

**SENTEZLENEN DONÖR-AKSEPTÖR-DONÖR TİPİ İLETKEN
POLİMERLERİN ELEKTROKİMYASAL VE OPTİK ÖZELLİKLERİ**

Elif Nazlı ESMER

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
İLERİ TEKNOLOJİLER**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**OCAK 2012
ANKARA**

Elif Nazlı ESMER tarafından hazırlanan SENTEZLENEN DONÖR-AKSEPTÖR-DONÖR TİPİ İLETKEN POLİMERLERİN ELEKTROKİMYASAL VE OPTİK ÖZELLİKLERİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Yasemin ARSLAN UDUM

Tez Danışmanı, İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği / oy çokluğu ile İleri Teknolojiler Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Levent TOPPARE

Kimya Bölümü, Orta Doğu Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Yasemin ARSLAN UDUM

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Filiz DEREKAYA

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Tarih: 23/01/2012

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Bilal TOKLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Elif Nazlı ESMER

**SENTEZLENEN DONÖR-AKSEPTÖR-DONÖR TİPİ İLETKEN
POLİMERLERİN ELEKTROKİMYASAL VE OPTİK ÖZELLİKLERİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

Elif Nazlı ESMER

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Ocak 2012

ÖZET

İletken polimerlerin kullanım alanları arasında elektrokromik cihaz temelinde geliştirilen akıllı camlar ve görüntü cihazları, organik ışık yayan diyotlar ve güneş pilleri büyük ilgi çekmektedir. Donör (elektron verici) - akseptör (elektron alıcı) moleküller bu uygulama alanlarında kullanılabilecek özelliğe sahip polimerlerin sentezi için anahtar malzemelerdir. Bu tez kapsamında, donör ve akseptör fonksiyonel grupları aynı molekül içinde bulunduran 10,12-Bis(4-hekziltiyofen-2-il)dibenzo[f,h]tieno[3,4-b]kinoksalin (HTBQ) ve 10,13-Bis(4-hekziltiyofen-2-il)dipirido[3,2-a:2',3'-c]fenazin (HTPP) monomerleri sentezlenmiştir. Akseptör grupların değişiminin elektrokimyasal olarak sentezlenen polimerlerin redoks, elektronik ve optik özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Bilim Kodu : 201.1.118
Anahtar Kelimeler : Elektrokimyasal polimerizasyon, elektrokromizm, iletken polimer, düşük bant aralıklı polimerler.
Sayfa sayısı : 85
Danışman : Doç. Dr. Yasemin ARSLAN UDUM

**ELECTROCHEMICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF SYNTHESIZED
DONOR-ACCEPTOR-DONOR TYPE CONDUCTING POLYMERS**

(M. Sc. Thesis)

Elif Nazlı ESMER

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

January 2011

ABSTRACT

Conducting polymers are attracted great interest due to their different application areas such as smart windows and displays as electrochromic devices, organic light emitting diodes and solar cells. Donor (electron donor) - acceptor (electron-receiver) molecules for the synthesis of such polymers are the key materials. In this study, 10,12-Bis(4-hexylthiophen-2-yl)dibenzo[f,h]thieno[3,4-b]quinoxaline (HTBQ) and 10,13-Bis(4-hexylthiophen-2-yl)dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazine (HTPP) where donor (electron donor) and acceptor (electron receptor) groups are present within the same molecule were synthesized. The effect of acceptor units in the redox, electronic and optic properties of resulting polymers was examined electrochemically.

Science Code	: 201.1.118
Key Words	: Electrochemical polymerization, electrochromism, conducting polymer, low band gap polymer.
Page Number	: 85
Adviser	: Assoc. Prof. Dr. Yasemin ARSLAN UDUM

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca sabrıyla, çok değerli yardım, katkı ve öğrettikleriyle beni yönlendiren hocam Sayın Doç. Dr. Yasemin Arslan UDUM'a, yine kıymetli tecrübelerinden ve bilgilerinden faydalandığım hocam Sayın Prof. Dr. Levent TOPPARE ve hocam Sayın Doç. Dr. Ali ÇIRPAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Kıymetli zamanlarını bana ayıran ve benden desteklerini hiçbir zaman esirgemeyip bana güç veren, sevgili arkadaşım Hava Zekiye AKPINAR başta olmak üzere Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü laboratuvarında görevli tüm çalışma arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca maddi manevi desteğiyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan ve benim için hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan kıymetli annem Müzeyyen ESMER'e ve de aileme en derin teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL BİLGİLER	3
2.1. İletken Polimerler	3
2.2. İletkenlik.....	6
2.2.1. Band teorisi ve polimerlerde iletkenlik mekanizması	6
2.2.2. İletken polimerlerde katkılama (doplama)	9
2.2.3. İletken polimerlerde atlama (hoping) olayı	14
2.2.4. Polaron ve bipolaron yapıları	15
2.3. İletken Polimerlerin Sentezi	16
2.3.1. Kimyasal (organik) polimerizasyon	17
2.3.2. Elektrokimyasal polimerizasyon	17
2.3.3. Kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyon.....	20
2.4. Donör – Akseptör Teori	21
2.5. İletken Polimerlerin Uygulama Alanları	22

	Sayfa
2.6. Kromizm.....	24
2.7. Elektrokromizm.....	25
2.7.1. Elektrokromik malzemeler.....	27
2.7.2. Elektrokromizm uygulamaları.....	31
3. MATERYAL VE METOT	37
3.1. Materyal.....	37
3.1.1. Deneylerde kullanılan malzemeler.....	37
3.1.2. Deneylerde kullanılan elektrotlar	37
3.1.3. Spektral analizler.....	38
3.2. Metot	38
3.2.1. Kullanılan elektrokimyasal yöntemler	38
4. DENEYSEL	46
4.1. Monomerlerin Sentezi	46
4.1.1. Tribütil (4-hekziltiyofen-2-il)kalay sentezi.....	46
4.1.2. 2,5-Dibrom-3,4-dinitrotiyofen sentezi	47
4.1.3. 2,5-Bis(4-hekziltiyofen-2-il)-3,4-dinitrotiyofen sentezi	47
4.1.4. 2,5-Bis(4-hekziltiyofen-2-il)tiyofen-3,4-diamin Sentezi	48
4.1.5. 1,10Fenantrolin-5,6-dion sentezi.....	49
4.1.6. 10,12-Bis(4-hekziltiyofen-2-il)dibenzo[f,h]tieno[3,4-b]kinoksalin (HTBQ) sentezi.....	50
4.1.7. 4,7-Dibrombenzo[c][1,2,5]tiyadiazol sentezi.....	51
4.1.8. 4,7-Bis-(4-hekziltiyofen-2-il)benzo[c][1,2,5]tiyadiazol sentezi	52
4.1.9. 3,6-Bis(4-hekziltiyofen-2-il)benzene-1,2-diamin sentezi	53

Sayfa

4.1.10. 10,13-Bis(4-hekziltiyofen-2-il)dipirido[3,2-a:2',3'-c]fenazin (HTPP) sentezi.....	54
5. DENEYSEL BULGULAR	56
5.1. 10,12-Bis(4-hekziltiyofen-2-il)dibenzo[f,h]tieno[3,4-b]kinoksalin (HTBQ) monomerine ait sonuç ve analizler	56
5.1.1. (HTBQ) monomerinin elektropolimerizasyonu	56
5.1.2. P(HTBQ) filminin pik akımına gerilim tarama hızının etkisi	58
5.1.3. P(HTBQ) filminin spektroeletrokimyasal analizi	59
5.1.4. P(HTBQ) filminin tepki zamanı ve optik kontrast analizi	60
5.1.5. P(HTBQ) filminin kolorimetrik analizi.....	62
5.2. 10,13-Bis(4-hekziltiyofen-2-il)dipirido[3,2-a:2',3'-c]fenazin (HTPP) monomerine ait sonuç ve analizler	63
5.2.1. (HTPP) monomerinin elektropolimerizasyonu	63
5.2.2. P(HTPP) filminin pik akımına gerilim tarama hızının etkisi	64
5.2.3. P(HTPP) filminin spektroeletrokimyasal analizi	65
5.2.4. P(HTPP) filminin tepki zamanı ve optik kontrast analizi	66
5.2.5. P(HTPP) filminin kolorimetrik analizi.....	67
6. SONUÇLAR VE YORUM.....	69
KAYNAKLAR	71
EKLER.....	78
EK-1 Malzemelerin spektrofotometre kullanılarak CDCl ₃ içerisinde alınan NMR spektrumları	79
ÖZGEÇMİŞ	85

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Genel organik iletken polimerlerin moleküler yapısı, katkılayıcı ve iletkenlik değerleri.....	11
Çizelge 2.2. Polimerler ve renk değişimleri.....	29
Çizelge 3.1. Dalga boylarına göre renk skalası.....	43
Çizelge 5.1. P(HTBQ) filminin optik kontrast ve tepki zamanı değerleri	62
Çizelge 5.2. P(HTBQ) polimerinin kolorimetrik analiz değerleri	62
Çizelge 5.3. P(HTPP) filminin optik kontrast ve tepki zamanı değerleri	67
Çizelge 5.4. P(HTPP) polimerinin kolorimetrik analiz değerleri	68

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları.....	5
Şekil 2.2. (a) Yalıtkan, (b) yarı-iletken, (c) iletken malzemelerin elektronik davranışı.....	8
Şekil 2.3. Bazı iletken polimerlerin iletkenliklerinin metal, yarı-iletken ve iletken malzemelerle karşılaştırılması.....	9
Şekil 2.4. Halka eksenini boyunca delokalize haldeki yüklerin hareketi.....	13
Şekil 2.5. Zincirler arasındaki iyonik etkileşimle polimer filmde yük taşınması ...	13
Şekil 2.6. Polimer zincirinde elektronik yükün hareketi (a) zincir üzerinde yükün taşınması (b) zincirler arasında yükün taşınması (c) partiküller arasında yükün taşınması.....	14
Şekil 2.7. Sulu ve susuz sistemlerde incelenen n ve p tipi katkılama	15
Şekil 2.8. Poliasetilende katkılama sonucu hata merkezleri	16
Şekil 2.9. Tiyofenin elektrokimyasal olarak polimerleşmesine ait reaksiyon mekanizması.....	20
Şekil 2.10. Donör-Akseptör teorisine göre düşük bant aralığına sahip polimerlerin elde edilmesi.....	22
Şekil 2.11. Polipirrol filminin elektrokromizm mekanizması	30
Şekil 2.12. Polipirrol ince filmlerinin renk değişimi	30
Şekil 2.13. Elektrokromik cihaz şekli	32
Şekil 2.14. Elektrokromik pencere teknolojisi.....	34
Şekil 2.15. Elektrokromik cam uygulamaları	35
Şekil 2.16. Elektrokromik arka görüş aynalarının kararması.....	36
Şekil 3.1. (a) Dönüşümlü voltametri yönteminde elektroda uygulanan gerilim programı (b) Elde edilen akım-gerilim eğrisi	39

Şekil	Sayfa
Şekil 3.2. Elektrokimyasal hücre yapısı	40
Şekil 3.3. Dönüşümlü voltamogram	41
Şekil 3.4. Spektroelektrokimyasal deney düzeneği.....	43
Şekil 3.5. Renk değiştirme zamanı ve %T' nin belirlenmesi için kullanılan deney düzeneği	44
Şekil 3.6. CIE Laboratuvarları tarafından belirlenen renk aralıkları	45
Şekil 4.1. Tribütil (4-hekziltiyofen-2-il)kalay yapısı	46
Şekil 4.2. 2,5-Dibrom-3,4-dinitrotiyofen yapısı.....	47
Şekil 4.3. 2,5-Bis(4-hekziltiyofen-2-il)-3,4-dinitrotiyofen yapısı.....	47
Şekil 4.4. 2,5-Bis(4-hekziltiyofen-2-il)tiyofen-3,4-diamin yapısı	48
Şekil 4.5. 1,10-Fenantrolin-5,6-dion yapısı	49
Şekil 4.6. 10,12-Bis(4-hekziltiyofen-2-il)dibenzo[f,h]tieno[3,4-b]kinoksalin (HTBQ) yapısı.....	50
Şekil 4.7. 10,12-Bis(4-hekziltiyofen-2-il)dibenzo[f,h]tieno[3,4-b]kinoksalin (HTBQ) sentez basamakları.....	51
Şekil 4.8. 4,7-Dibromobenzo[c][1,2,5]tiyadiazol yapısı.....	51
Şekil 4.9. 4,7-Bis(4-hekziltiyofen-2-il)benzo[c][1,2,5]tiyadiazol yapısı.....	52
Şekil 4.10. 3,6-Bis(4-hekziltiyofen-2-il)benzene-1,2-diamin yapısı	53
Şekil 4.11. 10,13-Bis(4-hekziltiyofen-2-il)dipirido[c][3,2-a:2',3'-c]fenazin (HTPP) yapısı.....	54
Şekil 4.12. 10,13-Bis(4-hekziltiyofen-2-il)dipirido[c][3,2-a:2',3'-c]fenazin (HTPP) sentez basamakları	55
Şekil 5.1. HTBQ monomerinin 0,1 M LiClO ₄ /NaClO ₄ içeren DCM/ACN(5:95) çözeltilisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı	57

Şekil	Sayfa
Şekil 5.2. P(HTBQ) filminin 0,1 M LiClO ₄ /NaClO ₄ içeren DCM/ACN(5:95) çözeltisinde 50, 100, 150, 200, 250 ve 300 mV/s tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramı.....	58
Şekil 5.3. P(HTBQ) filminin tarama hızı-akım doğrusu.....	59
Şekil 5.4. P(HTBQ) filminin 0,1 M LiClO ₄ /NaClO ₄ içeren DCM/ACN (5:95) çözeltisinde 0,0 V ve 0,8 V arasındaki potansiyeller uygulanarak elde edilen UV-Vis-NIR spektrumu	60
Şekil 5.5. P(HTBQ) filminin 500 nm ve 1200 nm’de elde edilen % Geçirgenlik-Zaman grafiği.....	61
Şekil 5.6. HTPP monomerinin 0,1 M LiClO ₄ /NaClO ₄ içeren DCM/ACN(5:95) çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı.....	63
Şekil 5.7. P(HTPP) filminin 0,1 M LiClO ₄ /NaClO ₄ içeren DCM/ACN(5:95) çözeltisinde 50, 100, 150, 200, 250 ve 300 mV/s tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramı.....	64
Şekil 5.8. P(HTPP) filminin tarama hızı-akım doğrusu.....	65
Şekil 5.9. P(HTPP) filminin 0,1 M LiClO ₄ /NaClO ₄ içeren DCM/ACN (5:95) çözeltisinde 0,0 V ve 1,2 V arasındaki potansiyeller uygulanarak elde edilen UV-Vis-NIR spektrumu	66
Şekil 5.10. P(HTPP) filminin 610 nm ve 1550 nm’de elde edilen % geçirgenlik-zaman grafiği.....	67

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
σ	Moleküller arası kuvvetli sigma bağı
ΔT	Kontrast
μ	Yüklerin hareket edebilme yeteneği
π	Moleküller arası zayıf pi bağı
λ	Dalga boyu
A^-	Anyon
ACN	Asetonitril
^{13}C -NMR	Karbon 13 nükleer manyetik rezonans spektrometresi
CV	Dönüşümlü voltamogram
DCM	Diklorometan
EDOT	3,4-Etilendioksitiyofen
E_g	Band enerjisi
eV	Elektronvolt
H	Hidrojen
^1H -NMR	Proton nükleer manyetik rezonans spektrometresi
HOMO	En yüksek dolu orbital
I	Akım
I_{pik}	Pik akımı
ITO	İndiyum kalay oksit
K^+	Kasyon
LED	Işık saçan diyot
LUMO	En düşük boş moleküler orbital
n-BuLi	n-Butillityum
N	Azot

Simgeler	Açıklama
NIR	Yakın kızılötesi
NMR	Nükleer manyetik rezonans
P	Polimer
PA	Poliasetilen
PANI	Polianilin
PE	Polietilen
PPP	Poli(para-fenilen)
PPS	Polifenilen sülfid
PT	Politiyofen
PTV	Politienilenvinilen
PPy	Polipirol
PPV	Poli(parafenilen vinilen)
T	Geçirgenlik
TBAPF₆	Tetrabütülamonyum hekzaflorofosfat
UV-Vis	UV-görünür bölge spektrofotometresi
V	Potansiyel

1. GİRİŞ

İletken polimerler elektrik, elektronik, manyetik ve optik özellikleri bakımından bir metal gibi davranan organik malzemelerdir. Metallerdeki elektriksel iletkenliğe ve elektrokimyasal özelliklere, polimerlerdeki mekanik güce ve kolay işlenebilirliğe sahip olmalarından; kimyasal ve elektrokimyasal sentezin mümkün olmasından dolayı çok geniş uygulama alanları bulmuşlardır.

“Sentetik Metaller” olarak da adlandırılan iletken polimerler heterohalkalı organik monomerlerin elektrokimyasal yükseltgenmesi ile elde edilmektedir. Konjuge π sistemlere sahip iletken polimerler kimyasal ve elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenmeye yatkındır ve bu yolla elektriksel ve optik özellikleri değişir.

İletken polimerler son zamanlarda özellikle elektrokimya alanında büyük ilgi görmektedir. İletken polimerlerin ön plana çıktığı ilk önemli çalışma 1970’lerde yapılmış ve poliasetilen filminin bazı maddelerle katkılanarak metalik özellik gösterdiğinin belirlenmesi ile iletken malzeme olarak da kullanılabileceği düşünülmüştür. İletken polimerler ilk keşiflerinden [5] bu yana, elektrokromik cihazlar [64,65], ışık saçan diyotlar [66,67], sensörler ve organik güneş pilleri [68,69] gibi endüstriyel alanlarda uygulama alanı bulmuşlardır.

İletken polimerlerin önemli uygulama alanlarından biri olan elektrokromik cihazlarda, uygulanan gerilime bağlı olarak tersinir bir renk değişimi gözlemlenir. Bu tersinir değişim “elektrokromizm” olarak adlandırılır.

Yakın zamana kadar elektrokromik cihazlar tungsten oksit gibi inorganik malzemelerin kullanımı ile gerçekleştirilebilmekteydi. Son yıllarda bazı polimerlerin a) ucuza imal edilebilmeleri b) renk çeşitliliği sağlaması c) çözünür olmalarıyla uygulama kolaylığı d) bant aralığının ayarlanabilmesi gibi nedenlerden dolayı polimerik elektrokromik komponentler son yıllarda büyük ilgi görmektedir.

Bu tez kapsamında donör (elektron alıcı) ve akseptör (elektron verici) fonksiyonel grupları aynı molekül içinde bulunduran iki farklı monomer sentezlenmesi amaçlanmıştır. Elektron verici grup olarak 3-hekziltiyofen kullanılmıştır. Monomerin yapısında bu gruplar her iki uçta olup, ortada ise donör grupların bağlandığı elektron alma kapasitesi yüksek olan heterosiklik yapılar bulunmaktadır. Sentezlenen iletken polimerlerin elektrokromik özellikleri, spektroeletrokimyasal, kinetik ve kolorimetrik çalışmalarla incelenmiştir. Elektrokimyasal olarak sentezlenen donör-akseptör tipi polimerlerinin yapısındaki akseptör grupların değişimi ile polimerlerin elektrokimyasal ve optik özelliklerindeki değişim incelenmiştir.

2. KURAMSAL BİLGİLER

2.1. İletken Polimerler

Polimerler, monomer olarak adlandırılan birimlerin birbirleriyle kovalent bağlanması sonucu oluşan yapılardır. Polimer zincirini tek tip monomer birimleri oluşturuyorsa bu tip polimere “Homo Polimerler”, polimer zincirini iki tip monomer oluşturuyorsa “Kopolimerler”, üç tip monomer oluşturuyorsa “Terpolimer” adı verilir.

İçinde bulunduğumuz yüzyılın son yarısında naylon, plastik, polyester gibi polimer esaslı maddeler günlük yaşantımızda birçok alanda ihtiyacımızı karşılamaktadır. Hemen her alanda kullandığımız bu sentetik polimerler tek başına bir endüstri alanıdır ve ülke ekonomilerinde hayli büyük paya sahiptir.

Polimerlerin yalıtkan olma özellikleri nedeniyle kullanılması fikri tüm dünyada kabul görmüşken, poliasetilenin sentezi ve daha sonra yapılan araştırmalar, 20. yüzyılın son çeyreğinde kimyada yeni bir çalışma alanı yaratmıştır. Poliasetilenin iletkenlik özelliği göstermesiyle yoğunlaşan bilimsel çalışmalar, iletken polimerlerin bilim, endüstri ve günlük hayatta birçok uygulama alanı bulmasına neden olmuştur.

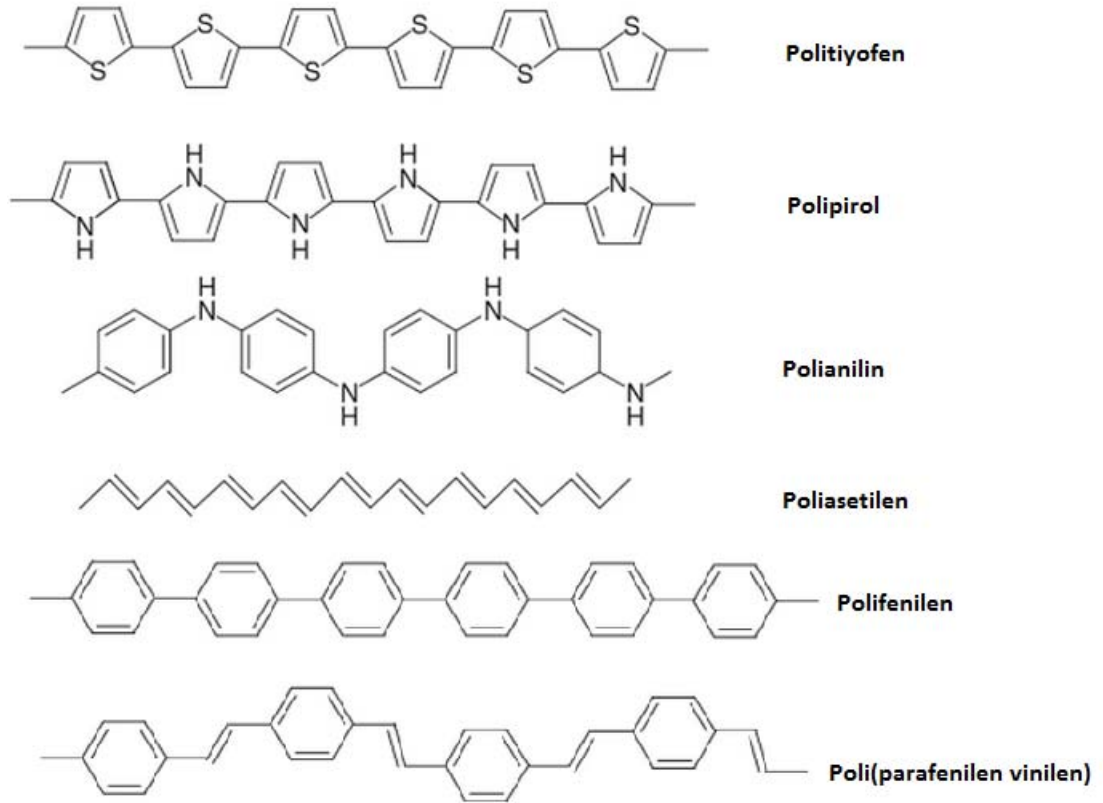
Elektrik, elektronik, manyetik ve optik karakterleriyle metal özellikleri gösteren organik malzemeler “İletken Polimer” olarak adlandırılır. “Sentetik Metaller” olarak da bilinen iletken polimerler konjuge yapıya sahiptirler. Bu sayede zincir üzerindeki elektron fazlalığı veya eksikliği küçük bir gerilimle tüm zincir boyunca hareket ederek polimere iletkenlik özelliğini kazandırır. İletken polimerleri metallerden ayıran en önemli özellik ise bu tür malzemelerin iletkenlik değerine müdahale edilebilmesidir. İletkenlik değeri istenilen değerde tutulabilir ya da uygulanan gerilim değiştirilerek yeni bir iletkenlik değeri elde edilebilir.

İletken polimerler konusundaki ilk çalışmalar anilinin yükseltgenmesi ile başlamış ve sentezlenen polianilin için ilk defa "anilin siyahı" terimi kullanılmıştır [1]. Birkaç yıl sonra, aromatik aminlerin kimyasal yükseltgenmesi ile polimerler sentezlenmiştir.

Daha sonraki yıllarda sülfirik asit (H_2SO_4) çözeltisinde anilin elektrokimyasal olarak yükseltgenerek platin elektrot üzerinde koyu kahverengi bir polianilin elde edilmiştir [2].

H. Shirakawa, 1974'te, Ziegler-Natta katalizörü kullanarak gümüş renginde ancak yeterince iletken olmayan poliasetilen film sentezlemiştir. 1977 yılında H. Shirakawa, A.J. Hegeer ve A.G. MacDiarmid poliasetilen filmlerin iyot, flor veya klor buharlarına tutularak yükseltgendiğinde, iletkenliğini 10^{12} kat arttırarak 10^5 S/cm düzeyine çıktığını gözlemişlerdir. Üç bilim adamı tarafından bulunan bu yüksek iletkenlik "Plastik Elektronik" devrini başlatmıştır ve "İletken Polimer" terimi ortaya atılmıştır. Elde edilen iletkenlik değeri, gümüş bakır gibi metallerin iletkenliği olan 10^6 S/cm düzeyine yakındır [3-5].

Shirakawa, Hegeer ve MacDiarmid bu çalışmalarından dolayı 2000 yılı Kimya Nobel ödülünü almışlardır. Şekil 2.1'de bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları [33]

Poliasetilen yüksek iletkenlik değerine sahip olmasına karşın oksijen ortamında çabuk bozulduğundan, çalışmalar farklı iletken polimerlerin sentezine kaymış ve bu çalışmalarda özellikle polipirol, politiyofen, polianilin ve benzeri polimerler sentezlenmiştir. Örneğin politiyofen her ne kadar iletkenlik değeri olarak poliasetilenin iletkenlik değerine ulaşamamış olsa da hava ortamında oldukça dayanıklı ve kararlı bir davranış göstermektedir. Ancak sentezlenen bu tür malzemelerin çözünmemeleri ve bundan dolayı da endüstride kullanım alanlarının sınırlı olması büyük bir dezavantajdır. Bu nedenle özellikle günümüzdeki çalışmalar kararlı, iletken ve çözünür polimerler sentezi üzerinde yoğunlaşmıştır.

İletken polimerler son zamanlarda elektrokimya alanında da geniş bir çalışma alanı oluşturmaktadırlar. İletken polimerlerin kimyasal, biyosensör teknolojisi, enerji korunumu ve depolamasının yanı sıra ilaç ve enzim faaliyetlerinde önemli bir yeri vardır.

İletken polimerler kimyasal veya elektrokimyasal yöntemlerle sentezlenebilirler. Kimyasal yöntemde tetikleyici madde monomerin bir zincir halkası gibi açılıp bir sonraki halkaya kapanmasını sağlar. Elektrokimyasal yöntemde ise bu tetikleyici maddenin yerini bir potansiyel veya akım değeri alır.

2.2. İletkenlik

Bir malzemenin iletkenliğinin söz konusu olabilmesi için elektrik akımını geçirebilmesi gerekir. Elektrik akımı elektronik ya da iyonik olarak iki şekilde sınıflandırılır. Eğer akım elektronlar vasıtasıyla iletiliyorsa elektronik (metalik) iletkenlik, iyonlar vasıtasıyla iletiliyorsa iyonik iletkenlik söz konusudur. Yalıtkanlık özelliğiyle bilinen ve endüstride kullanılan polimerlerin iletkenlik özelliği kazanmasıyla ortaya çıkan iletken polimer, yapısında bulunan elektronlarla elektriksel iletkenliği sağlayan polimerlerdir. Bir malzemenin iletkenliği (σ), o maddedeki yük taşıyıcılarının sayısına (n , elektron sayısına) ve yüklerin kolay hareket edebilme yeteneğine (μ) bağlıdır.

İletkenlik birimi Siemens/santim (S/cm)'dir ve e , elektron yükünü ifade etmek üzere, iletkenlik Eş. 2.1'de gösterilen formül ile verilebilir [6];

$$\sigma = n \cdot \mu \cdot e \quad (2.1)$$

Metallerde, elektrik akımını oluşturan serbest elektronların çarpışma sayısı arttıkça direnci artar ve buna paralel olarak iletkenlik düşer. Bu durum iletken polimerler için de geçerlidir. Özellikle polimerlerde, polimer zinciri boyunca gerçekleşen yük akışı iletkenlik için çok önemlidir. Polimerin yapısı ne kadar düzenli ise yük hareketi o kadar kolaydır ve iletkenliği de o kadar yüksek olur.

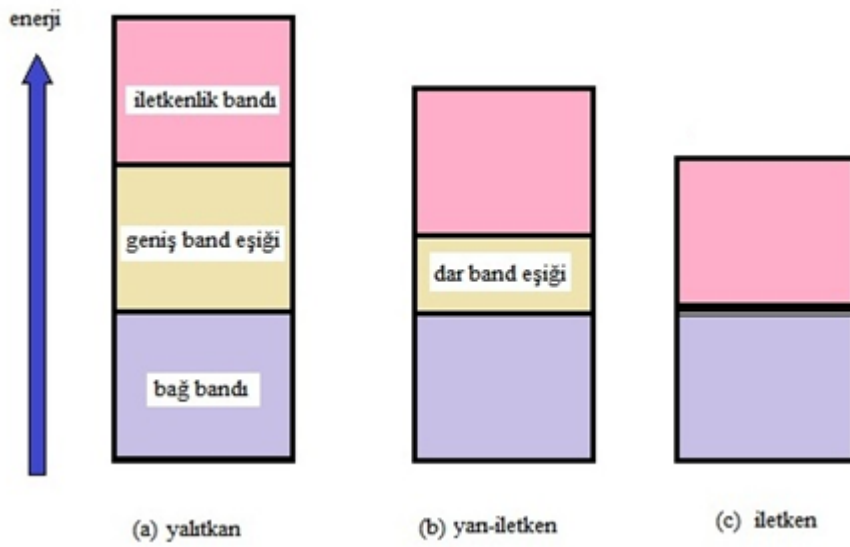
2.2.1. Band teorisi ve polimerlerde iletkenlik mekanizması

Polimerlerin elektronik iletkenlik gösterebilmesi için, polimer örgüsünde elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan uygun yerlerin bulunması gerekir.

Bunu da konjuge (ardışık sıralanmış) çift bağlar sağlar. Konjugasyonda, atomlar arasındaki bağlar birbirinin ardı sıra değişen tek ve çift bağlar şeklinde dizilmişlerdir. Her bir bağ kuvvetli bir kimyasal bağ olan “sigma” (σ) bağı içerir. Ek olarak her çift bağda daha zayıf bir “pi” (π) bağı vardır.

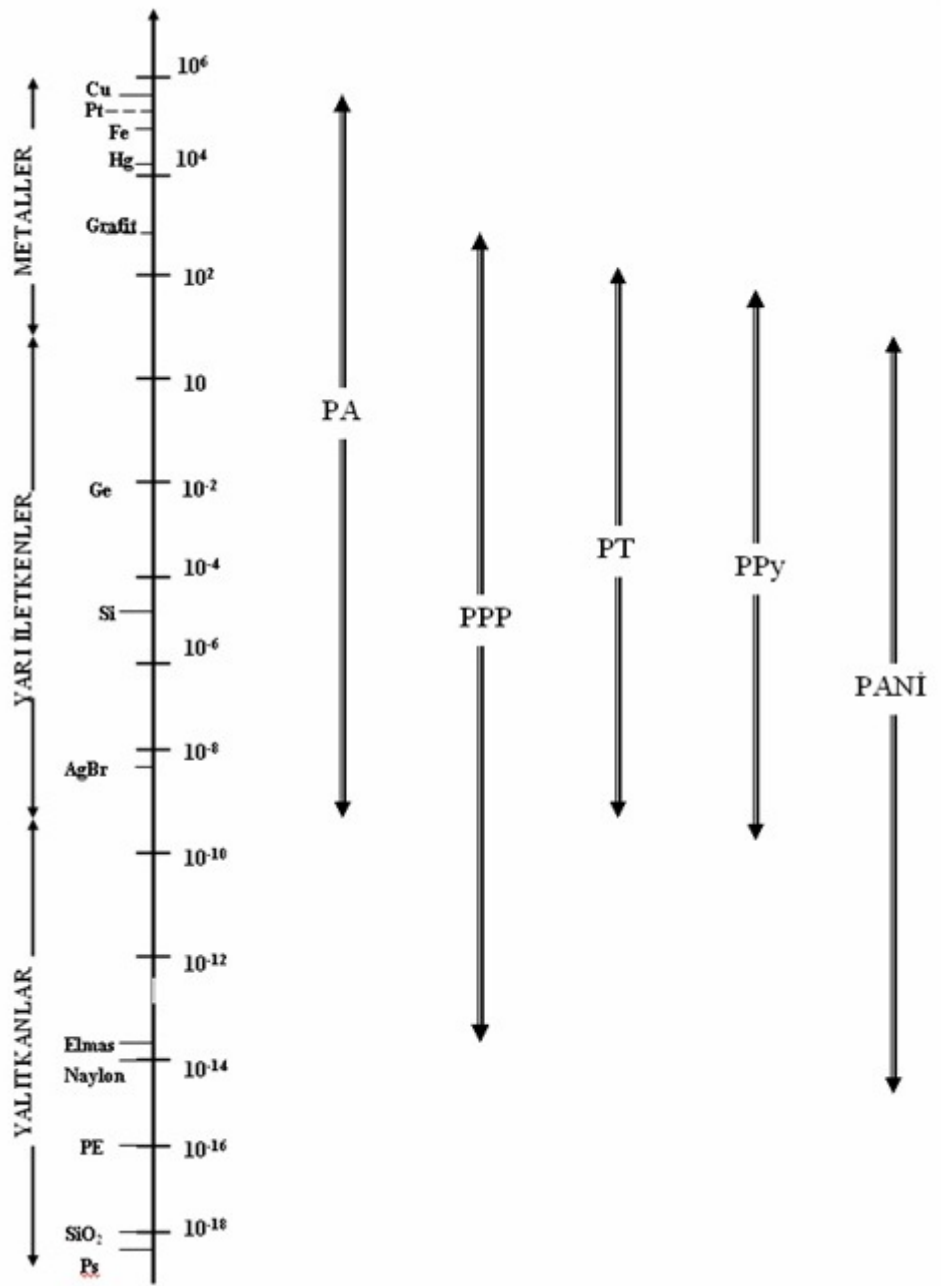
Bağ oluşumu sırasında iki yeni enerji düzeyi ortaya çıkar. Bunlar bağ orbitali (bağ enerji düzeyi) ve antibağ orbitalidir (boş olan antibağ enerji düzeyi). Bağ enerji düzeyindeki elektronlar yeterli enerji alarak daha yüksek enerjili antibağ enerji düzeyine çıkabilirler. Molekül büyüklüğü arttıkça bağ orbitallerinin sayısı artar ve orbital enerji düzeyleri arasındaki fark azalır. Bir noktada birbirinden net ayrılmış enerji düzeyleri yerine sürekli görünümdeki bir enerji bandı oluşur. Bağ orbitallerinin kaynaşmasıyla oluşan bu banda değerlik bandı veya valans bandı denir. Benzer şekilde antibağ orbitalleri de iletkenlik bandı olarak adlandırılan başka bir enerji bandını oluşturur (π^* orbitali). İletkenlik bandı boş band olarak düşünülebilir. Bağ bandı ve iletkenlik bandı arasındaki aralığa band eşiği (bant aralığı), bu aralığın geçilmesi için gerekli enerjiye *band eşik enerjisi* denir [3].

İletkenlik bandı ve değerlik bandı arasındaki band aralığı ve bu aralığın geçilmesi için gerekli enerjinin büyüklüğü ile maddeler yalıtkan, yarı iletken, iletken şeklinde elektriksel iletkenlikleri açısından gruplandırılırlar (Şekil 2.2) [7].



Şekil 2.2. (a) Yalıtkan, (b) yarı-iletken, (c) iletken malzemenin elektronik davranışı.

Şekil 2.2’de görüldüğü üzere yalıtkan malzemelerde band eşiğinin aşılması için çok fazla enerji gereklidir ve elektronların geçişi sonucu oluşan iletkenlik gerekli enerji verilmedikçe gözlenmez. Bu sebepten dolayı yalıtkanların iletkenliği yoktur. Yarı iletkenlerin band eşiği çok geniş olmadığından ışık, ısı gibi enerjiler verilerek iletkenlik sağlanabilir ki bu başlı başına bir araştırma konusudur. İletken polimerlerin metallerle yalıtkanlar arası (yarı iletken) bir iletkenliğe sahip olduğu bilinmektedir. Şekil 2.3’te doğadaki bazı elementlerin iletkenlik değerleri gösterilmiştir ve iletken polimerlerin iletkenlikleri ile karşılaştırılmıştır [8].



Şekil 2.3. Bazı iletken polimerlerin iletkenliklerinin metal, yarı iletken ve iletken malzemelerle karşılaştırılması.

2.2.2. İletken polimerlerde katkılama (doplama)

Polimerlerin iletkenliği yalıtkan veya yarı iletkenlik değerlerinden (10^{-10} - 10^{-5} Scm⁻¹), metal iletkenlik değerlerine (1 - 10^4 Scm⁻¹) kadar arttırılabilir.

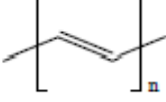
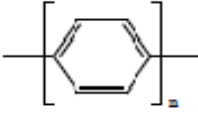
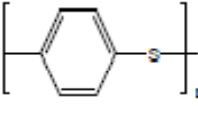
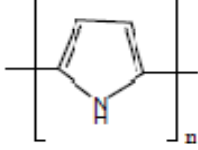
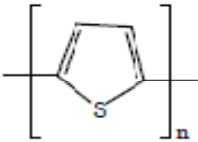
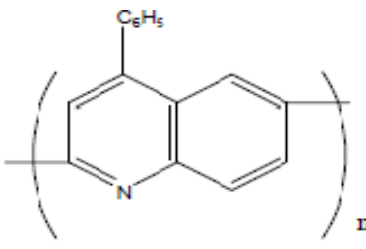
Polimerlerin iletkenliğinin arttırılabilmesi için, bir yük taşıyıcının polimer zincirine ilave edilmesi gerekmektedir ki bu işleme *doplama* (doping ya da katkılama) denmektedir. Doplama, polimerden elektronların yükseltgenme reaksiyonu ile çıkarılması ya da elektronların indirgenme reaksiyonu ile polimere eklenmesidir. Eklenen ya da çıkarılan elektrona genel olarak “*dopant*” adı verilir. Başka bir deyişle, polimerin değerlik bandındaki elektronlar ya bir yükseltgen ile koparılabilir ve değerlik bandı artı yüklü hale gelir ya da bir indirgen ile boş iletkenlik bandına elektron alabilir.

Elektrik akımı ile polimerin yükseltgenmesi ya da indirgenmesi yani elektrokimyasal katkılama işleminde karşıt iyon, elektrik alanı ile elektrolit çözeltisinden elektrotlara çekilir. Elektrokimyasal katkılama kimyasal katkılamaya benzer bir şekilde ilerler. Ancak, elektrokimyasal katkılamada polimerin yükseltgenme ya da indirgenmesi güç kaynağı ile sağlanırken gerekli karşıt iyon kullanılan destek elektrolitten sağlanır.

İletken polimerler katkılama işlemi yapılmadan önce havada kolayca saklanabilir. Katkılandıktan sonra birçok iletken polimerin saklanması zordur, havanın oksijeni ile kolayca bozunur. Katkılanmış polimer gerçekte bir tuz yapısındadır, ancak eklenen anyon ve katyonlar karşı iyonlar değil polimer zincirinde iletimi sağlayan hareketli yük taşıyıcılarıdır [3].

Çizelge 2.1’de bazı polimerlerin katkılamada kullanılan bileşiğe bağılı olarak iletkenliğinde gözlenen değişimler verilmiştir.

Çizelge 2.1. Genel organik iletken polimerlerin moleküler yapısı, katkılayıcı ve iletkenlik değerleri [76]

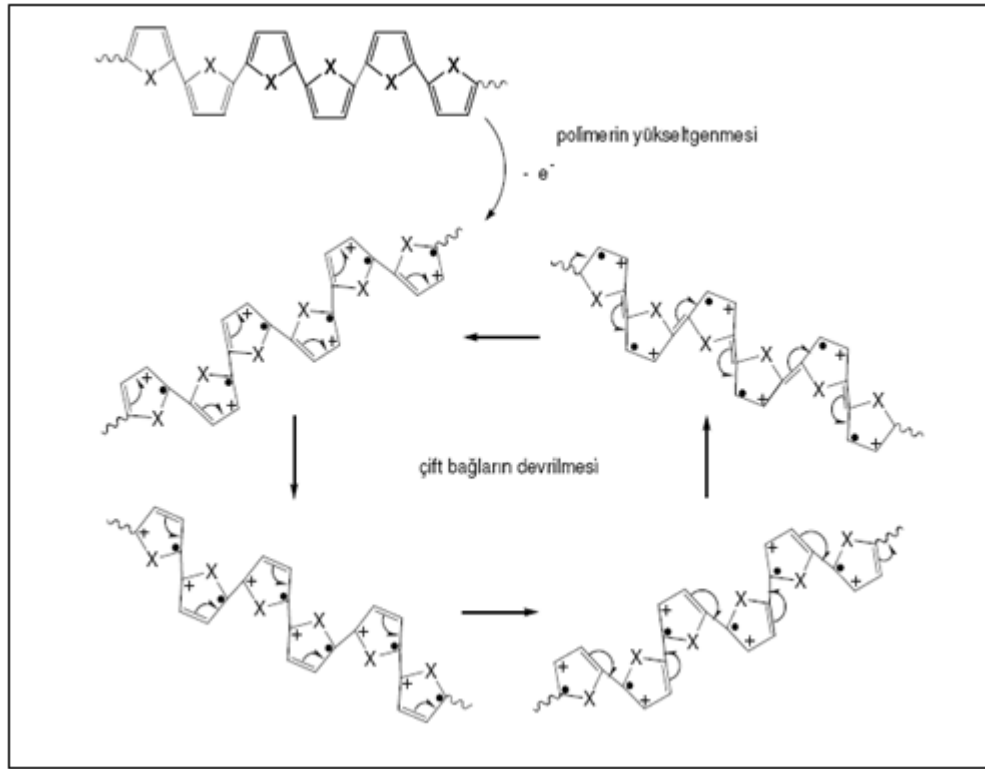
Polimer	Yapısı	Doping Yöntemi	İletkenliği ($S\ cm^{-1}$)
Poliasetilen		Kimyasal Elektrokimyasal (AsF_5 , I_2 , Li, K)	$500-1,5 \times 10^5$
Poli (p-fenilen)		Kimyasal (AsF_5 , Li, K)	500
Poli (p-fenilen sülfür)		Kimyasal (AsF_5)	1
Polipirol		Elektrokimyasal	600
Politiyofen		Elektrokimyasal	100
Poli(fenil- kinolin)		Elektrokimyasal Kimyasal (Sodyum naftalür)	50

Bir malzemeden elektron koparılması, yükseltgenme yani “p-doplama” olarak, bir malzemeye elektron eklemesi ise indirgenme yani “n-doplama” olarak adlandırılır. Literatürde p-tipi katkılanmış polimerlerle ilgili çok sayıda araştırma yapılmıştır. Ancak n-tipi katkılanmış polimerler konusundaki araştırmalar oldukça sınırlıdır.

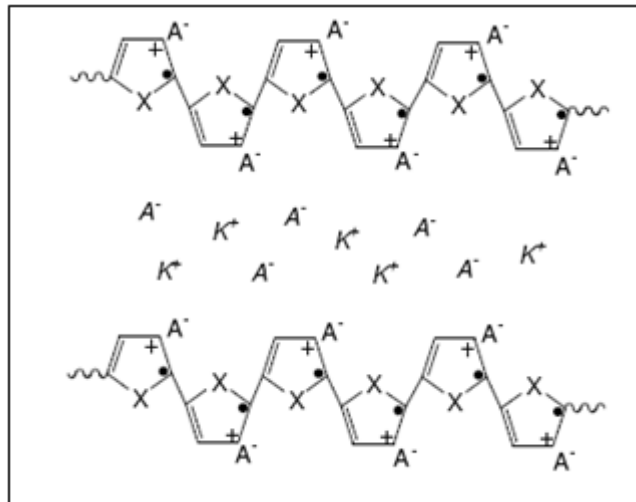
Bu konudaki yayınlar çok az olmasına rağmen yapılmış araştırmalarda simetrik konfigürasyon kullanımıyla elektrokromik cihaz yapımında önemli ölçüde ilerleme kaydedilmiştir [9,10].

Doplama sırasında doping moleküllerinin (dopant) hiçbiri polimer atomları ile yer değiştirmez. Dopantlar yalnızca elektronların enerji kabuklarından geçişlerinde yardımcı olurlar [8]. Yapıdaki bir boşluk ya da hol komşu bir konumdan atlayan bir elektronla doldurulur, onun atlamasıyla yeni bir hol oluşur ve bunun bu şekilde zincirleme hareketi sonucu yükün uzun bir mesafeye göçü sağlanır ve iletkenlik oluşur.

Konjugasyon yüksek düzeyde iletkenlik için tek başına yeterli değildir. Katkılama ile konjuge çift bağlı polimerlerin iletkenliği artar. Katkılamadan önce bir yarı iletken gibi davranan polimer, katkılama sonrasında metallerinkine yakın bir iletkenliğe sahip olabilir. Yük taşıma mekanizması teorilerine göre doplama olayı neticesinde polimerin iletkenliğinin artmasının nedeni, bir çizgi boyunca delokalize haldeki yüklerdir (Şekil 2.4). Yükseltgenmiş haldeki polimer pozitif yük kazanır ve böylece polimer zinciri üzerindeki elektron hareketi çok daha kolay olur. Doping sonrası kendine yer edinmiş negatif yüklü iyonlar, zincirler arası yük taşınmasına da yardım etmektedir (iyonik iletkenlik) (Şekil 2.5).



Şekil 2.4. Halka eksenini boyunca delokalize haldeki yüklerin hareketi



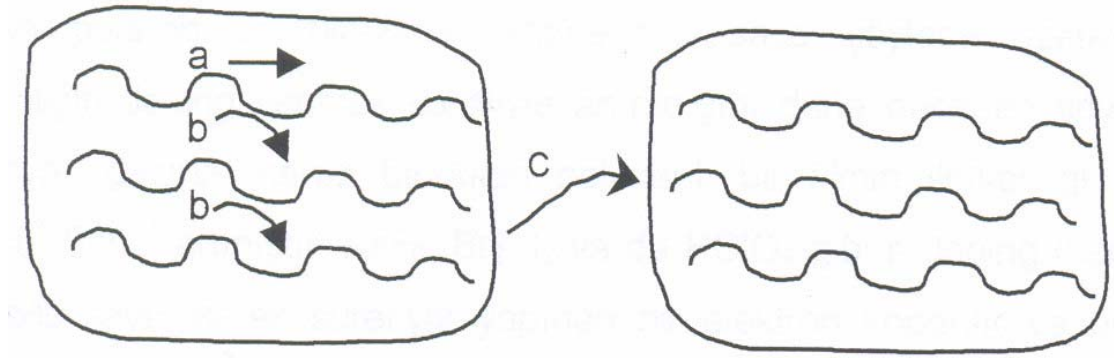
Şekil 2.5. Zincirler arasındaki iyonik etkileşimle polimer filmde yük taşınması

2.2.3. İletken polimerlerde atlama (hopping) olayı

İletken polimerlerde iletkenlik konjuge bağlar sayesinde oluşur tezinin doğrulanmasının ardından, son yıllarda iletkenliğin sadece konjuge bağlar sonucu oluşmadığı, polimer zincirinde elektron hareketini açıklayan başka bir faktörün de olduğu anlaşılmıştır. Bu faktöre atlama ya da hopping adı verilmiştir.

Polimer zincirinde elektronik yükün hareketi üç şekilde olmaktadır [8];

- i. Kristal bir yapıda zincir üzerinde,
- ii. Kristal bir yapıda zincirden zincire,
- iii. Amorf bir bölgede zincirden zincire.



Şekil 2.6. Polimer zincirinde elektronik yükün hareketi (a) Zincir üzerinde yükün taşınması, (b) Zincirler arasında yükün taşınması, (c) Partiküller arasında yükün taşınması

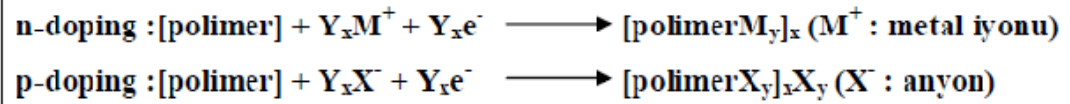
Yapılan bir çalışmada düzensiz polimer sistemlerinin hopping iletkenliğinin elektrik yüklü taneciklerin yüksüz taneciklere boşluk açması suretiyle bir tanecikten diğerine geçiş yapmaları sonucu oluştuğu ve sıcaklıkla değiştiği belirlenmiştir [11].

Diğer bir çalışmada ise hidroklorik asit (HCl) ile doplanmış emeraldin tuz yapısına sahip polianilinin iletkenlik özellikleri incelenmiştir.

Yapılan çalışmada polimerik yapıda zincirler boyunca ve zincirler arasında elektrik yükünü taşıyan metalik özellik gösteren bölgelerin bulunduğu ve bu bölgelerin amorf bölgelerle çevrili olduğu tespit edilmiş ve iletkenliğin artırılması için zincirler arası etkileşimin de artırılması gerektiği öngörülmüştür [12].

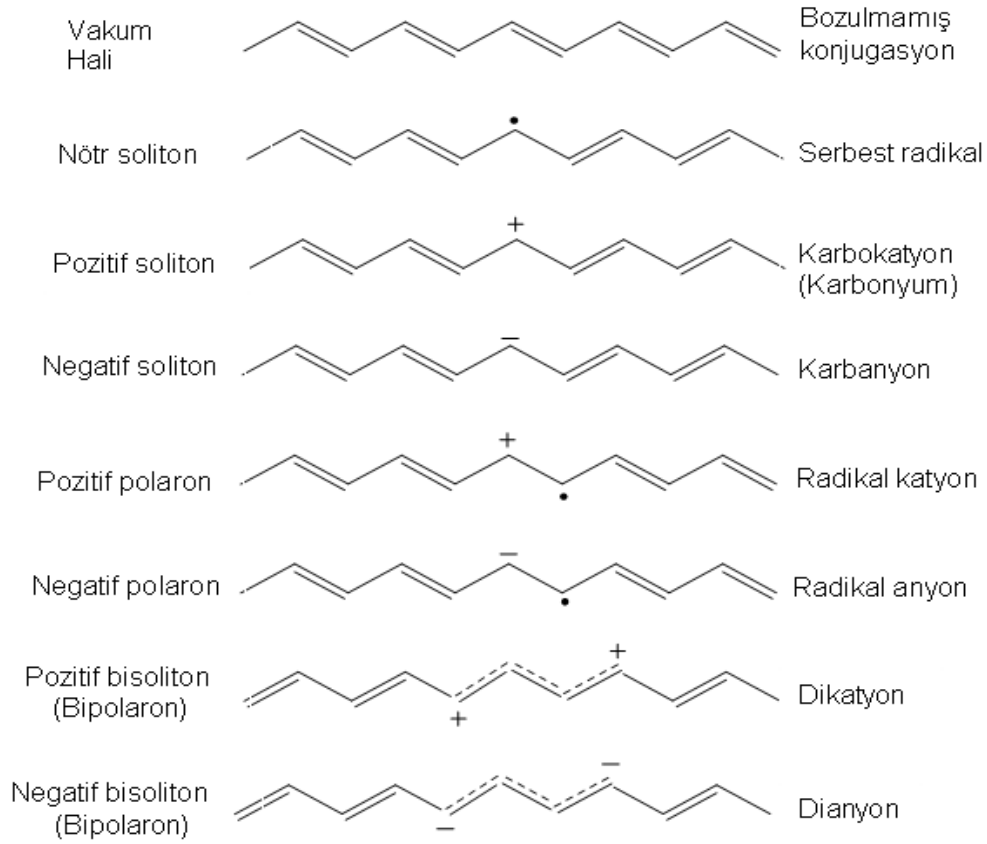
2.2.4. Polaron ve bipolaron yapıları

İletken polimerlerin ortak özelliği konjuge çift bağlara sahip olmalarıdır. Kimyasal ya da elektrokimyasal olarak bu konjuge sistemin herhangi bir noktasında oluşturulan hata merkezleri bütün yapı tarafından hissedilir. Kimyasal veya elektrokimyasal katkılama ile polimer zinciri üzerinde oluşturulan hata merkezlerine “*soliton*” veya “*polaron*” denir. Katkılama sonucu ya çift bağlardan biri kırılır ve elektron yapıdan uzaklaşır veya polimer zincirine elektron eklemesi söz konusu olabilir. Bu işlem sırasıyla; yükseltgenmeye karşılık olmak üzere *p-tipi* katkılama, indirgenmeye karşılık olmak üzere *n-tipi* katkılamadır [13].



Şekil 2.7. Sulu ve susuz sistemlerde incelenen n ve p tipi katkılama [14].

Poliasetilenden bir elektron koparıldığında bir radikal katyon (artı polaron), ikinci elektronun koparılmasıyla dikatyon (artı bipolaron) oluşur. Polaron ve bipolaronlar poliasetilen zinciri boyunca hareket edebilirler. Bu hareketler karşı iyonların hareket yeteneğine de bağlıdır. Polaron ve bipolaronların karşı iyonlara yakın olduğu bir alanda hızla hareket edebilmeleri için yeterli bollukta iyon olmalıdır. Bu da katkılama düzeyinin yüksek tutulmasıyla sağlanabilir. Şekil 2.8’de poliasetilende katkılama sonucu oluşan hata merkezleri gösterilmektedir.



Şekil 2.8. Poliasetilende katkılama sonucu oluşan hata merkezleri.

Polaronlara göre bipolaronlar daha kararlı bağlar oluştururlar. Bipolaronlardaki yüklerin mobilitesinin yüksek olduğu kabul edilir. Bu yüzden bipolaronlar iletkenliğe asıl yardımcı unsurlardır. Poli(p-fenilen) ile diğer konjuge iletken polimerlerin çoğunda iletkenlik, polaron ve bipolaronların sayesinde oluşur [15].

2.3. İletken Polimerlerin Sentezi

İletken polimerlerin sentezi günümüzde birçok farklı metotla yapılmaktadır. Ancak en çok kullanılan 3 yöntem vardır.

- i. Kimyasal (Organik) Polimerizasyon
- ii. Elektrokimyasal Polimerizasyon
- iii. Kimyasal ve Elektrokimyasal Polimerizasyon

2.3.1. Kimyasal (organik) polimerizasyon

Büyük miktarlarda iletken polimer sentezlemek için en kullanışlı metot kimyasal sentezdir. Kimyasal sentez metodu monomerin uygun bir çözücünde katalizör katkısıyla ve yükseltgenme ya da indirgenme aracı olarak bir asit, baz veya tuz kullanılarak çözünmesini esas alır. Monomer radikal anyon ya da kanyonlar oluşturarak birbirleriyle birleşirler ve konjugasyon sağlanır. Konjuge polimerlerin tümünü bu metotla sentezleyebilmek mümkündür.

Ucuz maliyetli ve istenilen miktarlarda ürün elde etmek gibi önemli avantajları bulunmasına rağmen yükseltgenme basamağının kontrolünün sağlanamaması, elde edilen ürünün saf olmaması, sonrasında istenen ürünün uygun metotlarla ortamdan ayrıştırılmasının gerekliliği gibi dezavantajları vardır.

Yapılan bir çalışmada, çözücü olarak metanol, doping maddesi olarak 2,5 M FeCl₃ kullanılarak pirolün kimyasal yöntemle polimeri elde edilmiş ve iletkenliğinin 190 Scm⁻¹'e ulaştığı belirtilmiştir [16].

2.3.2. Elektrokimyasal polimerizasyon

Malzemelerin bir karşılaştırma elektrodu ve uygun bir çalışma elektrodu ile oluşturulan bir hücrede indirgenmesi ya da yükseltgenmesi ile anyon, kasyon veya radikal oluşumunu esas alır. Polimerizasyon çözelti içerisinde ya da elektrot üzerinde olabilir. Elektrot üzerinde oluşan polimer iletken değilse polimerizasyon devam etmez ancak iletken ise devam eder.

Elektrokimyasal polimerizasyonun diğer yöntemlere göre birçok avantajı vardır: Bu avantajlar şöyle sıralanabilir:

- Reaksiyonlar oda sıcaklığında gerçekleştirilir.
- Filmin kalınlığı gerilim ve akımın zamanla değişimi ile kontrol edilebilir.

- Polimer filmleri doğrudan doğruya elektrot yüzeyinde elde edilebilir. Böylece elde edilen polimerin ayrıştırılması gibi bir işlem gerekmemektedir.
- Homojen filmler oluşturmak mümkündür.
- İstenen iyonla polimerin katılanması aynı anda gerçekleşir.
- Kopolimer elde edilmesi mümkündür.
- Herhangi bir çözücünde çözünmeyen iletken polimerlerin, elektrot yüzeyinde film oluşumu sırasında spektroskopik yöntemlerle karakterize edilebilmesi mümkündür.

Elektrokimyasal polimerizasyonu iki şekilde yapmak mümkündür. Bunlardan ilki polimerizasyonu sabit potansiyel uygulayarak yapmaktır ve bu yöntem *potansiyostatik yöntem* olarak adlandırılır. Diğer yöntemde ise polimerizasyon sabit akımda yapılır ve bu yöntem de *galvanostatik yöntem* olarak adlandırılır.

İletken polimerlerin sentezinde kullanılan potansiyostatik teknikler yüksek duyarlık, seçicilik, geniş doğrusal aralık, taşınabilir ve ucuz enstrümantasyon, türleri ayrı ayrı saptama yeteneği gibi üstünlüklere sahiptir. Bu yöntemle çok küçük hacimli (5-20 μ L) örneklerle, son derece düşük (nanomolar düzeyindeki) belirtme sınırlarına ulaşılabilir. Kontrollü potansiyel yöntemleri, kromatografik ya da optik yöntemlerle birleştirilerek seçicilik çok daha iyileştirilebilir. Tüm kontrollü potansiyel tekniklerinin temeli, uygulanan potansiyele karşı yanıt akımının ölçülmesine dayanır.

Çok sayıda potansiyel uygulama biçimleri vardır. İletken polimerin sentezinde, ortamda bulunan maddelerin çalışma elektrotuna uygulanan potansiyelde elektroaktif olmaması gerekir. Bu koşullar sağlandığında polimerizasyon doğrudan monomerin anot ya da katotta vereceği tepkimeler üzerinden kontrollü bir şekilde başlar [17].

Sabit akım metodunda ise iki elektrotlu hücre kullanılır ve elektroliz boyunca akım sabit tutulur. Yalnızca anot ve katot arasına doğrudan akım uygulanır. Metot, uygulamada basit olmasına rağmen, bazı dezavantajlara sahiptir.

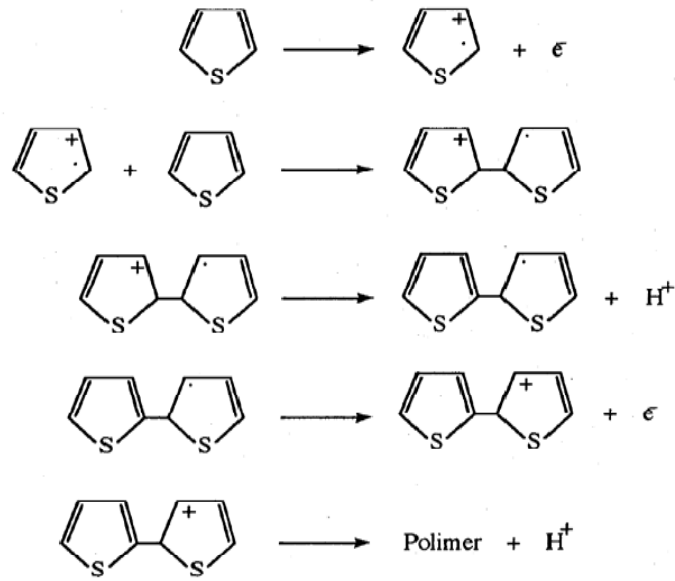
Potansiyel kontrolü olmadığından ortamda monomer dışında bulunan çözücü ve elektrolit gibi maddelerin yükseltgenmesi sonucu istenmeyen ürünler oluşabilmektedir. Ayrıca ortamda oluşan ürünün daha ileri yükseltgenmesi veya indirgenmesi de mümkündür [17].

Birçok konjuge polimer elektrokimyasal olarak sentezlenebilir. Uygun bir çözücü elektrolit ortamında monomer optimum bir gerilimde yükseltgenerek anot üzerinde elektropolimerizasyon ile polimer filmi biriktirilebilir. Elektropolimerizasyon, ECE (elektrokimyasal-kimyasal-elektrokimyasal reaksiyon) mekanizmasına göre yürür.

Polimerizasyon mekanizması basamakları;

- 1) Elektrokimyasal yükseltgenme ile monomerin radikal katyonunun oluşturulması
- 2) Büyüme basamağı
 - a) Radikal – radikal birleşmesi
 - b) Radikal – radikal ara ürününden iki proton kaybı ile dimer oluşumu
 - c) Dimerin elektrokimyasal yükseltgenmesi ile oligomerik radikalın oluşumu
 - d) Oligomerik radikallerin monomer radikalleri ile birleşmesi ve b) ve c) benzeri adımlarının tekrarı ile polimerin büyümesi

Şekil 2.9’da tiyofen için elektrokimyasal polimerizasyon basamakları açıkça gösterilmiştir.



Şekil 2.9. Tiyofenin elektrokimyasal olarak polimerleşmesine ait reaksiyon mekanizması.

2.3.3. Kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyon

Bu yöntemin elektrokimyasal polimerizasyondan çok farkı yoktur. Tek farkı değişik amaçlar için kullanılan monomerler önce kimyasal bir işleme tabi tutularak dimer, trimer haline veya iki monomerin birbirine bağlanmasından oluşan yeni bir monomere dönüştürülür. Sonra elektrokimyasal işlem uygulanır [8].

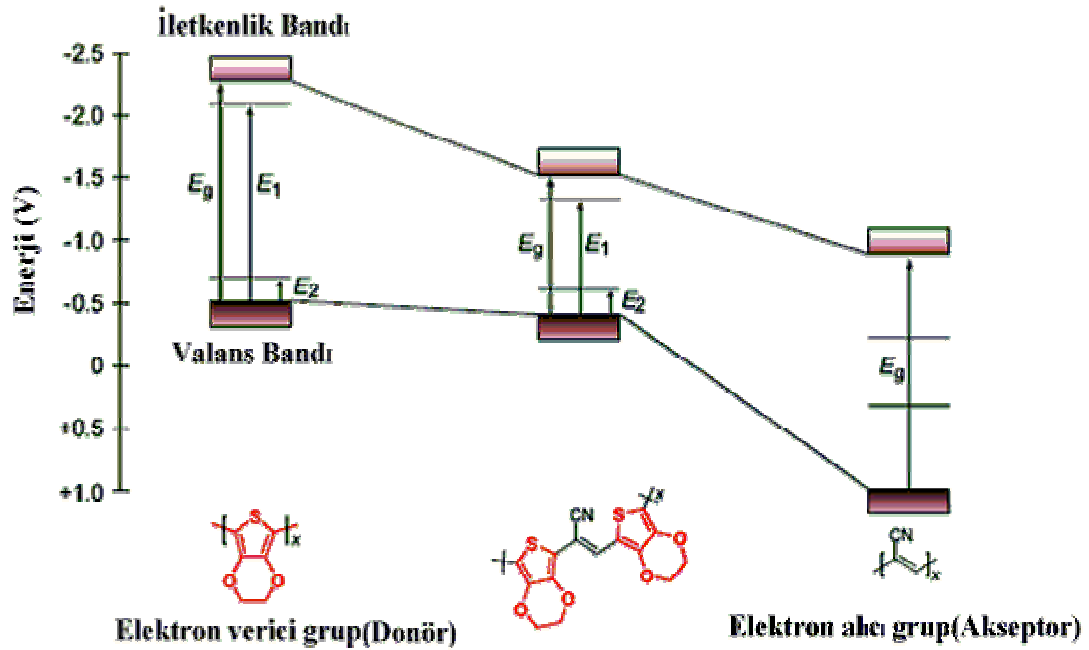
Yapılan bir çalışmada önce kimyasal bir yöntem ile furan ve tiyofen halkaları içeren monomer sentezlenip sonra elektrokimyasal polimerizasyon yapılarak kopolimer elde edilmiştir. Tiyofen 2,07 V'da, furan ise 1,76 V'da polimerleştiği halde tiyofen ve furan halkası içeren birim 1,60 V'da polimerleştirilmiştir [18].

Bu metotların dışında fotokimyasal polimerizasyon, plazma polimerizasyon gibi yöntemler kullanılarak da iletken polimerlerin sentezi gerçekleştirilmektedir [14].

2.4. Donör-Akseptör Teori

Literatürde donör-akseptör teorisi olarak tanımlanan yaklaşımla düşük band aralığına sahip polimerlerin sentezi mümkündür [19,20]. Son on yılda, sentezlenen polimerlerin band aralığını değiştirmek için alternatif metotlar geliştirilmiştir. Bu metotlar arasında en ilgi çeken yöntem donör-akseptör teorisidir. Donör-akseptör teorisi ile polimer çeşitliliğinin sağlanmasının yanı sıra, iletken polimerlerin çözünübilirlik problemlerinin aşılmasıyla düşük bant aralığına sahip çözünübilir polimerler sentezlenmiş ve böylece uygulama alanları da artmıştır [21].

Düşük bant aralığına sahip polimerler sentezlenirken polimerde bulunan donör molekülün HOMO enerji düzeyinin yüksek olması istenirken, akseptör molekülünün LUMO enerji düzeyinin düşük olması istenir. Polimerlerde donör-akseptör grubun birlikte olduğu durumlarda HOMO enerji düzeyi donörün HOMO enerji düzeyine ve LUMO enerji düzeyi de akseptörün LUMO düzeyine yakın olmalıdır. Böylece elde edilen D-A molekülün bant aralığı (HOMO-LUMO arasındaki aralık) daha düşük olur (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. Donör-Akseptör teorisine göre düşük bant aralığına sahip polimerlerin elde edilmesi [21]

Konjuge polimerler alanında en büyük zorluklardan biri düşük bant aralığına sahip ve aynı zamanda kararlı n-tipi katkılanmış polimerlerin sentezlenmesidir. Bugüne kadar su ve oksijen ortamında n-tipi katkılanmış sistemlerin anyon yük taşıyıcılarının yüksek reaktivitesi nedeniyle kararlı olduklarına dair örnekler çok azdır. Ancak monomerlerin elektron verme ve alma yeteneklerinin kontrol edilerek hem erişilebilir yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerine sahip olup hem de band aralıklarının düşürülmesi çalışmaları devam etmektedir. Son yıllarda araştırmacılar tarafından düşük bant aralıklı sentezlenen n-tipi katkılanmış polimerlerin azot ortamında kararlı oldukları gözlenmiştir [21].

2.5. İletken Polimerlerin Uygulama Alanları

Poliasetilenin yüksek iletkenliğinin keşfinden beri, π bağ yapısındaki iletken polimerlerle ilgili araştırmalar artmıştır.

Hedeflenen monomerlerden sentezlenen iletken polimerler endüstride istenen özelliklere sahip malzemeler olmuştur ve bu da büyük bir önem taşımaktadır. İletken polimerler ilk keşiflerinden bu yana elektrokromik cihazlarda, ışık saçan diyotlarda (LED), kimyasal veya optik sensörlerde ve güneş pillerinde büyük kullanım alanı bulmuşlardır [70-74]. İletken polimerler ayrıca şarj olabilen pil yapımında [15,59], gaz sensörlerinde, pH sensörlerinde ve biyosensörlerde [60], elektronik aletlerde [61], fotoelektrokimyasal hücrelerde [62-63], iyon seçici elektrot yapımında, korozyon inhibitörü yapımında da önemli oranda kullanılmaktadır [12].

Pil, akümülatör gibi şarj edilebilir üreteçlerde iletken polimerler hafif, esnek, elektrikle şarj edilebilirlik ve yüksek tersinirlik özellikleri nedeniyle aktif elektrot olarak kullanılmaktadır. Gün geçtikçe gelişen teknoloji ile iletken polimerler bilgisayarlar için kendini yenileyen çip yapımlarında ve işlemcilerde de kullanım alanı bulabilecektir.

Kimyasal ve biyolojik sensör olarak en yaygın kullanılan materyaller yarı iletken polimerlerdir. Son on yıldan bu yana polimerler biyosensörlerin yapımında ve geliştirilmesinde artan bir şekilde yer almaktadır. Enzimler tek başlarına iken zayıf iletkenlerdir, çünkü redoks merkezleri kalın bir protein tabakası ile çevrelenerek yalıtılmıştır. İletken polimerler ise bu tabakadan işleyerek redoks merkezleri ile elektrot yüzeyi arasında direkt bir elektriksel iletkenlik sağlayabilirler [12].

Medikal sektörde ise kimyasal sensörler kan pH'sını ve kandaki K, Ca ve glikoz konsantrasyonlarını belirlemek için kullanılır [12,23].

İletken polimerlerin bazıları pH ile renk değiştirirler ve bu yüzden pH sensörü olarak da kullanılabilirler. Polipirol ve polianilinin hem görünür hem de yakın IR bölgelerindeki absorpsiyondan dolayı optik ve fiber optik pH sensörlerinin geliştirilmesinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [8].

İletken polimerler korozyon önleyici kaplamalar için de yaygın şekilde kullanılmaktadır.

Yapılan bir çalışmada çelik elektrot yüzeyinde farklı özellikte polipirol kaplamalar yapılmış, oluşturulan bu kaplamaların korozyon özellikleri NaCl ortamında test edilmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda, pirol konsantrasyonunun kaplama kalitesini ve korozyon özelliklerini çok değiştirdiği gözlemlenmiş, polipirol kaplamaların kaplanmamış numunelere göre çeliğin korozyon direncini önemli ölçüde arttırdığı belirlenmiştir [24].

Bilim ve teknolojinin gelişmesine paralel olarak organik elektronik malzemelerin önemli bir diğer uygulama alanı olan organik güneş pilleri, ilerleyen yıllarda yaygın olarak kullanılacaktır. Bu teknolojinin temeli elektron alıcı ve elektron verici moleküller arasında meydana gelen etkin elektron transferidir. Çözünebilir iletken polimerlerin geniş yüzeylere kaplanabilmesi, düşük maliyetli olması ve kolay üretilmesi gibi nedenlerden dolayı güneş pillerinde de uygulama alanı bulabilmekte ve günümüzde bu konudaki araştırmalar artarak devam etmektedir [25].

İletken polimerlerin bir diğer uygulama alanı ise elektrokromik cihazlardır. İlk elektrokromik cihaz yapımında inorganik malzemeler (WO_3 , IrO_2 gibi) kullanılmıştır. İnorganik polimerlerin daha iyi ısı dayanımı ve daha yüksek mekanik dayanıklılığa sahip olmalarına rağmen bu polimerlerle yapılan cihazların üretim aşamasının zor olması, yüksek maliyeti, yüzeylere yüksek vakum altında uygulanması, yavaş yanıt süresi gibi dezavantajları vardır. Bu nedenle özellikle son yıllarda elektrokromik cihaz yapımında organik iletken polimerler daha yaygın kullanılmaktadır [26,27].

2.6. Kromizm

Kromizm belirli etkenlerle (sıcaklık, çözücü, çözeltideki iyon sayısı, pH vb.) renkte oluşan tersinir değişikliktir. İnorganik ve organik bileşikler, iletken polimerler ve birçok farklı mekanizmadan kaynaklanan özellikler içeren birçok madde kromik özellik gösterebilir [28].

Başlıca kromizm çeşitleri;

Piezokromizm: Mekanik parçalanma sonucu oluşan tersinir renk değişikliğidir.

Tribokromizm: Kristallerdeki mekanik parçalanma sonucu renkte oluşan büyük değişimdir.

İyonokromizm: Çözeltide iyon sayısının artması sonucu renkte ortaya çıkan tersinir değişimdir.

Halokromizm: Çözeltiye asit veya baz eklenmesi sonucu çözeltide gözlemlenen renk değişimidir.

Solvatokromizm: Çözücülerin sebep olduğu, kimyasal yapının elektronik ve spektroskopik özelliklerindeki (absorpsiyon, emisyon) tersinir renk değişimidir.

Termokromizm: Bir maddede ısı alışverişinden doğan ısı farkının oluşturduğu tersinir renk değişikliğidir.

Fotokromizm: Işık fotonlarına duyarlı olarak malzemedeki tersinir renk değişimidir.

Elektrokromizm: Malzeme elektrokimyasal olarak yükseltgendiğinde ya da indirgendiğinde meydana gelen renk değişimidir

Endüstrinin ihtiyaç duyduğu sağlamlık, hafiflik, esneklik, renk ve iletkenliğe sahip bu malzemeler günümüzde yüksek teknoloji malzemeleri olarak kullanılmaktadır. Gelecek vadeden en önemli uygulama alanlarından birisi de elektrokromik cihazlardır.

İletken polimerlere verilen farklı gerilimlerde farklı renklere sahip malzemeler elde edilebilir. Bu renk farklılığı bir polimer için üç dört renkten de fazla olabilir.

2.7. Elektrokromizm

Elektrokromizm kelimesi elektro(elektrik) ve kromizm(reng)'in bileşimidir. Elektrokromizm, elektroaktif bir malzemenin elektron transferi ya da redoks süreciyle birlikte renginde değişim olmasıdır [9].

Diğer bir deyişle, bir elektrokromik malzeme; uygun bir potansiyelin uygulanmasıyla indirgenme (elektron alma) ya da yükseltgenme (elektron verme) reaksiyonları sonucu tersinir olarak renk değiştiren malzemedir.

Renk değişimi genellikle şeffaf durum ile renkli durum arasında veya iki renkli durum arasında gerçekleşebilir [29]. Birden fazla redoks hali olan malzemelerde birden fazla renk değişimi de görülebilir. Bunlara “*polielektrokromik malzemeler*” ya da “*multikromik malzemeler*” denir. Son zamanlarda bu tanımda bazı değişiklikler yapılmış, sadece görünür bölgede değil, yakın kızılötesi ve mikrodalga bölgelerinde de değişikliği gözlenen malzemeler de elektrokromik olarak tanımlanmıştır.

Geçiş metal oksitler, inorganik kompleksler, organik moleküller ve iletken polimerler gibi birçok kimyasal sistem elektrokromik özellik göstermektedir [30-34]. Bunlar arasında geçiş metal oksitler çoğunlukla çalışılmıştır [35]. Ancak işlemlerde birçok zorluklar barındırır ve gelişen farklı elektrokromik malzemelere nispeten kısa ömürlüdür.

İletken polimerler kullanılarak üretilen elektrokromik malzemeler, kimyasal, elektrokimyasal veya basit kaplama teknikleri kullanılarak üretilir. Bu malzemelerin işlenebilirliği daha yüksek, maliyeti ise daha düşüktür. İletken polimerlerde renkler, katkılama yüzdesine, seçilen monomere, uygulanan potansiyele göre değişir. Bu yüzden iletken polimerler kullanılarak çok daha fazla sayıda renk ve daha yüksek kontrast elde etmek mümkündür.

Ayrıca iletken polimerlerle yapılan cihazlarda açığa göre görüşte bir değişim olmaması, UV dayanımının iyi olması, geniş bir sıcaklık aralığında çalışabilmesi, iletken polimerlerin bu sahada kullanımlarını artmasına neden olmuştur.

Elektrokromizm teorik bakımdan 1961 yılında J.R. Platt tarafından ortaya atılmıştır [36]. Ancak aslında ilk keşfi 1704 yılında bir hekzasiyanoferrat olan Prusya Mavisi’nin koyu mavi-transparan durumları arasındaki renklenmenin tersinir/geri dönüşümlü değişmesini inceleyen Diesbach tarafından yapılmıştır [37].

Daha sonra ise 1930'da Kobosew ve Nekrassow tungsten oksit tuzlarının asidik çözeltide elektrokimyasal indirgenmeyle mavi renklenebildiğini bulmuşlardır [38].

Elektrokromik uygulamalarda gerekli olan kırmızı ve mavi renge sahip birçok iletken polimer sentezlenmiştir [39]. Ancak RGB teknolojisi için gerekli olan indirgenmiş halde yeşil, yükseltgenmiş halde şeffaf olan polimerin sentezi yakın zamanda Toppare tarafından yapılmıştır. Ayrıca bu malzeme bazı organik çözücülerde çözülebilir hale de getirilmiştir. Dolayısıyla her türlü boyutta elektrokromik cihaz yapma olanağı ortaya çıkmıştır [38].

İletken polimerlerin görünür, yakın kızılötesi ve mikrodalga elektrokromizmin son zamanlarda askeri kamuflaj (kızılötesi ve mikrodalga elektrokromizm), uzay arçlarının termal kontrolü (kızılötesi elektrokromizm) ve yansımali aynalar, akıllı camlar ve elektrokromik görüntü cihazları (görünür elektrokromizm) gibi farklı uygulama alanlarında da kullanım bulmuştur [40-42].

2.7.1. Elektrokromik malzemeler

Doğada birçok elektrokromik malzeme bulunmasının yanında laboratuarlarda da üretilmiş organik ve inorganik elektrokromik malzemeler vardır. Bunlar şu şekilde sıralanabilir [13,39];

- Prusya mavisi
- İnorganik oksitler
- Metal ftalosiyeninler
- Violojenler
- Diğer organik elektrokromik materyaller
- Polimerik elektrokromik materyaller

Prusya mavisi

Prusya mavisi, kimyevi olarak belli yapıda olmayan ferik ferrosiyanürlerden oluşur. Bir alkali ferrosiyanür ile demir tozunu çökelterek ve sonra hipoklorit ile okside ederek elde edilir. Mavi renkte ve amorf haldedir.

İnorganik oksitler

Elektrokromizm gösteren inorganik oksitler kobalt oksit, nikel oksit, molibden triksit, vanadyum oksit, tungsten triksit ve bunların karışımlarıdır. Bunların en önemlisi tungsten triksit esastır.

Metal ftalosiyaninler

Elektrokromik olarak uygulama bulan metal Ftalosiyaninler temel olarak nadir toprak elementi türevleridir, özellikle lutesyum, zirkonyum ve molibden gibi ikincil saf geçiş metallerinin türevleridir.

Violojenler

1,1'-disubstituye-4,4'-bipyridinium dikasyonlardır. İndirgendikleri zaman renksizden koyu maviye ya da yeşile değişirler. Elektrokromik cihazlarda çözeltide dağılmış ya da TiO_2 gibi nano gözenekli elektroda tutturulmuş olarak kullanılırlar.

Diğer organik elektrokromik materyaller

Diğer çeşitli organik sistemler redoks davranışlarından dolayı potansiyel elektrokromlar olarak çalışılmaktadır. Bunlar karbazollar, metoksibifeniller, benzokinonlar, naftakinonlar ve antrakınonlar, tetrasiyanoquinodimetan, tetratiazulvalen ve pirazolinleri içerir. Önemli bir bileşik yükseltgenmede renkli tür oluşturan 1,4-fenilendiaminlerdir.

Bunlar “Wurster’s tuzları” olarak da bilinirler. Wurster Mavisinden elde edilirler, anodik renklenirler. Bu tip materyaller araba arka görüş aynaları için kompozit elektrokromik sistemlerde kullanılmaktadır.

Polimerik elektrokromik materyaller

İletken polimerler elektrokromik malzemeler arasında işlenebilirliği, hızlı tepki zamanı, yüksek optik kontrastı ve düşük bant aralığı, yapılarındaki modifikasyon ile çok renkli ve çözünür olma özelliklerinin yanı sıra ucuz olmaları nedeniyle ilgi çekmektedir [43-49]. Son yıllarda düşük bant aralığa sahip elektrokromik polimerlerin sentezindeki geniş araştırmalar ve iyileştirilen optoelektronik özellikler sayesinde bu konu daha cazip hale gelmiştir [50]. İletken polimerler görünür, yakın kızıl ötesi, kızıl ötesi ve mikrodalga spektral bölgelerde güçlü elektrokromizm gösterirler [51].

Çizelge 2.2’de elektrokromik özellik gösteren bazı polimerlerin yükseltgenme ve indirgenme hallerindeki renk değişimleri verilmiştir.

Çizelge 2.2. Polimerler ve renk değişimleri

Polimer	İyon	Filmin rengi	
		Yükseltgenmiş hal	İndirgenmiş Hal
Polipirol	ClO_4^-	Kahverengi	Sarı
Politiyofen	ClO_4^-	Kahverengi	Yeşil
Polimetiltiyofen	BF_4^-	Mavi	Kırmızı
Poli-3,4-dimetiltiyofen	ClO_4^-	Koyu mavi	Mavi
Poli-2,2’-bitiyofen	CF_3^- , SO_3^-	Mavi/gri	Kırmızı
Oktasiyanoftalosiyanın	H^+	Yeşil	Mavi
PANI	Cl^-	Yeşil/mavi	Sarı

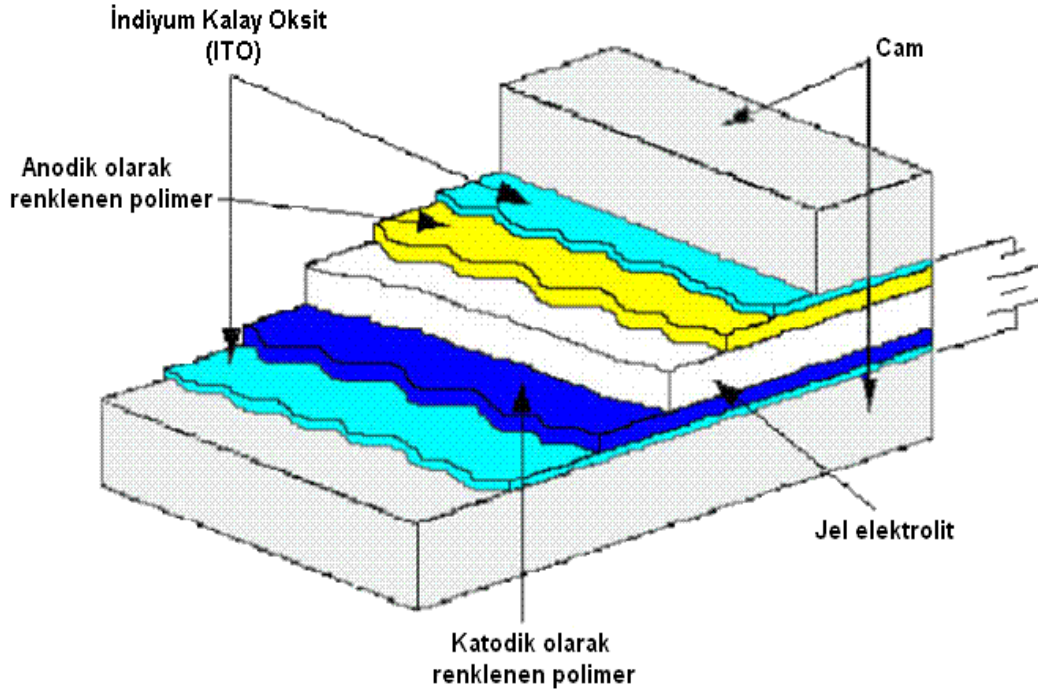
2.7.2. Elektrokromizm uygulamaları

Elektrokromik cihazlar elektronik cihaz göstergeleri, akıllı pencereler, arabalardaki arka görüş (dikiz) aynaları, koruma gözlükleri gibi pratik uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu teknoloji reklam panolarında ve saniyenin onda birinin (0,1 saniye) üzerindeki bir sürede renk değişimine ihtiyaç duyulan bütün göstergelerde kullanılabilir. Duvarları bu malzeme ile kaplanmış odanın veya herhangi bir mobilyanın rengi küçük voltaj değişiklikleri ile renkten renge değiştirilebilir.

Elektrokromik cihazlar

Elektrokromik cihazlar doldurulabilir pil olarak tanımlanabilir. Bu sistemde elektrokromik elektrot ve karşıt elektrot, aralarında ise jel halinde elektrolit bulunmaktadır. Renk değişimi bu iki elektrot arasına uygulanan potansiyel değişimi ile sağlanmaktadır. Uygulanan akım yükseltgenmeye veya indirgenmeye neden olmakta bu da renk değişimini yaratmaktadır [38].

Şekil 2.13'te elektrokromik cihaz şematik olarak gösterilmektedir. Yüksek performanslı bir elektrokromik cihaz; hızlı değişim kapasiteli, kararlı, optik hafızalı yani kalıcı renkli, yüksek optik kontrastlı ve homojen olmalıdır [52].



Şekil 2.13. Elektrokromik cihaz şekli

Şimdiye kadar indirgenmiş halinde kırmızı ve mavi olan birçok polimer rapor edilmiş olmasına rağmen, indirgenmiş halde yeşil olan polimerik malzemeler sınırlıdır [75]. Elektrokromik malzemelerin görüntü teknolojilerindeki uygulamaları için, tüm renk spektrumu elde edilmelidir ve bu ancak indirgenmiş halde birincil renklere sahip malzemelerle gerçekleştirilebilir. Yeşil renk elde etmek için en az iki soğurma bandı olmalıdır. İndirgenmiş haldeki renk kadar yükseltgenmiş haldeki rengin geçirgenliği de büyük önem taşımaktadır. Ticari elektrokromik cihaz uygulamaları için, indirgenmiş halde üç ana renkten birine RGB (Kırmızı-Yeşil-Mavi) sahip malzemelerin aynı zamanda yükseltgenmiş halde de yüksek geçirgenliğe sahip olmaları gerekir.

Akıllı camlar

Yüksek performanslı cephe sistemlerinde dinamik kontrol olanağı sağlayan cam sistemleri genel olarak “akıllı camlar” olarak tanımlanmaktadır. “Akıllı” sözcüğü cam sistemlerinin değişen çevresel koşullar karşısında kontrol edilebilme yeteneğini göstermektedir. Akıllı camlar genel olarak üzerlerindeki ısı, ışık yoğunluğu veya elektriksel alana bağlı olarak şeffaf durumdan renkli duruma geçerek optik özelliklerini değiştirebilen camlardır ve pasif ve aktif kontrollü camlar olarak iki gruba ayrılmaktadırlar:

Pasif kontrollü camlar: Fotokromik ve termokromik camlar

Aktif kontrollü camlar: Elektrokromik camlar

Fotokromik camlar gün ışığına duyarlıdır ve geçirgenlikleri gün ışığındaki değişikliklere göre değişmektedir. Isıya duyarlı termokromik camlar, cam yüzey sıcaklığının belli bir seviyeye ulaşmasıyla renk değiştirmektedirler.

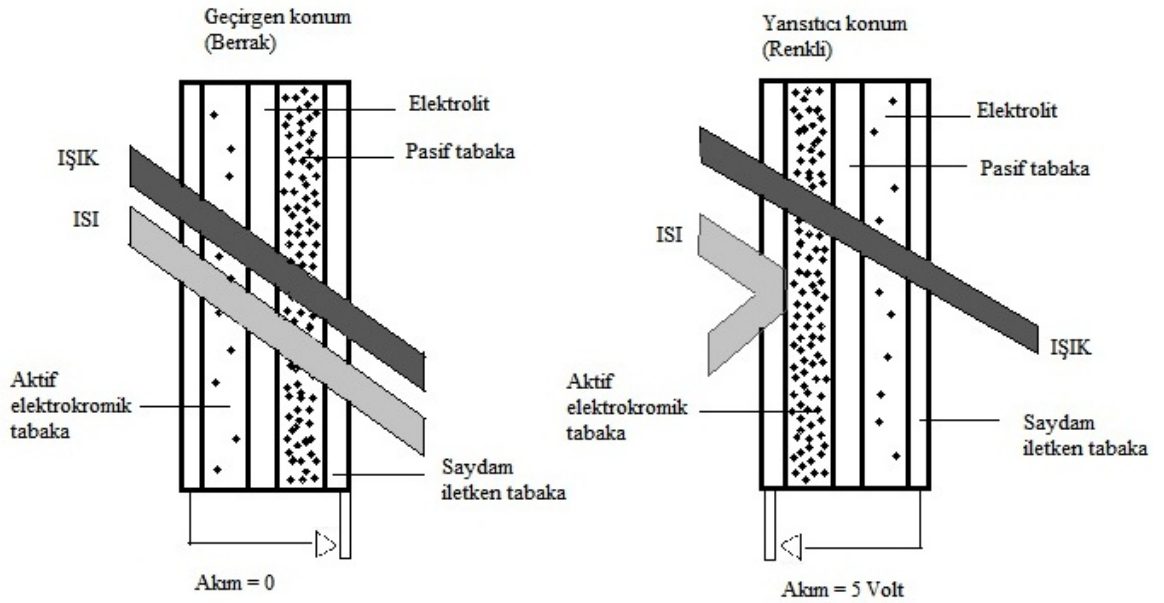
Aktif kontrol olanağı sağlayan elektrokromik camlar ise el ile veya otomatik olarak kontrol edilebilmekte, düşük bir elektrik akımı yardımıyla camın güneş ısı kazanç katsayıları ve ışık geçirgenlikleri belli aralıklarda lineer olarak değiştirilebilmektedir.

Her kontrol stratejisinin binanın ısıl davranışlarına ve konfor koşullarına olan etkileri farklıdır. Örneğin, fotokromik camlar, iç ortamda gün ışığı seviyesinin kontrol edilmesinde uygun olmakla birlikte güneş ısı kazançlarına karşı duyarlı değildir. Termokromik camlar ise ısıl etkilere tepki vermekte ancak gün ışığı geçirgenliğini etkin olarak sağlayamamaktadırlar. Dinamik olarak kontrol edilebilen elektrokromik camlar özellikle yüksek performanslı bina uygulamalarında kullanıcı konforu ve enerji etkinlik açısından diğer akıllı cam teknolojilerine göre daha yüksek potansiyele sahiptir.

Elektrokromik camlarla ilgili araştırma ve geliştirme çalışmaları son dönemde malzeme biliminden çok bina sistemleri ile bütünleştirilmeleri amacı ile ilişkili olarak, elektrokromik pencere sistemlerinin kullanım alanları, kontrol olanakları, enerji kazanç ve konfor potansiyellerinin belirlenmesi ile ilgili çalışmalar devam etmektedir [53].

Elektrokromik camlar

Elektrokromik cam sistemlerinde yaklaşık 1 mikron kalınlığında çok katmanlı film tabakası olarak uygulanan tungsten oksit film katmanına 1-5 Volt arasında potansiyel uygulanarak cam yüzeyi şeffaf konumdan renkli konuma geçebilmekte ve böylece cam yüzeyinden gün ışığının geçişi ve güneş ısı kazancı azalmaktadır.



Şekil 2.14. Elektrokromik Pencere Teknolojisi [53]

Elektrokromik pencerelerin çalışma prensibi Şekil 2.14'te verilmiştir. Şekilde gösterilen cam sistemi toplam beş film tabakasından oluşmaktadır. Tungsten'in optik yoğunluğu, verilen akımla orantılıdır, voltajın saydam iletken tabakaya uygulanması ile elektrokimyasal reaksiyon oluşmakta ve iyonların elektrokromik tabakalar arasındaki hareketi camın optik özelliklerini değiştirmektedir.

Akım azaltıldığında tungsten şeffaf renge dönüşmekte ve akım geri verildiğinde ise dış iletken film tabakası iyonların merkez elektrolit üzerinden hareketine neden olarak elektrokromik tabakanın koyu mavi renge ulaşmasına neden olmaktadır. Ana elektrokromik tabakanın dengelenmesiyle sistemin geçirgenliği lineer olarak azaltılabilmekte ya da artırılabilir [53].

Elektrokromik camların pek çok uygulama alanı vardır. Yeni nesil akıllı evlerde, ofislerde, araba ve diğer taşıtlarda kullanılmaya başlanmış olup Şekil 2.15'te bu uygulama alanlarından bazıları gösterilmiştir.



Şekil 2.15. Elektrokromik cam uygulamaları

Elektrokromik aynalar

Elektrokromik aynalar teorik olarak absorptif yani yansıtıcı tip cihazlardır. Dikiz aynalarının kararıp-açılması ile gece sürüşlerinde arkadaki arabanın farlarından rahatsız olmadan sürüş sağlanabilir.



Şekil 2.16. Elektrokromik arka görüş aynalarının karaması

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler

Monomerlerin sentezi ve elektrokimyasal karakterizasyonu sırasında kullanılan H_2SO_4 (Merck), HNO_3 (Merck), 2,5 dibromotiyofen (Aldrich), metanol (CH_3OH) (Aldrich), paladyum katalizörü (Pd) (Aldrich), tetrahidrofuran (THF) (Merck), 3-hekziltiyofen (3HT) (Aldrich), n-butillityum (n-BuLi) (Acros Organics), diklorometan (DCM) (Aldrich), amonyumklorat (NH_4Cl) (Aldrich), magnezyumsülfat ($MgSO_4$) (Tekkim), hekzan (C_6H_{14}) (Aldrich), etilasetat (EtOAc) (Aldrich), asetonitril (ACN) (Merck), indiyumtinoksit elektrot (ITO) (Delta Technologies), platin tel elektrot (Pt) (Aldrich), gümüş tel elektrot (Ag) (Aldrich), kalayklorür ($SnCl_2$) (Aldrich), brom (Br_2) (Merck), hidrojenbromür (HBr) (Merck), sodyum hidrosülfat ($NaHSO_4$) (Aldrich), sodyum perklorat ($NaClO_4$) (Aldrich), lityum perklorat ($LiClO_4$) (Aldrich), sodyum hidroksit (NaOH) (Aldrich), sodyum bikarbonat ($NaHCO_3$) (Aldrich), sodyum klorür (NaCl) (Aldrich) temin edildikleri şekilde doğrudan kullanılmıştır.

3.1.2. Deneylerde kullanılan elektrotlar

Elektrokimyasal deneylerde, çalışma elektrodu olarak ITO kaplı cam elektrot, karşıt elektrot olarak Pt tel ve referans elektrodu olarak Ag tel elektrot kullanıldı. ITO elektrot kullanılmadan önce asetonla, sonra çalışılacak çözücü ile temizlendi ve daha sonra çalışılacak çözücüye daldırılıp kurutulduktan sonra kullanıldı.

Elektrokimyasal deneylerin tümü ve polimerizasyon referans elektrot, karşıt elektrot ve çalışma elektrotu içeren üç elektrotlu bir sistemde gerçekleştirildi.

3.1.3. Spektral analizler

Tez çalışması kapsamında sentezlenen monomerlerin NMR spektrumları, Bruker Spectrospin Avance DPX 400 MHz spektrofotometresi kullanılarak CDCl_3 içerisinde alınmıştır. Tetrametilsilan (TMS) iç standart olarak kullanılmıştır (Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü).

Elektrokimyasal polimerizasyonu sırasında Voltalab PST050 and Solartron 1285 Potansiyostat kullanılmıştır.

Polimerlerin spektroeletrokimyasal ve kinetik çalışmaları Varian Cary 5000 UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak yapıldı.

Polimer filmlerinin renk çalışmaları Conica Minolta CS-100 spektrofotometre ile yapılmıştır.

3.2. Metot

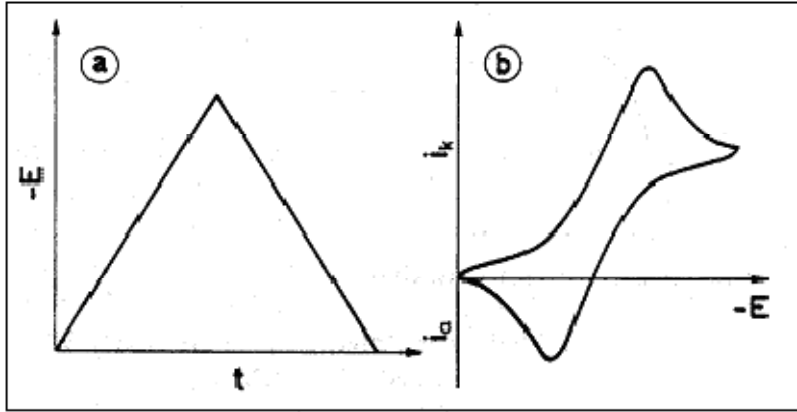
3.2.1. Kullanılan elektrokimyasal yöntemler

Dönüşümlü voltametri

Dönüşümlü voltametri tekniği; polimer, monomer ve polimerizasyon ortamında bulunan diğer elektroaktif türlerin elektrokimyasal davranışlarını incelemeye kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde, hücreye uygulanan potansiyel doğrusal şekilde arttırılır ve uygulanan potansiyelin zamanla değişim grafiği elde edilir. Elde edilen bu potansiyel-akım eğrisi “*voltamogram*” olarak adlandırılır (Şekil 3.1).

Potansiyel taraması bir başlangıç potansiyeli (E_1) ve farklı bir diğer potansiyel (E_2) arasında yapılırsa metot doğrusal taramalı voltametri adını alır.

Eğer E_2 potansiyeline ulaşıldıktan sonra aynı tarama hızıyla ilk tarama yönüne ters yönde tarama yapılırsa metodun adı dönüşümlü voltametri olur. Ters taramada potansiyel E_1 'de sonuçlanabileceği gibi farklı bir E_3 potansiyeline de götürülebilir.

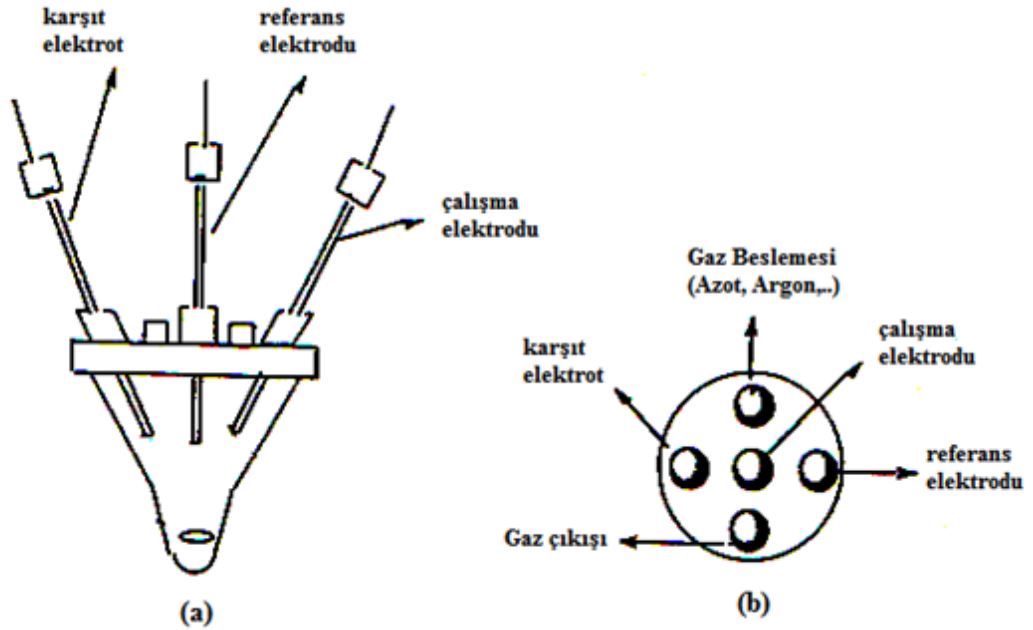


Şekil 3.1. (a) Dönüşümlü voltametri yönteminde elektroda uygulanan gerilim programı (b) Elde edilen akım-gerilim eğrisi

Dönüşümlü voltametrde deneyler bir destek elektrolit-çözücü sisteminde yapılır. Voltametrik deneylerde kullanılan çözücünün ve destek elektrolitin çok saf olması önemlidir. Seçilecek olan çözücünün elektrokimyasal inertlik, elektriksel iletkenlik, çözme gücü, kimyasal inertlik, dielektrik sabiti gibi özelliklerinin öneminin yanı sıra kolay bulunabilir olması ve ucuzluğu da bir diğer önemli etkindir. Voltametrik çalışmalarda asetonitril, diklorometan, dimetilformamid ve dimetilsülfoksit en çok kullanılan çözücülerdir. Destek elektrolit olarak ise genellikle tetrabutylamonyum tetrafloroborat ve tetrabutylamonyum perklorat, lityum klorür, sodyum klorür kullanılmaktadır.

Voltametrik yöntemde deneyler üçlü elektrot sisteminde gerçekleştirilmektedir. Üç elektrottan biri zamanla potansiyeli çalışma elektrodudur. Çalışma elektrodu olarak, civa, platin, altın, ITO, karbon elektrot yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektrot sistemindeki ikinci elektrot, potansiyeli deney süresince sabit kalan referans elektrottur. Referans elektrot genellikle Ag/AgCl veya doymuş kalomel elektrottur. Elektrot sistemindeki üçüncü elektrot ise karşıt elektrottur.

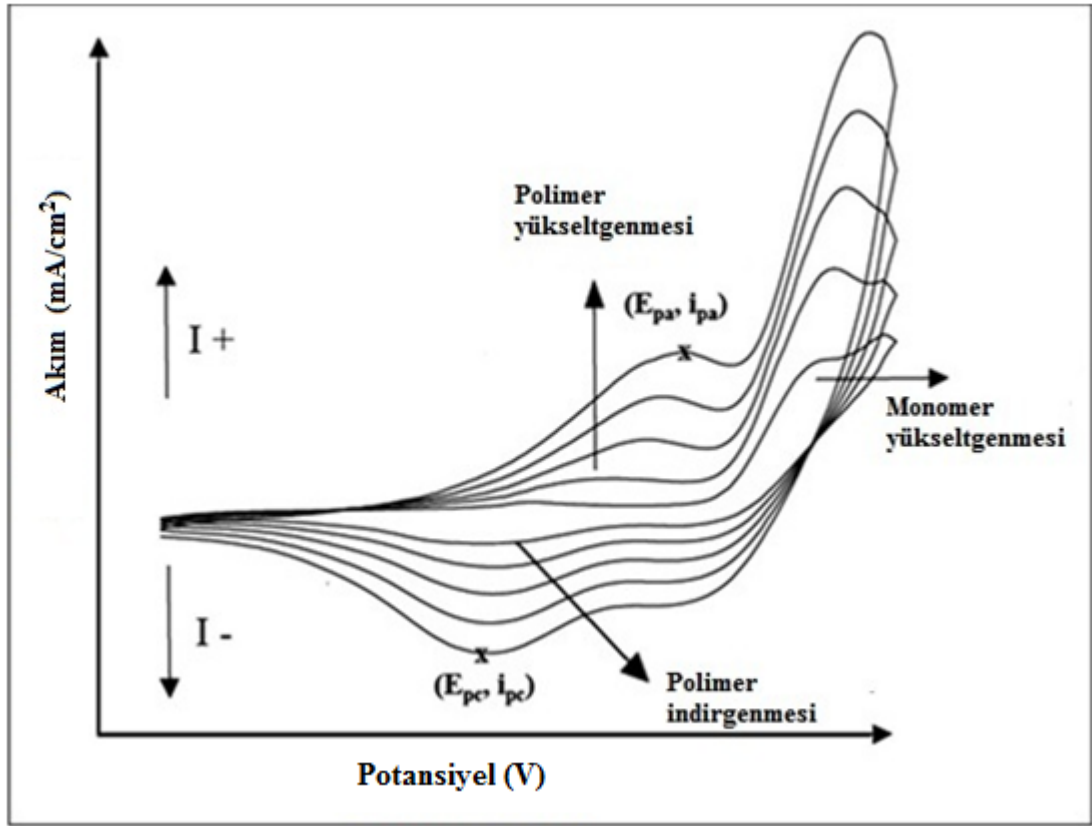
Karşıt elektrot olarak ise genellikle Pt tel kullanılır. Çalışmalar genelde inert bir gaz ortamında yapılır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Elektrokimyasal hücre yapısı

Dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak elde edilen bir dönüşümlü voltamogram,

- Monomer ve polimerin elektrokimyasal aktivitesi,
- Monomerin yükseltgenme potansiyeli,
- Polimerin yükseltgenme ve indirgenme potansiyeli,
- Elektrot yüzeyinde elektroaktif bir polimerin oluşup oluşmadığı ve elektrot reaksiyonunun tersinir olup olmadığı hakkında bilgi verir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Dönüşümlü voltamogram

Voltametrde akım, çalışma elektrodu üzerinde maddelerin yükseltgenmesi veya indirgenmesi sonucunda oluşur. Yükseltgenmeden dolayı oluşan akıma anodik akım (I_{pa}), indirgenmeden dolayı oluşan akıma ise katodik akım (I_{pk}) denir. Voltametrik yöntemle incelenen tersinir elektrokimyasal tepkimelerde nicel analiz yapılabilir. Tersinir bir elektrot reaksiyonunun pik akımı 25°C sıcaklıkta aşağıdaki eşitlikle gösterilir. Bu eşitliğe *Randles – Sevcik eşitliği* adı verilir.

$$(I_p)_{ter} = 2,69 \cdot 10^6 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot C \cdot D^{1/2} \cdot V^{1/2} \quad (3.1)$$

Bu eşitlikteki terimlerin anlamları aşağıdaki gibidir;

$(I_p)_{ter}$ = Pik akımı (A)

n = Reaksiyonda transfer edilen elektron mol sayısı

A = Elektrot alanı (cm^2)

C = Çözelti konantrasyonu (mol/cm^3)

D = Difüzyon katsayısı (cm^2/s)

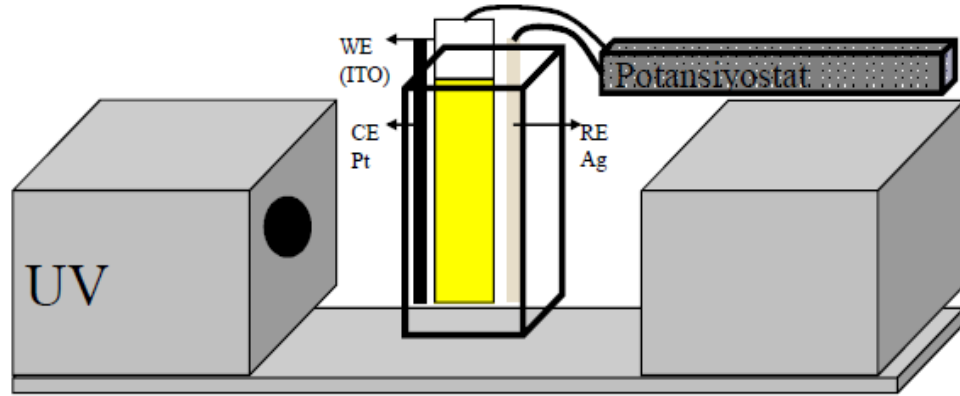
V = Tarama hızı (mV/s)

Bu çalışmada iletken polimerlerin sentezi dönüşümlü voltametri yöntemi ile gerçekleştirildi. Elektrokimyasal polimerizasyon sırasında üç elektrotlu bir elektroliz hücresi kullanıldı. Elektroliz işlemi sırasında, çalışma elektrodu olarak ITO kaplı cam, karşıt elektrot olarak platin (Pt) tel elektrot ve referans elektrot olarak gümüş (Ag) tel kullanıldı. 1.10^{-2} M monomer varlığında asetonyril (ACN) içerisinde 0,1 M TBABF₄ destek elektroliti kullanılarak 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramlar alındı.

Spektroelektrokimyasal çalışmalar

Spektroskopi, bir örnekteki atom, molekül veya iyonların bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında absorplanan veya yayılan elektromanyetik ışımının ölçülmesi ve değerlendirilmesidir. Spektroelektrokimya eş zamanlı olarak yapılan elektrokimyasal ve spektroskopik tekniklerin bir karışımıdır.

Spektroelektrokimyasal çalışmalar sırasında, ITO elektrot üzerine kaplanmış polimer filmi çalışma elektrodu olarak kullanılır. Ag tel referans elektrot ve Pt karşıt elektrot olarak kullanılır. Sabit bir potansiyel uygulanarak ITO kaplı cam yüzeyine kaplanan polimerin farklı potansiyeller uygulandığında optiksel özelliklerindeki değişim, λ_{max} değeri ve E_g (band aralığı) değeri belirlenir.



Şekil 3.4. Spektroelektrokimyasal deney düzeneği

Elektromanyetik ışımının dalga boyları ve gözlenen renkler Çizelge 3.1’de gösterilmiştir.

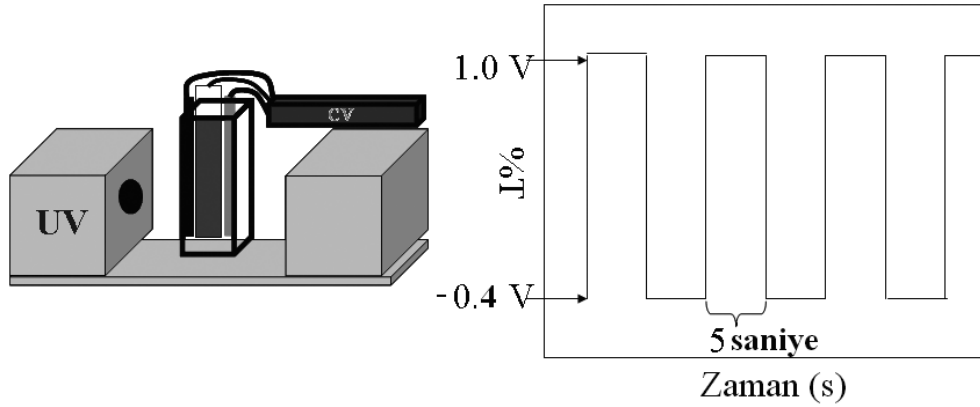
Çizelge 3.1. Dalga Boylarına göre renk skalası.

Dalga boyu (nm)	Gözle görülen renk	Absorplanan renk
< 380	Renksiz	Ultraviyole
380-435	Yeşil-Sarı	Viyole
435-480	Sarı	Mavi
480-490	Turuncu	Mavi-Yeşil
490-500	Kırmızı	Yeşil-Mavi
500-560	Mor	Yeşil
560-580	Viyole	Yeşil-Sarı
580-595	Mavi	Sarı
595-650	Mavi-Yeşil	Turuncu
650-780	Yeşil-Mavi	Kırmızı
> 780	Renksiz	Yakın kızılötesi

Optik kontrast ve tepki zamanı

Elektrokromik cihazları değerlendirirken en önemli karakteristik özelliklerden biri de elektrokromik kontrast yani optik zıtlıktır. Dikkat çekici bir renk değişikliği ve polimerin iki veya daha çok renkli halleri arasındaki geçiş yeteneği elektrokromik uygulamalar için önemli bir yer tutar.

Kare dalga yöntemi kullanılarak, belirlenen süre zarfında polimere yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri uygulanır ve optik kontrast tespit edilir (Şekil 3.5).

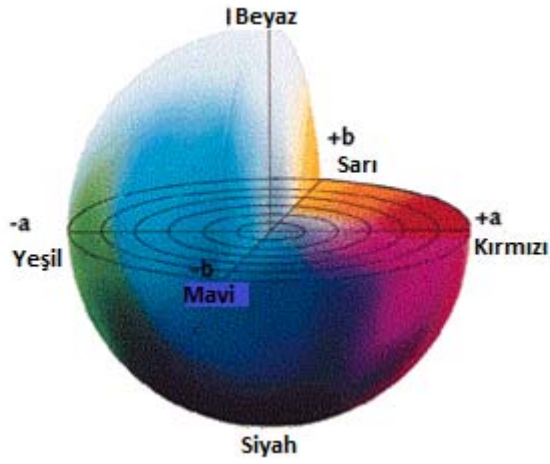


Şekil 3.5. Renk değiştirme zamanı ve %T' nin belirlenmesi için kullanılan deney düzeneği

Elektrokromik malzemeler için optik kontrast önemli bir parametredir. Optik kontrast, malzemenin UV-Vis spektrumundan belirlenen dalga boyunda, yükseltgendiği ve indirgendiği durumlarda sahip olduğu renkler arasındaki kontrast farkıdır ve $\% \Delta T$ olarak ifade edilir. Polimerin iki renk arasındaki dönüşüm süresine *tepki zamanı* denir. Tepki zamanı elektrodun iyon iletkenliği, uygulanan potansiyel, filmin kalınlığı ve morfolojisine bağlı olarak değişir.

Kolorimetri

Kolorimetri renk ölçümü olarak tanımlanır. Renk öznel bir olgudur bu sebepten rengi tasvir etmek ya da iki renk arasında karşılaştırma yapmak zordur. Renkler sadece sözlerle tam olarak açıklanamaz. Bunun yerine renkleri objektif ve doğru şekilde değerlendirmek için renkleri sayısal değerlerle ifade eden bir renk sistemi kullanılmaktadır. Bu amaç için kolorimetre denilen bir cihaz kullanılmaktadır. Bu cihaz ile renkler kendilerine, üç boyutlu uzayda çeşitli koordinatlar verilerek tanımlanır (Şekil 3.6). Her renk ölçülen değerlere göre CIE 1931 Lab renk uzayında konumlandırılır.



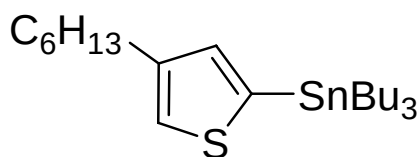
Şekil 3.6. CIE Laboratuvarları tarafından belirlenen renk aralıkları

CIE Lab renk uzayında x, y ve z eksenleri sırasıyla renk (a), doygunluk (b) ve parlaklık (L) olarak tanımlanır. Bu üç değer kolorimetri analizleri ile elde edilir. Renkleri tanımlamak için Yxy sistemi de kullanılır. Bu sistem de CIE Lab sistemiyle benzerdir. Bu sistemde parlaklık Y, renkteki kırmızılık x, mavi renk miktarı ise y ile ifade edilir.

4. DENEYSEL

4.1. Monomerlerinin Sentezi

4.1.1. Tribütil (4-hekziltiyofen-2-il)kalay sentezi:



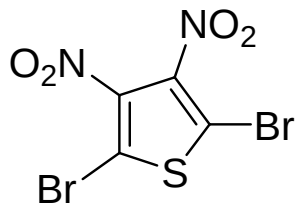
Şekil 4.1. Tribütil (4-hekziltiyofen-2-il)kalay yapısı

3-Hekziltiyofen (2 g, 2,13 mL) iki ağızlı bir balona konulduktan sonra 10 dakika vakum altında tutuldu. Daha sonra reaksiyon balonundan argon gazı geçirildi. Benzofenon ve sodyum ile kurutulan tetrahidrofuran (30 mL) çözücü olarak balona eklendi. Reaksiyon çözeltisi aseton/kuru buz soğutucu banyosu kullanılarak -78°C'ye soğutuldu. Termal denge sağlandıktan sonra n-BuLi (5,2 mL; 2,5 M hekzan çözeltisi) damla damla ilave edildi. Çözelti -78°C'de bir buçuk saat karıştırıldıktan sonra damla damla tributil kalay klorür (3,5 mL) ilave edildi. Ekleme tamamlandıktan sonra reaksiyon çözeltisi -78°C'de dört saat daha karıştırıldı. Daha sonra balon oda sıcaklığına alınıp 12 saat karıştırıldı.

Çözücü döner buharlaştırıcı kullanılarak uzaklaştırıldıktan sonra geriye açık sarı yağ benzeri sıvı kaldı. Bu sıvı diklorometan (30 mL) içinde çözüldükten sonra sırasıyla sodyum bikarbonat (30 mL×2) ve tuz çözeltisiyle (30 mL×2) yıkandı. Organik katman magnezyum sülfat ile kurutulduktan sonra diklorometan döner buharlaştırıcı ile ortamdan uzaklaştırıldı. Açık renkli yağ benzeri ürün olarak elde edilen tribütil (4-hekziltiyofen-2-il)kalay [55] ¹H-NMR spektroskopisi ile karakterize edildi.

¹H-NMR Spektrumu (400 MHz, CDCl₃): δ_H/ppm 9,05 (d, 2 H), 8,43 (d, 2 H), 7,51 (dd, 2H), 7,19 (s, 2H), 6,90 (s, 2H), 2,54 (t, 4H), 2,10 (m, 4H), 1,67 (m, 4H), 1,36 (m, 4H), 1,18 (m, 4H), 0,83 (t, 6H).

4.1.2. 2,5-Dibrom-3,4-dinitrotyofen sentezi:

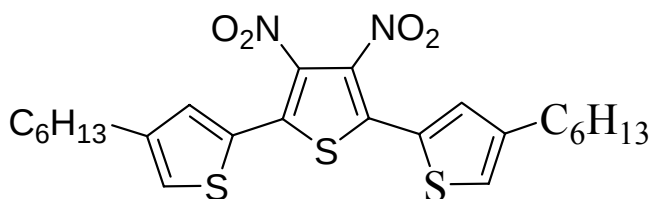


Şekil 4.2. 2,5-Dibrom-3,4-dinitrotyofen yapısı

Derişik sülfürik asit (18,58 mL) ve dumanlı sülfürik asit (%30 SO₃, 18,58 mL) üç ağızlı reaksiyon balonuna konulduktan sonra buz banyosu kullanılarak 0°C’de soğutuldu. Sıcaklık 20 °C’nin altında kalacak şekilde 2,5-dibromotiyoferen (10 g, 41 mmol) damla damla asit karışımının üzerine eklendi. Daha sonra bu çözeltinin üzerine sıcaklığın 30°C’nin altında kalması sağlanarak damla damla nitrik asit (6,5 mL) ilave edildi. Ekleme tamamlandıktan sonra reaksiyon çözeltisi 3 saat daha karıştırıldı ve sonra 150 g buz üzerine döküldü. Buzlar eridikten sonra geriye kalan gri katı vakum filtrasyon ile toplanıp, suyla yıkandı. Metanol ile yeniden kristallendirme ile açık sarı katı madde toplandı ve 24 saat boyunca vakum altında kurutuldu. 2,5-dibrom-3,4-dinitrotyofen [54], ¹³C-NMR spektroskopisi kullanılarak karakterizasyonu yapıldı.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 139,6, 112,4.

4.1.3. 2,5-Bis(4-hekziltiyoferen-2-il)-3,4-dinitrotyofen sentezi:



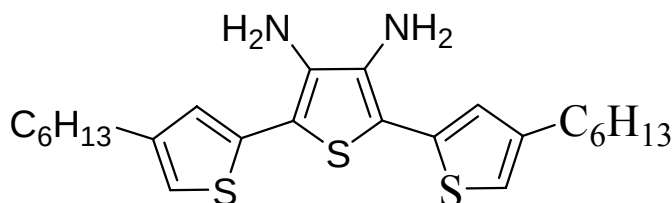
Şekil 4.3. 2,5-Bis(4-hekziltiyoferen-2-il)-3,4-dinitrotyofen yapısı

2,5-Dibrom-3,4-dinitrotyofen (400 mg, 1,20 mmol) ve 3-hekziltiyofen (2,20 g; 4,82 mmol) iki ağızlı reaksiyon balonuna konulduktan sonra 10 dakika vakum altında tutuldu. Daha sonra reaksiyon balonu argon gazı ile doyuruldu. Benzofenon ve sodyum ile kurutulmuş tetrahidrofuran (100 mL) çözücü olarak balona eklendi. Çözelti 30 dakika boyunca argon atmosferinde karıştırıldıktan sonra $\text{Pd(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (84 mg, 0,12 mmol) katalizör olarak oda sıcaklığında eklendi. Reaksiyon çözeltisi 16 saat 100°C 'de argon atmosferinde reflaks edildi. Çözücü döner buharlaştırıcı ile ortamdaki uzaklaştırıldıktan sonra kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırma yapıldı. Elde edilen sarı kristaller şeklindeki 2,5-Bis(4-hekziltiyofen-2-il)-3,4-dinitrotyofen [56] $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopisi kullanılarak karakterize edildi (422 mg, %69).

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3): δ (ppm) 7,26 (d, 2H, $J=1,3$ Hz), 7,07 (brs, 2H), 2,51 (t, 4H, $J=7,7$ Hz), 1,53 (p, 4H), 1,25 (m, 12H), 0,79 (t, 6H, $J=6,6$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) 143,9, 134,4, 132,9, 131,2, 136,7, 125,0, 30,5, 29,3, 29,2, 27,8, 21,5, 13,

4.1.4. 2,5-Bis(4-hekziltiyofen-2-il)tiyofen-3,4-diamin sentezi:



Şekil 4.4. 2,5-Bis(4-hekziltiyofen-2-il)tiyofen-3,4-diamin yapısı

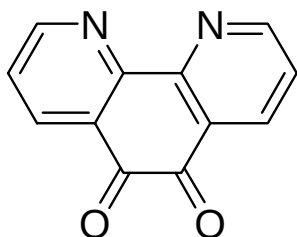
2,5-Bis(4-hekziltiyofen-2-il)-3,4-dinitrotyofen (200 mg, 0,39 mmol) ve kalay (II) klorür (1,87 g; 9,87 mmol) 50 mL etilasetat içine ilave edilip, 2 saat geri soğutmalı kaynatma yapıldı. Çözelti oda sıcaklığına soğutulduktan sonra sodyum karbonat (50 mL; 0,25 M) çözeltisine döküldü. 50 mL diklorometan bu karışıma ilave edilip karıştırıldıktan sonra oluşan karışım celite üzerinden süzüldü. Toplanan karışım su ile yıkandıktan sonra organik faz magnezyum sülfat ile kurutuldu.

Diklorometan döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen turuncu renkteki yağimsı sıvı [56], ^1H ve ^{13}C -NMR spektroskopisi ile karakterize edildi (156 mg, %89).

^1H -NMR (400MHz, CDCl_3): δ (ppm) 6,85 (s, 2H), 6,77 (s, 2H), 3,25 (brs, 4H), 2,52 (t, 4H, $J=7,7$ Hz), 1,56 (p, 4H), 1,25 (m, 12H), 0,82 (t, 6H, $J=6,8$ Hz).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 143,0, 134,4, 132,0, 124,2, 117,5, 109,8, 30,6, 29,5, 29,3, 28,0, 21,5, 13,0,

4.1.5. 1,10-Fenantrolin-5,6-dion sentezi:



Şekil 4.5. 1,10-Fenantrolin-5,6-dion yapısı

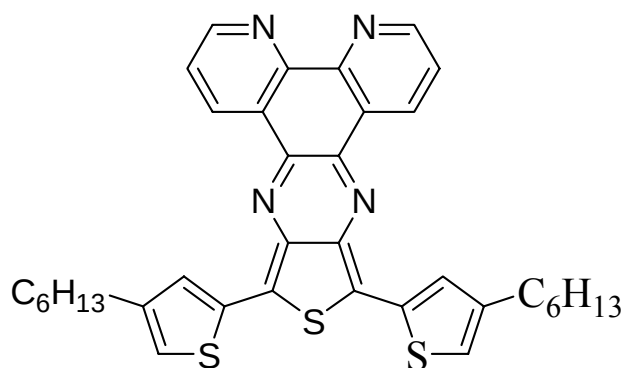
1,10-Fenantrolin (2,00 g, 0,01 mol) ve potasyum bromür (3,00 g, 0,025 mol) üç ağızlı reaksiyon balonuna konulduktan sonra 0°C 'ye soğutuldu. Bu karışımın üzerine 20 mL soğutulmuş derişik sülfürik asit (%98) ilave edildi. Sıcaklık 30°C 'nin altında kalacak şekilde 10 mL dumanlı nitrik asit (% 65) damla damla bu karışımın üzerine ilave edildi. Ekleme bittikten sonra reaksiyon karışımı 40°C 'ye ısıtıldı ve bu sıcaklıkta üç saat karıştırıldı. Daha sonra sıcaklık $80-90^\circ\text{C}$ 'ye yükseltip bir saat boyunca karıştırıldı. Açığa çıkan bromun ortamdan uzaklaştırılması için geri soğutucu sistemden ayrıldı ve üç saat boyunca aynı sıcaklıkta karıştırılmaya devam edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra buz-su karışımının üzerine döküldü. Karışımın pH değeri 6-7 olana kadar doymuş sodyum hidroksit çözeltisi ilave edildi. Elde edilen karışım diklorometan ile yıkandı. Toplanan organik fazlar sırasıyla su ve doymuş tuz çözeltisi ile yıkandıktan sonra magnezyum sülfat üzerinden kurutuldu. Çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı.

Metanol ile rekristalizasyon sonunda elde edilen sarı kristaller toplandı ve 24 saat boyunca vakum altında kurutuldu (1,75 g, %83,3). 1,10-Fenantrolin-5,6-dion [58], ^1H ve ^{13}C -NMR spektroskopisi ile karakterize edildi.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 9,13 (d, 2H), 8,42 (dd, 2H), 7,50 (q, 2H).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 178,69, 156,40, 152,94, 137,30, 128,10, 125,60.

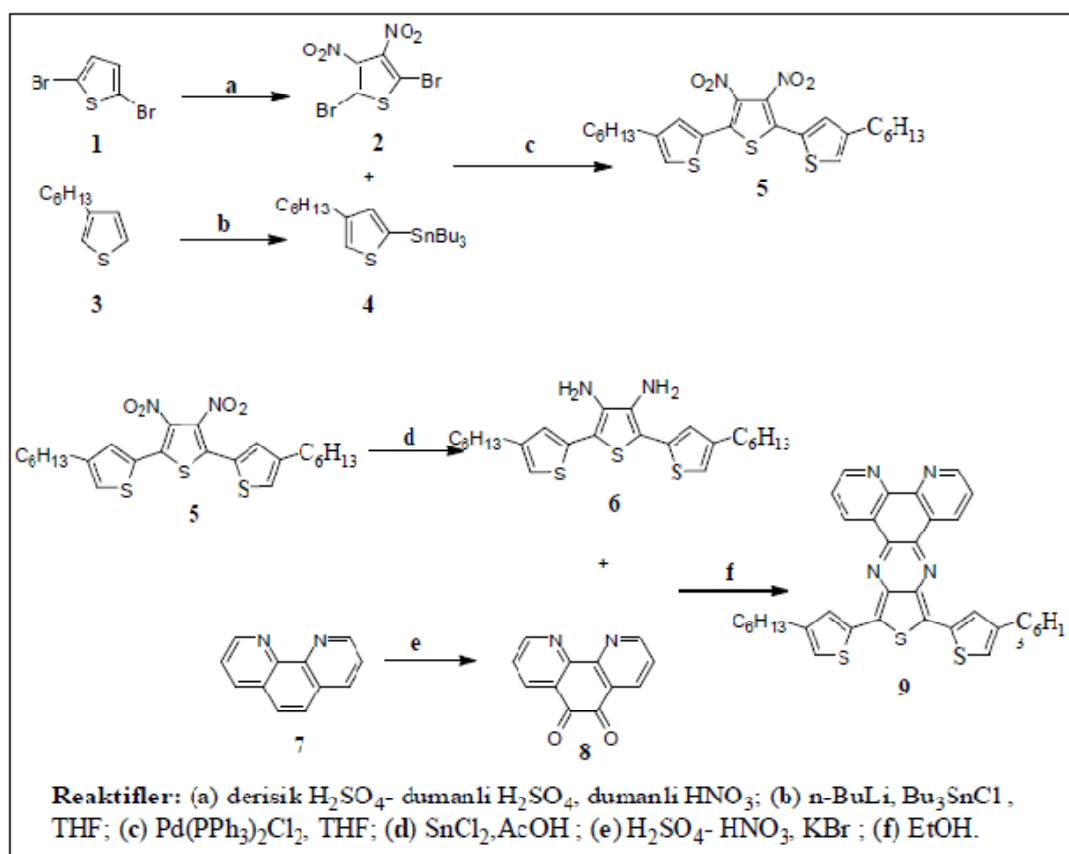
4.1.6. 10,12-Bis(4-hekziltiyofen-2-il)dibenzo[f,h]tieno[3,4-b]kinoksalin (HTBQ) sentezi:



Şekil 4.6. 10,12-Bis(4-hekziltiyofen-2-il)dibenzo[f,h]tieno[3,4-b]kinoksalin (HTBQ) yapısı

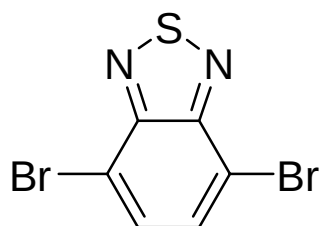
2,5-Bis(4-hekziltiyofen-2-il)tiyofen-3,4-diamin (100mg, 0,22 mmol) ve 1,10-fenantrolin-5,6-dion (50 mg, 0,22 mmol) üç ağızlı reaksiyon balonunda 10 mL ethanol içerisinde çözüldükten sonra katalitik miktarda para-toluensülfonik asit eklendi. Reaksiyon karışımı dört saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra etanol döner buharlaştırıcı ile ortamdan uzaklaştırıldı. Kolon kromatografi kullanılarak yapılan saflaştırma sonucunda HTBQ menekşe katı olarak elde edildi (113 mg, %69). ^1H -NMR spektroskopisi kullanılarak yapı tayin edildi.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 9,05 (d, 2H), 8,43 (d, 2H), 7,51 (dd, 2H), 7,19 (s, 2H), 6,90 (s, 2H), 2,54 (t, 4H), 2,10 (m, 4H), 1,67 (m, 4H), 1,36 (m, 4H), 1,18 (m, 4H), 0,83 (t, 6H).



Şekil 4.7. 10,12-Bis(4-hekziltiyofen-2-il)dibenzo[f,h]tieno[3,4-b]kinoksalin (HTBQ) sentez basamakları.

4.1.7. 4,7-Dibromobenzo[c][1,2,5]tiyadiazol sentezi:



Şekil 4.8. 4,7-Dibromobenzo[c][1,2,5]tiyadiazol yapısı

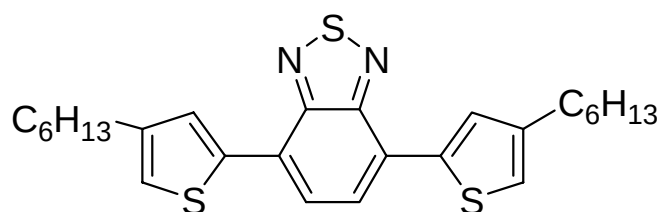
Benzo[c][1,2,5]tiyadiazol (5 g, 36,7 mmol) ve 75 ml HBr (%47)) iki ağızlı reaksiyon balonuna konulduktan sonra üzerine brom (17,6 g, 110,16 mmol) - HBr (50 mL) çözeltisi damla damla ilave edildi. Ekleme tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımı altı saat boyunca riflaks yapıldı.

Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra oluşan turuncu katılar süzüldü. Toplanan katılar diklorometan içerisinde çözülüp, sırasıyla sodyum bikarbonat çözeltisi ve doymuş tuz çözeltisi ile yıkandı. Magnezyum sülfat ile kurutulduktan sonra çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Sarı katılar soğuk dietil eter ile yıkandıktan sonra 24 saat boyunca vakum altında kurutuldu (9,53 g, % 88). Sentezlenen 4,7-Dibromobenzo[c][1,2,5]tiyadiazol [57], $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopisi kullanılarak yapı tayini yapıldı.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 7,65 (s, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 152,75, 132,13, 113,70.

4.1.8. 4,7-Bis(4-hekziltiyofen-2-il)benzo[c][1,2,5]tiyadiazol sentezi:



Şekil 4.9. 4,7-Bis(4-hekziltiyofen-2-il)benzo[c][1,2,5]tiyadiazol yapısı

4,7-Dibromobenzo[c][1,2,5]tiyadiazol (300 mg, 1,02 mmol) ve 3-hekziltiyofen (1,87 g, 4,08 mmol) iki ağızlı reaksiyon balonuna konulduktan sonra 10 dakika vakum altında tutuldu. Daha sonra reaksiyon balonu argon gazı ile doyuruldu. Benzofenon ve sodyum ile kurutulan tetrahidrofur (100 mL) çözücü olarak balona eklendi.

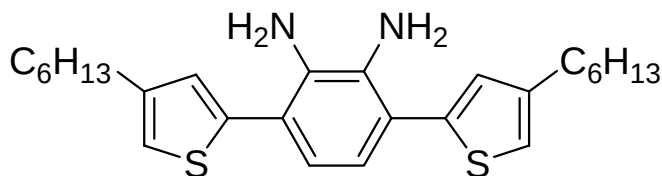
Çözelti 30 dakika boyunca argon atmosferinde karıştırıldıktan sonra $\text{Pd(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (71,6 mg, 0,10 mmol) katalizör olarak oda sıcaklığında eklendi. Reaksiyon çözeltisi 16 saat 100°C 'de argon atmosferinde geri soğutmalı kaynatma yapıldı.

Çözücü döner buharlaştırıcı ile ortamdan uzaklaştırıldıktan sonra kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırılma yapıldı. Elde edilen turuncu renkli kristaller $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopisi kullanılarak karakterize edildi (313 mg, %64).

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})$ 7,90 (d, 2H, $J=1,0$ Hz, H-18), 7,75 (s, 2H, H-2), 6,97 (d, 2H, $J=1,0$ Hz, H-16), 2,62 (t, 4H, $J=7,6$ Hz, thiophene- CH_2 -), 1,63 (p, 4H), 1,63 (m, 12H), 0,83 (t, 6H, $J=7,0$ Hz, $-\text{CH}_3$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})$ 151,6, 143,3, 138,0, 127,9, 125,0, 124,5, 120,5, 30,6, 29,6, 29,4, 28,0, 21,6, 13,0.

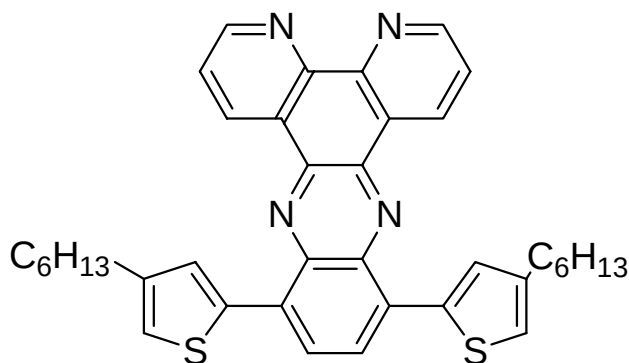
4.1.9. 3,6-Bis(4-hekziltiyofen-2-il)benzene-1,2-diamin sentezi:



Şekil 4.10. 3,6-Bis(4-hekziltiyofen-2-il)benzene-1,2-diamin yapısı

4,7-Bis(4-hekziltiyofen-2-yl)benzo[c][1,2,5]tiyadiazol (200 mg, 0,39 mmol) ve çinko tozu (200 mg, 0,39 mmol) iki ağızlı reaksiyon balonuna konulduktan sonra 50 mL etilasetat ilave edildi. Reaksiyon karışımı iki saat geri soğutmalı kaynatma yapıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutuldu. Oluşan katılar filtrasyon ile toplandıktan sonra dietileter içerisinde çözöldü. Çözelti % 5'lik sodyum hidroksit çözeltisi ve doymuş tuz çözeltisi ile yıkandıktan sonra magnezyum sülfat ile kurutuldu. Çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen açık kahverengi yağ benzeri sıvı $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi kullanılarak karakterize edildi (313 mg, %64).

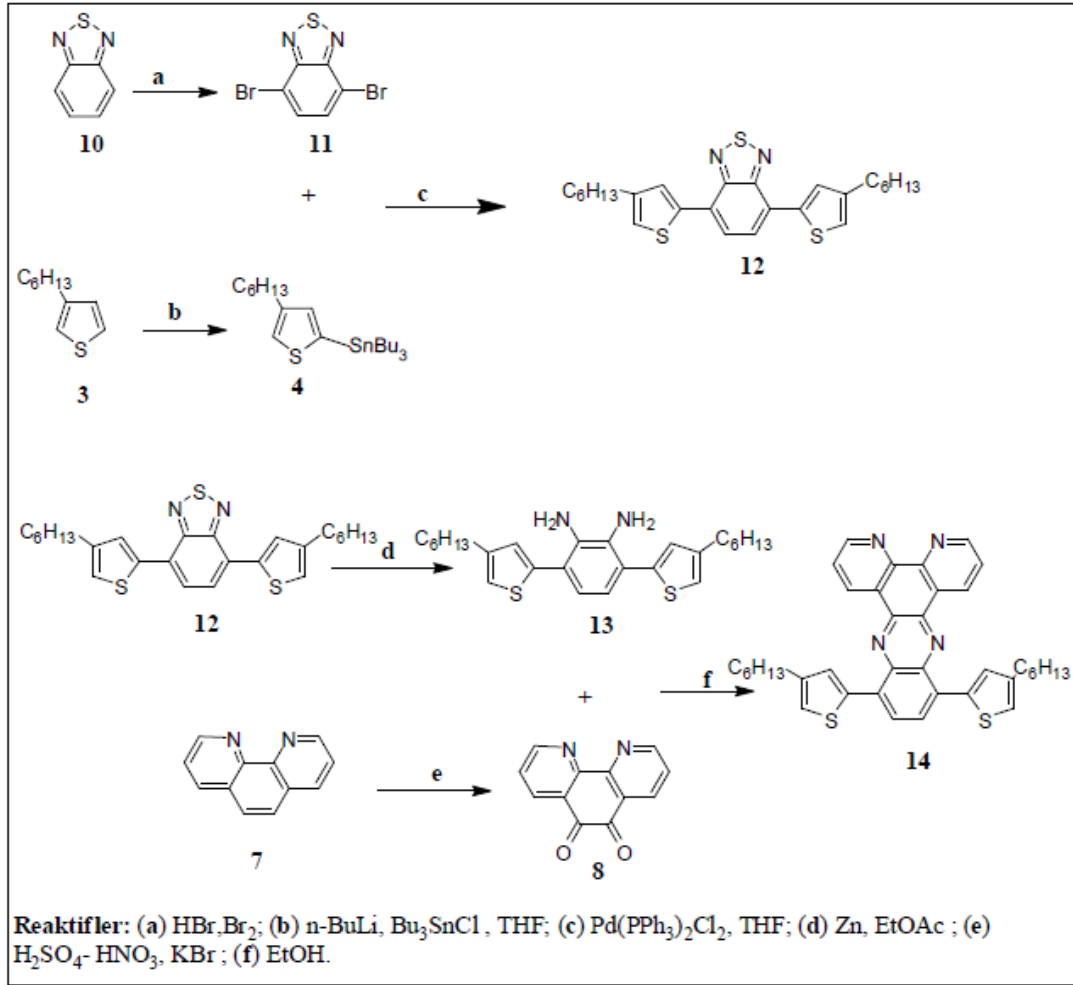
4.1.10. 10,13-Bis(4-hekziltiyofen-2-il)dipirido[3,2-a:2',3'-c]fenazin (HTPP) sentezi:



Şekil 4.11. 10,13-Bis(4-hekziltiyofen-2-il)dipirido[3,2-a:2',3'-c]fenazin (HTPP) yapısı

3,6-Bis(4-hekziltiyofen-2-il)benzen-1,2-diamin (100 mg, 0,22 mmol) ve 1,10-Fenantrolin-5,6-dion (50 mg, 0,22 mmol) üç ağızlı reaksiyon balonunda 10 mL ethanol içerisinde çözüldükten sonra katalitik miktarda para-toluensülfonik asit eklendi. Reaksiyon karışımı dört saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra etanol döner buharlaştırıcı ile ortamdan uzaklaştırıldı. Kolon kromatografi kullanılarak yapılan saflaştırma sonucunda HTPP menekşe renkli katı olarak elde edildi (113 mg, %69). ¹H-NMR spektroskopisi kullanılarak yapı tayini yapıldı.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ(ppm) 8,95 (d, 2H), 8,83 (s, 2H), 8,02 (d, 2H), 7,32 (dd, 2H), 7,19 (s, 2H), 6,81 (s, 2H), 2,56 (t, 4H), 1,67 (m, 4H), 1,43 (m, 4H), 1,17-1,29 (m, 8H), 0,89 (t, 6H).



Şekil 4.12. 10,13-Bis(4-hekziltiyofen-2-il)dipirido[3,2-a:2',3'-c]fenazin (HTPP) sentez basamakları

5. DENEYSEL BULGULAR

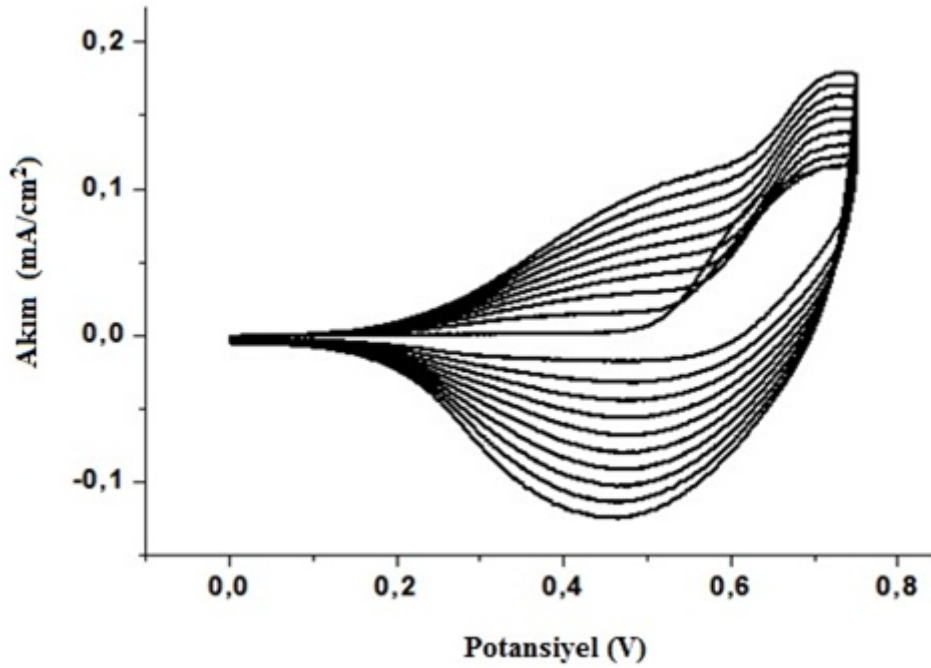
5.1. 10,12-Bis(4-hekziltiyofen-2-il)dibenzo[f,h]tieno[3,4-b]kinoksalin (HTBQ) Monomerine Ait Sonuç ve Analizler

5.1.1. HTBQ monomerinin elektropolimerizasyonu

10,12-Bis(4-hekziltiyofen-2-il)dibenzo[f,h]tieno[3,4-b]kinoksalin (HTBQ) monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonunu gerçekleştirmek için 0,1 M LiClO₄/NaClO₄ içeren DCM/ACN (5:95) elektrolit çözeltisi kullanılmıştır. 1.10⁻² M'lık monomer çözeltisinin 0,0 V ile 0,8 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızıyla alınan dönüşümlü voltamogramı Şekil 5.1'de görülmektedir.

Elektrokimyasal polimerizasyon sırasında çalışma elektrodu olarak ITO, karşıt elektrodu olarak Pt tel ve referans elektrot olarak Ag tel kullanılmıştır. ITO elektrot yüzeyinde P(HTBQ) filminin sentezi sırasında, ilk döngü sonrası elde edilen dönüşümlü voltamogram monomere ait olan voltamogramdır.

Şekil 5.1'deki voltamogram incelendiğinde, ilk döngüde yaklaşık 0,5 V'dan sonra akımın artmaya başladığı ve 0,65 V'da maksimum bir akım pikinin olduğu gözlenmektedir. Yine aynı şekilde görüldüğü üzere monomere ait bir yükseltgenme pikinin gözlenmesi, monomerin elektroaktif olduğunu ve monomerin elektrot yüzeyinde reaksiyona girmeye başladığını göstermektedir.



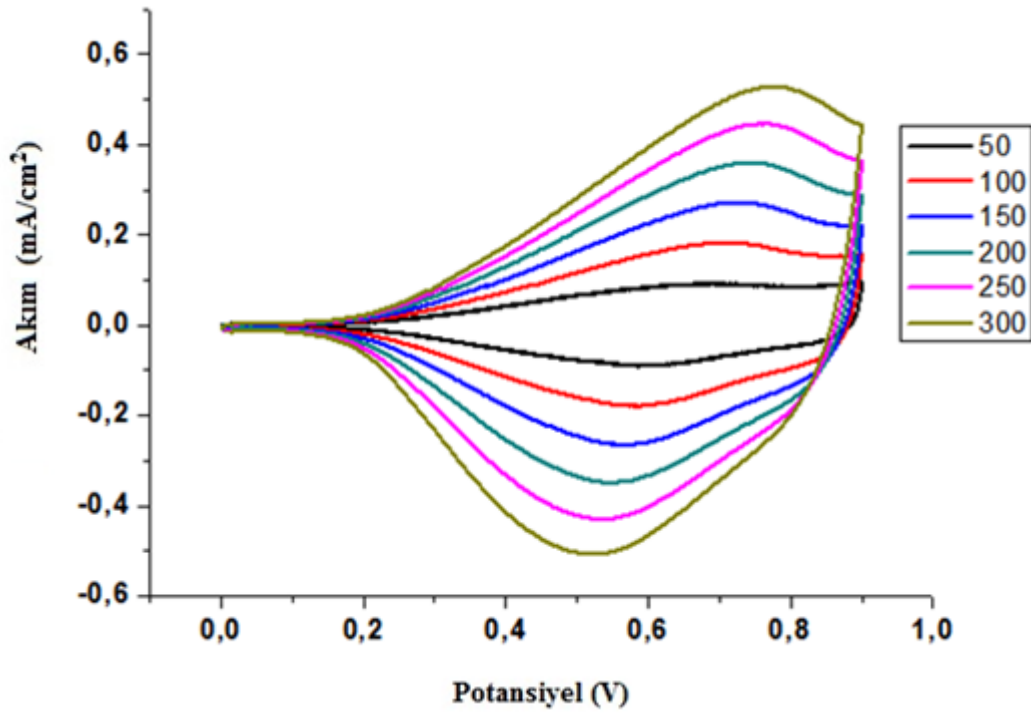
Şekil 5.1. HTBQ monomerinin 0,1 M LiClO₄/NaClO₄ içeren DCM/ACN (5:95) çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı.

Daha sonra alınan dönüşümlü voltamogramlarda, monomere ait olan pik dışında daha düşük potansiyellerde yeni bir redoks çiftinin oluştuğu gözlenmektedir. Voltamogramda oluşan bu redoks piklerine ait akımlar da döngü sayısı ile birlikte artmaktadır. Bu durum polimerizasyon reaksiyonunun gerçekleştiğini ve artan döngü sayısına bağlı olarak filmin kalınlaştığını göstermektedir. Buna bağlı olarak transfer edilen elektron miktarı artmakta ve bu nedenle de akım şiddetinde artış gözlenmektedir.

Şekil 5.1'deki voltamogram incelendiğinde, elektrokimyasal olarak sentezlenen polimerin yükseltgenme potansiyeli 0,55 V, indirgenme potansiyeli 0,45 V olarak tespit edilmiştir.

5.1.2. P(HTBQ) filminin pik akımına gerilim tarama hızının etkisi

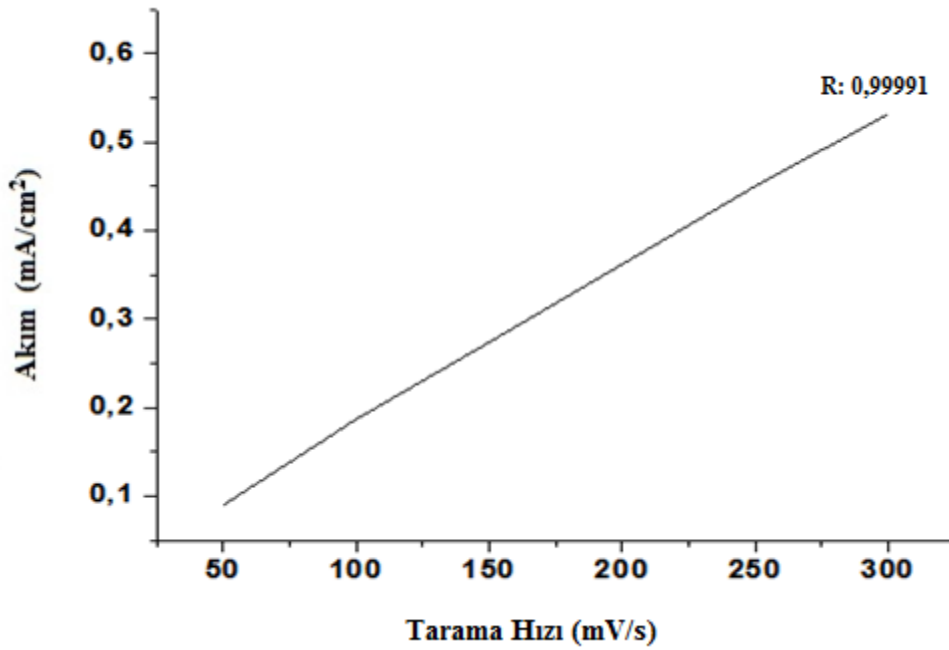
Dönüşümlü voltametri yöntemiyle ITO elektrot yüzeyine kaplanan polimer filmi, yüzeyde bulunan oligomerleri temizleyebilmek için birkaç kez asetonitril ile yıkanmıştır. Daha sonra anodik ve katodik pik akımlarının tarama hızına bağlılığını incelemek üzere polimer filminin boş çözelti (monomerin olmadığı elektrolit çözeltisi) içerisinde değişik tarama hızlarıyla dönüşümlü voltamogramları alınmıştır (Şekil 5.2).



Şekil 5.2. P(HTBQ) filminin 0,1 M $\text{LiClO}_4/\text{NaClO}_4$ içeren DCM/ACN (5:95) çözeltisinde 50, 100, 150, 200, 250 ve 300 mV/s tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramı.

Modifiye edilmiş Randles – Sevcik eşitliğine göre, pik akımları ile tarama hızı arasında doğrusal bir ilişkinin olması, elektrot yüzeyinde elektroaktif ve tersinir özellik gösteren bir polimer filminin olduğunu ve elektron aktarım prosesinin difüzyon kontrollü olmadığını gösterir.

P(HTBQ) filmi için değişik tarama hızlarında elde edilen voltamogramlardan, tarama hızının anodik ve katodik pik akımları ile doğru orantılı olduğu gözlenmiştir (Şekil 5.3). Bu durum, ITO elektrodu yüzeyinde elektroaktif ve tersinir P(HTBQ) filmi elde edilmiştir ve elektron transferi difüzyon kontrollü değildir şeklinde yorumlanabilir.

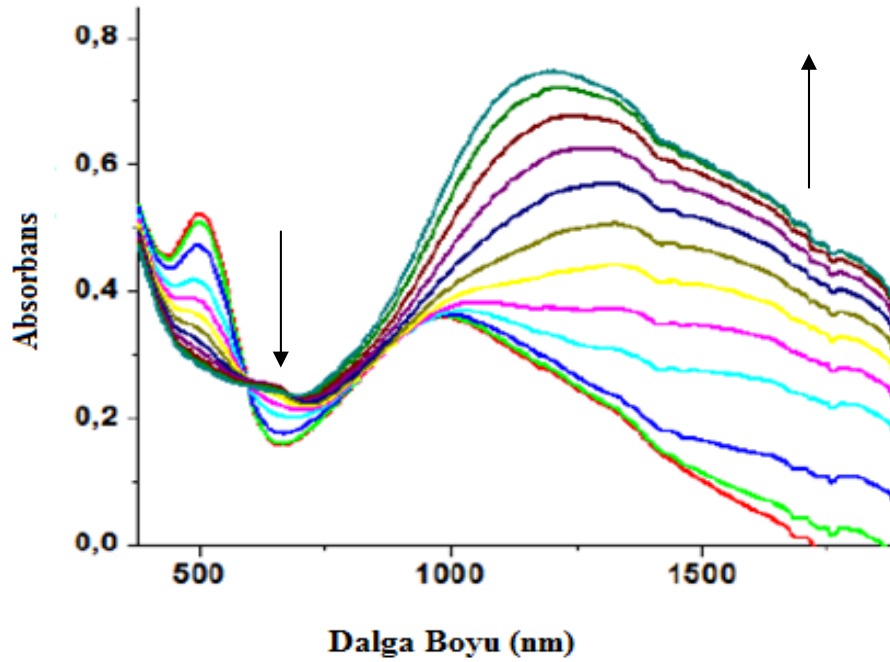


Şekil 5.3. P(HTBQ) filminin tarama hızı-akım doğrusu

5.1.3. P(HTBQ) filminin spektroeletrokimyasal analizi

Spektroeletrokimya, uygulanan potansiyel ile iletken polimerlerin optik özelliklerindeki değişimi inceler. Spektroeletrokimya deneyleri için öncelikle ITO elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak P(HTBQ) filmi sentezlenmiştir. Daha sonra bu polimer filmi monomer içermeyen çözücü-destek elektrolit çözeltisine alınarak 0,0 V ile 0,8 V aralığında değişik potansiyel değerleri sırasıyla uygulanarak her bir potansiyel değerine karşılık eş zamanlı olarak UV spektrumları alınmıştır. Polimer filminin indirgenmiş haline ait π - π^* geçişi 500 nm’de gözlenmiştir. Uygulanan potansiyelin arttırılmasıyla birlikte film yükseltgenmiş ve 980 nm’de polaron ve 1200 nm’de bipolaron bantlarına ait pikler gözlenmiştir.

ITO elektrot yüzeyine kaplanan P(HTBQ) filminin farklı potansiyeller (0,0 V - 0,8 V) uygulanarak elde edilen UV-Vis-NIR spektrumu Şekil 5.4'te verilmiştir.



Şekil 5.4. P(HTBQ) filminin 0,1 M LiClO₄/NaClO₄ içeren DCM/ACN (5:95) çözeltisinde 0,0 V ve 0,8 V arasındaki potansiyeller uygulanarak elde edilen UV-Vis-NIR spektrumu.

P(HTBQ) filminin spektrumunda gözlenen π - π^* geçişine ait pikten (500 nm) polimerin bant geçiş enerjisi 1,8 eV olarak hesaplanmıştır (Şekil 5.4).

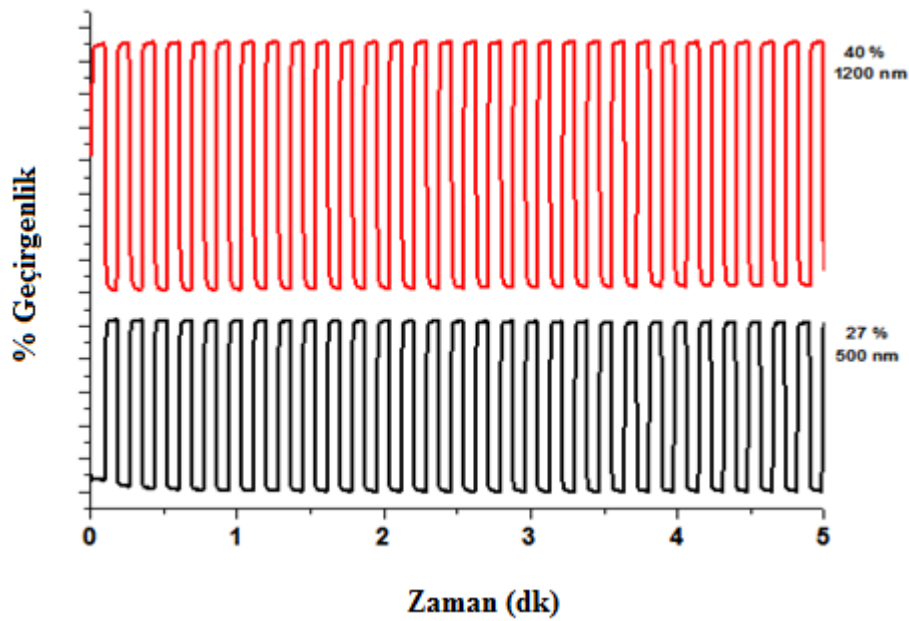
5.1.4. P(HTBQ) filminin tepki zamanı ve optik kontrast analizi

P(HTBQ) homopolimerinin renk değiştirme zamanı ve % T' nin belirlenmesi için film elektrokimyasal olarak ITO elektrot yüzeyine kaplanmıştır.

Polimere 0,0 V ile 0,8 V arasında potansiyel uygulandığında, indirgenmiş halde 500 nm'de π - π^* geçişleri gözlenirken, 980 nm'de gözlenen bant polaron ve 1200 nm'de gözlenen bant ise bipolaron bantlarına ait olmaktadır. Renk değiştirme zamanı ve % geçirgenlik (%T) elektrokromik polimerler için önemli özelliklerdendir.

Polimerin bu özelliklerin belirlenebilmesi için kare dalga yöntemi uygulanarak, UV-Vis-NIR spektrofotometresi ve potansiyostat cihazı birlikte kullanılmıştır.

Polimerin spektrumdan tespit edilen maksimum dalga boyunda indirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri 5 saniye aralıklarla uygulanmış P(HTBQ) filmi için renk değiştirme zamanı ve %T değerleri Şekil 5.5'ten hesaplanmıştır.



Şekil 5.5. P(HTBQ) filminin 500 nm ve 1200 nm'de elde edilen % Geçirgenlik-Zaman grafiği.

P(HTBQ) filmi için renk değiştirme zamanı ve % geçirgenlik değerleri sırasıyla 500 nm'de 0,65 saniye ve % 27, 1200 nm'de ise 0,5 saniye ve % 40 olarak tespit edilmiştir (Çizelge 5.1). Polimerin renk değiştirme zamanı her iki dalga boyunda da 1 saniyenin altındadır. Bu durum elektrokromik cihazlar için önemli bir avantajdır.

Çizelge 5.1. P(HTBQ) filminin optik kontrast ve tepki zamanı değerleri

$\lambda_{\max}$	500 nm	1200 nm
Optik kontrast	% 27	% 40
Tepki zamanı	0,65 s	0,50 s

5.1.5. P(HTBQ) filminin kolorimetrik analizi

P(HTBQ) filminin renk karakterizasyonu kolorimetri kullanılarak, Y, x, y değerlerinin ölçülmesi ile yapılmıştır. Filmin renk değiştirdiği potansiyeller ve bu potansiyelerde sahip olduğu renklerin Y, x, y değerleri Çizelge 5.2’de verilmiştir. P(HTBQ) filmi 0,3 V’da kiremit kırmızısı, 0,5 V’da kahverengi ve 0,8 V’da gri renge sahiptir.

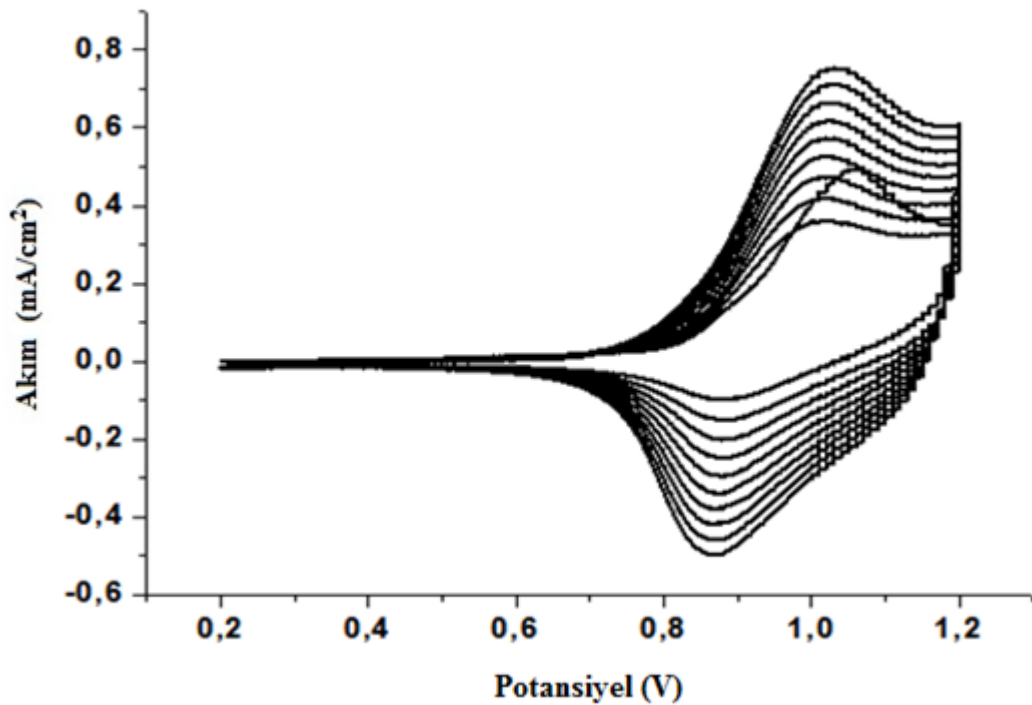
Çizelge 5.2. P(HTBQ) polimerinin kolorimetrik analiz değerleri.

+ 0,3 V	+ 0,5 V	+ 0,8 V
		
Y: 41,9 x: 0,419 y: 0,390	Y: 38,4 x: 0,372 y: 0,390	Y: 40,6 x: 0,354 y: 0,407

5.2. 10,13-Bis(4-hekziltiyofen-2-il)dipirido[3,2-a:2',3'-c]fenazin (HTPP) Monomere Ait Sonuç ve Analizler

5.2.1. HTPP monomerinin elektropolimerizasyonu

10,13-Bis(4-hekziltiyofen-2-il)dipirido[3,2-a:2',3'-c]fenazin (HTPP) monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonunu gerçekleştirmek için P(HTBQ) polimeri ile aynı parametreler kullanılmıştır. 0,1 M $\text{LiClO}_4/\text{NaClO}_4$ içeren DCM/ACN (5:95) elektrolit çözeltisi kullanılmıştır. $1 \cdot 10^{-2}$ M monomer içeren çözeltide, 0,2 V ile 1,2 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızı uygulanarak elde edilen dönüşümlü voltamogram Şekil 5.6'da verilmiştir. Çalışma elektrodu olarak ITO, karşıt elektrodu olarak Pt tel ve referans elektrot olarak Ag tel kullanılarak elektrokimyasal polimerizasyon gerçekleştirilmiştir.

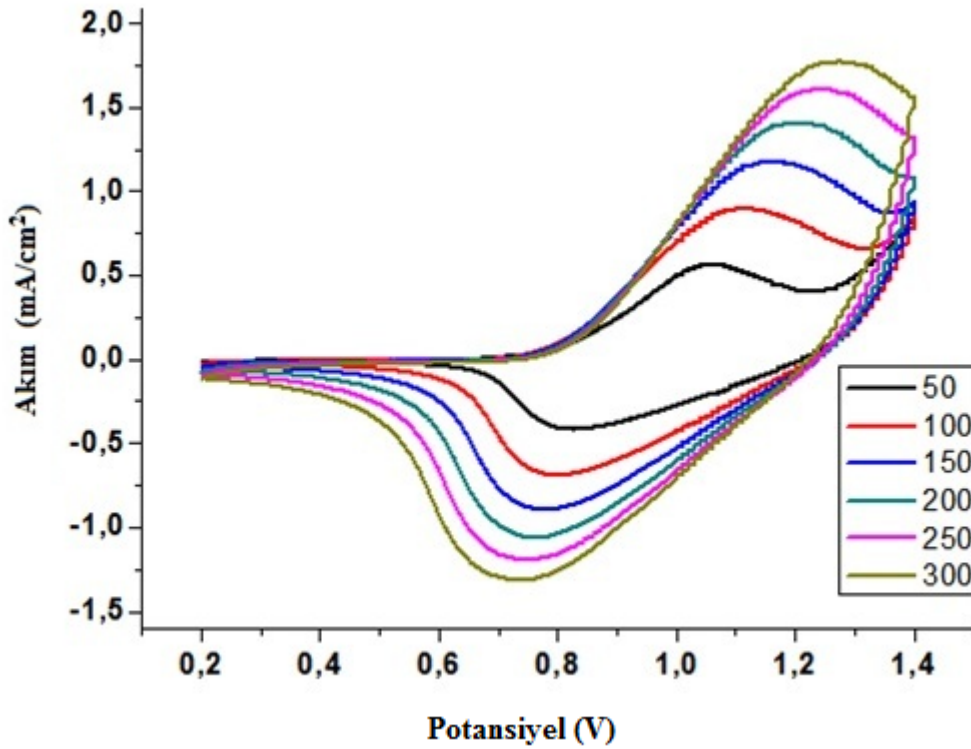


Şekil 5.6. HTPP monomerinin 0,1 M $\text{LiClO}_4/\text{NaClO}_4$ içeren DCM/ACN (5:95) çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı.

ITO elektrot yüzeyinde P(HTPP) filminin elektrokimyasal sentezi sırasında, ilk döngü sonrası elde edilen dönüşümlü voltamogram monomere aittir. Şekil 5.6'da görülen voltamogram incelendiğinde monomerin yükseltgenme potansiyelinin 1,1 V olduğu görülmektedir. Sonraki voltamogramlarda polimere ait olan ve sırasıyla 1,0 V'da bir yükseltgenme piki ve 0,85 V'da da bir indirgenme piki gözlenmektedir.

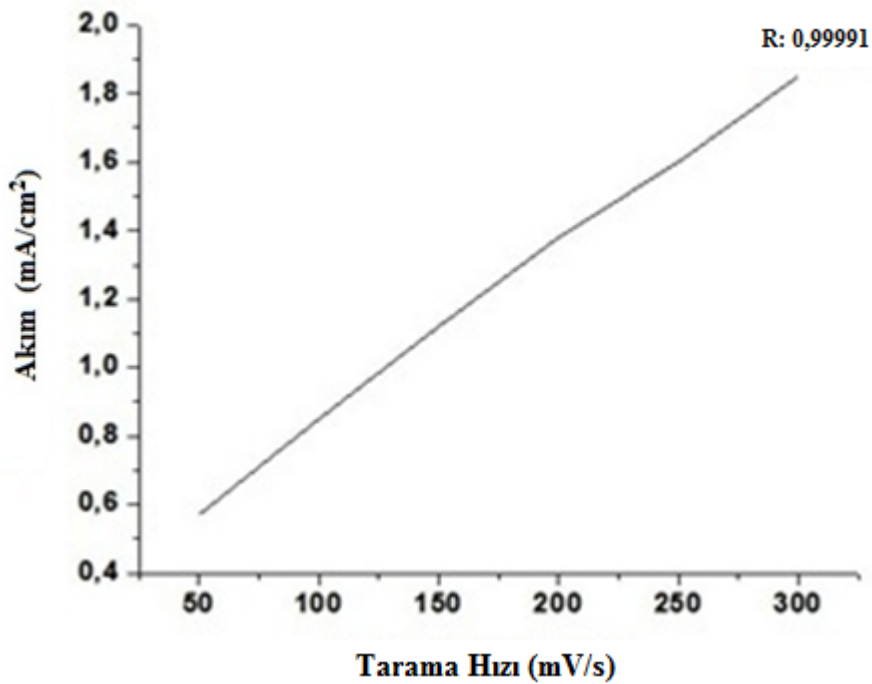
5.2.2. P(HTPP) filminin pik akımına gerilim tarama hızının etkisi

ITO cam elektrot yüzeyine kaplanan film, oligomerleri temizleyebilmek için birkaç kez asetonitril ile yıkanmıştır. Polimer filmi daha sonra anodik ve katodik pik akımlarının tarama hızına bağlılığını incelemek üzere boş çözelti içerisine alınıp, değişik tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramlar elde edilmiştir (Şekil 5.7).



Şekil 5.7. P(HTPP) filminin 0,1 M $\text{LiClO}_4/\text{NaClO}_4$ içeren DCM/ACN (5:95) çözeltisinde 50, 100, 150, 200, 250 ve 300 mV/s tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramı.

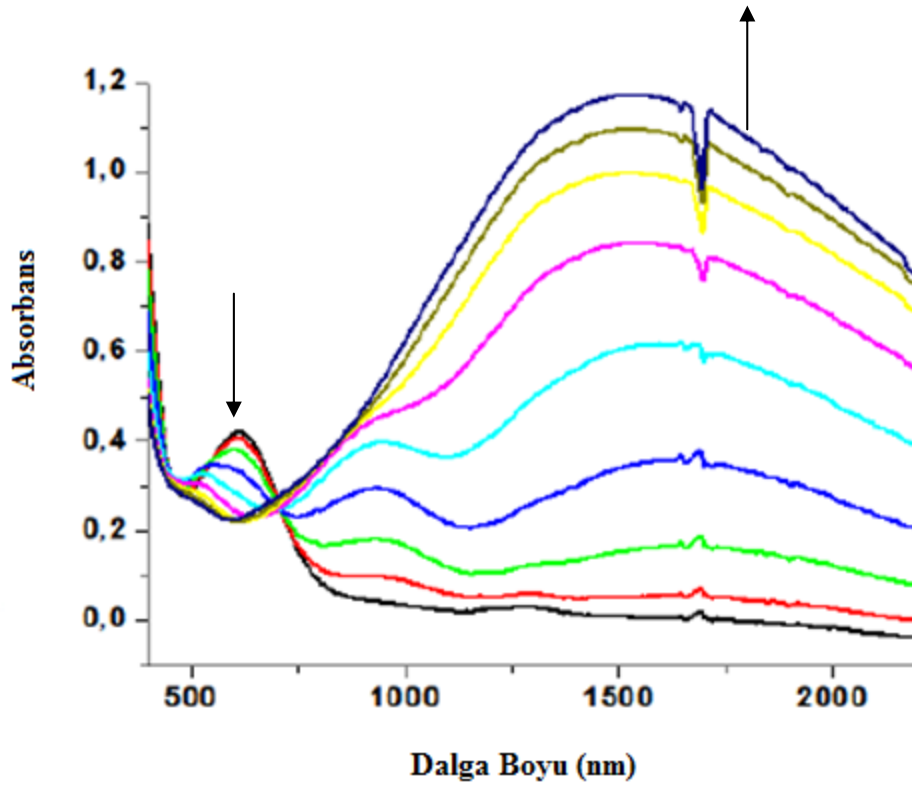
Modifiye edilmiş Randles – Sevcik eşitliğine göre (Eş 5.1) pik akımları ile tarama hızı arasında doğrusal bir ilişki bulunur. Şekil 5.8’de de bu doğrusal ilişkinin açıkça gözlenmesi, elektrot yüzeyinde elektroaktif ve tersinir bir polimer filminin oluştuğu ve difüzyon kontrollü olmayan bir elektron aktarım prosesinin bulunduğunu göstermektedir.



Şekil 5.8. P(HTPP) filminin tarama hızı-akım doğrusu.

5.2.3. P(HTPP) filminin spektroeletrokimyasal analizi

ITO elektrot yüzeyine kaplanan P(HTPP) filminin elektrolit çözeltisi içerisinde farklı potansiyeller (0,0 V – 1,2 V) uygulanarak elde edilen UV-Vis-NIR spektrumu Şekil 5.9’da verilmiştir. Nötral halde P(HTPP) filmine ait π - π^* geçişi 610 nm’de gözlenmiştir. Uygulanan potansiyelin artmasıyla film yükseltgenmeye başlamıştır. Şekil 5.9’dan da gözlemlendiği gibi P(HTPP) filminin polaron ve bipolaron yapılarına ait absorpsiyon bantları 950 nm ve 1550 nm’de gözlenmiştir.

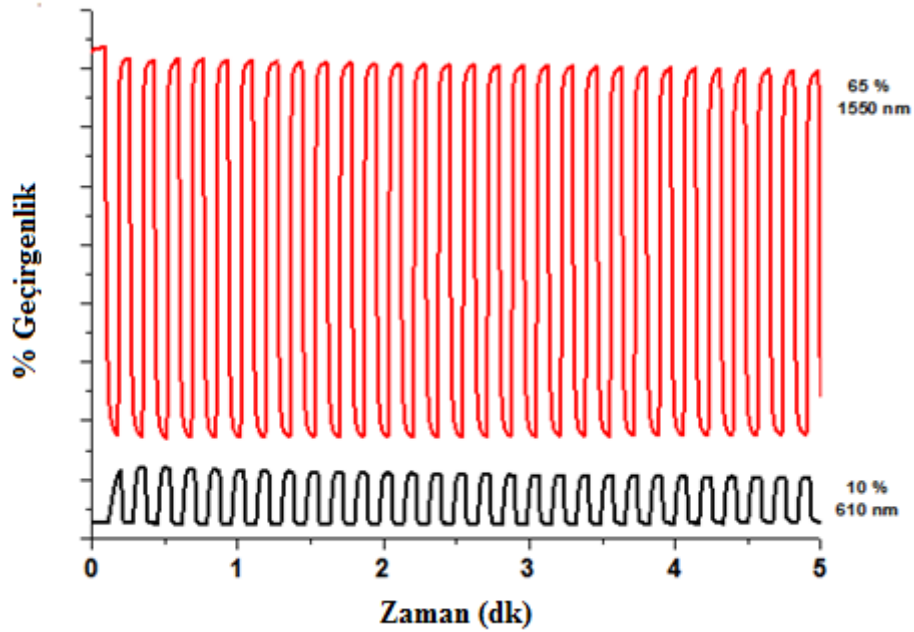


Şekil 5.9. P(HTPP) filminin 0,1 M LiClO₄/NaClO₄ içeren DCM/ACN (5:95) çözeltisinde 0,0 V ve 1,2 V arasındaki potansiyeller uygulanarak elde edilen UV-Vis-NIR spektrumu.

P(HTPP) filmine ait spektrumundan, π - π^* geçişine ait olan 610 nm'deki pikten filmin bant geçiş enerjisi 1,4 eV hesaplanmıştır.

5.2.4. P(HTPP) filminin tepki zamanı ve optik kontrast analizi

P(HTBQ) filminin boş çözeltide elde edilen spektrumunda 610 nm'de π - π^* geçişine, 1550 nm'de ise bipolaron geçişine ait pikler elde edilmiştir. Spektrumdan belirlenen bu dalga boylarında eş zamanlı deneyler yapılmıştır. Kare dalga yöntemi ile 0,0 V ile 1,2 V potansiyel aralığında potansiyeller sırasıyla 5 saniye uygulanmış ve aynı anda filmin % T değerleri kaydedilmiştir (Şekil 5.10).



Şekil 5.10. P(HTPP) filminin 610 nm ve 1550 nm’de elde edilen % Geçirgenlik-Zaman grafiği.

Şekil 5.10’da P(HTBQ) filminin 610 nm’de % 10, 1550 nm’de ise % 65 yüzde geçirgenlik değerlerine sahip olduğu gözlenmektedir. Polimerin renk değiştirme zamanı ise sırasıyla 1,5 saniye ve 0,85 saniye olarak hesaplanmıştır (Çizelge 5.3).

Çizelge 5.3. P(HTPP) filminin optik kontrast ve tepki zamanı değerleri.

$\lambda_{\max}$	610 nm	1550 nm
Optik kontrast	% 10	% 65
Tepki zamanı	1,5 s	0,85 s

5.2.5. P(HTPP) filminin kolorimetrik analizi

Çizelge 5.4’te P(HTPP) filminin farklı potansiyellerde sahip olduğu Y, x, y değerleri verilmiştir. Polimer filmi indirgendiğinde (0,2 V) turkuaz yeşili, yükseltgendiğinde ise (0,9 V) gri renktedir. Film 0,6 V’da ise açık mavi renge sahiptir. P(HTPP) filmi de P(HTBQ) gibi multikromik (çok renkli) özellik göstermektedir.

Çizelge 5.4. P(HTPP) polimerinin kolorimetrik analiz değerleri

+ 0,2 V	+ 0,6 V	+ 0,9 V
		
Y: 31,1 x: 0,301 y: 0,407	Y: 33,8 x: 0,307 y: 0,331	Y: 36,7 x: 0,348 y: 0,380

6. SONUÇLAR VE YORUM

Bu çalışmada, 10,12-Bis(4-hekziltiyofen-2-il)dibenzo[f,h]tieno[3,4-b]kinoksalin (HTBQ) ve 10,13-Bis(4-hekziltiyofen-2-il)dipirido[3,2-a:2',3'-c]fenazin (HTPP) monomerleri sentezlenmiştir. Daha sonra HTBQ ve HTPP monomerleri elektrokimyasal olarak polimerleştirilmiştir. Sentezlenen polimerlerin elektrokimyasal karakterizasyonları ve spektroeletrokimyasal analizleri yapılmış, elektrokimyasal tepki zamanları ve optik kontrast değerleri belirlenmiştir. Ayrıca sentezlenen polimer filmlerin kolorimetrik yöntemle renk analizi yapılmış ve $Y \times y$ değerleri belirlenmiştir.

P(HTBQ) ve P(HTPP) filmlerinin dönüşümlü voltamogramları incelendiğinde HTBQ monomerinin yükseltgenme potansiyelinin (0,65 V), HTPP monomerinin yükseltgenme potansiyelinden (1,1 V) daha düşük olduğu gözlenmiştir. Bu durum HTBQ monomerinin yapısında benzene göre elektronca daha zengin olan tiyofenin bulunmasından kaynaklanmaktadır şeklinde yorumlanmıştır.

P(HTBQ) filminin spektroeletrokimyasal analizi yapılmış ve filmin görünür bölgede 500 nm'de maksimum absorbansa sahip olduğu gözlenmiştir. Bu dalga boyundan, P(HTBQ) filminin bant geçiş enerjisi 1,8 eV hesaplanmıştır. Ayrıca spektrumda maksimum absorbansın gözleendiği dalga boylarında % geçirgenlik değerleri tespit edilmiş ve 500 nm'de % 27, 1200 nm'de % 40 geçirgenlik değerine sahip olduğu gözlenmiştir.

P(HTBQ) filminin kolorimetrik analizi sonucunda filmin 0,3 V'da kiremit kırmızısı, 0,5 V'da kahverengi ve 0,8 V'da gri renge sahiptir. Başka bir deyişle P(HTBQ) multikromik özellik göstermektedir.

Sentezlenen P(HTPP) filmi görünür bölgede 610 nm'de maksimum absorbansa sahiptir. Bu dalga boyundan hesaplanan bant geçiş enerjisi (1,4 eV), P(HTBQ) filmi için hesaplanan bant geçiş enerjisinden (1,8 eV) daha düşüktür.

Donör-akseptör teorisi ışığında sentezlenen P(HTBQ) filminin yapısındaki değişiklikler nedeniyle, polimer zincirindeki düzlemsellik azalmış ve buna paralel olarak da yük aktarımı ve konjugasyon olumsuz yönde etkilenmiştir. Bu durumda filmin bant geçiş enerjisinin yükselmesine neden olmuştur.

P(HTPP) filmi indirgendiğinde (0,2 V) turkuaz yeşili, yükseltgendiğinde ise (0,9 V) gri renktedir. Film 0,6 V'da ise açık mavi renge sahiptir. P(HTPP) filmi de P(HTBQ) gibi multikromik özellik göstermektedir. Ayrıca polimer 1550 nm'de % 65 geçirgenlik değerine sahiptir. Polimerin renk değiştirme zamanı ise 610 nm'de 1,5 saniye ve 1550 nm'de 0,85 saniye olarak hesaplanmıştır.

Donör-akseptör polimerlerinin yapısındaki akseptör grupların değişimi ile polimerlerin elektrokimyasal ve optik özellikleri değişmiştir. Ayrıca her iki polimerde düşük bant geçiş enerjisine sahiptir ve multikromik özellik göstermektedir. Polimerler düşük tepki zamanlarına ve özellikle NIR bölgesinde yüksek optik kontrasta sahiptir. Bu özellikler sayesinde sentezlenen polimerler elektrokromik cihazlarda uygulama alanı bulabilecektir.

KAYNAKLAR

1. Çelikkan, H., “Polipirol ile Modifiye Edilmiş Karbon Elektrot Kullanılarak AS Yöntemiyle Pb ve Cu Tayini”, Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 12 (2001).
2. Başbilen, B., “Yüzeyi Poliailinle Kaplanmış Pirincin Klorürlü Ortamdaki Elektrokimyasal Davranışı”, Yüksek Lisans Tezi, **Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Adana, 16 (2006).
3. Saçak, M., “İletken Polimerler”, Polimer Kimyası, **Gazi Kitabevi**, Ankara, 1-424 (2004).
4. Shirakawa, H., Louis, E. J., Mac Diarmid, A. Chiang., C. K., Heeger, A. J., **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, 578 (1977).
5. Chiang, C. K., Fincher, C. R., Park, Y. W., Heeger, A. J., Shirakawa, H., Louis, E. J., Gau, S. C., Mac Diarmid, A. G., **Phys. Rev. Lett.**, 39: 1098 (1997).
6. Öztürk, T., “An Unusual Reaction of Lawesson's Reagent with 1,8-Diketones: A Synthesis of Fused 1,4-Dithiins and Thiophenes”, **Tetrahedron Letters**, 37(16): 2821-2824 (1996).
7. Yurdağül, T., “Poliinden/Poli(Oksimetilen) İletken Karışımlarının Hazırlanması ve Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 6 (2007).
8. Demirtaş, E., “Sodyum Bentonit ile Bazı İletken Polimerlerin Kompozitlerinin Sentezi ve Özelliklerinin İyileştirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 5-16 (2007).
9. Şahin, E., Çamurlu, P., Toppare, L., ”Dual-type Electrochromic Devices Based on Both n- and p-Dopable Poly(dithieno[3,4-*b*,3',4'-*e*]-[1,4]-dithiine)”, **Synt. Met.**, 156: 1073-1077 (2006).
10. Udum, A. Y., Durmuş A., Günbaş, E. G., Toppare, L., ”Both p- and n-type Dopable Polymer Toward Electrochromic Applications”, **Org. Electron.**, 9: 501-506 (2008).
11. Sheng, P., Klafter, J., “Hopping Conductivity in Granular Disordered Systems”, **Phys. Review B**, 27 (4): 2583-2586 (1983).
12. Wang, Z. H., Scherr, E. M., MacDiarmid, A. G., Epstein, A. J., “Transport and EPR Studies of Polyaniline: A Quasi-one-dimensional Conductor with Threedimensioal Metallic States”, **Physical Review B**, 45 (8): 4190-4202 (1992).

13. Somani, P. R., Radhakrishnan, S., “Electrochromic Materials and Devices: Present and Future”, *Mater. Chem. Phys.* 77: 117-133 (2002).
14. Türkaslan, E. B., “İletken Polimer-Kil Kompozitlerinin Sentezi ve Bu Kompozitlerin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta, 11-22 (2006).
15. Ürkmez, G., “Poli(Dimetilsiloksan)/Poliindol Kompozitlerinin Sentezi ve Özelliklerinin Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 12,13 (2009).
16. Machida, S., Miyata, S., Techagumpuch, A., “Chemical Synthesis of Highly Electrically Conductive Polypyrrole”, *Synt. Met.*, 31: 311-318 (1989).
17. Ak, S. M., “Tiyofen ve Pirol Esaslı Yeni Monomerlerin Sentezi, Polimerleştirilmesi ve Polimerlerin Özelliklerinin İncelenmesi” Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 15-16, 98-99 (2011).
18. Galal, A., Lewis, E. T., Ataman, O. Y., Zimmer, H. Jr., Mark, H. B., “Electrochemical Synthesis of Conducting Polymers from Oligomers Containing Thiophene and Furan Rings”, *J. Polym. Sci.: Part A, Polymer Chemistry*, 27: 1891-1896 (1989).
19. Roncali J., “Synthetic Principles for Bandgap Control in Linear δ -Conjugated Systems”, *Chem. Rev.*, 97: 173 (1997).
20. Van Mullekom, H. A. M., Vekemans, J. A. J. M., Havinga, E. E., Meijer, E. W., “Developments in the Chemistry and Band Gap Engineering of Donor-Acceptor Substituted Conjugated Polymers”, *Mater. Sci. Eng.*, 32 (2001).
21. Günbaş, E. G., “Novel Donor-Acceptor Type Polymers Towards Excellent Neutral State Green Polymeric Materials For Realization of Rgb Based Electrochromic Device Applications”, Yüksek Lisans Tezi, *Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 21-25 (2007).
22. Udum, A. Y., Tarkuç, S., Toppare, L., ”A Bis-Selenophene Substituted Alkoly Benzene Derivative As A Highly Stable Novel Electrochromic Polymer”, *Synt. Met.*, 159: 361-365 (2009).
23. Lange, U., Roznyatovskaya, V. N., Mirsky, M. V., “Conducting Polymers In Chemical Sensors and Arrays”, *Analy. Chimica Acta*, 614: 1-26 (2008).
24. Taş, A. S., “Çeşitli Koşullarda İletken Polipirol Kaplanan Çeliklerin Korozyon Özelliklerinin Elektrokimyasal Polarizasyon Ve İletkenlik Ölçümleri İle Belirlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 86 (2007).

25. Güneş, S., Baran, D., Günbaş, G., Özyurt, F., Fuchsbaue, A., Sarıçiftçi, S. N., Toppare, L., "Photovoltaic and Photophysical Properties of A Novel Bis-3-Hexylthiophene Substituted Quinoxaline Derivative", *Solar Eng. Mater. & Solar Cells*, 92: 1162-1169 (2008).
26. Ekşi, O., "Plastik Esaslı Malzemelerin Isıl Şekil Verme Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Edirne, 5 (2007).
27. Esmer, E. N., Tarkuç, S., Udum, A. Y., Toppare, L., "Near Infrared Electrochromic Polymers Based On Phenazine Moities", *Mater. Chem. and Phys.*, 131: 519-524 (2011).
28. Bozkurt, G., "Fotokromik Bileşiklerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, 1-7 (2007).
29. Udum, A. Y., Yıldız, E., Günbaş, G., Toppare, L., "A New Donor-Acceptor Type Polymeric Material from a Thiophene Derivative and it's Electrochromic Properties", *J. Polym. Sci: Part A: Poly. Chem.*, 46: 3723-3731, (2008).
30. Mortimer, R. J., "Electrochromic Materials", *Chem. Soc. Rev.*, 26: 147 (1997).
31. Lee, S. H., Deshpande, R., Parilla, P. A., Jones, K. M., To, B., Mahan, A. H., Dillon, A. C., "Crystalline WO₃ Nanoparticles for Highly Improved Electrochromic Applications", *Adv. Mater.*, 18: 763-766 (2006).
32. Han, F. S., Higuchi, M., Kurth, D. G., "Metallosupramolecular Polyelectrolytes Self-Assembled from Various Pyridine Ring-Substituted Bisterpyridines and Metal Ions: Photophysical, Electrochemical and Electrochromic Properties", *J. Am. Chem. Soc.*, 130: 2073-2081 (2008).
33. Freund, M. S., Deore, B. A., "Self-Doped Conducting Polymers", **John Wiley & Sons Ltd.**, England, 8 (2007)
34. Udum, Y. A., Durmuş, A., Günbaş, G. E., Toppare, L., "Both p- and n-Type Dopable Polymer Toward Electrochromic Applications", *Org. Electron.*, 9: 501 (2008).
35. Trimble, C., Vries, M. D., Hale, J. S., Thompson, D. W., Tiwald, T. E., Woollam, J. A., "Infrared Emittance Modulation Devices Using Electrochromic Crystalline Tungsten Oxide, Polymer Conductor and Nickel Oxide", *Thin Solid Films*, 26: 355-356 (1999).
36. Platt, J. R., "Electrochromism, A Possible Change of Color Producibile in Dyes By On Electric Field", *Journal Of Chem. Phys.*, 34: 862,863 (1961).

37. Canadas, J. G., "Estudio De Los Procesos De Intercalation En Materiales Electrochromicos (a-WO₃, Polimeros Conductores y Viologenos)", Tesis Doctoral, *Universitat Joume I*, Castelló de la Plana, 24 (2006).
38. Scrossati, B., Applications of Electroactive Polymers, *Chapman and Hall*, London, 252-288 (1998).
39. Mortimer, J. R., Dyer, L. A., Reynolds, J. R., "Electrochromic Organic and Polymeric Materials For Display Applications", *Displays*, 27: 2-18 (2006).
40. Chandrasekhar, P., Zay, B. J., McQueeney, T., Birur, G. C., Sitaram, V., Menon, R., Coviello, M., Elsenbaumer, R. L., *Synt. Met.*, 155: 623 (2005).
41. Holt, A. L., Wehner, J. G. A., Hammp, A., Morse, D. E., "Plastic transmissive infrared electrochromic devices", *Macromol. Chem. Phys.*, 211: 1701-1707 (2010).
42. Liou, G. S., Yen, H. J., Chiang, M. C., "Near-Infrared Electrochromic Poly(aryl ether)s Based on Isolated Electroactive Tetraphenyl-*p*-Phenylenediamine Moieties", *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 47: 5378-5385 (2009).
43. Taşkın, T. A., Balan, A., Epik, B., Yıldız, E., Udum, A. Y., Toppare, L., "A Novel Quinoxaline Bearing Electroactive Monomer: Pyrrole As The Donor Moiety", *Electrochimica Acta*, 54: 5449-5453 (2009).
44. Schwendeman, R., Hickman, R., Sönmez, G., Schottland, P., Zong, K., Welsh, D. M., Reynolds, J. R., "Enhanced Contrast Dual Polymer Electrochromic Devices", *Chem. Mater.*, 14: 3118 (2002).
45. Dautremont-Smith, W. C., "Transition Metal Oxide Electrochromic Materials and Displays: A Review", *Displays*, 3: 67 (1982).
46. Sapp, S. A., Sotzing, G. A., Reynolds, J. R., "High Contrast Ratio and Fast Switching Dual Polymer Electrochromic Devices", *Chem. Mater.*, 10: 2101-2108 (1998).
47. Kumar, A., Welsh, D. M., Morvant, M. C., Piroux, F., Abboud, K. A., Reynolds, J. R., "Conducting Poly(3,4-alkylenedioxythiophene) Derivatives as Fast Electrochromics with High Contrast Ratios", *Chem. Mater.*, 10: 896-902 (1998).
48. Groenendaal, L., Zotti, G., Aubert, P. H., Waybright, S. M., Reynolds, J. R., "Electrochemistry of Poly(3,4-alkylenedioxythiophene) Derivatives", *Adv. Mater.*, 15: 855-879 (2003).

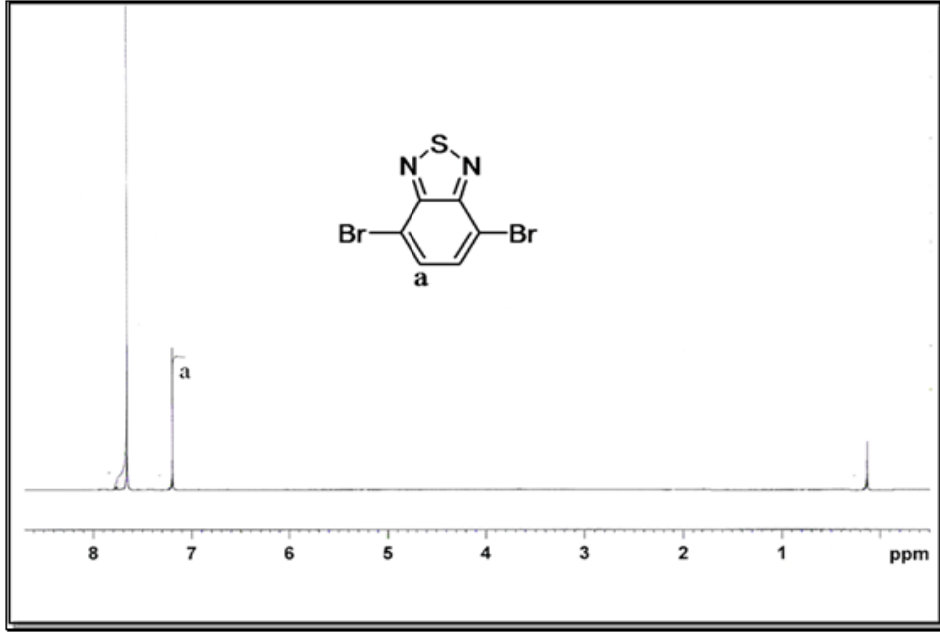
49. Tarkuç, S., Udum, A. Y., Toppare, L., "Tuning Of The Neutral State Color Of The P-Conjugated Donor-Acceptor-Donor Type Polymer From Blue To Green Via Changing The Donor Strength On The Polymer", *Polymer*, 50: 3458-3464 (2009).
50. Tarkuç, S., Ünver, E. K., Udum, Y. A., Tanyeli C., Toppare L., "The Effect of Changes in π -Conjugated Terthienyl Systems Using Thienyl and Ethylenedioxybenzene Functionalized Thieno[3,4-b]pyrazine Precursors: Multicolored Low Band Gap Polymers", *Electrochim. Acta*, 55: 7254 (2010).
51. Dai, L., "Conjugated and Fullerene-Containing Polymers for Electronic and Photonic Applications: Advanced Syntheses and Microlithographic Fabrications", *Poly. Rev.*, 39 (2): 273-387 (1999)
52. Kiis, H. G., "Conjugated Conducting Polymers", *Springer Series in Solid State Physics*, Springer Berlin, 102-152 (1992).
53. Lambert, C. M., "Smart Switchable Glazing for Solar Energy and Daylight Control", *Solar Eng. Mater. And Solar Cells*, 52: 207-221 (1998)
54. Karsten, B. P., Janssen, R.A. J., "Small Band Gap Oligothieno[3,4-b]pyrazines", *Org. Lett.*, 10 (16): 3513 (2008).
55. Hou, Q., Zhou, Q., Zhang, Y., Yang, W., Yang, R., Cao, Y., "Synthesis and Electroluminescent Properties of High-Efficiency Saturated Red Emitter Based on Copolymers From Fluorene and 4,7-di(4-hexylthien-2-yl)-2,1,3-Benzothiadiazole", *Macromol.*, 37: 6299-6305 (2004).
56. Kitamura, C., Tanaka, S., Yamashita, Y., "Design of Narrow-Bandgap Polymers, Syntheses and Properties of Monomers and Polymers Containing Aromatic-Donor and o-Quinoid-Acceptor Units", *Chem. Mater.*, 8: 570-578 (1996).
57. Neto, B. A. D., Lopes, A. S. A., Ebeling, G., Goncalves, R. S., Costa, V. E. U., Quina, F. H., Dupont, J., "Macromolecular Chemistry and Physics", *Tetrahedron Letters*, 61: 10975-10982 (2005).
58. Che, G., Li, W., Kong, Z., Su, Z., Chu, B., Li, B., Zhang, Z., Hu, Z., Chi, H., "Hydrothermal Syntheses of Some Derivatives of Tetraazatriphenylene", *Synt. Commun.*, 36: 2519-2524 (2006).
59. Pandey, P. C., Prakash, R., "Electrochemical Synthesis Of Polyindole and Its Evaluation for Rechargeable Battery Applications", *J. of The Electrochem. Soc.*, 145 (3): 999-1003 (1998).

60. Bhat, N. V., Gadre, A. P., Bambole, V. A., "Investigation Of Electropolymerization Polyindole Composite Film: Characterization and Application to Gas Sensors", *J. of App. Poly. Sci.*, 88: 22-29 (2003).
61. Cai, Z., Geng, M., Tang, Z., "Novel battery using conducting polymers: Polyindole and polyaniline as active materials" , *J. of Mat. Sci.*, 39: 4001-4003 (2004).
62. Saxena, V., Shirodkar, V., Prakash, R., "A comparative study of a polyindole-based microelectrochemical transistor in aqueous and nonaqueous electrolytes", *J. of Solid State Electrochem.*, 4 (4): 231-233 (2000).
63. Abthagir, P. S., Saraswathi, R., "Electronic properties of polyindole and polycarbazole Schottky diodes", *Org. Electron.*, 5: 299-308 (2004).
64. Sönmez, G., Shen, C. K. F., Rubin, Y., Wudl F. A., "A Red, Green and Blue (RGB) Polymeric Electrochromic Device (PECD): The Dawning of the PECD Era", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43: 1498 (2004).
65. Beaujuge, P. M., Ellinger, S., Reynolds, J. R., "The Donor-Acceptor Approach Allows a Black to Transmissive Switching Polymer Electrochrome", *Nat. Mater.*, 7: 795-799 (2008).
66. Kulkarni, A. P., Tonzola, C. J., Babel, A., Jenekhe, S. A., "Electron Transport Materials for Organic Light-Emitting Diodes", *Chem. Mater.*, 16: 4556-4573 (2004).
67. Mishra, S. P., Palai, A. K., Kumar, A., Srivastava, R., Kamalasanan, M. N., Patri, M., "Highly Air-Stable Thieno[3,2-b]thiophene-Thiophene-Thiazolo[5,4-d]thiazole-Based Polymers for Light-Emitting Diodes", *Macromol. Chem. Phys.*, 211: 1890-1899 (2010).
68. Li, W. W., Qin, R. P., Zhou, Y., Andersson, M., Li, F. H., Zhang, C., Li, B. S., Liu, Z. P., Bo, Z. S., Zhang, F. L., "Tailoring Side Chains of Low Band Gap Polymers for High Efficiency Polymer Solar Cells", *Polymer*, 51: 3031-3038 (2010).
69. Zoombelt, A. P., Fonrodona, M., Turbiez, M. G. R., Wienk, M. M., Janssen, R. A. J., "Synthesis and photovoltaic performance of a series of small band gap polymers", *J. Mater. Chem.*, 19: 5336-5342 (2009).
70. Burroughes, J. H., Bradley, D. D. C., Brown, A. R., Marks, R. N., Mackay, K., Friend, R. H., Burns, P. L., Holmes, A. B., "Light-Emitting Diodes Based on Conjugated Polymers", *Nature*, 347: 539-541 (1990).

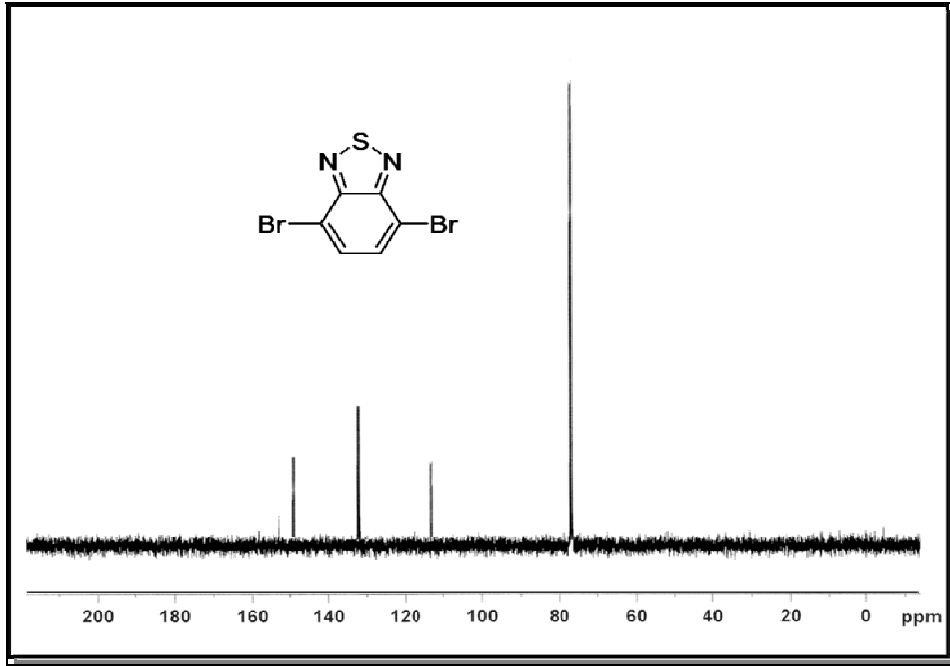
71. Sariçiftçi, N. S., Braun, D., Zhang, C., Srdanov, V., Heeger, A. J., Stucky, G., Wudl, F., “Semiconducting Polymer-Buckminsterfullerene Heterojunctions: Diodes, Photodiodes and Photovoltaic Cells”, *Appl. Phys. Lett.*, 62: 585 (1993).
72. Miasik, J. J., Hooper, A., Tofield, B. C., “Conducting Polymer Gas Sensors”, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1: (85) 1117 (1986).
73. Mastragostino, M., Marinangeli, A. M., Corradini, A., Giacobbe, S., “Conducting Polymers as Electrochromic Materials”, *Synth. Met.*, 28: 501-506 (1989).
74. Mastragostino, M., Scrosati, B. (Eds.), “Applications of Electroactive Polymers”, *Chapman & Hall*, New York, 223-283 (1993).
75. Günbaş, E. G., Durmuş, A., Toppare, L., “A Unique Processable Green Polymer with a Transmissive Oxidized state for Realization of Potential RGB-Based Electrochromic Device Applications”, *Adv. Funct. Mater.*, 18: 2026-2030 (2008).
76. Cowie, J. M. G., “Polymers: Chemistry and physics of modern materials” second edition, *Chapman & Hall*, New York, USA, 410-420 (1991).

EKLER

EK-1. Malzemelerin CDCl_3 içerisinde alınan NMR spektrumları. (Bruker Spectrospin Avance DPX 400 MHz)

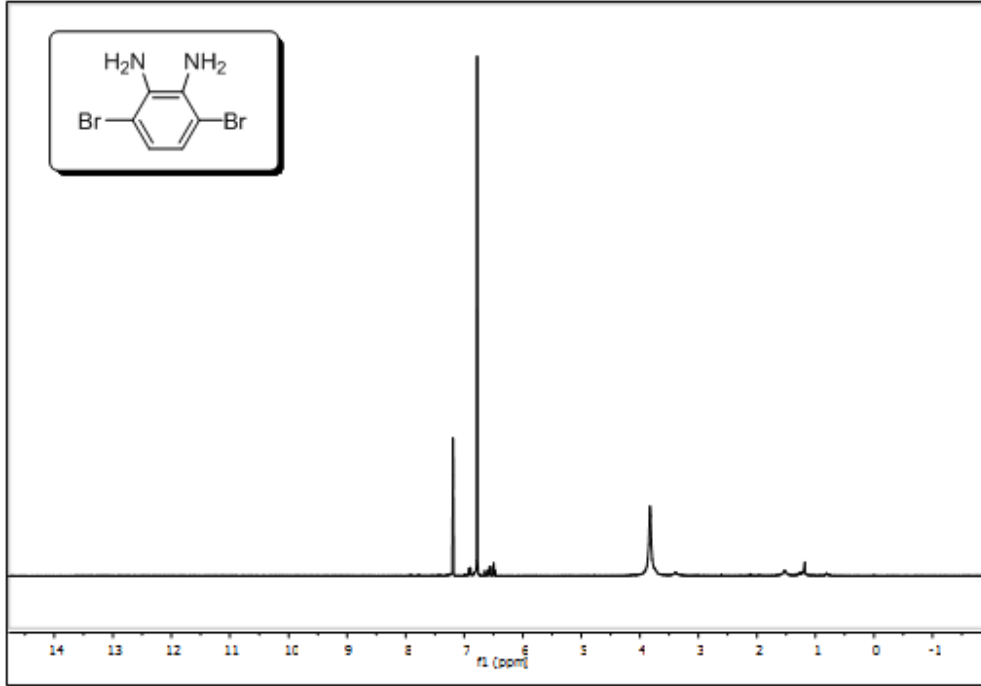


Şekil 1.1. 4,7-Dibromobenzo[c][1,2,5]tiyadiazol yapısının ^1H -NMR spektrumu

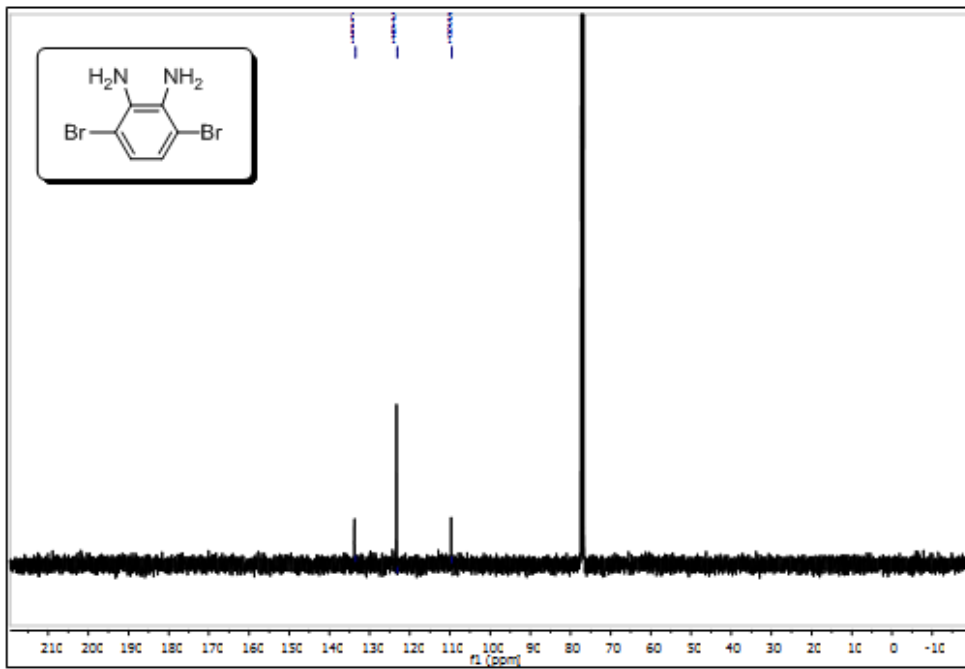


Şekil 1.2. 4,7-Dibromobenzo[c][1,2,5]tiyadiazol yapısının ^{13}C -NMR spektrumu

EK-1. (Devam) Malzemelerin CDCl_3 içerisinde alınan NMR spektrumları. (Bruker Spectrospin Avance DPX 400 MHz)

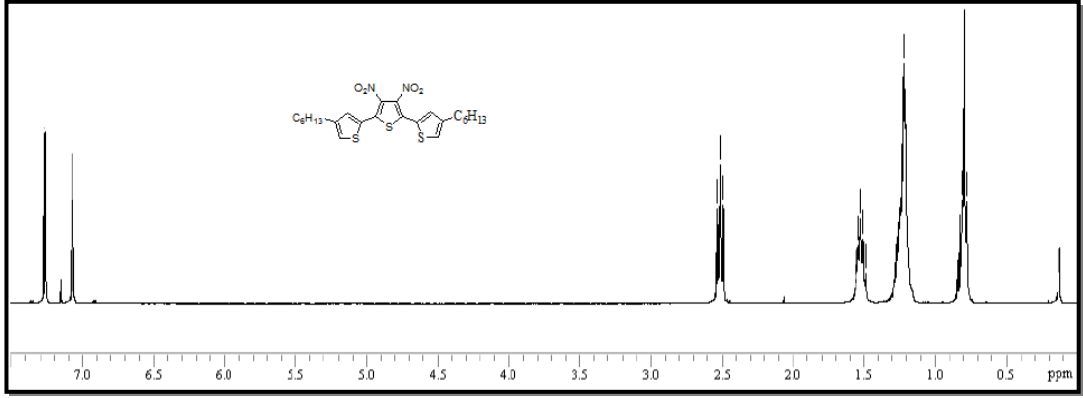


Şekil 1.3. 3,6-Dibromobenzene-1,2-diamine yapısının ^1H -NMR spektrumu

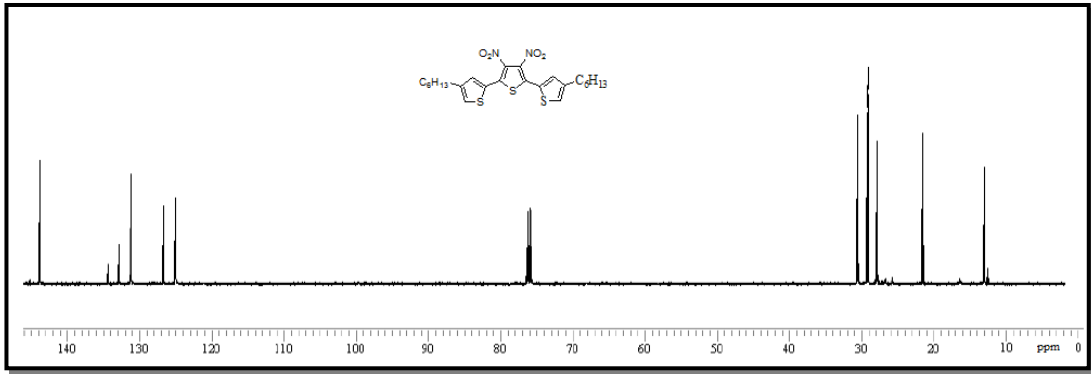


Şekil 1.4. 3,6-Dibromobenzene-1,2-diamine yapısının ^{13}C -NMR spektrumu

EK-1. (Devam) Malzemelerin spektrofotometre kullanılarak CDCl_3 içerisinde alınan NMR spektrumları. (Bruker Spectrospin Avance DPX 400 MHz)

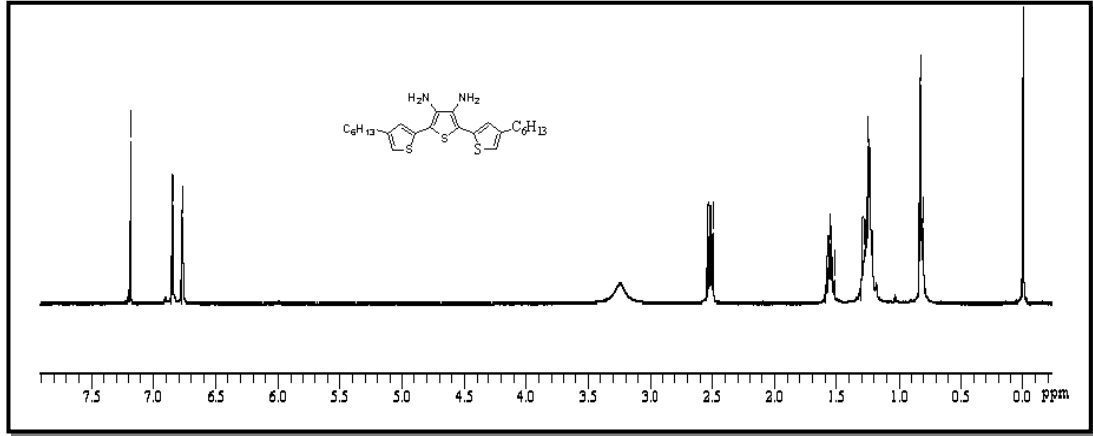


Şekil 1.5. 5-5''-Bis(4-hekziltiyofen-2-yl)-3,4-dinitrotiyofen yapısının ^1H -NMR spektrumu

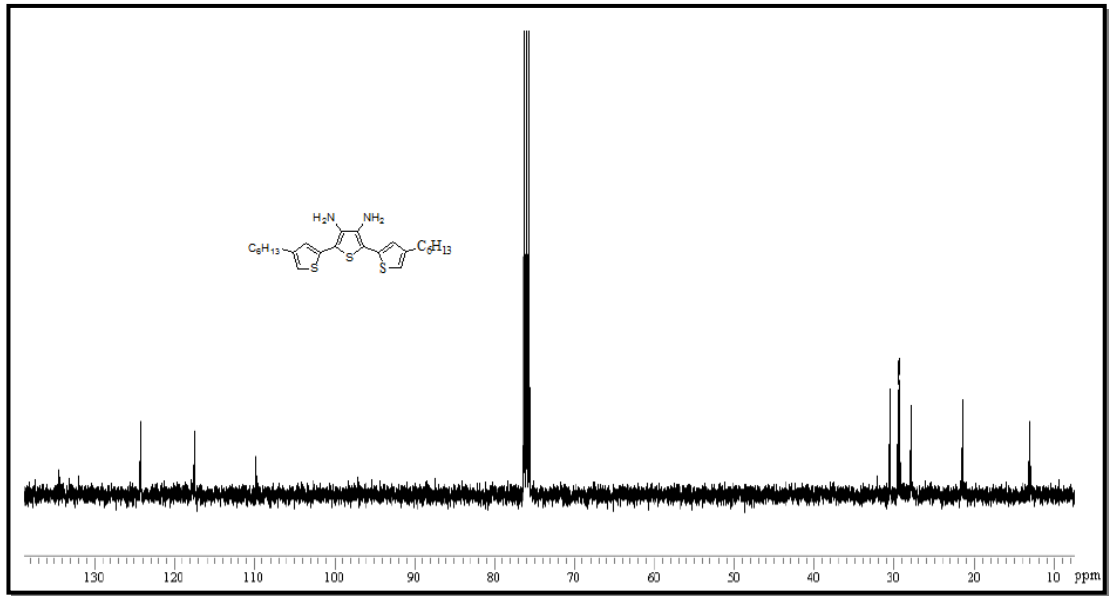


Şekil 1.6. 5-5''-Bis(4-hekziltiyofen-2-yl)-3,4-dinitrotiyofen yapısının ^{13}C -NMR spektrumu

EK-1. (Devam) Malzemelerin CDCl_3 içerisinde alınan NMR spektrumları. (Bruker Spectrospin Avance DPX 400 MHz)

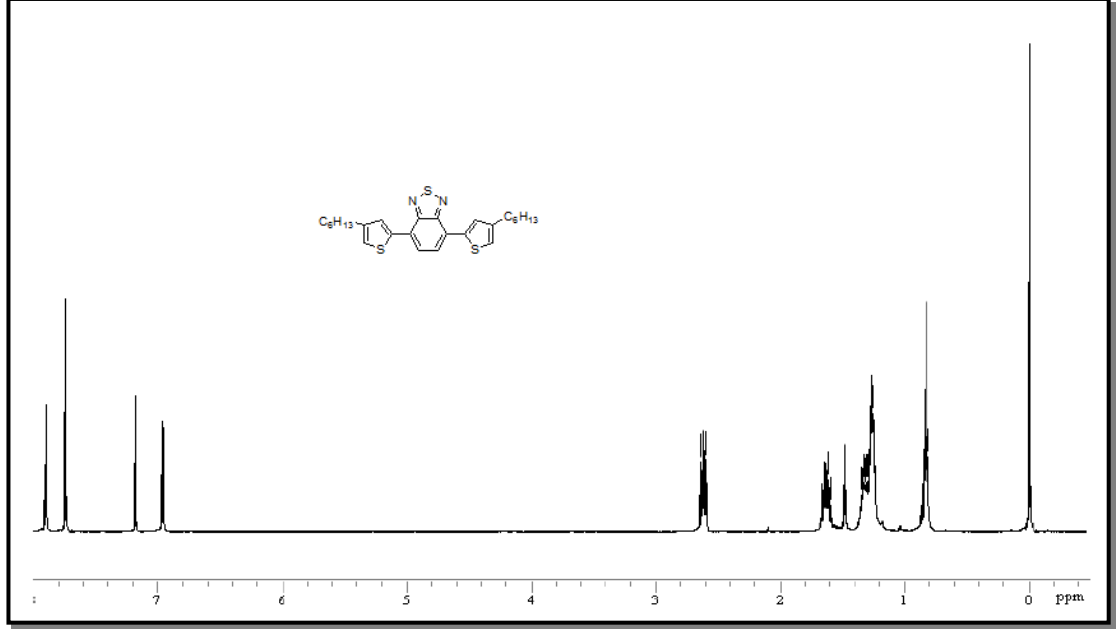


Şekil 1.7. 5-5''-Bis(4-hekziltiyofen-2-yl)-3,4-diaminotiyofen yapısının ^1H -NMR spektrumu

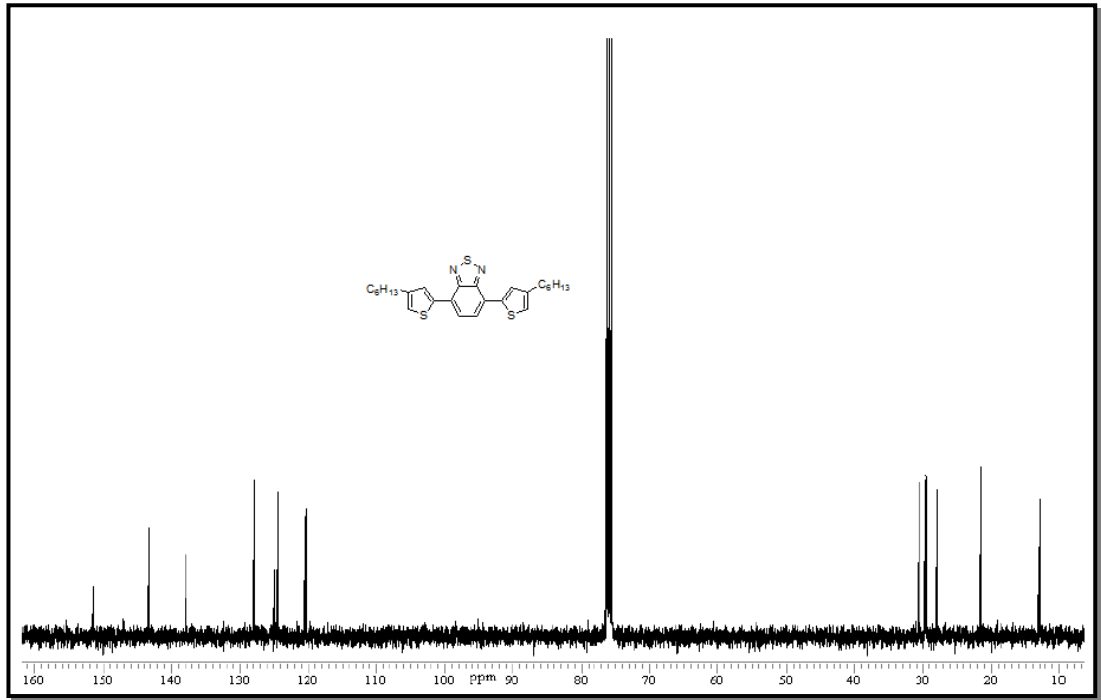


Şekil 1.8. 5-5''-Bis(4-hekziltiyofen-2-yl)-3,4-diaminotiyofen yapısının ^{13}C -NMR spektrumu

EK-1. (Devam) Malzemelerin CDCl_3 içerisinde alınan NMR spektrumları. (Bruker Spectrospin Avance DPX 400 MHz)

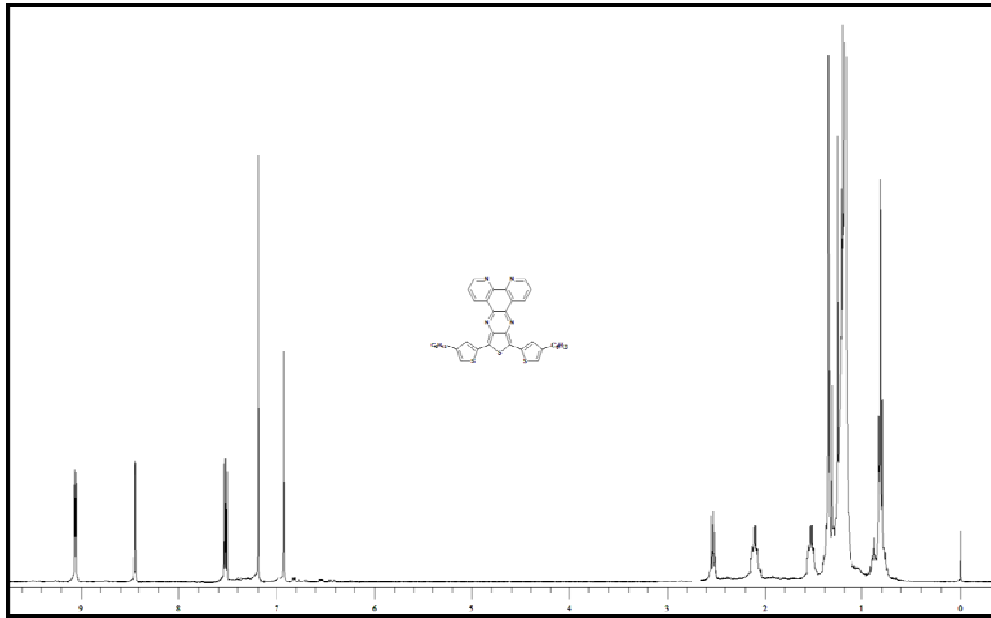


Şekil 1.9. 4,7-Bis(4-hekziltiyofen-2-yl)benzo[c][1,2,5]tiyadiazol yapısının ^1H -NMR spektrumu

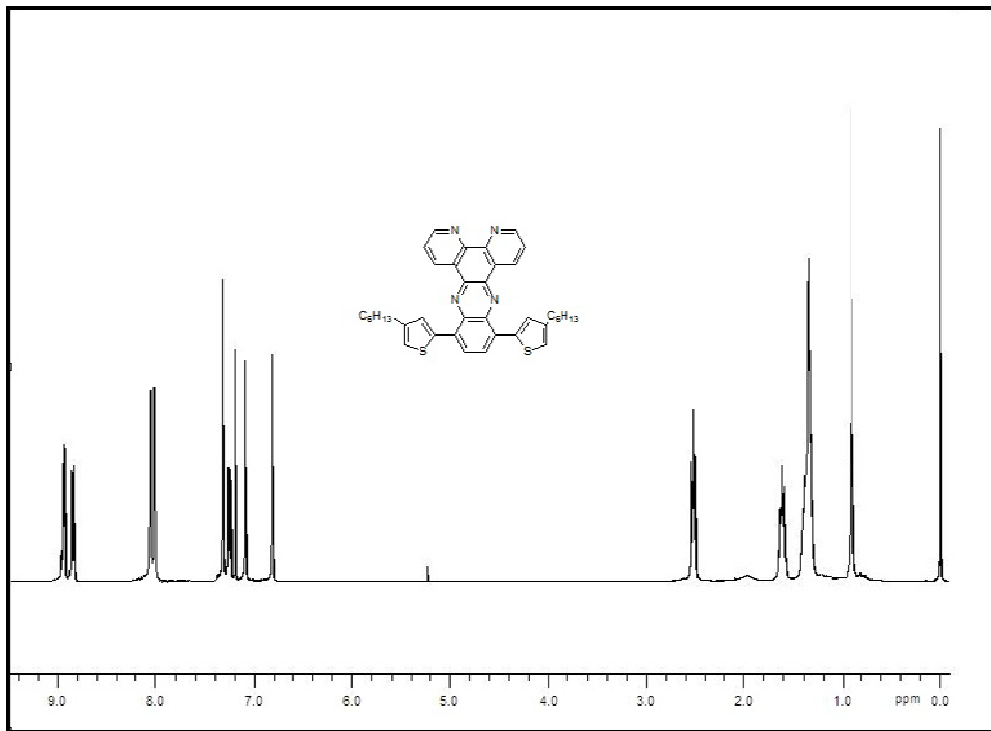


Şekil 1.10. 4,7-Bis(4-hekziltiyofen-2-yl)benzo[c][1,2,5]tiyadiazol yapısının ^{13}C -NMR spektrumu

EK-1. (Devam) Malzemelerin CDCl_3 içerisinde alınan NMR spektrumları. (Bruker Spectrospin Avance DPX 400 MHz)



Şekil 1.11. HTBQ monomerinin ^1H -NMR spektrumu



Şekil 1.12. HTPP monomerinin ^1H -NMR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ESMER, Elif Nazlı
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 01.12.1986 Ankara
 Medeni hali : Bekâr
 Telefon (ev) : 0 (312) 481 78 31
 Telefon (cep) : 0 (505) 260 32 58
 e-mail : elifnazliesmer@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi/İleri Teknolojiler ABD	2012
Lisans	Gazi Üniversitesi/Makine Mühendisliği	2008
Lise	Ankara Anadolu Lisesi	2004

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2008-2010	Tim-Ka Mühendislik	Proje Mühendisi

Yabancı Dil

İngilizce, Almanca

Yayınlar

Esmer E. N., Tarkuç S., Udum A. Y., Toppare, L., “Near Infrared Electrochromic Polymers Based On Phenazine Moities”, Materials Chemistry and Physics, 131: 519-524 (2011).