

**T.C.  
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**DİAZO GRUP İÇEREN İLETKEN POLİMERLERİN  
ELEKTROKİMYASAL VE ELEKTROKROMİK  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**YASİN ABDÜLOĞLU**

**DENİZLİ, EYLÜL 2018**

**T.C.  
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**



**DİAZO GRUP İÇEREN İLETKEN POLİMERLERİN  
ELEKTROKİMYASAL VE ELEKTROKROMİK  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**YASİN ABDÜLOĞLU**

**DENİZLİ, EYLÜL 2018**

## KABUL VE ONAY SAYFASI

YASİN ABDÜLOĞLU tarafından hazırlanan "Diazo Grup içeren İletken Polimerlerin Elektrokimyasal ve Elektrokromik Özelliklerinin İncelenmesi" adlı tez çalışmasının savunma sınavı 17.09.2018 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / ~~oy~~ çoğunluğu ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman  
Prof. Dr. Metin AK



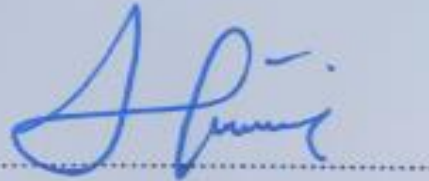
Üye  
Doç. Dr. Necip ATAR  
Pamukkale Üniversitesi



Üye  
Doç. Dr. Fatih Mehmet EMEN  
Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi



Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun **26/09/2018** tarih ve ... **41/15** ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.



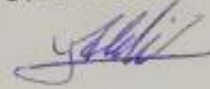
Prof. Dr. Uğur YÜCEL

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**Bu tez alışması PAUBAP tarafından 2017FEBE012 nolu proje ile desteklenmiştir.**

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

YASİN ABDÜLOĞLU



## ÖZET

**DİAZO GRUP İÇEREN İLETKEN POLİMERLERİN  
ELEKTROKİMYASAL VE ELEKTROKROMİK ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
YASİN ABDÜLOĞLU  
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. METİN AK)  
DENİZLİ, EYLÜL 2018**

Diazo iletken polimerlerinin elektrokimyasal çalışmaları, son zamanlarda giderek ilgi çekici bir hala gelmiş ve bu alandaki çalışmalar yoğunlaşmaya başlamıştır.

Bu tez kapsamında, bis(2-(9H-karbazol-9-il)etil) 4,4'-(diazen-1,2-dil)dibenzoat) (CDA) ve 1-(4-(2,3-dihidrotyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)fenil)-2-(4-(2,3-dihidrotyeno[3,4-b][1,4]dioksin-7-il)fenil)diazen (DAE) monomerleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu monomerlerin karakterizasyonları ise FT-IR ve <sup>1</sup>H-NMR yöntemleri kullanılarak incelenmiştir.

CDA monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu asetonitril çözücüsü içerisinde, DAE monomerinin ise diklorometan çözücüsü içerisinde gerçekleştirilip dönüşümlü voltametri yöntemiyle elde edilen iletken polimerlerinin optik ve elektrokimyasal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. pCDA ve pDAE'nin elektrokromik özellikleri, kolorimetri, spektroeletrokimyasal ve kinetik çalışmalarıyla karşılaştırılmalı olarak incelenmiştir.

**ANAHTAR KELİMELER:** İletken polimerler, Elektrokromik özellikler, Diazo bileşikler

## ABSTRACT

### INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL AND ELECTROCHROMIC PROPERTIES OF CONDUCTIVE POLYMERS CONTAINING DIAZO GROUP

MSC THESIS

YASİN ABDÜLOĞLU

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE  
CHEMISTRY

(SUPERVISOR:PROF. DR. METİN AK)

DENİZLİ, SEPTEMBER 2018

Electrochemical studies of diazo conducting polymers have recently attracted more interest and intensive studies have been conducted on this area.

In this thesis, bis(2-(9H-carbazol-9-yl)ethyl) 4,4'-(diazene-1,2-diyl)dibenzoate (CDA) and 1-(4-(2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-5-yl)phenyl)-2-(4-(2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-7-yl)phenyl)diazene (DAE) monomers have been synthesized. Characterizations of these synthesized monomers have been investigated by FT-IR and <sup>1</sup>H-NMR spectroscopies.

Optical and electrochemical characterizations of the conductive polymers obtained by the electrochemical polymerization of the CDA monomer in the acetonitrile and the DAE monomer in the dichlorometan solvent medium have been carried out by spectroelectrochemical methods. The electrochromic properties of pCDA and pDAE have been comparatively investigated with colorimetry, spectroelectrochemical and kinetic studies.

**KEYWORDS:** Conducting polymer, Electrochromic properties, Diazo compounds

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iii
ŞEKİL LİSTESİ .....	v
TABLO LİSTESİ .....	vii
KISALTMA LİSTESİ .....	viii
ÖNSÖZ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR BİLGİSİ.....	3
2.1 İletken Polimerlerde Tarihi Gelişim.....	3
2.2 İletken Polimerlerde Band Teorisi.....	4
2.2.1 İletim Mekanizması .....	5
2.2.1.1 Doping (Katkılama) İşlemi .....	5
2.2.1.1.1 Polaron, Bipolaron ve Soliton Yapılar.....	6
2.2.1.1.2 Atlama (Hoping) İşlemi .....	9
2.3 Diazo Grup İçeren Polimerler .....	10
2.3.1 Aromatik Diazo Grup İçeren Polimerler .....	11
2.3.1.1 Azobenzenler.....	11
2.4 İletken Polimerlerin Sentez Metotları .....	13
2.4.1 Kimyasal Polimerizasyon .....	13
2.4.2 Elektrokimyasal Polimerizasyon .....	14
2.5 Voltametik Metotlar .....	16
2.5.1 Dönüşümlü Voltametri (CV) Metodu.....	17
2.5.2 Kronoamperometri (CA) Metodu .....	19
2.6 Elektrokromizm.....	20
2.7 Elektrokromik Polimerlerin Çalışmalarındaki Deneysel Yöntemler.....	20
2.7.1 Spektroelektrokimya .....	21
2.7.2 Elektrokromik Karşıtlık .....	21
2.7.3 Tepkime Zamanı (Switching Time).....	22
3. MATERYAL VE YÖNTEM .....	23
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler Ve Cihazlar .....	23
3.1.1 Kimyasal Maddeler .....	23
3.1.2 Kullanılan Cihazlar .....	23
3.1.2.1 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) .....	23
3.1.2.2 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR) .....	23
3.1.2.3 Elektrokimyasal Polimerizasyon Hücresi .....	24
3.1.2.4 Potansiyostat .....	24
3.1.2.5 UV-VIS Spektrofotometresi.....	24
3.2 Deneysel Çalışma .....	24
3.2.1 CDA'nın Sentezi (bis(2-(9H-karbazol-9-il)etil) 4,4'-(diazen- 1,2-dil)dibenzoat).....	24
3.2.2 DAE'nin Sentezi (1-(4-(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin- 5-il)fenil)-2-(4-(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-7- il)fenil)diazen) .....	26



3.3	İletken Polimerin Elektrokromik Özellikleri.....	27
3.3.1	Dönüşümlü Voltametri (CV) .....	27
3.3.2	Spektroelektrokimya Çalışmaları .....	27
3.3.2.1	In-Situ Polimerizasyon.....	28
3.3.2.2	Tepki Süresi .....	28
<b>4.</b>	<b>BULGULAR VE TARTIŞMALAR.....</b>	<b>29</b>
4.1	CDA Monomerinin <sup>1</sup> H-NMR ve FT-IR Karakterizasyonu .....	29
4.2	DAE Monomerinin <sup>1</sup> H-NMR ve FT-IR Karakterizasyonu .....	30
4.3	p(CDA) ve p(DAE) Polimerlerinin Elektrokimyasal ve Elektrokromik Özellikleri.....	32
4.3.1	Dönüşümlü Voltametri Grafikleri.....	32
4.3.1.1	pCDA'nın Dönüşümlü Voltametri Grafiği .....	32
4.3.1.2	pDAE'nin Dönüşümlü Voltametri Grafiği .....	33
4.3.2	Tarama Hızına Bağlı Pik Akım Değeri.....	34
4.3.2.1	pCDA'nın Tarama Hızına Bağlı Pik Akım Değeri .....	34
4.3.2.2	pDAE'nin Tarama Hızına Bağlı Pik Akım Değeri .....	35
4.3.3	Polimerlerin Elektrokimyasal Kararlılıkları .....	36
4.3.3.1	pCDA'nın Elektrokimyasal Kararlılığı .....	36
4.3.3.2	pDAE'nin Kararlılığı .....	37
4.3.4	In-Situ Polimerizasyon .....	38
4.3.4.1	pCDA'nın In-Situ Polimerizasyon Grafiği .....	38
4.3.4.2	pDAE'nin In-Situ Polimerizasyon Grafiği.....	39
4.3.5	Spektroelektrokimyasal Özelliklerine İlişkin Grafikler.....	40
4.3.5.1	pCDA'nın Spektrokimyasal Özelliğine Ait Grafiği.....	40
4.3.5.2	pDAE'nin Spektrokimyasal Özelliğine Ait Grafiği.....	41
4.3.6	Tepki Zamanı .....	42
4.3.6.1	pCDA'nın Tepki Zamanı .....	42
4.3.6.2	pDAE'nin Tepki Zamanı.....	43
<b>5.</b>	<b>SONUÇ .....</b>	<b>45</b>
<b>6.</b>	<b>KAYNAKÇA .....</b>	<b>47</b>
<b>7.</b>	<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>53</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1: Literatürdeki çeşitli iletken polimerlerin yapıları .....	4
Şekil 2.2: Orta büyüklükte olan polimer molekülünde bağ ve anti bağ orbitallerinin oluşum şeması .....	5
Şekil 2.3: a) Doplanmamış, b) Az doplanmış ve c) Çok doplanmış iletken .....	7
Şekil 2.4: Politiyofen zincirinin a) p-tipi doping b) n-tipi doping ile meydana gelen zincir yapısı ve bant teorisinin gösterimi.....	9
Şekil 2.5: a) Kristal bir yapıda zincir üzerinde, b) Kristal bir yapıda zincirden zincire, c) Amorf bir bölgede zincirden zincire .....	10
Şekil 2.6: Azobenzen (I), aminoazobenzen (II) ve pseudo-stilben (III) olarak sınıflandırılan azo moleküllerinin örnekleri.....	12
Şekil 2.7: 5 üyeli heterosiklik bir bileşiğin oksidatif polimerizasyonu.....	14
Şekil 2.8: Poliheterosikliklerin elektrokimyasal sentezinin gösterimi.....	15
Şekil 2.9: Tiyofenin elektrokimyasal sentez mekanizması.....	16
Şekil 2.10: Potansiyel-Zaman değişimi .....	17
Şekil 2.11: Tersinir $O + ne^- \leftrightarrow R$ redoks reaksiyonu için karakteristik bir dönüşümlü voltamogram.....	18
Şekil 2.12: Spektroelektrokimya cihazının temsili gösterimi .....	21
Şekil 3.1: 4,4'-(diazen-1,2-dil)dibenzoik asit sentez şeması .....	25
Şekil 3.2: 4,4'-(diazen-1,2-dil)dibenzoil asit klorür sentez şeması .....	25
Şekil 3.3: CDA sentez şeması .....	26
Şekil 3.4: DAE sentez şeması .....	27
Şekil 4.1: CDA monomerinin $^1H$ -NMR spektrumu.....	29
Şekil 4.2: CDA'nın FT-IR spektrumu.....	30
Şekil 4.3: DAE monomerine ait $^1H$ -NMR spektrumu .....	31
Şekil 4.4: DAE monomerine ait FT-IR spektrumu .....	31
Şekil 4.5: CDA'nın $LiOCl_4/ACN-BFEE$ içeren hücrede 250 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltametri grafiği .....	33
Şekil 4.6: DAE'nin $TBAPF_6/DCM$ içeren hücrede 250 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltametri grafiği .....	34
Şekil 4.7: a) pCDA'nın farklı tarama hızlarında, 0,1 M $LiOCl_4/ACN$ çözeltisi içindeki CV grafiği b) pCDA'nın hem tarama hızı hem de pik akım yoğunluğu arasındaki doğrusal ilişki grafiği (I <sub>pa</sub> : oksidasyon pik akım yoğunluğu, I <sub>pc</sub> : redüksiyon pik akım yoğunluğu) .....	35
Şekil 4.8: a) pDAE'nin farklı tarama hızlarında, 0,1 M $TBAPF_6/DCM$ çözeltisi içindeki CV grafiği b) pDAE'nin hem tarama hızı hem de pik akım yoğunluğu arasındaki doğrusal ilişki grafiği.....	36
Şekil 4.9: 500 mV/s tarama hızındaki, +0,1 V ile +1,5 V aralığında 0,1 M $LiClO_4/ACN$ içerisinde ITO elektrot üzerine kaplanmış polimer filmin elektrokimyasal kararlılığı.....	37

Şekil 4.10: 500 mV/s tarama hızında, -0,5 V ve +1,5 V aralığında 0,1 M TBAPF <sub>6</sub> /DCM içerisinde ITO elektrotta kaplanan polimer filmin elektrokimyasal kararlılığı.....	38
Şekil 4.11: CDA'nın +1,3 V'daki in-situ elektrokimyasal polimerizasyonu a) LiClO <sub>4</sub> /ACN içerisinde kaydedilen absorbands b) Polimerizasyon sırasında LiClO <sub>4</sub> /ACN içerisinde 750 nm'deki dalga boyudur. Eklenen şekil ise zamanın kareköküyle kaydedilen absorbands değişimini temsil eder. ....	39
Şekil 4.12: a) DAE'nin +1,5 V'da TBAPF <sub>6</sub> /DCM içerisindeki elektrokimyasal polimerizasyonu b) Polimerizasyon sırasında TBAPF <sub>6</sub> /DCM içerisinde 685 nm'deki dalga boyudur. İçe eklenen şekil ise zamanın kareköküyle kaydedilen absorbands değişimini temsil eder. ....	40
Şekil 4.13: pCDA'nın a) LiClO <sub>4</sub> /ACN içinde +0,7 V ile +1,5 V arasındaki elektrokimyasal spektrumların 2D görüntüsü ve renk değişimleri b) LiClO <sub>4</sub> /ACN içinde +0,7 V ile +1,5 V arasındaki elektrokimyasal spektrumlarının 3D görüntüsü .....	41
Şekil 4.14: pDAE'nin a) TBAPF <sub>6</sub> /DCM çözücüsü içinde 0 V ile +1,4 V arasındaki elektrokimyasal spektrumların 2D görüntüsü ve renk değişimleri b) TBAPF <sub>6</sub> /DCM içinde 0 V ile +1,4 V arasındaki elektrokimyasal spektrumlarının 3D görüntüsü .....	42
Şekil 4.15: LiClO <sub>4</sub> /ACN çözeltisi içindeki, a) Potansiyel-Zaman, b) pCDA'nın tepki süresinin izlendiği absorbands-zaman, c) pCDA'nın akım-zaman grafikleri .....	43
Şekil 4.16: pDAE'nin TBAPF <sub>6</sub> /DCM çözeltisi içindeki, a) Potansiyel-Zaman, b) Absorbans-Zaman, c) Akım-Zaman grafikleri .....	44

## TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 4.1: pCDA'nın renk değerleri .....	41
Tablo 4.2: pDAE'nin renk değerleri .....	42
Tablo 5.1: pCDA ve pDAE'nin elektrokimyasal ve spektrokimyasal özellikler.....	46

## KISALTMA LİSTESİ

<b>OLED</b>	:	Organik Işık Saçan Diyotlar
<b>OFET</b>	:	Organik Alan Etkili Transistorlar
<b>PA</b>	:	Poliasetilen
<b>UV</b>	:	Ultra Violet
<b>LC</b>	:	Sıvı Kristal Sistem
<b>APS</b>	:	Amonyum Peroksidisülfat
<b>ITO</b>	:	İndiyum Kalay Oksit
<b>CA</b>	:	Kronoamperometri
<b>HOMO</b>	:	En Yüksek Enerjili Molekül Orbital
<b>LUMO</b>	:	En Düşük Enerjili Molekül Orbital
<b>TEA</b>	:	Trietilamin
<b>DCM</b>	:	Diklorometan
<b>THF</b>	:	Tetrahidrofuran
<b>BFEE</b>	:	Boron Trifluorit Dietil Eterat
<b>FT-IR</b>	:	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
<b>NMR</b>	:	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
<b>CDA</b>	:	bis(2-(9H-karbazol-9-il)etil)4,4'-(diazen-1,2-dil)dibenzoat
<b>DAE</b>	:	1-(4-(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)fenil)-2-(4-(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-7-il)fenil)diazen
<b>CV</b>	:	Dönüşümlü Voltametri
<b>ACN</b>	:	Asetonitril

## ÖNSÖZ

Tezimin planlanması ve deneysel çalışmalarımın yürütülmesinde gerek bilgi gerekse tecrübelerini benden hiçbir zaman esirgemeyen, çalışmamın bilimsel temeller çerçevesinde şekillenmesini sağlayan sayın danışman hocam Prof. Dr. Metin AK'a, çalışmalarım boyunca karşılaştığım her türlü zorlukta fikir ve görüşleriyle yanımda olan Dr. Tuğba SOĞANCI, Ogün GÜMÜŞAY ve Simge DURUR'a, lisans döneminden beri iyi günde kötü günde her zaman yanımda olan Buğra DAYI'ya, her daim yardımsever ve sıcakkanlı olan saygıdeğer İPAL üyelerine sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her anında yanımda olan, maddi manevi desteklerini her zaman hissettiğim değerli babam Şemsettin ABDÜLOĞLU ve çok kıymetli annem Ayla ABDÜLOĞLU'na, ayrıca fikirleriyle bana yol gösteren abim Altan ABDÜLOĞLU ve yengem Gamze ABDÜLOĞLU'na da teşekkürü bir borç bilirim.

# 1. GİRİŞ

Son yıllarda, diazo grubu içeren polimerler potansiyel teknolojik uygulamaları nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Bu bileşikler, sentezlenen ilk azo boyası sonrası endüstriyel olarak çok önemli hale gelmiştir (Zollinger 1994). Son zamanlarda sadece sentetik kullanımlar değil, fotokimyasal, termal ve optik uygulamalarda da kullanım potansiyeli bulmuştur. (Nuyken ve diğ. 1997).

Diazo içeren polimerlerin ilk çalışmaları, konuk-konakçı sistemi olarak da bilinen polimer matrisine bağlı diazo kromoforu ile gerçekleştirildi. Düşük molekül ağırlıklı azo boyası ve polimer, uygun çözücüler içinde ve çözelti ile cam kaplama üzerine döndürülerek oluşturulan filmde birlikte çözündürülür. Daha sonra, daha iyi özellikleri nedeniyle diazobenzen işlevselleştirilmiş polimerler ayrıntılı olarak incelenmiştir (Viswanathan ve diğ. 1999).

Çalışmaların çoğu, molekülün yan zincirinde azo grubu içeren polimerlere odaklanmış olmasına rağmen, azo polimerleri içeren ana zincir de sentezlenmiştir. Ana zincirli azo polimerlerinin nispeten az olmasının nedenlerinden biri, azobenzen gruplarının polimer zincir uçlarına bağlanması ve böylece polimer zincirinin hareketliliğinin kısıtlanmasıdır. Buna rağmen, polimer omurgası ana zincirin hizalanması için yeterli esnekliğe sahiptir. Bu tür polimerlerin foto indüklenmiş çift kırılma, yüzey kabartma ızgaraları, ikinci dereceden lineer olmayan optik etkiler (Wu ve diğ. 2001) ve sıvı kristalin özellikleri (Acierno ve diğ. 2004) incelenmiştir.

Konjuge polimerler, ışık yayan diyotlar, doğrusal olmayan optik cihazlar, yüzey kabartma ızgaraları, güneş pilleri, elektrokromik cihazlar (Yağmur ve diğ. 2008; Gumusay ve diğ. 2017; Soganci ve diğ. 2015; Soganci ve diğ. 2017<sup>a</sup>; Soganci ve diğ. 2018; Guzel ve diğ. 2018) ve biyosensörler (Soganci ve diğ. 2017<sup>b</sup>; Ayrancı ve diğ. 2015<sup>a,b</sup>; Olgac ve diğ. 2017; Soganci ve diğ. 2014) gibi yaygın uygulamaları nedeniyle çok dikkat çekmektedir (Li ve diğ. 2008). Bu uygulamalar araştırmacıları, azo kromoforlarını konjuge polimer yapısına dahil etmeye yönlendirmiştir (Balasubramanian ve diğ. 1996). Bu amaçla son çalışmalar, azobenzen ünitesine sahip konjuge polimerlerin sentezine odaklanmıştır (Gicevicius ve diğ. 2018).

Ancak, azobenzenin kendisinin konjuge polimer omurgasının bir parçası olabileceği fikrine çok az dikkat edilmiştir. Poli(p-fenilen), poli(fenilen etilen), poli(p-fenilen vinilen) ve bu tür tipik konjuge polimerler, Izumi ve çalışma arkadaşları tarafından omurgasında konjugatif birim olarak azobenzen ile sentezlenmiştir (Izumi ve diğ. 2001).

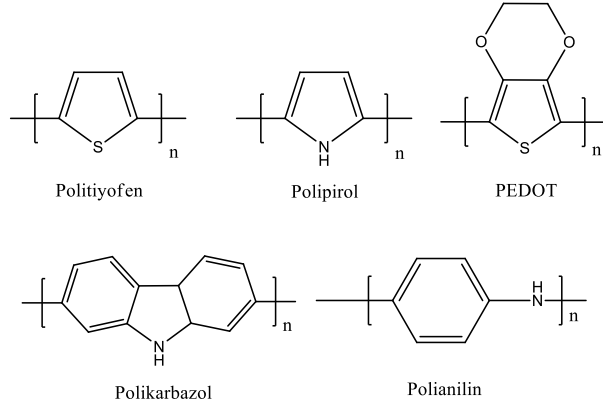


## 2. LİTERATÜR BİLGİSİ

### 2.1 İletken Polimerlerde Tarihi Gelişim

Küçük moleküllü, monomer denen yapıların polimerizasyon tepkimesi sonucunda ardı ardına gelerek oluşan uzun zincirli, büyük molekül kütleli yapılara ise polimer denir. Polimerlerin 50 yıl öncesine kadar yalıtkan malzemeler olduğu bilinmektedir. Ancak, 1977'de Alan G. MacDiarmid, Hideki Shirakawa, Alan J. Heeger ve çalışma arkadaşları tarafından bu geleneksel düşünce değiştirilmiştir (Shirakawa ve diğ. 1977; Strom ve Rasmussen 2011). Poliasetilenin iletkenliğinin -elektron çeken  $AsF_5$  ile doping sonrası- dokuz kat arttığı ve  $10^3 S.cm^{-1}$  civarına ulaştığı bulunmuştur (Shirakawa ve diğ. 1997; Chiang ve diğ. 1977). Böylelikle polimerlerin elektriği iletmediği düşüncesi yıkılmıştır. Bu buluş sayesinde akademi ve teknoloji alanlarında yeni bir çağ açılmış olup ve elektriği ileten polimer sentezlerine rağbet artmıştır. Çünkü bu türdeki polimerlerin iletkenliği, yarı iletken anorganik malzemelerle yarışır düzeyde hem düşük maliyetli hem de daha çok çevre dostudur (Fichou 1999; Hsieh ve Wei 1999; Hadziioannou ve diğ. 2000; Skotheim ve Reynolds 2007; Perepichka ve Perepichka 2009).

Konjuge polimerlerin elektronik ve optik özelliklerinin optimize edilerek kontrol altına alınması, materyalin kimyasal yapısının modifiye edilmesiyle olabildiğince kolaylaşır. Optik ve elektronik özelliklerin tek bir materyalde toplanması, güneş pilleri, organik ışık saçan diyotlar (OLED), organik alan etkili transistörler (OFET), elektrokromik ve sensör cihazları gibi birçok teknolojik uygulamada yeni bir çağ açılmasını sağlamaktadır (Beaujuge ve diğ. 2010; Beaujuge ve Reynolds 2010; Güneş ve diğ. 2007; Murphy ve Fréchet 2007; Soğancı ve diğ. 2014). Yeni elektroaktif monomer tasarımları ile elde edilen fonksiyonel iletken polimerlerin sayısı gün geçtikçe artmaktadır. En bilinen iletken polimer türleri Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1: Literatürdeki çeşitli iletken polimerlerin yapıları

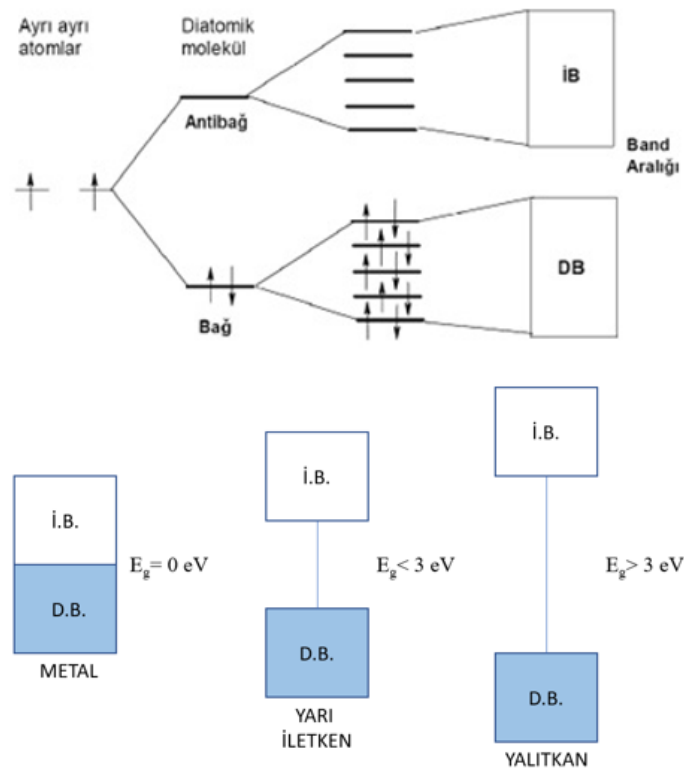
2000 yılında Kimya dalındaki nobel ödülü, Alan Heeger, Alan MacDiarmid ve Hideki Shirakawa'ya "İletken polimerlerin keşfi ve geliştirilmesi" için verildi. Bu üç bilim adamı, polimer omurgasının alternatif tek ve çift bağlar içermesi ve elektronların ya oksidasyon yoluyla uzaklaştırılması ya da indirgeme yoluyla katılması durumunda, polimerin elektriği iletebileceğini ortaya koydu. Normalde, bağlardaki elektronlar lokalize kalır ve elektrik akımını iletmezler. Fakat ekip, iyot gibi kuvvetli elektron alıcılarıyla malzemeyi "katkılı" hale getirdiğinde, polimer neredeyse bir metal gibi iletkenliğe sahip oldu ve saf poliasetilen (PA) 1011 kat daha yüksek bir iletkenlik sergilemeye başladı (Shirakawa ve diğ. 1977; Chiang ve diğ. 1977). Poliasetilen katkı formda çok yüksek bir iletkenlik sergilemesine rağmen, malzeme oksijen veya neme karşı stabil değildir ve inatçıdır. Bu nedenlerden ötürü, çözünür ve kararlı poliasetilenlerin sentezlenmesi için çok çalışma yapılmıştır (Shirakawa ve diğ. 1998; Chien 1984).

## 2.2 İletken Polimerlerde Band Teorisi

Yalıtkan, yarı iletken ve iletken polimerlerde iletkenlik mekanizması, band teorisi ile açıklanabilmektedir. Polimer molekülleri, bünyesinde bol miktarda atom barındırır. Atom sayısının fazlaca olmasından dolayı, bağ ve antibağ orbitallerinin sayısı artmaktadır. Bunun sonucu olarak, çok sayıda molekül orbitali oluşmaktadır. Bu bağ orbitallerinin etkileşimi sonucu meydana gelen banda değerlik (Valans) bandı denir. Aynı şekilde çok fazla sayıdaki antibağ orbitallerinin etkileşimiyle de iletkenlik bandı meydana gelmektedir. Bu iki band birbirinden, enerji aralığı ile

ayrılmaktadır. Bu enerji aralığına, band aralığı denilmektedir. Değerlik bandı ve iletkenlik bandı arasındaki bu aralığa band aralığı ya da band eşiği, bu aralığın geçilmesi için ihtiyaç duyulan enerjiye ise band eşik enerjisi denir. Band eşik enerjisinin büyüklüğüne göre meddeler, iletken, yarı iletken ve yalıtkan olarak gruplandırılmaktadırlar.

Şekil 2.2’de orta büyüklükteki polimer molekülünde bağ ve antibağ orbitallerinin oluşumunu ve yalıtkanlar, metaller ve yarı iletkenlerin arasındaki farkı görsel olarak anlatan band diyagramı görülmektedir.



Şekil 2.2: Orta büyüklükte olan polimer molekülünde bağ ve anti bağ orbitallerinin oluşum şeması

## 2.2.1 İletim Mekanizması

### 2.2.1.1 Doping (Katkılama) İşlemi

Polimerler, elektronik yapısı bakımından yalıtkan veya yarı iletken özelliğe sahiptirler. Polimer zincirindeki konjuge bağlar, yapıdaki zincir boyunca

elektronların iletimini sağlayarak elektriksel iletkenliğin gösterilmesinde önemli rol oynar. Ancak konjuge sistem, yüksek iletkenlik için yeterli olamamaktadır.

Konjuge çift bağı polimerlerin iletkenliğini arttırmak için Doping işlemi uygulanır. Doping işleminde temel amaç örgüde elektron koparıp pozitif yüklü boşluk oluşturmaktır. Oluşturulan bu pozitif yüklü boşlukların yükseltgenmeylep-doping, negatif yüklü boşluklar oluşturup indirgenmeyle n-doping türü oluşturulabilir. Yarı iletkenlerde oluşan boşluklar, elektronun hareketinin (yani iletkenliğinin) artmasına neden olur. Başka bir deyişle, alıcı (akseptör) ya da verici (donör) maddenin polimer madde üzerine eklenmesidir. Kimyasal doping işleminde en çok kullanılan dopantlar;  $I_2$ ,  $AlCl_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $FeCl_4$ ,  $O_2$ ,  $WCl_6$ ,  $MOCl_5$ ,  $SbF_5$ ,  $AsF_5$ ,  $ZrCl_4$ ,  $Br_2$ ,  $IF_5$ 'dir.

Doping (katkılama) işleminde, polimer örgüsü içinde rahatlıkla hareket edebilecek zayıf bağlarla bağlı yük taşıyıcıları eklenebilmektedir. Böylelikle eklenen dopant polimer için istenen termal ve mekanik özelliklerin yanı sıra yüksek iletkenlik de kazandırmış olur (Matveeva 1996).

İnorganik maddeleri yarı iletken hale getirmek için kütlece %10 ila %50 arasında değişen parametrelerde dopant eklemek gerekliken, organik maddeler sınıfında yer alan polimerleri iletken hale getirmek için ppm düzeyinde dopant eklemek yeterli olur. Ancak polimer için dopant düzeyinin daha fazla eklenmesinin sonucunda ise yüksek iyonik yapı elde edilirken işlenebilme zorluğuyla karşılaşılabilir. (Syed ve Dinesan. 1991).

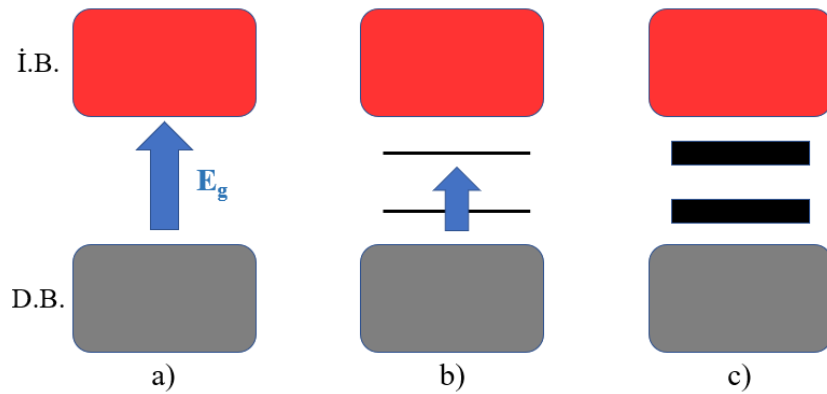
#### **2.2.1.1.1 Polaron, Bipolaron ve Soliton Yapılar**

Elektron verici/alıcı radikallerle veya indirgen/yükseltgen süstitüentlerle doping yapılarak polimerlerin iletkenlikleri birkaç kat arttırılabilir (Cataldo ve Maltese 2002). Katyon ve anyonları oluşturmak için elektrokimyasal yöntemle potansiyel uygulamak veya polimerin tuzunu hazırlamak için kimyasal yöntemle uygun bir reaktif kullanarak polimerin doping işlemi gerçekleştirilmiş olur.

Polimerin katkılama tekniğiyle iletkenliğini arttırmak için, katkılama sonucu iletkenlik ya da değerlik tabakalarının tam boş olmaması ya da tam dolu olması gerekmektedir (Khanna ve diğ. 2005). Polimerin ana yapısına katkılama işlemini yapmak için verilen elektrik yükü, polimerin elektronik halinde bir değişim sağlar. Bu değişimle birlikte yük boşluklarından bir tanesi açığa çıkar. Bunlar soliton ya da polaron (tek değerlikli), bipolaron (iki değerlikli) olarak bilinir (Rajapakse ve diğ. 2006).

Pozitif polaronlar (radikalik katyonlar) yükseltgenmeyle oluşurken, daha fazla yapılan yükseltgenmeyle bipolaron oluşmaktadır. Yani polaronların birbirleri arasındaki etkileşimleriyle bipolaronlar oluşmaktadır. Bunun sonucunda, iki radikal birleşerek bipolaronları oluşturur. İletkenliğe asıl katkıda bulunduğu bilinen bipolaronların olduğu bilinmekle beraber enerji konusunda da yeni oluşan bağ iki radikal katyonun bağlarından daha fazla kararlıdır. Bunun sebebi de bipolaronların sahip olduğu pozitif yüklerin hareketliliğinin daha fazla olmasıdır (Kulikov ve diğ. 2002).

Polimerin yükseltgenmesi devam ettirildiğinde de bipolaron bantlarının artmasıyla enerji seviyeleri üst üste gelerek, polimerin bant boşluğu küçülmeye başlar (Şekil 2.3). Bipolaron ve polaronlar elektrik alan içinde polimer zincirinde hareket edebilir ve böylelikle elektriksel iletkenlik elde edilmiş olur.

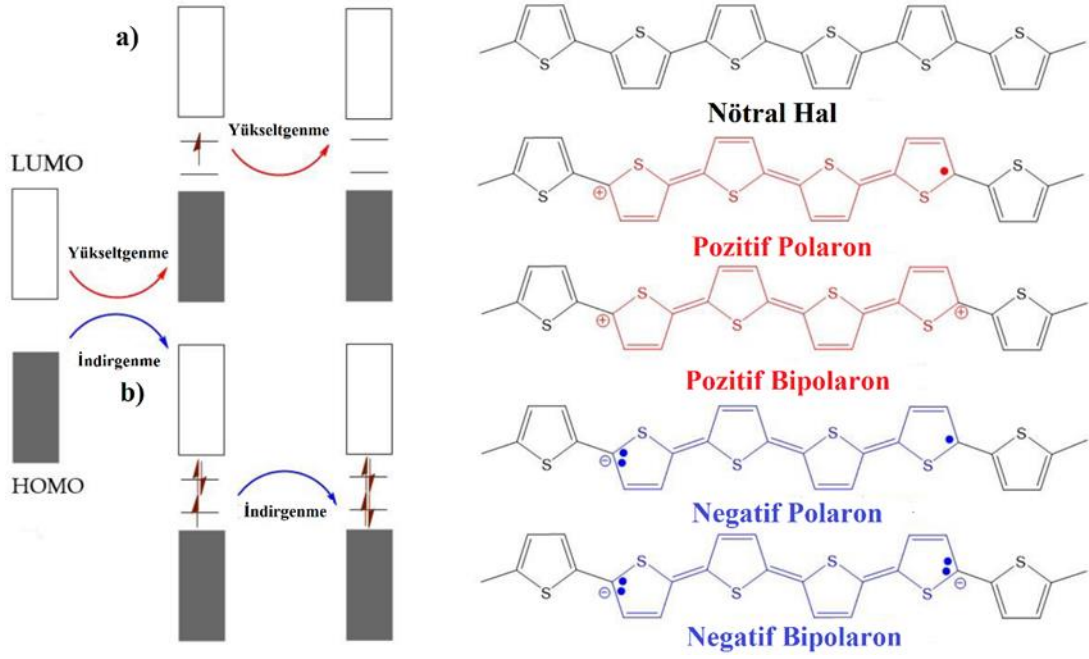


Şekil 2.3: a) Doplanmamış, b) Az doplanmış ve c) Çok doplanmış iletken

Polimerler, p-tipi katkılanarak pozitif polaron adı verilen radikal katyon oluşmaktadır. Polimer zincirinde kısmen delokalize olarak bulunan radikalik katyon, etrafındaki ortamın polarizasyonu nedeniyle kararlıdır (Freund ve Deore 2007).

Polimer zincirinin üzerinde var olan ikinci elektronun uzaklaşması ya da iki polaronun birleşmesinin sonucunda dikasyon meydana gelmektedir. İlk olasılıkta, iki polaron pozitif soliton şeklinde isimlendirilen dikasyon oluşturmak için birleşmektedir. İkinci olasılıkta ise, ikinci elektronun uzaklaşmasıyla farklı sonuçlar meydana gelebilmektedir. Bunlardan ilki, polimer zinciri üzerinde, farklı bir yerden hareket eden ikinci elektron yeni polaronu meydana getirir veya polaronun olduğu birimden gelerek bipolaron olarak gösterilen dikasyon oluşumuna neden olur. İki farklı polaronun meydana gelmesi, bipolaronun oluşumuna göre daha yüksek enerjili olduğundan yüksek miktarda doping yapıldığında bipolaron yapısının meydana gelmesi daha makuldür (Şekil 2.4).

N-tipi katkılamada, polimer zincirlerinin, elektrokimyasal veya kimyasal teknikle indirgenmesiyle polikarbonyum anyonların meydana gelir ve bu olayın sonrasında polimer matriksin içerisine yük dengeleyici katyonlar yerleşir. N-tipi katkılama işleminde iletkenliğin olması için ihtiyaç duyulan hareketli yük taşıyıcıları negatif yüklü soliton ve polaronlardır. Polimer zincirinin izomerizasyonu esnasında ise nötral soliton oluşmaktadır. Bu izomerizasyon esnasında, trans yapıdaki polimer zincirinin sahip olduğu konjuge karbon tek sayıda ise, bir tane  $\pi$  elektronu polimer zincirinin üzerinde eşleşmeden kalır. Böylece meydana gelen yapı nötral soliton ismine sahip olur (Chandrasekhar 1999; Le ve diğ. 2017).

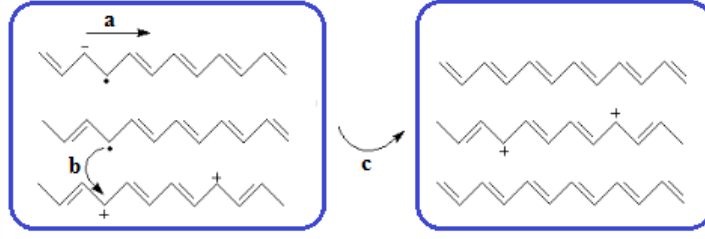


Şekil 2.4: Politiyofen zincirinin a) p-tipi doping b) n-tipi doping ile meydana gelen zincir yapısı ve bant teorisinin gösterimi.

### 2.2.1.2 Atlama (Hoping) İşlemi

Son yıllarda, iletken polimerle ilgili olarak iletkenliğin sadece uzun konjuge zincirlerin sayesinde oluşmadığı ve bu zincirdeki elektronik yükün hareketini de açıklayan bir başka etmenin olduğu bulunmuştur. Bunun adına da hopping (atlama) denilmiştir. Yük taşıyıcılarının bir molekül zincirinden diğerine doğru olan hareketine ve zincirler arasındaki olan yük transferine hopping olayı adı verilmektedir. Polimer zincirinde elektronik yükün hareketi üç farklı şekilde gerçekleşir:

- Kristal yapıda bir zincir üzerinde,
- Kristal yapıda bir zincirden başka bir zincire,
- Amorf bölgedeki bir zincirden başka bir zincire (Şekil 2.5).



Şekil 2.5: a) Kristal bir yapıda zincir üzerinde, b) Kristal bir yapıda zincirden zincire, c) Amorf bir bölgede zincirden zincire

### 2.3 Diazo Grup İçeren Polimerler

Azo polimerler, polimer matrisinde azo grubu bağlantısına (-N=N- bağı) sahip olan hem alifatik hem de aromatik polimerlerin sınıfıdır (Xie ve diğ. 1993). Çeşitli yönlerde imidler, esterler, üretanlar, eterler, organometalik ferrosen polimerler, polikarbonatlar, polisilikonlar ve poliasetilenler olarak konjuge polimerler gibi birçok farklı omurga kullanılmıştır (Zhao ve Ikeda 2009).

Azobenzen kromoforlarının yüksek termal kararlılığı ve fotokimyasal izomerizasyonu nedeniyle, azo polimerlerin çoğu alifatik azo bağı yerine aromatik azo grubu içerir. Hatta azo polimerler denilince bununla alakalı olarak ilk akla gelen azobenzen polimerler olmuştur.

Azobenzen içeren polimerler, görüntüleme sistemleri, telekomünikasyon teknolojileri, doğrusal olmayan optik cihazlar, optik anahtarlama sistemleri, hologramlar, yüzey kabartma ızgaraları, optik bilgi depolama ve benzeri özellikleri ve potansiyel teknolojik uygulamaları için araştırılmıştır. Bu uygulamaların çoğu, etkili fotoizomerizasyona ve foto-indüklenmiş anizotropiye sahip azobenzen kromoforu ile mümkün olmaktadır. Böylesi küçük bir molekülde fotokimyasal reaksiyonlar meydana gelir, ayrıca makromoleküller de meydana gelebildiği gözlenmiştir. Bu fotosensif kromofor, polimer omurgasına dâhil edildiğinde, kromofor foto-indüklenmiş konfigürasyonun değiştirilmesinin polimer zincirinin bir konformasyon değişikliğine neden olması beklenmiştir (Irie 1990). Ayrıca, iki uyarılmış azobenzen durumu arasındaki düşük enerji bariyeri, fotoizomerizasyonunun polimer omurgasında çalışmasını sağlar (Kumar ve Neckers 1989).



### 2.3.1 Aromatik Diazo Grup İçeren Polimerler

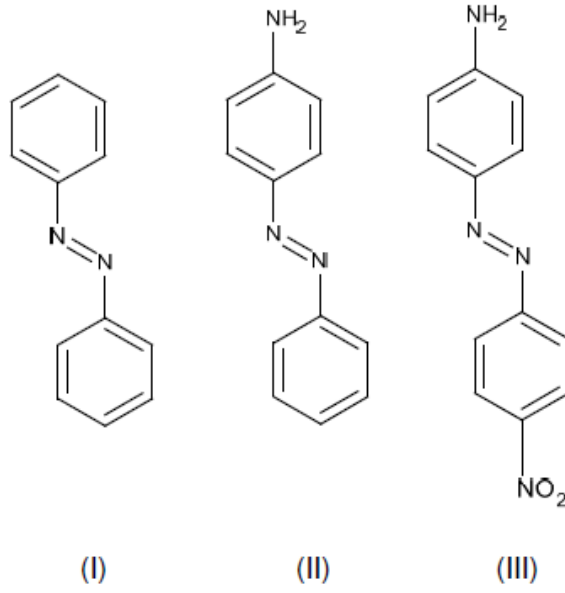
Polimerler ile katkılı veya işlevsel hale getirilen azobenzen bazlı kromoforlar, birçok araştırma alanında giderek daha fazla ilgi görmüştür (Halabieh ve diğ. 2004). Aromatik azo polimerleri rezonans ile stabiliteye bağlı olarak yüksek termal dirence sahiptir (Mooter ve diğ. 1997). Yan zincir veya ana zincirde azobenzen içeren polimerler, son yirmi yılda pek çok farklı yönüyle kapsamlı bir şekilde incelenmiştir (Yu ve Kobayashi 2010).

#### 2.3.1.1 Azobenzenler

Azobenzen, azo (-N=N-) bağı ile ayrılan iki fenil halkasının kimyasal bir bileşiğidir. Modern organik kimyanın başlangıcında, 1858'de Peter Griess tarafından keşfedilmiştir (Zollinger 1994). Genel olarak azobenzen, aynı zamanda "diazenler" olarak da adlandırılan farklı halka ikame desenleri ile çekirdek azobenzen yapısını sergileyen bileşiklerin sınıfını ifade eder. Tüm azobenzen molekülleri neredeyse aynı ortak özelliklere sahiptir. Konjuge  $\pi$  sisteminin güçlü elektronik absorpsiyonu en belirgin olanıdır. Bu bileşiklerin absorpsiyon spektrumu, UV'den görünür kırmızı bölgeye kadar her yerde bulunabilir ve halka ikame deseni ile absorpsiyon maviye ya da kırmızıya kaydırılarak ayarlanabilir. Renklerin kimyasal olarak ince ayarını ve boyalar ve renklendiriciler olarak kullanılmasını sağlamaktadır. Rijit kısmın uzunluğunun azobenzen moleküllerinin ağırlıklı olarak sıvı kristal (LC) sistemlerine olan ortalama çapına oranı olan rijit yapı ve büyük en boy oranı, onları sıvı kristal ortamlarda organize etmek için ideal kılmaktadır (Zhao ve Ikeda 2009).

Bu bileşiklerin en önemli karakteristik özelliklerden biri, foto kimyasal veya termal olarak cis-trans azobenzen izomerizasyonunun varlığıdır. Bu özellik, viskozite, kırılma indisi, iletkenlik, pH, çözünürlük, mekanik özellikler, polimer morfolojisi vb. gibi fiziksel ve kimyasal özellikleri de değiştirebilmektedir. (Izumi ve diğ. 2001).

Azobenzen molekülleri ( $n$ ,  $\pi^*$ ) ve ( $\pi$ ,  $\pi^*$ ) bağıl enerji düzenine göre azobenzen tipi moleküller, aminoazobenzen tipi moleküller ve psödo-stilbenler olarak üç sınıfa ayrılır (Şekil 2.6).



Şekil 2.6: Azobenzen (I), aminoazobenzen (II) ve pseudo-stilben (III) olarak sınıflandırılan azo moleküllerinin örnekleri

Molekülün spektroskopik karakteri azobenzene eklenen süstitüye bağlıdır. Herhangi bir ikame maddesi içermeyen azobenzen tipi moleküller, spektrumun görünür bölgesinde düşük yoğunluklu  $n-\pi^*$  bandı ve UV'de daha yüksek bir yoğunlukta  $\pi-\pi^*$  bandında gözlenir. Paralel veya orto pozisyonunda (aminoazobenzen tipi moleküller gibi) bir elektron grubu eklendiğinde,  $n-\pi^*$  ve  $\pi-\pi^*$  bantları birbirine yaklaşır. Bu nedenle de solvent polaritesine karşı hassas olmayan azobenzen tipi moleküller, amino grubunun eklenmesi ile solvent polaritesine hassas olabilmektedir. Bu tür moleküllerde absorpsiyon bantları polar olmayan solventlerde daha yüksek enerjiye ve polar solventlerde daha düşük enerjiye geçiş yapar. Pseudo-stilben tipi moleküller olarak 4 ve 4' azobenzen molekülü konumuna elektron-verici ve elektron-alıcı ikameleri ile birleştirmek, itme/çekme sistemi olarak adlandırılan asimetrik elektron dağılımı sergilemektedir. Bu tür bir sistemde,  $\pi-\pi^*$  absorpsiyon bandı,  $n-\pi^*$  'a doğru daha düşük enerjiye yönelir, yerel ortama çok duyarlıdır, doğrusal olmayan optik çalışmalar gibi bazı uygulamalarda kullanılmaktadır (Zhao ve Ikeda 2009). Farklı tipteki moleküllerin izomerizasyon kinetiği arasındaki bu önemli farklılıklar, çeşitli özelliklere sahip yeni tür azo polimerlerinin tasarlanmasını sağlar (Xie ve diğ. 1993).

## 2.4 İletken Polimerlerin Sentez Metotları

İletken polimerlere dönüştürülebilen polimerlerin sentezlenmesi için tekil bir yöntem yoktur. İletken polimerler, Witting, Horner ve Grignard reaksiyonları, polikondenzasyon prosesleri ve metal katalizli polimerizasyon teknikleri gibi geleneksel ve aynı zamanda spesifik yollar dahil olmak üzere standart polimerizasyon yöntemleri kullanılarak sentezlenebilir (Naarman 1987; Kulszewicz-Bajer ve diğ. 1996; Erdem ve diğ. 1996). Oksitleyici lewis asit katalizörleri ile oksidatif bağlanma, genellikle aromatik veya heterosiklik yapı bloklarına sahip polimerlere yol açar. İletken polimerler, aşağıdaki tekniklerden herhangi biri ile sentezlenebilir:

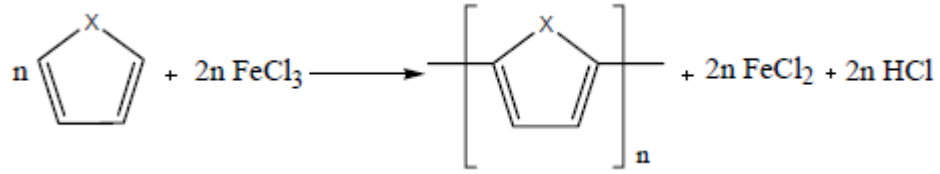
1. Kimyasal Polimerizasyon
2. Elektrokimyasal Polimerizasyon
3. Fotokimyasal Polimerizasyon
4. Metatez Polimerizasyon
5. Katılma Polimerizasyonu
6. Katı Faz Polimerizasyonu
7. Emülsiyon Polimerizasyonu
8. Plazma Polimerizasyonu
9. Piroliz

Yukarıdaki tüm kategoriler arasında kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyon teknikleri, iletken polimerlerin hazırlanması için kullanılan en yaygın yöntemlerdir (Kumar ve Sharma 1998).

### 2.4.1 Kimyasal Polimerizasyon

Kimyasal polimerizasyon, büyük miktarlarda iletken polimer elde edilmesi gerektiğinde kullanılan en yararlı yöntem çeşididir. Kimyasal polimerizasyonda, amonyum peroksidisülfat (APS), ferrik iyonlar, permanganat veya bikromat anyonlar veya hidrojen peroksit gibi nispeten güçlü kimyasal oksidanlar kullanılır. Bu oksidanlar, monomerlerin uygun çözelti içinde oksitlenmesini mümkün kılar ve kullanılan monomerlerin kimyasal olarak aktif katyon radikallerine yol açar.

Oksidanların saldırısı üzerine oluşan katyon radikalleri, monomer molekülleri ile reaksiyona girerek, oligomerler ve daha sonra polimerler verir. Kimyasal polimerizasyon, yığın çözelti içerisinde oluşur ve ortaya çıkan polimerler, çözünmeyen katı maddeler olarak çökelir. Bununla birlikte, iletken polimerin bir kısmı, çeşitli materyallerin yüzeyine kendiliğinden, polimerizasyon çözeltisine batırılabilir (Malinauskas 2001). Şekil 2.7'de beş üyeli heterosiklik bir bileşiğin  $FeCl_3$  ile oksidatif polimerizasyonu gösterilmiştir (Toshima ve diğ. 1995).



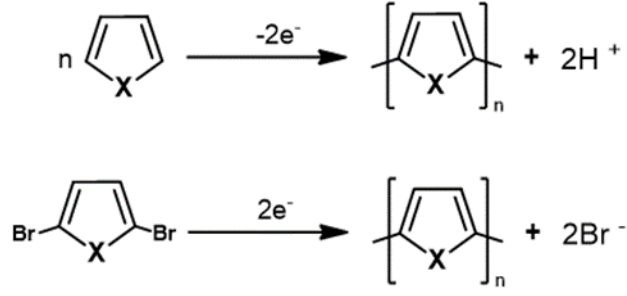
Şekil 2.7: 5 üyeli heterosiklik bir bileşiğin oksidatif polimerizasyonu

#### 2.4.2 Elektrokimyasal Polimerizasyon

Elektrokimyasal polimerizasyonda, radikal katyon veya anyon ile başlatılan iki elektrolitik arasında bağlantı oluşmakta ve radikal katyon, iki proton kaybıyla nötr bir dimer elde etmek için başka bir radikal katyon ile reaksiyona girmektedir. Oksitlenmiş dimer radikal katyonu tekrar bir trimer oluşturmak için saldırır ve yayılma polimer oluşturmaya devam etmektedir. Elektropolimerizasyon, elektrolitik ortamda elektrolitik çözünmez hale gelene ve elektrot yüzeyine çökeltinceye kadar ardışık elektrokimyasal adımlar ile ilerlemektedir (Roncali 1992).

Elektrokimyasal polimerizasyon genellikle üç teknikten birini kullanarak gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemler (i) sabit bir potansiyel (potansiyostatik), (ii) değişken bir akım ve voltaj (potansiyodinamik) ve (iii) sabit bir akım (galvanostatik) uygulanmasını içermektedir (Gvozdenović ve diğ. 2014). Elektropolimerizasyonu gerçekleştirmek için üç elektrot sistemi gereklidir. Bu elektrotlar karşıt elektrot (platin elektrot), referans elektrot ( $Ag/AgCl$ ) ve çalışma elektrodu (indiyum kalay oksit (ITO) kaplı cam yüzey) olarak bilinmektedir.

Poliheterosiklikler için elektrokimyasal sentez işlemi anodik ya da katodik şekilde yapılabilmektedir (Şekil 2.8).

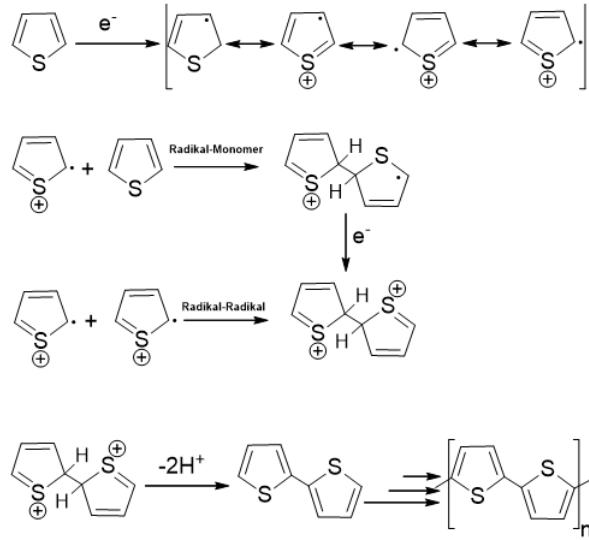


Şekil 2.8: Poliheterosikliklerin elektrokimyasal sentezinin gösterimi

Elektrokimyasal polimerizasyonun, kimyasal polimerizasyona göre avantajları şu şekilde verilebilir:

- i. Reaksiyon oda sıcaklığında gerçekleştirilebilir.
- ii. Homojen polimer ince filmler doğrudan elektrot yüzeyinde kullanılabilir.
- iii. Film kalınlığı, akım ve potansiyel değiştirilerek kontrol edilebilir.
- iv. Doping işlemi, ince film oluşumu sırasında aynı anda yapılabilir.
- v. Oluşan ürünlerin saf olmasının yanı sıra yan ürün oluşmamaktadır.
- vi. Kopolimerler kolaylıkla elde edilebilir.

Elektropolimerizasyon, reaktif radikal katyonlarını oluşturabilmek için potansiyel uygulanarak, içerisinde destek elektrolit olan çözelti içinde çözünmüş monomerin oksidasyonunu kapsar. Polimer oluşması için ilk yükseltgenmenin ardından iki yol vardır. İlk yolda, nötr monomer ve bir monomerin radikal katyonuyla çiftleşebilir ve ikinci yükseltgenmenin ardından iki proton kaybı olur, nötr dimer meydana gelir. Diğer yolda ise iki radikal katyonun birleşmesinden sonra iki proton kaybı olarak nötr dimer oluşur. Sonraki işlemde nötr dimer oksitlenmektedir. İletken çalışma elektrodunun yüzeyi üzerinde, elektroaktif polimer film birikene kadar bu işlem tekrardan gerçekleştirilir. İşte bu elektropolimerizasyon işlemi, Şekil 2.9'da da gösterildiği gibi ardışık adımlarla elektrokimyasal ve kimyasal olmak üzere birbiri ardını takip ederek ilerlemektedir.



Şekil 2.9: Tiyofenin elektrokimyasal sentez mekanizması

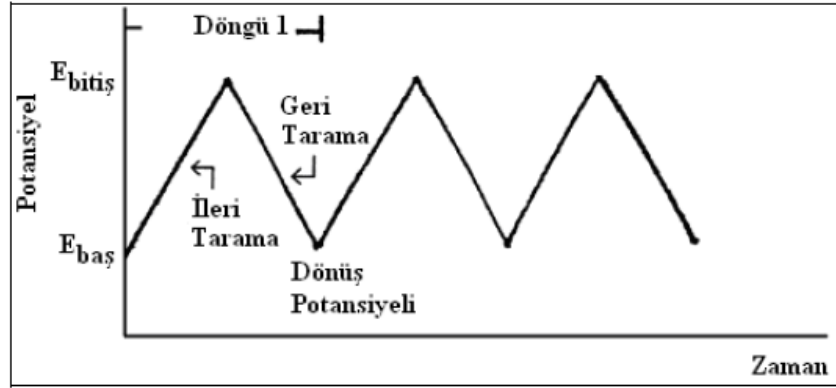
## 2.5 Voltametrik Metotlar

Voltametrik metotlar, akım ya da gerilim uygulanarak, dengedeki çözelti/elektrot sisteminin bozulan dengesinin, tekrardan dengeye gelebilmesi için gösterdiği davranışların incelendiği bir yöntemdir. Sistemin verdiği cevap, elektrotlardan birisine elektriksel bir etki yapılarak ölçülmektedir. Bu cevap sistem özellikleri hakkında bize bilgi verir. Genellikle elektrokimyasal yöntemlerde zaman, akım ve gerilim değerleri bulunmaktadır. Bu değerler de yöntemin adını bize söyler. Örneğin kronokulometri, voltametri ve kronoamperometri gibi tekniklerde sırayla zaman-yük, gerilim-akım ve zaman-akım değerleri arasındaki ilişki anlatılmaktadır.

Voltametrik metotlarda, çalışma elektrotu üzerinde, maddelerin yükseltgenmesi ya da indirgenmesinin sonucu olarak akım oluşmaktadır. Yükseltgenme nedeniyle meydana gelen akıma anodik akım, indirgenme nedeniyle de meydana gelen akıma ise katodik akım denir. Bu metotta bir maddenin elektrokimyasal davranışı hakkındaki araştırma, kullanılan çalışma elektroduna, uygulanacak gerilim aralığının sınırına, kullanılan destek elektrolite ve çözücü türüne bağlıdır (Özcan 2008).

### 2.5.1 Dönüşümlü Voltametri (CV) Metodu

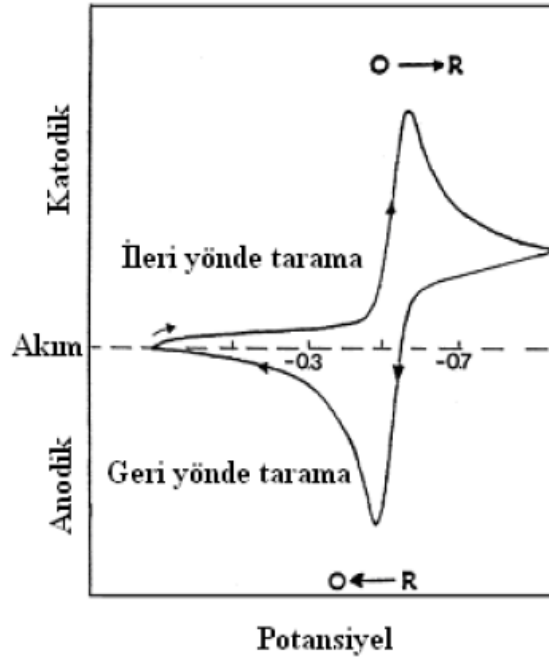
Elektrokimyasal yöntemlerden biri olan dönüşümlü voltametri metodu, en yaygın kullanılan metotlardan sadece biridir. Bu teknik, belirli bir tarama hızında çalışma elektroduna ileri ve geri yönde potansiyelin uygulanması anında akımın izlenmesi ilkesine dayanmaktadır. Şekil 2.10'da örneğe uygulanan potansiyelin, zamanla değişim grafiği görülmektedir.



Şekil 2.10: Potansiyel-Zaman değişimi

Potansiyel tarama işlemi, başlangıç ve bitiş potansiyelleri arasında gerçekleştirilmektedir. Bitiş potansiyeline erişildiğinde, aynı tarama hızıyla ilk tarama yönünün tersi yönünde bir tarama yapılmaktadır. Bu işlem  $E_{baş}$  ve  $E_{bitiş}$  arasında yapıldığında doğrusal taramalı voltametri ismini almaktadır. Ancak  $E_{bitiş}$  potansiyeline erişildikten sonra, aynı tarama yönünün tersi yönünde tarama yapılırsa dönüşümlü voltametri adını alır. Tersinir sistemlerde, eğer ki ileri taramada indirgenme oluyorsa, ters yöndeki taramada da yükseltgenme oluşmaktadır. Bir tersinir reaksiyonda konsantrasyon-pik akımı arasındaki ilişki Randles-Sevcik (Abruña, 1988) denklemiyle gösterilir (25 °C'de).

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} C_o^b A D^{1/2} \nu^{1/2}$$



Şekil 2.11: Tersinir  $O + ne^- \leftrightarrow R$  redoks reaksiyonu için karakteristik bir dönüşümlü voltamogram

Denklemden, “n” aktarılan elektron sayısını, “C<sub>o</sub>” elektroaktif türün başlangıçtaki derişimini ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ), “A” elektrotun yüzey alanını ( $\text{cm}^2$ ), “D” difüzyon katsayısını ve “v” pik akımın tarama hızını ( $\text{V}/\text{s}$ ) ifade eder. Denklemden de görüleceği üzere difüzyon kontrolünün olması için pik akımın tarama hızının kareköküyle doğru orantılıdır. Ancak polimerleştirme gerçekleştirildikten sonra, elektrot yüzeyine elektroaktif polimer kaplandığından, bu işlem için difüzyon kontrollü değil diyebiliriz.

Tersinir dönüşümlü voltamogramda katodik ve anodik pik akım değerleri birbirine eşittir (Şekil 2.11). Buna ek olarak bu piklerin potansiyelleri  $E_{pk}$  ve  $E_{pa}$  şeklinde gösterilecek olursa  $25^\circ\text{C}$ 'de  $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pk}$  olmak üzere, bir elektron için yaklaşık olarak  $60 \text{ mV}$  değerinde olacaktır. Ancak tersinir olmayan sistemlerde ise elektron transfer hızı yavaş olacağından dolayı  $\Delta E_p > 0.0592/n \text{ V}$  değerinde olacaktır.

Dönüşümlü voltametri metodunun avantajlarından biri de farklı tarama hızlarında gerçekleştirilebilmesidir. Böylelikle elektrot tepkimesiyle meydana gelen ara ürünlerin kararlılıklarıyla alakalı konular belirlenebilmektedir. Ayrıca difüzyon, adsorpsiyon ve elektron aktarım reaksiyonuna etkiyen kimyasal reaksiyon olayları da belirlenebilmektedir. Buna ek olarak da ileri ve geri tarama piklerinin yardımıyla



reaksiyon mekanizmayla ilgili bilgi alınabildiği gibi ileri yöndeki taramayla kinetik verileri de bulanabilmektedir (Soganci ve diğ. 2018)

### 2.5.2 Kronoamperometri (CA) Metodu

Akımı, zamanın bir fonksiyonu olarak ölçmek için kullanılan kronoamperometri metodu, polimerizasyonun kinetik ve özellikle de ilk basamakları incelemek için tercih edilen bir metottur (Janda ve Weber 1991). Uygulanan potansiyel, bir elektrokimyasal reaksiyona neden olmak için yeterince büyük olduğundan, akım zamanla değişir. Bu mevcut cevabın zamanın bir fonksiyonu olarak incelenmesi, kronoamperometri (CA) olarak adlandırılmaktadır. Kronoamperometri, difüzyon katsayılarını belirlemek, kinetik ve mekanizmaları araştırmak için faydalı bir araçtır.

Kronoamperometri metodunda akım, zamana bağlı takip edilmektedir. Bu metotta, temel olarak uygulanan potansiyele bağlı, akımın zamanın fonksiyonu olarak kaydedildiğinin unutulmaması önemlidir. Ama bu teknik uygulandıktan sonra elde edilen verilerin integraliyle, yükün zamana karşı değişimi de rahatlıkla takip edilebilmektedir. Bundan dolayı, alınan veriler kronokulometri olarak da değerlendirilebilmektedir.

Başka bir söyleyişle kronoamperometri, çalışma elektrodunda, uygulanan potansiyele bağlı meydana gelen faradaik süreçlerden kaynaklanan akımın zamanın bir fonksiyonu olarak gösterildiği elektrokimyasal bir tekniktir. Akım zaman eğrisi Cottrell denklemi olarak tanımlanmıştır.

$$I=nFACD^{1/2}\pi^{1/2}t^{-1/2}$$

Cottrell denkleminde, “n” transfer olan elektron sayısını, “F” Faraday sabini (96 487 C/mol), “A” elektrot alanını, “C” analit konsantrasyonunu (mol/cm<sup>3</sup>), “D” difüzyon sabitini (cm<sup>2</sup>/s), “t” potansiyel uygulandıktan sonraki geçen süreyi ifade eder.

## 2.6 Elektrokromizm

Elektrokromik özellikler, uygulanan bir potansiyel ile renk değiştirebilme yeteneği olarak tanımlanabilir. Yükseltgenme veya indirgenme üzerine, polimer filmin elektronik absorpsiyon spektrumları, ara durumların oluşumu nedeniyle değişir. Konjuge polimerler, akıllı pencereler, elektrokromik cihazlar, araç arka görüntüleri (Mortimer 1997), ekranlar, ışık yayan diyotlar gibi çeşitli elektronik uygulamalarda kullanılmalarını sağlayan elektrokromik özelliklere sahiptir.

Etkili bir elektrokromik polimer için aşağıdaki parametreler elde edilmelidir:

1. Redoks potansiyel penceresi küçük olmalıdır. Başka bir deyişle, polimer düşük potansiyelerde oksitlenmelidir (özellikle OLED uygulamaları için).
2. Optik absorpsiyon aralığı geniş olmalıdır.
3. Bant boşluğu enerji seviyesi ( $E_g$ ) düşük olmalıdır.
4. Renk değiştirme yeteneği hızlı ve sabit olmalıdır (akıllı pencereler için hızlı yanıt süreleri istenir).
5. Elektrokromik kontrast ve renklendirme verimliliği (optik yoğunluk özelliği) yüksek olmalıdır (Abidin ve diğ. 2014).

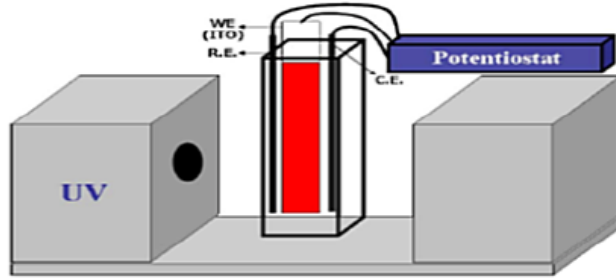
## 2.7 Elektrokromik Polimerlerin Çalışmalarındaki Deneysel Yöntemler

Çalışma elektroduna iletken polimer kaplanılarak yapılmaktadır. Genellikle çalışma elektrodu, esnek plastikten veya camdan üretilmektedir. Örneğin; flor katkılı kalay oksit, kalay katkılı indiyim oksit (ITO) veya antimon katkılı kalay oksittir. ITO üzerinde biriktirilen madde, monomer içermeyen çözelti içerisine alınır ve daha sonra da maddenin optik kontrast, spektroeletrokimya, tepki zamanı incelenmektedir.

### 2.7.1 Spektroelektrokimya

İletken polimerler, nötr durumda iken yalıtkandırlar ve iletkenlik bandı (LUMO) ile değerlik bandı (HOMO) arasındaki enerji boşluğuna (E<sub>g</sub>) sahiptirler. Polimer, doplandığında veya oksitlendiğinde yük taşıyıcılar (bipolaron ve polaron) ve düşük enerjili geçiş bandı oluşur. Böylelikle polimerin bant yapısı değişmektedir. Bunun sonucunda da polimerin iletkenliği artmaktadır.  $\pi$ - $\pi^*$  geçişinin belirlenebilmesi için, bant boşluğunun enerjisi hesap edildiğinde, bipolaronik ve polaronik geçişler spektrokimyasal sonuçların da yardımıyla hesaplanabilmektedir.

Potansiyostat cihazıyla, özel olarak tasarlanmış bir üç elektrotlu hücre kullanılarak, farklı potansiyel değerleri uygulanarak iletken polimerin UV spektrumu elde edilir. Genellikle referans elektrot olarak bir gümüş tel, karşıt elektrot olarak bir platin tel ve çalışma elektrotu olarak da ITO cam kullanılır (Şekil 2.12). Tipik polimer numuneleri, şeffaf ITO cam üzerinde potansiyostatik olarak biriken ince filmlerdir.



Şekil 2.12: Spektroelektrokimya cihazının temsili gösterimi

### 2.7.2 Elektrokromik Karşıtlık

Elektrokromik karşıtlık, elektrokromik materyaller hakkında fikir sahibi olmak için kullanılan en önemli etkidir. Genel olarak, elektrokromik materyalin en yüksek geçirgenliğe sahip olduğu dalga boyunda ölçülmektedir (% $\Delta$ T). Potansiyostat ve UV-Vis cihazları birlikte kullanılarak, polimerin optik kontrast değeri, maksimum dalga boyundaki yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri uygulanarak belirlenir. UV-Vis cihazından alınan verilere göre optik kontrast değeri hesaplanır.

### 2.7.3 Tepkime Zamanı (Switching Time)

Tepki zamanı, elektrokromik malzemenin geçirgen ve renkli hali arasındaki ihtiyaç duyulan zamandır. Bir bakıma renk değiştirme zamanı olarak değerlendirilebilir. Bu değişken, değiştirilebilen ayna ve dinamik ekran gibi uygulamalarda önemli bir parametredir. Elektrokromik malzemelerin tepkime hızını değiştiren birden fazla etken vardır. Bunlar, elektroaktif iyonların erişilebilirliği (ince filmlerde iyon difüzyonu), uygulanan potansiyel büyüklüğü, elektrolitin iyonik iletkenliği, filmin kalınlığı ve ince filmlerin morfolojisi şeklinde söylenebilmektedir.

Polimer filmin tepkime zamanını saptayabilmek için kronoamperometrik çift potansiyel tekniği uygulanır. Buna göre polimerin maksimum dalga boyundaki yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri, 10 saniye aralıklarla uygulanır ve polimerin maksimum kontrastının gözlemlendiği dalga boyunda belirlenen potansiyel aralığındaki tepki süresi hesaplanabilir.

## **3. MATERYAL VE YÖNTEM**

### **3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler Ve Cihazlar**

#### **3.1.1 Kimyasal Maddeler**

Çalışmada monomerleri sentezlemek için kullanılan kimyasal maddelerin tamamı analitik saflıktadır. 4-nitrobenzoik asit, sodyum hidroksit (Tekkim), glikoz, potasyum klorür (KCl), asetik asit (CH<sub>3</sub>COOH), tiyonil klorür (SOCl<sub>2</sub>), trietilamin (TEA), n-hekzan, diklorometan (DCM), asetonitril (ACN), 9H-karbazol-9-etanol, kloroform (CHCl<sub>3</sub>), (E)-1,2-bis(4-chlorophenyl)diazene, tetrahidrofuran (THF), Bis(triphenylphosphine) palladium(II) dichloride, boron trifluorit dietil eterat (BFEE), lityum perklorat (LiClO<sub>4</sub>), tetrabütülamonyum hegzaflo-rofosfat (TBAPF<sub>6</sub>) (Aldrich) kullanılmıştır.

#### **3.1.2 Kullanılan Cihazlar**

##### **3.1.2.1 Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)**

Sentezlenen monomerlerin karakterizasyonu FT-IR spektrumları, bilgisayar denetiminde Perkin Elmer (USA) model FT-IR cihazı kullanılarak yapılmıştır.

##### **3.1.2.2 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)**

Sentezlenen monomerlerin NMR karakterizasyonları Bruker Ultra Shield Plus ile yapılmıştır ve CDCl<sub>3</sub> çözücüsü kullanılarak <sup>1</sup>H-NMR spektrumları incelenmiştir. Kimyasal kayma (δ) değerleri, tetrametilsilan referans alınarak verilmiştir.

### 3.1.2.3 Elektrokimyasal Polimerizasyon Hücresi

Polimerin, elektrokromik özelliklerini ve redoks davranışlarını incelemek amacıyla karşıt ve çalışma elektrotları sırasıyla, indiyum tin oksit (ITO, Delta Tech. 8–12  $\Omega$ , 0,7 cm x 5 cm) kaplı cam ve platin elektrot kullanılmıştır. Gümüş tel (R=1mm) ise referans elektrot olarak kullanılmıştır.

### 3.1.2.4 Potansiyostat

Ivium Compactstat Potansiyostat cihazı, polimer filmlerin sabit potansiyel veya çoklu döngü elektroliz işlemlerinin hazırlanmasında kullanılmıştır.

### 3.1.2.5 UV-VIS Spektrofotometresi

Spektroelektrokimya çalışmaları, polimer filmlerin elektrokromik özelliklerinin araştırılması için Agilent 8553 UV-Vis spektrofotometrisinden yararlanılarak incelenmiştir.

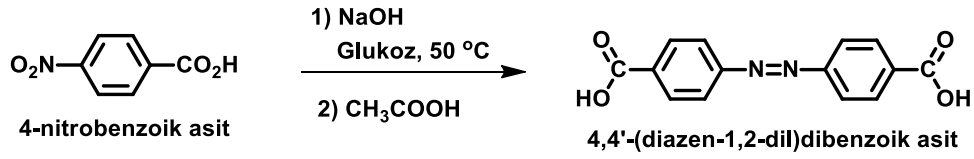
## 3.2 Deneysel Çalışma

### 3.2.1 CDA'nın Sentezi (bis(2-(9H-karbazol-9-il)etil) 4,4'-(diazen-1,2-dil)dibenzoat)

- 4,4'-(diazen-1,2-dil)dibenzoik asit Sentezi

13 g (0,79 mol) 4-nitrobenzoik asite, 50 g (1,25 mol) sodyum hidroksitin 250 mL saf sudaki çözeltisi içerisinde, 50 °C sıcaklıkta karıştırma işlemi uygulanmıştır. Bunun üzerine yavaşça, 100 g glukozun 150 mL distile sudaki çözeltisi eklenir. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğuduğunda 8 saat boyunca havalandırılarak kuvvetli bir şekilde karıştırılır. Çözelti, seyreltik asetik asit ile asitlendirildikten sonra kırmızı renkli çözeltiyi almak için asit uzaklaştırılır ve distile suyla yıkanıp, sıcak potasyum karbonat çözeltisi içinde çözülür. %57 verimle, Şekil

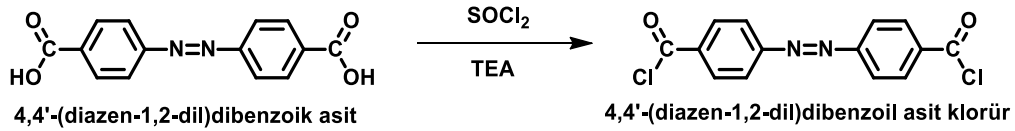
3.1’de gösterilen 4,4'-(diazen-1,2-dil)dibenzoik asit maddesi sentezlenmiştir. Erime noktası ise 300 °C’nin üzerinde ölçülmüştür (Ak ve diğ. 2014).



Şekil 3.1: 4,4'-(diazen-1,2-dil)dibenzoik asit sentez şeması

- **4,4'-(diazen-1,2-dil)dibenzoil asit klorür Sentezi**

2 g (0,0074 mol) 4,4'-(diazen-1,2-dil)dibenzoik asit 50 mL hacimli balona alınır ve üzerine 8 mL tiyonül klorür (SOCl<sub>2</sub>) ve 0,1 mL trietil amin (TEA) eklenir. Bu işlem gerçekleştirilirken reaksiyondan argon gazı geçirilerek, ortamın uygun şartlara gelmesi sağlanmıştır ve reaksiyon sıcaklığı 65 °C’ye getirilerek, berrak bir çözelti elde edilene kadar 2 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon sıcaklığı, oda sıcaklığına geldikten sonra gece boyunca karıştırıldı. Çözelti süzülerek n-hekzan ile yıkama yapıldı. Oluşan kırmızı renkli kristaller vakumda kurutuldu. Şekil 3.2’de sentez şeması verilen 4,4'-(diazen-1,2-diy)dibenzoil asit klorür, %78 verimle elde edildi. Erime noktası 161 °C olarak ölçülmüştür (Ak ve diğ. 2014)

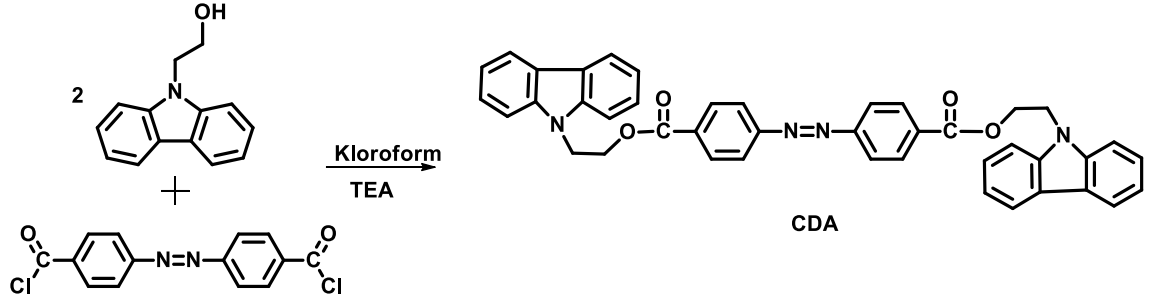


Şekil 3.2: 4,4'-(diazen-1,2-dil)dibenzoil asit klorür sentez şeması

- **CDA’nın Sentezi (bis(2-(9H-karbazol-9-il)etil) 4,4'-(diazen-1,2-dil)dibenzoat)**

0,5 g (1,6x10<sup>-3</sup> mol) 4,4'-(diazen-1,2-dil)dibenzoil asit klorür, 60 mL kloroform içerisinde çözüldü ve 100 mL’lik damlatma hunisine alındı. 0,69 g (3,26x10<sup>-3</sup> mol) 2-(9H-karbazol-9-il)etanol ise 100 mL’lik çift boyunlu balona alınarak, 0,45 mL TEA ile çözüldü. Daha sonra da balonun sıcaklığı 100 °C sıcaklığına getirilerek, damlatma hunisi bu çift boyunlu balona bağlandı ve çözeltinin yavaş yavaş damlaması sağlandı. Çözelti bir hafta boyunca karıştırıldı. Kloroformun fazlası vakum altında uzaklaştırıldı ve balon, -24 °C ortam şartlarında 24 saat

bekletildi. Buzluktan çıkarılan çözelti süzülerek saf suyla yıkandı. Turuncu renkli ürün, %25 verimle elde edildi ve erime sıcaklığı 257-259 °C arasında ölçüldü (Şekil 3.3).

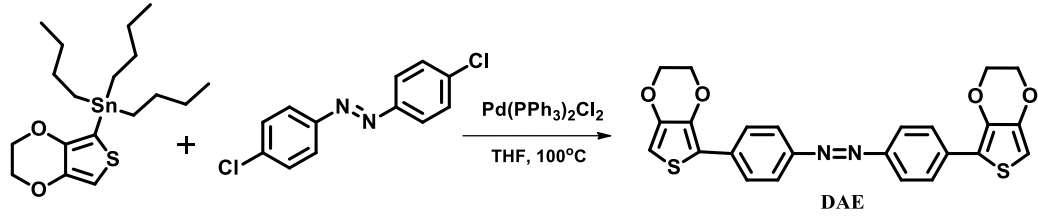


Şekil 3.3: CDA sentez şeması

### 3.2.2 DAE'nin Sentezi (1-(4-(2,3-dihidrotyieno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)fenil)-2-(4-(2,3-dihidrotyieno[3,4-b][1,4]dioksin-7-il)fenil)diazen)

(1-(4-(2,3-dihidrotyieno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)fenil)-2-(4-(2,3-dihidrotyieno[3,4-b][1,4]dioksin-7-il)fenil)diazen) sentezi için gerekli giriş maddeleri olan (E)-1,2-bis(4-klorofenil)diazen ve tribütül(2,3-dihidrotyieno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)stannane literatürde belirtildiği gibi sentezlenmiştir (John and Lin 2017; Wong ve diğ. 2008). DAE monomerini sentezlemek için, 0,305 g ( $1,215 \times 10^{-3}$  mol) (E)-1,2-bis(4-klorofenil)diazen ve 1,05 g ( $2,43 \times 10^{-3}$  mol) tribütül(2,3-dihidrotyieno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)stannane 100 mL THF içerisinde çözündürüldü ve reaksiyon 30 dakika boyunca argon gazı atmosferinde karıştırıldı. Oda sıcaklığında, argon gazı atmosferinde iken reaksiyona, 0,06 g ( $0,086 \times 10^{-3}$  mol)  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  ilave edildi. Reaksiyonun sıcaklığı 100 °C'ye getirilerek 15 saat boyunca karıştırıldı. Daha sonra oda sıcaklığına gelen çözülden alınan kiremit renkli katı, kolon kromatografisine (elüent: hekzan-diklorometan karışımı (1:3, v/v)) tabi tutuldu. %86 verimle 0,4833 g kiremit rengi elde edilen monomer, 233-235 °C sıcaklığında bir erime noktasına sahip olduğu tespit edildi. Elde edilen DAE monomerine ait sentez şeması Şekil 3.4'de belirtildiği gibi gerçekleştirildi.





Şekil 3.4: DAE sentez şeması

### 3.3 İletken Polimerin Elektrokromik Özellikleri

#### 3.3.1 Dönüşümlü Voltametri (CV)

Referans elektrot olarak gümüş tel, karşıt elektrot olarak Pt tel ve çalışma elektrodu olarak ITO cam kullanılan hücrede,  $10^{-3}$  M CDA monomeri ve destek elektrolit olarak 0,1 M lityum perklorat ( $\text{LiClO}_4$ ) varlığında, çözücü olarak asetonitril (ACN) / bor triflorür dietil eterat (BFEE) (3:1, v/v) kullanılarak 250 mV/s tarama hızı uygulandı. Polimerin sentezi ise -0,7 ile 1,4 V aralığında gerçekleştirildi. Elektrolizin ardından film, kullanılan destek elektrolit ve reaksiyona girmeyen monomerin fazlasından kurtulmak amacıyla ACN ile yıkandı.

Elde edilmiş olan DAE monomeri  $10^{-3}$ M, destek elektrolit olarak 0,1 M tetrabutilamonyum hekzaflorofosfat ( $\text{TBAPF}_6$ ) ve çözücü olarak diklorometan (DCM) varlığında polimerleştirildi. Dönüşümlü voltametri tekniği ile -0,5 ile 1,5 V aralığında 250 mV/s tarama hızında tarama yapılıp ve renk değişimleri kaydedildi.

#### 3.3.2 Spektroelektrokimya Çalışmaları

Spektroelektrokimya bant aralığı ve enerjisi, yükseltgenmeyle meydana gelen ara bantların durumu gibi, polimerin elektronik yapısı ve polimer hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlar. Bu tür çalışmalarda, referans elektrot olarak gümüş tel, karşıt elektrot olarak Pt tel ve çalışma elektrodu olarak da ITO cam elektrot kullanılmıştır. Potansiyostat cihazıyla farklı potansiyel uygulanan iletken polimerin UV spektrumu, uygulan her potansiyel değeri için alınarak spektroelektrokimyasal deneyler yapılmıştır.

### 3.3.2.1 In-Situ Polimerizasyon

Çalışmada, CDA monomeri, LiClO<sub>4</sub>/ACN içerisinde +1,3 V sabit potansiyel uygulanarak polimerleştirilirken aynı zamanda her 10 saniyede bir spektrofotometrede absorbans değişim grafikleri alınmıştır. Elde edilen verilerle polimerizasyon ilerleyişi hakkında inceleme yapılmıştır. Aynı işlem DAE monomeri için TBAPF<sub>6</sub>/DCM varlığında her 10 saniyede bir +1,5 V sabit potansiyel uygulanarak gerçekleştirildi.

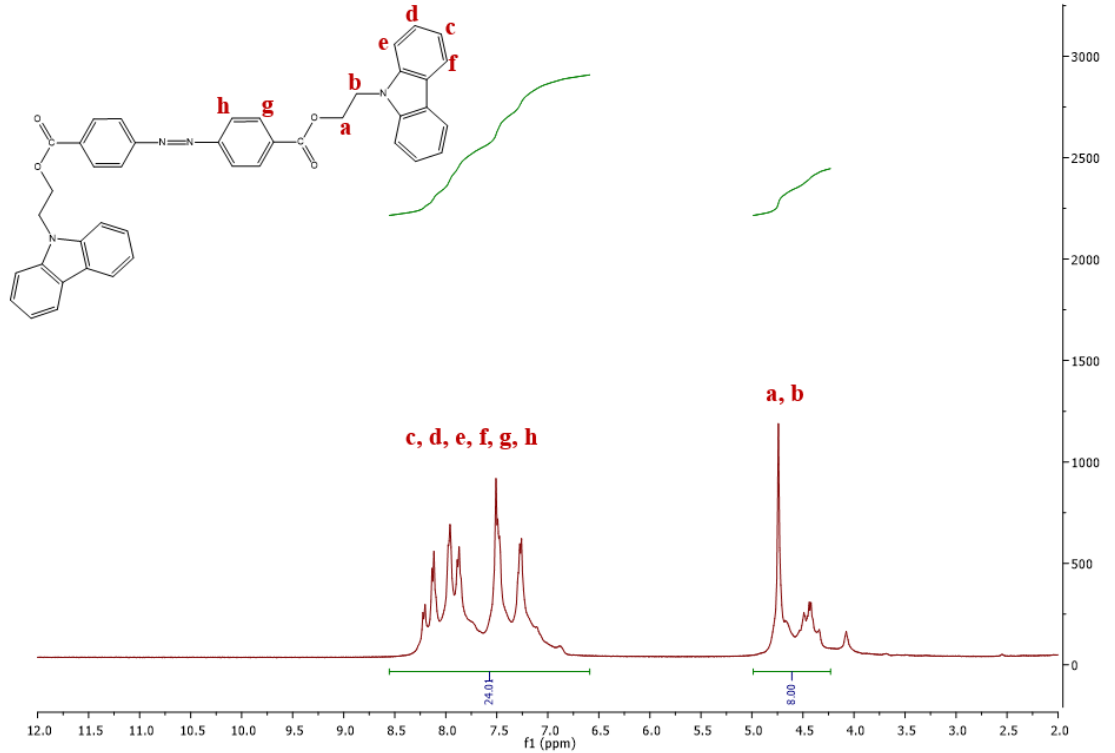
### 3.3.2.2 Tepki Süresi

Elektrokromik bir polimer için keskin bir renk değişimi yeteneği ve hızlı tepki süresi çok önemlidir. Kronoamperometrik çift potansiyel yöntemi, polimer filmin tepki süresini saptayabilmek için uygulandı. Her 10 saniyede bir, polimer filmin nötral ve tamamen oksitlenmiş halleri arasında potansiyel verildi. Seçilen maksimum dalga boyunda p(CDA) için 10 saniyede bir 0,0 V ve +1,5 V potansiyel uygulandı. Aynı işlem, p(DAE) için maksimum dalga boyu seçilerek 5 saniyede bir -0,5 V ve +1,5 V potansiyelleri uygulanarak gerçekleştirildi. Absorbans zaman ve akım zaman grafikleri çizildi.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

### 4.1 CDA Monomerinin <sup>1</sup>H-NMR ve FT-IR Karakterizasyonu

Sentezlenen turuncu renkli monomerin yapısı, <sup>1</sup>H-NMR spektrumu aracılığıyla karakterize edildi. Şekil 4.1’de verilen <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda, solvent olarak CDCl<sub>3</sub> kullanıldı ve kimyasal kayma (δ) değerleri ise tetrametilsilan referansına göre verildi. <sup>1</sup>H-NMR ve FT-IR sonuçları incelendiğinde, CDA monomerinin başarıyla sentezlendiği görülmüştür.

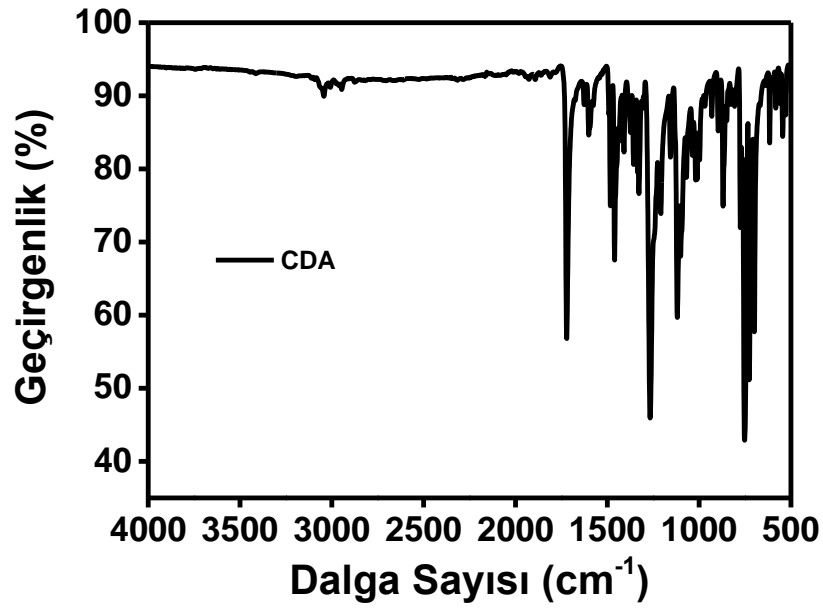


Şekil 4.1: CDA monomerinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, 25 °C, in CDCl<sub>3</sub>), δ<sub>H</sub>/ppm: 4,74 (s, 8H, H<sub>a</sub> ve H<sub>b</sub>), 7,27 (m, 4H, H<sub>c</sub>), 7,51 (m, 4H, H<sub>d</sub>), 7,87 (d, 4H, H<sub>e</sub>), 7,96 (d, 4H, H<sub>f</sub>), 8,21 (d, 4H, H<sub>g</sub>), 8,12 (d, 4H, H<sub>h</sub>).

Monomerin IR spektrumu incelenerek ve CDA'nın FT-IR spektroskopisi Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Buna göre, giriş maddelerinin bağlandığı yerlerdeki -OH

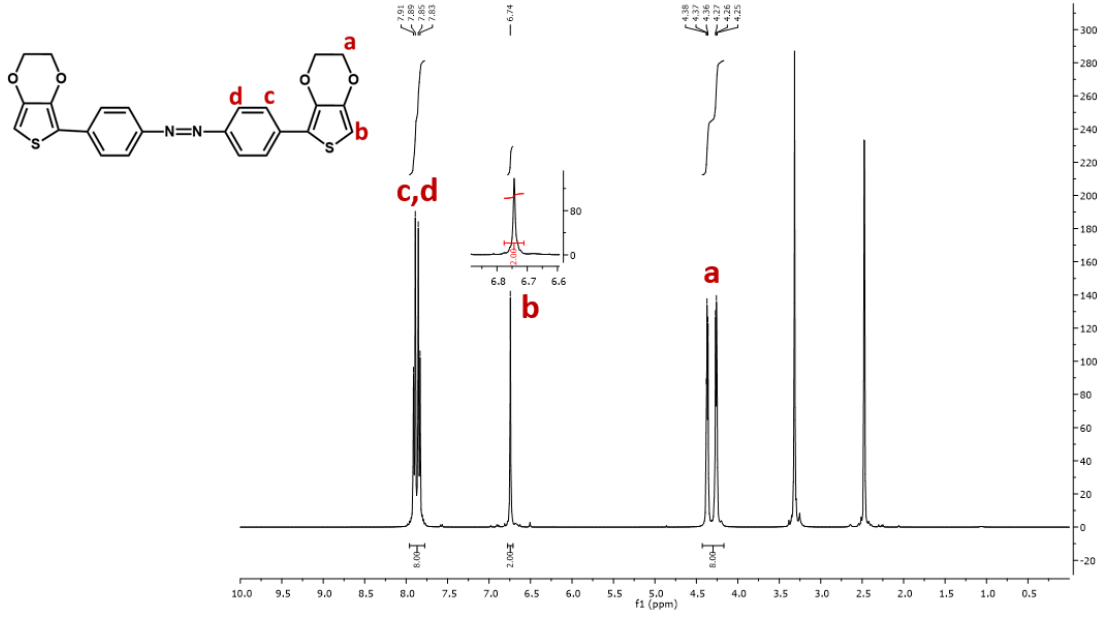
ve -Cl uçlarının FT-IR spektrumunda olmadığı gözlenmiştir. Ayrıca monomerin elde edildiğine dair spektrumda, giriş maddelerinin bağlanma yeri olan, ester piki de 1722  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Tüm bunların yanı sıra alkil zincirleri 1459  $\text{cm}^{-1}$ , aromatik halkaya bağlı -N=N- bağı 3000  $\text{cm}^{-1}$  ve bu aromatik halkalar ise parmak izi bölgesinde 750  $\text{cm}^{-1}$ 'de verdiği değerlerle varlıkları kanıtlanmıştır. Karbazol için olan spesifik absorpsiyon pikleri ise 1462  $\text{cm}^{-1}$  ve 1262  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir.



Şekil 4.2: CDA'nın FT-IR spektrumu

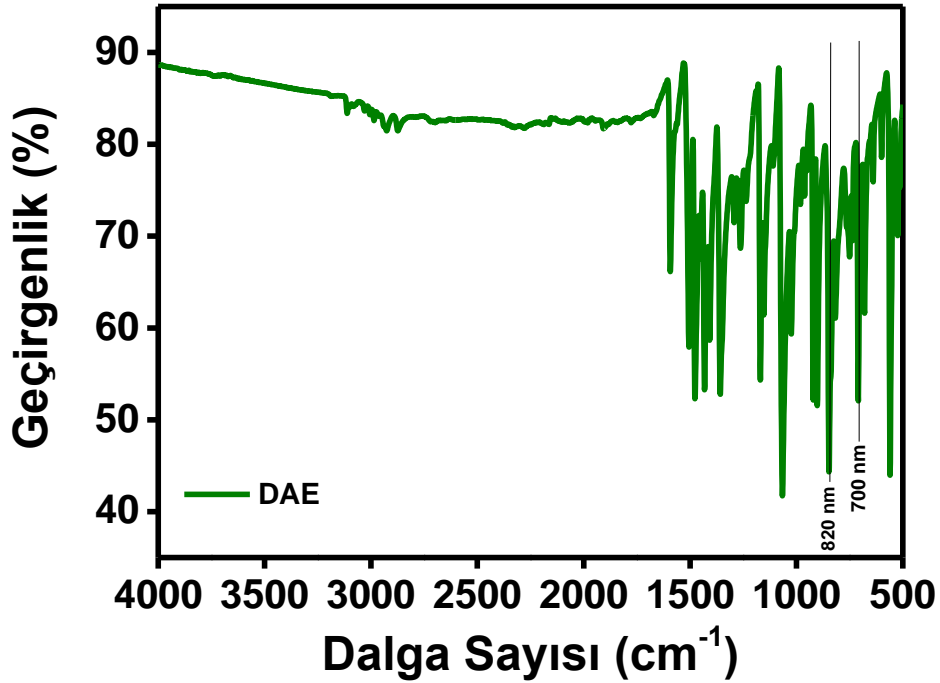
#### 4.2 DAE Monomerinin <sup>1</sup>H-NMR ve FT-IR Karakterizasyonu

Elde edilen kiremit renkli DAE monomerine ait H pikleri ve bu piklerin integralleri Şekil 4.3'de verilmiştir. <sup>1</sup>H-NMR ve FT-IR sonuçları incelendiğinde, DAE monomerinin başarıyla sentezlendiği görülmüştür.



Şekil 4.3: DAE monomerine ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, 25 °C, in  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$ : 4,25–4,38 (m, 8H,  $\text{H}_a$ ), 6,74 (s, 2H,  $\text{H}_b$ ), 7,83-7,91(m, 8H,  $\text{H}_c$  ve  $\text{H}_d$ ).



Şekil 4.4: DAE monomerine ait FT-IR spektrumu

Şekil 4.4'deki DAE monomerinin FT-IR spektrumu incelendiğinde, aromatik halkaya bağlı  $-\text{N}=\text{N}-$  bağı  $3000\text{ cm}^{-1}$ , EDOT'a ait, eter için  $1070\text{ cm}^{-1}$  ve tiyofen için

ise 1400 ve 1595  $\text{cm}^{-1}$  spesifik pikleri gözlenmiştir. Bunun yanı sıra giriş maddelerinden kaynaklı aromatik halkaya bağlı -Cl pikinin parmak izi bölgesinde sivri bir pik vermemesi, monomerin elde edildiğini göstermiştir.

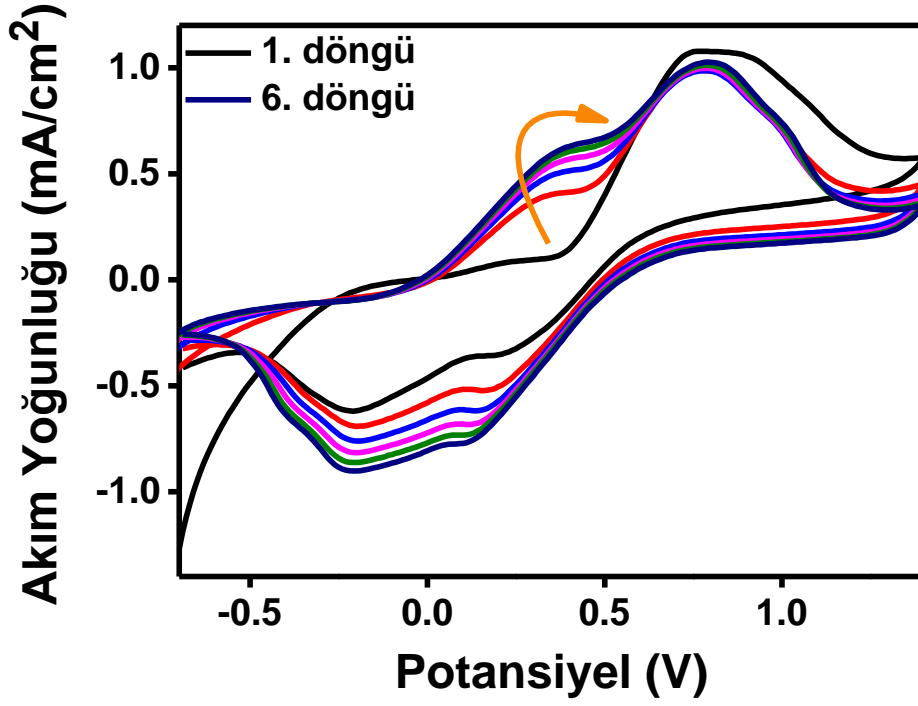
### **4.3 p(CDA) ve p(DAE) Polimerlerinin Elektrokimyasal ve Elektrokromik Özellikleri**

#### **4.3.1 Dönüşümlü Voltametri Grafikleri**

##### **4.3.1.1 pCDA'nın Dönüşümlü Voltametri Grafiği**

Dönüşümlü voltametri tekniği, iletken polimerler için kullanışlı ve çok popüler bir yöntemdir. Bu yöntem, elektrokimyasal işlemlerin karakterizasyonunda ve elektrokimyasal reaksiyon mekanizmaların bulunmasında kullanılmaktadır.

Şekil 4.5'de CDA monomerinin, 0,1 M  $\text{LiClO}_4$  varlığında ACN/BFEE çözeltisi içinde -0,7 ile 1,4 V potansiyel aralığında, 250 mV/s tarama hızında alınmış dönüşümlü voltametri grafiği gösterilmektedir. CV grafiği incelendiğinde, CDA monomerinin onset (başlangıç) potansiyeli +0,39 V'ta gözlenirken, katyon radikalini oluşturan pik, ilk anodik tarama esnasında +0,75 V'ta gözlenmiştir. Karbazol radikal katyonunun kararsız olmasından kaynaklı, dikarbonilleri üreten başka bir katyon radikaliyle beraber, bir çift elektron verme isteği göstermektedir. Bu birleşme reaksiyonları, perkarbazil başına iki proton kaybı ihtiva etmektedir. Polimerin oksidasyon piki, potansiyel devam ettikçe +0,31 V'ta gözlenmiştir. İndirgenme sırasında ise redüksiyon pik değerleri sırasıyla söylenecek olursa, -0,21 ve +0,11 V'ta gözlenmiştir. Akım değerlerinin, her bir döngüde artış göstermesi, polimer filminin elektrot yüzeyinde oluşturulduğunu ve polimerin elektrot yüzeyine iyi bir şekilde bağlandığını ve elektroaktif olduğunu göstermektedir.

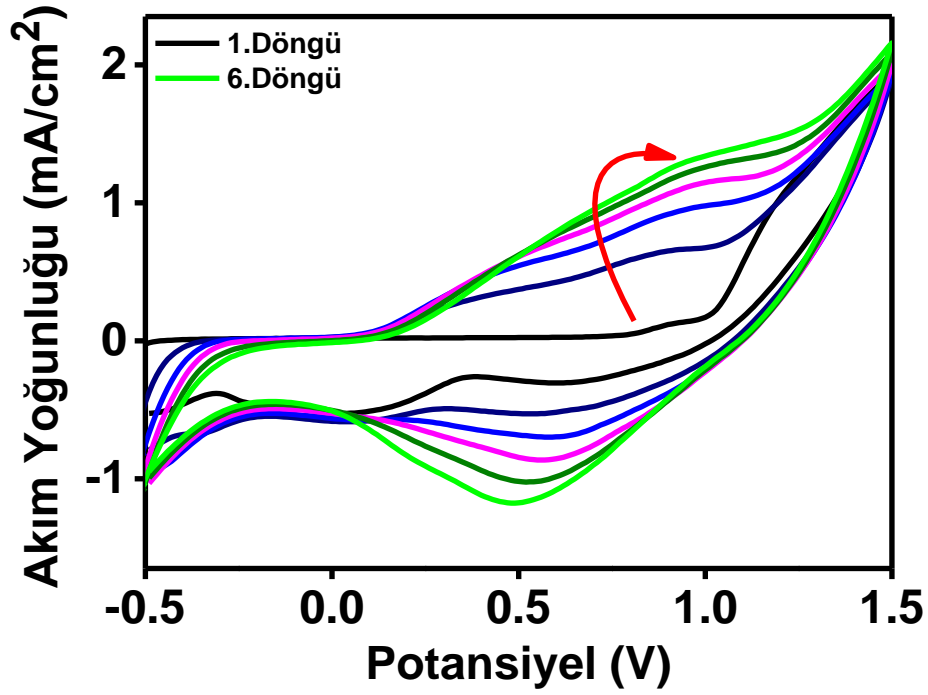


Şekil 4.5: CDA'nın LiOCl<sub>4</sub>/ACN-BFEE içeren hücrede 250 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltametri grafiği

Dönüşümlü voltametri yöntemiyle, ITO cam üzerinde kaplanan polimer, monomer içermeyen çözelti destek elektrolit içinde indirgenmiş halde şeffaf renkte, yükseltgenmiş halde ise açık yeşil bir renkte olduğu gözlenmiştir.

#### 4.3.1.2 pDAE'nin Dönüşümlü Voltametri Grafiği

Elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi, daha önceki bölümde anlatıldığı şekilde uygulanmıştır. DAE'nin yükseltgenme ve indirgenme davranışı 0,1 M TBAPF<sub>6</sub>/DCM içerisinde CV tekniğiyle incelenmiş ve Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Aynı şekilde DAE monomerinin de onset potansiyeli incelendiğinde +0,97 V'ta olduğu görülmüştür. Ayrıca polimerin oksidasyon piki +0,6 V ve +1,0 V aralığında gözlenirken redüksiyon piki ise +0,45 V'ta olduğu görülmüştür.



Şekil 4.6: DAE'nin TBAPF<sub>6</sub>/DCM içeren hücrede 250 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltametri grafiği

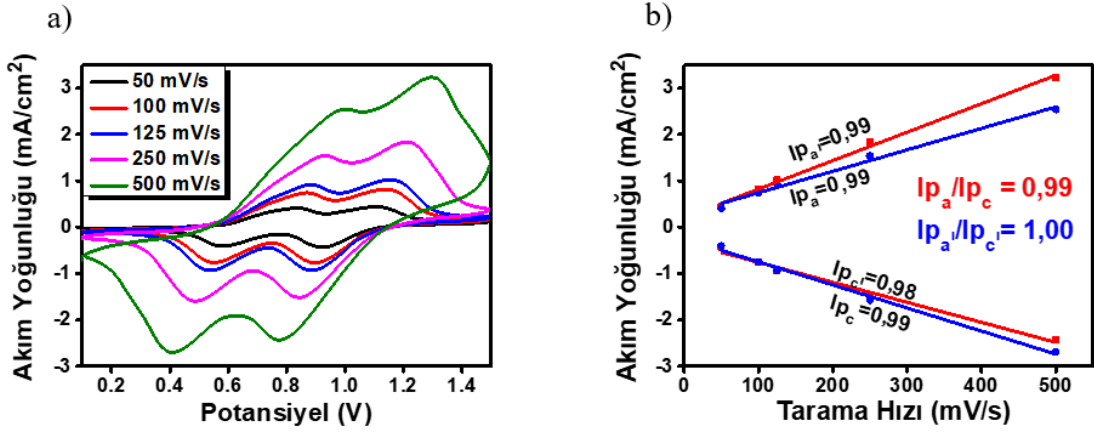
### 4.3.2 Tarama Hızına Bağlı Pik Akım Değeri

#### 4.3.2.1 pCDA'nın Tarama Hızına Bağlı Pik Akım Değeri

Tarama hızına bağlı pik akım değerlerini incelemek için pCDA'nın +1,3 V sabit potansiyelle polimer filmi hazırlanıp, monomer olmayan DCM/TBAPF<sub>6</sub> içindeki farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltametri alındığında, Şekil 4.7'de görüldüğü şekilde olduğu bulunmuştur.

pCDA farklı tarama hızlarında, ikişer tane oksidasyon ve redüksiyon pikine sahip olduğu gözlenmiştir. Şekil 4.7'de görüldüğü üzere katodik ve anodik pik akım değerleri, tarama hızının fonksiyonuna doğrusal olarak bir bağımlılık göstermektedir. Buna göre yüksek tarama hızlarına dahi çıkıldığında elektrokimyasal işlemin difüzyon kontrollü olmadığı ve tersinir bir reaksiyon olduğu kanıtlanmıştır.



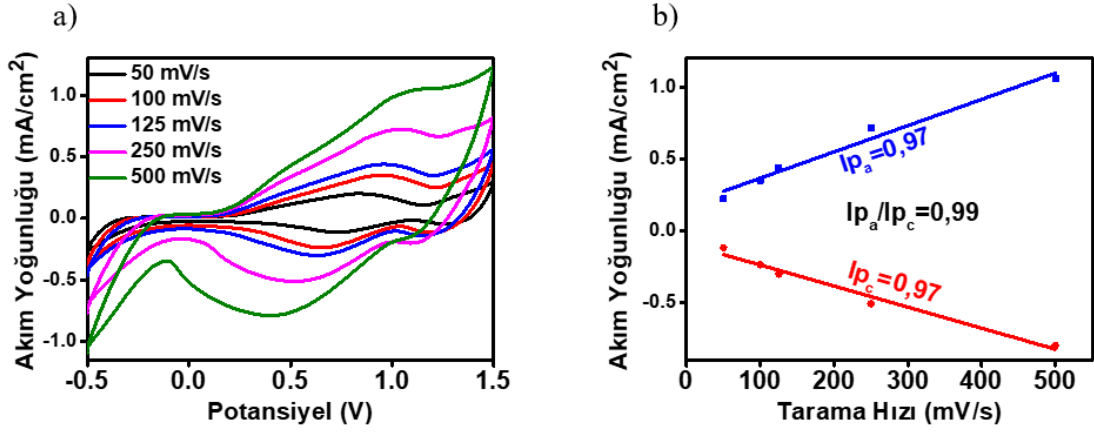


Şekil 4.7: a) pCDA'nın farklı tarama hızlarında, 0,1 M LiOCl<sub>4</sub>/ACN çözeltisi içindeki CV grafiği b) pCDA'nın hem tarama hızı hem de pik akım yoğunluğu arasındaki doğrusal ilişki grafiği (I<sub>pa</sub>: oksidasyon pik akım yoğunluğu, I<sub>pc</sub>: redüksiyon pik akım yoğunluğu)

#### 4.3.2.2 pDAE'nin Tarama Hızına Bağlı Pik Akım Değeri

pDAE'nin tarama hızına bağlı pik akım değerlerini öğrenmek için +1,5 V sabit potansiyel verilerek polimer film hazırlanıp, monomer bulundurmeyen TBAPF<sub>6</sub>/DCM ortamında, farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltametri alındığında, Şekil 4.8(a)'da görüldüğü gibidir.

pDAE'nin farklı tarama hızlarında vermiş olduğu oksidasyon ve redüksiyon pikleri gözlenmiştir. Katodik ve anodik pik akım değerleri, tarama hızının fonksiyonuna doğru orantıda olduğunu göstermektedir (Şekil 4.8(b)). Buna göre yüksek tarama hızlarına çıkılsa dahi tersinir bir reaksiyon olduğu ve elektrokimyasal işlemin difüzyon kontrollü olmadığı kanıtlanmıştır.



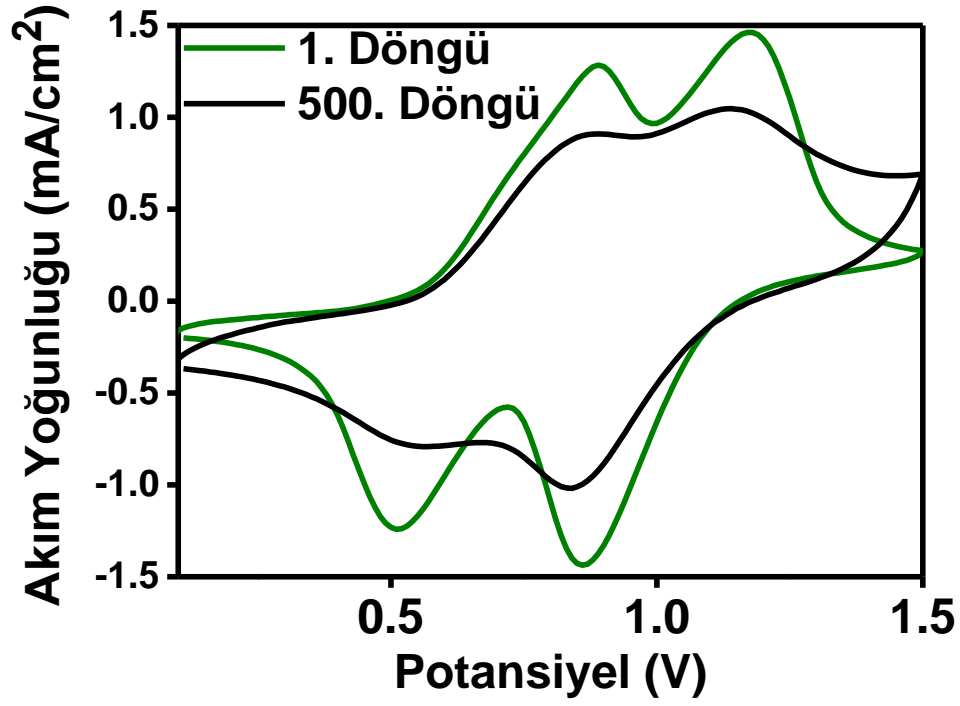
Şekil 4.8: a) pDAE'nin farklı tarama hızlarında, 0,1 M TBAPF<sub>6</sub>/DCM çözeltisi içindeki CV grafiği b) pDAE'nin hem tarama hızı hem de pik akım yoğunluğu arasındaki doğrusal ilişki grafiği

### 4.3.3 Polimerlerin Elektrokimyasal Kararlılıkları

#### 4.3.3.1 pCDA'nın Elektrokimyasal Kararlılığı

Elektrokimyasal kararlılık, aktif redoks çiftinin deforme olmasının sonucunda, elektroaktivitede ve dolayısıyla elektrokromik kontrasttaki azalmayla ilişkilidir. Polimerin elektrokimyasal kararlılığını incelemek için dönüşümlü voltametri tekniği kullanılmıştır.

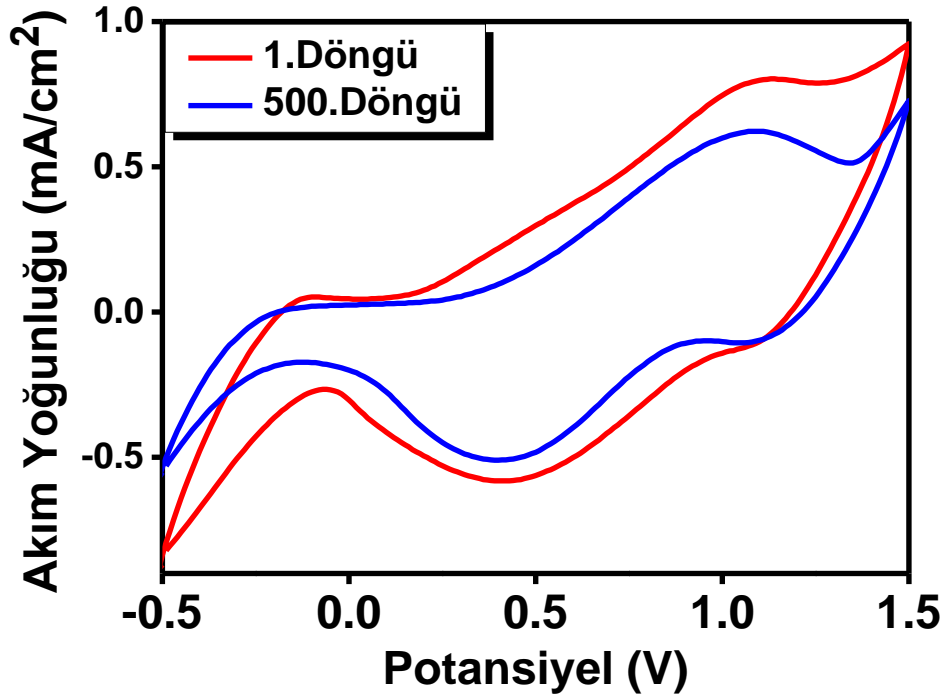
Monomer bulunmayan çözücü-destek elektrolit sisteminin içerisine, pCDA için 500 mV/s tarama hızında +0,1 V ile +1,5 V potansiyel aralığındaki kararlılık analizi uygulanmıştır. 500 döngüden sonra bile polimer film, Şekil 4.9'da da görüldüğü gibi sadece %21,7'lik bir alan kaybına uğramıştır. Bu sonuç da elektrokimyasal kararlılığın, sürekli döngü süresince iyi olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.9: 500 mV/s tarama hızındaki, +0,1 V ile +1,5 V aralığında 0,1 M LiClO<sub>4</sub>/ACN içerisinde ITO elektrot üzerine kaplanmış polimer filmin elektrokimyasal kararlılığı

#### 4.3.3.2 pDAE'nin Kararlılığı

pDAE, monomer bulundurmeyen çözücü-destek elektrolit sistemine alınarak, +0,1 V ve +1,5 V potansiyel aralığında 500 mV/s tarama hızındaki kararlılık analizi yapılmıştır. Polimer film 500 döngünün sonunda, Şekil 4.10'da görüldüğü üzere %27'lik bir alan kaybına uğramıştır. Bu sonuç da polimer filmin iyi bir kararlılığa sahip olduğunu göstermiştir.

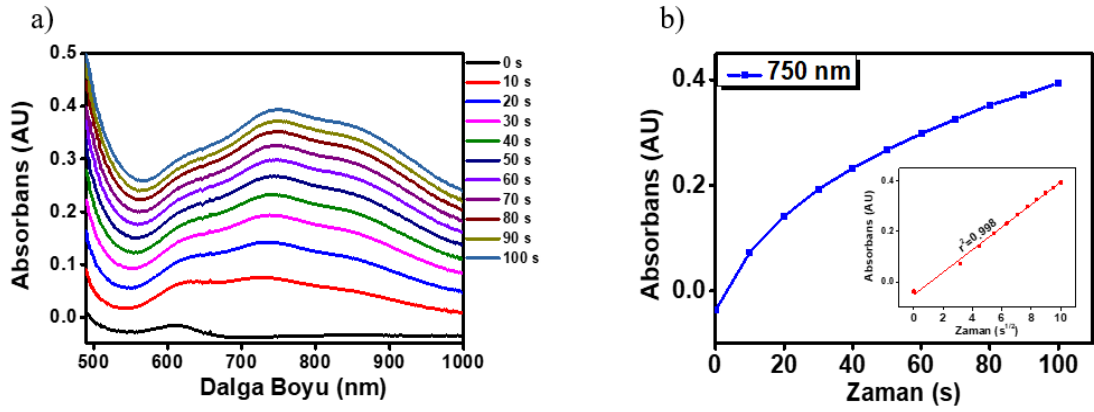


Şekil 4.10: 500 mV/s tarama hızında, -0,5 V ve +1,5 V aralığında 0,1 M TBAPF<sub>6</sub>/DCM içerisinde ITO elektrotta kaplanan polimer filmin elektrokimyasal kararlılığı

#### 4.3.4 In-Situ Polimerizasyon

##### 4.3.4.1 pCDA'nın In-Situ Polimerizasyon Grafiği

+1,3 V sabit potansiyel verilerek çözücü-elektrolit çiftiyle, ACN içinde in-situ polimerleşmesi gerçekleştirilmekle beraber her 10 saniyede bir de UV-Vis spektrumları alınmıştır (Şekil 4.11).



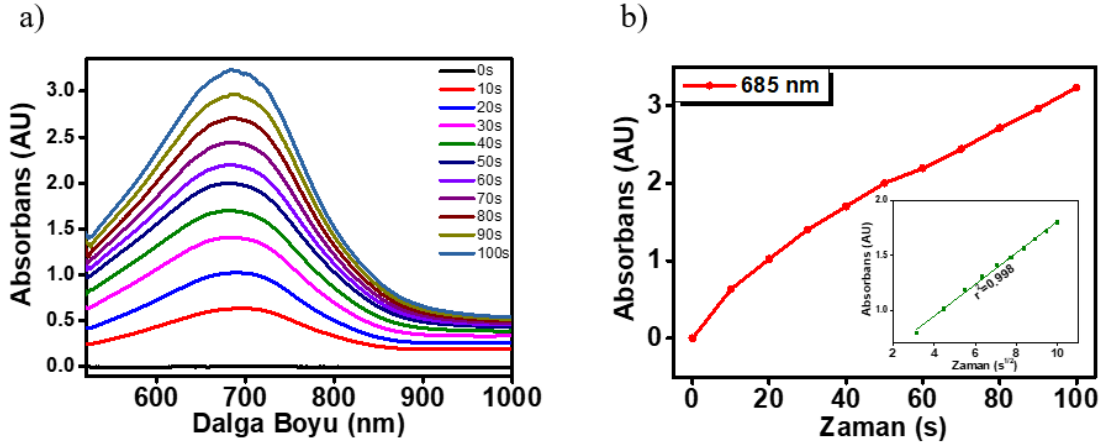
Şekil 4.11: CDA'nın +1,3 V'daki in-situ elektrokimyasal polimerizasyonu a) LiClO<sub>4</sub>/ACN içerisinde kaydedilen absorbans b) Polimerizasyon sırasında LiClO<sub>4</sub>/ACN içerisinde 750 nm'deki dalga boyudur. Eklenen şekil ise zamanın kareköküyle kaydedilen absorbans değişimini temsil eder.

Şekil 11(a)'da farklı saniyelerde LiClO<sub>4</sub>/ACN için kaydedilen maksimum absorbans değeri 750 nm'dir. Şekil 11(b)'de ise çözücü ortamında absorbansın, zamanın kareköküyle doğrusal olarak arttığı gözlenmiştir. ACN çözücüsü içindeki p(CDA)'nın 100 s boyunca, absorbansta lineer artışın gözlenmemesinin sonucunda, polimerizasyon işleminin difüzyon kontrollü olduğu anlaşılmıştır.

#### 4.3.4.2 pDAE'nin In-Situ Polimerizasyon Grafiği

Polimerik filmler, etkili bir halde elektriksel ve optik özellikleri birçok elektrokimyasal ve in-situ yöntemleriyle kolay bir şekilde araştırılabilen iletken substratlarda elektro-sentezlenebilirler.

DAE 0,1 M TBAPF<sub>6</sub>/DCM çözücü sisteminin içerisinde, 10 saniyede bir +1,5 V sabit potansiyel uygulayarak UV-Vis spektrofotometrede in situ elektrokimyasal polimerizasyonu araştırılıp, absorpsiyona karşı dalga boyu grafiği çizilmiştir (Şekil 4.12(a)). Polimer, elektropolimerizasyon ile 685 nm'de uzun bir absorpsiyon bandı göstermekle beraber zamanla doğru orantılı olarak elektrot yüzeyine kaplanan polimer miktarı da artmıştır ve buna bağlı olarak absorbans değerleri de artmıştır. Buna ek olarak da polimerin absorpsiyon spektrumu, zamanın kareköküyle orantılı lineer artış gösterdiği gözlenmiştir. Bu da DAE'nin polimerleşirken, difüzyon kontrollü olduğu sonucunu göstermiştir (Şekil 4.12(b)).



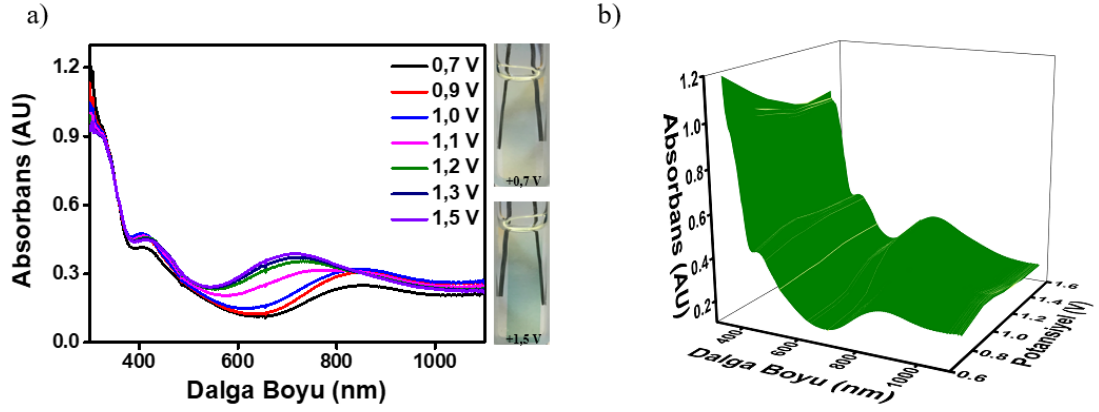
Şekil 4.12: a) DAE'nin +1,5 V'da TBAPF<sub>6</sub>/DCM içerisindeki elektrokimyasal polimerizasyonu b) Polimerizasyon sırasında TBAPF<sub>6</sub>/DCM içerisinde 685 nm'deki dalga boyudur. İçe eklenen şekil ise zamanın kareköküyle kaydedilen absorpsiyon değişimini temsil eder.

### 4.3.5 Spektroelektrokimyasal Özelliklerine İlişkin Grafikler

#### 4.3.5.1 pCDA'nın Spektrokimyasal Özelliğine Ait Grafiği

Spektroelektrokimyasal çalışmalar, ITO cam elektrot üzerinde elektropolimerizasyonla oluşturulan polimerin gerilim değişimlerinin etkisiyle optik özelliklerinin değişimlerini izlemek için yapılmıştır. Polimer filmin UV-Vis görünür bölge absorpsiyon spektrumlarını elde etmek için polimer filmle kaplanmış olan ITO elektroda spektroelektrokimyasal hücre içerisinde farklı gerilim değerleri uygulanmıştır. Şekil 4.13'deki grafikler, +0,7 V ile +1,5 V aralığındaki potansiyel değişimleriyle elde edilen UV spektrumlarıyla oluşturulmuştur.

Polimerin  $\pi$ - $\pi^*$  geçişini gösteren dalga boyu ( $\lambda_{max}$ ) 307 nm olarak saptanmıştır. Şekil 4.13(a)'da pCDA'nın monomer olmayan ACN çözeltisindeki spektrokimya çalışması, +0,7 V ile +1,5 V aralığında potansiyeller uygulanarak çalışılmıştır ve elde edilen maksimum kontrasttaki dalga boyu da 650 nm olarak belirlenmiştir. Bant boşluğu ise 2,96 eV olarak hesaplanmıştır. pCDA'nın redoks renkleri, yükseltildiğinde şeffaf ve indirildiğinde açık yeşil renkte olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.13: pCDA'nın a) LiClO<sub>4</sub>/ACN içinde +0,7 V ile +1,5 V arasındaki elektrokimyasal spektrumların 2D görüntüsü ve renk değişimleri b) LiClO<sub>4</sub>/ACN içinde +0,7 V ile +1,5 V arasındaki elektrokimyasal spektrumlarının 3D görüntüsü

Kolorimetri yöntemi, çalışmada kullanılan elektrokromik bileşiklerin renklerini belirlemek için kullanılmıştır ve bu renkleri matematiksel olarak açıklayabilmek için L(parlaklık), a(reng tonu), b(doygunluk) değerlerinden yararlanılmıştır (Tablo 4.1).

Tablo 4.1: pCDA'nın renk değerleri

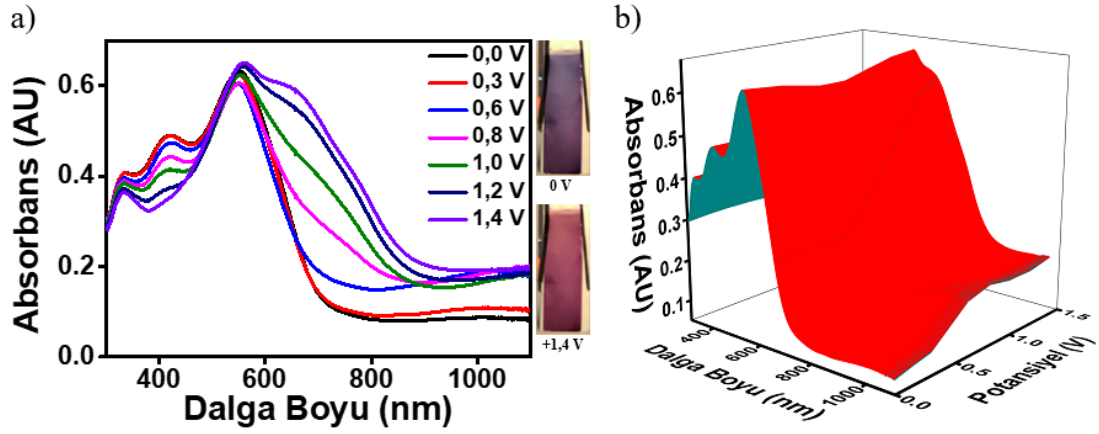
Potansiyel	L	a	b
0,7 V	86	-5	4
1,5 V	74	-21	7

İletken polimerler ve kullanım alanları için önemli olan özelliklerden biri de HOMO-LUMO enerji seviyeleridir. pCDA'nın ACN çözücü ortamında HOMO enerjisi, Ag/Ag<sup>+</sup> referans elektroduna karşılık gelen onset potansiyeli kullanılarak, -4,117 eV olarak bulunmuştur. LUMO enerjisi ise bant boşluğu değeri ve HOMO enerjisinden yararlanılarak -7,077 eV olarak hesaplanmıştır.

#### 4.3.5.2 pDAE'nin Spektrokimyasal Özelliğine Ait Grafiği

pDAE film 0,1 M TBAPF<sub>6</sub> içeren DCM çözücüsü içerisindeki elektrolit sisteminde ITO elektrotta uygulanan 1,5 V sabit potansiyelle elektrokimyasal yolla sentezlenmiştir. 0 V ile +1,4 V potansiyelleri arasında monomersiz 0,1 M TBAPF<sub>6</sub>/DCM çözücü ortamında UV-Vis spektrumları alınıp,  $\pi$ - $\pi^*$  geçişlerinin maksimum dalga boyu ( $\lambda_{max}$ ) ölçülmüştür. Buna göre elde edilen Şekil 4.14'deki

spektroelektrokimya grafiğinde de görüldüğü gibi  $\pi-\pi^*$  geçişlerine ait maksimum dalga boyu ( $\lambda_{\max}$ ) 423 nm olarak ve elde edilen maksimum kontrasttaki dalga boyu da 710 nm olarak belirlenmiştir. Bant boşluğu enerjisi ( $E_g$ ) de 2,93 eV olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.14: pDAE'nin a) TBAPF<sub>6</sub>/DCM çözütüsü içinde 0 V ile +1,4 V arasındaki elektrokimyasal spektrumların 2D görüntüsü ve renk değişimleri b) TBAPF<sub>6</sub>/DCM içinde 0 V ile +1,4 V arasındaki elektrokimyasal spektrumlarının 3D görüntüsü

Tablo 4.2: pDAE'nin renk değerleri

Potansiyel	L	a	b
0 V	29	34	-34
1,4 V	35	42	5

pDAE için HOMO enerji seviyesi -4,489 eV bulunurken LUMO enerji seviyesi -7,419 eV olarak hesap edilmiştir. Elde edilen polimerin kolorimetrik değerleri ise Tablo 4.2'de gösterildiği gibidir.

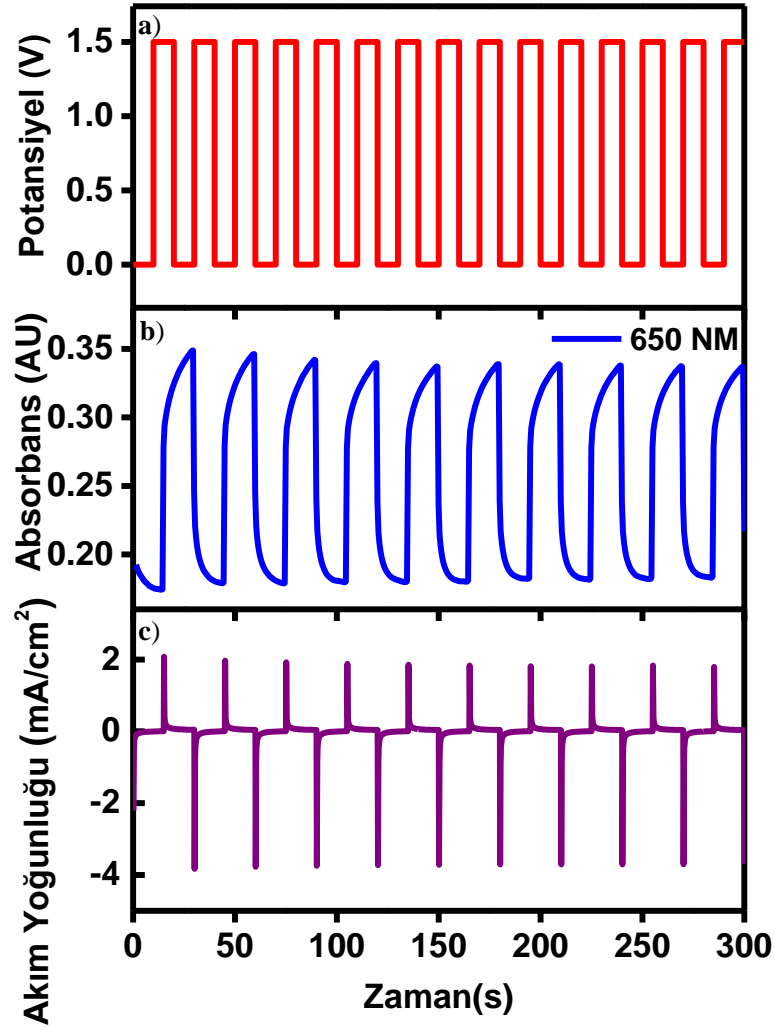
### 4.3.6 Tepki Zamanı

#### 4.3.6.1 pCDA'nın Tepki Zamanı

Potansiyostat ve UV-Vis cihazları birlikte kullanılarak, polimerlerin önemli özelliklerinden biri olan renk değiştirme zamanı, kare dalga yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. pCDA'nın optik kontrast (%  $\Delta T$ ) ve renk değiştirme zamanının değerleri, polimerin maksimum dalga boyundaki yükseltgenme ve indirgenme



potansiyelleri 15 s aralıklarla uygulanarak belirlenmiştir. pCDA'nın LiClO<sub>4</sub>/ACN çözeltisi içinde 650 nm'deki tepki süresi 3,5 s, optik kontrastı ise %27,8 olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.15).

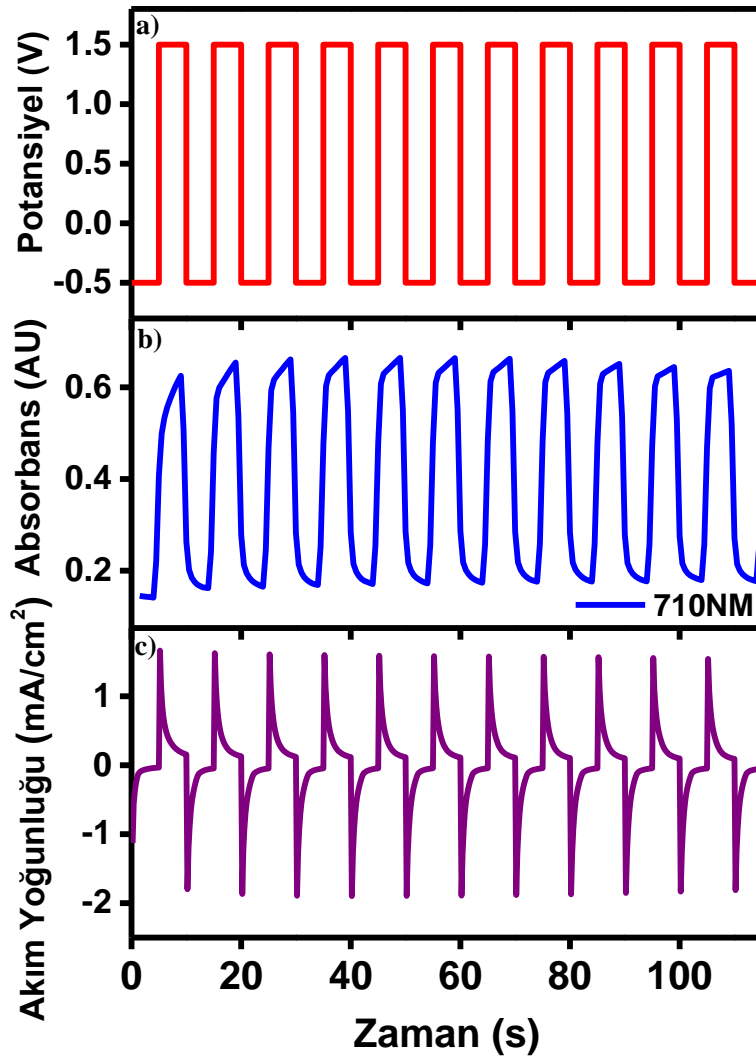


Şekil 4.15: LiClO<sub>4</sub>/ACN çözeltisi içindeki, a) Potansiyel-Zaman, b) pCDA'nın tepki süresinin izlendiği absorbans-zaman, c) pCDA'nın akım-zaman grafikleri

#### 4.3.6.2 pDAE'nin Tepki Zamanı

Dalga boyundaki optik kontrast değişimi ve polimerin redoks bölgelerinin arasındaki tepkime zamanı spektroeletrokimyasal yöntemle belirlenmiştir. Kronoamperometrik çift potansiyel tekniği, polimer filminin tepki süresini

saptayabilmek için uygulanmıştır. Buna göre polimerin maksimum dalga boyundaki yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri, 10 saniye aralıklarla uygulanarak belirlenmiştir. pDAE'nin maksimum kontrastın gözleendiği dalga boyu olan 710 nm'de -0,5 V ile +1,5 V potansiyelleri arasında elde edilen optik sonuçlar Şekil 4.16'da görüldüğü gibidir. Buna göre pCDA'nın optik kontrastı %59,8, tepki süresi ise 2,5 s olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.16: pDAE'nin TBAPF<sub>6</sub>/DCM çözeltisi içindeki, a) Potansiyel-Zaman, b) Absorbans-Zaman, c) Akım-Zaman grafikleri

## 5. SONUÇ

Tez kapsamında birbirinden farklı iki tür diazo monomeri sentezlenmiş ve <sup>1</sup>H-NMR ve FT-IR teknikleriyle karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen CDA ve DAE kodlu monomerler elektrokimyasal yolla polimeleştirilip, bu polimerlerin spektrokimyasal ve elektrokimyasal özellikleri araştırılmıştır.

Sentezlenen monomerlerin, elektrokimyasal polimerleştirme yöntemlerinden olan CV yöntemiyle redoks davranışları gözlenmiştir. Elde edilen dönüşümlü voltametri grafiklerinden çıkan sonuçlara göre, başlangıç potansiyeli, yükseltgenme potansiyeli ve indirgenme potansiyeli değerleri belirlenmiştir. Hem pCDA hem de pDAE için aynı oda sıcaklığı şartlarında gerçekleştirilen elektrokimyasal deneyler sonucunda her ikisinin de 500 döngüye dek çok iyi kararlılıklara sahip olduğu gözlemlendi ve çalışılan polimerlerin uzun süren elektrokimyasal çalışmalar boyunca, olabildiğince az deforme olduğunu göstermiştir. Bu sonuca göre de her iki polimer ile kurulabilecek elektrokromik cihazların, uzun ömürlü olabileceğine ışık tutmaktadır. Her iki sentez ürününün de merkezinde diazo olmasına rağmen ITO üzerinde pCDA film için, yükseltendiğinde şeffaf ve indirgendiğinde ise açık yeşil renkleri gözlemlenirken, pDAE film içinse yükseltendiğinde mor indirgendiğinde ise lacivert renkleri gözlemlenmiştir. pCDA ve pDAE'nin in-situ grafiklerine bakıldığında, pCDA baştan sona kadar difüzyon kontrolünde gerçekleşirken, pDAE 10.saniyeye kadar difüzyon kontrolsüz olup, 10.saniyeden sonra difüzyon kontrollü olmuştur.

İletken polimerler söz konusu olduğunda, bu tez kapsamında sentezlenen iletken polimerler her ne kadar iyi birer optik kontrasta sahip değilmiş gibi görünse de diazo merkezli iletken polimerler arasında literatürdeki benzerlerine göre iyi birer optik kontrasta sahip diazo grubu iletken polimerlerinin sentezlendiği görülmüştür.

pCDA ve pDAE'ye ait elektrokimyasal ve spektrokimyasal özellikleri Tablo 4.3'de verilmiştir.

Tablo 5.1: pCDA ve pDAE'nin elektrokimyasal ve spektrokimyasal özellikler

Özellik/Polimer	pCDA	pDAE
$\pi$ - $\pi^*$ ( $\lambda_{\max}$ )(nm)	307	423
Maksimum Kontrastın Gözlendiği Dalga Boyu (nm)	650	710
Bant Boşluğu (eV)	2,96	2,93
Başlangıç Potansiyeli (V)	0,39	0,97
HOMO (eV)	-4,117	-4,489
LUMO (eV)	-7,077	-7,419
Optik Kontrast (%)	27,8	59,8
Tepki Süresi (s)	3,5	2,5

Diazo iletken polimerlerinin elektrokimyasal çalışmaları son zamanlarda giderek ilgi çekici bir hale gelmiş ve bu alandaki çalışmalar yoğunlaşmaya başlamıştır. Bu tezde de elde edilen diazo grubuna sahip monomer ve polimerlerin doğrusal olmayan optik uygulamaları özellikle telekomünikasyon vb. çok farklı alanda kullanım potansiyeline sahiptir.

## 6. KAYNAKÇA

Abidin, T., Zhang, Q., Wang, K., Liaw, D., “Recent advances in electrochromic polymers”, *Polymer*, 55 (21), 5293-5304, (2014).

Abruña, H. D., "Coordination chemistry in two dimensions: chemically modified electrodes" *Coordination Chemistry Reviews*, 86, 135–189, (1988).

Acierno, D., Amendola, E., Bugatti, V., Concilio, S., Giorgini, L., Iannelli, P., Piotta, S. P. “Synthesis and Characterization of Segmented Liquid Crystalline Polymers with the Azo Group in the Main Chain” *Macromolecules*, 37, 6418-6423, (2004).

Ak, M., Yıldız, H.B., Toppare, L., “Enzyme immobilization in a photosensitive conducting polymer bearing azobenzene in the main chain”, *Polymer Bulletin*, 71 (7), 1827-1841, (2014).

Ayranci, R., Demirkol, D., Ak, M., and Timur, S., “Ferrocene-Functionalized 4-(2,5-Di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrol-1-yl)aniline: A Novel Design in Conducting Polymer-Based Electrochemical Biosensors”, *Sensors*, 15 (1), 1389–1403, (2015a).

Ayranci, R., Soganci, T., Guzel, M., Demirkol, D. O., Ak, M. and Timur, S., “Comparative investigation of spectroelectrochemical and biosensor application of two isomeric thienylpyrrole derivatives”, *RSC Adv.*, 5, 52543-52549, (2015b).

Balasubramanian, S., Kiln, J., Kim, D. Y., Kuinar, J. Tripathy, S. K., “Water soluble, conjugated main chain azo polymer: synthesis and characterization”, *Macromol. Rapid Commun.*, 17,853-857, (1996).

Beaujuge, M., P., Amb, M. C. and Reynolds, R. J., “Spectral engineering in conjugated polymers with intramolecular donor-acceptor inter-actions”, *Accounts of Chemical Research*, 43, 1396-1407, (2010).

Beaujuge, M. P. and Reynolds, R. J., “Color control in-conjugated organic polymers for use in electrochromic devices”, *Chemical Reviews*, 110, 268-320, (2010).

Cataldo, F. and Maltese, P. “Synthesis of alkyl and N-alkyl-substituted polyanilines, A study on their spectral properties and thermal stability”, *European Polymer Journal*, 38 (9), 1791-1803, (2002).

Chandrasekhar, P., *Conducting Polymers, Fundamentals and Applications*, Boston, Ashwin-Ushas Corp., Inc., (1999).

Chiang, C.K., Fincher, C.R. Jr., Park, Y. W., A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J., Louis, S.C. Gau, A.G. "MacDiarmid", *Phys Rev Lett*, 39, 1098, (1977).

Chien, J.C.W., *Polyacetylene: Chemistry Physics, and Materials Science*, Orlando, Academic, (1984).

Erdem, E., Sacak, M., Karakisla, M., "Synthesis and Properties of Oxalic Acid-Doped Polyaniline" *Polym. Int.*, 39, 153-159, (1996).

Fichou, D., *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*, Weinheim, Wiley-VCH, (1999).

Freund, M.S. and Deore, B., *Self-doped conducting polymers*, Chichester, John-Wiley&Sons, (2007).

Gicevicius, M., Bagdziunas, G., Abduloglu, Y., Ramanaviciene, A., Soganci, T., Gumusay, O., Ak, M., Ramanavicius, A., "Experimental and Theoretical Investigations of the Electrochromic Azobenzene and 3,4-Ethylenedioxythiophene-Based Electrochemically Formed Polymeric Semiconductor", *ChemPhysChem*, (in press), doi: 10.1002/cphc.201800478R2, (2018).

Gumusay, O., Soganci, T., Soyleyici, H. C., Ak, M. and Cetisli, H. "Electrochemistry of Secondary Amine Substituted 2,5-di(2-thienyl)pyrrole Derivative and Its Copolymer" *Journal of The Electrochemical Society*, 164 (7), H421–H429, (2017).

Guzel, M., Karatas, E. and Ak, M., "Multifunctional Surface Design by Carbazole and Fluorescein Functionalized Conducting Polymer: High-Contrast Electrochromic Devices Application", 165 (9), H437-H445, (2018).

Güneş, S., Neugebauer, H. and Sarıçiftçi, N. S., "Conjugated polymer-based organic solar cells", *Chemical Reviews*, 107, 1324-1338, (2007).

Gvozdenović, M.M., Jugović, B.Z., Stevanović, J.S., Grgur, B.N., "Electrochemical synthesis of electroconducting polymers", *Hem. Ind.*, 68 (6), 673-684, (2014).

Hadziioannou, G., Georges, V. and Hutten, F. P., *Semiconducting Polymers: Chemistry, Physics and Engineering*, Weinheim, Wiley-VCH, (2000).

Halabieh, R.H.E., Mermut, O., Barrett, C.J., "Using light to control physical properties of polymers and surfaces with azobenzene chromophores", *Pure Appl. Chem.*, 76 (7–8), 1445–1465, (2004).

Hsieh, R. B., and Wei, Y., *Semiconducting polymer, applications, properties, and Synthesis (ACS symposium series)*, Washington, DC, American Chemical Society, 480, (1999).

Irie, M., "Properties and applications of photoresponsive polymers", *Pure and Appl. Chem.*, 62 (8), 1495-1502, (1990).

Izumi, A., Nomura, R. and Masuda, T., "Design and Synthesis of Stimuli-Responsive Conjugated Polymers Having Azobenzene Units in the Main Chain" *Macromolecules*, 34, 4342-4347, (2001).

Janda, P. and Weber, J., "Quinone-mediated glucose-oxidase electrode with the enzyme immobilized in Polypyrrole", *J.Electroanal.Chem.*, 300 (1-2), 119-127, (1991).

John, A.A. and Lin, Q., "Synthesis of Azobenzenes Using N-Chlorosuccinimide and 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU)", *J. Org. Chem.*, 82(18), 9873-9876, (2017).

Khanna, P.K., Singh, N., Charan S., Viswanath A.K., "Synthesis of Ag/polyaniline nanocomposite via an in situ photo-redox mechanism", *Materials Chemistry and Physics*, 92 (1), 214-219, (2005).

Kulikov, A.V., Bogatyrenko, V.R., Belenogova, L.S., Fokeeva, L.S., Lebedev, A.V., Echmaheva, T.A. and Shunina, I.G., "ESR Study Polyaniline Conductivity", *Russian Chem.Bulletin,Int.*, 51 (12), 2216-2223, (2002).

Kulszewicz-Bajer, I., Sobezak, J., Hasik, M., Pretula, J., "Spectroscopic studies of polyaniline protonation with poly(alkylene phosphates)", *Polymer*, 37 (1), 25, (1996).

Kumar, D. and Sharma, R.C., "Advances in conductive polymers", *European Polymer Journal*, 34 (8), 1053-1060, (1998).

Kumar, G. and Neckers, D., "Photochemistry of azobenzene-containing polymers", *Chem. Rev.*, 89 (8), 1915-1925, (1989).

Le, T.H., Kim, Y., Yoon, H., "Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers", *Polymers*, 9(4), 150, (2017).

Li, Z., Zeng Q., Yu, G., Li, Z., Ye, C., Liu, Y. and Qin, J., "New Azo Chromophore-Containing Conjugated Polymers: Facile Synthesis by Using "Click" Chemistry and Enhanced Nonlinear Optical Properties Through the Introduction of Suitable Isolation Groups", *Macromol. Rapid Commun.*, 29, 136-141, (2008).

Malinauskas, A., "Chemical deposition of conducting polymers", *Polymer*, 42 (9), 3957-3972, (2001).

Matveeva E.S., "Could the acid doping of polyaniline represent the charge transfer interaction", *Synthetic Metals*, 83 (2), 89-96, (1996).

Mooter, G. V. D., Maris, B., Samyn C., Augustijns, P., Kinget, R., "Use of Azo Polymers for Colon-Specific Drug Delivery", *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 86 (12), 1321-1327, (1997).

Mortimer, R.J., "Electrochromic materials", *Chem. Soc. Rev.*, 26, 147-156, (1997).

Murphy, R. A. and Fréchet, M. J., "Jean, Organic semiconducting oligomers for use in thin film transistors", *Chemical Reviews*, 107, 1066-1096, (2007).

Naarman, H., "Electronic Properties of Conjugated Polymers", *Springer Series in Solid State Science*, 76, 12, (1987).

Nuyken, O., Scherer C., Baidl, A., R Brenner, A., Dahn, U., Gartner, R., Kaiser-Rohrich, S., Kollefrath, R., Matusche, P. and Voit, B., "Azo Group Containing Polymers for Use In Communication Technologies", *Prog. Polym. Sci.*, 22, 95-97, (1997).

Olgac, R., Soganci, T., Baygu, Y., Gök, Y. and Ak, M., "Zinc(II) phthalocyanine fused in peripheral positions octa-substituted with alkyl linked carbazole: Synthesis, electropolymerization and its electro-optic and biosensor applications", *Biosensors and Bioelectronics*, 98, 202–209, (2017).

Özcan, L., "Polipirol İletken Polimerinin Biyosensör Olarak Kullanımı", Doktora Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı*, Eskişehir, (2008).

Perepichka, F. I. and Perepichka F. D., *Handbook of thiophene-based materials: applications in organic electronics and photonics*, West Sussex: UK, John Wiley & Sons (2009).

Rajapakse, R.M.G., Krishantha, D.M.M., Tennakoon, D.T.B., Dias H.V.R., "Mixed-conducting polyaniline-Fuller's Earth nanocomposites prepared by stepwise intercalation", *Electrochimica Acta*, 51 (12), 2483-2490, (2006).

Roncali, J., "Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications", *Chem. Rev.*, 92 (4), 711-738, (1992).

Sarı, B. and Talu, M., "Electrochemical copolymerization of pyrrole and aniline", *Synthetic Metals*, 94, 221-227, (1998).

Shirakawa, H., in *Handbook of Conducting Polymers*, 2nd ed., "T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds", New York, Marcel Dekker, 197-208, (1998).



- Shirakawa, H., Louis, J. E., Macdiarmid, G. A., Chiang C. K. and Heeger, J. A., "Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen Derivatives of poly acetylene (CH)<sub>x</sub>", *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 578-580, 16, (1977).
- Skotheim, A.T. and Reynolds, R. J., *Handbook of conducting polymers*, Boca Raton, FL: CRC Press (2007).
- Soganci, T., Demirkol, D. O., Ak, M. and Timur, S., "A novel organic–inorganic hybrid conducting copolymer for mediated biosensor applications", *RSC Adv.*, 4 (86), 46357-46362, (2014).
- Soganci, T., Ak, M., Ocal, S., & Karakus, M., "Ferrocenyldithiophosphate Containing Conducting Polymers and Theirs Electrochromic Application", *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, (2015).
- Soganci, T., Soyleyici, S., Soyleyici, H. C., & Ak, M., "High Contrast Electrochromic Polymer and Copolymer Materials Based on Amide-Substituted Poly(Dithienyl Pyrrole)", *Journal of The Electrochemical Society*, 164(2), H11–H20, (2017a).
- Soganci, T., Soyleyici, S., Soyleyici, H. C. and Ak, M., "Optoelectrochromic characterization and smart windows application of bi-functional amid substituted thienyl pyrrole derivative", *Polymer (United Kingdom)*, 118, 40-48, (2017b).
- Soganci, T., Baygu, Y., Gök, Y. and Ak, M., "Disulfide-linked symmetric N-alkyl carbazole derivative as a new electroactive monomer for electrochromic applications", *Synthetic Metals*, 244, 120-127, (2018).
- Soganci, T., Gumusay, O., Soyleyici, H.C. and Ak, M., "Synthesis of highly branched conducting polymer architecture for electrochromic applications", *Polymer*, 134, 187-195, (2018).
- Strom, E. T. and Rasmussen, C. S., *100 + years of plastics. Leo Baekeland and Beyond*, Washington, DC, American Chemical Society", 1080, 147-163, (2011).
- Syed, A.A. and Dinesan, M.K., "Review: Polyaniline A Novel Polymeric Material", *Talanta*, 38 (8), 815-837, (1991).
- Toshima, N. and Hara, S., "Direct synthesis of conducting polymers from simple monomers", *Prog. Polym. Sci.*, 20 (1), 155-183, (1995).
- Viswanathan, N. K., Kim, D. Y., Bian, S., Williams J., Liu, W., Li, L., Samuelson, L., Kumar, J., Tripathy, K. S., "Surface relief structures on azo polymer films", *J. Mater. Chem.*, 9, 1941–1955, (1999).

Wong, W.Y., Wang, X., Zhang, H.L., Cheung, K.Y., Fung, M.Y., Djurišić, A.B. and Chan, W.K., “Synthesis, characterization and photovoltaic properties of a low-bandgap platinum(II) polyynes functionalized with a 3,4-ethylenedioxythiophene-benzothiadiazole hybrid spacer”, *J. Organomet. Chem.*, 693(24), 3603-3612, (2008).

Wu, W., Natansohn A., Rochon P., “Photoinduced Birefringence and Surface Relief Gratings in Novel Polyurethanes with Azobenzene Groups in the Main Chain”, *Macromolecules*, 34, 7822, (2001).

Xie, S., Natansohn, A., Rochon, P. “Recent developments in aromatic azo polymers research”, *Chem. Mater.*, 5 (4), 403–411, (1993).

Yagmur, I., Ak, M. And Bayrakceken, A., “Fabricating multicolored electrochromic devices using conducting copolymers”, 22 (11), 5022, (2013).

Yu, H. and Kobayashi, T., “Photoresponsive block copolymers containing azobenzenes and other chromophores”, *Molecules*, 15 (1), 570-603, (2010).

Zhao, Y. and Ikeda, T., *Smart Light-Responsive Materials: Azobenzene-Containing Polymers and Liquid Crystals*, Weinheim, John Wiley and Sons, Inc., 1-46, (2009).

Zollinger, H., *Diazo Chemistry I: Aromatic and Heteroaromatic Compounds*, Weinheim; New York, John Wiley and Sons, Inc., 1-11, (1994).

## 7. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Yasin ABDÜLOĞLU

Doğum Yeri ve Tarihi : DENİZLİ, 31.08.1993

Lisans Üniversite : Pamukkale Üniversitesi

Elektronik posta : yasinabduloglu@hotmail.com

İletişim Adresi : 15 Mayıs Mah. Ressam Ahmet Cevdet  
Şemsioğlu Sokak No:29 K:3 Pamukkale/DENİZLİ

### Yayın Listesi :

• Gicevicius, M., Bagdziunas, G., Abduloglu, Y., Ramanaviciene, A., Soganci, T., Gumusay, O., Ak, M., Ramanavicius, A., “Experimental and Theoretical Investigations of the Electrochromic Azobenzene and 3,4-Ethylenedioxythiophene-Based Electrochemically Formed Polymeric Semiconductor”, *ChemPhysChem*, (In Press), <https://doi.org/10.1002/cphc.201800478>.

### Konferans listesi :

• Yasin Abduloglu, Tugba Soganci, Hakan Can Soyleyici, Metin AK, Processable Amide Substituted 2,5-Bis(2-thienyl)pyrrole Based Conducting Polymer and its Fluorescent and Electrochemical Properties, Applied Nanotechnology and Nanoscience International Conference – ANNIC 2016, 9-11 November 2016.

• Yasin Abduloglu, Ogun Gumusay, Tugba Soganci, Simge Durur, Metin Ak, A Secondary Amine Substituted Dithienylpyrrole Based Copolymer, The 10th Multidisciplinary Academic Conference in Prague 2017, May 26-27, 2017.

• Ogun Gumusay, Tugba Soganci, Simge Durur, Yasin Abduloglu, Hakan Can Söyleyici, Metin Ak, Electrochemical application of Amine Substituted 2,5-di

(2-thienyl) pyrrole Derivative, The 10th Multidisciplinary Academic Conference in Prague 2017, May 26-27, 2017.