

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

**“KLİK”LENMİŞ FLORESANS GRUPLAR İÇEREN İLETKEN
POLİMER SENTEZİ VE ELEKTROKROMİK UYGULAMALARI**

DOKTORA TEZİ

FATMA ÇOBAN

DENİZLİ, MAYIS 2020

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



**“KLİK”LENMİŞ FLORESANS GRUPLAR İÇEREN İLETKEN
POLİMER SENTEZİ VE ELEKTROKROMİK
UYGULAMALARI**

DOKTORA TEZİ

FATMA ÇOBAN

DENİZLİ, MAYIS 2020

Bu tez çalışması PAUBAP tarafından 2018FEBE020 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.



FATMA ÇOBAN

ÖZET

“KLİK”LENMİŞ FLORESANS GRUPLAR İÇEREN İLETKEN POLİMER SENTEZİ VE ELEKTROKROMİK UYGULAMALARI

DOKTORA TEZİ

FATMA ÇOBAN

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. METİN AK)

DENİZLİ, MAYIS 2020

Doktora tezi kapsamında karbazol türevi içeren elektroaktif gruplarla floresans özelliğe sahip azit grubu taşıyan bileşikler “klik kimyası” yöntemiyle reaksiyona sokularak 6 yeni elektroaktif monomer sentezlenmiştir. Monomerler, Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (¹H-NMR) ve Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FTIR) ile yapıları aydınlatılarak floresans özellikleri Floresans Spektrofotometresi ile incelenmiştir. Sentezlenen elektroaktif monomerler dönüşümlü voltametri tekniği elektrokimyasal yolla polimerleştirilerek indiyum kalay oksit kaplı cam elektrotlarda (İTO) iletken polimer filmleri elde edilmiştir. İletken polimerlerin yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiş ve spektroeletrokimyasal karakterizasyonları üç elektrotlu elektroliz hücresine bağlı UVspektrofotometre ve potansiyostat cihazının eş zamanlı çalıştırılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Ayrıca elektrokromik özellik gösteren filmlerin akıllı camlar gibi elektrokromik uygulamalarda kullanım potansiyellerini değerlendirmek için optik kontrast, tepki zamanı ve elektrokimyasal stabilite gibi özellikleri detaylı olarak incelenmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: iletken polimer, klik kimyası, karbazol, spektroeletrokimya, elektrokimya, floresans monomer

ABSTRACT

SYNTHESIS AND ELECTROCHROMIC APPLICATIONS OF CONDUCTING POLYMERS CONTAINING “CLICK” FLUORESCENT GROUPS

PH.D THESIS

FATMA ÇOBAN

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY

(SUPERVISOR:PROF. DR. METİN AK)

DENİZLİ, MAY 2020

Within the scope of the doctoral thesis, 6 new electroactive monomers were synthesized by reacting electroactive groups containing carbazole derivative and compounds carrying the azide group with fluorescence property by the "click chemistry" method. The monomers were characterized by using Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (¹H-NMR) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) spectra and their fluorescence properties were examined with Fluorescence Spectrophotometer. The synthesized electroactive monomers were polymerized by the cyclic voltammetry technique electrochemically and conducting polymer films were obtained in indium tin oxide coated glass electrodes (ITO). The surface morphology of conducting polymers was investigated by scanning electron microscopy and their spectroelectrochemical characterizations were performed by simultaneous operation of the three-electrode electrolysis cell connected UVspectrophotometer and potentiostat device. In addition, films with electrochromic properties have been examined in detail such as optical contrast, response time and electrochemical stability to evaluate their potential for using electrochromic applications such as smart glasses.

KEYWORDS: conducting polymer, click chemistry, carbazole, spectroelectrochemistry, electrochemistry, fluorescent monomer

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	vi
TABLO LİSTESİ	x
SEMBOL LİSTESİ	xi
KISALTMALAR	xii
ÖNSÖZ.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Giriş	1
1.2 Tezin Amacı	2
2. TEORİK BİLGİLER	4
2.1 İletken Polimerler	4
2.2 İletkenlik Mekanizması	5
2.3 İletken polimer oluşturmada doping işlemi	6
2.4 Soliton, Polaron ve Bipolaron Oluşumları	7
2.5 İletken polimerlerin sentezi	8
2.5.1 Kimyasal polimerleşme	8
2.5.2 Elektrokimyasal polimerizasyon.....	8
2.6 İletken Polimerlerin Kullanım Alanları.....	10
2.7 Karbazol	10
2.8 Polikarbazol.....	11
2.9 Karbazolün Elektropolimerizasyonu	12
2.10 Klık Kimyası	12
2.11 Klık kimyası ve İletken polimerler.....	13
2.12 Potansiyostatik Yöntem.....	14
2.13 Galvanostatik Yöntem	14
2.14 Dönüşümlü Voltametri (CV) Yöntemi.....	15
2.15 İletken polimerlerin optik, absorpsiyon ve elektrokimyasal özellikleri.....	17
2.16 Floresans Spektroskopisi	19
3. YÖNTEM.....	22
3.1 Materyal.....	22
3.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	22
3.1.2 Kullanılan Cihazlar	23
3.2 Metod.....	24
3.2.1 <i>N</i> -(Propargil)kloroasetamit Sentezi	24
3.2.2 <i>N</i> -(Propargil)iyodoasetamit Sentezi.....	24
3.2.3 2-((9 <i>H</i> -Karbazol-2-il)oksi)- <i>N</i> -(prop-2-in-1-il)asetamit Sentezi ..	25
3.2.4 2-(4-Aminofenil)-1 <i>H</i> -benzo[<i>de</i>]isokinolin-1,3(2 <i>H</i>)-dion Sentezi	25
3.2.5 2-(4-Azidofenil)-1 <i>H</i> -benzo[<i>de</i>]isokinolin-1,3(2 <i>H</i>)-dion Sentezi	26
3.2.6 2-((9 <i>H</i> -Karbazol-2-il)oksi)- <i>N</i> -((1-(4-(1,3-diokso-1 <i>H</i> -benzo[<i>de</i>]iso-	
kinolin-2(3 <i>H</i>)-il)fenil)-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-4-il)metil)asetamit (1K) Sentezi	26
3.2.7 2-(Prop-2-in-1-iloksi)-9 <i>H</i> -karbazol Sentezi	27
3.2.8 Prop-2-in-1-il-4-metilbenzensülfonat Sentezi	27

3.2.9	2-(4-(4-(((9 <i>H</i> -Karbazol-2-il)oxy)metil)-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-1-il)fenil)-1 <i>H</i> -benzo[de]-isokinolin-1,3(2 <i>H</i>)-dion (2K) Sentezi	28
3.2.10	9-(Prop-2-in-1-il)-9 <i>H</i> -karbazol Sentezi	28
3.2.11	2-(4-(4-((9 <i>H</i> -Karbazol-9-il)metil)-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-1-il)fenil)-1 <i>H</i> -benzo[de]isokinolin-1,3(2 <i>H</i>)-dion (3K) Sentezi	29
3.2.12	2-((1-(Naftalen-1-il)-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-4-il)metoksi)-9 <i>H</i> -karbazol (4K) Sentezi	29
3.2.13	Metil-3-azidopropanoat Sentezi.....	30
3.2.14	3-Azidopropanhidrazit Sentezi	30
3.2.15	(<i>E</i>)-3-Azido- <i>N</i> '-(piren-1-ilmetilen)propanhidrazit Sentezi	31
3.2.16	(<i>E</i>)-3-(4-((9 <i>H</i> -Karbazol-9-il)metil)-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-1-il)- <i>N</i> '-(piren-1-ilmetilen)propanhidrazit (5K) Sentezi	31
3.2.17	3-Bromo-1-(9 <i>H</i> -karbazol-9-il)propan-1-on Sentezi	32
3.2.18	3-Azido-1-(9 <i>H</i> -karbazol-9-il)propan-1-on Sentezi.....	32
3.2.19	5-(Dimetilamino)- <i>N</i> -(prop-2-in-1-il)naftalen-1-sülfonamid Sentezi	33
3.2.20	<i>N</i> -((1-(3-(9 <i>H</i> -Karbazol-9-il)-3-oksopropil)-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-4-il)metil)-5-(dimetilamino)-naftalen-1-sülfonamid (6K) Sentezi.	33
4.	BULGULAR ve TARTIŞMA	34
4.1	1K Monomerin Karakterizasyonu	34
4.1.1	1K'nın ¹ H-NMR Spektrumu	34
4.1.2	1K'nın FT-IR spektrumu	35
4.1.3	1K'nın Absorpsiyon ve Floresans Spektrumu	35
4.2	1K Monomerinin Elektrokimyasal Polimerizasyonu (P1K)	37
4.2.1	Yüzey Yapısının İncelenmesi	37
4.2.2	Tarama Hızına Bağlı Akım Değerlerinin Değişmesi.....	38
4.2.3	Elektrokimyasal Kararlılık.....	39
4.2.4	Spektroelektrokimyasal Özellikler	40
4.2.5	Renk Değişirme Zamanının Belirlenmesi	42
4.3	2K Monomerin Karakterizasyonu	43
4.3.1	2K'nın ¹ H-NMR Spektrumu	43
4.3.2	2K'nın FT-IR spektrumu	44
4.3.3	2K'nın Absorpsiyon ve Floresans Spektrumu	45
4.4	2K Monomerinin Elektrokimyasal Polimerizasyonu (P2K)	46
4.4.1	Yüzey Yapısının İncelenmesi	47
4.4.2	Tarama Hızına Bağlı Akım Değerlerinin Değişmesi.....	48
4.4.3	Elektrokimyasal Kararlılık.....	49
4.4.4	Spektroelektrokimyasal Özellikler	50
4.4.5	Renk Değişirme Zamanının Belirlenmesi	52
4.5	3K Monomerin Karakterizasyonu	53
4.5.1	3K'nın ¹ H-NMR Spektrumu	53
4.5.2	3K'nın FT-IR spektrumu	54
4.5.3	3K'nın Absorpsiyon ve Floresans Spektrumu	55
4.6	3K Monomerinin Elektrokimyasal Polimerizasyonu (P3K)	56
4.6.1	Yüzey Yapısının İncelenmesi	57
4.6.2	Tarama Hızına Bağlı Akım Değerlerinin Değişmesi.....	58
4.6.3	Elektrokimyasal Kararlılık.....	59
4.6.4	Spektroelektrokimyasal Özellikler	60
4.6.5	Renk Değişirme Zamanının Belirlenmesi	62
4.7	4K Monomerin Karakterizasyonu	63
4.7.1	4K'nın ¹ H-NMR Spektrumu	63

4.7.2	4K'nın FT-IR spektrumu	64
4.7.3	4K'nın Absorpsiyon ve Floresans Spektrumu	65
4.8	4K Monomerinin Elektrokimyasal Polimerizasyonu (P4K)	66
4.8.1	Yüzey Yapısının İncelenmesi	67
4.8.2	Tarama Hızına Bağlı Akım Değerlerinin Değişmesi.....	68
4.8.3	Elektrokimyasal Kararlılık.....	69
4.8.4	Spektroelektrokimyasal Özellikler	70
4.8.5	Renk Değiştirme Zamanının Belirlenmesi	72
4.9	5K Monomerin Karakterizasyonu	73
4.9.1	5K'nın ¹ H-NMR Spektrumu	73
4.9.2	5K'nın FT-IR spektrumu	74
4.9.3	5K'nın Absorpsiyon ve Floresans Spektrumu	75
4.10	5K Monomerinin Elektrokimyasal Polimerizasyonu (P5K)	76
4.10.1	Yüzey Yapısının İncelenmesi	77
4.10.2	Tarama Hızına Bağlı Akım Değerlerinin Değişmesi.....	78
4.10.3	Elektrokimyasal Kararlılık.....	79
4.10.4	Spektroelektrokimyasal Özellikler	80
4.10.5	Renk Değiştirme Zamanının Belirlenmesi	82
4.10.6	Polimerin Absorpsiyon ve Floresans Spektrumu.....	83
4.11	6K Monomerin Karakterizasyonu	84
4.11.1	6K'nın ¹ H-NMR Spektrumu	84
4.11.2	6K'nın FT-IR spektrumu	85
4.11.3	6K'nın Absorpsiyon ve Floresans Spektrumu	86
4.12	6K Monomerinin Elektrokimyasal Polimerizasyonu (P6K)	87
4.12.1	Yüzey Yapısının İncelenmesi	88
4.12.2	Tarama Hızına Bağlı Akım Değerlerinin Değişmesi.....	89
4.12.3	Elektrokimyasal Kararlılık.....	90
4.12.4	Spektroelektrokimyasal Özellikler	91
4.12.5	Renk Değiştirme Zamanının Belirlenmesi	93
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER	95
6.	KAYNAKLAR.....	99
7.	EKLER.....	108
	EK A FT-IR Spektrumları	108
8.	ÖZGEÇMİŞ	114

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Pirool'ün polimerleşmesi.....	4
Şekil 2.2: İletken polimer örnekleri.....	5
Şekil 2.3: Band teorisi.....	6
Şekil 2.4: Polaron, bipolaron ve soliton gösterimi.....	7
Şekil 2.5: Karbazolün polimerleşme mekanizması.....	9
Şekil 2.6: Karbazol yapısı ve bağ pozisyonları.....	11
Şekil 2.7: Huisgen reaksiyonu.....	13
Şekil 2.8: CV uyarım sinyalleri.....	15
Şekil 2.9: Dönüşümlü voltamogram.....	16
Şekil 2.10: Tersinir bir reaksiyon için dönüşümlü voltametri.....	17
Şekil 2.11: a) Elektronun değerlik bandından iletkenlik bandına geçişi b) Bu geçişteki absorpsiyon bandına çizilen teğet ile apsisin kesişim noktası.....	18
Şekil 2.12: Temel hal ve uyarılmış haldeki elektron spinlerinin şematik gösterimi.....	19
Şekil 2.13: Alexander Jablonski diyagramı.....	20
Şekil 2.14: Floresans spektrofotometresinin şematik gösterimi.....	21
Şekil 3.1: <i>N</i> -(Propargil)kloroasetamit sentez şeması.....	24
Şekil 3.2: <i>N</i> -(Propargil)iyodoasetamit sentez şeması.....	24
Şekil 3.3: 2-((9 <i>H</i> -Karbazol-2-il)oksi)- <i>N</i> -(prop-2-in-1-il)asetamit sentez şeması.....	25
Şekil 3.4: 2-(4-Aminofenil)-1 <i>H</i> -benzo[<i>de</i>]isokinolin-1,3(2 <i>H</i>)-dion sentez şeması.....	25
Şekil 3.5: 2-(4-Azidofenil)-1 <i>H</i> -benzo[<i>de</i>]isokinolin-1,3(2 <i>H</i>)-dion sentez şeması.....	26
Şekil 3.6: 1K monomerinin sentez şeması.....	26
Şekil 3.7: 2-(Prop-2-in-1-iloksi)-9 <i>H</i> -karbazol sentez şeması.....	27
Şekil 3.8: Prop-2-in-1-il-4-metilbensülfonat sentez şeması.....	27
Şekil 3.9: 2K monomerinin sentez şeması.....	28
Şekil 3.10: 9-(Prop-2-in-1-il)-9 <i>H</i> -karbazol sentez şeması.....	28
Şekil 3.11: 3K monomerinin sentez şeması.....	29
Şekil 3.12: 4K monomerinin sentez şeması.....	29
Şekil 3.13: Metil-3-azidopropanoat sentez şeması.....	30
Şekil 3.14: 3-Azidopropanhidrazit sentez şeması.....	30
Şekil 3.15: (<i>E</i>)-3-Azido- <i>N'</i> -(piren-1-ilmetilen)propanhidrazit sentez şeması.....	31
Şekil 3.16: 5K monomerinin sentez şeması.....	31
Şekil 3.17: 3-Bromo-1-(9 <i>H</i> -karbazol-9-il)propan-1-on sentez şeması.....	32
Şekil 3.18: 3-Azido-1-(9 <i>H</i> -karbazol-9-il)propan-1-on sentez şeması.....	32
Şekil 3.19: Dansil propargil amin bileşiğinin sentez şeması.....	33
Şekil 3.20: 6K monomerinin sentez şeması.....	33
Şekil 4.1: 1K'nın ¹ H-NMR spektrumu.....	34
Şekil 4.2: 1K'nın IR spektrumu.....	35
Şekil 4.3: 1K monomerinin ACN çözeltisinde UV-absorpsiyon ve floresans spektrumu.....	36
Şekil 4.4: 1K monomerinin a) gün ışığı ve b) UV ışığı altında renkleri (ACN çözeltisi içinde).....	36

Şekil 4.5: P1K'nın dönüşümlü voltametrisi.	37
Şekil 4.6: 1K polimer filmin a) 1000 kat, b) 5000 kat c) 50000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.	38
Şekil 4.7: P1K'nın a) farklı arama hızlarında dönüşümlü voltamogramları, b) farklı tarama hızlarına bağlı akım değerlerinin değişmesi.	39
Şekil 4.8: P1K filminin elektrokimyasal kararlılığı.	40
Şekil 4.9: P1K'nın UV spektrumu.	41
Şekil 4.10: P1K filminin redoks renkleri.	41
Şekil 4.11: P1K filminin oksitlenmiş hal ile nötral hal arasındaki a) absorbans b) akım değişimi.	43
Şekil 4.12: 2K'nın ¹ H-NMR spektrumu.	44
Şekil 4.13: 2K'nın IR spektrumu.	45
Şekil 4.14: 2K monomerinin ACN çözeltisi içinde UV-absorpsiyon ve floresans spektrumu.	46
Şekil 4.15: 2K monomerin a) gün ışığı ve b) UV ışığı altında renkleri (ACN çözeltisi içinde).	46
Şekil 4.16: P2K'nın dönüşümlü voltametrisi.	47
Şekil 4.17: 2K polimer filmin a) 1000 kat, b) 10000 kat c) 50000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.	48
Şekil 4.18: P2K'nın a) farklı arama hızlarında dönüşümlü voltamogramları, b) farklı tarama hızlarına bağlı akım değerlerinin değişmesi.	49
Şekil 4.19: P2K filminin elektrokimyasal kararlılığı.	50
Şekil 4.20: P2K'nın UV spektrumu.	51
Şekil 4.21: P2K filminin redoks renkleri.	51
Şekil 4.22: 2K filminin yükseltgen hal ile nötral hal arasındaki 705 nm'de absorbans değişimi.	53
Şekil 4.23: 3K'nın ¹ H-NMR spektrumu.	54
Şekil 4.24: 3K'nın IR spektrumu.	55
Şekil 4.25: 3K monomerinin ACN içinde UV-absorpsiyon ve floresans spektrumu.	56
Şekil 4.26: 3K monomerin a) gün ışığı ve b) UV ışığı altında renkleri (ACN çözeltisi içinde).	56
Şekil 4.27: P3K'nın dönüşümlü voltametrisi.	57
Şekil 4.28: 3K polimer filmin a) 1000 kat, b) 10000 kat c) 50000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.	58
Şekil 4.29: P3K'nın a) farklı arama hızlarında dönüşümlü voltamogramları, b) farklı tarama hızlarına bağlı akım değerlerinin değişmesi.	59
Şekil 4.30: P3K filminin elektrokimyasal kararlılığı.	60
Şekil 4.31: P3K'nın UV spektrumu.	61
Şekil 4.32: P3K filminin redoks renkleri.	61
Şekil 4.33: P3K filminin oksitlenmiş hal ile nötral hal arasındaki a) absorbans b) akım değişimi.	63
Şekil 4.34: 4K'nın ¹ H-NMR spektrumu.	64
Şekil 4.35: 4K'nın IR spektrumu.	65
Şekil 4.36: 4K monomerinin DCM çözeltisinde UV-absorpsiyon ve floresans spektrumu.	66
Şekil 4.37: P4K'nın dönüşümlü voltametrisi.	67
Şekil 4.38: 4K polimer filmin a) 1000 kat, b) 5000 kat c) 50000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.	68

Şekil 4.39: P4K'nın a) farklı arama hızlarında dönüşümlü voltamogramları, b) farklı tarama hızlarına bağlı akım değerlerinin değişmesi.	69
Şekil 4.40: P4K filminin elektrokimyasal kararlılığı.	70
Şekil 4.41: P4K'nın UV spektrumu.	71
Şekil 4.42: P4K filminin redoks renkleri.	71
Şekil 4.43: P4K filminin yükseltgen hal ile nötral hal arasındaki 705 nm'de absorbands değişimi.	73
Şekil 4.44: 5K'nın ¹ H-NMR spektrumu.	74
Şekil 4.45: 5K'nın IR spektrumu.	75
Şekil 4.46: 5K monomerinin DMSO çözeltilisinde UV-absorpsiyon ve floresans spektrumu.	76
Şekil 4.47: 5K monomerin DMSO çözeltilisinde a) gün ışığı ve b) UV ışığı altında renkleri.	76
Şekil 4.48: P5K'nın dönüşümlü voltametri.	77
Şekil 4.49: 5K polimer filmin a) 1000 kat, b) 5000 kat c) 50000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.	78
Şekil 4.50: P5K'nın a) farklı arama hızlarında dönüşümlü voltamogramları, b) farklı tarama hızlarına bağlı akım değerlerinin değişmesi.	79
Şekil 4.51: P5K filminin elektrokimyasal kararlılığı.	80
Şekil 4.52: P5K'nın UV spektrumu.	81
Şekil 4.53: P5K filminin redoks renkleri.	81
Şekil 4.54: P5K filminin oksitlenmiş hal ile nötral hal arasındaki 740 nm'deki absorbands değişimi.	83
Şekil 4.55: P5K polimerin THF çözeltilisinde UV-absorpsiyon ve floresans spektrumu.	84
Şekil 4.56: 6K'nın ¹ H-NMR spektrumu.	85
Şekil 4.57: 6K'nın IR spektrumu.	86
Şekil 4.58: 6K monomerinin ACN içinde UV-absorpsiyon ve floresans spektrumu.	87
Şekil 4.59: a) 6K'nın DCM çözeltilisi gün ışığı, b) DCM çözeltilisi UV ışığı, c) ACN çözeltilisi UV ışığı, d) gün ışığı ve e) UV ışığında renkleri.	87
Şekil 4.60: P6K'nın dönüşümlü voltametri.	88
Şekil 4.61: 6K polimer filmin a) 1000 kat, b) 10000 kat c) 50000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.	89
Şekil 4.62: P6K'nın a) farklı arama hızlarında dönüşümlü voltamogramları, b) farklı tarama hızlarına bağlı akım değerlerinin değişmesi.	90
Şekil 4.63: P6K filminin elektrokimyasal kararlılığı.	91
Şekil 4.64: P6K'nın UV spektrumu.	92
Şekil 4.65: P6K filminin redoks renkleri.	92
Şekil 4.66: P6K filminin yükseltgen hal ile nötral hal arasındaki 700 nm'de absorbands değişimi.	94
Şekil A.1: N-(Propargil)iyodoasetamit Bileşiğinin IR Spektrumu.	108
Şekil A.2: 2-((9H-Karbazol-2-ol)oxy)N-(2-propin-1-il)asetamit Bileşiğinin IR Spektrumu.	108
Şekil A.3: 2-(4-Aminofenil)-1H-benzo[de]isokinolin-1,3(2H)-dion sentez şeması.	109
Şekil A.4: 2-(4-Azidofenil)-1H-benzo[de]isokinolin-1,3(2H)-dion Bileşiğinin IR Spektrumu.	109
Şekil A.5: 2-(Prop-2- in-1-iloksi)-9H-karbazol Bileşiğinin IR Spektrumu.	110
Şekil A.6: Metil-3-azidopropanoat bileşiğinin sentez şeması.	110

Şekil A.7: 3-Azidopropanhidrazit sentezi Bileşğinin IR Spektrumu.....	111
Şekil A.8: (<i>E</i>)-3-Azido- <i>N</i> '-(piren-1-ilmtilen)propanhidrazit sentez şeması.	111
Şekil A.9: 3-Bromo-1-(9H-carbazol-9-il)propan-1-on Bileşğinin IR Spektrumu.	112
Şekil A.10: 3-Azido-1-(9H-carbazol-9-il)propan-1-on Bileşğinin IR Spektrumu.	112
Şekil A.11: 5-(Dimetilamino)- <i>N</i> -(prop-2-in-1-il)naftalen-1-sülfonamit Bileşğinin Sentezi IR Spektrumu.....	113

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 5.1: Monomerlerin polimerleşme çözelti ortamları	95
Tablo 5.2: 1K, 2K, 3K, 4K, 5K ve 6K polimer filmlerin elektrokimya ve spektroeletrokimya sonuçları	97

SEMBOL LİSTESİ

V	: Potansiyel (volt/s)
n	: Elektrot tepkimesinde aktarılan mol elektron sayısı
A	: Çalışma elektrodunun alanı (cm ²)
D	: Difüzyon katsayısı (cm ² /s)
C	: Elektroaktif maddenin derişimi (mol/cm ³)
k	: Randles-Sevcik sabiti (2,69x10 ⁵)
i_p	: Pik akımı (amper)
λ	: Dalgaboyu (nm)
%ΔT	: Optik kontrast
I_{p_a}	: Anodik pik akım değeri
I_{p_c}	: Katodik pik akım değeri
I	: Akım şiddeti
E	: Enerji (J)
h	: Planck sabiti (6.626x10 ⁻³⁴ Js)
c	: Işık hızı (3x10 ⁸ ms ⁻¹)

KISALTMALAR

CV	: DönüŖümlü Voltametri
İTO	: İndiyum Kalay Oksit
UV	: Ultra Violet
OLED	: Organik IŖık Saçan Diyot
LED	: IŖık Saçan Diyot
HOMO	: En Yüksek Enerjili Molekül Orbital
LUMO	: En Düşük Enerjili Molekül Orbital
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans
FTIR	: Fourier DönüŖümlü Kızılötesi Spektroskopisi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu Analizi
HMO	: Hückel Molekül Orbital Teorisi

ÖNSÖZ

Tez konumun belirlenmesinde ve yürütülmesinde yardım ve desteklerini esirgemeyen, bilgi birikim ve önerileriyle beni yönlendiren, desteklerini esirgemeyen ve laboratuvarında çalışma imkânı sağlayan kıymetli danışman hocam sayın Prof. Dr. Metin AK'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca Tez İzleme Komitesi' nin (TİK) üyesi olan sayın Prof. Dr. Songül ŞEN GÜRSOY ve sayın Prof. Dr. Fikret KARCI hocalarıma göstermiş oldukları ilgiden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Doktora tez çalışmalarımı yaptığım İleri Polimerik Araştırmalar Laboratuvarı (İPAL)' nda bilgisi ve deneyimleriyle bana her zaman destek veren Dr. Öğretim Üyesi Rukiye AYRANCI'ya ve çalışma arkadaşım doktora öğrencisi sevgili Merve GÜZEL'e çok teşekkür ederim. Ayrıca İPAL'in değerli hocalarına ve çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Pamukkale Üniversitesi BAP birimine desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Sevgili biricik annem, babam ve kardeşlerim eğitimim ve deneysel tez çalışmalarını süresince şimdiye kadar gösterdiğiniz sonsuz emeklerinizden dolayı çok teşekkür ederim.

Yürüttüğüm çalışmalar sırasında bana her türlü desteği veren, her daim yanımda olan ve beni pozitif yönlendiren biricik değerli eşim, saygı değer hayat yoldaşım Abdullah ÇOBAN'a ve ailemize katılıp, bu sürece dahil olan biricik kızımız Adel ÇOBAN'a çok teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

1.1 Giriş

Son yıllarda organik elektronik teknolojinin hızlı ilerlemesiyle birlikte yeni ve etkin cihazların üretimi için yeni malzeme sentez tasarımlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle bilim adamları yeni iletken polimerlerin tasarımı, sentezlenmesi ve özellikleri üzerinde çalışmaya başlamışlardır. İletken polimerlerin iletkenlikleri, sentez metotlarını ve sentez şartlarını değiştirerek kontrol edilebilmektedir (Chiang ve MacDiarmid 1986),(Randriamahazaka ve diğ. 2005). İletken polimerler hafifliği ve optik özelliklerinden dolayı birçok araştırmacının ilgisini çekmiştir.

İletken polimerler ile çalışmalar 1977 yılında Shirakawa, MacDiarmid ve Heeger'in poliasetilen filmleri klor, brom ve iyot buharına maruz kaldığında iletkenliğin belirgin bir şekilde arttığını gözlemleyerek başlamıştır (Shirakawa ve diğ. 1977). Uzun yıllardan beri poliasetilen siyah, toz halinde ve iletken olmadığı bilinen bir polimer olmasına rağmen, belirtilen yöntemle Chiang ve arkadaşları dop edilmiş poliasetilenin iletkenliğinin 10^8 - 10^9 kat artarak, 10^5 S/cm'ye kadar çıktığını gözlemlemiştir (Shirakawa ve diğ. 1977), (Skotheim ve Reynolds 2006).

İletken polimerler çok sayıda tekrarlayan monomer ünitesinden oluşan konjuge π sistemlerdir. İletken polimerin en çekici üyelerinden birisi polikarbazol türevleridir. Polikarbazol türevlerinin, yüksek fotokimyasal ve termal kararlılıklarının yanı sıra, optik ve elektriksel özelliklerini ayarlamak için kolayca işlevselleştirilebilir (Ak ve Soganci 2019). Bu eşsiz özellikler sayesinde, karbazol bazlı iletken polimerlerin, OLED, süper kapasitör, güneş pili ve elektrokromik pencereler gibi birçok uygulama alanında kullanımı dikkat çekici olmuştur (Madhavan ve Santhanam 1988), (Li ve diğ.2004), (Ledwon ve diğ. 2016), (Güzel ve diğ.2018), (Güzel ve diğ. 2018^{a,b}).

Molekülleri tasarlarırken çeşitli süstitüentlerin yapıya dâhil edilmesi, farklı kimyasal ve foto fiziksel özelliklere sahip floresans uçların sentezlenmesine olanak vermektedir. Bu çeşitlilik, olası uygulama alanının daha da genişlemesine olanak sağlamaktadır. Karbazole, floresans grupların bağlanmasıyla yeni nesil floresans iletken polimerler sentezlenmekte ve iletken polimerlerin uygulama alanının oldukça genişlemesine neden olmaktadır (Ayrancı ve Ak 2016), (Güzel ve diğ. 2017), (Ayrancı ve Ak 2017^{a,b}), (Kirbay ve diğ. 2017), (Ayrancı ve Ak 2017^{a,b}), (Ayrancı ve diğ. 2017^{a,b}), (Güzel ve diğ. 2018).

Tasarımını yapan bilim adamlarına Nobel ödülü kazandıran “klik kimyası” son dönemde yeni malzemelerin üretimi için yaygın olarak kullanılmaktadır. “Klik kimyası” pahalı ve karmaşık reaksiyon koşulları kullanmak zorunda kalmadan, zor veya çok zaman alan yöntemlerin yerini alan, malzemenin kolay yollarla elde edilmesini sağlayan yöntemdir (Hvilsted 2012). Özellikle tez kapsamında floresans grup içeren elektroaktif monomerler “klik kimyası” ile yüksek verimde kolayca bağlanabilmiş, elde edilen floresans grubu içeren elektrotif monomerlerin elektropolimerizasyonuyla özgün iletken polimerler elde edilebilmiştir. Floresans uçlar; uygulanması kolay, hızlı ve ucuz yöntemlerle aynı ortam içinde bulunan biyomoleküllerin tespitinde ve ayrıca elektrokimyasal/optik sensor, elektrokromik cihaz ve floresans görüntüleme uygulamalarında kullanılabilir.

1.2 Tezin Amacı

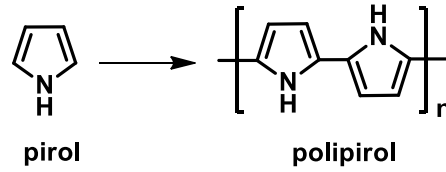
Doktora tezi çalışması kapsamında karbazol türevi içeren elektroaktif gruplarla floresans özelliğe sahip azit grubu taşıyan bileşikler “klik kimyası” yöntemiyle reaksiyona sokularak yeni “klik”li floresans monomerlerin sentezlenmesi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Monomerleri yapıları ¹H-NMR, FT-IR spektrumları ile aydınlatılmıştır. Monomerlerin floresans özellikleri Floresans Spektrofotometresi ile incelenmiştir. İletken polimerler elektrokimyasal polimerizasyon tekniklerinden birisi olan dönüşümlü voltametri (CV) metoduyla elde edilmiştir. Polimerlerin spektroeletrokimyasal karakterizasyonları üç elektrotlu elektroliz hücresine bağlı UVspektrofotometre ve potansiyostat cihazının eş zamanlı çalıştırılmasıyla

gerçekleştirilmiştir. Spektroelektrokimya grafiklerinden elektroaktif polimerin tepki zamanı ve optik kontrast değerleri hesaplanmıştır.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1 İletken Polimerler

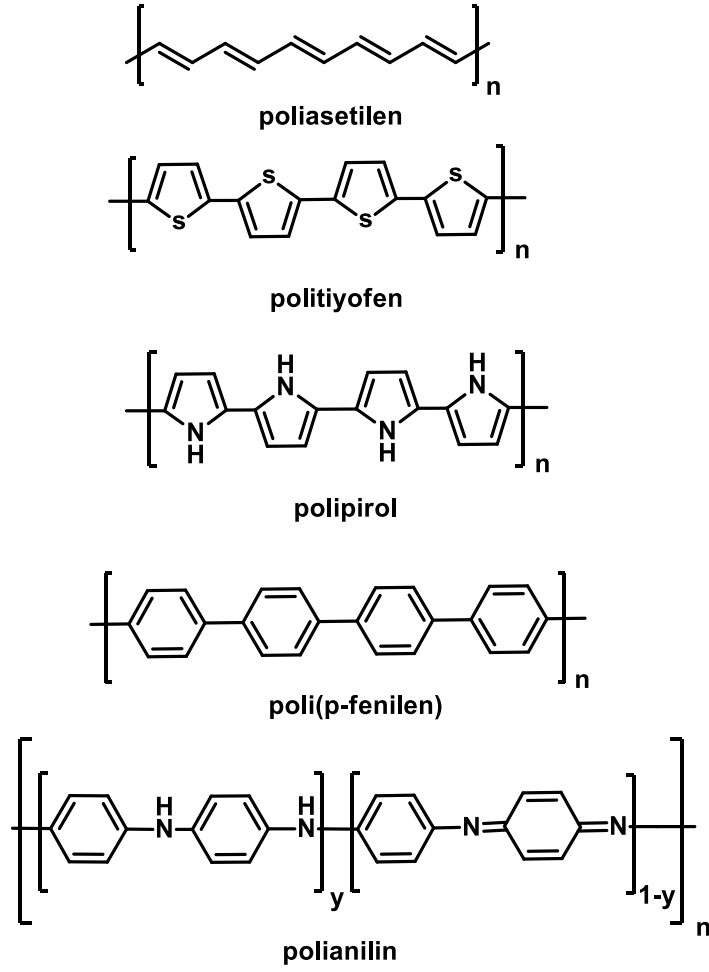
Çok sayıda atom veya küçük moleküllerin yan yana tekrarlanarak oluşturdukları daha büyük boyutlu ve yüksek molekül ağırlıklı yapılara **polimer**, polimeri oluşturan en küçük birime **monomer** denir. Monomer birimlerin kovalent bağlarla bir araya gelmesine yol açan reaksiyonların tümüne **polimerleşme** denir. Polimerlerin esnek oluşu, kolay işlenmeleri, hafiflikleri, estetik görünüşleri ve kimyasal yönden inert olması bazı üstün özellikleridir (Saçak 2004). Basit bir polimerleşme örneği olan pirolün polipirole dönüşümü Şekil 2.1’de gösterilmektedir.



Şekil 2.1: Pirol’ün polimerleşmesi.

1976 yılında Alan MacDiarmid, Hideki Shirakawa ve Alan J. Heeger, poliasetilenin kolaylıkla elektriği iletmesi için kimyasal doping işlemi yapmışlar ve bu çalışmalarıyla 2000 yılına Nobel Kimya Ödülü’nü almışlardır (Heeger 2001), (MacDiarmid 2001). İletken polimerler üzerinde çalışmalar gün geçtikçe artış göstermiştir.

Organik iletken polimere aynı zamanda “sentetik metal”de denmektedir. Sentetik metal türevleri, dünyanın dört bir yanında bilim adamlarının ilgi odağı haline gelmiştir (MacDiarmid 2001). Şekil 2.2’de bazı iletken polimer yapılarına örnek gösterilmektedir.

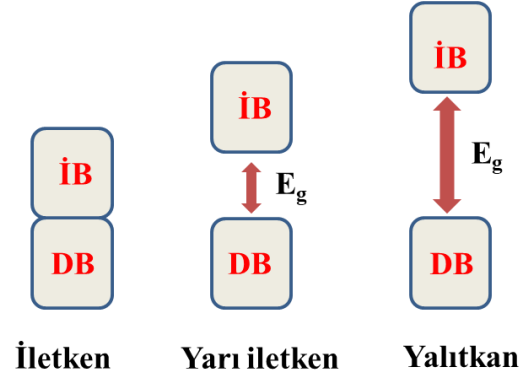


Şekil 2.2: iletken polimer örnekleri.

2.2 İletkenlik Mekanizması

Polimerde iletkenlik, elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan aktif merkezler ile gerçekleşir. Polimer zincirinde elektronların serbestçe dolaşması ve belirli enerji seviyelerinde hareket etme özelliği iletkenlikle ilişkilidir. Her bir enerji seviyesinin elektron alma kapasitesi farklıdır. Elektronların bir araya gelerek işgal ettiği en yüksek enerji düzeyine **değerlik bandı (DB)** ve bu bandın üstündeki enerji düzeyine ise **iletkenlik bandı (İB)** denmektedir. Bu iki enerji düzeyi arasında elektronların geçişini sağlayan enerjiye **band eşik enerjisi (E_g)** denir. Şekil 2.3'de gösterildiği gibi, iletkenler, yalıtkanlar ve yarı-iletkenlerin elektriksel iletkenliği arasındaki farkları görselleştirmek için band teorisi kullanışlı bir yoldur (Le ve diğ. 2017), (Skotheim ve Reynolds 2006). Değerlik bandı ile iletkenlik bandı üst üste olup bu arada band boşluğu bulunmayan malzemeler metaller gibi iletkenlerdir.

Yalıtkanlarda iletkenlik bandı ile değerlik bandı arasındaki enerji farkı çok büyüktür ve elektronlar üst enerji seviyesine geçemez ve iletkenlik oluşmaz. Yarı iletkenlerde band boşluğu bulunmaktadır. Uyarılma ile değerlik bandı elektronları iletkenlik bandına geçebilir. Elektronların iletkenlik bandına geçişinden dolayı malzeme iletkenlik gösterir. Bazı iletken polimerler metaller veyalıtkanlar arasında olan yarı iletken grubuna girmektedir.



Şekil 2.3: Band teorisi.

2.3 İletken polimer oluşturmada doping işlemi

İletken polimerlerin iletkenliğini artırmak için doping (katkılama) işlemi yapılmaktadır. Katkılama işlemi konjuge çift bağlara sahip iletken polimerin dopant türü madde ile yükseltgenmesi ve indirgenmesiyle gerçekleştirilir. Dopant karşıt iyon anlamına gelmektedir. Polimerin aktif merkezlerinden elektron kopararak zincirde (+) yüklü boşluklar oluşturup yükseltgenmesiyle p doping; polimere elektron vererek zincirde (-) yüklü boşlukların oluşumuyla indirgenmesiyle n doping işlemi gerçekleştirilir ve böylelikle iletkenlik artırılır (Soğancı, 2017). Bazı anyonik ve katyonik katkı maddeleri şunlardır.

Anyonik katkı maddeleri:

- Klorür (Cl^-)
- Tetrafloroborat (BF_4^-)
- Perklorat (ClO_4^-)
- p-Toluen sülfonat ($CH_3C_6H_5SO_3^-$)
- Triflorometan sülfonat ($CF_3SO_3^-$)
- Hekzaflorofosfat (PF_6^-)

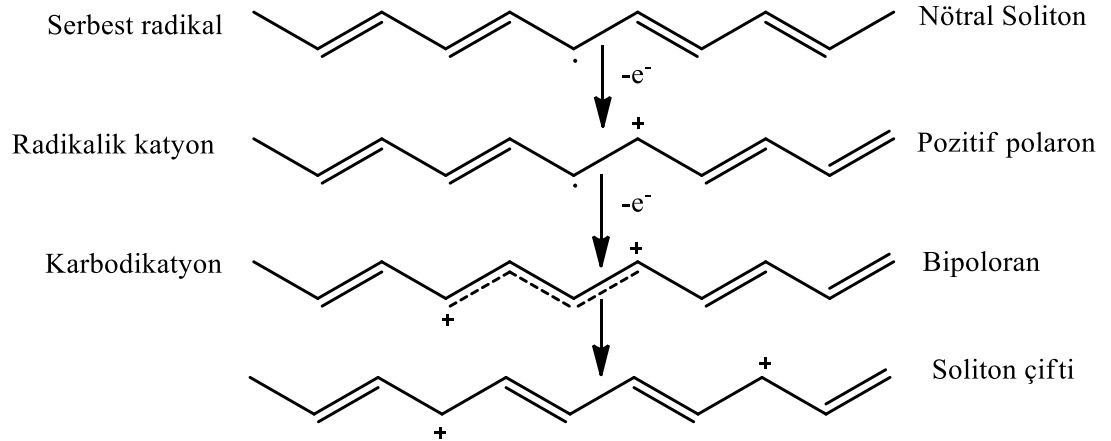
Polistirensülfonat $[-CH_2CH(C_6H_4SO_3)]_n^{n-}$

Katyonik katkı maddeleri:

Proton (H_3O^+)
Sodyum (Na^+)

2.4 Soliton, Polaron ve Bipolaron Oluşumları

İletken polimerler konjuge çift bağlara sahip olduklarından, polimer sistemindeki herhangi bir kusur tüm sistemi etkiler. Kimyasal ve elektrokimyasal ilaveler sonucu oluşan bu hata merkezlerine “soliton” veya “polaron” denir. Katkılama işleminin bir sonucu olarak, ilk çift bağ kopması polimer yapısında meydana gelir. Bu olayın sonucu olarak, polimer zincirinde elektron verilmesi meydana gelebilir. Poliasetilenin polaron, bipolaron ve soliton kusurlarının oluşumu Şekil 2.4’de gösterilmektedir. Polimer katkılama sonucu bir elektron koparılmasıyla polaron ikinci bir elektronun polarondan çıkarılmasıyla bipolaronlar oluşur. Poliasetilende polaron, bipolaron ve polaron çifti yapılarının zincir boyunca radikal ve kararlı yapıların oluşumuna soliton adı verilen hata merkezleri bulunur. Farklı polimer zincirleri arasındaki elektron iletimi, zincirdeki solitonun kendisine yakın yüklü polaron ile etkileşimi sonucu elektronun hareketinden kaynaklanır. Polimerin indirgenmesi ve yükseltgenmesi ile oluşan iki radikalın bir araya gelmesiyle kararlı π bağı oluşmaktadır. Bipolaron yapısının iletkenliğe asıl katkı yapma sebebi pozitif radikallerin hareketliliğinin yüksek olmasından kaynaklanmaktadır (Ayrancı ve Ak 2017).



Şekil 2.4: Polaron, bipolaron ve soliton gösterimi.

2.5 İletken polimerlerin sentezi

İletken polimerler birçok yöntemle sentezlenebilir. Özellikle π konjugasyon sisteminin uzatılması iletken polimerlerde önemlidir. Sıkça kullanılan metotlardan biri kimyasal polimerleşmedir. Aşağıdaki diğer yöntemlerle de iletken polimerler sentezlenebilirler:

1. Kimyasal polimerleşme
2. Elektrokimyasal polimerleşme
3. Metal bileşikleri ile yapılan polimerleşme
4. Emülsiyon polimerleşmesi
5. Fotokimyasal polimerleşme
6. Katı-hal polimerleşmesi
7. Plazma polimerleşmesi
8. Piroliz

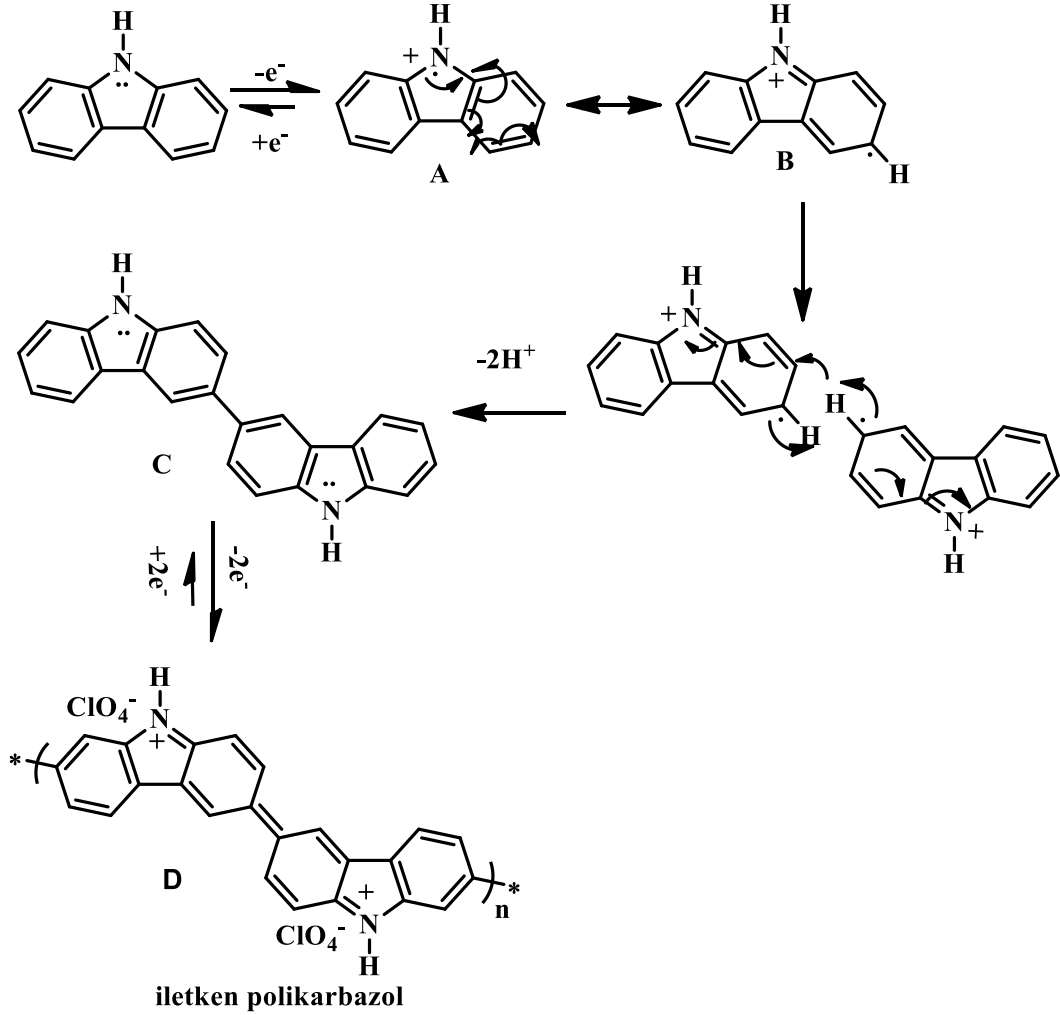
2.5.1 Kimyasal polimerleşme

Kimyasal polimerizasyon uygun çözücü yardımıyla monomerin yükseltgenmesi ve indirgenmesi için bir ajan veya katalizör kullanılmasına dayanır. Yükseltgen veya indirgen ajan genellikle baz, asit ya da tuzdur. Polimerleşme işlemi amonyum peroksidisülfat, hidrojen peroksit permanganat anyonu, demir(III) iyonları, ya da bikromat anyonu gibi kimyasal oksidanlar ile sağlanır. Bu yükseltgeyici moleküller, çözelti ortamında monomerlerin katyon radikallerinin oluşumuna neden olur ve katyon radikalleri monomer birimler ile reaksiyona girerek çözünmeyen polimerler veya oligomerler oluşturur (Malinauskas 2001).

2.5.2 Elektrokimyasal polimerizasyon

İletken polimerlerin elektrokimyasal yöntemle hazırlanması; “pirol siyahı”nın, sulu bir pirol ve sülfürik asit çözeltisinde oksidatif bir potansiyele maruz bırakarak bir platin elektrot üzerinde bir çökelti olarak birikmesi 1968 yılına dayanmaktadır. Günümüzde elektrokimyasal polimerizasyon, monomer uygun

çözücü ve elektrolit (dopant) çözeltisinde üç elektrotlu bir sistem (çalışma elektrodu, karşıt ve referans elektrotlar) kullanılarak gerçekleştirilir (Guimard ve diğ. 2007). Çalışma elektrot yüzeyinde monomer yükseltgenme uğrayarak radikal katyonlar oluşturur ve monomer radikalleri, diğeri monomerler veya radikal katyonlarla reaksiyona girerek elektrot yüzeyinde çözünmeyen polimer zincirlerini oluşturur (Şekil 2.5).



Şekil 2.5: Karbazolün polimerleşme mekanizması.

Elektrokimyasal polimerleşme elektronun hızlı transferinden dolayı kimyasal polimerleşmeye göre daha çok tercih edilir. Diğeri avantajları ise homojen ve daha saf film üretilebilmesi, reaksiyonun oda koşullarında gerçekleştirilmesi, polimer filmin elektrot yüzeyinde birikmesi, film kalınlığının akım ve potansiyelle kontrol edilebilmesidir (Heeger 2002).

2.6 İletken Polimerlerin Kullanım Alanları

İletken polimerler, teknoloji çağında önemli bir yer kaplamaktadır. Yalıtkan polimerler ile birlikte kullanılan iletken polimerlerin teknolojide yeni birçok uygulaması bulunmaktadır. Bunlardan başlıcaları şunlardır:

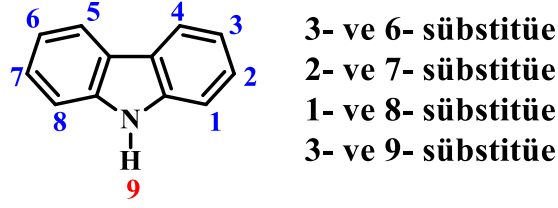
1. pH sensörlerinde
2. Şarj olabilen pil yapımlarında
3. Gaz sensörlerinde
4. Biyosensörlerde
5. Cep telefonları ve mini formattaki elektronik ekranlarda
6. Fotoelektrokimyasal hücrelerde
7. Elektrokromik cihazlarda
8. İyon seçici elektrot yapımlarında
9. Korozyon inhibitörü olarak

İletken polimerlerin farklı fiziksel ve kimyasal özellikleri, iyon dopinginin hızlı gerçekleşmesi, elektriksel iletkenliğinin değişkenliği ve kontrol edilebilirliği kendilerine elektrokataliz, piller, yakıt hücreleri, sensörler ve korozyondan koruma, gibi birçok elektrokimyasal uygulama alanları sunmaktadır.

2.7 Karbazol

Karbazol dibenzopirol içeren organik, heterosiklik beyaz kristal katı bir bileşiktir. Karbazol ve türevleri ara malzeme olarak boyalar, pigmentler ve diğer organik bileşiklerin sentezinde sıkça kullanılmaktadır. Karbazol suda çözünmeyen kararlı bir bileşik olup erime noktası: 244°C, kaynama noktası: 355°C'dir.

Karbazol, elektron bakımından zengin azot atomunun orta ve para yönlendirmesinden dolayı 3- ve 6- pozisyonlarından kolayca fonksiyonlandırılabilir (Şekil 2.6). Bu pozisyonlar sübsititüe olmuşsa 1- ve 8- pozisyonlardan fonksiyonel gruplar bağlanabilir. Ayrıca 2,7- ve 3,9- sübsititüe edilmiş karbazol içeren moleküller vardır (Ak ve Soganci 2019).



Şekil 2.6: Karbazol yapısı ve bağ pozisyonları.

2.8 Polikarbazol

Polikarbazol türevleri (PCz) iletken polimer grupları içinde iyi elektrokimyasal özelliklere sahiptir ve elektrokimyasal yöntemlerle kolayca elde edilebilmektedirler. Polikarbazol, yüksek termal kararlılıkları, optik ve elektriksel özellikleri sayesinde; OLED, güneş pili, elektrokromik pencereler ve süper kapasitör gibi çeşitli uygulamalarda kullanılabilir (Ak ve Soganci 2019).

Karbazolün diğer monomerlerle kimyasal modifikasyonu veya kopolimerizasyonu ile ilgili araştırmalar, PCz ve türevlerinin redoks katalizörleri, fotoaktif cihazlar, elektrolüminesans cihazlar, sensörler ve biyosensörler olarak kullanılmasına olanak sağlamıştır (Castex ve diğ. 2002), (Yapi Abe ve diğ. 2002), (Soganci ve diğ. 2018^{a,b}), (Ayranci ve diğ. 2018). İletken polimerler, erimez ve çözünmez polimerler ile sonuçlanan moleküller arası etkileşimlere sahiptir. İletken polimerlerin zayıf işlenebilirliği nedeniyle, elektrik ileten polimerlerin geliştirilmesi için birçok girişimde bulunulmuştur. 20 yıldan fazla bir süredir, birçok araştırma ekibi çözünür konjüge polimerleri sentezlemiş ve özellikleri üzerinde çalışmıştır. Araştırma ekipleri, monomer ünitesindeki çeşitli gruplarının varlığının çözünürlüğü arttırdığını ancak çoğu zaman iletkenliği azalttığını gözlemlemiş (Taoudi ve diğ. 2001), ve bu sorunu çözmek için farklı çözünür süstitüentlere sahip konjüge polimerler sentezlemişlerdir.

Karbazole bağlı aromatik amin grupların varlığı ultraviyole absorpsiyon spektrumunda şiddetli pikler oluşturur ve elektrolüminesanslı cihazlarda kullanılabilirler (Lee ve diğ. 1997). Karbazol türevleri önemli iyi elektron donörleridir Grazulevicius ve diğ. (2003), Güzel ve diğ. (2018), Soganci ve diğ. (2018^{a,b}), bu da foto kaynaklı enerji transferi ve elektron alıcılarına elektron transferi

çalışmalarında kullanılabileceği anlamına gelir. Bu durum polikarbazolleri birçok elektronik uygulama ve fotoelektronik uygulamaları açısından ilgi çekici kılmaktadır (Nespurek 1993).

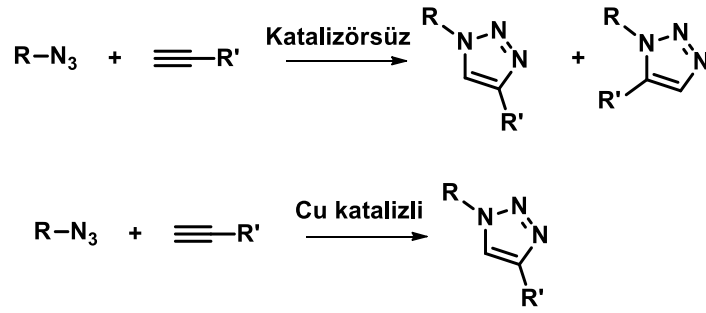
2.9 Karbazolün Elektropolimerizasyonu

Hückel Molekül Orbital (HMO) teorisi karbazolün reaktif bölgelerin 1, 3, 6, 8 ve 9 pozisyonları olduğunu göstermektedir. 3, 6 ve 9 pozisyonları birleşme yerleri olarak hazır iken, 1 ve 8 pozisyonları karbazolün oldukça rijit yapısından dolayı bir şekilde sterik olarak engellenir (Şekil 2.6). Karbazolün elektrokimyasal yükseltgenmesi, her elektrokimyasal adımın ana molekül başına bir elektron içerdiği klasik bir Elektrokimyasal-Kimyasal-Elektrokimyasal (ECE) mekanizmanın tüm özelliklerini gösterdiğini ilk kez Ambrose ve Nelson açıklamıştır (Ambrose ve Nelson, 1968). Karbazolün katyon radikalinin en önemli rezonans formları A ve B ile yukarıda Şekil 2.5'de gösterilmiştir (Ambrose ve Nelson 1968). Yukarıda belirtilen yazarlara göre, piridin gibi proton süpürücü bulunmadığında, katyon radikallerinin (A) dimerizasyonu 3 konumunda meydana gelir ve 3,3'-dikarbazil (B) oluşumuna yol açar. Bu bileşik, karbazolden daha kolay okside olur ve elektroliz hücresinde kinoidal dikatyon (D) halinde çöker.

2.10 Klik Kimyası

Klik kimyanın genel hatları 2001 yılında Sharpless tarafından tanımlanmıştır (Kolb ve diğ. 2003), (Kolb ve diğ. 2001). Klik reaksiyonları çok basit reaksiyonlar olup, kolayca gerçekleştirilen ve tüm çözücülerden uzaklaştırılabilen, regiospesifik ürünlere imkân veren yüksek verimli reaksiyonlardır (Huisgen 1963). Bu konsept araştırma alanlarında tarama yapmak için geniş bileşik kütüphaneleri üretme kabiliyetlerine yönelik farmasötik, materyal ve diğer endüstrilerdeki ilgi ile paralel olarak geliştirilmiştir. Klik kimyası, siklo katılma, nükleofilik halka açılması, karbon-karbon çoklu bağına katılma vb. gibi çeşitli reaksiyonları içermekte olup günümüz kimyasının önemli bir kısmı haline gelmiştir. Cu-katalizörlü Huisgen terminal alkin ve azit 1,3-dipolar siklo katılma reaksiyonu klik reaksiyonları

içerisinde en çok kullanılanıdır (Huisgen 1963). Katalizörsüz Huisgen reaksiyonunun (Şekil 2.7) aksine bu reaksiyon, 1,2,3-triazollerin 1,4 isomerlerini seçimli bir biçimde ve su dâhil çok çeşitli çözücüler içerisinde ve de yüksek sıcaklığa gerek duyulmaksızın yüksek verimle gerçekleşmiştir (Bock ve diğ.2006). Günümüze kadar klik kimyası ile ilgili çıkmış yayınlar çeşitli organik sentezleri (triazollü peptidler, oligosakarritler, doğal ürün benzerleri), polimer ve malzeme bilimi alanlarını, süpramoleküler kimya, biyoteknoloji ve tıbbi kimya alanlarını kapsamaktadır (Bock ve diğ.2006), (Moses ve Moorhouse 2007).



Şekil 2.7: Huisgen reaksiyonu.

Polimer kimyasında somut olarak yüksek verimlilik için, klik reaksiyonları çok yönlü bir araç olarak kabul edilmiştir. Bu araç bilinen makromoleküllerin daha kolay sentezini ve modifikasyonunu sağlar fakat daha da önemlisi, yüksek teknoloji uygulamalar için benzeri görülmemiş polimerik materyallerin tasarımına olanak sağlar. Blok kopolimerler, jeller, yıldız veya dendrimer yapıların yanı sıra kompleks mimariler ve hatta hibrid nanomalzemeler gibi klik kimyası reaksiyonlarını kullanarak sentezlenen çok çeşitli polimer materyalleri vardır. Klik kimyası yöntemi ile iletken polimer sentez tasarımı ve uygulama alanı ilgili olarak günümüzde çok az çalışma bulunmaktadır.

2.11 Klik kimyası ve İletken polimerler

Gerekli işlevselliğe sahip monomerlerin sentezi ve hedeflenen işlevle uyumlu polimerizasyon koşullarının oluşturulması dâhil, yeni fonksiyonel iletken polimerlerin geliştirilmesinde birçok zorlukla karşılaşılmaktadır. Spesifik problemlerden biri, tipik olarak biyosensörler için gerekli sert polimerizasyon koşulları altında büyük biyolojik moleküllerin kararsızlığı veya monomerde

fonksiyonel bir grupla bir yandan reaksiyonla polimerizasyon işleminin inhibisyonu olabilir (Daugaard ve diğ. 2008).

Konjuge polimerlerin “klik” sentezi ilk kez 2005 yılında, Van Maarseveen, Reek ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir (Steenis ve diğ. 2005). Klik kimyası ile elde edilen konguje polimerler organik elektronik uygulama alanı bulunmakta Marrocchi ve diğ. (2016) ve elektrokromik cihazlarda kullanılmaktadır (Xu ve diğ. 2009).

Son zamanlarda, “klik kimyası” terimi, Sharpless ve diğerleri tarafından, yüksek verimli birleştirme reaksiyonları için seçim kriteri olarak tanımlanmıştır. İdeal olarak, klik reaksiyonu oda sıcaklığında su veya organik çözücüler içinde gerçekleştirilebilir, bu da yöntemi çoğu uygulama için uygun hale getirmektedir (Daugaard ve diğ. 2008), (Bu ve diğ. 2012). Klik kimyası ile polikarbazol sentezi ve elektrokromik uygulamaları nadir olarak literatürde bulunmaktadır.

2.12 Potansiyostatik Yöntem

Potansiyostatik yöntem sabit potansiyel elektrolizi olarak bilinmektedir. Bu yöntemle dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak potansiyelin sabit tutulması ile yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri yani redoks potansiyellerini temel alarak elektrolimyasal polimerleşme gerçekleşir. Monomer anot ya da katot üzerinde kontrollü olarak polimerizasyonu sağlanır.

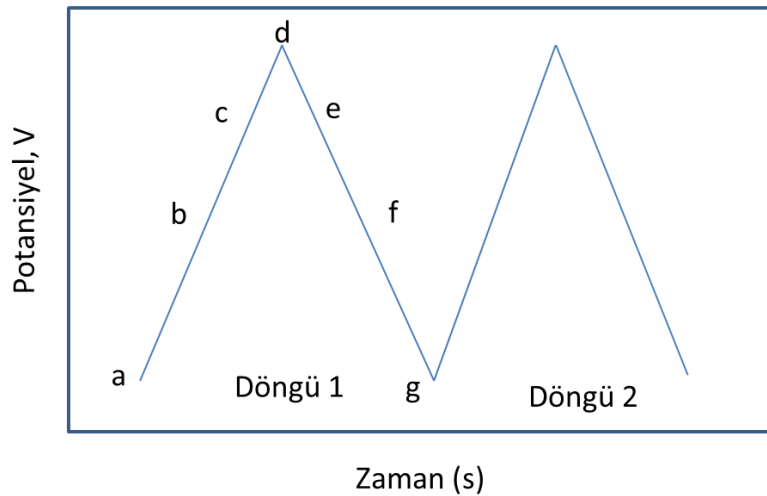
2.13 Galvanostatik Yöntem

Sabit akım elektrolizi ile tanımlanan galvanostatik yöntem, elektroda anodik veya katodik yönde sabit bir akım uygulanır ve buna karşılık potansiyel değişimi takip edilir.

2.14 Dönüşümlü Voltametri (CV) Yöntemi

Dönüşümlü voltametri (CV), moleküler türlerin indirgenme ve yükseltgenme işlemlerini araştırmak için yaygın olarak kullanılan güçlü ve popüler bir elektrokimyasal tekniktir. CV'de elektron transferi ile başlatılan kimyasal reaksiyonları incelemek mümkündür (Elgrishi ve diğ. 2018). CV'nin kullanımları karakterizasyon, sentez, mekanizmalar ve analizleri kapsar. CV tekniği, organik, inorganik, polimer, filmler veyarı iletkenler dâhil olmak üzere çok çeşitli bileşiklerle iyi çalışabilmektedir (Chooto 2019).

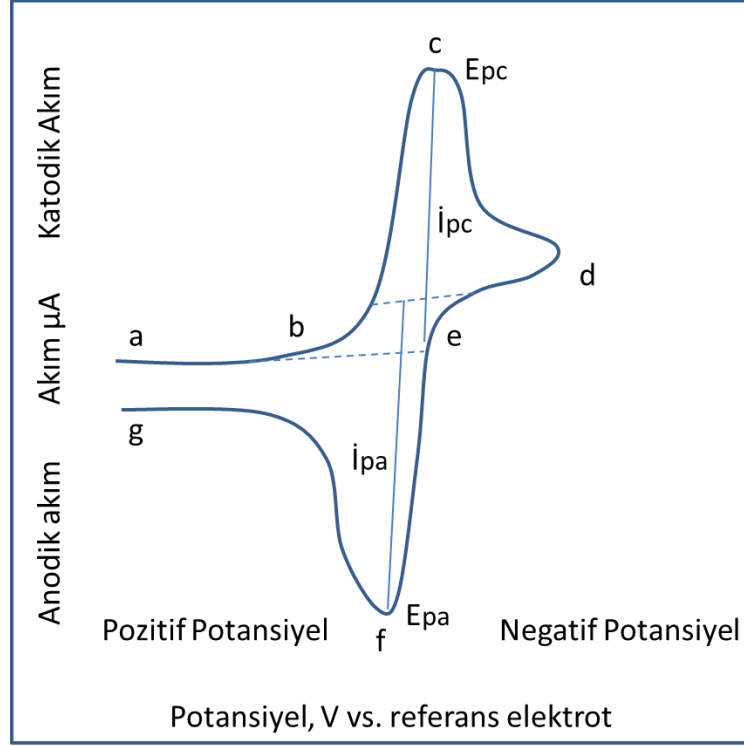
Dönüşümlü voltametrde uygulanan potansiyelin zamanla değişimi Şekil 2.8'dekine benzer bir uyarma sinyali üretir (Kissinger ve Heineman 1983). Potansiyel taraması a ile d arasında gerçekleştirilirse doğrusal taramalı voltametri adını alır. Şayet d potansiyeline ulaştıktan sonra ters yönden tarama işlemi gerçekleştirilse bu teknik dönüşümlü voltametri olur. CV'de tarama hızı 100 mV/s'den çok yüksek V/s'ye kadar değiştirilebilir.



Şekil 2.8: CV uyarım sinyalleri.

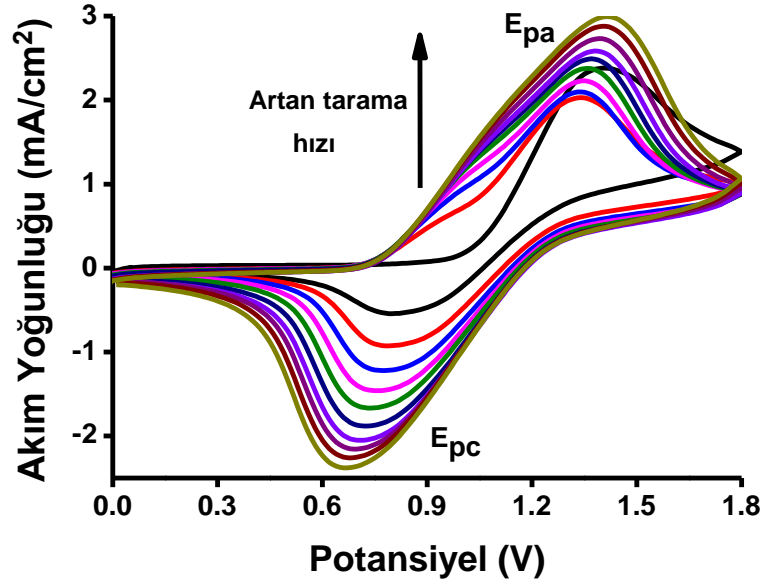
Potansiyel taraması sırasında çalışma elektrotundaki akım ölçülerek bir dönüşümlü voltamogram elde edilir. Şekil 2.9 tek bir elektron indirgenme ve yükseltgenmesinden kaynaklanan bir dönüşümlü voltamogramı göstermektedir. Şekil 2.9'da, E_{pc} katodik pik potansiyelini, E_{pa} anodik pik potansiyelini, i_{pc} katodik pik akımını ve i_{pa} anodik pik akımını göstermektedir. Voltamogramın (b) noktasından (c) noktasına kadar akım artar ve indirgenme nedeniyle katodik bir akım gözlenir. (c)

noktasından (d) noktasına kadar akım azalır. Potansiyel yeterince pozitif olduğunda akım önce sıfır sonra yükseltgenme nedeniyle anodik pik akım oluşur (e den f). f noktası maksimum anodik pik akım seviyesidir (Elgrishi ve diğ. 2018).



Şekil 2.9: Dönüşümlü voltamogram.

Tersinir bir reaksiyon için tipik dönüşümlü voltamogramda anodik pik potansiyeli ile katodik pik potansiyelin farkı $0.059/n$ 'dir. n, yarı elektrokimyasal reaksiyonda aktarılan elektronların sayısıdır. Tersinir bir elektrot reaksiyonu için anodik pik akım ile katodik pik akımı zıt işaretli olup mutlak değer içinde birbirine eşittir. Tersinir bir reaksiyonda, elektroaktif analit aynı anda hem indirgenir hem yükseltgenir. Şekil 2.10'da CV grafiğinde görüldüğü gibi, monomer düşük potansiyel ile tarama başlanarak anodik yönde önce polimerleşme potansiyeline ulaşır ve anodik akım artmaya başlar. Polimer zinciri için oluşan radikalik katyonlar yükseltgenerek dimer ve oligomer oluşturur. Monomer miktarı bitinceye kadar anodik akım artmaya devam eder ve bir pik verir. Tarama ters yöne çevrildiğinde, çalışma elektrot yüzeyinde yükseltgenmiş türler indirgenir ve tekrar başlangıç potansiyeline geri dönlür. Aynı zamanda döngü sayısında artış, elektrot yüzeyindeki aktif bölgeleri arttığından ölçülen akımda artış gözlenir.



Şekil 2.10: Tersinir bir reaksiyon için dönüşümlü voltametri

Karıştırılmamış bir çözeltide, analitin elektrot yüzeyine kütle taşınması sadece difüzyonla gerçekleşir.

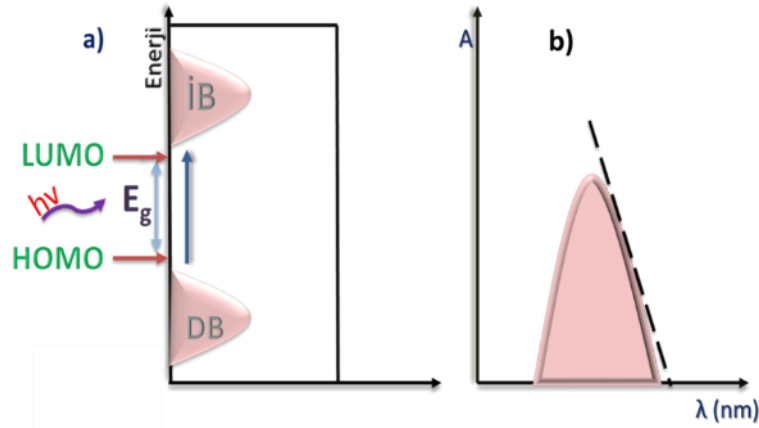
$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} C \quad (2.1)$$

Pik akım değeri, Randles-Sevcik denklemi (2.1) ile verilmektedir (Abruna 1988). Burada, (n) indirgemedeki kazanılan elektron sayısına, (A) çalışma elektrodunun yüzey alanına (cm^2 cinsinden), (D) difüzyon katsayısına, (v) tarama hızına V/s ve (C) molar derişime (mol/cm^3 cinsinden) karşılık gelmektedir. Pik akımı tarama hızının karekökü ile doğru orantılıdır.

2.15 İletken polimerlerin optik, absorpsiyon ve elektrokimyasal özellikleri

Spektroelektrokimyasal çalışmalar, aynı anda gerçekleştirilen elektrokimyasal ve spektroskopik tekniklerin kullanımını içerir. Spektroelektrokimya polaron, bipolaron ve $\pi-\pi^*$ geçişlerin tespitinde ve band boşluğu enerjisini (E_g) hesaplamada önemli yöntemlerden biridir. Yarı iletken polimerlerde band boşluğu enerjisi değerleri -0.5 eV'dan 4 eV'a kadar değişir ve görünür bölge ışığı ile etkileşim halinde olduğundan etkilenir. Molekül belirli bir enerji ile ışığı absorplandığında

elektron temel hal enerji düzeyinden (HOMO) uyarılmış hal enerji düzeyine (LUMO) geçer. HOMO-LUMO enerji düzeyleri belirlemek için gereken en düşük enerji optik bant boşluğu değerine eşittir (Şekil 2.11.a). İletken polimerde optik bant boşluğundaki değişiklik absorpsiyon spektrumunda mavi bölge veya kırmızı bölge kaymalarına neden olur. Optik bant boşluğu, polimerin UV-absorpsiyon spektrumunda en düşük enerjili geçişe çizilen teğet ile belirlenmektedir ve bu teğet ve apsisin kesişimi molekülün optik bant boşluğu (E_g) değerini verir (Şekil 2.11.b). Molekülün optik bant boşluğuna (E_g) iletken polimerin UV spektrumunda en düşük enerji geçişine çizilen teğet ve apsisin kesişimi ile bulunan dalga boyu kullanılarak bulunur (Ayrancı 2017).



Şekil 2.11: a) Elektronun değerlik bandından iletkenlik bandına geçişi b) Bu geçişteki absorpsiyon bandına çizilen teğet ile apsisin kesişim noktası.

Bu dalga boyu nanometre cinsinden ölçülür ve Planck eşitliği ile enerji denklem (2.2)'ye göre hesaplanır.

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \quad (2.2)$$

Bu eşitlikte, E: enerjii (J) ve λ : dalga boyunu (m), h: Planck sabitini ($6,626 \times 10^{-34}$ Js), c: ışık hızını (3×10^8 ms⁻¹) ifade eder. 1eV= 1.602×10^{-19} J eşit olduğundan joule cinsinden çıkan sonuç eV'a çevrilerek bant boşluğu enerjisi eşitlik (2.3)'e göre hesaplanır.

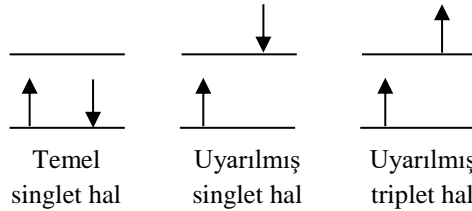
$$\dots\dots\dots E(eV) = \frac{1240.8}{\lambda} \dots\dots\dots (2.3)$$

Ayrıca spektroelektrokimya deneyleriyle elektrokromik materyal için önemli olan optik kontrast ve tepki zamanı gibi diğer parametreler de hesaplanabilir. Optik kontrast ($\% \Delta T$) polimerin belirli bir dalga boyunda gösterdiği indirgenmiş hal ile yükseltgenmiş hali arasındaki en büyük yüzde geçirgenlik değişimi olarak tanımlanırken, tepki zamanı ise bu redoks halleri sırasında geçen renk değişimi süresi olarak tanımlanmaktadır.

2.16 Floresans Spektroskopisi

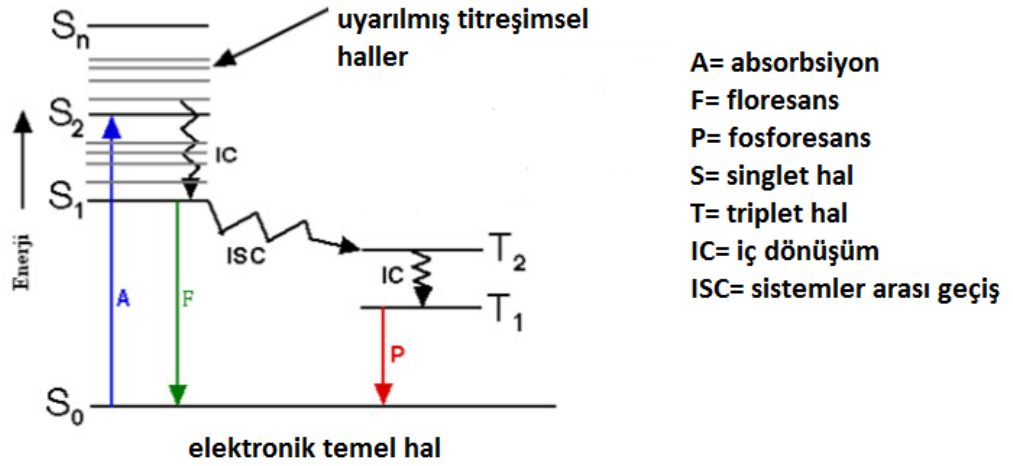
Moleküldeki elektronların en düşük enerji yörüngelerine yerleşmesi ile molekülün temel enerji seviyesi oluşur. Elektronlar daha yüksek enerji seviyelerine yerleşmesi molekülün uyarılmış (eksitasyon) halini oluşturur. Molekül uyarılmış halde kararsız olup absorpladıkları fazla enerjiyi vererek temel duruma döner ve olay sırasında enerjisini ışık olarak yayabilir. Bu ışık enerji yayımı (ışık emisyonu) olayına lüminesans; bilim dalına ise lüminesans spektroskopisi denir. Lüminesans olayı uyarılmış halden elektronun farklı seviyelere geçişi iki farklı mekanizma olan floresans ve fosforesans ile gerçekleşir.

Molekül temel halden daha yüksek bir enerji seviyesine uyarıldığında elektronun spini temel haldeki elektronla ters yönde ise singlet hal aynı yönde ise triplet hal meydana gelir (Şekil 2.12). Floresans; ışık ile uyarılan bir molekülün, birinci uyarılmış singlet elektronik durumdan ışımaya yapması olayıdır. Fosforesans olayında ise ışımaların triplet seviyeden temel hale geçişi uzun sürede gerçekleşir.



Şekil 2.12: Temel hal ve uyarılmış haldeki elektron spinlerinin şematik gösterimi.

Floresans ve fosforesans mekanizması Şekil 2.13’de gösterilen Alexander Jablonski diyagramı ile açıklanmıştır.



Şekil 2.13: Alexander Jablonski diyagramı.

Şekildeki alttaki yatay çizgi temel hal enerjisini yani singlet hali S_0 ile gösterilmektedir. Oda sıcaklığında, bu elektronik temel hal, bir çözeltideki moleküllerin neredeyse tamamının enerjisini gösterir. Üsteki koyu çizgiler, S_1 , S_2 ve S_n uyarılmış elektronik halin enerji seviyelerini göstermektedir. Sağdaki iki çizgi (T_1 ve T_2) sırasıyla birinci elektronik triplet hali ve ikinci elektronik triplet halinin enerjisini gösterir. Floresans molekül, uyarıldığı elektronik enerji seviyelerinden herhangi birinde bulunabilir. Bir ışın fotonunun absorpsiyon hızı 10^{-14} , 10^{-15} s gibi çok hızlı bir işlemdir. Normal sıcaklıkta, elektronlar temel enerji seviyesi yani en düşük enerji seviyesini tercih eder (Ayrancı 2017).

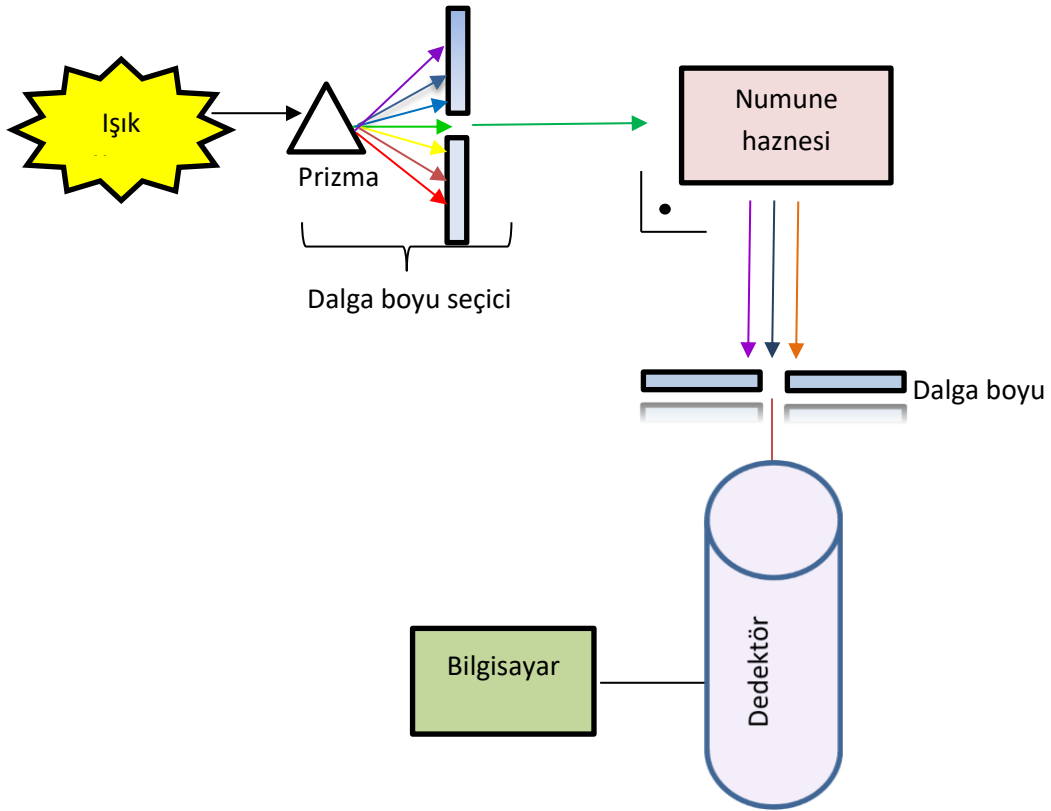
Bir molekül uyarıldığında enerjisinin bir kısmını ortama titreşim veya ısı olarak iletir ve S_1 elektronik enerji seviyesine geri döner. Bu olaya **iç dönüşüm** denir ve $\sim 10^{-12}$ s'lik hızlı bir süreçte gerçekleşir.

Uyarılmış molekül, enerjiyi aktarmak için çözücü ya da diğer çözünen maddeler ile etkileşime girdiğinde, uyarılan elektronik durum sönmülenebilir, buna **dış dönüşüm** denir.

Uyarılmış moleküller temel hale dönerken absorpladıkları enerjiyi floresans ve fosforesans şeklinde ışımali atabilecekleri gibi ışımaya yapmadan da ısı şeklinde atabilecek çeşitli mekanizmalar mevcuttur. Işıma yapmayan mekanizmalarda molekülün uyarılmış elektronu titreşim seviyeleri arasındaki geçişleri kullanarak ısı

şeklinde enerjisini yitirmektedir. Floresans emisyonunda, moleküller ışınmasız durulmalar nedeniyle absorpladıkları enerjiden daha az enerji yayarlar. Bu nedenle, floresans spektroskopisi, moleküle gönderilen ışığın dalga boyundan daha uzun dalga boylarında floresans görülür ve bu olaya **Stokes kayması** denir.

Floresans spektrofotometresinde güç kaynağındaki dalgalanmaları gidermek için çift ışın yollu filtre kullanılır. Numuneye kaynaktan gelen ışık monokromatörden (dalga boyu seçici) geçer ve ışın dik açıyla en uygun floresans ışını oluşturarak ikinci bir dalga boyu seçiciden geçerek detektöre ulaşır, sinyaller bilgisayar ortamında gözlemlenir. Bir floresans spektrofotometresi şematik olarak Şekil 2.14'te gösterilmiştir.



Şekil 2.14: Floresans spektrofotometresinin şematik gösterimi.

En çok ve en şiddetli floresans özelliği, düşük enerjili π - π^* geçişleri olan aromatik gruplara sahip bileşikler göstermektedir. Alifatik ve siklik karbonil gruplar ya da konjüge çift bağa sahip bileşikler floresans özellik gösterebilir, ancak aromatik sistemler ile kıyaslandığında sayısı daha azdır.

3. YÖNTEM

3.1 Materyal

3.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Monomerlerin sentezinde 3-bromopropiyonik asit (Sigma Aldrich), sülfürik asit (H_2SO_4) (Sigma Aldrich), sodyum bikarbonat ($NaHCO_3$) (Merck), magnezyum sülfat ($MgSO_4$) (Merck), sodyum iyodür (NaI) (Merck), hidroklorik asit (HCl) (Sigma Aldrich), sodyum nitrit ($NaNO_2$) (Merck), sodyum azit (NaN_3) (Merck), 2-hidroksikarbazol (Sigma Aldrich), potasyum karbonat (K_2CO_3) (Sigma Aldrich), karbazol (Sigma Aldrich), potasyum hidroksit (KOH) (Sigma Aldrich), propargil alkol (Sigma Aldrich), p-toluensülfonil klorür (Merck), sodyum sülfat (Na_2SO_4) (Merck), metil-3-bromo propanoat (Sigma Aldrich), sodyum klorür (NaCl) (Merck), hidrazinhidrat monohidrat (Alfa Aesar), 1-pirenkarboksaldehit (Alfa Aesar), bakır asetat pentahidrat ($Cu(CH_3COO)_2 \cdot 5H_2O$) (Merck), sodyum askorbat (Sigma Aldrich), β -bromopropiyonil klorür (Sigma Aldrich), dansil klorür (Sigma Aldrich), trietilamin (Sigma Aldrich), propargil amin (Sigma Aldrich), ethanol (Sigma Aldrich), methanol (Merck), N,N-dimetilformamit (DMF) (Sigma Aldrich), aseton (Sigma Aldrich), dimetilsülfoksit (DMSO) (Merck), dietileter (Sigma Aldrich), diklorometan (DCM) (Sigma Aldrich), asetik asit (Fluka), tetrahidrofuran (THF) (Sigma Aldrich), distile su, toluen (Sigma Aldrich) ve asetonitril (ACN) (Sigma Aldrich) kullanılmıştır. Polimer sentezi için tetrabutilamonyum hekzaflorofosfat ($TBAPF_6$) (Sigma Aldrich), bor triflorür dietil eterat (BFEE) (Sigma Aldrich), lityum perklorat ($LiClO_4$) (Sigma Aldrich), ACN ve DCM kullanılmıştır. DCM çözücüsüne ön saflaştırma işlemi yapılmıştır (Armarego ve Perrin 1996). Kullanılan kimyasallar analitik saflık derecesindedir.

3.1.2 Kullanılan Cihazlar

3.1.2.1 Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FT-IR)

Elde edilen monomer ve polimerlerin infrared spektrumları Attenuated Total Reflection (ATR) ile Perkin Elmer Spectrum Two DTGS model FT-IR cihazı kullanılarak incelenmiştir.

3.1.2.2 Nükleer manyetik rezonans Spektroskopisi (NMR)

Monomerlerin ¹H-NMR analizleri Varian VNMRJ 400 model NMR spektrometresiyle alınmıştır. Çözücü olarak dötero dimetil sülfoksit (DMSO-d₆) veya dötero kloroform (CDCl₃-d) kullanılmış ve standart olarak tetrametilsilana göre kimyasal kayma değerleri verilmiştir.

3.1.2.3 Potansiyostat ve Galvanostat

Elektropolimerizasyon işlemi için Potansiyostat/Galvanostat Cihazı (Iviumstat, Hollanda) kullanılmıştır. Üçlü elektrot sisteminde referans elektrodu olarak gümüş tel, karşıt elektrot olarak platin tel ve çalışma elektrodu olarak indiyum kalay oksit ile kaplı ve bir yüzü iletken olan İTO cam kullanılmıştır.

3.1.2.4 Taramalı Elektron Mikroskop (SEM)

Polimerlerin yüzey çalışmaları Zeiss Evo LS 10 model taramalı elektron mikroskopu kullanılarak yapılmıştır.

3.1.2.5 UV-Vis Spektrofotometre

Spektroelektrokimya çalışmaları için Agilent 8453 model UV-vis spektrofotometre kullanılmıştır.

3.1.2.6 Floresans Spektrofotometresi

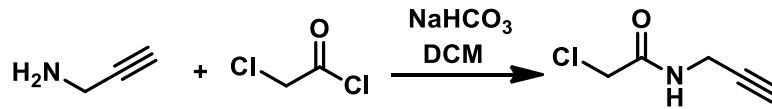
Monomerlerin floresans spektrumları Varian Cary Eclipse floresans spektrofotometre cihazı ile alınmıştır.

3.1.2.7 Kolorimetri

Polimer filmlerin kolorimetrik ölçümlerinde Konica-Minolta CS-100 spektrofotometre kullanılmıştır.

3.2 Metod

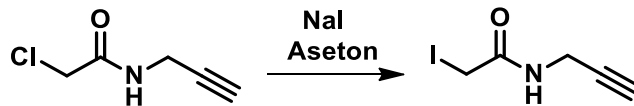
3.2.1 *N*-(Propargil)kloroasetamid Sentezi



Şekil 3.1: *N*-(Propargil)kloroasetamid sentez şeması

Propargil amin (2.75 g, 50 mmol, 3.23 mL), NaHCO₃ (8.48 g, 100 mmol) ve diklorometan (50 mL) süspansiyonuna, kloroasetil klorürün (8.47 g, 75 mmol, 6.10 mL) diklorometandaki (9 mL) çözeltisi oda sıcaklığında damlatıldı ve 3 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra süzüldü ve %5 NaHCO₃ çözeltisi ile yıkandı. MgSO₄ üzerinden kurutularak çözücüsü buharlaştırıldı. Beyaz katı elde edildi. Verim 2.97 g, % 45. Erime noktası; 66-68°C, (Şekil 3.1), (Milne ve diğ. 2012).

3.2.2 *N*-(Propargil)iyodoasetamid Sentezi

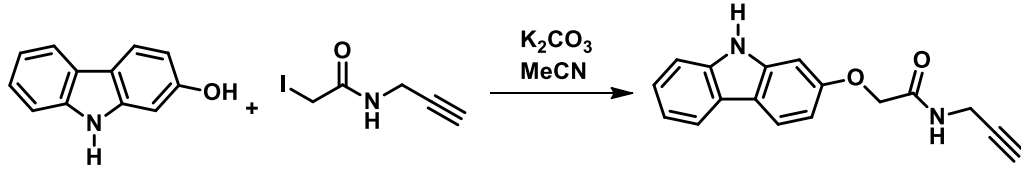


Şekil 3.2: *N*-(Propargil)iyodoasetamid sentez şeması.

N-(Propargil)kloroasetamid (1.32 g, 10 mmol), NaI (3 g, 20 mmol) ve aseton (25 mL) karışımı 7 saat reflaks edildi. Bu süre sonunda aseton evapore edildi. Elde

edilen ürün etilasetat ile kristallendirildi. Beyaz kristal katı elde edildi. Verim 1.20 g, % 54. Erime noktası; 112-115°C (Şekil 3.2).

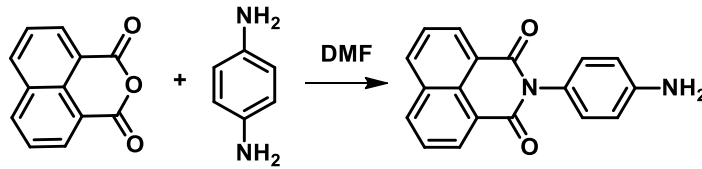
3.2.3 2-((9H-Karbazol-2-il)oksi)-N-(prop-2-in-1-il)asetamid Sentezi



Şekil 3.3: 2-((9H-Karbazol-2-il)oksi)-N-(prop-2-in-1-il)asetamid sentez şeması

2-Hidroksikarbazol (0.73 g, 4 mmol), iyotlu propargil bileşiği (1.12 g, 5 mmol) ve K₂CO₃ (1.65 g, 12 mmol) asetonitril (40 mL) çözücüsü içinde 4 gün reflaks edildi. Oda sıcaklığına gelen karışıma su eklendi ve çöken katı mavi bant süzgeç kâğıdından süzüldü. Geriye kirli beyaz katı kaldı. Verim; 0.9 g, % 81. Erime noktası; 177-178°C (Şekil 3.3).

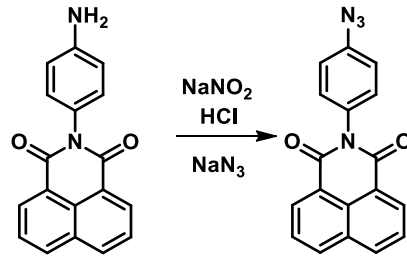
3.2.4 2-(4-Aminofenil)-1H-benzo[de]isokinolin-1,3(2H)-dion Sentezi



Şekil 3.4: 2-(4-Aminofenil)-1H-benzo[de]isokinolin-1,3(2H)-dion sentez şeması.

1,8-Naftalik anhidrit (9.90 g, 0.05mol), 1,4-fenilendiamin (5.41 g, 0.05 mol) ve DMF (25 mL) karışımı 4 saat reflaks edildi. Oluşan kristaller süzüldü ve kurutuldu. Sarı kristal katı elde edildi. Verim; 12 g, % 85 (Şekil 3.4), (Jian ve diğ. 2008).

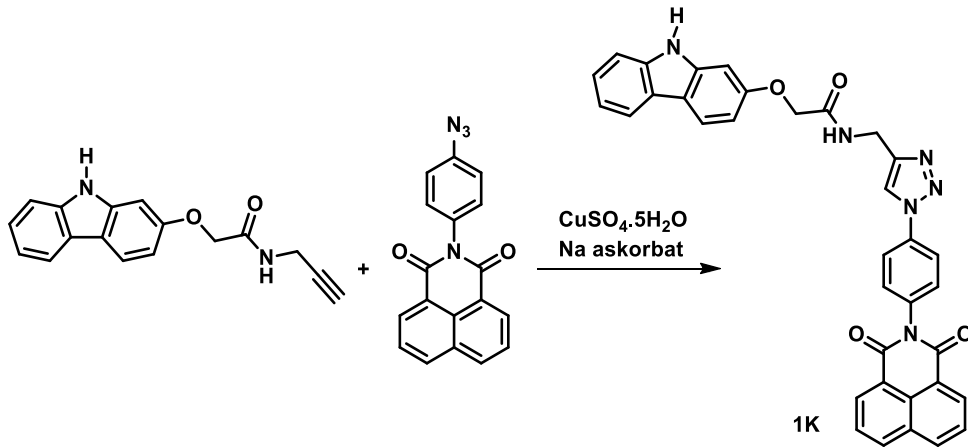
3.2.5 2-(4-Azidofenil)-1H-benzo[de]isokinolin-1,3(2H)-dion Sentezi



Şekil 3.5: 2-(4-Azidofenil)-1H-benzo[de]isokinolin-1,3(2H)-dion sentez şeması.

2-(4-Azidofenil)-1H-benzo[de]isokinolin-1,3(2H)-dion bileşiğine (1 g, 3.47 mmol) 4 mL (%15 HCl) 0°C’de eklendi. NaNO₂ (0.48 g, 6.94 mmol), 8 mL sudaki çözeltisi reaksiyon ortamına damlatıldı. Reaksiyon 30 dk, 0°C’de karıştırıldı. NaN₃ (0.56 g, 8.68 mmol) sulu (4 mL) çözeltisi karışıma damla damla eklendi ve 90 dk 0°C’de karıştırıldı. Karışıma su eklendi ve çöken katılar süzüldü. Beyaz katı elde edildi. Verim; 0.73 g, % 67. Erime noktası; 208-209°C (Şekil 3.5).

3.2.6 2-((9H-Karbazol-2-il)oksi)-N-((1-(4-(1,3-diokso-1H-benzo[de]isokinolin-2(3H)-il)fenil)-1H-1,2,3-triazol-4-il)metil)asetamit (1K) Sentezi

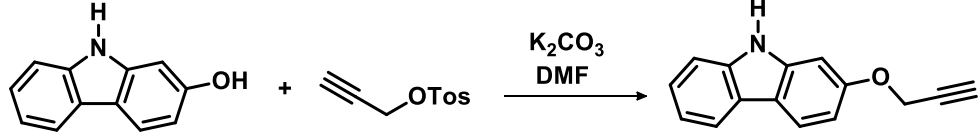


Şekil 3.6: 1K monomerinin sentez şeması.

2-((9H-Karbazol-2-il)oksi)-N-(prop-2-in-1-il)asetamit (0.28 g, 1 mmol), 2-(4-Azidofenil)-1H-benzo[de]isokinolin-1,3(2H)-dion (0.31 g, 1 mmol), Cu(SO₄)₂·5H₂O (5 mg, 0.021 mmol) ve sodyum askorbat (20 mg, 0.10 mmol) THF:Su (16:8) karışımında 2 gün reflaks edildi. Oluşan katılar süzüldü, bol su ile yıkandı. Koyu sarı

katı elde edildi. Verim; 0.32 g % 54. Erime noktası; 262-263°C (Şekil 3.6), (Coban ve diğ. 2019).

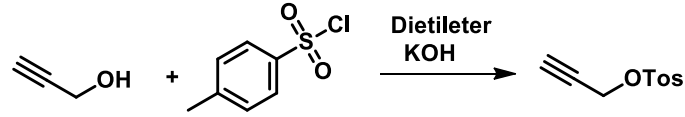
3.2.7 2-(Prop-2-in-1-iloksi)-9H-karbazol Sentezi



Şekil 3.7: 2-(Prop-2-in-1-iloksi)-9H-karbazol sentez şeması.

2-Hidroksikarbazol (0.55 g, 3 mmol) ve K₂CO₃ (1 g, 7.50 mmol) DMF'deki (10 mL) karışımına tosil propargil bileşiği (0.77 g, 3.60 mmol) eklendi ve oda sıcaklığında 3 gün karıştırıldı. Karışıma su eklenince oluşan çökelek süzüldü. Geriye kirlili beyaz katı kaldı. Verim; 0.63 g, % 95. Erime noktası; 170-173°C (Şekil 3.7).

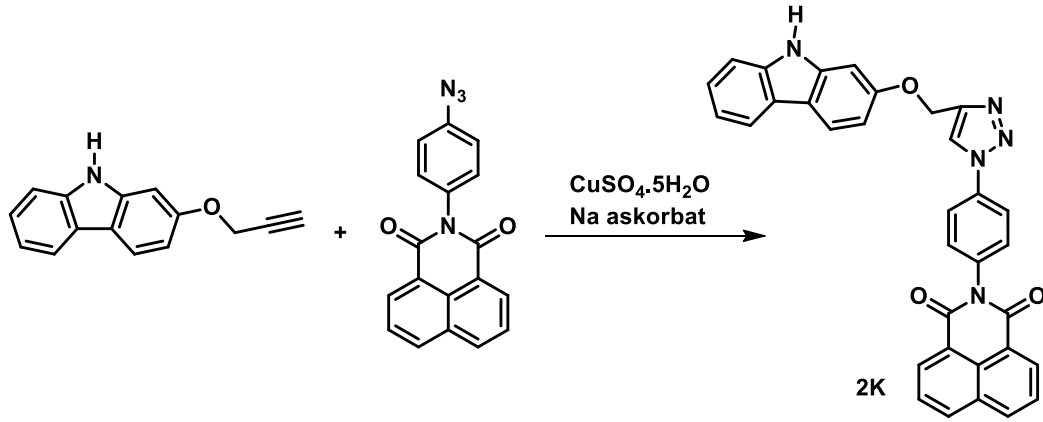
3.2.8 Prop-2-in-1-il-4-metilbenzen Sülfonat Sentezi



Şekil 3.8: Prop-2-in-1-il-4-metilbenzen Sülfonat sentez şeması.

Propargil alkol (2.80 g, 2.94 mL, 50 mmol), p-toluensülfonil klorür (11.4 g, 60 mmol) ve dietileterdeki (50 mL) karışıma KOH (14 g, 250 mmol) -5°C'de eklendi ve -5°C'de 1 saat sonra 30°C'de 4 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı soğuk suya döküldü ve dietileter ile ekstraksiyon yapıldı. Eter fazı Na₂SO₄ ile kurutuldu, süzüldü, çözücü buharlaştırıldı. Geriye açık kahverengi yağ kaldı. Verim; 10.33 g, % 97 (Şekil 3.8) (Srinivasan ve diğ. 2006).

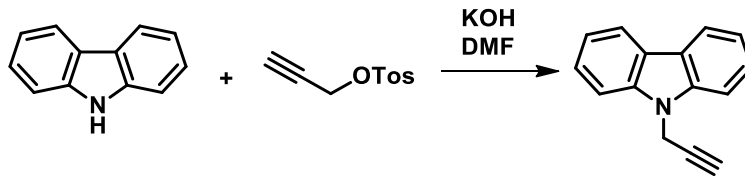
3.2.9 2-(4-(4-(((9H-Karbazol-2-il)oxy)metil)-1H-1,2,3-triazol-1-il)fenil)-1H-benzo[de]-isokinolin-1,3(2H)-dion (2K) Sentezi



Şekil 3.9: 2K monomerinin sentez şeması.

2-(Prop-2-in-1-iloksi)-9H-karbazol (0.22 g, 1 mmol), 2-(4-Azidofenil)-1H-benzo[de]isokinolin-1,3(2H)-dion (0.31 g, 1 mmol) CuSO₄·5H₂O (0,02 g, 0.08 mmol) ve sodyum askorbat (0.08 g, 0.4 mmol) THF:su (20:5) karışımında 1 gün reflaks edildi. Oluşan katılar süzüldü, su ile yıkandı. Kirli beyaz katı elde edildi. Verim; 0.39 g % 66. Erime noktası: 206-208°C (Şekil 3.9).

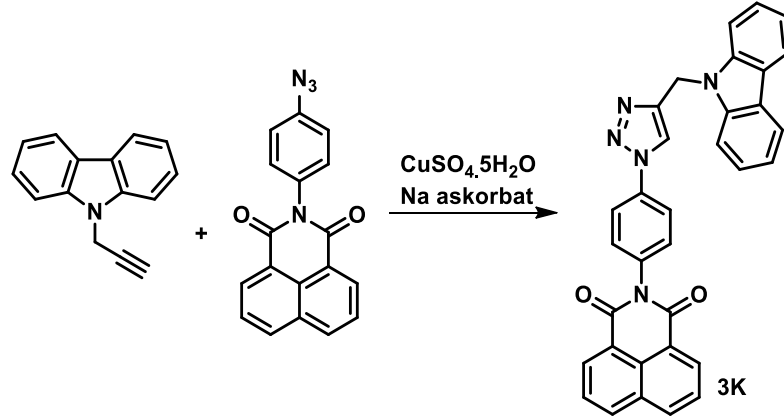
3.2.10 9-(Prop-2-in-1-il)-9H-karbazol Sentezi



Şekil 3.10: 9-(Prop-2-in-1-il)-9H-karbazol sentez şeması.

Karbazolün (0.50 g, 3 mmol), DMF'deki (6 mL) çözeltisine sırasıyla KOH (0.22 g, 4 mmol) ve tosil propargil bileşiği (0.84 g, 4 mmol) 0°C'de eklendi. Reaksiyon oda sıcaklığında 2 gün karıştırıldı. Karışıma su eklenince oluşan çökelek mavi bant süzgeç kâğıdından süzüldü. Geriye kirli beyaz katı kaldı. Verim; 0.28 g, % 46. Erime noktası: 99-100°C, (Şekil 3.10), (Iqbal ve diğ. 2017).

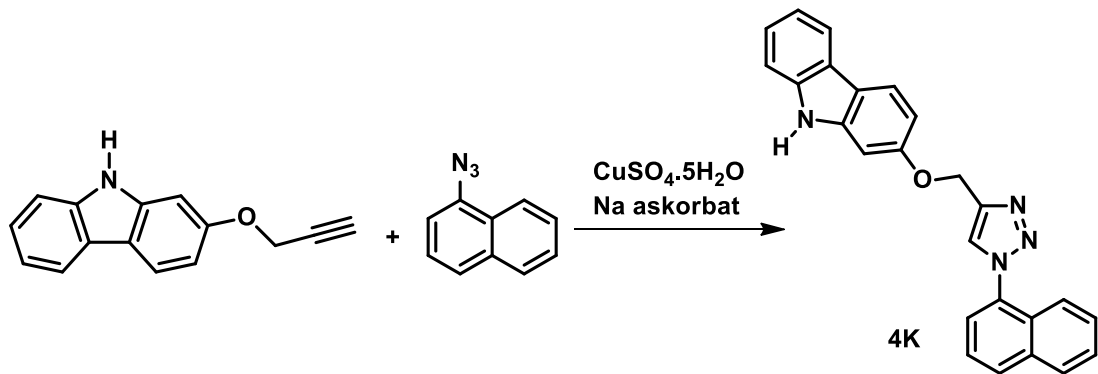
3.2.11 2-(4-(4-((9H-Karbazol-9-il)metil)-1H-1,2,3-triazol-1-il)fenil)-1H-benzo[de]isokinolin-1,3(2H)-dion (3K) Sentezi



Şekil 3.11: 3K monomerinin sentez şeması.

N-karbazol propargil (0.047 g, 0.23 mmol), 2-(4-Azidofenil)-1H-benzo[de]isokinolin-1,3(2H)-dion (0.072 g, 0.23 mmol), CuSO₄·5H₂O (5 mg, 0.021 mmol) ve sodyum askorbat (20 mg, 0.10 mmol) THF:su (10:2.5) karışımında 1 gün reflaks edildi. Oluşan katılar süzüldü, bol su ile yıkandı. Koyu sarı katı elde edildi. Verim; 0.10 g % 83 (Şekil 3.11).

3.2.12 2-((1-(Naftalen-1-il)-1H-1,2,3-triazol-4-il)metoksi)-9H-karbazol (4K) Sentezi

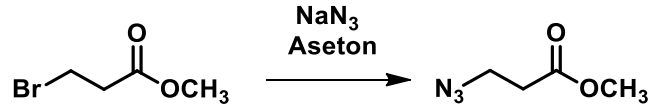


Şekil 3.12: 4K monomerinin sentez şeması.

2-(Prop-2-in-1-iloksi)-9H-karbazol (0.11 g, 0.5 mmol) ile 1-azidonaftalen (0.10 g, 0.6 mmol) CuSO₄·5H₂O (0.15 g, 0.6 mmol) ve sodyum askorbat (0.50 g,

2.55 mmol) THF:Su (16:4) karışımında oda sıcaklığında 2 gün karıştırıldı. Çözücü buharlaştırıldı. Sulu faz DCM ile ekstraksiyon yapıldı. Organik faz önce su ile sonra tuzlu su ile yıkanıp Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Mavi bant süzgeç kâğıdından süzüldü. Geriye kirli beyaz katı elde edildi. Verim; 0.087 g % 46 (Şekil 3.12).

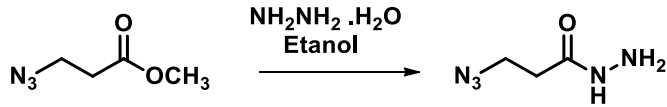
3.2.13 Metil-3-azidopropanoat Sentezi



Şekil 3.13: Metil-3-azidopropanoat sentez şeması.

Metil-3-bromopropanoat'ın (7.42 g, 0.044 mol) asetondaki (40 mL) çözeltilisine 0°C'de NaN₃ parça parça eklendi. Reaksiyon 60°C'de 8 saat karıştırıldı. Aseton buharlaştırıldıktan sonra karışıma su (10mL) eklenerek DCM (3X10 mL) ile ekstraksiyon yapıldı. Sırasıyla doymuş NaHCO₃ ve doymuş NaCl ile yıkandı. NaSO₄ üzerinden kurutuldu. Mavi bant süzgeç kâğıdından süzülerek çözücü buharlaştırıldı Sarı renkli yağmsı ürün elde edildi. Verim; 2.17 g, % 38, (Şekil 3.13), (Deng ve diğ. 2017).

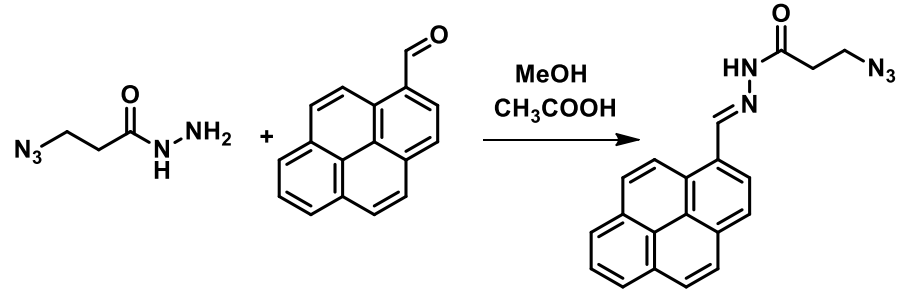
3.2.14 3-Azidopropanhidrazit Sentezi



Şekil 3.14: 3-Azidopropanhidrazit sentez şeması.

3-Azidopropanoat (2.17 g, 0.017 mol) ve hidrazinhidrat monohidrat (2.0 g, 0.04 mol) etanolde (10 mL) 80°C'de 1 gece karıştırıldı. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra etanol buharlaştırıldığında kırmızı renkli yağmsı ürün elde edildi. Verim; 1.01 g, % 48 (Şekil 3.14).

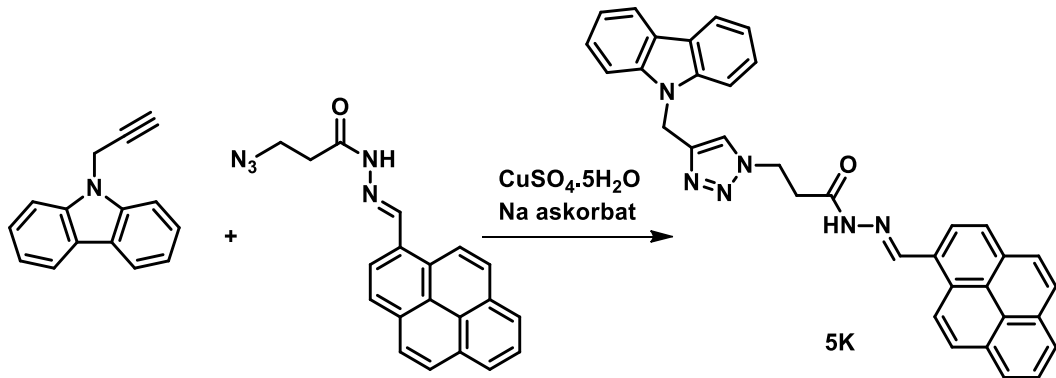
3.2.15 (E)-3-Azido-N'-(piren-1-ilmetilen)propanhidrazit Sentezi



Şekil 3.15: (E)-3-Azido-N'-(piren-1-ilmetilen)propanhidrazit sentez şeması.

3-Azidopropanhidrazitin (0.21 g, 1.63 mmol) ve asetik asit (1.5mL) metanolde çözülerek üzerine 1-pirenkarboksialdehitin (0.37 g, 1.63 mmol) metanoldeki (25mL) çözeltisi 0°C'de damlatıldı. Reaksiyon karışımı 80°C'de 24 saat reflaks edildi. Çöken katı süzüldü, soğuk metanol ile yıkandı ve etüvde kurutuldu. Verim; 0.29 g % 52. Erime noktası; > 300°C (Şekil 3.15).

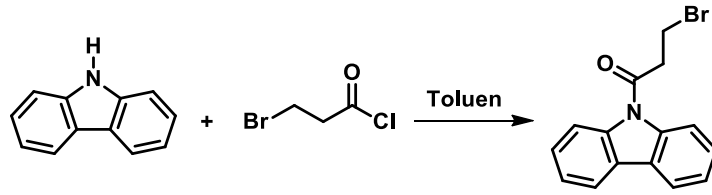
3.2.16 (E)-3-(4-((9H-Karbazol-9-il)metil)-1H-1,2,3-triazol-1-il)-N'-(piren-1-ilmetilen)propanhidrazit (5K) Sentezi



Şekil 3.16: 5K monomerinin sentez şeması.

N-karbazol propargil (0.075 g, 0.37 mmol), (E)-3-azido-N'-(piren-1-ilmetilen)propanhidrazit (0.15 g, 0.44 mmol), Cu(CH₃COO)₂.5H₂O (0.11g, 0.44 mmol) ve sodyum askorbat (0.37g, 1.89 mmol) THF:Su (32:8) karışımında 65°C'de 2 gün karıştırıldı. Oluşan katılar süzüldü, bol su ile yıkandı. Koyu sarı katı elde edildi. Verim; 0.08 g % 40 (Şekil 3.16).

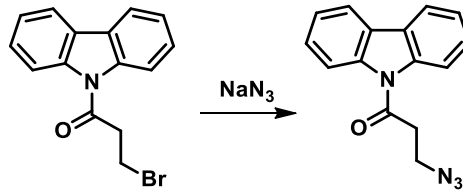
3.2.17 3-Bromo-1-(9H-karbazol-9-il)propan-1-on Sentezi



Şekil 3.17: 3-Bromo-1-(9H-karbazol-9-il)propan-1-on sentez şeması.

Karbazol (1.67 g, 10 mmol), 3-bromopropiyonil klorür (3.43 g, 2 mL, 20 mmol) ve toluen (30mL) karışımı 30 saat reflaks edildi. Çözücü evapor edildi. Elde edilen katı metanol ile kristallendirildi. Kirlili beyaz katı elde edildi. Verim; 2 g, % 66. Erime noktası; 126-128°C, (Şekil 3.17), (Heller ve Kingsley 1964).

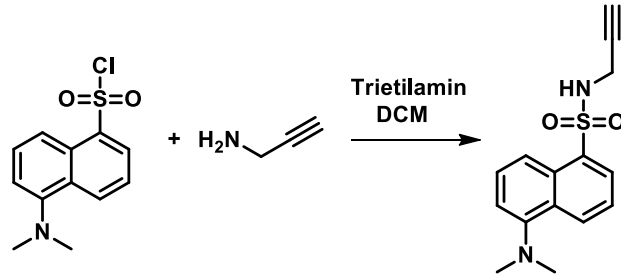
3.2.18 3-Azido-1-(9H-karbazol-9-il)propan-1-on Sentezi.



Şekil 3.18: 3-Azido-1-(9H-karbazol-9-il)propan-1-on sentez şeması.

Bromlu N-karbazol (0.48g, 1.59 mmol), NaN₃ (1.03 g, 15.80 mmol) asetonitril (30 mL) karışımı 80°C'de 1 gece karıştırıldı. Çözücü buharlaştırıldı. Sulu faz DCM ile ekstraksiyon yapıldı. Na₂SO₄ ile kurutuldu Mavi bant süzgeç kâğıdından süzülde ve DCM buharlaştırıldı. Sarı katı elde edildi. Verim; 0.37 g % 90 (Şekil 3.18).

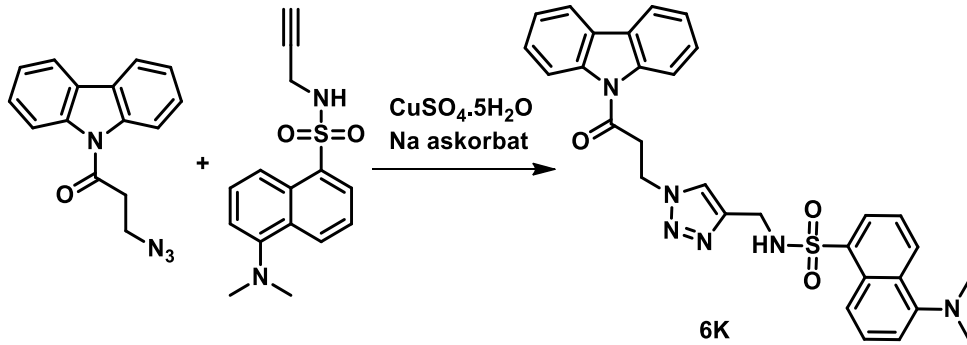
3.2.19 5-(Dimetilamino)-N-(prop-2-in-1-il)naftalen-1-sülfonamit Sentezi



Şekil 3.19: Dansil propargil amin bileşığının sentez şeması.

Dansil klorür (0.27 g, 1 mmol), trietilamin (0.11 g, 1.08 mmol) ve kuru DCM (9 mL) çözeltilisine 0°C’de propargil amin (0.059 g, 1.08 mmol) damla damla eklendi. 19 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Fosfat 7 tamponu ile yıkandı. Na₂SO₄ ile kurutuldu, süzüldü ve çözücü buharlaştırıldı. Geriye sarı katı kaldı. Verim; 0.25 g, % 90 (Şekil 3.19) (Bolletta ve diğ. 1996).

3.2.20 N-((1-(3-(9H-Karbazol-9-il)-3-oksopropil)-1H-1,2,3-triazol-4-il)metil)-5-(dimetilamino)-naftalen-1-sülfonamit (6K) Sentezi.



Şekil 3.20: 6K monomerinin sentez şeması.

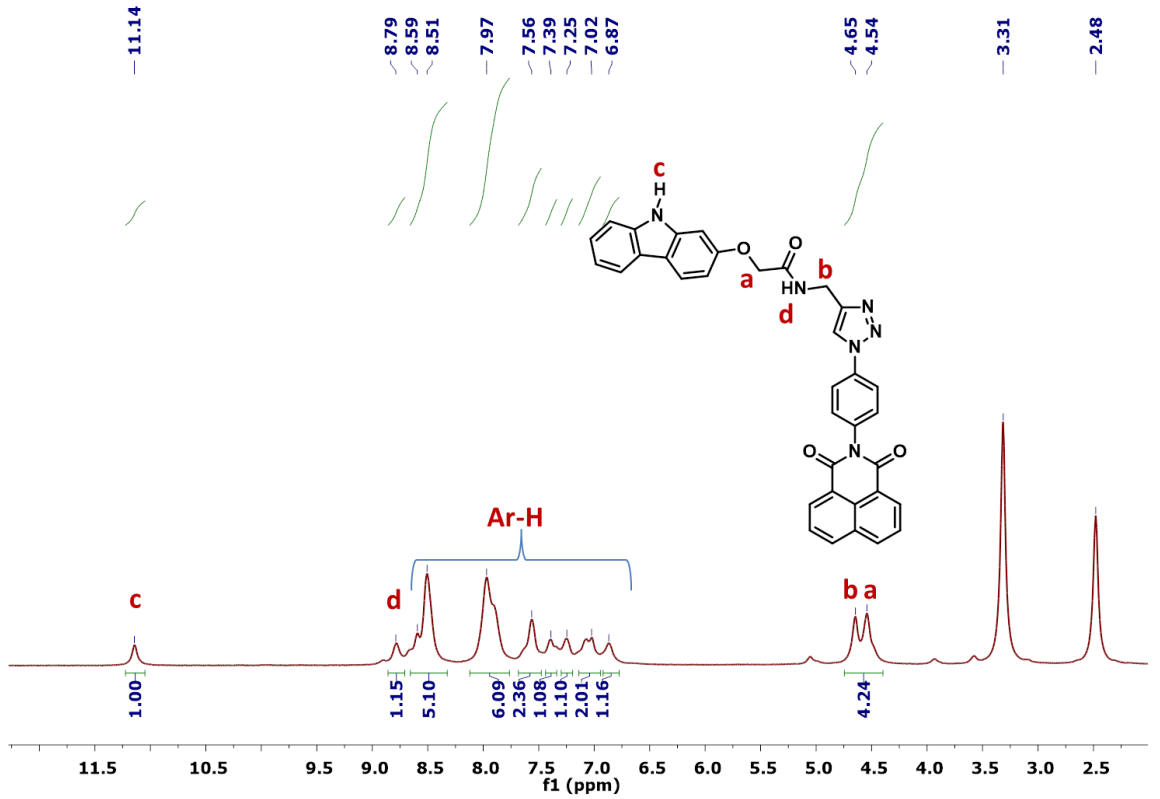
3-azido-1-(9H-Karbazol-9-il)propan-1-on (0.1 g, 0.38 mmol), 5-(dimetilamino)-N-(prop-2-in-1-il)naftalen-1-sülfonamit (dansil propargil) (0.24 g, 0.38 mmol) CuSO₄·5H₂O (0.11 g, 0.38 mmol), sodyum askorbat (0.38 g, 1.93 mmol) THF:Su (20:5) karışımında oda sıcaklığında 2 gün karıştırıldı. Oluşan katı süzüldü. Su ile yıkandı. Kirli beyaz katı elde edildi. Verim; 0.1 g, % 47 (Şekil 3.20).

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1 1K Monomerin Karakterizasyonu

4.1.1 1K'nın ¹H-NMR Spektrumu

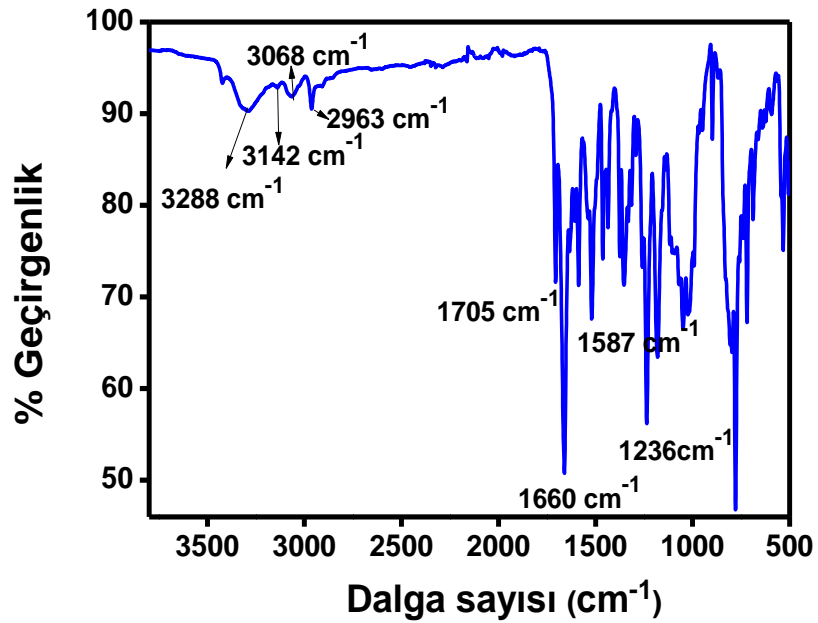
1K monomerinin ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.1'de verilmiştir. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 11.14 (1H (N-H), br, s); 8.79 (1H (N-H) , br, s); 7.56 (1H (triazol, br, s); 8.51- 6.87 (19H, Ar-CH), 4.65-4.54 (4H, s).



Şekil 4.1: 1K'nın ¹H-NMR spektrumu.

4.1.2 1K'nın FT-IR spektrumu

1K Monomerin IR spektrumu Şekil 4.2'de verilmiştir FT-IR spektrumunda triazol ünitesine (CH) ait 3142 cm^{-1} 'de yeni germe titreşiminin varlığı, 2108 cm^{-1} 'de tipik azit rezonansının olmaması ve 2120 cm^{-1} 'deki propargil grubuna ait rezonansın kaybolması bu bileşiğin kimliğini tamamen doğrulamaktadır. IR (cm^{-1}): 3288 (N-H), 3142 (triazol C-H), 3068 (aromatik C-H), 2963 (alifatik C-H), 1705 (anhidrit C=O), 1660 (amit C=O), 1608 (N-H), 1587 (C-H), 1519, 1484, 1375, 1314, 1236, 1171, 1048, 992, 778.

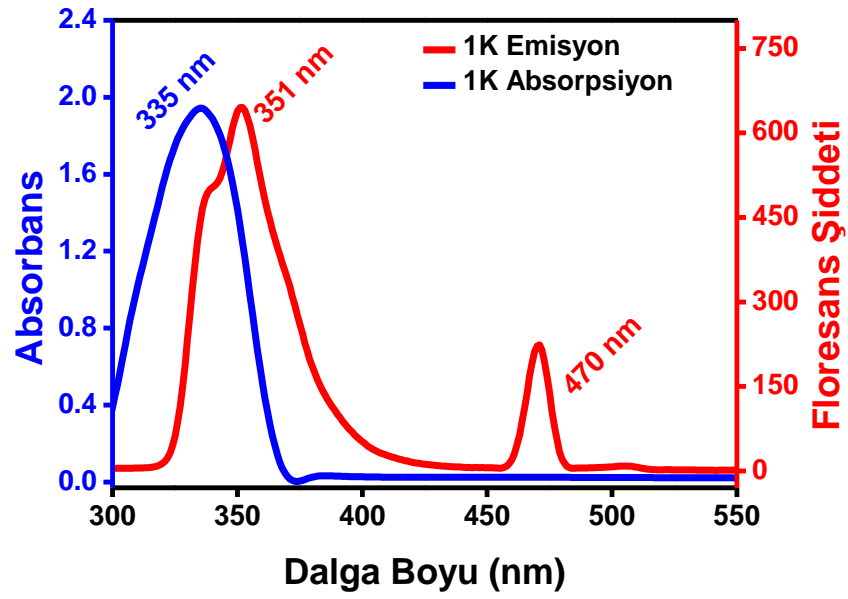


Şekil 4.2: 1K'nın IR spektrumu.

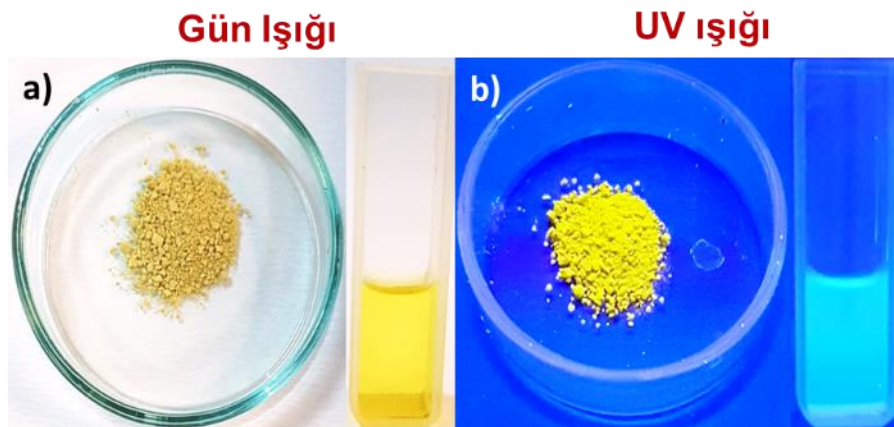
4.1.3 1K'nın Absorpsiyon ve Floresans Spektrumu

1K monomerinin floresans özelliklerini araştırmak için absorpsiyon ve floresans spektrumları, Şekil 4.3'de gösterildiği gibi karşılaştırıldı. 1K'nın, $\pi-\pi^*$ geçişlerine ait 335 nm 'de maksimum absorpsiyon piki ve 351 nm 'de emisyon göstermektedir 470 nm 'deki pik Floresans Spektrofotometre cihazında monokromatör hatasından kaynaklanan ikinci dereceden ışığın kırınımı ile oluşmaktadır (Güzel ve Ak 2019). Eksitasyon 234 nm 'da alınmıştır. Naftalen grubuna bir amino grubu ile bağlanmış olan siklo katılma halkasının varlığı, 1K'nın

hem absorpsiyonunu hem de floresansını büyük ölçüde değiştirir (Coban ve diğ. 2019), (Kukhta ve diğ. 2006), (Li ve Zhang, 2020). Naftalin grupları amino grubu ile tepkimeye girdiğinde naftalimit bileşiklerinin rengi sarı olur (Alexiou ve diğ. 1990). Katı fazdaki 1K monomeri gün ışığı altında açık sarı renk, UV ışığı altında parlak sarı renk göstermektedir. 1K monomeri gün ışığında asetonitril çözeltisinde sarı renk ve 366 nm UV ışığında uyarıldığında parlak yeşilimsi-mavi renk göstermektedir (Şekil 4.4).



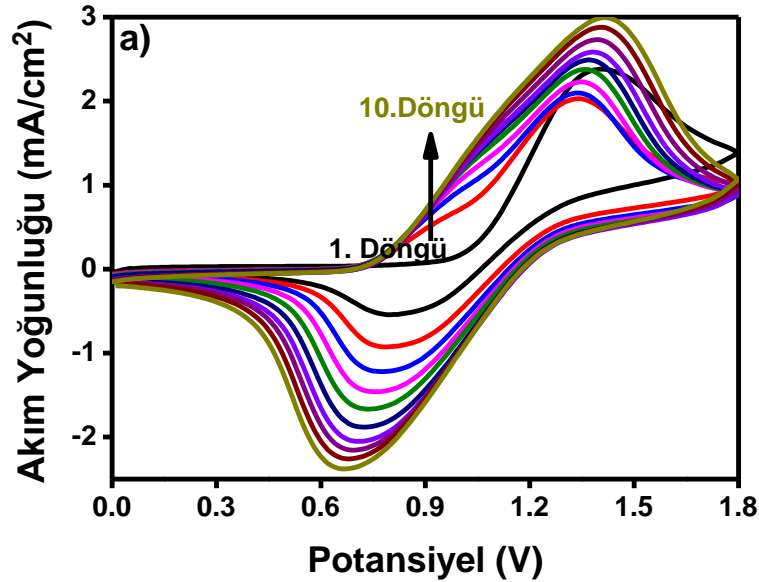
Şekil 4.3: 1K monomerinin ACN çözeltisinde UV-absorpsiyon ve floresans spektrumu



Şekil 4.4: 1K monomerin a) gün ışığı ve b) UV ışığı altında renkleri (ACN çözeltisi içinde).

4.2 1K Monomerinin Elektrokimyasal Polimerizasyonu (P1K)

1K monomerin elektropolimerizasyonu 1 mM ACN/BFEE(2/1) (v/v) ortamında LiClO₄ destek elektrot kullanılarak, İTO elektrodu üzerinde, Şekil 4.5’de gösterildiği gibi 150 mVs⁻¹ bir tarama hızında dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirildi. 1K’nın başlangıçtaki yükseltgenme potansiyeli 0.98 V’da polimerizasyonun İTO üzerinde oluşmaya başladığı görülmüştür. 1K filminin, 0.84 V-1.13 V arasında geniş bir yükseltgenme potansiyeli ve 0.66 V’da indirgeme potansiyeli olduğu gözlemlendi. Bunun yanında döngü sayısı arttıkça akım yoğunluğunun artması İTO yüzeyinde kaplanan P1K polimer filminin elektroaktif gösterdiğini kanıtlar.

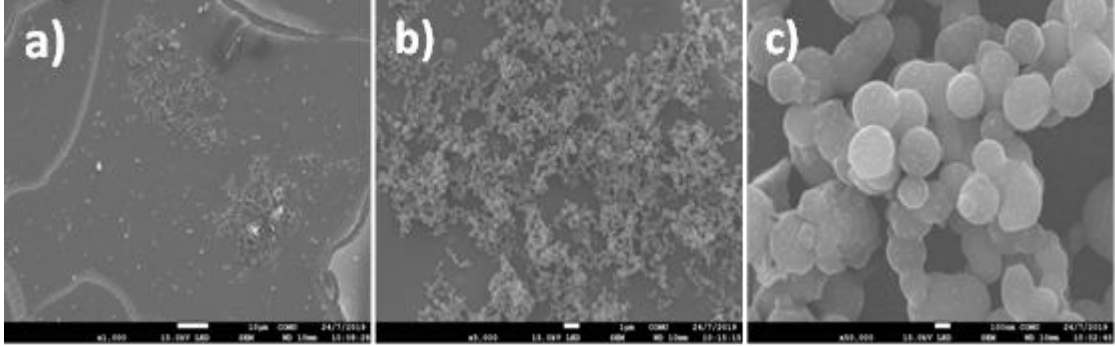


Şekil 4.5: P1K’nın dönüşümlü voltametri.

4.2.1 Yüzey Yapısının İncelenmesi

1 mM ACN/BFEE(2/1) (v/v) ortamında LiClO₄ destek elektrot kullanılarak, İTO elektrodu üzerinde, 0.0 V ile 1.8 V aralığında 150 mVs⁻¹ bir tarama hızında dönüşümlü voltametri tekniği ile 10 döngü kaplanan polimer filmin yüzey analizi SEM cihazı ile yapılmıştır. 1K polimer filmin SEM karakterizasyonu Şekil 4.6’da gösterilmektedir. Yüzey görüntüleri Şekil 4.6.a’da 1000 kat, Şekil 4.6.b’de 5000 kat ve Şekil 4.6.c’de 50000 kat büyütülerek alınmıştır. Birinci görüntüde heterojen

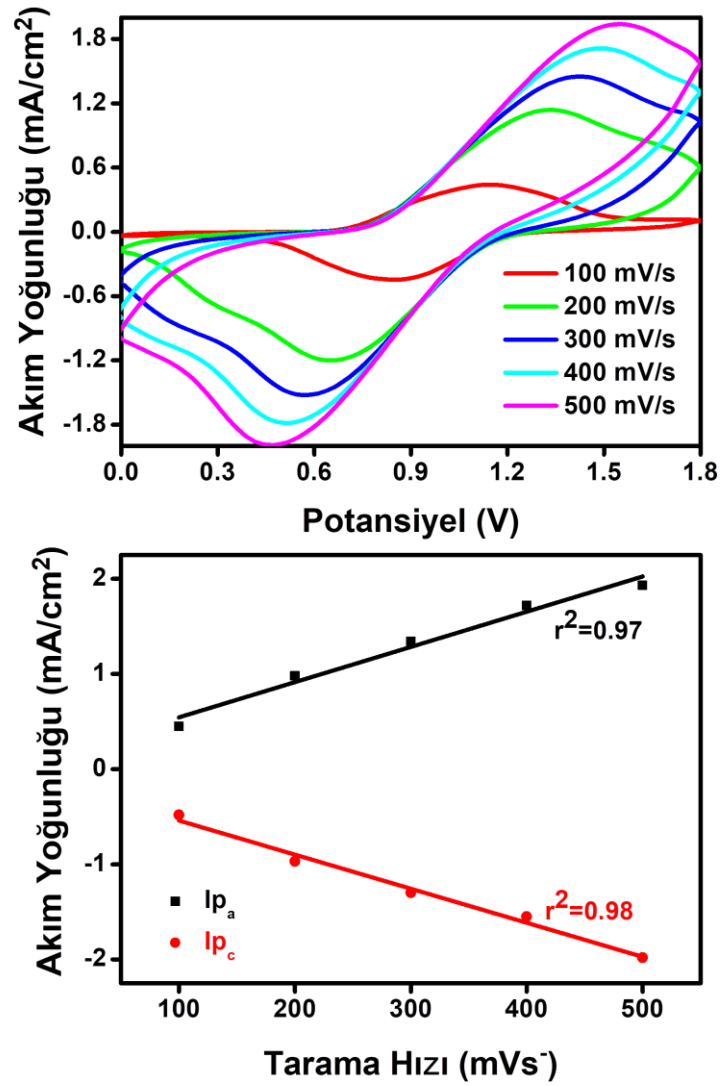
pürüzlü bir yüzey görülürken, ikinci görüntüde küçük kürecikler ve son resimde büyütme artırıldığında büyük küreler net şekilde gözlenmektedir. Bu sonuçlar polimerleşmenin olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.6: 1K polimer filmin a) 1000 kat, b) 5000 kat c) 50000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.

4.2.2 Tarama Hızına Bağlı Akım Değerlerinin Değişmesi

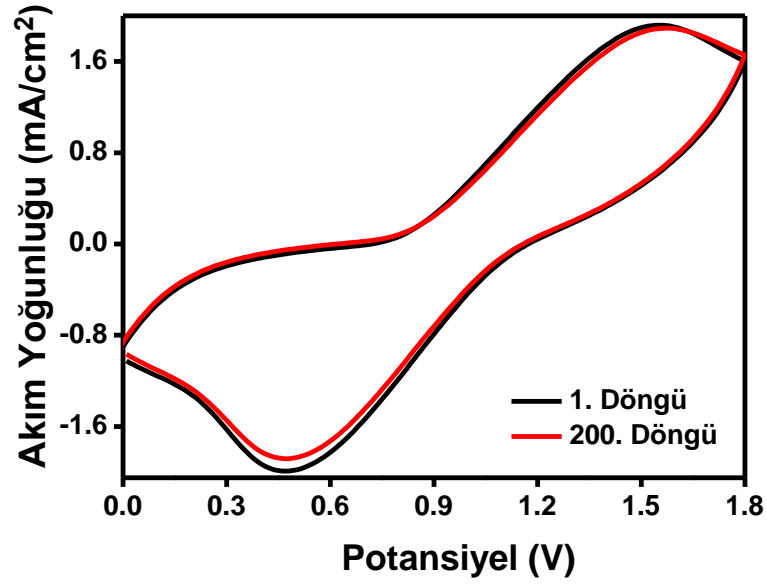
1mM ACN/BFEE(2/1) (v/v) ortamında, LiClO₄ destek elektrolit yardımıyla 0.0 V ile 1.8 V aralığında 150 mVs⁻¹ bir tarama hızında dönüşümlü voltametri tekniği ile İTO elektrot üzerinde, 5 döngü ile 1K'nın polimer filmi kaplanmış ve çıkış malzemelerinden ve elektrolit kalıntılarından uzaklaştırmak için asetonitril ile yıkanmıştır. Polimer filmin farklı tarama hızlarında akım yoğunluğundaki farklılığı incelemek için, monomersiz ortamda ACN/BFEE(2/1)(v/v)/LiClO₄ homojen karışım içerisinde, 0.0 V ile 1.8 V aralığında, 100 mVs⁻¹, 200 mVs⁻¹, 300 mVs⁻¹, 400 mVs⁻¹, ve 500 mVs⁻¹ tarama hızlarında dönüşümlü voltametrileri alınmıştır. Şekil 4.7.a'da görüldüğü gibi potansiyele karşı akım yoğunluğu ve Şekil 4.7.b'de akıma karşı farklı tarama hızlarındaki anodik ve katodik pik akım değerlerinde değişiklikler incelenmiştir. Elektroaktif polimer filmlerin İTO üzerine iyi bir şekilde yapıştığını ve redoks işlemlerinin difüzyon sınırlı olmadığını gösteren tüm bulgularda pik akımı ile tarama hızı arasında doğrusal bir ilişki bulunmaktadır (Kumar ve diğ. 1998).



Şekil 4.7: P1K'nın a) farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları, b) farklı tarama hızlarına bağlı akım değerlerinin değişmesi.

4.2.3 Elektrokimyasal Kararlılık

Elektrokimyasal kararlılığı değerlendirmek için P1K, 500 mVs⁻¹ tarama hızında monomer içermeyen ACN/BFEE(2/1)(v/v)/LiClO₄ çözeltisinde 0.0 V ile 1.8 V aralığında sürekli döngülere maruz bırakıldı. Şekil 4.8'de gösterildiği gibi, P1K filmi 200 döngü sonunda % 95'lik iyi bir elektrokimyasal kararlılık göstermiştir.

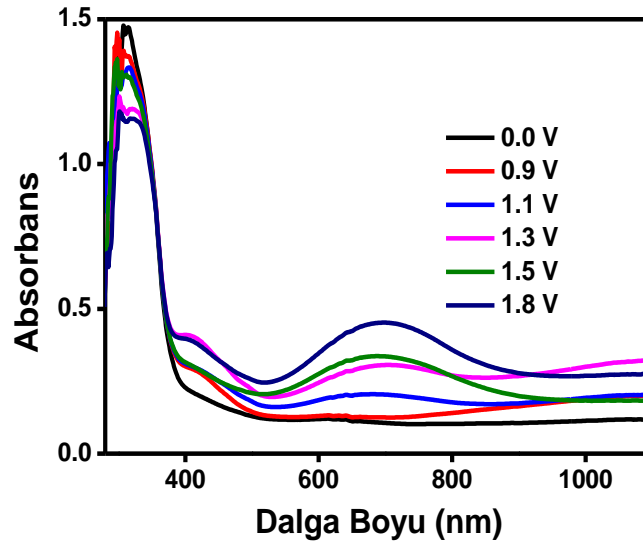


Şekil 4.8: P1K filminin elektrokimyasal kararlılığı.

4.2.4 Spektroelektrokimyasal Özellikler

Spektroelektrokimyasal çalışmalar, aynı anda gerçekleştirilen elektrokimyasal ve spektroskopik tekniklerin kullanımını içerir. 1mM ACN/BFEE(2/1) (v/v) ortamında, LiClO₄ destek elektrolit yardımıyla 0.0 V ile 1.8 V arasında 150 mVs⁻¹ bir tarama hızında dönüşümlü voltametri tekniği ile İTO elektrodu üzerinde, 1K'nın polimer filmi elde edilmiştir. Polimer film safsızlıklardan kurtulmak için çözücü ile yıkanmış ve monomersiz ortamda aynı homojen karışım sisteminde farklı potansiyellerde UV-spektrumları alınmıştır. Nötr formda P1K, polimer filmi Şekil 4.9'da gösterildiği gibi π - π^* geçişine ait maksimum dalga boyu (λ_{\max}) 308 nm'de absorpsiyon bandı görülmüştür. Uygulanan potansiyel arttıkça, π - π geçişi absorpsiyon bandının siddeti azalmış ve 695 nm'de polimer zincirinin oluşumunu kanıtlayan bipolaron bantları gözlenmiştir. P1K filmi, nötr halde (0.0 V) görünür bölgede herhangi bir absorpsiyon pikinin bulunmaması sebebiyle polimer film şeffaftır. Şekil 4.10'da görüldüğü gibi okside olmuş durumda uygulanan potansiyel aralığına göre yeşil ve mavi renkler gözlenmiştir. Ayrıca, şekilde görüldüğü gibi P1K filmlerinin L, a, b değerlerini sırasıyla 0.0 V, 1.0 V, 1.5 V ve 1.8 V'da, bulmak için kolorimetri çalışması yapıldı. P1K filmdeki (E_g) optik bant boşluğunun enerjisi, $E_g = 1242/\lambda_{\text{onset}}$ formülüne göre hesaplanmıştır (Arslan ve diğ. 2015). P1K'nin optik bant boşluğu

(E_g), spektroelektrokimyasal verilerden, en düşük enerji geçişine çizilen teğet ve apsisin kesişimi ile bulunan dalga boyu bulunmuştur. π - π^* geçişinin en düşük enerji λ_{onset} 416 nm olarak belirlenmiştir. E_g değeri 2.98 eV olarak hesaplandı. HOMO değeri, $E(\text{HOMO}) = -e [E_{\text{oxonset}} + 4.4]$ denklemine göre -5.16 eV olarak hesaplanmıştır (Bredas ve diğ. 1983). LUMO değeri, HOMO ve optik bant boşluğu enerjisi (E_g) için hesaplanan değerlerden elde edildi. LUMO için sonuç, $E_g = \text{LUMO} - \text{HOMO}$ denklemine göre -2.18 eV olarak bulundu.



Şekil 4.9: P1K'nın UV spektrumu.

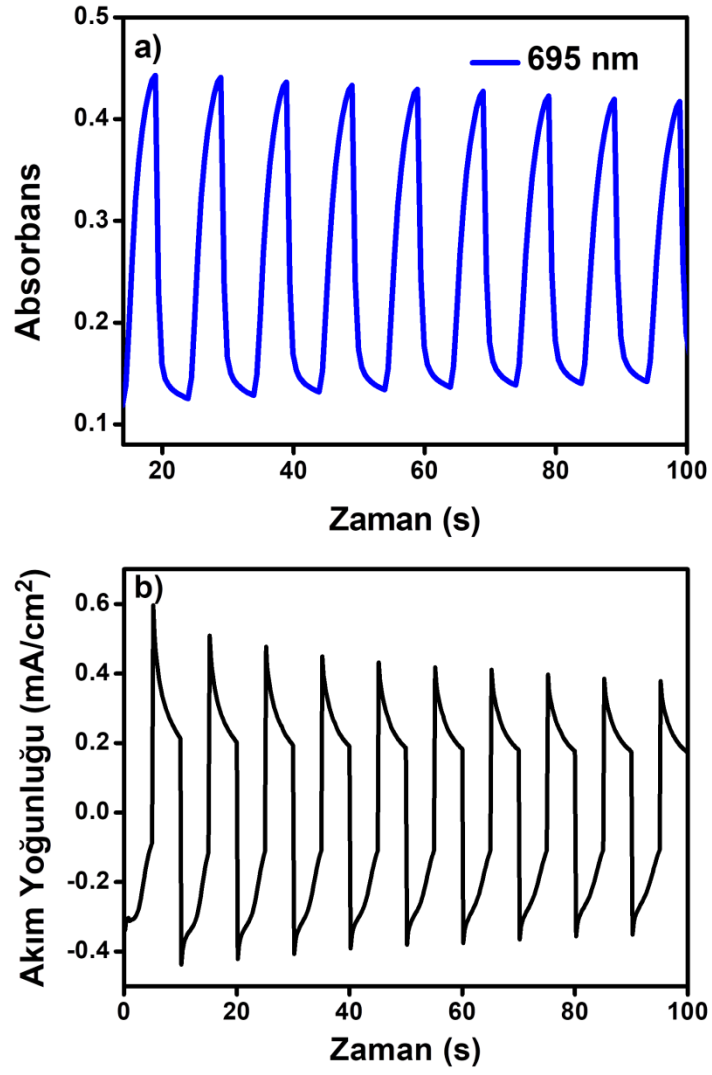
0.0 V	1.0 V	1.5 V	1.8 V
L: 75.6 a: -8.4 b: -4.9	L: 87.8 a: -26.4 b: -22.4	L: 72.6 a: -26.1 b: -3.8	L: 41.5 a: -14.5 b: -27.1

Şekil 4.10: P1K filminin redoks renkleri.

4.2.5 Renk Değiştirme Zamanının Belirlenmesi

Polimerin indirgenmiş hal potansiyeli ve oksitlenmiş hal potansiyeli arasındaki absorbans değerlerinden yüzde geçirgenlik değerleri (%T) hesaplanmıştır. Polimerin redoks halleri arasındaki geçirgenlik farkı optik kontrast olarak verilmiştir (% ΔT). Tepki sũresi, absorbans zaman grafiğinde maksimum iki potansiyel arasında maksimum absorbans farklılığından polimer filmin renk değiştirme zamanı olarak hesaplanmıştır (Ak ve diğ. 2017). Bu amaçla P1K polimer filmi İTO cam üzerinde sentezlenerek spektroelektrokimyasal ölçũmlerle elektrokromik malzemeler için önemli parametreler olan geğirgenlikteki değişimi (% ΔT) ve tepki sũresi hesaplanmıştır. Polimer filmin monomer içermeyen ACN/BFEE(2/1)(v/v) çözeltilisi sisteminde yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri beşer saniye tepki aralıkları uygulanarak absorbans zaman grafiği Şekil 4.11.a'da gösterildiği gibi elde edilmiştir. Şekil 4.11.b'de absorbans değişimine neden olan 0.0 V ile 1.8 V potansiyelin oluşturduğu akım zaman grafiği verilmiştir. Geçirgenlik değişim değeri, λ_{max} 'ta (695 nm) nötr durum potansiyeli (0.0 V) ile oksitlenmiş durum potansiyeli (+1.8 V) arasında % 41 olarak hesaplandı.

Tepki sũresi, bir elektrokromik polimerin potansiyel uygulandığında sahip renk değişimin hızını ifade eder. Tepki sũresi, tam geçirgenlik değişiminin % 90'ında hesaplanmıştır, çũnkũ bu noktadan sonra çıplak gözle daha fazla renk değişikliğini algılamak zordur (Hsiao ve Lin 2016). Şekil 4.11.a'da gösterildiği gibi, P1K filminin tepki sũresi 1.92 s olarak bulunmuştur.

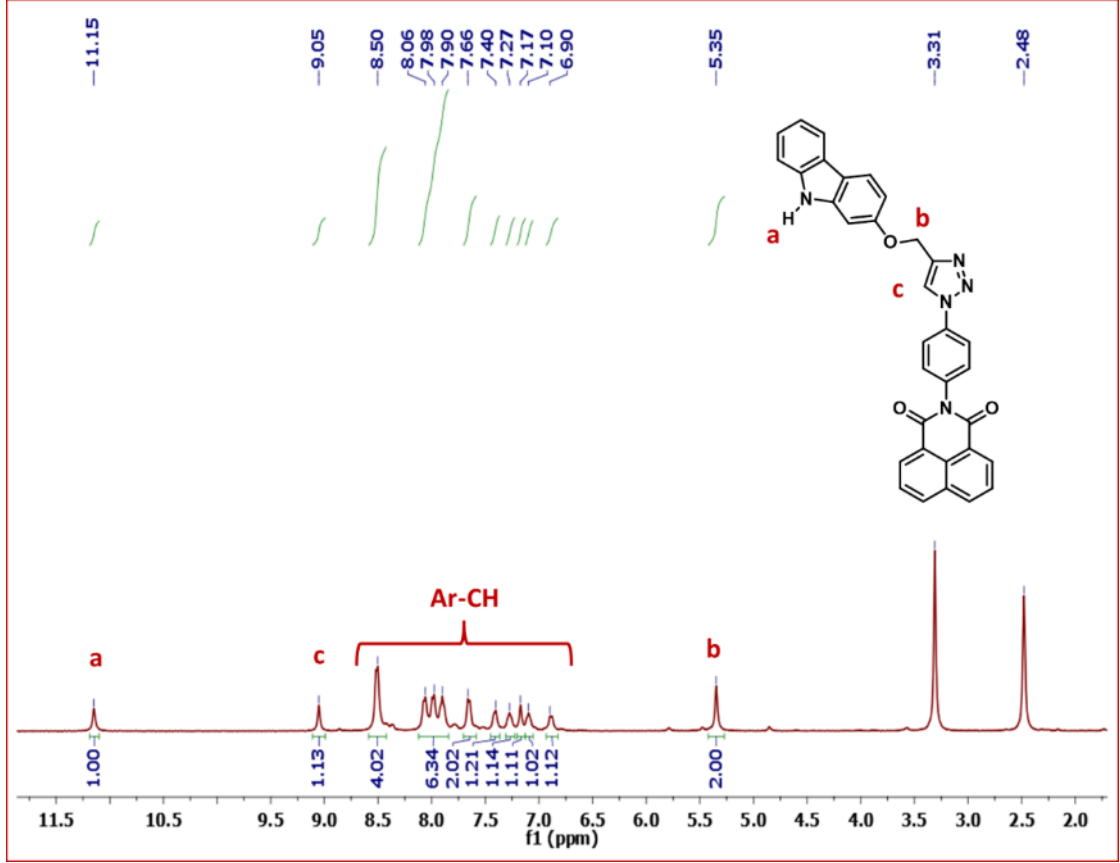


Şekil 4.11: P1K filminin oksitlenmiş hal ile nötral hal arasındaki a) absorbands b) akım değişimi.

4.3 2K Monomerin Karakterizasyonu

4.3.1 2K'nın ¹H-NMR Spektrumu

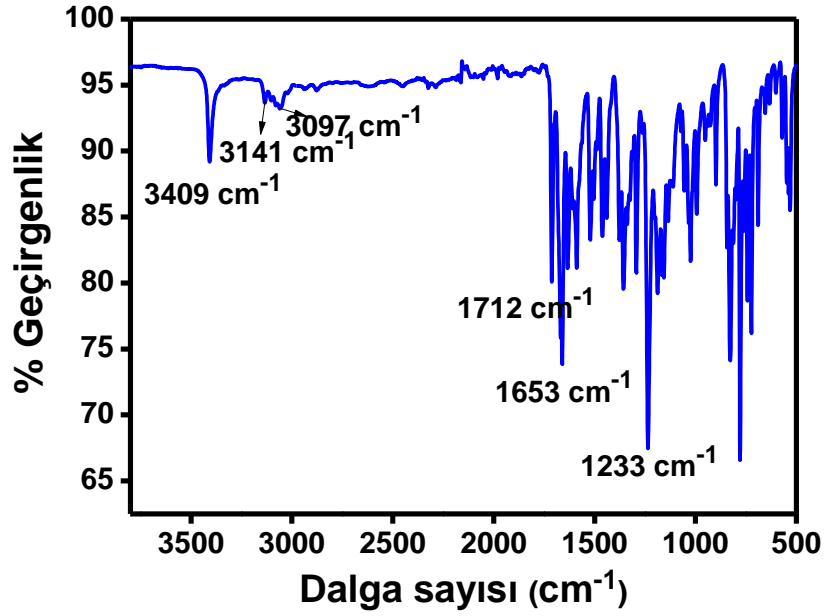
2K monomerinin ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.12'de verilmiştir. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 11.15 (1H (N-H), br, s); 9.05 (1H (triazol, s); 8.50- 6.90 (17H, Ar-CH), 5.35 (2H, s).



Şekil 4.12: 2K'nın ¹H-NMR spektrumu.

4.3.2 2K'nın FT-IR spektrumu

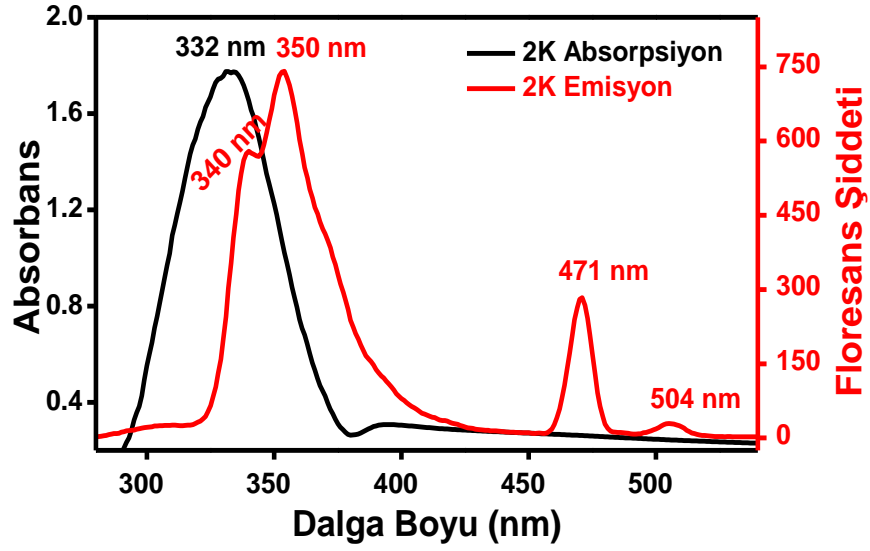
2K Monomerin IR spektrumu Şekil 4.13'de verilmiştir FT-IR spektrumunda 3141 cm⁻¹'de triazol (CH)'ye ait yeni germe titreşiminin varlığı, 2108 cm⁻¹'de tipik azit pikinin olmaması ve 2119 cm⁻¹'deki kaybolan propargil grubu, bu bileşiği tamamen doğrulamaktadır. IR (cm⁻¹): 3409 (N-H), 3141 (triazol C-H), 3097-3060 (aromatik C-H), 2879 (alifatik C-H), 1712 (anhidrit C=O), 1633 (N-H), 1521 (C-H), 1504, 1461, 1440, 1366, 1233, 1187, 1055, 994, 827, 778, 742.



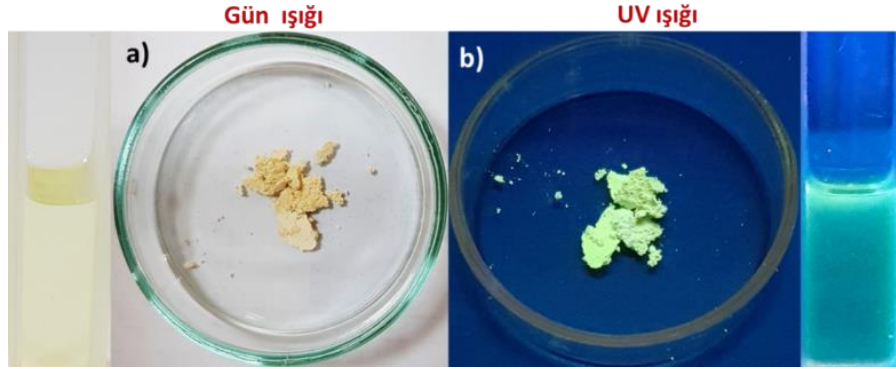
Şekil 4.13: 2K'nın IR spektrumu.

4.3.3 2K'nın Absorpsiyon ve Floresans Spektrumu

2K monomerinin absorpsiyon ve floresans spektrumları, Şekil 4.14'de gösterilmiştir. 2K'nın, π - π^* geçişlerine ait 332 nm'de maksimum absorpsiyon piki gösterdi. 2K'nın floresans pikleri 340 nm, 350 nm, 471 nm ve 504 nm'de gösterdi. Eksitasyon 234 nm'de alınmıştır. 504 nm'deki band, naftalimit grubuna karşılık gelmektedir (Kukhta ve diğ. 2006), (Liu ve diğ. 2009), (Li ve Zhang 2020). Naftalen grubuna siklo katılma halkasının varlığı, 2K'nın hem absorpsiyonunu hem de floresansını büyük ölçüde değiştirmiştir. 471 nm'deki pik Floresans Spektrofotometre cihazında monokromatör hatasından kaynaklanan ikinci dereceden ışığın kırınımı ile oluşmaktadır (Güzel ve Ak 2019). Naftalin grupları amino grubu ile tepkimeye girdiğinde naftalimit bileşiklerinin rengi sarı olmaktadır (Alexiou ve diğ 1990). 2K'nın yeni emisyon piki, naftalimidin monomer yapısına "klik kimyası" ile eklendiğini gösterir. Katı fazdaki 2K monomeri gün ışığı altında açık sarı renk gösterirken, UV ışığı altında parlak sarı renk verir. 2K monomeri gün ışığında asetonitrilde açık sarı renk gösterir ve 366 nm UV ışığında uyarıldığında parlak yeşil renk gösterir (Şekil 4.15).



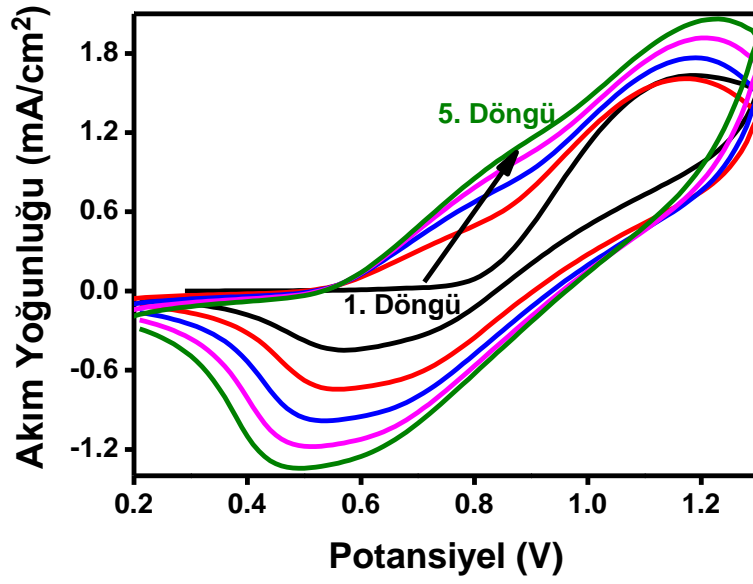
Şekil 4.14: 2K monomerinin ACN çözeltisi içinde UV-absorpsiyon ve floresans spektrumu.



Şekil 4.15: 2K monomerin a) gün ışığı ve b) UV ışığı altında renkleri (ACN çözeltisi içinde).

4.4 2K Monomerinin Elektrokimyasal Polimerizasyonu (P2K)

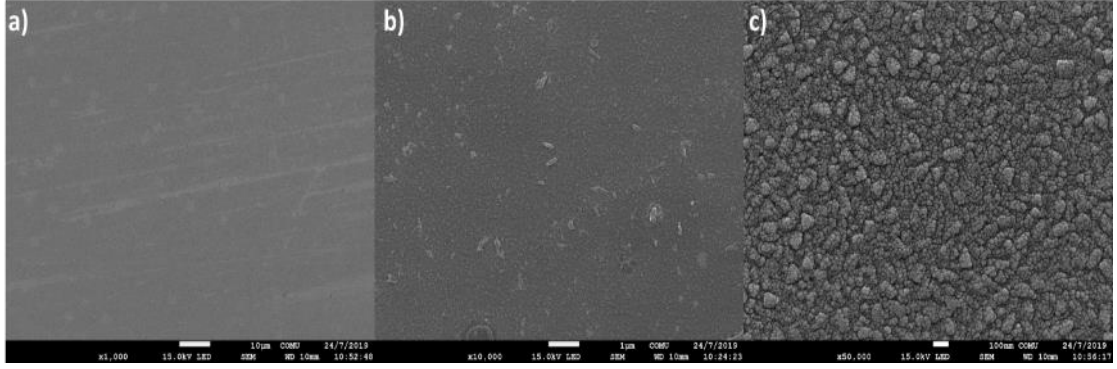
2K monomerin elektropolimerizasyonu 1 mM ACN/BFEE(1/1) (v/v) ortamında LiClO_4 destek elektrot kullanılarak, İTO elektrodu üzerinde, Şekil 4.16'da gösterildiği gibi 150 mVs^{-1} bir tarama hızında dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirildi. 2K'nın başlangıçtaki yükseltgenme potansiyeli 0.76 V'da polimerizasyonun İTO üzerinde oluşmaya başladığı görülmüştür. 2K filmi, 0.60 V'da yükseltgenme potansiyeli ve 0.49 V'da indirgeme potansiyeli olduğu gözlemlendi. Bunun yanında döngü sayısı arttıkça akım yoğunluğunun artması İTO yüzeyinde kaplanan P2K polimer filminin elektroaktif olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.16: P2K'nın dönüşümlü voltametri.

4.4.1 Yüzey Yapısının İncelenmesi

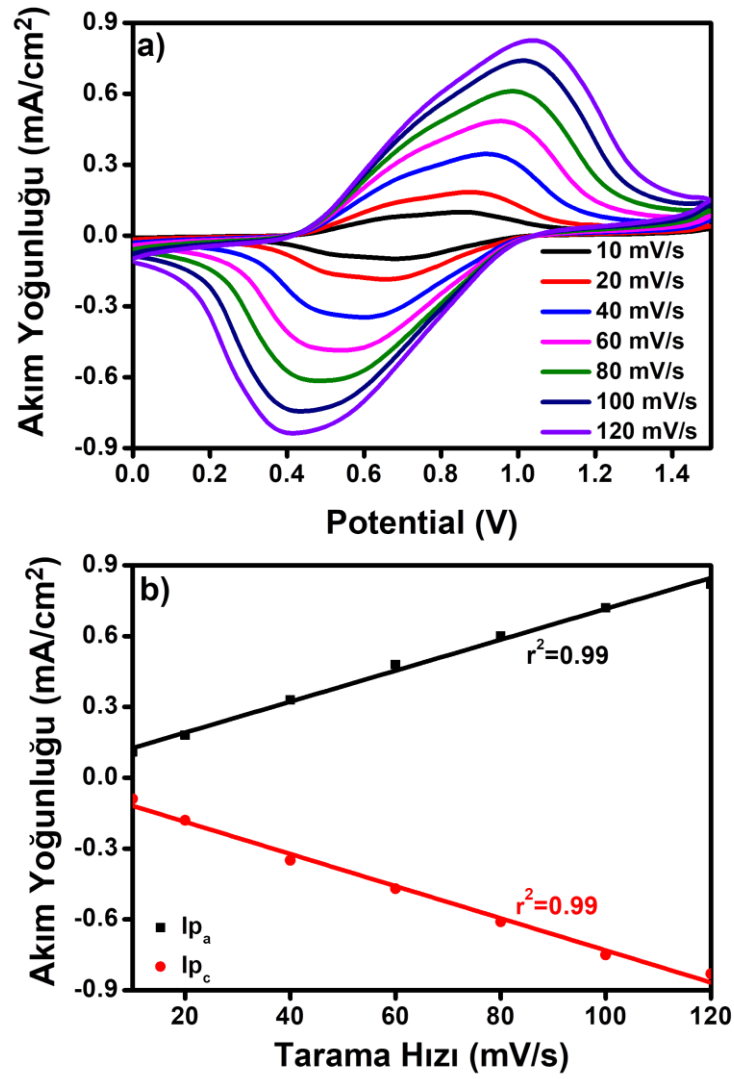
1 mM ACN/BFEE(1/1) (v/v) ortamında LiClO_4 destek elektrot kullanılarak, İTO elektrodu üzerinde, 0.2 V ile 1.3 V aralığında 150 mVs^{-1} bir tarama hızında dönüşümlü voltametri tekniği ile 10 döngü kaplanan polimer film yüzey analizi SEM cihazı ile yapılmıştır. 2K polimer filmin SEM karakterizasyonu Şekil 4.17'de gösterilmektedir. Yüzey görüntüleri Şekil 4.17.a'da 1000 kat, Şekil 4.17.b'de 10000 kat ve Şekil 4.17.c'de 50000 kat büyütülerek alınmıştır. Birinci ve ikinci görüntüde homojen pürüzlü bir yüzey görülürken, üçüncü görüntüde üzüm salkımı şeklinde gözlenmektedir. Bu sonuçlar İTO üzerinde polimer filmin oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.17: 2K polimer filmin a) 1000 kat, b) 10000 kat c) 50000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.

4.4.2 Tarama Hızına Bağlı Akım Değerlerinin Değişmesi

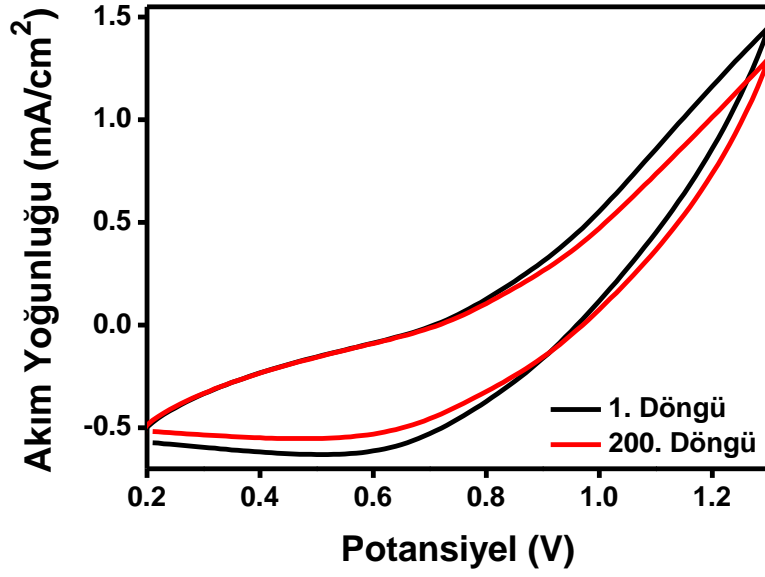
1 mM ACN/BFEE(1/1) (v/v) ortamında, LiClO₄ destek elektrolit yardımıyla 0.2 V ile 1.3 V aralığında, 150 mVs⁻¹ bir tarama hızında dönüşümlü voltametri tekniği ile İTO elektrot üzerinde, 5 döngü 2K'nın polimer filmi kaplanmış ve safsızlıklardan ve elektrolit kalıntılarında uzaklaştırmak için asetonitril ile yıkanmıştır. Polimer filmin farklı tarama hızlarında akım yoğunluğundaki değişiklikleri incelemek için, monomersiz ortamda ACN/BFEE(1/1)(v/v)/LiClO₄ çözelti sisteminde, 0.0 V ile 1.5 V aralığında, 10 mVs⁻¹, 20 mVs⁻¹, 40 mVs⁻¹, 60 mVs⁻¹, 80 mVs⁻¹, 100 mVs⁻¹, ve 120 mVs⁻¹, tarama hızlarında dönüşümlü voltametrileri alınmıştır. Şekil 4.18.a'da görüldüğü gibi potansiyele karşı akım yoğunluğu ve Şekil 4.18.b'de akıma karşı farklı tarama hızlarındaki anodik ve katodik pik akım değerlerinde değişiklikler incelenmiştir. Elektroaktif polimer filmlerin İTO üzerine iyi bir şekilde yapıştığını ve redoks işlemlerinin difüzyon kontrollü olmadığını gösteren tüm bulgularda pik akımı ile tarama hızı arasında doğrusal bir ilişki bulunmaktadır (Kumar ve diğ. 1998).



Şekil 4.18: P2K'nın a) farklı arama hızlarında dönüşümlü voltamogramları, b) farklı tarama hızlarına bağlı akım değerlerinin değişmesi.

4.4.3 Elektrokimyasal Kararlılık

İletken polimerlerin elektrokimyasal kararlılığı değerlendirmek için P2K 500 mVs^{-1} tarama hızında monomersiz ACN/BFEE(1/1)(v/v)/LiClO₄ çözeltisinde 0.2 V ile 1.3 V aralığında sürekli döngülere maruz bırakılmıştır. Şekil 4.19'da gösterildiği gibi, P2K filmi 200 döngü sonunda % 86'lık bir elektrokimyasal kararlılık göstermiştir.

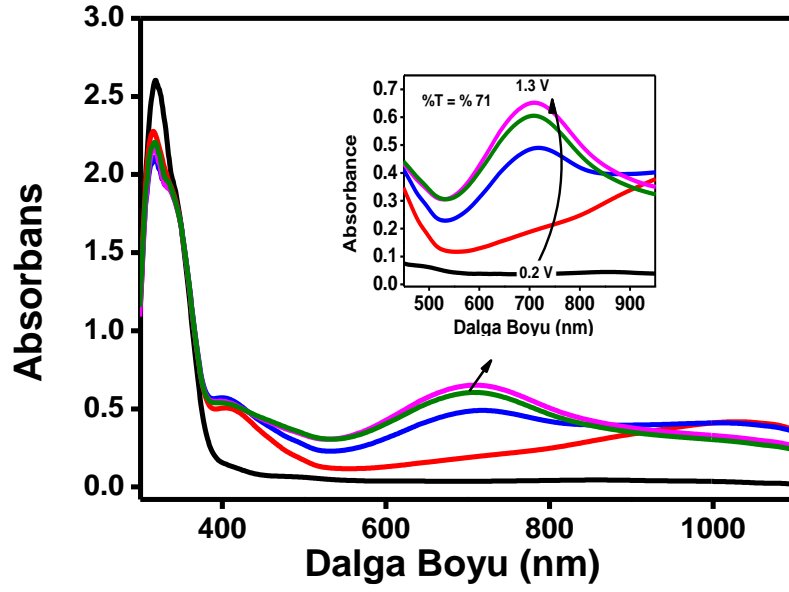


Şekil 4.19: P2K filminin elektrokimyasal kararlılığı.

4.4.4 Spektroelektrokimyasal Özellikler

Spektroelektrokimyasal çalışmalar, sonuçları Şekil 4.20’de gösterilmektedir. 1 mM ACN/BFEE(1/1) (v/v) ortamında, LiClO₄ destek elektrolit yardımıyla 0.2 V ile 1.3 V arasında 150 mVs⁻¹ bir tarama hızında dönüşümlü voltametri tekniği ile İTO elektrodu üzerinde, 2K’nın polimer filmi elde edilmiştir. Polimer film safsızlıklardan kurtulmak için çözücü ile yıkanmış ve monomersiz ortamda aynı homojen karışım sisteminde farklı potansiyelerde UV-spektrumları alınmıştır. Nötr formda P2K, polimer filmi Şekil 4.20’de gösterildiği gibi π - π^* geçişine ait maksimum dalga boyu (λ_{\max}) 318 nm’de absorpsiyon bandı görülmüştür. Uygulanan potansiyel arttıkça, π - π^* geçişi absorpsiyon bandının siddeti azalmış ve 705 nm’de polimer zincirinin oluşumunu kanıtlayan bipolaron bantları gözlenmiştir. P2K filmi, nötr halde görünür bölgede herhangi bir absorpsiyon pikinin bulunmaması sebebiyle polimer film şeffaftır. Şekil 4.21’de görüldüğü gibi okside olmuş durumda uygulanan potansiyel aralığına göre yeşil ve mavi renkler göstermiştir. Ayrıca, şekilde görüldüğü gibi P2K filmlerinin L, a, b değerlerini sırasıyla 0.2 V, 0.7 V, 1.1 V ve 1.38 V’da, kolorimetri çalışması yapılarak bulunmuştur. P2K filmdeki (E_g) optik bant boşluğunun enerjisi, $E_g = 1242/\lambda_{\text{onset}}$ formülüne göre hesaplanmıştır (Arslan ve diğ. 2015). P2K’nin optik bant boşluğu (E_g), spektroelektrokimyasal verilerden, en düşük enerji geçişine çizilen

teğet ve apsisin kesişimi ile bulunan dalga boyu bulunmuştur. π - π^* geçişinin en düşük enerji λ_{onset} 410 nm olarak belirlenmiştir. E_g değeri 3.02 eV olarak hesaplandı. HOMO değeri, $E(\text{HOMO}) = -e [E_{\text{oxonset}} + 4.4]$ denklemine göre -4.85 eV olarak hesaplanmıştır (Bredas ve diğ. 1983). LUMO değeri, HOMO ve optik bant boşluğu enerjisi (E_g) için hesaplanan değerlerden elde edildi. LUMO için sonuç, $E_g = \text{LUMO} - \text{HOMO}$ denklemine göre -1.83 eV olarak bulundu.



Şekil 4.20: P2K'nın UV spektrumu.

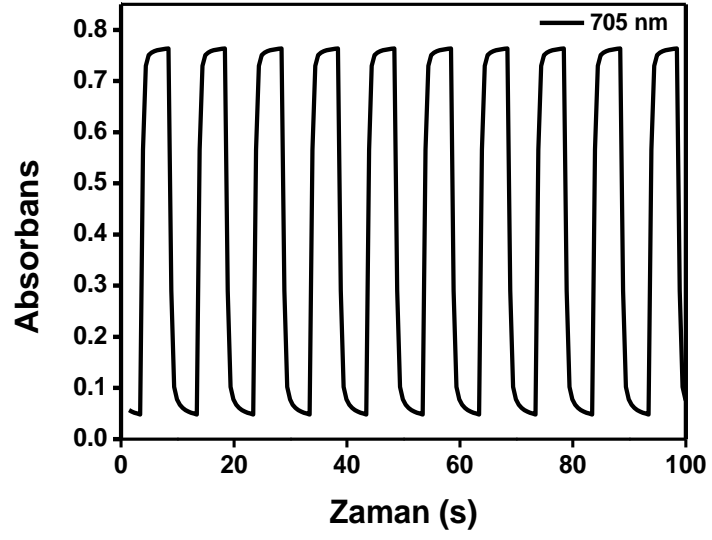
0.2 V	0.7 V	1.1 V	1.3 V
L: 21.1 a: -18.7 b: 3.5	L: 34.8 a: -31.9 b: 27.9	L: 67.8 a: -19.7 b: 17.8	L: 75.6 a: -4.3 b: -5.4

Şekil 4.21: P2K filminin redoks renkleri.

4.4.5 Renk Değiştirme Zamanının Belirlenmesi

Polimerin indirgenmiş hal potansiyeli ve oksitlenmiş hal potansiyeli arasındaki absorbans değerlerinden yüzde geçirgenlik değerleri (%T) hesaplanmıştır. Polimerin redoks halleri arasındaki geçirgenlik farkı optik kontrast olarak verilmiştir (% ΔT). Tepki sũresi, absorbans zaman grafiğinde maksimum iki potansiyel arasında maksimum absorbans farklılığından polimer filmin renk değiştirme zamanı olarak hesaplanmıştır (Ak ve diğ. 2017). Bu amaçla P2K polimer filmi İTO cam üzerinde sentezlenerek spektroelektrokimyasal ölçũmlerle elektrokromik malzemeler için önemli parametreler olan geğirgenlikteki değişimi (% ΔT) ve tepki sũresi hesaplanmıştır. Polimer filmin monomer içermeyen ACN/BFEE(1/1)(v/v) çözeltilisi sisteminde yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri beşer saniye tepki aralıkları uygulanarak absorbans zaman grafiği Şekil 4.22’de gösterildiği gibi elde edilmiştir. Geçirgenlik değişim değeri, λ_{max} ’ta (705 nm) nötr durum potansiyeli (0.2 V) ile oksitlenmiş durum potansiyeli (1.3 V) arasında % 71 olarak hesaplandı.

Tepki sũresi, bir elektrokromik polimerin potansiyel uygulandığında sahip renk değişimin hızını ifade eder. Tepki sũresi, tam geçirgenlik değişiminin % 90’ında hesaplanmıştır, çünkü bu noktadan sonra çıplak gözle daha fazla renk değişikliğini algılamak zordur. Şekil 4.22’de gösterildiği gibi, P2K filminin tepki sũresi 1.1 s olarak bulunmuştur.

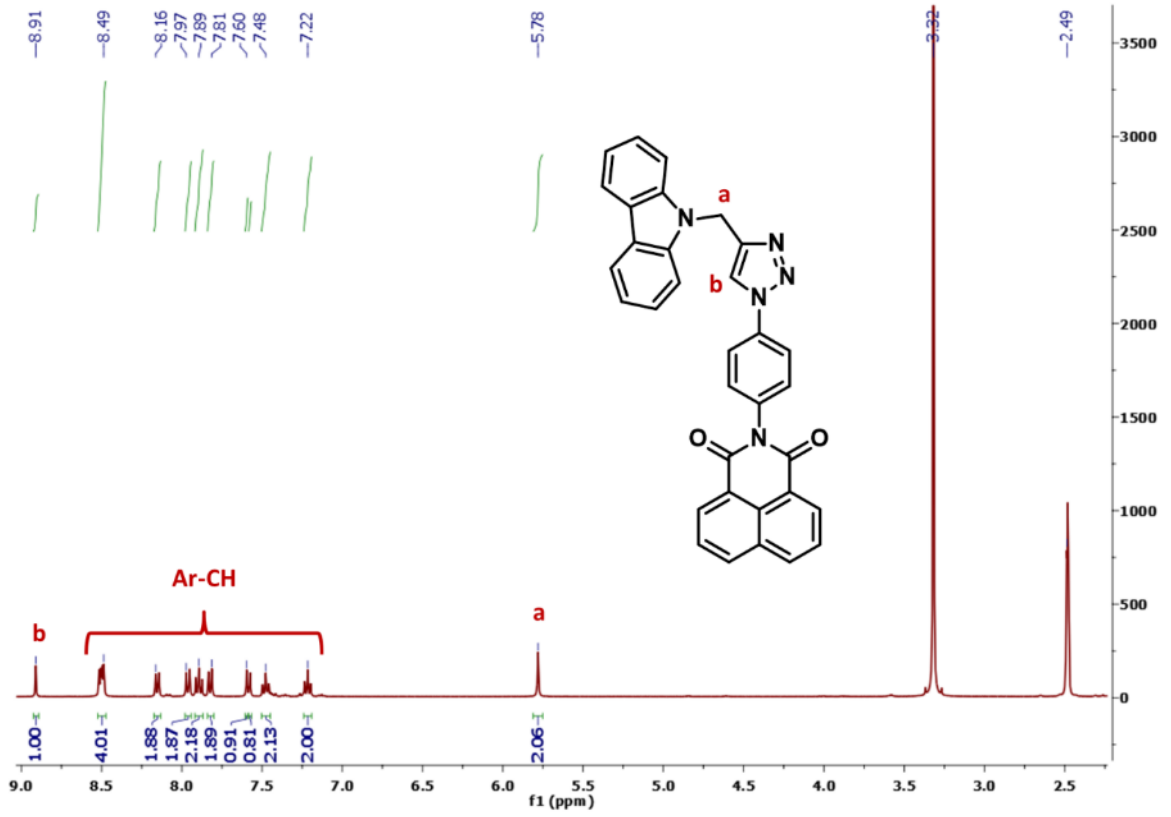


Şekil 4.22: 2K filminin yükseltgen hal ile nötral hal arasındaki 705 nm’de absorbans değişimi.

4.5 3K Monomerin Karakterizasyonu

4.5.1 3K’nın ¹H-NMR Spektrumu

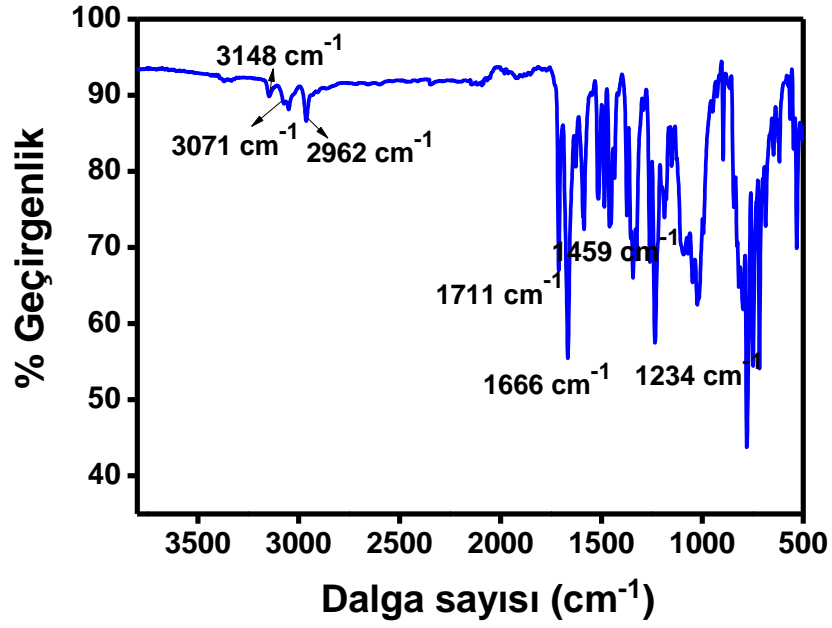
3K monomerinin ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.23’de verilmiştir. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 8.91 (1H (triazol, s); 8.49-7.22 (18H, Ar-CH), 5.78 (2H, s).



Şekil 4.23: 3K'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

4.5.2 3K'nin FT-IR spektrumu

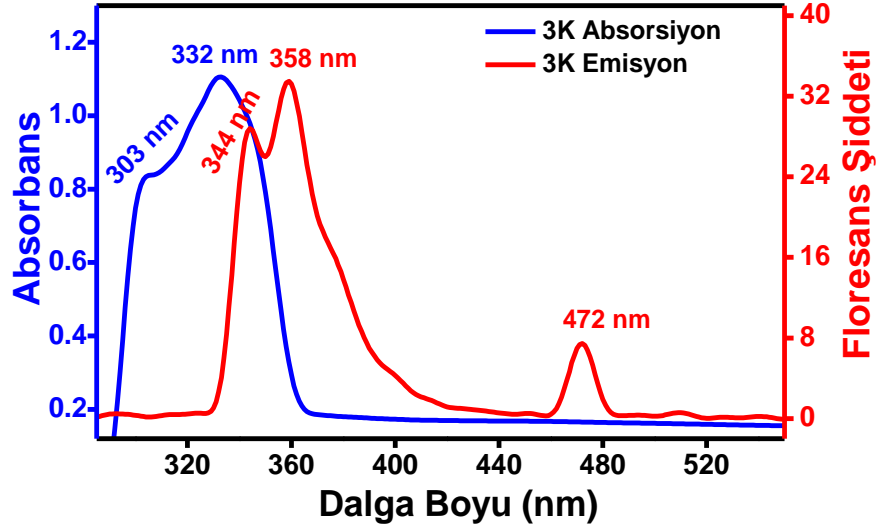
3K Monomerin IR spektrumu Şekil 4.24'de verilmiştir FT-IR spektrumunda 2108 cm^{-1} 'de azit pikinin kaybolması ve propargil grubuna ait 2133 cm^{-1} 'deki rezonansın olmaması, triazol ünitesi (CH)'ye ait 3148 cm^{-1} 'de yeni germe titreşiminin varlığı, bu bileşiğin yapısını tamamen doğrulamaktadır. IR (cm^{-1}): 3148 (triazol C-H), 3071-3050 (aromatik C-H), 2962 (alifatik C-H), 1666 (anhidrit C=O), 1626, (N-H), 1586 (C-H), 1515, 1483, 1459, 1435, 1373, 1325, 1343, 1234, 1024, 797, 779.



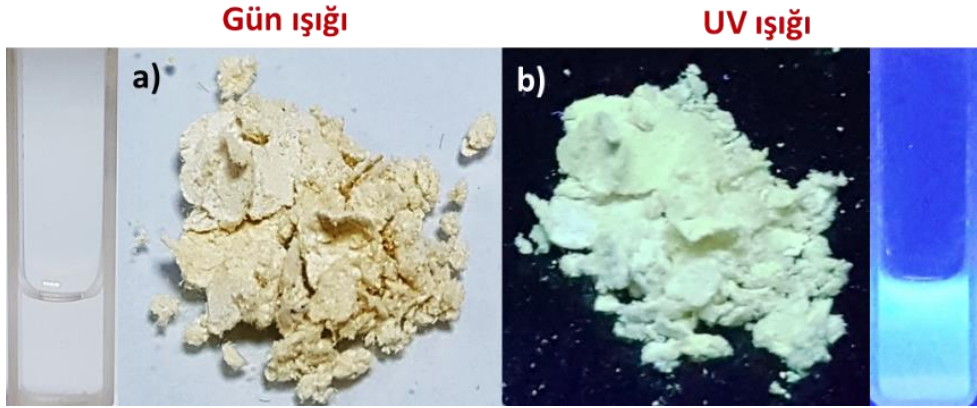
Şekil 4.24: 3K'nın IR spektrumu.

4.5.3 3K'nın Absorpsiyon ve Floresans Spektrumu

3K monomerinin absorpsiyon ve floresans spektrumları, Şekil 4.25'de gösterildiği gibi karşılaştırıldı. 3K'nın, π - π^* geçişlerine ait 332 nm'de maksimum absorbans piki ve 303 nm'de omuz şeklinde pik gösterdi. Eksitasyon 235 nm'de alınmıştır ve 344 nm, ve 358 nm'de iki karakteristik floresans pikleri gösterdi. 472 nm'deki pik Floresans Spektrofotometre cihazında monokromatör hatasından kaynaklanan ikinci dereceden ışığın kırınımı ile oluşmaktadır (Güzel ve Ak 2019). 3K monomerinin rengi naftalimit gruplarının varlığından dolayı gün ışığında açık sarı renktedir (Alexiou ve diğ. 1990). Katı fazdaki 3K monomeri UV ışığı altında parlak beyazımsı sarı renktedir. 3K monomeri gün ışığında asetonitrilde şeffaf renk gösterirken 366 nm UV ışığında uyarıldığında parlak yeşilimsi-renk göstermektedir (Şekil 4.26).



Şekil 4.25: 3K monomerinin ACN içinde UV-absorpsiyon ve floresans spektrumu.

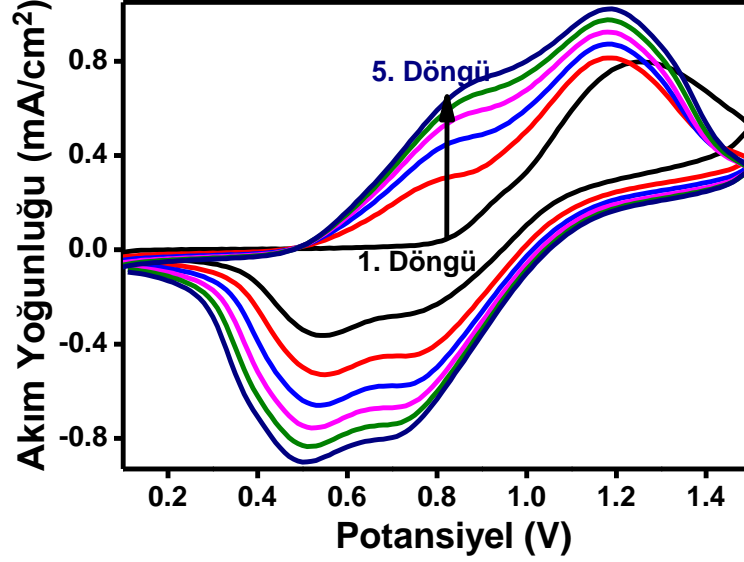


Şekil 4.26: 3K monomerin a) gün ışığı ve b) UV ışığı altında renkleri (ACN çözeltisi içinde).

4.6 3K Monomerinin Elektrokimyasal Polimerizasyonu (P3K)

3K monomerin elektropolimerizasyonu 1 mM ACN/BFEE(1/2) (v/v) ortamında LiClO₄ destek elektrot kullanılarak, İTO elektrodu üzerinde, Şekil 4.27’de gösterildiği gibi 150 mVs⁻¹ bir tarama hızında dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirildi. 3K’nın başlangıçtaki yükseltgenme potansiyeli 0.78 V’de polimerizasyonun İTO üzerinde oluşmaya başladığı görülmüştür. 3K filmi, 0.55 V-0.81 V arasında geniş bir yükseltgenme potansiyeli ve 0.71 V ve 0.50 V’de iki tane indirgeme potansiyeli olduğu gözlemlendi. Polimer film de döngü sayısı arttıkça akım

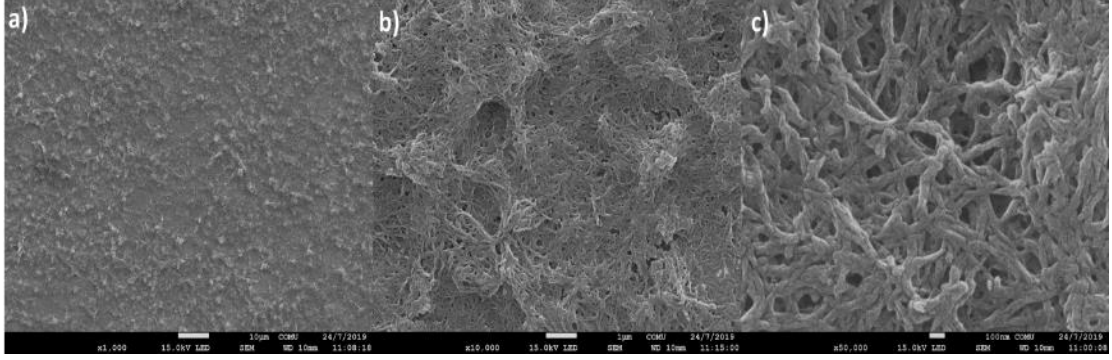
yoğunluğunun artması İTO yüzeyinde kaplanan P1K polimer filminin elektroaktif olduğunu kanıtlar.



Şekil 4.27: P3K'nın dönüşümlü voltametri.

4.6.1 Yüzey Yapısının İncelenmesi

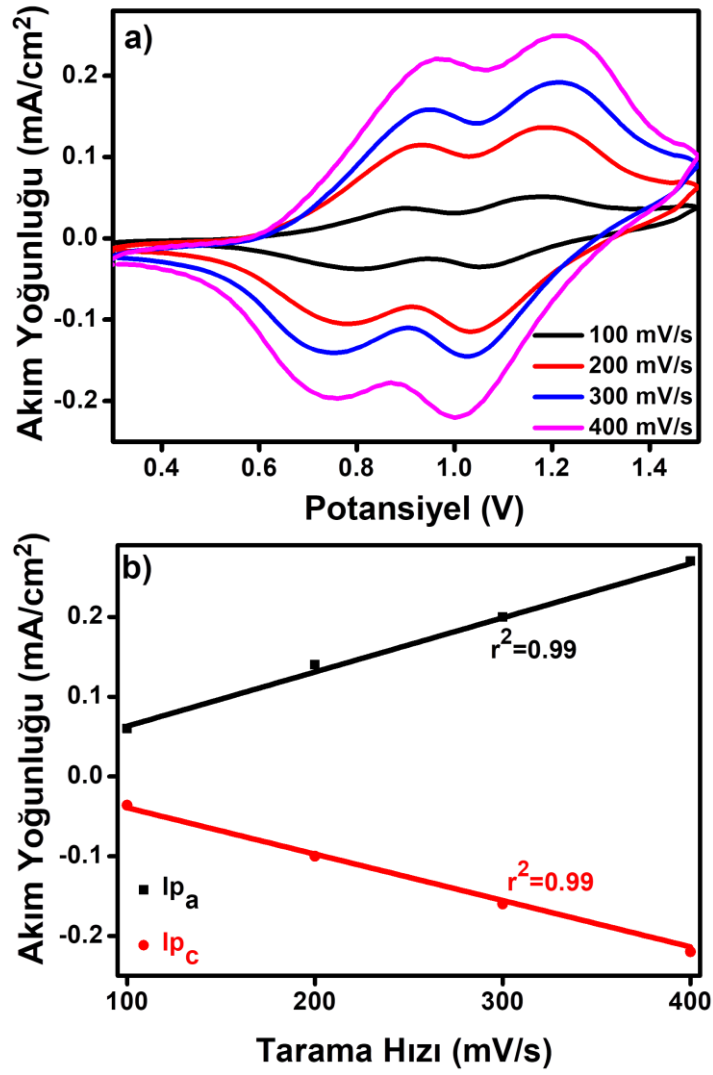
1 mM ACN/BFEE(1/2) (v/v) ortamında LiClO₄ destek elektrot kullanılarak, İTO elektrodu üzerinde, 0.1 V ile 1.5 V aralığında 150 mVs⁻¹ bir tarama hızında dönüşümlü voltametri tekniği ile 10 döngü kaplanan polimer film yüzey analizi SEM cihazı ile yapılmıştır. 3K polimer filmin SEM karakterizasyonu Şekil 4.28'de gösterilmektedir. Yüzey görüntüleri Şekil 4.28.a'da 1000 kat, Şekil 4.28.b'de 10000 kat ve Şekil 4.28.c'de 50000 kat büyütülerek alınmıştır. Birinci görüntüde homojen pürüzlü bir yüzey görülürken, ikinci görüntüde ağ şeklinde ve son resimde büyütme artırıldığında ağa benzeyen dereotu yaprakları şeklinde gözlenmektedir. Bu sonuçlar polimerleşmenin olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.28: 3K polimer filmin a) 1000 kat, b) 10000 kat c) 50000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.

4.6.2 Tarama Hızına Bağlı Akım Değerlerinin Değişmesi

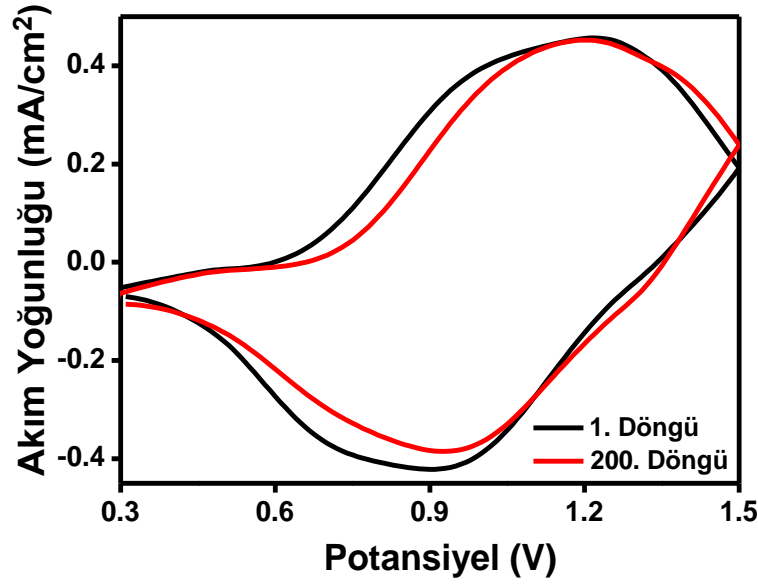
1 mM ACN/BFEE(1/2) (v/v) ortamında, LiClO₄ destek elektrolit yardımıyla 0.3 V ile 1.5 V aralığında 150 mVs⁻¹ bir tarama hızında dönüşümlü voltametri tekniği ile İTO elektrot üzerinde, 5 döngü ile 3K'nın polimer filmi kaplanmış ve elektrolit kalıntıları uzaklaştırmak ve safsızlıkları gidermek için asetonitril ile yıkanmıştır. Polimer filmin farklı tarama hızlarında akım yoğunluğundaki farklılığı incelemek için monomersiz ortamda, ACN/BFEE(1/2)(v/v)/LiClO₄ homojen karışım içerisinde, 0.3 V ile 1.5 V aralığında, 100 mVs⁻¹, 200 mVs⁻¹, 300 mVs⁻¹ ve 400 mVs⁻¹ tarama hızlarında dönüşümlü voltametrileri alınmıştır. Şekil 4.29.a'da görüldüğü gibi potansiyele karşı akım yoğunluğu ve Şekil 4.29.b'de akıma karşı farklı tarama hızlarındaki anodik ve katodik pik akım değerlerinde değişiklikler incelenmiştir. Elektroaktif polimer filmlerin İTO üzerine iyi bir şekilde yapıştığını ve redoks işlemlerinin difüzyon kontrollü olmadığını gösteren pik akımı ile tarama hızı arasında doğrusal bir ilişki bulundu (Kumar ve diğ.1998).



Şekil 4.29: P3K'nın a) farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları, b) farklı tarama hızlarına bağlı akım değerlerinin değişmesi.

4.6.3 Elektrokimyasal Kararlılık

Elektrokimyasal kararlılığı değerlendirmek için P3K 500 mVs⁻¹ tarama hızında monomer içermeyen ACN/BFEE(1/2)(v/v)/LiClO₄ çözeltisinde 0.3 V ile 1.5 V aralığında sürekli döngülere maruz bırakılmıştır. Şekil 4.30'da gösterildiği gibi, P3K filmi 200 döngü sonunda % 89'luk bir elektrokimyasal kararlılık göstermiştir.

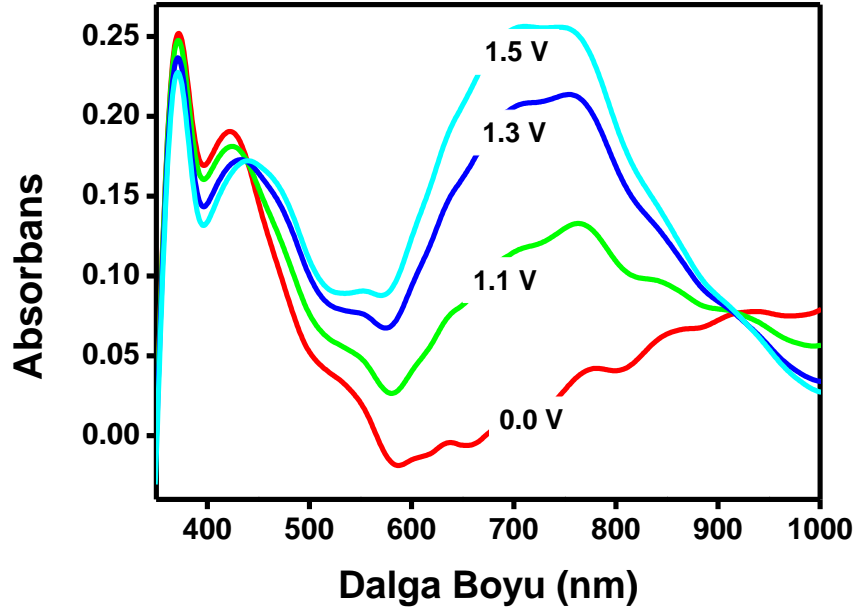


Şekil 4.30: P3K filminin elektrokimyasal kararlılığı.




4.6.4 Spektroelektrokimyasal Özellikler

1 mM ACN/BFEE(1/2) (v/v) ortamında, LiClO₄ destek elektrolit yardımıyla 0.1 V ile 1.5 V arasında 150 mVs⁻¹ bir tarama hızında dönüşümlü voltametri tekniği ile İTO elektrot üzerinde, 3K'nın polimer filmi elde edilmiştir. Polimer filmin safsızlıklarını gidermek için çözücü ile yıkanmış ve monomersiz ortamda aynı homojen karışım sisteminde farklı potansiyellerde UV-spektrumları alınmıştır. Nötr formda P3K, polimer filmi Şekil 4.31'de gösterildiği gibi π - π^* geçişine ait maksimum dalga boyu (λ_{\max}) 372 nm'de absorpsiyon bandı görülmüştür. Uygulanan potansiyel arttıkça, π - π^* geçişi absorpsiyon bandının siddeti azalmış ve 715 nm'de polimer zincirinin oluşumunu kanıtlayan bipolaron bantları gözlenmiştir. P3K filmi, nötr halde (0.0 V) görünür bölgede herhangi bir absorpsiyon pikinin bulunmaması sebebiyle polimer film şeffaftır. Şekil 4.32'de görüldüğü gibi okside olmuş durumda uygulanan potansiyel aralığına göre yeşil ve mavi renkler göstermiştir. Ayrıca, şekilde görüldüğü gibi P3K filmlerinin L, a, b değerlerini sırasıyla 0.0 V, 1.3 V ve 1.5 V'da, kolorimetri çalışması yapıldı. 3K filmdeki (E_g) optik bant boşluğunun enerjisi, $E_g = 1242/\lambda_{\text{onset}}$ formülüne göre hesaplanmıştır (Arslan ve diğ. 2015). P3K'nin optik bant boşluğu (E_g), spektroelektrokimyasal verilerden, en düşük enerji geçişine çizilen teğet ve apsisin kesişimi ile bulunan dalga boyu bulunmuştur. π - π^*

geçişinin en düşük enerji λ_{onset} 424 nm olarak belirlenmiştir. E_g değeri 2.92 eV olarak hesaplandı. HOMO değeri, $E(\text{HOMO}) = -e [E_{\text{ox}_{\text{onset}}} + 4.4]$ denklemine göre -5.00 eV olarak hesaplanmıştır (Bredas ve diğ. 1983). LUMO değeri, HOMO ve optik bant boşluğu enerjisi (E_g) için hesaplanan değerlerden elde edildi. LUMO için sonuç, $E_g = \text{LUMO-HOMO}$ denklemine göre -2.02 eV olarak bulundu.



Şekil 4.31: P3K'nin UV spektrumu.

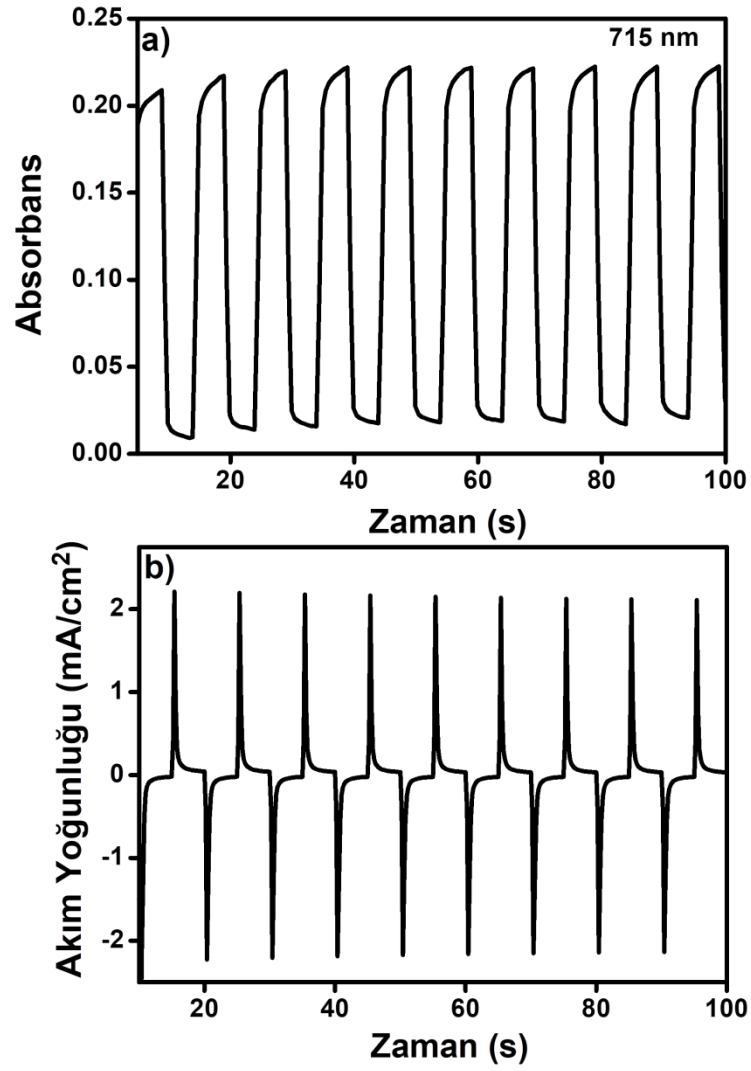
0.0 V	1.3 V	1.5 V
		
L: 74.1 a: -1.4 b: -2.2	L: 69.6 a: -9.6 b: 9.1	L: 67.8 a: 7.91 b: -6.3

Şekil 4.32: P3K filminin redoks renkleri.

4.6.5 Renk Değiştirme Zamanının Belirlenmesi

Polimerin indirgenmiş hal potansiyeli ve oksitlenmiş hal potansiyeli arasındaki absorbans değerlerinden yüzde geçirgenlik değerleri (%T) hesaplanmıştır. Polimerin redoks halleri arasındaki geçirgenlik farkı optik kontrast olarak verilmiştir (% ΔT). Tepki sũresi, absorbans zaman grafiğinde maksimum iki potansiyel arasında maksimum absorbans farklılığından polimer filmin renk değiştirme zamanı olarak hesaplanmıştır (Ak ve diğ. 2017). Bu amaçla P3K polimer filmi İTO cam üzerinde sentezlenerek spektroelektrokimyasal ölçũmlerle elektrokromik malzemeler için önemli parametreler olan geğirgenlikteki değişimi (% ΔT) ve tepki sũresi hesaplanmıştır. Polimer filmin monomer içermeyen ACN/BFEE(1/2)(v/v) çözeltilisi sisteminde yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri beşer saniye tepki aralıkları uygulanarak absorbans zaman grafiği Şekil 4.33.a'da gösterildiği gibi elde edilmiştir. Şekil 4.33.b'de absorbans değişimine neden olan 0.0 V ile 1.5 V potansiyelin oluşturduğu akım zaman grafiği verilmiştir. Geçirgenlik değişim değeri, λ_{max} 'ta (715 nm) nötr durum potansiyeli (0.0 V) ile oksitlenmiş durum potansiyeli (+1.5 V) arasında % 36 olarak hesaplandı.

Tepki sũresi, bir elektrokromik polimerin potansiyel uygulandığında sahip renk değişimin hızını ifade eder. Tepki sũresi, tam geçirgenlik değişiminin % 90'ında hesaplanmıştır, çũnkũ bu noktadan sonra çıplak gözle daha fazla renk değişikliğini algılamak zordur. Şekil 4. 33.a'da gösterildiği gibi, P3K filminin tepki sũresi 1.3 s olarak bulunmuştur.

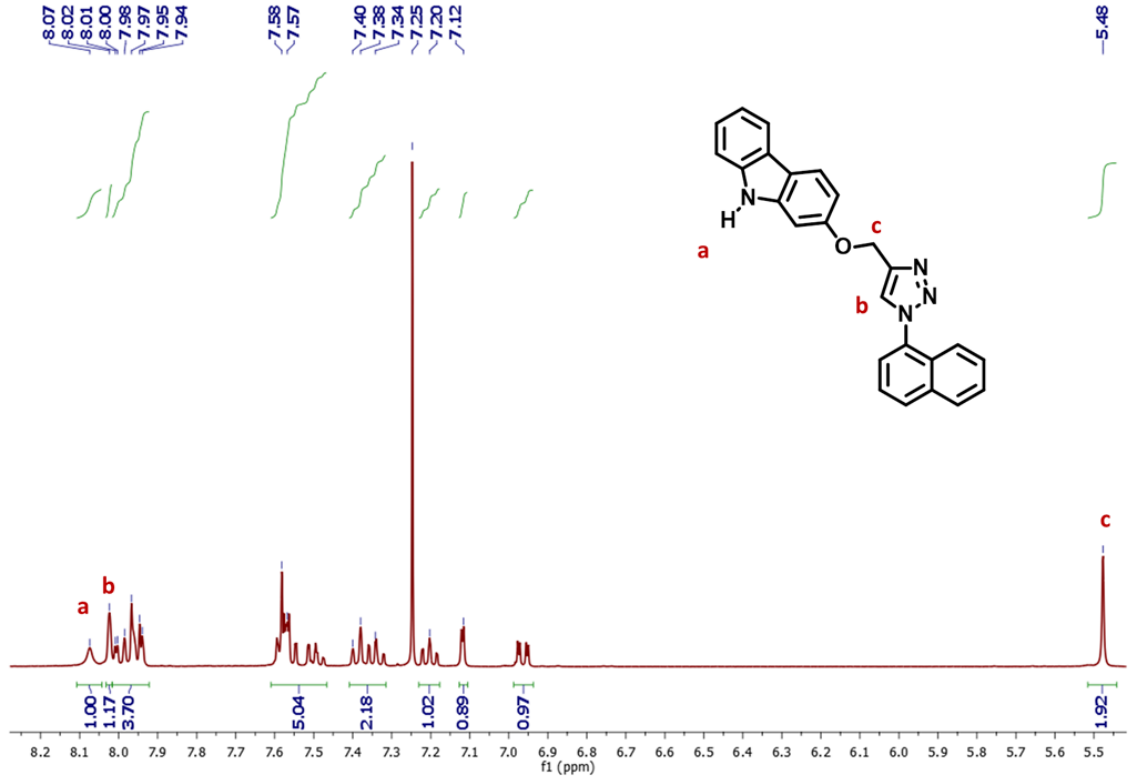


Şekil 4.33: P3K filminin oksitlenmiş hal ile nötral hal arasındaki a) absorban b) akım değişimi.

4.7 4K Monomerin Karakterizasyonu

4.7.1 4K'nın $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

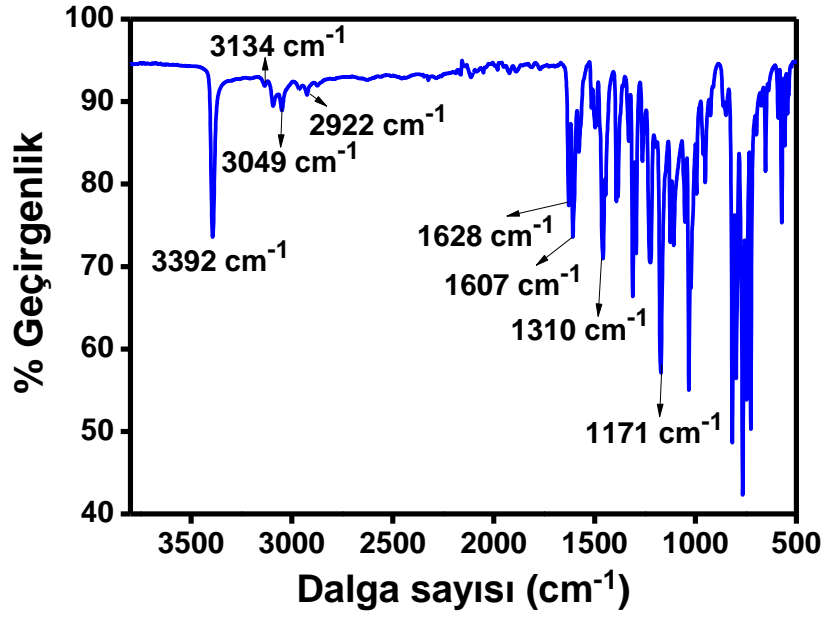
4K monomerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 4.34'de verilmiştir. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 8.07 (1H (N-H), br, s); 8.02 (1H (triazol, s); 8.00- 6.99 (14 H, Ar-CH), 5.48 (2H, s).



Şekil 4.34: 4K'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

4.7.2 4K'nin FT-IR spektrumu

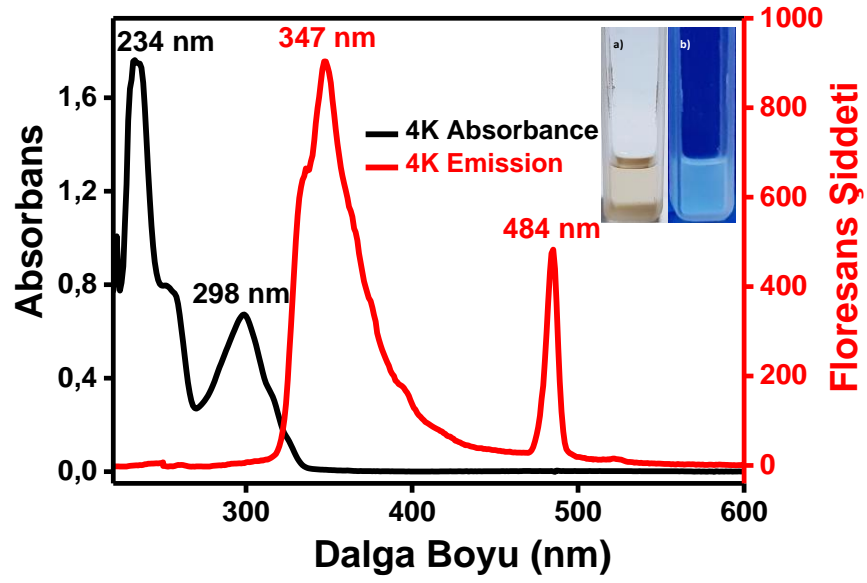
4K Monomerin IR spektrumu Şekil 4.35'de verilmiştir FT-IR spektrumunda 3134 cm^{-1} 'de triazole (CH) ait yeni germe titreşiminin varlığı, 2108 cm^{-1} 'de tipik azit pikinin olmaması ve 2119 cm^{-1} 'deki kaybolan propargil grubu, bu bileşiğin varlığını kanıtlamaktadır IR (cm^{-1}): 3392 (N-H), 3134 (triazol C-H), 3094-3049 (aromatik C-H), 2962-2922 (alifatik C-H), 1628 (N-H), 1577 (C-H), 1458, 1384, 1310, 1223, 1125, 1171, 1032, 817, 798, 766.



Şekil 4.35: 4K'nın IR spektrumu.

4.7.3 4K'nın Absorpsiyon ve Floresans Spektrumu

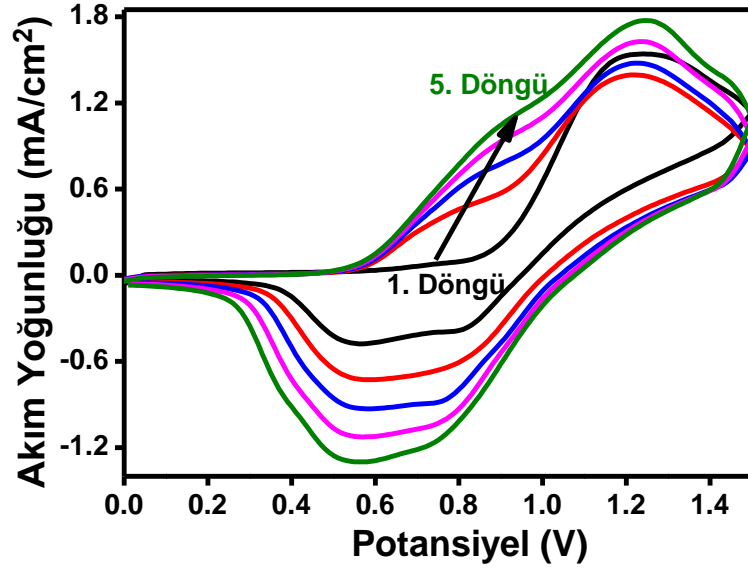
4K monomerinin diklormetan içinde absorpsiyon ve floresans spektrumları, Şekil 4.36'da gösterilmiştir. 4K'nın, π - π^* geçişlerine ait 234 nm ve 298 nm'de absorpsiyon pikleri gösterdi. Benzer molekülleri içeren yayınlar incelendiğinde 4K'nın floresans piki 347 nm'dedir (Feng ve diğ. 2019). 484 nm'deki floresans piki, Floresans Spektrofotometre cihazında monokromatör hatasından kaynaklanan ikinci dereceden ışığın kırınımı ile oluşmaktadır (Güzel ve Ak 2019). 242 nm'de eksitasyon alınmıştır. 4K monomeri gün ışığı altında diklormetan çözeltisinde pembe renk gösterirken, UV (366 nm) ışığı altında parlak mavimsi yeşil renk gösterir.



Şekil 4.36: 4K monomerinin DCM çözeltisinde UV-absorpsiyon ve floresans spektrumu.

4.8 4K Monomerinin Elektrokimyasal Polimerizasyonu (P4K)

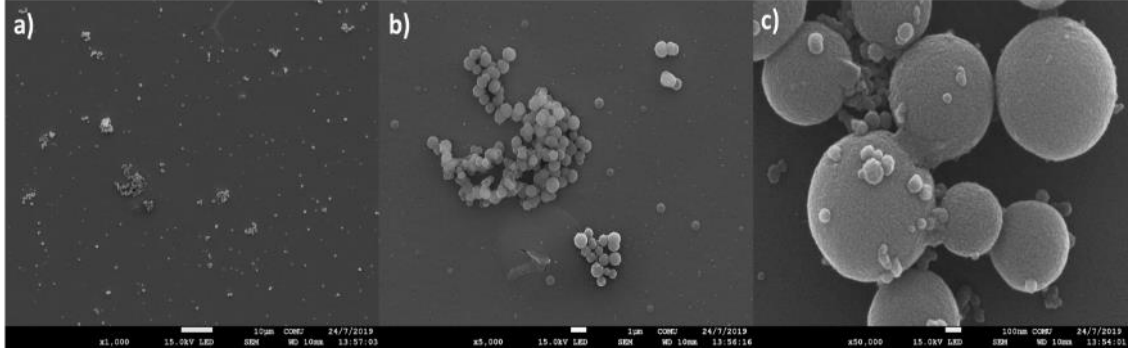
4K monomerin elektropolimerizasyonu 1 mM ACN/BFEE(1/2) (v/v) ortamında LiClO₄ destek elektrot kullanılarak, İTO elektrodu üzerinde, Şekil 4.37’de gösterildiği gibi 150 mVs⁻¹ bir tarama hızında dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirildi. 4K’nın başlangıçtaki yükseltgenme potansiyeli 0.80 V’da polimerizasyonun İTO üzerinde oluşmaya başladığı görülmüştür. 4K filminin yükseltgenme potansiyeli 0.58 V ve indirgeme potansiyeli 0.56 V ve 0.76 V olduğu gözlemlendi. Bunun yanında döngü sayısı arttıkça akım yoğunluğunun artması İTO yüzeyinde kaplanan P4K polimer filminin elektroaktif olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.37: P4K'nın dönüşümlü voltametrişi.

4.8.1 Yüzey Yapısının İncelenmesi

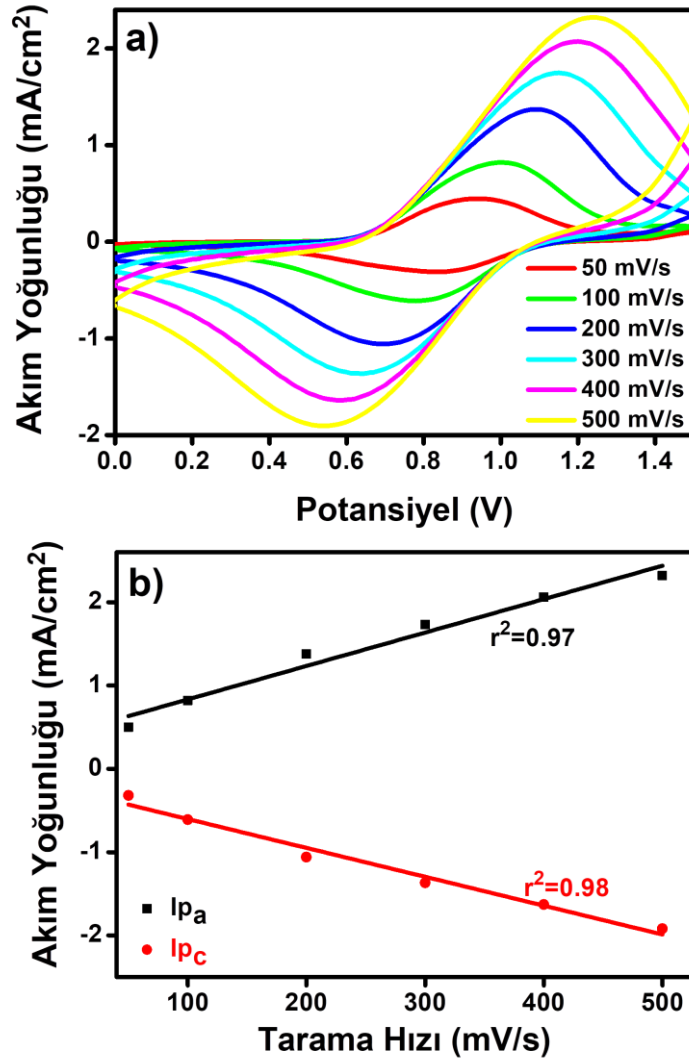
1 mM ACN/BFEE(1/2) (v/v) ortamında LiClO₄ destek elektrot kullanılarak, İTO elektrodu üzerinde, 0.0 V ile 1.5 V aralığında 150 mVs⁻¹ bir tarama hızında dönüşümlü voltametri tekniği ile 10 döngü kaplanan polimer film yüzey analizi SEM cihazı ile yapılmıştır. 4K polimer filmin SEM karakterizasyonu Şekil 4.38'de gösterilmektedir. Yüzey görüntüleri Şekil 4.38.a'da 1000 kat, Şekil 4.38.b'de 5000 kat ve Şekil 4.38.c'de 50000 kat büyütülerek alınmıştır. Birinci görüntüde heterojen pürüzlü bir yüzey görülürken, ikinci görüntüde kürecikler halinde ve üçüncü görüntüde irili ufaklı küreler halinde gözlenmektedir. Bu sonuçlar İTO üzerinde polimer filmin oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.38: 4K polimer filmin a) 1000 kat, b) 5000 kat c) 50000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.

4.8.2 Tarama Hızına Bağlı Akım Değerlerinin Değişmesi

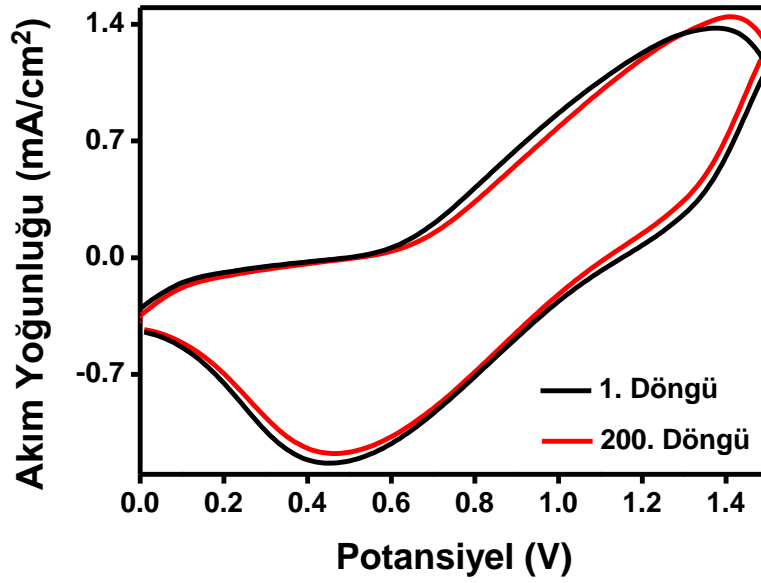
1 mM ACN/BFEE(1/2) (v/v) ortamında, LiClO₄ destek elektrolit yardımıyla 0.0 V ile 1.5 V aralığında, 150 mVs⁻¹ bir tarama hızında dönüşümlü voltametri tekniği ile İTO elektrot üzerinde, 5 döngü ile 4K'nın polimer filmi kaplanmış ve safsızlıklardan ve elektrolit kalıntılarında uzaklaştırmak için asetonitril ile yıkanmıştır. Polimer filmin farklı tarama hızlarında akım yoğunluğundaki değişiklikleri incelemek için monomersiz ortamda, ACN/BFEE(1/2)(v/v)/LiClO₄ homojen karışım içerisinde, 0.0 V ile 1.5 V aralığında, 50 mVs⁻¹, 100 mVs⁻¹, 200 mVs⁻¹, 300 mVs⁻¹, 400 mVs⁻¹, ve 500 mVs⁻¹ tarama hızlarında dönüşümlü voltametrileri alınmıştır. Şekil 4.39.a'da görüldüğü gibi potansiyele karşı akım yoğunluğu ve Şekil 4.39.b'de akıma karşı farklı tarama hızlarındaki anodik ve katodik pik akım değerlerinde değişiklikler incelenmiştir. 4K polimer filmlerin İTO üzerine iyi bir şekilde yapıştığını ve redoks işlemlerinin difüzyon kontrollü olmadığını gösteren tüm bulgularda pik akımı ile tarama hızı arasında doğrusal bir ilişki bulunmaktadır (Kumar ve diğ. 1998).



Şekil 4.39: P4K'nın a) farklı arama hızlarında dönüşümlü voltamogramları, b) farklı tarama hızlarına bağlı akım değerlerinin değişmesi.

4.8.3 Elektrokimyasal Kararlılık

P4K polimer filminin elektrokimyasal kararlılığı değerlendirmek için 500 mVs^{-1} tarama hızında monomersiz ACN/BFEE(1/2)(v/v)/LiClO₄ çözeltilisinde 0.0 V ile 1.5 V aralığında sürekli döngülere maruz bırakılmıştır. Şekil 4.40'da gösterildiği gibi, P4K filmi 200 döngü sonunda % 91'lik iyi bir elektrokimyasal kararlılık göstermiştir.

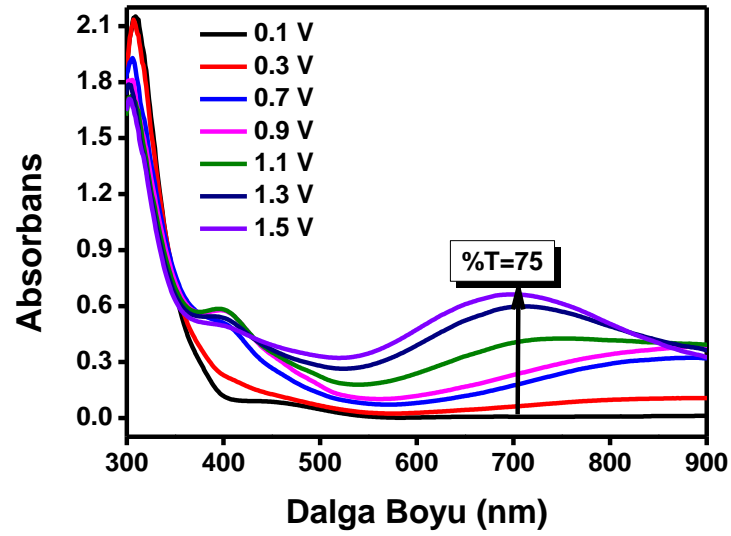


Şekil 4.40: P4K filminin elektrokimyasal kararlılığı.






4.8.4 Spektroelektrokimyasal Özellikler

Spektroelektrokimyasal çalışmalar, sonuçları Şekil 4.41’de gösterilmektedir. 1 mM ACN/BFEE(1/2) (v/v) ortamında, LiClO₄ destek elektrolit yardımıyla 0.0 V ile 1.5 V arasında 150 mVs⁻¹ bir tarama hızında dönüşümlü voltametri tekniği ile İTO elektrot üzerinde, 4K’nın polimer filmi elde edilmiştir. Polimer film safsızlıklardan kurtulmak için çözücü ile yıkanmış ve monomersiz ortamda aynı homojen karışım sisteminde farklı potansiyelerde UV-spektrumları alınmıştır. Nötr formda P4K, polimer filmi Şekil 4.41’de gösterildiği gibi π - π^* geçişine ait maksimum dalga boyu (λ_{\max}) 308 nm’de absorpsiyon bandı görülmüştür. Uygulanan potansiyel arttıkça, π - π^* geçişi absorpsiyon bandının şiddeti azalmış ve 705 nm’de polimer zincirinin oluşumunu kanıtlayan bipolaron bantları gözlenmiştir. P4K filmi, nötr halde (0.0 V) görünür bölgede herhangi bir absorpsiyon pikinin bulunmaması sebebiyle polimer film şeffaftır. Şekil 4.42’de görüldüğü gibi okside olmuş durumda uygulanan potansiyel aralığına göre yeşil ve mavi renkler göstermiştir. Ayrıca, şekilde görüldüğü gibi P4K filmlerinin L, a, b değerlerini sırasıyla 0.0 V, 0.7 V, 1.0 V, 1.3 V ve 1.5 V’da, kolorimetri çalışması yapılarak bulunmuştur. P4K filmdeki (E_g) optik bant boşluğunun enerjisi, $E_g = 1242/\lambda_{\text{onset}}$ formülüne göre hesaplanmıştır (Arslan ve diğ. 2015). P4K’nin optik bant boşluğu (E_g), spektroelektrokimyasal verilerden, en

düşük enerji geçişine çizilen teğet ve apsisin kesişimi ile bulunan dalga boyu bulunmuştur. $\pi-\pi^*$ geçişinin en düşük enerji λ_{onset} 383 nm olarak belirlenmiştir. E_g değeri 3.24 eV olarak hesaplandı. HOMO değeri, $E(\text{HOMO}) = -e [E_{\text{oxonset}} + 4.4]$ denklemine göre -4.98 eV olarak hesaplanmıştır (Bredas ve diğ. 1983). LUMO değeri, HOMO ve optik bant boşluğu enerjisi (E_g) için hesaplanan değerlerden elde edildi. LUMO için sonuç, $E_g = \text{LUMO}-\text{HOMO}$ denklemine göre -1.74 eV olarak bulundu.



Şekil 4.41: P4K'nın UV spektrumu.

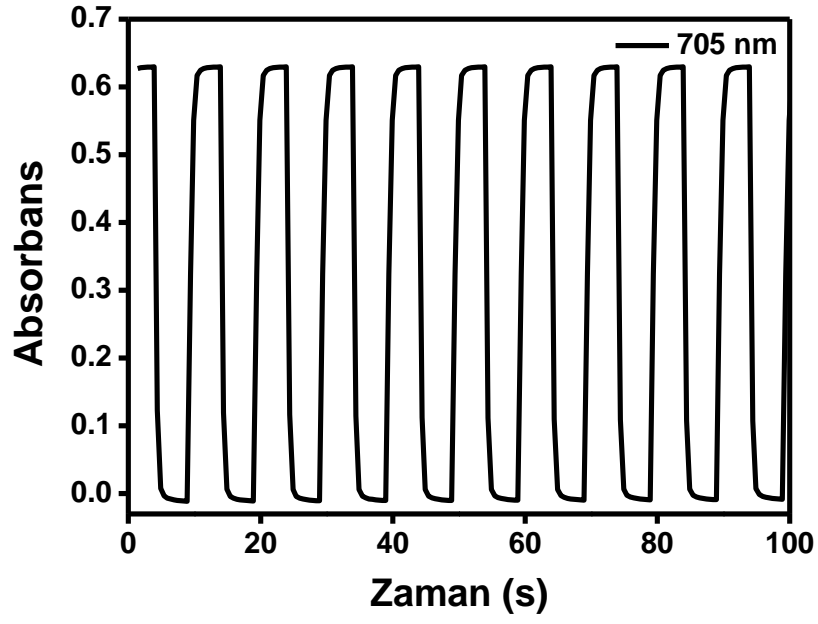
0.0 V	0.7 V	1.0 V	1.3 V	1.5 V
				
L: -74.7 a: -2.2 b: -0.8	L: 64.6 a: -9.3 b: 23.4	L: 56.1 a: -18.1 b: 23.1	L: 52.8 a: -24.5 b: -4.0	L: 43.5 a: -14.9 b: -23.4

Şekil 4.42: P4K filminin redoks renkleri.

4.8.5 Renk Değiştirme Zamanının Belirlenmesi

Polimerin indirgenmiş hal potansiyeli ve oksitlenmiş hal potansiyeli arasındaki absorbans değerlerinden yüzde geçirgenlik değerleri (%T) hesaplanmıştır. Polimerin redoks halleri arasındaki geçirgenlik farkı optik kontrast olarak verilmiştir (% ΔT). Tepki sũresi, absorbans zaman grafiğinde maksimum iki potansiyel arasında maksimum absorbans farklılığından polimer filmin renk değiştirme zamanı olarak hesaplanmıştır (Ak ve diğ. 2017). Bu amaçla P4K polimer filmi İTO cam üzerinde sentezlenerek spektroeletrokimyasal ölçũmlerle elektrokromik malzemeler için önemli parametreler olan geğirgenlikteki değişimi (% ΔT) ve tepki sũresi hesaplanmıştır. Polimer filmin monomer içermeyen ACN/BFEE(1/2)(v/v) çözeltisi sisteminde yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri beşer saniye tepki aralıkları uygulanarak absorbans zaman grafiği Şekil 4.43'de gösterildiği gibi elde edilmiştir. Geçirgenlik değişim değeri, λ_{max} 'ta (705 nm) nötr durum potansiyeli (0.0 V) ile oksitlenmiş durum potansiyeli (1.5 V) arasında %75 olarak hesaplandı.

Tepki sũresi, bir elektrokromik polimerin potansiyel uygulandığında sahip renk değişimin hızını ifade eder. Tepki sũresi, tam geçirgenlik değişiminin % 90'ında hesaplanmıştır, çünkü bu noktadan sonra çıplak gözle daha fazla renk değişikliğini algılamak zordur. Şekil 4. 43'de gösterildiği gibi, P4K filminin tepki sũresi 1.40 s olarak bulunmuştur.

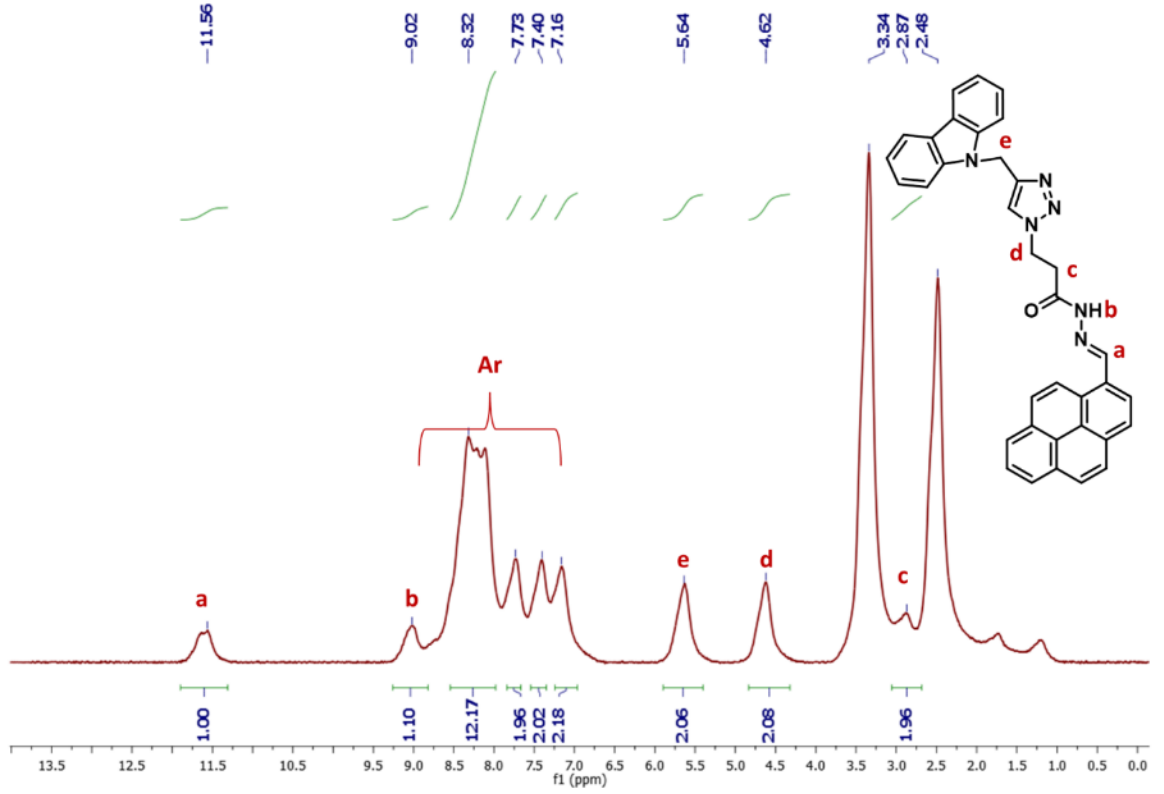


Şekil 4.43: P4K filminin yükseltgen hal ile nötral hal arasındaki 705 nm’de absorbans değişimi

4.9 5K Monomerin Karakterizasyonu

4.9.1 5K’nın ¹H-NMR Spektrumu

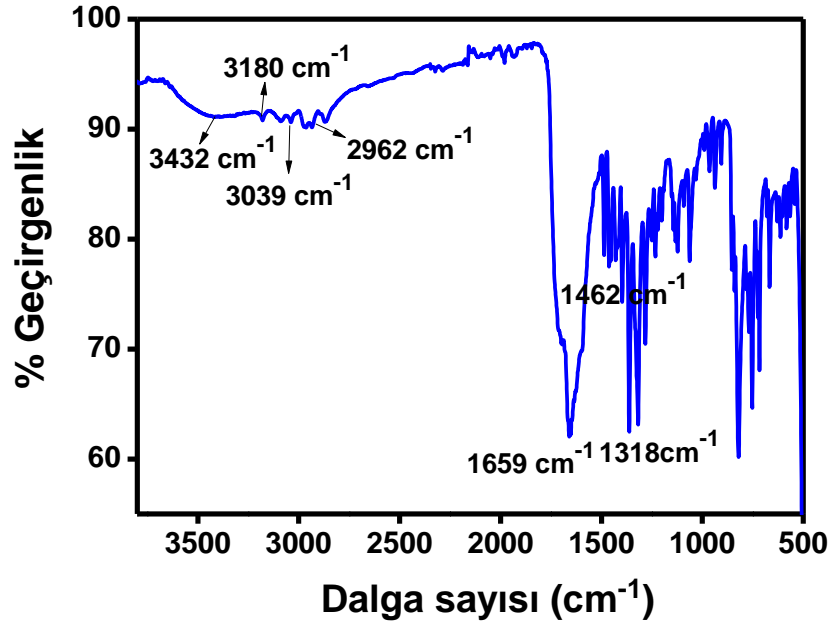
5K monomerinin ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.44’de verilmiştir. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 11.56 (1H, s); 9.02 (NH b, s), 8.32-7.16 (18H, Ar-CH), 5.64 (2H, s), 4.62 (2H, b), 2.87 (2H, b).



Şekil 4.44: 5K'nın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

4.9.2 5K'nın FT-IR spektrumu

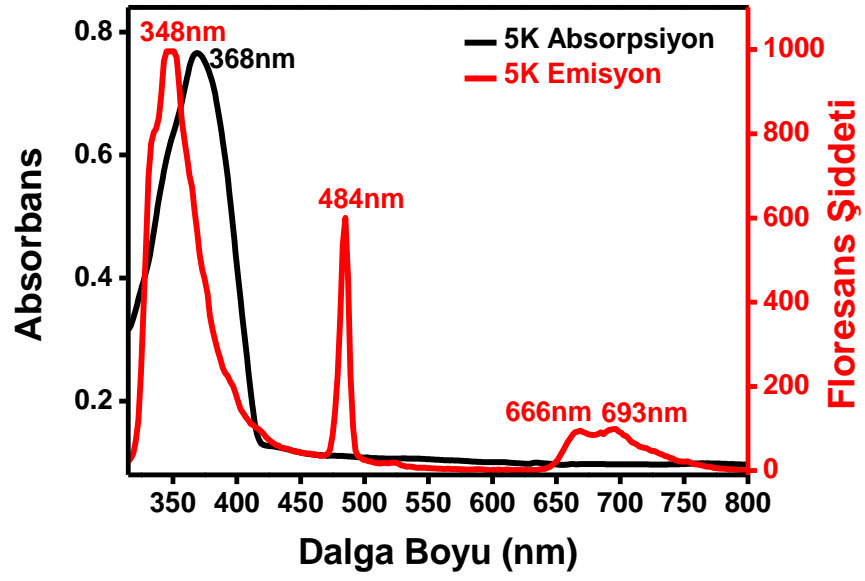
5K Monomerin IR spektrumu Şekil 4.45'de verilmiştir. FT-IR spektrumunda 2106 cm^{-1} 'de azit pikinin kaybolması ve propargil grubuna ait 2133 cm^{-1} 'deki rezonansın olmaması, triazol ünitesine (CH) ait 3180 cm^{-1} 'de yeni germe titreşiminin varlığı, bu bileşiğin yapısını tamamen doğrulamaktadır. IR (cm^{-1}): 3432 (N-H), 3180 (triazol C-H), 3090-3039 (aromatik C-H), 2962 (alifatik C-H), 1659 (amit C=O), 1486, 1462, 1429, 1397, 1362, 1318, 1232, 1062, 820.



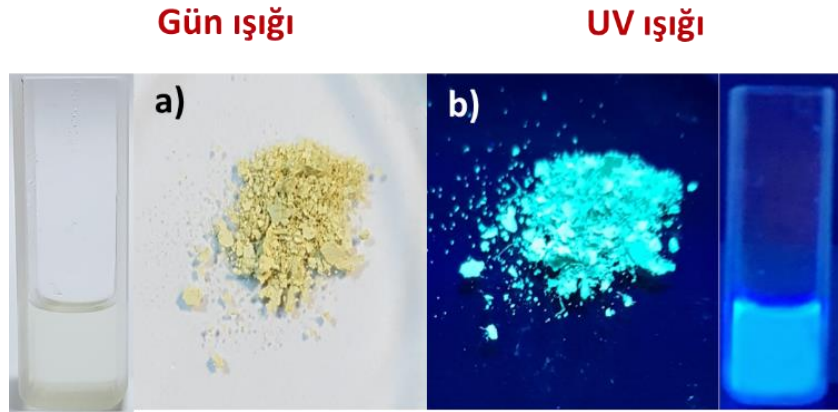
Şekil 4.45: 5K'nın IR spektrumu.

4.9.3 5K'nın Absorpsiyon ve Floresans Spektrumu

5K monomerinin absorpsiyon ve floresans spektrumları, Şekil 4.46'da gösterilmiştir. 5K monomeri 348 nm'de maksimum absorpsiyon piki gösterdi. Eksitasyon 242 nm'de alınmıştır. ve 368 nm, 666 nm ve 693 nm'de emisyon şiddetleri vermiştir. 666 nm ve 693 nm'deki emisyon piki piren grubunun karbazole bağlandığını desteklemektedir (Kaafarani ve diğ. 2013), (Salunke ve diğ. 2016). 484 nm'deki pik Floresans Spektrofotometre cihazında monokromatör hatasından kaynaklanan ikinci dereceden ışığın kırınımı ile oluşmaktadır (Güzel ve Ak 2019). 5K monomerinin katı rengi gün ışığında sarı renkte iken UV ışığı altında parlak beyazımsı yeşil renktedir. 5K monomeri DMSO çözeltisinde, gün ışığında asetonitrilde şeffaf renk gösterirken 366 nm UV ışığında uyarıldığında parlak yeşilimsi-renk göstermektedir (Şekil 4.47).



Şekil 4.46: 5K monomerinin DMSO çözeltisinde UV-absorpsiyon ve floresans spektrumu.

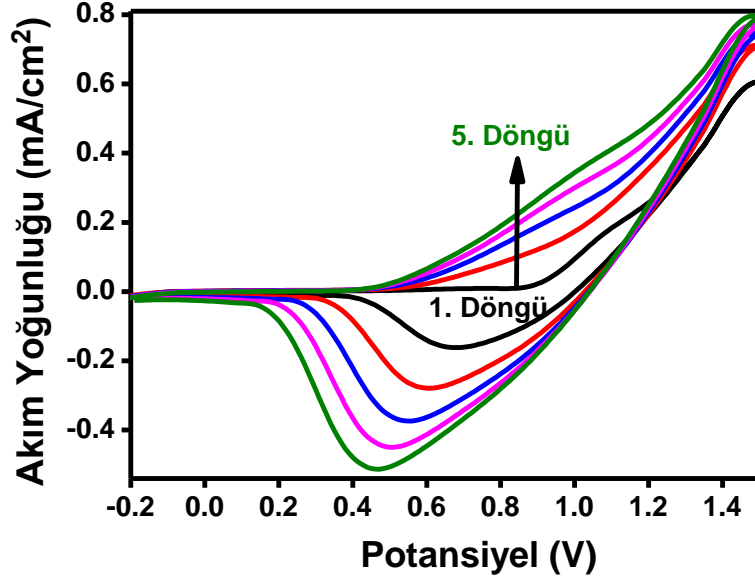


Şekil 4.47: 5K monomerin DMSO çözeltisinde a) gün ışığı ve b) UV ışığı altında renkleri.

4.10 5K Monomerinin Elektrokimyasal Polimerizasyonu (P5K)

5K monomerin elektropolimerizasyonu 1 mM DCM/TBAPF₆ ortamında İTO elektrodu üzerinde, Şekil 4.48'de gösterildiği gibi 150 mVs⁻¹ bir tarama hızında -0.2 V ile 1.5 V aralığında dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirildi. 5K'nın başlangıçtaki yükseltgenme potansiyeli 0.86 V'da polimerizasyonun İTO üzerinde oluşmaya başladığı görülmüştür. 5K filmi, 0.56 V yükseltgenme potansiyeli ve 0.46 V indirgeme potansiyeli olduğu gözlemlendi. Polimer film de döngü sayısı arttıkça akım

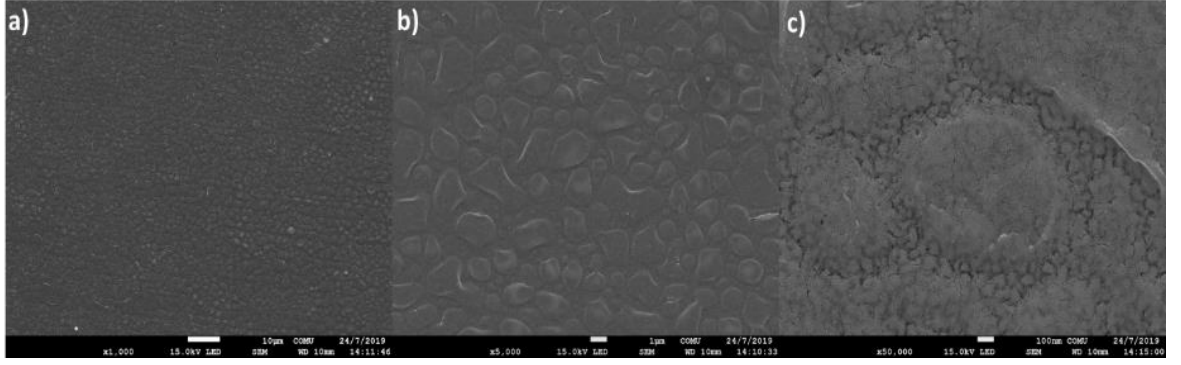
yoğunluğunun artması İTO yüzeyinde elektrokimyasal polimerleşmenin (P5K) gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.48: P5K'nın dönüşümlü voltametri.

4.10.1 Yüzey Yapısının İncelenmesi

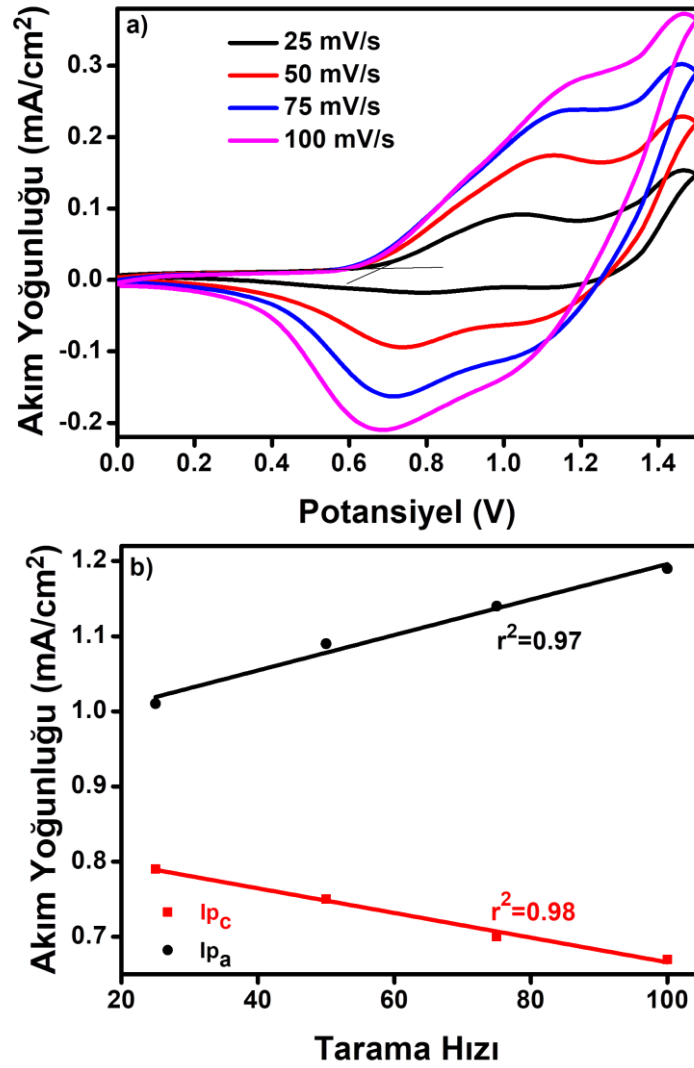
1 mM DCM/TBAPF₆ ortamında İTO elektrot üzerinde, -0.2 V ile 1.5 V aralığında 150 mVs⁻¹ bir tarama hızında dönüşümlü voltametri tekniği ile 10 döngü kaplanan polimer film yüzey analizi SEM cihazı ile yapılmıştır. 5K polimer filmin SEM karakterizasyonu Şekil 4.49'da gösterilmektedir. Yüzey görüntüleri Şekil 4.49.a'da 1000 kat, Şekil 4.49.b'de 5000 kat ve Şekil 4.49.c'de 50000 kat büyütülerek alınmıştır. Birinci görüntüde homojen pürüzlü bir yüzey görülürken, ikinci görüntüde kabuk şeklinde ve son resimde büyütme arttırıldığında gözenekli bir yüzey gözlenmektedir. Bu sonuçlar polimerleşmenin olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.49: 5K polimer filmin a) 1000 kat, b) 5000 kat c) 50000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.

4.10.2 Tarama Hızına Bağlı Akım Değerlerinin Değişmesi

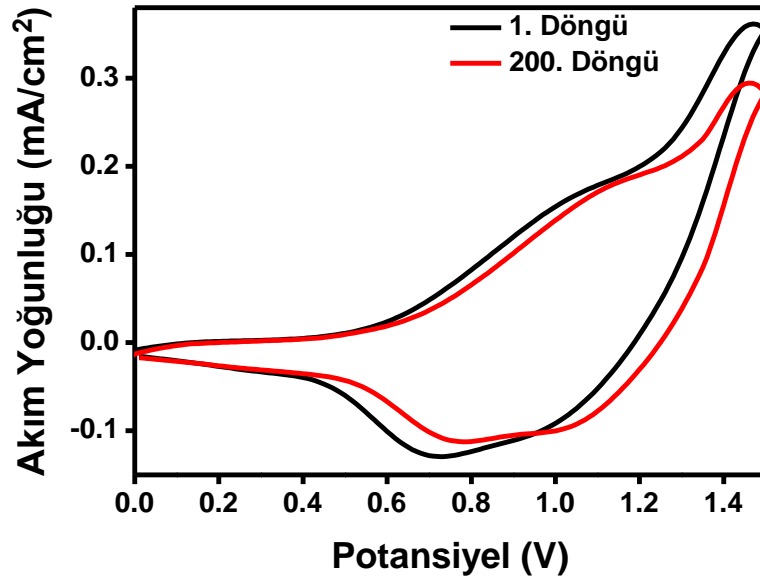
1 mM DCM/TBAPF₆ ortamında İTO elektrotu üzerinde, 0.2 V ile 1.5 V aralığında 150 mVs⁻¹ bir tarama hızında dönüşümlü voltametri tekniği ile İTO elektrot üzerinde, 5 döngü 5K'nın polimer filmi kaplanmış ve elektrolit kalıntıları uzaklaştırmak ve safsızlıkları gidermek için diklorometan ile yıkanmıştır. Polimer filmin farklı tarama hızlarında akım yoğunluğundaki farklılığı incelemek için monomersiz ortamda, DCM/TBAPF₆ homojen karışım içerisinde, 0.0 V ile 1.5 V aralığında, 25 mVs⁻¹, 50 mVs⁻¹, 75 mVs⁻¹ ve 100 mVs⁻¹ tarama hızlarında dönüşümlü voltametrileri alınmıştır. Şekil 4.50.a'da görüldüğü gibi potansiyele karşı akım yoğunluğu ve Şekil 4.50.b'de akıma karşı farklı tarama hızlarındaki anodik ve katodik pik akım değerlerinde değişiklikler incelenmiştir. 5K polimer filminin İTO üzerine iyi bir şekilde yapıştığını ve redoks işlemlerinin difüzyon kontrollü olmadığını gösteren pik akımı ile tarama hızı arasında doğrusal bir ilişki bulunmuştur (Kumar ve diğ. 1998).



Şekil 4.50: P5K'nın a) farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları, b) farklı tarama hızlarına bağlı akım değerlerinin değişmesi.

4.10.3 Elektrokimyasal Kararlılık

Elektrokimyasal kararlılığı değerlendirmek için P5K 500 mVs⁻¹ tarama hızında monomer içermeyen 1 mM DCM/TBAPF₆ çözeltisinde, 0.0 V ile 1.5 V aralığında sürekli döngülere maruz bırakılmıştır. Şekil 4.51'de gösterildiği gibi, P5K filmi 200 döngü sonunda % 96'lık iyi bir elektrokimyasal kararlılık göstermiştir.

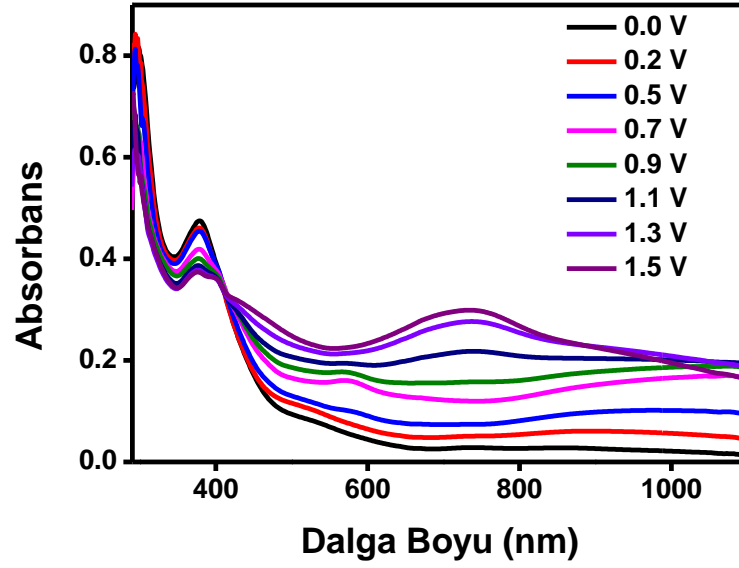


Şekil 4.51: P5K filminin elektrokimyasal kararlılığı.

4.10.4 Spektroelektrokimyasal Özellikler

1 mM DCM/TBAPF₆ çözeltisinde, -0.2 V ile 1.5 V arasında 150 mVs⁻¹ bir tarama hızında dönüşümlü voltametri tekniği ile İTO elektrodu üzerinde, 5K'nın polimer filmi elde edilmiştir. Polimer filmin safsızlıklarını gidermek için çözücü ile yıkanmış ve monomersiz ortamda aynı homojen karışım sisteminde farklı potansiyellerde UV-spektrumları alınmıştır. Nötr formda P5K, polimer filmi Şekil 4.52'de gösterildiği gibi π - π^* geçişine ait maksimum dalga boyu (λ_{max}) 297 nm'de absorpsiyon bandı görülmüştür. Uygulanan potansiyel arttıkça, π - π^* geçişi absorpsiyon bandının siddeti azalmış ve 740 nm'de polimer zincirinin oluşumunu kanıtlayan bipolaron bantları gözlenmiştir. P5K filmi, Şekil 4.53'de görüldüğü gibi okside olmuş durumda uygulanan potansiyel aralığına göre yeşil ve mavimsi gri renkler göstermiştir. Ayrıca, şekilde görüldüğü gibi P5K filmlerinin L, a, b değerlerini sırasıyla 0.0 V, 0.5 V 1.1 V ve 1.5 V'da, kolorimetri çalışması yapıldı. P5K filmdeki (E_g) optik bant boşluğunun enerjisi, $E_g = 1242/\lambda_{onset}$ formülüne göre hesaplanmıştır (Arslan ve diğ. 2015). P5K'nin optik bant boşluğu (E_g), spektroelektrokimyasal verilerden, en düşük enerji geçişine çizilen teğet ve apsisin kesişimi ile bulunan dalga boyu bulunmuştur. π - π^* geçişinin en düşük enerji λ_{onset} 414 nm olarak belirlenmiştir. E_g değeri 3.00 eV olarak hesaplandı. HOMO değeri, E

(HOMO) = $-e [E_{ox_{onset}} + 4.4]$ denkleminde göre -5.08 eV olarak hesaplanmıştır (Bredas ve diğ. 1983). LUMO değeri, HOMO ve optik bant boşluğu enerjisi (E_g) için hesaplanan değerlerden elde edildi. LUMO için sonuç, $E_g = LUMO-HOMO$ denkleminde göre -2.08 eV olarak bulundu.



Şekil 4.52: P5K'nın UV spektrumu.

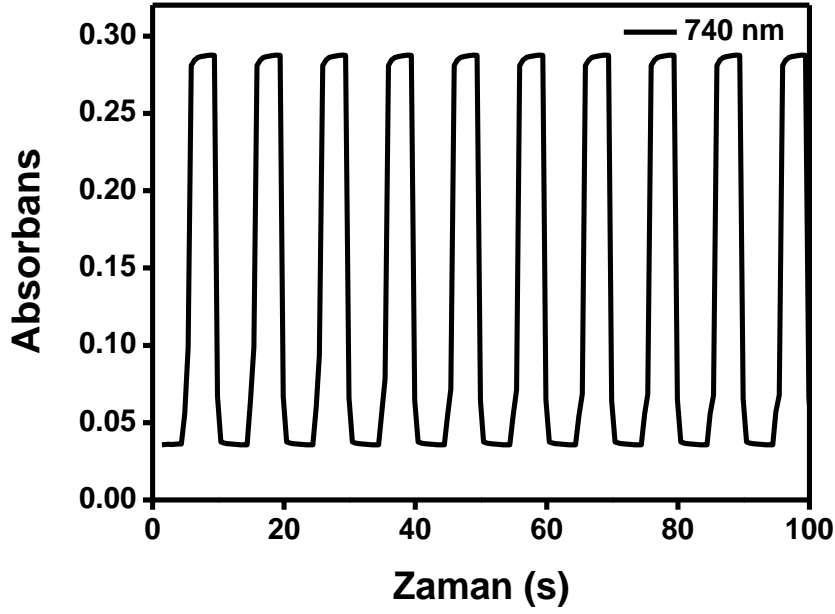
0.0 V	0.5 V	1.1 V	1.5 V
L: 78.7 a: -7.4 b: 4.1	L: 70.8 a: -9.2 b: 7.5	L: 55 a: -10.2 b: 2.5	L: 40.1 a: -8.7 b: -6.0

Şekil 4.53: P5K filminin redoks renkleri.

4.10.5 Renk Değiştirme Zamanının Belirlenmesi

Polimerin indirgenmiş hal potansiyeli ve oksitlenmiş hal potansiyeli arasındaki absorbans değerlerinden yüzde geçirgenlik değerleri (%T) hesaplanmıştır. Polimerin redoks halleri arasındaki geçirgenlik farkı optik kontrast olarak verilmiştir (% ΔT). Tepki sũresi, absorbans zaman grafiğinde maksimum iki potansiyel arasında maksimum absorbans farklılığından polimer filmin renk değiştirme zamanı olarak hesaplanmıştır (Ak ve diğ. 2017). Bu amaçla P5K polimer filmi İTO cam üzerinde sentezlenerek spektroelektrokimyasal ölçũmlerle elektrokromik malzemeler için önemli parametreler olan geğirgenlikteki değişimi (% ΔT) ve tepki sũresi hesaplanmıştır. Polimer filmin monomer içermeyen DCM/TBAPF₆ çözeltilisi sisteminde yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri beşer saniye tepki aralıkları uygulanarak absorbans zaman grafiği Şekil 4.54'de gösterildiği gibi elde edilmiştir. Geçirgenlik değişim değeri, λ_{max} 'ta (740 nm) nötr durum potansiyeli (0.0 V) ile oksitlenmiş durum potansiyeli (+1.5 V) arasında %43 olarak hesaplandı.

Tepki sũresi, bir elektrokromik polimerin potansiyel uygulandığında sahip renk değişimin hızını ifade eder. Tepki sũresi, tam geçirgenlik değişiminin % 90'ında hesaplanmıştır, çünkü bu noktadan sonra çıplak gözle daha fazla renk değişikliğini algılamak zordur. Şekil 4.54'de gösterildiği gibi, P5K filminin tepki sũresi 1.48 s olarak bulunmuştur.



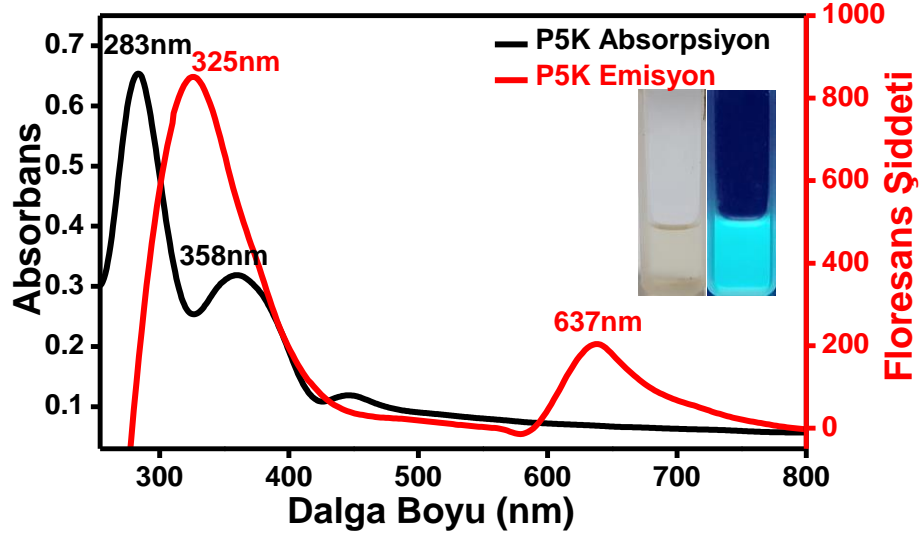
Şekil 4.54: P5K filminin oksitlenmiş hal ile nötral hal arasındaki 740 nm'deki absorbans değişimi.

4.10.6 Polimerin Absorpsiyon ve Floresans Spektrumu

1 mM DCM/TBAPF₆ ortamında 150 mVs⁻¹ bir tarama hızında -0.2 V ile 1.5 V potansiyel aralığında İTO elektrot üzerinde, dönüşümlü voltametri tekniği ile 5 döngü kaplanan P5K polimer filmin yüzeyindeki safsızlıkları uzaklaştırmak için iyice yıkanmıştır. Polimerin floresans özelliğini kanıtlamak için farklı çözücülerde çözünübilirliğine bakılmıştır. Kloroform, etanol, tetrahidrofuran (THF) dimetilsülfoksit (DMSO) ve N,N dimetil formamid (DMF) gibi çözücüler denenmiştir. Polimerin bu çözücülerde çözündüğü görülmüştür. Polimer filmin THF içinde absorpsiyon ve emisyon grafiği Şekil 4.55'de gösterilmiştir.

Polimer çözeltisi gün ışığı altında şeffaf iken UV (366 nm) ışığı altında parlak mavi yeşil renktedir. Polimer çözeltisi 283 nm ve 358 nm'de absorpsiyon pikleri göstermiştir. Floresans spektrumunda ise polimer 306 nm' de eksitasyon 325 nm ve 637 nm'de emisyon şiddeti vermiştir. Işımanın uyarılmış enerji düzeyinden temel hale dönme durumundan dolayı polimerin emisyonu, absorpsiyonuna göre daha yüksek dalga boyuna kayma gözlenmiştir. 5K monomeri ile P5K polimeri arasında absorpsiyon ve emisyon karşılaştırması yapıldığında polimer çözeltisinin hem absorpsiyon hem de emisyon spektrumlarında daha yüksek dalga boyuna daha düşük

enerji düzeyine kayma gözlenmiştir. Polimerde konjuge zincirin uzaması, elektronların temel düzeyden uyarılmış hale geçişi için daha az enerji gerekir ve kırmızıya kayma gerçekleşir. Bu sonuç da elektrokimyasal polimerizasyonun gerçekleştiğini kanıtlamaktadır.

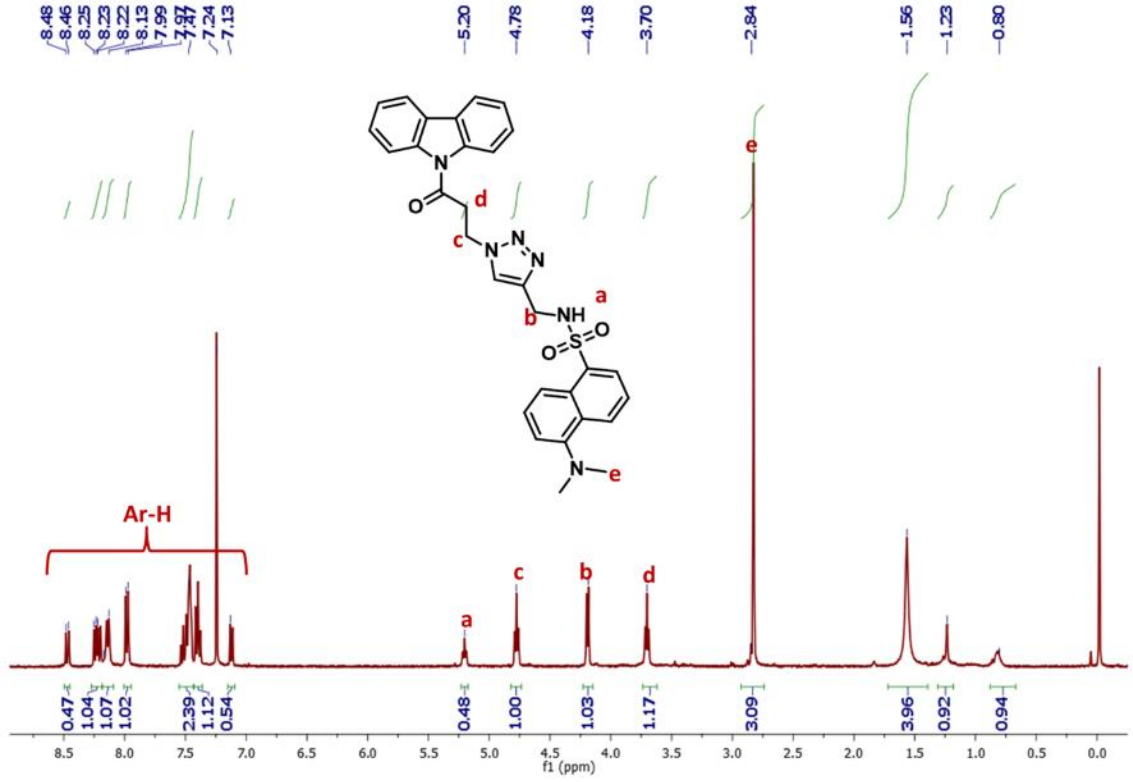


Şekil 4.55: P5K polimerin THF çözeltisinde UV-absorpsiyon ve floresans spektrumu.

4.11 6K Monomerin Karakterizasyonu

4.11.1 6K'nın $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

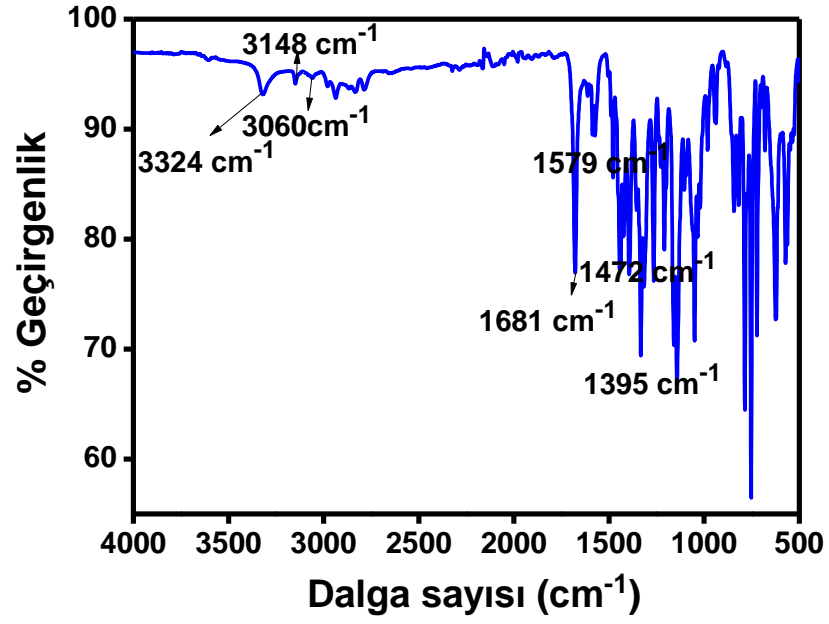
6K monomerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 4.56'da verilmiştir. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 8.48-7.13 (15 H, Ar-CH); 5.20 (1H, N-H), t); 4.78 (2H, CH, t); 4.18 (2H, CH, d); 3.70 (2H,CH, t); 2.84 (6H, CH_3 , s).



Şekil 4.56: 6K'nın ¹H-NMR spektrumu.

4.11.2 6K'nın FT-IR spektrumu

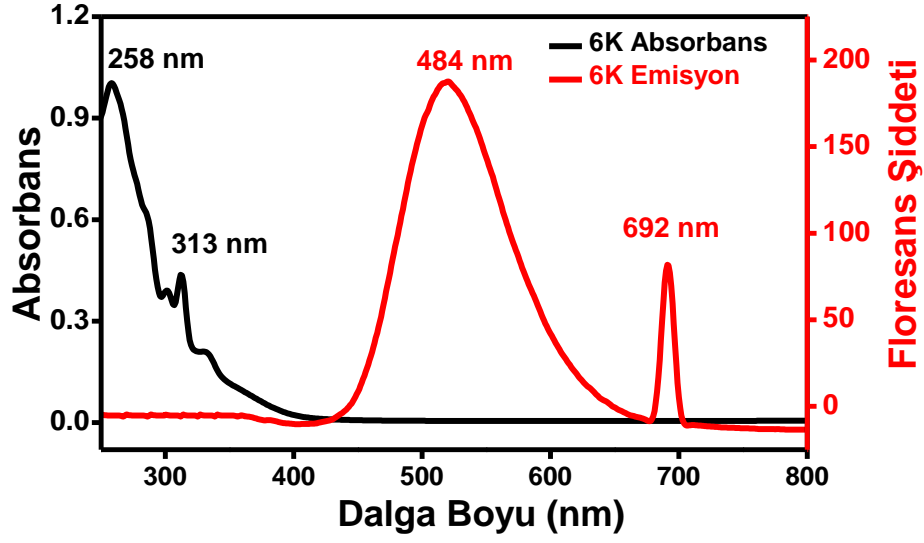
6K Monomerin IR spektrumu Şekil 4.57'de verilmiştir FT-IR spektrumunda 3148 cm⁻¹'de triazole (CH) ait yeni germe titreşiminin varlığı, 2109 cm⁻¹'de tipik azit pikinin olmaması ve 2118 cm⁻¹'deki kaybolan propargil grubu, bu bileşiği varlığını kanıtlamaktadır. IR (cm⁻¹): 3324 (N-H), 3148 (triazol C-H), 3060 (aromatik C-H), 2982-2942 (alifatik C-H), 1681 (C=O) 1579 (C-H), 1472, 1444, 1395, 1336, 1317, 1268, 1209, 1160, 1141, 1053, 792, 753, 724.



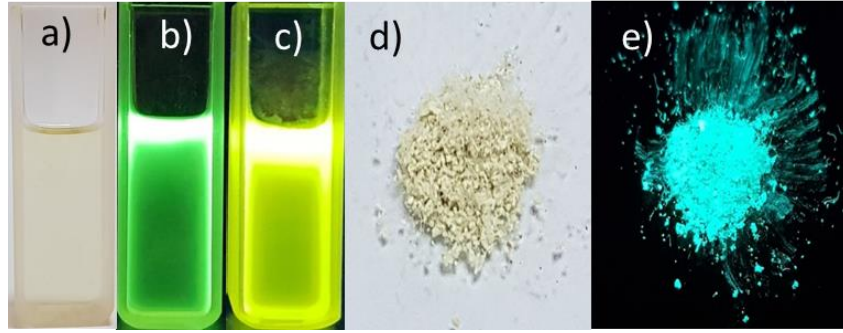
Şekil 4.57: 6K'nın IR spektrumu.

4.11.3 6K'nın Absorpsiyon ve Floresans Spektrumu

6K monomerinin asetonitril içinde absorpsiyon ve floresans spektrumları, Şekil 4.58'de gösterilmiştir. 6K'nın, π - π^* geçişlerine ait 258 nm ve 313 nm'de absorbans pikleri gösterdi. 346 nm'de eksitasyon alınmıştır. 6K'nın floresans piki 484 nm'dedir. 692 nm'deki floresans piki, Floresans Spektrofotometre cihazında monokromatör hatasından kaynaklanan ikinci dereceden ışığın kırınımı ile oluşmaktadır (Güzel ve Ak 2019). Şekil 4.59'da görüldüğü gibi 6K monomeri gün ışığı altında diklorometan çözeltisinde şeffaf renk iken, UV (366 nm) ışığı altında DCM içinde parlak yeşil renk ve ACN içinde parlak sarı renktedir.



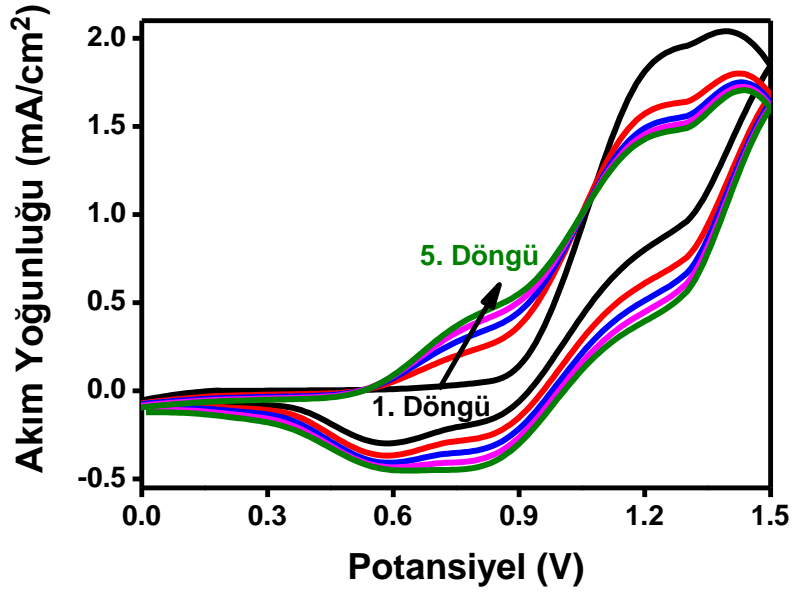
Şekil 4.58: 6K monomerinin ACN içinde UV-absorpsiyon ve floresans spektrumu.



Şekil 4.59: a) 6K'nın DCM çözeltisi gün ışığı, b) DCM çözeltisi UV ışığı, c) ACN çözeltisi UV ışığı, d) gün ışığı ve e) UV ışığında renkleri

4.12 6K Monomerinin Elektrokimyasal Polimerizasyonu (P6K)

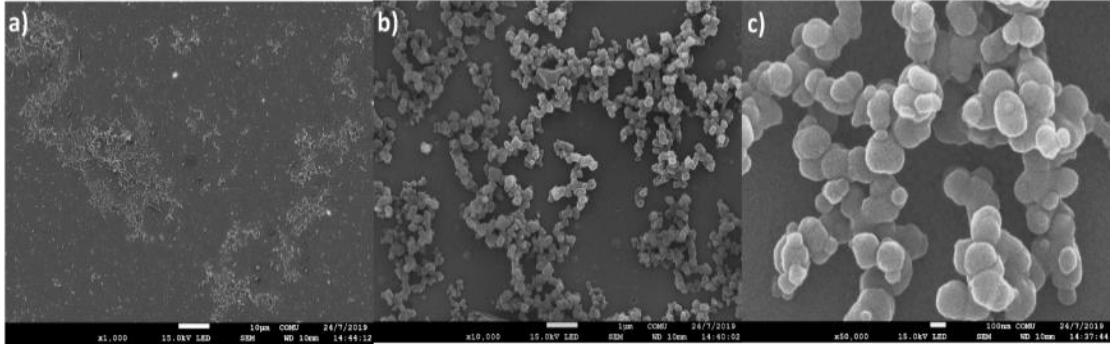
6K monomerin elektropolimerizasyonu 1 mM ACN/BFEE(1/1) (v/v) ortamında LiClO₄ destek elektrot kullanılarak, İTO elektrodu üzerinde, Şekil 4.60'da gösterildiği gibi 150 mVs⁻¹ bir tarama hızında dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirildi. 6K'nın başlangıçtaki yükseltgenme potansiyeli 0.83 V'da polimerizasyonun İTO üzerinde oluşmaya başladığı görülmüştür. 6K filminin yükseltgenme potansiyeli 0.53 V ve indirgeme potansiyeli 0.58 V ve 0.77 V olduğu gözlemlendi. Bunun yanında döngü sayısı arttıkça akım yoğunluğunun artması İTO yüzeyinde P6K filmi kaplandığını ve elektroaktif olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.60: P6K'nın dönüşümlü voltametrişi.

4.12.1 Yüzey Yapısının İncelenmesi

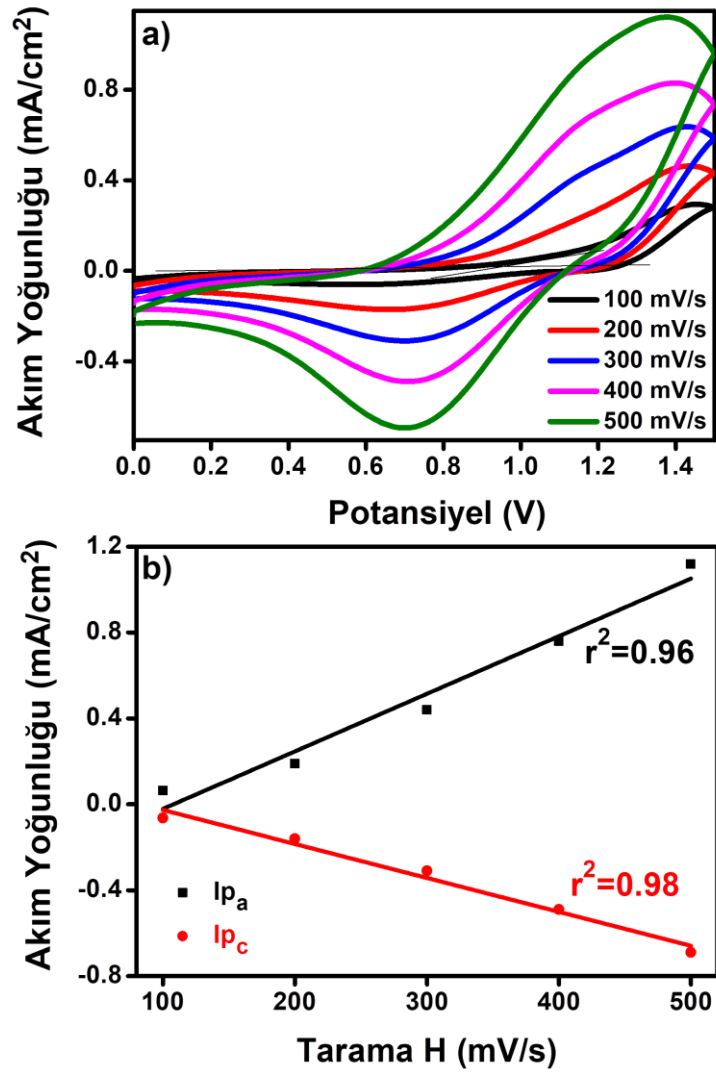
1 mM ACN/BFEE(1/1) (v/v) ortamında LiClO_4 destek elektrot kullanılarak, İTO elektrot üzerinde, 0.0 V ile 1.5 V aralığında 150 mVs^{-1} bir tarama hızında dönüşümlü voltametri tekniği ile 10 döngü kaplanan polimer film yüzey analizi SEM cihazı ile yapılmıştır. 6K polimer filmin SEM karakterizasyonu Şekil 4.61'de gösterilmektedir. Yüzey görüntüleri Şekil 4.61.a'da 1000 kat, Şekil 4.61.b'de 10000 kat ve Şekil 4.61.c'de 50000 kat büyütülerek alınmıştır. Birinci görüntüde heterojen pürüzlü bir yüzey görülürken, ikinci görüntüde kürecikler halinde ve üçüncü görüntüde irili ufaklı küreler halinde gözlenmektedir. Bu sonuçlar İTO üzerinde polimer filmin oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.61: 6K polimer filmin a) 1000 kat, b) 10000 kat c) 50000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.

4.12.2 Tarama Hızına Bağlı Akım Değerlerinin Değişmesi

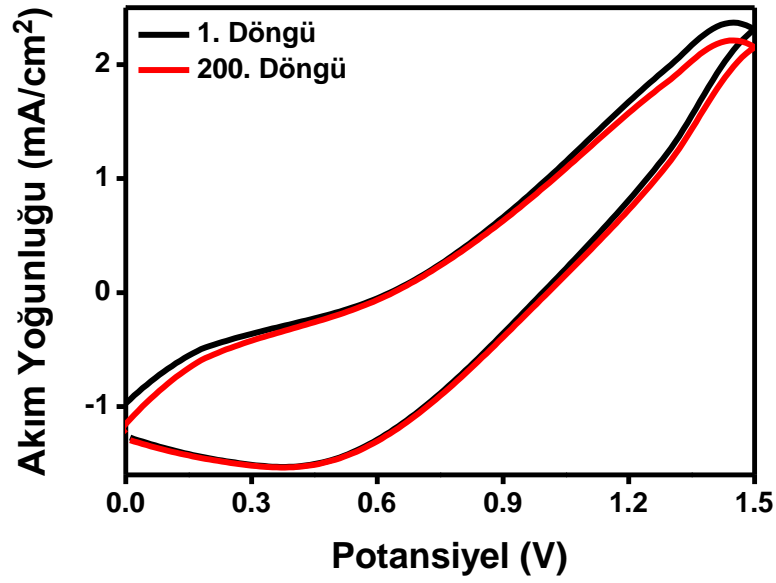
1 mM ACN/BFEE(1/1) (v/v) ortamında, LiClO₄ destek elektrolit yardımıyla 0.0 V ile 1.5 V aralığında, 150 mVs⁻¹ bir tarama hızında dönüşümlü voltametri tekniği ile İTO elektrot üzerinde, 5 döngü ile 6K'nın polimer filmi kaplanmış ve safsızlıklardan ve elektrolit kalıntılarında uzaklaştırmak için asetonitril ile yıkanmıştır. Polimer film farklı tarama hızlarında akım yoğunluğundaki değişiklikleri incelemek için monomersiz ortamda, ACN/BFEE(1/1)(v/v)/LiClO₄ homojen karışım içerisinde, 0.0 V ile 1.5 V aralığında, 100 mVs⁻¹, 200 mVs⁻¹, 300 mVs⁻¹, 400 mVs⁻¹ ve 500 mVs⁻¹ tarama hızlarında dönüşümlü voltametrileri alınmıştır. Şekil 4.62.a'da görüldüğü gibi potansiyele karşı akım yoğunluğu ve Şekil 4.62.b'de akıma karşı farklı tarama hızlarındaki anodik ve katodik pik akım değerlerinde değişiklikler incelenmiştir. 6K polimer filmlerin İTO üzerine iyi bir şekilde yapıştığını ve redoks işlemlerinin difüzyon kontrollü olmadığını gösteren tüm bulgularda pik akımı ile tarama hızı arasında doğrusal bir ilişki bulunmuştur (Kumar ve diğ. 1998).



Şekil 4.62: P6K'nın a) farklı arama hızlarında dönüşümlü voltamogramları, b) farklı tarama hızlarına bağlı akım değerlerinin değişmesi.

4.12.3 Elektrokimyasal Kararlılık

P6K polimer filminin elektrokimyasal kararlılığı değerlendirmek için 500 mVs^{-1} tarama hızında monomersiz ACN/BFEE(1/1)(v/v)/LiClO₄ çözeltisinde 0.0 V ile 1.5 V aralığında sürekli döngülere maruz bırakılmıştır. Şekil 4.63'de gösterildiği gibi, P6K filmi 200 döngü sonunda % 97'lik iyi bir elektrokimyasal kararlılık göstermiştir.

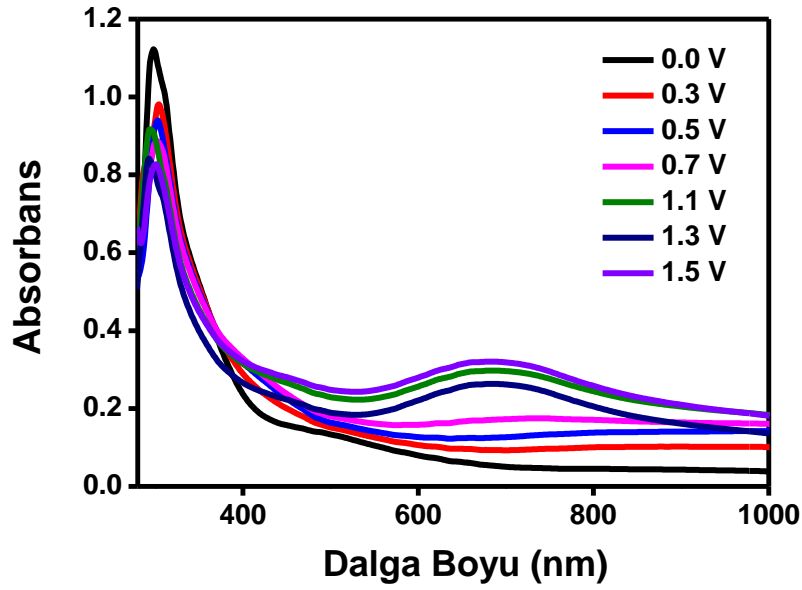


Şekil 4.63: P6K filminin elektrokimyasal kararlılığı.

4.12.4 Spektroelektrokimyasal Özellikler

Spektroelektrokimyasal çalışmaların sonuçları Şekil 4.64’de gösterilmektedir. 1 mM ACN/BFEE(1/1) (v/v) ortamında, LiClO₄ destek elektrolit yardımıyla 0.0 V ile 1.5 V arasında 150 mVs⁻¹ bir tarama hızında dönüşümlü voltametri tekniği ile İTO elektrot üzerinde, 6K’nın polimer filmi elde edilmiştir. Polimer film safsızlıklardan kurtulmak için çözücü ile yıkanmış ve monomersiz ortamda aynı homojen karışım sisteminde farklı potansiyellerde UV-spektrumları alınmıştır. Nötr formda P6K, polimer filmi Şekil 4.64’de gösterildiği gibi π - π^* geçişine ait maksimum dalga boyu (λ_{\max}) 299 nm’de absorpsiyon bandı görülmüştür Uygulanan potansiyel arttıkça, π - π^* geçişi absorpsiyon bandının şiddeti azalmış ve 700 nm’de polimer zincirinin oluşumunu kanıtlayan bipolaron bantları gözlenmiştir. P6K filmi, nötr halde (0.0 V) görünür bölgede herhangi bir absorpsiyon pikinin bulunmaması sebebiyle polimer film şeffaftır. Şekil 4.65’de görüldüğü gibi okside olmuş durumda uygulanan potansiyel aralığına göre yeşil ve mavi renkler göstermiştir. Ayrıca, Şekilde görüldüğü gibi P6K filmlerinin L, a, b değerlerini sırasıyla 0.0 V, 0.7 V, 1.0 V ve 1.5 V’da, kolorimetri çalışması yapılarak bulunmuştur. P6K filmdeki (E_g) optik bant boşluğunun enerjisi, $E_g = 1242/\lambda_{\text{onset}}$ formülüne göre hesaplanmıştır (Arslan ve diğ. 2015). P6K’nin optik bant boşluğu (E_g), spektroelektrokimyasal verilerden, en düşük

enerji geçişine çizilen teğet ve apsisin kesişimi ile bulunan dalga boyu bulunmuştur. π - π^* geçişinin en düşük enerji λ_{onset} 434 nm olarak belirlenmiştir. E_g değeri 2.86 eV olarak hesaplandı. HOMO değeri, $E(\text{HOMO}) = -e [E_{\text{ox}} + 4.4]$ denklemine göre -5.34 eV olarak hesaplanmıştır (Bredas ve diğ. 1983). LUMO değeri, HOMO ve optik bant boşluğu enerjisi (E_g) için hesaplanan değerlerden elde edildi. LUMO için sonuç, $E_g = \text{LUMO} - \text{HOMO}$ denklemine göre -2.48 eV olarak bulundu.



Şekil 4.64: P6K'nın UV spektrumu.

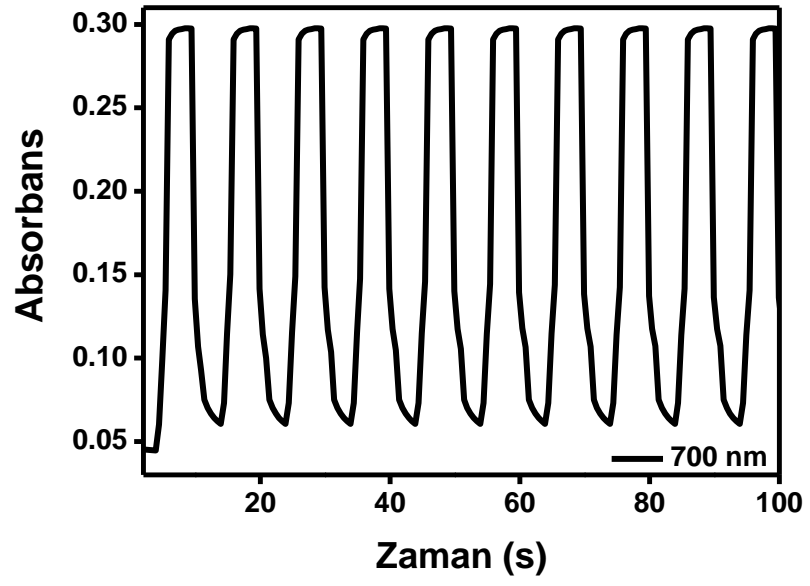
0.0 V	0.7 V	1.0 V	1.5 V
L: 83.4 a: -3.7 b: -0.7	L: 73.3 a: -9.6 b: 9.0	L: 65.4 a: -11.9 b: 4.0	L: 51.1 a: -14.3 b: -4.1

Şekil 4.65: P6K filminin redoks renkleri.

4.12.5 Renk Değiştirme Zamanının Belirlenmesi

Polimerin indirgenmiş hal potansiyeli ve oksitlenmiş hal potansiyeli arasındaki absorbans değerlerinden yüzde geçirgenlik değerleri (%T) hesaplanmıştır. Polimerin redoks halleri arasındaki geçirgenlik farkı optik kontrast olarak verilmiştir (% ΔT). Tepki sũresi, absorbans zaman grafiğinde maksimum iki potansiyel arasında maksimum absorbans farklılığından polimer filmin renk değiştirme zamanı olarak hesaplanmıştır (Ak ve diğ. 2017). Bu amaçla P6K polimer filmi İTO cam üzerinde sentezlenerek spektroeletrokimyasal ölçũmlerle elektrokromik malzemeler için önemli parametreler olan geğirgenlikteki değişimi (% ΔT) ve tepki sũresi hesaplanmıştır. Polimer filmin monomer içermeyen ACN/BFEE(1/1) (v/v) çözeltilisi sisteminde yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri beşer saniye tepki aralıkları uygulanarak absorbans zaman grafiği Şekil 4.66'da gösterildiği gibi elde edilmiştir. P6K'nın geçirgenlik değişim değeri, λ_{max} 'ta (700 nm) nötr durum potansiyeli (0.0 V) ile oksitlenmiş durum potansiyeli (1.5 V) arasında % 42 olarak hesaplandı.

Tepki sũresi, bir elektrokromik polimerin potansiyel uygulandığında sahip renk değişimin hızını ifade eder. Tepki sũresi, tam geçirgenlik değişiminin % 90'ında hesaplanmıştır, çũnkũ bu noktadan sonra çıplak gözle daha fazla renk değişikliğini algılamak zordur. Şekil 4.66'da gösterildiği gibi, P6K filminin tepki sũresi 1.64 s olarak bulunmuştur.



Şekil 4.66: P6K filminin yükseltgen hal ile nötral hal arasındaki 700 nm’de absorbans değişimi

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Doktora tezinin amacına yönelik yapısında elektroaktif alkin (propargil) monomer yapılar ile floresans özelliğe sahip azitli grupların “klik kimyasi” yöntemiyle reaksiyonları gerçekleştirilmiş ve 1K, 2K, 3K, 4K, 5K ve 6K kodlu iletken monomer yapıları sentezlenmiştir. 6 adet monomerin uygun çözücü seçimi için BFEE ile çözücü oran çalışması yapılarak elektrokimyasal olarak polimerleşme sistemleri belirlenmiştir. Tablo 5.1’de gösterildiği gibi polimer filmlerin (P1K, P2K, P3K, P4K, P5K, P6K) optik kontrast sonuçlarına göre en iyi çözücü oranları baz alınarak elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal çalışmalar yapılmıştır. Bu sonuçlar Tablo 5.1’de gösterilmiştir.

Tablo 5.1: Monomerlerin polimerleşme çözelti ortamları

	1K	2K	3K	4K	5K	6K
ACN	çözünmedi	çözünmedi	çözünmedi	akma var	çözünmedi DCM çözündü. %43	çözündü, polimerleşme olmadı.
BFEE(0.5):ACN(1) Optik kontrast	%41	%44	%8	%31	%33	%20
BFEE(1):ACN(1) Optik kontrast	%37	%71	%18	%35	%32	%42
BFEE(2):ACN(1) Optik kontrast	%34	%48	%36	%75	%25	%30
BFEE Optik kontrast	çözünmedi	çözünmedi	çözünmedi	Çözündü %59	çözünmedi, bozunma var	bozunma var

1K kodlu, 1,8-naftalimit azit floresans grubu taşıyan karbazol amit türevi özgün “klik”li monomer başarıyla sentezlenmiştir. ¹H-NMR ve FT-IR analiz yöntemleriyle monomer yapısı aydınlatılmıştır. 1K monomeri asetonitril çözeltisi içinde 351 nm’de emisyon şiddetleri göstermiştir. 1K ACN/BFEE(2/1) ortamında İTO yüzeyinde elektropolimerizasyon işlemi gerçekleştirilmiş ve SEM analiziyle yüzey karakterizasyonu incelenmiştir. P1K filminin redoks özellikleri dönüşümlü voltametri tekniği ile incelenmiştir. Spektroeletrokimya çalışmaları sonucu ile P1K’nin E_g değeri 2.98 eV, tepki süresi ise 1.92 s olarak bulunmuştur.

2K kodlu, 1,8-naftalimit azit floresans grubu taşıyan karbazol türevi özgün “klik”li monomer başarıyla sentezlenmiştir. ¹H-NMR ve FT-IR analiz yöntemleriyle monomer yapısı aydınlatılmıştır. 2K monomeri asetonitril çözeltisi içinde 340 nm, 350 nm’de emisyon şiddetleri göstermiştir. 2K, ACN/BFEE(1/1) ortamında İTO yüzeyinde elektropolimerizasyonu gerçekleştirilmiş ve SEM analiziyle yüzey karakterizasyonu incelenmiştir. P2K filminin redoks özellikleri dönüşümlü voltametri tekniği ile incelenmiştir. Spektroelektrokimya çalışmaları sonucu ile P2K’nin E_g değeri 3.02 eV, tepki süresi ise 1.10 s olarak bulunmuştur.

3K kodlu, 1,8-naftalimit azit floresans grubu taşıyan N-karbazol türevi özgün “klik”li monomer başarıyla sentezlenmiştir. ¹H-NMR ve FT-IR analiz yöntemleriyle monomer yapısı aydınlatılmıştır. 3K monomeri asetonitril çözeltisi içinde 344 nm ve 358 nm’de emisyon şiddetleri göstermiştir. 3K, ACN/BFEE(1/2) ortamında İTO yüzeyinde elektropolimerizasyonu gerçekleştirilmiş ve SEM analiziyle yüzey karakterizasyonu incelenmiştir. P3K filminin redoks özellikleri dönüşümlü voltametri tekniği ile incelenmiştir. Spektroelektrokimya çalışmaları sonucu ile P3K’nin E_g değeri 2.92 eV, tepki süresi ise 1.30 s olarak bulunmuştur.

4K kodlu, naftalen azit floresans grubu taşıyan karbazol türevi özgün “klik”li monomer başarıyla sentezlenmiştir. ¹H-NMR ve FT-IR analiz yöntemleriyle monomer yapısı aydınlatılmıştır. 4K monomeri DCM çözeltisi içinde 347 nm’de emisyon şiddeti göstermiştir. 4K, ACN/BFEE(1/2) ortamında İTO yüzeyinde elektropolimerizasyonu gerçekleştirilmiş ve SEM analiziyle yüzey karakterizasyonu incelenmiştir. P4K filminin redoks özellikleri dönüşümlü voltametri tekniği ile incelenmiştir. Spektroelektrokimya çalışmaları sonucu ile P4K’nın E_g değeri 3.24 eV, tepki süresi ise 1.40 s. olarak bulunmuştur.

5K kodlu, 1-piren karboksaldehit azitli floresans grubu taşıyan N-karbazol türevi özgün “klik”li monomer başarıyla sentezlenmiştir. ¹H-NMR ve FT-IR analiz yöntemleriyle monomer yapısı aydınlatılmıştır. 5K monomeri DMSO çözeltisi içinde 348 nm, 666 nm ve 693 nm’de emisyon şiddetleri göstermiştir. 5K, DCM/TBAPF₆ ortamında İTO yüzeyinde elektropolimerizasyonu gerçekleştirilmiş ve SEM analiziyle yüzey karakterizasyonu incelenmiştir. P5K filminin redoks özellikleri dönüşümlü voltametri tekniği ile incelenmiştir. Spektroelektrokimya çalışmaları sonucu ile P5K’nin E_g değeri 3.00 eV, tepki süresi ise 1.48 s. olarak

bulunmuştur. P5K polimeri THF çözeltisi içinde 283 nm ve 358 nm’de absorpsiyon pikleri ve 325 nm ve 637 nm’de emisyon şiddetleri göstermiştir. 5K monomeri ile P5K polimeri arasında absorpsiyon ve emisyon karşılaştırıldığında P5K’nın hem absorpsiyonu hem emisyonu daha uzun dalga boyuna kayma gözlenmiştir.

6K kodlu, dansil propargil floresans grubu taşıyan N-karbazol türevi özgün “klik”li monomer başarıyla sentezlenmiştir. ¹H-NMR ve FT-IR analiz yöntemleriyle monomer yapısı aydınlatılmıştır. 6K monomeri asetonitril çözeltisi içinde 484 nm’de emisyon şiddeti göstermiştir. 6K, ACN/BFEE(1/1) ortamında İTO yüzeyinde elektropolimerizasyonu gerçekleştirilmiş ve SEM analiziyle yüzey karakterizasyonu incelenmiştir. P6K filminin redoks özellikleri dönüşümlü voltametri tekniği ile incelenmiştir. Spektroelektrokimya çalışmaları sonucu ile P6K’nın E_g değeri 2.86 eV, tepki süresi ise 1.64 s. olarak bulunmuştur.

3K ve 4K polimer filmleri ACN/BFEE çözelti ortamında, BFEE oranı artıka kaliteli film elde edilmiş ve optik kontrastın artığı gözlenirken, 2K ve 6K filmlerinde BFEE’nin az ve çok eklendiği çözelti ortamlarında optik kontrast düşük, ACN/BFEE (1/1) oranında en yüksek optik kontrasta sahip olduğu gözlenmiştir. BFEE bazı klikli polimer filmlerinde yüksek oranda bazılarında ise yeterli oranda eklenmesi iyi film elde edilmesini sağlamıştır. 5K polimer filmi DCM/TBAPF₆ çözelti içinde BFEE eklenmeden elde edilmiştir Ayrıca 6 farklı klikli monomerler arasında BFEE içinde hem çözünmesi hem de elektropolimerizasyonu gerçekleşmesi 4K kodlu monomerde görülmüştür. 1K, 2K, 3K, 4K, 5K ve 6K polimer filmlerin elektrokimya ve spektroelektrokimya sonuçları tablo halinde aşağıda verilmiştir (Tablo 5.2).

Tablo 5.2: 1K, 2K, 3K, 4K, 5K ve 6K polimer filmlerin elektrokimya ve spektroelektrokimya sonuçları

Polimerler	P1K	P2K	P3K	P4K	P5K	P6K
Stabilite	%95	%86	%89	%91	%96	%97
Optik kontrast	%41	%71	%36	%75	%43	%42
Tepki süresi	1.92	1.10	1.30	1.40	1.48	1.64
E_g	2.98	3.02	2.92	3.24	3.00	2.86
HOMO	-5.16	-4.85	-5.00	-4.98	-5.08	-5.34
LUMO	-2.18	-1.83	-2.02	-1.74	-2.08	-2.48

2K ve 4K polimeri diğer polimerlere göre daha yüksek optik kontrast değerine sahiptir (sırasıyla %71 ve %75) Monomer yapıları karşılaştırıldığında iletken polimer oluşturan elektroaktif karbazol grubunun 2- pozisyonundan süstitüsüonu, N- ya da 9- pozisyonundan süstitüsüonuna göre daha yüksek optik kontrast değerleri elde edilmesini sağladığı görülmüştür. 1K molekülü ise 2- pozisyonundan süstitüye olmasına rağmen karbazol grubu ile 1,2,3-triazole grubu arasında amit grubunun varlığı optik kontrast değerini düşürdüğü düşünülmektedir. SEM görüntüleri karşılaştırıldığında optik kontrast değeri yüksek olan 2K ve 4K polimerlerinin yüzey morfolojilerinin diğer polimerik filmlere göre daha homojen olduğu görülmektedir. Bu polimerlerin HOMO enerji seviyeleri karşılaştırıldığında en yüksek HOMO değerleri yine 2K ve 4K moleküllerine aittir. Bilindiği gibi elektrokimyasal olarak molekülün oksidasyon (elektron koparılması) potansiyelleri HOMO enerji seviyesi ile ilgilidir. Dolayısıyla yüksek HOMO değerlerinde daha kolay elektron koparılabilirdiğinden bu moleküllerin yükseltgenme onset potansiyelleri düşüktür. Böylelikle düşük yükseltgenme onset potansiyelleri ile daha düşük potansiyelerde polimerleştirme gerçekleştirilmesi sağlandığından daha yüksek optik kontrast değerleri elde edildiği belirtilebilir. Karbazolün N- yani 9- pozisyonundan süstitüsüonu sonucunda elde edilen moleküllerin iletken polimer filmleri genel olarak benzer optik kontrast değerlerine sahiptir. Dolayısıyla N- süstitüsüonunun iletken polimerlerin optik kontrast değerlerine önemli bir katkısı olmadığı sonucuna varılmıştır. Benzer polimerik zincire sahip polikarbazol iletken polimer filmlerin elektrokimyasal kararlılıkları genel olarak değişiklik göstermemektedir.

Sentezlenen tüm iletken polimerlerin optik/elektrokimyasal ve elektrokromik özellikleri incelenmiştir. Bunun yanında bu moleküllerin floresans özellik gösterdiğinden dolayı ileri ki çalışmalarda floresans görüntüleme amaçlı ya da moleküler sensör özellikleri incelenebilir. Bunun yanında elde edilen iletken polimerik filmlerin yine sensör platformlarında kullanım potansiyelleri mevcuttur. Elde edilen iletken filmler genel olarak optik ve elektrokimyasal kararlılıkları yüksek olduğundan iletken polimerlerin kullanıldığı tüm diğer uygulamalar için kullanım potansiyelleri mevcuttur.

6. KAYNAKLAR

Abruna, H. D., "Coordination chemistry in two dimensions: chemically modified electrodes", *Coordination Chemistry Reviews*, 86, 135–189. [https://doi.org/10.1016/0010-8545\(88\)85013-6](https://doi.org/10.1016/0010-8545(88)85013-6), (1988).

Ak, M., Soğancı, T., Gümüşay, O. and Çukurluoğlu, S., "Yeşil kimya ile iletken polimer sentezi ve elektrokromik özellikleri", *Pamukkale Univ. Muh. Bilim Derg.*, 23(6), 753–758, <https://doi.org/10.5505/pajes.2016.66674>, (2017).

Ak, M. and Soganci, T., "Electrochemical Properties and Electrochromic Device Applications of Polycarbazole Derivatives", *Electrochromic Smart Materials Fabrication and Applications.*, United Kingdom by CPI Group (UK) Ltd: The Royal Society of Chemistry, 293-322, <https://doi.org/10.1039/9781788016667>, (2019).

Alexiou, M. S., Tychopoulos, V., Ghorbanian, S., Tyman, J. H. P., Brown, R. G. and Brittain, P. I., "The UV-Visible Absorption and Fluorescence of some Substituted 1,8-Naphthalimides and Naphthalic Anhydrides", *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, (1), 837–842, <https://doi.org/10.1039/P29900000837>, (1990).

Ambrose, J. F. and Nelson, R. F., "Anodic oxidation pathways of carbazoles", *Journal of the Electrochemical Society*, 115,(11), 1159–1168, <https://doi.org/10.1149/1.2410929>, (1968).

Armarego, W. L. and Perrin, D., "Purification of laboratory chemicals", Butterworth Heineman: 176, (1996).

Udum, Y. A., Hızlıateş, C. G., Ergün, Y. and Toppare, L., "Electrosynthesis and characterization of an electrochromic material containing biscarbazole – oxadiazole units and its application in an electrochromic device", *Thin Solid Films*, 595, 61–67, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.10.055>, (2015).

Ayranci, R. and Ak, M., "Synthesis of a novel, fluorescent, electroactive and metal ion sensitive thienylpyrrole derivate", *New J. Chem.*, 40, (9), 8053–8059, <https://doi.org/10.1039/C6NJ02006B>, (2016).

Ayranci, R. and Ak, M., "A Fluorescence and Electroactive Surface Design: Electropolymerization of Dansyl Fluorophore Functionalized PEDOT", *Journal of The Electrochemical Society*, 164,(13), H925–H930, <https://doi.org/10.1149/2.1621713jes>, (2017a).

Ayranci, R. and Ak, M., "Synthesis of Rhodamine and Carbazole Based Conductive

Polymer for Fluorescence and Electrochromic Applications", *Journal of The Electrochemical Society*, 164, (7), H509–H514, <https://doi.org/10.1149/2.0281707-jes>, (2017b).

Ayranci, R., Var, E. and Ak, M., "Conjugated and Fluorescent Polymer Based on Dansyl-Substituted Carbazole: Investigation of Electrochromic and Ion Sensitivity Performance", *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 6, (5), 211–216, <https://doi.org/10.1149/2.0061705jss>, (2017).

Ayranci, R., "Floresans grup içeren iletken polimerlerin sentezi, elektrokromik ve sensör uygulamaları", Doktora Tezi, PAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, 10-12, (2017).

Ayrancı, R., Karatas, E. and Ak, M., "A new colorimetric sensor for Cu 2+ detection based on s-triazine cored amino carbazole", *Materials Research Express*, 6, (2), 25504, (2018).

Bock, V. D., Hiemstra, H. and Maarseveen, J. H., "Cu I-catalyzed alkyne-azide "click" cycloadditions from a mechanistic and synthetic perspective", *European Journal of Organic Chemistry*, (1), 51–68, <https://doi.org/10.1002/ejoc.200500483>, (2006).

Bolletta, F., Fabbri, D., Lombardo, M., Prodi, L., Trombini, C. and Zaccheroni, N., "Synthesis and photophysical properties of fluorescent derivatives of methylmercury", *Organometallics*, 15, (9), 2415–2417, <https://doi.org/10.1021/om950793b>, (1996).

Bredas, J. L., Silbey, R., Boudreaux, D. S. and Chance, R. R., "Chain-Length Dependence of Electronic and Electrochemical Properties of Conjugated Systems: Polyacetylene, Polyphenylene, Polythiophene, and Polypyrrole", *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 6555–6559, <https://doi.org/10.1021/ja00360a004>, (1983).

Bu, H. B., Götz, G., Reinold, E., Vogt, A., Azumi, R., Segura, J. L. and Bauerle, P., "'Click'-modification of a functionalized poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) soluble in organic solvents", *Chem. Commun.*, 48, 2677–2679, <https://doi.org/10.1039/c2cc17374c>, (2012).

Castex, M. C., Olivero, C., Fischer, A., Mousel, S., Michelon, J., Ades, B. and Siove, A., "Polycarbazoles microcavities: towards plastic blue lasers", *Applied Surface Science*, 197–198, 822–825, [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)00455-5](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00455-5), (2002).

Chiang, J. C. and MacDiarmid, A. G., "'Polyaniline': Protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime", *Synthetic Metals*, 13, (1–3), 193–205, [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(86\)90070-6](https://doi.org/10.1016/0379-6779(86)90070-6), (1986).

Chooto, P., "Cyclic Voltammetry and Its Applications", *IntechOpen*, 1–14, <https://doi.org/10.5772/intechopen.83451>, (2019).

Coban, F., Ayranci, R. and Ak, M., "Synthesis and Electropolymerization of Multifunctional Naphthalimide Clicked Carbazole Derivative", *Polymer International*, 69,(3), 265–273, <https://doi.org/10.1002/pi.5942>, (2019).

Daugaard, A. E., Hvilsted, S., Hansen, T. S. and Larsen, N. B., "Conductive Polymer Functionalization by Click Chemistry", *Macromolecules*, 41, 4321–4327, <https://doi.org/10.1021/ma702731k>, (2008).

Deng, X., Han, L., Zhou, J., Zhang, H. and Li, Q., "Bioorganic Chemistry Discovery of triazole-based uracil derivatives bearing amide moieties as novel dipeptidyl peptidase-IV inhibitors", *Bioorganic Chemistry*, 75, 357–367, <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2017.10.010>, (2017).

Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T. and Dempsey, J. L., "A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry", *Journal of Chemical Education*, 95, (2), 197–206, <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>, (2018).

Feng, X., Wei, X., Yin, M., Miao, Y. and Tao, P., "Violet/deep-blue fluorescent organic light-emitting diode based on high-efficiency novel carbazole derivative with large torsion angle", *Tetrahedron Letters*, 60, (50), 151340, <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2019.151340> (2019)

Grazulevicius, J. V, Strohmriegl, P., Pielichowski, J. and Pielichowski, K., "Carbazole-containing polymers : synthesis , properties and applications", *Progress in Polymer Science*, 28, 1297–1353, [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(03\)00036-4](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(03)00036-4), (2003).

Guimard, N. K., Gomez, N. and Schmidt, C. E., "Conducting polymers in biomedical engineering", *Progress in Polymer Science* (Oxford): 32, (8–9), 876–921, <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.05.012>, (2007).

Guzel, M. and Ak, M., "A solution-processable electrochromic polymer designed with Reactive Yellow 160 and 2-hydroxy carbazole", *Organic Electronics*, 75, 105436, <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.105436>, (2019).

Guzel, M., Karatas, E. and Ak, M., "Synthesis and Fluorescence Properties of Carbazole Based Asymmetric Functionalized Star Shaped Polymer", *Journal of The Electrochemical Society*, 164, (2), H49–H55, <https://doi.org/10.1149/2.0741702jes>, (2017).

Guzel, M., Karatas, E. and Ak, M., "Multifunctional Surface Design by Carbazole and Fluorescein Functionalized Conducting Polymer : High-Contrast Electrochromic

Devices Application", *Journal Of The Electrochemical Society*, 165, (9), 437–445, <https://doi.org/10.1149/2.0521809jes>, (2018).

Guzel, M., Karataş, E. and Ak, M., "A new way to obtain black electrochromism: Appropriately covering whole visible regions by absorption spectra of the copolymers composed of EDOT and carbazole derivatives", *Smart Materials and Structures*, 28, (2), 1–22, <https://doi.org/10.1088/1361-665X/aaf1e3>, (2018^{a,b}).

Guzel, M., Soganci, T., Karatas, E. and Ak, M., "Donor-Acceptor Type Super-Structural Triazine Cored Conducting Polymer Containing Carbazole and Quinoline for High-Contrast Electrochromic Device.", *Journal of The Electrochemical Society*, 165,(7), 316–323, <https://doi.org/10.1149/2.1201805jes>, (2018).

Heeger, A. J., "Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture)", *Angewandte Chemie International Edition*, 40, (14), 2591–2611, [https://doi.org/10.1002/15213773\(20010716\)40:14<2591-AIDANIE2591>3.0.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/15213773(20010716)40:14<2591-AIDANIE2591>3.0.CO;2-0), (2001).

Heeger A. J., "Semiconducting and Metallic Polymers: the Fourth Generation of Polymeric", *Synthetic Metals*", 125, 23–42, [https://doi.org/10.1016/S03796779-\(01\)00509-4](https://doi.org/10.1016/S03796779-(01)00509-4), (2002)

Heller, J. and Kingsley, C. B., "The synthesis and butyllithium catalyzed polymerization of 9-acrylylcarbazole", *Die Makromolekulare Chemie*, 78, (1), 47–57, <https://doi.org/10.1002/macp.1964.020780105>, (1964).

Hsiao, S.-H. and Lin, S.-W., "Electrochemical synthesis of electrochromic polycarbazole films from N-phenyl-3,6-bis(N-carbazolyl)carbazoles", *Polymer Chemistry*, 7, 198–211, <https://doi.org/10.1039/C5PY01407G>, (2016).

Huisgen, R., "1,3-Dipolar Cycloadditions Past and Future", *Angew. Chem.-Internat. Edit.*, 2, (10), 565–632, <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/anie.196305651>, (1963).

Hvilsted, S., "Facile design of biomaterials by “click” chemistry", *Polymer International*, 61, (4), 485–494, <https://doi.org/10.1002/pi.4135>, (2012).

Iqbal, S., Khan, M. A., Javaid, K., Sadiq, R., Fazal-ur-Rehman, S., Choudhary, M. I. and Basha, F. Z., "New carbazole linked 1,2,3-triazoles as highly potent non-sugar α -glucosidase inhibitors", *Bioorganic Chemistry*, 74, 72–81, <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2017.07.006>, (2017).

Jian, F. F., Wang, L. M., Du, L. and Wang, J., “N-(4-Aminophenyl)1,8-naphthalimide hemihydrate”, *Acta Cryst.*, 64, o263, <https://doi.org/10.1107/S160053680706583X>, (2008).

Kaafarani, B. R., El-Ballouli, A. O., Trattnig, R., Fonari, A., Sax, S., Wex, B., Risko, C., Khnayzer, R. S., Barlow, S., Patra, D., Timofeeva, T. V., List, E. J. W., Bredas, J. L. and Marder, S. R., "Bis(carbazolyl) derivatives of pyrene and tetrahydropyrene: synthesis, structures, optical properties, electrochemistry, and electroluminescence" *Journal of Materials Chemistry C*, 1, 1638–1650, <https://doi.org/10.1039/c2tc00474g>, (2013).

Kirbay, F. O., Ayranci, R., Ak, M., Demirkol, D. O. and Timur, S, "Rhodamine functionalized conducting polymers for dual intention: electrochemical sensing and fluorescence imaging of cells", *Journal of Materials Chemistry B*, 5, 7118–7125, <https://doi.org/10.1039/C7TB01716B>, (2017).

Kissinger, P. T. and Heineman, W. R., "Cyclic Voltammetry", *Journal of Chemical Education*, 60, (9), 702–706, <https://doi.org/10.1021/ed060p702>, (1983).

Kolb H. C. and Sharpless K. B., "The growing impact of click chemistry on drug discovery", *Drug Discovery Today*, 8, (24), 1128–1137, [https://doi.org/S1359-6446\(03\)02933-7](https://doi.org/S1359-6446(03)02933-7), (2003).

Kolb, H. C., Finn, M. G. and Sharpless, K. B., "Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions", *Angew. Chem.-Internat. Edit.*, 40, (11), 2004–2021, [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010601\)40:11<2004::AIDANIE-2004>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010601)40:11<2004::AIDANIE-2004>3.0.CO;2-5). (2001).

Kukhta, A., Kolesnik, E., Grabchev, I. and Sali, S., "Spectral and luminescent properties and electroluminescence of polyvinylcarbazole with 1,8-naphthalimide in the side chain", *Journal of Fluorescence*, 16, (3), 375–378, <https://doi.org/10.1007/s10895-005-0064-6>, (2006).

Kumar, A., Welsh, D. M., Morvant, M. C., Piroux, F., Abboud, K. A. and Reynolds, J. R., "Conducting Poly(3,4-alkylenedioxythiophene) Derivatives as Fast Electrochromics with High-Contrast Ratios", *Chemistry of Materials*, 10, (3), 896–902, [https://doi.org/S0897-4756\(97\)00661-3](https://doi.org/S0897-4756(97)00661-3), (1998).

Le, T. H., Kim, Y. and Yoon, H., "Electrical and electrochemical properties of conducting polymers", *Polymers*, 9, (150), 1–32, <https://doi.org/10.3390/polym-9040150>, (2017).

Ledwon, P., Zassowski, P., Jarosz, T., Lapkowski, M., Wagner, P., Cherpak, V. and Stakhira, P., "A novel donor-acceptor carbazole and benzothiadiazole material for deep red and infrared emitting applications", *Journal of Materials Chemistry C*, 4, (11), 2219–2227, <https://doi.org/10.1039/c5tc04183j>, (2016).

Lee, J., Park, J. and Choi, S., "Synthesis and electroluminescent property of a new conjugated polymer based on carbazole derivative: poly (3 , 6-N-2-ethylhexyl

carbazolyl cyanoterephthalidene)", *Synthetic Metals*, 88, 31–35, [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(97\)80880-6](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(97)80880-6), (1997).

Li, Y., Ding, J., Day, M., Tao, Y., Lu, J. and D'orio, M., "Synthesis and properties of random and alternating fluorene/carbazole copolymers for use in blue light-emitting devices", *Chem. of Mater.*, 16, (11), 2165–2173, <https://doi.org/10.1021/cm-030069g>, (2004).

Li, Z. and Zhang, X., "Research on Long-Lived Room-Temperature Phosphorescence of Carbazole-Naphthalimide Poly lactides", *Polymers*, 12, (4), <https://doi.org/10.3390/polym12040790>, (2020).

Liu, Y., Wang, H. Y., Chen, G., Xu, X. P. and Ji, S. J., "Synthesis and Properties of Novel Ethyne-Linked Compounds Containing Carbazole and 1,8-Naphthalimide Groups", *Aust. J. Chem.*, 62, 934–940, (2009).

MacDiarmid, A. G. "“Synthetic metals”: A novel role for organic polymers", *Current Applied Physics*, 1, 1, (4–5), 269–27, [https://doi.org/10.1016/S1567-1739\(01\)00051-7](https://doi.org/10.1016/S1567-1739(01)00051-7). (2001).

Madhavan, S. and Santhanam, K. S. V., "Structurally Modified Polymer of Carbazole with Specific Catalysis in Electrooxidation of Organic Molecules", *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, 160, (1), 111–119, <https://doi.org/10.1080/15421408808083-006>, (1988).

Malinauskas, A., "Chemical deposition of conducting polymers", *Polymer*, 42, (9), 3957–3972, [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00800-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00800-4), (2001).

Marrocchi, A., Facchetti, A., Lanari, D. and Vaccaro, L., "Click-chemistry approaches to pi-conjugated polymers for organic electronics applications", *Chem. Sci.*, 7, (2014), 6298–6308, <https://doi.org/10.1039/c6sc01832g>. (2016).

Milne, M., Chicas, K., Li, A., Bartha, R. and Hudson, R. H. E. "ParaCEST MRI contrast agents capable of derivatization via “click” chemistry", *Organic and Biomolecular Chemistry*, ,v(2), 287–292, <https://doi.org/10.1039/c1ob06162c>, (2012).

Moses, J. E. and Moorhouse, A. D., "The growing applications of click chemistry", *Chemical Society Reviews*, 36, (8), 1249–1262, <https://doi.org/10.1039/B613014N>, (2007).

Nespurek, S., "Polymeric photoconductors", *Synthetic Metals*, 61, 55–60, [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(93\)91199-C](https://doi.org/10.1016/0379-6779(93)91199-C), (1993).

Randriamahazaka, H., Noël, V., Guillerez, S. and Chevrot, C., "Interpenetrating

organic conducting polymer composites based on polyaniline and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) from sequential electropolymerization", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 585,(2), 157–166, <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.-2005.05.015>,(2005).

Sacak, M., *Polimer Kimyası*, Ankara: Gazi Kitapevi. (2004).

Salunke, J. K., Wong, F. L., Feron, K., Manzhos, S., Lo, M. F., Shinde, D., Patil, A., Lee, C. S., Roy, V. A. L., Sonar, P. and Wadgaonkar, P., "Phenothiazine and carbazole substituted pyrene based electroluminescent organic semiconductors for OLED devices", *Journal of Materials Chemistry C*, 4, 1009–1018, <https://doi.org/10.1039/C5TC03690A>, (2016).

Shirakawa, H., Louis, E. J., Gau, S. C., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K., Fincher, C. R., Park, Y. W. and Heeger, J., "Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene", *Physical Review Letters*, 39, (17), 1098–1101, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.-39.1098>, (1977).

Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K. and Heeger, A. J., "Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x", *J.C.S. Chem. Comm.*, (16), 578–580, <https://doi.org/10.1039/C39770000578>. (1977).

Skotheim, T. A. and Reynolds, J. R., *Conjugated polymers theory, synthesis, properties, and characterization* (Edition, T), New York: CRC Press Taylor and Francis Group, (2006).

Soğancı, T., "Yeni tip 2,5-di(2-tiyenil)pirol türevlerinin sentezi, elektro-polimerizasyonu ve teknolojik uygulamaları", Doktora Tezi, PAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, 8-11, (2017).

Soganci, T., Baygu, Y. and Ak, M., "Disulfide-linked symmetric N-alkyl carbazole derivative as a new electroactive monomer for electrochromic applications", *Synthetic Metals*, 244, 120–127, <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2018.07.009>, (2018^{a,b}).

Soganci, T., Baygu, Y., Kabay, N., Gök, Y. and Ak, M., "Applications of Polymer , Composite , and Coating Materials Comparative investigation of peripheral and non-peripheral zinc phthalocyanine based polycarbazoles in term of optical , electrical and sensing properties", *ACS Applied Materials and Interfaces*, 10, (25), 21654–21665, <https://doi.org/10.1021/acsami.8b06206>, (2018).

Srinivasan, R., Uttamchandani, M. and Yao, S. Q., "Rapid Assembly and in Situ Screening of Bidentate Inhibitors of Protein Tyrosine Phosphatases" *Organic Letters*, 8,(4), 713–716, <https://doi.org/10.1021/ol052895w>, (2006).

Steenis, D. J. V. C., David, O. R. P., Strijdonck, G. P. F., Maarseveen, J. H. and Reek, J. N. H., "Click-chemistry as an efficient synthetic tool for the preparation of novel conjugated polymers" *Chem. Commun.*, 3, 4333–4335, <https://doi.org/10.1039/b507776a>. (2005).

Taoudi, H., Bernede, J. C., Del Valle, M. A., Bonnet, A. and Morsli, M., "Influence of the electrochemical conditions on the properties of polymerized carbazole", *Journal of Materials Science*, 36, 631–634, <https://doi.org/10.1023/A:1004816303449>, (2001).

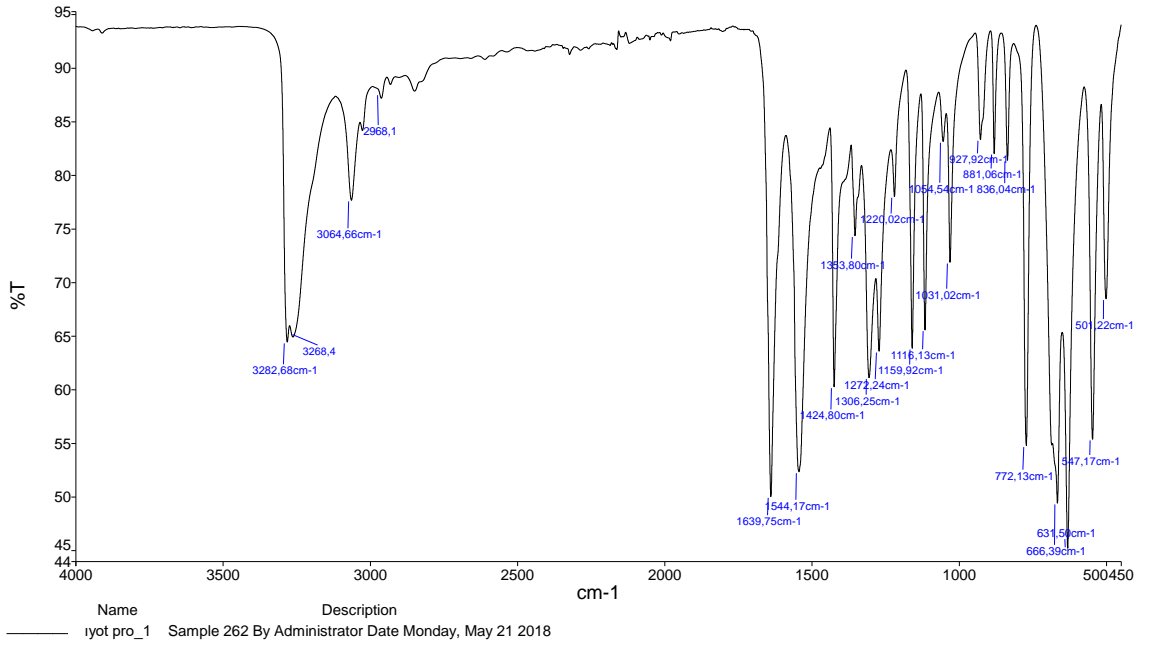
Xu, J., Tian, Y., Peng, R., Xian, Y., Ran, Q. and Jin, L., "Electrochemistry Communications Ferrocene clicked poly (3,4-ethylenedioxythiophene) conducting polymer: Characterization, electrochemical and electrochromic properties", *Electrochem. Comm.*, 11,(10), 1972–1975, <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.08.031>, (2009).

Yapi Abe, S., Bernede, J. C., Delvalle, M. A., Tregouet, Y., Ragot, F., Diaz, F. R. and Lefrant, S., "Electroluminescent polycarbazole thin films obtained by electrochemical polymerization", *Synthetic Metals*, 126, 1–6, [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(01\)00352-6](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(01)00352-6), (2002).

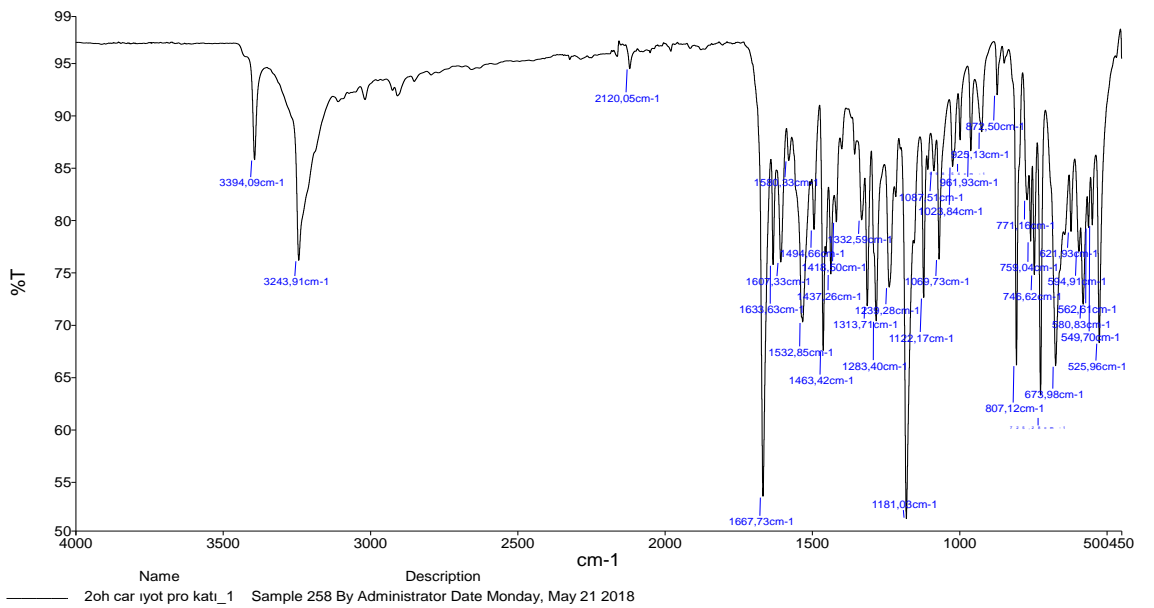
EKLER

7. EKLER

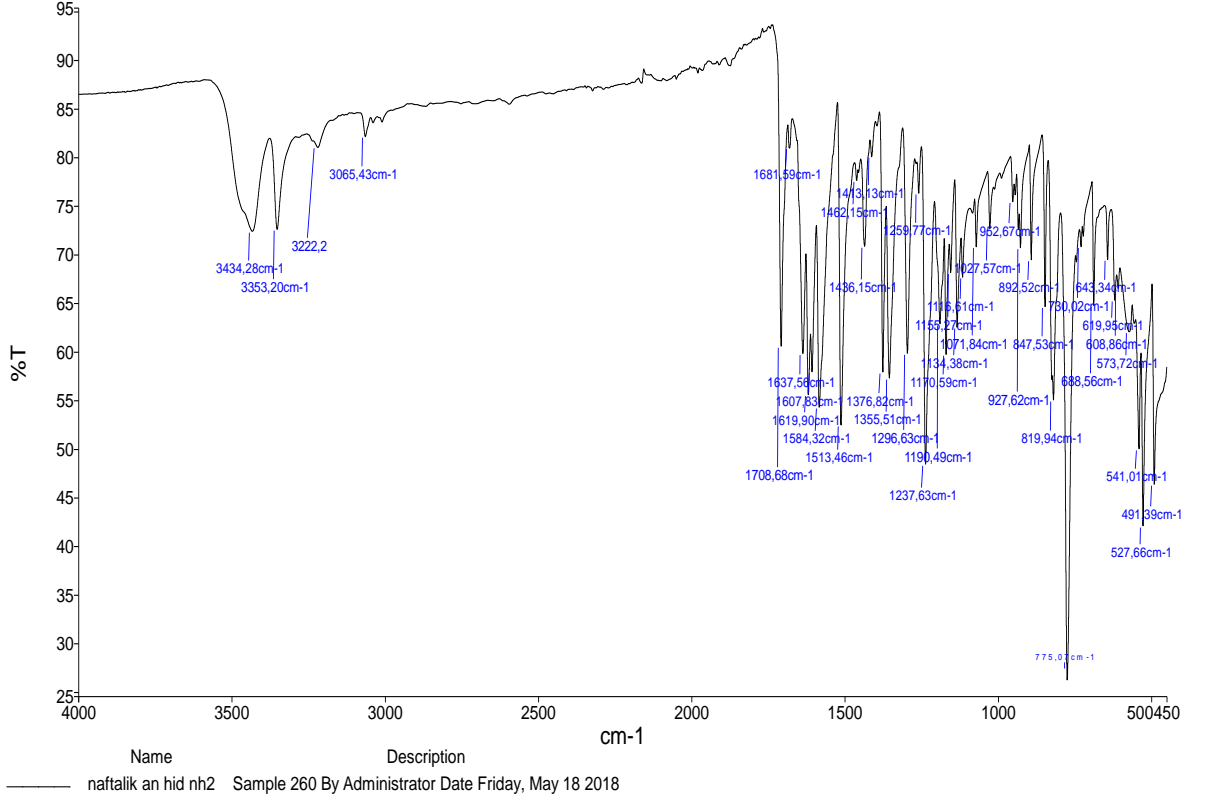
EK A FT-IR Spektrumları



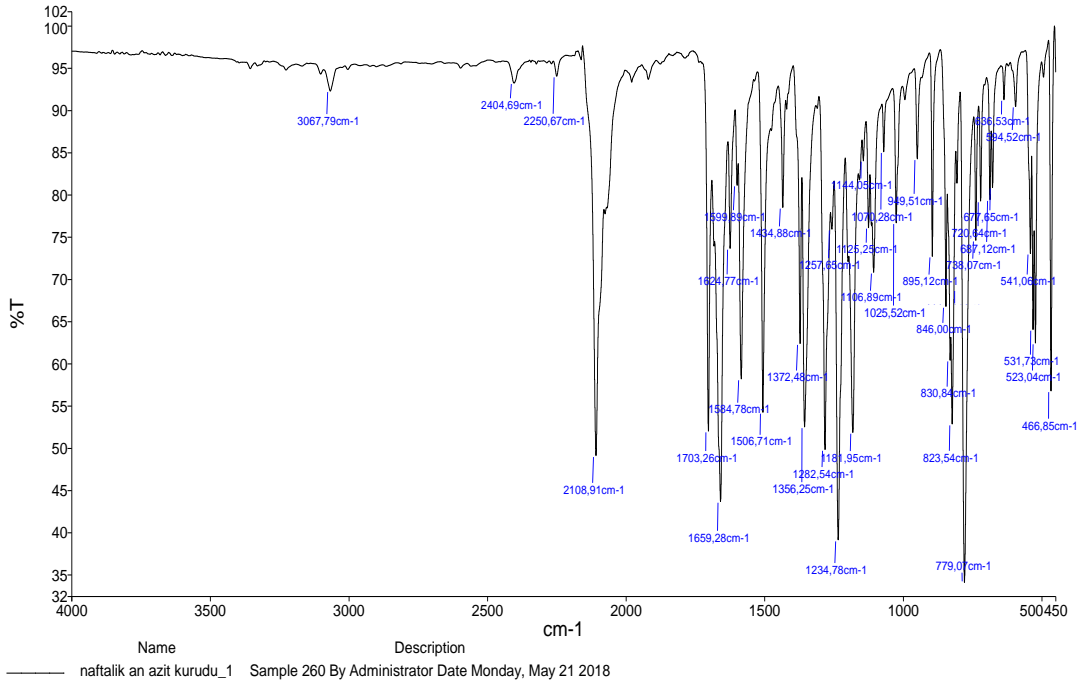
Şekil A.1: N-(Propargil)iyodoasetamit Bileşiğinin IR Spektrumu.



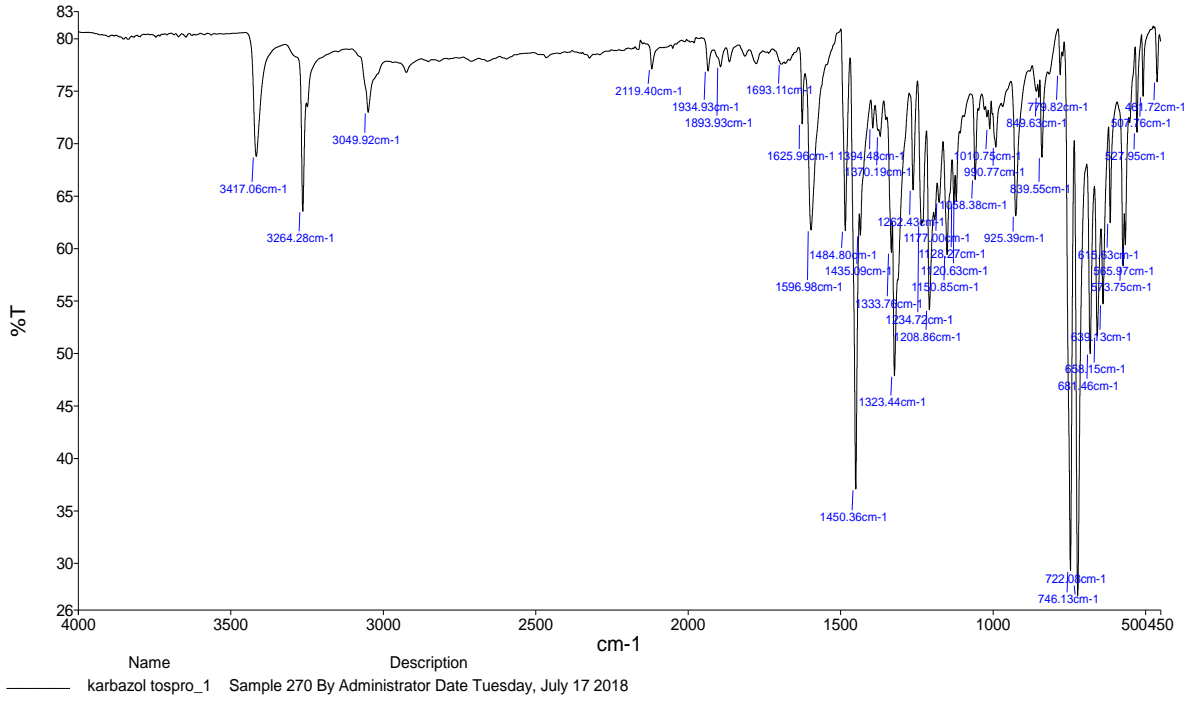
Şekil A.2: 2-((9H-Karbazol-2-ol)oxy)N-(2-propin-1-il)asetamit Bileşiğinin IR Spektrumu.



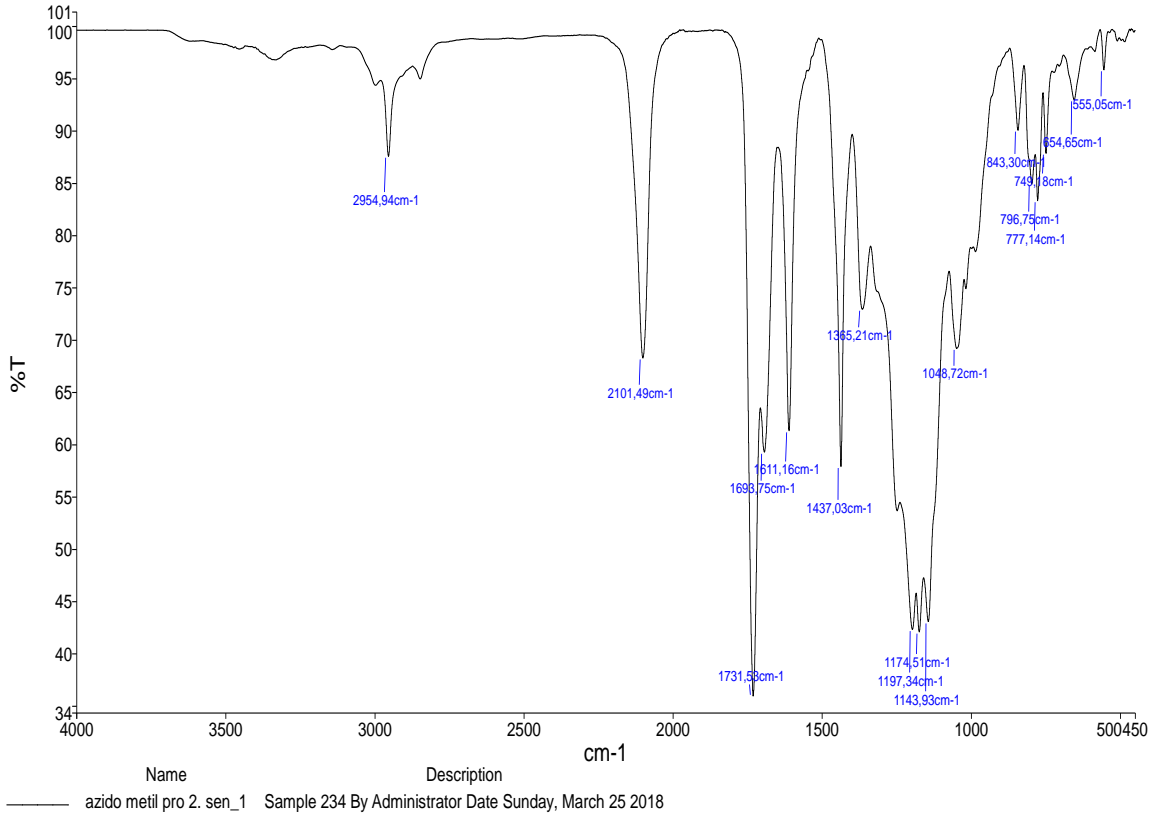
Şekil A.3: 2-(4-Aminofenil)-1H-benzo[de]isokinolin-1,3(2H)-dion sentez şeması.



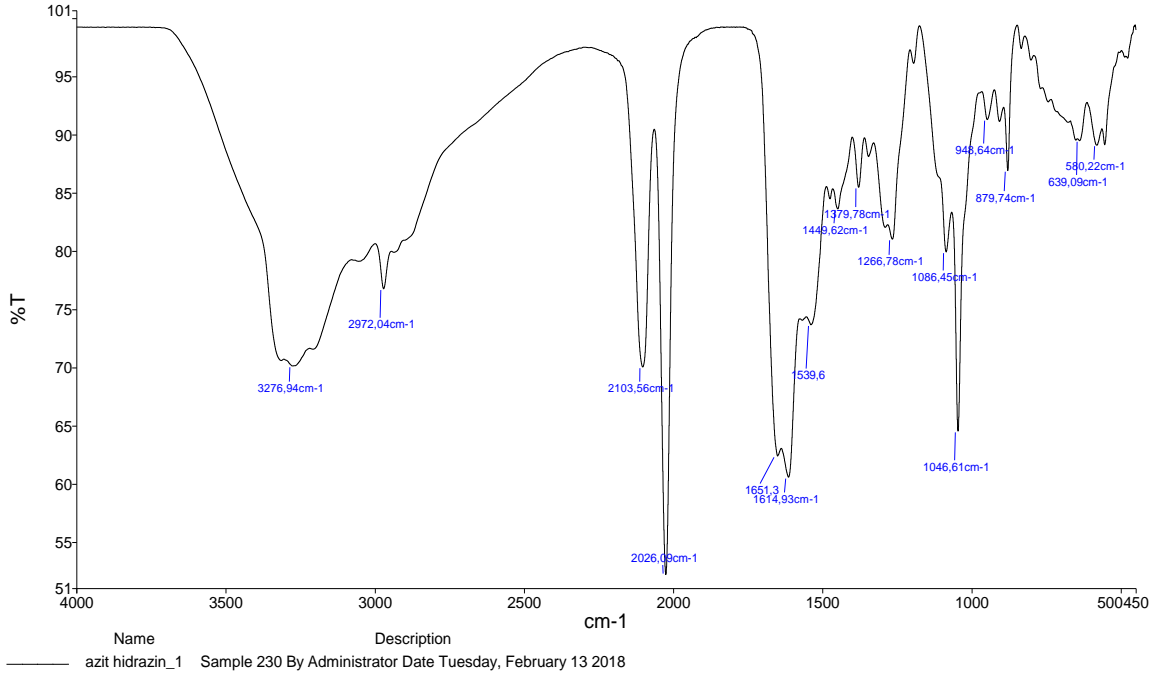
Şekil A.4: 2-(4-Azidofenil)-1H-benzo[de]isokinolin-1,3(2H)-dion Bileşiminin IR Spektrumu.



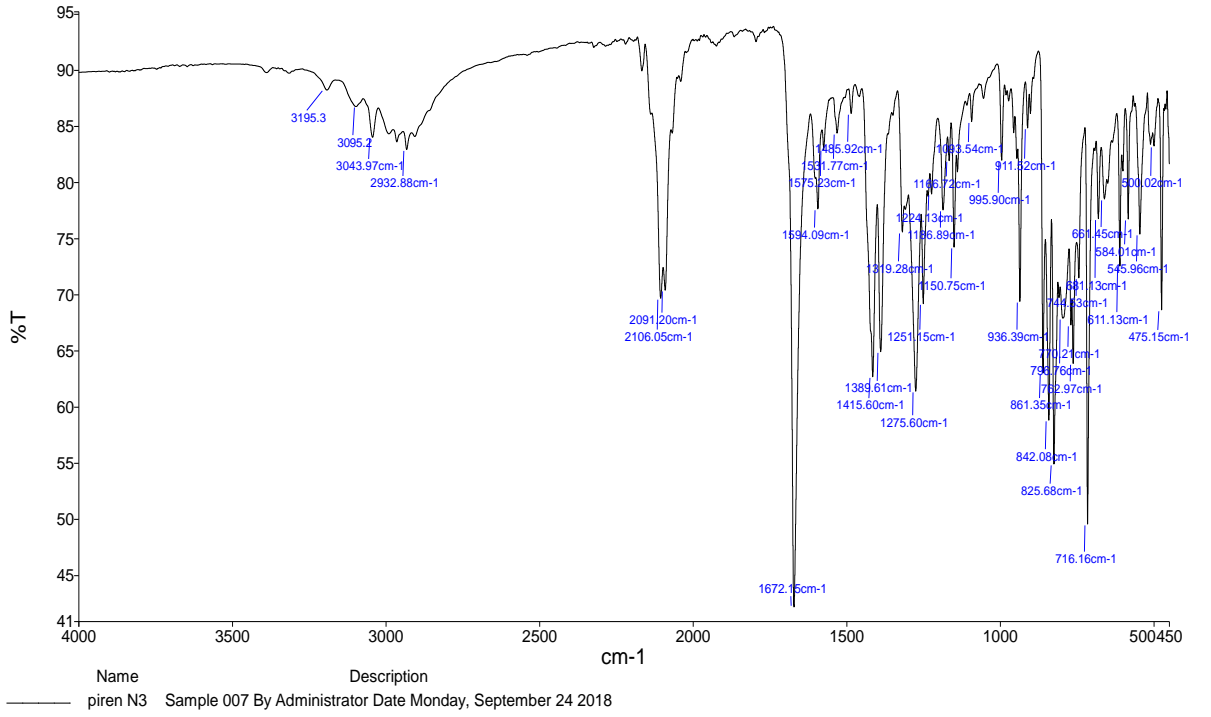
Şekil A.5: 2-(Prop-2- in-1-iloksi)-9H-karbazol Bileşiğinin IR Spektrumu.



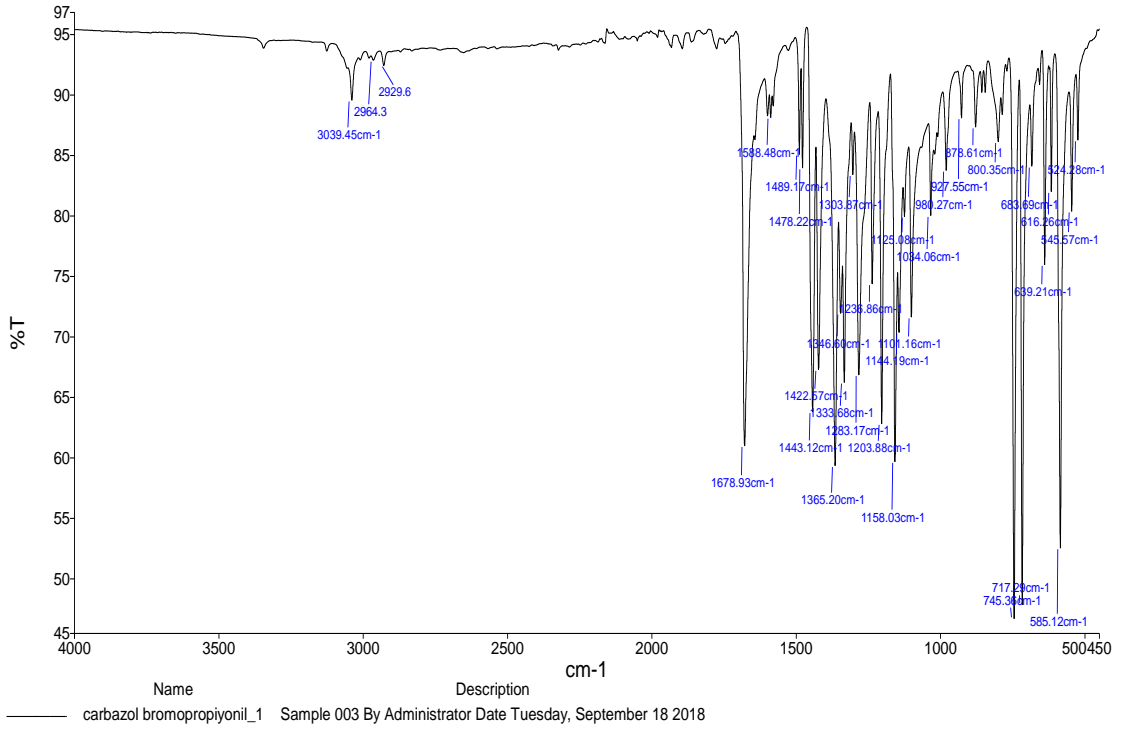
Şekil A.6: Metil-3-azidopropanoat bileşiğinin sentez şeması.



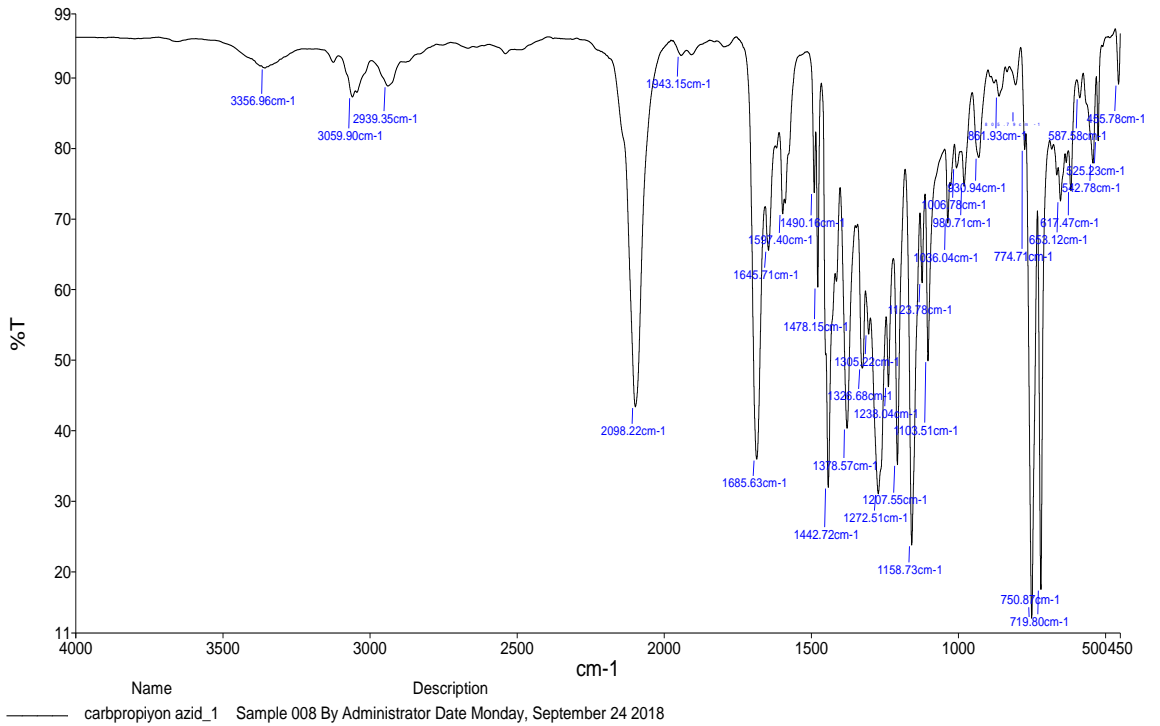
Şekil A.7: 3-Azidopropanhidrazit sentezi Bileşiğinin IR Spektrumu.



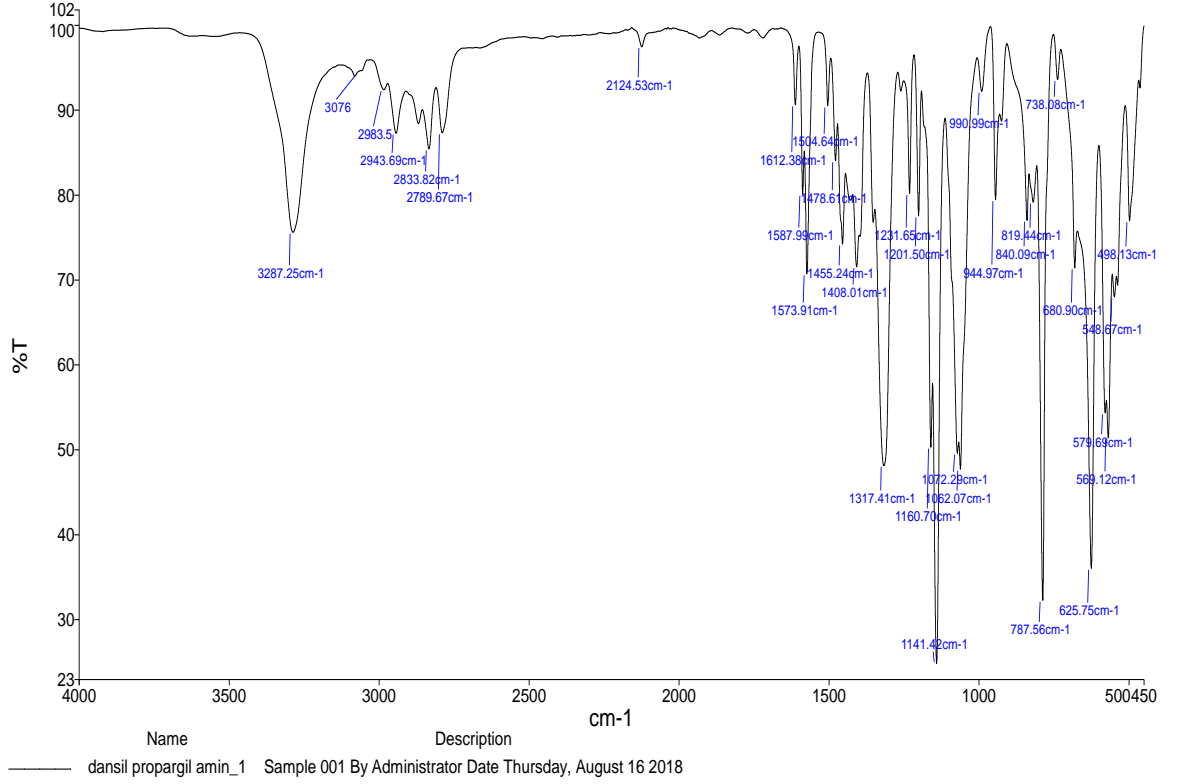
Şekil A.8: (E)-3-Azido-N²-(piren-1-ilmetlen)propanhidrazit sentez şeması.



Şekil A.9: 3-Bromo-1-(9H-carbazol-9-il)propan-1-on Bileşiğinin IR Spektrumu.



Şekil A.10: 3-Azido-1-(9H-carbazol-9-il)propan-1-on Bileşiğinin IR Spektrumu.



Şekil A.11: 5-(Dimetilamino)-N-(prop-2-in-1-il)naftalen-1-sülfonamit Bileşiminin Sentezi IR Spektrumu.

8. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Fatma ÇOBAN

Doğum Yeri ve Tarihi :Acıpayam/Denizli 04/11/1984

Lisans Üniversite : Pamukkale Üniversitesi

Y. Lisans Üniversite (varsa) :Pamukkale Üniversitesi

Elektronik posta : fatmaakkus@mehmetakif.edu.tr

İletişim Adresi : Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Burdur.

Yayın Listesi :

• Akkus, F., Kabay, N., Gök, Y., “The first synthesis and characterization of new metal-free and metallophthalocyanine containing 33-membered crown ether moieties”, Journal of Porphyrines and Phthalocyanines, 17, 473-479 (2013).

• Demirayak, N., Akkus, F., Gök, Y., “Synthesis and characterization of a new zinc phthalocyanine containing macrobicyclic moieties”, Inorganic Chemistry Communication, 37, 97-100, (2013).

• Coban, F., Ayrancı, R., Ak, M., “Synthesis and Electropolymerization of Multifunctional Naphthalimide Clicked Carbazole Derivative”, Polymer International, 69, 3, 265-277, (2019).

Konferans listesi

- Fatma Akkuş, Yaşar Gök, “Nonperiferal Grup Taşıyan Benzopirrolük Bileşiklerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Kompleks oluşumlarının İncelenmesi”, III. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Çanakkale, Türkiye, Mayıs 19-22, 2011.
- Fatma Akkuş, Yaşar Gök, “Makrobisiklik Grup Taşıyan Yeni Ftalosiyanın Sentezi, Karakterizasyonu ve Kompleks Oluşumlarının İncelenmesi”, 26. Ulusal Kimya Kongresi, Fethiye, Muğla, Türkiye, Ekim 1-6, 2012.
- Fatma Akkuş, Yaşar Gök, “The synthesis and characterization of Novel Magnesium Porphyrine Carrying Macrobicyclic Moity”, ICPP-8, İstanbul, Türkiye, Haziran 22-27, 2014.
- Fatma Akkuş, Yaşar Gök, “Non-Periferal Konumda Süstitüe Karbazol Grubu Taşıyan Yeni Ftalosiyanın Sentezi Ve Karakterizasyonu”, VI. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Mersin, Türkiye, Nisan 22-25, 2015.
- Fatma Akkuş, Yaşar Gök, “Yeni Aza-Porfirazinler Ve Metal Komplekslerinin Sentezi Ve Kompleks Formasyonlarının Değerlendirilmesi”, 27. Ulusal Kimya Kongresi, Çanakkale, Türkiye, Ağustos 23-28, 2015.
- Fatma Akkuş, Yaşar Gök, “The New Water Soluble MRI-Agents: Synthesis and Characterization” VI. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Burdur, Türkiye, 18-21 Mayıs, 2017.
- Fatma Çoban Rukiye Ayrancı, Metin Ak “Synthesis and Electropolymerization of New Carbazole Amide Derivative” International “European Conference on Science, Art and Culture, Antalya, Türkiye, Nisan 19-22. 2018.
- Fatma Çoban, Rukiye Ayrancı, Metin Ak, “Dansil “Klik”lenmiş Yeni Monomerin Sentezi ve Elektrokimyasal Özellikleri”, Uluslararası Katılımlı VII. Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi, Eskişehir, Türkiye, Eylül 9-12, 2018.
- Fatma Çoban, Metin Ak “Synthesis and Electropolymerization of Napthalimide Clicked Carbazole Derivative”, Electrochemistry 2019 İstanbul, Türkiye, 30 Eylül- 2 Ekim 2019.