

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

**SÜPER YAPILI MULTİ-FONKSİYONEL İLETKEN
POLİMERLERİN TASARIMI VE TEKNOLOJİK
UYGULAMALARI**

DOKTORA TEZİ

MERVE GÜZEL

DENİZLİ, EYLÜL - 2020

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



**SÜPER YAPILI MULTİ-FONKSİYONEL İLETKEN
POLİMERLERİN TASARIMI VE TEKNOLOJİK
UYGULAMALARI**

DOKTORA TEZİ

MERVE GÜZEL

DENİZLİ, EYLÜL - 2020

Bu tez alışması PAUBAP tarafından 2018FEBE051 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.



MERVE GÜZEL

ÖZET

SÜPER YAPILI MULTİ-FONKSİYONEL İLETKEN POLİMERLERİN TASARIMI VE TEKNOLOJİK UYGULAMALARI

DOKTORA TEZİ

MERVE GÜZEL

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI:PROF. DR. METİN AK)

DENİZLİ, EYLÜL - 2020

Tez kapsamında elektroaktif ve floresans gruplar ile fonksiyonlandırılmış s-triazin merkezli özgün süper yapılı monomerler sentezlenmiştir. Elde edilen monomerlerin yapısal karakterizasyonu için Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (¹H-NMR) ve Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR) yöntemleri kullanılmıştır. Monomerlerin floresans özellikleri incelenmiş ve bunlar arasında belirlenen monomerin metal iyonları ile etkileşimi araştırılmıştır. Monomerlerin elektrokimyasal polimerizasyonu, dönüşümlü voltametri (CV) yöntemi ile spesifik olarak belirlenen çözücü-destek elektrolit sistemi ve çalışma koşullarında İTO çalışma elektrodu üzerinde gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan polimer filmlerin yüzey morfolojileri Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) yöntemi ile karakterize edilmiştir. İletken polimerlerin indirgenme-yükseltgenme davranışları yanında, uygulanan potansiyele bağlı optik özelliklerdeki değişimler elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal yöntemler ile incelenmiştir. Hazırlanan polimerlerin teknolojiye uyarlanabilirliği araştırılmış ve bu kapsamda belirli polimerlerin poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) ile elektrokromik cihaz tasarımları gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan cihazların karakterizasyon çalışmaları ayrıntılı olarak yapılmıştır. Bunun yanında, glukoz tayini için yeni bir amperometrik sensör hazırlanmış ve belirlenen çalışma koşullarında analitik karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: s-triazin, süper yapılı, iletken polimer, elektrokromik cihaz, sensör

ABSTRACT

**DESIGN OF SUPER STRUCTURED MULTI-FUNCTIONAL
CONDUCTING POLYMERS AND TECHNOLOGICAL APPLICATIONS
PH.D THESIS
MERVE GÜZEL
PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
CHEMISTRY**

(SUPERVISOR:PROF. DR. METİN AK)

DENİZLİ, SEPTEMBER 2020

Within the scope of the thesis, unique super structured monomers with s-triazine center functionalized with electroactive and fluorescence groups have been synthesized. The Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (¹H-NMR) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) methods have been used for the structural characterization of the obtained monomers. The fluorescence properties of the monomers have been examined and the interaction of the monomer determined these among them with metal ions has been investigated. Electrochemical polymerization of monomers has been carried out on the ITO working electrode via cyclic voltammetry technique in the specifically specified solvent-support electrolyte system and operating conditions. Surface morphologies of the prepared polymer films have been characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) method. In addition to the reduction-oxidation behaviors of conductive polymers, changes in optical properties depending on the applied potential have been investigated by electrochemical and spectroelectrochemical methods. The adaptability of the prepared polymers to the technology has investigated and within this scope, electrochromic device designs of determined polymers with poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) have been performed. The characterization studies of the prepared devices have been done in detail. Besides, a new amperometric sensor was prepared for glucose determination and analytical characterizations have been done under the specified working conditions.

KEYWORDS: s-triazine, super structured, conductive polymer, electrochromic device, sensor

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
TABLO LİSTESİ	xiii
SEMBOL LİSTESİ	xiv
KISALTMALAR	xv
ÖNSÖZ.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Genel Bilgi	1
1.2 Çalışmanın Amacı	2
2. KURAMSAL TEMELLER	5
2.1 İletken Polimerler	5
2.2 İletken Polimerlerde Elektriksel İletkenlik.....	6
2.2.1 Band Teorisi.....	7
2.2.2 Katkılama.....	9
2.3 İletken Polimerin Sentezi	11
2.3.1 Kimyasal Polimerizasyon	11
2.3.2 Elektrokimyasal Polimerizasyon	12
2.3.2.1 Potansiyostatik Polimerizasyon	15
2.3.2.2 Galvanostatik Polimerizasyon.....	15
2.3.2.3 Potansiyodinamik Teknik	15
2.4 Floresans.....	17
2.5 İletken Polimerlerin Karakterizasyonu.....	22
2.6 İletken Polimerlerin Kullanım Alanları.....	22
2.6.1 Elektrokromik Cihazlar.....	23
2.6.2 Biyosensörler	24
3. MATERYAL VE METOD	27
3.1 MATERYAL.....	27
3.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	27
3.1.2 Kullanılan Alet ve Cihazlar	28
3.1.2.1 Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (¹ H-NMR)	28
3.1.2.2 Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FT-IR).....	28
3.1.2.3 Erime Noktası Tayin Cihazı.....	28
3.1.2.4 Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskopisi (FESEM).....	28
3.1.2.5 Floresans Spektrofotometresi.....	28
3.1.2.6 Potansiyostat ve Galvanostat	29
3.1.2.7 UV-Vis Spektrofotometre	29
3.1.2.8 Kolorimetri.....	29
3.2 METOD.....	29
3.2.1 Monomerlerin Sentezi.....	29

3.2.1.1	TP2C Sentezi.....	29
3.2.1.1.1	TP'nin Sentezi.....	29
3.2.1.1.2	TP2C'nin Sentezi.....	30
3.2.1.2	TQ2C Sentezi.....	31
3.2.1.2.1	TQ'nun Sentezi.....	31
3.2.1.2.2	TQ2C'nin Sentezi.....	32
3.2.1.3	TF2C Sentezi.....	33
3.2.1.3.1	TF'nin Sentezi.....	33
3.2.1.3.2	TF2C'nin Sentezi.....	33
3.2.1.4	TQ2Cz Sentezi.....	34
3.2.1.4.1	TQ'nun Sentezi.....	34
3.2.1.4.2	TQ2Cz'nin Sentezi.....	34
3.2.1.5	TFr2Ac Sentezi.....	35
3.2.1.6	RYC Sentezi.....	36
3.2.1.7	TPCFd Sentezi.....	37
3.2.1.7.1	TP'nin Sentezi.....	37
3.2.1.7.2	TPC'nin Sentezi.....	37
3.2.1.7.3	TPCFd'nin Sentezi.....	38
3.2.1.8	TPCH Sentezi.....	38
3.2.1.9	TUPhCz Sentezi.....	39
3.2.1.9.1	TU'nun Sentezi.....	39
3.2.1.9.2	TUPh'ın Sentezi.....	40
3.2.1.9.3	TUPhCz'nin Sentezi.....	40
3.2.2	Kullanılan Yöntemler.....	41
3.2.2.1.1	Dönüşümlü Voltametri (CV).....	41
3.2.2.1.2	Spektroelektrokimyasal Çalışma.....	43
3.2.2.1.3	Kolorimetri Çalışması.....	44
3.2.2.1.4	Kinetik Çalışma.....	44
3.2.2.1.5	Elektrokromik Cihazların (ECD) Tasarımı.....	45
3.2.2.1.6	Biyosensör Çalışması.....	46
4.	BULGULAR ve TARTIŞMA.....	48
4.1	TP2C ve PTP2C.....	48
4.1.1	TP2C Monomerinin Karakterizasyonu.....	48
4.1.1.1	TP2C'nin ¹ H-NMR Spektrumu.....	48
4.1.1.2	TP2C'nin FT-IR Spektrumu.....	49
4.1.1.3	TP2C Monomerinin Absorpsiyon ve Floresans Spektrumu ...	49
4.1.2	PTP2C Eldesi ve Elde Edilen Polimer Filmin Karakterizasyonu	51
4.1.2.1	TP2C Monomerinin Elektrokimyasal Polimerizasyonu.....	51
4.1.2.2	Yüzey Morfolojisi.....	52
4.1.2.3	Tarama Hızına Bağlı Akım Değerlerinin Değişmesi.....	53
4.1.2.4	Elektrokimyasal Kararlılık.....	54
4.1.2.5	Spektroelektrokimyasal Özellikler.....	55
4.1.2.6	Kinetik Çalışma.....	57
4.2	TQ2C ve PTQ2C.....	58
4.2.1	TQ2C Monomerinin Karakterizasyonu.....	58
4.2.1.1	TQ2C'nin ¹ H-NMR Spektrumu.....	58
4.2.1.2	TQ2C'nin FT-IR Spektrumu.....	59
4.2.2	PTQ2C Eldesi ve Elde Edilen Polimer Filmin Karakterizasyonu.....	60
4.2.2.1	TQ2C Monomerinin Elektrokimyasal Polimerizasyonu.....	60

4.2.2.2	Yüzey Morfolojisi	61
4.2.2.3	Tarama Hızına Bağlı Akım Değerlerinin Değişmesi	62
4.2.2.4	Elektrokimyasal Kararlılık	63
4.2.2.5	Spektroelektrokimyasal Özellikler	64
4.2.2.6	Kinetik Çalışma	66
4.2.3	Elektrokromik Cihaz (ECD) Çalışması	67
4.2.3.1	PTQ2C/PEDOT Elektrokromik Cihazının Hazırlanması	67
4.2.3.2	PTQ2C/PEDOT Elektrokromik Cihazının Karakterizasyonu	68
4.3	TF2C ve PTF2C	71
4.3.1	TF2C Monomerinin Karakterizasyonu	71
4.3.1.1	TF2C'nin ¹ H-NMR Spektrumu	71
4.3.1.2	TF2C'nin FT-IR Spektrumu	72
4.3.1.3	TF2C Monomerinin Absorpsiyon ve Floresans Spektrumu	73
4.3.2	PTP2C Eldesi ve Elde Edilen Polimer Filmin Karakterizasyonu	75
4.3.2.1	TF2C Monomerinin Elektrokimyasal Polimerizasyonu	75
4.3.2.2	Yüzey Morfolojisi	76
4.3.2.3	Tarama Hızına Bağlı Akım Değerlerinin Değişmesi	77
4.3.2.4	Elektrokimyasal Kararlılık	79
4.3.2.5	Spektroelektrokimyasal Özellikler	79
4.3.2.6	Kinetik Çalışma	81
4.3.3	Elektrokromik Cihaz (ECD) Çalışması	82
4.3.3.1	PTF2C/PEDOT Elektrokromik Cihazının Hazırlanması	82
4.3.3.2	PTF2C/PEDOT Elektrokromik Cihazının Karakterizasyonu	82
4.4	TQ2Cz ve PTQ2Cz	86
4.4.1	TQ2Cz Monomerinin Karakterizasyonu	86
4.4.1.1	TQ2Cz'nin ¹ H-NMR Spektrumu	86
4.4.1.2	TQ2Cz'nin FT-IR Spektrumu	87
4.4.2	PTQ2Cz Eldesi ve Elde Edilen Polimer Filmin Karakterizasyonu	88
4.4.2.1	TQ2Cz Monomerinin Elektrokimyasal Polimerizasyonu	88
4.4.2.2	Yüzey Morfolojisi	89
4.4.2.3	Tarama Hızına Bağlı Akım Değerlerinin Değişmesi	90
4.4.2.4	Elektrokimyasal Kararlılık	91
4.4.2.5	Spektroelektrokimyasal Özellikler	92
4.4.2.6	Kinetik Çalışma	94
4.4.3	Elektrokromik Cihaz (ECD) Çalışması	95
4.4.3.1	PTQ2Cz/PEDOT Elektrokromik Cihazının Hazırlanması	95
4.4.3.2	PTQ2Cz/PEDOT Elektrokromik Cihazının Karakterizasyonu	95
4.5	TFr2Ac ve PTFr2Ac	99
4.5.1	TFr2AC Monomerinin Karakterizasyonu	99
4.5.1.1	TFr2Ac'nin ¹ H-NMR Spektrumu	99
4.5.1.2	TFr2Ac'nin FT-IR Spektrumu	100
4.5.1.3	TFr2Ac Monomerinin Absorpsiyon ve Floresans Spektrumu	101
4.5.1.4	TFr2Ac Monomerinin Asit-Baz Çalışması	103
4.5.2	PTFr2Ac Eldesi ve Elde Edilen Polimer Filmin Karakterizasyonu	105
4.5.2.1	TFr2Ac Monomerinin Elektrokimyasal Polimerizasyonu	105
4.5.2.2	Yüzey Morfolojisi	107

4.5.2.3	Tarama Hızına Bağlı Akım Değerlerinin Değişmesi	107
4.5.2.4	Elektrokimyasal Kararlılık	110
4.5.2.5	Spektroelektrokimyasal Özellikler	111
4.5.2.6	Kinetik Çalışma	113
4.5.2.7	PTFr2Ac'nin Asit-Baz Çalışması	114
4.6	RYC-PRYC	116
4.6.1	RYC Monomerinin Karakterizasyonu	116
4.6.1.1	RYC'nin ¹ H-NMR Spektrumu	116
4.6.1.2	RYCz'nin FT-IR Spektrumu	117
4.6.1.3	RYC Monomerinin Absorpsiyon ve Floresans Spektrumu ..	118
4.6.2	PRYC Eldesi ve Elde Edilen Polimer Filmin Karakterizasyonu	119
4.6.2.1	RYC Monomerinin Elektrokimyasal Polimerizasyonu	119
4.6.2.2	Yüzey Morfolojisi	121
4.6.2.3	Tarama Hızına Bağlı Akım Değerlerinin Değişmesi	122
4.6.2.4	Elektrokimyasal Kararlılık	124
4.6.2.5	Spektroelektrokimyasal Özellikler	126
4.6.2.6	Kinetik Çalışma	129
4.6.2.7	PRYC Polimerinin Absorpsiyon ve Floresans Spektrumu ...	130
4.7	TPCFd-PTPCFd	132
4.7.1	TPCFd Monomerinin Karakterizasyonu	132
4.7.1.1	TPCFd'nin ¹ H-NMR Spektrumu	132
4.7.1.2	TPCFd'nin FT-IR Spektrumu	133
4.7.1.3	TPCFd Monomerinin Absorpsiyon ve Floresans Spektrumu	133
4.7.2	PTPCFd Eldesi ve Elde Edilen Polimer Filmin Karakterizasyonu	135
4.7.2.1	TPCFd Monomerinin Elektrokimyasal Polimerizasyonu	135
4.7.2.2	Yüzey Morfolojisi	137
4.7.2.3	Tarama Hızına Bağlı Akım Değerlerinin Değişmesi	138
4.7.2.4	Spektroelektrokimyasal Özellikler	139
4.7.2.5	Kinetik Çalışma	141
4.8	TPCH- PTPCH	142
4.8.1	TPCH Monomerinin Karakterizasyonu	142
4.8.1.1	TPCH'nin ¹ H-NMR Spektrumu	142
4.8.1.2	TPC ve TPCH'nin FT-IR Spektrumları	143
4.8.1.3	TPCH Monomerinin Floresans Özelliği	144
4.8.2	PTPCH Eldesi ve Elde Edilen Polimer Filmin Karakterizasyonu	144
4.8.2.1	TPCH Monomerinin Elektrokimyasal Polimerizasyonu	144
4.8.2.2	Yüzey Morfolojisi	145
4.8.2.3	Tarama Hızına Bağlı Akım Değerlerinin Değişmesi	146
4.8.2.4	Elektrokimyasal Kararlılık	147
4.8.2.5	Spektroelektrokimyasal Özellikler	148
4.8.2.6	Kinetik Çalışma	150
4.8.3	Biyosensör Çalışması	150
4.8.3.1	Sensör Platformunun Hazırlanması	150
4.8.3.2	Sensör Platformunun Karakterizasyonu	151
4.8.3.3	PTPCH/GOx Sensör Platformunun Optimizasyon Çalışmaları	153

4.8.3.4	PTPCH/GOx Sensör Platformunun Performans Çalışmaları	155
4.9	TUPhCz-PTUPhCz	158
4.9.1	TUPhCz Monomerinin Karakterizasyonu	158
4.9.1.1	TUPhCz'nin ¹ H-NMR Spektrumu	158
4.9.1.2	TUPhCz'nin FT-IR Spektrumu	159
4.9.1.3	TUPhCz Monomerinin Absorpsiyon ve Floresans Spektrumu	160
4.9.1.4	TUPhCz Monomerinin Metal İyonu ile Etkileşimi	161
4.9.2	PTUPhCz Eldesi ve Elde Edilen Polimer Filmin Karakterizasyonu	164
4.9.2.1	TUPhCz Monomerinin Elektrokimyasal Polimerizasyonu	164
4.9.2.2	Yüzey Morfolojisi	165
4.9.2.3	Tarama Hızına Bağlı Akım Değerlerinin Değişmesi	165
4.9.2.4	Elektrokimyasal Kararlılık	167
4.9.2.5	Spektroelektrokimyasal Özellikler	167
4.9.2.6	Kinetik Çalışma	169
5.	SONUÇLAR	170
5.1	Monomerlerin Floresans Özelliklerinin Karşılaştırılması	170
5.2	Elektrokimyasal ve Optik Özelliklerin Karşılaştırılması	171
5.3	Yüzey Morfolojileri	175
5.4	Elektrokromik ve Sensör Çalışması	175
5.5	Gelecekteki çalışma	177
6.	KAYNAKLAR	178
7.	ÖZGEÇMİŞ	184

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Yaygın olarak kullanılan bazı iletken polimer.....	1
Şekil 1.2: s-triazin bileşiği	2
Şekil 1.3: Tez kapsamında elektroaktif ve floresans grupların şematik gösterimi.....	3
Şekil 2.1: Sübstitüye pozisyonlarına göre karbazol yapısı.....	5
Şekil 2.2: 3,6-disübstitüe ve 2,7- disübstitüe polikarbazol	6
Şekil 2.3: Değerlik ve iletkenlik band yapısı	7
Şekil 2.4: Yalıtkan, yarı iletken ve iletken band yapısı.....	8
Şekil 2.5: Konjugasyonun iletken polimerin (politiyofen) band boşluğu üzerine etkisi	9
Şekil 2.6: Politiyofen ve PEDOT için p-tipi katkılama (solda) ve bunlara karşılık gelen band yapılarının değişimi (sağda).....	10
Şekil 2.7: Heterosiklik bir bileşiğin FeCl ₃ ile oksidatif polimerizasyonu.....	12
Şekil 2.8: EDOT'un elektrokimyasal polimerizasyon mekanizması	14
Şekil 2.9: Elektroaktif bir monomere ait CV grafiği.....	16
Şekil 2.10: Enerji seviyelerini ve spektrumları temsil eden Jablonski diyagramı.....	18
Şekil 2.11: Bir moleküldeki floresan özelliğinin şematik gösterimi.....	21
Şekil 2.12: Elektrokromik cihazın yapısı	23
Şekil 2.13: Glukoz biyosensörü yapısı ve çalışma mekanizması.....	25
Şekil 3.1: TP'nin sentez şeması	30
Şekil 3.2: TP2C'nin sentez şeması.....	31
Şekil 3.3: TQ'nun sentez şeması	32
Şekil 3.4: TQ2C'nun sentez şeması	32
Şekil 3.5: TF'nin sentez şeması	33
Şekil 3.6: TF2C'nin sentez şeması.....	34
Şekil 3.7: TQ2Cz'nin sentez şeması	35
Şekil 3.8: TFr2Ac'nin sentez şeması	36
Şekil 3.9: RYC'nin sentez şeması.....	36
Şekil 3.10: TPC'nin sentez şeması.....	37
Şekil 3.11: TPCFd'nin sentez şeması	38
Şekil 3.12: TPCH'in sentez şeması.....	39

Şekil 3.13: TU'nun sentez şeması	40
Şekil 3.14: TUPh'ın sentez şeması	40
Şekil 3.15: TUPhCz'nin sentez şeması	41
Şekil 3.16: Elektropolimerizasyon düzeneğinin şematik gösterimi	42
Şekil 3.17: Spektroelektrokimya düzeneğinin şematik gösterimi	44
Şekil 3.18: Uygulanan redoks potansiyelleri altında polimer filmin zamanla değişen absorbans ve akım değeri	45
Şekil 3.19: Hazırlanan elektrokromik cihazın şematik gösterimi	46
Şekil 3.20: Hazırlanan biyosensör platformunun şematik gösterimi	46
Şekil 4.1: TP2C'nin ¹ H-NMR Spektrumu	48
Şekil 4.2: TP2C'nin FT-IR Spektrumu	49
Şekil 4.3: TP2C monomerinin a) gün ışığında ve b) UV lambası altındaki fotoğrafları	50
Şekil 4.4: TP2C monomerinin ACN içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları	51
Şekil 4.5: TP2C'nin dönüşümlü voltametri grafiği	52
Şekil 4.6: PTP2C polimer filminin 30.000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü ...	53
Şekil 4.7: a) PTP2C'nin farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları, b) PTP2C'nin tarama hızı ve akım yoğunluğu arasındaki ilişki grafiği (I _p : anodik pik akım yoğunluğu, I _p : katodik pik akım yoğunluğu)	54
Şekil 4.8: PTP2C polimer filminin elektrokimyasal kararlılığı	55
Şekil 4.9: PTP2C polimer filminin UV spektrumu	56
Şekil 4.10: PTP2C polimer filminin absorbans-zaman ve akım-zaman grafikleri	58
Şekil 4.11: TQ2C'nin ¹ H-NMR Spektrumu	59
Şekil 4.12: TQ2C'nin FT-IR Spektrumu	60
Şekil 4.13: TQ2C'nin dönüşümlü voltametri grafiği	61
Şekil 4.14: PTQ2C polimer filminin 20.000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü .	62
Şekil 4.15: a) PTQ2C'nin farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları, b) PTQ2C'nin tarama hızı ve akım yoğunluğu arasındaki ilişki grafiği	63
Şekil 4.16: PTQ2C polimer filminin elektrokimyasal kararlılığı	64
Şekil 4.17: PTQ2C polimer filminin UV spektrumu	65
Şekil 4.18: PTQ2C polimer filminin absorbans-zaman ve akım-zaman grafikleri	67
Şekil 4.19: PTQ2C/PEDOT elektrokromik cihazın UV spektrumu	68
Şekil 4.20: PTQ2C/PEDOT elektrokromik cihazın absorbans-zaman grafiği .	69
Şekil 4.21: PTQ2C/PEDOT elektrokromik cihazın optik hafızası	70
Şekil 4.22: PTQ2C/PEDOT elektrokromik cihazın elektrokimyasal kararlılığı	71
Şekil 4.23: TF2C'nin ¹ H-NMR Spektrumu	72
Şekil 4.24: TF2C'nin FT-IR Spektrumu	73
Şekil 4.25: TF2C monomerinin a) gün ışığında ve b) UV lambası altındaki fotoğrafları	74
Şekil 4.26: TF2C monomerinin ACN içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları	75
Şekil 4.27: TF2C'nin dönüşümlü voltametri grafiği	76
Şekil 4.28: PTF2C polimer filminin 30.000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü .	77

Şekil 4.29: a) PTF2C'nin farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları, b) PTF2C'nin tarama hızı ve akım yoğunluğu arasındaki ilişki grafiği.....	78
Şekil 4.30: PTF2C polimer filminin elektrokimyasal kararlılığı	79
Şekil 4.31: PTF2C polimer filminin UV spektrumu.....	80
Şekil 4.32: PTF2C polimer filminin absorpsiyon-zaman grafiği	82
Şekil 4.33: PTF2C/PEDOT elektrokromik cihazın UV spektrumu	83
Şekil 4.34: PTF2C/PEDOT elektrokromik cihazın absorpsiyon-zaman grafiği ..	84
Şekil 4.35: PTF2C/PEDOT elektrokromik cihazın optik hafızası	85
Şekil 4.36: PTF2C/PEDOT elektrokromik cihazın elektrokimyasal kararlılığı	86
Şekil 4.37: TQ2Cz'nin ¹ H-NMR Spektrumu	87
Şekil 4.38: TQ2Cz'nin FT-IR Spektrumu.....	88
Şekil 4.39: TQ2Cz'nin dönüşümlü voltametri grafiği	89
Şekil 4.40: PTQ2Cz polimer filminin 30.000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.....	90
Şekil 4.41: a) PTQ2Cz'nin farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları, b) PTQ2Cz'nin tarama hızı ve akım yoğunluğu arasındaki ilişki grafiği.....	91
Şekil 4.42: PTQ2Cz polimer filminin elektrokimyasal kararlılığı.....	92
Şekil 4.43: PTQ2Cz polimer filminin UV spektrumu	93
Şekil 4.44: PTQ2Cz polimer filminin absorpsiyon-zaman grafiği.....	95
Şekil 4.45: PTQ2Cz/PEDOT elektrokromik cihazın UV spektrumu	96
Şekil 4.46: PTQ2Cz/PEDOT elektrokromik cihazın absorpsiyon-zaman grafiği	97
Şekil 4.47: PTQ2Cz/PEDOT elektrokromik cihazın optik hafızası	98
Şekil 4.48: PTQ2Cz/PEDOT elektrokromik cihazın elektrokimyasal kararlılığı	99
Şekil 4.49: TFr2Ac'nin ¹ H-NMR Spektrumu	100
Şekil 4.50: TFr2Ac'nin FT-IR Spektrumu.....	101
Şekil 4.51: TFr2Ac monomerinin DCM ve DCM/BFEE içindeki a) absorpsiyon, b) emisyon spektrumları	102
Şekil 4.52: TFr2Ac monomerinin DMF, DMF/NH ₃ ve DMF/HCl içindeki a) absorpsiyon, b) floresans spektrumları (iç resim: gün ışığındaki ve UV ışığı altındaki renkleri).....	104
Şekil 4.53: TFr2Ac'nin a) DCM/TBAPF ₆ , b) DCM/BFEE/TBAPF ₆ içindeki dönüşümlü voltametri grafikleri.....	106
Şekil 4.54: PTFr2Ac polimer filminin 30.000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.....	107
Şekil 4.55: PTFr2Ac'nin a) DCM/TBAPF ₆ , b) DCM/BFEE/TBAPF ₆ içinde farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları. PTFr2Ac'nin c) DCM/TBAPF ₆ , d) DCM/BFEE/TBAPF ₆ içinde tarama hızı ve akım yoğunluğu arasındaki ilişki grafikleri.....	109
Şekil 4.56: PTFr2Ac polimer filmlerinin a) DCM/TBAPF ₆ , b) DCM/BFEE/TBAPF ₆ içindeki elektrokimyasal kararlılığı.....	111
Şekil 4.57: PTFr2Ac polimer filmlerinin a) DCM/TBAPF ₆ , b) DCM/BFEE/TBAPF ₆ içindeki UV spektrumları	112
Şekil 4.58: PTFr2Ac polimer filmlerinin a) DCM/TBAPF ₆ , b) DCM/BFEE/TBAPF ₆ içindeki absorpsiyon-zaman grafikleri	114

Şekil 4.59: PTFr2Ac'nin DMF, DMF/NH ₃ ve DMF/HCl içindeki a) absorpsiyon, b) floresans spektrumları (iç resim: gün ışığındaki ve UV ışığı altındaki renkleri.....	116
Şekil 4.60: RYC'nin ¹ H-NMR Spektrumu	117
Şekil 4.61: RYC'nin FT-IR Spektrumu	118
Şekil 4.62: RYC monomerinin ACN içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları.....	119
Şekil 4.63: RYC'nin a) ACN/TBAPF ₆ , b) ACN/BFEE/TBAPF ₆ içindeki dönüşümlü voltametri grafikleri.....	121
Şekil 4.64: PRYC polimer filmin 30.000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü....	122
Şekil 4.65: a) PRYC'nin a) ACN/TBAPF ₆ , b) ACN/BFEE/TBAPF ₆ içinde farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları. PRYC'nin a) ACN/TBAPF ₆ , b) ACN/BFEE/TBAPF ₆ içinde tarama hızı ve akım yoğunluğu arasındaki ilişki grafikleri.....	124
Şekil 4.66: PRYC polimer filmlerinin a) ACN/TBAPF ₆ , b) ACN/BFEE/TBAPF ₆ içindeki elektrokimyasal kararlılığı	126
Şekil 4.67: PRYC polimer filmlerinin a) ACN/TBAPF ₆ , b) ACN/BFEE/TBAPF ₆ içindeki UV spektrumları	128
Şekil 4.68: PRYC polimer filmlerinin a) ACN/TBAPF ₆ , b) ACN/BFEE/TBAPF ₆ içindeki absorbans-zaman grafikleri.....	130
Şekil 4.69: PRYC polimer filmlerinin a) DMF, b) THF içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları	131
Şekil 4.70: TPCFd'nin ¹ H-NMR Spektrumu	132
Şekil 4.71: TPCFd'nin FT-IR Spektrumu	133
Şekil 4.72: TPCFd monomerinin a) gün ışığında ve b) UV lambası altındaki fotoğrafları.....	134
Şekil 4.73: TPCFd monomerinin ACN içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları.....	135
Şekil 4.74: TPCFd'nin a)ACN/LiClO ₄ , b) ACN/BFEE/LiClO ₄ içindeki dönüşümlü voltametri grafikleri.....	137
Şekil 4.75: PTPCFd polimer filminin 25.000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.....	138
Şekil 4.76: a) PTPCFd'nin farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları, b) PTPCFd'nin tarama hızı ve akım yoğunluğu arasındaki ilişki grafiği.....	139
Şekil 4.77: PTPCFd polimer filminin UV spektrumu.....	140
Şekil 4.78: PTPCFd polimer filminin 480 nm ve 820 nm'deki absorbans-zaman grafikleri	142
Şekil 4.79: TPC ve TPCH'in FT-IR Spektrumları.....	143
Şekil 4.80: TPCH monomerinin a) gün ışığında ve b) UV lambası altındaki fotoğrafları.....	144
Şekil 4.81: TPCH'nin dönüşümlü voltametri grafiği.....	145
Şekil 4.82: PTPCH polimer filminin 20.000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.....	146
Şekil 4.83: a) PTPCH'nin farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları,b) PTPCH'in tarama hızı ve akım yoğunluğu arasındaki ilişki grafiği.....	147
Şekil 4.84: PTPCH polimer filminin elektrokimyasal kararlılığı	148
Şekil 4.85: PTPCH polimer filminin UV spektrumu	149
Şekil 4.86: PTPCH polimer filminin absorbans-zaman grafiği	150

Şekil 4.87: Boş grafit, PTPCH polimer ve PTPCH/GOx elektrotlarının karşılaştırmalı tek döngümlü dönüşümlü voltametri grafiği	152
Şekil 4.88: a) Boş grafit, b) PTPCH polimer ve c) PTPCH/GOx elektrotlarının 10.000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri	153
Şekil 4.89: PTPCH/GOx glukoz biyosensörü cevabı üzerine döngü sayısının etkisi	154
Şekil 4.90: PTPCH/GOx glukoz biyosensörü cevabı üzerine pH'ın etkisi.....	155
Şekil 4.91: PTPCH/GOx enzim elektroduna glukoz derişiminin etkisi.....	156
Şekil 4.92: PTPCH/GOx enzim elektrodunun tekrarlanabilirlik grafiği.....	157
Şekil 4.93: PTPCH/GOx enzim elektroduna girişimci etkisi	158
Şekil 4.94: TUPhCz'nin ¹ H-NMR Spektrumu.....	159
Şekil 4.95: TUPhCz'nin FT-IR Spektrumu	160
Şekil 4.96: TUPhCz monomerinin a) gün ışığında ve b) UV lambası altındaki fotoğrafları.....	160
Şekil 4.97: TUPhCz monomerinin ACN içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları.....	161
Şekil 4.98: TUPhCz monomerinin ACN/H ₂ O çözeltilisindeki farklı metal iyonları ile etkileşimi.....	162
Şekil 4.99: TUPhCz monomerinin ACN/H ₂ O içindeki a) Zn ²⁺ b) Fe ²⁺ iyonlarının etkisiyle değişen absorpsiyon ve emisyon spektrumları.....	163
Şekil 4.100: TUPhCz'nin dönüşümlü voltametri grafiği	164
Şekil 4.101: PTUPhCz polimer filminin 20.000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü	165
Şekil 4.102: a) PTUPhCz'nin farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları, b) PTUPhCz'nin tarama hızı ve akım yoğunluğu arasındaki ilişki grafiği.....	166
Şekil 4.103: PTUPhCz polimer filminin elektrokimyasal kararlılığı	167
Şekil 4.104: PTUPhCz polimer filminin UV spektrumu	168
Şekil 4.105: PTUPhCz polimer filminin absorpsiyon-zaman grafiği	169

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 4.1: PTP2C'nin elektrokimyasal, optik ve renk özellikleri (CIE standartlarına uygun).....	57
Tablo 4.2: PTQ2C filmin uygulanan çeşitli potansiyelerde gözlenen fotoğrafları ve bunlara ait kolorimetrik değerleri.....	66
Tablo 4.3: 0–1.5 V potansiyel aralığındaki PTF2C filmin redoks renkleri ve bunların kolorimetrik değerleri.....	81
Tablo 4.4: -0.3 V ile 1.7 V potansiyel aralığındaki PTQ2Cz filmin fotoğrafları ve bunların kolorimetrik değerleri	94
Tablo 4.5: PTFr2Ac filmlerinin iki sistem içindeki redoks renkleri ve bunların kolorimetrik değerleri	113
Tablo 4.6: PRYC filmlerinin iki sistem içindeki redoks renkleri ve bunların kolorimetrik değerleri	128
Tablo 4.7: PTPCFd'nin çeşitli potansiyellerdeki redoks renkleri ve bunların kolorimetrik değerleri	141
Tablo 4.8: 0–1.3 V potansiyel aralığındaki PTPCH filmin redoks renkleri ve bunların kolorimetrik değerleri.....	149
Tablo 4.9: PTUPhCz'nin elektrokimyasal, optik ve renk özellikleri (CIE standartlarına uygun).....	168
Tablo 5.1: 9 süper yapılı multi-fonksiyonel monomerlerin ve onlardan elde edilen polimerlerin elektrokromik ve elektrokimyasal özelliklerinin karşılaştırılması	172
Tablo 5.1: (devamı).....	173
Tablo 5.2: Elektrokromik cihazların optik ve elektrokimyasal özelliklerinin karşılaştırılması	176

SEMBOL LİSTESİ

A	:	Elektrot yüzey alanı
Ag	:	Gümüş
C	:	Çözelti derişimi (mol/cm ³)
c	:	Işık hızı (3x10 ⁸ m/s)
°C	:	Derece Santigrat
D	:	Difüzyon katsayısı (cm ² /s)
E	:	Enerji
F	:	Faraday sabiti (96485 C)
ε	:	Dielektrik sabiti
eV	:	Elektronvolt
E_g	:	Band boşluğu enerjisi
h	:	Planck sabiti (6.626x10 ⁻³⁴ Js)
I	:	Akım şiddeti (Amper)
I_p	:	Pik akım yoğunluğu
k	:	Randles-Sevcik sabiti (2,69x10 ⁵)
n	:	elektron sayısı
λ	:	Dalga boyu (nm)
σ	:	Moleküller arası sigma bağı
π	:	Moleküller arası pi bağı
Pt	:	Platin
R	:	Gaz sabiti (J/ K mol)
S.D	:	Standart Sapma
s	:	Saniye
T	:	Sıcaklık (K)
ΔT	:	Optik kontrast
V	:	Tarama hızı (V/s)

KISALTMALAR

ACN	:	Asetonitril
BFEE	:	Bor triflorür dietil eterat
CV	:	Dönüşümlü Voltametri
DCM	:	Diklorometan
DSC	:	Diferansiyel taramalı kalorimetre
DMSO	:	Dimetil sülfoksit
HOMO	:	En Yüksek Enerjili Dolu Moleküler Orbital
LUMO	:	En Düşük Enerjili Boş Moleküler Orbital
EDOT	:	3,4-etilendioksitiyofen
ECD	:	Elektrokromik Cihaz
FT-IR	:	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GA	:	Glutaraldehit
GOx	:	Glukoz oksidaz
FET	:	Alan Etkili Transistör
İTO	:	İndiyum Kalay Oksit
LiClO₄	:	Lityum perklorat
LED	:	Işık Saçan Diyot
NMR	:	Nükleer Magnetik Rezonans
OLED	:	Organik Işık Saçan Diyot
PC	:	Propilen karbanot
PMMA	:	Polimetilmetakrilat
PEDOT	:	Poli (3,4-etilendioksitiyofen)
PC	:	Propilen Karbonat
SCE	:	Doymuş Kalomel Eektroduna
SEM	:	Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	:	Termogravimetrik Analiz
TBAPF₆	:	Tetrabütülamonyum hekzaflorofosfat
UV-vis	:	Ultraviyole-Görünür Bölge

ÖNSÖZ

Lisans tezinden bu yana çalışmakta olduğum sevgili danışman hocam Prof. Dr. Metin AK'a eğitim hayatımda bana dönüm noktası olduğu için teşekkür ederim. Bilgi ve tecrübelerin ışığında bana rehberlik edip akademik camiada yer edinmemeye vesile olduğu, destek ve anlayışını hiçbir zaman esirgemediği için sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Tez İzleme Komitesi (TİK) üyelerinden başta kıymetli hocam Prof. Dr. Halil CETİŞLİ'ye ve Prof. Dr. Necip ATAR'a paylaşmış oldukları bilgiler ve göstermiş oldukları ilgiden dolayı çok teşekkür ederim. Ayrıca tez çalışmalarım konusunda her türlü bilgi ve yardımını esirgemeyen Dr. Öğr. Üyesi Erhan KARATAŞ'a teşekkür ederim. Lisans teziyle çalışmalara başladığım İleri Polimerik Araştırmalar Laboratuvarı (İPAL) ekibinde üzerimde emeği ve yardımları bulan bütün arkadaşlarıma teşekkür ederim.

2018FEBE051 no'lu Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projesine ve Pamukkale Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümündeki tüm kıymetli hocalarıma ve sevgili arkadaşlarıma bana olan katkıları için teşekkür ederim.

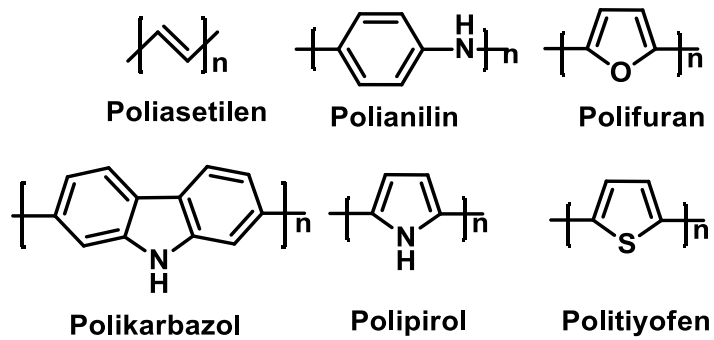
Bana maddi-manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve her anımda yanımda olan hayatımın en değerli varlıkları canım annem Aysel GÜZEL'e ve canım babam Mehmet GÜZEL'e çok teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

1.1 Genel Bilgi

Son yıllara kadar karbon temelli polimerlerin yalıtkan olduğu bilinmekteydi. Bununla birlikte, ilerleyen yıllar içinde polimerlerin iletkenliklerinin artırılması yönünde önemli çalışmalar gerçekleştirilmiştir. 1977’de Alan J. Heeger, Alan MacDiarmid ve Hideki Shirakawa, yayımladıkları bilimsel bir makalede, poliasetileni katkılı hale getirerek saf poliasetilene göre iletkenliğin 10^9 kat artığını bildirmişlerdir (Shirakawa ve diğ. 1977), (Chiang ve diğ. 1977). İletken polimerlerin keşfine ve bu alandaki çalışmalarının gelişmesine olanak sağladıkları için, bu üç bilim adamına 2000 yılında ‘Nobel Kimya Ödülü’ verilmiştir. Bu keşif, iletken polimerler için büyük bir adım olmuş ve günümüze kadar gerek akademik gerekse endüstri alanlarında altın çağını yaşamaya devam etmesini sağlamıştır.

Katkılama yolu ile poliasetilen film yüksek iletkenlik kazanmasına rağmen, malzeme oksijen ve neme karşı oldukça kararsızdır. Bu dezavantajlarından dolayı çözünürlüğü ve kararlılığı yüksek poliasetilen sentezi için birçok çalışma yapılmıştır. Poliasetilenin iletkenlik özelliği göstermesi ile hız kazanan bilimsel çalışmalar, polianilin, polipirol ve polikarbazol gibi günümüzde yaygın olarak kullanılan iletken polimerlerin sentezine zemin oluşturmuştur. Literatürde yaygın olarak kullanılan bazı iletken polimerlere örnekler Şekil 1.1’de sunulmuştur.



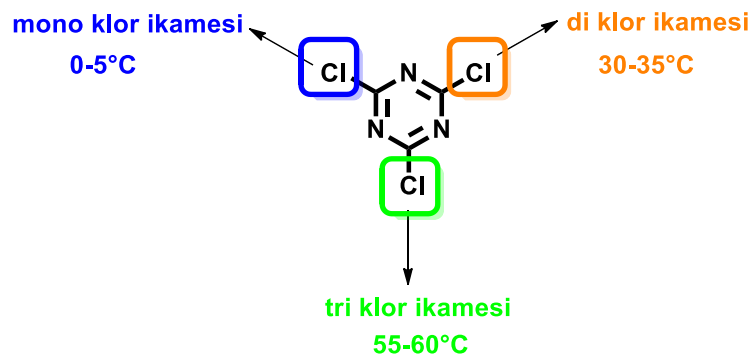
Şekil 1.1: Yaygın olarak kullanılan bazı iletken polimer

İletken polimerler, yeni nesil teknolojik uygulamalarda kullanılacak anahtar malzemelerdir. Bu malzemelerin en önemli avantajlarından biri, sentetik modifikasyonlar yapılarak malzemenin elektrokimyasal ve optik özelliklerini geliştirme fırsatı sağlamasıdır (Göktuğ ve diğ. 2017), (Guzel ve diğ. 2019). Böylelikle maliyeti düşük, işlenebilirliği kolay ve esnek malzemelerin üretimi kolaylaşmaktadır. Bu sebeplerden dolayı, özgün ve fonksiyonel monomerlerin sentezi oldukça önemli olmaktadır.

Kazandırılan üstün özellikler sayesinde günümüzde hala iletken polimerlerle ilgili çalışmalar yapılmaya devam etmekte ve gelecekte de bu konunun birçok teknolojik uygulamanın altyapısını oluşturacağı öngörülmektedir.

1.2 Çalışmanın Amacı

Siyanürik klorür bileşiğindeki (s-triazin) 3 klor atomu kontrollü sıcaklık şartlarında aynı veya farklı gruplar ile kolayca yer değiştirme reaksiyonu verebilmektedir (De Hoog ve diğ. 2002), (Ak ve diğ. 2006), (Saeed ve diğ. 2014), (Guzel ve diğ. 2015), (Guzel ve Ak 2019). s-triazindeki mono klor ikamesi 0-5°C veya altında, di klor ikamesi oda sıcaklığında (veya 30-35°C) ve son olarak tri klor ikamesi ise 55-60°C veya üzerinde kademeli bir şekilde gerçekleşmektedir (Şekil 1.2). Bu bileşiğin uygun koşullarda farklı gruplarla çok sayıda kombinasyonunun yapılması mümkün olmaktadır. Böylelikle farklı amaçlar için kullanılacak fonksiyonel yapıların aynı bileşikte bulunmasıyla multi-fonksiyonel süper yapıli moleküller oluşturulabilecektir.



Şekil 1.2: s-triazin bileşiği

basamağının diğerk bir çalışması olarak, glukoz tayini için amperometrik sensör platformu oluşturulmuştur. Tasarlanan bu sensör platformunun belirlenen çalışma koşullarında analitik karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

alışmalar sonucunda floresans, elektrokromik ve sensör uygulamalarında kullanılabilcek süper yapılı multi-fonksiyonel iletken polimerler literatüre kazandırılmıştır. Bu moleküllerin multi-fonksiyonel özellikleri sayesinde, biyogörüntüleme, kemosensörler, floresans sensörleri ve organik lazerler gibi birçok uygulama alanında kullanılabilir.

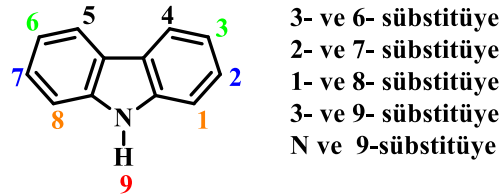
2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 İletken Polimerler

Konjuge polimerler, ana omurga zinciri birbirini tekrar eden çift ve tek bağların oluşturduğu makromoleküler organik yapılardır. Elektriği iletme yeteneklerinden dolayı, konjuge polimerler, iletken polimerler olarak da adlandırılmaktadır.

Poliasetilenin keşfinden sonra, pirol, tiyofen, karbazol gibi monomerlerin polimerizasyonu ile elektrokromik iletken polimerler ailesinin başlıca üyeleri arasında yer alan polipirol, politiofen ve polikarbazol elde edilmiştir. Zamanla iletken polimerler konusundaki bilimsel çalışmalar hız kazanmış ve bu tür malzemelerin türevleri ve farklı gruplarla kombinasyonuna dayalı birçok elektrokromik polimer sentezlenmiştir.

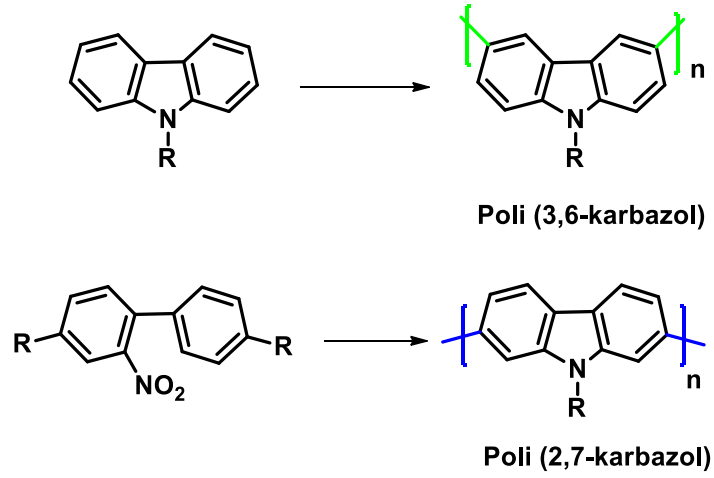
Karbazol, yük taşıma kapasitesi yüksek, kararlı radikal kation oluşturabilen ve sentezlenmesi basit olan bir bileşiktir (Kimoto ve diğ. 2005). Karbazol monomeri (3,6-), (2,7-) veya N pozisyonlarından kolayca fonksiyonlandırılabilen (Şekil 2.1) bir monomer olduğu için kovalent olarak polimerik sisteme bağlanmasıyla termal, kimyasal ve fotokimyasal kararlılığı yüksek bir yapı elde edilebilmektedir (Hsiao ve Wang 2006), (Hsiao ve Lin 2006). Ayrıca, karbazol monomeri nispeten yüksek kuantum verimleri ile yaklaşık 415-440 nm’de maksimum emisyon piki vererek mavi floresans yapar (Zotti ve diğ. 2002).



Şekil 2.1: Sübstitüye pozisyonlarına göre karbazol yapısı

Farklı pozisyonlardan sübstitüye edilerek oluşturulan polikarbazollerin birbirinden farklı elektrokimyasal ve elektrokromik özellikler gösterdiği ile ilgili literatürde çok sayıda çalışma vardır. (3,6-) disübstitüye karbazol türevlerinin, (2,7-)

disübstitüye türevlerine göre elektrokimyasal olarak daha kararlı olduğunu bulunmuştur (Şekil 2.2) (Data ve diğ. 2014).



Şekil 2.2: 3,6-disübstitüe ve 2,7- disübstitüe polikarbazol

Polikarbazollerin hem kimyasal hem elektrokimyasal yollarla sentezi oldukça kolaydır. Elektrokimyasal polimerizasyon ile elde edilen bu polimerlerin hızlı tepki süresi, uzun vadeli redoks kararlılığı, yüksek optik kontrast ve kolay renk ayarı gibi özelliklere sahip olduğu görülmüştür (Guzel ve diğ. 2016), (Guzel ve diğ. 2018) (Soganci ve diğ. 2018). Bu avantajları nedeniyle, karbazoller doğrudan ya da diğer malzemelerle kombinasyonu yapılarak yaygın olarak çalışılmaktadır.

Polikarbazol türevleri ve karbazol içeren iletken polimerler optoelektronik uygulamalar için dikkat çekici malzemeler olup başta akıllı cam uygulamaları olmak üzere birçok önemli alanlarda kullanılmaktadır.

2.2 İletken Polimerlerde Elektriksel İletkenlik

İletkenlik, elektronların serbest şekilde hareket edebilme özelliğidir. İletken polimerlerin elektriksel iletkenliği iki ana başlık altında açıklanmaktadır.

2.2.1 Band Teorisi

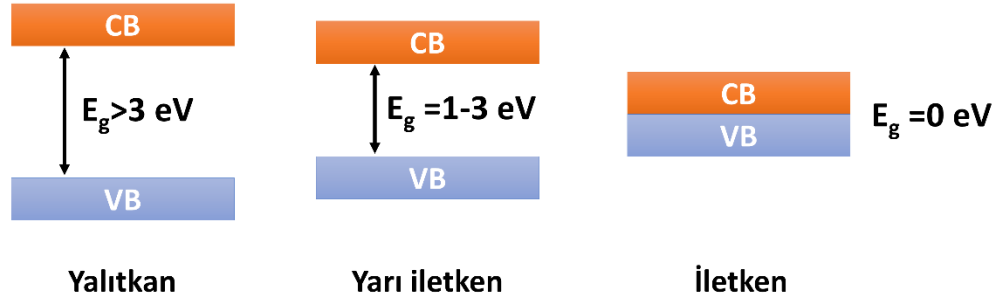
Band teorisi, malzemelerin elektronik yapısını ve iletkenlik mekanizmasını açıklamak için kullanılır.

Band teorisine göre iletkenlik, enerji bandları arasındaki enerji farkları üzerinden açıklanmaktadır. Başka bir deyişle, band boşluğu, sırasıyla en yüksek enerjili dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük enerjili boş moleküler orbital (LUMO) olarak adlandırılan, bağ orbitali olan değerlik bandı (VB) ve antibağ orbitali olan iletkenlik bandı (CB) arasındaki farka eşittir (Şekil 2.3). Bu iki band arasındaki aralığın geçilmesi için gerekli enerjiye ise “band boşluğu enerjisi (E_g)” olarak adlandırılmaktadır (Wu ve diğ 2002).



Şekil 2.3: Değerlik ve iletkenlik band yapısı

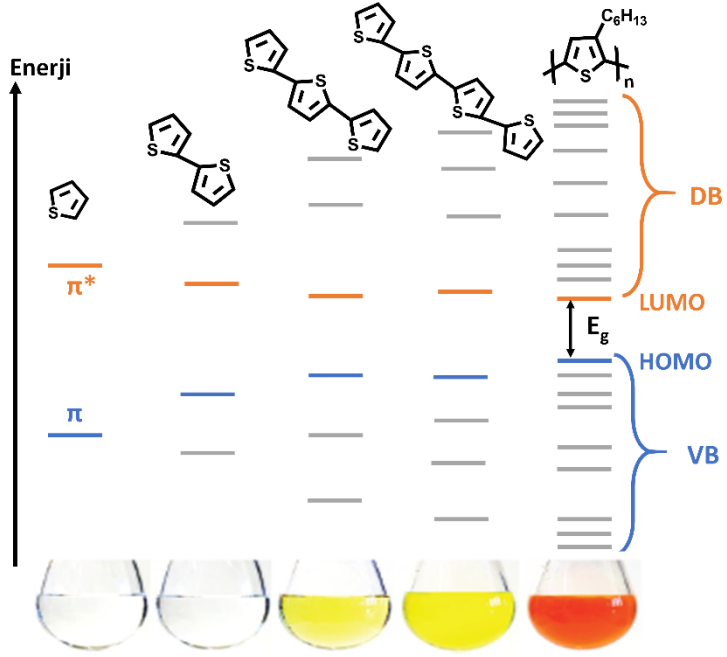
Malzemelerin band boşluklarının büyüklüğüne göre iletken, yarı iletken ve yalıtkan olarak sınıflandırılması bu teori üzerinden açıklanmaktadır. Yalıtkanlarda, elektronlar VB'yi tamamen doldurmuşken, CB'de hiçbir elektron bulunmaktadır. Elektronların CB'ye geçebilmesi için daha büyük band boşluğu enerjisi ($E_g > 3.0$ eV) gerektirdiği için, yalıtkanlar elektriksel iletkenlik özelliğine sahip değildirler. İletken malzemeler olarak bilinen metaller kısmen dolu, üst üste örtüşen bandlara sahiptir ve bu nedenle elektronlar tüm enerji seviyelerine kolaylıkla ulaşabilir. Bandların üst üste örtüşmesi nedeniyle, bandlar arasında enerji farkı yoktur ($E_g = 0.0$ eV). Yarıiletkenler kısmen dolu VB, boş CB ve küçük band boşluğu 1.0-3.0 eV aralığı ile yalıtkan ve iletken bandların arasında yer almaktadır. Band yapılarının şematik gösterimi Şekil 2.4'te verilmiştir.



Şekil 2.4: Yalıtkan, yarı iletken ve iletken band yapısı

Uzun konjuge sisteme sahip olan iletken polimerlerin iletkenliği metallerinki kadar yüksek, yalıtkanlarınkı kadar da düşük değildir. Bu yüzden yarı iletkenler grubunda yer alır ve yük taşıyıcıları oluşturarak elektriği iletebilirler. Polimerlere uyarma yöntemlerinden biri uygulandığında, elektronlar CB'ye yükselir ve VB'de boşluklar meydana gelir. Bu sayede elektronlar, iletkenliğe neden olan polimer zinciri boyunca ilerleyebilir.

Konjuge monomerlerin uzun polimer zincirlerine kimyasal olarak bağlanması, orbital etkileşimine ve sonuç olarak π ve π^* orbitallerinin enerji seviyesinde bölünmeye yol açar (Kroon 2016). π -orbitalleri HOMO değerlik bandında ortaya çıkarken, π^* orbitalleri LUMO iletim bandını oluşturur. σ -bağları molekülün doğrusal zincir yapısını koruduğundan, ortaya çıkan π -orbitalleri elektrik yükünün zincir boyunca yer değiştirebildiği veya bitişik moleküllere taşınabildiği optik ve elektronik etkileşimlere girmekte serbest olur (Şekil 2.5).



Şekil 2.5: Konjugasyonun iletken polimerin (politiyofen) band boşluğu üzerine etkisi

Band boşluğu, iletken bir polimerin UV-vis spektrumundaki absorpsiyon bandı ile ölçülebilir. Absorpsiyon bandı, bu iki band arasındaki enerji boşluğunu temsil eden değerlik bandından bir elektronu iletkenlik bandına uyarmak için gereken minimum enerjidir. Bununla birlikte, bazen maksimum absorpsiyon kullanılır ve band boşluğu olarak adlandırılır. Band boşluğunu belirlemenin bir başka yolu, polimerin yükseltgenme ve indirgeme potansiyellerini ölçmektir. Bu ikisi arasındaki enerji farkı band boşluğunu verir.

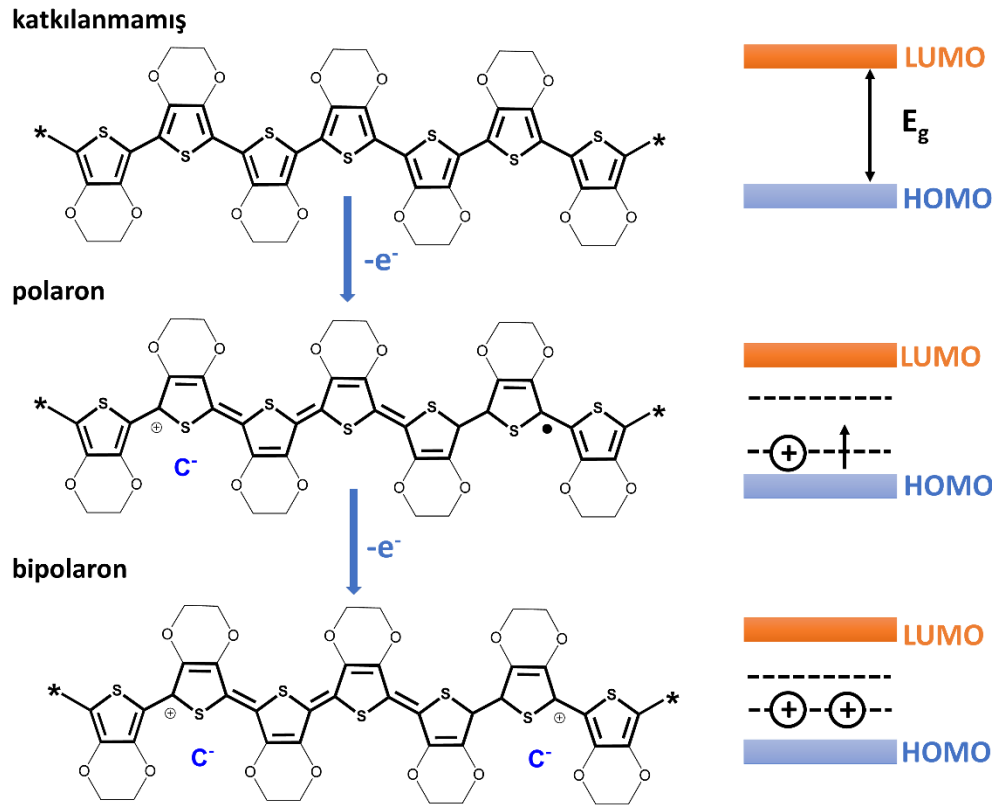
Band Teorisi, iletken polimerlerin elektriksel iletkenlik davranışını açıklamak için yeterli değildir. Bu sebeple, iletkenlik katkılama üzerinden daha iyi açıklanabilmektedir.

2.2.2 Katkılama

Katkılama, konjuge polimerin elektriksel iletkenliğini artırmak için belirli kusurların polimerik sisteme dahil edilmesi olayıdır. Polimer zinciri üzerinde oluşturulan yük taşıyıcılar ile konjuge polimerlere yüksek elektriksel iletkenlik kazandırılabilir.

Katkılama işleminin temelinde, polimer zinciri kısmen yükseltgenir veya indirgenir. Böylece elektronların zincir boyunca serbestçe hareket etmesi sağlanır. İki tip yük taşıyıcısı bulunmaktadır. Konjuge yapıdan e^- alınarak polimerin yükseltgenmesi olayı p-tipi katkılama, tam tersi olarak e^- verilerek polimerin indirgenmesi olayı n-tipi katkılama olarak adlandırılmaktadır (Heeger 2001).

Katkılama, polimerin band boşluğunda yeni elektronik seviyelerin (polaronlar veya bipolaronlar) oluşumunu sağlar, bu da UV-vis absorpsiyon spektrumunda gözlemlenebilen yeni optik geçişlere yol açar. p-tipi katkılama ile politiyofen ve PEDOT zincirleri üzerinde polaron ve bipolaronun oluşumu Şekil 2.6'da gösterilmektedir.



Şekil 2.6: Politiyofen ve PEDOT için p-tipi katkılama (solda) ve bunlara karşılık gelen band yapılarının değişimi (sağda)

Konjuge polimere p-tipi katkılama yapıldığında, değerlik bandından elektronun uzaklaşması ile zincir üzerinde pozitif yüklü bir boşluk (bir delik veya radikal katyon) oluşur. Bu yük taşıyıcısı 'polaron' olarak adlandırılmaktadır. Zincirdeki yük boşluğuna komşu bir elektron kolayca atlar ve diğer tarafta yeniden bir

yük boşluğu meydana gelir. Polimer zincirine bir elektronun daha eklenmesiyle yeni bir radikal daha oluşur. Bu iki radikalın birleşmesiyle yeni bir π bağı meydana gelir ve oluşan yapı bipolaron olarak adlandırılır. Polimer yükseltgenmeye devam ettikçe yapıdaki bu işlemler sürekli olarak yinelenir, bipolaronlar çoğalır ve band boşluğu azalır. Böylece elektriksel iletkenlik sağlanmış olur.

İletken polimerler, kimyasal veya elektrokimyasal yollarla katkılanabilir. Kimyasal yolda katkı, polimerin uygun oksitleyici veya indirgeyici maddelerle reaksiyona sokulmasıyla gerçekleştirilir. Elektrokimyasal katkılama, polimer uygun bir çözelti içinde uygun bir potansiyele uygulanarak gerçekleştirilir. Katkılama işleminde, katkı yapan veya yaptırılan bazı maddeler kullanılmaktadır. Bu maddeler güçlü yükseltgen ya da güçlü indirgen özellik göstermelerin yanı sıra, konjuge polimerlerin kararlılığın artmasına yardımcı olurlar. Bu tür malzemelere kolay iyonlaşan inorganik tuzlar veya bileşikler, nötral moleküller, organik katkılar veya polimerik katkılar örnek olabilir (Randriamahazaka ve diğ. 2005).

2.3 İletken Polimerin Sentezi

İletken polimerlerin sentezindeki temel prensip, monomerin konjuge yapısının sentez sürecinde korunmasıdır. İletken polimerlerin sentezi için kimyasal, elektrokimyasal, fotokimyasal, katılma ve katı faz olmak üzere birçok yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemler arasında en popüler ve yaygın olarak kullanılanlar ise kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyondur (Kumar ve Sharma 1998).

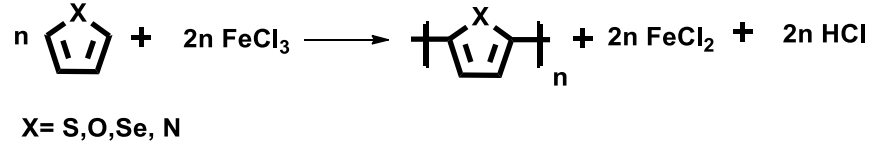
2.3.1 Kimyasal Polimerizasyon

Kimyasal polimerizasyon, iletken polimerlerin sentezi için en ucuz ve en yaygın kullanılan tekniklerin başında gelmektedir.

Kimyasal polimerizasyonlar, monomerin iki elektronlu stokiometrik miktarda oksitleyici ajana maruz bırakılmasıyla gerçekleşir. Bu durumda polimer katkılanır ve iletkenlik sağlanır. Bu polimerizasyon sırasında kullanılan kimyasal oksitleyici katkı maddeleri amonyum persülfat ((NH₄)₂S₂O₈, APS), potasyum permanganat (KMnO₄)

ve demir (III) klorür (FeCl_3)'dür. Nötr duruma indirgeme sırasında ise amonyum hidroksit veya hidrazin gibi kuvvetli baz katkı maddeleri kullanılır.

Beş üyeli heterosiklik bir bileşiğin FeCl_3 ile oksidatif polimerizasyonu Şekil 2.7'de gösterilmiştir.



Şekil 2.7: Heterosiklik bir bileşiğin FeCl_3 ile oksidatif polimerizasyonu

Kimyasal polimerizasyonda kolay ve büyük miktarlarda polimerler sentezlenmektedir. Ancak işlem sırasında polimerlerin sınırlı derecede polimerizasyona sahip çözünmeyen katılar halinde çökmesi ve de genellikle düşük kaliteli polimerler elde edilmesi bu polimerizasyonun başlıca dezavantajlarıdır. Güçlü oksitleyici katkı maddelerinin kullanılması da reaksiyon sırasında aşırı oksidasyon ya da ayrışma meydana getirebilmektedir.

2.3.2 Elektrokimyasal Polimerizasyon

Elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi ile yapılan ilk sentez PANi polimerinin eldesidir (Letheby 1862).

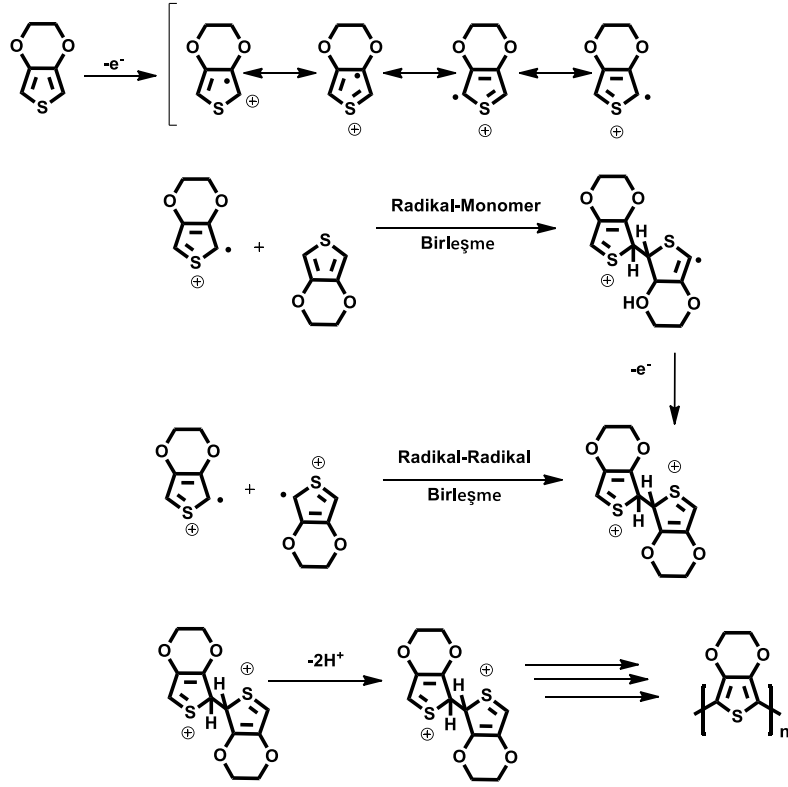
Elektrokimyasal polimerizasyon, uygun bir çözücü-destek elektrolit ortamında bir elektrot yüzeyinde istenen polimerin sentezlenmesine izin veren kolay ve hızlı bir yöntemdir. Bu yöntemde hücre içine monomer, çözücü-destek elektrolit ve üç elektrottan (çalışma, referans, karşıt) oluşan bir sistem yerleştirilir. Çalışma elektrodu kontrollü bir elektrottur. Elektrokimyasal olarak sentezlenen polimer platin, camsı karbon veya indiyum kalay oksit (İTO) gibi çalışma elektrotları üzerinde birikir. Referans elektrot, çalışma elektrosundaki akımı ölçmek için kararlı bir potansiyel sunar. Bu elektrot, Standart Hidrojen Elektrotuna (SHE)'ye karşı bilinen bir voltajın kullanılabileceği standart referans elektrotlardan biri olabilir. Referans elektrot olarak ise yaygın olarak Ag/AgCl elektrot kullanılmaktadır. Karşıt elektrot, devreyi dengeler

ve akımların elektrolit ortam boyunca akmasını sağlar. Karşıt elektrot olarak ise genellikle Pt tel kullanılmaktadır.

Elektropolimerizasyon sırasında elektrot yüzeyinde homojen ve temiz polimer film elde edilmesi için ideal çözücü-destek elektrolit çiftini belirlemek çok önemlidir. Çözücünün yüksek bir dielektrik sabitine (ϵ) ve monomeri oksitleme potansiyelinde bozunmaya karşı iyi bir elektrokimyasal dirence sahip olması gerekmektedir. Ayrıca, redoks işlemi için çözücünün geniş bir potansiyel pencereye sahip olmalıdır. Asetonitril (ACN) ($\epsilon=37$), inert elektrokimyasal özellikleri nedeniyle en sık kullanılan çözücülerden olup, doymuş kalomel elektroduna (SCE) karşı -3.0 V ile 3.0 V geniş potansiyel aralığına sahiptir. İkinci olarak tercih edilen çözücü ise, diklorometandır (DCM) ($\epsilon=9$) ve ACN gibi 3.0 V'a kadar kararlıdır. Su ($\epsilon = 80$) en ucuz çözücüdür ve oldukça kolay bir şekilde H_2 ve O_2 'ye indirgenebilir veya oksitlenebilir. Dahası, radikallerle çok iyi tepki verebilir. Bu nedenle radikal iyon çalışmaları için uygun değildir. Ayrıca bazı organik moleküllerin suda çözünürlükleri oldukça azdır. Propilen karbonat, etanol ve tetrahidrofuran gibi diğer çözücüler de en yaygın kullanılan organik çözücüler arasındadır. Destek elektrolit çözelti içinde elektriksel iletkenliği sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Lityum perklorat ($LiClO_4$), tetrabütilamonyum tetrafloroborat (TBATFB) ve tetrabütilamonyum hekzaflorofosfat ($TBAPF_6$) en sık kullanılan destek elektrolitlerdir.

Elektrokimyasal polimerizasyon monomerin yükseltgenerek radikal katyon haline almasıyla başlamaktadır. Daha sonra iki radikal katyon arasında birleşme meydana gelir. Radikal katyon, iki proton kaybıyla nötr bir dimer vermek için başka bir radikal katyonla reaksiyona girer. Oksitlenmiş dimer radikal katyonu tekrar bir trimer oluşturmak için ortamdaki bir monomere saldırır ve polimer zinciri uzamaya başlar. Elektropolimerizasyon, oligomerin elektrolitik ortamda çözünmez hale gelinceye kadar ve de elektrot yüzeyinde çökelenene kadar birbirini izleyen belli aşamalardan geçer. Bu aşamalar kısaca ECE mekanizması olarak adlandırılan sırasıyla elektrokimyasal, kimyasal ve tekrar elektrokimyasal olaylardan oluşmaktadır (Pagani ve diğ. 1993). Elektrokimyasal polimerizasyon, bu örneklere benzer bir mekanizma ile ilerler (Şekil 2.18).

3,4-Etilendioksitiyofenin (EDOT) elektrokimyasal polimerizasyonuna ait mekanizması Şekil 2.8'de gösterilmektedir.



Şekil 2.8: EDOT'un elektrokimyasal polimerizasyon mekanizması

Elektrokimyasal polimerizasyonun kimyasal polimerizasyona göre avantajları şu şekilde verilebilir:

- ✓ Reaksiyon, oda sıcaklığında gerçekleştirilebilir.
- ✓ Homojen polimer filmler doğrudan elektrot yüzeyine birikirler.
- ✓ Film kalınlığı kontrol edilebilir.
- ✓ Polimer film oluşumu sırasında eş zamanlı olarak katkılama işlemi de yapılabilir.
- ✓ Herhangi bir saflaştırma işlemine gerek yoktur.
- ✓ Kopolimerler kolaylıkla elde edilebilir.

Elektrokimyasal polimerizasyon genellikle üç teknikten biri kullanılarak gerçekleştirilir. Bu yöntemler şu şekilde sıralanır:

- Potansiyostatik (sabit potansiyel)
- Galvanostatik (sabit akım)
- Potansiyodinamik (değişken akım ve potansiyel)

2.3.2.1 Potansiyostatik Polimerizasyon

Potansiyostatik polimerizasyon, elektroaktif monomerlerin tamamen yükseltgendiği veya indirgendiği elektrokimyasal yöntemlerden biridir. Yöntemde potansiyel zamana karşı sabitlenerek, akım ölçümü yapılmaktadır. Bu sebeple kronoamperometri tekniği adıyla da anılmaktadır. Polimerizasyon sırasında sistemden geçen toplam yük (Coulombs), elektrokimyasal reaksiyonda aktarılan elektron sayısının hesaplanmasına izin verir (Scholz 2015). Bu teknikte uygulanan potansiyel, aşırı oksidasyon veya ikincil reaksiyonlara sebebiyet vermeyecek şekilde seçilmez.

2.3.2.2 Galvanostatik Polimerizasyon

Galvanostatik polimerizasyon uygulanan sabit akımda potansiyel değişimi izlenir ve sonucunda polimer katkılı hale gelir. Bu teknik, polimerizasyon işlemi sırasında polimer filmin kalınlığının kontrol edilebilmesi, basit ve pratik olması nedeniyle oldukça avantajlıdır. Ancak, uygun bir akım seçilme yapılmazsa polimer filmin oluşumu sırasında elektrot yüzeyinde ara reaksiyonlar meydana gelmektedir.

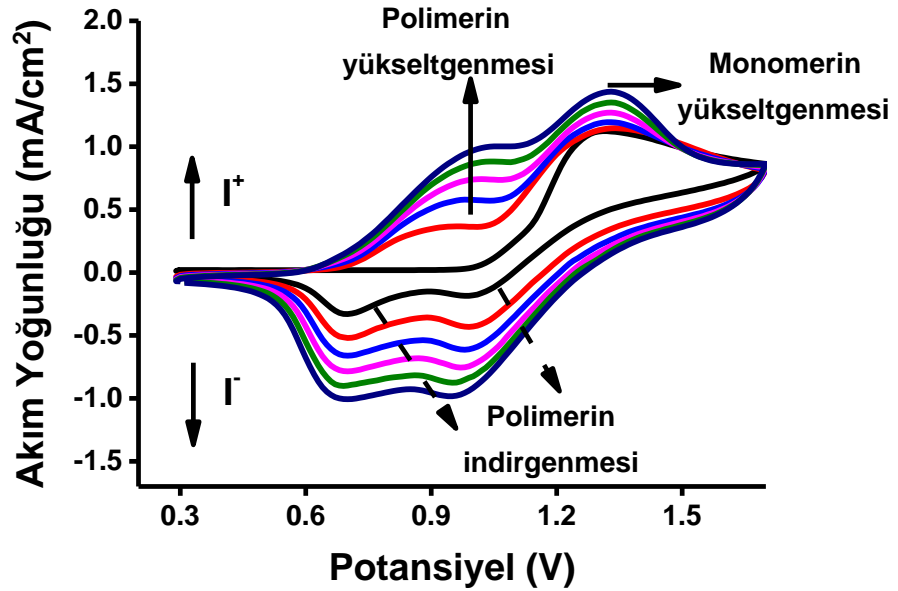
2.3.2.3 Potansiyodinamik Teknik

Elektrokimyasal polimerizasyondaki potansiyodinamik tekniği, dönüşümlü voltametri (CV) tekniğinin kullanılmasını içerir. Dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal polimerizasyon sırasındaki redoks süreçleri, elde edilen filmin iletkenliği, elektrokimyasal açıdan tersinir ve de difüzyon kontrollü olup olmadığı gibi daha birçok konular hakkında bilgi edinmemizi sağlayan oldukça kullanışlı bir tekniktir (Bard ve Faulkner 1980).

Dönüşümlü voltametri tekniğinde, üç elektrotlu bir düzenek içine yerleştirilmiş monomer, optimum çözücü-destek elektrolit sistemde belirlenen potansiyel tarama aralığında ve tarama hızında döngüsel değişikliklerine maruz bırakılır. İşlem sırasında uygulanan potansiyele karşı, çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasındaki akım ölçülür. Elde edilen bu potansiyel-akım yoğunluğu grafiğine “dönüşümlü

voltamogram” denir. İşlem sonunda çalışma elektrodu yüzeyinde iletken bir polimer film elde edilir.

Monomerin elektropolimerizasyon işlemi sırasında reaksiyon mekanizmasına bağlı olarak voltamogramda bir veya iki yükseltgenme ve indirgenme pikleri gözlemlenebilir. Polimer ise genellikle daha geniş redoks pikleri sergilemektedir. Ayrıca, polimer elektrot üzerinde biriktikçe, yükseltgenme ve indirgenmeye karşılık gelen akım yoğunluğu da artar. Bu nedenle, artan döngü sayısı ile akım yoğunluğunda gözlenen artışın, polimerizasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğinin yani elektrot üzerinde polimer filmin elde edildiğinin bir kanıtı olarak düşünülmektedir. Elektroaktif bir monomere ait dönüşümlü voltametri grafiği Şekil 2.9’da sunulmuştur.



Şekil 2.9: Elektroaktif bir monomere ait CV grafiği

Dönüşümlü voltametri, birkaç önemli parametre ile karakterize edilir. Bu parametreler sırasıyla katodik pik gerilimi (E_{p_c}), anodik pik gerilimi (E_{p_a}), katodik pik akımı (I_{p_c}) ve anodik pik akımı (I_{p_a})’dır.

Tersinir bir elektrot reaksiyonu için bazı kriterler bulunmaktadır. Bu kriterler,

- $E_{p_a} - E_{p_c} = 0.059/n$ (V) olmalı,
- $I_{p_a}/I_{p_c} = 1$ olmalı

- Pik akımı (I_p) tarama hızının karekökü doğrusal orantılı olmalı ve
- E_p , tarama hızı ile değişmemelidir.

Tersinir bir sistem için pik akımı, Randless-Sevcik eşitliği ile $I_p=(2.69 \times 10^5)n^{3/2}ACD^{1/2}v^{1/2}$ ile tanımlanır. Bu eşitlikte,

n =aktarılan elektron sayısı

A =elektrodun alanı (cm^2)

C = derişim (mol/cm^3)

D =difüzyon katsayısı (cm^2/s)

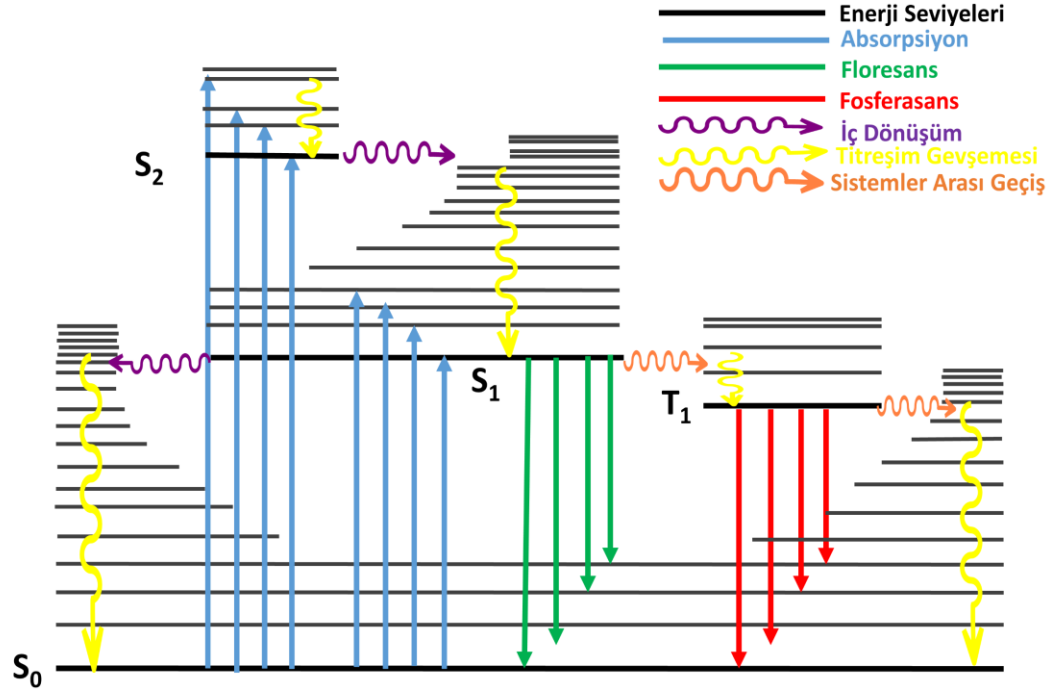
v =potansiyel tarama hızıdır (V/s)

Fick yasalarından türetilen bu eşitliğe göre, pik akımı, tarama hızının kareköküyle doğru orantılı olarak değişmektedir.

2.4 Floresans

Floresans, bir dalga boyunda ışığı emen ve ardından başka bir dalga boyunda yeniden yayan bir molekülün fiziksel özelliğini ifade eder. Floresans moleküller yüksek hassasiyet, duyarlılık ve seçicilik özelliklerinden dolayı tıp, fizik, kimya ve biyoloji alanlarının bir parçası haline gelmiştir. Sayısız kullanımları arasında, floresans probolar protein konumunu ve aktivasyonunu tespit etmek, protein kompleksi oluşumunu ve konformasyonel değişiklikleri belirlemek ve biyolojik süreçleri *in vivo* izlemek için kullanılmaktadır (Zhang ve diğ. 2012), (Suhling ve diğ. 2015).

Jablonski diyagramı, bir molekülün uyarılmış seviyelerini ve aralarında meydana gelebilecek ışınımsal ve ışınımsal olmayan geçişleri göstermek için floresans spektroskopisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu diyagram, bir molekülün foto uyarılmasından sonra meydana gelebilecek olası geçişleri görselleştirmek için güçlü bir araçtır. Tipik bir Jablonski diyagramı Şekil 2.10'da gösterilmektedir ve diyagramı oluşturan temel bileşenler ve geçişler aşağıda açıklanmaktadır.



Şekil 2.10: Enerji seviyelerini ve spektrumları temsil eden Jablonski diyagramı

Enerji Seviyeleri

Bir molekülün enerji seviyeleri diyagramında yatay siyah çizgilerle gösterilirken, elektronik seviyeler bu enerji seviyelerine göre dikey olarak düzenlenmiştir. Kalın çizgiler, daha ince çizgilerle temsil edilen daha yüksek titreşim seviyelerinin ve her elektronik durumun en düşük titreşim seviyesini temsil eder. Enerji arttıkça ve sonunda bir süreklilik oluşturdukça titreşim seviyeleri daha yakın aralıklı hale gelir.

Elektronik seviyelerin isimlendirilmesi, her durumun spin açısıl momentum konfigürasyonuna bağlıdır. Tekli durumlar (toplam spin açısıl momentumu sıfır) bir S ve üçlü durumlar (bir toplam spin açısıl momentumu) T ile gösterilir:

S_0 , molekülün singlet temel enerji seviyesidir.

S_1 , ilk uyarılmış singlet ve S_n n'inci uyarılmış singlet enerji seviyesidir.

T_1 , ilk uyarılmış triplet ve T_n n'inci uyarılmış triplet enerji seviyesidir.

Işınımsal ve Işınımsal Olmayan Geçişler

Renkli oklar, moleküler seviyeler arasında enerji aktarabilen çeşitli geçişleri temsil eder ve ışınımsal ve ışınımsal olmayan geçişler olmak üzere ikiye ayrılmıştır.

Işınımsal geçişler, enerji farkının fotonlar tarafından yayıldığı veya absorplandığı iki moleküler seviye arasındaki geçişlerdir ve Jablonski diyagramında düz oklarla gösterilir.

Işınımsal olmayan geçişler, fotonların emisyonu veya absorplanması olmadan iki moleküler durum arasındaki geçişlerdir ve dalgalı oklarla bir Jablonski diyagramında temsil edilir.

Absorpsiyon

Bir molekülün daha düşük bir elektronik seviyeden daha yüksek bir elektronik seviyeye ışınımsal geçişidir. Fotonun enerjisi, molekülün iç enerjisine dönüştürülür.

Bir molekül, Şekil 2.10'da mavi oklarla gösterilen bir fotonun absorplanmasıyla temel seviyeden daha yüksek bir seviyeye yükseltilir. Bu, 10^{-15} s'lik bir zaman diliminde gerçekleşir ve Jablonski diyagramındaki en hızlı geçişidir. Oda sıcaklığında, moleküllerin çoğu, temel durumdaki (Boltzmann dağılımı) en düşük titreşim seviyesinde olacağından, absorpsiyonun bu seviyeden başlayacağı gösterilmiştir. Bir fotonun absorpsiyonu, molekülü S_0 singlet temel durumdan, uyarılmış seviyelerin (S_1, S_2, \dots) titreşim seviyelerinden birine yükseltir. Triplet uyarılmış seviyelere (T_1, T_2, \dots) doğrudan uyarma, açısal momentumun korunumu nedeniyle mümkün değildir.

Titreşim Gevşemesi

Aynı elektronik seviye içinde daha düşük bir titreşim seviyesine ışınımsal olmayan bir geçiştir. Bir molekül, absorpsiyon yoluyla uyarılmış bir seviyeye yükseltildikten sonra, dengede olmayan bir seviyededir. Bu sebeple, kazandığı enerjiyi temel durumuna geri dönerken dağıtır. Enerjinin kaybolmasının ilk yolu titreşim gevşemesidir (turuncu oklar). Bu oklar elektronik seviyenin en düşük titreşim seviyesine ulaşılan kadar aynı molekül (molekül içi) veya çevreleyen moleküller

(moleküller arası) içindeki titreşim modlarına aşırı titreşim enerjisinin kaybedildiği yeri temsil etmektedir.

Titreşim gevşemesi, 10^{-12} - 10^{-10} saniyelik hızlı bir zaman diliminde gerçekleşir.

İç Dönüşüm

Aynı spin çokluğunun iki elektronik durumu arasında ışımsız geçiştir. Daha yüksekte yer alan singlet elektronik seviyedeki bir molekül, Şekil 2.10'da mor oklarla gösterilen daha alçakta yatan bir singlet elektronik duruma iç dönüşüme uğrayabilir. İç dönüşümün hemen ardından, elektronik seviyenin en düşük titreşim seviyesine kadar titreşim gevşemesine gelir. İç dönüşüm oranı, iki elektronik durum arasındaki enerji boşluğu ile ters orantılıdır.

Yakın aralıklı yüksek yalancı singlet uyarılmış seviyelerin ($S_3 \rightarrow S_2$, $S_2 \rightarrow S_1$ vb.) iç dönüşümü 10^{-11} ila 10^{-9} saniye arasında bir zaman diliminde ilerleyecektir.

Floresans

Aynı spin çokluğunun iki elektronik seviyesi arasındaki ışınımsal geçiştir.

$S_1 \rightarrow S_0$ ışınım geçişinden gelen foton absorpsiyonu, 10^{-10} ila 10^{-7} saniye arasında bir zaman diliminde meydana gelen ve Şekil 2.10'da yeşil oklarla gösterilen geçişler floresans ışına olarak tanımlanır.

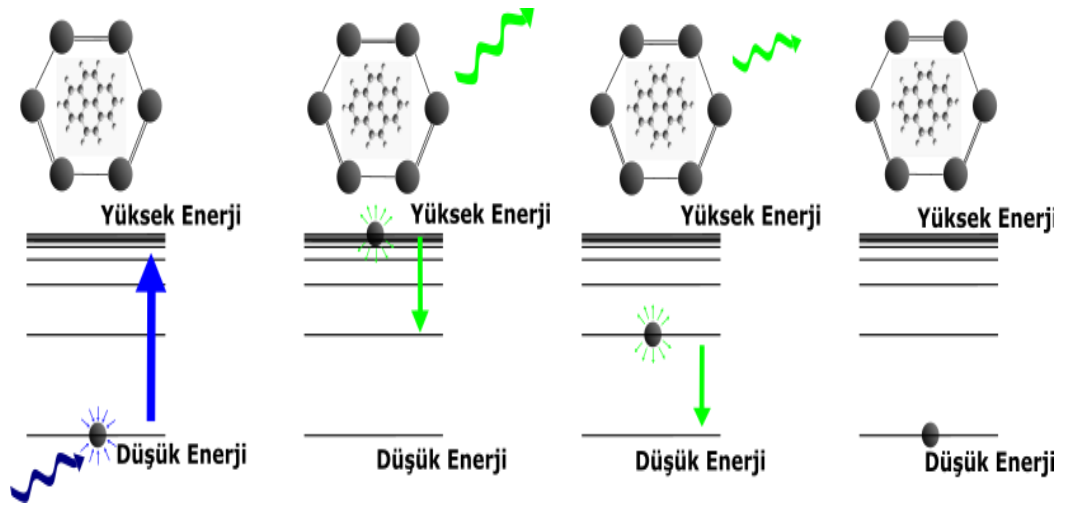
Yukarıda açıklanan hızlı titreşim gevşemesi ve iç dönüşüm işlemlerinin bir sonucu olarak, bazı istisnalar dışında, birinci elektronik uyarımlı singlet durumunun en düşük titreşim seviyesinden tekli temel durumuna kadar flüoresans meydana gelir.

Sistemler Arası Geçiş

Farklı spin çokluğunun elektronik seviyelerine ait olan iki izo enerji titreşim seviyesi arasındaki ışımsız geçiştir.

Floresans ve iç dönüşüme alternatif bir geçiş olan, Şekil 2.10'da turuncu renkli oklarla gösterilen S_1 'den T_1 seviyesine geçiş sistemidir. Bu geçiş, spin açıl momentumunun korunumu nedeniyle prensipte yasaklı geçişlerdir.

Florofor, floresans yapabilen bir moleküldür ve diğer moleküllere kıyasla ışığa belirgin bir şekilde yanıt verir. Floresein, rodamin, dansil, porfirin ve kumarin molekülleri başlıca floroforlar arasında yer almaktadır. Bu grupları yapılarında bulunduran iletken polimer OLED, sensör ve güneş pilleri gibi birçok uygulamada yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bir molekülün floresans özelliği Şekil 2.11'de verilmiştir.



Şekil 2.11: Bir moleküldeki floresan özelliğinin şematik gösterimi

Temel durumda, florofor nispeten düşük enerjili, kararlı bir konfigürasyondadır ve floresans değildir. Bir uyarma ışığı fotonu florofora çarptığında, molekül ışık enerjisini emebilir. Enerji yeterli olduğunda, molekül uyarılmış durum denilen daha yüksek bir enerjili durumuna çıkar. Bu süreç 'eksitasyon' olarak adlandırılmaktadır. Florofor, yüksek enerji konfigürasyonunda kararsız olduğundan, yarı kararlı olan daha düşük enerjili uyarılmış duruma geçer. Floroforun uyarılmış halin ömür süresinin uzunluğu, 10^{-15} ila 10^{-9} saniye aralığındadır. Daha sonra, florofor yarı kararlı uyarılmış durumdan temel duruma tekrar geri döner.

2.5 İletken Polimerlerin Karakterizasyonu

Polimer karakterizasyonu için kullanılan standart teknikler tüm iletken polimerlere uygulanmaz, çünkü yüksek orandaki konjuge sistemi yaygın olarak kullanılan çözücülerde çözünürlük problemi yaratmaktadır. Bu nedenle, iletken polimerleri karakterize etmek için kullanılan çeşitli analitik teknikler vardır.

İletken polimerlerin elektrokimyasal karakterizasyonu dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak yapılmaktadır (Chicart ve diğ 1992). Optiksel karakterizasyon ise UV-vis spektrometre ile gerçekleştirilmektedir. FT-IR spektroskopisi, polimerik malzemelerin yapısal karakterizasyonu hakkında bilgiler sunmaktadır. Bu analiz yöntemi, fonksiyonel grupları ayırt etme, spesifik polimer sistemlerini tanımlama ve hızlı ve düşük maliyeti olması sebebiyle tercih edilmektedir. Bunun yanında, polimerlerin ısı davranışları diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA) ile belirlenmektedir. İletken polimer filminin yüzey morfolojisi ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile analiz edilmektedir.

2.6 İletken Polimerlerin Kullanım Alanları

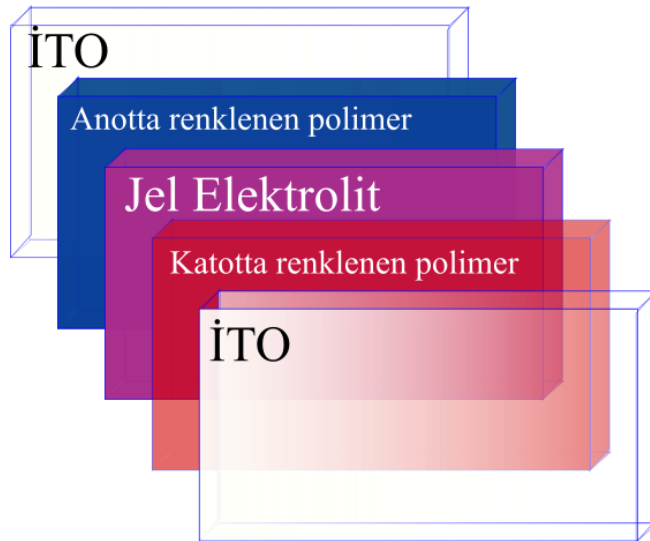
Esneklik ve hafiflik ile birleşen yüksek elektriksel iletkenlik, iletken polimerleri son yıllarda yoğun bir çalışmanın ilgi odağı haline gelmiştir. Bu üstün özellikleri nedeniyle iletken polimerler hem akademide hem de endüstride yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Bunlar arasında iletken polimerlerin en önemli uygulama alanları ise elektrokromik cihazlar (ECD), sensörler, ışık yayan organik diyotlar (OLED), organik güneş pilleri (OSC) ve organik alan etkili transistörler (OFET)'dir (Burroughes ve diğ. 1990), (Kulkarni ve diğ. 2004), (Sahmetlioglu ve diğ. 2006), (Zhang ve diğ. 2009), (Ayranci ve diğ. 2015), (Soganci ve diğ. 2016), (Guzel ve diğ. 2018), (Ghorbani Zamani ve diğ. 2019).

Bu tez kapsamında, iletken polimerin elektrokromik cihaz ve biyosensör tasarımları üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

2.6.1 Elektrokromik Cihazlar

Elektrokromizm, uygulanan potansiyel üzerine malzemenin tersinir renk değişimi olarak tanımlanmaktadır (Sahin ve diğ. 2006). Redoks durumunda malzeme, görünür bölgede farklı elektronik absorpsiyon bandları sergilemektedir. Bir malzemenin renk değişimi, şeffaf ve renkli bir durum arasında veya multikromizm olarak adlandırılan iki veya daha fazla renkli durum arasında olabilir. Elektrokromik malzemelerin üstün fiziksel ve kimyasal özellikleri, ticari açıdan bu malzeme tabanlı cihazların geliştirilmesine katkı sağlamıştır. Elektrokromik cihazlar otomobil endüstrisinde araba dikiz aynaları ile açılır-kapanır tavanlarda; akıllı pencere olarak mimari alanlarda ve kamuflaj malzemeleri olarak askeri uygulamalarda oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (De Paoli ve diğ. 2002).

Elektrokromik cihaz, redoks çifti olarak elektrokromik malzemelerin kullanıldığı bir elektrokimyasal hücredir. Bu cihazlar genel olarak sandviç yapı olarak tarif edilen anot ve katot iki elektrot ve bunlar arasına sürülen jel elektrolit tabakadan oluşmaktadır. Kullanılan elektrotların her ikisi de redoks reaksiyonu ile renklendirilebilir veya kullanım seçimine bağlı olarak elektrotlardan sadece biri renklendirilebilir. Cihaza bir potansiyel uygulandığında, elektrik alan etkisi ile jel elektrolitten gelen iyonlar elektrokromik tabaka içine girerek cihazda renklenmeye neden olmaktadır (Syrrakou ve diğ. 2006). Elektrokromik cihazın yapısını gösteren örnek Şekil 2.12’de verilmiştir.



Şekil 2.12: Elektrokromik cihazın yapısı

Yüksek performanslı elektrokromik cihazlar için gerekli parametreler şunlardır:

- $\text{cm}^2 \text{C}^{-1}$ olarak ifade edilen ve rengini değiştirmek için malzemeye enjekte edilen yük ile ilişkili yüksek elektrokromik verimlilik,
- hızlı tepki süresi,
- iyi kararlılık,
- yüksek optik kontrast,
- açık devre potansiyeli koşulları altında renk kararlılığı olarak tanımlanan uzun süreli optik hafıza ve
- renk verimliliğidir.

2.6.2 Biyosensörler

Biyosensörler, biyobileşen ve dönüştürücünün bir kombinasyonu olarak düşünülmektedir. İletken polimerler biyosensör için en ideal dönüştürücülerden biri olarak karşımıza çıkmaktadır. Kolay hazırlanmaları ve elektrot yüzeyinde doğrudan biriktirilmeleri nedeniyle biyosensörlerin mimarisinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Cosnier 2003). Bir biyosensörün temel görevi, biyolojik bir olayı elektrik sinyaline dönüştürmektir.

Biyosensör, biyolojik maddelerin tespiti için kullanılan analitik bir cihazdır. Bir biyosensör oluşumunda ilk aşama, monomerin dönüşümlü voltametri tekniğiyle grafit elektrot üzerinde kaplanmasıyla gerçekleşmektedir. Polimerin elektrot yüzeyine kaplanmasından sonra ikinci aşama enzim immobilizasyonudur. Modifiye bir elektrot yüzeyine etkin enzim immobilizasyonu, sensör çalışmalarında oldukça önem arz etmektedir. Bir enzimin immobilizasyonu kovalent bağlanma, fiziksel adsorpsiyon, çapraz bağlanma ve matrikste tutuklanma gibi farklı tekniklerle sağlanabilir. İletken polimerler sahip oldukları güçlü biyomoleküler etkileşimler ve maliyet etkinliği gibi avantajlarından dolayı, enzimi elektrot yüzeyine dahil etmek için biyosensör çalışmalarında kullanılmaktadır (Demirci ve diğ. 2012).

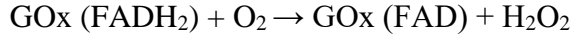
Glukoz oksidaz (GOD), glukozu karşı göstermiş olduğu yüksek seçicilik ve kararlılık sebebiyle biyosensör çalışmalarında sıklıkla kullanılan bir enzimdir. GOD

enzimi, glukozun glukonik aside oksidasyonunu katalize etmektedir. Bu reaksiyon sırasında GOD enzimi FAD (flavin adenin dinükleotit) koenzimine ihtiyaç duymaktadır.

Biyokatalitik reaksiyon, enzimin indirgenmiş formunu (FADH₂) vermek için glukoz ile reaksiyona girerek enzimdeki flavin grubunun (FAD) indirgenmesini içerir:

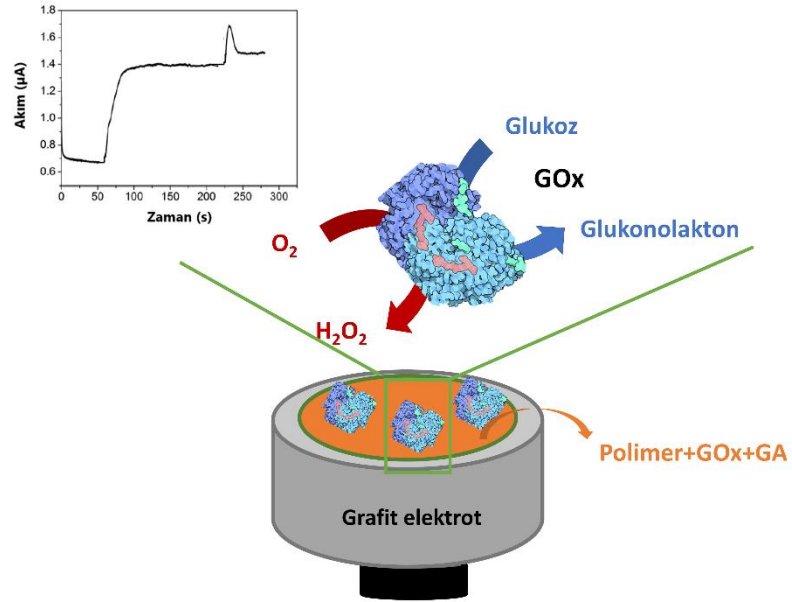


GOx (FAD) enziminin oksitlenmiş formunu yeniden oluşturmak için flavinin moleküler oksijen ile yeniden oksitlenir.



Oksijen tüketimi, elektrokimyasal indirgeme ile amperometrik olarak tayin edilmektedir.

Glukoz biyosensörün yapısı ve çalışma prensibinin şematik gösterimi Şekil 2.13'te verilmiştir.



Şekil 2.13: Glukoz biyosensörü yapısı ve çalışma mekanizması

İdeal bir biyosensörün sahip olması gereken özellikleri şunlardır:

- Uzun süreli kararlılık,
- Geniş aralıkta doğrusal yanıt,
- Kısa yanıt süresi,
- Uzun ömürlülük,
- Yüksek seçicilik ve
- Düşük tayin sınırıdır.

3. MATERYAL VE METOD

3.1 MATERYAL

3.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalarda kullanılan tüm kimyasal maddeler analitik saflıktadır.

Monomerlerin sentezi ve karakterizasyonu sırasında; 3-Amino-9-etilkarbazol (Sigma-Aldrich), amonyak (Sigma-Aldrich), aseton (Carlo Erba), asetonitril (ACN; Sigma-Aldrich), dimetil sülfoksit (DMSO; Merck), dötero dimetil sülfoksit (DMSO-*d*₆; Sigma-Aldrich), etanol (Sigma-Aldrich), floresein (Alfa Aesar), fenolftalein (Carlo Erba), fenol kırmızısı (Merck), n-heksan (Sigma-Aldrich), 2-hidroksi karbazol (Alfa Aesar), 8-hidroksikinolin (Alfa Aesar), hidroklorik asit (Sigma-Aldrich), 9H-karbazol-9-etanol (Alfa Aesar), p-fenilendiamin (Alfa Aesar), kloroform (1-pirenemetilamin hidroklorit; Sigma-Aldrich), Reaktif Sarı 160 (Alfa Chemistry), tetrahidrofuran (THF; Sigma-Aldrich), sodyum hidrojen karbonat (NaHCO₃; Sigma-Aldrich), sodyum hidroksit (NaOH; Tekkim), ve Siyanürik klorür (2,4,6-trikloro-1,3,5-triazine; Merck), Umbelliferon (Sigma-Aldrich) temin edildikleri şekilde doğrudan kullanılmıştır.

Monomerlerin elektropolimerleştirilmesi, onlardan elde edilen polimerlerin ve tasarlanan elektrokromik cihazların özelliklerinin incelenmesinde; boron trifluorit dietil eterat (BFEE), diklorometan (DCM), lityum perklorat (LiClO₄), tetrabütülamonyum hekzaflorofosfat (TBAPF₆), propilen karbonat (PC), poli(metilmetakrilat) (PMMA) Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiş olup herhangi bir saflaştırma uygulanmadan kullanılmıştır.

Biyosensör çalışmasında ise; Glukoz oksidaz (GOx, *Aspergillus niger*. 200 U/mg), β-D-Glukoz (%64) ve Glutaraldehit (GA, %25) Sigma-Aldrich firmasından satın alınmıştır.

3.1.2 Kullanılan Alet ve Cihazlar

3.1.2.1 Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (¹H-NMR)

Sentezlenen monomerlerin ¹H-NMR spektrumları Varian VNMRJ 400 model NMR spektrometresi ile TMS iç referansı kullanılarak kaydedilmiştir. Analiz işlemi sırasında, dötero dimetil sülfoksit (DMSO-*d*₆) ve dötero kloroform (CDCl₃-*d*) çözücüleri kullanılmıştır. Spektrumundaki kayma değerleri (δ) ppm cinsinden verilmiştir.

3.1.2.2 Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FT-IR)

Sentezlenen monomerlerin ve elektrokimyasal polimerizasyonla İTO elektrot üzerinde elde edilen polimerlerin FT-IR spektrumları, Attenuated Total Reflection (ATR) aksesuarına sahip Perkin Elmer Spectrum Two DTGS model FT-IR cihazı ile kaydedilmiştir. Spektrumlar 4000-500 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında alınmıştır.

3.1.2.3 Erime Noktası Tayin Cihazı

Sentezlenen monomerlerin erime noktaları Stuart SMP10 model erime noktası cihazıyla belirlenmiştir.

3.1.2.4 Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskopisi (FESEM)

İTO elektrot üzerinde sentezlenen polimer filmlerin yüzey morfolojileri Carl Zeiss marka EVO LS10 model FESEM cihazı ile incelenmiştir.

3.1.2.5 Floresans Spektrofotometresi

Monomerlerin ve onlardan elde edilen polimerlerin floresans spektrumları Varian Cary Eclipse marka floresans spektrofotometresiyle kaydedilmiştir.

3.1.2.6 Potansiyostat ve Galvanostat

Monomerlerin elektropolimerizasyonu ve onlardan elde edilen polimerlerin karakterizasyonu sırasında Iviumstat Potansiyostat-Galvanostat cihazı kullanılmıştır.

3.1.2.7 UV-Vis Spektrofotometre

İTO elektrot üzerinde elektrokimyasal polimerizasyonla elde edilen polimerlerin ve tasarlanan elektrokromik cihazların optik özelliklerinin analizi için yapılan spektroeletrokimyasal çalışmalarda, Agilent 8453 model UV-vis spektrofotometre Iviumstat Potansiyostat-Galvanostat cihazı ile eş zamanlı olarak kullanılmıştır.

3.1.2.8 Kolorimetri

Polimer filmlerin kolorimetrik ölçümleri Konica-Minolta CS-100 spektrofotometre ile gerçekleştirilmiştir.

3.2 METOD

3.2.1 Monomerlerin Sentezi

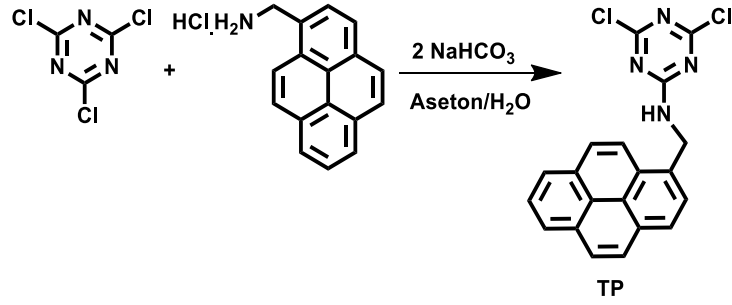
3.2.1.1 TP2C Sentezi

‘TP2C’ kodlu monomerin sentezi 2 basamakta gerçekleşmektedir.

3.2.1.1.1 TP'nin Sentezi

2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin (0.184 g, 1.0×10^{-3} mol) 10 mL aseton içinde çözüldü. NaHCO₃ (0.084 g, 1.0×10^{-3} mol) 5 mL su içinde çözümlenerek karışıma ilave

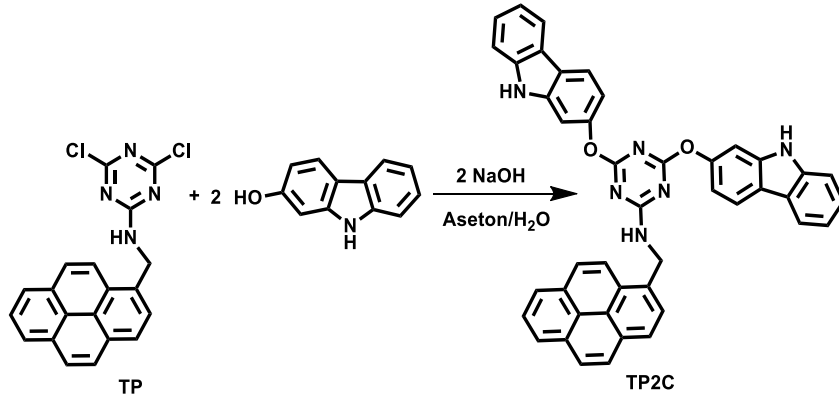
edildi. 1-pirenemetilamin hidroklorür (0.267 g , $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$) ve NaHCO_3 (0.084 g , $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$) 30 mL aseton /su (2:1, v/v) içinde çözüldü ve damla damla reaksiyon karışımına ilave edildi. Karışım 0°C ile 5°C arasında 4 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon süresince $\text{pH}=6-7$ arasında tutuldu. 4 saatin sonunda reaksiyon karışımına 15 mL soğuk su eklendi ve elde edilen katı madde süzüldü. Madde önce su ve sonra az miktarda soğuk aseton ile yıkandı. Sarı renkteki ürünün verimi %45, erime noktası ise 190°C 'dir. TP'nin sentez şeması Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1: TP'nin sentez şeması

3.2.1.1.2 TP2C'nin Sentezi

4,6-dikloro-2-pirenetilamin-1,3,5-triazin (TP) (0.189 g , $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$) 15 mL aseton içinde çözüldü. 2-hidroksikarbazol (0.183 g , $1 \times 10^{-3} \text{ mol}$) ve NaOH (0.04 g , $1 \times 10^{-3} \text{ mol}$) 5 mL aseton/su (4:1, v/v) içinde çözümlenerek reaksiyon karışımına damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı önce $30-35^\circ\text{C}$ 'da 4 saat ve daha sonra geri soğutucu altında sıcaklık $60-65^\circ\text{C}$ olacak şekilde 1 gece boyunca kaynatıldı. Daha sonra karışım oda sıcaklığına getirildi. Elde edilen çökelek süzüldü, önce soğuk su ve sonra az miktarda aseton ile yıkandı. Krem renkteki ürünün verimi %60, erime noktası ise 280°C 'dir. TP2C kodlu monomere ait sentez şeması Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



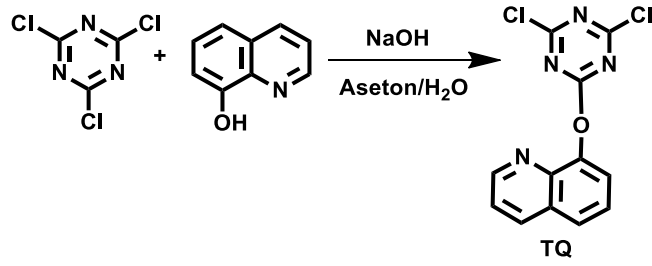
Şekil 3.2: TP2C'nin sentez şeması

3.2.1.2 TQ2C Sentezi

'TQ2C' kodlu monomerin sentezi 2 basamakta gerçekleşmektedir.

3.2.1.2.1 TQ'nun Sentezi

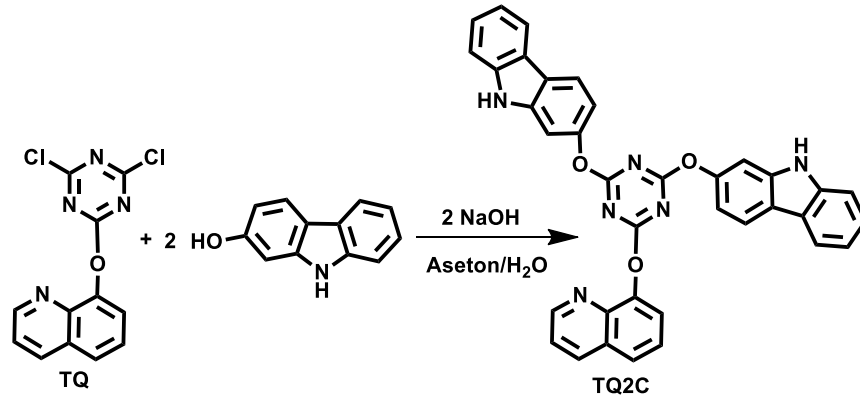
2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin (0.184 g, 1.0×10^{-3} mol) 6 mL aseton içinde çözüldü. Üzerine 8-hidroksikinolin (0.145 g, 1×10^{-3} mol) ve NaOH (0.04 g, 1×10^{-3} mol) 5 mL aseton/su (4:1, v/v) içinde çözülerek reaksiyon karışımına damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı 0°C ile 5°C arasında 1 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon süresince pH=6-7 arasında tutuldu. Daha sonra karışıma 10 mL soğuk su ilave edildi ve oluşan çökelek süzüldü. Çökelek birkaç kez soğuk suyla ve bir kez az miktarda soğuk aseton/su karışımı (1:2, v/v) ile yıkandı. Ürün desikatörde kurutulduktan sonra, n-heksan/aseton (1:1, v/v) içinde yeniden kristalendirildi. Krem renkteki ürünün verimi %75, erime noktası ise 199-200°C'dir. TQ'nun sentez şeması Şekil 3.3'te gösterilmiştir.



Şekil 3.3: TQ'nun sentez şeması

3.2.1.2.2 TQ2C'nin Sentezi

8-((4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-il) oksi) kinolin (TQ) (0.293 g, 1×10^{-3} mol) 20 mL aseton içinde çözüldü. 2-hidroksikarbazol (0.366 g, 2×10^{-3} mol) 20 mL aseton içinde çözümlenerek ilave edildi. Son olarak NaOH (0.08 g, 2×10^{-3} mol) 5 mL aseton/su (4:1, v/v) içinde çözümlenerek reaksiyon karışımına damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı önce 30-35°C'da 4 saat ve daha sonra geri soğutucu altında sıcaklık 60-65°C olacak şekilde 1 gece boyunca kaynatıldı. Daha sonra karışım oda sıcaklığına getirildi. Elde edilen çökelek süzüldü, önce soğuk su ve sonra az miktarda aseton ile yıkandı. Kremsi-beyaz renkteki ürünün verimi %70, erime noktası ise 299-300°C'dir. TQ2C kodlu monomere ait sentez şeması Şekil 3.4'te gösterilmiştir.



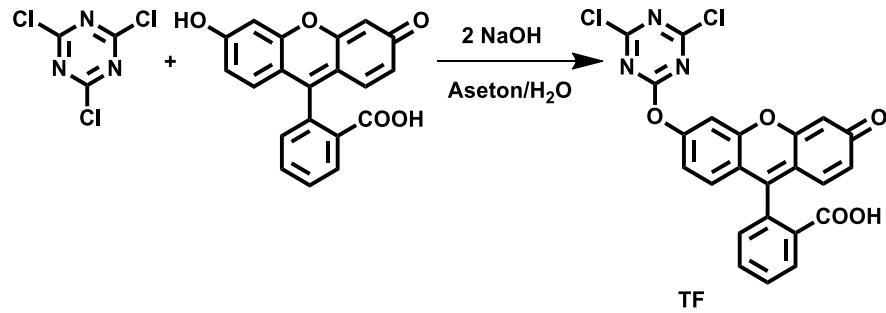
Şekil 3.4: TQ2C'nun sentez şeması

3.2.1.3 TF2C Sentezi

'TF2C' kodlu monomerin sentezi 2 basamakta gerçekleşmektedir.

3.2.1.3.1 TF'nin Sentezi

2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin (0.184 g , $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$) 10 mL aseton içinde çözüldü. Floresein (0.333 g , $1 \times 10^{-3} \text{ mol}$) ve NaOH (0.08 g , $2 \times 10^{-3} \text{ mol}$) 10 mL aseton/su (4:1, v/v) içinde çözülerek reaksiyon karışımına damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı 0°C ile 5°C arasında 4 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon süresince pH=6-7 arasında tutuldu. Reaksiyonun sonunda karışım hafif soğuk asidik su içine döküldü ve elde edilen çökelek süzüldü. Çökelek birkaç kez su ile yıkandıktan sonra desikatörde kurutuldu. Kiremit renkteki ürünün verimi %72, erime noktası ise 190°C 'dir. TF'nin sentez şeması Şekil 3.5'te gösterilmiştir.

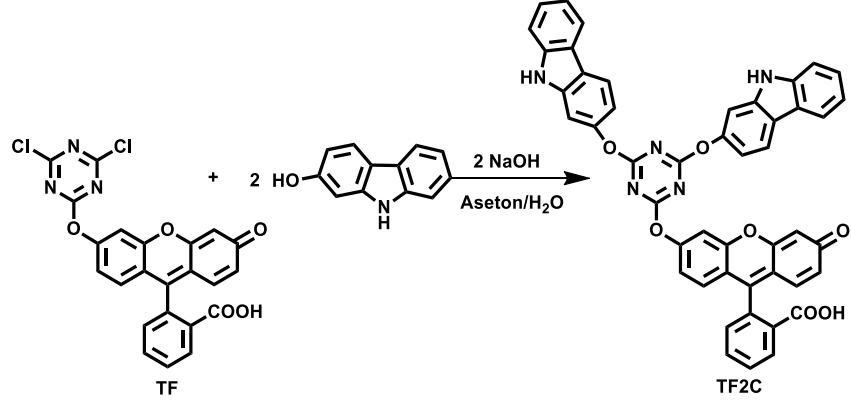


Şekil 3.5: TF'nin sentez şeması

3.2.1.3.2 TF2C'nin Sentezi

2- (6- ((4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-il) oksi) -3-okso-3H-ksanten-9-il) benzoik asit (TF) (0.240 g , $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$) 20 mL aseton içinde çözüldü. 2-hidroksikarbazol (0.183 g , $2 \times 10^{-3} \text{ mol}$) 20 mL aseton içinde çözülerek ilave edildi. Son olarak NaOH (0.08 g , $2 \times 10^{-3} \text{ mol}$) 5 mL aseton/ su (4:1, v/v) içinde çözülerek reaksiyon karışımına damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı önce $30-35^\circ\text{C}$ 'da 4 saat ve daha sonra geri soğutucu altında sıcaklık $60-65^\circ\text{C}$ olacak şekilde 1 gece boyunca kaynatıldı. Daha sonra karışım oda sıcaklığına getirildi. Elde edilen çökelek süzüldü, önce soğuk su ve

sonra az miktarda aseton ile yıkandı. Açık kahverengi renkteki ürünün verimi %75, erime noktası ise 282-283°C'dir. TF2C kodlu monomere ait sentez şeması Şekil 3.6'da gösterilmiştir.



Şekil 3.6: TF2C'nin sentez şeması

3.2.1.4 TQ2Cz Sentezi

'TQ2C' kodlu monomerin sentezi 2 basamakta gerçekleşmektedir.

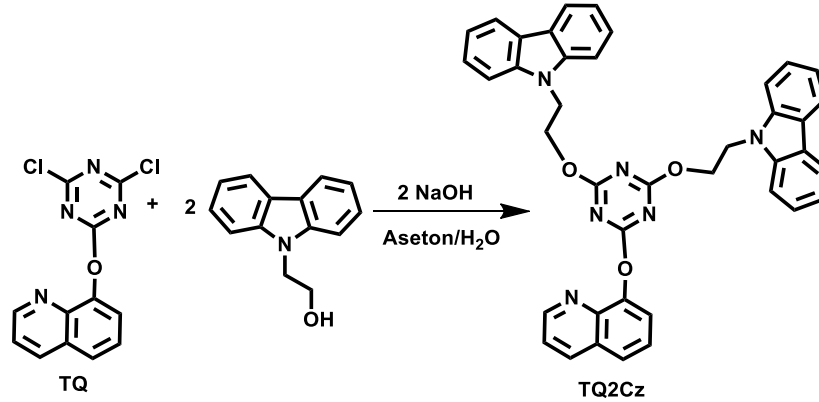
3.2.1.4.1 TQ'nun Sentezi

TQ'nun sentez basamağı yukarıda anlatılan prosedürün aynısıdır.

3.2.1.4.2 TQ2Cz'nin Sentezi

8-((4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-il) oksi) kinolin (TQ) (0.293 g, 1×10^{-3} mol) 20 mL aseton içinde çözüldü. 9H-Karbazol-9-ethanol (0.587 g, 2×10^{-3} mol) 10 mL aseton ve NaOH (0.08 g, 2×10^{-3} mol) içerisinde çözülerek reaksiyon karışımına damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı önce 30-35°C'da 4 saat ve daha sonra geri soğutucu altında sıcaklık 60-65°C olacak şekilde 2 gece boyunca kaynatıldı. Daha sonra karışım oda sıcaklığına getirildi. Çözücü döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen madde su içinde süspansiyon edildi. Karışım diklorometan (CH₂Cl₂) (3x50 mL) ile ekstrakte edildi. Organik faz tuzlu su (tuz çözeltisi) ve su ile yıkandıktan

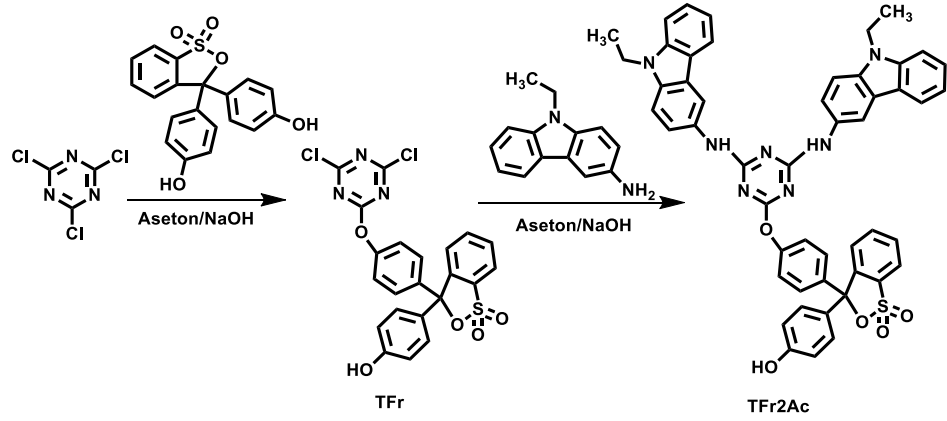
sonra susuz MgSO₄ kurutuldu. Turuncu renkteki ürünün verimi %55, erime noktası ise 151-152°C'dir. TQ2Cz kodlu monomere ait sentez şeması sentezi Şekil 3.7'de gösterilmiştir.



Şekil 3.7: TQ2Cz'nin sentez şeması

3.2.1.5 TFr2Ac Sentezi

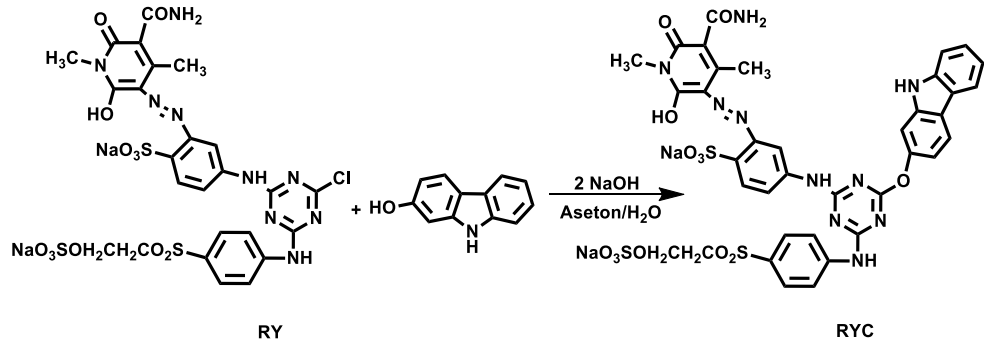
2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin (0.184 g, 1.0×10^{-3} mol) 5 mL aseton içinde çözüldü. NaOH (0.04 g, 1.0×10^{-3} mol) 2 mL su içinde çözülerek triazin karışımına ilave edildi. Fenol kırmızısı (0.354 g, 1.0×10^{-3} mol) 35 mL aseton içinde çözüldü ve damla damla reaksiyon karışımına ilave edildi. Karışım 0-5°C arasında 6 saat boyunca karıştırıldı. Ortama 18 mL daha soğuk saf su ilave edildi. Reaksiyon süresince pH=6-7 arasında tutuldu. 6. saatin sonunda turuncu renkli reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 1 saat daha karıştırıldı. Daha sonra 3-Amino-9-etilkarbazol (0.463 g, 2.0×10^{-3} mol) 6 mL aseton içinde çözülerek reaksiyon karışımına damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı sıcaklık 60-65°C olacak şekilde geri soğutucu altında 3 gün boyunca kaynatıldı. 3. Günün sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına getirildi. Çözücü, su trombu yardımıyla tamamen uçurulmuştur. Elde edilen çökelek etil alkol içerisinde kristallendirilmiştir. Kahverengi-yeşil renkteki ürünün verimi %55, erime noktası ise 255°C'dir. TFr2Ac kodlu monomere ait sentez şeması Şekil 3.8'de gösterilmiştir.



Şekil 3.8: TFr2Ac'nin sentez şeması

3.2.1.6 RYC Sentezi

Reaktif Sarı 160 (RY) (0.25 g , $3.056 \times 10^{-4} \text{ mol}$) maddesi 2 mL su içinde çözüldü ve karışım içine NaOH (k) (0.012 g , $3.056 \times 10^{-4} \text{ mol}$) eklendi. 2-hidroksikarbazol (0.057 g , $3.056 \times 10^{-4} \text{ mol}$) 2 mL aseton içinde çözülerek reaksiyon karışımına damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı $0-5^\circ\text{C}$ arasında 1 saat, sonra $30-35^\circ\text{C}$ 'da 6 saat ve son olarak geri soğutucu altında sıcaklık $60-65^\circ\text{C}$ olacak şekilde 3 gece boyunca kaynatıldı. $3.$ gün sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına getirildi. Su trombu yardımıyla çözücü tamamen uçurulmuştur. Elde edilen çökelek etil alkol içerisinde kristallendirilmiştir. Sarı-turuncu renkteki ürünün verimi $\%82$, erime noktası ise $>350^\circ\text{C}$ 'dir. RYC kodlu monomere ait sentez şeması Şekil 3.9'da gösterilmiştir.



Şekil 3.9: RYC'nin sentez şeması

3.2.1.7 TPCFd Sentezi

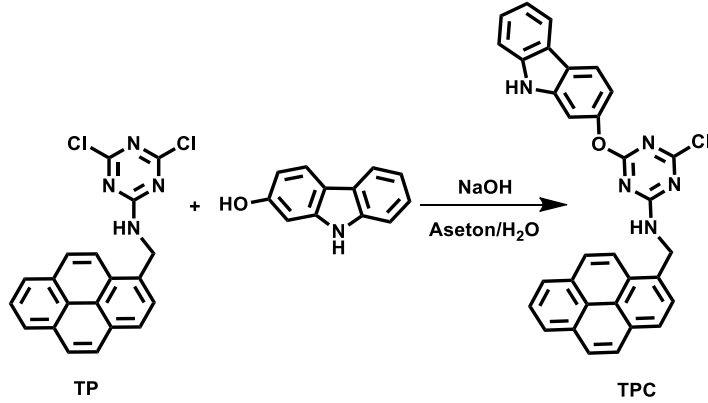
'TPCFd' kodlu monomerin sentezi 3 basamakta gerçekleşmektedir.

3.2.1.7.1 TP'nin Sentezi

TP'nin sentez basamağı yukarıda anlatılan prosedürün aynısıdır.

3.2.1.7.2 TPC'nin Sentezi

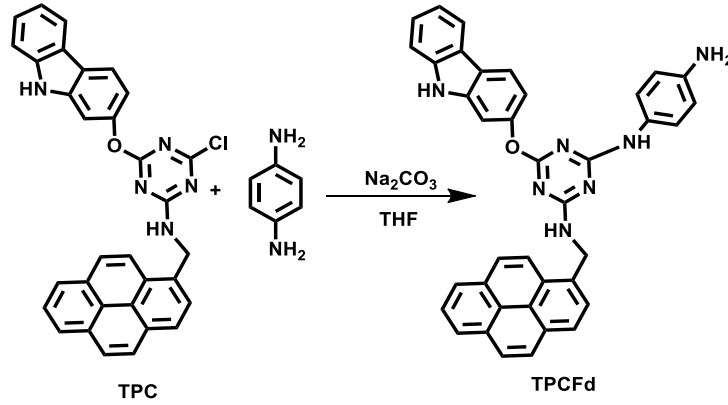
4-((9H-karbazol-2-il) oksil)-6-kloro-N-(piren-1-ilmetil)-1,3,5-triazin-2-amin (TP) (0.379 g, 9.994×10^{-4} mol) maddesi 25 mL aseton içinde çözüldü. 2-hidroksikarbazol (0.183 g, 9.994×10^{-4} mol) ve NaOH (0.04 g, 9.994×10^{-4} mol) 5 mL aseton/su (4:1, v/v) içinde çözüldü ve damla damla reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon karışımı 30-35°C'da 4 gün boyunca karıştırıldı. 4. günün sonunda karışıma saf soğuk su eklendi ve elde edilen çökelek süzüldü. Çökelek önce soğuk su, sonra aseton/su (1:1, v/v) ile yıkandı. Kremsi-beyaz renkteki ürünün verimi %50, erime noktası ise 268-270°C'dir. TPC kodlu monomere ait sentez şeması Şekil 3.10'da gösterilmiştir.



Şekil 3.10: TPC'nin sentez şeması

3.2.1.7.3 TPCFd'nin Sentezi

p-fenilendiamin (0.06 g, 4.939×10^{-4} mol) maddesi 4 mL THF içinde çözüldü. NaHCO_3 (0.04 g, 4.939×10^{-4} mol) katı halde p-fenilendiamin çözeltisi içine eklendi. TPC kodunu verdiğim 4-((9H-karbazol-2-il)oksi)-6-kloro-N-(piren-1-ilmetil)-1,3,5-triazin-2-amin (0.259 g, 4.9392×10^{-4} mol) maddesi THF 15 mL içinde çözümlenerek reaksiyon karışımına damla damla ilave edildi. Reaksiyon 4 gün boyunca 65°C kaynatıldı. 4. günün sonunda çözücü su trombu ile tamamen uçuruldu. Elde edilen madde CH_2Cl_2 (30 mL) ve su (3x50 mL) sisteminde ekstrakte edildi. Organik faz susuz MgSO_4 üzerinde kurutuldu. Çözücüsü düşük basınç altında uçurulduktan sonra elde edilen katı, CH_2Cl_2 içerisinde kristallendirilmiştir. Grimsi renkteki ürünün verimi %45, erime noktası ise 220°C 'dir. TPCFd kodlu monomere ait sentez şeması sentezi Şekil 3.11'de gösterilmiştir.



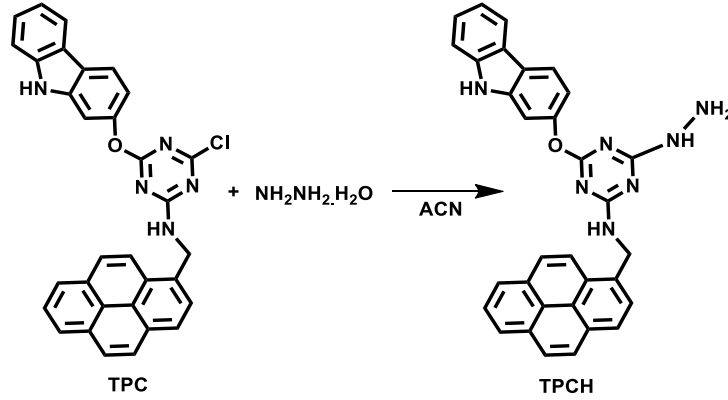
Şekil 3.11: TPCFd'nin sentez şeması

3.2.1.8 TPCH Sentezi

'TPCH' kodlu monomerin sentezi 3 basamakta gerçekleşmektedir. TPC'nin sentez basamakları yukarıda anlatılan prosedürlerin aynısıdır.

4-((9H-karbazol-2-il)oksi)-6-kloro-N-(piren-1-ilmetil)-1,3,5-triazin-2-amin (TP) (0.525 g, 1.0×10^{-4} mol) maddesi 20 mL ACN içinde çözüldü. Hidrazin hidrat mono hidrat (0.05 g, 1.0×10^{-4} mol) reaksiyon karışımına içerisine damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı $30-35^\circ\text{C}$ 'da 6 saat ve sonra geri soğutucu altında sıcaklık 85°C olacak şekilde 4 gece boyunca kaynatıldı. 4. gün sonunda reaksiyon oda

sıcaklığına getirildi. Elde edilen çökelek süzüldü. Süzüntünün pH'ı 7 olana kadar çökelek bol miktarda su ile yıkandı. Açık kahverengi turuncu renkteki ürünün verimi %55, erime noktası ise 350°C'dir. TPCH monomerine ait sentez şeması Şekil 3.12'de gösterilmiştir.



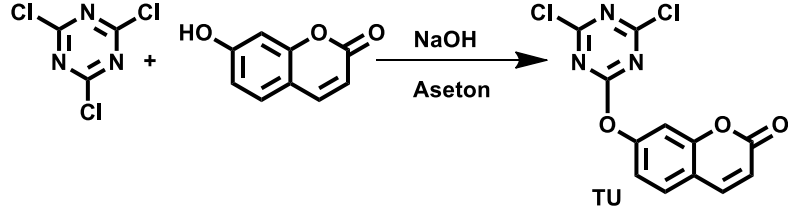
Şekil 3.12: TPCH'in sentez şeması

3.2.1.9 TUPhCz Sentezi

'TUPhCz' kodlu monomerin sentezi 3 basamakta gerçekleşmektedir.

3.2.1.9.1 TU'nun Sentezi

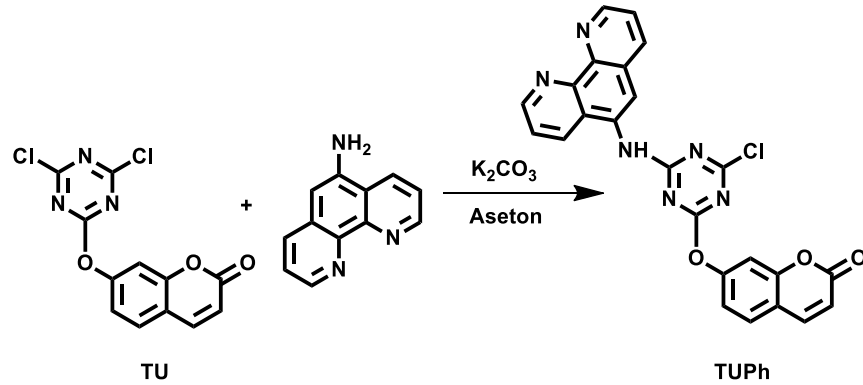
2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin (0.184 g, 1.0×10^{-3} mol) 5 mL aseton içinde çözüldü. Bir beher içinde Umbelliferon (0.162 g, 1.0×10^{-3} mol) 15 mL aseton içinde çözülerek damla damla triazin karışıma ilave edildi. %10'luk NaOH çözeltisi hazırlandı ve reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon karışımı 0-5°C arasında 4 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon süresince pH=5'te tutuldu. 4 saatin sonunda karışım süzüldü. Beyaz renkteki çökelek önce bol miktarda soğuk su ve sonra 20 mL aseton/su (1:1 v/v) ile yıkandı. Daha sonra çökelek etil alkol içinde kristallendirildi. Beyaz renkteki ürünün verimi %80, erime noktası ise 270°C'dir. TU kodlu monomere ait sentez şeması sentezi Şekil 3.13'te gösterilmiştir.



Şekil 3.13: TU'nun sentez şeması

3.2.1.9.2 TUPh'ın Sentezi

7-((4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-il) oksi)-kumarin (TU) (0.1650 g , $5.321 \times 10^{-4} \text{ mol}$) maddesi 20 mL aseton içinde çözüldü. K_2CO_3 (0.036 g , $2.660 \times 10^{-4} \text{ mol}$) katı şekilde TU karışımına ilave edildi. 1,10-Fenantrolin-5-amin (0.1038 g , $5.321 \times 10^{-4} \text{ mol}$) 10 mL aseton içinde çözülerek damla damla reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon karışımı bir gün boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon sonlandırıldı. Elde edilen çökelek süzüldü ve bol miktarda saf su ile yıkandı. Krem renkteki ürünün verimi %73, erime noktası ise 185°C 'dir. TUPh kodlu monomere ait sentez şeması sentezi Şekil 3.14'te gösterilmiştir.

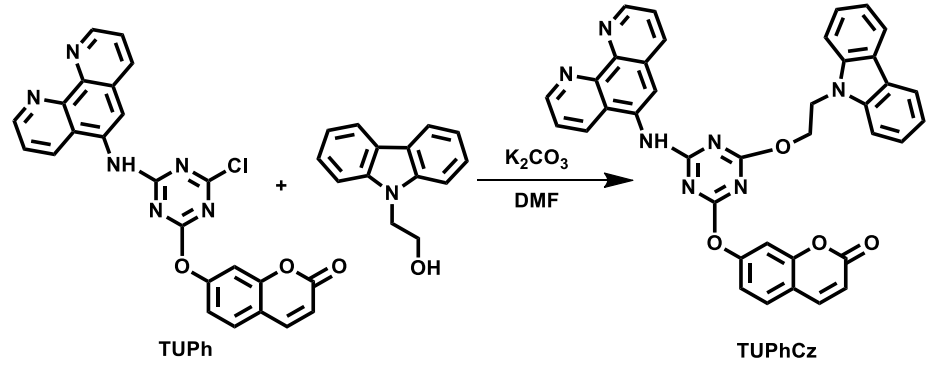


Şekil 3.14: TUPh'ın sentez şeması

3.2.1.9.3 TUPhCz'nin Sentezi

7-((4-((1,10-fenantrolin-5-il) amino)-6-kloro-1,3,5-triazin-2-il)oksi)-kumarin (TUPh) (0.1825 g , $3.8925 \times 10^{-4} \text{ mol}$) maddesi 15 mL DMF içinde çözüldü. K_2CO_3 (0.032 g , $1.9462 \times 10^{-4} \text{ mol}$) katı şekilde TUPh karışımına ilave edildi. 9H-karbazol-9-

etanol (0.098 g, 3.8925×10^{-4} mol) katı şekilde reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon sıcaklığı 80°C olacak şekilde geri soğutucu altında 3 gün boyunca kaynatıldı. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına getirildi ve üzerine 150 mL soğuk saf su ilave edildi. Reaksiyon karışımı 1 gün boyunca buzdolabında bekletildi. Elde edilen çökelek süzüldü ve bol miktarda saf su ile yıkandı. Sarı renkteki ürünün verimi %60, erime noktası ise 235°C 'dir. TUPhCz kodlu monomere ait sentez şeması sentezi Şekil 3.15'te gösterilmiştir.



Şekil 3.15: TUPhCz'nin sentez şeması

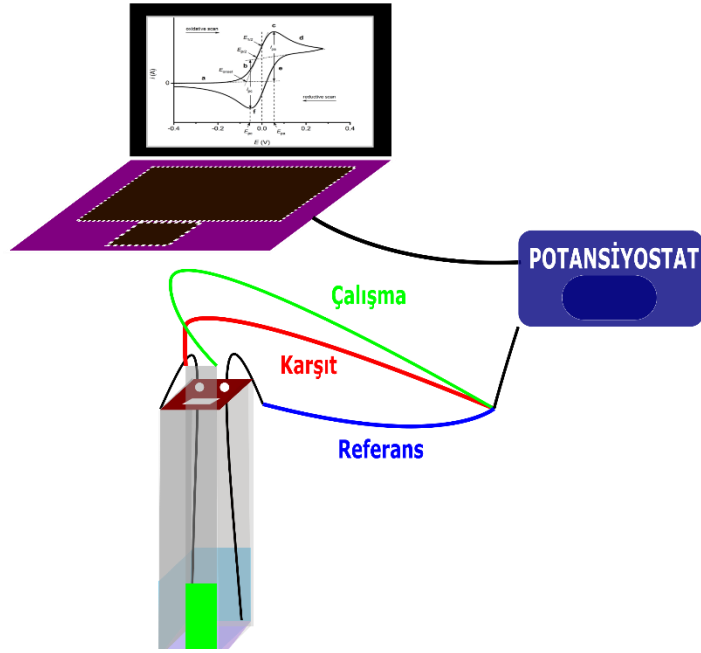
3.2.2 Kullanılan Yöntemler

Sentezlenen monomerler önce elektropolimerizasyon işlemine tabi tutulmuş, daha sonra elde edilen polimer filmlerin elektrokimyasal ve elektrokromik özellikleri dönüşümlü voltametri ve spektroeletrokimya teknikleriyle incelenmiştir. Aynı zamanda polimer filmlerin kolorimetrik çalışmalar ile renk karakterizasyonu yapılmış ve L, a, b değerleri ölçülmüştür. Elde edilen verilerden, teknolojik uygulamalar kapsamında belirli malzemelerin elektrokromik cihaz ya da sensör tasarımı gerçekleştirilmiştir.

3.2.2.1.1 Dönüşümlü Voltametri (CV)

Monomerin elektropolimerizasyonu ve sonrasındaki elektrokimyasal çalışmalar, Iviumstat ölçüm cihazına bağlı kuvars küvet içerisinde üç elektrotlu bir sistemde gerçekleştirilmiştir. Kurulan sistemde çalışma elektrodu olarak $7 \times 50 \times 0,5$ mm

kalınlık ve 8-12 Ω /sq direncine sahip olan çift tarafı kaplı İTO elektrot kullanılmıştır. Karşıt elektrot olarak ise 0.5 mm çaplı Pt tel kullanılmıştır. Referans elektrot olarak Ag tel kullanılmış olup, bu elektrot ferrosen /ferrosenyum (Fc/Fc^+) redoks çiftine karşı (0.3 V) kalibre edilmiştir. Elektrokimyasal sentez sırasında elektrotların birbirine değmeyecek mesafede durmasına dikkat edilmiştir. Elektropolimerizasyon düzeneğinin şematik gösterimi Şekil 3.16’da sunulmuştur.



Şekil 3.16: Elektropolimerizasyon düzeneğinin şematik gösterimi

Kuvars hücre içinde monomer, uygun çözücü ve destek elektrolitten oluşan bir çözelti ortamı bulunmaktadır. Monomerlerin sentezi bir önceki bölümde detaylı bir şekilde verilmiştir. Çalışmalar sırasında çözücü-destek elektrolit çifti olarak 0.1 M derişimde ACN/LiClO₄, ACN/TBAPF₆ veya DCM/TBAPF₆ kullanılmıştır. Aynı koşullarda hücre içerisine bor triflorür dietil eterat (BFEE) eklenerek monomerin oksidasyon potansiyel değerinin düşmesi sağlanmıştır. Elektropolimerizasyon için potansiyel tarama aralığı, döngü sayısı ve tarama hızı gibi gerekli optimum koşullar belirlendikten sonra İTO elektrot yüzeyinde polimer filmler elde edilmiştir. İTO çalışma elektrodu yüzeyinde oluşturulan polimer filmler, reaksiyona girmemiş monomerlerin ve destek elektrolit kalıntılarının bertaraf edilmesi için her çalışma öncesinde ACN veya DCM çözücüsü ile birkaç kez yıkanmıştır. Hazırlanan polimer filmlerin elektrokimyasal davranışları monomer içermeyen çözelti ortamlarında dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak incelenmiştir.

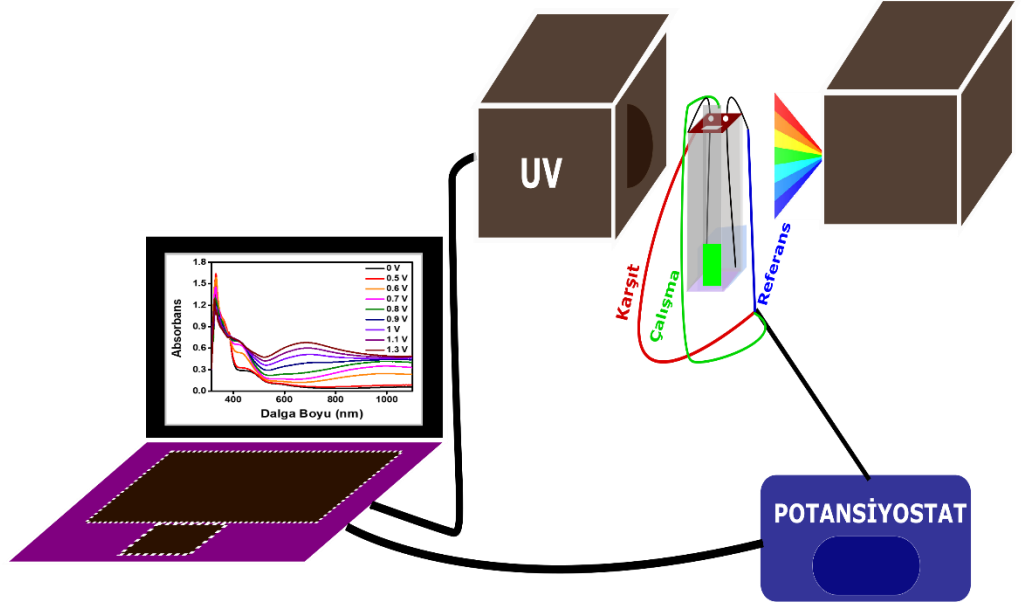
Biyosensör çalışması kısmında grafit elektrot yüzeyinin iletken polimer ile modifikasyonu için, dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde yukarıda bahsedilen aynı üç elektrotlu sistem içerisinde fakat çalışma elektrodu olarak hazırladığımız grafit elektrot kullanılmıştır. Çalışma öncesinde grafit elektrot zımpara kâğıdı ile pürüzsüzleştirilmiş ve de parlatılmıştır. Dönüşümlü voltametri yöntemi ile 0.1 M ACN/BFEE/LiClO₄ çözücü-destek elektrolit sisteminde belirlenen çalışma koşullarında grafit elektrot üzerinde polimer filmler elde edilmiştir

3.2.2.1.2 Spektroelektrokimyasal Çalışma

Eş zamanlı olarak yürütülen spektroskopik ve elektrokimyasal yöntemlerin birleştirilmesi spektroelektrokimya olarak adlandırılmaktadır. Spektroelektrokimyasal çalışma ile polimer filmlerin hem elektronik yapısı hem de optik davranışı açıklanabilmektedir. Bu teknikte, uygulanan gerilimler altında polimerlerin film ve cihazların optik özelliklerindeki değişimler incelenmektedir.

Spektroelektrokimyasal çalışmalarda, Ivium potansiyostat ile Agilent UV spektrofotometrenin aynı anda yürütüldüğü bir düzenek kullanılmıştır (Şekil 3.17). Bu yöntemde, çalışma elektrodu olarak İTO elektrot, referans elektrot olarak Ag tel ve karşıt elektrot olarak da Pt telden oluşan üç elektrotlu sistem kurulmuştur. İTO elektrot üzerine kaplanan her bir polimer filme monomersiz ortamda çeşitli gerilimler uygulanarak, absorbans değerlerindeki değişiklikler kaydedilmiştir. Polimer filmlerin indirgenme-yükseltgenme sırasındaki absorbans spektrumlarından, $\pi-\pi^*$ geçişlerden kaynaklanan elektronik durumun renkleri, polaron/bipolaron bandlar ve optik band boşluğu (E_g) hakkında bilgiler elde edilmiştir. Bu verilerden yararlanılarak, HOMO değerlerinden polimerlerin E_g değerleri çıkarılarak LUMO (en düşük enerjili boş molekül orbitali) hesaplanmıştır.

Elektrokromik cihazlar için benzer parametreler belirlenmesinde de spektroelektrokimyasal çalışmalar yapılmıştır.



Şekil 3.17: Spektroelektrokimya düzeneğinin şematik gösterimi

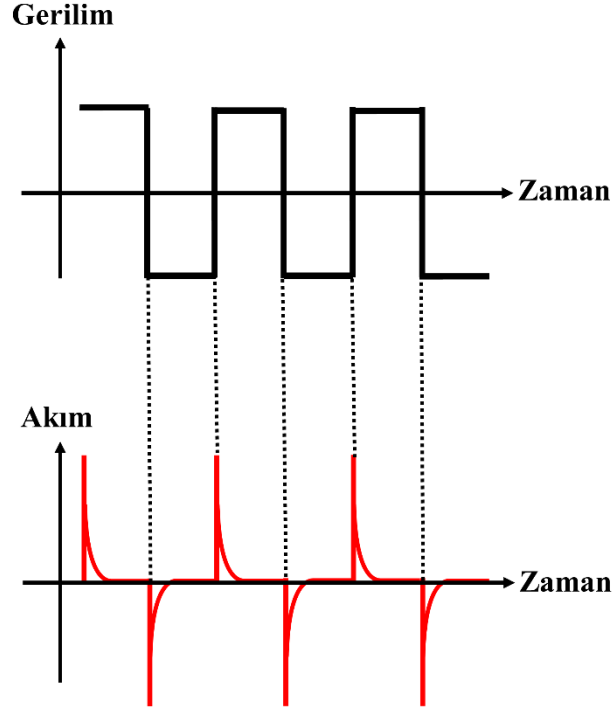
3.2.2.1.3 Kolorimetri Çalışması

Kolorimetri ölçümleri elektrokromik malzemelerin renklerinin belirlenmesinde önemli bir rol oynar. Her elektrokromik malzemenin kendine özgü rengi ve renk tonları vardır. Bu renkleri tanımlaması ve birbirleri ile karşılaştırmasında CIE sistemi kullanılmaktadır. Kolorimetri çalışmasında renklerin L (parlaklık), a (renk tonu) ve b (doygunluk) değerleri nicel olarak ölçülmektedir. Bu değerler her polimer film için ayrı ayrı ölçülmüştür.

3.2.2.1.4 Kinetik Çalışma

Kinetik çalışma, polimerlerin ve elektrokromik cihazların optik kontrast ve anahtarlama süresi parametreleri belirlemek için kronomaperometri tekniği kullanılarak yapılmaktadır. Bu yöntemde öncelikle elektropolimerizasyon yöntemiyle İTO çalışma elektrot üzerine kaplanan polimer filmler, monomer içermeyen ortama alınmıştır. Daha sonra, spektroelektrokimyasal çalışmalarda belirlenen maksimum dalga boyunda, polimer filmlerin yükseltgenme ve indirgenme durumları sırasındaki geçirgenlik değişimi 5 s aralıklarla izlenerek ölçülmüştür. Deney sırasında

potansiyostat cihazında filmlerin eş zamanlı olarak akım-zaman ölçümleri yapılmıştır (Şekil 3.18).

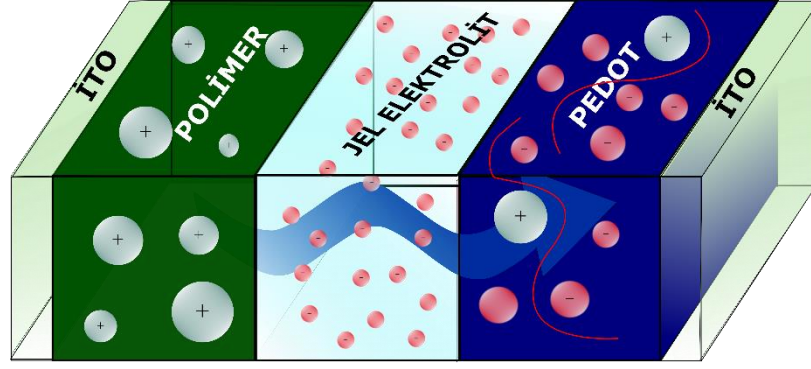


Şekil 3.18: Uygulanan redoks potansiyelleri altında polimer filmin zamanla değişen absorpsiyon ve akım değeri

3.2.2.1.5 Elektrokromik Cihazların (ECD) Tasarımı

Elektrokromik cihazlar, zıt renk özelliğine sahip iki farklı elektroaktif polimerin ayrı ayrı ITO üzerine kaplanması ve aralarına sürülen jel elektrolit yardımıyla bir araya getirilmesi ile oluşturulur.

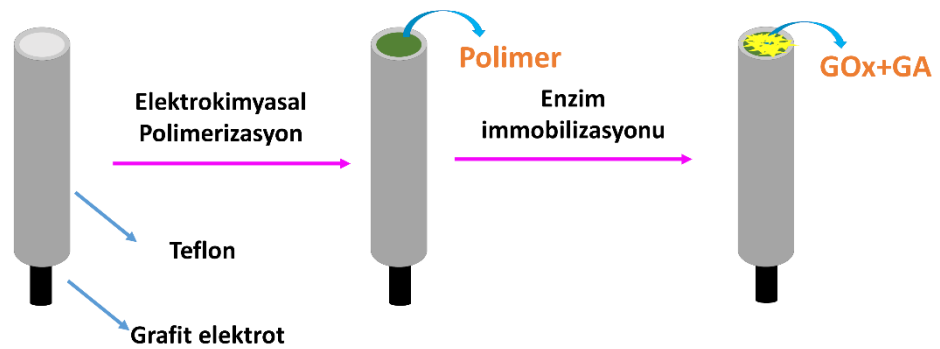
İlk adımda elektrokimyasal yöntem kullanılarak polimer ITO üzerine ve polimer ile aynı yüke sahip PEDOT film başka bir ITO üzerine kaplanması sağlanmıştır. Her iki kaplı polimer film, üzerinde kalmış olabilecek monomer ya da destek elektrolit kalıntılarından uzaklaşmak için ACN ile yıkanmıştır. Literatürde tarif edildiği gibi hazırlanan jel elektrolit polimer kaplı yüzeylerin üzerine sürülmüş ve elektrotlar birbirlerine bakacak şekilde (sandviç konfigürasyonu) ECD tasarımı gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.19) (Varis ve diğ. 2007). ECD'nin karakterizasyonundan önce, çözünün buharlaşması için en az 48 saat beklenmiştir.



Şekil 3.19: Hazırlanan elektrokromik cihazın şematik gösterimi

3.2.2.1.6 Biyosensör Çalışması

Enzim sensörünün hazırlanması iki adımdan oluşmaktadır. İlk adımda, monomer uygun çözücü ve destek elektrolit sisteminde döngüsel voltametri yöntemiyle elektropolimerizasyon işlemine tabi tutulmuştur. İkinci adımda ise, üzerine polimer film oluşturulmuş modifiye grafit elektrot yüzeyine, literatürde belirtilen yöntemle hazırlanan GOx enzimi çözeltisi ve çapraz bağlayıcı ajan olan glutaraldehid (GA) çözeltisi immobilize edilmiştir (Şekil 3.20) (Ayrancı ve diğ. 2018). İmmobilizasyon işlemin sonra elektrot yüzeyi saf su ile yıkanarak, oda sıcaklığında en az 2 saat kurumaması için bekletilmiştir. Deneysel çalışmalar üç elektrotlu hücre sisteminde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.20: Hazırlanan biyosensör platformunun şematik gösterimi

Enzim elektrotlarının amperometrik cevapları, kromamperometri yöntemiyle-0.7 V sabit potansiyel altında H_2O_2 'nin yükseltgenme akımının değişimi ile

izlenmiştir. Belirlenen optimum koşullarında hazırlanan sensör platformunun karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

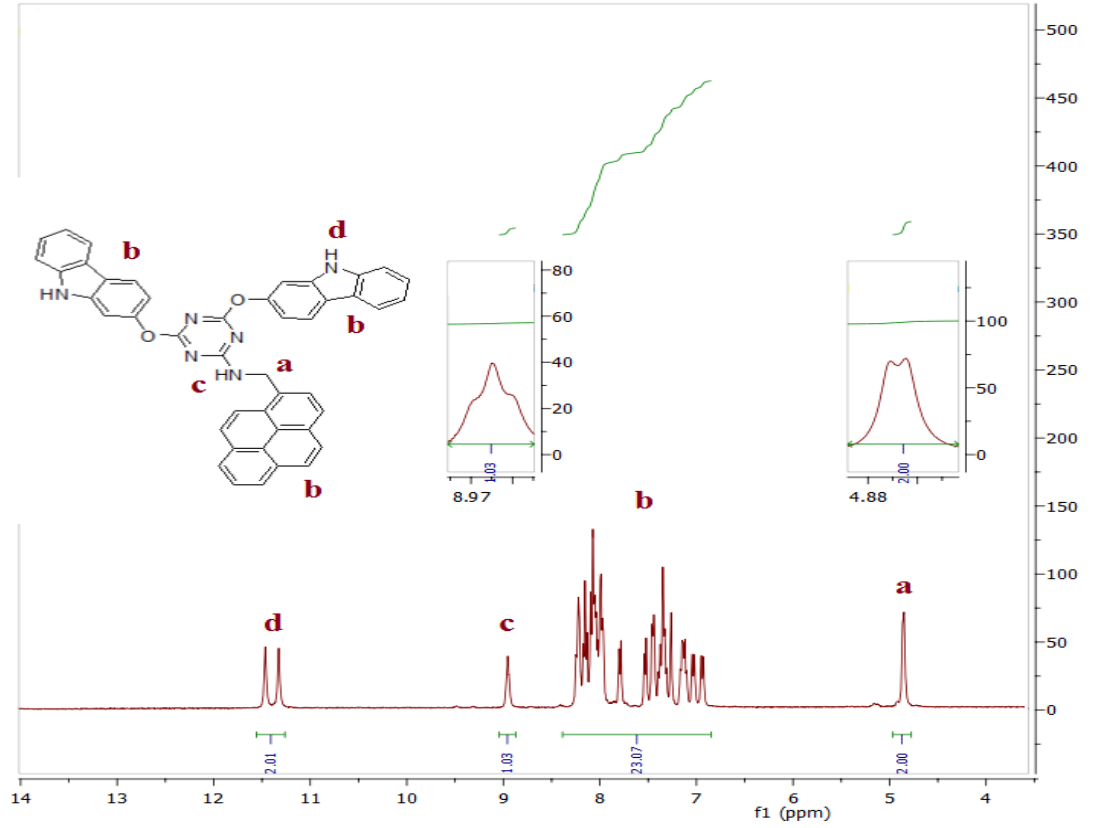
4.1 TP2C ve PTP2C

4.1.1 TP2C Monomerinin Karakterizasyonu

4.1.1.1 TP2C'nin ¹H-NMR Spektrumu

TP2C monomerinin karakteristik pikleri gösteren ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.1'de verilmiştir.

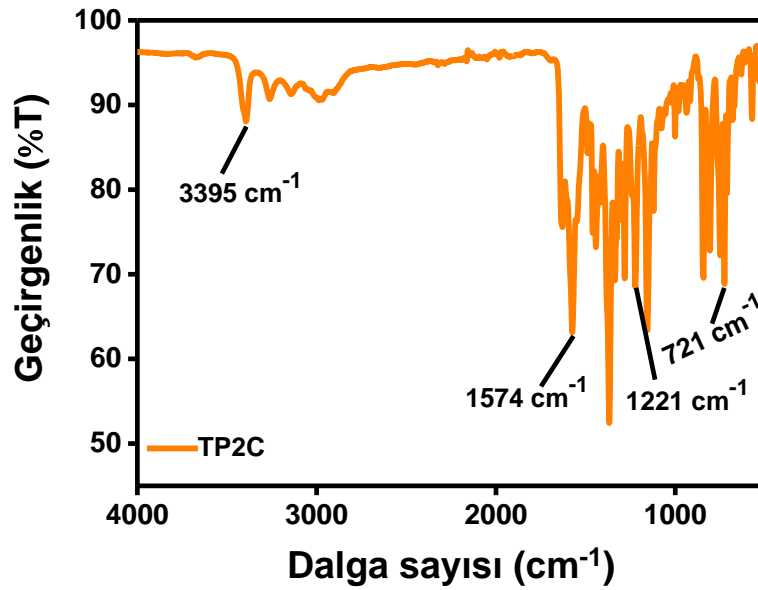
¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ/ppm = 5.85 (d, 2H, -CH₂), 6.91-8.27 (m, 23H, -ArH), 8.95 (t, 1H, -NH), 11.41 (dd, 2H, -NH).



Şekil 4.1: TP2C'nin ¹H-NMR Spektrumu

4.1.1.2 TP2C'nin FT-IR Spektrumu

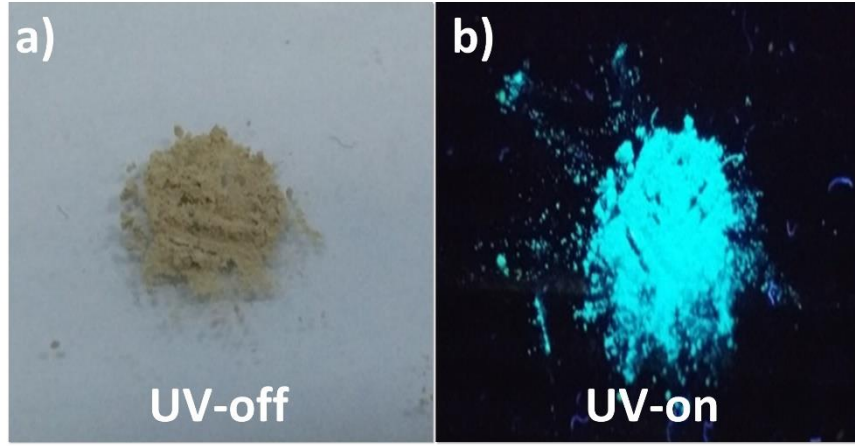
TP2C monomerinin FT-IR spektrumuna ait absorpsiyon pikleri Şekil 4.2'de verilmiştir. Spektrumda gözlenen sırasıyla 3393 cm^{-1} N-H, 1574 cm^{-1} C=N(triazin), 1221 cm^{-1} C-O-C ve 721 cm^{-1} C-H monomerin karakteristik absorpsiyon pikleridir. Ayrıca, siyanürik klorür bileşiminde yer alan C-Cl gerilmesine ait 850 cm^{-1} 'deki pikin kaybolması da yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır.



Şekil 4.2: TP2C'nin FT-IR Spektrumu

4.1.1.3 TP2C Monomerinin Absorpsiyon ve Floresans Spektrumu

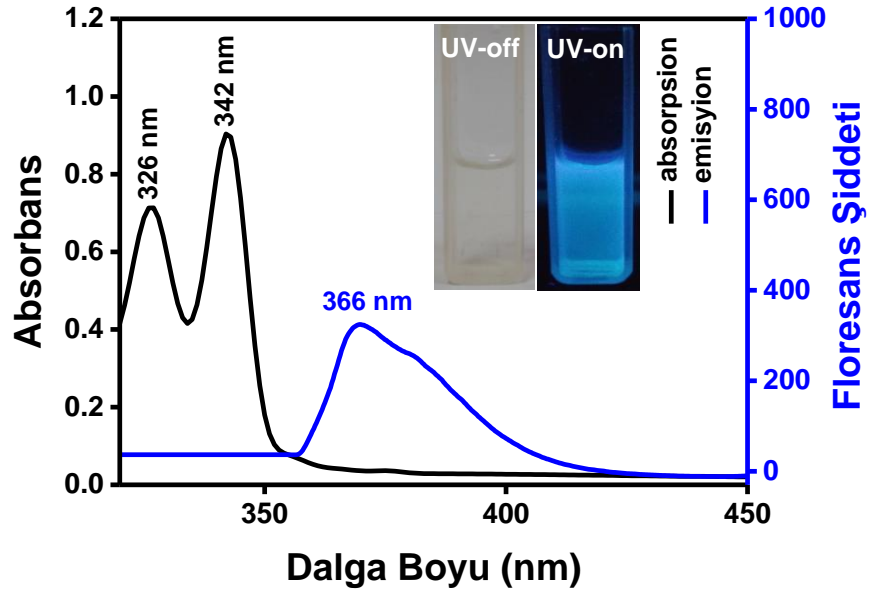
Pirenmetilamin grubu sahip olduğu yüksek π bağı konjugasyonundan dolayı moleküler floresans ışıması yapar. TP2C monomeri katı halde gün ışığında 'krem', UV ışığı altında ise floresans 'mavi' renktedir. Monomerin katı hal renklerinin fotoğrafları Şekil 4.3'te sunulmuştur.



Şekil 4.3: TP2C monomerinin a) gün ışığında ve b) UV lambası altındaki fotoğrafları

TP2C monomerinin ACN içindeki absorpsiyon ve floresans spektrumları Şekil 4.4'te gösterilmiştir. Monomer çözeltisi gün ışığında şeffaf renkte iken, UV ışığı altında ($\lambda = 366$ nm) ise floresans mavi renktedir (Şekil 4.4, iç resim). Absorpsiyon spektrumunu incelendiğinde (siyah çizgi), monomerin 342 nm'de maksimum absorpsiyon pik verdiği gözlenmiştir. Ek olarak, monomer 326 nm'de daha düşük enerjili bir absorpsiyon pik göstermiştir. Floresans spektrumunda (mavi çizgi) gösterildiği gibi, 297 nm'deki eksitasyon ile monomer 366 nm'de güçlü bir emisyon piki sergilemiştir.

Bu sonuçlar, s-triazin halkasındaki pirenmetilamin grubunun monomerin floresansı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu vurgulamaktadır.



Şekil 4.4: TP2C monomerinin ACN içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları

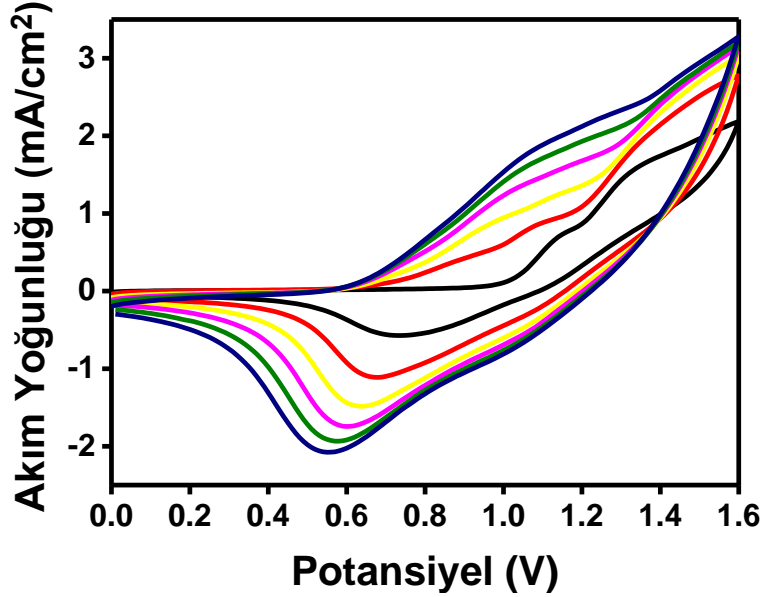
4.1.2 PTP2C Eldesi ve Elde Edilen Polimer Filmin Karakterizasyonu

4.1.2.1 TP2C Monomerinin Elektrokimyasal Polimerizasyonu

Dönüşümlü voltametri (CV), monomerlerin ve polimerlerin elektrokimyasal davranışlarını incelemek için kullanılan önemli tekniklerden biridir.

TP2C monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu, dönüşümlü voltametri yöntemi ile 0.1 M ACN/LiClO₄ çözücü-destek elektrolit sistemi içinde gerçekleştirilmiştir. 0.0 V ile 1.6 V potansiyel tarama aralığında, 250 mV/s tarama hızıyla 6 döngü alınarak İTO çalışma elektrodu üzerinde oluşturulan polimerin CV grafiği Şekil 4.5'te gösterilmiştir. Bu koşullar altında, CV grafiğinin ilk döngüsünden monomerin başlangıç oksidasyon potansiyeli 1.01 V olarak ölçülmüştür. Aynı döngü üzerinde, polimerin yüzeyde oluşması ile gözlenen 1.13 V ve 1.32 V'da iki oksidasyon piki ve 0.73 V'da bir indirgenme piki mevcuttur. Voltamogramın üçüncü döngüsünden itibaren, polimere ait 0.66 V-1.21 V ve 1.25 V-1.55 V arasında iki geniş oksidasyon bölgesi gözlemlenmiştir.

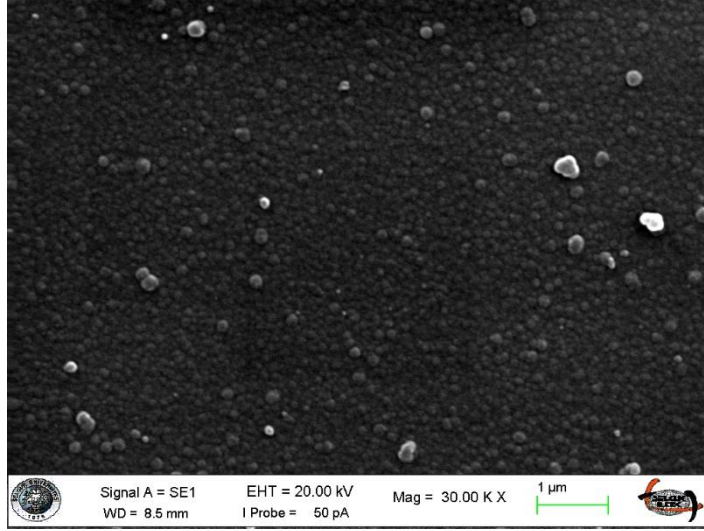
İTO çalışma elektrodu üzerinde elektroaktif polimer filmin oluşumu nedeniyle, döngü sayısı akım yoğunluğu ile sürekli olarak artmıştır.



Şekil 4.5: TP2C'nin dönüşümlü voltametri grafiği

4.1.2.2 Yüzey Morfolojisi

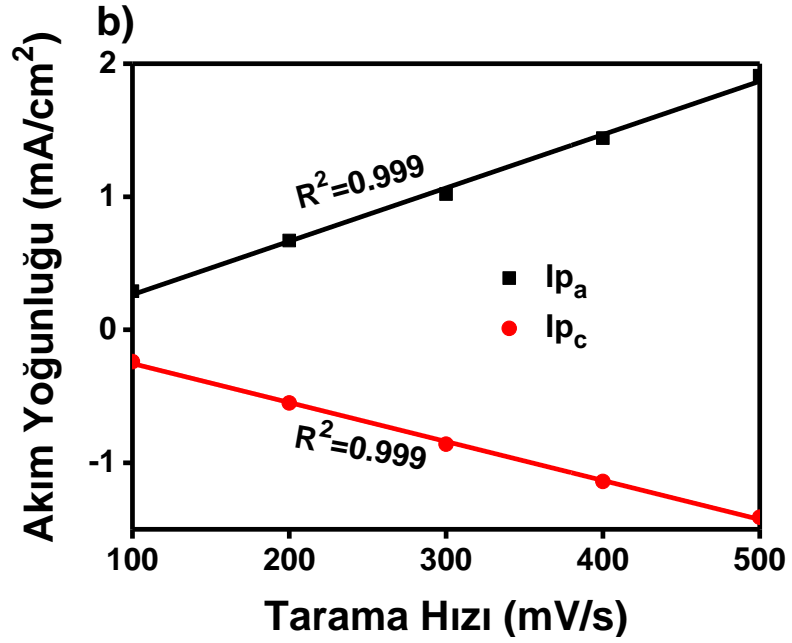
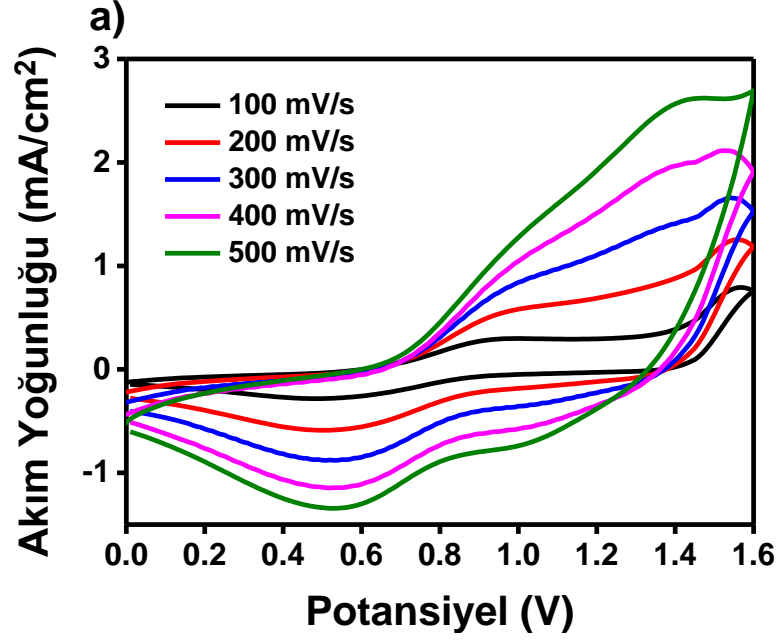
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), iletken polimerlerin yapısını ve morfolojisini karakterize etmek için kullanılan analitik bir tekniktir. Polimer filmin yüzey morfolojisi SEM ile analiz edilmiştir. PTP2C polimer filmi, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak 0.1 M ACN/LiClO₄ çözücü-destek elektrolit sisteminde 0.0 V-1.6 V potansiyel tarama aralığında ve 250 mV/s tarama hızı ile 6 döngü alınarak İTO elektrot üzerinde elde edilmiştir. Hazırlanan polimer filmin 30.000 kat büyütme ile çekilmiş SEM fotoğrafı Şekil 4.6'da verilmektedir. PTP2C polimer filmi, tüm yüzeye oldukça homojen şekilde dağılmış granül kümelerin oluşturduğu bir yapıya sahiptir. Sonuçtan da açıkça görüldüğü gibi, monomer İTO elektrot yüzeyine başarılı bir şekilde kaplanmıştır.



Şekil 4.6: PTP2C polimer filminin 30.000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü

4.1.2.3 Tarama Hızına Bağlı Akım Değerlerinin Değişmesi

Polimer filmlerin, çeşitli tarama hızlarının akım yoğunluğu üzerindeki etkisini incelemek için dönüşümlü voltametri çalışması yapılmaktadır. Aynı zamanda elde edilen pik akım değerlerinin tarama hızına karşı grafiğe geçirilmesi ile polimerlerin elektrokimyasal süreci hakkında detaylı bilgi edinilebilmektedir. Çalışma için ilk olarak, dönüşümlü voltametri tekniği ile 0.1 M ACN/LiClO₄ çözücü-destek elektrolit sisteminde 0.0 V-1.6 V potansiyel tarama aralığı ve 250 mV/s tarama hızında 6 döngü alınarak İTO çalışma elektrodu üzerinde PTP2C polimer filmi elde edilmiştir. Polimer film üzerinde kalması muhtemel olan destek elektrolit kalıntısı, reaksiyona girmemiş monomer veya dimerlerden kurtulmak için ACN ile yıkanmıştır. Hazırlanan polimer film, monomer içermeyen 0.1 M ACN/LiClO₄ çözücü-destek elektrolit sistemine alınmış ve 100-500 mV/s arasında değişen farklı tarama hızlarında tek döngümlü dönüşümlü voltamogramları kaydedilmiştir. Şekil 4.7a'da verilen grafik incelendiğinde, tarama hızı arttıkça akım yoğunluğu da artmıştır. Bu voltamogramdan elde edilen anodik ve katodik pik akım değerlerinin tarama hızına karşı grafiğine geçirilmesi ile Şekil 4.7b'de verilen grafik oluşturulmuştur. Anodik ve katodik pik akımlarının korelasyon katsayısı (R^2) her ikisi içinde 0.999 olarak hesaplanmıştır. Bu doğrusal ilişki, pik akımları ve tarama hızları arasındaki gerçekleşen redoks işleminin difüzyon kontrollü olmadığını kanıtlamıştır.



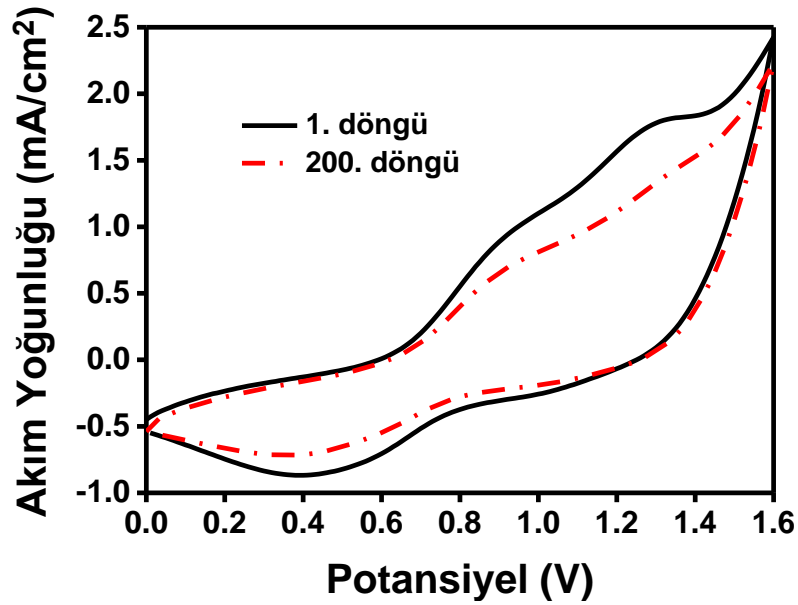
Şekil 4.7: a) PTP2C'nin farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları, b) PTP2C'nin tarama hızı ve akım yoğunluğu arasındaki ilişki grafiği (I_{p_a} :anodik pik akım yoğunluğu, I_{p_c} : katodik pik akım yoğunluğu)

4.1.2.4 Elektrokimyasal Kararlılık

Elektrokimyasal kararlılık, bir iletken polimer filmin veya elektrokromik cihazın uzun vadede kullanılabilirliğini ölçen önemli bir parametredir. Bu yaklaşımda,

polimer filme belirlenen potansiyel tarama aralığında sürekli tekrarlı döngüler uygulanmaktadır. Buradan da taramalar sırasında voltamogramın ilk ve son döngüsü arasındaki yük yoğunluğu kaybı ölçülmektedir. Bu sayede, polimer filmin veya cihazın elektroaktivitesi hakkında bilgi sahibi olunabilmektedir.

Dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak, 0.1 M ACN/LiClO₄ çözücü-destek elektrolit sisteminde 0.0 V-1.6 V potansiyel tarama aralığında ve 250 mV/s tarama hızı ile 6 döngü alınarak İTO elektrodu üzerine elde edilen polimer film, daha sonra monomer içermeyen sistem içine alınmıştır. Hazırlanan polimer filme, aynı potansiyel tarama aralığında ve 500 mV/s tarama hızı ile 200 döngü potansiyel uygulanmıştır. Polimer filmin çok döngülü dönüşümlü voltamogramını gösteren grafik Şekil 4.8'de verilmiştir. PTP2C polimer filmi, 200 döngüden sonra elektroaktivitesinin yaklaşık %73'ünü koruyabilmiştir. Sonuç olarak, sürekli çevrim boyunca polimer filmin ortalama bir elektrokimyasal kararlılığa sahip olduğunu bulunmuştur.



Şekil 4.8: PTP2C polimer filminin elektroaktivitesinin kararlılığı

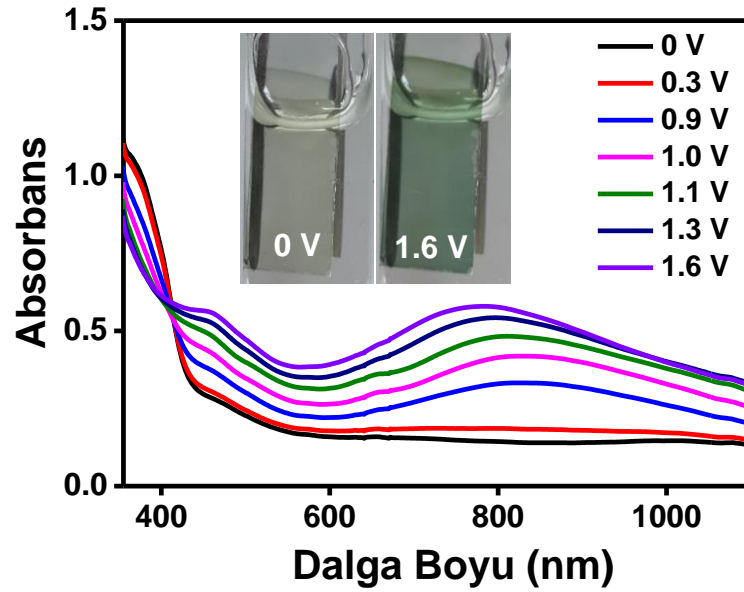
4.1.2.5 Spektroelektrokimyasal Özellikler

İletken polimerlerin doping işlemi sırasındaki optik özelliklerinin değişimini incelemek için spektroelektrokimyasal çalışmalar yapılmaktadır. Bu kapsamda,

elektrokimyasal polimerizasyon yoluyla oluşturulan polimer daha sonra monomer içermeyen ortama alınır ve farklı potansiyel uygulanarak absorbans değişimleri UV-vis spektrofotometre ile kaydedilir.

İTO çalışma elektrot üzerinde elektropolimerizasyon yöntemi ile elde edilen PTP2C polimer filmin elektrokromik davranışı, monomer içermeyen 0.1 M ACN/LiClO₄ çözücü-destek elektrolit sisteminde incelenmiştir. Polimer filme, 0.0 V ile 1.6 V arasında değişen farklı potansiyeller uygulanmış ve UV görünür bölge absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir. Şekil 4.9 grafiği incelendiğinde, polimerin $\pi-\pi^*$ geçişini gösteren maksimum dalga boyu (λ_{max}) 375 nm olarak belirlenmiştir. Bu geçişe ait band boşluğu enerjisi ise 2.57 eV olarak hesaplanmıştır. Artan potansiyel değeri ile, spektrum üzerinde sırasıyla 460 nm’de polaron ve ve 780 nm’de bipolaron bandları gözlemlenmiştir.

En yüksek enerjili dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük enerjili boş moleküler orbital (LUMO) enerji seviyeleri, polimerin başlangıç oksidasyon potansiyeli ve band boşluğu enerjisinden yararlanılarak hesaplanmaktadır. PTP2C için HOMO ve LUMO enerji seviyeleri sırasıyla -4.58 eV ve -1.82 eV olarak hesaplanmış ve bunlara ait veriler Tablo 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.9: PTP2C polimer filminin UV spektrumu

PTP2C polimer film, nötr halde (0 V) şeffaf ve yükseltgenmiş halde (1.6 V) ise yeşil renktedir (Şekil 4.9, iç resim). Ayrıca, polimer filmin nötr ve yükseltgenmiş durumlardaki renklerin L^* , a^* , b^* değerleri ölçülmüş ve bunlara ait sonuçlar Tablo 4.1’de verilmiştir.

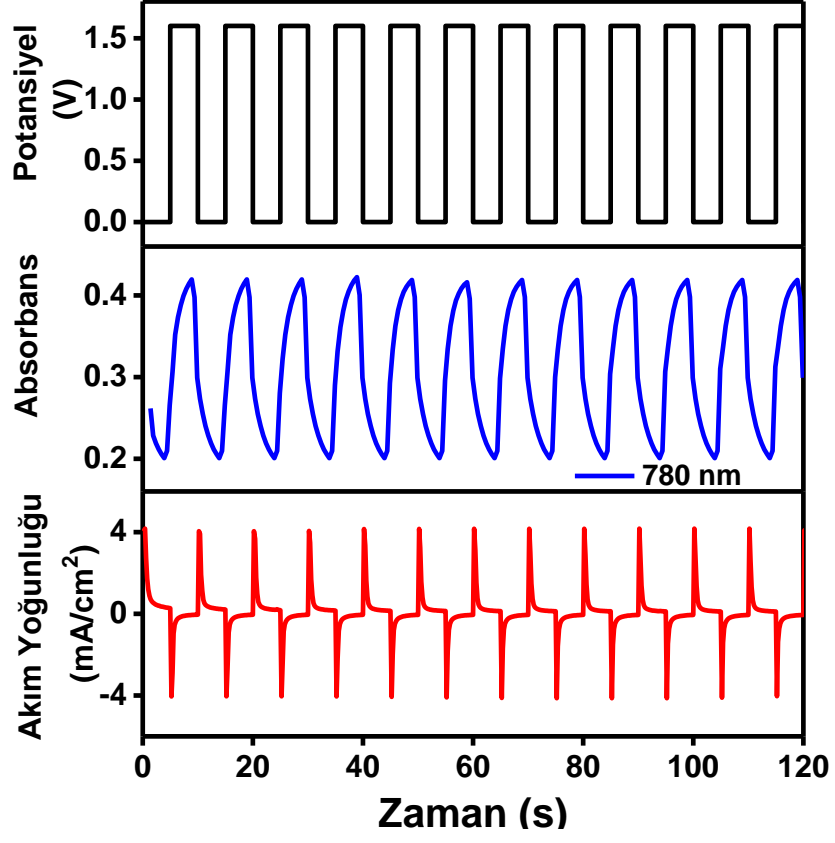
Tablo 4.1: PTP2C'nin elektrokimyasal, optik ve renk özellikleri (CIE standartlarına uygun).

Polimer	HOMO (eV)	LUMO (eV)	λ_{\max} (nm)	E_g (eV)
	-4.58	-1.82	375	2.57
PTP2C	Potansiyel	Parlaklık (L^*)	Renk tonu(a^*)	Doygunluk (b^*)
	0 V	83	-3	6
	1.6 V	51	-15	14

4.1.2.6 Kinetik Çalışma

İletken polimerin hızlı renk değişimi ve yüksek optik kontrast göstermesi özellikle elektrokromik uygulamalar için oldukça önemlidir. Polimer filmin bu bahsedilen parametreleri hakkında bilgi sahibi olabilmek için kronoamperometri tekniği kullanılarak kinetik çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmada, elektropolimerizasyon ile İTO üzerinde elde edilen polimer film, monomer içermeyen ortama alınır ve spektroeletrokimya çalışmasında belirlenen maksimum absorbans farkının gözleendiği dalga boyunda, iki redoks potansiyeli 5'er saniye aralıklarla polimer filme uygulanmaktadır.

İTO çalışma elektrot üzerinde elektropolimerizasyon yöntemi ile elde edilen PTP2C polimer filmin optik kontrastı (ΔT) ve tepki süresi, monomer içermeyen 0.1 M ACN/LiClO₄ çözücü-destek elektrolit sisteminde belirlenmiştir. Polimer filme, 780 nm’de (maksimum absorbans farkının gözleendiği dalga boyu) 0.0 V ve 1.6 V potansiyel değerleri 5'er saniye aralıklarla uygulanmıştır. Polimer filmin bu redoks halleri arasında kaydedilen akım-zaman ve eş zamanlı yürütülerek elde edilen absorbans-zaman grafikleri Şekil 4.10’da verilmiştir. PTP2C polimer filmin, optik kontrastı (ΔT) %21 ve tepki süresi ise 2.6 s olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.10: PTP2C polimer filminin absorbans-zaman ve akım-zaman grafikleri

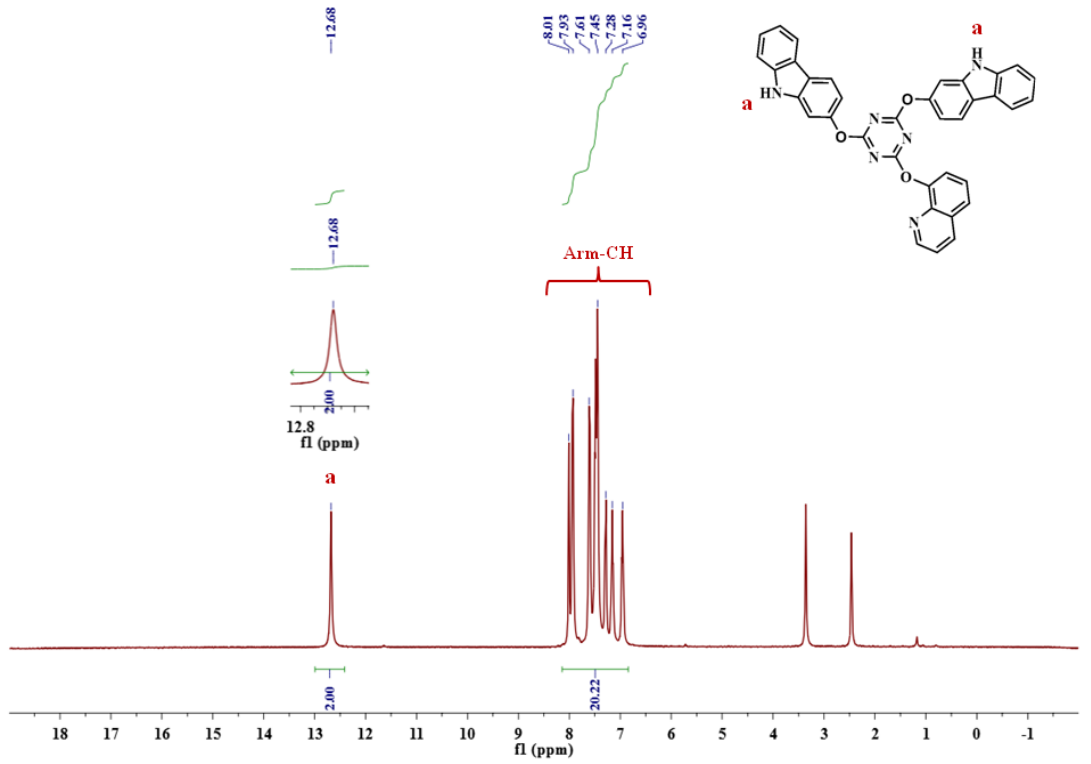
4.2 TQ2C ve PTQ2C

4.2.1 TQ2C Monomerinin Karakterizasyonu

4.2.1.1 TQ2C'nin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

TQ2C monomerinin karakteristik pikleri gösteren $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 4.11'de verilmiştir.

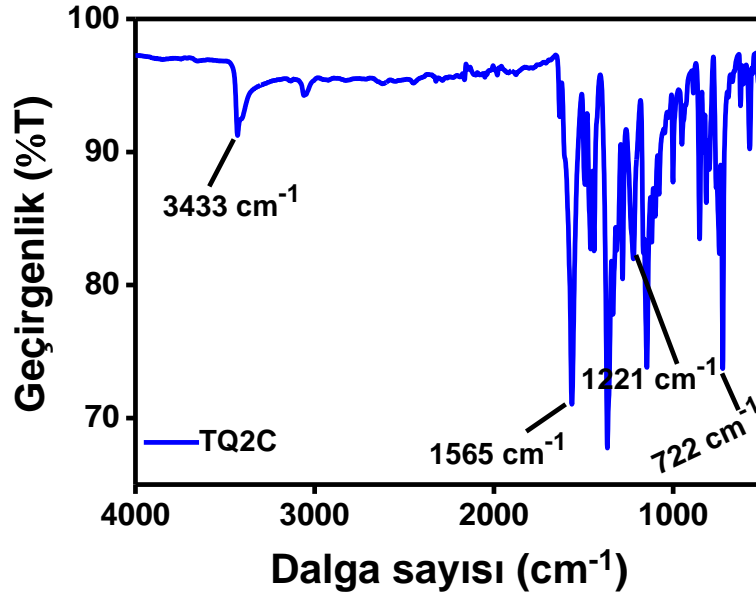
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta/\text{ppm} = 6.96\text{--}8.01$ (m, 20H, -ArH), 12.68 (s, 2H, -NH).



Şekil 4.11: TQ2C'nin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

4.2.1.2 TQ2C'nin FT-IR Spektrumu

TQ2C monomerinin FT-IR spekturumuna ait absorpsiyon pikleri Şekil 4.12'de verilmiştir. Spektrumda gözlenen sırasıyla 3430 cm^{-1} N-H, 1565 cm^{-1} C = N(triazin), 1221 cm^{-1} C-O-C ve 721 cm^{-1} C-H monomerin karakteristik absorpsiyon pikleridir. Ayrıca, siyanürik klorür bileşiğinde yer alan C-Cl gerilmesine ait 850 cm^{-1} 'deki pikin kaybolması da yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır.

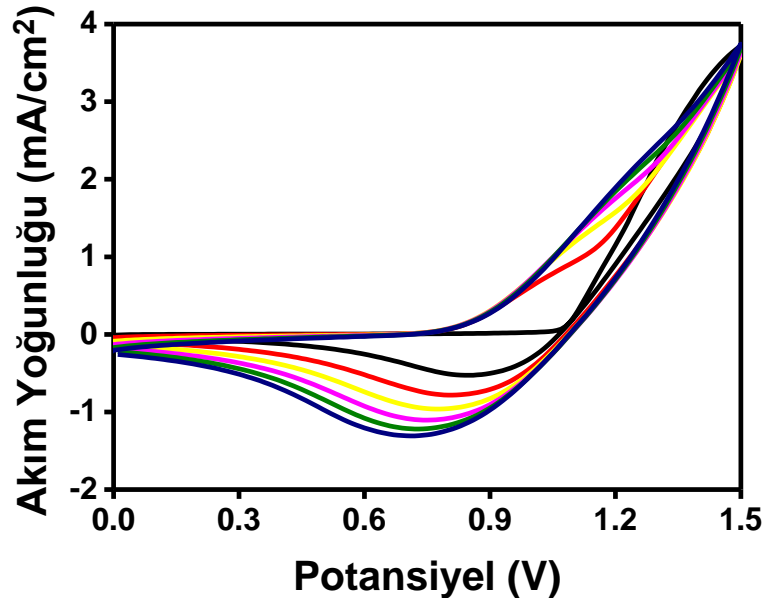


Şekil 4.12: TQ2C'nin FT-IR Spektrumu

4.2.2 PTQ2C Eldesi ve Elde Edilen Polimer Filmin Karakterizasyonu

4.2.2.1 TQ2C Monomerinin Elektrokimyasal Polimerizasyonu

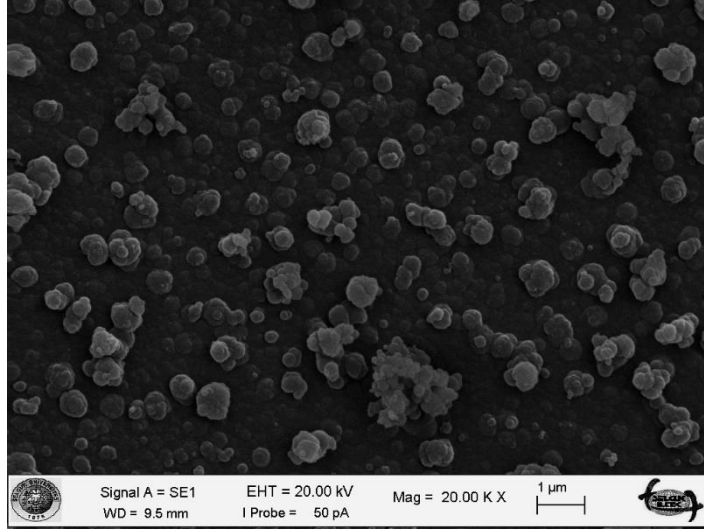
TQ2C monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu, dönüşümlü voltametri yöntemi ile 0.1 M ACN/LiClO₄ çözücü-destek elektrolit sistemi içinde gerçekleştirilmiştir. 0.0 V ile 1.5 V potansiyel tarama aralığında, 250 mV/s tarama hızıyla 6 döngü alınarak İTO çalışma elektrodu üzerinde oluşturulan polimerin CV grafiği Şekil 4.13'te gösterilmiştir. CV grafiğinin ilk döngüsünde monomerin başlangıç oksidasyon potansiyeli 1.07 V olarak ölçülmüştür. Monomer oksidasyonundan sonra, polimere ait sırasıyla 0.9 V ile 1.2 V arasında geniş oksidasyon bölgesi ve 0.86V'da bir indirgenme piki gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra, her döngü sayısı ile akım yoğunluğu değerlerinin artması, İTO elektrot üzerinde kaplı polimer filmin elektroaktif özelliğe sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.13: TQ2C'nin dönüşümlü voltametri grafiği

4.2.2.2 Yüzey Morfolojisi

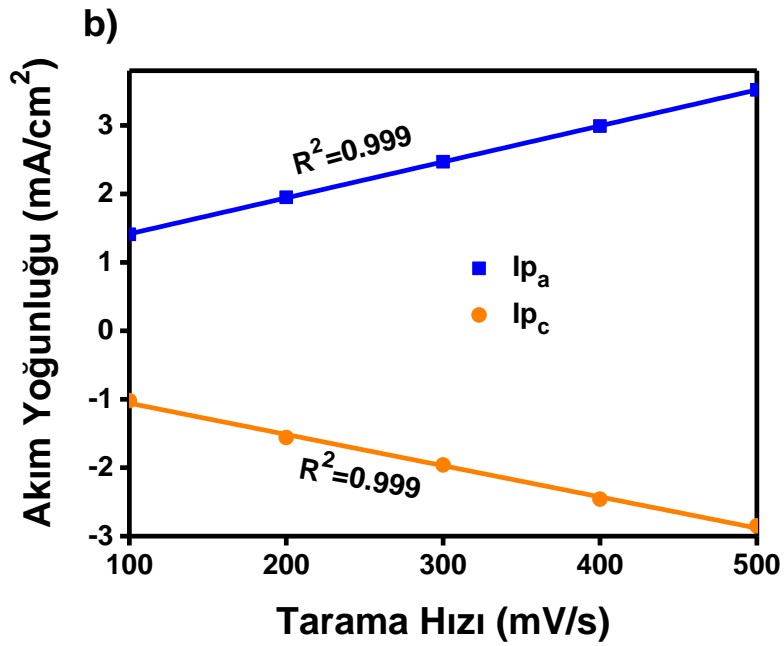
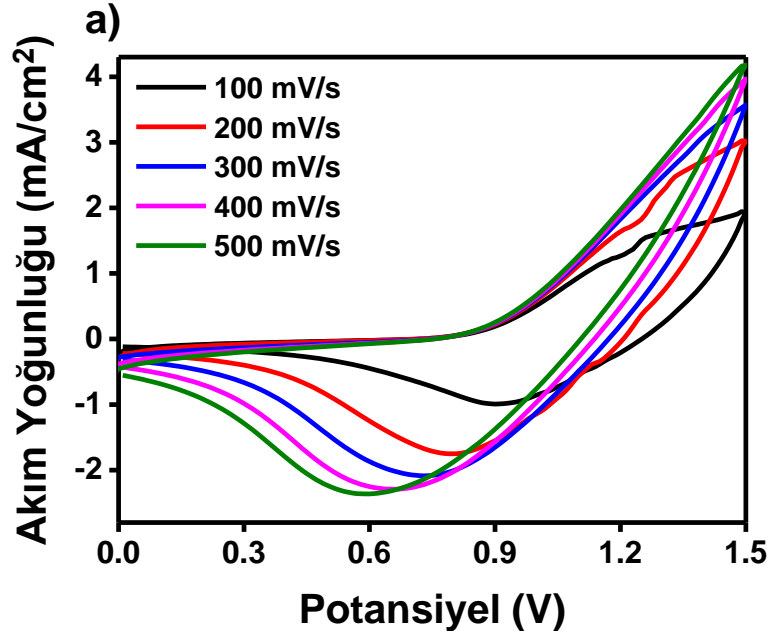
Polimer filmin yüzey morfolojisi SEM ile analiz edilmiştir. PTQ2C polimer filmi, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak 0.1 M ACN/LiClO₄ çözücü-destek elektrolit sisteminde 0.0 V-1.5 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızı ve 6 döngü ile İTO elektrot üzerinde elde edilmiştir. Hazırlanan polimer filmin 20.000 kat büyütme ile çekilmiş SEM fotoğrafı Şekil 4.14'te verilmektedir. PTQ2C polimer filmi, irili ufaklı küreciklerin oluşturduğu düzgün bir yapıya sahiptir. Sonuçtan da açıkça görüldüğü gibi, monomer İTO elektrot yüzeyine başarılı bir şekilde kaplanmıştır.



Şekil 4.14: PTQ2C polimer filminin 20.000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü

4.2.2.3 Tarama Hızına Bağlı Akım Değerlerinin Değişmesi

Dönüşümlü voltametri tekniği ile 0.1 M ACN/LiClO₄ çözücü-destek elektrolit sisteminde 0.0 V-1.5 V potansiyel tarama aralığı ve 250 mV/s tarama hızında 6 döngü alınarak İTO çalışma elektrodu üzerinde PTPQC polimer filmi elde edilmiştir. Polimer film üzerinde destek elektrolit kalıntısı, reaksiyona girmemiş monomer veya dimerlerin temizlemesi için ACN ile yıkanmıştır. Hazırlanan polimer filme, monomer içermeyen 0.1 M ACN/LiClO₄ çözücü-destek elektrolit sistemi içinde 100 mV/s'den 500 mV/s'e farklı tarama hızları uygulanarak, tek döngülü voltamogramları kaydedilmiştir. Şekil 4.15a'da verilen grafik incelendiğinde, artan tarama hızları ile akım yoğunluğu artmıştır. Bu voltamogramdan elde edilen anodik ve katodik pik akım değerlerinin tarama hızına karşı grafiğine geçirilmesi ile Şekil 4.15b'te verilen grafik oluşturulmuştur. Şekilde 4.15b'teki grafik incelendiğinde, anodik ve katodik pik akımlarının korelasyon katsayısı (R^2) her ikisi içinde 0.999 olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak, polimerizasyon işleminin difüzyon kontrollü olmadığı ve polimer filmin İTO yüzeyine iyi bir şekilde tutunduğu kanıtlanmıştır.

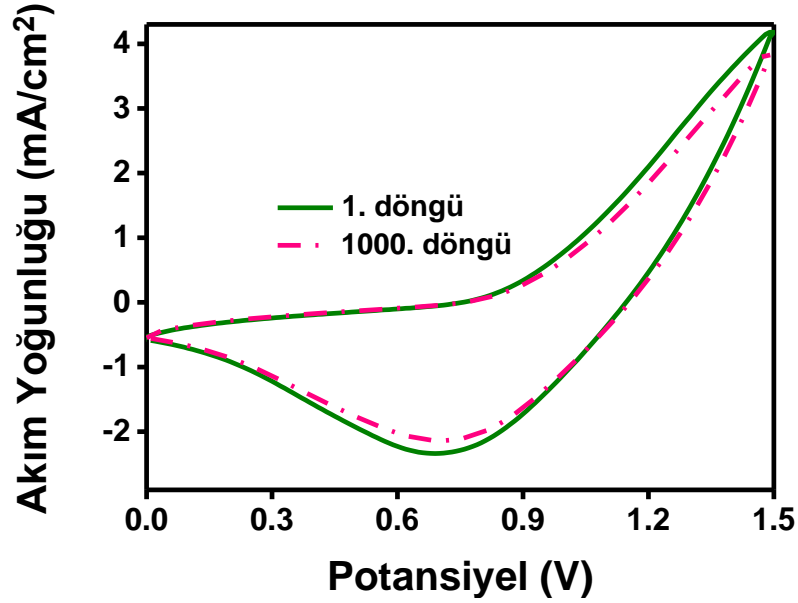


Şekil 4.15: a) PTQ2C'nin farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları,
b) PTQ2C'nin tarama hızı ve akım yoğunluğu arasındaki ilişki grafiği

4.2.2.4 Elektrokimyasal Kararlılık

Dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak 0.1 M ACN/LiClO₄ çözücü-destek elektrolit sisteminde 0.0 V-1.5 V potansiyel tarama aralığında ve 100 mV/s tarama hızı ile 6 döngü alınarak İTO elektrot üzerinde polimer film elde edilmiştir. Monomer

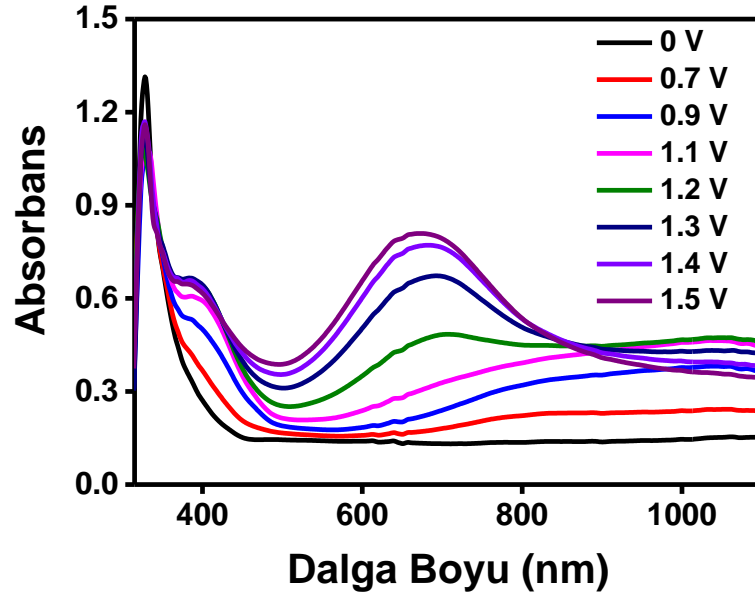
içermeyen sistem içinde, polimer filmin 0.0 V-1.5 V potansiyel tarama aralığında ve 500 mV/s tarama hızı ile 1000 döngü boyunca kaydedilen dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.16'da verilmiştir. PTQ2C polimer filmin 1. ve 1000. döngü arasındaki yük yoğunluğu kaybı %8 olarak hesaplanmıştır. Bu durum, PTQ2C'nin oldukça iyi bir kararlılık ve redoks aktivitesine sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.16: PTQ2C polimer filminin elektrokimyasal kararlılığı

4.2.2.5 Spektroelektrokimyasal Özellikler

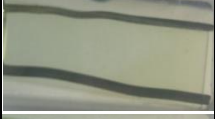
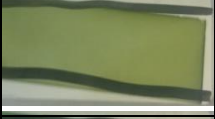
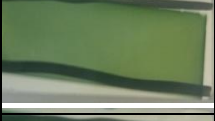
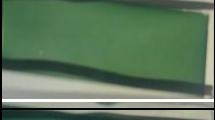
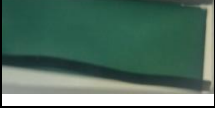
İTO çalışma elektrot üzerinde elektropolimerizasyon yöntemi ile elde edilen PTQ2C polimer filmin elektrokromik davranışı, monomer içermeyen 0.1 M ACN/LiClO₄ çözücü-destek elektrolit sisteminde incelenmiştir. Şekil 4.17, PTQ2C filminin uygulanan farklı potansiyeller altında kaydedilen UV-vis absorpsiyon spektrumlarını göstermektedir. Polimerin $\pi-\pi^*$ geçişini gösteren maksimum dalga boyu (λ_{max}) 328 nm ve bu geçişe ait band boşluğu enerjisi ise 3.33 eV olarak hesaplanmıştır. 0.0 V'tan kademeli olarak 1.5 V'a artan potansiyeller ile spektrumda yük taşıyıcılarının oluşumuna atfedilen yeni absorpsiyon bandları ortaya çıkmıştır. Polaron ve bipolaron olarak adlandırılan bu bandlar, PTQ2C polimeri için sırasıyla 395 nm ve 680 nm'de gözlemlenmiştir. Bunlara ek olarak, PTQ2C'nin HOMO ve LUMO enerji seviyeleri sırasıyla -4.79 eV ve -1.45 eV olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.17: PTQ2C polimer filminin UV spektrumu

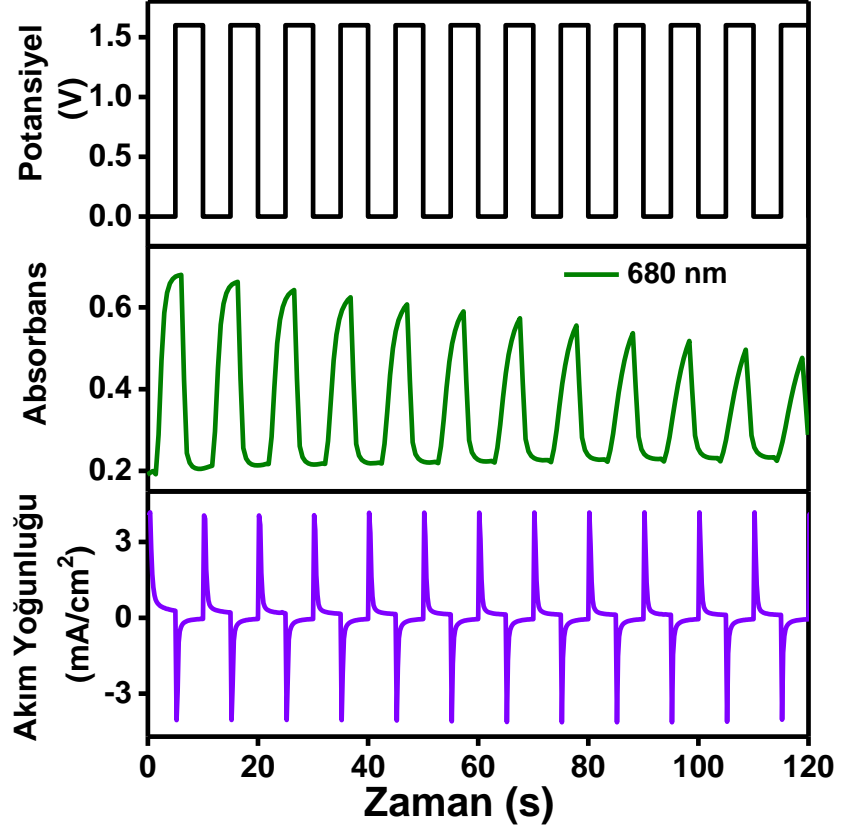
PTQ2C polimer filmin farklı potansiyeller altındaki renklerinin fotoğrafları ve bunlara karşılık gelen CIE 1976 L^* , a^* , b^* değerleri Tablo 4.2’de sunulmuştur. Polimer filmin rengi nötr durumda (0 V) şeffafken, kademeli olarak yükseltgenirken sarımsı-yeşile renge ve tamamen yükseltgenmiş durumda (1.5 V) ise koyu yeşil renge dönmüştür. Bu çok renkli özelliği sayesinde, elde edilen polimer film akıllı cam gibi uygulamalarda potansiyel kullanım alanı bulabilir.

Tablo 4.2: PTQ2C filmin uygulanan çeşitli potansiyellerde gözlenen fotoğrafları ve bunlara ait kolorimetrik değerleri

Polimer	Potansiyel (V)	Fotoğraflar	L^*	a^*	b^*
PTQ2C	0		88	-9	15
	0.8		67	-18	41
	1		52	-20	21
	1.3		50	-29	24
	1.5		38	-23	5

4.2.2.6 Kinetik Çalışma

İTO çalışma elektrot üzerinde elektropolimerizasyon yöntemi ile elde edilen PTQ2C polimer filmin optik kontrastı ve tepki süresi, monomer içermeyen 0.1 M ACN/LiClO₄ çözücü-destek elektrolit sisteminde belirlenmiştir. Polimer filme, 680 nm'de (maksimum absorbans farkının gözleendiği dalga boyu) 0.0 V ve 1.5 V potansiyel değerleri 5'er saniye aralıklarla uygulanmıştır. Polimer filmin bu redoks halleri arasında kaydedilen akım-zaman ve eş zamanlı yürütülerek elde edilen absorbans-zaman grafikleri Şekil 4.18'de verilmiştir. PTQ2C polimer filmin, optik kontrastı (ΔT) %58 ve tepki süresi ise 2.1 s olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.18: PTQ2C polimer filminin absorbans-zaman ve akım-zaman grafikleri

4.2.3 Elektrokromik Cihaz (ECD) Çalışması

4.2.3.1 PTQ2C/PEDOT Elektrokromik Cihazının Hazırlanması

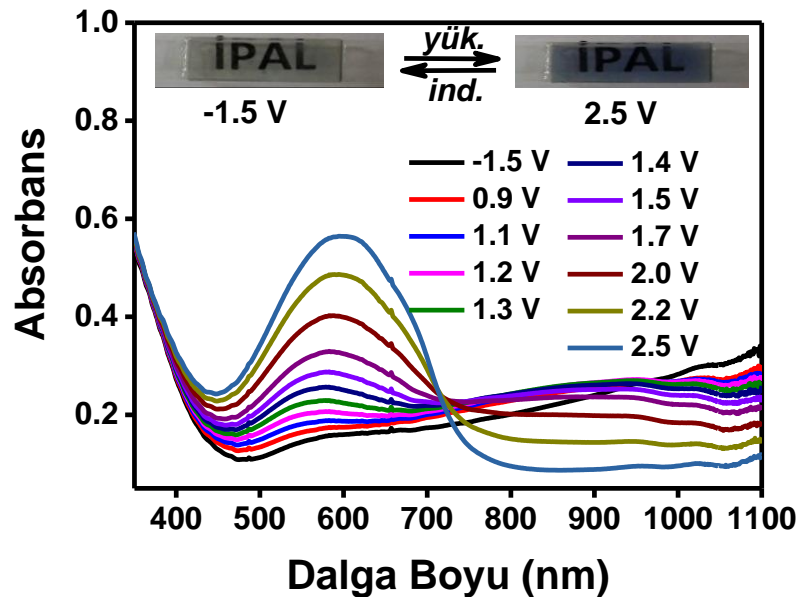
Elektrokromik cihaz, katodik olarak renklenen PEDOT ve anodik olarak renklenen bir başka polimer malzeme ile aralarına sürülen jel elektrolitten oluşmaktadır.

PTQ2C polimer filmi, 0.1 M ACN/LiClO₄ çözücü-destek elektrolit sisteminde 1.5 V sabit potansiyel uygulanarak İTO elektrot üzerinde elde edilmiştir. Benzer şekilde, PEDOT polimer filmi 0.1 M ACN/LiClO₄ çözücü-destek elektrolit sisteminde 1.5 V sabit potansiyel uygulanarak İTO elektrot üzerinde elde edilmiştir. Yük denkliği sağlanarak elde edilen polimer filmlerin kaplı yüzleri birbirine bakacak şekilde

aralarına jel elektrolit sürülerek, sandviç konfigürasyonuna sahip elektrokromik cihaz tasarımı gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, sandviç tip ECD'nin sırasıyla spektroelektrokimya, kinetik, optik hafıza ve kararlılık özellikleri incelenmiştir.

4.2.3.2 PTQ2C/PEDOT Elektrokromik Cihazının Karakterizasyonu

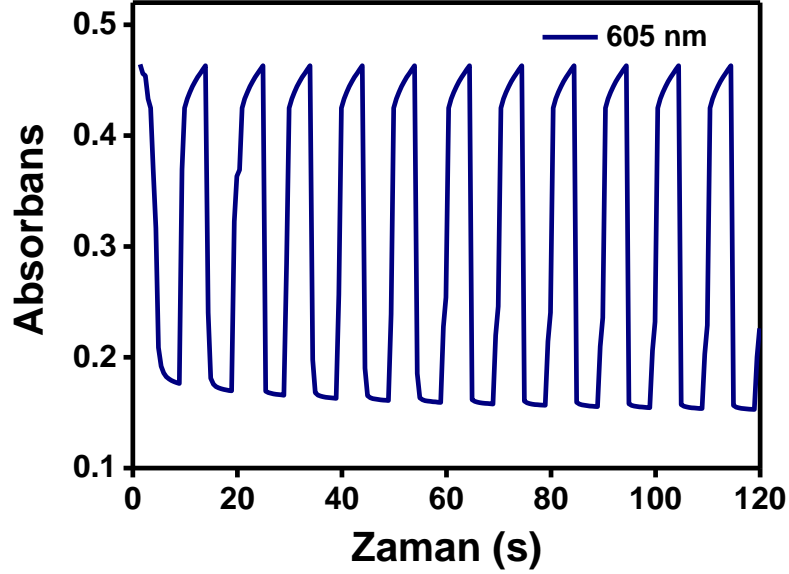
PTQ2C/PEDOT elektrokromik cihaza, -1.5 V ile 2.5 V arasında değişen geniş bir potansiyel aralığı uygulanmış ve UV görünür bölge absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir (Şekil 4.19). ECD'ye negatif potansiyel (-1.5 V) uygulandığında, PTQ2C indirgenip PEDOT yükseltgendiği için şeffaf renkte cihaz gözlemlenmiştir (Şekil 4.19, iç resim). Cihaza 2.5 V potansiyel uygulandığında ise, PTQ2C yükseltgenip PEDOT indirgendiği için, spektrumda $\pi-\pi^*$ geçişini gösteren 605 nm'de yeni bir absorpsiyon bandı ortaya çıkmış ve bu durumda cihazın koyu mavi renkte olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.19, iç resim).



Şekil 4.19: PTQ2C/PEDOT elektrokromik cihazın UV spektrumu

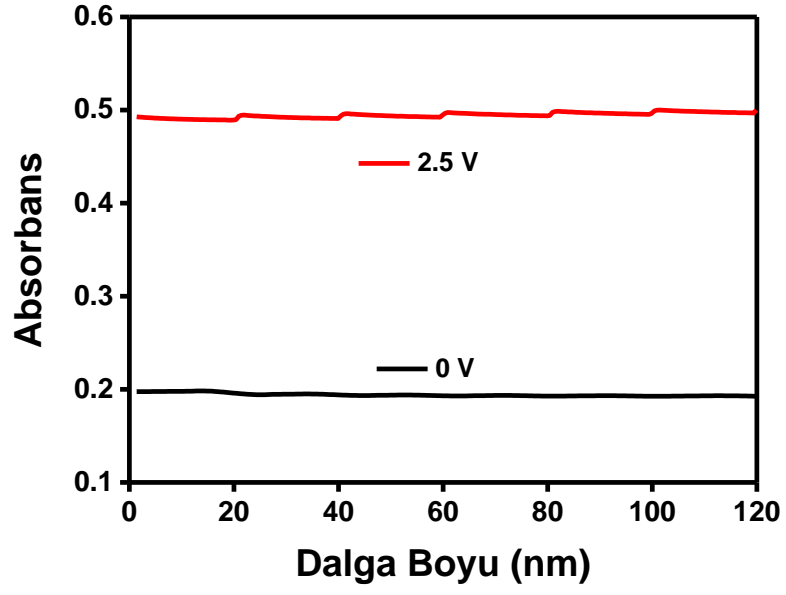
Elektrokromik cihazların optik kontrast ve tepki süresi kinetik çalışmalarla belirlenmektedir. Kronoamperometri tekniği ile elektrokromik cihaza maksimum absorbans farkının gözlemlendiği 605 nm dalga boyunda her 5 s'de bir sırasıyla 0 V ve

2.5 V potansiyeller uygulanmıştır. Şekil 4.20’de verilen grafik incelendiğinde, cihazın optik kontrastı %29 ve tepki süresi ise 2.1 s olarak ölçülmüştür.



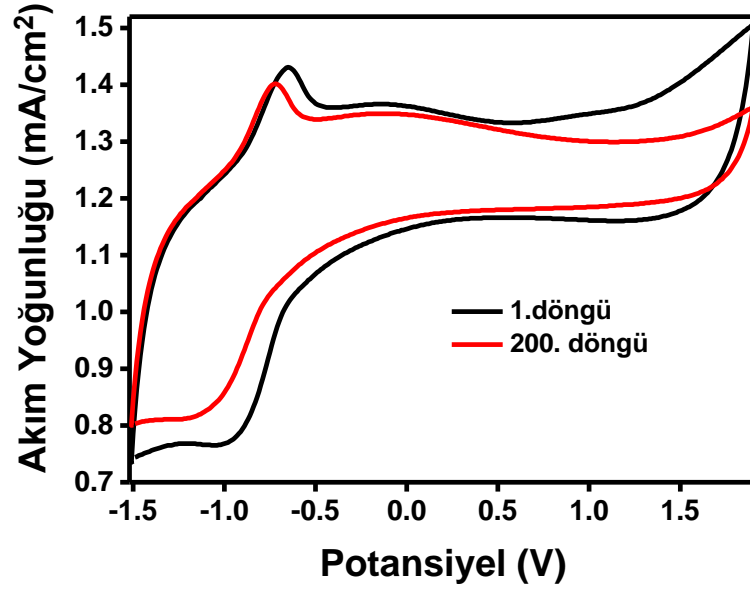
Şekil 4.20: PTQ2C/PEDOT elektrokromik cihazın absorptans-zaman grafiği

Elektrokromik cihazın belli bir süredeki redoks durumunu yani rengini koruma yeteneği tespiti için açık devre belleği çalışmaları yapılmaktadır. PTQ2C/PEDOT cihazının optik hafızasını belirlemek için, 605 nm’de 120 saniye boyunca her 20 saniyelik periyotta 1 saniye süreyle indirgeme (0 V) ve yükseltgenme potansiyeli (2.5 V) ayrı ayrı uygulanmış ve $\% \Delta T$ ’deki azalma ölçülmüştür. Şekil 4.21’de verilen grafik incelendiğinde, uygulanan her iki potansiyel değerinde de cihazın optik kontrastta yaklaşık %0,5’lik kayıp vardır. Bu koşullar altında, cihazın iyi bir optik hafıza sahip olduğu söylenebilir.



Şekil 4.21: PTQ2C/PEDOT elektrokromik cihazın optik hafızası

PTQ2C/PEDOT elektrokromik cihazının kararlılığı dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak araştırılmıştır. Cihazın -1.5 V ile 1.9 V potansiyel tarama aralığında, 500 mV/s tarama hızı ve 200 döngü boyunca kaydedilen dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.22’de verilmiştir. Cihaz, 200 döngüden sonra elektroaktivitesinin yaklaşık %75’ni koruyabilmiştir. Bu sonuç, hazırlanan cihazın orta düzeyde redoks kararlılığına sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.22: PTQ2C/PEDOT elektrokromik cihazın elektrokimyasal kararlılığı

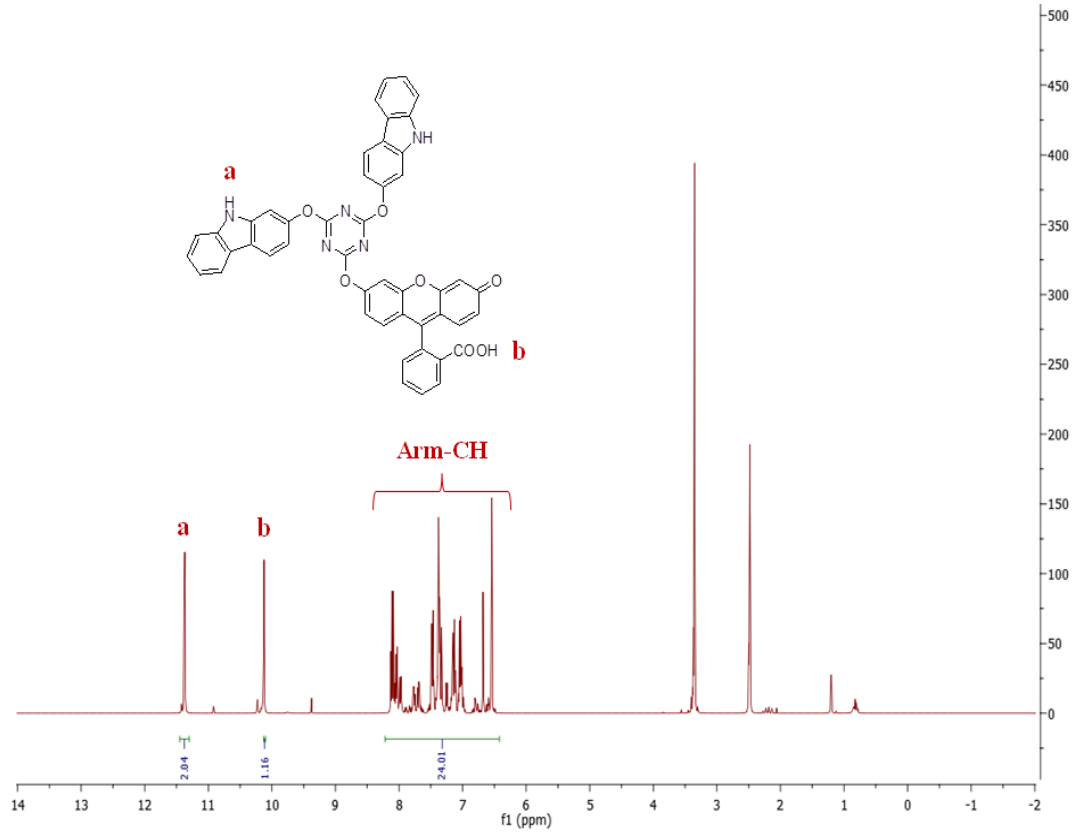
4.3 TF2C ve PTF2C

4.3.1 TF2C Monomerinin Karakterizasyonu

4.3.1.1 TF2C'nin ¹H-NMR Spektrumu

TF2C monomerinin karakteristik pikleri gösteren ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.23'te verilmiştir.

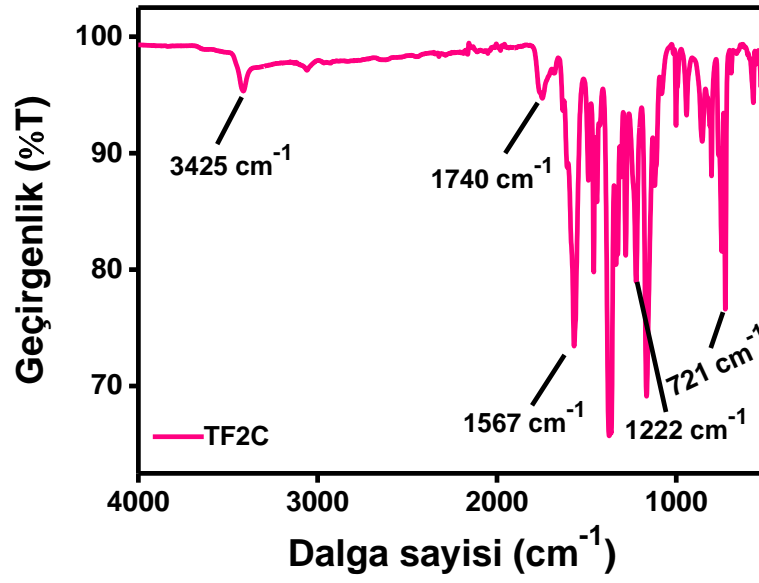
¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ /ppm = 6.53–8.13 (m, 24H, -Arm-CH), 10.12 (s, 1H, COOH), 11.37 (2H, -NH).



Şekil 4.23: TF2C'nin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

4.3.1.2 TF2C'nin FT-IR Spektrumu

TF2C monomerinin FT-IR spektrumuna ait absorpsiyon pikleri Şekil 4.24'te verilmiştir. Spektrumda gözlenen 3425 cm^{-1} N-H, 1740 cm^{-1} C=O, 1567 cm^{-1} C=N(triazin), 1222 cm^{-1} C-O-C, 721 cm^{-1} C-H, monomerin karakteristik absorpsiyon pikleridir. Bunun yanında, siyanürik klorür bileşiğinde yer alan C-Cl gerilmesine ait 850 cm^{-1} 'deki pikin kaybolması da yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır.

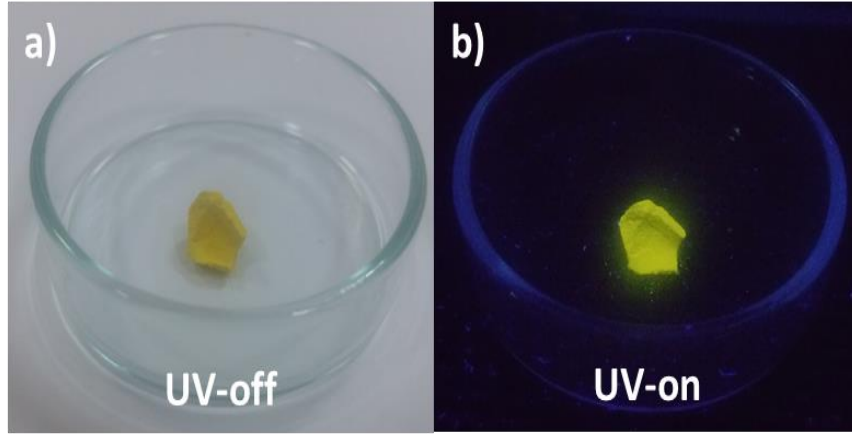


Şekil 4.24: TF2C'nin FT-IR Spektrumu

4.3.1.3 TF2C Monomerinin Absorpsiyon ve Floresans Spektrumu

Floresin, turuncu/kırmızı renge sahip olan organik boyar madde grubunun bir üyesidir. Bu grup, yüksek bir absorbansa ve yüksek bir floresans kuantum verimine sahip olduğundan dolayı floresans izleyici olarak birçok uygulamada yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

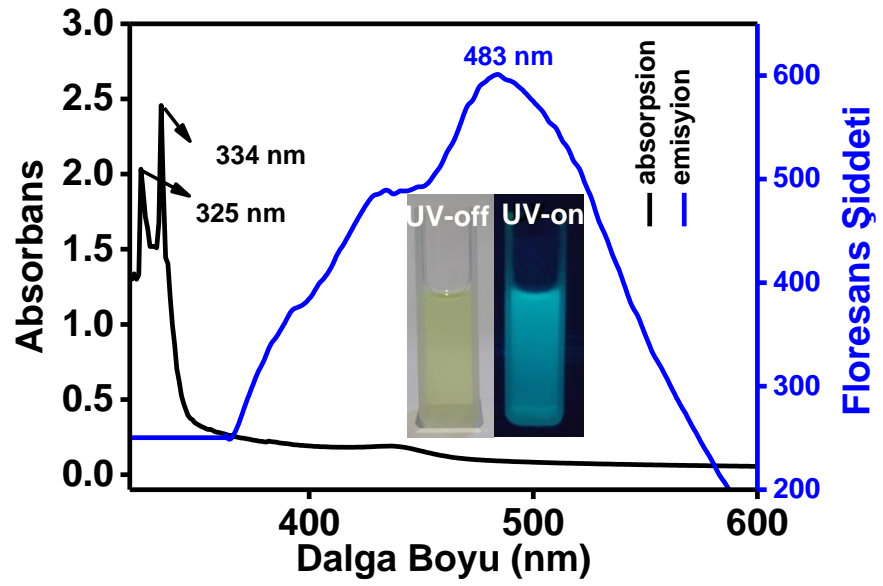
TF2C monomeri katı halde gün ışığında 'sarı', UV ışığı altında ise 'parlak sarı' renktedir. Monomerin katı hal renklerinin fotoğrafları Şekil 4.25'te sunulmuştur.



Şekil 4.25: TF2C monomerinin a) gün ışığında ve b) UV lambası altındaki fotoğrafları

TF2C monomerinin ACN içindeki absorpsiyon ve floresans spektrumları Şekil 4.26'da gösterilmiştir. Monomer çözeltisi gün ışığında sarı renkte iken, UV ışığı altında ($\lambda = 366$ nm) ise floresans mavi renktedir (Şekil 4.26, iç resim). Absorpsiyon spektrumunu incelendiğinde (siyah çizgi), monomerin 334 nm'de maksimum absorpsiyon pik verdiği gözlenmiştir. Ek olarak, monomer 325 nm'de daha düşük enerjili bir absorpsiyon pik göstermiştir. Floresans spektrumunda (mavi çizgi) gösterildiği gibi, 350 nm'deki eksitasyon ile monomer 438 nm'de güçlü bir emisyon piki sergilemiştir.

Bu sonuçlar, s-triazin halkasındaki floresein grubunun monomerin floresansı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu vurgulamaktadır.

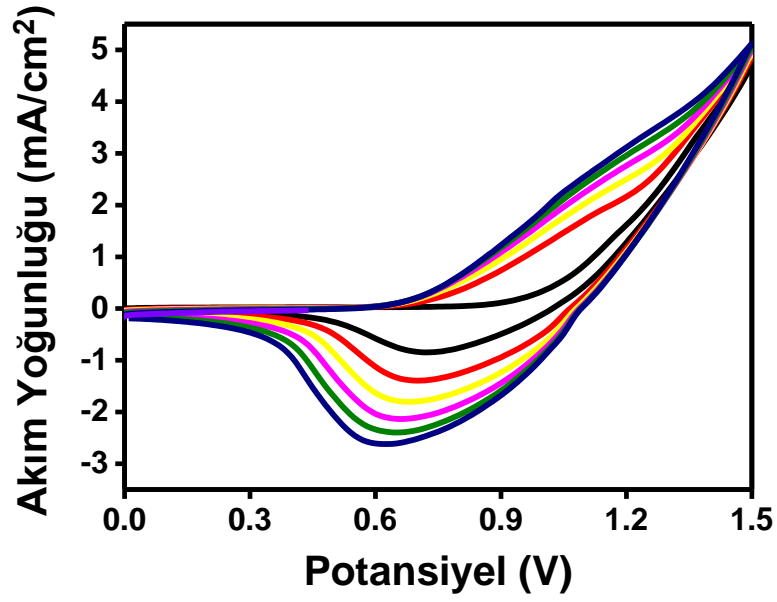


Şekil 4.26: TF2C monomerinin ACN içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları

4.3.2 PTP2C Eldesi ve Elde Edilen Polimer Filmin Karakterizasyonu

4.3.2.1 TF2C Monomerinin Elektrokimyasal Polimerizasyonu

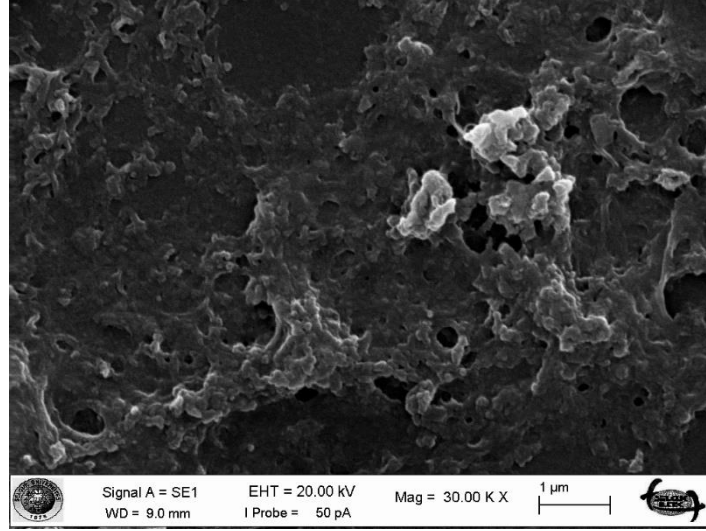
TF2C monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu, dönüşümlü voltametri yöntemi ile 0.1 M ACN/LiClO₄ çözücü-destek elektrolit sistemi içinde gerçekleştirilmiştir. 0.0 V ile 1.5 V potansiyel tarama aralığında, 250 mV/s tarama hızıyla 6 döngü alınarak İTO çalışma elektrodu üzerinde oluşturulan polimerin CV grafiği Şekil 4.27’te gösterilmiştir. CV grafiğinin ilk döngüsünden monomerin başlangıç oksidasyon potansiyeli 0.9 V olarak ölçülmüştür. İlk döngüden sonra, polimere ait sırasıyla 0.7 V ile 1.07 V arasında geniş oksidasyon bölgesi ve 0.75 V’da bir indirgenme piki gözlemlenmiştir. Her döngüdeki akım artışları, polimerizasyonun gerçekleştiğini ve elde edilen polimer filmin iletken olduğunu kanıtlanmıştır.



Şekil 4.27: TF2C'nin dönüşümlü voltametri grafiği

4.3.2.2 Yüzey Morfolojisi

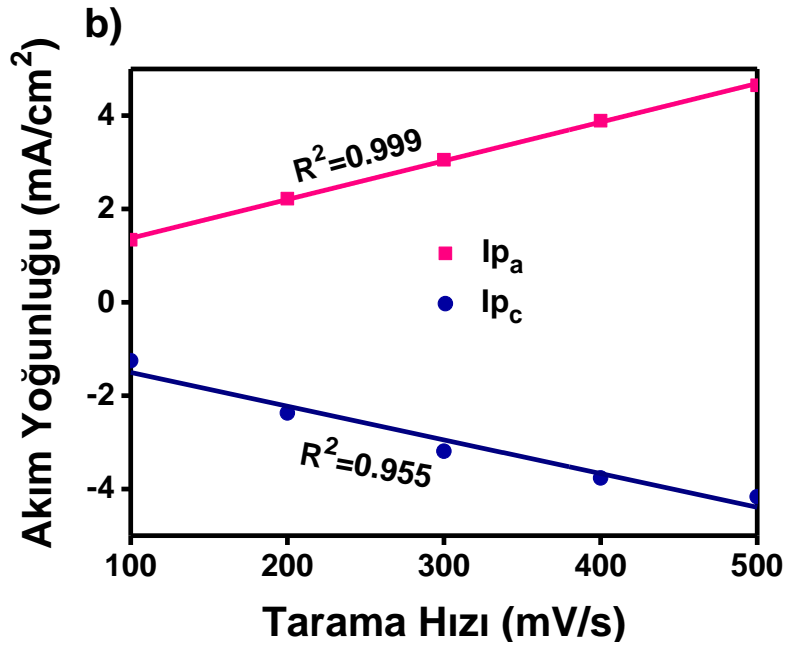
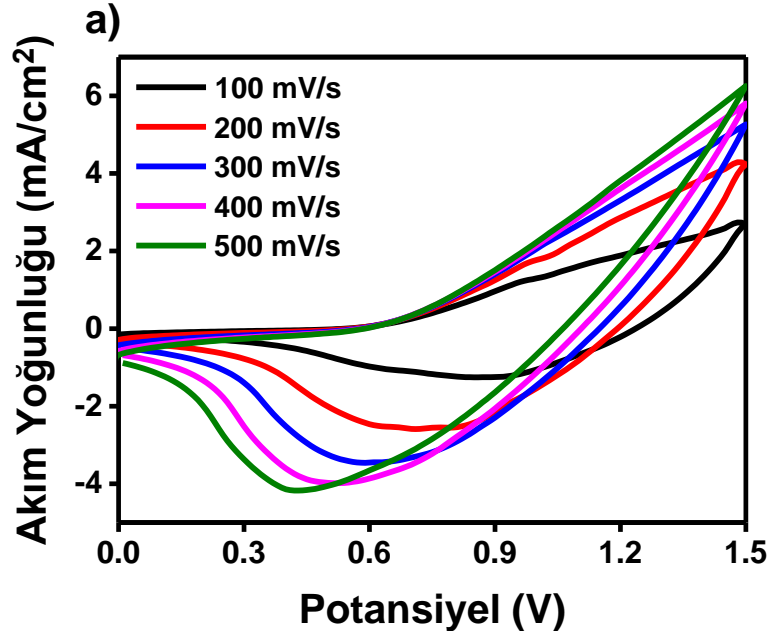
Polimer filmin yüzey morfolojisi SEM ile analiz edilmiştir. PTF2C polimer filmi, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak 0.1 M ACN/LiClO₄ çözücü-destek elektrolit sisteminde 0.0 V-1.5 V potansiyel aralığında, 250 mV/s tarama hızı ve 6 döngü ile İTO elektrot üzerinde elde edilmiştir. Hazırlanan polimer filmin 30.000 kat büyütme ile çekilmiş SEM fotoğrafı Şekil 4.28'de verilmektedir. PTF2C polimer filminin buruşuk yapıda bir görüntüye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, monomer İTO elektrot yüzeyine başarılı bir şekilde elde edilmiştir.



Şekil 4.28: PTF2C polimer filminin 30.000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü

4.3.2.3 Tarama Hızına Bağlı Akım Değerlerinin Değişmesi

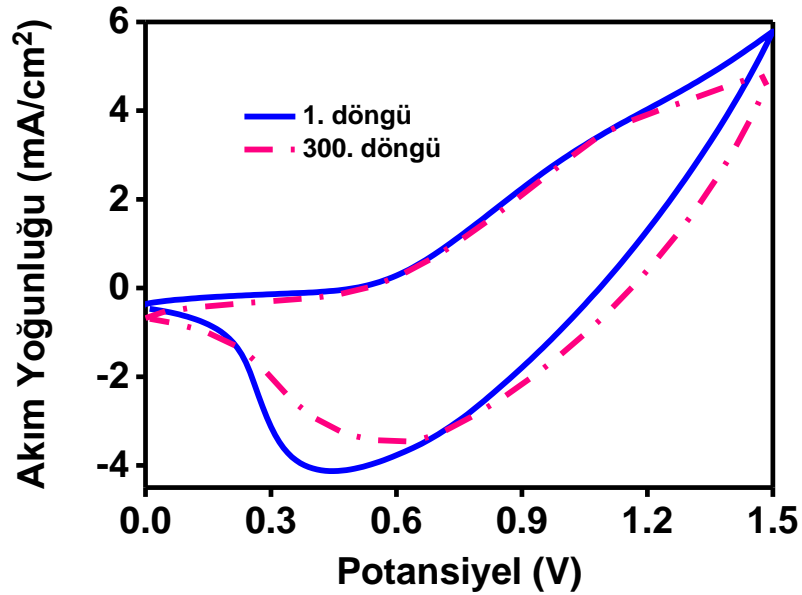
Dönüşümlü voltametri tekniği ile 0.1 M ACN/LiClO₄ çözücü-destek elektrolit sisteminde 0.0 V-1.5 V potansiyel tarama aralığı ve 250 mV/s tarama hızında 6 döngü alınarak İTO çalışma elektrodu üzerinde PTF2C polimer filmi elde edilmiştir. Polimerizasyon işleminden sonra, polimer film destek elektrolit ve reaksiyona girmemiş monomerlerden kurtulmak için birkaç kez ACN ile yıkanmıştır. Hazırlanan polimer filme, monomer içermeyen 0.1 M ACN/LiClO₄ çözücü-destek elektrolit sistemi içinde 5 farklı tarama hızı (100, 200, 300, 400, 500 mV/s) ayrı ayrı uygulanarak tek döngülü voltamogramları kaydedilmiştir. Şekil 4.29a'da verilen grafik incelendiğinde, artan tarama hızları ile akım yoğunluğu da artmıştır. Bu voltamogramdan elde edilen anodik ve katodik pik akım değerlerinin tarama hızına karşı grafiğine geçirilmesi ile Şekil 4.29b'de verilen grafik oluşturulmuştur. Tarama hızının artmasıyla birlikte anodik ve katodik pik akımları doğrusal olarak artmıştır. Bu durum, polimer filmin İTO elektroduna iyi yapıştığını ve gerçekleşen olayın difüzyon kontrollü olmadığını göstermiştir.



Şekil 4.29: a) PTF2C'nin farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları,
b) PTF2C'nin tarama hızı ve akım yoğunluğu arasındaki ilişki grafiği

4.3.2.4 Elektrokimyasal Kararlılık

İTO çalışma elektrodu üzerinde elde edilen PTF2C polimer filmin elektrokimyasal kararlılığı, monomer içermeyen 0.1 M ACN/LiClO₄ çözücü-destek elektrolit sisteminde 0.0 V-1.5 V potansiyel tarama aralığında ve 500 mV/s tarama hızı ile 300 döngü uygulanarak araştırılmıştır. Şekil 4.30'da verilen grafik incelendiğinde, PTF2C polimer filmi 300 döngüden sonra elektroaktivitesinin %77'sini koruyabilmiştir. Polimer filmin ortalama bir elektrokimyasal kararlılığa sahip olduğu kanıtlanmıştır.

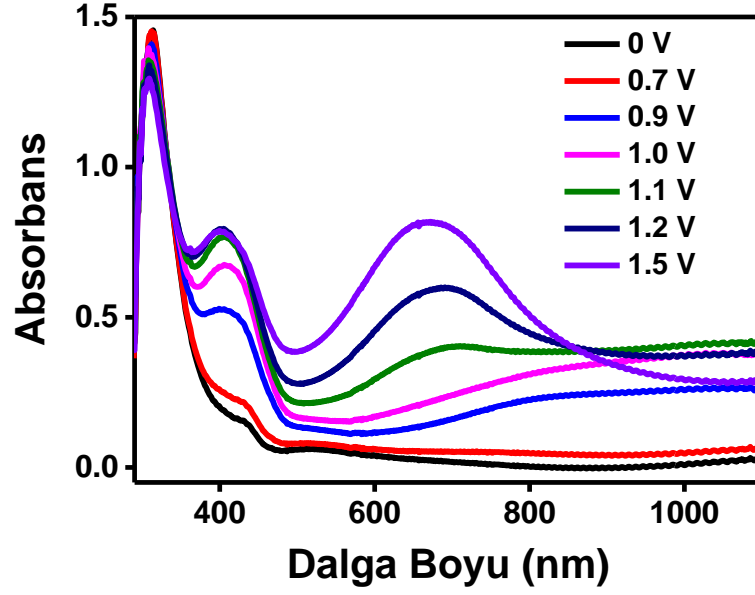


Şekil 4.30: PTF2C polimer filminin elektrokimyasal kararlılığı

4.3.2.5 Spektroelektrokimyasal Özellikler

İTO çalışma elektrot üzerinde elektropolimerizasyon yöntemi ile elde edilen PTF2C polimer filmin elektrokromik davranışı, monomer içermeyen 0.1 M ACN/LiClO₄ çözücü-destek elektrolit sisteminde incelenmiştir. Şekil 4.31, PTF2C filminin uygulanan farklı potansiyeller altında kaydedilen UV-vis absorpsiyon spektrumlarını göstermektedir. Polimerin $\pi-\pi^*$ geçişini gösteren maksimum dalga boyu (λ_{max}) 312 nm olarak belirlenmiştir. Bu geçişe ait band boşluğu enerjisi ise 3.33 eV olarak hesaplanmıştır. Uygulanan potansiyel arttıkça, $\pi-\pi^*$ geçişlerinin şiddeti


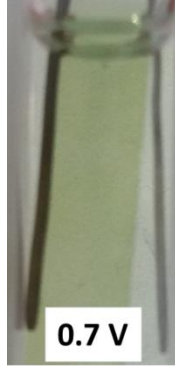

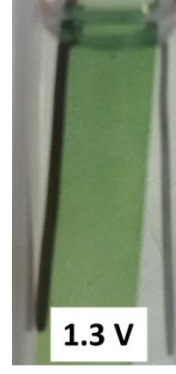

azalmış ve 405 nm’de polaron ile 675 nm’de bipolaron oluşumundan kaynaklanan yeni bandlar gözlemlenmiştir. Ayrıca, PTF2C'nin HOMO ve LUMO enerji seviyeleri sırasıyla -3.93 eV ve -0.86 eV olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.31: PTF2C polimer filminin UV spektrumu

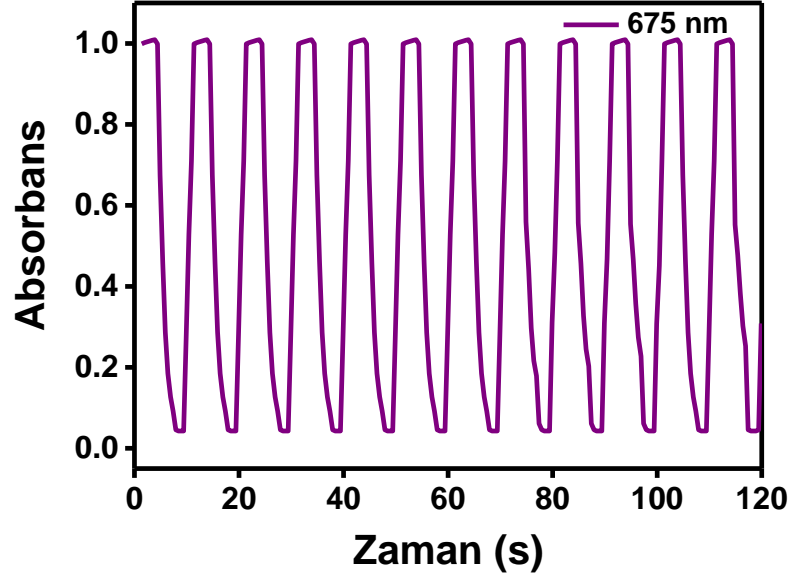
PTF2C polimer filme farklı potansiyeller uygulandığında gözlenen renk değişiklikleri ve bunlara karşılık gelen CIE 1976 L^* , a^* , b^* değerleri Tablo 4.3'te sunulmuştur. Polimer film, 0-1.5 V potansiyel aralığında 5 farklı renk özelliği sergilemiştir. PTF2C, 0 V'da şeffaf renkteyken, 1.5 V'a yükseltildiğinde rengi koyu yeşile dönmüştür.

Tablo 4.3: 0–1.5 V potansiyel aralığındaki PTF2C filmin redoks renkleri ve bunların kolorimetrik değerleri

Renkler					
	0 V	0.7 V	1 V	1.3 V	1.5 V
L^*	68	69	60	56	41
a^*	-7	-14	-18	-23	-28
b^*	4	29	36	29	10

4.3.2.6 Kinetik Çalışma

İTO çalışma elektrot üzerinde elektropolimerizasyon yöntemi ile elde edilen PTF2C polimer filmin optik kontrastı ve tepki süresi, monomer içermeyen 0.1 M ACN/LiClO₄ çözücü-destek elektrolit sisteminde belirlenmiştir. Kronoamperometri tekniği ile polimer filme maksimum absorbans farkının gözlendiği 675 nm dalga boyunda her 5 sn'de bir sırasıyla 0.0 V ve 1.5 V potansiyeller uygulanmıştır (Şekil 4.32). PTF2C polimer film için hesaplanan optik kontrast değeri %79 ve tepki süresi ise 1.75 s'dir.



Şekil 4.32: PTF2C polimer filminin absorbans-zaman grafiği

4.3.3 Elektrokromik Cihaz (ECD) Çalışması

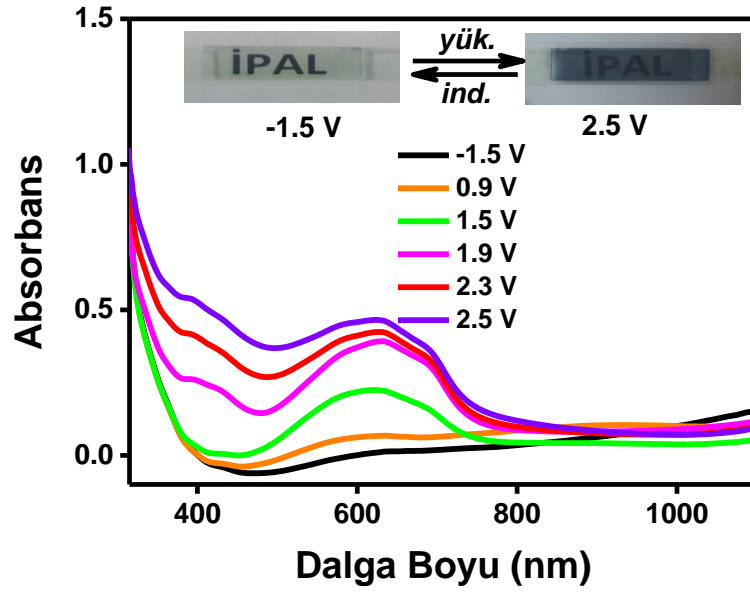
4.3.3.1 PTF2C/PEDOT Elektrokromik Cihazının Hazırlanması

PTF2C polimer filmi, 0.1 M ACN/LiClO₄ çözücü-destek elektrolit sisteminde 1.5 V sabit potansiyel uygulanarak İTO elektrot üzerinde elde edilmiştir. Benzer şekilde, PEDOT polimer filmi 0.1 M ACN/LiClO₄ çözücü-destek elektrolit sisteminde 1.5 V sabit potansiyel uygulanarak İTO elektrot üzerinde elde edilmiştir. Yük denkliği sağlanarak elde edilen polimer filmlerin kaplı yüzleri birbirine bakacak şekilde aralarına jel elektrolit sürülerek sandviç konfigürasyonuna sahip elektrokromik cihaz kurulumu gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, sandviç tip ECD'nin sırasıyla spektroeletrokimya, kinetik, optik hafıza ve kararlılık özellikleri incelenmiştir.

4.3.3.2 PTF2C/PEDOT Elektrokromik Cihazının Karakterizasyonu

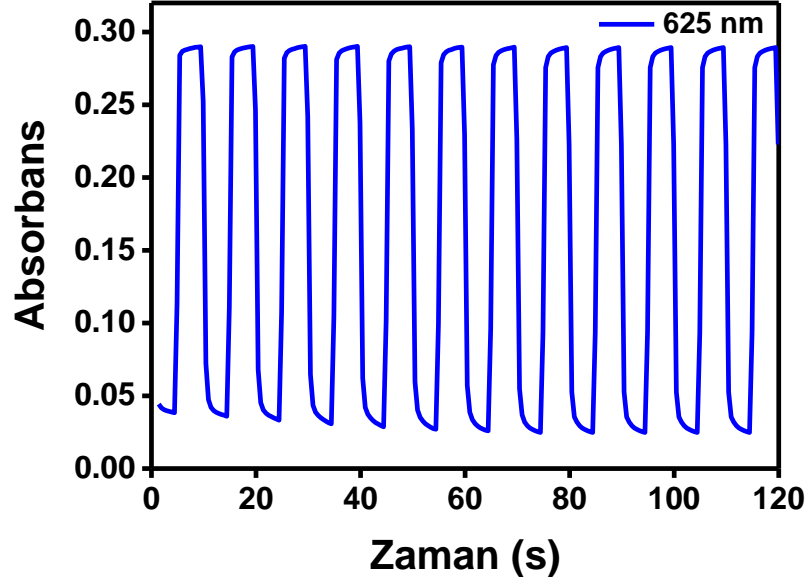
PTF2C/PEDOT elektrokromik cihaza, -1.5 V ile 2.5 V arasında değişen geniş bir potansiyel aralığı uygulanmış ve UV görünür bölge absorpsiyon spektrumları

kaydedilmiştir. ECD'nin PEDOT kaplı İTO elektroduna pozitif potansiyel (2.5 V) uygulandığında, PEDOT indirgenip PTF2C yükseltgendiği için cihaz koyu mavi renkte gözlemlenmiştir (Şekil 4.33, iç resim). Bu potansiyelde spektrumda yeni bir absorpsiyon bandı ortaya çıkmış ve $\pi-\pi^*$ geçişini gösteren bu maksimum dalga boyu 625 nm olarak belirlenmiştir. Bunun yanında, -1.5 V potansiyel uygulandığında ise, PTF2C indirgenip PEDOT yükseltgendiği için, cihazın rengi şeffaf olarak gözükümüştür (Şekil 4.33, iç resim).



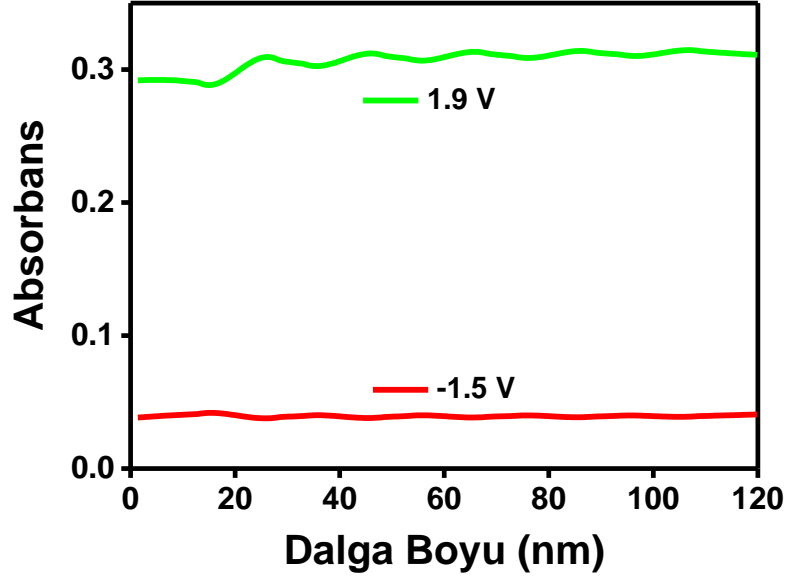
Şekil 4.33: PTF2C/PEDOT elektrokromik cihazın UV spektrumu

Kronoamperometri tekniği ile elektrokromik cihaza maksimum absorbans farkının gözlemlendiği 625 nm dalga boyunda her 5 sn'de bir sırasıyla 0 V ve 1.5 V potansiyeller uygulanmıştır. Şekil 4.34'te verilen grafik incelendiğinde, cihazın optik kontrastı %40 ve tepki süresi ise 0.8 s olarak ölçülmüştür. Elde edilen verilere göre, hazırlanan cihazın makul optik kontrast ve hızlı tepki süresine sahip olduğu görülmüştür.



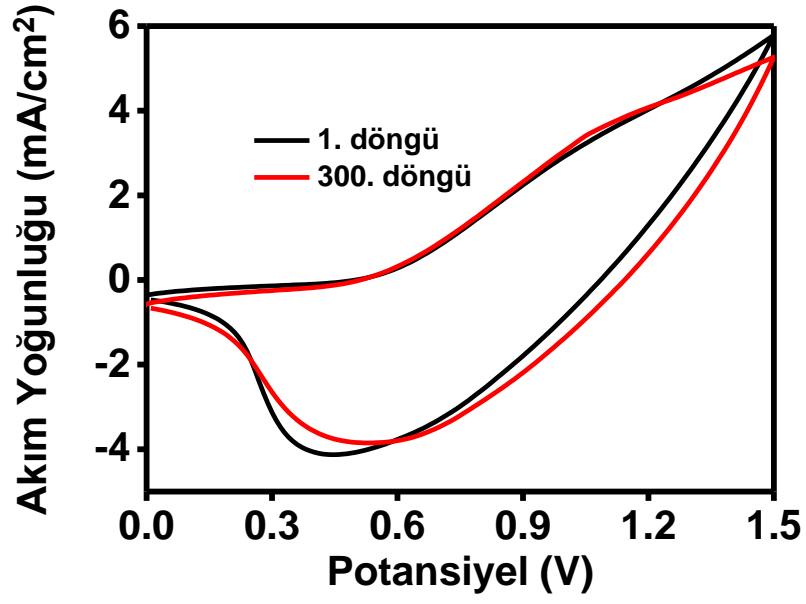
Şekil 4.34: PTF2C/PEDOT elektrokromik cihazın absorbans-zaman grafiği

PTFC/PEDOT cihazının optik hafızasını belirlemek için, 625 nm’de 120 saniye boyunca her 20 saniyelik periyotta 1 saniye süreyle indirgeme (-1.5 V) ve yükseltgenme potansiyeli (1.9 V) ayrı ayrı uygulanmış ve $\% \Delta T$ ’deki azalma ölçülmüştür. Şekil 4.35’te verilen grafik incelendiğinde, cihaza -1.5 V potansiyel uygulandığında herhangi bir $\% \Delta T$ değişikliği olmamıştır. Bu sonuç, cihazın iyi bir optik hafızaya sahip olduğu göstermiştir. Ayrıca, cihaza 1.9 V potansiyel uygulandığında optik kontrastta yaklaşık %0,5’lik bir azalma meydana gelmiştir.



Şekil 4.35: PTF2C/PEDOT elektrokromik cihazın optik hafızası

PTF2C/PEDOT elektrokromik cihazının kararlılığı döngüsel voltametri tekniği kullanılarak araştırılmıştır. Cihazın 0.0 V ve 1.5 V potansiyel tarama aralığında, 500 mV/s tarama hızı ile 100 döngü boyunca kaydedilen dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.36'da verilmiştir. Hazırlanan cihazın 1. ve 100. döngü arasındaki yük yoğunluğu kaybı %10 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç, cihazın iyi bir kararlılık ve redoks aktivitesine sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.36: PTF2C/PEDOT elektrokromik cihazın elektrokimyasal kararlılığı

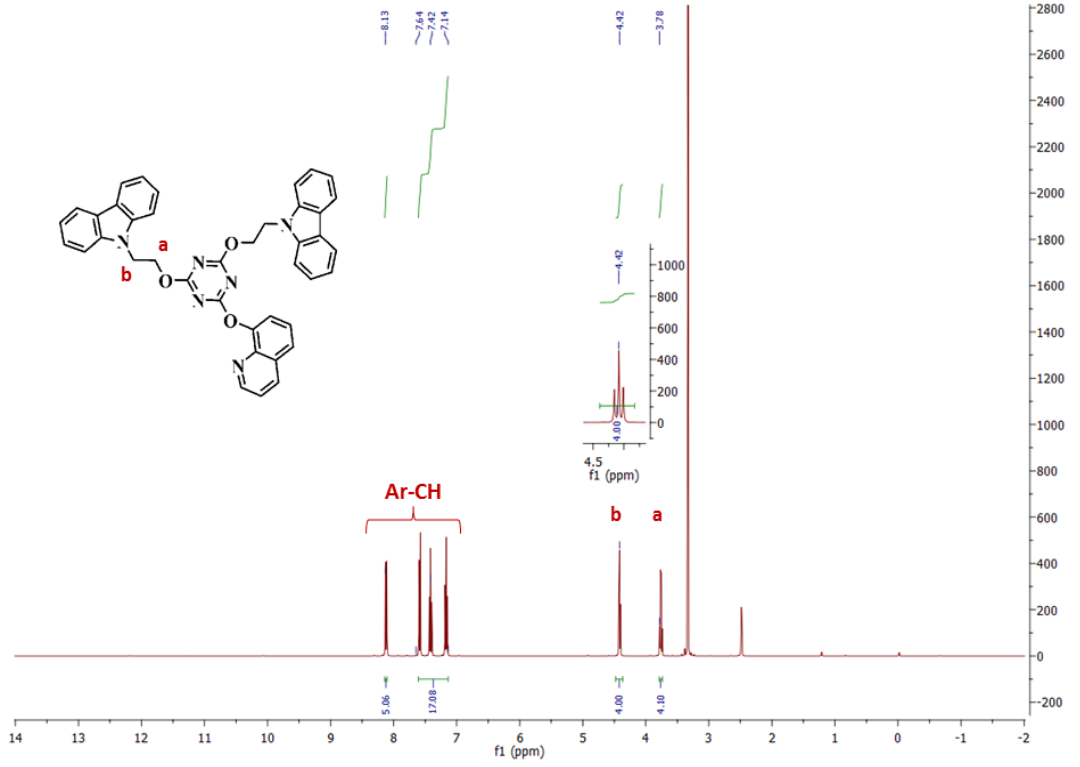
4.4 TQ2Cz ve PTQ2Cz

4.4.1 TQ2Cz Monomerinin Karakterizasyonu

4.4.1.1 TQ2Cz'nin ¹H-NMR Spektrumu

TQ2Cz monomerinin karakteristik pikleri gösteren ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.37'de verilmiştir.

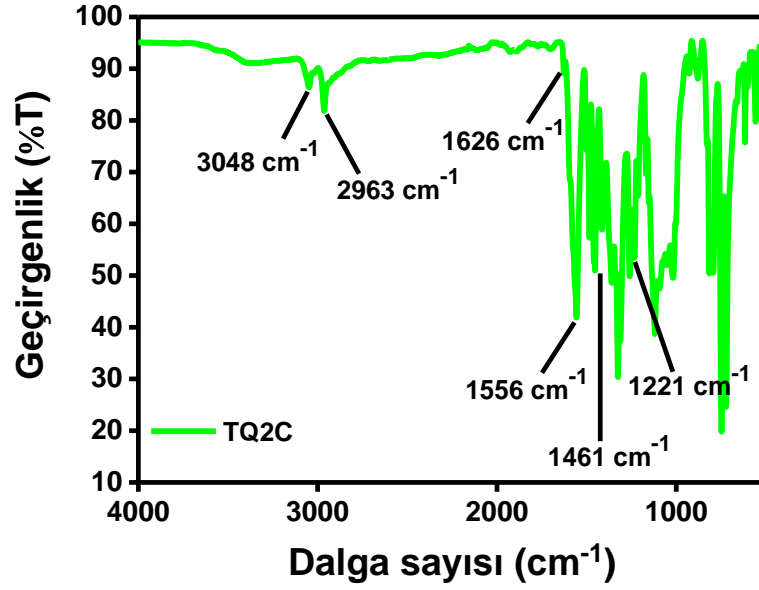
¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ /ppm = 3.78 (t, 4H, -CH₂-), 4.42 (t, 4H, -CH₂-), 7.14–8.13 (m, 22H, -Ar-CH-).



Şekil 4.37: TQ2Cz'nin ¹H-NMR Spektrumu

4.4.1.2 TQ2Cz'nin FT-IR Spektrumu

TQ2Cz monomerinin FT-IR spekturumuna ait absorpsiyon pikleri Şekil 4.38'de verilmiştir. Spektrumda gözlenen 3048 cm⁻¹ aromatik C-H, 2963 cm⁻¹ alifatik C-H, 1626 cm⁻¹ ve 1461 cm⁻¹ C=C, 1556 cm⁻¹ C=N(triazin), 1222 cm⁻¹ C-O-C monomerin karakteristik absorpsiyon pikleridir. Ayrıca, siyanürik klorür bileşiğinde yer alan C-Cl gerilmesine ait 850 cm⁻¹'deki pikin kaybolması da yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır.



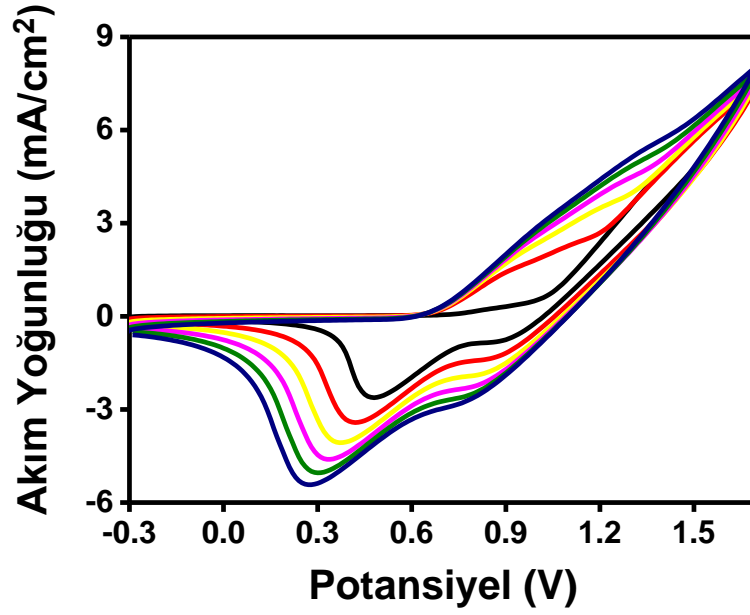
Şekil 4.38: TQ2Cz'nin FT-IR Spektrumu

4.4.2 PTQ2Cz Eldesi ve Elde Edilen Polimer Filmin Karakterizasyonu

4.4.2.1 TQ2Cz Monomerinin Elektrokimyasal Polimerizasyonu

TQ2Cz monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu, dönüşümlü voltametri yöntemi ile 0.1 M ACN/LiClO₄ çözücü-destek elektrolit sistemi içinde gerçekleştirilmiştir. -0.3 V ile 1.7 V potansiyel tarama aralığında, 250 mV/s tarama hızıyla 6 döngü alınarak İTO çalışma elektrodu üzerinde oluşturulan polimerin CV grafiği Şekil 4.39'da gösterilmiştir. İlk döngü sırasında monomerin başlangıç oksidasyon potansiyeli 1.02 V olarak ölçülmüştür. Voltagram incelendiğinde, polimere ait 0.96 V'ta oksidasyon pikinin ve 0.48 V ile 0.86 V'da iki tane indirgeme piklerinin olduğu gözlemlenmiştir.

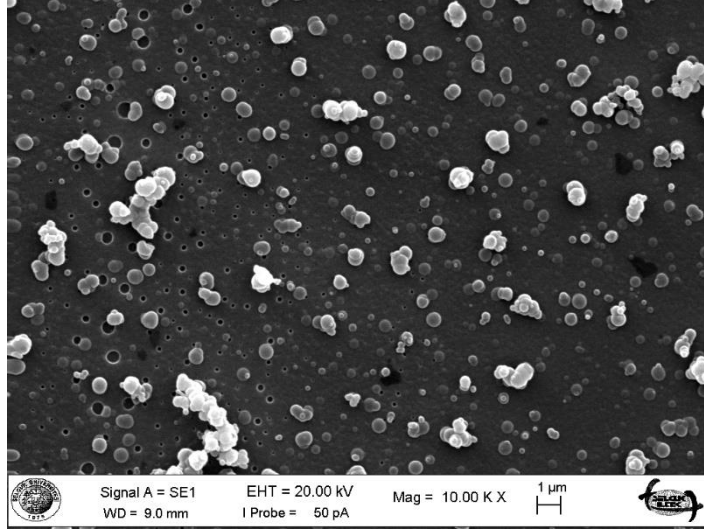
Artan döngü sayısı ile akım yoğunluğu artması, İTO çalışma elektrodu üzerinde elde edilen polimer filmin elektroaktif olduğu kanıtlanmıştır.



Şekil 4.39: TQ2Cz'nin dönüşümlü voltametri grafiği

4.4.2.2 Yüzey Morfolojisi

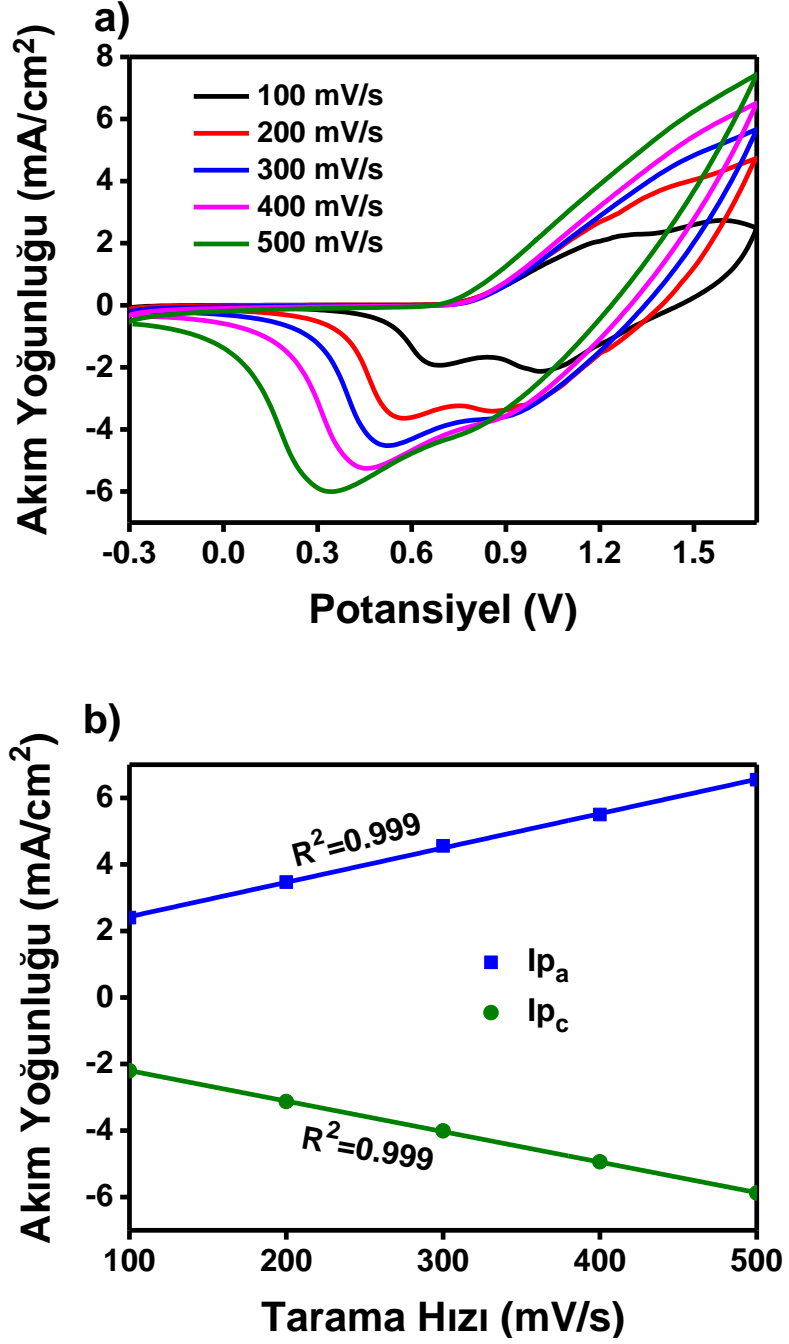
Polimer filmin yüzey morfolojisi SEM ile analiz edilmiştir. PTQ2Cz polimer filmi, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak 0.1 M ACN/LiClO₄ çözücü-destek elektrolit sisteminde -0.3 V ile 1.7 V potansiyel aralığı, 100 mV/s tarama hızı ve 6 döngüyle İTO elektrot üzerinde elde edilmiştir. Hazırlanan polimer filmin 10.000 kat büyütme ile çekilmiş SEM fotoğrafı Şekil 4.40'ta verilmektedir. PTQ2Cz polimer filminde, yüzeye rastgele dağılmış bazı küçük yığınlardan oluşan bir yapı gözlemlenmiştir. Bu küçük yığınların şekli genel olarak daireseldir ve yapıların boyutu birinden farklıdır. Yüzey üzerinde görülen beyaz renkteki yapıların elektropolimerizasyon sırasında destek elektrolit olarak kullanılan LiClO₄ kalıntısı olduğu düşünülmektedir. Sonuç olarak, monomer İTO elektrot yüzeyine başarılı bir şekilde elde edilmiştir.



Şekil 4.40: PTQ2Cz polimer filminin 30.000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü

4.4.2.3 Tarama Hızına Bağlı Akım Değerlerinin Değişmesi

Dönüşümlü voltametri tekniği ile 0.1 M ACN/LiClO₄ çözücü-destek elektrolit sisteminde -0.3 V ile 1.7 V potansiyel tarama aralığı ve 100 mV/s tarama hızında 6 döngü alınarak İTO çalışma elektrodu üzerinde PTQ2Cz polimer filmi elde edilmiştir. Polimer film, reaksiyona girmemiş monomer veya destek elektrolit kalıntısından kurtulmak amacıyla birkaç kez ACN ile yıkanmıştır. Hazırlanan polimer film, monomer içermeyen 0.1 M ACN/LiClO₄ çözücü-destek elektrolit sistemi içine alınmış ve 100 mV/s, 200 mV/s, 300mV/s, 400 mV/s, 500 mV/s tarama hızları ayrı ayrı uygulanarak tek döngülü voltamogramları kaydedilmiştir. Şekil 4.41a'da verilen grafik incelendiğinde, artan tarama hızları ile akım yoğunluğu artmıştır. Bu voltamogramdan elde edilen anodik ve katodik pik akım değerlerinin tarama hızına karşı grafiğine geçirilmesi ile Şekil 4.41b'de verilen grafik oluşturulmuştur. Hem anodik hem de katodik pik akımlarının artan tarama hızları ile doğrusal olarak arttığı gözlemlenmiştir. Bu sonuç, polimerin redoks işleminin difüzyon kontrollü olmadığını göstermektedir.

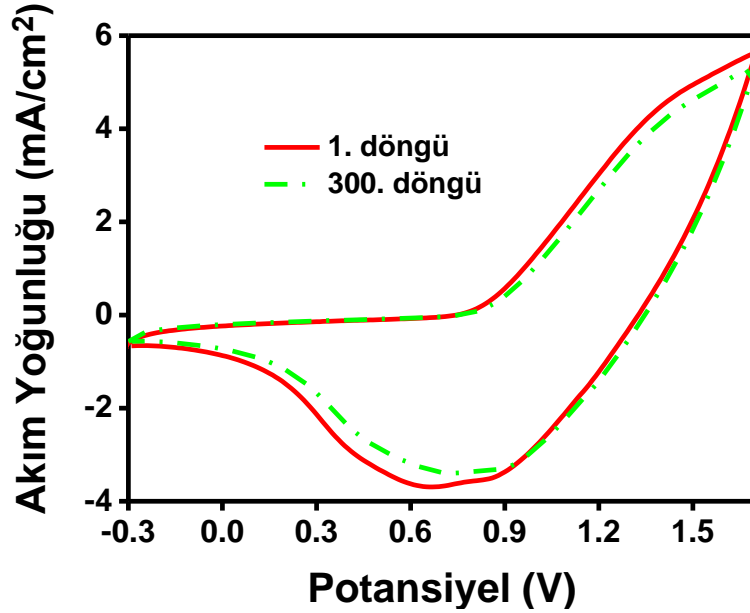


Şekil 4.41: a) PTQ2Cz'nin farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları, b) PTQ2Cz'nin tarama hızı ve akım yoğunluğu arasındaki ilişki grafiği

4.4.2.4 Elektrokimyasal Kararlılık

İTO çalışma elektrodu üzerinde elde edilen PTQ2Cz polimer filmin elektrokimyasal kararlılığı, monomer içermeyen 0.1 M ACN/LiClO₄ çözücü-destek elektrolit sisteminde -0.3 V ile 1.7 V potansiyel tarama aralığında ve 250 mV/s tarama

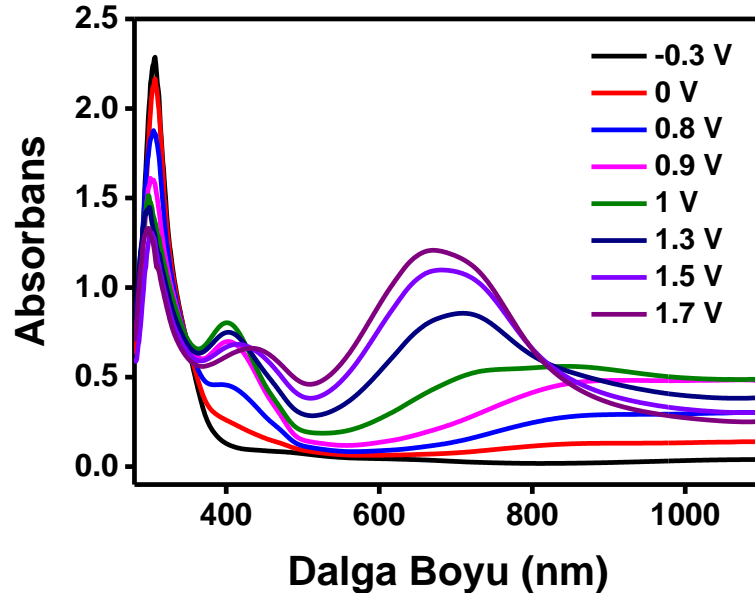
hızıyla 300 döngü uygulanarak araştırılmıştır. Şekil 4.42’de verilen grafik incelendiğinde, PTQ2Cz polimer filmi 300 döngüden sonra elektroaktivitesinin %91,7’sini koruyabilmiştir. Sonuç olarak, polimer film uzun vadeli bir kararlılık sergilemiştir.



Şekil 4.42: PTQ2Cz polimer filminin elektrokimyasal kararlılığı

4.4.2.5 Spektroelektrokimyasal Özellikler







İTO çalışma elektrot üzerinde elektropolimerizasyon yöntemi ile elde edilen PTQ2Cz polimer filmin elektrokromik davranışı, monomer içermeyen 0.1 M ACN/LiClO₄ çözücü-destek elektrolit sisteminde incelenmiştir. Polimer filme, -0.3 V ile 1.7 V arasında değişen farklı potansiyeller uygulanmış ve UV görünür bölge absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir. Şekil 4.43’te verilen grafik incelendiğinde, polimerin $\pi-\pi^*$ geçişini gösteren maksimum dalga boyu (λ_{\max}) 305 nm ve bu geçişe ait band boşluğu enerjisi ise 3.51 eV olarak hesaplanmıştır. Potansiyel değerlerinin kademeli artışı, absorpsiyon spektrumunda polaron ve bipolaron oluşumunu sağlamıştır. Spektrumda 403 nm ve 675 nm gözlenen bandlar, sırasıyla polaron ve bipolaronun varlığına işaret etmektedir. Bunlara ek olarak, PTQ2Cz 'nin HOMO ve LUMO enerji seviyeleri sırasıyla -4.18 eV ve -0.67 eV olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.43: PTQ2Cz polimer filminin UV spektrumu

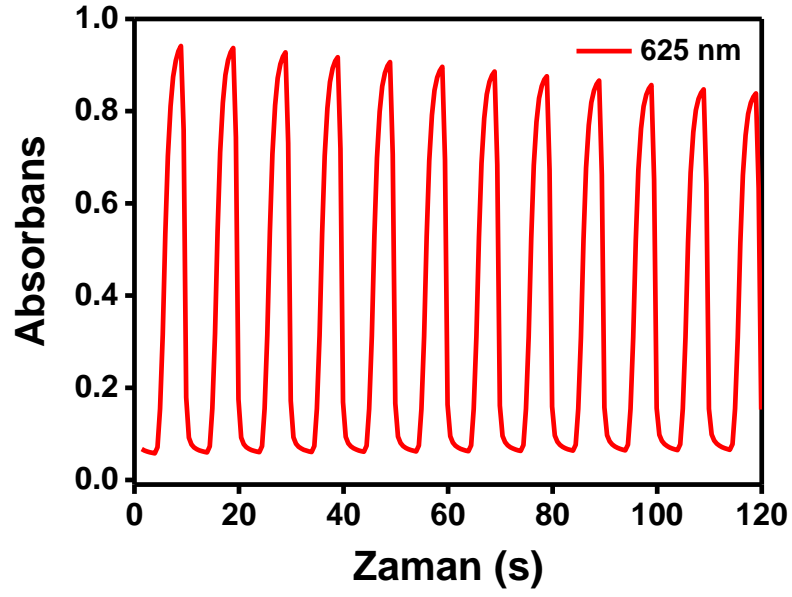
PTQ2Cz polimer filmin redoks durumlardaki renklerin L^* , a^* , b^* değerleri ölçülmüş ve bu durumlarda gözlenen fotoğrafları Tablo 4.4'te verilmiştir. PTQ2Cz polimer filmi nötr durumda (-0.3 V) şeffaf ve yükseltgenmiş durumda ise (1.7 V) koyu yeşil renktedir. Ayrıca polimer film bu iki potansiyel değerleri (-0.3 V ile 1.7 V) arasında 4 farklı renk de göstermiştir. PTQ2Cz polimerinin redoks durumlarında birbirinden farklı renk özelliği göstermesi, bu malzemenin akıllı pencereler ve benzeri uygulama alanları için oldukça avantajlı kılmaktadır.

Tablo 4.4: -0.3 V ile 1.7 V potansiyel aralığındaki PTQ2Cz filmin fotoğrafları ve bunların kolorimetrik değerleri

Polimer	Potansiyel (V)	L^*	a^*	b^*	Fotoğraflar
PTQ2Cz	-0.3	78	1	4	
	0.8	69	-21	38	
	1	62	-27	41	
	1.3	55	-35	36	
	1.5	47	-37	16	
	1.7	29	-22	0	

4.4.2.6 Kinetik Çalışma

İTO çalışma elektrot üzerinde elektropolimerizasyon yöntemi ile elde edilen PTQ2Cz polimer filmin optik kontrastı ve tepki süresi, monomer içermeyen 0.1 M ACN/LiClO₄ çözücü-destek elektrolit sisteminde belirlenmiştir. Kronoamperometri tekniği ile polimer filme maksimum absorbans farkının gözlendiği 675 nm dalga boyunda her 5 s’de bir sırasıyla -0.3 V ve 1.7 V potansiyeller uygulanmıştır (Şekil 4.44). İki redoks durumu arasındaki geçişlilik farkı olarak tanımlanan optik kontrast, PTF2C polimer film için %71,3 olarak ölçülmüştür. Ayrıca, iki potansiyel arasında polimer filmin renk değişimi için gereken süre olarak tanımlanan tepki süresi ise 2.3 s olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.44: PTQ2Cz polimer filminin absorbans-zaman grafiği

4.4.3 Elektrokromik Cihaz (ECD) Çalışması

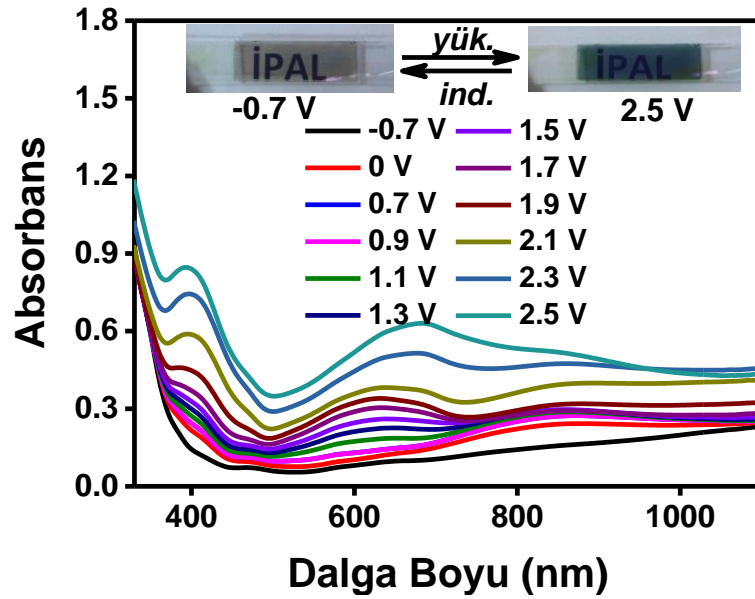
4.4.3.1 PTQ2Cz/PEDOT Elektrokromik Cihazının Hazırlanması

PTQ2Cz polimer filmi, 0.1 M ACN/LiClO₄ çözücü-destek elektrolit sisteminde 1.5 V sabit potansiyel uygulanarak İTO elektrot üzerinde elde edilmiştir. Benzer şekilde, PEDOT polimer filmi 0.1 M ACN/LiClO₄ çözücü-destek elektrolit sisteminde 1.5 V sabit potansiyel uygulanarak İTO elektrot üzerinde elde edilmiştir. Yük denklığı sağlanarak elde edilen polimer filmlerin kaplı yüzleri birbirine bakacak şekilde aralarına jel elektrolit sürülerek sandviç konfigürasyonuna sahip elektrokromik cihaz tasarımı gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, sandviç tip ECD'nin sırasıyla spektroeletrokimya, kinetik, optik hafıza ve kararlılık özellikleri incelenmiştir.

4.4.3.2 PTQ2Cz/PEDOT Elektrokromik Cihazının Karakterizasyonu

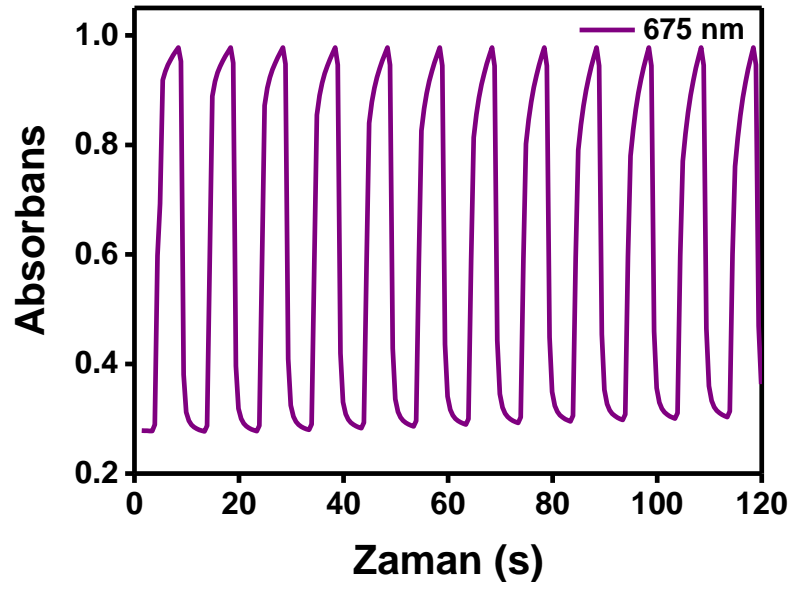
PTQ2Cz/PEDOT elektrokromik cihaza, -0.7 V ile 2.5 V arasında değişen geniş bir potansiyel aralığı uygulanmış ve UV görünür bölge absorpsiyon spektrumları

kaydedilmiştir. ECD'nin PEDOT kaplı İTO elektroduna pozitif potansiyel (2.5 V) uygulandığında, PEDOT indirgenip PTQ2Cz yükseltgendiği için cihaz koyu mavi renkte gözlemlenmiştir (Şekil 4.45, iç resim). Bu potansiyelde spektrumda yeni bir absorpsiyon bandı ortaya çıkmış ve $\pi-\pi^*$ geçişini gösteren bu maksimum dalga boyu 675 nm olarak belirlenmiştir. Bunun yanında, -0.7 V potansiyel uygulandığında ise, PTQ2Cz indirgenip PEDOT yükseltgendiği için, cihazın rengi şeffaf olarak gözükümüştür (Şekil 4.45, iç resim).



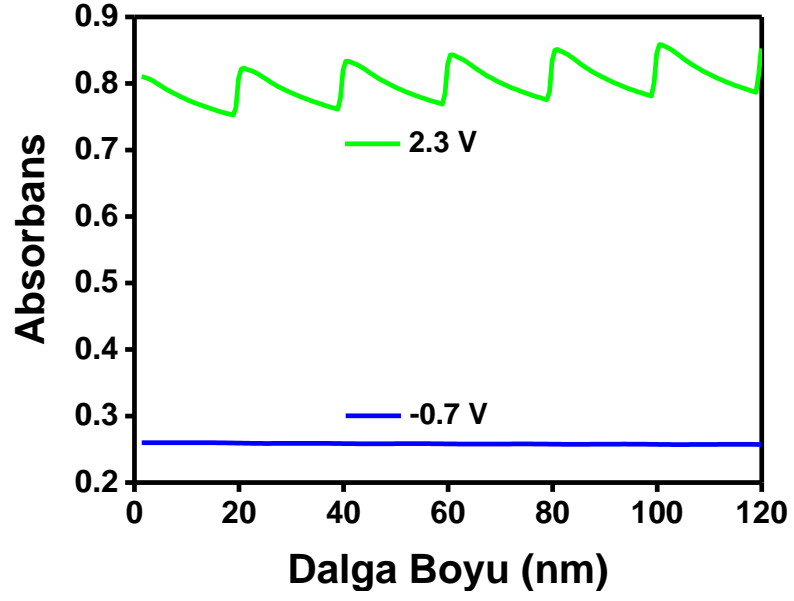
Şekil 4.45: PTQ2Cz/PEDOT elektrokromik cihazın UV spektrumu

Kronoamperometri tekniği ile elektrokromik cihaza maksimum absorbans farkının gözlemlendiği 675 nm dalga boyunda her 5 sn'de bir sırasıyla 0 V ve 1.7 V potansiyeller uygulanmıştır. Şekil 4.46'da verilen grafik incelendiğinde, cihazın optik kontrastı %51 ve tepki süresi ise 1.5 s olarak ölçülmüştür. Elde edilen verilere göre, hazırlanan cihazın yüksek optik kontrast ve hızlı tepki süresine sahip olduğu görülmüştür.



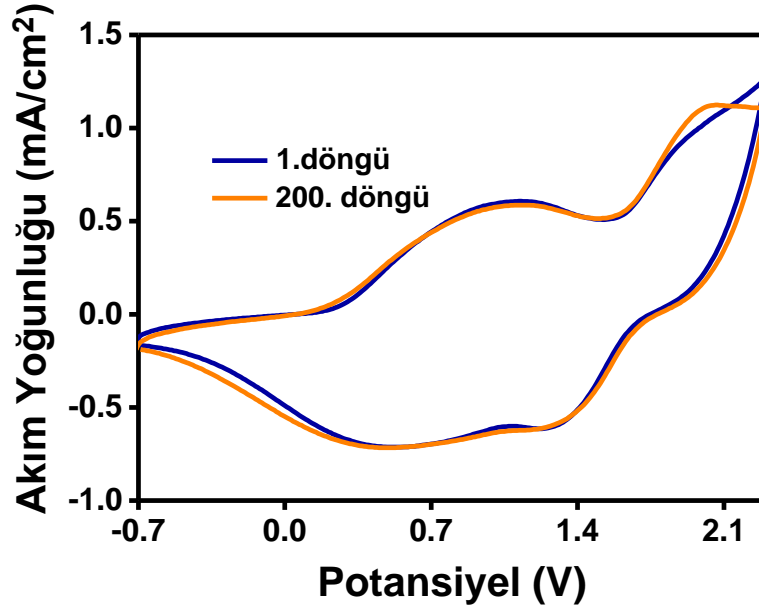
Şekil 4.46: PTQ2Cz/PEDOT elektrokromik cihazın absorbans-zaman grafiği

PTQ2Cz/PEDOT cihazının optik hafızasını belirlemek için, 675 nm’de 120 saniye boyunca her 20 saniyelik periyotta 1 saniye süreyle indirgeme (-0.7 V) ve yükseltgenme potansiyeli (1.9 V) ayrı ayrı uygulanmış ve $\% \Delta T$ ’deki azalma ölçülmüştür. Şekil 4.47’de verilen grafik incelendiğinde, cihaza -0.7 V potansiyel uygulandığında neredeyse hiç değişiklik meydana gelmezken, 2.3 V potansiyel uygulandığında ise %2,1’lik bir kayıp gözlenmiştir.



Şekil 4.47: PTQ2Cz/PEDOT elektrokromik cihazın optik hafızası

PTQ2Cz/PEDOT elektrokromik cihazının kararlılığı döngüsel voltametri tekniği kullanılarak araştırılmıştır. Cihazın -1.5 V ile 1.9 V potansiyel tarama aralığında, 500 mV/s tarama hızı ve 200 döngü boyunca kaydedilen dönüşümlü voltagramı Şekil 4.48’de verilmiştir. Cihaz, 200 döngüden sonra elektroaktivitesinin yaklaşık %95’ni koruyabilmiştir. Bu sonuç, hazırlanan cihazın iyi bir redoks kararlılığına sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.48: PTQ2Cz/PEDOT elektrokromik cihazın elektrokimyasal kararlılığı

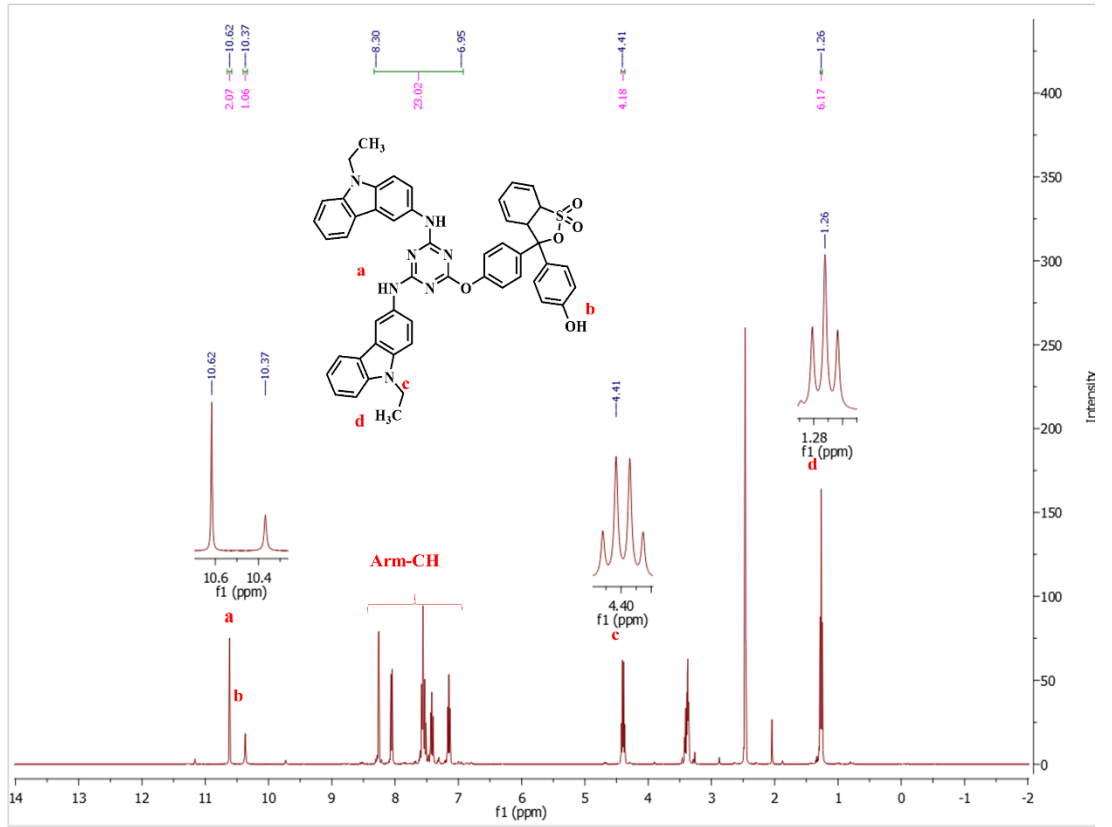
4.5 TFr2Ac ve PTFr2Ac

4.5.1 TFr2AC Monomerinin Karakterizasyonu

4.5.1.1 TFr2Ac'nin ¹H-NMR Spektrumu

TFr2Ac monomerinin karakteristik pikleri gösteren ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.49'da verilmiştir.

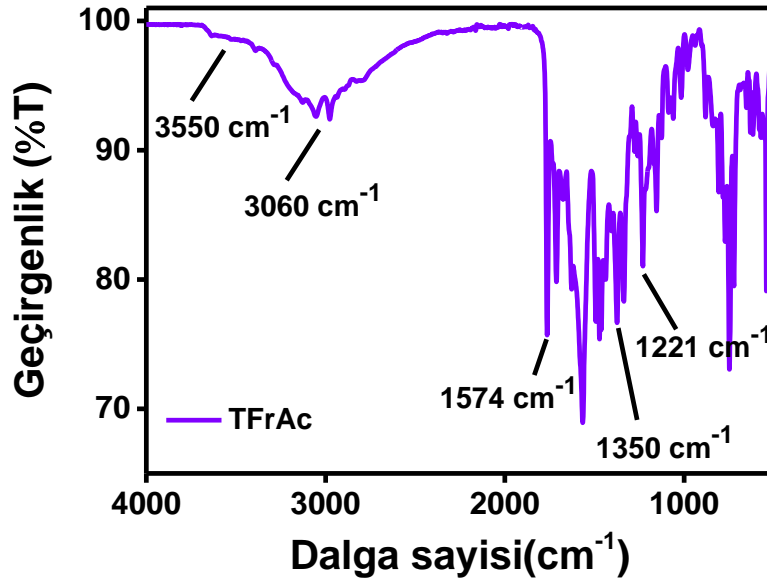
¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ/ppm= 1.28 (t, 6H, -CH₃), 4.40 (m, 4H, -CH₂), 7.12-8.30 (m, 26H, ArH), 10.4 (s, 1H, -OH), 10.6 (s, 2H, -NH).



Şekil 4.49: TFr2Ac'nin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

4.5.1.2 TFr2Ac'nin FT-IR Spektrumu

TFr2Ac monomerinin FT-IR spektrumuna ait absorpsiyon pikleri Şekil 4.50'de verilmiştir. Spektrumda gözlenen sırasıyla 3550 cm^{-1} N-H, 3060 cm^{-1} aromatik C-H, 1574 cm^{-1} C=N(triazin), 1350 cm^{-1} S=O ve 1221 cm^{-1} C-O-C monomerin karakteristik absorpsiyon pikleridir. Ayrıca, siyanürik klorür bileşiğinde yer alan C-Cl gerilmesine ait 850 cm^{-1} 'deki pikin kaybolması da yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır.



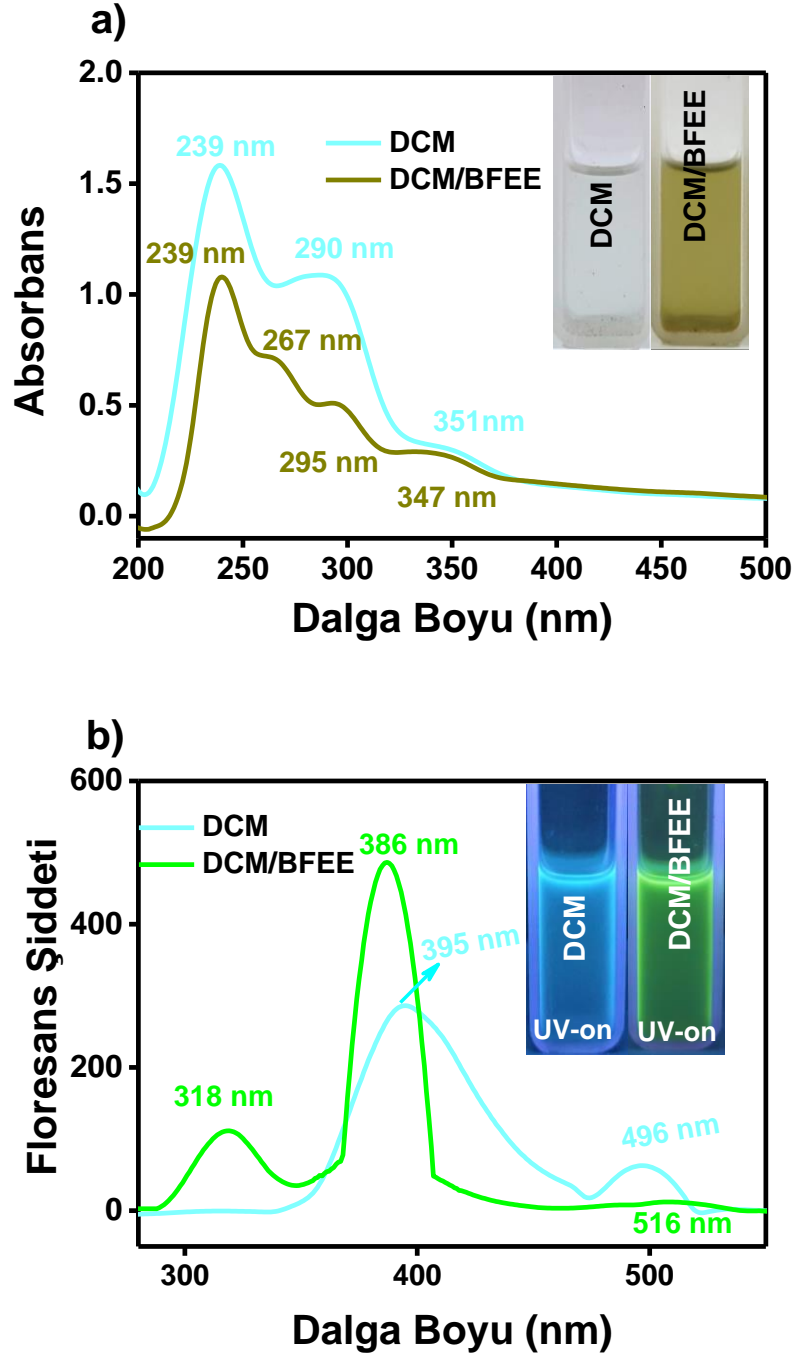
Şekil 4.50: TFr2Ac'nin FT-IR Spektrumu

4.5.1.3 TFr2Ac Monomerinin Absorpsiyon ve Floresans Spektrumu

TFr2Ac monomerinin DCM ve DCM/BFEE içindeki absorpsiyon ve floresans spektrumları Şekil 4.51'de gösterilmiştir. Monomerin DCM içindeki çözeltisi gün ışığında açık sarı renkte iken, UV ışığı altında ($\lambda=366$ nm) ise floresans turkuaz renktedir (Şekil 4.51a, iç resim). Absorpsiyon spektrumu incelendiğinde (turkuaz renkli çizgi), monomerin 239 nm'de maksimum absorpsiyon pik verdiği gözlemlenmiştir (Şekil 4.51a). Ek olarak, monomerin spektrumda 290 nm ve 351 nm'de daha düşük enerjili absorpsiyon pikleri mevcuttur. Şekil 4.51b'de verilen floresans spektrum (turkuaz çizgi) grafiğinde, 250 nm'deki eksitasyon ile monomer 395 nm'de güçlü bir emisyon piki sergilemiştir. Ayrıca, spektrumda gözlenen 496 nm'de bir emisyon piki de mevcuttur.

Monomerin DCM/BFEE içindeki çözeltisi gün ışığında sarı renkte iken, UV ışığı altında ($\lambda=366$ nm) ise floresans sarımsı-yeşil renktedir (Şekil 4.51a, iç resim). Absorpsiyon spektrumu incelendiğinde (yeşil çizgi), monomerin 239 nm'de maksimum absorpsiyon pik verdiği gözlemlenmiştir (Şekil 4.51a). Ek olarak, monomer 267 nm, 295 nm ve 351 nm'de daha düşük enerjili absorpsiyon pikleri göstermiştir. Şekil 4.51b'de verilen floresans spektrum (turkuaz renkli çizgi)

grafiginde, 260 nm'deki eksitasyon ile monomer 393 nm'de güçlü bir emisyon piki sergilemiştir. Bunun yanında, spektrumda 318 nm'de ve 516 nm'de yayvan olarak gözlenen emisyon pikleri de mevcuttur.



Şekil 4.51: TFr2Ac monomerinin DCM ve DCM/BFEE içindeki a) absorpsiyon, b) emisyon spektrumları

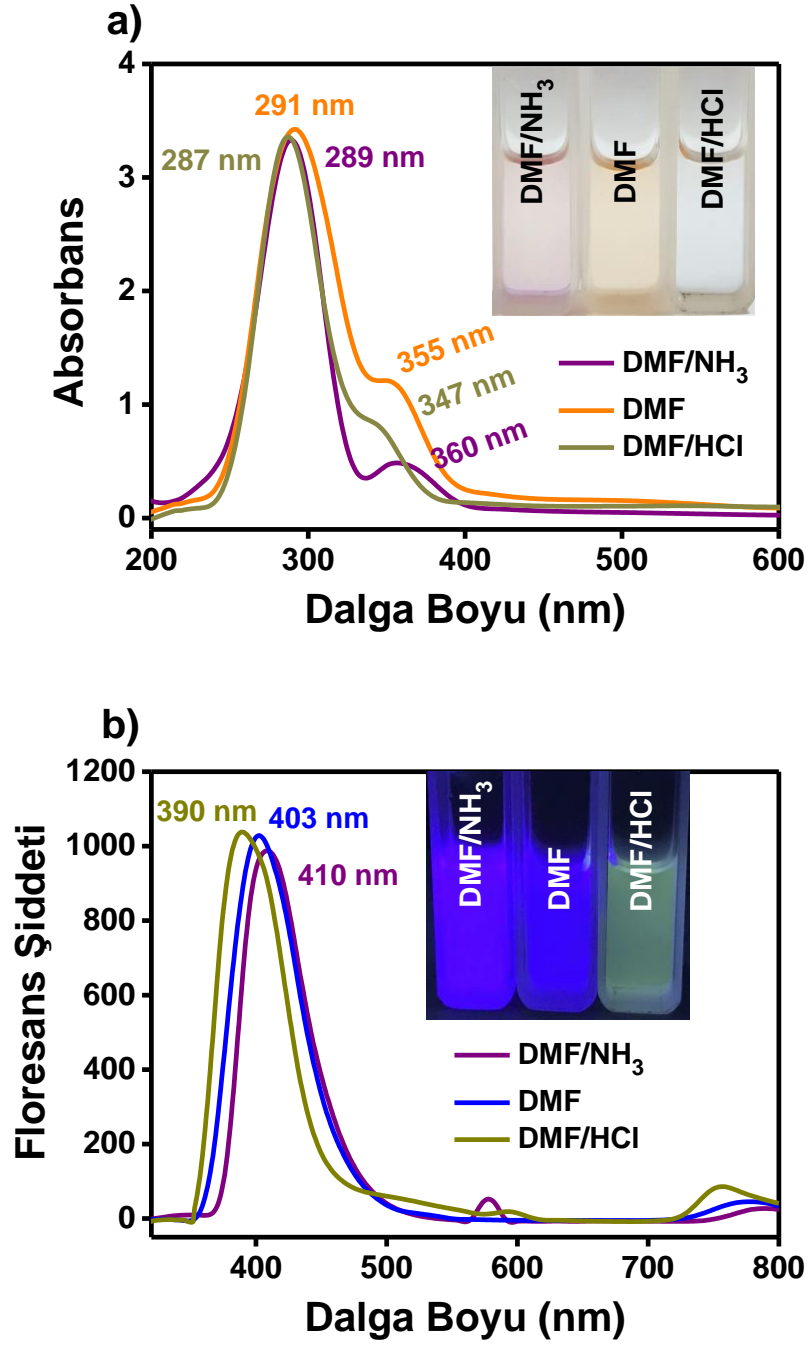
4.5.1.4 TFr2Ac Monomerinin Asit-Baz Çalışması

Fenol kırmızısı, hücre ortamını izlemek için hücre kültürü ortamında yaygın olarak kullanılan bir pH indikatörüdür. Fenol kırmızısı pH değerine bağlı olarak sarıdan kırmızıya doğru renk değiştirmektedir. Bu indikatör, tatlı suların pH'ının incelenmesi, filaryal enfeksiyonun teşhisi, kültürdeki hücreler tarafından üretilen hidrojen peroksitin ve karbonatlı sıvılardaki karbondioksit basıncının ölçülmesi gibi çeşitli kolorimetrik uygulamalarda kullanılmaktadır.

Fenol kırmızısı grubunu içeren TFr2Ac monomerinin pH indikatörü olarak davranabileceği analiz etmek için, monomerin farklı pH ortamlarında absorpsiyon ve floresans spektrumları alınmıştır. Monomer asidik, nötr ve bazik ortamlarda birbirinden farklı absorpsiyon ve emisyon pikleri göstermiştir. Bunlara bağlı olarak gün ışığı ile UV altında renk değişimleri seğilemiştir. Monomer gün ışığında DMF/HCl (asidik) ortamda açık sarı renkte iken, DMF ortamında turuncu, DMF/NH₃ (bazik) ortamda ise pembe renktedir (Şekil 4.52a, iç resim). Şekil 4.52a'da verilen grafik incelendiğinde, monomerin asidik ortamda 287 nm'de güçlü ve 347 nm'de daha düşük şiddetli absorpsiyon pikleri mevcuttur. DMF ortamında ise, monomerin absorpsiyon piklerinin 291 nm (maksimum) ve 355 nm'de olduğu gözlenmiştir. Monomerin bazik ortamda maksimum 289 nm ve daha düşük şiddetli 360 nm olmak üzere iki tane absorpsiyon pikleri bulunmaktadır.

Monomer, UV ışığı altında asidik ortamda sarı DMF ortamında mor, bazik ortamda ise pembe renk floresans özellik göstermiştir (Şekil 4.52b, iç resim). Floresans spektrumu incelendiğinde, monomerin emisyon pikleri asidik ortamda 410 nm, nötr ortamda 403 nm ve bazik ortamda ise 390 nm olarak belirlenmiştir.

Elde edilen veriler ışığında, monomerin farklı pH ortamlarında absorpsiyon ve emisyon spektrumlarındaki maksimum band değerlerinin kayması ve de gün ışığı ile UV altında renklerin birbirinden farklı olması, sentezlenen monomerin pH indikatörü olarak kullanılabilceğini kanıtlamıştır.



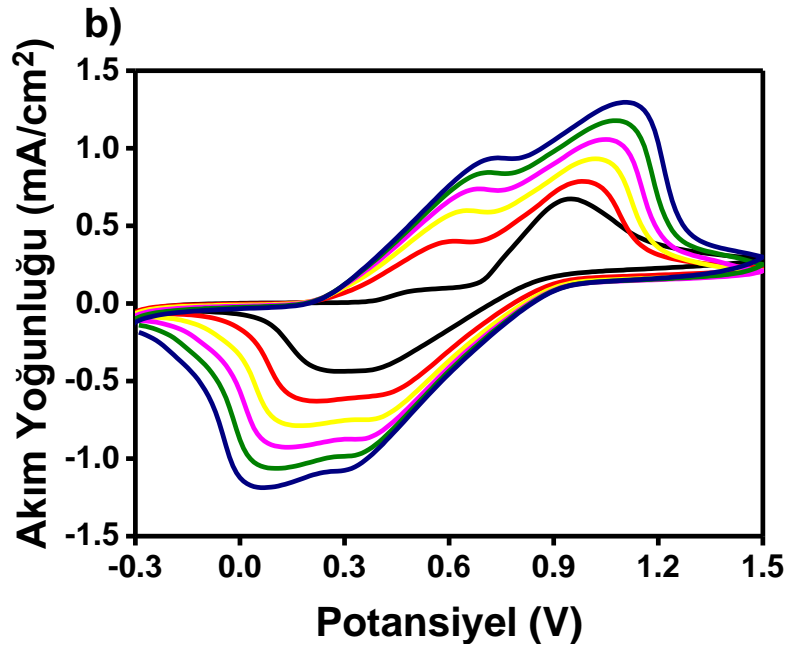
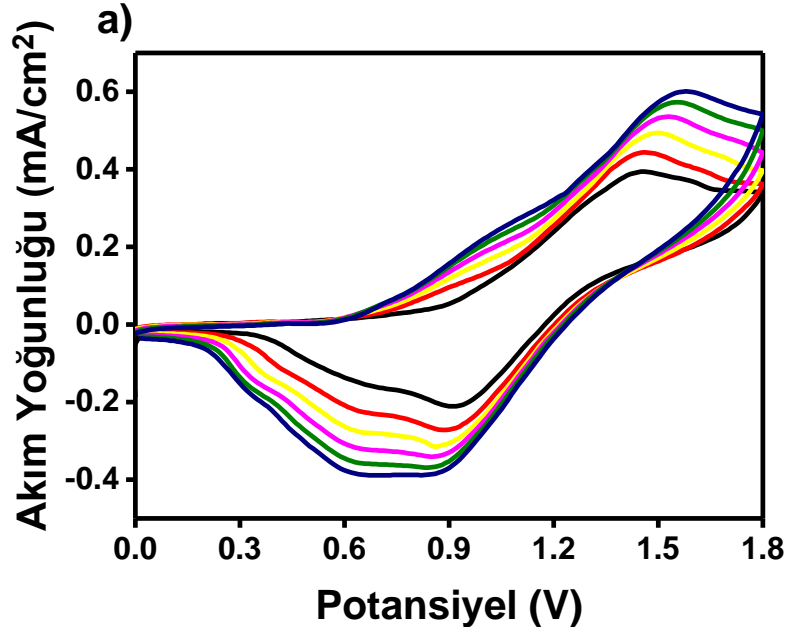
Şekil 4.52: TFr2Ac monomerinin DMF, DMF/NH₃ ve DMF/HCl içindeki a) absorpsiyon, b) floresans spektrumları (iç resim: gün ışığındaki ve UV ışığı altındaki renkleri)

4.5.2 PTFr2Ac Eldesi ve Elde Edilen Polimer Filmin Karakterizasyonu

4.5.2.1 TFr2Ac Monomerinin Elektrokimyasal Polimerizasyonu

TFr2Ac monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu, dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak 0.1 M DCM/TBAPF₆ ve 0.1 M DCM/BFEE/TBAPF₆ (3:1,v/v) çözücü-destek elektrolit sistemleri içerisinde gerçekleştirilmiştir. Optimum potansiyel çalışma aralıkları DCM için 0.0 ile 1.8 V ve DCM/BFEE için ise -0.3 ile 1.5 V olarak belirlenmiştir. Bu iki sistem içinde 100 mV/s tarama hızıyla 6 döngü alınarak elde edilen polimerlerin temsili CV grafikleri Şekil 4.53'te gösterilmiştir. İlk döngü sırasında monomerin başlangıç oksidasyon potansiyelleri DCM için 0.85 V ve DCM/BFEE için ise 0.65 V olarak ölçülmüştür. Bu başlangıç potansiyellerinin birbirinden oldukça farklı olmasının başlıca sebebi, BFEE varlığından kaynaklanmaktadır. Güçlü bir Lewis asiti olan BFEE, elektropolimerizasyon sırasında karbazol ünitesinin rezonans enerjisini düşürmüş ve bu da monomerin oksidasyon potansiyelinde bir düşüşe neden olmuştur (Söyleyici ve diğ. 2016).

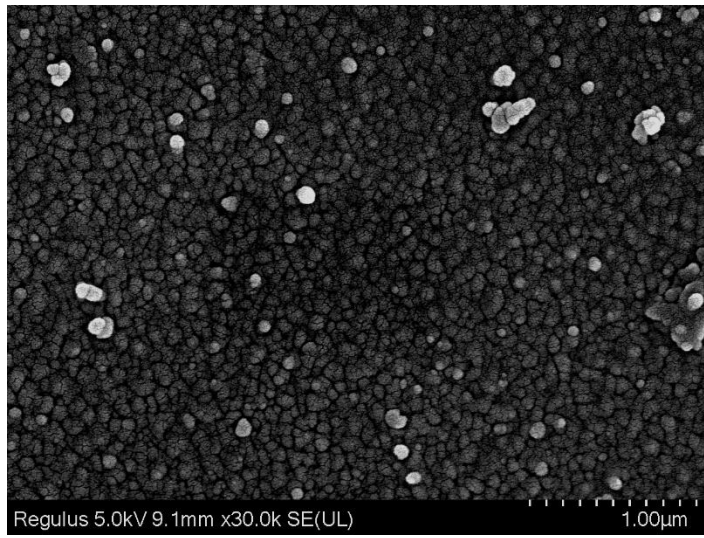
Monomer oksidasyonunda sonra, DCM sistemi içinde polimere ait 1.44 V bir oksidasyon piki ve 0.64 V ile 0.91 V'de iki indirgenme piki gözlemlenmiştir. Benzer durumda da DCM/BFEE sistemi içinde polimere ait 0.57 V ile 0.95 V'da iki oksidasyon piki ve 0.22 V ile 0.38 V'de iki indirgenme piki gözlemlenmiştir. CV grafikleri karşılaştırıldığında, döngü sayısı arttıkça DCM/BFEE sistemi içindeki akım yoğunluğu artışı DCM'e göre daha fazladır. Bu durum, DCM/BFEE sistemi içerisinde İTO elektrot yüzeyinde daha fazla polimer biriktiğini göstermektedir. CV grafikleri karşılaştırıldığında, 0.1 M DCM/BFEE/TBAPF₆ çözücü-destek elektrolit sisteminin DCM/TBAPF₆'ya kıyasla daha ideal bir sistem olduğu görülmektedir. Sonuç olarak, her iki çözücü sistemi içinde de İTO yüzeyinde TFr2Ac'nin elektrokimyasal polimerizasyonu başarıyla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.53: TFr₂Ac'nin a) DCM/TBAPF₆, b) DCM/BFEE/TBAPF₆ içindeki dönüşümlü voltametri grafikleri

4.5.2.2 Yüzey Morfolojisi

PTFr2Ac polimer filmi, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak 0.1 M DCM/BFEE/TBAPF₆ çözücü-destek elektrolit sisteminde -0.3 V ile 1.5 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızı ve 6 döngü ile İTO elektrot üzerinde elde edilmiştir. Hazırlanan polimer filmin 30.000 kat büyütme ile çekilmiş SEM fotoğrafı Şekil 4.54'te verilmektedir. PTFr2Ac polimer filmi, tüm yüzeye dağılmış kürelerinden oluşan oldukça homojen bir yapıya sahiptir. Sonuçtan da açıkça görüldüğü gibi, monomer İTO elektrot yüzeyine başarılı bir şekilde kaplanmıştır.

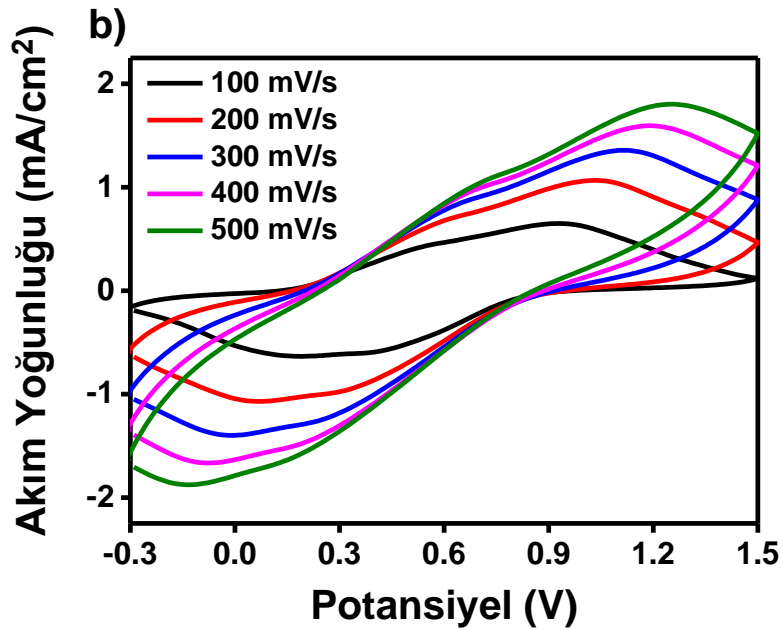
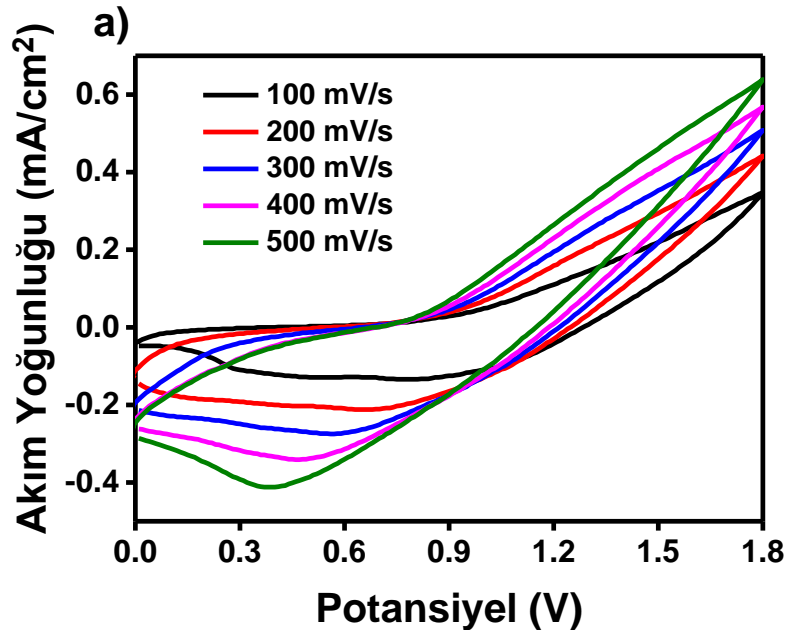


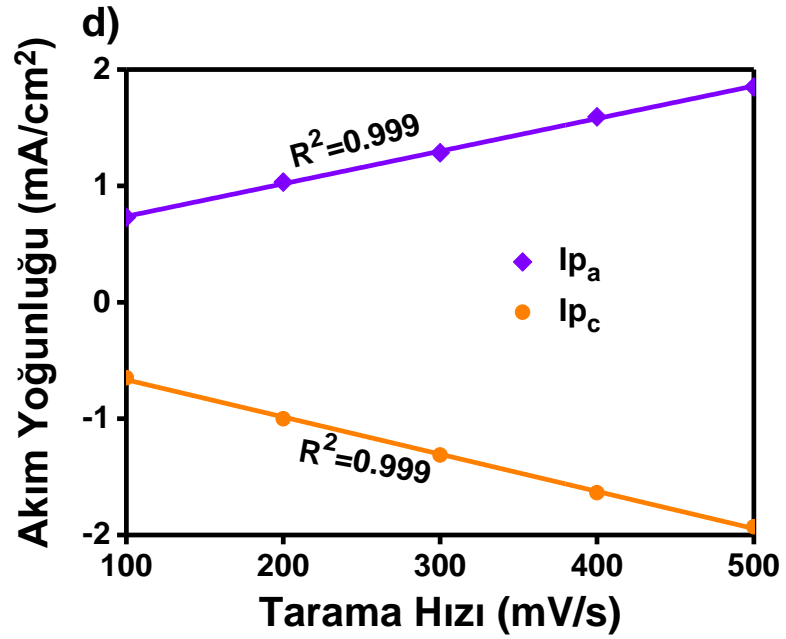
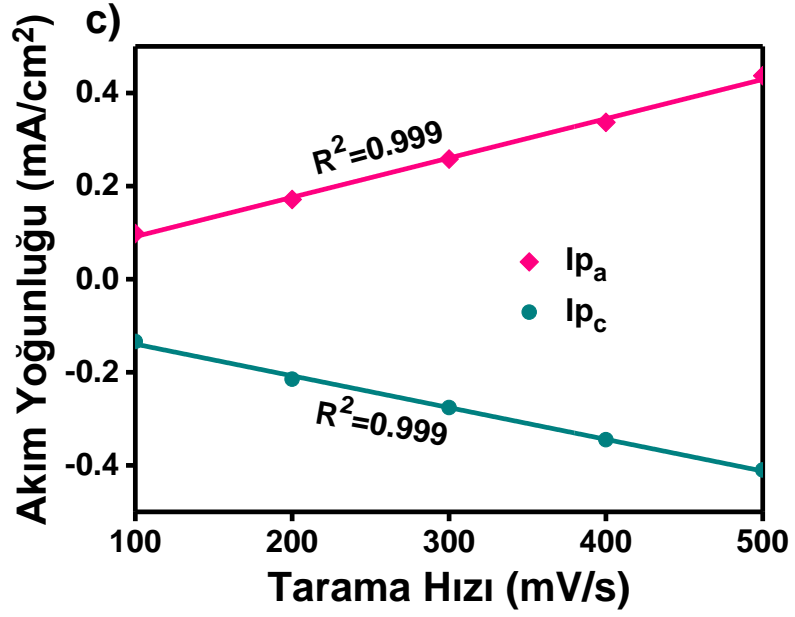
Şekil 4.54: PTFr2Ac polimer filminin 30.000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü

4.5.2.3 Tarama Hızına Bağlı Akım Değerlerinin Değişmesi

0.1 M DCM/TBAPF₆ ve 0.1 M DCM/BFEE/TBAPF₆ çözücü-destek elektrolit sistemlerinde yukarıda bahsedilen şartlarda İTO çalışma elektrotları üzerinde polimer filmler elde edilmiştir. Her iki polimer film, reaksiyona girmemiş monomer veya destek elektrolit kalıntılarının arındırılması amacıyla birkaç kez DCM ile yıkanmıştır. Hazırlanan her iki polimer filme, monomer içermeyen uygun çözücü-destek elektrolit sistemi içinde 100 mV/s'den 500 mV/s'e farklı tarama hızları uygulanarak, tek döngülü voltamogramları kaydedilmiştir. Şekil 4.55a-b'da verilen grafiklerde görüldüğü üzere, artan tarama hızları ile akım yoğunluğu da artmıştır. Bu voltamogramdan elde edilen anodik ve katodik pik akım değerlerinin tarama hızına

karşı grafiğine geçirilmesi ile Şekil 4.55c-d'de verilen grafikler oluşturulmuştur. Şekil 4.55c-d incelendiğinde, iki polimer filmin anodik ve katodik pik akımlarının regresyon katsayıları (R^2) ayrı ayrı hesaplanmış ve bu değerler her ikisi içinde 0.999 olarak bulunmuştur. Aynı zamanda BFEE varlığında elde edilen polimer filmin akım yoğunluğu, DCM içeren sistemde elde edilen filme göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, iki ortamda da polimerizasyon işleminin difüzyon kontrollü olmadığı ve polimer filmlerin İTO yüzeyine iyi bir şekilde tutunduğu kanıtlanmıştır.

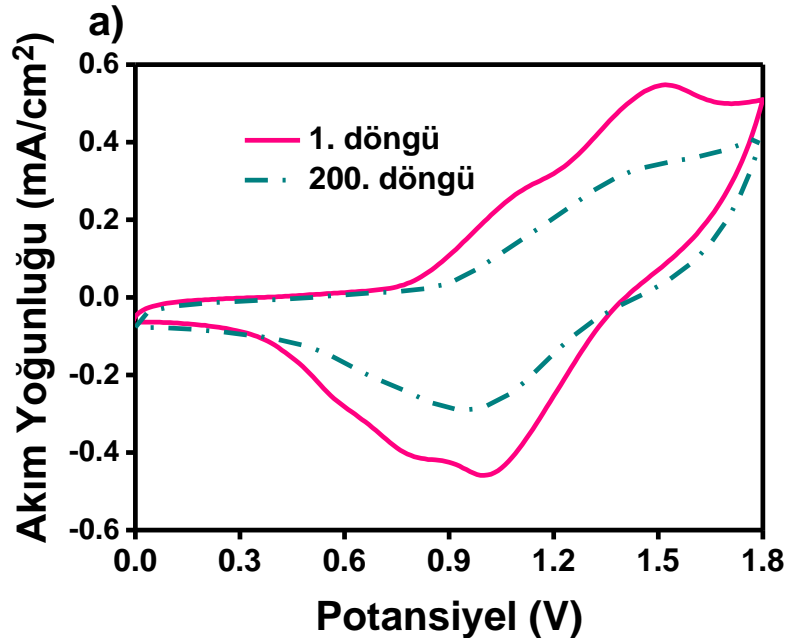


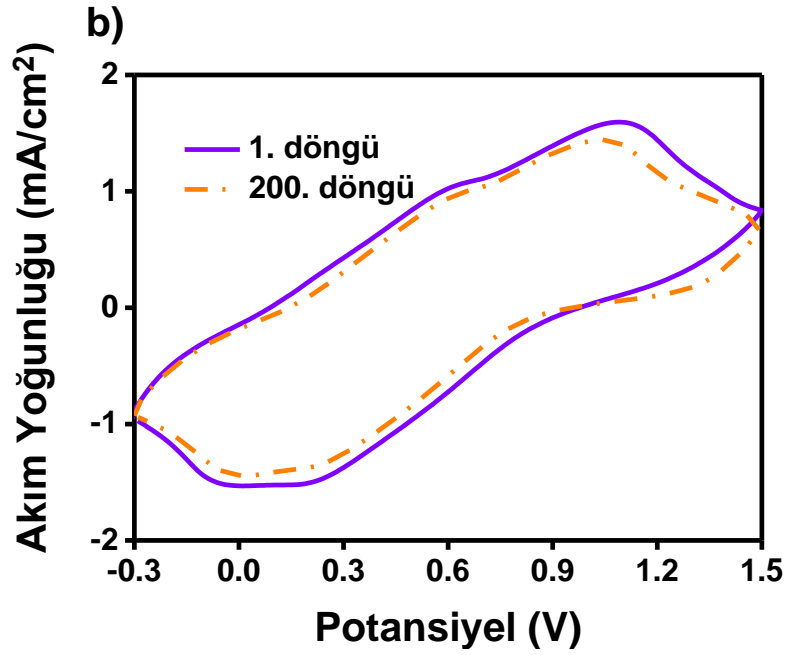


Şekil 4.55: PTFr2Ac'nin a) DCM/TBAPF₆, b) DCM/BFEE/TBAPF₆ içinde farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları. PTFr2Ac'nin c) DCM/TBAPF₆, d) DCM/BFEE/TBAPF₆ içinde tarama hızı ve akım yoğunluğu arasındaki ilişki grafikleri

4.5.2.4 Elektrokimyasal Kararlılık

0.1 M DCM/TBAPF₆ ve 0.1 M DCM/BFEE/TBAPF₆ çözücü-destek elektrolit sistemlerinde yukarıda bahsedilen şartlarda İTO çalışma elektrotları üzerinde hazırlanan polimer filmlerinin elektrokimyasal kararlılığı, monomer içermeyen sistemler içinde ayrı ayrı incelenmiştir. Daha önce belirtilen çalışma aralıklarıyla her iki polimer filme 250 mV/s tarama hızı ile 200 döngü potansiyel uygulanmıştır. Şekil 4.56a-b'de verilen grafikler incelendiğinde, 200 döngü sonrası polimer filmler elektroaktivitesini sırasıyla DCM'de %64 ve DCM/BFEE'de %89 oranında korunmuştur. Bu veriler ışığında, DCM/BFEE sistemi içinde hazırlanan polimer filmin DCM içerisinde hazırlanan polimer filme kıyasla daha iyi bir elektrokimyasal kararlılığa sahip olduğu görülmektedir.





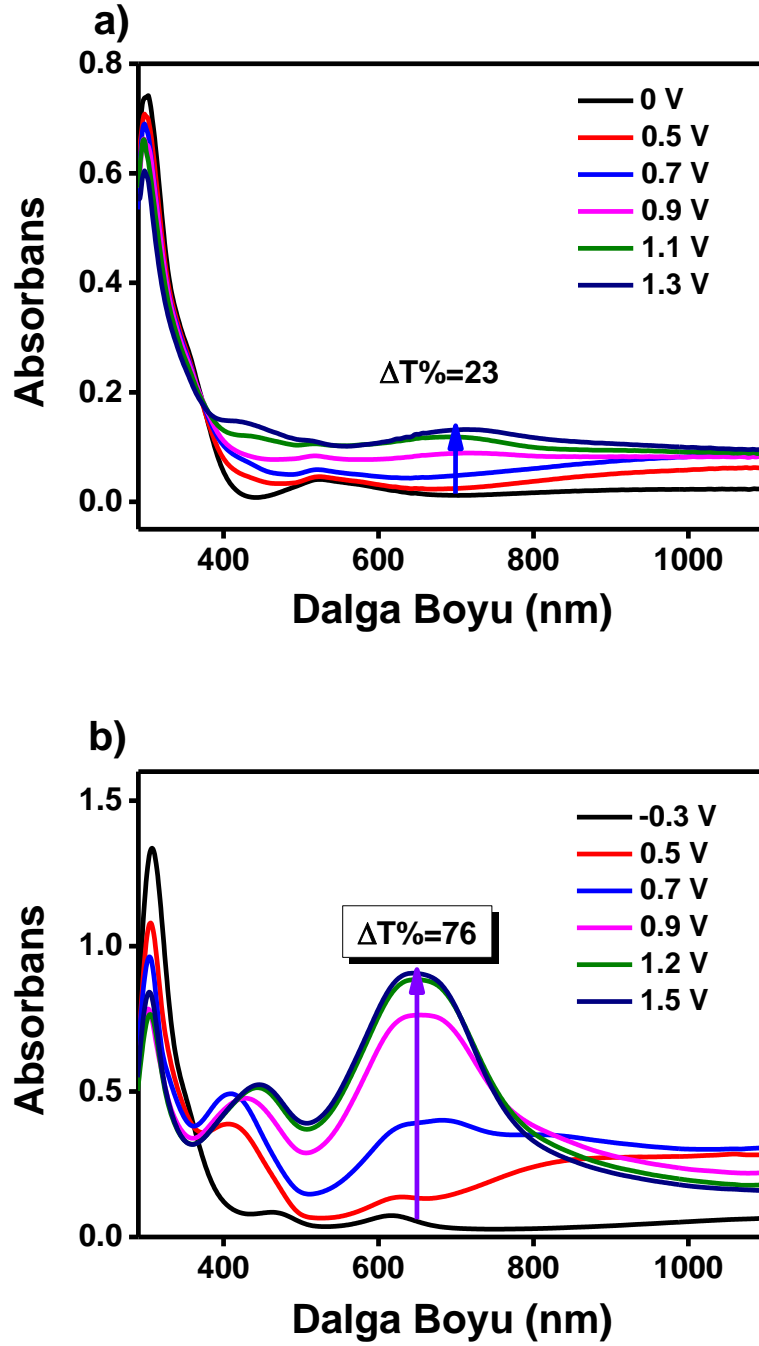
Şekil 4.56: PTFr2Ac polimer filmlerinin a) DCM/TBAPF₆, b) DCM/BFEE/TBAPF₆ içindeki elektrokimyasal kararlılığı

4.5.2.5 Spektroelektrokimyasal Özellikler

0.1 M DCM/TBAPF₆ ve 0.1 M DCM/BFEE/TBAPF₆ çözücü-destek elektrolit sistemlerinde İTO çalışma elektrotları üzerinde elektropolimerizasyon yöntemle ile hazırlanan polimer filmlerinin elektrokromik davranışları, monomer içermeyen sistemler içinde ayrı ayrı incelenmiştir. Şekil 4.57a-b, PTFr2Ac filminin uygulanan farklı potansiyeller altında kaydedilen UV-vis absorpsiyon spektrumlarını göstermektedir. DCM'de oluşturulan polimerin $\pi-\pi^*$ geçişini gösteren maksimum dalga boyu (λ_{\max}) 300 nm ve bu geçişe ait band boşluğu enerjisi ise 3.28 eV olarak hesaplanmıştır. Ayrıca spektrumda 433 nm'de polaron ve 700 nm'de bipolaron bandları gözlemlenmiştir. Bunlara ek olarak, HOMO ve LUMO enerji seviyeleri sırasıyla -5.54 eV ve -2.26 eV olarak hesaplanmıştır. DCM/BFEE'de oluşturulan polimerin $\pi-\pi^*$ geçişini gösteren maksimum dalga boyu (λ_{\max}) ise 308 nm ve bu geçişe ait band boşluğu enerjisi ise 3.16 eV olarak hesaplanmıştır. Bunun yanı sıra, spektrumda 412 nm'de polaron ve 650 nm'de bipolarona ait bandlar gözlemlenmiştir. DCM/BFEE'de oluşturulan polimerin HOMO ve LUMO enerji seviyeleri hesaplanmış ve bunlara ait değerler sırasıyla -5.11 eV ve -1.95 eV olarak hesaplanmıştır. Öte

yandan, DCM/BFEE’de oluşturulan polimer film, DCM’de oluşturulan polimer filme (%39) göre, daha yüksek optik kontrast (%70) göstermiştir.

Bu veriler ışığında, DCM/BFEE sistemi içinde hazırlanan polimer filmin DCM içerisinde hazırlanan polimer filme kıyasla elektrokromik özelliklerin daha iyi olduğu görülmektedir.



Şekil 4.57: PTFr2Ac polimer filmlerinin a) DCM/TBAPF₆, b) DCM/BFEE/TBAPF₆ içindeki UV spektrumları

Her iki polimer filmin redoks durumlarındaki fotoğrafları ve bunlara eşlik eden L^* , a^* , b^* değerleri Tablo 4.5'te gösterilmektedir. İndirgenme ve yükseltgenme potansiyel değerlerinde her iki polimer film farklı renk alternatiflerine sahiptir.

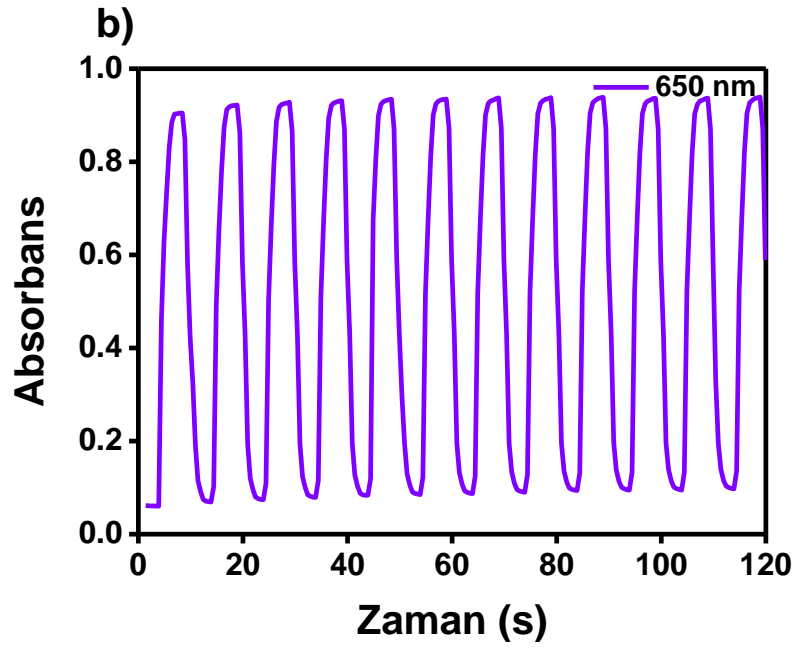
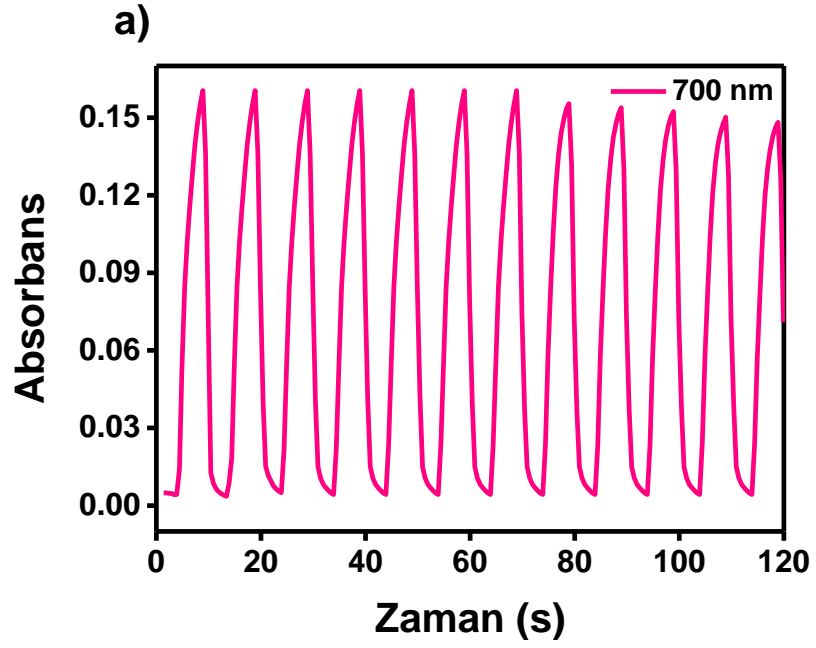
Tablo 4.5: PTFr2Ac filmlerinin iki sistem içindeki redoks renkleri ve bunların kolorimetrik değerleri

PTFr2Ac	DCM				DCM/BFEE						
	0	0.9	1.1	1.3	-0.3	0.5	0.7	0.9	1.1	1.3	1.5
L^*	89	63	48	46	88	69	65	56	39	35	29
a^*	-13	-13	-22	-24	-3	-7	-24	-20	-20	-19	-16
b^*	19	13	12	9	2	5	23	10	6	-2	-5

4.5.2.6 Kinetik Çalışma

0.1 M DCM/TBAPF₆ ve 0.1 M DCM/BFEE/TBAPF₆ çözücü-destek elektrolit sistemlerinde İTO çalışma elektrotları üzerinde elektropolimerizasyon yöntemi ile hazırlanan polimer filmlerinin optik kontrastları ve tepki süreleri, monomer içermeyen sistemler içinde ayrı ayrı belirlenmiştir. Polimer filmlerin bu kinetik parametreleri, maksimum absorban farkının elde edildiği dalga boylarındaki redoks durumları arasında 5'er saniye aralıklarla geçirgenlik değişikliklerinin izlenmesiyle belirlenmiştir. DCM'de elde edilen polimer filmin 700 nm'deki optik kontrastı %23 ve tepki süresi 3.5 s olarak ölçülmüştür (Şekil 4.58a). DCM/BFEE'de hazırlanan PTFr2Ac filmin ise 650 nm'deki optik kontrastı %76 ve tepki süresi 2.0 s olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.58b).

Bu veriler ışığında, DCM/BFEE'de elde edilen polimer filmin, DCM'de elde edilen polimer filme göre daha yüksek optik kontrasta ve hızlı tepki süresine sahip olduğu açıkça gözlemlenmiştir.

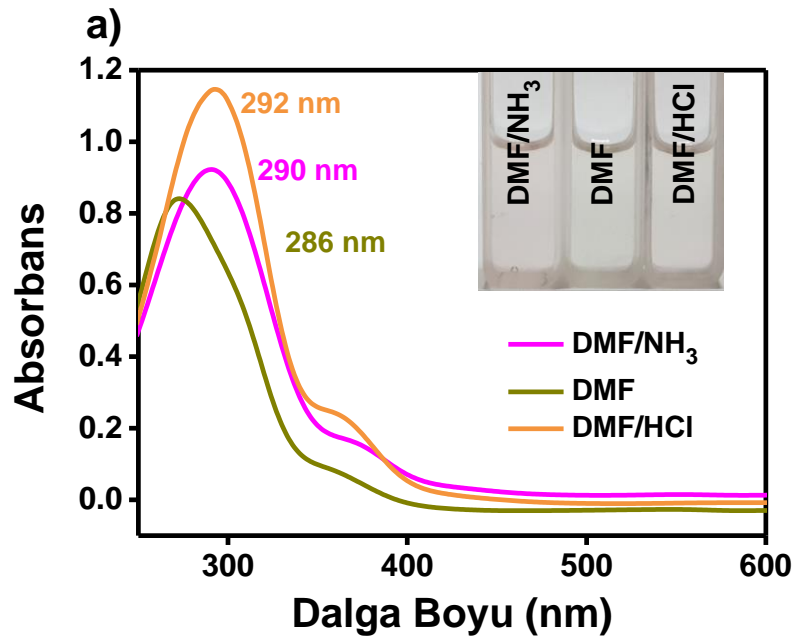


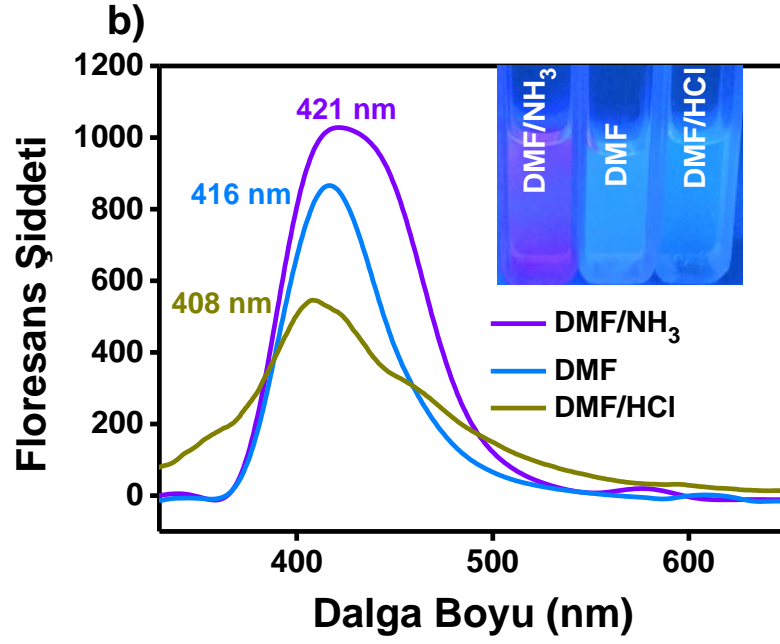
Şekil 4.58: PTFr2Ac polimer filmlerinin a) DCM/TBAPF₆, b) DCM/BFEE/TBAPF₆ içindeki absorbans-zaman grafikleri

4.5.2.7 PTFr2Ac'nin Asit-Baz Çalışması

0.1 M DCM/BFEE/TBAPF₆ çözücü-destek elektrolit sistemlerinde İTO çalışma elektrotu üzerinde elektropolimerizasyon yöntemi ile hazırlanan polimer film DMF içerisinde çözülmüştür. Polimerin DMF, DMF/NH₃ ve DMF/HCl içindeki

absorpsiyon ve floresans spektrumları alınmıştır. PTFr2Ac polimeri gün ışığında asidik ortamda sarı-turuncu renkte iken, DMF (nötr) ortamında açık sarı, bazik ortamda ise pembe renktedir (Şekil 4.59a, iç resim). Absorpsiyon spektrumu incelendiğinde, monomerin maksimum absorpsiyon pikleri asidik ortamda 286 nm, nötr ortamda 290 nm ve bazik ortamda ise 292 nm olarak belirlenmiştir. Polimer UV ışığı altında asidik ortamda sarı, DMF (nötr) ortamında turkuaz, bazik ortamda ise mor-pembe floresans özellik göstermiştir (Şekil 4.59b, iç resim). Floresans spektrumu incelendiğinde, monomerin emisyon pikleri asidik ortamda 408 nm, nötr ortamda 416 nm ve bazik ortamda ise 421 nm olarak belirlenmiştir.





Şekil 4.59: PTFr2Ac'nin DMF, DMF/NH₃ ve DMF/HCl içindeki a) absorpsiyon, b) floresans spektrumları (iç resim: gün ışığındaki ve UV ışığı altındaki renkleri)

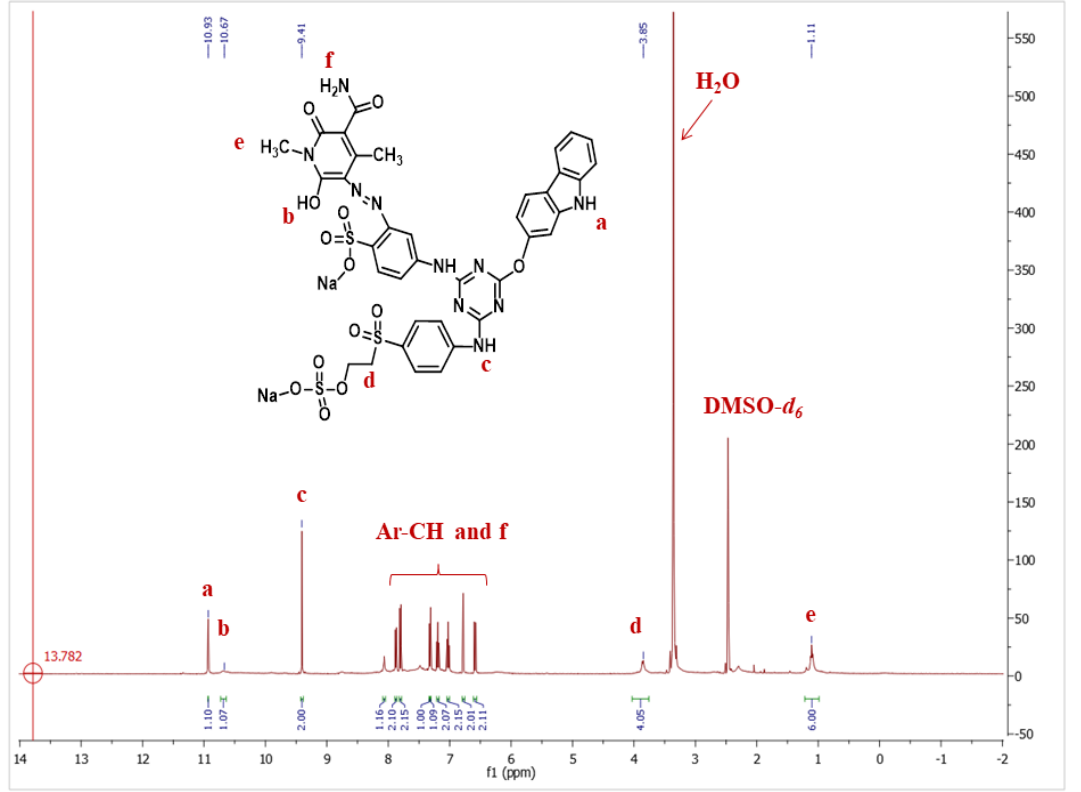
4.6 RYC-PRYC

4.6.1 RYC Monomerinin Karakterizasyonu

4.6.1.1 RYC'nin ¹H-NMR Spektrumu

RYC monomerinin karakteristik pikleri gösteren ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.60'ta verilmiştir.

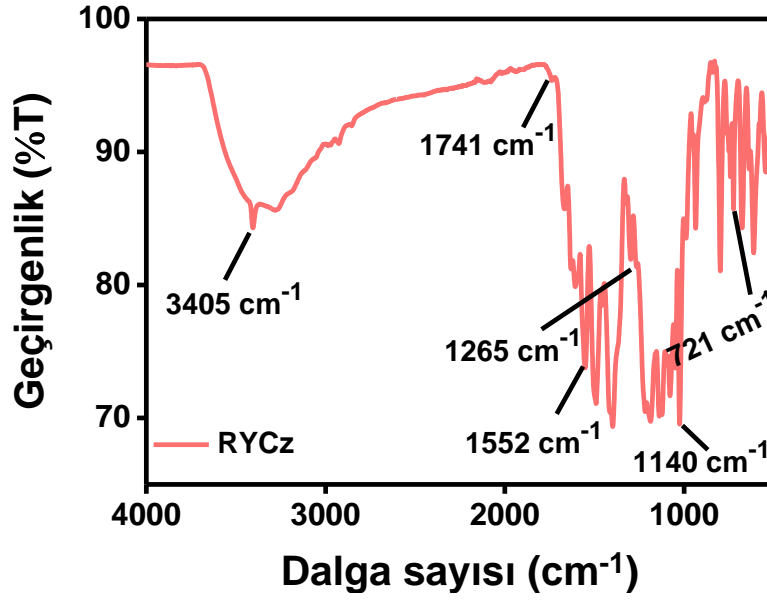
¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ/ppm= 1.11 (s, 6H, -CH₃), 3.85 (t, 4H, -CH₂), 6.58-8.07 (m, 15H, -Arm-CH ve -NH₂-), 9.91 (s, 2H, -NH) 10.67 (s, 1H, -OH), 10.93 (s, 1H, -NH).



Şekil 4.60: RYC'nin ¹H-NMR Spektrumu

4.6.1.2 RYCz'nin FT-IR Spektrumu

RYC monomerinin FT-IR spekturumuna ait absorpsiyon pikleri Şekil 4.61'de verilmiştir. Spektrumda gözlenen 3405 cm⁻¹ N-H, 1741 cm⁻¹ C=O, 1552 cm⁻¹ C=N(triazin), 1265 cm⁻¹ C-O-C, 1140 cm⁻¹ S=O ve 721 cm⁻¹ C-H monomerin karakteristik absorpsiyon pikleridir. Ayrıca, spektrumda 3265-3680 cm⁻¹ aralığında gözlenen güçlü ve geniş band monomerin yapısındaki O-H gerilmesine aittir.

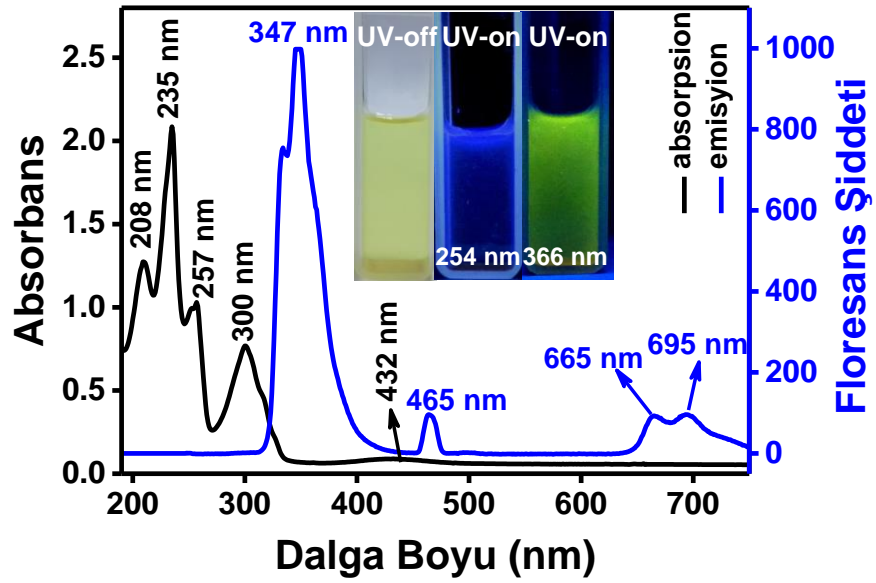


Şekil 4.61: RYC'nin FT-IR Spektrumu

4.6.1.3 RYC Monomerinin Absorpsiyon ve Floresans Spektrumu

RYC monomerinin ACN içindeki absorpsiyon ve floresans spektrumları Şekil 4.62'de gösterilmiştir. İlginç bir şekilde, monomer çözeltisi gün ışığında açık sarı, UV ışığı altında sırasıyla 254 nm'de mavi ve 366 nm'de parlak sarı renktedir (Şekil 4.62, iç resim). Absorpsiyon spektrumunu incelendiğinde (siyah çizgi), monomerin 235 nm'de maksimum absorpsiyon pik verdiği gözlenmiştir. Ek olarak, monomer sırasıyla 208, 257, 300 ve 432 nm'lerde dört farklı absorpsiyon pikleri sergilemiştir. Floresans spektrumunda (mavi çizgi) gösterildiği gibi, 244 nm'deki eksitasyon ile monomer yaklaşık 347 nm'de güçlü bir emisyon piki sergilemiştir. Ayrıca floresans spektrumu incelendiğinde, 665 ve 695 nm'lerde iki farklı emisyon pikleri de gözlemlenmiştir. 465 nm'deki pik Floresans Spektrofotometre cihazında monokromatör hatasından kaynaklanan ikinci dereceden ışığın kırınımı ile oluşmaktadır.

Monomer çözeltisinin hem mavi hem de sarı floresans özellik gösterdiği için bu malzeme elektrominesans malzemeler, floresans sensörleri ve organik lazerler gibi çeşitli uygulamalarda kullanılabilir.



Şekil 4.62: RYC monomerinin ACN içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları

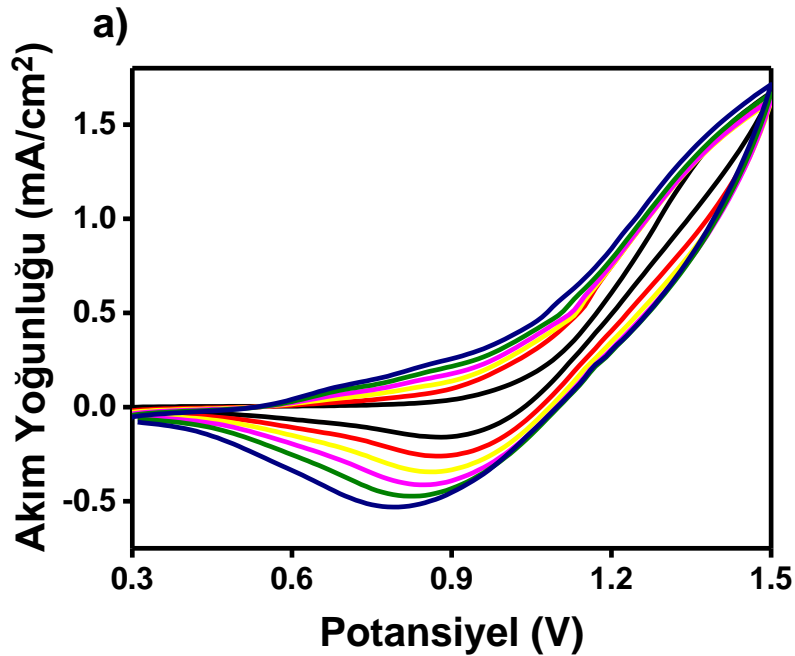
4.6.2 PRYC Eldesi ve Elde Edilen Polimer Filmin Karakterizasyonu

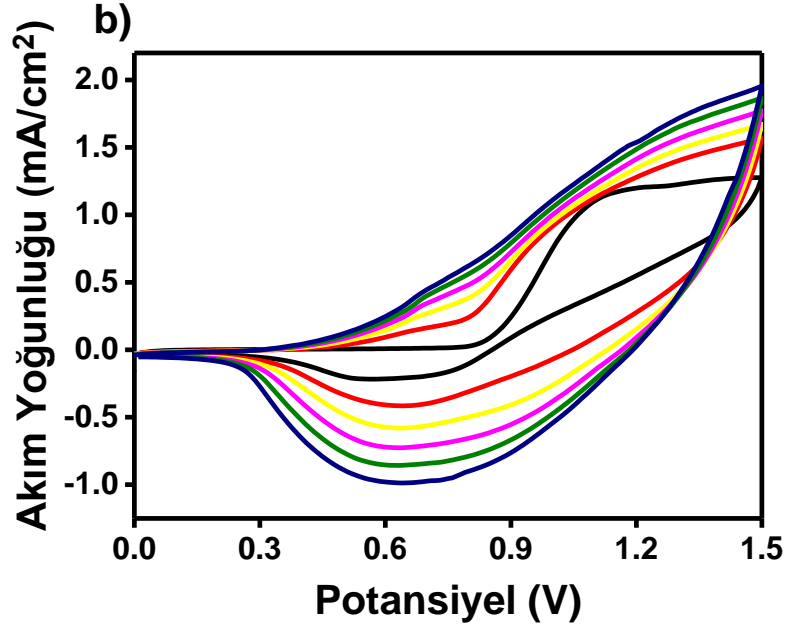
4.6.2.1 RYC Monomerinin Elektrokimyasal Polimerizasyonu

RYC monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu dönüşümlü voltametri yöntemiyle hem ACN’de hem de ACN/BFEE (3:1 v/v) çözücü karışımında destek elektrolit olarak 0.1 M TBAPF₆ kullanarak gerçekleştirilmiştir. ACN sisteminde 0.3 V ile 1.5 V potansiyel aralığı ve ACN/BFEE’de ise 0.0 V ile 1.5 V potansiyel aralığı kullanılarak 100 mV/s tarama hızıyla 6 döngü alınarak oluşturulan polimerleri temsil eden CV grafikleri Şekil 4.63’te gösterilmiştir. İlk döngü sırasında, monomer her iki solvent sisteminde başlangıç potansiyelleri birbirinden farklı bir oksidasyon göstermiştir. RYC monomerinin başlangıç oksidasyon potansiyelleri ACN için 1.03 V ve ACN/BFEE için ise 0.87 V olarak ölçülmüştür. İki oksidasyon potansiyel arasında gözlenen bu fark, BFEE’nin karbazol birimlerinin rezonans enerjisini düşürerek başlangıç potansiyelini azaltmasına bağlanmıştır (Ak ve Soganci 2019). Monomer ve BFEE arasındaki etkileşimler, sadece aromatik halkanın rezonansını azaltmakla kalmayıp aynı zamanda radikal katyonların stabilitesini de artırarak π -komplekslerinin oluşumuna yol açabilir (Nie ve diğ. 2011). Ayrıca BFEE’nin varlığı, elektrokimyasal

polimerizasyon sonucunda yüksek kaliteli polimer film elde edilmesini sağlamıştır. Anodik oksidasyon koşulları altında, karbazol monomeri genellikle çözelti içinde oligokarbazol türevleri verir. Bu düşük moleküler ağırlıklı çözünür oligomerlerin, doğrudan elektrot üzerinde filmler oluşturması oldukça zordur. Bu zorluğun üstesinden gelmek için karbazol monomerleri, BFEE ortamında etkili bir şekilde sentezlenebilir.

ACN'deki polimerin CV grafiğinde, 1.09 ile 1.30 V arasında geniş oksidasyon bölgesi ve 0.88 V'de bir indirgenme piki mevcuttur (Şekil 4.63a). Bununla birlikte, BFEE varlığında elde edilen polimerin CV grafiğinde sırasıyla 0.53-0.77 V ve 0.81-1.2 V'da geniş iki çift oksidasyon pikleri gözlemlenmiştir (Şekil 4.63b). Ayrıca, 0.61 V'ta bir indirgenme piki vardır. Her iki CV grafiğinde de İTO elektrot üzerinde elektroaktif polimer filmlerin oluşması nedeniyle, akım yoğunlukları döngü boyunca sürekli artmıştır. ACN/BFEE sisteminde elektrot yüzeyinde elde edilen polimerin elektroaktivitesi, ACN sistemindeki polimere göre daha büyüktür. Bunun ana nedeni, monomerin başlangıç oksidasyon potansiyelinin BFEE varlığında önemli ölçüde azaltmasıdır. Bu sonuçlar göz önüne alındığında, ACN/BFEE sistemi RYC monomerinin elektropolimerizasyonu için ideal bir ikili çözücü sistemidir.

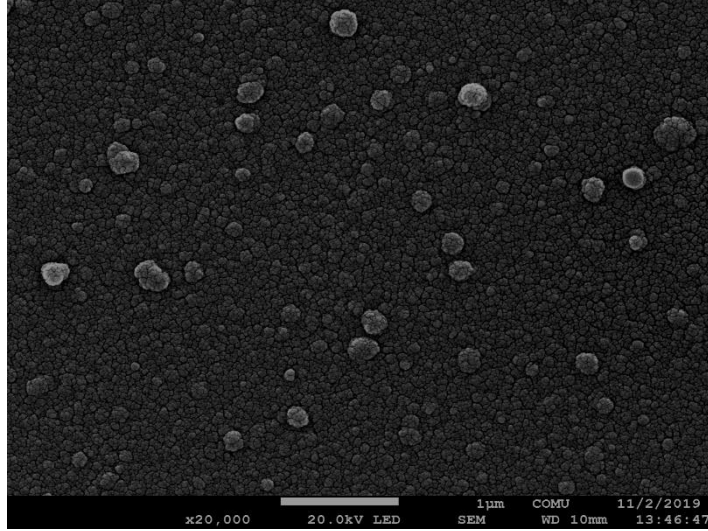




Şekil 4.63: RYC'nin a) ACN/TBAPF₆, b) ACN/BFEE/TBAPF₆ içindeki dönüşümlü voltametri grafikleri

4.6.2.2 Yüzey Morfolojisi

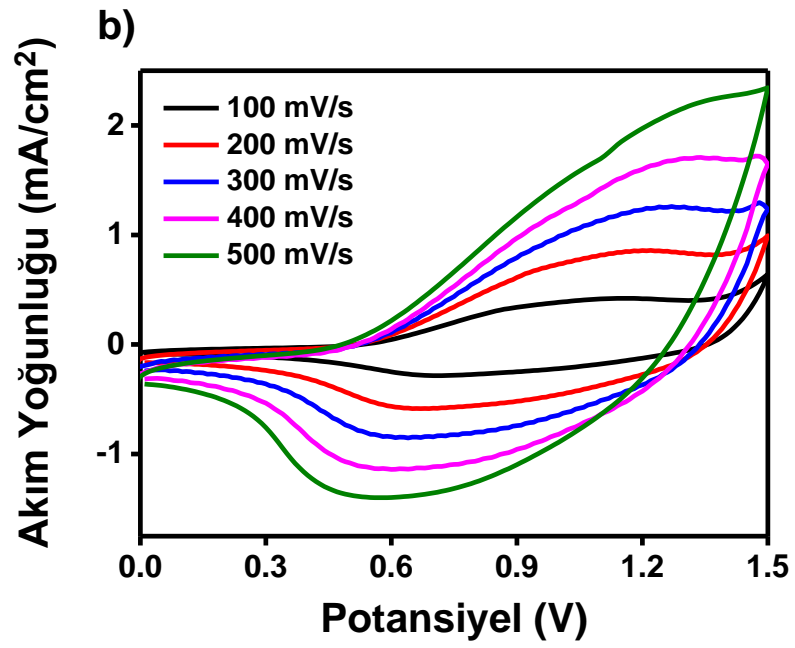
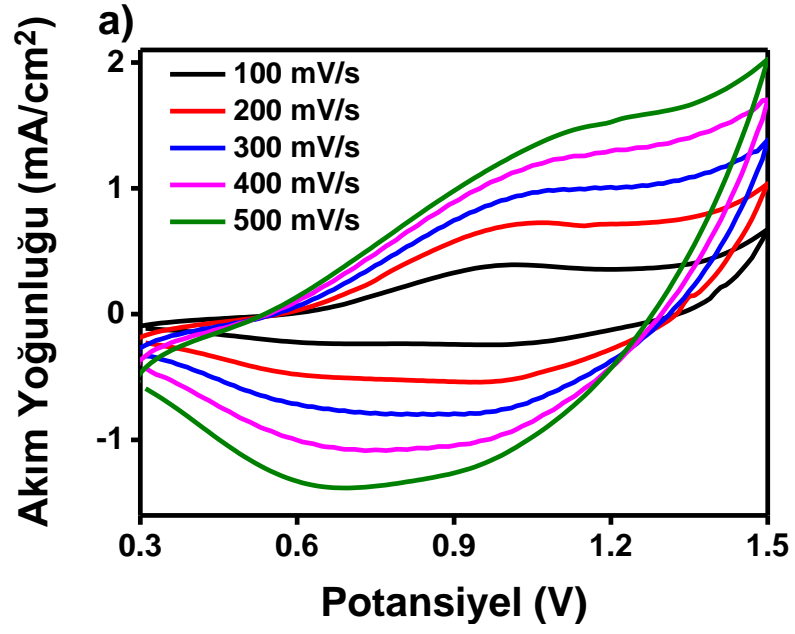
SEM, iletken polimerlerin yapı ve morfoloji analiz etmek, aynı zamanda yüksek çözünürlüklü görüntüler üretmek için kullanılan bir tekniktir. Polimer filmin yüzey morfolojisi SEM ile analiz edilmiştir. PRYC polimer filmi, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak 0.1 M ACN/BFEE/TBAPF₆ çözücü-destek elektrolit sisteminde 0.0 V ile 1.5 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızı ve 6 döngü ile İTO elektrot üzerinde elde edilmiştir. Hazırlanan polimer filmin 20.000 kat büyütme ile çekilmiş SEM fotoğrafı Şekil 4.64'te verilmektedir. PRYC polimer filmi, tüm yüzey boyunca granül kürelerin oluşturduğu homojen bir yapıya sahiptir. Sonuçtan da açıkça görüldüğü gibi, monomer İTO elektrot yüzeyine başarılı bir şekilde kaplanmıştır.

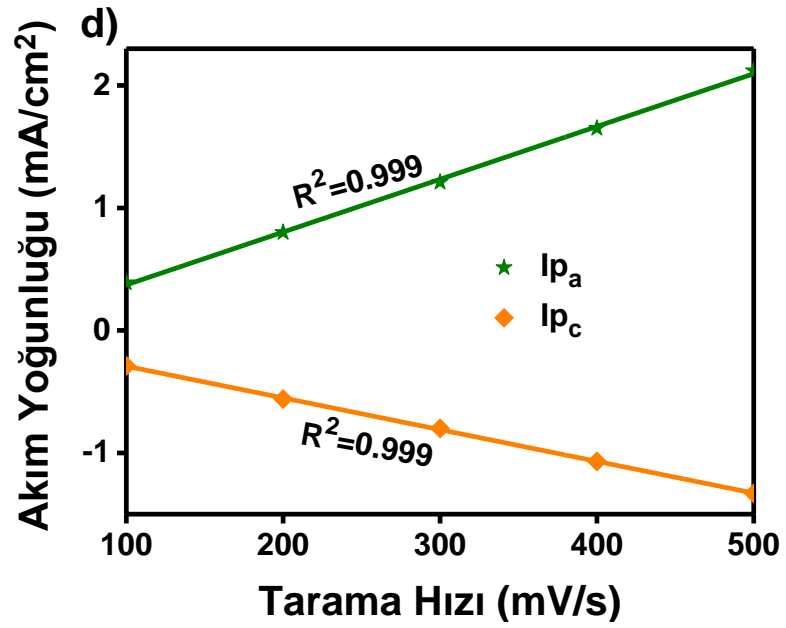
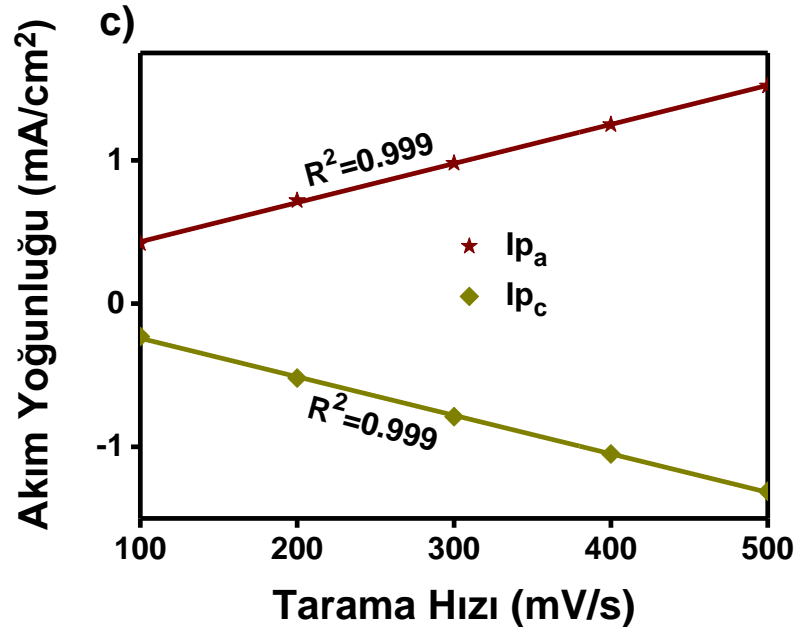


Şekil 4.64: PRYC polimer filmin 30.000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü

4.6.2.3 Tarama Hızına Bağlı Akım Değerlerinin Değişmesi

0.1 M ACN/TBAPF₆ ve 0.1 M ACN/BFEE/TBAPF₆ çözücü-destek elektrolit sistemlerinde yukarıda bahsedilen şartlarda İTO çalışma elektrotları üzerinde polimer filmler elde edilmiştir. Daha sonra her iki polimer film, reaksiyona girmemiş monomer ve inorganik tuzları uzaklaştırmak için ACN ile yıkanmıştır. Hazırlanan her iki polimer film monomer içermeyen uygun çözücü-destek elektrolit sistemi içine alınmış ve 100-500 mV/s arasında değişen farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları kaydedilmiştir. Şekil 4.65a-b'de görüldüğü üzere, iki polimer filmde monomer içermeyen elektrolit çözeltilerinde geniş redoks bölgeleri sergilemiştir. Aynı zamanda tarama hızı arttıkça akım yoğunluğu da artmıştır. Her iki polimer filmde tarama hızı ve akım yoğunlukları arasındaki doğrusal ilişki, elektrokimyasal işlemlerin Şekil 4.65c-d'de gösterildiği gibi difüzyon kontrollü olmadığını kanıtlamıştır. Tarama hızları arttıkça, ACN/BFEE'de oluşan polimer filmin akım yoğunluğu, BFEE içermeyen sistemde elde edilen polimerinkinden daha yüksek değerlere çıkmıştır. Bu esas olarak, polimer filmlerin birbirinden farklı kalınlık ve elektroaktivitelerine sahip olduklarına atfedilebilir.





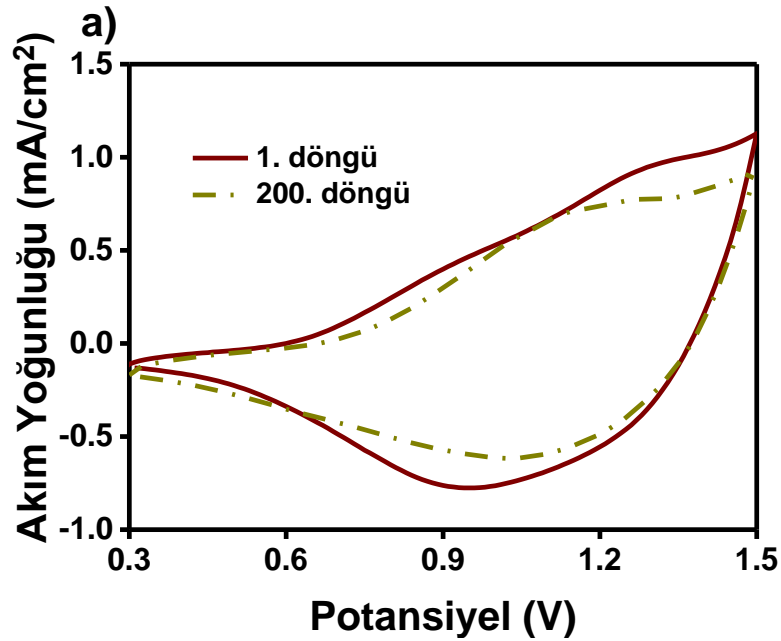
Şekil 4.65: a) PRYC'nin a) ACN/TBAPF₆, b) ACN/BFEE/TBAPF₆ içinde farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları. PRYC'nin a) ACN/TBAPF₆, b) ACN/BFEE/TBAPF₆ içinde tarama hızı ve akım yoğunluğu arasındaki ilişki grafikleri

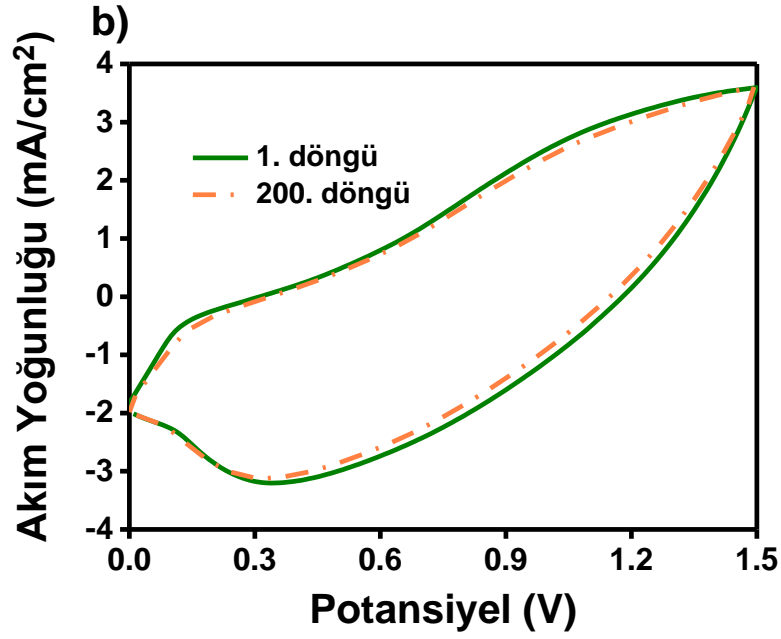
4.6.2.4 Elektrokimyasal Kararlılık

0.1 M ACN/TBAPF₆ ve 0.1 M ACN/BFEE/TBAPF₆ çözücü-destek elektrolit sistemlerinde yukarıda bahsedilen şartlarda İTO çalışma elektrotları üzerinde

hazırlanan polimer filmlerinin elektrokimyasal kararlılığı, monomer içermeyen sistemler içinde ayrı ayrı incelenmiştir. Daha önce belirtilen potansiyel tarama aralıklarında her iki polimer filme 500 mV/s tarama hızı ile 200 döngü potansiyel uygulanmıştır (Şekil 4.66). ACN sisteminde hazırlanan polimer film, 200 döngüden sonra elektroaktivitesinin %84,3'ünü koruyarak orta düzeyde bir kararlılık göstermiştir (Şekil 4.66a). Bununla birlikte, ACN/BFEE sisteminde sentezlenen polimer film, Şekil 4.66b'de verilen grafikte görüldüğü üzere, 200 döngüden sonra elektroaktivitesinin %92'sini korumuştur.

ACN/BFEE'de hazırlanan PRYC filmi, ACN'de hazırlanan filme kıyasla daha da iyi bir kararlılık sergilemiştir. BFEE varlığında elde edilen polimer, konjuge polimere hem yüksek kaliteli film hem de güçlü mekanik özellikler kazandırmış olup, iletken polimerin uzun vadeli kararlılığının artmıştır.





Şekil 4.66: PRYC polimer filmlerinin a) ACN/TBAPF₆, b) ACN/BFEE/TBAPF₆ içindeki elektrokimyasal kararlılığı

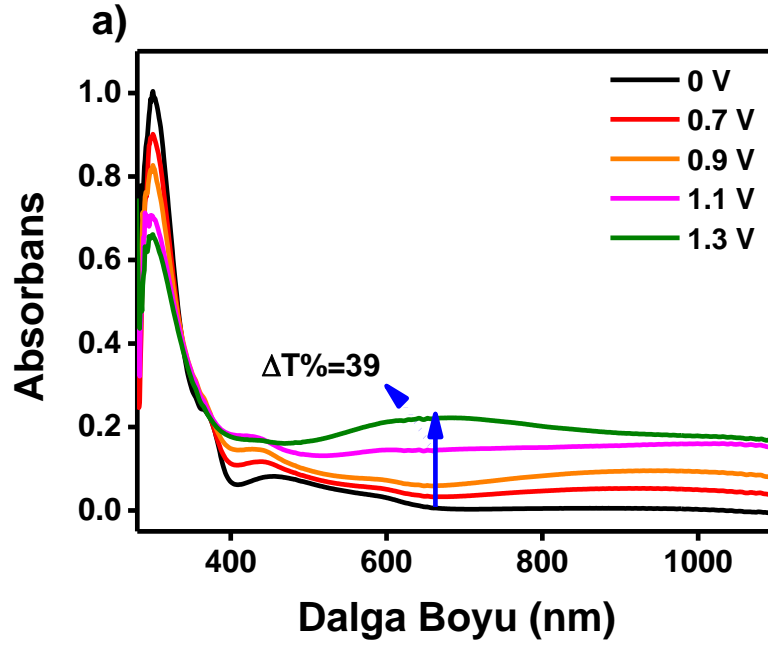
4.6.2.5 Spektroelektrokimyasal Özellikler

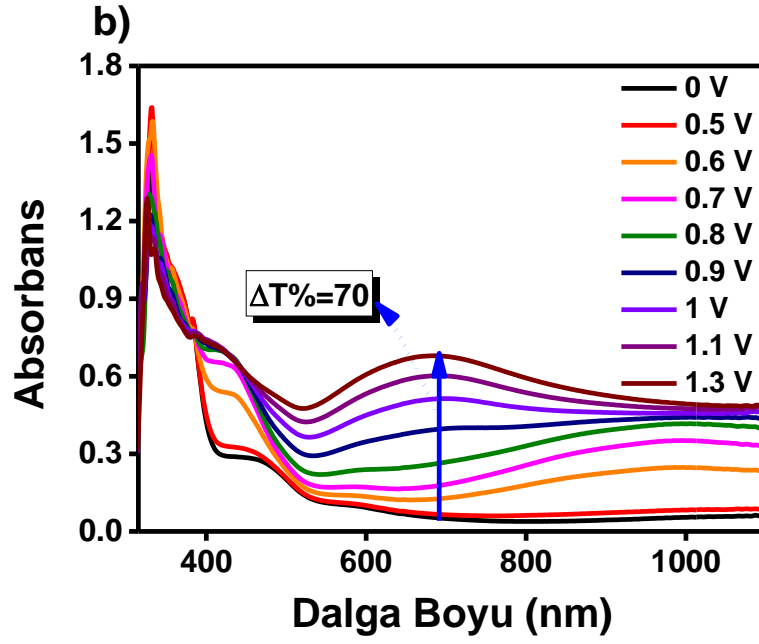
0.1 M ACN/TBAPF₆ ve 0.1 M ACN/BFEE/TBAPF₆ çözücü-destek elektrolit sistemlerinde İTO çalışma elektrotları üzerinde elektropolimerizasyon yöntemi ile hazırlanan polimer filmlerinin elektrokromik davranışları, monomer içermeyen sistemler içinde ayrı ayrı incelenmiştir. Şekil 4.67, PRYC filminin uygulanan farklı potansiyeller altında kaydedilen UV-vis absorpsiyon spektrumlarını göstermektedir. ACN’de hazırlanan polimerin, nötr durumda π - π^* geçişine atfedilen maksimum dalga boyu (λ_{max}) 301 nm ve bu geçişe ait band boşluğu enerjisi ise 3.09 eV olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.67a). 1.1 V potansiyel uygulandığında, spektrumda 406 nm’deki bandın şiddeti artmış ve bu durum polaron oluşumuna karşılık geldiği gözlemlenmiştir. Son olarak 1.3 V potansiyel uygulandığında ise, spektrum üzerinde bipolaron oluşumundan kaynaklanan 660 nm’de bir absorpsiyon bandı gözlemlenmiştir. ACN/BFEE’de elde edilen PRYC polimer filmi, nötr formda (0 V), π - π^* geçişine atanan 311 nm’de maksimum absorpsiyon piki sergilemiştir (Şekil 4.67b). Bu geçişe ait band boşluğu enerjisi 3.01 eV olarak hesaplanmıştır. Uygulanan potansiyel arttıkça, π - π^* geçiş bandları zayıflamış, spektrumda 417 nm’de polaron ve 690 nm’de bipolaron bandlarının oluşumu gözlemlenmiştir. Absorpsiyon spektrumları

incelendiğinde, ACN/BFEE’de oluşturulan polimer filmin optik kontrastı, ACN’de oluşturulan polimer filme göre neredeyse 2 katı olduğu görülmüştür.

Her iki polimerin elektrokimyasal davranışını daha da aydınlatmak için HOMO ve LOMO enerji seviyeleri hesaplanmıştır. ACN’de hazırlanan polimer filmin bu enerji seviyeleri sırasıyla -5.44 eV ve -2.35 eV olarak hesaplanmıştır. ACN/BFEE’de elde edilen polimer film için, HOMO enerji seviyesi -5.41 eV ve LUMO enerji seviyesi ise -2.45 eV olarak ölçülmüştür.

Bu veriler ışığında, ACN/BFEE sistemi içinde hazırlanan polimer filmin ACN içerisinde hazırlanan polimer filme kıyasla elektrokromik özelliklerin daha iyi olduğu görülmektedir.





Şekil 4.67: PRYC polimer filmlerinin a) ACN/TBAPF₆, b) ACN/BFEE/TBAPF₆ içindeki UV spektrumları

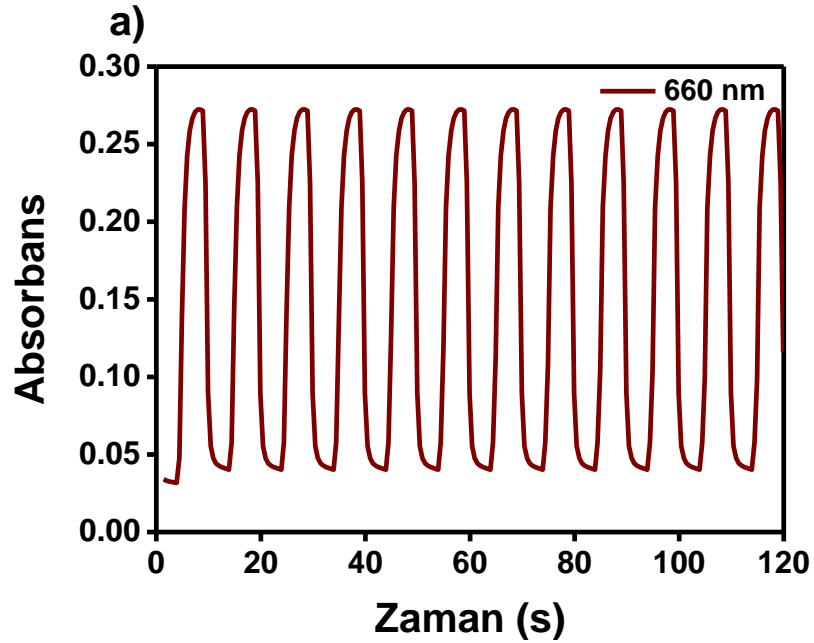
Nötr ve yükseltgenmiş formlarda her iki polimer filmin fotoğrafları ve bunlara eşlik eden L^* , a^* , b^* değerleri Tablo 4.6'ta gösterilmiştir. Her iki polimer filmin renkleri nötr formda şeffaftan, yükseltgenmiş formda ise akuamarin (yeşilimsi-mavi) renge dönüşmüştür.

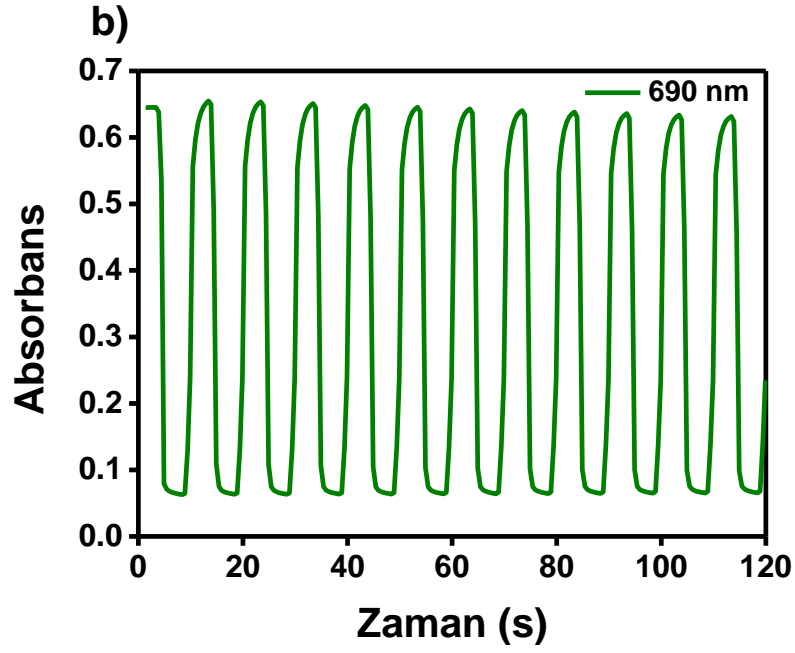
Tablo 4.6: PRYC filmlerinin iki sistem içindeki redoks renkleri ve bunların kolorimetrik değerleri

PRYC	ACN				ACN/BFEE				
	0V	0.5V	0.9V	1.3V	0V	0.5V	0.8V	1.1V	1.3V
L^*	86	85	66	51	88	70	62	50	41
a^*	-4	-12	-21	-14	-3	-26	-30	-25	-16
b^*	7	22	16	-9	4	21	9	-2	-21

4.6.2.6 Kinetik Çalışma

0.1 M ACN/TBAPF₆ ve 0.1 M ACN/BFEE/TBAPF₆ çözücü-destek elektrolit sistemlerinde İTO çalışma elektrotları üzerinde elektropolimerizasyon yöntemle ile hazırlanan polimer filmlerinin optik kontrastları ve tepki süreleri, monomer içermeyen sistemler içinde ayrı ayrı belirlenmiştir. Polimer filmlerin bu kinetik parametreleri, maksimum absorbans dalga boylarındaki redoks durumları arasında 5'er saniye aralıklarla geçirgenlik değişikliklerinin izlenmesiyle belirlenmiştir. Kinetik çalışmalarda kullanılan ACN için 660 nm ve ACN/BFEE için 690 nm dalga boyları, her iki polimer filmin spektroeletrokimyasal çalışmalarında maksimum absorbans farkının elde edildiği dalga boylarını göstermektedir. Şekil 4.68'de gösterildiği gibi, ACN'de elde edilen PRYC polimer filmin optik kontrastı %39, ACN/BFEE'de elde edilen PRYC filminin ise %70 olarak hesaplanmıştır. Hem ACN hem de ACN/BFEE'de hazırlanan PRYC filmlerinin tepki süresi değerleri sırasıyla 2.4 ve 1.9 s olarak ölçülmüştür. Bu veriler ışığında, ACN/BFEE'de elde edilen polimer filmin, ACN'de elde edilen polimer filme göre yüksek optik kontrasta ve hızlı tepki süresine sahip olduğu açıkça belirtilebilir.





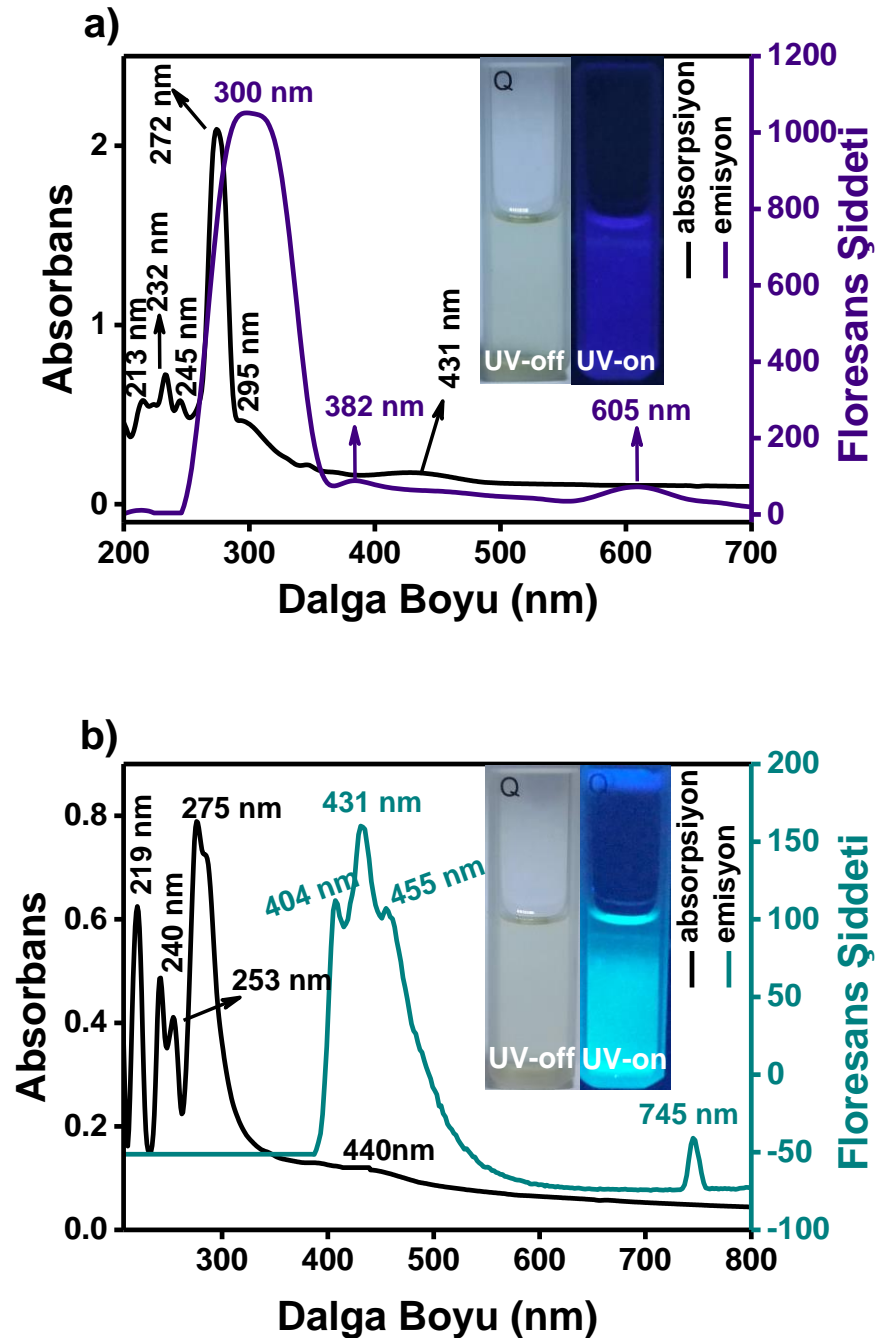
Şekil 4.68: PRYC polimer filmlerinin a) ACN/TBAPF₆, b) ACN/BFEE/TBAPF₆ içindeki absorbans-zaman grafikleri

4.6.2.7 PRYC Polimerinin Absorpsiyon ve Floresans Spektrumu

Elektrokimyasal olarak elde edilen PRYC polimer filminin hem THF hem de DMF’de çözünebilir olduğu bulunmuş ve bunlara ait absorpsiyon ve floresans spektrumları Şekil 4.69’da gösterilmiştir. DMF içinde çözülmüş polimer, gün ışığında açık sarı, 366 nm UV ışığına altında ise mavi-mor floresans renk sergilemiştir (Şekil 4.69a, iç resim). Absorpsiyon spekturumu incelendiğinde (siyah çizgi), polimerin maksimum absorpsiyon piki 272 nm’de gözlenmiştir. Floresans spektrumda (mor çizgi) gösterildiği gibi, 244 nm’deki eksitasyon ile polimer 300 nm’de güçlü bir emisyon piki sergilemiştir.

THF içinde çözülmüş polimer, gün ışığında açık sarı, 366 nm UV ışığına altında ise mavi-yeşil floresans renk sergilemiştir (Şekil 4.69b, iç resim). Absorpsiyon spekturumu incelendiğinde (siyah çizgi), polimerin maksimum absorpsiyon piki 275 nm’de gözlenmiştir. Floresans spektrumda (yeşil çizgi) gösterildiği gibi, 373 nm’deki eksitasyon ile polimer 431 nm’de güçlü bir emisyon piki sergilemiştir. Bunun yanı sıra 404 ve 455 nm’lerde de emisyon pikleri gözlenmiştir.

Çözücü polaritesleri birbirinden farklı olduğundan Stokes kayması değerleri ayrı ayrı hesaplanmıştır. Bu kayma değerleri DMF için 28 nm ve THF için 156 nm olarak ölçülmüştür. Sonuç olarak, DMF ve THF gibi organik çözücülerde kolayca çözünür bir polimer olması, malzemenin hem elektrokromik hem de floresans uygulama alanlarında potansiyel olarak kullanılabileceğini göstermektedir.



Şekil 4.69: PRYC polimer filmlerinin a) DMF, b) THF içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları

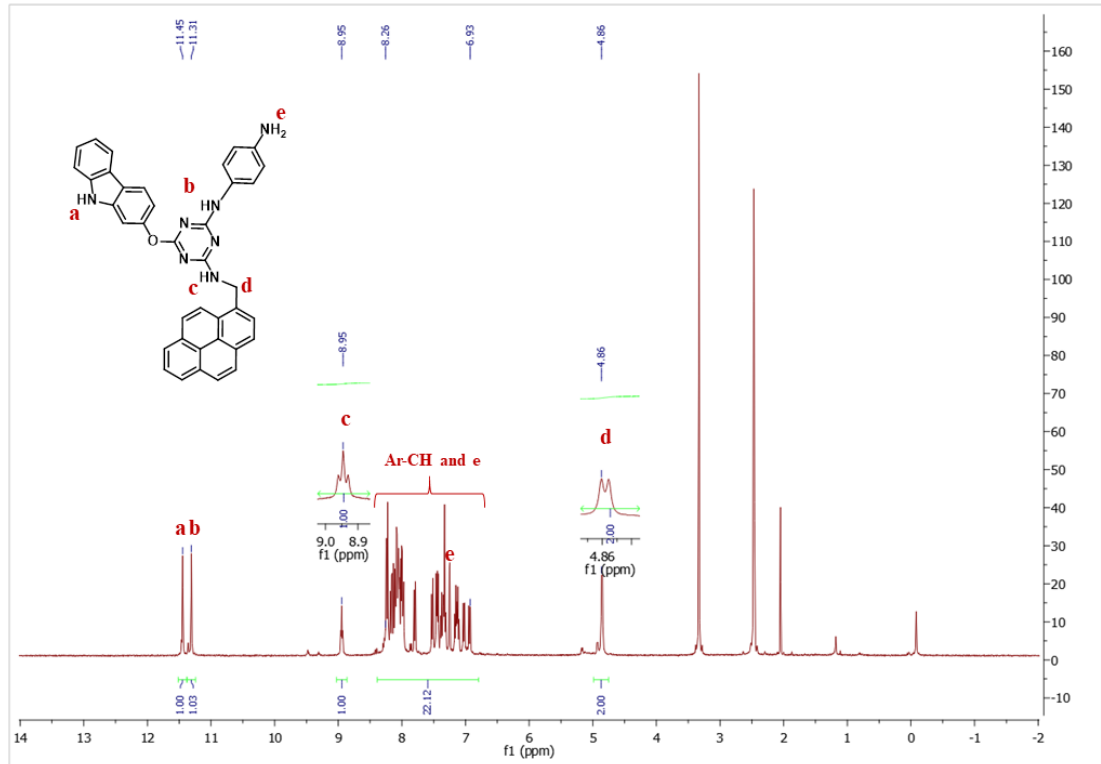
4.7 TPCFd-PTPCFd

4.7.1 TPCFd Monomerinin Karakterizasyonu

4.7.1.1 TPCFd'nin ¹H-NMR Spektrumu

TPCFd monomerinin karakteristik pikleri gösteren ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.70'te verilmiştir.

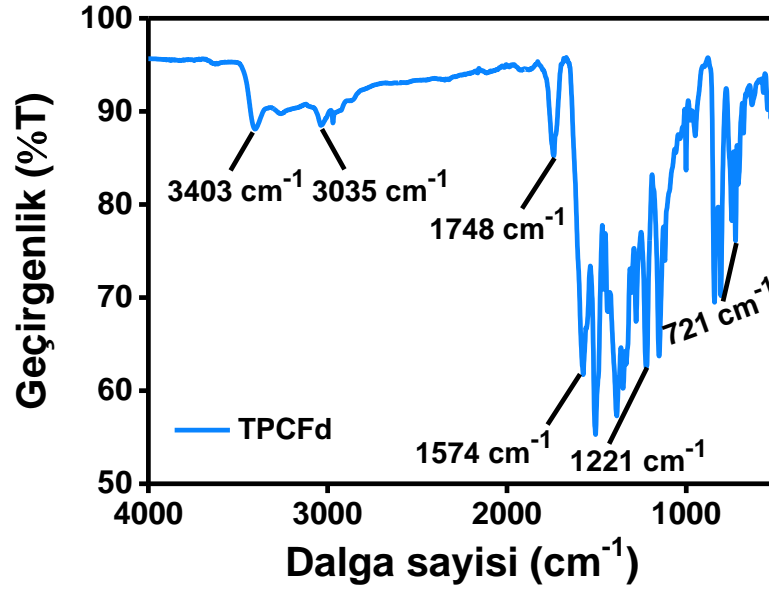
¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ/ppm = 4.86 (d, 2H, -CH₂), 6.93-8.26 (m, 20H, -Ar-CH), 7.3 (s, 2H, -NH₂-) 8.95 (t, 1H, -NH) 11.31 (s, 1H, -NH), 11.45 (s, 1H, -NH).



Şekil 4.70: TPCFd'nin ¹H-NMR Spektrumu

4.7.1.2 TPCFd'nin FT-IR Spektrumu

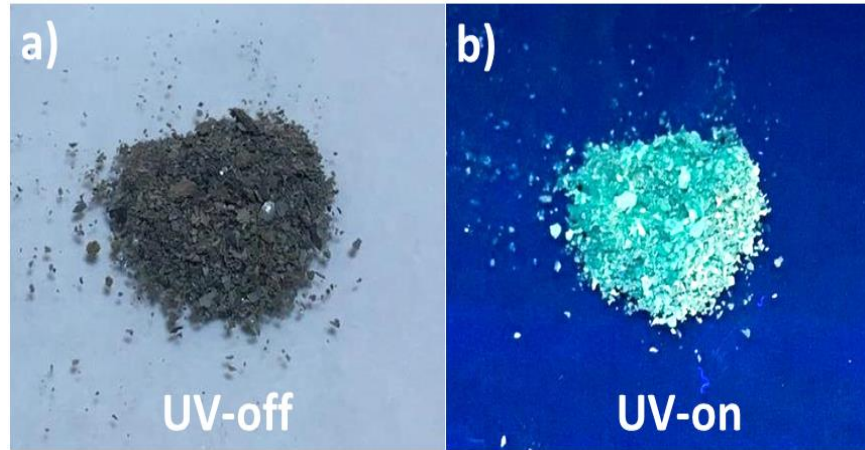
TPCFd monomerinin FT-IR spektrumuna ait absorpsiyon pikleri Şekil 4.71'te verilmiştir. Spektrumda gözlenen sırasıyla 3403 cm^{-1} N-H, 3035 cm^{-1} aromatik C-H, 1574 cm^{-1} C=N(triazin), 1221 cm^{-1} C-O-C ve 721 cm^{-1} C-H monomerin karakteristik absorpsiyon pikleridir.



Şekil 4.71: TPCFd'nin FT-IR Spektrumu

4.7.1.3 TPCFd Monomerinin Absorpsiyon ve Floresans Spektrumu

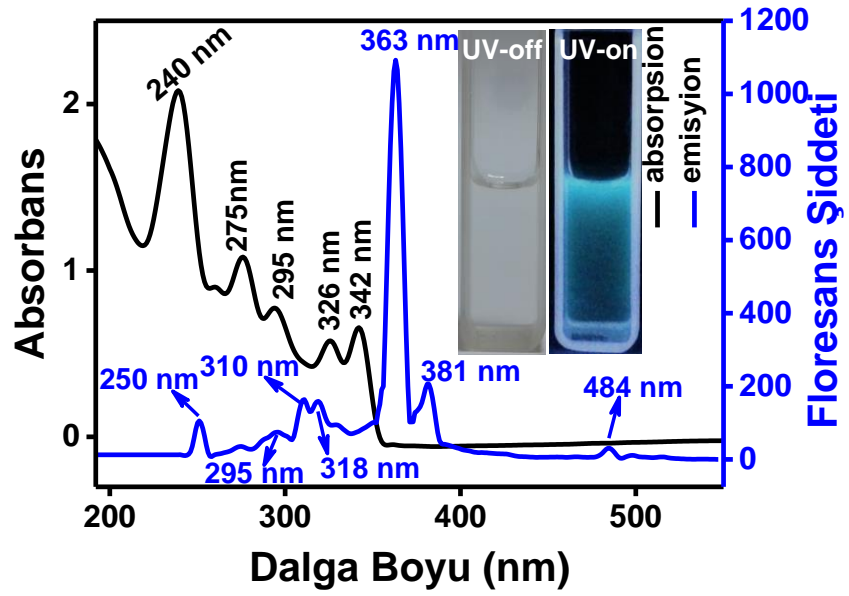
TPCFd monomerinin katı hali gün ışığında 'gri', UV ışığı altında ise 'turkuaz' renktedir. Monomerin katı hal renklerinin fotoğrafları Şekil 4.72'te sunulmuştur.



Şekil 4.72: TPCFd monomerinin a) gün ışığında ve b) UV lambası altındaki fotoğrafları

TPCFd monomerinin ACN içindeki absorpsiyon ve floresans spektrumları Şekil 4.73'te gösterilmiştir. Monomer çözeltisi gün ışığında şeffaf renkte iken, UV ışığı altında ($\lambda = 366 \text{ nm}$) ise floresans mavimsi-yeşil renktedir (Şekil 4.73, iç resim). Monomerde 3 farklı fonksiyonel grup olması nedeniyle hem absorpsiyon hem de floresans spektrumunda birden fazla pik gözlemlenmiştir.

Absorpsiyon spektrumunu incelendiğinde (siyah çizgi), monomerin 240 nm'de maksimum absorpsiyon pik sergilemiştir. Ek olarak, monomer sırasıyla 275, 295, 326 ve 342 nm'lerde dört farklı absorpsiyon pikleri göstermiştir. Floresans spektrumunda (mavi çizgi) gösterildiği gibi, 240 nm'deki eksitasyon ile monomer 363 nm'de güçlü bir emisyon piki sergilemiştir. Ayrıca, spektrumda Stokes kayması olarak adlandırılan 240 ile 363 nm arasında büyük bir kayma gözlemlenmiştir. Bu kayma değeri 123 nm olarak hesaplanmıştır. Moleküller arası yük aktarımı sonucunda, düşük enerji nedeniyle böyle bir kırmızıya kayma gözlenmiştir. İkinci dereceden kırınım karşılık gelen 484'teki zayıf pik genellikle önemsizdir. Bu pik, monokromatör tarafından ikinci dereceden kırınımın iletilmesinden kaynaklanan enstrümantal bir artefakt nedeniyle oluşmaktadır. Floresans özellikleri göz önüne alındığında, monomer biyogörüntüleme, kemosensörler vb. uygulamalarda kullanım için uygun bir malzeme olabilir.



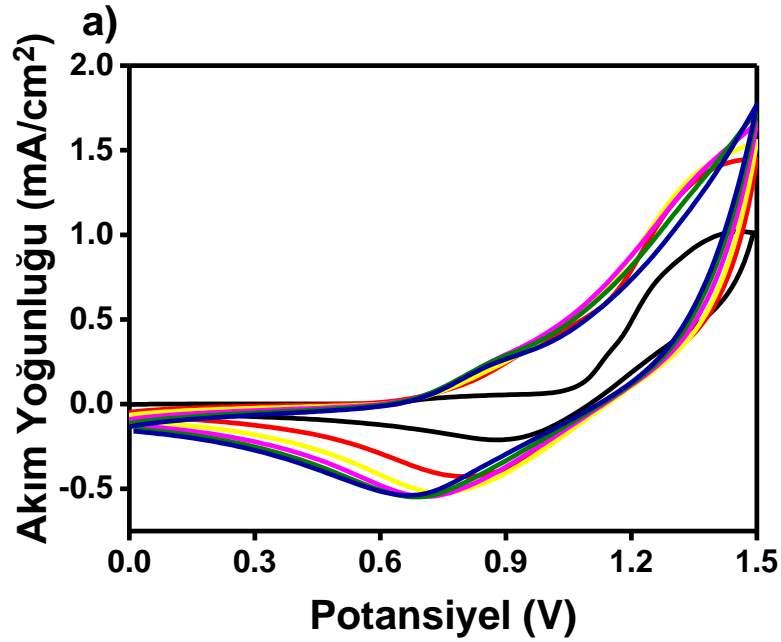
Şekil 4.73: TPCFd monomerinin ACN içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları

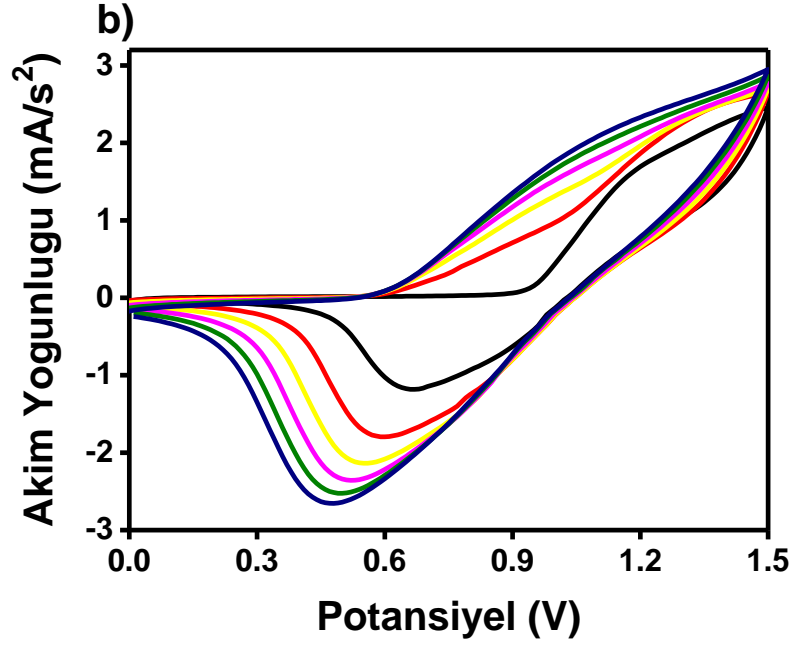
4.7.2 PTPCFd Eldesi ve Elde Edilen Polimer Filmin Karakterizasyonu

4.7.2.1 TPCFd Monomerinin Elektrokimyasal Polimerizasyonu

TPCFd monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu dönüşümlü voltametri yöntemiyle hem ACN içinde hem de ACN/BFEE (3:1 v/v) çözücü karışımı içinde gerçekleştirilmiştir. Her iki çözücü sistemi için LiClO_4 destek elektrolit olarak kullanılmıştır. Her iki çözücü-destek elektrolit sistemi içinde, optimum potansiyel çalışma aralığı 0.0 V-1.5 V olarak belirlenmiştir. Bu belirlenen potansiyel aralığı kullanılarak 100 mV/s tarama hızıyla 6 döngü alınarak oluşturulan polimerlerin CV grafikleri Şekil 4.74'te gösterilmiştir. İlk taramadan, monomerin başlangıç oksidasyon potansiyeli ACN/BFEE'de 0.92 V, ACN'de 1.07 V olarak hesaplanmıştır. Beklendiği gibi, polimerizasyon sırasında BFEE'nin varlığı, karbazol grubunun rezonans enerjisini azaltarak başlangıç oksidasyon potansiyeli değerini önemli ölçüde düşürmüştür. Bu iki potansiyel değeri arasındaki fark 0.15 V olarak ölçülmüş olup, ACN/BFEE'deki oksidasyonun ACN'dekinden çok daha kolay olabildiği kanıtlanmıştır. Böylece BFEE kullanımı ile monomerin elektrokimyasal polimerizasyonu için ideal bir ortam oluşturulmuştur.

Şekil 4.74a'da gösterildiği gibi, ACN'de hazırlanan polimerin CV'si sırasıyla 0.85-1.08 V ve 1.15-1.38 V'de geniş iki ayrı oksidasyon bölgesi sergilemiştir. Benzer şekilde, ACN/ BFEE'de elde edilen polimerin CV eğrisinde 0.77-0.98 V ve 1.04-1.27 V'de iki geniş oksidasyon bölgesi gözlemlenmiştir. (Şekil 4.74b). Her iki voltamogramların geri yönde taramalarında, polimer film ACN sisteminde 0.88 V'de ve ACN/BFEE sisteminde ise 0.65 V'ta indirgenme pikleri sergilemiştir. ACN/BFEE'de hazırlanan polimer filmin hem akım yoğunluğunun hem de ITO elektrodu üzerinde biriken polimer miktarının ACN'de elde edilen polimerden daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bu hususlar dikkate alındığında, yüksek kaliteli bir PTPCFd polimer filmi elde etmek için ACN/BFEE çözücü sistemi seçilmiştir. Bu sistemde hazırlanan polimer film için aşağıdaki çalışmalar yapılmıştır.

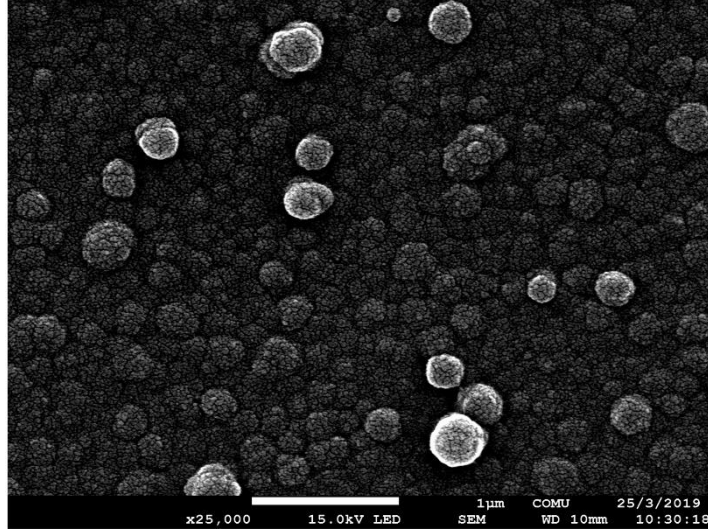




Şekil 4.74: PTPCFd'nin a) ACN/LiClO₄, b) ACN/BFEE/LiClO₄ içindeki dönüşümlü voltametri grafikleri

4.7.2.2 Yüzey Morfolojisi

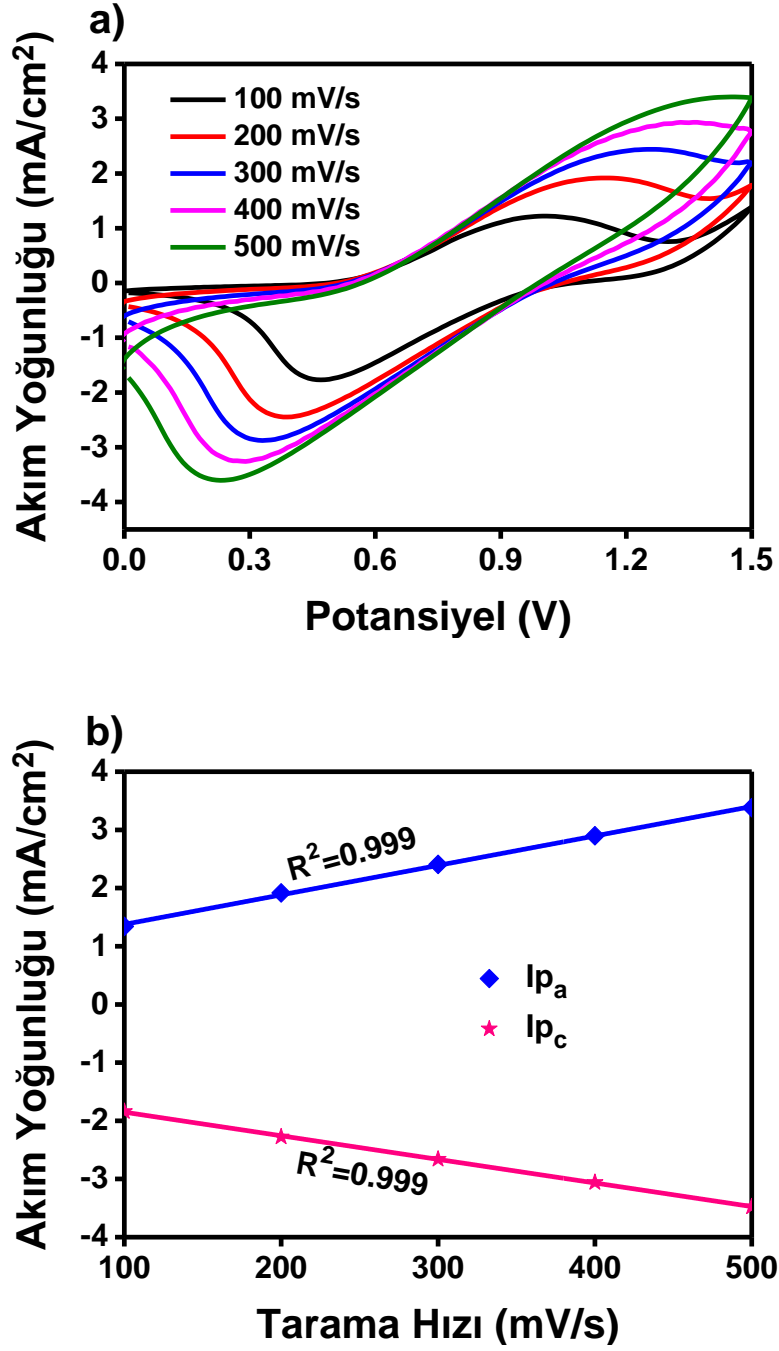
Polimer filmin yüzey morfolojisi SEM ile analiz edilmiştir. PTPCFd polimer filmi, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak 0.1 M ACN/BFEE/LiClO₄ çözücü-destek elektrolit sisteminde 0.0 V-1.5 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızı ve 6 döngü ile İTO elektrot üzerinde elde edilmiştir. Hazırlanan polimer filmin 25.000 kat büyütme ile çekilmiş SEM fotoğrafı Şekil 4.75'te verilmektedir. PTPCFd polimer film kabaca eşit büyüklükte nanosferlerden oluşan gözenekli bir morfoloji göstermiştir. Sonuçtan da açıkça görüldüğü üzere, monomer İTO elektrot yüzeyine başarılı bir şekilde kaplanmıştır.



Şekil 4.75: PTPCFd polimer filminin 25.000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü

4.7.2.3 Tarama Hızına Bağlı Akım Değerlerinin Değişmesi

İletken polimerlerin redoks davranışı hakkında kapsamlı bilgi elde etmede pik akımının tarama hızına bağlı olarak değişmesi son derece önemlidir. Bu amaçla, dönüşümlü voltametri tekniği ile 0.1 M ACN/BFEE/LiClO₄ çözücü-destek elektrolit sisteminde 0.0 V ile 1.5 V potansiyel tarama aralığı ve 100 mV/s tarama hızında 6 döngü alınarak İTO çalışma elektrodu üzerinde PTPCFd polimer filmi elde edilmiştir. Polimer film üzerinde kalması muhtemel destek elektrolit kalıntısı, reaksiyona girmemiş monomer veya dimerlerin temizlemesi için ACN ile yıkanmıştır. Daha sonra elde edilen PTPCFd polimer filmin CV'si monomer içermeyen 0.1 M ACN/BFEE/LiClO₄ çözücü-destek elektrolit sisteminde içinde incelenmiştir. Şekil 4.76a'da gösterildiği gibi, tarama hızı 100 mV/s'den 500 mV/s'e yükseldikçe akım yoğunluğu da artmıştır. Şekil 4.76b'de gösterildiği gibi, tarama hızları anodik-katodik pik akımları ile doğrusal bir ilişki sergilemiştir. Bu doğrusal ilişki, elektrokimyasal işlemin difüzyon kontrollü olmadığını bir kanıttır.

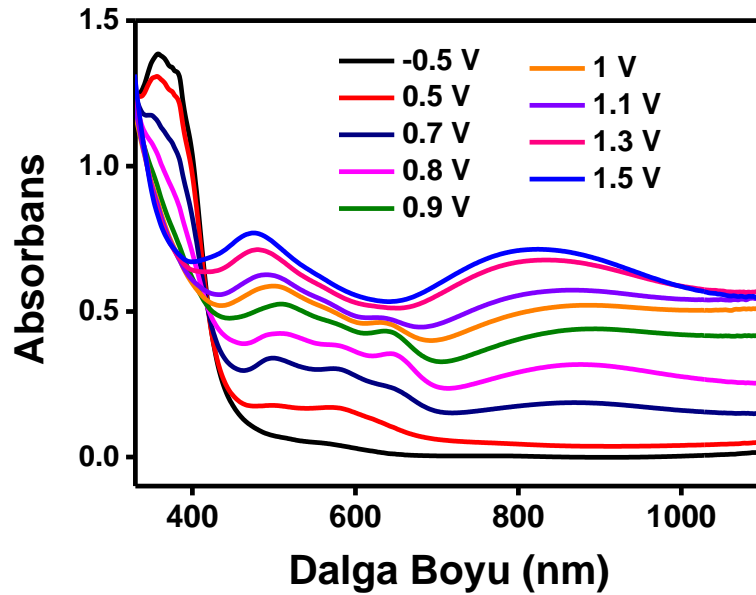


Şekil 4.76: a) PTPCFd'nin farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları, b) PTPCFd'nin tarama hızı ve akım yoğunluğu arasındaki ilişki grafiği

4.7.2.4 Spektroelektrokimyasal Özellikler

İTO çalışma elektrot üzerinde elektropolimerizasyon yöntemi ile elde edilen PTPCFd polimer filmin elektrokromik davranışı, monomer içermeyen 0.1 M ACN/BFEE/LiClO₄ çözücü-destek elektrolit sisteminde incelenmiştir. Polimer filme,




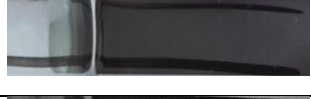
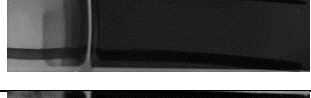

-0.5 V/1.5 V arasında değişen geniş bir potansiyel aralığı uygulanmış ve UV görünür bölge absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir. Şekil 4.77’de verilen grafik incelendiğinde, polimerin $\pi-\pi^*$ geçişini gösteren maksimum dalga boyu (λ_{max}) 365 nm olarak belirlenmiştir. Bu geçişe ait band boşluğu enerjisi ise 2.69 eV olarak hesaplanmıştır. Uygulanan potansiyel değeri arttıkça, neredeyse tüm görünür bölgeyi kaplayan 480 nm’de (polaron) ve 820 nm’de (bipolaron) iki farklı absorpsiyon bandları ortaya çıkmıştır. Yükseltgenme sırasında polimer filmin absorpsiyonu, spekturumun tüm görünür bölgesini kaplamıştır. Bu nedenle, PTPCFd polimer film, redoks durum renksizden griye ve son olarak siyaha renk değişimleri sergilemiştir. Bunlara ek olarak, PTPCFd filmin HOMO ve LUMO enerji seviyeleri sırasıyla -5.37 eV ve -2.68 eV olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.77: PTPCFd polimer filminin UV spektrumu

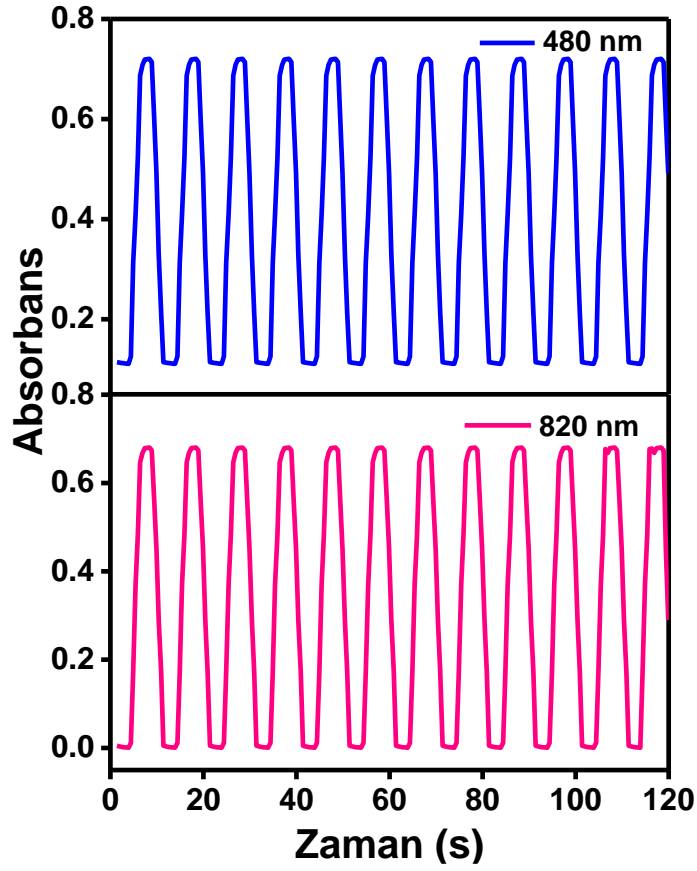
Uygulanan çeşitli potansiyellerdeki polimer filmin fotoğrafları ve bunlara karşılık gelen L^* , a^* , b^* değeri Tablo 4.7’de özetlenmiştir. Tablo 4.7’deki verilerden, PTPCFd’nin redoks durumlarında şeffaftan siyaha belirgin bir renk değişimini gösterdiği gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, elde edilen polimer filmin akıllı pencereler ve ilgili teknolojiler için ideal bir malzeme olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.7: PTPCFd'nin çeşitli potansiyellerdeki redoks renkleri ve bunların kolorimetrik değerleri

PTPCFd	Potansiyel (V)	L^*	a^*	b^*
	0	94	-2	1
	0.5	71	-3	-2
	0.8	46	0	-3
	1.1	24	1	-2
	1.3	24	0	0
	1.5	7	0	0

4.7.2.5 Kinetik Çalışma

İTO çalışma elektrot üzerinde elektropolimerizasyon yöntemi ile elde edilen PTPCFd polimer filmin optik kontrastı ve tepki süresi, monomer içermeyen 0.1 M ACN/BFEE/LiClO₄ çözücü-destek elektrolit sisteminde belirlenmiştir. Polimer film için kinetik çalışma hem 480 nm hem de 820 nm'de, 5 s kalma süresi ile kronoamperometri tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.78). Bu farklı iki dalga boyu, spektroeletrokimya çalışmalarında belirlenen redoks durumları arasında maksimum absorpsiyon farkının gözlemlendiği yere karşılık gelmektedir. Polimerin optik kontrastı 480 nm'de %58 ve 820 nm'de %78 olarak ölçülmüştür. Polimer, spektroeletrokimyasal çalışmadan elde edilen verilerle tutarlı olarak 820 nm'de oldukça yüksek bir optik kontrasta sahiptir. PTPCFd polimer filmin tepki süresi sırasıyla 480 nm'de 1.8 s ve 820 nm'de 1.5 s olarak hesaplanmıştır. Nötr ve yükseltgenmiş durumlar arasında hızlı tepki süresi ve yüksek optik kontrastı sayesinde, elde edilen bu polimer film ECD uygulamalarında kullanılabilir.



Şekil 4.78: PTPCFd polimer filminin 480 nm ve 820 nm'deki absorbans-zaman grafikleri

4.8 TPCH- PTPCH

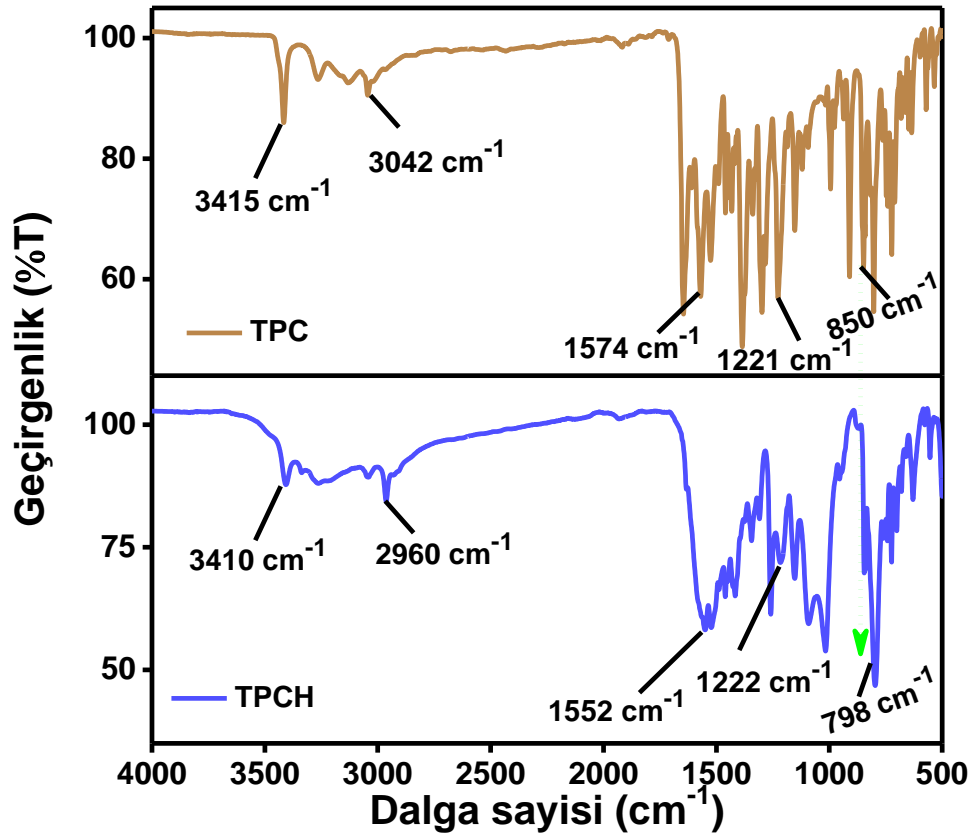
4.8.1 TPCH Monomerinin Karakterizasyonu

4.8.1.1 TPCH'nin ¹H-NMR Spektrumu

TPCH monomeri DMSO ve kloroform içerisinde çok az miktarda çözünmektedir. Yapısında triazin ve hidrazin hidrat grubu bulunduran literatürdeki çalışmalarda da benzer şekilde bu çözücülerde az çözünürlük gözlenmiştir (Kebede ve diğ. 2006). Bu yüzden farklı karakterizasyon metodları ile monomer yapısı aydınlatılmıştır.

4.8.1.2 TPC ve TPCH'nin FT-IR Spektrumları

TPC ve TPCH'nin FT-IR spektrumlarına ait absorpsiyon pikleri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.79'da verilmiştir. İki spektrum incelendiğinde, karakteristik absorpsiyon piklerin benzer dalga sayılarından oluştuğu gözlemlenmiştir. TPC'e ait spektrumda gözlenen pikler sırasıyla 3415 cm^{-1} N-H, 3042 cm^{-1} aromatik C-H, 1221 cm^{-1} C-O-C ve 850 cm^{-1} C-Cl şeklindedir. TPCH spektrumunda absorpsiyon bandları yayvanlaşmış ve de TPC'e göre kaymalar gözlenmiştir. TPCH spektrumunda 3403 cm^{-1} N-H, 3035 cm^{-1} aromatik C-H, 1574 cm^{-1} C=N(triazin), 1221 cm^{-1} C-O-C ve 798 cm^{-1} C-H monomerinin karakteristik absorpsiyon pikleri oluşturmaktadır. 850 cm^{-1} 'de siyanürik klorürün güçlü C-Cl germe titreşim bandı reaksiyondan sonra kaybolmuştur, bu da triazin halkası üzerinde açıkta bulunan Cl atomunun N-H ile değiştiğinin bir kanıtıdır.



Şekil 4.79: TPC ve TPCH'in FT-IR Spektrumları

4.8.1.3 TPCH Monomerinin Floresans Özelliği

TPCH monomeri katı halde gün ışığında ‘krem’, UV ışığı altında ise floresans ‘mavi’ renktedir. Monomerin katı hal renklerinin fotoğrafları Şekil 4.80’de sunulmuştur.

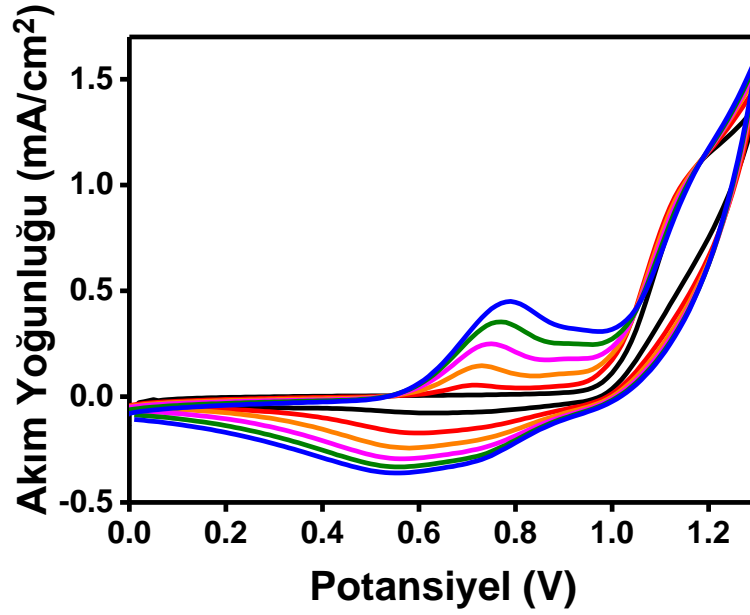


Şekil 4.80: TPCH monomerinin a) gün ışığında ve b) UV lambası altındaki fotoğrafları

4.8.2 PTPCH Eldesi ve Elde Edilen Polimer Filmin Karakterizasyonu

4.8.2.1 TPCH Monomerinin Elektrokimyasal Polimerizasyonu

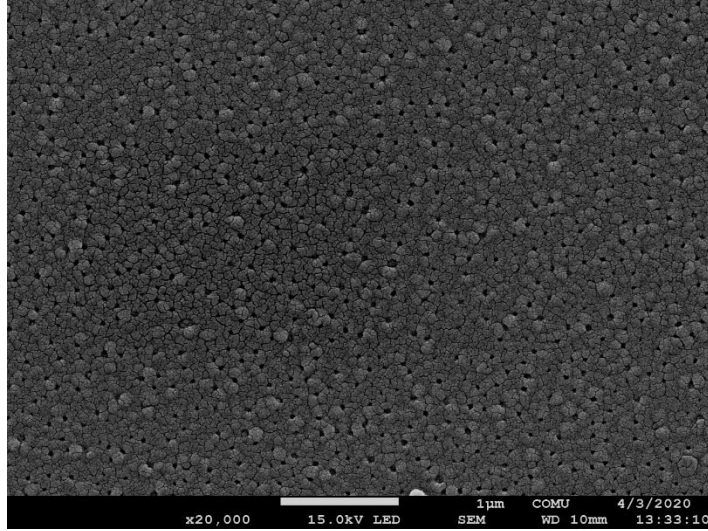
TPCH monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu, dönüşümlü voltametri yöntemi ile 0.1 M ACN/BFEE/LiClO₄ çözücü-destek elektrolit sistemi içinde gerçekleştirilmiştir. 0.0 V ile 1.3 V potansiyel tarama aralığında, 100 mV/s tarama hızıyla 6 döngü alınarak İTO çalışma elektrodu üzerinde oluşturulan polimerin CV grafiği Şekil 4.81’de gösterilmiştir. İlk döngüde monomerin başlangıç oksidasyon potansiyeli 0.96 V olarak ölçülmüştür. Aynı döngü üzerinde, polimerin yüzeyde oluşması ile gözlenen 1.15 V’da bir oksidasyon piki ve 0.60 V’da bir indirgenme piki mevcuttur. İkinci döngüden itibaren, voltagram üzerinde genişleyen redoks bölgesi bölgeleri gözlemlenmiştir. İTO çalışma elektrodu üzerinde elektroaktif polimer filmin oluşumu nedeniyle, döngü sayısı arttıkça akım yoğunluğu sürekli olarak artmıştır.



Şekil 4.81: TPCCH'nin dönüşümlü voltametri grafiği

4.8.2.2 Yüzey Morfolojisi

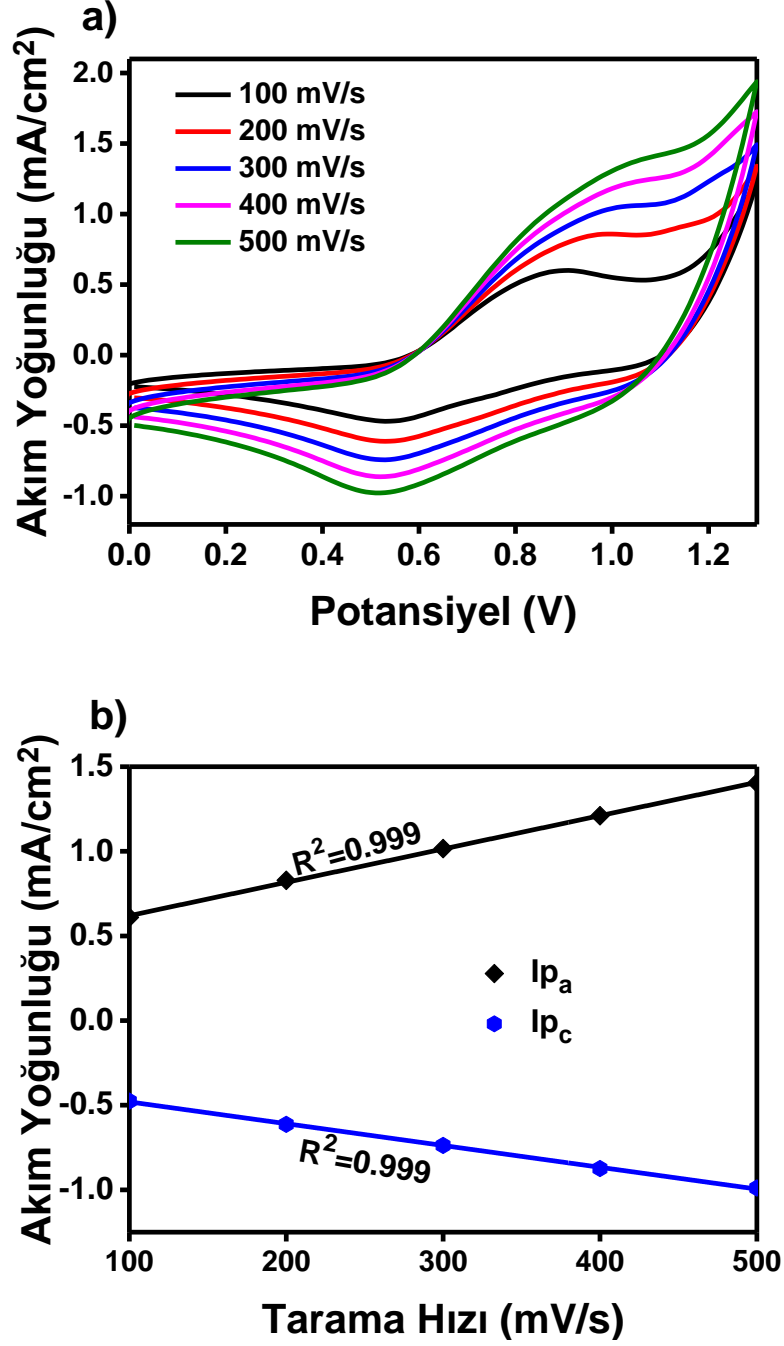
Polimer filmin yüzey morfolojisi SEM ile analiz edilmiştir. PTPCH polimer filmi, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak 0.1 M ACN/BFEE/LiClO₄ çözücü-destek elektrolit sisteminde 0.0 V-1.3 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızı ve 6 döngü ile İTO elektrot üzerinde elde edilmiştir. Hazırlanan polimer filmin 20.000 kat büyütme ile çekilmiş SEM fotoğrafı Şekil 4.82'de verilmektedir. PTPCH polimer filminin yüzeyi çiçek tomurcukları benzeri granül kürelerin oluşturduğu bir yapıya sahiptir. Sonuçtan da açıkça görüldüğü gibi, monomer İTO elektrot yüzeyine başarılı bir şekilde kaplanmıştır. Bu homojen yapı aynı zamanda daha iyi bir film özelliği sağlar ve elektron transfer kabiliyetini artırabilir.



Şekil 4.82: PTPCH polimer filminin 20.000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü

4.8.2.3 Tarama Hızına Bağlı Akım Değerlerinin Değişmesi

Dönüşümlü voltametri tekniği ile 0.1 M ACN/LiClO₄ çözücü-destek elektrolit sisteminde 0.0 V-1.3 V potansiyel aralığı ve 100 mV/s tarama hızında 6 döngü alınarak İTO çalışma elektrodu üzerinde PTPCH polimer filmi elde edilmiştir. Polimerizasyon işleminden sonra, polimer film destek elektrolit ve reaksiyona girmemiş monomerlerden kurtulmak için birkaç kez ACN ile yıkanmıştır. Hazırlanan polimer film monomer içermeyen 0.1 M ACN/BFEE/LiClO₄ çözücü-destek elektrolit sistemi sistemine alınmış ve 100-500 mV/s arasında değişen farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları kaydedilmiştir. Şekil 4.83a'da verilen grafik incelendiğinde, tarama hızı arttıkça akım yoğunluğu da artmıştır. Bu voltamogramdan elde edilen anodik ve katodik pik akım değerlerinin tarama hızına karşı grafiğine geçirilmesi ile Şekil 4.83b'de verilen grafik oluşturulmuştur. Şekil 4.82b incelendiğinde, anodik ve katodik pik akımlarının korelasyon katsayısı (R^2) her ikisi içinde 0.999 olarak hesaplanmıştır. Bu pik akımları ve tarama hızları arasındaki doğrusal ilişki, gerçekleşen redoks işleminin difüzyon kontrollü olmadığı kanıtlamıştır.

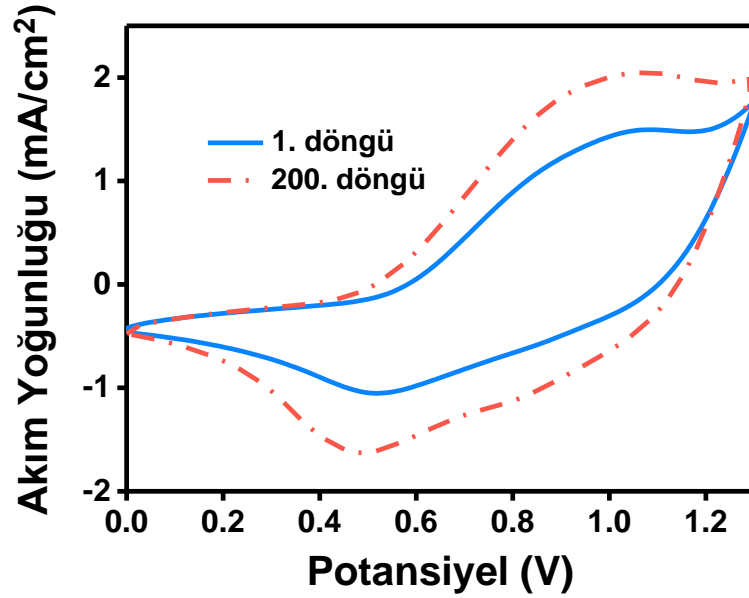


Şekil 4.83: a) PTPCH'nin farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları, b) PTPCH'in tarama hızı ve akım yoğunluğu arasındaki ilişki grafiği

4.8.2.4 Elektrokimyasal Kararlılık

İTO çalışma elektrodu üzerinde elde edilen PTPCH polimer filmin elektrokimyasal kararlılığı, monomer içermeyen 0.1 M ACN/BFEE/LiClO₄ çözücü-destek elektrolit sisteminde 0.0 V-1.3 V potansiyel tarama aralığında ve 500 mV/s

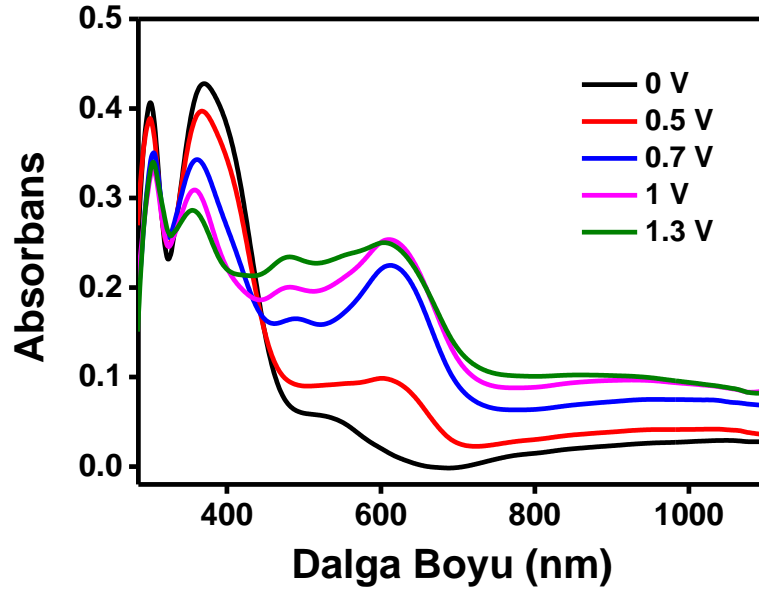
tarama hızı ile 200 döngü uygulanarak araştırılmıştır. Şekil 4.84'te verilen grafik incelendiğinde, PTF2C polimer filmi 200 döngüden sonra elektroaktivitesini koruyabilmiş ve filme yüklenen yük miktarı da döngü sayısı ile artmıştır.



Şekil 4.84: PTPCH polimer filminin elektrokimyasal kararlılığı

4.8.2.5 Spektroelektrokimyasal Özellikler

İTO çalışma elektrot üzerinde elektropolimerizasyon yöntemi ile elde edilen PTPCH polimer filmin elektrokromik davranışı, monomer içermeyen 0.1 M ACN/BFEE/LiClO₄ çözücü-destek elektrolit sisteminde incelenmiştir. Polimer filme, 0.0 V ile 1.3 V arasında değişen potansiyeller ve UV görünür bölge absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir. Şekil 4.85'te verilen grafik incelendiğinde, polimerin $\pi-\pi^*$ geçişini gösteren maksimum dalga boyu (λ_{max}) 299 nm olarak belirlenmiştir. Bu geçişe ait band boşluğu enerjisi ise 3.31 eV olarak hesaplanmıştır. Uygulanan potansiyel arttıkça, spektrumda 356 nm'de polaron ve 610 nm'de bipolarona ait absorpsiyon bandları gözlemlenmiştir. Bunlara ek olarak, PTPCH filmin HOMO ve LUMO enerji seviyeleri sırasıyla -5.28 eV ve -1.97 eV olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.85: PTPCH polimer filminin UV spektrumu

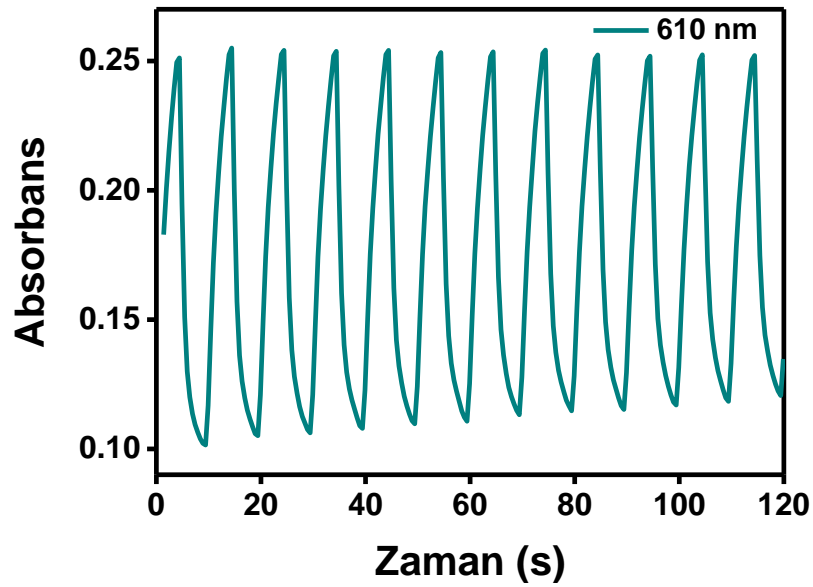
Nötr halde polimer filmin rengi açık sarı iken yükseltgenmiş halde yeşilimsi-mavi renge dönmüştür. PTPCH polimer filmin farklı potansiyeller altındaki renklerinin fotoğrafları ve bunlara karşılık gelen L^* , a^* , b^* değerleri Tablo 4.8’de sunulmuştur.

Tablo 4.8: 0–1.3 V potansiyel aralığındaki PTPCH filmin redoks renkleri ve bunların kolorimetrik değerleri

Polimer	Potansiyel (V)	Fotoğraflar	L^*	a^*	b^*
PTPCH	0		79	0	0
	0.7		-65	-17	23
	1		-57	-21	9
	1.3		51	-20	-4

4.8.2.6 Kinetik Çalışma

İTO çalışma elektrot üzerinde elektropolimerizasyon yöntemi ile elde edilen PTPCH polimer filmin optik kontrastı ve tepki süresi, monomer içermeyen 0.1 M ACN/BFEE/LiClO₄ çözücü-destek elektrolit sisteminde belirlenmiştir. Kronoamperometri tekniği ile polimer filme maksimum absorbans farkının gözlemlendiği 610 nm dalga boyunda her 5 s'de bir sırasıyla -0.3 V ve 1.7 V potansiyeller uygulanmıştır (Şekil 4.86). İki redoks durumu arasındaki geçirgenlik farkı olarak tanımlanan optik kontrast, PTPCH polimer film için %23 olarak ölçülmüştür. Aynı zamanda polimer filmin bu iki duruma dönmesi için gerekli olan tepki süresi 3.3 s olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.86: PTPCH polimer filminin absorbans-zaman grafiği

4.8.3 Biyosensör Çalışması

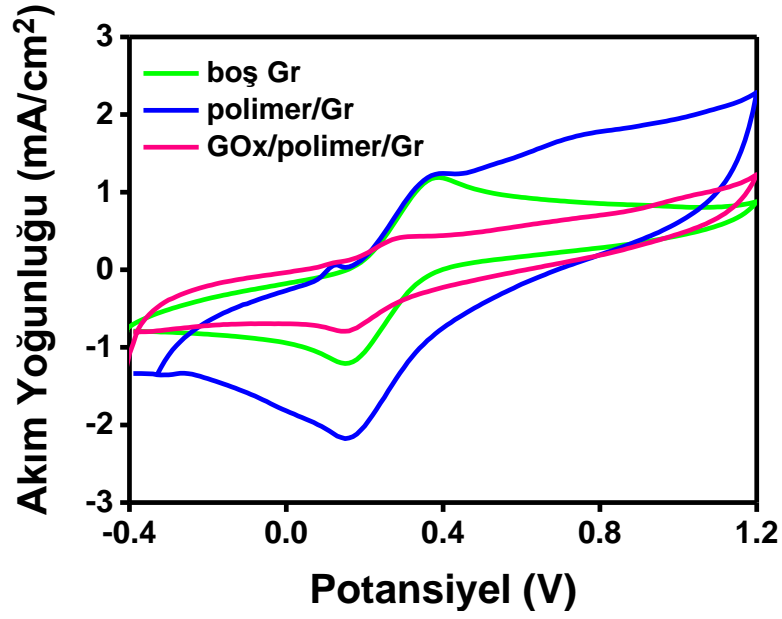
4.8.3.1 Sensör Platformunun Hazırlanması

Dönüşümlü voltametri tekniği ile 0.1 M ACN/BFEE/LiClO₄ çözücü-destek elektrolit sisteminde 0.0 V-1.3 V potansiyel aralığı ve 100 mV/s tarama hızında 8

döngü alınarak grafit elektrodu üzerinde PTPCH polimer filmi elde edilmiştir. Polimerizasyon işleminden sonra, polimer film destek elektrolit ve reaksiyona girmemiş monomerlerden kurtulmak için birkaç kez ACN ile yıkanmıştır. Bölüm 3.4.4.'te belirtildiği gibi hazırlanmış olan 5 µl GOx enzim çözeltisi ve 5 µl glutaraldehit çözeltisi birlikte karıştırılıp (10 µl) elektrot yüzeyine immobilize edilmiştir. Hazırlanan modifiye elektrot oda sıcaklığında ve karanlık ortamda kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra, elektrot yüzeyi reaksiyona girmemiş enzimlerden arındırılması amacıyla birkaç kez ACN ile yıkanmış ve biyosensör çalışmalarında kullanılmak üzere hazır hale getirilmiştir.

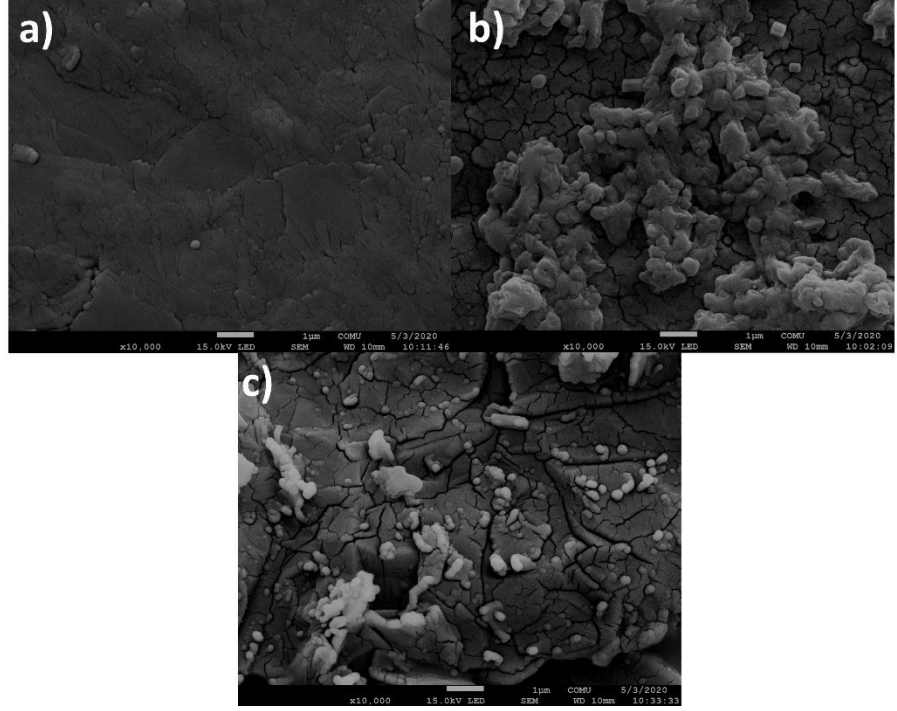
4.8.3.2 Sensör Platformunun Karakterizasyonu

GOx enzim çözeltisi ve çapraz bağlayıcı ajan olan glutaraldehid (GA) çözeltisi ile immobilize edilen modifiye elektrotun elektrokimyasal karakterizasyonu, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 0.1 M KCl ve 5.0 mM $K_4Fe(CN)_6$ içeren pH 7.4 PBS tamponu içerisinde -0.4 V/1.2 V potansiyel tarama ve 100 mV/s tarama hızı ile üç elektrota ait tek döngülü dönüşümlü voltamogramlar karşılaştırmalı olarak Şekil 8.87'de verilmiştir. Dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde, sırasıyla boş grafit, PTPCH polimer ve PTPCH/GOx elektrotların birbirinden oldukça farklı redoks davranışı gösterdikleri gözlemlenmiştir. Boş grafitin dönüşümlü voltamogramında (yeşil çizgi) ferrosen probuna ait oksidasyon ve indirgenme pikleri mevcuttur. Grafit elektrot yüzeyinde elektropolimerizasyon yöntemi ile elde edilen PTPCH polimer filmin dönüşümlü voltamogramında (mavi çizgi) geniş redoks bölgesi sergilemiştir. Boş grafit ile karşılaştırıldığında, voltamogramda gözlenen akım yoğunluğundaki artış polimerizasyon işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. PTPCH/GOx elektrodun dönüşümlü voltamogramında (pembe çizgi), elektroaktif alanda azalma gözlenmiş ve bu durum GOx enziminin aktif fonksiyonel amin grubu üzerinden elektrot yüzeyine başarılı bir şekilde immobilize olduğunun bir kanıtı olmuştur.



Şekil 4.87: Boş grafit, PTPCH polimer ve PTPCH/GOx elektrotlarının karşılaştırmalı tek dögümlü dönüştümlü voltametri grafiği

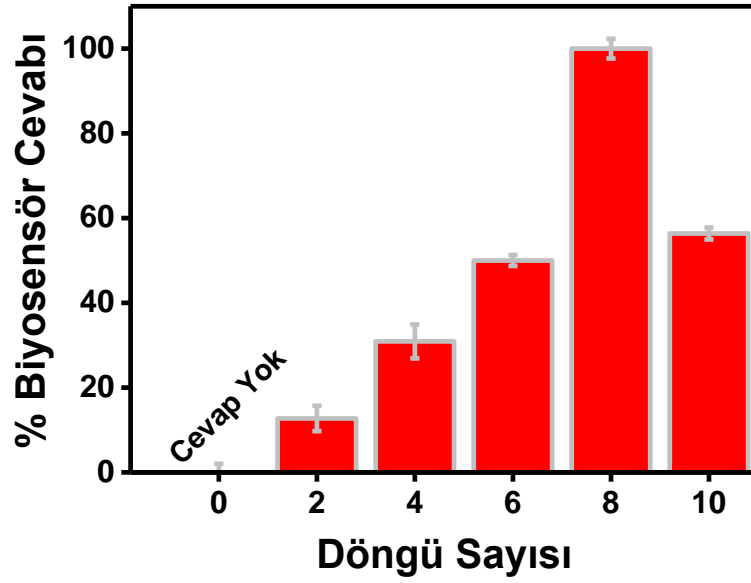
Boş grafit, PTPCH polimer ve PTPCH/GOx elektrotların yüzey morfolojileri SEM ile analiz edilmiştir. Hazırlanan elektrotların 10.000 kat büyütme ile çekilmiş SEM fotoğrafları Şekil 4.88’de verilmektedir. Şekil 87a’da boş grafit yüzeyinde gözlenen ince ve dalgalı grafit katmanları zımpara kâğıdının aşınması ile açığa çıkarılmıştır. PTPCH polimer filminin yüzeyi homojen olmayan porlu yapıdan oluşmaktadır (Şekil 88b). Enzimli grafit elektrodunun yüzey görüntüsü diğerlerinden oldukça farklı olduğu dikkat çekmektedir (Şekil 88c). PTPCH/GOx elektrodunda, enzim tabakasının polimer yüzeyinin porlu yapısını tamamen örttüğü görülmüştür.



Şekil 4.88: a) Boş grafit, b) PTPCH polimer ve c) PTPCH/GOx elektrotlarının 10.000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri

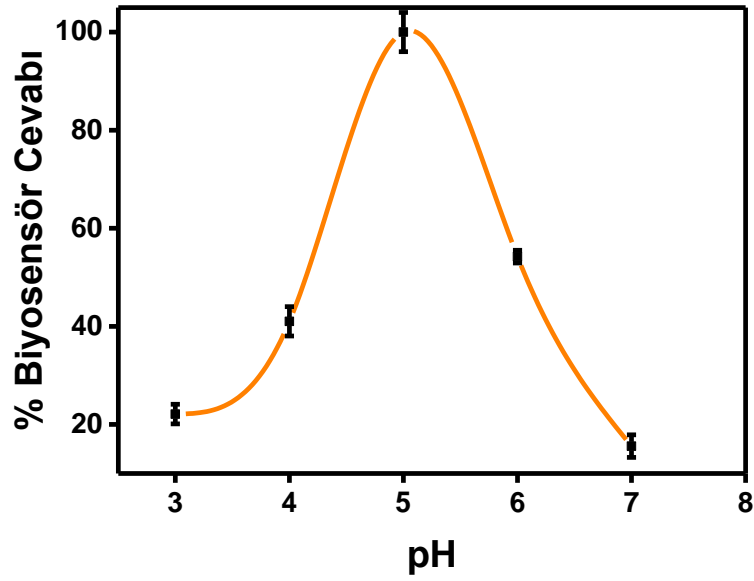
4.8.3.3 PTPCH/GOx Sensör Platformunun Optimizasyon Çalışmaları

Dönüşümlü voltametri tekniği ile 0.1 M ACN/LiClO₄ çözücü-destek elektrolit sisteminde 0.0 V-1.3 V potansiyel aralığı ve 100 mV/s tarama hızında farklı döngüler alınarak grafit elektrotlar üzerinde PTPCH polimer filmler elde edilmiştir. Farklı döngülerde elde edilen polimer kaplı 6 grafit elektrot yüzeyine ayrı ayrı GOx ile glutraldehit birlikte immobilize edilmiştir. Hazırlanan PTPCH/GOx glukoz biyosensörleri pH 6 sodyum fosfat tamponları içerisine alınmış ve her döngü için biyosensör cevabı ayrı ayrı belirlenmiştir. Şekil 4.89’da verilen grafik incelendiğinde, GOx enziminin etkin çalıştığı en yüksek biyosensör cevabı 8 döngü olarak belirlenmiştir. PTPCH/GOx sensör platformu bu belirlenen döngü sayısı kullanılarak hazırlanmıştır.



Şekil 4.89: PTPCH/GOx glukoz biyosensörü cevabı üzerine döngü sayısının etkisi

Enzim elektrotların aktivitesinde optimum pH'ın belirlenmesi oldukça önemli bir faktördür. Hazırlanan PTPCH/GOx sensör platformunun 50 mM sodyum fosfat ve sodyum asetat çözeltileri içerisinde ve pH 3.0-7.0 aralığındaki sabit tutulan glukoz derişimine cevapları amperometrik olarak ölçülmüştür. Her pH değerine karşı alınan biyosensör cevabı grafiğe geçirilmiş ve GOx enziminin etkin çalıştığı en optimum pH değeri 5.0 (50 mM sodyum asetat tamponu) olarak belirlenmiştir (Şekil 4.90). PTPCH/GOx sensör platformunun performans çalışmaları için bu belirlenen tampon çözeltisi kullanılmıştır.

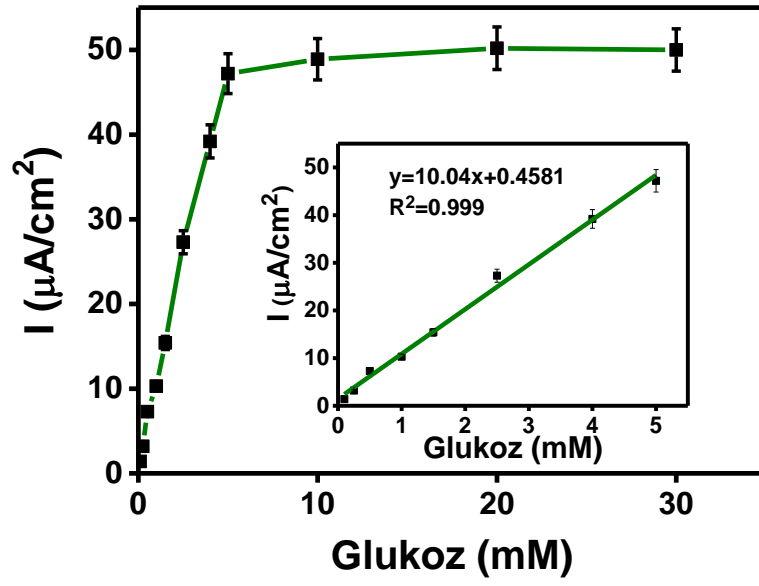


Şekil 4.90: PTPCH/GOx glukoz biyosensörü cevabı üzerine pH'ın etkisi

4.8.3.4 PTPCH/GOx Sensör Platformunun Performans Çalışmaları

PTPCH/GOx glukoz biyosensör platformunun doğrusal çalışma aralığının saptanması için, farklı glukoz derişimlerinin akım yoğunluğuna etkisi analiz edilmiştir. PTPCH/GOx elektrodunun 0.1-30 mM glukoz derişimlerinde alınan amperometrik akım cevapları grafiğe geçirilmiş ve bunlara ait verilerden kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Şekil 4.91'de verilen grafik incelendiğinde, enzim elektrodunun 0.1–5 mM glukoz derişim aralığında doğrusal bir akım artışı gözlenmiştir. Bunun yanında akım cevabının 5,10,20 ve 30 mM derişimlerinde ise sabit kaldığı görülmüştür. Hazırlanan enzim elektrodu için 0.1-5 mM glukoz derişim aralığı doğrusal bölge olarak seçilmiş ve bu aralığın orta değeri tespit edilmiştir. Elde edilen veriler ışığında, enzim elektrodunun bundan sonraki performans çalışmalarında kullanılacak glukoz derişim değeri 2.5 mM'dır.

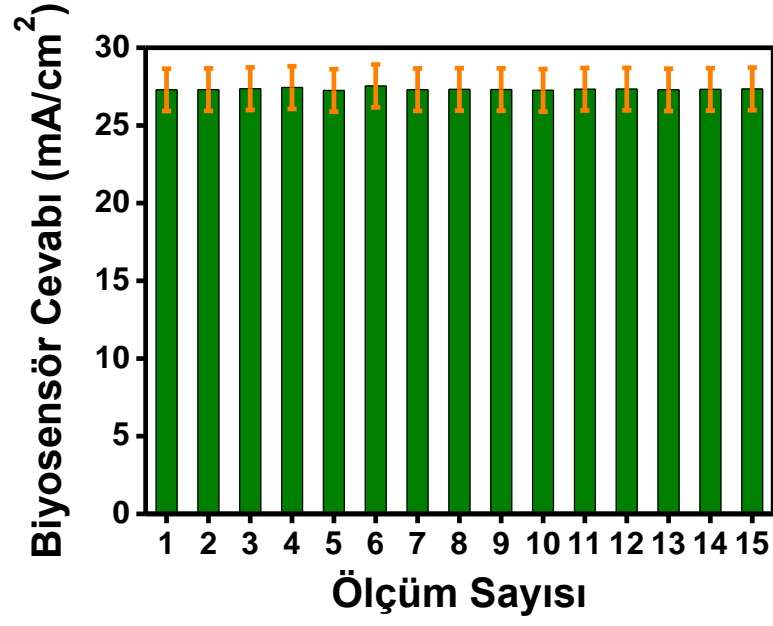
PTPCH/GOx glukoz biyosensör platformunun kalibrasyon grafiğinden doğrusal korelasyon denklemi $y = 10.04x + 0.4581$ ve korelasyon katsayı ise $R^2 = 0.999$ bulunmuştur.



Şekil 4.91: PTPCH/GOx enzim elektroduna glukoz derişiminin etkisi

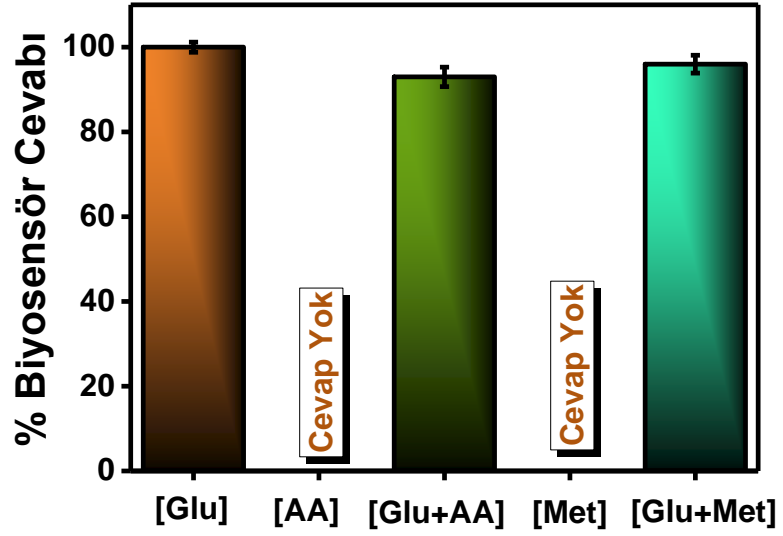
Enzim elektrotlarının birden fazla bozulmadan ya da aktifliğini yitirmeden kullanılması, işlevselliği açısından büyük bir önem arz etmektedir. Hazırlanan enzim elektrodun tekrar kullanılabilirliğinin tespiti için, 2.5 mM glukoz derişiminde 3'er kez 15 ölçüm alınmıştır.

PTPCH/GOx enzim elektrodunun kalibrasyon eğrisinin standart sapma (S.S) ± 0.03 mM (n=15) ve varyasyon katsayısı (cv) %0.0435 (n=15) olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.92).



Şekil 4.92: PTPCH/GOx enzim elektrodunun tekrarlanabilirlik grafiği

Enzim elektrotlarında girişimciler sensör cevabı büyük ölçüde etkilemekte ve de bu elektrodun farklı örneklerde kullanılabilirliğini kısıtlamaktadır. Bu amaçla, hazırlanan PTPCH/GOx enzim elektrodunun, askorbik asit ve metanol bileşiklerinin biyosensör cevabına etkisi incelenmiştir. Şekil 4.93'te verilen grafik incelendiğinde, PTPCH/GOx sensörünün glukoz tayininde 0.25 mM derişimlerde hazırlanan askorbik asit ve metanol girişim yapmamıştır.



Şekil 4.93: PTPCH/GOx enzim elektroduna girişimci etkisi

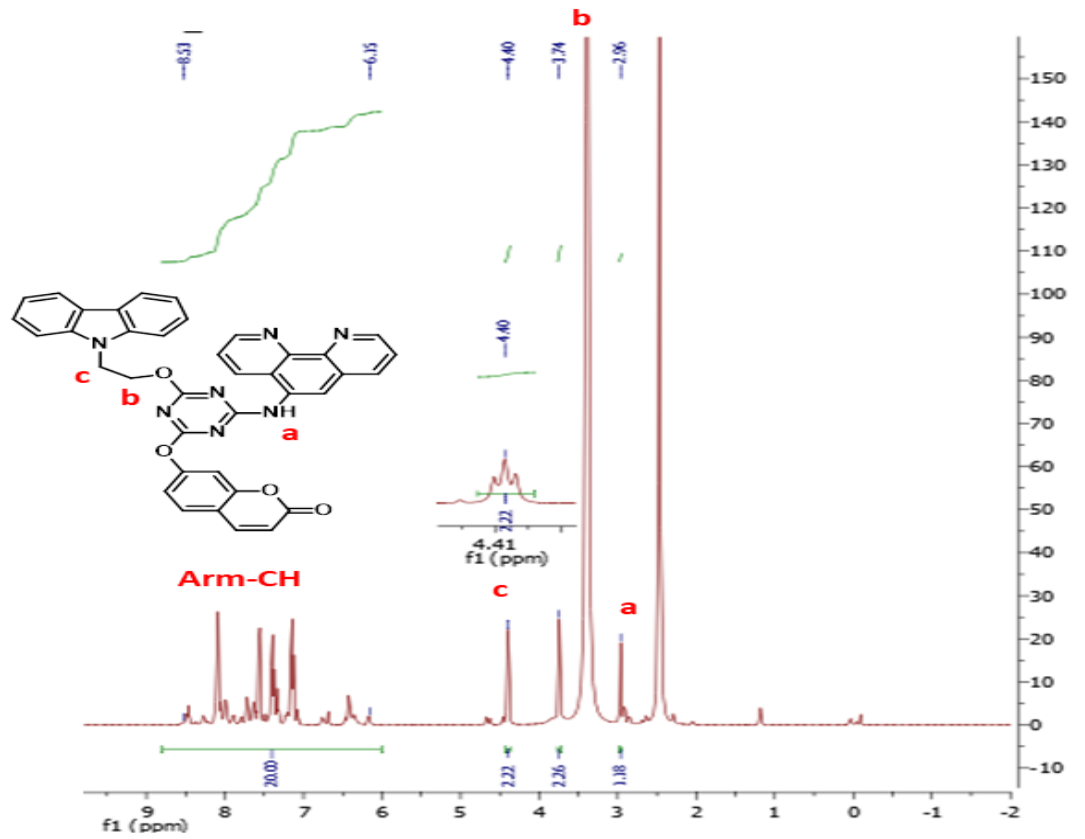
4.9 TUPhCz-PTUPhCz

4.9.1 TUPhCz Monomerinin Karakterizasyonu

4.9.1.1 TUPhCz'nin ¹H-NMR Spektrumu

TPhCz monomerinin karakteristik pikleri gösteren ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.94'te verilmiştir.

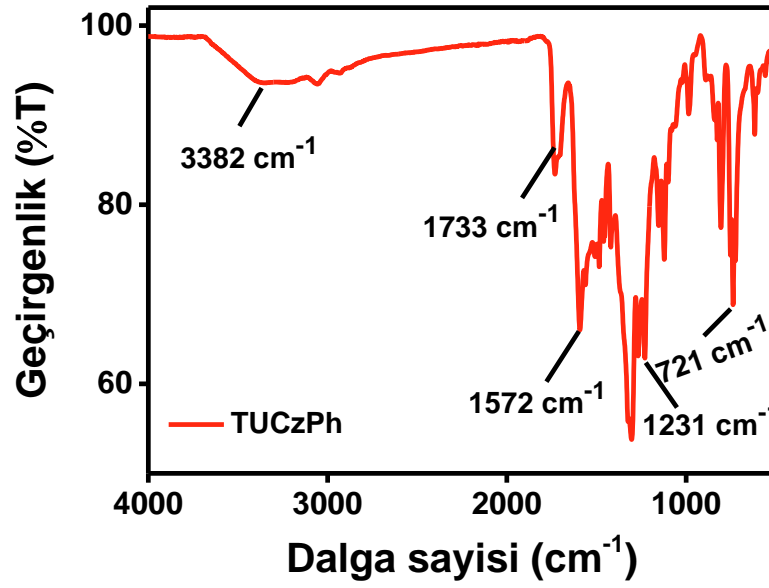
¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ/ppm= 1.28 (t, 6H, -CH₃), 4.40 (m, 4H, -CH₂), 7.12-8.30 (m, 26H, ArH), 10.4 (s, 1H, -OH), 10.6 (s, 2H, -NH).



Şekil 4.94: TUPhCz'nin ¹H-NMR Spektrumu

4.9.1.2 TUPhCz'nin FT-IR Spektrumu

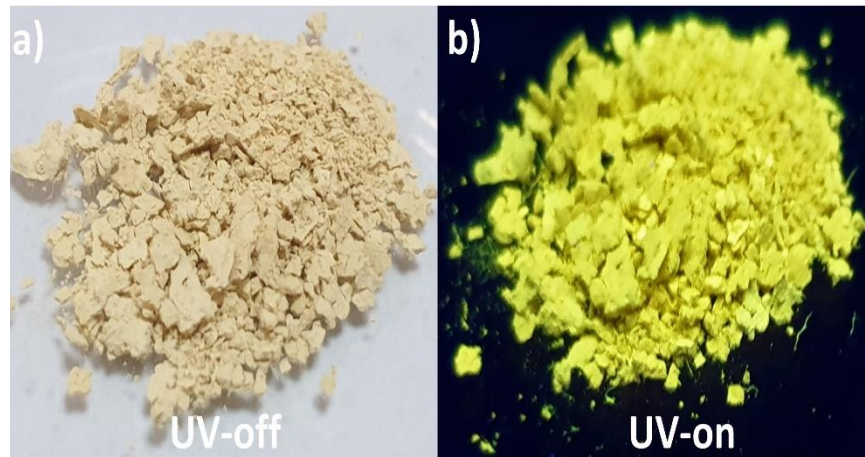
TUPhCz monomerinin FT-IR spektrumu ait absorpsiyon pikleri Şekil 4.95'te verilmiştir. Spektrumda gözlenen 3382 cm⁻¹ N-H, 1733 cm⁻¹ C=O, 1572 cm⁻¹ C=N(triazin), 1231 cm⁻¹ C-O-C ve 727 cm⁻¹ C-H monomerin karakteristik absorpsiyon pikleridir.



Şekil 4.95: TUPhCz'nin FT-IR Spektrumu

4.9.1.3 TUPhCz Monomerinin Absorpsiyon ve Floresans Spektrumu

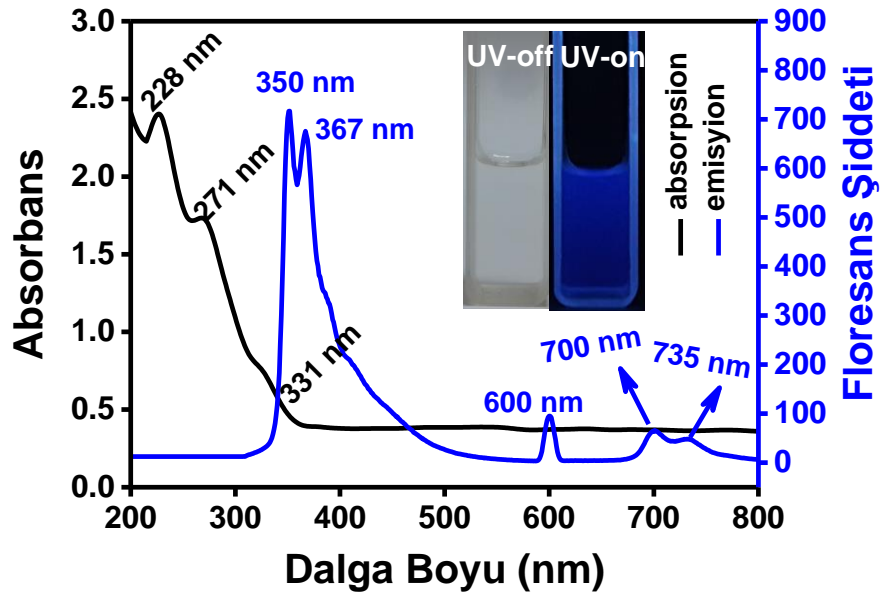
TUPhCz monomeri katı halde gün ışığında 'krem', UV ışığı altında ise floresans 'sarı' renktedir (Şekil 4.96).



Şekil 4.96: TUPhCz monomerinin a) gün ışığında ve b) UV lambası altındaki fotoğrafları

TUPhCz monomerinin ACN içindeki absorpsiyon ve floresans spektrumları Şekil 4.97'de gösterilmiştir. Monomer çözeltisi gün ışığında şeffaf renkte iken, UV ışığı altında ($\lambda = 366$ nm) ise floresans mavi renktedir (Şekil 4.97, iç resim).

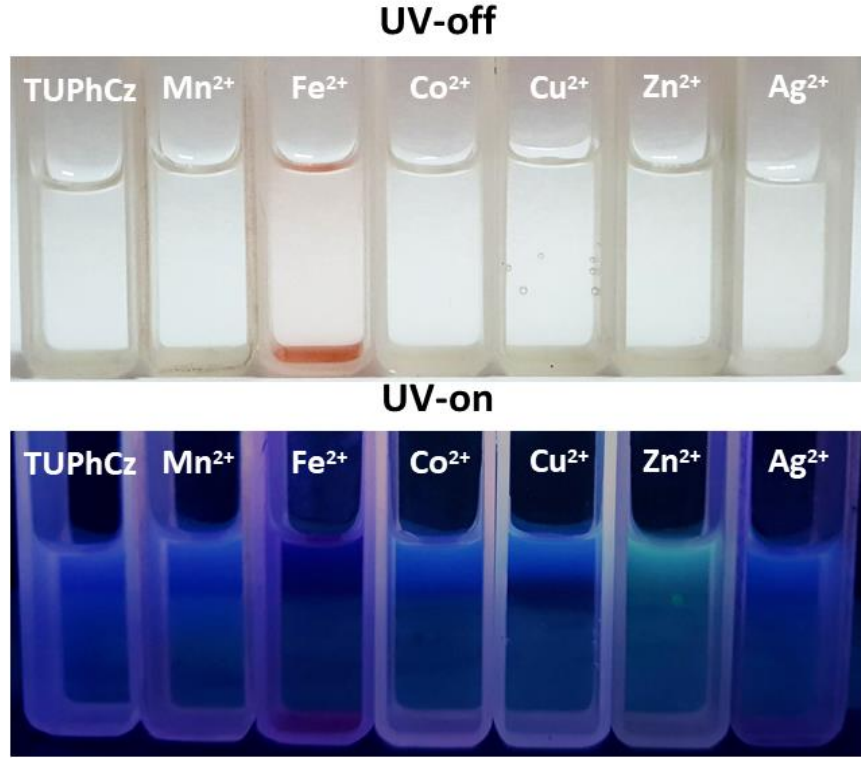
Absorpsiyon spekturumu incelendiğinde (siyah çizgi), monomerin 228 nm’de maksimum absorpsiyon pik verdiği gözlenmiştir. Ayrıca monomere ait 271 ve 331 nm’lerde absorpsiyon pikleri mevcuttur. Floresans spektrumunda (mavi çizgi) gösterildiği gibi, 240 nm’deki eksitasyon ile monomer 350 ve 367 nm’de güçlü iki tane emisyon pikleri sergilemiştir. Bunun yanı sıra, monomerin 701 ve 733 nm’lerde de emisyon pikleri mevcuttur.



Şekil 4.97: TUPhCz monomerinin ACN içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları

4.9.1.4 TUPhCz Monomerinin Metal İyonu ile Etkileşimi

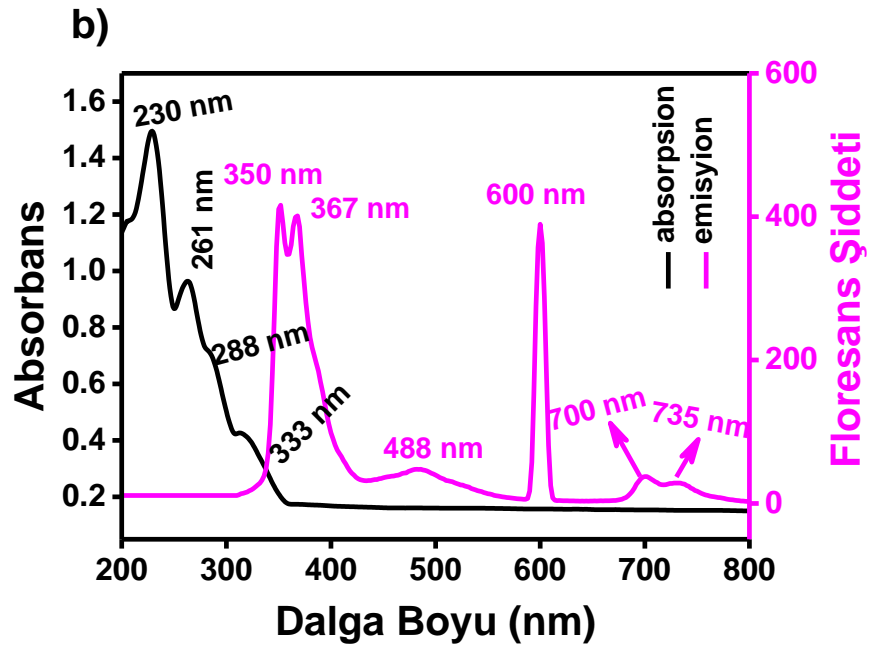
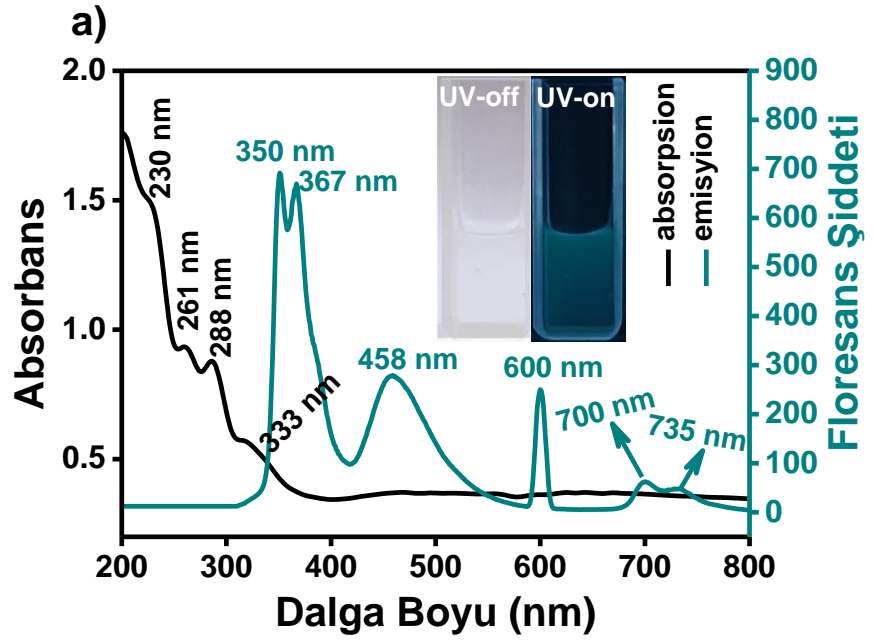
TUPhCz monomerinin metal iyonları ile etkileşimini incelemek için 1×10^{-4} M ACN içinde monomer çözeltisi hazırlanmıştır. 1×10^{-3} M derişimde Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Ag^{2+} iyonlarının su içinde metal iyonu stok çözeltileri hazırlanmıştır. TUPhCz çözeltisi ile metal iyonu çözeltileri hacimce 9:1 oranında karıştırılmıştır. Monomerin UV altında mavi olan rengi Zn^{2+} iyonu varlığında renge yeşile dönmüştür. Aynı zamanda monomerin gün ışığında şeffaf olan rengi Fe^{2+} iyonu varlığında pembe renge dönüşmüştür (Şekil 4.98).



Şekil 4.98: TUPhCz monomerinin ACN/H₂O çözeltisindeki farklı metal iyonları ile etkileşimi

TUPhCz monomerinin ACN/H₂O içindeki Zn²⁺ iyonu ile etkileşimi incelemek için absorpsiyon ve floresans spektrumları alınmış ve bunlara ait sonuçlar Şekil 4.99'ta gösterilmiştir. Bölüm 4.9.1.3 kısmında anlatılan monomerin ACN içindeki absorpsiyon ve floresans spektrumu ile benzer spektrum gözlenmiştir. Şekil 4.99a'da verilen grafik incelendiğinde, diğer floresans spektrumdan (Şekil 4.97) farklı olarak 458 nm'de yayvan emisyon şiddeti dikkati çekmiş ve bu pik yeşil renk ile ilişkilendirilmiştir.

1,10-fenantrolin, Fe²⁺ iyonu ile reaksiyona girerek Ferrand adı verilen kararlı kırmızı renkli kompleksi oluşturan bir bileşiktir. TUPhCz monomerinde bulunan 1,10-fenantrolin grubundaki azot atomları üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti, Fe²⁺ iyonu ile koordinasyon bağları oluşturmuştur. Bu bağlar sayesinde monomerin, Fe²⁺ iyonu ile pembe renkli bir kompleksi meydana gelmiştir. Şekil 4.99b'de verilen grafik incelendiğinde, monomerin benzer emisyon piklerinin (Şekil 4.97) yanı sıra 488 nm'de oldukça yayvan bir emisyon piki gözlemlenmiştir. Bunun yanında spektrumda monomerin floresans şiddetinde bir miktar sönümle gözlenmiştir.

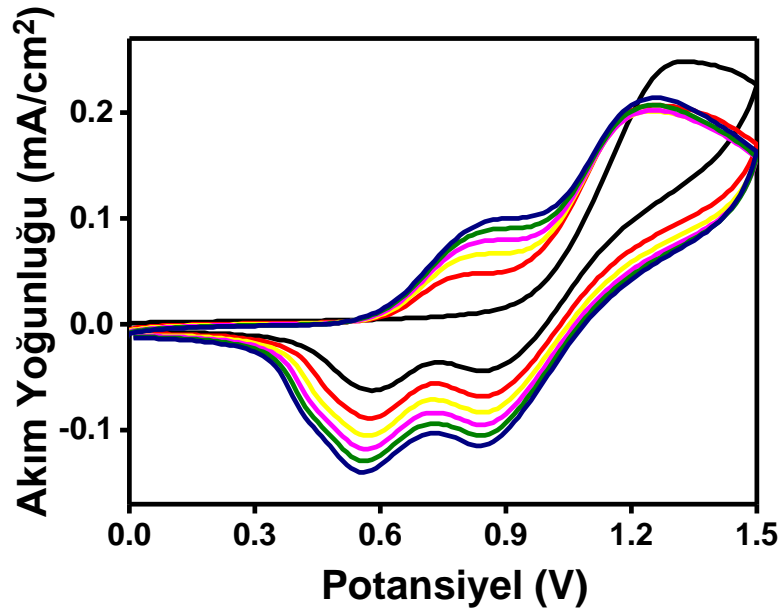


Şekil 4.99: TUPhCz monomerinin ACN/H₂O içindeki a) Zn²⁺ b) Fe²⁺ iyonlarının etkisiyle değişen absorpsiyon ve emisyon spektrumları

4.9.2 TUPhCz Eldesi ve Elde Edilen Polimer Filmin Karakterizasyonu

4.9.2.1 TUPhCz Monomerinin Elektrokimyasal Polimerizasyonu

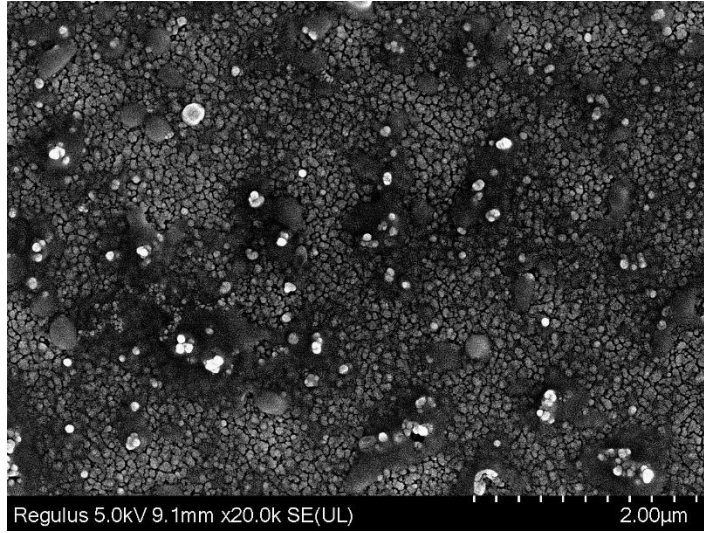
TUPhCz monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu, dönüşümlü voltametri yöntemi ile 0.1 M DCM/TBAPF₆ çözücü-destek elektrolit sistemi içinde gerçekleştirilmiştir. 0.0 V ile 1.5 V potansiyel tarama aralığında, 100 mV/s tarama hızıyla 6 döngü alınarak İTO çalışma elektrodu üzerinde oluşturulan polimerin CV grafiği Şekil 4.100'de gösterilmiştir. CV grafiğinin ilk döngüsünde monomerin başlangıç oksidasyon potansiyeli 0.98 V olarak ölçülmüştür. Monomer oksidasyonunun ardından, polimere ait sırasıyla 0.78 V ile 1.21 V'da iki oksidasyon piki ve 0.57 V ile 0.85 V'da iki indirgenme piki gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra, her döngü sayısı ile akım yoğunluğu değerlerinin artması, İTO elektrot üzerinde kaplı polimer filmin elektroaktif özelliğe sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.100: TUPhCz'nin dönüşümlü voltametri grafiği

4.9.2.2 Yüzey Morfolojisi

Polimer filmin yüzey morfolojisi SEM ile analiz edilmiştir. PTUPhCz polimer filmi, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak 0.1 M DCM/TBAPF₆ çözücü-destek elektrolit sisteminde 0.0 V-1.5 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızı ve 6 döngü ile İTO elektrot üzerinde elde edilmiştir. Hazırlanan polimer filmin 20.000 kat büyütme ile çekilmiş SEM fotoğrafı Şekil 4.101'de verilmektedir. PTUPhCz polimer filmi, granül kürelerinin yanı sıra bazı yerlerde üzüm salkımına benzeyen yapıların gözlendiği genel olarak pürüzlü bir yapıya sahiptir. Sonuçtan da açıkça görüldüğü gibi, monomer İTO elektrot yüzeyine başarılı bir şekilde kaplanmıştır.

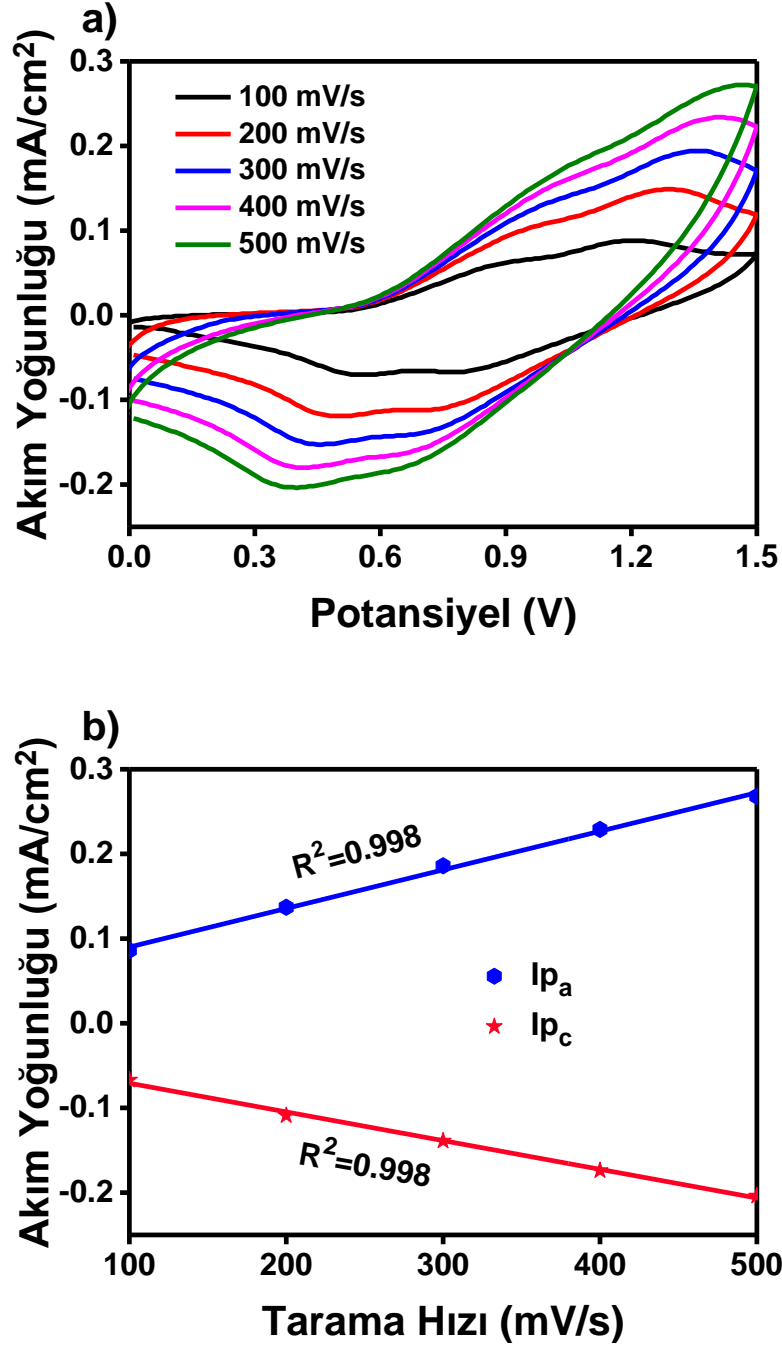


Şekil 4.101: PTUPhCz polimer filminin 20.000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü

4.9.2.3 Tarama Hızına Bağlı Akım Değerlerinin Değişmesi

Dönüşümlü voltametri tekniği ile 0.1 M DCM/TBAPF₆ çözücü-destek elektrolit sisteminde 0.0 V-1.5 V potansiyel tarama aralığı ve 100 mV/s tarama hızında 6 döngü alınarak İTO çalışma elektrodu üzerinde PTUPhCz polimer filmi elde edilmiştir. Polimer film, reaksiyona girmemiş monomer veya destek elektrolit kalıntısından kurtulmak amacıyla birkaç kez ACN ile yıkanmıştır. Hazırlanan polimer filme, monomer içermeyen 0.1 M DCM/TBAPF₆ çözücü-destek elektrolit sistemi içinde 5 farklı tarama hızı (100, 200, 300, 400, 500 mV/s) ayrı ayrı uygulanarak tek döngü voltamogramları kaydedilmiştir. Şekil 4.102a'da verilen grafik

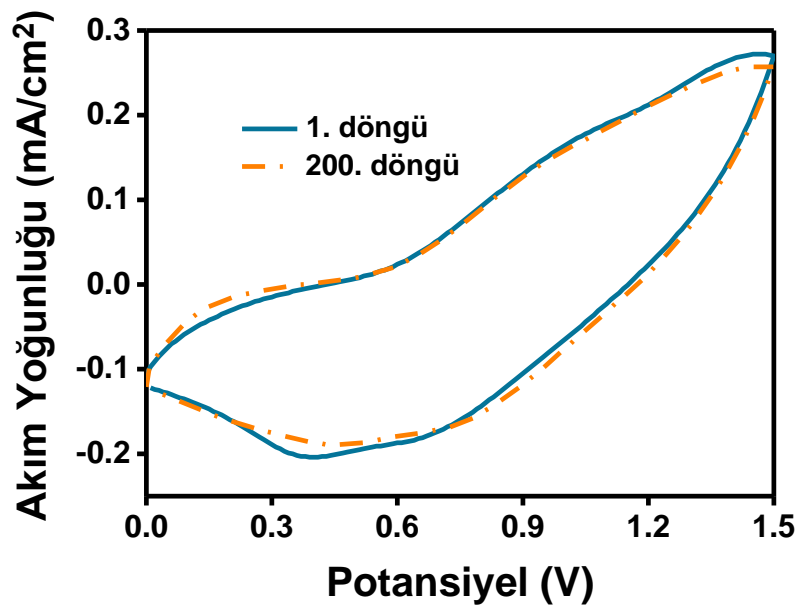
incelendiğinde, artan tarama hızları ile akım yoğunluğu da artmıştır. Bu voltamogramdan elde edilen anodik ve katodik pik akım değerlerinin tarama hızına karşı grafiğine geçirilmesi ile Şekil 4.102b’de verilen grafik oluşturulmuştur. Tarama hızının artmasıyla birlikte anodik ve katodik pik akımları doğrusal olarak artmıştır. Bu durum, polimer filmin İTO elektroduna iyi yapıştığını ve gerçekleşen olayın difüzyon kontrollü olmadığını göstermiştir.



Şekil 4.102: a) PTUPhCz'nin farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları, b) PTUPhCz'nin tarama hızı ve akım yoğunluğu arasındaki ilişki grafiği

4.9.2.4 Elektrokimyasal Kararlılık

İTO çalışma elektrodu üzerinde elde edilen PTUPhCz polimer filmin elektrokimyasal kararlılığı, monomer içermeyen 0.1 M DCM/TBAPF₆ çözücü-destek elektrolit sisteminde 0.0 V-1.5 V potansiyel tarama aralığında ve 500 mV/s tarama hızı ile 200 döngü uygulanarak araştırılmıştır. Şekil 4.103'te görüldüğü gibi, PTUPhCz polimer filmi 200 döngüden sonra elektroaktivitesinin %98'sini koruyabilmiştir. Sonuç olarak, polimer film mükemmel bir kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir.

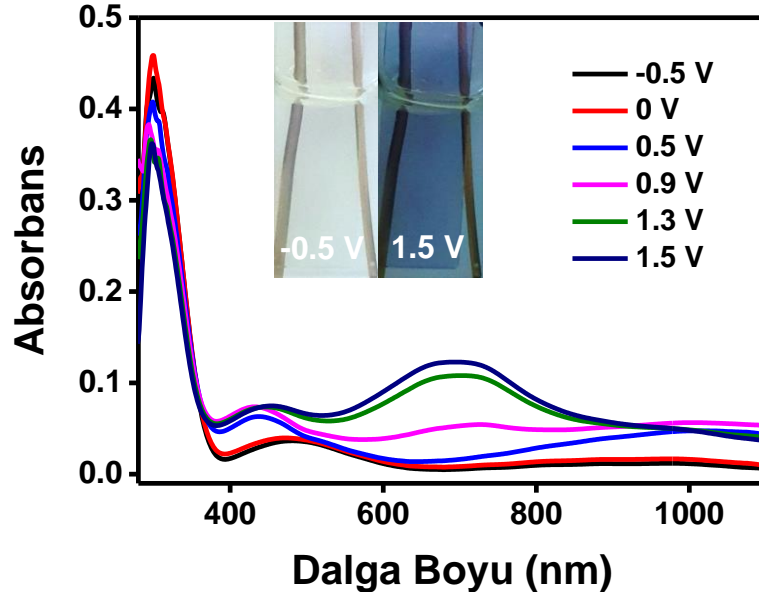


Şekil 4.103: PTUPhCz polimer filminin elektrokimyasal kararlılığı

4.9.2.5 Spektroelektrokimyasal Özellikler

İTO çalışma elektrot üzerinde elektropolimerizasyon yöntemi ile elde edilen PTUPhCz polimer filmin elektrokromik davranışı, monomer içermeyen 0.1 M DCM/TBAPF₆ çözücü-destek elektrolit sisteminde incelenmiştir. Şekil 4.104, PTUPhCz filminin uygulanan farklı potansiyeller altında kaydedilen UV-vis absorpsiyon spektrumlarını göstermektedir. Polimerin $\pi-\pi^*$ geçişini gösteren maksimum dalga boyu (λ_{\max}) 302 nm ve bu geçişe ait band boşluğu enerjisi ise 3.08 eV olarak hesaplanmıştır. -0.0 V'tan kademeli olarak 1.5 V'a artan potansiyeller ile spektrumda 430 nm'de polaron ve 700 nm'de bipolarona ait absorpsiyon bandları

gözelemlenmiştir. Polimer filmi nötr durumda (-0.5 V) rengi şeffafken, tamamen yükseltgenmiş durumda (1.5 V) mavi renge dönmüştür. Bunlara ek olarak, PTUPhCz polimerinin HOMO ve LUMO enerji seviyeleri sırasıyla -5.35 eV ve -2.27 eV olarak hesaplanmış ve bunlara ait veriler Tablo 4.9’da gösterilmiştir.



Şekil 4.104: PTUPhCz polimer filminin UV spektrumu

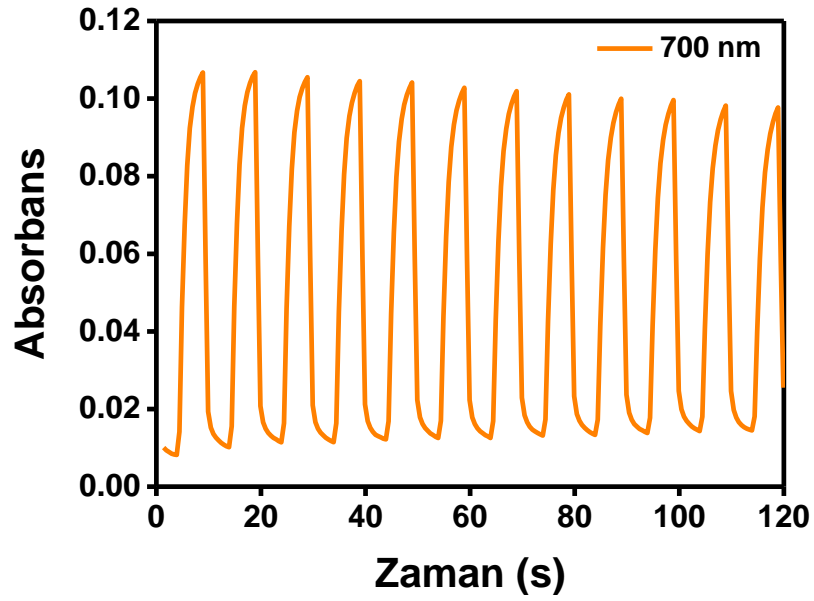
PTUPhCz polimer film, nötr halde (-0.5 V) şeffaf ve yükseltgenmiş halde (1.5 V) ise mavi renktedir (Şekil 4.104, iç resim). Ayrıca, polimer filmin nötr ve yükseltgenmiş durumlardaki renklerin L^* , a^* , b^* değerleri ölçülmüş ve bunlara ait sonuçlar Tablo 4.9’da verilmiştir.

Tablo 4.9: PTUPhCz’nin elektrokimyasal, optik ve renk özellikleri (CIE standartlarına uygun).

Polimer	HOMO (eV)	LUMO (eV)	λ_{\max} (nm)	E_g (eV)
	-5.35	-2.27	308	3.08
PTUPhCz	Potansiyel	L^*	a^*	b^*
	0 V	83	-3	6
	1.6 V	51	-15	14

4.9.2.6 Kinetik Çalışma

İTO çalışma elektrot üzerinde elektropolimerizasyon yöntemi ile elde edilen PTUPhCz polimer filmin optik kontrastı ve tepki süresi, monomer içermeyen 0.1 M DCM/TBAPF₆ çözücü-destek elektrolit sisteminde belirlenmiştir. Kronoamperometri tekniği ile polimer filme maksimum absorbans farkının gözlendiği 700 nm dalga boyunda her 5 s'de bir sırasıyla 0.0 V ve 1.5 V potansiyeller uygulanmıştır (Şekil 4.105). PTUPhCz polimer film için hesaplanan optik kontrast değeri %20 ve tepki süresi ise 2.9 s'dir.



Şekil 4.105: PTUPhCz polimer filminin absorbans-zaman grafiği

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, s-triazin merkezli yapılarında elektroaktif ve floresans grupları bir arada bulunduran 9 tane monomerin (TP2C, TQ2C, TF2C, TQ2Cz, TFrAc, RYC, TPCFd, TPCCH ve TUPhCz) sentezi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bu 9 süper yapılı multi-fonksiyonel monomerlerin yapısal karakterizasyonu ¹H-NMR ve FT-IR analizleriyle aydınlatılmıştır. Her monomer için ayrı ayrı belirlenen çözücü-destek elektrolit sistemi dönüşümlü voltametri yöntemiyle İTO elektrot üzerinde elde edilen polimer filmlerin yüzey görüntüleri SEM ile incelenmiştir. Elde edilen polimer filmlerin elektrokimyasal ve optik karakterizasyonları monomer içermeyen sistemler içinde yapılmıştır. Elektroaktif ve floresans grupların, 9 süper yapılı multi-fonksiyonel iletken polimerlerin elektrokimyasal, optik, floresans özelliklerini önemli ölçüde değiştirdiği kanıtlanmıştır.

5.1 Monomerlerin Floresans Özelliklerinin Karşılaştırılması

Floresans problemler arasında piren, kendine özgü floresans özellikleri nedeniyle en yaygın kullanılan floroforlardan biridir. Aromatik bileşiklerde konjuge durumda çift bağ elektronları delokalize durumdadır. Halka sayısı arttıkça, delokalizasyon da artmakta ve bu durum floresans şiddetini artmasını sağlamaktadır. TP2C'nin yapısında bulunan bu dört aromatik halkaya sahip piren grubu, monomerin hem katı hem de ACN içinde floresans özellik göstermesini sağlamıştır. TP2C monomeri ACN içindeki çözeltisi 363 nm'de emisyon piki vermiştir.

Rijit π -konjuge yapıya sahip floresein, yüksek fotostabilitesi ve büyük floresan kuantum verimi nedeniyle biliminde floresans problemler olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. TF2C'nin yapısında bulunan floresein grubu, monomerin hem katı hali hem de ACN içindeki çözeltisi floresans özellik göstermesini sağlamıştır. TF2C monomerinin ACN içinde hazırlanan çözeltisi 438 nm'de emisyon piki vermiştir.

Yaygın olarak oksin olarak bilinen 8-Hidroksikinolin (8-HQ) metal iyonları ile kompleks oluşumdaki mükemmelliği ve geniş bir farmakolojik uygulama yelpazesi nedeniyle hidroksikinolinler arasında en popüler olanıdır. 8-Hidroksikinolin ve türevlerinin çoğu, metal iyonları ile kompleks haline getirildiğinde florojenik

ligandlardır. Bu nedenle, metal iyonlarının tespiti, ayrılması ve kantitatif analizi için düzenli olarak kullanılırlar. Bu gruba ve türevlerine sahip metal komplekslerinin floresans uygulamaları çok fazla olmasına rağmen, 8-Hidroksikinolin ligandı, uyarılmış durumda kısa ömrü nedeniyle ortamların çoğunda çok zayıf bir florofordur. TQ2C ve TQ2Cz'lerin yapısında bulunan bu florofor grup, monomerlerin hem katı hem de organik çözücü içerisinde floresans özellik göstermesini engellemiştir.

Reaktif Sarısı, boyar maddeler arasında iyi çözünürlük (hem suda hem de organik çözücülerde) ve floresans özellik göstermesinden dolayı tercih edilen maddelerden biridir. RYC'nin yapısında bulunan reaktif sarısı grubu, monomerin ACN içindeki floresans özellik göstermesini sağlamıştır. RYC monomerinin ACN içindeki çözeltisi UV ışığı altında sırasıyla 254 nm'de mavi ve 366 nm'de parlak sarı renk özellik göstermiştir. Floresans spektrumunda monomerin yaklaşık 347 nm'de güçlü, 665 nm ve 695 nm'de daha zayıf olmak üzere üç farklı emisyon pikleri gözlemlenmiştir.

TPCFd kodlu monomeri hem katı hali hem de ACN içindeki çözeltisi floresans özellik göstermiştir. TPCFd monomerinin ACN içinde hazırlanan çözeltisi 363 nm'de emisyon piki vermiştir. TPCCH monomeri katı hali UV ışığı altında ise floresans özellik göstermiştir.


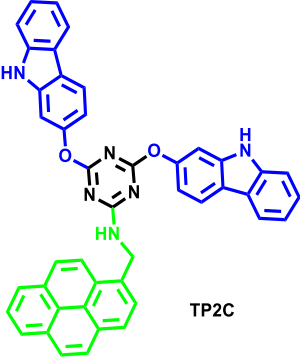
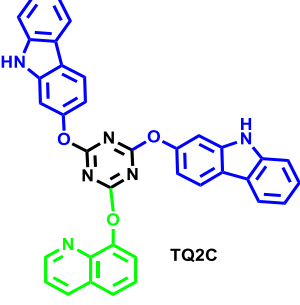
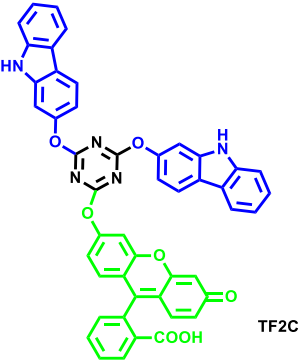
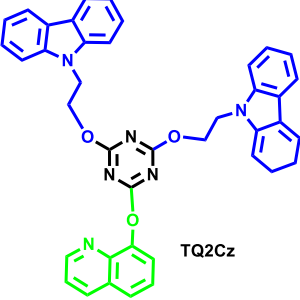
Umbelliferon, oldukça floresan bir moleküldür. TUPhCz kodlu monomerin hem katı hali hem de DCM içindeki çözeltisi floresans özellik göstermiştir. TUPhCz monomerinin DCM içindeki çözeltisi 363 nm'de 350 ve 367 nm'de güçlü iki tane emisyon pikleri sergilemiştir. TUPhCz monomerinin metal iyonları ile etkileşimini incelenmiş ve monomerin UV altında mavi olan rengi Zn^{2+} iyonu varlığında renge yeşile dönmüştür. Aynı zamanda monomerin gün ışığında şeffaf olan rengi Fe^{2+} iyonu varlığında pembe renge dönüşmüştür.

5.2 Elektrokimyasal ve Optik Özelliklerin Karşılaştırılması

Yapılarında iki aynı bir farklı ve üç farklı grupları bir arada bulunduran süper yapıli monomerlerin başlangıç oksidasyon potansiyelleri ve onlardan elde edilen

iletken polimerlerin elektrokromik ve elektrokimyasal özellikleri karşılaştırılması olarak Tablo 5.1’de verilmiştir.

Tablo 5.1: 9 süper yapılı multi-fonksiyonel monomerlerin ve onlardan elde edilen polimerlerin elektrokromik ve elektrokimyasal özelliklerinin karşılaştırılması

	Çözücü/ Destek Elektrolit	E _{onset} (V)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	λ _{max} (nm)	E _g (eV)	%ΔT
 TP2C	ACN/LiClO ₄	1.01	-4.58	-1.82	375	2.57	21
 TQ2C	ACN/LiClO ₄	1.07	-4.79	-1.45	328	3.33	58
 TF2C	ACN/LiClO ₄	0.9	-3.93	-0.86	312	3.33	79
 TQ2Cz	ACN/LiClO ₄	1.02	-4.18	-0.67	305	3.51	71,3

Elektrokimyasal polimerizasyonlar sırasında BFEE elektrolitin kullanıldığı sistemlerde monomerin başlangıç oksidasyon potansiyeli düşürülmüş ve sonuç olarak daha kaliteli filmler elde edilmiştir. BFEE’li ortamlarda elde edilen polimer filmlerin yüksek optik kontrasta, hızlı tepki süresine ve iyi elektrokimyasal kararlılığa sahip oldukları tespit edilmiştir. Bu hususlar dikkate alındığında, yüksek kaliteli PTFr2Ac, PRYC ve PTPCFd polimer filmleri elde etmek için BFEE içeren ikili çözücü karışımı sistemlerinin daha ideal olduğu belirlenmiştir. Bunların yanı sıra, sentezlenen 9 polimer film multi-elektrokromik özellik göstermiştir.

PTPCFd polimer filmi elde etmek için ACN/BFEE çözücü sistemi seçilmiş ve bu sistemde hazırlanan polimer film için diğer çalışmalar yapılmıştır. Spektroelektrokimyasal çalışmalarda, uygulanan potansiyel arttıkça polimer filmin absorpsiyonu, spektrumun tüm görünür bölgesini kaplamıştır. Bu nedenle, PTPCFd polimer filmin redoks durumu renksizden griye ve son olarak siyaha renk değişimleri sergilemiştir. Şeffaftan siyaha renk değişimi, elde edilen polimer filmin akıllı pencereler ve ilgili teknolojiler için ideal bir malzeme olduğunu göstermiştir. Bu durum iki şekilde açıklanabilir. İlk olarak, polikarbazol ve polianilin ayrı ayrı absorpsiyon spektrumları alınmıştır. Polikarbazol oksitlendikçe, $\pi-\pi^*$ geçişlerinin yoğunlukları azalmasıyla, 630 nm civarında bipolaronun eşlik ettiği bir maksimum absorpsiyon piki vermektedir. Pozitif katkılama sırasında polikarbazolün rengi nötr durumda şeffafken, oksitlenmiş durumda yeşil renk özellik göstermektedir. Polianilin birimi, spektrum boyunca 450 nm’nin altında ve 700 nm bölgesinin üzerinde absorpsiyonla tamamlayıcı bir etki göstermektedir. Polianilin oksitlenmiş hali, bipolaron oluşumu nedeniyle yaklaşık 670 nm’de maksimum bir absorpsiyon bandına sahiptir. Polianilin film indirgenmiş durumda şeffaf ve daha sonra oksitlenmiş durumda menekşe rengine dönmektedir. Polikarbazol ve polianilin absorpsiyon spektrumlarını inceledikten sonra, bu iki tamamlayıcı ünitenin siyahtan iletici bir elektrokromik polimer elde etmek için aynı omurgada olmasına karar verilmiştir. İkinci olarak, konjuge moleküllerin yapısında bulunan piren grubu; konjuge sistem, enerji transfer süreci ve istifleme etkileşimleri hakkında yapısal bilgileri aydınlatmak ve de fotofiziksel süreçleri izlemeyi sağlamaktadır. Piren grubu, iletken polimerlerin band aralığı ve nötr durumdaki renginde ince ayar yapmayı sağlamak için kullanılmaktadır. Polikarbazol ve polianilin birimlerinin absorpsiyon spektrumlarının toplamı ve de piren halkasının ince-ayarı sayesinde, tüm görünür spektrumu kaplayan

bir spektrum elde edilmiştir. Bu fikir polimer filmin nötr durumda şeffaf, oksitlenmiş durumda ise siyah bir renk oluşturmasını sağlamıştır.

5.3 Yüzey Morfolojileri

İTO elektrotlar üzerinde elde edilen PTP2C, PTQ2C, PTFr2Ac, PTQ2Cz, PRYC, PTPCFd polimer filmlerin yüzey görüntülerinin birbirine benzer olduğu gözlemlenmiştir. Bu polimer filmlerin tüm yüzeyi granül kürelerin oluşturduğu homojen bir yapıya sahip oldukları belirlenmiştir. PTPCH polimer filminin yüzeyi çiçek tomurcukları benzeri granül kürelerin oluşturduğu bir yapıya sahiptir. PTUPhCz polimer filmin yüzey görüntüsünün granül kürelerinin yanı sıra üzüm salkımına benzeyen yapılar oluşturduğu gözlenmiştir. PTF2C polimer filminin buruşuk yapıda bir görüntüye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum rijit floresein grubundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Literatürdeki çalışmalar, polikarbazollerin birbirinden farklı yüzey morfolojilerine sahip olduğunu göstermiştir. Tez kapsamında sentezlenen s-triazine bağlı polikarbazollerin yüzey görüntülerinde, genellikle granül kürelerin oluşturduğu bir morfolojide oldukları saptanmıştır.

5.4 Elektrokromik ve Sensör Çalışması

PTQ2C, PTF2C ve PTQ2Cz polimerlerinin PEDOT ile elektrokromik cihaz tasarımları gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan cihazların elektrokromik ve elektrokimyasal parametreleri detaylı olarak incelenmiştir. Tablo 5.2'de cihazların optik ve elektrokimyasal özellikleri karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.

Tablo 5.2: Elektrokromik cihazların optik ve elektrokimyasal özelliklerinin karşılaştırılması

Cihaz	λ_{\max} (nm)	% ΔT	Tepki süresi (s)	%Kararlılık
PTQ2C/PEDOT	605	51	1.5	75 (200 döngü)
PTF2C/PEDOT	625	40	0.8	90 (300 döngü)
PTQ2Cz/PEDOT	675	51	1.5	95 (200 döngü)

8-Hidroksikinolin (8-HQ), elektron verici bir grup olarak, konjuge polimerlerde yaygın olarak kullanılan ve de çeşitli avantajlara sahip bir ligandır. Özellikle kinolin grubu kullanılarak, kontrollü band boşluklarına sahip konjuge polimerler üretilir. Bu nedenle, 8-hidroksikinolin içeren iletken polimerler özellikle optik cihazlarda kullanılabilir. Bu yaklaşımla, donör grupları olarak karbazol türevi akseptör gruplar olarak 8-hidroksikinolin ve floresein seçilerek TQ2C, TQ2Cz ve TF2C monomerleri oluşturulmuştur. Bu monomerlerin elektrokimyasal polimerizasyonu sonucu elde edilen polimerlerinin yüksek optik kontrast, hızlı tepki süresi ve iyi elektrokimyasal kararlılık gösterdiği belirlenmiştir. Daha sonra bu polimerlerin, PEDOT ile elektrokromik cihaz tasarımları gerçekleştirilmiştir. Tablo 5.2’de yer alan veriler incelendiğinde, PTQ2Cz/PEDOT cihazının diğerlerine kıyasla performansının daha iyi olduğu gözlenmiştir. Bu durum yapıda bulunan 9H-Karbazol-9-etanol grubunun, 2-hidroksi karbazol grubuna göre daha elektroaktif olduğunu kanıtlamıştır.

Teknolojik uygulama kapsamında bir diğer çalışma ise glukoz tayini için biyosensör platformu oluşturulmuştur. Özellikle karbazol temelli iletken polimerler, yüksek elektron mobilitesi, fotokimyasal ve termal kararlılık gibi özellikleri sayesinde sensör uygulamaları için avantajlara sahiptir. Bu kapsamda TPCH monomeri grafit elektrot üzerinde elektropolimerizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra GOx enzimi immobilize edilerek enzimatik biyosensör hazırlanmıştır. Çalışmalar sonunda TPCH glukoz sensörünün, glukozu pratik ve etkili bir şekilde belirlenmesi için umut verici bir materyal olduğu kanıtlanmıştır. Gıdalardaki glukoz içeriğinin belirlenmesinde yüksek doğruluk, kısa cevap süresi ve uzun raf ömrü avantajlarının yanı sıra kolay hazırlanabilirlik ve uygulanabilirlik açısından alternatif bir materyal olacağı düşünülmektedir.

5.5 Gelecekteki çalışma

Elde edilen bu 9 süper yapılı iletken polimerlerin çözünebilir, multielektrokromik, floresans, yüksek optik kontrast, hızlı tepki süresi ve iyi elektrokimyasal kararlılık gibi çok işlevli özellikler göstermesi, onları akıllı pencereler, sensör, biyogörüntüleme ve bilgi depolama gibi teknolojik uygulamalarda kullanılabilir uygun materyaller yapmaktadır.

6. KAYNAKLAR

Ak, M., Ak, M. S. and Toppare, L., “Electrochemical properties of a new star-shaped pyrrole monomer and its electrochromic applications” *Macromol. Chem. Phys.*, 207, 1351–1358, (2006).

Ak, M., and Soganci, T., “Electrochemical Properties and Electrochromic Device Applications of Polycarbazole Derivatives” *Electrochromic Smart Materials: Fabrication and Applications*, *The Royal Society of Chemistry*, Chapter 10, 293–322, (2019).

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

Ayranci, R., Kirbay, F. O., Demirkol, D. O., Ak, M. and Timur, S. “Copolymer based multifunctional conducting polymer film for fluorescence sensing of glucose” *Methods Appl. Fluoresc.*, 6, 035012, (2018).

Bard J. A., and Faulkner R. L., “Electrochemical methods fundamentals and applications” *Wiley*, 377-380, (1980).

Burroughes, J. H., Bradley, D.D.C., Brown, A.R., Marks, R.N., Mackay, K., Friend, R.H., Burns, P.L., and Holmes, A.B., “Light-emitting diodes based on conjugated polymers” *Nature*, 347, 539–541 (1990).

Chiang, C. K., Fincher, C.R., Park, Y.W., Heeger, A.J., Shirakawa, H., Gau, S.C., and MacDiarmid, A.G., “Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene” *Phys. Rev. Lett.* 39, 1098–1101, (1977).

Chicart, P., Corriu, R. J. P., Moreau, J. E., Garnier, F. and Yassar, A., “Selective Synthesis and Some Electroconductive Properties of Organosilicon Polymers Containing Aromatic Units” *Inorganic and Organometallic Polymers with Special Properties* (ed. Laine, R. M.) 179–190 (Springer Netherlands, 1992).

Cosnier, S., “Biosensors based on electropolymerized films: new trends” *Anal. Bioanal. Chem.* 377, 507–520, (2003).

Das, S., Senanayak, S. P., Bedi, A., Narayan, K. S. and Zade, S. S. “Synthesis and charge carrier mobility of a solution-processable conjugated copolymer based on cyclopenta[c]thiophene” *Polymer (Guildf)*, 52, 5780–5787, (2011).

Data, P., Pander, P., Lapkowski, M., Swist, A., Soloduch, J., Reghu, R.R., Grazulevicius, J. V., “Unusual properties of electropolymerized 2,7- and 3,6-carbazole derivatives” *Electrochim. Acta* 128, 430–438, (2014).

De Paoli, M. A., and Gazotti, W. A., “Electrochemistry, polymers and optoelectronic devices: A combination with a future” *J. Braz. Chem. Soc.*, 13, 410–424, (2002).

De Hoog, P., Gamez, P., Driessen, W. L., and Reedijk, J., “New polydentate and polynucleating N-donor ligands from amines and 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine” *Tetrahedron Lett.*, 43, 6783–6786, (2002).

Demirci S., Emre F. B., Ekiz F., Oğuzkaya F., Timur S., Tanyeli C., and Toppare L., “Functionalization of poly-SNS-anchored carboxylic acid with Lys and PAMAM: surface modifications for biomolecule immobilization/stabilization and bio-sensing applications” *Analyst* 137, 4254–4261, (2012).

Ghorbani Zamani F., Moulahoum H., Ak M., Demirkol Odaci D., Timur S., “Current trends in the development of conducting polymers-based biosensors” *TrAC Trends Anal Chem.*, 118, 264–276, (2019).

Göktuğ, Ö., Soganci, T., Ak, M., and Kasim Şener, M., “Efficient synthesis of EDOT modified ABBB-type unsymmetrical zinc phthalocyanine: Optoelectrochromic and glucose sensing properties of its copolymerized film” *New J. Chem.*, 41, 14080–14087, (2017).

Guzel, M., Soganci, T., Akgun, M. and Ak, M., “Carbazole Functionalized Star Shaped Triazine Monomer and Its Electrochromic Applications” *J. Electrochem. Soc.*, 162, H527–H534, (2015).

Guzel, M., Soganci, T., Ayranci, R., and Ak, M., “Smart windows application of carbazole and triazine based star shaped architecture” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18, 21659–21667, (2016).

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” *J. Electrochem. Soc.*, 165, H316–H323, (2018).

Guzel, M., Karatas, E. and Ak, M., “Multifunctional Surface Design by Carbazole and Fluorescein Functionalized Conducting Polymer: High-Contrast Electrochromic Devices Application” *J. Electrochem. Soc.*, 165, H437–H445, (2018).

Guzel, M., Karataş, E., and Ak, M. “A new way to obtain black electrochromism: appropriately covering whole visible regions by absorption spectra of copolymers composed of EDOT and carbazole derivatives” *Smart Mater. Struct.*, 28, 025013, (2019).

Guzel, M., and Ak, M., “A solution-processable electrochromic polymer designed with Reactive Yellow 160 and 2-hydroxy carbazole” *Org. Electron.*, 75, 105436, (2019).

Hsiao, S.-H., and Lin, S.-W., “The electrochemical fabrication of electroactive polymer films from diamide- or diimide-cored N-phenylcarbazole dendrons for electrochromic applications” *J. Mater. Chem. C*, 4, 1271–1280, (2016).

Hsiao, S.-H., and Wang, H.-M., “Electrochemically fabricated electrochromic films from 4-(N-carbazolyl) triphenylamine and its dimethoxy derivative” *RSC Adv.*, 6, 43470–43479, (2016).

Heeger, A. J., “Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials” *J. Phys. Chem. B*, 105, 8475–8491, (2001).

Kebede, B., Retta, N., Raju, V. J. T., and Chebude, Y., “Synthesis and Characterization of 2,4,6-tris(hydrazino)-s-triazine and its Metal Complexes” *Transit. Met. Chem.*, 31, 19–26, (2006).

Kimoto A., Cho J-S., Ito K., Aoki D., Miyake T., and Yamamoto K., “Novel Hole-Transport Material for Efficient Polymer Light-Emitting Diodes by Photoreaction” *Macromol. Rapid Commun.*, 26, 597–601, (2005).

Kroon, R., Mengistie, D.A., Kiefer, D., Hynnen, J., Ryan, J.D., Yu, L., and Müller, C., “Thermoelectric plastics: from design to synthesis {,} processing and structure–property relationships” *Chem. Soc. Rev.*, 45, 6147–6164, (2016).

Kulkarni, A. P., Tonzola, C. J., Babel, A. and Jenekhe, S. A., “Electron Transport Materials for Organic Light-Emitting Diodes” *Chem. Mater.* 16, 4556–4573, (2004).

Letheby, H., “XXIX.-On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline” *J. Chem. Soc.*, 15, 161–163, (1862).

Nie, G., Yang, H., Wang, S. and Li, X., “High-Quality Inherently Organic Conducting Polymers Electrosynthesized from Fused-Ring Compounds in a New Electrolytic System Based on Boron Trifluoride Diethyl Etherate” *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 36, 209–228, (2011).

Kumar, D. and Sharma, R. C., “Advances in conductive polymers” *Eur. Polym. J.*, 34, 1053–1060, (1998).

Randriamahazaka, H., Noel, V., Guillerez, S., and Chevrot, C., “Interpenetrating Organic conducting polymer composites based on polyaniline and poly(3,4- ethylenedioxythiophene) from sequential electropolymerization” *J. Electroanal. Chem.*, 585, 157-166, (2005).

Sahmetlioglu, E., Yürük, H., Toppare, L., Cianga, I. and Yagci, Y., “Immobilization of invertase and glucose oxidase in conducting copolymers of thiophene functionalized poly(vinyl alcohol) with pyrrole” *React. Funct. Polym.*, 66, 365–371, (2006).

Sahin, E., Camurlu, P., and Toppare, L., “Dual-type electrochromic devices based on both n- and p-dopable poly(dithieno[3,4-b,3',4'-e]-[1,4]-dithiine)” *Synth. Met.*, 156, 1073–1077, (2006).

Saeed, A., Shabir, G., and Batool, I., “Novel stilbene-triazine symmetrical optical brighteners: Synthesis and applications” *J. Fluoresc.*, 24, 1119–1127, (2014).

Suhling, K., Hirvonen, L.M., Levitt, J.A., Chung P.-H., Tregidgo, C., Marois, A. Le., Rusakov D.A., Zheng, K., Ameer-Beg, S., Poland, S., Coelho, S., Henderson, R., and Krstajic, N., “Fluorescence lifetime imaging (FLIM): Basic concepts and some recent developments” *Med. Photonics* 27, 3–40, (2015).

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. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 16, 578, (1977).

Scholz, F., “Voltammetric techniques of analysis: the essentials”, *ChemTexts*, 1, 1–24, (2015).

Soganci, T., Ak, M., Giziroglu, E., and Söyleyici, H. C., “Smart window application of a new hydrazide type SNS derivative” *RSC Adv.*, 6, 1744–1749, (2016).

Soganci, T., Baygu, Y., Kabay, N., Gök, Y. and Ak, M., “Comparative Investigation of Peripheral and Nonperipheral Zinc Phthalocyanine-Based Polycarbazoles in Terms of Optical, Electrical, and Sensing Properties” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10, 21654–21665, (2018).

Söyleyici, S., Karakus, M. and Ak, M., “Transparent-Blue Colored Dual Type Electrochromic Device: Switchable Glass Application of Conducting Organic-Inorganic Hybrid Carbazole Polymer” *J. Electrochem. Soc.*, 163, H679–H683, (2016).

Syrrakou, E., Papaefthimiou, S., and Yianoulis, P. “Eco-efficiency evaluation of a smart window prototype” *Sci. Total Environ.*, 359, 267–282, (2006).

Varis, S., Ak, M., Akhmedov, I. M., Tanyeli, C., and Toppare, L., “A novel multielectrochromic copolymer based on 1-(4-nitrophenyl)-2,5-di(2-thienyl)-1H-pyrrole and EDOT” *J. Electroanal. Chem.*, 603, 8–14, (2007).

Wu, J., Walukiewicz, W. W., Yu, K.M., Ager, J.W., Haller, E.E., Lu, H., Schaff, W.J., Saito, Y., and Nanishi Y., “Unusual properties of the fundamental band gap of InN” *Appl. Phys. Lett.*, 80, 3967–3969, (2002).

Zotti, G., Schiavon, G., Berlin, A., and Pagani, G., “Thiophene oligomers as polythiophene models 3. conductive and capacitive behavior of end-capped oligothiophenyls as thin films. A contribution to the conduction mechanism and to the faradaic-capacitive debate of conducting polymers” *Adv. Mater.*, 5, 551–554, (1993).

Zotti, G., Schiavon, G., Zecchin, S., Morin, J.-F., and Leclerc, M., “Electrochemical, Conductive, and Magnetic Properties of 2,7-Carbazole-Based Conjugated Polymers” *Macromolecules* 35, 2122–2128, (2002).

Zhang, X., Bloch, S., Akers, W., and Achilefu, S. “Near-infrared molecular probes for in vivo imaging” *Curr. Protoc. Cytom.* Chapter 12, Unit12.27, (2012).

Zhang, Q., Cirpan, A., Russell, T. P. and Emrick, T. “Donor–Acceptor Poly (thiophene- block -perylene diimide) Copolymers: Synthesis and Solar Cell Fabrication” *Macromolecules* 42, 1079–1082, (2009).

7. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Merve GÜZEL

Doğum Yeri ve Tarihi : DENİZLİ 30.07.1991

Lisans Üniversite : Pamukkale Üniversitesi

Y. Lisans Üniversite (varsa) : Pamukkale Üniversitesi

Elektronik posta : merveguzell20@gmail.com

Yayın Listesi :

• Ayranci, R. et al. “Comparative investigation of spectroelectrochemical and biosensor application of two isomeric thienylpyrrole derivatives” RSC Advances, 5 52543–52549 (2015).

• Guzel, M., Soganci, T., Akgun, M. and Ak, M. “Carbazole Functionalized Star Shaped Triazine Monomer and Its Electrochromic Applications” Journal of The Electrochemical Society, 162 H527–H534 (2015).

• Guzel, M., Soganci, T., Ayranci, R. and Ak, M. “Smart windows application of carbazole and triazine based star shaped architecture” Physical Chemistry Chemical Physics, 18 21659–21667 (2016).

• 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 H49–H55 (2017).

• Karatas, E., Guzel, M. and Ak, M., “Asymmetric Star-Shaped Functionalized Triazine Architecture and Its Electrochromic Device Application” Journal of The Electrochemical Society, 164 H463–H469 (2017).

• Ayranci, R., Baskaya, G., Guzel, M., Bozkurt, S., Sen, F., Ak, M., “Carbon Based Nanomaterials for High Performance Optoelectrochemical Systems” *ChemistrySelect*, 2(4) 1548–1555 (2017).

• Ayranci, R., Baskaya, G., Guzel, M., Bozkurt, S., Ak, M., Savk, A., Sen, F., “Enhanced optical and electrical properties of PEDOT via nanostructured carbon materials: A comparative investigation” *Nano-Structures & Nano-Objects*, 11 13–19 (2017).

• 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 H316–H323 (2018).

• 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 H437–H445 (2018).

• Guzel, M., Karataş, E. and Ak, M., “A new way to obtain black electrochromism: appropriately covering whole visible regions by absorption spectra of copolymers composed of EDOT and carbazole derivatives” *Smart Materials and Structures*, 28, 025013 (2019).

• Guzel, M., Torlak, Y., Karatas, E. and Ak, M., “Optical and Electrical Properties of Monolacunary Keggin-Type Polyoxometalate/Star-Shaped Polycarbazole Nanocomposite Film” *Journal of The Electrochemical Society*, 166(8) H313–19, (2019).

• Guzel, M. and Ak, M. “A solution-processable electrochromic polymer designed with Reactive Yellow 160 and 2-hydroxy carbazole” *Organic Electronics*, 75 105436, (2019).

• Torlak, Y., Güzel, M. And Ak, M., “Improving the Optoelectronic Properties of Conducting Polymer Via Polyoxometalate” *Physical Sciences*, 15 1–8 (2020).

Konferans listesi :

• Merve Güzel, Hülya Kül, Rukiye Ayrancı, Mehmet Karakuş, Metin Ak, “İletken Metallopolimer Sentezi ve Spektroelektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi” XIII. Ulusal Spektroskopi Kongresi, 2013(Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi).

• Merve Güzel, Hülya Kül Özen, Rukiye Ayrancı, Tuğba Soğancı, Dilek Odacı Demirkol, Metin Ak “İki İzomer Monomerden Oluşturulan İletken Polimerlerin Biyosensör Özelliklerinin Karşılaştırılması” V. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi, 2014 (Gaziosmanpaşa Üniversitesi).

• Tuğba Soganci, Hakan Can Soyleyici, Rukiye Ayranci, Merve Guzel, Metin Ak, Dilek Odaci Demirkol, Suna Timur “Comparative Investigation of Spectroelectrochemical and Biosensor Application of Two Isomeric Thienylpyrrole Derivatives” Turkey Symposium Series: Catalysis and Sensing for Health,2015 (İzmir).

• Merve Güzel, Erhan Karataş, Metin Ak “Karbazol Fonksiyonlu Asimetrik Şekli Triazin Monomerinin Sentezi Akıllı Cihazlarda Kullanımı” 6. Fiziksel Kimya Kongresi, 2017 (Bülent Ecevit Üniversitesi).

• Metin Ak, Rukiye Ayrancı, Merve Güzel, Elif Vargün “Dansil Fonksiyonlu Konjuge ve Floresan Karbazol Bazlı İletken Polimer: Elektrokromik ve İyon Seçimliliği Özelliklerinin İncelenmesi” VI. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, 2017 (Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi).

• Merve Güzel, Metin Ak “Smart Windows Application of Carbazole and Triazine based Star Shaped Architecture” 46th IUPAC World Polymer Congress (Macro 2016), 2016 (Haliç Kongre Merkezi).

• Merve Guzel, Erhan Karataş, Metin Ak “Electrochromic Device Application of Star Shape Quinolin Functionalized Assimetric Triazine Based Carbazol Derivative” International Congress on Semiconductor Materials and Devices (ICSMD-2017), 2017, (Selçuk Üniversitesi).

• Merve Güzel, Erhan Karataş, Metin Ak “Fonksiyonlaştırılmış Asimetrik Yıldız Şekilli Triazin Monomeri Sentezi ve Elektrokromik Uygulamaları” 29. Ulusal Kimya Kongresi, 2017 (Orta Doğu Teknik Üniversitesi).

• Merve Güzel, Metin Ak “Triazin Merkezli Karbazol Türevi Yeni İletken Polimerlerin Akıllı Camlarda Kullanımı” Uluslararası Katılımlı VII. Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi, 2018 (Eskişehir Osmangazi Üniversitesi).

• Yasemin Torlak, Merve Guzel, Metin Ak “Improvement of Optical and Electrochemical Properties of Polycarbazole via Monolacunary Keggin-type Polyoxometalates” 2nd International Eurasian Conference Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem 2019), 2019 (Ankara).