

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

**AZOBENZEN İLE FONKSİYONELLEŞTİRİLMİŞ
POLİKARBAZOL BAZLI İLETKEN POLİMER FİMLERİN
SENTEZİ VE SOLAR TERMAL DEPOLAMA
UYGULAMALARI**

DOKTORA TEZİ

SEDA SERT

DENİZLİ, AĞUSTOS - 2023

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



**AZOBENZEN İLE FONKSİYONELLEŞTİRİLMİŞ
POLİKARBAZOL BAZLI İLETKEN POLİMER FİMLERİN
SENTEZİ VE SOLAR TERMAL DEPOLAMA
UYGULAMALARI**

DOKTORA TEZİ

SEDA SERT

DENİZLİ, AĞUSTOS - 2023

Bu tez çalışması TÜBİTAK tarafından 119Z618 nolu proje ve Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından 2021FEBE064 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.

Seda SERT

ÖZET

**AZOBENZEN İLE FONKSİYONELLEŞTİRİLMİŞ POLİKARBAZOL
BAZLI İLETKEN POLİMER FİMLERİN SENTEZİ VE SOLAR
TERMAL DEPOLAMA UYGULAMALARI
DOKTORA TEZİ
SEDA SERT
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. METİN AK)**

DENİZLİ, AĞUSTOS - 2023

Artan enerji talebi ve fosil yakıtların olumsuz çevresel etkileri nedeniyle yenilenebilir ve temiz bir enerji kaynağı olarak güneş enerjisinin verimli kullanımı bu yüzyılın en önemli ihtiyaçlarından biridir. Güneş enerjisini moleküler boyutta depolayabilen solar termal yakıtlar (STF'ler), son zamanlarda temiz ve yenilenebilir bir kaynak olan güneş enerjisinin kullanımı için umut verici bir strateji olarak dikkat çekmektedir. Özellikle polimer tabanlı solar termal yakıtların güneş enerjisini depolama uygulamalarında kullanılma potansiyeli yüksek olmasına rağmen literatürde polimerik SFT'lerin solar enerji depolama kapasiteleri elde edildikleri monomerlerinkinden daha düşük olarak hesaplanmıştır. Bu tez çalışmasında literatürde ilk kez elektroaktif karbazol molekülleri ile fotoaktif azobenzen grupları birleştirilerek elektro/foto duyarlı monomerler sentezlenmiştir. Yapısal karakterizasyonları NMR ve FTIR spektrumları ile karakterize edilen monomerlerin izomerizasyon kinetikleri incelenerek solar termal depolama kapasiteleri hesaplanmıştır. Elektro/foto aktif monomerlerin üç elektrotlu sistemde elektrokimyasal polimerleştirilmeleriyle iletken polimer filmler elde edilmiştir. Elde edilen polikarbazol bazlı fotoaktif iletken filmlerin elektrokimyasal karakterizasyonları ve termal kararlılıkları incelenerek solar termal depolama kapasiteleri hesaplanmıştır. Monomer ve polimerlerin solar enerji depolama kapasiteleri karşılaştırıldığında literatürde ilk kez polimerik STF'lerin solar enerji depolama kapasitelerinin monomer yapılara göre çok daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada azobenzen pendant gruplar içeren polikarbazollerin, kolay işlevsellikleri, yüksek ışık absorpsiyonları ve sıkı paketlenmiş fotokromik birimlerle süslenmiş rijit konjuge zincir yapıları nedeniyle etkili bir solar termal depolama platformu olabileceği gösterilmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Solar-termal depolama; iletken polimerler; elektropolimerizasyon; azobenzen

ABSTRACT

SYNTHESIS OF AZOBENZENE-FUNCTIONALIZED POLYCARBAZOLE-BASED CONDUCTIVE POLYMER FILMS AND SOLAR THERMAL STORAGE APPLICATIONS

PH.D THESIS

SEDA SERT

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY

(SUPERVISOR:PROF. DR. METİN AK)

DENİZLİ, AUGUST 2023

Efficient utilization of the sun as a renewable and clean energy source is one of the greatest goals and challenges of this century due to the increasing demand for energy and environmental impact of the fossil fuels. Solar energy conversion in form of molecular photoswitches holds great potential to store energy from sunlight in form of chemical energy. Although polymer-based solar thermal fuels have a high potential to be used in solar energy storage applications, in earlier academic literatures, it was found that the solar energy storage capacity of the polymeric STF is lower than that of the respective monomer. In this thesis, for the first time, electro/photosensitive monomers were synthesized by combining electroactive carbazole molecules and photoactive azobenzene groups. The isomerization kinetics of monomers, of which structural characterizations are characterized by NMR and FTIR spectra, were examined and solar thermal storage capacities were calculated. Conductive polymer films were obtained by electrochemical polymerization of electro/photoactive monomers in a three-electrode system. The electrochemical characterization and thermal stability of the polycarbazole-based photoactive conductive films were examined and their solar thermal storage capacities were calculated. When the solar energy storage capacities of monomers and polymers were compared, it was determined for the first time that the solar energy storage capacities of polymeric STFs were higher than monomer structures. This study showed that polycarbazoles containing azobenzene pendant groups can be an effective solar thermal storage platform due to their easy functionality, high light absorption and rigid conjugated chain structures decorated with tightly packed photochromic units.

KEYWORDS: Solar-thermal storage; conductive polymers; electropolymerization; azobenzene

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	viii
SEMBOL LİSTESİ	ix
ÖNSÖZ	x
1. GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	2
2. FONKSİYONEL POLİMERLER	5
2.1 İletken Polimerler	5
2.1.1 Konjuge Polimerlerde İletkenlik Mekanizmaları ve Doping	6
2.1.2 Band Teoremi	7
2.1.3 Konjuge Polimerlerin Elektronik, Optik ve Mekanik Özellikleri	8
2.1.4 İletken Polimerlerin Sentezi	9
2.1.4.1 Elektrokimyasal Yöntem	9
2.1.4.1.1 Monomer Seçimi	10
2.1.4.1.2 Çözücü ve Destek Elektrolit Seçimi	11
2.1.4.1.3 Elektrot Seçimi	11
2.1.4.1.4 Elektrokimyasal Polimerizasyonun Önemi	12
2.1.5 İletken Polimer Film Üretim Yöntemleri	12
2.1.5.1 Elektrokimyasal biriktirme	12
2.1.5.2 Spin kaplama	12
2.1.5.3 Termal buharlaştırma	13
2.1.5.4 Buhar biriktirme polimerizasyonu	13
2.1.5.5 Katman-katman kendiliğinden birikim	13
2.1.6 İletken Polimer Teknolojileri	13
2.1.6.1 İletken Polimerlerin Optik Uygulamaları	14
2.1.6.2 İletken Polimerlerin Sensör Uygulamaları	14
2.1.6.3 İletken Polimerlerin Enerji Uygulamaları	15
2.2 Lineer Olmayan Optik Polimerler	16
2.2.1 Fotoduyarlı Polimerler	16
2.2.2 Fotoiletken Polimerler	17
2.2.3 Fotorefraktif Polimerler	18
2.3 Polikarbazol	20
3. AZOBENZEN	22
3.1 Trans-Azobenzenin Fotoizomerizasyonu	23
3.2 Cis-Azobenzenin Termal İzomerizasyonu	24
3.3 Kuantum Verimini Etkileyen Etmenler	25
3.4 Azobenzenin Spektroskopik Özellikleri ve Sınıflandırılması	25
3.5 Azobenzenin Agregasyon Özelliği	27
3.6 Azobenzenin Fotooryantasyonu	28
3.7 Azobenzen İçeren Sistemler	30
4. SOLAR TERMAL ENERJİ	32
4.1 Solar Termal Yakıtlar	33

4.2	Solar Termal Yakıt Performans Kriterleri.....	35
4.3	STF Olarak Azobenzen	36
5.	YÖNTEM.....	38
5.1	Amaç	38
5.2	Kullanılan Cihazlar ve Ekipmanlar	38
5.3	Kullanılan Kimyasallar	39
5.4	DeneySEL Çalışmalar.....	40
5.4.1	Monomerlerin Sentezi	40
5.4.1.1	Cz-Azo(OMe) Monomer Sentezi.....	41
5.4.1.2	Cz-Azo(AcOEt) Monomer Sentezi.....	42
5.4.1.3	Cz-Azo(CN) Monomer Sentezi	43
5.4.1.4	Azo-bis(Cz) Sentezi	44
5.4.2	Elektrokimyasal Polimer Sentezi.....	45
5.4.3	Monomer ve Polimerlerin Işınlanması	46
5.4.4	Termal Analizler	47
5.4.5	Spektrofotometrik Analizler	47
6.	BULGULAR	49
6.1	Monomer Karakterizasyonu	49
6.1.1	Monomerlerin FTIR ile Karakterizasyonu	49
6.1.2	Monomerlerin NMR ile Karakterizasyonu	52
6.2	Monomerlerin Elektrokimyasal Özellikleri	57
6.3	Monomer ve Polimerlerin Termal Kararlılıkları	58
6.4	Monomer ve Polimerlerin Fotoizomerizasyon Kinetiği.....	61
6.5	Monomer ve Polimerlerin Termal İzomerizasyon Kinetiği	65
6.6	Monomer ve Polimerlerin Enerji Yoğunlukları	69
6.7	Polimerlerin Döngüsellikleri	72
6.8	Polimerlerin Diğer Fiziksel Özellikleri	73
7.	SONUÇ VE ÖNERİLER	75
8.	KAYNAKLAR.....	79
9.	ÖZGEÇMİŐ	85

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: a) Trans-poliasetilende polaron, bipolaron ve soliton oluşumunun şematik gösterimi, b) Polaron, bipolaron ve soliton oluşumunun bant yapısı	6
Şekil 2.2: Elektrokimyasal polimerizasyon düzeneği	10
Şekil 2.3: Fotoduyarlı reaksiyon türleri	17
Şekil 2.4: Karbazol yan gruplarında yük taşınması	18
Şekil 2.5: Fotorefraktif hologram oluşumu	19
Şekil 2.6: Poli(3,6-karbazol) ve poli(2,7-karbazol) yapıları	21
Şekil 3.1: Azobenzenin fotoizomerizasyonu için önerilen farklı mekanizmalar	23
Şekil 3.2: Azobenzen molekülünün tersinir izomerizasyonu ve izomerlerin yapısal konformasyonları	24
Şekil 3.3: Kloroformda çözülmüş saf azobenzenin optik absorpsiyon spektrumu	26
Şekil 3.4: Farklı azobenzen türlerinin tipik absorpsiyon spektrumları	27
Şekil 3.5: H-agregat ve J-agregatların enerji seviyelerinin şematik gösterimi	28
Şekil 3.6: Doğrusal polarize ışıkla ışınlanmış azo-moleküllerin rastgele foto hizalama sürecinin şematik gösterimi	29
Şekil 3.7: Azopolimerlerde a) nano ölçekli yüzey desenleme ve b) fotoaktüatör mekanizması	30
Şekil 3.8: Farklı Azo-malzeme sistemleri a) amorf, b) sıvı kristal c) dendrimer	31
Şekil 4.1: Solar-termal dönüşüm ve depolama mekanizmasının şematik gösterimi	33
Şekil 4.2: Farklı moleküler fotoanahtar türlerinin fotoizomerizasyonu	34
Şekil 5.1: Elektroaktif (Cz) molekül sentez şeması	40
Şekil 5.2: Fotokromik Azo(OMe) sentez şeması	41
Şekil 5.3: Cz-Azo(OMe) monomer sentez şeması	42
Şekil 5.4: Fotokromik Azo(AcOEt) sentez şeması	42
Şekil 5.5: Cz-Azo(AcOEt) monomer sentez şeması	43
Şekil 5.6: Fotokromik Azo(CN) sentez şeması	43
Şekil 5.7: Cz-Azo(CN) monomer sentez şeması	44
Şekil 5.8: Fotokromik Azo(OH) sentez şeması	44
Şekil 5.9: Azo-bis(Cz) monomer sentezi	45
Şekil 5.10: Elektrokimyasal polimerizasyon düzeneği	46
Şekil 5.11: UV lamba ışınlama düzeneği	46
Şekil 6.1: Cz-Azo(OMe) monomeri ile elektroaktif (Cz) ve fotokromik (Azo(OMe)) çıkış maddeleri FTIR spektrumları	49
Şekil 6.2: Cz-Azo(AcOEt) monomeri ile elektroaktif (Cz) ve fotokromik (Azo(AcOEt)) çıkış maddeleri FTIR spektrumları	50
Şekil 6.3: Cz-Azo(CN) monomeri ile elektroaktif (Cz) ve fotokromik (Azo(CN)) çıkış maddeleri FTIR spektrumları	51
Şekil 6.4: Azo-bis(Cz) monomeri ile elektroaktif (Cz) ve fotokromik (Azo(OH)) çıkış maddeleri FTIR spektrumları	51
Şekil 6.5: Cz-Azo(OMe) monomerinin ¹ H-NMR spektrumu	52

Şekil 6.6: Cz-Azo(OMe) monomerinin ¹³ C-NMR spektrumu	53
Şekil 6.7: Cz-Azo(AcOEt) monomerinin ¹ H-NMR spektrumu	54
Şekil 6.8: Cz-Azo(AcOEt) monomerinin ¹³ C-NMR spektrumu	54
Şekil 6.9: Cz-Azo(CN) monomerinin ¹ H-NMR spektrumu	55
Şekil 6.10: Cz-Azo(CN) monomerinin ¹³ C-NMR spektrumu	55
Şekil 6.11: Azo-bis(Cz) monomerinin ¹ H-NMR spektrum	56
Şekil 6.12: Azo-bis(Cz) monomerinin ¹³ C-NMR spektrumu	57
Şekil 6.13: a) 0,1 M Cz-Azo(OMe) monomerinin ACN/LiOCl ₄ ortamında; b) 0,1 M Cz-Azo(AcOEt) monomerinin ACN/LiOCl ₄ ortamında; c) 0,1 M Cz-Azo(CN) monomerinin ACN/LiOCl ₄ ortamında ve d) 0.1 M Azo-bis(Cz) DCM/ACN/TBAPF ₆ (4:1, v/v) ortamında 100 mV/s tarama hızında CV diyagramları	58
Şekil 6.14: a) Cz-Azo(OMe) b) Cz-Azo(AcOEt) c) Cz-Azo(CN) ve d) Azo-bis(Cz) monomerlerinin TG-DTA grafikleri	59
Şekil 6.15: a) p-(Cz-Azo(CN)) ve b) p-(Azo-bis(Cz)) polimerlerinin TG-DTA grafikleri	60
Şekil 6.16: Toluen ortamındaki Cz-Azo(OMe) monomerinin a) UV maruziyet süresine bağlı spektral değişimi ve b) zamana karşı ln[A ₀ -A _i / A _t -A _i] grafiği	62
Şekil 6.17: Toluen ortamındaki Cz-Azo(AcOEt) monomerinin a) UV maruziyet süresine bağlı spektral değişimi ve b) zamana karşı ln[A ₀ -A _i / A _t -A _i] grafiği	62
Şekil 6.18: Toluen ortamındaki Cz-Azo(CN) monomerinin a) UV maruziyet süresine bağlı spektral değişimi ve b) zamana karşı ln[A ₀ -A _i / A _t -A _i] grafiği	62
Şekil 6.19: Toluen ortamındaki Azo-bis(Cz) monomerinin a) UV maruziyet süresine bağlı spektral değişimi ve b) zamana karşı ln[A ₀ -A _i / A _t -A _i] grafiği	63
Şekil 6.20: p-(Cz-Azo(CN)) polimerinin a) UV maruziyet süresine bağlı spektral değişimi ve b) zamana karşı ln[A ₀ -A _i / A _t -A _i] grafiği.....	63
Şekil 6.21: p-(Azo-bis(Cz)) polimerinin a) UV maruziyet süresine bağlı spektral değişimi ve b) zamana karşı ln[A ₀ -A _i / A _t -A _i] grafiği.....	64
Şekil 6.22: Toluen ortamında uyarılmış Cz-Azo(OMe) monomerinin a) 60°C sabit sıcaklıkta zamana bağlı spektral değişimi ve b) zamana karşı ln[A ₀ -A _i / A _t -A _i] grafiği	65
Şekil 6.23: Toluen ortamında uyarılmış Cz-Azo(AcOEt) monomerinin a) 60°C sabit sıcaklıkta zamana bağlı spektral değişimi ve b) zamana karşı ln[A ₀ -A _i / A _t -A _i] grafiği	66
Şekil 6.24: Toluen ortamında uyarılmış Cz-Azo(CN) monomerinin a) 60°C sabit sıcaklıkta zamana bağlı spektral değişimi ve b) zamana karşı ln[A ₀ -A _i / A _t -A _i] grafiği	66
Şekil 6.25: Toluen ortamında uyarılmış Azo-bis(Cz) monomerinin a) 60°C sabit sıcaklıkta zamana bağlı spektral değişimi ve b) zamana karşı ln[A ₀ -A _i / A _t -A _i] grafiği	66
Şekil 6.26: p-(Cz-Azo(CN)) polimerinin a) 60°C sabit sıcaklıkta zamana bağlı spektral değişimi ve b) zamana karşı ln[A ₀ -A _i / A _t -A _i] grafiği.....	67
Şekil 6.27: p-(Azo-bis(Cz)) polimerinin a) 60°C sabit sıcaklıkta zamana bağlı spektral değişimi ve b) zamana karşı ln[A ₀ -A _i / A _t -A _i] grafiği.....	67

Şekil 6.28: DCM ortamında UV ile uyarılmış a) Cz-Azo(OMe) b) Cz-Azo(AcOEt) c) Cz-Azo(CN) d) Azo-bis(Cz) monomerlerinin DSC grafikleri	70
Şekil 6.29: UV ile uyarılmış a) p-(Cz-Azo(CN)) ve b) p-(Azo-bis(Cz)) polimer filmlerin DSC grafikleri	70
Şekil 6.30: Uyarma ve ısıtma döngüleri sonunda p-(Azo-bis(CN)) polimer filmdeki izomer oranlarının değişimi	73
Şekil 6.31: Uyarma ve ısıtma döngüleri sonunda p-(Azo-bis(Cz)) polimer filmdeki izomer oranlarının değişimi	73
Şekil 6.32: a) p-(Azo-bis(CN)) polimerinde görülen solvokromizm b) p-(Azo-bis(Cz)) polimerinde görülen solvokromizm	74
Şekil 6.33: ACN ortamında a) p-(Azo-bis(CN)) polimerinde fotokromizm b) p-(Azo-bis(Cz)) polimerinde fotokromizm	74

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Table 2.1: Bazı heterosiklik ve aromatik monomerlere ait elektrokimyasal veriler	10
Tablo 6.1: Monomerlerin TG-DTA analizlerinde görülen termal olaylara ait veriler	59
Tablo 6.2: Polimerlerin TG-DTA analizlerinde görülen termal olaylara ait veriler	60
Tablo 6.3: Monomer ve polimerlerin fotoizomerizasyon hız sabitleri	64
Tablo 6.4: Monomer ve polimerlerin termal izomerizasyon hız sabitleri.....	68
Tablo 6.5: Monomer ve polimerlerin 60°C sabit sıcaklıktaki yarı ömürleri....	69
Tablo 6.6: Monomer ve polimerlerin enerji yoğunlukları	71
Tablo 7.1: Polimer ve kendisini oluşturan monomerlerin enerji kapasitelerinin karşılaştırılması	77

SEMBOL LİSTESİ

%	:	Yüzde
e ⁻	:	Elektron
π	:	Pi orbitali/elektronu
σ	:	Sigma orbitali/elektronu
λ	:	Dalga boyu
ν	:	Dalga sayısı
°	:	Derece
°C	:	Santigrat derece
Å	:	Angstrom
Φ	:	Kuantum verimi
~	:	Yaklaşık
ΔH	:	Entalpi değişimi
Δ	:	Isı
$t_{1/2}$:	Yarılanma ömrü

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince bana yol gösteren, bilimsel görüşü ile ufkumu aydınlatan, bilgi birikimi ve tecrübesinden faydalandığım danışman hocam Prof. Dr. Metin AK'a; bilgi ve deneyimini benden ersirgemeyen, akademik faaliyetlere katılmam konusunda beni yüreklendiren, ilgi ve desteğini her zaman hissettiren değerli hocam Doç. Dr. Gülbanu KOYUNDERELİ ÇILGI'ya ve deneysel çalışmalarımda bana büyük destek sağlayan, bilimsel sohbetine doyum olmayan, beni her zaman motive eden değerli hocam Doç. Dr. Rukiye AYRANCI'ya teşekkürlerimin bu satırlarda kalıcı olmasını temenni ediyorum.

Beni yetiştiren ve daima destek olan ebeveynlerime, her şartta yanımda olan sevgili eşime, bu süreçte ailemize katılan biricik kızıma ve eğitim hayatım boyunca üzerimde emeği olan tüm öğretmenlerime sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

1. GİRİŞ

Enerji, çağımızın en önemli ihtiyaçlarından biri ve vazgeçilmez bir uygarlık aracıdır. Tüketmekte olduğumuz enerjinin bugün büyük bir çoğunluğu fosil yakıtlarından, geri kalanı ise nükleer ve yenilenebilir enerji kaynaklarından karşılanmaktadır. Fosil yakıtlar tükenme durumu ile karşı karşıyadır ve küresel iklim değişikliğine neden olmaktadır (Karabağ ve diğ. 2021). Bunun yanında nükleer enerji konusunda süregelen tartışmalar, yenilenebilir enerji kaynaklarının önemini aynı doğrultuda artırmaktadır (Kavcıoğlu 2019). Dünyanın dört bir yanından bilim insanları, kirletici olmayan ve doğası nedeniyle yenilenebilir enerji kaynaklarının verimli kullanımına vurgu yapmaktadır. Bunlardan güneş enerjisinin en çok gelecek vadeden sonsuz enerji kaynağı olduğu varsayılmaktadır (Pandey ve diğ. 2022).

Güneş ışığını faydalı enerji biçimlerine dönüştürmek için fotokatalitik prosesler, yapay fotosentez, fototermal enerji santralleri ve fotovoltaik uygulamalar dahil olmak üzere çok sayıda strateji mevcuttur. Bunlara başka bir alternatif ise, güneş enerjisini doğrudan uygun moleküler sistemlerin yarı kararlı fotoizomerlerinin kimyasal bağlarında dönüştürmek ve depolamaktır (Durgun ve Grossman 2013) Moleküler solar termal sistemler (MOST) olarak adlandırılan bu bileşikler enerji gerektiğinde katalitik olarak ana bileşiğe dönüştürülebilir ve fazla enerjiyi ısı olarak serbest bırakabilirler (Lennartson ve diğ. 2015). İdeal olarak hem fotoizomerizasyon hem de ısı salınım reaksiyonları, kimyasal bileşimi değiştirmeden kapalı bir döngüde tersinir şekilde meydana gelir. Bu sayede güvenli bir şekilde taşınabilen ve istendiğinde kullanılabilen yeniden şarj edilebilir solar-termal yakıt (STF) sağlanabilmektedir. (Durgun ve Grossman 2013).

Işığın absorpsiyonu ile yapısal değişime uğrayan fotoanahtar özellikli moleküller, STF olarak kullanım potansiyeli oluşturmaktadır. Bu moleküller arasında azobenzen, hızlı izomerizasyonu, yüksek kuantum verimi ve kontrol edilebilir dönüşümü nedeniyle güneş enerjisiyle termal depolama için mükemmel bir kromofordur. Ayrıca azobenzen moleküllerinin enerji depolama kapasitesinin moleküller arası kuvvetler, molekül içi elektronik etkileşimler ve sterik engelleme ile

ayarlanabildiği görülmüştür (Li ve diğ. 2016). Bu nedenle azobenzen, farklı türevlerinin ve hibritlerinin kullanılmasıyla solar termal depolama materyali olarak geliştirilmeye açıktır.

Kimyasal modifikasyonlara kolayca katılan çok yönlü azobenzen molekülü polimerik yapılara da dahil olabilmektedir. Fotokromik azobenzen birimleri içeren akıllı polimerler yeniden yazılabilir holografik veri depolama cihazlarında kullanılabilir (Blasco ve diğ. 2019). Bunun yanında Azo-polimerlerin solar termal özelliklerinin incelendiği az sayıda çalışma vardır. Çeşitli azobenzen türevlerinin, hibritlerinin ve polimerlerinin STF olarak incelendiği çalışmaların özeti bir sonraki bölümde verilmiştir.

Bu çalışmada bazı azobenzen türevlerinin solar termal depolama alanında kullanılabilirlikleri araştırılmıştır. Aynı zamanda elektroaktif gruplar da içeren bu moleküllerin elektrokimyasal yöntem ile polimerleştirilmesiyle fonksiyonel iletken polimer filmler elde edilmiştir. Hem fotoaktif azobenzen moleküllerinin hem de Azo-polimerlerin, UV ışığa duyarlılık gösterdikleri görülmüştür. Fotoizomerizasyon ve termal izomerizasyon reaksiyon kinetikleri incelenmiştir. STF aday monomer ve polimer malzemelerin uygulamadaki önemli kriterlerinden biri olan termal kararlılıkları da araştırılmıştır.

1.1 Literatür Özeti

Azobenzen içeren fotoanahtar sınıfı moleküller solar-termal depolama alanında fayda sağlayan üstün özelliklerine rağmen düşük enerji kapasitesi, kısa depolama süresi ve katı fazda izomerizasyon güçlüğü tarafından sınırlanmaktadır (Telgerafchi ve diğ. 2018). Son yıllarda, Azo-STF'lerin performansını artırmak için başlıca üç strateji belirlenmiştir: (1) çözücüsü olmayan bir azobenzen enerji depolama sisteminin benimsenmesi; (2) enerji depolama yoğunluğunu artırmak için ekzotermik azobenzen termal gevşemesinin ekzotermik faz değişikliği ile birleştirilmesi; ve (3) azobenzen sisteminin enerji depolama yoğunluğunu artırmak için molekülleri arası kuvvetlerin kullanılması (B Zhang ve diğ. 2022).

Moleküller arası etkileşimi arttırmak için farklı moleküler tasarımlar denenmiş ancak sadece sübstituentleri değiştirerek, aynı anda enerji kapasitesi ve yarı ömrü artırmanın zorluğu görülmüştür. Buna çözüm olarak moleküller arası etkileşimleri arttıran ve sterik engel yaratan şablonlanmış yapıların hem ΔH hem de E_a 'yı artırdığı görülmüştür (Yang ve diğ. 2019). Bu amaçla araştırmacıların, azobenzen türevlerini çeşitli nanokarbonların üzerinde veya polimer zincirine kovalent olarak şablonladığı çeşitli malzemeler önerdikleri görülmektedir.

Luo ve ekibinin yaptığı bir çalışmada, yeni azobenzen kromoforlarının grafen üzerine kovalent olarak şablonladıkları çeşitli malzemeler ürettikleri rapor edilmiştir. Elde ettikleri hibrit malzemelerin, hem moleküller arası hidrojen bağlarının etkisiyle hem de farklı düzlemlerdeki fonksiyonel azo gruplarının demetlenmesiyle, depolama kapasitesini ve yarılanma ömrünü artırdığı rapor edilmiştir. Çalışmada fotoizomerizasyon çözücü içerisinde gerçekleştirilmiştir (Luo ve diğ. 2015).

Jiang ve ekibinin yaptığı bir başka çalışmada, katı faz solar-termal yakıt olarak tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) ile birleştirilmiş itme-çekme elektronik yapıya sahip azobenzen türevi önerilmiştir. Katı fazda uyarılabilen AZO-SWCNT toz ve AZO-SWCNT filmin, serbest azobenzen türevine göre çok yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduğu görülmüş, bu duruma yüksek (AZO) fonksiyonel yoğunluğun ve demetlenme etkisinin neden olduğu belirtilmiştir (Jiang ve diğ. 2019).

Zhitomirsky ve arkadaşlarının gerçekleştirdikleri bir çalışmada katı faz solar termal yakıt olarak azopolimer üretilmiştir. Kimyasal yöntemle sentezlenen azo yan gruplarına sahip poliakrilatın katı halde şarj edilebilir özellikte olduğu bildirilmiştir. Ayrıca monomer ve polimer özellikleri karşılaştırılarak, polimerin hem enerji kapasitesinin azaldığı hem de yarılanma ömrünün kısaldığı görülmüştür (Zhitomirsky ve diğ. 2016).

Han ve diğerleri tarafından, diasetilen içeren monomerlerin ve polidiasetilen bazlı polimerlerin enerji kapasitelerinin karşılaştırıldığı bir çalışmada çok sayıda monomer ve polimer incelenmiştir. İstiflenmiş yapı ve yüksek kristallik nedeniyle katı fazda uyarılmanın gözlenmediği bildirilirken, monomer ve polimerlerin fotoizomerizasyonları için çözeltileri ve dispersiyonları kullanılmıştır. Polimerlerin entalpi değişimlerinin genellikle monomerlerden daha düşük olduğu görülmüştür. Bu

sonuca, polimer omurgası ile terminal azobenzen grupları arasındaki uzun yan alkil zincirleri arasındaki etkileşim sonucu oluşan polimer agregasyonunun neden olduğu belirtilmiştir (Han ve diğ. 2016).

Saydjari ve arkadaşlarının bir çalışmasında, iki farklı poliakrilat bazlı azopolimer katmanı içeren bir cihaz üretilmiştir. Tam spektrumlu güneş ışığı altında hem UV hem de görünür ışığı verimli bir şekilde depolayabilen entegre bir sistem oluşturulmuştur. Ayrıca azopolimerlerin geri izomerizasyonu önlemek için filtreleme katmanları kullanılmış ve güneş enerjisi verimliliğinin %0,4'e çıktığı bildirilmiştir. Kristallik gibi katı hal etkilerinin önemi vurgulanırken, izomerizasyon veriminin %65 ve %72 olduğu belirtilmiştir (Saydjari ve diğ. 2017).

Zhitomirsky ve grubunun yaptığı bir başka araştırmada elektrokimyasal yöntem ile elde edilen poliakrilat ana zinciri ile azobenzen içeren kopolimerin solar-termal özelliklerinin incelendiği görülmüştür. Çalışmada kaplama özellikleri ve optimizasyonu çalışılmış, katı fazda uyarılmanın %43 verimle gerçekleştiği belirtilmiştir. Enerji kapasitesi 90 J g^{-1} ve cis izomerinin yarılanma ömrü 75 saat olarak rapor edilmiştir (Zhitomirsky ve Grossman 2016).

Fu ve ekibinin gerçekleştirdiği bir çalışmada azobenzen içeren polinorbornadien bazlı esnek solar termal yakıt üretildiği görülmüştür. Film üzerinden uyarılma sağlanırken, filmin %20 oranında esnetilmesiyle fotoizomerizasyon veriminin %72'den %83'e çıktığı ifade edilmiştir. Güç yoğunluğunun $49,0 \text{ Wh kg}^{-1}$ ile oldukça yüksek olduğu belirtilirken, yarılanma ömrü 20 dakika ve esnetme ile 15 dakika olarak rapor edilmiştir (Fu ve diğ. 2019).

Zhao ve grubunun bir araştırmasında STF uygulaması için azobenzen türevi esaslı yeni bir film hazırlandığı görülmüştür. Çalışmada ışınlı sıvılaştırılan yeni bir azobenzen türevi sentezlenerek ticari bir kumaşla birleştirilmiştir. H-bağı etkileşimi nedeniyle kompozitin hem enerji yoğunluğunun hem de yarı ömrünün arttığı ve faz değişiminin katkısıyla yüksek enerji kapasitesine (288 J g^{-1}) sahip olduğu bildirilmiştir (Zhao ve diğ. 2022).

2. FONKSİYONEL POLİMERLER

Polimerler, çok sayıda küçük molekülün kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu makromoleküllerdir. Monomer adı verilen çok sayıda küçük molekül, uygun koşullarda polimerizasyon tepkimesi sonucu birbirleriyle kimyasal bağ yaparak, mikroyapılar denilen (düz zincirli, dallanmış, çapraz bağlı vb.) bir dizi yapı oluştururlar. Polimerler genel olarak, hafif, ucuz, mekanik özellikleri yeterli malzemelerdir (Saçak 1998). IUPAC'a göre fonksiyonel polimer "Belirli kimyasal grupları taşıyan polimer ya da özel kimyasal gruplara bağlı olarak belirli fiziksel, kimyasal, biyolojik, farmakolojik veya diğer kullanımları olan polimer" olarak tanımlanmaktadır (Kong 2016). Polimerlerin sonsuz olasılıkta genişletilebilen ve ayarlanabilen fonksiyonelliği, sayısız alanda kullanıma uygun hale getirmektedir. Polimer malzemelerin kolay modifikasyonu ile elde edilen çok fonksiyonlu özelliklerinden yararlanmak ve bunları üst düzey uygulamalarda kullanmak, araştırmacıların ilgisini çekmektedir (Bhagyaraj ve diğ. 2020).

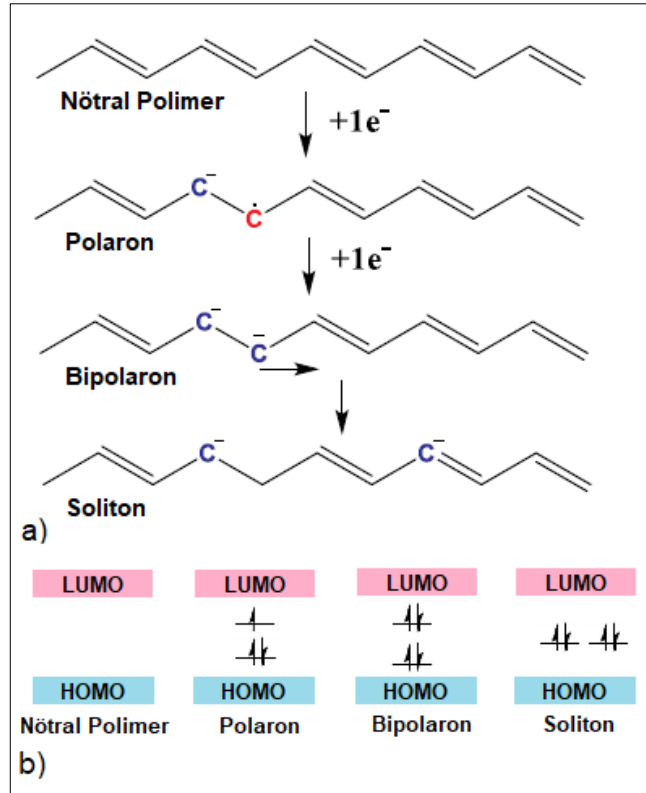
2.1 İletken Polimerler

İletken polimerler elektriği ileten organik makromoleküllerdir. Kendi doğası gereği yarı iletken olan polimerlerin yanı sıra çeşitli yöntemlerle metalik iletkenlik kazandırılan polimerler de üretilebilmektedir. İletken polimerlerin geleneksel metallere göre temel avantajları, işlenme kolaylığı, düşük maliyetli ve hafif olmalarıdır (Taherian 2018). Gelecekte iletken polimerler, bazı önemli alanlarda metallerin yerini alabilir. Metallerin çevre dostu olmaması ve yüksek toksisiteye sahip olması gibi olumsuz özellikleri, iletken polimerlerin bu potansiyeline zemin oluşturmaktadır (María ve diğ. 2013).

Elektriksel olarak iletken polimerler iki temel kategoriye ayrılabilir: (1) polimerlerin kendi elektronik yapısının elektron taşınmasından sorumlu olduğu kendinden iletken konjuge polimerler ve (2) iletken dolgu maddelerinin yalıtkan polimer matrisine dahil edilmesi ile elde edilen iletken polimer kompozitler (Kumar ve diğ. 2017).

2.1.1 Konjuge Polimerlerde İletkenlik Mekanizmaları ve Doping

Konjuge polimerlerin genel özelliği polimer zincirlerinde tek ve çift bağların art arda dizilmesiyle π -konjugasyonuna sahip olmalarıdır. İletkenlik bu konjuge yapıların rezonansı ve polimerde ana zincir boyunca yükün delokalizasyonu ile sağlanır. İletkenliklerinin artırılması için konjuge iletken polimerler, çeşitli ajanlar kullanılarak ya da elektrokimyasal yöntemlerle yükseltgenir veya indirgenir. Polimerin yükseltgenmesine p-doping, indirgenmesine ise n-doping denir. Bunun sonucunda polaron, bipolaron ya da soliton gibi kusurlar oluşur. Örnek olarak trans poliasetilenin negatif doplanması Şekil 2.1’de gösterilmektedir.



Şekil 2.1: a) Trans-poliasetilende polaron, bipolaron ve soliton oluşumunun şematik gösterimi, b) Polaron, bipolaron ve soliton oluşumunun bant yapısı

Trans-poliasetilen zincirine bir elektronun eklenmesi, bir adet karbanyon ve karbon radikalinin oluşumuna yol açar. Yüklü bir bölge ve bir radikalın kombinasyonuna polaron denir. Polimerik zincire başka bir elektronun daha eklenmesi, bipolaron adı verilen di-iyon çiftinin oluşumuna yol açar. Aynı durum polimerden elektron koparılması ile de gerçekleşir. Polimer zincirinden bir elektron koparıldığında pozitif yüklü polaron, ikinci elektron koparıldığında ise pozitif yüklü

bipolaron oluşur. Bununla birlikte, poliasetilen gibi lineer konjuge polimerlerde soliton adı verilen özel bir tip yük kusuru da oluşabilir; birbirinden bağımsız olarak polimerik zincir boyunca serbestçe hareket edebilir. Ayrılmış yüklü iyonların kombinasyonuna soliton denir. Doping tipine göre pozitif veya negatif olabilir (Megha ve diğ. 2018).

Doping ile oluşan polaron, bipolaron ve soliton yapıları yük taşınmasında rol oynar. Elektron hareketliliği ve zincirler arası elektron aktarımında (hopping) artış olur. Yarı iletken özellikteki polimerlerin iletkenlikleri artar, bu yöntemle iletkenlikleri yeterince artan polimerler metalik düzeyde iletkenlik kazanabilir.

2.1.2 Band Teoremi

Moleküler orbital teoremine göre, molekülü oluşturan atomların orbital enerji seviyeleri yarılarak düşük enerjili bağ ve yüksek enerjili antibağ orbitallerini oluşturur. Çok sayıda atom içeren moleküllerde, enerji seviyeleri yakın olan moleküler orbitaller birbirlerine yaklaşarak bantlar oluşturur. Düşük enerjili moleküler orbitaller değerlik bandını oluştururken, yüksek enerjili moleküler orbitaller iletkenlik bandını oluşturur. İletkenlik, bağ elektronlarının değerlik bandından iletkenlik bandına geçmesi ile gerçekleşir. Değerlik bandı ve iletkenlik bandı seviyeleri arasındaki enerji farkı ne kadar düşük ise iletkenlik o kadar yüksektir. Band içerisinde elektronlar yakın enerji seviyelerinde kolayca hareket edebildiği için, bandlar arasındaki boşluk en yüksek enerjili dolu moleküler orbital (HOMO) ile en düşük enerjili boş moleküler orbital (LUMO) enerji seviyelerinin farkı ile belirlenir (Taherian 2018).

İletken polimerlerin iletkenliğinin açıklanmasında band teoremi yaygın olarak kabul görmektedir. İletken polimerin bu teoreme göre elektronik seviyeleri Şekil 2.1b'de gösterilmektedir. Doplanan polimerlerde ise yeni elektronik seviyeler meydana gelir. Tipik olarak, bir elektronun eklenmesi ya da çıkarılması ile oluşan polaron, iletkenlik bandının altına bir elektronik seviye ilave eder. Soliton oluşumu ise aynı enerji ile yeni enerji seviyelerinin oluşumu ile sonuçlanır. İletken polimerler yüksek oranda doplandığında, solitonların birbirleriyle etkileşimi, daha sonra HOMO

veya LUMO ile birleşebilen soliton bantlarının oluşumuna yol açar (Megha ve diğ. 2018).

2.1.3 Konjuge Polimerlerin Elektronik, Optik ve Mekanik Özellikleri

Konjuge polimerler, polimerlerin tipik mekanik özelliklerini taşıırken, yarı iletkenlerin optik ve elektriksel özelliklerini taşır. Elektriksel ve optik davranışından oldukça delokalize, polarize ve elektronca yoğun π bağları sorumludur. Konjuge polimerlerin doplanmamış durumda 2-3 eV bant aralığına sahip olmaları onlara yarı iletken özellik kazandırır. İletkenlik, dopant türüne, polimer zincirinin düzenine ve uzunluğuna bağlı olarak değişiklik gösterir. Pi (π) bağlarının delokalizasyonu büyük ölçüde zincirdeki kusurlara bağlıdır ve yalıtıktan metalik iletkenliğe geçişte, polaronlar, bipolaronlar, solitonlar vb. gibi yük taşıyıcıların oluşumu delokalizasyon önemli bir rol oynar. Doping yük hareketliliğini tetiklerken, enerjisi bant aralığından düşük lineer olmayan optik geçişler meydana gelir.

İletken polimerlerde meydana gelen optik olaylara örnek olarak elektrolüminesans ve elektrokromizm meydana gelebilir. Elektrolüminesans, elektriksel uyarımla ışık üretme eğilimidir ve bu tipik davranış hem organik hem de inorganik yarı iletkenlerde gözlenir. Polimerin yapısından bir elektron elektrik enerjisi ile HOMO'dan LUMO'ya geçiş yapar ve farklı enerji seviyelerine dönerken ışığa yapar. İletken polimerler fosforesans ve floresans sergiler. Hem uyarılmış hem de temel halin spinleri aynıysa, bu tür ışık emisyonuna fosforesans denir; spinler zıt ise emisyonu floresans denir. İletken polimerlerde doping kuantum verimini arttırmaktadır.

Ayrıca, iletken polimerlerin çoğu elektrokromik özellikler gösterir. Elektrokromizm, harici bir voltajın etkisiyle malzemenin optik özelliklerinde meydana gelen tersinir değişimdir. Uygulamada erişilebilir bir voltaj aralığı ve optik kontrast önem kazanmaktadır.

Polimer malzemelerin mekanik özellikleri, monomer düzenine ve kristallığe bağlıdır. Kristallikleri yüksek konjuge polimerler, düzensiz yarı kristal polimerlere kıyasla daha iyi mekanik özelliklere sahiptir. Moleküler hareket amorf polimerlerde

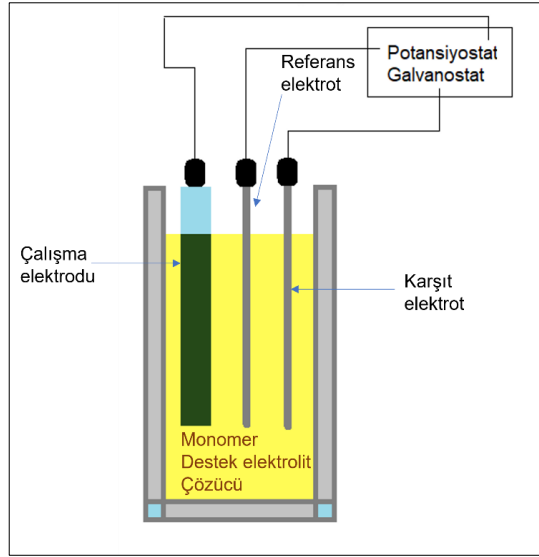
daha yüksektir ve sıcaklık T_g 'ye ulaştığında polimer camsı yapıdan kauçuksu yapıya dönüşür. İletken polimerlerin işlenebilirliği ve çözünürlüğü esas olarak yan zincirlere bağlıdır (Namsheer ve Rout 2021).

2.1.4 İletken Polimerlerin Sentezi

İletken polimerler hem kimyasal hem de elektrokimyasal yöntemle sentezlenebilir. Elektrokimya, iletken polimerlerin ortaya çıkışından itibaren karakterizasyonunda ve üretiminde önemli bir role sahiptir. Elektrokimyasal olarak aktif, elektriksel iletken polimerik sistemlerin hazırlanması, karakterize edilmesi ve uygulanması, elektrokimyasal araştırmalarda ön plandadır (Inzelt 2012).

2.1.4.1 Elektrokimyasal Yöntem

Elektrokimyasal polimerizasyon genellikle tek bölmeli bir elektrokimyasal hücrede, standart olarak üç elektrot konfigürasyonu ile gerçekleştirilir; tipik elektrokimyasal banyo, bir monomer ve uygun çözücü içinde çözülmüş bir destek elektrolitten oluşur. Elektrokimyasal polimerizasyon, uygun bir güç kaynağı kullanılarak potansiyostatik (sabit voltaj) veya galvanostatik (sabit akım) olarak gerçekleştirilebilir. İnce film elde etmek için potansiyostatik koşullar, kalın film elde etmek için galvanostatik koşullar önerilir. Elektrokimyasal polimerizasyon uygulaması için genel bir düzenek, Şekil 2.2'de verilmiştir (Gurunathan ve diğ. 1999).



Şekil 2.2: Elektrokimyasal polimerizasyon düzeneği

2.1.4.1.1 Monomer Seçimi

Düşük anodik oksidasyon potansiyeline sahip olan ve elektrofilik süstitüsyon reaksiyonuna uygun bileşikler, elektrokimyasal teknikle iletken polimerler üretebilir. Tablo 2.2’de, bazı aromatik bileşiklerin oksidasyon pik potansiyellerini vermektedir. Tabloya göre elektrokimyasal olarak polimerize edilebilir monomerlerin pik potansiyellerinin 2,1 V altında olduğu görülmektedir. Düşük pik potansiyeli, polimerizasyonda çözücünün ve elektrolitin oksidatif bozunmasından kaynaklanan problemlerin önüne geçer.

Table 2.1: Bazı heterosiklik ve aromatik monomerlere ait elektrokimyasal veriler

Monomer	Oksidasyon Potansiyeli (V)
Pirol	1,20
Bipirol	0,55
Tiyofen	2,07
Bitiyofen	1,31
Azulen	0,91
Piren	1,30
Karbazol	1,82
Fluoren	1,62
Anilin	0,71

2.1.4.1.2 Çözücü ve Destek Elektrolit Seçimi

Elektrokimyasal polimerizasyon reaksiyonu, radikal katyon ara ürünleri üzerinden ilerlediği için çözücünün ve elektrolitin nükleofilik karakteri, seçilmesine belirli kısıtlamalar getirir. Bu nedenle tercihen zayıf nükleofilik karaktere sahip aprotik çözücüler (yani asetonitril, benzonitril, vb.) kullanılır. Bununla birlikte, dimetil formamid (DMF), dimetil sülfoksit (DMSO) ve heksametil fosforamid (HMPA) gibi bazı nükleofilik aprotik çözücüler ve hidroksilik çözücüler eğer çözeltinin nükleofilliği uygun protik asit eklenerek azaltılırsa kullanılabilir.

Destek elektrolit seçimi çözünürlük, dissosiyasyon derecesi ve nükleofilik karakterine bağlıdır. R_4NX tipi kuarterner amonyum tuzları ($R = \text{Alkil, Aril radikal}$ ve $X = Cl^-, Br^-, I^-, ClO_4^-, BF_4^-, PF_6^-, CF_3SO_3^-, CH_3C_6H_4SO_3^-$) aprotik solventte çözünür ve oldukça iyi dissosiyasyon olur. Bu nedenle, bu tür tuzlar, iletken polimerlerin elektrokimyasal polimerizasyonunda destek elektrolitler olarak yaygın olarak kullanılır. Bazı lityum tuzları da aprotik çözücülerde çözünür. Sodyum ve potasyum tuzlarının çoğu aprotik çözücülerde az çözünür. Halojenürler destek elektrolit olarak kullanıldığında iyi filmler elde edilemez çünkü halojenürler oldukça nükleofiliktir ve kolayca oksidasyona uğrarlar. Hidroksit, alkoksit, siyanür, asetat ve benzoat gibi yüksek nükleofilik anyonlar iyi kalitede filmler üretmezler, bunun yerine reaksiyon hücrelerini renklendiren çözünür ürün oluştururlar (Gurunathan ve diğ. 1999).

2.1.4.1.3 Elektrot Seçimi

Standart bir üç elektrotlu sistem, tek hücreye batırılmış bir çalışma elektrotu, karşıt elektrot ve referans elektrottan oluşur. Çalışma elektrodu, polimerlerin elektrokimyasal birikimi için substrat işlevi görür. Polimerik filmler oksidatif olarak biriktirildiğinde, elektrotun aromatik monomer ile aynı anda oksitlenmemesi gerekir. Bu nedenle çalışma elektrodu olarak Pt, Au, SnO_2 substratları, ITO ve paslanmaz substratlar gibi inert elektrotlar kullanılır. Çoğunlukla Pt, Au ve Ni'den oluşan metalik bir karşıt elektrot kullanılır. Doymuş kalomel elektrot (SCE), Ag/AgCl elektrot vb. gibi bir referans elektrotlar kullanılabilir (Gurunathan ve diğ. 1999).

2.1.4.1.4 Elektrokimyasal Polimerizasyonun Önemi

Elektrokimyasal polimerizasyonun en önemli avantajı, polimerizasyon, doping ve film oluşturmanın aynı anda gerçekleşmesidir. Geleneksel yöntemde ise önce polimer sentezi yapılır, doping ve polimerin işlenmesi sonrasında yapılır. Elektrokimyasal yöntemin diğer bir avantajı ise kontrollü film oluşumudur ve film kalınlığı ayarlanabilir.

Elektrokimyasal polimerizasyonda kullanılan destek elektrolit ise iki amaca hizmet eder:

- (a) Elektrolitik banyo solüsyonunu iletken hale getirir ve
- (b) İyonlarından birinin monomer birimi ile birleşmesine izin vererek polimeri doplar (Gurunathan ve diğ. 1999).

2.1.5 İletken Polimer Film Üretim Yöntemleri

Çeşitli sensör malzemeleri ve sensör tasarımlarını ile polimer filmleri kullanıma hazır hale getirmek için birçok teknik geliştirilmiştir (Verma ve diğ. 2023).

2.1.5.1 Elektrokimyasal biriktirme

İletken polimer filmler üretmenin en etkili yöntemi elektrokimyasal biriktirmedir. Film sentezi sırasında, elektrokimyasal hücreden akan toplam yük, film kalınlığını ayarlamak için kullanılabilir. Film ayrıca özel yapıya sahip mikro elektrotlara da uygulanabilir. Birikme iletken bir substrat (elektrot) üzerinde meydana gelmelidir.

2.1.5.2 Spin kaplama

Spin kaplama, çözünür iletken polimerlerden film oluşturmak için basit bir tekniktir. Bu prosedürde, iletken polimer solüsyonu dönen bir substrat üzerine dağıtılır. Çözücü buharlaştığında ince bir kaplama oluşur. Bu işlemi tekrarlayarak

filmin kalınlığını dzenlemek mkmkndur. Cözeltnin konsantrasyonu ve substratın dönme hızı, üretilen filmin kalınlığını belirlemede iki önemli faktördür. Bu yaklaşım, iletken polimerlerin hem iletken hem de yalıtkan yüzeyler üzerine kaplanmasını sağlar.

2.1.5.3 Termal buharlaştırma

Vakum altında ısıtılan iletken polimer buharlaşarak hedef substrat üzerinde biriktirilebilir. Filmin kalınlığı buharlaşma parametreleriyle ile belirlenir.

2.1.5.4 Buhar biriktirme polimerizasyonu

Bu yöntem iki adım içerir: bir oksidan film oluşturmak ve ardından monomer buharına batırmak. Monomer film içine difüzlenir ve üzerinde polimerleşir. Bu yaklaşım sadece saf bir iletken polimer film yapmak için değil, aynı zamanda çeşitli iletken polimerlerden yapılmış kompozit filmleri kaplamak için de kullanılabilir.

2.1.5.5 Katman-katman kendiliğinden birikim

Bu teknik iki polimerik elektrolit kullanılarak alternatif bir kompozit film oluşturma tekniğidir. Substratın dönüşümlü olarak bir polimerik anyon çözeltisine ve bir polimerik katyon çözeltisine daldırılmasıyla oluşturulur. Örneğin; PANI gibi doplanmış iletken polimerler, zincirlerinde pozitif bir yüke sahiptir ve bu durum polimerik anyon biriktirmeyi mümkün kılar. Bu yöntemde tekrar sayısı film kalınlığına etki eder.

2.1.6 İletken Polimer Teknolojileri

Polimerler uzun zamandır yalıtkan olarak düşünülüyor ve yalıtkan olarak kullanılıyordu. Kısa bir dönem öncesine kadar polimerlerdeki herhangi bir elektrik iletimi, genellikle istenmeyen bir fenomen olarak görülüyordu. Polimer iletkenliğinin

elektrokimyasal sistemlerde kullanılması düşüncelerimizde paradigmatik bir değişikliğe neden oldu ve çok yeni ufuklar açıldı (Inzelt 2012).

Günümüzde iletken polimerler, antistatik malzeme üretiminde, ekranlarda ve pillerde ticari olarak kullanılmaktadır. Ek olarak, organik güneş pilleri, hayalet uçaklardaki radar emici kaplamalar, elektrokromik cihazlar, süper kapasitörler, kimyasal sensörler ve biyosensörler, elektronik devre yazıcıları, organik ışık yayan diyotlar (LED), aktüatörler, mikrodalga emici kaplamalar, esnek şeffaf ekranlar, elektromanyetik koruma gibi alanlarda kullanımı ile ilgili çalışmalar sürmektedir (Taherian 2018).

2.1.6.1 İletken Polimerlerin Optik Uygulamaları

Hem polimer hem de yarı iletken özelliklerini birleştiren yarı iletken polimerler, optoelektronik uygulamalar için potansiyel göstermektedir. Yarı iletken polimer bazlı lazer üretimi bu alanlardan biridir. İletken polimer bazlı ışık yayan diyota (LED) voltaj uygulanarak emisyon elde edilebilir. Bu alanda yarı iletken polimerlerin önemi, ayarlanabilir lazerler elde edilebilen geniş bir spektruma sahip olmalarıdır. Polimerlerin güçlü absorpsiyon katsayısı, emisyonun güçlendirilmesiyle sonuçlanır.

Bunun yanında, organik iletken polimerler elektrokromik özellik gösterir. Bu etki temel olarak voltaj etkili bir redoks reaksiyonunun sonucu olarak absorpsiyon spektrumu değiştiğinde ortaya çıkar. Sıvı kristallerle karşılaştırıldığında elektrokromik malzemeler, organik ve sulu elektrolitlerle iyi bir uyumluluğa, işleme kolaylığına, düşük voltajlı çalışmaya vb. üstünlüklere sahiptir (Bhagyaraj ve diğ. 2020).

2.1.6.2 İletken Polimerlerin Sensör Uygulamaları

Sensörler, bir sinyal dönüştürücü ile aktif bir algılama bölgesinden oluşan cihazlardır. Bu iki önemli bileşenin sensörlerdeki rolü, sinyali seçici bir bileşik

aracılığıyla veya bir reaksiyondaki değişiklikten herhangi bir amplifikasyon olmadan dönüştürmek ve iletmektir (Revin 2012).

İletken polimerler, aktif sensör elemanı veya algılama birimlerine destek görevi görebilir (Anil et al., 2023). Sensör ve analit arasındaki etkileşim, kimyasal enerji ile orantılı ve ölçülebilir elektrik, optik, manyetik enerjiye dönüştürür. Buna göre iletken polimer sensörler (i) elektrokimyasal, (ii) optik ve (iii) gravimetrik sensörler olarak sınıflandırılırlar (Kushwaha ve diğ. 2022).

İletken polimerlerin kimyasal yapıları, istenen reaktivlik, seçicilik, biyouyumluluk ve bozunma direncini elde etmek için kolayca ve önemli ölçüde ayarlanabilir. Sensör uygulamaları, çevre, tıp, tarım, iklim ve ekoloji, gıda güvenliği, ulusal güvenlik, nükleer teknoloji, havacılık ve veterinerlik vb. önemli alanlarda yer almaktadır.

2.1.6.3 İletken Polimerlerin Enerji Uygulamaları

Hafif olmaları, çevre dostu olmaları ve işlenebilirlikleri nedeniyle, polimer fotovoltaikler önemli bir araştırma alanıdır. Polimer güneş pilleri veya plastik güneş pilleri aslında organik moleküllerden yapılan yarı iletken malzemelerdir. İşlev ve çalışma prensibi olarak silikon güneş pillerine benzerler, ancak malzeme bakımından farklıdırlar. Organik fotovoltaiklerin ana yapısı, bir katot ve bir anot arasına sıkıştırılmış organik materyal bazlı aktif katmanlardır. Aktif katmanlar, elektron donörü olarak düşük iyonlaşma potansiyeline sahip malzemedan ve elektron akseptörü olarak yüksek elektron ilgisine sahip malzemedan oluşur. Ayrıca, donör malzeme, anot ile temas sağlarken, akseptör malzeme katot ile temas eder. Yüksek performanslı polimer güneş pillerinde elektron donörleri olarak konjuge polimer ve fulleren veya fulleren olmayan elektron akseptörleri ile birleştirilmiş hetero yapılar çoğunluktadır (Li G. ve diğ. 2018).

Fotokataliz, güneş enerjisi dönüşümünü gerçekleştirmek için çeşitli yeşil teknolojiler arasında umut verici bir yaklaşımdır. Gelecekteki enerji taleplerini karşılamak için, güneş enerjisi ve su kullanarak doğrudan hidrojen üretimi önemlidir. Güneş enerjisini toplamak için uygun bant boşluklarına sahip yarı iletkenler

gereklidir. İnorganik fotokatalizörlerle karşılaştırıldığında, organik fotokatalizörlerin ayarlanabilir bant boşlukları, düzenlenebilir yapıları, işlenebilirlikleri ve kaynak kolaylığı gibi avantajları vardır (Bhagyaraj ve diğ. 2020).

İletken polimerlerin diğeri bir enerji uygulaması, geri dönüşümlü doping özelliği sayesinde şarj edilebilir piller için katot malzemesi olarak kullanılmalıdır. Enerji depolamayı (psödokapasitörler) da içerebilir. Bununla birlikte, düşük kapasitansları, zayıf döngüsel kararlılıkları ve düşük mekanik kararlılıkları süper kapasitör uygulamalarında iletken polimerlerin ticari kullanımını temel olarak kısıtlamaktadır. Bu nedenle iletken polimer kapasitörler nanomalzemeler ve metal-organik iskeleti (MOF) ile kompozit olarak geliştirilmektedir (Dedek ve diğ. 2022).

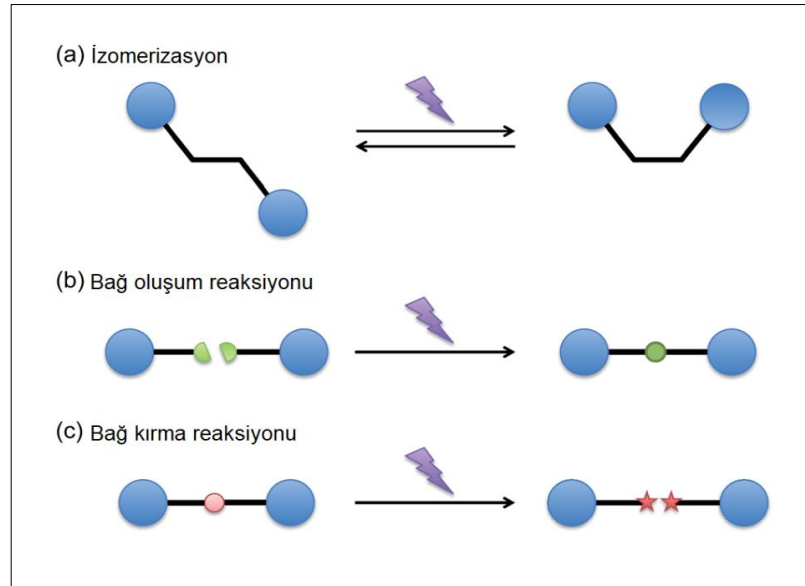
2.2 Lineer Olmayan Optik Polimerler

Lineer olmayan optik, esas olarak yüksek yoğunluklu lazer ışığının doğrusal olmayan bir ortamdan geçerken davranışını ifade eder. Lazer ışığının madde ile etkileşimi sırasında, maddenin dielektrik polarizasyonu (P), ışığın elektrik alanında doğrusal olmayan şekilde davranış gösterir. Bu fenomen, yalnızca ışık yüksek yoğunluklu bir lazer kaynağından verildiğinde gözlemlenebilir. Gelen lazer ışığı ortamın doğrusal olmamasına bağlı olarak ya yeni ışık frekansları üretir ya da malzemelerin optik özelliklerini değiştirebilir. Dolayısıyla, doğrusal olmama ortamın bir özelliğidir. Lineer olmayan optik polimerler ise, optik özellikleri lazer ışını ile değiştirilebilen polimerlerdir. Günümüzde optik telekomünikasyonda modülatör veya anahtar gibi optoelektronik cihazların üretimi için ihtiyaç duyulan malzemeler olarak kabul edilmektedir (Martin ve diğ. 2002).

2.2.1 Fotoduyarlı Polimerler

Işığa duyarlı polimerler, bir ışık uyarısına yanıt olarak özelliklerinde değişikliğe uğrarlar. Konformasyon, polarite, yük, kiralite, konjugasyon vb. farklı moleküler özellikler ışıkla düzenlenebilir. Işığa bağlı moleküler değişim, şekil, ıslanabilirlik, çözünürlük, optik özellikler, iletkenlik, adezyon vb. gibi makroskopik özelliklerini de değiştirir. Işığa duyarlı polimerler elde etmek için, ışığa duyarlı bir

fonksiyonel grubun (kromofor) polimer zincirine dahil edilmesi gerekir. Kullanılan kromofor tipine bağı olarak, yanıt tersinir veya tersinmez olabilir. Tersinir sistemlerde, malzeme özellikleri iki fotostatik durumda değişebilir ve anahtar olarak kullanılabilir. Tersinirlik, veri depolama veya yapay kaslar ve aktüatörler gibi birçok uygulamada önemlidir. Tersinir olmayan kromoforlar, esas olarak ışıkla uyarılan mikro desenlere (fotolitografi), ışıkla parçalanabilen malzemelere ve kontrollü ilaç salınımına uygulanabilirler. Geri dönüşümsüz kromoforların avantajı, iki durum arasında herhangi bir denge söz konusu olmadığı için %100 fotodönüşüm ile sonuçlanmasıdır. Bu, ilaçların etkili bir şekilde salınmasına veya bozunma uygulamasında molekül ağırlığın önemli derecede azalmasına yol açar (Xiong ve diğ. 2019).

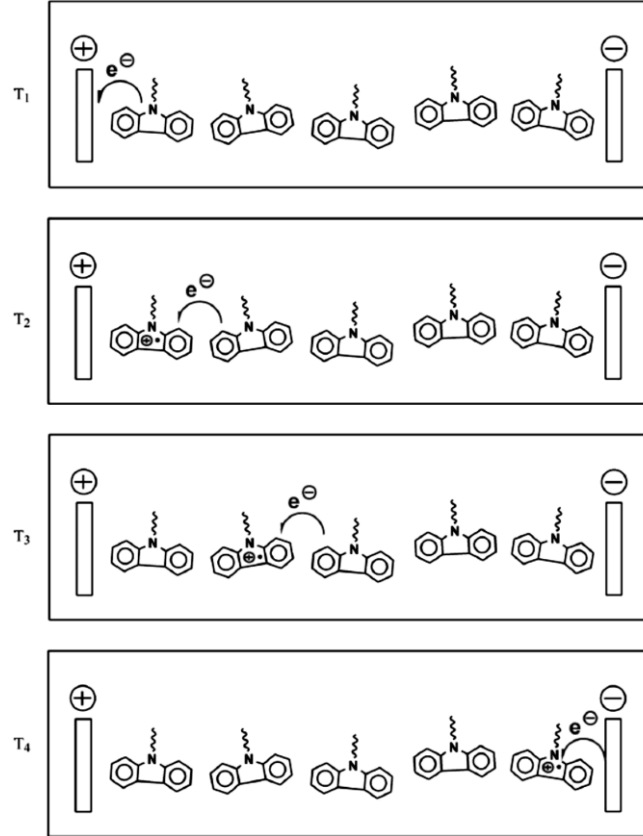


Şekil 2.3: Fotoduyarlı reaksiyon türleri

2.2.2 Fotoiletken Polimerler

Fotoiletkenlik, uygun bir fotonun soğurulmasıyla malzemenin elektriksel iletkenliğinin artırılmasını tanımlar. Elektronik cihazlarda çeşitli uygulamaları bulunmaktadır; örneğin TV setlerindeki otomatik parlaklık kontrolü devreleri, objektif kapakları, otomobil dimerleri, sokak lambası kontrolü, elektrofotografide vb. İdeal olarak, karanlıkta çok yüksek dirence sahip olan ancak uygun bir foton tarafından uyarıldığında ışık kaynaklı yük taşıyıcıları taşıyabilen herhangi bir

polimer, bir fotoresptör elemanı olarak işlev görebilir. Poli(N-vinil karbozol) veya moleküler katkılı polimerler, böyle bir fotoiletkenlik etkisi göstermiştir. Poli(N-vinil karbozol) çok çalışılmış bir foto iletken polimerdir. Aslında fotokopi makinelerinde geleneksel inorganik foto iletken yerine kullanılmıştır. Görece düşük maliyeti, geniş yüzey alanına sahip oluşu ve esnek polimer film yapma özelliği, bu malzemelerin elektrofotografide uygulanmasını açıklamaktadır (Gurunathan ve diğ. 1999).

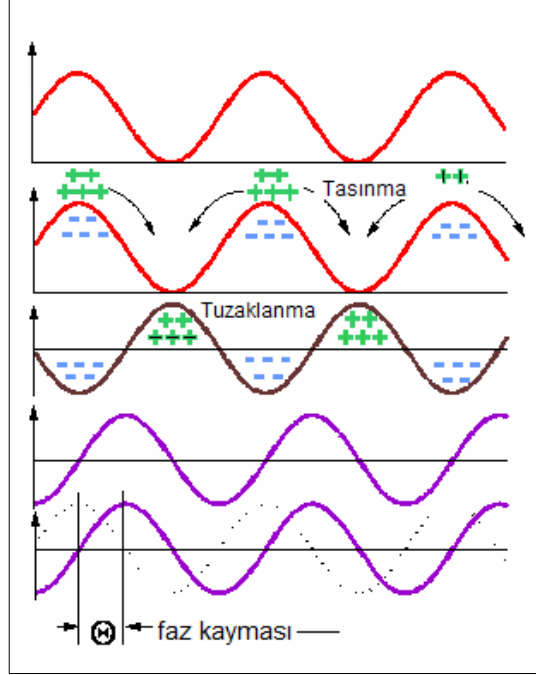


Şekil 2.4: Karbazol yan gruplarında yük taşınması

2.2.3 Fotorefraktif Polimerler

Organik fotorefraktif malzemeler, holografik depolama, gerçek zamanlı optik işleme, görüntüleme, tahribatsız test ve faz konjugasyonu dahil olmak üzere çeşitli uygulamalar için umut verici fotonik malzemeler olarak ortaya çıkmaktadır. Fotorefraktif malzemeler, düşük güçlü lazer ışınlarına maruz kaldıklarında büyük kırılma indisi değişiklikleri sergiledikleri için en hassas doğrusal olmayan optik (NLO) malzemeler arasındadır. Fotorefraktif etki, aynı anda fotoduyarlı, fotoiletken ve elektro-optik olan malzemelerde meydana gelir. Organik fotorefraktif malzemeler

arasında en çok çalışılan malzeme sınıfı kompozitlerdir. Karbazol içeren polisiloksanların da fotorefraktif kompozitler için iyi yük taşıyan polimerler olduğu görülmüştür. Yan zincirdeki doğrusal olmayan optik birimlerin yanı sıra karbazol içeren poliüretanlar ve polyesterlerin de fotorefraktif uygulamalar için yararlı olduğu bildirilmiştir (Grazulevicius ve diğ. 2003).



Şekil 2.5: Fotorefraktif hologram oluşumu

Fotorefraktivite, çeşitli farklı fenomenleri içeren çok adımlı bir süreçtir (Şekil 2.5). Bir malzeme içinde kesişen ve bir girişim deseni oluşturan iki lazer ışını düşünelim. Malzeme lazeri soğurduğunda, serbest elektron-boşluk çiftleri oluşturulur ve yük yoğunluğu, girişim yapan ışınların oluşturduğu deseni kopyalar. Foton tarafından üretilmiş bu yük taşıyıcıları malzeme boyunca taşınarak makroskobik mesafeleri aşabilir. Bu yükler malzeme üzerindeki bölgesel kusurlara takılıp, burada hapsolabilirler. Işık deseninin karanlık bölgelerinde tuzaklanan bu yükler, elektrik alan oluşturur. Bu elektrik alan bir kırılma indisi değişikliği yaratır. 3-D hologram şeklinde oluşturulan kırılma indisi değişikliği üzerine okuyucu ışın tutulduğunda faz ızgaraları oluşturabilir. Fotorefraktif malzemede ışığın girişimiyle bir indis ızgarasının oluşturulması, optik bilginin gerçek zamanlı olarak kodlanmasına, saklanmasına ve geri alınmasına izin verir (Tay ve Peyghambarian 2005).

2.3 Polikarbazol

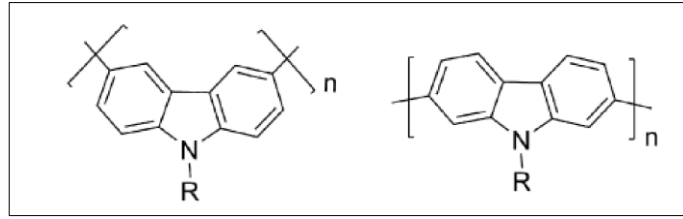
Karbazol (Cz) bir pirol halkasının iki yanında bitişik birer benzen halkasından oluşan aromatik heterosiklik bir moleküldür. Polikarbazol (PCz) ve türevlerinin, yük taşıyıcılarının pozitif yük taşıma özelliği nedeniyle elektroaktif ve fotoaktif özellikler sergiledikleri bilinmektedir. Karbazol bazlı bileşikler, aşağıdaki nedenlerden dolayı foto iletkenler veya iletken malzemeler olarak ilgi çekmektedir:

- Karbazol grupları kolayca ve görece kararlı radikal katyonlar (boşluklar) oluşturur;
- Karbazol içeren bazı bileşikler, yüksek yük taşıyıcı hareketliliğine sahiptir;
- Yapısındaki azot atomu kolayca fonksiyonelleştirilebilir;
- Karbazol içeren bileşikler, yüksek termal ve fotokimyasal stabilite gösterir;
- 9H-karbazol, kömür katranı damıtmasından kolayca elde edilebilen ucuz bir ham maddedir (Grazulevicius ve diğ. 2003).

Polikarbazol poli(3,6-karbazol) ve poli(2,7-karbazol) olmak üzere iki şekilde sentezlenebilir. Karbazolün elektrofilik süstitüsüyonu 2,7 konumlarından ziyade 3,6 konumlarında gerçekleşir. 3,6 pozisyonlarındaki yüksek reaktivite nedeniyle, poli(3,6-karbazol)'ler ve türevleri, karbazol grubunun N-Bromo süksinimit (NBS) ile doğrudan brominasyonu ile sonuçlanan 9H-karbazolden kolayca sentezlenebilir. 2,7 karbazol içeren monomerlerin hazırlanması, 3,6 karbazol bazlı türevler ile karşılaştırıldığında o kadar kolay değildir. Çünkü elektrofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonu, bu konumların doğrudan fonksiyonelleşmesini kısıtlar. Elektrokimyasal yöntemle ise aktif olan 2,7 ve 3,6 pozisyonları her iki tür de sentezlenebilir. Ancak poli(2,7-karbazol), rijit sert yapısına atfedilen bu pozisyonu sterik olarak engeller (Nayana ve Kandasubramanian 2020).

Bu iki polikarbazol arasında sentez yöntemleri dışında temel fark, bant aralığı ve etkin konjugasyon uzunluğudur. Poli(3,6-karbazol), bükülmüş omurga içindeki zayıf konjugasyon ve daha geniş bant aralığına sahiptir. Ayrıca yüksek molekül ağırlıkları elde etmenin zorlukları nedeniyle organik elektronikteki uygulamaları sınırlıdır. Buna rağmen, 3,6-karbazol bazlı polimerler, geniş bant boşlukları ve iyi pozitif yük taşıma yeteneklerinden dolayı hala mavi ışık yayıcılar ve platform malzemeler olarak kullanılmaktadır (Guo ve diğ. 2013). Poli(2,7-karbazol), daha

uzun konjugasyon ve daha düşük bant aralığına sahiptir. Sentezindeki zorluklara rağmen elektronik uygulamalarda avantajlıdır (Nayana ve Kandasubramanian 2020).



Şekil 2.6: Poli(3,6-karbazol) ve poli(2,7-karbazol) yapıları

İyi çevresel kararlılık, fotoiletkenlik ve elektrokromik özelliklerin avantajlarına sahip PCz'ler, elektrolüminesans uygulamalar, ışık yayan diyotlar, elektrokromik ekranlar, organik transistörler, şarj edilebilir piller vb. uygulama alanları mevcuttur. Bununla birlikte, görece düşük elektrik iletkenliği, uygulamalarını sınırlayabilir. Ayrıca, katkısız PCz'nin filmlerini elde etmek zordur. Karbazol ve türevleri, ultraviyole (UV) spektral bölgesinde güçlü absorpsiyon ve mavi ışık emisyonu olan prototipik katyonik yük (boşluk) taşıyan moleküllerdir (Ates ve Sarac 2009).

Polikarbazol söz konusu olduğunda, π - π etkileşimleri gibi moleküller arası etkileşimlere yol açan moleküler yapıdaki son derece polarize özelliğinden dolayı olumlu termoelektrik performans da beklenmektedir. Bazı polikarbazol türevleri genellikle yüksek bir Seebeck katsayısı sergiler. Karbazol türevleri incelendiğinde, poli(2,7-karbazol) üzerindeki yük lokalizasyonunun, polimerik omurga üzerindeki azotun oksidasyon reaksiyonu sayesinde gerçekleştiği gözlenmiştir. Bu nedenle, Seebeck voltajları oluşturmak için uygundur, ancak iletkenlik üzerinde ters bir etkiye yol açabilir (Nayana ve Kandasubramanian 2020).

Daha önce poli(N-süstitüe karbazol)lerin nötr olduğunda renksiz, doymuş kalomel elektrota karşı uygulanan 0,7 V potansiyelde yeşil ve 1,0 V potansiyelde mavi olduğunu gösterilmiştir. Anodik olarak elektropolimerize edilmiş N-etilkarbazollere yönelik çalışmalar, aprotik çözücülerde gerçekleştirilmiştir ve kısa oligomerlerin oluşumuna yol açmıştır. Ayrıca, karbazolün doğrudan polimerleştirilmesinin dezavantajları, oksidasyon için yüksek bir potansiyelin gerekli olması ve polimerizasyonun oldukça yavaş ilerlemesidir (Ates ve Sarac 2009).

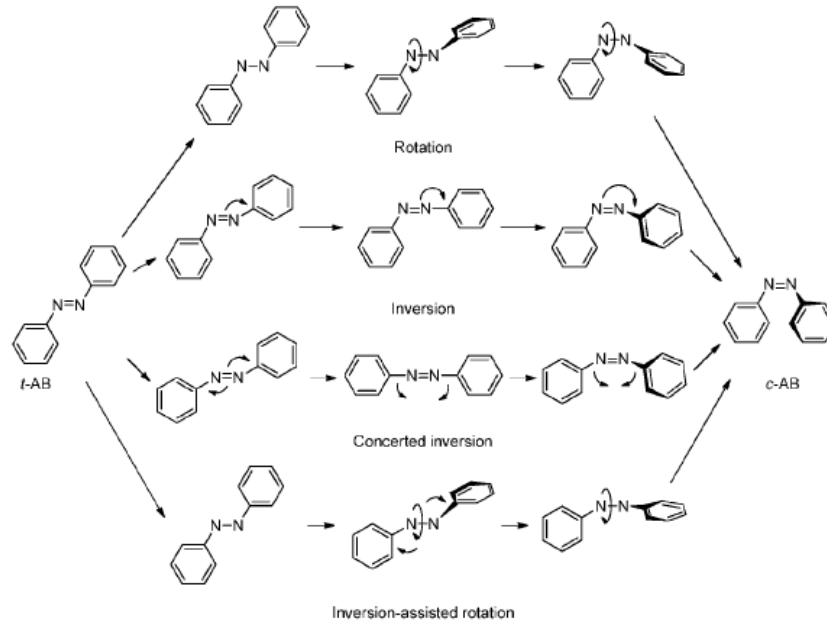
3. AZOBENZEN

Azobenzen, aralarındaki bir azo gurubu ile (-N=N-) iki fenil halkasından oluşan aromatik bir moleküldür. Geniş bir bileşik sınıfı olan azobenzenler aromatik halkalara farklı grupların katılmasıyla elde edilirler. Bu kromofor sınıfı, sayısız spektroskopik ve fotofiziksel özelliği paylaşmaktadır. Konjuge sistem, spektrumun UV ve/veya görünür bölgesinde güçlü elektronik absorpsiyona neden olur. Azo moleküller aynı zamanda sert ve anizotropiktir. Bu da onları uygun koşullar altında ideal sıvı kristal mezojenleri haline getirir. Hem küçük molekülü hem de polimerik azobenzenler sıvı kristal faz sergileyebilirler. Tüm azobenzenlerin en özel ortak davranışı, absorpsiyon bandı içinde bir fotonun absorpsiyonu sonucu meydana gelen oldukça verimli ve tersinir fotoizomerizasyonudur (Yager ve Barrett 2008).

Azobenzen molekülünün cis ve trans durumları arasındaki tersinir izomerizasyonu ile konformasyonel geometrisi, hacmi ve dipol momentini değiştirir. Moleküler düzeydeki bu değişim, azobenzen içeren malzemelerin makroskobik özelliklerinin de ışığa duyarlı bir şekilde değişmesine neden olur. Bu özellik azobenzen içeren malzemelerin, polarite, çözünürlük, erime noktası, camsı geçiş sıcaklığı (T_g), viskozite, morfoloji, mekanik özellikler vb. gibi çeşitli özelliklerinin foto-kontrolüne imkan verir. Ayrıca malzemenin doğasına bağlı olarak anizotropi, lineer olmayan optik yanıt, sıvı kristal ağların foton duyarlı hizalanması, mekanik fotoaktüasyon gibi fiziksel fenomenler gözlenebilir. Bu ışığa duyarlı özellikler ve mekanizmalar hem bilimsel merak hem de gerçek uygulamalar için geniş çapta araştırılmaktadır. Azobenzen içeren malzemelerin, veri depolama, fotofarmakoloji, lithografi, fotonik, aktüatör ve solar-termal enerji depolama alanlarında uygulamaları bulunmaktadır (Salvatore ve diğ. 2020; Sekkat ve Knoll 2002; Sun ve diğ. 2019; Z Zhang ve diğ. 2022).

3.1 Trans-Azobenzenin Fotoizomerizasyonu

Azo-materyallerin kendine özgü ilginç fiziksel özelliklerinin çoğu, yapılarındaki azobenzen birimlerinin fotoizomerizasyonundan kaynaklanır. Şimdiye kadar, azobenzen fotoizomerizasyonu için inversiyon, rotasyon, uyumlu inversiyon ve inversiyon destekli rotasyon dahil olmak üzere dört mekanizma önerilmiştir (Dong ve diğ. 2018).

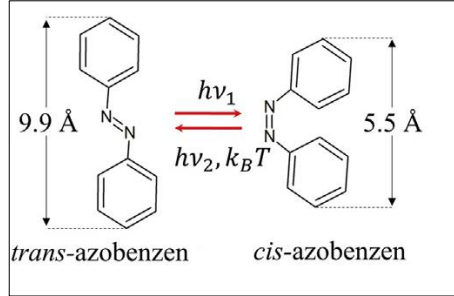


Şekil 3.1: Azobenzenin fotoizomerizasyonu için önerilen farklı mekanizmalar

Uyumlu inversiyonda aktifleşmiş kompleksin net dipol momenti yoktur, diğer mekanizmalarda ise polar aktifleşmiş kompleks oluşur. Dört tür aktifleşmiş kompleksin de gevşemesi ile trans ya da cis izomer oluşabilir. Bu nedenle tüm mekanizmalar her iki izomeri de içeren fotostatik duruma neden olur (B Zhang ve diğ. 2022).

Temel durumdaki azobenzen molekülü, foton enerjisini absorplar (tipik olarak 300-400 nm aralığında) ve uyarılmış bir ara hale dönüşür. Uyarılmış azobenzen çok kararsızdır ve birkaç pikosaniye içinde konformasyonel bir değişikliğe uğrar. Kararsız azobenzenlerin çoğu cis izomerine dönüşürken, az sayıda molekül orijinal kararlı trans-izomere dönüşebilir. Yarı kararlı halde (cis formu) enerji, kimyasal bağlarda depolanır. Azobenzen moleküllerinde depolanan bu enerjinin eldesi için, enerji bariyerinin (E_a) aşılması sağlamak amacıyla genellikle ısı

veya görünür ışık (400–500 nm) gibi harici bir tetikleyici uygulanır. Depolanan güneş enerjisi daha sonra ısı şeklinde salınır ve molekül orijinal formuna geri döner (Dong ve diğ. 2018).



Şekil 3.2: Azobenzen molekülünün tersinir izomerizasyonu ve izomerlerin yapısal konformasyonları

Trans azobenzen izomeri, neredeyse düzlemsel bir yapı ile karakterize edilir, iki benzen halkası arasındaki dihedral açı 0° civarındadır ve dipol momentini 0 debye'dir. Cis azobenzen izomeri, 60° civarındaki dihedral açı ile düzlemsel olmayan bir yapı gösterir ve dipol momentini 3 debye'dir. İzomerizasyon reaksiyonuyla dipol momentinde önemli bir değişim gerçekleşir (Isac et al., 2020). Ayrıca, aromatik halkaların para pozisyonundaki karbonları arasındaki mesafe trans izomerde 9,9 Å iken, cis izomerde 5,5 Å'ye düşer. Fotoizomerizasyon reaksiyonu yaklaşık 30 nm^3 'lük bir serbest hacim gerektirirken, bu iki izomer işgal ettikleri hacim açısından da farklılık gösterir (Salvatore ve diğ. 2020).

3.2 Cis-Azobenzenin Termal İzomerizasyonu

Termal cis-trans izomerizasyonu, çözelti içinde 95 kJ mol^{-1} ve eriyik içinde 105 kJ mol^{-1} aktivasyon bariyerine sahiptir. Oda sıcaklığında çözücüde cis-azobenzen'nin yarı ömrü 2 gündür. Asitler izomerizasyon sürecini hızlandırır. Aktivasyon enerjisi bariyeri, kristal halde önemli ölçüde yüksektir ($E_a=233 \text{ kJ mol}^{-1}$). Termal izomerizasyon için olası mekanizmalar olarak rotasyon ve inversiyon önerilmiştir. Araştırmalar, fenil halkalarındaki süstitüentlerin ve ortamın, mekanizmayı belirlediğini göstermektedir. Süstitüe edilmemiş veya nötr süstitüentler ve sterik olarak engellenen azobenzenlerin cis→trans termal izomerizasyonu inversiyon mekanizması ile yürür. İtme-çekme etkisi yaratan gruplar içeren azobenzenin reaksiyon mekanizması ise apolar çözücülerde inversiyon

ağırlıklı iken, polar çözücülerde rotasyon ağırlıklı yürümektedir. Polar çözen, rotasyonu destekleyerek aktivasyon enerjisini düşürebilir. Tipik olarak rotasyonu engelleyen viskoz çözücüler ve hacimli sübstituentler termal izomerizasyon hızları üzerinde önemli bir etki göstermez (Bandara ve Burdette 2012; B Zhang ve diğ. 2022).

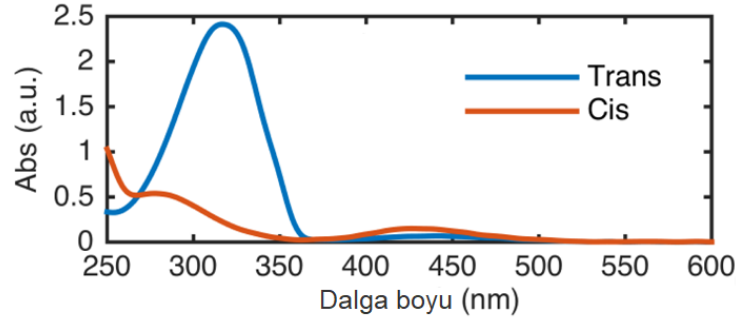
3.3 Kuantum Verimini Etkileyen Etmenler

Uyarılma dalga boyu, çözücünün polaritesi, çözücünün viskozitesi ve sıcaklık kuantum verimini etkiler. Uyarılma dalga boyu hem cis→trans, hem de trans→cis izomerizasyonu etkiler. Uyarılma enerjisinin artmasıyla kuantum verimi azalır. Viskozite ve polarite, izomerizasyon mekanizmasını etkileyebilir. Viskoz olmayan polar solventler rotasyonu, viskoz apolar solventler ise inversiyonu destekler. Viskoziteye veya polariteye bağlı kuantum verimi değişmiyorsa, rotasyon mekanizmasının izomerizasyonda rol oynamadığı söylenebilir. Katı bir matris gömüldüğünde ise, izomerizasyon kuantum verimi önemli ölçüde azalır, ancak uyarılma dalga boyu ile arasındaki korelasyon devam eder. Sıcaklığın, trans-cis izomerizasyonun kuantum verimi üzerinde önemli bir etkisi yoktur; bununla birlikte, cis-trans izomerizasyon kuantum verimi, sıcaklıkla birlikte önemli ölçüde azalır. Kuantum verimi, yaklaşık 110 K'de sıfıra yaklaşır, bu da termal titreşimlere güçlü bir şekilde bağlı olduğunu gösterir (Bandara ve Burdette 2012).

3.4 Azobenzenin Spektroskopik Özellikleri ve Sınıflandırılması

Azobenzenler, üç spektroskopik sınıfa ayrılabilir: Sübstitüe edilmemiş azobenzen tipi moleküller; orto- veya para pozisyonunda elektron verici bir grup bulunan aminoazobenzen tipi moleküller; 4 ve 4' konumlarında elektron veren ve elektron çeken gruplar (amino ve nitro grubu gibi) bulunan psödo-stilbenler. Güçlü absorpsiyon spektrumları, bu bileşiklerin belirgin renklerde görünmesine yol açar: sırasıyla azobenzenler, aminoazobenzenler ve psödo-stilbenler için sarı, turuncu ve kırmızı görünümüdür (Yager ve Barrett 2008).

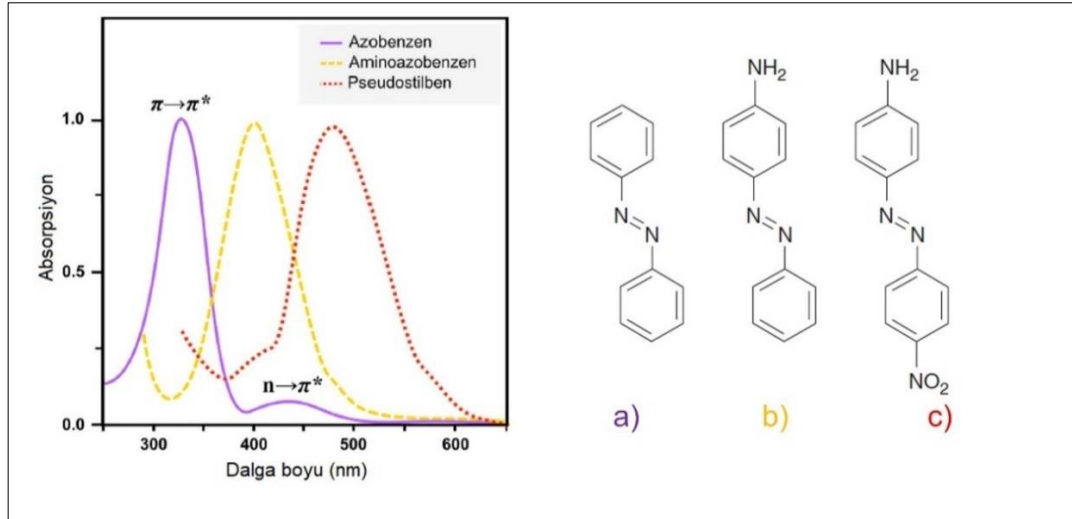
Trans-azobenzen absorpsiyon spektrumu, UV görünür bölgede iyi ayrılmış iki banttandır (Şekil 3.3). UV bölgedeki güçlü bant ($\lambda_{\max}= 320$ nm), simetri izinli $\pi-\pi^*$ geçişinden kaynaklanır. Görünür bölgedeki çok daha zayıf bant ($\lambda_{\max}=450$ nm) simetri yasaklı $n-\pi^*$ geçişine karşılık gelir. Cis-azobenzenin ($\lambda_{\max}= 270$ nm) $\pi-\pi^*$ geçişleri daha zayıftır, ancak $n-\pi^*$ geçişi ($\lambda_{\max} 450$ nm) trans azobenzenden daha güçlü soğurur (Bandara ve Burdette 2012).



Şekil 3.3: Kloroformda çözülmüş saf azobenzenin optik absorpsiyon spektrumu

Trans-azobenzenin 313 nm veya 436 nm radyasyonla sürekli ışınlanması, sırasıyla ~%20 veya ~%90 trans-azobenzenden oluşan bir fotostatik durumla sonuçlanır. Kuantum verimleri ($\Phi_{\text{trans-cis}}$ ve $\Phi_{\text{cis-trans}}$) izomerizasyon için farklı mekanizmaları olduğu için aynı değildir (Bandara ve Burdette 2012).

Substitue edilmemiş azobenzende, $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait iki absorpsiyon bandı, trans ve cis izomerler arasında büyük bir spektral fark oluşturacak şekilde birbiriyle çok az örtüşür. Amino-azobenzen gibi bir elektron verici grup içeren azobenzenlerde, $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçiş bantlarının önemli ölçüde örtüşür. Bu nedenle, bu azobenzen sınıfı için trans ve cis izomer arasındaki UV-Vis spektrumlarında önemli bir fark gözlemlenemez. Psödostilben sınıfı azobenzenlerde ise, $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçiş bantları, çakışır. Elektron verici ve elektron alıcı gruplar sırasıyla 4- ve 4'- pozisyonlarında bulunduğu anda, molekülün dipol momentinde bir artış meydana gelir. Bu etki, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş bandında kırmızıya kaymaya neden olur ve zayıf $n \rightarrow \pi^*$ geçiş bandıyla örtüşür (Cuétara-Guadarrama ve diğ. 2021).



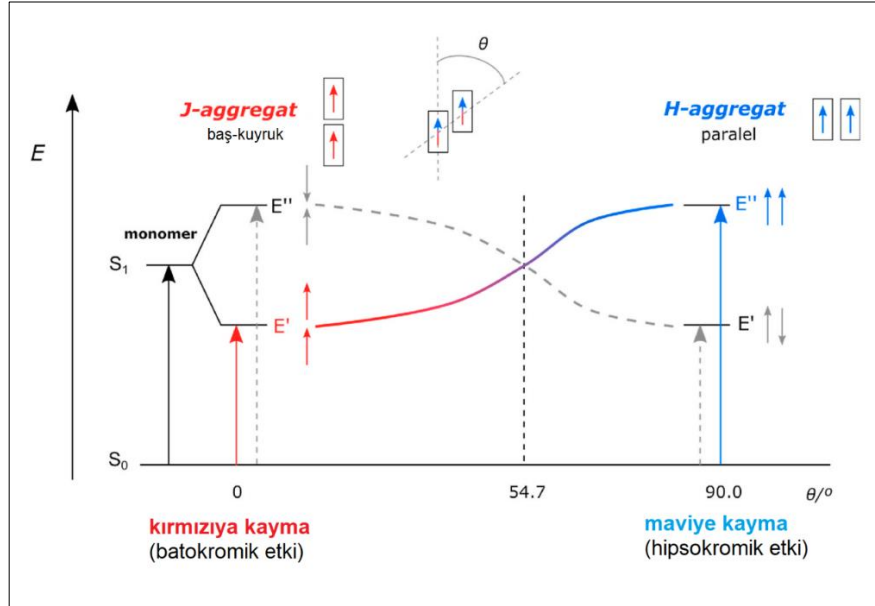
Şekil 3.4: Farklı azobenzen türlerinin tipik absorpsiyon spektrumları

Birinci sınıf, fonksiyonelleştirilmemiş azobenzen ve fenil halkalarında alkil, aril, halojenür, karbonil, amid, nitril, ester ve karboksilik asit grupları taşıyan azobenzenleri içerir. Bu sınıfın Z formunun oda şartlarında çözücü içerisindeki yarılanma ömrü saatler ile günler arasında değişmektedir. İkinci sınıf; aminoazobenzen türü ise amino, hidroksi ve alkoksi grupları içeren azobenzenlerdir. Bu grup daha hızlı termal izomerizasyona uğrar ve yarılanma ömrü dakikalar ile saniyeler arasında değişir. Pseudo-stilben türü üçüncü sınıf azobenzenler ise elektron donörü ve akseptörü grupları içerirken, yarılanma ömrü saniyeler ile milisaniyeler arasında değişir (Baroncini ve diğ. 2019).

3.5 Azobenzenin Agregasyon Özelliği

Azobenzenler gibi organik boyalar, yüksek konsantrasyonlu çözeltide veya katı halde bulunduğunda, aralarında agregat oluştururlar. Dimerleşme oluştuğunda monomerin uyarılma enerji seviyesi bölünür. Dipoller arası açı ve oryantasyona göre farklı agregat türleri gözlenir. Agregatlaşma baş-kuyruk arasındaysa, yani dipoller arası açı $54,7^\circ$ kritik açının altındaysa, moleküller J-tipi agregat oluşturmuştur. İzin verilen geçiş, uyarılmış hal enerjisi seviyesinde bir azalma ile batokromik spektral kayma gözlenir. Tersine, H-tipi agregat oluşumunda, dipoller arasında $54,7^\circ$ 'den daha yüksek bir açı değeri ile paralel bir yüz yüze düzenlenme gerçekleşir. Bu durumda paralel olmayan düzenleme yasaklanmıştır ve enerji seviyesi daha yüksek

olmasına rağmen paralel düzenleme tercih edilir. Bu nedenle, H-agregatları hipsokromik spektral kayma gösterir. Polimerlerde hem zincirler arası hem de zincir içi etkilerle her iki agregat da aynı anda bulunabilir. Bu durum absorpsiyon bandının genişlemesine yol açar (Spano ve Silva 2014).



Şekil 3.5: H-agregat ve J-agregatların enerji seviyelerinin şematik gösterimi

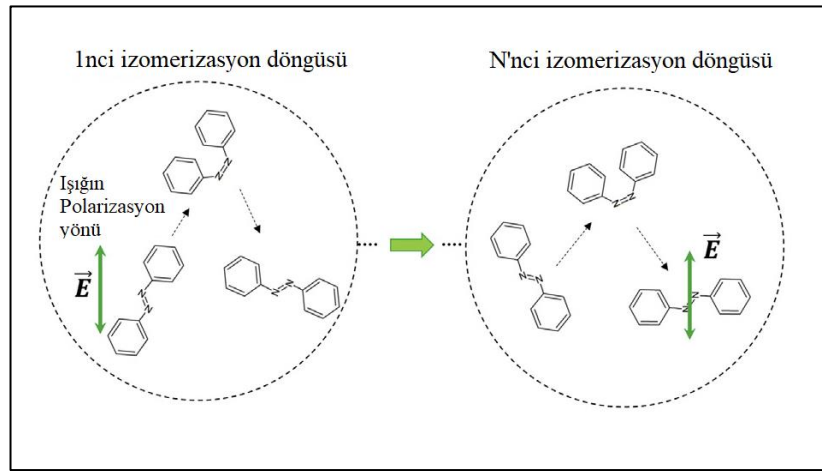
Agregasyon fenomeninin incelenmesi, malzeme tasarımı için öneme sahiptir. H-agregat oluşumunun avantajları minimum ışın kaynaklı bozunma ve hızlı yük transferidir. Bu karşılık J-agregat oluşumu, malzemelerde yüksek iletkenlik ve yoğun emisyon özelliklerine neden olur. J-agregatları sunan malzemelerde OLED için olduğu kadar fotovoltaik uygulama için de daha iyi performans gözlenir (Hestand ve Spano 2017).

Solar termal enerji depolama alanındaki uygulamalarda, H-agregat enerji yoğunluğunu artırırken, J-agregat enerji yoğunluğunu düşürücü etki yapması beklenebilir.

3.6 Azobenzenin Fotooryantasyonu

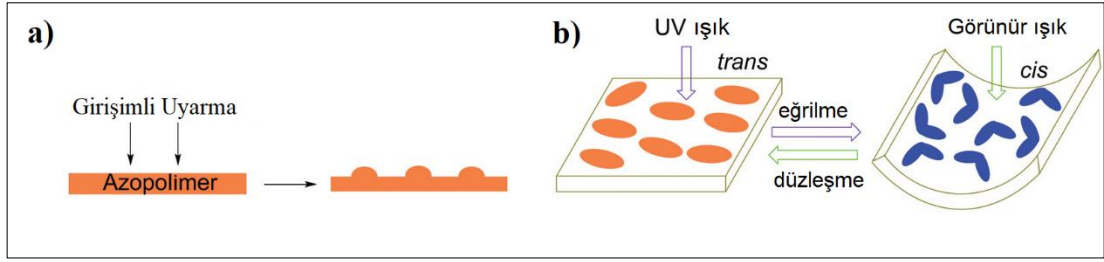
Psödostilben türü azobenzenlerin, cis ve trans azobenzen izomerlerinin spektrumları çakışmaktadır. Ayrıca cis izomeri, milisaniye ile saniyeler arasında bir yarı ömre sahiptir. Sonuç olarak, cis izomeri oluşuktan hemen sonra cis'ten transa

ters izomerizasyon gerçekleşir. Ayrıca, iki izomer moleküler yapılarında ve hacimlerinde önemli farklılıklar gösterdiğinden, azobenzenin fotoizomerizasyonu moleküler düzeyde harekete yol açar. Bir psödostilben azo boyar polarize bir ışın tarafından uyarıldığında, dipol momenti ışına dik olmayan moleküller, fotoizomerizasyon sırasında moleküler hareket gösterir. Dipol momenti bu ışına dik olan moleküller ise hareket etmezler. Bu moleküler hareket, en sonunda moleküler dipollerin çoğunun polarize ışına göre dikey olarak hizalanmasına yol açar. Polarize ışın yoluyla fotoizomerizasyon işlemi anizotropik bir olgudur ve bu etki Weigert etkisi olarak bilinir (Cuétara-Guadarrama ve diğ. 2021).



Şekil 3.6: Doğrusal polarize ışıkla ışınlanmış azo-moleküllerin rastgele foto hizalama sürecinin şematik gösterimi

Fotoizomerizasyon ile indüklenen moleküler seviyede harekete ek olarak, oldukça organize yapılar için makroskopik seviyede bir düzenleme gözlemlenebilir. Azobenzen birimleri polimer gibi bir dizinin parçası olduğunda, fotoizomerizasyon yığın olarak gerçekleşir, bu da tüm makromoleküler malzemenin yeniden oryantasyonuna ve polimerik zincirlerin göçüne yol açar (Şekil 3.7a). Farklı türlerde yüzeysel foto desenleme ile elde edilen yüksek düzeyde yapılandırılmış yüzeyler, fotonik, nanoimprint litografi ve yüzey mühendisliği alanlarında uygulama bulacaktır. Özellikle optik anahtarlar, kırınımlı optik elemanlar, dalga kılavuzu kanalları ve holografik veri depolama bu fenomene dayalı olarak geliştirilmiştir (Cuétara-Guadarrama ve diğ. 2021).



Şekil 3.7: Azopolimerlerde a) nano ölçekli yüzey desenleme ve b) fotoaktüatör mekanizması

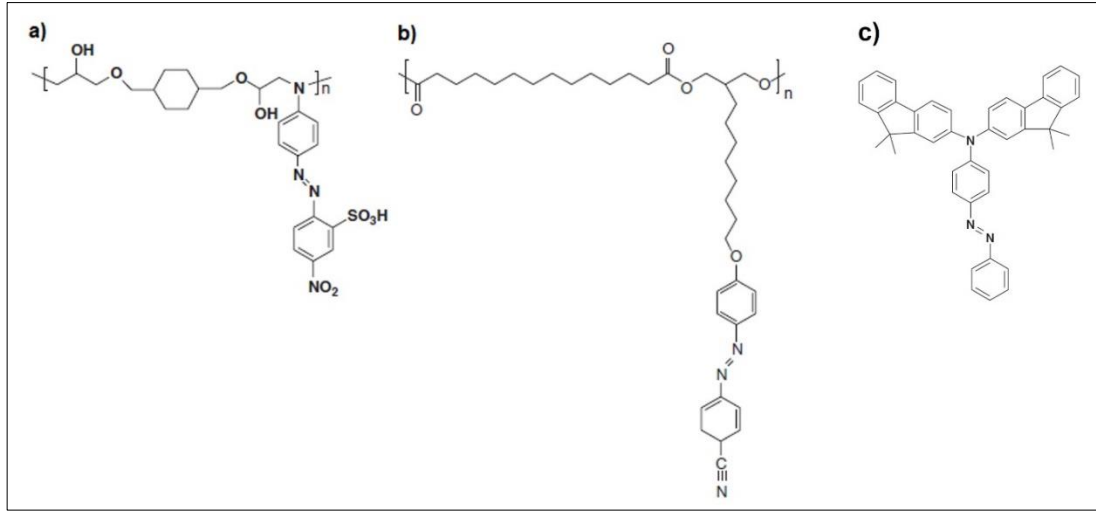
Azo moleküler fotohareket, sadece nano ölçekli yüzey modellemesine değil, aynı zamanda daha büyük ölçekli fotomekanik hareketlere de yol açar. Makroskopik substratsız bir azo-polimer sıvı kristal filmin polarize ışın uygulanmasına yanıt olarak bükülmesine ve doğrulmasına neden olabileceği gösterildi (Şekil 3.7b). Bu etki, ışın ile doğrudan etkileşen yüzeyin büzülmesinden dolayı meydana gelir ve buna bağlı olarak filmde daha derinde daha az büzülme olur (burada ışık yoğunluğu azalır). Eğilme yönü, etkinin yönlü kontrolünü sağlayan polarizasyon yönü ile kontrol edilebilir. Işıkla genişleme ve büzülmeyi kontrol etme yeteneği, fotoaktüatörler oluşturmak için kullanılabilir (Mahimwalla ve diğ. 2012).

3.7 Azobenzen İçeren Sistemler

Azobenzenler sert bileşiklerdir ve çeşitli malzemelere dahil edilmeye uygundur. Azo kromoforları polimer matriksi içerisine katılabilir veya polimer zincirine kovalent olarak bağlanabilir. Polimer filmler, azo malzemelerin incelenmesi ve kullanışlı fotofonksiyonel cihazların geliştirilmesi için oldukça uygundur. Bir matrikse kromoforların katılınması ile ortaya çıkan filmler genellikle faz ayrımı ve mikro kristallenme gibi kararsızlıklar sergiler. Bu durum, matriksteki azo kromoforlarının hareketliliği ve azo birimlerinin agregat oluşturma eğiliminden kaynaklanır. Azo birimlerinin, polimer matriksine kovalent olarak bağlanması ile daha kaliteli filmler elde edilir. Azopolimerler, polimerlerin kararlılığı ve işlenebilirliği ile azo gruplarının benzersiz fotoduyarlı davranışını birleştirir.

Azopolimerler, ana zincir ve yan zincirde sentezlenebilirler. Sentez, azo-fonksiyonel monomerlerin doğrudan polimerleştirilmesi veya uygun yan grubu

(genellikle bir fenil) olan bir polimerin sonradan fonksiyonelleştirilmesi ile gerçekleştirilebilir.



Şekil 3.8: Farklı Azo-malzeme sistemleri a) amorf, b) sıvı kristal c) dendrimer

Azobenzen sistemlerine örnek olarak Şekil 3.8’de amorf, sıvı kristal ve moleküler cam yapıları gösterilmiştir. Hem amorf hem de sıvı kristal (LC) sistemler kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Bununla birlikte, LC faz düzeni, ışıkla tersine çevrilebilir. Azobenzenin cis formu zayıf bir LC mezोजen olduğundan, trans-azo örneğinin ışınlanması, düzenli LC durumundan izotropik faza geçişine neden olacaktır. Bu etki, küçük bir oranda azo kromofor içeriği bile, LC faz geçişlerinin hızlı izotermal kontrolünü sağlayabilir. Işık uyarısı üzerine faz değiştiren fonksiyonel malzemeler için çeşitli uygulamalara (mikroakışkanlar gibi) imkan verir.

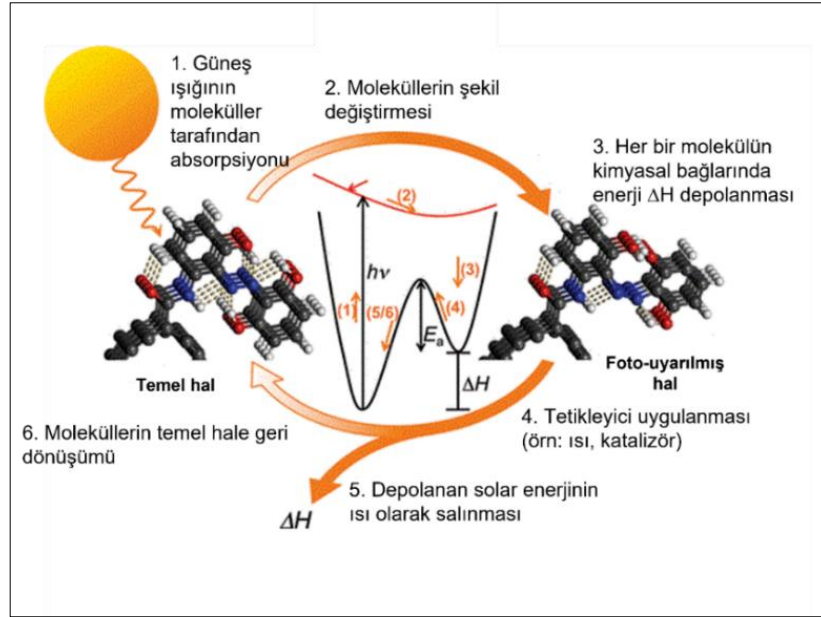
Azobenzen dendrimerler ve moleküler camlar üzerinde de önemli araştırmalar yapılmıştır (Şekil 3.8c). Yapısı gereği bu tek dağılımlı (monodispers) malzemeler, amorf lineer polimerlerin kullanışlı özelliklerinden ödün vermeden yüksek stabilite, mükemmel örnek homojenliği ve mükemmel uzamsal kontrol (örneğin litografi gibi) imkanlar sunar. Dendrimerlerin benzersiz yapısı, azobenzenin fotokimyasından yararlanmak için kullanılabilir. Örneğin, çevresinde ışık toplayan gruplardan oluşan dendrimer yapısı, bir anten görevi görebilir ve molekül içi enerji transferi yoluyla dendrimer merkezine enerji sağlar. Böylece, azo merkezli bir dendrimer, doğal soğurma bandının dışında bir dalga boyu kullanılarak fotoizomerize edilebilir (Yager ve Barrett 2008).

4. SOLAR TERMAL ENERJİ

Güneş enerjisinin depolanması ve yararlı enerji biçimlerine dönüştürülmesi, modern kimyanın en önemli konularından biridir. Güneş enerjisinin dönüşümüne yönelik çok sayıda çalışma yapılmıştır; yapay fotosentez, fotokatalitik ve fotovoltajik uygulamalar vb. Bir başka önemli araştırma konusu ise, güneş enerjisinin, yarı kararlı fotoizomerlerin kimyasal bağ enerjisine dönüştürülerek depolandığı solar-termal yakıtlardır (Masutani ve diğ. 2014).

Foto duyarlı bileşikler kullanılarak geliştirilen solar-termal yakıtlar (STF), hem enerji dönüşümü ve hem de depolanmasında kullanımı için benzersiz bir stratejidir (Masutani ve diğ. 2014). Bu yöntemin en önemli avantajları yenilenebilir olması, emisyon üretmemesi ve yakıtların sıvı veya toz halde kolayca taşınabilir olmasıdır.

Solar-termal döngünün her bir aşaması Şekil 4.1’de gösterilmiştir. Işığın $h\nu$ enerjisinin soğurulması ile fotoaktif bir yakıt molekülü, daha yüksek enerjili yarı kararlı hale doğru konformasyonel bir değişime uğrar ve böylece ΔH enerjisini depolar. Depolanan enerjiyi elde etmek üzere, termal bariyeri (E_a) aşmak için gerekli enerjiyi sağlayan harici bir tetikleyici (ısı, ışık, voltaj vb.) uygulanır. Depolanan enerji ısı olarak salınırken, fotoaktif molekül kararlı haline geri döner. Deşarj olan yakıt daha sonra ışığa maruz bırakılarak yeniden şarj edilebilir; prensipte, tüm işlem sonsuza kadar tekrarlanabilir (Kolpak ve Grossman 2011).



Şekil 4.1: Solar-termal dönüşüm ve depolama mekanizmasının şematik gösterimi

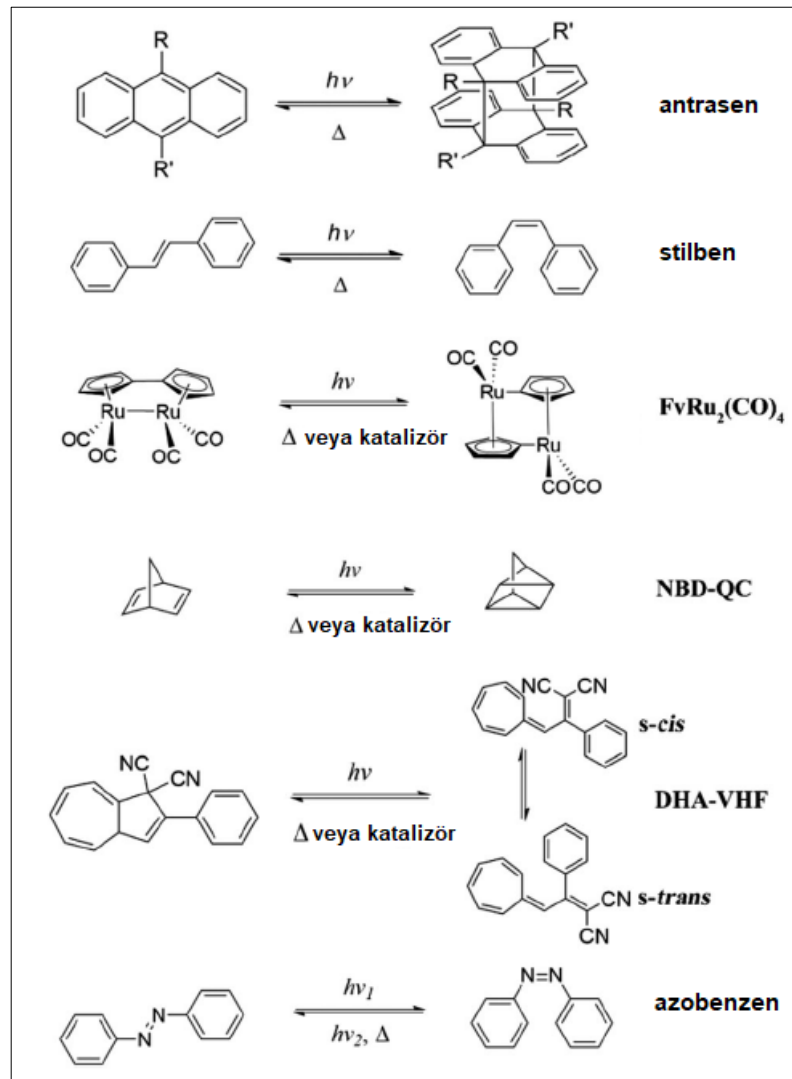
4.1 Solar Termal Yakıtlar

STF'ler güneş enerjisini fotokromizm olarak bilinen bir fotokimyasal dönüşüm süreciyle depolar. STF fikri ilk olarak 1909'da Weigert tarafından antrasen fotodimerizasyonunun yakıt potansiyelinin görülmesinden sonra önerilmiştir. 1970'lerden itibaren STF'lere olan ilgi artmış, özellikle norbornadien-kuadrisiklan (NBD-KS) ve antrasen-diantrasen, bu amaçla kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Güneş enerjisinin bu moleküllerde depolanması ve geri kazanılması deneysel olarak gösterilmiş olsa da yakıtın yalnızca birkaç enerji döngüsünden sonra yeniden kullanılamayacak şekilde bozunması nedeniyle, solar uygulamasının genellikle pratik olarak mümkün olmadığı için kabul görmemiştir.

Bununla birlikte, bozunma olmadan birçok kez şarj-deşarj döngüsünü tamamlayabilen yeni bir solar-termal yakıt adayı olan tetrakarbonil-dirutenyum fulvalenin sentezi, uygulanabilir solar-termal yakıtlara olan ilginin tazelenmesine neden olmuş ancak, nadir ve pahalı bir element olan Ru gereksinimi nedeniyle geniş ölçekli kullanım için uygun görülmemiştir. Bir başka fotoanahtar olan stilben düşük moleküler ağırlığa sahip olmasına rağmen, düşük depolama enerjisi ile sınırlandırıldığı görülmüştür. Dihidroazulen-vinilheptafulven (DHA-VHF) yüksek kuantum verimine sahiptir, ancak geri izomerizasyon için katalizör (Cu(I)) ya da ısıtma gereklidir.

Diğer verimli molekül olan azobenzen ise hızlı termal dönüşümü nedeniyle dezavantajlıdır. Bugüne kadar STF'ler için geliştirilen çeşitli moleküler fotoanahtar türleri ve geri dönüşümlü izomerizasyonları Şekil 4.2'de gösterilmiştir (Dong ve diğ. 2018).

Fotoanahtarların moleküler modifikasyonları ile STF özelliklerinin iyileştirilmesi için çalışmalar sürmektedir. Özetle STF adayı moleküller üzerinde yapılan önceki çalışmalar, özelliklerinin optimize edilmesinde hem umut vadetmekte hem de birçok zorluk ortaya koymaktadır.



Şekil 4.2: Farklı moleküler fotoanahtar türlerinin fotoizomerizasyonu

4.2 Solar Termal Yakıt Performans Kriterleri

Önceki araştırmalara ve mevcut sonuçlara göre solar-termal depolama ile ilgili tüm aşamaların daha yakından incelenmesiyle, ideal bir MOST sistemi için birtakım kriterler belirlenebilir:

- (1) Moleküler absorpsiyon aralığı (A): dünyaya ulaşan fotonların %50'den fazlası 300 ile 800 nm arasındadır. Bu nedenle, ideal bir temel molekülün absorpsiyon spektrumu, bu spektral bölgenin önemli bir bölümünü içermelidir.
- (2) Fotoizomerizasyon kuantum verimi (ϕ_{iso}): fotoanahtar molekülün fotoizomerizasyon kapasitesi olarak tanımlanır. Tercihen, güneşten gelen fotonlardan en iyi şekilde faydalanmak ve beklenmedik uyarılma/gevşeme olaylarını önlemek için, ideal bir fotoizomerizasyon reaksiyonunda ϕ_{iso} , 1'e mümkün olduğunca yakın bir şekilde uyarılmalıdır.
- (3) Enerji Depolama Süresi (ΔH^\ddagger): yüksek enerjili yarı kararlı izomer oluştuğunda, oda sıcaklığında termal yarı ömür ($t_{1/2}$) günler, aylar, yıllar ve hatta daha uzun süre enerji depolamayabilmelidir.
- (4) Enerji depolama yoğunluğu ($\Delta H_{depolama}$): bir enerji depolama yakıtı olarak, uyarılmış fotoizomer, temel durumundan daha yüksek enerjiye sahip olmalıdır. Moleküler solar termal bir yakıtın enerji yoğunluğunun, hidrat tuzları gibi geleneksel ısı depolama malzemelerini ($0,25 \text{ MJ kg}^{-1}$) aşması beklenmektedir.
- (5) Enerji salınımı tetikleyici ajan: yüksek enerjili bir MOST malzemesi kullanıldığında, depolanan kimyasal enerjinin ihtiyaç duyulduğunda serbest bırakılabilmesi için etkili olmalıdır.
- (6) Döngüsellik (D): bir güneş enerjisi pili olarak ideal MOST sistemi, performansı etkilenmeden ve bozunma göstermeden çok sayıda şarj ve deşarj döngüsünü sürdürmelidir.
- (7) Temel molekül ve fotoizomer durumları arasındaki soğurma spektrum farkı (A ve A'): bu iki durum arasındaki foton soğurma yarışmasından kaçınmak için temel molekülün ve izomerin soğurma spektrumları örtüşmemelidir.
- (8) Sürdürülebilirlik açısından, MOST bileşikleri tercihen çevreye dostu olmalı ve toksik olmamalıdır.

Sistemler arası güçlü korelasyon nedeniyle tüm süreçleri ve parametreleri aynı anda optimize etmek zordur, belirtilen tüm kriterlere uyan bir molekül hala bulunamamıştır (Wang ve diğ. 2021).

4.3 STF Olarak Azobenzen

En çok araştırılan moleküler fotoanahtar olan azobenzen ve türevleri, STF olarak son zamanlarda büyük ilgi görmektedir. Aslında azobenzenin keşfi 1800'lerin ortalarına kadar uzanmaktadır. Ancak uzun yıllar boya endüstrisinde sadece sentetik renklendirici madde olarak kullanılmıştır. Azobenzenin basit boyalar, renklendiriciler veya pH indikatörü olarak kullanılmasının dışında fotoizomerizasyon yeteneğine sahip olduğu 1930'larda keşfedilmiş, azobenzen fotoanahtarlarının tasarımı, sentezi ve yapı-özellik ilişkisi, çok sayıda endüstriyel ve akademik araştırmaya konu olmuştur (Dong ve diğ. 2018).

Azobenzen bileşiklerinin, solar termal enerji dönüşümü ve depolaması için yapılan ilk çalışmalar ise 40 yıl öncesine dayanmaktadır. 1983'de Olmsted ve diğ. azobenzen bileşiklerini araştırdıklarında, polar solventlerdeki sınırlı çözünürlük ve hızlı termal dönüşüm nedeniyle azobenzen bileşiklerinin fotokimyasal enerji depolama için uygun olmadığı sonucuna vardılar (Wu ve Butt 2020). Buna rağmen sonraki gelişmeler ile azobenzen ve türevleri kullanılarak çok sayıda solar enerji toplama ve depolama çözümleri geliştirilmiştir.

Azobenzen molekülü, UV'den görünür ışığa kadar geniş dalgaboyu aralığında yüksek duyarlılığı ve pikosaniyeden birkaç saate kadar ayarlanabilir izomerizasyonu nedeniyle güneş enerjisini depolamak için mükemmel kromoforlardan biridir (Feng ve diğ. 2016). Bununla birlikte, diğer fotoanahtarlarda olduğu gibi bazı sınırlamaları mevcuttur. Modifiye edilmemiş bir azobenzen molekülünün, cis-trans izomerizasyonu için düşük izomerizasyon entalpisi (ΔH) ve aktivasyon enerjisi (E_a) nedeniyle, sırasıyla yüksek depolama kapasitesi ve uzun yarı ömrü ($\tau_{1/2}$) karşılayamama problemine neden olmaktadır. Bu sorunun çözümü için elektron iten ve çeken grupların eklenmesi veya çoklu orto pozisyonlu grupların ilavesi gibi farklı moleküler modifikasyonlar denenmiştir. Ancak itme-çekme elektronik etki entalpiyi arttırırken yarılanma ömrünü azaltmış, orto süstitüsyon ise yarılanma ömrünü

arttırsa da entalpinin azalmasına neden olmuştur. Bu sonuçlara göre moleküler tasarım ile aynı anda hem ΔH hem de E_a 'nın artırılması oldukça zordur. Azobenzenin şablonlanması ise artan moleküler arası etkileşimler ve sterik engelleme yoluyla hem ΔH hem de E_a 'yı artırabilmektedir. Bunun için azobenzen ve türevleri nanokarbonlar ile birleştirilerek hibrit materyaller üretilmiş veya polimer zinciri yan grupları olarak şablonlanmıştır (Jiang ve diğ. 2019).

STF olarak azobenzenin bir diğer problemi ise katı fazda izomerizasyon zorluğudur. Saf azobenzen kristal yapıdadır ve azobenzenler izomerizasyon sırasında görece fazla hacimsel değişikliğe uğrarlar. Solvent destekli STF sistemlerinin uygulamadaki zorluklarından (solvent toksisitesi, hacimsel enerji yoğunluğunun azalması gibi) dolayı katı faz STF üretimi önemlidir. Bunun için azobenzen içeren katı yakıtların amorfluk derecesi izomerizasyon için serbest hacim yaratılması açısından önem taşımaktadır. Şablonlanmış katı hal azobenzen türevi yakıtlar ile yapılan farklı çalışmalar ilk bölümde literatür özeti kısmında verilmiştir.

5. YÖNTEM

5.1 Amaç

Bu çalışmada dört farklı monomer sentezlenmiştir. Bu monomerlerden elektrokimyasal polimerizasyonu verimli olan iki polimer malzeme incelenmiştir. Hem monomerlerin hem de polimerlerin: (1) termal özellikleri; (2) izomerizasyon kinetikleri ve (3) solar-termal enerji yoğunlukları araştırılmıştır. Çalışılan her bir malzemenin termal özelliklerinin belirlenmesi, izomerizasyon kinetiklerinin aydınlatılması ve solar-termal yakıt olarak kullanılabilirliğinin araştırılması amaçlanmıştır.

5.2 Kullanılan Cihazlar ve Ekipmanlar

Sentezlenen malzemelerin karakterizasyonları JEOL ECX-400 model Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) cihazı ve PerkinElmer 100 (ATR) model Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) cihazları ile sağlanmıştır.

Elektrokimyasal polimer sentezinde Autolab PGStat 128N Potentiostat ve üçlü elektrot sistemi kullanılmıştır. Çalışma elektrodu olarak indiyum-kalay oksit kaplı cam (ITO); karşıt elektrot olarak platin (Pt) tel; referans elektrot olarak da gümüş (Ag) tel kullanılmıştır.

Monomer ve polimerlerin termal analizleri Exstar S11 TG/DTA 7300 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Analizler 400 mL/ dak akışlı azot ortamında, 5°C/ dak ısıtma hızında, termogravimetrik ve diferansiyel termal analizleri eş zamanlı gerçekleştirilmiştir.

Cis ve trans izomerlerin spektral farkından faydalanarak, oransal değişimlerini gözlemlemek için Agilent Cary 60 UV-Vis Spektrofotometresi kullanılmıştır. Fotoizomerizasyon ve termal izomerizasyon süreci hızlı

spektrofotometrik analizlerle takip edilmiş, toplanan verilerle reaksiyon kinetiği incelenmiştir.

Monomerler ve polimerler, fotoizomerizasyonları ve enerji depolamaları için Osram Ultra-Vitalux 300 watt UV lamba ile ışınlanmıştır.

UV lamba ile ışınlanan malzemelerin enerji yoğunlukları TA marka DSC/250 model cihaz kullanılarak belirlenmiştir. Analizler 50 mL/ dak akış hızında azot ile gerçekleştirilmiştir ve Tzero Aluminum Hermetic kap tercih edilmiştir.

5.3 Kullanılan Kimyasallar

1,4-Dibromobütan ($\geq\%99$, Sigma-Aldrich), hidroklorik asit (HCl; %36,5; Sigma-Aldrich), magnezyum sülfat anhidrat ($MgSO_4$; Sigma-Aldrich), sodyum hidroksit (NaOH; $\geq\%99$; Tekkim), toluen ($\geq\%99,9$; Isolab), sodyum nitrit ($NaNO_2$; $\geq\%98$; Merck), fenol ($\geq\%99$; Sigma-Aldrich), potasyum karbonat (K_2CO_3 ; $\geq\%99$; Merck), 18-Crown-6 ($\geq\%99$; Merck), karbazol ($\geq\%95$; Sigma-Aldrich), tetrabütilamonyum bromür ($\geq\%98$; Sigma-Aldrich), p-anisidin ($\geq\%98$, Sigma-Aldrich), 4-nitrofenol ($\geq\%99$; Merck), potasyum hidroksit (KOH; $\geq\%85$, Merck), potasyum iyodür ($\geq\%99,5$; AFG Bioscience), izopropil alkol ($\geq\%99,7$; Sigma-Aldrich), metanol ($\geq\%99,7$; Sigma-Aldrich) monomer sentezinde kullanılmıştır. Aseton ($\geq\%99,5$; Carlo Erba), etanol ($\geq\%99,8$, Sigma-Aldrich), sodyum bikarbonat ($NaHCO_3$; $\geq\%99$, Sigma-Aldrich), sodyum hidroksit (NaOH; $\geq\%98$, Tekkim), diklorometan (DCM; $\geq\%99$; Sigma-Aldrich) ve asetonitril (ACN; $\geq\%99,8$; Daejung) çözücü olarak kullanılmıştır. Tetrabütilamonyum heksaflorofosfat ($TBAPF_6$; $\geq\%98$; Sigma-Aldrich) elektropolimerizasyonda elektrolit olarak kullanılmıştır.

5.4 Deneysel Çalışmalar

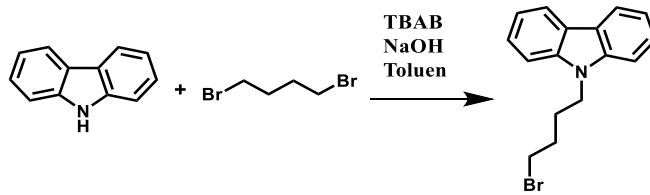
5.4.1 Monomerlerin Sentezi

Bu çalışmada sentezlenen monomerler genel olarak iki moleküler birimden oluşmaktadır; karbazol içeren elektroaktif birim (Cz) ve azobenzen içeren fotokromik birim (Azo). Sentez prosedürü her bir monomer için genel olarak aşağıdaki basamaklardan oluşmaktadır:

1. Elektroaktif (Cz) molekül sentezi: Karbazol içerir ve tüm monomerlerin sentezinde kullanılmak üzere sentezlenmiştir.
2. Fotokromik (Azo) molekül sentezi: Farklı fonksiyonel gruplar içeren azobenzen türevleri sentezlenmiştir. Monomerler arasında farklılık yaratan moleküler kısmı oluşturmaktadır.
3. Elektroaktif (Cz) ve fotokromik (Azo) moleküllerin birleşme reaksiyonu: Monomer sentezinin son basamağıdır.

- **Elektroaktif Molekül (Cz) Sentezi**

Öncelikle monomer sentezlerinin ilk basamağı olan, elektroaktif molekül biriminin (9-(4-bromobutil)-9H-karbazol) sentezi yapıldı. Sentez Foster ve ekibinin yaptığı çalışmadan uyarlanmış olup (Foster ve diğ. 2012), Şekil 5.1'deki şema ile özetlenmektedir.



Şekil 5.1: Elektroaktif (Cz) molekül sentez şeması

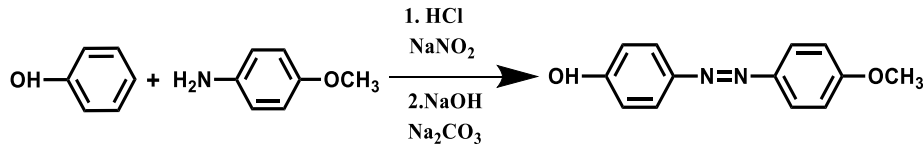
Karbazol (7,0 g; 0,041 mol), 1,4-Dibromobütan (8,85 g; 0,041 mol), NaOH (%50; 66 mL), TBAB (1,31 g; 4,1 mmol) ve toluen (66 mL) 45°C'de 3 saat ve oda sıcaklığında 1 gece geri soğutucu altında karıştırıldı. Elde edilen kalıntı tuzlu su ile yıkandı. Döner buharlaştırıcı yardımıyla toluen uzaklaştırıldı. Elde edilen ürün kolon

kromatografisi ile saflaştırıldı. Yaklaşık %83 verim sağlandı. Elde edilen ürünün erime noktası 101-102°C olarak belirlendi.

5.4.1.1 Cz-Azo(OMe) Monomer Sentezi

- **Azo(OMe) Sentezi**

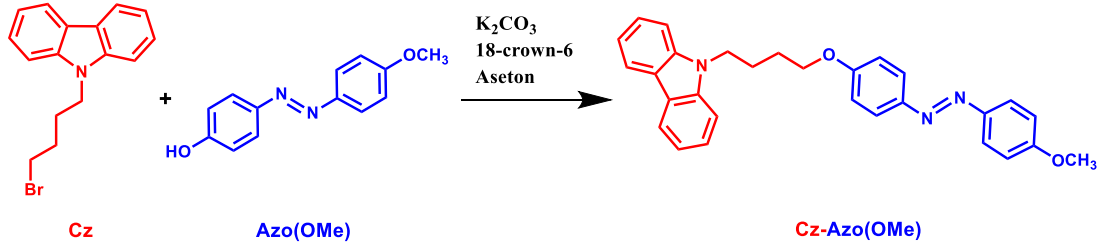
Sentez daha önce Alam tarafından rapor edilen metoda göre gerçekleştirilmiş olup (Alam ve diğ. 2011), Şekil 5.2’de özetlenmiştir. Buna göre; 4-metoksianilin (10 g; 60 mmol), HCl (15 mL) ve saf su (85 mL) balon içerisinde çözündürüldü ve sıcaklık 0-5°C’de tutuldu. Üzerine NaNO₂ çözeltisi (2,0 M; 30 mL) damla damla eklenerek 2 saat 0°C’de karıştırıldı. Fenol (8,0 g; 85 mmol), NaOH (4 g; 0,1 mol), NaHCO₃ (4,2 g 50 mmol) ve 250 mL saf su ile hazırlanan çözelti damla damla balondaki karışıma ilave edildi. Karışım 2 saat daha karıştırıldıktan sonra pH 7’ye ayarlandı ve süzüldü. Süzüntü metanol:su içerisinde kristallendirildi. Yaklaşık %89 verim sağlandı. Elde edilen ürünün erime noktası 136-137°C olarak belirlendi.



Şekil 5.2: Fotokromik Azo(OMe) sentez şeması

- **9-(4-(4-((4-metoksifenil)diazenil)fenoksi)bütül)-9H-karbazol Sentezi**

Monomer sentezi, daha önce Turlapati ve ekibinin bildirdiği sentez metodundan uyarlanmış olup (Turlapati ve diğ. 2020), Şekil 5.3’de özetlenmiştir. Buna göre; Cz (1,0 g; 3,3 mmol), Azo(OMe) (0,76 g; 3,3 mmol), K₂CO₃ (1,05 g; 7,6 mmol), 18-crown-6 (0,086 g; 0,3 mmol) ve aseton (50 mL) balonda karıştırılarak 60 saat geri-soğutucu altında karıştırıldı. Kalıntı süzülerek ayrıldı. Elde edilen süzüntü, sırasıyla saf su ve aseton ile yıkandı. İzopropil alkol ile kristallendirildi. Yaklaşık %70 verim sağlandı. Elde edilen ürünün erime noktası 146-147°C olarak belirlendi.

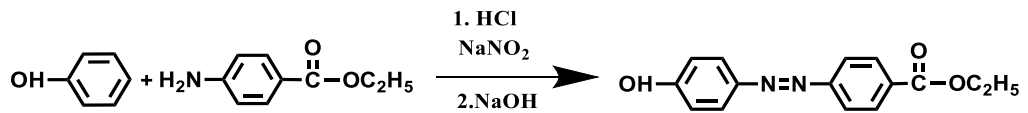


Şekil 5.3: Cz-Azo(OMe) monomer sentez şeması

5.4.1.2 Cz-Azo(AcOEt) Monomer Sentezi

- **Azo(AcOEt) Sentezi**

Sentez daha önce Li tarafından rapor edilen metottan uyarlanmış olup (Li Z ve diğ. 2018), Şekil 5.4’de özetlenmiştir. Buna göre; etil p-aminobenzoat (6,15 g; 50 mmol), HCl (20 mL) ve saf su (45 mL) balon içerisinde çözündürüldü ve sıcaklık 0-5°C’de tutuldu. Üzerine NaNO₂ çözeltisi (2,0 M; 30 mL) damla damla eklenerek 2 saat 0-5°C’de karıştırıldı. Fenol (5,8 g; 61 mmol), NaOH (7,92 g; 198 mmol) ve 80 mL saf su ile hazırlanan çözelti damla damla balondaki karışıma ilave edildi. Karışım 2 saat daha karıştırıldıktan sonra pH 3-4’e ayarlandı ve süzüldü. Süzüntü etanol içerisinde kristallendirildi. Yaklaşık %75 verim sağlandı. Elde edilen ürünün erime noktası 155°C olarak belirlendi.

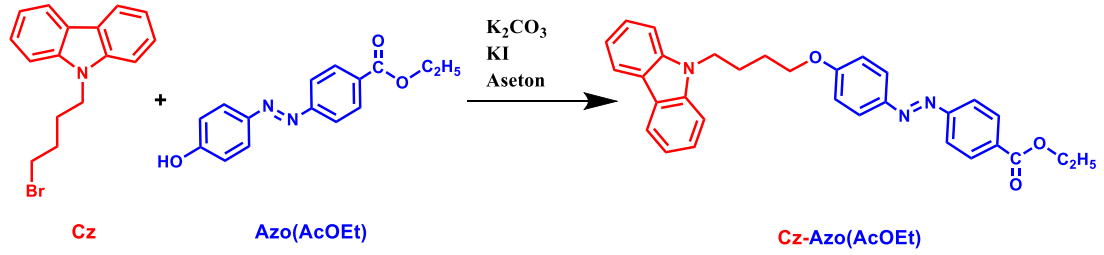


Şekil 5.4: Fotokromik Azo(AcOEt) sentez şeması

- **Etil 4-((4-(4-(9H-karbazol-9-il)bütoksi)fenil)diazenil)benzoat Sentezi**

Monomer sentezi, daha önce Itoh ve ekibinin bildirdiği sentez metodundan uyarlanmış olup (Itoh ve diğ. 2020), Şekil 5.5’de özetlenmiştir. Buna göre; Cz (1,2 g; 3,7 mmol), Azo(AcOEt) (1,0 g; 3,7 mmol), K₂CO₃ (1,05 g; 7,6 mmol), KI (0,086 g; 0,52 mmol) ve aseton (50 mL) balonda karıştırılarak gece boyunca geri-soğutucu altında karıştırıldı. Kalıntı süzülerek ayrıldı. Süzüntü etanol ile kristallendirildi.

Yaklaşık %85 verim sağlandı. Elde edilen ürünün erime noktası 172-173°C olarak belirlendi.

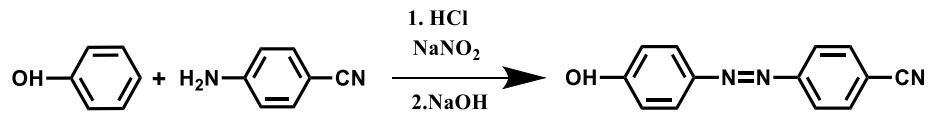


Şekil 5.5: Cz-Azo(AcOEt) monomer sentez şeması

5.4.1.3 Cz-Azo(CN) Monomer Sentezi

- Azo(CN) Sentezi

Sentez daha önce Li tarafından rapor edilen metottan uyarlanmış olup (Li Z ve diğ. 2018), Şekil 5.6'da özetlenmiştir. Buna göre; 4-aminobenzonitril (6,0 g; 50 mmol), HCl (14 mL) ve saf su (14 mL) balon içerisinde çözüldürüldü ve sıcaklık 0-5°C'de tutuldu. Üzerine NaNO₂ çözeltisi (2,5 M; 20 mL) damla damla eklenerek 2 saat 0-5°C'de karıştırıldı. Fenol (4,7 g; 50 mmol), NaOH (2 g; 50 mmol) ve 25 mL saf su ile hazırlanan çözelti damla damla balondaki karışıma ilave edildi. Karışım 2 saat daha karıştırıldıktan sonra pH 5'e ayarlandı ve süzüldü. Süzüntü etanol içerisinde kristallendirildi. Yaklaşık %89 verim sağlandı. Elde edilen ürünün erime noktası 155°C olarak belirlendi.

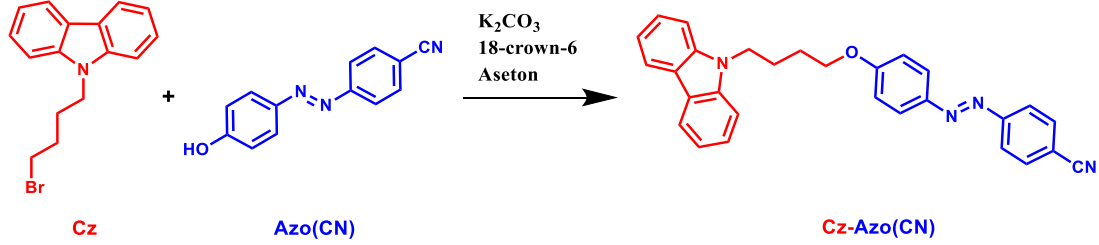


Şekil 5.6: Fotokromik Azo(CN) sentez şeması

- 4-((4-(4-(9H-karbazol-9-il)butoksi)fenil)diazenil) benzonitril] Sentezi

Monomer sentezi, daha önce Turlapati ve ekibinin bildirdiği sentez metodundan uyarlanmış olup (Turlapati ve diğ. 2020), Şekil 5.7'de özetlenmiştir. Buna göre; Cz (1,0 g; 3,31 mmol), Azo(CN) (0,74 g; 3,31 mmol), K₂CO₃ (1,05 g; 7,6 mmol), 18-crown-16 (0,086 g; 0,52 mmol) ve aseton (50 mL) balonda karıştırılarak

60 saat geri-soğutucu altında karıştırıldı. Kalıntı süzülerek ayrıldı. Süzüntü izopropil alkol ile kristallendirildi. Yaklaşık %82 verim sağlandı. Elde edilen ürünün erime noktası 151-152°C olarak belirlendi.

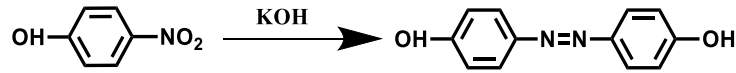


Şekil 5.7: Cz-Azo(CN) monomer sentez şeması

5.4.1.4 Azo-bis(Cz) Sentezi

- **Azo(OH) sentezi**

Sentez daha önce Chen tarafından rapor edilen metoda göre gerçekleştirilmiş olup (Chen ve diğ. 2016), Şekil 5.8’de özetlenmiştir. Buna göre; 4-Nitrofenol (10 g; 71,94 mmol), KOH (50 g; 0,89 mol) ve saf su (8mL) 120°C’de 1 saat karıştırıldı. Ardından sıcaklık 200°C’ye getirilerek kırmızı köpük oluşumu gözlemlendi. Soğulduktan sonra su ilave edilerek pH 3’e getirildi. Sulu faz eter ile ekstrakte edildi. Ardından süzüldü ve döner buharlaştırıcıda kurutuldu. Yaklaşık %30 verim sağlandı. Elde edilen ürünün erime noktası 213-215°C olarak belirlendi.

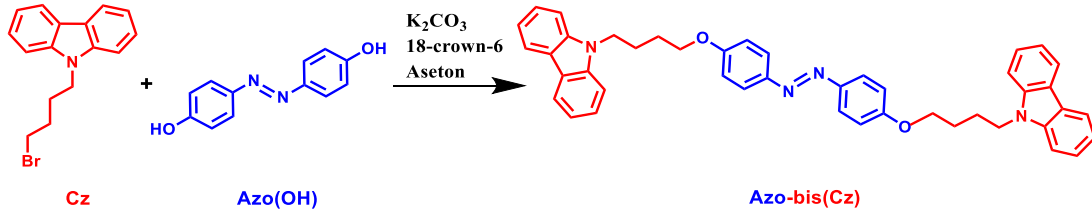


Şekil 5.8: Fotokromik Azo(OH) sentez şeması

- **1,2-bis(4-(4-(9H-karbazol-9-il)bütoksi)fenil)diazen Sentezi**

Monomer sentezi, daha önce Turlapati ve ekibinin bildirdiği sentez metodundan uyarlanmış olup (Turlapati ve diğ. 2020), Şekil 5.9’de özetlenmiştir. Buna göre; Cz (1,4 g; 4,66 mmol), Azo(OH) (0,5 g; 2,33 mmol), K₂CO₃ (1,13 g; 8,23 mmol), 18-crown-16 (0,086 g; 0,32 mmol) ve aseton (50 mL) balonda karıştırılarak gece boyunca geri-soğutucu altında karıştırıldı. Kalıntı süzülerek ayrıldı ve saf su ile

yıkandı. Yaklaşık %85 verim sağlandı. Elde edilen ürünün erime noktası 193-194°C olarak belirlendi.

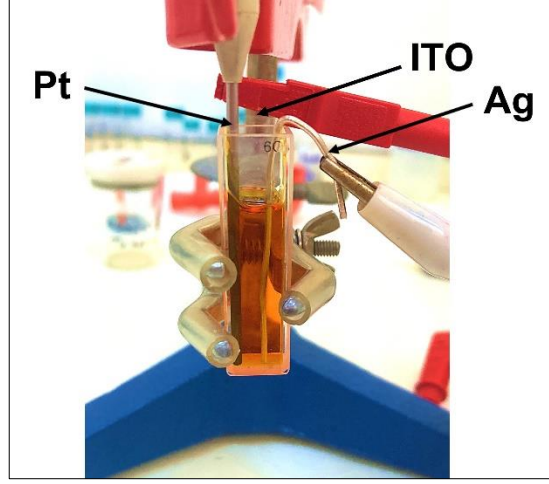


Şekil 5.9: Azo-bis(Cz) monomer sentezi

5.4.2 Elektrokimyasal Polimer Sentezi

Polimerizasyonda kullanılan elektrokimyasal hücre Şekil 5.10'da görülmektedir. Monomerlerin elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi için 5 mM monomerin asetonitril çözeltisi ve 10 mM LiClO₄ kullanılarak, 5 mVs⁻¹ tarama hızında döngüsel voltamogramları alındı. Döngüsel voltametri yöntemi ile indirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri belirlendi. Polimerizasyon performansı gözlemlendi. Cz-Azo(OMe), Cz-Azo(CN) ve Azo-bis(Cz) monomerlerinde polimerleşme görülürken, Cz-Azo(AcOEt) monomerinde polimerleşme görülmedi.

Polimerlerin solar-termal enerji yoğunluklarının görülmesi için polimerleşmenin elektrot yüzeyinde kalıcı olması ve analize imkan verecek kütlenin biriktirilmesi gerekir. Bu şartların sağlanması için farklı çözügen:elektrolit sistemleri ve karışımları ile yapılan çalışmalar sonucunda yalnızca Cz-Azo(CN) ve Azo-bis(Cz) monomerlerinde yeterli polimerizasyon gözlemlendi. Her iki monomer için de en iyi verim DCM:TBAPF₆ çözücü-elektrolit sisteminden alındı.



Şekil 5.10: Elektrokimyasal polimerizasyon düzeneği

Katyodik polimerizasyon gerçekleştirmek üzere 1,5 mV sabit potansiyelde polimer film elde edildi. Termal analizler için gerekli polimer kütlesini elde etmek için 300 s biriktirme yapılırken, spektrokimyasal analizler için 40 s biriktirme yapıldı.

5.4.3 Monomer ve Polimerlerin Işınlanması

Fotoizomerizasyon ve enerji depolama için hem monomerler hem de polimerler ışınlanmıştır. Işınlama için kullanılan düzenek Şekil 5.11’de gösterilmektedir. Termal analizler için yaklaşık 15 mg monomer 15 mL DCM içerisinde çözülerek, UV lamba altında 2 saat uyarıldı. Işınlanan monomerlerin çözücüleri vakumla uzaklaştırıldı. ITO üzerine kaplanmış polimer filmler ise 4 saat ışınlandı. Işınlanmış malzemelerin termal dönüşümüne fırsat vermemek için ışınlama sonrası bekletilmeden analizleri yapıldı.



Şekil 5.11: UV lamba ışınlama düzeneği

Fotoizomerizasyon (trans-cis) kinetiğini incelemek için yapılan çalışmalarda spektrofotometreye kolayca yerleştirilebilen bir ışınlama düzeneği kullanıldı. 365 nm ve 1 watt karşılıklı yerleştirilmiş lambaların arasına polimer film ya da monomer çözelti yerleştirilerek, ışınlama ile eş zamanlı spektral değişim izlendi.

5.4.4 Termal Analizler

Monomer ve polimerlerin eş zamanlı TG ve DTA analizleri yapılarak, termal kararlılıkları belirlendi ve bozunma basamakları incelendi. Tüm analizler 25°C ile 800°C sıcaklık aralığında, 5°C dk⁻¹ ısıtma hızında ve alümina kroze kullanılarak gerçekleştirildi. Açığa çıkan gazları ortamdan uzaklaştırmak için 400 mL dk⁻¹ akış hızında azot gazı kullanıldı.

Enerji yoğunluklarını belirlemek için ışınlamadan sonra monomer ve polimerlerin DSC analizleri yapıldı. Analizler üç aşamalı (ısıtma-soğutma-ısıtma) program ile 5°C dk⁻¹ hızında gerçekleştirildi. Analizde alüminyum pan tercih edildi ve analiz boyunca 50 mL dk⁻¹ akış hızında azot gazı kullanıldı. Çözücü girişimini ortadan kaldırmak için polimerler DSC analizi öncesi etüvde 125°C'de bekletildi. Ayrıca bu işlem polimerizasyon sırasında elektrokimyasal olarak şarj olan polimerin deşarjını da sağlar. Çözücüsü uzaklaşan ve deşarj olan polimer yeterli sürede uyarıldıktan sonra DSC analizine hazır hale gelir.

5.4.5 Spektrofotometrik Analizler

Spektroskopi çalışmaları hem monomerin hem de polimerlerin şarj ve deşarj süreçlerinin UV-Vis spektrofotometre kullanılarak izlenmesine dayanmaktadır. Deneylede asetonitrilde çözülmüş (1×10^{-4} M) monomer çözeltisi ve ışığı geçirebilecek incelikte polimer film kullanıldı. Bu amaçla öncelikle monomer çözeltisi ve polimer ince filmi 60°C'de trans-zengin hale getirilerek deşarj edildi. Daha sonra fotoizomerizasyon kinetiği incelenecek olan malzeme sürekli UV ışığa (365 nm) maruz bırakılırken, absorpsiyon spektrumları belirli aralıklarla kaydedildi. Işınlama süresine karşı spektral değişim ile fotoizomerizasyon kinetiği incelendi.

Işınlamanın ardından, şarj olan monomer çözeltileri ve polimer filmler, UV-Vis spektrofotometrenin sıcaklık kontrol aksesuarı kullanılarak deşarj edilmek üzere ısıtıldı. Hem monomerler hem de polimerler sabit sıcaklıkta tutularak, absorpsiyon spektrumları belirli aralıklarla kaydedildi. Isıtma süresine karşı spektral değişim ile termal izomerizasyon kinetiği incelendi.

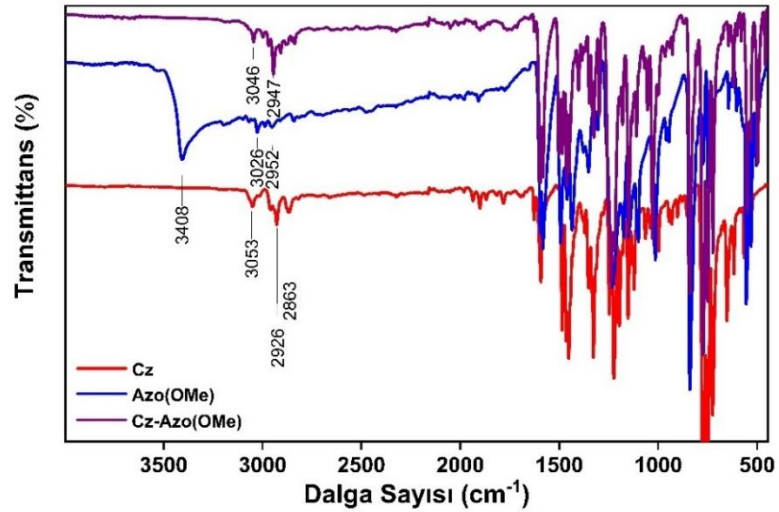
6. BULGULAR

6.1 Monomer Karakterizasyonu

Monomer karakterizasyonunda H-NMR, C-NMR ve FTIR yöntemleri kullanılmıştır. Sentezlenen monomerlerin yapıları doğrulanarak saflıkları kontrol edilmiştir.

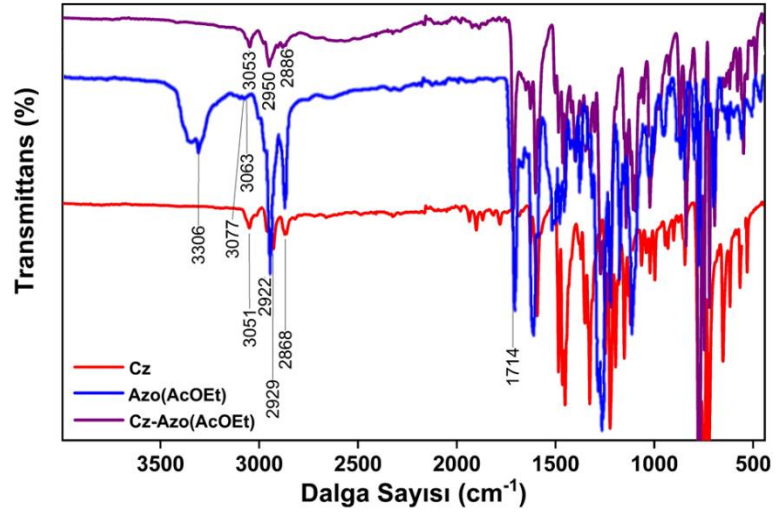
6.1.1 Monomerlerin FTIR ile Karakterizasyonu

FTIR analizlerinde monomerler sentezlendikleri çıkış maddeleri ile karşılaştırılmıştır. Şekil 6.1’de elektroaktif Cz çıkış maddesine ait spektrumda 3050 cm^{-1} dalga sayısında görülen aromatik C-H gerilmesi piki ve 2926 cm^{-1} ve 2863 cm^{-1} dalga sayısında görülen alifatik C-H gerilmesi pikleri görülmektedir. Fotokromik çıkış maddesine Azo(OMe) ait spektrumda 3408 cm^{-1} dalga sayısında O-H gerilmesine ait geniş pik görülmektedir. Monomer ürünün Cz-Azo(OMe) spektrumunda bu pikin kaybolması oluşum reaksiyonu sırasında O-H hidrojeninin yapıdan ayrıldığını göstermektedir.



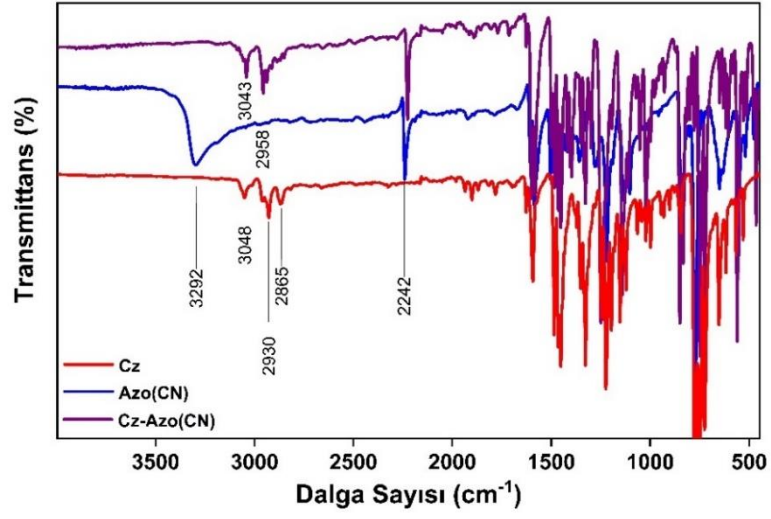
Şekil 6.1: Cz-Azo(OMe) monomeri ile elektroaktif (Cz) ve fotokromik (Azo(OMe)) çıkış maddeleri FTIR spektrumları

Şekil 6.2’de fotokromik çıkış maddesine Azo(AcOEt) ait spektrumda 3300 cm^{-1} dalga sayısındaki geniş O-H gerilme piki ve 1695 cm^{-1} dalga sayısındaki karbonil piki fonksiyonel pikleridir. Monomer ürünün Cz-Azo(AcOEt) spektrumunda O-H gerilmesine ait olan pikin kaybolması hidrojenin yapıdan ayrılması nedeniyle beklenen bir durumdur. Ayrıca karbonil piki monomer spektrumunda da görülmektedir.



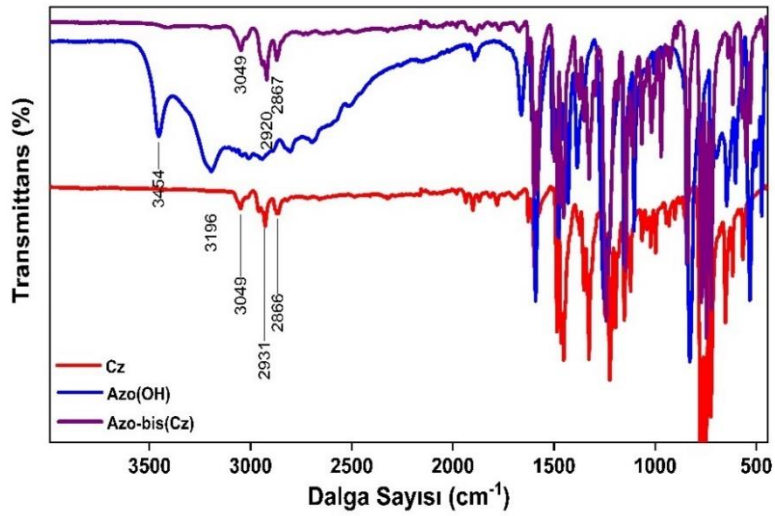
Şekil 6.2: Cz-Azo(AcOEt) monomeri ile elektroaktif (Cz) ve fotokromik (Azo(AcOEt)) çıkış maddeleri FTIR spektrumları

Şekil 6.3’de fotokromik çıkış maddesine Azo(CN) ait spektrumda 3292 cm^{-1} dalga sayısındaki O-H gerilmesi piki ve 2242 cm^{-1} dalga sayısındaki $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesi fonksiyonel pikleridir. Monomer ürünün Cz-Azo(CN) spektrumunda O-H gerilmesine ait olan pikin kaybolması hidrojenin yapıdan ayrılması nedeniyle beklenen bir durumdur. Ayrıca $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesine ait pik monomer spektrumunda da görülmektedir.



Şekil 6.3: Cz-Azo(CN) monomeri ile elektroaktif (Cz) ve fotokromik (Azo(CN)) çıkış maddeleri FTIR spektrumları

Şekil 6.4’de fotokromik çıkış maddesine (Azo(OH)) ait spektrumda 3400-2200 dalga sayısı aralığında O-H ve C-H gerilmelerine ait piklerin birleşimi görülmektedir. Monomer ürünün (Azo-bis(Cz)) spektrumunda ise aynı bölgede daha keskin alifatik ve aromatik C-H gerilmesi pikleri yer almaktadır. Yayvan piklerin kaybolması O-H hidrojenin yapıdan ayrılması nedeniyle beklenen bir durumdur.



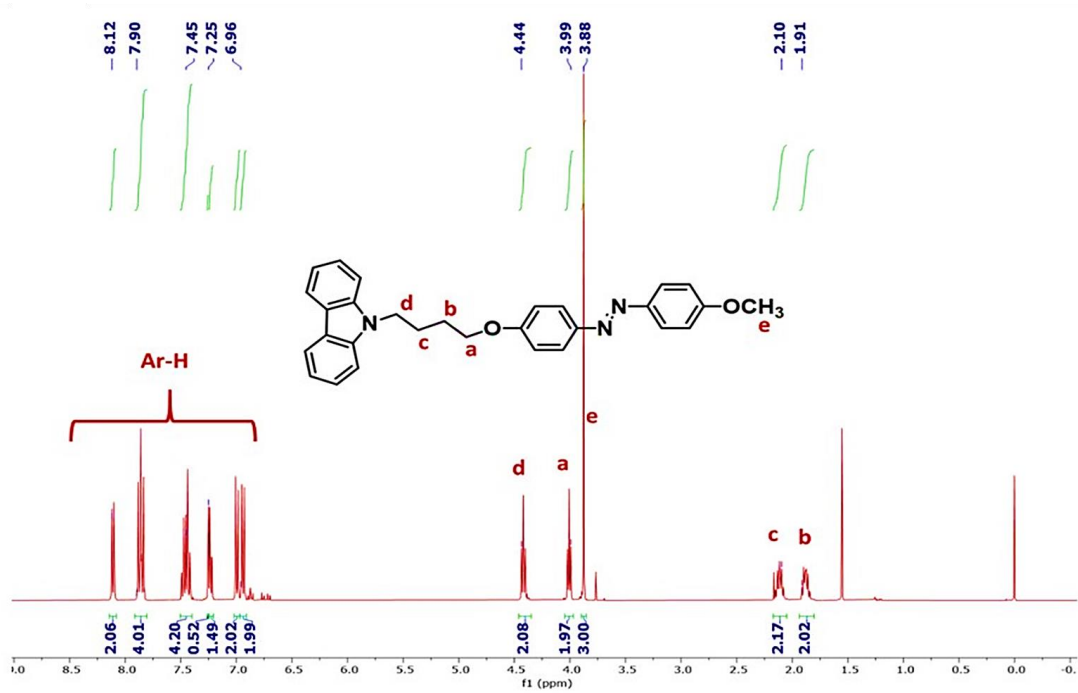
Şekil 6.4: Azo-bis(Cz) monomeri ile elektroaktif (Cz) ve fotokromik (Azo(OH)) çıkış maddeleri FTIR spektrumları

6.1.2 Monomerlerin NMR ile Karakterizasyonu

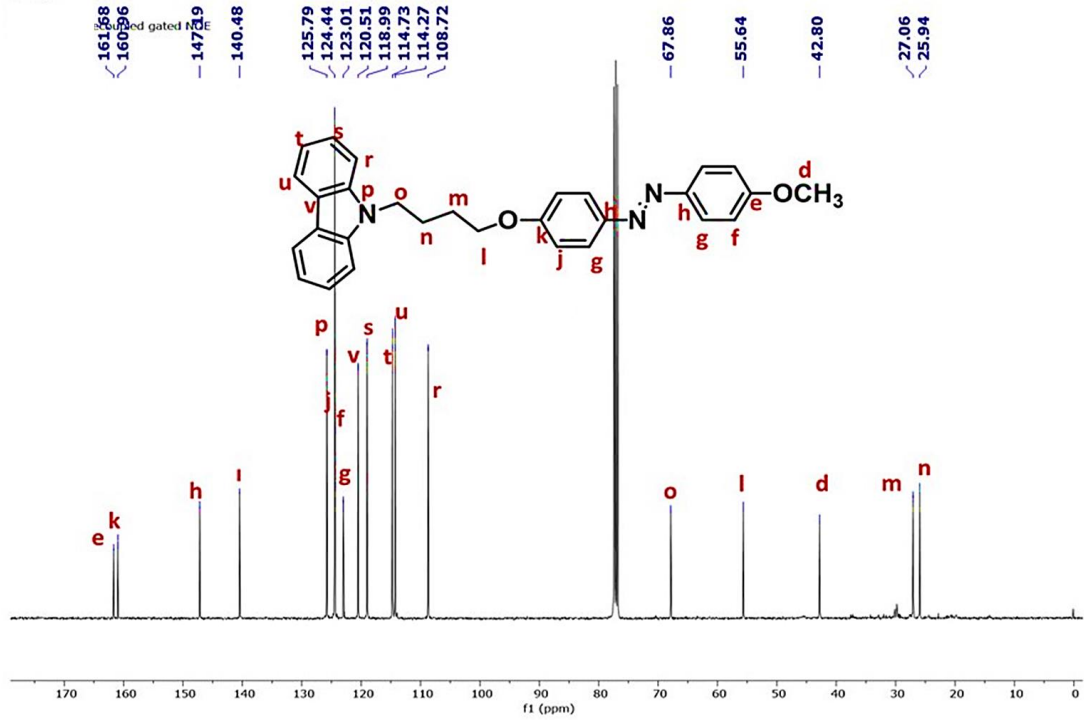
Monomer yapılarının doğrulanmasında H-NMR ve C-NMR yöntemleri kullanılmıştır. Cz-Azo(OMe) monomerinin H-NMR ve C-NMR spektrumları Şekil 6.5 ve Şekil 6.6'da verilmiştir.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ/ppm : 8.12-6.96 (d, t; 16H), 4.44 (t; 2H), 3.99 (t; 2H), 3.88 (s; 3H), 2.10 (m; 2H).1.91 (m; 2H).

^{13}C NMR (101 MHz, kloroform-d) δ/ppm : 161.68, 160.96, 147.19, 140.48, 125.79, 124.44, 123.01, 120.51, 118.99, 114.73, 114.27, 108.72, 67.86, 55.64, 42.80, 27.06, 25.94.



Şekil 6.5: Cz-Azo(OMe) monomerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

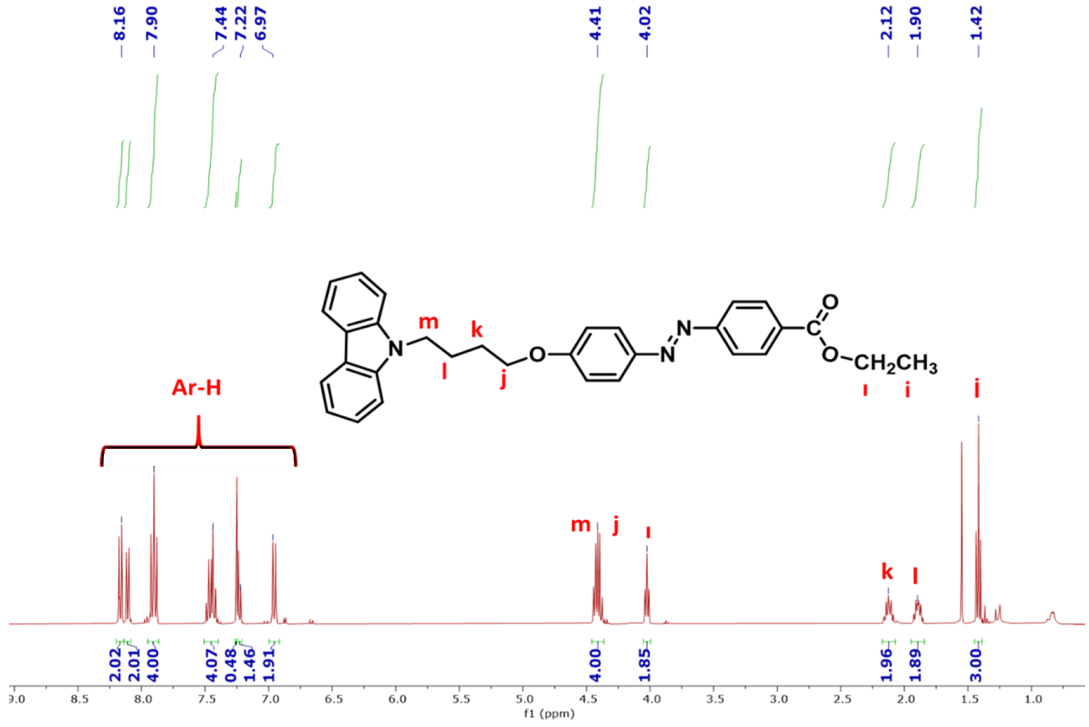


Şekil 6.6: Cz-Azo(OMe) monomerinin ^{13}C -NMR spektrumu

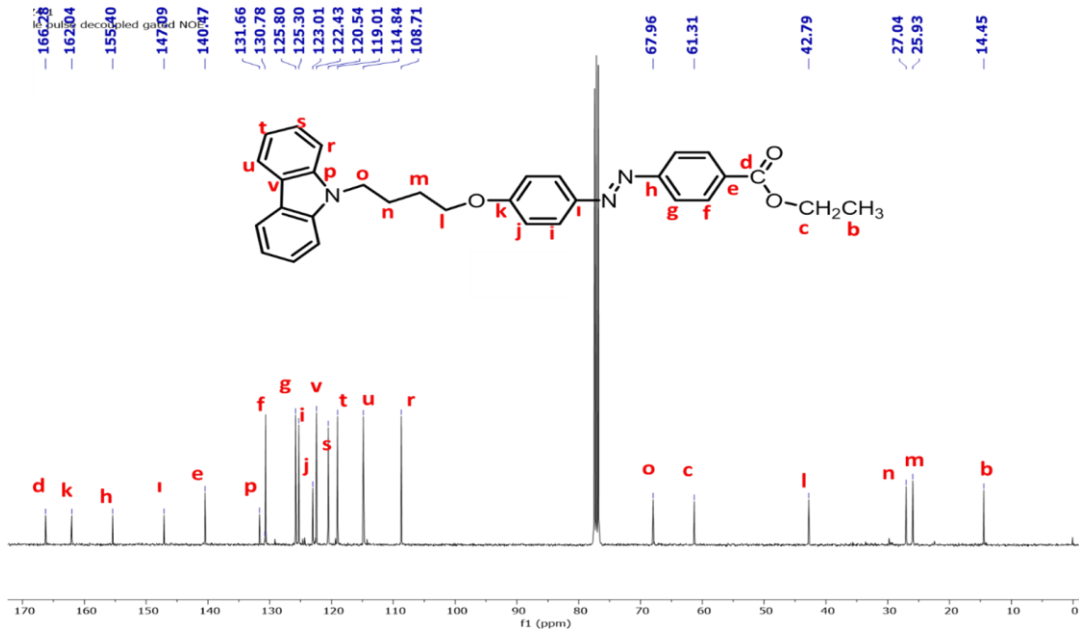
Cz-Azo(AcOEt) monomerinin H-NMR ve C-NMR spektrumları Şekil 6.7 ve Şekil 6.8’de verilmiştir.

^1H -NMR (CDCl_3) δ /ppm: 8.16-6.97 (d, t; 16H), 4.41 (t; 4H), 4.02 (m; 2H), 2.12 (t; 2H), 1.90 (m; 2H), 1.42 (t; 3H).

^{13}C -NMR (101 MHz, kloroform-d) δ /ppm: 166.28, 162.04, 155.40, 147.10, 140.46, 130.78, 125.80, 125.30, 123.01, 122.43, 120.54, 119.01, 114.84, 108.71, 77.44, 67.96, 61.31, 42.79, 27.04, 25.93, 14.45.



Şekil 6.7: Cz-Azo(AcOEt) monomerinin ¹H-NMR spektrumu

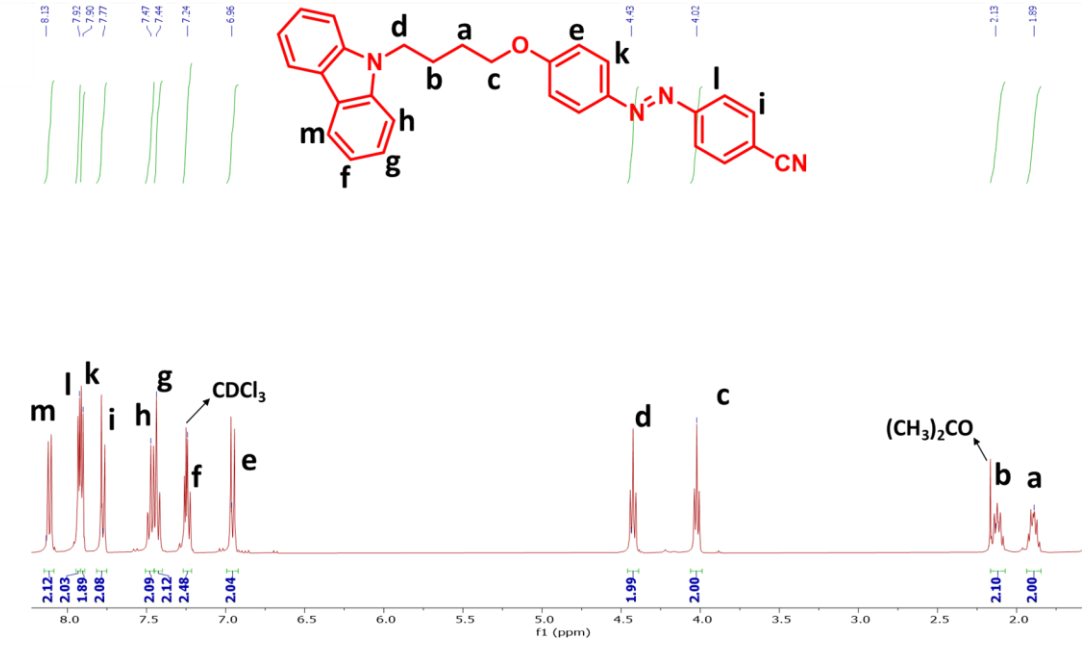


Şekil 6.8: Cz-Azo(AcOEt) monomerinin ¹³C-NMR spektrumu

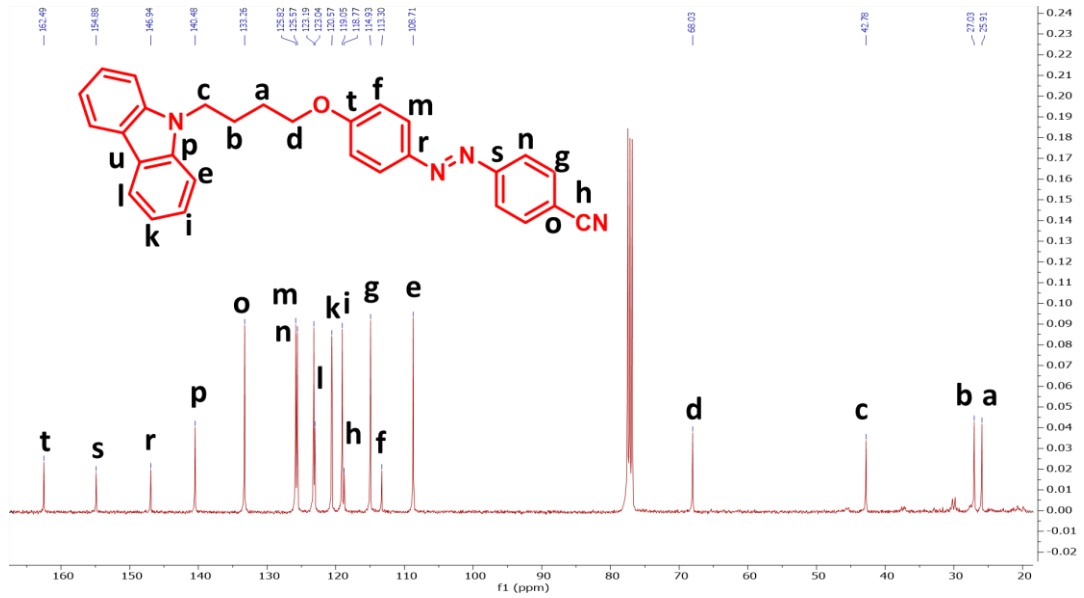
Cz-Azo(CN) monomerinin H-NMR ve C-NMR spektrumları Şekil 6.9 ve Şekil 6.10'da verilmiştir.

¹H-NMR (CDCl₃) δ/ppm: 8.10-6.99 (d,t; 16H), 4.42 (t; 2H), 4.02 (t; 2H), 2.12 (m; 2H), 1.89 (m; 2H).

^{13}C -NMR (101 MHz, kloroform-d) δ /ppm: 162.48, 154.85, 146.93, 140.46, 133.24, 125.80, 125.56, 123.17, 123.02, 120.55, 119.03, 118.74, 114.92, 113.29, 108.69, 68.02, 42.77, 27.02, 25.91



Şekil 6.9: Cz-Azo(CN) monomerinin ^1H -NMR spektrumu

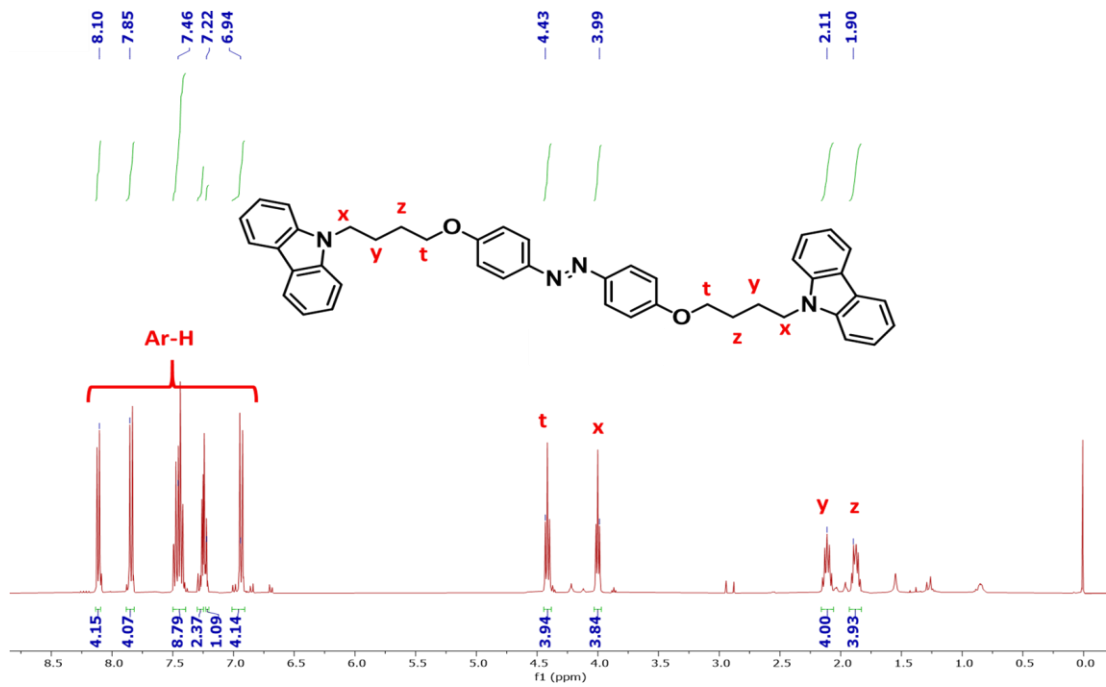


Şekil 6.10: Cz-Azo(CN) monomerinin ^{13}C -NMR spektrumu

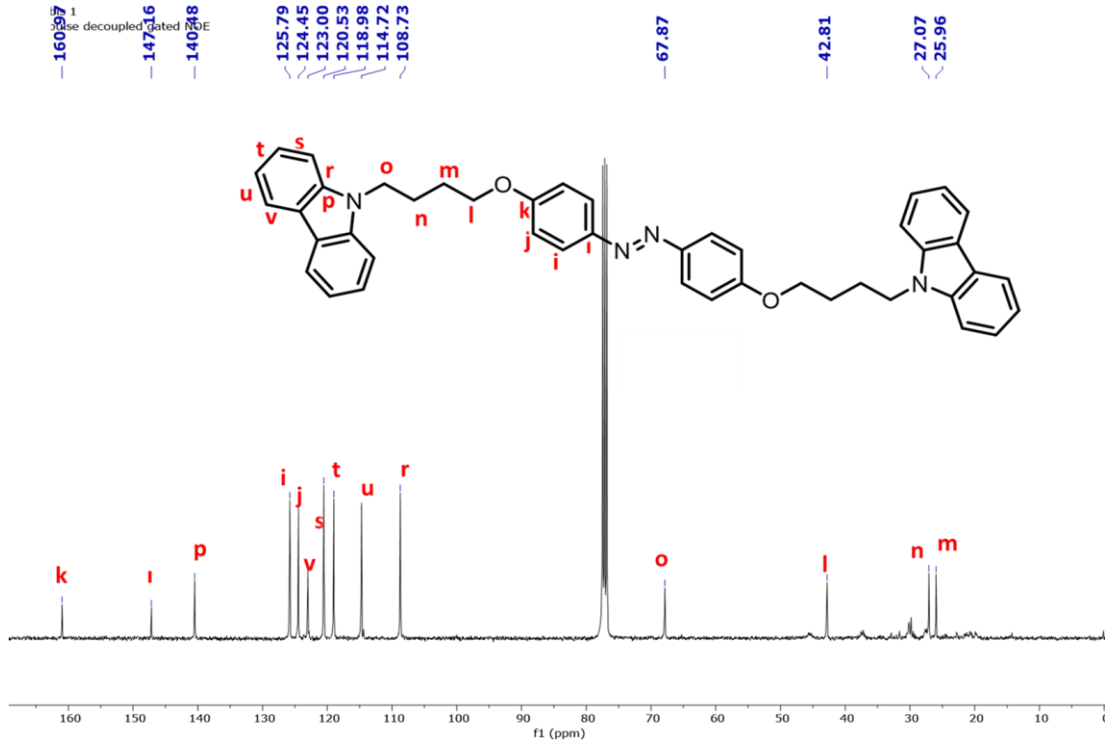
Azo-bis(Cz) monomerinin H-NMR ve C-NMR spektrumları Şekil 6.11 ve Şekil 6.12’de verilmiştir.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ/ppm : 8.10-6.94 (d, t; 24H), 4.43 (t; 4H), 3.99 (t; 4H), 2.11 (m; 4H), 1.90 (m; 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, kloroform-d) δ/ppm : 160.97, 147.16, 140.48, 125.79, 124.45, 123.00, 120.53, 118.98, 114.72, 108.73, 67.87, 42.81, 27.07, 25.96.



Şekil 6.11: Azo-bis(Cz) monomerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrum

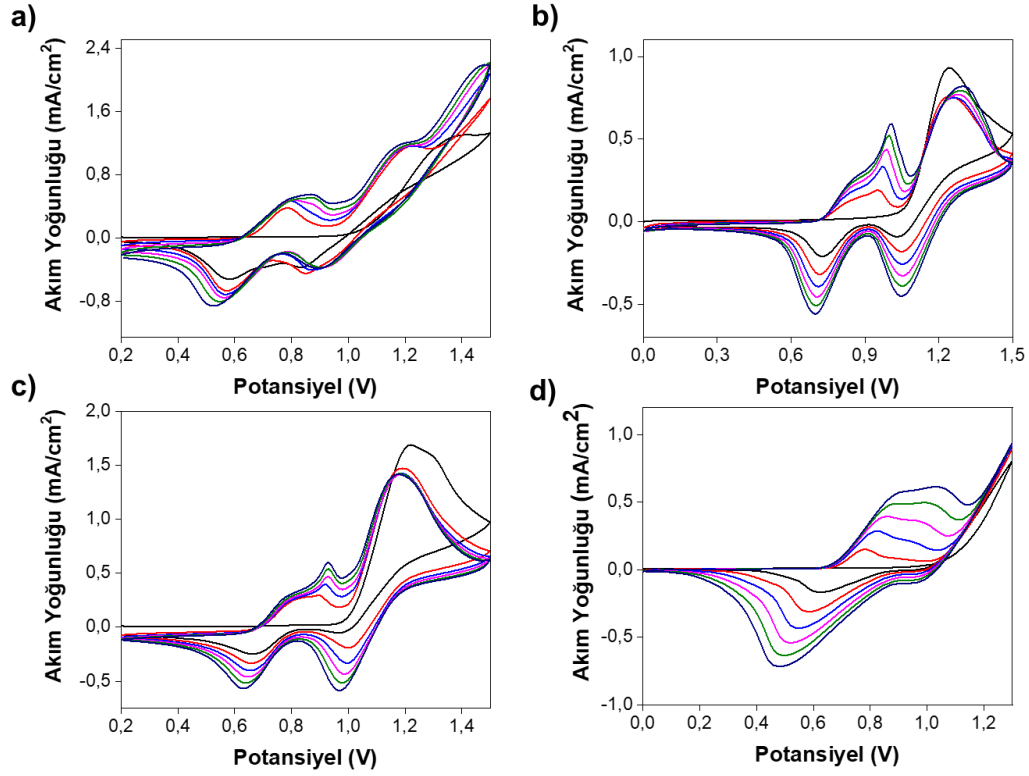


Şekil 6.12: Azo-bis(Cz) monomerinin ^{13}C -NMR spektrumu

6.2 Monomerlerin Elektrokimyasal Özellikleri

Her bir monomerin elektrokimyasal polimerizasyon özelliklerinin anlaşılabilmesi için döngüsel voltamogramları (CV) incelendi. Şekil 6.13a'da Cz-Azo(OMe) monomerine ait voltamogramın ilk döngüsünde monomer oksidasyonunun 1,08 V potansiyelinde başladığı görülmektedir. Devamında görülen 0,84 V ve 0,59 V'daki indirgenme pikleri ile 0,79 V ve 1,20 V'daki yükseltgenme pikleri polimerin indirgenmesini ve yükseltgenmesini göstermektedir. Şekil 6.13b'de Cz-Azo(AcOEt) monomerinin voltamogramı görülmektedir. Voltamogramın ilk döngüsünde 1,17V'den itibaren monomer oksidasyonunun başladığı görülmektedir. Ardından 1,04 V ve 0,73 V'da görülen indirgenme pikleri ile 1,01 V'da görülen yükseltgenme piki polimerin indirgenmesini ve yükseltgenmesini göstermektedir. Şekil 6.13c'de görülen Cz-Azo(CN) ait voltamogramın ilk döngüsünde 1,01 V'dan itibaren monomer oksidasyonunun başladığı görülmektedir. Devamında görülen 0,63 V ve 0,97 V'daki indirgenme pikleri ile 0,93 V'daki yükseltgenme piki polimerin indirgenmesini ve yükseltgenmesini göstermektedir. Şekil 6.13d'de görülen Azo-bis(Cz) monomerine ait voltamogramda monomer oksidasyonu 1,02 V'da başlamış

olup, ardından polimerin 0,48 V'da indirgenmesi ve 0,78 V'da yükseltgenmesi görülmektedir. Döngü sayısı arttıkça akım yoğunluğunun artması iletkenliğin polimerizasyon ile artmasının ve her döngüde elektrot yüzeyinde biriken polimer tabakalarının sonucudur.



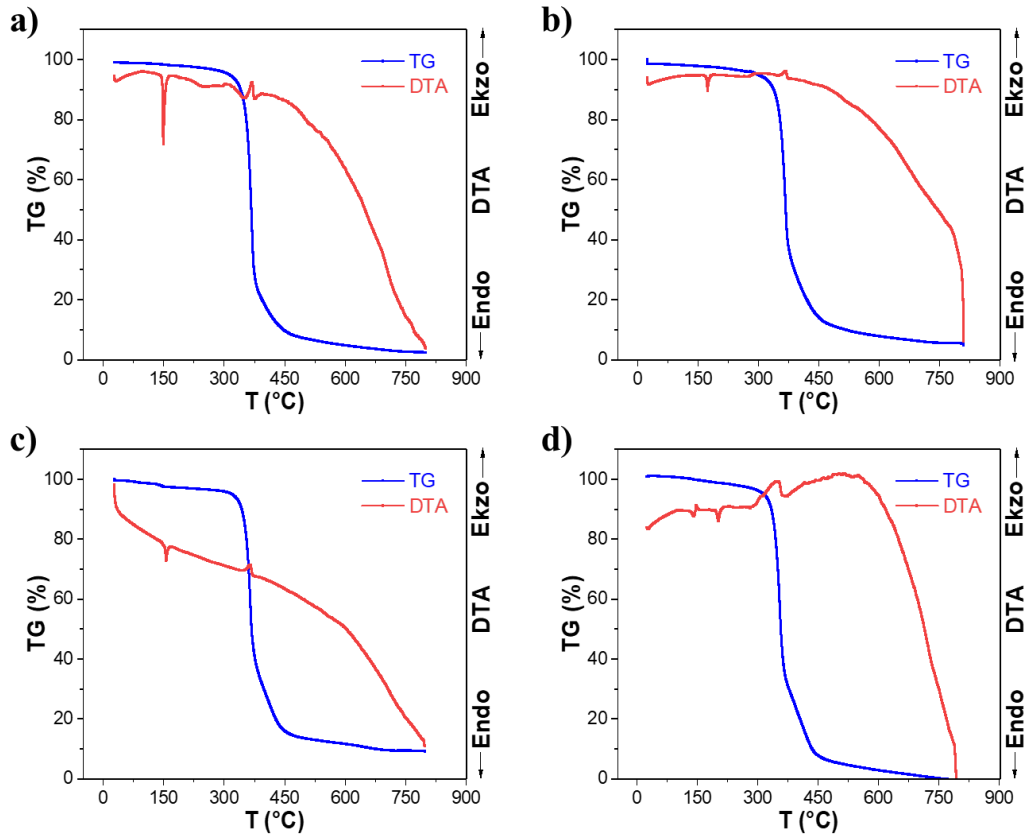
Şekil 6.13: a) 0,1 M Cz-Azo(OMe) monomerinin ACN/LiOCl₄ ortamında; b) 0,1 M Cz-Azo(AcOEt) monomerinin ACN/LiOCl₄ ortamında; c) 0,1 M Cz-Azo(CN) monomerinin ACN/LiOCl₄ ortamında ve d) 0,1 M Azo-bis(Cz) DCM/ACN/TBAPF₆ (4:1, v/v) ortamında 100 mV/s tarama hızında CV diyagramları

Cz-Azo(CN) ve Azo-bis(Cz) monomerlerinin yüksek elektriksel iletkenlikleri ve elektrokimyasal dayanımları sayesinde polimer film üretimlerinde yüksek verim sağlanmıştır. Bu nedenle bundan sonraki polimer olarak p-(Cz-Azo(CN)) ve p-(Azo-bis(Cz)) çalışılmıştır.

6.3 Monomer ve Polimerlerin Termal Kararlılıkları

Solar-Termal yakıt olarak önerilen monomer ve polimerlerin kullanım potansiyellerinin araştırılmasında termal kararlılıklarının belirlenmesi önem

taşımaktadır. Monomerin termogravimetrik ve diferansiyel termal analizlerinden elde edilen grafikler Şekil 6.14’de verilmiştir.



Şekil 6.14: a) Cz-Azo(OMe) b) Cz-Azo(AcOEt) c) Cz-Azo(CN) ve d) Azo-bis(Cz) monomerlerinin TG-DTA grafikleri

Ayrıca monomerlere uygulanan sıcaklık programı sırasında meydana gelen termal olaylara ait veriler Tablo 6.1’de özetlenmiştir.

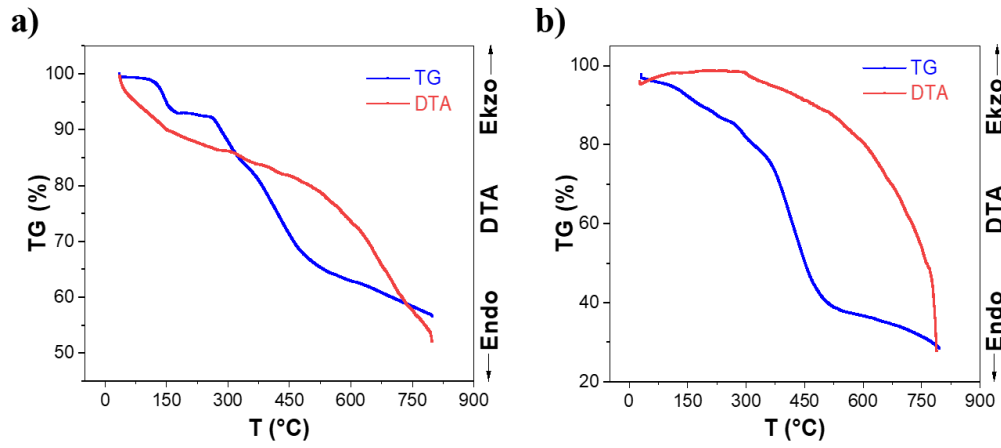
Tablo 6.1: Monomerlerin TG-DTA analizlerinde görülen termal olaylara ait veriler

Monomer adı	Erime noktası	Bozunma sıcaklığı	Kütle kaybı
Cz-Azo(OMe)	145°C	266°C	% 95,9
Cz-Azo(AcOEt)	168°C	250°C	% 92,2
Cz-Azo(CN)	149°C	283°C	% 90,0
Azo-bis(Cz)	196°C	270°C	% 99,7

Erime noktası pik sıcaklıkları karşılaştırıldığında genel olarak moleküller arası etkileşimin daha fazla olduğu ve fonksiyonel grup polaritesi yüksek olan grubun daha erime noktasının yüksek olması beklenir. Buna uygun olarak monomer

erime noktaları karşılaştırıldığında Cz-Azo(OMe) < Cz-Azo(CN) < Cz-Azo(AcOEt) olduğu görülmektedir. Azo-bis(Cz) monomerinin ise molekül ağırlığının (656,83 g mol⁻¹) diğer moleküllere göre yüksek olması erime noktasının yüksek olmasında etkili olmuştur. Belirlenen erime noktası pik sıcaklığı değerleri, erime noktası tayin cihazı ile bulunan ve deneysel bölümde verilen sıcaklıklar ile uyumludur. Ayrıca monomerlerin tümünün en az 250°C'ye kadar termal kararlılık gösterdiği görülmektedir.

Polimerlerin termogravimetrik ve diferansiyel termal analizlerinden elde edilen grafikler Şekil 6.15'de verilmiştir.



Şekil 6.15: a) p-(Cz-Azo(CN)) ve b) p-(Azo-bis(Cz)) polimerlerinin TG-DTA grafikleri

Polimerlere uygulanan sıcaklık programı sırasında meydana gelen termal olaylara ait veriler Tablo 6.2'de özetlenmiştir.

Tablo 6.2: Polimerlerin TG-DTA analizlerinde görülen termal olaylara ait veriler

Polimer adı	1. basamak başlangıç	Kütle kaybı	2. basamak başlangıç	Kütle kaybı	3. basamak başlangıç	Kütle kaybı
p-(Cz-Azo(CN))	108°C	%6,5	257°C	%15,6	356°C	%42,4
p-(Azo-bis(Cz))	32°C	%7,3	254°C	%23,7	358°C	%71,3

Genel olarak polimerlerin 3 basamakta bozunduğu görülmektedir. Birinci basamak çözgen uzaklaşması, ikinci basamakta dopant uzaklaşması ve üçüncü basamak polimer bozunması ile açıklanabilir. Birinci ve ikinci basamaklar her iki polimerde de benzerdir. Ayrıca literatürdeki farklı bir çalışmada saf TBAPF₆'nın

termogravimetrik analizinde bozunmanın 240-320°C aralığında gerçekleştiği rapor edilmiştir. Bu sıcaklık aralığının ikinci basamakda gerçekleşen termal olay ile uyumlu olduğu görülmüştür. Son olarak polimer dekompozisyonuna atfedilen üçüncü basamak pik sıcaklıklarının monomerlerin bozunma sıcaklıklarına göre yükseldiği ve bozunma yüzdelerinin azaldığı görülmektedir. Buna göre polimerizasyon ile termal kararlılığın arttığı sonucuna ulaşılmıştır.

6.4 Monomer ve Polimerlerin Fotoizomerizasyon Kinetiği

Fotokromik monomerlerin fotoizomerizasyon kinetiğinin incelenmesi için hızlı bir yöntem olan UV-Vis spektrofotometresi kullanıldı. Genel olarak monomerlerin trans izomerlerinin $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişini sağlayan ve UV bölgede bulunan absorpsiyon bandı ile cis izomerinin $n \rightarrow \pi^*$ geçişini sağlayan ve görünür bölgede bulunan absorpsiyon bandı gözlemlendi. Bazı spektrumlarda daha yüksek enerjili cis izomere ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişini sağlayan absorpsiyon bandı da görüldü. Trans izomerin $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine karşılık gelen absorbansı aynı zamanda trans izomerin konsantrasyonu ile doğru orantılıdır ve absorbansın bağıl değişimi konsantrasyonun bağıl değişimi ile eşdeğerdir. Bu bilgi doğrultusunda reaksiyon hız sabitleri, birinci dereceden reaksiyon kinetiği formülüne göre aşağıdaki eşitlik ile hesaplanabilir:

$$\ln[A_0 - A_i / A_t - A_i] = kt \quad (6.1)$$

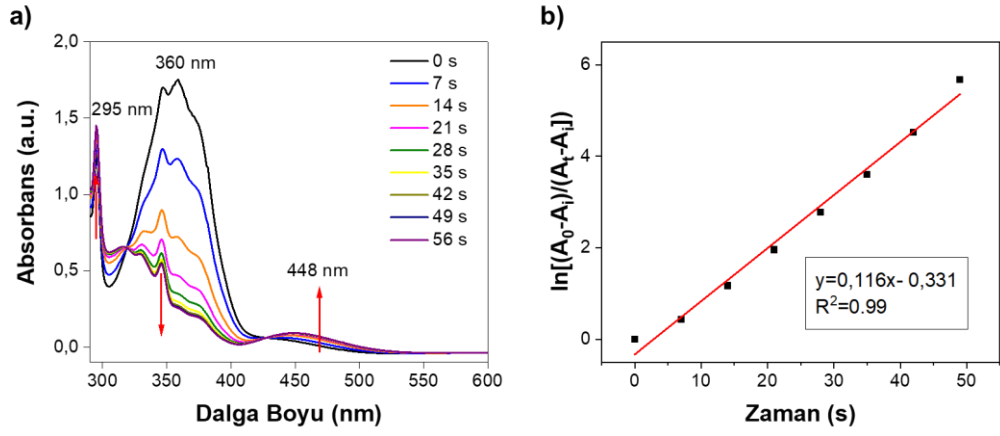
A_0 : başlangıç absorbansı

A_i : bitiş absorbansı

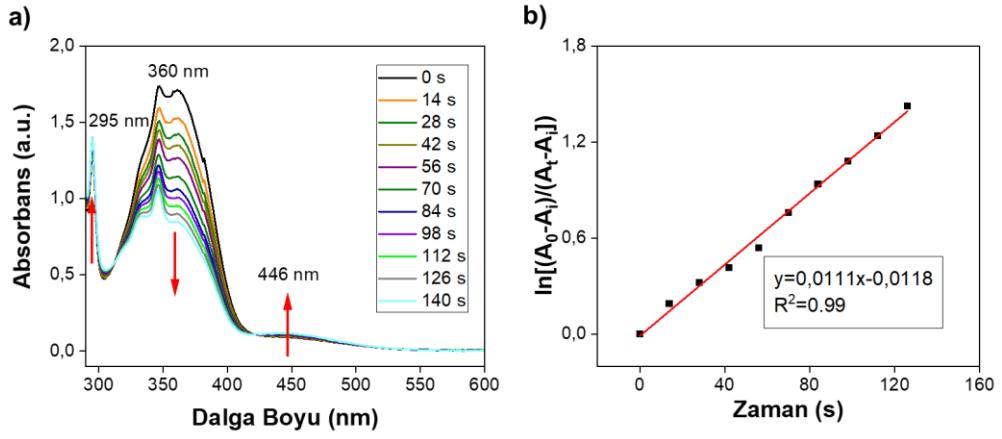
A_t : t zamanındaki absorbans

k: hız sabiti

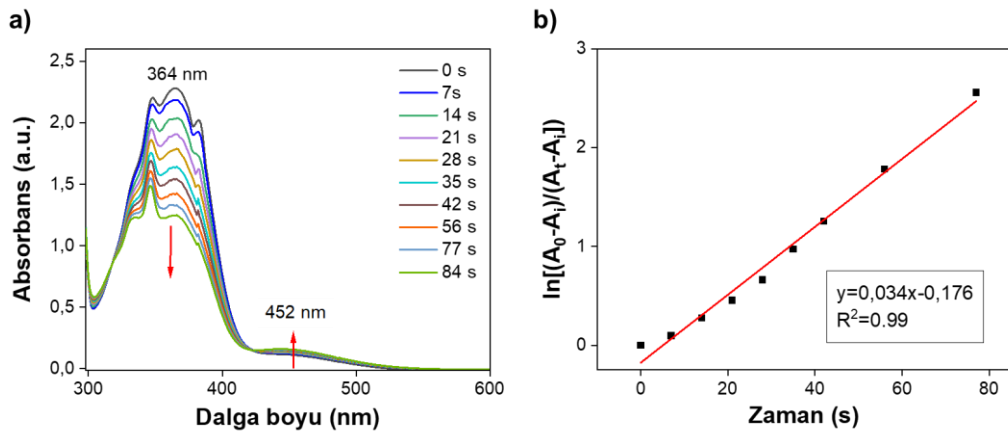
Buna göre reaksiyon süresi t'ye karşı $\ln[A_0 - A_i / A_t - A_i]$ grafiği doğrusaldır ve doğrunun eğimi hız sabitini verir. Bu deneyde her bir monomerin çözeltilerinin (10^{-4} M) UV ışık altında zamana karşı spektral değişimleri ve fotoizomerizasyonlarının birinci dereceden reaksiyon kinetiğine uygunluğu incelendi. Sonuç olarak, Şekil 6.16, Şekil 6.17, Şekil 6.18 ve Şekil 6.19'de verilen grafikler elde edildi.



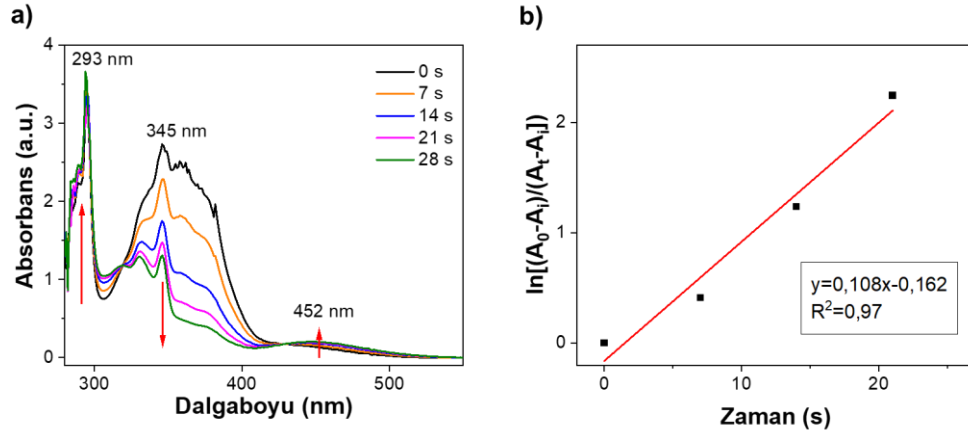
Şekil 6.16: Toluen ortamındaki Cz-Azo(OMe) monomerinin a) UV maruziyet süresine bağlı spektral değişimi ve b) zamana karşı $\ln[A_0-A_i / A_t-A_i]$ grafiği



Şekil 6.17: Toluen ortamındaki Cz-Azo(AcOEt) monomerinin a) UV maruziyet süresine bağlı spektral değişimi ve b) zamana karşı $\ln[A_0-A_i / A_t-A_i]$ grafiği

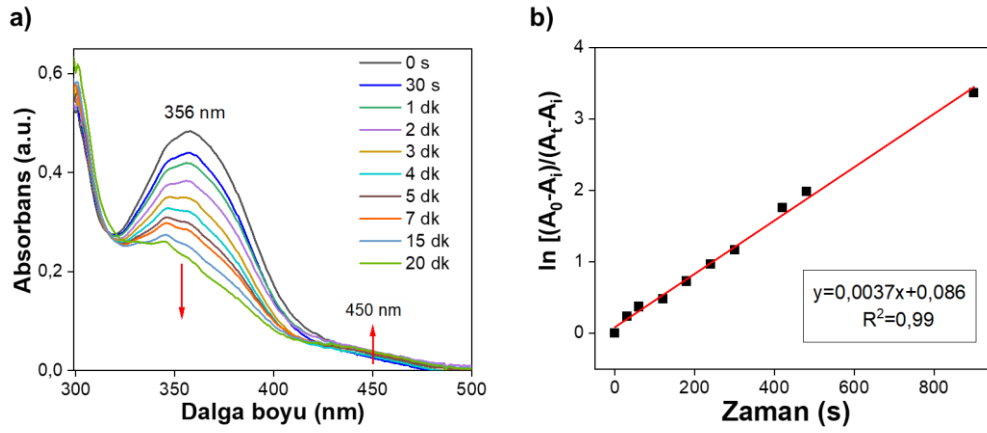


Şekil 6.18: Toluen ortamındaki Cz-Azo(CN) monomerinin a) UV maruziyet süresine bağlı spektral değişimi ve b) zamana karşı $\ln[A_0-A_i / A_t-A_i]$ grafiği

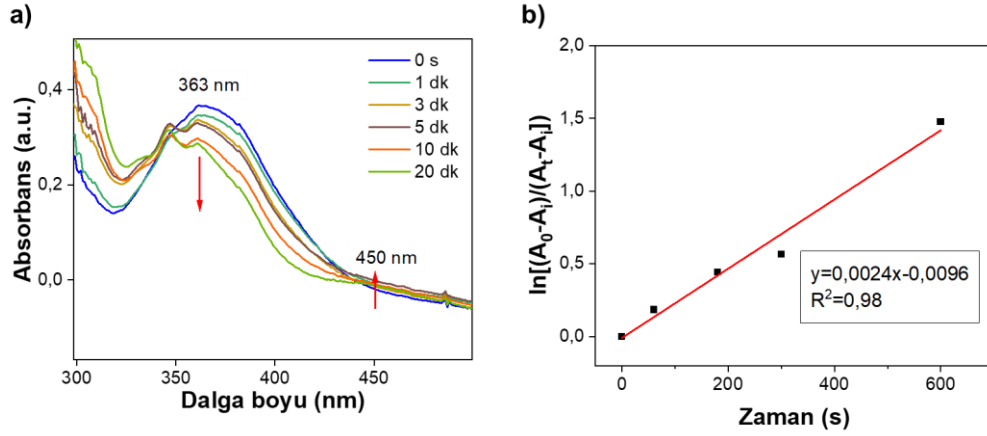


Şekil 6.19: Toluene ortamındaki Azo-bis(Cz) monomerinin a) UV maruziyet süresine bağlı spektral değişimi ve b) zamana karşı $\ln[(A_0-A_i)/(A_t-A_i)]$ grafiği

Ayrıca p-(Cz-Azo(CN)) ve p-(Azo-bis(Cz)) polimerlerinin de fotoizomerizasyon kinetikleri araştırıldı. Polimerlerin UV ışık altında zamana karşı spektral değişimleri ve fotoizomerizasyonlarının birinci dereceden reaksiyon kinetiği formülüne uygunluğu incelendi. Sonuç olarak, Şekil 6.20 ve Şekil 6.21’de verilen grafikler elde edildi.



Şekil 6.20: p-(Cz-Azo(CN)) polimerinin a) UV maruziyet süresine bağlı spektral değişimi ve b) zamana karşı $\ln[(A_0-A_i)/(A_t-A_i)]$ grafiği



Şekil 6.21: p-(Azo-bis(Cz)) polimerinin a) UV maruziyet süresine bağlı spektral değişimi ve b) zamana karşı $\ln[(A_0-A_i)/(A_t-A_i)]$ grafiği

STF potansiyeli olan monomer ve polimer malzemelerin, birinci dereceden reaksiyon kinetiği formülüne göre çizilen grafiklerinin doğrusal olduğu görülerek, fotoizomerizasyonlarının birinci dereceden ilerlediği belirlendi. Her bir malzemenin fotoizomerizasyon reaksiyon hız sabiti hesaplandı (Tablo 6.3).

Tablo 6.3: Monomer ve polimerlerin fotoizomerizasyon hız sabitleri

	Monomerler			
	Cz-Azo(OMe)	Cz-Azo(AcOEt)	Cz-Azo(CN)	Azo-bis(Cz)
Reaksiyon hız sabiti (s ⁻¹)	0,1161±0,0049	0,0111± 0,0003	0,0344±0,0014	0,1080±0,0137
	Polimerler			
	p-(Cz-Azo(CN))			p-(Azo-bis(Cz))
Reaksiyon hız sabiti (s ⁻¹)	0,0037±0,0001			0,0024±0,0002

Monomerlerin reaksiyon hızları karşılaştırıldığında, farklı fonksiyonel grupların molekül içi ve moleküller arası etkileşimlerinin reaksiyon hızlarını etkilediği görüldü. Ayrıca farklı azobenzen türevlerinin farklı izomerizasyon mekanizmaları izlediği bilinmektedir. İzomerizasyon hızlarındaki farklılıklar molekülün izlediği reaksiyon mekanizması farkından da ileri gelebileceği düşünülmektedir.

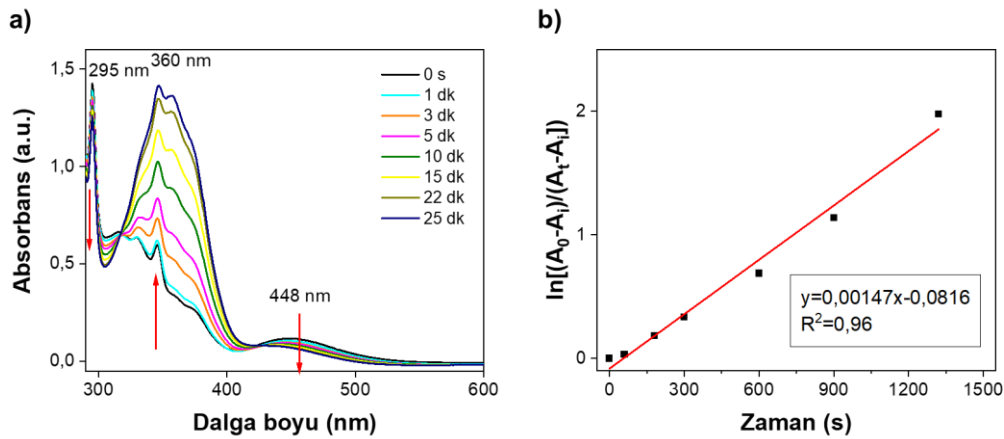
Polimerlerin fotoizomerizasyonlarının kendilerini oluşturan monomere göre daha yavaş ilerlediği görüldü. Bunun nedeni katı faz polimer matrisinin

azobenzen birimlerinin hareketini yavaşlatması olabileceği gibi UV ışığın polimerin iç kısımlarına doğru etkisinin azalması da etkili olmuş olabilir.

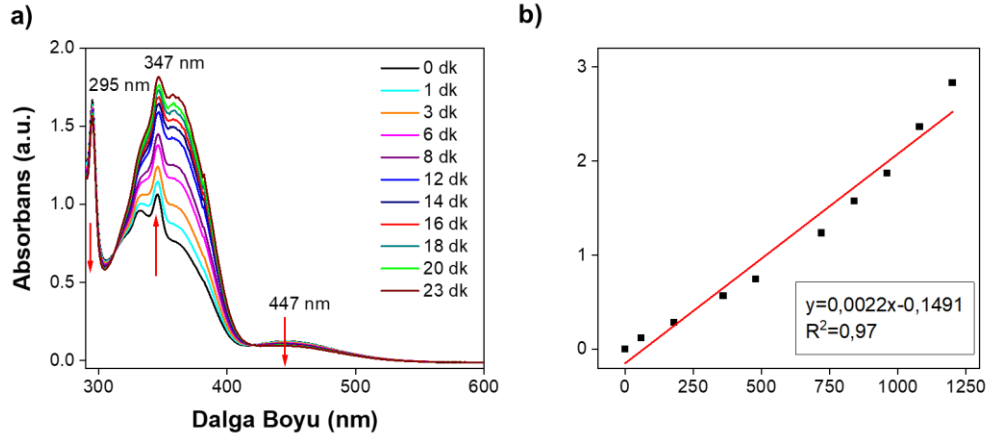
p-(Cz-Azo(CN)) ve p-(Azo-bis(Cz)) polimerlerinin fotoizomerizasyon hızları karşılaştırıldığında ise, aralarındaki en önemli fark polimer zincir düzenleridir. p-(Cz-Azo(CN)) polimerindeki azobenzen grupları yan dal olarak yer alırken, p-(Azo-bis(Cz)) polimerinde zincirler arası köprü oluşturmaktadır. Azobenzen biriminin her iki ucunun da makro zincirlere bağlı olması hareketini yavaşlatabilir.

6.5 Monomer ve Polimerlerin Termal İzomerizasyon Kinetiği

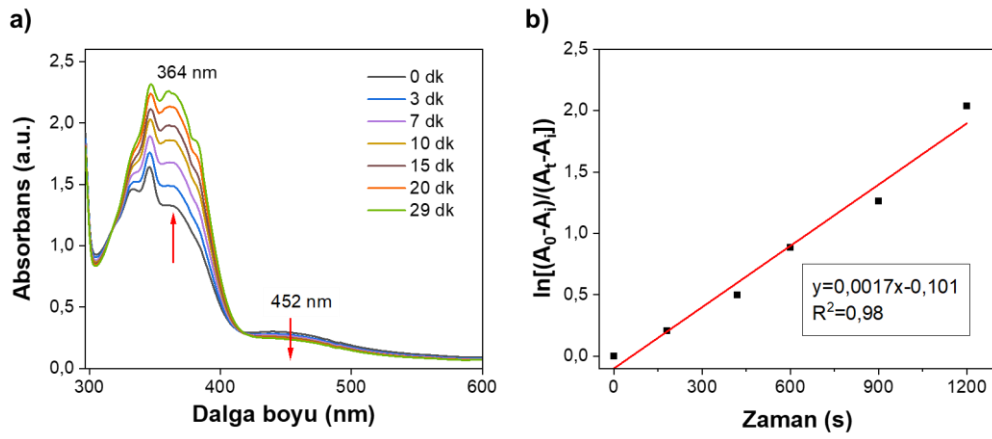
Bu deneyde, fotostatik seviyeye ulaşana kadar uyarılmış monomer çözeltileri cis izomer ağırlıklı içeriğe sahip olup, trans izomerine termal dönüşümü sağlandı. Sıcaklığın 60°C’de sabit tutulmasıyla elde edilen spektral değişim ve izomerizasyonun birinci dereceden reaksiyon kinetiğine uygunluğu incelendi. Sonuç olarak, Şekil 6.22, Şekil 6.23, Şekil 6.24 ve Şekil 6.25’de verilen grafikler elde edildi.



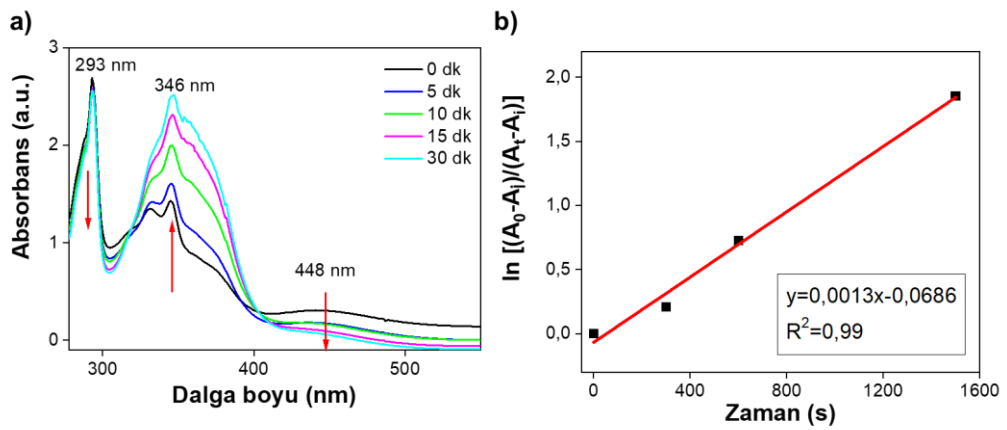
Şekil 6.22: Toluen ortamında uyarılmış Cz-Azo(OMe) monomerinin a) 60°C sabit sıcaklıkta zamana bağlı spektral değişimi ve b) zamana karşı $\ln[(A_0 - A_i)/(A_t - A_i)]$ grafiği



Şekil 6.23: Toluen ortamında uyarılmış Cz-Azo(AcOEt) monomerinin a) 60°C sabit sıcaklıkta zamana bağlı spektral değişimi ve b) zamana karşı $\ln[A_0-A_i / A_t-A_i]$ grafiği

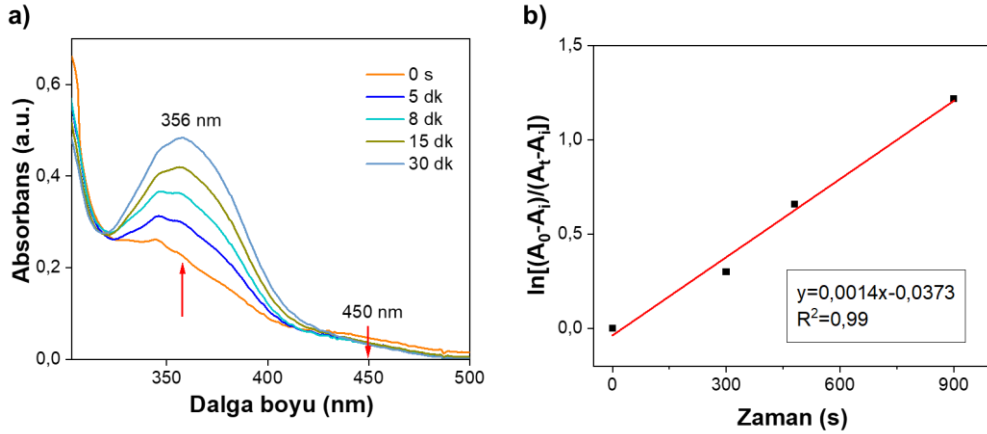


Şekil 6.24: Toluen ortamında uyarılmış Cz-Azo(CN) monomerinin a) 60°C sabit sıcaklıkta zamana bağlı spektral değişimi ve b) zamana karşı $\ln[A_0-A_i / A_t-A_i]$ grafiği

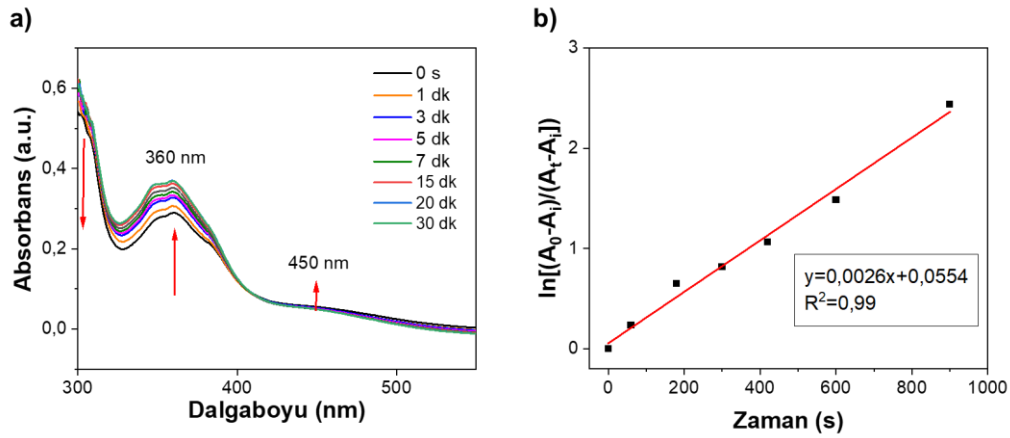


Şekil 6.25: Toluen ortamında uyarılmış Azo-bis(Cz) monomerinin a) 60°C sabit sıcaklıkta zamana bağlı spektral değişimi ve b) zamana karşı $\ln[A_0-A_i / A_t-A_i]$ grafiği

Ayrıca p-(Cz-Azo(CN)) ve p-(Azo-bis(Cz)) polimerlerinin de termal izomerizasyon kinetikleri araştırıldı. Polimerlerin sabit sıcaklıkta zamana karşı spektral değişimleri ve izomerizasyonun birinci dereceden reaksiyon kinetiği formülüne uygunluğu incelendi. Sonuç olarak, Şekil 6.26 ve Şekil 6.27’de verilen grafikler elde edildi.



Şekil 6.26: p-(Cz-Azo(CN)) polimerinin a) 60°C sabit sıcaklıkta zamana bağlı spektral değişimi ve b) zamana karşı $\ln[A_0-A_i/ A_t-A_i]$ grafiği



Şekil 6.27: p-(Azo-bis(Cz)) polimerinin a) 60°C sabit sıcaklıkta zamana bağlı spektral değişimi ve b) zamana karşı $\ln[A_0-A_i/ A_t-A_i]$ grafiği

STF potansiyeli olan monomer ve polimer malzemelerin, birinci dereceden reaksiyon kinetiği formülüne göre çizilen grafiklerinin doğrusal olduğu görülerek, termal izomerizasyonlarının birinci dereceden ilerlediği belirlendi. Her bir malzemenin termal izomerizasyon reaksiyon hız sabiti hesaplandı (Tablo 6.4).

Tablo 6.4: Monomer ve polimerlerin termal izomerizasyon hız sabitleri

		Monomerler			
		Cz-Azo(OMe)	Cz-Azo(AcOEt)	Cz-Azo(CN)	Azo-bis(Cz)
Reaksiyon hız sabiti (s ⁻¹)		0,0015±0,0001	0,0022±0,0001	0,0017±0,0001	0,0013±0,0001
		Polimerler			
		p-(Cz-Azo(CN))	p-(Azo-bis(Cz))		
Reaksiyon hız sabiti (s ⁻¹)		0,0014±0,0001	0,0026±0,0001		

Monomerlerin termal izomerizasyon hızları karşılaştırıldığında, farklı fonksiyonel grupların molekül içi ve moleküller arası etkileşimlerinin reaksiyon hızlarını etkilediği görüldü. Ayrıca farklı azobenzen türevlerinin farklı izomerizasyon mekanizmaları izlediği bilinmektedir. İzomerizasyon hızlarındaki farklılıklar molekülün izlediği reaksiyon mekanizması farkından da ileri gelebileceği düşünülmektedir.

Polimerlerin termal izomerizasyonlarının kendilerini oluşturan monomere göre ciddi bir fark görülmemiştir. Polimer matriksinin azobenzen birimlerinin mobilitesini etkilemediği görülmüştür. Ayrıca fotoizomerizasyonu indükleyen enerji UV ışınken, termal izomerizasyonu indükleyen enerji ısıdır. Isı, ışığın aksine katılarda kolay iletilir. Fotoizomerizasyon hızlarında polimer ve kendini oluşturan monomer arasında fark görülürken, termal izomerizasyonda fark görülmemesi bu nedenden kaynaklanabilir.

p-(Cz-Azo(CN)) ve p-(Azo-bis(Cz)) polimerlerinin termal izomerizasyon hızları karşılaştırıldığında ise, aralarındaki en önemli fark polimer zincir düzenleridir. p-(Cz-Azo(CN)) polimerindeki azobenzen grupları yan dal olarak yer alırken, p-(Azo-bis(Cz)) polimerinde zincirler arası köprü oluşturmaktadır. Azobenzen biriminin her iki ucunun da makro zincirlere bağlı olması termal izomerizasyonu az miktarda hızlandırmıştır. Bu sonuca göre bu kompleks yapı aktifleşme enerjisini düşürme yönünde etki etmiştir.

Ayrıca hem polimer hem de monomer malzemelerin hız sabitleri eşitlik (6.1)'de yerine konulduğunda ln2'ye karşı t_{1/2} yarılanma ömrü hesaplanabilir. Yarılanma ömrü reaksiyon hızı ile ters orantılıdır ve Tablo 6.5'de verilmiştir.

Tablo 6.5: Monomer ve polimerlerin 60°C sabit sıcaklıktaki yarı ömürleri

		Monomerler			
		Cz-Azo(OMe)	Cz-Azo(AcOEt)	Cz-Azo(CN)	Azo-bis(Cz)
$t_{1/2}$ (dk)		7,7	5,2	6,8	8,9
		Polimerler			
		p-(Cz-Azo(CN))		p-(Azo-bis(Cz))	
$t_{1/2}$ (dk)		8,3		4,4	

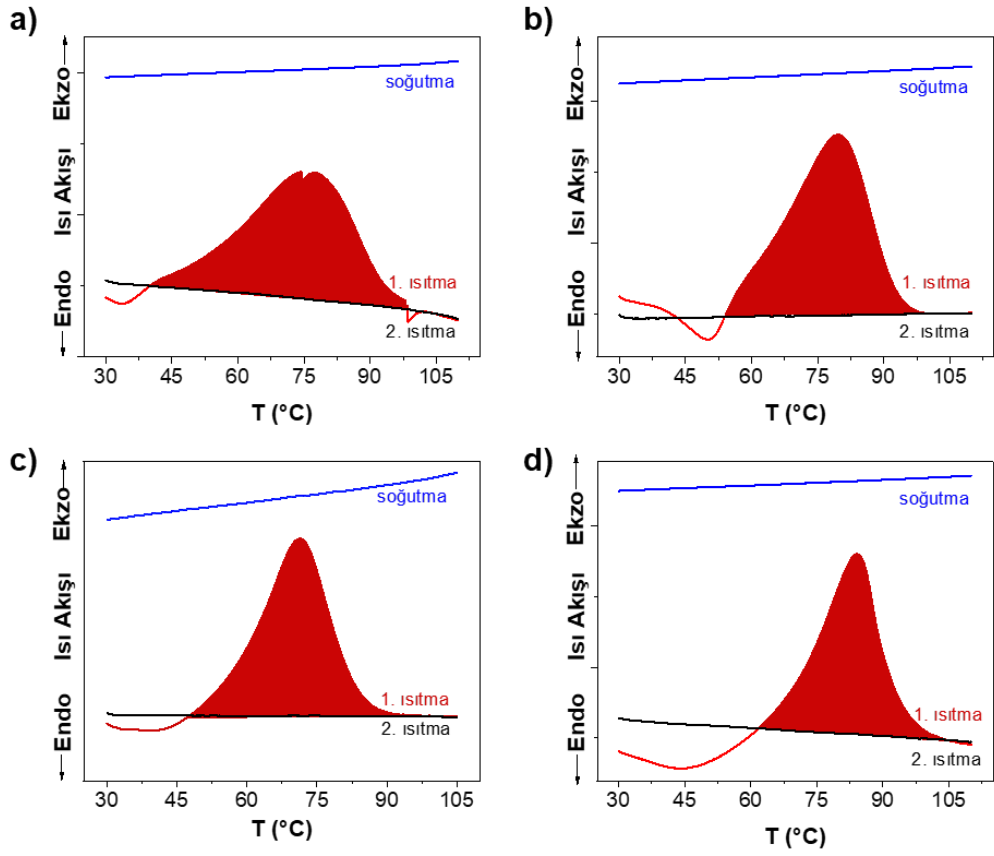
6.6 Monomer ve Polimerlerin Enerji Yoğunlukları

Solar termal yakıtların performanslarını belirleyen en önemli kriterlerden biri de enerji kapasitesidir. STF'nin birim kütlede ne kadar enerji depolayabildiğinin bir ölçüsüdür ve farklı birimlerle ifade edilir: molar enerji yoğunluğu (kJ mol^{-1}); gravimetrik enerji yoğunluğu (kJ kg^{-1} ya da W h kg^{-1}); hacimsel enerji yoğunluğu (kJ L^{-1} , W h L^{-1}).

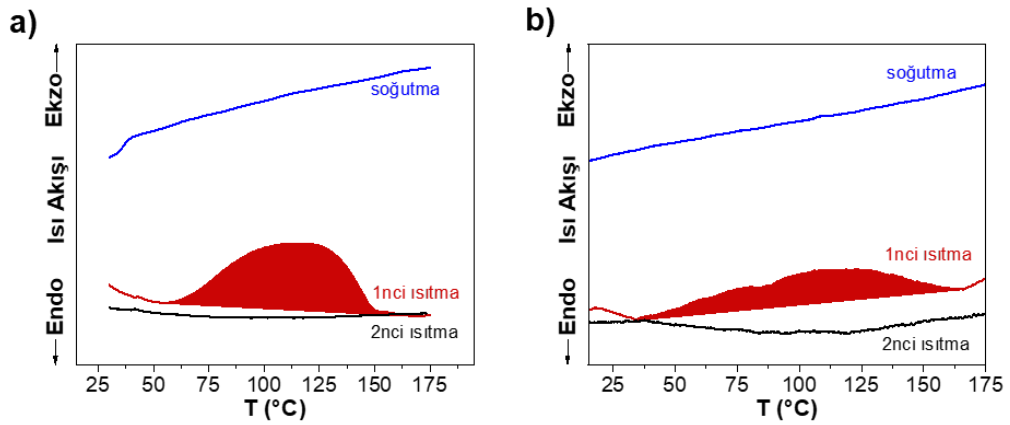
Monomer ve polimerlerin enerji yoğunluklarının belirlenmesi için UV ışık ile uzun süreli uyarıldıktan sonra, DSC analizleri yapılarak uygulanan sıcaklık programı sırasında depoladıkları enerjinin salınması ve ölçülmesi sağlandı. Çözelti ortamında uyarılmış monomerlerin vakum altında kurutulduktan sonra elde edilen DSC grafikleri Şekil 6.28'de verilmiştir. UV ile uyarılmış monomerlerin birinci ısıtmalarında görülen ekzotermik pikin, soğutma ve ikinci ısıtmada görülmemesi depolanmış olan ısı salınımına ait olduğunu gösterir.

Monomerler ve polimerlere ait DSC diyagramları daha detaylı incelendiğinde, monomerlerin ısı salınım piklerinin bulunduğu sıcaklık aralığı benzerdir. Polimerlerin ısı salınımları kendilerini oluşturan monomerlerin ısı salınım piklerine göre daha yüksek pik sıcaklığına doğru kaymış olup, pikler daha geniş sıcaklık aralığında ve yayvandır. Isı salınımının daha yüksek sıcaklığa kayması polimerin termal izomerizasyon reaksiyonu için gerekli aktivasyon enerjisinin monomerinkine göre fazla olduğunu gösterir. Isı salınım sıcaklık aralığının genişlemesi ise ısı salınımının daha yavaş olduğunu gösterir. Bu duruma neden

olabilecek bir başka durum ise polimer içerisindeki azobenzen gruplarının zincir üzerinde farklı noktalarda farklı fiziksel ve kimyasal çevreye sahip olması olabilir.



Şekil 6.28: DCM ortamında UV ile uyarılmış **a)** Cz-Azo(OMe) **b)** Cz-Azo(AcOEt) **c)** Cz-Azo(CN) **d)** Azo-bis(Cz) monomerlerinin DSC grafikleri



Şekil 6.29: UV ile uyarılmış **a)** p-(Cz-Azo(CN)) ve **b)** p-(Azo-bis(Cz)) polimer filmlerin DSC grafikleri

DSC grafiklerinin ısı salınım pik alanları yardımıyla entalpi değişimi değerleri elde edilmiştir. Bu değerler kullanılarak enerji yoğunlukları hesaplanmıştır. Gravimetrik enerji yoğunlukları literatürdeki diğer nanokarbon şablonlarda olduğu gibi azobenzenin kütlesi üzerinden hesaplanmıştır. Böylece azobenzenin polimer zincirine şablonlandığında fonksiyonelleştirilmemiş azobenzenin enerji yoğunluğu ile karşılaştırılabilir. Hem gravimetrik hem de molar enerji yoğunlukları fonksiyonelleştirmenin azobenzene göre azalmıştır.

Tablo 6.6: Monomer ve polimerlerin enerji yoğunlukları

Monomerler	ΔH (j g ⁻¹)	Gravimetrik	Gravimetrik	Molar Enerji Yoğunluğu (kJ mol ⁻¹)
		Enerji Yoğunluğu (kJ kg ⁻¹)	Enerji Yoğunluğu (Wh kg ⁻¹)	
Cz-Azo(OMe)	22,7±1,1	56,0	15,6	10,2
Cz-Azo(AcOEt)	33,3±1,3	89,8	24,9	16,4
Cz-Azo(CN)	26,1±0,5	63,7	17,7	11,6
Azo-bis(Cz)	21,4±1,0	77,1	21,4	14,1
Polimerler	ΔH (j g ⁻¹)	Gravimetrik	Gravimetrik	Molar Enerji Yoğunluğu (kJ mol ⁻¹)
		Enerji Yoğunluğu (kJ kg ⁻¹)	Enerji Yoğunluğu (Wh kg ⁻¹)	
p-(Cz-Azo(CN))	59,5±0,9	145,1	40,3	-
p-(Azo-bis(Cz))	49,9±1,0	179,9	50,0	-

Monomerlerin enerji yoğunlukları kendi aralarında değerlendirildiğinde moleküller arası etkileşimin artmasının enerji yoğunluğunu arttırdığı görülmektedir. Fonksiyonel grupların polaritelerinin ve elektron çekme etkilerinin artması solar termal enerjiyi arttırmıştır. İtme-çekme elektronik yapıda olmayan Azo-bis(Cz) monomeri için bu kıyaslama yapılamamaktadır.

Ayrıca polimerlerin enerji yoğunlukları da kendilerini oluşturan monomerlerin enerji yoğunluklarına göre artmıştır. Literatürde enerji yoğunlukları üzerinde nanokarbon üzerine yapılan şablonlamanın enerji yoğunluğunu arttırdığı ile ilgili olan çalışmalara benzer bir sonuç alınmıştır (Luo ve diğ. 2015; Jiang ve diğ. 2019). Aynı şekilde polimer üzerine şablonlanmış azobenzen birimlerinin enerji yoğunluklarının da arttığı görülmüştür.

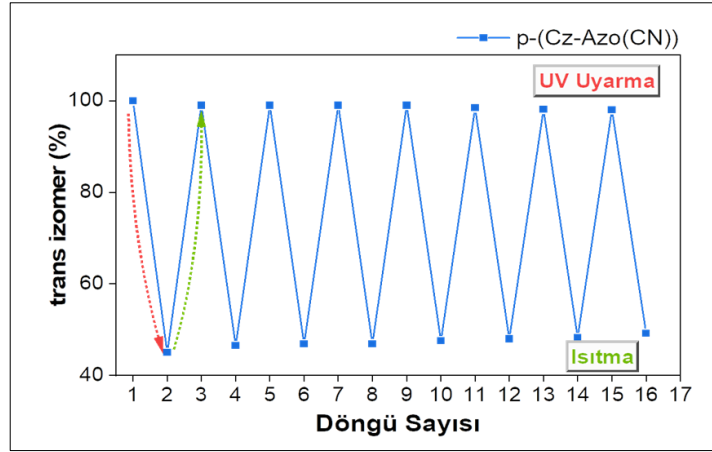
Polimerlerin enerji yoğunlukları karşılaştırıldığında ise, aralarındaki en önemli fark polimer zincir düzenleridir. p-(Cz-Azo(CN)) polimerindeki azobenzen grupları yan dal olarak yer alırken, p-(Azo-bis(Cz)) polimerinde zincirler arası köprü oluşturmaktadır. p-(Azo-bis(Cz)) polimerinde azobenzen biriminin her iki ucunun da makro zincirlere bağlı olması nedeniyle enerjisinin daha yüksek olduğu düşünülmektedir.

Gerek moleküller arası etkileşim gerekse sterik engelleme olsun izomerizasyonu zorlaştıran bir etkinin aynı zamanda cis formunun enerji seviyesinin artmasına neden olduğu ve entalpi değişiminin artmasıyla sonuçlandığı görülmektedir. Ancak bu engellemeler başarılı olursa yani izomerizasyon yüzdesi düşerse deneysel enerji yoğunluğunun azalmasıyla sonuçlanabilir. Bu çalışmada olduğu gibi izomerizasyonu engellemediği takdirde enerji yoğunluğunu artırır.

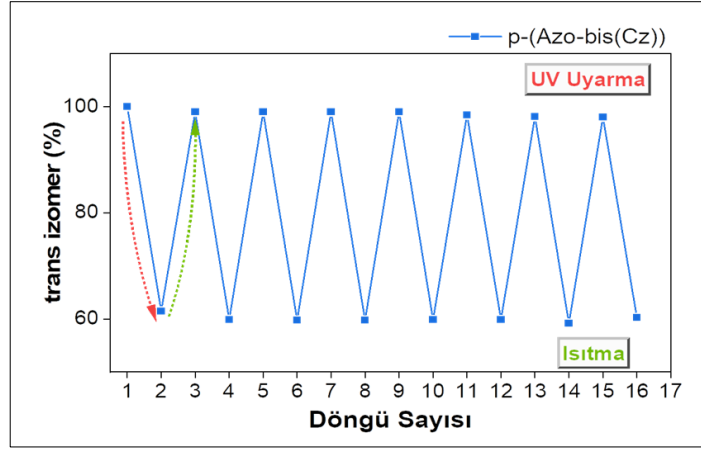
6.7 Polimerlerin Döngüsellikleri

STF olarak önerilen polimerlerin şarj-deşarj sürecini anlamak için, dönüşümlü olarak UV ışına ve ısıya maruz bırakıldı. Işınlama ve ısıtma sırası ile, fotoizomerizasyon ve termal izomerizasyona neden olur. Yani UV ışın (20 dakika), polimer filmin cis formunu desteklerken, 60°C'de (40 dakika ısıtma), aşağıda gösterildiği gibi trans durumunu desteklemiştir. Şekil 6.30 ve Şekil 6.31'da sırasıyla p(Cz-AzoCN) ve p-(Azo-bis(Cz)) polimer filmlerinin şarj vedeşarj döngüleri boyunca trans izomer yüzde değişimi gösterilmiştir.

Her iki polimerin de 16 döngü boyunca trans cis dönüşümünde önemli bir bozulma gözlenmedi. Sonuç olarak, şarj-deşarj döngüsünün tekrarlanabilir bir şekilde devam ettiği görüldü.



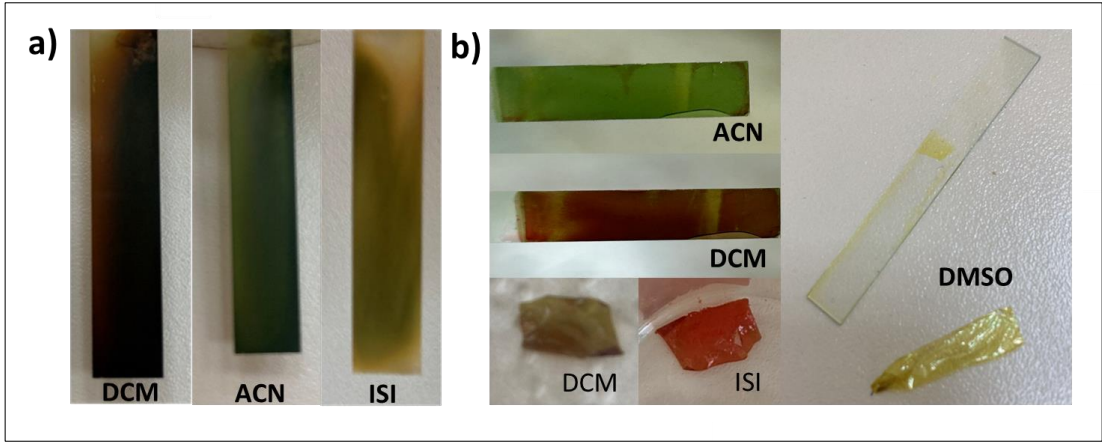
Şekil 6.30: Uyarma ve ısıtma döngüleri sonunda p-(Azo-bis(CN)) polimer filmdeki izomer oranlarının değişimi



Şekil 6.31: Uyarma ve ısıtma döngüleri sonunda p-(Azo-bis(Cz)) polimer filmdeki izomer oranlarının değişimi

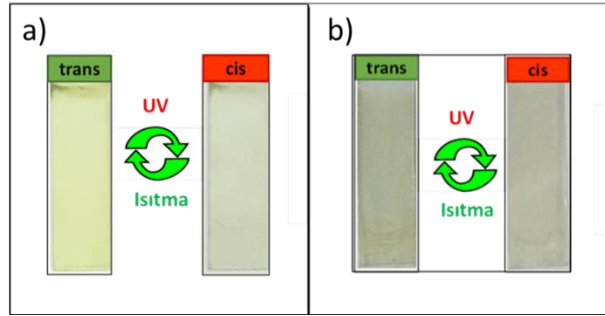
6.8 Polimerlerin Diğer Fiziksel Özellikleri

Her iki polimerde de fotokromizm ve solvokromizm dikkat çekmektedir. Şekil 6.32’de farklı çözümlerdeki renk değişimleri de fotoğraflanmıştır. Ayrıca Şekil 6.33’de ise polimerlerin cis ve trans görünümündeki farklılıklar verilmiştir. Kromoforların farklı solventlerle absorpsiyon dalga boyunda değişim görülebilir. Bu durum görünür bölgedeki absorpsiyon bandının değişmesi ile gerçekleşirse molekül solvokromizm gerçekleşebilir. Diğer yandan UV ışığın etkisiyle gerçekleşen renk değişimi fotokromik etkiyi göstermektedir. Bu durum cis ve trans izomerinin absorpsiyon dalga boylarındaki farklılıktan kaynaklanmaktadır.



Şekil 6.32: a) p-(Azo-bis(CN)) polimerinde görülen solvokromizm b) p-(Azo-bis(Cz)) polimerinde görülen solvokromizm

Bunun yanında p-(Azo-bis(Cz)) polimerinin iletken polimerlerde görülen yaygın durumun aksine kırılğan olmayan bir yapı söz konusudur. Zincirler arası köprü oluşturan azobenzen grupları sayesinde polimerleşmenin iki boyutlu ilerlediği tabakalar oluşturduğu düşünülmektedir.



Şekil 6.33: ACN ortamında a) p-(Azo-bis(CN)) polimerinde fotokromizm b) p-(Azo-bis(Cz)) polimerinde fotokromizm

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada dört yeni molekül sentezlenerek sayısız uygulamada kullanım potansiyeli olacak malzemelerin temelleri atılmıştır. Azobenzen gruplarının benzersiz fotofiziksel özellikleri ile birlikte karbazol grubunun hem elektroaktif özellikte olması hem de üstün ışık toplama becerisi farklı moleküler tasarımlarda bir araya getirilmiştir.

Sentezlenen moleküllerden ikisi yüksek verimde elektrokimyasal polimerizasyon yöntemiyle sentezlenebilmektedir. Bu yöntem ile kolay, hızlı sentez yapılırken, polimerizasyon ve film oluşumu eş zamanlı gerçekleşir. Ayrıca elde edilen polimer filmler katı halde izomerizasyona uğrayabilmektedir. Bu da malzemeye solar-termal enerji başta olmak üzere uygulama alanlarında avantaj sağlamaktadır.

Dört farklı monomerin (Cz-Azo(OMe), Cz-Azo(AcOEt), Cz-Azo(CN) ve Azo-bis(Cz)) yanında elektrokimyasal yöntemle verimli bir şekilde elde edilen iki polimerin (p-(Cz-Azo(CN) ve p-(Azo-bis(Cz))) termal kararlılıkları incelenmiştir. Monomerlerin en az 250°C'ye kadar, polimerlerin ise en az 380°C'ye kadar termal dayanımı olduğu görülmüştür.

Monomer ve polimerlerin foto izomerizasyon ve termal izomerizasyon reaksiyon kinetikleri karşılaştırılmıştır. Monomerlerin fotoizomerizasyon hızları karşılaştırıldığında; Cz-Azo(AcOEt) < Cz-Azo(CN) < Azo-bis(Cz) ≤ Cz-Azo(OMe)) sıralamasına göre yer aldığı görülmektedir. Termal izomerizasyon hızları ise bu sıralamanın tam tersidir. Buna göre polar gruplar fotoizomerizasyonu yavaşlatırken, termal izomerizasyonu hızlandırmaktadır. Polar grupların aktifleşme enerjisini düşürdüğü de söylenebilir.

Polimerlerin ise, kendilerini oluşturan monomere göre daha yavaş fotoizomerize olduğu görülmüştür. Polimer matriksinin izomerizasyonu yavaşlattığı görülmüştür. Bunun yanında p-(Cz-Azo(CN) polimerinin termal izomerizasyon hızı da monomere göre düştüğü için aktifleşme enerjisinin arttığı söylenebilir. Ancak p-(Azo-bis(Cz)) polimerinde termal izomerizasyon hızı artmıştır. Bu sonuca göre p-

(Azo-bis(Cz)) polimerinin kompleks yapısının aktifleşme enerjisini düşürdüğü söylenebilir.

Ayrıca p-(Cz-Azo(CN)) ve p-(Azo-bis(Cz)) polimerlerinin izomerizasyon hızları aralarındaki farkın polimer zincir düzeninden kaynaklandığı düşünülmektedir. Azobenzen biriminin her iki ucunun da makro zincirlere bağlı olması (p-(Azo-bis(Cz)) fotoizomerizasyonu yavaşlatırken, termal izomerizasyonu hızlandırmıştır. Düz zincire bağlı yan grup azobenzen düzeninde olan (p-(Cz-Azo(CN)) polimerin hem fotoizomerizasyonu yavaşlamış hem de termal izomerizasyonu yavaşlamıştır. Yani düz zincire şablonlanmış azobenzen gruplarının aktifleşme enerjileri artarken, köprü azobenzen içeren yapı aktifleşme enerjisini düşürmüştür. Bu sebeple (p-(Cz-Azo(CN)) polimerinin yarılanma ömrü uzarken, (p-(Azo-bis(Cz)) polimerinin yarılanma ömrü azalmıştır.

Bir başka sonuç olarak ise, fotoizomerizasyon hızları ile enerji depolama kapasiteleri arasında ters korelasyon dikkat çekmektedir. Gerek moleküller arası etkileşim gerekse sterik engelleme olsun izomerizasyonu yavaşlatan bir etkinin aynı zamanda entalpi değişiminin artmasıyla sonuçlandığı düşünülebilir. Ancak bu engellemeler başarılı olursa yani izomerizasyon yüzdesi düşerse deneysel enerji yoğunluğunun azalmasıyla sonuçlanabilir. Bu çalışmada olduğu gibi izomerizasyonu engellemediği takdirde enerji yoğunluğunu artırır.

Bu çalışmada elde edilen monomerlerin polimerleştirilmesiyle gerçekleşen enerji yoğunluğu değişimi ile daha önce yapılan benzer çalışmalardaki enerji yoğunluğu değişimleri karşılaştırılmıştır (Tablo 7.1). Monomerlerine kıyasla p-(Cz-Azo(CN)) polimerinin enerji yoğunluğu %128 artarken; p-(Azo-bis(Cz)) polimerinin enerji yoğunluğunun %133 arttığı görülmüştür. Azopolimerlerde polimerizasyon ile enerji yoğunluğunun artması ilk kez bu çalışmada görülmüştür. Daha önceki akademik literatürlerde ise, polimerin enerji kapasitesinin monomere göre daha düşük olduğu bulunmuştur. Zhitomirsky ve ark. katı hal STF olarak kimyasal yöntemle azopolimerin katı halde şarjını sağladıklarını ancak enerji yoğunluğunun sterik engelleme nedeniyle polimerizasyon sonrası azaldığı belirtmişlerdir. Han ve ekibinin monomerlerin ve polimerlerin enerji kapasitelerini karşılaştırdığı başka bir çalışmada ise yaptığı sıkı paketlenmiş yapı ve yüksek kristallik nedeniyle katı faz şarj gözlenmediği için monomer ve polimerin ışınlanması için çözeltileri ve

dispersiyonları kullanılmıştır. Yine de polimerlerdeki entalpi değişikliklerinin genellikle monomerlerden daha düşük olduğu görülmüştür. Çalışmacılar elde ettikleri bu sonucu polimer omurgası ile terminal azobenzen grupları arasındaki uzun yan alkil zincirlerine atfetmişlerdir. Gerçekleştirdiğimiz bu çalışmada ise polimerin depolama kapasitesinin monomere göre daha yüksek olmasının elektrokimyasal yöntemle üretilen polikarbazol matriks sayesinde olduğu düşünülmektedir. İzomerizasyonu engellemeyen ancak zorlaştıran polimer matriks enerji kapasitesini arttırmıştır.

Tablo 7.1: Polimer ve kendisini oluşturan monomerlerin enerji kapasitelerinin karşılaştırılması

Monomer/ Polimer	Monomer Enerji Yoğunluğu	Polimer Enerji Yoğunluğu	Enerji Yoğunluğu Değişimi	Referans
Azobenzen içeren diasetilen/polidiasetilen	209,9±1,6 J g ⁻¹	154,1±9,7 J g ⁻¹	% 2-30 azalma	(Han ve diğ. 2016)
	230,1±2,5 J g ⁻¹	160,4±8,0 J g ⁻¹		
	222,1±1,3 J g ⁻¹	164,6±8,0 J g ⁻¹		
	243,7±1,4 J g ⁻¹	238,9±1,8 J g ⁻¹		
	230,1±2,5 J g ⁻¹	160,4±8,0 J g ⁻¹		
Azobenzen içeren akrilat/polyakrilat	42±2 Wh kg ⁻¹	29±2 Wh kg ⁻¹	%31 azalma	(Zhitomirsky ve diğ. 2016)
Cz-Azo(CN)/ p-(Cz-Azo(CN))	63,71±1,2 J g ⁻¹	145,1±2,1 J g ⁻¹	%128 artma	Bu çalışma
Azo-bis(Cz)/ p-(Azo-bis(Cz))	77,1±3,6 J g ⁻¹	179,9±3,6 J g ⁻¹	%133 artma	Bu çalışma

Her iki polimer film de herhangi bir termal bozunma ya da izomerizasyonu engelleyecek kristalizasyon görülmezken, şarj ve deşarj döngüleri tekrarlandığında performansında önemli bir değişim görülmemektedir. Polimer malzemelerin solar termal uygulamalarda kullanım kolaylığı tercih sebebidir. Karbazol üzerinde yan zincir olarak azobenzenin yer alması, hem enerji yoğunluğunu hem de yarılanma ömrünü arttırması azobenzen içerikli STF yakıtları bir adım ileriye taşıyacağı düşünülmektedir. Karbazol zincirleri arasında köprü oluşturan azobenzenin ise enerji yoğunluğu artarken, yarılanma ömrü azalmıştır. Yine de fiziksel özelliklerindeki iyileşme, avantajına sahiptir.

Bundan sonraki çalışmalarda elde edilen monomerler ve polimerlerin farklı fotokimyasal özellikleri araştırılarak (SRG, fotomekanik etki, sıvı kristal yapının fotokontrolü vb.) farklı uygulamalarda kullanılabilirliği araştırılabilir. Karbazol içerikli farklı monomer tasarımlarının polimerleştirilmesi ile yüksek enerjili STF'ler üretilir. Reaksiyon mekanizmaları araştırılabilir. Köprü azobenzen polimer yapısı ile elde edilen azopolimerlerin mekanik özellikleri incelenebilir. Hem monomerlerin hem de polimerlerin elektriksel uyarılmaları denenebilir.

8. KAYNAKLAR

Alam Z., Shibahara, A., Ogata, T., Kurihara, S., “Synthesis of azobenzene-functionalized star polymers via RAFT and their photoresponsive properties”, *Polymer*, 52, 3696-3703, (2011).

Anil, A.G., Singh, S., Joji, J., Singh, J., Ramamurthy, P.C., *Conducting Polymer Based Sensor: Encyclopedia of Materials: Electronics*, Elsevier, 3, 28-35, (2023).

Ates, M., Sarac, A. S., “Conducting polymer coated carbon surfaces and biosensor applications”, *Prog. Org. Coat.*, 66, 337–358, (2009).

Bandara, H. M. D., Burdette, S. C., “Photoisomerization in different classes of azobenzene” *Chem. Soc. Rev.*, 41(5), 1809-1825, (2012).

Baroncini, M., Groppi, J., Corra, S., Silvi, S., Credi, A., “Light-Responsive (Supra)Molecular Architectures: Recent Advances” *Adv. Optical Mater.*, 7, 1900392, (2019).

Bhagyaraj, S., Oluwafemi, O. S., Krupa, I., *Polymer Science and Innovative Applications: Materials, Techniques, and Future Developments; Polymers in optics, Chapter 13*, Elsevier, 423-455, (2020).

Blasco, E., Piñol, M., Berges, C., Sánchez-Somolinos, C., Oriol, L., *Smart Polymers for Optical Data Storage: Smart Polymers and Their Applications*, Chapter 16, Elsevier, 567-606, (2019).

Chen, S., Wang, C., Yin, Y., Chen, K., “Synthesis of photo-responsive azobenzene molecules with different hydrophobic chain length for controlling foam stability”, *RSC Adv.*, 6, 60138-60144, (2016).

Cuétara-Guadarrama, F., Vonlanthen, M., Sorroza-Martínez, K., González-Méndez, I., Rivera, E., “Photoisomerizable azobenzene dyes incorporated into polymers and dendrimers. Influence of the molecular aggregation on the nonlinear optical properties”, *Dyes Pigm.*, 194, 109551, (2021).

Dědek, I., Kupka, V., Jakubec, P., Šedajová, V., Jayaramulu, K., Otyepka, M., “Metal-organic framework/conductive polymer hybrid materials for supercapacitors”, *Appl. Mater. Today*, 26, 101387, (2022).

Dong, L., Feng, Y., Wang, L., Feng, W., “Azobenzene-based solar thermal fuels: design, properties, and applications” *Chem. Soc. Rev.* (2018)

Durgun, E., Grossman, J. C., “Photoswitchable molecular rings for solar-thermal energy storage” *J. Phys. Chem. Lett.*, 4(6), 854-860, (2013).

Revin, S.B., “*Electrochemical Sensors For Biomolecules Using Functionalized Triazole Modified Conducting Polymer Electrodes*”, Doktora, Gandhigram Rural Institute, Tamil Nadu, (2012).

Feng, W., Li, S., Li, M., Qin, C., Feng, Y., “An energy-dense and thermal-stable bis-azobenzene/hybrid templated assembly for solar thermal fuel” *J. Mater. Chem. A*, 4(21), 8020-8028, (2016).

Foster, E. L., Tria, M. C. R., Pernites, R. B., Addison, S. J., Advincula, R. C., “Patterned polymer brushes via electrodeposited ATRP, ROMP, and RAFT initiators on colloidal template arrays”, *Soft Matter.*, 8(2), 353-359, (2012).

Fu, L. ve diğ., “Solar Thermal Storage and Room-Temperature Fast Release Using a Uniform Flexible Azobenzene-Grafted Polynorborene Film Enhanced by Stretching”, *Macromolecules*, 52(11), 4222-4231 (2019).

Grazulevicius, J. V., Strohhriegl, P., Pielichowski, J., Pielichowski, K., “Carbazole-containing polymers: Synthesis, properties and applications” *Prog. Polym. Sci.* 28, 1297–1353, (2003).

Guo, X., Baumgarten, M., Müllen, K. “Designing π -conjugated polymers for organic electronics” *Prog. Polym. Sci.* 38, 1832–1908, (2013).

Gurunathan, K., Murugan, A. V., Marimuthu, R., Mulik, U. P., Amalnerkar, D. P., “*Electrochemically synthesised conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, optoelectronics and energy storage devices*” *Mater. Chem. Phys.*, 61, 173-191, (1999).

Han, G. D., Park, S. S., Liu, Y., Zhitomirsky, D., Cho, E., DincĂ, M., Grossman, J. C., “Photon energy storage materials with high energy densities based on diacetylene-azobenzene derivatives”, *J. Mater. Chem. A*, 4(41), 16157-16165 (2016).

Hestand, N. J., Spano, F. C., “Molecular Aggregate Photophysics beyond the Kasha Model: Novel Design Principles for Organic Materials”, *Acc. Chem. Res.*, 50(2), 341-350 (2017).

Inzelt, G., “*Conducting Polymers: Classification of Electrochemically Active Polymers*”, Chapter 2, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, (2012).

Isac, D. L., Airinei, A., Homocianu, M., Fifere, N., Cojocaru, C., Hulubei, C., “Photochromic properties of some azomaleimide derivatives and DFT quantum chemical study of thermal cis-trans isomerization pathways”, *J. Photochem. Bio. A.*, 390, 112300, (2020).

- Itoh T., Tamamitsu, T., Aki, T., Tsutsui, K., Mori, Y., Kudo, H., Tokita, M., Shimomoto, H., Ihara, E., “Nonspherical Uniaxial Azobenzene Polymer Particles and Their Shape Changes under UV- or White-Light Irradiation for Stimuli-Response Applications”, *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2, 6, 2485–2494, (2020).
- Jiang, Y., Huang, J., Feng, W., Zhao, X., Wang, T., Li, C., Luo, W., “Molecular regulation of nano-structured solid-state AZO-SWCNTs assembly film for the high-energy and short-term solar thermal storage”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 193, 198-205, (2019).
- Karabağ, N., Çobanoğlu Kayıkcı, C. B., Öngen, A., “%100 Yenilenebilir Enerjiye Geçiş Yolunda Dünya ve Türkiye”, *Europ. J. Sci. Tech.*, 21, 230-240, (2021).
- Kavcıoğlu, Ş., “Yenilenebilir Enerji ve Türkiye”, *Fin. Araş. Çal. D.*, 11(21)(1309-1323), 209-227, (2019).
- Kolpak, A. M., Grossman, J. C., “Azobenzene-functionalized carbon nanotubes as high-energy density solar thermal fuels”, *Nano Lett.*, 11(8), 3156-3162 (2011).
- Kong, I. “*Design and Applications of Nanostructured Polymer Blends and Nanocomposite Systems: Polymers with Nano-Encapsulated Functional Polymers*”, Elsevier, 125-154, (2016).
- Kumar, V., Kalia, S., Swart, H. C., “*Springer Series on Polymer and Composite Materials Conducting Polymer Hybrids*”, Springer, (2017).
- Kushwaha, C. S., Singh, P., Shukla, S. K., Chehimi, M. M., “Advances in conducting polymer nanocomposite based chemical sensors: An overview” *Mater. Sci. Eng. B*, 284, 115856, (2022).
- Lennartson, A., Roffey, A., Moth-Poulsen, K., “Designing photoswitches for molecular solar thermal energy storage”, *Tetrahedron Lett.*, 56, 1457–1465, (2015).
- Li, G., Budiawan, W., Wang, P. C., Chu, C. W. “*Conjugated polymer-based solar cells*”, Encyclopedia of Modern Optics, 1-5, Elsevier, 256-269, (2018).
- Li, M., Feng, Y. Y., Liu, E. Z., Qin, C. Q., Feng, W., “Azobenzene/graphene hybrid for high-density solar thermal storage by optimizing molecular structure” *Sci. China Technol. Sci.*, 59(9), 1383-1390, (2016).
- Li Z., Yuan X., Feng Y., Chen Y., Zhao Y., Wang H., Xu Q., Wang J., “A reversible conductivity modulation of azobenzene-based ionic liquids in aqueous solutions using UV/vis light”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20,12808–12816, (2018).
- Luo, W. ve diğ., “A high energy density azobenzene/graphene hybrid: A nano-templated platform for solar thermal storage” *J. Mater. Chem. A*, 3(22), 11787-11795, (2015).

- Mahimwalla, Z., Yager, K. G., Mamiya, J. I., Shishido, A., Priimagi, A., Barrett, C. J. "Azobenzene photomechanics: Prospects and potential applications", *Polym. Bull.*, 69(8), 967-1006 (2012).
- María, M., Percino, J., Ictor, V., Chapela, M., "Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing: Polymers for Advanced Thecnologies" John Wiley and Sons, 537-557, (2013).
- Martin, G., Toussaere, E., Soulier, L., Zyss, J., "Photo-induced non-linear susceptibility patterns in electro-optic polymers", *Synth. Met.*, 127 (2002) 49-52.
- Masutani, K., Morikawa, M. A., Kimizuka, N. "A liquid azobenzene derivative as a solvent-free solar thermal fuel", *Chem. Commun.*, 2014, 50, 15803-15806 (2014).
- Megha, R. ve diğ., "Conducting polymer nanocomposite based temperature sensors: A review" *Inorg. Chem. Commun.*, 98, 11–28, (2018).
- Namsheer, K., Rout, C. S., "Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications", *RSC Adv.*, 11, 5659–5697, (2021).
- Nayana, V., Kandasubramanian, B., "Polycarbazole and its derivatives: progress, synthesis, and applications", *J. Polym. Res.*, 27, 285, (2020).
- Pandey, A. K., Kumar, R. R., Samykano, M., "Chapter-1 Solar energy: direct and indirect methods to harvest usable energy", *Dye-Sensitized Solar Cells*, 1-24, (2022).
- Salvatore, M., Oscurato, S. L., Maddalena, P., Ambrosio, A., "Advances in Nanostructured Materials and Nanopatterning Technologies: Light-induced complex surface structuring of azobenzene-containing materials", Chapter 10, Elsevier, 273-296, (2020).
- Saydjari, A. K., Weis, P., Wu, S., "Spanning the Solar Spectrum: Azopolymer Solar Thermal Fuels for Simultaneous UV and Visible Light Storage", *Adv. Energy Mater.* 2016, 1601622.
- Sekkat, Z., Knoll, W.", *Photoreactive Organic Thin Films: Photoisomerization and Photo-Orientation of Azo Dye in Films of Polymer: Molecular Interaction, Free Volume, and Polymer Structural Effects*", Chapter 4, Elsevier, 107-143, (2002).
- Spano, F. C., Silva, C., "H- and J-aggregate behavior in polymeric semiconductors", *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 65, 477–500, (2014).
- Sun, S., Liang, S., Xu, W. C., Xu, G., Wu, S., "Photoresponsive polymers with multi-azobenzene groups", *Polym. Chem.*, 10, 4389, (2019).
- Taherian, R., "Electrical Conductivity in Polymer-Based Composites: Experiments, Modelling, and Applications: The theory of electrical conductivity", Elsevier, 1-18, (2018).

Tay, S., Peyghambarian, N., “Photorefractive Polymers and their Applications in Photonics”, *Sigma J. Eng. Nat. Sci.*, 4, (2005).

Telgerafchi, A. E., Mehranpour, M., Nazockdast, H., “Templated assembly of photoswitch Azobenzene (4-(4-nitrophenylazoyl)-phenol) by functionalization of multi-walled carbon nanotube for solar energy storage applications”, *Chem. Phys. Lett.*, 707, 113-116, (2018).

Turlapati, S., Sunil, B.N., Vishwakarma, V.K., Achalkumar, A.S., Hegde, G., “Influence of lateral methyl/chloro substituents on the liquid crystalline and photoswitching behaviour of bent-core mesogens bearing azobenzene wings: synthesis and characterization”, *New J. Chem.*, 44, 5731–5738, (2020).

Verma, A., Gupta, R., Verma, A. S., Kumar, T., “A review of composite conducting polymer-based sensors for detection of industrial waste gases”, *Sens. Actuators Rep.*, 5, 100143, (2023).

Wang, Z., Erhart, P., Li, T., Zhang, Z.Y., Sampedro, D., Hu, Z., Wegner, H. A., Brummel, O., Libuda, J., Nielsen, M. B., Moth-Poulsen, K., “Storing energy with molecular photoisomers”, *Joule*, 5, 3116–3136, (2021).

Wu, S., & Butt, H. J., “Solar-Thermal Energy Conversion and Storage Using Photoresponsive Azobenzene-Containing Polymers”, *Macromol. Rapid Commun.*, 41(1), 1900413 (2020).

Xiong, X., del Campo, A., Cui, J., “*Smart Polymers and Their Applications: Photoresponsive Polymers*”, Chapter 4, Elsevier, 87-153, (2019).

Yager, K. G., Barrett, C. J., “*Intelligent Materials: Azobenzene Polymers as Photomechanical and Multifunctional Smart Materials*”, Chapter 17, Royal Society of Chemistry, 424-446, (2008).

Yang, W. ve diğ., “Efficient cycling utilization of solar-thermal energy for thermochromic displays with controllable heat output”, *J. Mater. Chem. A*, 7(1), 97-106, (2019).

Saçak, M., “*Polimer Kimyasına Giriş*”, A.Ü.F.F. Döner Sermaye İşletmesi Yayınları, No:50, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, (1998).

Zhang, B., Feng, Y., Feng, W., “Azobenzene-Based Solar Thermal Fuels: A Review”, *Nano-Micro Lett.*, 14, 138, (2022).

Zhang, Z., Xie, Z., Nie, C., Wu, S., “Photo-controlled properties and functions of azobenzene-terminated polymers”, *Polym. J.*, 256, 125166, (2022).

Zhao, R. ve diğ., “Preparation of flexible photo-responsive film based on novel photo-liquefiable azobenzene derivative for solar thermal fuel application”, *Dyes and Pigm.*, 202, 110277, (2022).

Zhitomirsky, D., Cho, E., Grossman, J. C., “Solid-State Solar Thermal Fuels for Heat Release Applications”, *Adv. Energy Mater.*, 6, 1502006, (2016).

Zhitomirsky, D., Grossman, J. C., “Conformal Electroplating of Azobenzene-Based Solar Thermal Fuels onto Large-Area and Fiber Geometries”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, 26319–26325, (2016).