

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PERİLEN İÇEREN Pİ-KONJÜGE POLİMERLERİN SENTEZİ
VE
OPTO-ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

TUĞÇE KAYA
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2021

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PERİLEN İÇEREN Pİ-KONJÜGE
POLİMERLERİN SENTEZİ VE
OPTO-ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

TUĞÇE KAYA
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DR. ÖĞR. ÜYESİ ÇİĞDEM TAŞDELEN YÜCEDAĞ
II. DANIŞMANI
DR. SİMGE TARKUÇ

GEBZE

2021

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**SYNTHESIS OF PERYLENE-CONTAINING
PI-CONJUGATED POLYMERS AND
INVESTIGATION OF THEIR OPTO-
ELECTRONIC PROPERTIES**

TUĞÇE KAYA
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE**
DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
ASSIST. PROF. DR. ÇİĞDEM TAŞDELEN YÜCEDAĞ
II. THESIS SUPERVISOR
DR. SİMGE TARKUÇ

GEBZE
2021



YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 12/02/2021 tarih ve 2021/07 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 22/02/2021 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Tuğçe KAYA'nın tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Dr. Öğr. Üyesi Çiğdem TAŞDELEN YÜCEDAĞ

ÜYE

: Prof Dr. Mahmut R. BAYRAMOĞLU

ÜYE

: Prof. Dr. Mehmet Ali Faruk ÖKSÜZÖMER

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu tez çalışması kapsamında perilen kök grubunun elektron alıcı, 3,4-etilendioksitiyofen'in elektron donör birimi olarak kullanıldığı pi-konjuge monomerler Donör-Akseptör yaklaşımı temel alınarak tasarlanmıştır. Pi -konjuge moleküllerin Pd-katalizörü eşliğinde Stille çapraz kenetlenme reaksiyonu koşullarında sentezlenmiştir. Böylece perilen kökü ve donör arasındaki pi-konjugasyonu tamamlanıp, bir yük aktarımı yolu oluşturularak enerji boşluğu azaltılmıştır. Tasarlanan D-A moleküllerin organik çözücülerdeki çözünme eğilimi imid pozisyonuna eklenecek alkil grupları ile artırılmıştır. Donör-Akseptör yaklaşımı ile tasarlanan PDI-I ve PDI-II monomerlerinin kimyasal yapıları NMR ve IR spektroskopisi ile analiz edilmiştir. Elektrokimyasal yöntem ile polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Donör birimlerindeki ve perilen diimid (PDI) birimindeki yapısal modifikasyon, karşılık gelen molekülün HOMO ve LUMO enerji seviyelerini etkilenmiştir. Elektrokimyasal ve spektroskopik tekniklerin birlikte kullanıldığı spektroelektrokimyasal analiz metodu ile opto-elektronik özelliklerdeki değişiklikler analiz edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: İletken Polimer, Elektrokromizm, Perilenbisimid, Kopolimer.

SUMMARY

Within the scope of this thesis perylene electron acceptor, 3,4-ethylenedioxythiophene was used as electron donor unit. Pi-conjugated molecules were synthesized under Stille cross-coupling reaction condition with Pd-catalyst. Within the scope of this thesis study, pi-conjugated monomers in which perylene root group is used as electron acceptor and 3,4-ethylenedioxythiophene as electron donor unit are designed based on Donor-Acceptor approach. Thus, the pi-conjugation between the perylene root and the donor was designed and the energy gap was reduced by creating a charge transfer path. The tendency of the D-A molecules to dissolve in organic solvents was increased by the insertion of alkyl groups to the imide position. Chemical structures of PDI-I and PDI-II monomers designed with donor-acceptor approach were analyzed by NMR and IR spectroscopy. Polymerization was carried out by the electrochemical method. Structural modification in donor units and perylene diimide (PDI) unit affected the HOMO and LUMO energy levels of the corresponding molecule. Changes in opto-electronic properties were analyzed with the spectroelectrochemical analysis method, in which electrochemical and spectroscopic techniques were used together.

Key Words: Conducting Polymers, Electrochromism, Perylenebisimide, Copolymer.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince bana bilgi, birikim ve deneyimleriyle azami ölçüde yardımcı olan sevgili danışman hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Çiğdem TAŞDELEN YÜCEDAĞ'a teşekkürü borç bilirim.

Tez çalışmalarımın her aşamasında desteğini arkamda hissettiğim bilgi ve birikimine hayranlık duyduğum Arçelik A.Ş. Malzeme Teknolojileri Ailesi Teknik Lideri, eş danışman hocam Dr. Simge TARKUÇ'a,

Bugünlere gelmemi sağlayan, desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen babam Mehmet KAYA, annem Banu KAYA ve canım kardeşim Gökçe KAYA'ya,

Tüm zorlu süreçlerimde yanımda olan, bana güven veren Emir ÖZTÜRK'e,

Deneysel çalışmalarımın farklı kilit noktalarını çözen Hasan BOZKURT, Yunus Emre YÜCE, Emre YAVUZTÜRK'e,

Tez çalışmamın temelini oluşturan “Perilen İçeren Pi-Konjüge Polimerlerin Sentezi ve Opto-Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi” konulu 2019-A-101-02 no'lu BAP projesi ile maddi katkısından dolayı Gebze Teknik Üniversitesine,

Tüm altyapı imkânlarını önüme seren Arçelik A.Ş. Merkez Ar-Ge, Malzeme Teknolojileri Ailesi'ne sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLolar DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ	1
2. İLETKEN POLİMERLER	2
2.1. Bant Teorisi ve İletken Polimerlerin Elektriksel İletimi	3
2.1.1. Bant Teorisi	3
2.1.2. Polaron ve Bipolaron Oluşumu	5
2.1.3. İletken Polimerlerin Katkılanması (Doping)	7
2.1.4. Hopping (Atlama) Mekanizması	8
2.1.5. Düşük Bant Aralıklı Polimerler	9
2.2. İletken Polimerlerin Sentezi	12
2.2.1. Kimyasal Polimerizasyon	12
2.2.2. Elektrokimyasal Polimerizasyon	14
2.2.2.1. Elektrolitik etki	15
2.2.2.2. Monomer ve Substituent Yapısının	16
Elektrokimyasal Polimerizasyon Etkisi	
2.3. Kromizm	18
2.3.1. Elektrokromizm	19
2.3.1.1. İletken Polimerlerde Elektrokromizm	20
2.3.1.2. İletken Polimerlerde Solvatokromizm	21
2.4. İletken Polimerlerin Uygulama Alanları	22

2.4.1. Elektrokromik Cihazlar	22
2.4.2. Organik Işık Yayan Diyotlar	25
2.4.3. Güneş Pilleri	26
3. MALZEME VE YÖNTEM	27
3.1 Kullanılan Maddeler	27
3.2. Ayırma ve Saflaştırma İşlemleri	28
3.2.1. Sıvı-sıvı Ekstraksiyonu	29
3.2.2. İnce Tabaka Kromatografisi (İTK)	29
3.2.3. Kolon Kromatografisi	30
3.2.4. Preparatif İnce Tabaka Kromatografisi	31
3.2.5. Düşük Basınç Altında Destilasyon (Vakum Damıtması)	31
3.3. Karakterizasyon	32
3.4. Kullanılan Yöntemler	33
3.4.1. Elektrokimyasal Yöntem	33
3.4.2. Spektroelektrokimya ve Kolorimetrik Analizleri	36
3.4.3. Monomerlerin Sentezi (π -Konjuge D-A-D Tipi Monomerlerin Sentezi)	37
3.4.3.1. Perilendiimit (2)	38
3.4.3.2. 1,7-dibromo-perilen diimit (3)	38
3.4.3.3. Tributil (2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-yl) stan (5)	39
3.4.3.4. PDI-I (6)	40
3.4.3.5. 1-hekzilheptil amin (8)	41
3.4.3.6. Perilendiimit (9)	41
3.4.3.7. 1,7-dibromo-perilen diimit (10)	42
3.4.3.8. PDI-II	43
3.4.4. İletken Polimerlerin Sentezi	43
3.4.4.1. Monomerlerin elektrokimyasal polimerizasyonu	43
3.4.4.2. Monomerlerin EDOT ile elektrokimyasal kopolimerizasyonu	45
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	47
4.1. PDI-I ve PDI-II Monomerlerin Çözünürlükleri	47
4.2. PDI-I Polimerinin Karakterizasyonu	48
4.3. PDI-II Polimerinin Karakterizasyonu	54

5. SONUÇLAR	57
KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ	63

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
ϵ	: Dielektirik sabiti
σ	: İletkenlik
Pd	: Paladyum
Pt	: Platin
Au	: Altın
CN	: Siyano
Al	: Alüminyum
WO ₃	: Tungsten trioksit
FeCl ₃	: Demir(III)klorür
AlCl ₃	: Alüminyum klorür
E _g	: Bant eşik enerjisi
S/cm	: Siemens/santimetre
CB	: İletken bant
CIE	: Commission Internationale de l'Eclairge
DCM	: Diklorometan
EA	: Elektron afinitesi
ECD	: Elektrokromik cihazlar
ECE	: Elektrokimyasal-kimyasal-elektrokimyasal
HOMO	: En yüksek dolu moleküler orbital
ICT	: Yük transferi
IP	: İyonizasyon potansiyeli
ITO	: İndiyum kalay oksit
İTK	: İnce Tabaka Kromatografisi
LUMO	: En düşük boş moleküler orbital
OLED	: Işık yayan organik diyotlar
OSC	: Organik güneş pilleri
PA	: Poliasetilen
PANI	: Polianilin

Pedot	: Poli (3,4-etilendioksitiyofen)
PFu	: Polifuran
PIn	: Poliiinden
PInd	: Poliindol
PP	: Polifenilen
PPP	: Poli (para) fenilen
PPy	: Polipirol
PTh	: Politiyofen
PVC	: Poli (vinil klorür)
THF	: Tetrahidrofuran
VB	: Değerlik bandı

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Konjuge polimerler. (a) poli (asetilen), (b) poli (pirol), (c) poli (tiyofen), (d) poli (3,4-etilendioksitiyofen), (e) poli (p-fenilen), (f) poli (p-fenilen vinilen), (g) poli (anilin), (h) poli (florene) ve (i) poli (karbazol).	3
2.2: Değerlik ve iletken bant oluşumu.	4
2.3: İletken polimerlere ait değerlik ve iletken bant gösterimi.	4
2.4: Malzemelerin bant yapıları.	5
2.5: Politiyofenin yükseltgenmesi sırasında oluşan polaron ve bipolaron yapılar.	6
2.6: Enerji bantları.	6
2.7: Kimyasal katkılama reaksiyonu.	7
2.8: Konjuge polimerler için katkılamanın şematik görünümü; a) p-katkılama b) n-katkılama.	7
2.9: a) Zincir üzerinde yükün taşınması b) Zincirler arasında yükün taşınması c) Partiküller arasında yükün taşınması.	8
2.10: Bant aralığını etkileyen faktörler.	9
2.11: PCNTh'nin HOMO ve LUMO seviyelerinde görünen bağlanmaya karşı antibonding elektronik modelleri.	10
2.12: Elektron verici grup (DD-C ₁₂ H ₂₅) oranının etkisi.	11
2.13: Donör (D)- Akseptör (A) yaklaşımı.	11
2.14: Pirolün demir (III) klorür ile oksidatif polimerizasyonu.	13
2.15: 2,5-dibromotiyofenin metal katalizli polimerizasyonu.	13
2.16: Pd-katalizli stille reaksiyonu.	13
2.17: Pd-katalizli Suzuki reaksiyonu.	14
2.18: Tiyofenin elektropolimerizasyon mekanizması.	15
2.19: Perilen bisimit (PDI).	17
2.20: a) Simetrik b) Simetrik olmayan PDI.	18
2.21: PDI molekülü bay pozisyonlarındaki (1,6,7,12) örnek modifikasyonlar.	18

2.22:	W0 ₃ 'ün renklenme mekanizması.	20
2.23:	Üç genel violojen redoks durumu.	20
2.24:	Konjuge polimerlerdeki elektrokromizm prensibi.	21
2.25:	Elektrokromik cihaz yapısı.	22
2.26:	(a) Geçirgen ve (b) Yansıtıcı elektrokromik cihazlara ait şematik diyagram.	23
2.27:	Bir elektrokromik pencerenin şeffaf (sol) ve koyulaşmış (sağ) durumları.	24
2.28:	İncelenen vizör konfigürasyonları: (a) bozulmamış, (b) elektrokromik folyo ve üç kat Al folyo ile kaplı, (c) minimum renk koşulunda elektrokromik folyo ile kaplı ve (d) orta derecede koyulaşmış elektrokromik folyo ile kaplı durum.	24
2.29:	OLED'in temel yapısı.	25
2.30:	Organik güneş pillerinin yapısı.	26
3.1:	Ekstraksiyon prensibi.	29
3.2:	İnce tabaka kromatografisi- 2 bileşenli karışım.	30
3.3:	Örnek bir kolon kromatografisi düzeneği.	31
3.4:	Vakum damıtması.	32
3.5:	Bazı çözücüler, destek elektrolitler ve elektrotlar için potansiyel kararlılık aralıkları.	34
3.6:	Üç elektrotlu elektrokimyasal hücre.	34
3.7:	Eğri voltamogramı.	35
3.8:	CIE renk alanlarını gösteren ölçek.	37
3.9:	Sentezlenen PDI-I ve PDI-II molekülleri.	37
3.10:	Perilendiimit (2) molekülü sentezi.	38
3.11:	1,7-dibromo-perilen diimit (3) molekülü sentezi.	38
3.12:	Tributil (2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-yl) stan (5) molekülü sentezi.	39
3.13:	PDI-I (6) molekülü sentezi.	40
3.14:	1-hekzilheptil amin (8) molekülü sentezi.	41
3.15:	Perilendiimit (9) molekülü sentezi.	41
3.16:	1,7-dibromo-perilen diimit (10) molekülü sentezi.	42

3.17:	PDI-II molekülü sentezi.	43
3.18:	PDI-I monomerin elektrokimyasal polimerizasyonu.	44
3.19:	PDI-II monomerin elektrokimyasal polimerizasyonu.	44
3.20:	PDI-I ve 3,4-etilendioksitiyofenin elektrokimyasal polimerizasyonu.	45
3.21:	PDI-II ve 3,4-etilendioksitiyofenin elektrokimyasal polimerizasyonu.	46
4.1:	PDI-I monomerinin farklı polariteye sahip çözücülerdeki uv-vis spektrum analizleri.	48
4.2:	PDI-II monomerinin farklı polariteye sahip çözücülerdeki uv-vis spektrum analizleri.	48
4.3:	PDI-I monomerinin 0.1 M TBAPF ₆ içeren ACN/DCM çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı.	49
4.4:	P (PDI-I) filminin 0.1 M TBAPF ₆ destek elektrolit içeren ACN çözeltisinde -0.8 V ve 1.2 V arasındaki potansiyeller uygulanarak elde edilen UV-Vis-NIR spektrumu.	50
4.5:	P (PDI-I) filminin 0.1 M TBAPF ₆ destek elektrolit içeren ACN çözeltisinde -0.8 V ve 1.2 V potansiyelleri uygulanarak elde edilen UV-Vis-NIR spektrumu.	51
4.6:	P (PDI-I) kopolimer filminin kolorimetrik analiz sonuçları.	51
4.7:	Poli (3,4-etilendioksitiyofen-ko-PDI-I) filminin 0.1 M TBAPF ₆ destek elektrolit içeren ACN çözeltisinde -0.8V ve 1.2V arasındaki potansiyeller uygulanarak elde edilen UV-Vis-NIR spektrumu.	52
4.8:	Poli (3,4-etilendioksitiyofen-ko-PDI-I) filminin -0.8V ve 1.2V potansiyellerindeki renk değişimi.	53
4.9:	P (3,4-etilendioksitiyofen-ko-PDI-I) kopolimer filminin kolorimetrik analiz sonuçları.	53
4.10:	PDI-II monomerinin 0.1 M TBAPF ₆ içeren ACN/DCM çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı.	54
4.11:	Poli (3,4-etilendioksitiyofen-ko-PDI-II) filminin 0,1 M TBAPF ₆ destek elektrolit içeren 5:95 ACN/DCM	55

4.12: P (3,4-etilendioksitiyofen-ko-PDI-II) kopolimer filminin kolorimetrik analiz sonuçları. 56

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: HOMO ve LUMO bant genişliklerinin değerleri, PCNTh için iyonizasyon potansiyeli (IP), elektron afinitesi (EA) ve bant aralığı (Eg), temel durumunda politiofen (arom. PTh) ve bir politiofen zinciri tam kuinoid geometrik yapı (quin. PTh).	10
2.2: Kromizm çeşitleri.	19
3.1: Kullanılan kimyasallar.	27

1. GİRİŞ

Dış uyaran üzerine malzemelerin tersinir olarak renk değişimi kromizm olarak tanımlanır. Elektroaktif bir malzemenin, uygulanan elektrik akımı veya potansiyele tepki olarak tersinir olarak optik özelliklerini değiştirmesi elektrokromizm olarak bilinir. Renk değişimi, iki farklı renk veya şeffaf durum ile renkli durum arasında gerçekleşebilir. Ayrıca ikiden fazla renk değişimi gösteren multikromik (çok renkli) malzemeler de bulunmaktadır.

Günümüzde gerilim uygulanması ile renk değiştiren kaplamalar hem enerji tasarrufu hem de estetik kazanımlar sağlayan akıllı cam teknolojisi olarak bilinmektedir. Mimari camlarda, otomotiv aynalarında, dikiz aynalarında, açılır tavanlarda, güneş gözlüklerinde kullanılmaktadır.

Akıllı pencere uygulamasında, odalardaki veya ofislerdeki güneş ışığı yoğunluğunu azaltmak için pencereler elektrokromik olarak renklendirilebilir. İnce film elektrokromik kaplamaların uygulandığı camlarda, güneş ışığının direkt geldiği zaman aralığında voltaj uygulaması ile kontrollü karartma yapılabilir. Aynı şekilde havanın karardığı dönemde voltaj uygulaması ile camlar şeffaflığına döndürülebilir. Elektrokromik kaplamalarda uygulanan voltaj büyüklüğü, renk ve ağartma derecesini belirler. Görünür bölgedeki (vis) geçirgenliğe ek olarak, NIR bölgesinde geçirgenlik ve yansıma kontrolü ile termal kontrol da sağlanabilir. Küçük organik moleküllerin ya da iletken polimerlerin şeffaf, iletken cam yüzeylere uygulanması ile hazırlanan kaplamalar düşük gerilim uygulanması ile renk değiştirmektedir. Molekül yapısındaki farklılıklar kaplamaların optik ve elektronik özellikleri değiştirmektedir.

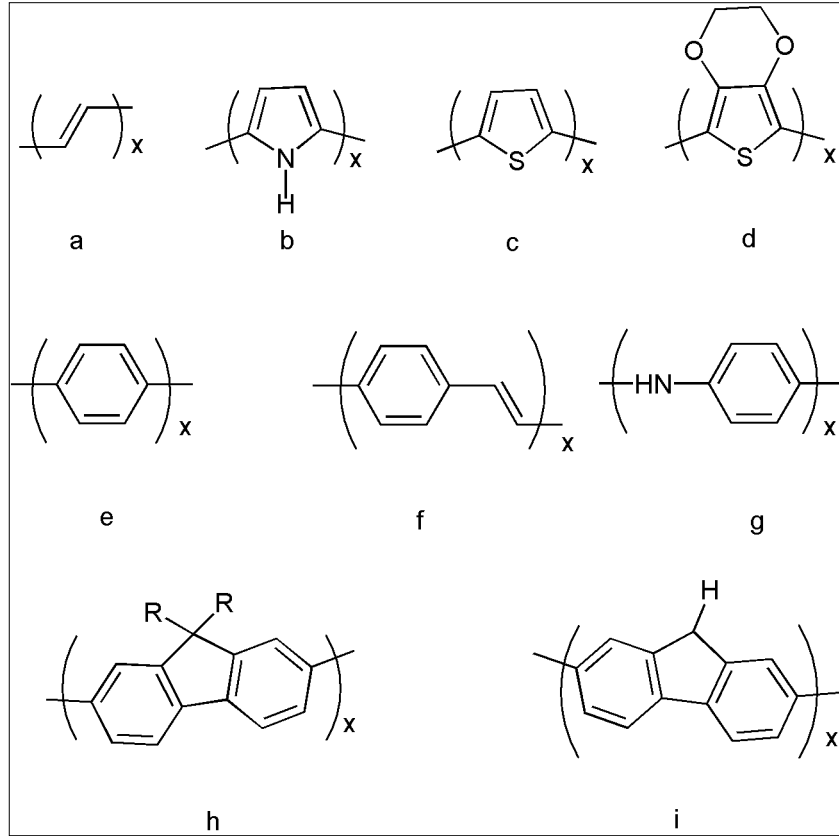
Bu tez çalışması kapsamında perilen bazlı iletken polimerlerin sentezi ve opto-elektronik özellikleri çalışılmıştır. Elektrokimyasal polimerizasyon tekniği ile hazırlanan iletken polimerlerin öncü yapısı pi-konjuge monomerler Pd (paladyum) katalizörü eşliğinde karbon-karbon çapraz bağlama reaksiyonları ile sentezlenmiştir. Monomer karakterizasyonu ^1H - , ^{13}C -NMR ve FTIR spektroskopi teknikleri kullanılarak yapılmıştır. Elektrokimyasal metotlar (dönüşümlü voltametri, potensiyodinamik) ile iletken polimerler cam yüzey üzerinde büyütülmüştür. Kaplamaların opto-elektronik özellikleri spektroeletrokimyasal çalışmalar ile incelenmiştir. Bu çalışmanın sonuçları opto-elektronik özellikleri iyileştirilmiş farklı moleküllerin tasarımına olanak sağlayacak niteliktedir.

2. İLETKEN POLİMERLER

Polimerler, monomer denilen çok sayıda küçük molekülün kimyasal bağlarla birbirine bağlanarak oluşturdukları uzun zincirli yapılardan oluşan makromoleküllerdir. Polimerler elektriksel iletkenliğe sahip olmadıklarından önceleri, yalıtkan malzeme olarak sınıflandırılmaktaydı. Ancak daha sonra metallerin ve yarı iletkenlerin elektriksel ve optik özellikleri ile birlikte polimerlerin işlem avantajları ve mekanik özelliklerine sahip olan yeni bir organik makromolekül sınıfı keşfedilmiştir [1]. Elektriksel iletkenliğe sahip bu polimerler “iletken polimerler” veya “sentetik metaller” olarak adlandırılan yeni bir sınıfı oluşturmuştur.

İlk iletken polimer Henry Lethy tarafından 1862 yılında asidik koşullar altında anilinin elektrolitik oksidasyonu ile bir elektrot üzerinde koyu yeşil film polianilin (PA) olarak sentezlemiştir [2]. İlerleyen yıllar içinde farklı iletken polimerlerin sentezi yönünde yapılan çalışmalarda en çok incelenen iletken polimer poliasetilen (PA) olmuştur. 1960'larda farklı katalizör sistemleriyle yapılan sentez çalışmalarında PA'nın elektrik iletkenliğinde çarpıcı değişiklikler olduğu tespit edilmiştir [3]. 1977 yılında Alan MacDiarmid, Hideki Shirakawa ve Alan Heeger tarafından yarı iletken PA filminin halojen buharı ile yükseltgediğinde iletkenliğinde 10^9 kat artış olduğu gösterilmiştir [4]. İletken polimerlerin, metallerin veya yarı iletkenlerin elektriksel özelliklerine sahip olmasıyla birlikte polimerlerin bilinen avantajlarını koruması “plastik elektronik” dönemini başlatmıştır [5]. Alan Heeger, Alan MacDiarmid ve Hideki Shirakawa iletken polimerlerin keşfi ve geliştirilmesinden dolayı 2000 yılında Nobel Kimya Ödülü'ne layık görülmüştür [6].

PA, polimerlerin iletken olması için gerekli olan konjuge yapıya sahip en basit polimerdir. Konjuge moleküller değişken tek ve çift bağlardan oluşan bir zincir yapıya sahiptir. PA'nın oksijen ve suya karşı yüksek kararsızlığı ve çoğu çözücüdeki düşük çözünürlüğü, yüksek iletkenlik değerine rağmen yaygın kullanımını olanaksız hale getirmiştir [7]. Bu problemleri çözmek için çeşitli stratejiler önerilmiş ve uygulanmıştır [8], [9]. İletken polimerlerin aromatik ve heteroaromatik moleküllerden sentezi ve özelliklerinin incelenmesi çalışmaları yaygınlaşmıştır. Kararlı ve işlenebilir; polipirol (PPy), politiyofen (PTh), poli (3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT), poli (para-fenilen) (PPP), poli (p-fenilen vinilen), polianilin (PANI), poli (fluorene), poli (karbazol) gibi konjuge polimerler üzerine literatürde birçok çalışma bulunmaktadır (Şekil 2.1).



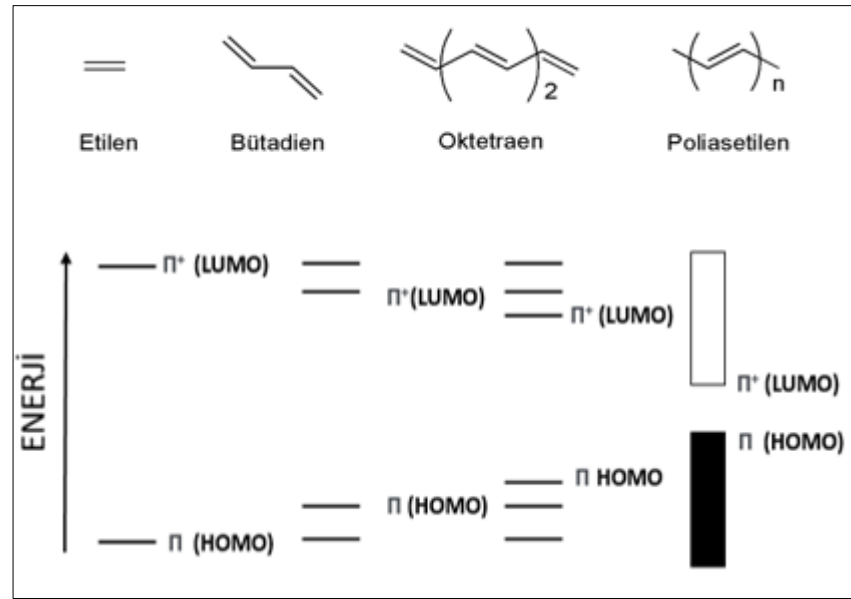
Şekil 2.1: Konjuge polimerler. (a) poli (asetilen), (b) poli (pirol), (c) poli (tiyofen), (d) poli (3,4-etilendioksitiyofen), (e) poli (p-fenilen), (f) poli (p-fenilen vinilen), (g) poli (anilin), (h) poli (floren) ve (i) poli (karbazol).

2.1. Bant Teorisi ve İletken Polimerlerin Elektriksel İletimi

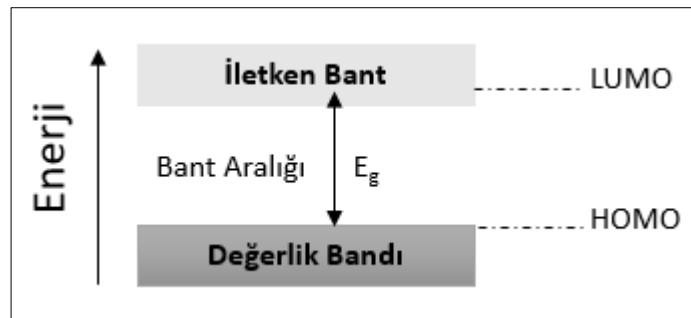
2.1.1. Bant Teorisi

İletken polimerler, iletkenliklerine göre yarı iletkenler olarak alt grubuna sınıflandırılır. Bu nedenle, yarı iletkenlerin elektriksel davranışını açıklayan Bant teorisi, iletken polimerlerin elektronik özelliklerini tanımlamak için kullanılmaktadır. Bant teorisi yalıtkanlar, yarı iletkenler ve metallerin elektronik yapısını açıklamaktadır. Bant teorisine göre iki atomun arasında oluşan kimyasal bağda etkileşime giren atom yörüngesi (orbital) ile aynı sayıda molekül yörüngesi oluşur. Oluşan molekül yörüngeleri enerji seviyelerine göre atom yörüngesinden düşük ve yüksek olmak üzere ikiye ayrılır. Atom yörüngesinin enerji seviyesinden düşük olan molekül yörüngesi “bağ yörüngesi”, yüksek olan ise “anti bağ yörüngesi” olarak adlandırılır. Polimerlerde ise atom sayısının artması ile bağ ve anti bağ orbitallerinin sayısı artmaktadır. Buna bağlı olarak molekül orbitallerinin de sayısı artmaktadır.

Enerji seviyeleri çakışan bağ orbitalleri “değerlik (valans) bandını (VB)”, anti bağ orbitalleri ise “iletme bandını (CB)” oluşturmaktadır (Şekil 2.2). Bu iki bant arasındaki aralığa “bant eşiği veya bant aralığı” adı verilir. Değerlik bandından iletme bandına geçiş için gerekli enerjiye ise “bant eşik enerjisi, E_g ” adı verilir (Şekil 2.3). Bant eşik enerjisi (E_g) nötral haldeki polimer filminin UV-vis spektrumunda π - π^* geçişine ait soğurma bandı kullanılarak hesaplanabilmektedir. Ayrıca polimer filminin dönüşümlü voltametri ile belirlenmiş olan yükseltgeme ve indirgeme potansiyel değerleri de kullanılarak hesaplanabilmektedir.



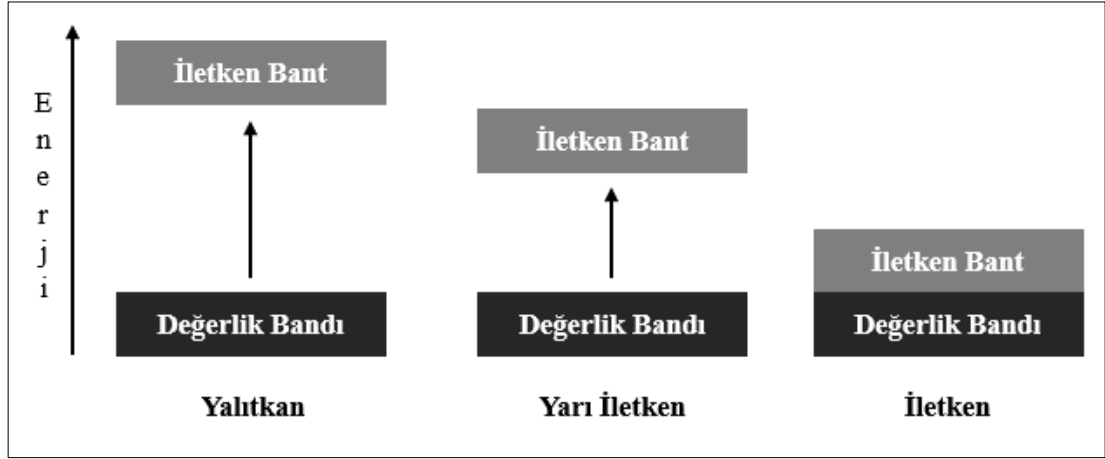
Şekil 2.2: Değerlik ve iletken bant oluşumu.



Şekil 2.3: İletken polimerlere ait değerlik ve iletken bant gösterimi.

Şekil 2.4’de yalıtkan, yarı iletken ve iletken malzemelerin elektronik yapıları arasındaki farkı gösteren bant diyagramı verilmiştir. Bu teoriye dayanarak, iletken polimerler çoğunlukla yarı iletken özellikleri temsil eder, ancak metalik iletkenliğe

sahip polimerler de bilinmektedir. Yalıtkanlarda, iki bant arasındaki bant aralığının geniş olması, yük taşıyıcılarının hareket etmemesine ve sonuç olarak iletken olmamasına neden olur. Metallerde, boş iletim bandı ile kısmen doldurulmuş değerlik bandı arasında bant boşluğu yoktur, bu nedenle yük taşıyıcılar iletkenliğe yol açan bu iki üst üste binen bant arasında kolayca hareket edebilir.



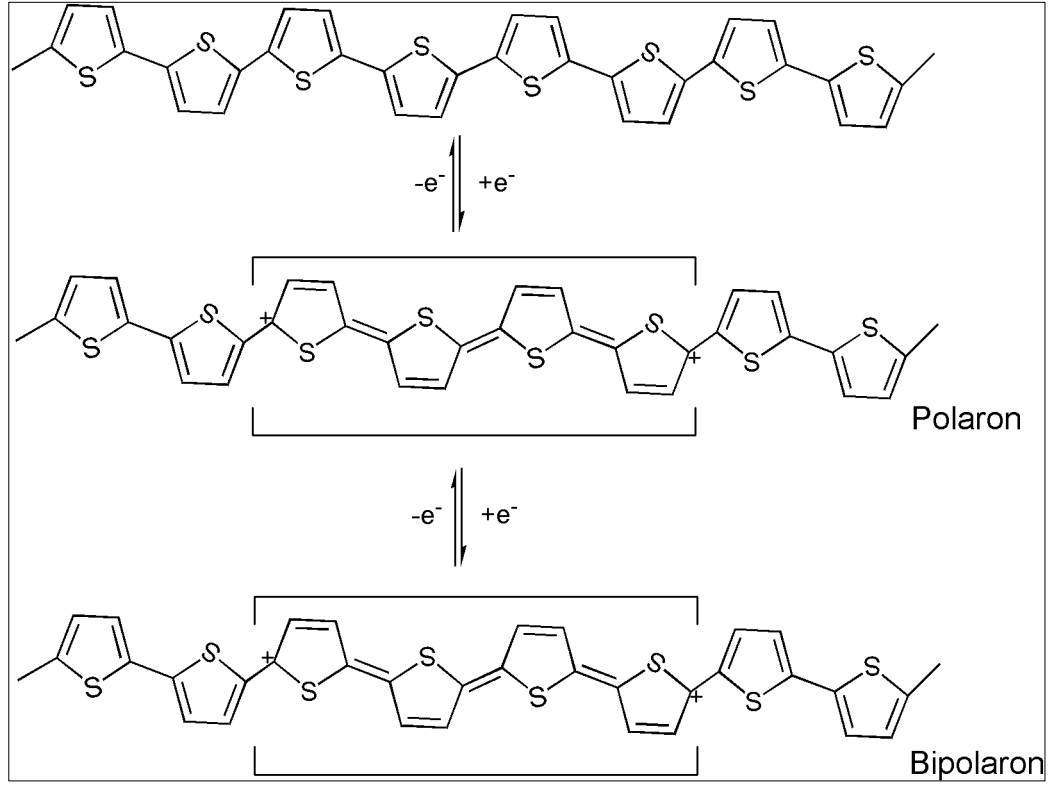
Şekil 2.4: Malzemelerin bant yapıları.

Şekil 2.4’de gösterildiği gibi yarı iletkenlerde, dolu değerlik bandı ile boş iletken bant arasındaki küçük boşluk, elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına geçmesine izin verir. Bu da ortam sıcaklığında iletkenliğe neden olur.

2.1.2. Polaron ve Bipolaron Oluşumu

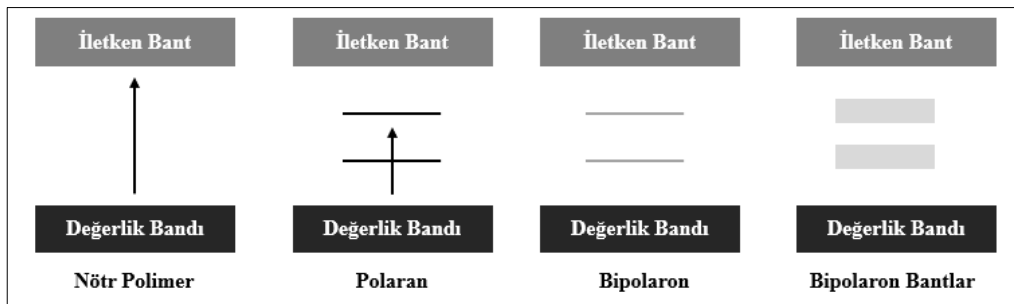
İletken polimerler yapılarında bulunan uzun konjuge çift bağlı zincirler nedeniyle iletkenlik özelliği gösterirler. Ancak yüksek düzeyde iletkenlik için konjugasyon tek başına yeterli değildir. Hareketli yük taşıyıcıların katkılanması (yükseltgeme veya indirgeme işlemi) polimer zincirinde iletkenliğin artırılmasını sağlamaktadır. Polimerlerin katkılanması ile polaron ve bipolaron gibi hareketli yük taşıyıcıları oluşmaktadır. Polimerin oksidasyonu (p-tipi katkılama) ile değerlik bandından bir elektron çıkarılarak yapıda kısmi delokalizasyona neden olan bir radikal katyon (polaron) oluşturulur (Şekil 2.5). İkinci elektronun uzaklaşması ise dikatyonu (bipolaron) oluşturur [10]. İkinci elektronun uzaklaşması ile iki polaron da oluşabilir, ancak iki yük elektronik olarak itilmeye neden olduğundan bipolaronlar termodinamik

olarak daha kararlıdır. Polaron ve bipolaron yapılarında polimer zinciri boyunca gerçekleşen elektron hareketliliği ile elektriksel iletkenlik sağlanmaktadır.



Şekil 2.5: Politiyofenin yükseltgenmesi sırasında oluşan polaron ve bipolaron yapılar.

Katkılama işlemi ile polimer zincirinde yaratılan hareketli yük taşıyıcıları bant boşluğunda çeşitli ara enerji düzeylerinin oluşmasına neden olmaktadır (Şekil 2.6). Yükseltgenme (p-tipi katkılama) işlemi değerlik bandında bir boşluk oluşturur. Bu bölgede eşlenmemiş elektron bulunur. Katkılama işleminin devam etmesiyle bipolaron bantları oluşur.



Şekil 2.6: Enerji bantları.

2.1.3. İletken Polimerlerin Katkılanması (Doping)

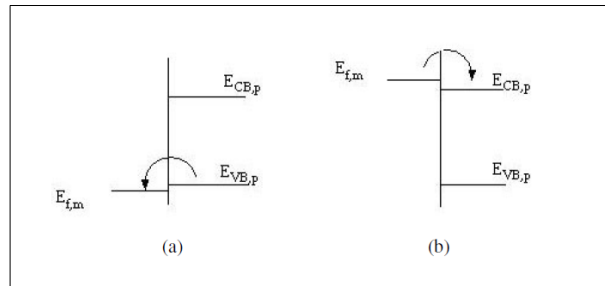
Katkılama, yükseltgenme (pi-katkılama) işlemi ile polimerlerin yapılarından elektron koparılması ya da indirgenme (n-katkılama) işlemi ile polimer yapılarına elektronların eklenmesidir. Pi-katkılama işlemi artı yüklü boşlukların, n-katkılama işlemi ise eksi yüklü elektronların polimer zinciri boyunca serbest hareket etmesini sağlar. Eksi yüklü iyonların (anyonlar) oksijen ve suya karşı yüksek duyarlılığı, n-katkılama işlemi için kuru ve oksijensiz koşulları gerektirmektedir. N-Katkılama işlemi için ihtiyaç duyulan kuru ve oksijensiz koşullar, n-katkılı polimerler üzerine yapılan çalışma sayısını olumsuz etkilemiştir. Bugün literatürde p-katkılı polimerler ile ilgili çalışmalar n-katkılı polimerlerden daha fazladır.

İletken polimerler, kimyasal ya da elektrokimyasal olmak üzere iki farklı metotla katkılanır [11]. Yükseltgen veya indirgen bir maddenin polimer ile reaksiyonu sonucu kimyasal katkılama meydana gelir (Şekil 2.7). Bu işlemin gerçekleşmesi için kullanılan kimyasallara ise dopant adı verilir. Kullanılan dopant polimerin iletkenlik değeri ile birlikte optik ve mekanik özelliklerini de etkilemektedir.



Şekil 2.7: Kimyasal katkılama reaksiyonu.

Elektrokimyasal katkılama ise uygun bir çözelti ve destek elektrolit çifti kullanımı ile polimere uygulanan potansiyel sonucu gerçekleşir. Konjuge polimerleri pi-katkılama ve n-katkılama sırasında gerçekleşen elektron transferinin şematik gösterimi Şekil 2.8’de verilmiştir [12].



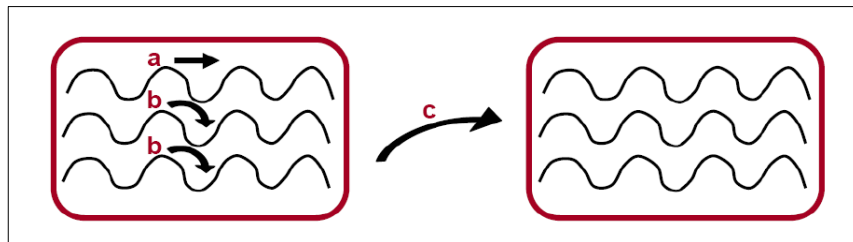
Şekil 2.8: Konjuge polimerler için katkılamanın şematik görünümü; a) p-katkılama b) n-katkılama.

2.1.4. Hopping (Atlama) Mekanizması

Elektrik akımını geçirebilen bir malzeme için iletkenlik söz konusudur. Elektrik akımını elektronik ve iyonik olarak iki sınıfa ayrılır. Elektronik iletkenlik akımın elektronlar vasıtasıyla iletildiği iletkenlik çeşidi iken akım, iyonlar vasıtasıyla iletiliyorsa iyonik iletkenlik söz konusudur. Bir malzemenin iletkenliği (σ), o maddedeki yük taşıyıcılarının sayısına (n , elektron sayısına) ve yüklerin kolay hareket edebilme yeteneğine (μ) bağlıdır. İletkenlik birimi Siemens/santimetre (S/cm)'dir. Elektron yükünü ifade etmek üzere, iletkenlik eşitlik (2.1)'de gösterilen formül ile verilebilir;

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

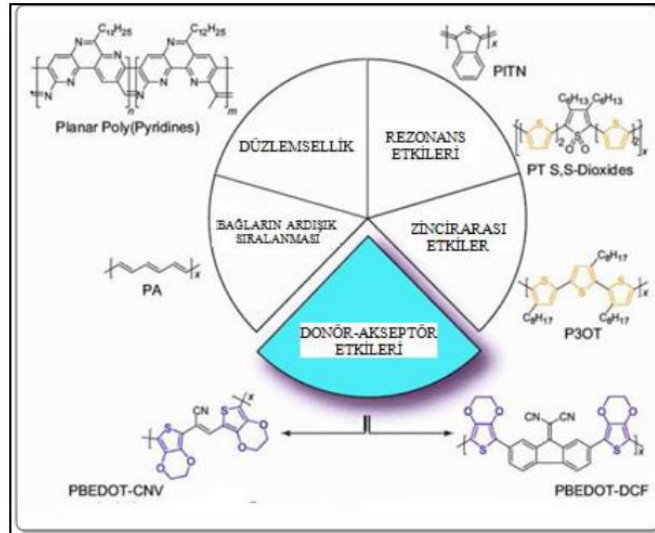
Metallerde, elektrik akımını oluşturan serbest elektronların çarpışma sayısı arttıkça metalin direnci artar ve buna paralel olarak iletkenlik düşer. Bu durum iletken polimerler için de geçerlidir. Glarum, iletkenlik gösteren polimerlerin yapılarında konjuge çift bağ bulunması gerekliliğini dile getirmiştir [13]. Konjuge zincir yapıya sahip olmak ile birlikte, elektron yükünün polimer zincirindeki hareketi de iletken polimerlerin iletkenliği için kritiktir. Polimer zincirlerinde yük hareketi ile iletkenlik sağlanması hopping (atlama) mekanizma ile açıklanmaktadır. Yükseltgenme ve indirgenme ile polimer zinciri üzerinde yaratılan iyonik yüklerin bir molekülden diğer bir moleküle geçişi hopping mekanizması ile açıklanmaktadır. Polimer zincirinde elektronik yükün hareketi (a) polimer zinciri üzerinde (intra-chain), (b) polimer zincirleri arasında (inter-chain), (c) amorf bir bölgede zincirden zincire (inter-particle) olmak üzere üç şekilde gerçekleşebilir (Şekil 2.9), [13].



Şekil 2.9: a) Zincir üzerinde yükün taşınması b) Zincirler arasında yükün taşınması c) Partiküller arasında yükün taşınması.

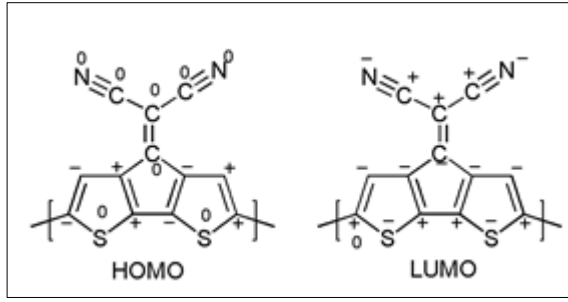
2.1.5. Düşük Bant Aralıklı Polimerler

Bant aralığı, malzemelerin rengini, iletkenlik değerini ve opto-elektronik özelliklerini belirlemektedir. Bant aralığı değeri 2,0 eV'dan düşük olan polimerler düşük bant aralıklı polimerler olarak sınıflandırılmakta ve çok çeşitli endüstriyel uygulama alanları bulunmaktadır. Hedef uygulamalar için gerekli özelliklere sahip iletken polimerleri elde etmek için bant aralığının kontrollü bir şekilde değiştirilmesine imkân sunan sentetik stratejiler uygulanmaktadır. Düzlemsellik, polimer zincirinin rezonans enerjisi, bağların ardışık sıralanması, zincirler arası etkileşim ve donör-akseptör etkileşimi iletken polimerlerin bant aralığını etkileyen başlıca faktörlerdir (Şekil 2.10), [14].



Şekil 2.10: Bant aralığını etkileyen faktörler.

Konjuge bir sistemde en yüksek dolu moleküler orbital (highest occupied molecular orbital, HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) enerji seviyeleri elektron alıcı ve verici gruplar ile düzenlenebilir. Siyano (CN) gibi elektron çeken grupların yapıya eklenmesi, HOMO enerji seviyesinin düşürülmesiyle sonuçlanır (Şekil 2.11), [15]. Bu yaklaşımın dezavantajlarından biri, elektrokimyasal veya kimyasal polimerizasyonda zorluğa neden olabilen oksidasyon potansiyelindeki artıştır. Örneğin, tiyofenin oksidasyon potansiyeli, nitro veya siyano gibi elektron çeken grupların yapıya eklenmesiyle artar (Tablo 2.1), [16].

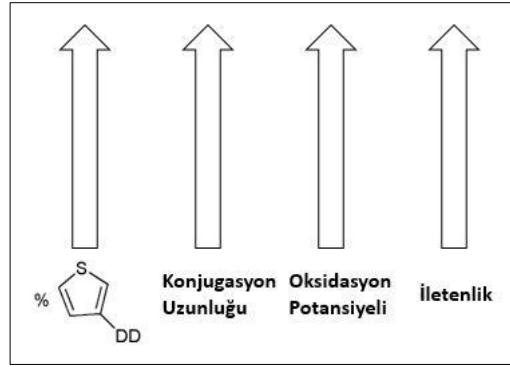


Şekil 2.11: PCNTh'nin HOMO ve LUMO seviyelerinde görünen bağlanmaya karşı antibonding elektronik modelleri.

Tablo 2.1: HOMO ve LUMO bant genişliklerinin değerleri, PCNTh için iyonizasyon potansiyeli (IP), elektron afinitesi (EA) ve band aralığı (Eg), temel durumunda politiofen (arom. PTh) ve bir politiofen zinciri tam kuinoid geometrik yapı (quin. PTh).

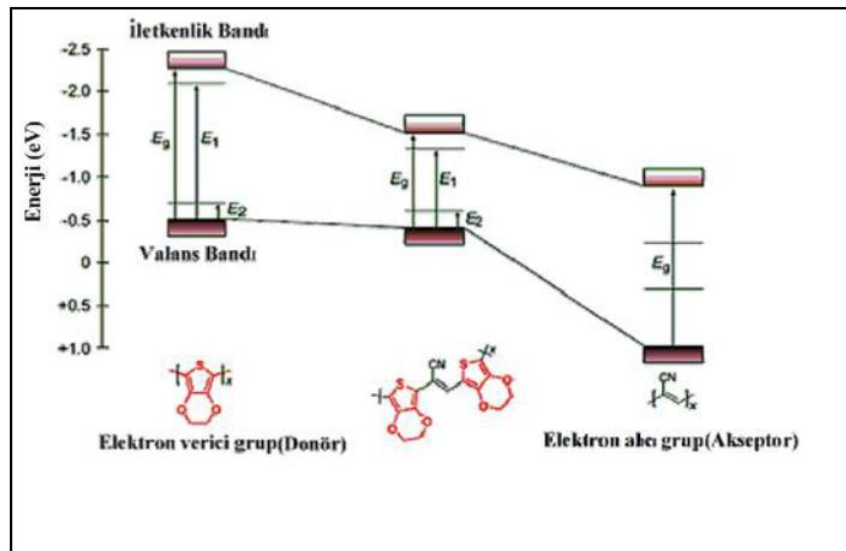
	HOMO Bant Genişliği(eV)	LUMO Bant Genişliği(eV)	İyonlaşma Potansiyeli (eV)	Elektron Afinitesi (eV)	Bant Aralığı (eV)
PCNTh	2,24	0,35	4,20	-3,62	0,58
Aromatik PTh	4,53	3,44	4,69	-3,07	1,62
Kuinoid PTh	5,55	2,38	3,98	-3,72	0,26

Elektron verici grupların yapıya eklenmesi ise HOMO enerji seviyesinin yükselmesini sağlar. Böylelikle bant aralığı azalır. Örnek bir çalışmada alkil grupların indüktif etkisiyle yapıya etkilenmesi sonucu oksidasyon potansiyelinin azaldığı gösterilmiştir (Şekil 2.12), [17]. Uygun uzunlukta lineer alkil zincirleri, polimerdeki alkil zincirleri arasındaki lipofilik etkileşimlerdeki artıştan dolayı malzemelerin bant boşluğunu azaltır [18]. Güçlü elektron vericilerden olan alkoksi grupları HOMO seviyesini artırır. Elektron verici grup olan tiyofene, etilen köprüsü aracılığı ile oksijen bağlanması ile güçlü elektron verici yapı oluşumu görülmüştür. Bu birim, politiyofenden daha düşük bant aralığı olan yüksek iletken polimerlerin kimyasal veya elektrokimyasal yöntemlerle kolayca elde edilmesini sağlamaktadır [19].



Şekil 2.12: Elektron verici grup (DD-C₁₂H₂₅) oranının etkisi.

Bant aralıklarının kontrol edilmesi için Donör (elektron verici)-Akseptör (elektron alıcı) yaklaşımı 1992 yılında Havinga ve arkadaşları tarafından önerilmiştir. Temel fikir konjuge bir zincirde elektron bakımından zengin donör grup ile elektronca fakir akseptör grup birleştirilir. Bu yaklaşımla, donör ünitesinin en yüksek işgal edilen moleküler orbital, polimerin HOMO seviyesine katkıda bulunurken, akseptör grubun en düşük kullanılmamış moleküler orbitali, polimerin LUMO seviyesine katkıda bulunur (Şekil 2.13). Bu işlem sonucunda valans ve iletim bantlarında kayma sağlanmakta ve sentezlenen polimerler düşük bant aralığına sahip olmaktadır.



Şekil 2.13: Donör (D)-Akseptör (A) yaklaşımı.

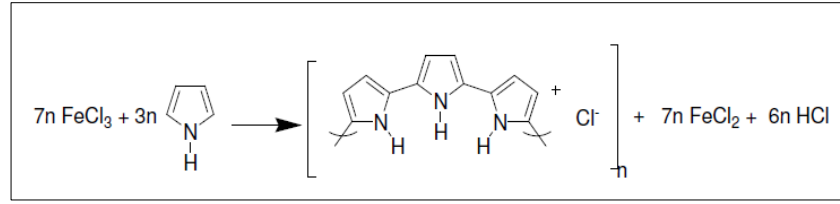
2.2. İletken Polimerlerin Sentezi

Kimyasal polimerizasyon, elektrokimyasal polimerizasyon, piroliz, katalitik polimerizasyon, fotokimyasal polimerizasyon gibi birçok yöntem iletken polimer sentezi için kullanılmaktadır. İletken polimerlerin sentezi için kullanılan en yaygın yöntemler kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyon yöntemleridir. Kimyasal polimerizasyon yöntemi ile düşük maliyetle yüksek miktarda polimer sentezlenebilmektedir. Kimyasal yöntemde polimerin safsızlık içermesi, yükseltgenme basamağının kontrol edilememesine bağlı olarak aşırı yükseltgenme ve polimerin parçalanması gibi dezavantajlar bulunmaktadır. Elektrokimyasal polimerizasyon yönteminde sistemin elektrokimyasal potansiyeli veya akım değeri değiştirilerek polimerizasyon hızı, katkılanma derecesi ve polimer filminin kalınlığı ayarlanabilmektedir. Ayrıca elektrokimyasal yöntem ile kimyasal yöntemle göre daha saf bir polimer sentezlenebilmektedir. Elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi ile elde edilen polimerin düşük miktarı uygulamalar için dezavantaj oluşturmaktadır. Elde edilen polimerin iletkenlik, işlenebilirlik ve kararlılık gibi özellikleri uygulanan sentez yöntemine göre değişmekte olduğundan polimerizasyon yöntemi hedef uygulamaya göre belirlenmelidir.

2.2.1. Kimyasal Polimerizasyon

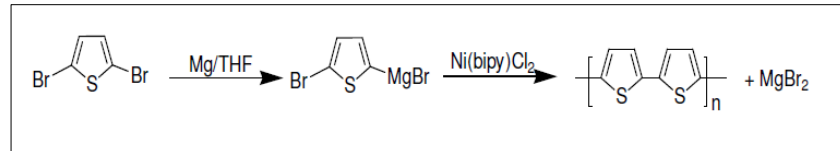
Kimyasal polimerizasyon yöntemi ile iletken polimer sentezi, monomerin uygun çözücünde çözüldükten sonra yükseltgenme veya indirgenme aracı kullanılarak polimerleştirilmesi ile gerçekleştirilir. İletken polimerler, oksidatif polimerizasyon veya metal katalizli polimerizasyon yöntemi kullanılarak kimyasal olarak sentezlenmektedir.

Oksidatif polimerizasyon demir (III) klorür (FeCl_3), alüminyum klorür (AlCl_3) gibi yükseltgenler kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Kimyasal yol ile pirolün polimerleşmesi Şekil 2.14’de görülmektedir.



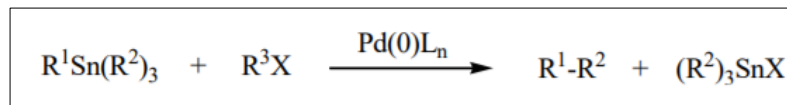
Şekil 2.14: Pirl  n demir (III) klorür ile oksidatif polimerizasyonu.

Metal katalizli polimerizasyon yöntemi ile düzenli dizilime sahip polimerler sentezlenmektedir. İlk metal katalizli polimerizasyon ile sentezlenen politiyofen tetrahidrofuran (THF) içinde magnezyum ve nikel (bipiridin) diklorür kullanarak 2,5-dibromotiyofenin polimerleştirilmesiyle elde edilmiştir (  ekil 2.15).



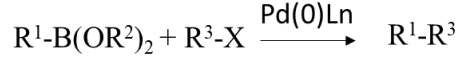
Şekil 2.15: 2,5-dibromotiyofenin metal katalizli polimerizasyonu.

Son zamanlarda Stille ve Suzuki   apraz kenetleme birleştirme reaksiyonları, metal katalizli polimer sentezi için yaygın olarak kullanılan kimyasal yöntemler Stille reaksiyonu organokalay bileşiklerinin karbon elektrofilleriyle paladyum katalizli kenetlenme reaksiyonu olarak tanımlanmaktadır. Şekil 2.16'de Stille reaksiyonu şematik olarak verilmiştir (R^1 ve R^3 aril, heteroaril gibi bir doymamış grup. R^2 transfer edilemeyen ligandın butil veya metil türevi. X brom veya iyot).



Şekil 2.16: Pd-katalizli stille reaksiyonu.

Organoboron bileşiklerinin organoboronik asitlerin veya esterlerin organik halojen  rl  r veya triflatlar ile paladyum katalizli kenetlenme reaksiyonu Suzuki reaksiyonu olarak tanımlanmaktadır (  ekil 2.17).

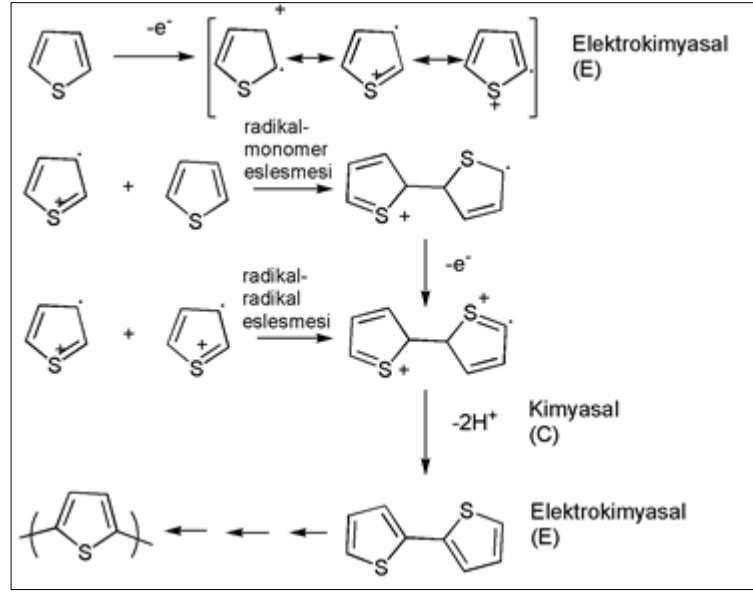


Şekil 2.17: Pd-katalizli suzuki reaksiyonu.

2.2.2. Elektrokimyasal Polimerizasyon

Elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi ile iletken polimer sentezi, monomerin uygun bir destek elektrolit ve çözücü sisteminde uygulanan potansiyel ile yükseltgenmesi/indirgenmesi ile gerçekleştirilmektedir. Çalışma elektrotu, karşıt elektrot ve referans elektrottan oluşan üç elektrotlu elektrokimyasal bir hücrenin sabit potansiyel ya da potansiyel aralığında çalıştırılması ile elektrokimyasal polimerizasyon gerçekleşmektedir. Bu yöntemde, iletken polimer elektrot yüzeyinde veya çözelti içinde elde edilmiş olur. Elektrokimyasal hücrede kullanılan çözücü, destek elektrolit ve elektrotlar monomerin yükseltgenme veya indirgenme potansiyelinde reaksiyon vermemelidir.

Elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi ile polimer film oluşumu elektrokimyasal-kimyasal-elektrokimyasal (ECE) mekanizması ile yürür (Şekil 2.18) [20]. Elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi ile iletken polimer sentezi monomerin yükseltgenmesi sonucu radikal katyonun oluştuğu başlangıç basamağı ile başlar (E). Elektron-transfer reaksiyon (oksidasyon) hızı nötral monomerin difüzyon hızından yüksek olduğundan elektron yüzeyine yakın bölgede radikal katyon konsantrasyonu artmaktadır. Difüzyon katmanında (i) radikal katyon-radikal katyon birleşmesi ya da (ii) radikal katyon-monomer birleşmesi olmak üzere iki farklı kimyasal reaksiyon gerçekleşmektedir. İki radikal katyonun birleşmesi ve yapıdan iki protonun kaybı ile dimer oluşumu gerçekleşir. Radikal katyon-monomer birleşmesinde ise sırasıyla elektron ve proton kaybı ile dimer oluşur (C). Elektrokimyasal (E) ve kimyasal (C) adımların tekrarı ile büyüyen zincirin elektrot yüzeyinde birikmesiyle polimerizasyon sonlanmaktadır (E(CE)_n).



Şekil 2.18: Tiyofenin elektropolimerizasyon mekanizması.

Elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi;

- Az miktarda monomer ile gerçekleştirilebilir.
- İletken polimerler elektrot yüzeyine direkt kaplandığından, bu elektrot doğrudan elektrokimyasal ve spektrokimyasal analizler için kullanılabilir.
- Film kalınlığı uygulanan potansiyel ve süre ile kontrol edilebilir.

Voltammogram alanı altındaki yük ile hesaplanabilir. Ek olarak, kalınlık tekrar eden sayılarla kontrol edilebilir.

Bu avantajlardan dolayı elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi temel çalışmalar için çok önemlidir [20], [21].

2.2.2.1. Elektrolitik etki

Elektrokimyasal polimerizasyon yönteminde kullanılan çözücü ve elektrolit türünün, uygulanan akım veya potansiyel değerinin iletken polimer filminin morfolojisini ve özelliklerini etkilediği belirlenmiştir.

Yüksek dielektrik sabitine sahip ve geniş potansiyel aralığında redoks kararlılığı gösteren çözücülerin elektrokimyasal çalışmalarda kullanılması gerekmektedir.

Çözücünün çalışılan potansiyel aralığında redoks aktivitesi göstermemesi ve elektrokimyasal adımlarda interferans oluşturmaması önemlidir.

Elektrolit anyon ve katyonları iletken polimer filminin morfolojisini, renklenme miktarını, tersinir özelliğini ve kararlılığını etkilemektedir. Oksidatif polimerizasyon ile polimer filmi büyürken artı yükü stabilize etmek için çözeltilerden filme anyon diffüze olduğundan, anyon türü polimer morfolojisine etkisi yüksektir. İletken polimerin indirgenme-yükseltgenme davranışları iyonların aktif tabaka giriş-çıkış kinetiğine bağlıdır.

Elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi ile polimer filmi, potansiyel uygulanarak çalışma elektrodu üzerinde büyütülmektedir. Platin (Pt), altın (Au) veya indium kalay oksit kaplı cam/plastik yüzeyler çalışma elektrodu olarak kullanılmaktadır. Pt elektrot kullanımı polimerin büyümesi için daha fazla çekirdiklenme noktası sağladığından yığın (bulk) olarak polimer üretilmesine imkân sunmaktadır.

2.2.2.2. Monomer ve Substituent Yapısının Elektrokimyasal Polimerizasyon Etkisi

Elektrokimyasal polimerizasyon koşullarının ve elde edilen polimer filminin elektrokimyasal özelliklerinin başlangıç monomerinin yapısına ve reaktivitesine bağlı olduğu bilinmektedir.

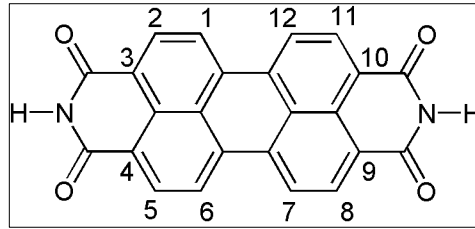
Yapısal modifikasyonlar ile yükseltgenme potansiyelinin düşürülmesi, bant aralığı (Eg) değerinin kontrolü, dönüşüm zamanının iyileştirilmesi gibi avantajları sağlaması nedeni ile politiyofen ve türevleri yoğun şekilde çalışılmaktadır. Ayrıca politiyofenin hem nem hem de oksijen varlığında yüksek kimyasal ve elektrokimyasal kararlılık göstermesi, tiyofen ve türevlerinin elektrokimyasal polimerizasyon çalışmalarının odağına taşımıştır.

Tiyofenin elektron yoğunluğu 2 ve 5 numaralı karbon atomları üzerinde 3 ve 4 numaralı karbon atomlarına göre daha fazladır. Bu elektron dağılımı tiyofenin 3 ve 4 karbon atomları üzerinden elektrofilik yer değiştirme reaksiyonuna daha yatkın olduğunu göstermektedir. Sübstitüent içeren tiyofen türevleri ilk olarak çözünürlüğün artırılması amacı ile sentezlenmiştir. Alkil, alkoksi alkil grupları içeren tiyofen türevlerinin hem çözünürlüklerinin arttığı hem de yükseltgenme potansiyellerinin

düştüğü belirlenmiştir. Elektron çekici gruplar örneğin nitro, siyano substitüe tiyofen türevlerinin yükseltgenme potansiyelinin arttığı bilinmektedir.

Elektron donör ve elektron akseptör birimlerinin bir araya getirilmesi ile sentezlenen monomerler, yapısal modifikasyon için daha fazla imkân sağladığından bugün birçok çalışma bu kapsamda yapılmaktadır. Tiyofen ve türevleri elektron donör birim olarak kullanılmaktadır. Elektron akseptör birim olarak benzotriazol, kinoksalin ve perilen bisimit türevler çalışılmaktadır.

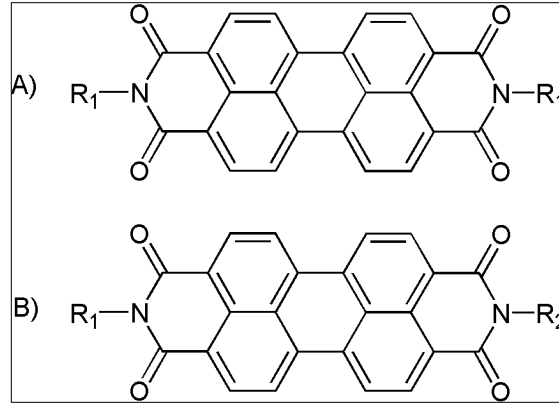
Perilen bisimit (PDI) ve türevleri boya endüstrisinde yaygın olarak kullanılan bir çeşit pigmenttir. Optoelektronik alanlardaki potansiyel kullanımı nedeniyle PDI'lar büyük ilgi çekmektedir [22]. Ana PDI molekülü, perilen uzun eksenini boyunca her iki ucunda iki imit grubu olan bir düzlemsel perilen çekirdeği oluşturur. 1, 6, 7 ve 12 pozisyonları; bay, 2, 5, 8 ve 11 pozisyonları; orto pozisyon ve 3, 4, 9 ve 10 pozisyonları peri pozisyonlar olarak adlandırılır (Şekil 2.19), [23], [24], [25].



Şekil 2.19: Perilen bisimit (PDI).

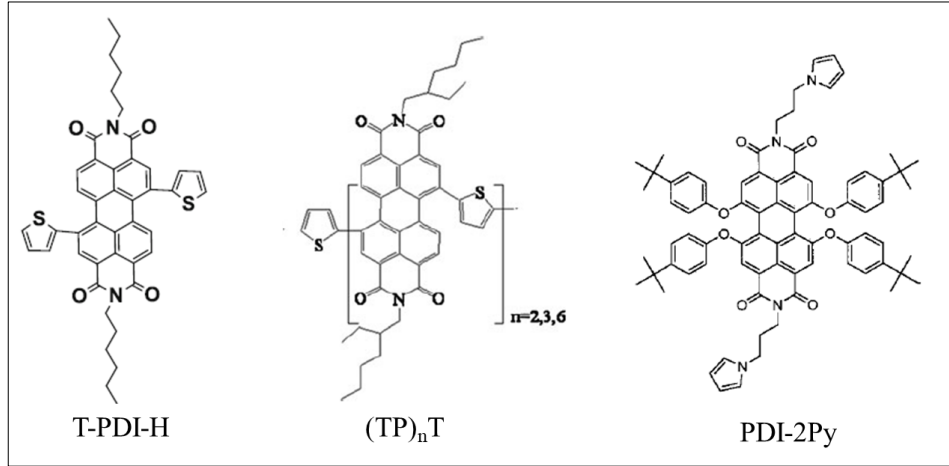
PDI'lar, π - π etkileşimlerinin güçlü olmasından dolayı, çoğu organik çözücülerde zayıf bir çözünürlüğe sahiptir. Kondenzasyon reaksiyonu ile farklı organik süstitüent gruplarının dâhil edilmesi ile PDI'ların çözünürlükleri artırılmaktadır. İmit pozisyonları, bileşiğin çözünürlüğünü artırmak için genellikle dallı alkil zincirleriyle veya aromatik birincil amin çeşitleri ile kondenzasyon sonucu değiştirilir [24].

Şekil 2.20'de görüldüğü gibi imid ikameli perilen bileşikler simetrik ve simetrik olmayan şekilde tanımlanmaktadır. Simetrik PDI bileşikler aynı grup ile kondenzasyon sonucu oluşurken, simetrik olmayan perilen bileşikler farklı iki grup ile kondenzasyon sonucu elde edilirler.



Şekil 2.20: A) Simetrik B) Simetrik olmayan PDI.

Yapısal modifikasyon, perilen bisimit molekülünün çözelti içindeki ve katı haldeki moleküller arası π - π etkileşimini önemli derecede etkilemektedir. Bay pozisyonlarındaki (1,6,7,12) süstitüenler ile PDI'nin orbitalleri arasındaki güçlü etkileşim sebebiyle, hem opto-elektronik hem de redoks özelliklerinin değişimi için bu pozisyonlar üzerinde modifikasyonlar yapılmaktadır (Şekil 2.21).



Şekil.2.21: PDI molekülü bay pozisyonlarındaki (1,6,7,12) örnek modifikasyonlar.

2.3. Kromizm

Dış uyaran üzerine malzemelerin tersinir olarak renk değişimi kromizm olarak tanımlanır. Bu renk değişimi çeşitleri Tablo 2.2'de belirtildiği gibi değişime neden olan uyarana göre sınıflandırılır. Buna göre fotokromizm ışık, elektrokromizm bir elektrik akımı veya potansiyel, termokromizm ısı, piezokromizm mekanik etki,

halokromizm pH değişimi, solvatokromizm çözücü polaritesi ve iyonokromizm iyonlar ile meydana gelen tersinir renk deęiřikleridir [26].

Tablo 2.2: Kromizm çeşitleri.

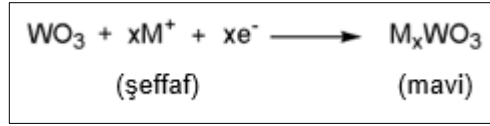
Kromizm	Dış Etki
Fotokromizm	Işık
Termokromizm	Isı
Elektrokromizm	Elektrik Akımı
Solvatokromizm	Çözücü polaritesi
İyonokromizm	İyon
Halokromizm	pH
Piezokromizm	Mekanik Basınç

2.3.1. Elektrokromizm

Elektroaktif bir malzemenin, uygulanan elektrik akımı veya potansiyele tepki olarak tersinir olarak optik özelliklerini değiştirmesi elektrokromizm olarak bilinir [27]. Renk değişimi, iki farklı renk veya şeffaf durum ile renkli durum arasında gerçekteşebilir. Ayrıca ikiden fazla renk değişimi gösteren multikromik (çok renkli) malzemeler de bulunmaktadır.

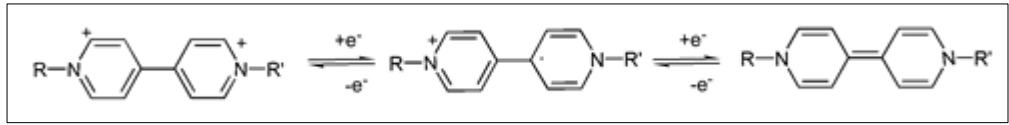
Temel olarak üç sınıf elektrokromik malzeme bilinmektedir; metal oksit filmler, violojenler ve iletken polimerler [28]. İnorganik malzemelere (WO_3 vb.) kıyasla, organik malzemeler, bant aralığının ayarlanabilirliği yüksek kontrast değeri, hızlı dönüşüm zamanları, optik hafıza ve kararlılık gibi avantajlara sahiptir.

- Metal Oksit Filmler: Tungsten trioksit (WO_3) , geçiş metal oksitleri arasında elektrokromik özellikleri en çok çalışılan malzemedir. Tungsten trioksitin neredeyse kübik yapısı, içine dopant iyonlarının yerleştirilebileceği veya çıkarılabileceği çok sayıda alan yaratmaktadır. Tungsten trioksit, ince film formunda ve W^{VI} oksidasyon durumunda şeffaf renge sahipken, elektrokimyasal indirgeme sonucunda W^V mavi renge dönüşmektedir [29]. Elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları ile WO_3 filmi tersinir olarak şeffaf durum ile mavi renk arasında dönmektedir (şekil 2.22).



Şekil 2.22: WO₃'ün renklenme mekanizması.

- Violojenler: 1,1'-disübstitüye-4,4'-bipiridin tuzları ile üretilen ve genellikle tip II elektrokromik maddeler olarak bilinen violojenler, küçük organik moleküllerdir. Şekil 2.23'de gösterildiği gibi nötral, radikal katyon ve dikatyon olmak üzere üç genel redoks durumu vardır [30].



Şekil 2.23: Üç genel violojen redoks durumu.

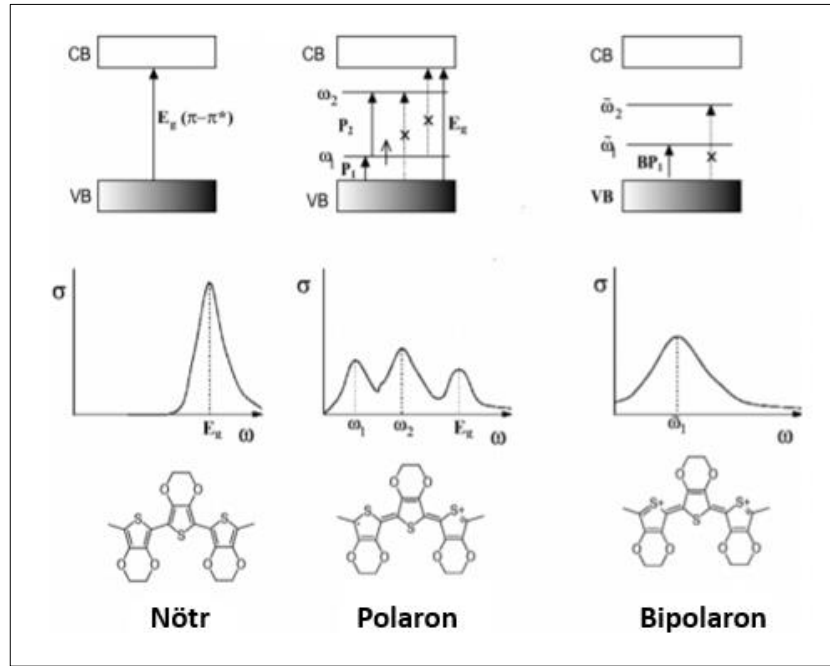
Dikatyon formu en kararlı yapıdır ve renksizdir. İndrigenme reaksiyonu ile violojen dikatyonları renkli violojen radikal katyonları oluşturmaktadır. Violojen elektrokromizminde, sübstitüye bipiridin ortaya çıkan radikal katyonun rengini önemli ölçüde etkiler [29], [30].

2.3.1.1. İletken Polimerlerde Elektrokromizm

İletken polimerler, UV-Vis bölgesinde π - π^* geçişlerine bağlı olan delocalize elektronik yapının varlığı ile farklı elektriksel ve optik özellikler göstermektedir. π - π^* geçişleri konjuge polimerin ana zincirinde yapılan yapısal modifikasyonlar ile değiştirilebilmektedir.

İletken polimerlerin nötral halde VB ve CB arasında gerçekleştirdikleri elektronik geçişe bağlı olarak UV-Vis bölgesinde geniş bir soğurma bandı gözlemlenmektedir. π - π^* elektronik geçişi olarak tanımlanan bu geçiş için gerekli olan bant eşik enerjisi (E_g) UV-Vis spektrumundan hesaplanabilmektedir. Yükseltgenme işlemi ile polimer zincirinde yaratılan hareketli yük taşıyıcıları (polaron) bant boşluğunda çeşitli ara enerji düzeylerinin oluşmasına neden olmaktadır. Oluşan enerji düzeyleri yeni elektronik geçişlere izin vermektedir. Buna bağlı olarak π - π^* elektronik geçişleri azalırken düşük enerjili yeni geçişlere ait soğurma bantları spektrumda açığa

çıkılmaktadır. Yükseltgenme işlemine devam edilmesi ile birlikte zincirde dikasyon (bipolaron) oluşumu ve buna bağlı olarak enerji seviyelerinde kaymalar gerçekleşmektedir. Değerlik bandında boş bipolaron seviyesine geçiş mümkün olup, düşük enerjili yeni soğurma bantları spektrumunda açığa çıkmaktadır. Nötral polimerin yükseltgenmesi ile oluşan polaron ve bipolaron yapıları ait elektronik geçişler sayesinde polimer filminde renk değişimleri gerçekleşmektedir. Şekil 2.24’de konjuge polimerlerdeki elektrokromizm prensibi gösterilmektedir [31].



Şekil 2.24: Konjuge polimerlerdeki elektrokromizm prensibi.

2.3.1.2. İletken Polimerlerde Solvatokromizm

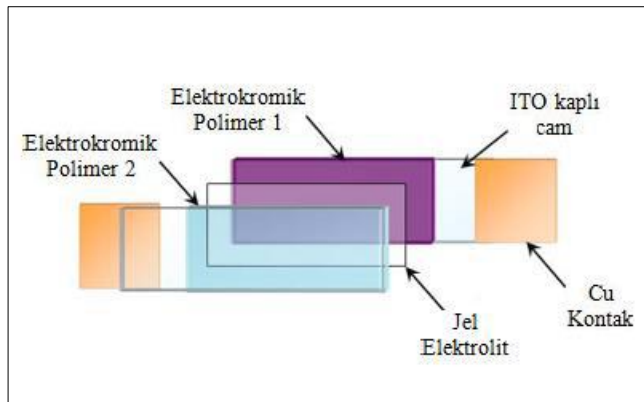
Solvatokromizm çözücü polaritesindeki değişime bağlı olarak iletken polimerin rengini değiştirme özelliğidir. Polariteleri farklı çözücüler ile yapılan ölçümlerde absorpsiyon spektrumlarındaki bantların yoğunluklarında, konumlarında ve şekillerinde değişiklikler oluşmaktadır [32], [33]. Çözücülerin polaritesi dielektrik sabiti (ϵ) değerleri kullanılarak karşılaştırılmaktadır. Polariteleri farklı çözücülerin kullanımı ile elektron yoğunluğunda değişim bunun yanı sıra çözücü ve molekül arasındaki güçlü etkileşim sebebiyle moleküller arası yük transferi (intramolecular charge transfer, ICT) meydana gelmektedir [33].

2.4. İletken Polimerlerin Uygulama Alanları

İletken polimerler, yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarıyla iletkenlik ve optik özelliklerinin kontrol edilebilmesiyle farklı uygulama alanlarında aktif katman olarak kullanılmaktadır. Elektrokromik cihazlar (ECD), ışık yayan organik diyotlar (OLED), organik güneş pilleri (organic solar cells, OSC) iletken polimerlerin en yaygın ve önemli uygulama alanlarıdır.

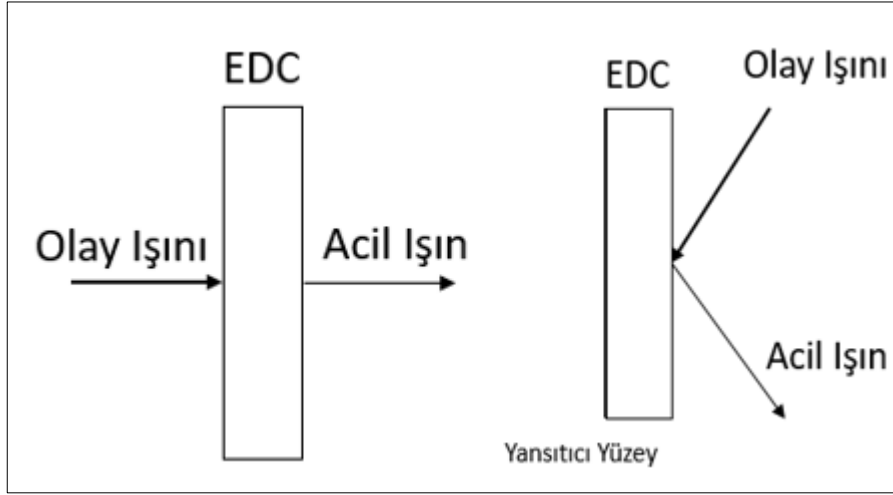
2.4.1. Elektrokromik Cihazlar

Bir elektrokromik cihaz; Şeffaf İletken Katman/ Aktif Katman/Elektrolit/ İyon Depolayıcı Katman/ Şeffaf İletken Katman olmak üzere çok katmanlı bir sandviç yapıdan oluşan elektrokimyasal hücredir (Şekil 2.25), [14]. İndiyum kalay oksit (ITO) kaplı cam ya da PET filmler şeffaf iletken katman (elektrot) olarak kullanılmaktadır. Elektrokromik özelliğe sahip polimer aktif katmanı oluşturmaktadır. İyon depolayıcı katman olarak da elektrokromik polimerler kullanılmaktadır. Gel ya da sıvı elektrolit kullanımı ile cihazdaki iyon iletimi ve dengesi sağlanmaktadır. Voltaj uygulaması ile aktif katmanda elektrokimyasal yükseltgenme veya indirgenme reaksiyonu gerçekleşir. Yükseltgenme reaksiyonu ile renklenme anodik renklenme, indirgenme reaksiyonu ile renk değişimi ise katodik renklenme olarak tanımlanmaktadır. Voltaj uygulaması ile elektrokromik cihazın devamlı ve tersinir bir şekilde optik iletim, soğurma, yansıtma ve/veya yayma gibi optik özellikleri kontrol edilir.



Şekil 2.25: Elektrokromik cihaz yapısı.

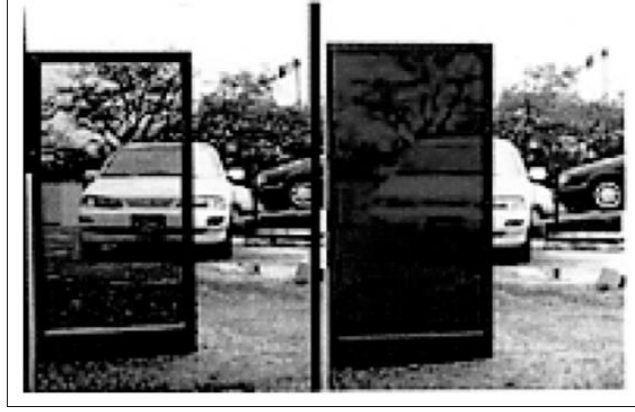
Elektrot çiftine bağlı olarak elektrokromik cihazlar geçirgen ve yansıtıcı olmak üzere renk modülasyonunu iki şekilde kullanırlar. Geçirgen elektrokromik cihazlarda her iki elektrot şeffaftır (Şekil 2.26a). Yansıtıcı elektrokromik cihazlarda ise bir elektrot şeffaf diğeri ise yansıtıcı bir tabakadan oluşmaktadır (Şekil 2.26b). Yansıtıcı yüzey olarak cilalı platin veya platin bazlı alaşım kullanılmaktadır [34].



Şekil 2.26: (a) Geçirgen ve (b) Yansıtıcı elektrokromik cihazlara ait şematik diyagram.

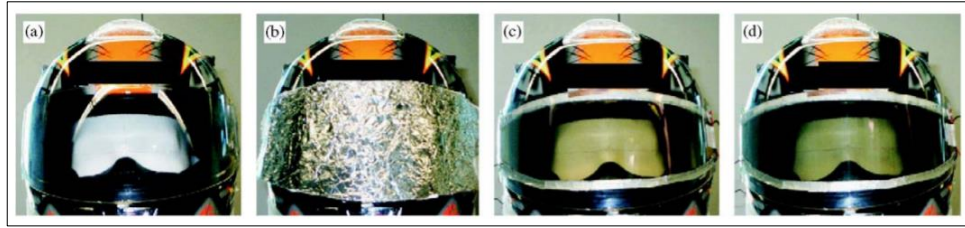
Elektrokromik cihazlar genelde ince film cihazları olarak kullanılır. En yaygın uygulamalar, aşağıdaki gibi akıllı camlar ve elektrokromik aynalardır. ECD teknolojisi mimari camlarda, otomotiv aynalarında, dikiz aynalarında, açılır tavanlarda, güneş gözlüklerinde kullanılır.

Akıllı pencere uygulamasında, odalardaki veya ofislerdeki güneş ışığı yoğunluğunu azaltmak için pencereler elektrokromik olarak renklendirilebilir. İnce film elektrokromik kaplamaların uygulandığı camlarda, güneş ışığının direkt geldiği zaman aralığında voltaj uygulaması ile kontrollü karartma yapılabilir. Aynı şekilde havanın karardığı dönemde voltaj uygulaması ile camlar şeffaflığına döndürülebilir (Şekil 2.27). Elektrokromik kaplamalarda uygulanan voltaj büyüklüğü, renk ve ağartma derecesini belirler. Görünür bölgedeki geçirgenliğe ek olarak, NIR bölgesinde geçirgenlik ve yansıma kontrolü ile termal kontrol da sağlanabilir [35].



Şekil 2.27: Bir elektrokromik pencerenin şeffaf (sol) ve koyulaşmış (sağ) durumları.

Bir başka çalışmada Buyan ve arkadaşları motosiklet kaskları için elektrokromik uygulamalar tasarlamıştır (Şekil 2.28). Sürücüler için renklendirme seviyesini hızla değiştirebilen teknoloji ile güvenliği artırması amaçlanmıştır. Kask vizörünün renklendirilmesinin, güneş radyasyonunun iletimini azaltarak kullanıcı üzerindeki gerçek ve algılanan ısı yükünü azaltabileceğini gösterilmiştir [36], [37].



Şekil 2.28: İncelenen vizör konfigürasyonları: (a) bozulmamış, (b) elektrokromik folyo ve üç kat Al folyo ile kaplı, (c) minimum renk koşulunda elektrokromik folyo ile kaplı ve (d) orta derecede koyulaşmış elektrokromik folyo ile kaplı durum

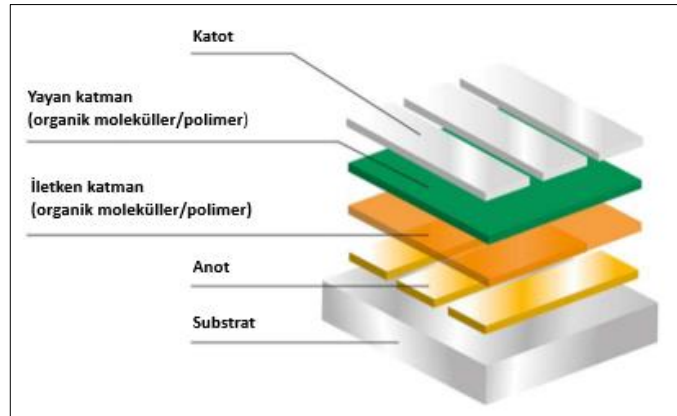
Bir başka uygulama alanında Eveready Pil Şirketi, kuru hücreli pillerle kullanım için şarj durumunu belirtmek için uzun, dar bir elektrokromik şerit üretti. Kullanım sırasında, 'şarj göstergesi' şeridinin iki ucu pilin iki ucuna tutturulur: Pilin içindeki şarj seviyesi, şeridin renginin yoğunluğu ve renkli hale gelen şerit uzunluğunun oranı ile belirtilir [34].

ECD'lerin bir diğer uygulama alanı olan otomotiv camlarında ise gece sürüşü için kontrollü karartma yapılabilen elektrokromik aynalar ile takip eden araç farlarının ışığının yansiyarak parlama yapması engelleyerek, sürücü rahatsızlığı azaltılmaktadır.

2.4.2. Organik Işık Yayan Diyotlar

LED, akım geçmesi ile ışık yayma özelliği gösteren yarı iletken ışık kaynağıdır. Yarı iletkenlerdeki elektronlar, artı yüklü boşluklarla (hol) tekrar birleşip fotonlar şeklinde enerji açığa çıkarır. Fotonların enerjisi ışığın rengini tanımlar. Işığın rengi elektronların yarı iletken bant boşluğuna geçmesi gereken enerji tarafından belirlenir.

OLED cam/plastik alt tabaka, ITO anot, iletken tabaka, yayıcı tabaka ve katot (Al, Ca) olmak üzere bir dizi katmandan oluşmaktadır (Şekil 2.29). İletken ve yayıcı tabakalar molekül ağırlığı düşük organik molekül (SM-OLED) veya polimer bazlı malzemelerden (PLED, LEP) oluşmaktadır. Cihaza voltaj uygulandığında elektronlar katottan anoda doğru hareket etmektedir. Katot yayıcı tabakaya elektron vermektedir ve bu tabaka eksi yüklü elektronlarca zenginleşecektir. İletken tabakada ise elektronların anot elektroda doğru çekilmesi ile artı yüklü boşluklar (koridor, hol) oluşmaktadır. Eksi yüklü elektronların ve artı yüklü boşlukların (hol) birbirine doğru hareket etmesi ve yayıcı tabakada birleşmesi ile fotonlar şeklinde enerji açığa çıkar. Fotonların enerjisi OLED'in yaydığı ışığın rengini tanımlar.



Şekil 2.29: OLED'in temel yapısı.

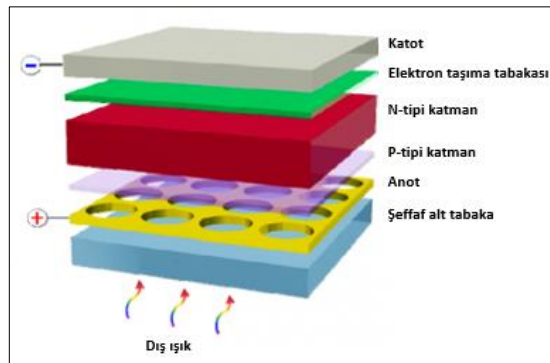
OLED'ler ince, enerji tüketimi ve organik malzeme kullanımı açısından çevre dostudur, çözelti işlenebilirliği nedeniyle üretilmesi kolaydır ve esnek, hatta farklı şekillerde bükülebilmesi için gerilebilir. Ayrıca, UV/IR/parlamasız, renk ayarlanabilirliği ve yüksek renk oluşturma indeksi gibi diğer farklı özellikler de sunar. Dahası, inorganik muadillerinin aksine OLED'ler, herhangi bir ışık dağıtım elemanı olmaksızın geniş alanlı düz panel aydınlatmanın üretilmesini sağlar. OLED'ler için substrat olarak EC kullanımı ile uygulama alanı daha fazla genişletilmiş olur [38].

2.4.3. Güneş Pilleri

Fosil yakıtların zararlı emisyonları ve istenmeyen yan ürünleri gibi dezavantajları sebebiyle daha az maliyetli ve kolay bir şekilde güneş enerjisinden elektrik enerjisi üretmek amacıyla organik fotovoltaik çalışmaları yürütülmüştür.

Fotovoltaikler inorganik/ organik malzemeler ile ışığı elektrik enerjisine dönüştürür. Silikon güneş pillerin, fotovoltaik pazarında büyük bir pazar payına sahip olmasına rağmen yüksek maliyetleri sebebiyle araştırmacılar OSC'ye yönelmişlerdir. Kararlılığın düşük olması ve performansın zayıf olması gibi dezavantajlarına rağmen; maliyetin düşüklüğü, hafiflik, üretim kolaylığı, esnek cihaz üretimi imkânı ve küçük modifikasyonlarla ayarlanabilir özellikler gibi avantajları nedeniyle, çözelti ile işlenebilir OSC'ye rağbet önemli ölçüde artmıştır.

Genellikle organik güneş pilleri düzlemsel katmanlı bir yapıya sahiptir (Şekil 2.30). Işığı emen aktif katman iki farklı elektrot arasına sıkıştırılmıştır. ITO gibi yarı saydam elektrotlar anot elektrodu oluştururken, katot olarak genellikle alüminyum (Al) elektrot gibi ince bir metal katman kullanılır. Ayrıca kalsiyum, magnezyum ve altın katot elektrot olarak kullanılabilir. Aktif organik tabakanın (küçük organik molekül veya polimer) güneşten gelen ışığı soğurması ile elektron-boşluk çiftleri oluşmaktadır. Elektron-boşluk çiftlikleri ayrıştıktan sonra eksi yüklü elektronlar katoda doğru hareket eder ve metal kontakta toplanır. Artı yüklü boşluklar ise anoda doğru hareket eder ve anot elektrotta birikir. Yük taşıyıcılar hücrenin dış devresinde kullanılarak elektrik enerjisi elde edilir.



Şekil 2.30: Organik güneş pillerinin yapısı.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1 Kullanılan Maddeler

Deneyisel çalışmalarda kullanılan tüm kimyasal malzemeler ticari kaynaklardan temin edilmiş ve doğrudan kullanılmıştır. Tetrahidrofuran (THF) ve toluen kurutulduktan sonra kullanılmıştır. Kullanılan kimyasal maddeler ve satın alındıkları firmalar Tablo 3.1’de gösterilmiştir.

Tablo 3.1: Kullanılan kimyasallar.

Kimyasal Madde	Satın Alınan Firma	Cas No
4,7- Dibromobenzo[c]-1,2,5-thiadiazole	Sigma Aldrich	15155-41-6
Tributil kalay klorür (SnBu_3Cl)	Sigma Aldrich	1461-22-9
N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamine (TMEDA)	SRLchem	110-18-9
Çinko asetat ($\text{Zn}(\text{OAc})_2$)	Acros Organics	557-34-6
Bis(triphenylphosphine)palladium(II) dichloride ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$)	Sigma Aldrich	13965-03-2
Dihekzil keton	Sigma Aldrich	462-18-0
Perylene-3,4,9,10-tetrakarboksilik dianhidrit (PTCDA)	Acros Organics	128-69-8
Sodyum Siyanoborohidrit	SRLchem	25895-60-7
Tetrahidrofuran	Scharlau	109-99-9
1-Dodesil amin	Acros Organics	124-22-1
Amonyum asetat	SRLchem	631-61-8
Aktif alüminyum oksit	SRLchem	1344-28-1
Sodyum hidrojen karbonat	Merck	144-55-8
Dihekzil amin	Acros Organics	143-16-8
Çinko	Merck	74440-66-6

Tablo 3.1: Devam.

Sodyum klorür	Merck	7647-14-5
Sodyum hidrojen sülfat	Sigma Aldrich	7681-38-1
N,N'-Metilenbis (akrilamit)	SRLchem	110-26-9
Aseton	Merck	67-64-1
Magnezyum sülfat (susuz)	Merck	7487-88-9
Sodyum hidroksit	Sigma Aldrich	110-73-2
Diklorometan (DCM)	Scharlau	75-09-2
Toluen	Sigma Aldrich	108-88-3
Etil asetat	Sigma Aldrich	141-78-6
Hekzan	Sigma Aldrich	110-54-3
Dietil eter	Merck	60-29-7
Kloroform	Merck	67-66-3
Silika jel	Sigma Aldrich	112926-00-8
Propilen karbonat	Sigma Aldrich	108-32-7
İmidazol	SRLchem	288-32-4
n-Bütil lityum	Sigma Aldrich	109-72-8
Tetrabutil amonyum hekzafloro fosfat	Sigma Aldrich	3109-63-5
3,4-etilendioksi tiyofen	Sigma Aldrich	126213-50-1

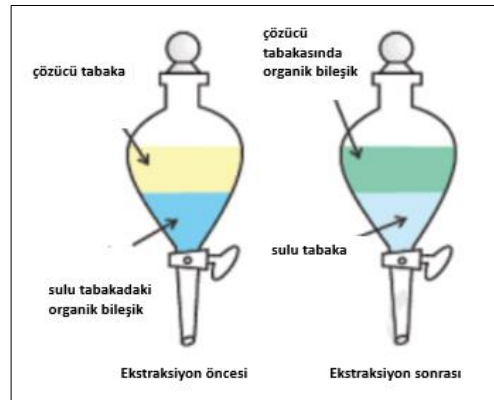
3.2. Ayırma ve Saflaştırma İşlemleri

Tez çalışması kapsamında sentezlenen kimyasal bileşenlerin yüksek saflıkta elde edilmesi için ayırma ve saflaştırma işlemleri yapılmıştır.

3.2.1. Sıvı-sıvı Ekstraksiyonu

Bir çözelti/süspansiyon içindeki organik maddeyi çözen, fakat çözelti ya da süspansiyondaki çözücü ile karışmayan bir başka organik çözücü yardımıyla ayırma işlemine ekstraksiyon adı verilir. Kullanılan çözücülerden biri su veya su içeren karışımdır. Diğer çözücü ise organik bir sıvıdır. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, karıştırma ve faz ayırma aşamalarını içerir. Çoğu durumda, daha fazla saflaştırma, ardışık ekstraksiyon işlemleri veya bu tekniği sorbentler kullanılarak özütleme ile birleştirerek gerçekleştirilir.

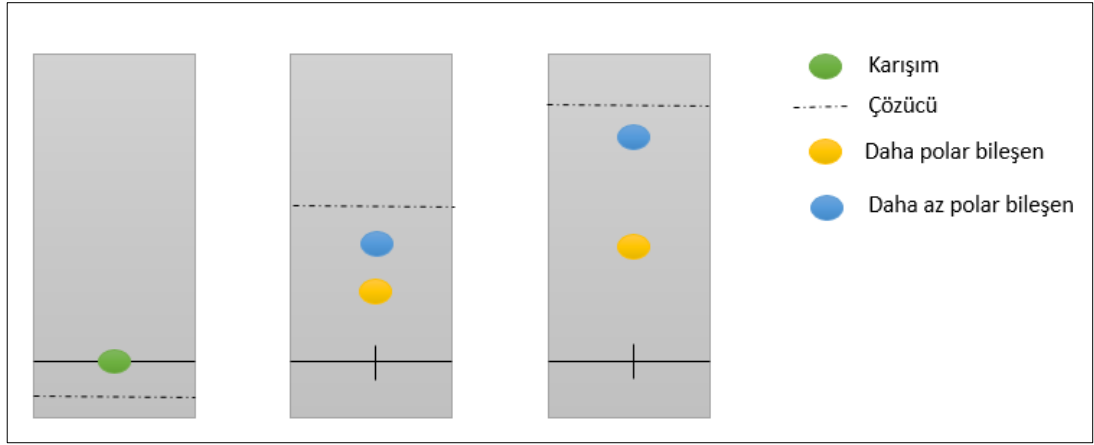
Orijinal çözeltiyi oluşturan maddeler orijinal çözeltiden diğer sıvı çözeltiye aktarıldığında ayırma sağlanır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1: Ekstraksiyon prensibi.

3.2.2. İnce Tabaka Kromatografisi (İTK)

Analitik bir teknik olan kromatografi, karışımı bileşenlerine ayırma işlemidir. Kromatogram adı verilen renkli bir desen oluşturulur. Uygulama sonrasında her bir karışım bileşeni yüzey üzerinde farklı bir renk/desen oluşturur. Karışım bileşenleri bu renklere göre tanımlanır. Her bileşen uygulama yüzeyi ile uygun çözücü kullanımı sonucu farklı bir mesafede yer çekiminin aksi yönde hareket eder (Şekil 3.2).

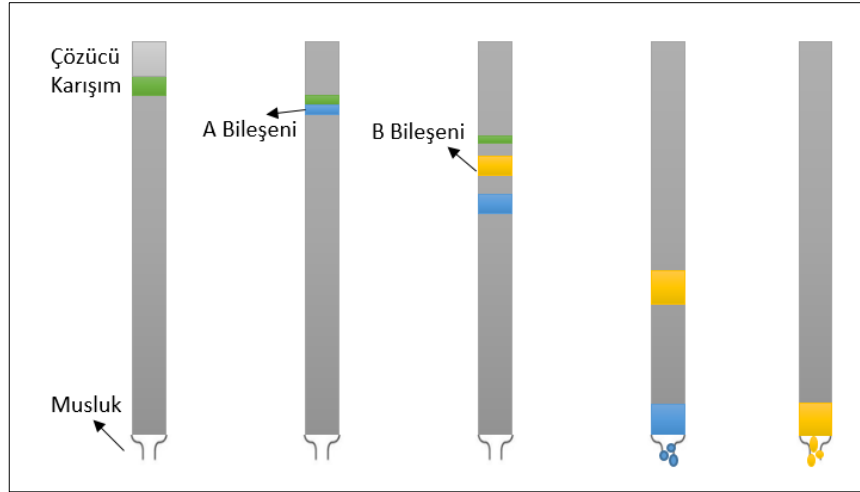


Şekil 3.2: İnce tabaka kromatografisi-2 bileşenli karışım.

Tez kapsamında saflaştırma aşaması ön çalışmalarında, hazır silika jel alüminyum plaka kullanılmıştır. Kolon kromatografisi ve preparatif ince tabaka kromatografisi için çözücü belirleme ve kromatografi sonucu bileşiklerin saflığını kontrol etmek için bu yöntem kullanılmıştır. Saflaştırma işlemi yapılacak karışım plakalara ekilerek, kararlaştırılan çözücü sistemi ile yürütme tankında yürütülmüştür. Daha sonra ayrımın görülmesi için ekilmiş plaklar UV Lamba altında değerlendirilmiştir.

3.2.3. Kolon Kromatografisi

Kolon kromatografisi, hareketli faz olarak sıvı ve sabit faz olarak katıların bulunduğu birden çok bileşen içeren karışımların saflaştırılması amacıyla kullanılan yöntemlerden biridir. Seçilen sıvı faz ile sıkıştırılmış silika jelin bulunduğu cam kolon içerisine saflaştırılmak istenen karışım yüklenir. Karışımı oluşturan bileşenler (A+B) sıvı faz tarafından (çözücü) daha güçlü şekilde çekilen bileşen (A) daha hızlı olacak biçimde cam kolon boyunca hareket eder. Sıvı fazda çözünmüş bileşenler sıra ile kolondan musluk yardımıyla ayrılırlar. Şekil 3.3’de örnek bir kolon kromatografisi gösterilmiştir.



Şekil 3.3: Örnek bir kolon kromatografisi düzeneği.

3.2.4. Preparatif İnce Tabaka Kromatografisi

Bu yöntem için laboratuvarında hazırlanan plakalar kullanılmıştır. Silika jel ve saf su 1:2 oranında karıştırılarak homojen bir karışım elde edilmiştir. 20*20 cm ebatında cam plakaların üzeri homojen bir şekilde silika-saf su karışımı ile kaplanmıştır. Hazırlanan plakalar 12 saat boyunca oda sıcaklığında kurutulduktan sonra saflaştırma işlemi için kullanılmıştır.

3.2.5. Düşük Basınç Altında Destilasyon (Vakum Damıtması)

Kaynama noktaları yüksek ve farklı kimyasal bileşenler içeren karışımları saflaştırmak amacıyla kaynama noktalarına göre bileşenlerine ayrılması işlemine damıtma denir.

Tez çalışması kapsamında sentez ve saflaştırma işlemleri sonunda çözücülerin uzaklaştırılması için döner buharlaştırıcı kullanılmıştır. Düşük basınç altında sıvıların düşük sıcaklıkta buharlaşması prensibi ile çalışan cihaz, çözücülerin ve kimyasal bileşenlerin birbirinden ayrılmasını sağlamaktadır. Bu sayede ana bileşenlerin sıcaklıktan etkilenmeden çözücülerden ayrılması sağlanabilmektedir.

Şekil 3.4’de gösterilen düzeneğe yerleştirilen karışımın bulunduğu buharlaştırma şişesi içi ısıtma banyosu içerisinde su/yağ ile ısıtılır. Döndürme işlemi uygulanarak, ısıtılan buharlaştırma şişesi içindeki daha düşük kaynama noktasına

sahip olan bileşenler vakum koşulu altında buharlaştırılır. Buharlaşan çözücü cam kondansatörden geçirilerek soğutulularak yoğunlaştırılır. Ayrım tamamlanır [39].



Şekil 3.4: Vakum damıtması.

3.3. Karakterizasyon

Donör-Akseptör yaklaşımı ile tasarlanan pi-konjuge bileşiklerin kimyasal yapıları NMR ve IR spektroskopisi ile analiz edildi.

Bileşiklerin moleküler yapısı Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi (NMR) kullanılarak karakterize edilmiştir. NMR spektroskopi analizleri için 400 MHz Bruker Spectrospin Advance DPX NMR spektrometresi kullanılmıştır. Çözücü olarak dötero kloroform (CDCl_3) kullanılarak analizler yapılmıştır. Kimyasal kaymalar (δ) ppm cinsinden belirtilmiş olup standart olarak tetrametilsilan kullanılmıştır.

Fourier dönüşümlü infrared spektrometre (FTIR-ATR) ile bileşiklerin kimyasal yapısı incelenmiş ve fonksiyonel grupları karakterize edilmiştir. Ölçümler ATR-FTIR cihazında 4.000 ile 600 cm^{-1} dalga sayısı aralığında yapılmıştır. Tarama değeri 64 ve çözünürlük değeri 4 seçilerek analizler yapılmıştır.

3.4. Kullanılan Yöntemler

3.4.1. Elektrokimyasal Yöntem

Elektrokimyasal çalışmalar, çalışma elektrotu, karşıt elektrotu ve referans elektrotundan oluşan üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede gerçekleştirilmektedir.

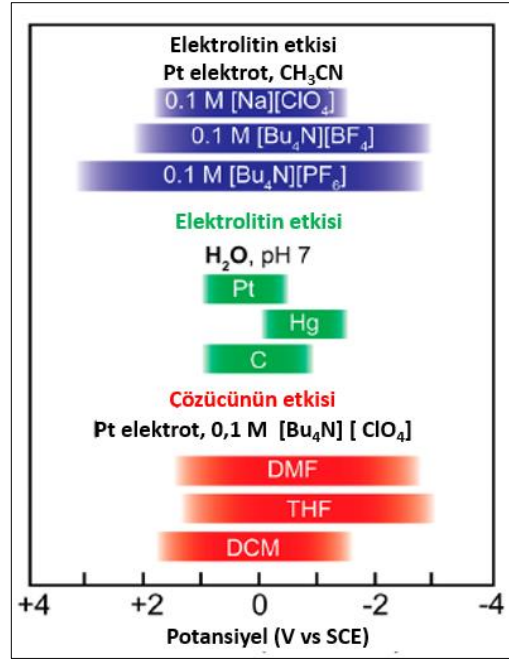
Çalışma elektrodu; redoks tepkimelerinin gerçekleştiği elektrottur. Elektrot seçimlerinde polarlanabilir olması dikkate alınmaktadır. Çalışma elektrotları, potansiyellerinin farklı olması sebebiyle çalışma aralıklarına uygun olarak seçilmektedir. Platin, altın, indiyum kalay oksit (ITO) gibi materyaller çalışma elektrodu olarak kullanılmaktadır.

Referans elektrot; çalışma elektrodunun potansiyelini kontrol etmek için kullanılır. Bu sebeple referans elektrot potansiyeli kararlı olmalı, zaman, sıcaklık ve çözelti özelliklerinden etkilenmemelidir.

Karşıt elektrot; yardımcı elektrot olarak da adlandırılan karşıt elektrot elektrokimyasal hücreyi tamamlamak için kullanılır. Hücreden geçen akım karşıt elektrot aracılığı ile taşınır. Karşıt elektrot akımı belirler. Çalışma ve karşıt elektrotlar kutupsaldır. Çalışma elektrotunda yükseltgenme olurken, karşıt elektrotta indirgenme gerçekleşmektedir. Bu sebeple karşıt elektrotun çalışma koşullarında kararlılığını koruması gerekmektedir [40]. Karşıt elektrot olarak altın, platin ve karbon kullanılabilir.

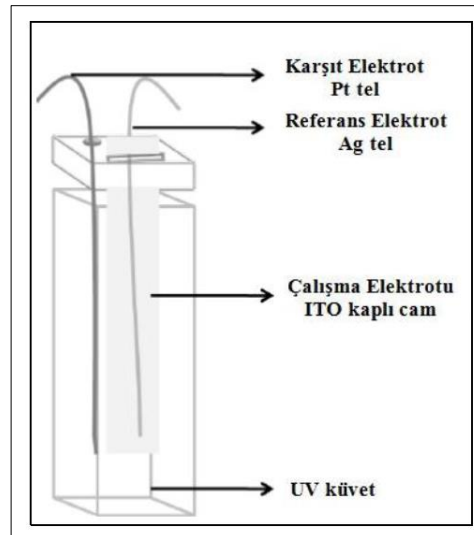
Elektrokimyasal hücre çözücü ve destek elektrolit çifti ile tamamlanmaktadır. Destek elektroliti, çözelti direncinin azaltılması için kullanılmaktadır. İletkenliği artırmak için iyonik alkali metal tuzları (NaClO_4 , LiClO_4) ve organik tuzlar (TBAPF_6) yaygın olarak kullanılmaktadır. Çözücü seçiminde dikkat edilmesi gereken en kritik özellik çözücünün geniş potansiyel aralığında kararlılığı olmasıdır.

Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan bazı yaygın çözücüler, destek elektrolitler ve elektrotlar için potansiyel kararlılık aralıkları Şekil 3.5’de gösterilmektedir [40].



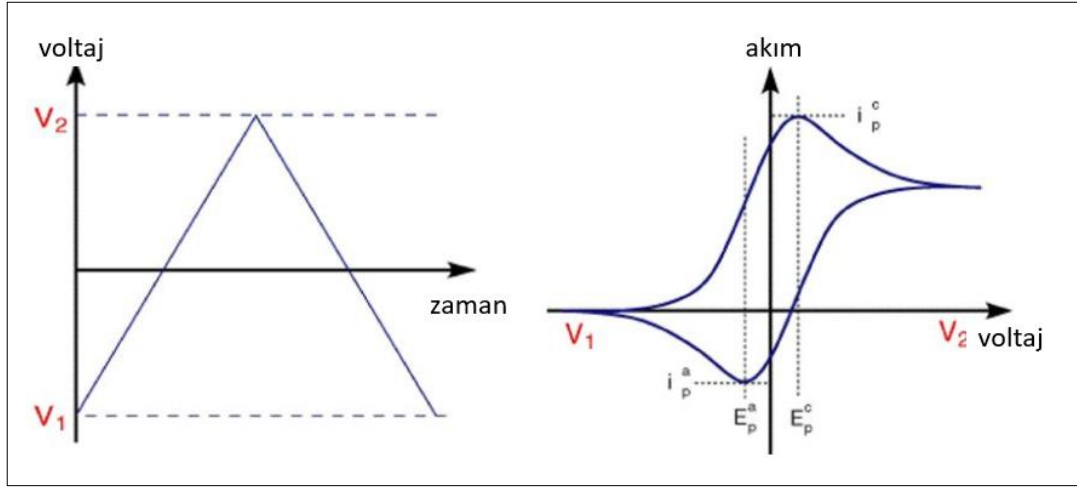
Şekil 3.5: Bazı çözücüler, destek elektrolitler ve elektrotlar için potansiyel kararlılık aralıkları.

Tez kapsamındaki elektrokimyasal çalışmalar Gamry Interface 1000 potansiyostat kullanılarak, çalışma elektrotu ITO kaplı cam, karşıt elektrotu Pt-tel ve referans elektrotu Ag telden oluşan üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.6).



Şekil 3.6: Üç elektrotlu elektrokimyasal hücre.

Dönüşümlü voltametri tekniği ile elektroaktif bileşiklerin elektrokimyasal davranışları incelenmektedir. Tersinir ve tersinir olmayan özelliklerin belirlenmesi, indirgenme ve yükseltgenme potansiyellerinin ölçülmesi, elektrokimyasal reaksiyonların ara ürünlerinin tespit edilmesi, ürünlerin oluşum reaksiyonlarının çıkarılması için dönüşümlü voltametri tekniği yaygın olarak kullanılmaktadır. Dönüşümlü voltametri yönteminde çalışma elektrotu, karşıt elektrot ve referans elektrottan oluşan üç elektrotlu elektrokimyasal bir hücre kullanılarak, çalışma elektrotuna uygulanan potansiyele karşı akımdaki değişim takip edilmektedir. Potansiyel değeri zamana bağlı olarak doğrusal bir şekilde değiştirilerek iki nokta arasında tarama yapılmaktadır (Şekil 3.7). Uygulanan potansiyele bağlı olarak akımdaki değişimin gösterildiği eğri voltamogram olarak adlandırılır.



Şekil 3.7: Eğri voltamogramı.

Dönüşümlü voltamogram, uygulanan potansiyel ile elektrot yüzeyine yakın difüzyon tabakasında gerçekleşen elektrokimyasal değişimi yansıtır. Şekil 3.7'de gösterilen voltamogramda, A noktasından başlatılan anodik yöndeki tarama ile difüzyon tabakasındaki monomer oksidasyonu için gerekli potansiyele B noktasında ulaşılmaktadır. Difüzyon tabakasındaki monomer konsantrasyonu azalana kadar akım değerinde artış gözlemlenmektedir. Konsantrasyonun azalması ile akım değeri de azalmaktadır. Difüzyon katmanında gerçekleşen radikal katyon-radikal katyon birleşmesi ya da radikal katyon-monomer birleşmesi ile oluşan oligomerlerin indirgenme reaksiyonu için gerekli potansiyele katodik yöndeki tarama ile ulaşılır (D).

Dönüşümlü voltamogramda görülen i_p pik akımı eşitlik 3.1’de belirtilen Randles-Sevcik formülü ile açıklanmaktadır:

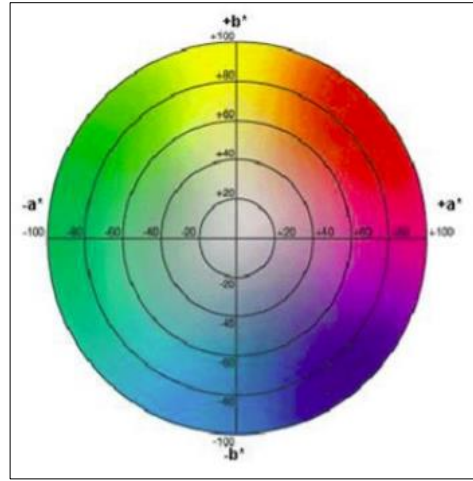
$$i_{pik} = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} \times A \times C \times D^{1/2} \times v^{1/2} \quad (3.1)$$

Bu denklemde, n redoks reaksiyonunda transfer edilen elektronların mol sayısı (mol), A elektrotun yüzey alanı (cm^2), C konsantrasyon (mol/cm^3), D difüzyon katsayısı (cm^2/sn), v ise tarama hızıdır (m/sn).

3.4.2. Spektroelektrokimya ve Kolorimetrik Analizleri

Elektrokimyasal ve spektroskopik tekniklerin birlikte kullanıldığı spektroelektrokimyasal analiz metodu ile iletken polimerin, redoks geçişleri sırasında optik özelliklerinde meydana gelen değişim incelenmektedir. Uygulanan potansiyele bağlı olarak iletken polimerin elektronik geçişlerinde oluşan değişiklikler absorbans değerlerinde farklılaşmalara neden olmaktadır. Bu değişiklikler UV-Vis-NIR spektrofotometresi ile karakterize edilmektedir. Bu çalışma için polimer filmi kaplı çalışma elektrotu, Pt karşıt elektrotu ve Ag referans elektrotundan oluşan, monomersiz çözücü -destek elektrolit çifti içeren elektrokimyasal hücreye potansiyel uygulanması ile eş zamanlı olarak UV-Vis-NIR spektrumu ile ölçülmektedir. Polimer filmine ait bant aralığı (E_g), λ_{max} , polaron ve bipolaron bantlarına ait absorbans bantlarının dalga boyu belirlenmektedir.

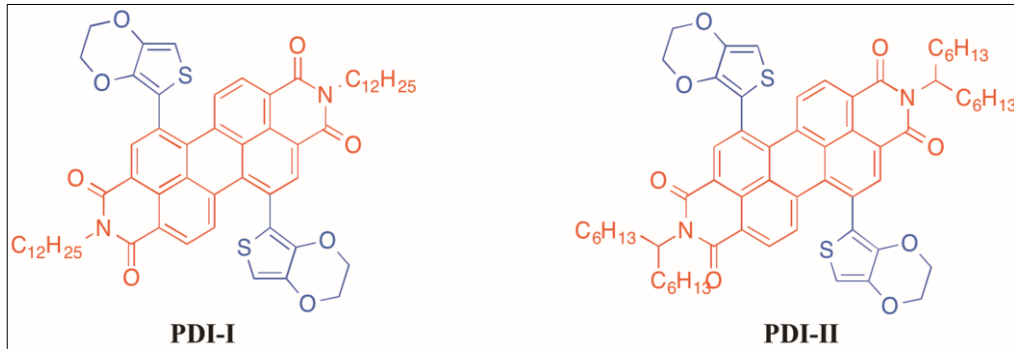
Uygulanan potansiyele karşı renk değiştiren iletken polimerlerin rengini tam olarak tanımlamak için kolorimetri analizi yapılmaktadır. Renkleri sayısal olarak tanımlamak için Commission Internationale de l’Eclairage (CIE) tarafından 1931 yılında bir ölçek tanımlanmıştır. Şekil 3.8’de CIE renk alanlarını gösteren ölçek verilmektedir. Rengi tanımlayan parlaklık (L), ton (a) ve doygunluk (b) değerleri belirtilerek sayısal tanımlama yapılmaktadır [39].



Şekil 3.8: CIE renk alanlarını gösteren ölçek.

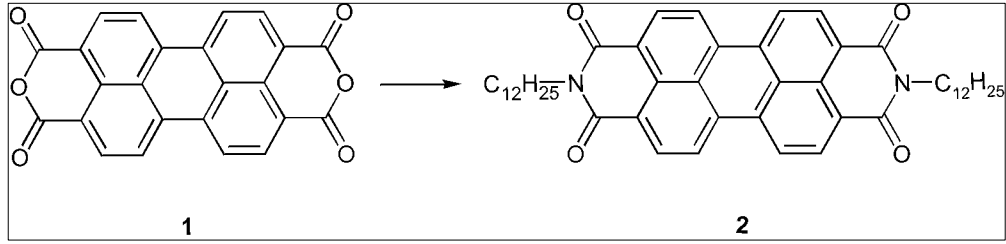
3.4.3. Monomerlerin Sentezi (π -Konjuge D-A-D Tipi Monomerlerin Sentezi)

Bu çalışmada Pd-katalizörü eşliğinde Stille çapraz kenetlenme reaksiyonu ile Şekil 3.9’de gösterilen PDI-I ve PDI-II molekülleri sentezlenmiştir.



Şekil 3.9: Sentezlenen PDI-I ve PDI-II molekülleri.

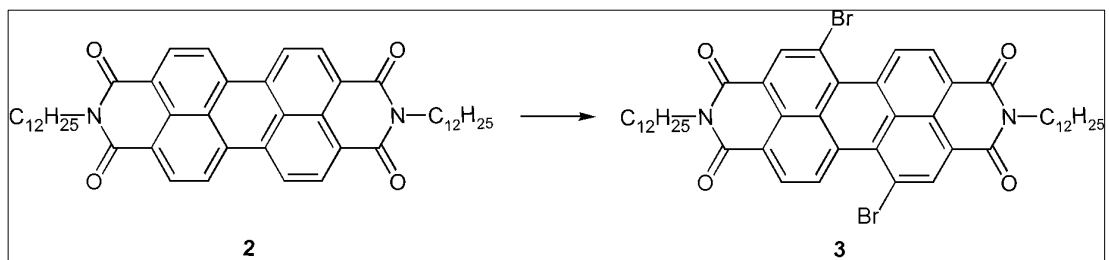
3.4.3.1. Perilendiimit (2)



Şekil 3.10: Perilendiimit (2) molekülü sentezi.

PTCDA (1) (2 g, 5.16 mmol), dodesil amin (2.33 g, 12.58 mmol), çinko asetat (0.67g, 3.86mmol) ve imidazol (18,09 g, 265.7 mmol) 160°C’de, 4 saat boyunca argon atmosferinde geri soğutucu altında karıştırılmıştır. Reaksiyon karışımı kloroform eklenerek oda sıcaklığına soğutulmuştur. Çözeltinin silika jel üzerinden süzülmesi ve sonrasında çözücünün düşük basınç altında uzaklaştırılması ile reaksiyon karışımı katı olarak elde edilmiştir. Silika jel kolon kromatografisi ile (yürütücü faz: CHCl₃) katının saflaştırılması ile N,N-dodesil amin sübstütiye bisimid (2) elde edilmiştir (0.5 g, 5.16 mmol). FT-IR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. FT-IR (cm⁻¹): 2961, 2923, 2848 1696, 1653, 1591, 1445, 1341, 1251, 1082, 803, 742, 624, 435.

3.4.3.2. 1,7-dibromo-perilen diimit (3)

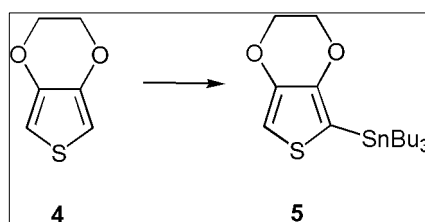


Şekil 3.11: 1,7-dibromo-perilen diimit (3) molekülü sentezi.

PDI (2) (0.25 g, 0.28 mmol) ve brom (23 mL, 176.7 mmol), DCM (7 mL) içerisinde 60°C’de 4 saat atmosfere kapalı ortamda geri soğutucu altında ısıtılmıştır. 4 saatin sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına getirilmiştir. Soğutulan karışım doymuş sodyum hidrojen sülfat çözeltisi içerisine dökülüp, kloroform ile ekstrakte edilmiştir. Organik faz, doymuş sodyum hidroksit çözeltisi ile yıkanarak susuz MgSO₄

ile kurutulmuştur. Düşük basınç altında çözücünün uzaklaştırılması ile elde edilen katı ürüne silika jel kolon kromatografisi ile (yürütücü faz: 3 Hekzan: 2 CHCl₃) ön saflaştırma işlemi uygulanarak kırmızı renkli ara ürün (3) elde edilmiştir. FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopisi ile ürün karakterize edilmiştir. FT-IR (cm⁻¹): 2961, 2923, 2843, 1700, 1653, 1587, 1431, 1341, 1251, 1157, 1082, 1020 ve 807, 723, 680, 529. ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz,) δ ppm: 9.48 (d, 2H, perilen-H), 8.92 (s, 2H, perilen-H), 8.70 (d, 2H, perilen-H), 4.19 (t, 4H, -CH₂-N-), 1.72 (m, 4H, -CH₂-), 1.55 (m, 4H, -CH₂-), 1.43 (m, 10H, -CH₂-), 1.36 (m, 14H, -CH₂-), 1.25 (m, 8H, -CH₂-), 0.86 (t, 6H, -CH₃). ¹³C-NMR (CDCl₃, 600 MHz,) δ ppm: 162.71, 162.20, 137.87, 132.75, 132.60, 129.86, 129.05, 128.35, 126.78, 123.08, 122.65, 120.72, 40.81, 31.91, 29.64, 29.62, 29.54, 29.35, 28.06, 27.10, 22.67, 14.10.

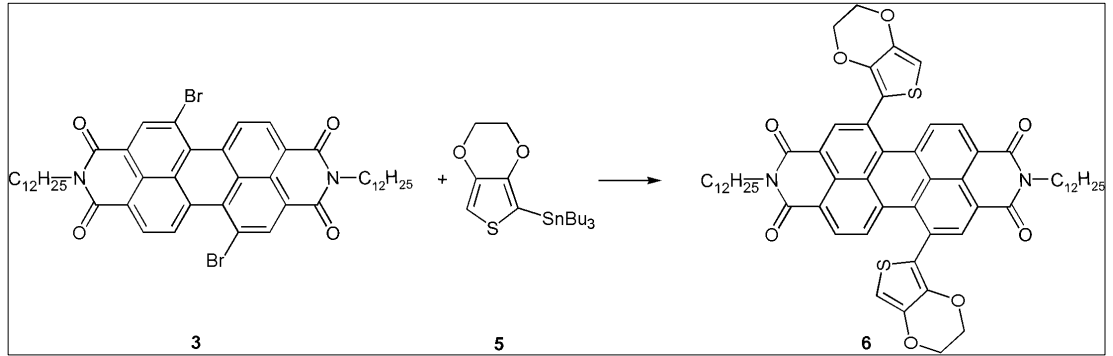
3.4.3.3. Tributyl (2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-yl) stan (5)



Şekil 3.12: Tributyl (2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-yl) stan (5) molekülü sentezi.

3,4-etilendioksitiyofen (4) (2 g, 14 mmol), 150 ml kuru THF'de argon atmosferinde çözüldü. -78°C'e soğutuldu. Çözelti içerisine N-bütillityum (5.7 mL, 60.5 mmol) damla damla eklendikten sonra 2 saat karıştırılmıştır. Daha sonra çözeltiye tribütikalay klorür (3.97 mL, 14.17 mmol) damla damla ilave edilmiş ve 4 saat -78°C'de karıştırılmıştır. Daha sonra, reaksiyon karışımı 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra çözücü vakum altında uzaklaştırılmıştır. Elde edilen yağlı tortuya DCM eklenerek doymuş NaCl çözeltisi ile yıkanmıştır. Organik faz saf su ile yıkanarak susuz MgSO₄ üzerinden kurutulmuştur. Süzüldükten sonra çözücünün düşük basınç altında uzaklaştırılması ile açık sarı yağsı ürün (5) elde edilmiştir. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7,76 (d, 1H), 7,30 (t, 1H), 7,20 (d, 1H), 1,70 (t, 6H), 1,40 (m, 6H), 1,20 (m, 6H), 0,90 (t, 9H)

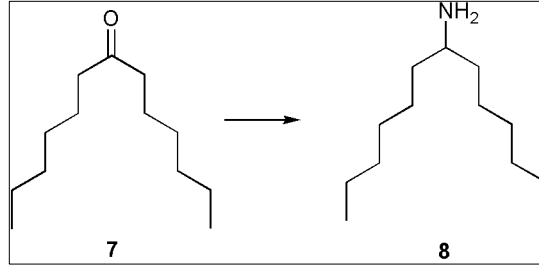
3.4.3.4. PDI-I (6)



Şekil 3.13: PDI-I (6) molekülü sentezi.

PDI-R1-Br (3) (0.1 g, 0.097 mmol) ve tributil (2,3-dihidrotieno [3,4-b] [1,4] dioksin-5-il) stannan (5) (0.194 g, 0.33 mmol), 80 mL toluen içerisinde oda sıcaklığında ve argon atmosferi altında 30 dakika karıştırılmıştır. Bu karışım üzerine tetrakis trifenil fosfin paladyum (0) katalizörü (0.03 g, 0.026 mmol) ilave edilerek 24 saat boyunca argon atmosferi altında 115°C' de karıştırılmıştır. Bu süre sonunda oda sıcaklığına getirilen reaksiyon karışımının çözücüsü düşük basınç altında uzaklaştırılmıştır. Elde edilen katı ürün, silika jel kolon kromatografisi ile (yürütücü faz: 3 CH₂Cl₂: 1 Hekzan) saflaştırılmıştır. Elde edilen gri renkli katı ürün (6) FT-IR ve ¹H-NMR spektroskopisi ile ürün karakterize edilmiştir. FT-IR (cm⁻¹): 2962, 2925, 2853, 1694, 1654, 1596, 1493, 1436, 1330, 1265, 1224, 1071, 840, 751, 666, 557. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): 8.70 (s, 2H, perilen-H), 8.33 (d, 2H, perilen-H), 8.31 (d, 2H, perilen-H), 6.56 (s, 2H, EDOT-H), 4.17 (t, 4H, -N-CH₂-), 4.03 (m, 8H, -O-CH₂-CH₂-O-), 1.74 (m, 8H, -CH₂-), 1.54 (m, 4H, -CH₂-), 1.42 (m, 8H, -CH₂-), 1.35 (m, 8H, -CH₂-), 1.25 (m, 12H, -CH₂-), 0.87 (t, 6H, -CH₃).

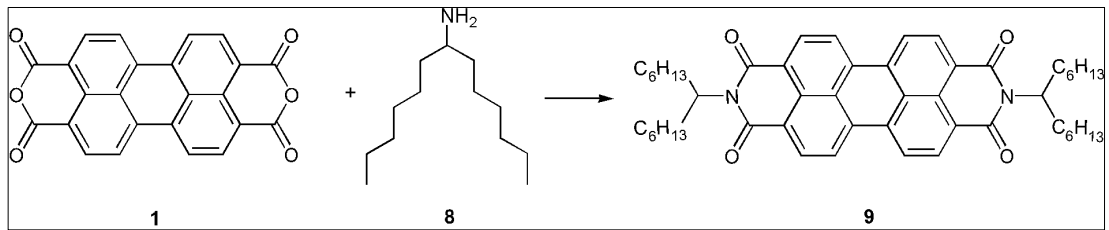
3.4.3.5. 1-hekzilheptil amin (8)



Şekil 3.14: 1-hekzilheptil amin (8) molekülü sentezi.

7-tridekanon (7) (0.5 g, 2.5 mmol), NH_4OAc (2 g, 25.7 mmol) ve NaBH_3CN (0.112 g, 1.77 mmol), 15 mL metil alkol içerisinde oda sıcaklığında 60 saat karıştırılmıştır. Reaksiyonu sonlandırmak için hidroklorik asit (4 mL) ilave edilerek çözücüsü düşük basınç altında uzaklaştırılmıştır. Elde edilen beyaz katı 300 mL saf su içerisinde dağıtılmıştır. Potasyum hidroksit eklenerek pH değeri 10'a getirilmiştir. Daha sonra karışım CH_2Cl_2 ile üç kez ekstrakte edilmiştir. Organik fazın MgSO_4 ile kurutulup, çözücünün düşük basınç altında uzaklaştırılması ile ürün açık sarı yağ olarak (8) elde edilmiştir. $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopisi ile ürün karakterize edilmiştir. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 2.67 (q, 1H), 1.38 (m, 4H), 1.30-0.18 (m, 16H), 0.88 (t, 6H). $^{13}\text{C NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 51.14, 37.99, 31.80, 29.41, 26.05, 22.55, 13.97.

3.4.3.6. Perilendiimit (9)

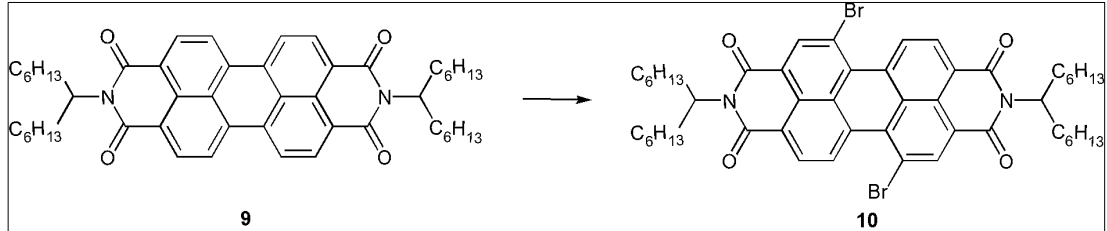


Şekil 3.15: Perilendiimit (9) molekülü sentezi.

PTCDA (1) (0.407 g, 1.05 mmol), 1-hekzillheptilamin (8) (0.5 g, 2.57 mmol), çinko asetat (0.14 g, 0.8 mmol) ve imidazol (5 g, 73.43 mmol) içeren reaksiyon karışımı 4 saat boyunca argon atmosferinde geri soğutucu altında 160°C 'de ısıtılmıştır. Bu süre sonunda oda sıcaklığına getirilen reaksiyon karışımına 15 ml kloroform ilave

edilmiştir. Çözeltinin silika jel üzerinden süzülmesi ve sonrasında çözücünün düşük basınç altında uzaklaştırılması ile reaksiyon karışımı katı olarak elde edilmiştir. Silika jel kolon kromatografisi ile (yürütücü faz: CHCl_3) katının saflaştırılması ile N,N-dodesil amin sübstütiye bisimid (**9**) (1.1547 g, 1.247 mmol) elde edilmiştir. FT-IR ve ^1H -NMR spektroskopisi ile ürün karakterize edilmiştir. FT-IR (cm^{-1}): 2923, 2857, 1700, 1653, 1591, 1454, 1398, 1332, 1251, 1176, 1105, 958, 850, 803. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): 8.94 (d, 4H, perilen-H), 8.71 (d, 4H, perilen-H), 5.16 (m, 2H, -N-CH-), 2.29 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.86 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$), 1.57 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$), 1.33 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$), 1.24 (m, 12H, $-\text{CH}_2-$), 0.85 (t, 12H, $-\text{CH}_3$).

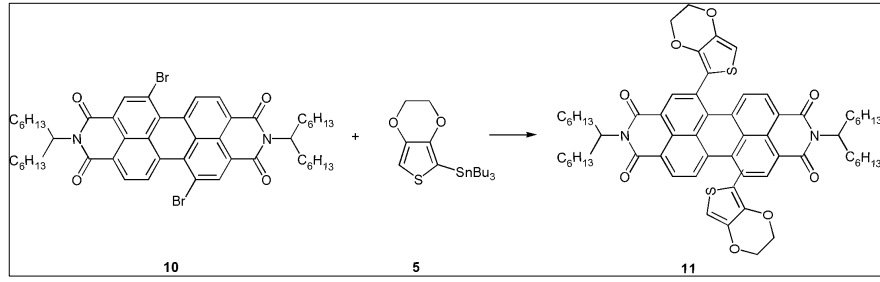
3.4.3.7. 1,7-dibromo-perilen diimit (**10**)



Şekil 3.16: 1,7-dibromo-perilen diimit (**10**) molekülü sentezi.

N,N-dodesil amin sübstütiye bisimid (**9**) (0.25 g, 0.27 mmol) ve Br_2 (23 mL, 176.7 mmol), 7 ml CH_2Cl_2 içerisinde 60°C 'de 4 saat ısıtılmıştır. Bu sürenin sonunda oda sıcaklığına getirilen karışıma doymuş NaHSO_4 çözeltisi eklendikten sonra CH_2Cl_2 ile ekstrakte edilmiştir. Organik faz doymuş NaOH çözeltisi ile yıkanmış ve susuz MgSO_4 üzerinden kurutulmuştur. Düşük basınç altında çözücünün uzaklaştırılması ile elde edilen katı ürün silika jel kolon kromatografisi ile (yürütücü faz: 2 CHCl_3 : 3 Hekzan) saflaştırılmış ve kırmızı renkli katı ürün (**10**) elde edilmiştir. FT-IR ve ^1H -NMR spektroskopisi ile ürün karakterize edilmiştir. FT-IR (cm^{-1}): 2956, 2923, 2853, 1700, 1658, 1582, 1459, 1384, 1322, 1242, 1176, 855, 803, 737, 600. ^1H -NMR (CDCl_3 , 500 MHz,) δ ppm: 9.54 (d, 2H, perilen-H), 8.94 (s, 2H, perilen-H), 8.71 (d, 2H, perilen-H), 5.15 (t, 2H, -CH-N-), 2.29 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$), 1.86 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$), 1.57 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$), 1.33 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$), 1.24 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$), 0.85 (t, 12H, $-\text{CH}_3$).

3.4.3.8. PDI-II



Şekil 3.17: PDI-II molekülü sentezi.

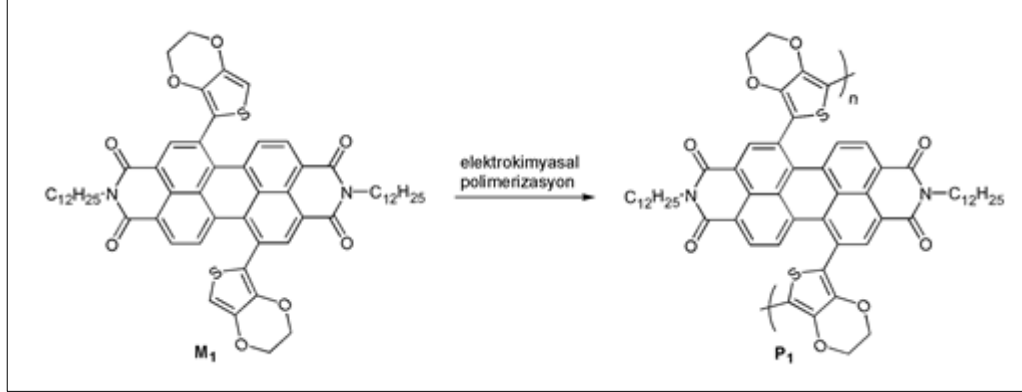
PDI-R2-Br (10) (0.1 g, 0.0947 mmol) ve tributil (2,3-dihidrotieno [3,4-b] [1,4] dioksin-5-il) stannan (5) (0.194 g, 0.33 mmol) 80 mL toluen içerisinde oda sıcaklığında ve argon atmosferi altında 30 dakika karıştırılmıştır. Bu karışım üzerine tetrakis trifenil fosfin paladyum (0) katalizörü (0.03 g, 2.596 mmol) ilave edilmiştir ve 24 saat boyunca argon atmosferi altında 115°C'de karıştırılmıştır. Bu süre sonunda oda sıcaklığına getirilen reaksiyon karışımının çözücüsü düşük basınç altında uzaklaştırılmıştır. Elde edilen katı ürün silika jel kolon kromatografisi ile (yürütücü faz: 2 CHCl₃: 3 Hekzan) saflaştırılmıştır ve gri renkli katı ürün (11) elde edilmiştir. FT-IR ve ¹H-NMR spektroskopisi ile ürün karakterize edilmiştir. FT-IR (cm⁻¹): 2923, 2857, 1696, 1653, 1582, 1492, 1403, 1322, 1238, 1068. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): 8.71 (s, 2H, perilen-H), 8.35(d, 2H, perilen-H), 8.29 (d, 2H, perilen-H), 6.50 (s, 2H, EDOT-H), 4.17(t,2H, -CH-N-), 4.03(m,8H, -O-CH₂-CH₂-O-), 2.33 (m, 8H, -CH₂-), 1.79 (m,8H, -CH₂-), 1.54(m,8H, -CH₂-), 1.34 (m,8H, -CH₂-), 1.25 (m,8H, -CH₂-), 0.84 (t,12H,-CH₃).

3.4.4. İletken Polimerlerin Sentezi

3.4.4.1. Monomerlerin Elektrokimyasal Polimerizasyonu

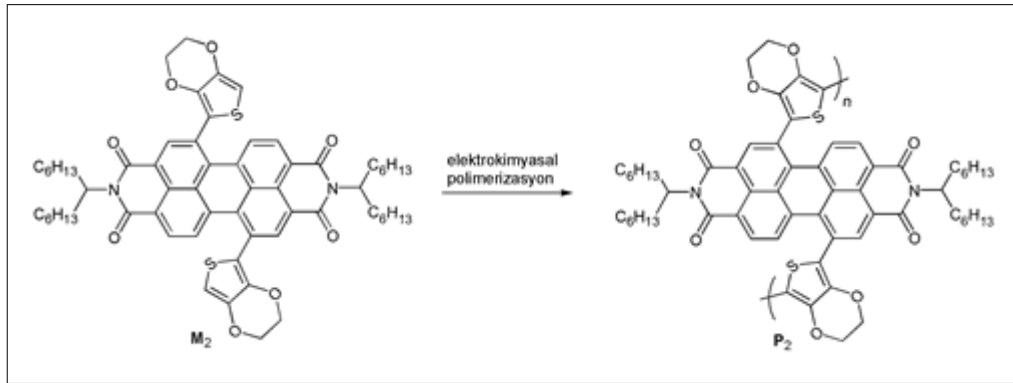
PDI-I monomerin (0.01 M) elektrokimyasal polimerizasyonu 0.1 M TBAPF₆ / DCM destek elektrolit-çözücü karışımında 100 mV. s⁻¹ tarama hızında gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.18). Elektrokimyasal çalışmalar, ITO kaplı cam çalışma elektrotu, Pt tel karşıt elektrotu ve Ag referans elektrotu kullanılan üç elektrotlu sistemde gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyona katılmayan monomer, çözeltide

çözünen oligomerler ve polimer yüzeyine adsorplanan destek elektroliti, elektropolimerizasyon işleminden sonra polimer filmi kaplı çalışma elektrotunun çözücüye daldırılıp yıkanması ile uzaklaştırılmıştır.



Şekil 3.18: PDI-I monomerin elektrokimyasal polimerizasyonu.

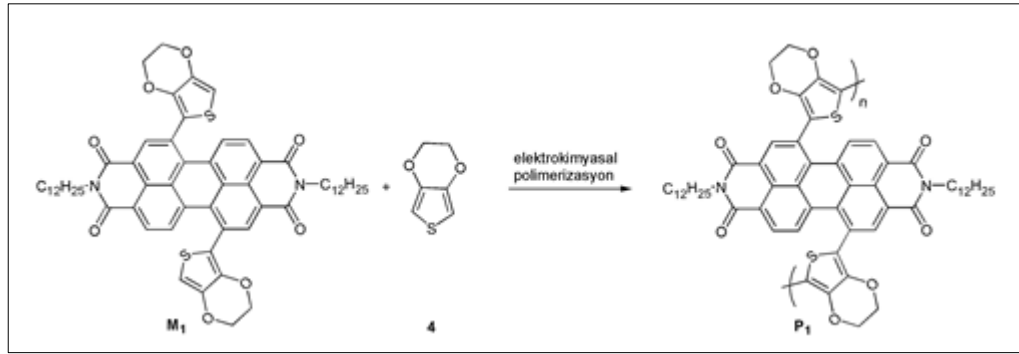
PDI-II monomerinin (0.01 M) elektrokimyasal yöntem ile polimerizasyonu 0.1 M TBAPF₆ / DCM destek elektrolit-çözücü karışımında 100 mV. s⁻¹ tarama hızında gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.13). Ancak çalışma elektrodu üzerinde polimer filmi büyütülemedi.



Şekil 3.19: PDI-II monomerin elektrokimyasal polimerizasyonu.

3.4.4.2. Monomerlerin EDOT ile elektrokimyasal kopolimerizasyonu

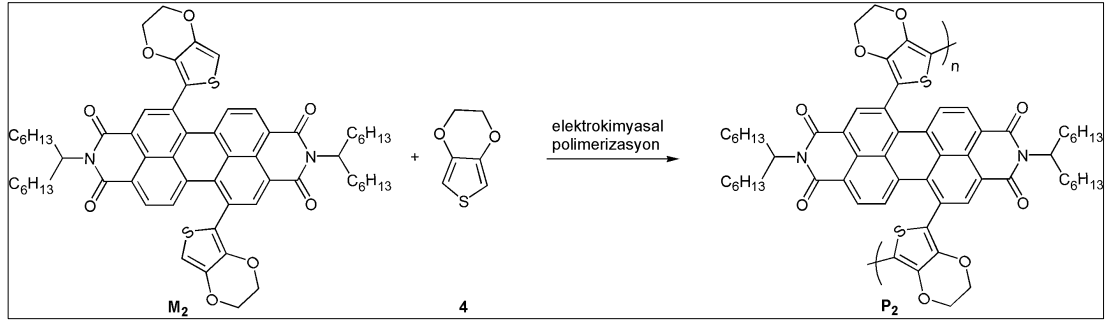
0.1 M TBAPF₆ ACN: DCM elektrolit çözeltisinde PDI-I ve 3,4-etilendioksitiyofenin elektropolimerizasyonu sabit potansiyel uygulayarak gerçekleştirilmesi ile poli (3,4-etilendioksitiyofen-ko-PDI-I) kopolimeri sentezlenmiştir (Şekil 3.20). Elektrokimyasal çalışmalar, ITO kaplı cam çalışma elektrotu, Pt-tel karşıt elektrotu ve Ag referans elektrotu kullanılan üç elektrotlu sistemde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.20: PDI-I ve 3,4-etilendioksitiyofenin elektrokimyasal polimerizasyonu.

PDI-II ve 3,4-etilendioksitiyofenin elektrokimyasal kopolimerizasyonu 0.1 M TBAPF₆ / ACN: DCM destek elektrolit-çözücü karışımında sabit potansiyel uygulayarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.21).

Kopolimer sentezi, ITO kaplı cam çalışma elektrotu, Pt-tel karşıt elektrotu ve Ag referans elektrotu kullanılan üç elektrotlu sistemde gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyona katılmayan monomerlerin, çözeltide çözünen oligomerlerin ve polimer yüzeyine adsorplanan destek elektrolitinin uzaklaştırılması için, elektropolimerizasyon işleminden sonra polimer filmi kaplı çalışma elektrotun çözücü ile yıkanmıştır.



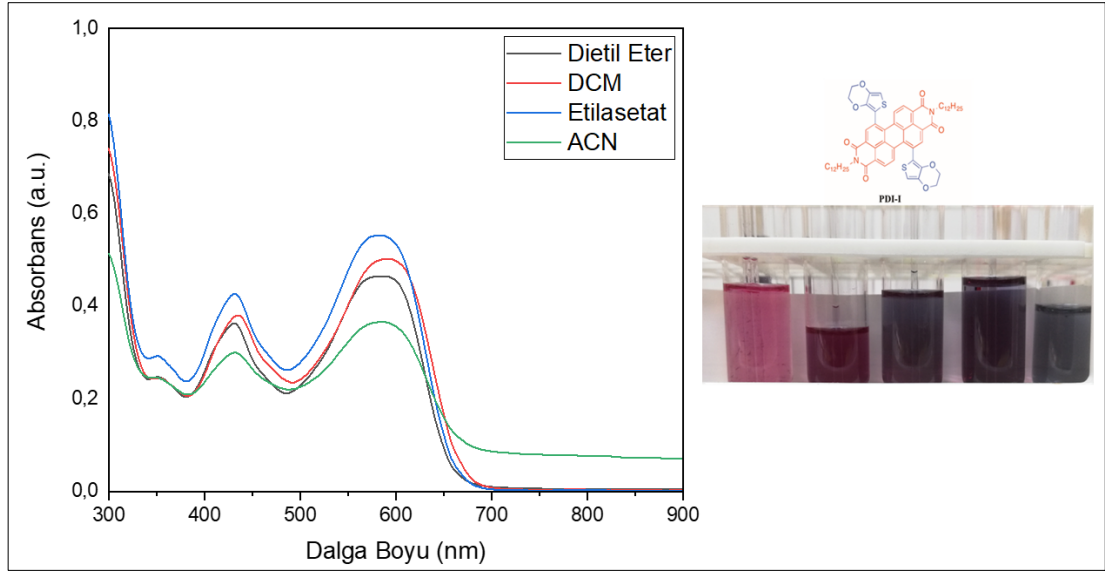
Şekil 3.21: PDI-II ve 3,4-etilendioksitiyofenin elektrokimyasal polimerizasyonu.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

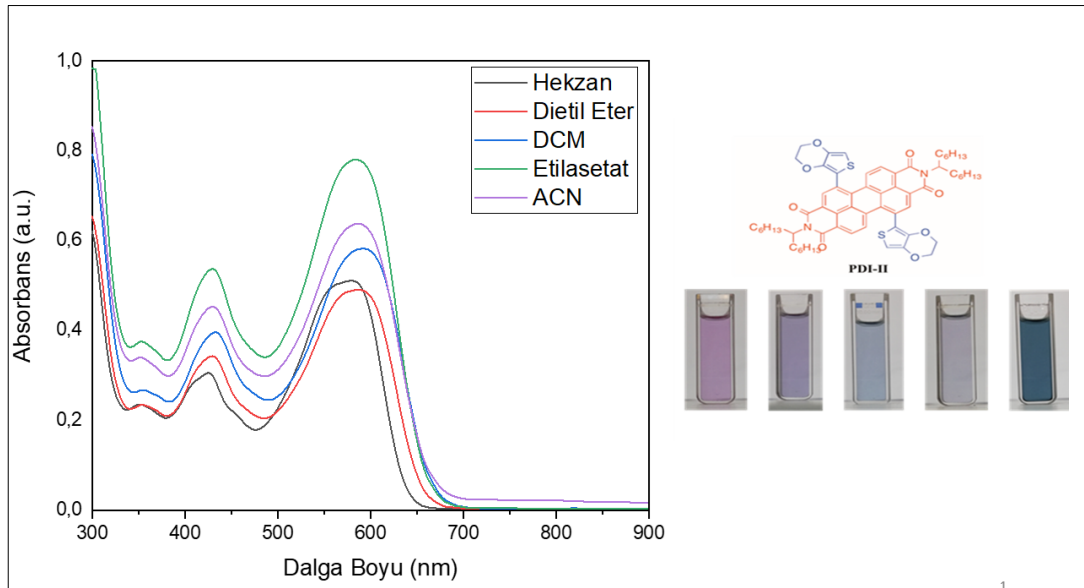
Pi-konjuge molekül yapısında akseptör ünitesini değiştirerek donör-akseptör-donör (D-A-D) tipi iki farklı monomer sentezi palladyum(0) katalizatörü eşliğinde Stille çapraz kenetlenme reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir. Düz ve dallanmış alkil grupları ile sentezlenen N,N-alkil sübstitüe perilen molekülü elektron akseptör, 3,4-etilendioksitiyofen ise elektron donör birimi olarak kullanılmıştır. Sentezlenen PDI-I ve PDI-II monomerlerin, elektrokimyasal polimerizasyonu ile elde edilen iletken polimerin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Düz ve dallanmış alkil gruplarının hem monomerin çözünürlüğüne hem de polimerin opto-elektronik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Polisiklik aromatik perilen kök grubuna bağlı güçlü π - π etkileşimini zayıflatarak çözünürlüğü artırmak için dallanmış alkil grubu kullanılmıştır. Dallanmış alkil grubu aromatik yığının oluşmasını engelleyerek çözünürlüğün artmasını sağlamıştır. Dönüşümlü voltametri tekniği ile PDI-I ve PDI-II monomerlerinin elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi ile hazırlanan P (PDI-I) polimer filminin opto-elektronik özellikleri analiz edilmiştir. PDI-I ve PDI-II monomerlerinin, 3,4-etilendioksitiyofen eşliğinde polimerizasyonu ile kopolimer sentezi gerçekleştirilmiştir. Kolorimetrik analizler sonucunda P (3,4-etilendioksitiyofen-ko-PDI-II) kopolimerin multikromik özellik gösterdiği belirlenmiştir.

4.1. PDI-I ve PDI-II Monomerlerin Çözünürlükleri

Perilenbisimid bileşiklerinin yaygın çözücülerde çözünürlüklerini artırmak için N,N-alkil sübstitüe türevleri sentezlenmektedir. Bu tez çalışmasında, dodesil amin ve heksilheptil amin sübstitüe bisimid sentezi gerçekleştirilmiştir. Farklı alkil gruplarının monomerlerin çözünürlüklerine etkisi UV-Vis spektrum analizleri ile değerlendirilmiştir. PDI-I ve PDI-II monomerlerin λ_{max} 'ları hekzan, dietileter, diklorometan, etil asetat ve asetonitril çözücülerde karşılaştırılmıştır. PDI-I monomerinin farklı polariteye sahip çözücülerdeki λ_{max} değerinde çok az fark gözlenmiştir (Şekil 4.1). Ayrıca hekzan içerisinde topaklanma olduğu gözlenmiştir. PDI-II monomerinin hekzan, dietileter, diklorometan, etil asetat ve asetonitril çözücüler ile ölçülen λ_{max} değerinin uzun dalga boyuna kaydığı belirlenmiştir (Şekil 4.2).



Şekil 4.1: PDI-I monomerinin farklı polariteye sahip çözücülerdeki Uv-Vis spektrum analizleri.

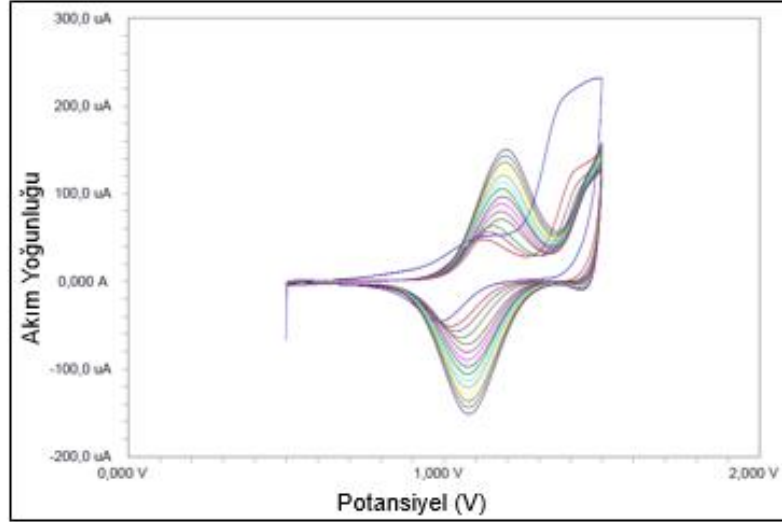


Şekil 4.2: PDI-II monomerinin farklı polariteye sahip çözücülerdeki Uv-Vis spektrum analizleri.

4.2. PDI-I Polimerinin Karakterizasyonu

PDI-I monomerin elektrokimyasal polimerizasyonu 0.1 M TBAPF₆ destek elektrolit ve 1×10^{-2} M monomer içeren asetonitril/diklorometan çözeltisinde dönüşümlü voltametri tekniğiyle gerçekleştirilmiştir. Polimer film ITO kaplı cam çalışma elektrotu yüzeyine 0.5 V ile 1.5 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızında art arda döngüler alınarak kaplanmıştır. Dönüşümlü voltamogram Şekil 4.3'de

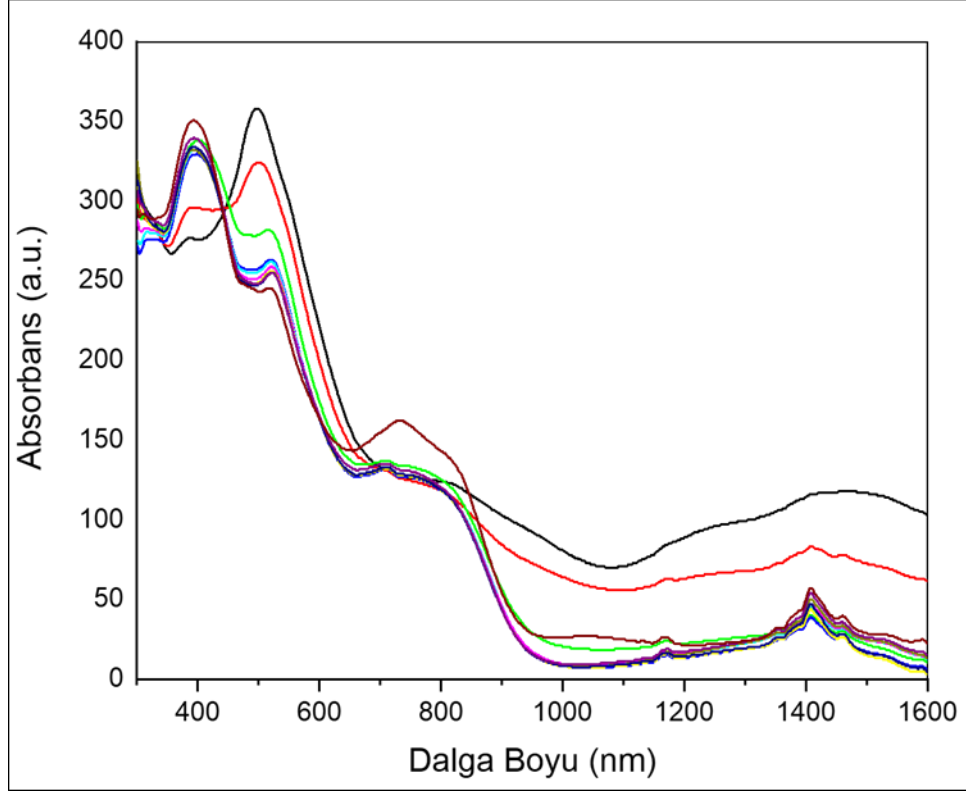
gösterilmiştir. Birinci döngüde anodik akımın arttığı 1.37 V monomerin yükseltgenmesine karşılık gelen potansiyel olarak belirlenmiştir. Oluşan oligomerlerin indirgenmesine karşılık gelen katodik pik 1.07 V’de gözlenmiştir (E_p , c=1.07 V). Polimerin yükseltgenme potansiyeli 1.20 V olarak belirlenmiştir (E_p , a). Döngü sayısı arttıkça çalışma elektrotu üzerinde biriken polimer miktarı bağlı olarak yükseltgenme ve indirgenme piklerinin şiddeti artmıştır.



Şekil 4.3: PDI-I monomerinin 0.1 M TBAPF₆ içeren ACN/DCM çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı.

PDI-I polimerinin elektrokromik davranışını belirlemek amacıyla, monomer içermeyen 0.1 M TBAPF₆ içeren asetonitril çözeltisinde çok döngülü voltammogramı alınmıştır (0.5 V-1.5 V).

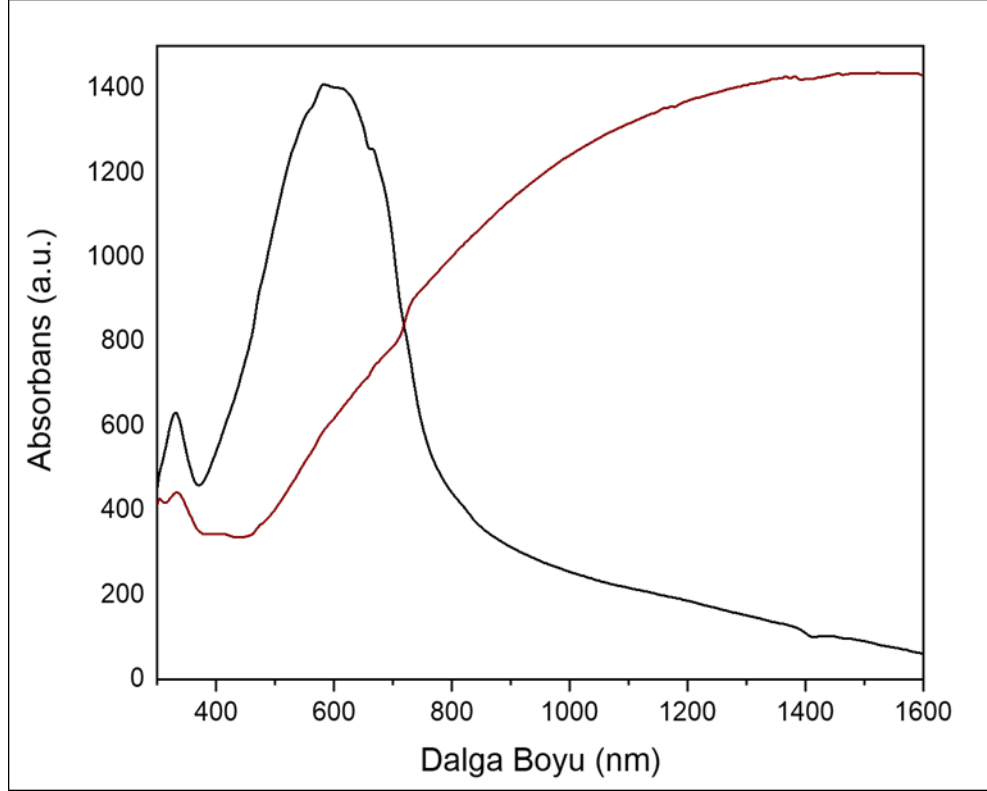
Uygulanan potansiyele bağlı olarak P (PDI-I) filminin optik özelliklerinde meydana gelen değişiklikleri belirlemek için spektroeletrokimyasal analiz yapılmıştır. Elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi ile P (PDI-I) filmi, ITO kaplı cam elektrot yüzeyine 1 M TBAPF₆ destek elektrolit ve 1×10^{-2} M monomer içeren asetonitril çözeltisi kullanılarak kaplanmıştır. Monomer içermeyen destek elektrolit-çözücü karışımında -0.8 V ile 1.2 V aralığında potansiyeller uygulanarak eş zamanlı polimer filmine ait UV-Vis-NIR spektrumları elde edilmiştir (Şekil 4.4).



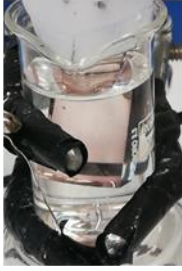
Şekil 4.4: P (PDI-I) filminin 0.1 M TBAPF₆ destek elektrolit içeren ACN çözeltilisinde -0.8 V ve 1.2 V arasındaki potansiyeller uygulanarak elde edilen UV-Vis-NIR spektrumu.

P (PDI-I) filmine ait UV-Vis-NIR spektrumunda 430 nm ve 505 nm’de iki soğurma bandı gözlemlendi (Şekil 4.4). 430 nm’de gözlemlenen birinci bant, polimer filminin $\pi-\pi^*$ geçişine aittir. Uygulanan potansiyelin artması ile polimerin yapısında oluşan polaron, bipolaron gibi serbest yük taşıyıcılara ait pik 505 nm’de gözlenmiştir. P(PDI-I) filminin $\pi-\pi^*$ geçişine ait olan 430 nm’deki pikten filmin bant aralığı enerjisi 2.88 eV olarak hesaplanmıştır.

P (PDI-I) filminin indirgenmiş halde (-0.8 V) kırmızı, yükseltgenmiş halde (1.2 V) ise mavi olduğu tespit edildi (Şekil 4.5). P (PDI-I) filminin renk karakterizasyonu için L, a, b değerleri tespit edilmiştir. Şekil 4.6’da polimerin renk değiştirdiği potansiyeller ve bu potansiyellerde elde edilen L, a, b değerleri verilmiştir.



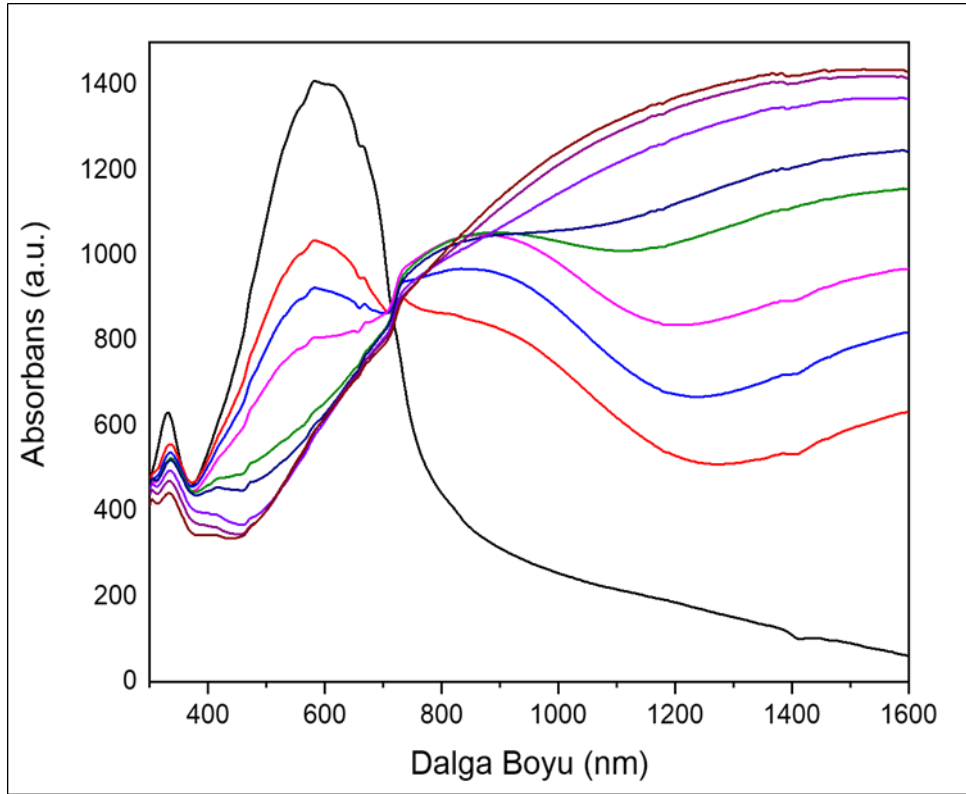
Şekil 4.5: P (PDI-I) filminin 0.1 M TBAPF6 destek elektrolit içeren ACN çözeltilisinde -0.8 V ve 1.2 V potansiyelleri uygulanarak elde edilen UV-Vis-NIR spektrumu.

-0.8 V	1.2 V
	
L: 58	L: 68
a: -6	a: 9
b: -8	b: 10

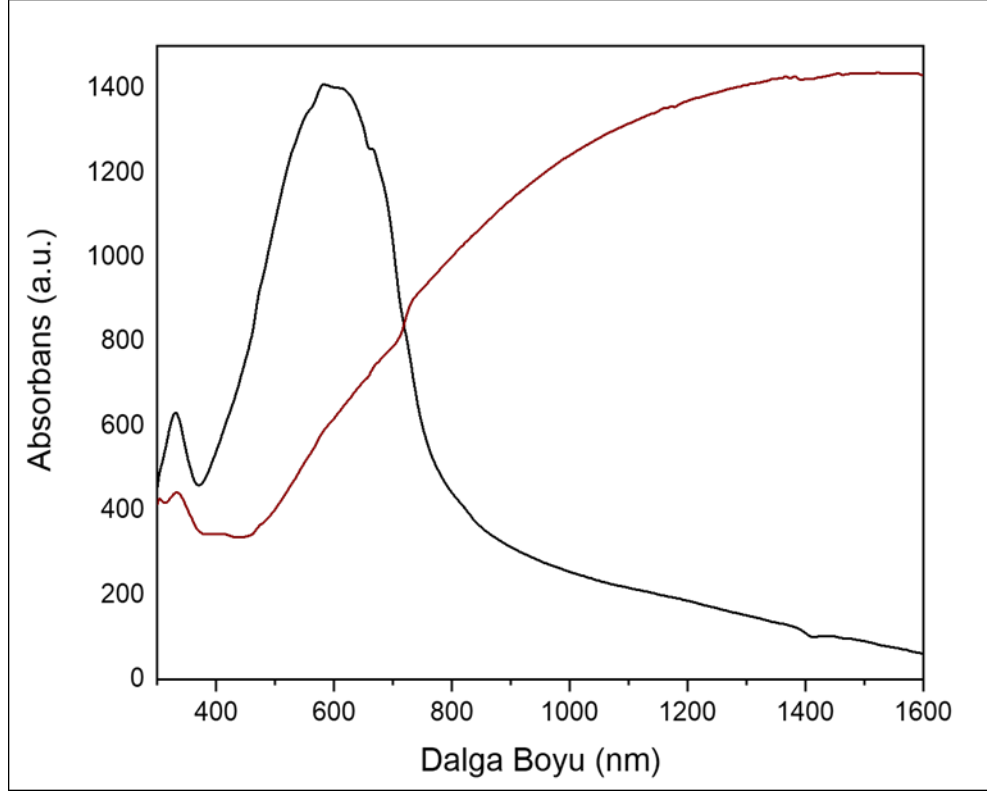
Şekil 4.6: P (PDI-I) kopolimer filminin kolorimetrik analiz sonuçları.

Poli (3,4-etilendioksitiyofen-ko-PDI-I) kopolimeri sabit potansiyel uygulanarak ITO kaplı cam çalışma elektrotu, Pt-tel karşıt elektrotu ve Ag referans elektrotu kullanılan üç elektrotlu sistemde gerçekleştirilmiştir.

Poli (3,4-etilendioksitiyofen-ko-PDI-I) kopolimer filminin monomersiz TBAPF₆-ACN elektrolitik çözeltisinde -1.2 V ile 1.2 V aralığında potansiyeller uygulanarak optik özelliklerinde meydana gelen değişiklikler takip edilmiştir. Şekil 4.7’de Poli (3,4-etilendioksitiyofen-ko-PDI-I) filminin farklı potansiyeller uygulanarak elde edilmiş UV-Vis-NIR spektrumu verilmiştir. Nötral halde poli (3,4-etilendioksitiyofen-ko-PDI-I) kopolimer filmine ait $\pi-\pi^*$ geçişi 589 nm’de gözlenmiştir. Uygulanan potansiyelin artması ile kopolimer filmi yükseltgenmeye başlamıştır ve yapısında oluşan polaron, bipolaron gibi serbest yük taşıyıcılara ait absorpsiyon bantları gözlenmiştir. 879 nm’de polaron yapılarına ait absorpsiyon bandı gözlemlendi. Poli (3,4-etilendioksitiyofen-ko-PDI-I) kopolimer filminin $\pi-\pi^*$ geçişine ait olan 589 nm’deki pikten filmin bant aralığı enerjisi 2.10 eV olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.7: Poli (3,4-etilendioksitiyofen-ko-PDI-I) filminin 0.1 M TBAPF₆ destek elektrolit içeren ACN çözeltisinde -0.8 V ve 1.2 V arasındaki potansiyeller uygulanarak elde edilen UV-Vis-NIR spektrumu.



Şekil 4.8: Poli (3,4-etilendioksitiyofen-ko-PDI-I) filminin -0.8V ve 1.2V potansiyellerindeki renk değişimi.

Poli (3,4-etilendioksitiyofen-ko-PDI-I) filmi -0,8 V’da mavi ve 1,2 V’da lacivert renge sahiptir (Şekil 4.8). Polimer filminin renk karakterizasyonu için L, a, b değerleri tespit edilmiştir. Şekil 4.9’da polimerin renk değiştirdiği potansiyeller ve bu potansiyellerde elde edilen L, a, b değerleri verilmiştir.

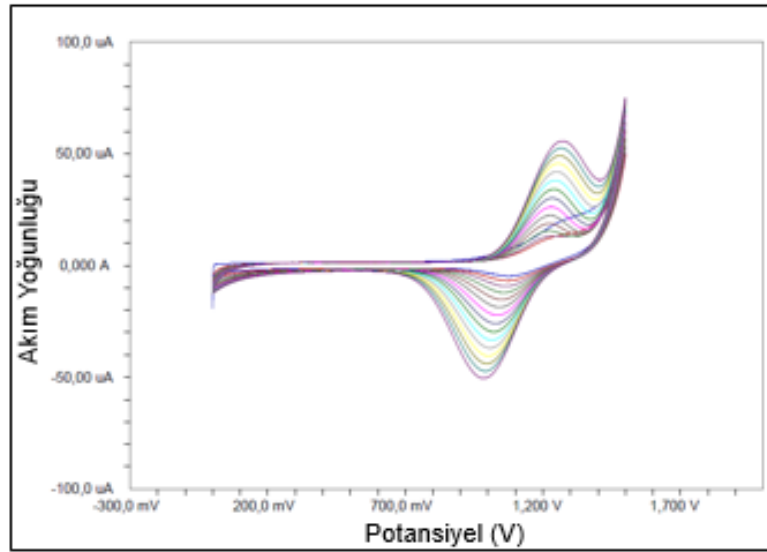
-0.8 V	1.2 V
L: 23	L: 20
a: -2	a: -1
b: -15	b: -8

Şekil 4.9: P (3,4-etilendioksitiyofen-ko-PDI-I) kopolimer filminin kolorimetrik analiz sonuçları.

4.3. PDI-II Polimerinin Karakterizasyonu

PDI-II monomerin elektrokimyasal polimerizasyonu 0.1 M TBAPF₆ destek elektrolit ve 1x10⁻² M monomer içeren asetonitril/diklorometan çözeltisinde dönüşümlü voltametri tekniğiyle gerçekleştirilmiştir. Farklı destek elektroliti ve çözücü çiftleri denenmesine rağmen polimer filmi ITO kaplı cam çalışma elektrotu üzerinde spektrokimyasal analizleri tamamlayacak kalitede film büyütülememiştir. Tarama hızı, potansiyel aralığında yapılan optimizasyon çalışmaları ile de film elde edilememiştir.

TBAPF₆-ACN/DCM elektrolitik çözeltisinde PDI-II monomerin elektrokimyasal polimerizasyonuna ait dönüşümlü voltamogramda ikinci döngüde oluşan oligomerlerin yükseltgenmesine ve indirgenmesine karşılık gelen anodik pik 1.27 V ve katodik pik 0.98 V'de gözlenmiştir (Şekil 4.10).

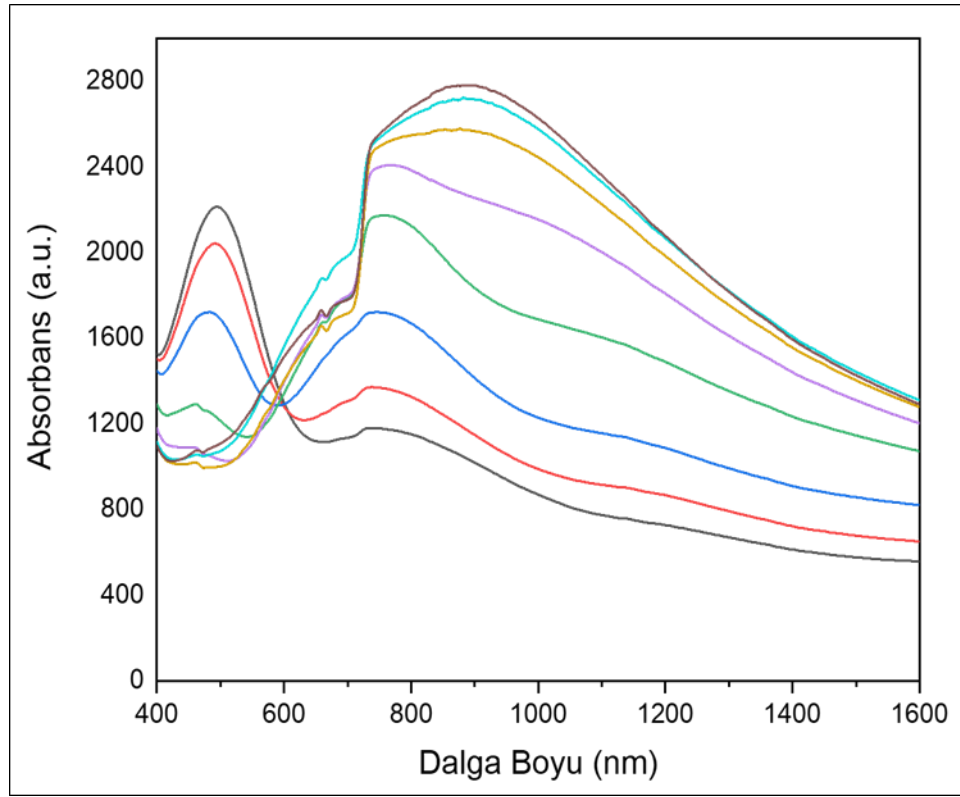


Şekil 4.10: PDI-II monomerinin 0.1 M TBAPF₆ içeren ACN/DCM çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı.

Poli (3,4-etilendioksitiyofen-ko-PDI-II) kopolimeri sabit potansiyel uygulanarak ITO kaplı cam çalışma elektrotu, Pt-tel karşıt elektrotu ve Ag referans elektrotu kullanılan üç elektrotlu sistemde gerçekleştirilmiştir.

Poli (3,4-etilendioksitiyofen-ko-PDI-II) kopolimer filminin monomersiz TBAPF₆/ACN elektrolitik çözeltisinde 0.0 V ile 1.5 V aralığında potansiyeller uygulanarak optik özelliklerinde meydana gelen değişiklikler takip edilmiştir. Şekil

4.11’de poli (3,4-etilendioksitiyofen-ko-PDI-II) filminin farklı potansiyeller uygulanarak elde edilmiş UV-Vis-NIR spektrumu verilmiştir. Nötral halde poli (3,4-etilendioksitiyofen-ko-PDI-II) kopolimer filmine ait $\pi-\pi^*$ geçişi 491 nm’de gözlenmiştir. Uygulanan potansiyelin artması ile kopolimer filmi yükseltgenmeye başlamıştır ve yapısında oluşan polaron, bipolaron gibi serbest yük taşıyıcılara ait absorpsiyon bantları gözlenmiştir. 754 ve 905 nm’de polaron ve bipolaron yapılarına ait absorpsiyon bandları gözlemlendi. Poli (3,4-etilendioksitiyofen-ko-PDI-II) kopolimer filminin $\pi-\pi^*$ geçişine ait olan 491 nm’deki pikten filmin bant aralığı enerjisi 2.52 eV olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.11: Poli (3,4-etilendioksitiyofen-ko-PDI-II) filminin 0,1 M TBAPF₆ destek elektrolit içeren 5:95 ACN/DCM çözeltisinde 0.0 V ve 1.5 V arasındaki potansiyeller uygulanarak elde edilen UV-Vis-NIR spektrumu.

Poli (3,4-etilendioksitiyofen-ko-PDI-II) filmi 0.0 V’da koyu gri, 0.7 V’da kırmızı ve 1.5 V’da mavi renge sahiptir (Şekil 4.12). Polimer filminin renk karakterizasyonu için L, a, b değerleri tespit edilmiştir. Şekil 4.12’de polimerin renk değiştirdiği potansiyeller ve bu potansiyellerde elde edilen L, a, b değerleri verilmiştir.

0.0 V	0.7 V	1.5 V
		
L: 41 a: 17 b: 7	L: 39 a: -9 b: -2	L: 44 a: -3 b: 7

Şekil 4.12: P (3,4-etilendioksitiyofen-ko-PDI-II) kopolimer filminin kolorimetrik analiz sonuçları.

5. SONUÇLAR

Sentezlenen PDI-I ve PDI-II monomerlerin, elektrokimyasal polimerizasyonu ile elde edilen iletken polimerin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Düz ve dallanmış alkil gruplarının hem monomerin çözünürlüğüne hem de polimerin opto-elektronik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Polisiklik aromatik perilen kök grubuna bağlı güçlü π - π etkileşimini zayıflatarak çözünürlüğü artırmak için dallanmış alkil grubu kullanılmıştır. Dallanmış alkil grubu aromatik yığının oluşmasını engelleyerek çözünürlüğün artmasını sağlamıştır.

Dönüşümlü voltametri tekniği ile PDI-I ve PDI-II monomerlerinin elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. PDI-I monomerinin dönüşümlü voltamogramı incelendiği zaman yükseltgenme potansiyeli 1.37 V olarak belirlenmiştir. PDI-II monomerinin ise 1.27 V olarak ölçülmüştür. Dallanmış alkil grubunun elektron verme eğilimi düz alkil grubuna göre daha yüksektir. Bu etkiye bağlı olarak PDI-II monomerinin akseptör ünitesi, PDI-I'e göre daha yüksek HOMO enerji seviyesi ile monomerin daha düşük potansiyelde yükseltgenmesine neden olabilmektedir. Elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi ile hazırlanan P (PDI-I) polimer filminin opto-elektronik özellikleri analiz edilmiştir. Spektroeletrokimyasal analizler ile P (PDI-I)'nin elektronik geçişleri π - π^* geçişi ve polaron bantlarının oluşumuna bağlı olarak sırasıyla 430 ve 505 nm'de gözlemlenmiştir. P (PDI-I) polimerinin bant aralık değeri 2.8 eV olarak hesaplanmıştır. P (PDI-I) polimer filminin nötral halde pembe (-0.8 V), yükseltgenmiş halde ise mavi (1.2 V) olduğu belirlenmiştir. Dallanmış alkil grubu ile çözünürlüğü artırılan PDI-II monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu sonunda film elde edilememiştir.

PDI-I ve PDI-II monomerlerinin, 3,4-etilendioksitiyofen eşliğinde polimerizasyonu ile kopolimer sentezi gerçekleştirilmiştir. Spektroeletrokimyasal analizler sonucu P (3,4-etilendioksitiyofen-ko-PDI-I) kopolimer filminin 589 nm'de ($\lambda_{\max}$), P (3,4-etilendioksitiyofen-ko-PDI-II) kopolimer filminin ise 491nm'de ($\lambda_{\max}$) maksimum absorbansa sahip olduğu belirlenmiştir. Maksimum absorbanların olduğu dalga boylarından P (3,4-etilendioksitiyofen-ko-PDI-I) filmi için bant aralığı 2.10 eV, P (3,4-etilendioksitiyofen-ko-PDI-II) filmi için 2.52 eV olarak hesaplanmıştır. Bant aralık değerini etkileyen faktörlerden düzlemsellik, dallanmış alkil grubu içeren PDI-II monomeri ile hazırlanan kopolimerde azaldığı spektroeletrokimyasal analiz ile

gözlemlenmiştir. P (3,4-etilendioksitiyofen-ko-PDI-II) kopolimer zincirinde etkili konjugasyon dallanmış alkil zincirinden kaynaklı olarak azalmaktadır. Buna bağlı olarak bant aralık değeri P (3,4-etilendioksitiyofen-ko-PDI-I) kopolimerinden yüksek bulunmuştur.

Kolorimetrik analizler sonucunda P (3,4-etilendioksitiyofen-ko-PDI-II) kopolimerin multikromik özellik gösterdiği belirlenmiştir. Kopolimer filmi uygulanan potansiyele bağlı olarak 0.0 V'da gri, 0.7 V'da gri ve 1.5 V'da mavi renge sahip olmaktadır. P (3,4-etilendioksitiyofen-ko-PDI-I) kopolimer filmi ise potansiyel değişimine bağlı olarak -0.8 V'da mavi ve 1.2V'da lacivert renge sahiptir.

KAYNAKLAR

- [1] Heeger P., Heeger A., (1999), "Making Sense of Polymer-Based Biosensors", Institute for Polymers and Organic Solids, 96, 1219–1222.
- [2] Letheby H., (1862), "XXIX.-on the Production of a Blue Substance by the Electrolysis of Sulphate of Aniline", Journal of the Chemical Society, 15, 161-163.
- [3] Hatano M., Kambara S., Okamoto S., (1961), "Paramagnetic and Electric Properties of Polyacetylene", Journal of Polymer Science, 51, 26-29.
- [4] Shirakawa H., Louis E., Macdiarm A., Chiang C., Heeger A., (1977), "Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, $(CH)_x$ ", Journal of the Chemical Society, Chemical Communication, 578-580.
- [5] Shirakawa H., Takeo Ito T., Ikeda S., (1977), "Electrical Properties of Polyacetylene with Various Cis-Eans Compositions", Macromolecular Chemistry and Physics, 179, 1565-1573.
- [6] Diaz A., Kanazaw K., Gardini G., (1979), "Electrochemical Polymerization of Pyrrole", Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 635-636.
- [7] Tsuji H., Nakamura E., (2019), "Carbon-Bridged Oligo (Phenylene Vinylene)s: a Novo Designed, Flat, Rigid, And Stable Π -Conjugated System", Accounts Chemical Research, 52 (10), 2939-2949.
- [8] MacDiarmid A., (2001), "Synthetic Metals: a Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture)", Angewandte Chemie International Edition, 40, 2581- 2590.
- [9] Kaloni T., Giesbrecht P., Schreckenbach G., Freund M., (2017), "Polythiophene: from Fundamental Perspectives to Applications", Chemistry Of Materials, 29 (24), 10248-10283.
- [10] Bredas J., Street G., (1985), "Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers", American Chemical Society, 18, 309-315.
- [11] Tam T., Ng C., Lim S., Yıldırım E., Ko J., Leong W., Yang S., Xu J., (2019), "Proquinoidal-Conjugated Polymer as an Effective Strategy for the Enhancement of Electrical Conductivity and Thermoelectric Properties", Chemistry of Materials, 31 (20), 8543-8550.
- [12] Miyaoura N., Kinji Y., Suzuki A., (1979), "A New Stereospecific Cross-Coupling by the Palladium-Catalyzed Reaction of 1-Alkenylboranes with 1-Alkenyl or L-Alkynyl Halides", Tetrahedron Letters, 36, 3437 - 3440.

- [13] Gazel N., (2016), "Ditiyenopirol (dtp) Tip İletken Polimerleri Kullanarak Özgün Kolesterol Biyosensörlerin Yapımı", Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi.
- [14] Rustamlı E., (2014), "Donör-Akseptör Tipi Tiyofen ve Tiyenotiyofen İçeren İletken Polimerlerin Sentezi, Elektrokromik ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi.
- [15] Toussaint M., Bredas J., (1993), "Novel Low Bandgap Polymers: Polydicyanomethylene-Cyclopentadithiophene and Dipyrrole", *Synthetic Metals*, 61, 103-106.
- [16] Wattman R., Bargon J., Diaz A., (1938), "Electrochemical Studies of Some Conducting Polythiophene Films", *The Journal of Physical Chemistry*, 87, 1459-1463.
- [17] Roncali J., Garreau R., Yassar A., Marque P., Gamier F., Lemaire M., (1987), "Effects of Steric Factors on the Electrosynthesis and Properties of Conducting Poly (3-Alkyithiophenes)", *The Journal of Physical Chemistry*, 91, 6706-6714.
- [18] McCullough R., (1998), "The Chemistry of Conducting Polythiophenes", *Advanced Materials*, 10 (2), 93-116.
- [19] Groenendaal L., Jonas F., Freitag D., Pielartzik H., Reynolds J., (2000), "Poly (3,4-ethylenedioxythiophene) and its Derivatives: Past, Present, and Future", *Advanced Materials*, 12 (7), 481-494.
- [20] Erlik O., Unlu N., Hizalan G., Hacıoğlu S., Comez S., Yıldız E., Toppare L., Cirpan A., (2015), "Silafluorene-Based Polymers for Electrochromic and Polymer Solar Cell Applications", *Journal Of Polymer Science, A: Polymer Chemistry*, 1-7.
- [21] Groenendaal L., Zotti G., Aubert P., Waybright S., Reynolds J., (2003), "Electrochemistry of Poly (3,4-Alkylenedioxythiophene) Derivatives", *Advanced Materials*, 15 (11), 855-879.
- [22] Guo L., Li Y., Han H., Yan H., Zhao D., (2017), "All-Polymer Solar Cells with Perylenediimide Polymer Acceptors", *Chinese Journal of Polymer Science*, 35 (2), 293–301.
- [23] Bagui M., Dutta T., Zhong H., Li S., Chakraborty S., Keightley A., Peng Z., (2012), "Synthesis and Optical Properties of Perylene Diimide Derivatives with Triphenylene-Based Dendrons Linked at the Bay Positions through a Conjugated Ethynyl Linkage", *Tetrahedron*, 68 (13), 2806-2818.
- [24] Kozma E., Kotowski D., Catellani M., Luzzati S., Famulari A., Bertini F., (2013), "Synthesis and Characterization of New Electron Acceptor Perylene Diimide Molecules for Photovoltaic Applications", *Dyes and Pigments*, 99 (2), 329-338.

- [25] Sun R., Xue C., Owak M., Peetz R., Jin S., (2007), "Facile Synthesis of Chiral Unsymmetric Perylene Tetracarboxylic Diimides Involving α -Amino Acids", *Tetrahedron Letters* 48, 6696–6699.
- [26] Bamfield P., (2001), "Chromic Phenomena: the Technological Applications of Colour Chemistry", *The Royal Society of Chemistry*, 5, 53-55.
- [27] Mortimer R., (1997), "Electrochromic Materials", *Chemical Society Reviews*, 26, 147-156.
- [28] Beer P., Kocian O., Mortimer R., Ridgway C., (1993), "Cyclic Voltammetry of Benzo-Crown Ether-Vinyl-Bipyridyl Ligands, their Ruthenium (II) Complexes and Bismethoxyphenyl-Vinyl-Bipyridyl Ruthenium (II) Complexes", *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 89, 333-338.
- [29] Rosseinsky D., Mortimer R., (2001), "Electrochromic Systems and the Prospects for Devices", *Advanced Materials*, 13 (11), 783-793.
- [30] Mortimer R., (1999), "Organic Electrochromic Materials", *Electrochimica Acta*, 44, 2971-2981.
- [31] Hwang J., Tanner D., (2003), "Optical Properties of Nondegenerate Ground-State Polymers: Three Dioxythiophene-Based Conjugated Polymers", *Physical Review B*, 67, 115205.
- [32] Nigam S., Rutan S., (2001), "Principles and Applications Of Solvatochromism", 55 (11), 362-370.
- [33] Anandhan K., Ceron M., Perumal V., Ceballos P., Gordillo-Guerra P., Perez-Gutierrez E., Castillo A., Thamotharan S., Percino M., (2019), "Solvatochromism and Ph Effect on the Emission of a Triphenylimidazole-Phenylacrylonitrile Derivative: Experimental and Studies", *The Royal Society of Chemistry*, 9, 12085–12096.
- [34] Bange, K., Gambke, T., (1992), "Electrochromic Materials for Optical Switching Devices", *Advanced Materials*, 2, 10–16.
- [35] Martin P., (2005), "Smart Optical Materials", *Pacific Northwest National Laboratory*, 9-16.
- [36] Buyan M., Brühwiler P., Azens A., Gustavsson G., Karmhag K., Granqvist C., (2006), "Facial Warming and Tinted Helmet Visors", *International Journal of Industrial Ergonomics*, 36, 11–16.
- [37] Azens A., Gustavsson G., Karmhag R., Granqvist C., (2003), "Electrochromic Devices on Polyester Foil", *Solid State Ionics* 165, 1–5.
- [38] Lu X., Liu G., Li Y., Ma Y., Fan J., Fung M., (2018), "Smart Oled Lighting on Electrochromic Glass", *Physica Status Solidi A*, 1800102 (1-7).

- [39] Web 1, (2021), <https://www.pro-lab-direct.com/product-p/ple1000.htm> (Eriřim Tarihi: 14/01/2021).
- [40] Elgrishi N., Rountree k., McCarthy B., Rountree E., Eisenhart T., Dempsey J., (2017), "A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry", Journal of Chemical Education, 95, 197–206.
- [41] Polat H., (2012), "Grafik Tasarım Sürecinde Kullanılan Aygıtların Renk Modelleri", İdil Dergisi, 1 (3), 116-127.

ÖZGEÇMİŞ

Tuğçe Kaya 1993 yılında Kadıköy’de doğdu. Liseyi İstanbul Köy Hizmetleri Anadolu Lisesi’nde okudu. 2012 yılında başladığı Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünü 2017 yılında başarıyla tamamladı. 2018 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans eğitimine başladı. 2018-2020 arasında Arçelik A.Ş Merkez Ar-Ge Malzeme Teknolojileri Ailesinde proje mühendisi olarak çalıştı. Halen Eczacıbaşı Tüketim Ürünleri Merkez Ar-Ge Temizlik Ürünleri bölümünde Ar-Ge Uzman Yardımcısı olarak çalışmaktadır.