T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

KARBAZOL BİRİMİ İÇEREN KOPOLİMERLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROKROMİK ÖZELLİKLERİ

Aysel AYDIN KOCAEREN

Kimya Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih**: 18/06/2012**

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. İsmet KAYA

ÇANAKKALE

DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

AYSEL AYDIN KOCAEREN tarafından **PROF. DR. İSMET KAYA** yönetiminde hazırlanan **"KARBAZOL BİRİMİ İÇEREN KOPOLİMERLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROKROMİK ÖZELLİKLERİ"** başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. İsmet KAYA

_____

Danışman

Doç. Dr. Osman DAYAN

_____

Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Sema EKİCİ

_____

Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Kamil ŞİRİN

_____

Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Fatih DOĞAN

_____

Jüri Üyesi

Sıra No:

Tez Savunma Tarihi: 18/ 06/ 2012

_____

Prof. Dr. İsmet KAYA

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Aysel AYDIN KOCAEREN

TEŞEKKÜR

Lisans öğrenimim sırasında bitirme ödevi alarak tanıma fırsatı bulduğum insana verdiği değerle birlikte kişiliği, fikirleri, yaşam ve çalışma tarzıyla örnek aldığım doktora tez çalışmalarım sırasında rahat ve zengin bir laboratuvar ortamı sağlayan pek çok konuda maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, manevi babam olarak gördüğüm danışman hocam Prof. Dr. İsmet KAYA' ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tezimi hazırlama esnasında aynı ortamı paylaştığım çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Doktora çalışmalarım süresince ve her anlamda sürekli desteğini gördüğüm, tez yazım aşamasında beni sabırla karşılayan, fikir ve yönlendirmeleriyle hayata farklı açılardan bakmamı sağlayan değerli eşim Mehmet KOCAEREN' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Aysel AYDIN KOCAEREN

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simge	Açıklama
Th	Tiyofen
Py	Pirol
EDOT	3,4-etilendioksitiyofen
PPy	Polipirol
PTh	Politiyofen
PEDOT	Poli(3,4-etilendioksitiyofen)
BDBKP	1,5-bis(3,6-dibrom-9*H*-karbazol-9-il)pentan
BDBKEE	1,2-bis(2-(3,6-dibrom-9*H*-karbazol-9-il)etoksi)etan
BDBKA	9,10-bis(3,6-dibrom-9*H*-karbazol-9-il)antrasen
BDBKT	2,5-bis(3,6-dibrom-9*H*-karbazol-9-il)tiyofen
BDBKMB	1,4-bis((3,6-dibrom-9*H*-karbazol-9-il)metil)benzen
BDBKO	1,8-bis(3,6-dibrom-9*H*-karbazol-9-il)oktan
BDBKD	1,10-bis(3,6-dibrom-9*H*-karbazol-9-il)dekan
BDBKDD	1,12-bis(3,6-dibrom-9*H*-karbazol-9-il)dodekan
OBEBBBK	9,9'-(2,2'-(2,2'-oksibis(etan-2,1-diil)bis(oksi))bis(etan-2,1-diil))bis(3,6-dibrom-9*H*-karbazol)
BDBKB	1,4-bis(3,6-dibrom-9*H*-karbazol-9-il)benzen
OBEBDBK	9,9'-(2,2'-oksibis(etan-2,1-diil))bis(3,6-dibrom-9*H*-karbazol)
BDTKP	1,5-bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol-9-il)pentan
BDTKEE	1,2-bis(2-(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol-9-il)etoksi)etan
BDTKA	9,10-bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol-9-il)antrasen
BDTKT	2,5-bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol-9-il)tiyofen
BDTKMB	1,4-bis((3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol-9-il)metil)benzen
BDTKO	1,8-bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol-9-il)oktan
BDTKD	1,10-bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol-9-il)dekan
BDTKDD	1,12-bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol-9-il)dodekan
OBEBBTK	9,9'-(2,2'-(2,2'-oksibis(etan-2,1-diil)bis(oksi))bis(etan-2,1-diil))bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol)

BDTKB	1,4-bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol-9-il)benzen
OBEBDTK	9,9'-(2,2'-oksibis(etan-2,1-diil))bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol)
P(BDTKP)	1,5-bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol-9-il)pentan' ın homopolimeri
BDTKP-co-Th	1,5-bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol-9-il)pentan' ın tiyofen kopolimeri
BDTKP-co-Py	1,5-bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol-9-il)pentan' ın pirol kopolimeri
BDTKP-co-EDOT	1,5-bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol-9-il)pentan' ın EDOT kopolimeri
P(BDTKEE)	1,2-bis(2-(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol-9-il)etoksi)etan' ın homopolimeri
BDTKEE-co- Th	1,2-bis(2-(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol-9-il)etoksi)etan' ın tiyofen kopolimeri
BDTKEE-co-Py	1,2-bis(2-(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol-9-il)etoksi)etan' ın pirol kopolimeri
BDTKEE-co-EDOT	1,2-bis(2-(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol-9-il)etoksi)etan' ın EDOT kopolimeri
P(BDTKA)	9,10-bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol-9-il)antrasen' in homopolimeri
BDTKA-co-EDOT	9,10-bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol-9-il)antrasen' in EDOT kopolimeri
BDTKA-co-Py	9,10-bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol-9-il)antrasen' in pirol kopolimeri
BDTKA-co-Th	9,10-bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol-9-il)antrasen' in tiyofen kopolimeri
P(BDTKT)	2,5-bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol-9-il)tiyofen' in homopolimeri
BDTKT-co-EDOT	2,5-bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol-9-il)tiyofen' in EDOT kopolimeri
BDTKT-co-Th	2,5-bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol-9-il)tiyofen' in tiyofen kopolimeri

BDTKT-co-Py	2,5-bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol-9-il)tiyofen' ın pirol kopolimeri
P(BDTKMB)	1,4-bis((3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol-9-il)metil)benzen' in homopolimeri
BDTKMB-co-EDOT	1,4-bis((3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol-9-il)metil)benzen' in EDOT kopolimeri
BDTKMB-co-Py	1,4-bis((3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol-9-il)metil)benzen' in pirol kopolimeri
BDTKMB-co-Th	1,4-bis((3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol-9-il)metil)benzen' in tiyofen kopolimeri
P(BDTKO)	1,8-bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol-9-il)oktan' ın homopolimeri
BDTKO-co-EDOT	1,8-bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol-9-il)oktan' ın EDOT kopolimeri
BDTKO-co-Py	1,8-bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol-9-il)oktan' ın pirol kopolimeri
BDTKO-co-Th	1,8-bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol-9-il)oktan' ın tiyofen kopolimeri
P(BDTKD)	1,10-bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol-9-il)dekan' ın homopolimeri
BDTKD-co-EDOT	1,10-bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol-9-il)dekan' ın EDOT kopolimeri
BDTKD-co-Py	1,10-bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol-9-il)dekan' ın pirol kopolimeri
BDTKD-co-Th	1,10-bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol-9-il)dekan' ın tiyofen kopolimeri
P(BDTKDD)	1,12-bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol-9-il)dodekan' ın homopolimeri
BDTKDD-co-Py	1,12-bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol-9-il)dodekan' ın pirol kopolimeri
BDTKDD-co-Th	1,12-bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol-9-il)dodekan' ın tiyofen kopolimeri

BDTKDD-co-EDOT	1,12-bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol-9-il)dodekan' ın EDOT kopolimeri
OBEBBTK-co-EDOT	9,9'-(2,2'-(2,2'-oksibis(etan-2,1-diil)bis(oksi))bis(etan-2,1-diil))bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol)' ün EDOT kopolimeri
OBEBBTK-co-Py	9,9'-(2,2'-(2,2'-oksibis(etan-2,1-diil)bis(oksi))bis(etan-2,1-diil))bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol)' ün pirol kopolimeri
P(BDTKB)	1,4-bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol-9-il)benzen' in homopolimeri
BDTKB-co-EDOT	1,4-bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol-9-il)benzen' in EDOT kopolimeri
BDTKB-co-Py	1,4-bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol-9-il)benzen' in pirol kopolimeri
BDTKB-co-Th	1,4-bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol-9-il)benzen' in tiyofen kopolimeri
P(OBEBDTK)	9,9'-(2,2'-oksibis(etan-2,1-diil))bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol)' ün homopolimeri
OBEBDTK-co-EDOT	9,9'-(2,2'-oksibis(etan-2,1-diil))bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol)' ün EDOT kopolimeri
OBEBDTK-co-Py	9,9'-(2,2'-oksibis(etan-2,1-diil))bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol)' ün pirol kopolimeri
OBEBDTK-co-Th	9,9'-(2,2'-oksibis(etan-2,1-diil))bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol)' ün tiyofen kopolimeri
AN	Asetonitril
İTO	İndiyum Kalay Oksit
$BF_3.OEt_2$	Bortriflor Dietileterat
CV	Döngüsel Voltametri
nm	Nanometre
V	Volt
V/s	Volt/saniye
mg	Miligram
°C	Santigrat Derece

mL	Mililitre
cm	Santimetre
%	Yüzde
% ΔT	Maksimum Geçirgenlik (Optiksel Karşıtlık)
μm	Mikrometre
eV	Elektron Volt
s	Saniye
S	Siemens
Ar.	Aromatik
Al.	Alifatik
T. h.	Tarama Hızı
T_{on}	Bozunmanın Başladığı Sıcaklık
T_{max}	Maksimum Bozunma Hızına Karşılık Gelen Sıcaklık
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
XPS	X ışını Foton Spektroskopisi
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
TG	Termogravimetri
DTG	Diferansiyel Termogravimetri
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
DMSO	Dimetilsülfoksit
DMA	Dimetilasetamit
THF	Tetrahidrofuran
DMSO-d_6	Dötero Dimetilsülfoksit

ÖZET

KARBAZOL BİRİMİ İÇEREN KOPOLİMERLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROKROMİK ÖZELLİKLERİ

Aysel AYDIN KOCAEREN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. İsmet KAYA

18/ 06/ 2012, 121

Bu tez çalışmasında karbazol birimi içeren alifatik, eter ve aromatik köprülü monomerler sentezlendi ve elektrokimyasal metotla İTO cam yüzeyine polimerleştirildi. Sentezlenen çıkış bileşikleri ve monomerlerin yapıları FT-IR ve NMR tekniği kullanılarak aydınlatıldı. Organik çözücüde çözünmeyen kopolimer örneklerinin XPS spektroskopisiyle yapıları belirlendi. Kopolimerizasyon işlemi, potansiyel kaynağı ve döngüsel voltametri metodu kullanılarak gerçekleştirildi. Ayrıca, kopolimerizasyon reaksiyonlarında pirol (Py), 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) ve tiyofen (Th) gibi elektroaktif monomerler kullanıldı. İTO yüzeyine kaplanan polimerik filmlerin belirlenen potansiyel aralıklarında spektroelektrokimyasal ölçümleri alındı. Aynı filmler üzerinden süreye bağlı olarak optiksel karşıtlık (maksimum geçirgenlik) ölçümleri (elektrokromik anahtarlama) gerçekleştirildi ve iyi sonuçlar elde edildi. Ayrıca, kopolimerlerin İTO yüzeyinden dört nokta prob tekniği kullanılarak iletkenlik ölçümleri alındı. Organik çözücüde çözünen polimerlerin floresans özellikleri incelendi. Monomer ve kopolimerlerin ısısal kararlılıkları incelendi ve bazı önemli sonuçlar bulundu.

Anahtar Kelimeler: Elektropolimerizasyon, karbazol, spektroelektrokimya, tiyofen, 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT), pirol.

ABSTRACT

SYNTHESİS, CHARACATERIZATION AND ELECTROCHROMIC PROPERTIES OF COPOLYMERS CONTAINING CARBAZOLE UNIT

Aysel AYDIN KOCAEREN

Çanakkale Onsekiz Mart University
Graduate School of Science and Engineering
Chair for Chemistry
Ph. D. Thesis
Advisor: Prof. Dr. İsmet KAYA

18/ 06/ 2012, 121

In this thesis, aliphatic, ether ve aromatic bridging monomers containing carbazole unit were synthesized and polymerized onto ITO glass surface via electrochemical process. The structures of the synthesized beginning compounds and monomers were demonstrated using FT-IR and NMR technique. The structures of the copolymers, which were not soluble in organic solvents were determined with XPS spectroscopy. The copolymerization process was carried out using potentiostat and cyclic voltammetry method. Additionally, the electro active monomers like pyrrole (Py), 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) and thiophene (Th) were used in the copolymerization reactions. The spectroelectrochemical measurements of the polymeric films coated onto ITO surface were performed at the stated potential ranges. The optical contrast (maximum transmittance) measurements were carried out using the same polymeric films according as time. So, the results were dramatically obtained. Moreover, the conductivities of the polymeric films coated onto the ITO glass surface were measured via the four point probe technique. Fluorescence properties of the polymers, which were soluble in organic solvents, were investigated. The thermal stabilities of the monomer and copolymers were determined and the remarkable results were obtained.

Keywords: Electropolymerization, carbazole, spectroelectrochemistry, thiophene, 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT), pyrrole.

İÇERİK

Sayfa

TEZ SINAVI SONUÇ BELGESİ…… ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI…….. iii
TEŞEKKÜR…… iv
SİMGELER VE KISALTMALAR…….. v
ÖZET……..... x
ABSTRACT…… xi
BÖLÜM 1 – GİRİŞ…… 1
1.1. İletken Polimerlerin Sentezi……. 2
1.1.2. Kimyasal Polimerizasyon…….. 3
1.1.3. Elektrokimyasal Polimerizasyon…….. 3
1.2. İletken Kopolimerler…….. 6
1.3. İletken Polimerlerin Karakterizasyonu……... 7
1.4. İletken Polimerlerin Uygulamaları……... 7
1.5. Elekrokromizm……... 8
1.5.1. Elektrokromik Materyallerin Tipleri…….. 9
1.6. Spektroelektrokimya…….. 9
1.7. Elektrokromik Aygıtlar (ECD)……. 9
1.7. 1. Elektrokromik Aygıtların Karakteristikleri……... 10
1.7.1.1. Elektrokromik Karşıtlık ve Anahtarlama (Switching) Hızı… 10
1.8. Kolorimetri……. 11
BÖLÜM 2- ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR……. **12**
BÖLÜM 3- MATERYAL VE YÖNTEM…… **28**
3.1. Materyal…….. 28
3.1.1. Kimyasal Maddeler…… 28
3.1.2. Yapısal Karakterizasyon……... 28
3.2. Yöntem…… 29
3.2.1. 3,6-dibrom karbazol' ün Sentezi…….. 29
3.2.2. Çıkış Bileşiklerinin Genel Sentezi (1. Aşama)……. 29
3.2.3. Monomerlerin Genel Sentezi (2. Aşama)……. 31
3.2.4. Elektrokimyasal Sentez Metodu (3. Aşama)…… 34
3.2.4.1. Monomerlerin Homopolimerlerinin Elektrokimyasal Sentezi. 34

3.2.4.2. Monomerlerin 3,4-Etilendioksitiyofen (EDOT), Tiyofen (Th) ve Pirol (Py) ile Kopolimerlerinin Elektrokimyasal Sentezi…… 37
BÖLÜM 4- ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA…….. 40
4.1. Sentezlenen Maddelerin Yapı Analizleri……. 40
4.1.1. FT-IR Analizleri……. 40
4.1.2. Sentezlenen Bileşiklerin ^{1}H- ve ^{13}C-NMR Analizleri…….. 50
4.1.3. Kopolimer Filmlerin XPS Analizi……. 54
4.2. Monomerlerin Homopolimerlerinin ve 3,4-Etilendioksitiyofen (EDOT), Tiyofen (Th) ve Pirol (Py) ile Kopolimerlerinin Döngüsel Voltamogramları……... 58
4.3. Spektroelektrokimyasal Ölçümler…… 69
4.4. Anahtarlama Kabiliyet Ölçümleri…… 81
4.5. İletkenlik Ölçümleri……... 93
4.6. Floresans Özellikleri…….. 94
4.7. Monomer ve Kopolimerlerin Isısal Özellikleri…… 95
4.8. Polimerlerin Yüzey Morfolojik Özellikleri …… 112
BÖLÜM 5- SONUÇLAR VE ÖNERİLER…….. 114

KAYNAKLAR…… 117
Ek-1: Synthesis and characterization of yellow and green light emitting novel polymers containing carbazole and electroactive moieties (Makale)….. I
Çizelgeler……. XII
Şekiller……. XIII
Özgeçmiş……. XIX

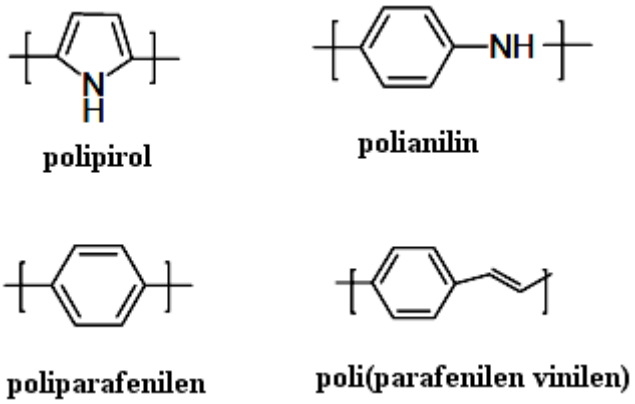
BÖLÜM 1
GİRİŞ

Pek çok birimden oluşan katkılanmış (dopinglenmiş) poliasetilenin iletkenliğindeki artışın keşfi, iletken polimerler alanında oldukça büyük bir atılımdır (Shirakawa ve ark., 1977). Shirakawa ve arkadaşları bu alandaki çalışmaları sayesinde 2000 yılında Kimya Nobel Ödülü'nü aldılar ve teknolojideki iletken polimerlerin değişik uygulamalarındaki muazzam ilerlemenin ve çok önemli gelişmenin habercisi oldular. İletken polimerler, uzun zamandan beri kimya, fizik, malzeme bilimi ve onların teknolojik çalışmalarında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Poliasetilen, Shirakawa ve arkadaşları tarafından Ziegler Natta kullanarak asetilenden gümüş renkli, parlak görünümlü bir film hazırlayana kadar siyah bir toz olarak bilinirdi. Fakat o metalik görünümüne rağmen henüz bir iletken değildi. Bununla birlikte, Shirakawa, MacDiarmid ve Heeger klor, brom veya iyot buharı ile yükseltgenen polimer filmlerinin, orijinal hallerinden, 109 kez daha iletken olduklarını buldular (Chiang ve ark., 1977). Polimerlerin halojenlerle muamelesi yarıiletkenlere benzer biçimde "katkılama" (doping) olarak isimlendirilmiştir. Poliasetilenin "katkılı" hali; metre başına 105 Siemens' lik bir iletkenliğe sahiptir. Bu da, daha önce bilinen polimerlerinkinden epeyce yüksek bir değerdir. Bir kıyaslama yapılacak olursa, iyi bir yalıtkan olan teflonun iletkenliği 10^{-16} S m^{-1} iken gümüş ile bakırınki 10^{8} S m^{-1}' dir.

İletken bir polimerin temel özelliği polimerin ana zinciri boyunca konjuge (ardışık sıralanmış) çift bağların olmasıdır. Konjugasyonda, karbon atomları arasındaki bağlar birbiri ardı sıra değişen tek ve çift bağlar şeklinde dizilmişlerdir. Her bir bağ kuvvetli bir kimyasal bağ olan "sigma" (σ) bağı içerir. İlaveten, her çift bağda daha zayıf (%30) ve daha az lokalize olmuş bir "pi" π bağı vardır. Bunlara rağmen, konjugasyon polimerik maddeyi iletken yapmak için yeterli değildir. Fakat bu tür materyallerin içine dopant maddelerinin girmesi sağlanarak iletkenlikleri arttırılabilir. Dopantların yaptığı etki, malzeme içerisinde elektron ve "hole" lerin sayısını arttırmaktır. Bir elektron eksikliğinin olduğu konuma bir "hole" denir. Böyle bir "hole" komşu bir konumdan atlayan bir elektronla doldurulduğunda yeni bir hole oluşturulur ve bu işlemin böyle devam etmesiyle yükün uzun bir mesafeye göç etmesi sağlanır.

Polimerler yaklaşık 30 yıl öncesine kadar yalıtkan maddeler olarak bilinmesine rağmen, iletken ve elektroaktif polimerlerin keşfedilmesiyle bu dar bakış açısı değişti. Polimerlerin elektriksel olarak iletken özelliklerinin kullanımı üzerine yapılan araştırmalar 1960'lardan önce başladı (Hatano ve ark., 1961). 1970'lerin başında, patlayıcı inorganik

bir polimer olan polisülfürnitritin gerçek iletkenliği (SNx10^3 S/cm) olarak belirlendi (Walatka ve ark., 1973). 1977' de Heeger, MacDiarmid ve Shirakawa konjuge bir polimeri, iyot gibi güçlü elektron çekiciyle katkılandığında polimerin iletkenliğinin 12 kat arttığını keşfettiler. Doplanmış yapıdaki poliasetilenin yüksek iletkenliğine rağmen havada kararsız olduğundan ve çözücülerde çözünmediğinden dolayı olumsuz özelliklere sahipti. Kimyasal senteze dayalı çalışmalar, materyalin kararlılığını ve çözünürlüğünü arttırmak amacıyla poliasetilenin işlenebilirliğini geliştirmek üzerine odaklandı (Shirakawa, 1998). Yapılan çalışmalar sonucunda, poliasetilen türevlerinin elektriksel iletkenliklerinin poliasetilenin iletkenliğinden çok daha düşük olduğu anlaşıldı. Doğal olarak pek çok çalışma, kararlı ve işlenebilir iletken polimer yapılarını geliştirmek üzerine yöneldi. 1979' da polipirolün daha yüksek iletken (100 S/cm) ve homojen olan serbest haldeki filmlerinin sentezi gerçekleştirildi (Diaz ve ark., 1979). Şekil 1' de bilinen bazı iletken polimerlerin yapıları verildi.



Şekil 1. Bilinen bazı iletken polimerlerin yapıları.

Polipirol (Diaz ve ark., 1979), politiyofen (Kaya ve ark., 2011), polianilin (Dai, 1999), poli(*p*-fenilen) (Bredas ve Street, 1985), poli(*p*-fenilen vinilen) (Roncali ve ark., 2005), poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) (Kumar ve Sharma, 1998) ve bu bileşiklerin türevleri gibi iletken polimerler yapısının daha fazla farklılaşmasına izin veren poliasetilenden daha kolay modifiye edilebilir olduklarından dolayı pek çok defa için geniş ölçüde çalışılabilir.

1.1. İletken Polimerlerin Sentezi

İletken polimerler, kimyasal veya elektrokimyasal polimerizasyon teknikleriyle sentezlenebilir. İletken polimerleri sentezlemek için kullanılan tekniklerin diğer tipleri,

fotokimyasal polimerizasyon, plazma, piroliz ve katı hal polimerizasyonu gibi polimerizasyon çeşitlerini içerir (Kumar ve Sharma, 1998).

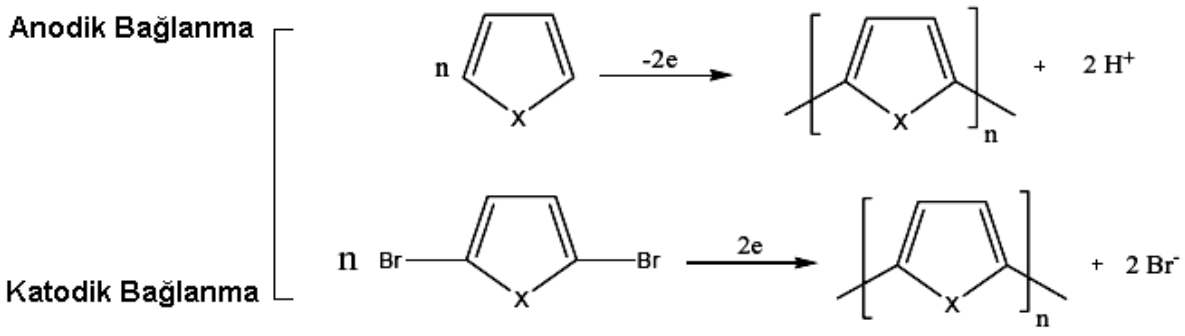
1.1.1. Kimyasal Polimerizasyon

Kimyasal polimerizasyon tekniklerini oksidatif metotlar temsil eder ki, konjuge polimerler en ucuz ve en kullanışlı şekilde bu metotla hazırlanabilir (Okada ve ark., 1996). İletken polimerler, monomerik birimlerin kondenzasyonu ve oksidatif bağlanma yöntemlerini takip eden kimyasal polimerizasyonla sentezlenebilir. Oksidatif bağlanma, Friedel-Crafts şartları altında monomerin oksidasyonuna dayanır (Zotti, 1997). Buna ek olarak, susuz $FeCl_3$ (Sugimoto ve ark., 1986) ve diğer Lewis asitleri (Toshima ve Hara, 1995) oksidatif kimyasal polimerizasyonda kullanılır.

Bu oksidantlar uygun çözücü içinde, monomerlerin katyon radikallerinin kimyasal olarak aktif hale gelmesine yol açarak monomerleri oksitleyebilir. Katyon radikalleri oluşur ve böylece monomerik birimler tepkimeye girerek oligomerler veya polimerler elde edilir. Kimyasal polimerizasyon yığın (bulk) çözelti içinde gerçekleşir ve sonuçta elde edilen polimerler çözünmeyen katı şeklinde çökerek ayrılır (Malinauskas, 2001). Heterosiklik sübstitüentli ve diğer aromatik monomerler, yüksek derecede çözünürlüğe sahip polimerler olarak oluşur. Bu tür polimerlerin yapılarını tayin etmek amacıyla geleneksel analitik teknikler kullanılabilir.

1.1.2. Elektrokimyasal Polimerizasyon

Elektropolimerizasyon, iletken polimerleri sentezlemek için kullanılan standart bir oksidatif metottur. Poli hetero halkalıların sentezi için kullanılan elektrokimyasal yöntemlere, kimyasal oksidatif bağlanma ve kondenzasyon reaksiyonlara paralel olan anodik ve katodik bağlanmalar da dâhildir. Şekil 2' de bu bağlanmalar gösterildi.



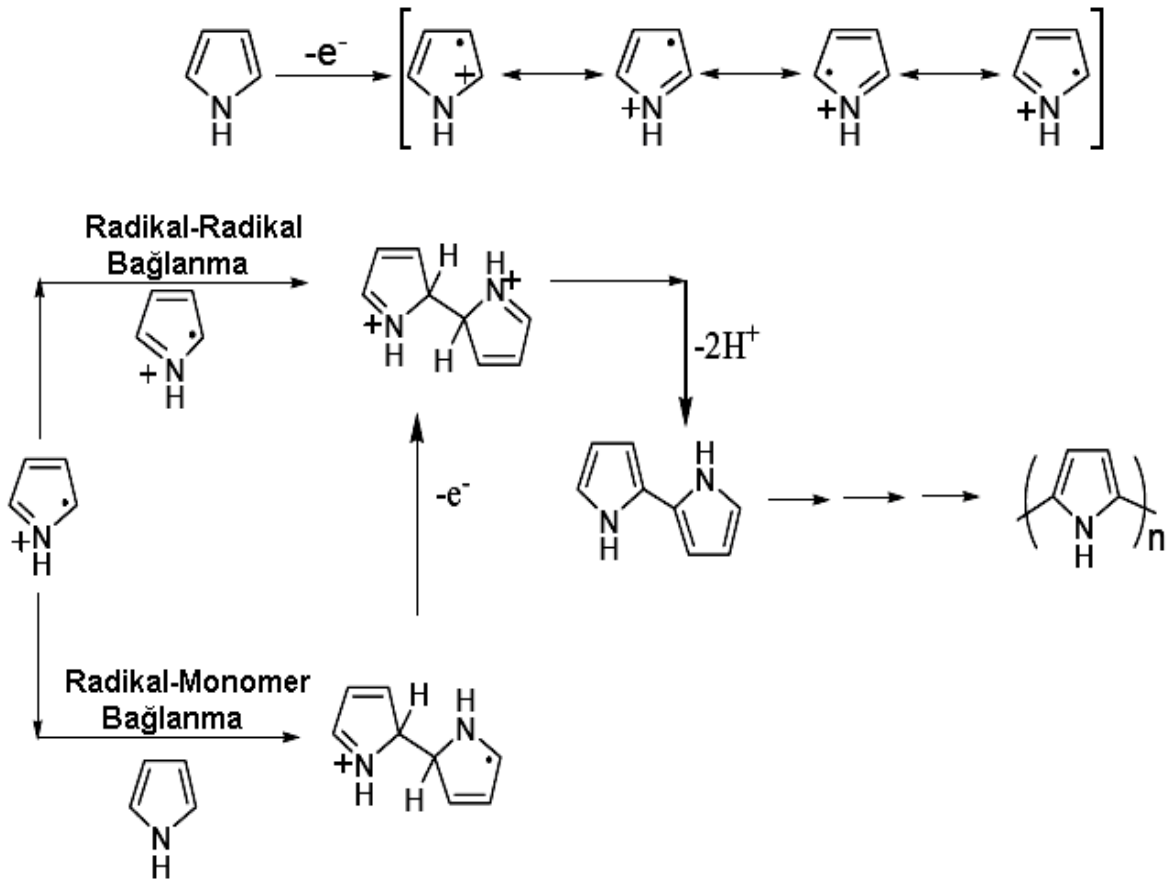
Şekil 2. Poli hetero halkalıların elektrokimyasal sentez yöntemleri.

Elektrokimyasal sentez; kolay, seçici ve tekrarlanabilir bir metottur. Bu metot, birbirini takip ederek gelişen aşamaların analizini gerçekleştirmek için elektrot yüzeyinde materyalin biriktirilmesi gibi bir avantaja sahiptir. Metot, elektrokimyasal veya spektroskopik gibi tekniklerle daha ileri düzeyde geliştirilebilir. Dahası, bu metotta depozisyon yükleme işlemi yapılarak ince filmin kontrolü daha kolay sağlanabilir. Anodik bağlanma, protonun ayrılmasıyla monomerin oksidasyonu sonucunda oluşur. Anodik bağlanma tercih edilir. Çünkü herhangi bir değişikliğe uğramamış, yani değiştirilmemiş monomer kullanılır ve elde edilen polimer çok daha kolay oksidasyona uğrar ki, polimer iletken halde üretilmiş olur. Böylece, uygun inceliğe kadar materyalin devamlı depozisyonu söz konusudur.

Çözücünün tipi, elektrolit sistem, monomerin konsantrasyonu ve elektrotlar önemli derecede son ürün olarak elde edilecek olan iletken polimerin özelliklerini etkiler (Reynolds ve ark., 1989).

Bir hetero halkanın elektrokimyasal oksidatif polimerizasyonu için önerilen olası mekanizması Şekil 3' te gösterilmiştir.

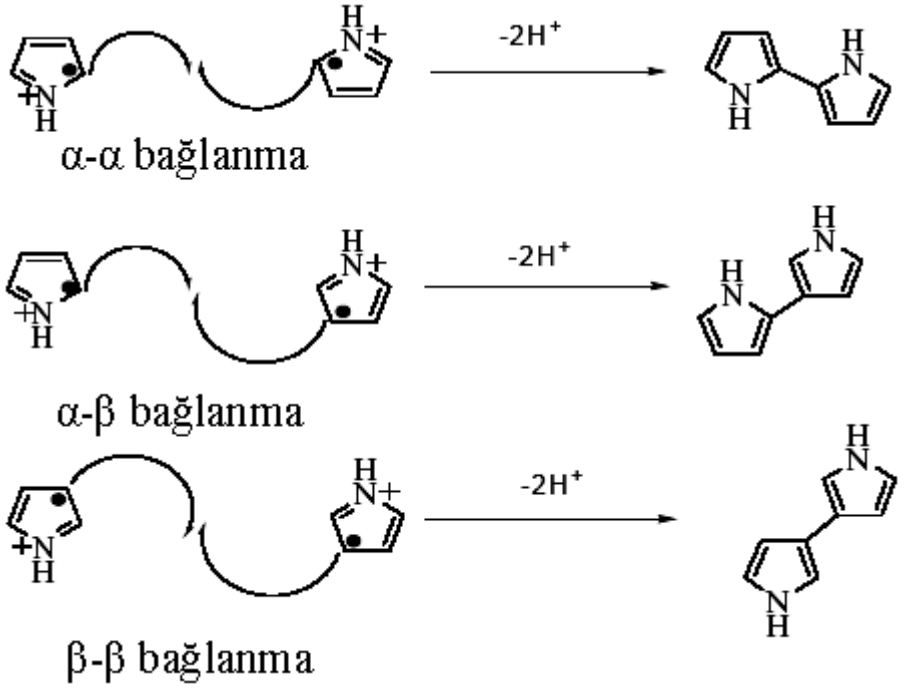
İlk aşamada, heterosiklik monomer radikal bir katyona dönüşerek yükseltgenir. Radikal katyonların yüksek konsantrasyona sahip olması ve yığın (bulk) çözeltisine monomerin difüzyonuyla elektrot yüzeyine elektronun daha hızlı transfer olması söz konusudur. İkinci aşama ise, iki farklı yöntemle elde edilebilen bağlanmanın gerçekleştiği aşamadır. Bağlanma, heterosiklik monomerin dimerik pirole yükseltgenmesiyle devam eden radikal katyonun elektrofilik katılması sonucu iki radikal katyonun birleşmesiyle oluşur. Üçüncü aşama, aromatik karakteri tekrar geri kazanmak için iki protonu kapsayan kimyasal bir ayrılma aşamasıdır. Elektrot yüzeyinde dimer veya trimer elde etmek için monomer radikal katyon oluşturarak yükseltgenir. Polimerizasyonun bu mekanizmasına sırasıyla elektrokimyasal (E) ve kimyasal (C) prosesler olarak tanımlanan EC mekanizması denmektedir (Inzelt ve ark., 2000).



Şekil 3. Pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu için önerilen olası mekanizma.

İletken polimerlerin senteziyle yeni yapılar ve onların tasarımı dışında, polimer ana zincir sayısındaki artış ve buna bağlı olarak iletkenlik, işlenebilirlik ve belirli çözücüler içerisindeki çözünürlük parametresindeki değişimler amaçlanır (Sönmez, 2005).

Kimyasal senteze dayalı yapılan çalışmalar, yapıya yeni sübstitüentlerin eklenmesiyle iletken polimerlerin sahip olduğu özellikler üzerine odaklanmıştır. Tiyofen (Th) ve pirol (Py) düşük fiyat ve kolay temin edilebilir olmalarından dolayı iletken polimerlerin sentezi için kullanılan ve en iyi bilinen iki monomerdir. Her iki materyal için de belirgin bir dezavantaj vardır ki, o da bu monomerlerin β konumlarından bağlanmalarının da uygun olmasıdır. β konumundan bağlanma polimerizasyon devam ederken önemli bir probleme neden olur ki o da polimer ana zinciri boyunca konjugasyonu kesmesidir. β bağlanma, diğer monomerin3 her iki konumdan yani α konumundan veya β (α-β ve β-β) konumundan bağlanarak meydana gelebilir. Konjugasyondaki kesilme bant boşluğundaki artmaya ve iletkenlikte azalmaya neden olur (Şekil 4). 3 ve 4 konumlarındaki bu monomerlerin sübstitüsyonu, β bağlanmasına karşı monomeri koruyan çeşitli alkil ve alkoksi gruplarına bağlıdır (Argun ve ark., 2004).



Şekil 4. Oksidatif polimerizasyon boyunca pirolün potansiyel bağlanma reaksiyonları.

Karbazol türevlerinin elektrokimyasal polimerizasyonunda da benzer mekanizma geçerlidir. Karbazol türevlerinde azot atomu üzerinden bir elektron uzaklaşarak meydana gelen radikal katyon halka içerisine dağılarak yukarıdaki mekanizmaya benzer şekilde bağlanma gerçekleşir (Macit ve ark., 2005).

1.2. İletken Kopolimerler

Kopolimerizasyon, homopolimerlerinden farklı özelliklere sahip olan kopolimerleri elde etmek için kullanılan, iki veya daha fazla monomer birimini bir polimerin integral parçaları gibi birleştiren bir prosestir. Genel olarak, kopolimerler her iki homopolimer arasında fiziksel ve mekaniksel özelliklere sahiptir. Bu özelliklerin sayısal değerinin büyüklüğü kopolimer içinde birleştirilmiş monomer birimlerinin konsantrasyonuna bağlıdır. Kopolimerizasyonun avantajı, materyalin homojen olarak elde edilmesi ve kopolimer özelliklerinin monomerlerin konsantrasyon oranının ayarlanmasıyla düzenlenebilir olmasıdır (Şahin ve ark., 2006).

Kimyasal polimerizasyonla kıyaslandığında elektrokimyasal kopolimerizasyonun avantajı, kopolimerizasyonu etkileyen monomer konsantrasyon oranıdır ki bu durum kopolimerizasyon davranışı ve uygulanan potansiyel üzerinde kolayca gözlenebilir. Ayrıca bu durum, optimum kopolimerizasyon şartlarını belirlemek için çok daha olumludur. Buna

ek olarak, iki farklı monomerin kopolimerizasyon potansiyeli kopolimerin özelliklerinde önemli bir rol oynar (Hoppe ve ark., 2005).

Diğer birçok polimerle birlikte pirol ve tiyofenin iletken kopolimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu literatürde belirtilmektedir (Burroughes ve ark., 1990). Moleküler mühendislik için EDOT' un güçlü elektron verici ve π-konjugeli sistemlerin bant boşluklarının belirgin özelliğe sahip olması oldukça ilgi çekicidir.

1.3. İletken Polimerlerin Karakterizasyonu

Değişik pek çok teknik, iletken polimerleri karakterize etmek için kullanılabilir (Reynolds ve ark., 1989). Literatürde bu tekniklere örnek verilebilecek pek çok çalışma mevcuttur. Bunlardan bazıları; iletken polimerlerde redoks prosesini anlamak için döngüsel voltametri, lineer olmayan optiksel materyaller için iletken polimerlerin optiksel karakterizasyonu, yapı tayini için nükleer manyetik rezonans, moleküler hareket ve zincir yönelimi, mol kütlesi tayini için jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), titreşimsel tayin için Raman analizi, bozunma sıcaklıkları, camsı ve erime geçişlerinin tayini için termogravimetrik ve diferansiyel taramalı kalorimetri analizi, elektriksel alanın ve sıcaklığın iletkenliğe bağlılığı, iletkenlik mekanizmasını anlamak için manyetik duyarlılık, kristal yapısını anlamak için X-ışını kırınım analizinin çeşitli tipleri ve ışık yayan diyotların (LED)s kullanımıyla potansiyele bağlı olarak elektrolüminesansı görüntülemek vs. şeklinde özetlenebilir.

1.4. İletken Polimerlerin Uygulamaları

İletken polimerler, alan etkili transistörler (FET)s, ışık yayan diyotlar (LED)s, güneş pilleri ve elektrokromik aygıtlar (ECD)s gibi elektronik/optoelektronik aygıtların gelişimini pratikleştirmek üzere ve metallerin yerine elektriksel iletim için kullanılır (Şahin ve ark., 2006; Hoppe ve ark., 2005; Burroughes ve ark., 1990).

İnce film teknolojisinde, iletken polimerler iletken tabakalar olarak kullanılabilir. İki redoks durum arasındaki iletken polimerler, tersinir bir anahtarlama (switching) hakkında tekrar şarj edilebilir bataryalar için kuramsal düşünce ortaya çıkardı. İletken polimerler gözenekli yapılarından dolayı membran olarak düşünülebilir. Gaz veya sıvıların ayrılması için kullanılabilir. Sensör teknolojisinde iletken polimerlerin kullanımı, seçicilik sağlamak, seçiciliği bildirmek ve sensör moleküllerini matriks olarak desteklemek amacıyla bir elektrot modifikasyonuna dayanır (Inzelt ve ark., 2000).

1.5. Elekrokromizm

Elektrokromizm; uygulanan potansiyele bağlı olarak absorbans, transmitans ve renk gibi bir materyalin optiksel özelliklerindeki tersinir bir değişim olarak tanımlanır. Konjuge polimerler, metal kompleksleri ve WO_3 gibi metal oksitler elektrokromik materyaller olarak bilinir.

İletken polimerler, inorganik bileşiklerin sahip olduğu avantajlara göre inorganik materyallerden daha fazla dikkat çeker. Bu avantajlar, hızlı anahtarlanma (switching) kabiliyeti, yüksek renklendirme verimliliği, kimyasal yapı değişimine bağlı olarak bant boşluğunun iyi ayarlanması ve aynı materyalin multi-kromik (çoklu renkli) özelliğe sahip olması şeklinde sıralanabilir (Sönmez, 2005).

Elektrokromik değişimler redoks prosesleriyle gerçekleştirilir ki, bu değişimler iyonun eklenip ayrılmasıyla devam eder ve materyalin rengindeki değişimlere neden olan polimerin elektronik özelliklerindeki değişimle sonuçlanır. Polimerde meydana gelen renk değişimi bant boşluğuyla yakından ilgilidir. Renk durumunun ayarlanması uygun monomerin seçimiyle mümkündür. Bu, elektrokromik uygulamalar için iletken polimerlerin kullanımının büyük bir avantajını ifade eder. Monomerin zor olan modifikasyonları spektral ölçümlerden sonra önemli olabilir.

İletken polimerlerin elektrokromik özelliklerinde, elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonunda polimer filme iyonların tersinir olarak eklenmesi ve ayrılmasıyla oluşan konjuge polimerin π-elektronik karakterindeki değişimler göze çarpar. Nötral hallerinde (yalıtkan), bu tür polimerler iletim bandı (LUMO) ve değerlik bandı (HOMO) arasında bir enerji boşluğu (E_g) sayesinde yarıiletken davranış gösterir. Elektrokimyasal veya kimyasal dopingleme (yükseltgenme için *p*-doping ve indirgenme için *n*-doping) üzerine; nötral polimerin bant yapısının değişmesi, iletkenlik ve optiksel modülasyonun artması için sorumlu olan yük taşıyıcıların (polaronlar ve bipolaronlar) oluşumu ve bant içi daha düşük enerji geçişlerinin gerçekleşmesi gibi ifadeler söylenebilir. Elektrokimyasal yükseltgenme üzerine; düşük enerji geçişi artarken bu durum yakın IR' de pik oluşumuna neden olur ve π-π^* geçişi ve polaron absorpsiyonu tamamen biter. Bu absorpsiyon konjuge polimerin bipolaronik halini devralır. Böyle optiksel ve yapısal değişimler, potansiyel olarak kullanıma uygun elektrokromik polimerler elde etmede, pek çok redoks halkaları üzerine tekrar dopingleme ve tersinir dopinglemeyi tekrarlamakta renk ve geçirgenlik modülasyonu için uygulamalarda kullanılır (Argun ve ark., 2004).

1.5.1. Elektrokromik Materyallerin Tipleri

Elektronik işlenebilirliliğe ve optiksel özelliklere sahip olan elektrokromik materyallerin üç temel tipi vardır. İlk tipi beyazlatılmış halde en az bir renkli materyal içerir. Bu tip materyaller, özellikle optiksel kepenkler ve akıllı pencereler gibi absorpsiyon/ iletim (transmisyon) tipi aygıt uygulamaları için kullanışlıdır. Bu alanın tipik örnekleri, poli-(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) gibi polimerler ve metal oksitlerdir. Materyallerin ikinci sınıfı ise iki belirgin renge sahip elektrokromdan oluşur. Bu elektrokromik materyaller iletim halinden yoksundur, fakat farklı redoks durumlarında farklı renkler istenildiği zaman gösterge (display) tipi uygulamalarda kullanımı mümkün olabilir. Politiyofen bu tipin en iyi örneğidir ki, bu polimerin ince filmleri yükseltgenmede kırmızıdan maviye anahtarlanır. Üçüncü bir sınıfsa, elektrokromik alanla ilgili gelişmeyi içerir ki, bu alanda materyalin redoksuna bağlı olarak ikiden daha fazla renge erişilir. Bu, konjugeli polimerlerin blendleri, ince katmanlı kaplamaları ve kopolimerleri için çok yönlülüğe sahip olmalarından dolayı çok fazla ilgi gördüğü alandır.

Elektrokromik polimerlerin en çok kullanıldığı alanlardan biri pencere uygulamalarıdır ki, bu uygulamalarda aygıt geçirgen ve soğurgan renklerle birlikte polimerin kullanımı doğrultusunda şeffâf (transparan) ve açık renk arasında döndürülebilir. Aynı zamanda, elektrokromik polimerlerde uygun renk yelpazesi gelişirken bu tür materyallerin gösterge (display) teknolojisinde çok fazla kullanımı söz konusudur (Witker ve Reynolds, 2005). Buna ek olarak, akıllı pencereler, göstergeler (displays), depolama aygıtlarının uygulamaları ve elektrokromik materyaller bu tür aygıtlarda kullanıma yönelik oldukça fazla ilgi çekmektedir.

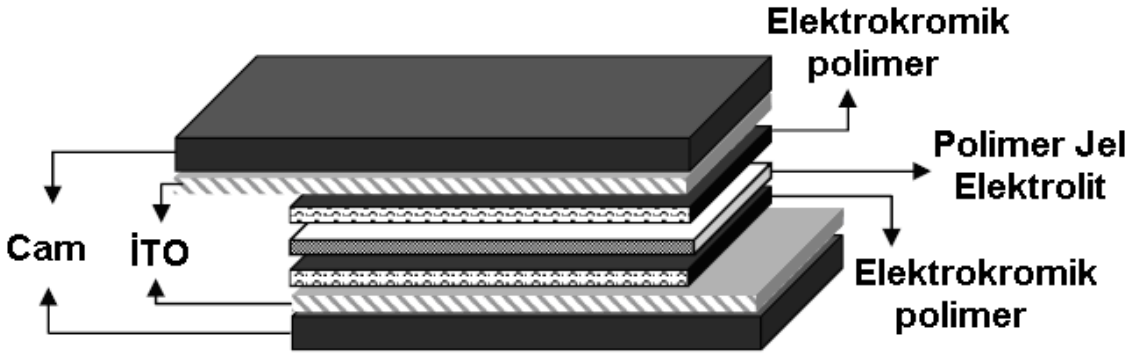
1.6. Spektroelektrokimya

Spektroelektrokimya dopingleme vasıtasıyla gerçekleşen iletken polimerlerin elektronik ve optiksel değişimlerini incelemeye yarayan bir tekniktir. Dopingleme boyunca oluşan (polaron ve bipolaron) elektronik bant boşluğu hakkında bilgi verir.

1.7. Elektrokromik Aygıtlar (ECD)

Elektrokromik göstergeler (displays); tipik olarak karşıt elektrot ile elektrokromik bir materyal, transparan katı polimer elektrolitler ve elektrokromik materyallerin ince tabakasıyla kaplanan bir elektrotun kombinasyonuyla birleştirilerek elde edilir. Karşıt elektrot yansıtıcı bir materyalle kaplandığında elektrokromik bir ayna olarak etki edecektir.

Elektrokromik aygıtlar bataryalarla çok benzerlik gösterir. Bir batarya, iyon ileten elektrolit, elektrokimyasal olarak tersinir anot materyal ve katot materyalle birlikte elektromanyetik spektrumda en az bir transparan elektrottan meydana gelir. Elektrotlardan bir tanesi yükseltgenirken diğeri dıştan uygulanan potansiyelle indirgenir. Bu olay, bir filmin nötral renginin kombinasyonu ve diğer filmin yükseltgenmiş rengi arasında anahtarlanan bir aygıtın oluşumuna neden olur. Redoks reaksiyonlarında katyon ve anyonların kaynağı olan iyon ileten elektrolit, sadece katot ve anot arasında fiziksel ayırma sağlamaz. Aynı zamanda spektrumun belirgin bölgesinde transparan görevi de olmalıdır. İyon ileten elektrolit (jel elektrolit), genellikle katılaştırıcı polimer poli(metilmetakrilat)la birlikte çözücü olarak propilen karbonatta çözünen bir inorganik tuzdur (Şekil 5).



Şekil 5. ECD' ların şematik gösterimi.

Yüksek performansa sahip elektrokromik aygıtların gereksinimleri,

(a) Yüksek elektrokromik verimin elde edilmesinde materyalin renk değişimi için enjekte edilen yüke bağlılık

(b) Kısa cevap verme zamanı

(c) İyi kararlılık

(d) Açık devre potansiyel şartları altında renk kararlılığı olarak tanımlanan optiksel bellek

(e) Optiksel karşıtlık (maksimum geçirgenlik) verimliliği

(f) Renk kararlılığı şeklinde sıralanabilir.

1.7. 1. Elektrokromik Aygıtların Karakteristikleri

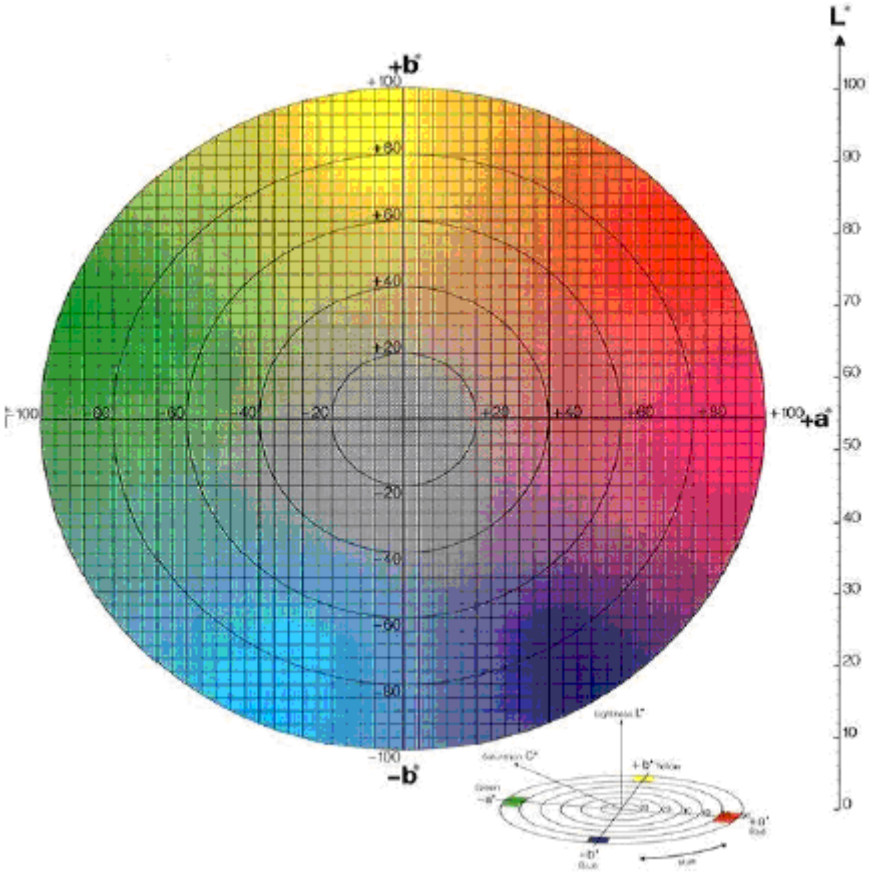
1.7. 1. 1. Elektrokromik Karşıtlık ve Anahtarlama (Switching) Hızı

Elektrokromik karşıtlık, elektrokromik bir materyalin değerlendirilmesinde en önemli faktördür. Elektrokromik materyalin en yüksek optiksel karşıtlığa sahip olduğu daha önceden belirlenmiş dalga boyunda yüzde geçirgenlik (transmitans) değişimi (%ΔT)

olarak genellikle bilinir. Anahtarlama (switching) hızı, genellikle elektrokromik bir materyalin renklenme/beyazlaşma prosesi için gerekli zaman olarak belirtilir. Elektrokromik materyallerin anahtarlama hızı ince filmin morfolojisi, film kalınlığı, uygulanan potansiyelin büyüklüğü, elektroaktif birimlere (ince filmdeki iyon difüzyonu) iyonların erişilebilirliği, elektrolitin iyonik iletkenliği gibi pek çok faktöre bağlıdır (Argun ve ark., 2004).

1.8. Kolorimetri

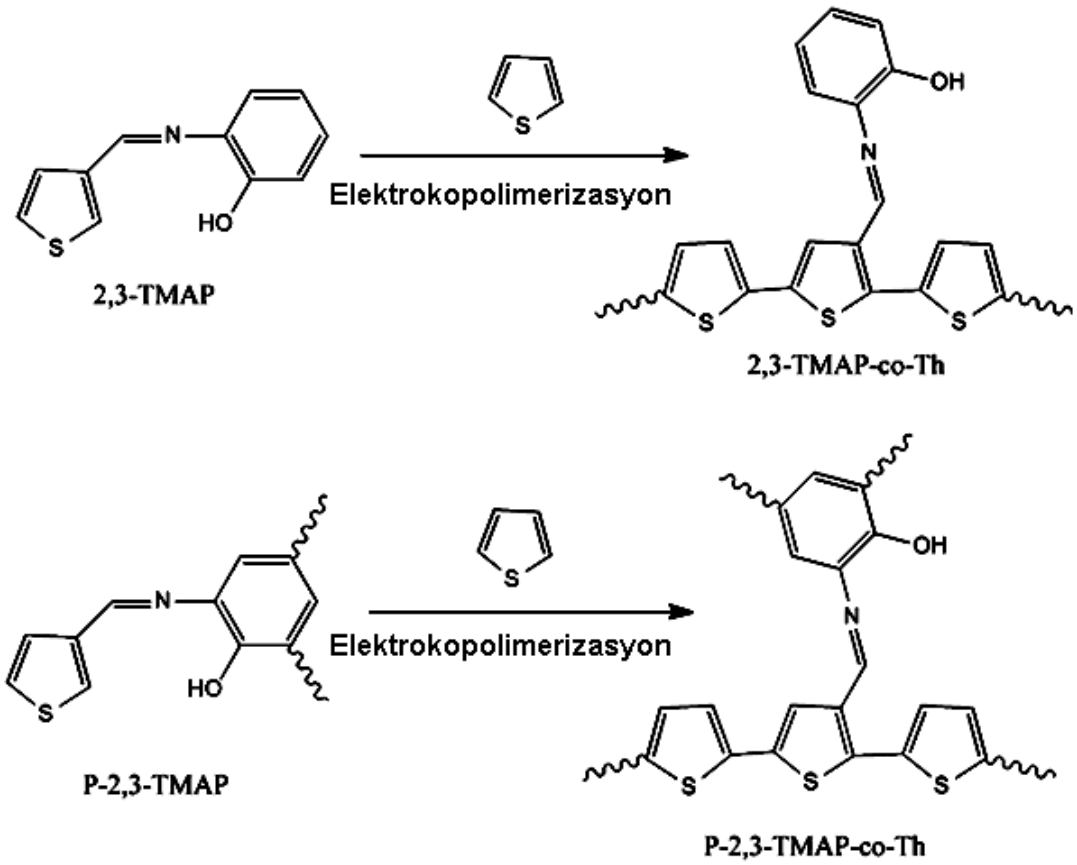
Elektrokromik materyallerin renkleri kolorimetri ölçümleriyle oldukça doğru şekilde belirlenir. Kolorimetri, rengin ölçümü olarak tanımlanır. Ayrıca, kolorimetri renk ölçümü tanımlanabilen, düzenlenebilen ve kıyaslanabilen renkli objelere imkân sunar. CIE sitemi tanımlanan renkler için sayısal bir yelpaze olarak çalışır (Şekil 6). Uluslararası Aydınlanma Komisyonu (Commission Internationale de l'Eclairage) tarafından kurulan 1976 CIE kolorimetri sistemi elektrokromik göstergelerin renginin objektif tanımı için kullanılır. CIELAB sisteminde sırasıyla yer alan terimler şu şekilde sıralanabilir: *L*; parlaklık, *a*; renk ayrıntısı, baskın dalga boyu veya kromatik renk, *b*; doygunluk, renksel parlaklık, koyuluk veya saflık vs. (Thompson ve ark., 2000).



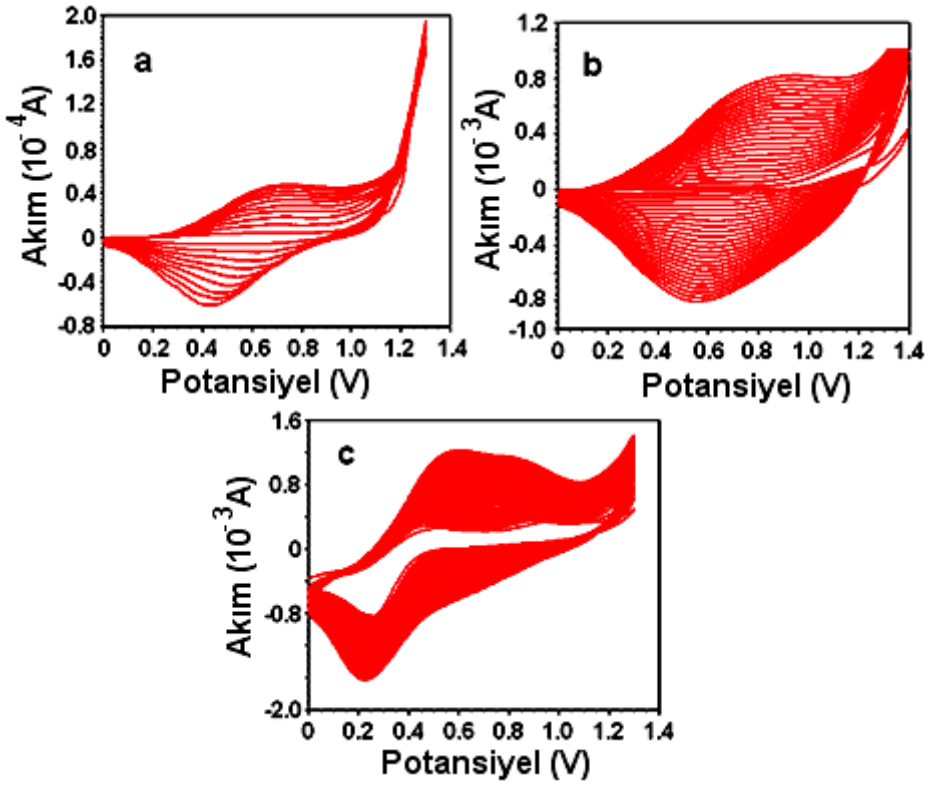
Şekil 6. CIELAB renk alanı.

BÖLÜM 2
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

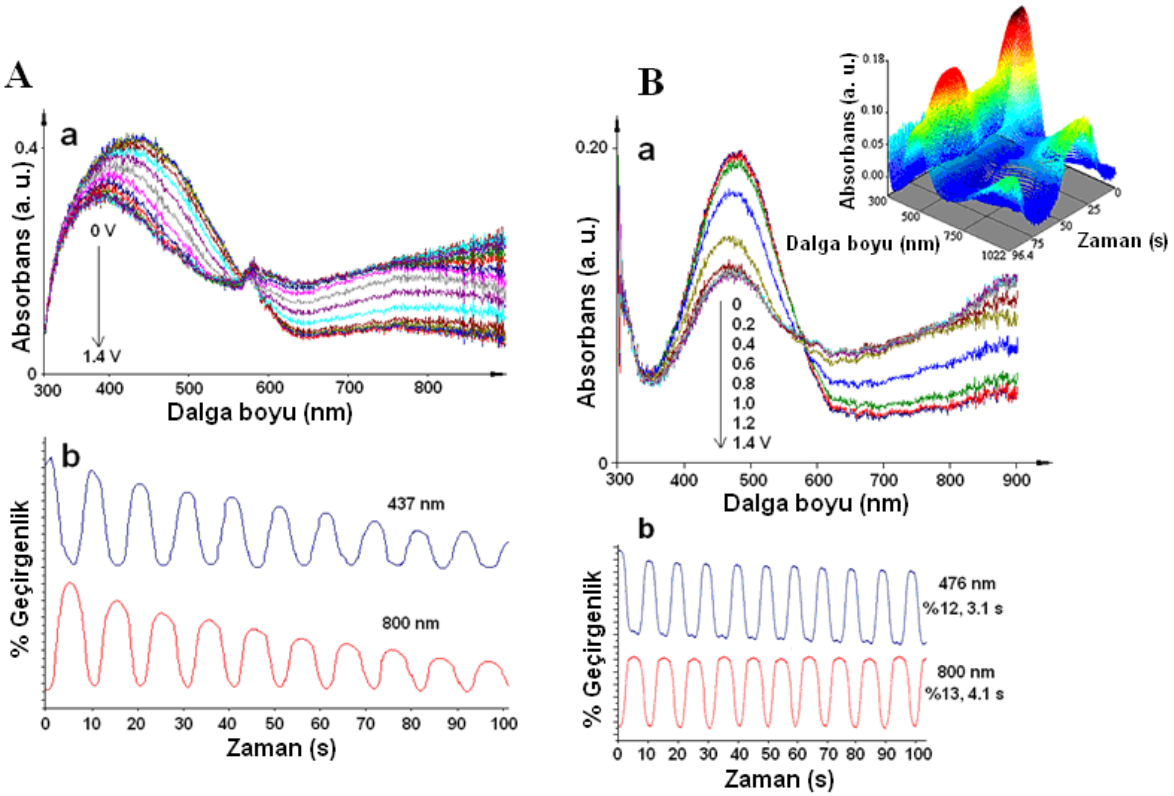
Kaya ve çalışma grubu tarafından elektrokromik materyaller üzerine yapılan çalışmada, iki yeni kopolimer tiyofen varlığında sentezlenmiştir. Çalışmada, 2-[3-tienilmetilen]aminofenol (2,3-TMAP) Schiff bazı olarak sentezlenerek bu monomerin sulu bazik ortamda oksidatif polimeri olan poli-2-[3-tienilmetilen]aminofenol (P-2,3-TMAP) sentezlenmiştir. Bileşiklerin elektrokopolimerizasyon reaksiyonları destek elektrolit olarak $LiClO_4$ kullanılmak suretiyle asetonitril (AN)/bortriflor dietileterat ($BF_3.OEt_2$) (9:1) çözücü-katalizör karışımında gerçekleştirilmiştir. Elektropolimerizasyon sonucunda İTO yüzeyine kaplanarak elde edilen elektrokromik filmlerin spektroelektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Schiff bazı sübstitüentli fenol/oligofenol türevli yeni elektrokromik materyallerin düşük potansiyellerde kırmızı renkli ve yüksek potansiyellerde ise mavi renkli olduğu belirlenmiştir (Kaya ve ark., 2011). Çalışmayla ilgili sentez şeması ve elde edilen sonuçlar Şekil 7, 8 ve 9' da sırasıyla gösterildi.



Şekil 7. 2,3-TMAP ve P-2,3-TMAP' ın tiyofen (Th) varlığında elektropolimerizasyon reaksiyon şeması.

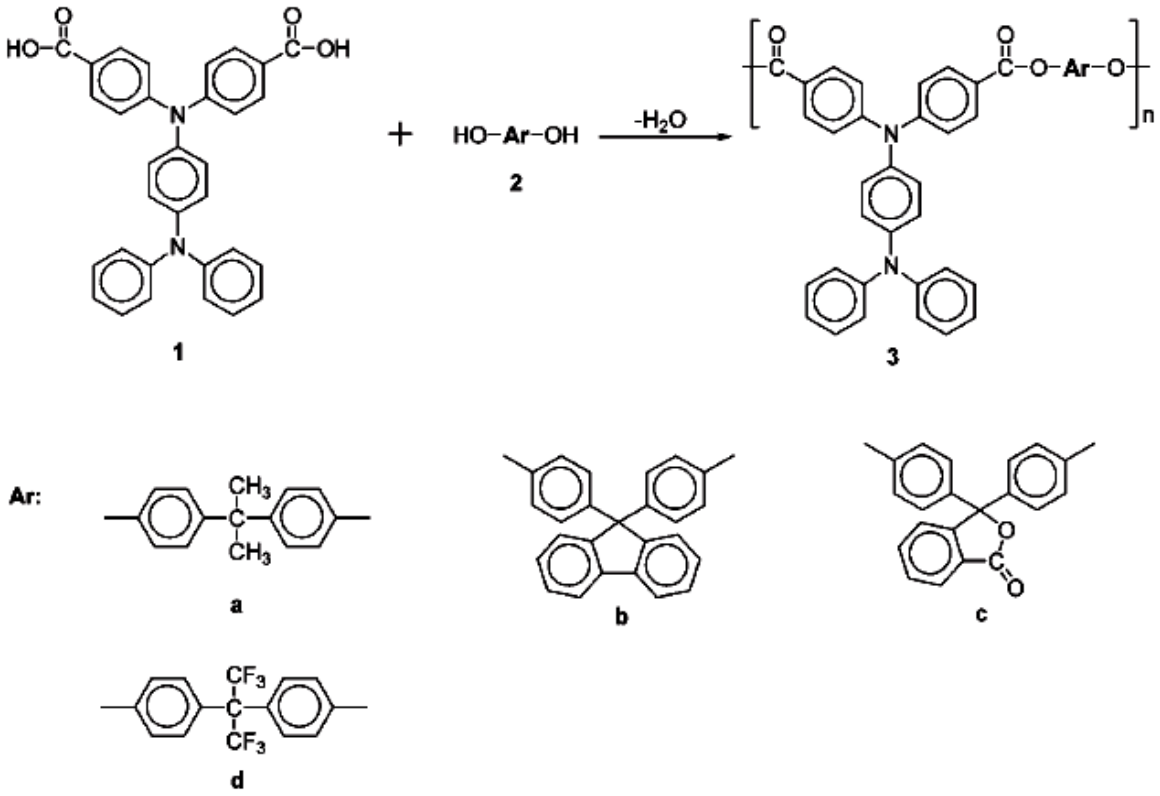


Şekil 8. (a) Politiyofen, (b) 2,3-TMAP-co-Th ve (c) P-2,3-TMAP-co-Th' ın döngüsel voltamogramları (Tarama hızı: 0,2 V/s, döngü sayısı: (a) için 9, (b) için 24 ve (c) için 50).

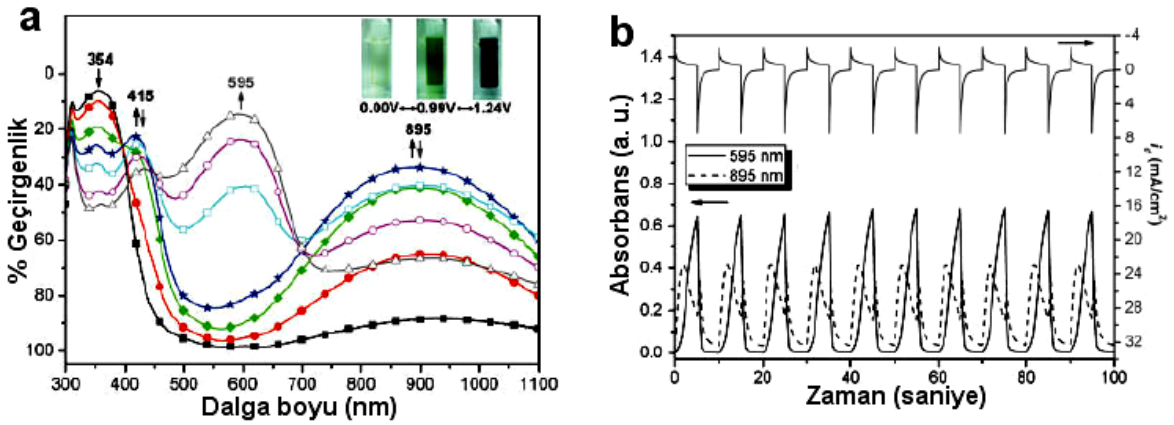


Şekil 9. (A) (a) 2,3-TMAP-co-Th' in 0,1 M $LiClO_4$/AN içindeki optoelektrokimyasal spektrumu ve (b) elektrokromik anahtarlama. (B) (a) P-2,3-TMAP-co-Th' in 0,1 M $LiClO_4$/AN içindeki optoelektrokimyasal spektrumu (Şekil içindeki: 0 ve 1,4 V aralığında uygulanan potansiyellerde P-2,3-TMAP-co-Th' in 3D optoelektrokimyasal spektrumu) ve (b) elektrokromik anahtarlama.

Liou ve çalışma grubu tarafından elektrokromik polimerler üzerine yapılan bir çalışmada, ana zincirinde trifenil amin birimleri içeren aromatik poliarilatlar sentezlenmiştir. Çeşitli fonksiyonel gruplar içeren bu polimerlerin ısısal özelliklerinin yanı sıra, fotolüminesans spektrumları alınmış ve elektrokromik özellikleri incelenmiştir. Çalışmayla ilgili polimerlerin kimyasal yapısı ve elde edilen elektrokromik spektrumlar Şekil 10 ve 11' de sırasıyla verildi (Liou ve ark., 2007).

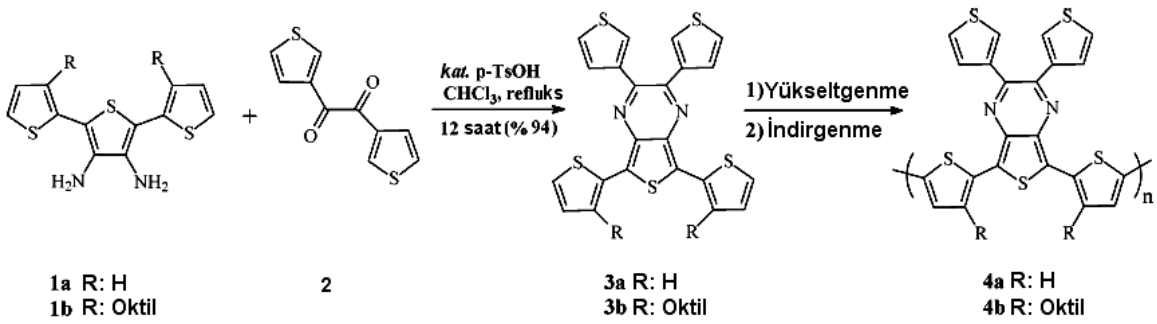


Şekil 10. Poliarilatların sentezi.

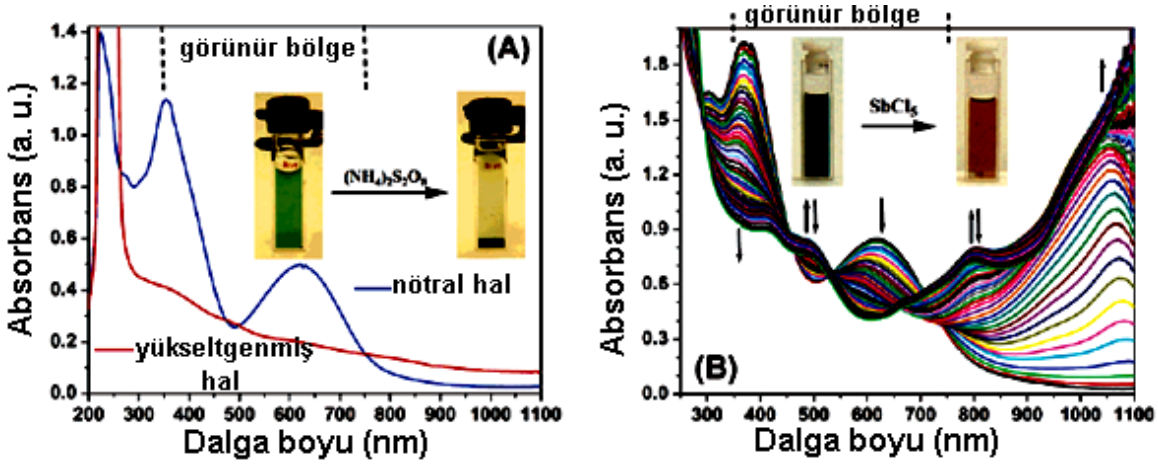


Şekil 11. (a) 3b ince film poliarilatının elektrokromik davranışı, (b) 3b filminin uygulanan potansiyel absorptometrisi.

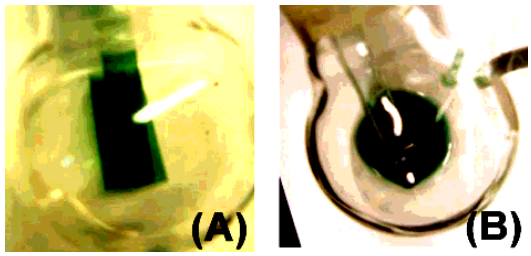
Sönmez ve grubu elektrokromik malzemeler üzerine yaptıkları bir çalışmada nötral ortamda çözünebilen yeşil renkli iletken bir polimeri elektrokimyasal ve kimyasal olarak sentezlemişlerdir. Elde ettikleri elektrokromik polimerin çözünürlüğünün olması, sahip olduğu alkil gruplarından dolayıdır. Yapılan spektroelektrokimyasal denemeler sonucunda, yeni optiksel özelliklere sahip polimerler sentezlenmiştir. Ayrıca, sentezlenen polimerlerin kimyasal yapısı Şekil 12' de verildi (Sönmez ve ark., 2005). Elde edilen sonuçlar Şekil 13 ve 14' te gösterildi.



Şekil 12. Sentez şeması.



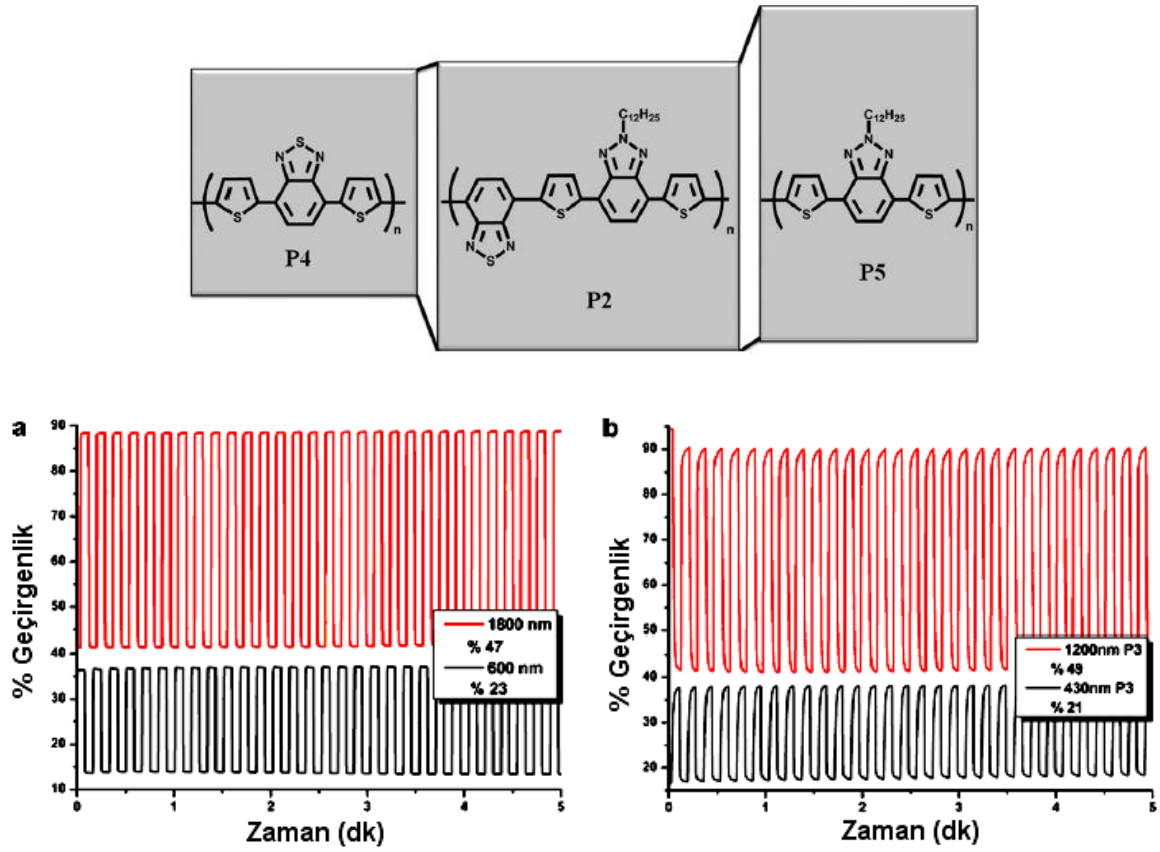
Şekil 13. (A) Kimyasal olarak hazırlanan **4b**' nin THF' deki nötral ve yükseltgenme halindeki absorpsiyon spektrumu, (B) Polimer **4b**' nin dikolorometan çözeltisi içerisindeki spektrumu.



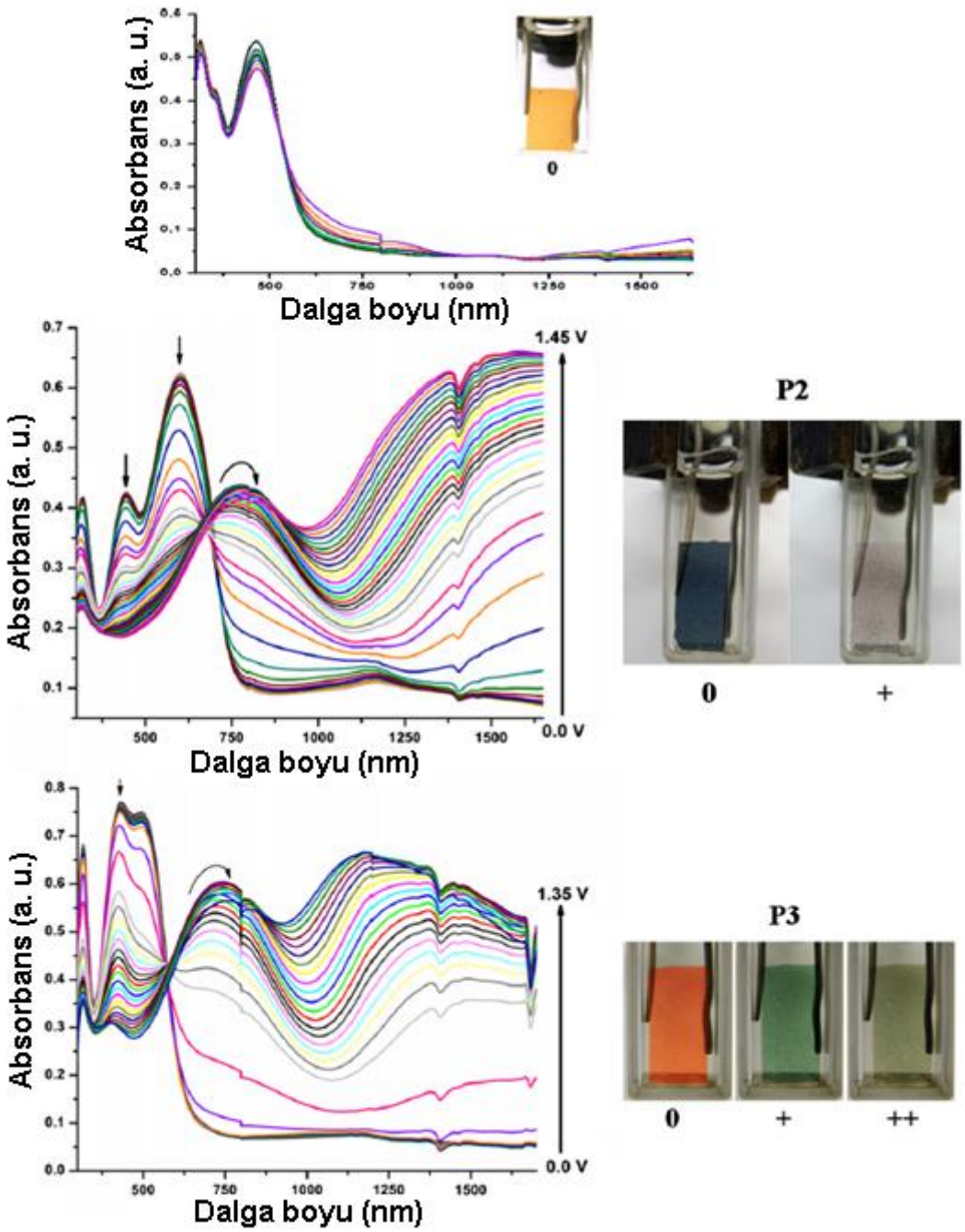
Şekil 14. (A) İTO yüzeyine kaplı polimer **4b**, (B) d_2-tetrakloroetan içinde çözünmüş polimer **4b**.

Karakus ve çalışma arkadaşları tarafından 2-dodesil benzotriazol ve benzotiyadiazol birimleri içeren polimerler Suzuki polikondenzasyon reaksiyonuyla sentezlenmiştir. Elektronik ve optiksel ölçümler sonucunda, polimerlerin işlenebilir mavi elektrokromik malzemeler olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Aynı zamanda, polimer filmlerin uygulanan potansiyellerde oldukça kararlı olduğu yapılan elektrokromik anahtarlama denemelerinden belirlenmiştir (Şekil 15, 16). Polimerlerin HOMO ve LUMO değerleri,

bant boşlukları ve polimerlerin kinetik davranışı detaylı olarak incelenerek çalışmada rapor edilmiştir (Karakus ve ark., 2012).



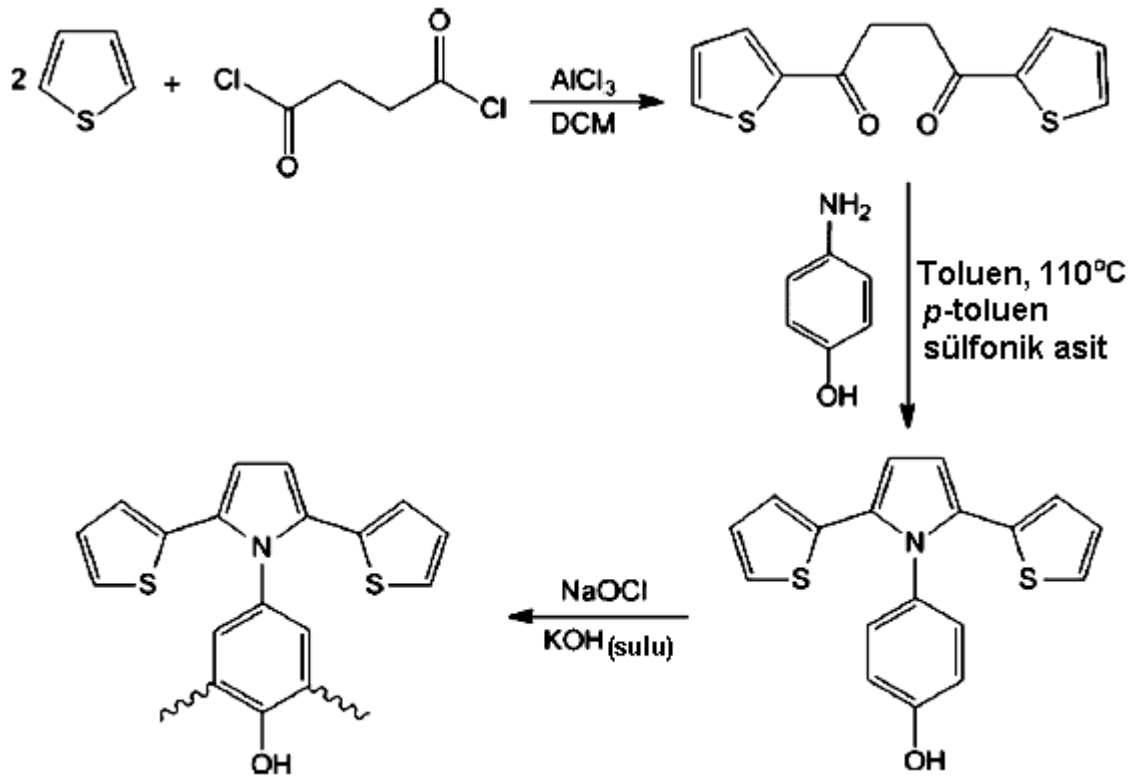
Şekil 15. Sentezlenen polimerlerden bazılarının yapısı ve elektrokromik anahtarlama ölçümleri.



Şekil 16. Sentezlenen polimerlerin farklı değerler aralığında uygulanan potansiyellerdeki elektronik absorpsiyon spektrumları.

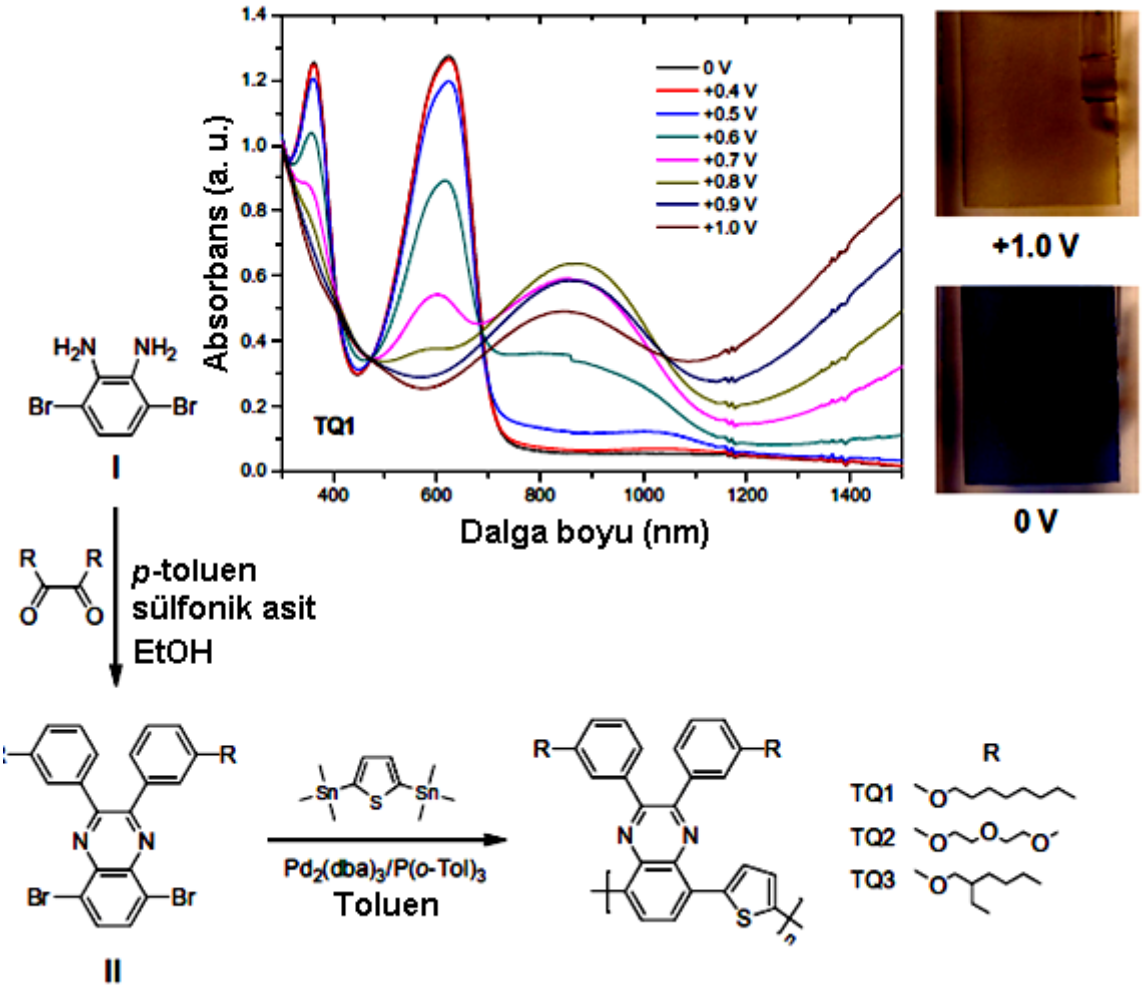
Kaya ve Aydın tarafından 2012 yılında yayınlanan bir makalede, 4-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)fenol (4-DTPP) bileşiğinin monomer olarak sentezlendiği rapor edilmiştir. Sentezlenen bu monomerin, elektrokimyasal olarak homopolimeri, tiyofen (Th) ve 3,4-etilendioksitiyofenle (EDOT) kopolimerleri 0,1 M $LiClO_4$/AN elektrolit çözeltisi içerisinde elde edilmiştir. Monomer bileşiğinin polimeri, oksidant olarak NaOCl kullanılarak oksidatif metotla sentezlenmiştir. Homopolimer ve kopolimerlerin yapılarında bulunan

hidroksil (-OH) gruplarından dolayı elektropolimerizasyon ortamında çözündüğünden dolayı spektroelektrokimyasal ölçümleri gerçekleştirilememiştir. Çalışmayla ilgili sentezlenen bileşikler Şekil 17' de gösterildi (Kaya ve Aydın, 2012).



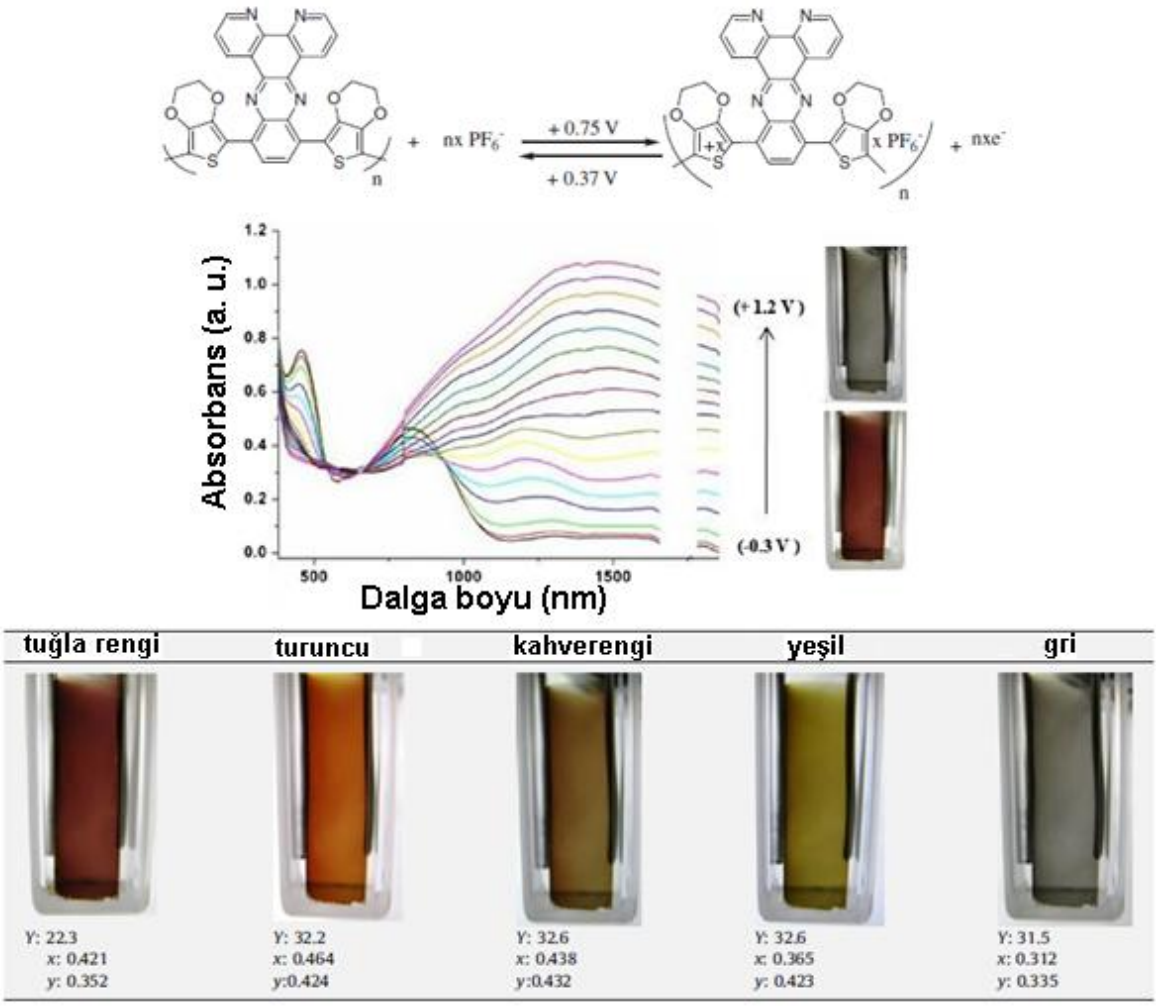
Şekil 17. Bileşiklerin kimyasal yapıları.

Hellström ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada poli[2,3-bis-(3-oktiloksifenil)kuinoksalin-5,8-diilalt-tiyofen-2,5-diil] (TQ1) olarak adlandırılan polimerin elektrokromik performansı ölçülmüştür. Buna göre, polimerin yükseltgenme haline geçerken maviden sarımsı kahverengine döndüğü yapılan ölçümler sonucunda gözlenmiştir. Ayrıca, bu polimerik yapı farklı modifikasyonlara uğratılarak iki yeni polimer sentezlenmiştir (Hellström ve ark., 2011). Çalışmayla ilgili yapılan sentezler ve spektral değişim Şekil 18' de verildi.



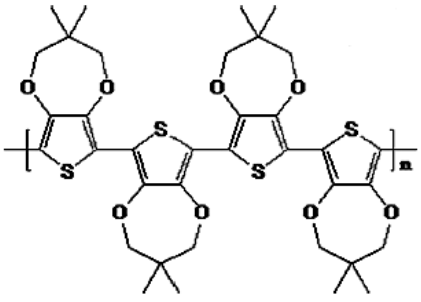
Şekil 18. Sentez reaksiyonları ve TQ1' e ait absorpsiyon spektrumu.

Tarkuç ve çalışma grubunun 2010 yılında gerçekleştirdiği bir çalışmada, kuinoksalin ve EDOT birimleri içeren yeni bir monomer sentezlenmiştir. Bu monomer kullanılarak hazırlanan elektrokromik polimerlerin optoelektronik ve redoks özellikleri incelenmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda, sentezlenen polimerin multi-kromik (çok renkli) özelliğe sahip olduğu görülmüştür (Tarkuç ve ark., 2010). Çalışmaya ait sentez aşaması ve spektrumlar Şekil 19' da verildi.

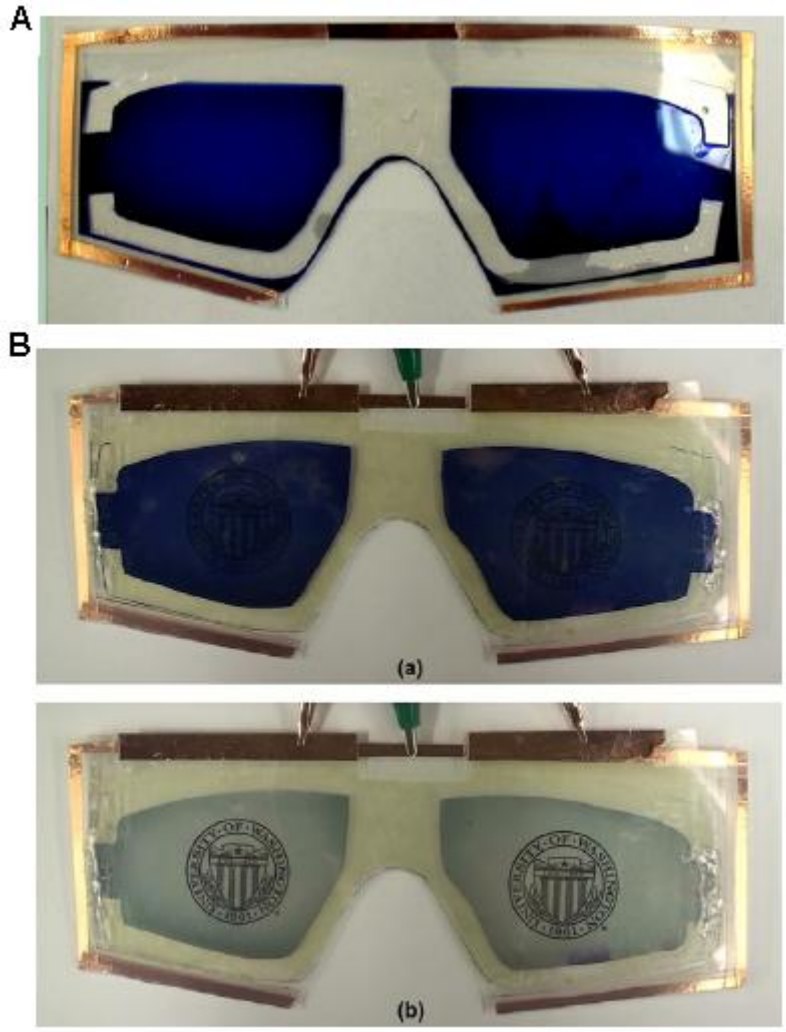


Şekil 19. Sentez aşaması ve elektrokromik uygulamalar için yapılan potansiyel ölçümleri.

Ma ve çalışma arkadaşları, plastik bir plaka üzerindeki nanoyapılı poli(3,4-(2,2-dimetilpropilendioksi)tiyofen)in elektrokromik kinetik çalışmasını gerçekleştirmiştir. Buna göre, İTO kaplı polietilen tereftalat (PET) plakası üzerine elektrokromik polimer olan poli(3,4-(2,2-dimetilpropilendioksi)tiyofen)i elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir (Şekil 20, 21). Elde edilen polimerlerin yüzey morfolojik özellikleri araştırılmıştır (Ma ve ark., 2011).

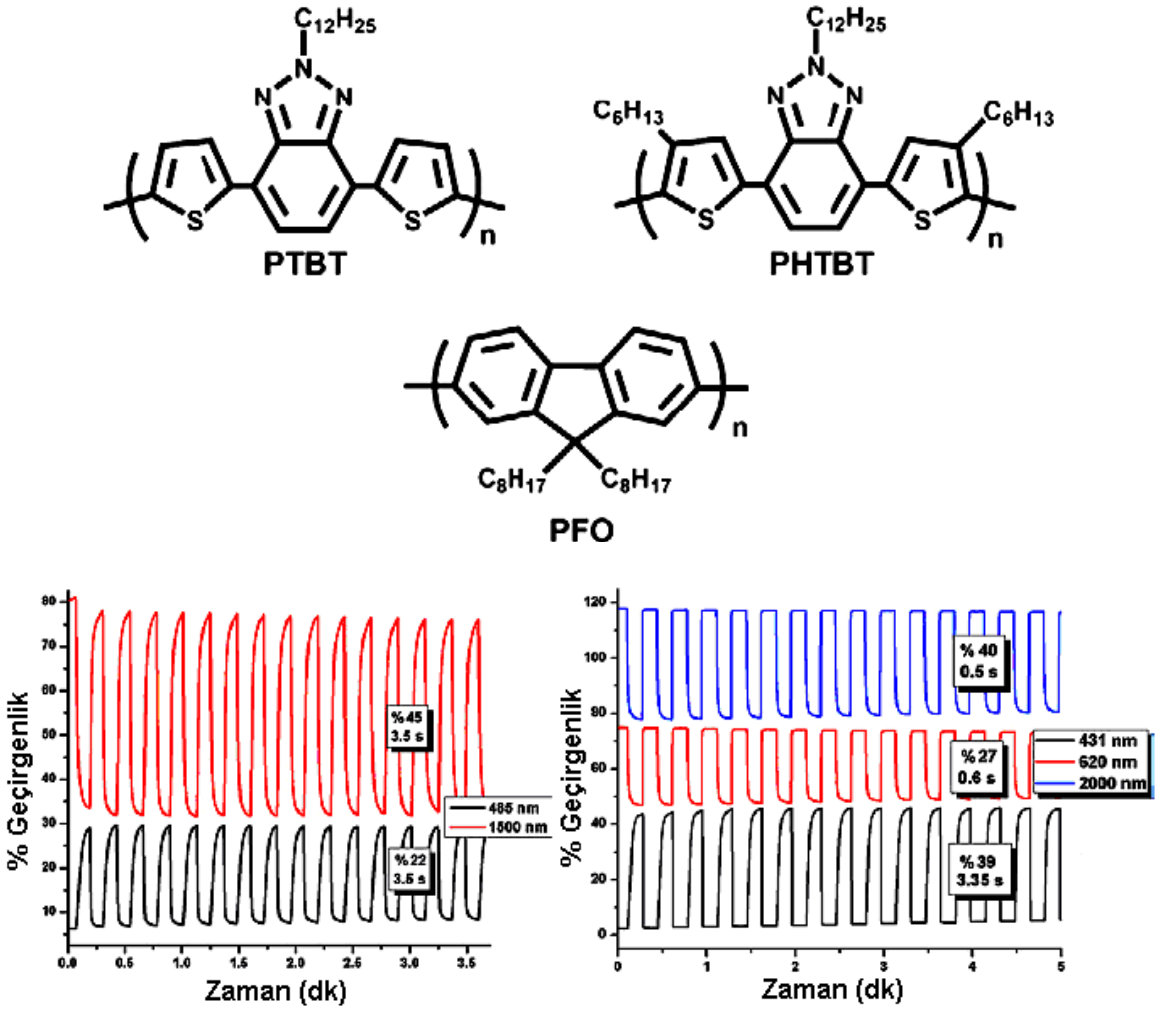


Şekil 20. Poli(3,4-(2,2-dimetilpropilendioksi)tiyofen)in yapısı.

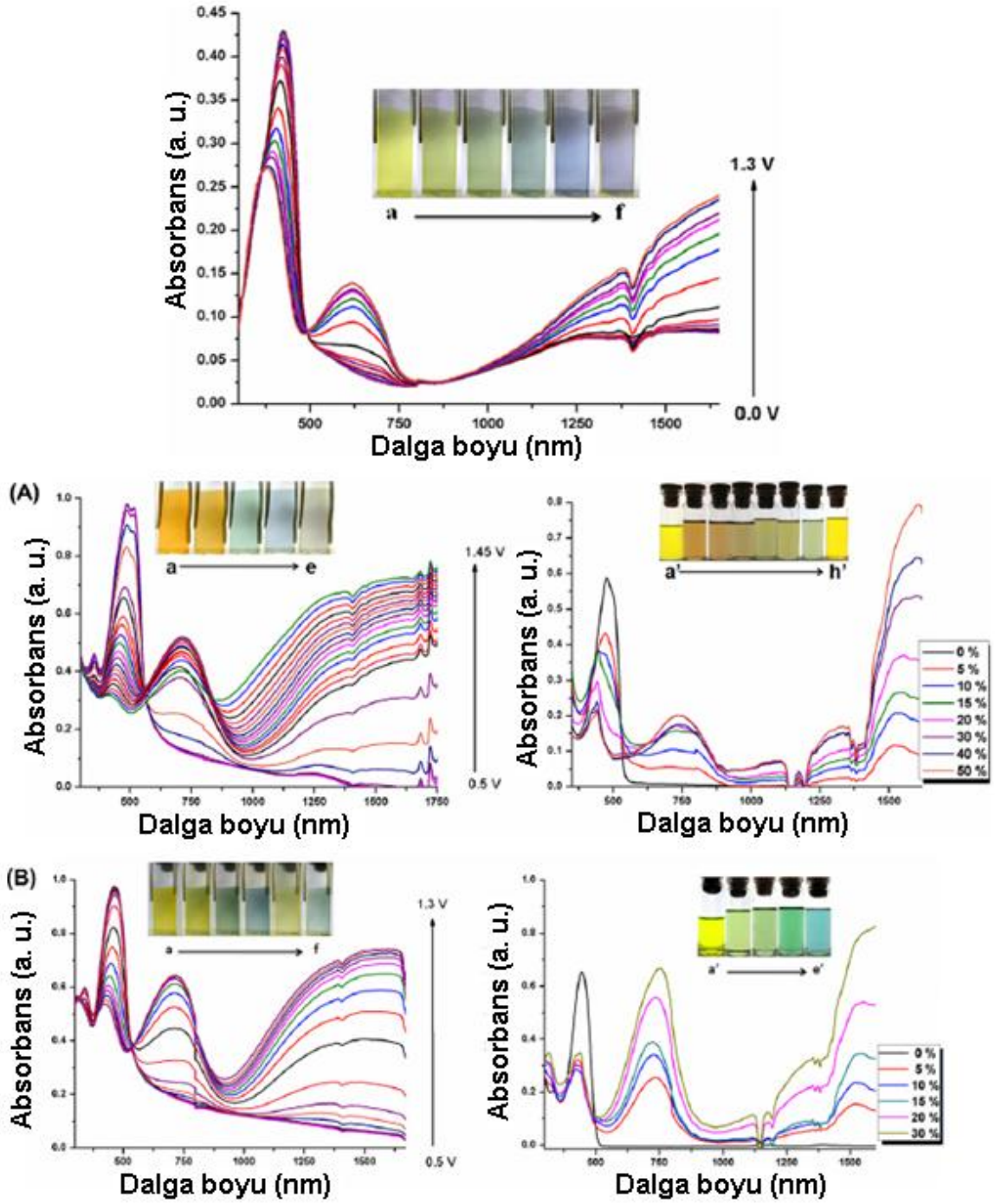


Şekil 21. (A) İTO kaplı PET plakası üzerindeki poli(3,4-(2,2-dimetilpropilendioksi)tiyofen) filmi, (B) (a) renkli ve (b) şeffâf hallerdeki gözlük koruyucuları.

Kaya ve çalışma grubu tarafından elektrokromik polimerler üzerine yapılan bir çalışmada, 2-dodesil benzotriazol ve 9,9-dioktilfloren içeren yeni polimerler Suzuki polikondenzasyon reaksiyonuyla sentezlenmiş ve polimerlerin elektronik ve optiksel özellikleri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, polimerlerin multi-kromik olduğu belirlenmiştir (Kaya ve ark., 2011). Çalışmayla ilgili polimerlerin kimyasal yapısı, elektrokromik anahtarlama ölçümleri ve absorpsiyon spektrumları Şekil 22 ve 23' te verildi.

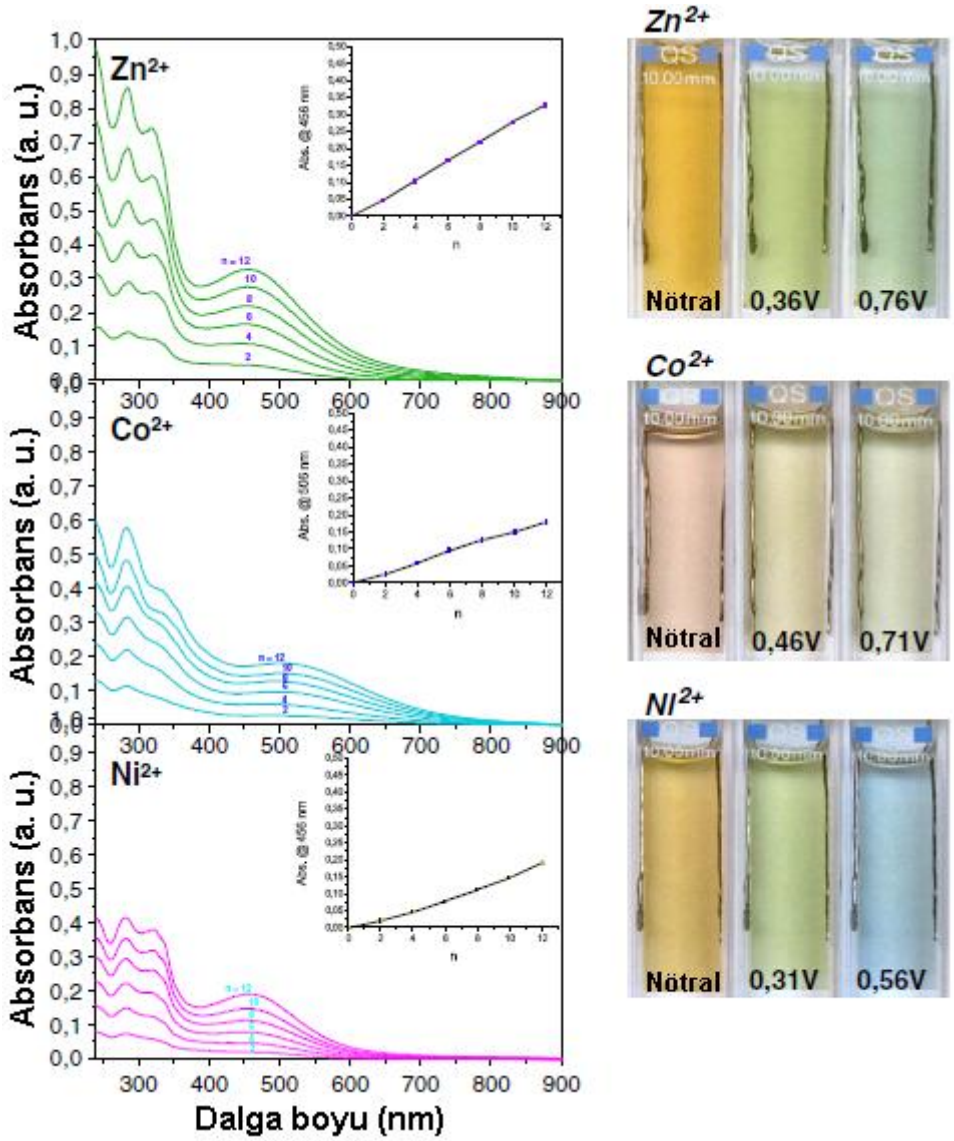


Şekil 22. Polimerlerin kimyasal yapısı ve maksimum geçirgenlik ölçümleri.



Şekil 23. Toluen çözücüsü içerisindeki polimer filmlerin trifoloroasetik asit miktarına bağlı olarak renklerindeki ve absorbans spektrumlarındaki değişimler, potansiyele bağlı olarak renk değişimleri ve absorbans spektrumlarındaki değişimler.

Tieke (2011)'nin yaptığı bir çalışma, bileşikler arasında koordineli etkileşimler vasıtasıyla tabakalı olarak elektrokromik bir polimer filmle ilgilidir. Buna göre, aşamalı olarak sentezlenen bileşiklere farklı metaller bağlanarak bu metallerin polimer filminin hangi renge sahip olduğu hakkında yapılan potansiyel uygulamalar sonucunda belirlenmiştir (Şekil 24) (Tieke, 2011).

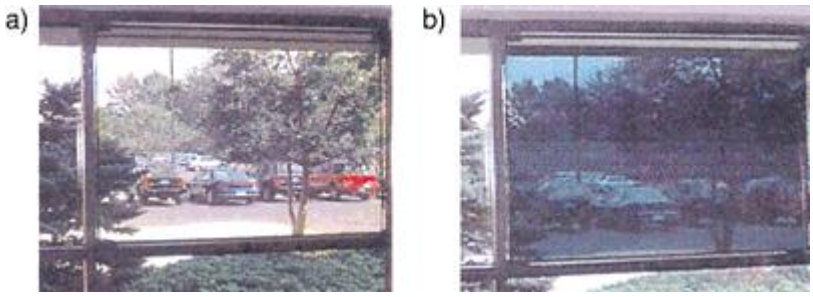


Şekil 24. Sentezlenen polimerlerin Zn, Co ve Ni ile komplekslerinin potansiyele bağlı olarak gösterdikleri renk ve spektral değişimleri.

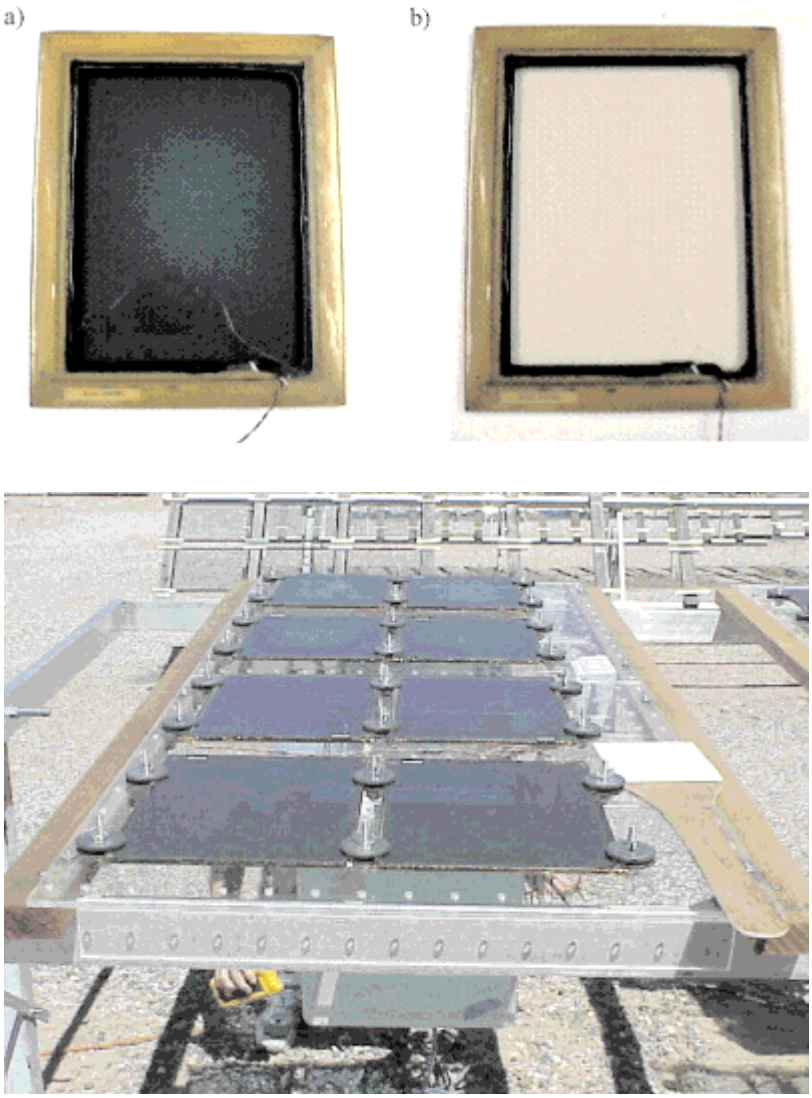
Mortimer ve çalışma grubunun elektrokromik organik ve polimerik materyallerin temel sınıfı hakkında hazırladıkları çalışmada önemli bilgileri literatüre kazandırmışlardır. Çalışmada geçiş metali koordinasyon komplekslerine dayalı örnek bileşiklerin tanımlanması ve iletken polimerlerle ilgili elde edilen bulgular sunulmuştur. Ayrıca, elektrokromik göstergelerde (display) bazı organik ve polimerik elektrokromik materyallere ait uygulama örnekleri verilmiştir (Mortimer ve ark., 2006).

Rosseinsky ve Mortimer tarafından hazırlanan bir derlemede, elektrokromik materyallerin akademik ve endüstri çevresinde ilgi çeken spektroelektrokimyasal özelliklerinden ve ticari uygulamalarından bahsedilmiştir. Hem proto-tipi hem de ticari elektrokromik cihazların kullanımlarının çeşitli örneklerini araba camları, bina camları,

yazıcı göstergeler ve donan yiyeceği görüntüleme şeklinde vermişlerdir. Gentex denilen firma tarafından başarılı şekilde hazırlanan elektrokromik malzemeler Şekil 25 ve 26' da verildi.



Şekil 25. Gentex cam (a) açık, (b) kapalı (karartılmış).



Şekil 26. (a) açık, (b) kapalı olarak gösterilen ve Florida' da test edilen Gentex camları.

Padilla ve Otero' nun elektrokromik iletken polimerlerle ilgili bir çalışmasında, elektrokromik bir materyal olan PEDOT' un optiksel karakterizasyonu görünür bölge aralığında yükseltgenme yük yoğunluğunun (maksimum ve minimum absorbans durumları arasındaki renk değişimi için harcanan yük) bir fonksiyonu olarak elde edilmiştir (Şekil 27). İzledikleri deneysel prosedür oldukça kolay ve materyalin gerçekleştirilebilir maksimum geçirgenliği gibi ulaştıkları sonuçlar sadece ince bir film üzerinden elde edilmiştir. Elektrokromik materyalin farklı filmleri beklenen değerlerin geçerliliğini kontrol etmek için test edilmiştir (Padilla ve Otero, 2008).



Şekil 27. Bukalemun resimli PEDOT kaplı filmin renk değişimleri (soldaki yükseltgenmiş hal, sağdaki mavi rengi yoğun olarak absorbe etmiş hal (nötral hal)).

BÖLÜM 3
MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kimyasal Maddeler

Karbazol (Alfa Aesar), 1,5-dibrom pentan (Alfa Aesar), 1,8-dibrom oktan (Alfa Aesar), 1,10-dibrom dekan (Alfa Aesar), 1,12-dibrom dodekan (Alfa Aesar), 2,5-dibrom tiyofen (Alfa Aesar), 1-klor-2-(2-klor etoksi)etan (Alfa Aesar), 1,2-bis(2-klor etoksi)etan (Alfa Aesar), 1-klor-2-(2-(2-(2-klor etoksi)etoksi)etoksi)etan (Alfa Aesar), 9,10-dibrom antrasen (Alfa Aesar), 1,4-bis(brom metil)benzen (Sigma Aldrich), 1,4-diiyot benzen (Sigma Aldrich), tetrakis (trifenilfosfin) paladyum (0) (Sigma Aldrich), 3-tiyofen boronik asit (Acros), K_2CO_3 (Merck), CuI (Acros), 18-crown-6 (Acros), Aliquat 336 (Alfa Aesar), toluen (Merck), metanol (Sigma Aldrich), N,N'-dimetil asetamit (DMA) (Merck), *n*-hekzan (Merck), kloroform ($CHCl_3$) (Merck), SiO_2 (Merck), diklorometan (DCM) (Merck), N-brom süksinimit (NBS) (Alfa Aesar).

NBS, karbazol, SiO_2 reaktifleriyle birlikte çözücü olarak DCM kullanılarak 3,6-dibrom karbazol' ün sentezi gerçekleştirildi (Hameurlaine ve ark., 2004).

3,6-dibrom karbazol, alkil, eterik ve aromatik dihalojenürlü bileşikler, CuI, K_2CO_3 ve 18-crown-6 çıkış bileşiklerinin sentezinde kullanılan reaktiflerdir. Ayrıca sentezde çözücü olarak N,N'-dimetil asetamit (DMA) kullanıldı. *n*-hekzan ve kloroform ($CHCl_3$) birebir çözücü karışımı sentezlenen bileşiği saflaştırmak için kullanıldı. 3. aşama sentez için çıkış bileşiği, tetrakis (trifenilfosfin) paladyum (0) [$Pd(PPh_3)_4$], 3-tiyofen boronik asit, K_2CO_3, Aliquat 336 ve çözücü olarak toluen kullanıldı. 3. aşamada elde edilen ürünler metanol kullanılarak çöktürüldü.

3.1.2. Yapısal Karakterizasyon

ATR örnekleme aksesuarlı Perkin Elmer FT-IR Spectrum-One model spektrofotometre, sentezlenen çıkış ve monomer bileşiklerinin yapılarının tayin edilmesinde kullanıldı. 400 MHz (^{1}H-NMR) ve 100.6 MHz (^{13}C-NMR) aralığında çalışan Bruker AC FT-NMR spektrometre cihazından alınan sonuçlar doğrultusunda bileşiklerin yapıları aydınlatıldı. Dötero DMSO içinde çözünmeyen kopolimerlerin yapılarını aydınlatmak amacıyla PHI 5000 XPS model cihaz ve Al monokromik Anode modu kullanılarak XPS ölçümleri gerçekleştirildi. CHI 660 C Electrochemical Analyzer cihazı, monomer bileşiklerinin homopolimer ve kopolimerlerinin sentezinde potansiyel kaynağı olarak kullanıldı. Analytikjena Specord S600 model tek ışın yollu spektrofotometre

elektrokromik ölçümler için kullanıldı. Sentezlenen bileşiklerin iletkenlik ölçümleri Keithley 2400 Electrometer cihazı kullanılarak yapıldı. Çıkış bileşikleri, monomer ve polimerlerin ısısal analizleri Diamond System Perkin Elmer cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. Floresans spektrumları Shimadzu RF-5301PC spektroflorofotometre cihazı kullanılarak kaydedildi. Elektrokimyasal olarak sentezlenen homopolimer ve kopolimer filmlerinin yüzey morfolojisi hakkında bilgi almak amacıyla JSM-7001F markalı taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak filmlerin farklı boyutlardaki ölçümleri alındı.

Kurutma işlemlerinde cam malzemeler ve kimyasal maddelerin kurutulması için Memmert marka etüv, karıştırma ve ısıtma işlemleri için VELP ve IKA marka manyetik karıştırıcılı ısıtıcılar, tartımlar için "AND GF600" markalı elektronik terazi, deney düzenekleri ve cam malzemeler deneysel işlemlerin gerçekleştirilmesi için kullanıldı.

3.2. Yöntem

Hedeflenen ürünleri sentezlemek için üç aşamalı sentez prosedürü uygulandı. Bu aşamaların ilki, 3,6-dibrom karbazol' ün sentezi ve ikinci aşama, 3,6-dibrom karbazol' ün dihalojenür bileşiğiyle ara ürün eldesi, üçüncü aşama ise, ikinci aşamada elde edilen ara ürünün 3-tiyofen boronik asitle reaksiyonundan elde edilecek olan hedef ürünün sentez aşamasıdır. Bu sentez aşamaları aşağıda üç bölüm halinde verildi.

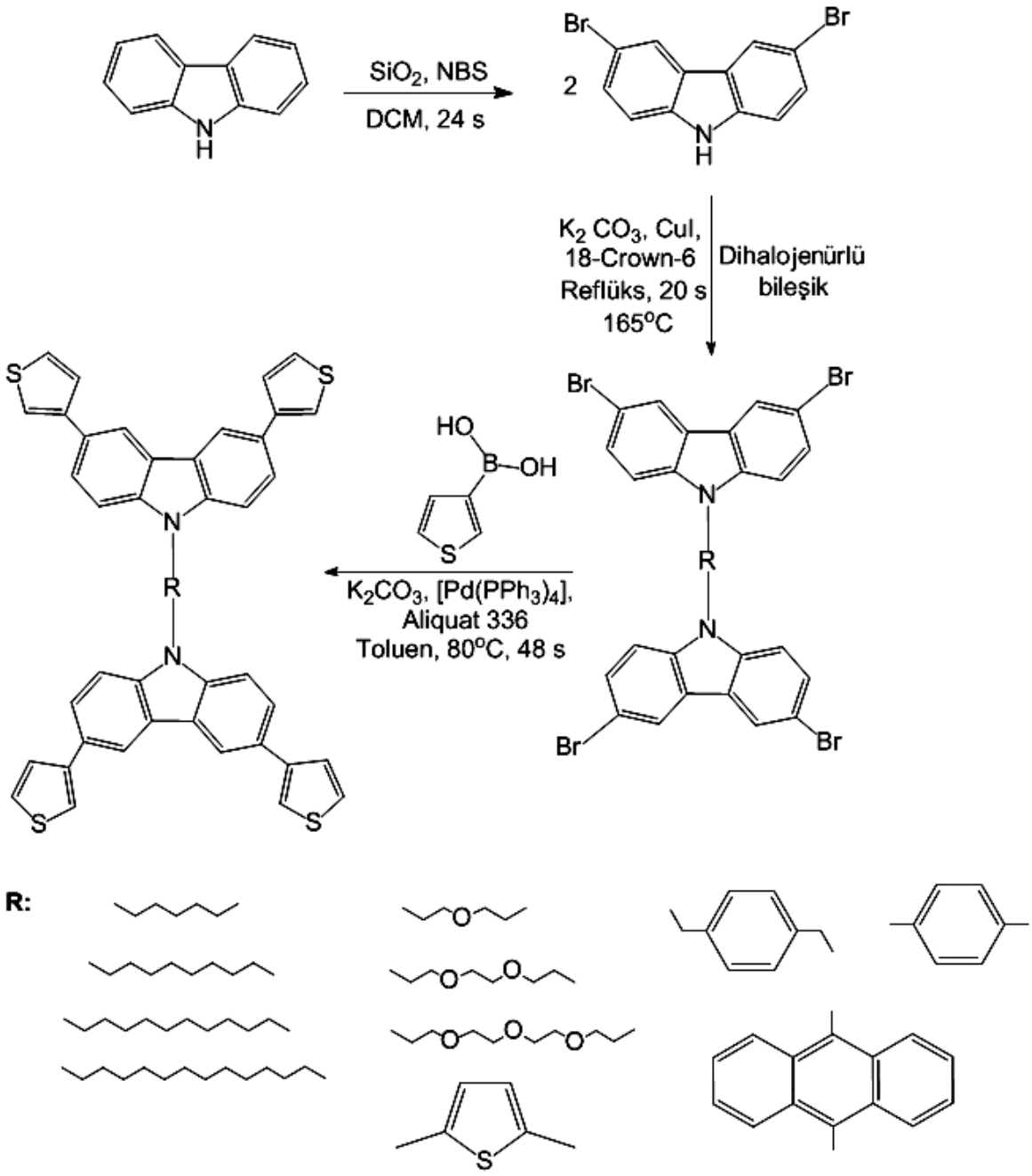
3.2.1. 3,6-dibrom karbazol' ün Sentezi

20 gram silika içeren 50 mL diklorometanda 0,835 g (5 mmol) karbazol çözüldü. 1,78 g (10 mmol) NBS içeren 75 mL diklorometan çözeltisi damla damla karışıma ilave edildi. Reaksiyon karşımı 24 saat ışıksız bir ortamda oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon 24 saatin sonunda sonlandırıldı ve silika süzülerek ortamdan ayrıldı. Süzgeç kâğıdındaki silika (3x30 mL) dikolorometan ile yıkandı. Elde edilen süzüntü 150 mL saf suyla yıkanarak organik faz kurutucuyla ($CaCl_2$) kurutuldu ve çözücü döner buharlaştırıcıyla uzaklaştırıldı. Geriye kalan katı madde diklorometan-*n*-hekzan karışımından kristallendirildi (Hameurlaine ve ark., 2004). Sentez aşamasında silisyum dioksit, etkili ve tekrar kullanılabilir bir katalizör olduğu için kullanıldı (Verim: %75).

3.2.2. Çıkış Bileşiklerinin Genel Sentezi (1. Aşama)

Çıkış bileşiklerinin sentezi için 250 mL' lik iki boyunlu bir balona 0,4875 g (1,5 mmol) 3,6-dibrom karbazol, 0,207 g (1,5 mmol) K_2CO_3, 0,0071 g (0,0375 mmol) CuI ve 0,0033 g (0,0125 mmol) 18-Crown-6 tartıldı ve 5 mL N,N'dimetilasetamit (DMA)

karışıma ilave edildi. Reaksiyon geri soğutucu altında ve argon atmosferinde başlatıldı. Reaksiyon sıcaklığı 165°C olacak şekilde termometre yardımıyla sürekli olarak kontrol edilerek sabitlendi ve karışım 2 saat boyunca sabit sıcaklıkta manyetik karıştırıcıyla karıştırıldı. 2 saat sonra, dihalojen bileşiğinin (0,75 mmol) 10 mL DMA içindeki çözeltisi sıcak olarak ve yavaş yavaş karışıma eklendi. Reaksiyon karışımı 20 saat sonunda sonlandırılarak oda sıcaklığına soğutuldu. Karışım 200 mL saf su içine döküldü ve manyetik karıştırıcı ile sürekli karıştırılarak çöktürme işlemi gerçekleştirildi. Santrifüjlenerek katı olarak elde edilen çıkış bileşiği, *n*-hekzan-kloroform (1:1, v/v) çözücü karışımından yıkanarak saflaştırma işlemi yapıldı. Çözücünün ortamdan uzaklaşmasından sonra ürün vakum etüvünde kurutuldu (Şekil 28) (Natera ve ark., 2007; Low ve ark., 2005) (Verim: %75). Aşağıda R grubu olarak verilen tüm bileşikler için bu işlemler gerçekleştirildi.



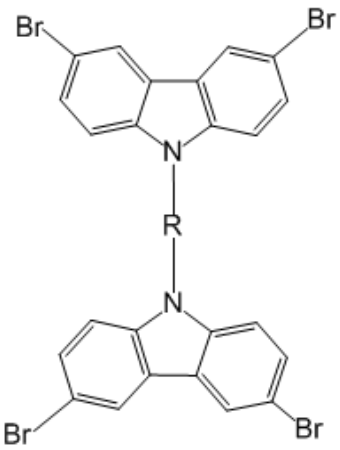
Şekil 28. 3,6-dibrom karbazol, çıkış ve monomer bileşiklerinin genel sentez şeması.

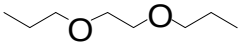
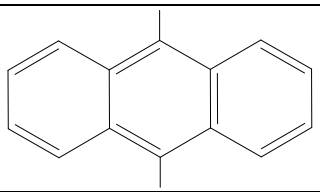
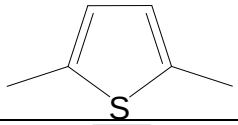
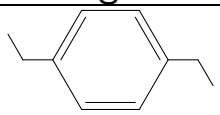
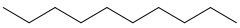
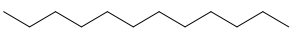
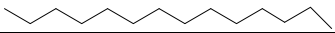
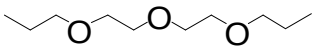
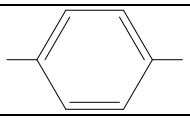
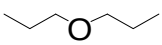
3.2.3. Monomerlerin Genel Sentezi (2. Aşama)

Monomerlerin sentezi için 250 mL' lik bir balona 0,12 g (0,9 mmol) 3-tiyofen boronik asit, (2 M, 3 mL) K_2CO_3 sulu çözeltisi, 0,069 g (0,06 mmol) $[Pd(PPh_3)_4]$, birkaç damla Aliquat 336 ve 0,2 mmol çıkış bileşiği (herhangi bir tanesi için) tartılarak 6 mL toluen içine ilave edildi. Reaksiyon karışımı 80°C' de ve 48 saat karıştırıldıktan sonra fazla miktardaki metanol içine dökülerek çöktürme işlemi gerçekleştirildi. Elde edilen katı, süzme işleminin ardından toplandı. Ürün saf su ve metanolle yıkandıktan sonra vakum etüvünde kurutuldu (Yamamoto ve ark., 2007) (Verim: %60). Sentezlenen çıkış

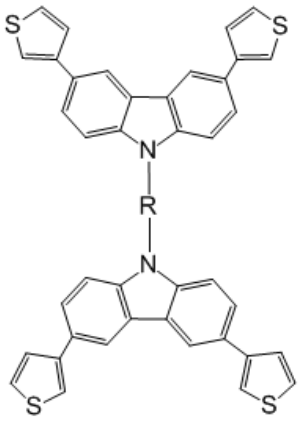
bileşiklerinin ve monomerlerin isimlendirilmiş ve kısaltılmış adları Çizelge 1 ve 2' de sırasıyla verildi.

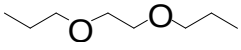
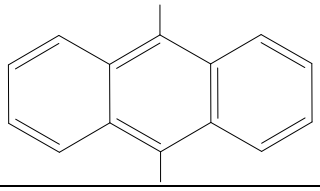
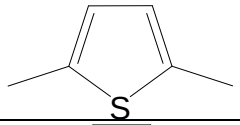
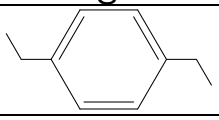
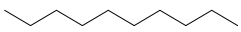
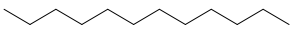
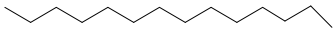
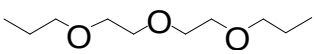
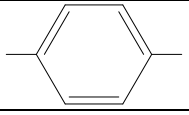
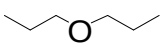
Çizelge 1. Sentezlenen çıkış bileşiklerinin adlandırılması ve kısaltılmış adları



R:	Çıkış Bileşiklerinin Adlandırılması	
	1,5-bis(3,6-dibrom-9*H*-karbazol-9-il)pentan	BDBKP
	1,2-bis(2-(3,6-dibrom-9*H*-karbazol-9-il)etoksi)etan	BDBKEE
	9,10-bis(3,6-dibrom-9*H*-karbazol-9-il)antrasen	BDBKA
	2,5-bis(3,6-dibrom-9*H*-karbazol-9-il)tiyofen	BDBKT
	1,4-bis((3,6-dibrom-9*H*-karbazol-9-il)metil)benzen	BDBKMB
	1,8-bis(3,6-dibrom-9*H*-karbazol-9-il)oktan	BDBKO
	1,10-bis(3,6-dibrom-9*H*-karbazol-9-il)dekan	BDBKD
	1,12-bis(3,6-dibrom-9*H*-karbazol-9-il)dodekan	BDBKDD
	9,9'-(2,2'-(2,2'-oksibis(etan-2,1-diil)bis(oksi))bis(etan-2,1-diil))bis(3,6-dibrom-9*H*-karbazol)	OBEBBBK
	1,4-bis(3,6-dibrom-9*H*-karbazol-9-il)benzen	BDBKB
	9,9'-(2,2'-oksibis(etan-2,1-diil))bis(3,6-dibrom-9*H*-karbazol)	OBEBDBK

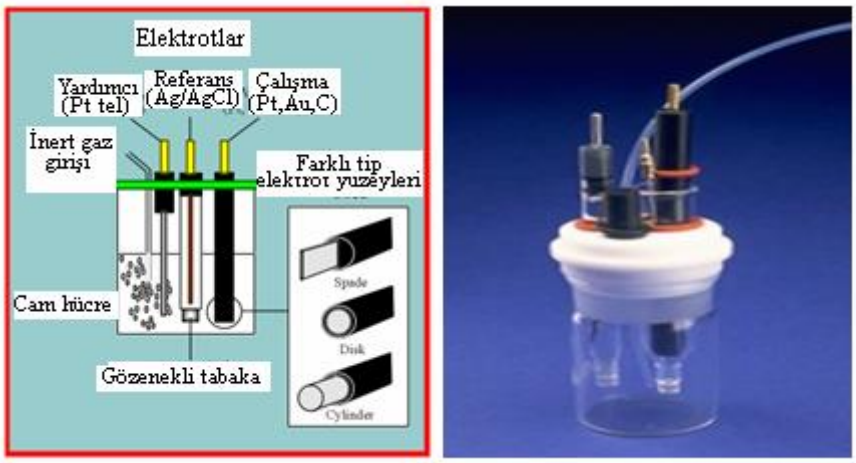
Çizelge 2. Sentezlenen monomerlerin adlandırılması ve kısaltılmış adları



R:	Monomerlerin Adlandırılması	
	1,5-bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol-9-il)pentan	BDTKP
	1,2-bis(2-(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol-9-il)etoksi)etan	BDTKEE
	9,10-bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol-9-il)antrasen	BDTKA
	2,5-bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol-9-il)tiyofen	BDTKT
	1,4-bis((3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol-9-il)metil)benzen	BDTKMB
	1,8-bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol-9-il)oktan	BDTKO
	1,10-bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol-9-il)dekan	BDTKD
	1,12-bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol-9-il)dodekan	BDTKDD
	9,9'-(2,2'-(2,2'-oksibis(etan-2,1-diil)bis(oksi))bis(etan-2,1-diil))bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol)	OBEBBTK
	1,4-bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol-9-il)benzen	BDTKB
	9,9'-(2,2'-oksibis(etan-2,1-diil))bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-9*H*-karbazol)	OBEBDTK

3.2.4. Elektrokimyasal Sentez Metodu (3. Aşama)

Elektrokimyasal polimerizasyon, genellikle elektrot yüzeyinde elektroaktif polimer filmleri hazırlanarak yapılır. Bu amaç için, elektrokimyasal çalışma sistemi (potansiyel kaynağı) monomer bileşiklerinin çözelti halindeyken uygulanan potansiyel karşısında bileşikte meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme hallerinin hangi potansiyel değerler aralığında ve hangi mekanizma üzerinden gerçekleştiğini belirlemede kullanıldı. Elektrokimyasal çalışma sistemi, çalışma elektrodu olarak indiyum kalay oksit (İTO), karşıt elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak gümüş tel ve destek elektrolitten oluşur. Destek elektrolit çözeltisi olarak 0,1 M $LiClO_4$/Asetonitril çözelti karışımı hazırlandı. Döngüsel voltametrik tarama hızları gerçekleştirilen deney koşullarına ve monomer bileşiklerinin yapıları göz önüne alınarak denemeler sonucunda belirlendi. Elektrokimyasal polimerizasyon reaksiyonları için Şekil 29' daki gibi gösterilen bir hücre kullanıldı.

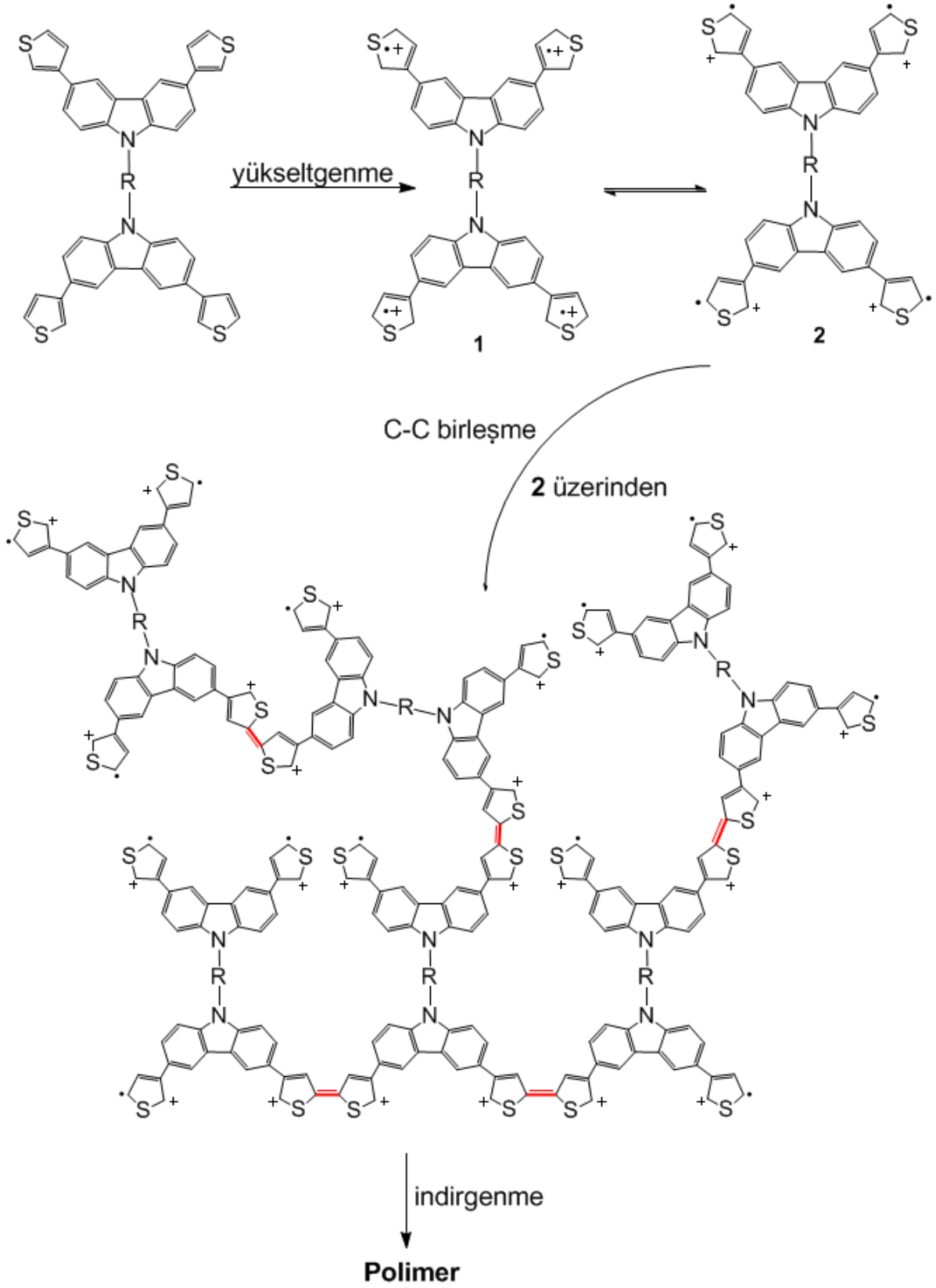


Şekil 29. Elektrokimyasal hücre.

3.2.4.1. Monomerlerin Homopolimerlerinin Elektrokimyasal Sentezi

Homopolimer sentezi için CV hücresine, 9 mL 0,1 M $LiClO_4$/Asetonitril destek elektrolit çözeltisi, 1 mL $BF_3.OEt_2$ ve 20 mg monomer konuldu ve monomerin çözünmesi sağlandı. Daha sonra sisteme elektrotlar bağlanarak ölçümler her bir polimer için ayrı ayrı alındı (Kaya ve ark., 2011). Homopolimer sentezinde her polimer için uygun çalışma potansiyeli belirlenerek, belirlenen potansiyel aralığında çalışıldı. Döngüsel voltametre cihazında tarama hızı değeri, çalışılan deney şartlarına ve sentezlenen monomerlerin sahip oldukları yapılar dikkate alınarak uygun olan değer seçildi. Çalışma elektrodu olarak indiyum kalay oksit (İTO), karşıt elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak gümüş

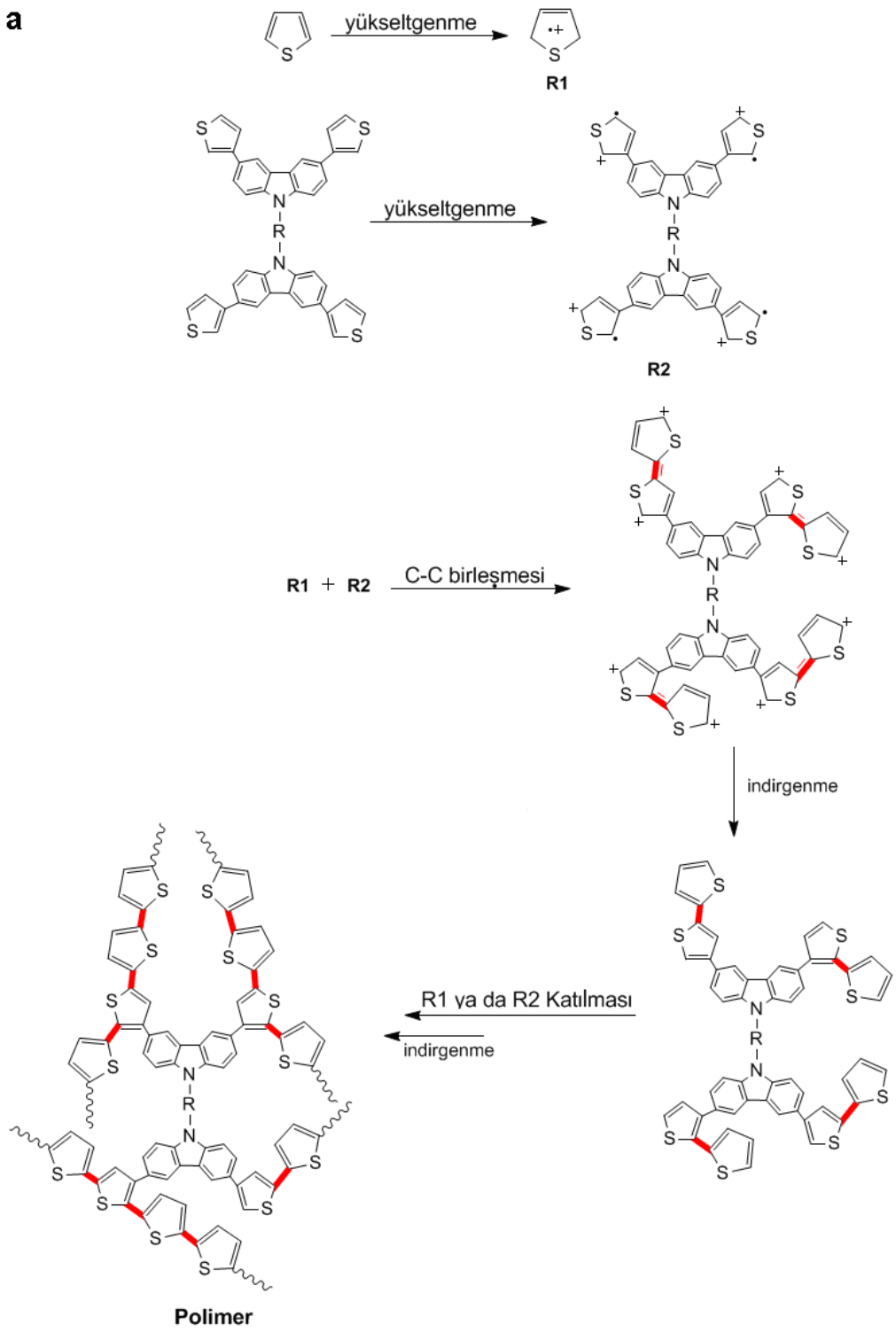
tel kullanıldı. Elektropolimerizasyon reaksiyonları oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Sisteme elektrotlar bağlanarak ölçümler alındı. Sentezlerin olası reaksiyon mekanizması Şekil 30' da verildi. Şekil 30' a göre, tiyofen grupları içeren monomerin bulunduğu CV hücresi içerisine potansiyel uygulandığında tiyofen gruplarının herhangi bir birimi üzerinden yükseltgenme olayı meydana gelir. Bu durum, monomer birimleri üzerinde polaron yapının oluşmasına yol açar. Daha sonra, ortamda oluşan radikalik katyonların (polaron) radikalik kısımlarından radikalik birimlerin C-C birleşmesi yapması sonucu bipolaron yapı oluşur. Bu yapılar, ortama uygulanan indirgeyici potansiyel karşısında yükseltgenme aşamasında kaybettikleri elektronları geri alarak polimer yapıyı meydana getirir. Meydana gelen bu olayın sonucunda birbirine bağlanmış zincirli yapılar ve yüksek molekül ağırlıklı polimerler oluşur. Şekil 30, kimyasal metotla sentezlenmiş monomerin yükseltgenme ve indirgenme basamaklarında oluşan ara ürünleri ve sonuçta polimerin oluşumunu göstermektedir.

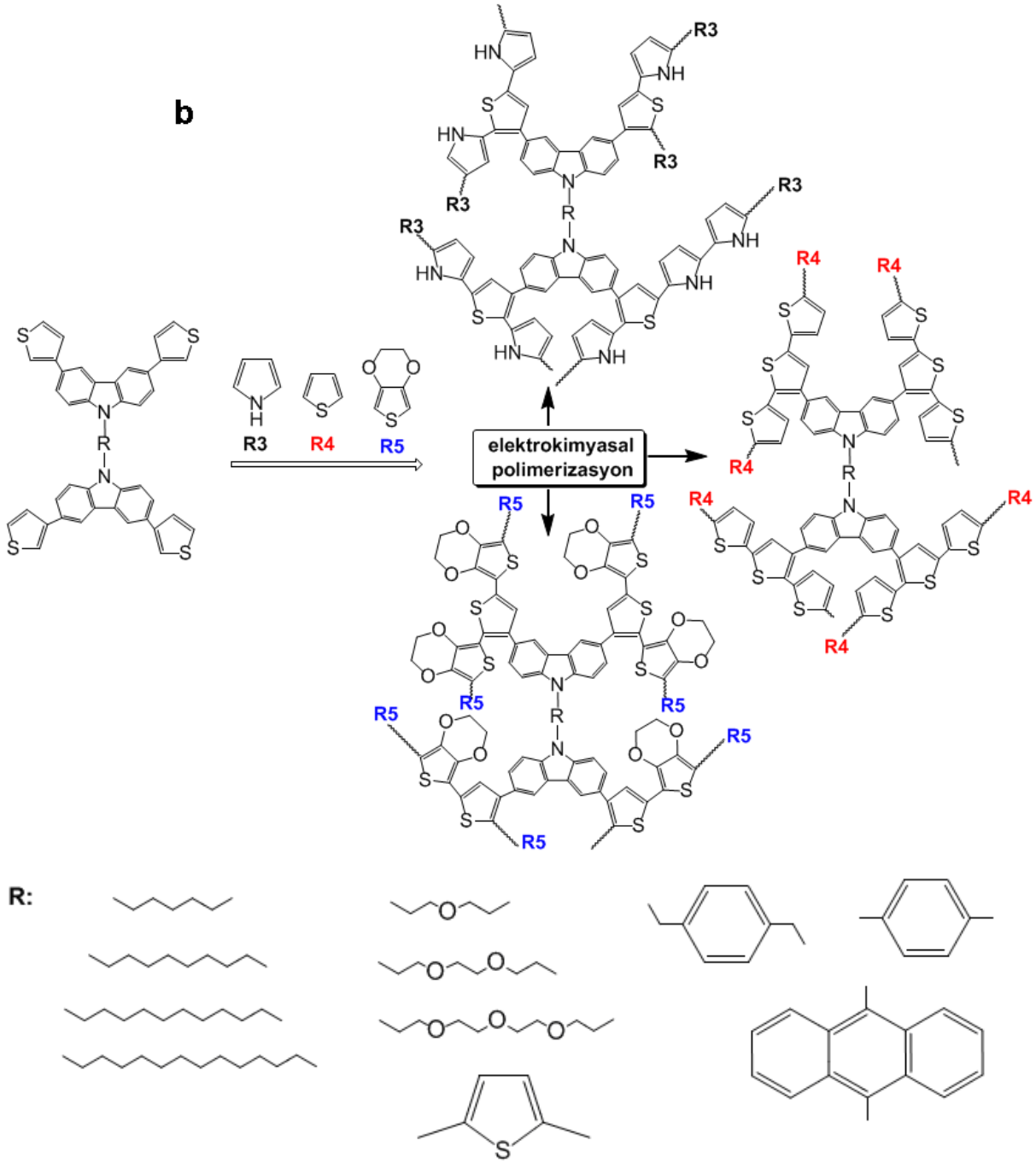


Şekil 30. Homopolimerlerin elektropolimerizasyon yöntemiyle olası sentez mekanizması.

3.2.4.2. Monomerlerin 3,4-Etilendioksitiyofen (EDOT), Tiyofen (Th) ve Pirol (Py) ile Kopolimerlerinin Elektrokimyasal Sentezi

Kopolimerlerin elektrokimyasal sentezi için CV hücresi içine 9 mL 0,1 M $LiClO_4$/AN, 1 mL $BF_3.OEt_2$ ve 20 mg monomer konuldu ve monomerin çözünmesi sağlandı. Kopolimerlerin sentezinde yaklaşık 4 mg tiyofen, pirol ve EDOT kullanıldı. Daha sonra tiyofen, pirol ya da EDOT gibi elektroaktif bileşikler ayrı ayrı CV hücrelerine eklendi. Homopolimer sentezinde belirtildiği gibi her bir polimer için uygun potansiyel şartları (döngü sayısı, tarama hızı ve potansiyel aralığı) araştırılıp daha sonra ölçümler alınmaya başlandı. Monomerlere ait kopolimerlerin elektrokimyasal metot kullanılarak gerçekleştirilen sentez şeması olası haliyle Şekil 31' de verildi. Şekil 31-a' da tiyofen ve sentezlenen herhangi bir monomer biriminin polaron oluşumu gösterildi. Oluşan bu polaronik yapılar tiyofen için R1 ve sentezlenen monomer için R2 olarak adlandırıldı. Ortamda oluşan radikalik monomer birimler birbiriyle C-C birleşmesi yaparak bipolaron yapıyı meydana getirir. C-C birleşmesi, alternatif ya da rastgele bağlanma şeklinde olabilir. En çok bağlanma yapan tür, yapılacak analiz sonucunda belirlenebilir. C-C birleşmesinden sonra oluşan bipolaron yapı, yükseltgenme basamağında verdiği elektronu indirgenme basamağında geri alır ve polimerik yapı, komonomerlerin ürün monomer birimlerine bağlanmasıyla oluşur. Bu oluşum, döngü halinde devam eder. Şekil 31-b' de, EDOT, Th ve Py gibi komonomerlerin, sentezlenen monomer bileşiklerine olası bağlanmalarının genel gösterimini vermektedir. R şeklinde gösterilen bileşiklerin formülleri de şekil içinde verildi.


a
yükseltgenme
R1
yükseltgenme
R2
R1 + R2
C-C birleşmesi
indirgenme
R1 ya da R2 Katılması
indirgenme
Polimer



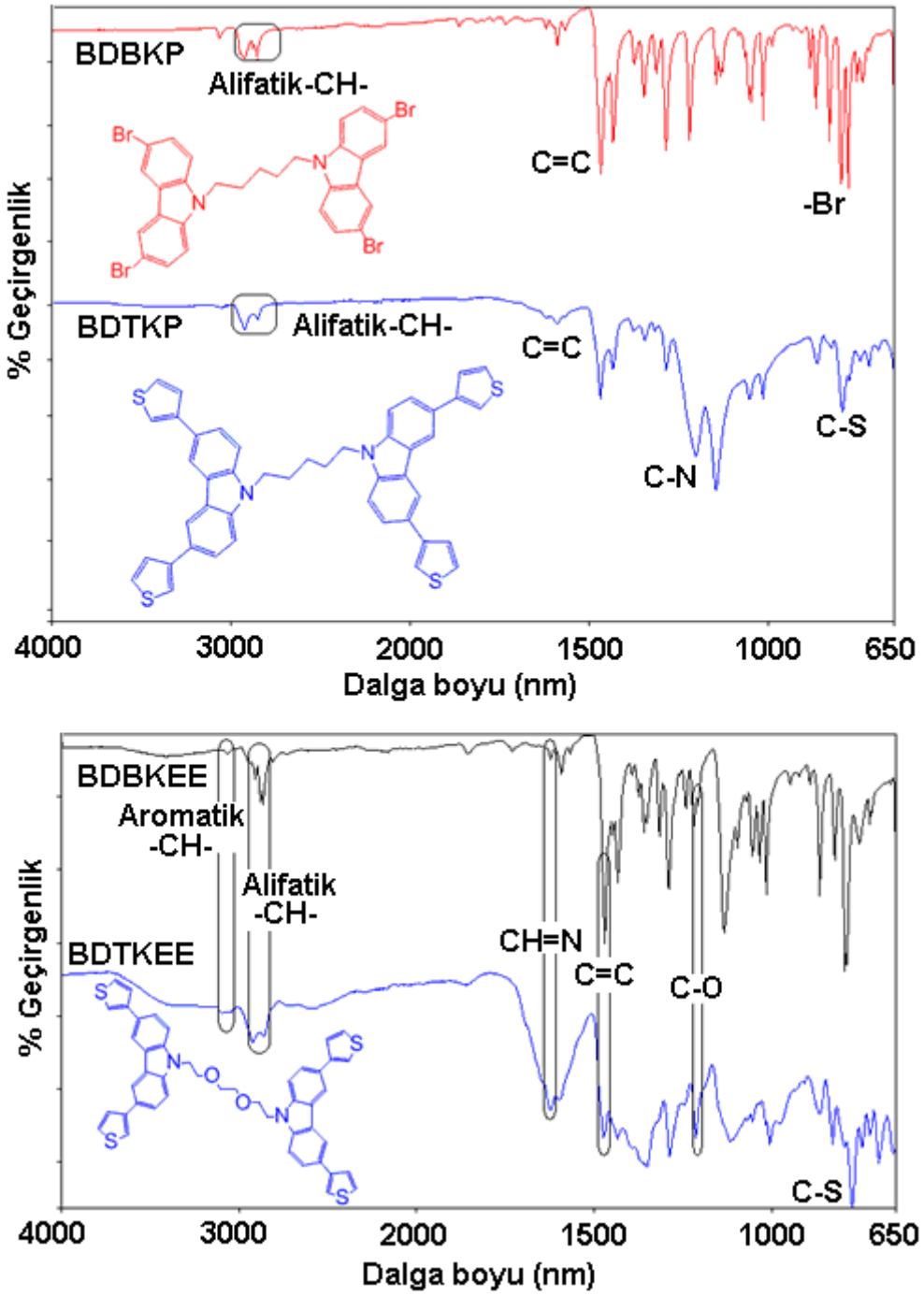
Şekil 31. (a) Kopolimer oluşumu ve (b) tiyofen, pirol ve EDOT kopolimerlerinin olası bağlanma durumları.

BÖLÜM 4
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Sentezlenen Maddelerin Yapı Analizleri

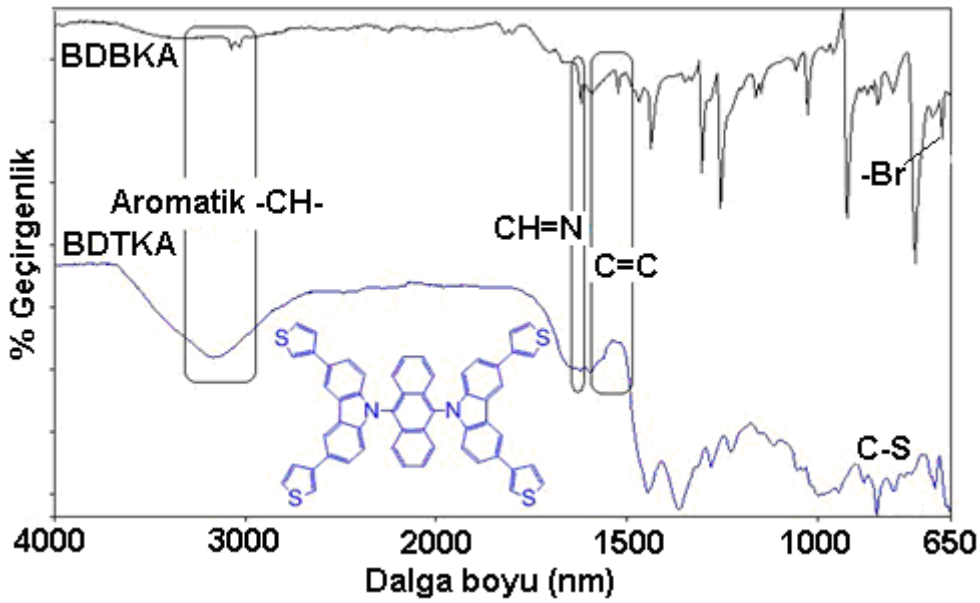
4.1.1. FT-IR Analizleri

Şekil 32' ye bakıldığında, BDTKP' nın sentezinde çıkış bileşiği olan BDBKP' nın yapısındaki C-Br gruplarına ait karakteristik pik 649 cm^{-1}' de gözlenirken BDTKP' nın FT-IR spektrumunda C-S bağına ait pik 795 cm^{-1}' de gözlendi. C-S bağına ait eğilme titreşimi literatürde de belirtildiği gibi 780–790 cm^{-1} civarında gözlenmektedir (Kaya ve Aydın, 2011). –Br eliminasyon (ayrılma) reaksiyonu sonucunda beklenildiği gibi bu pik kaybolmuştur. Ayrıca, 2942 ve 2860 cm^{-1}'de alifatik gruplara ait piklerin şiddetinde aromatikliğin artmasından kaynaklanan bir azalma meydana gelmiştir. Bunun yanında, bileşiklerin yapılarındaki -C=C- eğilme titreşimine ait pikler, BDBKP ve BDTKP için sırasıyla 1591, 1567 ve 1590, 1470 cm^{-1} olarak gözlendi. Aynı zamanda, karbazol halkasındaki konjugasyon nedeniyle N-H bağının CH=N olarak gözlendiği pik, FT-IR spektrumunda 1620 cm^{-1} civarında gözlendi. Yapılardaki aromatik C-H pikleri ise, BDBKP için 3067 ve BDTKP için 3058 cm^{-1} olarak gözlendi. BDBKP ve BDTKP bileşiklerine ait FT-IR spektrumları Şekil 32' de verildi.



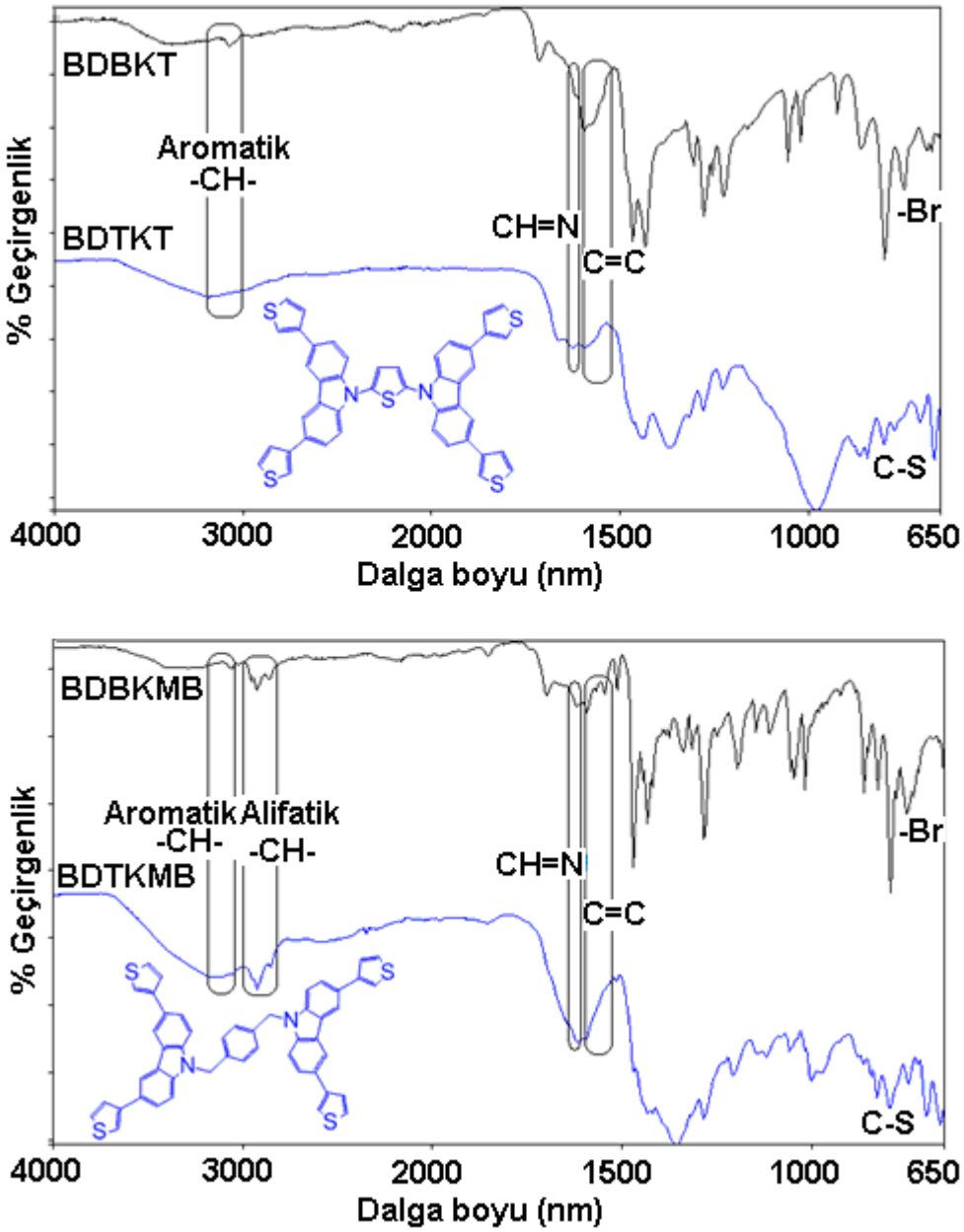
Şekil 32. BDBKP, BDTKP, BDBKEE ve BDTKEE' ın FT-IR spektrumları.

Sentezlenen bileşiklerden BDBKEE olarak adlandırılan çıkış bileşiği ve BDTKEE monomer bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 32), aromatik C-H pikleri BDBKEE için 3063 cm^{-1}' de, BDTKEE için 3098 ve 3048 cm^{-1}' de gözlendi. Benzen halkasında yer alan -C=C- bağlarına ait titreşim bantları BDBKEE için 1592, 1565 cm^{-1}' de ve BDTKEE için 1595, 1473 cm^{-1}' de gözlendi. Ayrıca, BDBKEE ve BDTKEE' nın yapılarındaki -C-O-C- eter bağına ait titreşim bantları ise sırasıyla 1221 ve 1214 cm^{-1}' de keskin pikler şeklinde gözlendi.



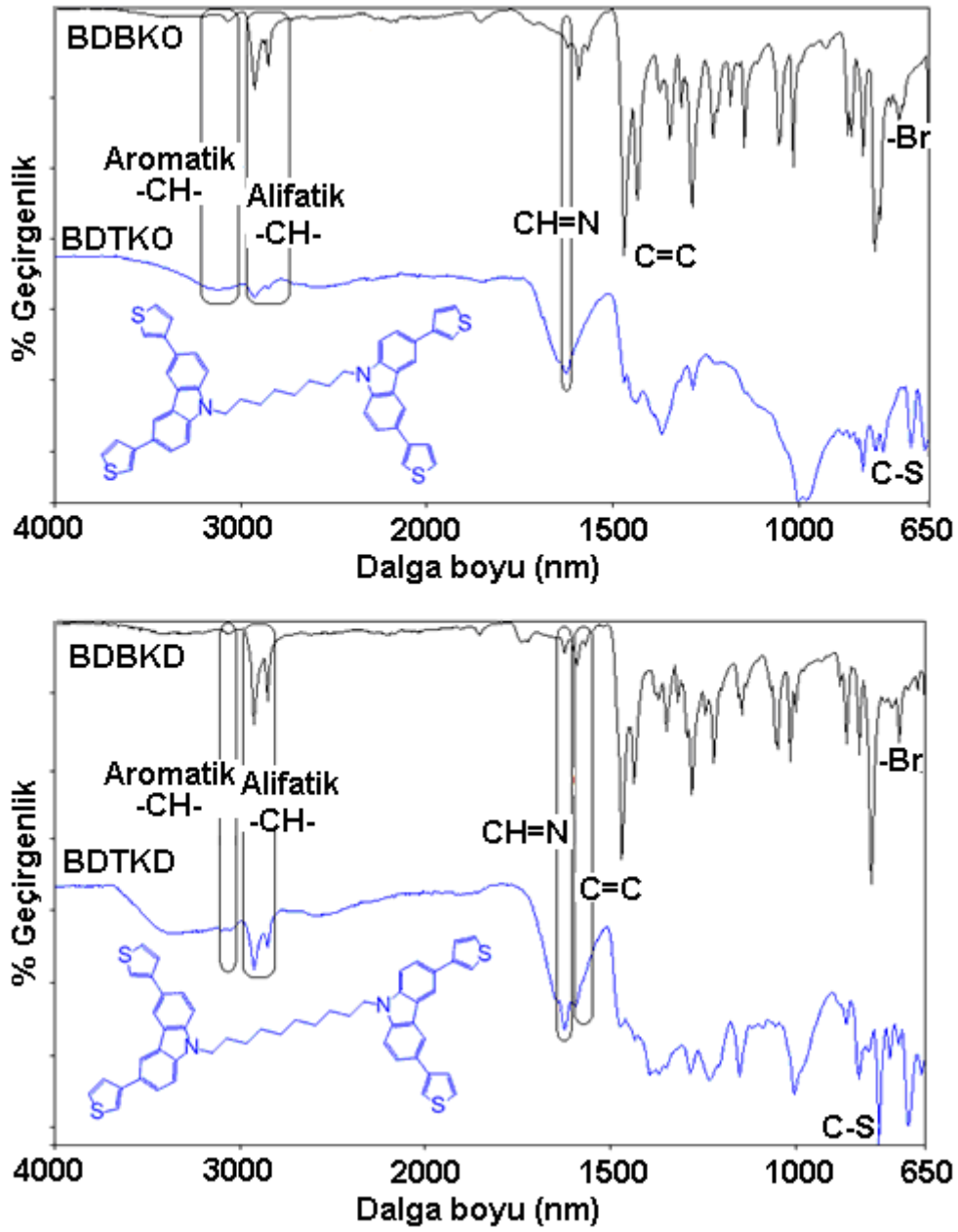
Şekil 33. BDBKA ve BDTKA' in FT-IR spektrumları.

BDBKA ve BDTKA' in FT-IR spektrumlarına bakıldığında, aromatik C-H gruplarına ait pikler 3000 cm^{-1} civarında gözlendi. BDBKA bileşiğinin yapısındaki C–Br atomuna ait pik 675 cm^{-1}' de gözlendi. BDTKA monomerinin spektrumundaki C-S bağına ait titreşim bandı 800 cm^{-1}' de gözlendi (Şekil 33).



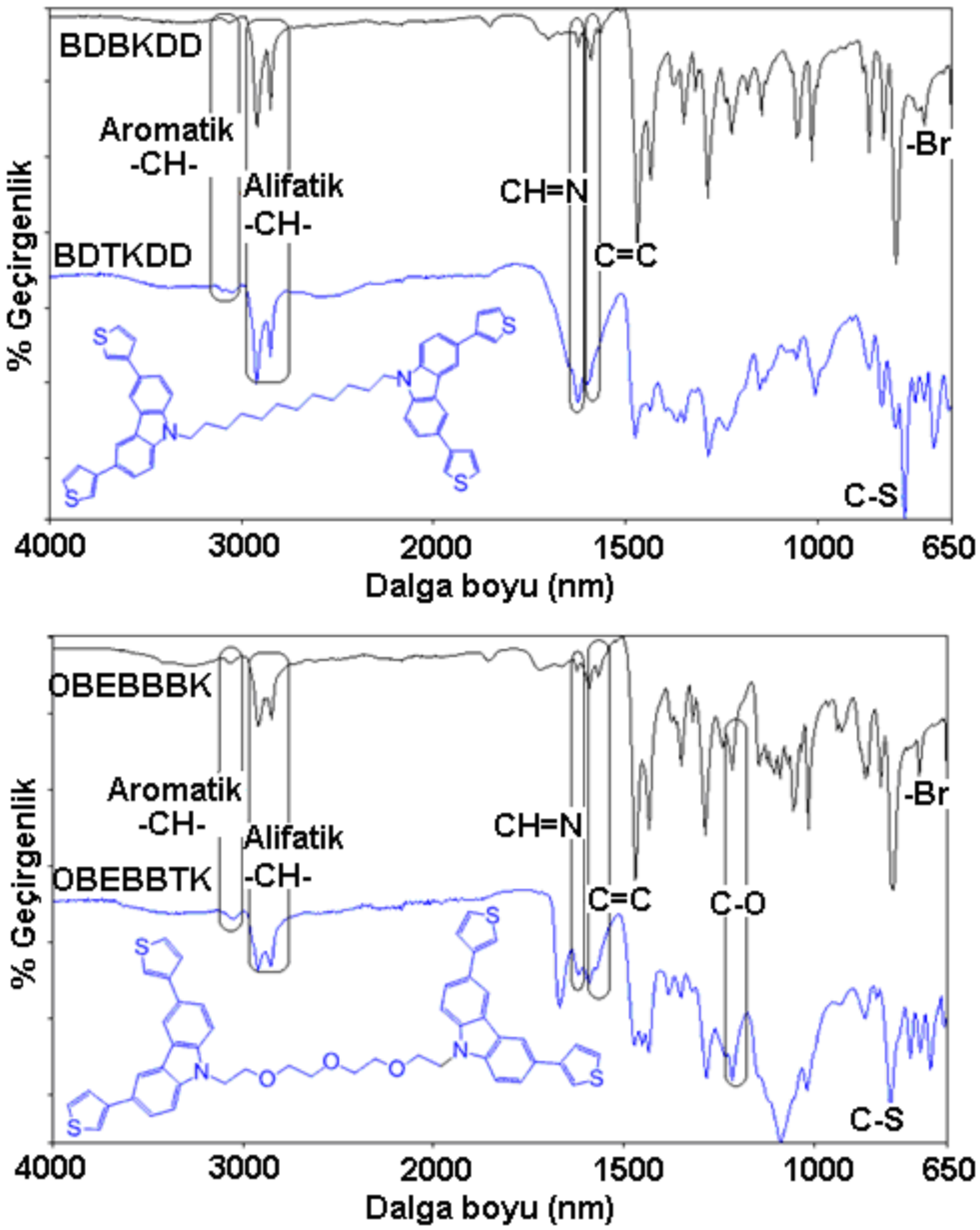
Şekil 34. BDBKT, BDTKT, BDBKMB ve BDTKMB' in FT-IR spektrumları.

Karbazol halkası içinde aromatiklikten dolayı oluşan CH=N bağına ait gerilme titreşimi 1620 cm^{-1} civarında gözlendi (Şekil 34). Ayrıca, BDBKMB ve BDTKMB' in FT-IR spektrumuna bakıldığında, alifatik $–CH_2–$ piklerinin 2926 ve 2850 cm^{-1}' de ve aromatik C-H bantlarına ait piklerin beklenildiği gibi, 3000 ve 3100 cm^{-1} dolaylarında görüldü.



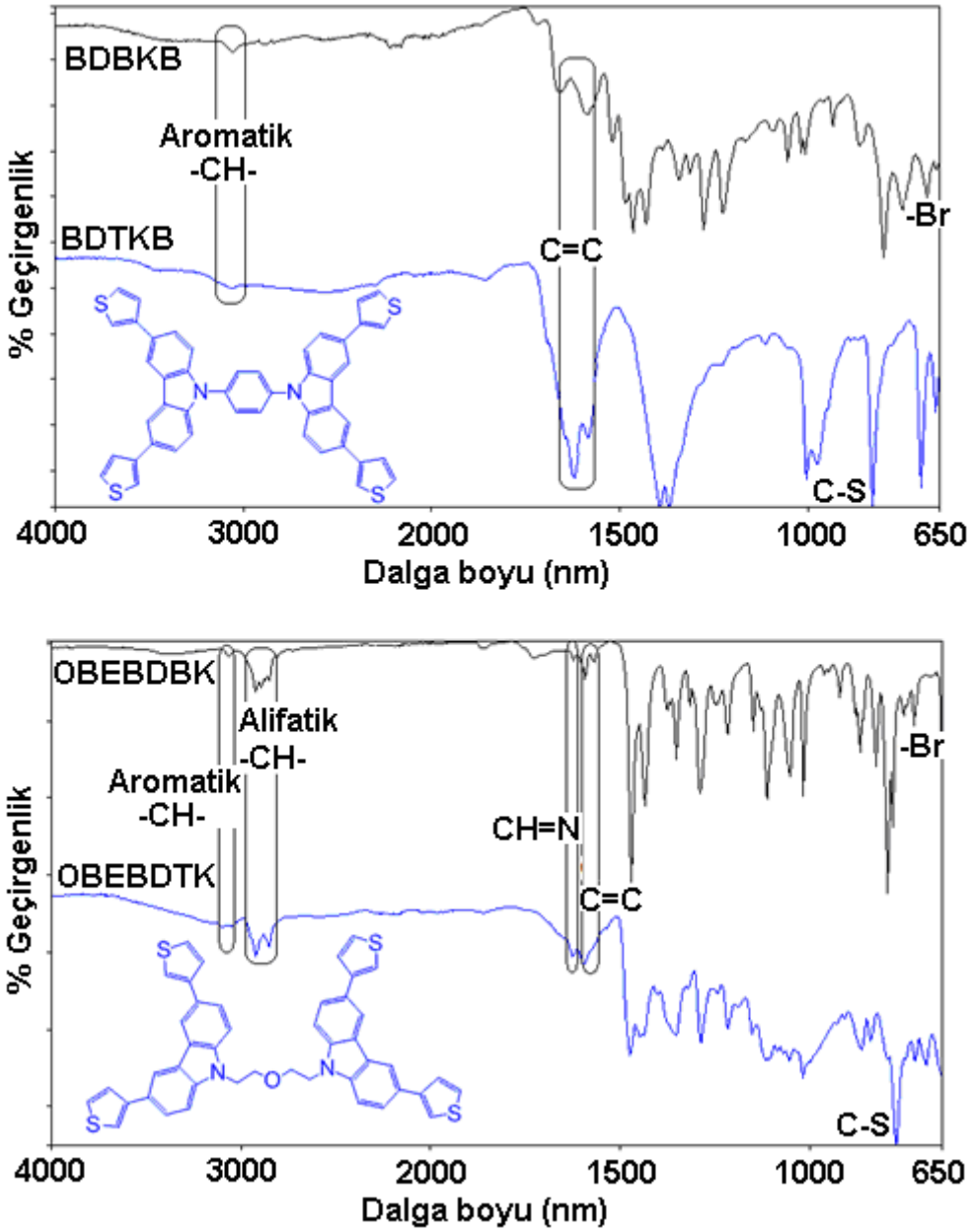
Şekil 35. BDBKO, BDTKO, BDBKD ve BDTKD' ın FT-IR spektrumları.

BDBKO, BDTKO, BDBKD ve BDTKD' ın FT-IR spektrumlarına bakıldığında, yapılardaki en karakteristik pikler uzun zincirli alkil gruplarıdır. Bu gruplara ait pikler spektrumlarda yaklaşık olarak 2925 ve 2850 cm^{-1} de gözlendi (Şekil 35). BDBKO ve BDBKD' ın yapılarındaki C–Br atomuna ait pik değerleri ise sırasıyla 731 ve 721 cm^{-1}' de gözlendi.



Şekil 36. BDBKDD, BDTKDD, OBEBBBK ve OBEBBTK' ün FT-IR spektrumları.

BDBKDD, BDTKDD, OBEBBBK ve OBEBBTK' ün yapılarında bulunan alifatik ve eterik gruplara ait piklerin titreşimleri sırasıyla 2920, 2850 ve 1200 cm^{-1} civarında gözlendi. Karbazol halkasının konjuge yapısından dolayı oluşan CH=N bağına ait pik değeri 1620 cm^{-1}' de gözlendi (Şekil 36).

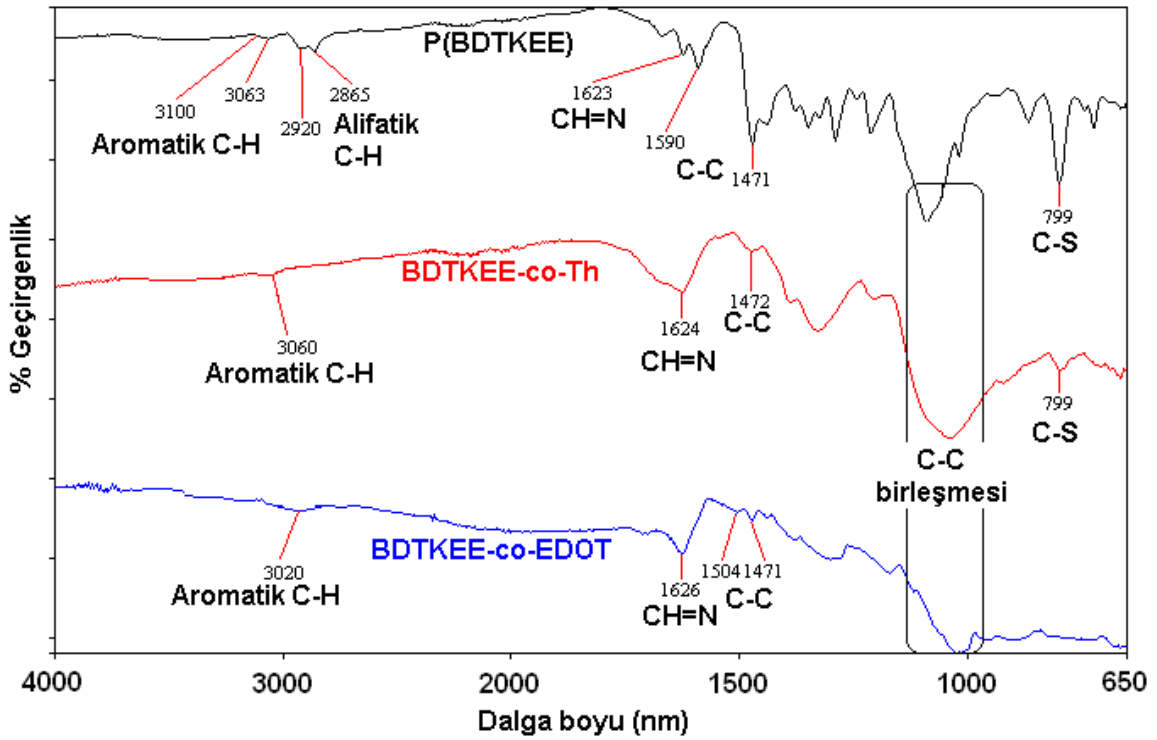


Şekil 37. BDBKB, BDTKB, OBEBDBK ve OBEBDTK' ün FT-IR spektrumları.

BDBKB ve BDTKB bileşiklerine ait aromatik C-H pikleri 3060 cm^{-1} civarında, OBEBDBK ve OBEBDTK' ün aromatik C-H pikleri sırasıyla 3063, 3102 ve 3048 cm^{-1} civarında gözlendi. BDBKB ve OBEBDBK bileşiklerinin yapılarındaki C–Br gruplarına ait pikler ise 684 ve 725 cm^{-1}' de gözlendi. Karbazol halkasının konjuge yapısından dolayı oluşan CH=N bağına ait pik, bileşiklerin spektrumlarında beklenildiği gibi, yaklaşık olarak 1620 cm^{-1} dolayında gözlendi (Şekil 37). Sentezlenen çıkış ve monomer bileşiklerine ait karakteristik pikler Çizelge 3' te verildi.

Çizelge 3. Sentezlenen bileşiklerin FT-IR verileri

Bileşik	**Ar. CH**	**Al. CH**	**-C=C-**	**CH=N**	**C-Br**	**C-S**
BDBKP	3067	2942, 2860	1591, 1567	1620	649	---
BDTKP	3058	2925, 2850	1590, 1470	1620	---	795
BDBKEE	3063	2909, 2883	1592, 1565	1622	754	---
BDTKEE	3098, 3048	2924, 2860	1595, 1473	1623	---	773
BDBKA	3077, 3032	---	1591, 1523	1621	675	---
BDTKA	3172	---	1596, 1445	1620	---	842
BDBKT	3076	---	1596, 1466	1616	746	---
BDTKT	3184	---	1593, 1437	1623	---	800
BDBKMB	3058	2926, 2860	1592, 1545	1618	750	---
BDTKMB	3143	2924, 2850	1594, 1514	1616	---	794
BDBKO	3077	2927, 2855	1592, 1567	1620	731	---
BDTKO	3118	2928, 2850	1469, 1438	1626	---	829
BDBKD	3063	2926, 2853	1591, 1567	1623	721	---
BDTKD	3063	2924, 2850	1595, 1471	1623	---	771
BDBKDD	3063	2921, 2849	1590, 1565	1623	722	---
BDTKDD	3098, 3053	2923, 2851	1598, 1475	1623	---	771
OBEBBBK	3063	2923, 2852	1592, 1567	1620	724	---
OBEBBTK	3045	2923, 2852	1591, 1468	1615	---	799
BDBKB	3060	---	1586, 1520	1613	684	---
BDTKB	3068	---	1580, 1530	1622	---	829
OBEBDBK	3063	2924, 2860	1592, 1569	1620	725	---
OBEBDTK	3102, 3048	2923, 2853	1596, 1474	1623	---	771



Şekil 38. P(BDTKEE), BDTKEE-co-Th ve BDTKEE-co-EDOT' un FT-IR spektrumları.

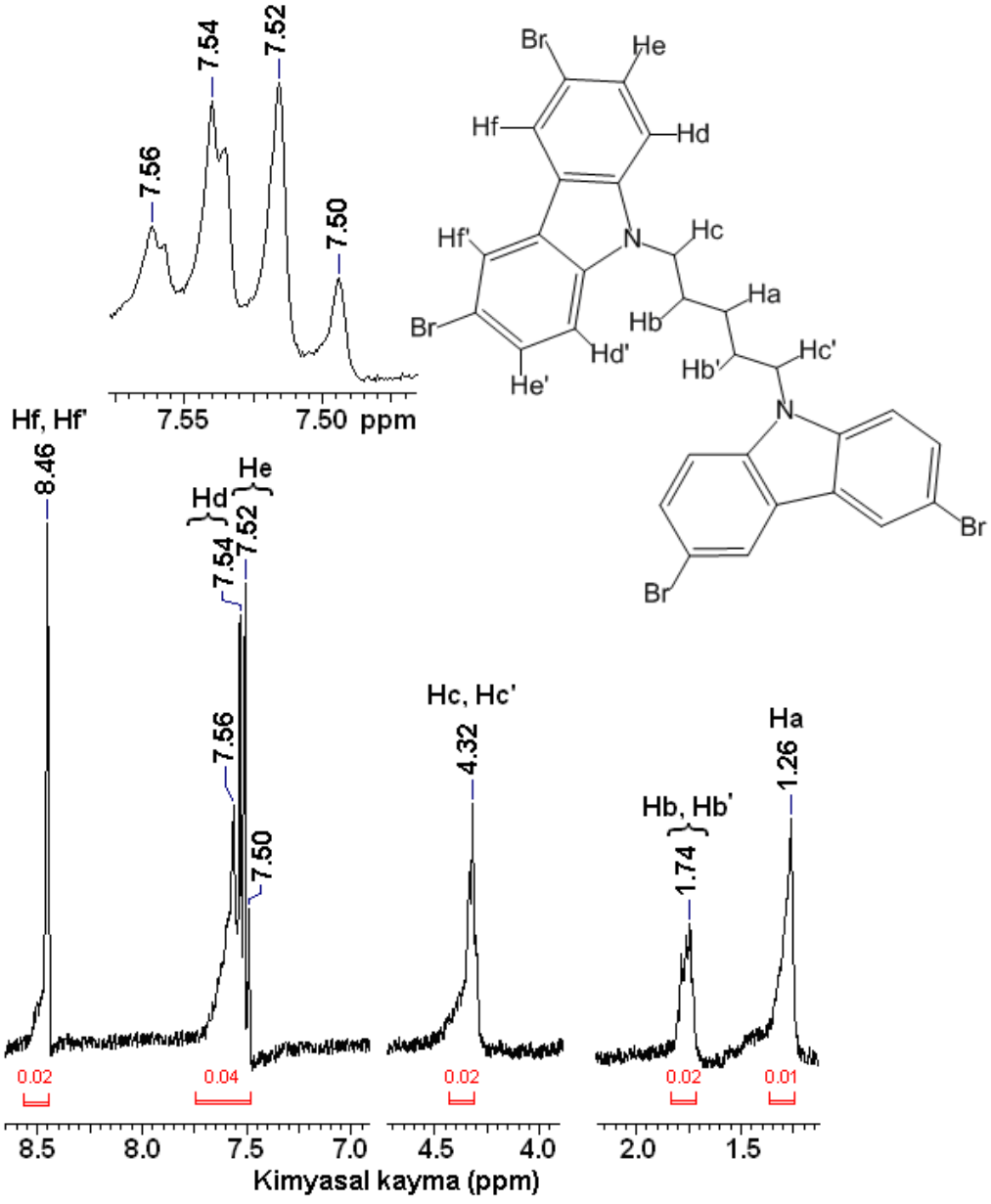
Şekil 38' de verilen P(BDTKEE)' ın FT-IR spektrumu incelendiğinde, absorpsiyon piklerinin sırasıyla 3063 cm^{-1}' de aromatik C–H gerilmesi, 1590 ve 1471 cm^{-1}' de C=C gerilmesi, 1289 cm^{-1}' de C–N gerilmesi olarak gözlemlendiği söylenebilir. Polimerlerin yapılarındaki karbazol halkasına ait CH=N piki yaklaşık olarak 1623 cm^{-1}' de görüldü. 2920 ve 2865 cm^{-1}' de gözlenen piklerin polimerin yapısındaki alifatik birimlere (–CH_2CH_2–) ait olduğu söylenebilir. Polimer oluşumu esnasında meydan gelen C–C bağına ve C–S bağına ait gerilme pikleri sırasıyla 1090 cm^{-1} ve 799 cm^{-1} civarlarında gözlendi. BDTKEE-co-Th ve BDTKEE-co-EDOT' un FT-IR spektrumlarından da görülebileceği gibi, aromatik C-H gerilme pikleri 3060 ve 3020 cm^{-1} civarındadır. Sentezlenen diğer kopolimerlerin yapılarındaki karakteristik gruplarla ilgili piklere ait FT-IR spektrumlarından elde edilen veriler Çizelge 4' te verildi. Kopolimerlerin yapılarına bakılarak FT-IR spektrumları incelendiğinde, hedeflenen ara ürünler ve sonuç ürünlerin başarılı şekilde sentezlendiği söylenebilir.

Çizelge 4. Sentezlenen kopolimerlerin FT-IR verileri

Bileşik	**Ar. CH**	**Al. CH**	**CH=N**	**-C=C-**	**C-S**	**C-N**
BDTKP-co-Py	3094	2993	1613	1523, 1474	766	657
BDTKP-co-EDOT	3034	2916	1620	1586, 1467	789	660
P(BDTKEE)	3073	2921	1621	1587, 1471	723	668
BDTKEE-co-Py	3114	2921	1618	1531, 1471	781	675
BDTKEE-co-EDOT	3174	2911	1625	1504, 1471	718	678
BDTKEE-co-Th	3084	2982	1625	1542,1469	794	665
BDTKA-co-EDOT	3053	---	1601	1575, 1487	791	672
BDTKA-co-Py	3008	---	1623	1521,1469	781	658
BDTKT-co-EDOT	3184	---	1638	1584, 1504	781	673
BDTKT-co-Th	3169	---	1621	1542, 1476	711	653
BDTKMB-co-EDOT	3093	2926	1636	1582, 1507	721	673
BDTKMB-co-Py	3109	2936	1623	1535, 1474	790	672
BDTKMB-co-Th	3058	2946	1624	1537, 1474	789	671
BDTKO-co-EDOT	3053	2957	1641	1581, 1489	719	673
BDTKO-co-Py	3088	2936	1608	1532, 1477	787	660
BDTKO-co-Th	3093	2931	1630	1532, 1469	797	673
BDTKD-co-EDOT	3002	2906	1620	1590, 1512	776	670
BDTKD-co-Py	3088	2916	1618	1529, 1471	781	675
BDTKD-co-Th	3007	2911	1626	1540, 1469	794	673
BDTKDD-co-Py	3114	2921	1622	1543, 1474	794	678
BDTKDD-co-Th	3088	2921	1626	1484, 1421	797	650
OBEBBTK-co-EDOT	3093	2911	1635	1590, 1494	715	655
OBEBBTK-co-Py	3194	2921	1625	1512, 1433	771	698
BDTKB-co-EDOT	3048	---	1628	1585, 1499	754	663
BDTKB-co-Py	3189	---	1648	1524, 1474	779	660
BDTKB-co-Th	3007	---	1621	1471, 1429	787	658
OBEBDTK-co-EDOT	3164	2972	1603	1499, 1467	713	670
OBEBDTK-co-Py	3093	2901	1626	1522, 1418	756	698

4.1.2. Sentezlenen Bileşiklerin ^{1}H- ve ^{13}C-NMR Analizleri

Sentezlenen bileşiklerin ^{1}H-NMR spektrumları, çözücü olarak dötero DMSO kullanılarak oda sıcaklığında kaydedildi. Kimyasal kaymalar tetrametilsilan iç standardına bağlı olarak verildi. Çıkış bileşiği 1,5-bis(3,6-dibrom-*9H*-karbazol-9-il)pentan' ın (BDBKP) ve monomerinin ^{1}H-NMR spektrumları sırasıyla Şekil 39 ve 40' ta verildi.



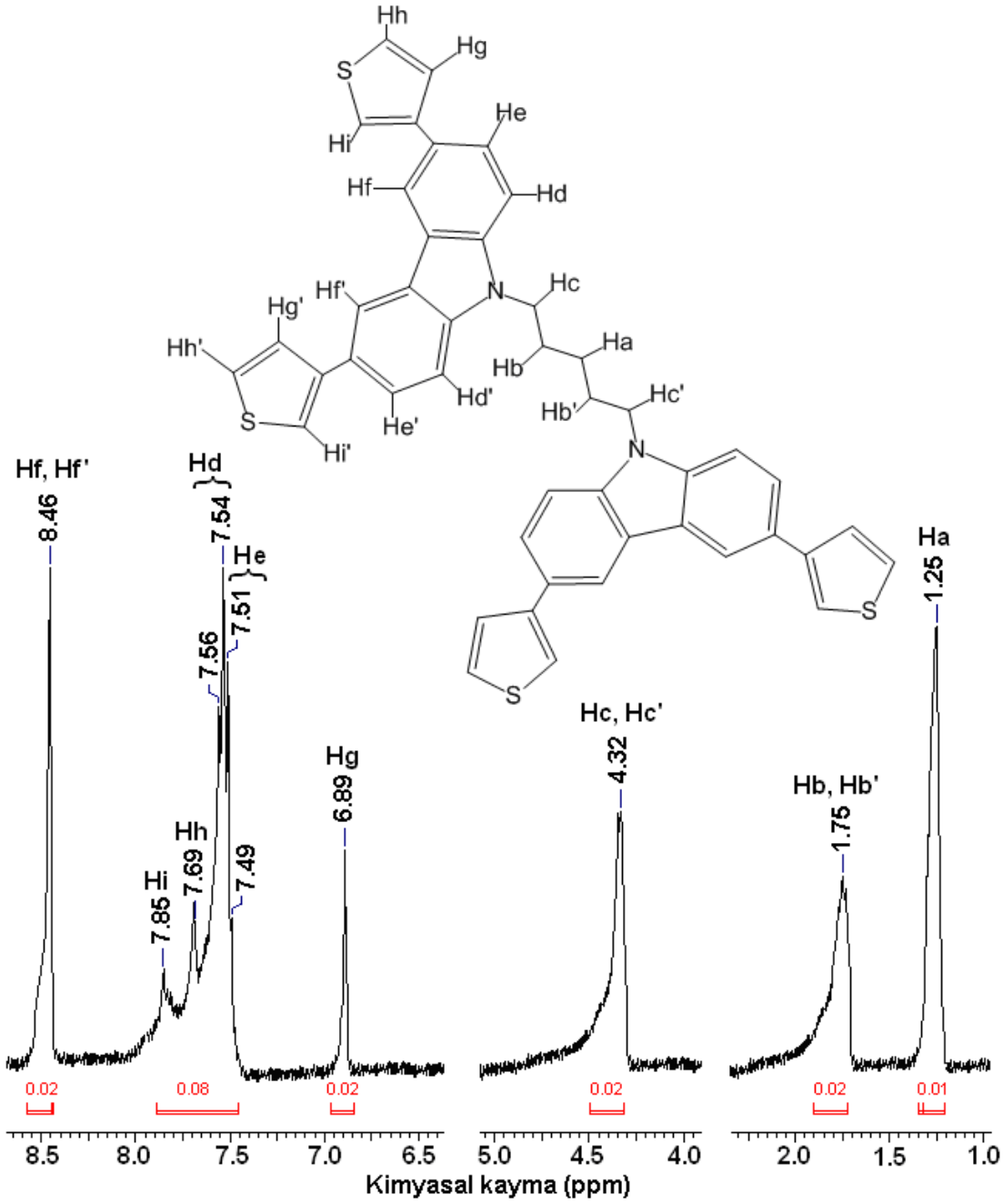
Şekil 39. 1,5-bis(3,6-dibrom-*9H*-karbazol-9-il)pentan' ın (BDBKP) ^{1}H-NMR spektrumu.

1,5-bis(3,6-dibrom-*9H*-karbazol-9-il)pentan' ın (BDBKP) ^{1}H- ve ^{13}C-NMR spektrumuna göre protonların ve karbonların sahip olduğu kimyasal kayma değerleri sırasıyla aşağıda verildi.

^{1}H-NMR (DMSO): δ_H ppm, 8,46 (s, 4H, Hf, Hf '), 7,55 (d, 4H, Hd, Hd'), 7,51 (d, 4H, He, He', $J_{ee'}$ = 9,54 Hz), 4,32 (t, 4H, Hc, Hc', $J_{cc'}$= 2,92 Hz), 1,74 (m, 4H, Hb, Hb', $J_{bb'}$ = 1,74 Hz), 1,26 (m, 2H, Ha). ^{13}C-NMR (DMSO-d_6): δ_H ppm, 139,00 (C1), 134,11 (C2), 128,74 (C3), 122,85 (C4), 117,19 (C5), 109,81 (C6), 54,09 (C7), 30,82 (C8), 23,37 (C9).

Şekil 39 üzerinde verilen integrasyon alanlarından kıyaslandığında, tek bir protona karşılık gelen değer 0,005' tir. Teorik olarak bulunan protonların integrasyon alan değerleri yapıdaki her bir eşdeğer proton için hesaplandığında beklenildiği gibi olduğu gözlendi. Yukarıdaki 1,5-bis(3,6-dibrom-*9H*-karbazol-9-il)pentan' ın (BDBKP) ^{1}H-NMR spektrumunda 7,55-7,50 ppm aralığı açık halde verildi. Burada, karbazol grubuna ait yarılmalar daha iyi görülmektedir. Alifatik protonlara ait kaymalar, perdelenme durumları göz önüne alınarak farklı bölgelerde gelmiştir. Karbazoldeki elektronegatif atom olan N' a bağlı alifatik C' daki protonların kayma değerleri (4,32 ppm) daha yüksek bölgede gözlendi. 1,5-bis(3,6-dibrom-*9H*-karbazol-9-il)pentan' ın (BDBKP) ^{1}H-NMR spektrumu, yapının sentezlenmesi planlanan yapı olduğunu göstermektedir.

Elde edilen ko- ve homopolimer filmler elektrot yüzeyinde farklı renklere sahiptir. 1,5-bis(3,6-dibrom-*9H*-karbazol-9-il)pentan (BDBKP), 1,5-bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-*9H*-karbazol-9-il)pentan (BDTKP) ve BDTKP-co-EDOT, DMSO gibi çözücüde çözünürken diğer çözücülerde çözünmez.



Şekil 40. 1,5-bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-*9H*-karbazol-9-il)pentan' ın (BDTKP) ^{1}H-NMR spektrumu.

1,5-bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-*9H*-karbazol-9-il)pentan' ın (BDTKP) ^{1}H- ve ^{13}C-NMR spektrumuna göre protonların ve karbonların sahip olduğu değerler sırasıyla aşağıda verildi.

^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ_H ppm, 8,46 (s, 4H, Hf, Hf'), 7,85 (s, 4H, Hi, Hi'), 7,69 (d, 4H, Hh, Hh', $J_{hh'}$= 7,56 Hz), 7,55 (d, 4H, Hd, Hd', $J_{dd'}$= 8,03 Hz), 7,50 (d, 4H, He, He'), 6,89 (d, 4H, Hg, Hg'), 4,32 (t, 4H, Hc, Hc', $J_{cc'}$ = 3,03 Hz), 1,75 (m, 4H, Hb,Hb', $J_{bb'}$ = 1,50 Hz), 1,25 (m, 2H, Ha). ^{13}C-NMR (DMSO-d_6): δ_H ppm, 144,97 (C1), 140,44 (C2),

134,78 (C3), 129,39 (C4, C5), 124,19 (C6), 119,45 (C7), 117,70 (C8, C9), 111,14 (C10), 53,56 (C11), 31,72 (C12), 26,61 (C13).

1,5-bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-*9H*-karbazol-9-il)pentan'ın (BDTKP) ^{1}H-NMR spektrumuna bakıldığında, 8,00-7,50 ppm aralığında karbazolün protonlarına ait piklerin dışında tiyofen halkasının protonlarına ait piklerin de olduğu görülmektedir. Hg, Hh ve Hi şeklinde isimlendirilen protonların spektrumda aromatik bölgede yer aldığı ve tiyofene ait olduğu söylenebilir. Ayrıca spektrum, çıkış bileşiğinden farklı olarak tiyofene ait protonları da net şekilde göstermektedir. Buna bağlı olarak, 3. aşamada elde edilen ürünün 8,00-7,50 ppm aralığının integrasyon alanı, çıkış bileşiğinde aynı aralık (8,00-7,50 ppm) için integrasyon alan değerinin iki katı kadardır. Bu durum, 3. aşamada hedef ürünün sentezi için kullanılan tiyofene ait protonlardan kaynaklanmaktadır. Yapının diğer protonlarına ait kayma değerleri ve integrasyon alan değerleri Şekil 40' da gösterildi. ^{1}H-NMR spektrum verilerine ek olarak, ^{13}C-NMR spektrum verileri de önemli değişimler sunmaktadır. Bu önemli değişimler, 1,5-bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-*9H*-karbazol-9-il)pentan (BDTKP)' ın ^{13}C-NMR spektrumunda gözlenebilir. Bu bileşiğin ^{13}C-NMR spektrum verileri incelendiğinde, yapıdaki C-C birleşmelerinden dolayı 144,97 ve 140,44 ppm değerlerindeki piklerin kaydığı söylenebilir. Tiyofen ve karbazol birimlerinin C-C birleşme pikleri FT-IR spektrumunda yaklaşık olarak 1200-1000 cm^{-1} civarındadır. Böylece, yapıdaki çiftleşmiş karbonlar düşük elektron yoğunluklarına ve daha yüksek kimyasal kaymaya sahiptir.

9,9'-(2,2'-oksibis(etan-2,1-diil))bis(3,6-dibrom-9*H*-karbazol)' ün (OBEBDBK) ^{1}H-NMR spektrumundan elde edilen proton değerleri aşağıda verildi.

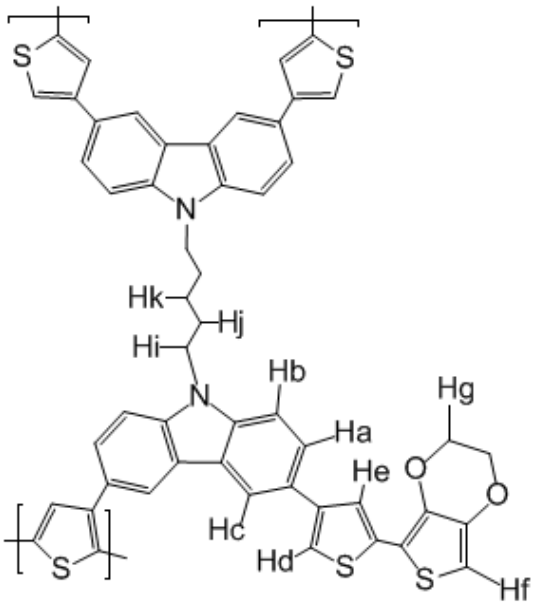
^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ_H ppm, 8,43 (s, 2H, Ha, Hf), 7,64-7,61 (d, 2H, Hc, Hh), 7,56-7,54 (s, 2H, Ha', Hf'), 7,50 (d, 2H, Hg', Hb'), 7,47-7,45 (d, 2H, Hg, Hb), 7,38-7,36 (d, 2H, Hc', Hh'), 4,40 (t, 2H, Hd, Hd'), 3,66 (t, 2H, Hb,Hb').

1,4-bis((3,6-dibrom-9*H*-karbazol-9-il)metil)benzen' in (BDBKMB) ^{1}H-NMR spektrumundan elde edilen proton değerleri aşağıda verildi

^{1}H-NMR (DMSO): 8,44 (s, Ha, Ha'), 7,64-7,61 (d, Hb, Hb'), 7,56-7,53 (d, Hc, Hc'), 5,65 (s, Hd, Hd'), 7,20-7,10 (d, He, He', Hf, Hf).

1,5-bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-*9H*-karbazol-9-il)pentan'ın EDOT'la kopolimerinin (BDTKP-co-EDOT) ^{1}H-NMR spektrumuna ait veriler aşağıda verildi. Aynı bileşiğin EDOT' la kopolimerinin kimyasal yapısı Şekil 41' de gösterildi.

^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ_H ppm, 8,14 (d, 4H, Ha), 7,97 (d, 4H, Hb), 7,22 (s, 4H, Hc), 7,09 (s, 4H, Hd), 6,96 (s, 4H, He), 5,34 (s, 4H, Hf), 4,36 (d, 4H, Hg), 3,74 (t, 2H, Hi), 2,06 (m, 2H, Hj), 1,25 (m, 2H, Hk).



Şekil 41. BDTKP-co-EDOT' un kimyasal yapısı.

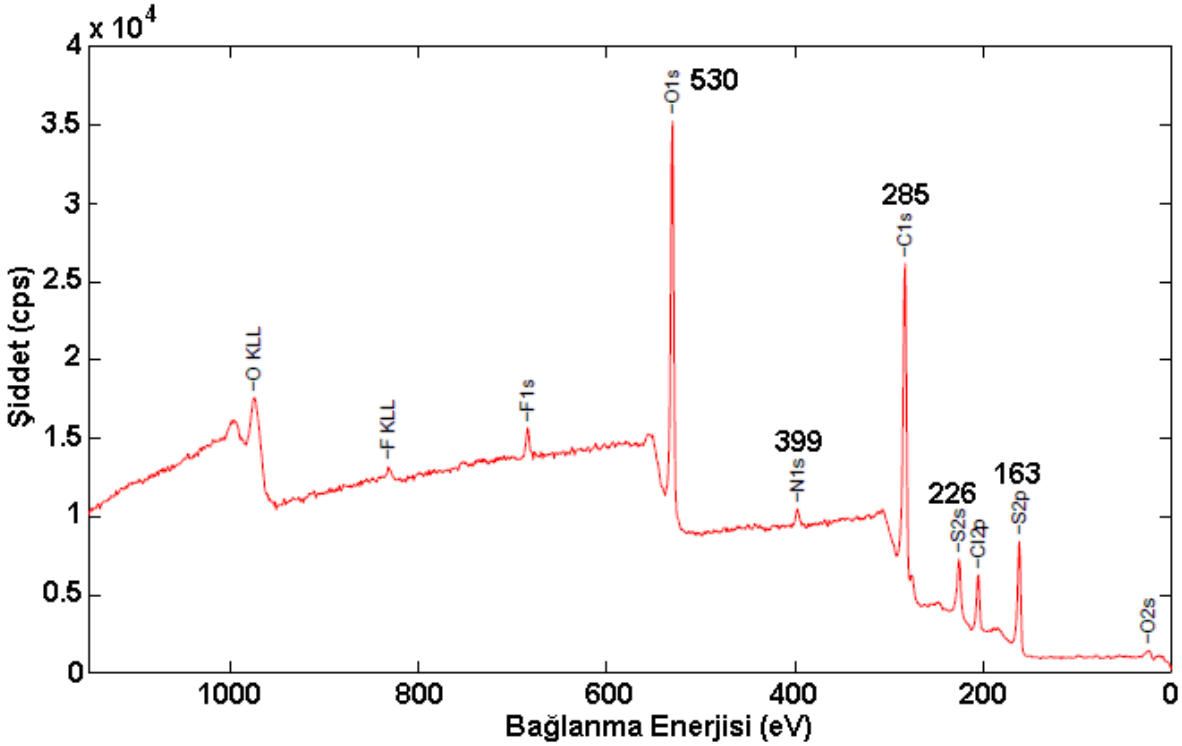
4.1.3. Kopolimer Filmlerin XPS Analizi

Sentezlenen kopolimerlerin yüzey kompozisyon durumlarını değerlendirmek için XPS analizi gerçekleştirildi. BDTKT-co-Py, BDTKT-co-EDOT ve BDTKMB-co-EDOT' un elde edilen bağlanma enerji verileri Çizelge 5' te verildi. C1s' ye ait sinyaller BDTKT-co-Py, BDTKT-co-EDOT ve BDTKMB-co-EDOT için sırasıyla 285, 283 ve 283 eV olarak hesaplandı. Yaklaşık olarak 285 eV civarındaki C1s sinyali, başlıca polimerik konjuge temelli aromatik karbon gruplarına ait karbon atomlarıyla ilgilidir (Venditti ve ark., 2010). Ayrıca, 285 eV' daki pik hibritleşme tipine bakılmaksızın C–C bağına aittir denilebilir. C1s' in çekirdek seviyesi sinyaline benzer şekilde, beklenildiği gibi N1s sinyali yaklaşık 398 eV civarında gözlendi. N1s' le ilgili bu pik karbazol birimlerindeki azot atomlarıyla ilgilidir. Azotun enerji konumu (398 eV) C–N bağını gösterir (Sarac ve ark., 2004). EDOT kopolimerlerinin yapısındaki O1s sinyalleri yaklaşık olarak 530 eV civarında gözlendi. 530 eV' da yer alan pik, C-O bağından kaynaklanan oksijen atomlarına aittir (Alimi ve ark., 2001). S atomuna ait 2s ve 2p çekirdek seviyeleri sırasıyla 226 ve 163 eV olarak hesaplandı. Bu, beklenildiği gibi, tiyofen ve monomer birimlerinin polimerlerin yapısında var olduğunu gösterir.

Çizelge 5. BDTKT-co-Py, BDTKT-co-EDOT ve BDTKMB-co-EDOT' un atomlarının çekirdek seviyesine göre bağlanma enerji değerleri

Bileşik	**Bağlanma Enerjisi (eV)**			
	C1s	N1s	S2s, 2p	O1s
BDTKT-co-Py	285	399	226, 163	---
BDTKT-co-EDOT	283	398	226, 163	530
BDTKMB-co-EDOT	283	398	226, 162	530

Şekil 42' de bazı atomlarla ilgili bağlanma enerjileri spektrum üzerinde gösterildi. Buna göre, 163 ve 226 eV' daki pikler, sırasıyla yapıdaki tiyofen halkasına ait S atomunun 2p ve 2s çekirdek seviyeleriyle ilgili piklerdir. 399 eV' daki sinyal, kimyasal olarak sentezlenen monomerin yapısındaki karbazol birimlerine ait N atomlarıyla ilgilidir. Ayrıca, polimerlerin XPS spektrumlarında belirli oranlarda safsızlıklara ait pikler gözlendi. Bu pikler, Cl ve O atomlarından kaynaklanan safsızlıklar içerir. Bu safsızlığın elektropolimerizasyon ortamında destek elektrolit olarak kullanılan $LiClO_4$' tan geldiği tahmin edilmektedir. Aynı kopolimerlere ait FT-IR spektrumları incelendiğinde, 1090 cm^{-1} civarında yayvan bir pikin geldiği görüldü. Literatüre ait verilere göre, FT-IR spektrumunda bu pikin ClO_4^- anyonuna ait olduğu ve yaklaşık 1090 cm^{-1} bölgesinde geldiği söylenebilir (Çamurlu ve ark., 2012).



Şekil 42. BDTKT-co-EDOT' un XPS spektrumu.

XPS verilerinin sonuçlarına göre, BDTKT-co-Py, BDTKT-co-EDOT ve BDTKMB-co-EDOT kopolimerlerinin % atom değerleri ve deneysel olarak hesaplanan atomik oranlar Çizelge 6' da listelendi. Çizelge 6' ya göre, BDTKT-co-Py kopolimeri için O atomuna ait herhangi bir sinyal gözlenmedi. Bu, Py kopolimeri için beklenen bir durumdur. Karbazol birimlerinin ve Py halkasının yapısındaki N atomundan kaynaklanan N atom oranı %10 civarındadır. S atomuna ait oranla kıyaslandığında, N atomunun oranı daha azdır. Bu, BDTKT monomerinin kopolimer yapısında Py komonomerinden daha fazla miktarda bulunduğu anlamına gelir. Benzer şekilde, BDTKT-co-EDOT ve BDTKMB-co-EDOT kopolimerlerinin % atom oranlarına bakıldığında, C, N, S ve O atomlarına ait çeşitli atomik oranların olduğu görülür. Bu oranlara bakılarak polimerlerin yapılarında belirli oranlarda bu atomların olduğu ve polimerleşmenin gerçekleştiğinden söz edilebilir.

Çizelge 6. Polimerlerin XPS spektrumlarından elde edilen değerler

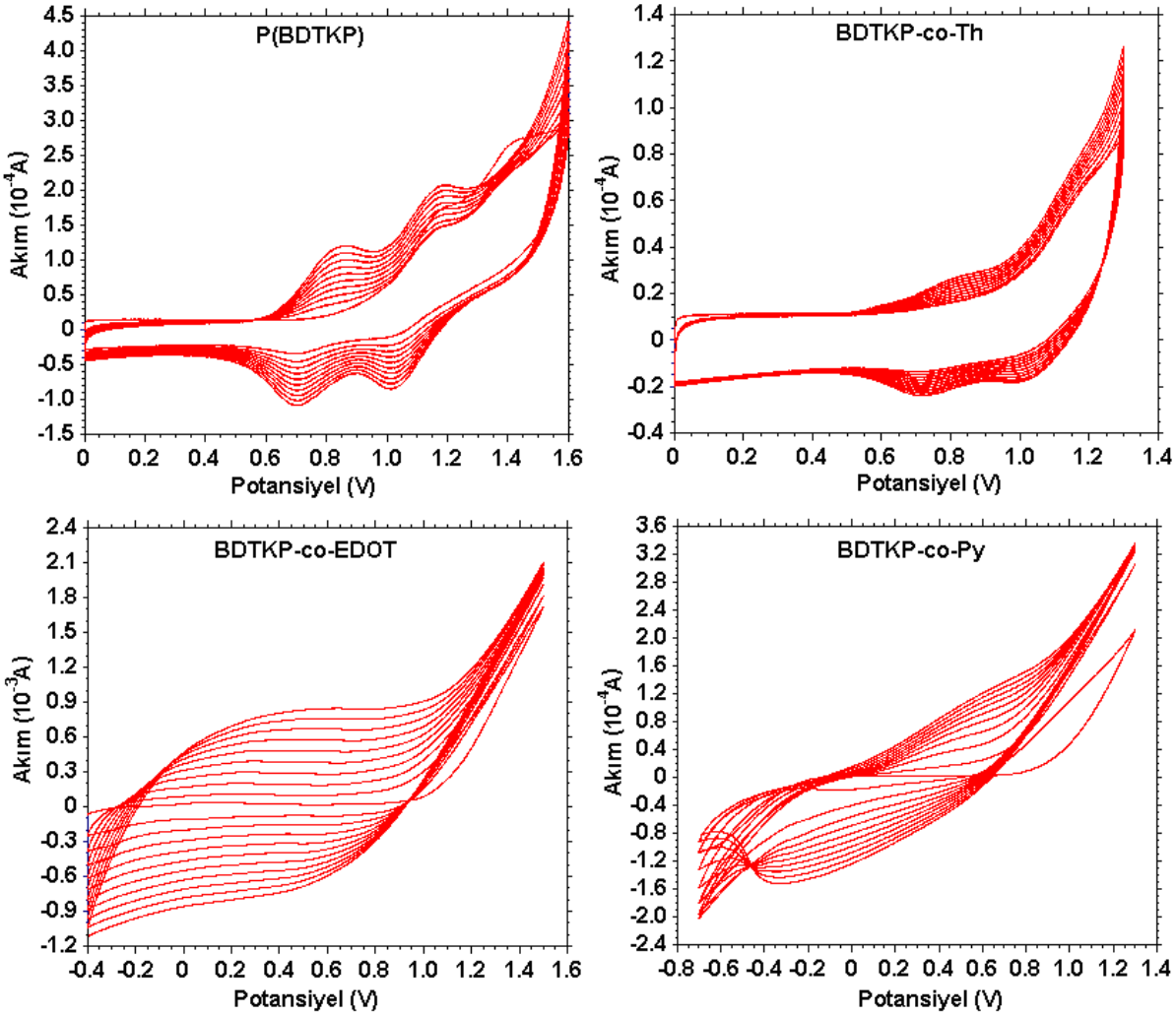
Bileşik	**Atomik Oranlar**									
	C (%)	**N (%)**	**S (%)**	**O (%)**	**C/O**	**C/N**	**C/S**	**O/N**	**S/O**	**S/N**
BDTKT-co-Py	62,00	10,50	14,00	---	---	5,90	4,43	---	---	1,33
BDTKT-co-EDOT	55,20	2,00	7,90	12,30	4,49	27,60	6,99	6,15	1,56	3,95
BDTKMB-co-EDOT	54,90	3,80	5,30	18,02	3,05	14,45	10,36	4,74	3,40	1,40

4.2. Monomerlerin Homopolimerlerinin ve 3,4-Etilendioksitiyofen (EDOT), Tiyofen (Th) ve Pirol (Py) ile Kopolimerlerinin Döngüsel Voltamogramları

Elektrokimyasal metotla sentezlenen kopolimer ve homopolimerlerin döngüsel voltamogramları sırasıyla Şekil 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52 ve 53' te verildi. Her polimer için polimerin yapısında bulunan fonksiyonel gruplar göz önünde bulundurularak tarama aralığı ve tarama hızı seçildi. Elektrokimyasal polimerizasyon işlemleri Bölüm 3.2.4.2' de belirtildiği gibi gerçekleştirildi.

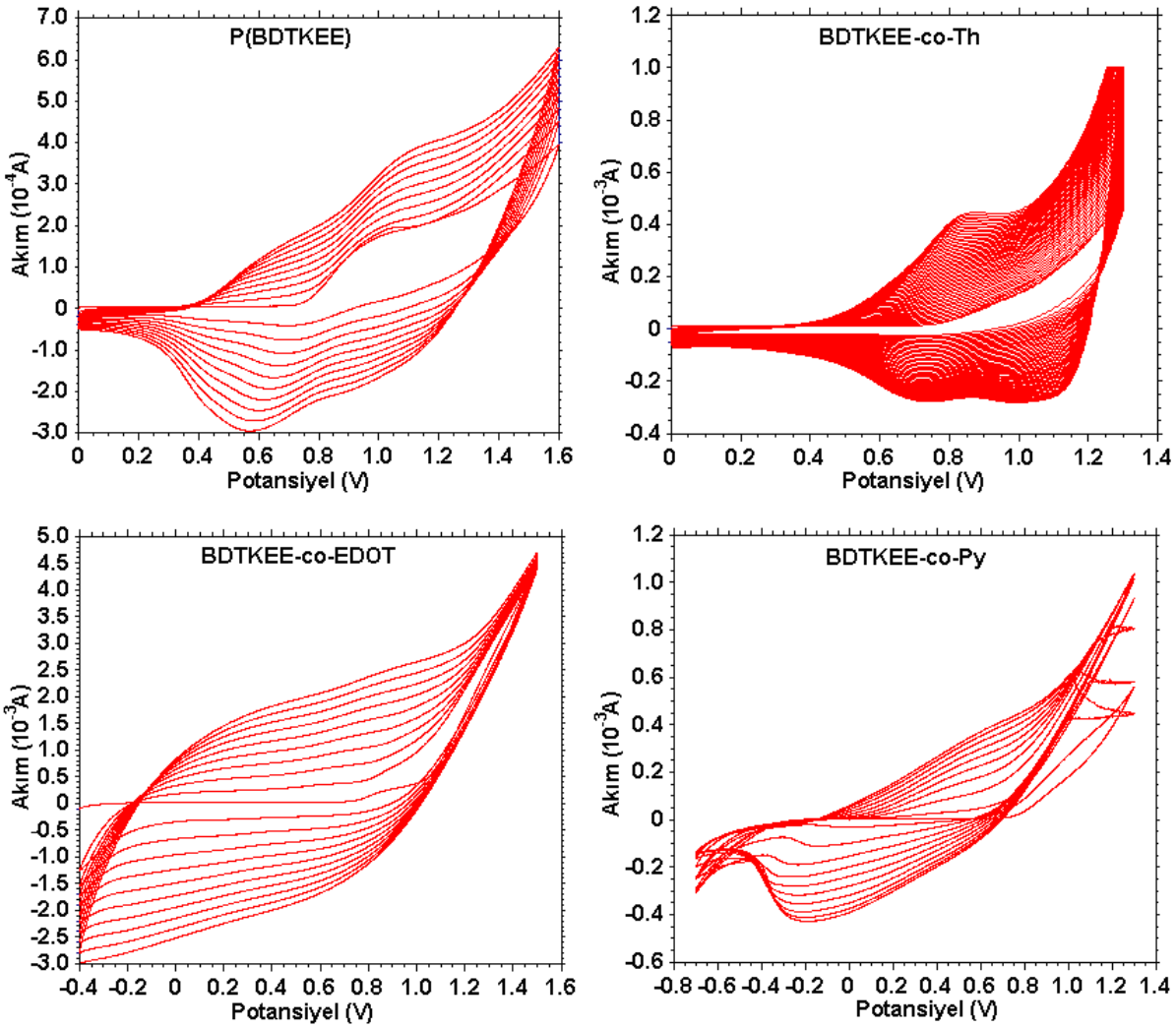
P(BDTKP) homopolimeri, 0,0 ve 1,6 V potansiyelleri arasında tarandığında 0,84 ve 1,17 V' da iki tane geri dönüşümlü yükseltgenme pikinin, 0,70 ve 1,01 V' da iki tane indirgenme pikinin oluştuğu söylenebilir (Tarama hızı= 0,25 V/s). İTO yüzeyine kaplı P(BDTKP) homopolimeri CV hücresi içerisinde çözündü. Ayrıca, oluşan polimer filmin yüzeyinin oldukça ince olduğu görüldü. Böylece, sadece bu polimerin döngüsel voltametrik davranışı araştırılabildi. Fakat herhangi bir spektroskopik özelliği incelenemedi. Tekrarlanan taramalardan sonra, döngüsel voltamogramda yükseltgenme ve indirgenme piklerinde meydana gelen artışın elektropolimerizasyon ve İTO cam yüzey üzerinde polimer filmin oluşumunun bir kanıtıdır.

BDTKP-co-Th kopolimeri 0,0 ve 1,3 V potansiyel aralığında tarandığında, 0,81 ve 1,13 V' da ardışık iki tane yükseltgenme piki, 0,72 ve 1,01' da iki tane indirgenme pikinin oluştuğu gözlendi (Tarama hızı= 0,25 V/s). Şekil 43' e bakıldığında, BDTKP-co-Th' in döngüsel voltamogramında taramaya yeni başlandığında 0,80 V civarında herhangi bir pikin olmadığı, fakat taramaya devam edilip döngü sayısı arttırıldığında, yükseltgenme pikinin oluştuğu net şekilde görülür. Tekrarlanan döngülerden sonra azalan yükseltgenme potansiyeli, elektropolimerizasyonun gerçekleştiğinin, polikonjuge yapının ve elektrokimyasal bant boşluğunun oluştuğunun bir kanıtıdır. Ayrıca, tekrarlanan döngülerden sonra pik akımındaki azalma, elektrot yüzeyindeki polimer adsorpsiyonundan dolayıdır ki bu da, elektrottaki hassasiyetin azalmasına neden olur.



Şekil 43. P(BDTKP), BDTKP-co-Th, BDTKP-co-EDOT ve BDTKP-co-Py' ün farklı potansiyellerdeki döngüsel voltamogramları (Her polimer için döngü sayısı 20).

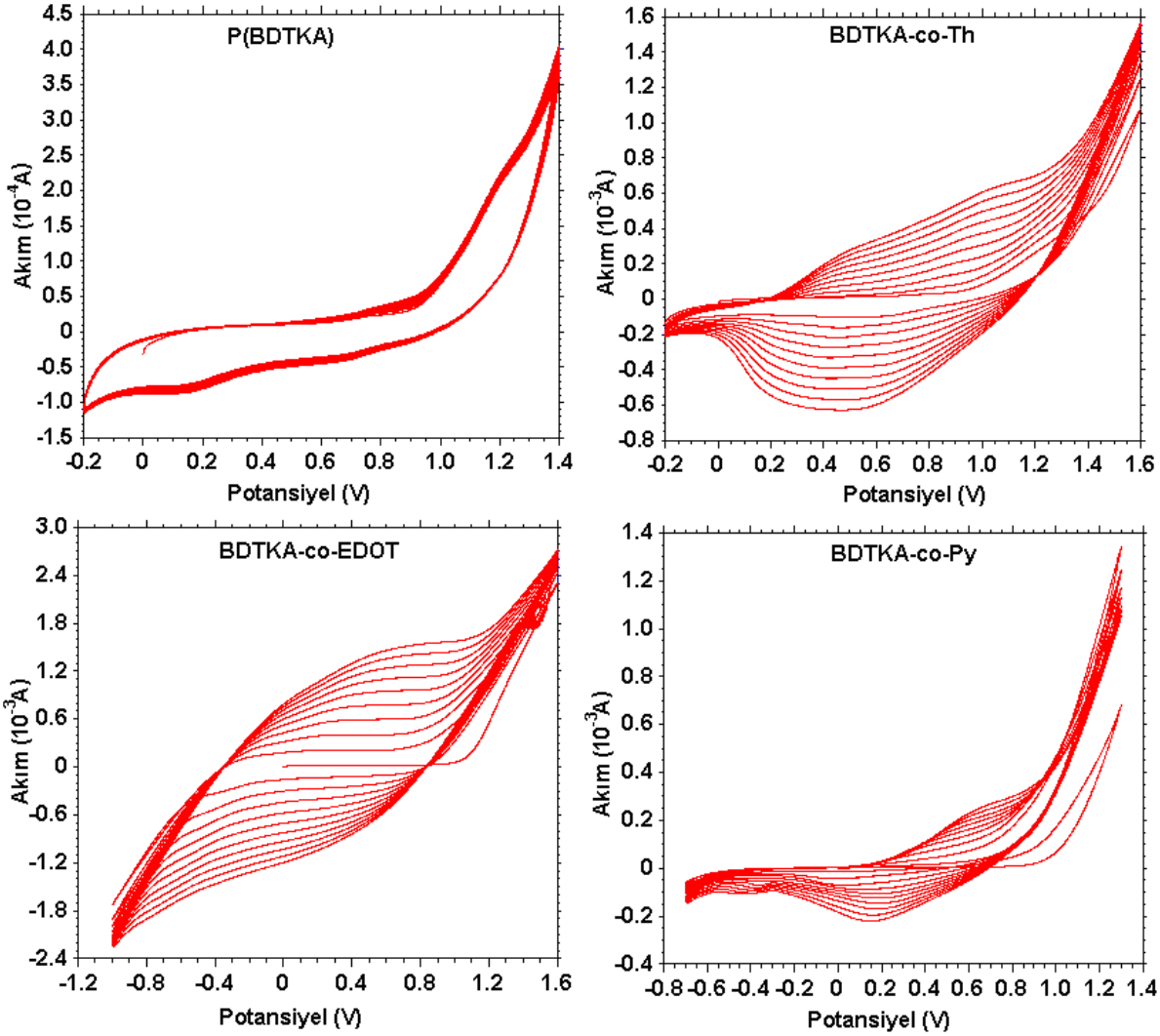
BDTKP' ın EDOT varlığında CV davranışını araştırmak için, -0,4 ve 1,5 V potansiyel aralığı seçilerek CV çalışmaları gerçekleştirildi (Tarama hızı= 0,2 V/s). Saf EDOT' tan farklı olarak BDTKP-co-EDOT' un yükseltgenme potansiyelindeki azalma ve ardışık döngü sayılarında giderek artan bir artışın olması elektropolimerizasyonun gerçekleştiğini gösterir. BDTKP-co-Py' ün CV davranışını gözlemlemek için potansiyel tarama aralığı -0,7 ile 1,3 V ve tarama hızı 0,25 V/s olarak seçildi. İndirgenme bölgesinde -0,31 V' ta ve yükseltgenme bölgesinde 0,55 V' da meydana gelen pik oluşumları, polimer filminin çalışma elektrot yüzeyine başarılı şekilde kaplandığını göstermektedir. Genel olarak söylenebilir ki, yeni bir yükseltgenme ve indirgenme C-C birleşmesinden dolayı daha düşük potansiyellerde ortaya çıkan piklerin ($E_{yük}$ = 0,81 V ve E_{ind} = 0,72 V gibi), polaron ve bipolaron oluşumuyla ilgili olabileceği mümkündür (Larmat ve ark., 1997).



Şekil 44. P(BDTKEE), BDTKEE-co-Th, BDTKEE-co-EDOT ve BDTKEE-co-Py' ün farklı potansiyellerdeki döngüsel voltamogramları.

P(BDTKEE) homopolimeri, 0,0 ve 1,6 V potansiyelleri arasında tarandığında 0,71 ve 1,11 V' da iki tane geri dönüşümlü yükseltgenme pikinin, 0,57 ve 0,94 V' da iki tane indirgenme piki gözlendi (Tarama hızı= 0,25 V/s). Yükseltgenme bölgesinde 0,71 V' da ve indirgenme bölgesinde 0,57 V' da piklerin oluşması, monomerin yapısındaki tiyofen halkalarında polaron ve bipolaron yapının oluşumundandır. Bu da, reaksiyon mekanizmasının yükseltgenme sonucu oluşan radikalik birimler üzerinden ilerlediğini gösterir. Ayrıca, tekrarlanan taramalardan sonra, CV' de yükseltgenme ve indirgenme piklerinde meydana gelen artışın, elektropolimerizasyon ve İTO cam yüzey üzerinde polimer filmin oluşumunun bir kanıtıdır (Şekil 44). BDTKEE-co-Th kopolimerinin sentezi için potansiyel aralığı 0,0 ile 1,3 V, tarama sayısı 100 ve tarama hızı 0,25 V/s olarak seçildi. BDTKEE-co-Th için tarama sayısı arttırıldığında, indirgenme ve yükseltgenme bölgesinde yeni piklerin oluştuğu ve akım eksenindeki azalmanın polimerizasyonun bir

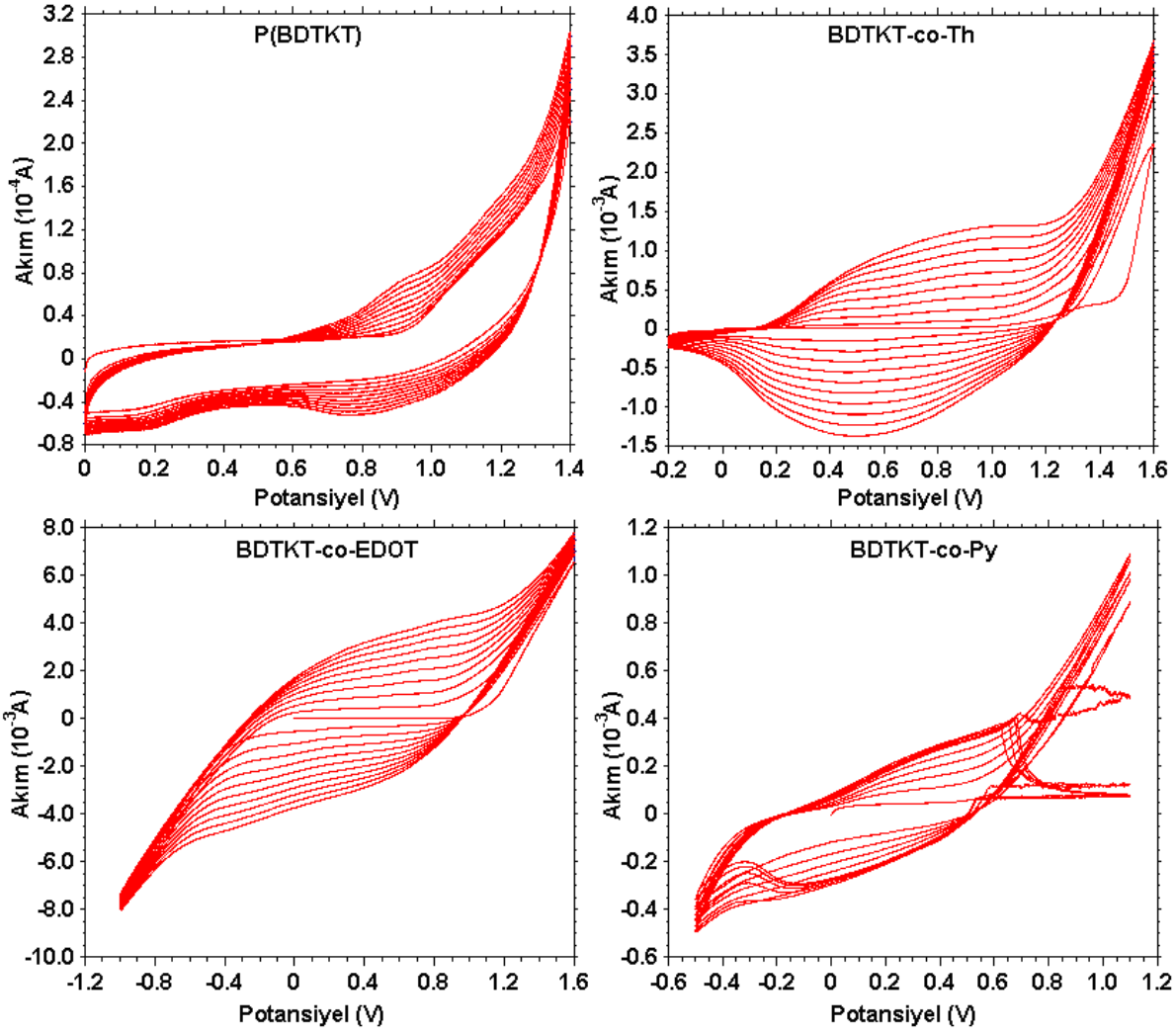
sonucu olduğu söylenebilir. BDTKEE-co-Py için potansiyel tarama aralığı -0,7 ile 1,3 V, tarama hızı 0,25 V/s olarak seçildi. İndirgenme bölgesinin düşük potansiyel değerlerine kayması, pirol halkasının aktifliğiyle açıklanabilir (Chen-Yang ve ark., 2004).



Şekil 45. P(BDTKA), BDTKA-co-Th, BDTKA-co-EDOT ve BDTKA-co-Py' ün farklı potansiyellerdeki döngüsel voltamogramları.

P(BDTKA) homopolimerinin döngüsel voltamogramı -0,2 ve 1,4 V potansiyel aralığında, tarama hızı 0,25 V/s ve döngü sayısı 20 şeklinde ayarlanarak kaydedildi. Buna göre, 0,87 ve 1,2 V' da yükseltgenme bölgesinde, 0,14 ve 0,65 V' da indirgenme bölgesinde piklerin oluştuğu gözlendi. BDTKA-co-Th kopolimerinin sentezi için, döngüsel voltametre cihazındaki parametre değerleri, -0,2 ve 1,6 V potansiyel aralığında, tarama hızı 0,25 V/s ve döngü sayısı 20 olarak ayarlandı. İndirgenme bölgesinde 0,4 V civarında yayvan bir pik oluşarak bu pikte artış gözlendi. Bu pik artışı polimerizasyonun bir kanıtıdır. BDTKA-co-EDOT için potansiyel aralığı -1,0 ve 1,6 V seçildi (Döngü sayısı: 20,

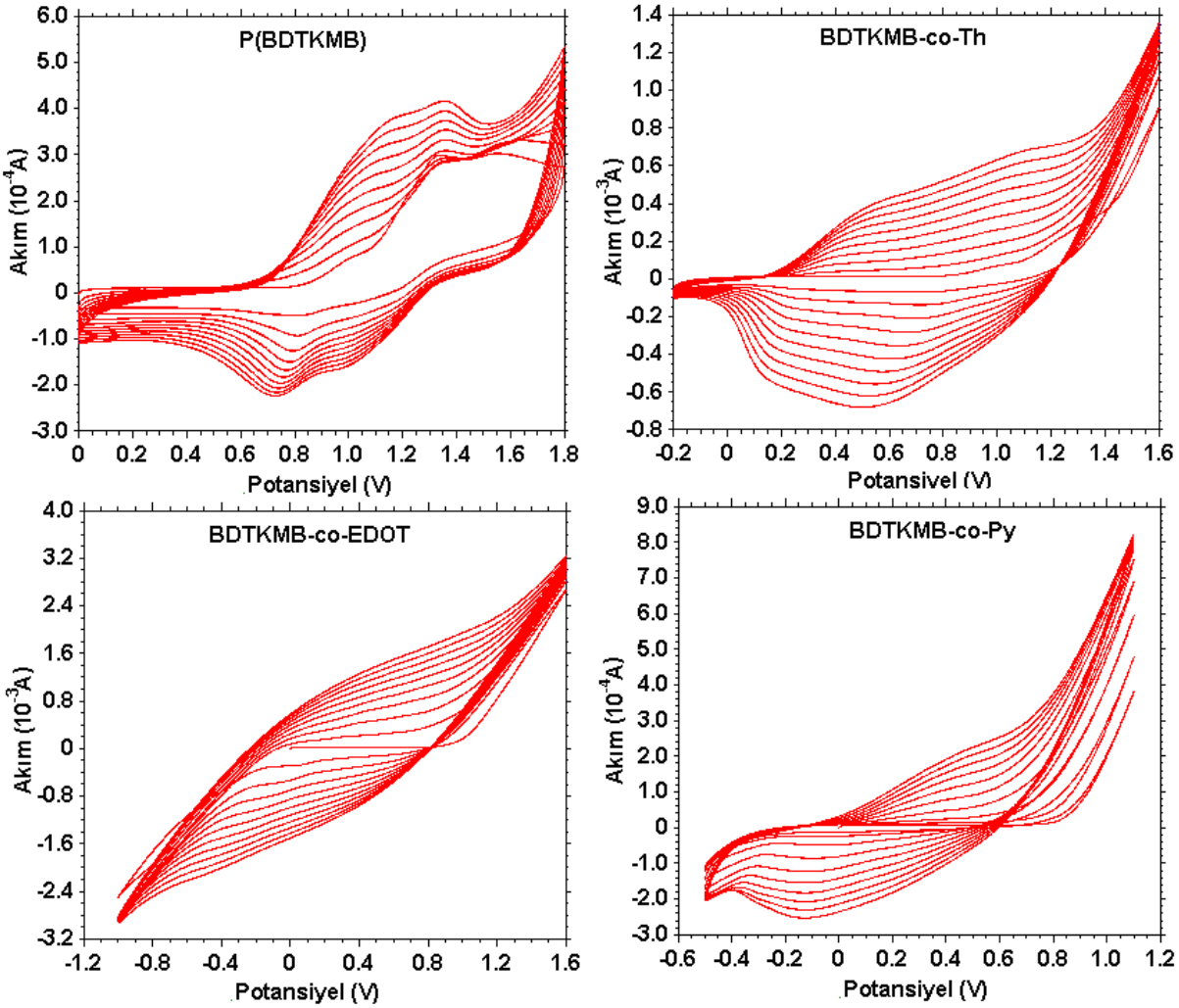
Tarama hızı: 0,25 V/s). BDTKA-co-Py' ün voltamogramını elde etmek için potansiyel aralığı -0,7 ve 1,3 V, döngü sayısı 20 ve tarama hızı 0,25 V/s olarak seçildi. Yükseltgenme bölgesinde 0,66 V' da ve indirgenme bölgesinde 0,16 V' da piklerin oluştuğu voltamogramdan gözlendi (Şekil 45).



Şekil 46. P(BDTKT), BDTKT-co-Th, BDTKT-co-EDOT ve BDTKT-co-Py' ün farklı potansiyellerdeki döngüsel voltamogramları.

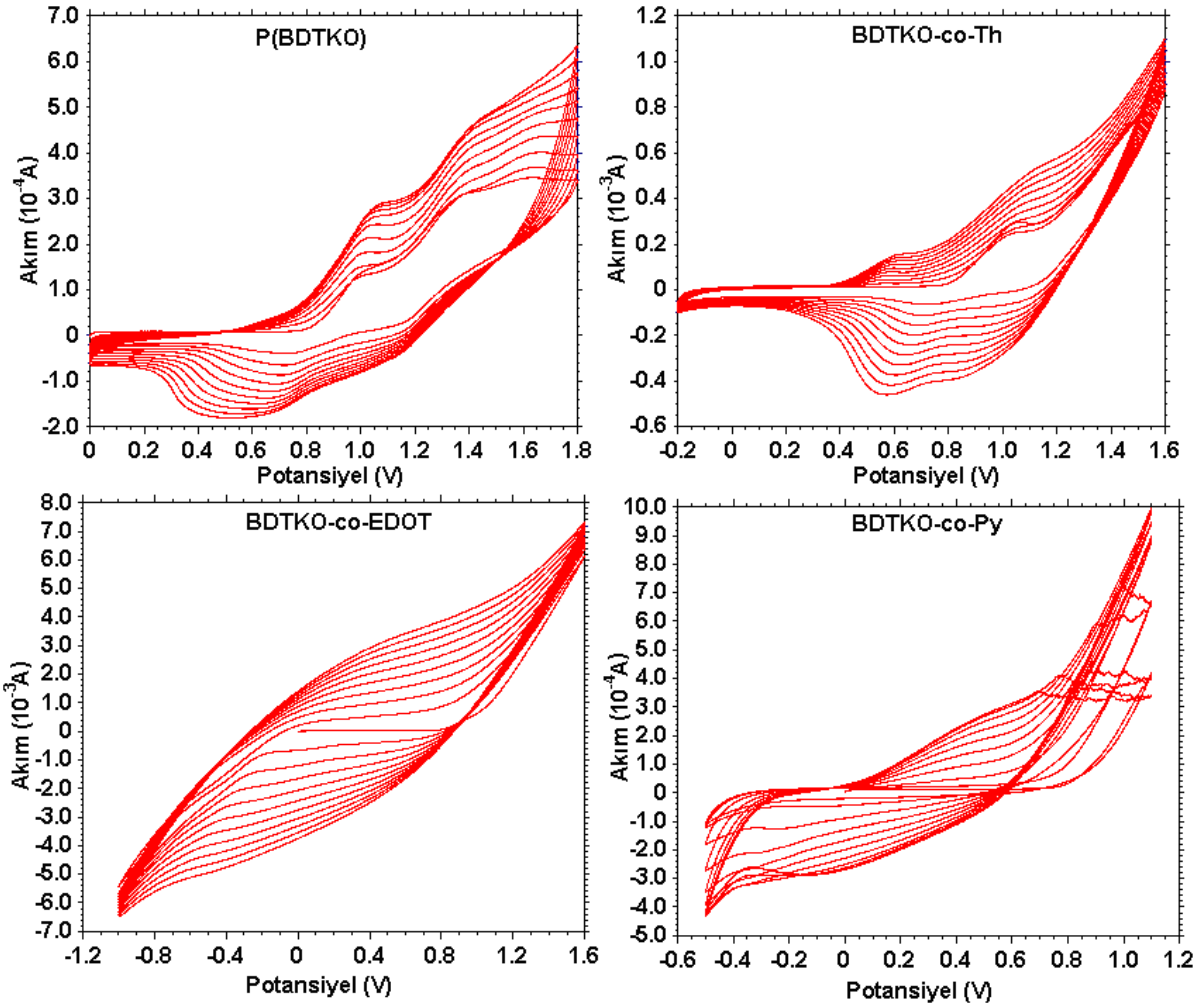
P(BDTKT) homopolimerini elektrokimyasal olarak sentezlemek için cihazda, potansiyel aralığı 0,0 ve 1,4 V şeklinde ayarlanarak ölçüm alındı. 0,92 V' da yükseltgenme piki, 0,82 ve 0,17 V' da iki tane indirgenme pikinin oluştuğu voltamogramdan gözlendi. BDTKT-co-Th kopolimeri için -0,2 ve 1,6 V potansiyel tarama aralığı seçildi. 0,48 V' da indirgenme ve 0,85 V civarında yükseltgenme piki gözlendi. BDTKT-co-EDOT için potansiyel tarama aralığı -1,0 ve 1,6 V, BDTKT-co-Py için potansiyel tarama aralığı -0,5 ve 1,1 V olarak seçildi. Ölçümler, her bir polimer için bu potansiyel aralıklarında alındı.

Şekil 46' daki polimerlerin sentezi için döngü sayısı 20 ve tarama hızı 0,25 V/s seçilerek ölçümler bu şartlar altında kaydedildi.



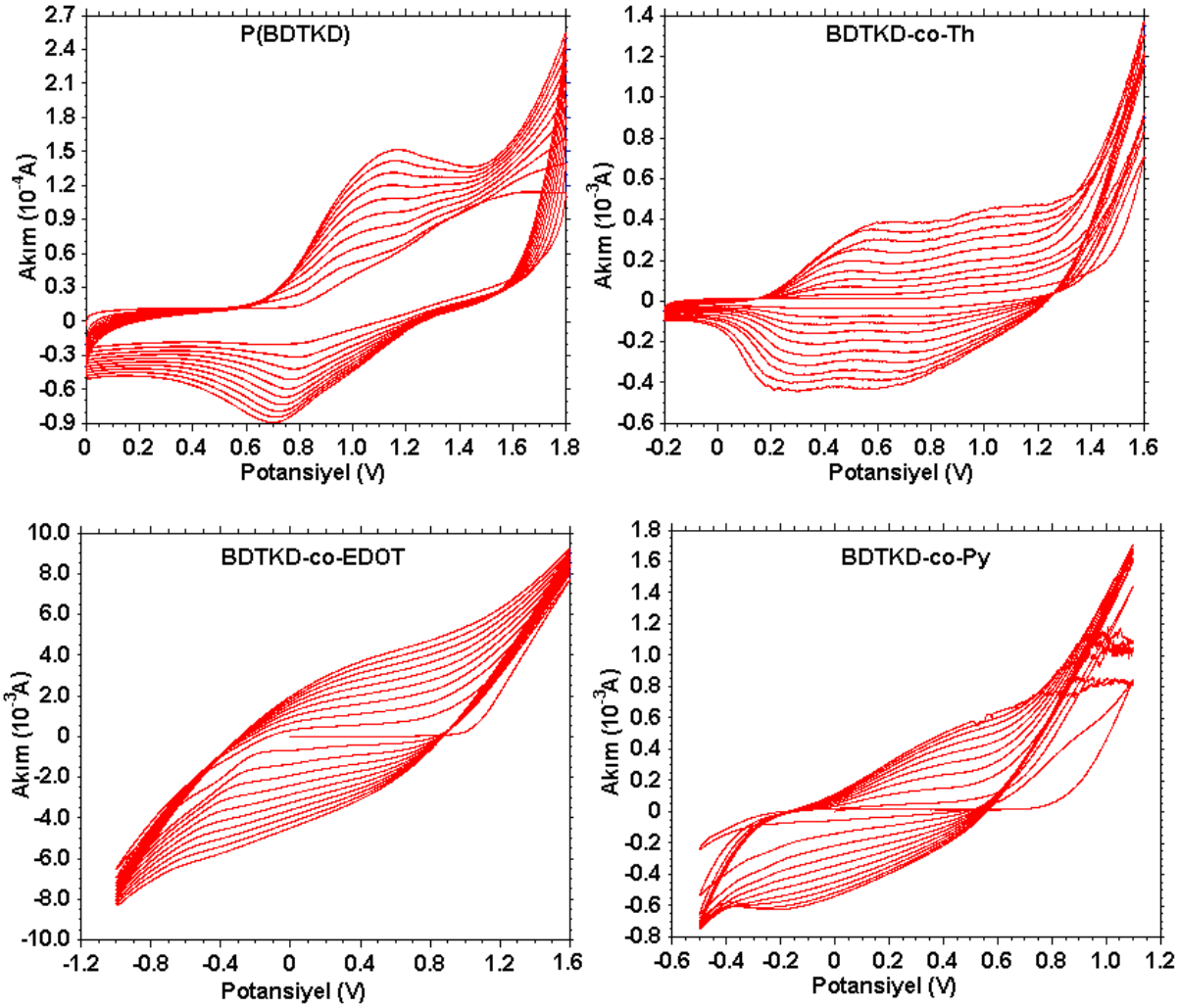
Şekil 47. P(BDTKMB), BDTKMB-co-Th, BDTKMB-co-EDOT ve BDTKMB-co-Py' ün farklı potansiyellerdeki döngüsel voltamogramları.

P(BDTKMB) homopolimerinin döngüsel voltametrik davranışını incelemek için 0,0 ve 1,8 V tarama aralığı seçildi. İndirgenme bölgesinde 0,74 ve 0,96 V' da belirgin pik oluşumları gözlenirken yükseltgenme bölgesinde 1,10 ve 1,3 V civarında iç içe geçmiş pik oluşumlarından bahsedilebilir. BDTKMB-co-Th için potansiyel çalışma aralığı -0,2 ve 1,6 V aralığı seçilerek ölçümler gerçekleştirildi. Polimer için yükseltgenme ve indirgenme bölgesinde iç içe geçmiş yayvan pik oluşumları gözlendi. BDTKMB-co-EDOT' un -1,0 ve 1,6 V aralığında elde edilen döngüsel voltamogramı Şekil 47' de verildi. BDTKMB-co-Py' ün döngüsel voltametrik ölçümü -0,5 ve 1,1 V potansiyel aralığında alındı. Buna göre, -0,14 V civarında indirgenme ve 0,5 V civarında yükseltgenme piki elde edildi (Döngü sayısı: 20, Tarama hızı: 0,25 V/s).



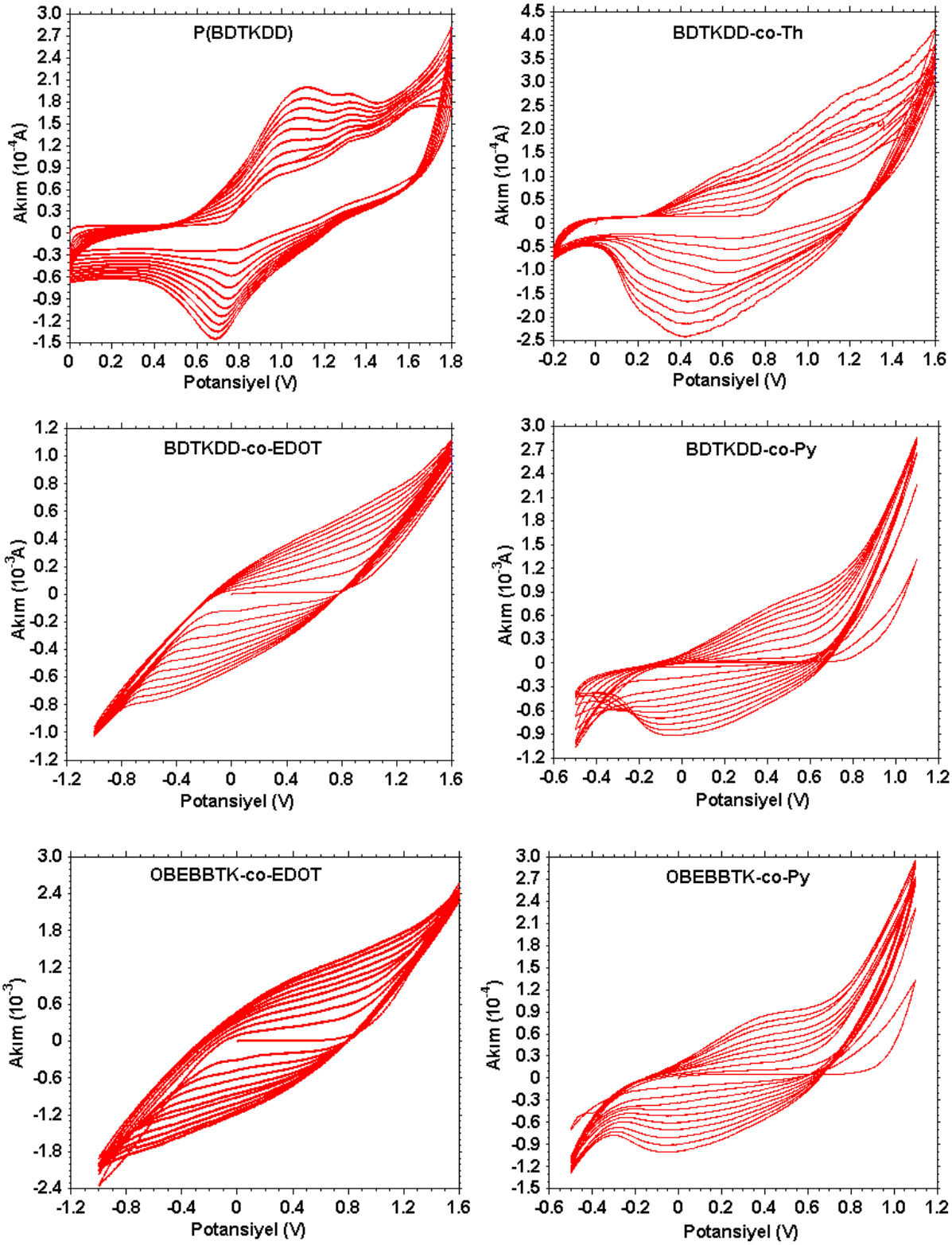
Şekil 48. P(BDTKO), BDTKO-co-Th, BDTKO-co-EDOT ve BDTKO-co-Py' ün farklı potansiyellerdeki döngüsel voltamogramları.

P(BDTKO) homopolimerine ait döngüsel voltamogram 0,0 ve 1,8 V potansiyel aralığında tarama yapılarak elde edildi (Şekil 48). Voltamograma göre, 1,07 ve 1,39 V' da yükseltgenme bölgesinde iki yeni pikin oluştuğu gözlendi. İndirgenme bölgesinde ise yaklaşık olarak 0,5 V civarında yayvan bir pik gözlendi. Artan döngü sayısına bağlı olarak piklerde meydana gelen artış ve akım eksenindeki azalma polimerizasyonun başarılı şekilde gerçekleştiğini gösterir. BDTKO-co-Th polimerinde, voltametrik deney şartları, potansiyel tarama aralığı -0,2 ile 1,6 V ve döngü sayısı 20 seçilerek gerçekleştirildi. Elde edilen voltamograma göre 0,62 ve 0,12 V' da yükseltgenme pikleri, 0,56 ve 0,84 V' da indirgenme piklerinin oluştuğu gözlendi. BDTKO-co-EDOT ve BDTKO-co-Py' ün döngüsel voltamogramlarına bakıldığında, her döngünün artarak ilerlemesi, ortamdaki monomer ve komonomer birimlerinin bağlanmasından ve bunun sonucu olarak İTO yüzeyine film şeklinde polimer oluşumundan bahsedilebilir (Döngü sayısı: 20, Tarama hızı: 0,25 V/s).



Şekil 49. P(BDTKD), BDTKD-co-Th, BDTKD-co-EDOT ve BDTKD-co-Py' ün farklı potansiyellerdeki döngüsel voltamogramları.

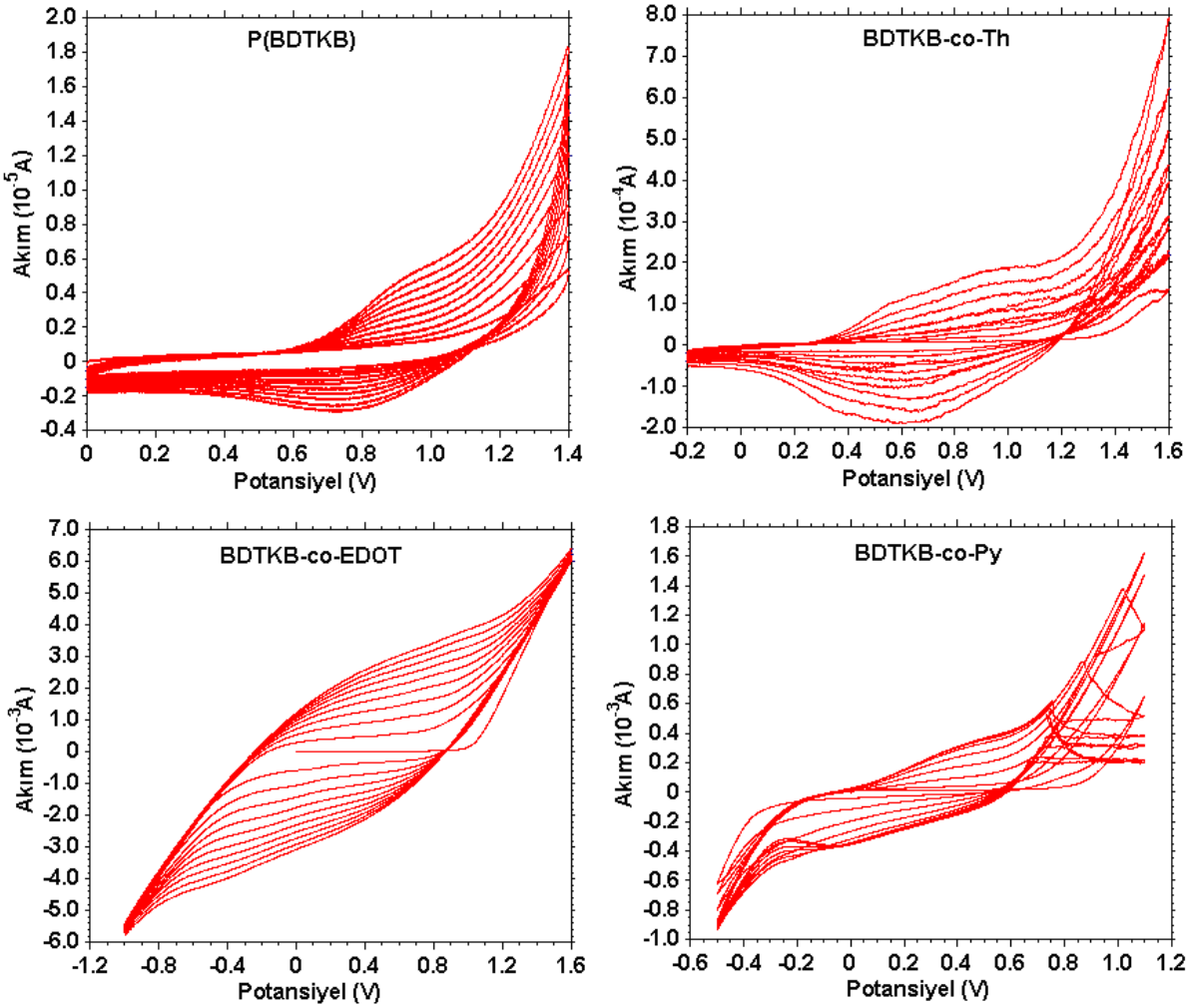
P(BDTKD) homopolimeri için 0,0 ve 1,8 V aralığında potansiyele bağlı tarama yapıldı. Elde edilen voltamogram incelendiğinde, 1,13 V civarında yayvan, geniş alana sahip yükseltgenme piki elde edildi. Aynı şekilde indirgenme bölgesinde 0,7 V civarında tersinir denilebilecek bir pik elde edildi. BDTKD-co-Th kopolimeri için -0,2 ve 1,6 V aralığı taranarak 0,6 ve 1,0 V civarında iki tane yükseltgenme, 0,25 ve 0,61 V civarında iki tane indirgenme piki elde edildi. Bu kopolimerin voltamogramındaki pikler için tersinir yükseltgenme ve indirgenme piklerinin oluştuğu söylenebilir. BDTKD-co-EDOT ve BDTKD-co-Py kopolimerleri sırasıyla -1,0 ve 1,6 V; -0,5 ve 1,1 V potansiyel tarama aralığında taranarak döngüsel voltamogramları elde edildi (Şekil 49). Cihazda ölçüm parametreleri, döngü sayısı 20 ve tarama hızı 0,25 V/s olacak şekilde ayarlandı.



Şekil 50. P(BDTKDD), BDTKDD-co-Th, BDTKDD-co-EDOT, BDTKDD-co-Py, OBEBBTK-co-EDOT ve OBEBBTK-co-Py' ün farklı potansiyellerdeki döngüsel voltamogramları.

P(BDTKDD) polimerine ait döngüsel voltamogram 0,0 ve 1,8 V aralığının taranmasıyla elde edildi. Bu voltamograma ait yükseltgenme ve indirgenme bölgesinde

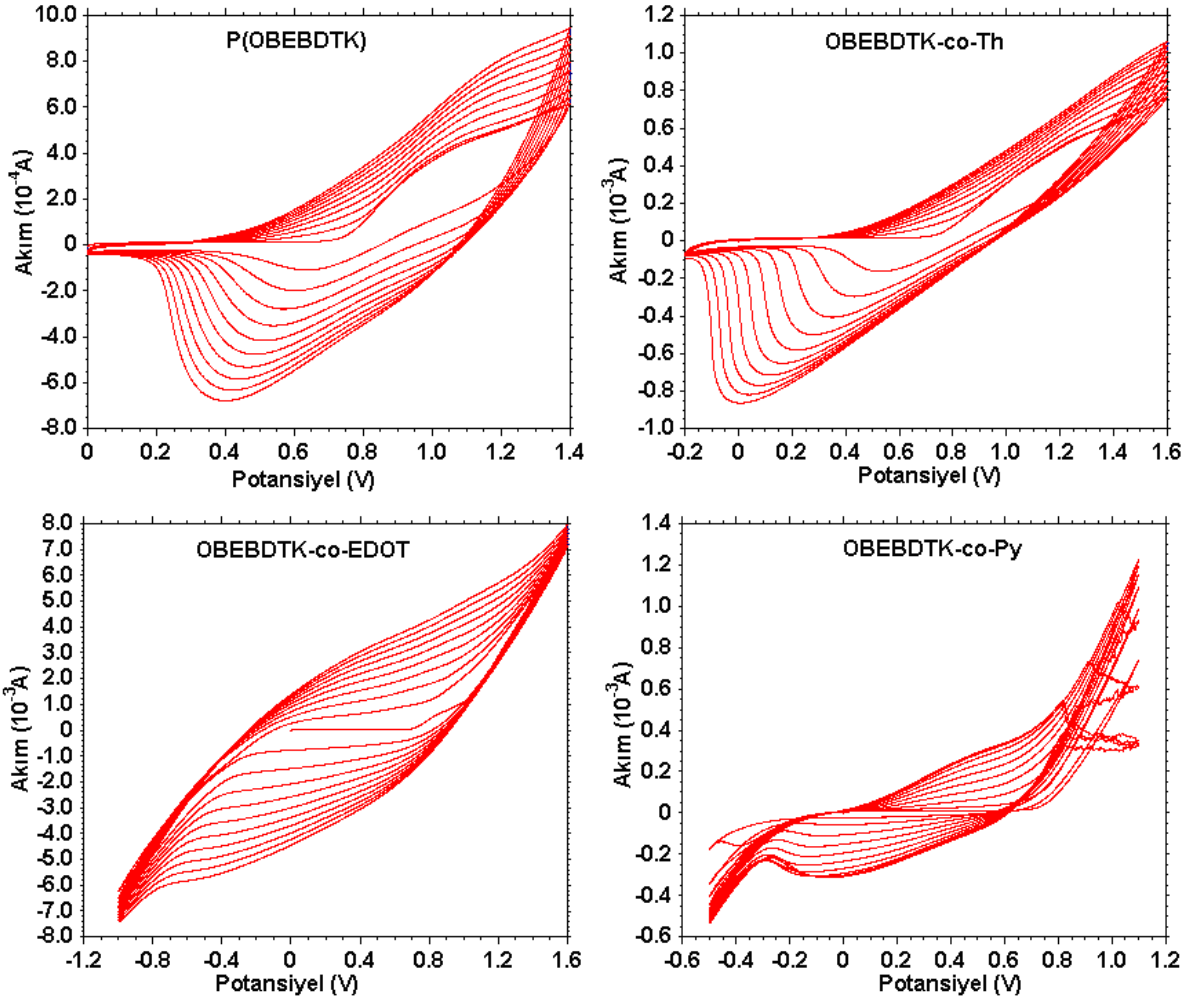
sırasıyla 1,01 ve 0,69 V civarında iç içe geçmiş pikler elde edildi (Şekil 50). BDTKDD-co-Th için -0,2 ve 1,6 V aralığı tarandı. Döngü sayısının artmasıyla indirgenme bölgesinde 0,42 V civarında yayvan bir pikin oluştuğu gözlendi. BDTKDD-co-Py için -0,5 ve 1,1 V aralığı taranarak -0,05 ve 0,50 V' da sırasıyla indirgenme ve yükseltgenme piklerinin oluştuğu söylenebilir. OBEBBTK-co-EDOT' un döngüsel voltamogramını elde etmek için -1,0 ve 1,6 V aralığı tarandı. OBEBBTK-co-Py için ölçümler, -0,5 ve 1,1 V aralığı taranarak gerçekleştirildi. İndirgenme bölgesinde -0,07 V' da ve yükseltgenme bölgesinde 0,41 V' da pikler elde edildi (Döngü sayısı: 20, Tarama hızı: 0,25 V/s).



Şekil 51. P(BDTKB), BDTKB-co-Th, BDTKB-co-EDOT ve BDTKB-co-Py' ün farklı potansiyellerdeki döngüsel voltamogramları.

P(BDTKB) homopolimeri için 0,0 ve 1,4 V potansiyel tarama aralığı seçilerek ölçüm alındı. 0,94 V' da yükseltgenme ve 0,75 V' da indirgenme bölgesinde tersinir pikler elde edildi. BDTKB-co-Th kopolimeri için -0,2 ve 1,6 V aralığı tarandı. 0,62 V indirgenme ve 0,92 V civarı yükseltgenme bölgelerinde tersinir ve yayvan piklerin oluştuğu gözlendi.

BDTKB-co-EDOT ve BDTKB-co-Py' ün voltametrik ölçümlerini gerçekleştirmek için -1,0 ve 1,6 V; -0,5 ve 1,1 V aralıklarında potansiyel taramaları yapıldı (Döngü sayısı: 20, Tarama hızı: 0,25 V/s). Polimerlere ait elde edilen döngüsel voltamogramlar Şekil 51' de verildi.



Şekil 52. P(OBEBDTK), OBEBDTK-co-Th, OBEBDTK-co-EDOT ve OBEBDTK-co-Py' ün farklı potansiyellerdeki döngüsel voltamogramları.

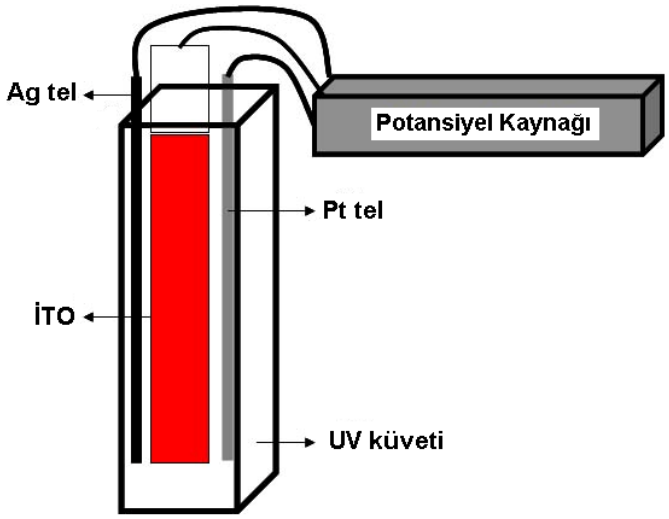
P(OBEBDTK) homopolimerinin elektrokimyasal sentezini gerçekleştirmek için tarama aralığı 0,0 ve 1,4 V olarak seçildi (Şekil 52). Ölçümler sonucunda elde edilen voltamogram, 0,38 V' da indirgenme bölgesinde yayvan bir pikin ve 0,73 V civarında yükseltgenme bölgesinde bir pik artışına bağlı pik oluşumunu gösterir. OBEBDTK-co-Th kopolimeri için ölçümler -0,2 ve 1,6 V aralığında alındı. İndirgenme bölgesinde -0,02 V' da ve 0,74 V' da yükseltgenme bölgesinde piklerin oluştuğundan söz edilebilir. OBEBDTK-co-EDOT ve OBEBDTK-co-Py' ün döngüsel voltamogramlarını elde etmek

için sırasıyla -1,0 ve 1,6 V; -0,5 ve 1,1 V aralıkları seçilerek ölçümler alındı (Döngü sayısı: 20, Tarama hızı: 0,25 V/s). Polimerlere ait döngüsel voltamogramlar Şekil 52' de verildi.

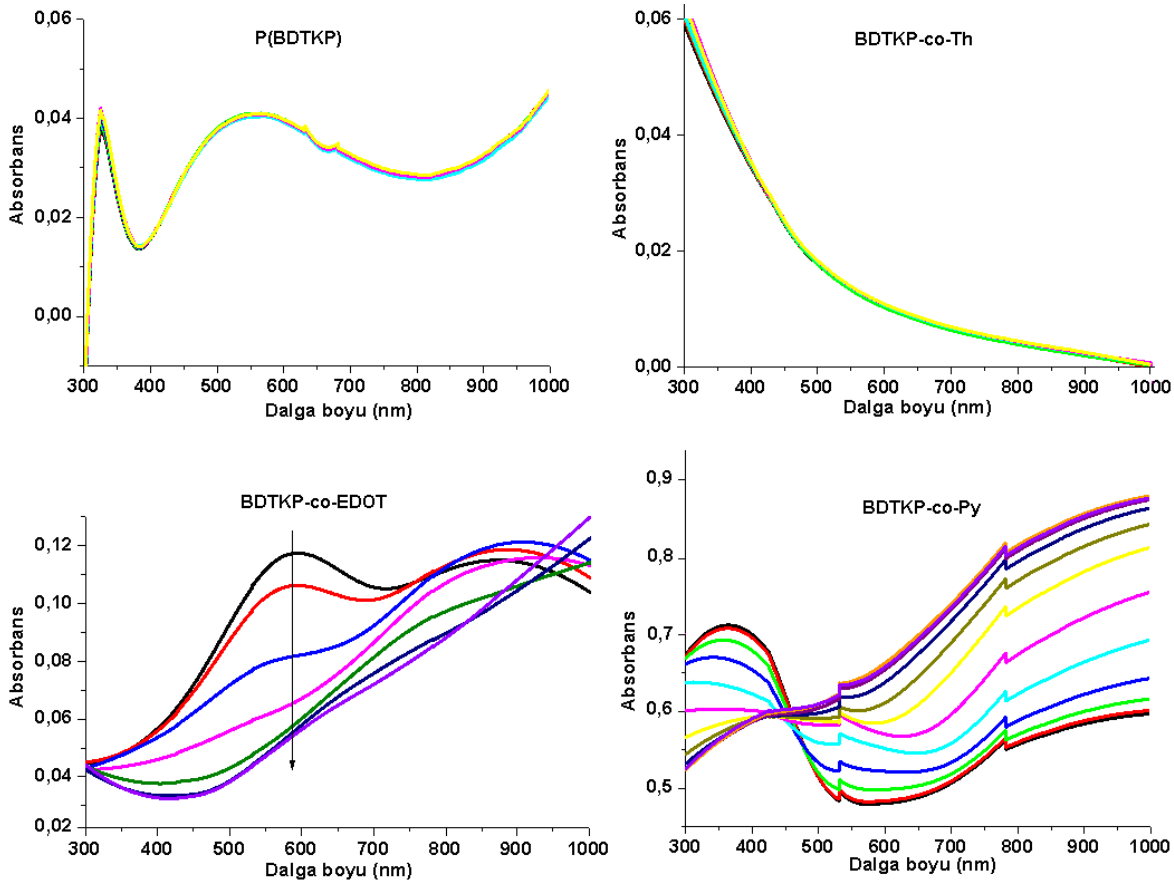
Döngüsel voltametri yöntemiyle elektrokimyasal olarak sentezlenen homopolimer ve kopolimerlerin indirgenme ve yükseltgenme piklerinin elde edilmesine bağlı olarak elektropolimerizasyon işlemleri başarılı şekilde gerçekleştirildi. Döngüsel voltamogramlardan elde edilen bilgiler doğrultusunda sentezlenen polimerlerin spektroelektrokimyasal ölçümlerine ait absorpsiyon spektrumları Bölüm 4.3' te verildi.

4.3. Spektroelektrokimyasal Ölçümler

Hem kopolimer hem de homopolimer filmler elektrokimyasal olarak İTO yüzeyinde sentezlendikten sonra spektroelektrokimyasal ölçümler alındı. Spektroelektrokimyasal ve elektrokromik ölçümler $LiClO_4$/AN çözeltisi içerisinde referans ve destek elektrot kullanılarak gerçekleştirildi. Döngüsel voltametriden elde edilen verilerden yararlanılarak kopolimerlerin ve homopolimerlerin spektroelektrokimyasal ölçümleri yapıldı (Wagner ve ark., 2002). Bu ölçümler, uygulanan potansiyeller altında kopolimer ve homopolimer filmlerin absorpsiyon spektrumlarını oluşturmak için kullanıldı. Bir spektroelektrokimyasal hücre quartz bir küvet, referans elektrot olarak Ag tel ve destek elektrot olarak Pt tel ve çalışma elektrodu olarak yüzeyine polimerik filmin kaplı olduğu İTO kullanıldı. Ölçüm hücresinin şematik gösterimi Şekil 53' te gösterildi. Bu ölçümler, AN içinde destek elektrolit olarak 0,1 M $LiClO_4$' ın kullanıldığı çözelti içinde gerçekleştirildi.

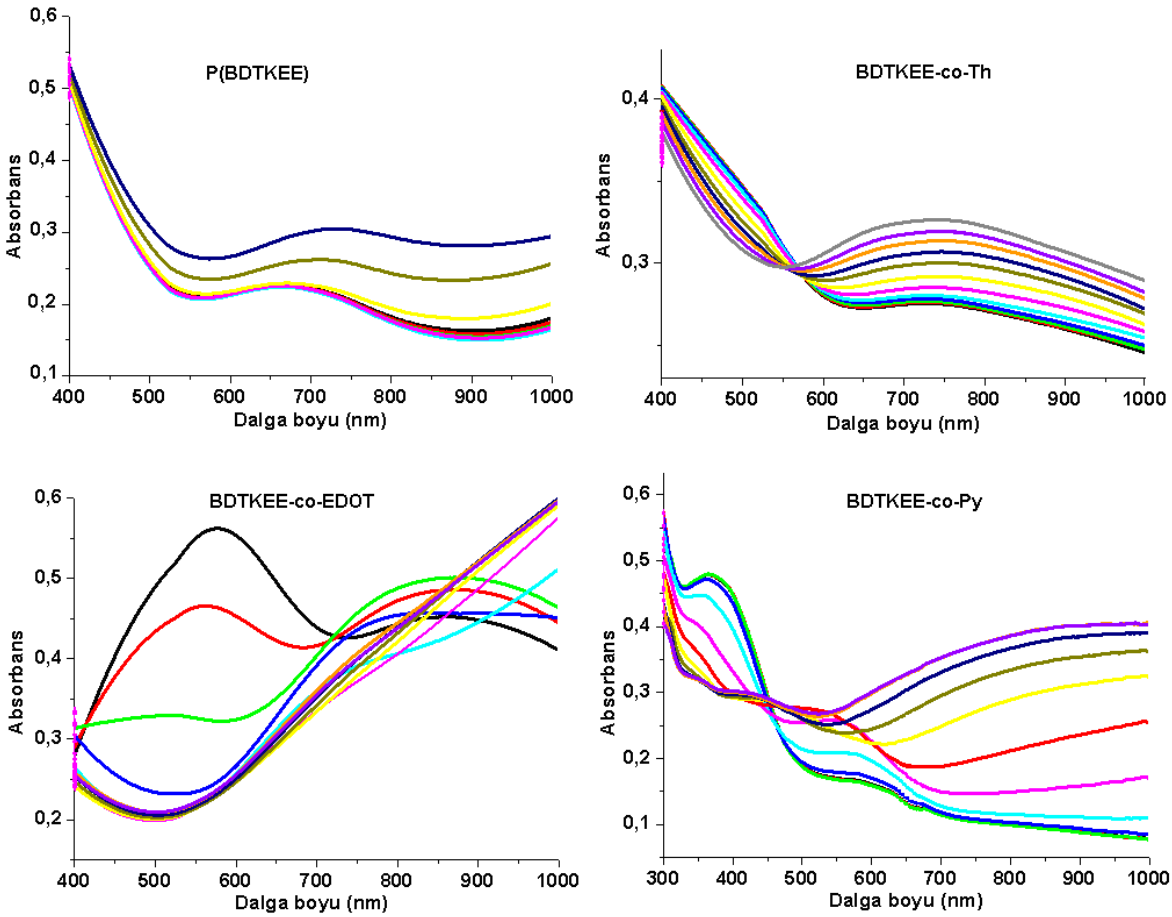


Şekil 53. Spektroelektrokimyasal ölçümler için kullanılan sistemin şematik gösterimi.



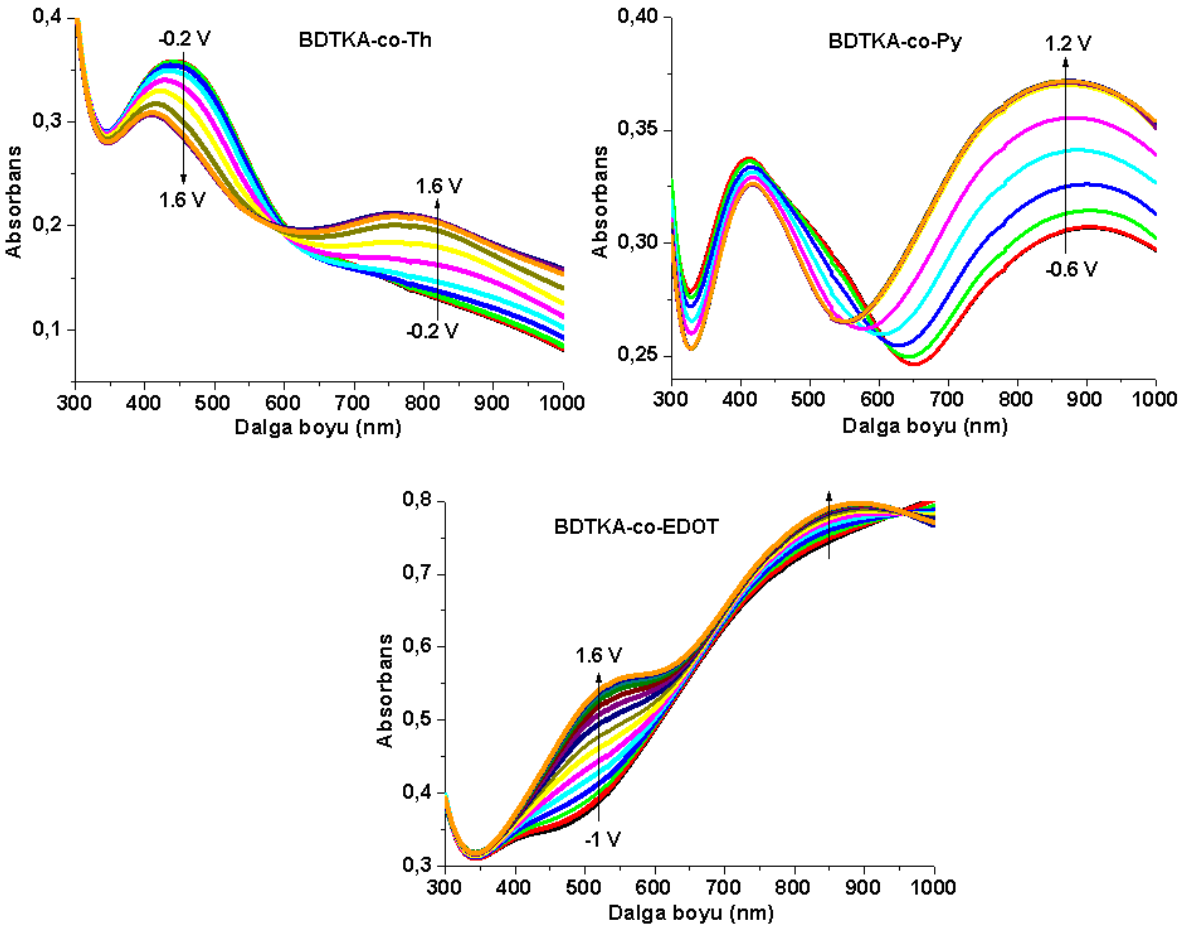
Şekil 54. P(BDTKP), BDTKP-co-Th, BDTKP-co-EDOT ve BDTKP-co-Py' ün spektroelektrokimyasal spektrumları.

BDTKP monomerinin homopolimer ve kopolimer filmlerinin potansiyel değişimine bağlı olarak elde edilen spektrum değişimleri Şekil 54' te verildi. Buna göre, P(BDTKP) 0,0 ve 1,6 V potansiyel değerleri arasında tarandığında, spektral olarak herhangi bir değişikliğin olmamasından dolayı homopolimer filminin elektrokromik bir özellik göstermediği söylenebilir. Aynı şekilde, BDTKP monomerinin Th' le kopolimerinin spektrumuna bakıldığında değişen potansiyele bağlı olarak herhangi bir spektral değişim gözlenmedi. Bu, BDTKP-co-Th' in herhangi bir elektrokromik özelliğe sahip olmadığı anlamına gelir. BDTKP-co-EDOT' un potansiyele bağlı spektral değişimi, uygulanan potansiyel değeri arttıkça 580 nm civarındaki bandın hipsokromik olarak kaymasına neden olur. BDTKP-co-Py' ün potansiyele bağlı olarak elde edilen optiksel spektrumu incelendiğinde, 380 nm' de piklerde azalma meydana gelirken 850 nm civarındaki piklerde potansiyele bağlı olarak pik artışı meydana gelir. 800-900 nm civarında $\pi-\pi^*$ geçişlerine ait olan yük geçiş bantları polaron oluşumunun bir kanıtı olarak gösterilebilir (Kaya ve ark., 2011).



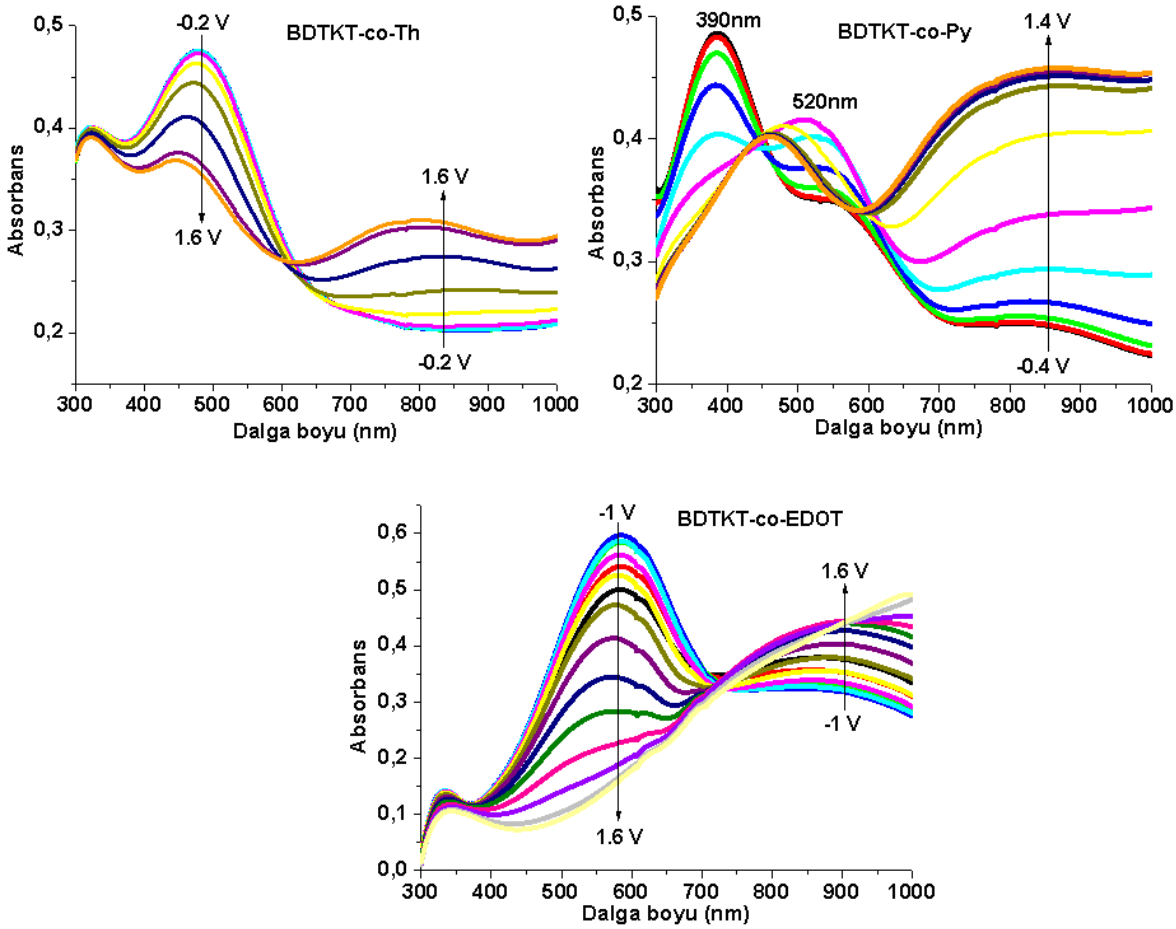
Şekil 55. P(BDTKEE), BDTKEE-co-Th, BDTKEE-co-EDOT ve BDTKEE-co-Py' ün spektroelektrokimyasal spektrumları.

P(BDTKEE) homopolimerinin potansiyele bağlı olarak spektrumlarını elde etmek için tarandığında, 700 nm civarında pik artışı şeklinde bir değişim gözlendi. BDTKEE-co-Th' in kopolimeri için elde edilen spektrum incelendiğinde, potansiyele bağlı olarak yaklaşık 450 nm civarında piklerde azalış gözlenirken eş zamanlı olarak 750 nm civarında piklerde artış gözlendi. 750-800 nm civarında gözlenen pik, polaron yapının oluşumuyla ilgilidir. BDTKEE-co-EDOT kopolimerine ait potansiyele bağlı spektral değişimler, diğer kopolimerlerdeki değişimlerden farklıdır. Spektruma göre, başlangıçtaki potansiyellerde herhangi bir değişim olmazken potansiyel arttırıldığında hem pik şiddetinde bir artış hem de dalga boyunda sağa doğru önemli bir kayma (hipsokromik) söz konusudur. BDTKEE-co-Py' ün absorpsiyon spektrumunda üç dalga boyunda 390, 520 ve 800 nm' de civarındaki piklerde önemli değişimler gözlendi. Bu değişimler, 390 nm için potansiyel değeri arttıkça pik şiddetinde azalma, 520 nm için potansiyele bağlı olarak önce azalma sonra artma ve 800 nm' deki pik şiddetinde potansiyele bağlı olarak artma şeklinde gözlendi (Şekil 55).



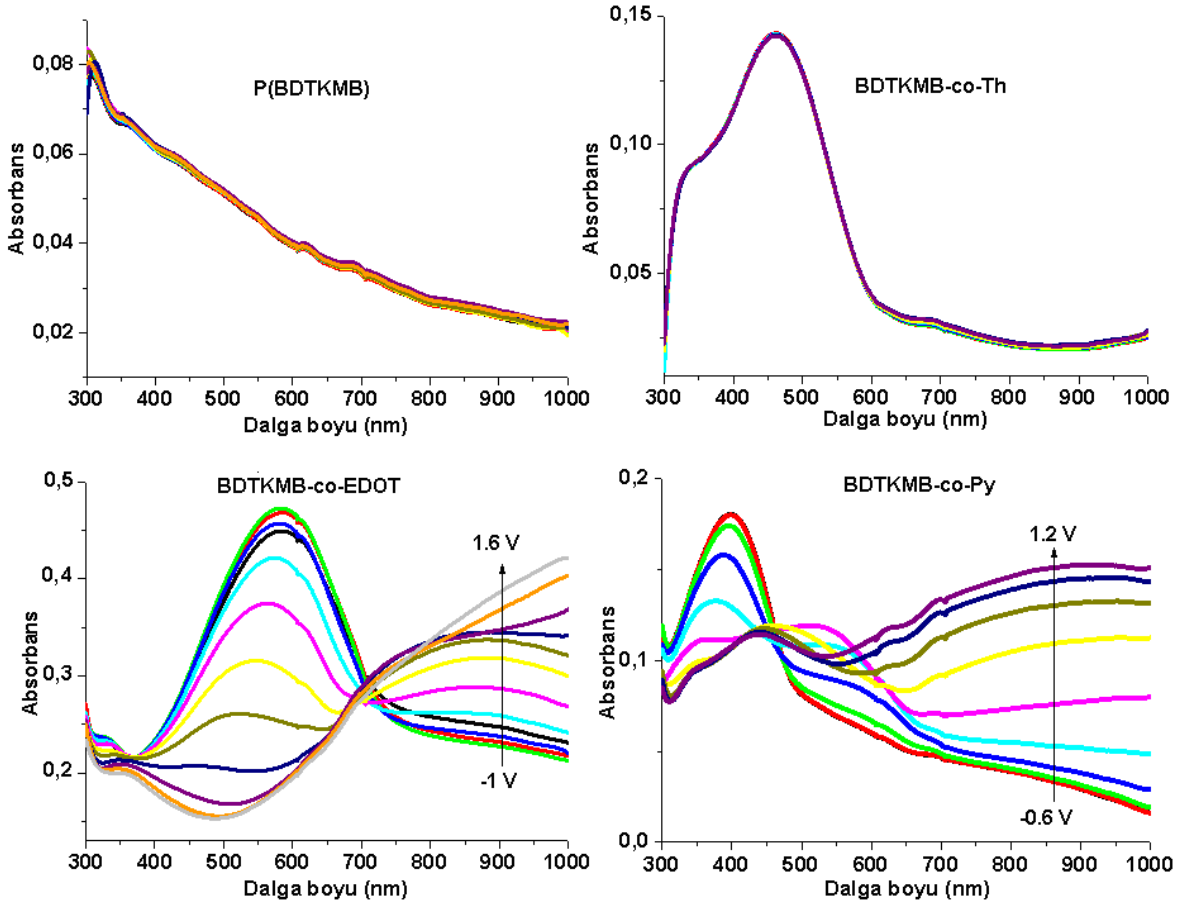
Şekil 56. BDTKA-co-Th, BDTKA-co-Py ve BDTKA-co-EDOT' un spektroelektrokimyasal spektrumları.

BDTKA-co-Th, BDTKA-co-Py ve BDTKA-co-EDOT' un spektral değişimleri karşılaştırıldığında, 800 nm civarındaki pikte potansiyele bağlı bir artıştan ve BDTKA-co-Th ve BDTKA-co-Py için yaklaşık 400-500 nm civarında absorbans şiddetinde meydana gelen bir azalmadan bahsedilebilir (Şekil 56). BDTKA-co-EDOT için yaklaşık 500 nm civarındaki pikte, 800 nm civarındaki pikte olduğu gibi bir artış söz konusudur.



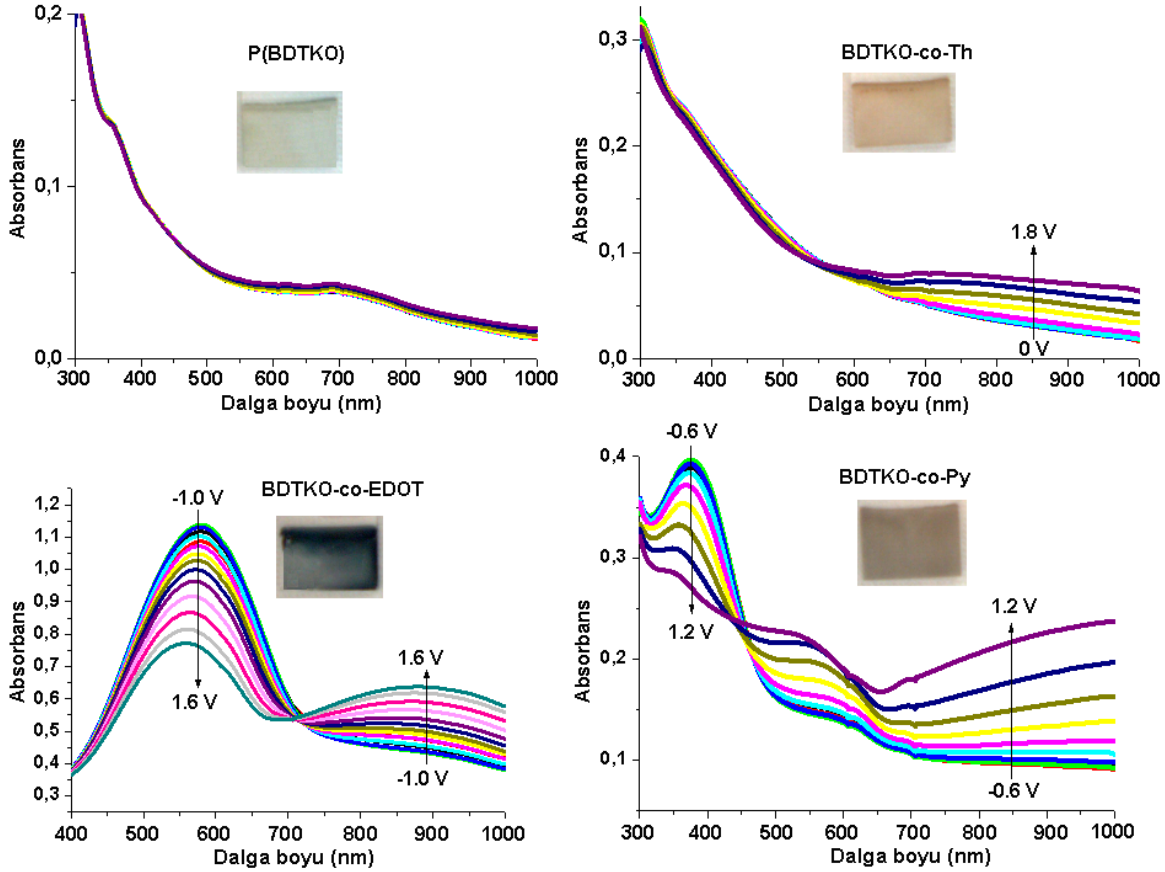
Şekil 57. BDTKT-co-Th, BDTKT-co-Py ve BDTKT-co-EDOT' un spektroelektrokimyasal spektrumları.

BDTKT-co-Th kopolimerine ait spektrum, -0,2 ve 1,6 V aralığında tarama yapılarak elde edildi. Bu spektruma göre, 450 nm civarında potansiyele bağlı olarak absorbans şiddetinde azalma ve 850 nm civarında potansiyele bağlı olarak absorbans şiddetinde artış gözlendi. BDTKT-co-Py kopolimerine ait spektrumda, 390 nm' de absorbans şiddetinde azalma meydana gelirken 520 nm' de potansiyel değeri arttığında pik oluşmaktadır. Potansiyel değeri 0,6 V' da iken alınan spektrum maksimum hipsokromik etkiye sahiptir ve bu potansiyel değerinden sonra elde edilen spektrumlarda bu pik değeri, daha düşük dalga boylarına kayar. Bu özellik, karbazol gruplarını birbirine bağlayan tiyofen biriminden kaynaklanabilir. Bu grup, iki karbazol grubu arasında konjugasyonu sağlayarak elektron geçişlerini ve elektronların hareketini kolaylaştırır. Ayrıca, BDTKT-co-EDOT' un spektrumunda meydana gelen değişimler, 500-600 nm civarında ve potansiyele bağlı absorbans şiddetinde azalma ve 850 nm civarında absorbans şiddetinde artma şeklindedir (Şekil 57).



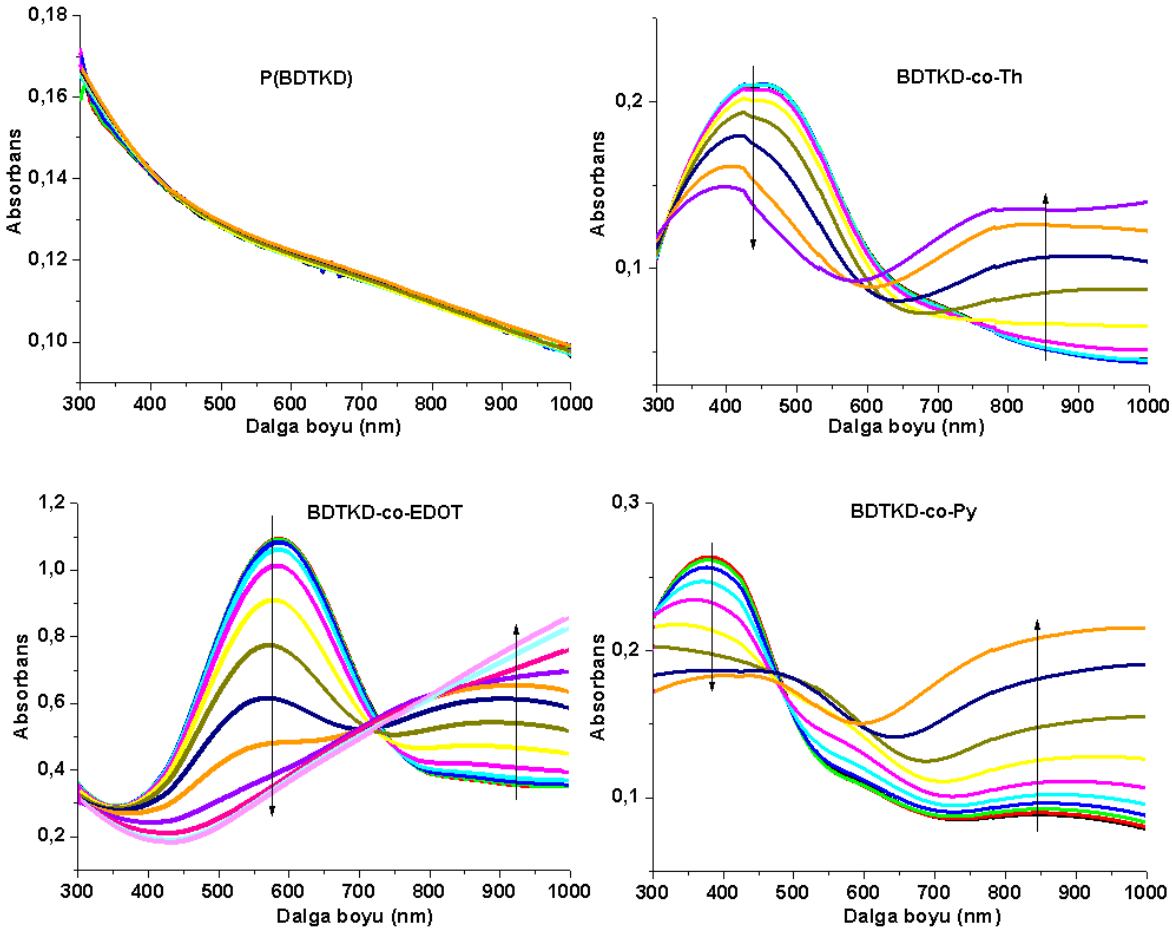
Şekil 58. P(BDTKMB), BDTKMB-co-Th, BDTKMB-co-EDOT ve BDTKMB-co-Py' ün spektroelektrokimyasal spektrumları.

P(BDTKMB)' in spektroelektrokimyasal spektrumunu elde etmek için potansiyele bağlı olarak tarandığında, spektrumda herhangi bir değişikliğin olmadığı gözlendi (Şekil 58). Aynı şekilde BDTKMB monomerinin Th' le kopolimerinin de spektrumunda potansiyele bağlı olarak herhangi bir değişim gözlenmedi. Polimerlerin spektrumlarında herhangi bir değişimin gözlenmemesi, elektrokromik özelliğe sahip olmamaları şeklinde yorumlanabilir. BDTKMB monomerinin EDOT ve Py' le kopolimer filmlerinin spektroelektrokimyasal spektrumlarında değişimler göze çarpar. BDTKMB-co-EDOT kopolimerinin spektral değişimi için 500-600 nm civarında potansiyel değişimine bağlı olarak absorbans pik şiddetinde azalma olduğu ve yaklaşık 850 nm civarındaki pik için potansiyele bağlı absorbans pik şiddetinin giderek arttığı söylenebilir.



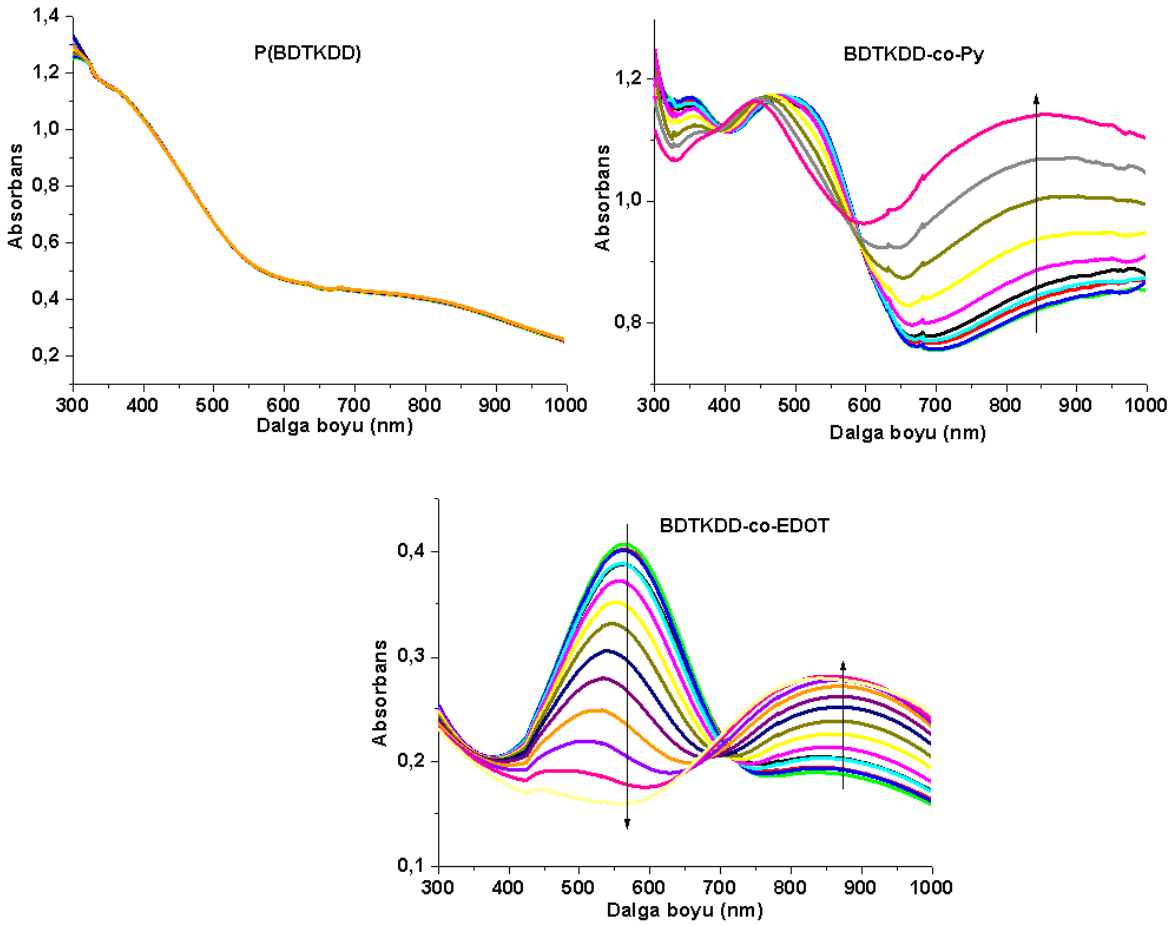
Şekil 59. P(BDTKO), BDTKO-co-Th, BDTKO-co-EDOT ve BDTKO-co-Py' ün spektroelektrokimyasal spektrumları.

P(BDTKO) homopolimerinin potansiyele bağlı olarak spektral değişimi incelendiğinde, spektrumda herhangi bir değişimin olmadığı görüldü. BDTKO-co-Th kopolimeri 0,0 ve 1,8 V aralığında tarandığında, 800-900 nm civarında pik artışının meydana geldiği belirlendi. BDTKO-co-EDOT kopolimer filminin 550 nm civarında potansiyele bağlı olarak absorbans pik şiddetinde azalma ve 900 nm civarında absorbans pik şiddetinde artış gözlendi. BDTKO-co-Py' ün spektroelektrokimyasal spektrumuyla ilgili, 380 nm civarında potansiyele bağlı olarak pik şiddetinde azalma, 550 nm ve 850 nm civarında pik şiddetinde artışlardan söz edilebilir (Şekil 59).



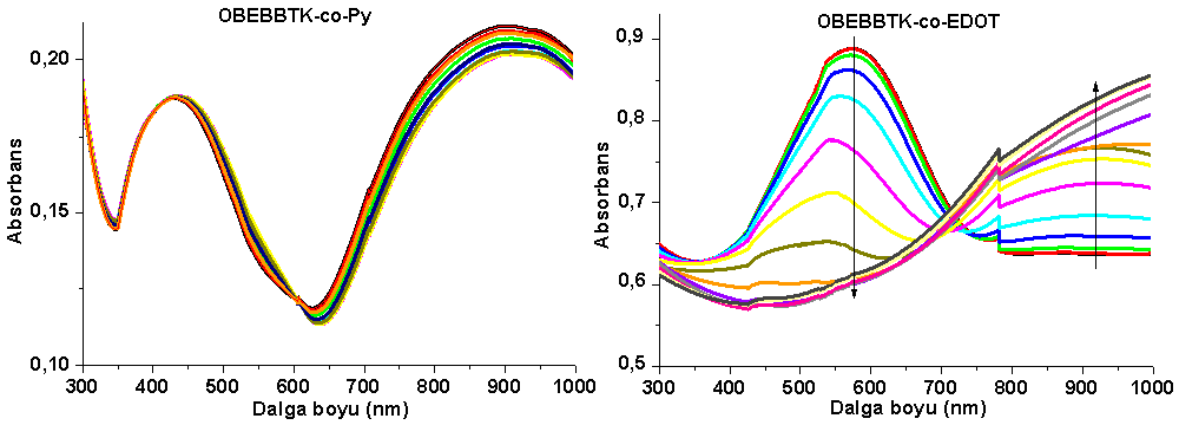
Şekil 60. P(BDTKD), BDTKD-co-Th, BDTKD-co-EDOT ve BDTKD-co-Py' ün spektroelektrokimyasal spektrumları.

P(BDTKD) homopolimerinin potansiyele bağlı olarak spektral değişimi incelendiğinde, spektrumunda herhangi bir değişimin olmadığı görülmektedir (Şekil 60). BDTKD monomerinin Th, EDOT ve Py' le kopolimer filmleri hazırlanarak bu tür bileşiklere elektrokromik özellikler kazandırılması hedeflendi. BDTKD-co-Th kopolimerinin spektrumu incelendiğinde, spektrumda iki dalga boyunda önemli değişimlerin olduğu gözlendi. Buna göre, 450 nm civarında absorbans pik şiddetinde potansiyele bağlı olarak azalma ve 850 nm civarında pik şiddetinde artma şeklinde değişimler gözlendi. Aynı şekilde, BDTKD-co-EDOT ve BDTKD-co-Py' ün spektroelektrokimyasal spektrumlarında belirli dalga boylarında azalma ve artma şekilde absorbans pik şiddetlerinde değişimler gözlendi.



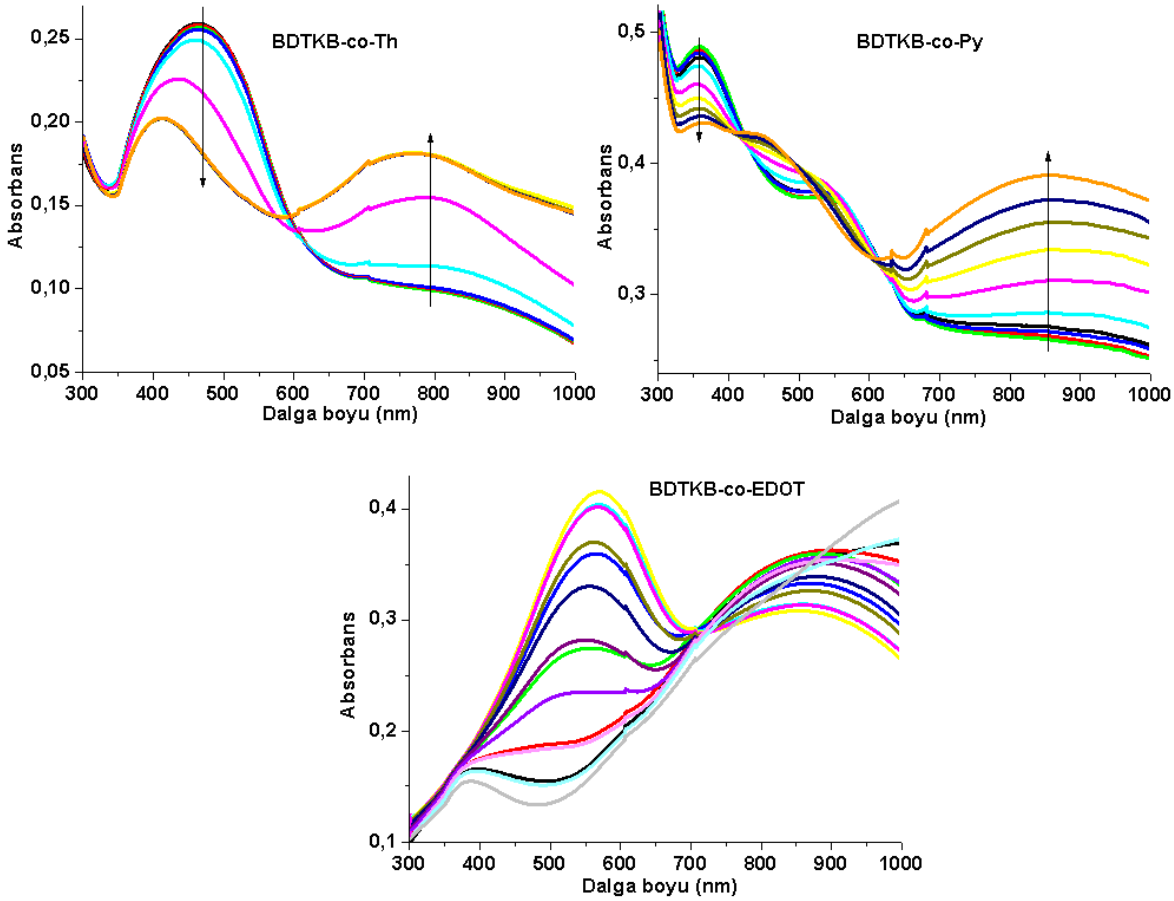
Şekil 61. P(BDTKDD), BDTKDD-co-Py ve BDTKDD-co-EDOT' un spektroelektrokimyasal spektrumları.

P(BDTKDD) homopolimerine potansiyel uygulandığında ve bu potansiyel değeri arttırıldığında, spektrumda herhangi bir değişimin olmamasından dolayı, bu polimerin herhangi bir elektrokromik özelliğinden bahsedilemez. Fakat BDTKDD monomerinin EDOT ve Py' le kopolimerlerinin spektrumlarında önemli değişimler göze çarpar. BDTKDD-co-Py' ün potansiyele bağlı spektral değişimi incelendiğinde, 350 nm civarında absorbans pik şiddetinde azalma meydana gelirken 500 ve 800 nm civarındaki pik şiddetlerinde artışlar gözlendi. Ayrıca, BDTKDD-co-EDOT' un spektroelektrokimyasal spektrumunda da benzer şekilde pik şiddetinde azalma ve artma gibi değişimler gözlendi (Şekil 61).



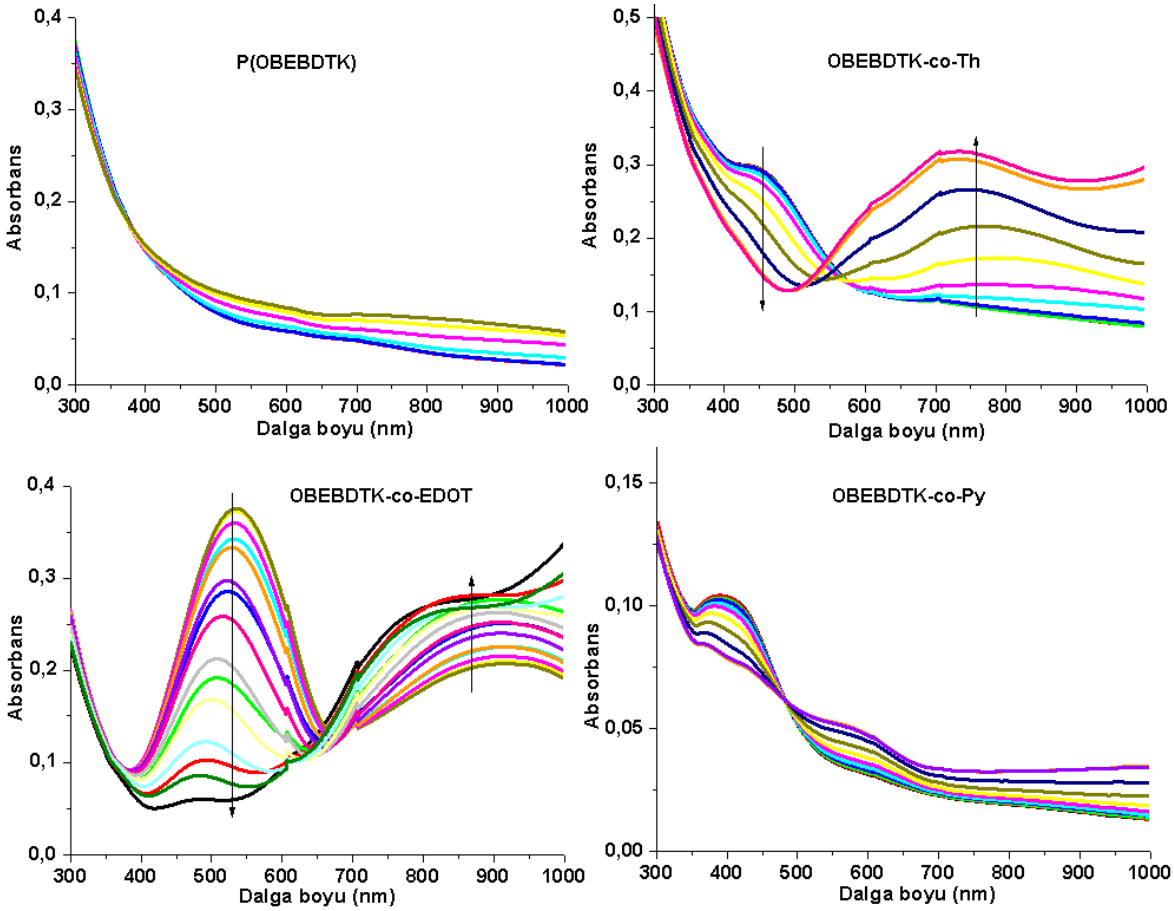
Şekil 62. OBEBBTK-co-Py ve OBEBBTK-co-EDOT' un spektroelektrokimyasal spektrumları.

OBEBBTK-co-Py' ün spektroelektrokimyasal spektrumu incelendiğinde, potansiyele bağlı olarak 450 nm civarında absorbans şiddetinde herhangi bir değişimin olmadığı, 650 nm ve 850 nm civarında potansiyel arttıkça az da olsa pik şiddetinde bir artışın olduğu söylenebilir (Şekil 62). OBEBBTK-co-EDOT' un potansiyele bağlı olarak absorbans pik şiddetlerinde, yaklaşık 550 nm ve 900 nm civarında sırasıyla artma ve azalma şeklinde değişimler olduğu görüldü.



Şekil 63. BDTKB-co-Th, BDTKD-co-Py ve BDTKB-co-EDOT' un spektroelektrokimyasal spektrumları.

BDTKB monomerine ait sentezlenen Th, Py ve EDOT kopolimerlerinin potansiyele bağlı spektral değişimleri incelendiğinde, Şekil 63' te de gösterildiği gibi, her kopolimer için belirli dalga boylarında absorbans pik şiddetlerinde artma ve azalma gibi önemli spektral değişimlerin olduğu söylenebilir.



Şekil 64. P(OBEBDTK), OBEBDTK-co-Th, OBEBDTK-co-EDOT ve OBEBDTK-co-Py' ün spektroelektrokimyasal spektrumları.

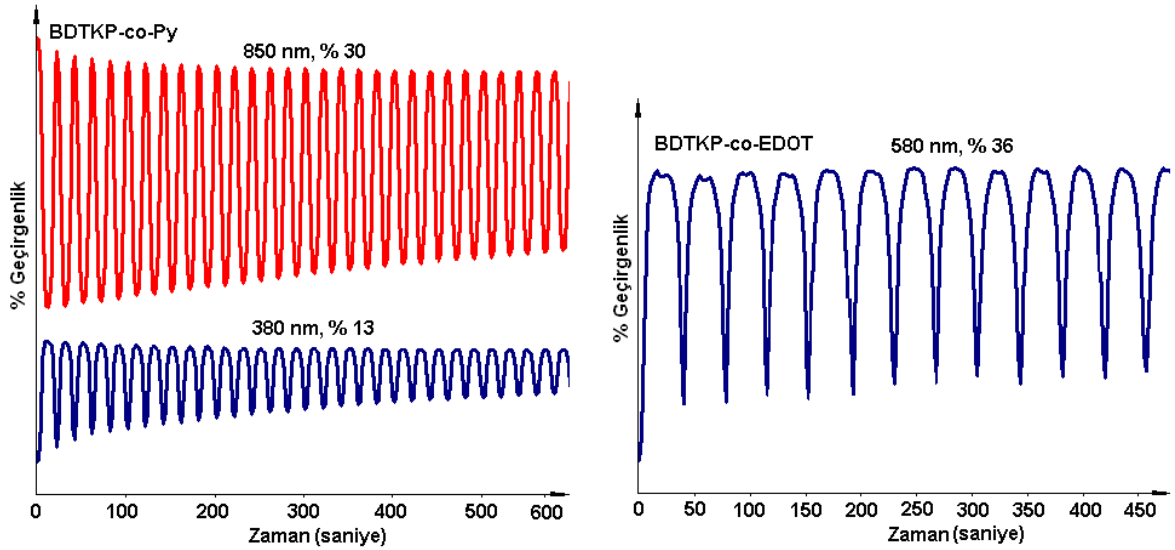
P(OBEBDTK) homopolimerine ait potansiyele bağlı absorbans pik şiddetinde meydana gelen değişimler spektrumda gözlendi. Spektruma göre, 400 nm ve üstündeki dalga boyu değerlerinde absorbans pik şiddetiyle ilgili belirgin bir artışın olduğundan bahsedilebilir. Aynı şekilde, OBEBDTK-co-Th, OBEBDTK-co-EDOT ve OBEBDTK-co-Py' ün spektroelektrokimyasal ölçümleri incelendiğinde, belirli dalga boylarında absorbans pik şiddetlerinde artma ve azalma şeklinde değişimler gözlendi (Şekil 64).

Genel olarak, spektroelektrokimyasal ölçümleri gerçekleştirilen polimer filmlerin, uygulanan potansiyel ve monomerik yapıların içerdiği fonksiyonel grupların çeşitliliği göz önünde bulundurularak polimerlerin farklı renklere sahip olduğu gözlendi. Örneğin, monomer birimlerinin Th' le kopolimerleri indirgenme halinde mavi tonunda renge yükseltgenme halinde kırmızı tonunda renge sahip olduğu gözlemlendi. Ayrıca, EDOT' la kopolimerlerinin renk değişimi, yükseltgenme halinde menekşe rengine indirgenme halinde turkuvaz şeklinde gözlendi. Py' le kopolimer filmlerin renklerinde monomer biriminin yapısına bağlı olarak çeşitli renkler gözlendi. Örneğin, BDTKD-co-Py, BDTKO-

co-Py ve BDTKEE-co-Py kopolimerlerinin renkleri yükseltgenme basamağında siyah ya da gri tonu renginde, indirgenme basamağında turkuvaz tonu rengine sahiptir.

4.4. Anahtarlama Kabiliyet Ölçümleri

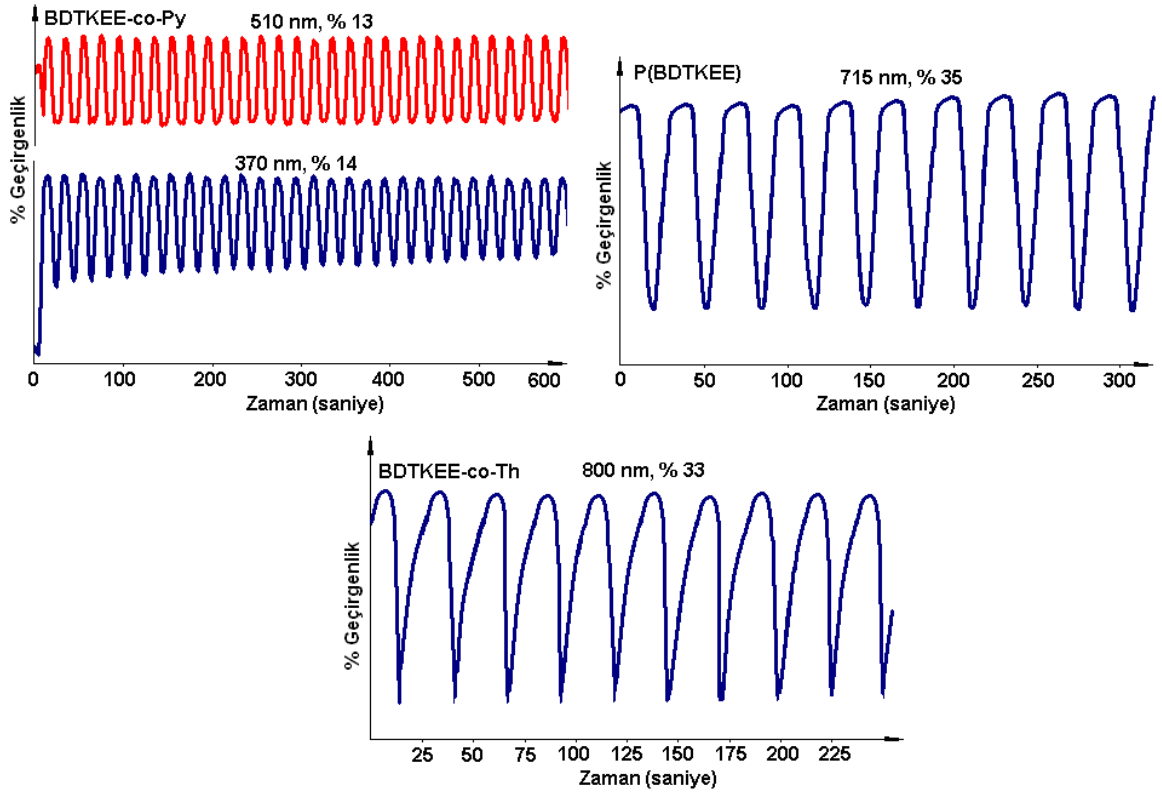
Anahtarlama ölçümleri, optiksel spektroskopiyle birleştirilmiş döngüsel voltametri metodu kullanılarak tekrarlanan taramalar sonucunda çeşitli döngü sayılarına göre gerçekleştirildi. Potansiyel tarama aralığı Bölüm 4.3' te bahsedilen şekilde belirlendi. Ölçümler, spektroelektrokimyasal spektrumlarda elde edilen absorbans pik şiddetindeki değişimin net olarak gözlendiği dalga boylarında gerçekleştirildi. Tarama hızı 0,1 V/s olarak seçildi.



Şekil 65. BDTKP-co-Py ve BDTKP-co-EDOT' un elektrokromik anahtarlanması.

BDTKP-co-Py kopolimerinin potansiyele bağlı alınan spektroelektrokimyasal spektrumuyla ilgili olarak iki farklı dalga boyunda absorbans pik şiddetinde önemli değişimin gözlendiği Bölüm 4.3' te bahsedilmişti. Buna bağlı olarak, BDTKP-co-Py kopolimeri için iki farklı dalga boyunda anahtarlama ölçümü gerçekleştirildi. Ayrıca, kopolimerin renk değişim zamanını hesaplamak için maksimum geçirgenlik değişiminin gözlendiği noktadaki iki potansiyel arasında % geçirgenlik farkının belirlendiği bir çalışma yapıldı. Bu bilgiler doğrultusunda, anahtarlama ölçümü sonucunda BDTKP-co-Py kopolimeri için 380 nm dalga boyunda maksimum geçirgenlik değeri %13, yükseltgenme ve indirgenme renk değişim zamanı 7 s olarak hesaplandı. Aynı kopolimer için 850 nm dalga boyunda maksimum geçirgenlik değeri %30, yükseltgenme ve indirgenme renk değişim zamanı 9 s olarak hesaplandı. Kopolimer için anahtarlama deney süresi 600 s olarak ayarlandı. Her iki dalga boyu için maksimum geçirgenlik değerleri kıyaslandığında,

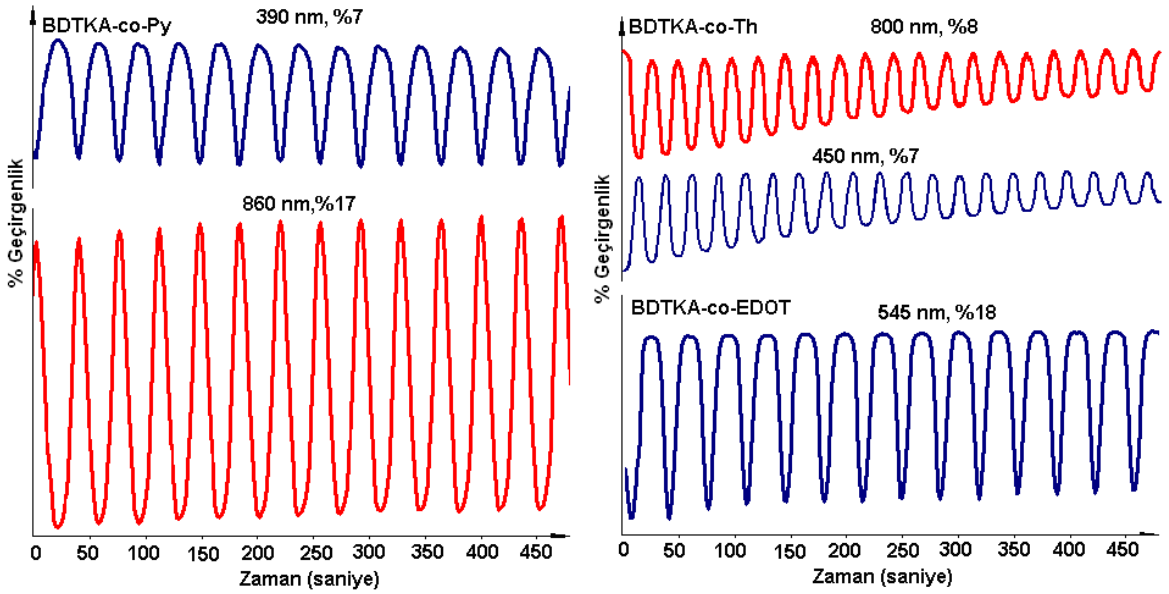
850 nm' deki değerin daha büyük olduğu, buna paralel olarak da bu bölgedeki pikin daha kararlı olduğu söylenebilir. Ayrıca, 380 nm' de alınan ölçüm incelendiğinde, filmin kararlı halinin zamanla azaldığı görülür. BDTKP-co-EDOT kopolimeri için tek dalga boyunda anahtarlama ölçümü yapıldı. 580 nm' de %36' lık maksimum geçirgenlik elde edildi. 450 s olarak ayarlanan ölçümde, filmin oldukça kararlı olduğu ve potansiyelin sürekli olarak değişmesine karşın, filmin %36' sının kararlılığını koruduğu görüldü. Anahtarlama ölçümü süresince indirgenme ve yükseltgenme cevap süresi BDTKP-co-EDOT kopolimeri için 10 s olarak hesaplandı (Şekil 65).



Şekil 66. BDTKEE-co-Py, P(BDTKEE) ve BDTKEE-co-Th' in elektrokromik anahtarlanması.

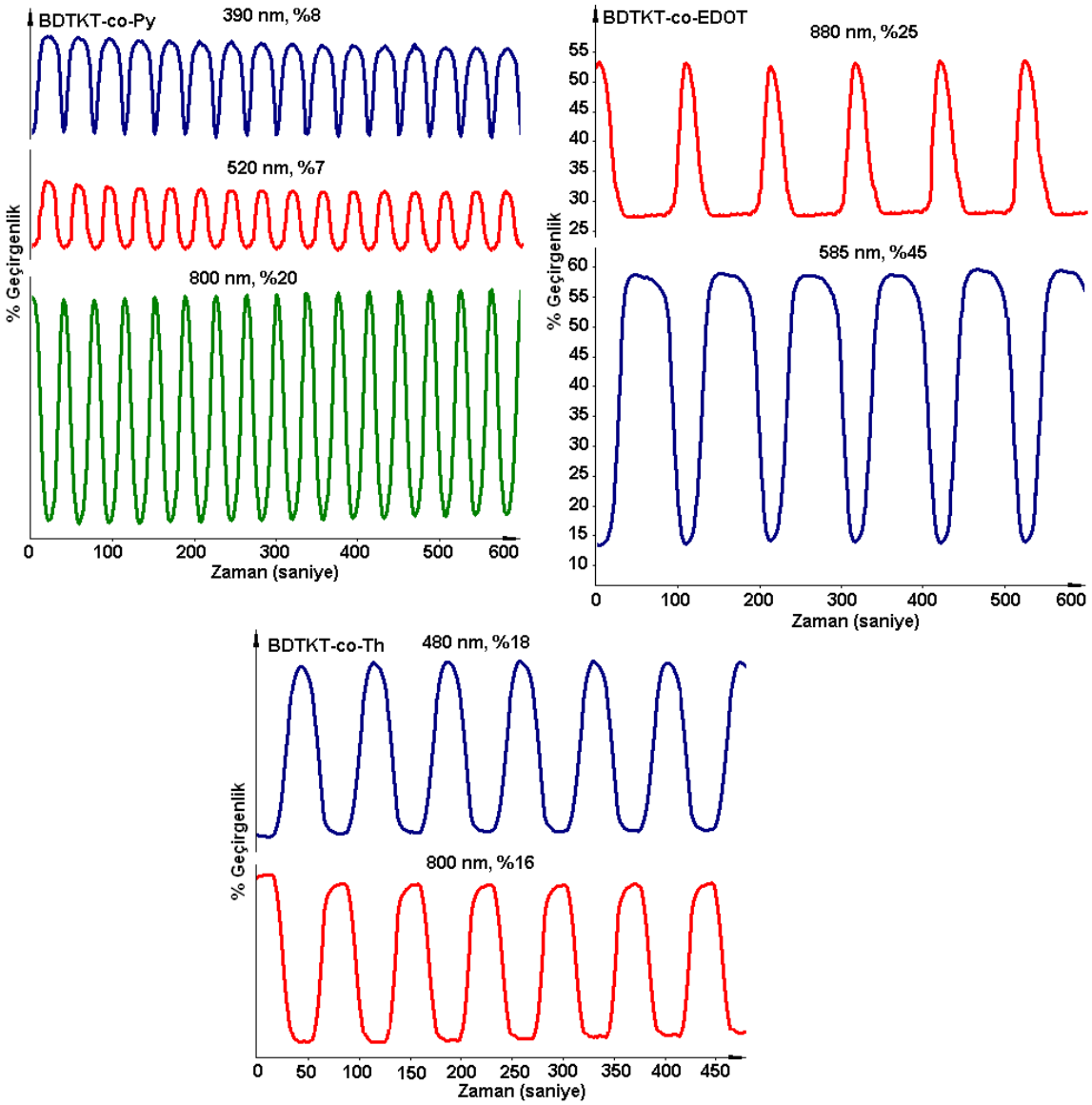
BDTKEE-co-Py kopolimerinin anahtarlanma kabiliyetini ölçmek için iki dalga boyunda çalışıldı. Bunun için ise, spektroelektrokimyasal spektrumda absorbans değişiminin net olarak gözlendiği dalga boyları seçildi. BDTKEE-co-Py' ün 370 ve 510 nm dalga boylarında alınan ölçümlerinde, maksimum geçirgenlik değerleri sırasıyla %14 ve %13 olarak bulundu. Ayrıca, uygulanan potansiyeller arasında polimer filminin cevap verme süresi indirgenme ve yükseltgenme basamaklarında 370 nm için 8 s ve 510 nm için 6 s olarak hesaplandı. P(BDTKEE) homopolimeri için tek dalga boyunda anahtarlama ölçümü gerçekleştirildi. Maksimum geçirgenlik değeri %35 ve potansiyele bağlı cevap

verme süresi 14 s olarak hesaplandı. Ayrıca, polimer filmin 300 s' e kadar kararlılığını koruduğu görüldü. Aynı şekilde, BDTKEE-co-Th' in anahtarlama ölçümlerine göre 800 nm' de, maksimum geçirgenlik değeri %33 ve cevap verme süresi 17 s olarak hesaplandı (Şekil 66).



Şekil 67. BDTKA-co-Py, BDTKA-co-Th ve BDTKA-co-EDOT' un elektrokromik anahtarlanması.

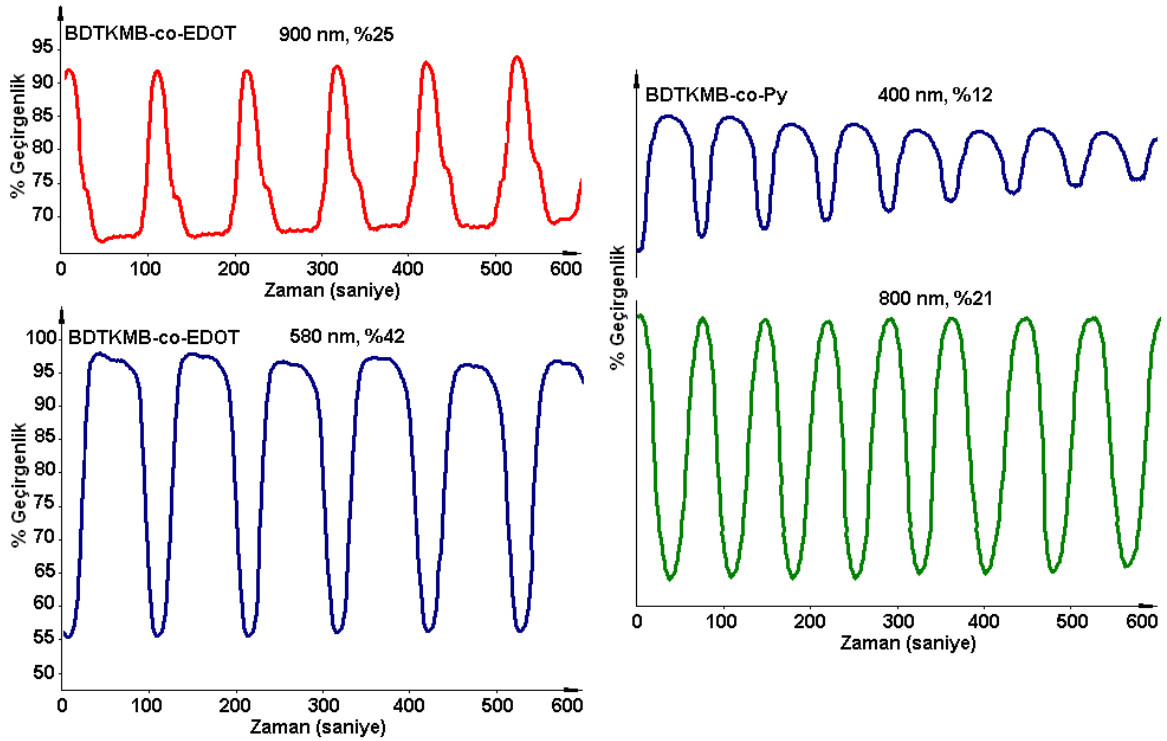
BDTKA-co-Py kopolimerinin anahtarlama ölçümü, 390 ve 860 nm dalga boylarında gerçekleştirildi. Buna göre, 390 ve 860 nm' de maksimum geçirgenlik değerleri sırasıyla %7 ve %17 olarak hesaplandı. Uygulanan potansiyele karşılık indirgenme ve yükseltgenme basamaklarında polimer filmin cevap verme süresi 390 ve 860 nm' de 14 s olarak hesaplandı (Şekil 67). Ayrıca polimer filmin 450 s boyunca kararlı olduğu görüldü. BDTKA-co-Th kopolimeri için 450 ve 800 nm dalga boylarında anahtarlama ölçümü gerçekleştirildi. Buna bağlı olarak, maksimum geçirgenlik %7-8 civarı ve cevap verme süresi 450 ve 800 nm dalga boyları için 8 s ve 9 s olarak hesaplandı. Film kararlılığıyla ilgili her iki dalga boyu için süreye bağlı olarak göze çarpan azalmanın olduğundan bahsedilebilir. BDTKA-co-EDOT' un potansiyele bağlı olarak elde edilen anahtarlama ölçümü 545 nm' de gerçekleştirildi. Maksimum geçirgenlik %18 ve cevap verme süresi 12 s olarak bulundu. Film kararlılığının zamanla korunduğu görüldü.



Şekil 68. BDTKT-co-Py, BDTKT-co-EDOT ve BDTKT-co-Th' in elektrokromik anahtarlanması.

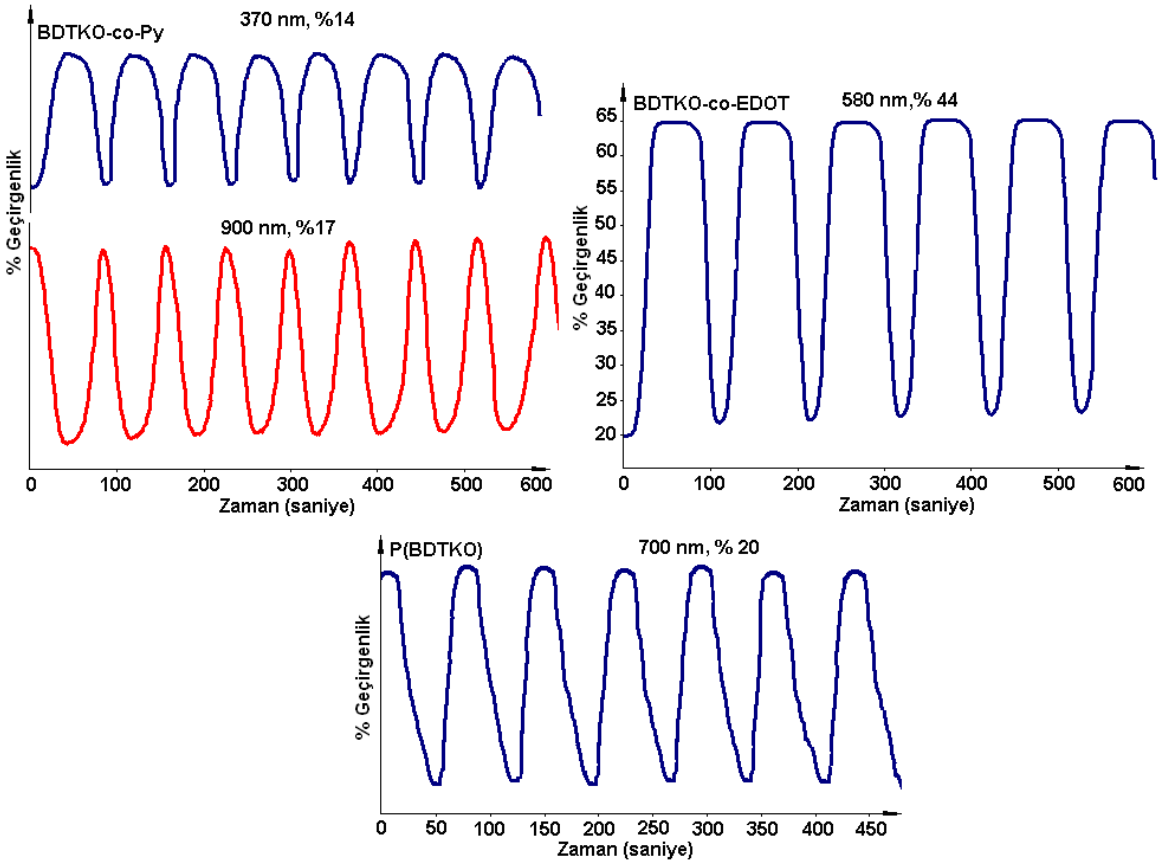
BDTKT-co-Py kopolimerinin anahtarlama ölçümü 390, 520 ve 800 nm gibi üç farklı dalga boyunda gerçekleştirildi. Maksimum geçirgenlik değerleri 390, 520 ve 800 nm için %8, %7 ve %20 olarak hesaplanırken cevap verme süreleri sırasıyla 390, 520 ve 800 nm için 9 s, 7 s ve 13 s olarak hesaplandı. Üç farklı dalga boyunda filme uygulanan potansiyel karşısında filmin oldukça kararlı olduğu görüldü (Şekil 68). BDTKT-co-EDOT' un anahtarlama ölçümü 585 ve 880 nm dalga boyunda gerçekleştirildi. Buna göre, 585 ve 880 nm dalga boyunda sırasıyla %45 ve %25 değerlerinde maksimum geçirgenlik elde edildi. 585 ve 880 nm dalga boyunda indirgenme ve yükseltgenme basamaklarında cevap verme süresi sırasıyla 14 s ve 15 s olarak bulundu. BDTKT-co-Th' in elektrokromik anahtarlanmasına gelince, 480 ve 800 nm dalga boylarında ölçümler alındı. Maksimum

geçirgenlik %17-18 civarında, 480 ve 800 nm dalga boylarında cevap verme süresi sırasıyla 26 s ve 16 s olarak hesaplandı. 450 s' e kadar her iki dalga boyu için filmin oldukça kararlı olduğu görüldü.



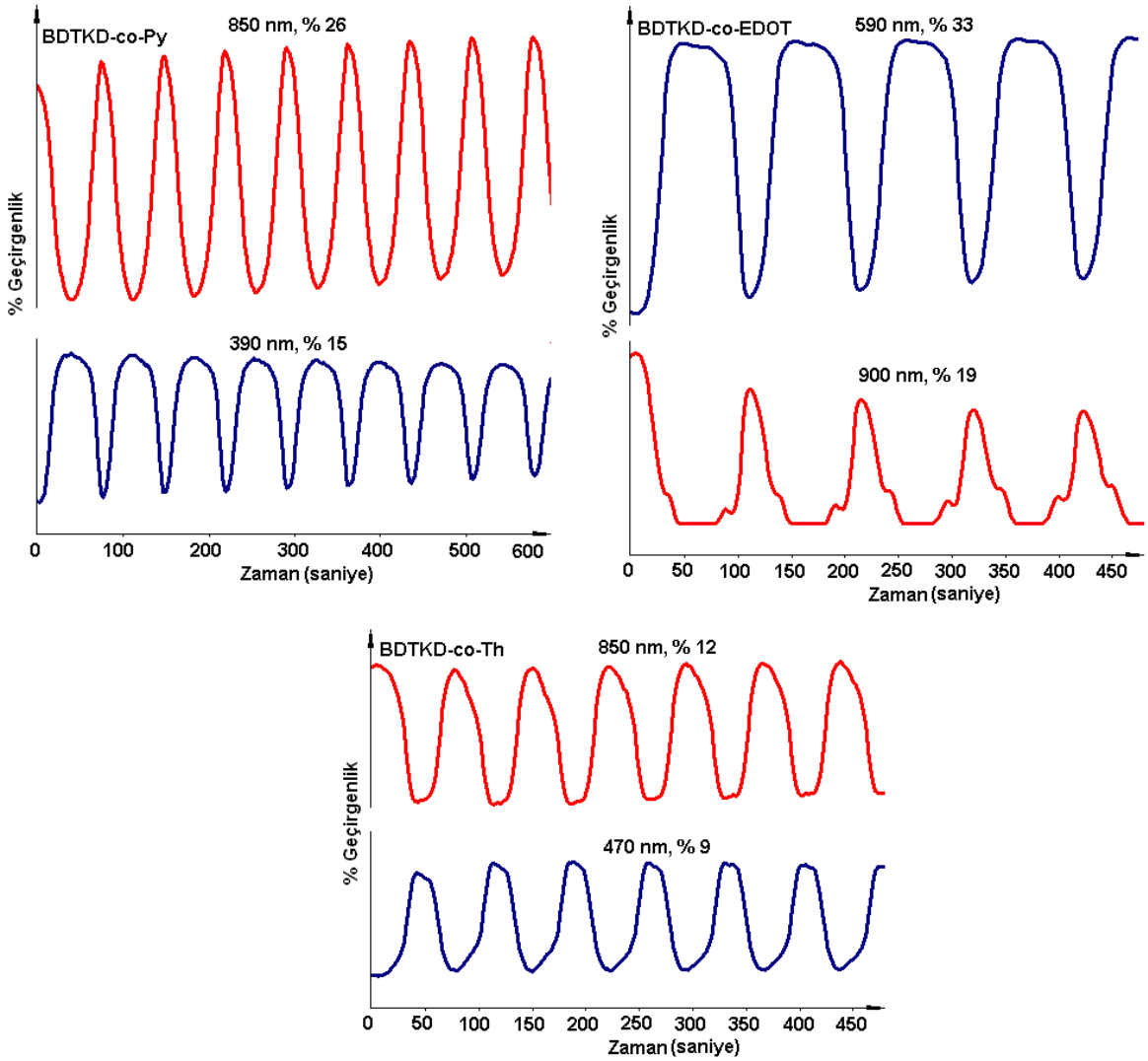
Şekil 69. BDTKMB-co-EDOT ve BDTKMB-co-Py' ün elektrokromik anahtarlanması.

BDTKMB-co-EDOT' un potansiyele bağlı film kararlılığını ve cevap süresini belirlemek için 580 nm ve 900 nm dalga boylarında ölçümler alındı. Her iki dalga boyu için maksimum geçirgenlik değerleri sırasıyla %42 ve %25 olarak hesaplandı. Ayrıca, renk değişimine bağlı süre yine her iki dalga boyu için sırasıyla 27 s ve 15 s olarak bulundu. Filmlerin kararlılıklarının her iki dalga boyunda 600 s süresince oldukça iyi olduğu gözlendi. BDTKMB-co-Py kopolimerinin anahtarlama denemesinde, 400 ve 800 nm olmak üzere iki dalga boyunda ölçümler alındı (Şekil 69). Bu ölçümler, 800 nm dalga boyunda filmin 600 s boyunca oldukça kararlı olduğu, fakat 400 nm dalga boyunda filmin kararlılığının zamanla azaldığını gösterdi. Ayrıca, 400 ve 800 nm dalga boylarında filmin cevap verme süreleri sırasıyla 17 s ve 26 s olarak bulundu.



Şekil 70. BDTKO-co-Py, BDTKO-co-EDOT ve P(BDTKO)' ın elektrokromik anahtarlanması.

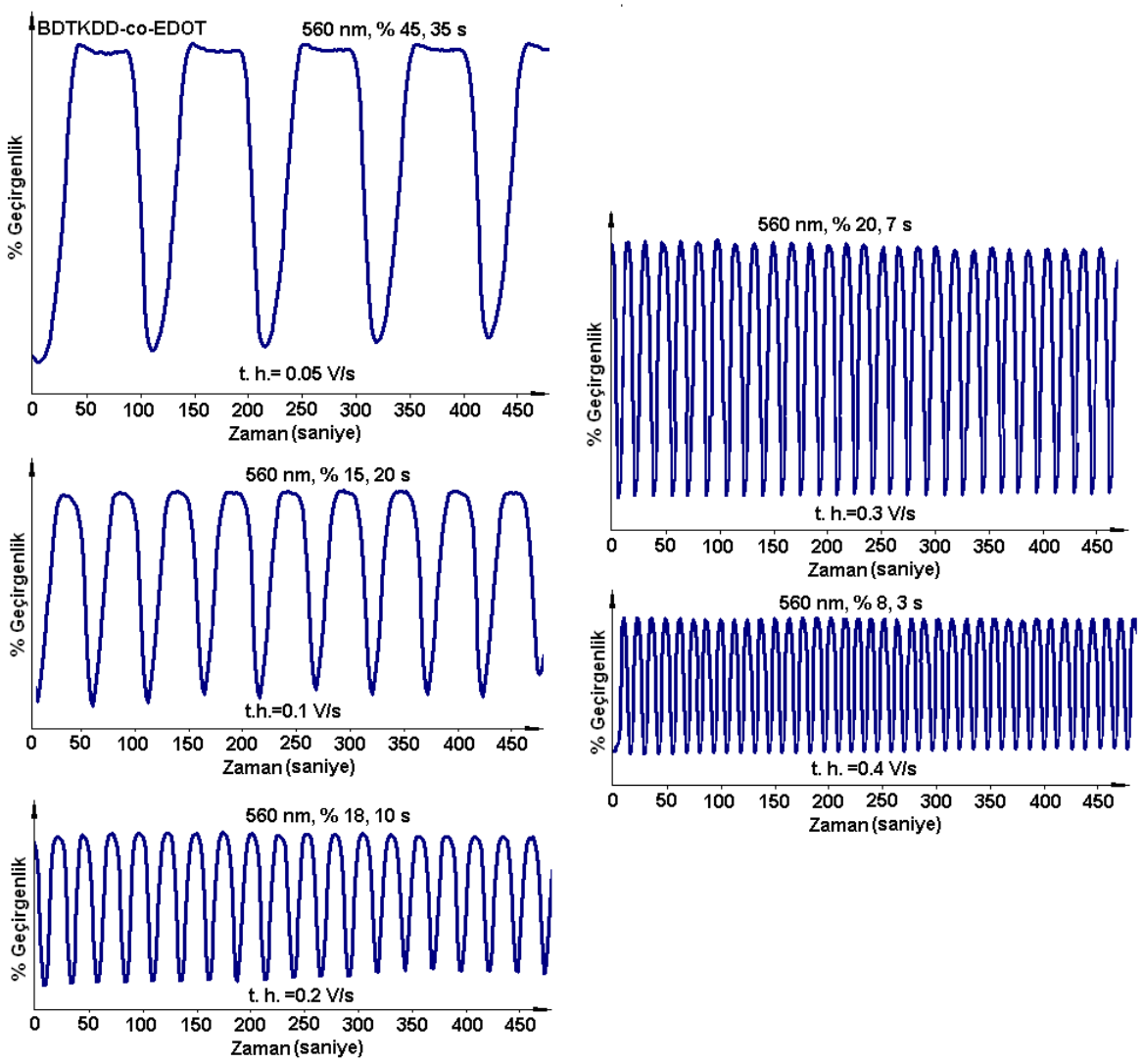
BDTKO-co-Py kopolimerinin elektrokromik anahtarlama ölçümü 370 ve 900 nm olarak iki dalga boyunda gerçekleştirildi. Buna göre, maksimum geçirgenlik 370 nm için %14 ve 900 nm için %17 olarak hesaplandı. Cevap verme süreleri 370 nm için 26 s ve 900 nm için 27 s olarak bulundu. Ayrıca, polimer filmin 600 s boyunca kararlılığını koruduğu görüldü. BDTKO-co-EDOT polimerine ait ölçüm ise, 580 nm dalga boyunda gerçekleştirildi. Buna bağlı olarak, maksimum geçirgenlik %44 ve cevap verme süresi 25 s olarak hesaplandı. P(BDTKO)' ın anahtarlama ölçümü 700 nm dalga boyunda yapıldı ve bu ölçüme göre, maksimum geçirgenlik %20 ve cevap verme süresi 20 s olarak hesaplandı. Ayrıca, BDTKO-co-EDOT ve P(BDTKO) polimerlerinin, ölçüm süresinin sonuna kadar kararlılıklarını korudukları gözlendi (Şekil 70).



Şekil 71. BDTKD-co-Py, BDTKD-co-EDOT ve BDTKD-co-Th' in elektrokromik anahtarlanması.

BDTKD-co-Py kopolimeri için anahtarlama ölçümü iki farklı dalga boyunda gerçekleştirildi. 390 ve 850 nm dalga boylarında yapılan ölçümlerde maksimum geçirgenlik sırasıyla %15 ve %26, cevap verme süreleri ise 390 nm için 20 s ve 850 nm için 22 s olarak hesaplandı. Ayrıca, film kararlılıklarının ölçüm süresinin sonuna kadar korunduğu söylenebilir. BDTKD-co-EDOT kopolimeri için 590 ve 900 nm dalga boylarında ölçümler alındı. Maksimum geçirgenlik değeri 590 nm' de %33 ve 900 nm' de %19 olarak hesaplandı. 590 nm' de yapılan ölçüm sonucunda, filmin kararlılığının korunduğu, fakat 900 nm' de yapılan ölçümün sonucunda filmin zamanla kararlılığını kaybettiği görüldü. BDTKD-co-Th' in anahtarlama ölçümü incelendiğinde, 470 ve 850 nm dalga boylarında ölçümün yapıldığı ve bu dalga boylarına ait maksimum geçirgenlik değerlerinin sırasıyla %9 ve %12 olduğu belirlendi (Şekil 71). Ayrıca, cevap verme süreleri 470 nm için 30 s ve 850 nm için 22 s olarak hesaplandı. BDTKD-co-Th

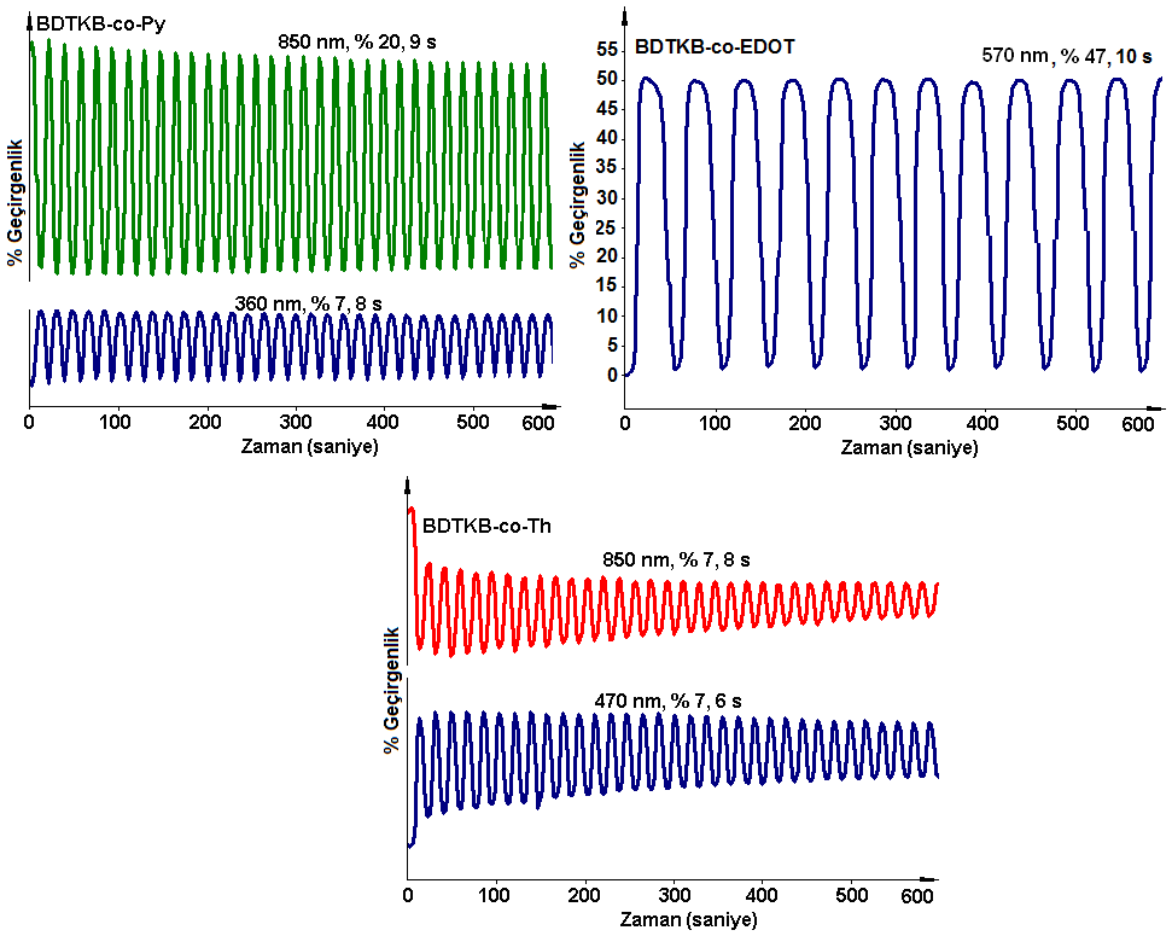
kopolimerinin film kararlılığı, her iki dalga boyu için ölçüm süresi sonuna kadar korunmuştur.



Şekil 72. BDTKDD-co-EDOT' un farklı tarama hızlarına bağlı olarak elektrokromik anahtarlanması.

Yapılan anahtarlama ölçümleri sırasında, tarama hızının renk değişimindeki cevap verme süresine etkisini araştırmak için BDTKDD-co-EDOT filmi üzerinde 560 nm dalga boyunda ve 450 s sürede anahtarlama ölçümleri gerçekleştirildi. Buna bağlı olarak, maksimum geçirgenlik değerlerinde ve cevap verme sürelerinde göze çarpan değişimlerin olduğu gözlendi. Şekil 72' deki ölçüm grafiklerinde de gösterildiği gibi, tarama hızı arttırıldığı zaman orantılı olarak cevap verme süresinin ciddi şekilde azaldığı görülür. Ayrıca, yapılan denemeler sonucunda, filmin kararlılığının 450 s boyunca korunduğu söylenebilir. Sonuç olarak, döngüsel voltametre cihazında tarama hızı 0,4 V/s olarak

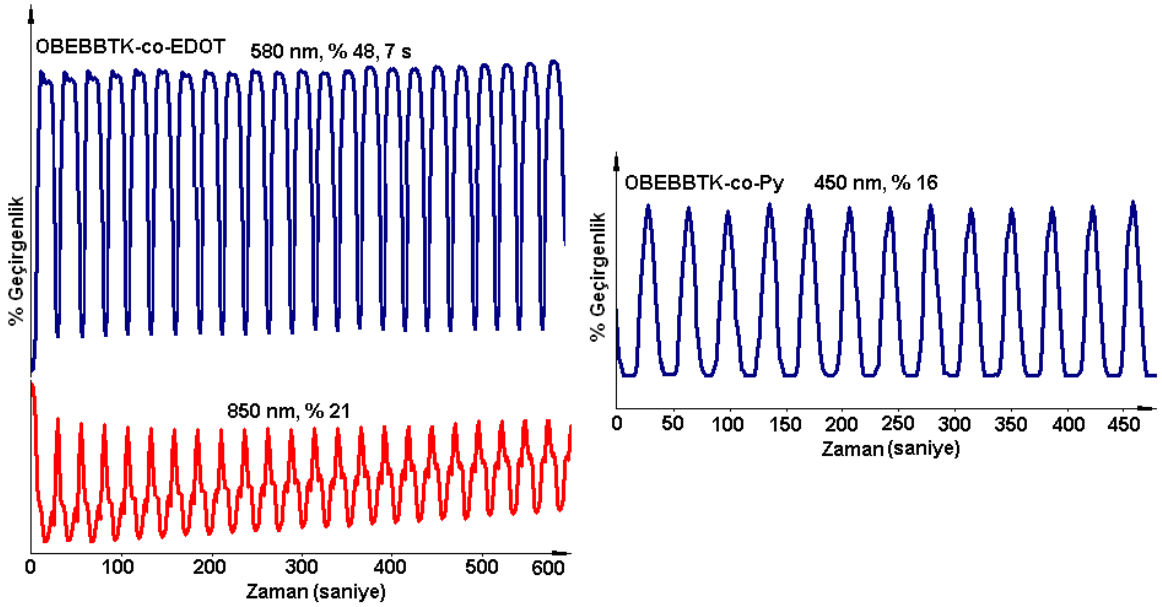
ayarlanırsa, BDTKDD-co-EDOT polimer filmi için en kısa süre, yani 3 s cevap süresi elde edilir. Bu da, elektrokromik malzemelerin uygulanabilirliği açısından oldukça önemlidir.



Şekil 73. BDTKB-co-Py, BDTKB-co-EDOT ve BDTKB-co-Th' in elektrokromik anahtarlanması.

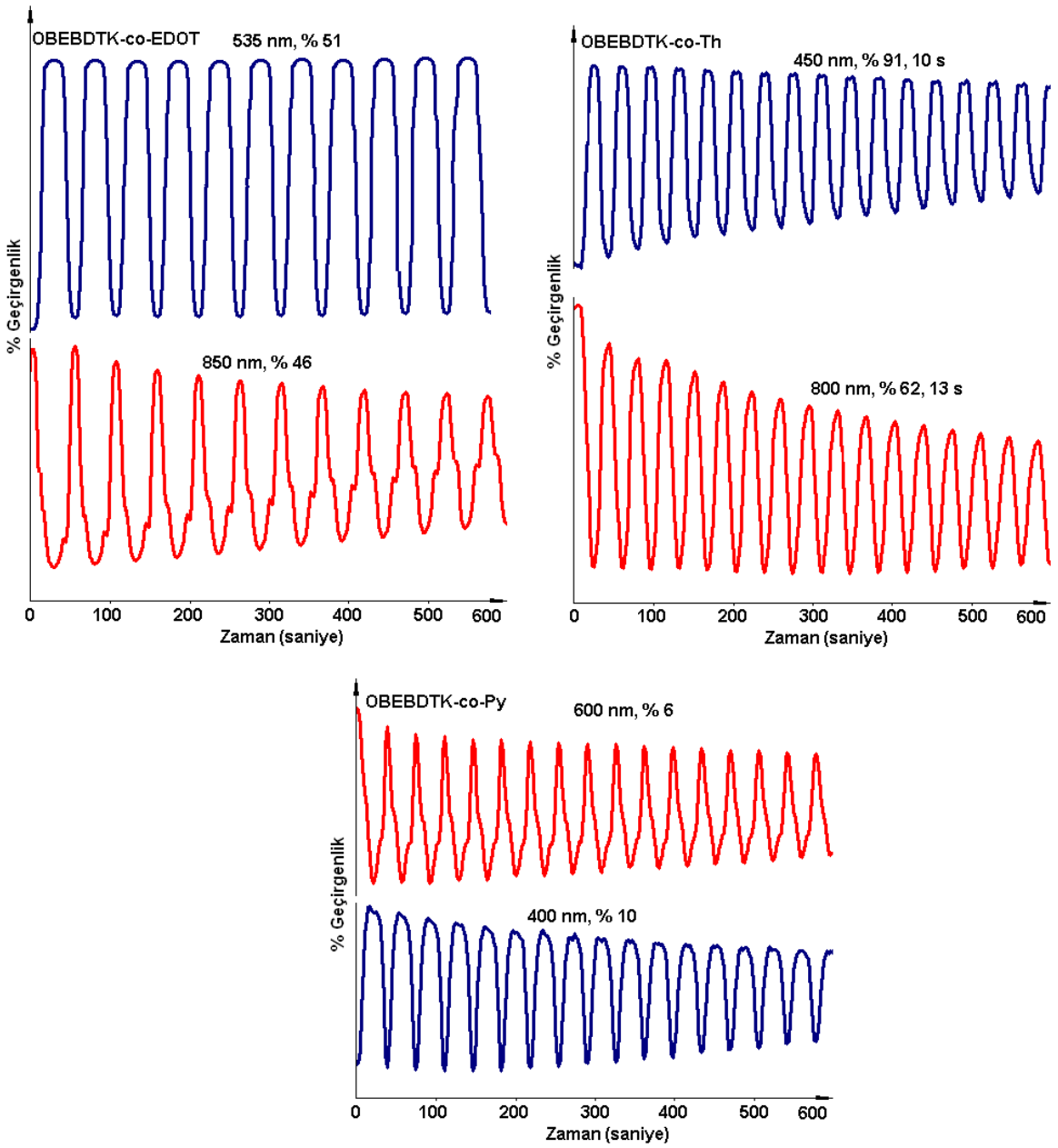
BDTKB-co-Py' ün elektrokromik anahtarlama ölçümleri 360 ve 850 nm dalga boylarında gerçekleştirildi. Buna göre, 360 nm için maksimum geçirgenlik değeri ve cevap verme süresi sırasıyla %7 ve 8 s olarak hesaplandı. 850 nm dalga boyunda alınan ölçüm sonucunda, maksimum geçirgenlik %20 ve cevap verme süresi 9 s olarak bulundu. Her iki dalga boyunda alınan ölçümler sonucunda filmlerin, 600 s' e kadar filmde herhangi bir bozunmanın olmadığı ve oldukça kararlı oldukları görüldü. BDTKB-co-EDOT kopolimerine ait ölçüm incelendiğinde, maksimum geçirgenlik değerinin %47 olarak bulunması, filmin iki potansiyel arasında oldukça kararlı olduğunu gösterir. İndirgenme ve yükseltgenme renk değişim zamanı 10 s olarak hesaplandı. Maksimum geçirgenliğin yüksek olması, elektrokromik malzemelerin tasarlanmasında oldukça önemli bir faktördür. Polimerin sahip olduğu bu özellikten dolayı, ideal bir elektrokromik malzeme olarak kullanılması önerilebilir. BDTKB-co-Th' in anahtarlama ölçümü 470 ve 850 nm dalga

boylarında gerçekleştirildi. Maksimum geçirgenlik değeri her iki dalga boyu için %7 bulunurken, filmlerin potansiyele karşı cevap verme süreleri 470 nm için 6 s ve 850 nm için 8 s olarak bulundu. Film kararlılığıyla ilgili, zamanla filmlerin bozunduğu ve kararlılıklarını kaybettiği belirlendi (Şekil 73).



Şekil 74. OBEBBTK-co-EDOT ve OBEBBTK-co-Py' ün elektrokromik anahtarlanması.

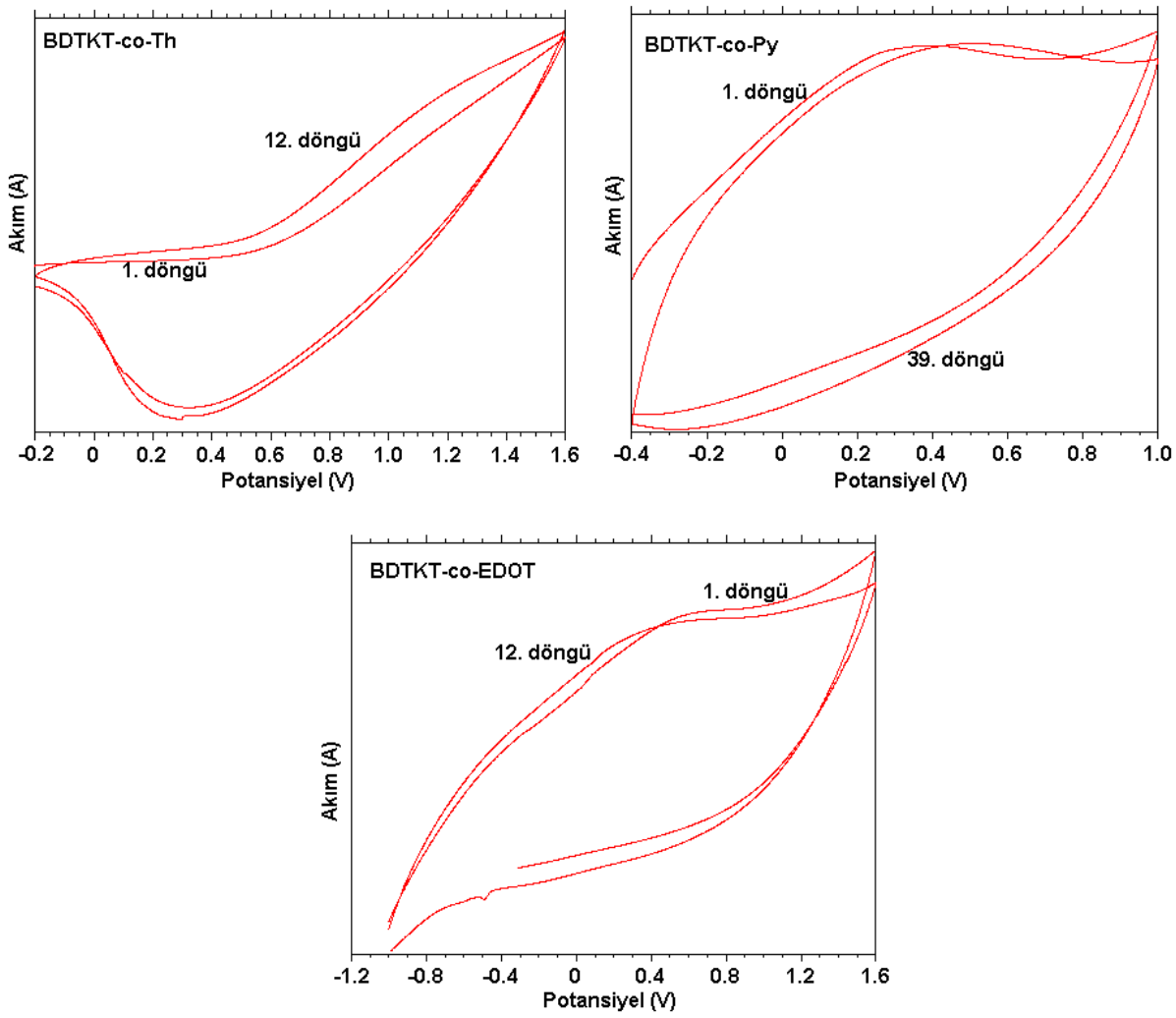
OBEBBTK-co-EDOT kopolimer filmine, 580 ve 850 nm dalga boylarında potansiyel uygulanması suretiyle alınan ölçümlere bağlı olarak, maksimum geçirgenlik ve renk değişimi için gerekli süre belirlendi. Buna göre, 580 nm' de cevap süresi 7 s ve maksimum geçirgenlik %48 olarak hesaplandı. Ayrıca, 850 nm' de cevap süresi 11 s ve maksimum geçirgenlik %21 olarak bulundu. 600 s boyunca yapılan ölçümde, her iki dalga boyundaki film kararlılığının oldukça iyi olduğu ve ölçüm boyunca filmin kararlılığının korunduğu görüldü. OBEBBTK-co-Py' ün elektrokromik anahtarlanması ölçümüne göre, 450 nm' de %16' lık maksimum geçirgenlik değeri elde edildi. Ayrıca, polimere ait cevap verme süresi de 9 s olarak hesaplandı (Şekil 74).



Şekil 75. OBEBDTK-co-EDOT, OBEBDTK-co-Th ve OBEBDTK-co-Py' ün elektrokromik anahtarlanması.

OBEBDTK-co-EDOT kopolimerinin elektrokromik ölçümü, 535 ve 850 nm dalga boylarında gerçekleştirildi. Maksimum geçirgenlik değerleri 535 nm için %51 ve 850 nm için %46 olarak hesaplandı. Ayrıca, cevap verme süreleri 535 ve 850 nm için sırasıyla 13 s ve 20 s olarak bulundu. OBEBDTK-co-EDOT kopolimerinin film kararlılığı, 600 s boyunca 535 nm dalga boyunda kararlı, fakat 850 nm için zamana bağlı olarak film kararlılığının azaldığı görüldü. OBEBDTK-co-Th' in elektrokromik anahtarlama ölçümü, 450 ve 800 nm dalga boyunda gerçekleştirildi. Maksimum geçirgenlik ve cevap verme süresi sırasıyla 450 nm için %91 ve 10 s, 800 nm için %62 ve 13 s olarak hesaplandı. Her

iki dalga boyu için filmin kararlılığının zamanla azaldığı görüldü. OBEBDTK monomerinin Py' le kopolimer filminin anahtarlama ölçümü 400 ve 600 nm dalga boylarında yapıldı. Maksimum geçirgenlik ve potansiyel değişimine karşı cevap verme süreleri 400 ve 600 nm dalga boyları için sırasıyla %10 ve 13 s, %6 ve 17 s olarak bulundu. 600 s boyunca alınan ölçümler, filmin zamanla her iki dalga boyu için de kararlılığını koruyamadığını gösterdi (Şekil 75).



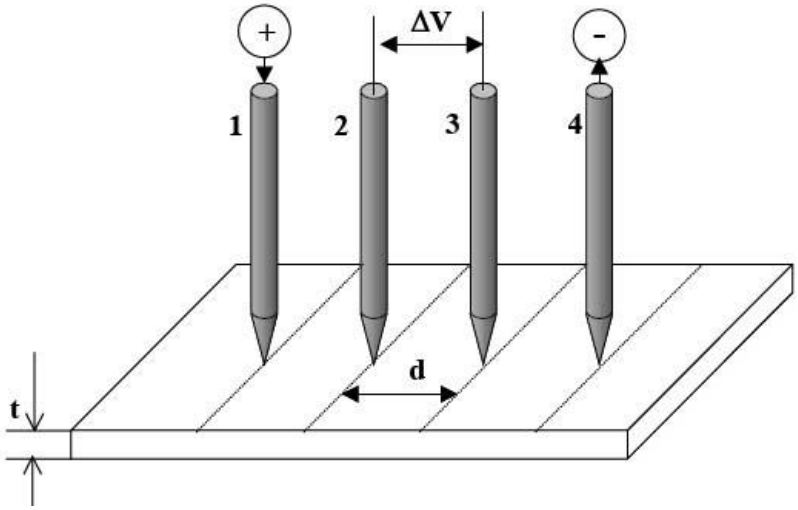
Şekil 76. BDTKT-co-Th, BDTKT-co-Py ve BDTKT-co-EDOT' un elektrokromik anahtarlama ölçümü alınırken elde edilen döngüsel voltamogramları.

BDTKT-co-Th, BDTKT-co-Py ve BDTKT-co-EDOT' un elektrokromik anahtarlama ölçümü alınırken uygulanan potansiyele bağlı olarak döngüsel voltametrede Şekil 76' daki voltamogramlar elde edildi. Genel olarak voltamogramlara bakıldığında, 1. ve 12. döngü arasında çok az fark olduğundan dolayı BDTKT-co-Th kopolimeri için 1. ve 12. döngüden sonraki voltamogramlar sentezlenen filmin kararlı olduğunu gösterir. BDTKT-co-Py kopolimeri için 1. ve 39. döngüden sonraki, BDTKT-co-EDOT' un 1. ve

12. döngüden sonraki voltamogramları Şekil 76' da verildi. Bu voltamogramlar incelendiğinde, döngüler arasında çok az fark olduğu görülür.

4.5. İletkenlik Ölçümleri

Elektrokimyasal metotla İTO yüzeyine kaplanan kopolimer filmleri üzerinden iletkenlik ölçümleri gerçekleştirildi. Ölçümler, Keithley 2400 Electrometer dört nokta prob tekniği kullanılarak yapıldı (Ak, 2006). Dört nokta prob tekniğinin şematik gösterimi Şekil 77' de verildi.



Şekil 77. Dört nokta prob tekniğinin şematik gösterimi.

Filmler İTO yüzeyine kaplandıktan sonra AN içerisine daldırılarak yıkama işlemi yapıldı, kurutuldu ve ilk ölçümler alındı. İlk ölçümlerin alınmasının ardından filmler, iyot buharıyla doplama işlemi için içine iyot yerleştirilmiş desikatör içinde 24 saat bekletildi. Daha sonra ikinci ölçümler alındı ve her 24 saat sonrasında toplam beş gün boyunca ölçümler alınmaya devam edildi. Elde edilen iletkenlik ölçüm değerlerine göre iyotla doplama işleminin, alınan ilk iletkenlik ölçümlerden çok da farklı olmadığı görüldü. Bunun nedeni, tiyofen ya da EDOT birimlerinin yapıda sağladığı güçlü konjugasyondan kaynaklanan kararlı yapının zaten var olması olabilir. Diğer açıdan bakılacak olursa, aromatik, alifatik ya da eterik köprüyü içeren birimlerin iletkenlik üzerinde herhangi bir etkisinden söz edilemez. Karbazol birimlerinin 3- ve 6- pozisyonlarından bağlı olan tiyofen birimlerinin iletkenlik üzerinde etkili olduğu düşünülmektedir. Elde edilen iletkenlik ölçüm verilerine göre, elektrokimyasal olarak sentezlenen polimerlerin Megaohm (MΩ) seviyesinde iletkenlik özelliklerine sahip olduğu söylenebilir. Bu daha açık olarak,

polimerlerin yarı-iletken özelliğe sahip olması anlamına gelir. Bileşiklere ait iletkenlik ölçüm değerleri Çizelge 7' de verildi.

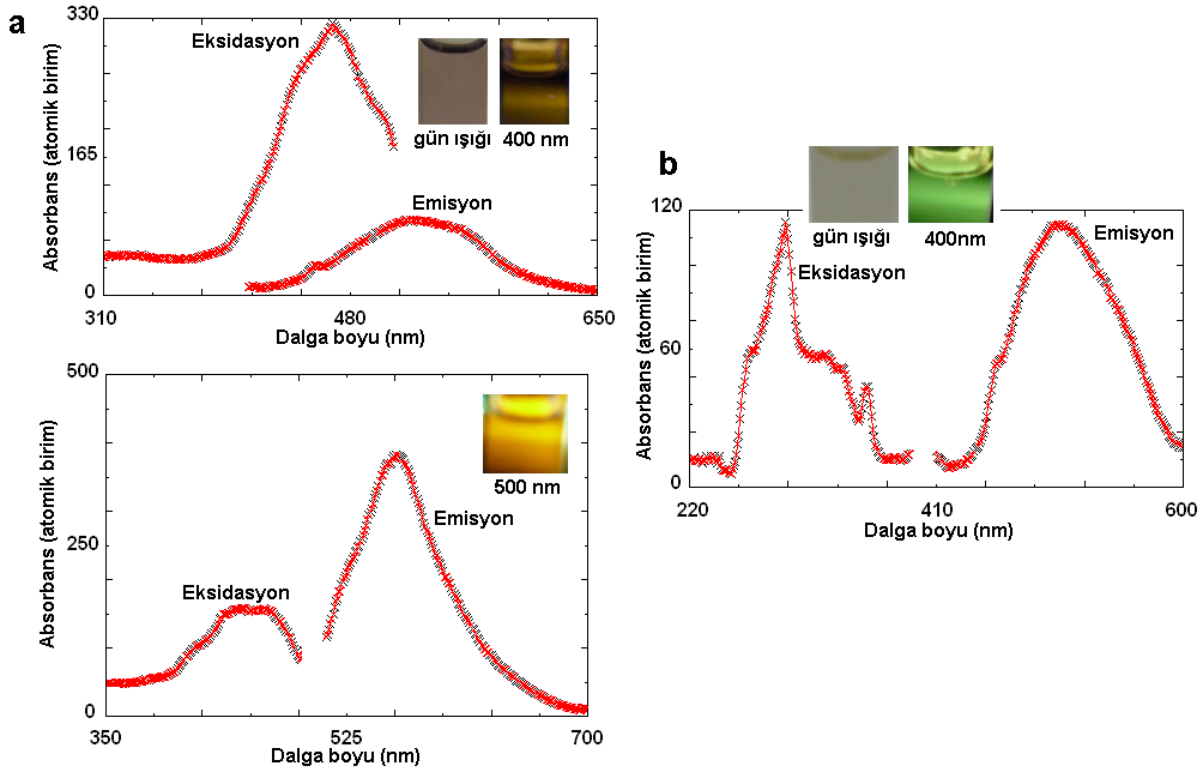
Çizelge 7. Polimerlerin iletkenlik ölçüm değerleri

Bileşik	**İletkenlik (S/cm)**
BDTKP-co-EDOT	$1{,}80 \times 10^{-4}$
P(BDTKEE)	$5{,}00 \times 10^{-5}$
BDTKEE-co-Th	$1{,}50 \times 10^{-4}$
BDTKEE-co-EDOT	$3{,}10 \times 10^{-6}$
BDTKA-co-Py	$1{,}63 \times 10^{-4}$
BDTKA-co- EDOT	$6{,}10 \times 10^{-5}$
BDTKT-co-Th	$1{,}01 \times 10^{-4}$
BDTKT-co-EDOT	$6{,}00 \times 10^{-5}$
BDTKMB-co-Th	$4{,}30 \times 10^{-6}$
BDTKMB-co-Py	$7{,}50 \times 10^{-5}$
BDTKMB-co- EDOT	$4{,}00 \times 10^{-5}$
BDTKO-co-Th	$4{,}50 \times 10^{-5}$
BDTKO-co-Py	$1{,}60 \times 10^{-5}$
BDTKO-co- EDOT	$2{,}30 \times 10^{-4}$
BDTKD-co-Th	$1{,}90 \times 10^{-4}$
BDTKD-co-Py	$1{,}00 \times 10^{-6}$
BDTKD-co- EDOT	$1{,}14 \times 10^{-4}$

4.6. Floresans Özellikleri

Floresans spektrumlarında, sentezlenen polimerlerin belli dalga boyunda uyarılmaları sonucunda meydana gelen emisyon ve eksidasyon geçişlerine ait bantlar gözlendi. Polimerlere ait spektrumların elde edilmesi ile ilgili olarak, İTO yüzeyine elektrokimyasal metotla kaplanmış olan kopolimer filmlerinin DMSO' da çözünmesi sonucu floresans özellikleri incelendi. Çözelti halindeki BDTKP-co-EDOT kopolimerinin 400 ve 500 nm gibi iki farklı dalga boyunda uyarılmasıyla elde edilen emisyon ve eksidasyon spektrumları Şekil 78' de verildi. P(BDTKP-co-EDOT)' un 400 nm için sırasıyla 468 ve 525 nm dalga boylarında eksidasyon ve emisyonu, 500 nm için sırasıyla ise 456 ve 562 nm dalga boyu değerlerinde eksidasyon ve emisyon floresans özellik gösterdiği görüldü. P(BDTKEE) kopolimerine ait ise yalnızca 400 nm' de sırasıyla 295 ve 504 nm eksidasyon ve emisyon floresans özellik gösterdiği gözlendi. Ayrıca, DMSO çözeltilerinin gün ışığı altında farklı renklerde, 400 ve 500 nm dalga boylarında farklı renklere sahip olduğu görüldü. P(BDTKEE) şeklinde adlandırılmış olan homopolimerin DMSO çözeltisinde gün ışığı altındaki rengi açık sarı iken 400 nm dalga boyundaki rengi yeşildir. BDTKP-co-EDOT

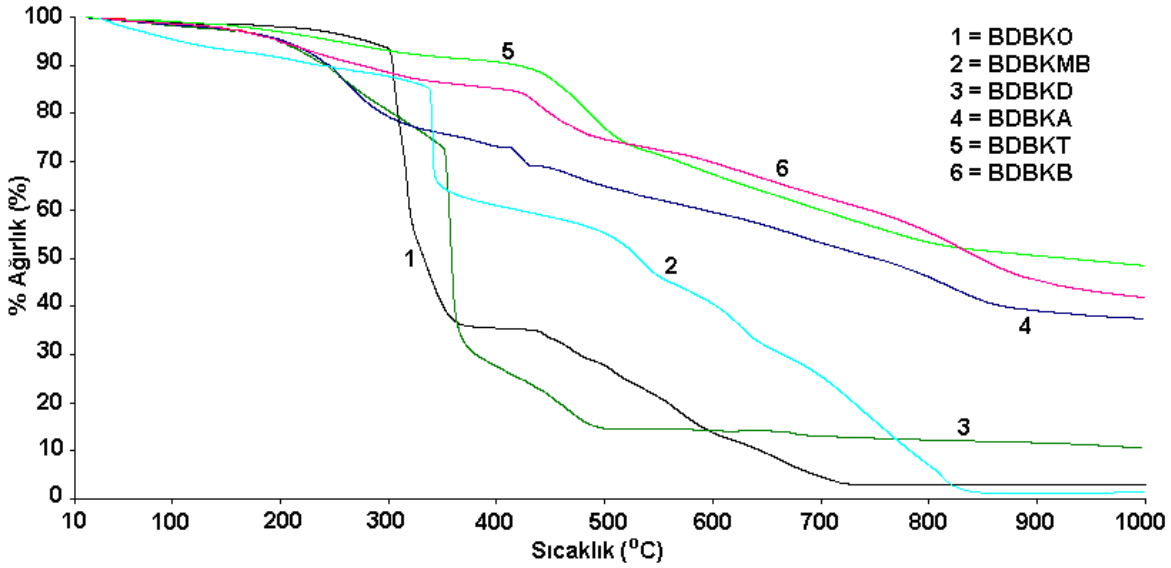
şeklinde adlandırılmış olan EDOT kopolimerinin DMSO çözeltisinde gün ışığı altındaki rengi mor iken 400 nm' de açık sarı, 500 nm' de ise sarı renklidir. Elektrokimyasal metotla sentezlenen diğer polimerlerin DMSO' da çözünmemesinden dolayı floresans özellikleri incelenemedi.



Şekil 78. (a) BDTKP-co-EDOT ve (b) P(BDTKEE)' ın floresans spektrumları (Slit aralığı: 5 nm).

4.7. Monomer ve Kopolimerlerin Isısal Özellikleri

Sentezlenen monomer ve kopolimerlerin ısısal kararlılıkları 1000°C' ye kadar yapılan işlemler sonunda belirlendi. Elde edilen termogramlara göre monomer bileşiklerinin ve polimerlerin ilk bozunma sıcaklıkları (T_{on}), bozunma basamakları, %20 ve %50 kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklarla birlikte endotermik ve ekzotermik pikler belirlendi. Ayrıca, ısısal taramaya bağlı olarak maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık (T_{max}) değerleri belirlendi. Şekil 79' da bazı çıkış bileşiklerine ait TG eğrileri verildi.



Şekil 79. Bazı çıkış bileşiklerine ait TG eğrileri.

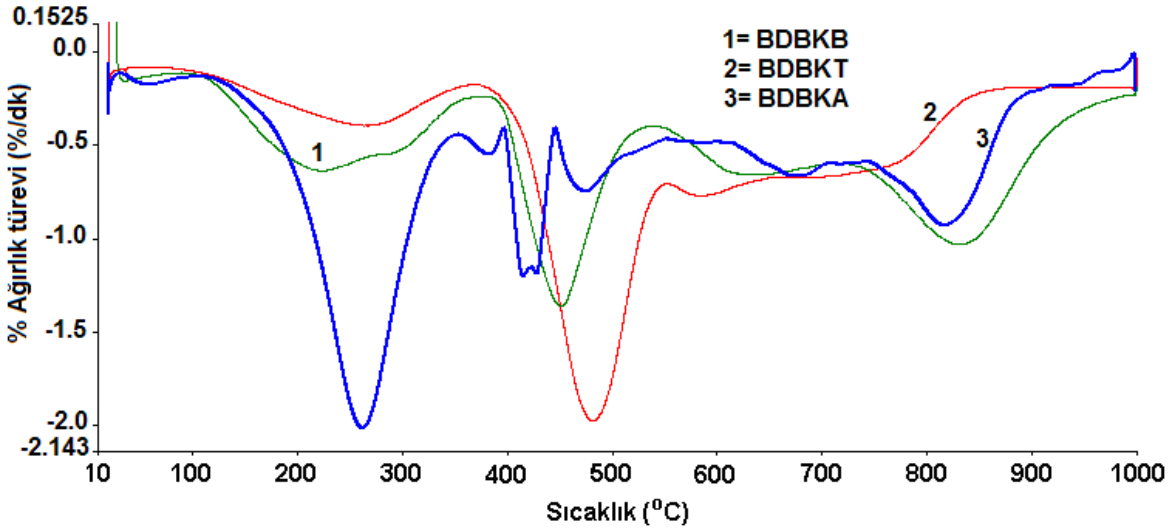
1 olarak simgelenen BDBKO bileşiğinin TG eğrisine göre, T_{on} sıcaklığı 302°C olarak hesaplandı. Bileşiğe ait iki tane bozunma basamağı gözlendi. 1. basamak 258-399°C arasında %60,86 ve 2. basamak ise 411-1000°C arasında %32,38 değerindeki bozunmalar şeklinde hesaplandı. BDBKO' a ait DTG eğrisinden maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık değerleri 326 ve 569°C olarak belirlendi. Ayrıca, %20 ve %50 kütle kayıplarının meydana geldiği sıcaklık değerleri sırasıyla 317 ve 346°C olarak hesaplandı. 1000°C' deki kalıntı miktarı %3 olarak belirlendi. DTA eğrisinden ekzotermik ve endotermik piklerin değerleri tespit edildi. Buna göre, ekzotermik pikler 343, 496, 566 ve 716°C' de, endotermik pikler ise 437, 526 ve 933°C olarak bulundu.

BDBKMB' nin TG eğrisine göre, T_{on} sıcaklığı 190°C hesaplanarak bileşiğe ait bozunmanın dört aşamada gerçekleştiği belirlendi. Buna göre, 36-154°C arasında çözücüden kaynaklandığı tahmin edilen %6,58 değerinde kütle kaybı gözlendi. Ayrıca, 163-394°C arasında %31,62, 470-572°C arasında %13,65, 575-670°C arasında %14,15, 670-1000°C arasında %29,18 değerlerine sahip kütle kayıplarının olduğu belirlendi. Ayrıca, bileşiğe ait DTG eğrisinden, maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklıklar 345, 528, 620 ve 801°C olarak hesaplandı. DTA eğrisinden 216, 342, 536, 624 ve 824°C değerlerinde ekzotermik pikler belirlendi. %20 ve %50 kütle kayıpları sırasıyla 342 ve 568°C olarak hesaplandı.

BDBKD' nin TG eğrisinden, T_{on} sıcaklığı 236°C olarak bulundu. Bileşiğe ait bozunmanın üç aşamada gerçekleştiği belirlendi. Buna göre, 26-170°C arasında çözücüye ait olduğu tahmin edilen %3,13 değerinde kütle kaybının, 170-312°C arasında %17,76, 312-413°C arasında %52,93, 413-1000°C arasında %15,45 değerinde kütle kayıplarının

meydana geldiği belirlenerek değerler bileşiğin TG eğrisinden hesaplandı. Ayrıca, maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık (T_{max}) değerleri sırasıyla 258, 359 ve 459°C olarak bulundu. %20 ve %50 kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklık değerleri sırasıyla 323 ve 381°C' dir. Bu değerlerin birbirine yakın olması kütle kaybının önemli ölçüde bu sıcaklık aralığında olmasıdır. 1000°C' deki kalıntı miktarı %11 olarak hesaplandı.

Şekil 79' a bakıldığında BDBKB' in TG eğrisinden, T_{on} sıcaklığı 150°C olarak hesaplandı. Ayrıca TG ve DTG eğrilerinden bozunmanın üç basamakta olduğu ve bu basamaklardaki % kayıplar belirlendi. Buna göre, 31-100°C arasında %1,33 değerinde çözücüden kaynaklandığı tahmin edilen kütle kaybının olduğu, 100-375°C arasında %12,85, 375-540°C arasında %12,91, 540-1000°C arasında %31,08 değerlerinde kütle kayıpları hesaplandı. TG eğrisinden, %20 ve %50 kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 368 ve 875°C olarak bulundu. Şekil 80' de verilen bileşiğe ait DTG eğrisinden, maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık değerleri 224, 451 ve 831°C olarak hesaplandı. 1000°C' deki kalıntı miktarı %42 olarak bulundu.

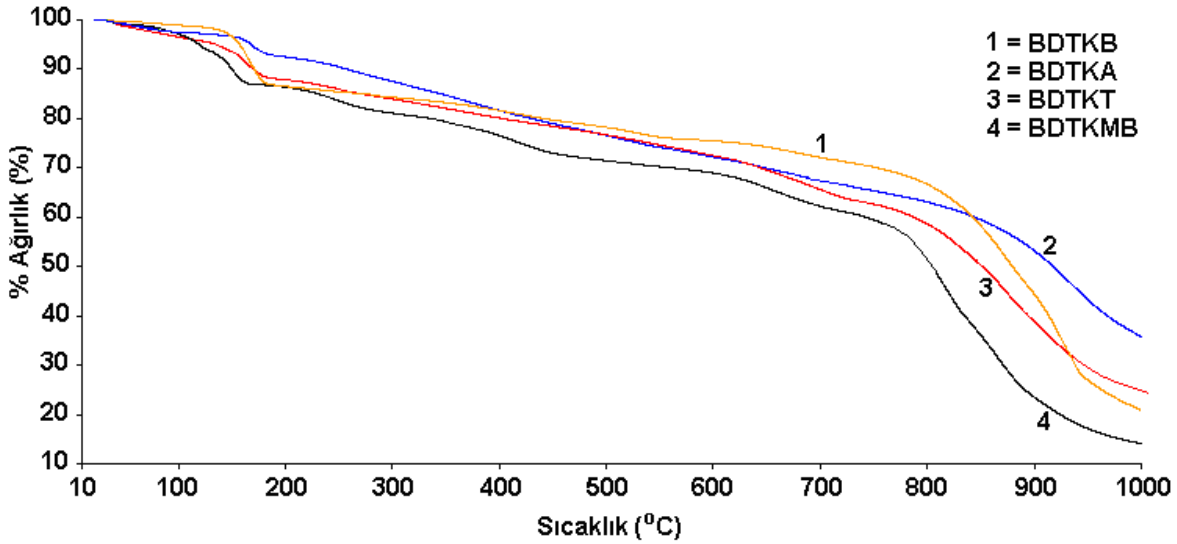


Şekil 80. BDBKB, BDBKT ve BDBKA' in DTG eğrileri.

BDBKA' in TG eğrisinden, T_{on} sıcaklığı 224°C olarak hesaplandı. Bozunmanın üç aşamada gerçekleştiği belirlendi. 20-104°C arasında %1,63 değerinde çözücüye ait olduğu düşünülen küçük miktarda kütle kaybı gözlendi. Ayrıca, 121-355°C arasında %22,49, 355-550°C arasında %13,51, 610-1000°C arasında %21,50 değerinde kayıpların olduğu TG eğrisinden hesaplandı. Maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık değerleri (T_{max}) 262, 414 ve 816°C olarak belirlendi (Şekil 80). %20 ve %50 kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklık değerleri sırasıyla 319 ve 630°C olarak bulundu. 1000°C' deki kalıntı miktarı %37

olarak belirlenirken bileşiğin DTA eğrisinden 421°C' de ekzotermik bir pikin olduğu belirlendi.

BDBKT bileşiğinin T_{on} sıcaklığının 150°C ve bileşiğe ait ısısal bozunmanın üç basamakta gerçekleştiği belirlendi. Buna göre, 67-371°C arasında %8,12, 378-555°C arasında %20,11, 555-1000°C arasında %22,66 değerinde kayıpların olduğu hesaplandı. Maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık değerleri (T_{max}) 265, 480 ve 751°C olarak bulundu (Şekil 80). %20 ve %50 kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 479 ve 743°C olarak belirlendi. Ayrıca, 1000°C' deki kalıntı miktarı %49 olarak bulundu. DTA eğrisinden 430°C' de ekzotermik bir pikin varlığı belirlendi.



Şekil 81. Aromatik halka köprülü monomerlerin TG eğrileri.

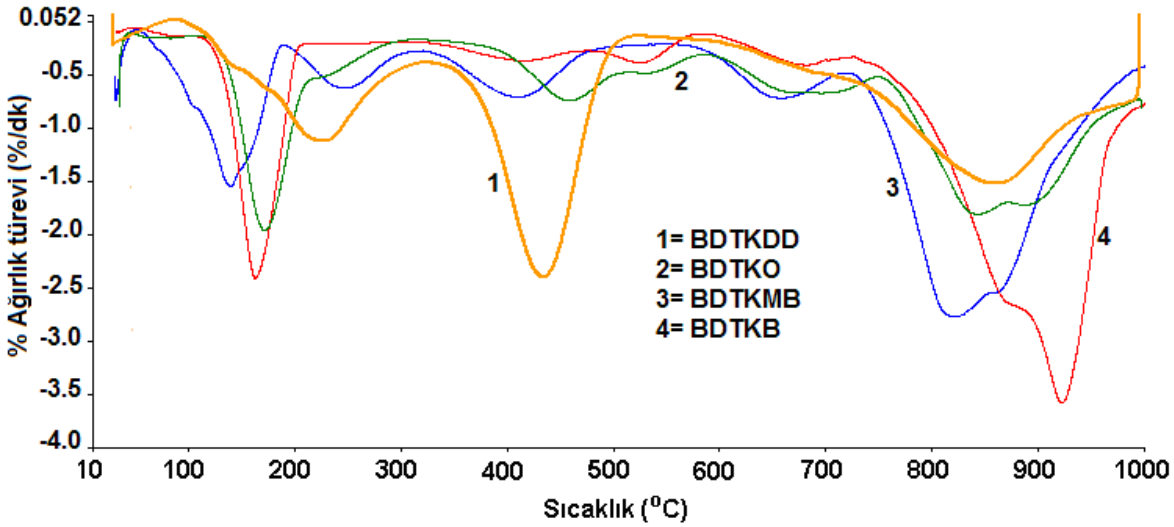
Şekil 81, aromatik halka köprülü monomerlerin TG eğrilerini gösterir. BDTKB' in TG eğrisinden hesaplanan T_{on} sıcaklığı 155°C olarak bulundu. Bileşiğin üç basamakta bozunduğu TG ve DTG eğrilerinden belirlendi. Buna göre, 107-220°C arasında %12,69, 356-733°C arasında %12,26, 733-1000°C arasında %50,01 değerinde kütle kayıplarının olduğu ve 1000°C' deki kalıntı miktarı %21 olarak hesaplandı. Maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık (T_{max}) değerleri sırasıyla 161, 525 ve 923°C olarak bulundu (Şekil 82). Ayrıca, %20 ve %50 kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 306 ve 875°C olarak belirlendi. Bileşiğin DTA eğrisinden endotermik ve ekzotermik pikler belirlendi. 172, 773 ve 826°C' de endotermik pikler, 954°C' de bir tane ekzotermik pik gözlendi.

BDTKA' in T_{on} sıcaklığı 153°C olarak hesaplandı. TG ve DTG eğrisinden bileşiğin iki basamakta bozunduğu belirlendi. 30-126°C arasında %2,80 değerinde çözücüden kaynaklandığı tahmin edilen kütle kaybı hesaplandı. 126-210°C arasında %5,0, 210-1000°C arasında %56,46 değerinde kaybın olduğu belirlendi. Maksimum bozunma hızına

bağlı olarak belirlenen sıcaklık (T_{max}) değerleri 170 ve 935°C' dir. Ayrıca, TG eğrisinden %20 ve %50 kütle kayıplarının meydana geldiği sıcaklıklar sırasıyla 392 ve 908°C olarak bulundu. 1000°C' deki kalıntı miktarı %36 olarak belirlendi. DTA eğrisine göre 172 ve 943°C' de iki tane endotermik pik gözlendi.

BDTKT' in T_{on} sıcaklığı 145°C olarak hesaplandı. Bozunmanın dört basamakta gerçekleştiği belirlendi. Buna göre, 51-115°C arasında %2,86 değerinde çözücüye ait olduğu tahmin edilen kütle kaybının, 115-209°C arasında %8,30, 209-590°C arasında %14,70, 590-750°C arasında %10,53, 750-1000°C arasında %37,83 değerinde bozunmaların olduğu hesaplanarak bulundu. Maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık (T_{max}) değerleri 160, 254, 684 ve 873°C olarak bulundu. %20 ve %50 kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 343 ve 856°C olarak belirlendi. Ayrıca, 1000°C' deki kalıntı miktarı %25 olarak bulundu.

BDTKMB' in T_{on} sıcaklığı 133°C olarak hesaplandı. Bozunmanın beş basamakta gerçekleştiği belirlendi. Buna göre, 53-191°C arasında %12,43, 191-318°C arasında %6,07, 318-497°C arasında %9,04, 598-721°C arasında %7,85, 721-1000°C arasında %47,00 değerinde bozunmalar belirlendi. Maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık (T_{max}) değerleri 137, 249, 409, 657 ve 819°C' dir ve 1000°C' deki kalıntı miktarı %15 değerinde bulundu (Şekil 82). %20 ve %50 kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklar 292 ve 821°C' dir. Ayrıca, DTA eğrisinden 151, 821, 895, 940 ve 987°C' de endotermik pikler belirlendi.

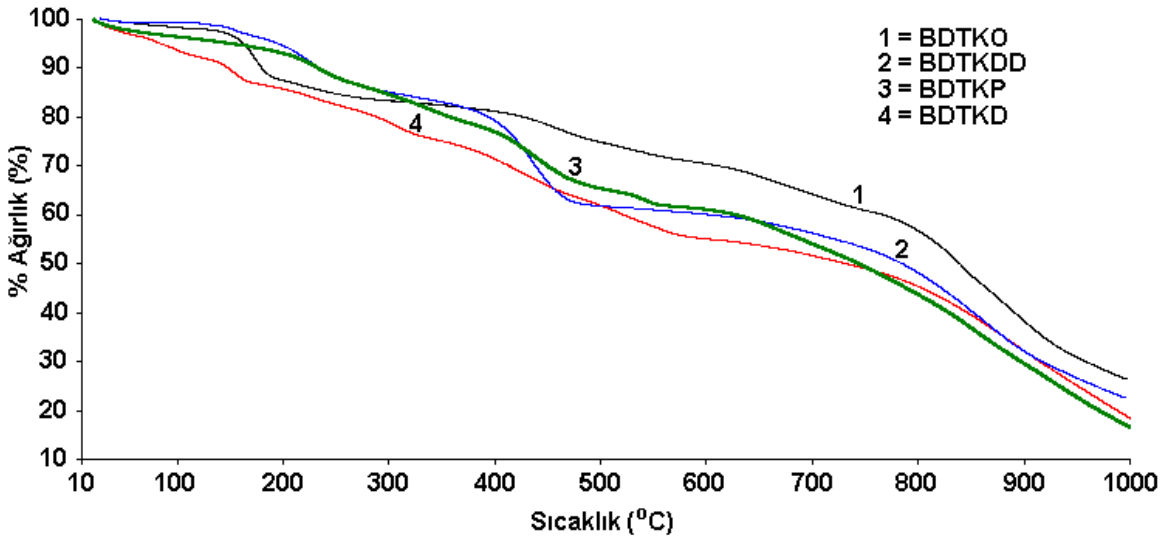


Şekil 82. BDTKDD, BDTKO, BDTKMB ve BDTKB' in DTG eğrileri.

Aromatik halka köprülü monomerlerin T_{on} sıcaklıkları kıyaslanmak istendiğinde, değerlerin birbirine oldukça yakın olduğu görülür. Ayrıca, monomerlerin 1000°C' deki kalıntı miktarları BDTKA hariç, %20 civarındadır.

BDTKO' ın TG eğrisine göre, T_{on} sıcaklığı 158°C olarak hesaplandı. Bileşiğin TG termogramına göre bozunmanın dört basamakta gerçekleştiği söylenebilir. Buna göre, 48-111°C arasında %1,29 değerinde çözücüye ait kütle kaybı, 111-225°C arasında %12,09, 397-515°C arasında %7,15, 515-749°C arasında %13,18, 749-1000°C arasında %34,60 değerinde kütle kayıpları hesaplandı. Maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık (T_{max}) değerleri 171, 457, 685 ve 844°C' dir (Şekil 82). %20 ve %50 kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 304 ve 875°C, 1000°C' deki kalıntı miktarı %27 olarak bulundu. Ayrıca, bileşiğin DTA eğrisinde, 837°C' de ekzotermik ve 176°C' de endotermik pik gözlendi.

BDTKDD bileşiğinin T_{on} sıcaklığı 150°C olarak hesaplandı. TG ve DTG eğrisinden bileşiğe ait bozunma değerleri basamaklı olarak hesaplandı ve bileşiğin üç basamakta bozunduğu belirlendi. Buna göre, 35-180°C arasında %3,79 değerinde çözücüden kaynaklanan kütle kaybının, 180-331°C arasında %12,30, 331-517°C arasında %22,30, 517-1000°C arasında %38,98 değerinde kütle kayıplarının olduğu hesaplandı. Maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık (T_{max}) değerleri 223, 434 ve 860°C' dir (Şekil 82). Ayrıca, TG eğrisinden %20 ve %50 kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 405 ve 758°C' dir. 1000°C' deki kalıntı miktarı %23 olarak bulundu.

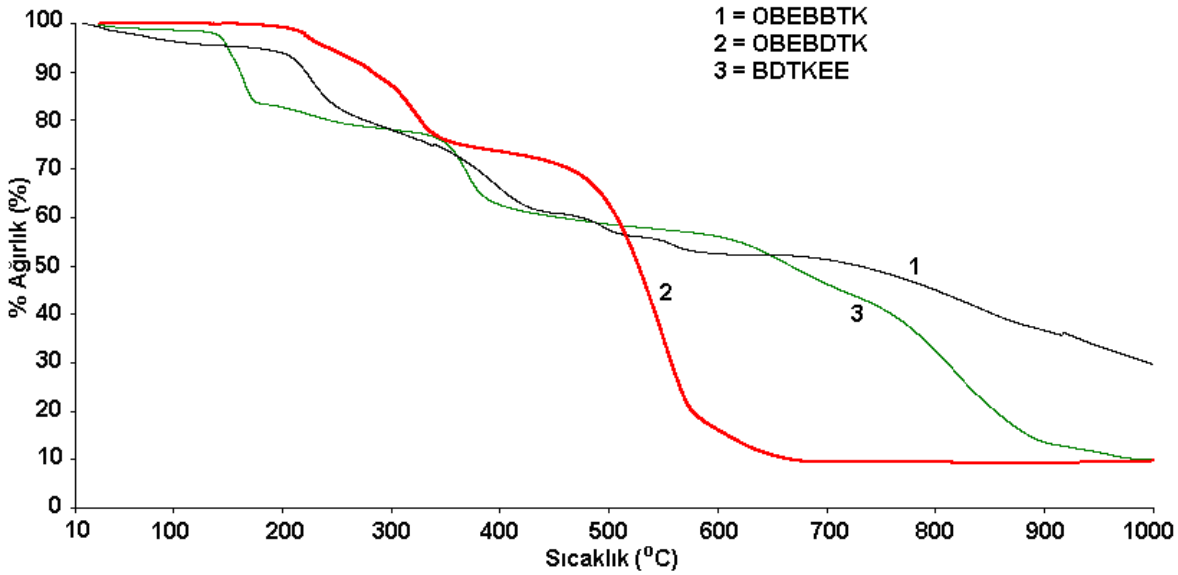


Şekil 83. Alifatik köprülü monomerlerin TG eğrileri.

BDTKP' ın T_{on} sıcaklığı 186°C olarak hesaplandı (Şekil 83). Maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık (T_{max}) değerleri 233, 334, 437, 534 ve 854°C' dir. 25-105°C arasında çözücüden kaynaklanan kütle kaybı %4,00, 1000°C' deki kalıntı miktarı %20,46 olarak bulundu. %20 ve %50 kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 415 ve 783°C' dir. Bileşiğin DTA eğrisinden, 376 ve 536°C' de ekzotermik piklerin var olduğu belirlendi.

BDTKD bileşiğinin ısısal analizi sonucu elde edilen termogramlarından TG eğrisine göre, T_{on} sıcaklığı 141°C olarak hesaplandı. Isısal bozunmanın beş basamakta meydana geldiği belirlendi. Buna göre, 21-120°C arasında %7,60 değerinde çözücü kaynaklı kütle kaybının olduğu, 120-192°C arasında %6,18, 192-351°C arasında %11,08, 351-485°C arasında %12,03, 485-748°C arasında %13,94, 748-1000°C arasında %30,69 değerlerinde kütle kayıplarının meydan geldiği hesaplanarak belirlendi. Bu maksimum bozunmaların hızına bağlı olarak gözlenen sıcaklık (T_{max}) değerleri 151, 303, 426, 523 ve 892°C' dir. %20 ve %50 değerlerinde gözlenen kütle kayıplarının meydana geldiği sıcaklıklar ise sırasıyla 322 ve 860°C' dir. Ayrıca, 1000°C' deki kalıntı miktarı %19' dur. Bileşiğin DTA eğrisinden 154 ve 970°C değerlerinde endotermik pikler gözlendi.

Alifatik köprülü monomerlerin T_{on} sıcaklıkları BDTKP hariç, 150°C civarındadır. Ayrıca, monomerlerin 1000°C' deki kalıntı miktarları %20 civarındadır.



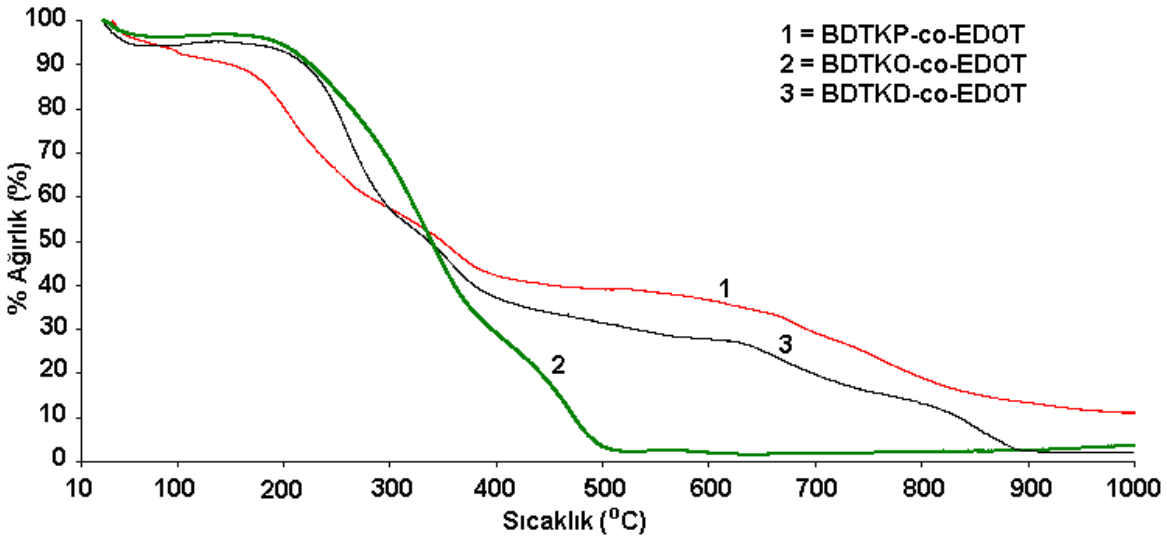
Şekil 84. Eter köprülü monomerlerin TG eğrileri.

OBEBBTK bileşiğinin TG termogramından hesaplanan T_{on} sıcaklığı 207°C' dir. Ayrıca, elde edilen verilere göre ısısal bozunmanın dört basamakta meydana geldiği söylenebilir. Buna göre, 27-150°C arasında %4,21 değerinde çözücüden kaynaklanan kütle

kaybı, 150-291°C arasında %16,52, 291-455°C arasında %18,02, 455-623°C arasında %8,55, 623-1000°C arasında %22,64 değerlerinde kütle kayıplarının meydana geldiği belirlendi. Maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık (T_{max}) değerleri 227, 390, 841 ve 938°C olarak bulundu. %20 ve %50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 323 ve 779°C' dir. 1000°C' deki kalıntı miktarı %30 olarak bulundu. Bileşiğin DTA eğrisine göre, 913°C' de endotermik bir pikin var olduğu belirlendi (Şekil 84).

OBEBDTK' ün TG eğrisinden elde edilen T_{on} sıcaklık değeri 208°C olarak hesaplandı. Bileşiğe ait ısısal bozunmanın iki basamakta meydana geldiği hem TG hem de DTG eğrisinden belirlendi. Buna göre, 174-396°C arasında %26,10, 396-1000°C arasında %63,98 değerinde kütle kayıpları hesaplandı. Maksimum bozunma hızına bağlı olarak DTG eğrisinde gözlenen sıcaklık (T_{max}) değerleri 307 ve 538°C olarak bulundu (Şekil 87). %20 ve %50 kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 322 ve 532°C' dir. Bileşiğe ait 1000°C' deki kalıntı miktarı %10 olarak bulundu. DTA eğrisinde 545°C' de ekzotermik bir pik gözlendi.

BDTKEE' ın TG eğrisine göre, T_{on} sıcaklığı 141°C' dir. Bileşiğe ait ısısal maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık (T_{max}) değerleri 157, 367, 661 ve 814°C olarak bulundu. %20 ve %50 değerlerinde kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 246 ve 667°C' dir. 1000°C' deki kalıntı miktarı %10 olarak bulundu. DTA eğrisine göre, 556°C' de ekzotermik, 165 ve 370°C değerlerinde endotermik pikler gözlendi (Şekil 84).



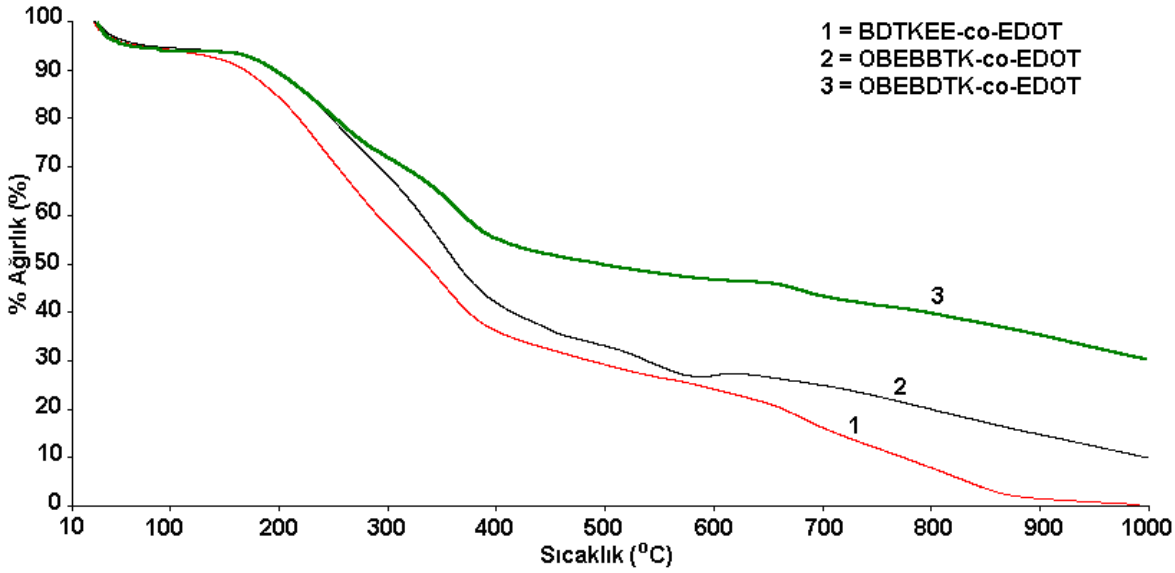
Şekil 85. Alifatik köprülü EDOT kopolimerlerinin TG eğrileri.

BDTKP-co-EDOT' un TG eğrisinden hesaplanan T_{on} sıcaklığı 174°C' dir. DTG eğrisinden ısısal maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık değerleri 204, 353, 680 ve 762°C olarak bulundu. %20 ve %50 kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklar 228 ve

408°C, 1000°C' deki kalıntı miktarı ise %18,76 olarak bulundu. Ayrıca, polimere ait 25-105°C arasında %7,70 değerinde elektropolimerizasyon ortamındaki çözücüden kaynaklandığı tahmin edilen kütle kaybı gözlendi. DTA eğrisinden, 365 ve 540°C' de iki tane ekzotermik pik belirlendi.

BDTKO-co-EDOT' un T_{on} sıcaklığı 247°C olarak hesaplandı. TG ve DTG eğrisinden bozunmanın iki aşamada gerçekleştiği belirlendi. Buna göre, 28-115°C arasında %3,59 değerinde çözücüye ait kütle kaybı, 129-334°C arasında %43,85, 412-1000°C arasında %22,95 değerlerinde kütle kayıpları hesaplandı. Maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık değerleri 334 ve 467°C olarak DTG eğrisinden bulundu (Şekil 87). %20 ve %50 kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 273 ve 348°C olarak belirlendi. Bu iki değerin birbirine yakın olmasının nedeni, %43,85' lik kütle kaybının bu sıcaklıklar civarında meydana gelmesindendir. Ayrıca, polimere ait 1000°C' deki kalıntı miktarı %4' tür (Şekil 85).

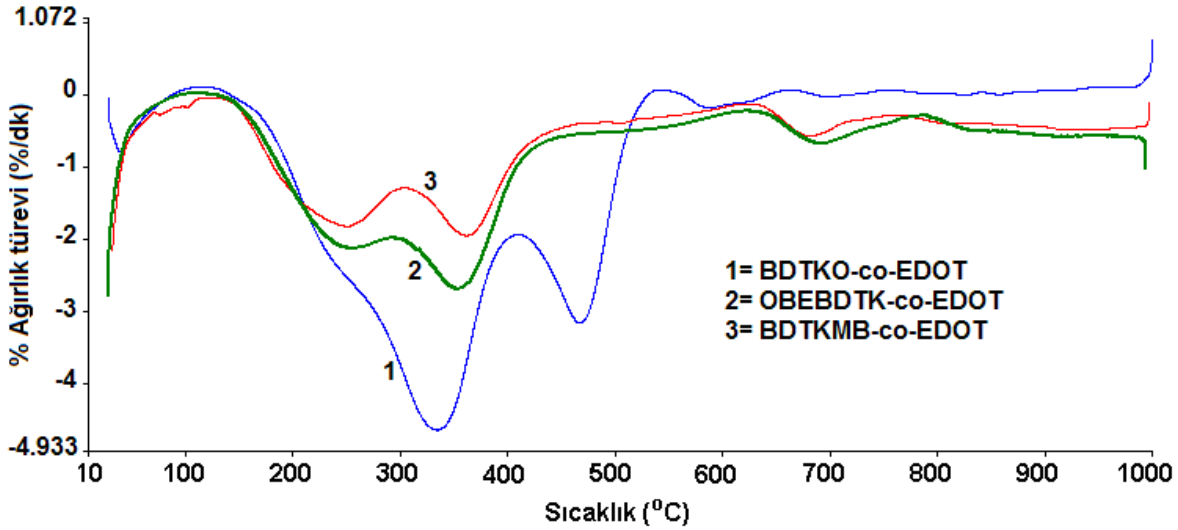
BDTKD-co-EDOT polimerinin T_{on} sıcaklığı 211°C olarak hesaplandı. Polimere ait ısısal bozunmanın üç basamakta meydana geldiği belirlendi. Buna göre, 40-140°C arasında %2 değerinde çözücüye ait kaybın, 160-432°C arasında %60,21, 600-762°C arasında %12,41, 785-1000°C arasında %16,41 değerinde kütle kayıpları hesaplandı. Maksimum ısısal bozunma hızına bağlı sıcaklık değerleri 263, 669 ve 870°C olarak bulundu. %20 ve %50 kütle kayıplarının meydana geldiği sıcaklıklar sırasıyla 257 ve 340°C' dir. Ayrıca, DTA eğrisinden 922 ve 977°C' de endotermik pikler gözlendi.



Şekil 86. Eter köprülü EDOT kopolimerlerinin TG eğrileri.

BDTKEE-co-EDOT polimerinin T_{on} sıcaklığı 174°C olarak bulundu. Maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık değerleri sırasıyla 242, 348, 680 ve 865°C olarak hesaplandı. 25-105°C arasında %5,50 değerinde çözücüye ait kaybın olduğu belirlendi. Ayrıca, 1000°C' deki kalıntı miktarı %5 olarak bulundu. %20 ve %50 kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 237 ve 356°C olarak belirlendi. Polimere ait DTA eğrisinde 359°C' de ekzotermik bir pik gözlendi.

OBEBBTK-co-EDOT' un T_{on} sıcaklığı 194°C olarak hesaplandı. Bozunmanın üç basamakta gerçekleştiği ısısal analiz sonucunda belirlendi. Buna göre, 30-96°C arasında %5,25 değerinde çözücüden kaynaklı bir kaybın, 141-485°C arasında %60,10, 485-606°C arasında %6,73, 606-1000°C arasında %17,30 değerinde kütle kayıplarının olduğu hesaplanarak belirlendi. Ayrıca, maksimum ısısal bozunma hızına bağlı sıcaklık değerleri DTG eğrisinden 346, 542 ve 790°C olarak bulundu. %20 ve %50 kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 277 ve 388°C olarak belirlendi. Bu sıcaklık değerlerinin yakın olmasının nedeni, TG eğrisinden de görülebileceği gibi, %60,10' luk bir kaybın bu sıcaklıklar civarında meydana gelmesinden dolayıdır. 1000°C' deki kalıntı miktarı %10' dur.

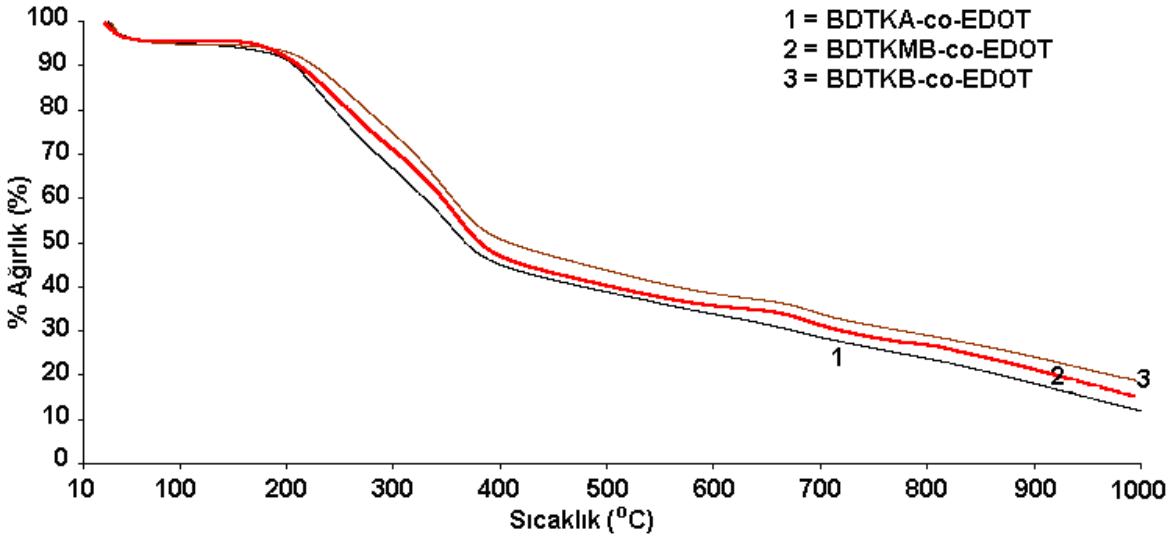


Şekil 87. BDTKO-co-EDOT, OBEBDTK-co-EDOT ve BDTKMB-co-EDOT' un DTG eğrileri.

OBEBDTK-co-EDOT polimerinin T_{on} sıcaklığı 187°C olarak hesaplandı. Isısal bozunmanın üç basamakta gerçekleştiği belirlendi. Buna göre, 33-127°C arasında %6,11' lik bir kaybın çözücüden kaynaklandığı söylenebilir (Donia ve ark., 1997). 131-305°C arasında %22,36, 305-483°C arasında %20,67, 629-1000°C arasında %16,06 değerinde kayıpların olduğu hesaplanarak belirlendi. Maksimum bozunma hızına karşılık gelen

sıcaklık değerleri 250, 363 ve 679°C olarak bulundu (Şekil 87). %20 ve %50 kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 283 ve 489°C olarak bulundu. Ayrıca, 1000°C' deki kalıntı miktarı %30 civarındadır.

Yapılan ısısal işlemlerin sonucunda, eter köprülü EDOT kopolimerlerin T_{on} sıcaklıklarının birbirine oldukça yakın olduğu görüldü (Şekil 86).



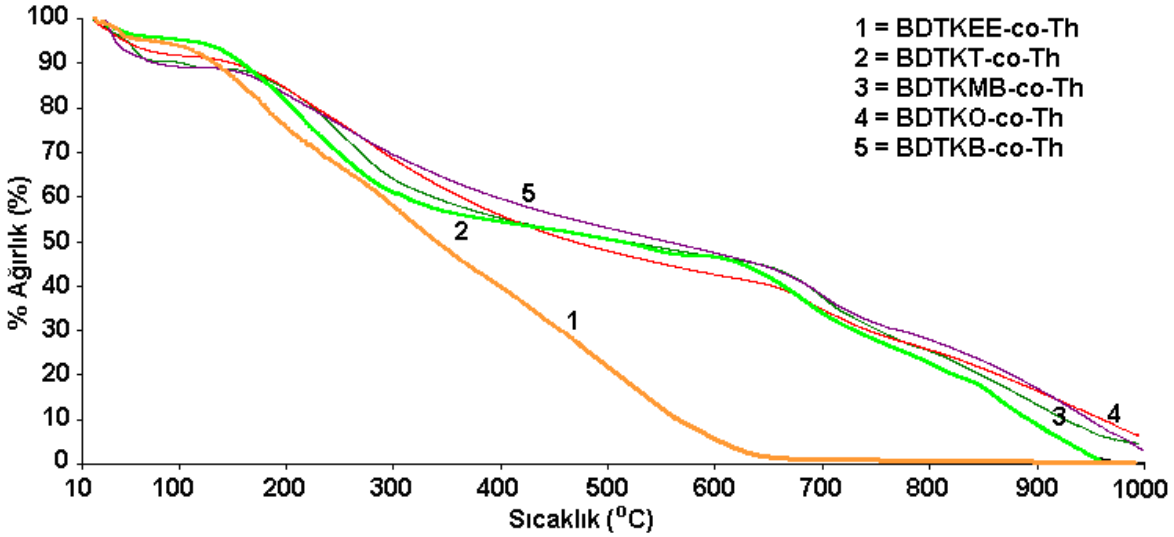
Şekil 88. Aromatik köprülü monomerlerin EDOT kopolimerlerinin TG eğrileri.

BDTKA-co-EDOT' un T_{on} sıcaklığı 196°C olarak hesaplandı. 34-101°C arasında %4,82 değerinde kütle kaybı belirlendi. Bu kaybın çözücüden kaynaklandığı sanılmaktadır. Polimerin üç basamakta bozunduğu yapılan ısısal analiz sonucunda belirlendi. Buna göre, 101-296°C arasında %27,43, 299-472°C arasında %26, 54, 472-1000°C arasında %28,38 değerinde kayıpların meydana geldiği hesaplandı. Maksimum bozunma hızına bağlı olarak sıcaklık değerleri DTG eğrisinden 239, 346 ve 676°C olarak bulundu. Ayrıca, %20 ve %50 kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklık değerleri sırasıyla 257 ve 386°C' dir. Polimere ait 1000°C' deki kalıntı miktarı %12 olarak tespit edildi. DTA eğrisinde 224°C' de ekzotermik bir pik gözlendi.

BDTKMB-co-EDOT polimerine ait TG termogramından T_{on} sıcaklığı 189°C olarak hesaplandı (Şekil 88). Bozunmanın dört basamakta gerçekleştiği ve maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık değerlerinin 254, 352, 690 ve 833°C olduğu tespit edildi (Şekil 87). Buna göre, 114-296°C arasında %23,50, 296-455°C arasında %29,18, 629-787°C arasında %7,80, 787-1000°C arasında %12,03 değerinde kayıpların olduğu hesaplandı. %20 ve %50 kütle kayıplarının meydana geldiği sıcaklık değerleri sırasıyla 265 ve 383°C olarak bulundu. Ayrıca, 1000°C' deki kalıntı miktarı %15 olarak belirlendi.

BDTKB-co-EDOT' un T_{on} sıcaklığı 220°C olarak hesaplandı. 40-157°C arasında %5,28 değerinde çözücüden kaynaklı olduğu tahmin edilen bir kütle kaybı gözlendi. Aynı zamanda, polimere ait ısısal bozunmanın iki basamakta gerçekleştiği belirlendi. Buna göre, 157-444°C arasında %47, 28, 629-1000°C arasında %18,92 değerinde kayıplar hesaplandı. Maksimum bozunma hızına bağlı olan sıcaklık değerleri 348 ve 692°C olarak bulundu. %20 ve %50 kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklar 306 ve 440°C, 1000°C' deki kalıntı miktarı ise %19 olarak bulundu.

BDTKT-co-EDOT' un T_{on} sıcaklığı 225°C olarak hesaplandı. Bozunma basamakları 22-128°C arasında %7,58, 128-383°C arasında %45,92, 383-452°C arasında %5,43, 452-604°C arasında %6,54, 604-688°C arasında %5,71, 688-1000°C arasında %16,99 olarak hesaplandı. 22-128°C arasında %7,58' lik kaybın çözücüden kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Ayrıca, maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık değerleri 309, 408, 518, 650 ve 727°C' dir. %20 ve %50 kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 262 ve 375°C' dir. 1000°C' deki kalıntı miktarı %12' dir. DTA eğrisinde 797°C' de endotermik bir pik gözlendi.



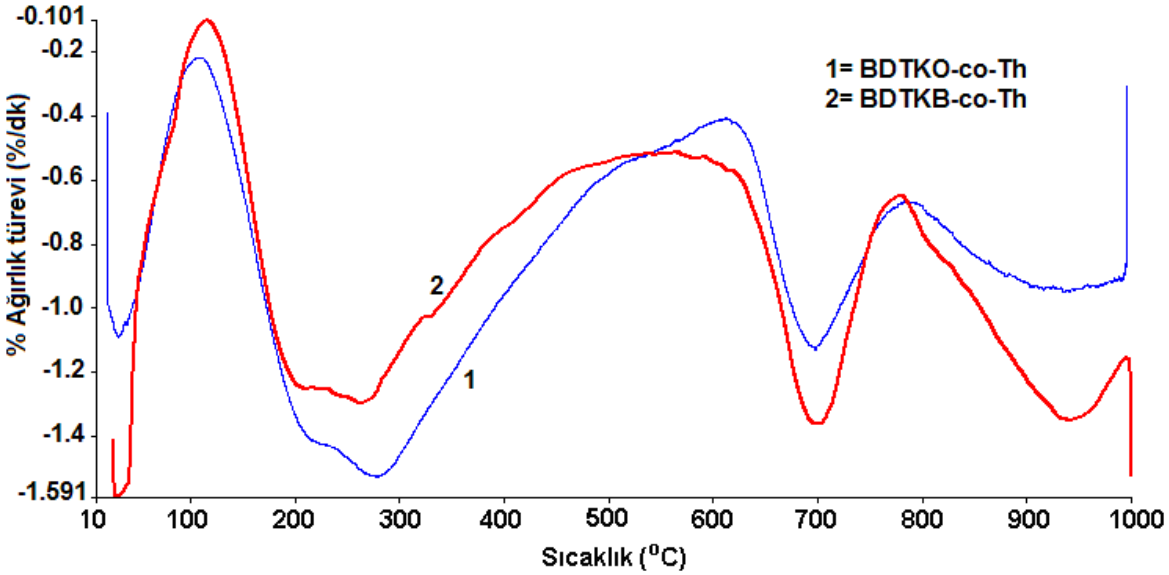
Şekil 89. Monomerlerin tiyofen (Th) kopolimerlerinin TG eğrileri.

BDTKEE-co-Th' in T_{on} sıcaklığı 134°C olarak hesaplandı. Maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık değerleri 180, 301, 570 ve 788°C olarak DTG eğrisinden bulundu. 25-105°C arasında %4,50 değerinde çözücüden kaynaklandığı düşünülen kütle kaybı gözlendi. Ayrıca, %20 ve %50 kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 208 ve 383°C olarak tespit edildi (Şekil 89).

BDTKT-co-Th polimerinin T_{on} sıcaklığı 146°C olarak hesaplandı. 30-84°C arasında %3,84 değerinde çözücüden kaynaklanan kaybın olduğu belirlendi. 94-372°C arasında

%39,82, 505-772°C arasında %24,61, 772-1000°C arasında %28,98 değerinde bozunmaların olduğu hesaplandı. Maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık değerleri 212, 681 ve 871°C' dir. %20 ve %50 kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 223 ve 569°C' dir. DTA eğrisinden polimere ait 861, 881 ve 979°C değerlerinde endotermik pikler gözlendi.

BDTKMB-co-Th' in T_{on} sıcaklığı 193°C olarak hesaplandı. 38-142°C arasında %8,30 değerinde çözücüden kaynaklanan bir kayıp gözlendi. 142-333°C arasında %28,50, 621-785°C arasında %19,14, 785-1000°C arasında %21,93 değerinde kayıplar hesaplandı. Maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık değerleri 255, 670 ve 894°C' dir. %20 ve %50 kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 261 ve 675°C' dir. DTA eğrisinden 971°C' de endotermik bir pikin var olduğu belirlendi.

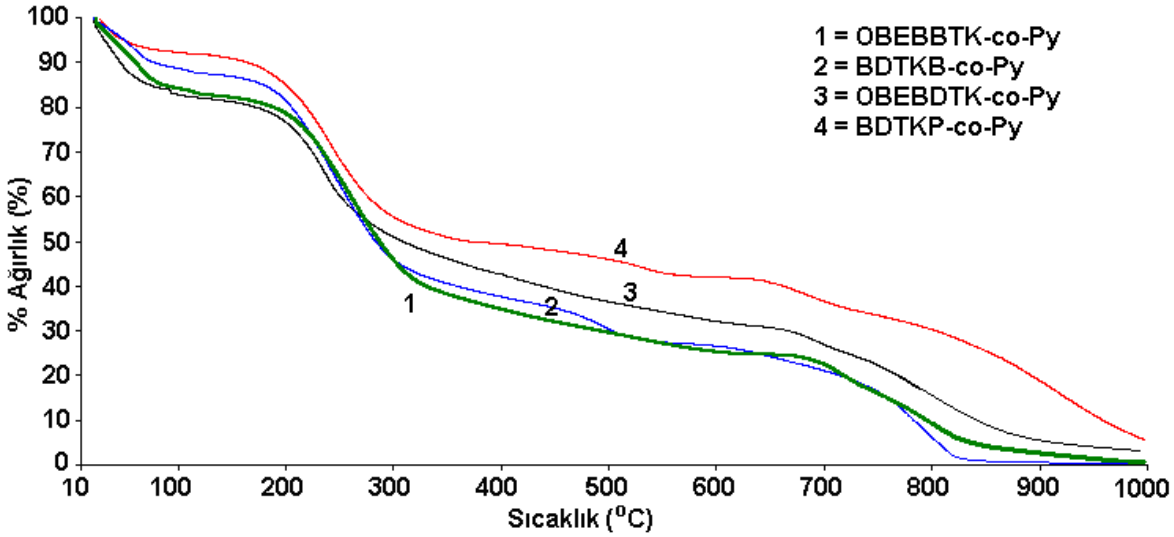


Şekil 90. BDTKO-co-Th ve BDTKB-co-Th' in DTG eğrileri.

BDTKO-co-Th polimerine ait TG termogramı incelendiğinde, bozunmanın üç basamakta gerçekleştiği görülür. T_{on} sıcaklığı 165°C olarak hesaplandı. Aynı zamanda, 21-108°C arasında %8,02 değerinde çözücüye ait kütle kaybı gözlendi. Buna göre, 108-510°C arasında %44,37, 616-782°C arasında %14,83, 782-1000°C arasında %20,58 değerinde kütle kayıpları hesaplanarak belirlendi. Ayrıca, maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklıklar 277, 696 ve 930°C' dir (Şekil 90). %20 ve %50 kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 274 ve 553°C olarak hesaplandı. 1000°C' deki kalıntı miktarı ise %6,5 olarak bulundu.

BDTKB-co-Th polimerine ait T_{on} sıcaklığı 160°C olarak hesaplandı. Bozunmanın üç aşamada gerçekleştiği belirlendi. Buna göre, 35-116°C arasında %9,12 değerinde çözücüye

ait kayıp, 133-342°C arasında %24,00, 621-780°C arasında %16,67, 780-1000°C arasında %26,39 değerlerinde kütle kayıplarının meydana geldiği hesaplanarak tespit edildi. Maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık değerleri 233, 699 ve 940°C olarak bulundu (Şekil 90). %20 ve %50 kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklık değerleri sırasıyla 289 ve 666°C' dir. Ayrıca, DTA eğrisinde 959°C' de endotermik bir pik gözlendi.



Şekil 91. Monomerlerin pirol (Py) kopolimerlerinin TG eğrileri.

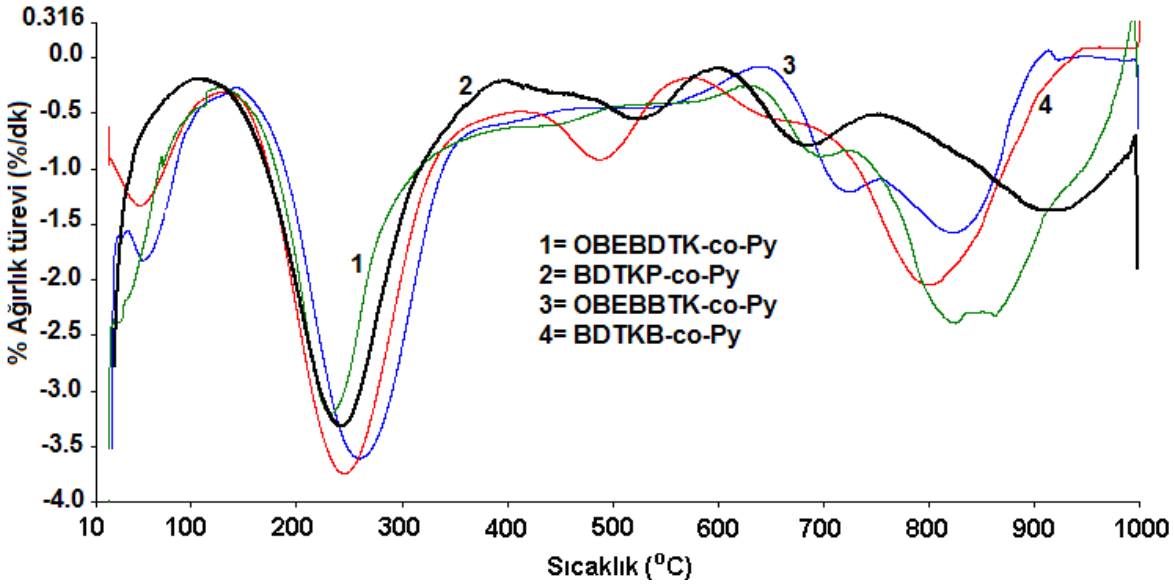
OBEBBTK-co-Py polimerinin TG eğrisinden T_{on} sıcaklığı 213°C olarak hesaplandı. Polimere ait ısısal bozunmanın iki aşamada gerçekleştiği belirlendi. 25-117°C arasında %15,68 değerinde kütle kaybının olduğu gözlendi. Bu kütle kaybının çözücüden kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Ayrıca, 157-366°C arasında %44,92, 646-1000°C arasında %27,54 değerinde kütle kayıpları hesaplandı. Maksimum ısısal bozunma hızına bağlı olan sıcaklık değerleri 258 ve 826°C' dir (Şekil 92). %20 ve %50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 232 ve 383°C' dir. Polimerin DTA eğrisinde 342 ve 860°C' de iki tane endotermik pik gözlendi (Şekil 91).

BDTKB-co-Py' ün T_{on} sıcaklığı 195°C olarak hesaplandı. Polimere ait bozunma basamakları 21-128°C arasında %12,54, 128-377°C arasında %48,53, 377-660°C arasında %15,31, 660-1000°C arasında %23,84 olarak belirlendi. Maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık değerleri 244, 486 ve 797°C olarak bulundu (Şekil 92). %20 ve %50 kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 233 ve 352°C' dir. Ayrıca, DTA eğrisinde 894°C' de endotermik bir pik gözlendi.

OBEBDTK-co-Py polimerinin T_{on} sıcaklığı 203°C olarak hesaplandı. Polimere ait bozunma basamakları 23-128°C arasında %17,06, 128-319°C arasında %32,95, 641-1000°C arasında %50,33 olarak belirlendi. Maksimum bozunma hızına karşılık gelen

sıcaklık değerleri 233 ve 825°C' dir (Şekil 92). %20 ve %50 kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklık değerleri sırasıyla 239 ve 553°C' dir. Ayrıca, DTA eğrisinde 240 ve 979°C' de ekzotermik pikler ve 920°C' de endotermik bir pik gözlendi.

BDTKP-co-Py' ün TG eğrisinden T_{on} sıcaklığı 195°C olarak hesaplandı. Bozunma basamakları 32-136°C arasında %7,06, 116-389°C arasında %42,38, 487-751°C arasında %13,19, 751-1000°C arasında %27,68 olarak belirlendi. Maksimum bozunma hızına bağlı olan sıcaklık değerleri 242, 524 ve 913°C' dir (Şekil 92). %20 ve %50 kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 236 ve 501°C' dir. 1000°C' deki kalıntı miktarı %6' dır.



Şekil 92. OBEBDTK-co-Py, BDTKP-co-Py, OBEBBTK-co-Py ve BDTKB-co-Py' ün DTG eğrileri.

Sentezlenen çıkış bileşikleri, monomerler ve kopolimerlerin ısısal parametreleri Çizelge 8' de verildi.

Çizelge 8. Çıkış bileşikleri, monomerler ve kopolimerlerin ısısal parametreleri

Bileşikler	**TGA**					**DTA**	
	[a]$T_{on.}$	[b]$T_{max.}$	[c]T_{20}, °C	[d]T_{50}, °C	1000 °C' deki % kalıntı miktarı	Ekzo (°C)	Endo (°C)
BDBKO	302	326, 569	317	346	3	343, 496, 566, 716	437, 526, 933
BDBKMB	190	345, 528, 620, 801	342	568		216, 342, 536, 624, 824	
BDBKD	236	258, 359, 459	323	381	11		
BDBKA	224	262, 414, 816	319	630	37	421	
BDBKT	150	265, 480, 751	479	743	49	430	
BDBKB	150	224, 451, 831	368	875	42		
BDTKB	155	161, 525, 923	306	875	21	954	172, 773, 826
BDTKA	153	170, 935	392	908	36		172, 943
BDTKT	145	160, 254, 684, 873	343	856	25		
BDTKMB	133	137, 249, 409, 657, 819	292	821	15		151, 821, 895, 940, 987
BDTKO	158	171, 457, 685, 844	304	875	27	837	176
BDTKDD	150	223, 434, 860	405	758	23		
BDTKP	186	233, 334, 437, 534, 854	415	783	20	376, 536	
BDTKD	141	151, 303, 426, 523, 892	322	860	19		154, 970
OBEBBTK	207	227, 390, 841, 938	323	779	30		913
OBEBDTK	208	307, 538	322	532	10	545	
BDTKEE	141	157, 367, 661, 814	246	667	10	556	165, 370
BDTKP-co-EDOT	174	204, 353, 680, 762	228	408	19	365, 540	
BDTKO-co-EDOT	247	334, 467	273	348	4		
BDTKD-co-EDOT	211	263, 669, 870	257	340			922, 977

[a] Bozunmanın başladığı sıcaklık [b] Maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık [c] %20 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık [d] %50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık

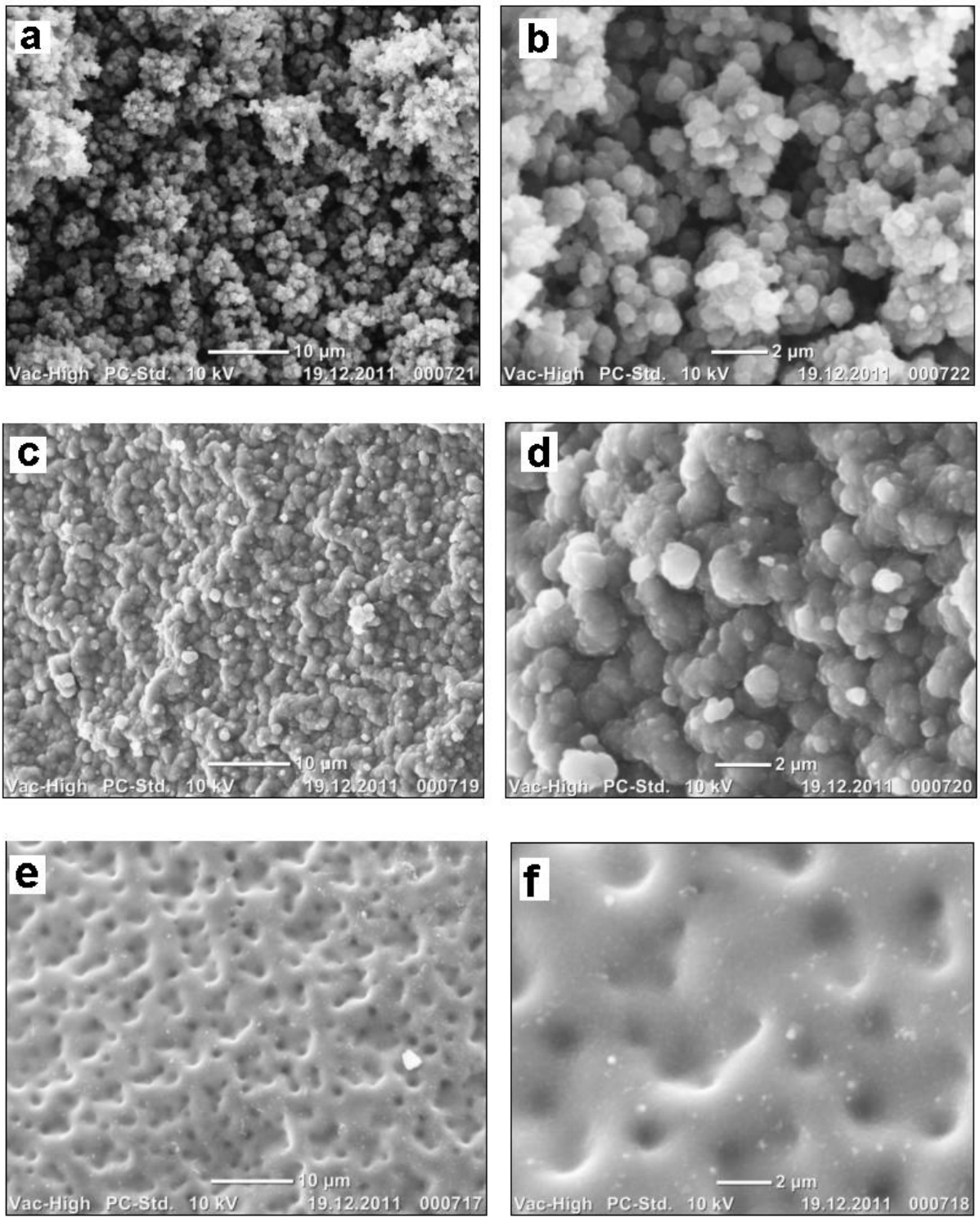
Çizelge 8. Çıkış bileşikleri, monomerler ve kopolimerlerin ısısal parametreleri (Önceki sayfadan devam)

Bileşikler	**TGA**					**DTA**	
	[a]$T_{on.}$	[b]$T_{max.}$	[c]T_{20}, °C	[d]T_{50}, °C	1000 °C' deki % kalıntı miktarı	Ekzo (°C)	Endo (°C)
BDTKEE-co-EDOT	174	242, 348, 680, 865	237	356	5	359	
OBEBBTK-co-EDOT	194	346, 542, 790	277	388	10		
OBEBDTK-co-EDOT	187	250, 363, 679	283	489	30		
BDTKA-co-EDOT	196	239, 346, 676	257	386	12	224	
BDTKMB-co-EDOT	189	254, 352, 690, 833	265	383	15		
BDTKB-co-EDOT	220	348, 692	306	440	19		
BDTKT-co-EDOT	225	309, 408, 518, 650, 727	262	375	12		797
BDTKEE-co-Th	134	180, 301, 570, 788	208	383			
BDTKT-co-Th	146	212, 681, 871	223	569			861, 881, 979
BDTKMB-co-Th	193	255, 670, 894	261	675			971
BDTKO-co-Th	165	277, 696, 930	274	553	7		
BDTKB-co-Th	160	233, 699, 940	289	666			959
OBEBBTK-co-Py	213	258, 826	232	826			342, 860
BDTKB-co-Py	195	244, 486, 797	233	352			894
OBEBDTK-co-Py	203	233, 825	239	553		240, 979	920
BDTKP-co-Py	195	242, 524, 913	236	501	6		

[a] Bozunmanın başladığı sıcaklık [b] Maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık [c] %20 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık [d] %50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık

4.8. Polimerlerin Yüzey Morfolojik Özellikleri

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) polimer filmlerin yüzey morfolojilerini incelemek için kullanılır. Tez çalışmasının bu bölümünde, sentezlenen kopolimerlerin yüzey morfolojik özelliklerini araştırmak için ölçümler alındı. Bu ölçümler, 10 ve 2 µm düzeylerinde gerçekleştirildi. BDTKMB-co-EDOT, BDTKMB-co-Th ve BDTKMB-co-Py' e ait SEM görüntüleri Şekil 93' te verildi. Şekil 93 (a) ve (b) sırasıyla BDTKMB-co-EDOT' un 10 µm ve 2 µm' deki SEM görüntülerini gösterir. BDTKMB-co-EDOT' un SEM görüntüsüne göre polimerik yapı, boşluklu ve üzüm salkımı şeklindedir. Saf PEDOT filminden daha az yoğun mikro yapılıdır ve dolayısıyla saf PEDOT' tan farklıdır (Tarkuç, 2006). BDTKMB-co-EDOT' un yüzeyinin görüntüsü, damlacık veya kürecikler gibi şekillere sahip yapılar barındırır. Şekil 93 (c) ve (d) sırasıyla BDTKMB-co-Py' ün 10 µm ve 2 µm' deki SEM görüntülerini gösterir. BDTKMB-co-Py' ün SEM görüntüsüne göre, polimer yüzeyi birbirine yapışık kürecikler halinde boşluksuz bir yapıya sahiptir. Ayrıca, polimere ait SEM görüntüsü, aynı metotla sentezlenmiş polipirolün SEM görüntüsünden oldukça farklıdır (Yang ve ark., 2010). BDTKMB-co-Th' in SEM görüntüsüne bakıldığında, düz ve çukurlu bir yüzeye sahip olduğu görülür. Fakat 2 µm' deki görüntüsü yüzeyin delikli değil, çukurlu bir yüzey olduğunu daha net gösterir. SEM görüntüleri, BDTKMB-co-Th kopolimerinin, aynı metotla sentezlenmiş politiyofenin SEM görüntüsünden çok farklı yüzeye sahip olduğunu açıkça gösterir (Min ve ark., 2009).



Şekil 93. BDTKMB-co-EDOT' un (a) 10 µm ve (b) 2 µm' deki, BDTKMB-co-Py' ün (c) 10 µm ve (d) 2 µm' deki ve BDTKMB-co-Th' in (e) 10 µm ve (f) 2 µm' deki SEM görüntüleri.

BÖLÜM 5
SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Elektrokromik polimerlerin optoelektronik uygulamalardaki kullanımı, her geçen gün artmaktadır. Bu polimerlere çeşitli kimyasal modifikasyonlar uygulanarak önemli özellikler kazandırılabilir. Örneğin, aromatik ve konjuge yapıdaki monomerler kullanılarak sentezlenen polimerde düşük bant boşluğu oluşturulabilir. Bu özellik, polimerlere yüksek iletkenlik sağlar. İletken polimerler esnek olmaları, metallerden hafif olmalarının yanında etkili yük transferini gerçekleştirdikleri için optoelektronik teknolojide büyük öneme sahiptirler. Polimerin iletkenliği tüm polimer birimi boyunca yük transferine bağlıdır. Polimerin yüksek iletkenlik göstermesi avantaj gibi görünse de, bu durum yük transferinin kontrolünü zorlaştıracağından yük transferine dayanan optoelektronik teknoloji ürünleri (elektrokromik malzemeler, ışık yayan diyotlar (LED)s v.b.) için çoğu zaman dezavantajlıdır.

Elektrokromik polimerlerde elektriksel iletkenlik özelliğinin yanında, renk değişim hızının ve maksimum geçirgenlik değerinin önemi oldukça büyüktür. Bu değerlere bağlı olarak, elektropolimerizasyon yöntemiyle İTO yüzeyine sentezlenen polimerin elektrokromik özelliğinden bahsedilir. Literatürde elektrokromik polimerler üzerine pek çok çalışma mevcuttur. Yapılan literatür taraması ve yukarıda bahsedilen bilgiler doğrultusunda gerçekleştirilen bu tez çalışmasında:

- Zincir uzunlukları farklı dört alkil ve üç eter köprülü, dört farklı türde aromatik köprülü toplam on bir farklı çıkış bileşiği, bu çıkış bileşikleri kullanılarak on bir tane monomer sentezlendi. Monomerlerin EDOT, Th ve Py' le kopolimerleri elektropolimerizasyon yöntemiyle İTO cam yüzeyine sentezlendi. Elde edilen monomer ve kopolimerlerin yapı analizleri, FT-IR ve NMR gibi teknikler kullanılarak gerçekleştirildi.
- Elektropolimerizasyon yöntemi kullanılarak İTO yüzeyine sentezlenen polimerlerin döngüsel voltamogramlarındaki indirgenme ve yükseltgenme bölgelerinde önemli farklılıklar ya da değişimler göze çarpar.
- İTO cam yüzeyinden farklı potansiyel aralıklarında spektroelektrokimyasal ölçümleri alınan kopolimer filmlerin absorpsiyon spektrumlarında önemli değişiklikler gözlendi. Genel olarak, alifatik köprülü monomerlerin homopolimerlerinin absorbans spektrumlarında uygulanan potansiyele bağlı olarak herhangi bir değişimin olmadığı görüldü. Ayrıca, BDTKP-co-Th ve

BDTKMB-co-Th gibi Th kopolimerlerinin de absorbans spektrumlarında herhangi bir değişimin olmadığı görüldü.

- İTO yüzeyine kaplanan kopolimer filmlerine elektrokromik anahtarlama yapılarak uygulanan potansiyele karşı cevap verme süreleri ölçüldü. Buna bağlı olarak, iyi sonuçlar elde edildi. Örneğin, BDTKDD-co-EDOT kopolimerinin uygulanan potansiyele cevap verme süresi 3 s olarak bulundu. Diğer taraftan, OBEBDTK-co-Th kopolimeri için maksimum geçirgenlik değeri %91 olarak hesaplanarak polimerlerin içinde en yüksek değer olarak elde edildi. Fakat bu kopolimerin ölçümün sonuna kadar film kararlılığını koruyamadığı söylenebilir.
- Tarama hızına bağlı olarak maksimum geçirgenlik ve cevap verme sürelerinde ne gibi değişikliklerin gözleneceği araştırılarak aynı film üzerinden alınan ölçümler sonucunda, tarama hızı arttırıldığında cevap verme süresinin azaldığı belirlendi. Elde edilen bu durum elektrokromik malzemelerde oldukça önemli ve istenilen bir durumdur.
- Elektrokromik anahtarlama ölçümleri gerçekleştirilirken döngüsel voltametreden elde edilen voltamogramlar, İTO yüzeyindeki filmin kararlılığını ölçüm sonuna kadar koruduğunu gösterdi.
- İTO yüzeyinden gerçekleştirilen iletkenlik ölçümlerinde kopolimer filmlerin iletkenlik değerlerinin Megaohm (MΩ) seviyesinde olduğu belirlendi. Başka bir deyişle, sentezlenen kopolimerler yarı-iletken özelliğe sahiptir. Kopolimer filmlerin ilk iletkenlik ölçümleri alındıktan sonra iyot buharına maruz bırakılması sonucunda alınan ölçümler, kopolimerlerin iletkenlik değerlerinde herhangi bir değişimin olmadığını gösterdi.
- Homopolimer ve kopolimerin floresans ölçümleri oldukça önemli sonuçlar ortaya koymuştur. P(BDTKEE) homopolimerinin DMSO çözücüsünde alınan ölçümleri sonucunda, 400 nm' de rengin yeşile döndüğü gözlendi. Homopolimerin DMSO çözücüsünde ve gün ışığı altındaki rengi açık sarıdır. Benzer şekilde, BDTKP-co-EDOT kopolimerinin DMSO çözücüsü ve gün ışığı altındaki rengi mor, 400 nm' deki açık sarı renkli, 500 nm' deki rengi ise sarı olarak gözlendi. Diğer kopolimerlerin floresans ölçümleri, herhangi bir çözücüde çözünmediğinden gerçekleştirilemedi.
- Sentezlenen bazı çıkış bileşikleri, monomer ve kopolimerlerin ısısal özellikleri incelenerek her bir madde için T_{on} ve T_{max} sıcaklıkları belirlendi. Aromatik halka

köprülü monomerlerin T_{on} sıcaklıkları kıyaslanmak istendiğinde, değerlerin birbirine oldukça yakın olduğu görüldü. Alifatik köprülü monomerlerin T_{on} sıcaklıkları BDTKP hariç, 150°C civarındadır. Ayrıca, monomerlerin 1000°C' deki kalıntı miktarları %20 civarındadır. Yapılan ısısal işlemlerin sonucunda, eter köprülü EDOT kopolimerlerin T_{on} sıcaklıklarının birbirine oldukça yakın olduğu görüldü.

- Kopolimerlerin SEM cihazından elde edilen görüntüleri 10 ve 2 μm boyutlarında kaydedildi. BDTKMB-co-EDOT' un boşluklu ve damlacık ya da kürecik şeklinde olduğu, alınan ölçümler sonucunda görüldü. BDTKMB-co-Py' ün SEM görüntüsüne göre, polimer yüzeyi birbirine yapışık kürecikler halinde boşluksuz bir yapıya sahiptir. BDTKMB-co-Th' in SEM görüntüsüne bakıldığında, düz ve boşluklu bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir.

Elde edilen sonuçlara göre; tez dâhilinde sentezlenen polimerlerin elektrokromik uygulamalar için uygun olduğu, elektrokromik aygıtlarda bir bileşen olarak kullanılabileceği yapılan elektrokromik denemeler sonucunda söylenebilir. Ayrıca, karbazol içeren bu kopolimerlerin farklı potansiyel aralıklarında gösterdikleri optiksel değişimlerden dolayı yeni tür organik polimerik ışık yayan diyotların (OPLED)s yapımında ve çeşitli elektronik ve optoelektronik uygulamalarda kullanılması önerilebilir.

KAYNAKLAR

Ak M., 2006. Synthesis of Polythiophene and Polypyrrole Derivatives and Their Application in Electrochromic Devices (Doktora Tezi). A Thesis Submitted to the Graduate School of Natural and Applied Sciences of Middle East Technical University, Turkey.

Alimi K., Molinie P., Majdoub M., Bernede J. C., Fave J. L., Bouchriha H., Ghedira M., 2001. Synthesis and Characterization of Copolymer Derived from Poly-Phenylene-Vinylene Potentially Luminescent Copolymers. *European Polymer Journal*, 37: 781-787.

Argun A. A., Aubert P. H., Thompson B. C., Schwendeman I., Gaupp C. L., Hwang J., Jungseek P., Nicholas J., Tanner D. B., MacDiarmid A. G., Reynolds J. R., 2004. Multicolored Electrochromism in Polymers: Structures and Devices. *Chemistry of Materials*, 16: 4401- 4412.

Bredas L., Street G. B., 1985. Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers. *Accounts of Chemical Research*, 18: 309-315.

Burroughes J. H., Bradley D. D. C., Brown A. R., Marks R. N., MacKay K., Friend R. H., Burn P. L., Holmes A. B., 1990. Light-Emitting Diodes Based on Conjugated Polymers. *Nature*, 347: 539-541.

Chen-Yang Y. W., Li J. L., Wu T. L., Wang W. S., Hon T. F., 2004. Electropolymerization and Electrochemical Properties of (*N*-hydroxyalkyl)pyrrole/pyrrole Copolymers. *Electrochimica Acta*, 49: 2031–2040.

Chiang C. K., Fincher C. R., Park Y. W., Heeger A. J., Shirakawa H., Louis E. J., Gau S. C., Macdiarmid A. G., 1977. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Physical Review Letters*, 39: 1098-1101.

Çamurlu P., Gültekin C., Bicil Z., 2012. Fast Switching, High Contrast Multichromic Polymers from Alkyl-Derivatized Dithienylpyrrole and 3,4-Ethylenedioxythiophene. *Electrochimica Acta*, 61: 50–56.

Dai J. L., 1999. Conjugated and Fullerene-Containing Polymers for Electronic and Photonic Applications: Advanced Syntheses and Microlithographic Fabrications. *Journal of Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry & Physics*, C39: 273-387.

Diaz A. F., Kanazawa K. K., Gardini G. P., 1979. Electrochemical Polymerization of Pyrrole. *Journal of Chemical Society, Chemical Communications*, 14: 635-636.

Donia A. M., Al-Ansi T. Y., Othman M. Q., 1997. Synthesis and Structural Studies of Mixed-Ligand Complexes Benzoylacetone and *L*-proline, 2-pyrrolidone-5-carboxylic Acid or *L*-thioproline. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 50: 857-865.

Gurunathan K., Murugan A.V., Marimuthu R., Mulik U.P., Amalnerkar D.P., 1999. Electrochemically Synthesised Conducting Polymeric Materials for Applications towards Technology in Electronics, Optoelectronics and Energy Storage Devices. *Materials Chemistry and Physics*, 61: 173-191.

Hameurlaine A., Dehaen W., Peng H., Xie Z., Tang B. Z., 2004. Synthesis and Light-Emitting Properties of a New Conjugated Polymer Containing Carbazole and Quinoxaline Moieties. *Journal of Macromolecular Science, Pure and Applied Chemistry*, A41: 295-303.

Hatano M., Kambara S., Okamoto S., 1961. Paramagnetic and Electric Properties of Polyacetylene. *Journal of Polymer Science*, 51: S26-S29.

Hellström S., Henriksson P., Kroon R., Wang E., Andersson M. R., 2011. Blue-to-Transmissive Electrochromic Switching of Solution Processable Donor–Acceptor Polymers. *Organic Electronics*, 12: 1406–1413.

Hoppe H., Glatzel T., Niggemann M., Hinsch A., Lux-Steiner M. C., Sariciftci N. S., 2005. Kelvin Probe Force Microscopy Study on Conjugated Polymer/Fullerene Bulk Heterojunction Organic Solar Cells. *Nano Letters*, 5: 269-274.

Inzelt G., Pineri M., Schultze J. W., Vorotyntsev M. A., 2000. Electron and Proton Conducting Polymers: Recent Developments and Prospects. *Electrochimica Acta*, 45: 2403-2421.

Karakus M., Balan A., Baran D., Toppare L., Cirpan A., 2012. Electrochemical and Optical Properties of Solution Processable Benzotriazole and Benzothiadiazole Containing Copolymers. *Synthetic Metals*, 162: 79-84.

Kaya E., Balan A., Baran D., Cirpan A., Toppare L., 2011. Electrochromic and Optical Studies of Solution Processable Benzotriazole and Fluorene Containing Copolymers. *Organic Electronics*, 12: 202–209.

Kaya İ., Aydın A., 2012. A New Approach for Synthesis of Electroactive Phenol Based Polymer: 4-(2,5-Di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrol-1-yl)phenol and Its Oxidative Polymer. *Progress in Organic Coatings*, 73: 239–249.

Kaya İ., Aydın A., 2011. Synthesis and Characterization of the Polyaminophenol Derivatives Containing Thiophene in Side Chain: Thermal Degradation, Electrical

Conductivity, Optical-Electrochemical, and Fluorescent Properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 121: 3028–3040.

Kaya İ., Yıldırım M., Aydın A., 2011. A New Approach to the Schiff Base-Substituted Oligophenols: The Electrochromic Application of 2-[3-thienylmethylene]aminophenol Based Co-polythiophenes. *Organic Electronics*, 12: 210-218.

Kumar D., Sharma R.C., 1998. Advances in Conductive Polymers. *European Polymer Journal*, 34: 1053-1060.

Larmat F., Reynolds J. R., Reinhardt B. A., Brott L. L., Clarson S. J., 1997. Comparative Reactivity of Thiophene and 3,4-(Ethylenedioxy)thiophene As Terminal Electropolymerizable Units in Bis-Heterocycle Arylenes. *Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry*, 35: 3627-3636.

Liou G. S., Chang C. W., Huang H. M., Hsiao S. H., 2007. Synthesis and Electrochromism of Novel Organosoluble Polyarylates Bearing Triphenylamine Moieties. *Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry*, 45: 2004–2014.

Low P.J., Paterson M. A. J., Yufit D. S., Howard J. A. K., Cherryman J. C., Tackley D. R., Brook R., Brown B., 2005. Towards an Understanding of Structure Property Relationships in Hole-Transport Materials: The Influence of Molecular Conformation on Oxidation Potential in Poly(aryl)amines. *Journal of Materials Chemistry*, 15: 2304-2315.

Ma C., Zheng J., Yang S., Zhu D., Bin Y., Xu C., 2011. Electrochromic Kinetics of Nanostructured Poly(3,4-(2,2-dimethylpropylenedioxy)thiophene) Film on Plastic Substrate. *Organic Electronics*, 12: 980–987.

Macit H., Sen S., Saçak M., 2005. Electrochemical Synthesis and Chararacterization of Polycarbazole. *Journal of Applied Polymer Science*, 96: 894-898.

Malinauskas A., 2001. Chemical Deposition of Conducting Polymers. *Polymer*, 42: 3957-3972.

Mortimer R. J., Dyer A. L., Reynolds J. R., 2006. Electrochromic Organic and Polymeric Materials for Display Applications. *Displays*, 27: 2–18.

Min G. G., Choi S. J., Kim S. B., Park S. M., 2009. Electrochemistry of Conductive Polymers 44: A Comparative Study on Electrochemically Polymerized Polythiophenes from Thiophene, Bithiophene, and Terthiophene. *Synthetic Metals*, 159: 2108–2116.

Natera J., Otero L., Sereno L., Fungo F., 2007. A Novel Electrochromic Polymer Synthesized through Electropolymerization of a New Donor-Acceptor Bipolar System. *Macromolecules*, 40: 4456-4463.

Okada T., Ogata T., Ueda M., 1996. Synthesis and Characterization of Regiocontrolled Poly(2,5-di-*n*-butoxy-1,4-phenylene) by Oxovanadium-Catalyzed Oxidative Coupling Polymerization. *Macromolecules*, 29: 7645-7650.

Padilla J., Otero T. F., 2008. Electrochromic Conducting Polymers: Optical Contrast Characterization of Chameleonic Materials. *Bioinspiration & Biomimetics*, 3: 035006-035013.

Reynolds J. R., Hsu S. G., Arnott H. J., 1989. The Effect of Electrolyte-Controlled Growth Morphology on the Charge Transport Properties of Poly(3-methylthiophene). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 27: 2081-2103.

Roncali J., Blanchard P., Frère P., 2005. 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) as a Versatile Building Block for Advanced Functional π-Conjugated Systems. *Journal of Materials Chemistry*, 15: 589-1610.

Rosseinsky D. R., Mortimer R. J., 2001. Electrochromic Systems and the Prospects for Devices. *Advanced Materials*, 13: 783-793.

Sarac A. S., Tofail S. A. M., Serantoni M., Henry J., Cunnane V. J., McMonagle J. B., 2004. Surface Characterisation of Electrografted Random Poly[carbazole-co-3-methylthiophene] Copolymers on Carbon Fiber: XPS, AFM and Raman Spectroscopy. *Applied Surface Science*, 222: 148–165.

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

Shirakawa H., Louis E. J., MacDiarmid A. G., Chiang C. K., Heeger A. J., 1977. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, $(CH)_x$. *Journal of Chemical Society, Chemical Communications*, 16: 578-580.

Sönmez G., 2005. Polymeric Electrochromics. *Chemical Communications*, 42: 5251-5259.

Sönmez G., Sönmez H. B., Shen C. K. F., Jost R. W., Rubin Y., Wudl F., 2005. A Processable Green Polymeric Electrochromic. *Macromolecules*, 38: 669-675.

Sugimoto R., Takeda S., Gu H. B., Yoshino K., 1986. Preparation of Soluble Polythiophene Derivatives Utilizing Transition Metal Halides as Catalysts and Their Property. *Chemistry Express*, 1: 635-638.

Şahin E., Camurlu P., Toppare L., 2006. Both Anodically and Cathodically Coloring Electrochromic Polymer Based on Dithieno[3,4-b,3',4'-e]-[1,4]-dithiine. *Synthetic Metals*, 156: 124-128.

Tarkuç S., 2006. Synthesis and Characterization of a New Soluble Polythiophene Derivative and Its Electrochromic Application (Yüksek Lisans Tezi). A Thesis Submitted to the Graduate School of Natural and Applied Sciences of Middle East Technical University, Turkey.

Tarkuç S., Unver E. K., Udum Y. A., Toppare L., 2010. Multi-Colored Electrochromic Polymer with Enhanced Optical Contrast. *European Polymer Journal* 46:2199–2205.

Thompson B. C., Schottland P., Zong K., Reynolds J. R., 2000. In Situ Colorimetric Analysis of Electrochromic Polymers and Devices. *Chemistry of Materials*, 12: 1563-1571.

Tieke B., 2011. Coordinative Supramolecular Assembly of Electrochromic Thin Films. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 16: 499–507.

Toshima N., Hara S., 1995. Direct Synthesis of Conducting Polymers from Simple Monomers. *Progress in Polymer Science*, 20: 155-183.

Venditti I., Fratoddi I., Palazzesi C., Prosposito P., Casalboni M., Cametti C., Battocchio C., Polzonetti G., Russo M. V., 2010. Self-Assembled Nanoparticles of Functional Copolymers for Photonic Applications. *Journal of Colloid and Interface Science*, 348: 424–430.

Yamamoto T., Namekawa K., Yamaguchi I., Koizumi T., 2007. New π-Conjugated Polymers Containing Oxazole in the Main Chain: Optical and Electrochemical Properties. *Polymer*, 48: 2331-2337.

Yang M. Z., Dai C. L., Lu D. H., 2010. Polypyrrole Porous Micro Humidity Sensor Integrated with a Ring Oscillator Circuit on Chip. *Sensors*, 10: 10095-10104.

Zotti G., 1997. *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Nalwa H. S., ed. Wiley, Chichester, Cilt: 2, Bölüm: 4.

Wagner P., Aubert P. H., Lutsen L., Vanderzande D., 2002. Conjugated Polymers Based on New Thienylene–PPV Derivatives for Solar Cell Applications. *Electrochemistry Communications*, 4: 912-916.

Walatka V.V., Labes M. M., Perlstein J. H., 1973. Polysulfur Nitride-a One-Dimensional Chain with a Metallic Ground State. *Physical Review Letters*, 31: 1139-1142.

Witker D., Reynolds J. R., 2005. Soluble Variable Color Carbazole-Containing Electrochromic Polymers. *Macromolecules*, 38: 7636-7644.

Electrochimica Acta 65 (2012) 104–114

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Electrochimica Acta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/electacta

Synthesis and characterization of yellow and green light emitting novel polymers containing carbazole and electroactive moieties

Aysel Aydın, İsmet Kaya*

Çanakkale Onsekiz Mart University, Faculty of Sciences and Arts, Department of Chemistry, 17020, Çanakkale, Turkey

ARTICLE INFO

Article history:
Received 20 October 2011
Received in revised form 5 January 2012
Accepted 6 January 2012
Available online 15 January 2012

Keywords:
Electropolymerization
Thiophene
Carbazole
Spectroelectrochemistry

ABSTRACT

The compounds 1,5-bis(3,6-di(thiophen-3-yl)-9*H*-carbazol-9-yl)pentane (B1) and 1,2-bis(2-(3,6-di(thiophen-3-yl)-9*H*-carbazol-9-yl)ethoxy)ethane (B2) were synthesized via Ullmann and Suzuki couplings. Additionally, the homopolymers and copolymers of these compounds with 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) and thiophene (Th) were synthesized and coated onto an ITO-glass surface via electrochemical oxidative polymerization. The spectroelectrochemical and electrochromic properties of these compounds were also investigated. The switching ability of these polymers was measured as the percent transmittance (%*T*) at their point of maximum contrast. The solid state electrical conductivities of the polymeric films coated onto the ITO-glass surface were measured via the four point probe technique using an electrometer. The compounds were characterized by FT-IR and NMR, and their thermal stabilities were determined via TG measurements. Fluorescence measurements were performed using DMSO solutions, and the synthesized polymers emitted both green and yellow colors based on the tuning of the excitation wavelength, which indicates that these polymers could be used to produce new polymeric light emitting diodes (PLEDs) with green and yellow emissions.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Electrochromism refers to the reversible color change of an electroactive material through an electrochemical redox reaction. Electrochromic polymers have received increasing attention because of their potential for structurally controllable HOMO–LUMO band gaps, rapid switching speeds, high contrast capabilities, and ease of processing [1–3]. These properties give the polymers advantage over inorganic electrochromic materials. The optical changes in these electrochromic polymers are caused by the low electrical current induced by small potentials on the order of a fraction of a volt to a few volts, and their color is determined by their band gap, which is defined as the onset of the π–π^* transition [4]. Therefore, controlling the band gap becomes an important issue for constructing dual-polymer based electrochromic devices, which match a lower band gap polymer (cathodic coloring) to a higher band gap polymer (anodic coloring) to obtain a high degree of contrast for the switching process [5]. Materials with more than two redox states may electrochemically exhibit several colors and are referred to as poly-electrochromic [6].

Many semi-conducting polymers have recently been synthesized via electropolymerization [7]. Some of these syntheses methods that including copolymerization with the bonding of certain functional groups [8–12] modified with electro-active moieties, such as thiophene [13], fluorine [14], carbazole and pyrrole. These compounds have been used to form electrochromic polymers with useful properties for their various applications [15,16]. A great deal of attention has focused on conducting polymers because of the broad range of their common electrochromic applications, such as for various types of sensors, LEDs, actuators and electrochromic devices [17]. Electrochromic properties have proven especially promising for constructing mirrors [18], displays [19,5,20] windows [21–23], and earth-tone chameleon materials [24,25]. Electrochromic rear- and side-view mirrors based on this concept have been recently commercialized in the automotive industry [26,27].

In this study, we primarily aimed to investigate the effects of alkyl and ether groups on electro chromic properties. Additionally, we reported the synthesis of new polymers containing carbazole, EDOT and thiophene units. For this purpose, 1,5-bis(3,6-dibromo-9*H*-carbazol-9-yl)pentane (A1) and 1,2-bis(2-(3,6-dibromo-9*H*-carbazol-9-yl)ethoxy)ethane (A2) were first synthesized using an Ullmann coupling [28]. Then, 1,5-bis(3,6-di(thiophen-3-yl)-9*H*-carbazol-9-yl)pentane (B1) and 1,2-bis(2-(3,6-di(thiophen-3-yl)-9*H*-carbazol-9-yl)ethoxy)ethane (B2) were synthesized using a Suzuki coupling [29]. UV–Vis, FT-IR, both ^{1}H and ^{13}C NMR and CV were used for structural characterization. The fluorescence characteristics of the obtained polymeric compounds were investigated

* Corresponding author. Tel.: +90 286 218 00 18; fax: +90 286 218 05 33.
E-mail address: kayaismet@hotmail.com (İ. Kaya).

0013-4686/$ – see front matter © 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.
doi:10.1016/j.electacta.2012.01.028

in solution. The synthesized polymers possessed fluorescent tendencies indicative of green and yellow light emissions, which is important for organic light emitting diode (OLED) and polymeric light emitting diode (PLED) applications.

2. Experimental

2.1. Materials

Carbazole, N-bromosuccinimide (NBS), 1,5-dibromopentane, Aliquat 336 and 1,2-bis(2-chloroethoxy)ethane were supplied from Alfa Aesar Chemical Co. (Germany). 3-thiophene boronic acid, CuI and 18-Crown-6 were supplied from Acros Chemical Co. (Germany). [$Pd(PPh_3)_4$], thiophene (Th) and 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) were supplied from Aldrich Chemical Co. (Germany). SiO_2, K_2CO_3, N,N′-dimethylacetamide (DMA), dichloromethane (DCM), methanol, chloroform ($CHCl_3$), hexane, toluene, acetonitrile (AN) and dimethylsulfoxide (DMSO) were supplied from Merck Chemical Co. (Germany) and used as received. Silica gel was used as an efficient and reusable catalyst.

2.2. Synthesis of 3,6-dibromocarbazole

A solution of NBS (1.78 g, 10 mmol) in DCM (150 ml) was added drop-wise to a stirred mixture of carbazole (0.835 g, 5 mmol) in DCM (100 ml) containing 20 g of silica. This reaction mixture was stirred for 24 h in the absence of light at room temperature. The reaction mixture was then filtered and the silica was washed with DCM (3 × 30 ml). The combined extracts were then washed with water (200 ml) and dried in a vacuum oven at 60 °C [30] (Yield: 75%).

2.3. Synthesis of the alkyl and ether bridging carbazole monomer

Two primary synthesis methods were commonly used to synthesize both 1,5-bis(3,6-di(thiophen-3-yl)-9*H*-carbazol-9-yl)pentane (B1) and 1,2-bis(2-(3,6-di(thiophen-3-yl)-9*H*-carbazol-9-yl)ethoxy)ethane (B2), as shown in Scheme 1. The first procedure involved the initial synthesis of 1,5-bis(3,6-dibromo-9*H*-carbazol-9-yl)pentane (A1) and 1,2-bis(2-(3,6-dibromo-9*H*-carbazol-9-yl)ethoxy)ethane (A2), whereas the second procedure involved the separation of bromine and boronic acid groups. 1,5-bis(3,6-dibromo-9*H*-carbazol-9-yl)pentane (A1) was synthesized from 1,5-dibromopentane and 3,6-dibromocarbazole according to the method reported in the literature [31]. CuI (0.0071 g, 0.0375 mmol), 18-Crown-6 (0.0033 g, 0.0125 mmol), K_2CO_3 (0.207 g, 1.5 mmol), 3,6-dibromocarbazole (0.4875 g, 1.5 mmol) and N,N′-dimethylacetamide (DMA) (5 ml) were added to a round-bottom flask and vigorously stirred at 165 °C under argon. After 2 h, a solution of 1,5-dibromopentane (0.1725 g, 0.75 mmol) in hot DMA (10 ml) was added to this mixture slowly before heating to reflux for 20 h. This reaction solution was poured into 200 ml of water and the precipitated crude product was collected, dried and re-crystallized from $CHCl_3$/hexane (1:1). The pure compounds were obtained as a straw-colored solid. 1,2-bis(2-(3,6-dibromo-9*H*-carbazol-9-yl)ethoxy)ethane (A2) was similarly synthesized from 1,2-bis(2-chloroethoxy)ethane and 3,6-dibromocarbazole [32]. The synthetic routes for these compounds are shown in Scheme 1. For the second step, 3-thiophene boronic acid (0.12 g, 0.9 mmol), 3 ml of 2 M K_2CO_3 (aq.), [$Pd(PPh_3)_4$] (0.069 g, 0.06 mmol), two drops of both Aliquat 336 and either 1,5-bis(3,6-dibromo-9*H*-carbazol-9-yl)pentane (A1) (0.1436 g, 0.2 mmol) or 1,2-bis(2-(3,6-dibromo-9*H*-carbazol-9-yl)ethoxy)ethane (A2) (0.1528 g, 0.2 mmol) and toluene (6 ml) were added to a round-bottom flask and vigorously stirred at 80 °C under argon. After 48 h, the reaction was complete, and the solution was poured into 100 ml of methanol. The precipitated crude product was then collected as a brown solid and washed three times with a methanol and water mixture (1:1, v/v). The obtained products were dried in a vacuum oven at 60 °C [33]. (Yields: 65, 50, 62 and 46% for A1, B1, A2 and B2, respectively.)

A1: FT-IR (cm^{-1}): ν(C—H aromatic) 3068 m, ν(C—H aliphatic) 2928, 2859 m, ν(C=C phenyl) 1590, 1568s, ν(C—N) 1286s, ν(C—Br) 799 s. ^{1}H NMR (DMSO): δ_H ppm, 8.46 (s, 4H, Hf, Hf′), 7.55 (d, 4H, Hd, Hd′), 7.51 (d, 4H, He, He′, J_d = 9.54 Hz), 4.32 (t, 4H, Hc, Hc′, J_t = 2.92 Hz), 1.74 (m, 4H, Hb, Hb′, J_m = 1.74 Hz), 1.26 (m, 2H, Ha). ^{13}C NMR (DMSO-d_6): δ_H ppm, 139.00 (C1), 134.11 (C2), 128.74 (C3), 122.85 (C4), 117.19 (C5), 109.81 (C6), 54.09 (C7), 30.82 (C8), 23.37 (C9).

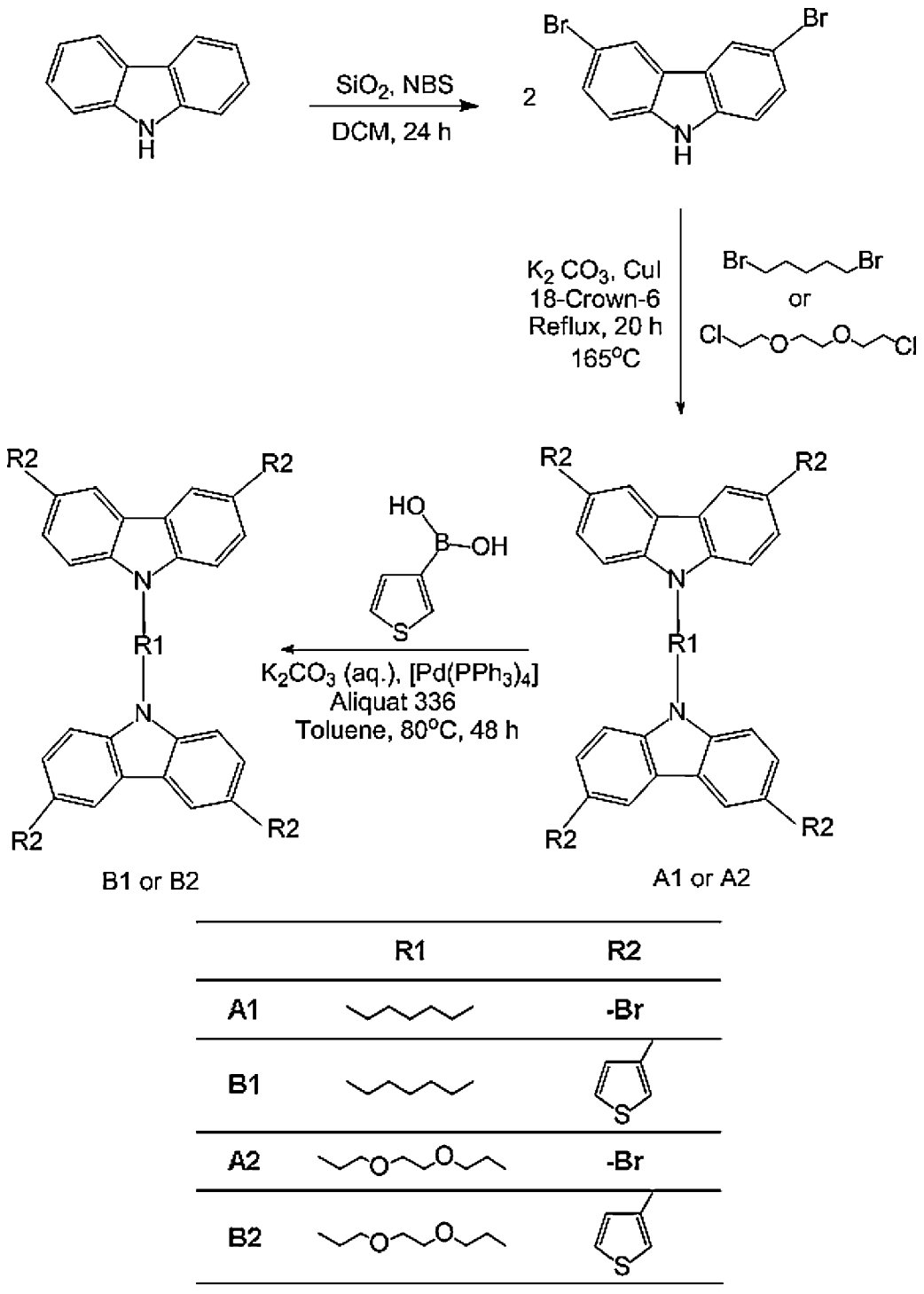
B1: FT-IR (cm^{-1}): ν(C—H aromatic) 3053 m, ν(C—H aliphatic) 2925 m, ν(C=C phenyl) 1591, 1470s, ν(C—N) 1204s, ν(C—S) 795 s. ^{1}H NMR (DMSO-d_6): δ_H ppm, 8.46 (s, 4H, Hf, Hf′), 7.85 (s, 4H, Hi, Hi′), 7.69 (d, 4H, Hh, Hh′, J_d = 7.56 Hz), 7.55 (d, 4H, Hd, Hd′, J_d = 8.03 Hz), 7.50 (d, 4H, He, He′), 6.89 (d, 4H, Hg, Hg′), 4.32 (t, 4H, Hc, Hc′, J_t = 3.03 Hz), 1.75 (m, 4H, Hb, Hb′, J_m = 1.50 Hz), 1.25 (m, 2H, Ha). ^{13}C NMR (DMSO-d_6): δ_H ppm, 144.97 (C1), 140.44 (C2), 134.78 (C3), 129.39 (C4, C5), 124.19 (C6), 119.45 (C7), 117.70 (C8, C9), 111.14 (C10), 53.56 (C11), 31.72 (C12), 26.61 (C13).

2.4. Electrochemical polymerization of 1,5-bis(3,6-di(thiophen-3-yl)-9H-carbazol-9-yl)pentane (B1) and 1,2-bis(2-(3,6-di(thiophen-3-yl)-9H-carbazol-9-yl)ethoxy)ethane (B2)

Cyclic voltammetry (CV) measurements were performed using a CHI 660 C Electrochemical Analyzer at a potential scan rate of 0.25 V/s. CV was employed to assay the electrical activity of the compounds and determine their oxidation–reduction peak potentials. Additionally, the copolymers were measured in the presence of Th and EDOT. The system consists of a CV cell containing an indium tin oxide (ITO)-coated glass plate as the working electrode, platinum wire as the counter electrode and Ag wire as the reference electrode. The measurements were performed using a (0.1 M) $LiClO_4$/acetonitrile (AN:BF_3EtE) (9:1, v/v) solvent mixture at room temperature under an argon atmosphere [34]. The electropolymerizations involved dissolving either B1 or B2 (1 g L^{-1}) in 10 ml of 0.1 M AN/$LiClO_4$:BF_3EtE (9:1, v/v) and placing the resulting solution into the CV cell before adding 4 mg of Th or EDOT. Next, the solution was repeatedly scanned between -0.4 and 1.5 V (scan rate: 0.25 V/s; cycle number: 20 and 100, respectively). The resulting copolymer and homopolymer films were washed with AN to remove $LiClO_4$ and BF_3EtE. The homopolymers of the synthesized monomers were also deposited onto an ITO glass plate using a similar method for comparison (cycle number: 20, scan rate: 0.25 V/s) (Scheme 2).

2.5. Structural characterization

The FT-IR spectra were recorded using a Perkin Elmer FT-IR Spectrum One via using ATR system (4000–650 cm^{-1}). ^{1}H and ^{13}C NMR spectra (Bruker AC FT-NMR spectrometer operating at 400 and 100.6 MHz, respectively) were also recorded using DMSO-d_6 as the solvent at 25 °C. Tetramethylsilane was used as an internal standard. A CHI 660 C Electrochemical Analyzer (CH Instruments, TX, USA) was used to supply a constant potential during the electrochemical syntheses and cyclic voltammetry experiments. An Analytikjena Specord S 600 single beam spectrophotometer was used for the spectroelectrochemical studies and characterization of the polymers. The electrical conductivities of electrochemically deposited films of the polymers on ITO-glass plates were measured. These measurements were conducted using on a Keithley 2400 Electrometer using the four-point probe technique at 25 °C. A Shimadzu RF-5301PC spectrofluorophotometer was used for the



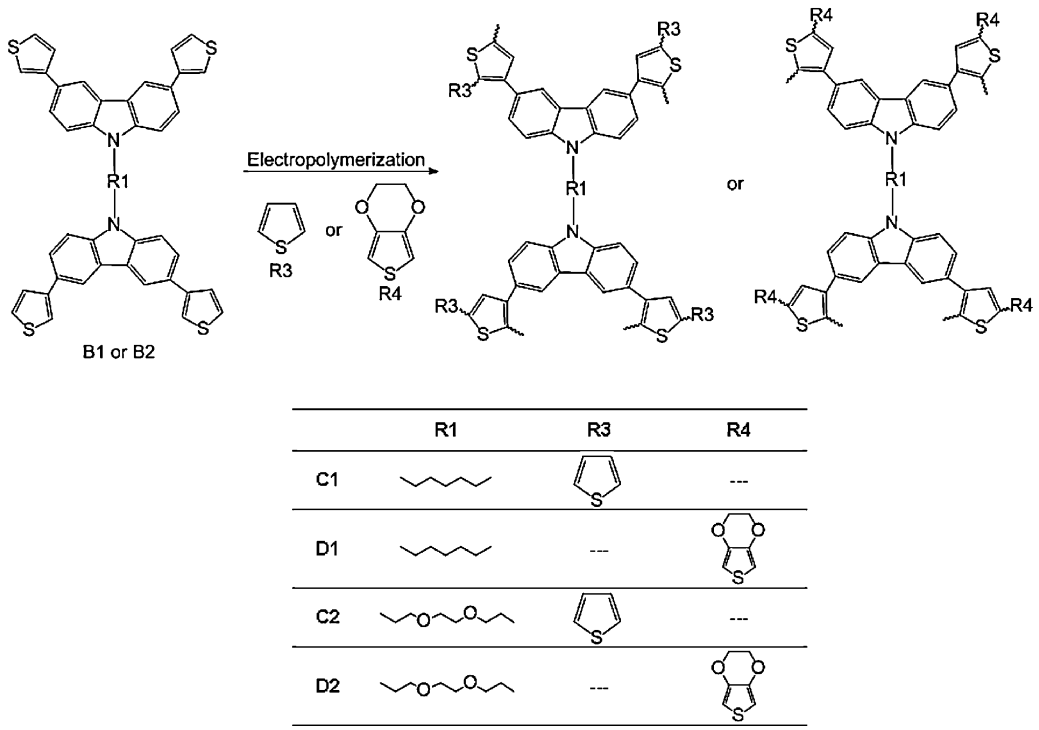
	R1	R2
A1		-Br
B1		
A2		-Br
B2		

Scheme 1. General synthesis for A1, A2, B1, and B2.

fluorescence measurements. The TG-DTA data were obtained using a Perkin Elmer Diamond Thermal Analysis system. The compounds were measured between 20–1000 °C (in N_2, rate 10 °C/min).

2.6. Spectroelectrochemical characterization

Both the co- and homopolymer films, which had been electrochemically deposited onto ITO-coated glass slides, were used to perform the spectroelectrochemical experiments. Spectroelectrochemical and electrochromic measurements were conducted in an $LiClO_4$/AN solution using an Ag wire as the reference and a Pt wire as the auxiliary electrode. The data obtained from the cyclic voltammetry measurements were used for the spectroelectrochemical measurements of the copolymer and homopolymer films [35]. These measurements were performed to account for the absorption spectra of the copolymer and homopolymer films under the applied potentials. The spectroelectrochemical cell included a quartz cuvette, an Ag wire (RE), a Pt wire counter electrode (CE) and the polymer film on ITO/glass as a transparent working electrode (WE). These measurements were performed in a 0.1 M $LiClO_4$ supporting electrolyte in AN.



Scheme 2. Copolymerization of B1 and B2 with Th and EDOT.

2.7. Fluorescence measurements

A Shimadzu RF-5301PC spectrofluorophotometer was used for the fluorescence measurements. The emission and excitation spectra of D1 and P(B2) were obtained after the copolymer and homopolymer films on the ITO-coated glass were dissolved in DMSO. The photographs of these compounds in a DMSO solution were taken at 400 nm under daylight.

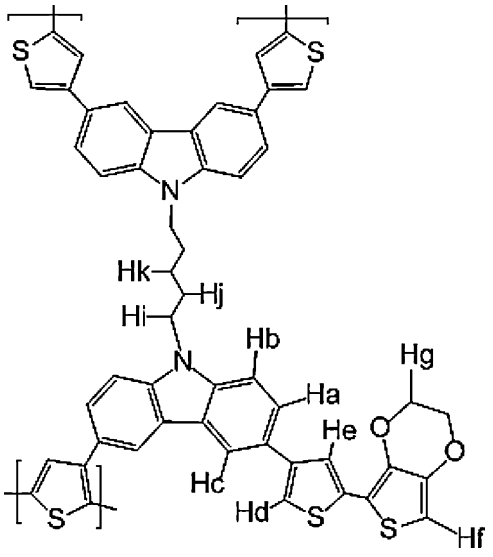
3. Results and discussion

3.1. NMR spectra and FT-IR spectra

The obtained co- and homopolymer films are different colors on the electrode surface. A1, B1 and D1 are soluble in polar organic solvents, such as DMSO, and insoluble in other solvents. The ^{1}H NMR spectra of A1 and B1 were obtained and are shown in Fig. 1a and b shows resonance signals for protons from the thiophene, CH_2 and benzene rings [36]. The molecular structures of A1 and B1 were also characterized by ^{1}H and ^{13}C NMR spectra using DMSO-d_6 as the solvent. The characteristic signals at 8.46, 7.56, 7.54, 7.52 and 7.50 ppm were attributed to the carbazole moiety, which indicates the reaction had gone to completion. Additionally, the aliphatic peaks at 4.32, 1.74 and 1.26 ppm were from the monomer structure. This result completely explains the monomer structure. For B1, new peak signals were observed in the spectrum and attributed to the thiophene groups, which have peaks at 7.85, 7.69 and 6.89 ppm. When the peaks for A1 are compared with those for B1, a few differences are normally observed. Furthermore, these changes can be see in the ^{13}C NMR spectrum of B1. For the ^{13}C NMR spectrum of B1, the coupling values shifted to 144.97 and 140.44 ppm because of the C—C couplings in the structure. The C—C coupling peaks of the thiophene and carbazole units were monitored at nearby 1200–1000 cm^{-1} in FT-IR spectrum. Therefore, the coupled carbons in the structure have lower electron densities and higher chemical shifts.

The ^{1}H NMR spectrum of D1 (Scheme 3) possesses the following peaks: 8.14 (d, 4H, Ha), 7.97 (d, 4H, Hb), 7.22 (s, 4H, Hc), 7.09 (s, 4H, Hd), 6.96 (s, 4H, He), 5.34 (s, 4H, Hf), 4.36 (d, 4H, Hg), 3.74 (t, 2H, Hi), 2.06 (m, 2H, Hj), 1.25 (m, 2H, Hk). The decreased intensity of the α-hydrogen peak confirmed the polymerization through the 2 and 5 positions on the thiophene moiety of the monomer [37].

The FT-IR spectra of the synthesized compounds are given in Fig. 2a shows the FT-IR spectrum of 3,6-dibromocarbazole, which possesses an —NH stretching peak and aromatic C—H peak at 3419 and 3064 cm^{-1}, respectively. The FT-IR spectrum from A1 shows that the —NH peak disappears after the reaction. The FT-IR spectrum from P(B2) shows the following absorption peaks: 3063 cm^{-1} (from the aromatic C—H stretching), 1590 and 1471 cm^{-1} (from the C=C stretching) and 1289 cm^{-1} (from the C—N stretching). The



Scheme 3. The structure of D1.

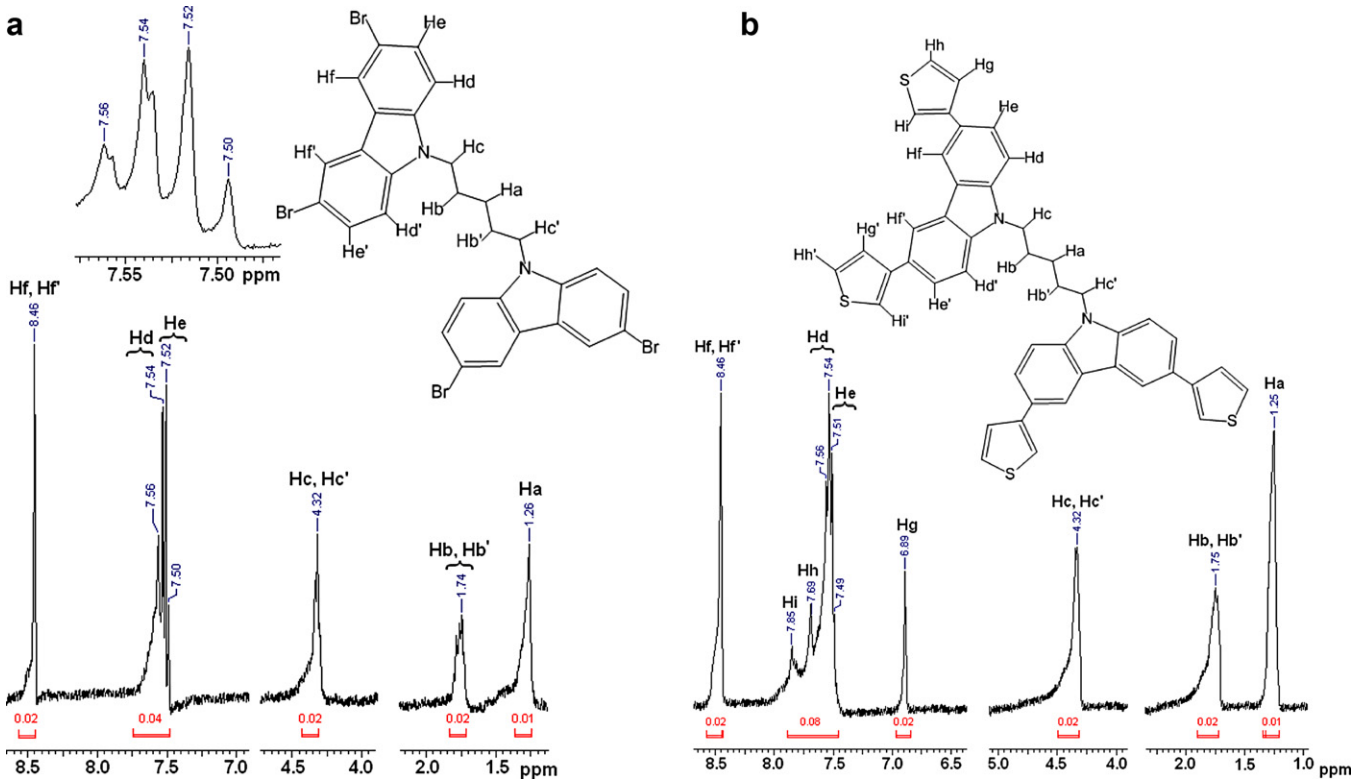


Fig. 1. ^{1}HMR spectra of (a) A1, and (b) B1.

broad band observed at approximately 1623 cm^{-1} proves the presence of polyconjugation, and the peaks at 2920 and 2865 cm^{-1} were related to the $-CH_2CH_2-$ moiety. The coupled C—C stretching and C—S stretching appears at 1090 cm^{-1} and 724 cm^{-1}, respectively. The intensity of the absorption band at 799 cm^{-1} from the C—Ha stretching of the thiophene moiety in the monomer disappeared completely, which is indicative of polymerization at the 2, and 5 positions on the thiophene moiety in the monomers. The FT-IR spectra from the copolymers are shown in Fig. 2b. The results of these FT-IR studies clearly indicated that copolymerization was successfully achieved.

3.2. Cyclic voltammetry

Thiophene derivatives readily undergo a one-electron oxidation to form a radical cation (polaron) when their α-positions are unsubstituted. Continual oxidation affords higher ordered oligomers via a radical coupling mechanism that ultimately forms a polymer [38]. The cyclic voltammograms of P(B2) in an AN/$LiClO_4$ solvent/electrolyte solution possessed two consecutive oxidation peaks at 0.65 and 1.10 V and two reduction peaks at 0.57 and 0.93 V when scanned from 0 to +1.6 V. As seen in Fig. 3a, the first oxidation peak was observed at 1.03 V. This value shifts to 0.65 V in the repeated cycles, and a new oxidation peak occurs at 1.10 V. The decreased oxidation potential after repeated scans is evidence of the electropolymerization, the formation of a polyconjugated structure and a reduction in the electrochemical band gap. The decreasing in the peak current after repeated scans occurs because of polymer adsorption onto the electrode surface, which causes a sensitivity decrease in the electrode. To investigate the CV behavior of D2, we performed CV studies in the presence of EDOT using the same experimental conditions as above (Fig. 3a). The voltammograms changed drastically, and both the incremental increase between the consecutive cycle numbers and the oxidation potential of D1 differed from those of either the monomer or pure EDOT. The cyclic voltammograms of C2 possessed two consecutive oxidation peaks at 0.85 V as well as two reduction peaks at 0.74 and 1.05 V when scanned between 0 and +1.3 V. During the growth of the C2 film, a new reduction coupling appeared at a lower potential (E_{ox} = 0.85 V and E_{red} = 0.74 V), which can be attributed to the oxidative doping (i.e., polaron and bipolaron formation) and reductive dedoping of the formed polymer [31]. Cyclic voltammograms of P(B1) and C1 are shown in Fig. 3b. As seen in Fig 3b, P(B1) has two reversible oxidation peaks at 0.84 and 1.17 V with reduction peaks at 0.70 and 1.01 V. As homopolymer P(B1) coated the ITO, it also dissolved into the CV cell. Additionally, the surface of the monomer film was quite thin. Therefore, its CV behavior could be only investigated, but any spectroscopic activity cannot be observed. The decreased oxidation potential after repeated scans is evidence of electropolymerization. The CV behavior of C1 showed an increase in peak intensity for the repeated scans [36].

3.3. Spectroelectrochemical properties

Spectroelectrochemistry is a good method for examining changes in the optical properties of a polymer on ITO upon applying a potential. It also provides information about the properties of the conjugated polymer, such as the band gap (E_g) and intergap states that appear upon doping. Spectroelectrochemical measurements were conducted at different potentials for each polymer in a 0.1 M AN/$LiClO_4$ solution. Fig. 4a shows the changes in the absorption spectra of P(B2), C2 and D2 at various applied potentials. As the copolymer devices oxidized, the intensities of their $\pi-\pi^*$ transitions decreased, and their charge carrier bands at approximately 800–900 nm increased because of polaron formation [39]. Therefore, the Th and EDOT copolymers of B2 show important changes in their maximum wavelength. The reduced form of D2 possesses an absorption maximum at 580 nm, which corresponds to an intense blue color. Increasing the degree of oxidation in D2 gradually decreases the absorbance intensity at 580 nm, and simultaneously,

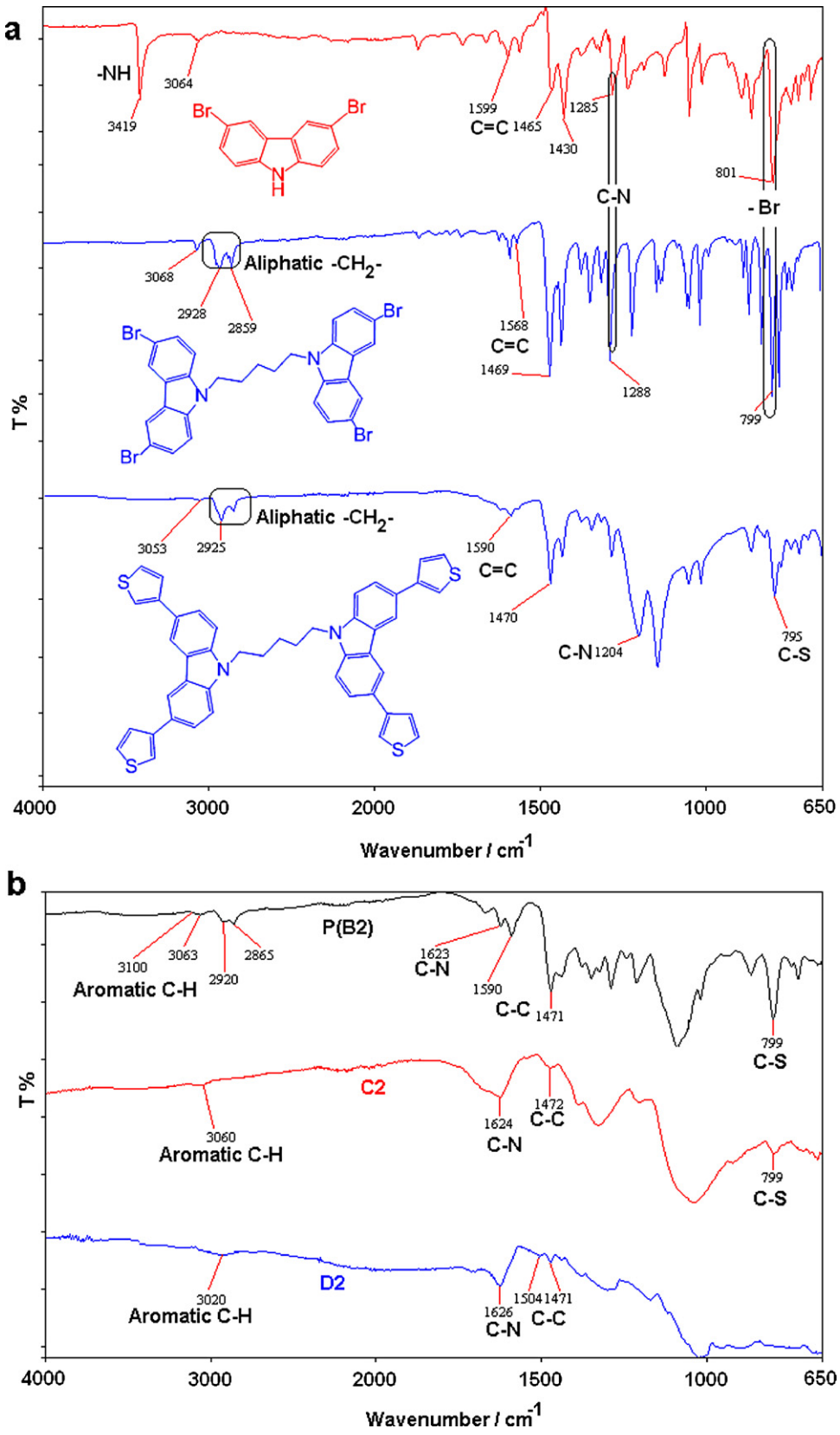


Fig. 2. The FT-IR spectra of (a) 3,6-dibromocarbazole, A1 and B1, (b) P(B2), C2 and D2.

shifts this band to longer wavelengths (hypsochromic shift), which corresponds to the presence of positive carriers and the formation of fully doped polymeric chains. As the doping level increased, the sub-gap absorption grew at the expense of the π–π^* transition [40]. Fig. 4b shows the changes in the absorption spectra of P(B1), C1 and D1 at various applied potentials. When different potentials are applied to P(B1) and C1, their absorbance did not increase; however, these polymers are easily electropolymerizable (see

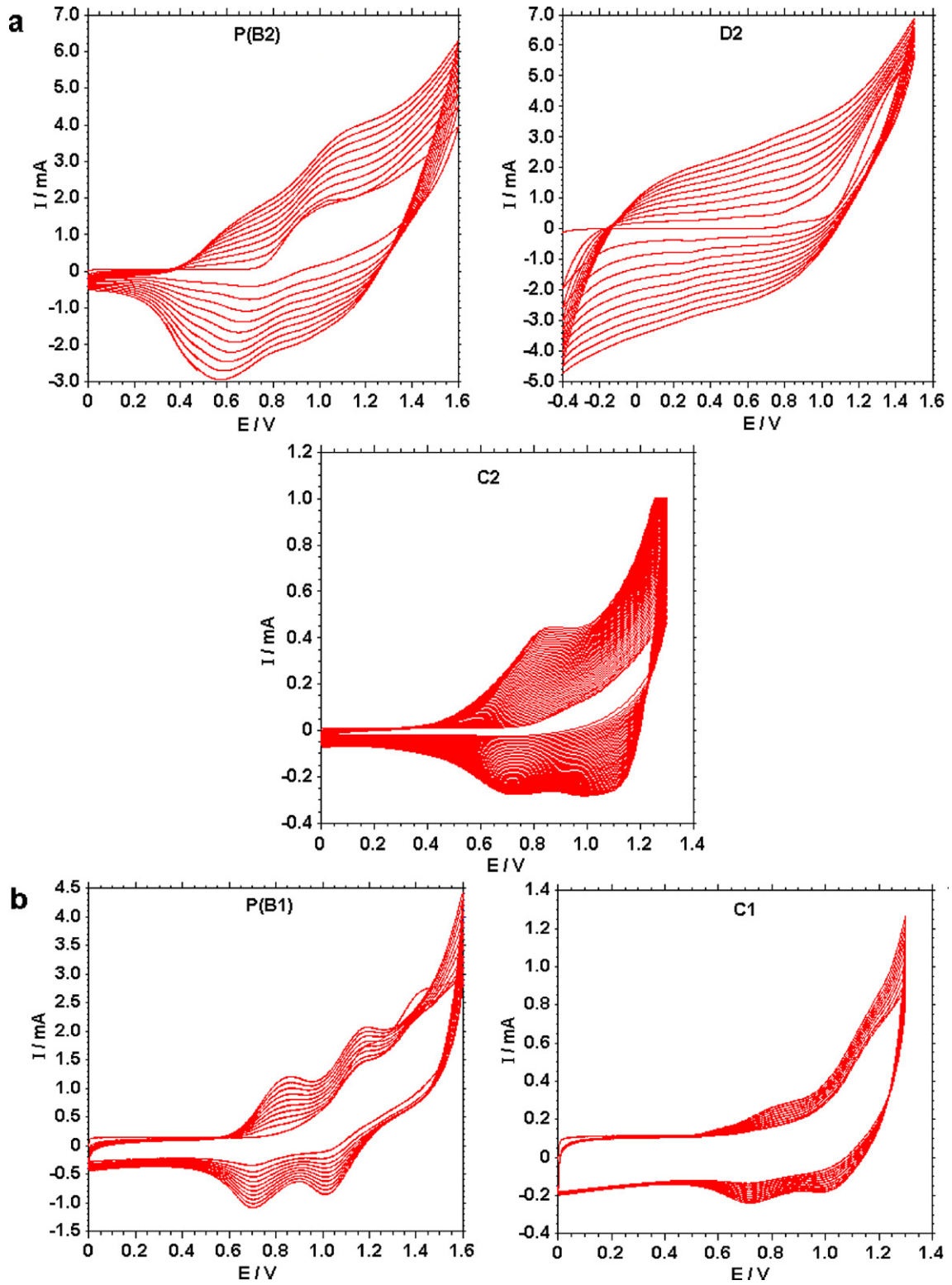


Fig. 3. Cyclic voltammograms for repeated scans of (a) P(B2), D2 and C2 as well as (b) P(B1) and C1 (scan rate: 0.25 V/s, cycle numbers: 20 and cycle number for C2: 100).

Figs. 3b and 4b). Increasing the degree of oxidation in D1 gradually decreases the absorbance intensity at 580 nm, and simultaneously, shifts this band to longer wavelengths.

3.4. Electrochromic switching and the stabilities

To conduct the spectro-electrochemical measurements, repeated scans with a cyclic voltammeter coupled to an optical spectroscopy method were performed for various scan cycle numbers. The potential scan range was different for each polymer. The results are given in Fig. 5. The measurements were conducted using a single wavelength with obviously changing absorption intensity. A scan rate of 0.1 V/s was chosen. During the switching experiment, the λ_{max} values of 715, 800 and 580 nm were chosen for P(B2), C2 and D1, respectively. The polymer films were deposited onto the ITO-coated glass slides under constant potential conditions, as

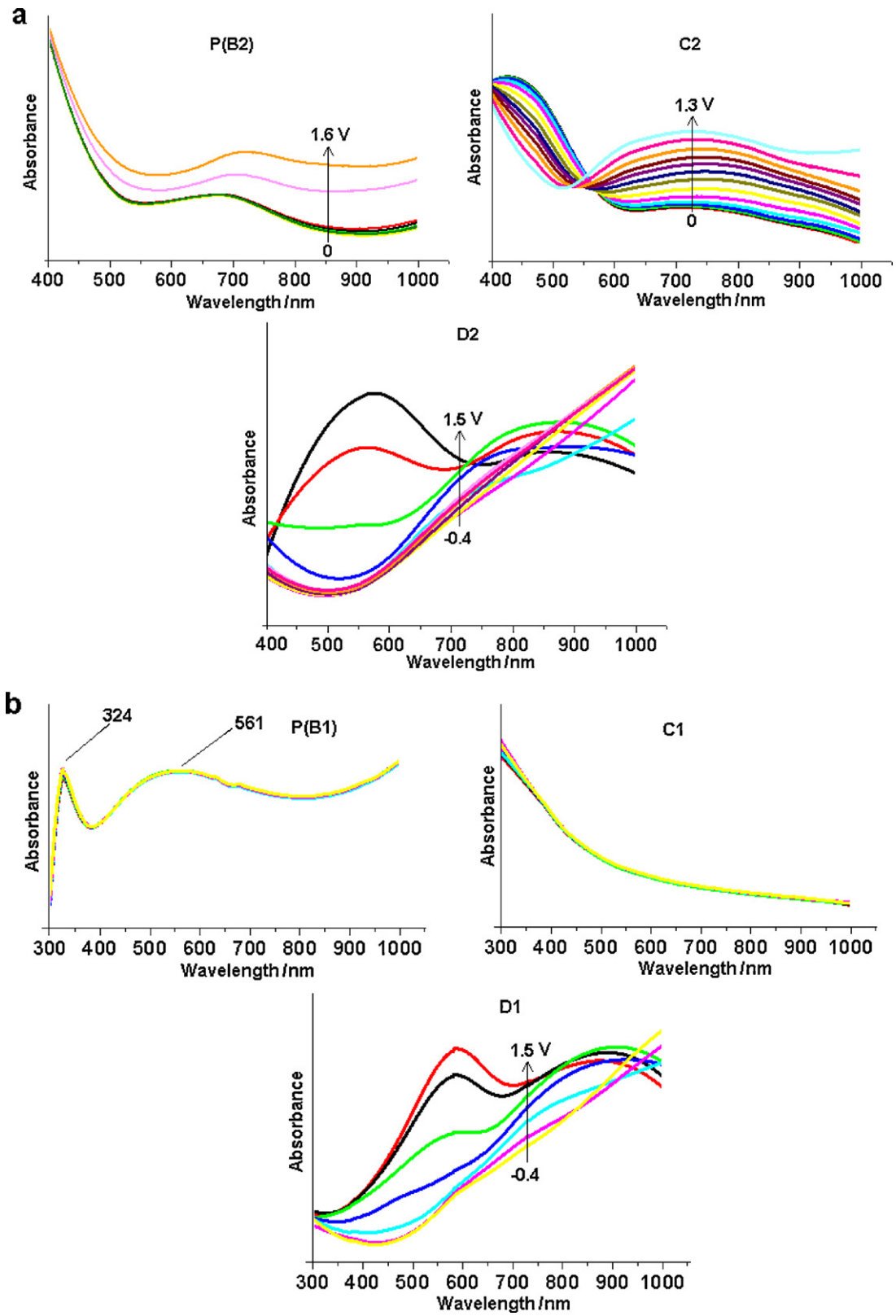


Fig. 4. Optoelectrochemical spectra of (a) P(B2), C2 and D2 as well as (b) P(B1), C1 and D1 in the presence of 0.1 M $LiClO_4$ in AN.

mentioned above, and their absorbances were monitored at λ_{max} while switching between potentials. As shown in Fig. 5a, during the repeated potential scans, the absorption intensity of P(B2) at 715 nm was clearly stable between 0 and 1.6 V. The response times for P(B2) from the neutral (0 V) to the oxidized (1.6 V) states were found to be 9 s. As shown in Fig. 5b, C2 also had good absorption recoveries at the applied potentials, which indicates the percent transmittance ($\Delta T\%$) at 800 nm. The stability of the redox states during the scans is the most property for an electro-active polymer to be useful in constructing new electrochromic devices [34,39].

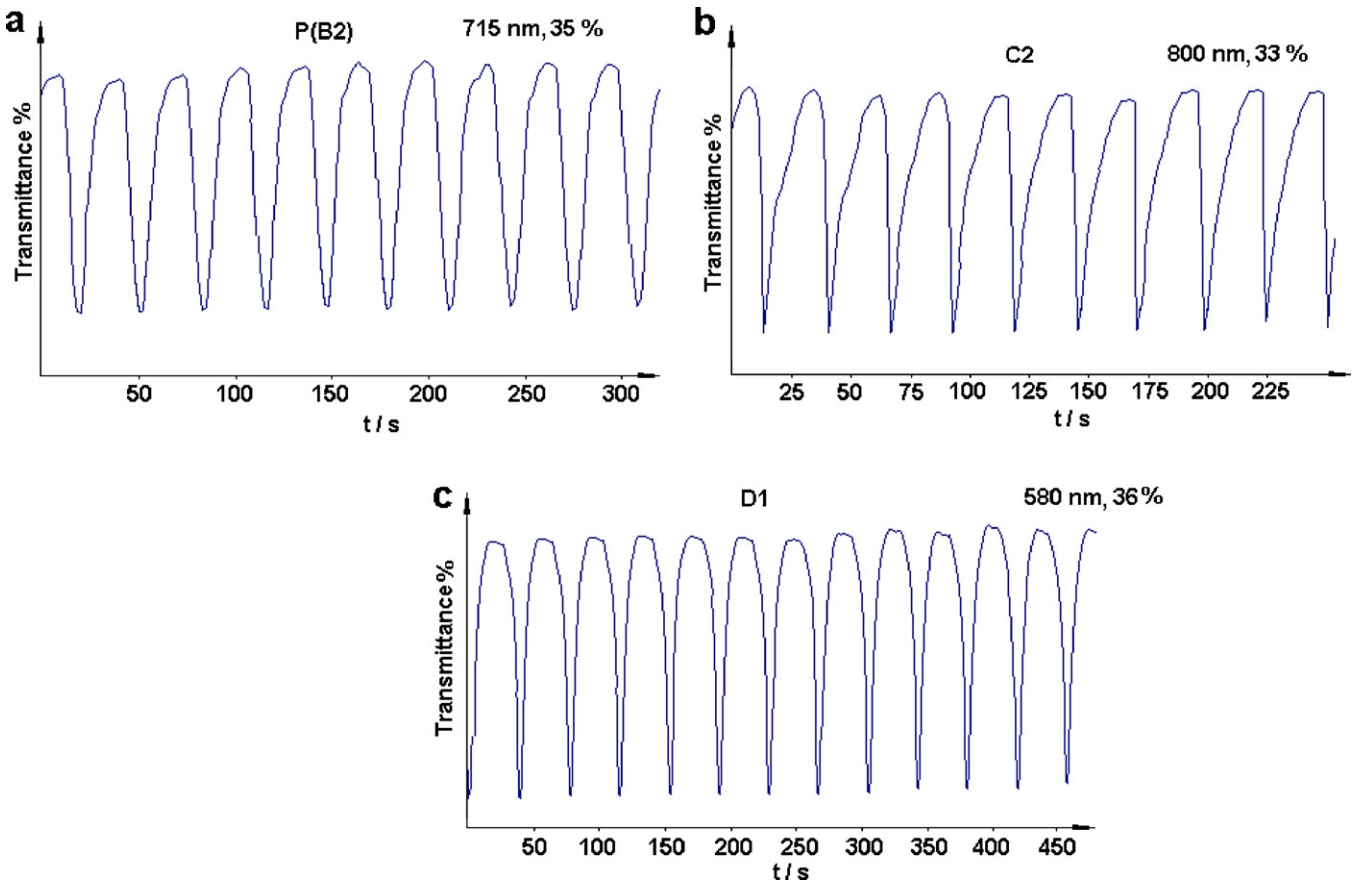


Fig. 5. Electrochromic switching of the optical absorbances of (a) P(B2) at 715 nm, (b) C2 at 800 nm and (c) D1 at 580 nm in the presence of 0.1 M $LiClO_4$ in AN.

The response times for C2 from the neutral (0 V) to the oxidized (1.3 V) states were found to be 13 s at 800 nm. The ability of a material to exhibit a noteworthy color change is important for electrochromic applications. The synthesized electrochemical polymers on ITO-glass exhibited brown colors in the neutral states and both blue and green colors in the oxidized states. As shown in Fig. 5c, the response time for D1 from the neutral (−0.4 V) to the oxidized (1.5 V) states was found to be 13 s. During the switching process, the percent transmittance (T%) was recorded using a UV–vis spectrophotometer. The optical contrast (ΔT%) was measured as the difference between the T% values recorded for the neutral and oxidized polymer films and found to be 35% at 715 nm for P(B2), 33% at 800 nm for C2 and 36% at 580 nm for D1. As a result of their alkyl – substituted molecular structures, the monomer and polymer chains can be further separated from each other to diminish the effects of aggregation. Therefore, the dopant ions can move more freely into and out of the space between the polymer chains in the electrochromic material during redox switching. In addition, Reynolds and Sankaran found that alkyl – substituted polymers of EDOT (PEDOT-C8 and PEDOT-C14) exhibited improved electrochromic performances relative to unsubstituted PEDOT. They reported that PEDOT-C14 in the oxidized film was 60% transmissive, whereas the reduced film was <5% transmissive (%ΔT = 55%) [41]. Therefore, the transmittances of the polymeric structures can be low because of the effects from alkyl and etheric groups.

3.5. Thermal stability

The thermal degradation data (TG, DTG and DTA) for the compounds are summarized in Table 1, and the TG curves for the compounds are shown in Fig. 6. According to the TG results, the initial degradation temperatures (T_{on}) of the compounds were less than 200 °C. Weight losses of 20% and 50% were found at 415 and 246 °C, respectively, for B1; and 783 and 667 °C, respectively, for B2. The char from B1 and B2 was 20.46% and 10.00%, respectively, at 1000 °C. Additionally, the char values indicated that C2 is thermally unstable, as a 0.00% carbon residue remained at 1000 °C. T_{max}

Table 1
Thermal degradation values of the compounds.

	TGA (°C)						DTA (°C)	
Compounds	T_{on}[a]	T_{max}[b]	T_{20}[c]	T_{50}[d]	% Char at 1000 °C	Losses of solvent, % 25–105 °C	Exo	Endo
B1	186	233, 334, 437, 534, 854	415	783	20.46	4.00	376, 536	–
B2	141	157, 367, 661, 814	246	667	10.00	–	556	165, 370
D1	174	204, 353, 680, 762	228	408	18.76	7.70 365,	540	–
D2	174	242, 348, 680, 865	237	356	5.00	5.50	359	–
C2	134	180, 301, 570, 788	208	382	0.00	4.50	–	–

[a]The onset temperature. [b]Temperature of the peak maxima. [c]Temperature corresponding to 20% weight loss. [d]Temperature corresponding to 50% weight loss.

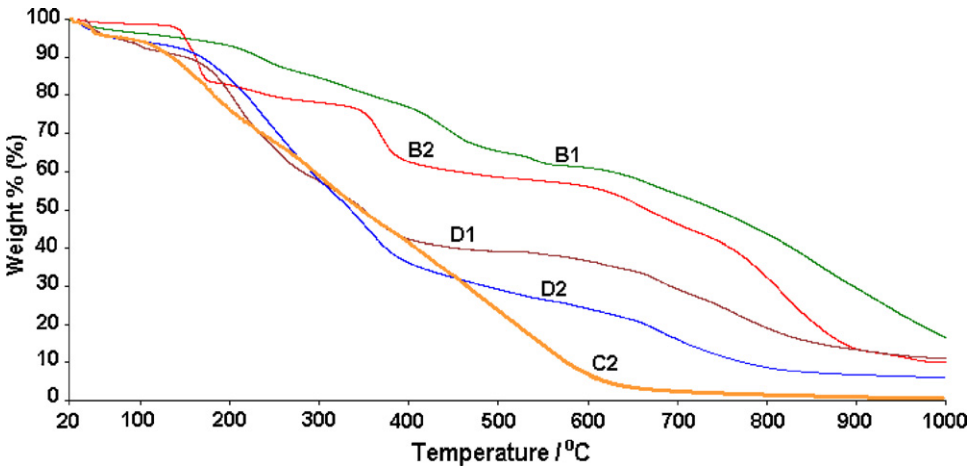


Fig. 6. TG curves of the synthesized compounds.

values were clearly determined from the DTG curve, which indicated endothermic peaks for B2 at 165 and 370 °C. Moreover, there were exothermic peaks at 376 and 536 °C for B1; 556 °C for B2; 365 and 540 °C for D1, and 359 °C for D2. At the same time, the solvent removal occurred between 25 and 105 °C for a 4.00–7.70% mass loss.

3.6. Conductivity measurements

The conductivities of electrochemically prepared polymer films were measured on the electrode surface via the four-probe technique at room temperature. When the polymer films coated on ITO/glass were exposed to iodine vapor, no structural changes from iodine complexation were observed for the polymers, and their conductivities were, therefore, stable (see Table 2).

Table 2
Conductivities of D1, D2, C2, and P(B2).

Compounds	Conductivity (S cm^{-1})
D1	1.8×10^{-4}
D2	3.1×10^{-6}
C2	1.5×10^{-4}
P(B2)	5.0×10^{-5}

3.7. Fluorescence properties

The fluorescence characteristics of the synthesized polymers were investigated in DMSO because the compounds were completely soluble in DMSO. These measurements were performed at two wavelengths for D1 (400 nm and 500 nm) and only one wavelength for P(B2) (400 nm). Both D1 and P(B2) fluoresced well.

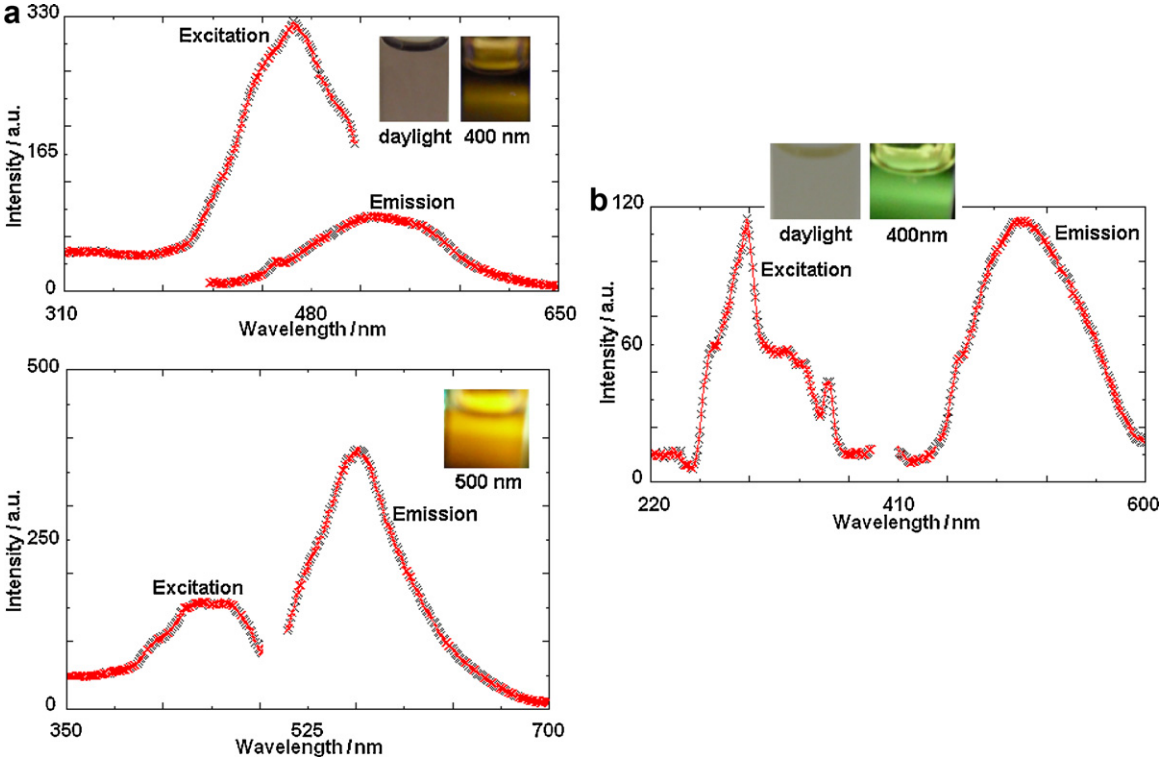


Fig. 7. Fluorescence spectra of (a) D1 and (b) P(B2) (slit width: 5 nm).

Interestingly, strong green and yellow emissions were obtained from both DMSO solutions though they were different colors under daylight, with P(B2) being light yellow under daylight and D1 being violet. The excitation and emission wavelengths for P(B2) were 295 and 504 nm at 400 nm, whereas the excitation and emission wavelengths for D1 were 468 and 525 nm at 400 nm. When the excitation and emission wavelengths were adjusted to 500 nm, two peaks at 456 and 562 nm were obtained with a high intensity. This change gives the polymer its tunable photoluminescence (PL) color. As seen in the PL spectra, these compounds emit light across the entire visible spectrum, which indicates a yellow and green emission. Similar fluorescence properties are present in the literature for light emitting diodes [42]. The fluorescence spectra and color changes for P(B2) and D1 are shown in Fig. 7.

4. Conclusions

The synthesized polymers exhibited PL emissions in a DMSO solution that were tunable to different colors, green and yellow specifically, by tuning the excitation wavelength. Conductivity measurements demonstrated that these polymers were semiconducting. This result can be explained by the presence of alkyl and etheric groups in the polymer structures, which decreases conductivity. Spectroelectrochemical analysis of P(B1) and C1 was performed at different potentials but no changes in their optical absorbance was observed; however, these materials were easily electropolymerizable. Fluorescence analysis demonstrated that D1 was fluorescent with yellow emission, while P(B2) had green emission. As a result, these polymers could be used to produce new green and yellow polymeric light emitting diodes (PLEDs).

Acknowledgment

The authors thank Government Planning Organization (GPO2010K120710).

References

[1] G. Sönmez, Chem. Commun. 42 (2005) 5251.
[2] G. Sönmez, H.B. Sönmez, C.K.F. Shen, R.W. Jost, Y. Rubin, F. Wudl, Macromolecules 38 (2005) 669.
[3] A.A. Argun, P.H. Aubert, B.C. Thomson, I. Schwendeman, C.L. Gaupp, J. Hwang, N.J. Pinto, D.B. Tanner, A.G. MacDiarmit, J.R. Reynolds, Chem. Mater. 16 (2004) 4401.
[4] G. Sönmez, H.B. Sönmez, C.K.F. Shen, F. Wudl, Adv. Mater. 16 (2004) 1905.
[5] I. Schwendeman, R. Hickman, G. Sönmez, P. Schottland, K. Zong, D.M. Welsh, J.R. Reynolds, Chem. Mater. 14 (2002) 3118.
[6] G. Sönmez, H. Meng, F. Wudl, Chem. Mater. 16 (2004) 574.
[7] A. Adhikari, S. Radhakrishnan, R. Patil, I. Rahul, Synthetic Met. 159 (2009) 1682.
[8] W.O. Kenyon, G.P. Wough, J. Polym. Sci. 32 (1958) 83.
[9] R.T. Swiger, J. Polym. Sci. 13 (1975) 1554.
[10] J.A. Blanchette, J. Org. Chem. 23 (1958) 1117.
[11] J.M.J. Frechet, M.J. Farrall, in: S.S. Labana (Ed.), Chemistry and Properties of Crosslinked Polymers, Academic Press, New York, 1977.
[12] M.J. Farrall, J.M.J. Frechet, J. Org. Chem. 41 (1976) 3877.
[13] I. Shen, K. Tsuchiya, K. Ogino, J. Polym. Sci. Part A-Polym. Chem. 46 (2008) 1003.
[14] B. Ludwig, E.S. Tillman, Macromol. Chem. Phys. 206 (2005) 2143.
[15] A. Lateulade, B. Grassl, C. Dagron-Lartigau, J. Francois, Polymer 47 (2006) 2280.
[16] S. Chigwada, D.D. Jiang, C.A. Wikie, Thermochim. Acta 436 (2005) 113.
[17] S.P. Mishra, R. Sahoo, A.V. Ambade, A.Q. Contractor, A. Kumar, J. Mater. Chem. 14 (2004) 1896.
[18] C.G. Granqvist, A. Azens, J. Isidorsson, M. Kharrazi, L. Kullman, T. Lindstroem, G.A. Niklasson, C.G. Ribbing, D. Roennow, M. Stromme Mattsson, M. Veszelei, Non-Cryst. Solids J. 218 (1997) 273.
[19] P.M.S. Monk, J. Electroanal. Chem. 432 (1997) 175.
[20] K. Bange, Sol. Energ. Mater. Sol. C. 58 (1999) 1.
[21] S.A. Agnihotry, P. Pradeep, S.S. Sekhon, Electrochim. Acta 44 (1999) 3121.
[22] R.D. Rauh, Electrochim. Acta 44 (1999) 3165.
[23] C.E. Tracy, J.G. Zhang, D.K. Benson, A.W. Czanderna, S.K. Deb, Electrochim. Acta 44 (1999) 3195.
[24] D.S.K. Mudigonda, D.L. Meeker, D.C. Loveday, J.M. Osborn, J.P. Ferraris, Polymer 40 (1999) 3407.
[25] I.D. Brotherson, D.S.K. Mudigonda, J.M. Ocborn, J. Belk, J. Chen, D.C. Loveday, J.L. Boehme, J.P. Ferraris, D.L. Meeker, Electrochim. Acta 44 (1999) 2993.
[26] H.J. Byker, Gentex Corporation, US Patent No. 4902108.
[27] R.G. Mortimer, Chem. Soc. Rev. 26 (1997) 147.
[28] P.J. Low, M.A.J. Paterson, D.S. Yufit, J.A.K. Howart, J.C. Cherryman, D.R. Tackley, R. Brook, B. Brown, J. Mater. Chem. 15 (2005) 2304.
[29] Y.C. Chen, G.S. Huang, C.C. Hsiao, S.A. Chen, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 8549.
[30] A. Hameurlaine, W. Dehaen, H. Peng, Z. Xie, B.Z. Tang, J. Macromol. Sci. A A41 (3) (2004) 295.
[31] S. Beyazyıldırım, P. Çamurlu, D. Yılmaz, M. Güllü, L. Toppare, J. Electroanal. Chem. 587 (2006) 235.
[32] S. Koyuncu, B. Gultekin, C. Zafer, H. Bilgili, M. Can, S. Demic, İ Kaya, S. İçli, Electrochim. Acta 54 (2009) 5694.
[33] T. Yamamoto, K. Namekawa, I. Yamaguchi, T. Koizumi, Polymer 48 (2007) 2331.
[34] E. Yıldız, P. Çamurlu, C. Tanyeli, I. Akhmedov, L. Toppare, J. Electroanal. Chem. 612 (2008) 247.
[35] P. Wagner, P.H. Aubert, L. Lutsen, D. Vanderzande, Electrochem. Commun. 4 (2002) 912.
[36] Y. Li, J. Ding, M. Day, Y. Tao, J. Lu, M. D'iorio, Chem. Mater. 16 (2004) 2165.
[37] N. Berton, I. Fabre-Francke, D. Bourrat, F. Chandezon, S. Sadki, J. Phys. Chem. B 113 (2009) 14087.
[38] S.A.P. Guarìn, W.G. Skene, Mater. Lett. 61 (2007) 5102.
[39] İ. Kaya, M. Yıldırım, A. Aydın, Org. Electron. 12 (2011) 210.
[40] S.D.D.V. Rughooputh, M. Nowak, S. Hotta, A.J. Heeger, F. Wudl, Macromolecules 20 (1987) 212.
[41] B. Sankaran, J.R. Reynolds, Macromolecules 30 (1997) 2582.
[42] J. Ohshita, K. Kimura, K.H. Lee, A. Kunai, Y.W. Kwak, E.C. Son, Y.J. Kunugi, Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 45 (2007) 4588.

ÇİZELGELER

Sayfa No

Çizelge 1	Sentezlenen çıkış bileşiklerinin adlandırılması ve kısaltılmış adları...	32
Çizelge 2	Sentezlenen monomerlerin adlandırılması ve kısaltılmış adları……..	33
Çizelge 3	Sentezlenen bileşiklerin FT-IR verileri……...	47
Çizelge 4	Sentezlenen kopolimerlerin FT-IR verileri……..	49
Çizelge 5	BDTKT-co-Py, BDTKT-co-EDOT ve BDTKMB-co-EDOT' un atomlarının çekirdek seviyesine göre bağlanma enerji değerleri……	55
Çizelge 6	Polimerlerin XPS spektrumlarından elde edilen değerler	57
Çizelge 7	Polimerlerin iletkenlik ölçüm değerleri……...	94
Çizelge 8	Çıkış bileşikleri, monomerler ve kopolimerlerin ısısal parametreleri.	110

ŞEKİLLER

		Sayfa No
Şekil 1	Bilinen bazı iletken polimerlerin yapıları…….	2
Şekil 2	Poli hetero halkalıların elektrokimyasal sentez yöntemleri……..	3
Şekil 3	Pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu için önerilen olası mekanizma……..	5
Şekil 4	Oksidatif polimerizasyon boyunca pirolün potansiyel bağlanma reaksiyonları…….....	6
Şekil 5	ECD' ların şematik gösterimi……..	10
Şekil 6	CIELAB renk alanı……..	11
Şekil 7	2,3-TMAP ve P-2,3-TMAP' ın tiyofen (Th) varlığında elektropolimerizasyon reaksiyon şeması…….	12
Şekil 8	(a) Politiyofen, (b) 2,3-TMAP-co-Th ve (c) P-2,3-TMAP-co-Th' ın döngüsel voltamogramları (Tarama hızı: 0,2 V/s, döngü sayısı: (a) için 9, (b) için 24 ve (c) için 50)……..	13
Şekil 9	(A) (a) 2,3-TMAP-co-Th' in 0,1 M $LiClO_4$/AN içindeki optoelektrokimyasal spektrumu ve (b) elektrokromik anahtarlama. (B) (a) P-2,3-TMAP-co-Th' in 0,1 M $LiClO_4$/AN içindeki optoelektrokimyasal spektrumu (Şekil içindeki: 0 ve 1,4 V aralığında uygulanan potansiyellerde P-2,3-TMAP-co-Th' in 3D optoelektrokimyasal spektrumu) ve (b) elektrokromik anahtarlama……..	14
Şekil 10	Poliarilatların sentezi……...	15
Şekil 11	(a) 3b ince film poliarilatının elektrokromik davranışı, (b) 3b filminin uygulanan potansiyel absorptometrisi…….	15
Şekil 12	Sentez şeması…….....	16
Şekil 13	(A) Kimyasal olarak hazırlanan **4b**' nin THF' deki nötral ve yükseltgenme halindeki absorpsiyon spektrumu, (B) Polimer **4b**' nin dikolorometan çözeltisi içindeki giderek artan spektral değişimi…….	16
Şekil 14	(A) İTO yüzeyine kaplı polimer **4b**, (B) d_2-tetrakloroetan içinde çözünmüş polimer **4b**…….....	16
Şekil 15	Sentezlenen polimerlerden bazılarının yapısı ve elektrokromik anahtarlama ölçümleri……..	17

Şekil 16	Sentezlenen polimerlerin farklı değerler aralığında uygulanan potansiyellerdeki elektronik absorpsiyon spektrumları……..	18
Şekil 17	Bileşiklerin kimyasal yapıları……..	19
Şekil 18	Sentez reaksiyonları ve TQ1' e ait absorpsiyon spektrumu……	20
Şekil 19	Sentez aşaması ve elektrokromik uygulamalar için yapılan potansiyel ölçümleri……..	21
Şekil 20	Poli(3,4-(2,2-dimetilpropilendioksi)tiyofen)in yapısı……..	21
Şekil 21	(A) İTO kaplı PET plakası üzerindeki poli(3,4-(2,2-dimetilpropilendioksi)tiyofen) filmi, (B) (a) renkli ve (b) şeffaf hallerdeki gözlük koruyucuları…….	22
Şekil 22	Polimerlerin kimyasal yapısı ve maksimum geçirgenlik ölçümleri….	23
Şekil 23	Toluen çözücüsü içerisindeki polimer filmlerin trifoloroasetik asit miktarına bağlı olarak renklerindeki ve absorbans spektrumlarındaki değişimler, potansiyele bağlı olarak renk değişimleri ve absorbans spektrumlarındaki değişimler……..	24
Şekil 24	Sentezlenen polimerlerin Zn, Co ve Ni ile komplekslerinin potansiyele bağlı olarak gösterdikleri renk ve spektral değişimleri…	25
Şekil 25	Gentex cam (a) açık, (b) kapalı (karartılmış)……..	26
Şekil 26	(a) açık, (b) kapalı olarak gösterilen Florida' da test edilen Gentex camları…….	26
Şekil 27	Bukalemun resimli PEDOT kaplı filmin renk değişimleri (soldaki yükseltgenmiş hal, sağdaki mavi rengi yoğun olarak absorbe etmiş hal (nötral hal))……	27
Şekil 28	3,6-dibrom karbazol, çıkış ve monomer bileşiklerinin genel sentez şeması……..	31
Şekil 29	Elektrokimyasal hücre…….	34
Şekil 30	Homopolimerlerin elektropolimerizasyon yöntemiyle olası sentez mekanizması……....	36
Şekil 31	(a) Kopolimer oluşumu ve (b) tiyofen, pirol ve EDOT kopolimerlerinin olası bağlanma durumları…….	39
Şekil 32	BDBKP, BDTKP, BDBKEE ve BDTKEE' ın FT-IR spektrumları…	41
Şekil 33	BDBKA ve BDTKA' in FT-IR spektrumları……..	42
Şekil 34	BDBKT, BDTKT, BDBKMB ve BDTKMB' in FT-IR spektrumları.	43

Şekil 35	BDBKO, BDTKO, BDBKD ve BDTKD' ın FT-IR spektrumları……	44
Şekil 36	BDBKDD, BDTKDD, OBEBBBK ve OBEBBTK' ün FT-IR spektrumları……..	45
Şekil 37	BDBKB, BDTKB, OBEBDBK ve OBEBDTK' ün FT-IR spektrumları……..	46
Şekil 38	P(BDTKEE), BDTKEE-co-Th ve BDTKEE-co-EDOT' un FT-IR spektrumları…….	48
Şekil 39	1,5-bis(3,6-dibrom-*9H*-karbazol-9-il)pentan' ın (BDBKP) ^{1}H-NMR spektrumu…….	50
Şekil 40	1,5-bis(3,6-di(tiyofen-3-il)-*9H*-karbazol-9-il)pentan' ın (BDTKP) ^{1}H-NMR spektrumu…….	52
Şekil 41	BDTKP-co-EDOT' un kimyasal yapısı……...	54
Şekil 42	BDTKT-co-EDOT' un XPS spektrumu……..	55
Şekil 43	P(BDTKP), BDTKP-co-Th, BDTKP-co-EDOT ve BDTKP-co-Py' ün farklı potansiyellerdeki döngüsel voltamogramları (Her polimer için döngü sayısı 20)……	59
Şekil 44	P(BDTKEE), BDTKEE-co-Th, BDTKEE-co-EDOT ve BDTKEE-co-Py' ün farklı potansiyellerdeki döngüsel voltamogramları……	60
Şekil 45	P(BDTKA), BDTKA-co-Th, BDTKA-co-EDOT ve BDTKA-co-Py' ün farklı potansiyellerdeki döngüsel voltamogramları……	61
Şekil 46	P(BDTKT), BDTKT-co-Th, BDTKT-co-EDOT ve BDTKT-co-Py' ün farklı potansiyellerdeki döngüsel voltamogramları……	62
Şekil 47	P(BDTKMB), BDTKMB-co-Th, BDTKMB-co-EDOT ve BDTKMB-co-Py' ün farklı potansiyellerdeki döngüsel voltamogramları……	63
Şekil 48	P(BDTKO), BDTKO-co-Th, BDTKO-co-EDOT ve BDTKO-co-Py' ün farklı potansiyellerdeki döngüsel voltamogramları…….	64
Şekil 49	P(BDTKD), BDTKD-co-Th, BDTKD-co-EDOT ve BDTKD-co-Py' ün farklı potansiyellerdeki döngüsel voltamogramları…….	65
Şekil 50	P(BDTKDD), BDTKDD-co-Th, BDTKDD-co-EDOT, BDTKDD-co-Py, OBEBBTK-co-EDOT ve OBEBBTK-co-Py' ün farklı potansiyellerdeki döngüsel voltamogramları……	66

Şekil 51 P(BDTKB), BDTKB-co-Th, BDTKB-co-EDOT ve BDTKB-co-Py' ün farklı potansiyellerdeki döngüsel voltamogramları……. 67
Şekil 52 P(OBEBDTK), OBEBDTK-co-Th, OBEBDTK-co-EDOT ve OBEBDTK-co-Py' ün farklı potansiyellerdeki döngüsel voltamogramları…… 68
Şekil 53 Spektroelektrokimyasal ölçümler için kullanılan sistemin şematik gösterimi……... 69
Şekil 54 P(BDTKP), BDTKP-co-Th, BDTKP-co-EDOT ve BDTKP-co-Py' ün spektroelektrokimyasal spektrumları……... 70
Şekil 55 P(BDTKEE), BDTKEE-co-Th, BDTKEE-co-EDOT ve BDTKEE-co-Py' ün spektroelektrokimyasal spektrumları……... 71
Şekil 56 BDTKA-co-Th, BDTKA-co-Py ve BDTKA-co-EDOT' un spektroelektrokimyasal spektrumları…… 72
Şekil 57 BDTKT-co-Th, BDTKT-co-Py ve BDTKT-co-EDOT' un spektroelektrokimyasal spektrumları…… 73
Şekil 58 P(BDTKMB), BDTKMB-co-Th, BDTKMB-co-EDOT ve BDTKMB-co-Py' ün spektroelektrokimyasal spektrumları……. 74
Şekil 59 P(BDTKO), BDTKO-co-Th, BDTKO-co-EDOT ve BDTKO-co-Py' ün spektroelektrokimyasal spektrumları……... 75
Şekil 60 P(BDTKD), BDTKD-co-Th, BDTKD-co-EDOT ve BDTKD-co-Py' ün spektroelektrokimyasal spektrumları……... 76
Şekil 61 P(BDTKDD), BDTKDD-co-Py ve BDTKDD-co-EDOT' un spektroelektrokimyasal spektrumları…… 77
Şekil 62 OBEBBTK-co-Py ve OBEBBTK-co-EDOT' un spektroelektrokimyasal spektrumları…… 78
Şekil 63 BDTKB-co-Th, BDTKD-co-Py ve BDTKB-co-EDOT' un spektroelektrokimyasal spektrumları…… 79
Şekil 64 P(OBEBDTK), OBEBDTK-co-Th, OBEBDTK-co-EDOT ve OBEBDTK-co-Py' ün spektroelektrokimyasal spektrumları……... 80
Şekil 65 BDTKP-co-Py ve BDTKP-co-EDOT' un elektrokromik anahtarlanması…….. 81
Şekil 66 BDTKEE-co-Py, P(BDTKEE) ve BDTKEE-co-Th' in elektrokromik anahtarlanması…….. 82

Şekil 67 BDTKA-co-Py, BDTKA-co-Th ve BDTKA-co-EDOT' un elektrokromik anahtarlanması…….. 83
Şekil 68 BDTKT-co-Py, BDTKT-co-EDOT ve BDTKT-co-Th' in elektrokromik anahtarlanması…….. 84
Şekil 69 BDTKMB-co-EDOT ve BDTKMB-co-Py' ün elektrokromik anahtarlanması……... 85
Şekil 70 BDTKO-co-Py, BDTKO-co-EDOT ve P(BDTKO)' ın elektrokromik anahtarlanması……... 86
Şekil 71 BDTKD-co-Py, BDTKD-co-EDOT ve BDTKD-co-Th' in elektrokromik anahtarlanması……... 87
Şekil 72 BDTKDD-co-EDOT' un farklı tarama hızlarına bağlı olarak elektrokromik anahtarlanması……... 88
Şekil 73 BDTKB-co-Py, BDTKB-co-EDOT ve BDTKB-co-Th' in elektrokromik anahtarlanması……... 89
Şekil 74 OBEBBTK-co-EDOT ve OBEBBTK-co-Py' ün elektrokromik anahtarlanması……... 90
Şekil 75 OBEBDTK-co-EDOT, OBEBDTK-co-Th ve OBEBDTK-co-Py' ün elektrokromik anahtarlanması……... 91
Şekil 76 BDTKT-co-Th, BDTKT-co-Py ve BDTKT-co-EDOT' un elektrokromik anahtarlama ölçümü alınırken elde edilen döngüsel voltamogramları…… 92
Şekil 77 Dört nokta prob tekniğinin şematik gösterimi…….. 93
Şekil 78 (a) BDTKP-co-EDOT ve (b) P(BDTKEE)' ın floresans spektrumları (Slit aralığı: 5 nm)…… 95
Şekil 79 Bazı çıkış bileşiklerine ait TG eğrileri…….. 96
Şekil 80 BDBKB, BDBKT ve BDBKA' in DTG eğrileri…….. 97
Şekil 81 Aromatik halka köprülü monomerlerin TG eğrileri…….. 98
Şekil 82 BDTKDD, BDTKO, BDTKMB ve BDTKB' in DTG eğrileri…… 99
Şekil 83 Alifatik köprülü monomerlerin TG eğrileri…….. 100
Şekil 84 Eter köprülü monomerlerin TG eğrileri…… 101
Şekil 85 Alifatik köprülü EDOT kopolimerlerinin TG eğrileri…….. 102
Şekil 86 Eter köprülü EDOT kopolimerlerinin TG eğrileri…… 103

Şekil 87 BDTKO-co-EDOT, OBEBDTK-co-EDOT ve BDTKMB-co-EDOT' un DTG eğrileri……. 104
Şekil 88 Aromatik köprülü monomerlerin EDOT kopolimerlerinin TG eğrileri……... 105
Şekil 89 Monomerlerin tiyofen (Th) kopolimerlerinin TG eğrileri…… 106
Şekil 90 BDTKO-co-Th ve BDTKB-co-Th' in DTG eğrileri…… 107
Şekil 91 Monomerlerin pirol (Py) kopolimerlerinin TG eğrileri…… 108
Şekil 92 OBEBDTK-co-Py, BDTKP-co-Py, OBEBBTK-co-Py ve BDTKB-co-Py' ün DTG eğrileri……. 109
Şekil 93 BDTKMB-co-EDOT' un (a) 10 µm ve (b) 2 µm' deki, BDTKMB-co-Py' ün (c) 10 µm ve (d) 2 µm' deki ve BDTKMB-co-Th' in (e) 10 µm ve (f) 2 µm' deki SEM görüntüleri…… 113

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Aysel AYDIN KOCAEREN

Doğum Yeri : Bursa

Doğum Tarihi : 13/04/1984

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü / 2002-2006

Yüksek Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı / 2006-2008

Doktora Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı / 2008-2012

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce, İtalyanca

BİLİMSEL FAALİYETLER

a) Yayınlar-SCI-Diğer

1. İ. Kaya and A. Aydın, Synthesis, characterization, thermal stability, conductivity and band gaps of monomer and oligo-4-[(thien-2-ylmethylene) amino] phenol. *e-Polymers*, 2008, 071, 1-14.

2. İ. Kaya and A. Aydın, Synthesis, characterization, thermal stability, conductivity, and band gaps of substitute oligo/polyamines or polyphenol. *Polymers for Advanced Technologies* 2009, 20, 1–11.

3. İ. Kaya and A. Aydın, Synthesis, characterization, thermal degradation and electrical conductivity of oligo-2-[(thien-2-yl-methylene)]aminophenol and oligomer-metal complexes. *Chinese Journal of Polymer Science* 2009, 27(4), 465-477.

4. İ. Kaya, M. Yıldırım, A. Aydın and D. Şenol, Synthesis and characterization of fluorescent graft fluorene-co-polyphenol derivatives: The effect of substituent on solubility, thermal stability, conductivity, optical and electrochemical properties. *Reactive & Functional Polymers* 2010, 70, 815–826.

5. İ. Kaya and A. Aydın, Synthesis and characterization of chelate polymers containing etheric diphenyl ring in the backbone: thermal, optical, electrochemical, and morphological properties. *Polymers for Advanced Technologies* 2011, 22, 951–961.

6. İ. Kaya, M. Yıldırım and A. Aydın, A new approach to the Schiff base-substituted oligophenols: The electrochromic application of 2-[3-thienylmethylene]aminophenol based co-polythiophenes. *Organic Electronics* 2011, 12, 210–218.

7. İ. Kaya and A. Aydın, Synthesis and characterization of the polyaminophenol derivatives containing thiophene in side chain: thermal degradation, electrical conductivity, optical-electrochemical, and fluorescent properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 121, 3028–3040.

8. İ. Kaya and A. Aydın, A new approach for synthesis of electroactive phenol based polymer: 4-(2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrol-1-yl)phenol and its oxidative polymer. *Progress in Organic Coatings* 2012, 73, 239-249.

9. A. Aydın and İ. Kaya, Synthesis and characterization of yellow and green light emitting novel polymers containing carbazole and electroactive moieties. *Electrochimica Acta* 2012, 65, 104-114.

10. İ. Kaya, A. Aydın, M. Yıldırım, Synthesis and spectrophotometric P^H sensing applications of poly-2-[4-(diethylaminophenyl)imino]-5-nitro-phenol and its Schiff base monomer for two different P^H ranges. *Journal of Fluorescence* 2012, 22, 495–504.

11. M. Yıldırım, A. Aydın, İ. Kaya, Syntheses and pH sensing applications of imine-coupled phenol and polyphenol species derived from 2-amino-4-nitrophenol. *Journal of Fluorescence* 2012, 22, 961–970.

12. İ. Kaya, A. Aydın and E. Bora, Synthesis and characterization of pyrrole ring Schiff base derivative and electrochromic applications of its copolymers, *Progress in Organics Coatings*, submitted for publication.

13. A. Aydın and İ. Kaya, Synthesis of novel copolymers containing carbazole and their electrochromic properties, *Journal of Polymer Science Part A*, submitted for publication.

14. İ. Kaya, A. Aydın and M. Yıldırım, The electrochromic applications of various copolymers based on 4,4'-(9*H*-fluorene-9,9-diyl)bis(*N*-(thiophen-2-yl-methylene)aniline), *Solar Energy Materials and Solar Cells*, submitted for publication.

15. İ. Kaya, A. Aydın and K. Temizkan, Synthesis and characterization of a new dyestuff polymer semisoluble in aqua medium, *Progress in Organics Coatings*, submitted for publication.

16. A. Aydın and İ. Kaya, Syntheses, Characterizations and Electrochromic Applications of Novel Polymers Derived from Carbazole Containing Thiophene Rings in Side Chain with Electrochemical and $FeCl_3$ Methods, *Journal of Pyhsical Chemistry,* submitted for publication.

b) Bildiriler-Uluslararası-Ulusal

1. İ. Kaya and A. Aydın, *XX. National Chemistry Congress,* Page FKP-81, Kayseri, Turkey, 04-08 September 2006.

2. İ. Kaya and A. Aydın, *XXII. National Chemistry Congress,* Page FKP97, Gazimagosa KKTC, Turkey, 06-10 October 2008.

3. İ. Kaya and A. Aydın, *XXII. National Chemistry Congress,* Page FKP98, Gazimagosa KKTC, Turkey, 06-10 October 2008.

4. İ. Kaya and A. Aydın, *XXII. National Chemistry Congress,* Page FKP114, Gazimagosa KKTC, Turkey, 06-10 October 2008.

5. İ. Kaya, M. Yıldırım, A. Aydın ve D. Şenol, *XXIII. National Chemistry Congress,* Page FZKP, Sivas, Turkey, 16-20 June 2009.

6. İ. Kaya, A. Aydın and M. Yıldırım, *XXIV. National Chemistry Congress,* Page PP121, Zonguldak, Turkey, 29 June-02 July 2010.

7. İ. Kaya and A. Aydın, *XXV. National Chemistry Congress,* Page FZKP, Erzurum, Turkey, 27 June-02 July 2011.

c) Katıldığı Projeler

1. *Investigation of their some properties and synthesis of new oligophenols with Schiff base substitute including fluorine molecules in the main chain*, TUBITAK, TBAG-107T414 (The Scientific and Technical Research Council of Turkey), 2009.

İLETİŞİM

E-posta Adresi : ayselaydin84@hotmail.com