

**T.C.  
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DİBENZOTİYOFEN-S,S-DİOKSİT TABANLI İLETKEN POLİMERLERİN  
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROKROMİK ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ**

**Tarık DURAK**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**2011**

**T.C.  
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DİBENZOTİYOFEN-S,S-DİOKSİT TABANLI İLETKEN POLİMERLERİN  
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROKROMİK ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ**

**Tarık DURAK**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**Bu tez 2010.02.0121.024 numara ile Akdeniz Üniversitesi Proje Birimi tarafından desteklenmiştir.**

**2011**

**T.C.  
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DİBENZOTİYOFEN-S,S-DİOKSİT TABANLI İLETKEN POLİMERLERİN  
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROKROMİK ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ**

**Tarık DURAK  
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**Bu tez 16 / 02 / 2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından ( ) not takdir edilerek  
Oybirliği / Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.**

**Doç. Dr. Pınar ÇAMURLU (Danışman)**

**Prof. Dr. Erol AYRANCI**

**Yrd. Doç. Dr. Şerafettin YALTKAYA**

## ÖZET

# DİBENZOTİYOFEN-S,S-DİOKSİT TABANLI İLETKEN POLİMERLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROKROMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

**Tarık DURAK**

**Yüksek Lisans, Kimya Bölümü**

**Danışman: Doç. Dr. Pınar ÇAMURLU**

**Şubat 2011, 80 sayfa**

Bu çalışmada donör-akseptör-donör yaklaşımı ile tasarlanmış, literatürde yer almayan, iki farklı monomer sentezlenmiştir. Monomerlerin akseptör grubu (elektron çekici özellikte grup) olarak dibenzotiyofen-S,S-dioksit, donör grubu (elektron verici özellikte grup) olarak ise EDOT ve 3-heksiltiyofen kullanılmıştır. Monomerlerin akseptör grubu dibenzotiyofen'in sülfonlanmasının ardından brominasyonu ile elde edilmiştir. Daha sonra bu gurubun stanillenmiş EDOT ve 3-heksiltiyofen ile Stille Coupling reaksiyonu sonucu sırası ile 3,7-di(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-7-il)dibenzotiyofen-S,S-dioksit (EDOTSO<sub>2</sub>) ve 3,7-bis-(4-heksil-tiyofen-2-il)-dibenzotiyofen-S,S-dioksit (THSO<sub>2</sub>) monomerleri elde edilmiştir. Monomerler ve ara basamak ürünlerinin karakterizasyonları <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, FTIR, UV-Vis, Kütle, Fotoluminesans Spektroskopisi teknikleri kullanılarak yapılmıştır.

Monomerlerin elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri ile incelenmiş ve uygun koşullar altında homopolimerler elde edilmiştir. Daha sonra, EDOTSO<sub>2</sub> ve THSO<sub>2</sub>'nin sırası ile EDOT ve 3-heksiltiyofen varlığında kopolimerleri elektrokimyasal yöntemle sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Ayrıca elde edilen bütün polimerlerin elektrokromik özellikleri, spektroeletrokimya, kinetik ve renk ölçüm çalışmaları ile değerlendirilmiştir. Böylelikle donör grubu değişimi ve kopolimerizasyonun dibenzotiyofen-S,S-dioksit tabanlı iletken polimerlerin özelliklerine yapığı etkiler değerlendirilmiştir. Ayrıca THSO<sub>2</sub>'nin demir (III) klorür varlığında kimyasal yöntem ile

homopolimerizasyonu sonucu, ticari uygulamalar yönelik yüksek çözünürlükte, floresan özellikli bir polimer elde edilmiştir.

Son olarak P(EDOTSO<sub>2</sub>-EDOT), P(THSO<sub>2</sub>-HTh) ve poli(3,4-etilendioksitiyofen) kullanılarak elektrokromik cihazlar kurulmuştur. Bu cihazlarda kopolimerler yükseltgendiğinde, poli(3,4-etilendioksitiyofen) ise indirgendiğinde renklenen katman olarak kullanılmıştır. Cihazlar spektroeletrokimya, kinetik çalışmaları ile değerlendirilmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: 3,7-di(2,3-dihidrotyeno[3,4-b][1,4]dioksin-7-il) dibenzothiophen-S,S-dioxide, 3,7-bis-(4-heksil-tiyofen-2-il)-dibenzotiyofen-S,S-dioksit, Elektrokromik polimerler, İletken polimerler, Elektrokimyasal polimerleştirme, Spektroeletrokimya, Elektrokromik cihazlar

JÜRİ: Doç. Dr. Pınar ÇAMURLU (Danışman)

Prof. Dr. Erol AYRANCI

Yrd. Doç. Dr. Şerafettin YALTKAYA

## ABSTRACT

### SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF ELECTROCHROMIC PROPERTIES OF DIBENZOTHIYOFEN-S, S-DIOXIDE- BASED CONDUCTING POLYMERS

**Tarık DURAK**

**M. Sc. Thesis in Chemistry**

**Advisor: Assoc. Prof. Dr. Pınar ÇAMURLU**

**February 2011, 80 Pages**

In this study, two novel monomers designed through donor-acceptor-donor approach have been synthesized. Dibenzothiophene-S,S-dioxide and EDOT, 3-hexylthiophene were utilized as acceptor and donor groups, respectively. Acceptor group of the monomers was achieved via consecutive sulfonation and bromination steps. The monomers, 3,7-di(2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-7-yl) dibenzothiophen-S,S-dioxide (EDOTSO<sub>2</sub>) and 3,7-bis-(4-hexyl-thiophen-2-yl)-dibenzothiophene-S,S-dioxide (THSO<sub>2</sub>) were synthesized through Stille coupling reaction of stannylated EDOT and 3-hexylthiophene with the acceptor group, respectively. Characterization of the monomers and products of the intermediate steps were performed via <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, FTIR, UV-Vis, Mass, Photoluminescence spectroscopy techniques.

Electrochemical behaviors of monomers were investigated by cyclic voltammetry and under proper conditions the homopolymers were also synthesized. Furthermore, EDOTSO<sub>2</sub>, THSO<sub>2</sub> were subjected to electrochemical copolymerization in the presence of EDOT, 3-hexylthiophene and the resultant copolymers were characterized. Moreover, electrochromic properties of all of the synthesized conducting polymers were investigated through spectroelectrochemistry, kinetic and colorimetry studies. Hereby, effect of donor groups and copolymerization on the properties of the dibenzothiophen-S,S-dioxide-based conducting polymer were investigated. In addition, chemical

polymerization of THSO<sub>2</sub> in the presence of iron (III) chloride was performed and a homopolymer revealing high solubility and florescence was achieved.

Finally, dual type electrochromic devices were constructed with P(EDOTSO<sub>2</sub>-EDOT), P(THSO<sub>2</sub>-HTh) and poly(3,4-ethylenedioxythiophene). In these devices, copolymers were utilized as anodically and poly (3,4-ethylenedioxythiophene) cathodically coloring layers. These devices were investigated through spectroelectrochemistry, switching and stability studies.

**KEYWORDS:** 3,7-di(2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-7-yl) dibenzothiophen-S,S-dioxide, 3,7-bis-(4-hexyl-thiophen-2-yl)-dibenzothiophene-S,S-dioxide, Electrochromic polymers, Conducting polymers, Electropolymerization, Spectroelectrochemistry, Electrochromic Devices.

**COMMITTEE:** Assoc. Prof. Dr. Pınar ÇAMURLU (Advisor)

Prof. Dr. Erol AYRANCI

Assist. Prof. Dr. Şerafettin YALTKAYA

## ÖNSÖZ

Elektrokromik cihazların gelecekte birçok alanda kullanılacağı düşünülmektedir. Son 20 yılda bu konuda oldukça fazla sayıda araştırma yapılmaktadır. Ticari olarak uygulanabilmesi için bu uygulamaların büyük alanlarda da kullanılabilmesi gerekmektedir. Elde edilen polimerin çözünür olması bu polimerlerin kolay uygulanabilmesini, floresans ışık saçması ise OLED ve güneş pilleri gibi alanlarda kullanılabilme özelliğini sağlamıştır. Bu durum, sentezlenen polimerlerle, ileride farklı alanlarda çalışma yapılabileceği anlamını katmaktadır.

Bu çalışmalara L'Oreal Türkiye "Genç Bilim Kadınlarına Destek" Bursu ve 2010.02.0121.024 no'lu tez projesi ile destek veren L'Oreal Türkiye ve Akdeniz Üniversitesi'ne teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamın planlanması, araştırılması, yürütülmesi ve oluşumunda desteğini esirgemeyen, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren danışmanım Doç.Dr. Pınar ÇAMURLU'ya, deneysel çalışmalarım sırasında laboratuvar imkanlarında faydalanmamı sağlayan ODTÜ öğretim üyelerinde sayın Prof. Dr. Levent TOPPARE'ye, ODTÜ bünyesinde yaptığım deneylerde benden yardımını esirgemeyen Abidin BALAN'a ve laboratuvar çalışanlarına, kütle spektroskopisi analizleri için Ar. Gör. Yusuf NUR'a, yüksek lisans çalışmalarım boyunca maddi manevi imkanlarıyla yanımda olmakla kalmayıp çalışmalarım da bana destek olan sevgili arkadaşım Cemil GÜLTEKİN'e, Akdeniz Üniversitesi bünyesinde yaptığım çalışmalarda bana yardımcı olan başta laboratuvar çalışma arkadaşlarım ve hocalarım olmak üzere tüm çalışanlarına, benden maddi desteğini esirgemeyen babam Yusuf DURAK'a, benim her türlü sıkıntıda yanımda olan, bana ellerinden geldiğince yardımcı olmaya çalışan sevgili annem Özgül DURAK ile sevgili kardeşlerim Ceylan GÜMÜŞTEKİN, Neslihan ve Büşra DURAK'a ve son olarak gece gündüz demeden tüm çalışmalarım da yanımda olduğunu hissettiren, motivasyonumu yüksek tutmak için gayret sarfeden, yoğun çalışmalarım da dahi anlayışını benden hiç esirgemeyen sevgili sözlüm Sevda ERİKLİ'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.



## İÇİNDEKİLER

|   |       |
|---|-------|
| ÖZET.....   | i     |
| ABSTRACT.....   | iii   |
| ÖNSÖZ.....  | v     |
| İÇİNDEKİLER.....  | vi    |
| SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....   | x     |
| ŞEKİLLER DİZİNİ.....  | xiii  |
| ÇİZELGELER DİZİNİ.....  | xviii |
| 1. GİRİŞ.....   | 1     |
| 1.1. İletken Polimerler .....   | 1     |
| 1.2. Bant Teorisi .....   | 2     |
| 1.3. İletken Polimerlerin İletkenliği.....                                  | 4     |
| 1.4. Politiyofen.....   | 7     |
| 1.4.1. Kimyasal polimerizasyon.....   | 7     |
| 1.4.2. Elektrokimyasal polimerizasyon .....                                 | 8     |
| 1.4.2.1. Elektropolimerizasyonun mekanizması.....                           | 9     |
| 1.4.2.2. Politiyofen paradoksu.....   | 11    |
| 1.5. Kromizm.....   | 13    |
| 1.5.1. Elektrokromizm.....  | 13    |
| 1.6. İletken Polimerlerde Elektrokromizm.....                               | 13    |
| 1.6.1. İletken polimerlerde renk ve bant aralığını etkileyen faktörler..... | 14    |
| 1.6.2. Donör-akseptör-donör teoremi ve düşük bant aralıklı sistemler.....   | 17    |
| 1.7. Elektrokromik Cihazlar.....  | 21    |
| 1.7.1. Dual tip elektrokromik cihazlar.....                                 | 23    |
| 1.8. Çalışmanın Amacı.....  | 24    |
| 2. MATERYAL ve METOT.....   | 26    |
| 2.1. Materyal.....  | 26    |

|   |    |
|---|----|
| 2.1.1. Kimyasallar.....   | 26 |
| 2.1.2. Kullanılan cihazlar.....   | 26 |
| 2.2. Metot.....   | 27 |
| 2.2.1. Monomerlerin sentezi.....  | 27 |
| 2.2.1.1. Dibenzotiyofen-S,S-dioksit sentezi.....  | 27 |
| 2.2.1.2. 3,7-dibromodibenzotiyofen-S,S-dioksit sentezi.....   | 27 |
| 2.2.1.3. Tribütil(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-7-il)kalay sentezi.....  | 28 |
| 2.2.1.4. 3,7-di(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-7-il) dibenzotiyofen-S,S-<br>dioksit (EDOTSO <sub>2</sub> ) sentezi..... | 28 |
| 2.2.1.5. Tribütil(4-heksiltiyofen-2-il)kalay sentezi.....   | 29 |
| 2.2.1.6. 3,7-bis-(4-heksil-tiyofen-2-il)-dibenzotiyofen-S,S-dioksit (THSO <sub>2</sub> )<br>sentezi.....                      | 29 |
| 2.3 İletken Polimerlerin Sentezi.....   | 30 |
| 2.3.1. Elektrokimyasal yöntemle polimerlerin sentezi.....   | 30 |
| 2.3.1.1. P(EDOTSO <sub>2</sub> ) homopolimerinin sentezi.....   | 30 |
| 2.3.1.2. THSO <sub>2</sub> homopolimerinin sentezi.....   | 30 |
| 2.3.1.3. P(EDOTSO <sub>2</sub> –EDOT) kopolimerlerinin sentezi.....   | 31 |
| 2.3.1.4. P(THSO <sub>2</sub> -HTh) kopolimerlerinin sentezi.....  | 31 |
| 2.3.2. THSO <sub>2</sub> 'nin kimyasal polimerizasyonu .....  | 31 |
| 2.4. Elektrokromik Karakterizasyon.....   | 32 |
| 2.4.1. Dönüşümlü voltametri (CV).....   | 32 |
| 2.4.2. Spektroelektrokimya.....   | 34 |
| 2.4.3. Kinetik deneyi.....  | 34 |
| 2.4.4. Renk analizi.....  | 34 |
| 2.4.5. Elektrokromik cihaz kurulumu.....  | 35 |
| 3. BULGULAR ve TARTIŞMA.....  | 36 |

|   |    |
|---|----|
| 3.1. EDOTSO <sub>2</sub> Tabanlı İletken Polimerlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokromik Özellikleri.....                       | 36 |
| 3.1.1. EDOTSO <sub>2</sub> sentezi ve karakterizasyonu.....   | 37 |
| 3.1.1.1. Dibenzotiyofen-S,S-dioksit (1) sentezi için bulgular.....  | 37 |
| 3.1.1.2. 3,7-dibromodibenzotiyofen-S,S-dioksit (2) sentezi için bulgular.....   | 38 |
| 3.1.1.3. 3,7-di(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-7-il) dibenzotiyofen-S,S-dioksit (EDOTSO <sub>2</sub> ) sentezi için bulgular..... | 40 |
| 3.1.2. P(EDOTSO <sub>2</sub> )'nin elektrokimyasal yöntemle sentezi ve karakterizasyonu...  | 43 |
| 3.1.3. P(EDOTSO <sub>2</sub> -EDOT) kopolimerinin elektrokimyasal yöntemle sentezi ....   | 44 |
| 3.1.4. P(EDOTSO <sub>2</sub> )'nin elektrokimyasal ve elektrokromik özellikleri.....  | 47 |
| 3.1.5. P(EDOTSO <sub>2</sub> -EDOT) elektrokimyasal ve elektrokromik özellikleri .....  | 48 |
| 3.2. THSO <sub>2</sub> Tabanlı İletken Polimerlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokromik Özellikleri .....                        | 52 |
| 3.2.1. 3,7-bis-(4-heksil-tiyofen-2-il)-dibenzotiyofen-S,S-dioksit (THSO <sub>2</sub> ) sentezi ve karakterizasyonu.....                 | 52 |
| 3.2.2. P(THSO <sub>2</sub> )'nin elektrokimyasal yöntemle sentezi ve karakterizasyonu.....  | 56 |
| 3.2.3. P(THSO <sub>2</sub> -HTH) kopolimerinin elektrokimyasal yöntemle sentezi .....   | 57 |
| 3.2.4. P(THSO <sub>2</sub> )'nin elektrokimyasal ve elektrokromik özellikleri.....  | 59 |
| 3.2.5. P(THSO <sub>2</sub> -HTH) kopolimerinin elektrokimyasal ve elektrokromik özellikleri.....  | 60 |
| 3.3. P(THSO <sub>2</sub> )'nin Kimyasal Yöntemle Sentezi ve Karakterizasyonu.....   | 63 |
| 3.3.1. Kimyasal yöntemle sentezlenen P(THSO <sub>2</sub> ) için bulgular.....   | 64 |
| 3.3.2. Kimyasal yöntemle sentezlenen P(THSO <sub>2</sub> ) 'nin elektrokimyasal ve elektrokromik özellikleri.....                       | 67 |
| 3.4. Elektrokromik Cihazlar.....  | 68 |
| 3.4.1. P(EDOTSO <sub>2</sub> -EDOT)/PEDOT Cihazının Elektrokimyasal ve Elektrokromik Özellikleri.....                                   | 68 |

|   |    |
|---|----|
| 3.4.2. P(THSO <sub>2</sub> -HTh) /PEDOT Cihazının Elektrokimyasal ve Elektrokromik Özellikleri..... | 71 |
| 4. SONUÇ.....   | 73 |
| 5. KAYNAKLAR.....   | 75 |
| ÖZGEÇMİŞ  |    |

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler

|                        |   |
|------------------------|---|
| $E^{\Delta r}$         | Alternasyon değişimi  |
| $E^{\text{Res}}$       | Aromatik rezonans enerjisi                                      |
| $E_g$                  | Bant bořluęu  |
| $E^{\theta}$           | Düzlemsellikten sapma   |
| $\lambda_{\text{max}}$ | Maksimum dalga boyu   |
| $M_o$                  | Monomerin moleköl ağırlığı                                      |
| $M_w$                  | Polimerin ortalama moleköler kütlesi                            |
| $M_n$                  | Polimerin ortalama moleköler sayısı                             |
| $E^{\text{Sub}}$       | Sübstitientlerin indüktif ve mezomerik elektronik enerji etkisi |
| $E^{\text{Int}}$       | Zincirler arası etkileşimdir                                    |
| % T                    | Yüzde transmitans   |

### Kısaltmalar

|                     |  |
|---------------------|--|
| ACN                 | Asetonitril  |
| CV                  | Dönüşümlü voltametri   |
| DMF                 | Dimetil formamid   |
| DB                  | Değerlik bandı   |
| DCM                 | Diklorometan   |
| EDOT                | 3,4-etilendioksitiyofen  |
| EDOTSO <sub>2</sub> | 3,7-di(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-7<br>il)dibenzotiyofen-S,S-dioksit |
| EDOP                | 3,4-etilendioksipiröl  |
| ECD                 | Elektrokromik cihaz  |

|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| <b>FBC</b>                        | Fesser-Bishop-Campbell  |
| <b>FTIR</b>                       | Frouier transform infrared  |
| <b>GPC</b>                        | Jel geçirgenlik kromatografisi  |
| <b>HI</b>                         | Heterojenite indeksi  |
| <b>HOMO</b>                       | En yksek dolu molekler orbital  |
| <b>HTh</b>                        | 3-hekziltiyofen   |
| <b>IB</b>                         | İletkenlik bandı  |
| <b>İTO</b>                        | İndiyum kalay oksit   |
| <b>LUMO</b>                       | En dşk boş molekler orbital  |
| <b>MCPBA</b>                      | Metakloroperbenzoikasit   |
| <b>MHz</b>                        | Megahertz   |
| <b>NBS</b>                        | N-bromsksinimid  |
| <b>nm</b>                         | Nanometre   |
| <b>NMR</b>                        | Nkleer magnetik rezonans   |
| <b>OLED</b>                       | Organik esaslı ışık saan diyot   |
| <b>PC</b>                         | Propilen karbonat   |
| <b>PEDOT</b>                      | Poli (3,4-etilendioksitiyofen)  |
| <b>PEDOTSO<sub>2</sub></b>        | Poli (3,7-di(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin- 7-il) dibenzotiyofen-S,S-dioksit)                      |
| <b>P(EDOTSO<sub>2</sub>-EDOT)</b> | Poli(3,7-di(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-7-il)dibenzotiyofen-S,S-dioksit -ko- etilendioksitiyofen |
| <b>PTh</b>                        | Politiyofen   |
| <b>P(THSO<sub>2</sub>-HTh)</b>    | Poli(3,7-bis-(4-heksil-tiyofen-2-il)-dibenzotiyofen-S,S-dioksit -ko- heksiltiyofen)                       |
| <b>PMMA</b>                       | Poli(metilmetakrilat)   |
| <b>PPV</b>                        | Poliparavinilen   |
| <b>PPy</b>                        | Polipirol   |
| <b>SCE</b>                        | Standart kalomel elektrot   |
| <b>TBAHFP</b>                     | Tetrabütilamonyum hekzaflorofosfat  |
| <b>THF</b>                        | Tetrahidrofuran   |
| <b>PTHSO<sub>2</sub></b>          | Poli(3,7-bis-(4-heksil-tiyofen-2-il)-dibenzotiyofen-S,S-dioksit)  |

**THSO<sub>2</sub>**

3,7-bis-(4-heksil-tiyofen-2-il)-dibenzotiyofen-S,S-dioksit

**UV-Vis**

Ultraviyole - görünür bölge

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|            |   |    |
|------------|---|----|
| Şekil 1.1  | Katkılanmamış poliasetilen zincir yapısının gösterimi.....  | 1  |
| Şekil 1.2  | Yalıtkanlar, yarı iletkenler ve metaller arasındaki iletkenlik farkını açıklayan bant teorisinin basit bir gösterimi .....                    | 3  |
| Şekil 1.3  | Molekül büyüklüğü ve bant yapısı arasındaki ilişki.....   | 4  |
| Şekil 1.4  | p-tipi ve n-tipi katkılama sergileyen bir iletken polimer için tipik döngüsel voltamogram.....  | 5  |
| Şekil 1.5  | Poliasetilende katkılama sonucu oluşan yük taşıyıcıları .....   | 6  |
| Şekil 1.6  | Katkılama ile PPy'nin bant yapısındaki gerçekleşen değişimler.....  | 7  |
| Şekil 1.7  | Yamamoto ve Lin ve Dudek Yöntemleriyle kimyasal polimerizasyon işlemi.....  | 8  |
| Şekil 1.8  | FeCl <sub>3</sub> kullanarak gerçekleştirilen kimyasal polimerizasyon işlemi .....  | 8  |
| Şekil 1.9  | a) Radikal katyonun rezonans yapıları b) Elektropolimerizasyon sırasında gerçekleşen ECE mekanizması (X = S, O, NH) c) α,β tipi bağlanma..... | 10 |
| Şekil 1.10 | 2,2'-bitiyofen ve 2,2'-5,2''-tertiyofen in kimyasal yapısı.....   | 12 |
| Şekil 1.11 | Katkılama işleminin bant geçişlerine ve renk oluşumuna etkisi.....  | 14 |
| Şekil 1.12 | Bant aralığını etkileyen faktörler.....   | 15 |
| Şekil 1.13 | Düzlemselliğin bant aralığına etkisi.....   | 16 |
| Şekil 1.14 | Bant yapısı ve katkılama türü ilişkisi.....   | 18 |
| Şekil 1.15 | Bant aralığını etkileyen faktörler.....   | 19 |
| Şekil 1.16 | Donör grubu değişimi ile bant aralığı değişimi.....   | 20 |
| Şekil 1.17 | Akseptör grubu değişimi ile bant aralığı değişimi.....  | 21 |
| Şekil 1.18 | Elektrokromik cihazların akıllı cam uygulaması .....  | 22 |
| Şekil 1.19 | Elektrokromik cihazların dört farklı uygulama biçimi.....   | 22 |
| Şekil 1.20 | Dual tip elektrokromik cihaz uygulamasının şematik gösterimi.....   | 24 |
| Şekil 1.21 | Dual tip elektrokromik cihazın çalışma prensibi.....  | 24 |
| Şekil 2.1  | Dibenzotiyofen-S,S-dioksit (1) sentezi.....   | 27 |



|            |  |    |
|------------|--|----|
| Şekil 2.2  | 3,7-dibromodibenzotiyofen-S,S-dioksit (2) sentezi.....   | 28 |
| Şekil 2.3  | Tribütil(2,3-dihidrotyeno[3,4-b][1,4]dioksin-7-il)kalay' in sentezi.....   | 28 |
| Şekil 2.4  | 3,7-di(2,3-dihidrotyeno[3,4-b][1,4]dioksin-7-il) dibenzotiyofen-S,S-dioksit<br>(EDOTSO <sub>2</sub> ) sentezi.....                   | 29 |
| Şekil 2.5  | Tribütil(4-heksiltiyofen-2-il)kalay' in sentezi.....   | 29 |
| Şekil 2.6  | 3,7-bis-(4-heksil-tiyofen-2-il)-dibenzotiyofen-S,S-dioksit (THSO <sub>2</sub> )'nin<br>sentezi .....                                 | 30 |
| Şekil 2.7  | EDOTSO <sub>2</sub> 'nin polimerizasyonunun şematik gösterimi.....   | 30 |
| Şekil 2.8  | THSO <sub>2</sub> 'nin polimerizasyonunun şematik gösterimi.....   | 31 |
| Şekil 2.9  | Dönüşümlü voltametri tekniğinde potansiyelin zamanla değişimi.....   | 33 |
| Şekil 2.10 | Tersinir bir elektrot tepkimesi için tipik voltamogram.....  | 33 |
| Şekil 3.1  | 3,7-di(2,3-dihidrotyeno[3,4-b][1,4]dioksin-7-il) dibenzotiyofen-S,S-dioksit<br>(EDOTSO <sub>2</sub> ) monomerinin sentez şeması..... | 36 |
| Şekil 3.2  | Dibenzotiyofen-S,S-dioksit' nin <sup>1</sup> H NMR spektrumu ( 400 MHz, CDCl <sub>3</sub> )...                                       | 37 |
| Şekil 3.3  | Dibenzotiyofen-S,S-dioksit'in FTIR spektrumu.....  | 38 |
| Şekil 3.4  | 3,7-dibromodibenzotiyofen-S,S-dioksit'nin <sup>1</sup> H NMR spektrumu<br>(400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ).....                         | 39 |
| Şekil 3.5  | 3,7-dibromodibenzotiyofen-S,S-dioksit'in FTIR spektrumu.....   | 39 |
| Şekil 3.6  | EDOTSO <sub>2</sub> 'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ).....   | 41 |
| Şekil 3.7  | EDOTSO <sub>2</sub> 'nin FTIR spektrumu.....   | 41 |
| Şekil 3.8  | EDOTSO <sub>2</sub> 'nin kütle spektrumu.....  | 42 |
| Şekil 3.9  | EDOTSO <sub>2</sub> 'nin normalize edilmiş UV-Vis (asetonitrilde) ve fotoluminesans<br>(kloroformda) spektrumları.....               | 42 |
| Şekil 3.10 | EDOTSO <sub>2</sub> 'nin DCM/TBAHFP ortamında 100 mV/s tarama hızındaki<br>dönüşümlü voltametri çalışması.....                       | 43 |
| Şekil 3.11 | P(EDOTSO <sub>2</sub> )'nin FTIR spektrumu.....  | 44 |
| Şekil 3.12 | P(EDOTSO <sub>2</sub> -EDOT)'nin DCM/TBAHFP ortamında 100 mV/s tarama<br>hızındaki dönüşümlü voltametri çalışması.....               | 46 |

|   |    |
|---|----|
| Şekil 3.13 PEDOT'un DCM/TBAHFP ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltametri çalışması.....  | 46 |
| Şekil 3.14 P(EDOTSO <sub>2</sub> –EDOT)'nin DCM/TBAHFP ortamdaki tarama hızı çalışması (a: 50 mV/s, b: 100 mV/s, c: 150 mV/s, d: 200 mV/s, e: 300 mV/s).....  | 47 |
| Şekil 3.15 P(EDOTSO <sub>2</sub> ) homopolimerinin ACN/TBAHFP ortamında -1,5 V ve 2,0 V arasında incelenen spektroeletrokimya çalışması ( a: -1,5 V, b: -1,2 V, c: -1,0 V, d: -0,8 V, e: -0,6 V, f: -0,4 V, g: -0,2 V, h: 0 V, ı: 0,1 V, i: 0,2 V, j: 0,3 V, k: 0,5 V, l: 0,7 V, m: 0,9 V, n: 1,2 V, o: 1,4 V, ö: 1,6 V, p: 2,0 V ).....                        | 48 |
| Şekil 3.16 Dönüşümlü voltametri tekniği ile sentezlenen P(EDOTSO <sub>2</sub> –EDOT) kopolimerinin DCM/TBAHFP ortamında -1,3 V ve 1,3 V arasında incelenen spektroeletrokimya çalışması ( a: -1,3 V, b: -1,2 V, c: -1,1 V, d: -1,0 V, e: -0,9 V, f: -0,8 V, g: -0,7 V, h: -0,6 V, ı: -0,5 V, i: -0,3 V, j: -0,2 V, k: 0,2 V, l: 0,7 V, m: 1,0 V, n: 1,3 V)..... | 49 |
| Şekil 3.17 1,2 V sabit elektroliz potansiyeli ile sentezlenen P(EDOTSO <sub>2</sub> )–EDOT kopolimerinin ACN/TBAHFP ortamındaki -1,0 V ve 1,0 V arasındaki a) çoklu döngü, b) tek döngü kinetik çalışması.....  | 50 |
| Şekil 3.18 Sabit potansiyel elektrolizi ile sentezlenen P(EDOTSO <sub>2</sub> –EDOT) kopolimerlerinin DCM/TBAHFP ortamında nötral haldeki spektrumları ve nötral haldeki fotoğrafları.....  | 51 |
| Şekil 3.19 3,7-bis-(4-heksil-tiyofen-2-il)-dibenzotiyofen-S,S-dioksit (THSO <sub>2</sub> ) monomerinin sentez şeması.....   | 52 |
| Şekil 3.20 THSO <sub>2</sub> 'nin <sup>1</sup> H NMR spektrumu(400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ).....  | 53 |
| Şekil 3.21 THSO <sub>2</sub> 'nin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu(100 MHz, CDCl <sub>3</sub> ).....   | 54 |
| Şekil 3.22 THSO <sub>2</sub> 'nin FTIR spektrumu.....   | 54 |
| Şekil 3.23 THSO <sub>2</sub> 'nin kütle spektrumu.....  | 55 |
| Şekil 3.24 THSO <sub>2</sub> 'nin UV-VIS (asetonitril ortamında) ve fotoluminesans (kloroform ortamında) gösterimi.....   | 55 |
| Şekil 3.25 THSO <sub>2</sub> 'nin DCM/TBAHFP ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltametri çalışması .....   | 56 |

|  |    |
|--|----|
| Şekil 3.26 PTHSO <sub>2</sub> 'nin FTIR spektrumu.....   | 57 |
| Şekil 3.27 THSO <sub>2</sub> ve HTh monomerlerinin DCM/TBAHFP ortamında 100 mV/s ile N <sub>2</sub> atmosferindeki dönüşümlü voltamogramı.....   | 58 |
| Şekil 3.28 HTh'nin DCM/TBAHFP ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltametri çalışması.....  | 58 |
| Şekil 3.29 P(THSO <sub>2</sub> -HTh) kopolimerinin'nin DCM/TBAHFP ortamındaki tarama hızı çalışması ( a: 50 mV/s, b: 100 mV/s, c: 150 mV/s, d: 200 mV/s, e: 300 mV/s).....   | 59 |
| Şekil 3.30 PTHSO <sub>2</sub> 'nin DCM/TBAHFP ortamında 0,2 V ve 1,5 V arasında incelenen spektroeletrokimya çalışması ( a: 0,2 V, b: 0,3 V, c: 0,4 V, d: 0,5 V, e: 0,6 V, f: 0,7 V, g: 0,9 V, h: 1,1 V, ı: 1,3 V, i: 1,5 V).....                    | 60 |
| Şekil 3.31 P(THSO <sub>2</sub> -HTh)'nin DCM/TBAHFP ortamında 0,3 V ve 1,8 V arasındaki spektroeletrokimya çalışması ( a: 0,2 V, b: 0,3 V, c: 0,4 V, d: 0,5 V, e: 0,7 V, f: 0,9 V, g: 1,1 V, h: 1,3 V, ı: 1,5 V, i: 1,6 V, j: 1,7 V, k: 1,8 V )..... | 61 |
| Şekil 3.32 ACN/TBAHFP ortamında sabit potansiyel elektroliziyle farklı potansiyelerde sentezlenen P(THSO <sub>2</sub> -HTh) polimerlerinin nötral haldeki spektrumları.....  | 62 |
| Şekil 3.33 1,4 V sabit elektroliz potansiyelinde sentezlenen P(THSO <sub>2</sub> -HTh) polimerinin DCM/TBAHFP ortamında, 0,5 V ve 1,4 V arasındaki a) çoklu döngü, b) tek döngü kinetik çalışması.....   | 64 |
| Şekil 3.34 Kimyasal yöntemle sentezlenen PTHSO <sub>2</sub> 'nin FTIR spektrumu .....  | 65 |
| Şekil 3.35 Kimyasal yöntemle sentezlenen PTHSO <sub>2</sub> 'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ).....   | 65 |
| Şekil 3.36 THSO <sub>2</sub> ve PTHSO <sub>2</sub> 'nin CHCl <sub>3</sub> 'deki normalize edilmiş Fotoluminesans spektrumları(λ <sub>uyarımla</sub> : 360nm).....  | 66 |
| Şekil 3.37 Kimyasal olarak sentezlenen PTHSO <sub>2</sub> için DCM/PF <sub>6</sub> ortamında 0,5 V ve 1,4 V'daki absorpsiyon spektrumu.....  | 68 |
| Şekil 3.38 P(EDOTSO <sub>2</sub> -EDOT)/PEDOT cihazının -1,0 V ve 1,3 V aralığındaki spektroeletrokimya deneyi ve -1,0 V ve 1,3 V deki fotoğrafları a) ( a: 0,5  |    |

|  |    |
|--|----|
| V, b: -0,5 V, c: -0,7 V, d: -1,0 V ), b) ( a: 0,7 V, b: 0,9 V, c: 1,0 V, d: 1,1 V, e: 1,3 V ).....   | 69 |
| Şekil 3.39 Elektrokromik cihazın a) -1,0 V ve b) 1,3 V deki elektrokromik katmanlarının renklerine göre şematik gösterimi.....   | 70 |
| Şekil 3.40 P(EDOTSO <sub>2</sub> -EDOT)/PEDOT cihazının -1,0 V ve 1,3 V arasındaki kinetik çalışması.....  | 71 |
| Şekil 3.41 P(THSO <sub>2</sub> -HTh) /PEDOT cihazının -1,0 V ve 1,5 V arasındaki a) spektroelektrokimya ( a: -1,0 V, b: -0,7 V, c: -0,4 V, d: -0,1 V, e: 0,1 V, f: 0,4 V, g: 0,7 V, h: 1,0 V, ı: 1,2 V, i: 1,4 V, j: 1,5 V, b) – 1,0 V ve 1,5 V arasında yapılan kinetik çalışması ve fotoğrafları ..... | 72 |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

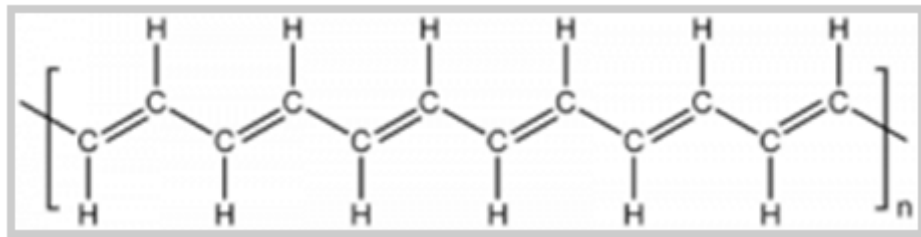
|  |    |
|--|----|
| Çizelge 1.1 Soliton, polaron ve bipolaronların yük ve spin özellikleri.....                                  | 5  |
| Çizelge 3.1 Kimyasal yöntemle sentezlenen PTHSO <sub>2</sub> 'nin GPC analiz sonuçları (Mobil faz: THF)..... | 67 |

# 1. GİRİŞ

## 1.1. İletken Polimerler

Yaklaşık 30 yıl öncesine kadar bütün karbon tabanlı polimerler sadece yalıtkan özellikleriyle bilinirler ve bu sebeple iletken maddelerin üzerine koruyucu olarak kaplanırlardı. Bu durum, polimerler için yeni bir sınıf olan “iletken polimerler”in keşfiyle hızlıca değişime uğramıştır. Bu keşfin çıkış noktası, 1977 yılında Lewis asidi veya bazıyla, katkılanmış poliasetilenin, iletkenliğinin 38 S/cm’ye çıktığının belirlenmesidir (Heeger 2001). Bu gelişme, bilimde iletken polimerlerin araştırmalarının yapılmasını ve önemli uygulamalarının hayata geçmesini sağlamıştır. Öyle ki 2000 yılı Kimya Nobel Ödülü “İletken Polimerlerin Keşfi ve Gelişimi” üzerine yaptıkları çalışmalardan dolayı, Alan J.Heeger, Alan G. Mac Diarmid ve Hideki Shrikawa’ya verilmiştir (Doblhofer vd 1998).

Poliasetilen, konjuge  $\pi$  sistemli birimlerin tekrarı ile oluşturulmuş olup bu hali ile konjuge polimerlerin özelliğini gösteren en basit yapıdır (Şekil 1.1). Temel olarak, zincir gövdesi doymamış konjuge bağı içerir ve yarı iletken haldedirler. Konjuge polimerler katkılandıklarında ise yüksek elektriksel iletimli iletken polimerler elde edilir.



Şekil 1.1 Katkılanmamış poliasetilen zincir yapısının gösterimi

İletken polimerlerin ana yapılarını oluşturan diğer yapılar; anilin, pirol, tiyofen gibi çok yönlü kullanım imkanlarına sahip heteroaromatik bileşiklerdir (Doblhofer vd 1998). Tiyofen ve türevleri kararlı, elektronca zengin olmaları nedeniyle kimyasal ya da elektrokimyasal olarak kolayca polimerleştirilebilirler. Bu nedenle politiyofen türevleri,

konjuge polimerlerin önemli örneklerinden olmuş ve sahada yapılan çalışmalarda sıklıkla kullanılmışlardır.

İletken polimerler ile ilgili çalışmalar, bu malzemelerin organik transistörler (Horowitz 1998), biosensörler (Vidal, Ruiz vd 2003), ışık saçan diyotlar (Burroughes vd 1990), güneş pilleri (Cravino, Sariciftci 2002) ve elektrokromik cihazlar (Sommani vd 2002) gibi çok geniş uygulama alanlarına sahip olmaları nedeni ile özellikle son yirmi yılda hız kazanmıştır.

## **1.2. Bant Teorisi**

Bir malzemenin elektriksel özellikleri onun elektronik yapısıyla yakından ilişkilidir. Bant teorisi, yalıtkanların, yarı iletkenlerin ve iletkenlerin özelliklerini tanımlamak için kullanılır. Bu teoride bir materyalin iletkenliği, değerlik bandı (DB) ile iletkenlik bandı (İB) arasındaki elektronların serbest geçişi ile tanımlanır (Bredas vd 1985). Değerlik ve iletkenlik bantları arasındaki boşluğa bant aralığı (band gap,  $E_g$ ) denir ve büyüklüğü eV ile ifade edilir.

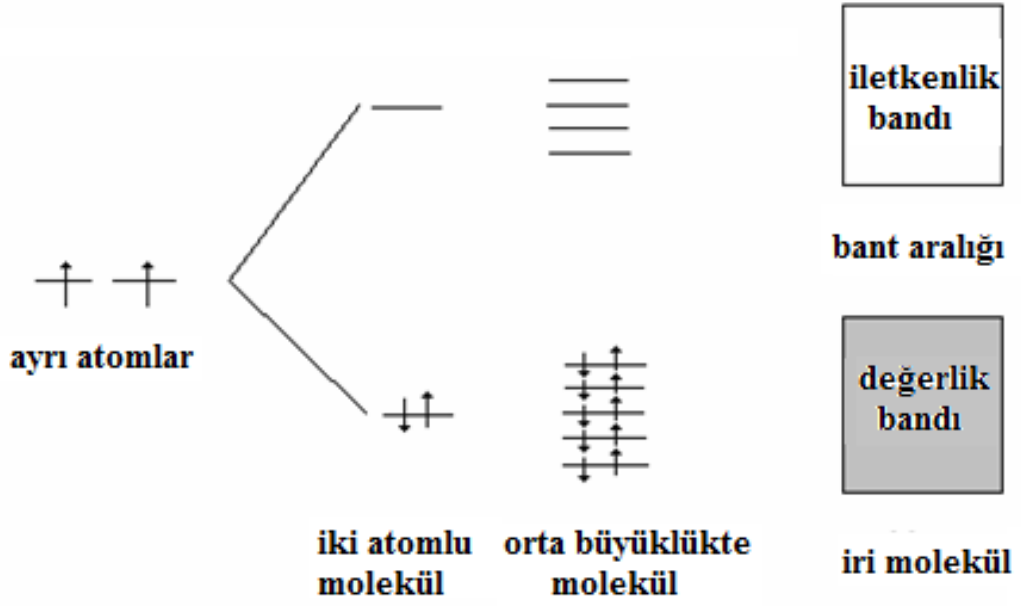
Şekil 1.2'de görülebileceği gibi yalıtkanlarda bant aralığının yüksek olması, elektron geçişinin çok fazla enerjiye ihtiyaç duymasına, dolayısı ile daha az elektron geçişi ve çok düşük iletkenlik değerine neden olur. Yarı iletkenlerde ise bant aralığı yalıtkanlara göre oldukça düşüktür. Bu durum yapıda elektron iletiminin sisteme verilecek uygun bir enerji ile gerçekleşebileceğini ve sistemin iletken özellik kazanabileceğini gösterir. Metalleri incelediğimizde ise bant aralığının yok denecek kadar azdır. Değerlik bandından iletkenlik bandına elektron geçişi metallerde kolayca sağlanabilir ve maddenin iletkenliği fazla olur.



Şekil 1.2 Yalıtkanlar, yarı iletkenler ve metaller arasındaki iletkenlik farkını açıklayan bant teorisinin basit bir gösterimi

Konjuge yapılarda tekrar eden birim sayısının artması, yapıdaki  $\pi$  konjugasyonunun artmasına neden olur. Bu durum bant aralığını azaltır. Şekil 1.3'de molekül büyüklüğünün artmasının bir bant yapısını nasıl değiştirdiği gösterilmiştir. Değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki fark, iletken polimerlerde konjugasyon uzunluğunun artması sonucu azalma gösterir. Konjuge polimerler tamamen dolu değerlik bandı ve tamamen boş iletkenlik bandına sahip olduklarından, nötral halde yarı iletkenlerdir. Ancak yine de iletken polimerlerin iletkenliğini açıklamak için basit bant teorisi tek başına yeterli olmaz. Örneğin basit bant teorisi, poliasetilen ve polipiroldeki yük taşıyıcıların (elektron veya boşlukların) neden spinsiz olduğunu açıklayamamaktadır.





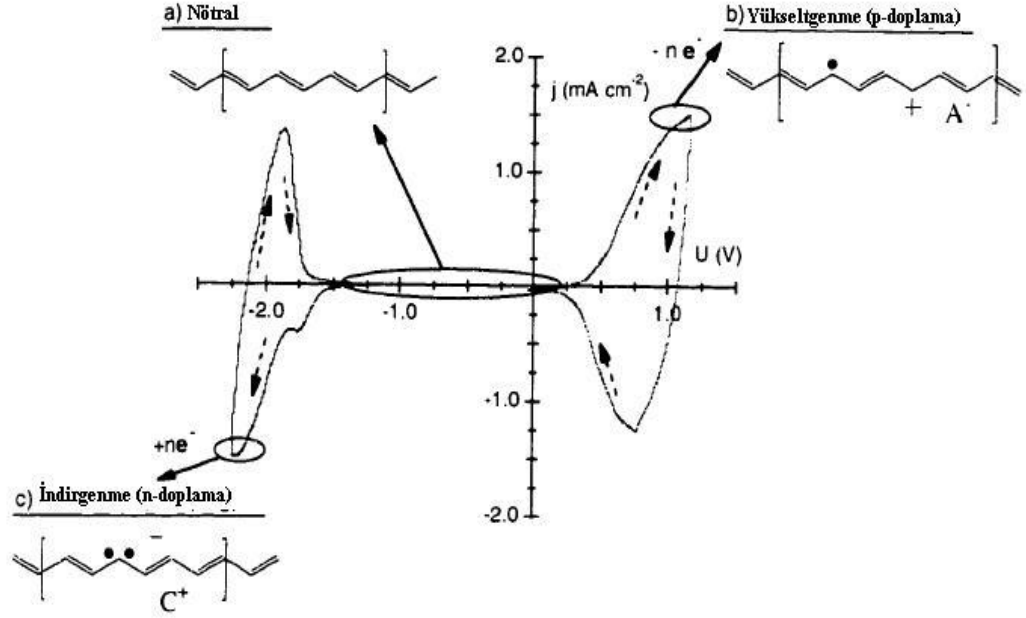
Şekil 1.3 Molekül büyüklüğü ve bant yapısı arasındaki ilişki

### 1.3. İletken Polimerlerin İletkenliği

Konjuge polimerlerin iletken hale geçişleri katkılama, bir diğer adıyla doplama ile sağlanır. Katkılama ile maddenin DB ve İB seviyeleri arasında yeni bir bant oluşumu sağlar ve böylelikle iletkenlikte artış meydana gelir. Aslında anorganik yarıiletken maddelerde de bu durum benzerdir. Ancak fiziksel olarak incelendiğinde Si ya da GaAs gibi anorganik yarıiletkenlerin belirgin özelliklerinin iletken polimer yapılarında farklı olduğu görülür.

Yükseltgenme işleminde, p-tipi katkılamada, polimer yapısından elektron uzaklaştırılır (Şekil 1.4) ve bunun sonucu olarak polimer zinciri üzerinde pozitif yük oluşur. Polimere elektrik alanı uygulandığında bu yük, polimer zinciri üzerinde yük taşıyıcısı olarak hareket eder. Bir diğer yandan indirgeme işleminde, n-tipi katkılamada, polimer yapısına elektron verilir ve bunun sonucu olarak polimer zinciri üzerinde negatif yük oluşur.

Katkılama işlemi sırasında dopant (katkılayıcı) moleküllerinin hiç birisi polimer atomları ile yer değiştirmez. Dopant molekülleri, yalnızca elektronların enerji kabuklarından geçmelerine yardımcı olurlar.



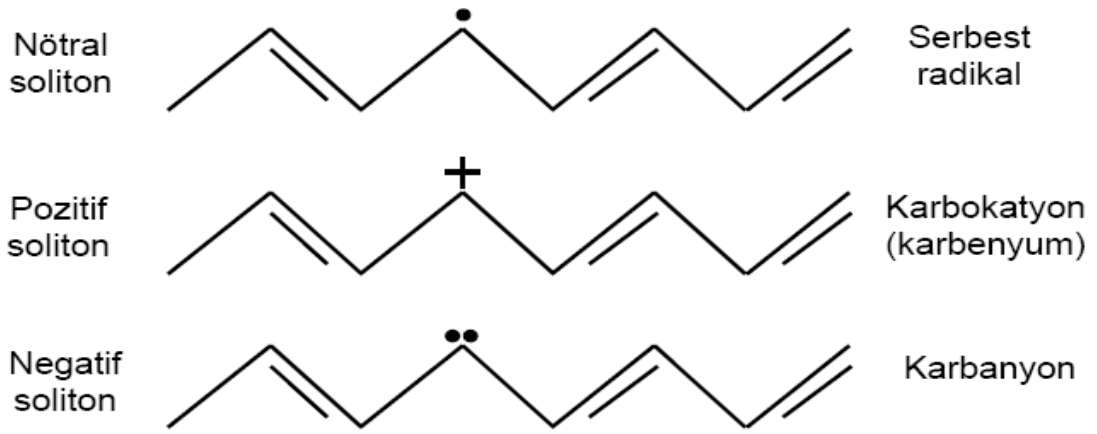
Şekil 1.4 p-tipi ve n-tipi katkılama sergileyen bir iletken polimer için tipik döngüsel voltamogram.

Polimerin iskelet yapısına katkılama yapmak üzere verilen elektrik yükü, polimerin elektronik durumunda değişime neden olur. Bu değişim ile üç yük boşluklarından birisi ortaya çıkar. Bunlar; tek değerlikli (polaron), iki değerlikli (bipolaron) ve soliton olarak bilinir. Tablo 1.1’de soliton, polaron ve bipolaronların yük ve spin özellikleri verilmektedir.

Çizelge 1.1 Soliton, polaron ve bipolaronların yük ve spin özellikleri

| Yapı      | Spin       | Yük          |
|-----------|------------|--------------|
| Soliton   | nötral 1/2 | 0            |
| Soliton   | yüklü 0    | +e veya -e   |
| Polaron   | yüklü 1/2  | +e veya -e   |
| Bipolaron | yüklü 0    | +2e veya -2e |

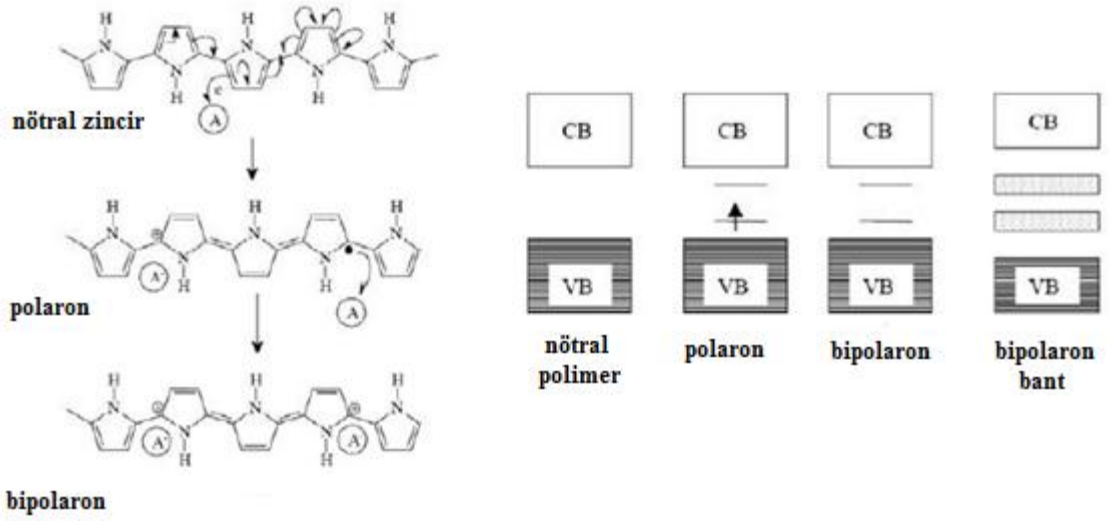
Poliasetilenin kontrollü katkılanması ile yapıdan bir elektron kopartılarak yüklü bir soliton oluşturulabilir. Benzer bir durum negatif soliton oluşumu için geçerlidir.



Şekil 1.5 Poliasetilende katkılama sonucu oluşan yük taşıyıcıları

Yüksek katkılama oranlarında soliton bölgeleri üst üste binme ve yeni orta enerji bantları oluşturma eğilimindedir. Bu yeni enerji bantları, değerlik ve iletkenlik bantları ile birleşip yük odacıkları oluştururlar. Böylece oldukça yoğun bir elektron akışı sağlanır.

Bant modeline göre iletkenlik, bir yük taşıyıcının çok sayıda yük odacığı boyunca yol alması ile açıklanmaktadır. Bununla birlikte bir yük taşıyıcı engellenebilir ve yeni bir denge durumu oluşturarak polarize olmak için belli bir noktaya doğru ilerleyebilir. Bu bozulmuş yapı ile yük taşıyıcıya “polaron” veya “radikal katyon” denir. Solitonların aksine polaronlar, ilk enerji engelini yenemedikçe hareket edemezler. Bu sebeple atlama (hopping) hareketi yapabilirler. Bu durumda izole edilmiş bir yük taşıyıcı polaron oluşturur. Bu yüklerin bir çiftine “bipolaron” denilir. Bipolaronlar iki radikalın birleşerek yeni bir  $\pi$  bağı oluşturmaları ile meydana gelirler. Polaronlara göre bipolaronlar daha kararlı bağlar oluştururlar. Bipolaronlardaki yüklerin mobilitelerinin yüksek olduğu kabul edilir. Bu yüzden bipolaronlar iletkenliğe asıl yardımcı unsurlardır (Chandrasekhar 1999). Şekil 1.6 polipirolün doplanmasıyla oluşan polaron ve bipolaronların yapısı ile bant aralığındaki değişimleri göstermektedir.



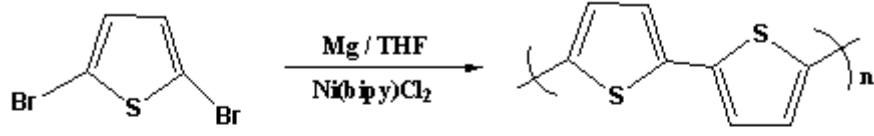
Şekil 1.6 Katkılama ile PPy'nin bant yapısındaki gerçekleşen değişimler

#### 1.4. Politiyofen

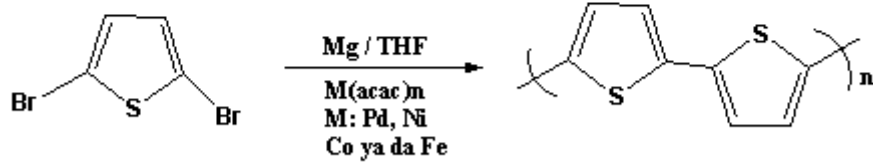
Tiyofen ve türevleri kararlı, elektronca zengin olmaları nedeni ile kimyasal ya da elektrokimyasal olarak kolayca polimerleştirilebilirler. Bu neden ile politiyofen türevleri, konjuge polimerlerin önemli örneklerinden olmuş ve sahada yapılan çalışmalarda sıklıkla kullanılmışlardır. Literatürde tiyofen tabanlı polimerlerin; lineer olmayan optik cihazlar, ışık saçan diyotlar, akıllı camlar, sensörler, bataryalar, yapay kas ve burun, güneş pilleri, mikrodalga emici maddeler, yeni tip hafıza cihazları, nano saatler ve transistörler gibi pek çok alanda kullanılabildikleri gösterilmiştir (Skotheim vd 1988)

##### 1.4.1. Kimyasal polimerizasyon

PTh'in kimyasal yöntemle sentezlenmesi ilk olarak Yamamoto ve Lin-Dudek grupları tarafından 1980 yılında yapılmıştır (Berry 1985, Kesler vd 1987). Her iki çalışma da politiyofenin, 2,5 dibromotiyofenin uygun metal katalizör varlığında polimerleştirilmesi esasına dayanır. (Şekil 1.7)



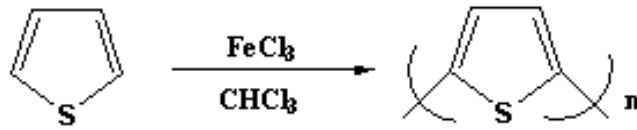
**Yamamoto Yolu**



**Lin ve Dudek Yolu**

Şekil 1.7 Yamamoto ve Lin ve Dudek Yöntemleriyle kimyasal polimerizasyon

Metal katalizli polimerizasyon, Yamamoto grubunun yaptığı bipyridin nikel klorür kompleksi ile katalizleme yönteminin yanı sıra Lin ve Dudek grubunun yaptığı Ni, Pd, Co ve Fe gibi metallerin asetilasetonatları kullanılarak da sentezlenebilmektedir (Lin, Dudek 1980). Tiyofenin  $\text{FeCl}_3$  ile polimerizasyonu (Şekil 1.8) ise ilk kez Yoshino tarafından kullanılmıştır (Yoshino vd 1984). PTh ve türevlerinin sentezinde diğer yöntemlere göre basit olan bu yöntem sıklıkla kullanılmaktadır. Ancak bahsi geçen tüm yöntemlerde sentezlenen polimer nötral halde olup yarı iletken formdadır.



Şekil 1.8  $\text{FeCl}_3$  kullanarak gerçekleştirilen kimyasal polimerizasyon

#### 1.4.2. Elektrokimyasal polimerizasyon

Elektrokimyasal polimerizasyon, temel çalışmalar ve polimerler hakkında bazı özellikleri öğrenmek amacıyla sıkça kullanılır. Bu teknik ile çok hızlı, yüksek doğruluk ve hassasiyette, eş zamanlı olarak hem elektrokimyasal hem de spektroskopik analiz

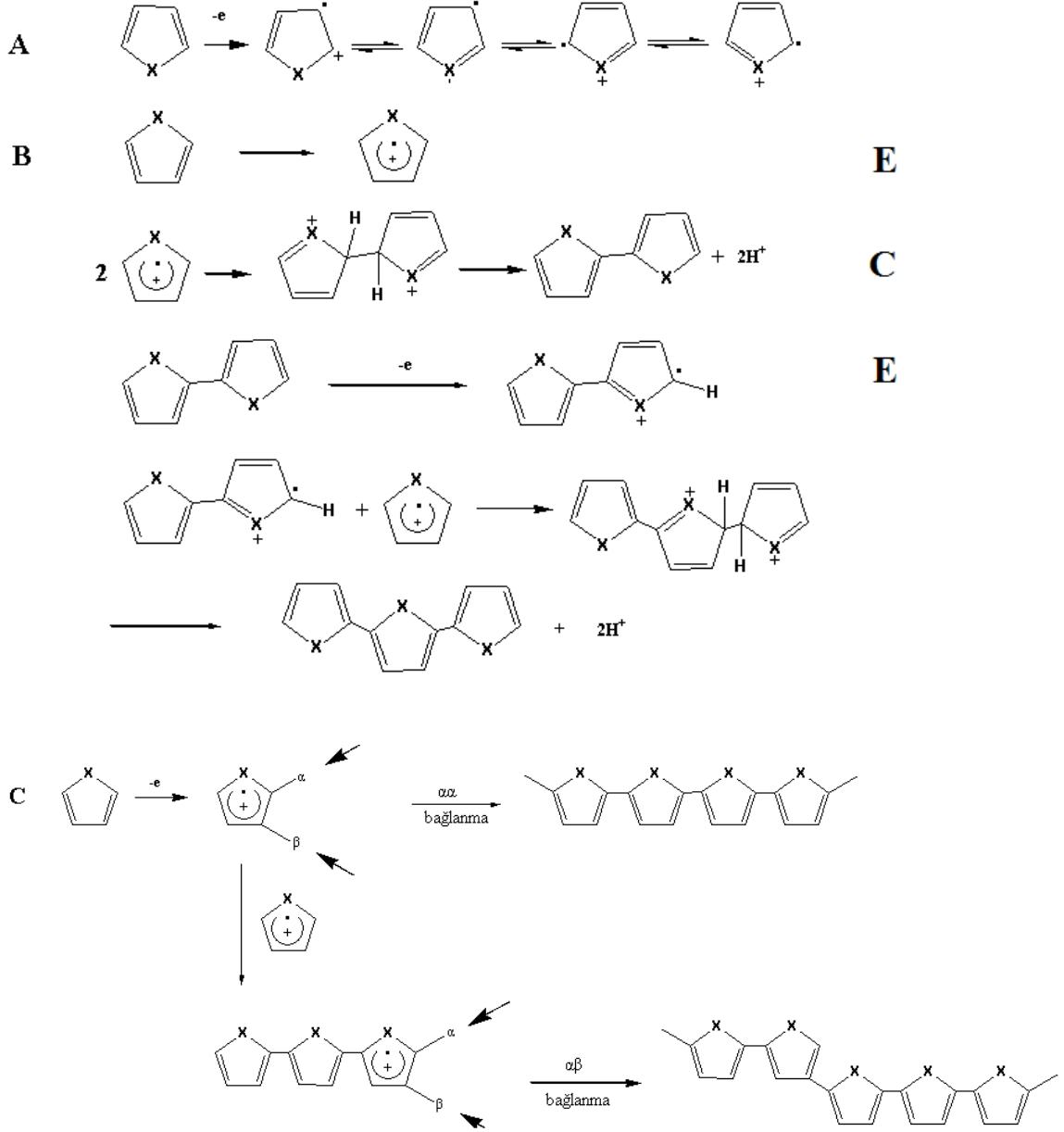
yapılabilmektedir. Elektrokimyasal olarak polimerleştirmede, istenilen kalınlıkta polimer oluşturmak mümkündür. Ayrıca, elektrokimyasal polimerizasyonda, kimyasal polimerizasyondaki gibi, katkılama ve polimerleştirme işlemleri farklı aşamalarda değil, tek bir basamakta gerçekleştirilir. Bu yöntem 10-50 mg gibi küçük miktardaki polimerleri sentezlemek için kullanılır. Bu nedenle elektrokimyasal polimerizasyon ile elde edilen polimerler endüstriyel uygulamalar açısından yetersizdir.

#### **1.4.2.1. Elektropolimerizasyon mekanizması**

Pirol, tiyofen, anilin ve furan gibi aromatik moleküllerin elektrokimyasal olarak yükseltgenmesi, iletken polimerleri oluşturur. Elektrokimyasal polimerizasyon ya elektrot yüzeyinde ya da elektrolitlerde, çözünmeyen oligomer yapılar oluşana dek elektrokimyasal (E) ve kimyasal (C) adımların peşpeşe tekrarı ile gerçekleşir (Roncali 1992). Temel olarak bu tip sistemler ECE mekanizmasına göre ilerler. Elektrokimyasal reaksiyonun ilk basamağı nötral monomerin elektrokimyasal olarak yükseltgenmesiyle (E) radikal katyon oluşumunu içerir. Polimerizasyon işleminin bir sonraki adımı ise, ya radikal-katyon/radikal-katyon birleşmesi ya da radikal katyon-monomer birleşme reaksiyonunu ile gerçekleşir. Elektron transfer reaksiyonunun hızı, çözeltinin kütle kısmından monomerin elektrot yüzeyine difüzyon hızına göre çok fazladır. Bu durum elektrot çevresinde radikallerin daha yüksek konsantrasyonda bulunmasına neden olur. Dolayısıyla ile radikal-katyon/radikal-katyon tipi birleşme olasılığı daha fazla olup, iki radikal katyonun birleşmesi ile dihidro dimer dikatyon yapısını oluştururlar. Oluşan bu yapı, iki proton kaybederek re-aromatize olur (C) ve dimer yapısını oluşturur. Dimerin yükseltgenme potansiyeli, konjugasyon artışı sebebiyle monomerin yükseltgenme potansiyelinden düşüktür. Bu nedenle yükseltgenme monomere nazaran dimerde daha kolay gerçekleşir. Dimerin yükseltgenmesi, radikal dimer katyonu oluşumuna neden olur. Bu radikal dimer katyonu ya bir radikal monomer katyonuyla trimer yapısını ya da oluşan diğer radikal dimer katyonuyla birleşip tetramerik yapısını oluşturur. Proses aynı sistematik reaksiyonlarla ilerleyerek polimerin oluşmasını sağlar. Bu işlemler çok hızlı bir şekilde gerçekleştiğinden ortamdaki monomer çabucak polimerleşir.

Tiyofen ve pirol gibi heterosiklik yapılar için Şekil 1.9 c)'deki gibi iki farklı reaksiyon mekanizması gerçekleşebilir. Yapıya  $\alpha$ - ve  $\beta$ - pozisyonundan katılma tipine

göre konjugasyon uzunluğu değişir. Polimerleşme prosesinde gerçekleşen  $\alpha$ - $\alpha$  katılmaları yapının lineer olmasına ve konjugasyonun artmasına,  $\alpha$ - $\beta$  katılmaların artışı ise etkin konjugasyon uzunluğunun azalmasına neden olur. (Waltman vd 1984).



Şekil 1.9 A) Radikal katyonun rezonans yapıları B) Elektropolimerizasyon sırasında gerçekleşen ECE mekanizması (X = S, O, NH) C)  $\alpha$ , $\beta$  tipi bağlanma

Diaz'ın 1979'da pirolün ilk elektropolimerizasyonunu gerçekleştirmesinden beri, yapılan çeşitli çalışmalar ile çözücü, sıcaklık, pH, sabit akım veya sabit gerilim

uygulaması gibi deneysel parametrelerin sentezlenen polimerin iletkenliğine ve morfolojisine etki ettiği bilinmektedir (Diaz vd 1979).

Elektrokimyasal polimerizasyon sırasında kullanılan çözücünün dielektrik sabitinin yüksek olması gerekir. Çözücünün, destek elektroliti çözme ve iyonları birbirinden iyi ayırabilme özelliğinin yanı sıra, monomerin ve polimerin indirgenme ya da yükseltgenmesi sırasında bozunmaya uğramaması gerekir. Asetonitril, benzonitril, propilen karbonat, nitrobenzen düşük nükleofil ve yüksek dielektrik sabiti değerlerine sahip aprotik çözücülerdir. Özellikle nitriller; çok geniş çalışma potansiyeli aralığına ve yüksek dielektrik sabitlerine sahiptirler (ACN için  $\epsilon:37$ ).

Elektrot, sentez boyunca kullanılır ve elektrot türü hem polimerizasyon işlemine hem de oluşan polimerin özelliklerine etki eder. Genellikle platin, altın ya da optik olarak transparan olan indiyum katkılı kalay oksit kaplanmış cam (ITO) gibi inert elektrotlar kullanılır. Ayrıca elektrot yüzeyine monomer adsorpsiyonunun da yüksek iletkenlikte polimer üretimine katkı sağladığı bilinmektedir.

Destek elektrolit elektrokimyasal polimerizasyon sırasında, çözeltiye elektriksel iletkenlik sağlar ve oluşan iletken polimerin katkılanmasında rol alır (Grunathan vd 1999). Elektrolit seçimi için en önemli kriterler, elektrolitin çözünürlüğü, ayrışma derecesi ve nükleofilik derecesidir. İletken polimer sentezinde genellikle perklorat, tetrafloroborat ve hekzaflorofosfat gibi anyonların lityum ya da tetraalkilamonyum tuzlarından yararlanır (Reynolds vd 1989).

Sıcaklığın, filmin redoks ve mekanik özellikleri ile polimerizasyon kinetiğinin üzerinde önemli etkileri vardır. Genellikle düşük sıcaklıklarda daha yüksek iletkenliğe sahip polimerlerin elde edildiği bilinmektedir (Ogasawa 1986).

#### **1.4.2.2. Politiyofen paradoksu**

Organik bir çözücüdeki tiyofenin yükseltgenme potansiyeli SCE'ye karşı yaklaşık 1,6 V'dur. Buna karşın 1,4 V'dan yüksek potansiyel değerlerinde politiyofenin bozunduğu ve depolimerize olduğu tespit edilmiştir (Marque vd 1987). Bu olay tiyofen paradoksu olarak adlandırılır (Krische vd 1989) ve genelde yüksek potansiyel ya da düşük



monomer konsantrasyonlarında etkin bir şekilde gözlenir (Gratzl 1990). Tiyofenin elektrokimyasal polimerizasyonu sırasında, elektrot yüzeyinde oluşan politiyofen bozunur ve düşük iletkenlikte polimer elde edilir. Bahsi geçen problemin aşılmasının daha düşük yükseltgenme potansiyeline sahip tiyofen esaslı monomerlerin kullanımı ile mümkün olabileceği düşünülmüştür. Bu sebeple, 2,2'-bitiyofen ya da 2,2'-5,2''-tertiyofen (Şekil 1.10) gibi birden fazla tiyofen birimi içeren yapılardan başlayarak politiyofen elde edilmesi planlanmıştır. Her ne kadar bu monomerlerin yükseltgenme potansiyelleri tiyofeninkinden düşük olsa da, polimerizasyon sonucu elde edilen politiyofenin ortalama konjugasyon uzunluğu kısa ve iletkenliğinin çok düşük olduğu gözlenmiştir.



Şekil 1.10 2,2'-bitiyofen ve 2,2'-5,2''-tertiyofen in kimyasal yapısı

Yapılan çalışmalar, monomer ve polimerin yükseltgenme potansiyelini düşürmeye yönelik etkili yaklaşımın,  $\beta$ - sübtütie tiyofenlerin, elektron verici özellikteki (donör) gruplar ile sentezlenmesi olduğunu göstermiştir. Bu konuda kullanılan örneklerden biri, tiyofenden 0,2 V daha düşük yükseltgenme potansiyeline sahip 3-metil tiyofendir (Krische vd 1989). Çalışmalar, tiyofen halkasının  $\beta$ - pozisyonuna bağlı metil grubunun, oluşan polimerin konjugasyon uzunluğunu önemli ölçüde arttırdığını, bant aralığını azalttığını göstermiştir.  $\alpha$ - $\beta'$  birleşmelerin sayısındaki azalma, p-tipi iletkenliğin artmasına neden olmuştur.

1980'li yılların ikinci yarısında, Almanya'da Bayer AG araştırma laboratuvarlarında bilim adamları yeni bir politiyofen türevi, poli (3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT)'u geliştirdi. Bu polimer, istenmeyen  $\alpha$ - $\beta$  ve  $\beta$ - $\beta$  bileşmelerini önlemesi ve elektron verici özellikteki sübtütüsyonu ile yüksek iletkenliğe sahip, nispeten düşük bant aralıklı bir polimerdir. Potansiyel uygulaması ile polimerin rengi, koyu maviden yüksek geçirgenlikli gök mavisine dönüşür. Bu özellikleri sebebiyle, PEDOT şu anda ticari fotografik filmlerde antistatik malzeme olarak ve inorganik elektrolüminesans lambalar için plastik ve şeffaf bir elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadır (Greonendal vd 2000). Malzemelerin çözünür olması onların endüstriyel uygulamaları açısından çok

önemlidir. Bu tip yapılardaki çözünürlük problemi, polimerlerin ana zincir yapıları korunarak, sübstütie gruplara alkil ya da alkoksi gibi çeşitli yapılar ekleyerek giderilebilmiştir (Leclerc vd 1977, Patil vd 1987, Vilan vd 1995).

## **1.5. Kromizm**

Kromizm bir uyarım sonucu malzemenin renk, soğurma ve yansıma özelliklerinin değişim göstermesini niteler. Bu değişim, sıcaklık (termokromizm), elektromanyetik ışığa (fotokromizm), pH değişimi (halokromizm), mekanik (piezokromizm) ve elektrokimyasal (elektrokromizm) uyarım sonucu gözlenebilir.

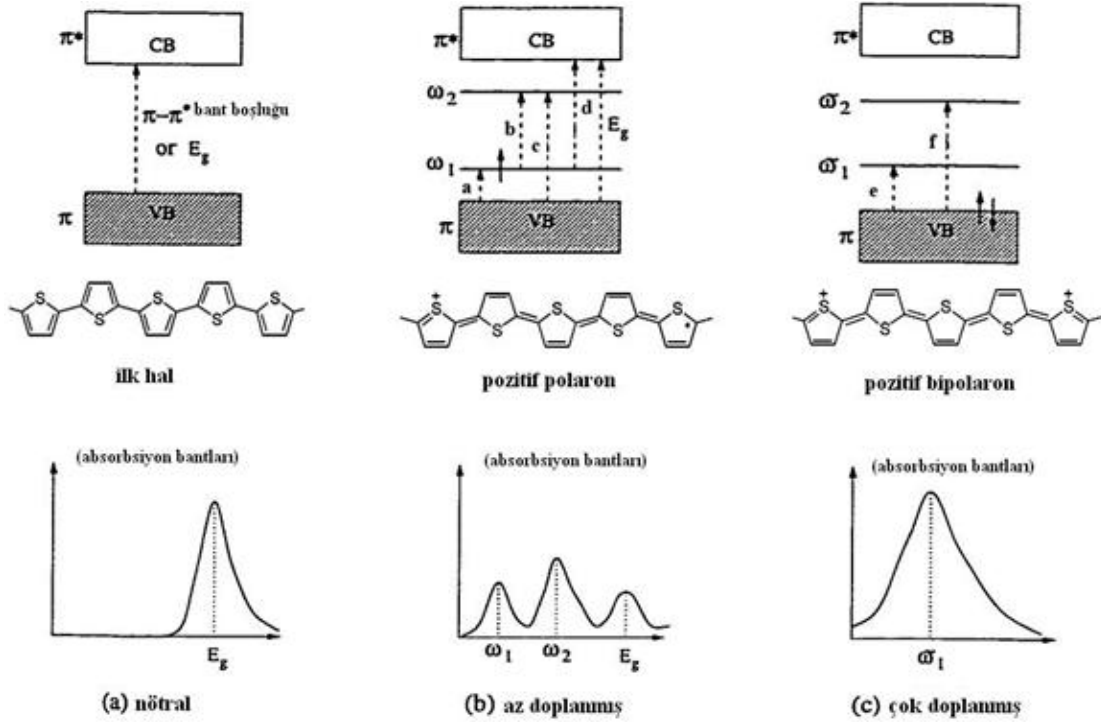
### **1.5.1. Elektrokromizm**

Elektrokromizm, bir malzemeye elektriksel alan uygulanmasıyla (indirgenmesi veya yükseltgenmesi), malzemenin geri dönüşümlü olarak optik özelliklerinin değişmesi olarak tanımlanır. Elektrokromizm ile madde renksiz halden renkli hale ya da bir renkten farklı bir renge dönüşebilir. Malzemeye uygulanan potansiyelle birden çok renk arasında değişim gerçekleşebiliyorsa multikromik olarak tanımlanır (Rosseinsky vd 2001). Elektrokromizm, araba dikiz aynaları, akıllı camlar, aktif optik filtreler ve bilgisayar veri toplama gibi önemli ticari uygulamalarında kullanılabilecek özellikler taşıması sebebiyle oldukça önemlidir (Levesque vd 1997, Paoli vd 2002).

## **1.6. İletken Polimerlerde Elektrokromizm**

Konjuge polimerlerin bir sınıfı olan iletken polimerler, elektrokimyasal ve kimyasal olarak kolayca sentezlenebilmeleri ve uygun zincir yapısında tasarlanabilmeleri sebebiyle elektrokromik malzemeler arasında dikkat çeker. İletken polimerler, kısa tepki zamanlı ve özellikle inorganik rakiplerine göre daha hafif olmaları sebebiyle ticari uygulamaya geçmeye en yakın elektrokromik malzeme türüdür.

İletken polimerlerin redoks değişimi elektronik geçişlerine de etki eder. Nötral halde bulunan bir polimerde, yalnızca değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında elektronik geçişler ( $\pi-\pi^*$ ) bulunmaktadır (Şekil 1.11). Polimerin p tipi katkılanması ile polaronlar oluşur. Bu durum değerlik ve iletkenlik bantların arasında yeni iki bandın oluşmasına neden olur. Orta dereceli katkılamada  $\pi-\pi^*$  geçişlerinin yanında Şekil 1.11 b)'de gösterildiği gibi, bir polaronla gerçekleşebilecek dört geçişten **a** ve **b** geçişleri **c** ve **d** geçişlerine göre daha yüksek oranda gerçekleşmektedir. Yükseltgenme nedeniyle oluşan bu yeni bantlar spektrumun düşük enerjili bölgesinde yeni soğurmalara neden olur. Yüksek oranda katkılama ile bipolaronlar oluşur (Şekil 1.11 c) ). Bu durumda şekilde belirtilen geçişlerden **e** geniş bir soğurma sinyali olarak spektrumda görülür. Sonuç olarak polimer nötral, orta ve yüksek derece katkılama koşullarında bir birinden ciddi anlamda farklı spektral (dolayısı ile renk) davranış göstermiş olur (Fesser vd 1983, Thompson, Sonmez vd 2001).

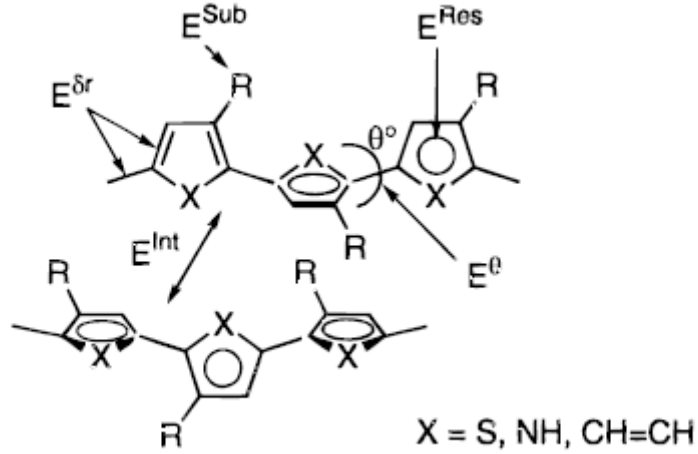


Şekil 1.11 Katkılama işleminin bant geçişlerine ve renk oluşumuna etkisi

### 1.6.1. İletken polimerlerde renk ve bant aralığını etkileyen faktörler

Konjuge polimerlerde bant aralığı, hem polimerlerin nötral rengini etkilemesi hem de güneş pilleri, alan etkili transistörler ve ışık saçan diyotlar gibi alanlarda

uygulanabilmeleri açısından önemlidir. Bant aralığının ayarlanması ile istenilen özelliklerde polimerler elde etmek mümkündür. Bant aralığını etkileyen faktörler; bağ alternasyonu ( $E^{\Delta r}$ ), düzlemsellikten sapma ( $E^{\theta}$ ), aromatik rezonans enerjisi ( $E^{Res}$ ), sübstütientlerin indüktif ve mezomerik elektronik enerji etkisi ( $E^{Sub}$ ) ve zincirler arası etkileşimdir ( $E^{Int}$ ) (Roncali 1997).



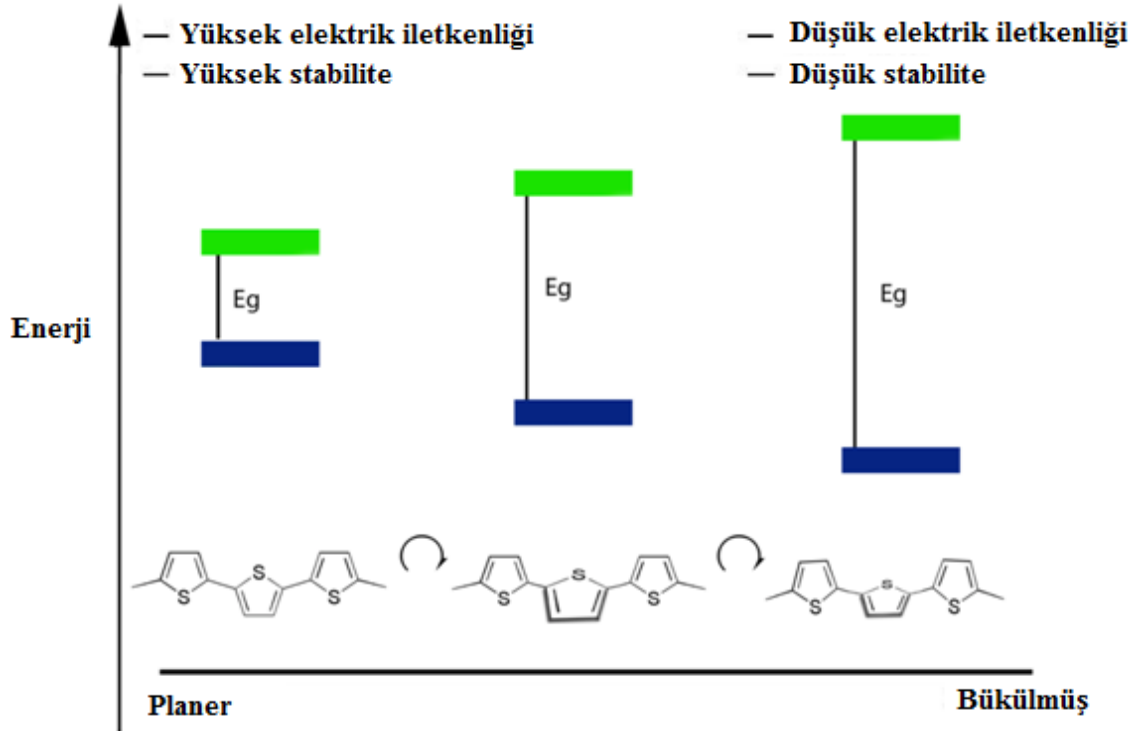
$$E_g = E^{\Delta r} + E^{\theta} + E^{Res} + E^{Sub} + E^{int}$$

Şekil 1.12 Bant aralığını etkileyen faktörler

Brand ve arkadaşlarına göre (1985) bağ alternasyonunun ( $E^{\Delta r}$ ) tanımı, polimerin zincir eksenine göre eğik olan C-C bağı ile zincir eksenine göre paralel olan C-C bağı arasındaki mesafenin maksimum farkıdır. Politiyofen gibi poliaromatik yapıların, quinoid yapıları ile aromatik yapılarının enerjileri birbirine eş değildir. Bunun sebebinin, yapılardaki bağ alternasyonunun farklılığı olduğu düşünülür. Belli bir ölçüye kadar bant aralığının azaltılması için yapıdaki aromatik yapının azaltılması ya da quinoid yapının artırılması işlemleri yapılabilir.

Konjuge polimerlerde aromatik halkalar arasındaki tekli bağların varlığı, yapıların doğrusallıktan yani zincirlerin üst üste binerek oluşturduğu istiflemeyen (düzlemsellikten) sapmalara neden olur. Bu nedenle bant aralığında büyük bir artış gözlenir. Politiyofen yapısı esnek yan zincirleri ile stereo düzenli poli (3-hekziltiyofen) e göre çok daha yüksek bant aralığına sahiptir. Şekil 1.13 düzlemselliğin bant boşluğuna olan etkisini şematize etmektedir ( $E^{\theta}$ ). Düzlemsel yapı eldesine yönelik olarak polikinoksalinler gibi merdiven tip polimerlerin sentezi gibi yöntemler de kullanılmıştır

(Jenekhe 1991). Prensipde  $\beta$ - $\beta$  pozisyonundan disübstitüe olan monomerler polimerleştğinde, çapraz bağlanma ihtimalini ortadan kaldırdığı için düzenli polimerlerin oluşmasını beklenir. Fakat bazı sübtütientlerin sterik engel oluşturması nedeniyle, polimerin etkin konjugasyon uzunluğu azalır. Bu duruma poli(3,4-dialkiltiyofen)'lerin poli(3-alkiltiyofen)'lere göre yüksek yükseltgenme potansiyeli, yüksek optik bant aralığı ve düşük iletkenliğe sahip olması örnek olarak gösterilebilir (Roncali 1992). Bu problemi çözmek için, 3 ve 4 pozisyonuna bağlanan sübtütientlerin birbirine bağlanarak sterik engeli azaltması düşünülmüştür.



Şekil 1.13 Düzlemselliğin bant aralığına etkisi

Konjuge polimerlerde ana yapıya takılan sübtütientlerin bant aralığına etkisi ( $E^{Sub}$ ) oldukça fazladır. Yapıya takılacak sübtütientin elektron verme eğilimine göre bant aralığının yanı sıra polimerlerin yükseltgenme potansiyelleri de değişir. Elektron verme eğilimi yüksek (donör) olan sübtütientler, polimerin değerlik bandının yükselmesine dolayısı ile bant aralığının ve yükseltgenme potansiyelinin azalmasına sebep olur. Elektron alma eğilimi fazla (akseptör) olan sübtütientler ise tam tersi etki yaratır.

Poli(alkoksitiyofen)ler bant aralığını değiştirme özellikleri bakımından yoğun bir şekilde incelenmişlerdir (Roncali 1992). Bunun nedeni yapılarında güçlü elektron verici (akseptör) alkoksi gruplarının bulunmasıdır. Bu sayede düşük yükseltgenme potansiyeline sahip iletken formunda kararlı olurlar. Ayrıca yan gruplarında alkoksi gruplarının bulunması bant aralığını etkileyen sterik engeli azaltmak açısından önemlidir. Zira yan gruplarda bulunan alkoksi grupları, taşıdıkları oksijenlerin van der Waals çaplarının metil grubuna göre daha küçük olmasından dolayı, sterik etkinin yapıda daha az oluşmasını sağlar. Bu sayede yapı hem daha planer bir halde polimerleşir hem de çok daha küçük bant aralığına sahip olur.

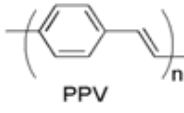
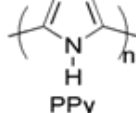
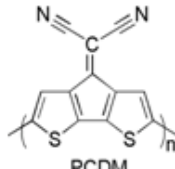
Hem sterik etki hem de sübtütient etkisi dikkate alınarak, poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) yapısı oluşturulmuştur. Sentezlenen bu yapı, düşük yükseltgenme potansiyeline sahip ve yükseltgenmiş halinde kararlılıklarının fazla olması nedeniyle elektrokromik maddeler arasında en meşhur olanıdır (Gronendaal vd 2003). Yükseltgenmiş PEDOT, neredeyse transparan gözüken gök mavisi, nötral halde ise koyu mavi renkte bulunur. Daha sonra bu yaklaşım göz önünde tutularak, yapıdaki etilenin yerine başka alifatik grup içeren tiyofen tabanlı polimerler sentezlenmiş ve bu polimerlerin elektrokromik özelliklerinin diğer polimerlere göre daha istenilen seviyede olduğu tespit edilmiştir (Kumar vd 1998, Sapp vd 1998).

### **1.6.2. Donör-akseptör-donör teoremi ve düşük bant aralıklı sistemler**

Donör-akseptör-donör teorisine uygun fonksiyonel gruplar ile HOMO/LUMO seviyelerini değiştirerek düşük bant aralığı özellikli yarı iletken polimerler elde edilebilir. Bant aralığının düşük olması, iletken polimerler için iletkenliği arttıran bir unsur olması nedeniyle çok büyük önem taşır. Ayrıca donör-akseptör-donör yaklaşımı maddelerin optik özelliklerini olumlu yönde etkiler (Yamamoto vd 1996, Agrawal vd 1992).

Çoğu iletken polimerler 2 eV değerinin üzerinde bant aralığına sahiptir. Bu tip polimerler yüksek bant aralıklı iletken polimerler olarak sınıflandırılır. Literatürde 0,8 eV'dan daha düşük bant aralığına sahip çok az örnek mevcuttur (Wudl, Kobayashi, Heeger 1984). Bant aralığı değeri, bir iletken polimerin iletkenliğini, nötral halde

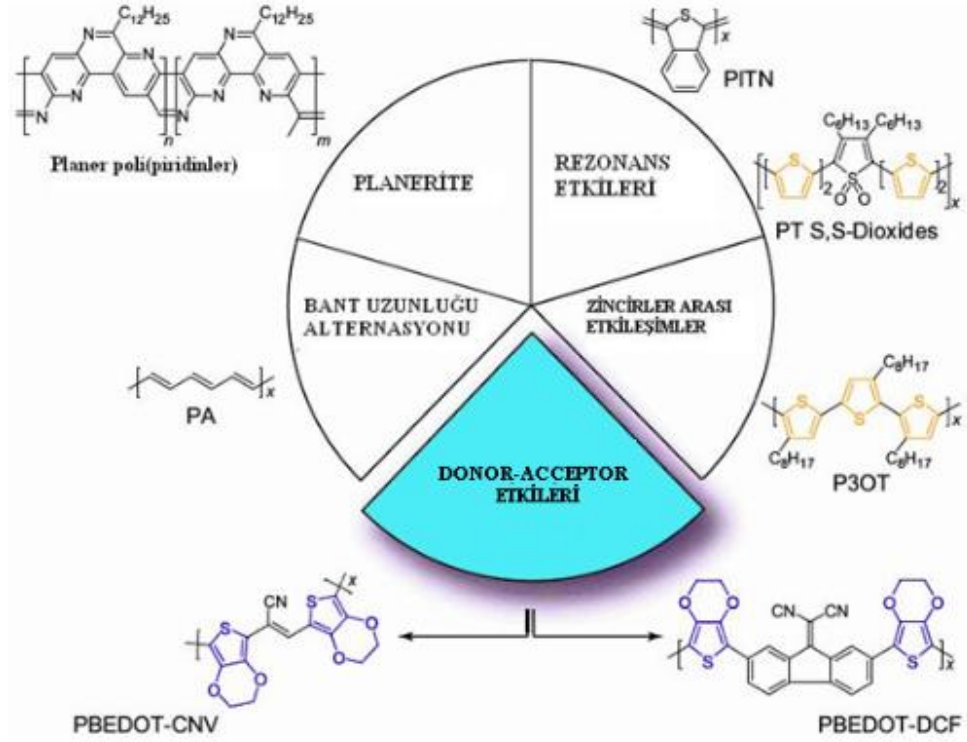
alabileceği rengi, katkılanabilme kolaylığını ve bu haldeki kararlılığını belirler. Şekil 1.14’de konjuge polimerlerin dört sınıf içinde hangi sınıfta yer alacağını gösterir.

|                                     | <b>Düşük VB (HOMO)'lu<br/>Yüksek Eg'ye Sahip<br/>Polimerler</b>                            | <b>Yüksek VB (HOMO)'lu<br/>Yüksek Eg'Ye Sahip<br/>Polimerler</b>                           | <b>Düşük İB (LUMO)'lu<br/>Düşük Eg'ye Sahip<br/>Polimerler</b>                                |
|-------------------------------------|--|--|---|
| <b>Kolay p-tipi<br/>katkılanmış</b> |  | X  | X   |
| <b>Kolay n-tipi<br/>katkılanmış</b> | X  |  | X   |
| <b>örnekler</b>                     | <br>PPV | <br>PPy | <br>PCDM |

Şekil 1.14 Bant yapısı ve katkılama türü ilişkisi

Literatürde yüksek değerlik bandına sahip ve bant aralığı yüksek olan birçok polimer bulunmaktadır. Politiyofen, polipirol, PEDOT bu özelliğe sahip polimerlere örnek olarak gösterilebilecek bazı polimerlerdir. Bu polimerlerin hepsi oksidatif polimerizasyon yöntemiyle hazırlanır ve yüksek değerlik bantları sayesinde kolayca p-tipi doplanabilirler (Tanaka vd 1995). Fakat bu polimerlerin bant aralıklarının fazla olması nedeniyle genellikle elektrokimyasal olarak n-tipi doplanamazlar. Politiyofeni çok düşük potansiyelerde n-tipi katkılamak mümkün olsa da PEDOT’u katkılamak politiyofene göre oldukça zordur. İletken polimerlerin bir diğer sınıfı PPV ve türevleri gibi örnekler, düşük değerlik bandı ve yüksek bant aralığına sahip polimerlerdir. Bu tür polimerler yüksek bant aralığına sahip oldukları için elektrokimyasal olarak kolayca doplanamazlar (Leeuw vd 1997). Bir başka polimer tipi ise düşük değerlik bant ve

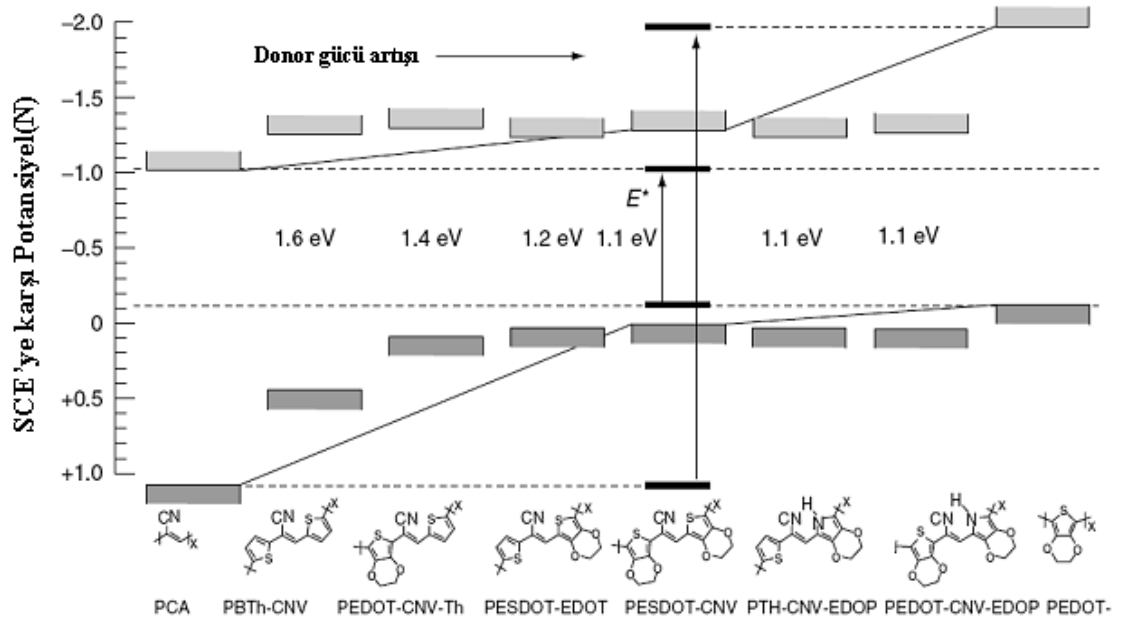
düşük iletkenlik bandına sahip polimerlerdir. Bu tip polimerler birçok uygulama alanlarında kullanılmaya uygundurlar.



Şekil 1.15 Bant aralığını etkileyen faktörler

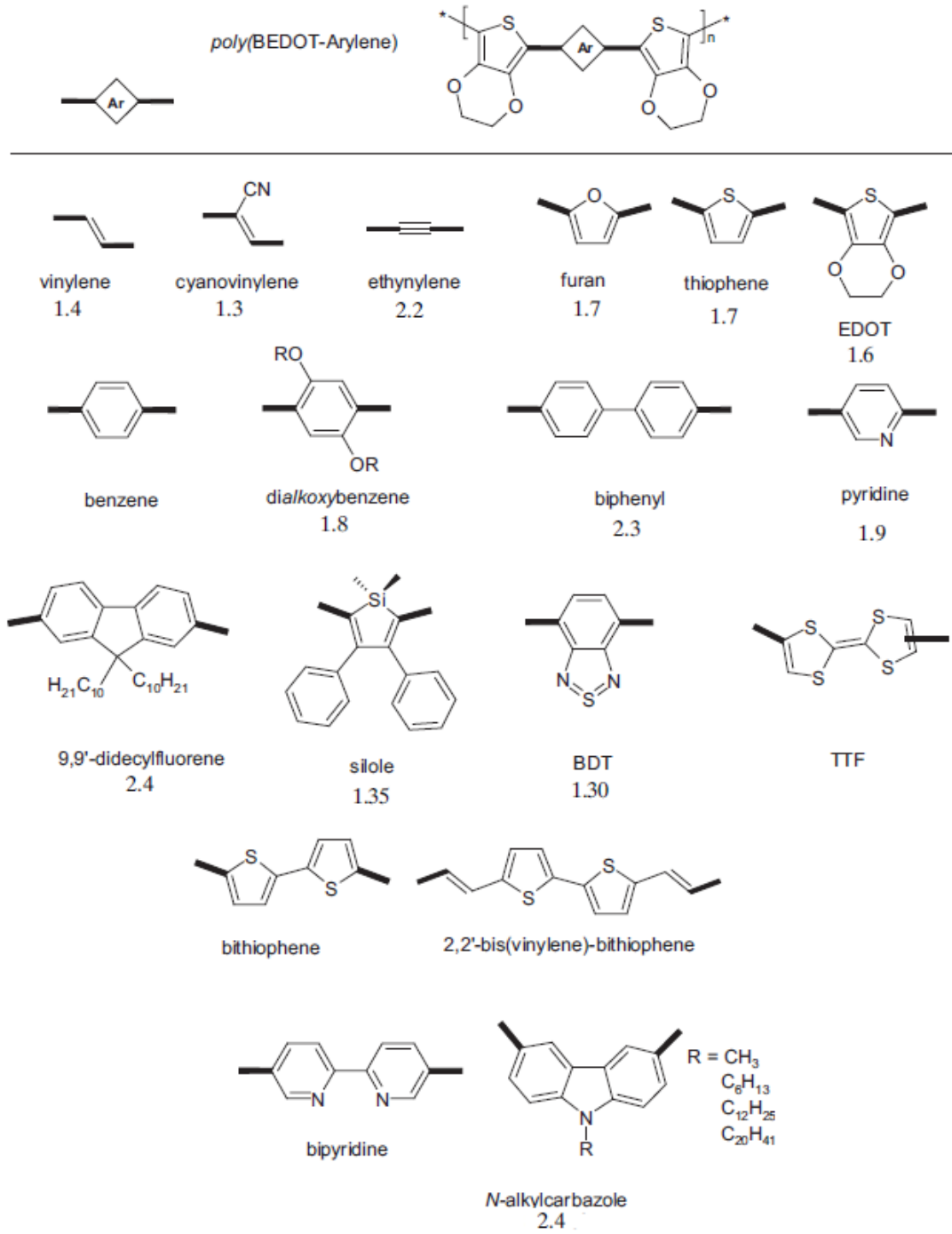
Son yıllarda iletken polimerler konusunda yapılan çalışmaların pek çoğu, donör-akseptör-donör yaklaşımı ile düşük bant aralıklı polimer elde etmek için yapılmıştır. Donör-akseptör-donör yaklaşımı ile istenilen özellikte polimer eldesi, uygun donör ve akseptör birimlerinin seçilmesi ile mümkündür. Thomas ve arkadaşları (2004) tarafından yapılan çalışmada Knoevenagel yöntemi kullanılarak siyano vinilen akseptör grubuna; pirol, furan, tiyofen, EDOT ve EDOP gibi donör gruplar ile eklenerek monomerler hazırlanmıştır. Bu monomerler polimerleştirildiğinde katodik olarak renk varyasyonu olduğu, nötral hallerinde opak mavi, yükseltgen hallerinde ise transparan renkte oldukları gözlenmiştir. Şekil 1.16, sabit bir akseptör grubu (siyanovinilen) yanına değişik güçte donör grupları bağlayarak hazırlanan polimerin bant aralığının etkin bir şekilde kontrol edilebileceğini gösterir (Thomas vd 2004, Sotzing vd 1998).





Şekil 1.16 Donör grubu değişimi ile bant aralığı değişimi

Şekil 1.17’de ise donör grubu olarak, EDOT biriminin kullanıldığı ve akseptör grubunun değişimi ile bant aralığının değişimini gösteren derleme verilmiştir. Bu çalışmalar ile bant aralığının 1,3 eV ile 2,4 eV arasında sadece orta grubun özelliklerine bağlı olarak değişebileceği ve çeşitli elektrokromik uygulamalar için ilginç özellikler kazanılabileceği tespit edilmiştir (Zotti vd 1998, Raynolds vd 1997, Turbiez vd 2000, Irvin vd 1999, Wang vd 2000, Zotti vd 2001, Irvin vd 1999, Sotzing vd 1997, Zotti vd 1999, Lambart vd 1997, Lee vd 2001, Akoudad vd 1999).



Şekil 1.17 Akseptör grubu değişimi ile bant aralığı (eV) değişimi

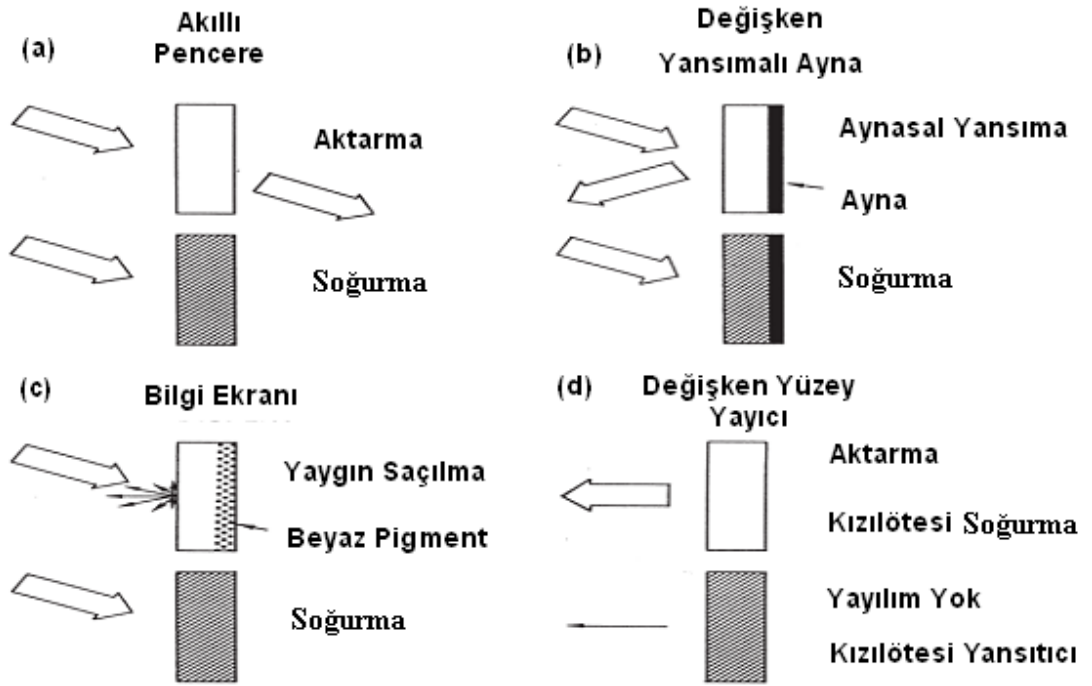
## 1.7. Elektrokromik Cihazlar

Elektrokromik maddeler, ticari uygulama açısından otomobil sektöründeki dikiz aynaları, pencereler, portatif aynalar (Şekil 1.18) gibi birçok alanda uygulama alanları

bulabilmişlerdir (Somani vd 2002). Ancak bu cihazların yaygın kullanımı, maliyetinin azaltılması ve cihaz ömrünün arttırılması ile mümkündür.



Şekil 1.18 Elektrokromik cihazların akıllı cam uygulaması



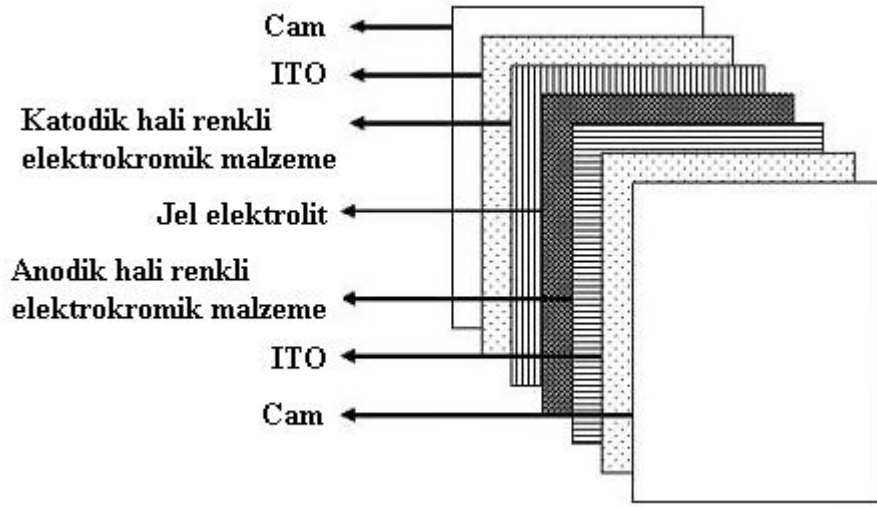
Şekil 1.19 Elektrokromik cihazların dört farklı uygulama biçimi

Bir elektrokromik cihaz (ECD) temel olarak elektrotlar ve yük dengeleyici uygun katı veya sıvı destek elektrolitten oluşan bir pildir. Bu piller, uygulanan birkaç volt ile renk değiştiren elektrokromik hücrelerdir (Somani vd 2002). Cihazda bulunan katmanlardan hangisinin rengini alacağı ve hangi alanda uygulanabileceği o cihazın çalışma prensibine bağlıdır.

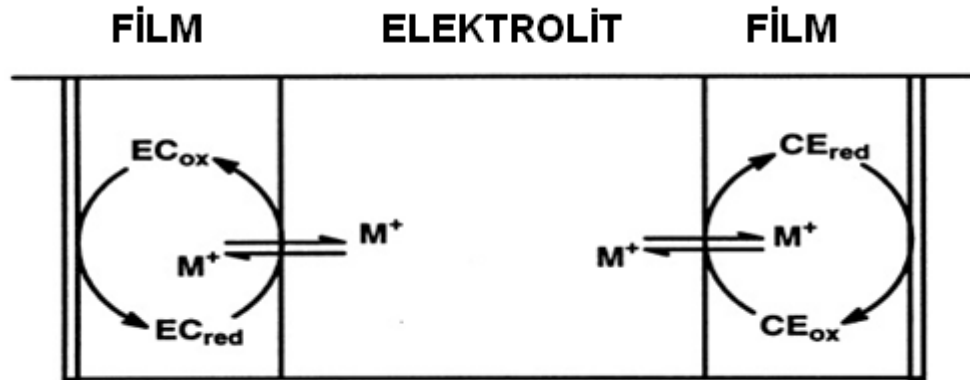
Şekil 1.19 a)'da dual tip elektrokromik cihazlarının, transparan indiyum kalay oksit (ITO) kaplı cam hücrelerin üstünde düşük ve yüksek bant aralıklı polimerlerin bulunduğu ve sandviç şeklinde oluşturulan cihazları gösterir. Bu cihazlar iki elektrot arasında ince bir jel elektrot tabakası konularak hazırlanırlar. Şekil 1.19 b)'de ise akıllı camlardaki transparan elektrolit üzerinde metalik reflektörleri belli bir düzende yerleştirilerek önemli derecede yansıtma özellikli cihazların şeklini gösterir. Şekil 1.19 c)'de transparan elektroda beyaz pigment yerleştirilerek işaretlenen ve bilgi amaçlı olarak kullanılacak cihazları gösterir. Bir başka uygulama alanı ise Şekil 1.19 d)'de gösterildiği gibi, yüzeyi ısı emen bir madde ile kaplayarak sabit sıcaklıkta yüzey oluşturma yada kamuflaj için kullanılacak cihaz türüdür (Granqvist vd 1998).

### **1.7.1. Dual tip elektrokromik cihazlar**

Şekil 1.20'de gösterildiği gibi dual tip ECD'ler sandviç şeklindedir. Cihaz için kullanılacak elektrotlar ise transparan olan ITO kaplı cam elektrotlardır. Bu tip cihazlarda karşılıklı iki ITO cama kaplı iki polimer bulunur. Bu plakalar arasında hazırlanan jel elektrolit tabakası sürülür. Elektrokromik cihazlarda gerçekleşen elektrokimyasal değişimlerde, jel elektrolitin önemi büyüktür. Jel elektrolit, sistemler arası iletimi sağlar. Şekil 1.21 ECD'nin temel çalışma prensibini şematik olarak gösterir.



Şekil 1.20 Dual tip elektrokromik cihaz uygulamasının şematik gösterimi



Şekil 1.21 Dual tip elektrokromik cihazın çalışma prensibi

Yüksek performanslı elektrokromik cihazlar için istenilen temel özellikler, kısa tepki zamanı, yüksek kararlılık ve optik kontrasttır (Pauli vd 2002).

### 1.8. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada, donör-akseptör-donör yaklaşımı uyarınca tasarlanmış, literatürde bulunmayan, dibenzotiyofen-S,S-dioksit tabanlı iki yeni monomerin sentezlenmesi ve bu monomerlerin kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle polimerleştirilmeleri amaçlanmıştır. Çalışmada akseptör grubu olarak dibenzotiyofen-S,S-dioksit, donör

grubu olarak ise literatürde sıkça kullanılan, EDOT ve HTh grupları tercih edilmiş ve 3,7-di (2,3-dihidrotiyeno [3,4-b] [1,4] dioksin - 7-il) dibenzothiophen-S,S-dioksit (EDOTSO<sub>2</sub>) 3,7-bis-(4-heksil-tiyofen-2-il)-dibenzotiyofen-S,S-dioksit (THSO<sub>2</sub>) monomerlerinin uygun koşullar altında sentezi planlanmıştır. Bu monomerlerden sentezlenecek olan homopolimerlerin yapılarındaki elektron çekici ve itici grupların, polimerin elektrokimyasal ve elektrokromik özelliklerinde ne gibi etkilerde bulunduğu irdelenerek, sahada ileride yapılabilecek diğer çalışmalara ışık tutması hedeflenmiştir.

Literatürde elektrokopolimerizasyon işleminin genel olarak bütün elektrokimyasal yöntemler gibi, yüksek hassasiyet ve tekrarlanabilirlik özelliklerinin yanı sıra, fazlaca sentetik zorluk yaşanmaksızın yeni polimerlerin sentezlenmesi açısından oldukça önemli olduğu bilinmektedir. Bu sebeple, çalışmanın bir diğer aşamasında EDOT ve HTh varlığında gerçekleştirilecek elektrokimyasal kopolimerizasyonun dibenzotiyofen-S,S-dioksit tabanlı polimerlerin özelliklerine yapacağı etkilerin değerlendirilmesi ve bu polimerlerin yer aldığı elektrokromik cihazların yapımı amaçlanmıştır.

## 2. MATERYAL ve METOT

### 2.1. Materyal

#### 2.1.1. Kimyasallar

Demir (III) klorür (Aldrich), NaOH (Merck), tetrabutylamonyum tetrafloroborat (TBAFB) (Aldrich), LiClO<sub>4</sub> (Aldrich), NaClO<sub>4</sub> (Aldrich), propilen karbonat (PC) (Aldrich), %77 lik m-kloroperbenzoikasit (Aldrich), kloroform, dibenzotiyofen (Aldrich), sülfürik asit (konsantre) (Aldrich), bis(trifenilfosfin)paladyumklorür (Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (Aldrich), tetrabutylamonyumhekzaflorofosfat (TBAHFP) (Aldrich) ve poli (metil metakrilat) (PMMA) (Aldrich), nitromethane (Aldrich), metanol (Merck), tribütil kalay klorür (Aldrich), N-butyl lityum (Aldrich) ve 3,4 - etilendioksitiyofen (EDOT) (Aldrich), 3-hekzil tiyofen (Aldrich) saflaştırılmadan kullanıldı.

N-bromosüksinimid (Aldrich) sıcak sudan kristallendirildi. Tetrahidrofuran (THF) (Merck) kullanmadan önce Na / benzofenon üzerinden distile edildi. Dimetil formamid (DMF) CaH<sub>2</sub> üzerinden vakum altında distile edildi. Asetonitril (ACN) (Aldrich), diklorometan (DCM) (Merck). Tüm tepkimeler ince tabaka kromatografisiyle (Merck Silika Gel 60 F<sub>254</sub> alüminyum plaka) takip edilmiş, saflaştırmalar ise kolon kromatografisi (Merck Silika Gel 60 0,063-0,200 mm) ile yapılmıştır.

#### 2.1.2. Kullanılan cihazlar

<sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları, Bruker Spektrospin Avance DPX-400 Spektrometre cihazı (400 MHz) ile, TMS iç standardı kullanılarak alınmıştır. Doğrudan Piroiliz Kütle Spektroskopisi (DPMS) sistemi, 5973 HP quadropole kütle spektrometresi ile 10-800 Da aralığında çalışan çiftli JHP SIS insertion problu (T<sub>max</sub>: 450 °C) cihaz ile tespit edildi. FTIR spektrumları ise Brucker Tensor 27 spektrometre cihazı ile elde edildi. Numuneler spektroskopik kalite KBr içinde dağıtılarak hazırlandı. Gamry 600 potentiostat/galvanostat cihazı elektrokimyasal sentez, dönüşümlü voltametri, tarama hızı ve spektroeletrokimya çalışmaları boyunca potansiyel kaynağı olarak kullanıldı.

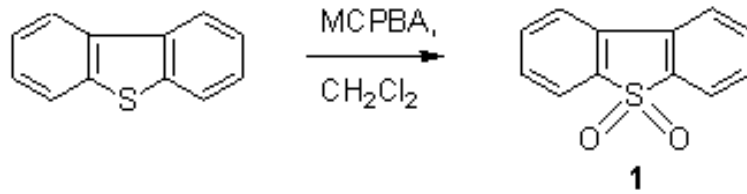
Polimerlerin spektroeletrokimyasal ve kinetik çalışmaları Varian Cary 1000 UV–Vis spektrofotometri cihazı ile gerçekleştirildi. Polimerin mol kütleleri jel geçirgenlik kromatografisi ile (PL-220) THF mobil fazı kullanılarak yapıldı. Kolorimetrik ölçümler Minolta CS-100A Chroma Meter cihazı ile CIE tarafından önerilen a 0/0 (normal/normal) geometri ile incelendi. Floresans ölçümleri Varian Eclipse spektrofluorometri cihazı kullanılarak yapıldı.

## 2.2. Metot

### 2.2.1. Monomerlerin sentezi

#### 2.2.1.1. Dibenzotiyofen-*S,S*-dioksit sentezi

38.5 g, 0.22 mol 77% *m*-kloroperbenzoik asit (MCPBA) 200 mL kloroform'da çözülerek 18.4 g dibenzotiyofen (0.1 mol) içeren 250 mL kloroform çözeltisine oda koşullarında eklendi. Bu karışım 3 saat süre ile reflaks edilip soğutulduktan sonra doymuş NaHCO<sub>3</sub> çözeltisi ile yıkandı ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kurutuldu. Saf beyaz katı ürün % 89 verim ile elde edildi ve <sup>1</sup>H-NMR ve FTIR teknikleri ile aydınlatıldı.



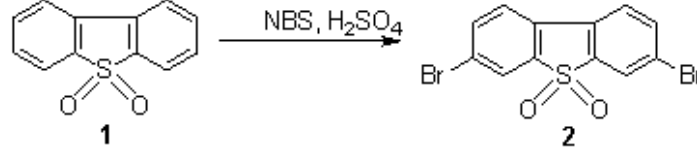
Şekil 2.1 Dibenzotiyofen-*S,S*-dioksit (1) sentezi

#### 2.2.1.2. 3,7-dibromodibenzotiyofen-*S,S*-dioksit sentezi

Dibenzotiyofen-*S,S*-dioksit (10.0 g, 0.046 mol) konsantre H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'de (300 cm<sup>3</sup>) çözülüp katı halde *N*-bromosüksinimit (NBS) (8.23 g, 0.046 mol) bir kaç parça halinde oda sıcaklığında eklendi ve 24 saat süre ile karıştırıldı. Oluşan beyaz katı süzülerek



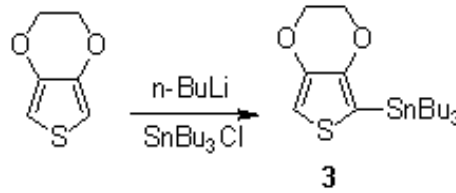
sırası ile H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, saf su ile yıkandı ve saf madde (2) % 44 verim ile elde edildi ve <sup>1</sup>H-NMR ve FTIR teknikleri ile aydınlatıldı.



Şekil 2.2 3,7-dibromodibenzotiyofen-S,S-dioksit (2) sentezi

### 2.2.1.3. Tribütil(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-7-il)kalay sentezi

3,4-etilendioksitiyofen (7.64 mmol) argon atmosferinde mutlak THF’de (10 ml) çözülerek -30 °C’ye getirildi ve N-bütillityum (3.52 mmol) damla damla eklendi. 4 saat sonra aynı çözeltiliye tribütilkalay klorür (4 mmol) damla damla eklendi. 1 saat beklemenin ardından sırasıyla diklorometan ile ekstraksiyon, doymuş NaCl ile yıkama ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kurutulma işlemleri yapıldı. Üründe bir miktar tribütilkalay klorür kalmasına rağmen maddenin daha sonraki reaksiyon basamaklarına etki etmemesi sebebi ile ortamdaki uzaklaştırılması yönünde çaba harcanmadı.

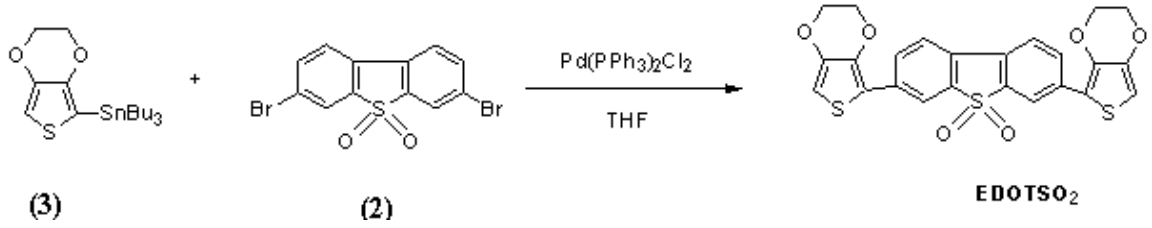


Şekil 2.3 Tribütil(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-7-il)kalay’ in sentezi

### 2.2.1.4. 3,7-di(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-7-il) dibenzotiyofen-S,S-dioksit (EDOTSO<sub>2</sub>) sentezi

Mutlak THF’de 2 (0.224 mmol) ve 3 çözülerek 20 dakika argon atmosferinde karıştırıldı. Daha sonra 50 mg (0.045 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> eklenerek karışım 24 saat reflaks edildi. Reaksiyon sonunda çözügen uçuruldu ve kolon kromatografisi ile

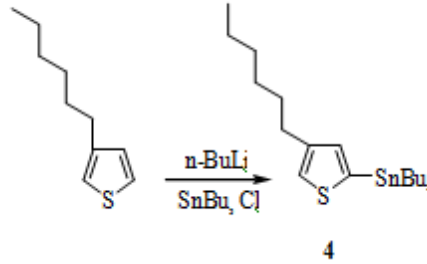
EDOTSO<sub>2</sub> saf olarak elde edildi. EDOTSO<sub>2</sub> <sup>1</sup>H-NMR, Kütle, FTIR, UV-Vis, Floresans spektroskopisi yöntemleriyle tanımlandı.



Şekil 2.4 3,7-di(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-7-il) dibenzotiyofen-S,S-dioksit (EDOTSO<sub>2</sub>) sentezi

### 2.2.1.5. Tribütil(4-heksiltiyofen-2-il)kalay sentezi

50 mmol 3-heksiltiyofen, 25.4 mmol n-bütillityum ve 54 mmol tribütikalay klorür **3** no'lu maddenin sentezi prosedürüne uygun olarak kullanıldı ve tribütil(4-heksiltiyofen-2-il)kalay (**4**) sentezlendi. Üründe bir miktar tribütikalay klorür olmakla birlikte bu maddenin daha sonraki reaksiyon basamaklarına etki etmemesinden dolayı ortamdaki uzaklaştırılması yönünde çaba harcanmadı.

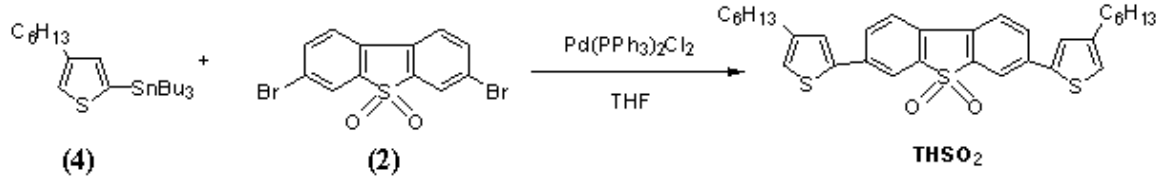


Şekil 2.5 Tribütil(4-heksiltiyofen-2-il)kalay' in sentezi

### 2.2.1.6. 3,7-bis-(4-heksil-tiyofen-2-il)-dibenzotiyofen-S,S-dioksit (THSO<sub>2</sub>) sentezi

Mutlak THF'de **2** (0.314 mmol), **4** çözülerek 20 dakika argon atmosferinde karıştırıldı. Daha sonra 50 mg (0.045 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> eklendi ve karışım 24 saat reflaks edildi. Reaksiyon sonunda çözgen uçuldu ve kolon kromatografisi ile THSO<sub>2</sub> saf

olarak elde edildi. THSO<sub>2</sub> <sup>1</sup>H-NMR, Kütle, FTIR, UV-Vis, Floresans spektroskopisi yöntemleriyle tanımlandı.



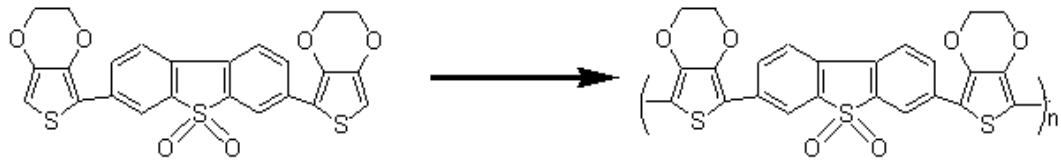
Şekil 2.6 3,7-bis-(4-heksil-tiyofen-2-il)-dibenzotiyofen-S,S-dioksit (THSO<sub>2</sub>)'nin sentezi

### 2.3. İletken Polimerlerin Sentezi

#### 2.3.1. Elektrokimyasal yöntemle polimerlerin sentezi

##### 2.3.1.1. P(EDOTSO<sub>2</sub>) homopolimerinin sentezi

Bu çalışmada indiyum kalay oksit (ITO) ile kaplanmış cam çalışma elektrodu, Pt elektrot karşıt elektrot ve Ag/Ag<sup>+</sup> elektrot ise referans elektrot olarak kullanıldı. EDOTSO<sub>2</sub> (0,001 M), 0,05 M diklorometan/tetrabütülamonyum heksaflorofosfat (TBAHFP) ortamında 0,0 - 1,4 V arasında dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak incelendi. Malzemenin elektrokromik özelliklerini incelemek üzere hazırlanan numune ise aynı ortamda 1,6 V sabit potansiyel elektrolizi ile sentezlendi.



Şekil 2.7 EDOTSO<sub>2</sub>'nin polimerizasyonunun şematik gösterimi

##### 2.3.1.2. P(THSO<sub>2</sub>) homopolimerinin sentezi

Bu çalışmada THSO<sub>2</sub> (0,001 M), 0,05 M diklorometan / TBAHFP ortamında 0,0 - 1,7 V arasında potansiyodinamik olarak sentezlendi. ITO ile kaplanmış cam çalışma elektrodu, Pt karşıt elektrot ve Ag/Ag<sup>+</sup> elektrot ise referans elektrot olarak kullanıldı.



Şekil 2.8 THSO<sub>2</sub>'nin polimerizasyonunun şematik gösterimi

### 2.3.1.3. P(EDOTSO<sub>2</sub>-EDOT) kopolimerlerinin sentezi

0,001 M EDOTSO<sub>2</sub> ve 0,001 M EDOT, 0,05 M DCM/ TBAHFB çözeltisine eklendi ve ITO çalışma, Pt karşıt, Ag/Ag<sup>+</sup> referans elektrot sisteminde potansiyodinamik ve potansiyostatik olarak sentezlendi.

### 2.3.1.4. P(THSO<sub>2</sub>-HTh) kopolimerlerinin sentezi

0,001 M THSO<sub>2</sub> ve 0,001 M HTh, 0,05 M DCM/TBAHFB çözeltisine eklendi ve ITO çalışma, Pt karşıt, Ag/Ag<sup>+</sup> referans elektrot sisteminde potansiyodinamik ve potansiyostatik olarak sentezlendi.

### 2.3.2. THSO<sub>2</sub>'nin kimyasal polimerizasyonu

100 mg THSO<sub>2</sub> 10 mL CHCl<sub>3</sub>'de argon atmosferinde çözünerek sisteme 10 mL nitrometan da hazırlanan FeCl<sub>3</sub> (x 6 mol) çözeltisi eklendi. Polimerizasyon 12 saat süre ile argon ortamında gerçekleştirildi ve çözeltinin rengi sarı'dan koyu mavi renge döndü. Polimerizasyon 200 mL metanol ile sonlandırılarak polimer çökelek halinde alındı. Ortamda bulunması muhtemel FeCl<sub>3</sub> kalıntıları CHCl<sub>3</sub> - su ekstraksiyonu ile uzaklaştırıldı ve turuncu renkteki organik faz magnezyum sülfat ile kurutularak çözgeni uçuruldu. Kalan kısım 50 mL THF'de çözülerek üzerine 50 mL hidrazin monohidrat su karşımı (1:1) eklendi ve 12 saat süre ile karıştırıldı. Daha sonra THF ortamdan uzaklaştırıldı, polimer tekrar CHCl<sub>3</sub>'de çözülerek CHCl<sub>3</sub> - su ekstraksiyonuna tabi tutuldu. Organik fazlar toplandı ve döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Son olarak ortamda bulunma ihtimali olan monomer kalıntılarını uzaklaştırmak için polimer aseton ile

yıkandı ve ardından vakumda kurutuldu. Polimer <sup>1</sup>H-NMR, FTIR, UV-Vis, ve Floresans Spektroskopisi teknikleriyle karakterize edildi.

## 2.4. Elektrokromik Karakterizasyon

### 2.4.1. Dönüşümlü voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri (CV), monomer ve polimerlerin, redoks davranışlarını incelemek üzere sıklıkla kullanılan bir metottur. Bu metotta, üçgen doğru formunda potansiyel taranırken, sistemden geçen akımın tayini yapılır.

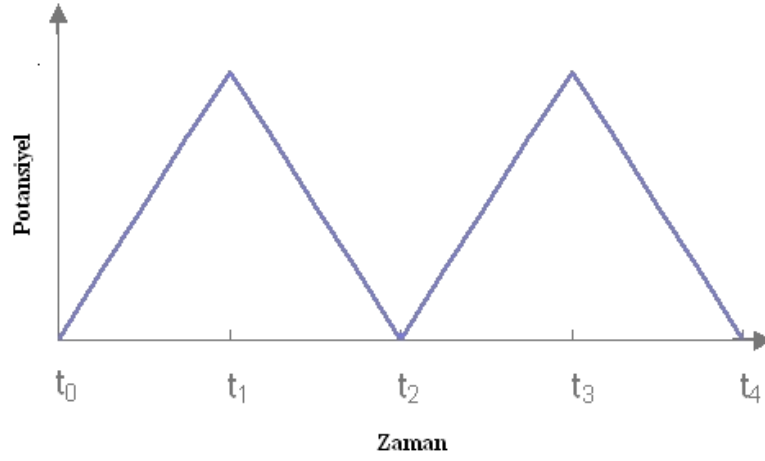
Randles-Sevcik eşitliğine göre, dönüşümlü voltametri akım şiddeti ( $i_p$ ) ile aşağıda belirtilen formüldeki gibidir;

$$i_p = 0.4463 n F A C (n F v D / R T)^{1/2}$$

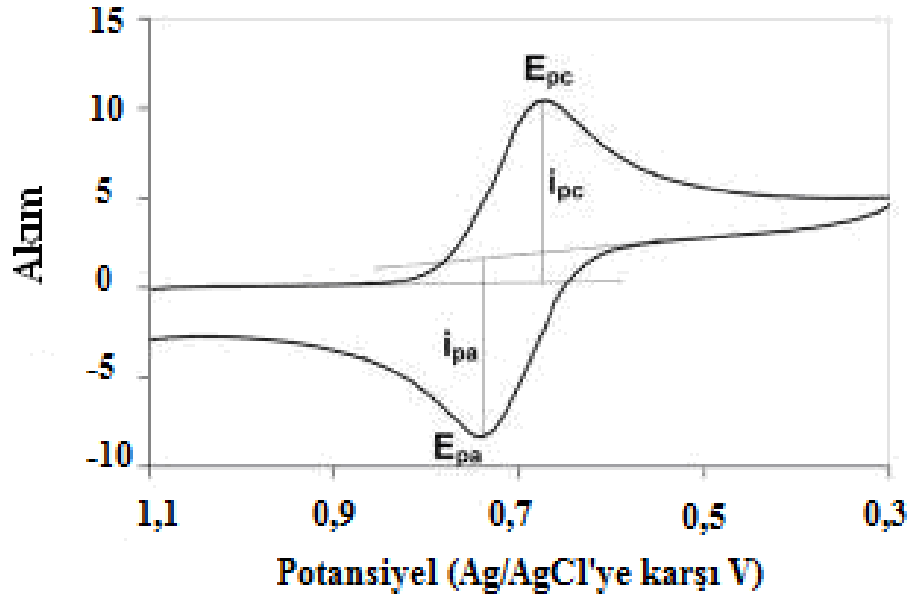
Bu eşitlikte,  $n$  elektron sayısını,  $v$  tarama hızını (V/sn),  $F$  is Faraday sabitini (96485 C / mol),  $A$  elektrot alanını (cm<sup>2</sup>),  $T$  mutlak sıcaklığı (K) ve  $D$  analitin difüzyon katsayısını (cm<sup>2</sup>/sn) temsil eder. Sıcaklık 25°C (298.15 K) kabul edilirse, Randles-Sevcik eşitliği basitçe,

$$i_p = (2.687 \times 10^5) n^{3/2} v^{1/2} D^{1/2} A C$$

şeklinde yazılabilir. Randles-Sevcik denklemi pik akımının, tarama hızının karekökü ile orantılı olması gerektiğini öngörür. Bu proses için reaktant ve ürünlerin çözücüde çözüldüğü ve elektrot yüzeyine kaplanmadığı kabul edilir (Wang 2001, Shwendemon 2002).



Şekil 2.9 Dönüşümlü voltametri tekniğinde potansiyelin zamanla değişimi



Şekil 2.10 Tersinir bir elektrot tepkimesi için tipik voltamogram

Polimerin elektrokimyasal çalışmaları, monomersiz ortamda gerçekleştirilir. Polimerin redoks prosesi yarı dönüşümlüdür. Polimerin elektrot yüzeyine kaplı olduğu durumlarda redoks prosesi difüzyon kontrollü değildir. Bu durumda aşağıda belirtilen eşitlik geçerlidir.

$$i_p = n^2 F^2 \Gamma v / 4RT$$

Burada  $\Gamma$  elektrot yüzeyinde, başlangıçta bulunan toplam reaktant miktarıdır. Bu durumda tarama hızı ile akım şiddeti değişiminin irdelenmesi, elektrokimyasal prosesin difüzyon kontrollü olup olmadığını belirtir (Lane vd 1973, Lavion 1972).

CV deneyi için gerekli potansiyel, potentiostat cihazı ile sağlandı. Deney sırasında genellikle referans elektrot olarak  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  elektrot, karşıt elektrot olarak Pt elektrot, çalışma elektrodu olarak ise Pt ya da ITO cam elektrotları kullanıldı.

#### **2.4.2. Spektroelektrokimya**

Spektroelektrokimya deneylerinde elektrokimyasal ve spektroskopik analizler bir arada yapılmaktadır. Bu deney için temel olarak bir UV hücresi, elektrokimyasal hücre yerine kullanıldı. Polimer kaplı ITO elektrot, Pt tel ve Ag tel, destek elektrolit çözeltisine yerleştirildi. Bu sistem UV-Vis spektrofotometre cihazına yerleştirildi ve polimerlerin UV-Vis spektrumu dışarıdan uygulanan gerilim esnasında kaydedildi.

#### **2.4.3. Kinetik deneyi**

Kinetik deneyinin yapılaş şekli spektroelektrokimya deneyine benzer. Bu deneyde, polimer kaplı ITO elektrota, polimerin yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri belli zaman aralıklarında uygulandı. Bu sırada polimerin % geçirgenliği UV-Vis spektrofotometresi ile takip edildi. Çalışma sonucu polimerin tepki zamanı ve optik kontrastı tayin edildi.

#### **2.4.4. Renk analizi**

Renk analizi renk tanımlamada kullanılan renk tonu, doygunluk ve parlaklık özelliklerini belirlemek için yapıldı. Renk tonu genellikle rengi maksimum kontrast dalga boyunu belirler. Doygunluk insan gözü ile görülen rengin saflığını, parlaklık ise insan gözü tarafından görülen bir örnek üzerinden ışık geçirgenliği olan malzemenin parlaklığı ile ilgilendir. Renk analizinde, elektrokromik malzeme üzerine homojen ışık

tutularak renk ölçüm cihazı ile görünen rengin yukarıda açıklanan özelliklerin sayısal verilerle elde edildi.

#### **2.4.5. Elektrokromik cihaz kurulumu**

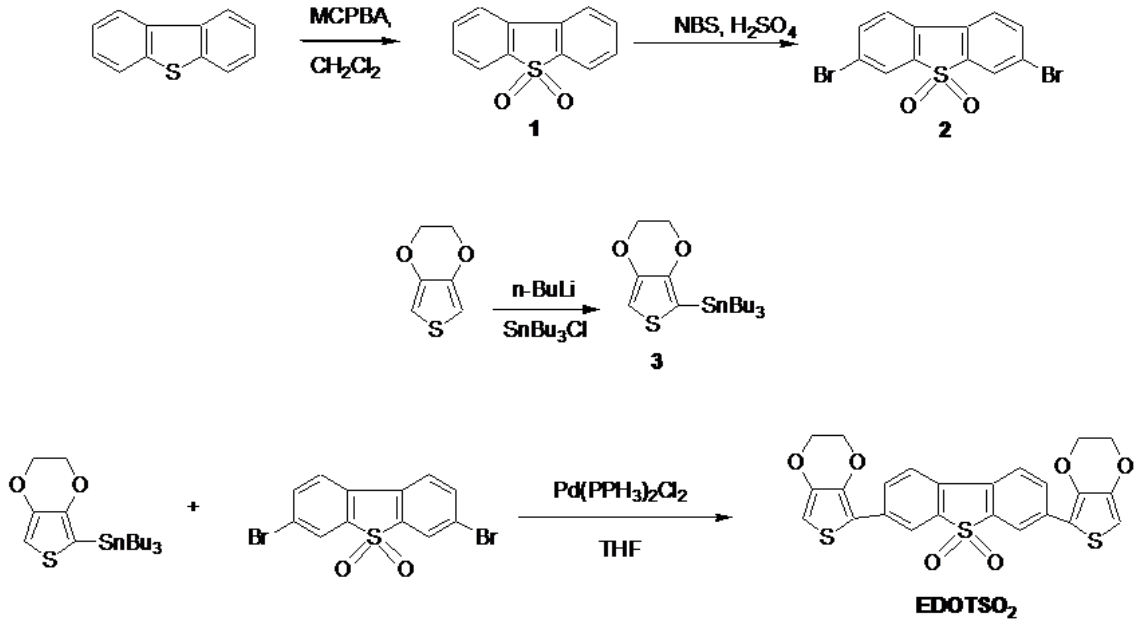
Cihaz üretimi için, polimer (P(EDOTSO<sub>2</sub>-EDOT) veya P(THSO<sub>2</sub>-HTh)) DCM/TBAHFP sisteminde ITO elektroda ve karşıt elektrot olarak kullanılmak üzere, PEDOT diğer ITO'ya kaplandı. Daha sonra bu iki elektrot, polimer kaplı yüzeyleri birbirine bakacak şekilde yerleştirildi ve araya jel elektrolit uygulayarak cihaz bir süre kurumaya bırakıldı. Cihaz üretiminde kullanılan jel elektrolit, TBAHFB-PMMA-PC-ACN sırasına göre 3:7:20:70 oranlarında karıştırılarak hazırlandı.



### 3. BULGULAR ve TARTIŞMA

#### 3.1. EDOTSO<sub>2</sub> Tabanlı İletken Polimerlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokromik Özellikleri

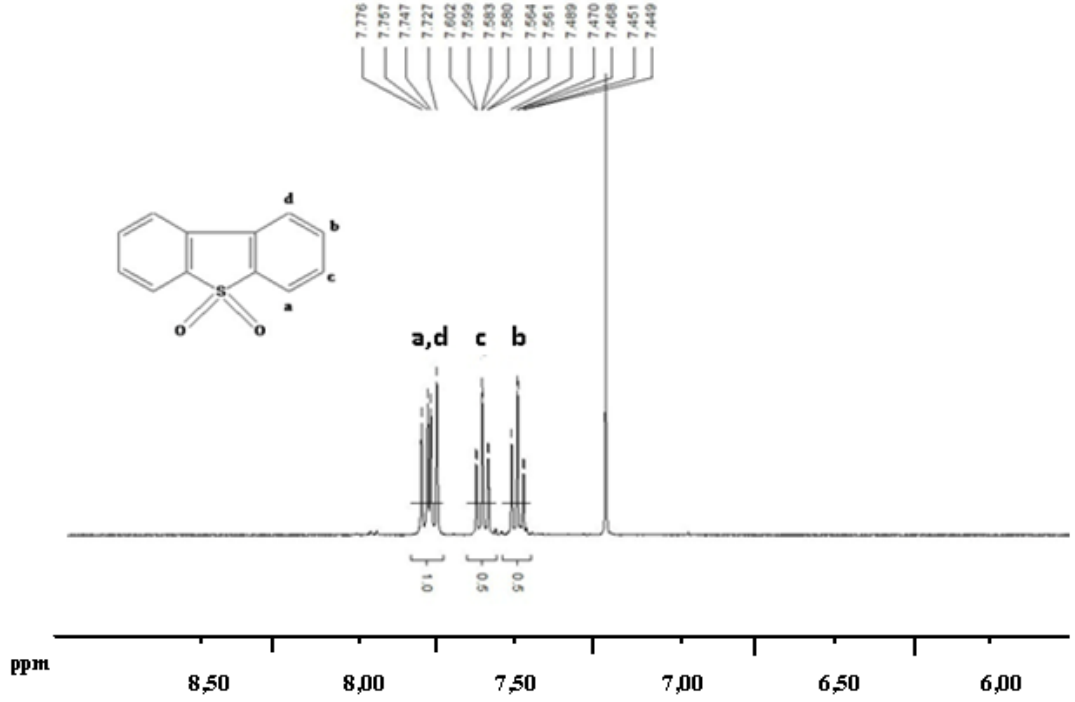
EDOTSO<sub>2</sub> monomerini elde etmek için öncelikle, 77% *m*-kloroperbenzoik asit (MCPBA)'nın dibenzotiyofen ile reaksiyonu sonucu dibenzotiyofen-*S,S*-dioksit sentezlendi. Daha sonra dibenzotiyofen-*S,S*-dioksit ile, konsantre H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> varlığında *N*-bromosüksinimit (NBS)'in reaksiyonu sonucu monomerin orta grubu olan 3,7-dibromodibenzotiyofen-*S,S*-dioksit elde edildi. Orta gruba bağlanacak donör grup için, 3,4-etilendioksitiyofen, *N*-bütililyum ve tribütilkalay klorür ile reaksiyona sokularak tribütil(2,3-dihidrotiyeno[3,4-*b*][1,4]dioksin-7-il)kalay sentezlendi. Daha sonra 3,7-dibromodibenzotiyofen-*S,S*-dioksit ile tribütil(2,3-dihidrotiyeno[3,4-*b*][1,4]dioksin-7-il)kalay, bis(trifenilfosfin)paladyumklorür (Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) katalizörü varlığında Stille Coupling reaksiyonuna sokularak 3,7-di(2,3-dihidrotiyeno[3,4-*b*][1,4]dioksin-7-il) dibenzotiyofen-*S,S*-dioksit (**EDOTSO<sub>2</sub>**) monomeri sentezlendi. Şekil 3.1 sentez şemasını temsil etmektedir.



Şekil 3.1 3,7-di(2,3-dihidrotiyeno[3,4-*b*][1,4]dioksin-7-il) dibenzotiyofen-*S,S*-dioksit (EDOTSO<sub>2</sub>) monomerinin sentez şeması

### 3.1.1. EDOTSO<sub>2</sub> sentezi ve karakterizasyonu

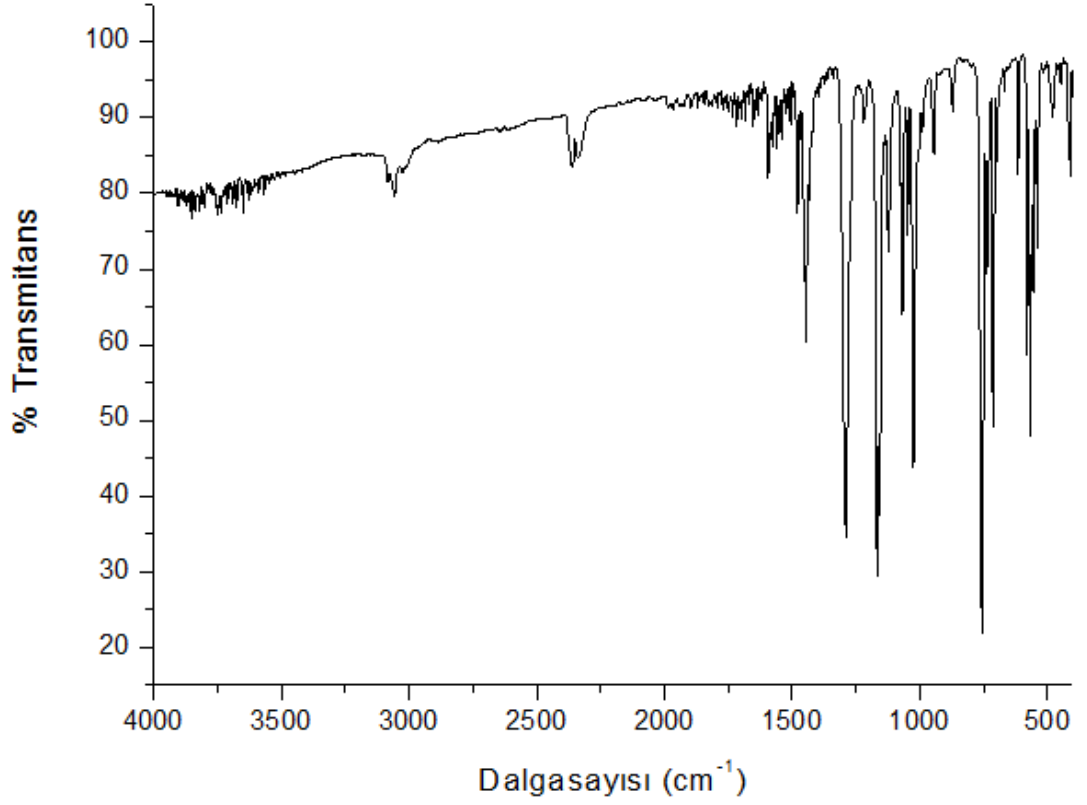
#### 3.1.1.1. Dibenzotiyofen-S,S-dioksit (1) sentezi için bulgular



Şekil 3.2 Dibenzotiyofen-S,S-dioksit'in <sup>1</sup>H-NMR spektrumu ( 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

Şekil 3.2'de dibenzotiyofen-S,S-dioksit ara ürününün <sup>1</sup>H-NMR spektrumu gösterilmektedir. Yapıdaki benzen halkaları özdeş olup, harfler 2 özdeş proton için kullanılmıştır. **a** ve **d** ile işaretlenen protonlar yapının orta grubunda bulunan elektronca yoğun gruba yakın olduklarından düşük alanda rezonansa gelmişlerdir. Yapıdaki diğer protonlardan elektronca yakın gruba daha yakın olan **c**, **b** protonuna göre yüksek ppm'de rezonansa gelmiştir. Elde edilen spektrum, literatür ile uyumludur (Pabitra vd 2010, Baoyang vd 2010, Gresorio vd 2009, Edwin vd 1993).

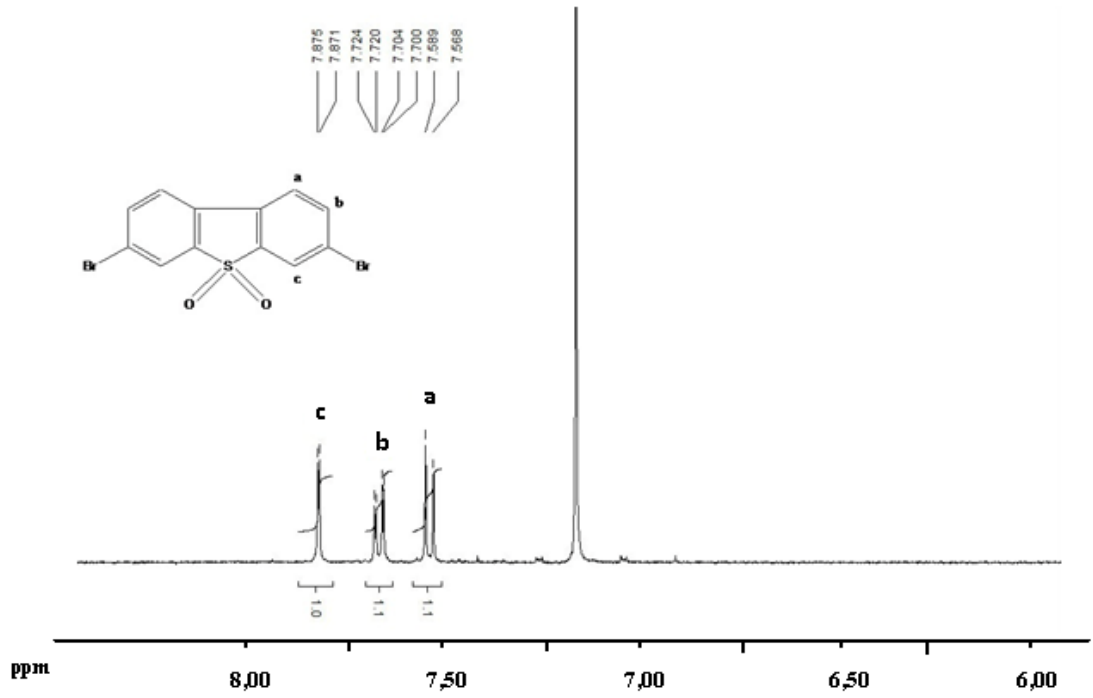
Şekil 3.3'deki spektrumda ise dibenzotiyofen-S,S-dioksit molekülünün FTIR spektrumu bulunmaktadır. FTIR spektrumundaki 3079, 3057 ve 3015 cm<sup>-1</sup> (C-H aromatik gerilme), 1479, 1445 cm<sup>-1</sup> (C=C, C-C gerilme), 1290 ve 1166 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub> gerilme), 1067, 1047 ve 1025 cm<sup>-1</sup> (C-H aromatik düzlem içi eğilme), 613 cm<sup>-1</sup> (C-S gerilme) ve 754, 736, 709 cm<sup>-1</sup> (C-H aromatik düzlem dışı eğilme) de önerilen yapıyı destekleyici pikleri gözlemlenmiştir (Yazawa vd 2010).



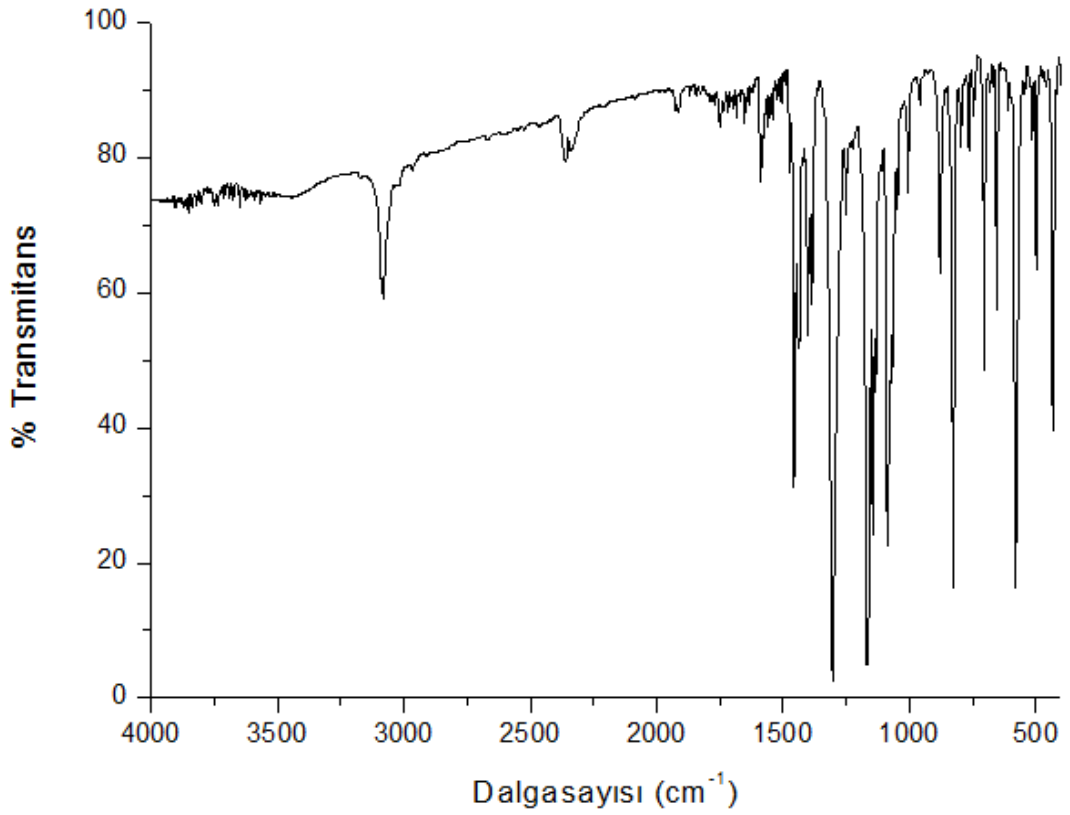
Şekil 3.3 Dibenzotiyofen-S,S-dioksit'in FTIR spektrumu

### 3.1.1.2. 3,7-dibromodibenzotiyofen-S,S-dioksit (2) sentezi için bulgular

Şekil 3.4'de dibromodibenzotiyofen-S-S dioksit ara ürününün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu gösterilmektedir. Yapıdaki benzen halkaları özdeş olup, harfler 2 özdeş proton için kullanılmıştır. **b** ve **c** ile işaretlenen protonlar brom bağlı karbon atomuna yakın olduklarından düşük alanda rezonansa gelmişlerdir. Yapıdaki diğer proton **a** ise daha yüksek alanda rezonansa gelmiştir. (Kim vd 2001, Pabitra vd 2010, Baoyang vd 2010, Gresorio vd 2009, Edwin vd 1993).



Şekil 3.4 3,7-dibromodibenzotiyofen-S,S-dioksit'in  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



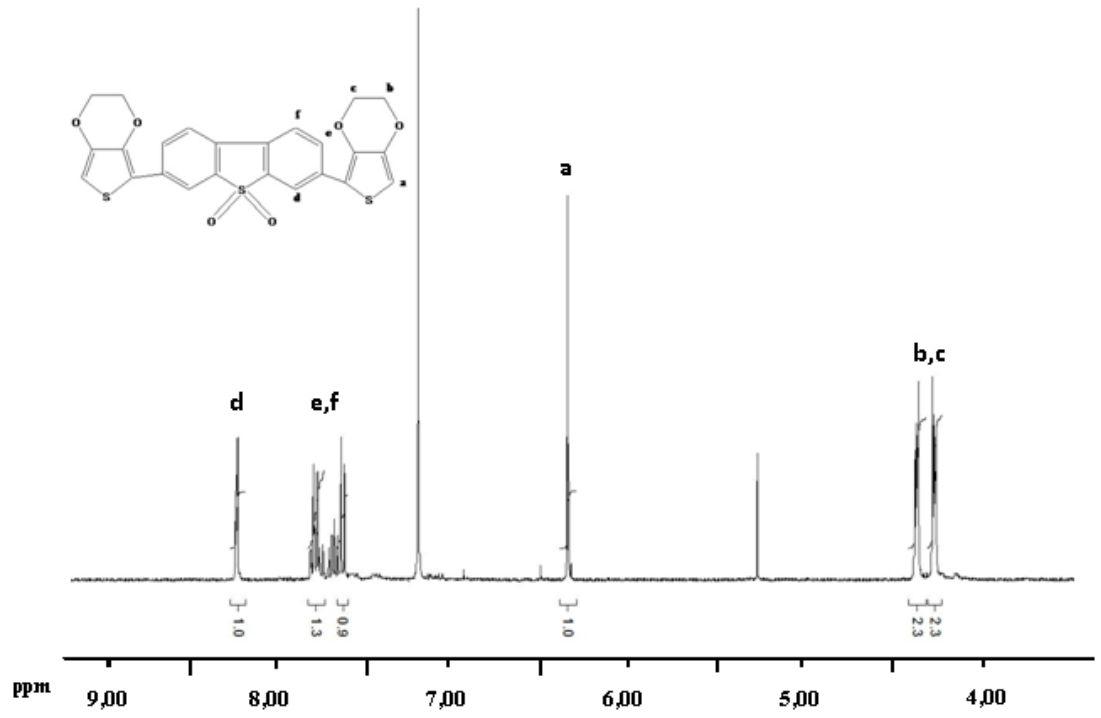
Şekil 3.5 3,7-dibromodibenzotiyofen-S,S-dioksit'in FTIR spektrumu

Şekil 3.5'deki spektrumda ise dibromodibenzotiyofen-S-S-dioksit molekülünün FTIR spektrumu bulunmaktadır. FTIR spektrumundaki 3092 ve 3081  $\text{cm}^{-1}$  (C-H aromatik gerilme), 1589  $\text{cm}^{-1}$  (C-C aromatik düzlem içi eğilme), 1456  $\text{cm}^{-1}$  (C=C, C-C gerilme), 1404, 1306 ve 1167  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{SO}_2$  gerilme), 1385 (C-C ve C=C tiyofen halkası gerilme), 1088 ve 1064  $\text{cm}^{-1}$  (C-H düzlem içi eğilme), 705  $\text{cm}^{-1}$  (C-H düzlem dışı eğilme) ve 654  $\text{cm}^{-1}$  (C-Br gerilme) de önerilen yapıyı destekleyici pikleri gözlemlenmiştir (Yazawa vd 2010).

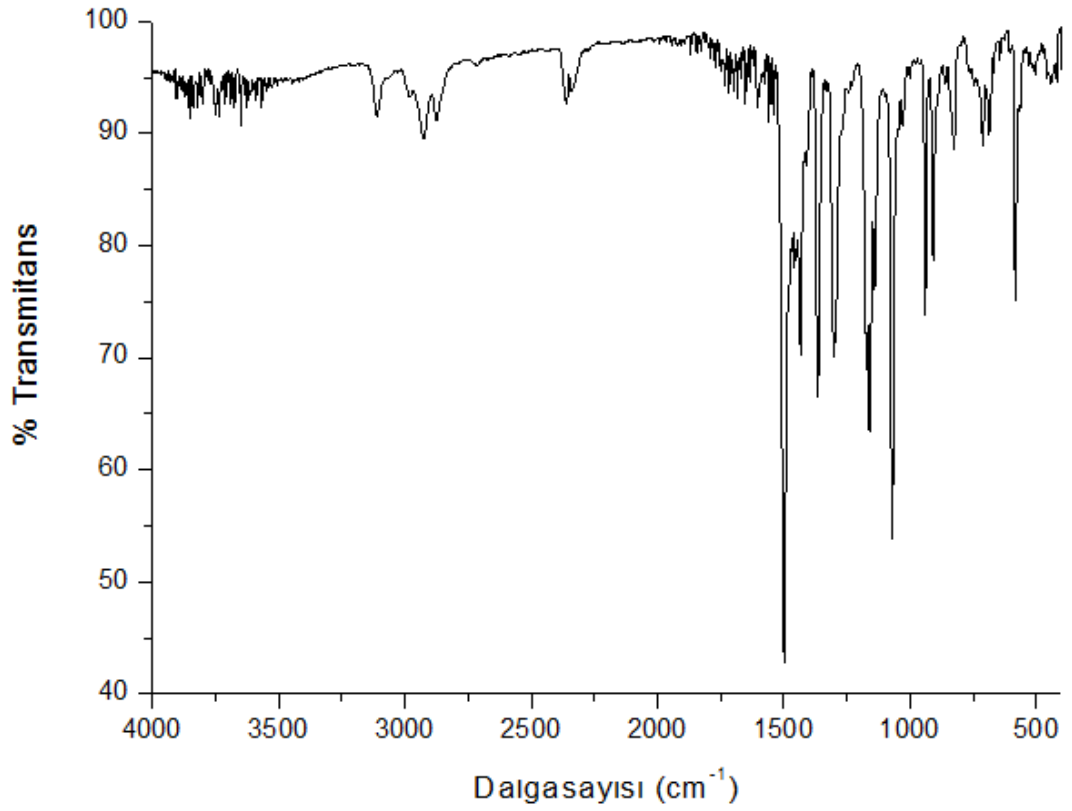
### **3.1.1.3. 3,7-di(2,3-dihidrotyeno[3,4-b][1,4]dioksin-7-il) dibenzotiyofen-S,S-dioksit (EDOTSO<sub>2</sub>) sentezi için bulgular**

Şekil 3.6'da EDOTSO<sub>2</sub> monomerinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu gösterilmektedir. Yapıdaki benzen halkaları ve EDOT grupları özdeş olup, harfler 2 özdeş proton için kullanılmıştır. Spektrumda **a** tiyofen halkası, **b-c** etilendioksit, **d,e,f** ise dibenzotiyofen S-S dioksit yapısında bulunan protonları ifade etmektedir. Bir önceki ara ürün dibromodibenzotiyofen-S-S-dioksit'e göre, benzen halkasındaki protonların düşük alanda rezonansa gelmeleri konjugasyon artışı sebebiyle gerçekleşmiştir. Ayrıca spektrumun yüksek alanında etilen oksit grubuna ait sinyallerin bulunması EDOTSO<sub>2</sub>'nin sentezlendiğini kanıtlar niteliktedir (Beyazyildirim vd 2006, Cloutet vd 2009).

EDOTSO<sub>2</sub>'nin FTIR spektrumunda 3110  $\text{cm}^{-1}$  (C-H aromatik gerilme), 2986, 2864, 2928  $\text{cm}^{-1}$  (C-H alifatik gerilme), 1457  $\text{cm}^{-1}$  (C=C, C-C gerilme), 1367  $\text{cm}^{-1}$  (C-C ve C=C tiyofen halkası gerilme) ve 1301, 1171  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{SO}_2$  gerilme), 1159 (simetrik C-O-C gerilme) ve 1071  $\text{cm}^{-1}$  (asimetrik C-O-C gerilme) 1028  $\text{cm}^{-1}$  (C-H aromatik düzlem içi eğilme), 938  $\text{cm}^{-1}$  (C-S tiyofen halkası gerilme), 713  $\text{cm}^{-1}$  (C-S-C gerilme) ve 684  $\text{cm}^{-1}$  (C-S tiyofen halkası gerilme) piki de önerilen yapıyı destekleyici pikleri gözlemlenmiştir.

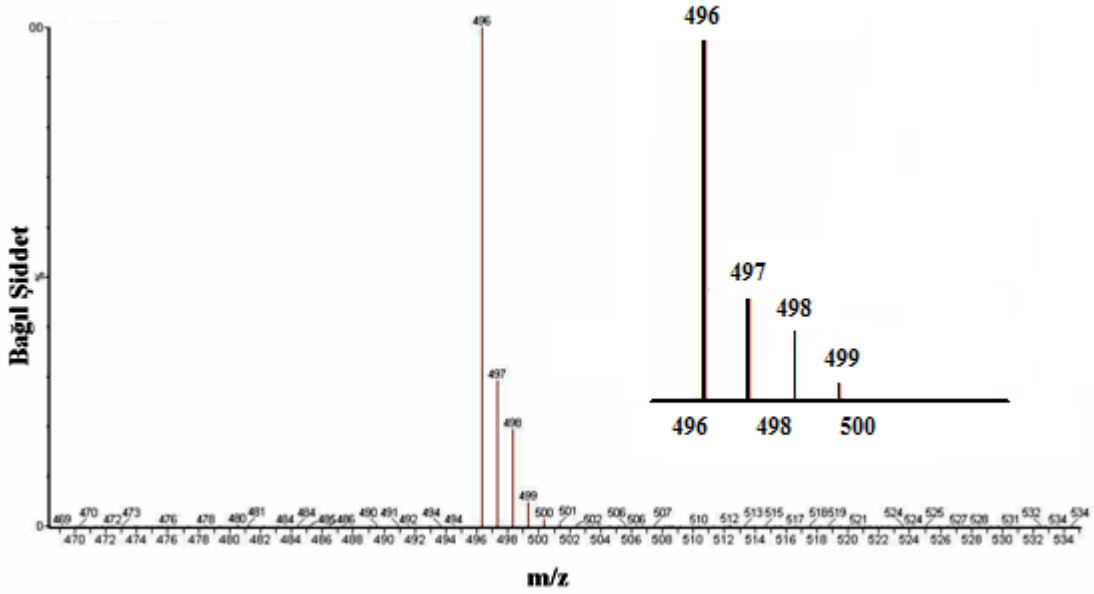


Şekil 3.6 EDOTSO<sub>2</sub>'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



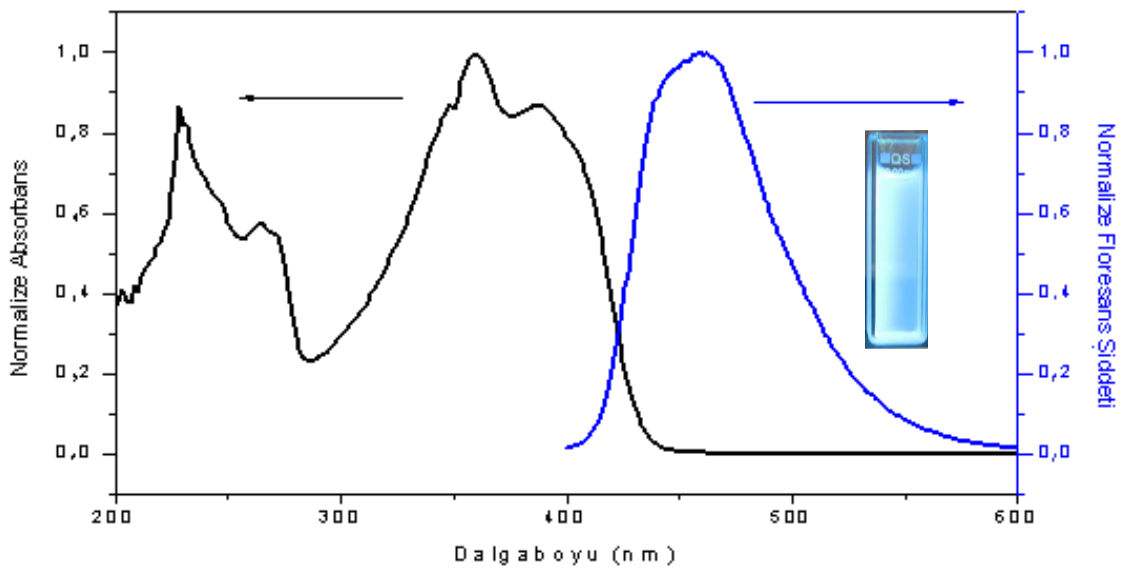
Şekil 3.7 EDOTSO<sub>2</sub>'nin FTIR spektrumu

Ayrıca monomerin kütle spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.8) 496, 497, 498 Da m/z değerinin teorik olarak hesaplanan moleküler iyon piki (497,01 Da) ile uyumlu olduğu belirlenmiş ve böylelikle EDOTSO<sub>2</sub>'nin yapısı kesin bir şekilde kanıtlanmıştır.



Şekil 3.8 EDOTSO<sub>2</sub>'nin kütle spektrumu

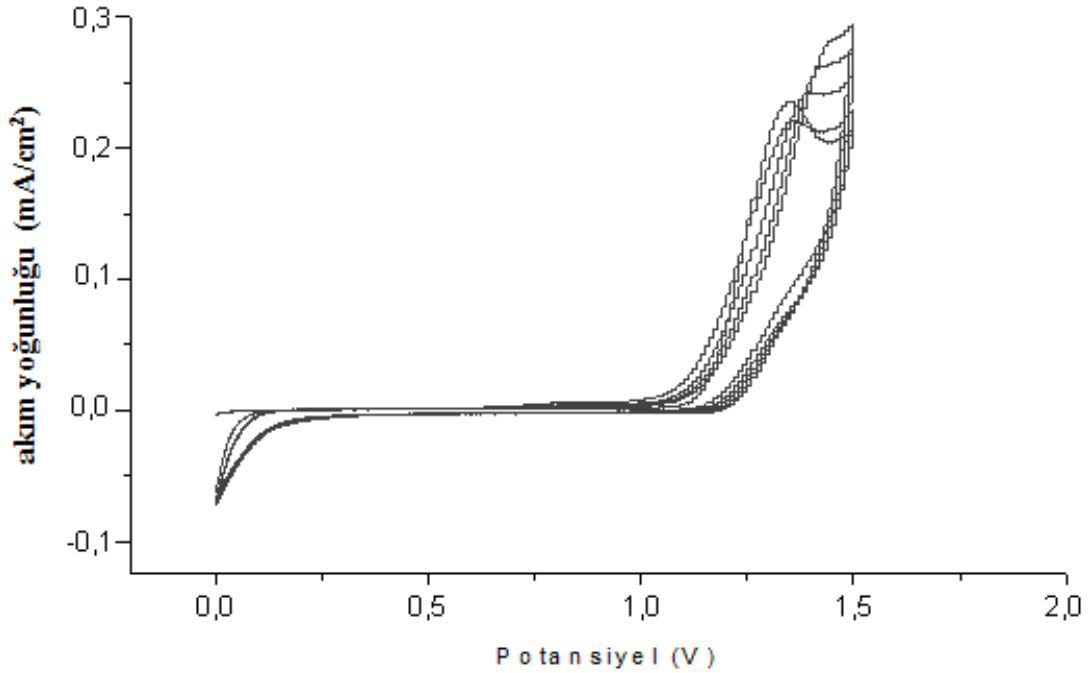
Şekil 3.9'de EDOTSO<sub>2</sub>'nin UV-VIS ve Fotolüminesans spektrumları verilmiştir. EDOTSO<sub>2</sub> 'nin 229 nm- 390 nm arası şiddetli soğurma ve 459 nm'de ise mavi renkte ışıma yaptığı belirlenmiştir. Sonuçlar literatürle uyumludur (Baoyang vd 2010).



Şekil 3.9 EDOTSO<sub>2</sub>'nin normalize edilmiş UV-VIS (asetonitrilde) ve fotolüminesans (kloroformda) spektrumları

### 3.1.2. P(EDOTSO<sub>2</sub>)'nin elektrokimyasal yöntemle sentezi ve karakterizasyonu

EDOTSO<sub>2</sub> için yapılan dönüşümlü voltamogram deneyi, 0,1 M TBAHFP/ DCM sisteminde, 100 mV/s tarama hızıyla, 0,0 ve 1,5 V potansiyelleri arasında gerçekleştirildi (Şekil 3.10). Monomerin yükseltgenme potansiyeli 1,34 V olarak belirlenmiştir. Bu durum EDOTSO<sub>2</sub> monomerinin radikal katyonunun oluşabileceğini gösterir. Bilindiği gibi iletken polimer, radikal katyon oluşturan monomerlerin polimerleştirilmesi ile sentezlenebilirler (Wang 2001). EDOTSO<sub>2</sub>'e dayalı iletken polimer sentezi sırasında döngü sayısı ile akım artışı belirgin bir noktaya kadar gözlemlenmiş (elektrot yüzeyinde elektroaktif iletken polimer oluşumu) ancak daha sonra sentezlenen polimerin çalışılan çözgen sisteminde çözünmesi nedeni ile akımda azalmaya rastlanmıştır.

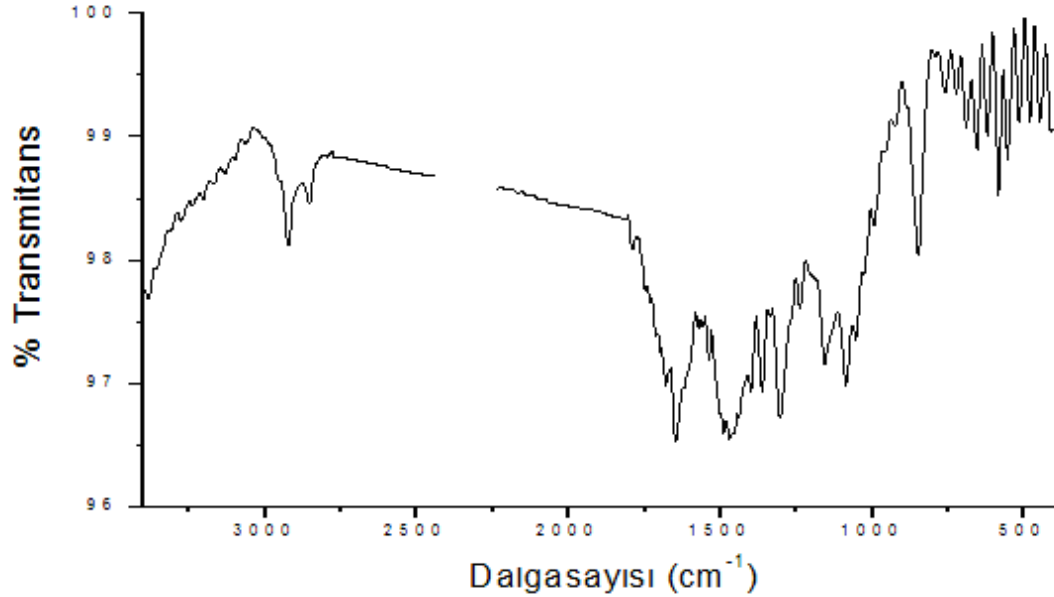


Şekil 3.10 EDOTSO<sub>2</sub>'nin DCM/TBAHFP ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltametri çalışması

Polimer yapısı FTIR ile (Şekil 3.11) ayrıntılı olarak karakterize edilmiştir. Buna göre; PEDOTSO<sub>2</sub>'nin spektrumunda 2958-2853 cm<sup>-1</sup>(C-H alifatik gerilme), 1649-1682 cm<sup>-1</sup> (polikonjugasyon), 1503-1490 cm<sup>-1</sup>(C=C, C-C gerilme), 1400, 1303, 1164 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub> gerilme), 1238 cm<sup>-1</sup> (C-O-C simetrik gerilme), 1086 cm<sup>-1</sup> (C-O-C asimetric gerilme),



850  $\text{cm}^{-1}$  (dopant iyonu), 823  $\text{cm}^{-1}$  (C-S tiyofen halkası gerilme), 763-620  $\text{cm}^{-1}$  (C-H düzlem dışı alifatik eğilme) pikleri gözlemlenmiştir. Sonuçlar, PEDOTSO<sub>2</sub>'nin yapısında değişiklik olmaksızın sentezlenebildiğini ve elde edilen spektrumun öngörülen yapı ile uyumlu olduğunu göstermiştir (Yazawa vd 2010).



Şekil 3.11 P(EDOTSO<sub>2</sub>)'nin FTIR spektrumu

### 3.1.3. P(EDOTSO<sub>2</sub>-EDOT) kopolimerinin elektrokimyasal yöntemle sentezi

Bilindiği gibi kopolimerizasyon yeni hibrit polimerlerin oluşturulması, homopolimerlerde var olan özelliklerin geliştirilmesi açısından sıklıkla kullanılmaktadır (Gaupp, Reynolds 2003). Elektrokopolimerizasyon, genel olarak bütün elektrokimyasal yöntemler gibi, yüksek hassasiyet ve kolaylık özelliklerinin yanı sıra, sentetik zorluk yaşanmaksızın yeni polimerlerin sentezlenmesi açısından oldukça önemlidir. Çalışmanın bir sonraki aşamasında EDOTSO<sub>2</sub> tabanlı polimerlerin renk skalasının, tepki zamanı ve kararlılık gibi özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla, bu monomerin EDOT ile elektrokimyasal kopolimerizasyonu yapılmıştır.

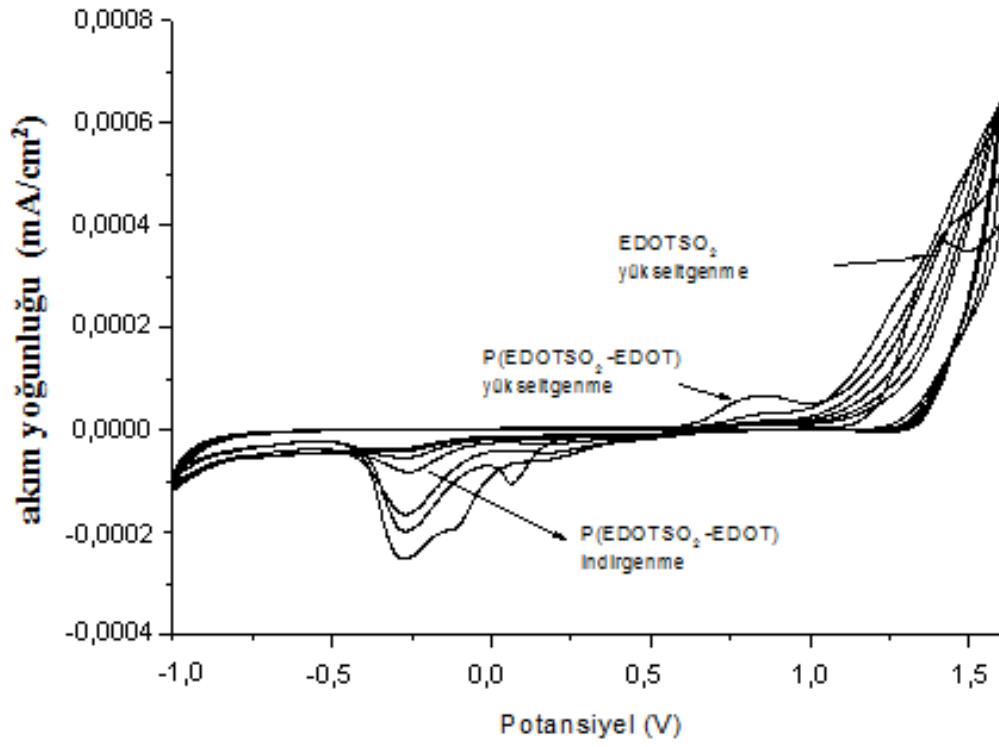
Etkin bir elektrokimyasal kopolimerizasyon, ortamda bulunan komonomerlerin benzer potansiyel aralığında yükseltgenmesiyle mümkündür (Gaupp, Reynolds 2003). Bu durum esas itibari ile polimerizasyonun sırası ile monomer radikal katyon oluşumu ve bunların birbirleri ile etkileşmesi basamaklarını içermesinden kaynaklanmaktadır.

Birbirine yakın yükseltgenme potansiyeli olan monomerlerin elektrokimyasal olarak oluşturulan radikal katyonlarının elektrot yüzeyinde hemen hemen aynı anda ortamda bulunması ile etkin kopolimerizasyonun gerçekleşmesi mümkün olmaktadır.

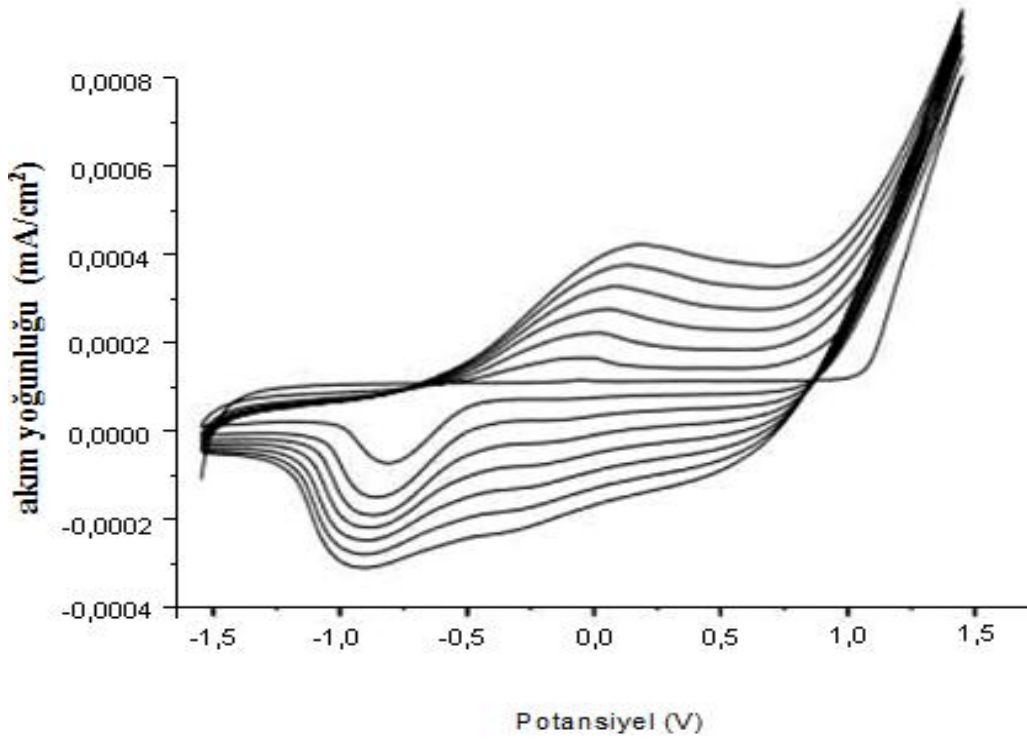
Bu noktada EDOT, yükseltgenme potansiyelinin ve yapısının EDOTSO<sub>2</sub>'ye yakın olması sebebiyle komonomer olarak seçilmiştir. EDOTSO<sub>2</sub> (0,001M) ve EDOT (0,001M) DCM/TBAHFP ortamında -1,0 V ile 1,5 V arası potansiyodinamik döngü ile sentezlenmiş ve ilgili voltamogram Şekil 3.12'de verilmiştir. Voltamogramda her iki monomere ait geri dönüşümsüz yükseltgenme davranışları gözlenirken, elektrot yüzeyinde oluşan kopolimerin 0,83 V'da yükseltgendiği, -0,26 V'da indirgendiği belirlenmiştir.

Kopolimerin voltamogramı EDOTSO<sub>2</sub> (Şekil 3.10) ve EDOT (Şekil 3.13) ile karşılaştırıldığında yükseltgenme potansiyelleri ve akım artış aralıkları açısından ciddi farklılıklar içermektedir. Bu durum literatürdeki çalışmalar ile uyumlu olup kopolimerizasyonun gerçekleştiğini ifade etmektedir (Wagner vd 2005, Akoudad vd 1999, Akoudad vd 1999).

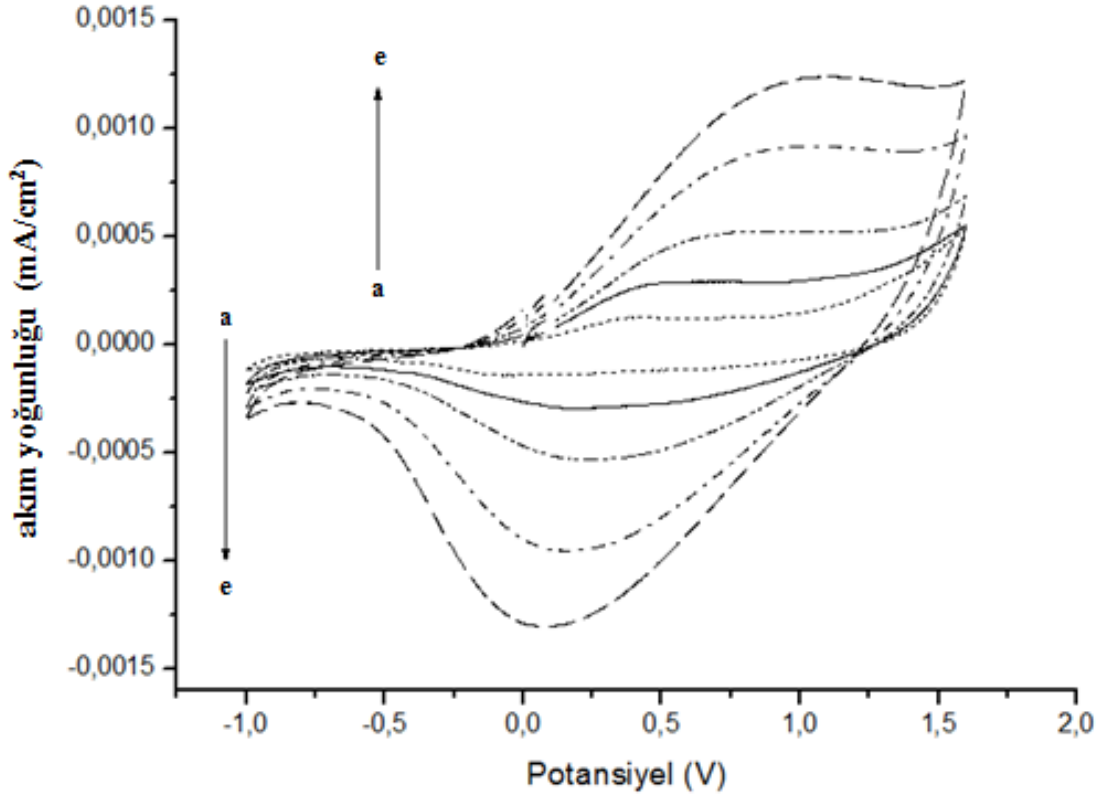
Şekil 3.14'de kopolimerin tarama hızı çalışması gözlenmektedir. Tarama hızı artışı ile polimerin anodik ve katodik piklerinin lineer olarak arttığı tespit edilmiştir. Bu durum gözlemlenen redoks davranışının, difüzyon kontrollü olmadığını (elektroaktif merkezlerin elektrot yüzeyinde olduğunu) dolayısı ile elektroaktif polimerin elektrot yüzeyinde tutunduğunu kanıtlar.



Şekil 3.12 P(EDOTSO<sub>2</sub>-EDOT)'nin DCM/TBAHFP ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltametri çalışması



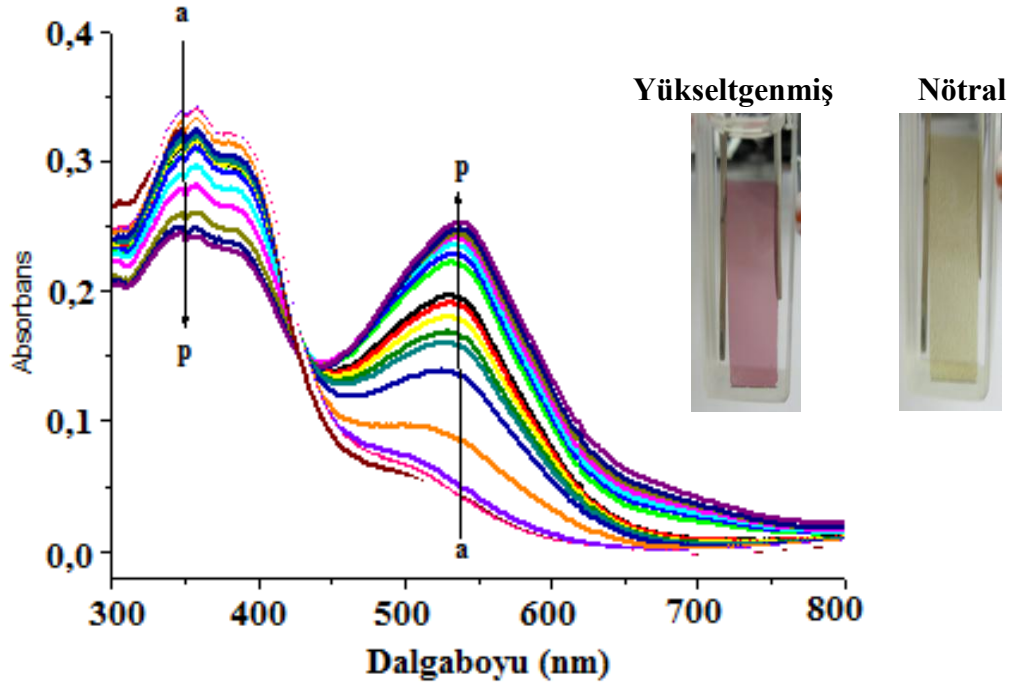
Şekil 3.13 PEDOT'un DCM/TBAHFP ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltametri çalışması



Şekil 3.14 P(EDOTSO<sub>2</sub>-EDOT)'nin DCM/TBAHFP ortamdaki tarama hızı çalışması (a: 50 mV/s, b: 100 mV/s, c: 150 mV/s, d: 200 mV/s, e: 300 mV/s)

### 3.1.4. P(EDOTSO<sub>2</sub>)'nin elektrokimyasal ve elektrokromik özellikleri

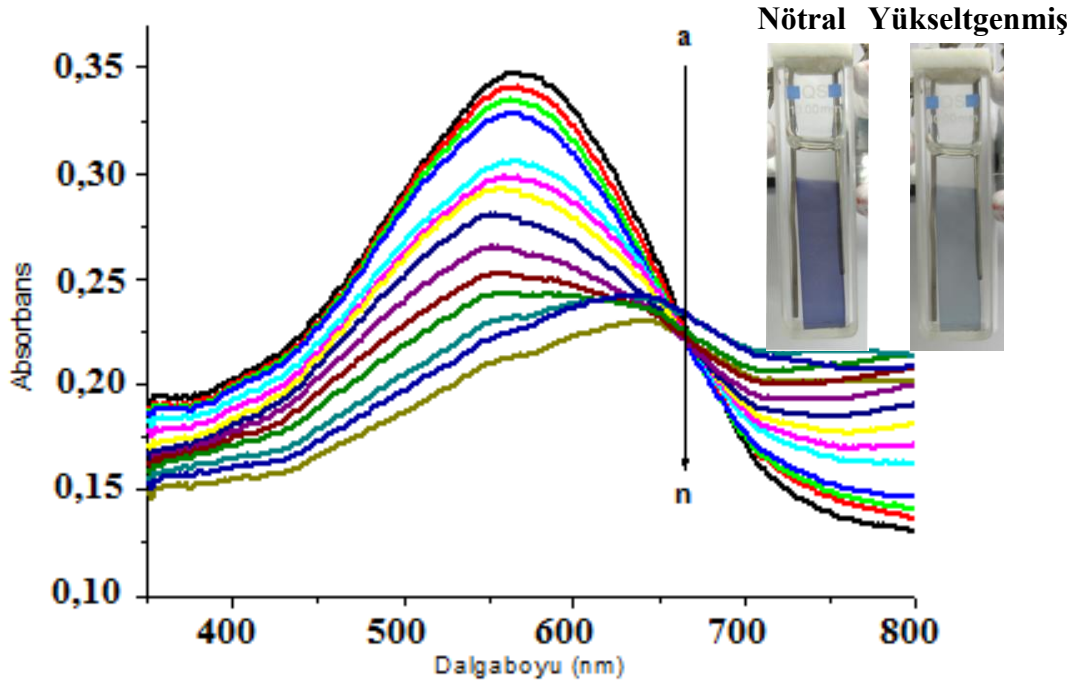
Polimerin elektronik geçişleri, UV-Vis spektrofotometresi ile, monomersiz DCM/TBAHFP ortamında, -1,5 V ile 2,0 V arasında potansiyelin adım adım artırılmasına karşılık gelen spektrumların kaydedilmesiyle incelenmiştir. Polimerin elektronik bant aralığı 2,66 eV ve soğurma yaptığı maksimum dalga boyunun 357 nm ( $\pi$ - $\pi^*$  geçişi) olduğu belirlenmiştir (Şekil 3.15). Uygulanan potansiyelin artırılması,  $\pi$ - $\pi^*$  geçiş şiddetinin azalmasının yanı sıra 537 nm'de yeni bir bant oluşumuna neden olmuştur. Oluşan yeni bandın FBC teorisi ile uyumlu olarak yük taşıyıcılardan (polaron) kaynaklandığı düşünülmüştür. Uygulanan potansiyelin 2,0 V'dan daha büyük olması spektral olarak bir değişikliğe neden olmamış ve polimerin elektrokimyasal yöntem ile tam olarak yükseltgenemediği belirlenmiştir. Bu durum yapılan kinetik çalışmalarda da kendini göstermiş ve polimerin 5 dakikadan kısa bir zaman aralığında aktifliğini kaybettiği belirlenmiştir. Polimer nötral halde sarı (Y:730, x:0,322, y:0,310) yükseltgenmiş halde ise açık eflatun (Y:518, x:0,325, y:0,310) renk göstermiştir.



Şekil 3.15 PEDOTSO<sub>2</sub> homopolimerinin DCM/TBAHFP ortamında -1,5 V ve 2,0 V arasında incelenen spektrokimya çalışması ( a: -1,5 V, b: -1,2 V, c: -1,0 V, d: -0,8 V, e: -0,6 V, f: -0,4 V, g: -0,2 V, h: 0 V, ı: 0,1 V, i: 0,2 V, j: 0,3 V, k: 0,5 V, l: 0,7 V, m: 0,9 V, n: 1,2 V, o: 1,4 V, ö: 1,6 V, p: 2,0 V )

### 3.1.5. P(EDOTSO<sub>2</sub>-EDOT)'un elektrokimyasal ve elektrokromik özellikleri

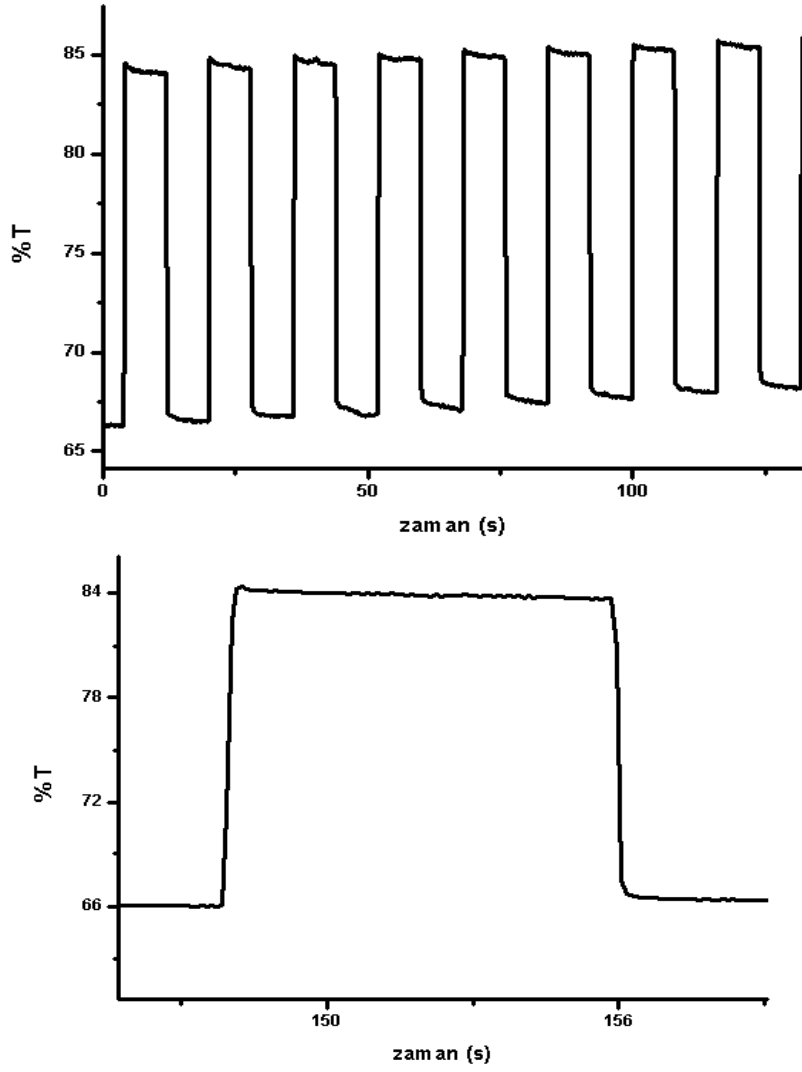
PEDOTSO<sub>2</sub>'de bant aralığı kontrolü ve etkin yükseltgenmenin sağlanabilmesi amacı ile EDOTSO<sub>2</sub> polimerizasyonu sırasında ortama EDOT koyulması ile P(EDOTSO<sub>2</sub>-EDOT) kopolimeri sentezlenmiştir. Şekil 3.16'da -0,5 V ile 1,6 V aralığında potansiyodinamik olarak sentezlenen kopolimerin spektrokimya çalışması verilmiştir. Sonuçlar elde edilen kopolimerin her iki homopolimerden farklı  $\pi$ -  $\pi^*$  geçişine sahip olduğunu ( $\lambda_{max}=568$  nm) ve PEDOTSO<sub>2</sub> in bant aralığının 2,66 eV'dan 1,69 eV'a düştüğünü göstermektedir. Ayrıca homopolimerin aksine sentezlenen polimerin elektrokimyasal yöntem ile etkin bir şekilde yükseltgenmediği 568 nm'deki geçişin şiddetli azalma göstermesi ile tespit edilmiştir.



Şekil 3.16 Dönüşümlü voltametri tekniği ile sentezlenen P(EDOTSO<sub>2</sub>-EDOT) kopolimerinin DCM/TBAHFP ortamında -1,3 V ve 1,3 V arasında incelenen spektrokromi çalışması ( a: -1,3 V, b: -1,2 V, c: -1,1 V, d: -1,0 V, e: -0,9 V, f: -0,8 V, g: -0,7 V, h: -0,6 V, ı: -0,5 V, i: -0,3 V, j: -0,2 V, k: 0,2 V, l: 0,7 V, m: 1,0 V, n: 1,3 V)

Elektrokromik uygulamalar için, polimerin hızlı bir şekilde indirgenip-yükseltgenmesi ve bu sırada rengin hızla değiştirilmesi önemlidir. Kare dalga gerilim metodunun spektroskopi ile birleştirilmesi ile elektrokromik malzemenin tepki zamanı ve optik kontrastı belirlenir. Zamana karşı yüzde geçirgenlik grafiği ile renk dönüşümünün sürekliliği hakkında bilgi edinilir.

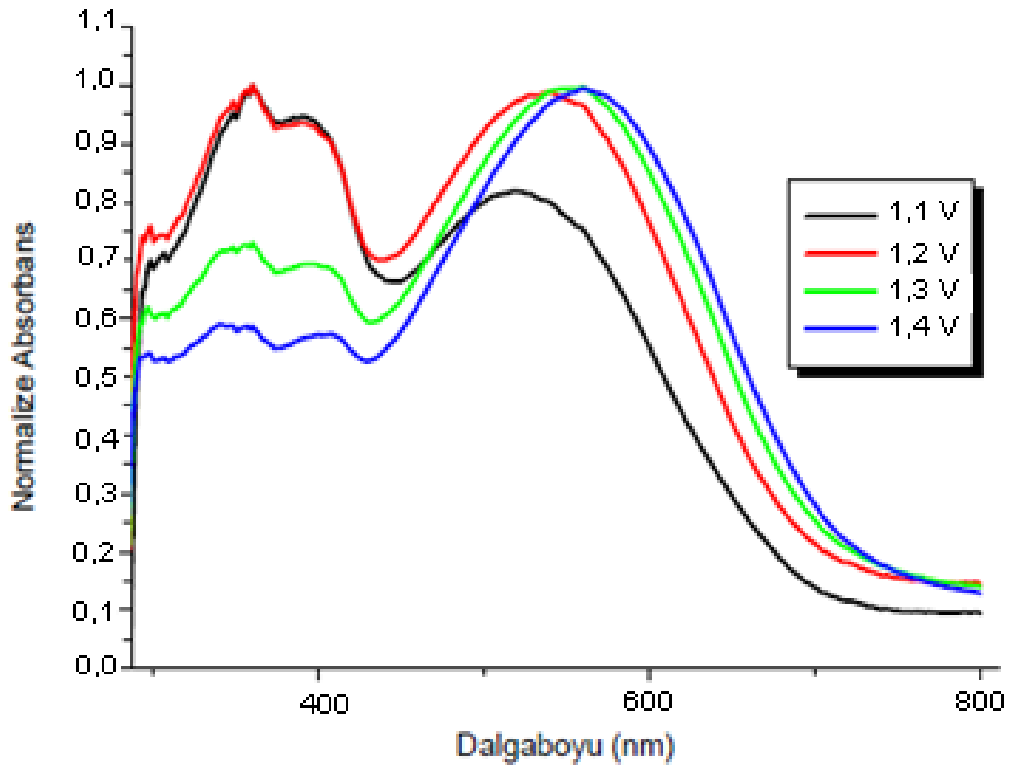
P(EDOTSO<sub>2</sub>-EDOT) kopolimer için yapılan kinetik çalışmasında, uygulanan potansiyeller polimerin tam yükseltgenme (1,0 V), tam indirgen potansiyelleri (-1,0 V) olarak seçilmiş ve kare dalga formunda 8 s'lik aralıklar halinde uygulanmıştır. Yüzde transmitans değişimi 540 nm'de takip edilmiş olup, Şekil 3.17 'de a) çoklu ve b) tekli döngü için verilmiştir. Buna göre polimerin optik kontrastı % 19 ve tepki zamanı ise 0,4 s, olarak belirlenmiş ve potansiyodinamik kopolimerizasyonun PEDOTSO<sub>2</sub>'nin elektrokromik ve kararlılık özelliklerinde önemli katkıda bulunduğu saptanmıştır.



Şekil 3.17 1,2 V sabit elektroliz potansiyeli ile sentezlenen P(EDOTSO<sub>2</sub>)–EDOT) kopolimerinin ACN/TBAHFP ortamında -1,0 V ve 1,0 V arasındaki a) çoklu döngü, b) tek döngü kinetik çalışması.

Elektrokimyasal yöntemler yüksek hassasiyet ve seçiciliğe sahip olduğundan, kullanılan tekniğin elde edilen kopolimerin yapısına ve elektrokromik özelliklerine etki ettiği daha önceki araştırmalarda tespit edilmiştir (Yildiz, Camurlu vd 2008). Elektrokimyasal polimerizasyon, potansiyodinamik olarak yapılabildiği gibi potansiyostatik (sabit potansiyel) olarak da gerçekleştirilebilir. Bu sebeple, çalışmanın bir sonraki aşamasında aynı çözügen destek elektrolit ve komonomer besleme oranlarında 1,1 V, 1,2 V, 1,3 V ve 1,4 V sabit potansiyel koşullarında kopolimer sentezi yapılmıştır. Her bir kopolimer spektroeletrokimya çalışmaları ile incelenmiş ve Şekil 3.18’de bu kopolimerlerin nötral haldeki spektrumları karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Sentezlenen bütün kopolimerlerde hem PEDOTSO<sub>2</sub> hem de PEDOT'a özgü  $\pi$ -  $\pi^*$  geçişleri gözlemlenmiştir. Özellikle polimerizasyon potansiyelinin yükseltilmesi ile PEDOT ait geçişlerin şiddetinde artış gözlemlenmiştir. Bu durum EDOT açısından zengin segmentlerin uygulan potansiyelin artırılması ile polimer yapısına daha etkin bir şekilde katıldığını göstermektedir. Ayrıca farklı polimerizasyon potansiyellerinde sentezlenen kopolimerlerin özellikle nötral hallerinde ciddi renk ve bant aralığı farklılığı tespit edilmiştir (Şekil 3.18). 1,1 V, 1,2 V, 1,3 V, 1,4 V sentezlenen kopolimerlerin sırası ile 1,76 eV, 1,74 eV, 1,71 eV, 1,68 eV bant aralığına sahip olduğu belirlenmiştir. Potansiyodinamik (Şekil 3.16) ve potansiyostatik (Şekil 3.18) koşullarda sentezlenen kopolimerleri de bant aralığı ve spektral davranımları açısından kayda değer farklılıklar tespit edilmiştir. Sonuç olarak kopolimerizasyonun elektrokimyasal yöntem gibi seçici bir yöntem ile gerçekleştirilmesi ile renk ve bant aralığı ayarlamasının hassas bir şekilde yapılabildiği bulunmuştur.

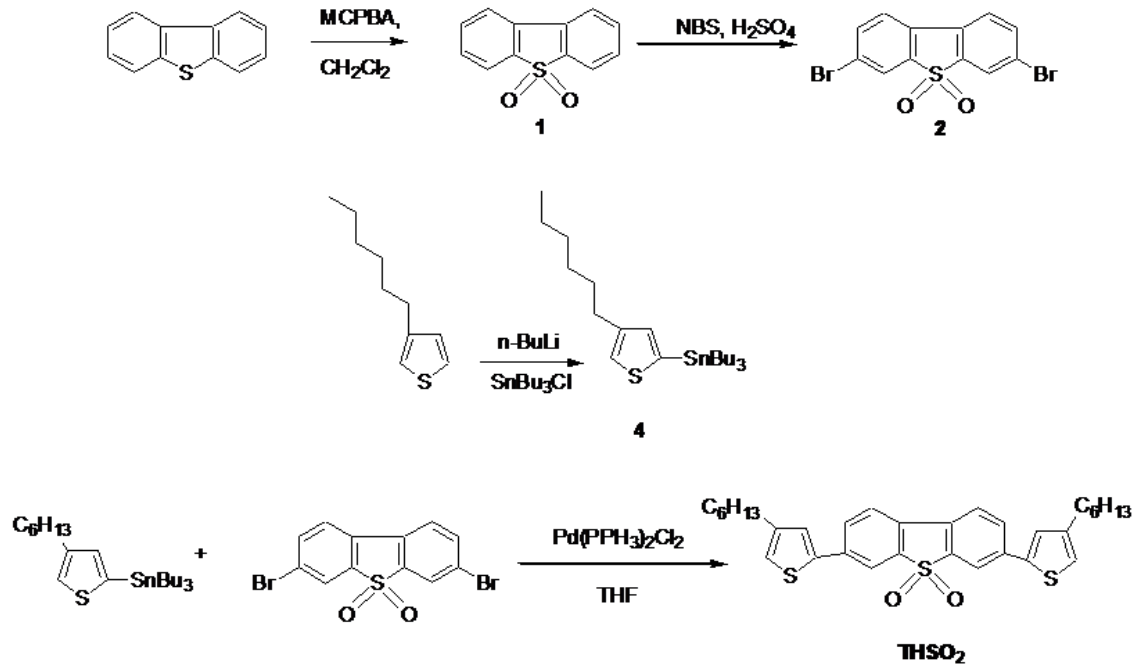


Şekil 3.18 Sabit potansiyel elektrolizi ile sentezlenen P(EDOTSO<sub>2</sub>-EDOT) kopolimerlerinin DCM/TBAHFP ortamında nötral haldeki spektrumları ve nötral haldeki fotoğrafları



### 3.2. THSO<sub>2</sub> Tabanlı İletken Polimerlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokromik Özellikleri

THSO<sub>2</sub> monomerinin orta grubu olan 3,7-dibromodibenzotiyofen-S,S-dioksit'in sentez basamakları Bölüm 3.1'de verilmiştir. Bir sonraki aşamada, 3-hekziltiyofen, N-bütillityum ve tribütilkalay klorür ile reaksiyona sokularak tribütil(4-hekziltiyofen-2-il)kalay sentezlendi. Daha sonra 3,7-dibromodibenzotiyofen-S,S-dioksit ile donör grup tribütil(4-hekziltiyofen-2-il)kalay, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> katalizörü varlığında Stille Coupling reaksiyonuna sokularak 3,7-bis-(4-hekzil-tiyofen-2-il)-dibenzotiyofen-S,S-dioksit (THSO<sub>2</sub>) monomeri sentezlendi.



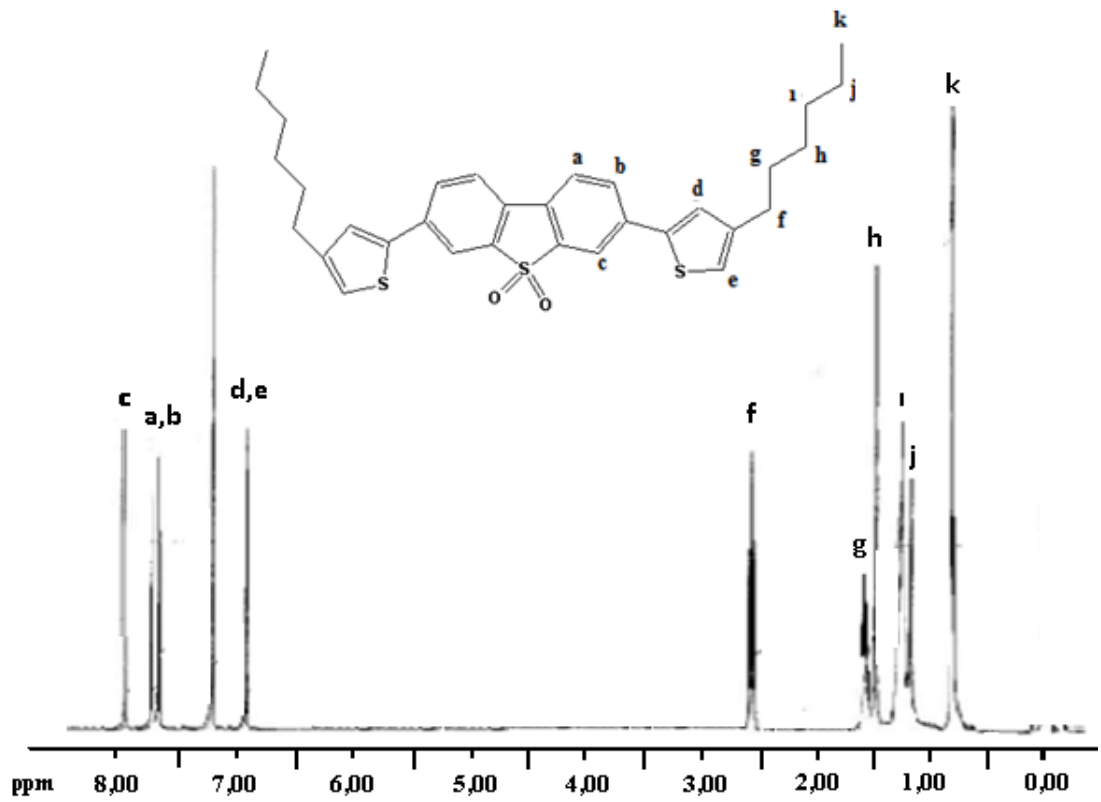
Şekil 3.19 3,7-bis-(4-hekzil-tiyofen-2-il)-dibenzotiyofen-S,S-dioksit (THSO<sub>2</sub>) monomerinin sentez şeması

#### 3.2.1. THSO<sub>2</sub> sentezi ile ilgili bulgular

THSO<sub>2</sub>'ye ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu Şekil 3.20'de verilmiştir. Yapıdaki benzen halkaları ve HTh grupları özdeş olup, harfler 2 özdeş proton için kullanılmıştır. THSO<sub>2</sub>'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda **a-c** dibenzotiyofen S-S dioksit yapısındaki, **e-d** tiyofen halkasındaki, **f-k** ise tiyofen halkasına bağlı alkil gruplarındaki protonları ifade

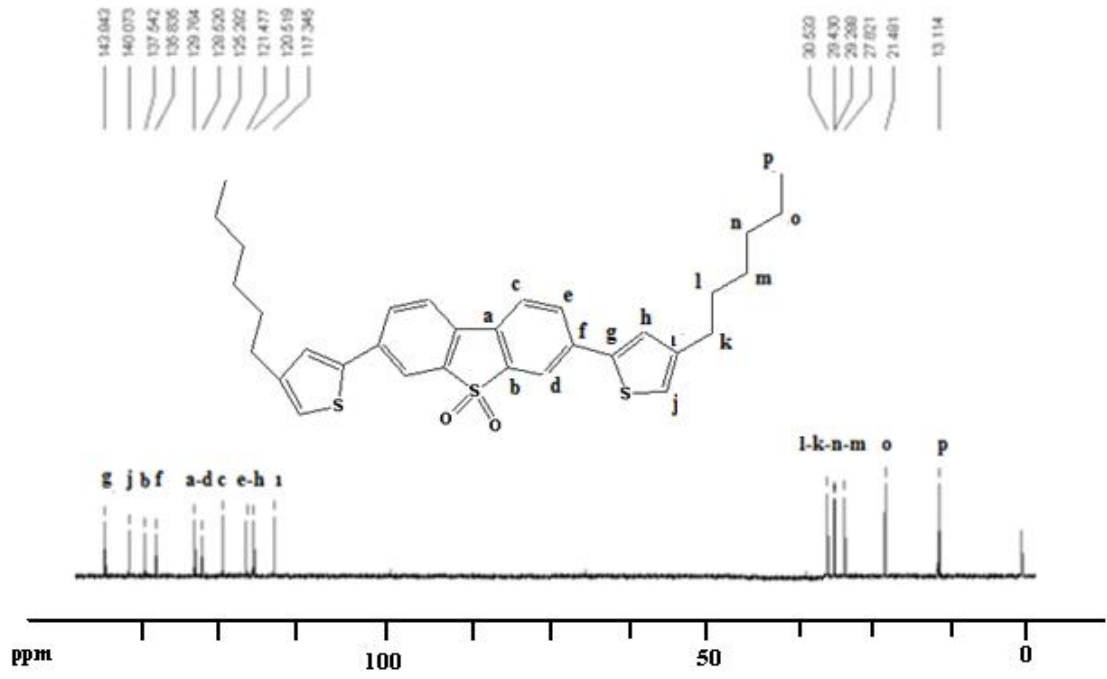
etmektedir. Bir önceki ara ürün dibromodibenzotiyofen-S-S-dioksit'e göre, benzen halkasındaki protonların düşük alanda rezonansa gelmeleri konjugasyon artışı sebebiyle gerçekleşmiştir. Ayrıca yapıya Br yerine eklenen HTh molekülü protonlarının spektrumunda bulunması literatürle uyumludur ( Ak; Cirpan vd 2005, Trznadol vd 1998, Yazawa vd 2010).

Şekil 3.21'de THSO<sub>2</sub> monomerinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu verilmiş ve dibenzotiyofen S-S dioksit yapısına ait **a-f**, tiyofen halkasına ait **g-j**, tiyofen halkasına bağlı alkil grupları ise **k-p** harfleri ile işaretlenmiştir.

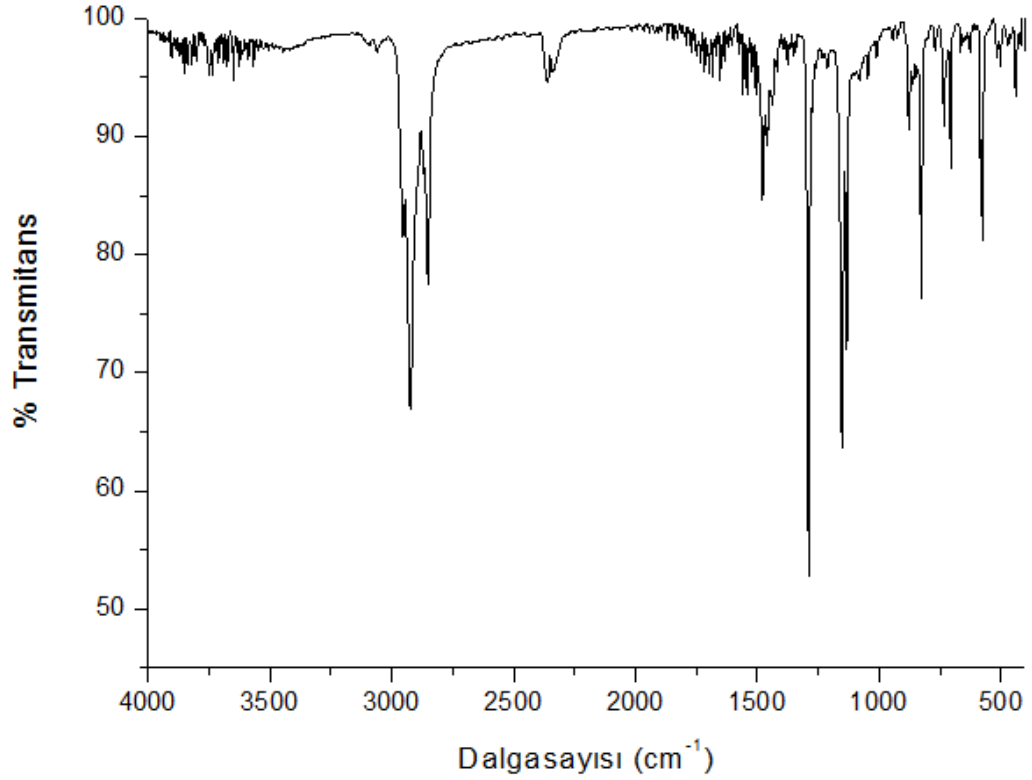


Şekil 3.20 THSO<sub>2</sub>'nin <sup>1</sup>H NMR spektrumu(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

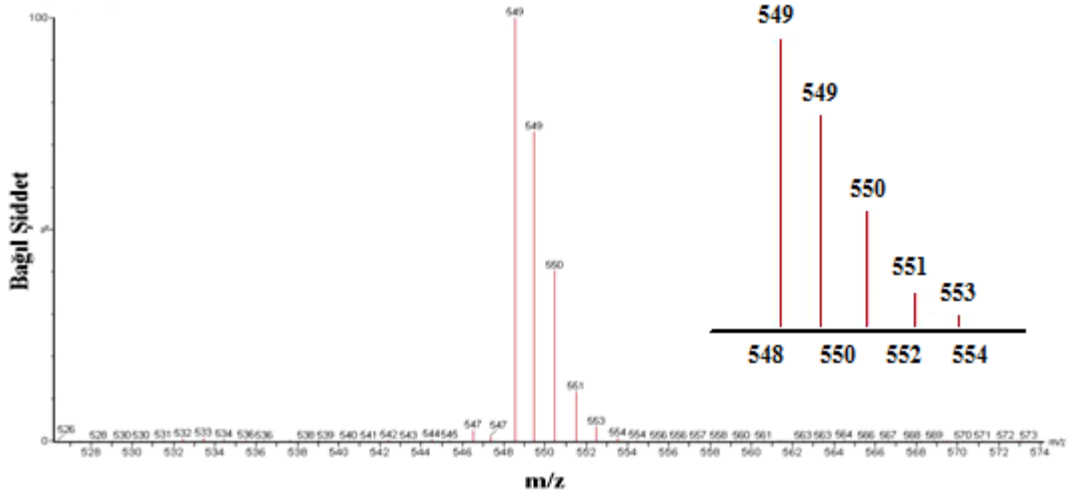
THSO<sub>2</sub>'nin FTIR spektrumunda 3059 cm<sup>-1</sup> (C-H aromatik gerilme), 2954, 2924 ve 2851 cm<sup>-1</sup> (C-H alifatik gerilme) 1479-1437 cm<sup>-1</sup> (C=C, C-C gerilme), 1287,1153 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub> gerilme), 738 cm<sup>-1</sup> (C-H düzlem dışı eğilme), 708 cm<sup>-1</sup> (C-S-C gerilme) ve 826, 584 cm<sup>-1</sup> (C-S gerilme) de önerilen yapıyı destekleyici pikler gözlemlenmiştir (Yazawa vd 2010).



Şekil 3.21 THSO<sub>2</sub>'nin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu(100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



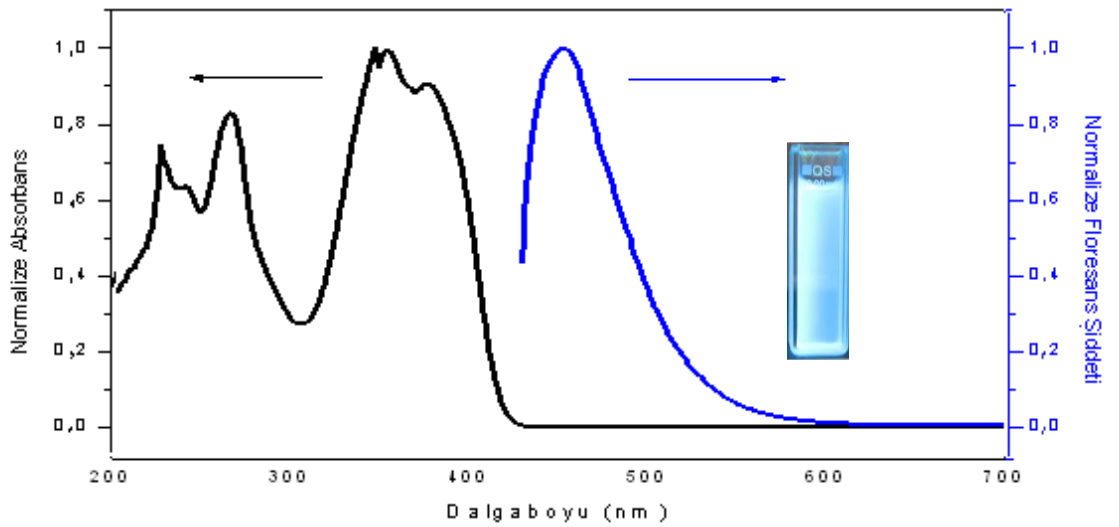
Şekil 3.22 THSO<sub>2</sub>'nin FTIR spektrumu



Şekil 3.23 THSO<sub>2</sub>'nin kütle spektrumu

Ayrıca monomerin kütle spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.23) 549, 550, 551 Da m/z değerinin teorik olarak hesaplanan moleküler iyon piki (548,2 Da) ile uyumlu olduğu belirlenmiştir.

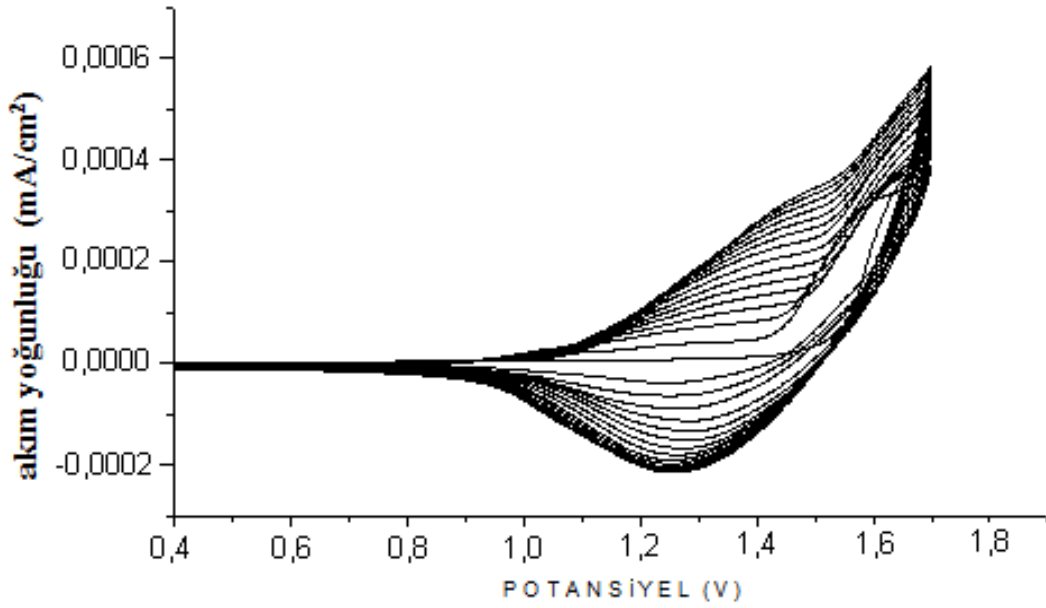
Şekil 3.24'de THSO<sub>2</sub>'nin UV-Vis ve Fotolüminesans spektrumları verilmiştir. THSO<sub>2</sub>'nin 228 nm- 380 nm arası şiddetli soğurma ve 453 nm'de ise mavi renkte ışımaya yaptığı belirlenmiştir. Sonuçlar literatürle uyumludur (Baoyang vd 2010).



Şekil 3.24 THSO<sub>2</sub>'nin UV-VIS (asetonitril ortamında) ve fotolüminesans (kloroform ortamında) gösterimi

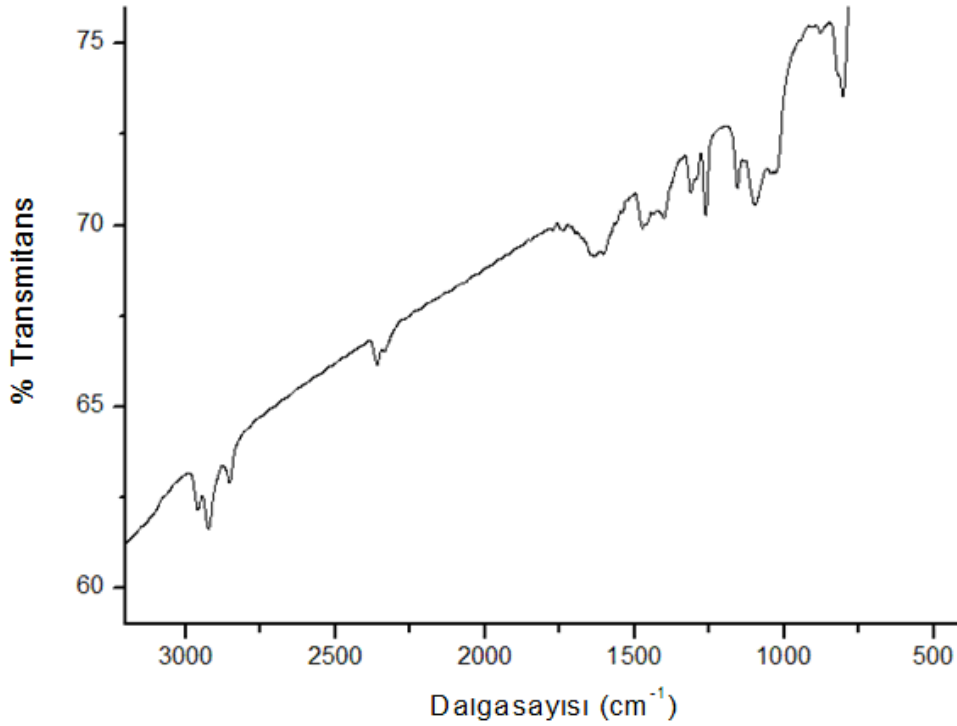
### 3.2.2. P(THSO<sub>2</sub>)'nin elektrokimyasal yöntemle sentezi ve karakterizasyonu

THSO<sub>2</sub>'nin CV çalışması sonucu, DCM/TBAHFP ortamında 1,57 V'da tersinmez bir yükseltgenme potansiyeline sahip olduğu belirlenmiştir. Bu durum THSO<sub>2</sub>'in radikal kationunun elektrokimyasal yöntemlerle oluşturulabildiğini göstermektedir. Aynı ortamda THSO<sub>2</sub>'nin 0,0 V ve 1,7 V arası potansiyodinamik tarama ile iletken polimer film elektrot üzerine kaplanmıştır. Sentezlenen iletken polimer 1,4 V'da yükseltgenme, 1,25 V'da ise indirgenme potansiyeline sahip olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3.25 THSO<sub>2</sub>'nin DCM/TBAHFP ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltametri çalışması

Polimerin yapısal karakterizasyonu FTIR ile yapılmış ve Şekil 3.26 de verilmiştir. Buna göre; PTHSO<sub>2</sub>'nin spektrumunda 2964-2856 cm<sup>-1</sup>(C-H alifatik gerilme), 1637-1590 cm<sup>-1</sup> (polikonjugasyon), 1474 cm<sup>-1</sup>(C=C, C-C gerilme), 1308, 1157 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub> gerilme), 1092-1020 cm<sup>-1</sup> (katkılama yapılmış yapı), 825 cm<sup>-1</sup> (dopant iyonu) pikleri gözlemlenmiştir. Sonuçlar, PTHSO<sub>2</sub>'nin yapısında değişiklik olmaksızın sentezlendiğini ve elde edilen spektrumun öngörülen yapı ile uyumlu olduğunu göstermiştir (Yazawa vd 2010)



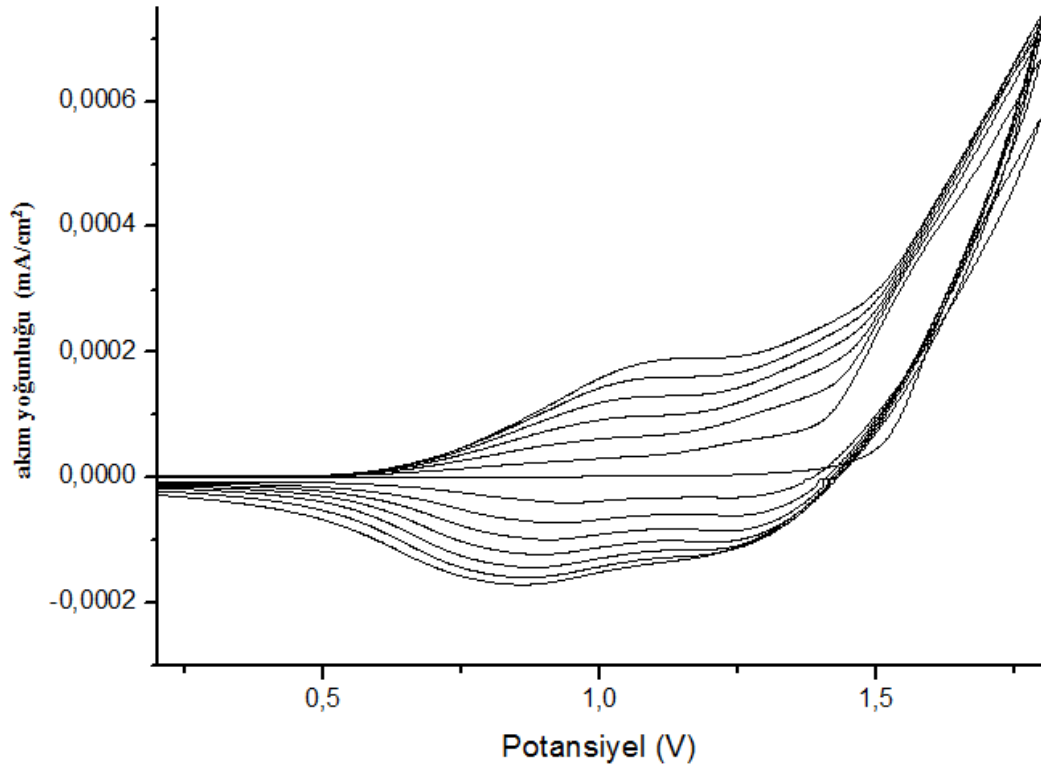
Şekil 3.26 PTHSO<sub>2</sub>'nin FTIR spektrumu

### 3.2.3. P(THSO<sub>2</sub>-HTh) kopolimerinin elektrokimyasal yöntemle sentezi

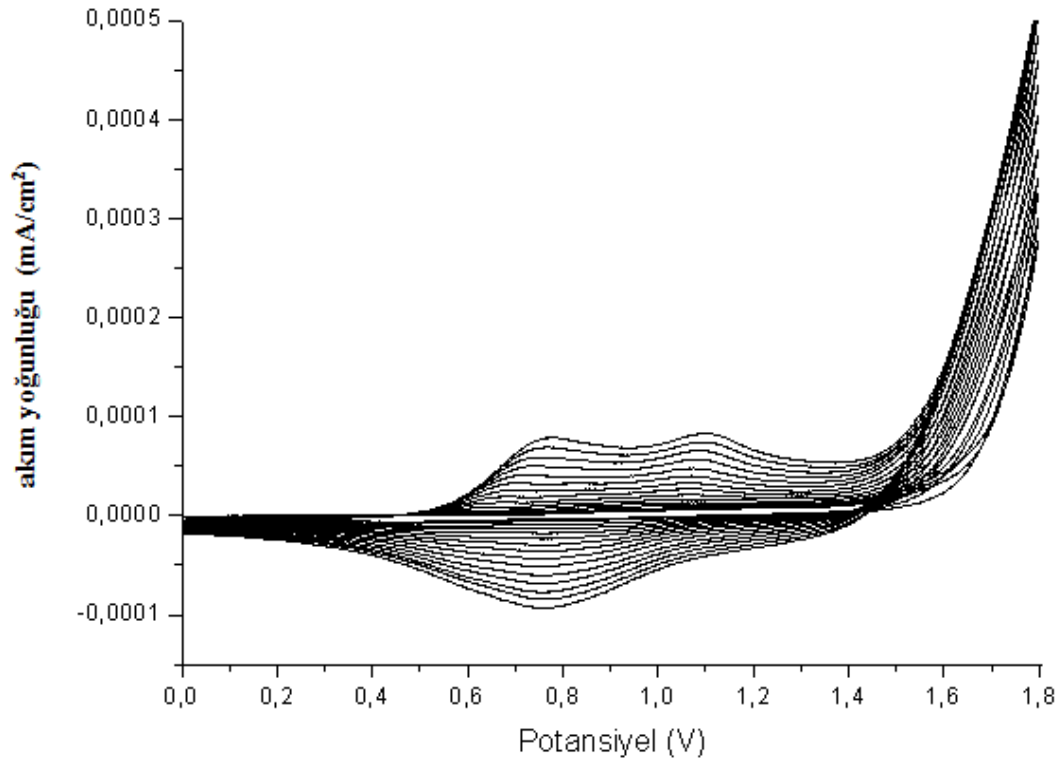
Çalışmanın bir sonraki aşamasında THSO<sub>2</sub> tabanlı polimerlerin tepki zamanı ve kararlılık gibi özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla, bu monomerin HTh ile elektrokimyasal kopolimerizasyonu yapılmıştır.

HTh yükseltgenme potansiyeli ve yapısının THSO<sub>2</sub>'ye yakın olması sebebiyle komonomer olarak seçilmiştir. THSO<sub>2</sub> (0,001 M) ve HTh (0,001 M), DCM/TBAHFP ortamında, 0,0 V ile 1,7 V arası potansiyodinamik döngü ile sentezlenmiş ve ilgili voltamogram Şekil 3.27'de verilmiştir. Voltamogramda her iki monomere ait geri dönüşümsüz yükseltgenme davranışları gözlenirken, elektrot yüzeyinde oluşan kopolimerin 1,1 V'da yükseltgendiği, -0,87 V'da indirgendiği belirlenmiştir.

Kopolimerin voltamogram THSO<sub>2</sub> (Şekil 3.27) ve HTh (Şekil 3.28) ile karşılaştırıldığında yükseltgenme potansiyelleri ve akım artış aralıkları açısından ciddi farklılıklar içermektedir. Bu durum literatürdeki çalışmalar ile uyum olup kopolimerizasyonun gerçekleştiğini ifade etmektedir (Wagner vd 2005, Akoudad vd 1999, Akoudad vd 1999).

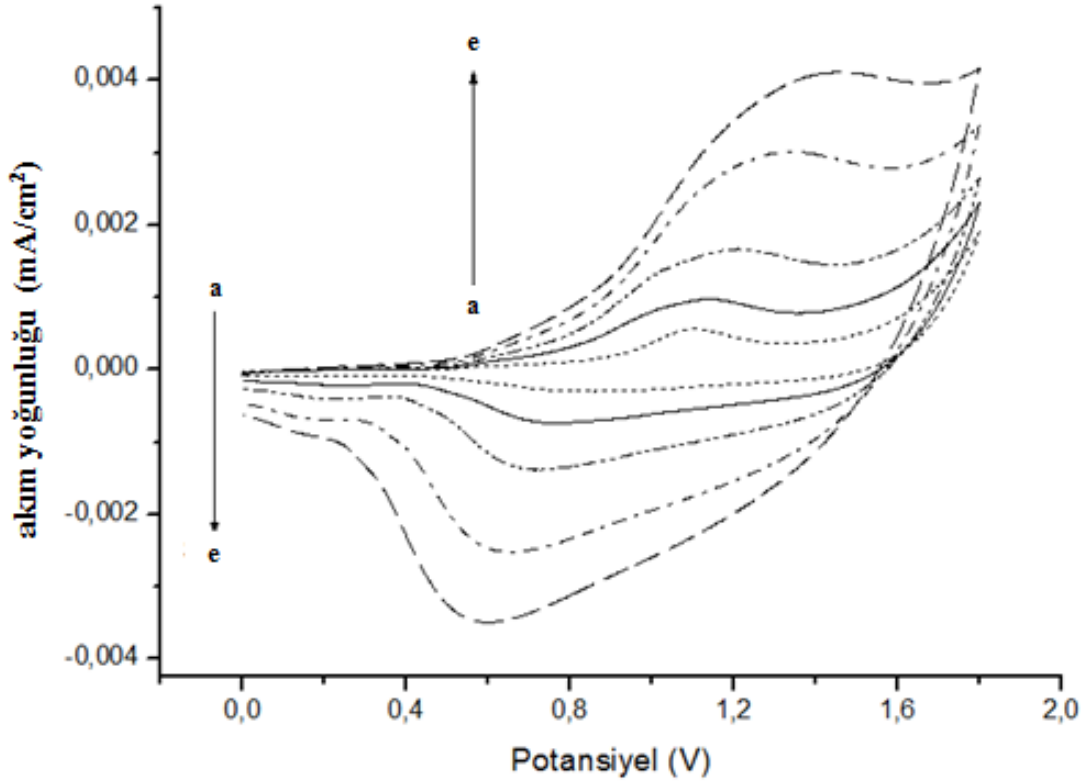


Şekil 3.27 THSO<sub>2</sub> ve HTh monomerlerinin DCM/TBAHFP ortamında 100 mV/s ile N<sub>2</sub> atmosferindeki dönüşümlü voltamogramı



Şekil 3.28 HTh'nin DCM/TBAHFP ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltametri çalışması

Şekil 3.29’da kopolimerin tarama hızı çalışması gözlenmektedir. Tarama hızı artışı ile polimerin anodik ve katodik piklerinin lineer olarak arttığı tespit edilmiştir. Bu durum gözlemlenen redoks davranışının, difüzyon kontrollü olmadığını (elektroaktif merkezlerin elektrot yüzeyinde olduğunu) dolayısı ile elektroaktif polimerin elektrot yüzeyinde tutunduğunu kanıtlar.



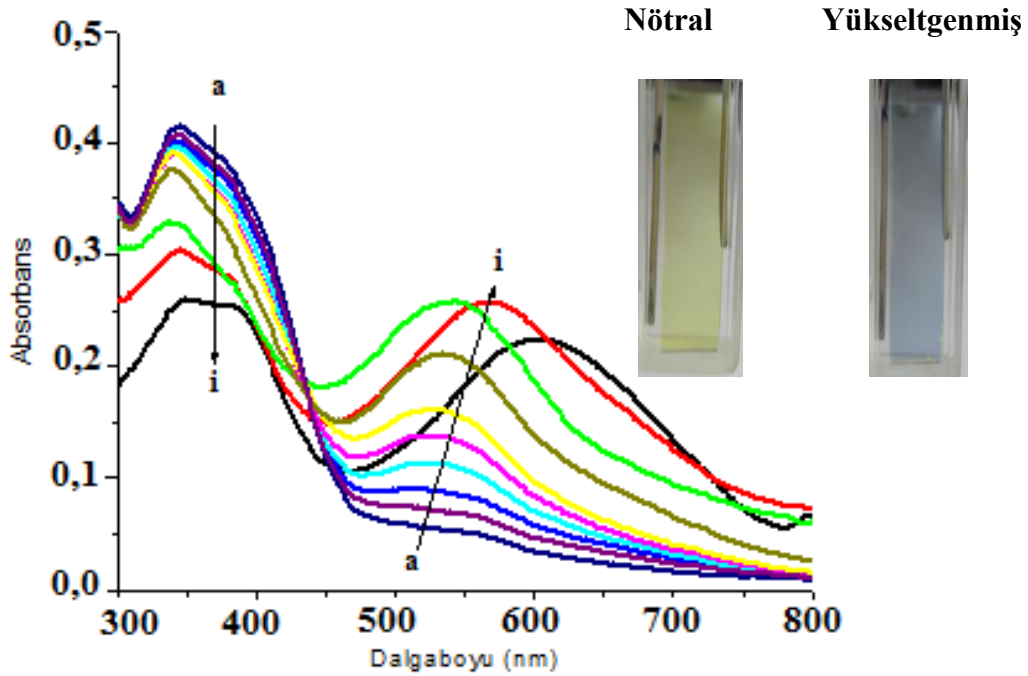
Şekil 3.29 P(THSO<sub>2</sub>-HTh) kopolimerinin'nin DCM/TBAHFP ortamındaki tarama hızı çalışması ( a: 50 mV/s, b: 100 mV/s, c: 150 mV/s, d: 200 mV/s, e: 300 mV/s)

### 3.2.4. P(THSO<sub>2</sub>)'nin elektrokimyasal ve elektrokromik özellikleri

P(THSO<sub>2</sub>)'nin spektroeletrokimya çalışması için, DCM/TBAHFP ortamında 1,7 V sentezlemiş P(THSO<sub>2</sub>) ITO elektrot üzerine kaplanmış filmler farklı potansiyel aralıklarındaki (0,7 V ile 1,5 V) spektrumları kayıt edilmiştir (Şekil 3.30). Polimerin bant aralığının 2,60 eV olduğu ve  $\pi$ -  $\pi^*$  geçişinin 344 nm’de olduğu belirlenmiştir. Polimere uygulanan potansiyelin 0,7 V’den 1,5 V’a doğru kademeli olarak artırılması ile 344 nm’deki  $\pi$ -  $\pi^*$  geçişinde azalma ve 538 nm civarında ise yeni bant oluşumu tespit edilmiştir. Uygulanan potansiyelin 1,5 V’dan daha fazla olması durumunda ise polimerin dönüşümsüz olarak yükseltgendiği belirlenmiştir. Polimerin nötral halinde



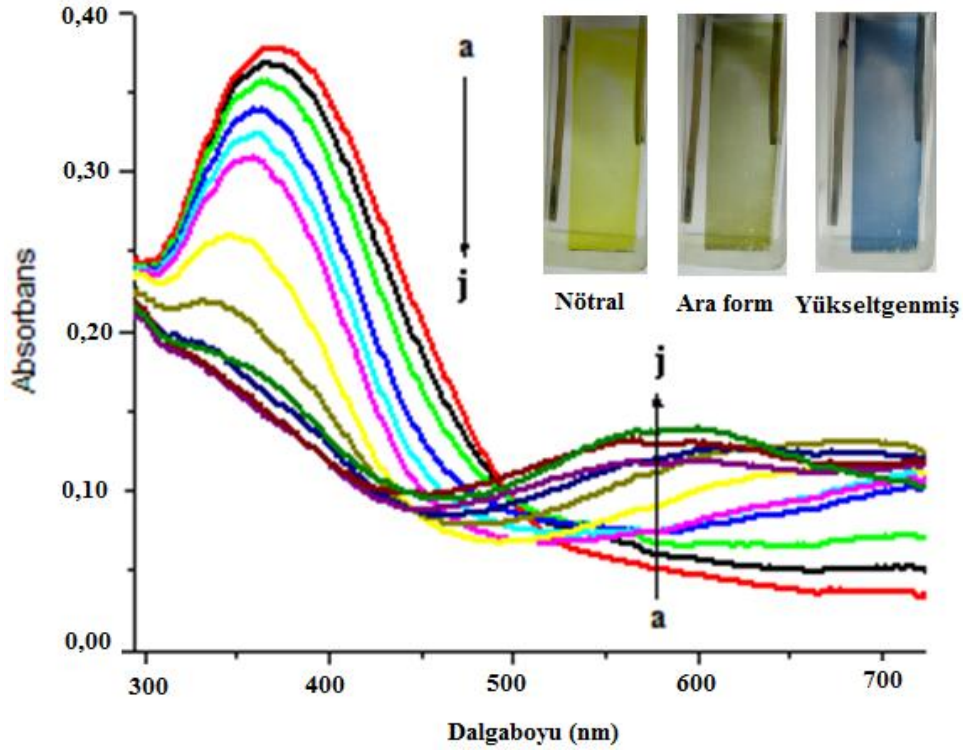
sarı (Y:824, x:0,362, y:0,418), yükseltgen halinde ise mavi (Y:675, x:0,324, y:0,380) olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 3.30 PTHSO<sub>2</sub>'nin DCM/TBAHFP ortamında 0,2 V ve 1,5 V arasında incelenen spektroeletrokimya çalışması ( a: 0,2 V, b: 0,3 V, c: 0,4 V, d: 0,5 V, e: 0,6 V, f: 0,7 V, g: 0,9 V, h: 1,1 V, i: 1,3 V, i: 1,5 V)

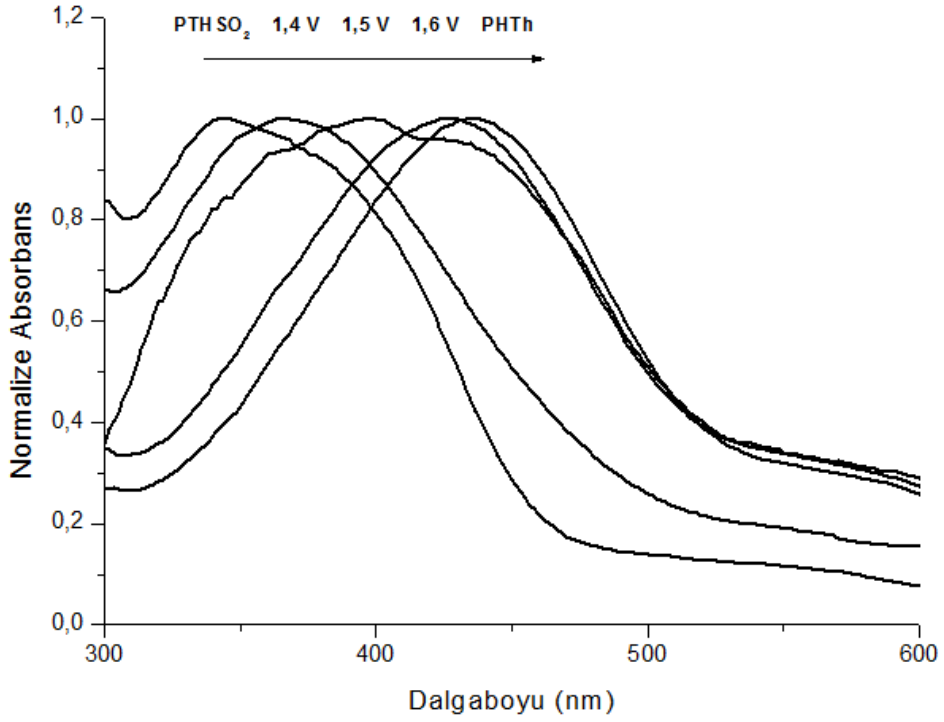
### 3.2.5. P(THSO<sub>2</sub>-HTH) kopolimerinin elektrokimyasal ve elektrokromik özellikleri

Potansiyodinamik yöntemle sentezlenmiş P(THSO<sub>2</sub>-HTH) nötral halde 370 nm'de maksimum absorpsiyona ( $\pi$ - $\pi^*$  geçişleri) ve 2,41 eV bant aralığına (Şekil 3.31) sahip olduğu bulunmuştur. Kopolimer nötral halde koyu sarı renkte olup hem renk hem de  $\lambda_{max}$  açısından değerlendirildiğinde PTHSO<sub>2</sub> (sarı,  $\lambda_{max}$ =344 nm) ve PHTH (kırmızı,  $\lambda_{max}$ = 433 nm) den farklı olduğu gözlemlenmiştir. Polimerin 0,3 V'dan 1,8 V'a kadar kademeli olarak yükseltgenmesi ile  $\pi$ - $\pi^*$  geçiş şiddetinde azalma ve 583 nm'de yük taşıyıcıların oluşumunu ifade eden yeni bir geçiş gözlemlenmiştir. Polimer 0,9 V'da yeşil olup, tam yükseltgenmiş halinde mavi renktedir.



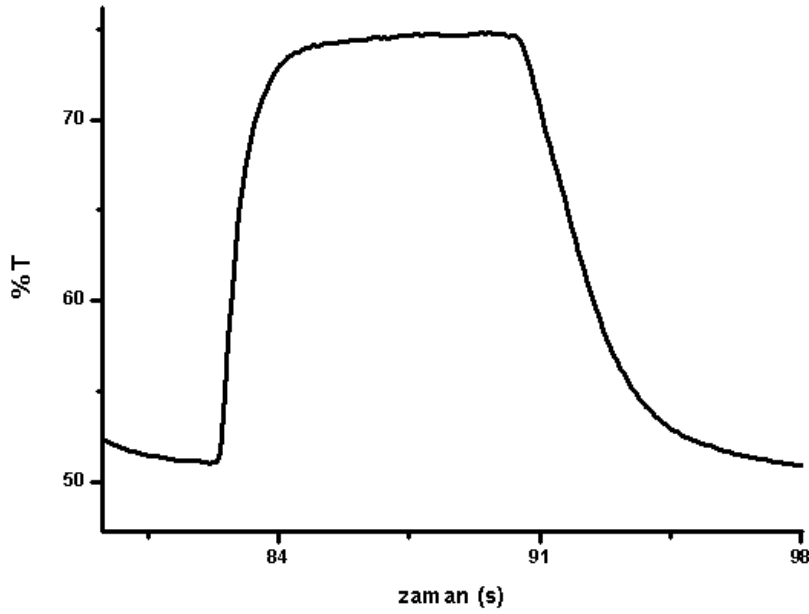
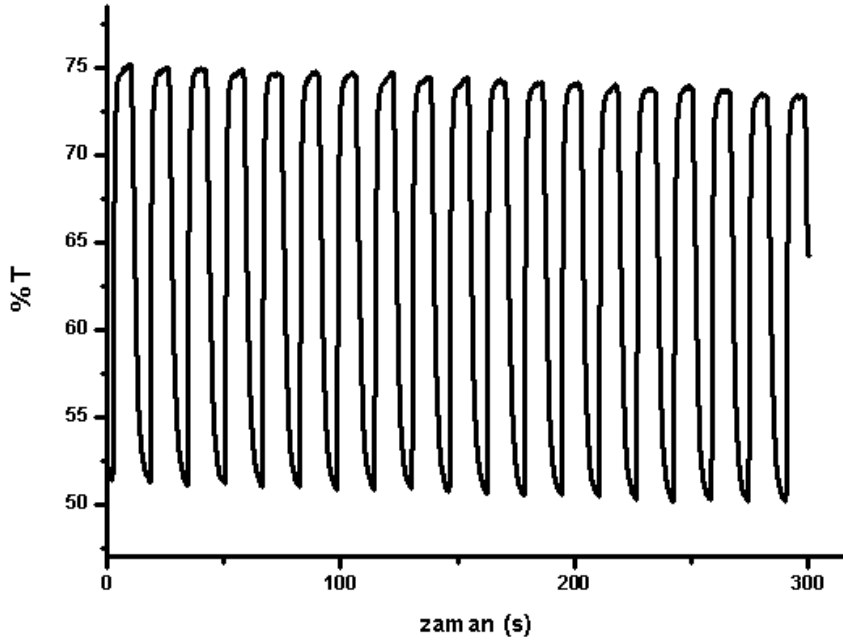
Şekil 3.31 P(THSO<sub>2</sub>-HTh)'nin DCM/TBAHFP ortamında 0,3 V ve 1,8 V arasındaki spektroeletrokimya çalışması ( a: 0,3 V, b: 0,4 V, c: 0,5 V, d: 0,7 V, e: 0,9 V, f: 1,1 V, g: 1,3 V, h: 1,5 V, ı: 1,6 V, i: 1,7 V, j: 1,8 V )

Ayrıca, aynı çözen-destek elektrolit ve monomer-komonomer besleme oranında sabit potansiyel elektrolizi ile 1,4 V, 1,5 V, 1,6 V'da P(THSO<sub>2</sub>-HTh) kopolimerleri sentezlenmiş ve spektroeletrokimyasal değerlendirilmeleri yapılmıştır. Şekil 3.32'de bu kopolimerlerinin her birinin sadece nötral haldeki spektrumları verilmiştir. Sentezlenen kopolimerlerin  $\lambda_{max}$  değerlerinin sentez sırasında uygulanan potansiyel artışı ile düzenli bir şekilde arttığı gözlemlenmiştir. Kopolimerlerin  $\lambda_{max}$  ve bant aralıkları değerlendirildiğinde 1,4 V, 1,5 V, 1,6 V sentezlenen kopolimerlerin sırası ile 2,40 eV ( $\lambda_{max}= 370$  nm), 2,23 eV ( $\lambda_{max}= 398$  nm), 2,26 eV ( $\lambda_{max}= 426$  nm), olduğu bulunmuştur. Kopolimerizasyonun etkin bir şekilde gerçekleştiği elde edilen bütün kopolimerlerin  $\lambda_{max}$  ve bant aralığı değerlerinin ana iki polimer olan PTHSO<sub>2</sub> (344 nm, 2,6 eV), PHTH (434 nm, 2,25 eV) farklı olması ile kanıtlanmıştır. Bu durum HTh segmentlerin kopolimer yapısına etkin bir şekilde katıldığını göstermekte ve polimerin özellikle nötral halindeki spektral davranışlarında ciddi bir değişime uğramasına neden olmaktadır.



Şekil 3.32 ACN/TBAHFP ortamında sabit potansiyel elektrolizi ile farklı potansiyelerde sentezlenen P(THSO<sub>2</sub>-HTh) polimerlerinin nötral haldeki spektrumları

1,4 V'da potansiyostatik yöntemle sentezlenen kopolimerin kinetik özellikleri, polimere kare dalga formunda 5 s'lik aralıklar ile 0,5 ve 1,4 V potansiyelleri verilerek incelenmiştir. Bu çalışmaya eş zamanlı olarak, polimerin 395 nm de % transmittans'ı takip edilmiş ve deney sonuçları Şekil 3.33'de verilmiştir. 1,4 V'de sentezlenen kopolimerin kinetik açıdan değerlendirildiğinde, polimerin tepki zamanı, yüzde yoplam optik kontrastı için 2,3 s, insan gözünün algıladığı %95'i için 1.3 s olduğu ve optik kontrastı ise % 24 olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.33 1,4 V sabit elektroliz potansiyelinde sentezlenen P(THSO<sub>2</sub>-HTh) polimerinin DCM/TBAHFP ortamında, 0,5 V ve 1,4 V arasındaki a) çoklu döngü, b) tek döngü kinetik çalışması.

### 3.3. P(THSO<sub>2</sub>)'nin Kimyasal Yöntemle Sentezi ve Karakterizasyonu

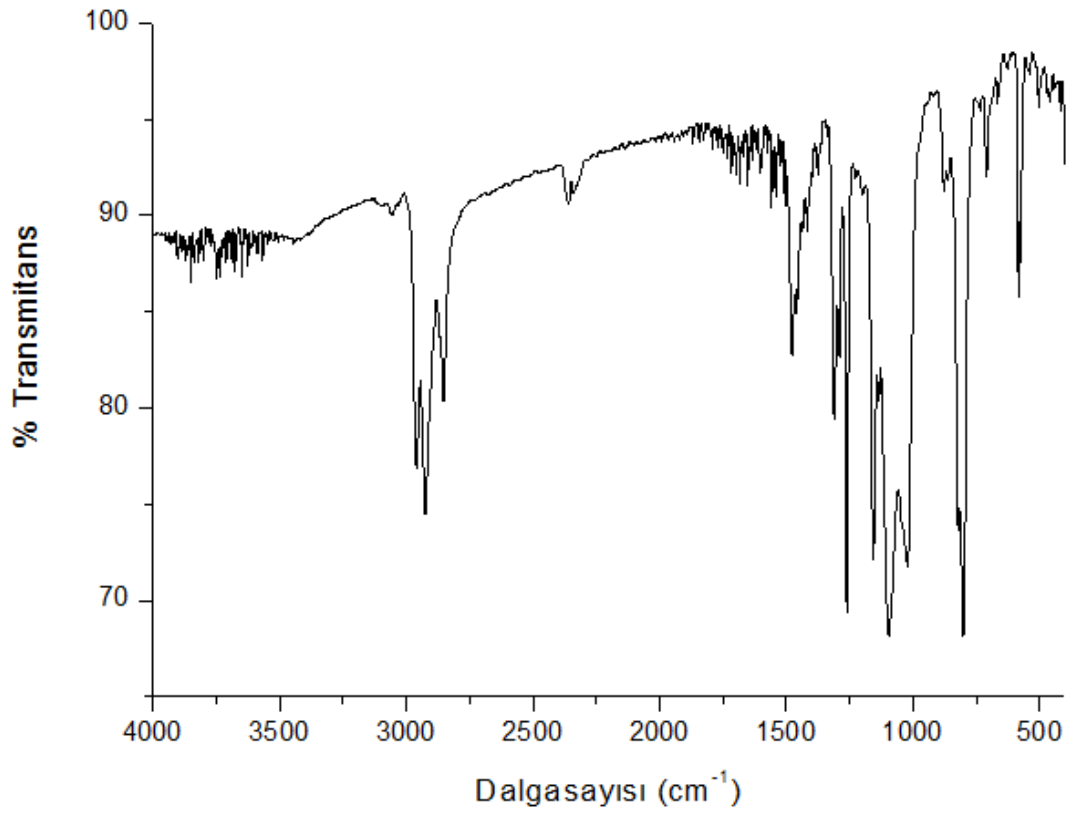
Bilindiği gibi konjuge polimerlerin ticari uygulamalarda yer almaları, onların spray ya da döner kaplama yöntemleriyle büyük yüzey alanlarına kaplanabilir özellikte olmalarıyla mümkündür. Bu sebeple konjuge polimerler sahasında çözünür polimer

eldesi oldukça önemlidir. Bu sebeple, FeCl<sub>3</sub> kullanarak THSO<sub>2</sub> monomerine dayalı çözümlü polimer sentezi üzerine çalışılmış ve elde edilen polimer <sup>1</sup>H-NMR, FTIR ve GPC analizleriyle karakterize edilmiştir.

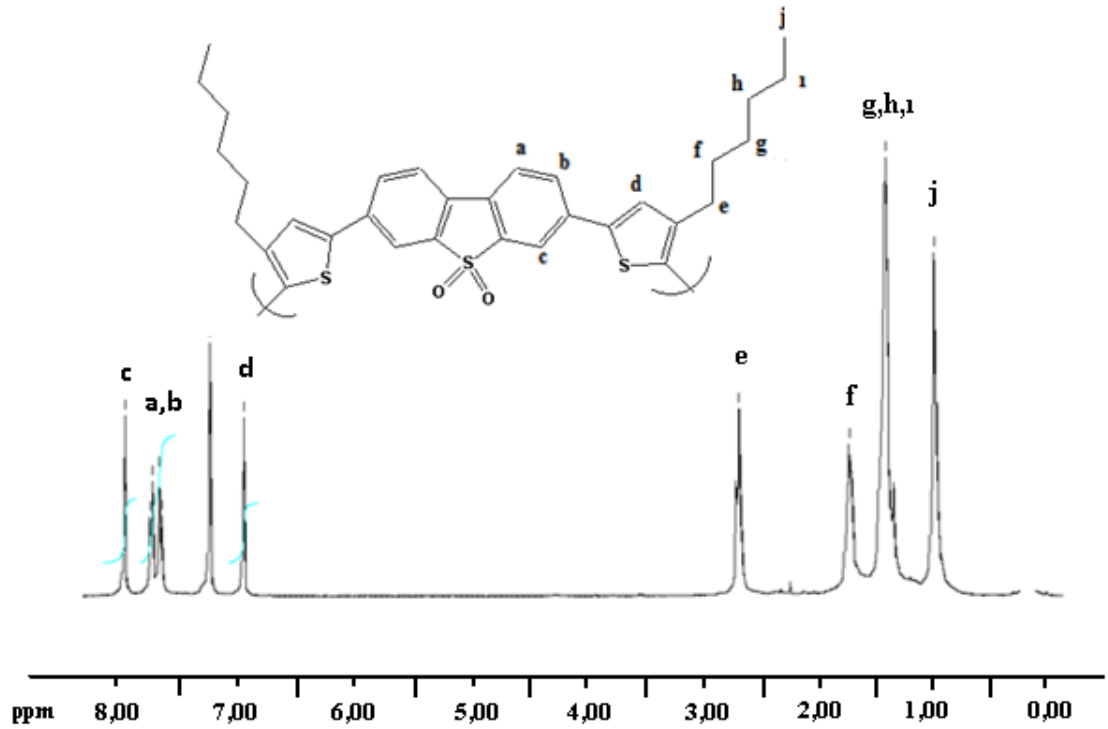
### 3.3.1. Kimyasal yöntemle sentezlenen (PHTSO<sub>2</sub>) için bulgular

Polimerin yapısal karakterizasyonu FTIR ile yapılmış ve Şekil 3.34'de verilmiştir. Buna göre; Buna göre; PHTSO<sub>2</sub>'nin spektrumunda 2961-2854 cm<sup>-1</sup>(C-H alifatik gerilme), 1647-1711 cm<sup>-1</sup> (polikonjugasyon), 1482-1419 cm<sup>-1</sup> (C=C, C-C gerilme), 1293, 1155 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub> gerilme), 1092-1020 cm<sup>-1</sup> (aromatik düzlem içi eğilme), 823, 800, 711 cm<sup>-1</sup> (C-H aromatik düzlem dışı eğilme), 581-570 cm<sup>-1</sup> (C-S gerilme) pikleri gözlemlenmiştir. Sonuçlar, PHTSO<sub>2</sub>'nin yapısında değişiklik olmaksızın sentezlendiğini ve elde edilen spektrumun öngörülen yapı ile uyumlu olduğunu göstermiştir (Yazawa vd 2010).

Şekil 3.35 kimyasal yöntemle sentezlenen PHTSO<sub>2</sub>'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumudur. Yapıdaki benzen halkaları ve HTh grupları özdeş olup, harfler 2 özdeş proton için kullanılmıştır. Spektrumunda **a-c** dibenzotiyofen S-S dioksit yapısındaki, **d** tiyofen halkasındaki, **e-j** ise tiyofen halkasına bağlı alkil gruplarındaki protonları ifade etmektedir. Monomerin spektrumunda bulunan ve **e** harfiyle gösterilen (Şekil 3.20) tiyofen halkasındaki protonun, kimyasal polimerin spektrumunda bulunmaması, monomerin tiyofen halkasının **e** protonu bölgesinden polimerleştiğini kanıtlayıcı niteliktedir.

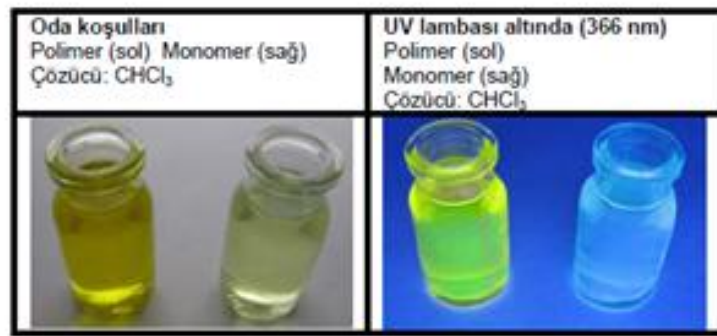
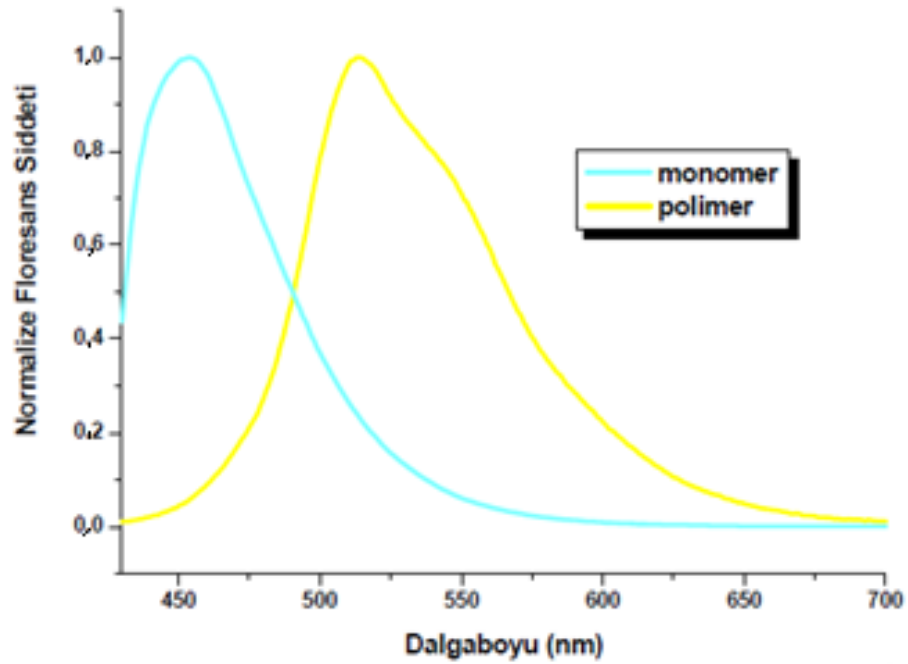


Şekil 3.34 Kimyasal yöntemle sentezlenen PTHSO<sub>2</sub>'nin FTIR spektrumu



Şekil 3.35 Kimyasal yöntemle sentezlenen PTHSO<sub>2</sub>'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

Şekil 3.36'da THSO<sub>2</sub> ve kimyasal yöntemle sentezlenmiş PTHSO<sub>2</sub>'nin normalize edilmiş fotolüminesans spektrumları verilmiştir. Buna göre THSO<sub>2</sub> için 453 nm, polimer içinse 515 nm'de maksimum lüminesans şiddeti gözlenmiştir. Bu durum polimerin etkin konjugasyonunun daha uzun olması ile ilintilidir. Kimyasal yöntem ile sentezlenen polimerin çözünür olması ve fotolüminesans özellik göstermesi malzemenin iletken polimerlerin diğer önemli uygulama alanları olan ışık saçan diyotlar ve organik transistörlerde kullanılabilirliğine işaret etmektedir.



Şekil 3.36 THSO<sub>2</sub> ve PTHSO<sub>2</sub>'nin CHCl<sub>3</sub>'deki normalize edilmiş Fotolüminesans spektrumları ( $\lambda_{uyarlama}$ : 360nm)

Kimyasal yöntemle sentezlenen yüksek çözünürlüklü PTHSO<sub>2</sub>'nin molekül kütlesi GPC ile değerlendirilmiş ve sonuçlar Tablo 3.1'de verilmiştir. Buna göre polimerin ağırlıkça ortalama molekül kütlesi 306322 olup, heterojenlik indeksi 2,58'dir.

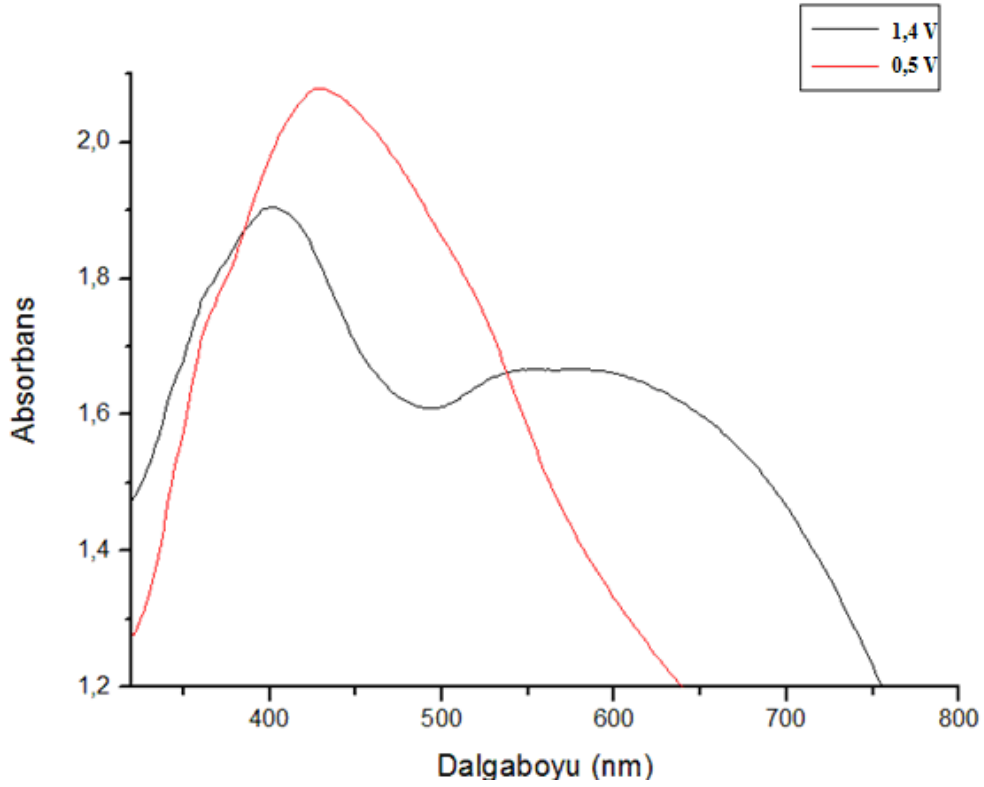
**Çizelge 3.1** Kimyasal yöntemle sentezlenen PTHSO<sub>2</sub>'nin GPC analiz sonuçları  
(Mobil faz: THF)

|                          | <b>M<sub>0</sub></b> | <b>M<sub>n</sub></b> | <b>M<sub>w</sub></b> | <b>HI</b> |
|--------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------|
| <b>PTHSO<sub>2</sub></b> | 548                  | 118789               | 306322               | 2,58      |

### **3.3.2. Kimyasal yöntemle sentezlenen P(THSO<sub>2</sub>)'nin elektrokimyasal ve elektrokromik özellikleri**

Kimyasal yöntem ile sentezlenen PTHSO<sub>2</sub> döner kaplama (spin coating) yöntemiyle, ITO üzerine kaplanmış ve DCM/TBAHFP ortamında 0,5 V ve 1,4 V potansiyellerinde spektral olarak değerlendirilmiştir. Sonuç olarak kimyasal yöntemle sentezlenen PTHSO<sub>2</sub>'nin elektroaktif olduğu ve elektrokromik özellikler taşıdığı tespit edilmiştir. Şekil 3.37'de kimyasal yöntem ile sentezlenen PTHSO<sub>2</sub> uç koşullardaki UV-Vis spektrumları bulunmaktadır.





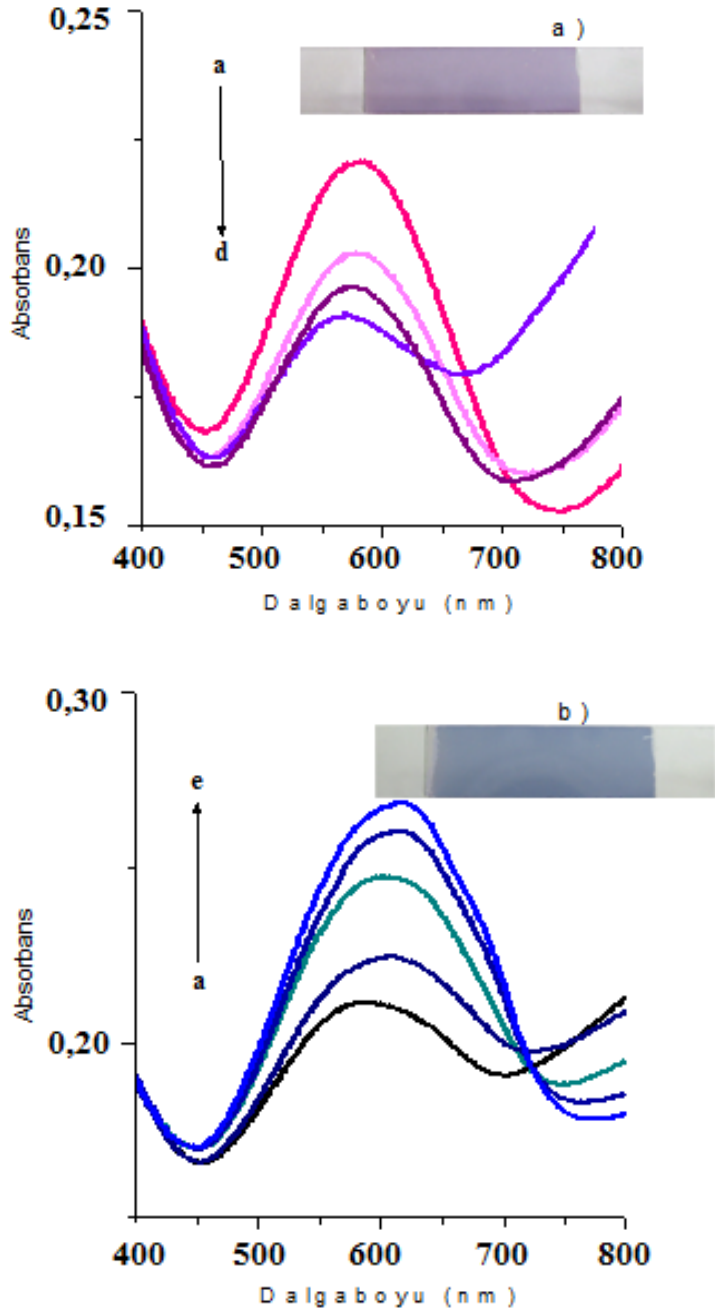
Şekil 3.37 Kimyasal yöntem ile sentezlenen PTHSO<sub>2</sub>'nin DCM/ TBAHFP ortamında 0,5 V ve 1,4 V'daki absorpsiyon spektrumu

### 3.4. Elektrokromik Cihazlar

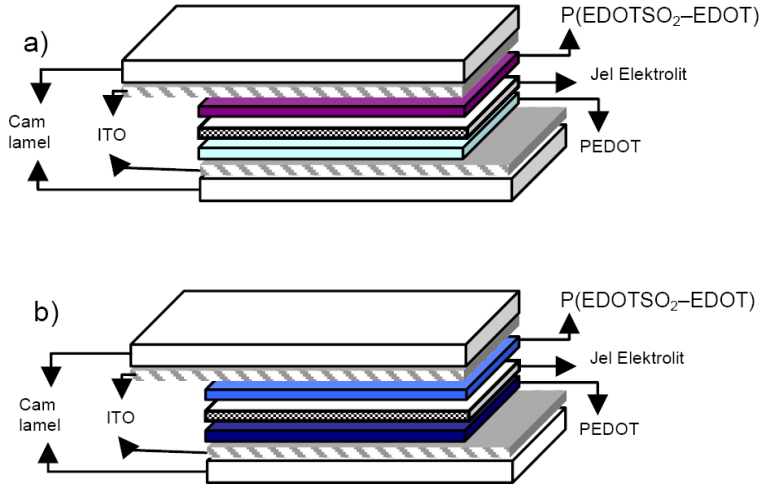
#### 3.4.1. P(EDOTSO<sub>2</sub>-EDOT)/PEDOT cihazının elektrokimyasal ve elektrokromik özellikleri

Şekil 3.38'da P(EDOTSO<sub>2</sub>-EDOT)/PEDOT cihazının -1,0 V ve 1,3 V aralığındaki spektroeletrokimya deneyi verilmiştir. Cihaza -1,0 V uygulandığında P(EDOTSO<sub>2</sub>-EDOT) tabakası nötral hale geçmekte ve cihazın spektrumu P(EDOTSO<sub>2</sub>-EDOT)'ye özgü 580 nm'deki  $\pi$ - $\pi^*$  geçişi belirgin hale gelmektedir. Bu durumda karşıt elektrot olarak kullanılan PEDOT tabakası yükseltgenmiş halde olup ve 750 nm'den büyük dalga boylarında PEDOT a ait polaron bantlarının karakteristik geçişleri (Şekil 3.38 a) gözlenmektedir. Cihaz -1,0 V – 0,5 V aralığında P(EDOTSO<sub>2</sub>-EDOT) katmanının özelliği olan mor renkte görünmektedir. Şekil 3.36'da aktif katmaların renklerini belirten şema görülmektedir. Cihaza 0,7 V'un üzerinde potansiyel uygulandığında ise PEDOT tabakası indirgenmekte, P(EDOTSO<sub>2</sub>-EDOT) tabakası ise yükseltgenmektedir.

Bu durumda cihazın spektrumunda PEDOT'a ait  $\pi$ -  $\pi^*$  geçişler (620 nm) ağırlık kazanmakta ve cihaz mavi olarak gözükmemektedir (Şekil 3.38 b ).

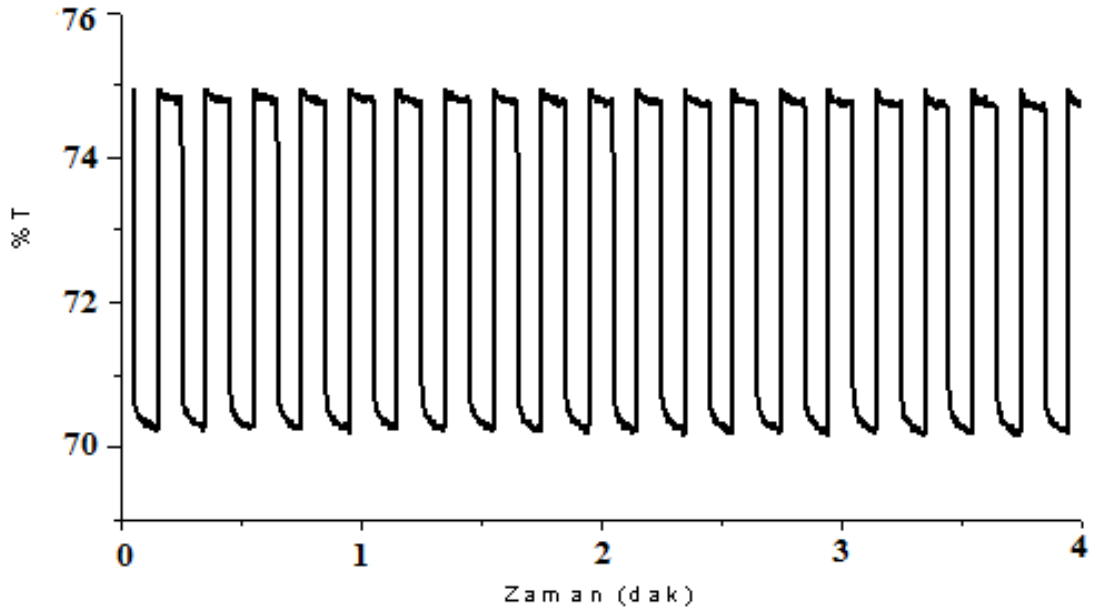


Şekil 3.38 P(EDOTSO<sub>2</sub>-EDOT)/PEDOT cihazının -1,0 V ve 1,3 V aralığındaki spektroelektrokimya deneyi ve -1,0 V ve 1,3 V deki fotoğrafları a) ( a: 0,5 V, b: -0,5 V, c: -0,7 V, d: -1,0 V ), b) ( a: 0,7 V, b: 0,9 V, c: 1,0 V, d: 1,1 V, e: 1,3V )



Şekil 3.39 Elektrokromik cihazın a) -1,0 V ve b) 1,3 V deki elektrokromik katmanlarının renklerine göre şematik gösterimi

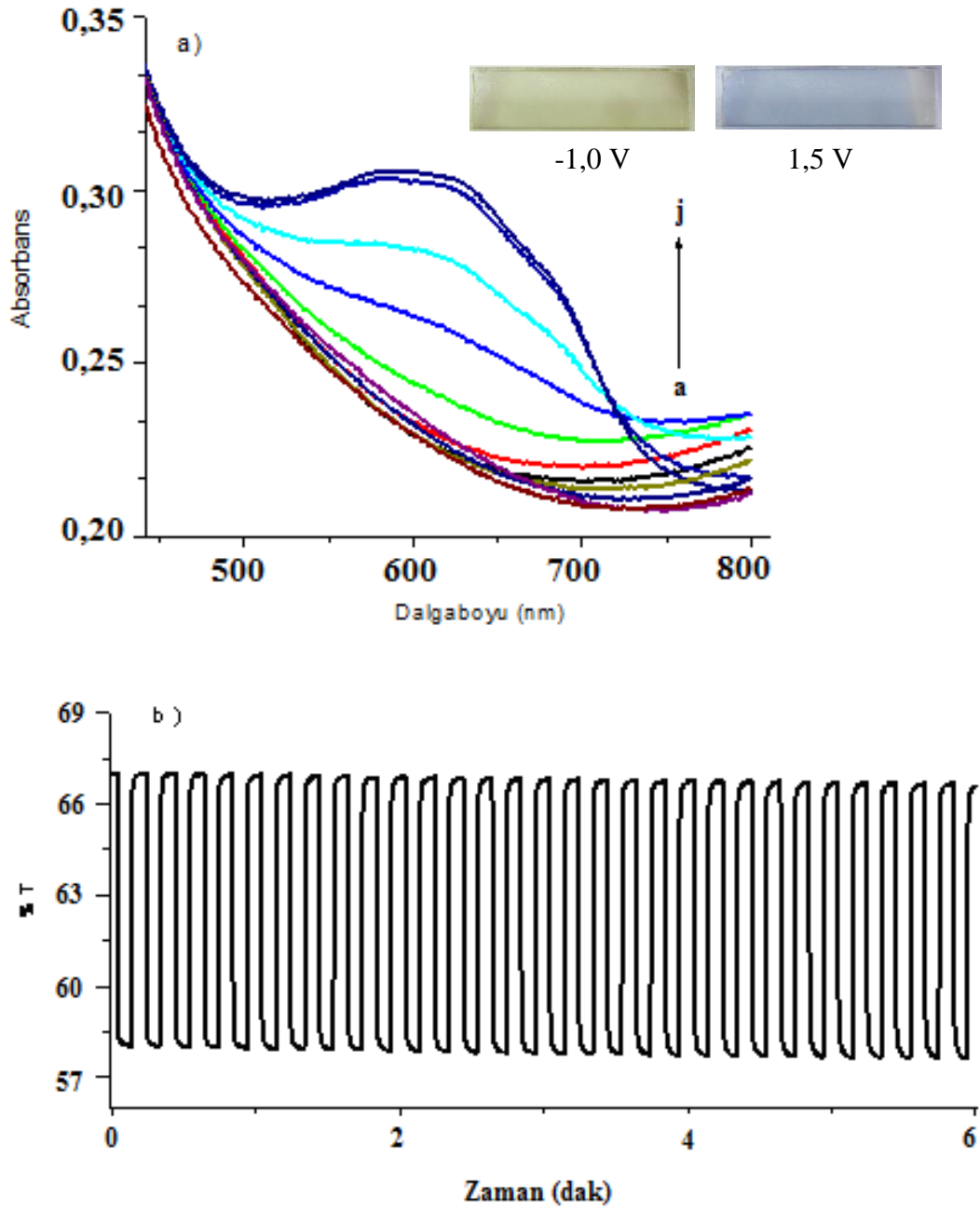
Cihazın kinetik özelliklerinin değerlendirilmesi için P(EDOTSO<sub>2</sub>-EDOT)/PEDOT cihazına 8 saniye aralıkla -1,0 V ve 1,3 V kare dalga halinde uygulanmış ve yüzde geçirgenliği UV-Vis spektrometresi ile kaydedilmiştir. Şekil 3.40'da verilen yüzde geçirgenlik (%T) değişim değerleri elektrokromik cihazın kontrastının en yüksek olduğu noktada olan 610 nm'de ölçülmüştür. Sonuçlar P(EDOTSO<sub>2</sub>-EDOT)/PEDOT cihazının yüzde % 3,8 optik kontrast ve 0,2 s tepki zamanı ile tersinir ve kararlı bir şekilde çalıştığını göstermiştir. Optik kontrast değerlerinin nispeten küçük olması cihazın tersinir dönüşüm yaptığı mor ve mavi renklerin spektral olarak yakın bölgelerde olmasından kaynaklanmaktadır. Yapılan çalışmalar cihazın 500 döngüye kadar hiç bir elektroaktivite kaybına uğramadan çalıştırılabildiğini göstermiştir.



Şekil 3.40 P(EDOTSO<sub>2</sub>-EDOT)/PEDOT cihazının -1,0 V ve 1,3 V arasındaki kinetik çalışması

### 3.4.2. P(THSO<sub>2</sub>-HTh) / PEDOT cihazının elektrokimyasal ve elektrokromik özellikleri

Şekil 3.41 a)'da P(THSO<sub>2</sub>-HTh) /PEDOT cihazının -1,0 V ve 1,5 V aralığındaki spektroeletrokimya deneyi verilmiştir. Cihaza -1,0 V uygulandığında P(THSO<sub>2</sub>-HTh) tabakası nötral halde PEDOT tabakası ise yükseltgenmiş halde bulunmaktadır. Cihazın bu potansiyeldeki rengi sarı-kahve olarak gözlemlenmiştir. Cihaza 1,0 V'un üzerinde potansiyel uygulandığında ise PEDOT tabakası indirgenmekte, P(THSO<sub>2</sub>-HTh) tabakası ise yükseltgenmektedir. Bu durumda cihazın spektrumunda PEDOT'a ait  $\pi$ - $\pi^*$  geçişleri (618 nm) ağırlık kazanmakta ve cihaz mavi olarak gözükmektedir. Cihazın kinetik özellikleri incelendiğinde (Şekil 3.41 b) ) optik kontrastının %19 ve tepki zamanının 1,3 s gözlemlenmiştir. P(EDOTSO<sub>2</sub>-EDOT)/PEDOT cihazı ile karşılaştırıldığında P(THSO<sub>2</sub>-HTh)/PEDOT cihazının ömrünün daha kısa olduğu tespit edilmiştir. Bu durum P(THSO<sub>2</sub>-HTh)'nin P(EDOTSO<sub>2</sub>-EDOT)'ye göre yükseltgenme potansiyelinin düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Zira cihazda kullanılan her iki polimerin yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerinin birbirine yakın olması gerekir.



Şekil 3.41 P(THSO<sub>2</sub>-HTh) / PEDOT cihazının -1,0 V ve 1,5 V arasındaki a) spektroeletrokimya ( a: -1,0 V, b: -0,7 V, c: -0,4 V, d: -0,1 V, e: 0,1 V, f: 0,4 V, g: 0,7 V, h: 1,0 V, ı: 1,2 V, i: 1,4 V, j: 1,5 V, b) – 1,0 V ve 1,5 V arasında yapılan kinetik çalışması ve fotoğrafları

#### 4. SONUÇ

Bu çalışmada donör-akseptör-donör yaklaşımı ile tasarlanmış, literatürde yer almayan, iki farklı monomer sentezlenmiştir. Monomerlerin akseptör grubu (elektron çekici özellikte grup) olarak dibenzotiyofen-S,S-dioksit, donör grubu (elektron verici özellikte grup) olarak ise EDOT ve 3-heksiltiyofen kullanılmıştır. Monomerlerin orta grubu dibenzotiyofen'in sülfonlanmasının ardından brominasyonu ile elde edilmiştir. Daha sonra bu grubun stanillenmiş EDOT ve 3-heksiltiyofen ile Stille Coupling reaksiyonu sonucu sırası ile 3,7-di(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-7-il)dibenzotiyofen-S,S-dioksit (EDOTSO<sub>2</sub>), 3,7-bis-(4-heksil-tiyofen-2-il)-dibenzotiyofen-S,S-dioksit (THSO<sub>2</sub>) monomerleri elde edilmiştir. Monomerler ve ara basamak ürünlerinin karakterizasyonları <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, FTIR, UV-Vis, Kütle, Fotoluminesans Spektroskopisi teknikleri kullanılarak yapılmıştır.

Monomerlerin elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri ile çeşitli çözen ortamlarında incelenmiş ve elektrokimyasal yöntem ile homopolimerler sentezlenmiştir. EDOTSO<sub>2</sub> için yükseltgenme potansiyeli 1,34 V, THSO<sub>2</sub> için ise 1,57 V olarak tespit edilmiştir. Sabit ve dinamik potansiyel elektroliz yöntemi kullanılarak monomerlerin EDOT veya 3-heksiltiyofen varlığında kopolimerleri sentezlenmiş ve elde edilen polimerler elektrokimyasal olarak karakterize edilmiştir. P(EDOTSO<sub>2</sub>-EDOT) kopolimeri için yükseltgenme potansiyeli 0,83 V, P(THSO<sub>2</sub>-HTh) kopolimeri için yükseltgenme potansiyeli ise 1,1 V olarak tespit edilmiştir. Ayrıca THSO<sub>2</sub>'nin kimyasal yöntem ile demir (III) klorür varlığında polimerizasyonu yapılmış, elde edilen homopolimerin moleküler ağırlığının 306322 olduğu ve yüksek şiddette sarı renkte fotoluminesans yaptığı belirlenmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında, elde edilen homopolimer ve kopolimerlerin elektrokromik özellikleri spektroeletrokimya ve kinetik çalışmaları ile incelenmiştir. Spektroeletrokimya deneyleri bant aralığı, maksimum soğurma dalga boyu, katkılama sonucu ortaya çıkan ara bant halleri gibi iletken polimerlerin anahtar özelliklerini ortaya çıkarmak için yapılmıştır. Homopolimerlerin ve kopolimerlerin tepki zamanı ve optik kontrast özellikleri kinetik çalışmalarla incelenmiştir. Sonuçlar özellikle kopolimerlerin tatmin edici elektrokromik özelliklere sahip olduğunu ve elektrokromik cihaz uygulamaları için uygun olduğunu göstermiştir. Polimerlerin nötral ve yükseltgenmiş

hallerinde sırası ile sarı-açık eflatun (PEDOTSO<sub>2</sub>) (bant aralığı: 2,66 eV,  $\lambda_{\max}$ =357 nm), mor-mavi P(EDOTSO<sub>2</sub>-EDOT) (bant aralığı: 1,69 eV,  $\lambda_{\max}$ = 568 nm), sarı-mavi (PTHSO<sub>2</sub>) (bant aralığı: 2,60 eV,  $\lambda_{\max}$ = 344 nm), sarı-yeşil-mavi P(THSO<sub>2</sub>-HTh) (bant aralığı: 2,41 eV,  $\lambda_{\max}$ =370 nm) renkler arasında değişim gösterdiği gözlenmiştir.

Elde edilen sonuçlar ışığında, donör grubu değişimi ile polimerin bant aralığı, yükseltgenme potansiyeli, çözünürlük gibi özelliklerinin değiştirilebileceği ve kopolimerizasyon işlemiyle homopolimerlere nazaran daha düşük bant aralıklı ve kısa tepki zamanlı polimerlerin sentezlendiği belirlenmiştir. Kopolimerizasyon sırasında sadece elektropolimerizasyon koşullarının değiştirilmesi ile polimerlerin renklerinin hassas bir biçimde ayarlanabildiği, spektroeletrokimya ve renk çalışmaları ile tespit edilmiştir. Sonuçlar elektrokromik malzemenin renginin önceden belirlenebilir ve tekrarlanabilir bir biçimde kontrol edilebildiğini göstermiştir.

Son olarak P(EDOTSO<sub>2</sub>-EDOT), P(THSO<sub>2</sub>-HTh) kullanılarak elektrokromik cihazlar kurulmuştur. Bu cihazlarda kopolimerler yükseltgendiğinde, poli(3,4-etilendioksitiyofen) ise indirgendiğinde renklenen katman olarak kullanılmıştır. Cihazların spektroeletrokimya, tepki zamanı, kararlılık, renkleri araştırılmış ve tatmin edici elektrokromik özellikler gözlemlenmiştir.

## 5. KAYNAKLAR

- AGRAWAL, A.K., JENEKHE, S.A., VANHERZEELE, H., METH, J.S. 1992. Third-order nonlinear optical properties of conjugated rigid-rod polyquinolines," *J. Phys. Chem.*, 96, 2837-2843.
- AK, M., CIRPAN, A., YILMAZ, F., YAĞCI, Y., TOPPARE, L. 2005. Synthesis and characterization of a bifunctional amido-thiophene monomer and its copolymer with thiophene and electrochemical properties. *European Polymer Journal*, 41, 967-973.
- AKOUDAD, S. , FRRE, P. , MERCIER, N. ,RONCALI, J. 1999, Electrogenerated poly(thiophenes) with extremely low bandgap. *J. Org. Chem.*, 64, 4267.
- AKOUDAD, S., RONCALI, J. 1999. Electrogenerated poly(thiophenes) with extremely low bandgap. *Synth. Met.*, 101, 149.
- BEYAZYILDIRIM, S., CAMURLU, P., YILMAZ, D., GULLU, M., ve TOPPARE , L. 2006. Synthesis and electrochromic properties of conducting copolymers of dioxocino- and dithiocino-quinoxalines with bithiophene. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 587, 235-246.
- BREDAS, L., STREET, G. B. 1985. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. *Acc. Chem. Res.*, 18 , 309.
- BREDAS, J.L. 1985. Relationship between band gap and bond length alternation in organic conjugated polymers. *J. Chem Phys.*, 82, 3808.
- BURROUGHES, J.H., BRADLEY, D.D.C., BROWN, A.R., MARKS, R.N., MACKAY, J. 1990. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature* 347, 539 – 541.
- BYKER, H.J., CORPORATION, G. 1999. Electrochromic mirror with two thin glass elements and a gelled electrochromic medium *Us Patent* No. 4902108.
- CAMURLU, P. 2006. Syntheses of conducting polymers of 3-ester substituted thiophenes and characterization of their electrochromic properties. *Thesis, University of METU*
- CAMURLU, P., TARKUÇ, S., ŞAHMETLIOĞLU, E., AKHMEDOV, I. M., TANYELI, C. ve TOPPARE, L. 2008. Multichromic conducting copolymer of 1-benzyl-2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrole with EDOT. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 92, 154-159.
- CHANDRASEKHAR, P. 1999. Conducting polymers fundamentals and applications. Boston, Kluwer Academic Publishers, Ch. 2.
- CLOUTET, E., MUMTAZ, M., CRAMAIL, H. 2009. Synthesis of PEDOT latexes by dispersion polymerization in aqueous media. *Materials Science and Engineering*, C 29, 377-382.



- CRAVINO, A., SARICIFTCI, N.S. 2002. Double-cable polymers for fullerene based organic optoelectronic applications. *J. Mater. Chem.*, 12, 1931.
- DE BERRY, D. W., 1985. Modification of the electrochemical and corrosion behavior of stainless steels with an electroactive coating. *J Electrochem. Soc.*, 132, 1022 .
- DE LEEUW, D. M., SIMENON, M. M. J., BROWN, A. R., EINERHAND, R.E.F. .1997. Stability of n-type doped conducting polymers and consequences for polymeric microelectronic devices. *Synth. Met.*, 87, 53.
- DE POALI, M. A., GAZOTTI, W. A., BRAZ, J. 2002. Electrochemistry, polymers and opto-electronic devices: A combination with a future. *Chem. Soc.*, 13, 410.
- DIAZ, A.F., KANAZAWA, K.K., GRADINI, G.P. 1979. Electrochemical polymerization of pyrrole. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 14, 635.
- DOBLHOFER, K., RAJESHWAR, K., SKOTHEIM, T.A., ELSENBAUMER, R.A ., REYNOLDS, J.R., DEKKER, M. 1998. Electrochemistry of conducting polymers. *Handbook of Conducting Polymer.* , Ch 20
- EDDER, C. , FRECHET, J.M.J. 2003. Synthesis of bridged oligothiophenes: Toward a new class of thiophene-based electroactive surfactants. *Org. Lett.*, 5, 1879.
- FRIEND, K., BURN, R.H., HOLMES, P.L., 1990. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *A.B., Naturel*, 347, 539.
- GAUPP, C.L., REYNOLDS, J.R. 2003. Multichromic copolymers based on 3,6-bis(2-(3,4-ethylenedioxythiophene))-N-alkylcarbazole derivatives. *Macromolecules*, 36, 6305.
- GRATZL, M., HSU, D. F., RILEY, A. M., JANATA, J. 1990. Electrochemically deposited polythiophene. 1. Ohmic drop compensation and the polythiophene paradox. *J.Phys. Chem.* 94, 5973.
- GRANQVIST, C. G., AZENS, A., HJELM, A., KULLMAN, L., NIKLASSON, G. A., RONNOW, D., MATTSSON, M.S., VESZELEI, M., VAIVARIS, G. 1998. Recent advances in electrochromics for smart windows applications. *Solar Energy*. 63, 199.
- GRISORIO, R., PILIEGO, C., COSMA, P., FINI, P., MASTRORILLI, P., GIGLI, G., SURANNA, G.P., FRANCESCO, C. 2009. Part A: Polymer Chemistry. *Nobile Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 47, 2093–2104.
- GROENENDAAL, L., JONAS, F., FREITAG, D., PIELARTZIK, H., REYNOLDS, R. 2000. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: Past, present, and future. *Adv. Mater.*, 12, 481.
- GROENENDAAL, L. B., ZOTTI, G., AUBERT, P. H., WAYBRIGHT, S. M., REYNOLDS, J. R. 2003. Electrochemistry of poly(3,4-alkylenedioxythiophene) derivatives. *Adv. Mater.*, 15, 855.
- GURUNATHAN, K., MURUGAN, A.V., MARIMUTHU, R., MULIK, U.P., AMALNERKAR, D.P. 1999. Electrochemically synthesized conducting

- polymers for applications towards technology in electronics, optoelectronics and energy storage devices. *Mater. Chem. Phys.*, 61, 173.
- HEEGER, A. J. 2001. Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials. *J. Phys. Chem. B*, 105, 8475.
- HOROWITZ, G. 1998. Organic field-effect transistors. *Adv. Mater.* 10, 365.
- IRVIN, D. J., DUBOIS, C. J., REYNOLDS, J. R. 1999. Dual p- and n-type doping in an alternating bi(ethylenedioxythiophene)/pyridine polymer. *Chem. Commun.* 2121.
- IRVIN, J. A., PROUX, F., MORVANT, M.C., ROBERTSHAW, V.L., ANGERTHOFER, A., REYNOLDS, J.R. 1999. Low oxidation potential conducting polymers based on 1,4-bis[2-(3,4-ethylenedioxy)thienyl]-2,5-dialkoxybenzenes. *Synth. Met.* , 102, 965.
- JENEKHE, S. A. 1991. Electroactive ladder polyquinoxalines. 1. Properties of the model compound 5,12-dihydro-5,7,12,14-tetraazapentacene and its complexes. *Macromolecules*, 24, 1.
- KESSLER, Z.C. 1987. Effective corrosion protection with the organic metal polyaniline. *German Patent*, P 37 29 556.7.
- KIM, Y.S., JUNG, J.C. 2001. Synthesis and characterization of polyimides from 9,10-diphenoxy-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-2,3,6,7-anthracenetetra- carboxylic 2,3:6,7-dianhydride. *Polymer Bulletin*, 46, 263–270.
- KRISHE B., ZAGORSKA, M. 1989. Overoxidation in conducting polymers. *Synt. Met.*, 28, 263.
- KUMAR, A., WELSH, D. M., MORVANT, M.C., PIROUX, F., ABBOUND, K. A., REYNOLDS, J. R. 1998. Conducting poly(3,4-alkylenedioxythiophene) derivatives as fast electrochromics with high-contrast ratios. *Chem. Mater.* , 10, 896.
- LANE, R. F., HUBBARD, A. T. 1973. electrochemistry of chemisorbed molecules reactants connected to electrodes through olefinic substituents. *J. Phys. Chem*, 77,1401.
- LAMBART, F., REYNOLDS, J. R., REINHARDT, B.A., BROOT, L.L., CLARSON, S.J. 1997. Comparative reactivity of thiophene and 3,4-(ethylenedioxy)thiophene as terminal electropolymerizable units in bis-heterocycle arylens. *J. Polym. Sci. Part A: polym. Chem.* ,35 3627.
- LAVION, E. 1972. General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems. *J. Electroanal Chem.*, 39, 1.
- LECLERC, M., FAID, K. 1997. Electrical and optical properties of processable polythiophene derivatives: Structure-property relationships. *Adv. Mater.*, 9, 1087.

- LEE, Y., SADKI, S., TSUIE, B., REYNOLDS, J.R. 2001. A new silole containing low band gap electroactive polymer. *Chem. Mater.* 13, 2234.
- LEVESGUE, I., LECLERC, M. 1997. Ionochromic and thermochromic phenomena in a regioregular polythiophene derivative bearing oligo(oxyethylene) side chains. *Synth. Met.*, 84, 203.
- LIN, J. W. P., DUDEK, L.P. 1980. Synthesis and properties of poly(2,5-. thienylene). *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 18, 2869.
- LU, B., LI, Y., XU, J. 2010. Electropolymerization study of benzothiophenes and characterization of novel poly(dibenzothiophene-S,S-dioxide). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 643, 67–76.
- MARQUE, P., RONCALI, J., GARNIER, F. 1987. Electrolyte effect on the electrochemical properties of poly(3-methylthiophene) thin films. *J. Electroanal Chem* 218, 107.
- NAYAK, P.K., AGARWAL, N. and PERIASAMY, N. 2010. Synthesis, photophysical and electrochemical properties of 2,8-diaryl-dibenzothiophene derivatives for organic electronics. *J. Chem. Sci.*, 122, 2, 119–124.
- OGASAWARA, M., FUNAHASHI, K., DEMURA, T., HAGIWARA, T., IWATA, K. 1986. Enhancement of electrical conductivity of polypyrrole by stretching. *Synth. Met.*, 14, 61.
- OLSON, E.S., STANLEY, C.D and GALLAGER, C.R. 1993. Characterization of intermediates in the microbial desulfurization of dibenzothiophene. *Gallagher Energy & Fuels*, 7, 159-164.
- SAPP, S. A. , SOTZING, G. A. , REYNOLDS, J. R. , 1998. High contrast ratio and fast switching dual polymer electrochromic devices. *Chem. Mater.*, 10, 2101.
- SCHWENDEMAN, I. 2002. Modulation of drug delivery by iontophoresis through polymer membranes. *PhD. Thesis, University of Florida*.
- SKOTHEIM, T., REYNOLDS, J., ELSNBAMER, R.,DEKKER, M., 1998. Handbook of Conducting Polymers., 2nd ed., New York,
- SOMANI, P.R. , RADHAKRISHNAN, S. 2002. Effect of solid polymer electrolyte on the sensitization of photocurrents in solid-state electrochemical cells using conducting polypyrrole. *Mater. Chem. Phys*, 77, 117.
- SOTZING, G. A., REDDINGER, J. L., KATRITSKY, A., SOLODUCHO, J., MUSGRAVE, R., REYNOLDS, J. R. 1997. Multiply colored electrochromic carbazole based polymers. *Chem. Mater.* 9, 1578.
- SOTZING, G. A., THOMAS, C.A., REYNOLDS, J. R., STEEL, P.J. 1998. Low Band Gap, p- and n-Dopable Cyanovinylene Polymers Containing Ethylenedioxythiophene. *Macromolecules*, 31, 3750.
- PATIL, A.O., IKENOUE, Y., WUDL, F., HEEGER, A.J. 1987. Water-soluble conducting polymers. *J. Am. Chem. Soc.* 109, 1858.

- REYNOLDS, J. R., HSU, S. G., ARNOTT, H. J. 1989. The effect of growth morphology on the electrochemical response of poly(3-methylthiophene). *Polym. Sci., Phys. Ed.*, 27, 2081-2103
- REYNOLDS, J.R., KUMAR, A., REDDINGER, J.L., SANKARAN, B., SAPP, S.A., SOTZING, G.A. 1997. Unique variable-gap polyheterocycles for high-contrast dual polymer electrochromic devices. *Synth. Met.* 85, 1295.
- RONCALI, J. 1992. Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications. *Chem. Rev.* , 92, 711.
- RONCALI, J. 1997. Synthetic principles for bandgap control in linear conjugated systems. *Chem. Rev.*, 97, 173.
- ROSSEINSKY, D.R., MORTIMER, R.J. 2001. Electrochromic systems and the prospects for devices. *Adv. Mater.* 13 783.
- TANAKA, S., REYNOLDS, J.R., MACRO, J. 1995. Electrochemical doping of poly(p-phenylene vinylene) *Thin Films. Sci. Pure Appl. Chem.* 32, 1049.
- THOMAS, C.A., ZONG, K., ABBOUD, K.A., STEEL, P.J. and REYNOLDS, J.R. 2004. Donor mediated band gap reduction in a homologous series of conjugated polymers. *J. Am. Chem. Soc.* 126, 16440.
- THOMPSON, B.C., SCHOTTLAND, P., SONMEZ, G., REYNOLDS, J.R. 2001. In situ colorimetric analysis of electrochromic polymer films and devices. *Synth. Met.*, 119, 333.
- TRZNADEL, M., PRON, A., ZAGORSKA, M., CHRZASZCZ, R. and PIELICHOWSKI, J. 1998. Effect of molecular weight on spectroscopic and spectroelectrochemical properties of regioregular poly(3-hexylthiophene) *Macromolecules*, 31, 5051-5058
- TURBIEZ, M., FRERE, P., BLANCHARD, P., RONCALI, J. 2000. Mixed p-conjugated oligomers of thiophene and 3,4-ethylenedioxythiophene (edot). *Tetrahedron Lett.* 41.
- VIDAL, J.C., RUIZ, E.G., CASTILLO, J.R. 2003. Recent advances in electropolymerized conducting polymers in amperometric biosensors. *Microchim. Acta* , 143, 93.
- VILLAN, M.I.A., OUIJADAG, A.D., ABDOU, M.S.A., HOLDCROFT, S. 1995. Poly(n-(3-thienyl)alkanesulfonates): synthesis, regioregularity, morphology, and photochemistry. *Macromolecules*, 28, 975.
- WAGNER, K., PRINGLE, J. M., HALL, S. B., FORSYTH, M., MACFARLENE, D.R. and OFFICER, D.L. 2005. Investigation of the electropolymerisation of EDOT in ionic liquids. *Synth. Met.*, 153 , 257.
- WALTMAN, R.J., BARGON, J. 1984. Reactivity/structure correlations for the electropolymerization of pyrrole: An INDO/CNDO study of the reactive sites of oligomeric radical cations. *Tetrahedron*, 40, 3963.

- WANG, F., WILSON, M.S., RAUH, D., SCHOTTLAND, P., THOMPSON, B.C., REYNOLDS, J.R. 2000. Electrochromic linear and star branched poly(3,4-ethylenedioxythiophene–didodecyloxybenzene) polymers. *Macromolecules*, 33, 2083.
- WANG, J., 2001. *Analytical Electrochemistry*; Wiley-VCH: New York, p 45.
- WUDL, F., KOBAYASHI, M., HEEGER, A.J. 1984. The electronic and electrochemical properties of poly(isothianaphthene). *J. Org. Chem.* 49 , 3382.
- YAMAMOTO, T., ZHOU, Z.H., KANBARA, T., SHIMURA, M.K. , MARUYAMA, T., NAKAMURA, Y., FUKUDA, T., LEE, B.L., Ooba, N., TOMARU, S., KURIHARA, T., KAINO, T., KUBOTA, K., SASAKI, S. 1996. pi- Conjugated donor-acceptor copolymers constituted of pi-excessive and pi-deficient arylene units. Optical and electrochemical properties in relation to CT structure of the polymer. *J. Am. Chem. Soc.* 118 , 10389.
- YAZAWA, K., INOUNE, Y., SHIMIZU, T., TANSHO, M. and ASAKAWA, N. 2010. Molecular dynamics of regioregular poly(3-hexylthiophene) investigated by NMR relaxation and an interpretation of temperature dependent optical absorption. *J.Phys.Chem.B*, 114, 1241 - 1248.
- YILDIZ, E., CAMURLU, P., TANYELI, C., AKHMEDOV, I. and TOPPARE, L. 2008. A soluble conducting polymer of 4-(2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrol-1-yl)benzenamine and its multichromic copolymer with EDOT. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 612, 2, 247-256.
- YOSHINO, K., HAYASHI, S., SUGIMOTO, R. 1984. Preparation and properties of conducting heterocyclic polymer films by chemical method. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2, 23, 899.
- ZOTTI, G., SCHIAVON, G., ZECCHIN, S., BERLIN, A. 1998. Conducting polymers from anodic coupling of dithienylacetylenes. *Synth. Met.* 97, 245.
- ZOTTI, G., SCHIAVON, G., ZECCHIN, S., BERLIN, A., 2001. New polymers of dithienyl–bipyridine metal complexes by anodic coupling of tris[5,5'-bis(3,4-(ethylenedioxy)thien-2-yl)-2,2'-bipyridine]M(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (M=Fe, Ru): A complex polymerization mechanism. *J. Electroanal. Chem.* 506, 106.

## ÖZGEÇMİŞ

Tarık DURAK, 1986 yılında İstanbul'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 2004 yılında girdiği Akdeniz Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2008 yılında mezun oldu. 2009 yılı Ocak döneminde Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı.