

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**AKILLI UYGULAMALARA YÖNELİK POLİTİYOFEN TABANLI
METALOPOLİMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Neşe GÜVEN

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

ŞUBAT 2023

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**AKILLI UYGULAMALARA YÖNELİK POLİTİYOFEN TABANLI
METALOPOLİMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Neşe GÜVEN

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

ŞUBAT 2023

ANTALYA

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AKILLI UYGULAMALARA YÖNELİK POLİTİYOFEN TABANLI
METALOPOLİMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Neşe GÜVEN

KİMYA

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

**Bu tez Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından
215Z400 numaralı proje ile ve 2211-A Genel Yurt İçi Doktora Burs Programı
2019/2 ile, Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi
(BAP) tarafından FDK-2019-4934 numaralı proje ile ve YÖK 100/2000 Öncelikli
Alanlara Yönelik Doktora Bursu ile desteklenmiştir.**

ŞUBAT 2023

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AKILLI UYGULAMALARA YÖNELİK POLİTİYOFEN TABANLI
METALOPOLİMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Neşe GÜVEN

KİMYA
ANABİLİM DALI
DOKTORA TEZİ

Bu tez 13/02/2023 tarihinde jüri tarafından Oybirliği / Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Pınar ÇAMURLU (Danışman)

Prof. Dr. Ali ÇIRPAN

Prof. Dr. Metin AK

Prof. Dr. Meltem ASİLTÜRK ERSOY

Doç. Dr. Önder TOPEL

ÖZET

AKILLI UYGULAMALARA YÖNELİK POLİTİYOFEN TABANLI METALOPOLİMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Neşe GÜVEN

Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Pınar ÇAMURLU

Şubat 2023;191 sayfa

Metal kompleksi ile birleştirilmiş π -konjuge polimer içeren yeni bir hibrit malzeme sınıfı olan iletken metalopolimerler, umut verici özellikleriyle son yıllarda araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Metalopolimerler yalnızca metal kompleks ve konjuge polimerlerin avantajlı özelliklerini birleştirdikleri için değil, aynı zamanda iki birim arasındaki etkileşimlerin sağladığı yeni çekici özellikler sebebiyle de dikkat çekmektedir. İki bileşen arasındaki etkileşimlerin gücünün metalin polimer omurgasındaki konumuna göre ayarlanabildiği metalopolimerler, bu ayarlanabilir özellikleriyle sensörler, bellek cihazları, fotovoltaiikler, ışık yayan diyotlar, elektrokromik cihazlar ve uyarana duyarlı akıllı malzemelerin geliştirilmesinde kullanılmaktadır.

Bugüne değin metal kompleks içeren iletken polimerlerin sentezi, karakterizasyonu ve elektrokromik özelliklerinin değerlendirildiği çalışmalar Tip II ve Tip III metalopolimer sistemlerine aittir. Literatürde Tip I metalopolimerlerin sentezi ve karakterizasyonunu içeren çalışmalar mevcut olsa da, bu çalışmaların hiçbirinde elektrokromik özellikler incelenmemiştir. Bu çalışmada Tip I metalopolimerlerin optoelektronik özelliklerinin değerlendirilmesi ve literatüre kazandırılması hedeflenmektedir. Çalışmada metal kompleks ve konjuge omurganın elektrokromik ve redoks özelliklerinin birleşimiyle elde edilecek yeni hibrit yapıların, alışılmış iletken polimer literatüründen farklı özellikler sağlayarak çok işlevli akıllı malzemelerin geliştirilmesine olanak sağlayacağı öngörülmektedir.

Bu tez kapsamında, literatürde benzeri bulunmayan, polimerleşebilir ünite olarak SNS, EDOT ve ProDOT'un geçiş metal kompleksi olarak da $[\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_3]$ ve $[\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_2\text{triaz}]$ komplekslerinin yer aldığı; mesafe oluşturuu grup büyüklüğü ve polimerleşebilir birim sayısının olası etkilerini de araştırmak üzere ligandlar (**Ligand a-h**) ve kompleks içeren monomerler (**Monomer A-H**) hazırlandı. Ligand ve monomerlerin redoks özellikleri dönüşümlü voltametri tekniğı ile incelendi ve elektrokimyasal polimerizasyonları için uygun koşullar belirlendi. Belirlenen uygun ortamlarda Tip I metalopolimerler olan **Polimer A-H** homopolimerleri elde edildi. Ayrıca, bazı monomerlerin (**Monomer A, B, C, D, E**) EDOT ve ProDOT-Me₂ varlığında potansiyodinamik ya da potansiyostatik yöntemler ile kopolimerizasyonları gerçekleştirildi.

Elde edilen tüm homopolimer ve kopolimerlerin redoks aktiviteleri dönüşümlü voltametri tekniğı ile incelendi. Tüm polimerlerin optoelektronik özellikleri spektroeletrokimya, kinetik ve kolorimetri çalışmaları ile değerlendirildi.

Metalopolimerlerin elektrokimyasal (Mon_{ox} , $\text{Pol}_{\text{ox/red}}$, $\text{Ru}^{x/x}$) ve optoelektronik (λ_{max} , t_{95} , ΔT , CE) özellikleri ve kimyasal yapıları arasındaki ilişki kompleks birim, polimerleşebilir ünite ve birim sayısı değişimi dikkate alınarak irdelendi. Ayrıca, kopolimerizasyonun, komonomer türü ve besleme oranının elektrokimyasal ve elektrokromik özelliklere etkileri değerlendirildi. Bu çalışma ile çoklu redoks aktiviteye sahip, ambipolar, katodik ve anodik olarak renklenebilen, multikromik, yeni, politiyofen tabanlı metalopolimerler üretildi ve literatürde ilk kez Tip I metalopolimerlerin optoelektronik özellikleri incelendi.

ANAHTAR KELİMELE: elektrokimyasal polimerizasyon, elektrokromizm, iletken polimerler, kopolimerizasyon, metalopolimerler, PEDOT, PProDOT, PSNS

JÜRİ: Prof. Dr. Pınar ÇAMURLU

Prof. Dr. Ali ÇIRPAN

Prof. Dr. Metin AK

Prof. Dr. Meltem ASİLTÜRK ERSOY

Doç. Dr. Önder TOPEL

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYTHIOPHENE-BASED METALLOPOLYMERS FOR SMART APPLICATIONS

Neşe GÜVEN

PhD Thesis in Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Pınar ÇAMURLU

February 2023; 191 pages

Conducting metallopolymers, a new class of hybrid materials containing π -conjugated polymer combined with metal complex, have attracted the attention of researchers in recent years with their promising properties. Metallopolymers attract attention not only since they combine the advantageous properties of metal complex and conjugated polymers, but also due to the new attractive properties provided by the interactions between the two units. Metallopolymers, in which the strength of the interactions between the two components can be adjusted according to the position of the metal in the polymer backbone, are used in the development of sensors, memory devices, photovoltaics, light-emitting diodes, electrochromic devices and stimulus-sensitive smart materials with these adjustable properties.

So far, studies on the synthesis, characterization and electrochromic properties of conducting polymers containing metal complexes belong to Type II and Type III metallopolymer systems. Although there are studies on the synthesis and characterization of Type I metallopolymers in the literature, their optoelectronic properties were not investigated in any of these studies. In this study, it is aimed to evaluate the electrochromic properties of Type I metallopolymers and to introduce them to the literature. With this study, it is predicted that the new hybrid structures, which will be obtained by combining the electrochromic and redox properties of the metal complex and the conjugated backbone, will enable the development of multifunctional smart materials by providing different properties from the classical conducting polymer literature.

Within the scope of this thesis novel ligands (**Ligand a-h**) and complex-containing monomers (**Monomer A-H**) were designed to investigate the possible effects of spacer group size and number of polymerizable units where $[\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_3]$ and $[\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_2\text{triaz}]$ were utilized as the transition metal complexes and **SNS**, **EDOT** and **ProDOT** as the polymerizable units. The redox properties of ligands and monomers were investigated by the cyclic voltammetry technique and suitable conditions for their electrochemical polymerization were evaluated and **Polymer A-H** homopolymers were obtained. Additionally, some of the monomers (**Monomer A, B, C, D, E**) were copolymerized in the presence of **EDOT** and **ProDOT-Me₂** by potentiodynamic or potentiostatic methods.

The redox activities of all homopolymers and copolymers were investigated by the cyclic voltammetry technique. The optoelectronic properties of all polymers were evaluated by spectroelectrochemistry, kinetic and colorimetry studies. The relationship

between the chemical structure and electrochemical (Mon_{ox} , $\text{Pol}_{\text{ox/red}}$, $\text{Ru}^{x/x}$) and optoelectronic (λ_{max} , t_{95} , ΔT , CE) properties of metallopolymers were analyzed considering the variation of complex unit, polymerizable unit and number of units. In addition, the effect of copolymerization, comonomer type and feed ratio on electrochemical and electrochromic properties were evaluated. With this study new, multichromic, ambipolar, cathodically and anodically colorable polythiophene-based metallopolymers having multiple redox activity were produced and the optoelectronic properties of Type I metallopolymers were investigated for the first time in the literature.

KEYWORDS: electrochemical polymerization, electrochromism, conducting polymers, copolymerization, metallopolymers, PEDOT, PProDOT, PSNS

COMMITTEE: Prof. Dr. Pınar ÇAMURLU

Prof. Dr. Ali ÇIRPAN

Prof. Dr. Metin AK

Prof. Dr. Meltem ASİLTÜRK ERSOY

Doç. Dr. Önder TOPEL

ÖNSÖZ

Akıllı malzemeler sınıfının en önemli üyelerinden olan elektrokromik malzemeler ve cihazlar, bilim ve teknolojiadaki ilerlemelere paralel olarak gelişen ihtiyaçlara cevap veren ekran teknolojileri, akıllı pencereler ve gözlükler, araba dikiz aynaları, elektronik kağıtlar, elektrokromik sensörler ve kamuflaj malzemeleri gibi alanlarda kullanılabilir olmaları sebebiyle yoğun araştırmaların yapıldığı güncel ve ilgi çekici konular arasındadır. Bu tez çalışması kapsamında bugüne kadar bilinen elektrokromik iletken polimer literatüründen farklı olarak iki farklı redoks aktif ve elektrokromik davranış sergileyen yapının birleşimiyle elde edilmiş yeni hibrit politiyofen tabanlı metalopolimerler sentezlenmiş ve elektrokromik özellikleri ayrıntılı olarak değerlendirilmiştir.

Yüksek lisans ve doktora eğitimim boyunca bilime yaptığı katkılar, bilgi ve deneyimleri ile yol göstericim olan sayın danışmanım Prof. Dr. Pınar ÇAMURLU'ya bitmeyen desteği ve sabrı için teşekkürlerimi ve minnetimi sunarım.

Tez kapsamındaki monomerlerin sentezini gerçekleştiren Doç. Dr. Barış YÜCEL ve Hajar SULTANOVA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Tez İzleme Komitesi üyeleri sayın Prof. Dr. Meltem ASİLTÜRK ERSOY ve sayın Doç. Dr. Önder TOPEL'e öneri ve destekleri için teşekkürlerimi sunarım.

Lisans, yüksek lisans ve doktora eğitimim boyunca emeği geçen Akdeniz Üniversitesi Kimya Bölümünün tüm değerleri öğretim üyelerine ve başta ekip arkadaşlarım olmak üzere lisansüstü arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasını 215Z400 numaralı proje ile destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) ve FDK-2019-4934 numaralı proje ile destekleyen Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne (BAP) teşekkürlerimi sunarım.

2211-A Genel Yurt İçi Doktora Burs Programı 2019/2 ile desteklerini sunan TÜBİTAK Bilim İnsanı Destek Programları Başkanlığı'na (BİDEB) teşekkürlerimi sunarım.

YÖK 100/2000 Öncelikli Alanlara Yönelik Doktora Bursu ile desteklerini sunan Yükseköğretim Kurulu'na teşekkürlerimi sunarım.

Bitmek bilmeyen deneylerim ve çalışmalarım boyunca beni hiç yalnız bırakmayan, bu stresli süreci keyifli hale getirmek için sonsuz çaba ve anlayışı ile her zaman yanımda olan sevgili eşim Dr. Murat GÜVEN'e yol arkadaşlığı için en samimi duygularıyla teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
ÖNSÖZ.....	v
AKADEMİK BEYAN.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xxiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Akıllı Malzemeler.....	2
1.2. Elektrokromik Akıllı Malzemeler.....	3
1.3. İletken Polimerler.....	4
1.4. İletken Polimerlerin Sentezi.....	9
1.5. Politiyofen Türevleri.....	10
1.6. İletken Polimerlerde Molekül Tasarımı.....	13
1.7. Metalopolimerler.....	14
2. KAYNAK TARAMASI.....	17
3. MATERYAL VE METOT.....	25
3.1. Materyal.....	25
3.1.1. Kullanılan kimyasallar.....	25
3.1.2. Kullanılan cihazlar.....	25
3.2. Metot.....	25
3.2.1. Azid fonksiyonlu polimerleşebilir ünitelerin sentezi.....	25
3.2.2. Propargil fonksiyonlu bipyridin türevlerinin sentezi.....	25
3.2.3. Ligandların sentezi.....	26
3.2.3.1. Propargil bipyridin içeren ligandların sentezi.....	26
3.2.3.2. Bispropargil bipyridin içeren ligandların sentezi.....	26
3.2.3.3. Triazol piridin içeren ligandların sentezi.....	27
3.2.4. Monomerlerin sentezi.....	27

3.2.5. İletken polimerlerin sentezi.....	28
3.2.6. İletken polimerlerin karakterizasyonu.....	28
3.2.6.1. Dönüşümlü voltametri (CV).....	29
3.2.6.2. Spektroelektrokimya.....	30
3.2.6.3. Kinetik.....	31
3.2.6.4. Kolorimetri.....	31
4. BULGULAR.....	33
4.1. Ligandların Sentezi ve Karakterizasyonu.....	33
4.1.1. Ligand a, d ve g.....	33
4.1.2. Ligand b, e ve h.....	33
4.1.3. Ligand c, ç ve f.....	34
4.2. Monomerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	35
4.3. PProDOT Tabanlı ve $[Ru^{2+}(bpy)_3]$ İçeren Polimerlerin Sentezi, Elektrokimyasal ve Elektrokromik Özelliklerinin İncelenmesi.....	38
4.3.1. Ligand a ve Ligand d.....	38
4.3.2. Polimer A.....	39
4.3.3. P(A-ko-ProDOT).....	46
4.3.4. P(A-ko-EDOT).....	51
4.3.5. Polimer D.....	57
4.3.6. P(D-ko-ProDOT).....	63
4.3.7. P(D-ko-EDOT).....	69
4.4. PEDOT Tabanlı ve $[Ru^{2+}(bpy)_3]$ İçeren Polimerlerin Sentezi, Elektrokimyasal ve Elektrokromik Özelliklerinin İncelenmesi.....	75
4.4.1. Ligand b ve Ligand e.....	75
4.4.2. Polimer B.....	76
4.4.3. P(B-ko-EDOT)x.....	82
4.4.4. Polimer E.....	91
4.4.5. P(E-ko-EDOT).....	97
4.5. PSNS Tabanlı ve $[Ru^{2+}(bpy)_3]$ İçeren Polimerlerin Sentezi, Elektrokimyasal	

ve Elektrokromik Özelliklerinin İncelenmesi.....	102
4.5.1. P(Ligand c).....	102
4.5.2. Polimer C.....	105
4.5.3. P(C-ko-EDOT).....	110
4.5.4. P(Ligand ç).....	115
4.5.5. Polimer Ç.....	118
4.5.6. P(Ligand f).....	124
4.5.7. Polimer F.....	127
4.6. PProDOT ve PEDOT Tabanlı ve [Ru ²⁺ (bpy) ₂ triaz] İçeren Polimerlerin Sentezi, Elektrokimyasal ve Elektrokromik Özelliklerinin İncelenmesi.....	133
4.6.1. Ligand g ve Ligand h.....	133
4.6.2. Polimer G.....	134
4.6.3. Polimer H.....	142
5. TARTIŞMA.....	149
6. SONUÇLAR.....	169
7. KAYNAKLAR.....	174
8. EKLER.....	185
ÖZGEÇMİŞ	

AKADEMİK BEYAN

Doktora Tezi olarak sunduğum “Akıllı Uygulamalara Yönelik Politiyofen Tabanlı Metalopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

11/01/2023

Neşe GÜVEN



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

%T	:	Yüzde transmittans
a*	:	Sarı/mavi renk koordinatı
b*	:	Kırmızı/yeşil renk koordinatı
E_g	:	Bant aralığı
eV	:	Elektronvolt
L*	:	Parlaklık
t₉₅	:	Toplam optik kontrastın %95'indeki tepki süresi
ΔE	:	Renk farklılığı
ΔOD	:	Optik yoğunluktaki değişim
λ_{max}	:	Maksimum dalga boyu

Kısaltmalar

ACN	:	Asetonitril
CE	:	Renklenme verimliliği
CIE	:	Uluslararası Aydınlatma Komisyonu
CV	:	Dönüşümlü voltametri
DCM	:	Diklorometan
DMF	:	N,N-dimetilformamid
EDOT	:	3,4-etilendioksitiyofen
EDOT-N₃	:	Azid fonksiyonlu 3,4-etilendioksitiyofen
EKP	:	Elektrokimyasal polimerizasyon
GCE	:	Camsı karbon elektrot
HOMO	:	Yüksek enerjili moleküler orbital
ITO	:	İndiyum kalay oksit kaplı cam elektrot
LC	:	Ligand merkezli

LMCT	:	Liganddan metale yük transferi
LUMO	:	Düşük enerjili moleküler orbital
MC	:	Metal merkezli
MLCT	:	Metalden liganda yük transferi
NMP	:	N-metilpirolidon
OFET	:	Alan etkili transistörler
PC	:	Propilen karbonat
PEDOT	:	Poli(3,4-etilendioksitiyofen)
PProDOT	:	Poli(3,4-propilendioksitiyofen)
ProDOT	:	3,4-propilendioksitiyofen
ProDOT-Me₂	:	3,4-(2,2-dimetilpropilendioksi)tiyofen
ProDOT-N₃	:	Azid fonksiyonlu 3,4-propilendioksitiyofen
PSNS	:	Poli(2,5-ditiyenilpirol)
Ru²⁺(bpy)₂triaz	:	Triazol-bipiridin içeren rutenyum kompleksi
Ru²⁺(bpy)₃	:	Bipiridin içeren rutenyum kompleksi
SNS	:	2,5-ditiyenilpirol
SNS-N₃	:	Azid fonksiyonlu 2,5-ditiyenilpirol
TBABF₄	:	Tetrabütilamonyum tetrafloroborat
TBAClO₄	:	Tetrabütilamonyum perklorat
TBAPF₆	:	Tetrabütilamonyum hekzaflorofosfat
THF	:	Tetrahidrofur
UV-Vis	:	Ultraviole-görünür bölge

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Akıllı malzemelerin sınıflandırılması.....	2
Şekil 1.2. Elektrokromik akıllı malzemelerin uygulama alanları a) elektrokromik pencere; b) akıllı elektrokromik uçak penceresi; c) elektrokromik gözlük camı; d) akıllı dikiz aynası ve e) elektrokromik ekran.....	4
Şekil 1.3. Literatürde yer alan iletken polimer sınıfları.....	5
Şekil 1.4. Yalıtkan, yarı iletken ve iletkenlerde bant teorisi.....	6
Şekil 1.5. a) konjuge polimer bağ yapısı ve b) poliasetilenin birim sayısındaki değişim ile bant yapısındaki değişme.....	7
Şekil 1.6. a) p-tipi katkılı ve b) n-tipi katkılı politiyofenin elektronik bandı ve kimyasal yapıları.....	8
Şekil 1.7. Katkılama ile PEDOT'un elektronik geçişlerinde ve soğurma bantlarında meydana gelen değişimler.....	9
Şekil 1.8. Elektrokimyasal polimerizasyon mekanizması.....	10
Şekil 1.9. PEDOT'un spektroeletrokimya çalışması.....	11
Şekil 1.10. PProDOT'un spektroeletrokimya çalışması.....	12
Şekil 1.11. a) Piyol birimi üzerinden süstitüsyon ile fonksiyonlandırılmış ve b) Klık kimyası ile fonksiyonlandırılmış bazı SNS türevleri.....	13
Şekil 1.12. Bant aralığını etkileyen yapısal faktörler.....	14
Şekil 1.13. Geçiş metali komplekslerinde elektronik geçişler.....	15
Şekil 1.14. Metalopolimerlerin sınıflandırılması.....	16
Şekil 2.1. Metal kompleks içeren politiyofen türevleri.....	17
Şekil 2.2. Bazı tiyofen tabanlı Tip I metalopolimerler.....	18
Şekil 2.3. Bazı bipiridin içeren tiyofen tabanlı Tip I metalopolimerler.....	19
Şekil 2.4. Iridyum kompleksi içeren polifloren ve polikarbazol türevleri.....	19
Şekil 2.5. Platin kompleksi içeren polifloren ve polikarbazol türevleri.....	20
Şekil 2.6. Renyum kompleksi içeren polipirol türevi.....	20
Şekil 2.7. Rutenyum kompleksi içeren polipirol türevleri.....	21

Şekil 2.8. Rutenyum kompleksi içeren poli(floren-ko-tiyofen) türevleri.....	21
Şekil 2.9. Rutenyum kompleksi içeren poli(vinil) türevleri.....	22
Şekil 2.10. Rutenyum kompleksi içeren politiyofen türevleri.....	23
Şekil 2.11. Çeşitli metal kompleksleri içeren trifenilamin türevleri.....	24
Şekil 3.1. Propargil bipyridin içeren ligandların sentezi.....	26
Şekil 3.2. Bispropargil bipyridin içeren ligandların sentezi.....	26
Şekil 3.3. Triazol piridin içeren ligandların sentezi.....	27
Şekil 3.4. Monomer A, B, C, D, E, F, G ve H'nin sentezi.....	28
Şekil 3.5. a) Dönüşümlü voltametri çalışma düzeneğinin şematik gösterimi; b) elektroaktif bir türün dönüşümlü voltamogramı ve c) elektroaktif bir türün polimerizasyon voltamogramı	30
Şekil 3.6. Spektroelektrokimya çalışma düzeneğinin şematik gösterimi.....	31
Şekil 3.7. CIE L*a*b* renk uzayı.....	32
Şekil 4.1. ProDOT tabanlı ligandların sentezi.....	33
Şekil 4.2. EDOT tabanlı ligandların sentezi.....	34
Şekil 4.3. SNS tabanlı ligandların sentezi.....	35
Şekil 4.4. ProDOT, EDOT ve SNS tabanlı monomerlerin sentezi.....	36
Şekil 4.5. ProDOT tabanlı ligand ve monomerlerin UV-Vis spektrumları.....	36
Şekil 4.6. EDOT tabanlı ligand ve monomerlerin UV-Vis spektrumları.....	37
Şekil 4.7. SNS tabanlı ligand ve monomerlerin UV-Vis spektrumları.....	37
Şekil 4.8. ProDOT ve EDOT tabanlı ligand ve monomerlerin UV-Vis spektrumları.....	38
Şekil 4.9. a) Ligand a (0,02 M); b) Ligand d (0,02 M); c) ProDOT-Me ₂ (0,02 M) ve d) ProDOT-Me ₂ (0,02 M) ve 4,4'-dimetil-2,2'-bipyridin (0,02 M) 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramları.....	39
Şekil 4.10. [Ru ²⁺ (bpy) ₃]'nın 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı.....	40
Şekil 4.11. Monomer A'nın 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı.....	40

Şekil 4.12. Monomer A'nın elektrokimyasal polimerizasyon şeması.....	41
Şekil 4.13. Monomer A'nın TBAPF ₆ /DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı.....	41
Şekil 4.14. Polimer A'nın 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı.....	42
Şekil 4.15. Polimer A'nın TBAPF ₆ /DCM ortamındaki a) tarama hızı çalışması; b) tarama hızı grafiği.....	42
Şekil 4.16. Polimer A'nın 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamında gerçekleştirilen spektroeletrokimya çalışması.....	43
Şekil 4.17. Polimer A'nın 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamındaki indirgeyici spektroeletrokimya çalışması.....	44
Şekil 4.18. Monomer A ve ProDOT-Me ₂ 'nin elektrokimyasal polimerizasyon şeması.....	46
Şekil 4.19. Monomer A ve ProDOT-Me ₂ 'nin TBAPF ₆ /DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı.....	46
Şekil 4.20. P(A-ko-ProDOT)'un 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamında 25 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı.....	47
Şekil 4.21. P(A-ko-ProDOT)'un TBAPF ₆ /DCM ortamındaki a) tarama hızı çalışması; b) tarama hızı grafiği.....	47
Şekil 4.22. P(A-ko-ProDOT)'un 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamındaki spektroeletrokimya çalışması.....	48
Şekil 4.23. P(A-ko-ProDOT)'un 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamındaki indirgeyici spektroeletrokimya çalışması.....	49
Şekil 4.24. P(A-ko-ProDOT)'un 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamındaki zamana karşı % transmitans değişimi a) 580 nm ve b) 460 nm.....	51
Şekil 4.25. Monomer A ve EDOT'un elektrokimyasal polimerizasyon şeması.....	51
Şekil 4.26. Monomer A ve EDOT'un TBAPF ₆ /DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı.....	52
Şekil 4.27. P(A-ko-EDOT)'un 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı.....	53
Şekil 4.28. P(A-ko-EDOT)'un TBAPF ₆ /DCM ortamındaki a) tarama hızı çalışması; b) tarama hızı grafiği.....	53

Şekil 4.29. P(A-ko-EDOT)'un 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamındaki spektroeletrokimya çalışması.....	54
Şekil 4.30. P(A-ko-EDOT)'un 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamındaki indirgeyici spektroeletrokimya çalışması.....	55
Şekil 4.31. P(A-ko-EDOT)'un 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamındaki zamana karşı % transmitans değişimi a) 605 nm ve b) 465 nm.....	57
Şekil 4.32. [Ru ²⁺ (bpy) ₃] ve Monomer D'nin 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramları.....	57
Şekil 4.33. Monomer D'nin elektrokimyasal polimerizasyon şeması.....	58
Şekil 4.34. Monomer D'nin TBAPF ₆ /DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı.....	58
Şekil 4.35. Polimer D'nin 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamında 50 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı.....	59
Şekil 4.36. Polimer D'nin TBAPF ₆ /DCM ortamındaki a) tarama hızı çalışması; b) tarama hızı grafiği.....	59
Şekil 4.37. Polimer D'nin 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamında spektroeletrokimya çalışması.....	60
Şekil 4.38. Polimer D'nin 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamındaki indirgeyici spektroeletrokimya çalışması.....	61
Şekil 4.39. Polimer D'nin 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamındaki zamana karşı % transmitans değişimi.....	63
Şekil 4.40. Monomer D ve ProDOT-Me ₂ 'nin elektrokimyasal polimerizasyon şeması.....	63
Şekil 4.41. Monomer D ve ProDOT-Me ₂ 'nin TBAPF ₆ /DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı.....	64
Şekil 4.42. P(D-ko-ProDOT)'un 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı.....	65
Şekil 4.43. P(D-ko-ProDOT)'un TBAPF ₆ /DCM ortamındaki a) tarama hızı çalışması; b) tarama hızı grafiği.....	65
Şekil 4.44. P(D-ko-ProDOT)'un 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamındaki spektroeletrokimya çalışması.....	66
Şekil 4.45. P(D-ko-ProDOT)'un ve 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamındaki indirgeyici spektroeletrokimya çalışması.....	67

Şekil 4.46. P(D-ko-ProDOT)'un 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamındaki zamana karşı % transmitans değişimi a) 572 nm ve b) 457 nm.....	69
Şekil 4.47. Monomer D ve EDOT'un elektrokimyasal polimerizasyon şeması.....	69
Şekil 4.48. Monomer D ve EDOT'un TBAPF ₆ /DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı.....	70
Şekil 4.49. P(D-ko-EDOT)'un 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı.....	71
Şekil 4.50. P(D-ko-EDOT)'un TBAPF ₆ /DCM ortamındaki a) tarama hızı çalışması; b) tarama hızı grafiği.....	71
Şekil 4.51. P(D-ko-EDOT)'un 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamındaki spektroeletrokimya çalışması.....	72
Şekil 4.52. P(D-ko-EDOT)'un 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamında indirgeyici spektroeletrokimya çalışması.....	73
Şekil 4.53. P(D-ko-EDOT)'un 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamındaki zamana karşı % transmitans değişimi a) 575 nm ve b) 460 nm.....	75
Şekil 4.54. 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamında a) Ligand b (0,02 M); b) Ligand e (0,02 M); c) EDOT (0,02 M) ve d) EDOT (0,02 M) ve 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridin (0,02 M) içeren çözeltilerin 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramları.....	76
Şekil 4.55. [Ru ²⁺ (bpy) ₃] ve Monomer B'nin 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramları.....	77
Şekil 4.56. Monomer B'nin elektrokimyasal polimerizasyon şeması.....	77
Şekil 4.57. Monomer B'nin TBAPF ₆ /DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı.....	78
Şekil 4.58. Polimer B'nin 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı.....	78
Şekil 4.59. Polimer B'nin TBAPF ₆ /DCM ortamındaki a) tarama hızı çalışması; b) tarama hızı grafiği.....	79
Şekil 4.60. Polimer B'nin 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamında spektroeletrokimya çalışması.....	79
Şekil 4.61. Polimer B'nin 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamındaki indirgeyici spektroeletrokimya çalışması.....	80
Şekil 4.62. Polimer B'nin 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamındaki zamana karşı % transmitans değişimi.....	82

Şekil 4.63. Monomer B ve EDOT'un elektrokimyasal polimerizasyon şeması.....	82
Şekil 4.64. a) 1:0,5; b) 1:1 ve c) 1:2 oranında Monomer B ve EDOT içeren çözeltilerin TBAPF ₆ /DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramları.....	83
Şekil 4.65. a) P(B-ko-EDOT) ₁ ; b) P(B-ko-EDOT) ₂ ve c) P(B-ko-EDOT) ₃ 'un 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı.....	84
Şekil 4.66. TBAPF ₆ /DCM ortamındaki a) P(B-ko-EDOT) ₁ ; b) P(B-ko-EDOT) ₂ ve c) P(B-ko-EDOT) ₃ 'un tarama hızı çalışmaları, d) P(B-ko-EDOT) ₁ ; e) P(B-ko-EDOT) ₂ ve f) P(B-ko-EDOT) ₃ 'un tarama hızı grafikleri.....	85
Şekil 4.67. a) P(B-ko-EDOT) ₁ ; b) P(B-ko-EDOT) ₂ ve c) P(B-ko-EDOT) ₃ 'un 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamında spektroeletrokimya çalışmaları.....	86
Şekil 4.68. a) P(B-ko-EDOT) ₁ ; b) P(B-ko-EDOT) ₂ ve c) P(B-ko-EDOT) ₃ 'un 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamında indirgeyici spektroeletrokimya çalışması.....	87
Şekil 4.69. a) P(B-ko-EDOT) ₁ ; b) P(B-ko-EDOT) ₂ ve c) P(B-ko-EDOT) ₃ 'un 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamında zamana karşı % transmittans değişimi.....	91
Şekil 4.70. [Ru ²⁺ (bpy) ₃], Monomer E'nin 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamındaki dönüşümlü voltamogramları.....	92
Şekil 4.71. Monomer E'nin elektrokimyasal polimerizasyon şeması.....	92
Şekil 4.72. Monomer E'nin TBAPF ₆ /DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı.....	93
Şekil 4.73. Polimer E'nin 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamında 25 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı.....	93
Şekil 4.74. Polimer E'nin 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamında spektroeletrokimya çalışması.....	94
Şekil 4.75. Polimer E'nin 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamındaki indirgeyici spektroeletrokimya çalışması.....	95
Şekil 4.76. Polimer E'nin 0,1 M TBAPF ₆ /ACN-DCM (1:1) ortamındaki zamana karşı % transmittans değişimi.....	97
Şekil 4.77. Monomer E ve EDOT'un elektrokimyasal polimerizasyon şeması.....	97
Şekil 4.78. Monomer E ve EDOT'un TBAPF ₆ /DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı.....	98
Şekil 4.79. P(E-ko-EDOT)'un 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı.....	98

Şekil 4.80. P(E-ko-EDOT)'un TBAPF ₆ /DCM ortamındaki a) tarama hızı çalışması; b) tarama hızı grafiği.....	99
Şekil 4.81. P(E-ko-EDOT)'un 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamında spektroeletrokimya çalışması.....	99
Şekil 4.82. P(E-ko-EDOT)'un 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamındaki indirgeyici spektroeletrokimya çalışması.....	100
Şekil 4.83. P(E-ko-EDOT)'un 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamında zamana karşı % transmittans değişimi.....	102
Şekil 4.84. Ligand c'nin elektrokimyasal polimerizasyon şeması.....	102
Şekil 4.85. Ligand c'nin TBAPF ₆ /DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı.....	103
Şekil 4.86. Ligand c'nin TBAPF ₆ /DCM ortamındaki a) tarama hızı çalışması; b) tarama hızı grafiği.....	103
Şekil 4.87. P(Ligand c)'nin 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamındaki spektroeletrokimya çalışması.....	104
Şekil 4.88. [Ru ²⁺ (bpy) ₃], Monomer C ve Polimer C ₁ 'in 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramları.....	105
Şekil 4.89. Monomer C'nin elektrokimyasal polimerizasyon şeması.....	106
Şekil 4.90. Monomer C'nin TBAPF ₆ /DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki a) 0,0 V ile 0,9 V potansiyel aralığında ve b) 0,0 V ile 1,3 V potansiyel aralığındaki dönüşümlü voltamogramları.....	106
Şekil 4.91. Polimer C ₁ 'in TBAPF ₆ /DCM ortamındaki a) tarama hızı çalışması; b) tarama hızı grafiği.....	107
Şekil 4.92. 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamında a) Polimer C ₁ 'in ve b) Polimer C ₂ 'nin spektroeletrokimya çalışmaları.....	108
Şekil 4.93. 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamında a) Polimer C ₁ 'in ve b) Polimer C ₂ 'nin indirgeyici spektroeletrokimya çalışmaları.....	108
Şekil 4.94. 0,1 M TBAPF ₆ /DCM-ACN (1:1) ortamında a) Polimer C ₁ 'in ve b) Polimer C ₂ 'nin zamana karşı % transmittans değişimi.....	110
Şekil 4.95. Monomer C ve EDOT'un elektrokimyasal polimerizasyon şeması.....	110
Şekil 4.96. P(C-ko-EDOT)'un TBAPF ₆ /DCM ortamında 25 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı.....	111

Şekil 4.97. P(C-ko-EDOT)'un TBAPF ₆ /DCM ortamındaki a) tarama hızı çalışması; b) tarama hızı grafiği.....	111
Şekil 4.98. P(C-ko-EDOT)'un 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamında spektroeletrokimya çalışması.....	112
Şekil 4.99. P(C-ko-EDOT)'un 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamında indirgeyici spektroeletrokimya çalışması.....	113
Şekil 4.100. P(C-ko-EDOT)'un 0,1 M TBAPF ₆ /ACN ortamındaki zamana karşı % transmitans değişimi.....	115
Şekil 4.101. Ligand ç'nin elektrokimyasal polimerizasyon şeması.....	115
Şekil 4.102. Ligand ç'nin TBAPF ₆ /DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı.....	116
Şekil 4.103. P(Ligand ç)'nin TBAPF ₆ /DCM ortamındaki a) tarama hızı çalışması; b) tarama hızı grafiği.....	116
Şekil 4.104. P(Ligand ç)'nin 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamındaki spektroeletrokimya çalışması.....	117
Şekil 4.105. [Ru ²⁺ (bpy) ₃] ve Monomer Ç'nin 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramları.....	119
Şekil 4.106. Monomer Ç'nin elektrokimyasal polimerizasyon şeması.....	119
Şekil 4.107. Monomer Ç'nin TBAPF ₆ /DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki a) -0,5 V ile 0,9 V ve b) -0,5 V ile 1,5 V aralığındaki dönüşümlü voltamogramları.....	120
Şekil 4.108. Polimer Ç ₁ 'in ve Polimer Ç ₂ 'nin 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamında 25 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı.....	120
Şekil 4.109. Polimer Ç ₁ 'in TBAPF ₆ /DCM ortamındaki a) tarama hızı çalışması; b) tarama hızı grafiği.....	121
Şekil 4.110. 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamındaki a) Polimer Ç ₁ 'in ve b) Polimer Ç ₂ 'nin spektroeletrokimya çalışmaları.....	121
Şekil 4.111. 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamında a) Polimer Ç ₁ 'in ve b) Polimer Ç ₂ 'nin indirgeyici spektroeletrokimya çalışmaları.....	122
Şekil 4.112. Polimer Ç ₁ 'in 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamındaki a) 397 nm ve b) 900 nm'deki zamana karşı % transmitans değişimleri.....	124
Şekil 4.113. Ligand f'nin elektrokimyasal polimerizasyon şeması.....	124

Şekil 4.114. Ligand f'nin TBAPF ₆ /DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı.....	125
Şekil 4.115. P(Ligand f)'nin TBAPF ₆ /DCM ortamındaki a) tarama hızı çalışması; b) tarama hızı grafiği.....	125
Şekil 4.116. P(Ligand f)'nin 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamında spektroeletrokimya çalışması.....	126
Şekil 4.117. P(Ligand f)'nin 0,1 M TBAPF ₆ /ACN ortamındaki zamana karşı % transmitans değişimi.....	127
Şekil 4.118. [Ru ²⁺ (bpy) ₃], Monomer F ve Polimer F ₁ 'in 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramları.....	128
Şekil 4.119. Monomer F'nin elektrokimyasal polimerizasyon şeması.....	128
Şekil 4.120. Monomer F'nin TBAPF ₆ /DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki a) 0,0 V ile 0,8 V ve b) 0,0 V ile 1,5 V aralığındaki dönüşümlü voltamogramları.....	129
Şekil 4.121. Polimer F ₁ 'in TBAPF ₆ /DCM ortamındaki a) tarama hızı çalışması; b) tarama hızı grafiği.....	129
Şekil 4.122. 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamında a) Polimer F ₁ 'in ve b) Polimer F ₂ 'nin spektroeletrokimya çalışmaları.....	130
Şekil 4.123. 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamında a) Polimer F ₁ 'in ve b) Polimer F ₂ 'nin indirgeyici spektroeletrokimya çalışmaları.....	131
Şekil 4.124. 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamında a) Polimer F ₁ 'in ve b) Polimer F ₂ 'nin zamana karşı % transmitans değişimi.....	133
Şekil 4.125. 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamında a) Ligand g (0,02 M); b) Ligand h (0,02 M); c) ProDOT-Me ₂ (0,02 M); d) EDOT (0,02 M); e) ProDOT-Me ₂ (0,02 M) ve 2-(1-etil-1H-1,2,3-triazol-4-il)piridin (0,02 M) ve f) EDOT (0,02 M) ve 2-(1-etil-1H-1,2,3-triazol-4-il)piridin (0,02 M) içeren çözeltilerin 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramları.....	134
Şekil 4.126. [Ru ²⁺ (bpy) ₂ triaz]'ın 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamındaki dönüşümlü voltamogramı.....	135
Şekil 4.127. Monomer G'nin 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamındaki dönüşümlü voltamogramı.....	135
Şekil 4.128. Monomer G'nin elektrokimyasal polimerizasyon şeması.....	136
Şekil 4.129. Monomer G'nin TBAPF ₆ /DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı.....	136

Şekil 4.130. Polimer G'nin 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamında 25 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı.....	137
Şekil 4.131. Polimer G'nin TBAPF ₆ /DCM ortamındaki a) tarama hızı çalışması; b) tarama hızı grafiği.....	137
Şekil 4.132. Polimer G'nin 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamındaki spektroeletrokimya çalışması.....	138
Şekil 4.133. Polimer G'nin 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamındaki indirgeyici spektroeletrokimya çalışması.....	139
Şekil 4.134. Polimer G'nin ACN ortamındaki kimyasal katkılama çalışması.....	141
Şekil 4.135. Polimer G'nin 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamındaki zamana karşı % transmittans değişimi.....	141
Şekil 4.136. [Ru ²⁺ (bpy) ₂ triaz], Monomer H'nin 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamındaki dönüşümlü voltamogramları.....	142
Şekil 4.137. Monomer H'nin elektrokimyasal polimerizasyon şeması.....	143
Şekil 4.138. Monomer H'nin TBAPF ₆ /DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı.....	143
Şekil 4.139. Polimer H'nin 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamında 25 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı.....	144
Şekil 4.140. Polimer H'nin TBAPF ₆ /DCM ortamındaki a) tarama hızı çalışması; b) tarama hızı grafiği.....	144
Şekil 4.141. Polimer H'nin 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamındaki spektroeletrokimya çalışması.....	145
Şekil 4.142. Polimer H'nin 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamındaki indirgeyici spektroeletrokimya çalışması.....	146
Şekil 4.143. Polimer H'nin ACN ortamında kimyasal katkılama çalışması.....	148
Şekil 4.144. Polimer H'nin 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamındaki zamana karşı % transmittans değişimi.....	148
Şekil 5.1. Tez kapsamında yer alan Tip I metalopolimerlerin elektrokimyasal yöntemle sentezi.....	150
Şekil 5.2. EDOT tabanlı ligand ve monomerlerin UV-Vis spektrumları ve molekül yapıları.....	152
Şekil 5.3. [Ru ²⁺ (bpy) ₃], Monomer C ve Polimer C'nin dönüşümlü voltamogramları ve molekül yapıları.....	153

Şekil 5.4. Polimerlerin redoks süreçlerinin şematik gösterimi.....	157
Şekil 5.5. Polimerlerin spektroeletrokimya çalışmalarındaki elektronik geçişlerinin şematik gösterimi.....	160
Şekil 5.6. ProDOT tabanlı homopolimer ve kopolimerlerin nötral hallerinin normalize spektrumları ve fotoğrafları.....	161
Şekil 5.7. a) Polimer B ve E, b) Polimer B ve P(B-ko-EDOT) _x 'in nötral hallerinin normalize spektrumları ve fotoğrafları.....	163
Şekil 5.8. a) Polimer C, Ç ve F; b) Polimer C ve P(C-ko-EDOT)'un nötral hallerinin normalize spektrumları ve c) fotoğrafları.....	165
Şekil 5.9. Polimer G ve H'nin molekül yapıları ve elektrokimyasal ve kimyasal katkılama fotoğrafları.....	167
Şekil 5.10. Tip I metalopolimerlerin ambipolar redoks süreçlerinin şematik gösterimi.....	168
Şekil 6.1. Polimerlerin renk özellikleri.....	173

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Polimer A'nın farklı potansiyellerdeki fotoğrafları ve kolorimetri çalışma sonuçları.....	45
Çizelge 4.2. P(A-ko-ProDOT)'un farklı potansiyellerdeki fotoğrafları ve kolorimetri çalışma sonuçları.....	50
Çizelge 4.3. P(A-ko-EDOT)'un farklı potansiyellerdeki fotoğrafları ve kolorimetri çalışma sonuçları.....	56
Çizelge 4.4. Polimer D'nin farklı potansiyellerdeki fotoğrafları ve kolorimetri çalışma sonuçları.....	62
Çizelge 4.5. P(D-ko-ProDOT)'un farklı potansiyellerdeki fotoğrafları ve kolorimetri çalışma sonuçları.....	68
Çizelge 4.6. P(D-ko-EDOT)'un farklı potansiyellerdeki fotoğrafları ve kolorimetri çalışma sonuçları.....	74
Çizelge 4.7. Polimer B'nin farklı potansiyellerdeki fotoğrafları ve kolorimetri çalışma sonuçları.....	81
Çizelge 4.8. P(B-ko-EDOT) ₁ 'un farklı potansiyellerdeki fotoğrafları ve kolorimetri çalışma sonuçları.....	88
Çizelge 4.9. P(B-ko-EDOT) ₂ 'un farklı potansiyellerdeki fotoğrafları ve kolorimetri çalışma sonuçları.....	89
Çizelge 4.10. P(B-ko-EDOT) ₃ 'un farklı potansiyellerdeki fotoğrafları ve kolorimetri çalışma sonuçları.....	90
Çizelge 4.11. Polimer E'nin farklı potansiyellerdeki fotoğrafları ve kolorimetri çalışma sonuçları.....	96
Çizelge 4.12. P(E-ko-EDOT)'un farklı potansiyellerdeki fotoğrafları ve kolorimetri çalışma sonuçları.....	101
Çizelge 4.13. P(Ligand c)'nin farklı potansiyellerdeki fotoğrafları ve kolorimetri çalışma sonuçları.....	104
Çizelge 4.14. Polimer C ₁ ve Polimer C ₂ 'nin farklı potansiyellerdeki fotoğrafları ve kolorimetri çalışma sonuçları.....	109
Çizelge 4.15. P(C-ko-EDOT)'un farklı potansiyellerdeki fotoğrafları ve kolorimetri çalışma sonuçları.....	114
Çizelge 4.16. P(Ligand ç)'nin farklı potansiyellerdeki fotoğrafları ve kolorimetri çalışma sonuçları.....	118

Çizelge 4.17. Polimer Ç ₁ ve Polimer Ç ₂ 'nin farklı potansiyellerdeki fotoğrafları ve kolorimetri çalışma sonuçları.....	123
Çizelge 4.18. P(Ligand f)'nin farklı potansiyellerdeki fotoğrafları ve kolorimetri çalışma sonuçları.....	126
Çizelge 4.19. Polimer F ₁ ve Polimer F ₂ 'nin farklı potansiyellerdeki fotoğrafları ve kolorimetri çalışma sonuçları.....	132
Çizelge 4.20. Polimer G'nin farklı potansiyellerdeki fotoğrafları ve kolorimetri çalışma sonuçları.....	140
Çizelge 4.21. Polimer H'nin farklı potansiyellerdeki fotoğrafları ve kolorimetri çalışma sonuçları.....	147
Çizelge 5.1. Kompleks, ligand ve monomerlerin optik özellikleri.....	152
Çizelge 5.2. Kompleks, ligand ve monomerlerin redoks özellikleri.....	154
Çizelge 5.3. Polimerlerin redoks özellikleri.....	158
Çizelge 5.4. PProDOT tabanlı ve [Ru ²⁺ (bpy) ₃] içeren polimerlerin elektrokromik özellikleri.....	162
Çizelge 5.5. PEDOT tabanlı ve [Ru ²⁺ (bpy) ₃] içeren polimerlerin elektrokromik özellikleri.....	163
Çizelge 5.6. PSNS tabanlı ligandların ve [Ru ²⁺ (bpy) ₃] içeren polimerlerin elektrokromik özellikleri.....	166
Çizelge 5.7. PProDOT ve PEDOT tabanlı ve [Ru ²⁺ (bpy) ₂ triaz] içeren polimerlerin elektrokromik özellikleri.....	167
Çizelge 8.1. ProDOT tabanlı polimerlerin renk farklılıkları.....	185
Çizelge 8.2. ProDOT tabanlı polimerlerin renk farklılıkları.....	186
Çizelge 8.3. EDOT tabanlı homopolimerlerin renk farklılıkları.....	187
Çizelge 8.4. P(B-ko-EDOT) _x kopolimerlerinin renk farklılıkları.....	188
Çizelge 8.5. P(E-ko-EDOT) kopolimerinin renk farklılıkları.....	189
Çizelge 8.6. SNS tabanlı polimerlerin renk farklılıkları.....	190
Çizelge 8.7. P(C-ko-EDOT)'un renk farklılıkları.....	191

1. GİRİŞ

Akıllı malzemeler net bir tanıma sahip olmayan, belirli uyaranlara/değişimlere karşı tersinir olarak akıllıca tepki verebilen, gelişmiş malzemelerdir. Genel olarak, sıcaklık, nem, ışık yoğunluğu, pH, elektriksel ve manyetik alan gibi fiziksel uyarılara, renk veya transparanlığını değiştirerek, iletken hale gelerek veya şekil değiştirerek tersinir bir şekilde yanıt verebilen malzemeler akıllı malzemeler olarak tanımlanabilir. Akıllı malzemelere günümüzde, inşaat, otomotiv, sağlık, savunma, enerji ve havacılık gibi birçok önemli alanda ihtiyaç duyulmaktadır. Son dönemlerde akıllı malzemelerin geliştirilmesinde sıklıkla küçük moleküller, polimerler ve hibrit materyaller kullanılmaktadır.

Sıcaklık, basınç, pH, iyon, çözücü ve elektrik alan gibi dış uyaranlara karşı tersinir renk değişimi sergileyebilen kromik materyaller akıllı malzemelerin önemli bir sınıfıdır. Uygulanan elektrik alan ile elektroaktif bir malzemenin optik özelliklerinin tersinir olarak değişmesine elektrokromizm, bu özelliği gösterebilen malzemelere ise elektrokromik malzemeler adı verilir. Elektrokromik malzemeler günümüzde, akıllı camlar, araba dikiz aynaları, araba tavan camları, kamuflaj malzemeleri, elektronik kağıtlar, reklam panoları ve elektrokromik sensörler gibi pek çok uygulama alanındaki kullanılabilirliği nedeni ile akıllı malzemeler sınıfında ayrıcalıklı bir yere sahiptir. Elektrokromik malzemelerin geliştirilmesinde prusya mavisi, metal oksitler ve violojenler sıklıkla kullanılsa da son yıllarda düşük maliyetleri, esneklikleri ve iyi işlenebilme özellikleri ile organik konjuge polimerler (iletken polimerler) araştırmaların odak noktası haline gelmiştir.

Konjuge polimerlerin optik özellikleri temel olarak polimerlerin bant aralığı ile ilişkilidir. Nötral halde yalnızca değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında elektronik geçişlerin söz konusu olduğu bu sistemlerde katkılama ile yük taşıyıcılara ait yeni bantlar oluşur. Bu bantlar yapıya yeni elektronik geçişler sağlar. Yeni geçişler yeni soğurma davranışları ile sisteme yeni özellikler kazandırır. Son ürün olan polimerin özelliklerini kullanım alanlarına göre tasarlanması, başlangıç birimlerinin yani monomer yapısını oluşturan polimerleşebilir birimlerin ve süstituentlerin bant aralığını etkileyen faktörleri hesaba katarak dizaynı ile mümkündür. Polimerlerin özelliklerinin monomerin tasarımıyla istenilen şekilde kontrol edilebilmesinin sağladığı avantaj ile günümüz teknoloji gelişmelerine uygun akıllı malzemelerin geliştirilmesi mümkün olmaktadır.

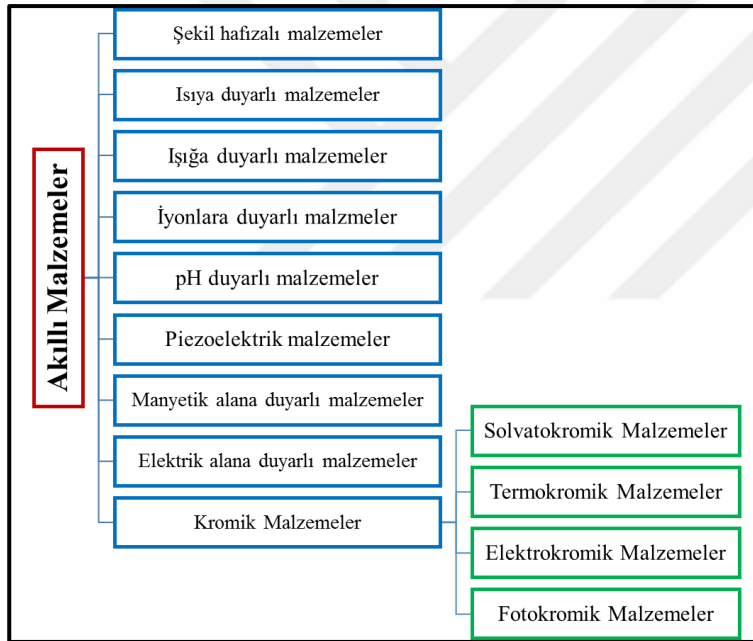
Literatürde elektrokromik malzemelerin geliştirilmesi üzerine yapılan çok sayıda çalışma olmasına rağmen günlük hayatta kullanılan elektrokromik cihaz sayısı son derece sınırlıdır. Bu nedenle farklı fonksiyonel gruplar içeren, yeni polimerlerin tasarlanması, sentezlenmesi ve bu malzemelerin elektrokromik cihazlarda kullanılması üzerine araştırmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir.

Bu tez çalışması kapsamında geçiş metal kompleksi içeren yeni hibrit politiyofen tabanlı metalopolimerlerin elde edilmesi amaçlanmaktadır. Çalışmada redoks aktif ve elektrokromik davranış sergileyen iki farklı yapının birleşimiyle elde edilecek yeni hibrit yapının, bugüne kadar bilinen iletken polimer literatüründen farklı özellikler sağlayacağı öngörülmektedir.

1.1. Akıllı Malzemeler

Elektromanyetik dalga, basınç, elektrik akımı, UV ışınları, çeşitli kimyasallar ve mekanik etki gibi bir dış uyarana maruz bırakıldığında şekil, boyut, renk gibi özelliklerini tersinir bir şekilde değiştirebilen malzemeler akıllı malzemeler olarak tanımlanmaktadır (Mukherjee vd. 2021). Akıllı malzemeler pasif ve aktif olmak üzere iki ana kategoriye ayrılır (Qader vd. 2019; Mukherjee vd. 2021). Pasif akıllı malzemeler bazı enerji türlerini aktarabilen malzemelerdir örneğin optik fiberler elektromanyetik dalgaları aktarabilir. Aktif akıllı malzemeler kendi içinde iki sınıfa ayrılır bunlardan birincisi dış etkilere maruz kaldığında özelliklerini değiştirebilen malzemelerdir. Bunlara güneş ışığında renk değiştiren fotokromik camlar örnek verilebilir. İkincisi ise termal, kimyasal, nükleer, mekanik ve elektrik gibi bir enerji türünü bir başka biçime değiştirebilen malzemelerdir. Gerilme ile elektrik üretebilen piezoelektrik malzemeler bu türe örnek verilebilir.

Akıllı malzemeler dış uyaranlara karşı gösterdikleri tepkilere göre şekil hafızalı, piezoelektrik, ısı duyarlı, pH duyarlı, manyetik alana duyarlı ve kromik (termokromik, elektrokromik, solvatokromik vb.) malzemeler olarak sınıflandırılırlar (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Akıllı malzemelerin sınıflandırılması

Akıllı malzemeler elektrik/manyetik alan, sıcaklık, pH, nem, ışık ve mekanik stres/gerinim gibi ortam değişimlerine karşı kontrollü tepki verebilmeleri sebebiyle inşaat sektöründe hem yapı konfor ve performansının geliştirilmesinde hem de enerji verimliliğinin artırılmasında kullanılmaktadır (Abdullah ve Al-Alwan 2019). Otomotiv sektöründe şekil hafızalı polimerler sağladığı esneklik ve onarım avantajı ile hem güvenlik hem de performans özelliklerinin artırılmasında kullanılırken, çeşitli kromik malzemeler ise akıllı dikiz aynaları ve akıllı tavan camları olarak kullanılarak hem enerji tasarrufu hem de konfor sağlamaktadır (Shreekrishna vd. 2022). Akıllı malzemeler çeşitli iyonlar, elektriksel uyarılar ve gaz moleküllerine verebildikleri tersinir tepkiler ile sensör

teknolojilerinin geliştirilmesinde kullanılmaktadır. Bu sensörler gıda güvenliği, biyomedikal uygulamalar, tarım uygulamaları ve giyilebilir teknolojilerin geliştirilmesinde kullanılmaktadır (Karmakar vd. 2022). Akıllı elektrokromik malzemeler ise reklam panoları ve elektronik kağıtlar gibi görüntüleme sistemleri, bellek cihazları, akıllı camlar, araba dikiz aynaları ve tavan camları, kamuflaj malzemeleri ve elektrokromik sensörler gibi teknolojik alanlarda kullanılmaktadır (Xu vd. 2019).

1.2. Elektrokromik Akıllı Malzemeler

Kromik malzemeler, çeşitli dış uyaranlara tepki olarak geri dönüşümlü bir optik değişim sergileyen malzemelerdir. Bir malzemenin sıcaklık, UV ışını, basınç, çözücü, pH, mekanik kuvvet ve elektriksel potansiyel etkisi ile tersinir renk değişimi göstermesine sırasıyla termokromizm, fotokromizm, piezokromizm, solvatokromizm, mekanokromizm ve elektrokromizm adı verilir.

Bir malzemenin uygulanan elektriksel potansiyel ile indirgenmesi ve yükseltgenmesi sonucunda optik özelliklerinde meydana gelen tersinir değişimler ile renk değiştirmesine elektrokromizm denir. Elektrokromik malzemeler genel olarak uygulanan potansiyel ile renksiz halden renkli hale ya da iki renk arasında değişim gösterirler (Sonomi ve Radhakrishnan 2002). Potansiyel değişimi ile çoklu renk değişimi sergileyebilen malzemeler ise multikromik veya polikromik malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Elektrokromik malzemeler yükseltgenme ile (anodik) ya da indirgenme ile (katodik) renklenebileceği gibi hem anodik hem de katodik olarak renklenebilirler. Geçiş metal oksitleri, metal koordinasyon kompleksleri, violojenler ve organik konjuge polimerler en yaygın bilinen elektrokromik malzemelerdir.

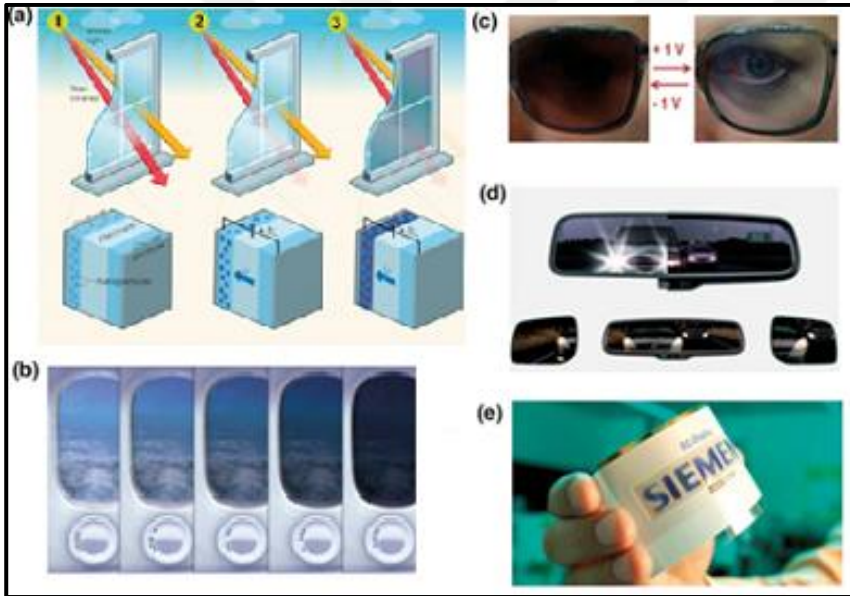
1960'ların sonunda tungsten oksitin (WO_3) elektrokromik özelliklerinin keşfinden bu yana kobalt, bakır, manganez, iridyum, vanadyum, molibden, nikel ve titanyum gibi metal oksitlerin elektrokromik özellikleri üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar metal oksitlerin uzun çalışma ömrüne sahip olsalar da sınırlı renk yelpazesi, düşük optik kontrast, uzun tepki süresi, yaygın çözücülerde çözünmemeleri ve düşük işlenebilirlik gibi dezavantajlara sahip olduğunu göstermiştir (Neo vd. 2019).

Başka bir elektrokromik malzeme sınıfı olan parakuatlar olarak da bilinen violojenler 4,4'-bipiridil türlerinin kuaternerleşme reaksiyonu ile oluşan 1,1'-disüstitüe-4,4'-bipiridilyum tuzlarıdır. Dikasyon, radikal kasyon ve nötr olmak üzere violojenlerin üç farklı redoks durumu vardır. Bunlar arasında dikasyon en kararlı olanıdır ve karşı iyonlarla etkileşime girmediği sürece renksizdir. Dikasyonun bir elektron indirgemesi ile oluşan radikal kasyon ve sıfır yüklü nitrojen atomları arasında güçlü bir optik yük transferi sonucunda yoğun bir renk ortaya çıkaran havada kararlı radikal kasyonu üretir. Radikal kasyonun daha fazla indirgenmesi, genellikle zayıf renkli olan nötr bir bileşik oluşumuyla sonuçlanır. Kararlı formda kolayca sentezlenebilen violojenler radikal kasyon formunda yüksek optik kontrast gösterirler yalnızca çözelti formunda çalıştırılabilirdikleri için sızıntı gibi dezavantaja sahiptirler. Ayrıca, violojenleri herhangi bir redoks durumunda tutmak için sürekli bir güç kaynağı gerekir (Neo vd. 2019).

Elektrokromik malzemelerin en önemli sınıfı olan konjuge polimerler omurgalarında barındırdıkları sıralı çift ve tekli bağlar sebebiyle elektriği iletebilme yeteneğine sahiptirler ve iletken polimerler olarak tanımlanırlar. En yaygın çalışılan

elektrokromik iletken polimerler polianilinler, politiyofenler ve polipirollerdir. Konjuge polimerlerin nötral haldeki rengi değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki bant aralığı ile ilişkilidir. Nötral haldeki bir polimer katkılındığında (indirgendiğinde veya yükseltgendiğinde) konjuge polimerlerin değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında yeni enerji seviyeleri ve dolayısıyla yeni soğurma bantları oluşur. Bu sebep ile konjuge polimerlerin optik özellikleri, rengi değişir. Elektrokromik konjuge polimerler diğer elektrokromik malzeme türlerine göre pek çok avantaja sahiptirler. Bu avantajlar tek bir malzemede birden fazla renk sağlanabilmesi, yüksek optik kontrast, kısa tepki süresi, yüksek renklenme verimliliği, monomer yapılarının kimyasal modifikasyonu ile renk ve elektrokromik performanslarının kolayca geliştirilebilmesidir. Ayrıca, düşük maliyet ve esneklik gibi avantajlara da sahiptirler. Bununla birlikte elektrokromik konjuge polimerlerin en önemli dezavantajı düşük kararlılıklarıdır.

Elektrokromik malzemeler ve cihazlar son yıllarda ekran teknolojileri, akıllı pencereler ve gözlükler, araba dikiz aynaları, elektronik kağıtlar, elektrokromik sensörler (Pellitero ve del Campo 2019) ve kamuflaj malzemelerin (Yu vd. 2019) geliştirilmesinde kullanılmaktadır (Şekil 1.2).



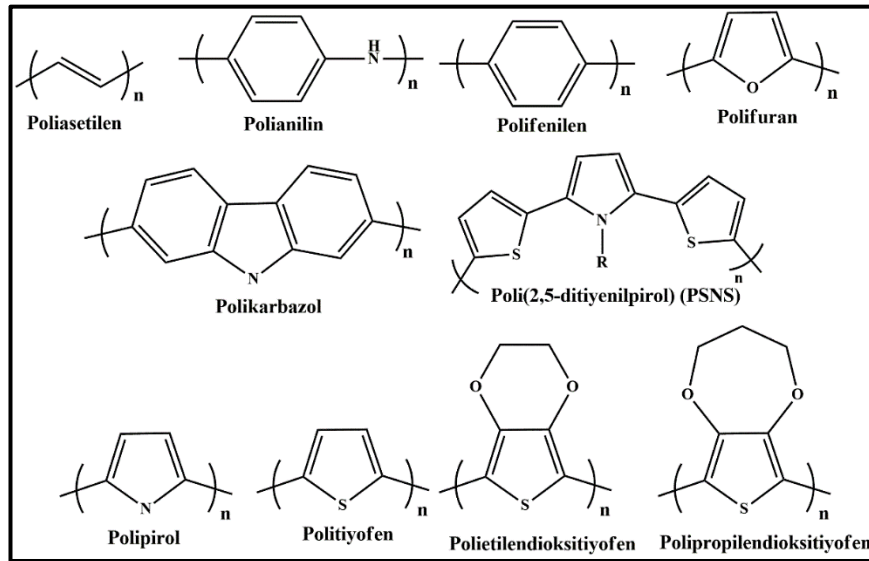
Şekil 1.2. Elektrokromik akıllı malzemelerin uygulama alanları **a)** elektrokromik pencere; **b)** akıllı elektrokromik uçak penceresi; **c)** elektrokromik gözlük camı; **d)** akıllı dikiz aynası ve **e)** elektrokromik ekran (Yang vd. 2016)

1.3. İletken Polimerler

Elektriksel iletkenliğe sahip konjuge polimerler son yirmi yılda transistörler, güneş pilleri, yapay kaslar, ışık saçan diyotlar, elektrokromik cihazlar ve biyosensörler gibi popüler alanlarda en çok kullanılan malzemeler olsalar da bu malzemelerin keşfi çok kısa zaman öncesine dayanmaktadır. 1977 yılında poliasetilen filmleri ile yapılan çalışmalar sonucunda bu polimerin yarı iletkenlerden metallere kadar değişen aralıkta

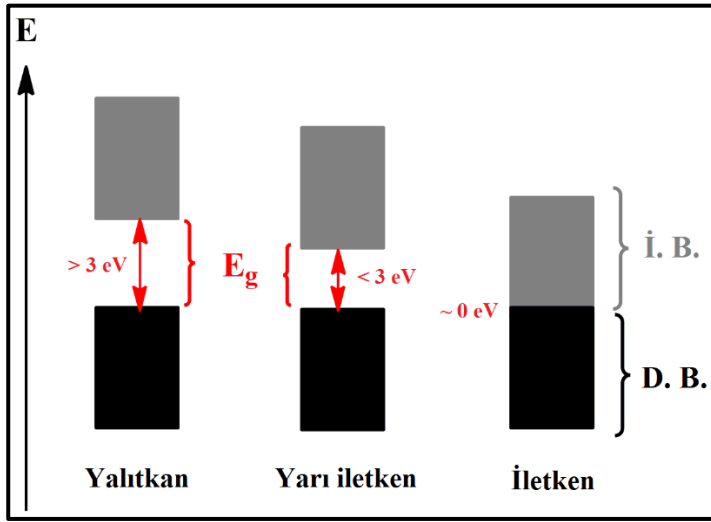
iletkenlik gösterebildiği keşfedilmiştir (Chiang vd. 1977). Bu keşif ile yeni bir malzeme sınıfı olan iletken polimerler tanımlanmıştır (Heeger 2001).

Alan J. Heeger, Alan G. Mac Diarmid ve Hideki Shrikawa ‘İletken Polimerlerin Keşfi ve Gelişimi’ üzerine yaptıkları çalışma sebebi ile 2000 yılı Nobel Kimya Ödülüne layık görülmelerinin ardından iletken polimerler ile ilgili çalışmalar daha da hız kazanmış ve bu alanda pek çok çalışma gerçekleştirilmiştir. Poliasetilenin mekanik dayanımı ve açık hava koşullarındaki kararlılığının oldukça zayıf olması sebebiyle daha gelişmiş özelliklere sahip yeni polimerler elde edilmesi için çalışmalar gerçekleştirilmiş ve en büyük ilgi polianilinler, politiyofenler ve polipiroller üzerinde toplanmıştır (Abashev vd. 2011). Oldukça düşük maliyetleri ve büyük miktarlarda numune sağlama kapasitelerinden dolayı polianilinler üzerine yoğun çalışmalar gerçekleştirilse de, bu polimerin ana zinciri polimerin yaşlanma sürecinde oldukça zehirli maddeler açığa çıkarabilecek benzidin birimlerini içerdiğinden, pek çok araştırmacı ve endüstriyel grubun bu alanındaki çalışmaları kısıtlanmıştır. Başlangıç monomerlerine ulaşılabilirlik ve üretim sadeliği ile iletken polimerler arasında polipiroller, yüksek iletkenlikleri ve ilginç redoks özellikleri sebebi ile en yaygın kullanılan iletken polimerler arasındadır. Politiyofenler elektronca zengin olmaları ve kararlılıkları ile iletken polimerlerin önemli sınıflarından biri olup, optik cihazlar, transistörler, güneş pilleri gibi pek çok uygulama alanındaki kullanılabilirlikleri ile halen en çok araştırılan iletken polimer sınıfıdır (Roncali 1992). Politiyofenler arasında poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) ve poli(3,4-propilendioksitiyofen) (PProDOT) düşük yükseltgenme potansiyelleri, yüksek iletkenlikleri ve kararlılıkları ile en çok araştırılan iletken polimerlerdendir. Politiyofen ve polipirol türevlerinin ilgi çekici özellikleri, hem tiyofen hem de pirol grupları içeren iletken polimerlerin sentezine yol açmış ve organik polimerlerin gelişiminde önemli bir yere sahip olan üçlü heterosiklik yapı 2,5-ditiyenilpirol (SNS) sentezlenmiştir (Ferraris vd. 1989). Bunların dışında polikarbazoller, polifuranlar ve son dönemlerde politrifenilaminler üzerine çalışmalar gerçekleştirilmektedir. Şekil 1.3’te literatürde yaygın olarak bilinen bazı iletken polimerler gösterilmektedir.



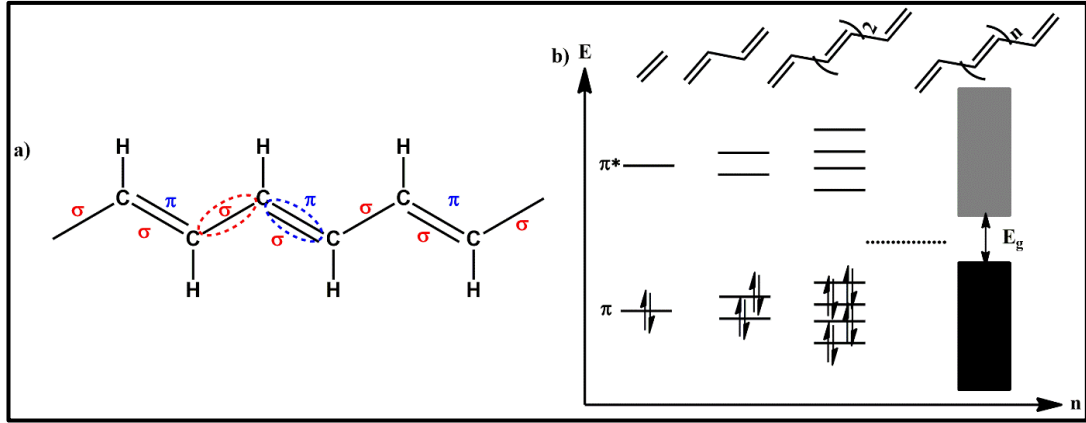
Şekil 1.3. Literatürde yer alan iletken polimer sınıfları

Malzemeler bant teorisine göre yalıtkanlar, yarı iletkenler ve iletkenler olmak üzere üç sınıfa ayrılırlar. Bant teorisine göre malzemelerin elektriksel iletkenliği değerlik bandı (D. B.) ile iletkenlik bandı (İ. B.) arasındaki enerji farkı ile ilişkilidir ve bu enerji farkı bant aralığı (E_g) olarak tanımlanır (Şekil 1.4). İletkenlerde bu bantlar arasındaki enerji farkı neredeyse sıfırdır bu sebeple değerlik bandındaki elektronlar iletkenlik bandına rahatça geçebilirler. Yarı-iletkenlerde değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki fark 3 eV'tan küçüktür ve bu enerji farkı termal ve fotokimyasal bir uyarılma sonucunda değerlik bandındaki elektronların iletkenlik bandına geçerek iletkenliği sağlayabileceği seviyededir. Yalıtkan malzemelerde bant aralığı 3 eV'un üzerindedir ve herhangi bir uyarılma sonucu elektronların iletkenlik bandına geçmesi söz konusu değildir.



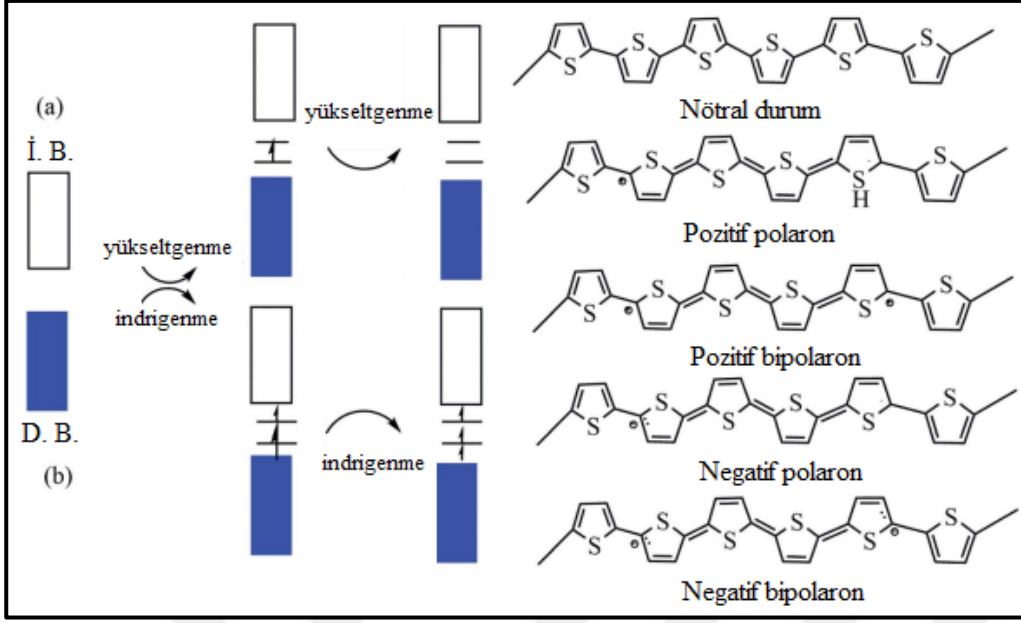
Şekil 1.4. Yalıtkan, yarı iletken ve iletkenlerde bant teorisi

Yarı iletken malzeme sınıfının bir üyesi olan konjuge polimerlerin iletkenliğini açıklamak için bant teorisi tek başına yeterli değildir. Konjuge polimerlerin yapısında her bir karbon atomu başına bir eşleşmemiş elektron (π -elektronu) mevcuttur (Şekil 1.5a) ve omurga boyunca ardışık karbon atomlarının orbitallerinin örtüşmesiyle π -bağları oluşur (Şekil 1.5b). Oluşan bu π -bağları polimer omurgası boyunca elektron delokalizasyonunu sağlar. Bu da polimer omurgası boyunca yük aktarımına olanak sağlanmaktadır. Ancak konjuge polimerlerde bahsi geçen π -bağlarının sağladığı yük aktarımı polimerik malzemeleri yüksek derecede iletken hale getirmez. Konjuge polimerlerde yüksek iletkenlik katkılama (doping) ile sağlanır.



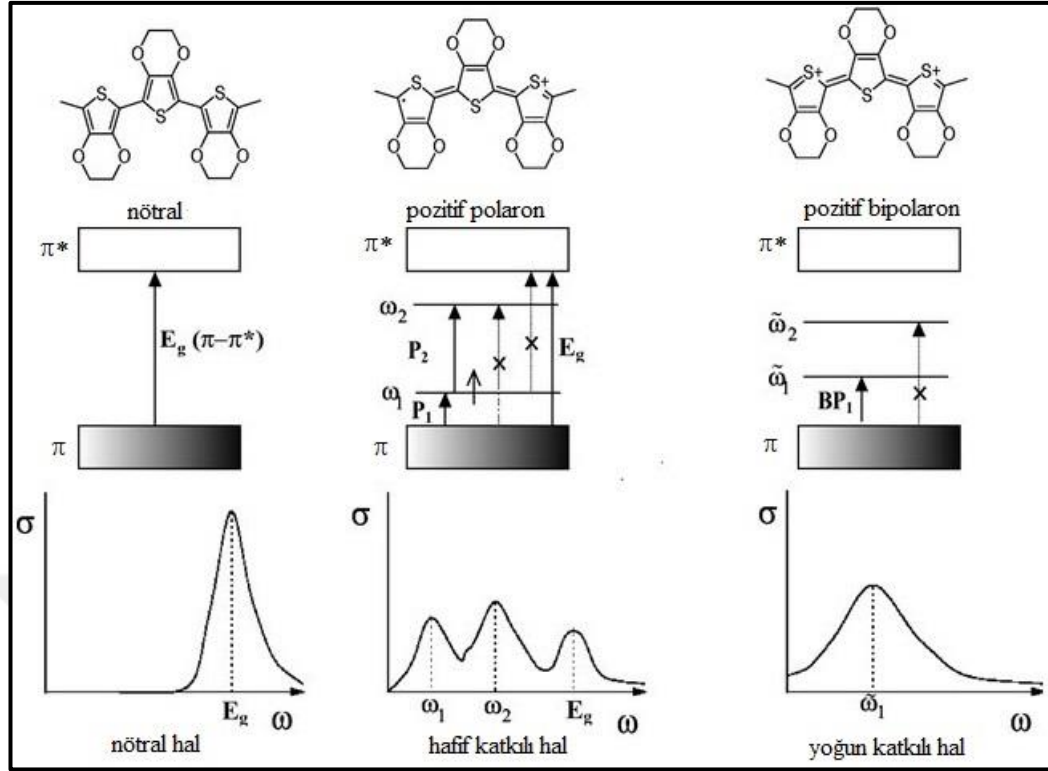
Şekil 1.5. a) Konjuge polimer bağ yapısı ve **b)** poliasetilenin birim sayısındaki değişim ile bant yapısındaki değişme

Polimerin indirgenmesi ve yükseltgenmesi sırasıyla n-tipi katkılama ve p-tipi katkılama olarak adlandırılır. Katkılama sonucunda polimer omurgasında yapısal değişikliklerin oluşmasıyla birlikte polimerde pozitif ve ya negatif yüklü polaronlar ve bipolaronlar şeklinde yük taşıyıcıları oluşur (Şekil 1.6). Bu yüklü bölgeler zincir boyunca elektronların ve boşlukların aktarımını ve dolayısıyla iletkenliği sağlar. Konjuge polimerlerin katkılama işlemi kimyasal veya elektrokimyasal yöntemler ile gerçekleştirilebilir. Kimyasal katkılama süreci konjuge polimerin FeCl_3 , SbCl_5 , AlCl_3 , I_2 ve Br_2 gibi dopantlar ile reaksiyonu ile gerçekleştirilirken, elektrokimyasal katkılama süreci uygulanan potansiyel ile polimerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi ile gerçekleştirilir. Heteroaramotik konjuge polimerin p-tipi katkılanarak yapısından bir elektron koparılması sonucunda oluşan radikal katyon pozitif polaron olarak adlandırılır. İki pozitif polaronun birleşmesi ya da pozitif polarondan bir elektron daha koparılması sonucunda oluşan dikatyon pozitif bipolaron olarak isimlendirilir. Polimerin n-tipi katkılanması yani indirgenmesi sonucunda negatif polaron ve negatif polaronun da indirgenmesi sonucunda negatif bipolaron yapıları oluşur (Şekil 1.6). İletken polimerlerin elektriksel iletkenlikleri, polimer zincirindeki tekrar eden birimlerin sayısı ve türü ile ilişkilidir ve yarı iletkenlerden metallere kadar çeşitlilik gösterebilir (Heeger 2001).



Şekil 1.6. a) p-tipi katkı ve b) n-tipi katkı politiyofenin elektronik bandı ve kimyasal yapıları (K ve Rout 2021)

Katkılama konjuge polimerlerde yalnızca iletkenlik artışını değil aynı zamanda optik özelliklerin değişimini sağlar. Konjuge polimerlerin nötral haldeki rengi bant aralığı ile ilişkilidir çünkü nötral durumda yalnızca değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında elektronik geçişler söz konusudur. Katkılama sonucunda bant aralığında yük taşıyıcılarına (polaron ve bipolaron) ait yeni enerji seviyeleri ve dolayısıyla yeni elektronik geçişler oluşur. Oluşan bu yeni elektronik geçişlerin sağladığı yeni soğurma bantları ve bunlara karşılık gelen renk değişimleri sebebiyle malzemeler elektrokromik özellik gösterirler. Şekil 1.7’de PEDOT’un katkılama ile elektronik yapısında meydana gelen değişimler gösterilmektedir. Nötral, hafif katkı (polaron), yoğun katkı (bipolaron) durumlarında bant yapısında ve optik soğurma davranışında meydana gelen değişim gösterilmektedir (Hwang vd. 2003).



Şekil 1.7. Katkılama ile PEDOT'un elektronik geçişlerinde ve soğurma bantlarında meydana gelen değişimler (Hwang vd. 2003)

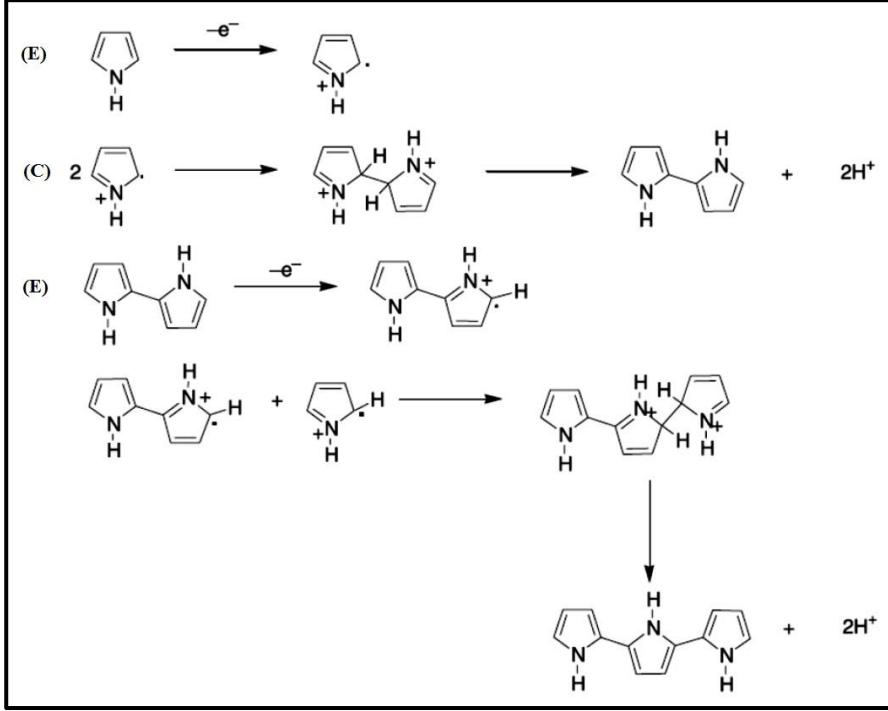
1.4. İletken Polimerlerin Sentezi

İletken polimerler kimyasal, elektrokimyasal, fotokimyasal, yoğun emülsiyon, katı hal, plazma, katılma polimerizasyonları ve piroliz teknikleri ile sentezlenebilirler. Bu yöntemler arasında yaygın olarak kullanılanlar kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyondur (Kumar ve Sharma 1998).

Kimyasal polimerizasyon yöntemi iletken polimerlerin sentezinde başvurulan ucuz ve etkili bir yöntemdir. Bu yöntemde monomer uygun bir çözücü ortamında oksidasyon ajanı ile yükseltgenerek radikal katyon oluşturur ve oluşan monomer radikal katyonların birleşimi sonucu dikatyon oluşur. Bu süreç tekrarlanarak polimer elde edilir. Politiyofen türevlerinin eldesinde oksidatif ajan olarak genellikle $FeCl_3$ kullanılırken elde edilen polimerin nötral hale getirilmesi için hidrazin veya amonyum hidroksit gibi kuvvetli bazlar kullanılmaktadır. Bu yöntemin en önemli avantajı çok miktarda polimerin kısa sürede elde edilebilmesidir. Ancak kimyasal polimerizasyonda oksidasyon sürecinin kontrol edilememesi sebebiyle çözünmeyen polimerler ve yan ürünler oluşur bu sebeple elde edilen polimer saf değildir.

Elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi elektrot yüzeyinde saf ve homojen polimer eldesi sağlayan ve iletken polimerlerin sentezinde sıklıkla başvurulan bir yöntemdir. Bu yöntem monomer ve destek elektrolit içeren çözeltiye uygulanan elektriksel alan ile polimerin eldesine dayanmaktadır. Elektrokimyasal polimerizasyon

kendi içersinde elektrokimyasal ve kimyasal reaksiyon süreçlerini içeren bir mekanizma üzerinden yürümektedir. Bu süreçlerin birincisinde uygulanan elektriksel alan ile monomer yükseltgenerek radikal katyon elde edilir, ikincisinde radikal katyon nötral bir monomer veya bir diğer radikal katyon ile birleşerek dimeri oluşturur ve son olarak dimerin yükseltgenmesi sonucu dimer radikal katyonu elde edilir. Bahsi geçen süreçlerin tekrar edilmesi sonucunda elektrot yüzeyinde polimer film elde edilmektedir (Şekil 1.8) (Roncali 1992). Elektrokimyasal polimerizasyonun önemli avantajları elde edilen polimerin saflığı, film kalınlığının ayarlanabilirliği ve kullanılan elektrot türüne bağlı olarak polimerin optik özelliklerinin incelenmesine olanak sağlamasıdır.



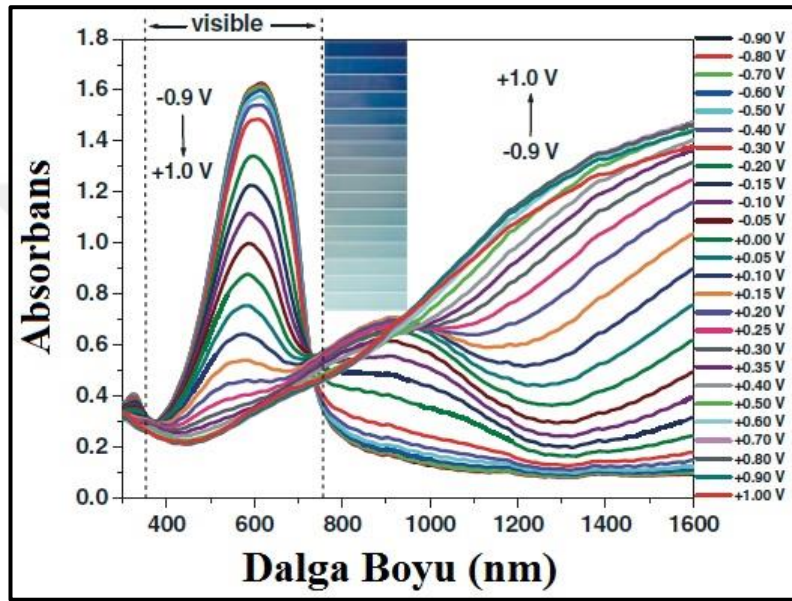
Şekil 1.8. Elektrokimyasal polimerizasyon mekanizması (Çamurlu 2006)

1.5. Politiyofen Türevleri

Kararlı ve elektronca zengin olan tiyofen türevleri kimyasal ve elektrokimyasal yöntemler ile kolayca polimerleştirilebildiğinden sıklıkla kullanılmışlar ve bu sebeple konjuge polimerlerin önemli bir sınıfı olmuşlardır (Groenendaal vd. 2000). PEDOT ve PProDOT türevleri yüksek kararlılıkları, düşük yükseltgenme gerilimleri, yüksek optik kontrast, düşük tepki süresi gibi önemli özelliklere sahiptirler (Kumar vd. 1998; Sankaran ve Reynolds 1997; Groenendaal vd. 2003; Gaupp vd. 2002). Ayrıca PEDOT ve ProDOT türevleri nispeten kolay fonksiyonlandırılabilirlikleri ve uygun süstitüsyonlar ile çözünür polimer eldesine olanak sağlayabilmeleriyle de konjuge polimer literatürünün en çok çalışılan polimerleridir (Kumar ve Reynolds 1996). Düşük yükseltgenme potansiyelleri sayesinde kimyasal ve elektrokimyasal yöntemler ile çok kolay bir şekilde polimerleştirilebilen SNS türevleri ise hem yapısında bulunan pirol grubu üzerinden

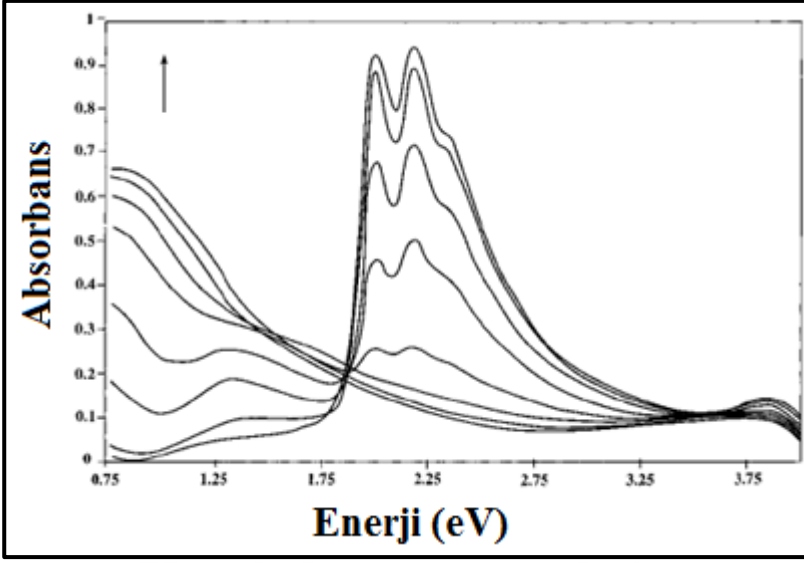
istenilen grupların kolayca süstitüsyonuna olanak sağlaması hem de kopolimerizasyona yatkınlığı ile üzerinde çok sayıda çalışma yapılmış bir politiyofen türevleridir.

PEDOT'un bant aralığı, politiyofeninkinden 0,5 eV daha düşüktür ve bu sebeple elektromanyetik spektrumun düşük enerji bölgesinde absorbands gösterir. PEDOT'un iki redoks durumu arasındaki yüksek optik kontrast, yüksek iletkenlik, uzun vadeli kararlılık ve katkılı durumunda yüksek geçirgenlik gibi avantajları da vardır (Hacıoglu vd. 2019). Şekil 1.9'da PEDOT filminin spektroeletrokimya çalışması görülmektedir. -0,9 V ile 1,0 V arasında gerçekleştirilen bu çalışmada nötral halde koyu mavi olan polimerin yükseltgen halde transparan gök mavisi renk sergilediği görülmektedir.



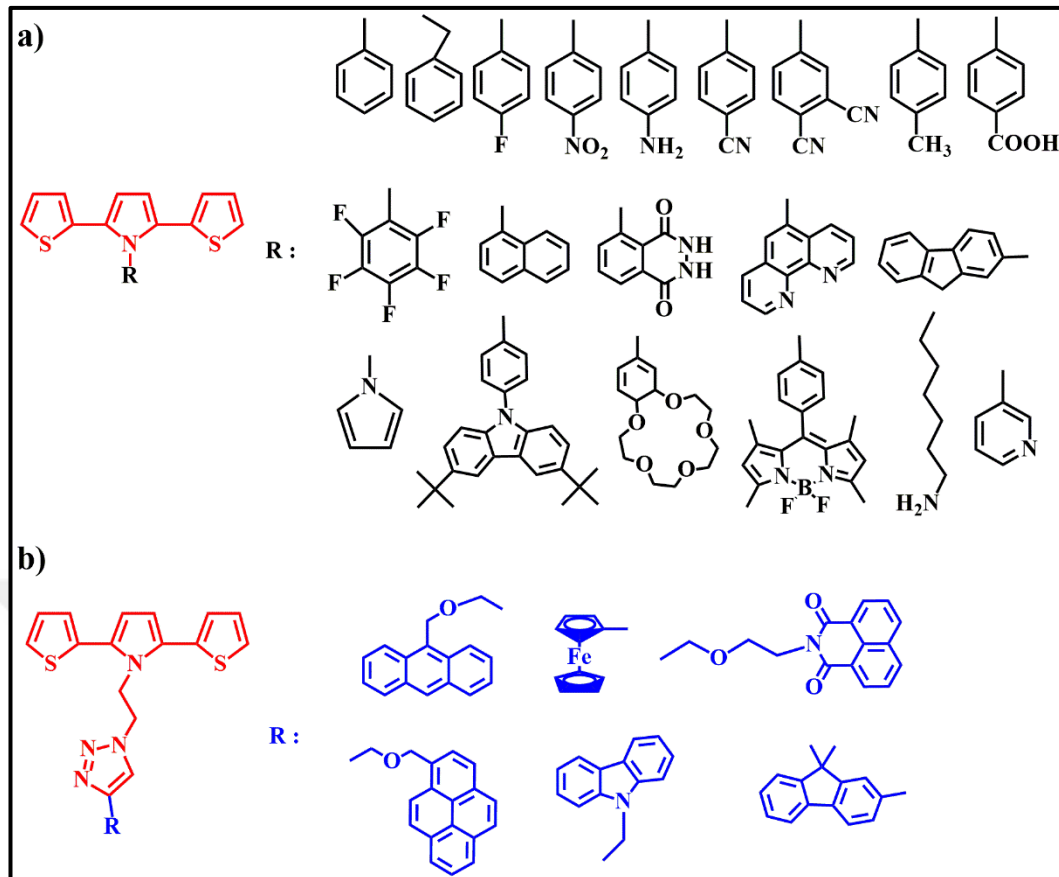
Şekil 1.9. PEDOT'un spektroeletrokimya çalışması (Sonmez vd. 2004)

PEDOT'daki alkilendioksi köprüsünün halka boyutunun genişletilmesi üzerine yapılan çalışmalar, halka boyutunun artmasıyla elde edilen poli(3,4-propilendioksitiyofen) (PProDOT) gibi türevlerin daha yüksek optik kontrast ve daha kısa tepki süreleri gibi daha gelişmiş elektrokromik özelliklere sahip olduğunu göstermiştir (Kumar vd. 1998). Şekil 1.10'da PProDOT filminin spektroeletrokimya çalışması gösterilmektedir. PProDOT filminin nötral halde mavi yükseltgen halde transparan mavi renk sergilediği tespit edilmiştir.



Şekil 1.10. PProDOT'un spektroeletrokimya çalışması (Kumar vd. 1998)

Literatürde SNS türevlerinin pirol birimi üzerinden süstitüsyonuna dayanan pek çok sayıda çalışma mevcuttur. Şekil 1.11a'da literatürdeki bazı SNS türevleri görülmektedir. SNS türevlerinin elektrokromik özellikleri ve elektrokromik cihaz performansları, biyosensör uygulamaları, güneş pili performanslarının yanı sıra son dönemlerde metal iyon sensörü uygulamaları üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Yildiz vd. 2008; Camurlu ve Gültekin 2012; Yigitsoy vd. 2007; Tarkuc vd. 2006, Cihaner ve Algı 2008; Carbas ve Ergun 2022). SNS türevlerinin pirol birimi üzerinden süstitüsyonunda karşılaşılan zorluklarının aşılması amacı ile Camurlu ve ekibi tarafından kliklenebilir SNS türevi (SNS-N₃) (Camurlu ve Karagoren 2013a) sentezlenmiş ve klik kimyası aracılığı ile ferrosen (Bicil vd. 2013), naftelenimid (Camurlu ve Karagoren 2013b), piren (Guven vd. 2015), antrasen (Guven ve Camurlu 2015a), floren ve karbazol (Guven ve Camurlu 2015b) gibi çeşitli süstitüentler SNS yapısına dahil edilerek elde edilen polimer filmlerin elektrokromik özellikleri incelenmiştir (Şekil 1.11b).



Şekil 1.11 Pirol birimi üzerinden **a)** doğrudan sübstitüsyon ile ve **b)** klik kimyası ile fonksiyonlandırılmış bazı SNS türevleri

Literatürde SNS türevlerinin kopolimerizasyona yatkınlığından faydalanılarak EDOT komonomeri varlığında pek çok kopolimeri elektrokimyasal yöntemle sentezlenmiş ve elektrokromik özellikleri incelenmiştir. Yapılan çalışmaların birçoğu kopolimerizasyon ile PSNS türevlerinin renk, optik kontrast, tepki süresi gibi özelliklerinin büyük oranda iyileştirilebileceğini göstermiştir (Ergun ve Carbas 2022).

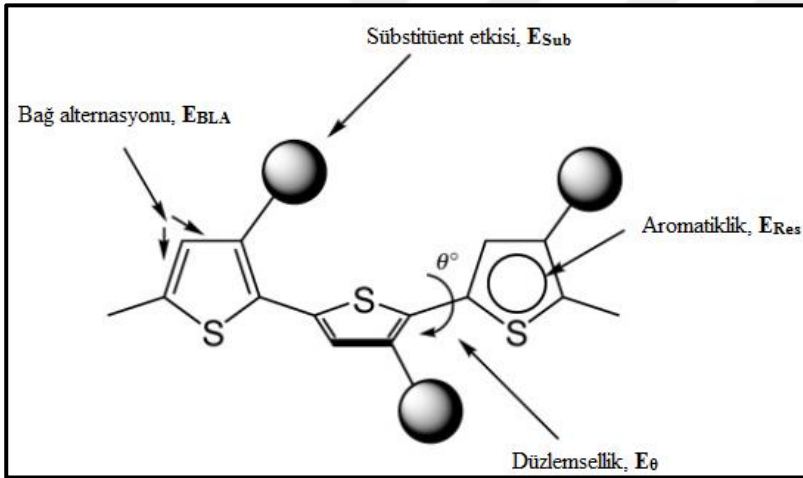
1.6. İletken Polimerlerde Molekül Tasarımı

Bilindiği üzere konjuge polimerlerin nötral hallerinde değerlik bantlarıyla iletkenlik bantları arasında bir enerji farkı (bant aralığı) vardır ve bu sebeple yarı iletkenler olarak tanımlanırlar. Gerçekleştirilen çalışmalar bant aralığı üzerindeki değişimler ile son ürünün iletkenlik, absorpsiyon, emisyon ve renk gibi özelliklerinin istenildiği şekilde kontrol edilebileceğini göstermiştir.

Yüksek kararlılık ve iletkenlik, makul bant aralığı ve kolay fonksiyonlandırılabilirliği ile tiyofen temelli π -konjuge polimerler üzerinde çok sayıda araştırma gerçekleştirilmiş ve bu çalışmalar π -konjuge polimerlerden türetilen malzemelerin elektronik özelliklerinin molekül mühendisliği ve dolayısıyla bant boşluklarının yapısal kontrolüyle ayarlanabileceğini göstermiştir (Roncali 1992). Her ne

kadar iletken polimerlerin iletkenliği katkılama ile arttırılabilse de poliasetilenin iletkenliğinin keşfinden bu yana en büyük hedef metallerde olduğu gibi sıfır bant boşluğuna sahip materyallerin tasarımıdır (Roncali 1997).

İletken polimerlerde bant aralığını Şekil 1.12’de gösterilen etmenler etkiler ve bu özelliklerin değişimi ile bant aralığının (E_g) istenilen şekilde kontrolü mümkündür. Bant aralığını etkileyen etmenler arasında bağ alterasyonu (E_{BLA}), tek ve çift bağlar arasındaki uzunluk farkıyla ilgilidir ve doğrusal π -konjuge sistemlerde bant aralığına katkı sağlar. Aromatik rezonans enerjisi (E_{Res}), aromatik formdan kuinoid forma geçiş için gereken enerji ile ilişkilidir ve aromatik birimin rezonans enerjisine bağlıdır. Düzlemsellikten sapma (E_θ), poliaromatik sistemlerin bir başka özelliğidir ve halkalar arasındaki tekli bağların etrafındaki dönme zorluğu ile ilişkilidir. Ardışık birimler arasındaki açılı konjuge omurga boyunca π -elektronların yer değiştirmesini sınırlamaya ve dolayısıyla bant aralığını E_θ miktarı kadar arttırmaya katkıda bulunur. Bir π -konjuge sistemin bant aralığını değiştirmenin en pratik yolu sisteme elektron verici ya da elektron çekici sübstitüentlerin ilave edilmesidir. Bant aralığına sübstitüent ilavesiyle yapılan katkı E_{Sub} terimi ile ifade edilir. Bu dört yapısal faktör dışında bant aralığını etkileyen son etmen moleküller arası ve zincirler arası etkileşimlerdir (E_{Int}). Doğrusal bir π -konjuge sistemden türetilen bir malzemenin bant aralığı, bu beş katkının toplamı ile ifade edilebilir ($E_g = E_{BLA} + E_{Res} + E_\theta + E_{Sub} + E_{Int}$) (Roncali 2007).



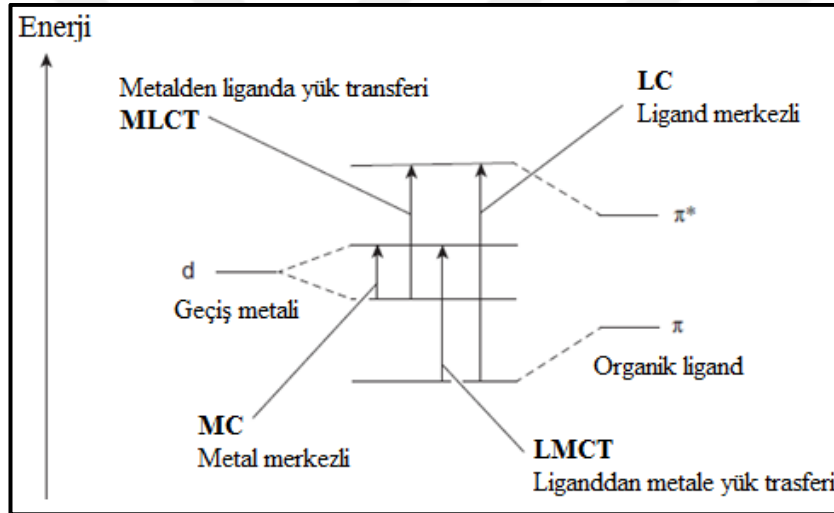
Şekil 1.12. Bant aralığını etkileyen yapısal faktörler (Roncali 2007)

Son 20 yılda organik alan etkili transistörler (OFET), ışık yayan cihazlar ve güneş pilleri üzerine yapılan çalışmalar, istenilen elektronik özelliklere sahip π -konjuge sistemlerin sentezi için büyük bir itici gücü temsil etmektedir. Bu tür uygulamalar, belirli bir özellik kombinasyonuna sahip malzemeler gerektirdiğinden, mümkün olan en düşük bant aralığının sağlanması daha karmaşık bir hale gelmektedir. π -konjuge sistemlerin bant aralığı mühendisliği, bant aralığını etkileyen beş etmeninde birlikte düşünüldüğü yaklaşımlar ile gerçekleştirilebilir.

1.7. Metalopolimerler

Metal içeren konjuge polimerler, metal iyonlarının ve konjuge polimerlerin redoks özelliklerini birleştiren yeni sınıf hibrit malzemelerdir (Williams vd. 2007). Metal içeren polimerler arasında en çok ilgi çekenler ise geçiş metal kompleksi içeren konjuge polimerlerdir (Holliday ve Swager 2005).

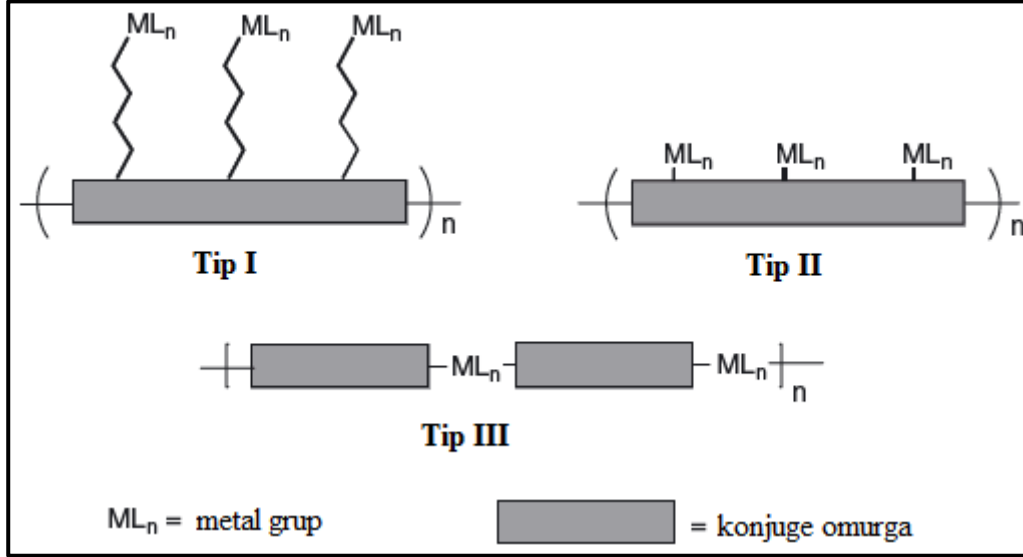
Metalopolimerler, metal kompleks kısımlarındaki geçiş metale dayalı (Fe, Ru, Co, Zn ve Cu gibi) d-d* geçişlerine ve π -konjuge organik ligandların π - π^* geçişlerine sahiptirler. Bu nedenle metalopolimerlerin bu geçişlere dayalı çeşitli elektronik ve optik özelliklere sahip olması beklenir. Bir geçiş metal komplekslerinin en tipik elektronik geçişi, Şekil 1.13'de gösterildiği gibi geçiş metalinin d orbitallerinden ligandın π^* orbitallerine olan metalden liganda yük transferidir (MLCT). Buna karşılık, liganddan metale yük transferi (LMCT), ligandın π orbitallerinden geçiş metalinin d* orbitallerine elektronik geçişleri temsil eder. Bir geçiş metal kompleksin rengine en büyük etki metal iyonu değişimi ile kontrol edilebilen MLCT'dir. Metalopolimerlerde ayrıca polimer zinciri boyunca molekül içi metal-ligand ve/veya metal-metal etkileşimlerinden kaynaklanan, organik polimerler kullanılarak gerçekleştirilmesi mümkün olmayan bazı benzersiz elektronik ve optik özellikler mevcuttur (Meng 2021).



Şekil 1.13. Geçiş metali komplekslerinde elektronik geçişler (Meng 2021)

Metal içeren konjuge polimerlerde, metal grubunun omurgaya göre çeşitli düzenlemeleri mümkündür (Şekil 1.14). Metal, alkil grubu gibi bir bağlayıcı ile omurgaya bağlanabilir (Tip I). Bu durumda, polimer esas olarak iletken bir destek olarak hareket eder ve metal kompleksin elektronik, optik ve kimyasal özellikleri, esas olarak bağlanmamış kompleks ile aynıdır. Tip II malzemelerde, metal ve omurga elektronik olarak bağlanır ve birbirlerinin özelliklerini etkileyebilir. Son olarak, metal grubu doğrudan konjuge omurgaya (Tip III) yerleştirilebilir, bu düzenlemede organik köprü ve metal grubu arasında güçlü elektronik etkileşimler söz konusudur (Wolf 2001). Metalopolimerler, ilginç özelliklerinden dolayı, ışık yayan diyotlar, bellek cihazları, güneş pilleri, kemosensörler ve ilaç taşıyıcıları olarak yaygın bir şekilde uygulanmaktadır (Wong 2008, Wong ve Harvey 2010, Ho ve Wong 2011, Nguyen vd. 2018a). Son zamanlarda, uyarana cevap veren metalopolimerler, yeni duyuşal materyallerin

tasarımında ve geliştirilmesinde büyük ilgi çekmektedir (Zhang vd. 2016). Küçük dış uyaranlara veya çevrelerindeki değişikliklere tepki olarak nispeten büyük değişiklikler geçirirler, koordinasyon metalleri ve polimer zincirlerinin işbirliği, yeni duyarlılık özellikleri üretir. Bugüne kadar metalopolimerler, sıcaklığa duyarlı (Hatten vd. 2011), ışığa duyarlı ve kendini onarabilen (Borré vd. 2016), iyonlara duyarlı (Shi vd. 2010; Zhu vd. 1996; Zhu ve Swager 1997, Nguyen vd. 2018a), gaz moleküllerine duyarlı (Holliday vd. 2006) ve elektriksel uyarılara duyarlı (Xiang vd. 2016, Hu vd. 2013, Cui vd. 2014, Puodziukynaite vd. 2014) akıllı materyallerin geliştirilmesinde kullanılmışlardır.



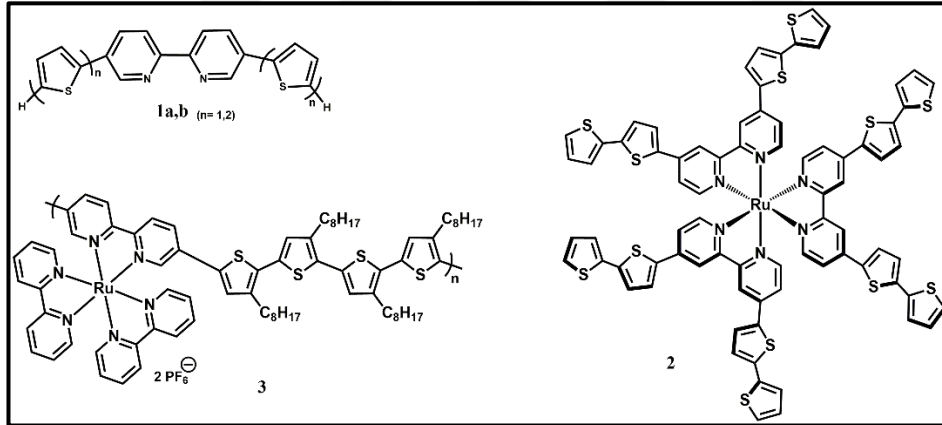
Şekil 1.14. Metalopolimerlerin sınıflandırılması (Wolf 2009)

Tip I, II ve III metalopolimerlerin hazırlanmasında kondenzasyon tepkimeleri, halka açılması polimerizasyonu, halka açılması metatez polimerizasyonu ve elektrokimyasal polimerizasyon yöntemleri kullanılmaktadır (Wolf 2009). Bunlar arasında elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi hızlı, yüksek doğruluk ve hassasiyette olması, eş zamanlı olarak hem elektrokimyasal hem de spektroskopik analiz yapılmasına olanak sağlaması, az miktarda monomer gerektirmesi gibi avantajları (Groenendaal vd. 2000) sebebi ile özellikle tiyofen türevleri gibi nispeten düşük yükseltgenme gerilimine sahip yapıları içeren monomerlerin polimerizasyonunda kullanılabilmektedir.

2. KAYNAK TARAMASI

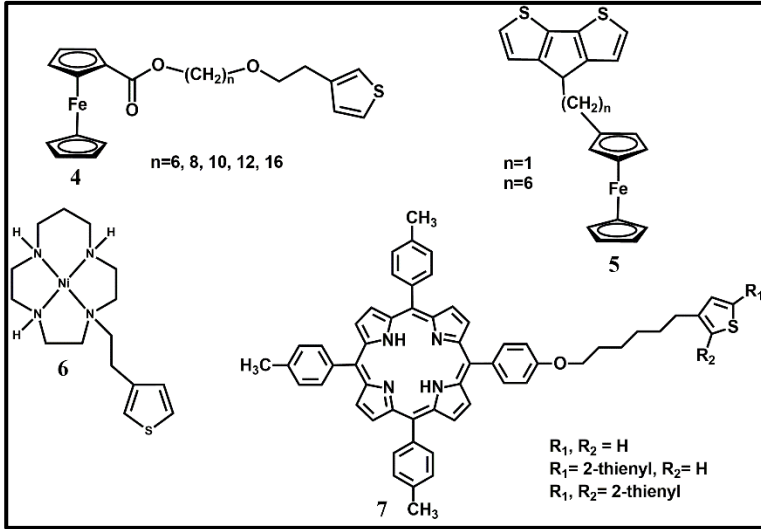
Bu tez çalışmasında anodik ve katodik alanda aktiviteye sahip geçiş metal kompleksi ve anodik alanda aktiviteye sahip konjuge polimerlerin özelliklerinin tek bir materyalde toplanarak, çoklu redoks aktiviteye sahip, hem anodik hem de katodik renklenebilen, multikromik, yeni, hibrit, politiyofen tabanlı Tip I metalopolimerlerin üretilmesi amaçlanmıştır. Bu sebeple kaynak taraması başlığında literatürde mevcut olan bazı Tip I metalopolimerler ve elektrokromik özellik gösteren metalopolimer çalışmaları özetlenmiştir.

Etkin şelatlaşma özellikleri ile bipyridin ve terpiridin türevleri geçiş metal komplekslerinin sentezinde sıklıkla kullanılan ligantlardır. Tip II metalopolimer çalışmalarının ilki 1996 yılında Zhu ve arkadaşları tarafından yapılmış olup **1a, b** bileşikleri ve ilgili Ru^{2+} kompleksleri sentezlenmiştir ve elektrokimyasal polimerizasyonları denenmiştir (Şekil 2.1). Çalışma sonucunda sadece bitiyofenik yapı içeren **1b** elektrokimyasal yöntem ile polimerleştirilebilmiş ve elde edilen **Poli(1b)**'nin hem indirgenme hem de yükseltgenme ile katılanabildiği rapor edilmiştir (Zhu vd.1996). Benzer sonuçlara **2** yapısının polimerleştirilmesiyle de ulaşılmıştır (Zhu vd. 1999). Stille kopolimerizasyonu ile sentezlenen polimer **3**'ün metal tabanlı kromoforlar ile p-konjuge segmentler arasında kuvvetli elektronik etkileşimler olduğu rapor edilmiştir (Şekil 2.1) (Trouillet vd. 2000; Walters vd. 2000).



Şekil 2.1. Metal kompleks içeren politiyofen türevleri

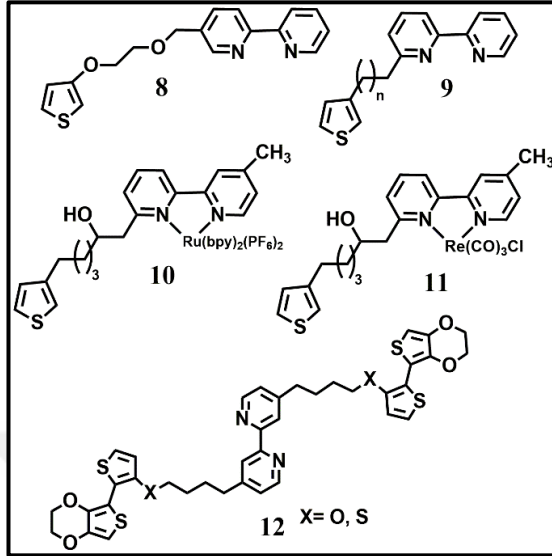
Tip I malzemelerde metal kompleksi konjuge omurgaya esnek ve konjuge olmayan bir bağlayıcı grup (örneğin, bir alkil zinciri) ile bağlanır. Literatürde elektrokimyasal yöntem ile sentezlenen Tip I metalopolimerler üzerine sınırlı sayıda çalışma bulunmakta olup bunların önemli bir kısmında ferrosen (**4, 5**) (Back ve Lennox 1992; Zotti vd. 1995; Zotti vd. 1996; Zotti vd. 1997), siklam (**6**) (Sable vd. 1991; Christensen vd. 1996; King vd. 1992) ve porfirin (**7**) (Ballarin vd. 1998; Schaeferling, M. and Bäuerle 2004) kompleksleri kullanılmıştır (Şekil 2.2). Bu kompleksler özellikle katalizör veya elektrokatalizör etkisi göstermeleri sebebi ile tercih edilmiştir.



Şekil 2.2. Bazı tiyofen tabanlı Tip I metalopolimerler

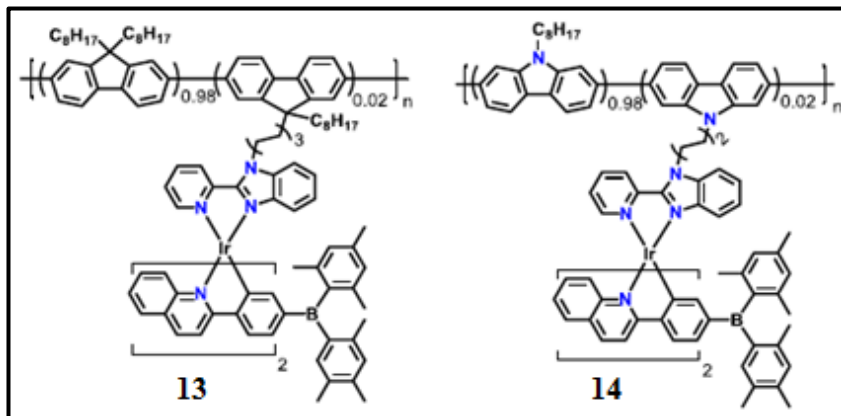
Literatürde piridin ve bipiridin komplekslerini içeren politiyofen türevleri ile ilgili az sayıda çalışma bulunmaktadır. Bipiridil grupları ile işlevselleştirilmiş politiyofen türevleri ve buna karşılık gelen metal kompleksleri ile ilgili ilk çalışma 1989 yılında rapor edilmiş ve bu çalışma ile ilk kez tiyofene bağlı bipiridin grupları ve ilgili Fe^{2+} kompleksini içeren bir monomerin (**8**) elektrokimyasal depozisyonu gerçekleştirilmiştir (Mirzaei vd. 1989). **Poli(8)**'in dönüşümlü voltamogramında hem politiyofen hem de Fe^{2+} kompleksine ait tersinir redoks davranış gözlemlenmiştir. **Poli(8)**'in redoks aktivitesinin %5'ini 400 ardışık elektrokimyasal döngü sonunda kaybettiği ve polimerin açık hava koşulda 90 gün bozunmadığı tespit edilmiştir. Daha sonra Wang ve Keene (1996) tiyofen 3-pozisyonunda farklı uzunlukta alkil grupları ile bağlı bipiridin grubu içeren monomerler (**9**) sentezlemiştir (Şekil 2.3). Bahsi geçen monomerler ve ilgili rutenyum (II) kompleksleri elektrokimyasal olarak polimerleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar alkil grup uzunluğunun **poli(9)**'un özellikle indirgenme davranışına etki ettiğini ortaya koymuştur. Benzer ligandlar ile rutenyum (**10**) ve rutenyum (**11**) kompleksleri hazırlamış ve bu monomerlerin elektrokimyasal polimerizasyonunu araştırmıştır. Ru kompleksinin elektrokimyasal polimerizasyonu ile kararlı film elde edilirken, Re türevinin polimerizasyon koşullarında bozulduğu gözlemlenmiştir (Crayston vd. 1997). Roncali ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ise, geçiş metal kompleksinin polimerizasyon koşullarında bozunmasını önlemek amacı ile **12** sentezlenmiş ve her iki yapı kullanılarak Fe ve Ru kompleksleri hazırlanmıştır (Şekil 2.3) (Jousselm vd. 2004). Yapıda tiyofenin yükseltgenme geriliminin düşürülmesi amacıyla alkilsulfanil ve alkoksi grupları içeren bitiyofen türevleri kullanılmıştır. Ayrıca, bipiridin yapısına simetrik ikili süstitüsyon tercih edilmiştir. Bu bileşiklerin dönüşümlü voltamogramları incelendiğinde düşük yükseltgenme gerilimine sahip polimerleşebilir grupların kullanılmasının elektrokimyasal polimerizasyona katkı sağladığı tespit edilmiştir. Bu başarılı çalışmada **poli(12)**'nin temel optoelektronik özellikleri incelenmiş olmasına karşın ilgili Ru ve Fe komplekslerini içeren polimerlerin optoelektronik özellikleri incelenmemiş, sadece dönüşümlü voltametri çalışmaları yapılmıştır. Buna göre, elde edilen Ru ve Fe içeren metalopolimerlerin hem politiyofen ana zinciri hem de metal komplekslerinin tipik

elektrokimyasal davranışını gösterdiği anlaşılmıştır. Yukarıda bahsi geçen piridin ve bipiridin komplekslerini içeren politiyofen türevleriyle ilgili çalışmaların hiçbirinde elde edilen polimerlerin optoelektronik özellikleri değerlendirilmemiştir.



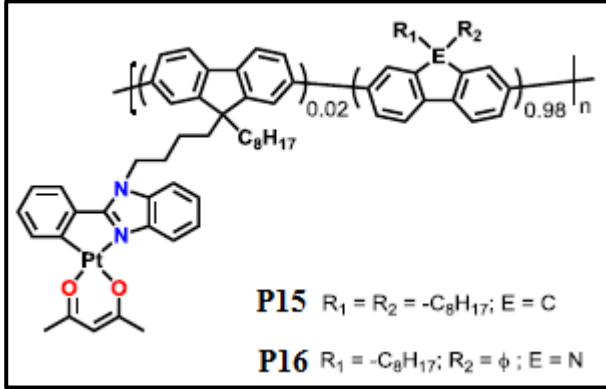
Şekil 2.3. Bazı bipiridin içeren tiyofen tabanlı Tip I metalopolimerler

2012 yılında gerçekleştirilen çalışmada polifloren (**P13**) ve polikarbazol (**P14**) tabanlı Tip I iridyum kompleksleri sentezlenmiş ve bellek özellikleri incelenmiştir (Şekil 2.4). Her iki metalopolimerde düşük voltaj okuma, yazma ve silme işlevlerini yerine getirebilmiştir. Polimer ana zincirinin farklı kimyasal yapıları, iki cihaz için farklı yazma voltajına sebep olmuştur. Ana zincirde Ir(III) kompleksleri içeren konjuge polimerlerden farklı olarak, bu çalışmada akseptör Ir(III) kompleksleri ve donör polimer ana zincirleri arasındaki elektronik etkileşimi önleyebilen konjuge olmayan alkil zincirleriyle bağlı olduğundan donör ve akseptörün ayrı ayrı optimizasyonuna olanak sağlamıştır. Bu sebeple, bellek cihazlarının tasarımı için umut vericidir (Liu vd. 2012a).



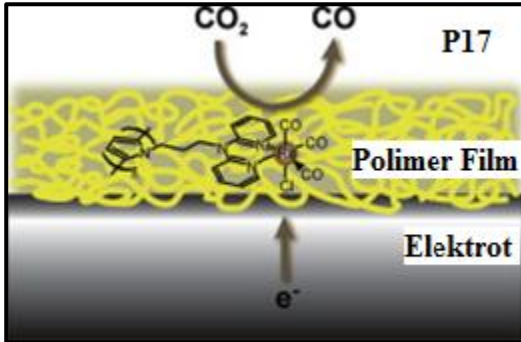
Şekil 2.4. Iridyum kompleksi içeren polifloren ve polikarbazol türevleri (Nguyen vd. 2018a)

2012 yılında gerçekleştirilen başka bir çalışmada polifloren (**P15**) ve polikarbazol (**P16**) temelli Pt(II) kompleksi içeren Tip I metalopolimerler Suziki birleştirme yöntemi ile sentezlenmiş ve bellek cihazı performansları değerlendirilmiştir (Şekil 2.5). Cihazlar, yüksek AÇ/KAPA akım oranı, mükemmel stabilite ve yüksek okuma döngüleri ile bellek cihazı olarak uygun bulunmuştur. Polikarbazol ana zincirine sahip cihaz, polifloren ana zincirine sahip cihazdan daha düşük bir eşik voltajı ve daha yüksek bir AÇ/KAPA akım oranı sergilemiş olup sonuçlar bu tür malzemelerin polimer bellek cihazlarının geliştirilmesi için umut verici fırsatlar sunduğunu göstermiştir (Wang vd. 2012).



Şekil 2.5. Platin kompleksi içeren polifloren ve polikarbazol türevleri (Nguyen vd. 2018a)

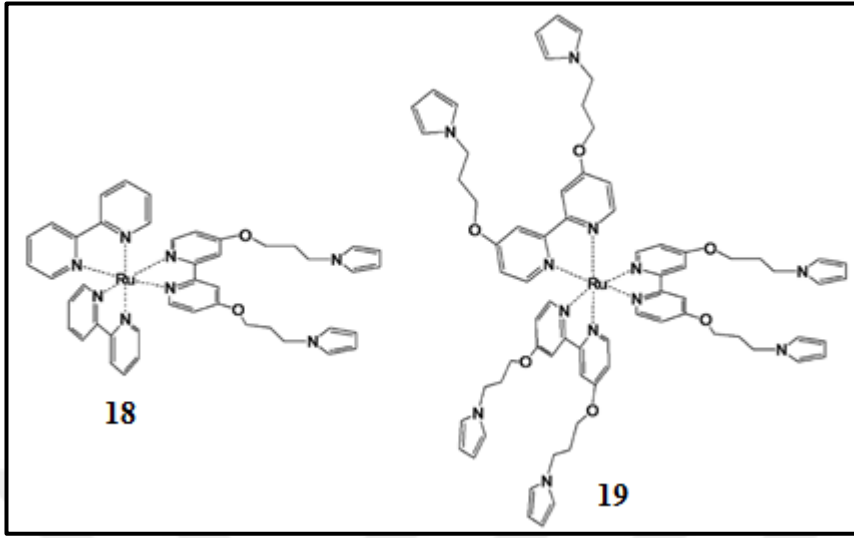
2009 yılında gerçekleştirilen bir çalışmada, elektropolimerize edilebilir kısım olarak pirol grubu ve klorotrikarbonil Re(I) kompleksi içeren monomerin anodik (oksidatif) elektropolimerizasyonunu gerçekleştirerek Tip I metalopolimer (**P17**) sentezlemişler ve polimer filmlerin CO₂'nin indirgenmesine yönelik elektrokatalitik aktivite gösterdiğini bildirmişlerdir (Şekil 2.6) (Cheung vd. 2009).



Şekil 2.6. Renyum kompleksi içeren polipirol türevi (Cheung vd. 2009)

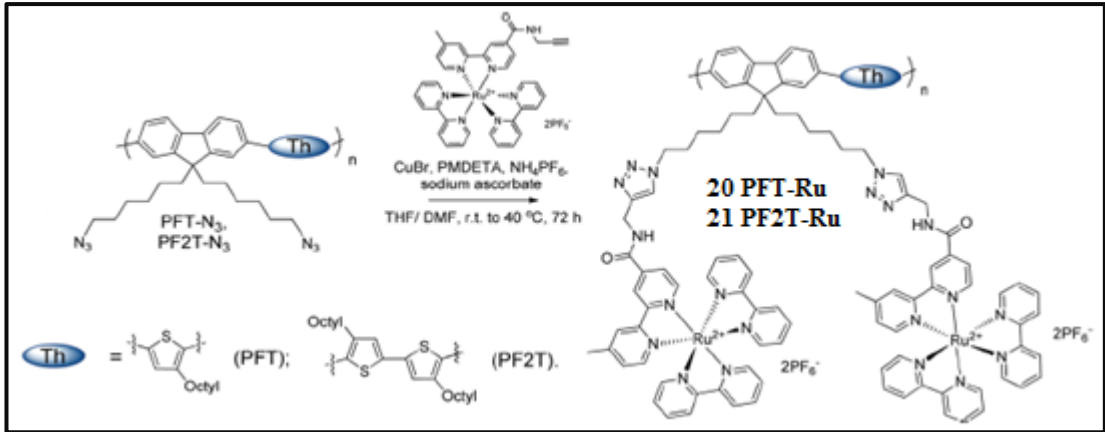
2011 yılında gerçekleştirilen çalışmada iki (**18**) ve altı (**19**) pirol ünitesi barındıran rutenyum kompleksi içeren iki monomer sentezlenmiştir (Şekil 2.7). Elektrokimyasal olarak polimerleştirilerek platin ve çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) elektrotlar üzerinde iki yeni Tip I polimer elde edilmiştir. Polimerlerin elektrokimyasal ve yük

yakalama özelliklerinin yanı sıra yüzey morfolojileri de değerlendirilmiştir (Goff vd. 2011).



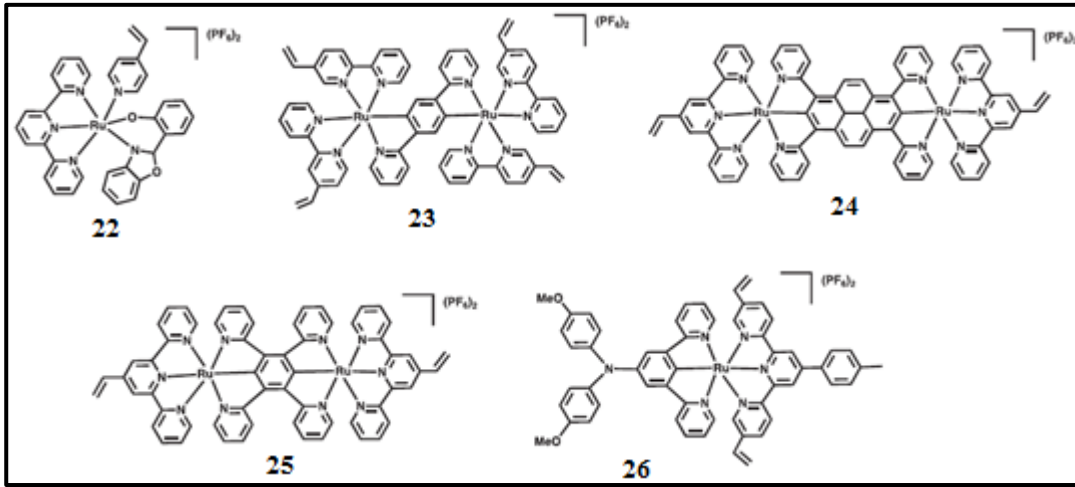
Şekil 2.7. Rutenyum kompleksi içeren polipirol türevleri (Goff vd. 2011)

2014 yılında yayınlanan bir çalışmada Ru(II) polipiridil bazlı geçiş metali kompleksleri içeren iki poli(floren-ko-tiyofen) temelli polimerin (**P20-21**), elektrokimyasal ve fotofiziksel özellikleri incelenmiştir (Şekil 2.8). Kompleks birimin yapıya klik kimyası yaklaşımıyla dahil edildiği bu çalışmada konjuge omurga ile kompleks birimin birleşiminden oluşan hibrit polimerlerin güneş enerjisi toplama ve depolama sistemlerinde kullanılmak üzere iyi adaylar olduğu tespit edilmiştir (Puodziukynaite vd. 2014).



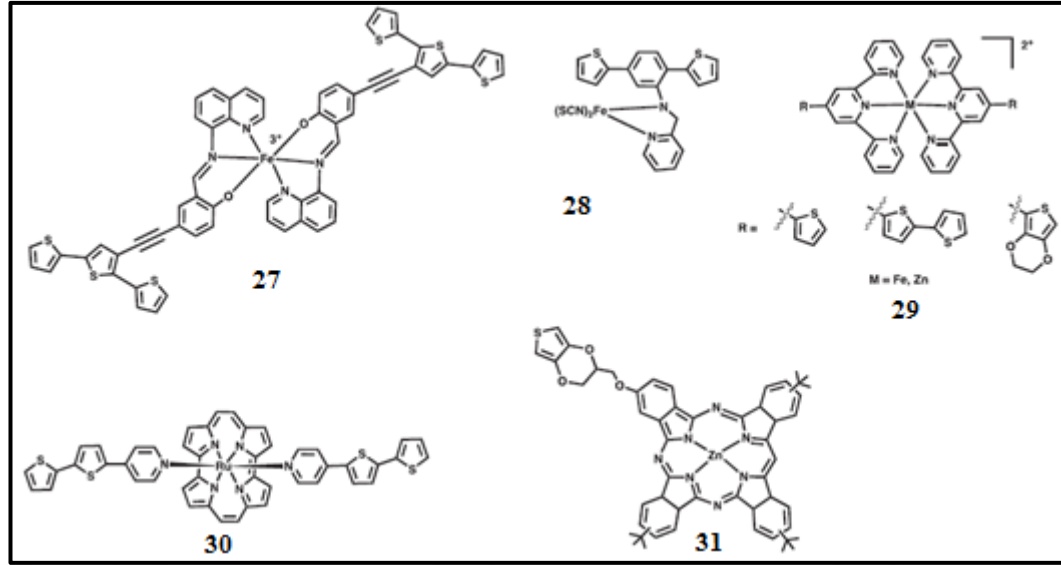
Şekil 2.8. Rutenyum kompleksi içeren poli(floren-ko-tiyofen) türevleri (Puodziukynaite vd. 2014)

2008 yılında gerçekleştirilen bir çalışmada, elektrokimyasal olarak polimerleştirilebilir vinil grubu içeren Ru-O- koordineli kuinoid ligandları içeren bir metallopolimer bildirmişlerdir (**22**) (Şekil 2.9) (Zeng vd. 2008). İnce film, görünür bölgede şarap kırmızısından (indirgenmiş) kırmızı-turuncuya (ara potansiyelerde) ve ardından açık yeşile (yükseltgenmiş) tersinir üç renk değişimi ve NIR bölgesinde tersinmez bir değişiklik sergilemiştir. Daha sonra, vinil (**23-26**) (Nie ve Zhong 2014; Yao vd. 2012; Yao vd. 2011; Cui vd. 2014) ile işlevselleştirilmiş N-N çift dişli ligandlara sahip bir dizi Ru(II) kompleksi, Yuwu Zhong ve çalışma arkadaşları tarafından elektrokimyasal yöntemle polimerleştirilmişlerdir (Şekil 2.9). Bu metallopolimer filmler, askeri açıdan potansiyel NIR elektrokromizm uygulamasını sunan 1300, 2050, 1165 ve 1070 nm civarında yoğun aralıklı yük transferi (IVCT) absorpsiyonları sergilemiştir.



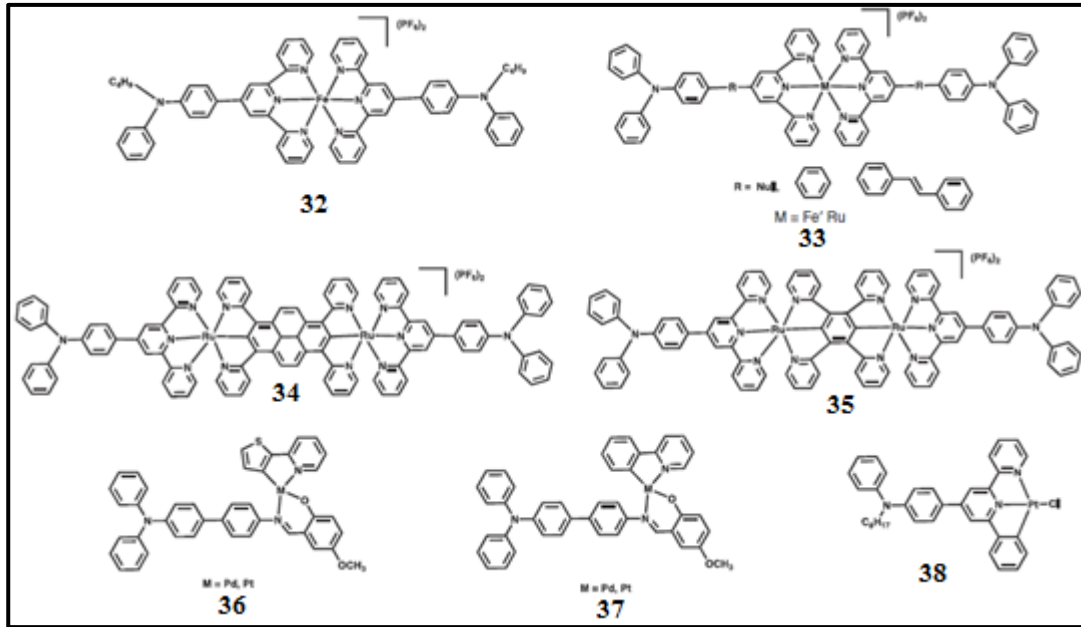
Şekil 2.9. Rutenyum kompleksi içeren poli(vinil) türevleri (Meng 2021)

Tiyofen türevleri, elektropolimerizasyon için yaygın olarak kullanılan bir başka fonksiyonel gruptur. 2009'da Djukic ve Lemaire, poli(tertiyofen) metallopolimer (**27**) sentezlemiş ve elektriksel yük aktarım özelliklerini incelemişlerdir (Şekil 2.10) (Djukic ve Lemaire 2009). Daha sonra N-fenil-2-piridinalimin (ppi) ligandının iki dişli π -uzatılmış türevlerini kullanarak, uygulanan potansiyel altında (0.6V) turuncudan siyaha renk değiştiren iletken ve elektrokromik bir metallopolimer film hazırlamışlardır (**28**) (Şekil 2.10) (Djukic vd. 2011). Jones ve çalışma arkadaşları, tiyofen, bitiyofen ve 3,4-etilendioksitiyofen yan zincirleri ile Fe(II) bis(terpiridin) içeren üç kompleks sunmuşlardır (**29**). Bu polimerlerden bitiyofen ve Fe kompleksi içeren polimerin tepki süresi 1 s ve 3823 cm²/C'lik yüksek bir renklendirme verimliliği ile %40 optik kontrast sergilemiştir (Şekil 2.10) (Liang vd. 2016). Başka bir çalışmada tiyofen grubunun oksidatif elektropolimerizasyonu ile bir Ru(II) porfirin kompleksi geliştirmiştir (**30**), polimer film yüksek renklenme verimliliği (CE) değerlerine sahip oldukça kararlı ve tekrarlanabilir elektrokromik davranış göstermiştir (Şekil 2.10) (Abe vd. 2015). 2017 yılında gerçekleştirilen bir çalışmada ilk olarak simetrik olmayan metaloftalosiyanın ZnPc2 içeren (**31**) polimerleşebilir EDOT türevi tanıtılmıştır. Kopolimer filmi, indirgenmiş halde yeşilimsi sarı ve yükseltgenmiş halde koyu mavi renk göstermiş ve 471 nm'de 2,5 saniye gibi kısa bir geçiş süresiyle %44'lük optik kontrast göstermiştir (Şekil 2.10) (Göktuğ vd. 2017).



Şekil 2.10. Rutenyum kompleksi içeren politiyofen türevleri (Meng 2021)

Qiu ve arkadaşları, bir donör-akseptör (D-A) sistemi oluşturmak için elektron çeken terpiridin (TPY) 4'-pozisyonunda elektron veren difenilamin (DPA) ile birleştirmişlerdir (32) (Şekil 2.11). Arilamin ile fonksiyonlandırılmış Fe(II)-terpiridin kompleksinin ITO elektrot yüzeyinde elde edilen polimer filmi, mordan uçuk sarıya değişen elektrokromik davranış göstermiştir (Bao vd. 2013). Daha sonra, Tao ve çalışma arkadaşları bir dizi terpiridin-trifenilamin kompleksi sentezlemişlerdir (33) (Şekil 2.11). Elde ettikleri polimer filmlerin renk, hafıza ve dayanıklılık özelliklerini metal iyon ve ligand konjugasyon etkisine göre değerlendirmişlerdir (Fan vd. 2015). İki terminal difenil amino grubuna sahip bir bisrutenyum kompleksini elektropolimerizasyona tabi tutarak metalopolimerler elde etmişlerdir (34, 35) (Şekil 2.11). Elde ettikleri polimerlerin elektrokromik ve elektrokimyasal özellikleri bu metalopolimerlerin renkli ekranlar, optik iletişim ve elektronik kağıtlar gibi pratik uygulamalar için çok uygun adaylar olduğunu göstermiştir (Yao vd. 2013). Godbert ve arkadaşları, metal iyonu Pd(II) veya Pt(II) (36, 37) olan bir dizi metal kompleks bildirmişlerdir (Şekil 2.11). Oksidatif elektropolimerizasyonu gerçekleştirmek için trifenilamin ile fonksiyonlandırılmış bir Schiff bazı kullanılmış ve elde edilen ince metalopolimer filmler, kararlı ve tersinir redoks davranışı sergilemiştir. Ayrıca polimerler yükseltgenmiş durumda %65 optik kontrast ve kısa tepki süresi göstermiştir (Ionescu vd. 2016; Ionescu vd. 2015). Arilamin ile fonksiyonlandırılmış siklometalleştirici ligandlarla yeni bir Pt(II) metal kompleksi Qiu ve diğerleri tarafından sentezlenmiştir (38) (Şekil 2.11). Polimer, renklendirme aşaması için 5,8 saniye ve ağartma aşaması için 5,2 saniye, %70,5 optik kontrast ve 441,4 cm²/C'lik yüksek renklendirme verimliliği ile iyi özelliklere sahip bir elektrokromik film oluşturmuştur (Qiu vd. 2013).



Şekil 2.11. Çeşitli metal kompleksleri içeren trifenilamin türevleri (Meng 2021)

Literatürde metal kompleks içeren iletken polimerlerin sentezi ve karakterizasyonu ile ilgili bir çok çalışma söz konusu olsa da, metalopolimerin elektrokromik özelliklerinin değerlendirildiği çalışmalar metal kompleksin ana omurgayla etkileşim halinde olduğu Tip II ve Tip III sistemlerinde gerçekleştirilmiştir. Bugüne değin Tip I metalopolimerler üzerine yapılan çalışmalar genel olarak metalopolimerlerin iletkenlik özelliklerinin değerlendirilmesi ya da sensör uygulamalarıdır. Bu tez çalışması ile literatürde daha önce değerlendirilmemiş olan Tip I metalopolimerlerin elektrokromik özelliklerinin değerlendirilmesi ve literatüre kazandırılması hedeflenmektedir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasallar

Tez kapsamında kullanılan kimyasallar Sigma-Aldrich, Merck, Alfa Aesar, Tekkim gibi ticari üreticilerden temin edildi ve aksi belirtilmediği sürece saflaştırılmadan kullanıldı.

Elektrokimya çalışmalarında diklorometan (DCM), asetonitril (ACN), propilen karbonat (PC), N-metil-2-pirolidon (NMP), tetrabütilamonyum hekzaflorofosfat (TBAPF₆), tetrabütilamonyum tetrafloroborat (TBABF₄), tetrabütilamonyum perklorat (TBAClO₄), 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) ve 3,4-(2,2-dimetilpropilendioksi)tiyofen (ProDOT-Me₂) kullanıldı.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Sentezlenen monomer ve ara basamak ürünlerinin yapısal karakterizasyonları için NMR spektrumları Varian Inova 500 Spektrometre (¹H; 500 MHz ve ¹³C NMR; 125 MHz) ve yüksek çözünürlüklü kütle spektrumları Waters Synapt Q-TOF-MS Spektrometre kullanılarak elde edildi. UV-Vis spektrumları için Thermo Evolution Array Spektrofotometre cihazı kullanıldı. Elektrokimya çalışmalarında Basi C3 hücre standı ve Ivium Stat potentiostat/galvanostat kullanıldı. Kolorimetrik ölçümler D-50 aydınlatmalı uygun bir kutuda Uluslararası Aydınlatma Komisyonu (CIE) tarafından önerilen 0/0 (normal/normal) görüntüleme geometrisi ile Minolta CS-100A Chroma Meter kullanılarak gerçekleştirildi.

3.2. Metot

Azid fonksiyonlu polimerleşebilir üniteler ve propargil fonksiyonlu bipiridin türevleri daha önce literatürde var olan yapılar olup tez içeriğinde de literatüre uygun olarak elde edildi. Literatürde daha önce benzeri bulunmayan ligandlar ve rutenyum metal kompleks içeren monomerler ise Hajar Sultanova'nın yüksek lisans tez çalışmaları kapsamında (İstanbul Teknik Üniversitesi-Kimya Bölümü) sentezlendi.

3.2.1. Azid fonksiyonlu polimerleşebilir ünitelerin sentezi

Kliklenebilir ve polimerleşebilir azid fonksiyonlu tiyofen türevleri (**ProDOT-N₃**, **EDOT-N₃** ve **SNS-N₃**) literatürce bilinen bileşiklerdir ve daha önce tanımlanan prosedürler takip edilerek elde edilmişlerdir (Punidha vd. 2008; Walczak vd. 2007; Godeau vd. 2015; Godeau vd. 2016; Zhang vd. 2014; Camurlu ve Karagoren 2013a).

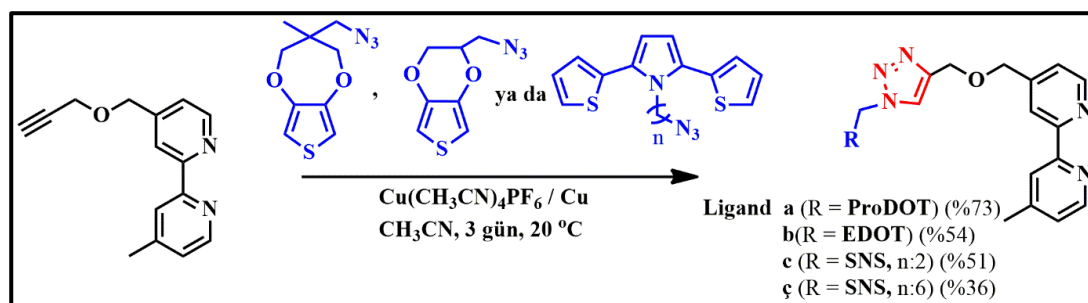
3.2.2. Propargil fonksiyonlu bipiridin türevlerinin sentezi

Kliklenebilir uç alkin fonksiyonlu (propargil bipiridin ve bispropargil bipiridin) bipiridin türevleri literatürde daha önce tanımlanmış olduğundan bu bileşiklerin sentezi 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridin'den yola çıkılarak bilinen prosedürlerin takibiyle gerçekleştirildi (Khairroutdinov vd. 2004; Li vd. 2013; Ma vd. 2013; Puodziukynaite vd. 2012; Hoertz vd. 2006; Mandal vd. 2012).

3.2.3. Ligandların sentezi

3.2.3.1. Propargil bipiridin içeren ligandların sentezi

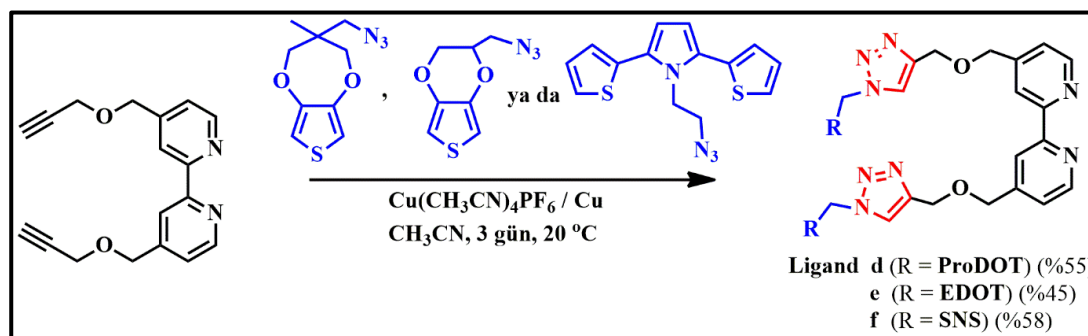
Propargil bipiridin içeren ligandların (**Ligand a, b, c ve ç**) sentezi için azid fonksiyonlu tiyofen türevleri (1 eşdeğer) (**ProDOT-N₃**, **EDOT-N₃** ya da **SNS-N₃**) ve propargil bipiridin'in (1 eşdeğer) katalitik oranda $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ (0,05 eşdeğer) ve Cu (1 eşdeğer) varlığında asetonitril ortamındaki reaksiyonu oda sıcaklığında üç gün boyunca karıştırılarak gerçekleştirildi (Şekil 3.1). Reaksiyon sonucunda nihai ürünler diklorometan/metanol karışımları kullanılarak kolon kromatografisiyle **Ligand a** %73, **Ligand b** %54, **Ligand c** %51 ve **Ligand ç** %36 verimlerle izole edildi (Sultaova 2018).



Şekil 3.1. Propargil bipiridin içeren ligandların sentezi

3.2.3.2. Bispropargil bipiridin içeren ligandların sentezi

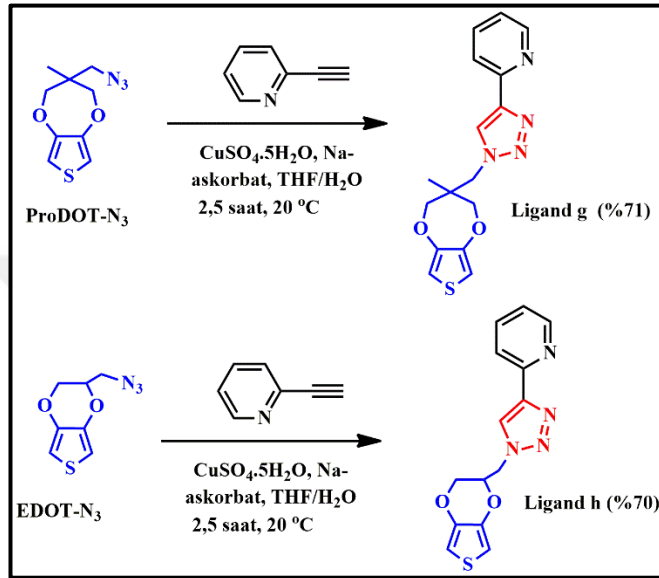
Bispropargil bipiridin içeren ligandların (**Ligand d, e ve f**) sentezi asetonitril ortamında azid fonksiyonlu tiyofenlerin (**ProDOT-N₃**, **EDOT-N₃** ya da **SNS-N₃**) (2,2 eşdeğer) bispropargil bipiridin (1 eşdeğer) ile $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ (0,1 eşdeğer) ve Cu (2 eşdeğer) varlığında üç gün boyunca oda sıcaklığında karıştırılması sonucunda gerçekleştirildi (Şekil 3.2). Ham ürünler kolon kromatografisiyle diklorometan/metanol karışımları kullanılarak **Ligand d** %55, **Ligand e** %45 ve **Ligand f** %58 verimlerle izole edildi (Sultaova 2018).



Şekil 3.2. Bispropargil bipiridin içeren ligandların sentezi

3.2.3.3. Triazol piridin içeren ligandların sentezi

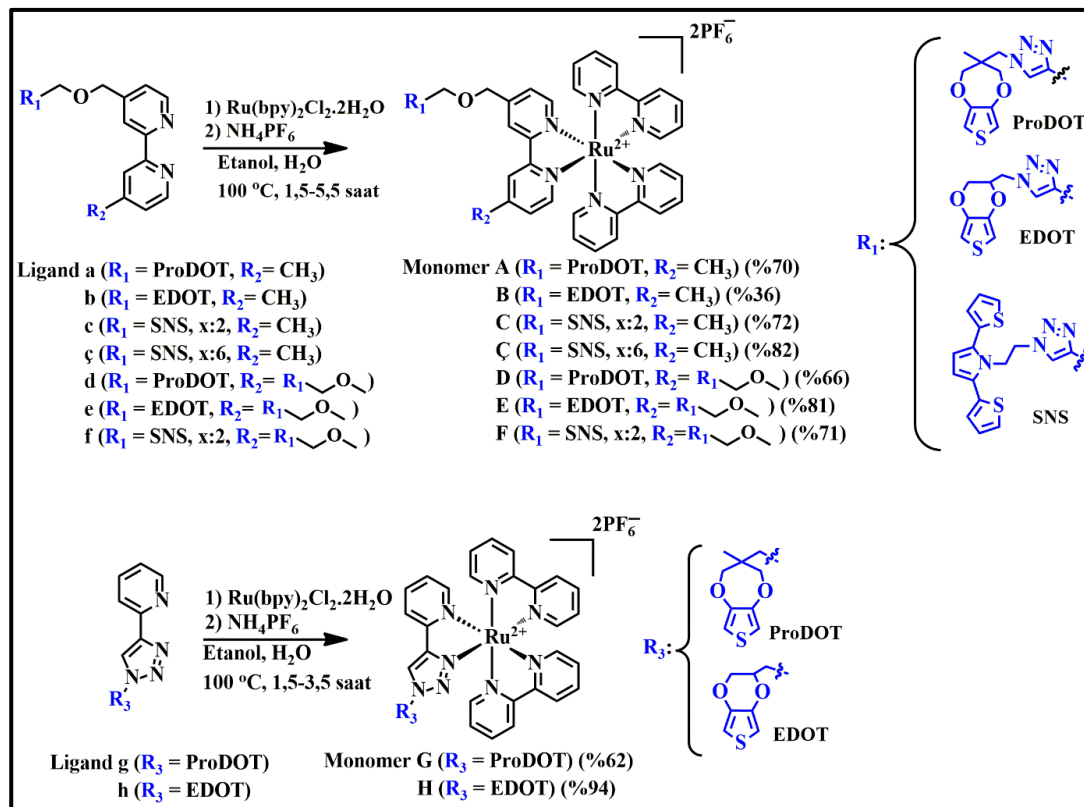
Triazol piridin içeren **Ligand g** ve **h**'nin sentezi 2-etinilpiridin (2 eşdeğer) ve uygun azid fonksiyonlu tiyofen türevi (**ProDOT-N₃** ya da **EDOT-N₃**) (1 eşdeğer) THF/su ortamında katalitik oranda CuSO₄·5H₂O (0,81 eşdeğer) ve sodyum askorbat (1,72 eşdeğer) varlığında oda sıcaklığında gerçekleştirildi (Şekil 3.3). **Ligand g** ve **h** etil asetat/hekzan karışımı kullanılarak kolon kromatografisiyle sırasıyla %71 ve %70 verimlerle elde edildi (Sultanova 2018).



Şekil 3.3. Triazol piridin içeren ligandların sentezi

3.2.4. Monomerlerin sentezi

Tez kapsamındaki tüm monomerlerin sentezi **Ligand a-h** (1 eşdeğer) ve *cis*-Ru(bpy)₂Cl₂ kompleksinin (1 eşdeğer) etanol/demineralize su karışımı içerisinde 100 °C'de 1,5-5,5 saat arası karıştırılmasıyla gerçekleştirildi (Şekil 3.4). İnce tabaka kromatografisi ile takip edilen reaksiyon karışımları ortamdaki ligandın tükenmesinin ardından oda sıcaklığına getirildi ve karışımlara doymuş NH₄PF₆ sulu çözeltisi **Monomer A-H**'nin çökmesi sonlanana kadar eklendi. Süzülen bileşikler saf su ve etanol ile yıkanıp oda sıcaklığında kurutulduktan sonra uygun oranlarda diklorometan/metanol karışımları kullanılarak kolon kromatografisi ile **Monomer A** %70, **B** %36, **C** % 72, **Ç** %82, **D** %66, **E** %81, **F** %71, **G** %62 ve **H** %94 verimlerle izole edildiler (Sultanova 2018).



Şekil 3.4. Monomer A, B, C, D, E, F, G ve H'nin sentezi

3.2.5. İletken polimerlerin sentezi

Tez kapsamında sentezlenen homopolimer ve kopolimerlerin sentezinde referans elektrot olarak susuz Ag/Ag^+ , karşıt elektrot olarak platin tel, çalışma elektrotu olarak indiyum kalay oksit kaplı cam elektrot (ITO) ya da camsı karbon elektrot (GCE) kullanıldı. Ligandların polimerizasyonu 0,001 M **Ligand x** içeren 0,1 M $\text{TBAPF}_6/\text{DCM}$ ortamında potansiyodinamik olarak gerçekleştirildi. Metal kompleks içeren monomerlerin polimerizasyonu 0,001 M **Monomer X** (**B** hariç (0,002 M)) ve 0,1 M $\text{TBAPF}_6/\text{DCM}$ destek elektrolit çözücü ortamında potansiyodinamik olarak uygun potansiyel aralıklarında gerçekleştirildi. Kopolimerler ise 0,1 M $\text{TBAPF}_6/\text{DCM}$ destek elektrolit çözücü ortamında uygun monomer/komonomer oranlarını içeren çözeltilerden potansiyodinamik ya da potansiyostatik olarak elde edildi. **P(A-ko-ProDOT)** için 0,001 M **Monomer A** ve 0,008 M **ProDOT-Me₂**, **P(A-ko-EDOT)** için 0,001 M **Monomer A** ve 0,001 M **EDOT**, **P(D-ko-ProDOT)** için 0,00025 M **Monomer D** ve 0,002 M **ProDOT-Me₂**, **P(D-ko-EDOT)** için 0,001 M **Monomer D** ve 0,002 M **EDOT**, **P(B-ko-EDOT)₁** için 0,002 M **Monomer B** ve 0,001 M **EDOT**, **P(B-ko-EDOT)₂** için 0,002 M **Monomer B** ve 0,002 M **EDOT**, **P(B-ko-EDOT)₃** için 0,002 M **Monomer B** ve 0,004 M **EDOT**, **P(E-ko-EDOT)** için 0,001 M **Monomer E** ve 0,001 M **EDOT** ve **P(C-ko-EDOT)** için 0,001 M **Monomer C** ve 0,002 M **EDOT** içeren çözeltiler kullanıldı.

3.2.6. İletken polimerlerin karakterizasyonu

3.2.6.1. Dönüşümlü voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri (CV) tekniği monomer ve polimerler gibi elektroaktif türlerin redoks davranışlarını incelemek için yaygın olarak kullanılan elektrokimyasal bir metottur. Dönüşümlü voltametri çalışmalarında genel olarak referans, karşıt ve çalışma elektrotlarından oluşan üç elektrotlu bir elektrokimyasal hücre kullanılır (Şekil 3.5a). Bu çalışmalarda, çalışma elektrodunun potansiyeli üçgen doğru formda taranırken akım değişimi potansiyele karşı kaydedilerek voltamogramlar elde edilir. CV çalışması sonucunda elde edilen voltamogramdan monomer yükseltgenme, polimer indirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri belirlenebileceği gibi polimer filmin büyümesi hakkında da bilgi sağlanabilir (Şekil 3.5b).

Dönüşümlü voltametri çalışmalarında elektrot yüzeyinde meydana gelen redoks reaksiyonlar sonucunda oluşan pik akım şiddetleri Randles-Sevcik eşitliğine göre tanımlanmaktadır,

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

Randles-Sevcik eşitliğinde n elektron sayısı, A elektrot yüzey alanı (cm^2), D difüzyon katsayısı (cm^2/s), C konsantrasyon (mol/cm^3) ve v tarama hızıdır (V/s). Randles-Sevcik denklemince akım konsantrasyon ve tarama hızının karekökü ile doğru orantılıdır. Bu süreç için reaktant ve ürünlerin çözeltide çözünür olduğu varsayılır ve reaktant ve ürünlerin elektrot yüzeyine adsorpsiyonu ihmal edilebilir.

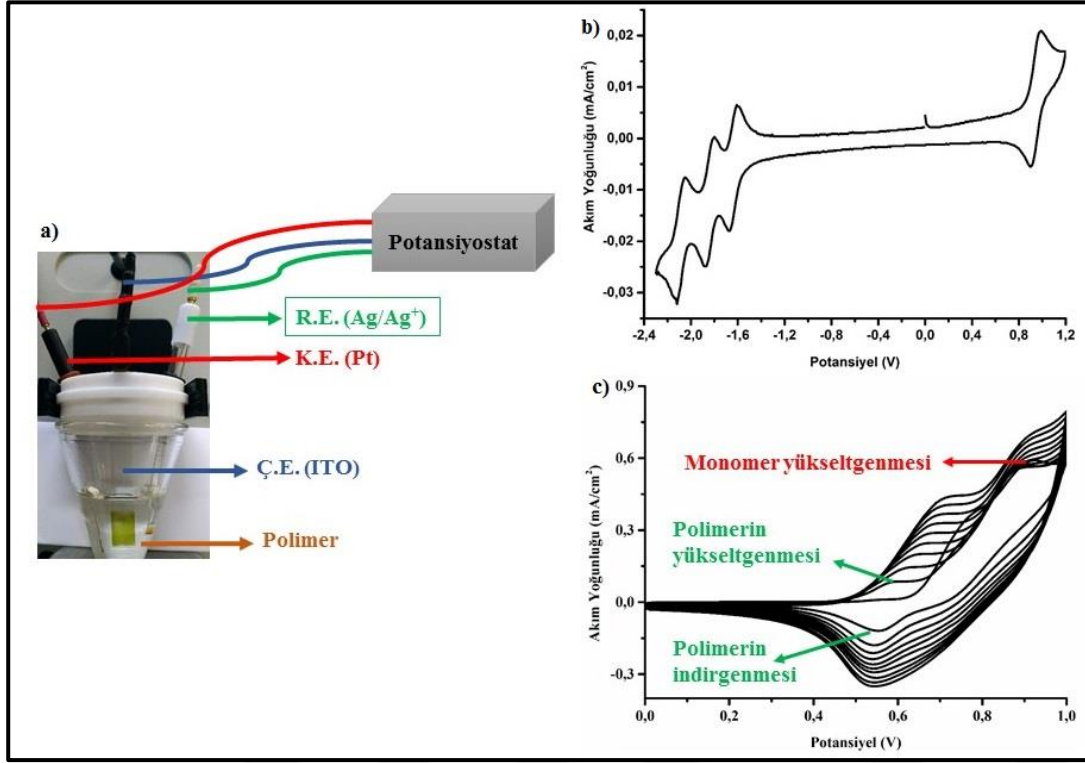
Elektroaktif monomerin polimerizasyonu, monomerin tersinmez olarak yükseltgendiği ve yeni bir elektroaktif türün oluştuğu geri dönüşü olmayan bir işlemdir. Dolayısıyla sistemde monomer ve elektrot yüzeyinde oluşan polimer olmak üzere iki elektroaktif tür vardır. Elektroaktif monomerin polimerizasyonuna ait bir voltamogramda anodik akım, monomerin radikal katyonuna yükseltgenmeye başladığı potansiyele ulaştıkça artmaya başlar ve elektrot yüzeyindeki monomer konsantrasyonu sıfırlandığında bir tepe pik oluşumu (monomer yükseltgenmesi) gözlenir. Daha sonra süreç monomer radikal katyonunun kimyasal reaksiyonu sonucunda dimer ve oligomerlerin oluşumuyla devam eder. Voltamogramın katodik alanda elektrot yüzeyinde biriken polimerin indirgenmesiyle ilişkili tepe oluşumu gözlenir. İkinci döngüde anodik alanda sırası ile ilk olarak elektrot yüzeyindeki polimerin yükseltgenmesi ve tekrar monomer oksidasyonu gözlenir (Şekil 3.5c).

Elektrot yüzeyindeki polimerin redoks aktivitesi yarı-tersinir bir süreç olup, burada elektroaktif tür elektrot yüzeyinde olduğundan süreç difüzyon kontrollü değildir. Bu sebeple Randles-Sevcik eşitliği bu durumda geçerli değildir. Elektrot yüzeyindeki aktif türler için akım aşağıdaki eşitlikle tanımlanmaktadır,

$$i_p = n^2 F^2 \Gamma v / 4RT \quad (3.2)$$

Bu eşitlikte Γ elektrot yüzeyinde başlangıçta bulunan toplam reaktan miktarı, F Faraday sabitidir ($96485 \text{ C}/\text{mol}$). Bu eşitliğe göre akım tarama hızıyla doğru orantılıdır. Bu nedenle, tarama hızı ve akım yoğunluğu arasındaki ilişki, elektrokimyasal sürecin difüzyon kontrollü olup olmadığını gösterir (Lane ve Hubbard 1973; Laviron 1972).

Tez kapsamında metal komplekslerin, ligandların, metal kompleks içeren monomer ve polimerlerin elektrokimyasal karakterizasyonunda, ligand ve monomerlerin polimerizasyonunda dönüşümlü voltametri tekniği kullanıldı.

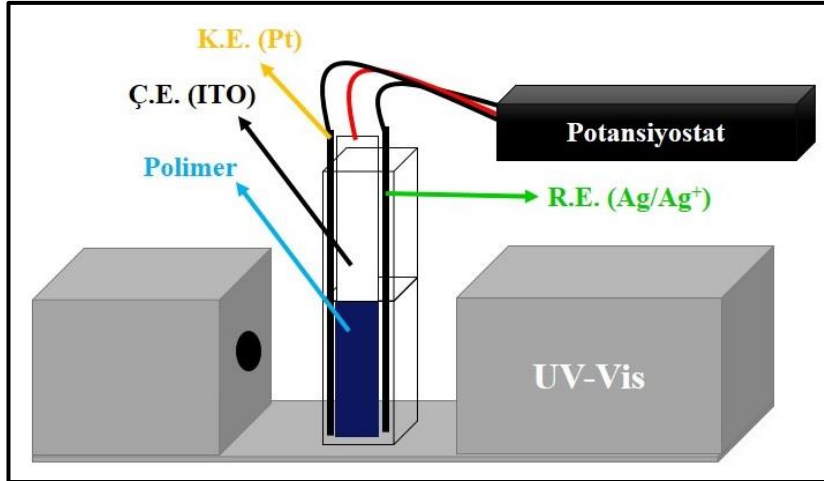


Şekil 3.5. a) Dönüşümlü voltametri çalışma düzeneğinin şematik gösterimi; **b)** elektroaktif bir türün dönüşümlü voltamogramı ve **c)** elektroaktif bir türün polimerizasyon voltamogramı

3.2.6.2. Spektroelektrokimya

Polimerlerin katılanma ile elektronik geçişlerinde meydana gelen değişimler, polaron ve bipolaron gibi yük taşıyıcılarının oluşumları, polimerin bant aralığı ve polimerin soğurma yaptığı dalga boyları spektroelektrokimya çalışmaları ile belirlenmektedir. Spektroelektrokimya çalışmalarında polimer kaplı çalışma elektroduna uygulanan gerilimin değiştirilmesi ile eş zamanlı olarak UV-Vis spektrumlar kaydedilir (Şekil 3.6).

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen spektroelektrokimya çalışmalarında elektrokimyasal hücre olarak UV küveti, çalışma, karşıt ve referans elektrotlar olarak sırasıyla, ITO, Pt tel ve Ag tel kullanıldı. Çalışmalar aksi belirtilmediği takdirde 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında gerçekleştirildi. İndirgeyici spektroelektrokimya çalışmaları ise argon atmosferinde gerçekleştirildi.



Şekil 3.6. Spektroelektrokimya çalışma düzeneğinin şematik gösterimi (Güven 2016)

3.2.6.3. Kinetik

Elektrokromik malzemelerin uygulama alanlarında kullanılabilmeleri; malzemenin optik kontrast, tepki süresi ve renklenme verimliliği gibi parametrelerine bağlıdır. Kinetik çalışmalarında spektroeletrokimya çalışmalarında kullanılan sistem aynı şekilde kullanılır. Burada malzemenin farklı hallerde olduğu iki gerilim seçilir ve kare dalga formunda malzemeye uygulanır. Buna eş zamanlı olarak transmitans değişimleri kaydedilir. Kinetik çalışmalar ile malzemenin optik kontrast ve tepki süresi gibi özellikleri hesaplanır. Ayrıca bu çalışma esnasında kaydedilen yük verilerinden faydalanılarak malzemenin renklenme verimliliği değeri de belirlenebilir. Renklenme verimliliği (CE) elektrokromik malzemeye giren ve çıkan birim yük yoğunluğu (Q/A) başına optik yoğunluktaki değişim (ΔOD) olarak tanımlanmaktadır ve aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır.

$$CE(\lambda) = \Delta OD(\lambda) / (Q/A) \quad (\Delta OD(\lambda) = \log(T_2/T_1)) \quad (3.3)$$

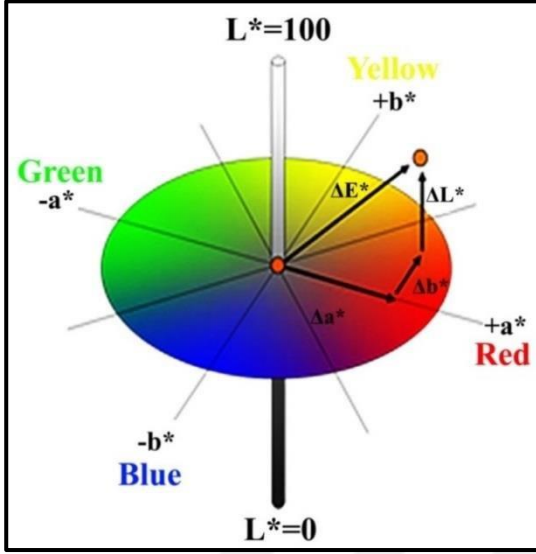
Tez kapsamında yapılan kinetik çalışmalarında Ag tel referans, Pt tel karşı ve ITO çalışma elektrodu kullanıldı ve gerilimler 10, 20 ya da 30 saniyelik aralıklarla uygulandı. Çalışmalar 0,1 M TBAPF₆ içeren DCM, ACN ya da DCM-ACN karışımında gerçekleştirildi.

3.2.6.4. Kolorimetri

Kolorimetri çalışmaları malzemenin renginin sayısal değerlerini belirlemek üzere gerçekleştirilir. CIE L*a*b* sistemi insan gözünün algılayabildiği tüm renkleri kapsayan nicel bir ölçektir ve objektif bir sınıflandırmaya olanak sağlar. CIE L*a*b* renk uzayındaki renk koordinatlarından, L* parlaklık (lightness), b* kırmızı/yeşil koordinatı ve a* sarı/mavi koordinatıdır (Şekil 3.7). CIE L*a*b* sisteminde renk farklılığı ΔE ile ifade edilir ve L*, a* ve b* olmak üzere üç değişkenin birleşiminden oluşur. İki renk

arasındaki farklılık denklem 3.4 ile hesaplanır ve ΔE değeri 4'ün üzerinde ise iki renk birbirinden farklı kabul edilir. Çalışmada polimerlerin renk farklılıkları kolorimetrik analizler sonucu elde edilen L^* , a^* , b^* verileri kullanılarak hesaplandı. Tez kapsamında tüm ölçümler D-50 aydınlatmalı uygun bir kutuda CIE tarafından önerilen 0/0 (normal/normal) görüntüleme geometri ile aydınlatılan polimer filmlerine 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında gerilim uygulanırken gerçekleştirildi. İndirgeyici çalışmalar argon atmosferinde gerçekleştirildi.

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2} \quad (3.4)$$



Şekil 3.7. CIE $L^*a^*b^*$ renk uzayı (Nguyen vd. 2018b)

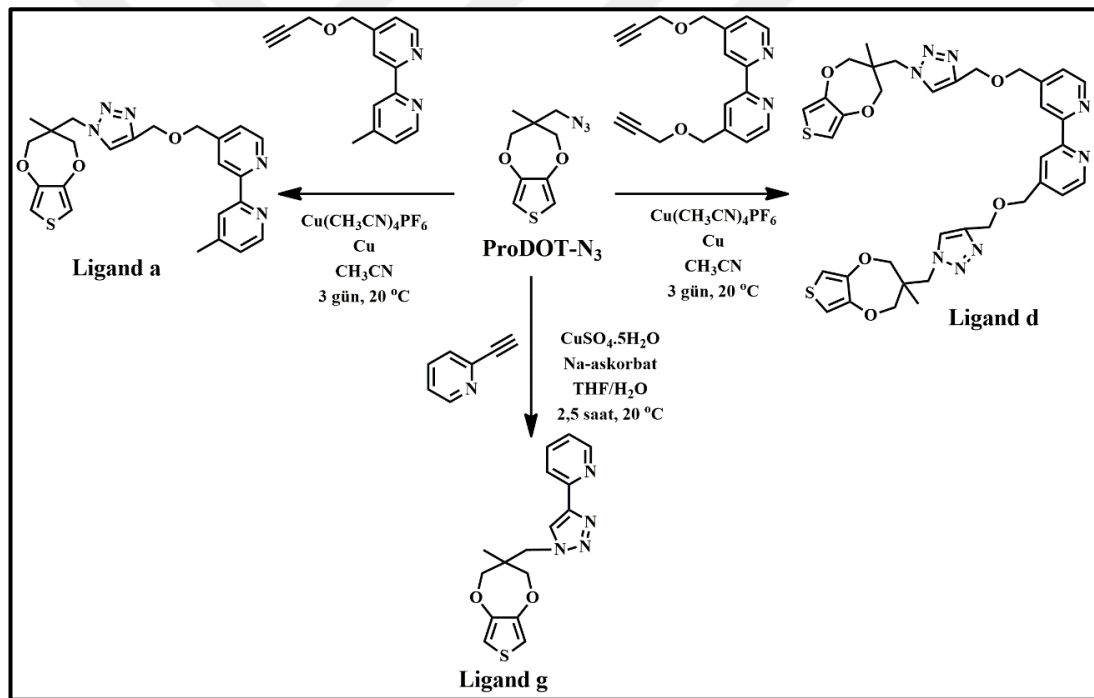
4. BULGULAR

4.1. Ligandların Sentezi ve Karakterizasyonu

Ligandların sentezi için azid fonksiyonlu tiyofenler (**ProDOT-N₃**, **EDOT-N₃** ve **SNS-N₃**) ve propargil bipiridin (uç alkin fonksiyonlu bipiridin) türevlerinin sentezi literatüre uygun olarak gerçekleştirildi.

4.1.1. Ligand a, d ve g

$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ ve Cu varlığında ACN ortamında **ProDOT-N₃**'in uç alkin grubu içeren bipiridin türevleriyle klik reaksiyonuna tabi tutulması sonucunda **Ligand a** ve **d** elde edildi. **Ligand g** ise **ProDOT-N₃** ve 2-etinil piridin'in THF/su ortamında katalitik oranda $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve sodyum askorbat varlığındaki klik tepkimesiyle elde edildi (Şekil 4.1). **Ligand a**, **d** ve **g**'nin yapısal karakterizasyonları ^1H NMR, ^{13}C APT NMR, HRMS ve UV-Vis spektroskopi yöntemleri ile gerçekleştirildi (Sultanova 2018). ACN ortamında **Ligand a**'nın 242 nm ve 281 nm'lerde, **Ligand d**'nin 243 nm ve 283 nm'lerde ve **Ligand g**'nin 240 nm ve 282 nm'lerde soğurma yaptığı belirlendi (Şekil 4.5 ve 4.8).

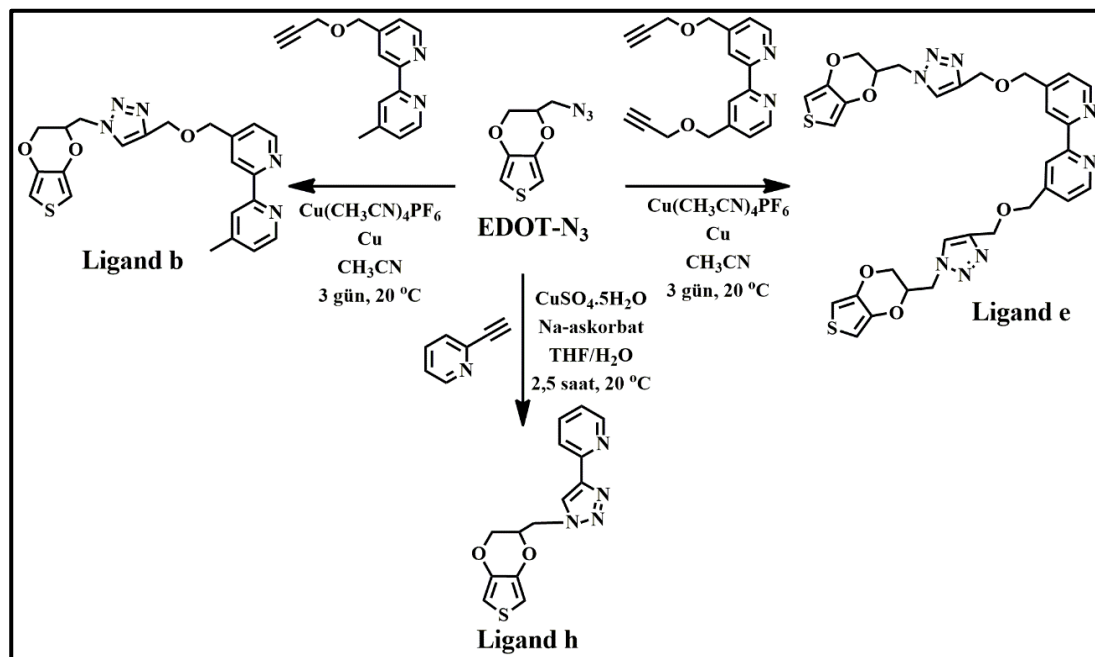


Şekil 4.1. ProDOT tabanlı ligandların sentezi

4.1.2. Ligand b, e ve h

EDOT-N₃'in ACN ortamında $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ ve Cu katalizörleri varlığında alkin fonksiyonlu bipiridin türevleriyle oda sıcaklığında gerçekleştirilen klik tepkimesi sonucunda **Ligand b** ve **e** elde edildi. THF/su ortamında $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve sodyum askorbat varlığında **EDOT-N₃** ve 2-etinil piridin'in oda sıcaklığında gerçekleştirilen klik

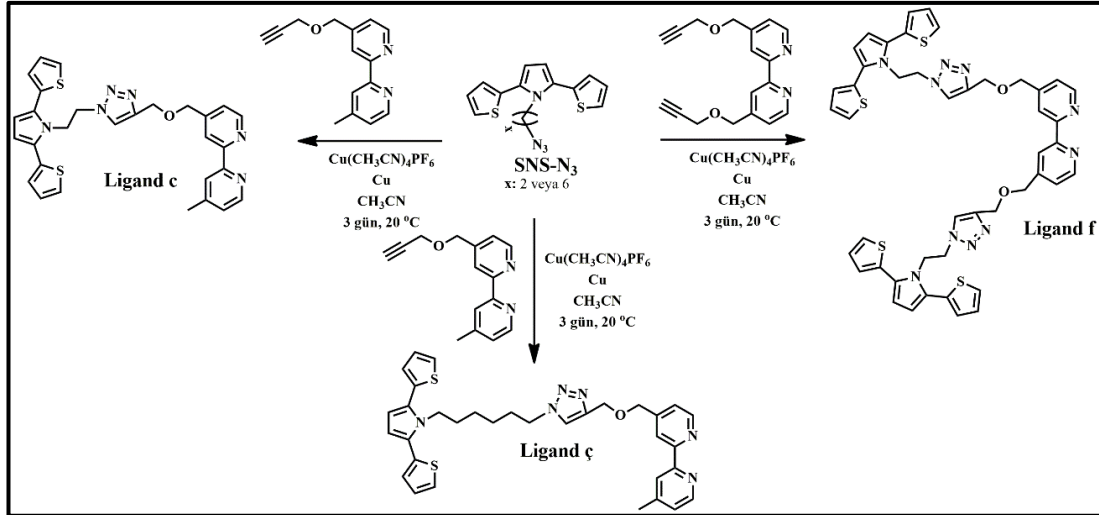
reaksiyonu ile **Ligand h** sentezlendi (Şekil 4.2). **EDOT** tabanlı ligandlar kolon kromatografisi ile izole edildi. **Ligand b, e** ve **h** yapıları ^1H NMR, ^{13}C APT NMR, HRMS ve UV-Vis teknikleri ile karakterize edildi (Sultanova 2018). **EDOT** tabanlı ligandlar için ACN ortamındaki soğurma dalga boyları **Ligand b** için 240-267 nm ve 282 nm, **Ligand e** için 242-257 nm ve 284 nm ve **Ligand h** için 239-252 nm ve 281 nm olarak belirlendi (Şekil 4.6 ve 4.8).



Şekil 4.2. EDOT tabanlı ligandların sentezi

4.1.3. Ligand c, ç ve f

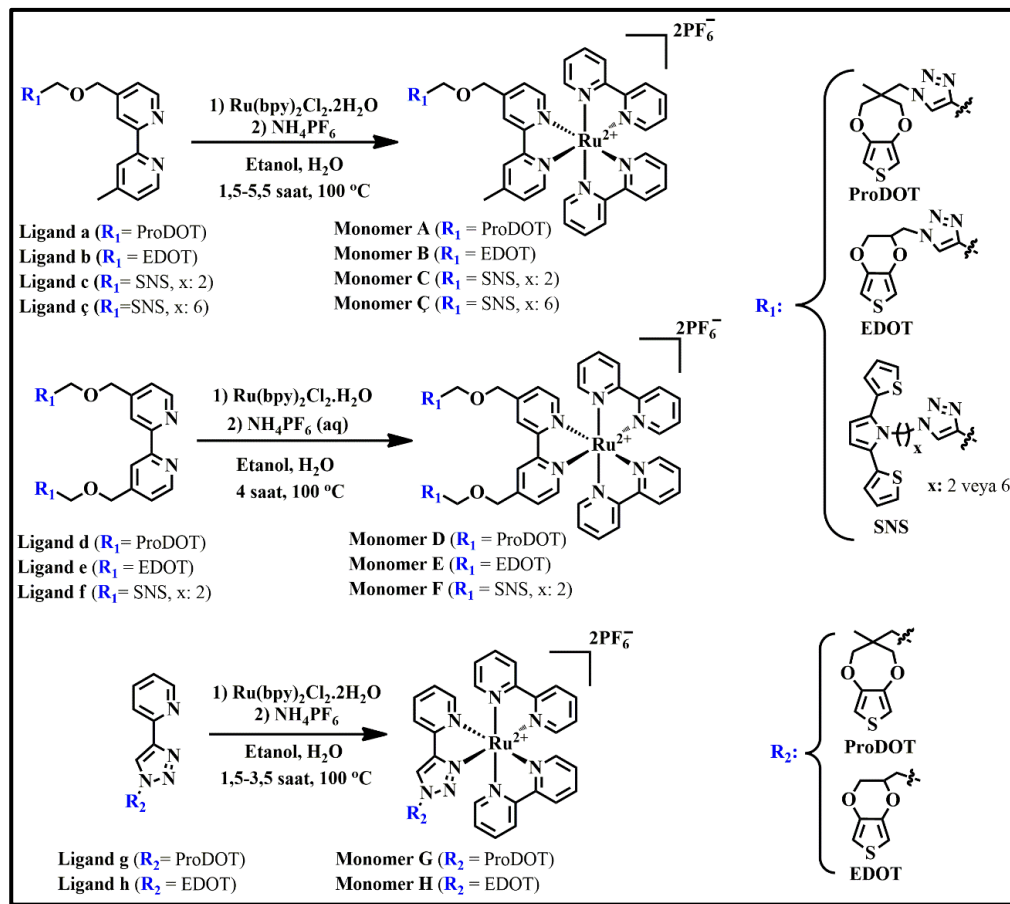
Ligand c, ç ve **f**'nin sentezi, uygun SNS-N₃ ve uç alkin grubu içeren bipiridin türevlerinin ACN ortamında, katalitik oranda Cu(CH₃CN)₄PF₆ ve Cu varlığında oda sıcaklığında üç gün boyunca sürdürülen klik reaksiyonu ile gerçekleştirildi (Şekil 4.3). Ham ürünler kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Elde edilen SNS tabanlı ligandların yapısal karakterizasyonları ^1H NMR, ^{13}C APT NMR, HRMS ve UV-Vis spektroskopi yöntemleri ile gerçekleştirildi (Sultanova 2018). ACN ortamında **Ligand c**'nin 239 nm ve 287-314 nm'lerde, **Ligand ç**'nin 239 nm ve 286-315 nm'lerde ve **Ligand f**'nin 237 nm ve 291-312 nm'lerde soğurma yaptığı belirlendi (Şekil 4.7).



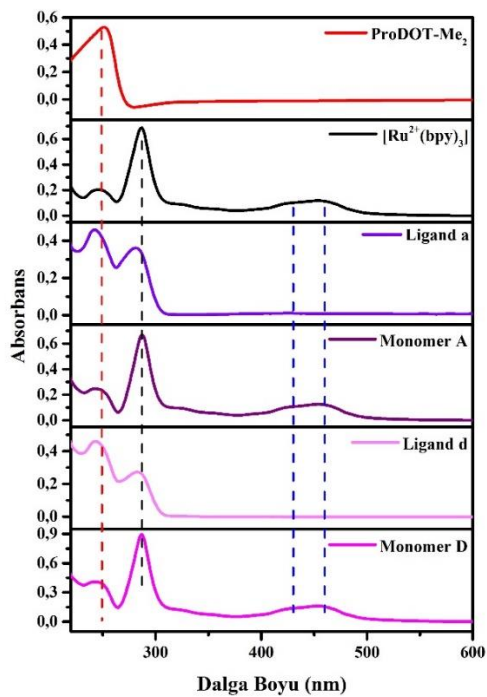
Şekil 4.3. SNS tabanlı ligandların sentezi

4.2. Monomerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

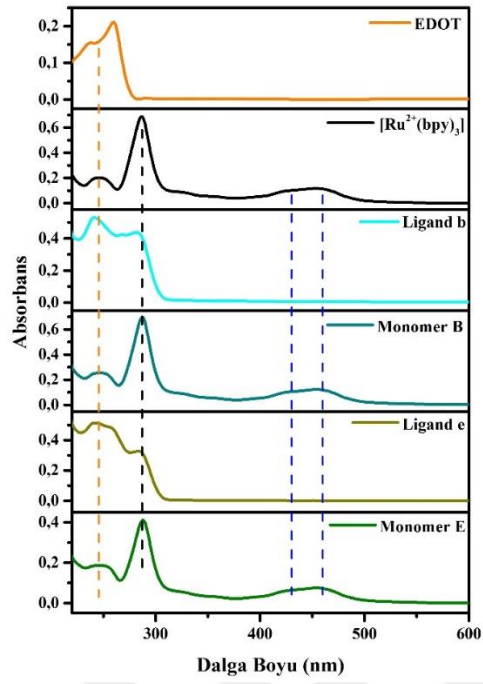
Tez kapsamında yer alan tüm monomerler, su/etanol çözücü sisteminde, 100 °C sıcaklıkta $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksi ve ligandların (**a-h**) reaksiyonu ile elde edildi. Reaksiyonlar ince tabaka kromatografisi ile belli aralıklarda takip edildi ve reaksiyon ortamında ligandlar tükendiğinde, reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulularak üzerine doymuş NH_4PF_6 sulu çözeltisi eklendi. Katı olarak çöken monomer önce su ve etanolle yıkandı, ardından kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (Şekil 4.4). **Monomer A** %70, **B** %36, **C** % 72, **Ç** %82, **D** %66, **E** %81, **F** %71, **G** %62 ve **H** %94 verim ile izole edildi. Elde edilen tüm monomerler ^1H NMR, ^{13}C APT NMR, HRMS, FTIR ve UV-Vis spektroskopi yöntemleri ile analiz edildi (Sultanova 2018). Tüm monomerlerin soğurma davranışları ACN çözeltisi içerisinde UV-Vis spektrumları alınarak belirlendi. Yapılan çalışmalar sonucunda, **Monomer A**'nın 244, 288, 324, 355, 425 ve 454 nm'lerde, **B**'nin 246, 287, 326, 355, 424 ve 455 nm'lerde, **C**'nin 243, 288, 326, 427 ve 455 nm'lerde, **Ç**'nin 247, 287, 324, 425 ve 455 nm'lerde, **D**'nin 242, 286, 325, 354, 424 ve 454 nm'lerde, **E**'nin 247, 288, 327, 357, 425 ve 455 nm'lerde, **F**'nin 241, 289, 325, 427 ve 455 nm'lerde, **G**'nin 241, 284, 370, 412 ve 444 nm'lerde ve **H**'nin 239, 285, 372, 414 ve 443 nm'lerde soğurma yaptığı tespit edildi (Şekil 4.5, 4.6, 4.7 ve 4.8). $[\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_3]$ kompleksinin ACN ortamında maksimum soğurma yaptığı dalga boyları 246, 287, 327, 357, 426 ve 455 nm ve $[\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_2\text{triaz}]$ kompleksinin ACN ortamında maksimum soğurma yaptığı dalga boyları ise 241, 287, 372, 415 ve 446 nm olarak belirlendi. $[\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_3]$ ve $[\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_2\text{triaz}]$ komplekslerinin absorpsiyon spektrumlarında üç tip geçiş mevcuttur. $[\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_3]$ için 287 nm'deki absorpsiyon bandı ligand merkezli $\pi_{\text{L}}-\pi_{\text{L}}^*$ (LC) geçişini, 327 ve 357 nm'lerdeki band metal merkezli $t_{2g}-e_g$ ($\pi_{\text{M}}-\sigma_{\text{M}}^*$) (MC) geçişini ve 426 ve 455 nm'lerdeki band metalden liganda yük transferini ($t_{2g}-\pi_{\text{L}}^*$) (MLCT) temsil eder. Benzer şekilde $[\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_2\text{triaz}]$ için 287 nm LC, 372 nm MC ve 415 ve 446 nm'ler MLCT geçişlerini temsil etmektedir.



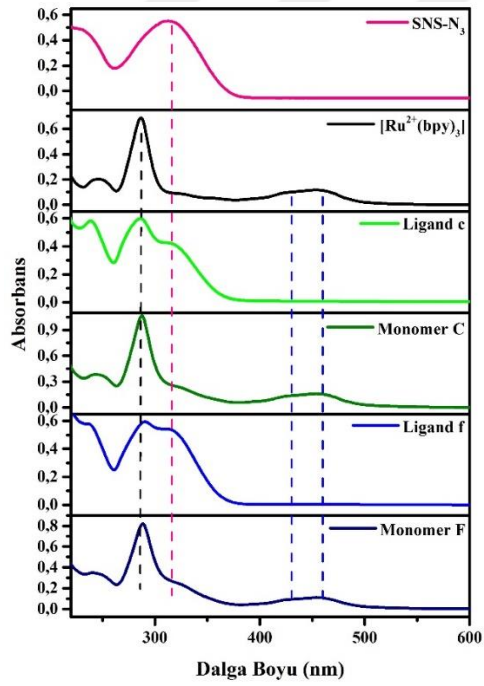
Şekil 4.4. ProDOT, EDOT ve SNS tabanlı monomerlerin sentezi



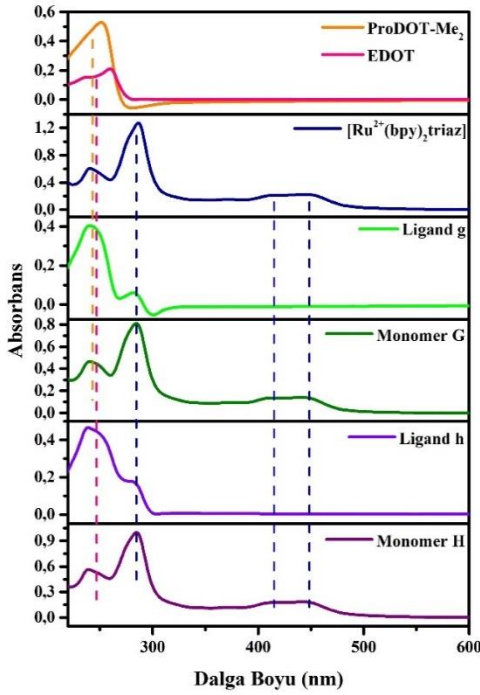
Şekil 4.5. ProDOT tabanlı ligand ve monomerlerin UV-Vis spektrumları



Şekil 4.6. EDOT tabanlı ligand ve monomerlerin UV-Vis spektrumları



Şekil 4.7. SNS tabanlı ligand ve monomerlerin UV-Vis spektrumları



Şekil 4.8. ProDOT ve EDOT tabanlı ligand ve monomerlerin UV-Vis spektrumları

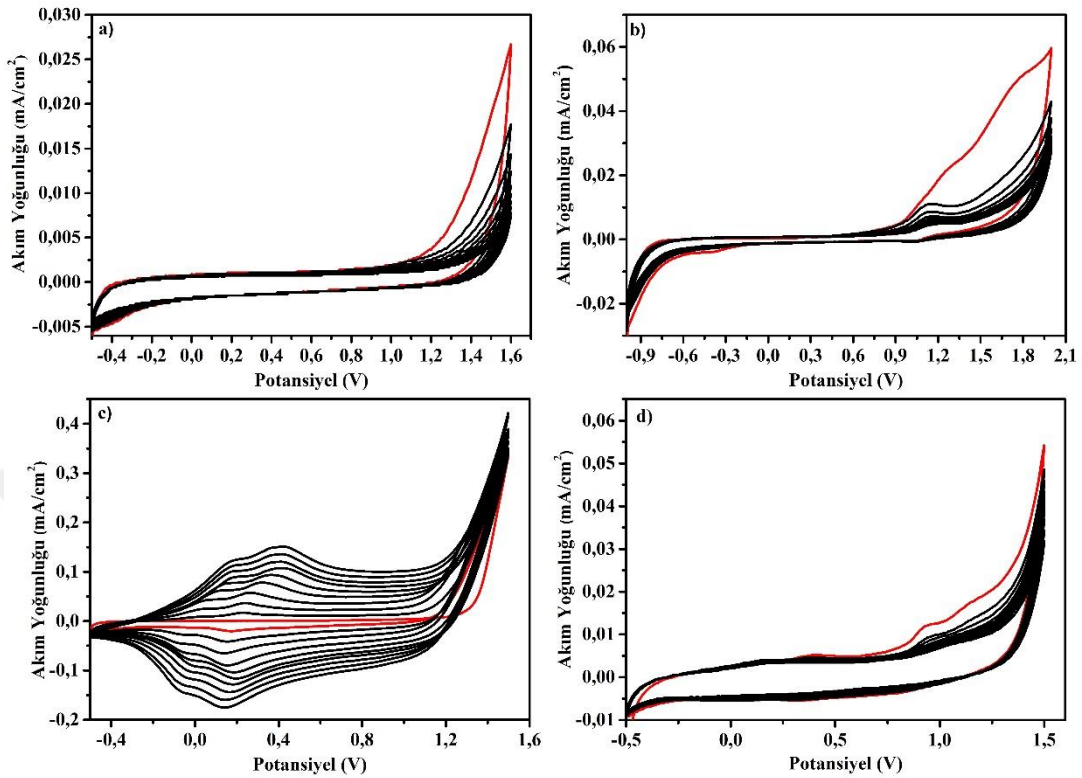
4.3. PProDOT Tabanlı ve $[Ru^{2+}(bpy)_3]$ İçeren Polimerlerin Sentezi, Elektrokimyasal ve Elektrokromik Özelliklerinin İncelenmesi

4.3.1. Ligand a ve Ligand d

Ligand a ve **Ligand d**'nin 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamındaki dönüşümlü voltamogramları incelendiğinde, **ProDOT** birimine ait yükseltgenme sinyali ve artan döngü sayısı ile akım şiddetinde bir artış gözlemlenmedi (Şekil 4.9a ve b). Bu sorunun çözümü ya da destek elektrolit kaynaklı olabileceği düşünüldü ve bu amaçla ACN, PC, NMP ve DMAc gibi çeşitli çözücüler ve TBABF₄, TBAClO₄ gibi destek elektrolitler kullanılarak polimerizasyon işlemi tekrarlandı, ancak ligandların polimerizasyonu gerçekleştirilemedi. Polimerizasyon yönteminin (potanstiyostatik, galvanostatik) ve elektrot türünün (Pt disk, Pt tel, GCE, ITO) sistematik olarak değiştirilmesi de **Ligand a** ve **Ligand d**'nin polimerleşmesini sağlamadı.

Sorunun kaynağını irdelemek adına saf haldeki **ProDOT-Me₂**'nin 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında polimerizasyonu gerçekleştirildi. Polimerizasyona ait voltamogramın literatür ile uyumlu olduğu ve uygulanan çalışma şartlarında elektrot yüzeyinde **PProDOT**'un kolayca sentezlenebildiği tespit edildi (Şekil 4.9c). Saf **ProDOT**'un polimerizasyonunun gerçekleştirildiği hücre ortamına ligand yapısındaki bipiridin yapısına benzer nitelikteki 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridin **ProDOT**'a eşmolar olarak eklendi ve temiz bir çalışma elektrodu yerleştirilerek hiçbir koşul değiştirilmeksizin yeniden dönüşümlü voltametri çalışması yapıldı. Çalışma sonucunda, 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridin'in varlığında **ProDOT**'un elektrokimyasal aktivitesini kaybettiği ve polimerleştirilemediği tespit edildi (Şekil 4.9d). Bu gözleme bağlı olarak, **Ligand a** ve

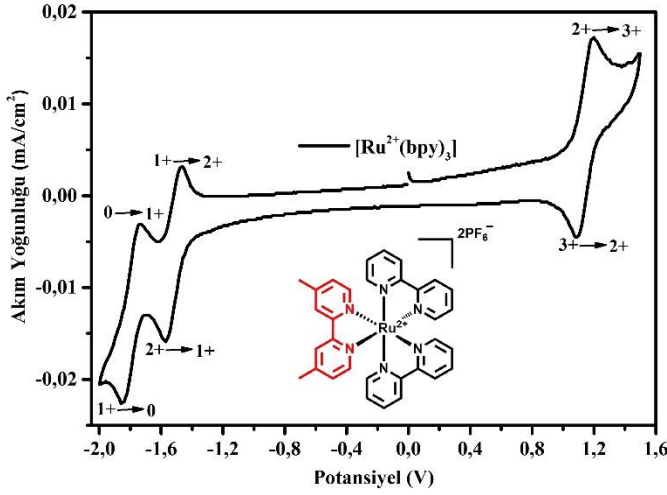
Ligand d'nin elektrokimyasal yöntem ile polimerleştirilememesinin ligandların yapısında bulunan bipiridin üniteleri ile ilgili olduğu belirlendi.



Şekil 4.9. a) Ligand a (0,02 M); b) Ligand d (0,02 M); c) ProDOT-Me₂ (0,02 M) ve d) ProDOT-Me₂ (0,02 M) ve 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridin (0,02 M) 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramları

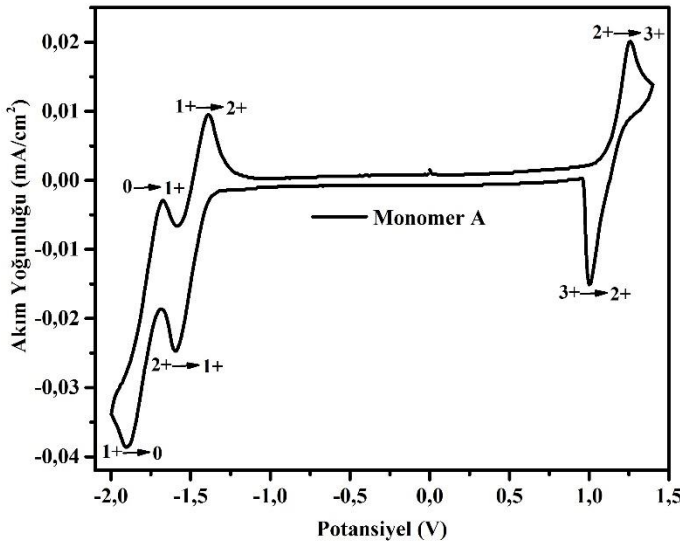
4.3.2. Polimer A

Monomer ve polimer yapısında bulunun kompleks birimin malzemelerin redoks özelliklere etkisini irdeleyebilmek için öncelikle **[Ru²⁺(bpy)₃]** kompleksinin 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında ve argon atmosferinde dönüşümlü voltametri çalışması gerçekleştirildi. Çalışmada **[Ru²⁺(bpy)₃]** kompleksine ait redoks geçişler, Ru^{2+/3+} 1,20 V, Ru^{3+/2+} 1,09 V, Ru^{2+/1+} -1,57 V, Ru^{1+/2+} -1,46 V, Ru^{1+/0} -1,85 V, Ru^{0/1+} -1,73 V olarak tespit edildi (Şekil 4.10).



Şekil 4.10. $[\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_3]$ 'nin 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı

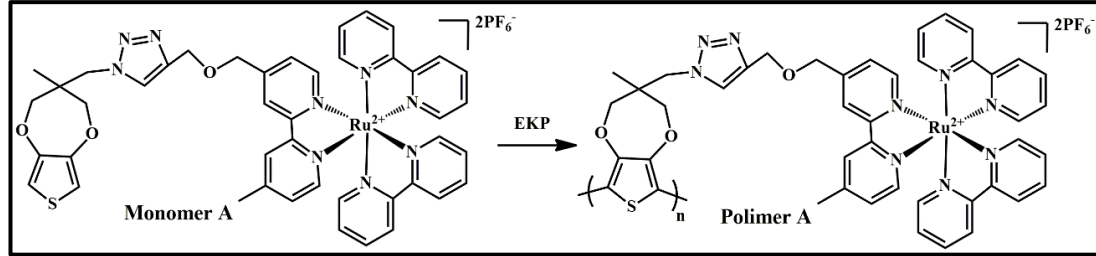
Monomer A'nın 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında ve argon atmosferindeki voltamogramları incelendiğinde, monomerin $[\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_3]$ kompleksine özdeş redoks geçişlere sahip olduğu görülmektedir. **Monomer A** için kompleks birime ait geçişler, $\text{Ru}^{2+/3+}$ 1,26 V, $\text{Ru}^{3+/2+}$ 1,01 V, $\text{Ru}^{2+/1+}$ -1,60 V, $\text{Ru}^{1+/2+}$ -1,39 V, $\text{Ru}^{1+/0}$ -1,90 V, $\text{Ru}^{0/1+}$ -1,68 V olarak belirlendi (Şekil 4.11).



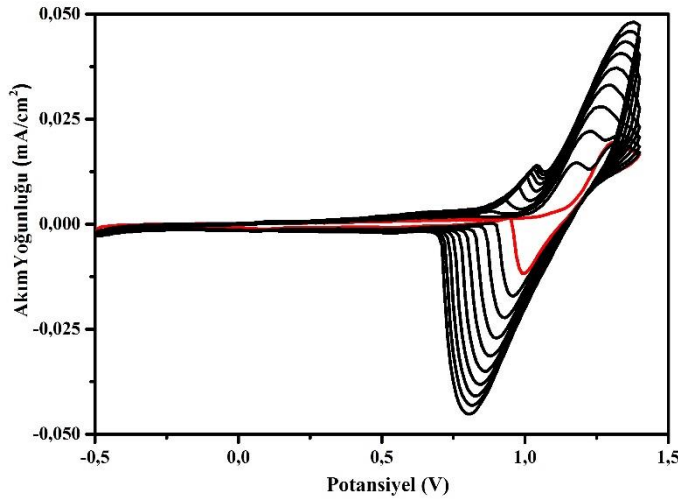
Şekil 4.11. **Monomer A**'nın 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı

Polimer A'nın sentezi, 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında 0,001 M **Monomer A** varlığında -0,5 V ile 1,4 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızında potansiyodinamik olarak gerçekleştirildi (Şekil 4.12). Polimerizasyona ait

voltamogramda tekrar eden döngülerle birlikte akım şiddetinde bir artış gözlenirken, bu artışın polimerleşebilir ana omurgadan ziyade metal komplekse ait sinyallerde daha baskın olduğu görüldü (Şekil 4.13). Aynı polimerleşebilir üniteye sahip **Ligand a**'nın aksine elektrot yüzeyinde film oluşumu gözlemlendi.



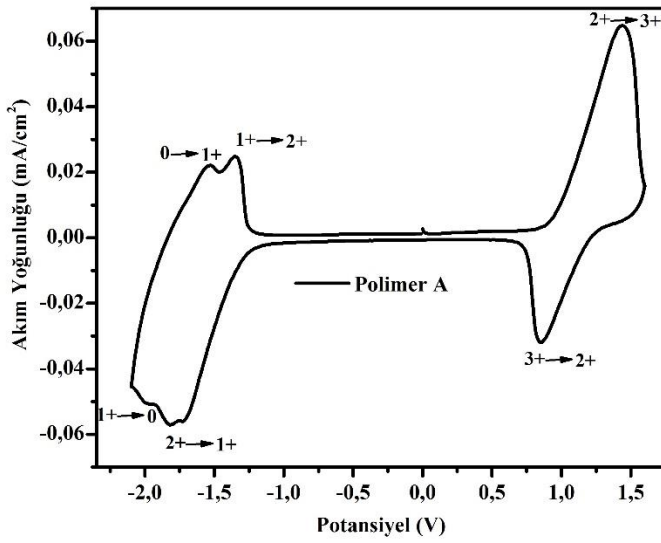
Şekil 4.12. Monomer A'nın elektrokimyasal polimerizasyon şeması



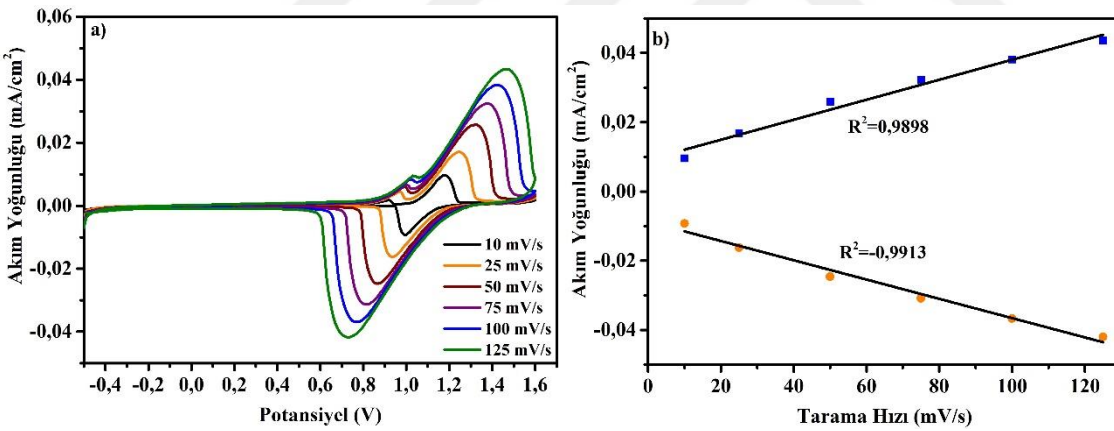
Şekil 4.13. Monomer A'nın TBAPF₆/DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı

Polimer A'nın redoks davranışlarını belirlemek üzere monomersiz 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında voltametri çalışması yapıldı ve **Polimer A**'nın [Ru²⁺(bpy)₃] kompleksine benzer redoks geçişleri sergilediği görüldü. **Polimer A** için bu geçişler, Ru^{2+/3+} 1,44 V, Ru^{3+/2+} 0,85 V, Ru^{2+/1+} -1,82 V, Ru^{1+/2+} -1,35 V, Ru^{1+/0} -1,99 V, Ru^{0/1+} -1,53 V olarak belirlendi (Şekil 4.14). Monomer yapısında bulunan komplekslerin (liganddaki bipyridin gruplarının aksine) **ProDOT**'un elektro-aktivitesine etki etmediğini işaret etmektedir. Daha ayrıntılı incelemeye yönelik olarak aynı ortamda -0,5 V ile 1,6 V potansiyel aralığında tarama hızı çalışması gerçekleştirildi (Şekil 4.15a). İlgili voltamogramda Ru^{2+/3+} ve Ru^{3+/2+} pik şiddetlerinin artan tarama hızıyla birlikte doğrusal olarak değiştiği tespit edildi (Şekil 4.15b). Voltamogramda polimerin konjuge ana omurgasına ait sinyallerin akım şiddetinin komplekse ait sinyallere oranla çok zayıf olmasının sebebinin polimerizasyon sırasında az sayıda monomer biriminin yan yana

gelebilmesi sonucunda sınırlı sayıda konjuge birim içeren kısa zincirli polimerin oluşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



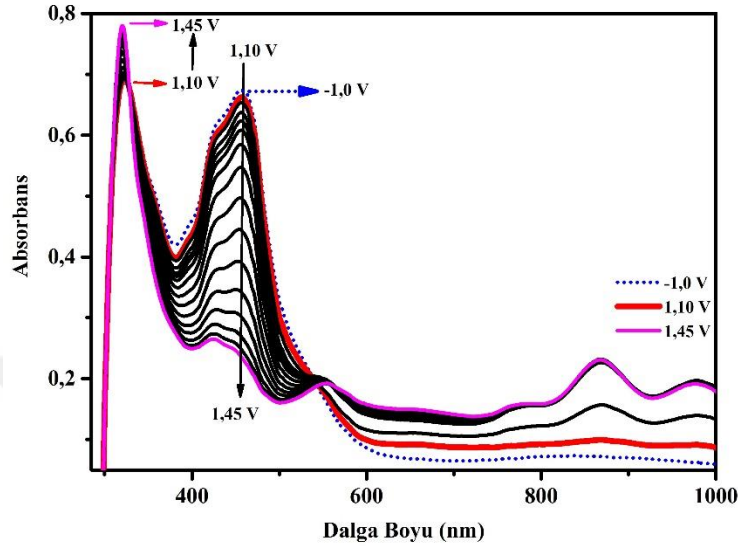
Şekil 4.14. Polimer A'nın 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı



Şekil 4.15. Polimer A'nın TBAPF₆/DCM ortamındaki **a)** tarama hızı çalışması; **b)** tarama hızı grafiği

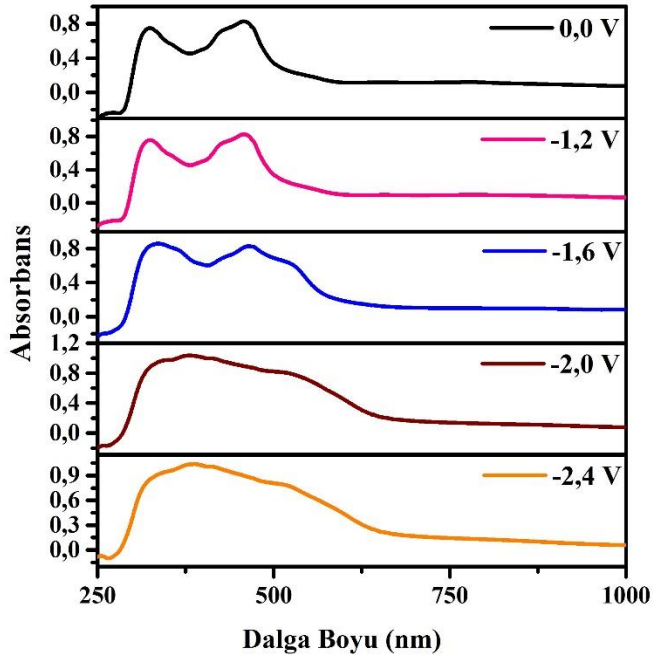
0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında ve potansiyelin -1,0 V ile 1,45 V aralığında kademeli olarak artırılmasıyla gerçekleştirilen spektroeletrokimya çalışması ile **Polimer A**'nın bant aralığı, nötral halde soğurma yaptığı dalga boyları ve katkılama ile elektronik geçişlerinde meydana gelen değişimler incelendi. Spektroeletrokimya çalışması sonucunda **Polimer A**'nın bant aralığı 2,11 eV ve nötral halde soğurma yaptığı dalga boyları 324 nm, 426 nm, 457 nm olduğu tespit edildi. Polimerin artan anodik polarizasyona tabi tutulması ile 420-460 nm aralığındaki geçişin şiddetinde azalma gözlemlendi (Şekil 4.16). **Polimer A**'nın nötral haldeki spektrumunun büyük oranda

komplekse ait sinyallerden oluştuğu, bunun yanında polimer ana omurgasını oluşturan **PProDOT**'a ait sinyal zayıf bir omuz olarak gözlemlendi. Polimer elektrokromik nitelikte olup nötral halde ve ara potansiyelerde sarı ve yükseltgen halde transparan-gri renk sergiledi. Çizelge 4.1'de **Polimer A**'nın farklı koşullar altındaki görüntüleri ve renklerin sayısal değerleri verilmektedir.



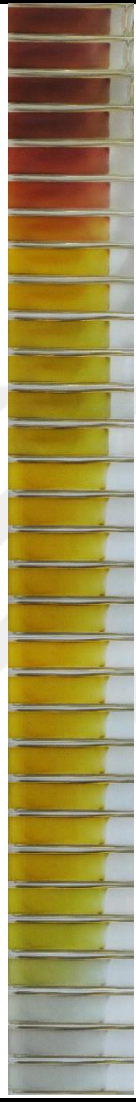
Şekil 4.16. Polimer A'nın 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında gerçekleştirilen spektroeletrokimya çalışması

Polimer A'nın indirgenme ile elektronik geçişlerinde meydana gelen değişimleri belirlemek üzere argon atmosferinde gerçekleştirilen spektroeletrokimya çalışmasına ait spektrumlar Şekil 4.17'de gösterilmektedir. Uygulanan potansiyelin negatif yönde artırılmasıyla 426 nm ve 457 nm'de gözlenen rutenyum kompleksine ait sinyallerin -1,6 V ile birlikte belirginliğini kaybettiği ve bununla birlikte 324 nm ve 530 nm'deki piklerin şiddetlerinin arttığı görüldü. **Polimer A** indirgenme ile sarı, turuncu, kırmızı ve kahverengi renk göstererek multikromik davranış sergiledi (Çizelge 4.1).



Şekil 4.17. Polimer A'nın 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamındaki indirgeyici spektroeletrokimya çalışması

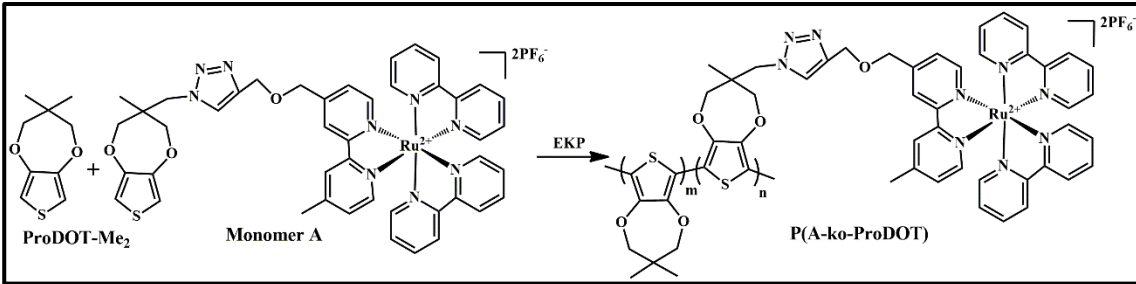
Çizelge 4.1. Polimer A'nın farklı potansiyellerdeki fotoğrafları ve kolorimetri çalışma sonuçları

Potansiyel	Kolorimetri Data						Fotoğraf
	Y	x	y	L	a	b	
-2,6 V	397	0,486	0,396	56	27	31	
-2,4 V	385	0,489	0,395	55	28	31	
-2,2 V	381	0,491	0,388	55	30	29	
-2,0 V	449	0,494	0,387	59	33	32	
-1,8 V	507	0,499	0,388	62	35	35	
-1,6 V	510	0,493	0,404	62	29	39	
-1,4 V	1090	0,461	0,450	84	11	60	
-1,2 V	1180	0,445	0,450	87	6	55	
-1,0 V	1140	0,433	0,448	86	2	49	
-0,8 V	1090	0,431	0,447	84	2	47	
-0,6 V	1090	0,430	0,446	84	2	47	
-0,4 V	1050	0,431	0,447	83	2	47	
-0,2 V	1080	0,430	0,446	84	2	47	
0,0 V	1190	0,449	0,452	87	6	58	
0,1 V	1190	0,449	0,452	87	6	58	
0,2 V	1170	0,449	0,452	87	6	58	
0,3 V	1180	0,448	0,452	87	6	57	
0,4 V	1170	0,448	0,454	87	5	58	
0,5 V	1180	0,449	0,453	87	6	58	
0,6 V	1190	0,448	0,453	87	6	58	
0,7 V	1200	0,448	0,452	87	6	58	
0,8 V	1190	0,447	0,451	87	6	57	
0,9 V	1190	0,447	0,451	87	6	57	
1,0 V	1190	0,448	0,453	87	6	58	
1,1 V	1180	0,444	0,453	87	4	56	
1,2 V	1160	0,435	0,451	86	2	52	
1,3 V	1180	0,426	0,444	87	1	46	
1,4 V	1140	0,425	0,443	86	1	44	
1,5 V	1210	0,373	0,392	88	0	10	
1,6 V	1200	0,367	0,384	87	1	6	
1,7 V	1200	0,367	0,383	87	1	5	

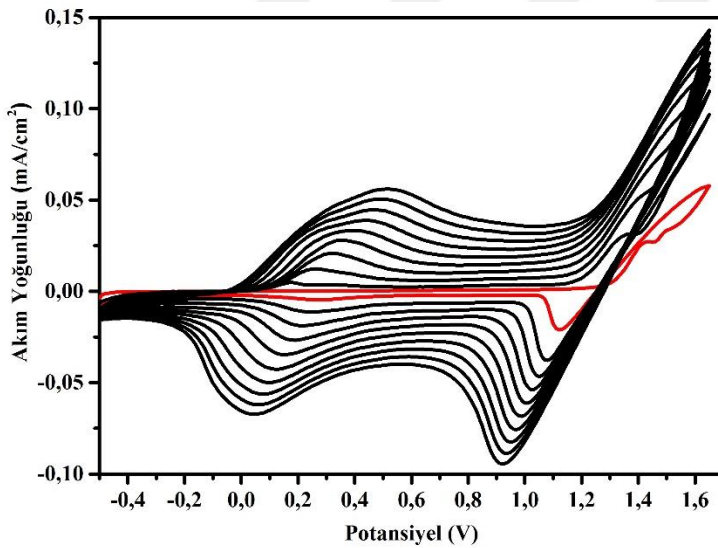
Polimer A'nın kinetik çalışması 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında 1,1 V ile 1,5 V potansiyelleri arasında gerçekleştirildi. Bu çalışmada potansiyeller 30 saniyelik aralıklarla kare dalga formunda uygulanarak 460 nm'deki transmittans değişimi incelendi. Çalışma sonucunda **Polimer A'nın** optik kontrastı %23,70, toplam optik kontrastın %95'indeki tepki süresi 18,84 s ve renklenme verimliliği 107,20 cm²/C olarak belirlendi.

4.3.3. P(A-ko-ProDOT)

Polimerlerin elektrokromik ve optik özelliklerini geliştirmek için kopolimerizasyon sıklıkla kullanılan etkili bir yöntemdir. **Monomer A** ve **ProDOT-Me₂**'nin kopolimerizasyonu 0,001 M **Monomer A**, 0,008 M **ProDOT-Me₂** varlığında 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında 100 mV/s tarama hızında potansiyodinamik olarak gerçekleştirildi (Şekil 4.18). Çalışmada referans elektrot, karşıt elektrot ve çalışma elektrodu olarak sırasıyla Ag tel, Pt tel ve GCE elektrotları kullanıldı. Kopolimere ait polimerizasyon voltamogramı değerlendirildiğinde, homopolimerinden farklı olarak artan döngü sayısı ile düşük potansiyel aralığındaki **ProDOT** omurgasına ait tersinir redoks sinyallerin oluştuğu ve şiddetlendiği görüldü (Şekil 4.19).



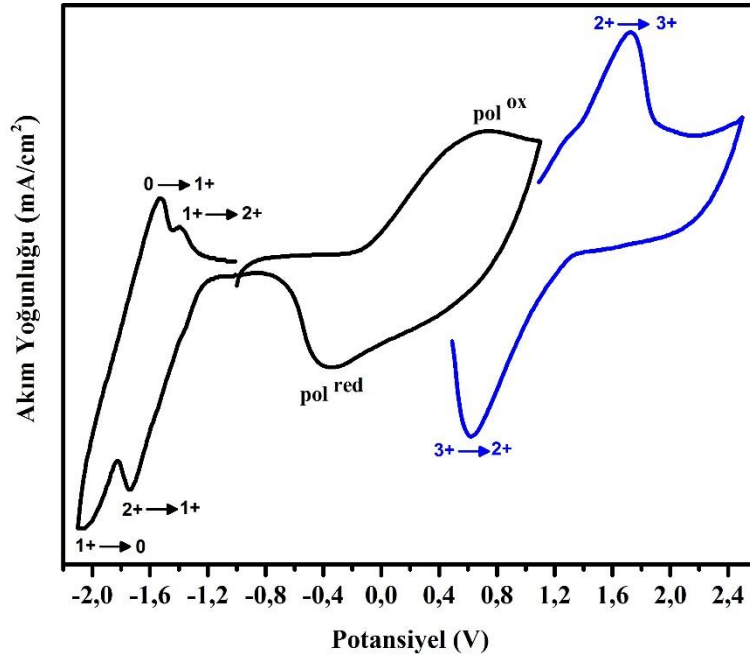
Şekil 4.18. **Monomer A** ve **ProDOT-Me₂**'nin elektrokimyasal polimerizasyon şeması



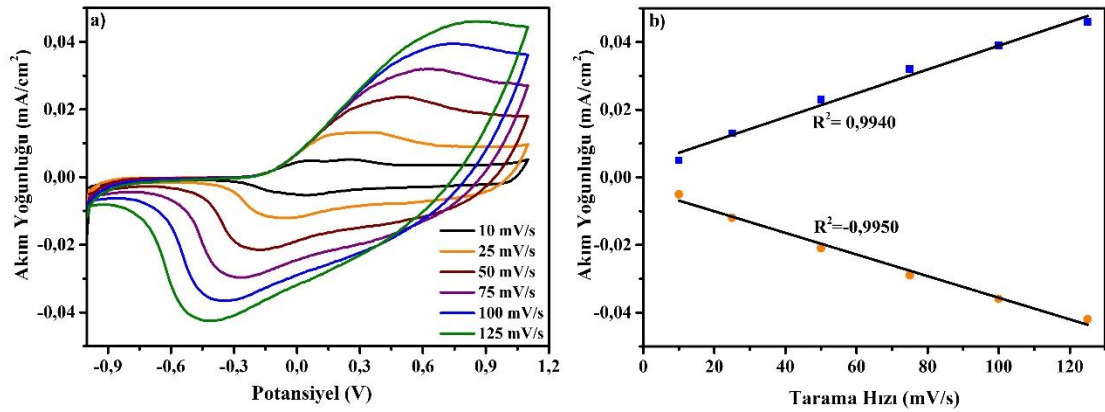
Şekil 4.19. **Monomer A** ve **ProDOT-Me₂**'nin TBAPF₆/DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı

Kopolimerin redoks özelliklerini değerlendirmek üzere 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında ve argon atmosferinde 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltametri çalışması gerçekleştirildi. Kopolimerdeki kompleks birimlerine ait redoks geçişler, Ru^{2+/3+} 1,73 V, Ru^{3+/2+} 0,62 V, Ru^{2+/1+} -1,75 V, Ru^{1+/2+} -1,39 V, Ru^{1+/0} -2,07 V, Ru^{0/1+} -

1,53 V olarak tespit edildi (Şekil 4.20). Ayrıca, 0,1 M TBAPF₆/DCM yapılan tarama hızı çalışması sonucunda kopolimerin anodik ve katodik pik şiddetlerinin tarama hızı ile doğrusal olarak değiştiği ve kopolimerin yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri sırasıyla 0,73 V ve -0,35 V olarak belirlendi (Şekil 4.21a ve b).

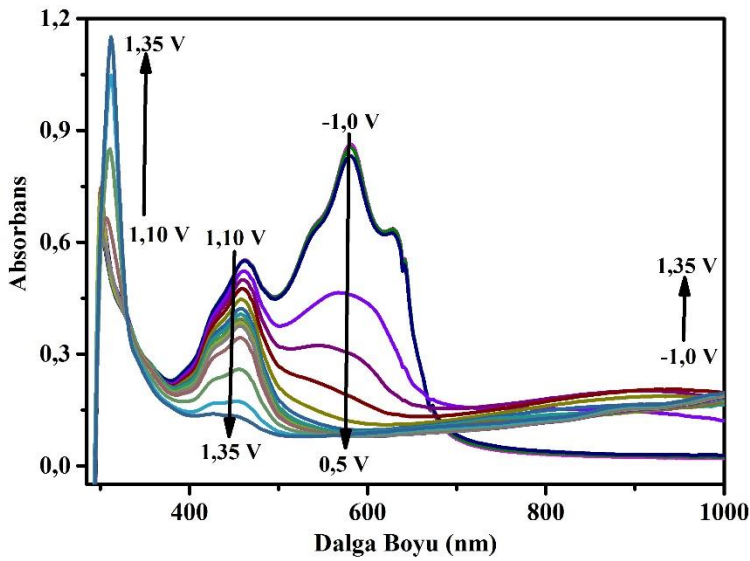


Şekil 4.20. P(A-ko-ProDOT)'un 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında 25 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı



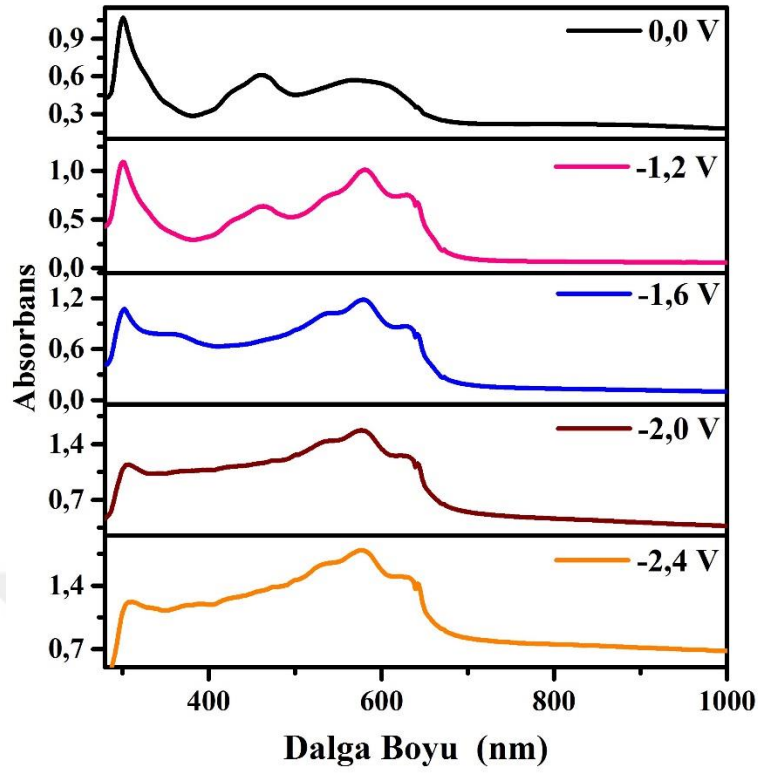
Şekil 4.21. P(A-ko-ProDOT)'un TBAPF₆/DCM ortamındaki a) tarama hızı çalışması; b) tarama hızı grafiği

P(A-ko-ProDOT)'un bant aralığını ve nötral halde soğurma yaptığı dalga boylarını belirlemek üzere 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında spektroeletrokimya çalışması gerçekleştirildi. Çalışmada uygulanan potansiyelin -1,0 V ile 1,35 V aralığında kademeli olarak artırılmasıyla eş zamanlı olarak UV-Vis spektrumları kaydedildi. Çalışma sonucunda kopolimerinin bant aralığı 1,84 eV ve nötral halde soğurma yaptığı dalga boyları 301 nm, 326 nm, 426 nm, 462 nm, 540 nm, 580 nm ve 627 nm olarak tespit edildi (Şekil 4.22). Spektrumda artan potansiyel ile öncelikle polimer ana omurgasına ait sinyallerde azalma gözlenirken ardından 426-462 nm'lerde metal komplekse ait olan sinyallerde azalma ve eş zamanlı olarak 300 nm'deki sinyalde artış gözlemlendi. Kopolimer nötral halde mavi, ara potansiyelerde sarı ve yükseltgen halde transparan-mavi renk sergiledi. Kopolimerin sergilemiş olduğu renklerin sayısal değerlerini belirlemek üzere yapılan kolorimetri çalışmasına ait veriler ve fotoğraflar Çizelge 4.2'de sunulmaktadır.



Şekil 4.22. **P(A-ko-ProDOT)**'un 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamındaki spektroeletrokimya çalışması

İndirgeme ile elektronik geçişlerde meydana gelen değişimleri belirlemek üzere kopolimere uygulanan potansiyel negatif yönde artırılarak spektroeletrokimya çalışması gerçekleştirildi. Spektrumda öncelikle **ProDOT** ana omurgasının tam indirgenmesine karşılık gelen 540 nm, 580 nm ve 627 nm'lerdeki sinyallerde artış gözlenirken ardından komplekse ait 301 nm'deki sinyalin şiddetinin artması ile 426-462 nm'deki sinyallerin belirginliğini kaybettiği gözlemlendi (Şekil 4.23). Polimer 0,0 V'dan -2,4 V'da değişen potansiyelerde sarı, mavi ve mor renk göstererek multikromik davranış sergiledi (Çizelge 4.2).

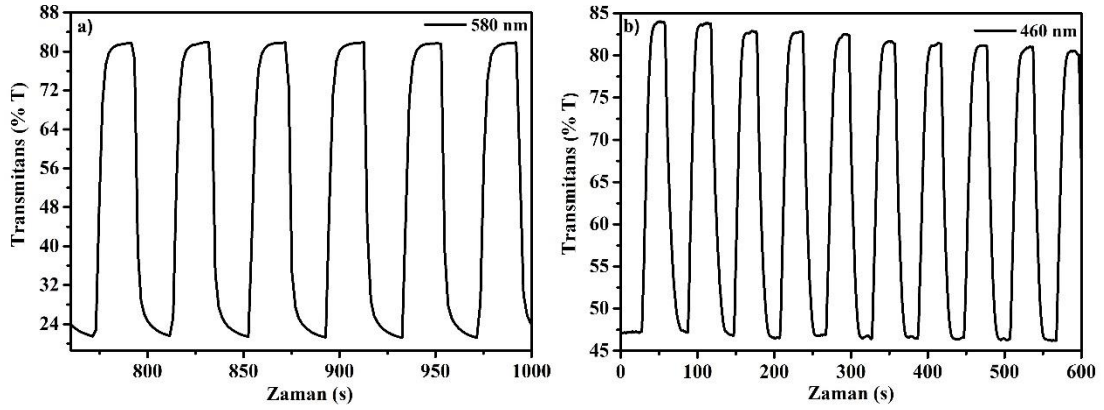


Şekil 4.23. P(A-ko-ProDOT)'un 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamındaki indirgeyici spektroelektrokimya çalışması

Çizelge 4.2. P(A-ko-ProDOT)'un farklı potansiyellerdeki fotoğrafları ve kolorimetri çalışma sonuçları

Potansiyel	Kolorimetri Data						Fotoğraf
	Y	x	y	L	a	b	
-2,6 V	239	0,345	0,317	46	12	-16	
-2,4 V	226	0,342	0,323	45	9	-15	
-2,2 V	272	0,353	0,326	49	12	-13	
-2,0 V	220	0,352	0,318	45	13	-15	
-1,8 V	363	0,345	0,312	56	16	-20	
-1,6 V	339	0,346	0,341	54	6	-11	
-1,4 V	417	0,338	0,337	59	6	-15	
-1,2 V	453	0,336	0,342	61	3	-14	
-1,0 V	474	0,340	0,346	62	4	-12	
-0,8 V	466	0,337	0,344	62	3	-13	
-0,6 V	482	0,338	0,347	63	3	-12	
-0,4 V	521	0,341	0,353	65	2	-10	
-0,2 V	655	0,363	0,373	71	3	-1	
0,0 V	1030	0,389	0,396	84	4	14	
0,1 V	1150	0,390	0,404	88	2	18	
0,2 V	1210	0,388	0,408	90	-1	20	
0,3 V	1250	0,386	0,410	91	-2	20	
0,4 V	1260	0,384	0,408	91	-2	19	
0,5 V	1260	0,382	0,412	91	-5	20	
0,6 V	1290	0,382	0,410	92	-4	19	
0,7 V	1300	0,381	0,406	92	-3	18	
0,8 V	1280	0,381	0,408	92	-3	18	
0,9 V	1280	0,381	0,408	92	-3	18	
1,0 V	1290	0,373	0,398	92	-3	12	
1,1 V	1320	0,359	0,381	93	-2	2	
1,2 V	1310	0,356	0,380	93	-3	1	
1,3 V	1300	0,357	0,379	92	-2	1	
1,4 V	1290	0,357	0,379	92	-2	1	
1,5 V	1280	0,356	0,379	92	-3	0	

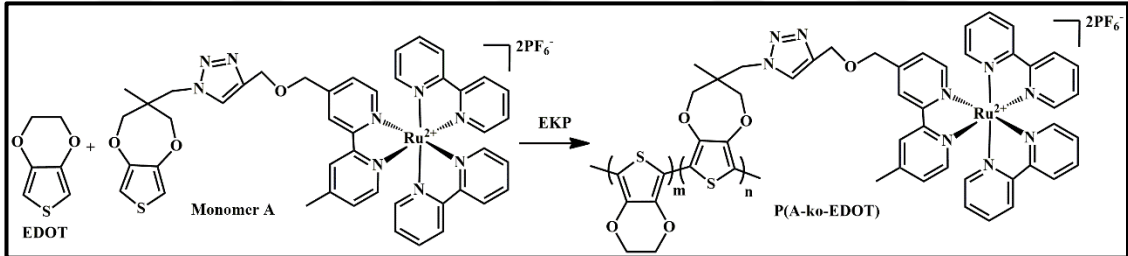
Kopolimerinin tepki süresi ve optik kontrastı 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında iki farklı kinetik çalışması ile belirlendi. Bunlardan birincisinde, polimer ana omurgasını oluşturan **ProDOT** kısmında değişikliklerin meydana geldiği -0,5 V ile 0,5 V'lar ve ikincisinde ise rutenyum kompleksine ait değişimlerin meydana geldiği 1,1 V ile 1,4 V'lar seçilerek kare dalga formunda uygulandı. Uygulanan potansiyellerin -0,5 V ile 0,5 V olduğu çalışma için 580 nm'deki transmittans değişim %60,18, toplam optik kontrastın %95'indeki tepki süresi 5,72 s ve renklenme verimliliği 319,18 cm²/C olarak belirlenirken (Şekil 4.24.a), uygulanan potansiyelin 1,1 V ile 1,4 V olduğu çalışma için 460 nm'deki transmittans değişimi % 34,78, toplam optik kontrastın %95'indeki tepki süresi 11,95 s ve renklenme verimliliği 59,09 cm²/C olarak belirlendi (Şekil 4.24.b).



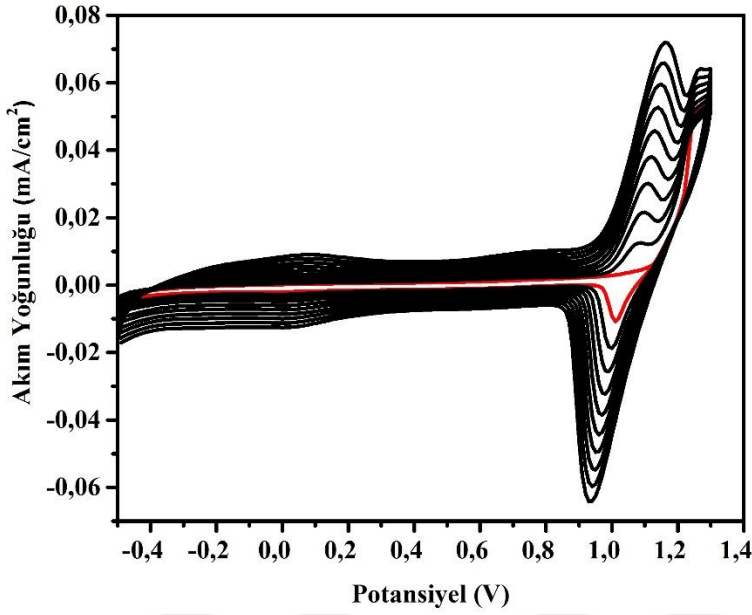
Şekil 4.24. P(A-ko-ProDOT)'un 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamındaki zamana karşı % transmittans değişimi **a)** 580 nm ve **b)** 460 nm

4.3.4. P(A-ko-EDOT)

Monomer A ve **EDOT**'un kopolimerizasyonu 0,001 M **Monomer A** ve 0,001 M **EDOT** varlığında 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında 100 mV/s tarama hızında, -0,5 V ile 1,3 V potansiyel aralığında potansiyodinamik olarak gerçekleştirildi (Şekil 4.25). **Monomer A**'nın voltamogramından farklı olarak burada artan döngü sayısı ile **PEDOT** omurgasına ait tersinir redoks sinyallerin oluştuğu ve şiddetlendiği görüldü (Şekil 4.26).

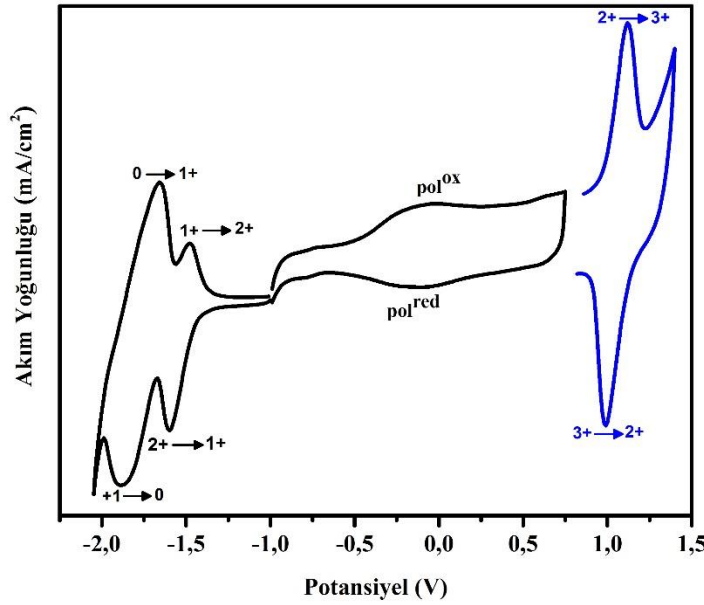


Şekil 4.25. Monomer A ve EDOT'un elektrokimyasal polimerizasyon şeması

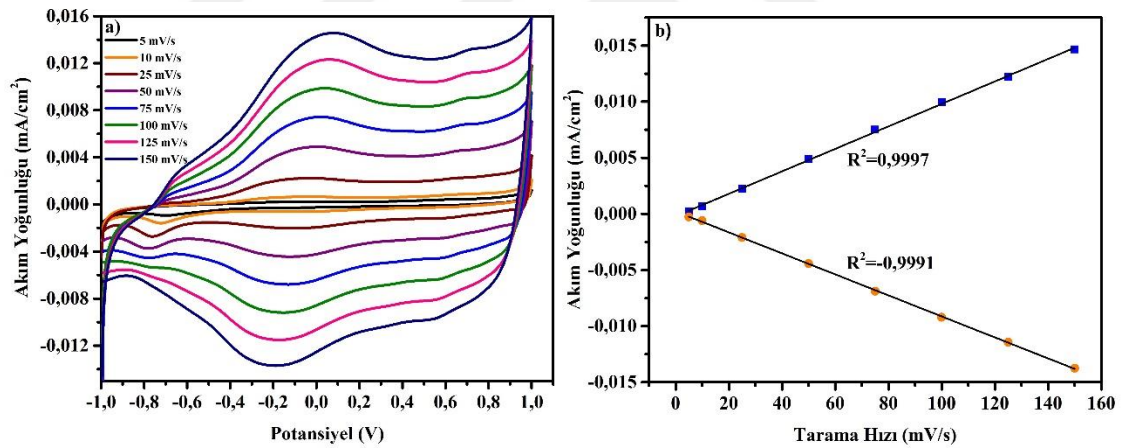


Şekil 4.26. Monomer A ve EDOT'un TBAPF₆/DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı

0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında, 100 mV/s tarama hızında ve argon atmosferinde GCE yüzeyindeki kopolimerin redoks davranışları dönüşümlü voltametri ile incelendi. Değerlendirme yalnızca polimerin yükseltgenme potansiyelini içeren dar bir potansiyel aralığında ve ayrıca Ru^{2+/3+}/Ru^{3+/2+} geçişini de içeren geniş bir potansiyel aralığında ayrı ayrı irdelendi. **P(A-ko-EDOT)** kopolimerinin [Ru²⁺(bpy)₃] kompleksine özdeş redoks aktivite sergilediği görüldü. Yapılan çalışmalar sonucunda kopolimer için redoks geçişler, Ru^{2+/3+} 1,12 V, Ru^{3+/2+} 0,99 V, Ru^{2+/1+} -1,60 V, Ru^{1+/2+} -1,48 V, Ru^{1+/0} -1,88 V, Ru^{0/1+} -1,66 V olarak belirlendi (Şekil 4.27). Kopolimer için yapılan tarama hızı çalışması sonucunda **P(A-ko-EDOT)**'un 100 mV/s tarama hızındaki yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri sırasıyla 0,03 V ve -0,17 V olarak belirlendi (Şekil 4.28a). Ayrıca, kopolimerin anodik ve katodik pik şiddetlerinin tarama hızı ile doğrusal olarak değiştiği belirlendi (Şekil 4.28b).



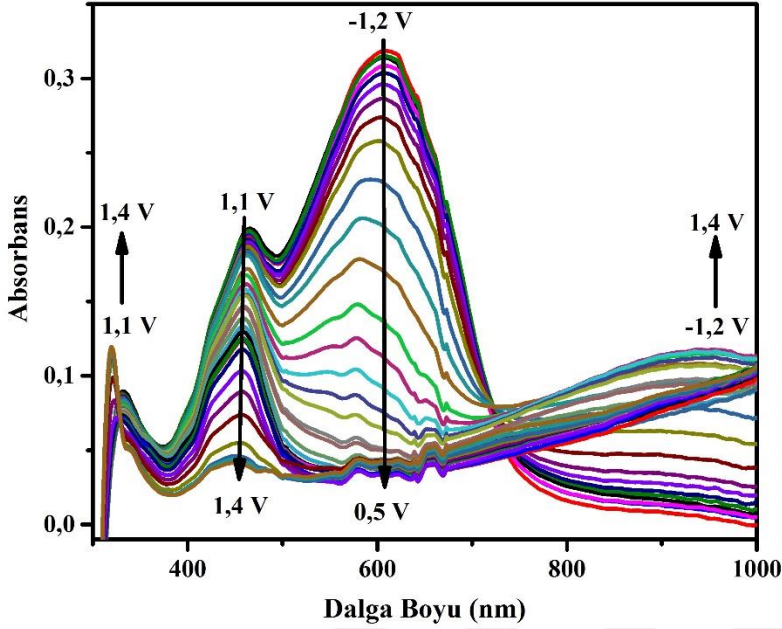
Şekil 4.27. **P(A-ko-EDOT)**'un 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı



Şekil 4.28. **P(A-ko-EDOT)**'un TBAPF₆/DCM ortamındaki a) tarama hızı çalışması; b) tarama hızı grafiği

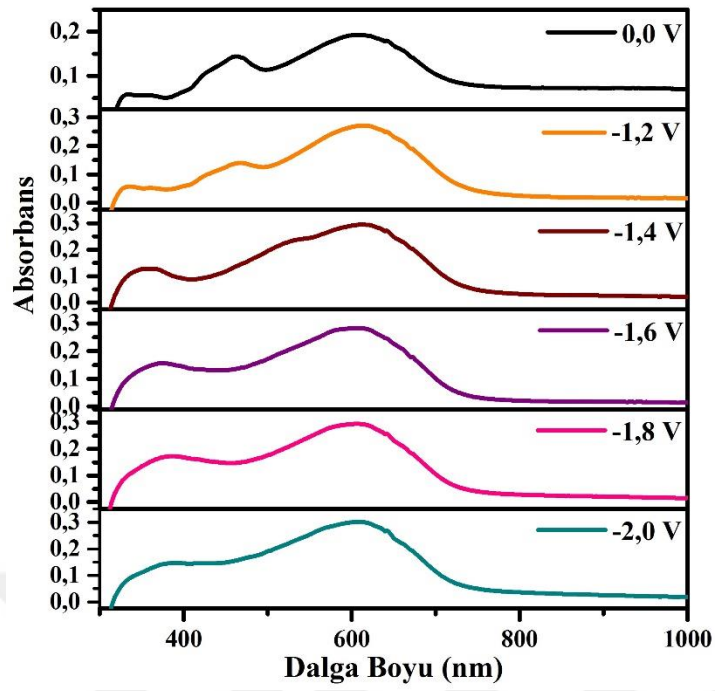
Kopolimerin spektroeletrokimya çalışması 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında, -1,2 V ile 1,4 V potansiyel aralığında gerçekleştirildi. Çalışma sonucunda **P(A-ko-EDOT)**'un bant aralığı 1,69 eV ve nötral halde soğurma yaptığı dalga boyları 332 nm, 423 nm, 465 nm ve 605 nm olarak belirlendi (Şekil 4.29). Katkılama ile spektrumda öncelikle **PEDOT** ana omurgasına ait olan 605 nm'deki absorbands şiddetinde azalma gözlenirken ardından metal komplekse ait olan 423-465nm aralığındaki sinyallerde azalma ve eş zamanlı olarak 319 nm'deki sinyal şiddetinde bir artış gözlemlendi. **Polimer A**'nın spektrumunda katkılama ile yalnızca komplekse ait dalga boylarında aktivite görülürken, kopolimerin

spektrumunda **PEDOT** ünitesine ait aktivitelerde net olarak görüldü. **P(A-ko-EDOT)** nötral halde mavi, ara potansiyelerde sarı ve yükseltgen halde transparan-mavi renk davranışı gösterdi. Kopolimerin kolorimetri çalışmasına ait veriler Çizelge 4.3'te gösterilmektedir.



Şekil 4.29. **P(A-ko-EDOT)**'un 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamındaki spektroeletrokimya çalışması

İndirgeme ile elektronik geçişlerde meydana gelen değişimler uygulanan potansiyelin negatif yönde artırılmasıyla incelendi. Spektrumda öncelikle **EDOT** ana omurgasının tam indirgenmesine karşılık gelen 615 nm'deki sinyalin şiddetinde artış gözlemlendi. Potansiyelin negatif yöndeki artışının devamıyla birlikte öncelikle komplekse ait 332 nm'deki (LC) sinyalin şiddetinin arttığı ve ardından 423-465 nm'lerdeki (MLCT) sinyallerin belirginliğini kaybettiği gözlemlendi (Şekil 4.30). Polimer 0,0 V'dan -2,4 V'da değişen potansiyelerde sarı ve mavi renk sergiledi (Çizelge 4.3).



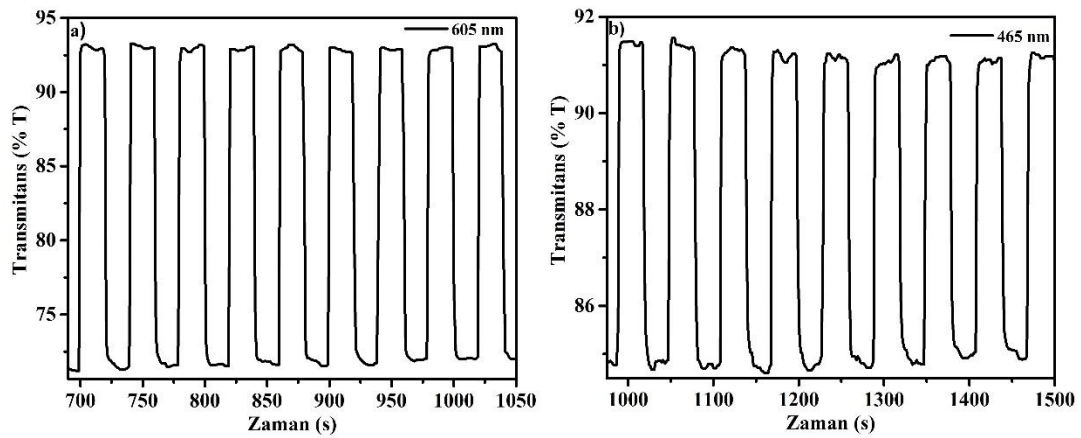
Şekil 4.30. P(A-ko-EDOT)'un 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamındaki indirgeyici spektroeletrokimya çalışması

Çizelge 4.3. P(A-ko-EDOT)’un farklı potansiyellerdeki fotoğrafları ve kolorimetri çalışma sonuçları

Potansiyel	Kolorimetri Data						Fotoğraf
	Y	x	y	L	a	b	
-2,6 V	759	0,335	0,358	77	-3	-12	
-2,4 V	652	0,325	0,347	72	-2	-17	
-2,2 V	587	0,316	0,343	69	-4	-19	
-2,0 V	577	0,326	0,349	69	-3	-15	
-1,8 V	590	0,319	0,339	69	-2	-20	
-1,6 V	696	0,323	0,358	74	-7	-14	
-1,4 V	657	0,321	0,359	72	-8	-14	
-1,2 V	675	0,325	0,361	73	-7	-12	
-1,0 V	750	0,327	0,361	76	-7	-12	
-0,8 V	735	0,325	0,361	76	-8	-13	
-0,6 V	783	0,331	0,365	78	-7	-10	
-0,4 V	867	0,343	0,372	81	-5	-6	
-0,2 V	1040	0,361	0,379	87	0	0	
0,0 V	1020	0,381	0,398	86	0	13	
0,1 V	1100	0,383	0,403	89	-1	15	
0,2 V	1190	0,378	0,403	91	-3	15	
0,3 V	1200	0,377	0,404	92	-4	15	
0,4 V	1210	0,376	0,404	92	-4	15	
0,5 V	1220	0,375	0,403	92	-4	14	
0,6 V	1220	0,375	0,404	92	-5	14	
0,7 V	1210	0,376	0,404	92	-4	15	
0,8 V	1230	0,375	0,403	93	-4	14	
0,9 V	1220	0,375	0,403	92	-4	14	
1,0 V	1230	0,374	0,401	93	-4	13	
1,1 V	1220	0,365	0,392	92	-4	7	
1,2 V	1230	0,356	0,381	93	-4	0	
1,3 V	1240	0,356	0,381	93	-4	0	
1,4 V	1230	0,356	0,381	93	-4	0	
1,5 V	1220	0,356	0,380	92	-3	0	

P(A-ko-EDOT)’un tepki süresi ve optik kontrastı 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında hem polimer ana omurgası hem de kompleksin aktivite gösterdiği bölgelerde iki farklı kinetik çalışması ile incelendi. Bunlardan birincisi için polimer ana omurgasını oluşturan **EDOT** kısmında değişikliklerin meydana geldiği -0,5 V ile 0,5 V potansiyel aralığı ve ikincisi için rutenyum kompleksine ait değişimlerin meydana geldiği 1,1 V ile 1,4 V potansiyel aralığı seçildi. Seçilen potansiyellerin ilki 20 saniyelik ve ikincisi 30 saniyelik aralıklarla kare dalga formunda uygulanarak, sırasıyla 605 nm ve 465 nm’lerdeki transmittans değişimleri kaydedildi. Uygulanan potansiyellerin -0,5 V ile 0,5 V olduğu çalışma için optik kontrast %21,53 ve toplam optik kontrastın %95’indeki tepki süresi 1,25 s ve renklenme verimliliği 313,25 cm²/C olarak belirlenirken (Şekil 4.31.a), uygulanan potansiyelin 1,1 V ile 1,4 V olduğu çalışma için optik kontrast % 6,38 ve

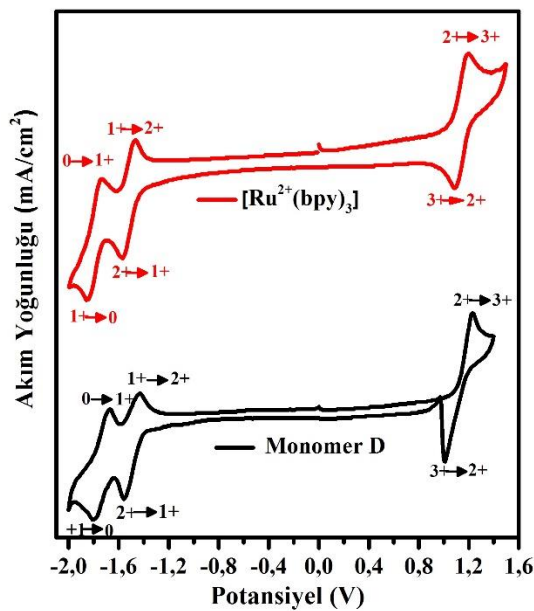
toplam optik kontrastın %95'indeki tepki süresi 1,49 s ve renklenme verimliliği 46,66 cm^2/C olarak belirlendi (Şekil 4.31.b).



Şekil 4.31. P(A-ko-EDOT)'un 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamındaki zamana karşı % transmittans değişimi a) 605 nm ve b) 465 nm

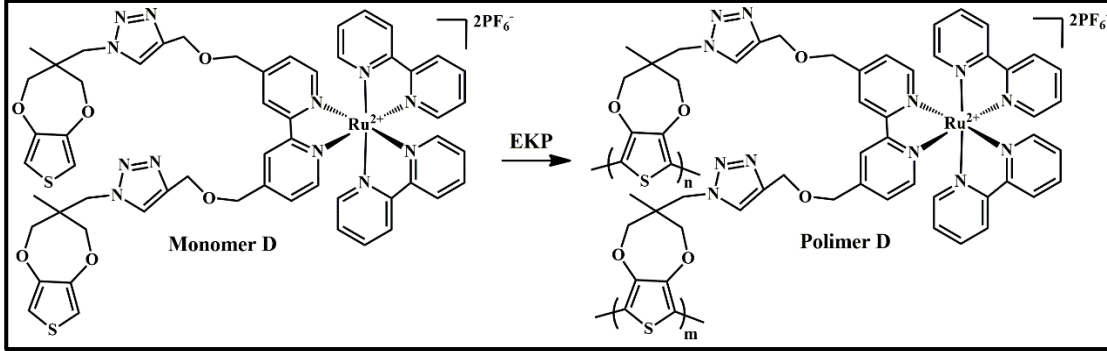
4.3.5. Polimer D

Monomer D'nin elektrokimyasal özellikleri 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında 100 mV/s tarama hızında ve argon atmosferinde gerçekleştirilen voltametri çalışmaları ile incelendi. İlgili voltamogram **Monomer D**'nin [Ru²⁺(bpy)₃] kompleksine özdeş redoks özellikleri taşıdığını açıkça göstermektedir. **Monomer D** için redoks geçişler, Ru^{2+/3+} 1,22 V, Ru^{3+/2+} 1,00 V, Ru^{2+/1+} -1,55 V, Ru^{1+/2+} -1,43 V, Ru^{1+/0} -1,79 V, Ru^{0/1+} -1,67 V olarak belirlendi (Şekil 4.32).

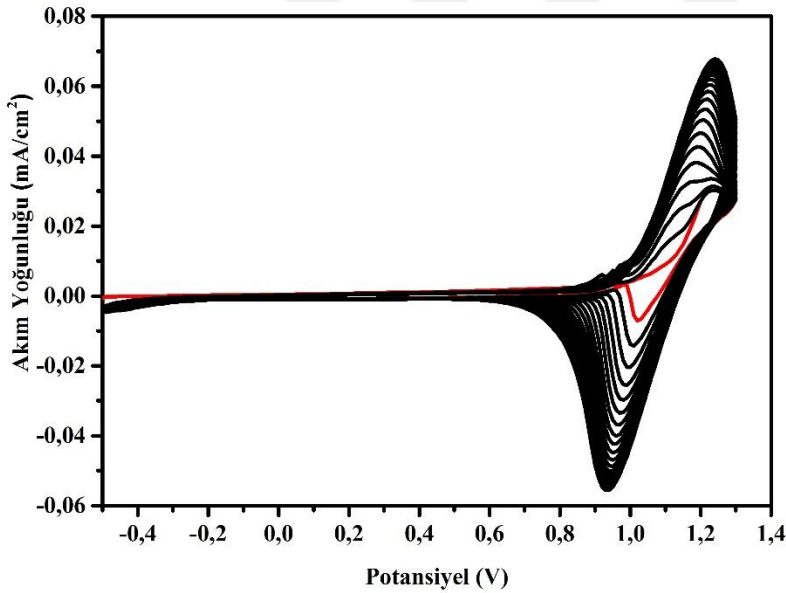


Şekil 4.32. [Ru²⁺(bpy)₃] ve **Monomer D**'nin 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramları

Monomer D'nin polimerizasyonu 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında 0,001 M **Monomer D** varlığında -0,5 V ile 1,3 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızında potansiyodinamik olarak gerçekleştirildi (Şekil 4.33). **Monomer A**'ya benzer şekilde voltamogramda metal kompleks esaslı redoks davranışın baskın olduğu görüldü (Şekil 4.34).



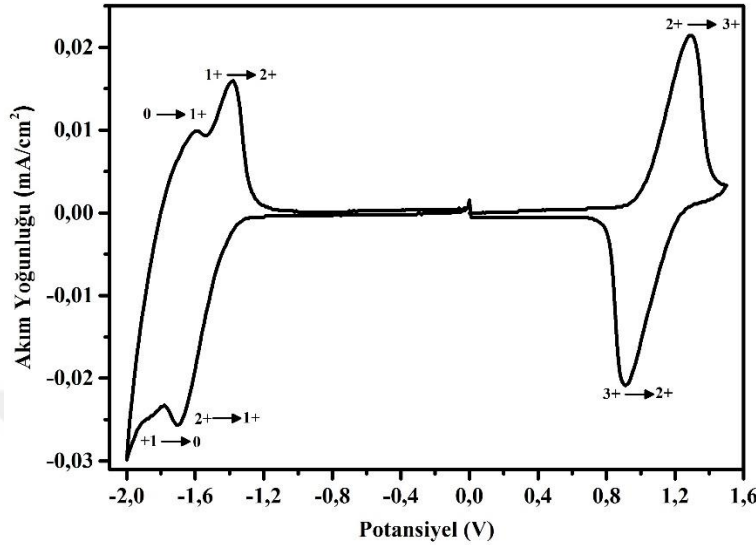
Şekil 4.33. **Monomer D**'nin elektrokimyasal polimerizasyon şeması



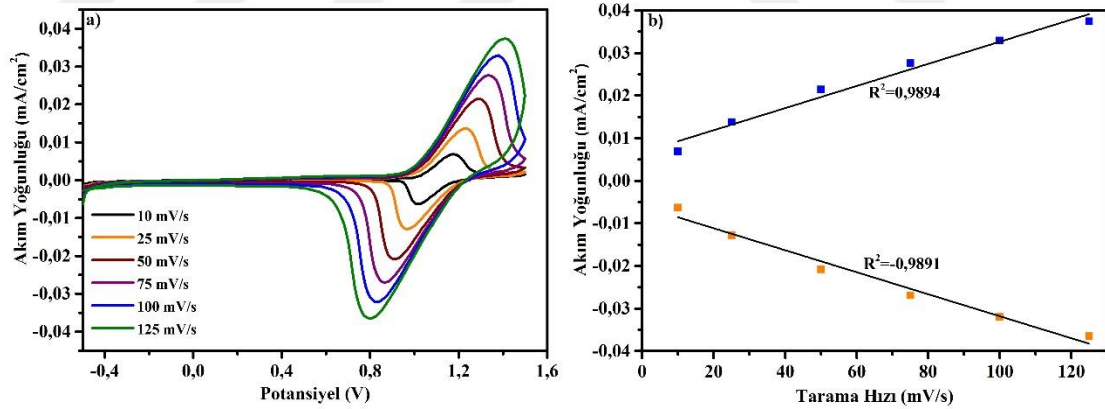
Şekil 4.34. **Monomer D**'nin TBAPF₆/DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı

Polimer D'nin redoks davranışı monomersiz 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında -2,0 V ve 1,5 V aralığında 50 mV/s tarama hızında argon atmosferi altında değerlendirildi. **Polimer D**'nin Ru^{2+/1+}, Ru^{1+/2+} ve Ru^{1+/0}, Ru^{0/1+} redoks çiftlerine ait redoks geçişlerini içerdiği yani fonksiyonel gruba redoks özellikleri taşıdığı görüldü (**Polimer D** için; Ru^{2+/1+} -1,70 V, Ru^{1+/2+} -1,39 V, Ru^{1+/0} -1,84 V, Ru^{0/1+} -1,61 V, Ru^{2+/3+} 1,28 V ve Ru^{3+/2+} 0,91 V.) (Şekil 4.35). Bununla birlikte, **Polimer A**'ya benzer şekilde konjuge polimer ana

omurgası ile ilişkilendirilebilecek net bir elektroaktivite gözlenmedi. Ayrıca polimer için -0,5 V ile 1,5 V potansiyel aralığında tarama hızı çalışması yapıldı. Çalışmada Ru kompleksine ait anodik ve katodik pik şiddetlerinin tarama hızı artışı ile doğrusal olarak değiştiği tespit edildi (Şekil 4.36).



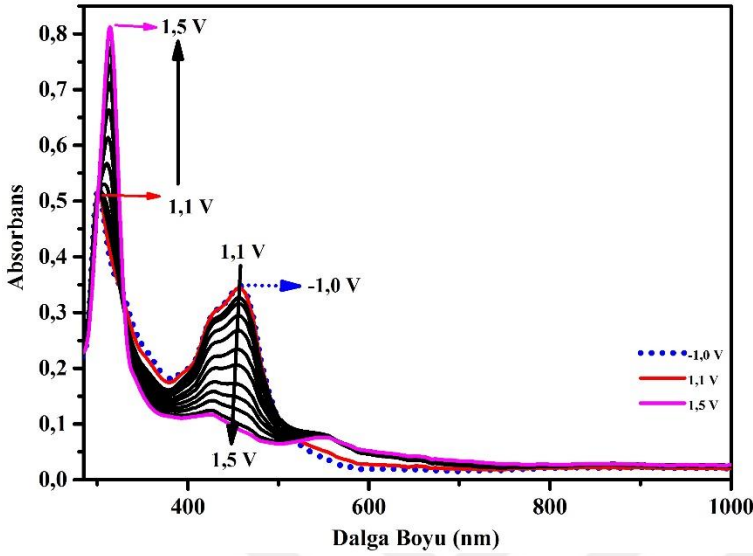
Şekil 4.35. Polimer D'nin 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında 50 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı



Şekil 4.36. Polimer D'nin TBAPF₆/DCM ortamındaki **a)** tarama hızı çalışması; **b)** tarama hızı grafiği

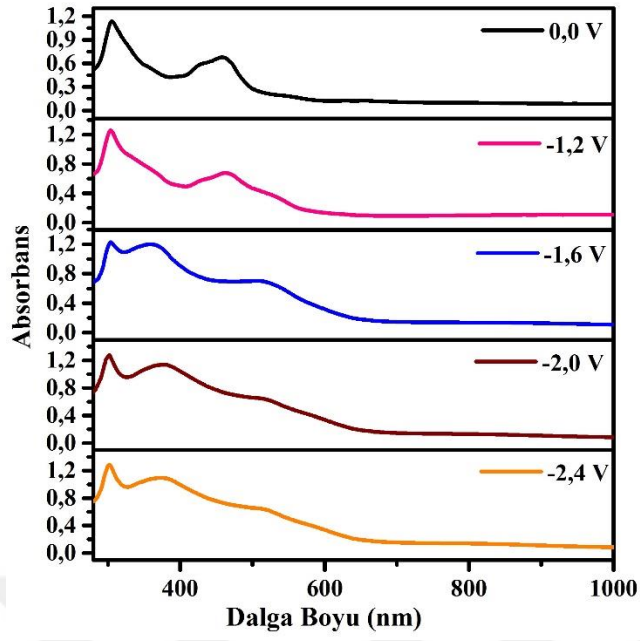
Polimer D'nin spektroeletrokimya çalışması -1,0 V ile 1,5 V aralığında potansiyelin kademeli olarak artırılmasıyla gerçekleştirildi. **Polimer D**'nin bant aralığı 2,14 eV ve nötral halde soğurma yaptığı dalga boyları 301 nm, 327 nm, 428 nm ve 458 nm olarak tespit edildi (Şekil 4.37). **Polimer D** nötral halde ve ara potansiyellerde sarı, yükseltgen halde transparan-pembe renk sergiledi. **Polimer D**'nin sergilemiş olduğu renklerin sayısal değerlerini belirlemek üzere yapılan kolorimetri çalışmasına ait veriler

Çizelge 4.4'te gösterilmektedir. Monomer yapısında polimerleşebilir ünite sayısının artmasına rağmen **Polimer D**'nin spektrumunda da **Polimer A**'ya benzer şekilde ana konjuge omurgaya ait net π - π^* sinyali tespit edilemedi.



Şekil 4.37. **Polimer D**'nin 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında spektroeletrokimya çalışması

Polimer D'nin 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında ve argon atmosferinde gerçekleştirilen indirgeyici spektroeletrokimya çalışmasında, uygulanan potansiyelin azaltılmasıyla birlikte 375 nm'de omuz şeklinde gözlenen rutenyum kompleksine ait sinyal şiddetinin -1,2 V ile arttığı 430-458 nm'deki sinyallerin belirginliğini kaybettiği görüldü. Ayrıca, polimer ana omurgasına ait 520 nm'deki sinyalin -1,2 V ile omurganın tam olarak indirgenmesi sonucu belirgin hale geldi (Şekil 4.38). **Polimer D** indirgenme ile yeşilimsi sarı, turuncu, pembe ve bakır tonlarda renk göstererek multikromik davranış sergiledi (Çizelge 4.4).

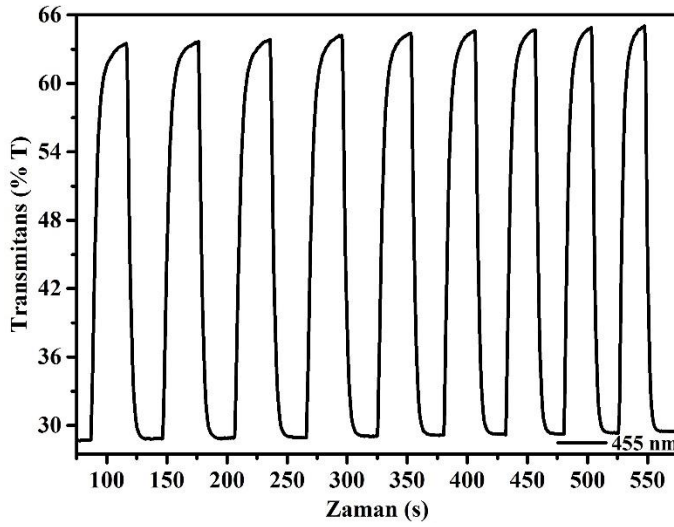


Şekil 4.38. Polimer D'nin 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamındaki indirgeyici spektroelektrokimya çalışması

Çizelge 4.4. Polimer D'nin farklı potansiyellerdeki fotoğrafları ve kolorimetri çalışma sonuçları

Potansiyel	Kolorimetri Data						Fotoğraf
	Y	x	y	L	a	b	
-2,6 V	618	0,447	0,387	70	24	22	
-2,4 V	658	0,445	0,388	72	24	23	
-2,2 V	670	0,445	0,391	72	23	24	
-2,0 V	728	0,444	0,398	75	20	27	
-1,8 V	842	0,443	0,411	79	17	33	
-1,6 V	905	0,442	0,414	82	16	35	
-1,4 V	937	0,441	0,415	83	15	36	
-1,2 V	949	0,435	0,417	83	12	35	
-1,0 V	1090	0,423	0,428	88	5	37	
-0,8 V	1020	0,411	0,425	86	1	32	
-0,6 V	951	0,406	0,422	83	1	28	
-0,4 V	957	0,406	0,420	84	1	28	
-0,2 V	952	0,406	0,420	83	1	28	
0,0 V	1250	0,420	0,433	92	2	41	
0,1 V	1260	0,420	0,434	92	2	41	
0,2 V	1220	0,420	0,432	91	3	40	
0,3 V	1200	0,420	0,431	91	3	39	
0,4 V	1200	0,419	0,430	91	3	39	
0,5 V	1180	0,420	0,431	90	3	39	
0,6 V	1220	0,420	0,432	91	3	40	
0,7 V	1240	0,420	0,432	92	3	40	
0,8 V	1230	0,420	0,433	91	2	41	
0,9 V	1190	0,420	0,430	90	4	39	
1,0 V	1230	0,420	0,431	91	3	40	
1,1 V	1160	0,420	0,428	89	4	38	
1,2 V	1120	0,419	0,423	88	6	35	
1,3 V	1130	0,411	0,416	88	5	30	
1,4 V	1140	0,397	0,396	89	7	18	
1,5 V	1150	0,374	0,376	89	6	4	
1,6 V	1150	0,373	0,375	89	6	3	
1,7 V	1150	0,373	0,374	89	7	3	

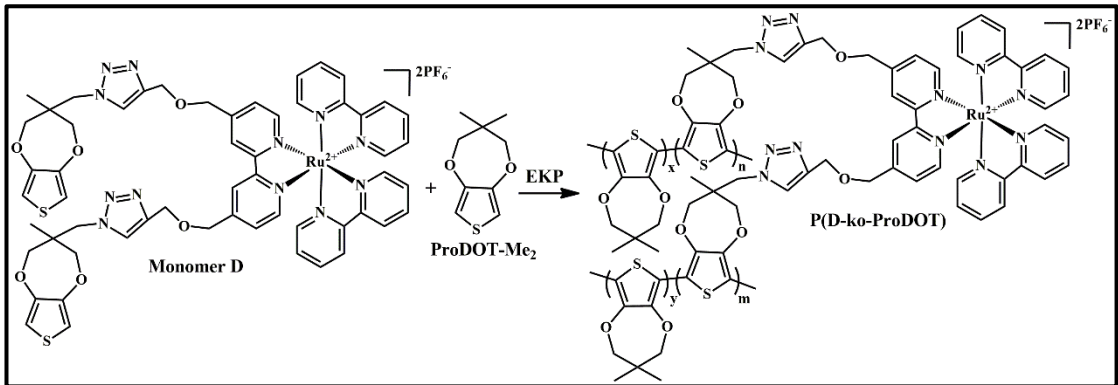
Polimer D'nin kinetik çalışması 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında rutenyum kompleksine ait değişimlerin meydana geldiği 1,0 V ile 1,5 V potansiyelleri 30 saniyelik aralıklarla kare dalga formunda uygulanarak gerçekleştirildi. Çalışma sonucunda 455 nm'de transmittans değişimi %35,26, toplam optik kontrastın %95'indeki tepki süresi 13,47 s ve renklenme verimliliği 98,74 cm²/C olarak belirlendi (Şekil 4.39).



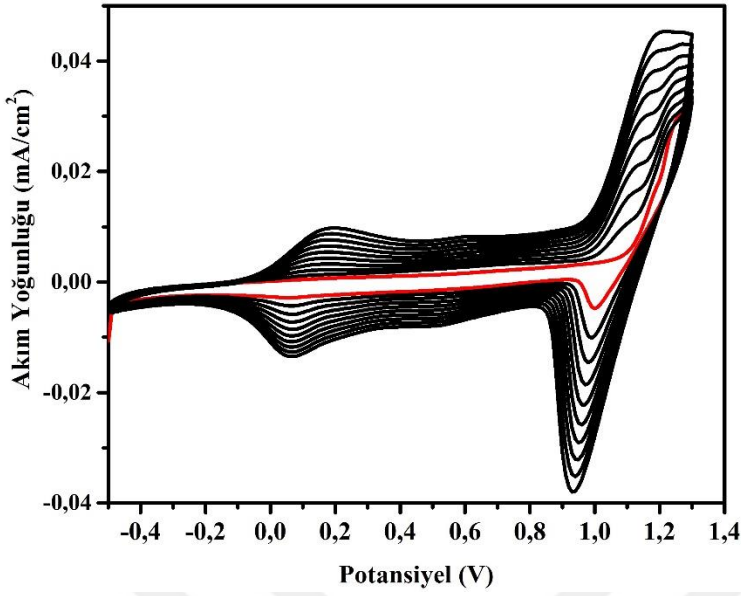
Şekil 4.39. Polimer D'nin 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamındaki zamana karşı % transmittans değişimi

4.3.6. P(D-ko-ProDOT)

0,00025 M **Monomer D** ve 0,002 M **ProDOT-Me₂** varlığında 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında 100 mV/s tarama hızında potansiyodinamik olarak gerçekleştirilen polimerizasyon sonucunda **P(D-ko-ProDOT)** kopolimeri elde edildi (Şekil 4.40). Kopolimerizasyona ait voltamogramda homopolimerizasyondan farklı olarak düşük potansiyel bölgesinde ana omurgaya ait tersinir redoks aktivite gözlemlendi (Şekil 4.41).

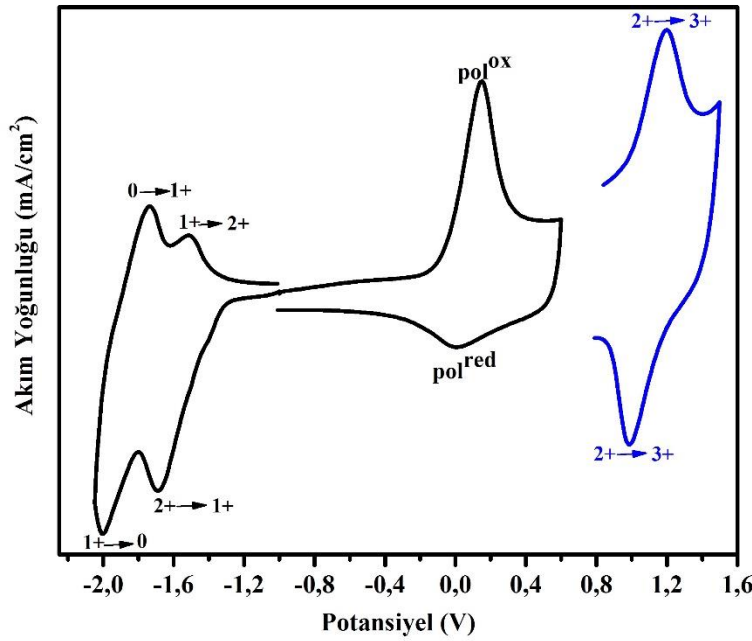


Şekil 4.40. Monomer D ve ProDOT-Me₂'nin elektrokimyasal polimerizasyon şeması

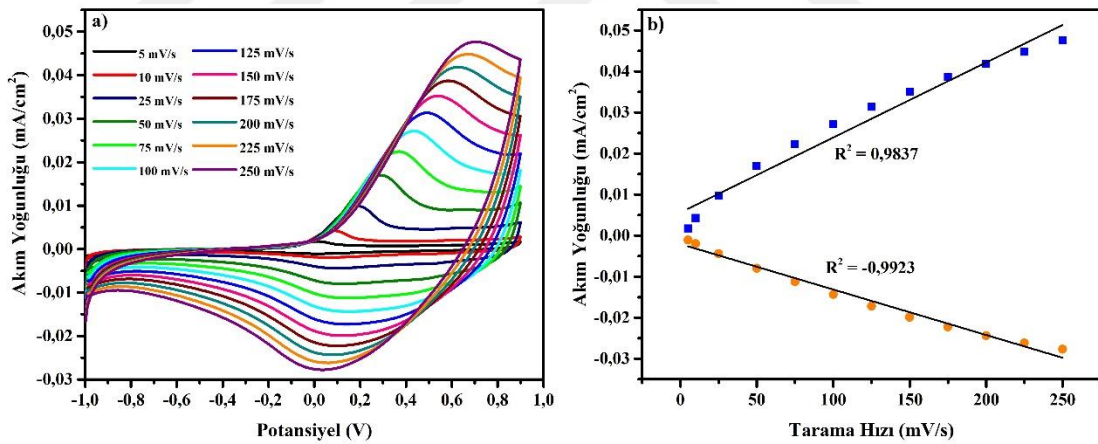


Şekil 4.41. Monomer D ve ProDOT-Mez'nin TBAPF₆/DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı

P(D-ko-ProDOT) kopolimerinin redoks davranışı 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında, 100 mV/s tarama hızında ve argon atmosferinde dönüşümlü voltametri ile incelendi. Yapılan çalışma sonucunda kopolimerin [Ru²⁺(bpy)₃] kompleksine özdeş redoks aktivite sergilediği belirlendi. **P(D-ko-ProDOT)** kopolimeri için redoks geçişler, Ru^{2+/3+} 1,20 V, Ru^{3+/2+} 0,99 V, Ru^{2+/1+} -1,69 V, Ru^{1+/2+} -1,51 V, Ru^{1+/0} -2,00 V, Ru^{0/1+} -1,74 V olarak tespit edildi (Şekil 4.42). Kopolimer için yapılan tarama hızı çalışması sonucunda **P(D-ko-ProDOT)**'un 100 mV/s tarama hızındaki yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri sırasıyla 0,43 V ve 0,15 V olarak belirlendi (Şekil 4.43a). Tarama hızı çalışması sonucunda kopolimerin anodik ve katodik pik şiddetlerinin tarama hızı ile doğrusal olarak değiştiği tespit edildi (Şekil 4.43b).



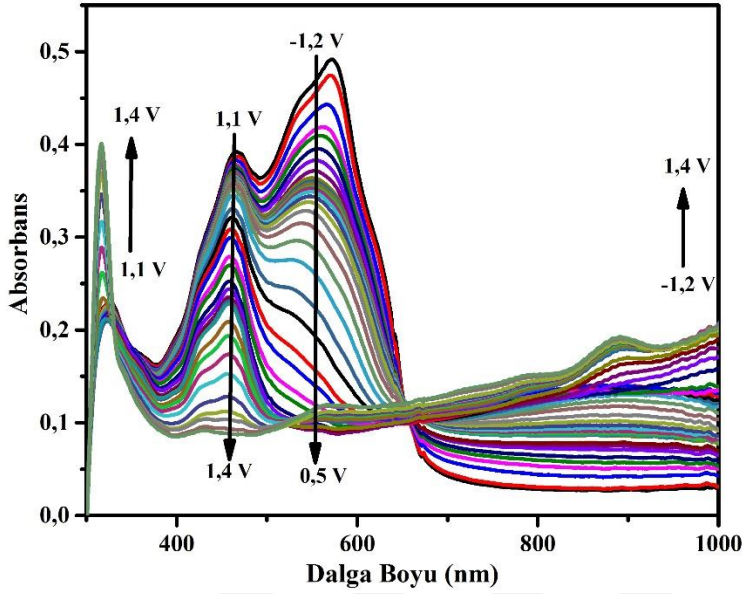
Şekil 4.42. P(D-ko-ProDOT)'un 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüştürümlü voltamogramı



Şekil 4.43. P(D-ko-ProDOT)'un TBAPF₆/DCM ortamındaki a) tarama hızı çalışması; b) tarama hızı grafiği

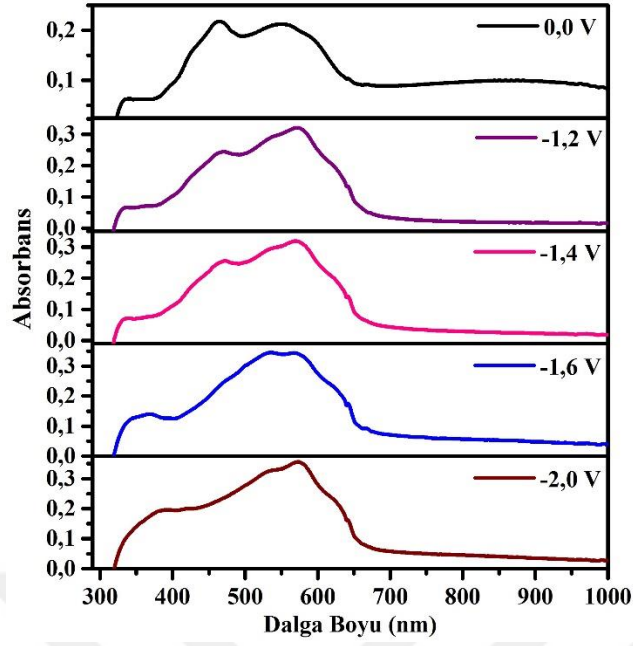
P(D-ko-ProDOT)'un nötral halde soğurma yaptığı dalga boylarını ve bant aralığı 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında gerçekleştirilen spektroeletrokimya çalışması ile belirlendi. Çalışmada uygulanan potansiyel -1,2 V'dan 1,4 V'a kademeli olarak artırılırken UV-Vis spektrumları eş zamanlı olarak kaydedildi. P(D-ko-ProDOT)'un spektrumu incelendiğinde **Polimer D**'nin aksine 575 nm civarında **ProDOT** ana omurgasına ait sinyal belirgin şekilde görülmektedir. Gerçekleştirilen çalışma sonucunda P(D-ko-ProDOT) kopolimerinin bant aralığı 1,85 eV ve nötral halde soğurma yaptığı

dalga boyları 327 nm, 429 nm, 465 nm, 534 nm, 572 nm ve 623 nm olarak tespit edildi. Çalışmada uygulanan potansiyelin kademeli artışıyla öncelikle **ProDOT** ana omurgasına ait $\pi-\pi^*$ geçiş şiddetinde azalma ve devamında kompleks birimin MLCT geçiş şiddetinde azalma gözlemlendi. Katkılama ile birlikte 895 nm civarında yük taşıyıcılarına ait sinyaller gözlemlendi (Şekil 4.44). **P(D-ko-ProDOT)**'un nötral halde mor, ara potansiyelerde pembemsi-mor, kahverengi, turuncu, sarı, yeşil ve yükseltgen halde mavi renk göstererek multikromik davranış sergiledi. Kopolimerin kolorimetri çalışmasına ait veriler Çizelge 4.5'de sergilenmektedir.



Şekil 4.44. **P(D-ko-ProDOT)**'un 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamındaki spektroeletrokimya çalışması

Kopolimerin katodik alanda elektronik geçişlerde meydana gelen değişimleri belirlemek üzere kopolimere uygulanan potansiyel negatif yönde arttırılarak indirgeyici spektroeletrokimya çalışması argon atmosferinde gerçekleştirildi. Spektrumda öncelikle **ProDOT** ana omurgasının tam indirgenmesine karşılık gelen 534 nm, 572 nm ve 623 nm'lerdeki sinyal şiddetlerinde artış gözlemlendi. Ardından komplekse ait 327 nm'deki sinyalin şiddetinin artması ile birlikte komplekse ait 429-465 nm'deki sinyallerin belirginliğini kaybettiği belirlendi (Şekil 4.45). Kopolimer katodik alanda pembemsi-mor ve mor renk gösterdi (Çizelge 4.5).



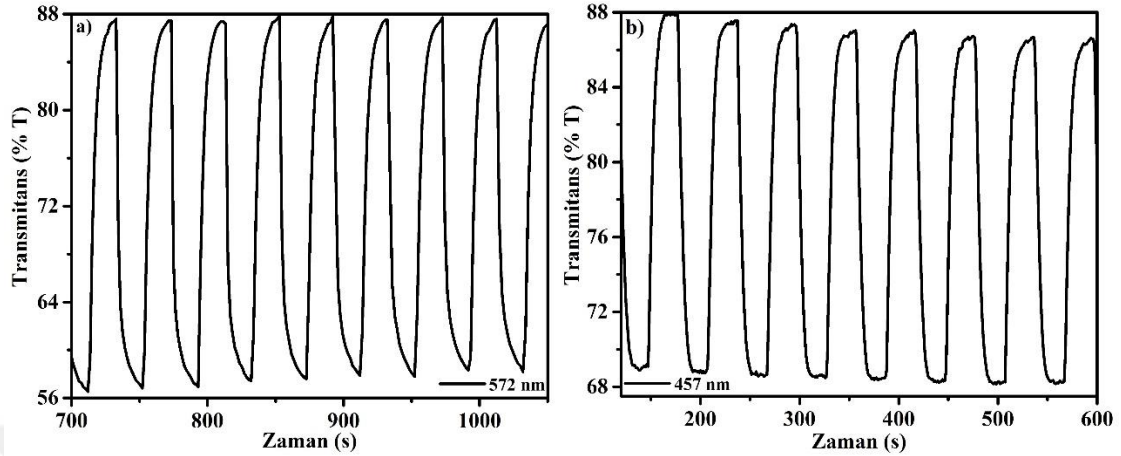
Şekil 4.45. P(D-ko-ProDOT)'un ve 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamındaki indirgeyici spektroeletrokimya çalışması

Çizelge 4.5. P(D-ko-ProDOT)’un farklı potansiyellerdeki fotoğrafları ve kolorimetri çalışma sonuçları

Potansiyel	Kolorimetri Data						Fotoğraf
	Y	x	y	L	a	b	
-2,4 V	378	0,367	0,328	59	17	-15	
-2,2 V	381	0,369	0,328	60	18	-14	
-2,0 V	401	0,369	0,328	61	18	-15	
-1,8 V	384	0,372	0,330	60	18	-13	
-1,6 V	412	0,371	0,322	62	21	-16	
-1,4 V	497	0,367	0,341	67	14	-12	
-1,2 V	497	0,362	0,344	67	11	-12	
-1,0 V	611	0,368	0,355	72	10	-8	
-0,8 V	602	0,367	0,355	72	10	-8	
-0,6 V	620	0,368	0,356	73	10	-7	
-0,4 V	650	0,368	0,358	74	9	-7	
-0,2 V	658	0,369	0,360	75	9	-6	
0,0 V	597	0,385	0,360	70	14	-2	
0,1 V	710	0,395	0,373	75	13	4	
0,2 V	838	0,399	0,385	80	11	10	
0,3 V	985	0,396	0,397	86	6	15	
0,4 V	1010	0,390	0,401	87	2	15	
0,5 V	1070	0,384	0,402	89	-1	14	
0,6 V	1140	0,379	0,401	91	-2	13	
0,7 V	1100	0,378	0,401	90	-3	12	
0,8 V	1110	0,377	0,400	90	-3	12	
0,9 V	1110	0,376	0,399	90	-3	11	
1,0 V	1160	0,375	0,397	91	-3	10	
1,1 V	1120	0,375	0,398	90	-3	10	
1,2 V	1070	0,373	0,395	89	-3	8	
1,3 V	1140	0,362	0,383	91	-2	1	
1,4 V	1120	0,359	0,378	90	-2	-2	
1,5 V	1090	0,358	0,377	89	-2	-2	

Kopolimerin kinetik çalışması ana omurga ve kompleks birimin aktivite gösterdiği iki farklı alan için iki ayrı çalışma ile değerlendirilerek kopolimerin tepki süresi ve optik kontrastı incelendi. Birinci kinetik çalışmasında -0,5 V ve 0,5 V potansiyelleri 20 saniyelik aralıklarla kare dalga formunda uygulanırken **ProDOT** ana omurgasının aktivitesi 572 nm’deki transmittans değişimi kaydedilerek incelendi. Bu çalışma koşulları için kopolimerin optik kontrast, toplam optik kontrastın %95’indeki tepki süresi ve renklenme verimliliği değerleri sırasıyla %30,44, 10,54 s ve 491,65 cm²/C olarak tespit edildi (Şekil 4.46.a). Kompleks birimin aktivitesini değerlendirmek üzere gerçekleştirilen ikinci kinetik çalışması için 1,1 V ve 1,4 V potansiyelleri 30 saniyelik aralıklarla uygulandı ve 457 nm’deki transmittans değişimi incelendi. Yapılan çalışma ile kompleks

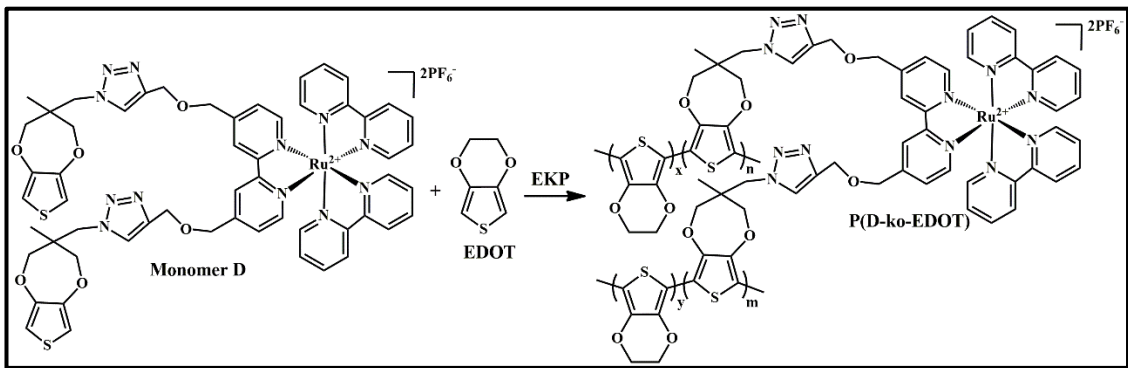
birimin aktivite gösterdiği alanda kopolimerin optik kontrast, toplam optik kontrastın %95'indeki tepki süresi ve renklenme verimliliği değerleri ise sırasıyla % 18,79, 12,96 s ve $82,38 \text{ cm}^2/\text{C}$ olarak belirlendi (Şekil 4.46.b).



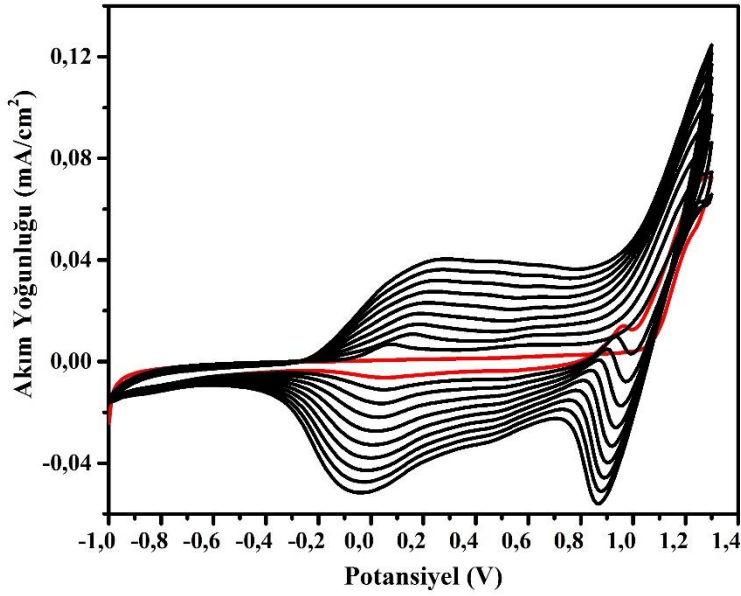
Şekil 4.46. P(D-ko-ProDOT)'un 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamındaki zamana karşı % transmittans değişimi a) 572 nm ve b) 457 nm

4.3.7. P(D-ko-EDOT)

P(D-ko-EDOT) kopolimeri, 0,001 M **Monomer D** ve 0,002 M **EDOT** varlığında 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında 100 mV/s tarama hızında, -1,0 V ile 1,3 V potansiyel aralığında potansiyodinamik olarak elektrot yüzeyinde elde edildi (Şekil 4.47). **Polimer D**'nin sentez voltamogramından kompleks ağırlıklı redoks davranışı gözlenirken, kopolimerizasyona ait voltamogramda artan döngü sayısı ile **EDOT**'a ait redoks davranışın daha baskın olduğu görüldü (Şekil 4.48).

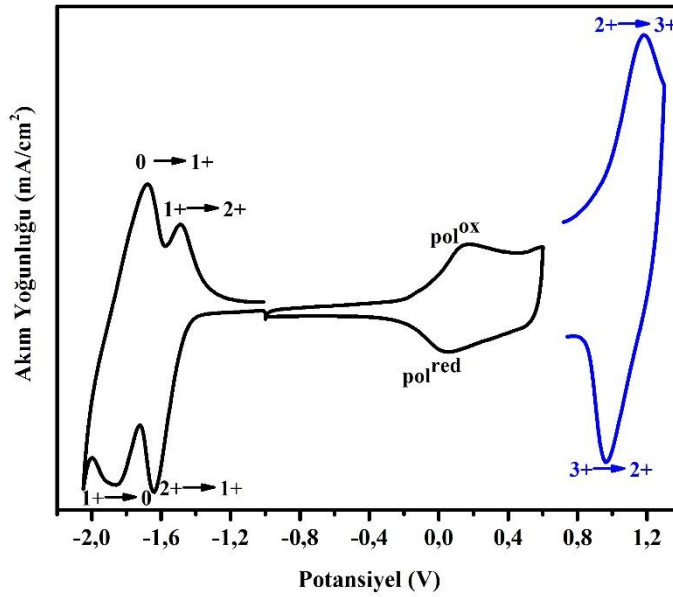


Şekil 4.47. Monomer D ve EDOT'un elektrokimyasal polimerizasyon şeması

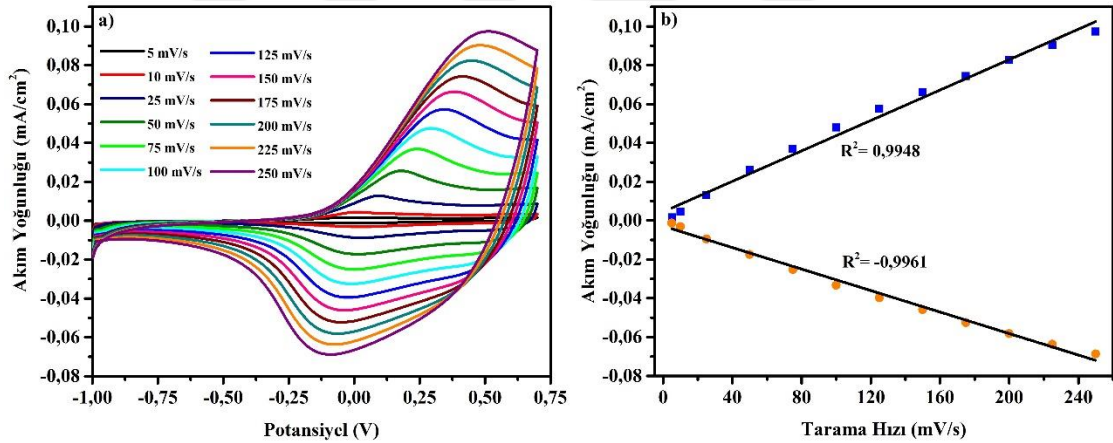


Şekil 4.48. Monomer D ve EDOT'un TBAPF₆/DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı

Monomer ve komonomer içermeyen 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında ve argon atmosferinde, 100 mV/s tarama hızında kopolimerin redoks davranışı incelendi. Çalışma sonucunda, **P(D-ko-EDOT)** kopolimerinin [Ru²⁺(bpy)₃] kompleksine özdeş redoks aktivite sergilediği görüldü. Yapılan çalışmalar sonucunda kopolimer için redoks geçişler, Ru^{2+/3+} 1,18 V, Ru^{3+/2+} 0,96 V, Ru^{2+/1+} -1,64 V, Ru^{1+/2+} -1,49 V, Ru^{1+/0} -1,86 V ve Ru^{0/1+} -1,68 V olarak belirlendi (Şekil 4.49). **P(D-ko-EDOT)**'un yükseltgenme potansiyeli 0,29 V ve indirgenme potansiyeli -0,03 V (Şekil 4.50a) olarak belirlenirken, pik şiddetlerinin tarama hızı ile doğrusal olarak değiştiği tespit edildi (Şekil 4.50b).



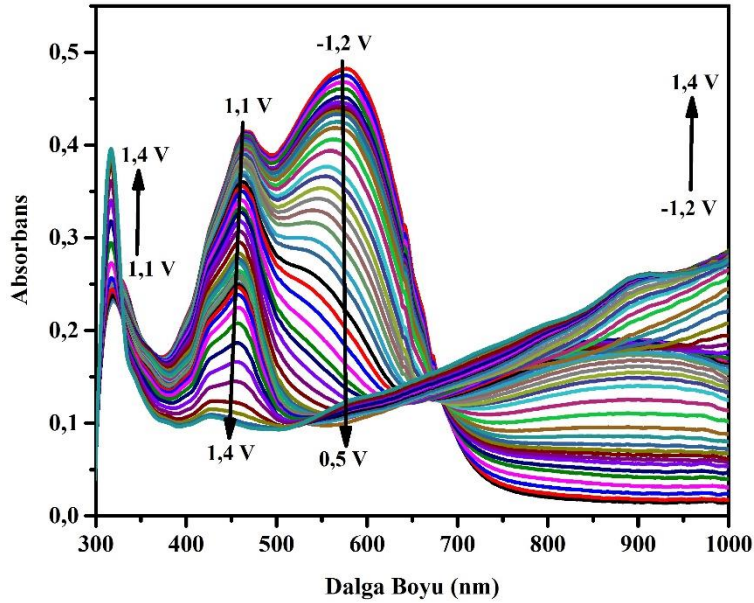
Şekil 4.49. **P(D-ko-EDOT)**'un 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı



Şekil 4.50. **P(D-ko-EDOT)**'un TBAPF₆/DCM ortamındaki a) tarama hızı çalışması; b) tarama hızı grafiği

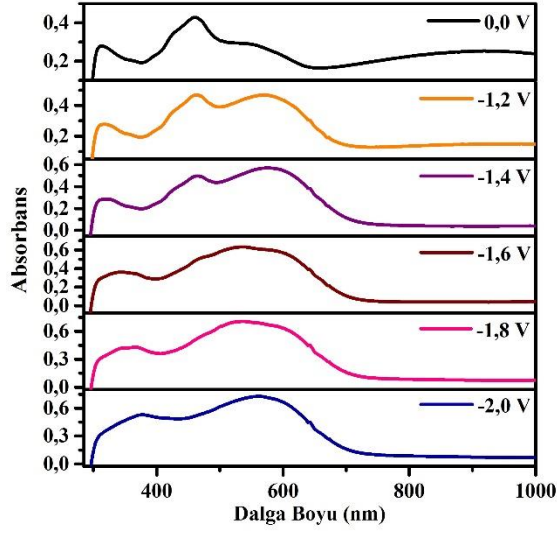
0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında gerçekleştirilen spektroeletrokimya çalışması ile **P(D-ko-EDOT)**'un nötral halde soğurma yaptığı dalga boylarını ve bant aralığı belirlendi. Uygulanan potansiyelin -1,2 V'dan 1,4 V'a artırılmasıyla gerçekleştirilen çalışmada öncelikle **PEDOT** ana omurgasının π - π^* geçiş şiddetinde azalma ve devamında kompleks birimin MLCT geçiş şiddetinde azalma gözlemlendi. Spektroeletrokimya çalışmasında gözlemlenmeyen yük taşıyıcılarına ait sinyaller kopolimerizasyon sonucunda katkılama ile birlikte 900 nm civarında belirgin biçimde gözlemlendi. **P(D-ko-EDOT)** kopolimerinin bant aralığı 1,74 eV ve nötral halde soğurma yaptığı dalga boyları 325 nm, 425 nm, 465 nm ve 575 nm olarak tespit edildi (Şekil 4.51). **P(D-ko-EDOT)**'un

nötral halde mor, ara potansiyelerde pembemsi-bordo, kahverengi, turuncu, sarı, yeşil ve yükseltgen halde transparan-mavi renk göstererek multikromik davranış sergiledi. Kopolimere ait renklerin sayısal değerlerine ait veriler Çizelge 4.6’da sergilenmektedir.



Şekil 4.51. P(D-ko-EDOT)’un 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamındaki spektroeletrokimya çalışması

P(D-ko-EDOT) kopolimeri için yalnızca kompleks birimin aktivite göstermesi beklenen katodik alanda katkılama gerçekleştirilerek, elektronik geçişlerde meydana gelen değişimler incelendi. Bunun için 0,0 V ile -2,4 V aralığındaki potansiyeller negatif yönde artırılarak uygulandı ve eş zamanlı olarak UV-Vis spektrumlar kaydedildi. Spektrumda öncelikle 575 nm civarında **PEDOT** ana omurgasının tam indirgenmesine karşılık gelen absorbans şiddetinde artış gözlemlendi. Devamında komplekse ait 345 nm’deki absorbans şiddetinin arttığı ve ardından 425 ve 465 nm’lerdeki sinyallerin belirginliğini kaybettiği görüldü (Şekil 4.52). **P(D-ko-EDOT)** 0,0 V’den -2,4 V’da değişen potansiyellerde pembemsi-bordo ve mor renk gösterdi (Çizelge 4.6).

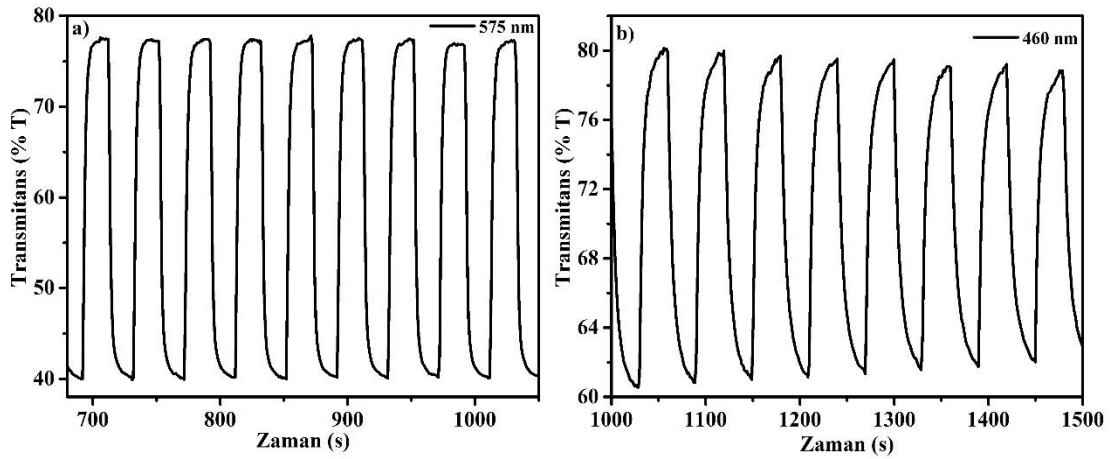


Şekil 4.52. P(D-ko-EDOT)'un 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında indirgeyici spektroeletrokimya çalışması

Çizelge 4.6. P(D-ko-EDOT)’un farklı potansiyellerdeki fotoğrafları ve kolorimetri çalışma sonuçları

Potansiyel	Kolorimetri Data						Fotoğraf
	Y	x	y	L	a	b	
-2,6 V	301	0,363	0,355	52	7	-5	
-2,4 V	364	0,356	0,350	56	7	-8	
-2,2 V	388	0,350	0,346	58	6	-10	
-2,0 V	376	0,351	0,339	57	9	-12	
-1,8 V	389	0,351	0,346	58	7	-10	
-1,6 V	422	0,351	0,354	60	4	-8	
-1,4 V	433	0,350	0,357	61	3	-7	
-1,2 V	466	0,353	0,360	63	3	-6	
-1,0 V	454	0,353	0,360	62	3	-6	
-0,8 V	462	0,353	0,362	62	3	-5	
-0,6 V	459	0,353	0,363	62	2	-5	
-0,4 V	497	0,356	0,365	64	3	-4	
-0,2 V	545	0,366	0,371	67	4	-1	
0,0 V	513	0,380	0,364	65	11	0	
0,1 V	618	0,394	0,375	70	12	6	
0,2 V	763	0,403	0,388	76	12	13	
0,3 V	919	0,401	0,403	82	6	19	
0,4 V	1040	0,392	0,412	86	0	21	
0,5 V	1100	0,386	0,413	88	-3	21	
0,6 V	1110	0,382	0,412	88	-4	19	
0,7 V	1120	0,381	0,411	89	-4	19	
0,8 V	1120	0,380	0,410	89	-4	18	
0,9 V	1120	0,380	0,409	89	-4	17	
1,0 V	1130	0,379	0,408	89	-4	17	
1,1 V	1130	0,379	0,408	89	-4	17	
1,2 V	1110	0,377	0,407	88	-4	16	
1,3 V	1130	0,368	0,397	89	-4	10	
1,4 V	1130	0,356	0,382	89	-3	1	
1,5 V	1130	0,352	0,378	89	-3	-1	
1,6 V	1120	0,352	0,377	89	-3	-2	

P(D-ko-EDOT) kopolimeri için polimer ana omurgası ve kompleks birimin aktivite gösterdiği bölgelerde 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında iki farklı kinetik çalışması gerçekleştirildi. Polimeri ana omurgasını oluşturan **PEDOT** biriminin aktivitesi, -0,5 V ve 0,5 V potansiyellerinin 20 saniyelik aralıklarla kare dalga formunda uygulanmasıyla eş zamanlı olarak 575 nm’deki transmittans değişiminin takibiyle değerlendirildi. Kompleks birimin aktivitesi için ise 1,1 V ve 1,4 V potansiyelleri 30 saniyelik aralıklarla uygulanırken 460 nm’deki transmittans değişimi takip edildi. Gerçekleştirilen kinetik çalışmaları sonucunda, **P(D-ko-EDOT)**’un 575 nm’deki optik kontrastı, toplam optik kontrastın %95’indeki tepki süresi ve renklenme verimliliği değerleri sırasıyla, %37,50, 5,91 s ve 267,20 cm²/C olarak belirlenirken (Şekil 4.53a.), 460 nm için bu değerler sırasıyla, %18,59, 16,59 s ve 88,24 cm²/C olarak belirlendi (Şekil 4.53b.).



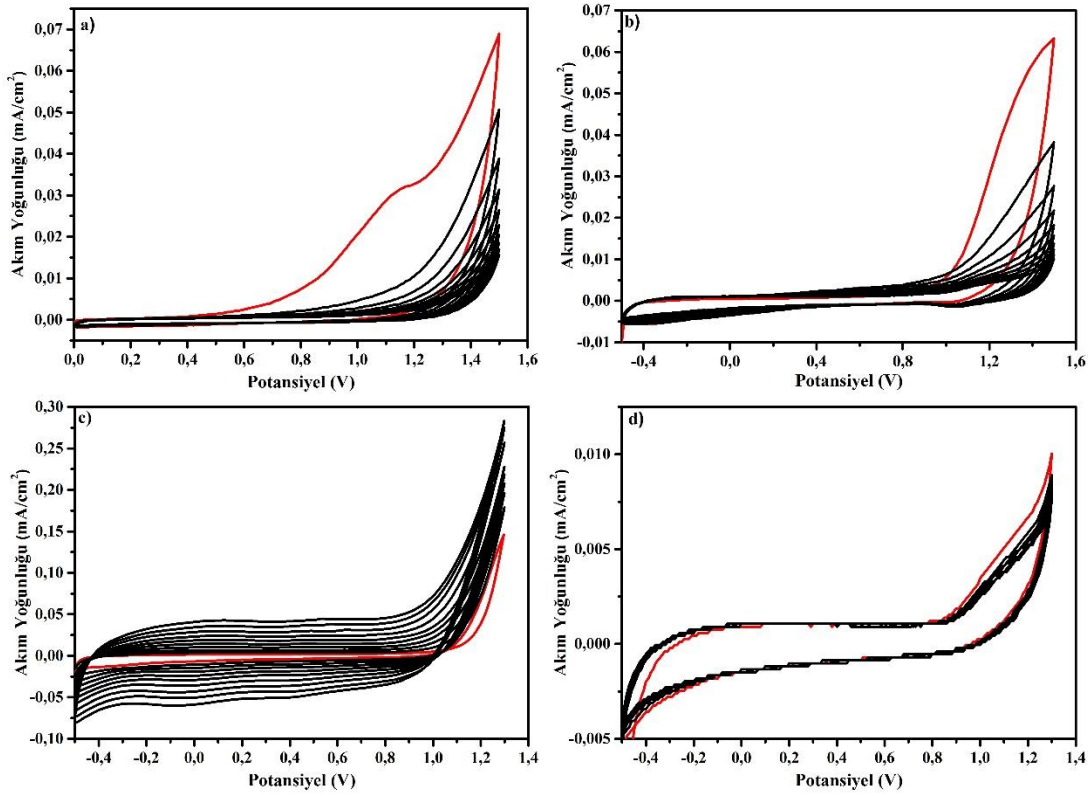
Şekil 4.53. P(D-ko-EDOT)'un 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamındaki zamana karşı % transmittans değişimi **a)** 575 nm ve **b)** 460 nm

4.4. PEDOT Tabanlı ve [Ru²⁺(bpy)₃] İçeren Polimerlerin Sentezi, Elektrokimyasal ve Elektrokromik Özelliklerinin İncelenmesi

4.4.1. Ligand b ve Ligand e

Şekil 4.54a ve 4.54b'de sırasıyla **Ligand b** ve **Ligand e**'nin 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamındaki dönüşümlü voltamogramları gösterilmektedir. **Ligand b** ve **Ligand e**'nin polimerizasyon çalışmalarında **Ligand a** ve **Ligand d**'ye benzer şekilde döngü sayısının artırılması ile akım şiddetinde artış olmadığı ve elektrot üzerinde polimer birikiminin gerçekleşmediği görüldü. Diğer ligandlar için denenen destek elektrolit, çözücü, polimerizasyon yöntemi ve elektrot türü gibi parametrelerin değiştirilmesi ile denenen polimerizasyon çalışmaları sonucunda da ligandlar polimerleştirilemedi.

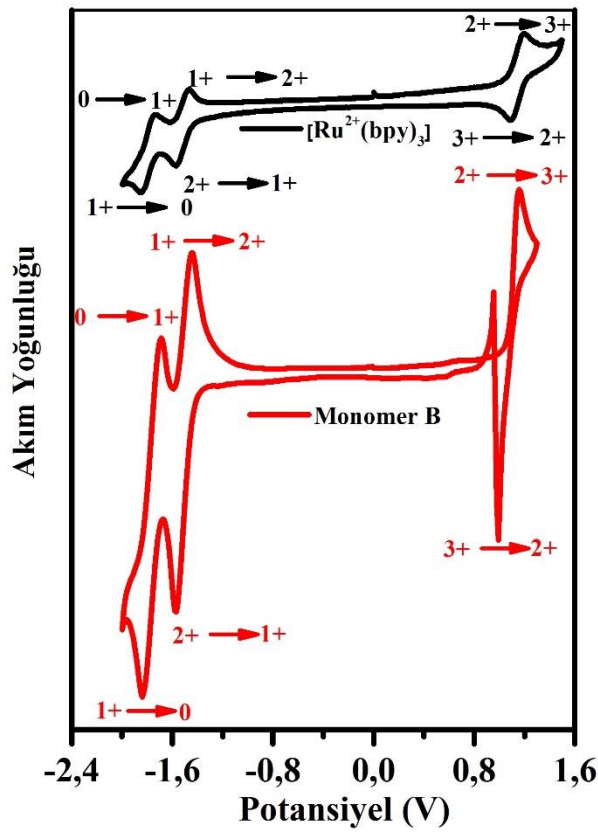
ProDOT tabanlı ligandlara benzer bir çalışma **EDOT** tabanlı ligandlar için de gerçekleştirildi. Bunun için, 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında saf haldeki **EDOT**'un dönüşümlü voltamogramı alındı ve çalışma sonucunda **PEDOT**'un uygulanan koşullarda literatür ile uyumlu olarak kolayca sentezlenebildiği belirlendi (Şekil 4.54c). Ardından aynı hücre ortamına ligand yapısında bulunan 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridin **EDOT**'a eş molar olacak şekilde eklendi ve hiçbir koşul değiştirilmeden dönüşümlü voltametri çalışması tekrarlandı. Şekil 4.54d'de 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridin'in varlığında **EDOT**'un aktivitesini kaybettiği ve polimerleştirilemediği gözlemlendi. Bu çalışma ile **Ligand b** ve **Ligand e**'nin elektrokimyasal yöntem ile polimerleştirilememesinin, **EDOT** yükseltgenirken ligandların yapısında bulunan bipiridin ünitelerinin de yükseltgenmesi ile polimerizasyondaki ECE basamaklarına etki etmesi ile ilgili olduğu belirlendi.



Şekil 4.54. 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında **a) Ligand b** (0,02 M); **b) Ligand e** (0,02 M); **c) EDOT** (0,02 M) ve **d) EDOT** (0,02 M) ve 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridin (0,02 M) içeren çözeltilerin 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramları

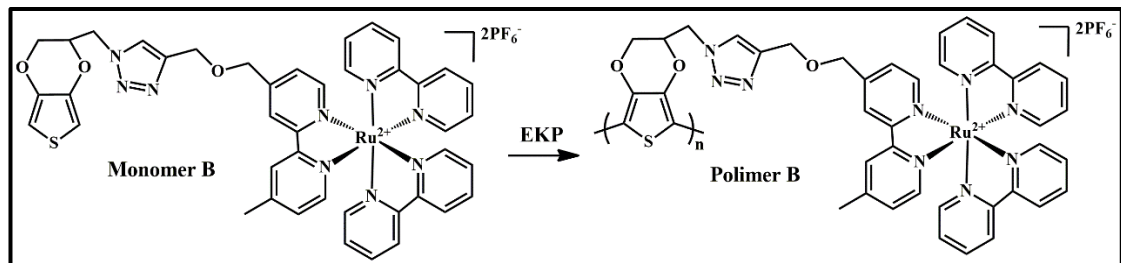
4.4.2. Polimer B

Monomer B'nin elektrokimyasal özelliklerini değerlendirmek üzere 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında 100 mV/s tarama hızında ve argon atmosferinde voltametri çalışmaları gerçekleştirildi. Çalışmada **Monomer B** için Ru^{2+/3+} 1,16 V, Ru^{3+/2+} 0,99 V, Ru^{2+/1+} -1,57 V, Ru^{1+/2+} -1,44 V, Ru^{1+/0} -1,84 V ve Ru^{0/1+} -1,69 V olarak belirlendi (Şekil 4.55).

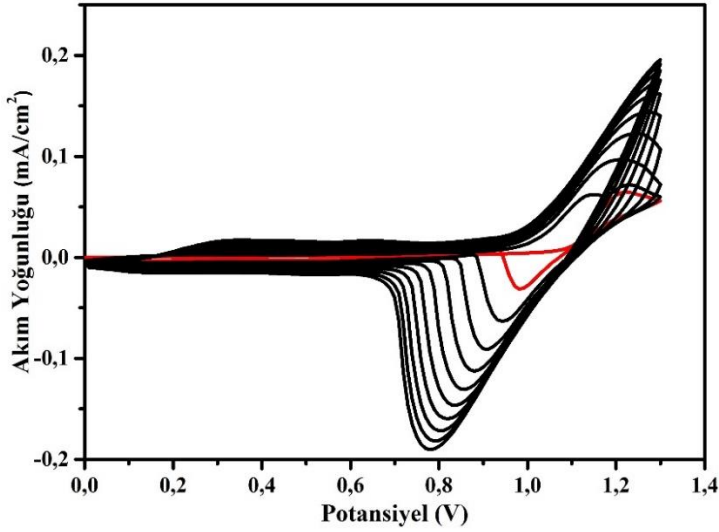


Şekil 4.55. $[Ru^{2+}(bpy)_3]$ ve **Monomer B**'nin 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramları

Monomer B'nin polimerizasyonu 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında 0,002 M **Monomer B** varlığında 0,0 V ile 1,3 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızında potansiyodinamik olarak gerçekleştirildi (Şekil 4.56). **Monomer B**'nin polimerizasyonuna ait voltamogram değerlendirildiğinde döngü sayısının artmasıyla birlikte akım şiddetinde gözlenen artış elektrot yüzeyinde oluşan polimere işaret ederken, voltamogramda metal komplekse ait redoks davranışın baskın olduğu görüldü (Şekil 4.57).

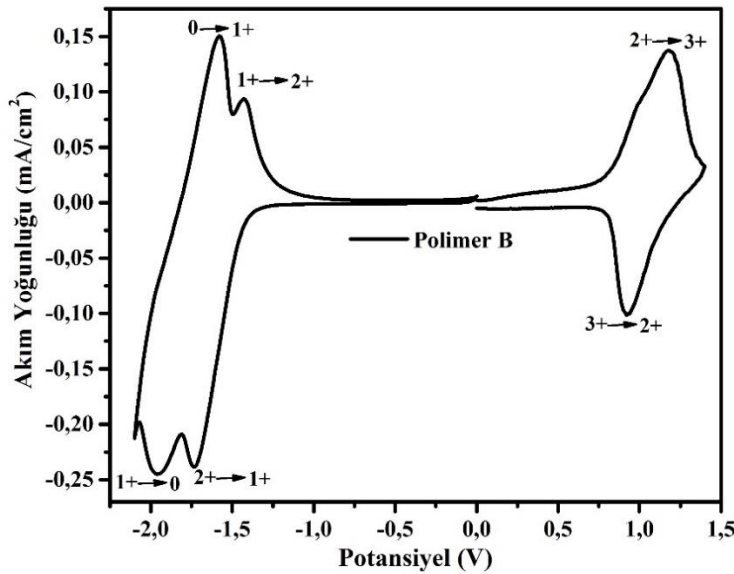


Şekil 4.56. **Monomer B**'nin elektrokimyasal polimerizasyon şeması

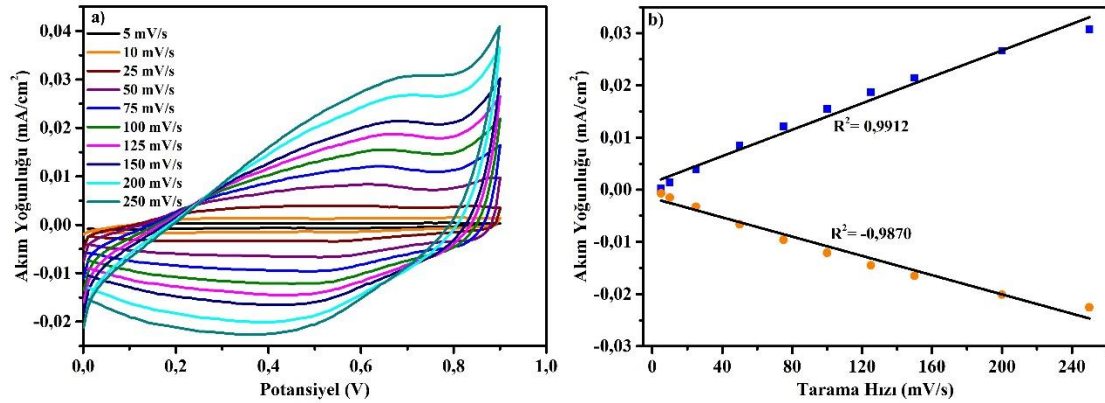


Şekil 4.57. Monomer B'nin TBAPF₆/DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı

Polimer B'nin konjuge omurgası ile ilgili redoks davranışlarını belirlemek üzere monomer içermeyen 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında Ru^{2+/3+} ve Ru^{3+/2+} geçişini içermeyen 0,0 V ile 0,9 V potansiyel aralığında tarama hızı çalışması gerçekleştirildi. **Polimer B'nin** konjuge ana omurgası ile ilintili yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri sırasıyla 0,65 V ve 0,45 V olarak tespit edildi (Şekil 4.59). Şekil 4.59b'de polimerin anodik ve katodik pik şiddetlerinin artan tarama hızıyla birlikte doğrusal olarak değiştiği açıkça görülmektedir. **Polimer B** için Ru^{2+/3+} geçişinin 1,18 V, Ru^{3+/2+} geçişinin 0,93 V, Ru^{2+/1+} -1,73 V, Ru^{1+/2+} -1,43 V, Ru^{1+/0} -1,96 V, Ru^{0/1+} -1,58 V olarak belirlendi (Şekil 4.58).

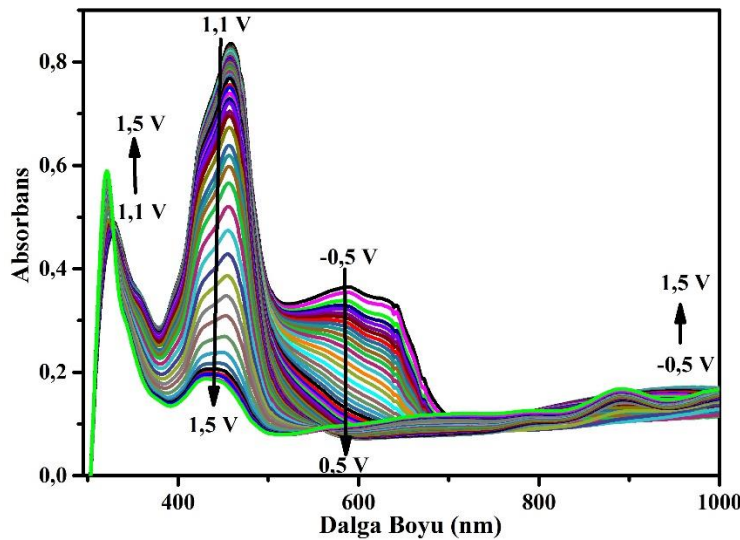


Şekil 4.58. Polimer B'nin 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı



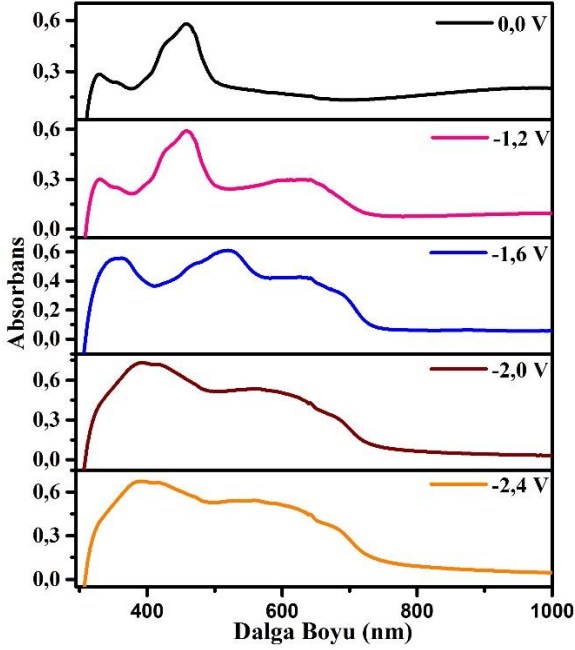
Şekil 4.59. Polimer B'nin TBAPF₆/DCM ortamındaki a) tarama hızı çalışması; b) tarama hızı grafiği

Polimer B'nin bant aralığı, nötral halde soğurma yaptığı dalga boyları ve katkılama ile birlikte elektronik geçişlerinde meydana gelen değişimleri belirlemek üzere 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında spektroeletrokimya çalışması -0,5 V ile 1,5 V aralığında potansiyelin kademeli olarak artırılmasıyla gerçekleştirildi. Çalışma sonucunda **Polimer B'nin** bant aralığı 1,77 eV ve nötral halde soğurma yaptığı dalga boyları 327 nm, 427 nm, 459 nm, 587 nm ve 633 nm olarak tespit edildi (Şekil 4.60). **Polimer B** nötral halde yeşilimsi sarı, ara potansiyellerde sarı ve yükseltgen halde transparan renk sergiledi. Renklerin sayısal değerlerini belirlemek üzere yapılan kolorimetri çalışmasına ait veriler Çizelge 4.7'de gösterilmektedir.



Şekil 4.60. Polimer B'nin 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında spektroeletrokimya çalışması

Polimer B'nin indirgenme sonucunda elektronik geçişlerinde meydana gelen değişimleri belirlemek üzere gerçekleştirilen spektroeletrokimya çalışmasına ait spektrum Şekil 4.61'de gösterilmektedir. Spektrum incelendiğinde uygulanan potansiyelin 0,0 V'dan kademeli olarak azaltılmasıyla birlikte **PEDOT**'a ait 600 nm civarındaki pikin şiddetinin arttığı görülmektedir. Uygulanan potansiyelin azaltılmasıyla birlikte 430 nm ve 460 nm'de gözlenen kompleksine ait sinyallerin -1,6 V ile birlikte belirginliğini kaybettiği ve bununla birlikte 320 nm'deki pikin şiddetinin arttığı görülmektedir (Şekil 4.61). **Polimer B** indirgenme ile sarı, yeşil ve mor renkleri arasında değişiklik göstererek multikromik davranış sergiledi (Çizelge 4.7).

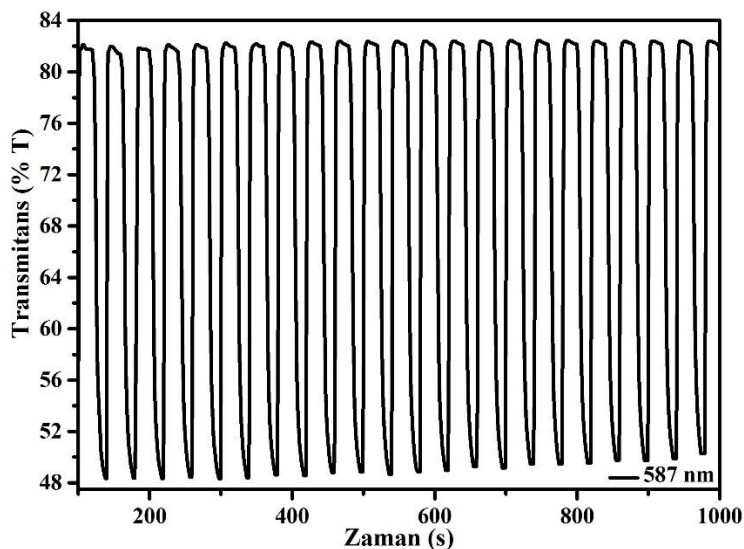


Şekil 4.61. **Polimer B**'nin 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamındaki indirgeyici spektroeletrokimya çalışması

Çizelge 4.7. Polimer B'nin farklı potansiyellerdeki fotoğrafları ve kolorimetri çalışma sonuçları

Potansiyel	Kolorimetri Data						Fotoğraf
	Y	x	y	L	a	b	
-2,6 V	819	0,366	0,387	75	-1	7	
-2,4 V	898	0,368	0,383	78	1	6	
-2,2 V	860	0,376	0,389	77	2	10	
-2,0 V	958	0,378	0,405	80	-3	17	
-1,8 V	968	0,38	0,410	81	-4	19	
-1,6 V	890	0,378	0,412	78	-5	19	
-1,4 V	814	0,379	0,416	75	-6	20	
-1,2 V	1220	0,399	0,416	88	1	28	
-1,0 V	1240	0,401	0,419	89	0	30	
-0,8 V	1270	0,401	0,419	90	0	30	
-0,6 V	1230	0,400	0,418	89	0	29	
-0,4 V	1270	0,400	0,418	90	0	29	
-0,2 V	1270	0,400	0,418	90	0	29	
0,0 V	1050	0,414	0,428	85	3	33	
0,1 V	967	0,415	0,432	82	2	34	
0,2 V	1190	0,412	0,431	89	1	35	
0,3 V	1210	0,408	0,433	90	-1	35	
0,4 V	1170	0,404	0,434	89	-3	34	
0,5 V	1200	0,402	0,434	90	-4	34	
0,6 V	1220	0,401	0,434	90	-4	33	
0,7 V	1100	0,402	0,434	87	-4	33	
0,8 V	1130	0,402	0,432	88	-3	32	
0,9 V	1100	0,403	0,432	87	-3	32	
1,0 V	1160	0,402	0,431	88	-3	32	
1,1 V	1180	0,393	0,423	89	-3	26	
1,2 V	1180	0,360	0,386	89	-3	3	
1,3 V	1110	0,358	0,384	87	-3	2	
1,4 V	1110	0,357	0,382	87	-2	1	
1,5 V	1070	0,358	0,384	86	-3	2	
1,6 V	1110	0,358	0,383	87	-2	2	

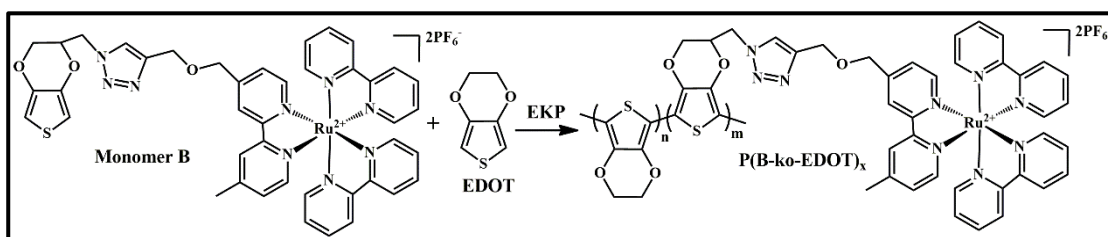
Polimer B'nin tepki süresi ve optik kontrast özelliklerini belirlemek üzere 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında kinetik çalışması gerçekleştirildi. Polimer ana omurgasında değişikliklerin meydana geldiği 0,0 V ile 1,0 V kare dalga formunda 20 saniyelik aralıklarla uygulanırken 587 nm'deki transmittans değişimi takip edildi. Çalışma sonucunda optik kontrast %34,29, toplam optik kontrastın %95'indeki tepki süresi 1,63 s ve renklenme verimliliği değeri 156,20 cm²/C olarak belirlendi (Şekil 4.62).



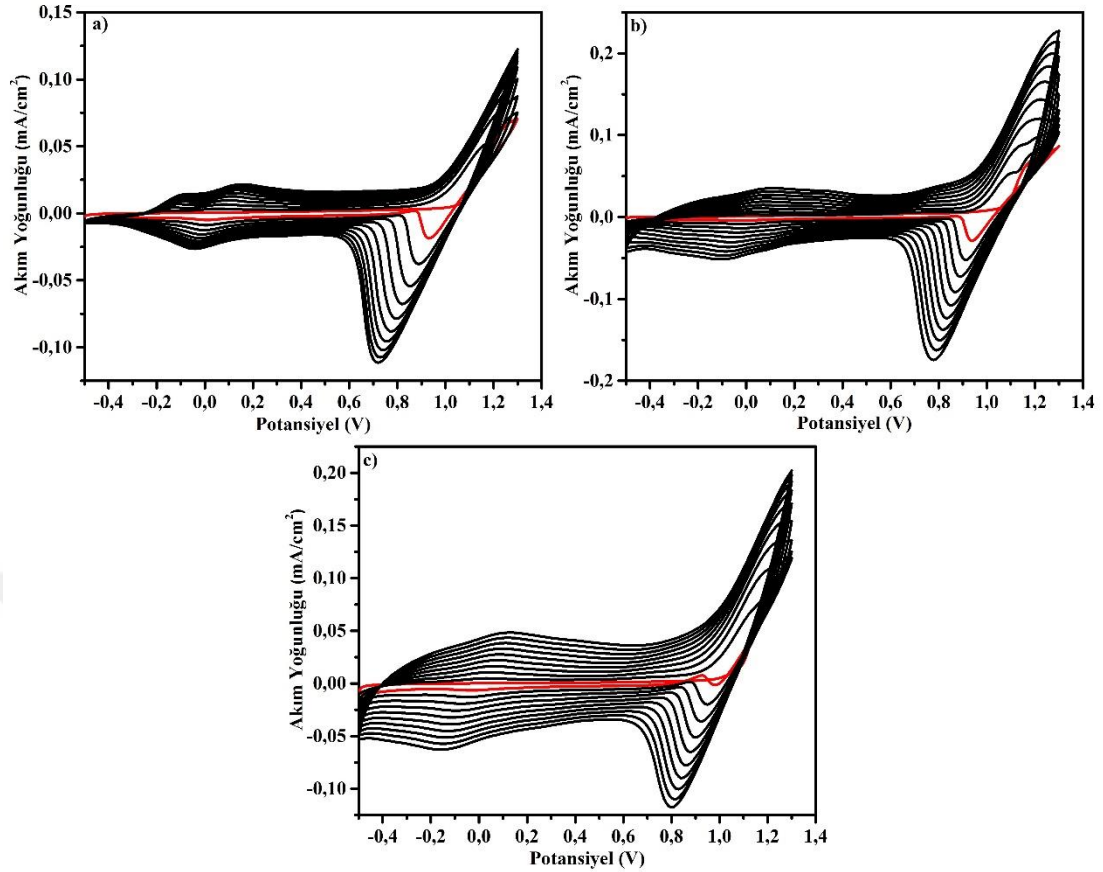
Şekil 4.62. Polimer B'nin 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamındaki zamana karşı % transmittans değişimi

4.4.3. P(B-ko-EDOT)_x

Monomer B ve **EDOT**'un kopolimerizasyonu 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında -0,5 V ile 1,3 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızında potansiyodinamik olarak gerçekleştirildi (Şekil 4.63). Kopolimerizasyonun ve komonomer oranının optoelektronik özelliklere etkileri ayrıntılı olarak incelendi. Bunun için 0,002 M **Monomer B** ve 0,001 M, 0,002 M ve 0,004 M **EDOT** içeren üç farklı çözelti hazırlandı ve her birinin potansiyodinamik polarizasyona tabi tutulması ile sırasıyla, **P(B-ko-EDOT)₁**, **P(B-ko-EDOT)₂** ve **P(B-ko-EDOT)₃** kopolimerleri elde edildi. Kopolimerizasyon sırasında kaydedilen tüm voltamogramlarda döngü sayısının artışıyla birlikte akım şiddetinde artış gözlenirken, çözeltilerdeki **EDOT** oranının artışına paralel olarak düşük potansiyel bölgesindeki **PEDOT**'a ait redoks sinyallerinin daha baskın hale geldiği görüldü (Şekil 4.64).

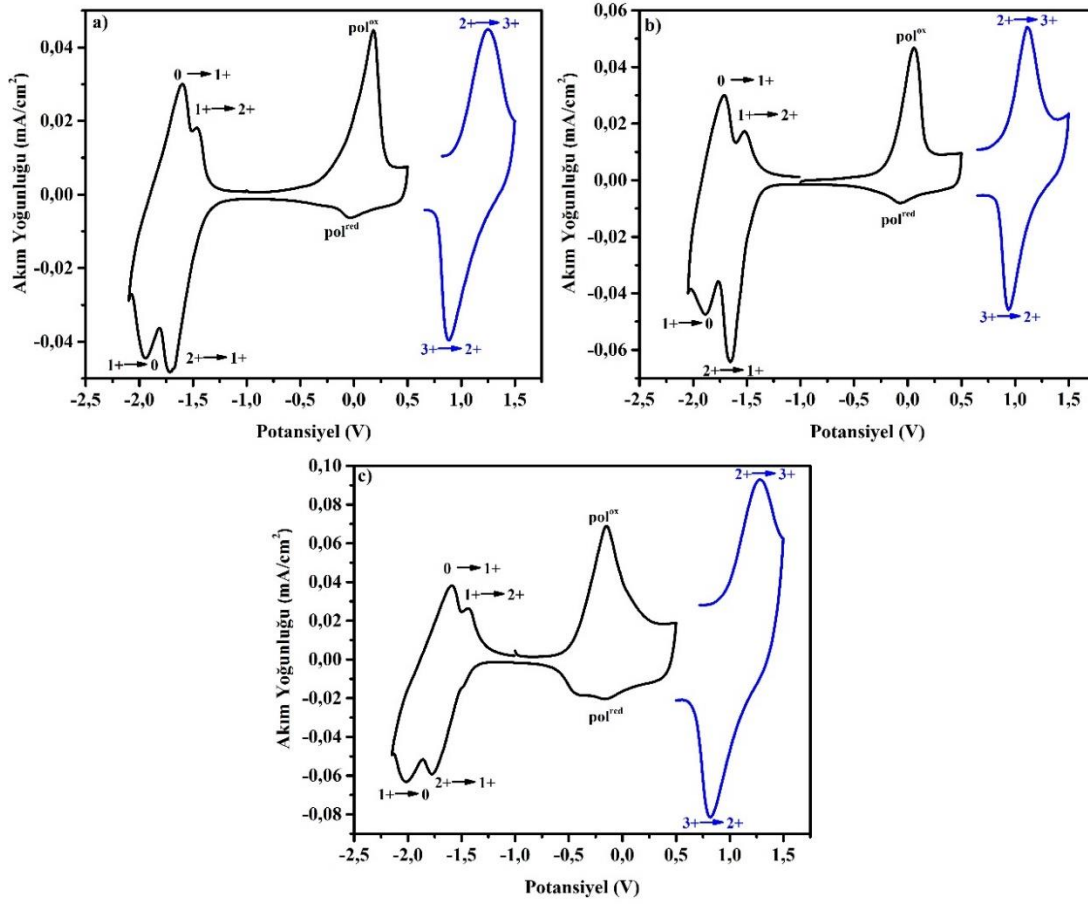


Şekil 4.63. Monomer B ve EDOT'un elektrokimyasal polimerizasyon şeması

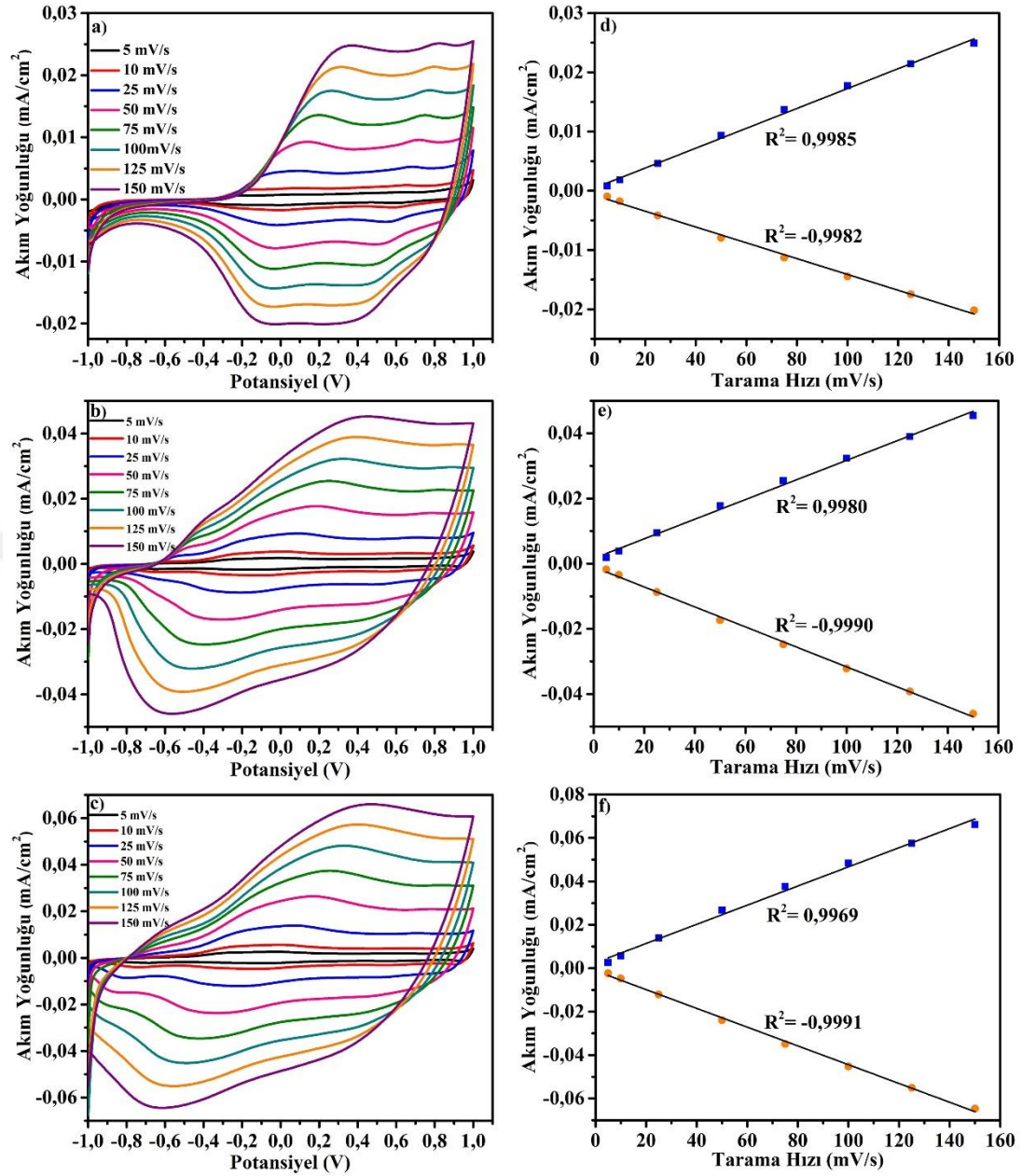


Şekil 4.64. a) 1:0,5; b) 1:1 ve c) 1:2 oranında **Monomer B** ve **EDOT** içeren çözeltilerin TBAPF₆/DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramları

Kopolimerlerin redoks özellikleri 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında ve argon atmosferinde, 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltametri ile incelendi. Çalışma sonucunda, tüm kopolimerlerin [Ru²⁺(bpy)₃] kompleksine özdeş redoks aktivite sergilediği görüldü (Şekil 4.65). **P(B-ko-EDOT)₁** için redoks geçişler, Ru^{2+/3+} 1,25 V, Ru^{3+/2+} 0,88 V, Ru^{2+/1+} -1,72 V, Ru^{1+/2+} -1,46 V, Ru^{1+/0} -1,94 V, Ru^{0/1+} -1,60 V (Şekil 4.65a), **P(B-ko-EDOT)₂** için redoks geçişler, Ru^{2+/3+} 1,12 V, Ru^{3+/2+} 0,94 V, Ru^{2+/1+} -1,65 V, Ru^{1+/2+} -1,52 V, Ru^{1+/0} -1,89 V, Ru^{0/1+} -1,71 V (Şekil 4.65b) ve **P(B-ko-EDOT)₃** için redoks geçişler, Ru^{2+/3+} 1,28 V, Ru^{3+/2+} 0,82 V, Ru^{2+/1+} -1,78 V, Ru^{1+/2+} -1,43 V, Ru^{1+/0} -2,02 V, Ru^{0/1+} -1,59 V olarak belirlendi (Şekil 4.65c). **P(B-ko-EDOT)₁**, **P(B-ko-EDOT)₂** ve **P(B-ko-EDOT)₃** kopolimerleri için 100 mV/s tarama hızındaki yükseltgenme/indirgenme potansiyelleri sırasıyla, 0,26 V/-0,05 V, 0,33 V/-0,47 V ve 0,33 V/-0,50 V olarak belirlenirken (Şekil 4.66a, b ve c), tüm kopolimerlerin anodik ve katodik pik şiddetlerinin tarama hızı ile doğrusal olarak değiştiği belirlendi (Şekil 4.66d, e ve f).



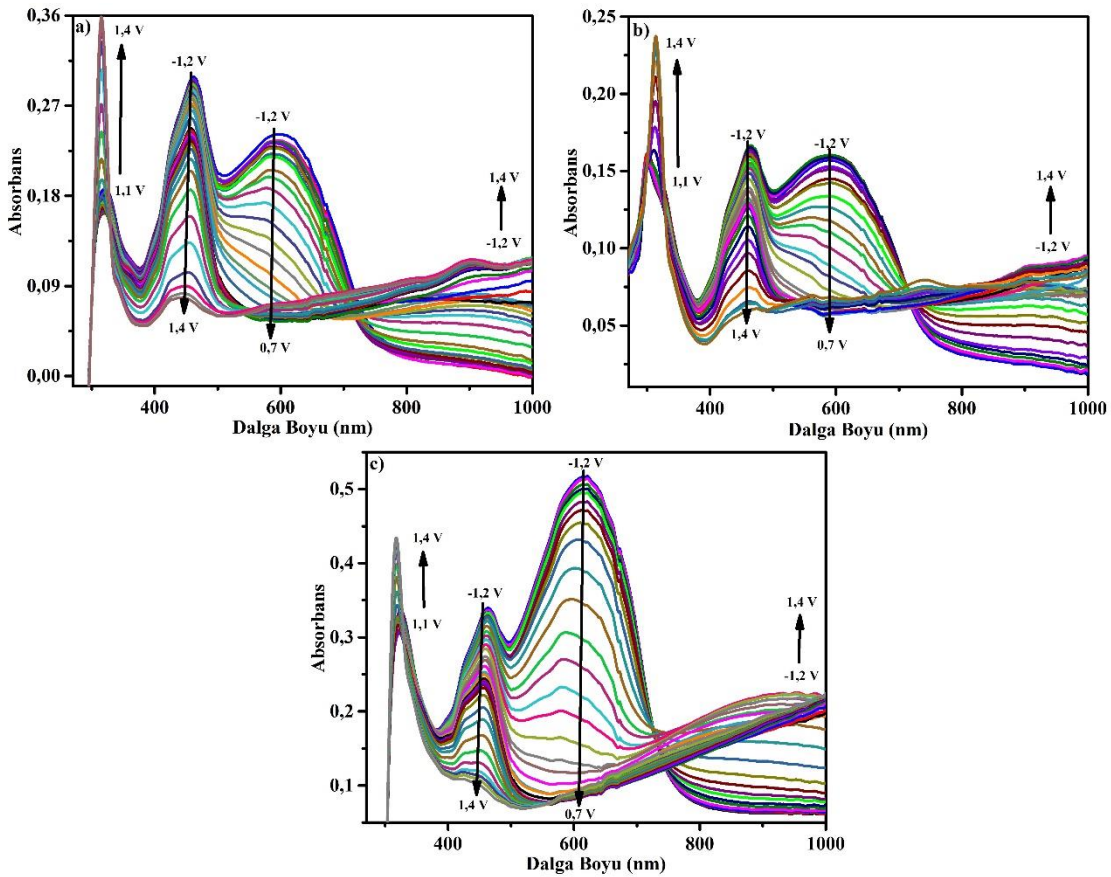
Şekil 4.65. a) P(B-ko-EDOT)₁; b) P(B-ko-EDOT)₂ ve c) P(B-ko-EDOT)₃'ün 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı



Şekil 4.66. TBAPF₆/DCM ortamındaki a) P(B-ko-EDOT)₁; b) P(B-ko-EDOT)₂ ve c) P(B-ko-EDOT)₃'ün tarama hızı çalışmaları, d) P(B-ko-EDOT)₁; e) P(B-ko-EDOT)₂ ve f) P(B-ko-EDOT)₃'ün tarama hızı grafikleri

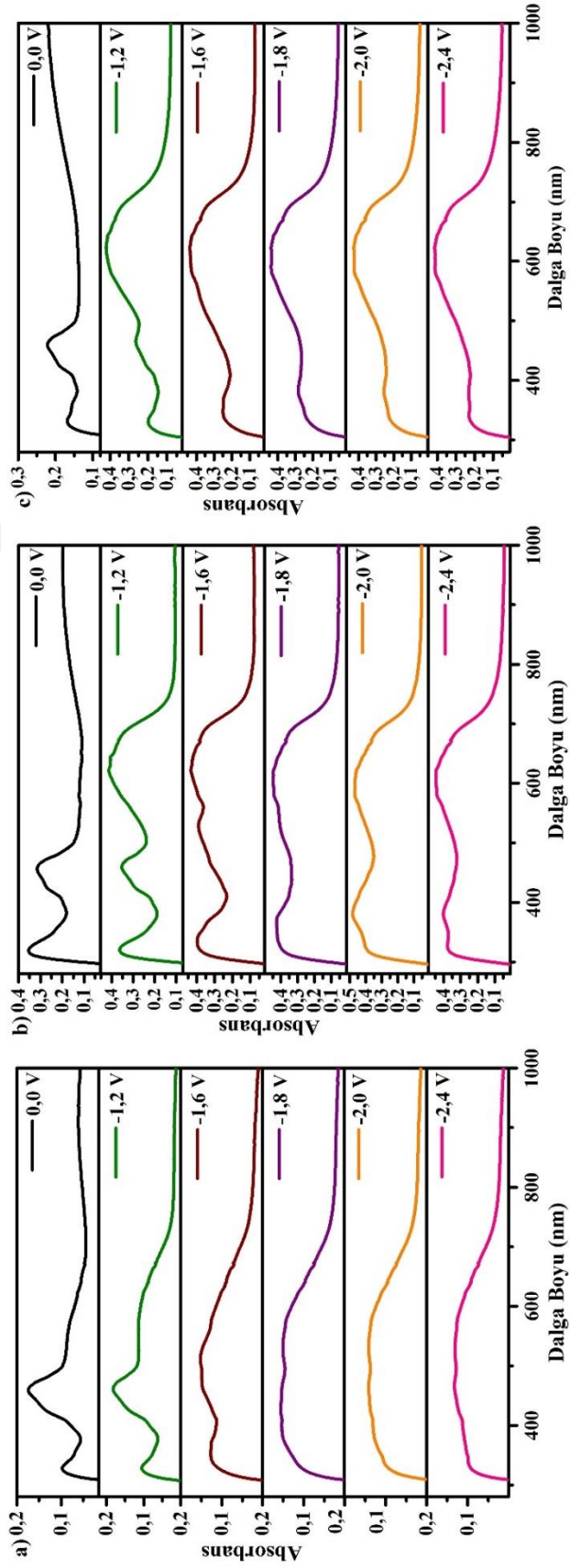
P(B-ko-EDOT)_x kopolimerlerinin spektroeletrokimya çalışmaları 0,1 M TBAPF₆/DCM elektrolit ortamında ITO elektrot yüzeyindeki kopolimerlere -1,2 V ile 1,4 V arasındaki potansiyellerin uygulanması ile gerçekleştirildi. Çalışma sonucunda P(B-ko-EDOT)₁, P(B-ko-EDOT)₂ ve P(B-ko-EDOT)₃ kopolimerlerinin bant aralıkları 1,66 eV, 1,65 eV ve 1,65 eV olarak hesaplandı. Kopolimerlerin nötral halde soğurma yaptıkları dalga boyları ise, P(B-ko-EDOT)₁ için 322, 424-460, 598 nm, P(B-ko-EDOT)₂ için 323, 426-465, 591 nm ve P(B-ko-EDOT)₃ için 325, 426-463, 617 nm olarak tespit edildi.

Komonomer oranının spektumlara etkisi değerlendirildiğinde, besleme çözeltisindeki **EDOT** oranının artırılması ile, polimer ana zincir yapısındaki **EDOT** birimlerinin arttığı ve 590-615 nm aralığında **PEDOT** ünitesini temsil eden soğurma şiddetinin kompleksin MLCT (425-465 nm) soğurma şiddetine bağlı oranının arttığı net bir şekilde gözlenmektedir (Şekil 4.67). Kopolimerler genel olarak nötral halde yeşil, ara potansiyellerde yeşil ve katkılanmış halde transparan renk gösterdi (Çizelge 4.8, 4.9 ve 4.10).



Şekil 4.67. a) P(B-ko-EDOT)₁; b) P(B-ko-EDOT)₂ ve c) P(B-ko-EDOT)₃'ün 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında spektroeletrokimya çalışmaları

Tüm kopolimerler için katodik katkılama ile elektronik geçişlerinde meydana gelen değişimleri argon atmosferinde ve 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında potansiyelin 0,0 V ile -2,4 V aralığında değiştirilmesi ile incelendi. Spektroeletrokimya çalışmaları ait spektrumlar değerlendirildiğinde potansiyelin negatif yönde değişimiyle birlikte öncelikle polimer ana omurgasının indirgenmesine karşılık gelen 590-615 nm'lerdeki absorbans şiddetinde bir artış gözlemlendi. Ardından 330-350 nm arasındaki sinyal şiddetinde bir artış gözlenirken, 425-465 nm'deki sinyaller belirginliğini kaybetti (Şekil 4.68). Kopolimerlerin katodik alandaki renk özellikleri değerlendirildiğinde tüm kopolimerlerin sarı, yeşil, koyu mavi renk davranışı gösterdiği, polimer zincirindeki **EDOT** birimlerinin artışı ile bahsi geçen renklerde ton değişimleri gözlemlendi (Çizelge 4.8, 4.9 ve 4.10).



Şekil 4.68. a) $P(B\text{-ko-EDOT})_1$; b) $P(B\text{-ko-EDOT})_2$ ve c) $P(B\text{-ko-EDOT})_3$ 'ün 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında indirgeyici spektroelektrokimya çalışması

Çizelge 4.8. P(B-ko-EDOT)’un farklı potansiyellerdeki fotoğrafları ve kolorimetri çalışma sonuçları

	Kolorimetri Data						
Potansiyel	Y	x	y	L	a	b	Fotoğraf
-2,6 V	671	0,373	0,374	74	5	2	
-2,4 V	684	0,374	0,374	75	5	2	
-2,2 V	680	0,375	0,373	75	6	2	
-2,0 V	680	0,378	0,377	75	6	4	
-1,8 V	623	0,385	0,376	72	8	5	
-1,6 V	813	0,380	0,379	80	6	5	
-1,4 V	835	0,374	0,397	81	-3	10	
-1,2 V	838	0,373	0,396	81	-3	10	
-1,0 V	854	0,374	0,395	82	-2	10	
-0,8 V	877	0,375	0,396	83	-2	10	
-0,6 V	907	0,375	0,396	84	-2	11	
-0,4 V	936	0,375	0,396	85	-2	11	
-0,2 V	1000	0,378	0,395	87	0	11	
0,0 V	996	0,391	0,407	85	0	20	
0,1 V	1070	0,393	0,409	88	0	22	
0,2 V	1150	0,390	0,410	90	-2	22	
0,3 V	1150	0,388	0,411	90	-3	21	
0,4 V	1150	0,385	0,411	90	-4	21	
0,5 V	1130	0,387	0,415	90	-5	23	
0,6 V	1130	0,385	0,413	90	-5	21	
0,7 V	1140	0,385	0,413	90	-5	21	
0,8 V	1150	0,386	0,413	90	-4	22	
0,9 V	1100	0,385	0,413	89	-5	21	
1,0 V	1110	0,381	0,409	89	-5	19	
1,1 V	1130	0,365	0,391	90	-5	8	
1,2 V	1140	0,358	0,382	90	-4	3	
1,3 V	1140	0,358	0,382	90	-4	3	
1,4 V	1120	0,358	0,381	89	-4	2	
1,5 V	1120	0,358	0,381	89	-4	2	

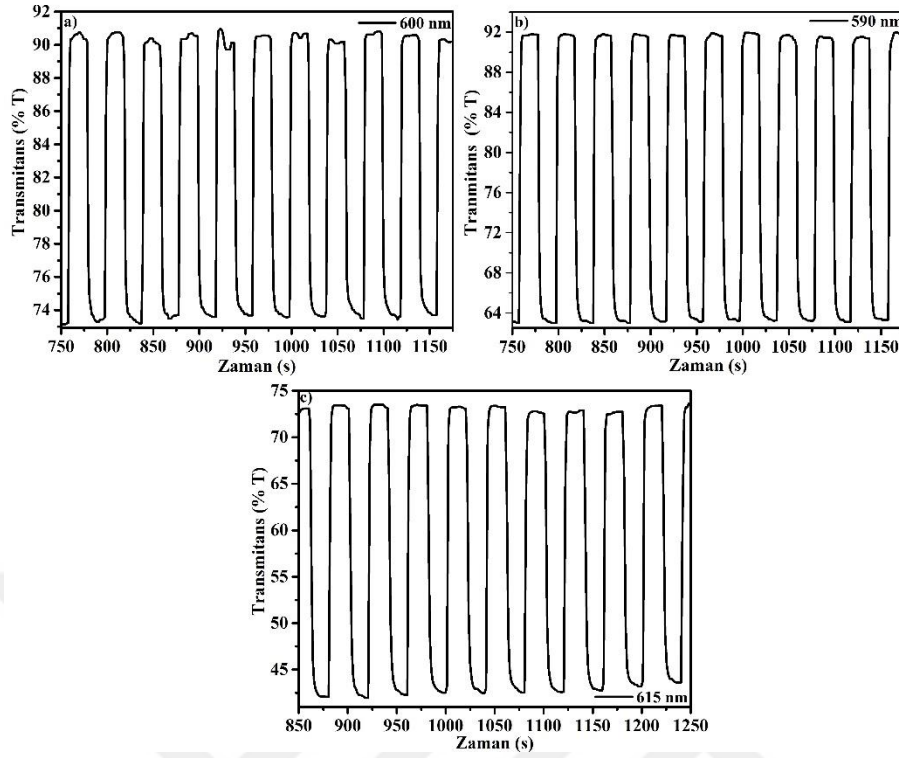
Çizelge 4.9. $P(B\text{-}ko\text{-}EDOT)_2$ 'un farklı potansiyellerdeki fotoğrafları ve kolorimetri çalışma sonuçları

Potansiyel	Kolorimetri Data						Fotoğraf
	Y	x	y	L	a	b	
-2,6 V	168	0,266	0,300	40	-6	-26	
-2,4 V	170	0,267	0,301	41	-6	-26	
-2,2 V	147	0,264	0,298	38	-6	-26	
-2,0 V	151	0,266	0,301	38	-6	-25	
-1,8 V	155	0,275	0,310	39	-6	-22	
-1,6 V	162	0,279	0,300	40	-3	-25	
-1,4 V	227	0,271	0,342	46	-17	-18	
-1,2 V	256	0,265	0,353	49	-22	-17	
-1,0 V	255	0,266	0,354	49	-22	-17	
-0,8 V	262	0,269	0,356	49	-22	-16	
-0,6 V	283	0,278	0,363	51	-21	-14	
-0,4 V	367	0,304	0,379	57	-18	-7	
-0,2 V	494	0,339	0,395	65	-13	2	
0,0 V	416	0,376	0,417	60	-7	15	
0,1 V	595	0,398	0,427	69	-4	24	
0,2 V	754	0,411	0,438	76	-3	34	
0,3 V	831	0,412	0,445	79	-5	38	
0,4 V	896	0,408	0,443	82	-6	37	
0,5 V	921	0,408	0,443	83	-6	37	
0,6 V	931	0,408	0,443	83	-6	37	
0,7 V	945	0,408	0,442	84	-6	37	
0,8 V	949	0,408	0,442	84	-6	37	
0,9 V	932	0,410	0,444	83	-6	39	
1,0 V	950	0,409	0,443	84	-6	38	
1,1 V	934	0,410	0,445	83	-6	39	
1,2 V	965	0,400	0,435	84	-6	32	
1,3 V	1010	0,367	0,401	86	-7	11	
1,4 V	1040	0,354	0,386	87	-7	3	
1,5 V	1020	0,353	0,386	86	-7	3	

Çizelge 4.10. **P(B-ko-EDOT)₃**'un farklı potansiyellerdeki fotoğrafları ve kolorimetri çalışma sonuçları

Potansiyel	Kolorimetri Data						Fotoğraf
	Y	x	y	L	a	b	
-2,6 V	179	0,249	0,284	42	-7	-33	
-2,4 V	188	0,256	0,289	43	-7	-32	
-2,2 V	185	0,255	0,288	43	-7	-32	
-2,0 V	173	0,253	0,283	41	-6	-32	
-1,8 V	176	0,260	0,291	42	-6	-30	
-1,6 V	206	0,269	0,329	45	-14	-21	
-1,4 V	200	0,265	0,331	44	-15	-21	
-1,2 V	205	0,265	0,331	45	-15	-21	
-1,0 V	204	0,265	0,333	45	-16	-21	
-0,8 V	220	0,270	0,335	46	-15	-20	
-0,6 V	258	0,286	0,350	50	-15	-16	
-0,4 V	342	0,307	0,370	56	-15	-10	
-0,2 V	467	0,345	0,388	64	-9	1	
0,0 V	560	0,369	0,391	68	-3	7	
0,1 V	733	0,387	0,407	76	-2	17	
0,2 V	879	0,391	0,416	82	-4	22	
0,3 V	946	0,389	0,420	84	-6	24	
0,4 V	968	0,388	0,418	85	-6	23	
0,5 V	977	0,387	0,418	85	-6	23	
0,6 V	992	0,387	0,418	86	-6	23	
0,7 V	969	0,387	0,417	85	-6	22	
0,8 V	1000	0,388	0,419	86	-6	24	
0,9 V	956	0,385	0,414	85	-5	21	
1,0 V	984	0,388	0,418	86	-6	23	
1,1 V	1000	0,383	0,414	86	-6	20	
1,2 V	1020	0,362	0,392	87	-6	7	
1,3 V	1030	0,353	0,381	87	-6	1	
1,4 V	1000	0,352	0,380	86	-6	0	
1,5 V	994	0,352	0,380	86	-6	0	

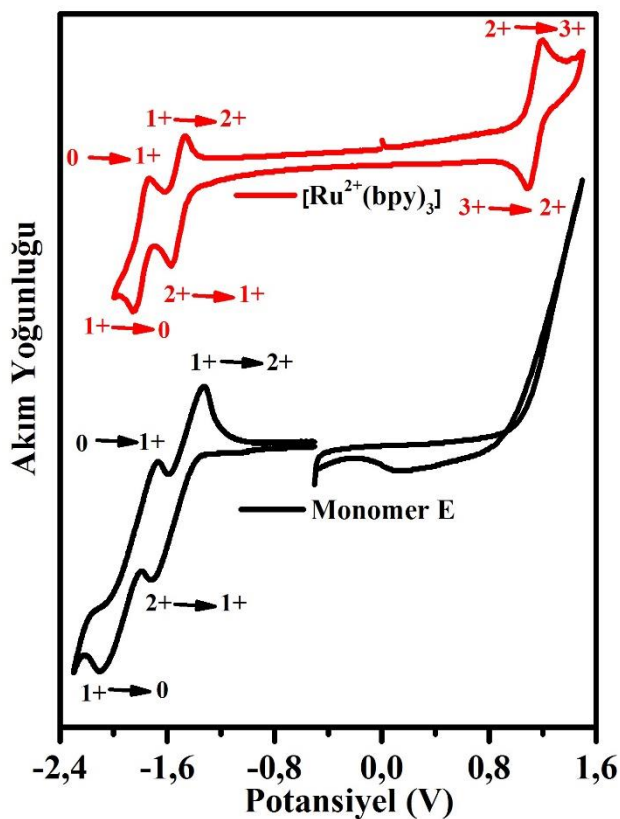
P(B-ko-EDOT)_x kopolimerlerinin optik kontrast ve tepki süreleri 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında gerçekleştirilen kinetik çalışmaları sonucunda hesaplandı. Tüm kopolimerler için **PEDOT** omurgasının değişim gösterdiği -0,5 V ve 0,5 V'lar 20 s'lik aralıklarla uygulanırken transmittans değişimleri 590-615 nm aralığında kopolimerler için uygun dalga boylarında kaydedildi (Şekil 4.69). Kinetik çalışmaları sonucunda optik kontrast, tepki süresi ve renklenme verimliliği değerleri sırasıyla, **P(B-ko-EDOT)₁** için; %17,28, 2,51 s ve 181,79 cm²/C **P(B-ko-EDOT)₂** için; %28,81, 2,09 s ve 93,49 cm²/C ve **P(B-ko-EDOT)₃** için; %31,68, 2,58 s ve 159,43 cm²/C olarak belirlendi.



Şekil 4.69. a) P(B-ko-EDOT)₁; b) P(B-ko-EDOT)₂ ve c) P(B-ko-EDOT)₃'ün 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında zamana karşı % transmittans değişimi

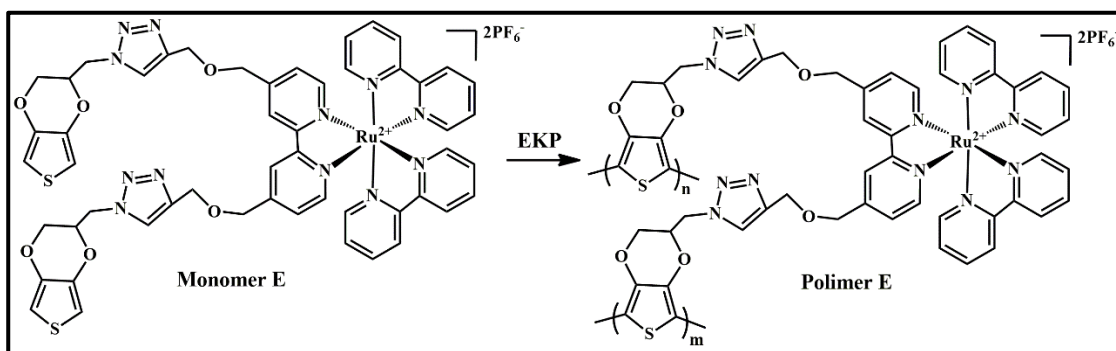
4.4.4. Polimer E

Monomer E'nin 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında elektrokimyasal özellikleri incelendiğinde anodik alanda **EDOT** baskın bir davranış görülürken, katodik alanda komplekse özdeş geçişler görüldü. **Monomer E** için redoks geçişler, Ru^{2+/1+} -1,72 V, Ru^{1+/2+} -1,32 V, Ru^{1+/0} -2,10 V, Ru^{0/1+} -1,67 V olarak belirlendi (Şekil 4.70).

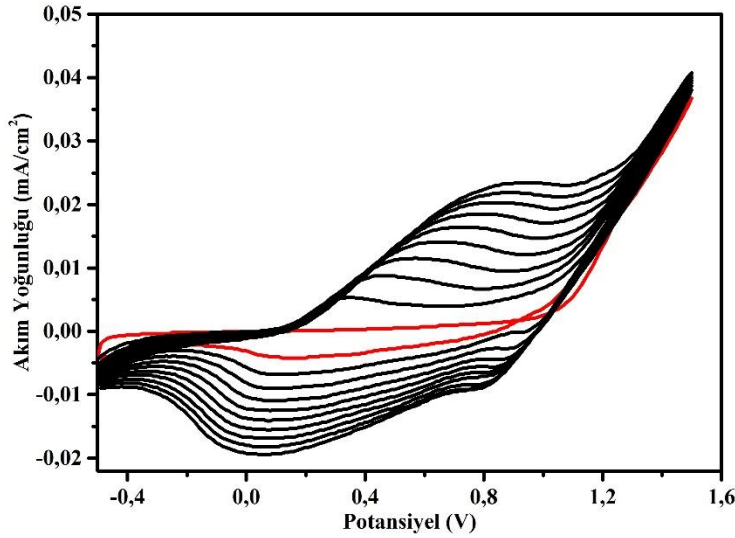


Şekil 4.70. $[\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_3]$, Monomer E'nin 0,1 M $\text{TBAPF}_6/\text{DCM}$ ortamındaki dönüşümlü voltamogramları

Monomer E'nin polimerizasyonu 0,1 M $\text{TBAPF}_6/\text{DCM}$ ortamında 0,001 M monomer varlığında -0,5 V ile 1,5 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızında potansiyodinamik olarak gerçekleştirildi (Şekil 4.71). Şekil 4.72'deki voltamogram incelendiğinde artan döngü sayısı ile hem akım şiddetinde de artış olduğu hem de daha düşük potansiyel aralığında yeni bir redoks davranışının varlığı tespit edildi.

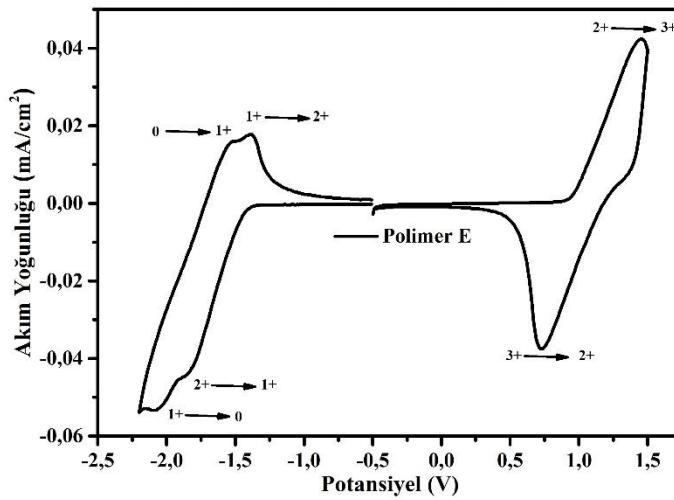


Şekil 4.71. Monomer E'nin elektrokimyasal polimerizasyon şeması



Şekil 4.72. Monomer E'nin TBAPF₆/DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı

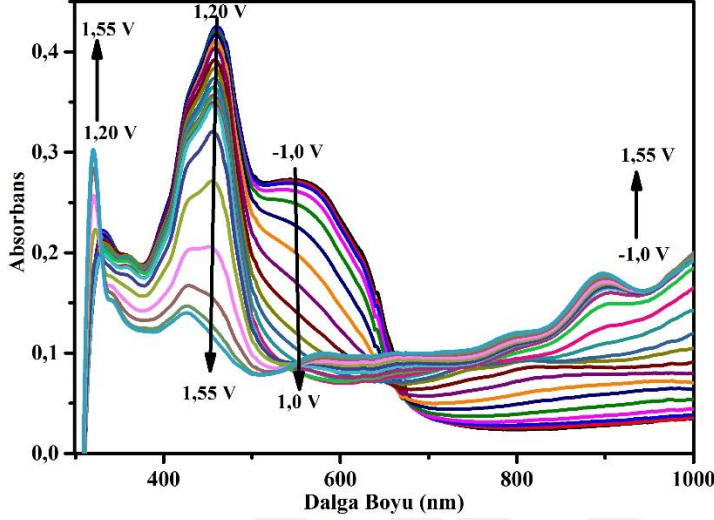
Polimer E'nin redoks davranışı argon atmosferinde ve 0,1 M TBAPF₆/DCM destek elektroliti varlığında 25 mV/s tarama hızında GCE elektrot ile değerlendirildi. Çalışma sonucunda **Polimer E**'nin komplekse özdeş geçişleri, Ru^{2+/3+} 1,45, Ru^{3+/2+} 0,72, Ru^{2+/1+} -1,83 V, Ru^{1+/2+} -1,39 V, Ru^{1+/0} -2,09 V, Ru^{0/1+} -1,53 V olarak belirlendi (Şekil 4.73).



Şekil 4.73. Polimer E'nin 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında 25 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı

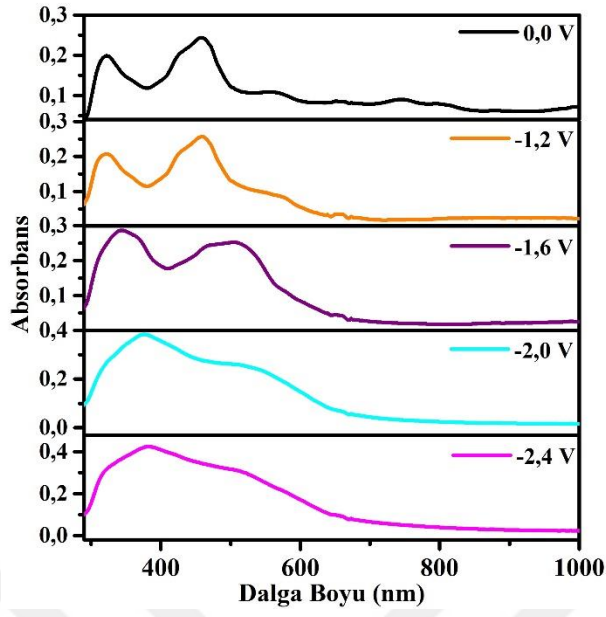
Polimer E'nin bant aralığı, nötral halde soğurma yaptığı dalga boyları 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında -1,0 V ile 1,55 V aralığında potansiyelin kademeli olarak artırılmasıyla gerçekleştirilen spektroeletrokimya çalışması sonucunda tespit edildi.

Polimer E'nin bant aralığı 1,80 eV ve nötral halde soğurma yaptığı dalga boyları 332 nm, 357nm, 430 nm, 460 nm ve 550 nm olarak belirlendi (Şekil 4.74). **Polimer E** nötral halde kahverengi, ara potansiyelerde turuncu, sarı ve yeşil yükseltgen halde mavi renk sergiledi (Çizelge 4.11).



Şekil 4.74. **Polimer E**'nin 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında spektroeletrokimya çalışması

Polimer E'nin indirgeme ile gerçekleştirilen spektroeletrokimya çalışması Şekil 4.75'te gösterilmektedir. Uygulanan potansiyelin azaltılmasıyla birlikte 430 nm ve 460 nm'de gözlenen rutenyum kompleksine ait sinyallerin -1,6 V ile birlikte belirginliğini kaybettiği ve bununla birlikte 300-400 nm aralığındaki çok sinyallerin şiddetinin arttığı görülmektedir. **Polimer E** indirgeme ile kahverengi, gri ve mor renk göstererek multikromik davranış sergiledi (Çizelge 4.11).

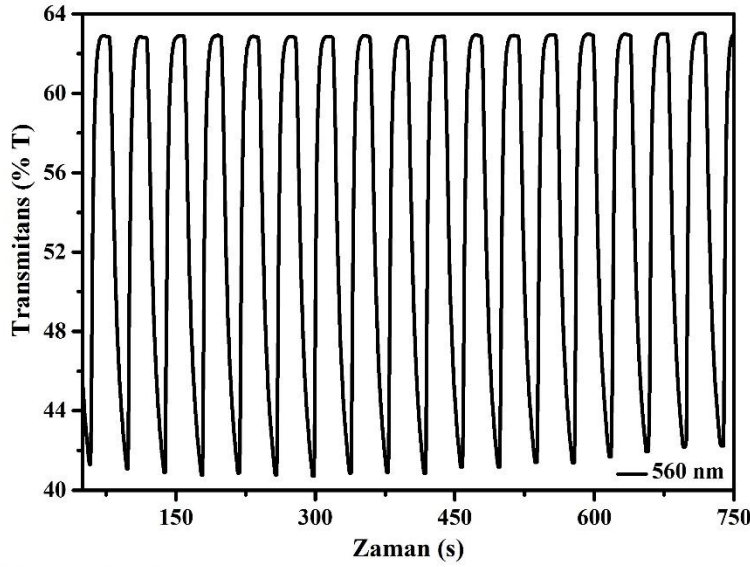


Şekil 4.75. Polimer E'nin 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamındaki indirgeyici spektroeletrokimya çalışması

Çizelge 4.11. Polimer E'nin farklı potansiyellerdeki fotoğrafları ve kolorimetri çalışma sonuçları

Potansiyel	Kolorimetri Data						Fotoğraf
	Y	x	y	L	a	b	
-2,6 V	372	0,380	0,358	59	11	-1	
-2,4 V	364	0,384	0,359	58	12	0	
-2,2 V	319	0,385	0,360	55	12	0	
-2,0 V	307	0,388	0,357	54	13	0	
-1,8 V	320	0,388	0,361	55	12	1	
-1,6 V	575	0,379	0,385	71	3	7	
-1,4 V	587	0,378	0,385	71	3	7	
-1,2 V	582	0,377	0,383	71	3	6	
-1,0 V	604	0,376	0,387	72	2	7	
-0,8 V	652	0,380	0,387	74	3	8	
-0,6 V	645	0,382	0,389	74	3	9	
-0,4 V	679	0,383	0,389	76	4	10	
-0,2 V	669	0,382	0,389	75	3	9	
0,0 V	334	0,405	0,392	57	8	13	
0,1 V	348	0,406	0,394	58	8	13	
0,2 V	340	0,412	0,398	57	8	16	
0,3 V	522	0,439	0,409	69	14	28	
0,4 V	764	0,439	0,431	80	9	41	
0,5 V	917	0,421	0,445	86	-2	44	
0,6 V	938	0,411	0,446	87	-6	41	
0,7 V	953	0,409	0,445	87	-6	40	
0,8 V	907	0,411	0,446	86	-6	41	
0,9 V	904	0,412	0,445	85	-5	41	
1,0 V	898	0,412	0,444	85	-5	40	
1,1 V	921	0,409	0,441	86	-5	38	
1,2 V	907	0,408	0,440	86	-5	37	
1,3 V	890	0,401	0,434	85	-5	33	
1,4 V	864	0,369	0,400	84	-5	11	
1,5 V	890	0,352	0,379	85	-4	0	
1,6 V	921	0,349	0,377	86	-5	-1	
1,7 V	876	0,348	0,374	84	-4	-3	
1,8 V	831	0,349	0,374	83	-4	-2	
1,9 V	878	0,348	0,373	85	-4	-3	
2,0 V	858	0,348	0,373	84	-4	-3	

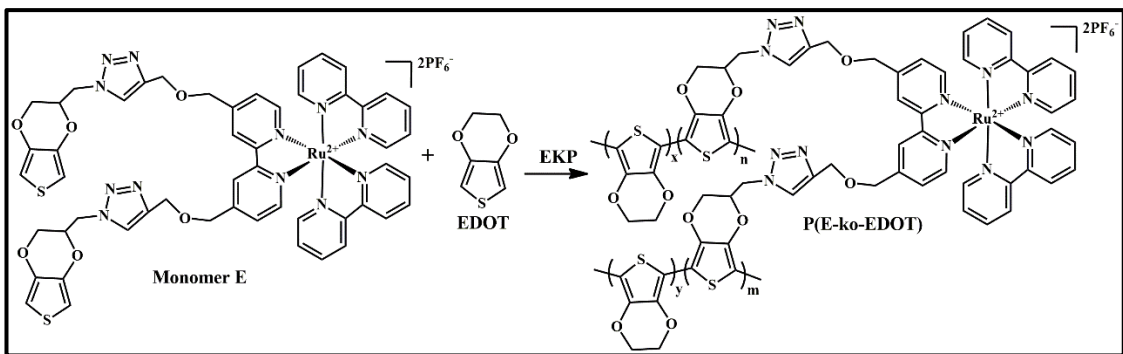
Polimer E'nin 0,1 M TBAPF₆/ACN-DCM (1:1) ortamında gerçekleştirilen kinetik çalışmasında ana omurganın değişim gösterdiği 0,0 V ve 0,8 V potansiyelleri seçilerek 20 saniyelik aralıklarla kare dalga formunda uygulandı ve 560 nm'deki tranmitans değişimi takip edildi. 560 nm'deki optik kontrast %22,24, toplam optik kontrastın %95'indeki tepki süresi 6,72 s ve renklenme verimliliği 151,70 cm²/C olarak hesaplandı (Şekil 4.76).



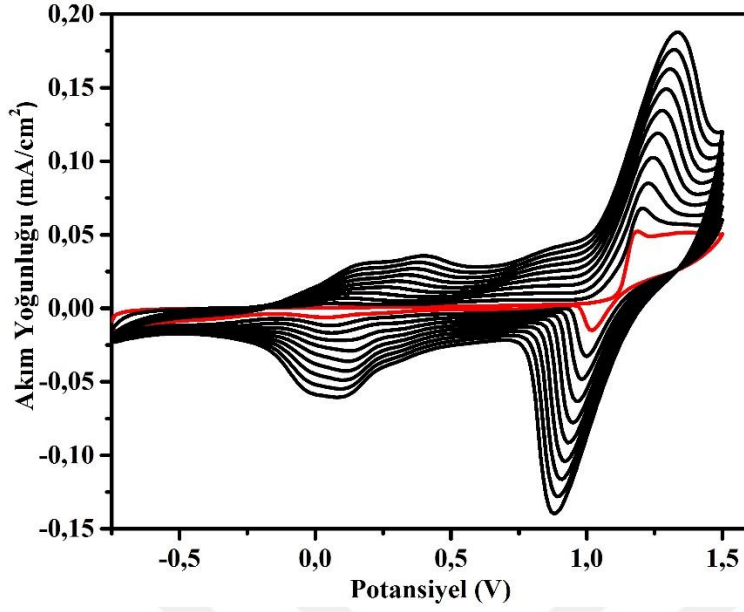
Şekil 4.76. Polimer E'nin 0,1 M TBAPF₆/ACN-DCM (1:1) ortamındaki zamana karşı % transmittans değişimi

4.4.5. P(E-ko-EDOT)

P(E-ko-EDOT) kopolimeri 0,001 M **Monomer E** ve 0,001 M **EDOT** varlığında 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında 100 mV/s tarama hızında -0,75 V ile 1,5 V potansiyel aralığında dönüşümlü voltametri tekniği ile elde edildi (Şekil 4.77). **Monomer E**'den farklı olarak kopolimerin voltamogramında kompleks baskın bir redoks davranış gözlenirken düşük potansiyel bölgesinde döngü sayısındaki artış ile paralel olarak artan **PEDOT** redoks aktivitesi de belirgin şekilde gözlemlendi (Şekil 4.78).

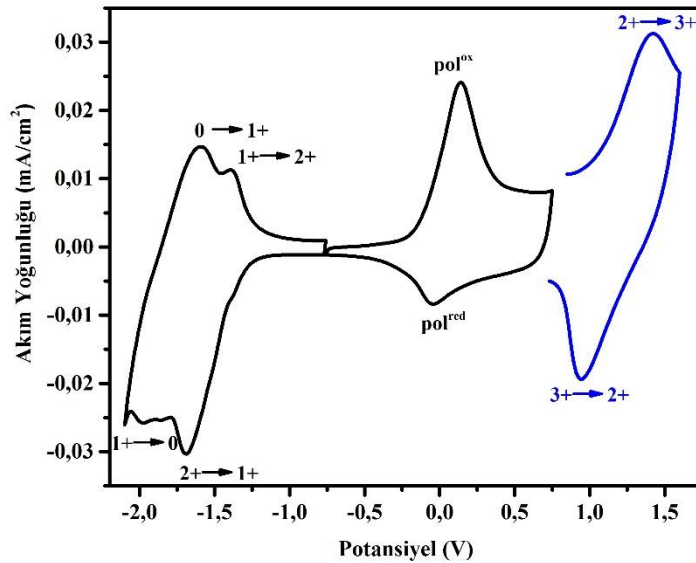


Şekil 4.77. Monomer E ve EDOT'un elektrokimyasal polimerizasyon şeması

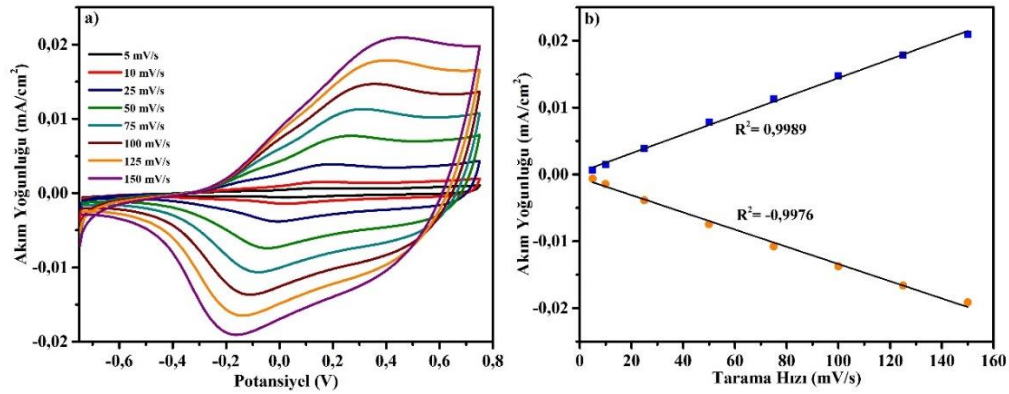


Şekil 4.78. Monomer E ve EDOT'un TBAPF₆/DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı

Dönüşümlü voltametri çalışması ile **P(E-ko-EDOT)** için redoks geçişler, $\text{Ru}^{2+/3+}$ 1,42 V, $\text{Ru}^{3+/2+}$ 0,94 V, $\text{Ru}^{2+/1+}$ -1,69 V, $\text{Ru}^{1+/2+}$ -1,39 V, $\text{Ru}^{1+/0}$ -1,98 V, $\text{Ru}^{0/1+}$ -1,59 V olarak belirlendi (Şekil 4.79). Tarama hızının 5 mV/s'den 150 mV/s'ye değiştirilmesi ile pik şiddetlerinin değişimi değerlendirildi. Çalışma sonucunda kopolimerin anodik ve katodik pik şiddetlerinin tarama hızıyla doğrusal olarak değiştiği gözlenirken (Şekil 4.80b), 100 mV/s'de **P(E-ko-EDOT)**'un yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri sırası ile 0,36 V ve -0,12 V olarak tespit edildi (Şekil 4.80a).

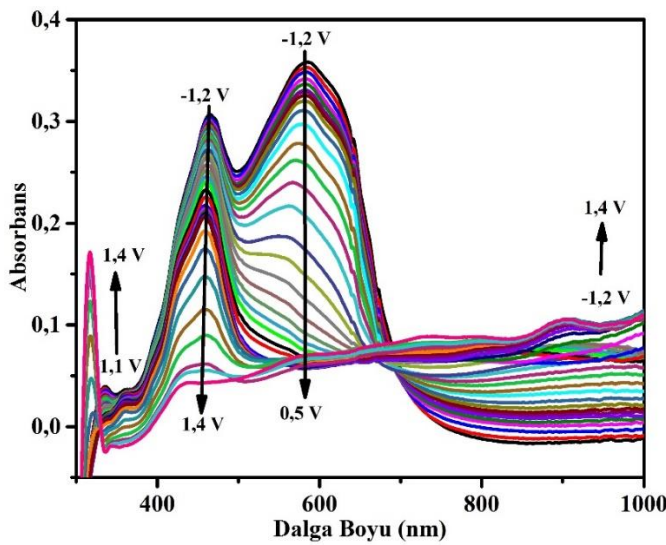


Şekil 4.79. P(E-ko-EDOT)'un 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı



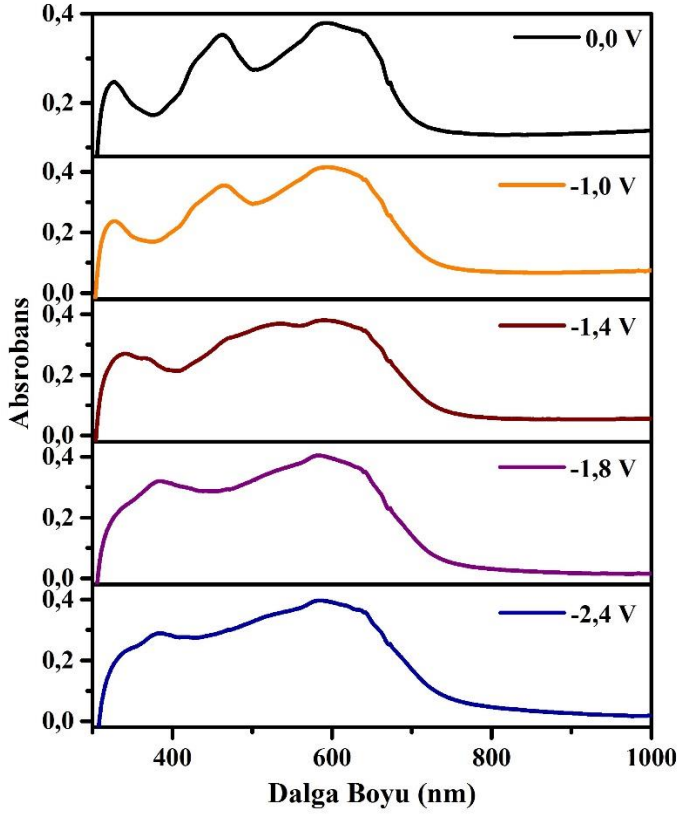
Şekil 4.80. P(E-ko-EDOT)’un TBAPF₆/DCM ortamındaki a) tarama hızı çalışması; b) tarama hızı grafiği

P(E-ko-EDOT)’un spektroeletrokimya çalışması 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında gerçekleştirildi. Çalışmada potansiyelin -1,2 V’dan 0,5 V’da kademeli değişimiyle 584 nm’de polimer ana omurgasına ait soğurma şiddetinde azalma gözlenirken eş zamanlı olarak 900 nm civarında yük taşıyıcılarına ait sinyaller görüldü. Uygulanan potansiyelin 1,0 V olmasıyla birlikte kompleks birimin MLCT (423-464 nm) sinyalinde belirgin bir azalma gözlenirken eş zamanlı olarak 334 nm civarındaki sinyalin şiddetinde bir artış gözlemlendi (Şekil 4.81). Spektroeletrokimya çalışması ile **P(E-ko-EDOT)’un** nötral halde soğurma yaptığı dalga boyları ve bant aralığı 334 nm, 360 nm, 423-464 nm ve 584 nm ve 1,69 eV olarak belirlendi. Kopolimer nötral halde petrol yeşili, ara potansiyellerde yeşil, sarı ve yükseltgen halde transparan mavi renk özelliği gösterdi, kopolimere ait renklerin sayısal değerleri kolorimetri çalışması ile belirlendi (Çizelge 4.12).



Şekil 4.81. P(E-ko-EDOT)’un 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında spektroeletrokimya çalışması

ITO elektrot üzerine sentezlenen kopolimerin spektroelektrokimya çalışması 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında argon atmosferinde gerçekleştirildi. Uygulanan potansiyelin negatif yönde artırılması ile birlikte öncelikle **P(E-ko-EDOT)**'un 342 nm'deki sinyalinin şiddetindeki artış ve devamında 423-464 nm'deki sinyallerin kaybolduğu görüldü (Şekil 4.82). Polimer 0,0 V'dan -2,4 V'da değişen potansiyellerde **P(E-ko-EDOT)** petrol yeşili ve morumsu-mavi renk sergiledi (Çizelge 4.12).

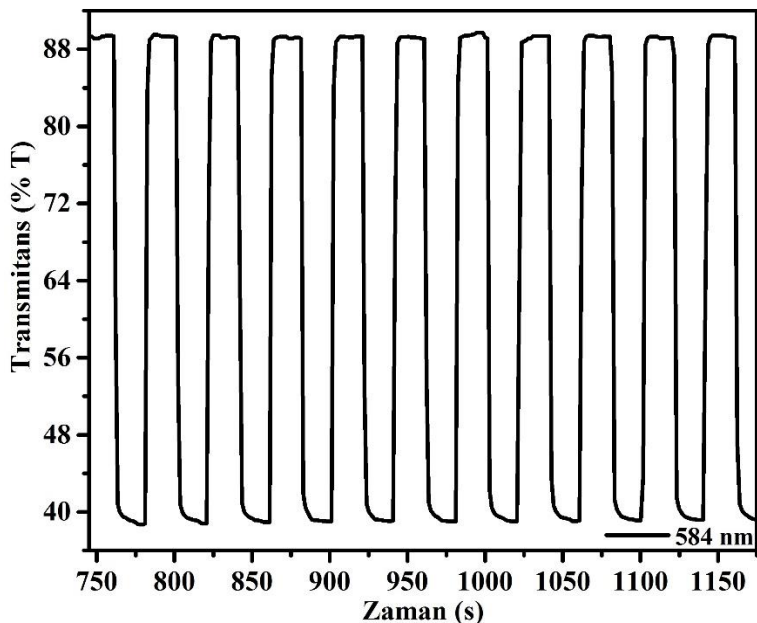


Şekil 4.82. **P(E-ko-EDOT)**'un 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamındaki indirgeyici spektroelektrokimya çalışması

Çizelge 4.12. P(E-ko-EDOT)’un farklı potansiyellerdeki fotoğrafları ve kolorimetri çalışma sonuçları

Potansiyel	Kolorimetri Data						Fotoğraf
	Y	x	y	L	a	b	
-2,6 V	434	0,347	0,35	63	4	-12	
-2,4 V	451	0,349	0,349	64	5	-12	
-2,2 V	456	0,350	0,348	64	6	-12	
-2,0 V	443	0,354	0,348	63	7	-11	
-1,8 V	471	0,356	0,345	65	9	-12	
-1,6 V	563	0,350	0,370	70	-1	-6	
-1,4 V	583	0,348	0,372	71	-3	-5	
-1,2 V	613	0,350	0,375	73	-3	-4	
-1,0 V	616	0,350	0,375	73	-3	-4	
-0,8 V	611	0,348	0,375	72	-4	-5	
-0,6 V	615	0,346	0,376	73	-5	-5	
-0,4 V	629	0,345	0,377	73	-5	-5	
-0,2 V	692	0,354	0,382	76	-4	-1	
0,0 V	882	0,370	0,383	83	2	3	
0,1 V	1000	0,381	0,391	87	3	9	
0,2 V	1130	0,386	0,399	91	2	14	
0,3 V	1200	0,383	0,402	93	0	15	
0,4 V	1230	0,382	0,403	94	-1	15	
0,5 V	1230	0,380	0,403	94	-2	15	
0,6 V	1240	0,379	0,403	95	-2	14	
0,7 V	1230	0,378	0,402	94	-2	14	
0,8 V	1240	0,377	0,401	95	-3	13	
0,9 V	1230	0,378	0,402	94	-2	14	
1,0 V	1240	0,377	0,401	95	-3	13	
1,1 V	1230	0,373	0,397	94	-3	10	
1,2 V	1240	0,361	0,383	95	-2	1	
1,3 V	1240	0,357	0,378	95	-2	-2	
1,4 V	1230	0,357	0,377	94	-1	-2	
1,5 V	1230	0,357	0,377	94	-1	-2	

Kinetik çalışmasında **P(E-ko-EDOT)**’un ana omurgasını oluşturan **PEDOT** birimlerinin en belirgin absorbans değişimi gösterdiği -0,5 V (20 s) ve 0,5 V (20 s) potansiyelleri seçilerek transmittans değişimi (584 nm) incelendi. **P(E-ko-EDOT)**’un optik kontrastı %50,50, toplam optik kontrastın %95’indeki tepki süresi 1,86 s ve renklenme verimliliği 379,72 cm²/C olarak hesaplandı (Şekil 4.83).

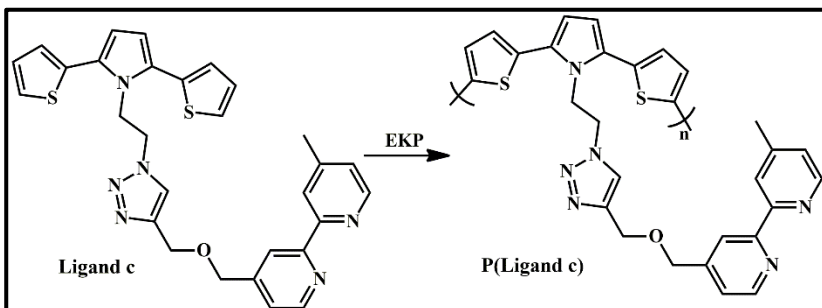


Şekil 4.83. P(E-ko-EDOT)'un 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında zamana karşı % transmittans değişimi

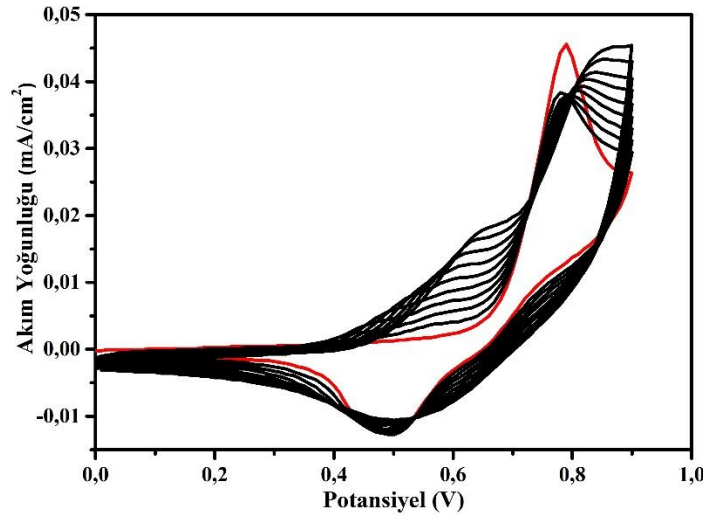
4.5. PSNS Tabanlı ve [Ru²⁺(bpy)₃] İçeren Polimerlerin Sentezi, Elektrokimyasal ve Elektrokromik Özelliklerinin İncelenmesi

4.5.1. P(Ligand c)

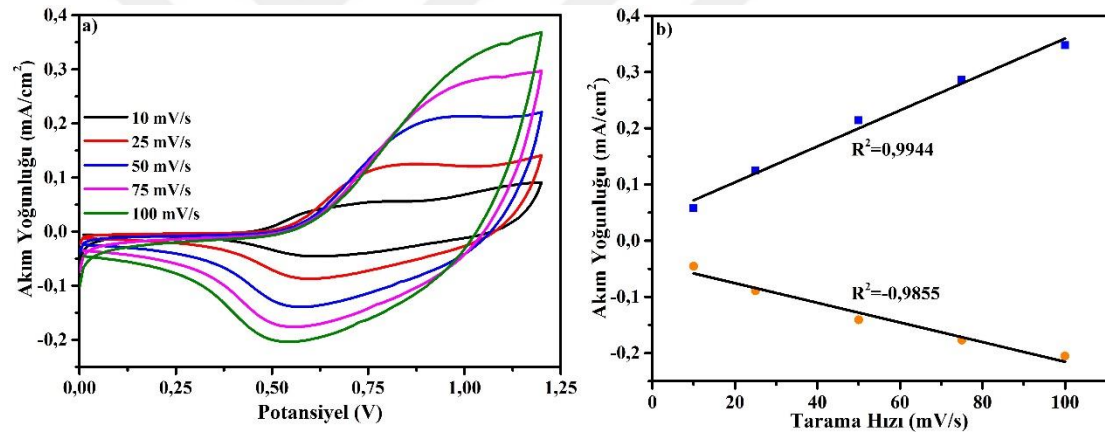
Ligand c'nin polimerizasyonu 0,001 M **Ligand c** varlığında 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında 0,0 V ile 0,9 V potansiyel aralığında dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirildi (Şekil 4.84) ve **Ligand c**'nin 0,79 V'da yükseltgendiği belirlendi (Şekil 4.85). **P(Ligand c)**'nin monomersiz ortamda gerçekleştirilen dönüşümlü voltametri çalışması ile 100 mV/s'deki yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri sırasıyla, 0,87 V ve 0,59 V olarak tespit edilirken (Şekil 4.86a), tarama hızı ile akım yoğunluğu arasında doğrusal bir ilişki olduğu belirlendi (Şekil 4.86b).



Şekil 4.84. Ligand c'nin elektrokimyasal polimerizasyon şeması

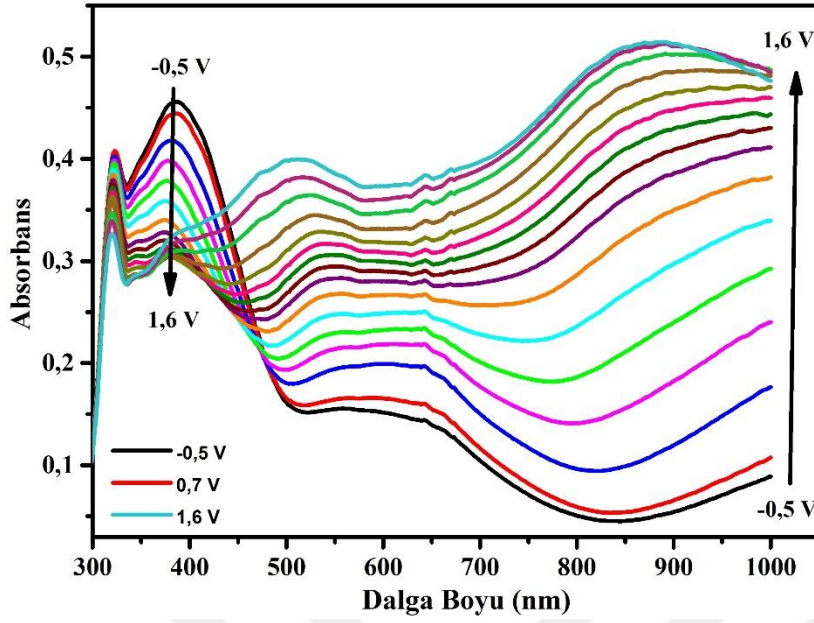


Şekil 4.85. Ligand c'nin TBAPF₆/DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı



Şekil 4.86. Ligand c'nin TBAPF₆/DCM ortamındaki a) tarama hızı çalışması; b) tarama hızı grafiği

P(Ligand c) ITO elektrot yüzeyinde 0,0 V ile 1,0 V potansiyel aralığında potansiyodinamik olarak sentezlendi ve -0,5 V ile 1,6 V aralığında spektroeletrokimya çalışması gerçekleştirildi. **P(Ligand c)**'nin bant aralığı 2,27 eV ve nötral halde maksimum soğurma yaptığı dalga boyları 322 nm ve 386 nm olarak belirlendi. Uygulanan potansiyelin arttırılmasıyla polimerin π - π^* geçiş şiddetinde azalma gözlenirken, 0,7 V ile birlikte 600 nm civarında ve 0,9 V ile birlikte 900 nm civarında yeni bant oluşumları gözlemlendi (Şekil 4.87). **P(Ligand c)** nötral halde yeşil, 0,0 V ile 0,6 V aralığında sarı ve potansiyelin daha da artmasıyla birlikte mavi ve gri renk göstererek multikromik davranış sergiledi. Renklerin sayısal değerlerini belirlemek üzere kolorimetri çalışması gerçekleştirildi (Çizelge 4.13).



Şekil 4.87. P(Ligand c)'nin 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamındaki spektroeletrokimya çalışması

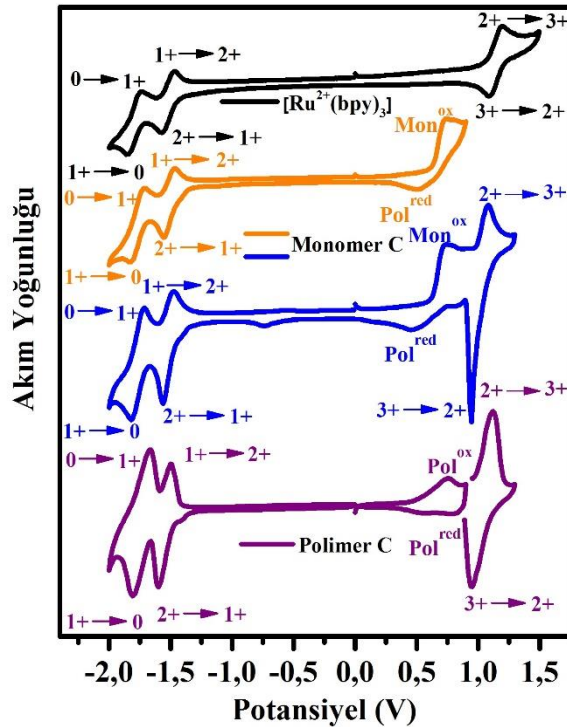
Çizelge 4.13. P(Ligand c)'nin farklı potansiyellerdeki fotoğrafları ve kolorimetri çalışma sonuçları

Potansiyel	Kolorimetri Data						Fotoğraf
	Y	x	y	L	a	b	
-0,5 V	905	0,369	0,400	78	-5	11	
-0,2 V	1040	0,377	0,407	83	-4	16	
0,0 V	1080	0,381	0,411	84	-4	19	
0,1 V	1100	0,382	0,414	85	-5	21	
0,2 V	1090	0,383	0,415	84	-5	21	
0,3 V	1180	0,385	0,415	87	-4	22	
0,4 V	1130	0,385	0,416	85	-4	22	
0,5 V	1170	0,386	0,417	87	-5	23	
0,6 V	1170	0,387	0,417	87	-4	23	
0,7 V	1190	0,387	0,417	87	-4	24	
0,8 V	971	0,377	0,408	80	-4	16	
0,9 V	836	0,358	0,385	76	-3	4	
1,0 V	732	0,353	0,377	72	-2	0	
1,1 V	694	0,348	0,370	70	-2	-3	
1,2 V	626	0,348	0,367	67	-1	-4	
1,3 V	562	0,351	0,369	64	0	-2	
1,4 V	563	0,354	0,371	64	0	-1	
1,5 V	467	0,357	0,376	60	-1	1	
1,6 V	469	0,363	0,376	60	1	2	

P(Ligand c)'nin sarı ve gri renkler arasındaki geçişi için tepki süresi ve optik kontrastını belirlemek üzere kinetik çalışması gerçekleştirildi. ITO elektrot yüzeyinde elde edilmiş olan polimer filmine 0,6 V (sarı) ve 1,3 V (gri) potansiyelleri 10 saniyelik aralıklar ile kare dalga formunda uygulanırken eş zamanlı olarak 900 nm'deki transmittans değişimi kaydedildi. İlgili spektrumdan **P(Ligand c)**'nin optik kontrastı, toplam optik kontrastın %95'indeki tepki süresi ve renklenme verimliliği sırasıyla %5,32, 8,98 s ve 114,87 cm²/C olarak belirlendi.

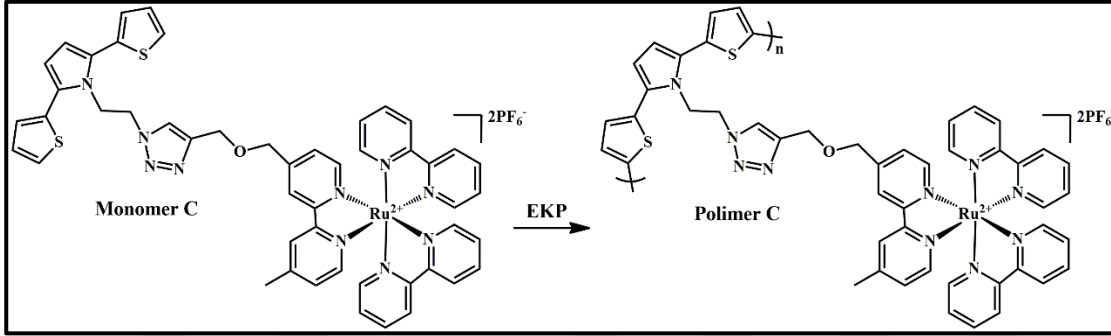
4.5.2. Polimer C

Ligand c yapısına rutenyum kompleksinin ilavesiyle elektrokimyasal ve elektrokromik özelliklerde oluşan farklılıkları belirlemek üzere **Monomer C**'nin ve **Polimer C**'nin dönüşümlü voltametri çalışmaları 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında gerçekleştirildi. **Ligand c**'den farklı olarak **Monomer C**'nin ve **Polimer C**'nin, **[Ru²⁺(bpy)₃]** kompleksine benzer bir şekilde hem katodik hem de anodik bölgede redoks aktiviteye sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.88). İlgili voltamogram incelendiğinde monomerdeki SNS grubuna ait yükseltgenme potansiyeli 0,75 V olarak belirlendi. Buna ek olarak Ru^{2+/3+} ve Ru^{3+/2+} geçişleri sırasıyla 1,09 V ve 0,94 V olarak tespit edildi. Her iki çalışma aralığında da monomerin katodik alanda **[Ru²⁺(bpy)₃]** kompleksi ile benzer geçişlere sahip olduğu görülmektedir (Turuncu döngü; Ru^{2+/1+} -1,56 V, Ru^{1+/2+} -1,46 V, Ru^{1+/0} -1,83 V, Ru^{0/1+} -1,71 V ve Mavi döngü; Ru^{2+/1+} -1,56 V, Ru^{1+/2+} -1,47 V, Ru^{1+/0} -1,81 V, Ru^{0/1+} -1,71 V) (Şekil 4.88).

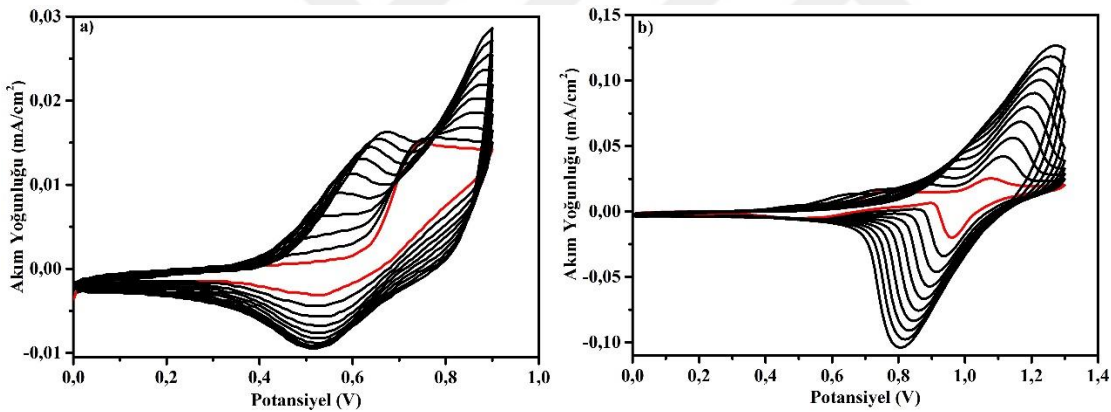


Şekil 4.88. **[Ru²⁺(bpy)₃]**, **Monomer C** ve **Polimer C**'nin 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramları

Monomer C'nin polimerizasyonu 0,001 M monomer varlığında 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında 100 mV/s tarama hızında yalnızca monomer oksidasyonunu içeren 0,0 V ile 0,9 V (**Polimer C₁**) aralığında ve Ru^{2+/3+} geçişini de içeren 0,0 V ve 1,3 V (**Polimer C₂**) potansiyel aralığında potansiyodinamik olarak gerçekleştirildi (Şekil 4.89). Her iki koşul içinde monomer yükseltgenme potansiyeli 0,75 V olarak belirlendi (Şekil 4.90).

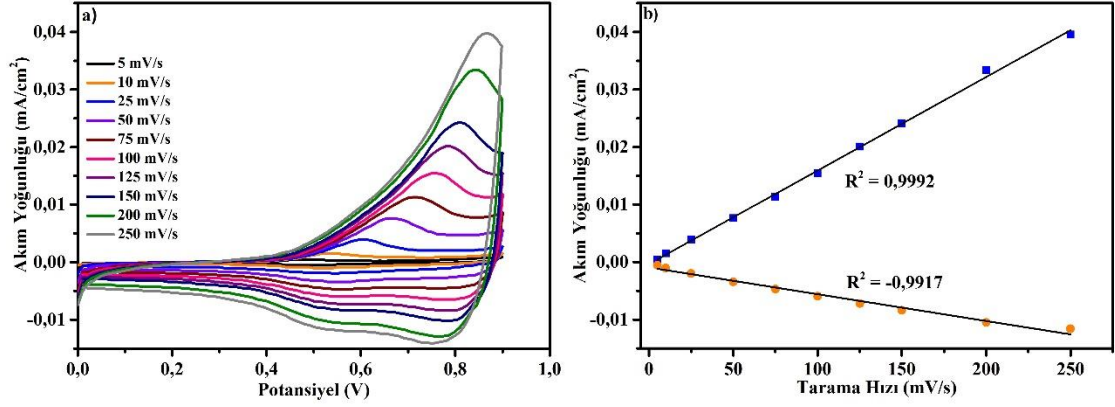


Şekil 4.89. Monomer C'nin elektrokimyasal polimerizasyon şeması



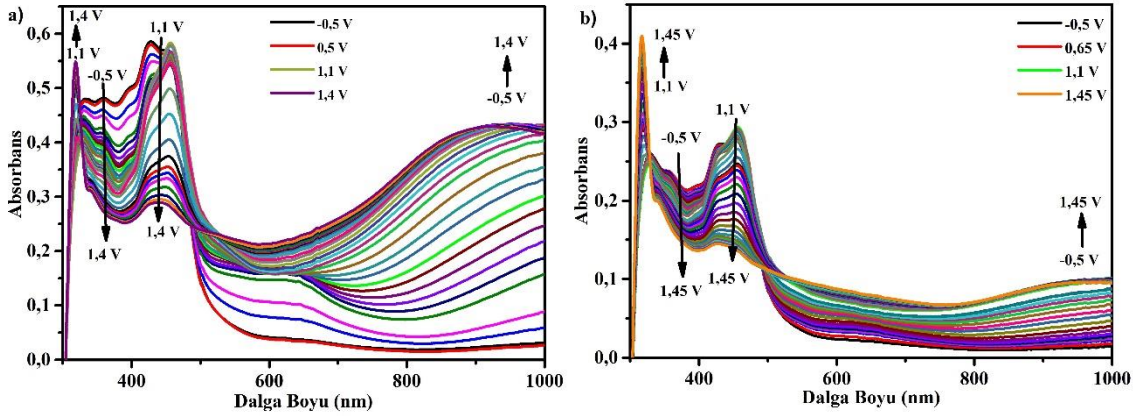
Şekil 4.90. Monomer C'nin TBAPF₆/DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki a) 0,0 V ile 0,9 V potansiyel aralığında ve b) 0,0 V ile 1,3 V potansiyel aralığındaki dönüşümlü voltamogramları

Polimer C₁'in redoks davranışını incelemek üzere GCE yüzeyinde sentezlenmiş polimerin 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında tarama hızı çalışması gerçekleştirildi. **Polimer C₁**'in 100 mV/s tarama hızındaki yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri sırasıyla 0,76 V ve 0,56 V olarak belirlendi (Şekil 4.91a). Tarama hızındaki artış ile birlikte polimerin anodik ve katodik pik şiddetlerinin doğrusal olarak arttığı tespit edildi ($R^2_{\text{anodik}} = 0,9992$, $R^2_{\text{katodik}} = -0,9917$) (Şekil 4.91b). **Polimer C₁**'in katodik alandaki davranış incelendiğinde ise rutenyum kompleksine benzer davranış taşıdığı görülmektedir. **Polimer C₁** için; Ru^{2+/3+} 1,12 V, Ru^{3+/2+} 0,95 V, Ru^{2+/1+} -1,59 V, Ru^{1+/2+} -1,50 V, Ru^{1+/0} -1,81 V, Ru^{0/1+} -1,66 V olarak tespit edildi (Şekil 4.88).



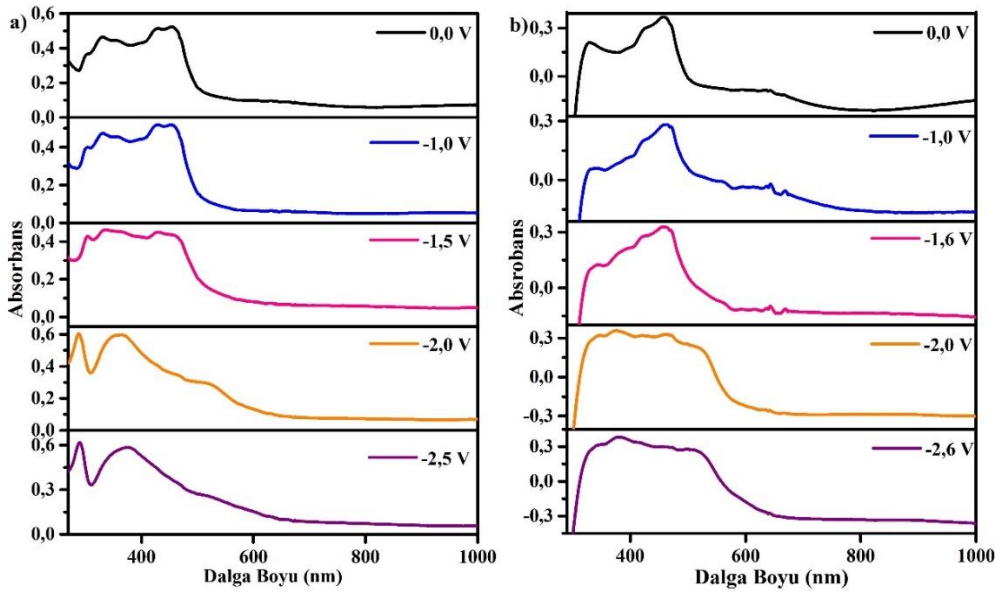
Şekil 4.91. Polimer C₁'in TBAPF₆/DCM ortamındaki a) tarama hızı çalışması; b) tarama hızı grafiği

Şekil 4.92'de düşük ve yüksek potansiyel aralığında ITO elektrot yüzeyinde elde edilen **Polimer C₁** ve **Polimer C₂**'nin spektroeletrokimya çalışmalarına ait spektrumlar gösterilmektedir. **P(Ligand c)**'nin spektrumundan farklı olarak her iki polimerde de yaklaşık 430 nm ve 450 nm civarında kompleks üniteye ait sinyaller gözlenmektedir. **Polimer C₁**'in 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında nötral halde soğurma yaptığı dalga boyları 333 nm, 358 nm, 394 nm, 427 nm ve 450 nm olarak belirlenirken bant aralığı 2,45 eV olarak tespit edildi. Ru^{2+/3+} geçişini de barındıran potansiyel aralığında sentezlenen **Polimer C₂**'nin nötral halde maksimum soğurma yaptığı dalga boyları ise 329 nm, 354 nm, 394 nm, 431 nm ve 455 nm, bant aralığı ise 2,43 eV olarak belirlendi. Yüksek ve düşük potansiyel aralığında elde edilen polimerlerin spektroeletrokimya çalışmalarına ait spektrumlar genel olarak değerlendirildiğinde rutenyumun anodik alan redoks geçişini de içeren **Polimer C₂**'nin spektrumunda komplekse ait 431 nm ve 455 nm'deki sinyallerin bağıl şiddetinin polimer ana omurgasını oluşturan SNS'e ait 394 nm'deki sinyallerin bağıl şiddetine göre arttığı görülmektedir. Her iki **Polimer C** için de potansiyelin artmasıyla birlikte π - π^* geçiş şiddetinde azalma gözlenirken, 600 nm ve 900 nm civarında yük taşıyıcılarına ait bant oluşumları gözlemlendi. Komplekse ait sinyallerin ise her iki polimer için de 1,1 V'dan sonra azaldığı görülmektedir. Artan potansiyel ile **Polimer C₁** açık sarı, yeşilimsi sarı ve gri renk gösterirken, **Polimer C₂** koyu sarı, yeşilimsi sarı ve koyu gri renk gösterdi. Renklerin sayısal değerlerini belirlemek üzere yapılan kolorimetri çalışmalarına ait veriler **Polimer C₁** için ve **Polimer C₂** için Çizelge 4.14'te gösterilmektedir.



Şekil 4.92. 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında **a) Polimer C₁**'in ve **b) Polimer C₂**'nin spektroeletrokimya çalışmaları

Polimer C₁ ve **Polimer C₂**'nin indirgenme ile elektronik geçişlerinde meydana gelen değişimleri belirlemek üzere 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında argon atmosferinde 0,0 V ile -3,0 V aralığında spektroeletrokimya çalışmaları gerçekleştirildi (Şekil 4.93). Spektrumlar değerlendirildiğinde potansiyelin 0,0 V'dan -3,0 V azalmasıyla birlikte -1,0 V'da kadar büyük bir değişiklik gözlenmezken, -1,5 V ile birlikte **Polimer C₁** için 290 nm ve 375 nm'deki pik şiddetlerinde artış ve piklerin yayılması ile birlikte komplekse ait sinyallerin kaybolduğu gözlemlendi (Şekil 4.93a). **Polimer C₂** içinde benzer şekilde -1,5 V ile birlikte 330 nm ve 375 nm'deki pik şiddetlerindeki artış ile birlikte komplekse ait sinyallerin kaybolduğu gözlemlendi (Şekil 4.93b). Polimerlerin indirgenme ile renk değişimlerini incelemek üzere fotoğraf ve kolorimetri çalışmaları gerçekleştirildi. Her iki polimerde potansiyelin 0,0 V'dan -3,0 V'da azalmasıyla birlikte sarı, turuncu, pembe ve kahve-bakır renk gösterdi (Çizelge 4.14).

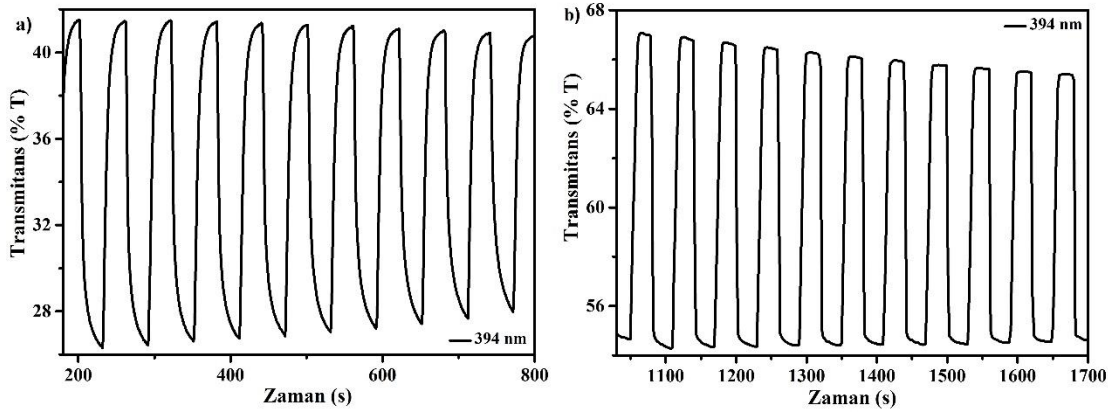


Şekil 4.93. 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında **a) Polimer C₁**'in ve **b) Polimer C₂**'nin indirgeyici spektroeletrokimya çalışmaları

Çizelge 4.14. Polimer C₁ ve Polimer C₂'nin farklı potansiyellerdeki fotoğrafları ve kolorimetri çalışma sonuçları

	Polimer C ₁							Polimer C ₂						
	Kolorimetri Data							Kolorimetri Data						
Pot.	Y	x	y	L	a	b	Fotoğraf	Y	x	y	L	a	b	Fotoğraf
-2,6 V	1300	0,379	0,384	90	5	9		410	0,412	0,393	57	10	15	
-2,4 V	905	0,378	0,383	78	4	7		656	0,394	0,390	70	7	12	
-2,2 V	918	0,378	0,383	79	4	7		678	0,394	0,392	71	6	13	
-2,0 V	916	0,377	0,383	79	4	7		636	0,394	0,391	69	6	12	
-1,8 V	919	0,380	0,384	79	5	8		727	0,408	0,392	73	11	16	
-1,6 V	916	0,381	0,382	79	6	8		467	0,414	0,385	61	13	13	
-1,4 V	995	0,384	0,380	81	8	8		807	0,403	0,386	76	12	14	
-1,2 V	1050	0,385	0,382	83	7	9		960	0,392	0,408	81	1	20	
-1,0 V	1200	0,379	0,395	87	0	13		1360	0,389	0,408	93	-1	22	
-0,8 V	1270	0,376	0,395	89	-1	12		1430	0,387	0,407	95	-1	21	
-0,6 V	1350	0,376	0,395	92	-1	13		1430	0,386	0,406	95	-1	20	
-0,4 V	1550	0,376	0,395	97	-1	13		1430	0,385	0,405	95	-1	20	
-0,2 V	1560	0,375	0,395	97	-1	13		1430	0,386	0,406	95	-1	20	
0,0 V	1030	0,386	0,414	83	-4	22		947	0,403	0,429	89	-2	31	
0,1 V	979	0,385	0,415	81	-4	21		953	0,403	0,429	89	-2	31	
0,2 V	1100	0,387	0,414	85	-3	22		924	0,402	0,429	88	-2	31	
0,3 V	1200	0,387	0,411	88	-2	22	941	0,403	0,429	89	-2	31		
0,4 V	1050	0,386	0,414	84	-4	22	950	0,403	0,429	89	-2	31		
0,5 V	1130	0,388	0,413	86	-3	22	944	0,403	0,429	89	-2	31		
0,6 V	1090	0,387	0,414	85	-3	22	912	0,401	0,429	88	-2	30		
0,7 V	1080	0,386	0,413	85	-3	22	883	0,400	0,429	87	-3	30		
0,8 V	1060	0,384	0,411	84	-3	20	931	0,402	0,430	89	-2	31		
0,9 V	1030	0,384	0,409	83	-3	19	882	0,400	0,429	87	-3	30		
1,0 V	984	0,383	0,409	82	-3	19	922	0,402	0,429	88	-2	31		
1,1 V	1000	0,384	0,407	82	-2	18	944	0,403	0,429	89	-2	31		
1,2 V	987	0,384	0,407	82	-2	18	920	0,401	0,428	88	-2	30		
1,3 V	957	0,380	0,403	81	-2	16	858	0,399	0,425	86	-2	27		
1,4 V	968	0,371	0,392	81	-2	10	856	0,399	0,423	86	-1	27		
1,5 V	964	0,376	0,387	81	2	9	833	0,394	0,417	85	-1	23		
1,6 V	884	0,367	0,389	78	-2	8	756	0,377	0,401	82	-1	12		

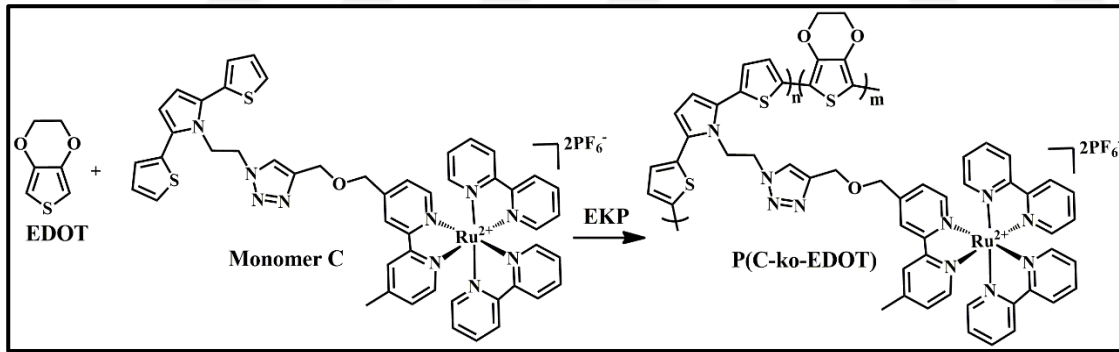
Polimer C₁ ve Polimer C₂ için kinetik çalışmaları sırasıyla 0,0 V ve 1,1 V ve 0,0 V ve 1,5 V potansiyellerinin 30 saniyelik aralıklarla kare dalga formunda uygulanmasıyla eş zamanlı olarak 394 nm'deki transmittans değişimlerinin kaydedilmesi ile gerçekleştirildi. İlgili spektrumlarından **Polimer C₁** ve **Polimer C₂** için 394 nm'deki optik kontrast değerleri sırasıyla %14,76 ve %11,87, toplam optik kontrastın %95'indeki tepki süreleri sırasıyla 15,28 s ve 7,95 s ve renklenme verimlilikleri sırasıyla, 71,48 cm²/C ve 24,89 cm²/C olarak belirlendi (Şekil 4.94).



Şekil 4.94. 0,1 M TBAPF₆/DCM-ACN (1:1) ortamında a) **Polimer C₁**'in ve b) **Polimer C₂**'nin zamana karşı % transmitans değişimi

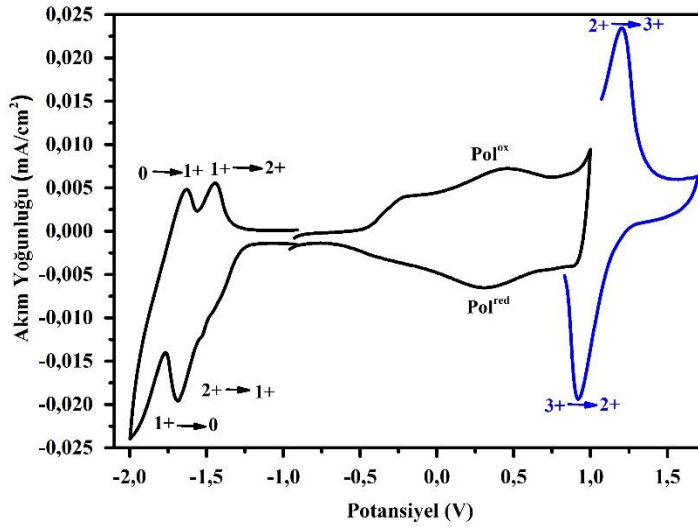
4.5.3. P(C-ko-EDOT)

SNS türevlerinin kopolimerizasyonunda genel olarak, düşük yükseltgenme potansiyeli, düşük tepki süresi ve yüksek kararlılık gibi özellikleriyle **EDOT** tercih edilmektedir. Bu çalışmada **Monomer C**'nin **EDOT** ile kopolimerlerinin sentezlenmesi ile kopolimerizasyonun optik özelliklere etkisi değerlendirildi. Bu amaçla 0,001 M **Monomer C** ve 0,002 M **EDOT** içeren 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında kopolimerizasyon 1,3 V'da potansiyostatik olarak gerçekleştirildi (Şekil 4.95).

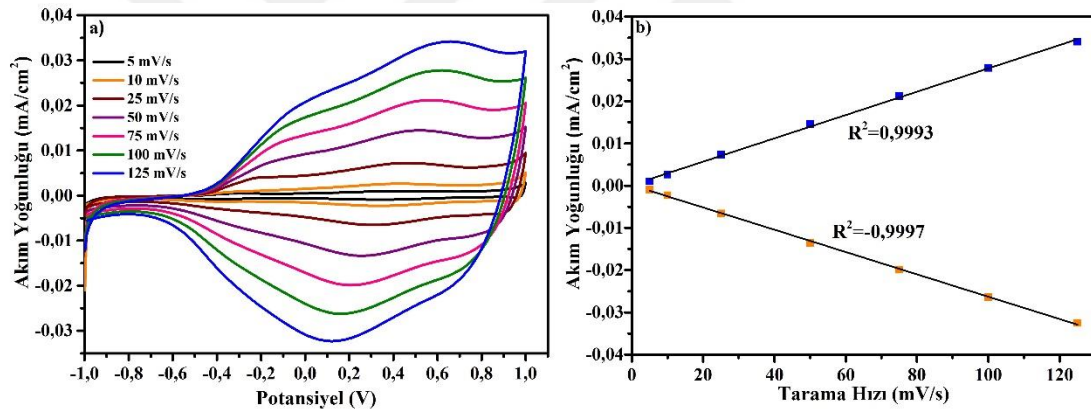


Şekil 4.95. **Monomer C** ve **EDOT**'un elektrokimyasal polimerizasyon şeması

Kopolimerin katodik alandaki davranışını incelemek üzere -2,0 V ve 1,0 V aralığında dönüşümlü voltametri çalışması gerçekleştirildi. Kopolimerin de Ru^{2+/3+}, Ru^{3+/2+}, Ru^{2+/1+}, Ru^{1+/2+} ve Ru^{1+/0}, Ru^{0/1+} redoks geçişlerine sahip olduğu görüldü. (**P(C-ko-EDOT)** için; Ru^{2+/3+} 1,20 V, Ru^{3+/2+} 0,91 V, Ru^{2+/1+} -1,69 V, Ru^{1+/2+} -1,44 V, Ru^{1+/0} -1,93 V, Ru^{0/1+} -1,63 V) (Şekil 4.96). 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında gerçekleştirilen tarama hızı çalışması sonucunda kopolimerin 100 mV/s tarama hızındaki yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri sırasıyla 0,62 V ve 0,16 V olarak belirlendi (Şekil 4.97a).

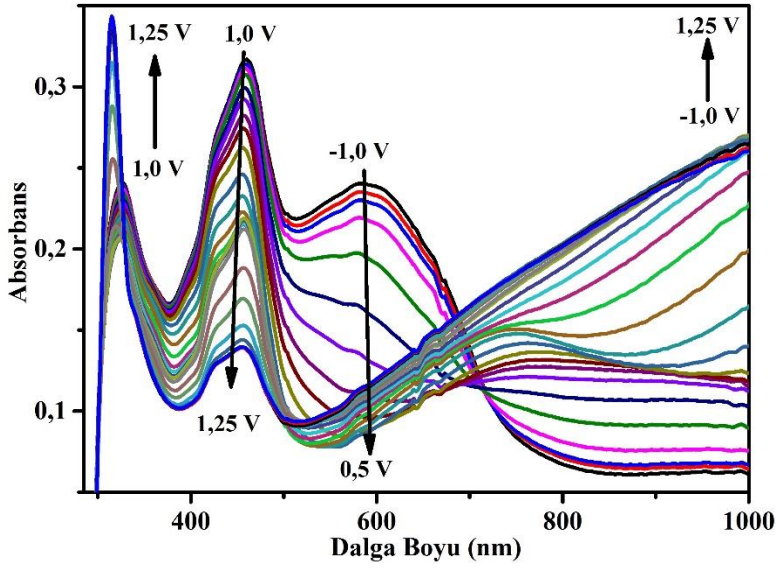


Şekil 4.96. P(C-ko-EDOT)'un TBAPF₆/DCM ortamında 25 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı



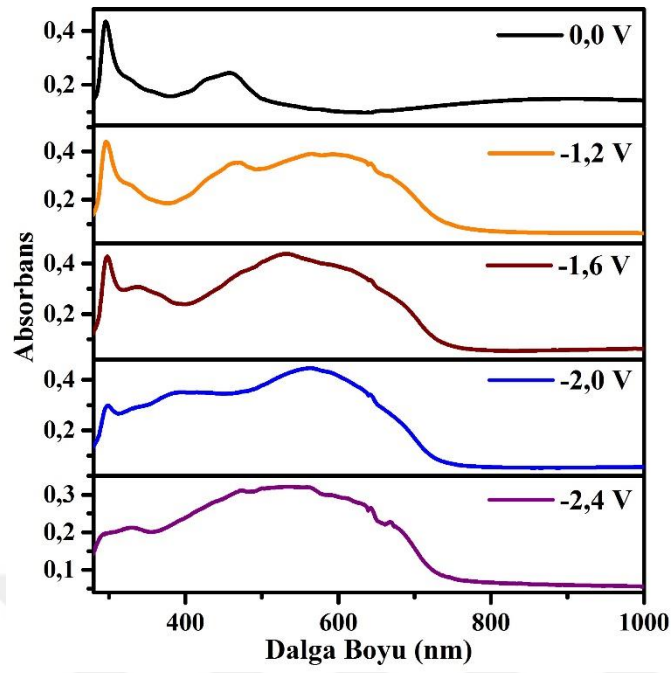
Şekil 4.97. P(C-ko-EDOT)'un TBAPF₆/DCM ortamındaki a) tarama hızı çalışması; b) tarama hızı grafiği

Şekil 4.98'de ITO elektrot yüzeyinde elde edilen kopolimerin spektroeletrokimya çalışması gösterilmektedir. Homopolimerinden farklı olarak **PEDOT** grubuna ait $\pi-\pi^*$ geçişi 585 nm civarında gözlenmektedir. Kopolimerin 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında nötral halde soğurma yaptığı dalga boyları 325 nm, 354 nm, 396 nm, 428 nm, 458 nm ve 585 nm olarak belirlenirken bant aralığı 1,64 eV olarak tespit edildi. Potansiyelin artmasıyla birlikte öncelikle **PEDOT** $\pi-\pi^*$ geçiş şiddetinde ve devamında 396 nm'de **SNS** $\pi-\pi^*$ geçiş şiddetinde azalma gözlenirken, 745 nm ve 980 nm civarında yük taşıyıcılarına ait bant oluşumları gözlemlendi. Komplekse ait sinyallerin ise homopolimere benzer şekilde 1,0 V'dan sonra azaldığı görülmektedir. Kopolimer uygulanan gerilimin artması ile mor, sarı, yeşilimsi sarı ve yeşil ve mavi renk gösterdi. Renklerin sayısal değerlerini belirlemek üzere yapılan kolorimetri çalışmalarına ait veriler Çizelge 4.15'te bulunmaktadır.



Şekil 4.98. P(C-ko-EDOT)'un 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında spektroeletrokimya çalışması

İndirgenme ile elektronik geçişlerde meydana gelen değişimleri belirlemek üzere ITO elektrot üzerine sentezlenen kopolimerin spektroeletrokimya çalışması 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında argon atmosferinde gerçekleştirildi. Kopolimer filmine uygulanan potansiyelin negatif yönde artırılması ile birlikte öncelikle **PEDOT** omurgasının indirgenmesi ile ilişkili olarak 585 nm'deki sinyalin şiddetinde artış ve devamında kompleks aktivitesine bağlı olarak 325 nm'deki sinyalin şiddetindeki artış ile birlikte 425 nm ve 458 nm'deki sinyallerin kaybolduğu gözlemlendi (Şekil 4.99). Kopolimer 0,0 V'dan -2,4 V'da değişen potansiyellerde sarı ve mor renk sergiledi (Çizelge 4.15).

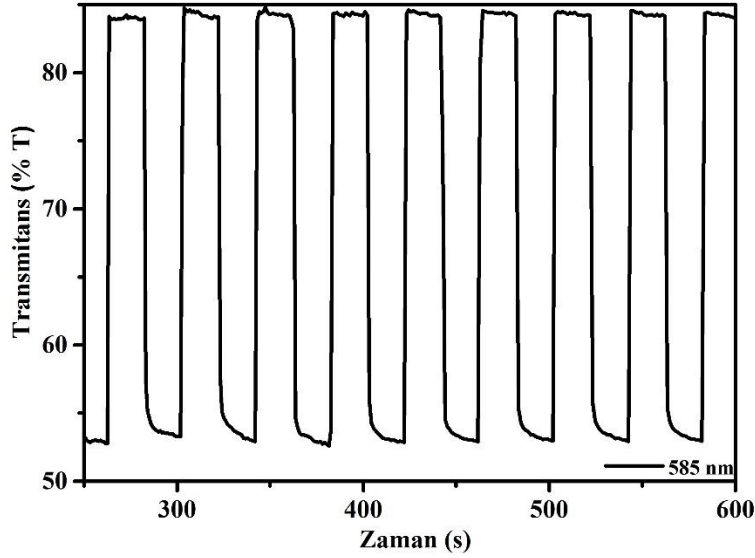


Şekil 4.99. P(C-ko-EDOT)'un 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında indirgeyici spektroeletrokimya çalışması

Çizelge 4.15. P(C-ko-EDOT)’un farklı potansiyellerdeki fotoğrafları ve kolorimetri çalışma sonuçları

Potansiyel	Kolorimetri Data						Fotoğraf
	Y	x	y	L	a	b	
-2,4 V	574	0,357	0,357	66	5	-7	
-2,2 V	546	0,358	0,357	65	5	-7	
-2,0 V	520	0,361	0,357	63	6	-6	
-1,8 V	511	0,362	0,354	63	8	-7	
-1,6 V	521	0,365	0,358	63	7	-5	
-1,4 V	592	0,361	0,374	67	1	-1	
-1,2 V	590	0,360	0,374	67	1	-1	
-1,0 V	614	0,360	0,375	68	0	-1	
-0,8 V	634	0,360	0,378	69	-1	0	
-0,6 V	690	0,365	0,382	71	0	2	
-0,4 V	715	0,367	0,384	72	0	3	
-0,2 V	798	0,373	0,389	75	0	7	
0,0 V	739	0,367	0,374	72	3	1	
0,1 V	734	0,379	0,376	72	6	4	
0,2 V	1000	0,380	0,384	82	4	7	
0,3 V	1100	0,383	0,394	85	2	12	
0,4 V	1230	0,382	0,399	89	0	14	
0,5 V	1220	0,387	0,401	88	1	16	
0,6 V	1300	0,372	0,398	91	-4	11	
0,7 V	1200	0,371	0,399	88	-5	11	
0,8 V	1280	0,369	0,395	90	-4	9	
0,9 V	1230	0,367	0,396	89	-5	9	
1,0 V	1190	0,368	0,395	88	-4	9	
1,1 V	1250	0,367	0,394	89	-5	8	
1,2 V	1270	0,368	0,391	90	-3	8	
1,3 V	1190	0,367	0,391	88	-3	7	
1,4 V	1180	0,357	0,380	87	-3	1	

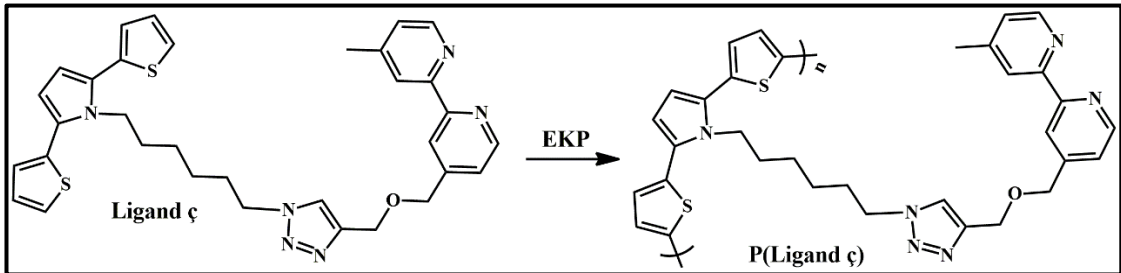
Kopolimerin kinetik çalışması -0,5 V ve 0,5 V potansiyellerinin 20 saniyelik aralıklar ile kare dalga formunda uygulanması ve 585 nm’deki transmittans değişiminin takip edilmesi ile gerçekleştirildi. 0,1 M TBAPF₆/ACN ortamında gerçekleştirilen çalışma sonucunda kopolimerin optik kontrastı %31,31 olarak belirlenirken, toplam optik kontrastın %95’indeki tepki süresi 1,14 s ve renklenme verimliliği 390,82 cm²/C olarak tespit edildi (Şekil 4.100).



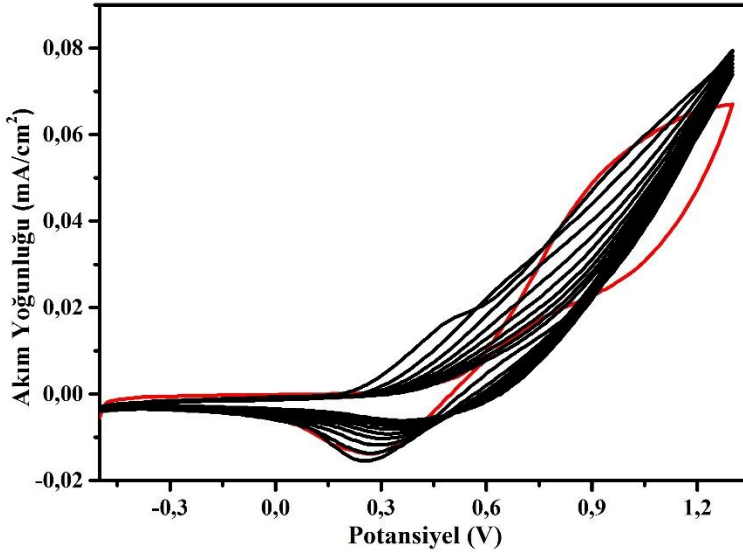
Şekil 4.100. P(C-ko-EDOT)'un 0,1 M TBAPF₆/ACN ortamındaki zamana karşı % transmittans değişimi

4.5.4. P(Ligand ç)

P(Ligand ç) 0,001 M **Ligand ç** varlığında 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında 100 mV/s tarama hızında -0,5 V ile 1,3 V potansiyel aralığında dönüşümlü voltametri ile sentezlendi (Şekil 4.101). **Ligand ç**'nin yükseltgenme potansiyelinin 1,05 V olarak belirlendi (Şekil 4.102). Monomerin redoks davranışının diğer **SNS** türevleri ile benzer nitelikler olduğu tespit edilmiş olup, piridin ünitesinin varlığının polimerleşebilir üniteye (**SNS**) olumsuz bir etkisinin olmadığı gözlemlendi.

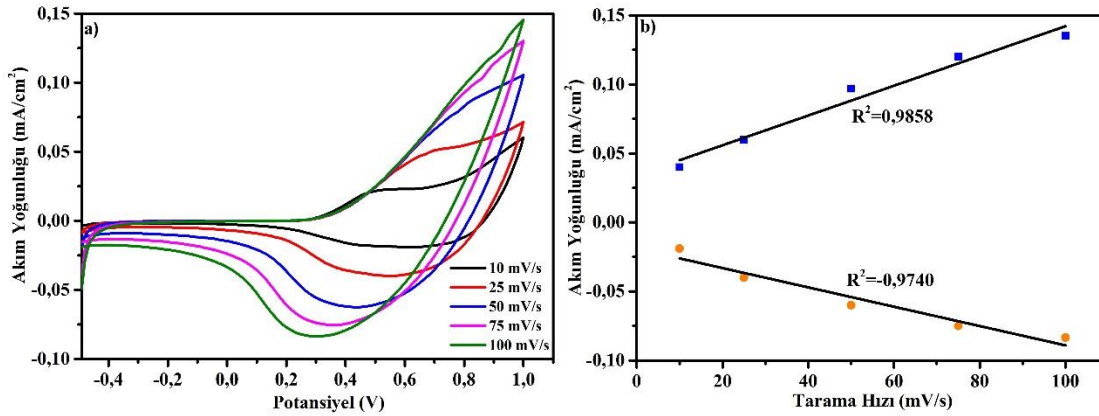


Şekil 4.101. Ligand ç'nin elektrokimyasal polimerizasyon şeması



Şekil 4.102. Ligand 5'nin TBAPF₆/DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı

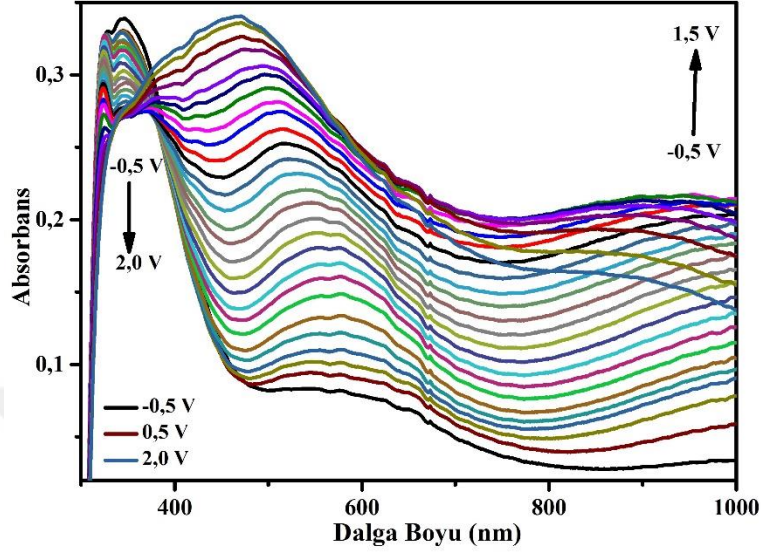
Monomersiz TBAPF₆/DCM ortamında GCE elektrot yüzeyine kaplanmış olan polimerin redoks davranışı incelendiğinde **P(Ligand 5)**'nin 100 mV/s'deki yükseltgenme potansiyeli 0,85 V ve indirgenme potansiyeli ise 0,30 V olarak belirlendi (Şekil 4.103a). Artan tarama hızıyla birlikte polimerin anodik ve katodik pik şiddetlerinin doğrusal olarak arttığı, bu sebeple sürecin difüzyon kontrollü olmadığı belirlendi (Şekil 4.103b).



Şekil 4.103. **P(Ligand 5)**'nin TBAPF₆/DCM ortamındaki **a)** tarama hızı çalışması; **b)** tarama hızı grafiği

Spektroelektrokimya çalışması ile **P(Ligand 5)**'nin bant aralığı 2,62 eV ve nötral halde maksimum soğurma yaptığı dalga boyları 327 nm ve 345 nm olarak belirlendi. Potansiyelin -0,5 V'dan 2,0 V'da artırılmasıyla birlikte 345 nm'deki π - π^* geçiş şiddetinde bir azalma gözlenirken 0,5 V itibarıyla 570 nm ve 960 nm civarında yük taşıyıcılarına (polaron ve bipolaron) ait bant oluşumları gözlemlendi (Şekil 4.104).

Polimerin renk özelliklerini belirlemek üzere kolorimetri çalışması gerçekleştirildi. Bu çalışmaya ait veriler ve polimerin her potansiyeldeki fotoğrafları Çizelge 4.16'da gösterilmektedir. Polimer yükseltgenme ile birlikte sarıdan, griye ve siyah renge dönüşüm sergiledi.



Şekil 4.104. P(Ligand ç)'nin 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamındaki spektroeletrokimya çalışması

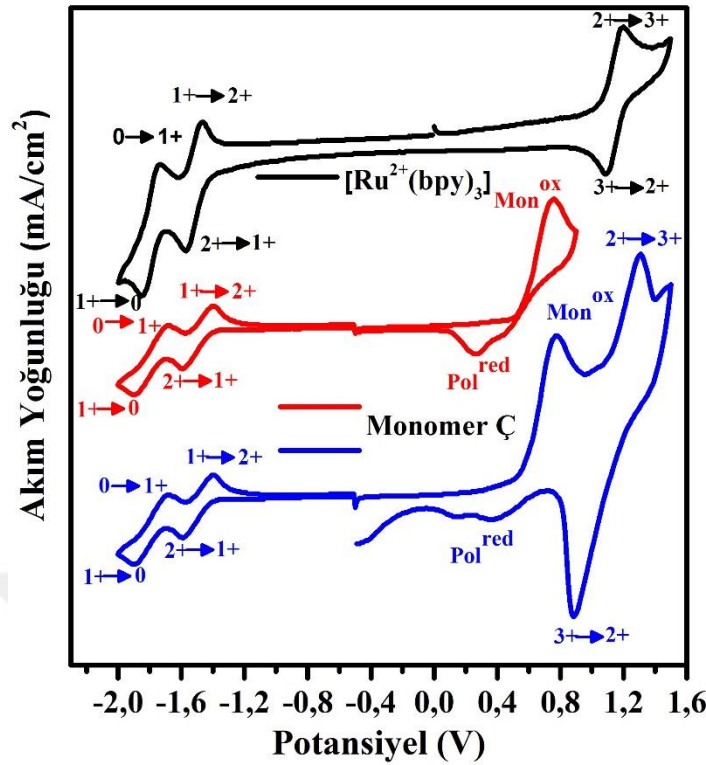
Çizelge 4.16. P(Ligand ç)'nin farklı potansiyellerdeki fotoğrafları ve kolorimetri çalışma sonuçları

Potansiyel	Kolorimetri Data						Fotoğraf
	Y	x	y	L	a	b	
-0,5 V	1220	0,379	0,388	92	3	11	
-0,2 V	1200	0,378	0,387	91	3	10	
0,0 V	1190	0,379	0,388	91	3	11	
0,1 V	1190	0,379	0,388	91	3	11	
0,2 V	1170	0,380	0,388	90	3	11	
0,3 V	1180	0,378	0,386	91	3	10	
0,4 V	1170	0,378	0,387	90	3	10	
0,5 V	1190	0,378	0,386	91	3	10	
0,6 V	1190	0,379	0,388	91	3	11	
0,7 V	1180	0,378	0,387	91	3	10	
0,8 V	1140	0,377	0,386	89	3	9	
0,9 V	991	0,371	0,382	85	2	6	
1,0 V	893	0,369	0,382	81	1	6	
1,1 V	810	0,368	0,380	78	1	4	
1,2 V	788	0,370	0,374	77	4	3	
1,3 V	672	0,371	0,372	72	5	2	
1,4 V	624	0,373	0,371	70	6	2	
1,5 V	587	0,376	0,370	68	7	2	
1,6 V	568	0,380	0,375	68	7	5	
1,7 V	516	0,384	0,374	65	8	5	
1,8 V	488	0,388	0,376	63	8	6	
1,9 V	450	0,394	0,378	61	9	8	
2,0 V	465	0,397	0,383	62	9	10	

P(Ligand ç)'nin kinetik çalışmasında, ITO elektrot yüzeyine kaplı olan polimere 0,5 V ve 1,5 V potansiyelleri 10 saniyelik aralıklar ile kare dalga formunda uygulandı ve eş zamanlı olarak 900 nm'deki transmittans değişimi takip edildi. TBAPF₆/DCM ve TBAPF₆/ACN ortamlarındaki çalışmalar sonucunda P(Ligand ç)'nin 900 nm'deki optik kontrastı optik kontrastı sırasıyla, %17,06 ve %17,16 olarak belirlenirken, toplam optik kontrastın %95'indeki tepki süreleri ise sırasıyla 7,51 s ve 7,55 s olarak hesaplandı. Ayrıca renklenme verimliliği değerleri TBAPF₆/DCM ortamındaki çalışma için 68,70 cm²/C tespit edildi.

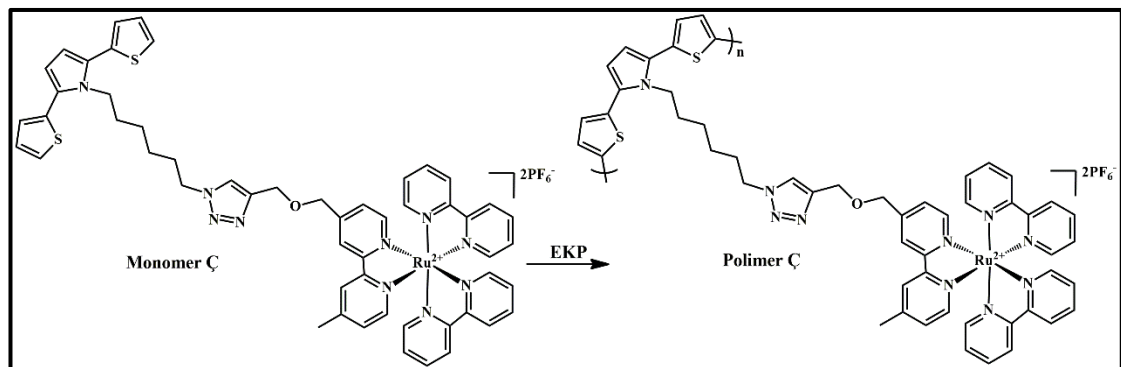
4.5.5. Polimer Ç

Monomer Ç'nin redoks özellikleri 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında, 100 mV/s tarama hızında ve argon atmosferinde dönüşümlü voltametri çalışmaları ile değerlendirildi. Monomer Ç için, Ru^{2+/3+} 1,31 V, Ru^{3+/2+} 0,89 V, Ru^{2+/1+} -1,58 V, Ru^{1+/2+} -1,40 V, Ru^{1+/0} -1,89 V, Ru^{0/1+} -1,69 V olarak belirlendi (Şekil 4.105).

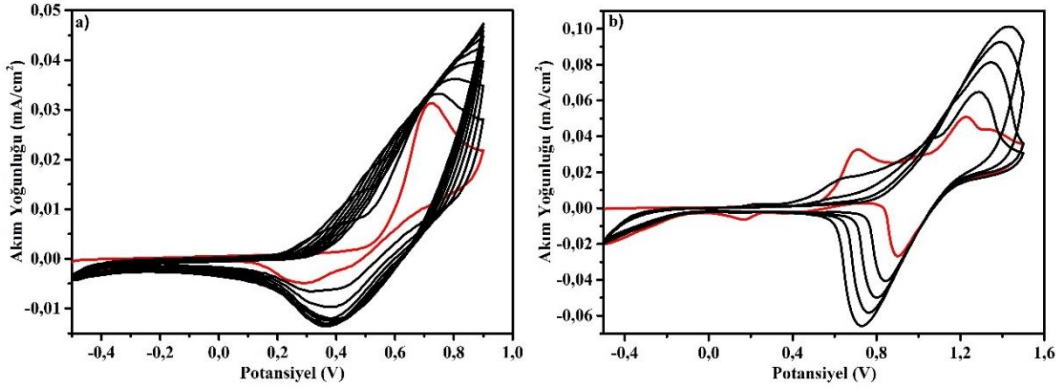


Şekil 4.105. $[Ru^{2+}(bpy)_3]$ ve **Monomer Ç**'nin 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramları

Monomer Ç'nin polimerizasyonu iki farklı potansiyel aralığında gerçekleştirildi. Bunlardan birincisi sadece monomer yükseltgenmesini içeren -0,5 V ile 0,9 V aralığı (**Polimer Ç₁** için), ikincisi $Ru^{2+/3+}$ geçişini de içeren -0,5 V ile 1,5 V aralığıdır (**Polimer Ç₂** için) (Şekil 4.106). Voltamogramlar incelendiğinde düşük potansiyel aralığındaki çalışmanın **Ligand ç** ile özdeş nitelikte olduğu, buna karşın yüksek potansiyel aralığındaki çalışmanın ise döngü sayısı artışı ile birlikte voltamogramda daha çok metal kompleksin redoks davranışının baskın hale geldiği görüldü (Şekil 4.107).

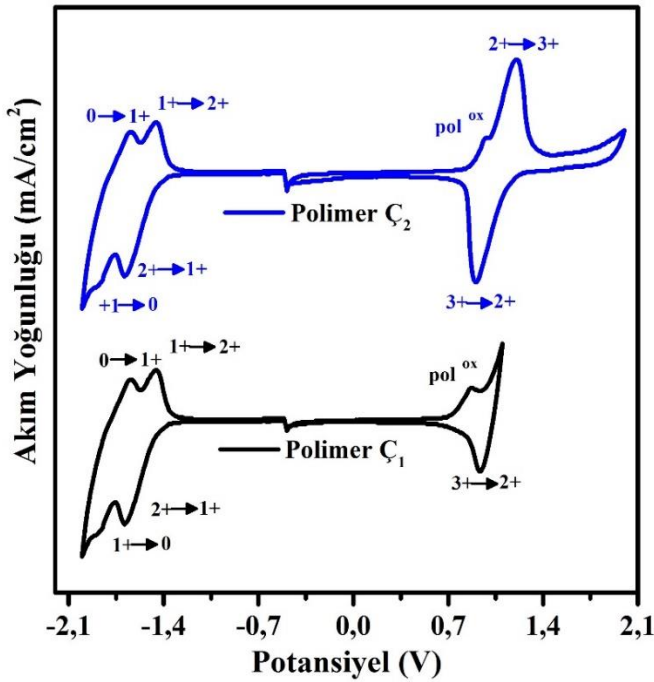


Şekil 4.106. **Monomer Ç**'nin elektrokimyasal polimerizasyon şeması

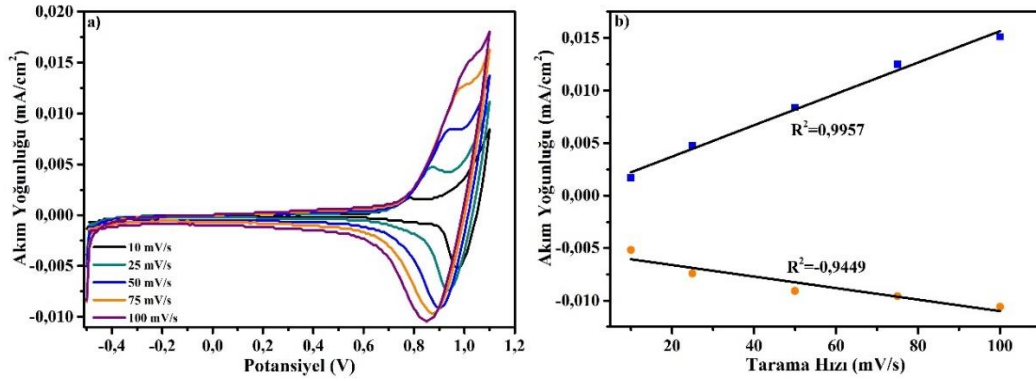


Şekil 4.107. Monomer Ç'nin TBAPF₆/DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki a) -0,5 V ile 0,9 V ve b) -0,5 V ile 1,5 V aralığındaki dönüşümlü voltamogramları

Polimerlerin katodik alandaki davranışlarını incelemek üzere **Polimer Ç₁** için -2,0 V ve 1,1 V aralığında **Polimer Ç₂** için -2,0 V ve 2,0 V aralığında dönüşümlü voltametri çalışmaları gerçekleştirildi. **Polimer Ç₁** ve **Polimer Ç₂** 'nin fonksiyonel gruba ait redoks özelliklerini taşıdığı görüldü (**Polimer Ç_{1,2}** için; Ru^{2+/1+} -1,68 V, Ru^{1+/2+} -1,46 V, Ru^{1+/0} -1,90 V, Ru^{0/1+} -1,64 V, **Polimer Ç₂** için; Ru^{2+/3+} 1,20 V, Ru^{3+/2+} 0,91 V) (Şekil 4.108). Düşük potansiyel aralığında elde edilen polimerin redoks davranışını belirlemek üzere yapılan çalışmada **Polimer Ç₁**'in 100 mV/s tarama hızında yükseltgenme potansiyeli 1,01 V ve indirgenme potansiyeli 0,85 V olarak belirlendi (Şekil 4.109a). Ayrıca anodik ve katodik pik şiddetlerinin tarama hızı ile doğrusal olarak değiştiği görüldü (Şekil 4.109b).

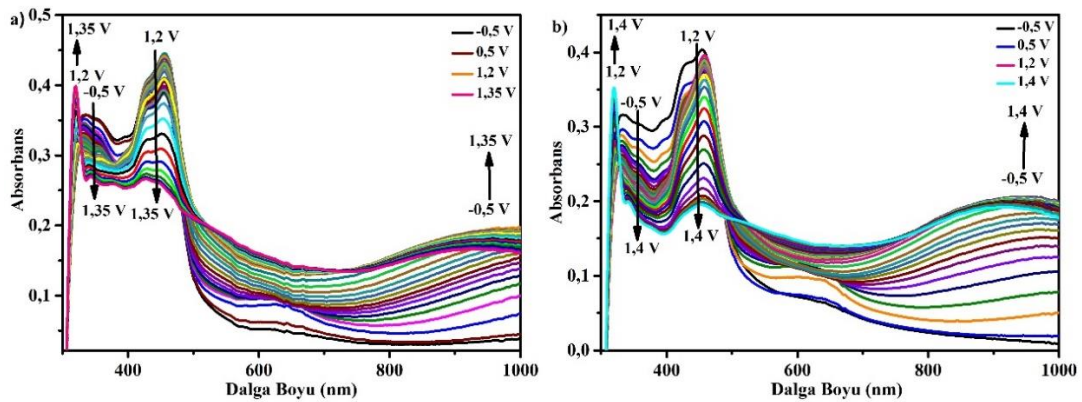


Şekil 4.108. Polimer Ç₁'in ve Polimer Ç₂'nin 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında 25 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı



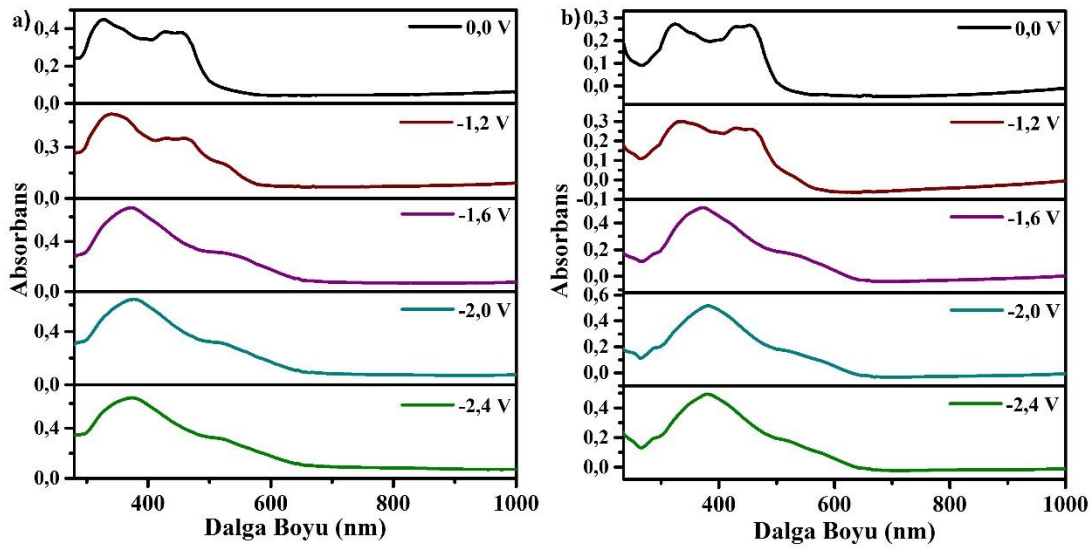
Şekil 4.109. Polimer Ç₁'in TBAPF₆/DCM ortamındaki a) tarama hızı çalışması; b) tarama hızı grafiği

Yükseltgenme ve indirgenme sonucunda polimerin elektronik geçişlerinde ve bant yapısında meydana gelen değişiklikleri belirlemek üzere **Polimer Ç₁** ve **Polimer Ç₂**'nin 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında spektroeletrokimya çalışmaları gerçekleştirildi. **Polimer Ç₁**'in nötral halde soğurma yaptığı dalga boyları 335 nm, 358 nm, 395 nm, 430 nm ve 452 nm olarak belirlenirken, bant aralığı 2,44 eV olarak hesaplandı (Şekil 4.110a). Uygulanan potansiyelin artırılmasıyla birlikte 395 nm'deki $\pi-\pi^*$ şiddetinde azalma 630 nm ve 980 nm civarında yük taşıyıcılarına ait yeni bant oluşumları gözlemlendi. Şekil 4.110b'de **Polimer Ç₂**'nin 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında gerçekleştirilen spektroeletrokimya çalışması gösterilmektedir. **Polimer Ç₂**'nin nötral halde soğurma yaptığı dalga boyları 335 nm, 357 nm, 397 nm, 429 nm ve 453 nm ve bant aralığı 2,43 eV olarak belirlendi. Spektrumlar **Polimer Ç₁**'in spektrumuna benzer şekilde artan potansiyel ile 397 nm'deki $\pi-\pi^*$ şiddetinde 0,5 V itibariyle bir azalma gözlemlenirken, 630 nm ve 960 nm civarında yük taşıyıcılarına ait bant oluşumları gözlemlendi. 1,2 V itibariyle Ru kompleksine ait 429 nm ve 453 nm'lerdeki sinyallerin şiddetlerinde belirgin bir azalma gözlemlenirken, 320 nm civarında şiddette bir artış görüldü. **Polimer Ç₁** ve **Polimer Ç₂** nötral halden 1,2 V'da kadar olan potansiyellerde yeşilimsi sarı renk özelliği gösterirken, 1,3 V ile 1,7 V aralığında gri tonlarında renk sergiledi (Çizelge 4.17).



Şekil 4.110. 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamındaki a) Polimer Ç₁'in ve b) Polimer Ç₂'nin spektroeletrokimya çalışmaları

Düşük ve yüksek potansiyel aralığında sentezlenen polimerler için indirgeyici spektroeletrokimya çalışmaları gerçekleştirildi. Her iki polimer için de potansiyelin negatif yönde artırılması ile 335 nm'deki sinyalin şiddetindeki artış ile birlikte komplekse ait yaklaşık olarak 430 nm ve 452 nm'deki sinyallerin kaybolduğu gözlemlendi (Şekil 4.111). Polimer 0,0 V'dan -2,4 V'da değişen potansiyellerde yeşil, sarı ve bakır renk özellikleri göstererek indirgenme ile de multikromik davranış sergiledi (Çizelge 4.17).

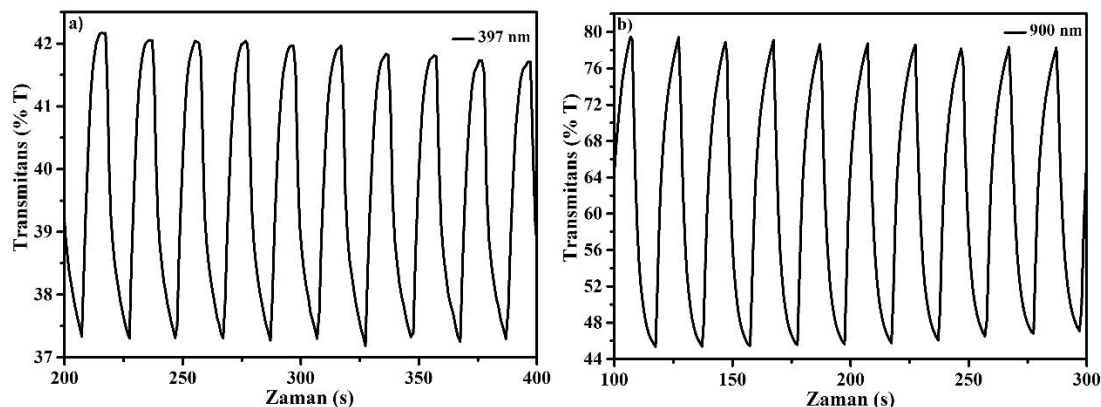


Şekil 4.111. 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında a) Polimer Ç₁'in ve b) Polimer Ç₂'nin indirgeyici spektroeletrokimya çalışmaları

Çizelge 4.17. Polimer Ç₁ ve Polimer Ç₂'nin farklı potansiyellerdeki fotoğrafları ve kolorimetri çalışma sonuçları

Polimer Ç ₁								Polimer Ç ₂							
	Kolorimetri Data							Kolorimetri Data							
Pot.	Y	x	y	L	a	b	Fotoğraf	Y	x	y	L	a	b	Fotoğraf	
-2,6 V	443	0,437	0,404	62	14	23		529	0,433	0,408	69	13	24		
-2,4 V	509	0,439	0,399	66	17	23		543	0,436	0,407	70	15	25		
-2,2 V	570	0,440	0,398	69	18	24		567	0,435	0,406	71	15	24		
-2,0 V	970	0,440	0,394	85	23	27		515	0,433	0,403	68	15	22		
-1,8 V	750	0,438	0,415	77	14	32		577	0,437	0,400	71	18	23		
-1,6 V	937	0,421	0,441	84	0	41		644	0,436	0,403	75	17	24		
-1,4 V	941	0,418	0,440	84	-1	39		648	0,425	0,432	75	4	32		
-1,2 V	1090	0,411	0,434	89	-1	36		1160	0,422	0,442	94	0	43		
-1,0 V	1070	0,408	0,434	89	-2	35		1000	0,419	0,438	89	1	38		
-0,8 V	1130	0,408	0,433	91	-2	35		865	0,419	0,436	84	1	36		
-0,6 V	1120	0,406	0,433	90	-3	35		1030	0,416	0,435	90	1	36		
-0,4 V	1110	0,406	0,433	90	-3	35		1100	0,415	0,434	92	1	36		
-0,2 V	1110	0,405	0,433	90	-3	34		1100	0,414	0,434	92	0	36		
0,0 V	1130	0,407	0,435	88	-3	36		1060	0,405	0,425	87	0	30		
0,1 V	1120	0,408	0,435	88	-3	36		1060	0,405	0,424	87	0	30		
0,2 V	1100	0,408	0,435	87	-3	36		1040	0,405	0,424	86	0	29		
0,3 V	1120	0,408	0,435	88	-3	36		1100	0,405	0,425	88	0	30		
0,4 V	1110	0,408	0,436	87	-3	36		997	0,406	0,426	85	0	30		
0,5 V	1050	0,406	0,434	85	-3	34		1030	0,404	0,424	86	0	29		
0,6 V	989	0,403	0,432	83	-4	32		1020	0,402	0,423	85	-1	28		
0,7 V	952	0,409	0,428	82	0	32		918	0,400	0,420	82	0	25		
0,8 V	870	0,412	0,430	79	0	32		904	0,403	0,418	81	1	25		
0,9 V	830	0,412	0,430	78	0	32		892	0,403	0,418	81	1	25		
1,0 V	828	0,410	0,430	78	-1	31		903	0,404	0,418	81	2	25		
1,1 V	766	0,408	0,429	75	-1	30		841	0,404	0,418	79	2	25		
1,2 V	646	0,382	0,406	70	-2	14		683	0,386	0,403	73	0	14		
1,3 V	698	0,370	0,391	73	-1	7		764	0,375	0,388	76	2	7		
1,4 V	711	0,368	0,388	73	-1	6		728	0,374	0,387	75	2	6		
1,5 V	680	0,370	0,389	72	-1	7		769	0,375	0,386	76	2	6		
1,6 V	662	0,373	0,390	71	0	8		797	0,375	0,385	77	3	6		
1,7 V	681	0,375	0,389	72	1	8		779	0,376	0,386	77	3	6		

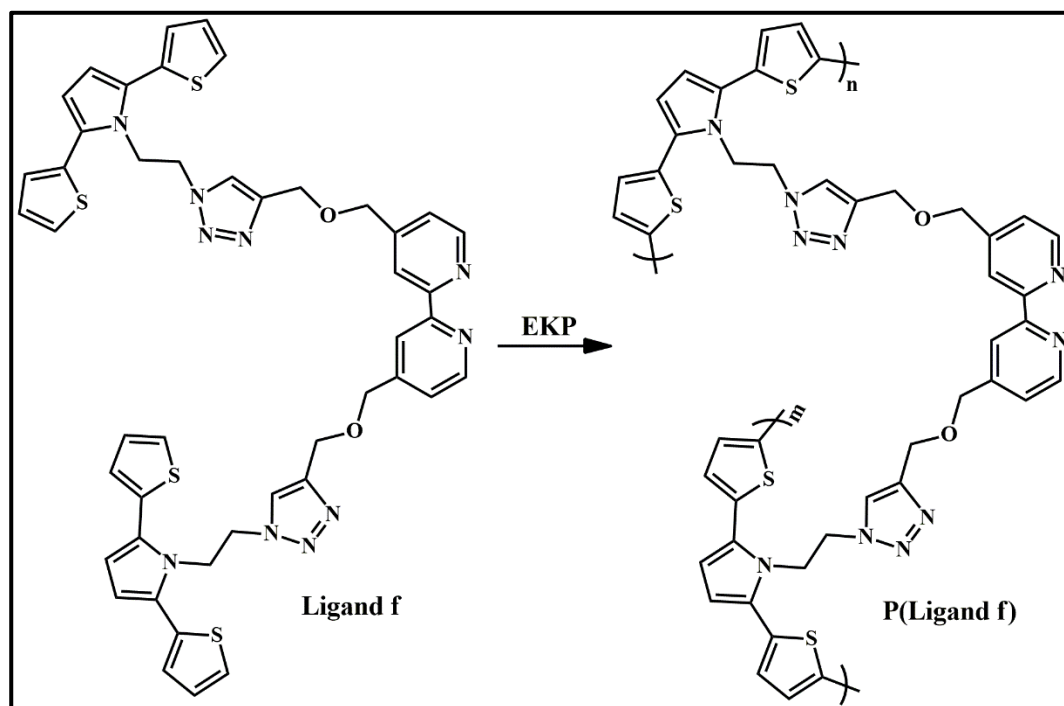
Polimer Ç₁ kinetik çalışmasında 0,0 V ve 1,1 V olarak 10 saniyelik aralıklarla kare dalga formunda uygulanarak 397 nm ve 900 nm'deki transmittans değişimleri kaydedildi. **Polimer Ç₁** için 397 nm'deki optik kontrast %4,76, toplam optik kontrastın %95'indeki tepki süresi 5,48 s ve renklenme verimliliği 30,17 cm²/C olarak belirlenirken, 900 nm'deki optik kontrast %32,28, toplam optik kontrastın %95'indeki tepki süresi 8,27 s ve renklenme verimliliği 138,79 cm²/C olarak belirlendi (Şekil 4.112).



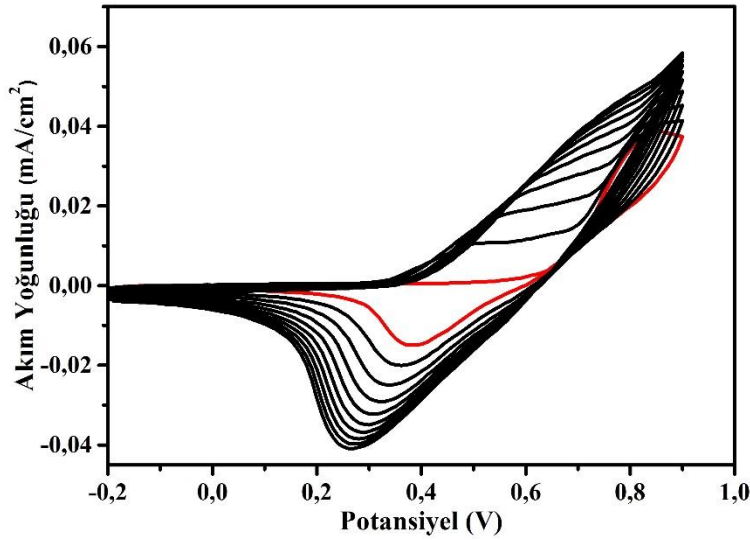
Şekil 4.112. Polimer C₁'in 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamındaki a) 397 nm ve b) 900 nm'deki zamana karşı % transmittans değişimleri

4.5.6. P(Ligand f)

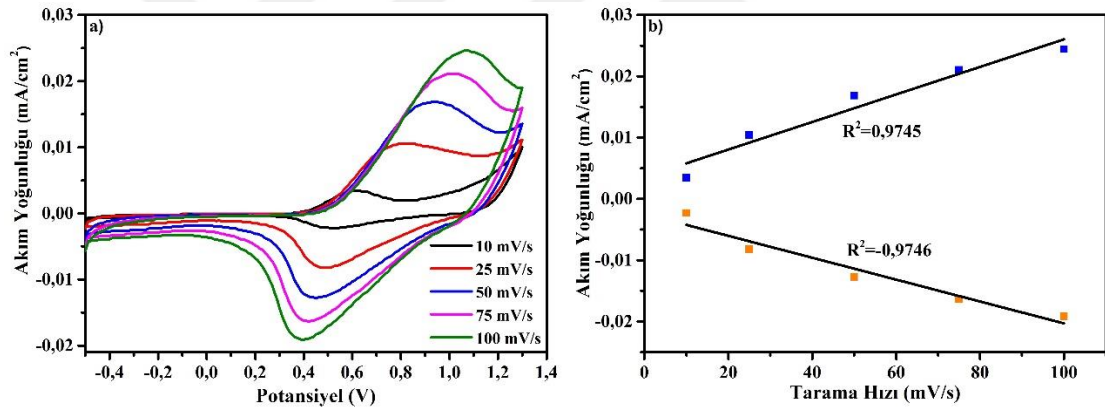
Ligand f'nin polimerizasyonu 0,001 M **Ligand f** varlığında 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında -0,2 V ile 0,9 V potansiyel aralığında dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirildi (Şekil 4.113) ve **Ligand f**'nin yükseltgenme potansiyeli 0,85 V olarak belirlendi (Şekil 4.114). **P(Ligand f)**'nin 100 mV/s'deki yükseltgenme potansiyeli 1,07 V ve indirgenme potansiyeli 0,40 V olarak belirlendi (Şekil 4.115a). Tarama hızı çalışması sonucunda artan tarama hızıyla birlikte anodik ve katodik pik şiddetlerinin doğrusal olarak değiştiği belirlendi (Şekil 4.115b).



Şekil 4.113. Ligand f'nin elektrokimyasal polimerizasyon şeması

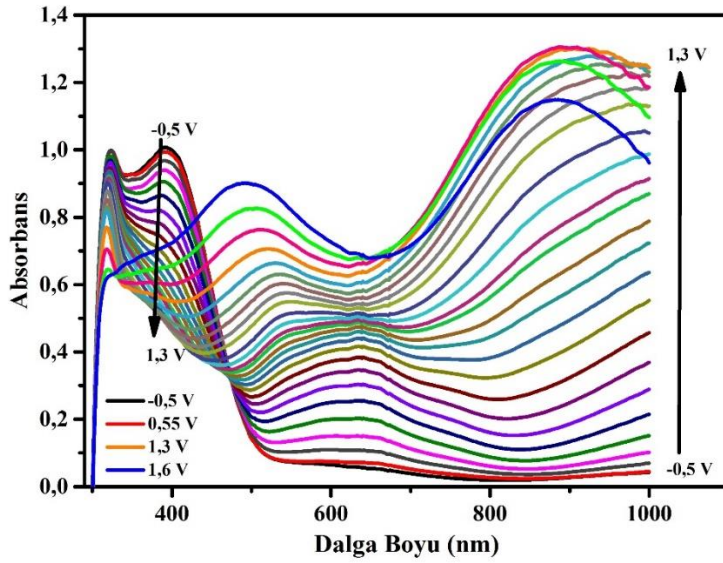


Şekil 4.114. Ligand f'nin TBAPF₆/DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı



Şekil 4.115. P(Ligand f)'nin TBAPF₆/DCM ortamındaki a) tarama hızı çalışması; b) tarama hızı grafiği

P(Ligand f)'nin spektroeletrokimya çalışması için Ligand f ITO elektrot yüzeyinde 0,0 V ile 1,0 V potansiyel aralığında potansiyodinamik olarak polimerleştirildi ve -0,5 V ile 1,6 V aralığında spektroeletrokimya çalışması gerçekleştirildi. Yapılan çalışma sonucunda P(Ligand f)'nin bant aralığı 2,51 eV ve nötral halde maksimum soğurma yaptığı dalga boyları 325 nm ve 390 nm olarak belirlendi. Uygulanan potansiyelin artmasıyla polimerin π - π^* geçiş şiddetinde azalma gözlenirken, 0,6 V ile birlikte 630 nm (polaron) civarında ve 0,8 V ile birlikte 900 nm (bipolaron) civarında yeni bant oluşumları gözlemlendi (Şekil 4.116). P(Ligand f) nötral halde sarı ve potansiyelin artmasıyla birlikte yeşil, mavi ve siyah renk göstererek multikromik davranış sergiledi ve renklerin sayısal değerlerini belirlemek üzere kolorimetri çalışması gerçekleştirildi (Çizelge 4.18).

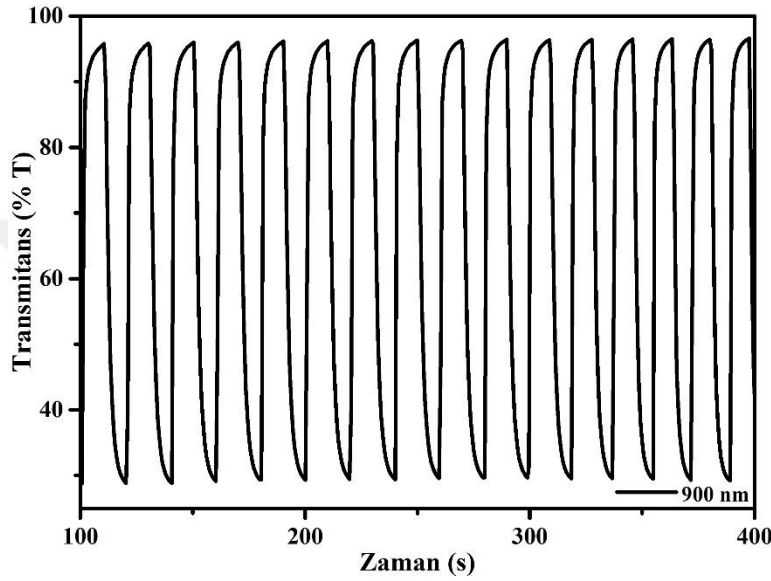


Şekil 4.116. P(Ligand f)'nin 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında spektroeletrokimya çalışması

Çizelge 4.18. P(Ligand f)'nin farklı potansiyellerdeki fotoğrafları ve kolorimetri çalışma sonuçları

Potansiyel	Kolorimetri Data						Fotoğraf
	Y	x	y	L	a	b	
-0,5 V	976	0,386	0,420	81	-5	22	
-0,2 V	1050	0,392	0,426	83	-5	27	
0,0 V	1100	0,395	0,428	85	-5	29	
0,1 V	1150	0,397	0,431	86	-5	31	
0,2 V	1170	0,400	0,433	87	-5	33	
0,3 V	1210	0,401	0,434	88	-5	34	
0,4 V	1240	0,403	0,435	89	-4	35	
0,5 V	1260	0,404	0,437	89	-5	36	
0,6 V	1240	0,405	0,438	89	-5	37	
0,7 V	1150	0,396	0,433	86	-6	31	
0,8 V	879	0,373	0,417	77	-9	18	
0,9 V	690	0,350	0,392	70	-8	4	
1,0 V	606	0,339	0,373	67	-6	-4	
1,1 V	534	0,336	0,363	63	-3	-7	
1,2 V	490	0,339	0,356	61	0	-8	
1,3 V	420	0,348	0,357	57	2	-6	
1,4 V	389	0,356	0,363	55	3	-3	
1,5 V	369	0,363	0,370	54	3	-1	
1,6 V	355	0,370	0,375	53	3	2	
1,7 V	318	0,377	0,380	51	4	4	
1,8 V	264	0,385	0,384	47	4	6	
1,9 V	249	0,392	0,385	45	6	7	
2,0 V	211	0,399	0,387	42	7	8	

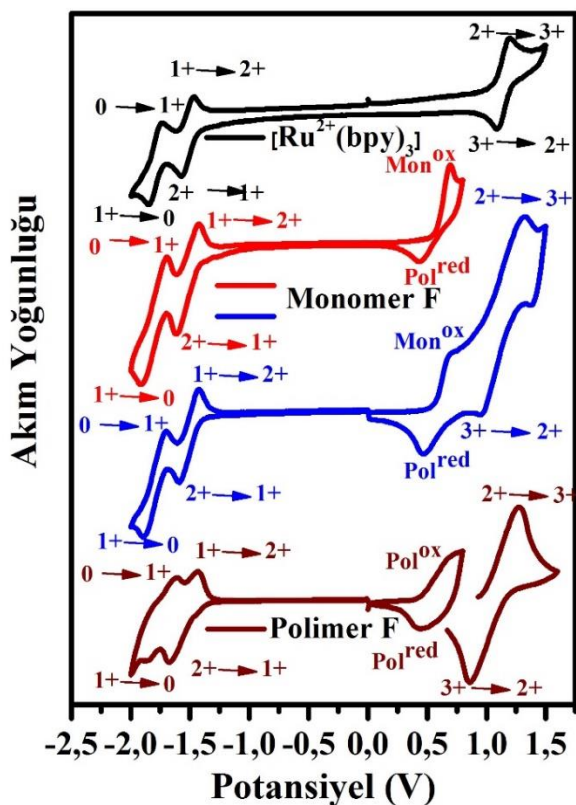
P(Ligand f)'nin tepki süresi ve optik kontrastı, polimer filmine 0,0 V (sarı) ve 1,0 V (mavi) 10 saniyelik aralıklar ile kare dalga formunda uygulanırken eş zamanlı olarak 900 nm'deki transmitans değişimleri hem TBAPF₆/DCM hem de TBAPF₆/ACN (Şekil 4.117) ortamlarında kaydedilerek belirlendi. **P(Ligand f)**'nin TBAPF₆/DCM ve TBAPF₆/ACN ortamlarında 900 nm'deki optik kontrastları, toplam optik kontrastın %95'indeki tepki süreleri ve renklenme verimlilikleri sırasıyla %41,25, 4,99 s, 180,14 cm²/C ve %66,91, 2,63 s, 204,79 cm²/C olarak belirlendi.



Şekil 4.117. **P(Ligand f)**'nin 0,1 M TBAPF₆/ACN ortamındaki zamana karşı % transmitans değişimi

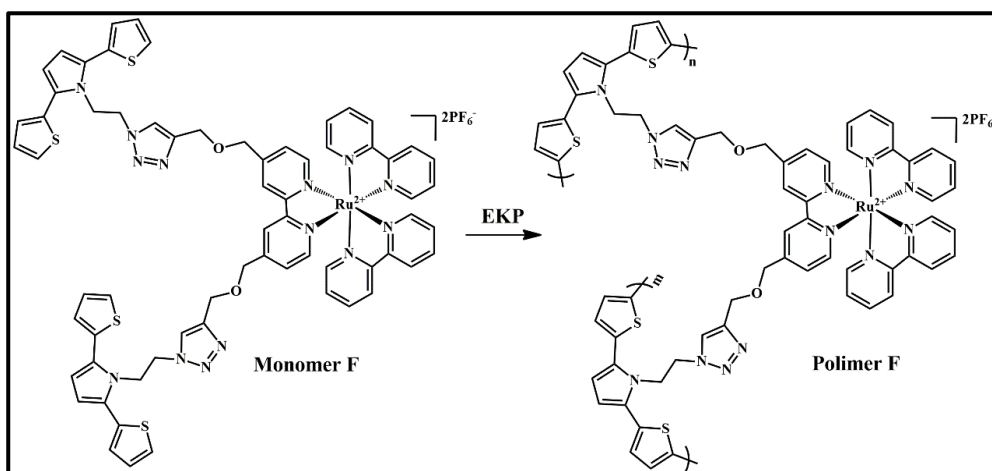
4.5.7. Polimer F

Ligand f'nin kompleksleştirilmesi ile elektrokimyasal özelliklerde oluşan farklılıkları belirlemek üzere **Monomer F**'nin ve polimerinin dönüşümlü voltametri çalışmaları 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında gerçekleştirildi. **Ligand f**'den farklı olarak yapıya rutenyum kompleksi içeren **Monomer F**'nin ve polimerinin, **[Ru²⁺(bpy)₃]** kompleksine benzer bir şekilde katodik bölgede redoks aktiviteye sahip olduğu görüldü. **Monomer F**'nin yükseltgenme potansiyeli 0,69 V olarak belirlendi. Buna ek olarak Ru^{2+/3+} ve Ru^{3+/2+} geçişlerinin ise sırasıyla 1,31 V ve 0,96 V'da gerçekleştiği tespit edildi. Her iki çalışma aralığında da monomerin katodik alanda **[Ru²⁺(bpy)₃]** kompleksi ile benzer geçişlere sahip olduğu görülmektedir (Kırmızı döngü; Ru^{2+/1+} -1,62 V, Ru^{1+/2+} -1,43 V, Ru^{1+/0} -1,91 V, Ru^{0/1+} -1,69 V ve Mavi döngü; Ru^{2+/1+} -1,59 V, Ru^{1+/2+} -1,43 V, Ru^{1+/0} -1,89 V, Ru^{0/1+} -1,71 V) (Şekil 4.118).

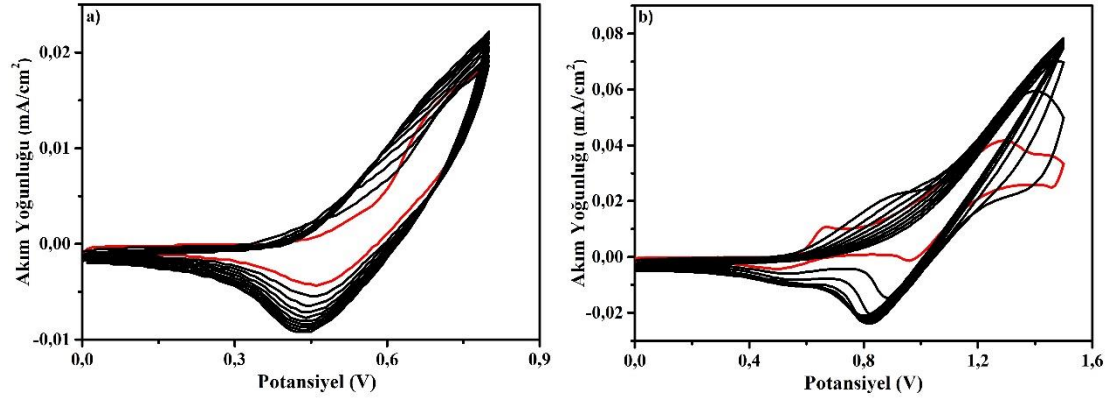


Şekil 4.118. $[\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_3]$, **Monomer F** ve **Polimer F₁**'in 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramları

Monomer F'nin polimerizasyonu (Şekil 4.119) 0,001 M monomer varlığında 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında 100 mV/s tarama hızında yalnızca monomer oksidasyonunu içeren 0,0 V ile 0,8 V (**Polimer F₁**) aralığında ve $\text{Ru}^{2+/3+}$ geçişini de içeren 0,0 V ve 1,5 V (**Polimer F₂**) potansiyel aralığında potansiyodinamik olarak gerçekleştirildi (Şekil 4.120).

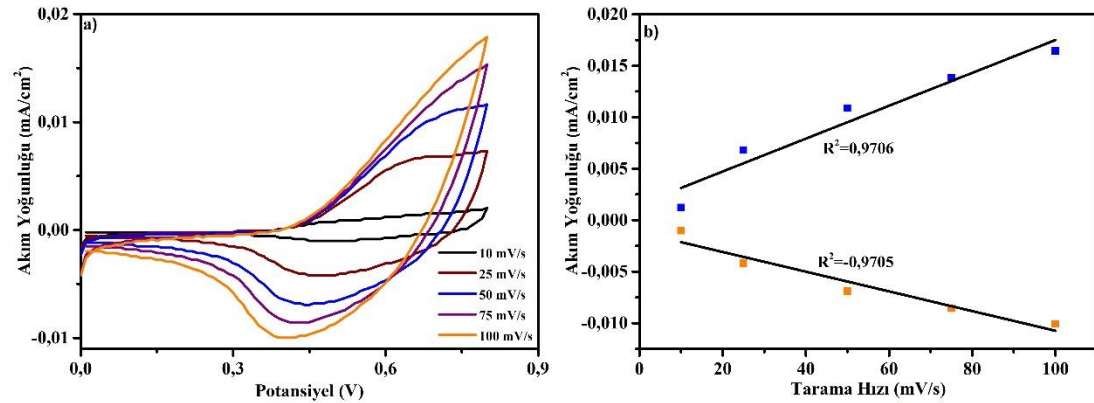


Şekil 4.119. **Monomer F**'nin elektrokimyasal polimerizasyon şeması



Şekil 4.120. Monomer F'nin TBAPF₆/DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki a) 0,0 V ile 0,8 V ve b) 0,0 V ile 1,5 V aralığındaki dönüşümlü voltamogramları

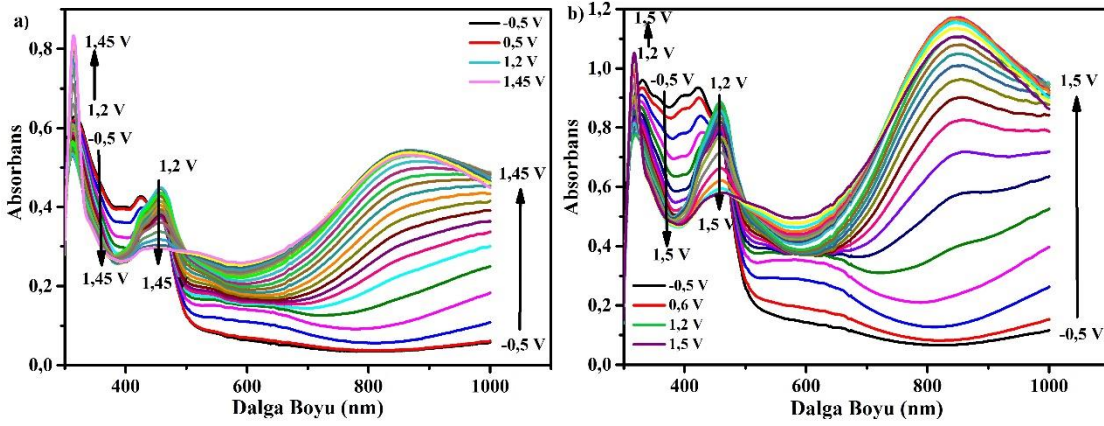
Polimer F₁'in redoks davranışını belirlemek üzere GCE yüzeyinde sentezlenmiş polimerin 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında redoks davranışı incelendi. **Polimer F₁**'in 100 mV/s tarama hızındaki yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri sırasıyla 0,72 V ve 0,41 V olarak belirlendi (Şekil 4.121a). Tarama hızındaki artış ile hem anodik ve hem de katodik pik şiddetlerinin doğrusal olarak arttığı tespit edildi ($R^2_{\text{anodik}} = 0,9706$, $R^2_{\text{katodik}} = -0,9705$) (Şekil 4.121b). **Polimer F** için; Ru^{2+/3+} 1,28 V, Ru^{3+/2+} 0,86 V, Ru^{2+/1+} -1,67 V, Ru^{1+/2+} -1,43 V, Ru^{1+/0} -1,87 V, Ru^{0/1+} -1,61 V olarak belirlendi (Şekil 4.118).



Şekil 4.121. Polimer F₁'in TBAPF₆/DCM ortamındaki a) tarama hızı çalışması; b) tarama hızı grafiği

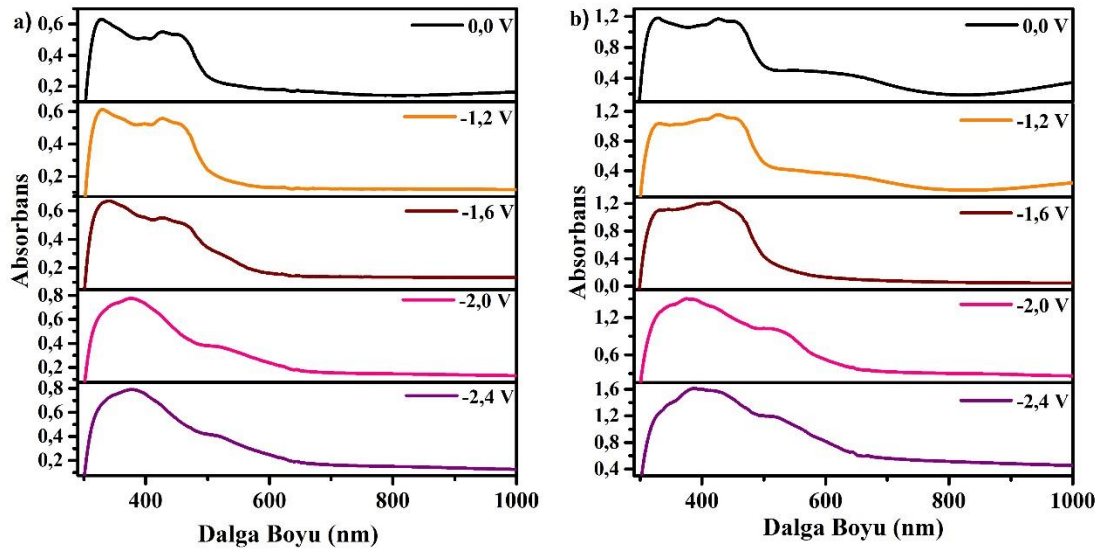
Şekil 4.122'de **Polimer F₁** ve **Polimer F₂**'nin spektroelettrokimya çalışmaları bulunmaktadır. **P(Ligand f)**'nin spektrumundan farklı olarak her iki polimerde de yaklaşık 425 nm ve 450 nm civarında komplekse ait sinyaller (MLCT geçişleri) gözlenmektedir. **Polimer F₁**'in 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında nötral halde soğurma yaptığı dalga boyları 315 nm, 395 nm, 425 nm ve 450 nm olarak belirlenirken bant aralığı 2,47 eV olarak tespit edildi. Ru^{2+/3+} geçişini de barındıran potansiyel aralığında sentezlenen **Polimer F₂**'nin nötral halde soğurma yaptığı dalga boyları ise 330 nm, 395

nm, 422 nm ve 454 nm, bant aralığı ise 2,46 eV olarak belirlendi. Her iki polimer için de potansiyelin artmasıyla birlikte $\pi-\pi^*$ geçiş şiddetinde azalma gözlenirken, 630 nm ve 850 nm civarında yük taşıyıcılarına ait bant oluşumları gözlemlendi. Kompleksin MLCT geçişine ait sinyallerin ise her iki polimer içinde 1,25 V'dan sonra azaldığı görülmektedir. **Polimer F₁** sarı, yeşil ve gri renk gösterirken, **Polimer F₂** yeşilimsi sarı, asfer yeşili ve koyu gri renk gösterdi. Renklerin sayısal değerlerini belirlemek üzere yapılan kolorimetri çalışmalarına ait veriler Çizelge 4.19'da bulunmaktadır.



Şekil 4.122. 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında a) **Polimer F₁**'in ve b) **Polimer F₂**'nin spektroeletrokimya çalışmaları

Polimer F₁ ve **Polimer F₂**'nin indirgeme sonucunda elektronik geçişlerinde meydana gelen değişimleri belirlemek üzere 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında argon atmosferinde 0,0 V ile -2,4 V aralığında spektroeletrokimya çalışmaları gerçekleştirildi (Şekil 4.123). Çalışmalara ait spektrumlar değerlendirildiğinde potansiyelin 0,0 V'tan -2,4 V'a azalmasıyla -1,6 V'ta kadar büyük bir değişiklik gözlenmezken, -1,6 V ile birlikte **Polimer F₁** için 325 nm ve 395 nm'deki pik şiddetlerinde artış ile komplekse ait sinyallerin kaybolduğu gözlemlendi. **Polimer F₂** içinde benzer şekilde -1,6 V ile birlikte 330 nm ve 395 nm'deki pik şiddetlerindeki artış ile komplekse ait sinyaller kaybolduğu tespit edildi. Polimerlerin indirgenme ile renk değişimlerini belirlemek üzere fotoğraf ve kolorimetri çalışmaları gerçekleştirildi. Potansiyelin 0,0 V'dan -2,4 V'da azalmasıyla birlikte **Polimer F₁** sarı ve bakır renk özelliği gösterirken, **Polimer F₂** yeşilimsi sarı, turuncu ve kahve-bakır renk göstererek multikromik davranış sergilediği belirlendi (Çizelge 4.19).

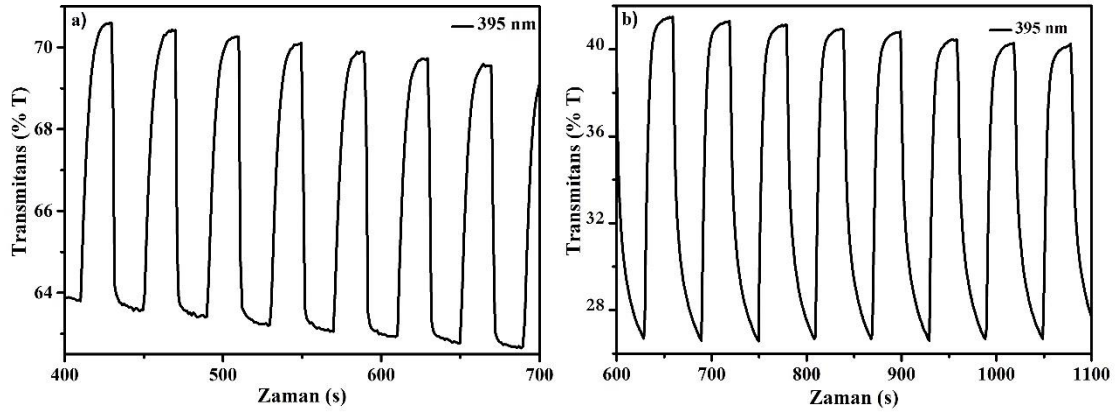


Şekil 4.123. 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında a) Polimer F₁'in ve b) Polimer F₂'nin indirgeyici spektroeletrokimya çalışmaları

Çizelge 4.19. Polimer F₁ ve Polimer F₂'nin farklı potansiyellerdeki fotoğrafları ve kolorimetri çalışma sonuçları

	Polimer F ₁							Polimer F ₂						
	Kolorimetri Data							Kolorimetri Data						
Pot.	Y	x	y	L	a	b	Fotoğraf	Y	x	y	L	a	b	Fotoğraf
-2,4 V	517	0,436	0,395	64	17	21		335	0,505	0,402	54	29	37	
-2,2 V	602	0,443	0,397	68	20	24		360	0,501	0,401	56	29	36	
-2,0 V	683	0,447	0,399	72	21	27		391	0,509	0,405	58	31	41	
-1,8 V	728	0,445	0,404	74	19	29		517	0,501	0,411	65	30	45	
-1,6 V	885	0,438	0,419	80	13	35		583	0,490	0,420	68	25	47	
-1,4 V	1250	0,419	0,441	92	0	43		807	0,452	0,456	78	5	54	
-1,2 V	1200	0,418	0,438	90	0	40		847	0,449	0,464	79	2	58	
-1,0 V	1180	0,417	0,438	90	0	40		802	0,442	0,463	78	0	54	
-0,8 V	1120	0,417	0,437	88	0	39		794	0,446	0,463	77	2	55	
-0,6 V	1170	0,416	0,437	89	0	39		777	0,448	0,463	77	2	55	
-0,4 V	1120	0,416	0,437	88	0	38		777	0,445	0,464	77	1	55	
-0,2 V	1180	0,416	0,437	90	0	39		755	0,446	0,463	76	1	54	
0,0 V	988	0,408	0,430	83	-1	32		621	0,419	0,453	69	-4	38	
0,1 V	997	0,408	0,431	83	-1	32		550	0,418	0,457	65	-5	38	
0,2 V	1020	0,409	0,430	84	-1	32		556	0,418	0,457	66	-5	38	
0,3 V	1010	0,409	0,436	84	-3	35		547	0,419	0,458	65	-5	38	
0,4 V	1000	0,406	0,429	83	-1	31		599	0,419	0,455	68	-4	38	
0,5 V	982	0,402	0,426	83	-2	28		598	0,420	0,455	68	-4	38	
0,6 V	868	0,396	0,422	79	-2	24		539	0,413	0,450	65	-5	34	
0,7 V	852	0,393	0,416	78	-1	21		453	0,400	0,444	60	-6	27	
0,8 V	844	0,393	0,415	78	-1	21		400	0,396	0,441	57	-6	24	
0,9 V	815	0,394	0,412	77	0	20		390	0,396	0,436	56	-5	22	
1,0 V	729	0,397	0,413	73	1	20		369	0,403	0,437	55	-4	24	
1,1 V	717	0,399	0,415	73	1	21		387	0,408	0,437	56	-2	25	
1,2 V	718	0,400	0,417	73	1	22		400	0,415	0,440	57	-1	28	
1,3 V	707	0,399	0,418	72	0	22		390	0,421	0,442	56	0	30	
1,4 V	665	0,397	0,420	71	-1	22		371	0,424	0,448	55	-1	32	
1,5 V	703	0,395	0,418	72	-1	21		248	0,357	0,396	46	-5	4	
1,6 V	483	0,359	0,386	62	-3	2		234	0,354	0,390	45	-4	2	
1,7 V	504	0,357	0,382	63	-2	1		214	0,351	0,386	43	-4	1	

Polimer F₁ için kinetik çalışması 0,0 V ve 1,5 V potansiyellerinin 20 saniyelik aralıklarla ve **Polimer F₂** için ise 0,0 V ve 1,2 V potansiyellerinin 30 saniyelik aralıklarla kare dalga formunda uygulanmasıyla eş zamanlı olarak 395 nm'deki transmittans değişimlerinin kaydedilmesi sonucunda gerçekleştirildi (Şekil 4.124). **Polimer F₁** ve **Polimer F₂** için optik kontrast değerleri sırasıyla %6,89 ve %14,23 bulunurken, toplam optik kontrastın %95'indeki tepki süreleri sırasıyla 10,68 s ve 9,83 s ve renklenme verimliliği değerleri 25,54 cm²/C ve 55,01 cm²/C olarak belirlendi.



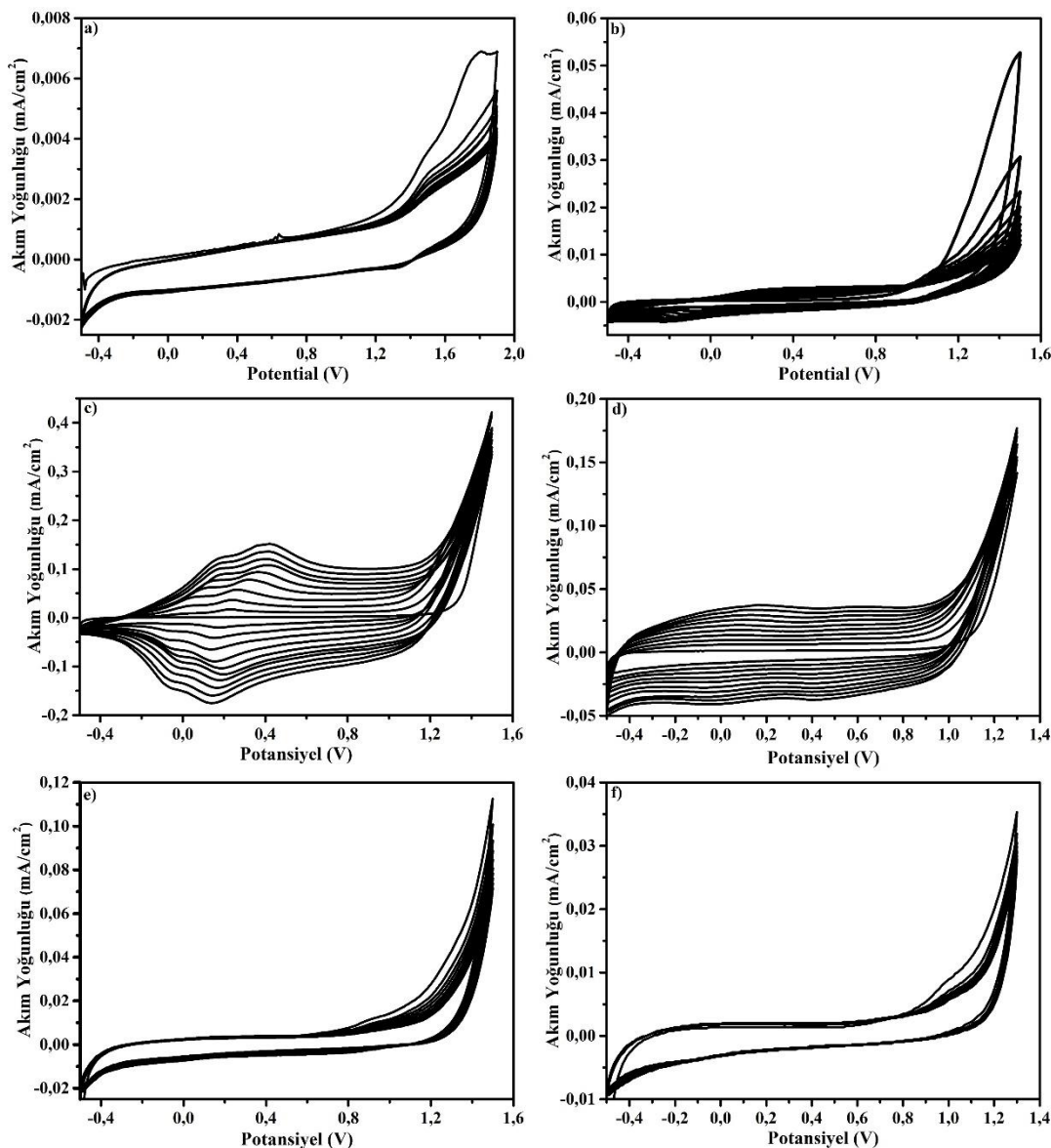
Şekil 4.124. 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında **a) Polimer F1**'in ve **b) Polimer F2**'nin zamana karşı % transmittans değişimi

4.6. PProDOT ve PEDOT Tabanlı ve [Ru²⁺(bpy)₂triaz] İçeren Polimerlerin Sentezi, Elektrokimyasal ve Elektrokromik Özelliklerinin İncelenmesi

4.6.1. Ligand g ve Ligand h

Ligand g ve **Ligand h**'nin 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamındaki dönüşümlü voltamogramları incelendiğinde (Şekil 4.125a ve b), döngü sayısının artırılması ile akım şiddetinde artış olmadığı ve elektrot üzerinde polimer birikiminin gerçekleşmediği tespit edildi. Diğer **ProDOT** ve **EDOT** tabanlı bipiridin içeren ligandlar için uygulanan, çözücü (ACN, PC, NMP, DMAc), destek elektrolit (TBABF₄, TBAClO₄), polimerizasyon yöntemi (potanstiyostatik, galvanostatik), elektrot türü (Pt disk, Pt tel, GCE, ITO) gibi koşullar sistematik olarak değiştirilerek çalışmalar tekrarlandı ancak hiçbir koşulda polimerizasyon gerçekleştirilemedi.

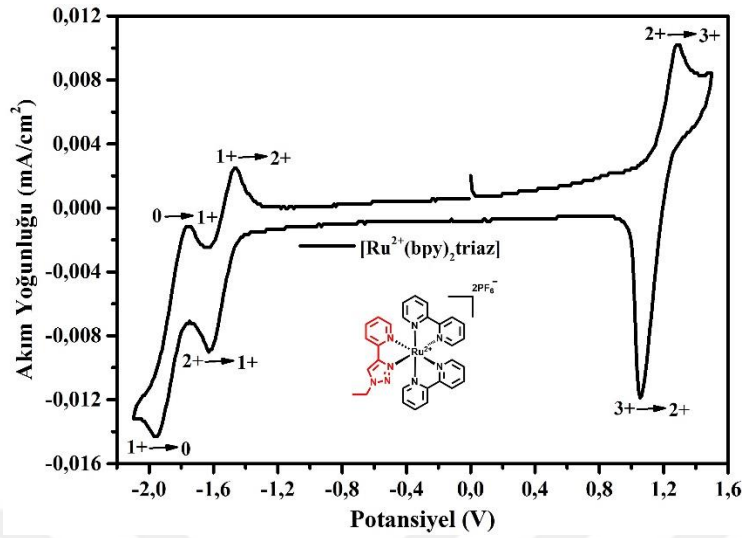
Bipiridin içeren ligandlara benzer şekilde saf haldeki **ProDOT-Me2** ve **EDOT**'un dönüşümlü voltamogramı 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında alındı (Şekil 4.125c ve d) ve daha sonra aynı hücre ortamına ligandların yapısındaki triazol-piridin yapısına benzer nitelikteki eşmolar 2-(1-etil-1H-1,2,3-triazol-4-il)piridin eklenerek hiçbir koşul değiştirilmeksizin yeniden dönüşümlü voltametri çalışması yapıldı. Şekil 4.125e ve Şekil 4.125f'de görüldüğü üzere 2-(1-etil-1H-1,2,3-triazol-4-il)piridin'in varlığında daha önce aktivitesi rahatlıkla takip edilebilen **ProDOT-Me2** ve **EDOT**'un polimerleştirilemediği tespit edildi.



Şekil 4.125. 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında **a) Ligand g** (0,02 M); **b) Ligand h** (0,02 M); **c) ProDOT-Me₂** (0,02 M); **d) EDOT** (0,02 M); **e) ProDOT-Me₂** (0,02 M) ve 2-(1-etil-1H-1,2,3-triazol-4-il)piridin (0,02 M) ve **f) EDOT** (0,02 M) ve 2-(1-etil-1H-1,2,3-triazol-4-il)piridin (0,02 M) içeren çözeltilerin 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramları

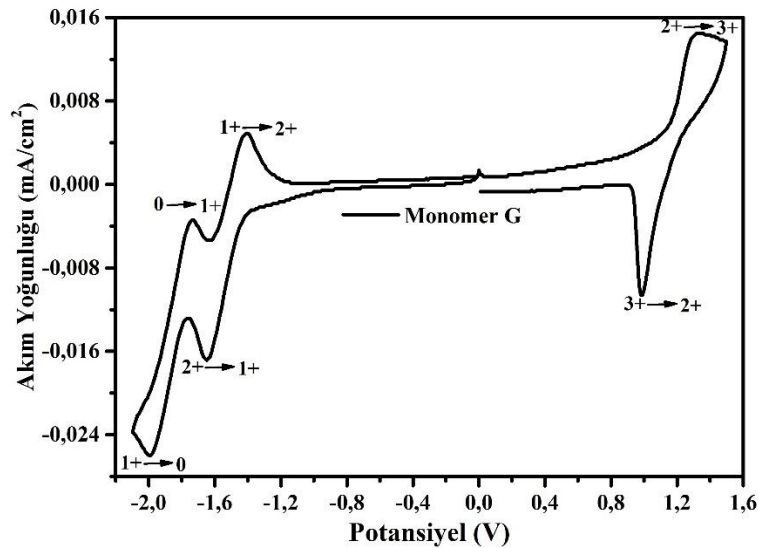
4.6.2. Polimer G

Yapıya eklenen kompleksin monomer ve polimer özelliklerine etkisini belirleyebilmek için öncelikle **[Ru²⁺(bpy)₂triaz]** kompleksinin 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında ve argon atmosferinde dönüşümlü voltametri çalışması gerçekleştirildi. Çalışmada **[Ru²⁺(bpy)₂triaz]** kompleksine ait redoks geçişler, Ru^{2+/3+} 1,29 V, Ru^{3+/2+} 1,05 V, Ru^{2+/1+} -1,63 V, Ru^{1+/2+} -1,47 V, Ru^{1+/0} -1,96 V, Ru^{0/1+} -1,75 V olarak tespit edildi (Şekil 4.126).



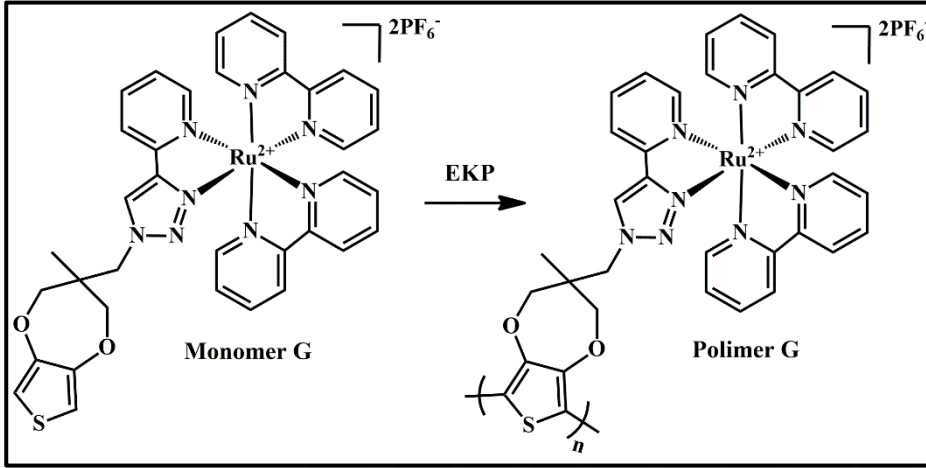
Şekil 4.126. $[Ru^{2+}(bpy)_2triaz]$ 'ın 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamındaki dönüşümlü voltamogramı

Monomer G'nin elektrokimyasal özellikleri 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında 100 mV/s tarama hızında ve argon atmosferine voltametri çalışmaları ile değerlendirildi. Voltamogram incelendiğinde, monomerin yapısında bulunan komplekse özdeş redoks aktiviteye sahip olduğu görüldü. **Monomer G** için geçişler, $Ru^{2+/3+}$ 1,33 V, $Ru^{3+/2+}$ 0,99 V, $Ru^{2+/1+}$ -1,65 V, $Ru^{1+/2+}$ -1,41 V, $Ru^{1+/0}$ -2,0 V, $Ru^{0/1+}$ -1,75 V olarak belirlendi (Şekil 4.127).

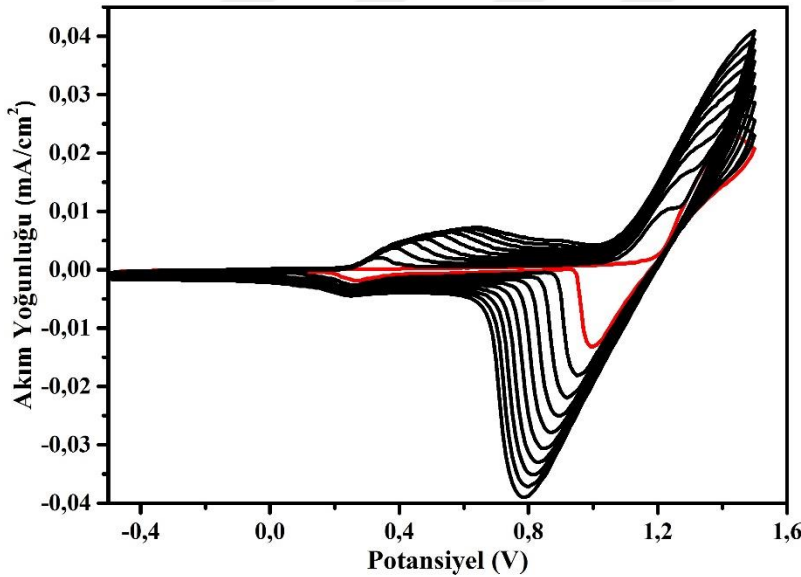


Şekil 4.127. **Monomer G** 'nin 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamındaki dönüşümlü voltamogramı

Monomer G'nin elektrokimyasal polimerizasyonu için 0,001 M monomer içeren 0,1 M TBAPF₆/DCM çözeltisi kullanıldı (Şekil 4.128). Polimerizasyon dönüşümlü voltametri tekniği ile 100 mV/s tarama hızında -0,5 V ile 1,5 V potansiyel aralığında gerçekleştirildi. **Monomer G**'nin elektrokimyasal polimerizasyonunda elektrot yüzeyinde polimer oluşumu ile genel olarak akım şiddetinde bir artış gözlenmekte olup, döngü sayısı artışı ile birlikte voltamogramda metal kompleks esaslı redoks davranışın baskın olduğu görülmektedir (Şekil 4.129).



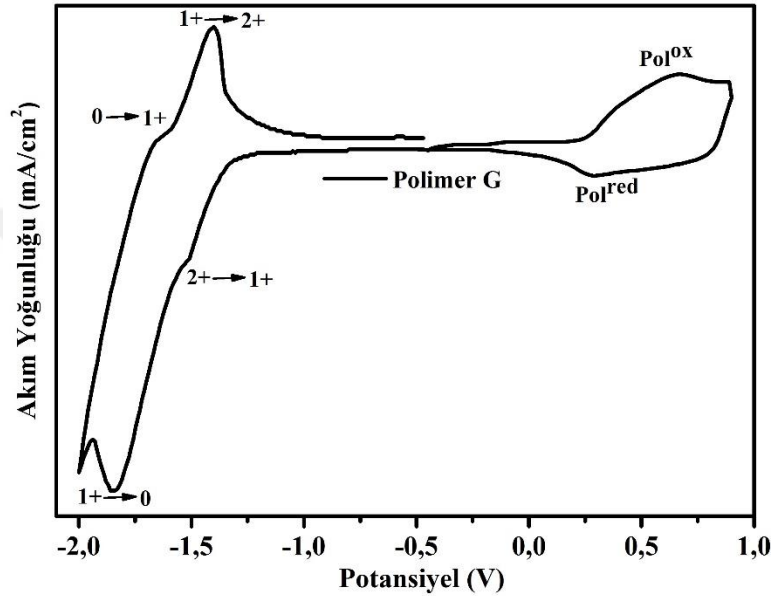
Şekil 4.128. **Monomer G**'nin elektrokimyasal polimerizasyon şeması



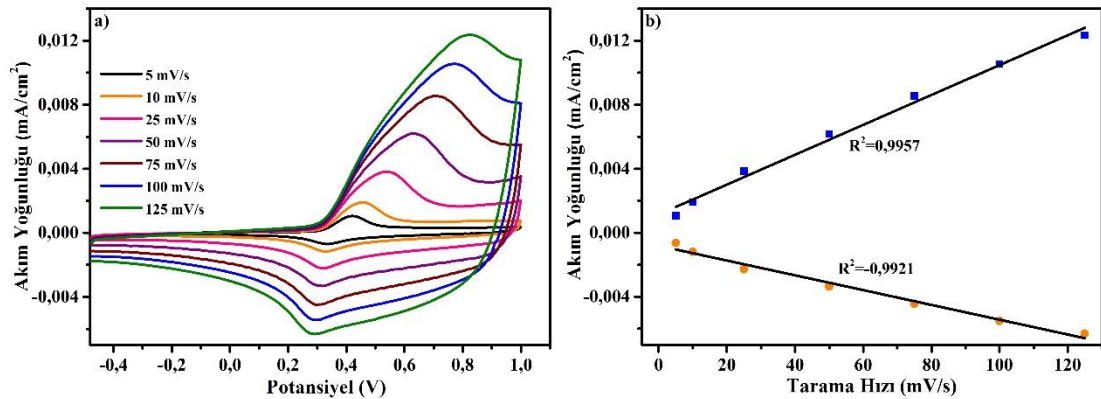
Şekil 4.129. **Monomer G**'nin TBAPF₆/DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı

Polimer G'nin redoks davranışlarını belirlemek üzere monomersiz 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında 25 mV/s'de voltametri çalışması yapıldı. Çalışma sonucunda

[Ru²⁺(bpy)₂triaz] kompleksine özdeş redoks geçişlerinin tıpkı **Monomer G**'de olduğu gibi **Polimer G**'nin voltamogramında da görülmektedir. Polimer yapısındaki komplekse ait sinyaller Ru^{2+/1+} -1,51 V, Ru^{1+/2+} -1,40 V, Ru^{1+/0} -1,85 V, Ru^{0/1+} -1,66 V olarak belirlendi (Şekil 4.130). **Polimer G**'nin konjuge polimer ana omurgası ile ilişkili yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri sırasıyla 0,66 V ve 0,29 V olarak tespit edildi. Aynı koşullar altında -0,5 V ile 1,0 V potansiyel aralığında tarama hızı çalışması gerçekleştirildi (Şekil 4.131a). Bu voltamogramlar incelendiğinde polimerin anodik ve katodik pik şiddetlerinin artan tarama hızıyla birlikte doğrusal olarak değiştiği Şekil 4.131b'de görülmektedir.

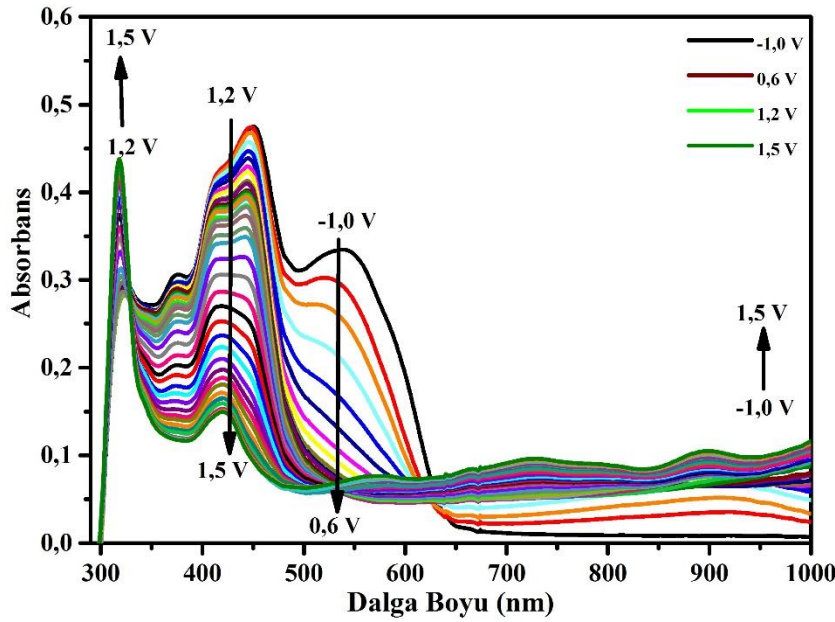


Şekil 4.130. **Polimer G**'nin 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında 25 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı



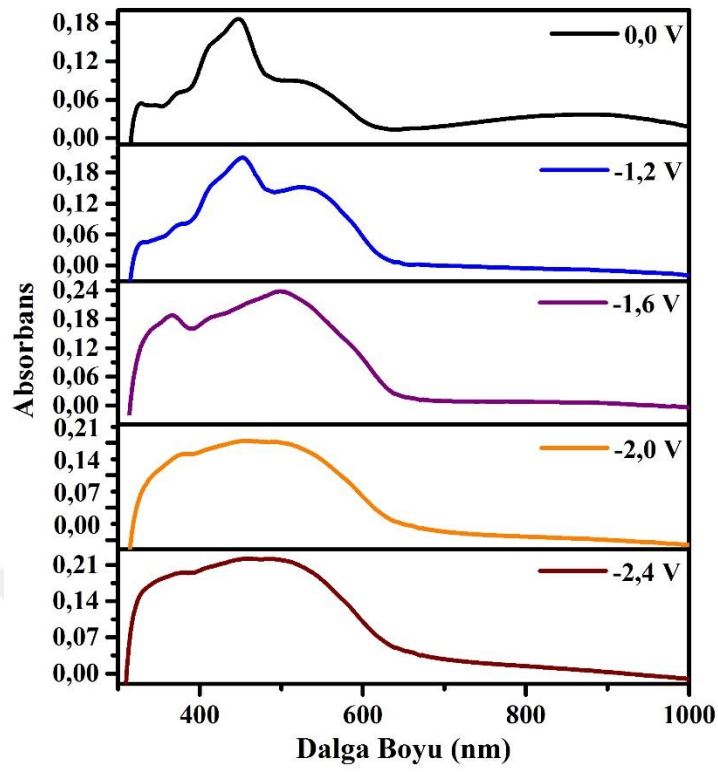
Şekil 4.131. **Polimer G**'nin TBAPF₆/DCM ortamındaki a) tarama hızı çalışması; b) tarama hızı grafiği

Polimer G'nin bant aralığı, nötral halde soğurma yaptığı dalga boyları ve katkılama ile birlikte elektronik geçişlerinde meydana gelen değişimler 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında gerçekleştirilen spektroeletrokimya çalışması ile incelendi. Potansiyelin -1,0 V ile 1,5 V aralığında kademeli olarak artırılmasıyla gerçekleştirilen çalışma sonucunda **Polimer G**'nin bant aralığı 1,94 eV ve nötral halde soğurma yaptığı dalga boyları 317 nm, 376 nm, 414 nm, 450 nm ve 540 nm olarak tespit edildi (Şekil 4.132). **Polimer G** nötral halde turuncu, ara potansiyelerde sarı, yeşil ve yükseltgen halde transparan olarak gözlemlendi (Çizelge 4.20).



Şekil 4.132. **Polimer G**'nin 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamındaki spektroeletrokimya çalışması

Polimer G'ye uygulanan potansiyelin 0,0 V'dan -1,6 V'da kadar kademeli olarak azaltılmasıyla öncelikle polimer ana omurgasını oluşturan **PProDOT**'un indirgenmesinden kaynaklanan 539 nm'de pikin şiddetinin arttığı ve devamında kompleks birimin aktivitesiyle ilişkili olan 323 ve 375 nm'lerdeki pik şiddetinin arttığı, 416 nm ve 451 nm'deki sinyallerin belirginliğini kaybettiği görülmektedir (Şekil 4.133). **Polimer G** indirgenme ile turuncu, kırmızı ve bordo renklerde multikromik davranış sergiledi (Çizelge 4.20).

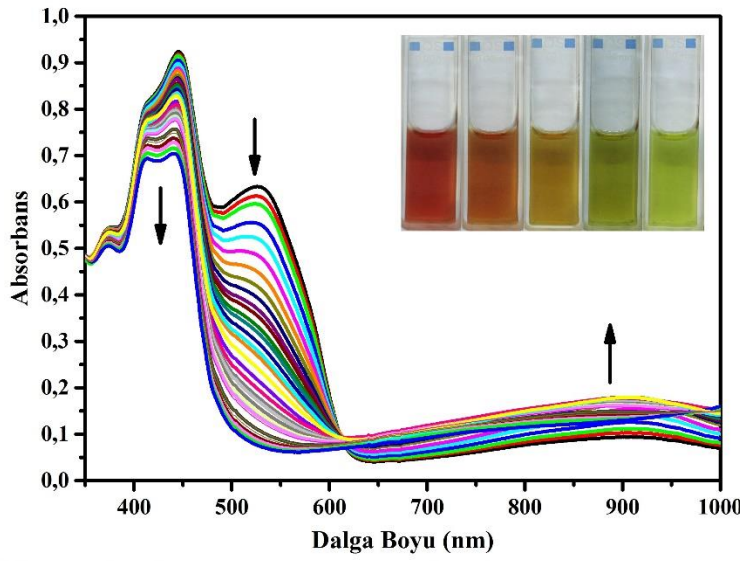


Şekil 4.133. Polimer G'nin 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamındaki indirgeyici spektroeletrokimya çalışması

Çizelge 4.20. Polimer G'nin farklı potansiyellerdeki fotoğrafları ve kolorimetri çalışma sonuçları

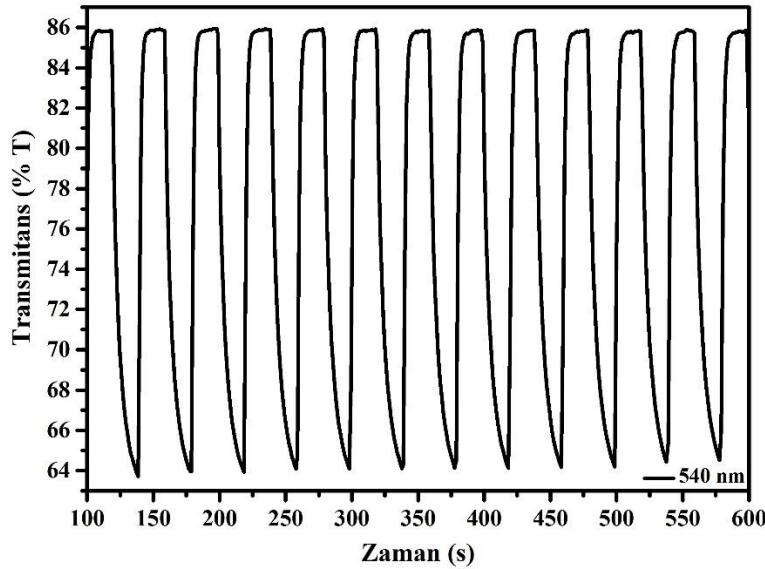
Potansiyel	Kolorimetri Data						Fotoğraf
	Y	x	y	L	a	b	
-2,6 V	780	0,415	0,379	80	19	15	
-2,4 V	789	0,413	0,378	80	19	14	
-2,2 V	800	0,413	0,376	80	20	14	
-2,0 V	812	0,410	0,373	81	20	12	
-1,8 V	860	0,407	0,377	83	17	13	
-1,6 V	981	0,396	0,383	87	12	13	
-1,4 V	998	0,400	0,383	88	13	14	
-1,2 V	1040	0,398	0,385	89	12	15	
-1,0 V	1060	0,401	0,387	90	12	16	
-0,8 V	1010	0,402	0,388	88	12	17	
-0,6 V	1070	0,398	0,388	90	11	16	
-0,4 V	1060	0,397	0,387	90	11	15	
-0,2 V	1120	0,396	0,387	92	10	15	
0,0 V	1160	0,395	0,388	89	9	16	
0,1 V	1190	0,393	0,389	90	7	16	
0,2 V	1160	0,391	0,388	89	7	15	
0,3 V	1220	0,386	0,392	91	4	16	
0,4 V	1310	0,376	0,397	93	-2	16	
0,45 V	1340	0,373	0,396	94	-3	15	
0,5 V	1350	0,372	0,395	94	-3	14	
0,6 V	1360	0,371	0,394	95	-3	13	
0,7 V	1380	0,371	0,394	95	-3	13	
0,8 V	1370	0,370	0,393	95	-3	13	
0,9 V	1340	0,371	0,393	94	-3	13	
1,0 V	1340	0,372	0,395	94	-3	14	
1,1 V	1350	0,370	0,392	94	-3	12	
1,2 V	1340	0,361	0,381	94	-2	6	
1,3 V	1300	0,357	0,376	93	-2	3	
1,4 V	1320	0,357	0,376	93	-2	3	
1,5 V	1300	0,357	0,376	93	-2	3	
1,6 V	1320	0,357	0,375	93	-2	2	
1,7 V	1310	0,357	0,375	93	-2	2	

Polimer G için ayrıca kimyasal katkılama ile optik özelliklerindeki değişimler incelendi. Çalışma için elektrokimyasal polimerizasyon yöntemiyle elde edilen polimer filmleri asetonitrilde çözündü, **Polimer G** içeren çözeltiye uygun konsantrasyonlarda SbCl_5 ilaveleri yapılarak UV-Vis spektrumları kaydedildi. Çalışma sonucunda artan SbCl_5 ilavesi ile birlikte, elektrokimyasal katkılamaya benzer şekilde 525 nm'deki $\pi-\pi^*$ şiddetinde azalma gözlemlendi. Daha da artan SbCl_5 ilaveleriyle 416-438 nm'de metal komplekse ait sinyallerin şiddetinde de azalma tespit edildi ve polimer çözeltisinin kimyasal katkılama ile kırmızıdan, turuncu ve yeşil renge dönüştüğü görüldü (Şekil 4.134).



Şekil 4.134. Polimer G'nin ACN ortamındaki kimyasal katkılama çalışması

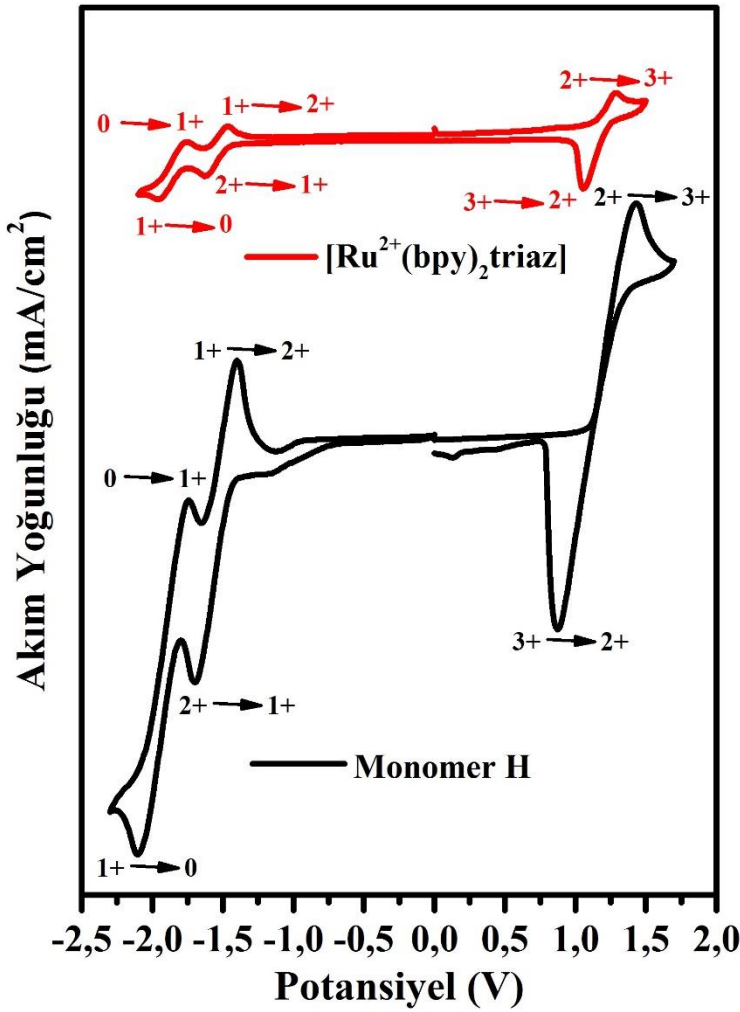
Polimer G'nin kinetik çalışması 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında -0,5 ve 0,5 V potansiyellerin 20 saniyelik aralıklar ile kare dalga formunda uygulanması ile gerçekleştirildi. **Polimer G'nin** polimer ana zincirini oluşturan **PProDOT** kısmının değişim gösterdiği 540 nm'de transmittans değişimi kaydedilerek gerçekleştirilen çalışma sonucunda toplam optik kontrast %22,11, toplam optik kontrastın %95'indeki tepki süresi 3,7 s ve renklenme verimliliği 298,70 cm²/C olarak belirlendi (Şekil 4.135).



Şekil 4.135. Polimer G'nin 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamındaki zamana karşı % transmittans değişimi

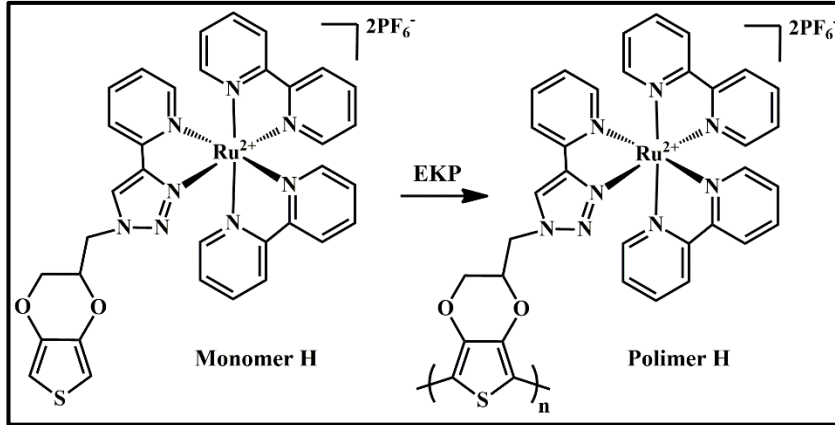
4.6.3. Polimer H

Monomer H'nin elektrokimyasal özellikleri 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında ve argon atmosferinde 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltametri ile değerlendirildi. **Monomer H**'nin de kompleks birimine ait tersinir $\text{Ru}^{2+/3+}$, $\text{Ru}^{2+/1+}$, $\text{Ru}^{1+/0}$ geçişleri sergilediği tespit edildi. **Monomer H** için $\text{Ru}^{2+/3+}$ 1,41 V, $\text{Ru}^{3+/2+}$ 0,89 V, $\text{Ru}^{2+/1+}$ -1,69 V, $\text{Ru}^{1+/2+}$ -1,40 V, $\text{Ru}^{1+/0}$ -2,09 V, $\text{Ru}^{0/1+}$ -1,75 V olarak belirlendi (Şekil 4.136).

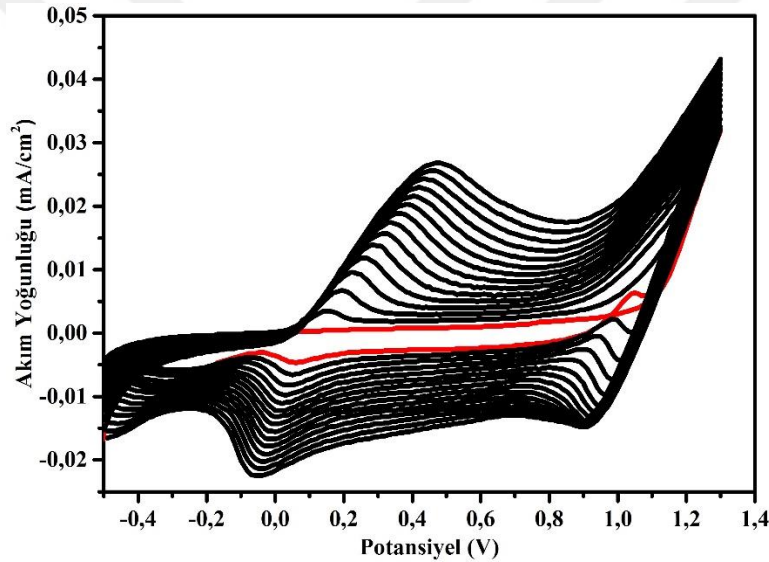


Şekil 4.136. $[\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_2\text{triaz}]$, **Monomer H** 'nin 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamındaki dönüşümlü voltamogramları

Monomer H'nin elektrokimyasal polimerizasyonu 0,001 M monomer içeren 0,1 M TBAPF₆/DCM çözeltisi kullanılarak -0,5 V ile 1,3 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirildi (Şekil 4.137). **Monomer H**'nin elektrokimyasal polimerizasyonunda elektrot yüzeyine polimer birikimi ile genel olarak akım şiddetinde bir artış gözlemlendi (Şekil 4.138).

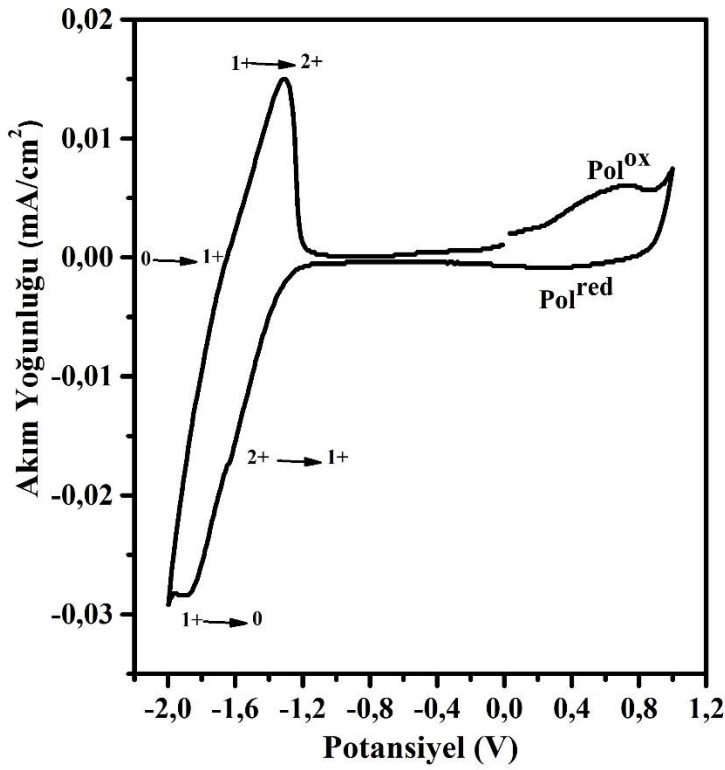


Şekil 4.137. Monomer H'nin elektrokimyasal polimerizasyon şeması

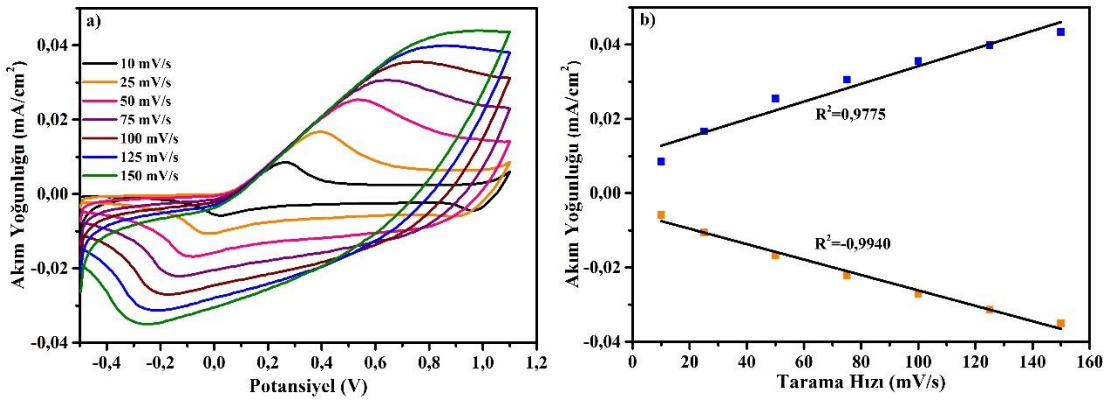


Şekil 4.138. Monomer H'nin TBAPF₆/DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı

Polimer H'nin redoks davranışlarını belirlemek üzere 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında -0,5 V ile 1,1 V (Ru^{2+/3+} ve Ru^{3+/2+} geçişini içermeyen) potansiyel aralığında tarama hızı çalışması gerçekleştirildi (Şekil 4.140a). Tarama hızı çalışmaları sonucu polimerin anodik ve katodik pik şiddetlerinin artan tarama hızıyla birlikte doğrusal olarak değiştiği belirlendi (Şekil 4.140b). **Polimer H**'nin 25 mV/s tarama hızındaki yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri sırasıyla 0,72 V ve 0,25 V olarak tespit edilirken, komplekse ait geçişler Ru^{2+/1+} -1,64 V, Ru^{1+/2+} -1,31 V, Ru^{1+/0} -1,87 V, Ru^{0/1+} -1,71 V olarak belirlendi (Şekil 4.139).



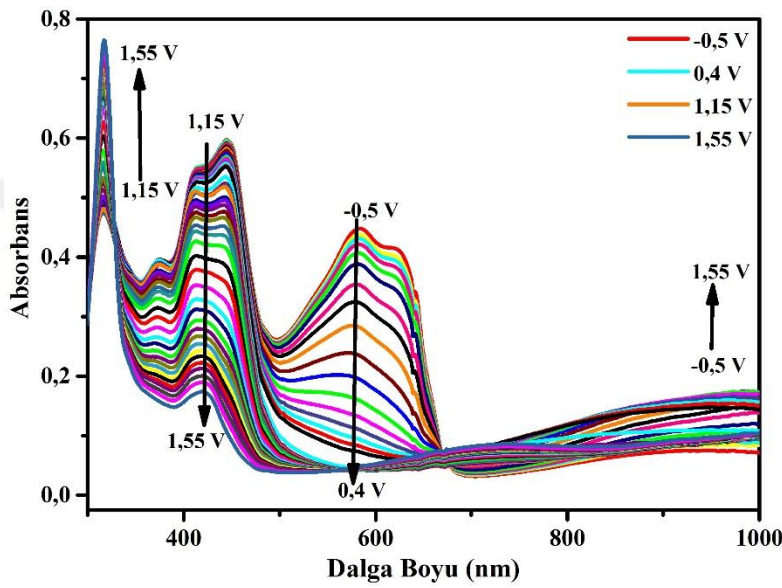
Şekil 4.139. Polimer H'nin 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında 25 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı



Şekil 4.140. Polimer H'nin TBAPF₆/DCM ortamındaki a) tarama hızı çalışması; b) tarama hızı grafiği

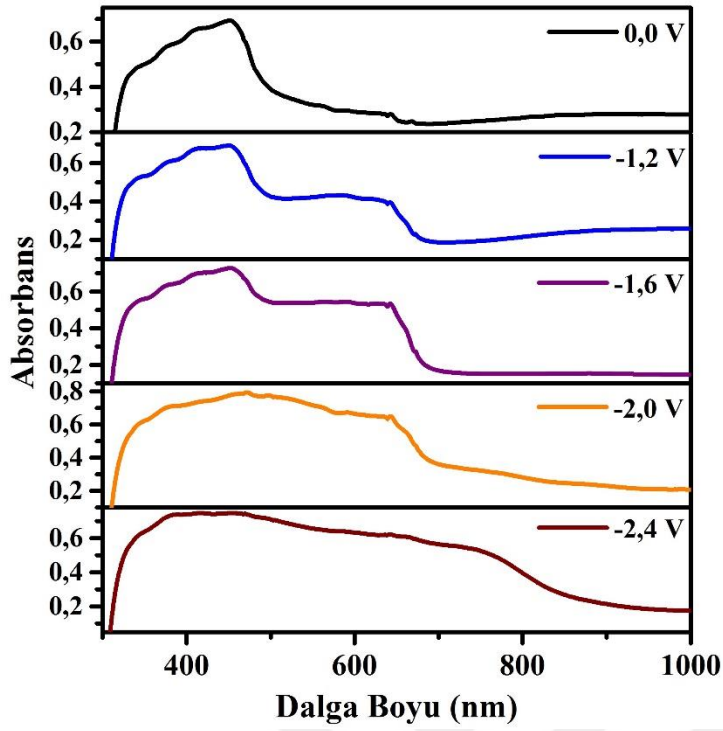
Polimer H'nin spektroeletrokimya çalışması ITO elektrot yüzeyindeki polimere uygulanan potansiyelin -0,5 V'dan 1,55 V'a kadar kademeli olarak artırılması ile gerçekleştirildi. Çalışma sonucunda **Polimer H**'nin bant aralığı 1,84 eV ve nötral halde soğurma yaptığı dalga boyları 317 nm, 374 nm, 414 nm, 445 nm, 582 ve 624 nm olarak tespit edildi (Şekil 4.141). Polimerin yükseltgenmesi ile öncelikle 582 nm civarındaki

geçişin şiddetli azalma gösterdiği, daha sonra ise uygulanan potansiyelin artırılması ile 300-450 nm aralığındaki geçişin etkin bir biçimde azaldığı tespit edildi. Söz konusu geçişlerden ilkinin konjuge polimer ana zincir yapısının yükseltgenmesi, ikincisinin ise Ru kompleksinin yükseltgenmesine bağlı olarak MLCT geçişlerin azalması ile ilişkili olduğu düşünüldü. **Polimer H** nötral halde yeşil iken yükseltgenme ile sarı ve çok açık gök mavisi rengine dönüştüğü gözlemlendi (Çizelge 4.21). Özellikle **PEDOT**'un sadece koyu mavi- açık gök mavisi renklerinde çalıştığı ($\lambda_{\text{max}} = 590 \text{ nm}$) ve temel olarak katodik etki ile renk değiştirmede dikkate alındığında, monomer yapısına Ru kompleksinin bulunmasının **PEDOT**'un redoks davranışı ve elektrokromik özelliklerine ciddi katkı sağladığı görülmektedir.



Şekil 4.141. Polimer H'nin 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamındaki spektroeletrokimya çalışması

Polimer H'nin indirgeyici spektroeletrokimya çalışmasına incelendiğinde uygulanan potansiyelin 0,0 V'dan kademeli olarak azaltılmasıyla birlikte **PEDOT**'a ait 575 nm'deki pikin şiddetinin arttığı görülmektedir. Uygulanan potansiyelin azaltılmasıyla birlikte 414 nm ve 447 nm'de gözlenen rutenyum kompleksine ait sinyallerin -1,6 V ile birlikte belirginliğini kaybettiği ve bununla birlikte 340 nm'deki pikin şiddetinin arttığı görülmektedir (Şekil 4.142). **Polimer H** indirgenme ile kahverengi, bordo ve yeşil renk göstererek multikromik davranış sergiledi (Çizelge 4.21).



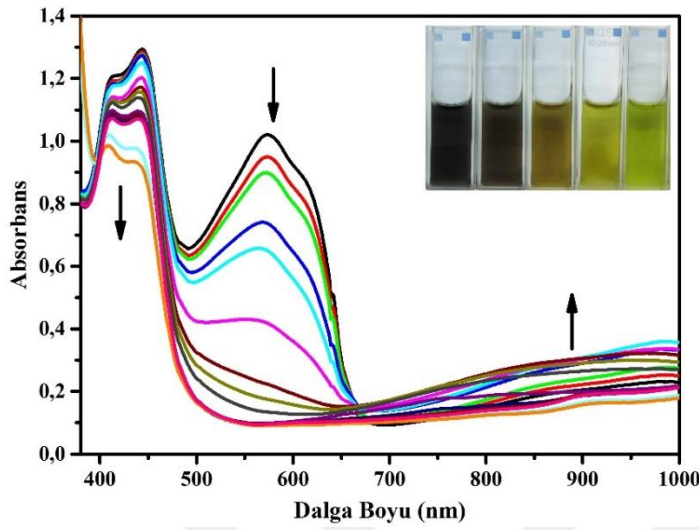
Şekil 4.142. Polimer H'nin 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamındaki indirgeyici spektroelektrokimya çalışması

Çizelge 4.21. Polimer H'nin farklı potansiyellerdeki fotoğrafları ve kolorimetri çalışma sonuçları

Potansiyel	Kolorimetri Data						Fotoğraf
	Y	x	y	L	a	b	
-2,6 V	154	0,401	0,385	37	6	8	
-2,4 V	128	0,419	0,407	34	5	14	
-2,2 V	142	0,429	0,393	35	10	13	
-2,0 V	139	0,416	0,374	35	11	7	
-1,8 V	123	0,421	0,376	33	11	8	
-1,6 V	115	0,415	0,382	32	9	8	
-1,4 V	219	0,344	0,390	43	-7	2	
-1,2 V	259	0,351	0,398	47	-8	5	
-1,0 V	275	0,353	0,405	48	-9	7	
-0,8 V	284	0,363	0,403	49	-6	8	
-0,6 V	273	0,378	0,412	48	-4	12	
-0,4 V	342	0,379	0,431	53	-9	18	
-0,2 V	408	0,396	0,435	57	-6	24	
0,0 V	323	0,374	0,406	52	-4	12	
0,1 V	349	0,381	0,405	54	-2	13	
0,2 V	410	0,397	0,411	58	0	18	
0,3 V	591	0,417	0,436	67	-1	33	
0,4 V	737	0,411	0,446	74	-6	38	
0,5 V	759	0,405	0,447	75	-8	37	
0,6 V	816	0,407	0,449	77	-8	39	
0,7 V	769	0,405	0,449	75	-8	38	
0,8 V	864	0,409	0,446	79	-6	39	
0,9 V	995	0,415	0,444	83	-4	42	
1,0 V	823	0,408	0,449	77	-8	39	
1,1 V	874	0,410	0,445	79	-6	39	
1,2 V	824	0,413	0,446	77	-5	40	
1,3 V	838	0,407	0,443	78	-6	37	
1,4 V	803	0,412	0,444	76	-5	38	
1,5 V	815	0,402	0,442	77	-7	35	
1,6 V	781	0,389	0,429	76	-8	27	
1,7 V	775	0,366	0,403	75	-7	13	
1,8 V	780	0,362	0,399	75	-8	11	

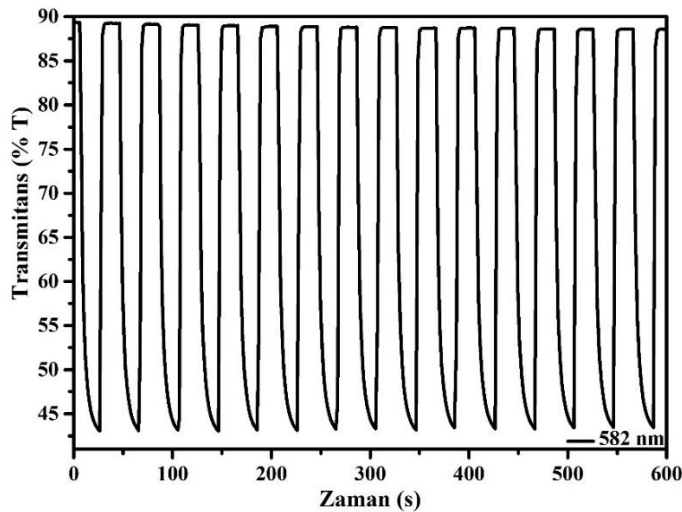
Ayrıca, **Polimer H'nin** optoelektronik özelliklerindeki değişimler kimyasal katkılama ile de değerlendirildi. **Polimer G'**ye benzer bir biçimde asetonitrilde çözülen **Polimer H'**ye SbCl_5 ilaveleri yapılarak UV-Vis spektrumları kaydedildi. Artan SbCl_5 ilavesi ile önce 574 nm'deki $\pi-\pi^*$ şiddetinde daha sonra ise 412-442 nm'de metal komplekse ait sinyallerin şiddetinde de azalma gözlemlendi. Bu çalışma ile **Polimer H'nin**

kimyasal olarak katkılanabildiği ve koyu kahveden sarıya ve yeşile renk değişimi gösterdiği belirlendi (Şekil 4.143).



Şekil 4.143. Polimer H'nin ACN ortamında kimyasal katkılama çalışması

Polimer H'nin tepki süresi ve optik kontrast özelliklerini belirlemek üzere 0,1 M TBAPF₆/DCM-ACN (1:1) ortamında kinetik çalışması gerçekleştirildi. Çalışmada polimer ana omurgasında değişikliklerin meydana geldiği -0,5 V ile 0,5 V potansiyelleri seçildi ve 20 saniyelik aralıklarla kare dalga formunda uygulanarak 582 nm'de polimerin transmittans değişimi kaydedildi. Polimerin optik kontrast %46,24, toplam optik kontrastın %95'indeki tepki süresi 2,52 s ve renklenme verimliliği 365,22 cm²/C olarak belirlendi (Şekil 4.144).



Şekil 4.144. Polimer H'nin 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamındaki zamana karşı % transmittans değişimi

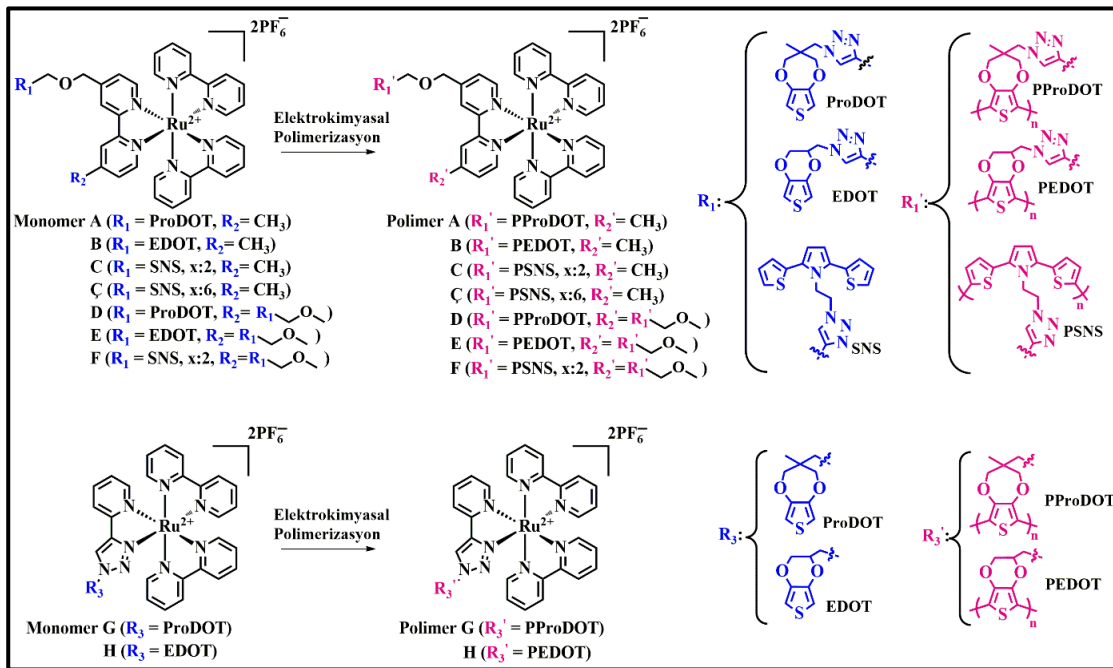
5. TARTIŞMA

1977 yılında poliasetilen filmlerinin iyot, flor ve klor buharına maruz bırakılarak yükseltgenmeleri sonucunda bu polimerlerin yalıtkandan metallere kadar, çok geniş bir alanda iletkenlik gösterebildikleri keşfedildi (Chiang vd. 1977). 2000 yılı Nobel Kimya ödülüne layık görülen bu keşif sonucunda, metaller ve yarı iletkenlerin elektriksel ve optik, polimerlerin ise işlenebilme özelliklerini barındıran yeni bir malzeme sınıfı olan iletken polimerler ortaya çıktı (Heeger 2001). Hafiflik, esneklik, eşsiz optik ve elektriksel özellikleriyle avantaj sağlayan bu malzeme sınıfı üzerine son elli yıldır yapılan çalışmalar, bu malzemelerin biyosensörler, yapay kaslar, transistörler, güneş pilleri, ışık saçan diyotlar ve elektrokromik cihazlar gibi çeşitli alanlarda kullanılabilirliklerini gösterdi.

Hem metal komplekslerin hem de polimerlerin avantajlarını birleştiren metalopolimerler, sadece metal komplekslerin ve polimerlerin avantajlı özelliklerini birleştirdikleri için değil, aynı zamanda iki birimin etkileşimlerinin sağladığı, metal komplekslerinde veya organik polimerlerde görünmeyen yeni çekici özellikler de gösterdikleri için özellikle dikkat çekmektedirler (Balkenende vd. 2014; Bode vd. 2013; Liu vd. 2012b; Schroot vd. 2013). Bu materyallerde, organik polimerler malzemelere çözünürlük ve işlenebilirlik kazandırırken, metal kompleksin dahil edilmesi lüminesans, redoks aktivite, kataliz, vb. gibi çeşitli işlevler sunar. Metal içeren konjuge polimerlerde, metal grubunun omurgaya göre çeşitli düzenlemeleri mümkündür. Bunlar arasında Tip I metalopolimerler, metal kompleksin omurgaya alkil grubu gibi bir bağlayıcı ile bağlı olduğu sistemlerdir. Bu sistemlerde iki birimde bağlı olmadığı durumlardaki özelliklerini yansıtırlar. Tip II metalopolimerlerde ise, metal ve omurga elektronik olarak bağlanır ve birbirlerinin özelliklerini etkileyebilir. Son olarak Tip III metalopolimerlerde ise, metal grubu doğrudan konjuge omurgaya yerleşiktir, bu düzenlemede organik köprü ve metal grubu arasındaki güçlü elektronik etkileşimler mümkündür (Wolf 2001). Metalopolimerler, ışık yayan diyotlar, bellek cihazları, güneş pilleri ve ilaç taşıyıcıları (Zhang vd. 2016; Wong 2018; Wong and Harvey 2010) gibi uygulama alanlarının yanı sıra son zamanlarda, uyarana cevap veren yeni akıllı materyallerin tasarımında ve geliştirilmesinde büyük ilgi çekmektedir. Metalopolimerler, küçük dış uyaranlara veya çevrelerindeki değişikliklere tepki olarak nispeten büyük değişiklikler geçirirler, koordinasyon metalleri ve polimer zincirlerinin işbirliği, yeni duyarlılık özellikleri üretir. Bugüne kadar metalopolimerler, sıcaklığa duyarlı (Hatten vd. 2011), ışığa duyarlı ve kendini onarabilen (Borré vd. 2016), iyonlara duyarlı (Shi vd. 2010; Zhu vd. 1996; Zhu ve Swager 1997), gaz moleküllerine duyarlı (Holliday vd. 2016) ve elektriksel uyarılara duyarlı (Xiang vd. 2016; Hu vd. 2013; Cui vd. 2014; Puodziukynaite vd. 2014) akıllı materyallerin geliştirilmesinde kullanılmışlardır.

Sıcaklık, basınç, pH ve elektrik alan gibi dış etkenlere karşı fiziksel özelliklerini (optik, manyetik, morfolojik) tersinir bir şekilde değiştirebilen malzemelere akıllı malzemeler denir. Uygulanan potansiyel ile optik özelliklerini tersinir bir şekilde değiştirebilen elektrokromik malzemeler, bu malzeme sınıfının en iyi örneklerini oluşturmaktadır. Elektrokromik malzemeler günümüzde, otomotiv-cam endüstrisinde, mimaride, kamuflaj uygulamalarında, bilgi görüntüleme ve saklama alanlarında ve akıllı camların geliştirilmesinde kullanılmaktadır. Metal oksitler, violojenler, ftalosiyaninler ve konjuge polimerler elektrokromik malzemelere örnek olarak verilebilir.

Literatürde elektrokimyasal ve elektrokromik aktiviteleri ile bilinen terpiridin ve bipiridin tabanlı rutenyum komplekslerini içeren çok sayıda iletken polimer bulunmasına rağmen, Tip I metalopolimer içeren çalışmaların hiçbirinde bu malzemelerin elektrokromik özellikleri irdelenmemiştir (Zhu ve Swager 1997; Zhu vd. 1999; Trouillet vd. 2000; Walters vd. 2000; Nguyen vd 2018a; Götz vd. 2021). Tez çalışması kapsamında, polimerleşebilir ünite olarak SNS, EDOT ve ProDOT'un geçiş metal kompleksi olarak da $[\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_3]$ ve $[\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_2\text{triaz}]$ komplekslerinin yer aldığı; mesafe oluşturuçu grup büyüklüğü ve polimerleşebilir birim sayısının olası etkilerini de araştırma üzerine dokuz ligand (**Ligand a-h**) ve dokuz monomer (**Monomer A-H**) tasarlandı. Elektrokimyasal yöntemler ile polimerleştirilerek literatürde daha önce benzeri bulunmayan Tip I metalopolimerler elde edildi (Şekil 5.1). Bu polimerlerin elektrokimyasal ve elektrokromik özellikleri, dönüşümlü voltametri, spektroeletrokimya, kinetik ve kolorimetri çalışmaları ile aydınlatıldı.



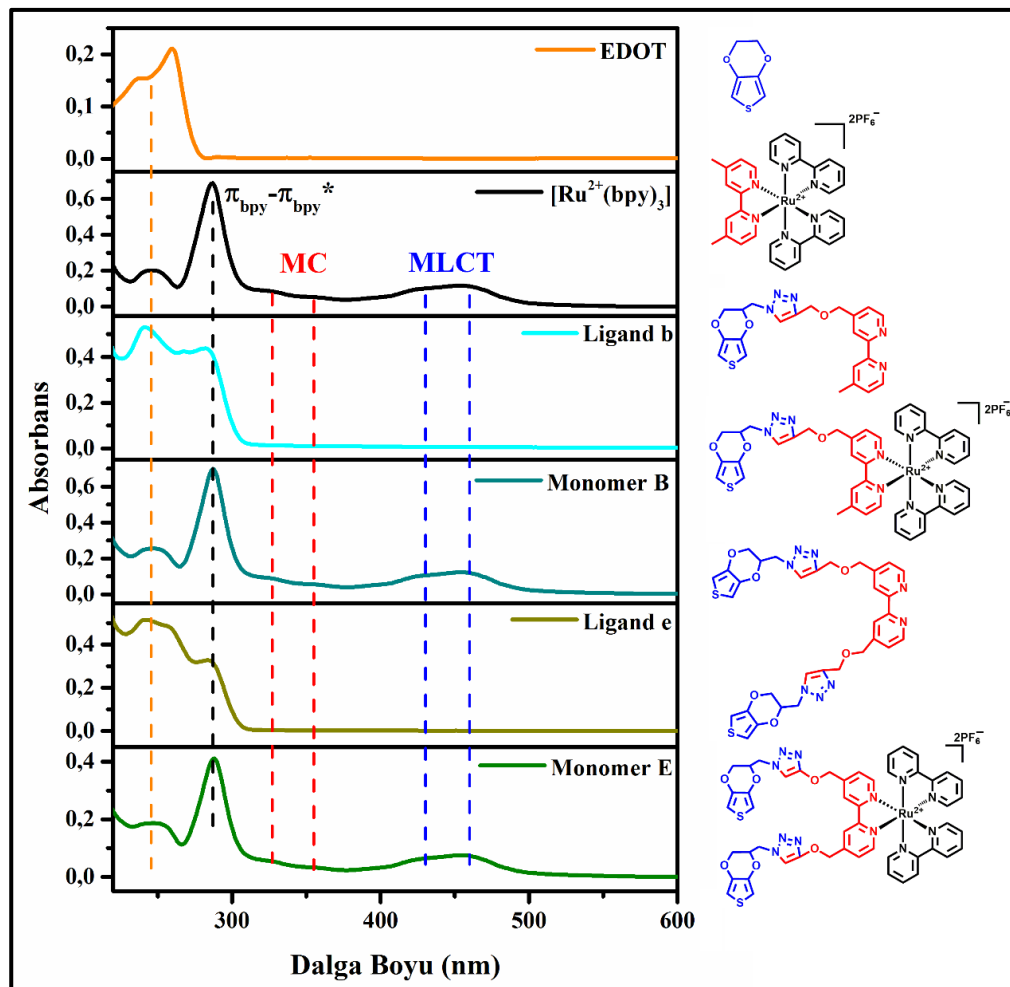
Şekil 5.1. Tez kapsamında yer alan Tip I metalopolimerlerin elektrokimyasal yöntemle sentezi

Eşsiz redoks aktiviteleri ile bilinen geçiş metali kompleksleri, değerlik elektronları içeren ligand merkezli bipiridin ya da triazol-piridin gruplarına ait $\pi_{\text{bpy}}-\pi_{\text{bpy}}^*$, metal merkezli, MC ($t_{2g}-e_g$ ($\pi_M-\sigma_M^*$)) ve düşük enerjili metalden liganda yük transferi, MLCT ($t_{2g}-\pi_L^*$) geçişleri ile önemli elektrokromik özellikler gösterirler (Mortimer 1997; Wallenstein 2016; Farran 2015; Heath vd. 1981; Petterson vd. 2018). Tez çalışması kapsamında, yapıya eklenen geçiş metal kompleksinin monomer özelliklerine katkısını değerlendirmek üzere sentezlenen yapıların UV-Vis spektrumları alındı ve saf haldeki polimerleşebilir üniteler (**EDOT**, **ProDOT-Me₂** ve **SNS-N₃**), kompleks üniteler ($[\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_3]$ ve $[\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_2\text{triaz}]$), ligandlar ve monomerler arasındaki farklılıklar ayrıntılı olarak incelendi (Bkz. Bölüm 4.2). UV-Vis spektrumları değerlendirildiğinde tüm ligandların polimerleşebilir birimlere ait sinyallerin (237-313 nm) yanı sıra bipiridin

ya da triazol-piridin ünitelerinden kaynaklanan 280 nm civarındaki $\pi_{\text{bpy}}-\pi_{\text{bpy}}^*$ geçiş sinyalinin içerdiği görülmektedir. $[\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_3]$ kompleksi için $\pi_{\text{bpy}}-\pi_{\text{bpy}}^*$ 287 nm, metal merkezli (MC) geçişler 327 ve 357 nm’lerde, metalden liganda yük transferi (MLCT) geçişine ait sinyaller ise 426 ve 455 nm olarak belirlenirken, $[\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_2\text{triaz}]$ kompleksi için $\pi_{\text{bpy}}-\pi_{\text{bpy}}^*$ 287 nm, MC 372 nm ve MLCT 415 ve 446 nm olarak tespit edildi.

Monomerlerin ise polimerleşebilir ünite, $\pi_{\text{bpy}}-\pi_{\text{bpy}}^*$ geçişlerinin yanında 324-372 nm’lerde MC ($t_{2g}-e_g$ ($\pi_M-\sigma_M^*$)) ve 410-455 nm’lerde MLCT ($t_{2g}-\pi_L^*$) sinyallerini de içerdiği görüldü (Çizelge 5.1). Bu sonuçlar ligand yapılarının bipiridin ya da triazol-piridin gruplarının soğurma özelliklerini, monomer yapılarının ise **$[\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_3]$** ya da **$[\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_2\text{triaz}]$** gruplarının soğurma davranışlarını içerdiğini ve süstitüe edilen grupların özelliklerinin elde edilen malzemelere aktarılabildiğini kanıtlamaktadır (Bkz. Bölüm 4.2).

Şekil 5.2’de **EDOT** tabanlı ligand ve monomerlerin UV-Vis spektrumları verilmektedir. Görüldüğü üzere **EDOT** yapısına bipiridin grubunun ilavesi ile elde edilen **Ligand b** ve **e**’nin UV-Vis spektrumlarına bipiridin ünitesinin $\pi-\pi^*$ (bpy) geçişinin dahil olduğu ve **Ligand b** ve **e**’nin kompleksleşme reaksiyonu sonucu elde edilen **Monomer B** ve **E**’nin UV-Vis spektrumlarında **$[\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_3]$** kompleksine benzer MC ve MLCT soğurma davranışlarının dahil olduğu belirlendi. Ayrıca, polimerleşebilir ünite sayısındaki artış ile 250 nm civarında **EDOT** birimine ait sinyalin bağıl şiddetinin bipiridin ünitesinin $\pi_{\text{bpy}}-\pi_{\text{bpy}}^*$ geçiş şiddetine oranının arttığı tespit edildi (Şekil 5.2). Bu durum hem **ProDOT** hem de **SNS** temelli ligandlarda da benzer şekilde gözlemlendi (Bkz. Bölüm 4.2).



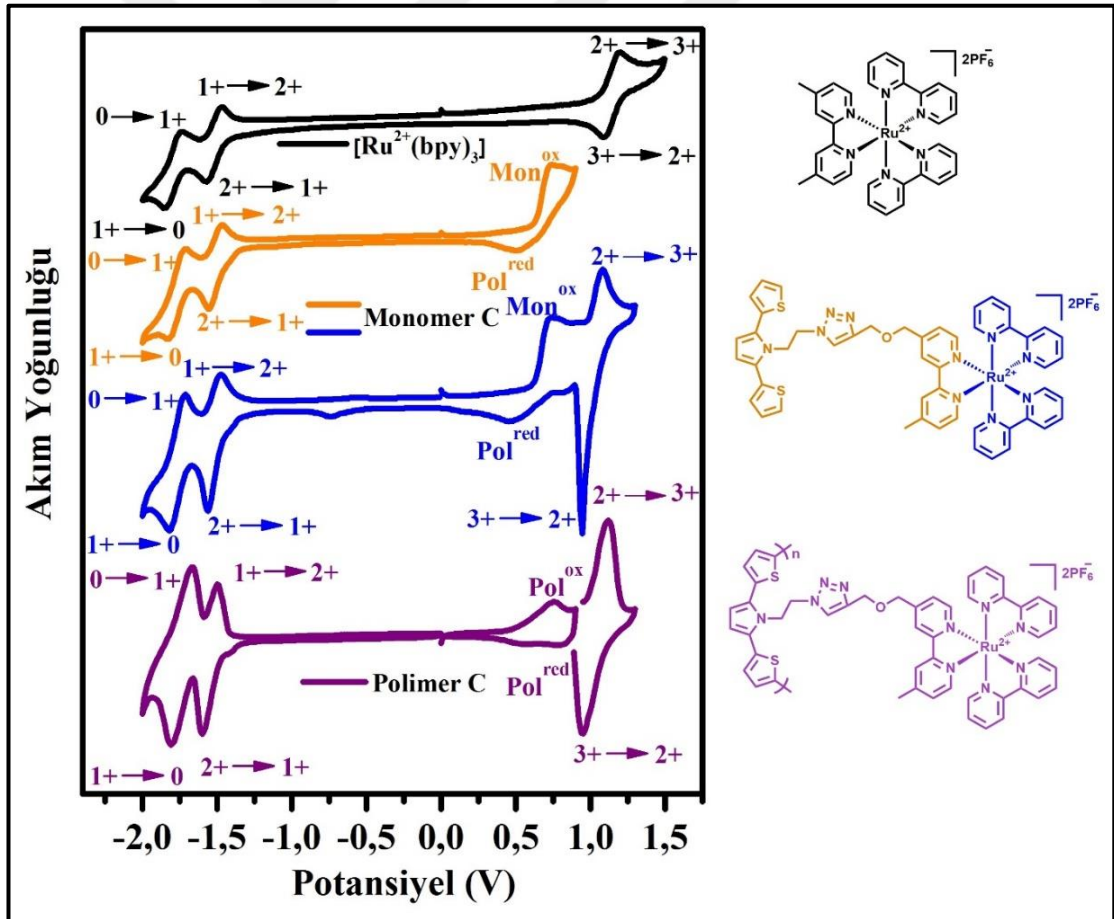
Şekil 5.2. EDOT tabanlı ligand ve monomerlerin UV-Vis spektrumları ve molekül yapıları

Çizelge 5.1. Kompleks, ligand ve monomerlerin optik özellikleri

Materyal	λ_{max} (nm)	Materyal	λ_{max} (nm)
[Ru ²⁺ (bpy) ₃]	246, 287, 327, 357, 426, 455	Ligand g	241, 282
[Ru ²⁺ (bpy) ₂ triaz]	241, 287, 372, 415, 446	Ligand h	239, 279
ProDOT-Me ₂	252	Monomer A	244, 288, 324, 355, 425, 454
EDOT	237, 259	Monomer B	246, 287, 326, 355, 424, 455
SNS-N ₃	313	Monomer C	243, 288, 326, 427, 455
Ligand a	242, 281	Monomer Ç	247, 287, 324, 425, 455
Ligand b	241, 267, 281	Monomer D	242, 286, 325, 354, 424, 454
Ligand c	238, 286, 313	Monomer E	247, 288, 327, 357, 425, 455
Ligand ç	239, 286, 315	Monomer F	241, 289, 325, 427, 455
Ligand d	243, 283	Monomer G	241, 284, 370, 412, 444
Ligand e	242, 258, 283	Monomer H	239, 285, 372, 414, 443
Ligand f	237, 288, 312		

Çalışma kapsamında kompleks birimler, sentezlenen tüm ligand ve monomerlerin redoks özellikleri dönüşümlü voltametri tekniği ile incelendi. Kompleks grubun redoks özelliklere etkisini belirlemek üzere polimerleşebilir ünite içermeyen kompleksler sentezlendi ve dönüşümlü voltametri ile komplekslerin redoks özellikleri incelendi. $[\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_3]$ ve $[\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_2\text{triaz}]$ komplekslerinin literatürle uyumlu olarak anodik alanda $\text{Ru}^{2+/3+}/\text{Ru}^{3+/2+}$ ve katodik alanda $\text{Ru}^{2+/1+}/\text{Ru}^{1+/2+}$ ve $\text{Ru}^{1+/0}/\text{Ru}^{0/1+}$ redoks çiftlerini içerdiği görüldü (Juris vd. 1988).

Çalışma kapsamında elde edilen tüm SNS temelli ligandlar (**Ligand c, ç ve f**) literatürdeki SNS türevlerine benzer şekilde yalnızca anodik alanda redoks aktivite gösterdi. Şekil 5.3'te SNS temelli monomer yapısı üzerinden kompleksleşmenin redoks özelliklere etkisi gösterilmektedir. Burada **Monomer C**'nin SNS temelli ligandlardan farklı olarak $[\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_3]$ kompleksine özdeş redoks geçişler olan anodik bölgede $\text{Ru}^{2+/3+}$ ve katodik bölgede $[\text{Ru}(\text{bpy}^-)(\text{bpy})_2]^{1+}$ ve $[\text{Ru}(\text{bpy}^-)_2(\text{bpy})_1]^0$ geçişlerine ait sinyalleri içerdiği belirlendi. Yine benzer şekilde **Polimer C**'nin de klasik PSNS literatüründen farklı olarak anodik ve katodik bölgede redoks aktivite göstererek, hem ana omurganın hem de kompleks birimin redoks özelliklerini barındırdığı tespit edildi.



Şekil 5.3. $[\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_3]$, Monomer C ve Polimer C'nin dönüşümlü voltamogramları ve molekül yapıları

Çalışma kapsamında SNS temelli ligandların ve monomerlerin (C, Ç, F) yükseltgenme potansiyelleri literatürdeki SNS türevleri ile uyumlu bir şekilde 0,69-1,05 V gibi düşük potansiyeller olarak belirlendi (Çizelge 5.2) (Tarkuc vd. 2006; Soğancı 2017; Camurlu ve Karagoren 2013a). SNS temelli materyaller arasında **Ligand ç**'nin yükseltgenme potansiyelinin diğer SNS'lere kıyasla yüksek olmasının sterik etki kaynaklı olduğu düşünülmektedir (Ferraris vd. 1989; Abeshev vd. 2011; Roncali 1992).

ProDOT ve **EDOT** temelli ligandlar ve monomerlerin redoks özellikleri incelendiğinde, voltamogramlarda saf haldeki **ProDOT-Me₂** ve **EDOT**'a benzer şekilde monomer oksidasyonu gözlenmemektedir. Dönüşümlü voltametriye monomerin radikal katyonuna yükseltgenmeye başladığı potansiyele (E_{onset}) ulaşıldığında akım artmaya başlar ve elektrot yüzeyindeki monomer derişimi sıfırlandığında bir tepe oluşumu gözlenir ve bu tepe monomerin yükseltgenme potansiyeli olarak tanımlanır. **EDOT** ve **ProDOT** gibi bazı türlerde monomer yükseltgenmesi ile oluşan radikal katyonun çok hızlı bir şekilde dimer ve oligomerleri oluşturması sebebiyle monomer yükseltgenmesi bir tepe şeklinde gözlenmez. Yapısında kompleks üniteleri barındıran **ProDOT** ve **EDOT** temelli monomerlerin de tıpkı SNS temelli monomerler gibi hem ana omurgalarının hem de yapısında bulunan komplekslerine özdeş tersinir redoks davranışları barındırdıkları belirlendi (Çizelge 5.2). Diğer monomerlerden farklı olarak **Monomer E**'nin voltamogramında anodik alanda $Ru^{2+/3+}/Ru^{3+/2+}$ geçişi gözlenmedi. Bu durumun monomerin yapısında kompleks başına artan **EDOT** birimlerinin geri dönüşümsüz oksidasyonu ile ilişkili olduğu düşünülmektedir (Groenendaal vd. 2003).

Çizelge 5.2. Kompleks, ligand ve monomerlerin redoks özellikleri

Materyal	P.Ü.	P. Ü. S.	Mo n,o x (V)	$Ru^{0/1+}$ (V)	$Ru^{1+/0}$ (V)	$Ru^{1+/2+}$ (V)	$Ru^{2+/1+}$ (V)	$Ru^{2+/3+}$ (V)	$Ru^{3+/2+}$ (V)
$[Ru^{2+}(bpy)_3]$	-	-	-	-1,73	-1,85	-1,46	-1,57	1,20	1,09
Monomer A	ProDOT	1	-	-1,68	-1,90	-1,39	-1,60	1,26	1,01
Monomer B	EDOT	1	-	-1,69	-1,84	-1,44	-1,57	1,16	0,99
Ligand c	SNS	1	0,79	-	-	-	-	-	-
Monomer C	SNS	1	0,75	-1,71	-1,83	-1,46	-1,56	1,09	0,94
Ligand ç	SNS	1	1,05	-	-	-	-	-	-
Monomer Ç	SNS	1	0,75	-1,69	-1,89	-1,40	-1,58	1,31	0,89
Monomer D	ProDOT	2	-	-1,67	-1,79	-1,43	-1,55	1,22	1,00
Monomer E	EDOT	2	-	-1,67	-2,10	-1,32	-1,72	-	-
Ligand f	SNS	2	0,85	-	-	-	-	-	-
Monomer F	SNS	2	0,69	-1,69	-1,91	-1,43	-1,62	1,31	0,96
$[Ru^{2+}(bpy)_2triaz]$	-	-	-	-1,75	-1,96	-1,47	-1,63	1,29	1,05
Monomer G	ProDOT	1	-	-1,75	-2,00	-1,41	-1,65	1,33	0,99
Monomer H	EDOT	1	-	-1,75	-2,09	-1,40	-1,69	1,41	0,89

*susuz Ag/Ag^+ , 100 mV/s tarama hızında 0,1 M TBAPF₆/DCM. **P.Ü.: Polimerleşebilir ünite, P.U.S: Polimerleşebilir ünite sayısı.

Tüm SNS tabanlı ligand ve monomerlerin potansiyodinamik yöntem ile gerçekleştirilen polimerizasyonları sonucunda homopolimerler elde edildi. Tüm voltamogramlarda düşük potansiyel bölgelerinde polimer yükseltgenme ve indirgenmesine karşılık gelen yeni redoks çiftlerinin oluşumu gözlemlendi. Ayrıca, artan döngü sayısı ile bu yeni sinyallerin akım şiddetlerinde gözlenen artış elektrot yüzeyinde polimer oluşumunu gösterdi. SNS temelli ligandlardan farklı olarak **ProDOT** ve **EDOT** temelli ligandların polimerizasyonlarında beklendiği gibi artan döngü sayısı ile akım şiddetinde herhangi bir artış ve elektrot yüzeyinde polimer birikimi gerçekleşmedi. Polimerizasyon ile ilgili tüm parametrelerin sistematik olarak değiştirilmesi sonucunda da bu türevlerin polimerizasyonu sağlanamadı (Bkz. Bölüm 4.3.1, 4.4.1 ve 4.6.1). Bu sorunun kaynağını anlayabilmek üzere literatürde etkin bir şekilde polimerleştiği bilinen saf haldeki **EDOT** ve **ProDOT-Me₂** çözeltilerine ligand yapılarında bulunan 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridin ya da 2-(1-etil-1H-1,2,3-triazol-4-il)piridin eklendi. Gerçekleştirilen çalışma sonucunda bu yapılar varlığında **EDOT** ve **ProDOT-Me₂**'in polimerleştirilemediği fark edildi. Bu çalışma neticesinde bipiridin türevlerinin anodik alandaki aktivitesinin, monomerlerin elektrokimyasal polimerizasyon mekanizmasındaki (ECE) elektrokimyasal (E) ve/veya kimyasal (C) süreçleri etkilemesi ile ilgili olduğu düşünülmektedir (Turner ve Elving 1965; Moiroux 1989). SNS temelli ligandlar tıpkı literatürde mevcut olan bitiyofen temelli bipiridin içeren ligandlar gibi (Jousselm ve vd. 2004), **EDOT** ve **ProDOT**'a kıyasla daha düşük oksidasyon potansiyelleri sayesinde bipiridin türevlerinin anodik alan aktivitesinden etkilenmeyerek rahatça polimerleştirilebildi.

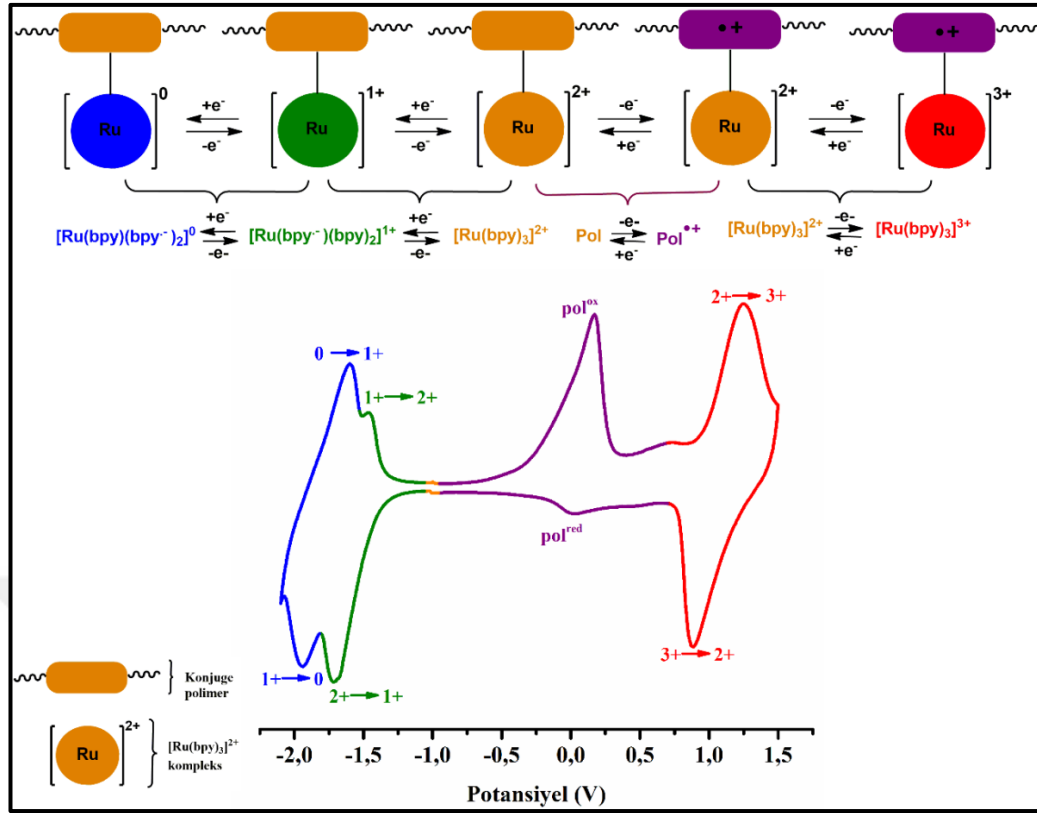
Monomer A ve **D**'nin dönüşümlü voltamogramlarında beklenildiği gibi tekrar eden döngülerle akım şiddetinde gözlenen artış diğer monomerlerden farklı olarak düşük potansiyel bölgesinden ziyade metal komplekse ait alanda gözlemlendi. Elektrot yüzeyinde polimer oluşmasına rağmen voltamogramda polimere ait sinyal gözlenememesinin (Bkz. Bölüm 4.3.2 ve 4.3.5) elektrot yüzeyinde çok kısa zincirli polimer oluşumu ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Polimerizasyon, çalışma elektrotunda monomerin oksidasyonun ardından iki radikal katyonun kimyasal birleşmesi ile bir dikatyon dimeri oluşumu ve bunun da iki proton kaybetmesiyle nötr dimer oluşumunu içeren ECE süreciyle işler. Devam eden oksidasyonlar ve birleşmeler elektrotun yakınında iletken oligomerler oluşturur. Sürecin devamında oluşan bu oligomerler elektrolit çözeltisi içerisinde çözünemeyecek boyuta ulaşırlar ve çalışma elektrodu yüzeyine polimerin çökmesiyle bu süreç tamamlanır. Literatürde saf haldeki **ProDOT-Me₂**'nin genel olarak 1,2 V-1,6 V aralığındaki potansiyellerde potansiyostatik yöntemle kolayca polimerleştirildiği görülmektedir (Welsh vd. 1999; Hwang vd. 2003; Kim ve Taya 2010). Bahsi geçen çalışmalar ve iletken polimerlerin polimerizasyon mekanizması dikkate alındığında monomer oksidasyon sürecini başlatmak için uygulanan potansiyelin SNS ve **EDOT**'tan daha yüksek olması ve $Ru^{2+/3+}$ geçişine çok yakın olması sebebiyle, **ProDOT** temelli **Monomer A** ve **D**'nin oksidasyon süreci **EDOT** ve SNS türevlerinden daha fazla etkilendiği düşünülmektedir.

Polimerlerin indirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri değerlendirildiğinde yapıya kompleks birimin ilavesiyle çok büyük bir değişiklik olmamakla birlikte eklenen grubun sterik etkisinden kaynaklanan anodik alana kayma tespit edildi. Monomer yapısındaki polimerleşebilir ünite sayısının artışı konjugasyonu arttırdığından çift polimerleşebilir üniteye sahip polimerlerin yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerinin

tek polimerleşebilir üniteye sahip polimerlere kıyasla daha düşük potansiyellere kaydığı görüldü (Çizelge 5.3).

Çalışma kapsamında bazı monomerlerin uygun koşullarda **EDOT** veya **ProDOT-Me₂** gibi komonomerler varlığında potansiyodinamik ya da potansiyostatik olarak kopolimerizasyonları gerçekleştirildi. Elde edilen kopolimerlerin homopolimerlerine kıyasla yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri etkin bir şekilde azaldığı belirlendi. Bunun sebebinin hem konjugasyonun artması hem de polimer ana omurgasında araya giren kompleks içermeyen **EDOT** ve **ProDOT** birimleri sayesinde kompleks ünitenin sterik etkisinin azalması ile ilişkili olduğu düşünülmektedir (Çizelge 5.3). Ayrıca, tüm kopolimerlerin de homopolimer gibi hem ana omurganın hem de kompleks birimin redoks özelliklerini taşıdığı tespit edildi (Çizelge 5.3).

Elektrot yüzeyindeki polimerin monomersiz ortamda redoks davranışlarını incelemek için gerçekleştirilen dönüşümlü voltametri çalışmaları sonucunda elde edilen voltamogramların genel görüntüsü ve burada gerçekleşen redoks süreçlerin şematik gösterimi Şekil 5.4'te verilmektedir. Tez kapsamında elde edilen homopolimer ve kopolimerlerin voltamogramlarında anodik alan taramasıyla genel olarak öncelikle nötral (turuncu) haldeki polimerin yükseltgenmesi (mor) ve devamında kompleks üniteye rutenyumun 2+/3+ yükseltgenmesi (kırmızı) görülmektedir. Anodik alanda taramanın tersine çevrilmesiyle ilk olarak rutenyumun 3+/2+ indirgenmesi ve devamında polimer indirgenmesine karşılık gelen sinyaller görülmektedir. Taramanın katodik alanda sürdürülmesi ile öncelikle çalışmada 2+/1+ olarak tanımladığımız kompleks içerisindeki bipiridin gruplarından birisinin indirgenmesine ($[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{bpy})_2]^{1+}$) karşılık gelen sinyal (yeşil) ve devamında çalışmada 1+/0 olarak tanımladığımız ikinci bipiridin de indirgenmesine ($[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{bpy})_2]^0$) karşılık gelen (mavi) sinyal gözlenmektedir. Taramanın tersine çevrilmesi ile bahsi geçen sinyallerin çiftleri olan 0/1+ ve 1+/2+ geçişleri sırasıyla görülmektedir. Tez çalışması kapsamında elde edilen tüm homopolimer ve kopolimerlerin yapısında barındırdığı komplekse özdeş redoks geçişlerini içerdiği tespit edildi (Çizelge 5.3).



Şekil 5.4. Polimerlerin redoks süreçlerinin şematik gösterimi

Daha önce Bölüm 3.2.6.1’de bahsedildiği üzere elektroaktif maddelerin çözeltide bulunduğu koşullarda Randles-Sevcik denkleminde göre akım tarama hızının karekökü ile doğru orantılıdır. Ancak, elektroaktif türün çözeltide olmadığı koşullarda Randles-Sevcik eşitliği yerine geçerli denklem 3.2’ye göre akım tarama hızıyla orantılıdır. Burada elektroaktif tür elektrot yüzeyinde olduğundan redoks işlemi difüzyon kontrollü değildir (Lane ve Hubbard 1973; Laviron 1972). Tez çalışması kapsamında tüm polimerler için monomersiz ortamda tarama hızı çalışması gerçekleştirildi ve elektrokimyasal süreç değerlendirildi. Her bir polimer için akım yoğunluğunun tarama hızıyla doğrusal olarak değiştiği, elektrokimyasal sürecin difüzyon kontrollü olmadığını oluşturan polimerlerin elektroda iyi tutunduklarını ve elektroaktif oldukları belirlendi.

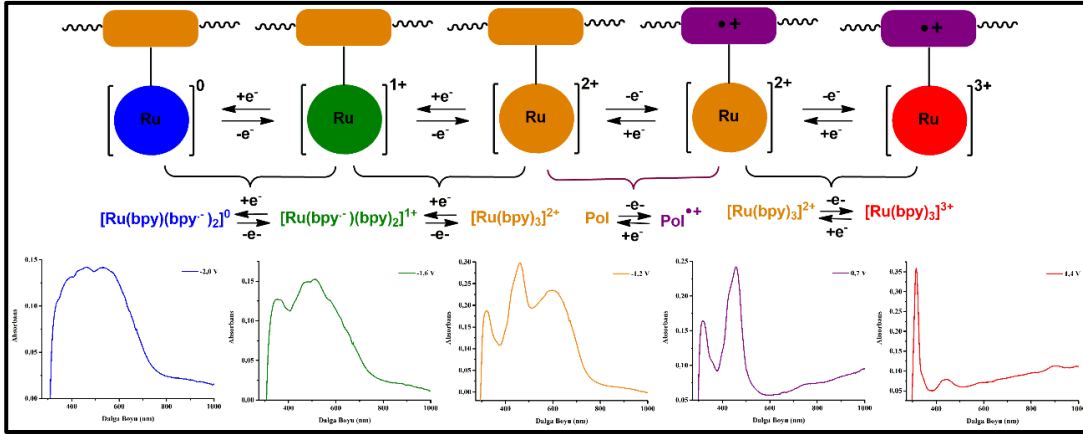
Çizelge 5.3. Polimerlerin redoks

Materyal	P.Ü.	P.Ü.S.	Kompleks Birim	Pol.ox (V)	Pol.red (V)	Ru ^{0/+} (V)	Ru ^{1+/0} (V)	Ru ^{1+/2+} (V)	Ru ^{2+/1+} (V)	Ru ^{2+/3+} (V)	Ru ^{3+/2+} (V)
[Ru ²⁺ (bpy) ₃]	-	-	[Ru ²⁺ (bpy) ₃]	-	-	-1,73	-1,85	-1,46	-1,57	1,20	1,09
[Ru ²⁺ (bpy) ₂ triaz]	-	-	[Ru ²⁺ (bpy) ₂ triaz]	-	-	-1,75	-1,96	-1,47	-1,63	1,29	1,05
Polimer A	ProDOT	1	[Ru ²⁺ (bpy) ₃]	-	-	-1,53	-1,99	-1,35	-1,82	1,44	0,85
P(A-ko-ProDOT)	ProDOT	1	[Ru ²⁺ (bpy) ₃]	0,73	-0,35	-1,53	-2,07	-1,39	-1,75	1,73	0,62
P(A-ko-EDOT)	ProDOT/EDOT	1	[Ru ²⁺ (bpy) ₃]	0,03	-0,17	-1,66	-1,88	-1,48	-1,60	1,12	0,99
Polimer B	EDOT	1	[Ru ²⁺ (bpy) ₃]	0,65	0,45	-1,58	-1,96	-1,43	-1,73	1,18	0,93
P(B-ko-EDOT) ₁	EDOT	1	[Ru ²⁺ (bpy) ₃]	0,26	-0,05	-1,60	-1,94	-1,46	-1,72	1,25	0,88
P(B-ko-EDOT) ₂	EDOT	1	[Ru ²⁺ (bpy) ₃]	0,33	-0,47	-1,71	-1,89	-1,52	-1,65	1,12	0,94
P(B-ko-EDOT) ₃	EDOT	1	[Ru ²⁺ (bpy) ₃]	0,33	-0,50	-1,59	-2,02	-1,43	-1,78	1,28	0,82
P(Ligand c)	SNS	1	-	0,87	0,59	-	-	-	-	-	-
Polimer C	SNS	1	[Ru ²⁺ (bpy) ₃]	0,76	0,56	-1,66	-1,81	-1,50	-1,59	1,12	0,95
P(C-ko-EDOT)	SNS/EDOT	1	[Ru ²⁺ (bpy) ₃]	0,62	0,16	-1,63	-1,93	-1,44	-1,69	1,20	0,91
P(Ligand ç)	SNS	1	-	0,85	0,30	-	-	-	-	-	-
Polimer Ç	SNS	1	[Ru ²⁺ (bpy) ₃]	1,01	0,85	-1,64	-1,90	-1,46	-1,68	1,20	0,91
Polimer D	ProDOT	2	[Ru ²⁺ (bpy) ₃]	-	-	-1,61	-1,84	-1,39	-1,70	1,28	0,91
P(D-ko-ProDOT)	ProDOT	2	[Ru ²⁺ (bpy) ₃]	0,43	0,15	-1,74	-2,00	-1,51	-1,69	1,20	0,99
P(D-ko-EDOT)	ProDOT/EDOT	2	[Ru ²⁺ (bpy) ₃]	0,29	-0,03	-1,68	-1,86	-1,49	-1,64	1,18	0,96
Polimer E	EDOT	2	[Ru ²⁺ (bpy) ₃]	0,43	-0,02	-1,53	-2,09	-1,39	-1,83	1,45	0,72
P(E-ko-EDOT)	EDOT	2	[Ru ²⁺ (bpy) ₃]	0,36	-0,12	-1,59	-1,98	-1,39	-1,69	1,42	0,94
P(Ligand f)	SNS	2	-	1,07	0,40	-	-	-	-	-	-
Polimer F	SNS	2	[Ru ²⁺ (bpy) ₃]	0,72	0,41	-1,61	-1,87	-1,43	-1,67	1,28	0,86
Polimer G	ProDOT	1	[Ru ²⁺ (bpy) ₂ triaz]	0,66	0,29	-1,66	-1,85	-1,40	-1,51	1,40	0,80
Polimer H	EDOT	1	[Ru ²⁺ (bpy) ₂ triaz]	0,72	0,25	-1,71	-1,87	-1,31	-1,64	1,65	0,59

*suzuz Ag/Ag⁺, tüm polimerler için Pol.ox/red potansiyelleri 100 mV/s tarana hızında, kompleks geçişleri Polimer Ç, E, G, H, P(C-ko-EDOT) ve P(A-ko-EDOT) için 25 mV/s, Polimer D için 50 mV/s ve Polimer A, B, C, F, P(A-ko-EDOT), P(B-ko-EDOT), P(D-ko-EDOT), P(D-ko-EDOT) için 100 mV/s 0,1 M TBAP₆/DCM. **P.Ü.: Polimerleşebilir ünite, P.U.S: Polimerleşebilir ünite sayısı.

Katkılama ile polimerin elektronik yapısında meydana gelen değişimler, polimerin bant aralığı ve nötral halde soğurma yaptığı dalga boyları spektroeletrokimya çalışmaları ile belirlenir. Tez çalışması kapsamında polimerleştirilebilen ligandların yanı sıra metal kompleks içeren tüm homopolimer ve kopolimerlerin spektroeletrokimya çalışmaları potansiyel uygulanırken eş zamanlı olarak UV-Vis spektrumlarının kaydedilmesi ile gerçekleştirildi. Metal kompleks içeren tüm homopolimer ve kopolimerler için ayrıca argon atmosferi altında indirgeyici spektroeletrokimya çalışmaları gerçekleştirildi. Şekil 5.5'te tez kapsamında hazırlanan ve metal kompleks içeren bir polimer (**Polimer A** ve **Polimer D** hariç) için indirgeyici ve yükseltgeyici spektroeletrokimya çalışmaları sırasında polimerde meydana gelen redoks süreçlere paralel olarak spektrumlarda gözlenen geçişler için şematik bir gösterim sunulmaktadır. Süreci ayrıntılı olarak değerlendirdiğimizde öncelikle nötral haldeki polimerin (turuncu) spektrumunda 300-335 nm'lerde $\pi_{bpy}-\pi_{bpy}^*$ geçişine ait sinyali, 327-357 nm'lerde metal merkezli, MC ($t_{2g}-e_g$ ($\pi_M-\sigma_M^*$)) geçişine ait sinyali, 425-465 nm'lerde metalden liganda yük transferi, MLCT ($t_{2g}-\pi_L^*$) geçişine ait sinyaller gözlemlendi. Polimer ana omurgalarına ait $\pi-\pi^*$ geçişleri ise **PProDOT** ve **PEDOT** temelli polimer için 540-633 nm aralığında belirlenirken **PSNS** temelli polimerler için 390 nm civarlarında tespit edildi. Spektroeletrokimya çalışmasında uygulanan potansiyelin pozitif yönde arttırılmasıyla ilk olarak polimer ana omurgasının yükseltgenmesiyle (mor) ana omurgaya ait $\pi-\pi^*$ geçiş sinyalinin şiddetinde azalma görüldü. Uygulanan potansiyelin daha da arttırılmasıyla 425-465 nm'lerde MLCT geçiş şiddetinde azalma ve eş zamanlı olarak 310-320 nm'lerde $\pi_{bpy}-\pi_{bpy}^*$ ait sinyalin şiddetinde bir artış gözlemlendi (kırmızı).

İndirgeyici spektroeletrokimya çalışmalarında ise nötral haldeki polimere (turuncu) uygulanan potansiyel negatif yönde arttırıldı ve polimer ana omurgasıyla ilişkili sinyallerde herhangi bir değişiklik tespit edilmedi. Burada öncelikle polimer yapısındaki **[Ru²⁺(bpy)₃]** kompleksinin bipiridin gruplarından birisinin indirgenmesiyle (yeşil) **([Ru(bpy⁻)(bpy)₂]¹⁺)** 325 nm civarında $\pi_{bpy}-\pi_{bpy}^*$ geçişinin şiddetinin artması ve potansiyelin negatif yönde arttırılmasının devamında kompleks yapısındaki diğer bir bipiridin grubunun da indirgenmesiyle **([Ru(bpy)(bpy⁻)₂]⁰)** 325 nm civarındaki bu sinyalin kırmızı alana kayarak tüm spektrumu kaplaması ve spektrumun 300-700 nm aralığını kapsayan tek yayvan bir sinyale dönüşmesi (mavi) ile sonuçlandı. **[Ru²⁺(bpy)₂triaz]** içeren polimerler için de çok benzer bir spektrum söz konusudur. Çalışma kapsamında elde edilen spektrumlar literatürdeki çalışmalar ile uyumludur (Heath vd. 1981; Petterson vd. 2018; Hage vd. 1987; Hohloch vd. 2014).



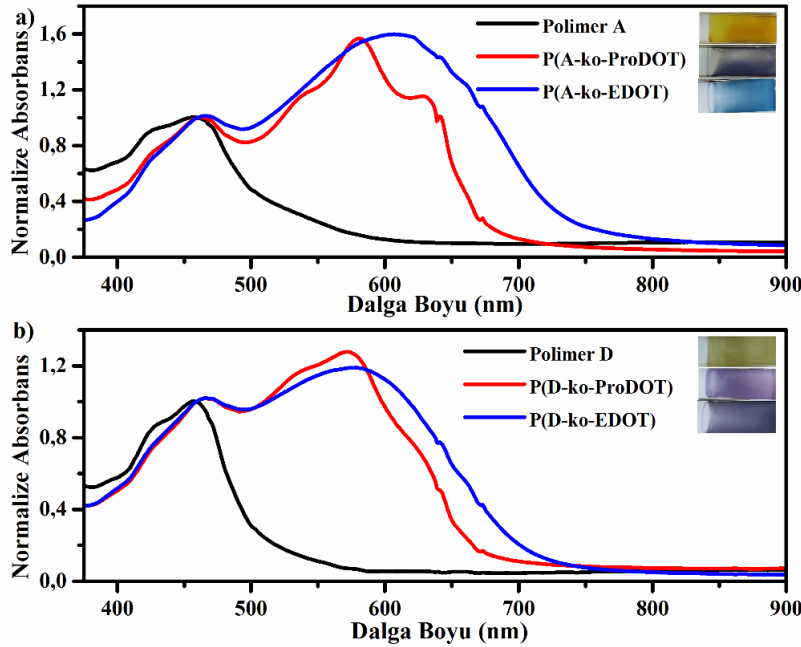
Şekil 5.5. Polimerlerin spektroeletrokimya çalışmalarındaki elektronik geçişlerinin şematik gösterimi

PProDOT tabanlı **Polimer A**'nın nötral haldeki spektrumunun literatürde aktif konjuge omurga içermeyen kompleks yapılara (Puodziukynaite vd. 2012) benzer olarak büyük oranda komplekse ait sinyallerden oluştuğu, polimer ana omurgasını oluşturan **PProDOT**'a ait π - π^* sinyalin oldukça zayıf bir omuz şeklinde olduğu belirlendi. **ProDOT** oranı daha fazla olan **Polimer D**'nin voltamogramı ve spektrumunda da durum benzerdi. Hem **Polimer A** hem de **D** için elektrot yüzeyinde biriken polimerin çok az sayıda **ProDOT** ünitesi içerdiğini ve polimerleşebilir ünite sayısının artırılmasının bu durumda herhangi bir değişiklik oluşturmadığı görüldü. Bu durumun **ProDOT**'un yükseltgenme potansiyelinin $\text{Ru}^{2+/3+}$ geçişi ile aynı potansiyel aralığında olması ile ilişkili olabileceği düşünülmektedir.

Konjuge polimerlerin elektrokromik özelliklerinin geliştirilmesinde ve iyileştirilmesinde kopolimerizasyon sıklıkla başvurulacak etkili bir yöntemdir, burada da hem polimer yapısındaki **ProDOT** birimlerinin artırılması hem de elektrokromik özelliklerin geliştirilmesi amacıyla **Monomer A** ve **D**'nin **ProDOT-Me₂** ile kopolimerizasyonları gerçekleştirildi. Kopolimerizasyon ile homopolimerlerinden farklı olarak polimerlerin voltamogramlarına düşük potansiyel bölgesinde ana omurgaya ait bir redoks çifti gözlemlendi ve spektroeletrokimya çalışmalarında saf **PProDOT-Me₂**'nin spektrumuna benzer şekilde 540-627 nm'lerde çoklu sinyal belirlendi (Şekil 5.6). Kopolimerizasyonla birlikte polimerlerin bant aralıklarında yaklaşık 0,3 eV'luk bir azalma tespit edildi (Çizelge 5.4). Ayrıca nötral halde sarı ile transparan gri renk gösteren homopolimerler **ProDOT-Me₂** ile kopolimerizasyon sonucunda **P(A-ko-ProDOT)** için nötral halde mavi, ara potansiyellerde sarı ve yükseltgen halde transparan-mavi renk ve **P(D-ko-ProDOT)** için ise nötral halde mor, ara potansiyellerde pembemsi-mor, kahverengi, turuncu, sarı, yeşil ve yükseltgen halde mavi renk göstererek multikromik davranış sergiledi (Şekil 5.6).

ProDOT-Me₂ ile kopolimerizasyonun ardından **Polimer A** ve **D**'nin elektrokromik özelliklerinde gözlenen iyileşmeler sonucunda yüksek polimerleşme kabiliyeti, düşük yükseltgenme potansiyeli, düşük tepki süresi ve yüksek kararlılığıyla konjuge polimerlerin kopolimerizasyonunda çok sık tercih edilen bir komonomer olan

EDOT varlığında da **Monomer A** ve **D**'nin kopolimerleri elde edildi. Homopolimerlerine kıyasla **P(A-ko-EDOT)** ve **P(D-ko-EDOT)**'un bant aralıkları 0,4 eV daha düşük olduğu ve multikromik davranış sergiledikleri tespit edildi (Çizelge 5.4). **EDOT** ile elde edilen kopolimerlerin **ProDOT-Me₂** ile elde edilenlere kıyasla daha düşük yükseltgenme ve indirgenme potansiyeline sahip oldukları belirlendi (Çizelge 5.3). Bu durumun **EDOT**'un **ProDOT-Me₂**'e nazaran daha düşük yükseltgenme potansiyeli ile ilişkili olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca, kopolimerlerin UV-Vis spektrumlarında komplekse ait MLCT geçiş şiddetinin ana omurgaların (**PEDOT**, 575 nm, **PProDOT** 540-630 nm) π - π^* geçiş şiddetine bağlı oranları değerlendirildiğinde **PEDOT** içeren kopolimerde 1:1 ve 1:2 gibi monomer/komonomer oranları ile sağlanabilen yaklaşık 1:1 bağıl şiddet oranının, **PProDOT** içeren kopolimerde 1:8 monomer/komonomer oranları ile sağlanabilmiş olması da **ProDOT**'un yükseltgenme potansiyelinin **EDOT**'a göre daha yüksek olması sebebiyle oluşan polimer zincirinde **EDOT** ünitelerine kıyasla daha az sayıda **ProDOT** ünitelerinin olmasıyla ilişkili olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 5.6. ProDOT tabanlı homopolimer ve kopolimerlerin nötral hallerinin normalize spektrumları ve fotoğrafları

Tüm kopolimerlerin homopolimerlerine kıyasla daha yüksek optik kontrast ve renklenme verimliliğine ve daha düşük tepki süresine sahip oldukları tespit edildi (Çizelge 5.4). Kopolimerizasyonun anodik alandaki renk özelliklerine katkı sağladığı görülürken, katodik alanda multikromik olan homopolimerlerin kopolimerizasyon sonucu bu özelliğini kaybettiği gözlemlendi. Bu durumun polimer zincirinde katodik aktiviteden sorumlu olan kompleks birim yoğunluğunun azalması ve zincirdeki kompleks içermeyen yalnızca anodik alanda aktiviteye sahip **EDOT** ve **ProDOT** birim sayısının artışı ile ilişkili olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 5.4. PProDOT tabanlı ve [Ru²⁺(bpy)₃] içeren polimerlerin elektrokromik özellikleri

Materyal	$\lambda_{\max}$ (nm)	E _g (eV)	Geçiş Türü	t_{95} (s)	ΔT %	CE (cm ² /C)
Polimer A	324, 426, 457	2,11	MLCT	18,84	23,70	107,20
P(A-ko-ProDOT)	301, 326, 426, 462, 540, 580, 627	1,84	MLCT	11,95	34,78	59,09
			π - π^*	5,72	60,18	319,18
P(A-ko-EDOT)	332, 423, 465, 605	1,69	MLCT	1,49	6,38	46,66
			π - π^*	1,25	21,53	313,25
Polimer D	301, 327, 428, 458	2,14	MLCT	13,47	35,26	98,74
P(D-ko-ProDOT)	327, 429, 465, 534, 572, 623	1,85	MLCT	12,96	18,79	82,38
			π - π^*	10,54	30,44	491,65
P(D-ko-EDOT)	325, 425, 465, 575	1,74	MLCT	16,59	18,59	88,24
			π - π^*	5,91	37,50	267,20

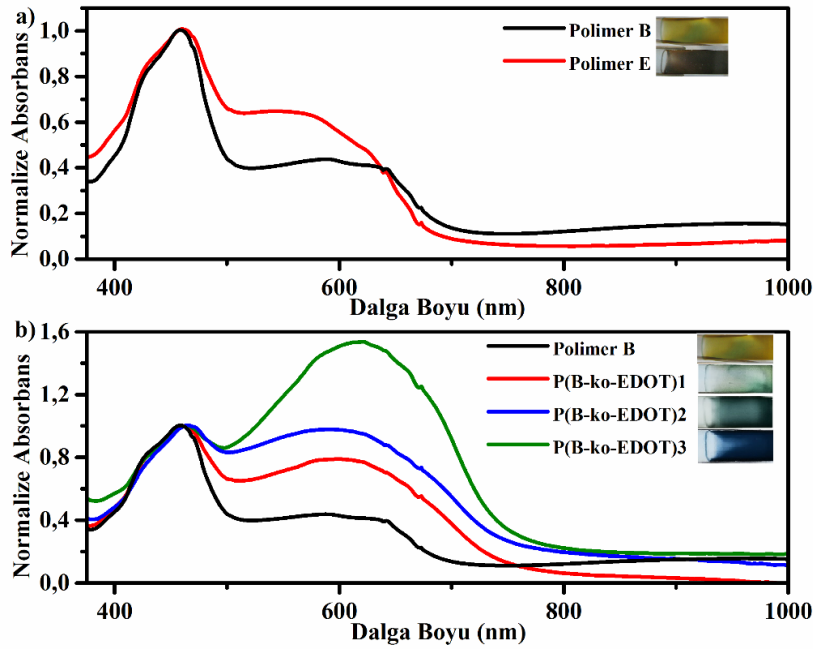
***Kinetik:** **Polimer A;** MLCT: 1,1 V-1,5 V 30 s, 460 nm, **P(A-ko-ProDOT);** MLCT: 1,1 V-1,4 V 30 s, 460 nm, π - π^* : -0,5 V-0,5 V 20 s, 580 nm, **P(A-ko-EDOT);** MLCT: 1,1 V-1,4 V 30 s, 465 nm, π - π^* : -0,5 V-0,5 V 20 s, 605 nm, **Polimer D;** MLCT: 1,0 V-1,5 V 30 s, 455 nm, **P(D-ko-ProDOT);** MLCT: 1,1 V-1,4 V 30 s, 457 nm, π - π^* : -0,5 V-0,5 V 20 s, 572 nm, **P(D-ko-EDOT);** MLCT: 1,1 V-1,4 V 30 s, 460 nm, π - π^* : -0,5 V-0,5 V 20 s, 575 nm, 0,1 M TBAPF₆/DCM.

Tez çalışması kapsamında **EDOT** tabanlı ve **[Ru²⁺(bpy)₃]** içeren **Polimer B** ve **E**'nin **ProDOT** tabanlı polimerlerin aksine dönüşümlü voltamogramlarında düşük potansiyel bölgesinde **PEDOT** birimlerine ait redoks çiftleri net olarak gözlemlendi. Bu redoks çiftlerin hem yapıdaki polimerleşebilir ünite sayısının artışı ile hem de **EDOT** ile kopolimerizasyonun bir sonucu olarak etkin konjugasyondaki artış sebebi ile daha düşük potansiyellere kaydıgı tespit edildi (Roncali 1992) (Çizelge 5.3). Yine kopolimerizasyon ile artan konjugasyonun bir sonucu olarak, hali hazırda **PSNS** ve **PProDOT** tabanlı polimerlere göre çok düşük olan bant aralıklarının bir miktar daha azaldığı belirlendi (Roncali 1997, 2007) (Çizelge 5.5).

Polimer B ve **E**'nin nötral haldeki spektrumları değerlendirildiğinde, **Polimer E**'nin MLCT/ π - π^* geçiş şiddetleri oranının **Polimer B**'ninkinden daha düşük olması ve nötral haldeki renklerinin farklılığı dikkat çekse de (Şekil 5.7a), polimerleşebilir ünite sayısındaki artışın bant aralığı, tepki süresi, optik kontrast gibi optoelektronik özelliklerde önemli bir fark yaratmadığı görüldü. Söz konusu davranışın monomer yapısında bulunan Ru kompleksi başına daha çok **EDOT** birimi içeren monomerden (**Monomer E**) elde edilen polimerin (**Polimer E**) ana zincir yapısında daha fazla **EDOT** birimi içerdiği ve buna bağlı olarak π - π^* geçiş şiddetinin bağlı olarak arttığı düşünülmektedir.

Monomer B ve **E**'nin **EDOT** varlığında gerçekleştirilen kopolimerizasyonlarında **Monomer B** için yalnızca kopolimerizasyon etkisi değil aynı zamanda monomer/komonomer besleme oranının optik özelliklere etkileri değerlendirildi. Kopolimerlerde de homopolimerlere benzer şekilde kompleks birimin aktivitesi hem anodik hem katodik alanda görüldü. **P(B-ko-EDOT)_x** kopolimerlerinin UV-Vis spektrumlarında kopolimerizasyon sırasındaki komonomer besleme oranı artışı ile paralel olarak **PEDOT** ana omurgasına ait π - π^* geçişinin şiddetinde artış tespit edildi (Şekil 5.7b). **P(B-ko-EDOT)₁** ile **P(B-ko-EDOT)₂** ve **P(B-ko-EDOT)₁** ile **P(B-ko-EDOT)₃** arasındaki fark sırasıyla, 47,10 ve 50,26 gibi çok yüksek değerler olarak belirlendi. **Polimer E**'nin **EDOT** ile kopolimerizasyonu sonucunda daha düşük bant aralığı ve tepki

süresi, daha yüksek optik kontrast ve renklenme verimliliğine sahip kopolimeri elde edildi (Çizelge 5.5). **Polimer B**'nin kopolimerizasyonu ile göremediğimiz elektrokromik özelliklerdeki iyileşmenin **Polimer E**'nin kopolimerizasyonu ile bu derece net gözlenmesinin sebebi, çift kollu ligand sebebiyle **Polimer E**'deki kompleks kaynaklı sterik etkinin daha fazla olması ile ilişkili olabileceği düşünülmektedir. Saf **PEDOT** sadece koyu mavi- açık gök mavisi renklerde çalışıp yalnızca p-tipi katkılanabilirken (Groenendaal vd. 2000), yapısında $[Ru^{2+}(bpy)_3]$ kompleksini barındıran **Polimer B**, **E** ve kopolimerlerinin çok geniş bir potansiyel aralığında multikromik davranış sergilediği ve ambipolar olduğu dikkate alındığında, monomer yapısına Ru kompleksinin bulunmasının **PEDOT**'un redoks davranışı ve elektrokromik özelliklerine ciddi katkı sağladığı açıkça görülmektedir.



Şekil 5.7. a) **Polimer B** ve **E**, b) **Polimer B** ve **P(B-ko-EDOT)_x**'in nötral hallerinin normalize spektrumları ve fotoğrafları

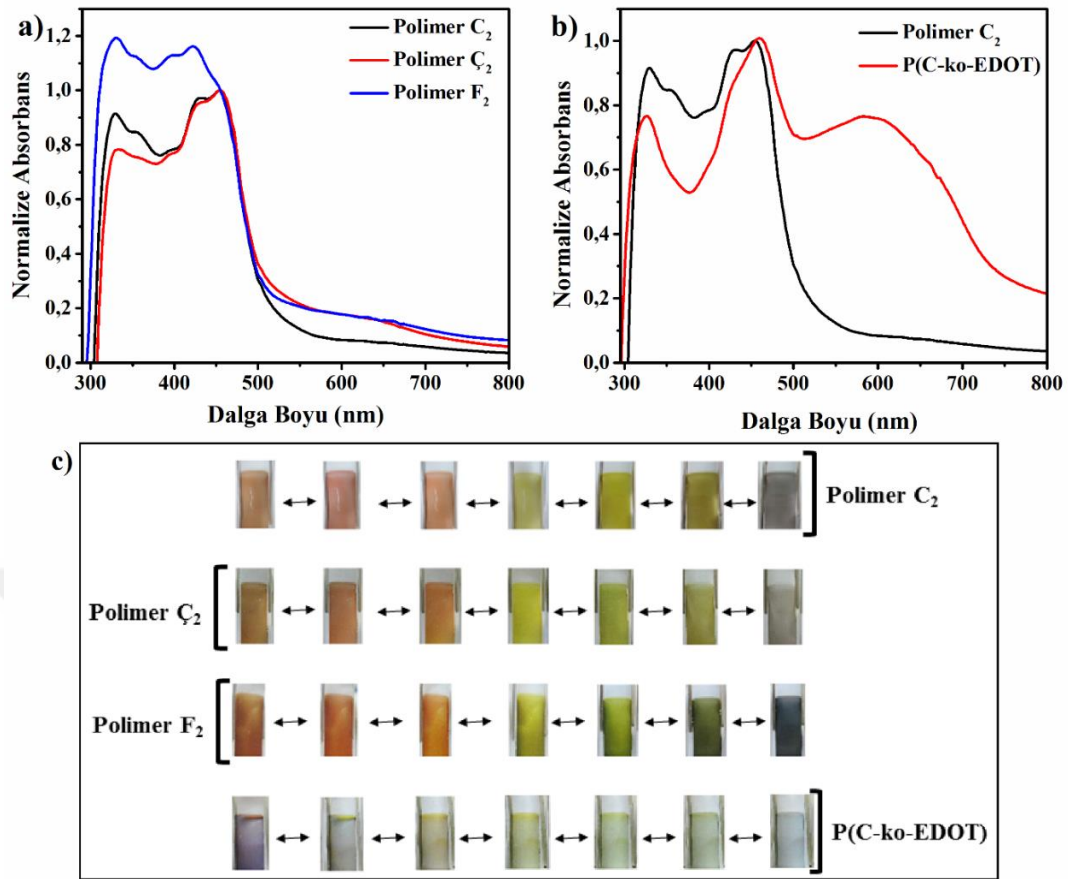
Çizelge 5.5. **PEDOT** tabanlı ve $[Ru^{2+}(bpy)_3]$ içeren polimerlerin elektrokromik özellikleri

Materyal	λ_{max} (nm)	E_g (eV)	t_{95} (s)	ΔT %	CE (cm ² /C)
Polimer B	327, 427, 459, 587, 633	1,77	1,63	34,29	156,20
P(B-ko-EDOT)₁	322, 424, 460, 598	1,66	2,51	17,28	181,79
P(B-ko-EDOT)₂	323, 426, 465, 591	1,65	2,09	28,81	93,49
P(B-ko-EDOT)₃	325, 426, 463, 617	1,65	2,58	31,68	159,43
Polimer E	332, 357, 430, 460, 550	1,80	6,72	22,24	151,70
P(E-ko-EDOT)	334, 360, 423, 464, 584	1,69	1,86	50,50	379,72

*Kinetik: **Polimer B**; 0,0 V-1,0 V 20 s, 587 nm, **P(B-ko-EDOT)₁**; -0,5 V-0,5 V 20 s, 600 nm, **P(B-ko-EDOT)₂**; -0,5 V-0,5 V 20 s, 590 nm, **P(B-ko-EDOT)₃**; -0,5 V-0,5 V 20 s, 615 nm, 0,1 M TBAPF₆/DCM; **Polimer E**; 0,0 V-0,8 V, 20 s, 560 nm, 0,1 M TBAPF₆/DCM-ACN (1:1); **P(E-ko-EDOT)**; -0,5 V-0,5 V 20 s, 584 nm, 0,1 M TBAPF₆/DCM.

Tez kapsamındaki **SNS** temelli ligandlar, **EDOT** ve **ProDOT** temelli ligandlara kıyasla daha düşük monomer oksidasyon potansiyellerine sahip olduklarından yapısında bulunan bipiridin türevinin anodik alan aktivitesinden etkilenmeyerek kolayca polimerleştirildi. Hem bipiridin ligandlarını hem de kompleks birimi içeren **PSNS** temelli polimerlerin yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri literatürdeki **PSNS** türevlerine benzer düşük potansiyeller olarak tespit edildi (Abeshev vd. 2011; Carbas ve Ergun 2022). **PSNS** temelli polimerler arasında **Polimer Ç**'nin yükseltgenme potansiyelinin ve bant aralığının diğer **SNS**'lere kıyasla yüksek olmasının yapısındaki daha uzun alkil zincirinin oluşturduğu sterik etki kaynaklı olduğu düşünülmektedir (Roncali 1992). **P(Ligand c)** literatürdeki **PSNS** türevlerine benzer renk davranışı sergilerken, **P(Ligand ç)** ve **P(Ligand f)** literatürden farklı olarak tam yükseltgenmiş halde siyah renk gösterdi. Ayrıca ligand yapısındaki mesafe oluşturucu grubun uzunluğunun artırılması ve polimerleşebilir ünite sayısının artırılması bant aralığında önemli bir değişiklik sağlamazken, tepki süresi ve optik kontrastta iyileşme sağladı. Literatürdeki **PSNS** türevleri ile kıyaslandığında **P(Ligand f)**'nin mükemmel bir optik kontasta sahip olduğu tespit edildi.

Kompleks içeren **PSNS** türevlerinden **Polimer C**'nin bant aralığı ligandına oranla nispeten artmış olsa da genel olarak yapıya kompleks birimin dahil edilmesi bant aralığı, tepki süresi ve optik kontrast gibi optoelektronik özelliklerde önemli değişikliğe sebep olmadı. Ancak yapıya eklenen kompleks birim sayesinde katodik alanda da multikromik davranış sergileyen **PSNS** türevleri elde edildi. **EDOT** ve **ProDOT** türevlerinden farklı olarak kompleks birim içeren **SNS** türevlerinde iki farklı potansiyel aralığında polimerizasyon gerçekleştirildi. Bunlardan ilki yalnızca monomer oksidasyonunu içeren düşük potansiyel aralığı ve ikincisi $Ru^{2+/3+}$ geçişini de içeren görece daha yüksek potansiyel aralığıydı. Farklı polimerizasyon koşullarında elde edilen polimerlerin özellikleri incelendiğinde bant aralıklarında bir değişiklik gözlenmezken, kinetik özelliklerin bir miktar geride olduğu tespit edildi (Çizelge 5.6). Bu durumun daha yüksek potansiyel aralığında sentezlenen filmlerin düşük potansiyel aralığında sentezlenen filmlere oranla daha kalın olması ile ilişkili olabileceği düşünülmektedir. Tez çalışması kapsamında elde edilen **PSNS** türevlerinin kinetik verilerinin literatüre göre bir miktar geride kalmasının sebebi monomer yapılarındaki kompleks birimin oluşturduğu sterik engel ve polimer filmlerin ACN'de çözünür olması sebebiyle çalışmaların DCM ortamında gerçekleştirilmesi ile ilişkili olabileceği düşünülmektedir. Polimerleşebilir ünite sayısının artışı ile **PEDOT** türevlerine benzer şekilde **PSNS** türevlerinde de **Polimer F**'nin $\pi-\pi^*$ geçiş şiddetinin MLCT geçiş sinyaline bağlı oranının **Polimer C**'ye kıyasla arttığı görüldü (Şekil 5.8).



Şekil 5.8. a) Polimer C, Ç ve F; b) Polimer C ve P(C-ko-EDOT)'un nötral hallerinin normalize spektrumları ve c) fotoğrafları

Monomer C'nin **EDOT** varlığında polimerizasyonu sonucunda elde edilen **P(C-ko-EDOT)** kopolimerinin bant aralığının homopolimerine kıyasla 0,8 eV azalarak **EDOT** tabanlı **[Ru²⁺(bpy)₃]** içeren kopolimerlerle aynı seviyeye ulaştığı tespit edildi. Tepki süresi, optik kontrast ve renklenme süresi açısından değerlendirdiğimizde ise **EDOT** tabanlı polimerlerden bile daha üstün özelliklere sahip olduğu belirlendi. Literatürde daha önce kanıtlandığı gibi **SNS** türevlerinin **EDOT** ile kopolimerizasyonu mükemmel özelliklere sahip polimerlerin elde edilmesine olanak sağlamaktadır (Yildiz vd. 2008; Guven ve Camurlu 2015a,b; Ergun ve Carbas 2022). **Polimer C** yalnızca sarıdan griye renk değiştirirken kopolimeri mor, sarı, yeşilimsi sarı, yeşil ve mavi renk özellikleri gösterdi (Şekil 5.8c).

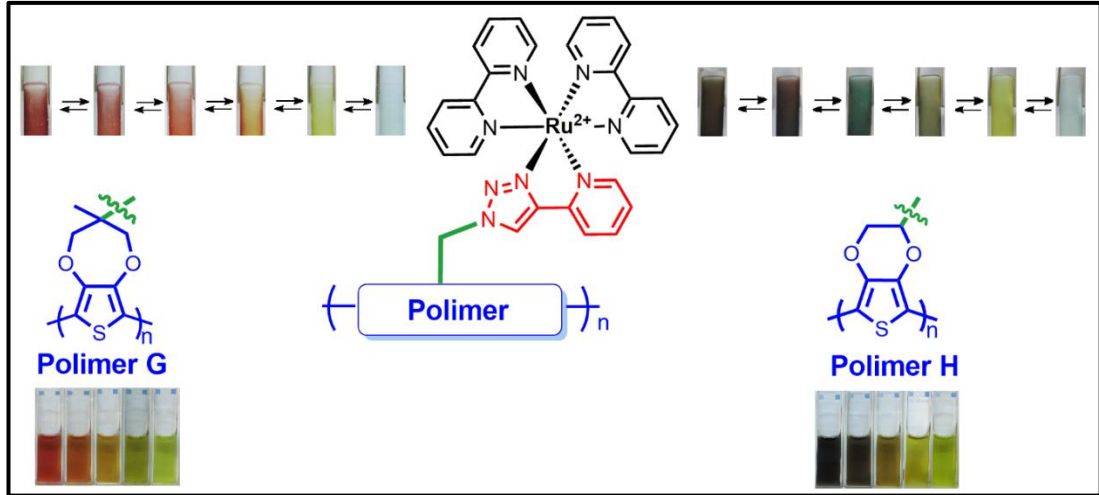
Çizelge 5.6. PSNS tabanlı ligandların ve $[Ru^{2+}(bpy)_3]$ içeren polimerlerin elektrokromik özellikleri

Materyal	λ_{max} (nm)	E_g (eV)	t_{95} (s)	ΔT (%)	CE (cm ² /C)
P(Ligand c)	322, 386	2,27	8,98	5,32	114,87
P(Ligand ç)	327, 345	2,62	7,51	17,06	68,70
P(Ligand f)	325, 390	2,51	2,63	66,91	204,79
Polimer C₁	333, 358, 394, 427, 450	2,45	15,28	14,76	71,48
Polimer C₂	329, 354, 394, 431, 455	2,43	7,95	11,87	24,89
Polimer Ç₁	335, 358, 395, 430, 452	2,44	5,48	4,76	30,17
Polimer Ç₂	335, 357, 397, 429, 453	2,43	-	-	-
Polimer F₁	315, 395, 425, 450	2,47	10,68	6,89	25,54
Polimer F₂	330, 395, 422, 454	2,46	9,83	14,23	55,01
P(C-ko-EDOT)	325, 354, 396, 428, 458, 585	1,64	1,14	31,31	390,82

*Kinetik: **P(Ligand c)**; 0,6 V-1,3 V 10 s, 900 nm, **P(Ligand ç)**; 0,5 V-1,5 V 10 s, 900 nm, 0,1 M TBAPF₆/DCM, **P(Ligand f)**; 0,0 V-1,0 V 10 s, 900 nm, 0,1 M TBAPF₆/ACN, **Polimer C₁**; 0,0 V-1,1 V 30 s, 394 nm, **Polimer C₂**; 0,0 V-1,5 V 30 s, 394 nm, 0,1 M TBAPF₆/DCM-ACN (1:1), **Polimer Ç₁**; 0,0 V-1,1 V 10 s, 397 nm, **Polimer F₁**; 0,0 V-1,5 V 20 s, 395 nm, **Polimer F₂**; 0,0 V-1,2 V 30 s, 395 nm, 0,1 M TBAPF₆/DCM, **P(C-ko-EDOT)**; -0,5 V-0,5 V 20 s, 585 nm, 0,1 M TBAPF₆/ACN.

Polimer A ve **D** gibi **ProDOT** tabanlı olan **Polimer G**'nin $[Ru^{2+}(bpy)_3]$ içeren türevlerinden farklı olarak dönüşümlü voltamogramında ana omurgaya ait redoks çiftini ve spektroeletrokimya çalışmasında ise $\pi-\pi^*$ geçişini içerdiği tespit edildi. Özdeş koşullarda gerçekleştirilen dönüşümlü voltametri çalışmaları sonucunda, $[Ru^{2+}(bpy)_3]$ ve $[Ru^{2+}(bpy)_2triaz]$ kompleks birimlerinin $Ru^{2+/3+}$ geçişleri sırasıyla 1,20 V ve 1,29 V olarak belirlendi (Çizelge 5.3). Polimerleşebilir ünitelerin özdeşliği dikkate alındığında **Polimer G**'nin daha uzun zincirli **ProDOT** oluşturabilmesinin sebebi, kompleks birimlerin $Ru^{2+/3+}$ geçişleri arasındaki yaklaşık 0,1 V'luk farkın, **ProDOT** radikal katyonlarının daha etkin bir biçimde oluşmasına olanak sağlaması ve bu sebeple daha etkin polimerizasyon gerçekleştirilebilmesi ile ilişkili olduğu düşünülmektedir.

EDOT tabanlı **Polimer H** ile özdeş kompleks yapıyı içeren **ProDOT** temelli **Polimer G**'nin bant aralıkları birbirlerine yakın olsa da **Polimer H**'nin tepki süresi, optik kontrast ve renklenme verimliliği gibi kinetik özelliklerinin **Polimer G**'ye göre çok daha iyi olduğu tespit edildi (Çizelge 5.7). Ayrıca, **Polimer H** %46,24 optik kontrastı ile tez çalışması kapsamında kompleks içeren homopolimerler arasında en yüksek optik kontrasta sahip olan polimerdir. Bu durumun **EDOT**'un düşük yükseltgenme potansiyeli ile ilişkili olabileceği düşünülmektedir. **Polimer G** ve **H**'nin renk özellikleri $[Ru^{2+}(bpy)_3]$ içeren polimerlere benzer şekilde ana omurga değişimiyle ciddi oranda değişiklik gösterdi. Ayrıca, özdeş polimerleşebilir ünite ve farklı kompleks içerikleriyle **Polimer A** ve **G** ve **Polimer B** ve **H**'nin renk özelliklerinin de oldukça farklı olduğu tespit edildi. Her ne kadar kompleks birimler benzer potansiyeller ve dalga boylarında aktivasyon gösterebilir de renk özelliklerine katkıları ciddi farklılıklar gösterdi (Şekil 5.9).



Şekil 5.9. Polimer G ve H'nin molekül yapıları ve elektrokimyasal ve kimyasal katkılama fotoğrafları

Tez kapsamında $[Ru^{2+}(bpy)_2triaz]$ içeren polimerlerin ACN ortamındaki çözünürlüklerinden faydalanılarak çözelti ortamındaki katkılama çalışmaları gerçekleştirildi. Bunun için literatürde de konjuge polimerlerin kimyasal katkılanmasında kullanılan $SbCl_5$ kullanıldı (Gaupp and Reynolds 2003; Witker ve Reynolds 2005; Sonmez vd. 2005; Guven vd. 2017). $SbCl_5$ ile gerçekleştirilen kimyasal katkılama ile elektrokimyasal katkılama benzer şekilde spektrumlarda öncelikle polimer ana omurgaların $\pi-\pi^*$ geçiş şiddetinde azalma ve devamında kompleks birimlerin MLCT geçiş şiddetinde bir azalma gözlemlendi. Kimyasal katkılama ile **Polimer G** kırmızıdan turuncuya ve turuncudan yeşile değişim gösterirken, **Polimer H** ise koyu kahveden sarıya ve sarıdan yeşile renk değişimi gösterdi (Şekil 5.9). İletken polimerlerin endüstriyel uygulamalardaki kullanılabilirliği geniş alanlara uygulanabilirlikleri ile ilişkilidir, çoğu iletken polimer yaygın çözücülerde çözünür olmadıklarından döner kaplama gibi geniş alanlara kaplama imkanı sağlayan yöntemlerde kullanılamazlar. Bu polimerlerin ACN ve kloroform gibi çözücülerde çözünür olmasının yanında çözeltide de multikromik davranış sergilemeleri onları endüstriyel uygulamalar için iyi adaylar haline getirmektedir.

Çizelge 5.7. PProDOT ve PEDOT tabanlı ve $[Ru^{2+}(bpy)_2triaz]$ içeren polimerlerin elektrokromik özellikleri

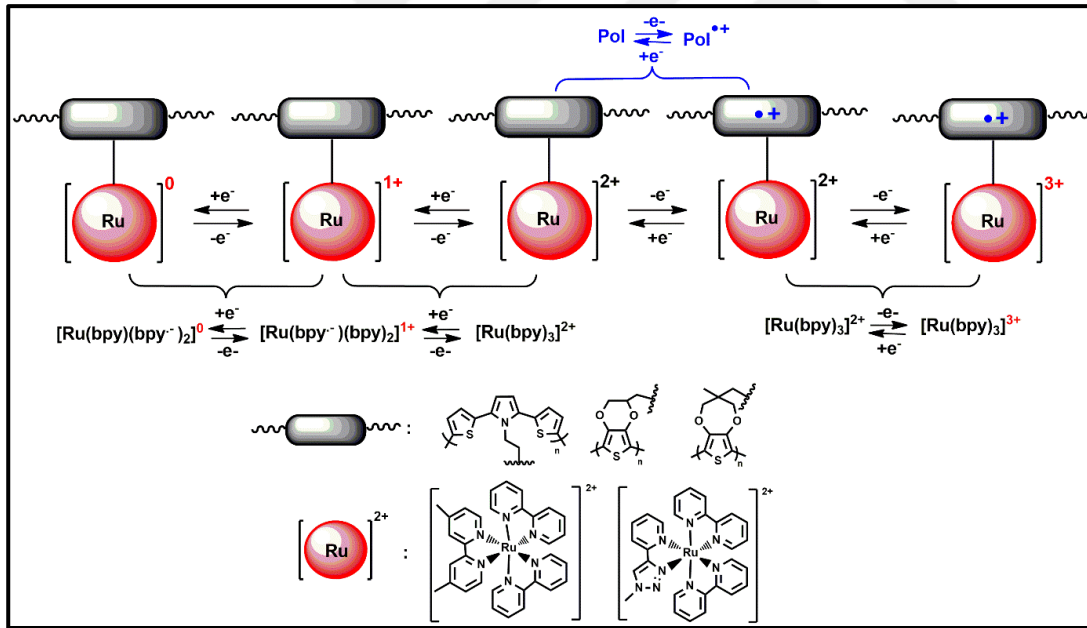
Materyal	λ_{max} (nm)	E_g (eV)	t_{95} (s)	ΔT %	CE (cm ² /C)
Polimer G	322, 373, 414, 450, 540	1,94	3,70	22,11	298,70
Polimer H	317, 374, 414, 445, 582, 624	1,84	2,52	46,24	365,22

*Kinetik: Polimer G; -0,5 V-0,5 V 20 s, 540 nm, 0,1 M TBAPF₆/DCM, Polimer H; -0,5 V-0,5 V 20 s, 582 nm, 0,1 M TBAPF₆/DCM-ACN (1:1).

Saf haldeki PEDOT'un koyu mavi-açık gök mavisi ve saf haldeki PProDOT-Mez'nin açık mavi-transparan ve PSNS türevlerinin genel olarak sarı-mavi renk davranışları ve tüm bu polimerlerin yalnızca anodik alandaki aktivitesi düşünüldüğünde;

yapıya eklenen kompleks üniteler vasıtasıyla tez kapsamında elde edilen polimerlerin anodik alanda hem ana omurgalara ait hem de komplekse ait aktiviteyi, katodik alanda ise yalnızca kompleks birime ait aktiviteyi içerdiği tespit edildi. Bölüm 3.2.6.4'te tanımlanan denklem 3.4'e göre renk farklılığı ΔE ile ifade edilir ve bu fark 4'ün üzerinde ise iki renk birbirinden farklı kabul edilir. Tez kapsamında elde edilen tüm polimerlerin sergilemiş olduğu her bir renk için ΔE hesaplanmış ve EK-1-7'de sunulmuştur. Ayrıca, tüm polimerler için nötral halleri ile yükseltgenmiş ve indirgenmiş halleri arasındaki renk farklılıkları EK-1-7'de sunulmaktadır. Sonuçlar, her bir polimerin renk farklılığı değerlerinin 4'ün çok üzerinde olduğunu gösterdi.

2001 yılında Wolf tarafından metal içeren konjuge polimerler, metal grubun omurgaya göre düzenlenme şekillerine göre yapılan sınıflandırma neticesinde belirtildiği üzere, Tip I metalopolimerlerde polimer esas olarak iletken bir destek olarak hareket eder ve metal grubun elektronik, optik ve kimyasal özellikleri bağlanmamış kompleks ile aynıdır. Tez çalışması kapsamında elde edilen tüm homopolimer ve kopolimerler Wolf tarafından yapılan Tip I metalopolimer tanımlamasına uygun olarak hem konjuge omurganın hem de kompleks ünitelerin yalın hallerindeki özelliklerini barındırarak ambipolar ve multikromik davranış sergiledi (Şekil 5.10). Bu yeni sınıf polimerlerin akıllı malzemeler alanına yeni bir soluk getireceği, konjuge polimer yapısı ve kompleksin değiştirilmesi ile benzersiz, gelişmiş özelliklere sahip çok sayıda yeni akıllı malzemelerin hazırlanabileceği düşünülmektedir.



Şekil 5.10. Tip I metalopolimerlerin ambipolar redoks süreçlerinin şematik gösterimi

6. SONUÇLAR

Tez çalışması kapsamında, katodik/anodik alanlarda aktiviteye sahip elektrokromik rutenyum kompleksi ve anodik alanda aktiviteye sahip konjuge polimerlerin özelliklerinin tek bir materyalde toplanarak, çoklu redoks aktiviteye sahip, ambipolar, katodik ve anodik olarak renklenebilen, multikromik, yeni, hibrit, politiyofen tabanlı metalopolimerlerin üretilmesi amaçlanmıştır. Bunun için polimerleşebilir ünite olarak SNS, EDOT ve ProDOT'un, geçiş metal kompleksi olarak da $[Ru^{2+}(bpy)_3]$ ve $[Ru^{2+}(bpy)_2triaz]$ komplekslerinin yer aldığı; mesafe oluşturucu grup büyüklüğü ve polimerleşebilir birim sayısının olası etkilerini de araştırmak üzere dokuz ligand (**Ligand a-h**) ve dokuz monomer (**Monomer A-H**) tasarlandı. Tüm ligand ve monomerlerin elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri tekniği ile incelendi. Monomer yapılarına eklenen kompleks birimlerin elektrokimyasal özelliklere etkilerini belirlemek üzere polimerleşebilir birim içermeyen $[Ru^{2+}(bpy)_3]$ ve $[Ru^{2+}(bpy)_2triaz]$ kompleksleri de sentezlenerek dönüşümlü voltametri ile özellikleri değerlendirildi. Tüm monomerlerin yapısındaki kompleks birime özdeş redoks aktivitesi gösterdiği tespit edildi.

Polimerleşebilir ünite içeren tüm ligandlar için uygun polimerizasyon koşulları incelendi. **Ligand c, ç, f** ve tüm monomerlerin elektrokimyasal polimerizasyonları her biri için uygun konsantrasyonlarda potansiyodinamik olarak gerçekleştirildi. SNS temelli ligandların polimerleri; **P(Ligand c)**, **P(Ligand ç)** ve **P(Ligand f)**'nin spektroeletrokimya çalışmaları sonucunda nötral halde soğurma yaptığı dalga boyları ve bant aralıkları tespit edildi. Malzemelerin tepki süresi, optik kontrast ve renklenme verimliliği değerleri kinetik çalışmalar sonucunda belirlendi. Burada, polimerleşebilir ünite ile kompleks yapısı arasındaki mesafe oluşturucu grubun ve polimerleşebilir ünite sayısındaki değişimin optik özelliklere etkileri değerlendirildi. SNS temelli ligand yapısındaki mesafe oluşturucu alkil grubu uzunluğunun artırılması ile optik kontrastta nispeten bir iyileşme sağlanırken, polimerleşebilir ünite sayısının artırılması ile tepki süresinde ciddi bir azalma ve optik kontrastta ciddi bir artış sağlandı.

SNS tabanlı ligandların aksine EDOT ve ProDOT tabanlı ligandlar elektrokimyasal yöntemler ile polimerleştirilemedi. Bu sorunun çözümü için ayrıntılı çalışmalar gerçekleştirildi ve çeşitli yaklaşımlar ile polimerizasyon mekanizmalarına etki eden süreçler incelendi. Çalışmalar sonucunda, SNS tabanlı ligandlara kıyasla daha yüksek monomer yükseltgenme potansiyeline sahip olan EDOT ve ProDOT tabanlı ligandların polimerizasyon süreçlerinin ligand yapısında bulunan bipiridin türevlerinin anodik alan aktivitesinden olumsuz olarak etkilendiğini gösterdi.

Tez çalışması kapsamında tüm monomerlerin tek başlarına ve bazı monomerlerin (**Monomer A, B, C, D, E**) EDOT ve ProDOT-Me₂ gibi komonomerler varlığında elektrokimyasal polimerizasyonları için optimum koşullar belirlenerek homopolimerler (**Polimer A-H**) ve kopolimerler (**P(A-ko-ProDOT)**, **P(A-ko-EDOT)**, **P(B-ko-EDOT)**_x, **P(C-ko-EDOT)**, **P(D-ko-ProDOT)**, **P(D-ko-EDOT)**, **P(E-ko-EDOT)**) potansiyostatik veya potansiyodinamik yöntemler ile elde edildi.

ProDOT temelli **Polimer A**, **Polimer D** ve **Polimer G**'nin elektrokimyasal ve elektrokromik özellikleri dönüşümlü voltametri, spektroeletrokimya, kinetik ve kolorimetri çalışmalar ile incelendi. Polimerleşebilir ünite sayısındaki artış ve kompleks

yapının değişiminin elektrokimyasal ve optik özelliklere etkileri ayrıntılı olarak incelendi. **Monomer A** ve **D**'nin yükseltgenme potansiyellerinin yapısında bulunan $[Ru^{2+}(bpy)_3]$ kompleksinin $Ru^{2+/3+}$ geçişi ile benzer potansiyellerde olması sebebiyle çok kısa zincirli polimer oluşturabildikleri tespit edildi. Ana omurganın sabit tutulup, kompleks birimin değiştirilmesi ile değişen $Ru^{2+/3+}$ geçiş potansiyeli sebebiyle, **Monomer G**'nin polimerizasyonunun bu süreçten etkilenmediği belirlendi. Ayrıca, **Monomer A** ve **D**'nin **ProDOT-Me₂** ve **EDOT** varlığında gerçekleştirilen kopolimerizasyonları sonucu elde edilen kopolimerlerin elektrokimyasal ve optik özellikleri belirlenerek, kopolimerlerin, homopolimerlerine kıyasla daha düşük bant aralığı ve tepki süresine, daha yüksek optik kontrasta ve renklenme verimliliğine sahip olduğu tespit edildi. **Polimer A** ve **D** anodik alanda iki renk gösterirken, kopolimerlerinin multikromik oldukları belirlendi.

EDOT temelli **Monomer B** ve **E**'nin tek başlarına ve **EDOT** varlığında polimerizasyonlar gerçekleştirildi. **EDOT** temelli monomerler arasında polimerleşebilir ünite sayısı artışı bant aralığı, tepki süresi, optik kontrast ve renklenme verimliliği gibi optoelektronik özelliklerde önemli bir fark yaratmazken, renk özelliklerinde ciddi değişiklik sağladı (Güven vd. 2022a). **Polimer B**'nin tez çalışması kapsamında en kısa tepki süresine sahip homopolimer olduğu tespit edildi. Ayrıca polimerleşebilir ünitenin sabit tutulup kompleks birimin değiştirildiği diğer bir **EDOT** temelli monomerin (**H**) de elektrokimyasal ve optik özellikleri incelenerek kompleks farkının etkileri incelendi. $[Ru^{2+}(bpy)_2triaz]$ kompleks birimi içeren **Polimer H**'nin, $[Ru^{2+}(bpy)_3]$ kompleks birimi içeren **Polimer B**'ye göre çok daha yüksek optik kontrast ve renklenme verimliliğine sahip olduğu tespit edildi. Yine kompleks birim değişimiyle farklı renk özellikleri ve optoelektronik özellikler sağlanabileceği görüldü.

Monomer B'nin kopolimerizasyonunda farklı **EDOT** besleme oranları kullanılarak besleme oranının kopolimerin optik özelliklerine etkileri ayrıntılı olarak değerlendirildi. Besleme oranındaki artış ile, **PEDOT** omurgasına ait $\pi-\pi^*$ geçiş şiddetinin MLCT geçiş şiddetine oranı açıkça değişse de, kopolimerizasyonun bant aralığında küçük bir azalma ve renklenme verimliliğinde küçük bir artış dışında optoelektronik özelliklere ciddi bir katkı sağlamadı. Ancak, polimerin nötral haldeki ve anodik alandaki renklerinde ciddi değişimler gözlemlendi. **Monomer B**'nin aksine **Monomer E**'nin **EDOT** ile kopolimerizasyonu sonucunda elde edilen kopolimer **P(E-ko-EDOT)**'ün bant aralığı, tepki süresi, optik kontrast ve renklenme verimliliği özelliklerinde çok ciddi iyileşmeler tespit edildi (Güven vd. 2022a).

Polimerleşebilir birim olarak **SNS** içeren **Monomer C**, **Ç** ve **F**'nin elektrokimyasal polimerizasyonları ile elde edilen **Polimer C**, **Ç** ve **F**'nin dönüşümlü voltametri çalışmaları ile belirlenen elektrokimyasal özellikleri hem ligandlarının polimerleri hem de polimerleşebilir ünite içermeyen kompleksin özellikleri ile karşılaştırılarak değerlendirildi. Ayrıca, ana omurga ile kompleks arasındaki mesafe oluşturu grup uzunluğu yönünden **Polimer Ç**'nin ve polimerleşebilir ünite sayısı yönünden **Polimer F**'nin optoelektronik özellikleri irdelendi. **Monomer C**'nin **EDOT** varlığında gerçekleştirilen polimerizasyonu ile kopolimerizasyonun optoelektronik özelliklere etkileri belirlendi. Kompleks içeren **SNS** temelli polimerlerde, ana omurga ile kompleks birim arasındaki mesafe oluşturuğunun uzunluğu ve polimerleşebilir ünite sayısı artışının, **SNS** temelli ligandların aksine optoelektronik özelliklerde ciddi bir değişikliğe sebep olmadığı tespit edildi (Güven vd. 2022b). **Monomer C**'nin **EDOT** ile

kopolimerizasyonu sonucunda elde edilen kopolimerin, homopolimerine oranla çok küçük bir bant aralığına, çok kısa bir tepki süresi ve yüksek optik kontrast ve renklenme verimliliğine sahip olduğu ve renk özelliklerinin oldukça değişiklik gösterdiği belirlendi.

Elde edilen tüm homopolimer ve kopolimerlerin argon atmosferi altında anodik ve katodik alan taramaları dönüşümlü voltametri tekniği ile incelendi ve kompleks birimi içeren tüm polimerlerin anodik alanda ana omurga ve $\text{Ru}^{2+/3+}/\text{Ru}^{3+/2+}$ geçişini, katodik alanda ise kompleks birimin $\text{Ru}^{2+/1+}/\text{Ru}^{1+/2+}$ ve $\text{Ru}^{1+/0}/\text{Ru}^{0/1+}$ geçişlerini içerdiği ve verilerin literatür ile uyumlu olduğu belirlendi. Tez çalışması kapsamında elde edilen tüm homopolimer ve kopolimerlerin Wolf tarafından sınıflandırılan Tip I metalopolimer tanımlaması uyarınca, hem konjuge ana omurganın hem de kompleks ünitenin bağlanmamış hallerine özdeş redoks özellikleri barındıran ambipolar polimerler oldukları tespit edildi. Yine tüm polimer ve kopolimerler için gerçekleştirilen tarama hızı çalışmaları sonucunda, akım yoğunluğunun tarama hızıyla doğrusal olarak değiştiği, elektrokimyasal sürecin difüzyon kontrollü olmadığı belirlendi.

Gerçekleştirilen yükseltgeyici ve indirgeyici spektroeletrokimya çalışmaları sonucunda elde edilen homopolimer ve kopolimerlerin yapılarında hem konjuge polimer ana yapısı hem de kompleks birimin elektrokromik aktivitesini içerdiğini gösterdi. Kompleks birimi içeren her bir homopolimer ve kopolimerin hem anodik alanda hem de katodik alanda multikromik renk sergilediği fotoğraf ve kolorimetri çalışmaları ile belirlendi. Polimerleşebilir ünite ve kompleks birim değişikliklerinin polimerlerin renk özelliklerini ciddi derecede değiştirdiği tespit edildi. Renkler arasındaki farklar CIE $L^*a^*b^*$ sisteminin önerdiği renk farklılığı ΔE denklemine göre hesaplandı. Yapılan hesaplamalar sonucunda, her bir polimerin nötral, indirgenmiş ve yükseltgenmiş renkleri arasındaki renk farklılığı değerlerinin kabul edilen farklılık değerinin ($\Delta E \geq 4$) çok üzerinde olduğunu gösterdi.

Çalışmada $[\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_2\text{triaz}]$ kompleks birimi içeren **Polimer G** ve **H**'nin ACN ortamındaki çözünürlüğünden faydalanılarak SbCl_5 ile kimyasal katkılama çalışmaları gerçekleştirildi ve çalışma sonucunda bu polimerlerin çözeltide de multikromik davranış sergiledikleri tespit edildi. Yaygın olarak kullanılan organik çözücülerde çözünür olmalarının yanı sıra çözeltide multikromik davranış sergileme kabiliyetleri ile **Polimer G** ve **H**'nin endüstriyel uygulamalar için önemli adaylar oldukları tespit edildi (Güven vd. 2020).

Genel olarak elde edilen Tip I metalopolimerlerin optoelektronik özellikleri incelendiğinde, yalnızca anodik alanda aktif **PEDOT**, **PProDOT** ve **PSNS** ana omurgalarına kompleks ünitelerin ilave edilmesiyle, anodik alanda hem konjuge ana omurga hem de kompleks ünitenin, katodik alanda da kompleks birime ait aktiviteyi içeren polimerlerin elde edilebildiği görüldü. Fonksiyonlandırılmamış hallerinde yalnızca iki renk arasında değişim gösteren bu politiyofen türevlerinin, kompleks birim ilavesiyle hem anodik hem de katodik alanda multikromik özellik gösterebildikleri tespit edildi (Şekil 6.1).

Polimerleşebilir ünite, ligand, kompleks birim ve iki ünite arasındaki mesafe gibi parametrelerin bilinçli olarak değiştirilmesiyle tasarlanan monomerlerin, elektrokimyasal polimerizasyonları sonucunda elde edilen Tip I metalopolimerlerin optoelektronik

özellikleri bahsi geçen parametreler dikkate alınarak değerlendirildi. Gerçekleştirilen çalışmalar, her bir tür için farklı sonuçlarda olsa da genel olarak polimerleşebilir ünite sayısındaki ve mesafe oluşturuğu gurubun uzunluğundaki artış her bir tür için daha kaliteli film oluşumu sağladı. Polimerleşebilir ünite değişiminin her iki kompleks türünde de optoelektronik özellikleri büyük oranda değiştirdiği tespit edildi. Farklı kompleks birimlerin yalın haldeki özellikleri birbirlerine son derece yakın olsa da, konjuge omurgaya dahil edilmeleriyle hem polimerizasyon sürecinde hem de polimerlerin optoelektronik özelliklerinde ciddi farklılıklara yol açtığı belirlendi.

Genel olarak kopolimerizasyon ile polimerlerin tepki süresi, optik kontrast ve renklenme verimliliği gibi özelliklerinin önemli oranda iyileştirilebileceği tespit edildi. Kopolimerizasyonda, komonomerin ana omurgadan daha düşük bant aralığına sahip bir tür olarak seçilmesi ile bant aralığında da ciddi bir azalma sağlanabileceği **Polimer C** ile kopolimeri **P(C-ko-EDOT)**'un bant aralığı farkıyla net bir şekilde görüldü (Guyen vd. 2022b).

Sonuç olarak tez çalışması kapsamında literatürde bilinmeyen geçiş metal kompleks içeren **SNS**, **EDOT** ve **ProDOT** temelli yeni Tip I metalopolimerler ve karakterize edildi. Polimerlerin elektrokimyasal ve optik özellikleri belirlemek üzere yapılan çalışmalar sonucunda hem konjuge omurganın hem de kompleks ünitelerin yalın hallerindeki özelliklerini barındıran ambipolar ve multikromik davranış sergileyen yeni hibrit polimerler literatüre kazandırıldı. Söz konusu bu yeni akıllı malzemelerin başta elektrokromik uygulamalar olmak üzere pek çok farklı alanda kullanılabilecekleri öngörülmektedir.



Şekil 6.1. Polimerlerin renk özellikleri

7. KAYNAKLAR

- Abashev, G.G., Bushueva, A.Y. and Shklyayeva, E.V. 2011. N-Substituted 2,5-di(2-thienyl)pyrroles: Application, production, properties, and electrochemical polymerization. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 47 (2): 130-154.
- Abdullah, Y.S. and Al-Alwan, H.A.S. 2019. Smart material systems and adaptiveness in architecture. *Ain Shams Engineering Journal*, 10: 623-638.
- Abe, M., Futagawa, H., Ono, T., Yamada, T., Kimizuka, N. and Hisaeda, Y. 2015. An Electropolymerized Crystalline Film Incorporating Axially-Bound Metalloporphyrines: Remarkable Reversibility, Reproducibility, and Coloration Efficiency of Ruthenium(II/III)-Based Electrochromism. *Inorganic Chemistry*, 54 (23): 11061-11063.
- Back, R. and Lennox, R.B. 1992. Electrochemical investigation of novel polymerizable thiophene ferrocene conjugates. *Langmuir*, 8: 959-964.
- Balkenende, D.W.R., Coulibaly, S., Balog, S., Simon, Y.C., Fiore, G.L. and Weder, C. 2014. Mechanochemistry with Metallosupramolecular Polymers. *Journal of the American Chemical Society*, 136 (29): 10493-10498.
- Ballarin, B., Masiero, S., Seeber, R. and Tonelli, D. 1998. Modification of electrodes with porphyrin-functionalised conductive polymers. *Journal of the Electroanalytical Chemistry*, 449 (1-2): 173-180.
- Bao, X., Zhao, Q., Wang, H., Liu, K. and Qiu, D. 2013. Metallopolymer electrochromic film prepared by oxidative electropolymerization of a Fe(II) complex with arylamine functionalized terpyridine ligand. *Inorganic Chemistry Communications*, 38: 88-91.
- Bicil, Z., Camurlu, P., Yucel, B. and Becer, B. 2013. Multichromic, ferrocene clicked poly(2,5-dithienylpyrrole)s. *Journal of Polymer Research*, 20: 228.
- Bode, S., Zedler, L., Schacher, F.H., Dietzek, B., Schmitt, M., Popp, J., Hager, M.D. and Schubert, U.S. 2013. Self-Healing Polymer Coatings Based on Crosslinked Metallosupramolecular Copolymers. *Advanced Materials*, 25 (11): 1634-1638.
- Borré, E., Stumbé, J.-F., Bellemin-Lapponnaz, S. and Mauro, M. 2016. Light-Powered Self-Healable Metallosupramolecular Soft Actuators. *Angewandte Chemie International Edition*, 55 (4): 1313-1317.
- Camurlu, P. and Gültekin, C. 2012. A comprehensive study on utilization of N-substituted poly(2,5-dithienylpyrrole) derivatives in electrochromic devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 107: 142-147.
- Camurlu, P. and Karagoren, N. 2013a. Clickable, Versatile Poly(2,5-dithienylpyrrole) Derivatives. *Reactive and Functional Polymers*, 73: 847-853.
- Camurlu, P. and Karagoren, N., 2013b. Both p and n-Dopable, Multichromic, Naphthaleneimide Clicked Poly(2,5-dithienylpyrrole) Derivatives. *Journal of The Electrochemical Society*, 160 (9): H560-H567.
- Carbas, B.B. and Ergun, E.G.C. 2022. A classified and comparative review of Poly(2,5-dithienyl-N-substituted-pyrrole) derivatives for electrochromic applications. *European Polymer Journal*, 175: 111363.

- Cheung, K.-C., Guo, P., So, M.-H., Lee, L.Y.S., Ho, K.-P., Wong, W.-L., Lee, K.-H., Wong, W.-T., Zhou, Z.-Y. And Wong, K.-Y. 2009. Electrocatalytic reduction of carbon dioxide by a polymeric film of rhenium tricarbonyl dipyrindylamine. *Journal of Organometallic Chemistry*, 694 (17): 2842-2845.
- Chiang, C.K., Fincher, C.R., Park, Y.W., Heeger, A.J., Shirakawa, H., Louis, E.J., Gau, S.C. and MacDiarmid, A.G. 1977. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Physical Review Letters*, 39 (17): 1098-1101.
- Christensen, P. A., Hamnett, A. and Higgins, S. J. 1996. In situ FTIR study of charge conduction in a poly(3-methylthiophene)-poly({1-[2-(3-thienyl)ethyl]-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane}nickel(II) perchlorate) copolymer film. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 92, 773-781.
- Cihaner, A. and Algi, F. 2008. A new conducting polymer bearing 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (BODIPY) subunit: Synthesis and characterization. *Electrochimica Acta*, 54 (2): 786-792.
- Crayston, J., Iraqi, A., Morrison, J.J. and Walton, J.C.. 1997. Synthesis of thiophene substituted ruthenium and rhenium bipyridyl complexes. *Synthetic Metals*, 84 (1-3): 441-442.
- Cui, B.B., Yao, C.J., Yao, J. and Zhong Y.W. 2014. Electropolymerized films as a molecular platform for volatile memory devices with two near-infrared outputs and long retention time. *Chemical Science*, 5 (3): 932-941.
- Çamurlu, P. 2006. Syntheses of Conducting Polymers of 3-Ester Substituted Thiophenes and Characterization of Their Electrochromic Properties. PhD Thesis, METU, Ankara, 132 p.
- Djukic, B. and Lemaire, M.T. 2009. Hybrid Spin-Crossover Conductor Exhibiting Unusual Variable-Temperature Electrical Conductivity. *Inorganic Chemistry*, 48 (22): 10489-10491.
- Djukic, B., Seda, T., Gorelsky, S.I., Lough, A.J. and Lemaire, M.T. 2011. π -Extended and Six-Coordinate Iron(II) Complexes: Structures, Magnetic Properties, and the Electrochemical Synthesis of a Conducting Iron(II) Metallopolymer. *Inorganic Chemistry*, 50 (15): 7334-7343.
- Ergun, E.G.C. and Carbas, B.B. 2022. Electrochromic copolymers of 2,5-dithienyl-N-substituted-pyrrole (SNS) derivatives with EDOT: Properties and electrochromic device applications. *Materials Today Communications*, 32: 103888.
- Fan, C., Ye, C., Wang, X., Chen, Z., Zhou, Y., Liang, Z. and Tao, X. 2015. Synthesis and Electrochromic Properties of New Terpyridine–Triphenylamine Hybrid Polymers. *Macromolecules*, 48 (18): 6465-6473.
- Farran, R. 2015. Photoinduced electron transfer within heterometallic assemblies of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ linked to bisterpyridine complexes of Fe(II), Co(III) and Cr(III). PhD Thesis, Université Grenoble, Alpes, 187 p.
- Ferraris, J.P., Andrus, R.G. and Hrcir, D.C. 1989. Steric effects on the optical and electrochemical properties of N-substituted pyrrole-thiophene monomers and polymers. *Journal of The Electrochemical Society, Chemical Communications*, 18: 1318-1320.

- Gaupp, C.L. and Reynolds, J.R. 2003. Multichromic Copolymers Based on 3,6-Bis(2-(3,4-ethylenedioxythiophene))-N-alkylcarbazole Derivatives. *Macromolecules*, 36 (17): 6305-6315.
- Gaupp, C.L., Welsh, D.M.W. and Reynolds, J.R. 2002. Poly(ProDOT-Et₂): A High-Contrast, High-Coloration Efficiency Electrochromic Polymer. *Macromolecular Rapid Communications*, 23 (15): 885-889.
- Godeau, G., N'Na, J., Darmanin, T. and Guittard, F. 2015. Azidomethyl-EDOT as a Platform for Tunable Surfaces with Nanostructures and Superhydrophobic Properties. *The Journal of Physical Chemistry B*, 119 (22): 6873-6877.
- Godeau, G., N'Na, J., Darmanin, T. and Guittard, F. 2016. Poly(3,4-propylenedioxythiophene) mono-azide and di-azide as platforms for surface post-functionalization. *European Polymer Journal*, 78: 38-45.
- Goff, A.L., Holzinger, M. and Cosnier, S. 2011. Characterization of Multi-Walled Carbon Nanotube Electrodes Functionalized by Electropolymerized Tris(Pyrrole-Ether Bipyridine) Ruthenium (II). *Electrochimica Acta*, 56 (10): 3633-3640.
- Göktuğ, Ö., Soganci, T., Ak, M. and Şener, M.K. 2017. Efficient synthesis of EDOT modified ABBB-type unsymmetrical zinc phthalocyanine: optoelectrochromic and glucose sensing properties of its copolymerized film. *New Journal of Chemistry*, 41 (23): 14080-14087.
- Götz, S., Zechel, S., Hager, M.D., Newcome, G.R. and Schubert, U.S. 2021. Versatile Applications of Metallopolymers. *Progress in Polymer Science*, 119: 101428.
- Groenendaal, B.L., Zotti, G., Aubert, P-H., Waybright, S.M. and Reynolds, J.R. 2003. Electrochemistry of Poly(3,4-alkylenedioxythiophene) Derivatives. *Advanced Materials*, 15 (11): 855-879.
- Groenendaal, L.B., Friedrich, J., Freitag, D., Pielartzik, H. and Reynolds, J.R. 2000. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future. *Advanced Materials*, 12 (7): 481-494.
- Güven, N. and Camurlu, P. 2015a. Electrosynthesis of anthracene clicked poly(thienylpyrrole)s and investigation of their electrochromic properties. *Polymer*, 73: 122-130.
- Güven, N. and Camurlu, P. 2015b. Optoelektronic Properties of Poly(2,5-dithienylpyrrole)s with Fluorophore Groups. *Journal of The Electrochemical Society*, 162 (12): H867-H876.
- Güven, N., Camurlu, P. and Yucel, B. 2015. Multichromic polymers based on pyrene clicked thienylpyrrole. *Polymer International*, 64 (6): 758-765.
- Güven, N., Camurlu, P., Desde, M. and Yucel, B. 2017. Post Polymerization Functionalization of a Soluble Poly(2,5-dithienylpyrrole) Derivative via Click Chemistry. *Journal of The Electrochemical Society*, 164 (7): H430-H436.
- Güven, N., Sultanova, H., Ozer, B., Yucel, B. and Camurlu, P. 2020. Tuning of electrochromic properties of electrogenerated polythiophenes through Ru(II) complex tethering and backbone derivatization. *Electrochimica Acta*, 329: 135134.

- Guven, N., Yucel, B., Sultanova, H. and Camurlu, P. 2022a. Ambipolar, multichromic metallopolymers of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Dyes and Pigments*, 205: 110526.
- Guven, N., Yucel, B., Sultanova, H. and Camurlu, P. 2022b. Multichromic metallopolymers of poly(2,5-dithienylpyrrole)s derived through tethering of ruthenium(II) bipyridyl complex. *Electrochimica Acta*, 424: 140562.
- Güven, N. 2016. Klik kimyası ile fonksiyonlandırılmış poli(2,5-ditiyenilpirol) türevlerinin sentezi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi, Antalya, 114 s.
- Hacioglu, S.O., Kaya, H.Z., Udum, Y.A. and Toppare, L. 2019. Conjugated Polymers for Electrochromic Applications. In: Xu, J.W., Chua, M.H. and Shah, K.W. (Eds.), *Electrochromic Smart Materials Fabrication and Application*. The Royal Society of Chemistry, pp. 51-102.
- Hage, R., Prins, R., Haasnoot, J.G. and Reedijk, J. 1987. Synthesis, Spectroscopic, and Electrochemical Properties of Bis(2,2'-bipyridyl)-ruthenium Compounds of some Pyridyl-1,2,4-triazoles. *Journal of The Chemical Society, Dalton Transactions*, 6: 1389-1395.
- Hatten, X., Bell, N., Yufa, N., Christmann, G. and Nitschke, J.R. 2011. A Dynamic Covalent, Luminescent Metallopolymer that Undergoes Sol-to-Gel Transition on Temperature Rise. *Journal of the American Chemical Society*, 133 (9): 3158-3164.
- Heath, G.A., Yellowlees, L.J. and Brateman, P.S. 1981. Spectro-electrochemical Studies on Tris-bipyridyl Ruthenium Complexes; Ultra-violet, Visible, and Near-infrared Spectra of The Series $[\text{Ru}(\text{bipyridyl})_3]^{2+/1+/0/1-}$. *Journal of The Chemical Society, Chemical Communications*, 6: 287-289.
- Heeger, A.J. 2001. Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105 (36): 8475-8491.
- Ho, C-L. and Wong, W-Y. 2011. Metal-Containing Polymers: Facile Tuning of Photophysical Traits and Emerging Applications in Organic Electronics and Photonics. *Coordination Chemistry Reviews*, 255 (21-22): 2469-2502.
- Hoertz, P.G., Staniszewski, A., Marton, A., Higgins, G.T., Incarvito, C.D., Rheingold, A.L. and Meyer, G.J. 2006. Toward Exceeding the Shockley–Queisser Limit: Photoinduced Interfacial Charge Transfer Processes that Store Energy in Excess of the Equilibrated Excited State. *Journal of The American Chemical Society*, 128 (25): 8234-8245.
- Hohlock, S., Schweinfurth, D., Sommer, M.G., Weisser, F., Deibel, N., Ehret, F. and Sarkar, B. 2014. The Redox Series $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L})]^n$, $n = +3, +2, +1, 0$, with L = Bipyridine, “Click” Derived Pyridyl-Triazole or Bis-Triazole: A Combined Structural, Electrochemical, Spectroelectrochemical and DFT Investigation. *Dalton Transactions*, 43: 4437-4450.
- Holliday, B. and Swager, T.M. 2005. Conducting metallopolymers: the roles of molecular architecture and redox matching. *Chemical Communications*, 1: 23-36.

- Holliday, B.J., Standford, T.B. and Swager, T.M. 2006. Chemoresistive Gas-Phase Nitric Oxide Sensing with Cobalt-Containing Conducting Metallopolymers. *Chemistry of Materials*, 18 (24): 5649-5651.
- Hu, C.W., Sato, T., Zhang, J., Moriyama, S. and Higuchi, M. 2013. Multi-colour electrochromic properties of Fe/Ru-based bimetallo-supramolecular polymers. *Journal of Materials Chemistry C*, 1 (21): 3408-3413.
- Hwang, J., Tanner, D.B., Schwendeman, I. and Reynolds, J.R. 2003. Optical Properties of Nondegenerate Ground-State Polymers: Three Dioxythiophene-Based Conjugated Polymers. *Physical Review B*, 67: 115205.
- Ionescu, A., Aiello, I., Deda, M.L., Crispini, A., Ghedini, M., Santo, M.P.D. and Godbert, N. 2016. Near-IR Electrochromism in Electrodeposited Thin Films of Cyclometalated Complexes. *ACS Applied Materials&Interfaces*, 8 (19): 12272-12281.
- Ionescu, A., Lento, R., Mastropietro, T.F., Aiello, I., Termine, R., Golemme, A., Ghedini, M., Bellec, N., Pini, E., Rimoldi, I. and Godbert, N. 2015. Electropolymerized Highly Photoconductive Thin Films of Cyclopalladated and Cycloplatinated Complexes. *ACS Applied Materials&Interfaces*, 7 (7): 4019-4028.
- Jousselme, B., Blanchard, P., Oçafrain, M., Allain, M., Levillain, E. and Roncali, J. 2004. Electrogenerated Poly(thiophenes) Derivatized by Bipyridine Ligands and Metal Complexes. *Journal of Materials Chemistry*, 14: 421-427.
- Juris, A., Balzani, V., Barigelli, F., Campagna, S., Belser, P. and Von Zelewsky, A. 1988. Ru(II) Polypyridine Complexes: Photophysics, Photochemistry, Electrochemistry, and Chemiluminescence. *Coordination Chemistry Reviews*, 84, 85-277.
- K, N. and Rout, C.S. 2021. Conducting Polymers: A Comprehensive Review on Recent Advances in Synthesis, Properties and Applications. *RSC Advances*, 11: 5659-5697.
- Karmakar, N.C., Athauda, T. and Saha, J.K. 2022. Smart Materials for Sensing. *Encyclopedia of Smart Materials*, 4: 267-287.
- Khairoutdinov, R.F., Doubrovai L.V., Haddon, R.C. and Saraf, L. 2004. Persistent Photoconductivity in Chemically Modified Single-Wall Carbon Nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (52): 19976-19981.
- Kim, S. and Taya, M. 2010. Electropolymerization kinetic study of 3,3-dimethyl-3,4-dihydro-2H-thieno[3,4-b][1,4]dioxepine and its optical optimization for electrochromic window applications. *Electrochimica Acta*, 55: 5307-5311.
- King, G. Higgins, S. J. and Price, N. 1992. Novel conducting polymers incorporating covalently bound metal tetraazamacrocyclic Complexes. *Analyst*, 117: 1243-1246.
- Kumar, A. and Reynolds, J.R. 1996. Soluble Alkyl-Substituted Poly(ethylenedioxythiophenes) as Electrochromic Materials. *Macromolecules*, 29 (23): 7629-7630.
- Kumar, A., Welsh, D.M., Morvant, M.C., Piroux, F., Abboud, K.A. and Reynolds, J.R. 1998. Conducting Poly(3,4-alkylenedioxythiophene) Derivatives as Fast

- Electrochromics with High-Contrast Ratios. *Chemistry of Materials*, 10 (3): 896-902.
- Kumar, D. and Sharma, R.C. 1998. Advances in Conductive Polymers. *European Polymer Journal*, 34 (8): 1053-1060.
- Lane, R.F. and Hubbard A.T. 1973. Electrochemistry of chemisorbed molecules. I. Reactants connected to electrodes through olefinic substituents. *The Journal of Physical Chemistry*, 77 (11): 1401-1410.
- Laviron, E. 1972. Theoretical study of a reversible reaction followed by a chemical reaction in thin layer linear potential sweep voltammetry. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 39 (1): 1-23.
- Li, M., Liang, Q., Zheng, M., Fang, C., Peng, S. and Zhao, M. 2013. An efficient ruthenium tris(bipyridine)-based luminescent chemosensor for recognition of Cu(ii) and sulfide anion in water. *Dalton Transactions*, 42 (37): 13509-13515.
- Liang, Y., Strohecker, D., Lynch, V.M., Holliday, B.J. and Jones, R.A. 2016. A Thiophene-Containing Conductive Metallopolymer Using an Fe(II) Bis(terpyridine) Core for Electrochromic Materials. *ACS Applied Materials&Interfaces*, 8 (50): 34568-34580.
- Liu, S.J., Chen, Y., Xu, W.J., Zhao, Q. and Huang, W. 2012b. New Trends in the Optical and Electronic Applications of Polymers Containing Transition-Metal Complexes. *Macromolecular Rapid Communications*, 33 (6-7): 461-480.
- Liu, S-J., Lin, W-P., Yi, M-D., Xu, W-J., Tang, C., Zhao, Q., Ye, S-H., Liu, X-M. and Huang, W. 2012a. Conjugated polymers with cationic iridium(iii) complexes in the side-chain for flash memory devices utilizing switchable through-space charge transfer. *Journal of Materials Chemistry*, 22 (43): 22964-22970.
- Ma, D., Bettis, S.E., Hanson, K., Minakova, M., Alibabaei, L., Fondrie, W., Ryan, D.M., Papoian, G.A., Meyer, T.J., Waters, M.L. and Papanikolas, J.M. 2013. Interfacial Energy Conversion in Ru^{II} Polypyridyl-Derivatized Oligoproline Assemblies on TiO₂. *Journal of The American Chemical Society*, 135 (14): 5250-5253.
- Mandal, S., Das, R., Gupta, P. and Mukhopadhyay, B. 2012. Synthesis of a sugar-functionalized iridium complex and its application as a fluorescent lectin sensor. *Tetrahedron Letters*, 53 (30): 3915-3918.
- Meng, H. 2021. Metallo-Supermolecular Polymers. In: Meng, H. (Ed.), *Organic Electronics for Electrochromic Materials and Devices*. Wiley-VCH, pp. 295-325.
- Mirzaeei, R., Parker, D. and Munro, H.S. 1989. Stable redox and electronically conducting thin films containing Fe(bpy)₃²⁺ bound to 3-substituted poly(thiophenes). *Synthetic Metals*, 30 (2): 265-269.
- Moiroux, J. 1989. Effect of the addition of pyridine on the electrochemical oxidation of 3,5-dicyano-1,2,4,4,6-Pentamethyl-1,4-dihydropyridine in acetonitrile. *Electrochimica Acta*, 34 (2): 297-298.
- Mortimer, R.J. 1997. Electrochromic materials. *Chemical Society Reviews*, 26 (3): 147-156.

- Mukherjee, A., Deepmala, Srivastava, P. and Sandhu, J.K. 2021. Application of smart materials in civil engineering: A review. *Materials Today: Proceedings*.
- Neo, W.T., Chua, M.H. and Xu, J.W. 2019. Fundamentals of Electrochromic Materials and Devices. In: Xu, J.W., Chua, M.H. and Shah, K.W. (Eds.), *Electrochromic Smart Materials Fabrication and Application*. The Royal Society of Chemistry, pp. 22-50.
- Nguyen, M.T., Jones, R.A. and Holliday, B.J. 2018a. Recent advances in the functional applications of conducting metallopolymer. *Coordination Chemistry Reviews*, 377: 237-258.
- Nguyen, T.H.V., Nguyen, T.T., Ji, X. and Guo, M. 2018b. Predicting Color Change in Wood During Heat Treatment Using an Artificial Neural Network Model. *BioResources*, 13 (3): 6250-6264.
- Nie, H-J. and Zhong, Y-W. 2014. Near-Infrared Electrochromism in Electropolymerized Metallopolymeric Films of a Phen-1,4-diyl-Bridged Diruthenium Complex. *Inorganic Chemistry*, 53 (20): 11316-11322.
- Pellitero, M.A. and del Campo, F.J. 2019. Electrochromic sensors: Innovative devices enabled by spectroelectrochemical methods. *Current Opinion in Electrochemistry*, 15: 66-72.
- Petterson, E.J., Kuhn, A.E., Roeder, M.H., Piro, N.A., Kassel, W.S., Dudley, T.J. and Paul, J.J. 2018. Spectroelectrochemical studies of a ruthenium complex containing the pH sensitive 4,4'-dihydroxy-2,2'-bipyridine ligand. *Dalton Transactions*, 47 (12): 4149-4161.
- Punidha, S., Sinha, J., Kumar, A. and Ravikanth, M. 2008. First Triazole-Bridged Unsymmetrical Porphyrin Dyad via Click Chemistry. *The Journal of Organic Chemistry*, 73 (1): 323-326.
- Puodziukynaite, E., Oberst, J.L., Dyer, A.L. and Reynolds, J.R. 2012. Establishing Dual Electrogenenerated Chemiluminescence and Multicolor Electrochromism in Functional Ionic Transition-Metal Complexes. *Journal of The American Chemical Society*, 134 (2): 968-978.
- Puodziukynaite, E., Wang, L., Schanze, K.S., Papanikolas, J.M. and Reynolds, J.R. 2014. Poly(fluorene-co-thiophene)-based ionic transition-metal complex polymers for solar energy harvesting and storage applications. *Polymer Chemistry*, 5 (7): 2363-2369.
- Qader, I.N., Kök, M., Dagdelen, F. And Aydogdu, Y. A. 2019. Review of Smart Materials: Researches and Applications. *El-Cezeri Journal of Science and Engineering*, 6 (3): 755-788.
- Qui, D., Bao, X., Zhao, Q., Feng, Y., Wang, H. and Liu, K. 2013. Electrochromic and proton-induced phosphorescence properties of Pt(ii) chlorides with arylamine functionalized cyclometalating ligands. *Journal of Materials Chemistry C*, 1 (4): 695-704.
- Roncali, J. 1992. Conjugated Poly(thiophenes): Synthesis, Functionalization, and Applications. *Chemicals Reviews*, 92 (4): 711-738.

- Roncali, J. 1997. Synthetic principles for bandgap control in linear conjugated systems. *Chemical Reviews*, 97 (1): 173-205.
- Roncali, J. 2007. Molecular Engineering of the Band Gap of π -Conjugated Systems: Facing Technological Applications. *Molecular Rapid Communications*, 28 (17): 1761-1775.
- Sable, E., Handel, H. and L'Her, M. 1991. Nickel-cyclam modified polypyrrole and polythiophene films. *Electrochimica Acta*, 36 (1): 15-17.
- Sankaran, B. and Reynolds, J.R. 1997. High-Contrast Electrochromic Polymers from Alkyl-Derivatized Poly(3,4-ethylenedioxythiophenes). *Macromolecules*, 30 (9): 2582-2588.
- Schäferling, M. and Bäuerle, P. 2004. Porphyrin-functionalized oligo- and polythiophenes. *Journal of the Materials Chemistry*, 14: 1132-1141.
- Schroot, R., Friebe, C., Altuntas, E., Crotty, S., Jager, M. and Schubert, U.S. 2013. Nitroxide-Mediated Polymerization of Styrenic Triarylamines and Chain-End Functionalization with a Ruthenium Complex: Toward Tailored Photoredox-Active Architectures. *Macromolecules*, 46 (6): 2039-2048.
- Shi, H.F., Liu, S.J., Sun, H.B., Xu, W.J., An, Z.F., Chen, J., Sun, S., Lu, X.M., Zhao, Q. and Huang Wei. 2010. Simple Conjugated Polymers with On-Chain Phosphorescent Iridium (III) Complexes: Toward Ratiometric Chemodosimeters for Detecting Trace Amounts of Mercury(II). *Chemistry a European Journal*, 16 (40): 12158-12167.
- Shreekrishna, S., Nachimuthu, R. and Nair, V.S. 2022. A review on shape memory alloys and their prominence in automotive technology. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*.
- Soğancı, T. 2017. Yeni tip 2,5-di(2-tiyenil)pirol türevlerinin sentezi, elektropolimerizasyonu ve teknolojik uygulamaları. Doktora Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, 191 s.
- Somani, P.R. and Radhakrishnan, S. 2002. Electrochromic materials and devices: present and future. *Materials Chemistry and Physics*, 77 (1): 117-133.
- Sonmez, G., Sonmez, H.B., Shen, C.K.F. and Wudl, F. 2004. Red, Green, and Blue Colors in Polymeric Electrochromics. *Advanced Materials*, 16 (21): 1905-1908.
- Sonmez, G., Sonmez, H.B., Shen, C.K.F., Jost, R.W., Rubin, Y. And Wudl F. 2005. A Processable Green Polymeric Electrochromic. *Macromolecules*, 38 (3): 669-675.
- Sultanova, H. 2018. Elektrokromik uygulamalara yönelik tiyofen içeren rutenyum komplekslerinin sentezi. Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, İstanbul, 101 s.
- Tarkuc, S., Sahmetlioglu, E., Tanyeli, C., Akhmedov, I.M. and Toppare, L. 2006. A soluble conducting polymer: 1-Phenyl-2,5-di(2-thienyl)-1H-pyrrole and its electrochromic application. *Electrochimica Acta*, 51 (25): 5412-5419.
- Trouillet, L., De Nicola, A. and Guillerez, S. 2000. Synthesis and Characterization of a New Soluble, Structurally Well-Defined Conjugated Polymer Alternating Regioregularly Alkylated Thiophene Oligomer and 2,2'-Bipyridine Units: Metal-Free Form and Ru(II) Complex. *Chemistry of Materials*, 12 (6): 1611-1621.

- Turner, W.R. and Elving, P.J. 1965. Electrooxidation in Pyridine at Pyrolytic Graphite Electrode. *Analytical Chemistry*, 37 (4): 467-469.
- Walczak, R.M., Cowart Jr.J.S. and Reynolds, J.R. 2007. Tethered PProDOTs: conformationally restricted 3,4-propylenedioxythiophene based electroactive polymers. *Journal of Materials Chemistry*, 17 (3): 254-260.
- Wallenstein, J. 2016. Structure-Function Relationships in Ru^{II} Complexes With Unconventional Ligands. PhD Thesis, Chalmers University of Technology, Gothenburg, 53 p.
- Walters, K.A., Trouillet, L. Guillerez, S. and Schanze, K.S. 2000. Photophysics and electron transfer in poly(3-octylthiophene) alternating with Ru(II)- and Os(II)-bipyrene complexes. *Inorganic Chemistry*, 39 (24): 5496-5509.
- Wang, J. and Keene, F.R. 1996. Synthesis and electrochemical properties of poly[3- $\{\omega$ -[4-(2,2'-bipyridyl)]alkyl $\}$ thiophenes], P $\{\{B(n)T\}\}$, and of poly[Ru(II) $\{\{B(n)T\}\}_3^{2+}$]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 405 (1-2): 71-83.
- Wang, P., Liu, S-J., Lin, Z-H., Dong, X-C., Zhao, Q., Lin, W-P., Yi, M-D., Ye, S-H., Zhu, C-X. and Huang, W. 2012. Design and synthesis of conjugated polymers containing Pt(ii) complexes in the side-chain and their application in polymer memory devices. *Journal of Materials Chemistry*, 22 (19): 9576-9583.
- Welsh, D.M., Kumar, A., Meijer, E.W. and Reynolds, J.R. 1999. Enhanced Contrast Ratios and Rapid Switching in Electrochromics Based on Poly(3,4-propylenedioxythiophene) Derivatives. *Advanced Materials*, 11 (16): 1379-1382.
- Williams, K.A., Boydston, A.J. and Bielawski, C.W. 2007. Main-chain organometallic polymers: synthetic strategies, applications, and perspectives. *Chemical Society Reviews*, 36: 729-744.
- Witker, D. and Reynolds, J.R. 2005. Soluble Variable Color Carbazole-Containing Electrochromic Polymers. *Macromolecules*, 38 (18): 7636-7644.
- Wolf, M.O. 2001. Transition-Metal-Polythiophene Hybrid Materials. *Advanced Materials*, 13 (8): 545-553.
- Wolf, M.O. 2009. Synthesis and Properties of Oligo- and Polythiophenes Containing Transition Metals. Handbook of Thiophene-Based Materials. In: Perepichka I.F. and Perepichka D.F. (Eds.), Applications in Organic Electronics and Photonics. John Wiley & Sons, Ltd. pp. 293-319.
- Wong, W.Y. 2008. Metallopolyyne Polymers as New Functional Materials for Photovoltaic and Solar Cell Applications. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 209 (1): 14-24.
- Wong, W.Y. and Harvey, P.D. 2010. Recent Progress on the Photonic Properties of Conjugated Organometallic Polymers Built Upon the trans-Bis(paraethynylbenzene)bis(phosphine)platinum(II) Chromophore and Related Derivatives. *Macromolecular Rapid Communications*, 31 (8): 671-713.
- Xiang, J., Wang, T.K., Zhao, Q., Huang, W., Ho, C.L. and Wong, W.Y. 2016. Ferrocene-containing poly(fluorenylethynylene)s for nonvolatile resistive memory devices. *Journal of Materials Chemistry C*, 4 (5): 921-928.

- Xu, J.W., Chua, M.H. and Shah, K.W. (Eds.) 2019. Electrochromic Smart Materials Fabrication and Application. The Royal Society of Chemistry, Croydon, 528 s.
- Yang, P., Sun, P. and Mai, W. 2016. Electrochromic energy storage devices. *Materials Today*, 19 (7): 394-402.
- Yao, C-J., Yao, J. and Zhong, Y-W. 2012. Metallopolymeric Films Based on a Biscyclometalated Ruthenium Complex Bridged by 1,3,6,8-Tetra(2-pyridyl)pyrene: Applications in Near-Infrared Electrochromic Windows. *Inorganic Chemistry*, 51 (11): 6259-6263.
- Yao, C-J., Zhong, Y-W. and Yao, J. 2013. Five-Stage Near-Infrared Electrochromism in Electropolymerized Films Composed of Alternating Cyclometalated Bistruthenium and Bis-triarylamine Segments. *Inorganic Chemistry*, 52 (17): 10000-10008.
- Yao, C-J., Zhong, Y-W., Nie, H-J., Abruña, H.D. and Yao, J. 2011. Near-IR Electrochromism in Electropolymerized Films of a Biscyclometalated Ruthenium Complex Bridged by 1,2,4,5-Tetra(2-pyridyl)benzene. *Journal of The American Chemical Society*, 133 (51): 20720-20723.
- Yigitsoy, B., Varis, S., Tanyeli, C., Akhmedov, I.M. and Toppare, L. 2007. A soluble conducting polymer of 2,5-di(thiophen-2-yl)-1-p-tolyl-1H-pyrrole and its electrochromic device. *Thin Solid Films*, 515 (7-8): 3898-3904.
- 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.
- Yu, H., Qi, M., Wang, J., Yin, Y., He, Y., Meng, H. and Huang, W. 2019. A feasible strategy for the fabrication of camouflage electrochromic fabric and unconventional devices. *Electrochemistry Communications*, 102: 31-36.
- Zeng, Q., McNally, A., Keyes, T.E. and Forster, R.J. 2008. Redox induced switching dynamics of a three colour electrochromic metallopolymer film. *Electrochimica Acta*, 53: 7033-7038.
- Zhang, K.Y., Liu, S., Zhao, Q. and Huang, W. 2016. Stimuli-responsive metallopolymers. *Coordination Chemistry Reviews*, 319: 180-195.
- Zhang, S., Xu, J., Lu, B., Qin, L., Zhang, L., Zhen, S. and Mo, D. 2014. Electrochromic Enhancement of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Films Functionalized with Hydroxymethyl and Ethylene Oxide. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 52 (14): 1989-1999.
- Zhu, S.S. and Swager, T.M. 1997. Conducting Polymetalloporotaxanes: Metal Ion Mediated Enhancements in Conductivity and Charge Localization. *Journal of the American Chemical Society*, 119 (51): 12568-12577.
- Zhu, S.S., Carroll, P.J. and Swager, T.M. 1996. Conducting Polymetalloporotaxanes: A Supramolecular Approach to Transition Metal Ion Sensors. *Journal of the American Chemical Society*, 118 (36): 8713-8714.

- Zhu, S.S., Kingsborough, R.P. and Swager, T.M. 1999. Conducting Redox Polymers: Investigations of Polythiophene–Ru(bpy)₃ⁿ⁺ Hybrid Materials. *Journal of Material Chemistry*, 9: 2123-2131.
- Zotti, G., Schiavon, G., Zecchin, S., Berlin, A., Canavesi, A. and Pagani, G. 1997. Self-assembly and electropolymerization of pyrrole–and bithiophene–n-hexyl-ferrocene molecules on ITO electrodes. *Synthetic Metals*, 84 (1-3): 239-240.
- Zotti, G., Schiavon, G., Zecchin, S., Berlin, A., Pagani, G. and Canavesi, A. 1996. Mixed-valence conduction in redox-substituted polythiophenes. Enhancement of redox electron-exchange rate by polyconjugated chains. *Synthetic Metals*, 76 (1-3): 255-258.
- Zotti, G., Zecchin, S., Schiavon, G., Berlin, A., Pagani, G. and Canavesi, A. 1995. Conductivity in redox modified conducting polymers. 2. Enhanced redox conductivity in ferrocene-substituted polypyrroles and polythiophenes. *Chemistry of Materials*, 7 (12): 2309-2315.

8. EKLER

EK-1

Çizelge 8.1. ProDOT tabanlı polimerlerin renk farklılıkları

Polimer A					P(A-ko-ProDOT)					P(A-ko-EDOT)				
V	L*	a*	b*	ΔE	V	L*	a*	b*	ΔE	V	L*	a*	b*	ΔE
-2,2	55	30	29	5,83	-2,2	49	12	-13	4,58	-2,2	69	-4	-19	4,12
-2,0	59	33	32	4,69	-2,0	45	13	-15	12,45	-2,0	69	-3	-15	5,10
-1,8	62	35	35	7,21	-1,8	56	16	-20	13,60	-1,8	69	-2	-20	9,27
-1,6	62	29	39	37,55	-1,6	54	6	-11	8,19	-1,6	74	-7	-14	2,24
-1,2	87	6	55	9,43	-1,2	61	3	-14	2,83	-1,2	73	-7	-12	5,39
-0,6	84	2	47	12,08	-0,6	63	3	-12	33,44	-0,6	78	-7	-10	25,34
0,0	87	6	58	1,00	0,0	84	4	14	11,00	0,0	86	0	13	7,48
0,3	87	6	57	1,00	0,3	91	-2	20	3,00	0,3	92	-4	15	1,00
0,5	87	6	58	7,28	0,5	91	-5	20	8,31	0,5	92	-4	14	1,41
1,2	86	2	52	8,06	1,0	92	-3	12	11,05	1,0	93	-4	13	13,00
1,4	86	1	44	38,01	1,2	93	-3	1	1,41	1,2	93	-4	0	1,41
1,6	87	1	6		1,5	92	-3	0		1,5	92	-3	0	
-2,2	55	30	29	48,93	-2,2	49	12	-13	47,36	-2,2	69	-4	-19	29,85
1,6	87	1	6		1,4	92	-3	0		1,5	92	-3	0	

EK-2

Çizelge 8.2. ProDOT tabanlı polimerlerin renk farklılıkları

Polimer D					P(D-ko-ProDOT)					P(D-ko-EDOT)				
V	L*	a*	b*	ΔE	V	L*	a*	b*	ΔE	V	L*	a*	b*	ΔE
-2,2	72	23	24	5,20	-2,2	60	18	-14	1,41	-2,2	58	6	-10	3,74
-2,0	75	20	27	7,81	-2,0	61	18	-15	2,24	-2,0	57	9	-12	3,00
-1,8	79	17	33	5,39	-1,8	60	18	-13	8,12	-1,8	58	7	-10	5,83
-1,4	83	15	36	11,22	-1,4	67	14	-12	7,55	-1,4	61	3	-7	1,41
-1,0	88	5	37	11,05	-1,0	72	10	-8	1,41	-1,0	62	3	-6	1,41
-0,6	83	1	28	15,84	-0,6	73	10	-7	7,07	-0,6	62	2	-5	10,72
0,0	92	2	41	2,45	0,0	70	14	-2	26,87	0,0	65	11	0	31,67
0,4	91	3	39	2,24	0,4	87	2	15	6,56	0,4	86	0	21	5,83
0,8	91	2	41	7,81	0,8	90	-3	12	2,24	0,8	89	-4	18	1,00
1,2	88	6	35	17,06	1,0	91	-3	10	2,83	1,0	89	-4	17	1,41
1,4	89	7	18	15,03	1,2	89	-3	8	10,10	1,2	88	-4	16	15,07
1,6	89	6	3		1,4	90	-2	-2		1,4	89	-3	1	
-2,2	72	23	24	31,92	-2,2	60	18	-14	38,00	-2,2	58	6	-10	34,10
1,6	89	6	3		1,4	90	-2	-2		1,6	89	-3	1	

EK-3**Çizelge 8.3. EDOT tabanlı homopolimerlerin renk farklılıkları**

Polimer B					Polimer E				
V	L*	a*	b*	ΔE	V	L*	a*	b*	ΔE
-2,2	77	2	10	9,11	-2,2	55	12	0	1,41
-2,0	80	-3	17	7,55	-2,0	54	13	0	1,73
-1,8	81	-4	19	3,16	-1,8	55	12	1	19,31
-1,6	78	-5	19	14,73	-1,6	71	3	7	1,00
-1,2	88	1	28	1,73	-1,2	71	3	6	4,24
-0,6	89	0	29	6,40	-0,6	74	3	9	18,17
0,0	85	3	33	6,71	0,0	57	8	13	20,12
0,3	90	-1	35	3,16	0,3	69	14	28	28,30
0,5	90	-4	34	3,00	0,5	86	-2	44	5,10
1,0	88	-3	32	29,02	1,0	85	-5	40	29,02
1,2	89	-3	3	3,00	1,4	84	-5	11	12,17
1,4	87	-2	1	1,00	1,6	86	-5	-1	3,32
1,6	87	-2	2		1,8	83	-4	-2	
-2,2	77	2	10	13,42	-2,2	55	12	0	32,31
1,6	87	-2	2		1,6	83	-4	-2	

EK-4

Çizelge 8.4. P(B-ko-EDOT)_x kopolimerlerinin renk farklılıkları

P(B-ko-EDOT) ₁					P(B-ko-EDOT) ₂					P(B-ko-EDOT) ₃				
V	L*	a*	b*	ΔE	V	L*	a*	b*	ΔE	V	L*	a*	b*	ΔE
-2,2	75	6	2	2,00	-2,2	38	-6	-26	1,00	-2,2	43	-7	-32	2,24
-2,0	75	6	4	3,74	-2,0	38	-6	-25	3,16	-2,0	41	-6	-32	2,24
-1,8	72	8	5	8,25	-1,8	39	-6	-22	4,36	-1,8	42	-6	-30	12,41
-1,6	80	6	5	10,34	-1,6	40	-3	-25	22,49	-1,6	45	-14	-21	1,00
-1,2	81	-3	10	3,32	-1,2	49	-22	-17	3,74	-1,2	45	-15	-21	7,07
-0,6	84	-2	11	9,27	-0,6	51	-21	-14	33,44	-0,6	50	-15	-16	31,58
0,0	85	0	20	5,92	0,0	60	-7	15	29,90	0,0	68	-3	7	23,54
0,3	90	-3	21	2,83	0,3	79	-5	38	4,24	0,3	84	-6	24	1,41
0,5	90	-5	23	4,12	0,5	83	-6	37	1,41	0,5	85	-6	23	1,00
1,0	89	-5	19	16,06	1,0	84	-6	38	6,00	1,0	86	-6	23	16,03
1,2	90	-4	3	1,41	1,2	84	-6	32	29,17	1,2	87	-6	7	7,07
1,4	89	-4	2		1,4	87	-7	3		1,4	86	-6	0	
-2,2	75	6	2	17,21	-2,2	38	-6	-26	56,95	-2,2	43	-7	-32	53,61
1,4	89	-4	2		1,4	87	-7	3		1,6	86	-6	0	

EK-5**Çizelge 8.5. P(E-ko-EDOT) kopolimerinin renk farklılıkları**

P(E-ko-EDOT)				
V	L*	a*	b*	ΔE
-2,2	64	6	-12	1,73
-2,0	63	7	-11	3,00
-1,8	65	9	-12	12,69
-1,6	70	-1	-6	4,12
-1,2	73	-3	-4	2,24
-0,6	73	-5	-5	14,59
0,0	83	2	3	15,75
0,3	93	0	15	2,24
0,5	94	-2	15	2,45
1,0	95	-3	13	12,04
1,2	95	-2	1	3,32
1,4	94	-1	-2	
-2,2	64	6	-12	32,39
1,4	94	-1	-2	

EK-6

Çizelge 8.6. SNS tabanlı polimerlerin renk farklılıkları

Polimer C					Polimer Ç					Polimer F				
V	L*	a*	b*	ΔE	V	L*	a*	b*	ΔE	V	L*	a*	b*	ΔE
-2,2	71	6	13	2,24	-2,2	71	15	24	3,61	-2,2	56	29	36	5,74
-2,0	69	6	12	7,55	-2,0	68	15	22	4,36	-2,0	58	31	41	8,12
-1,8	73	11	16	12,53	-1,8	71	18	23	4,24	-1,8	65	30	45	6,16
-1,6	61	13	13	24,35	-1,6	75	17	24	31,80	-1,6	68	25	47	27,77
-1,2	81	1	20	14,14	-1,2	94	0	43	8,12	-1,2	79	2	58	3,61
-0,6	95	-1	20	12,57	-0,6	90	1	36	6,78	-0,6	77	2	55	19,72
0,0	89	-2	31	1,41	0,0	87	0	30	3,00	0,0	69	-4	38	5,74
0,6	88	-2	30	1,41	0,6	85	-1	28	5,39	0,6	65	-5	34	12,85
0,8	89	-2	31	1,00	0,8	81	1	25	1,00	0,8	57	-6	24	2,83
1,0	88	-2	31	1,00	1,0	81	2	25	13,75	1,0	55	-4	24	5,39
1,2	88	-2	30	3,74	1,2	73	0	14	8,49	1,2	57	-1	28	4,47
1,4	86	-1	27	15,52	1,4	75	2	6	2,24	1,4	55	-1	32	31,76
1,6	82	-1	12		1,6	77	3	6		1,6	45	-4	2	
-2,2	71	6	13	13,08	-2,2	71	15	24	22,45	-2,2	56	29	36	48,64
1,6	82	-1	12		1,6	77	3	6		1,6	45	-4	2	

EK-7**Çizelge 8.7. P(C-ko-EDOT)'un renk farklılıkları**

P(C-ko-EDOT)				
V	L*	a*	b*	ΔE
-2,2	65	5	-7	3,61
-1,8	63	8	-7	10,05
-1,4	67	1	-1	4,58
-1,0	71	3	-2	3,16
-0,8	68	4	-2	3,00
-0,6	71	4	-2	3,32
-0,2	70	7	-1	4,90
0,0	72	3	1	11,70
0,2	82	4	7	10,68
0,4	89	0	14	5,39
0,6	91	-4	11	3,61
1,0	88	-4	9	2,45
1,2	90	-3	8	7,62
1,4	87	-3	1	
-2,2	65	5	-7	24,74
1,4	87	-3	1	

ÖZGEÇMİŞ

Neşe GÜVEN

ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Doktora	Akdeniz Üniversitesi
2017-2023	Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Antalya
Yüksek Lisans	Akdeniz Üniversitesi
2014-2016	Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Antalya
Lisans	Akdeniz Üniversitesi
2007-2011	Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Antalya

ESERLER

Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler

1. Camurlu P., Bicil Z., Gültekin C. ve Karagoren N. “Novel ferrocene derivatized poly(2,5-dithienylpyrrole)s: Optoelectronic properties, electrochemical copolymerization” *Electrochimica Acta* 63 (2012) 245-250.
2. Camurlu P., Karagoren N. “Clickable, Versatile Poly(2,5-dithienylpyrrole) Derivatives” *Reactive and Functional Polymers* 73 (2013) 847-853.
3. Camurlu P., Karagoren N. “Both p and n-Dopable, Multichromic, Naphthaleneimide Clicked Poly(2,5-dithienylpyrrole) Derivatives” *Journal of The Electrochemical Society* 160 (9) (2013) H560-H567.
4. Guven N., Camurlu P. “Optoelectronic Properties of Poly(2,5-dithienylpyrrole)s with Fluorophore Groups” *Journal of The Electrochemical Society* 162 (12) (2015) H867-H876.
5. Guven N, Camurlu P, Yucel B. “Multichromic Polymers Based on Pyrene Clicked Thienylpyrrole” *Polymer International*, 64 (2015) 758-765.
6. Camurlu P, Guven N “Optoelectronic Properties of Thiazole Based Polythiophenes” *Journal of Applied Polymer Science*, 132 (2015) 42206.

7. Guven N., Camurlu P. "Electrosyntheses of anthracene clicked poly(thienylpyrrole)s and investigation of their electrochromic properties" *Polymer* 73 (2015) 122-130.
8. Camurlu P., Guven N., Bicil Z. "Ferrocene clicked polypyrrole derivatives: effect of spacer group on electrochemical properties and post-polymerization functionalization" *Designed Monomers and Polymers* 19 (3) (2016) 212-221.
9. Guven N., Camurlu P., Desde M., Yucel B. "Post Polymerization Functionalization of Soluble Poly(2,5-dithienylpyrrole) Derivative via Click Chemistry" *Journal of The Electrochemical Society* 164 (7) (2017) H1-H7.
10. Guven N., Sultanova H., Ozer B., Yucel B., Camurlu P. "Tuning of electrochromic properties of electrogenerated polythiophenes through Ru(II) complex tethering and backbone derivatization" *Electrochimica Acta* 329 (2020) 135134.
11. Guven N., Apetrei R-M., Camurlu P. "Next step in 2nd generation glucose biosensors: Ferrocene-loaded electrospun nanofibers" *Materials Science and Engineering C* 128 (2021) 112270.
12. Guven N., Cemaloğlu Ö. Ş., Camurlu, P. "Fast switching triphenylamine-based electrochromic polymers with fluorene core: electrochemical synthesis and optoelectronic properties" *Journal of The Electrochemical Society* 169 (2022) 026511.
13. Apetrei R-M., Guven N., Camurlu P. "Biosensing Efficiency of Nanocarbon-Reinforced Polyacrylonitrile Nanofibrous Matrices" *Journal of The Electrochemical Society* 169 (2022) 020548.
14. Guven N., Yucel B., Sultanova H., Camurlu P. "Multichromic Metallopolymers of Poly(2,5-dithienylpyrrole)s Derived Through Tethering of Ruthenium(II) Bipyridyl Complex" *Electrochimica Acta* 424 (2022) 140562.
15. Guven N., Yucel B., Sultanova H., Camurlu P. "Ambipolar, multichromic metallopolymers of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)" *Dyes and Pigments* 205 (2022) 110526.
16. Çetin M.Z., Guven N., Apetrei R-M., Camurlu P. "Highly sensitive detection of glucose via glucose oxidase immobilization onto conducting polymer-coated composite polyacrylonitrile nanofibers" *Enzyme and Microbial Technology* 164 (2023) 110178.

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler

1. Karagören N., Bicil Z., Gültekin C. ve Çamurlu P. "Yeni Ferrosen Türevli Poli(2,5-ditiyenilpirol): Optoelektronik Özellikleri ve Elektrokimyasal Kopolimerizasyonu" *III. Fiziksel Kimya Günleri Kongresi*, 12-15 Temmuz 2012, Burhaniye, Balıkesir.

2. Camurlu P., Guven N. “n-tipi ve p-tipi Katkılanabilen, Multikromik İletken Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu” *IV. Fiziksel Kimya Kongresi*, 5-8 Haziran, 2014 Denizli.
3. Çamurlu P., Güven N. “Poli(2,5-ditiyenilpirol) Türevinin Klik Kimyası ile Fonksiyonlandırılması” *V. Fiziksel Kimya Kongresi*, 16-19 Mayıs, 2015 Konya.
4. Güven N., Çamurlu P., Desde M., Yücel B. “Azid Fonksiyonlu Poli(2,5-Ditiyenilpirol)’ün Klik Kimyası ile Polimerizasyon Sonrası Fonksiyonlandırılması” *29. Ulusal Kimya Kongresi* 10-14 Eylül 2017, Ankara, Türkiye.
5. Sultanova H., Güven N., Yücel B., Çamurlu P. “Geçiş Metali İçeren Elektroaktif Monomerlerin Sentezi: Tiyofen Süstitüye Rutenyum(II) Bipiridil Kompleksleri” *30. Ulusal Kimya Kongresi* 5-8 Kasım 2018, Gazimağusa, KKTC.
6. Güven N., Sultanova H., Yücel B., Çamurlu P. “Rutenyum Kompleksi İçeren 2,5-Ditiyenilpirol’ün Elektrokimyasal Polimerizasyonu ve Optoelektronik Özelliklerinin İncelenmesi” *30. Ulusal Kimya Kongresi* 5-8 Kasım 2018, Gazimağusa, KKTC.
7. Güven N., Yücel B., Sultanova H., Çamurlu P. “Metalopolimerlerde Yapı-Optoelektronik Özellik İlişkisi” *VIII. Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi* 20-23 Haziran 2022, Malatya, Türkiye.

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler

1. Camurlu,P., Karagoren N. “Optoelectronic Properties of an Azide Containing Poly(2,5-dithienylpyrrole)” *International Science and Technology Conference (ISTEC)-Roma*, 25-28 Haziran 2013.
2. Camurlu,P., Guven N. “Optoelectronic Properties of Ambipolar Poly(2,5-dithienylpyrrole) Derivatives” *XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014)*, July 13-18, 2014 Moscow, Russia.
3. Guven N., Camurlu,P. Yucel B., “Optoelectronic Properties of Pyrene Coupled Poly(2,5-Dithienylpyrrole) Derivatives” *MATERIAIS 2015* 21-23 June, 2015, Porto.
4. Guven N., Camurlu,P. “Color Tunable Poly(dithienylpyrrole) Derivatives” *8th International Symposium on Flexible Organic Electronics (ISFOE15)* 6-9 July 2015, Thessaloniki, Greece.
5. Çamurlu P., Güven N. “Effect of spacer group on optoelectronic properties of naphthaleneimide containing poly(2,5-dithienylpyrrole)s” *2nd International Organic Electronic Material Technologies Conference* 17-19 May 2016, Çanakkale, Turkey.
6. Çamurlu P., Güven N. “Optoelectronic Properties of Fluorescein Containing Poly(2,5-dithienylpyrrole) Derivatives” *2nd International Organic Electronic Material Technologies Conference* 17-19 May 2016, Çanakkale, Turkey.

7. Camurlu P., Guven N. "Post polymerization functionalization of soluble poly(2,5-dithienylpyrrole)s" *5th World Congress on Materials Science&Engineering* 13-15 June 2016, Alicante, Spain.
8. Camurlu P., Guven N., Bicil Z. "Synthesis and Post-Polymerization Functionalization of Clickable Polypyrrole Derivatives" *8th International Advanced Technologies Symposium* 19-22 October 2017, Elazığ, Turkey.
9. Özer B., Güven N., Sultanova H., Yücel B., Çamurlu P. "Optoelectronic Properties of Ru(II) Complex Tethered Poly(2,5-dithienylpyrrole)Derivatives" *Electrochemistry Conference* 30-September-2 October 2019, İstanbul, Turkey.
10. Güven N., Sultanova H., Özer B., Yücel B., Çamurlu P. "Optoelectronic Properties of a Metallo-poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Derivative" *Electrochemistry Conference* 30-September-2 October 2019, İstanbul, Turkey.
11. Guven N., Sultanova H., Ozer B., Yucel B., Camurlu P. "Effect of Polymer Backbone on Optoelectronic Properties of Metallopolymers" *Materials Research Society Fall Meeting&Exhibit (MRS)* 6-8-December 2021, Boston, Massachusetts (Online).
12. Guven N., Sultanova H., Yucel B., Camurlu P. "Electrochromic properties of PEDOT derivatives containing Ru(II) complex" *Materials Research Society Fall Meeting&Exhibit (MRS)* 6-8-December 2021, Boston, Massachusetts (Online).
13. Guven N., Yucel B., Camurlu P. "A Novel, Ruthenium(II) Bipyridyl Complex Containing of Poly(2,5-dithienylpyrrole) Derivative" *8th International Mardin Artuklu Scientific Researches Conference* 4-6 June 2022, Mardin, Turkey.