

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ



**Ru KOMPLEKSLERİ İÇEREN YENİ SINIF POLİ(2,5-DİTİYENİLPIROL)
TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE ELEKTROKROMİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Burak ÖZER

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZİRAN 2019

ANTALYA

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ



**Ru KOMPLEKSLERİ İÇEREN YENİ SINIF POLİ(2,5-DİTİYENİLPIROL)
TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE ELEKTROKROMİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Burak ÖZER

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZİRAN 2019

ANTALYA

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

**Ru KOMPLEKSLERİ İÇEREN YENİ SINIF POLİ(2,5-DİTİYENİLPIROL)
TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE ELEKTROKROMİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Burak ÖZER

KİMYA

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Bu tez Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi
(BAP) tarafından FYP-2019-4800 no'lu proje ile ve Türkiye Bilimsel ve
Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından da 215Z400 no'lu proje ile
desteklenmiştir.**

HAZİRAN 2019

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Ru KOMPLEKSLERİ İÇEREN YENİ SINIF POLİ(2,5-DİTİYENİLPIROL)
TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE ELEKTROKROMİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Burak ÖZER

KİMYA

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bu tez 18/06/2019 tarihinde jüri tarafından Oybirliği / ~~Oyçokluğu~~ ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Pınar ÇAMURLU (Danışman)

Prof. Dr. Erol AYRANCI

Prof. Dr. Songül ŞEN GÜRSOY

ÖZET

Ru KOMPLEKSLERİ İÇEREN YENİ SINIF POLİ(2,5-DİTİYENİLPIROL) TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE ELEKTROKROMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Burak ÖZER

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Pınar ÇAMURLU

Haziran 2019; 50 sayfa

Rutenyum (Ru) bipiridin koordinasyon kompleksleri elektrokromik olmaları ve aynı zamanda anodik ve katodik elektroaktivite göstermeleri sebebi ile önemli bir malzeme grubunu oluşturlar. İletken polimerler ve metal komplekslerin bir araya getirilmesi ile hazırlanan metalopolimerler gelişmiş optoelektronik özellikler sergileyen yeni bir malzeme sınıfıdır. Bu çalışmada literatürde bilinmeyen, SNS (2,5-ditiyenilpirol) gibi elektrokimyasal yol ile kolay polimerleştirilen bir grup içeren Ru kompleksleri hazırlanması, ilgili polimerlerin elektrokimyasal yöntem ile sentezlenmesi, bu polimerlerin optoelektronik, elektrokromik özelliklerinin incelenmesi hedeflenmiştir.

Bu amaçla öncelikle Ru kompleksi içeren (SNS-Ru) ve içermeyen (SNS-L) bileşikler hazırlanmış ve elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Sentezlenen monomerlerin oldukça düşük yükseltgenme potansiyeline sahip oldukları ve rijit grupların varlığının polimerizasyona engel olmadığı belirlenmiştir. Potansiyodinamik koşullarda sentezlenen homopolimerlerin (P(SNS-L) ve P(SNS-Ru)) elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri tekniği ile incelenmiş ve P(SNS-Ru)'nun P(SNS-L)'den ve literatürdeki diğer P(SNS)'lerden farklı olarak hem anodik hem de katodik alanda aktivite gösterdiği belirlenmiştir. P(SNS-L) ve P(SNS-Ru)'nun elektrokromik özellikleri kolorimetrik analiz, spektroeletrokimya ve kinetik çalışmaları ile değerlendirilmiştir. Spektroskopik çalışmalar neticesinde mesafe koruyucu grubun SNS omurgası ve Ru kompleksi arasında elektronik delokalizasyona engel olduğu ve bu sebeple P(SNS-Ru)'nun ambipolar ve multikromik özellik gösterdiği belirlenmiştir. Bu çalışmalara ek olarak, SNS-Ru ve EDOT'un (3,4-Etilendioksitiyofen) kopolimerleri hazırlanmış ve optoelektronik özellikleri açısından incelenmiştir. Yapılan çalışmalar kopolimerizasyonun polimerin bant aralığı, yükseltgenme potansiyeli, tepki zamanı ve optik kontrast gibi önemli özelliklerini iyileştirebildiğini ve Ru (II) kompleksi içeren P(SNS) polimerlerinin renk skalasına nitelikli katkı sağlayabildiğini göstermiştir.

ANAHTAR KELİMELEER: 3,4-etilendioksitiyofen, bipiridin ligantları, elektrokromizm, geçiş metal kompleksi, iletken polimerler, kopolimer, poli(2,5-ditiyenilpirol)

JÜRİ: Prof. Dr. Pınar ÇAMURLU

Prof. Dr. Erol AYRANCI

Prof. Dr. Songül ŞEN GÜRSOY

ABSTRACT

THE SYNTHESIS AND ELECTROCHROMICAL PROPERTIES OF NEW CLASS POLY(2,5-DITHIENYLPYRROLE) DERIVATIVES CONTAINING Ru COMPLEXES

Burak ÖZER

MSc Thesis in Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Pınar ÇAMURLU

June 2019; 50 pages

Ruthenium (Ru) bipyridine coordination complexes are important materials owing to their anodic and cathodic electroactivity and electrochromic behavior. Metalopolymers achieved by combining conducting polymers and metal complexes are a new class of material that exhibit improved optoelectronic properties. In this study, it is aimed to prepare Ru complexes containing an electrochemically polymerizable group SNS (2,5-dithienylpyrrole) synthesize the polymers by electrochemical method and investigate the optoelectronic and electrochromic properties of these polymers.

For this purpose, SNS-L Ru complex containing (SNS-Ru) and not containing (SNS-L) compounds were prepared and their electrochemical behavior was investigated. It was determined that the synthesized monomers have very low oxidation potential and the presence of rigid groups does not perturb polymerization. The electrochemical behaviors of homopolymers (P(SNS-L) and P(SNS-Ru)) were investigated by cyclic voltammetry technique. Unlike P(SNS-L) and other P(SNS)s in the literature, P(SNS-Ru) showed activity in both anodic and cathodic regions. The electrochromic properties of P(SNS-L) and P(SNS-Ru) were evaluated by colorimetric analysis, spectroelectrochemistry and kinetic studies. As a result of spectroscopic studies, it was determined that the electronic delocalization among SNS backbone and Ru complex was prevented by the spacer group and accordingly P(SNS-Ru) showed ambipolar and multichromic features. In addition, the copolymers of SNS-Ru and EDOT (3,4-ethylenedioxythiophene) were prepared and investigated for their optoelectronic properties. Studies have shown that copolymerization could improve fundamental properties of the polymer; such as bandgap, oxidation potential, switching time and optical contrast, and copolymerization could serve as an effective tool for enhancing the color pallet of P(SNS) polymers.

KEYWORDS: 3,4-ethylenedioxythiophene, bipyridine ligands, electrochromism, transition metal complex, conducting polymers, copolymer, poli(2,5-dithienylpyrrole)

COMMITTEE: Prof. Dr.Pınar ÇAMURLU

Prof. Dr. Erol AYRANCI

Prof. Dr. Songül ŞEN GÜRSOY

ÖNSÖZ

Konjuge iletken polimerler sensörler, diyotlar, transistörler ve elektrokromik cihazlar gibi birçok uygulama alanına sahip bir malzeme grubunu teşkil etmektedir. Kolay sentezlenebilme ve değiştirilebilir optik ve elektronik özellikleri sebebiyle bu malzemelerin uygulama alanlarını daha da genişletmek üzere çalışmalar aktif bir biçimde devam etmektedir. Bu tez çalışmasında daha önce literatürde benzeri bulunmayan polimerler sentezlenmiş ve elektrokimyasal ve optoelektronik özellikleri değerlendirilmiştir.

2016 yılından bu yana bana çalışma imkanı veren, bilgi ve tecrübesiyle yol gösteren ve çalışmalarım boyunca bana oldukça destek olan danışman hocam sayın Prof. Dr. Pınar ÇAMURLU'ya teşekkürlerimi ve minnetimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım boyunca benden yardımını esirgemeyen tecrübe ve bilgisiyle her zaman yanımda olan Neşe GÜVEN'e teşekkür ederim.

Tez çalışmasındaki monomerlerin sentez aşamalarını gerçekleştiren sayın Doç. Dr. Barış YÜCEL'e ve yüksek lisans öğrencisi Hajar SULTANOVA'ya teşekkürlerimi borç bilirim.

Bu çalışmayı 215Z400 numaralı proje ile destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknoloji Araştırma Kurumu'na teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasını FYD-2019-4800 numaralı proje ile destekleyen Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca sevgileri, destekleri, fedakarlıkları, sonsuz güvenleri ve anlayışları ile her zaman yanımda olan canım aileme ve yoğun çalışmalarım boyunca her zaman yanımda olan Elif Merve ŞAHİN'e en içten duygularıyla teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ	iii
AKADEMİK BEYAN	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK TARAMASI	3
2.1. İletken Polimerler	3
2.2. İletken polimerlerde iletkenlik.....	4
2.3. İletken polimerlerin sentezi	5
2.3.1. Elektrokimyasal polimerizasyon	6
2.4. İletken Polimerlerin Uygulama Alanları.....	7
2.5. Elektrokromizm	7
2.5.1. İletken Polimerlerde Elektrokromizm	7
2.6. SNS Türevleri	9
2.7. Metalopolimerler	12
3. MATERYAL VE METOT	21
3.1. Materyal.....	21
3.1.1. Kullanılan kimyasallar	21
3.1.2. Kullanılan Cihazlar.....	21
3.2. Metot.....	21
3.2.1. İletken polimerlerin sentezi	22
3.2.1.1. P(SNS-L) polimerin sentezi	22

3.2.1.2. P(SNS-Ru) polimerlerinin sentezi	22
3.2.1.3. P(SNS-Ru-EDOT) kopolimerlerinin sentezi	22
3.2.2. Spektroelektrokimya	23
3.2.3. Kinetik	23
3.2.4. Kolorimetri	24
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	25
4.1. Polimerlerin Sentezi	25
4.1.1. P(SNS-L) polimerinin elektrokimyasal yöntem ile sentezi ve karakterizasyonu	25
4.1.2. P(SNS-L)'nin elektrokromik özelliklerinin incelenmesi	26
4.1.3. P(SNS-Ru) polimerlerinin elektrokimyasal yöntem ile sentezi ve karakterizasyonu	29
4.1.4. P(SNS-Ru)'nun elektrokromik özelliklerinin incelenmesi	33
4.1.6. P(SNS-Ru-EDOT)'nun elektrokromik özelliklerinin incelenmesi	40
5. SONUÇLAR	46
6. KAYNAKLAR	48
ÖZGEÇMİŞ	

AKADEMİK BEYAN

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Ru Kompleksleri İçeren Yeni Sınıf Poli (2,5-ditiyeniipiról) Türevlerinin Sentezi ve Elektrokromik Özelliklerinin İncelenmesi” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

18/06/2019

Burak ÖZER

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

% T	: Yüzde transmitans
t_{95}	: Toplam optik kontrastın % 95’indeki tepki süresi
$\lambda_{\max}$	: Maksimum dalgaboyu

Kısaltmalar

Ru	: Rutenyum
EDOT	: 3,4-etilendioksitiyofen
PEDOT	: poli(3,4-etilendioksitiyofen)
SNS	: 2,5-ditienilpirol
P(SNS)	: poli(2,5-ditienilpirol)
UV-Vis	: Ultraviole-görünür bölge
ACN	: Asetonitril
DCM	: Diklorometan
SNS-Ru	: Rutenyum kompleksi içeren SNS monomeri
P(SNS-Ru)	: Rutenyum kompleksi içeren SNS polimeri
SNS-L	: Triaz-piridin grubu içeren SNS monomeri
P(SNS-L)	: Triaz-piridin grubu içeren SNS polimeri
P(SNS-Ru-EDOT)	: Rutenyum kompleksi içeren SNS-EDOT kopolimeri
MLCT	: Metal ligant yük aktarımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Literatürde yaygın biçimde incelenen bazı konjuge polimerler	3
Şekil 2.2. Yalıtkan, yarı iletken ve iletken malzemelerin bant yapıları (Kar 2013)	4
Şekil 2.3. Politiyofenin birim sayısındaki artış ile bant yapısındaki değişim (Kar 2013)	4
Şekil 2.4. Katkılama ile PEDOT'un bant yapısında ve soğurma özelliklerinde meydana gelen değişimler (Hwang ve Tanner 2003)	5
Şekil 2.5. Elektrokimyasal polimerizasyon mekanizması (ECE) (Genies vd. 1983; Funt ve Diaz 1991).....	6
Şekil 2.6. P(ProDOT-Et ₂) filminin spektroeletrokimya çalışması (Argun vd. 2004)	8
Şekil 2.7. Literatürde yer alan bazı SNS türevleri	10
Şekil 2.8. Klik kimyası ile fonksiyonlandırılmış SNS türevleri (Güven 2016).....	11
Şekil 2.9. Naftelenimid fonksiyonlu multikromik P(SNS-EDOT) kopolimeri (Çamurlu ve Karagören 2013).	11
Şekil 2.10. Literatürdeki rutenyum-bipiridin tabanlı ilk konjuge metalopolimer (Yamamoto vd. 1992)	12
Şekil 2.11. Metal içeren konjuge polimerlerin sınıflandırılması (Wolf 2006)	13
Şekil 2.12. Literatürdeki Tip 1 metalo-konjuge polimerlerin genel yapıları (Holliday ve Swager 2005)	14
Şekil 2.13. Tiyofen içeren rutenyum ve renyum bipiridin metal kompleksleri (Wang ve Keene 1996).....	15
Şekil 2.14. Eter veya sülfür köprüsüyle birbirine bağlanmış olan polimerleşebilir bistiyofen-bipiridin ligantları (Jousselme vd. 2004)	15
Şekil 2.15. Sülfür köprüsüyle birbirine bağlanmış, bistiyofenik metal kompleksleri (Jousselme vd. 2004).....	16
Şekil 2.16. Eter köprüsüyle bağlanmış tertiyofen-terpiridin metal kompleksi (Scanu vd. 2013)	17
Şekil 2.17. Literatürdeki Tip 2 metalo-konjuge polimerlerin genel yapıları (Holliday ve Swager 2005)	17
Şekil 2.18. Rutenyum kompleksiyle fonksiyonlandırılmış polimerleşebilir EDOT'un yapısı (Zhu 2010).	18

Şekil 2.19. Polimerleşebilir tiyofen omurgası üzerine bağlanmış bis(salisidin) metal kompleksleri (Reddinger ve Reynolds 1998).....	18
Şekil 2.20. Literatürdeki Tip 3 metalo-konjuge polimerlerin genel yapıları	19
Şekil 2.21. Fe ve Ru içeren metalopolimer (Hu vd. 2013)	19
Şekil 2.22. Tiyofen ve rutenyum kompleksi içeren polimer yapıları (Friebe vd. 2013)	20
Şekil 3.1. [Ru(bpy) ₂ triaz], SNS-L ve SNS-Ru'nun sentez şeması	22
Şekil 3.2. Optik kontrast ve tepki süresi parametrelerinin hesaplanması için örnek bir transmitans-zaman grafiği	24
Şekil 4.1. 10 ⁻³ M SNS-L'nin TBAPF ₆ /DCM ortamında 0,0 V ile 0,9 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı (10 döngü)	25
Şekil 4.2. SNS-L'nin elektrokimyasal polimerizasyonu	25
Şekil 4.3. P(SNS-L)'nin 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamındaki a) tarama hızı çalışması b) tarama hızı grafiği.....	26
Şekil 4.4. P(SNS-L)'nin 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamındaki spektroeletrokimya çalışması.....	27
Şekil 4.5. P(SNS-L)'nin 0,1 M TBAPF ₆ /ACN-DCM (1:1) ortamındaki 400 nm' deki zamana karşı % transmitans değişimi.....	28
Şekil 4.6. [Ru(bpy) ₂ triaz], (SNS-Ru) ₁ ve (SNS-Ru) ₂ 'nin 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramları.....	30
Şekil 4.7. SNS-Ru'nun elektrokimyasal polimerizasyonu	31
Şekil 4.8. 10 ⁻³ M SNS-Ru'nun TBAPF ₆ /DCM ortamında 0,0 V ile 1,0 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı (15 döngü)	31
Şekil 4.9. 10 ⁻³ M SNS-Ru'nun TBAPF ₆ /DCM ortamında 0,0 V ile 1,3 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı: a) ilk üç, b) daha sonraki 10 döngü	31
Şekil 4.10. P(SNS-Ru) ₁ 'nin TBAPF ₆ /DCM ortamındaki a) tarama hızı çalışması b) tarama hızı grafiği.....	32
Şekil 4.11. P(SNS-Ru) ₁ 'in 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı.....	33
Şekil 4.12. a) P(SNS-Ru) ₁ 'in ve b) P(SNS-Ru) ₂ 'nin 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamındaki spektroeletrokimya çalışmaları	34

Şekil 4.13. a) P(SNS-Ru) ₁ 'in ve b) P(SNS-Ru) ₂ 'nin 0,1 M TBAPF ₆ /DCM-ACN (1:1) ortamındaki kinetik çalışması.....	35
Şekil 4.14. a) P(SNS-Ru) ₁ 'in ve b) P(SNS-Ru) ₂ 'nin 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamındaki indirgeyici spektroeletrokimya çalışması	36
Şekil 4.15. SNS-Ru ve EDOT'un elektrokimyasal kopolimerizasyonu	38
Şekil 4.16. 10 ⁻³ M SNS-Ru ve 10 ⁻³ M EDOT'un TBAPF ₆ /DCM ortamında -0,7 V ile 1,1 V aralığında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı (10 döngü)	39
Şekil 4.17. P(SNS-Ru-EDOT) ₁ 'in 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamında 25 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı (3 döngü sentez)	39
Şekil 4.18. a) P(SNS-Ru-EDOT) ₁ ve b) P(SNS-Ru-EDOT) ₂ 'nin 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamında spektroeletrokimya çalışması.....	41
Şekil 4.19. a) P(SNS-Ru-EDOT) ₁ ve b) P(SNS-Ru-EDOT) ₂ 'nin 0,1 M TBAPF ₆ /ACN ortamındaki kinetik çalışması	43
Şekil 4.20. a) P(SNS-Ru-EDOT) ₁ ve b) P(SNS-Ru-EDOT) ₂ 'nin 0,1 M TBAPF ₆ /DCM ortamındaki indirgeyici spektroeletrokimya çalışması	44
Şekil 5.1. SNS tabanlı polimerin redoks sürecinin şematik gösterimi.....	47

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. P(SNS-L)'nin fotoğraf ve kolorimetri çalışması	28
Çizelge 4.2. a) P(SNS-Ru) ₁ ve b) P(SNS-Ru) ₂ 'nin n-tipi ve p-tipi fotoğraf ve kolorimetri çalışmaları	37
Çizelge 4.3. a) P(SNS-Ru-EDOT) ₁ ve b) P(SNS-Ru-EDOT) ₂ 'nin n-tipi ve p-tipi fotoğraf ve kolorimetri çalışması	45



1. GİRİŞ

İletken polimerlerin özellikle elektrokromik uygulamalarıyla ilgili son yıllarda birçok çalışma literatürde yerini almış ve bu çalışmalar ile ilgili gerek patent çalışmaları gerekse akademik çalışmalar aktif bir biçimde devam etmektedir. Ancak bugüne kadar ticari anlamda gelişmiş elektrokromik özelliklere sahip iletken polimer tabanlı elektrokromik cihaz ve malzeme sayısı oldukça azdır. Bu malzemelerin ileri teknolojik uygulamalarda kullanılabilmeleri için kararlılık, çözünürlük ve tepki süresi gibi bazı özelliklerinin geliştirilmesi gerekmektedir.

Polipirol ve politiyofen türevlerinin üstün özelliklerinden dolayı bu grupları içeren iletken polimerlerin sentezi üzerinde halen çalışmalar yapılmaktadır. Araştırmacılar tarafından yürütülen çalışmalarda poli(2,5-ditiyeniipirrol) (P(SNS)) türevleri sentezlenmiş ve elektrokimyasal özellikleri değerlendirilmiştir. P(SNS) türevleri düşük yükseltgenme potansiyelleri, mükemmel optik özellikleri ve basit şartlar altında sentezlenmeleri sebebiyle araştırmacıların ilgi odağı haline gelmiştir. SNS türevleri genellikle pirol ünitesi üzerinden farklı grupların süstitüsyonunu ile fonksiyonlandırılır. Yapılan çalışmalar sonucu P(SNS) türevlerinin biyosensör, güneş pilleri, elektrokromik cihaz gibi birçok uygulama alanına sahip olduğu kanıtlanmıştır.

Organik ligantların geçiş metali içeren kompleksleri, elektroaktif ve elektrokromik özellik göstermeleri nedeniyle çok yönlü malzemelerdir. İletken polimerlerin iletkenliğini ve metal komplekslerin optik ve elektroaktiflik özelliklerini birleştiren malzemeler yeni bir tür konjuge polimer sınıfını (metalopolimer) oluştururlar. Bilindiği üzere bipiridin tabanlı Ru (II) kompleksleri elektroaktif ve elektrokromik özellik göstermektedir. Ru (II) komplekslerinin iletken polimer yapısı içinde yer verilmesinin, iletken polimerlerin optoelektronik özelliklerini geliştireceği ve multikromik malzemeler elde edileceği öngörülmektedir.

Metalopolimerler zincir yapıları itibarı ile Tip I, II ve III olarak üç sınıfa ayrılır. Tip III yapıda bulunan polimerlerde metal grubu doğrudan konjuge omurgada yer alırken, Tip II sistemlerde ise metal ve konjuge polimer omurgası ile elektronik olarak eşleştirilmiştir. Tip I malzemelerde metal kompleksi yapıya esnek, eşlenik olmayan bir bağlayıcı grup (örneğin, bir alkil zinciri) ile polimer omurgasına bağlanır. Burada, polimer iletken bir destek olarak hareket ederken metal grubu yapıya bağlanmamış bir kompleks ile benzer biçimde davranır (Wolf 2001). Dolayısı ile Tip I malzemelerin redoks davranışı sistemi oluşturan her iki bileşenin redoks davranışlarının çakışması olarak görülebilmektedir. Literatürde, konjuge polimer zincir yapısına mesafe oluşturuvcu grup aracılığı ile bağlanan Ru (II) kompleksleri (Tip 1) ile ilgili çok az sayıda çalışma olup söz konusu çalışmalarda bu malzemelerin elektrokromik ve optoelektronik özellikleri ise araştırılmamıştır.

Bu çalışmada klik kimyası kullanılarak hem P(SNS) hem de rutenyum kompleksinin elektrokimyasal ve elektrokromik davranışını gösterebilecek yeni bir SNS türevinin hazırlanması planlanmıştır. Söz konusu monomerin polimerleştirilmesi ile elde edilecek olan malzemelerin optoelektronik ve elektrokimyasal özelliklerinin de incelenmesi hedeflenmiştir. Konjuge polimerlerin güçlü yanlarından biri polimer yapılarının modifikasyon yoluyla değiştirilebilmesidir. Söz konusu polimerlerin optoelektronik özelliklerinin kontrol edilmesinde çok sayıda strateji mevcut olup bunlar

arasından en temel yaklaşım kopolimerizasyondur. 3,4-Etilendioksitiyofen (EDOT), kararlılık, düşük yükseltgenme potansiyeli gibi oldukça önemli özelliklere sahiptir. SNS ve EDOT içeren kopolimerlerin, homopolimerlere göre daha düşük tepki süresi ve bant aralığına sahip oldukları ve aynı zamanda daha yüksek optik kontrast gösterdikleride bilinmektedir. Bu sebeple bu çalışmada elde edilen polimerlerin elektrokimyasal ve elektrokromik özelliklerini geliştirmek için EDOT varlığında kopolimer elde edilmesi optoelektronik özelliklerinin incelenmesi hedeflenmiştir.



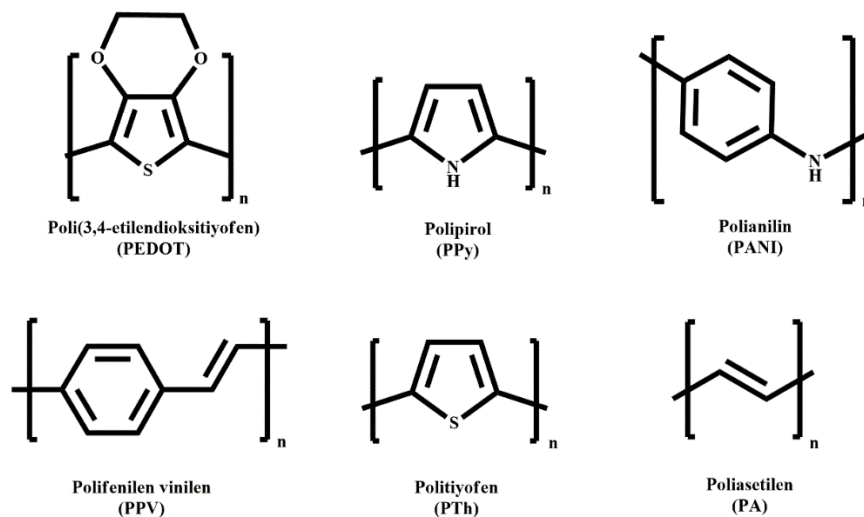
2. KAYNAK TARAMASI

2.1. İletken Polimerler

İletken polimerler 1976 yılında Hideki Shirakawa, Alan J. Heeger ve Alan G. MacDiarmid tarafından keşfedilmiştir. Poliasetilen önceleri elektriksel olarak yalıtkan bir malzeme olarak bilinirken, poliasetilenin halojen buharlarına tutularak katkılanması ile iletkenliğin 10^9 kat arttırdığı görülmüştür. Söz konusu bilim adamları bu çalışmaları sebebiyle 2000 yılında Nobel Kimya Ödülünü kazanmışlardır (Shirakawa vd. 1977). İletken polimerlerin en önemli özelliği, polimerin ana zinciri boyunca konjuge çift bağların bulunmasıdır. Her bağ, güçlü bir kimyasal bağ oluşturan bir "sigma" (σ) bağı içerir. Buna ek olarak, her çift bağ ayrıca daha zayıf bir şekilde "pi" (π) bağı içerir. Bununla birlikte konjugasyon, polimeri iletken hale getirmek için yeterli değildir, malzemenin yükseltgeyici veya indirgeyici bir madde ile katkılanması gerekmektedir.

Katkılı poliasetilenin metalik iletkenliğinin keşfinin ardından, atmosferik şartlarda poliasetilenin kararlılık eksikliğinden kaynaklanan sorunlara bir çözüm olarak polipirol (PPy), politiyofen (PTh), polianilin (PANI) gibi heteroaromatik birimlerden türetilen konjuge polimerler, 80'li yılların başlarında bulunmuştur. Özellikle tiyofen konjuge sistemler çevresel kararlılık, iletkenlik, etkin bant aralığı kontrolü gibi üstün özellikleri sayesinde hem temel bilim hem de teknolojik yönden araştırılan en önemli malzeme grubunu oluşturmaktadır (Roncali 2007).

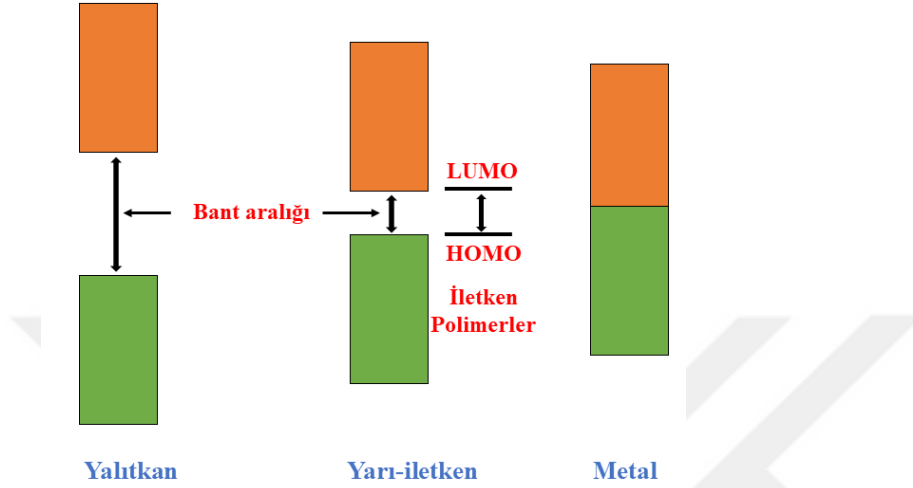
Son yıllarda iletken polimerlere olan ilgi artmış, iletken polimerlerin sensör, elektrokromik cihaz, kapasitör, transistör uygulamalarına yönelik birçok çalışma yayınlanmıştır. Polimerlerin sahip olduğu özellikler farklı özelliklere sahip monomerlerin yapıya katılması ile belirlenmektedir. Bu nedenle, bilinçli monomer seçimiyle istenilen özellikte polimerlerin sentezi mümkün olmaktadır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Literatürde yaygın biçimde incelenen bazı konjuge polimerler

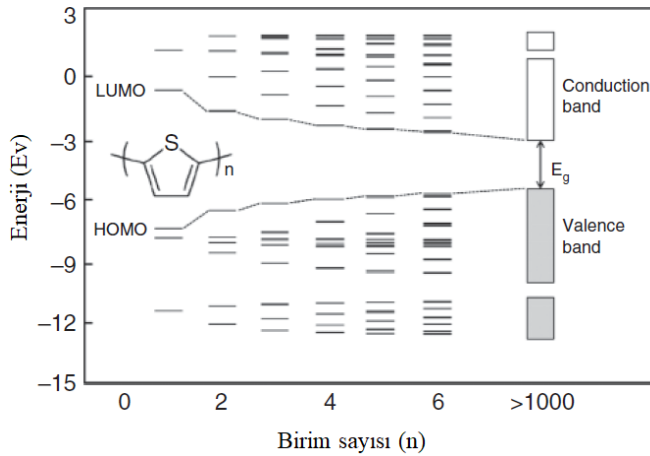
2.2. İletken polimerlerde iletkenlik

Elektriksel iletkenliğin açıklanmasını öngören yaklaşımlardan biri band kuramıdır. Bu kurama göre malzemelerin iletkenliği, değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkıyla orantılıdır ve bu farka bant aralığı (E_g) denir, büyüklüğü ise eV cinsinden ifade edilir (Şekil 2.2) (Kar 2013).



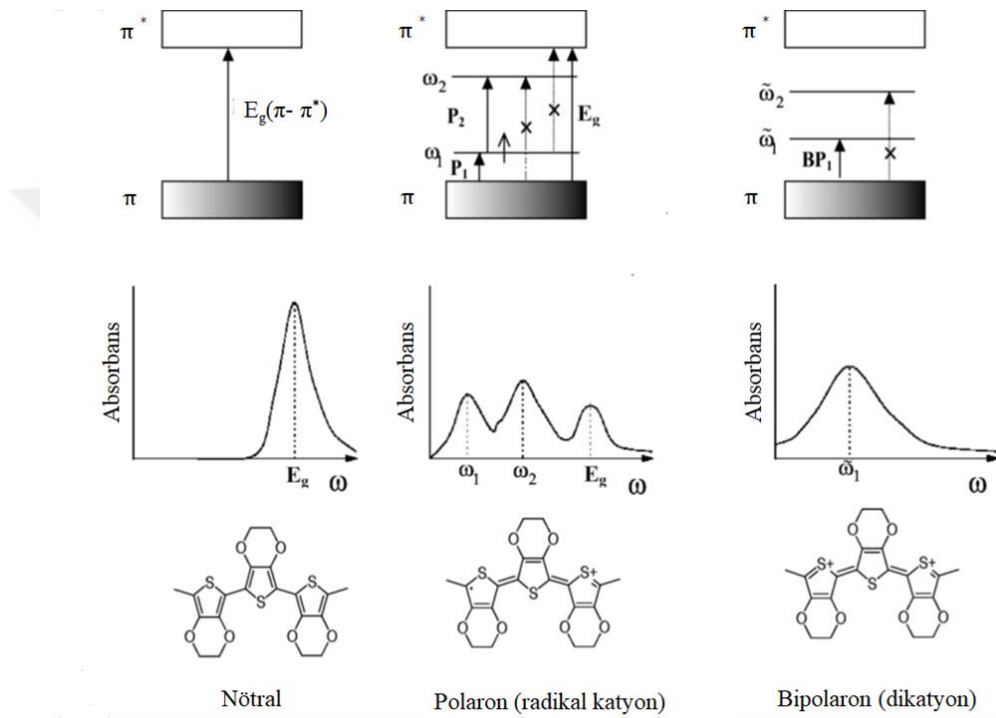
Şekil 2.2. Yalıtkan, yarı iletken ve iletken malzemelerin band yapıları (Kar 2013)

Nötr hallerinde konjuge polimerler, değerlik ve iletkenlik bandı arasında 4 eV'dan düşük enerji boşluğu olması sebebiyle yarı iletken davranış göstermektedir. Monomer birimlerinin yan yana gelmesi ve bunun sonucu olarak moleküler orbitallerin üst üste çakışması değerlik ve iletkenlik bandını oluşturur. Şekil 2.3'de politiyofenin konjugasyonun artmasıyla bant yapısındaki değişimler gözükmemektedir (Kar 2013). Politiyofenin bant aralığı 2,0 eV olup, polimer nötral halinde iletken değildir. Politiyofenin yüksek iletkenlik göstermesi için katkılanması gerekir.



Şekil 2.3. Politiyofenin birim sayısındaki artış ile bant yapısındaki değişim (Kar 2013)

Polimerlerde katkılama işlemi hem yükseltgenme (p-tipi katkılama) hem de indirgenme (n-tipi katkılama) ile yapılabilir. Katkılama ile birlikte nötr halde bulunan polimerlerin bant yapısı polaron ve bipolaron gibi yük taşıyıcılarının oluşması ile değişir ve yük taşıyıcı miktarının artması ile polimerin iletkenliği belirgin bir limit değere kadar artar. Söz konusu yük taşıyıcılarının oluşumu ile birlikte polimerlerin bant yapısının değiştiğinden malzemelerin optik özellikleri de değişir (Bajpai vd. 2016). Şekil 2.4’de PEDOT’ un katkılama ile bant yapısındaki değişim ve yük taşıyıcılar arasındaki ilişki verilmiştir (Hwang ve Tanner 2003).



Şekil 2.4. Katkılama ile PEDOT’un bant yapısında ve soğurma özelliklerinde meydana gelen değişimler (Hwang ve Tanner 2003)

2.3. İletken polimerlerin sentezi

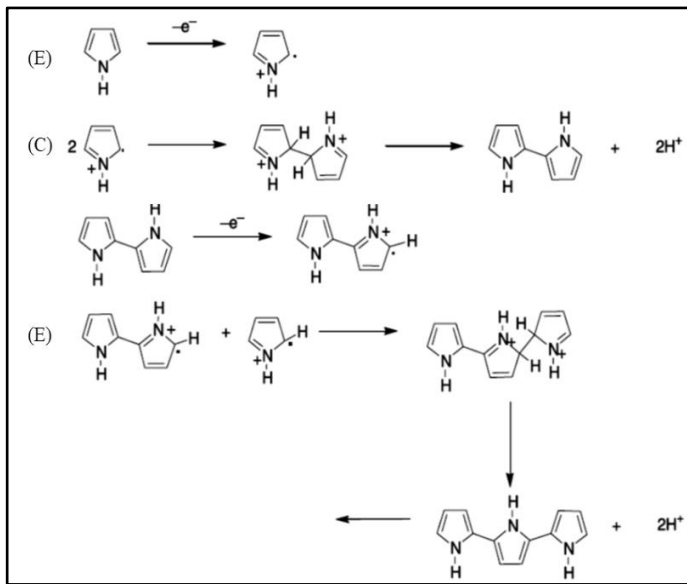
İletken polimerler fotokimyasal polimerizasyon, metatez polimerizasyonu, kimyasal polimerizasyon, katılma polimerizasyonu, katı hal polimerizasyonu, plazma polimerizasyonu, buhar fazı polimerizasyonu, elektrokimyasal polimerizasyon, piroliz ve konsantre emülsiyon polimerizasyonu gibi birçok yöntem kullanılarak sentezlenebilir (Kumar ve Sharma 1998). Bunlar arasında elektrokimyasal polimerizasyon ve kimyasal polimerizasyon önemli bir yer tutar.

2.3.1. Elektrokimyasal polimerizasyon

Elektrokimyasal polimerizasyon, monomerin yükseltgenmesinin ardından polimer zincirinin seçilen bir elektrot yüzeyinde homojen bir şekilde büyümesine karşılık gelir. Bu yöntem, çok az miktarda monomer kullanılabilmesi ve istenilen polimer film kalınlığının ayarlanabilmesi gibi birçok avantaja sahiptir.

Konjuge polimerlerin elektrokimyasal sentezi genellikle elektrokimyasal sistemin içerisinde referans elektrot, karşıt elektrot, çalışma elektrodu olmak üzere üç elektrot sisteminde gerçekleştirilir. Bu sistem ayrıca monomer, çözücü ve destek elektrolit çözeltisi içermekte olup, ardından sisteme dışarıdan bir elektriksel alan uygulanmasıyla polimerizasyonun gerçekleşmesine dayanır. Elektrokimyasal olarak sentezlenen polimerlerin özelliklerinin bazıları seçilen elektrokimyasal yöntemle bağlıdır. Genel olarak polimerlerin sentezinde kullanılan elektrokimyasal teknikler galvanostatik (sabit akım), potansiyostatik (sabit potansiyel) ve potansiyodinamik (dönüşümlü voltametri) olarak üçe ayrılabilir (Gvozdenovic vd. 2014).

Konjuge polimerlerin sentezinde elektrokimyasal polimerizasyon için üç basamaklı bir mekanizma önerilmiştir. İlk basamak, gerilim uygulanması sonucu monomer yükseltgenmesini ve dolayısıyla radikal katyon oluşumunu içeren elektrokimyasal (E) süreçtir. İkinci basamak ise oluşan bu radikal katyonların nötral haldeki bir monomer veya ortamdaki başka bir radikal katyon ile birleşip dimer oluşumunu içeren kimyasal (C) süreçtir. Üçüncü basamak ise önceki basamakta oluşan dimerin elektrokimyasal (E) şekilde yükseltgenmesiyle dimer radikal katyonun oluşumuna atfedilen süreçtir. Elektrokimyasal polimerizasyon süreci oluşan oligomerler çözünmez hale gelinceye ve elektrot yüzeyine bağlı olarak birikene kadar ardışık ve kimyasal adımların gerçekleştiği genel bir mekanizmanın devamına dayanmaktadır (Genies vd. 1983; Funt ve Diaz 1991). Şekil 2.5’de pirol monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu için bir mekanizma sunulmuştur.



Şekil 2.5. Elektrokimyasal polimerizasyon mekanizması (ECE) (Genies vd. 1983; Funt ve Diaz 1991)

2.4. İletken Polimerlerin Uygulama Alanları

İletken polimerler, sentetik erişim kolaylığı ve mükemmel şekilde kontrol edilebilen mimarisinden dolayı ilgi görmeye devam etmektedir. Bu malzemelerin teknolojik uygulamalarda kullanılabilmesi için bazı özelliklerinin (örneğin; kararlılık, çözünürlük, elektronik ve optik davranışlar, bant aralığı ve tepki süreleri) geliştirilmesi gerekmektedir. Bugüne kadar iletken polimerler transistörler (Horowitz 1998), ışık saçan diyotlar (Burroughes vd. 1990), ekranlar, fotovoltaik güneş pilleri (Cravino vd. 2002) ve elektrokromik cihazlarda (Somani ve 2001) kullanılmıştır.

2.5. Elektrokromizm

Elektrokromizm potansiyel uygulanması sonucu malzemenin tersine çevrilebilir optik değişim göstermesi olarak tanımlanmaktadır. Genel anlamda bir malzeme indirgenme ya da yükseltgenme sonucu bir renkten başka bir renge tersinir olarak geçiyorsa bu tür malzemeler elektrokromik malzeme olarak tanımlanır. Uygulanan potansiyelin değiştirilmesi ile birden fazla renk gösteren malzemeler ise multikromik malzeme sınıfına girmektedir. Elektrokromizm çalışmaları ilk olarak tungsten oksit (WO_3) ile başlamıştır. Nötral halde şeffaf olan WO_3 'ün indirgenmesi, görünür bölgede güçlü absorpsiyon bantlarına yol açarak WO_3 'i katodik olarak renkli bir materyal haline getirir. Diğer elektrokromik malzeme grubu ise dikatyonik durumda kararlı ve şeffaf bir malzeme türü olan bipiridiller (violojenler)'dir. İletken polimerler ise sentezlenme kolaylığı, katkılama durumundaki yüksek kimyasal kararlılıkları ve redoks halleri arasındaki yüksek optik kontrast değerleriyle diğer bir elektrokromik malzeme grubunu oluştururlar (Argun vd. 2004).

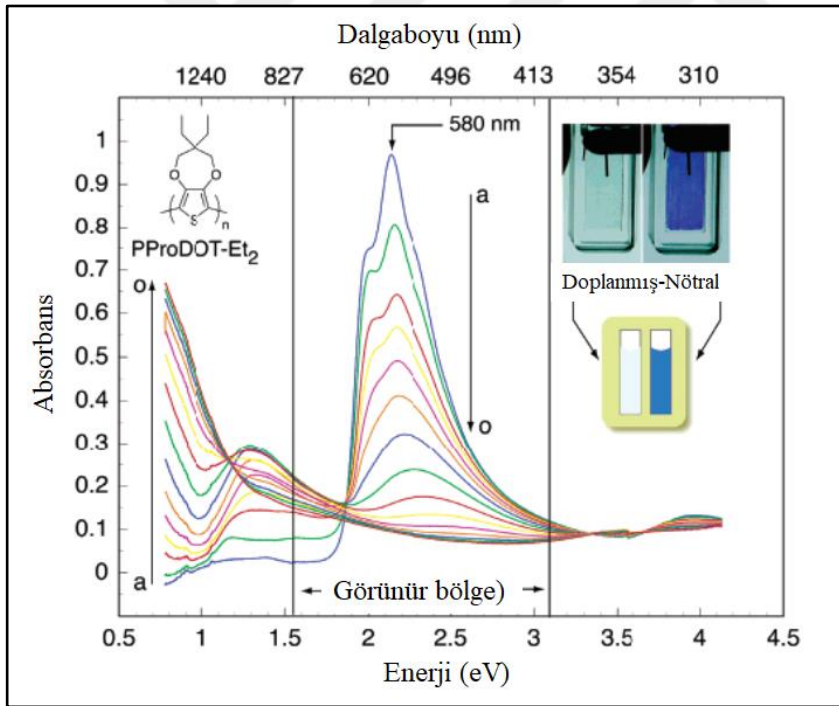
2.5.1. İletken Polimerlerde Elektrokromizm

İletken polimerlerin en önemli uygulamalarından biri elektrokromizmdir. İletken polimerler işlenebilirlik, kısa tepki süreleri, yüksek optik kontrast ve çok renkli elektrokromlar oluşturmak için yapılarının değiştirebilme kabiliyeti sayesinde popülerlik kazanmış elektrokromik bir malzeme türüdür. Konjuge elektrokromik polimerlerden politiyofen (PTh), polipirol (PPy), polianilin (PANI) türevleri literatürde yaygın olarak incelenmiştir (Mortimer vd. 2006). Elektrokimyasal veya kimyasal katkılama sonucu (yükseltgeme için "p-doping" ve indirgeme için "n-doping") nötr polimerlerin bant yapısı yük taşıyıcıların oluşturulması ile değişir ve buna bağlı olarak malzemenin optik özellikleri de değiştirir (Bajpai vd. 2016). Oluşan yeni elektronik geçişler ve bant yapısı bu malzemelerin farklı dalga boylarında soğurma yapmasına ve elektrokromik özellik göstermesine yol açar. Konjuge polimerlerde bant aralığının kontrolü ile istenilen özellikte polimerler elde etmek mümkündür. Bant aralığını etkileyen faktörler, aromatik rezonans enerjisi, rijitlik, elektron çekici veya verici gruplar, kuinoid karakter, molekül içi veya arası etkiler, indüktif ve mezomerik etki, düzlemsellik ve yapısal etkiler olarak sıralanabilir. (Roncali2007).

π -konjuge polimerlerde elektrokromik davranışları anlamak için farklı karakterizasyon yöntemleri mevcuttur (Argun vd. 2004). Bu yöntemler içerisinde temel bir yere sahip olan spektroeletrokimya çalışması; spektroskopik tekniklerle elektrokimyasal tekniklerin birleştirildiği eş zamanlı bir karakterizasyon tekniğidir. Spektroeletrokimya çalışmasında elektrot yüzeyine kaplı polimerlerde indirgenme ve

yükseltgenme reaksiyonları sonucunda oluşan türleri, yapıdaki elektronik geçişleri, bant aralığı ve polimerin soğurma yaptığı dalga boylarının takibi yapılmaktadır. Katkılama işlemi ile konjuge polimerlerde ortaya çıkabilecek optik değişiklikler en yaygın şekilde spektroeletrokimya deneyleri ile gösterilebilir. Çalışma elektrodu, karşıt elektrot ve referans elektrot olmak üzere 3'lü elektrot sistemi kullanılmakla beraber, UV küvetinin bir elektrokimyasal hücre olarak çalışıldığı sistemlerdir. Çalışmalar, polimer kaplı elektroda uygulanan potansiyelin aşamalı olarak artırılması ya da azaltılmasıyla ve eş zamanlı olarak UV-Vis ölçümlerinin alınmasıyla gerçekleştirilir.

Bu alanda yapılan önemli çalışma, bir tiyofen türevi olan P(ProDOT-Et₂)'nin sentezini ve spektroeletrokimya çalışmasını içerir. P(ProDOT-Et₂) filmi nötral halde mor-mavidir ve elektrokimyasal yükseltgenme sonucunda (iletken durumda) gök mavisine geçer (Şekil 2.6). Nötr halde renkli P(ProDOT-Et₂) filmi 580 nm'de güçlü bir π - π^* absorpsiyonuna ve 1.7 eV'luk bir bant aralığına sahiptir. İlk yükseltgeme yaklaşık 900 nm'de yeni bir yükseltgenme bandı ile sonuçlanır ve bu polimer zinciri boyunca üretilen polaronlardan (radikal katyon) kaynaklanır. Uygulanan potansiyelin kontrollü bir biçimde artırılması ile π - π^* geçiş şiddetinde azalma gözlemlenir. Polimer tam yükseltgenmiş halinde yakın IR bölgelerine ulaşan daha düşük bir enerjili (daha yüksek dalga boyu) geçiş gösterir. Bu davranış konjuge polimerin bipolaronik (dikasyonik) halde olduğunu gösterir (Gaupp vd. 2002; Argun vd. 2004).



Şekil 2.6. P(ProDOT-Et₂) filminin spektroeletrokimya çalışması (Argun vd. 2004)

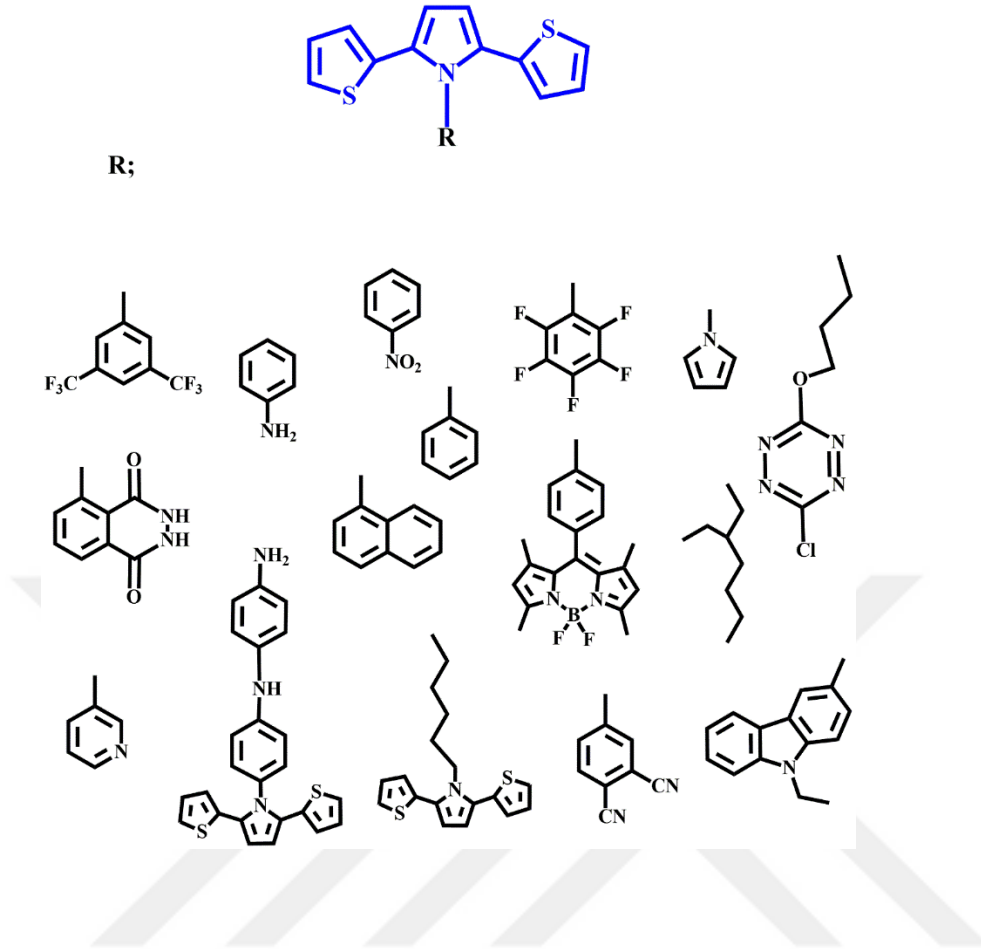
Konjuge polimerlerde yukarıda anlatıldığı gibi spektroeletrokimya çalışması oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak bu çalışma, polimerin geçirgenlik değişimi (optik kontrast) veya tepki süresi gibi özellikleri tanımlayamamaktadır. Kinetik çalışmaları potansiyelin dinamik olarak (çoğunlukla kare dalga) değiştirilmesi

ile meydana gelen optik değişimlerin değerlendirilmesi esasına dayanır. Çalışma düzeneği spektroeletrokimya düzeneği ile aynı olup aralarındaki temel fark, potansiyelin uygulanma yöntemidir. Optik kontrast genellikle, elektrokromik malzemelerin en yüksek optik geçirgenliğe sahip olduğu dalga boylarında yüzde geçirgenlik değişimi olarak verilir. Tepki süresi ise genellikle renk değişimi için gereken süre olarak bilinir. Elektrokromik polimerlerin tepki süresi, kullanılan destek elektrolitin türüne, iyonların polimerde bulunan elektroaktif bölgelere ulaşabilirliğine, uygulanan gerilimin büyüklüğüne, polimere enjekte edilen yük yoğunluğuna ve polimerizasyon koşullarına bağlı olarak değişim göstermektedir (Argun vd. 2004).

Renk; kişinin yaşı, cinsiyetine bağlı olarak kişiden kişiye, bulunduğu ortamın aydınlatmasına, ışık kaynağına, numunenin boyutuna bağlı olarak değişkenlik gösteren bir kavramdır. Bu sebeple bu tip faktörleri ortandan kaldırıp rengi sayısal olarak ifade edebilen standart sistemler hazırlanmıştır. Böylelikle malzemenin renklerinin doğru ve kesin biçimde tanımlanması yapılır. CIE tarafından kabul görmüş en yaygın ölçüm metotları $L^*a^*b^*$ ve Yxy 'dir. Standart bir deneyde, polimer filminden homojen bir ışık geçirilir ve farklı potansiyeller uygulanarak kolorimetre adı verilen cihaz ile ölçümler yapılır. (Argun vd. 2004). Kolorimetrik analiz çalışmaları Yxy gibi renk koordinatına dayanmaktadır. Bu renk koordinatında Y rengin parlaklığı, xy ise sırasıyla ton ve doygunluk ile ilişkilidir.

2.6. SNS Türevleri

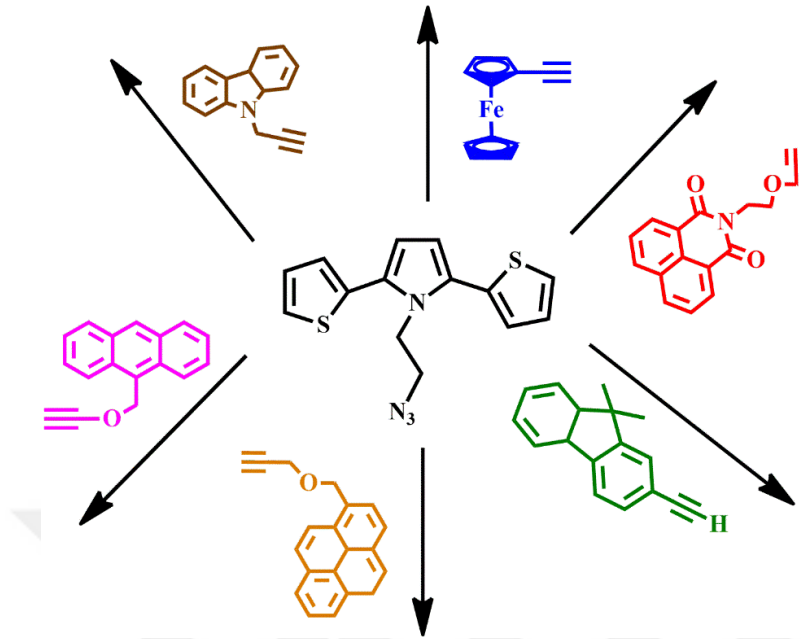
Politiyofen ve polipirol türevlerinin oldukça kararlı ve kolay şartlarda polimerleşebilir olmalarından dolayı her iki grubu da içeren konjuge polimerlerin sentezi üzerindeki çalışmalar devam etmektedir. Bu amaçla P(SNS) türevleri sentezlenmiş ve elektrokimyasal özellikleri değerlendirilmiştir. P(SNS) türevleri düşük yükseltgenme potansiyelleri, üstün optik özellikleri ve kararlı olmaları sebebiyle araştırmacıların ilgisini çekmiştir. SNS yapısı çoğunlukla yapıdaki pirol ünitesi üzerinden türevlendirilir (Şekil 2.7). Yapılan çalışmalar sonucu P(SNS) türevlerinin biyosensör, güneş pilleri, elektrokromik cihaz gibi birçok uygulama alanına sahip olduğu kanıtlanmıştır.



Şekil 2.7. Literatürde yer alan bazı SNS türevleri

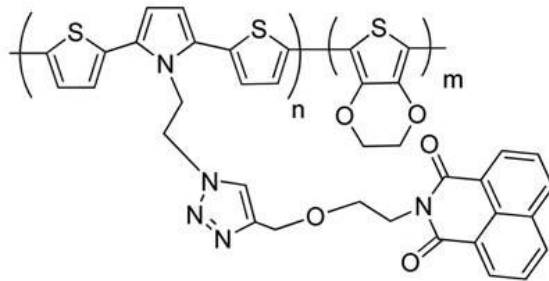
Naitoh ve arkadaşları, pirol ve tiyofenden oluşan bir monomerin elektrokimyasal polimerizasyonu içeren bir çalışma yayınlamışlardır (Naitoh vd. 1986). Elde edilen polimer, polipirol ve politiyofenden yüksek bir iletkenlik göstermiş ve multikromik özellik sergilemiştir. Heteroaromatik konjuge polimer dünyasına en büyük katkılardan biri 1987 yılında Ferraris ve arkadaşları tarafından yapılmıştır (Ferraris ve Skiles 1987) ve literatüre ilk kez üçlü heterosiklik yapının sentezini sunmuşlardır. Günümüzde de araştırmacılar tarafından süstitüe olan ve olmayan SNS yapılarının sentezi, karakterizasyonu ve elektrokimyasal özellikleri değerlendirilmeye devam etmektedir (Güven 2016).

SNS türevlerinin sentezinde kullanılan Paal-Knorr reaksiyonunun sınırlamalarının aşılması için SNS türevlerinin hazırlanmasında klik kimyasını kullanmaya başlanmıştır. Klik kimyası reaksiyonlarının verimi açısından yüksek olması, az miktarlarda (veya oluşturmada) yan ürün, kolay sentez koşulları, reaksiyon ürününün basitçe izole edilebilmesi ve çözgen kullanıldığında bile kolayca uzaklaştırılması gibi özellikleri sebebiyle bu alanda çok sayıda tez ve yayın bildirilmiştir. Bugüne kadar klik kimyası yaklaşımı ile ferrosen, karbazol, antresen, floren, piren, naftalenimid süstitüe SNS türevleri sentezlenmiş ve optoelektronik özellikleri araştırılmıştır (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Klık kimyası ile fonksiyonlandırılmış SNS türevleri (Güven 2016)

SNS türevleri ile ilgili yapılan çalışmalardan bir diğeri de SNS monomerinin 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) ile kopolimerizasyonunu içerir. Çamurlu ve grubu n-tipi katkılanabilen naftelenimid fonksiyonlu bir SNS türevi sentezlemiş ve bu monomerin EDOT ile kopolimerizasyonunu yapmışlardır (Şekil 2.9). Komonomer oranı, elektrokimyasal polimerizasyon metodu ve potansiyel seçimi gibi kopolimerizasyon koşulları değiştirilerek 16 farklı kopolimer elde edilmiş ve bu polimerin optoelektronik ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir (Çamurlu ve Karagören 2013).

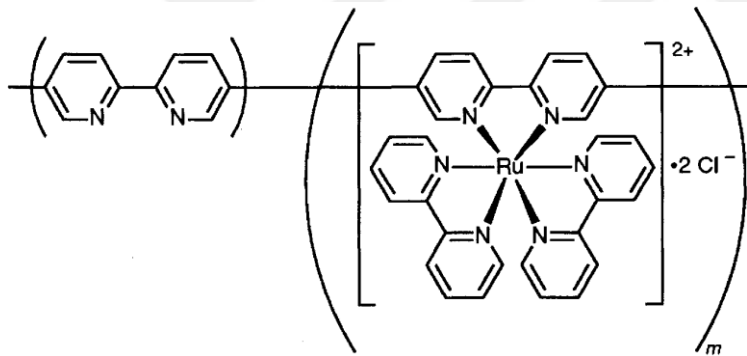


Şekil 2.9. Naftelenimid fonksiyonlu multikromik P(SNS-EDOT) kopolimeri (Çamurlu ve Karagören 2013)

2.7. Metalopolimerler

Organik ligantların metal koordinasyon kompleksleri, elektrokromik olmaları ve aynı zamanda elektroaktivite göstermeleri nedeniyle önemli bir malzeme grubudur. Bu malzemelerin elektrokromik özellikleri düşük enerjili metal ligant yük aktarımı (MLCT) ya da görünür bölge elektronik geçişlerinden kaynaklanır. Bu geçişler değerlik elektronları içerdiğinden, optik özellikler yükseltgenme veya indirgenme üzerine değişir (Mortimer 1997).

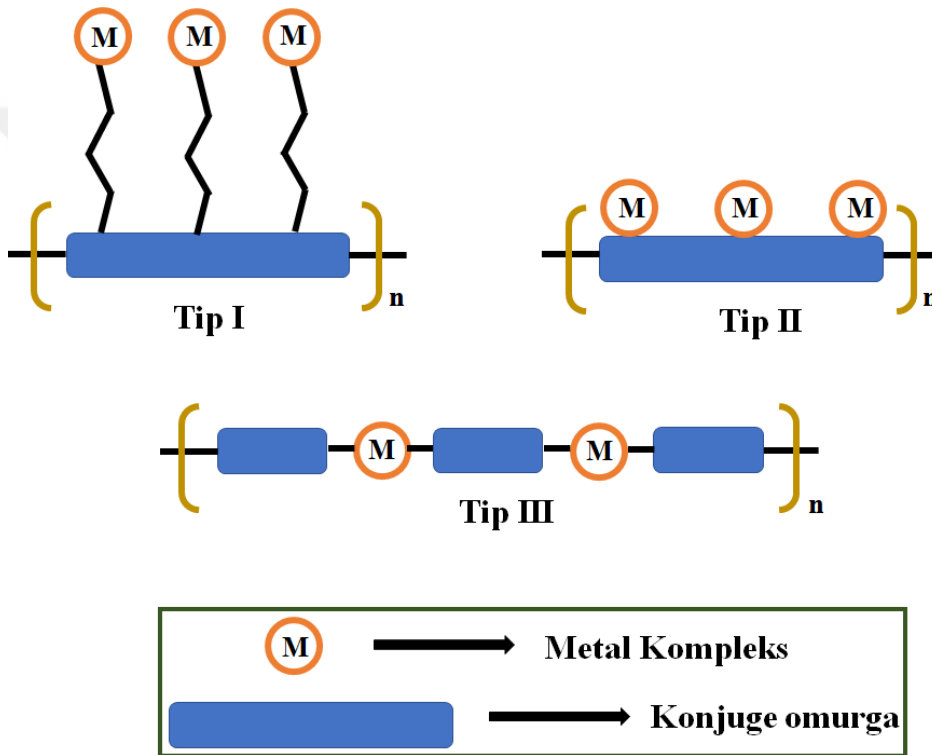
Bilindiği üzere bipiridin ya da terpiridin tabanlı Ru (II) kompleksleri elektroaktif ve elektrokromik özellik gösterir. Bu bileşik sınıfının temel sorunu kiral kompleks oluşumu ve çözülmesi zor olan diastomer karışımlarına yol açmasıdır. Bununla beraber terpiridin ligandı merkez halkanın 4' konumundan kolayca fonksiyonlandırılabilir ve bu yapıların fotokimyasal özellikleri değiştirilebilir. Bipiridin ligantları içeren metal kompleksleri, bu komplekslerin foto ve elektrokimyasal davranışları ilgi çekicidir (Scanu vd. 2013). İlk bipiridin esaslı konjuge metalopolimer, poli(2,2'-bipiridin-5,5'-di-il) (PBpy) (Yamamoto vd. 1992) olup bu çalışmanın ardından Ru-bipiridin kompleksi içeren metalopolimerlerin sentezi ve karakterizasyonu oldukça ilgi görmüştür (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. Literatürdeki rutenyum-bipiridin tabanlı ilk konjuge metalopolimer (Yamamoto vd. 1992)

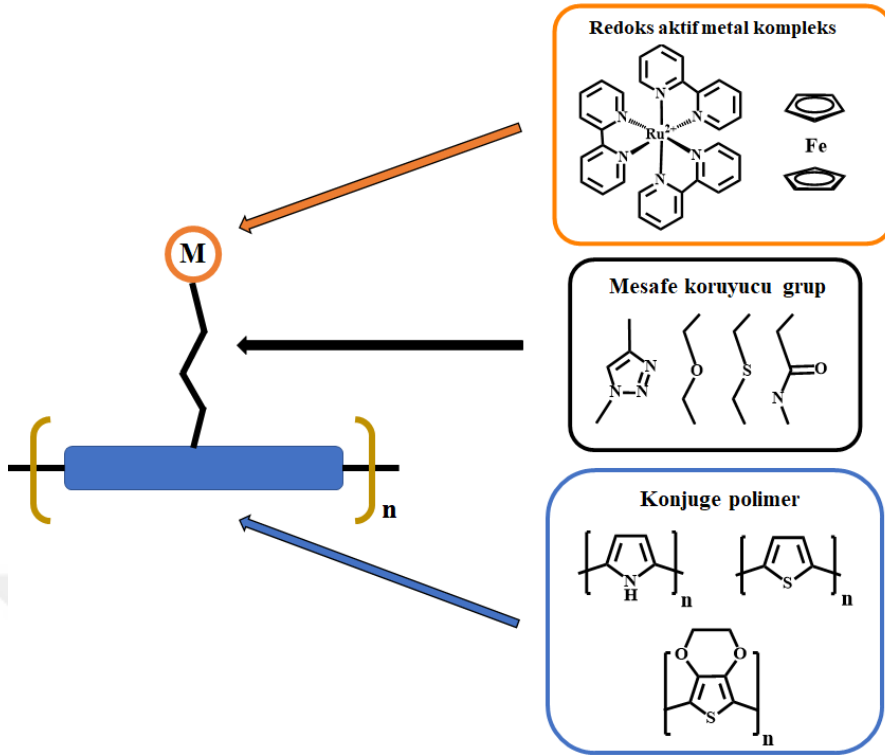
İletken polimerlerin iletkenliğini ve metal komplekslerin optik ve elektroaktiflik özelliklerini birleştiren malzemeler yeni bir tür konjuge polimer sınıfını (metalopolimer) oluştururlar. Bu malzemeler, π -konjuge organik ve geçiş metali içeren polimerlerin hibritleridir. Metalopolimerlerin yaratılmasındaki temel gerekçe, polimerin π -sistemi ve metalin d-orbitalleri arasındaki elektronik etkileşimlerin her iki bileşenin özelliklerine ilginç ve potansiyel olarak yararlı yollarla modüle etmesidir. Beklenen faydalardan bir diğeri de metal merkezlerine hızlı elektron taşımasıdır (Pickup 1999). Bu malzemeler elektronik iletkenlik ve lüminesans gibi birçok optik özelliğe sahiptir. Elektropolimerizasyon yöntemiyle metal içeren polimer üretmek için tiyofen içeren monomerlerin kullanılması son yıllarda artmıştır. Prol grupları içeren birçok geçiş metal kompleksleri de sentezlenmiş, polimerleştirilmiş ve katalizör, sensörler gibi

uygulamaları araştırılmıştır. Geçiş metal içeren π -konjuge polimerlerde, metal grubunun ana omurgaya göre çeşitli düzenlenmeleri mümkündür. Metalopolimerler ana zincir yapıları itibarıyla Tip 1, 2 ve 3 olarak üç sınıfı ayrılırlar ve her biri ayrı elektronik, optik ve kimyasal özellik sergiler. Tip 1 materyaller metal kompleksinin, katlanabilir ve konjuge olmayan (örneğin bir alkil zinciri) bir ara grup ile konjuge polimer omurgasına bağlandığı, Tip 2 materyaller metal ve konjuge omurga arasında doğrudan bir elektronik etkileşimin olduğu, Tip 3 materyaller ise metalin doğrudan ana omurgaya yerleştirildiği sistemlerdir (Şekil 2.11) (Wolf 2001). Literatürde, Tip 2 ve Tip 3 metalopolimerlerin elektrokromik uygulamaları mevcuttur. Ancak konjuge polimer zincir yapısına mesafe oluşturan grup aracılığı ile bağlanan Ru (II) kompleksleri (Tip 1) ile ilgili çok az sayıda çalışma olup söz konusu çalışmalarda bu malzemelerin optoelektronik özellikleri ise araştırılmamıştır.



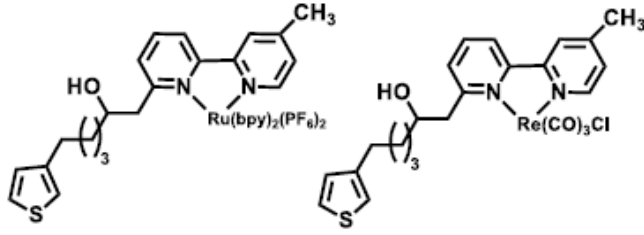
Şekil 2.11. Metal içeren konjuge polimerlerin sınıflandırılması (Wolf 2006)

Tip 1 materyallerde metal kompleksi yapıya konjuge olmayan bir bağlayıcı (eter köprüsü, amid veya karbonil grubu, alkil zinciri veya triazol, tetrazol halkası) ile polimer omurgasına bağlanır (Şekil 2.12). Burada polimer, iletken bir destek olarak hareket eder ve metal grubunun elektronik, optik ve kimyasal özellikleri esas olarak bağlanmamış kompleks ile aynıdır. Dolayısıyla Tip 1 malzemelerin redoks davranışı sistemi oluşturan her iki bileşenin redoks davranışlarının ayrı ayrı gözlemlenmesi olarak değerlendirilebilir.



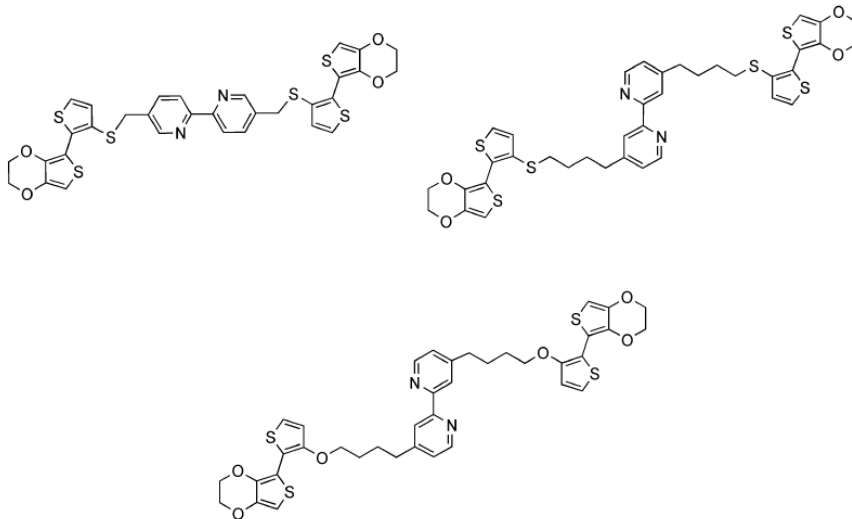
Şekil 2.12. Literatürdeki Tip 1 metalo-konjuge polimerlerin genel yapıları (Holliday ve Swager 2005)

Bipiridin gruplarıyla süstitüe olmuş tiyofenler, genellikle polimerleşebilen metal kompleksleri hazırlamak için kullanılırlar. Wang ve arkadaşları tiyofen ve bipiridil grupları arasında değişen uzunluklarda alkil bağlayıcılar içeren ligantlar hazırlamış ve Rutenyum (Ru) merkezleriyle birlikte bu yapıları polimerleştirmişlerdir (Şekil 2.13) (Wang ve Keene 1996; Wolf 2001). Bu filmlerde yük aktarım mekanizmaları araştırılmıştır. Bu ligantlar hem rutenyum hem de renyum ile metal kompleksi yapmak için kullanılmıştır. Rutenyum kompleksi, elektropolimerizasyon sonucunda kararlı filmler vermesine rağmen renyum türevinin elektropolimerizasyon koşulları altında bozulduğu görülmüştür. Fakat rutenyum-bipiridin metal kompleksi içeren polimerlerin elektrokromik ya da optoelektronik özellikleri araştırılmamıştır.

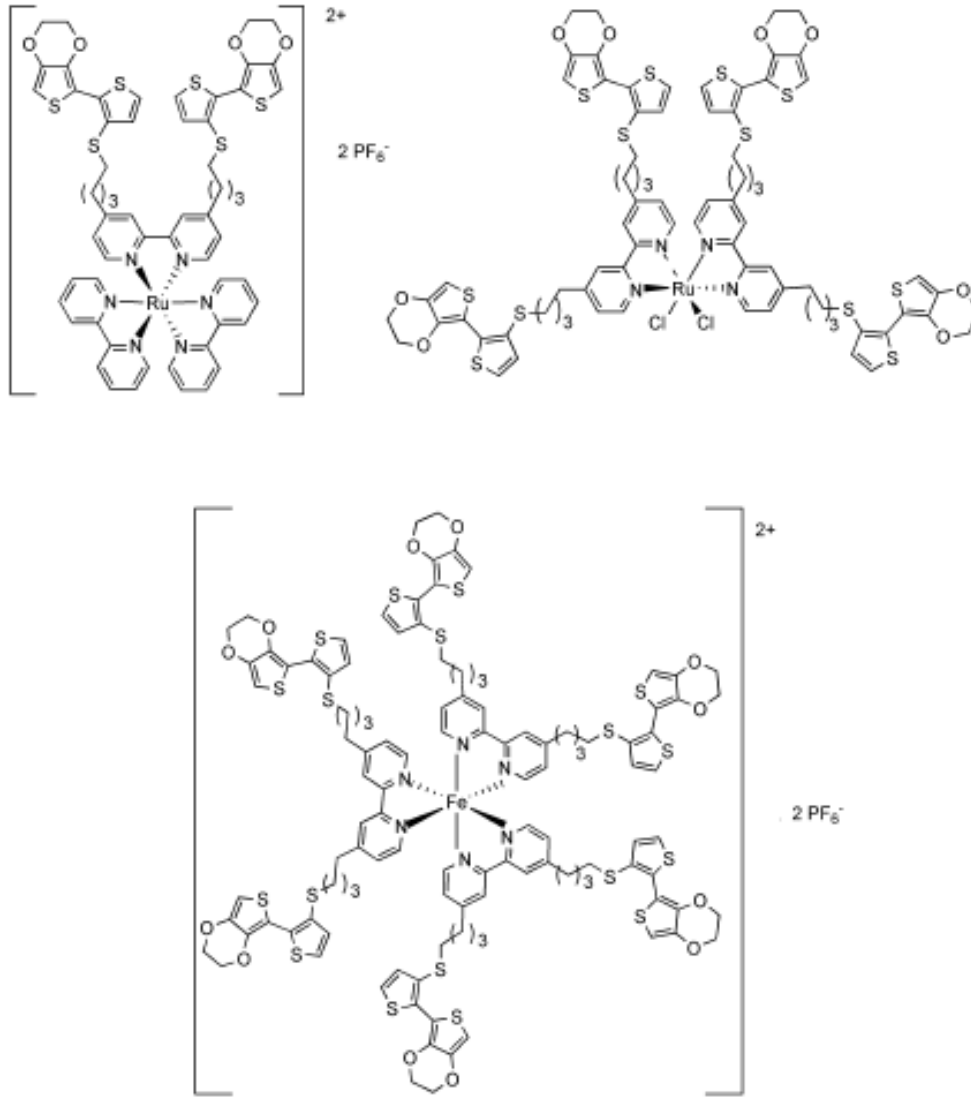


Şekil 2.13. Tiyofen içeren Ru ve renyum bipiridin metal kompleksleri (Wang ve Keene 1996)

Başka bir çalışmada Joussem ve arkadaşları bipiridin ligantları tarafından fonksiyonlandırılmış polimerleşebilir bir dizi öncü yapı hazırlamışlardır (Şekil 2.14 ve 2.15). Bu yapılarda, bipiridin ligandının her iki ucu polimerleşebilir bistiyoferik grup içerir ve bu iki grup bir eter veya sülfür köprüsüyle birbirine bağlanmıştır. Bu çalışmada iki veya daha fazla polimerleşebilir grubun varlığından kaynaklanan düşük polimerizasyon potansiyelinin, geniş ölçüde konjuge, kararlı, fonksiyonel ve elektrokimyasal olarak sentezlenmiş polimerler oluşturabildiği görülmüştür. Daha sonra polimerleşebilir yapıların demir ve rutenyum kompleksleri sentezlemiş ve elektrokimyasal olarak polimerleştirilmiştir. Elde edilen polimerlerin elektrokimyasal davranışlarının hem konjuge politiyofen omurgasının hem de metal kompleksinin ayrı ayrı elektrokimyasal özelliklerini sergilediği görülmüştür (Joussem vd. 2004). Ancak, rutenyum içeren polimerlerin optoelektronik ve elektrokromik özellikleri incelenmemiştir.

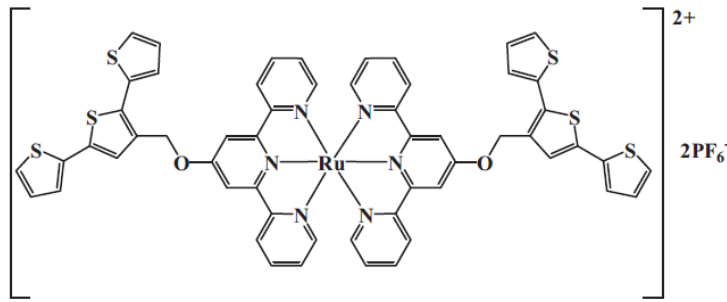


Şekil 2.14. Eter veya sülfür köprüsüyle birbirine bağlanmış olan polimerleşebilir bistiyoferin-bipiridin ligantları (Joussem vd. 2004)



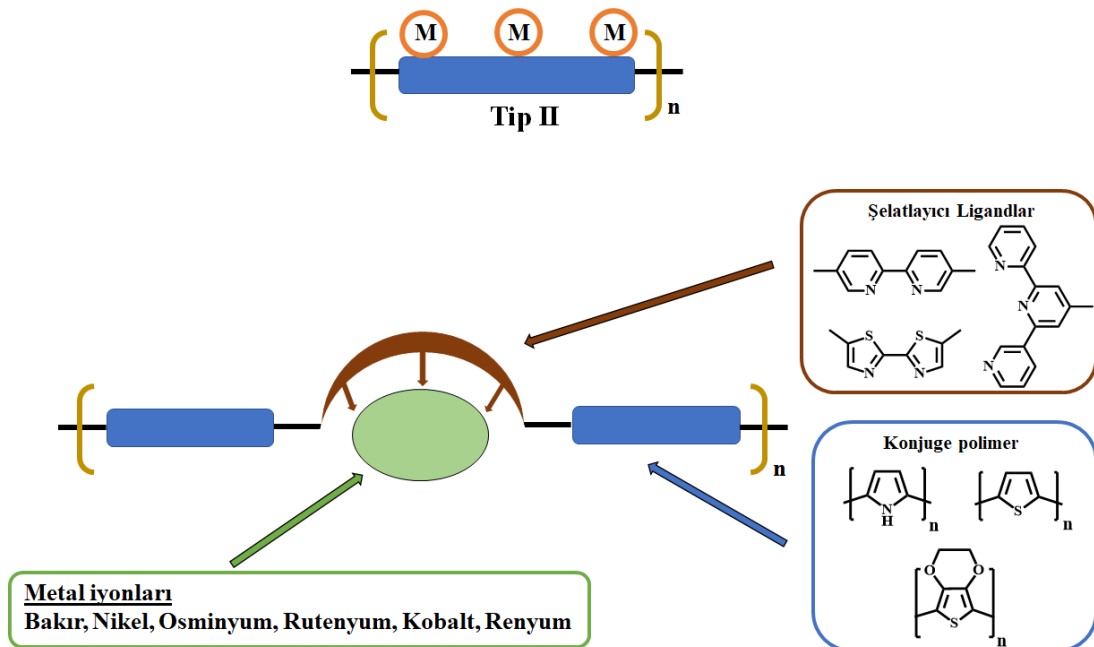
Şekil 2.15. Sülfür köprüsüyle birbirine bağlanmış, bistiyoferik metal kompleksleri (Jousselm vd. 2004)

Yapılan bir diğer çalışmada Scanu ve arkadaşları Şekil 2.16'da görülen terpiridin Ru kompleksini sentezlemiş ve elektrokimyasal olarak polimerleştirmiştir. Spektroeletrokimya çalışmaları ile mesafe koruyucu grubun terpiridin ve tertiyofen grupları arasında bir elektronik etkileşime izin vermediği ve dolayısıyla bu iki grubun elektronik olarak ayrı iki parça gibi davrandıklarını göstermiştir (Scanu vd. 2013). Ancak, bu çalışmada da polimerin elektrokromik özellikleri incelenmemiştir.



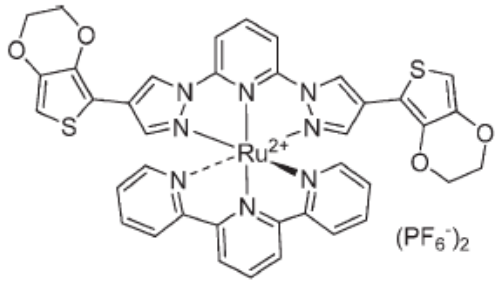
Şekil 2.16. Eter köprüsüyle bağlanmış tertiyofen-terpiridin metal kompleksi (Scanu vd. 2013)

Tip 2 malzemelerde, metal ve polimer omurgası elektronik olarak bağlanır (Şekil 2.17). π -konjuge omurga ve metal grubu redoks aktivite gösterdiğinden bağlanan metal grubu polimerin elektrokimyasal özelliklerini etkiler. Bispiridil, bipiridin, terpiridin gibi diimin grupları geçiş metalleri için ligantlar olarak yaygın bir şekilde kullanılmıştır ve bu sistemlerin konjuge yapısı, konjuge bir polimer zincirine doğrudan dâhil edilebilir. Bu ligantlar tarafından koordine edilen metal merkezleri, polimere sıkı sıkıya bağlıdır ve böylece polimer ile kompleks arasında elektronik etkileşimlerin oluşması mümkündür.



Şekil 2.17. Literatürdeki Tip 2 metalo-konjuge polimerlerin genel yapıları (Holliday ve Swager 2005)

Zhu ve arkadaşları polimerleşebilir EDOT grubu ile 2,6-bis(pirazol-1-il)piridin (bpp) türevi ve karşılık gelen Ru (II) kompleksini sentezlemişlerdir (Şekil 2.18). $[Ru(bpp-(EDOT)_2)(terpy)]^{2+}$ birimlerinden oluşan iletken metalopolimer, elektrot yüzeyine şeffaf, koyu kırmızı bir film olarak polimerleştirilmiştir. Polimer filmi 310 nm ile 700 nm arasında geniş bir soğurma davranışı göstermiştir. Elektrokimyasal olarak sentezlenen bu filme XPS analizi yapılmış ve metal iyonlarının bozulması ya da kaybı olmadan polimerizasyonun gerçekleştirilebildiği teyit edilmiştir (Zhu ve Molliday 2010).



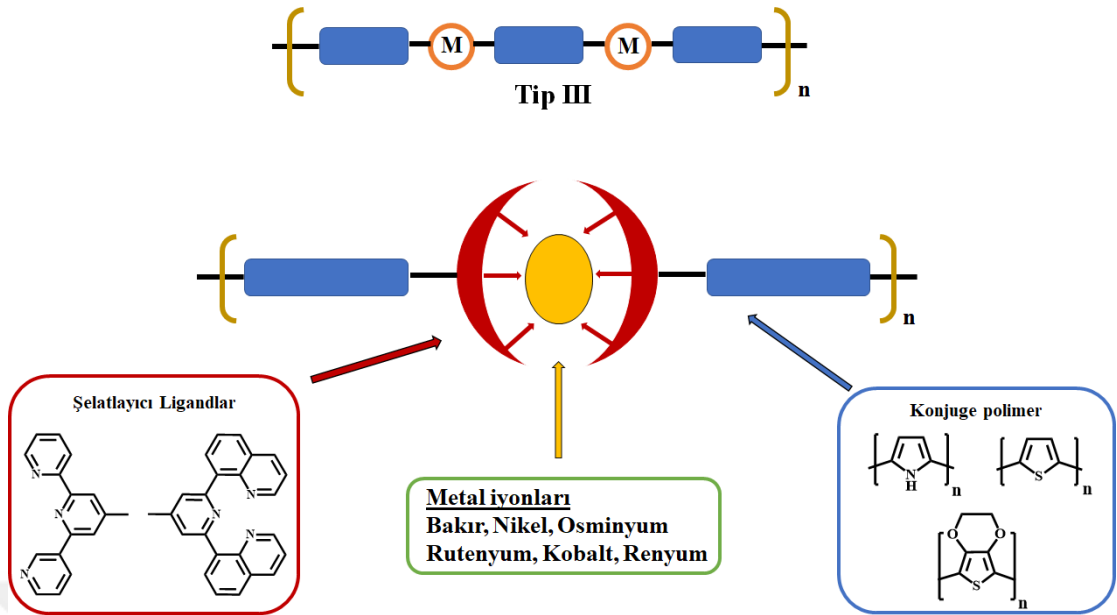
Şekil 2.18. Ru kompleksiyle fonksiyonlandırılmış polimerleşebilir EDOT'un yapısı (Zhu 2010)

Reddinger ve arkadaşları elektrokimyasal polimerizasyonla salisidin geçiş metali içeren polimerleri hazırlamışlardır (Şekil 2.19). Nikel içeren filmlerin turuncu renkli bir redoks geçişi sergilediği, bakır içeren filmlerin ise yeşil tonlarında bir redoks geçişi sergilediğini bildirmişlerdir (Reddinger ve Reynolds 1998). Polimer zincirleriyle doğrudan elektronik etkileşimde bulunan metal merkezlerinin elektrokromik özellikler üzerinde etkisinin olduğu belirlenmiştir.



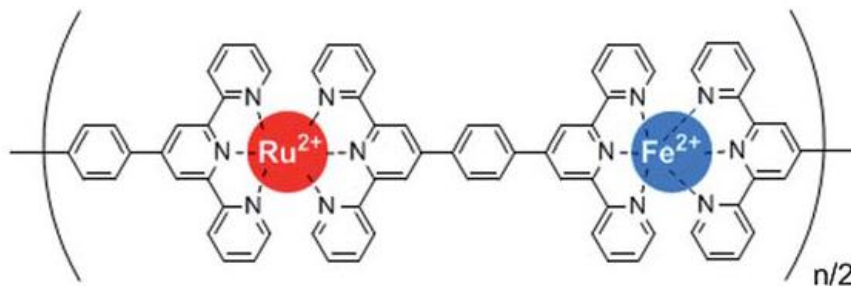
Şekil 2.19. Polimerleşebilir tiyofen omurgası üzerine bağlanmış bis(salisidin) metal kompleksleri (Reddinger ve Reynolds 1998)

Tip 3 polimerlerin hazırlanması ve karakterizasyonu önemli ölçüde ilgi görmüştür. Tip 3 yapıda bulunan polimerlerde metal grubu doğrudan konjuge omurgada yer alır (Şekil 2.20). Bu materyallerde geçiş metali d-orbitalleri ile konjuge polimerin π -orbitalleri arasında kuvvetli etkileşimler söz konusudur. Özellikle terpiridin ligantları oldukça etkin şelatlaşma özellikleri sebebiyle Tip 3 metalopolimerlerde yaygın bir biçimde kullanılırlar.



Şekil 2.20. Literatürdeki Tip 3 metalo-konjuge polimerlerin genel yapıları

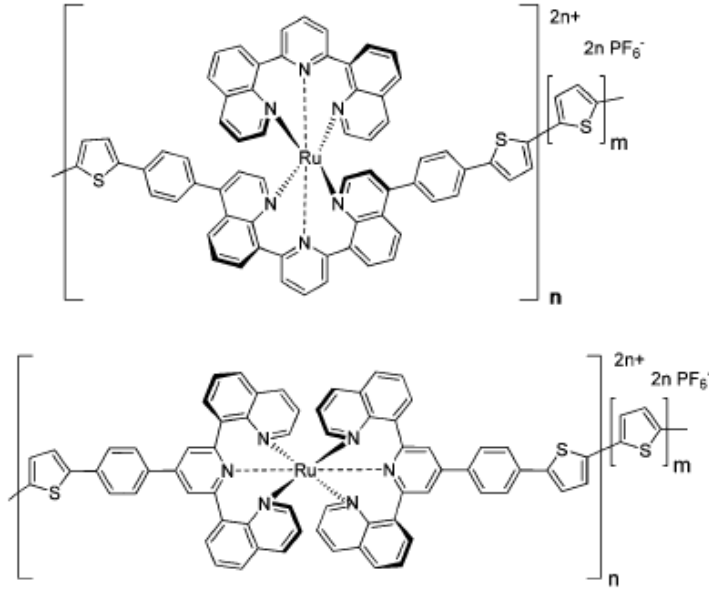
Chih-Wei Hu ve arkadaşları bir dizi Fe/Ru temelli iki metal iyon türünün kademeli olarak kompleksleştirilmesiyle elde edilmiş bir metalopolimer sentezlemişlerdir (Şekil 2.21). Dönüşümlü voltametri çalışmaları her iki metal iyonunun bisterpiridin ligandı, π -konjuge birimi ile elektronik bir etkileşimi göstermiştir. Uygulanan potansiyeller sonucunda elde edilen filmler 0,0 V'da mor, 0,9 V'da turuncu ve 1,2 V'da açık yeşil renk sergilemiştir. Polimer filmleri oldukça kısa tepki süresi, yüksek renklenme verimliliği ve renk değişimlerine karşı üstün dayanıklılık göstermiştir (Hu vd. 2013).



Şekil 2.21. Fe ve Ru içeren metalopolimer (Hu vd. 2013)

2003 yılında yapılan başka bir çalışmada Friebe ve arkadaşları Ru (2)-2,6-dikininol-8-il)piridin komplekslerinden oluşan tiyofen içerikli metalopolimerlerin

elektrokimyasal polimerizasyonunu yayınlamışlardır (Şekil 2.22). Ru (II) ve tiyofen oranlarının polimerlerin elektrokimyasal, iletkenlik ve optik özelliklerine etkileri incelenmiştir. Elde edilen polimerlerde karakteristik soğurma davranışlarıyla beraber polimerlerin artan bir redoks kararlılığına sahip olduğu gözlenmiştir. Elde edilen tüm filmler için 750 nm’de lüminesans gözlenmiş ve iletkenlikleri de dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile incelenmiştir. Polimer filmi 310 nm ile 700 nm arasında geniş bir soğurma davranışı göstermiştir (Friebe vd. 2013).



Şekil 2.22. Tiyofen ve Ru kompleksi içeren polimer yapıları (Friebe vd. 2013)

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasallar

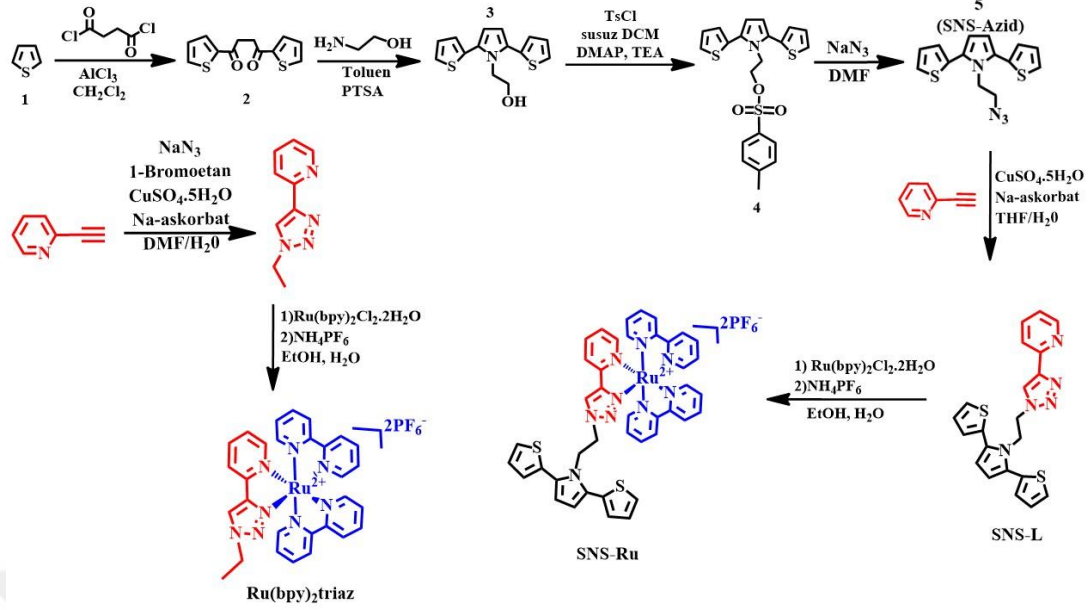
Elektrokimya çalışmaları için asetonitril (ACN) (Sigma-Aldrich), tetrabütilamonyum hekzaflorofosfat, metilen klorür (DCM), (Sigma-Aldrich), 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) (Sigma-Aldrich) kullanıldı.

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Kolorimetrik analizler, Minolta CS-100A ChromaMeter cihazı ile gerçekleştirildi. UV-Vis, spektroeletrokimya ve kinetik çalışmaları için Thermo Evolution Array UV-Visible Spektrofotometre cihazı kullanıldı. Polimerlerin elektrokimyasal sentezi, spektroeletrokimya, kinetik, tarama hızı, dönüşümlü voltametri çalışmaları için Ivium stat potansiyostat/galvonostat cihazı kullanıldı.

3.2. Metot

Tez kapsamında hazırlanan ligant ve monomerin sentezinde literatürde bilinen SNS-Azid (SNS-N₃) kullanılmıştır (Güven 2016). Bu bileşiğin sentezi için ilk olarak Fridel-Crafts açılması ile 2 bileşiği, ardından Paal-Knorr reaksiyonu ile 3 bileşiği sentezlendi. Daha sonra sırası ile tosilleme reaksiyonu sonucu 4 ve SNS-N₃ sentezlendi. Bu çalışmaların ardından uç alkin fonksiyonlu piridin ile SNS-N₃' in klik kimyası reaksiyonu SNS-L elde edildi. Son adımda SNS-L ile Ru tuzu reaksiyonu sonucu metal kompleksi içeren SNS-Ru elde edildi (Şekil 3.1). Söz konusu bileşiklerin bazılarının sentezi Hajar SULTANOVA'nın yüksek lisans tez çalışmaları (ITU-Kimya) kapsamında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1. [Ru(bpy)₂triaz], SNS-L ve SNS-Ru'nun sentez şeması

3.2.1. İletken polimerlerin sentezi

3.2.1.1. P(SNS-L) polimerinin sentezi

SNS-L'nin voltametri çalışmaları ve P(SNS-L) sentezi 0,001 M SNS-L varlığında 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında 100 mV/s tarama hızında 0,0 V ile 0,9 V potansiyel aralığında potansiyodinamik yöntemle gerçekleştirildi. Bu çalışmada camı karbon elektrot (GCE) çalışma elektrodu olarak, Pt tel karşıt elektrot olarak ve susuz Ag/Ag⁺ referans elektrot olarak kullanıldı.

3.2.1.2. P(SNS-Ru) polimerlerinin sentezi

SNS-Ru'nun voltametri çalışmaları ve polimerizasyonu 0,001 M SNS-Ru ve 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltametri tekniği ile sentezlendi. Bu çalışmada GCE çalışma elektrodu olarak, Pt tel karşıt elektrot olarak ve susuz Ag/Ag⁺ referans elektrot olarak kullanıldı. SNS-Ru'nun sentezi için iki farklı potansiyel aralığında çalışma yapıldı. Bunlardan birinci sadece monomer yükseltgenmesini içeren 0,0 V ile 1,0 V aralığıyken (P(SNS-Ru)₁) ikincisi Ru^{2+/3+} geçişini de içeren 0,0 V ile 1,3 V aralığı olarak belirlendi (P(SNS-Ru)₂).

3.2.1.3. P(SNS-Ru-EDOT) kopolimerlerinin sentezi

Kopolimerizasyon 0,001 M SNS-Ru ve 0,001 M EDOT içeren 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında, 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirildi. Bu çalışmada GCE çalışma elektrodu olarak, Pt tel karşıt elektrot olarak ve susuz Ag/Ag⁺ referans elektrot olarak kullanıldı. Ayrıca bu çalışma komonomer oranının $\left(\frac{[SNS-Ru]}{[EDOT]}\right)$ elektrokromik özelliklere etkisini incelemek amacıyla 0,1 M

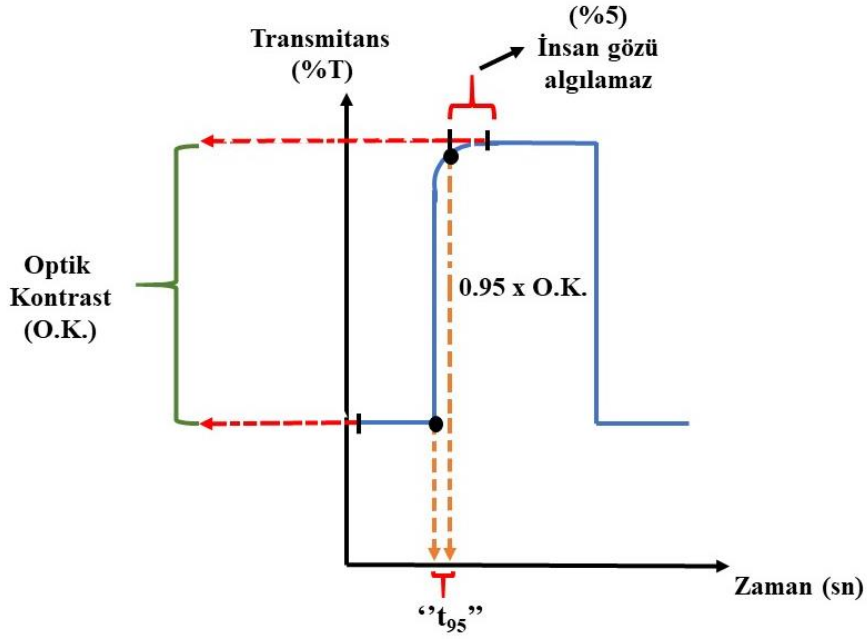
TBAPF₆/DCM içeren monomer çözeltisindeki SNS-Ru miktarı sabit tutulup EDOT miktarı 2 katına çıkarılarak iki farklı kopolimer elde edildi.

3.2.2. Spektroelektrokimya

Spektroelektrokimya çalışması, polimerin katkılanmasıyla oluşan serbest yük taşıyıcılarının (polaron ve bipolaron) oluşumu sonucunda polimerin soğurma yaptığı dalga boylarını ve elektronik geçişleri belirlemek üzere yapılmaktadır. Bu çalışma üçlü bir elektrot sistemi ile bir UV küvetinin elektrokimyasal hücre olarak kullanılmasıyla gerçekleştirilir. Çalışma, polimerin kaplı olduğu elektroda uygulanan potansiyelin artırılması veya azaltılması sırasında eş zamanlı olarak UV-Vis spektrumları kaydedilir. Bu tez çalışmalarındaki tüm spektroelektrokimya çalışmaları 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında ve referans elektrot olarak Ag tel elektrot, karşıt elektrot olarak Pt elektrot, çalışma elektrotu olarak ise indiyum kalay oksit elektrot (ITO) kullanılarak gerçekleştirildi. Tez kapsamındaki P(SNS-L) polimerinin -0,5 V ile 1,6 V arasında, P(SNS-Ru) polimerinin 0,5 V ile 1,5 V ve P(SNS-Ru-EDOT) kopolimerinin ise -0,5 V ile 1,55 V arasında spektroelektrokimya çalışmaları gerçekleştirildi.

3.2.3. Kinetik

Elektrokromik malzemelerin tepki süresi, ve optik kontrast gibi değerlerinin bilinmesi gerekmektedir. Optik kontrast elektrokromik malzemelerin değerlendirilmesinde önemli faktörlerdendir ve kinetik çalışmaları sonucunda elde edilebilmektedir. Geçirgenlik değişimi elektrokromik malzemelerin optik kontrastının en yüksek olduğu belirli bir dalga boyunda yüzde olarak verilir. Kinetik çalışmalarında polimere belirli süre aralıklarında kare dalga potansiyel uygulanır ve yüzde transmittans ölçülür. Tepki süresi ise elektrokromik polimerlerde genellikle renk değişimi için geçen süre olarak bilinir ve optik kontrastın %95'indeki süre olarak hesaplanmaktadır. Çünkü bu %95'lik kısımdan sonra insan gözü tarafından küçük geçirgenlik değişimleri ayırt edilememektedir. Elektrokromik konjuge polimerlerde tepki süresi film kalınlığı, polimerizasyon koşulları gibi birçok parametreye bağlıdır. Tez kapsamındaki çalışmalarda P(SNS-L) için 0,0 V – 1,3 V 20 s, P(SNS-Ru) için 0,0 V ile 1,1 V 20 s ve P(SNS-Ru-EDOT) için -0,5 V ile 0,5 V 10 s aralıklarla kare dalga potansiyel uygulandı ve eş zamanlı olarak sırasıyla 400, 374 ve 560 nm'lerde transmittans ölçümleri kaydedildi.



Şekil 3.2. Optik kontrast ve tepki süresi parametrelerinin hesaplanması için örnek bir transmittans-zaman grafiği

3.2.4. Kolorimetri

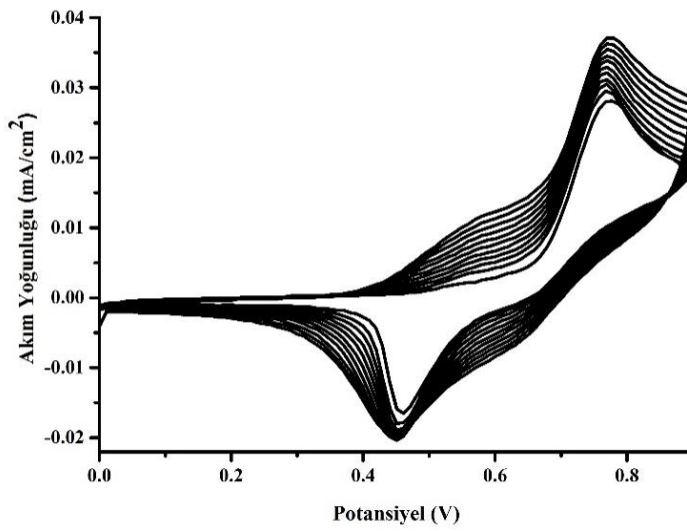
Elektrokromik konjuge polimerde kolorimetrik analiz polimerlerin sergilemiş olduğu renklerin sayısal değerlerini belirlemek için kullanılır. Tez kapsamındaki tüm kolorimetrik ölçümler 0,1 M TBAPF₆ ortamında gerçekleştirildi ve polimer filmler homojen bir ışık ile aydınlatıldıktan sonra bu filmlere farklı gerilimlerin uygulanmasıyla elde edilen veriler kaydedildi.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

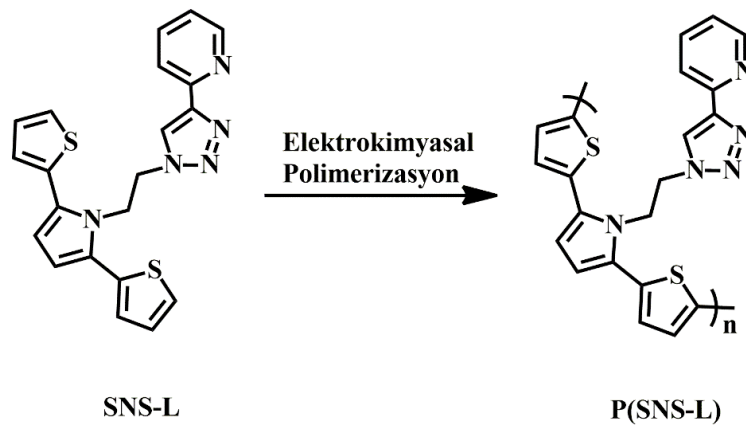
4.1. Polimerlerin Sentezi

4.1.1. P(SNS-L)'nin elektrokimyasal yöntem ile sentezi ve karakterizasyonu

Şekil 4.1'de SNS-L'nin çoklu dönüşümlü voltamogramı verilmiş olup, 0,77 V'da gözlemlenen tersinmez anodik pik tiyofenik sistemin kasyon radikaline yükseltgenmesine karşılık gelmektedir. Döngü sayısının artışı ile akım şiddetindeki artış elektrot yüzeyinde polimerin (Şekil 4.2) oluştuğunu göstermektedir. Bu çalışma, piridin-triazol ligantları ile fonksiyonlandırılmış P(SNS)'lerin basitçe sentezlenebildiğini ve piridin grubunun elektrokimyasal polimerizasyona engel olmadığını göstermiştir.

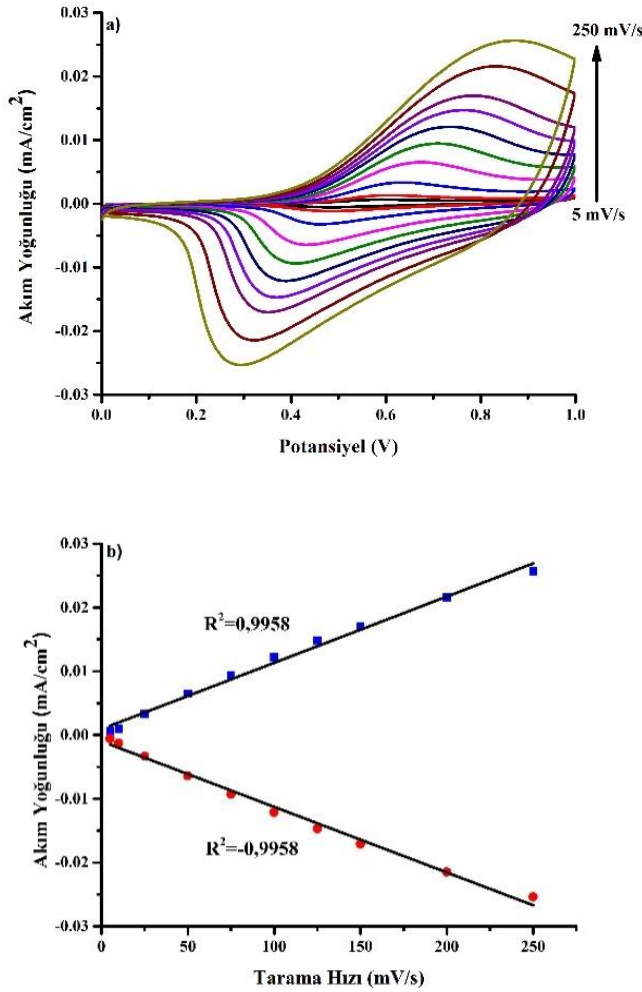


Şekil 4.1. 10^{-3} M SNS-L'nin $\text{TBAPF}_6/\text{DCM}$ ortamında 0,0 V ile 0,9 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı (10 döngü)



Şekil 4.2. SNS-L'nin elektrokimyasal polimerizasyonu

Monomer içermeyen TBAPF₆/DCM ortamında GCE elektrot yüzeyine kaplı polimerin redoks davranışı incelendiğinde P(SNS-L)'nin 100 mV/s'deki yükseltgenme potansiyeli 0,74 V ve indirgenme potansiyeli 0,39 V olarak belirlendi (Şekil 4.3a). Polimerin tarama hızı çalışması sonucunda değişen tarama hızıyla birlikte anodik ve katodik akım şiddetlerinin doğrusal olarak değiştiği belirlendi (Şekil 4.3b). Söz konusu bu davranış sürecin difüzyon kontrollü olmadığı, sentezlenen polimerin elektrot yüzeyine iyi bir biçimde tutunduğu ifade etmektedir (Kumar vd. 1998).



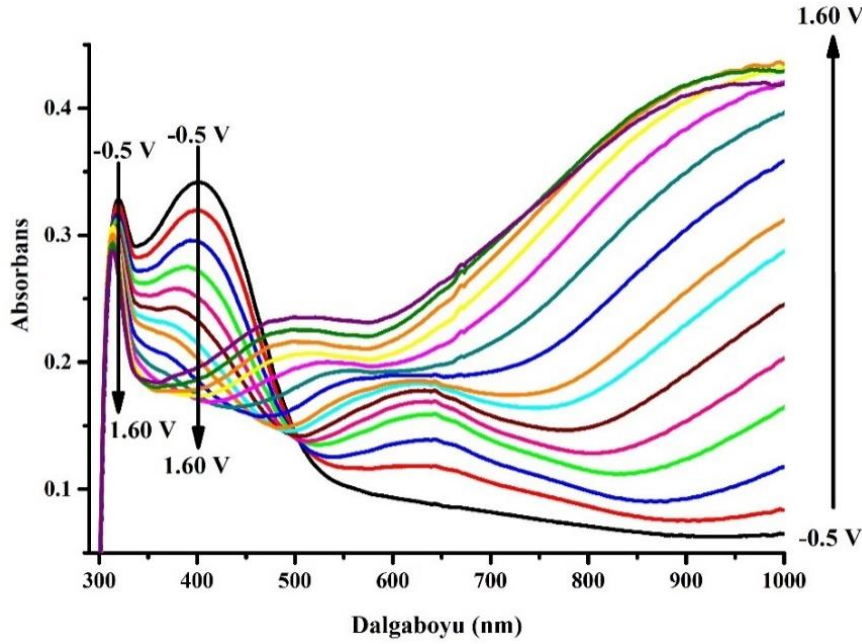
Şekil 4.3. P(SNS-L)'nin 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamındaki **a)** tarama hızı çalışması **b)** tarama hızı grafiği

4.1.2. P(SNS-L)'nin elektrokromik özelliklerinin incelenmesi

P(SNS-L)'nin 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında -0,5 V ile 1,6 V aralığında potansiyelin adım adım artırılmasıyla spektroeletrokimya çalışması gerçekleştirildi.

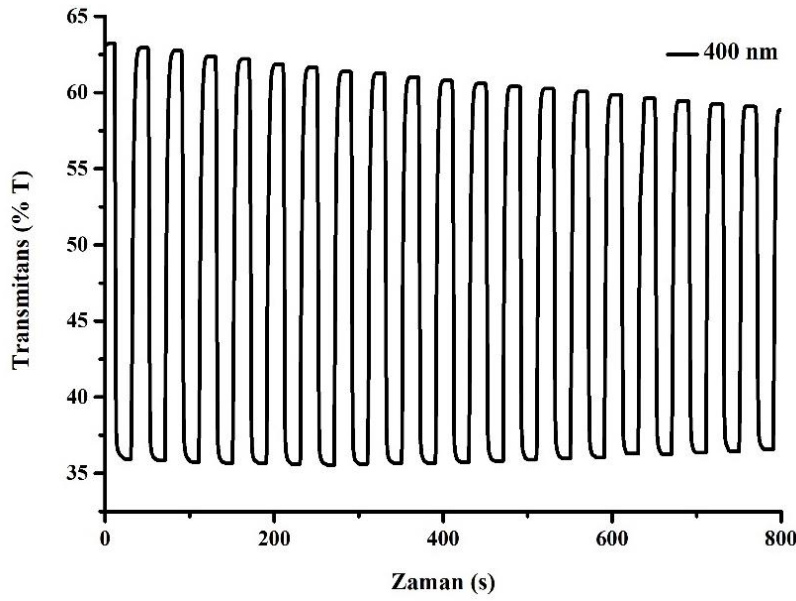
P(SNS-L)'nin nötral durumda maksimum soğurma yaptığı dalga boyları 320 nm (π - π^* piridin-triaz) ve 400 nm (π - π^* PSNS) olarak, bant aralığı ise 2,40 eV olarak

belirlendi. Uygulanan potansiyelin -0,5 V'dan 1,6 V'a artırılmasıyla birlikte 400 nm'deki $\pi-\pi^*$ geçişin şiddetinde bir azalma gözlenirken 0,6 V itibarıyla 630 nm ve 930 nm civarında yük taşıyıcılarına (polaron ve bipolaron) ait bant oluşumları gözlemlendi (Şekil 4.4). Elde edilen veriler süstitüe olmamış P(SNS) analoğu ile karşılaştırıldığında ($\lambda_{\text{max}} = 430$ nm), P(SNS-L)'nin ($\lambda_{\text{max}} = 400$ nm) hipsokromik kayma sergilediği görülmüştür (Cihaner ve Algı 2008a). Bu durumun elektrokimyasal verilerle uyumlu olarak piridin-triazol grubunun tiyofenik sistem üzerinde sterik etki yaratmasıyla ilgili olduğu düşünülmüştür.



Şekil 4.4. P(SNS-L)'nin 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamındaki spektroeletrokimya çalışması

P(SNS-L)'nin optik kontrast ve tepki süresini belirlemek için kinetik çalışması 0,1 M TBAPF₆/ACN-DCM (1:1) ortamında gerçekleştirildi. Bu çalışmada ITO elektrot yüzeyine kaplı polimere 0,0 V ve 1,3 V 20 saniyelik aralıklar ile kare dalga formunda potansiyeller uygulandı ve eş zamanlı olarak 400 nm'deki transmitans değişimi takip edildi. Çalışma sonucunda P(SNS-L)'nin 400 nm'deki optik kontrastı %26,95 ve toplam optik kontrastın %95'indeki tepki süresi 5,61 s hesaplandı (Şekil 4.5).



Şekil 4.5. P(SNS-L)'nin 0,1 M TBAPF₆/ACN-DCM (1:1) ortamındaki 400 nm' deki zamana karşı % transmittans değişimi

Polimerin renklerini objektif olarak belirlenmesi için kolorimetri çalışması gerçekleştirildi. Bu çalışmaya ait datalar ve polimerin uygulanan her potansiyeldeki fotoğrafları Çizelge 4.1'de görülmektedir. Polimer sarı, yeşil, mavi ve koyu mavi renk gösterdiği ve bu durumun SNS literatürü ile uyumlu olduğu belirlendi (Cihaner ve Algi 2008b).

Çizelge 4.1. P(SNS-L)'nin fotoğraf ve kolorimetri çalışması

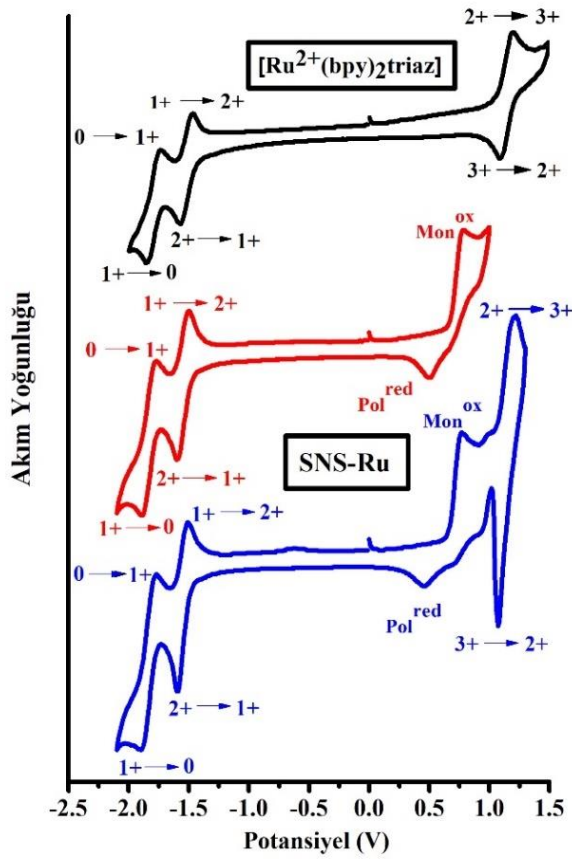
Potansiyel (V)	-0,5 V	-0,2 V	0,0 V	0,1 V	0,2 V	0,3 V	0,4 V	0,5 V	0,6 V	0,7 V	0,8 V	0,9 V	1,0 V	1,1 V	1,2 V	1,3 V	1,4 V	1,5 V	1,6 V
1	85	84	84	85	86	86	86	86	85	82	78	74	73	71	70	69	68	67	66
a	-2	-2	-1	-2	-1	-1	-1	-1	-3	-4	-6	-4	-1	1	0	-1	-2	-2	-2
g	25	26	26	27	27	27	28	28	27	18	8	0	-4	-4	-3	-2	-2	-2	-2

P(SNS-L) ile ilgili çalışmalar sonucunda düşük yükseltgenme potansiyeline sahip 2,5-ditiyenilpirol yapısının piridin gruplarıyla fonksiyonlandırılmasının P(SNS) türevlerinin redoks davranışlarında önemli bir değişikliğe yol açmadığı görülmüştür. Bu umut verici sonuçlara dayanarak bir sonraki adımda SNS-L yapısını içeren Ru kompleksleri hazırlanmış ve elektrokimyasal polimerizasyona tabi tutulmuştur. Daha sonra elde edilen bu yeni sınıf polimerin optoelektronik ve elektrokimyasal özellikleri değerlendirilmiştir.

4.1.3. P(SNS-Ru) polimerlerinin elektrokimyasal yöntem ile sentezi ve karakterizasyonu

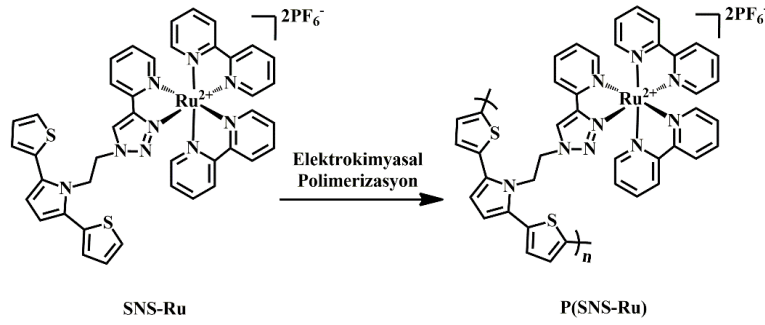
Kompleksleşmenin monomerin elektrokimyasal özelliklerine etkisini incelemek ve SNS-Ru'nun redoks özelliklerini belirlemek için hem $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{triaz}]$ kompleksinin hem de SNS-Ru'nun dönüşümlü voltametri çalışmaları gerçekleştirildi. $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{triaz}]$ kompleksine ait voltamogram (Şekil 4.6) incelendiğinde $\text{Ru}^{2+/1+}$ geçişinin -1,58 V, $\text{Ru}^{1+/0}$ geçişinin -1,85 V ve bu geçişlerin karşılıkları olan $\text{Ru}^{0/1+}$ ve $\text{Ru}^{1+/2+}$ geçişlerinin sırasıyla -1,73 V ve -1,47 V'da gerçekleştiği belirlendi. Ayrıca, $\text{Ru}^{2+/3+}$ geçişinin 1,20 V, $\text{Ru}^{3+/2+}$ geçişinin ise 1,09 V'da olduğu tespit edildi.

SNS-Ru'nun anodik alandaki redoks davranışı iki farklı potansiyel aralığında incelendi. Bunlardan birincisi sadece monomer yükseltgenmesini içeren 0,0 V ile 1,0 V aralığıyken (kırmızı), ikincisi $\text{Ru}^{2+/3+}$ geçişini de içeren (mavi) 0,0 V ile 1,3 V aralığıdır (Şekil 4.6). SNS-Ru'nun yapısında bulunan SNS grubunun yükseltgenmesi 0,78 V'da gerçekleşirken, Ru kompleksine ait $\text{Ru}^{2+/3+}$ ve $\text{Ru}^{3+/2+}$ geçişine ait sinyaller ise sırası ile 1,20 V ve 1,09V'da gözlemlendi. Monomerin yüksek potansiyel aralığında yapılan voltametrik taraması anodik alanda sırası ile hem SNS (tersinmez) hem de metal kompleksi (tersinir) gruplarının yükseltgendiğini ortaya koymuştur. Katodik alanda yapılan çalışmalar ise SNS-Ru'nun SNS-L'de bulunmayan, komplekse özgü, tersinir, belirgin aktivite ($\text{Ru}^{2+/1+}$ -1,59 V, $\text{Ru}^{1+/2+}$ -1,51 V, $\text{Ru}^{1+/0}$ -1,89 V, $\text{Ru}^{0/1+}$ -1,77 V) gösterdiğini ortaya koymuştur. Bu çalışmalar ile her iki elektroaktif bileşenin (SNS ve metal kompleksi) tek bir yapı içinde birleştirilmesi ile özelliklerini koruduğunu ve SNS-Ru'nun hem anodik hem de katodik aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir.

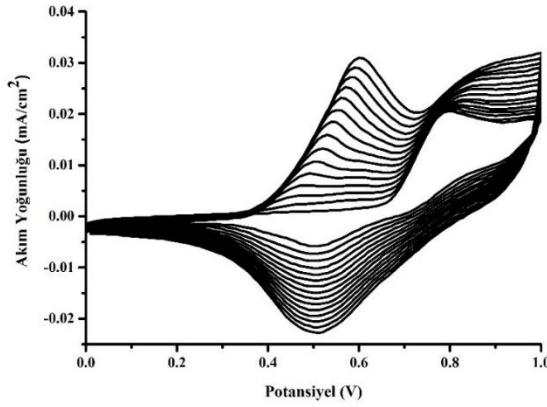


Şekil 4.6. $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{triaz}]$, $(\text{SNS-Ru})_1$ ve $(\text{SNS-Ru})_2$ 'nin 0,1 M $\text{TBAPF}_6/\text{DCM}$ ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramları

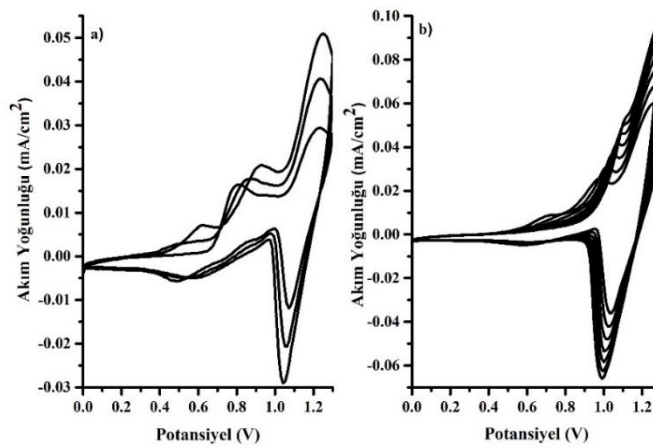
0,001 M SNS-Ru monomeri 0,1 M $\text{TBAPF}_6/\text{DCM}$ ortamında 100 mV/s tarama hızında potansiyodinamik olarak polimerleştirildi (Şekil 4.7). $\text{P}(\text{SNS-Ru})$ 'nin sentezi için iki farklı potansiyel aralığında çalışma yapıldı. Bunlardan birincisi sadece monomer yükseltgenmesini içeren 0,0 V ile 1,0 V aralığıyken (Şekil 4.8), ikincisi $\text{Ru}^{2+/3+}$ geçişini de içeren 0,0 V ile 1,3 V aralığıydı (Şekil 4.9). İlk aralıktaki CV incelendiğinde voltamogramın SNS-L ile özdeş nitelikte olduğu görülmüştür. Geniş potansiyel aralığı kullanılan çalışmalarda ise döngü sayısı artışıyla beraber voltamogramda daha çok metal kompleksin redoks davranışının baskın hale geldiği ve voltamogramın yorumlanmasının güçleştiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.7. SNS-Ru'nun elektrokimyasal polimerizasyonu

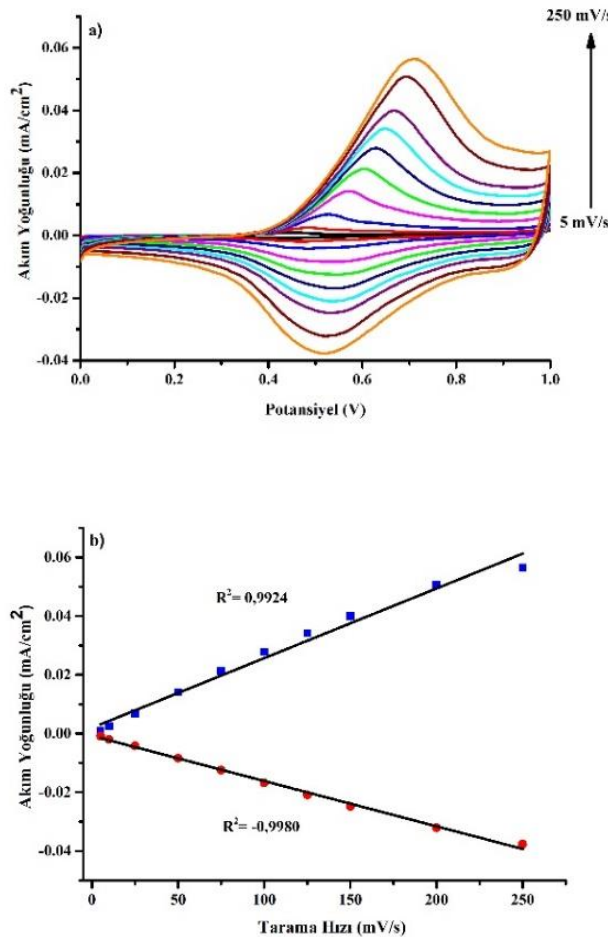


Şekil 4.8. 10^{-3} M SNS-Ru'nun TBAPF₆/DCM ortamında 0,0 V ile 1,0 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı (15 döngü)

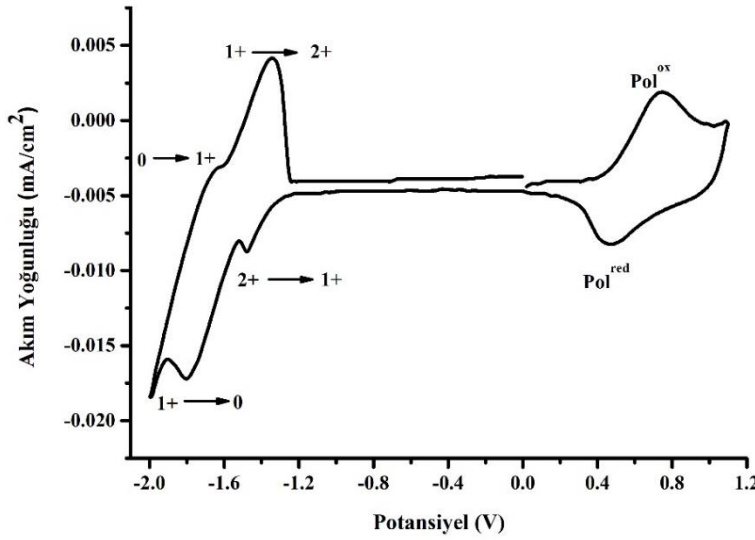


Şekil 4.9. 10^{-3} M SNS-Ru'nun TBAPF₆/DCM ortamında 0,0 V ile 1,3 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı: **a)** ilk üç, **b)** daha sonraki 10 döngü

P(SNS-Ru)'nın redoks davranışını belirlemek üzere yapılan tarama hızı çalışması Şekil 4.10a'da verilmektedir. P(SNS-Ru)₁'in 100 mV/s tarama hızında 0,63 V'da yükseltgendiği ve 0,54 V'da indirgendiği ve anodik ve katodik pik şiddetlerinin tarama hızı ile doğrusal olarak değiştiği görülmektedir (Şekil 4.10b). Söz konusu davranış iletken polimerin elektrot yüzeyine kaplandığını ve bu sebeple sürecin difüzyon kontrollü olmadığını ifade etmektedir. Polimerin katodik alandaki davranışını da incelemek üzere -2,0 V ve 1,1 V aralığında dönüşümlü voltametri çalışması yapıldı. P(SNS-Ru)₁'in konjuge politiyofen omurgası yanın sıra Ru^{2+/1+}, Ru^{1+/2+} ve Ru^{1+/0}, Ru^{0/1+} redoks çiftlerine ait redoks davranışları gösterdiği tespit edildi (Ru^{2+/1+} -1,48 V, Ru^{1+/2+} -1,35 V, Ru^{1+/0} -1,80 V, Ru^{0/1+} -1,66 V) (Şekil 4.11). Polimerin voltamogramları genel olarak değerlendirildiğinde anodik alanda potansiyel artışı ile yükseltgenmenin öncelikle konjuge ana zincir yapısı daha sonra ise metal kompleksi ile ilişkili olduğu tespit edilmiştir. Polimerin katodik alandaki davranışının ise sadece kompleksin aktivitesi ile ilişkili olduğu düşünülmüştür. Bu durum metal kompleksi içermeyen ve katodik aktivite göstermeyen P(SNS-L) ile ilgili çalışmalar ile kıyaslanarak doğrulanmıştır.



Şekil 4.10. P(SNS-Ru)₁'nin TBAPF₆/DCM ortamındaki **a)** tarama hızı çalışması **b)** tarama hızı grafiği

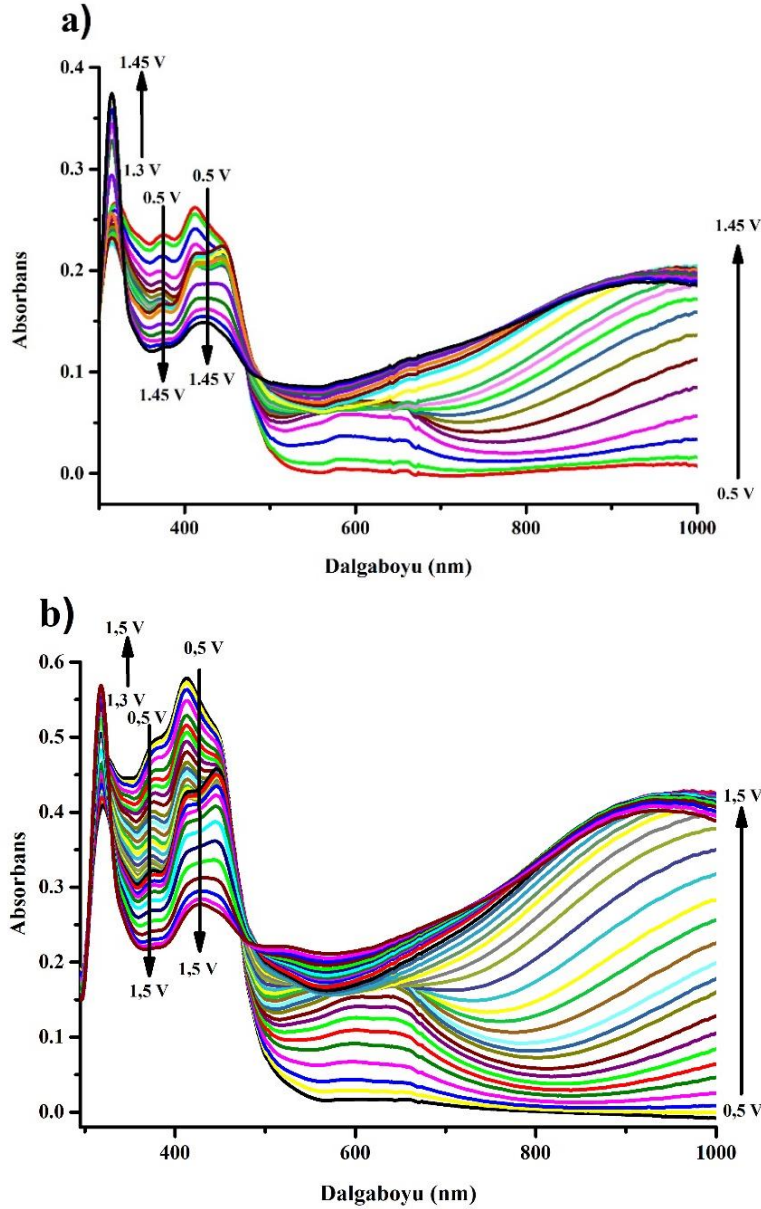


Şekil 4.11. P(SNS-Ru)₁'in 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı

4.1.4. P(SNS-Ru)'nun elektrokromik özelliklerinin incelenmesi

Yükseltgenme ve indirgenme sonucunda polimerin elektronik geçişlerinde ve bant yapısında meydana gelen değişiklikleri belirlemek üzere düşük ve yüksek potansiyel aralığında potansiyodinamik olarak ITO elektrot üzerine sentezlenen P(SNS-Ru)₁ ve P(SNS-Ru)₂'nin 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında spektroeletrokimya çalışmaları gerçekleştirildi. Şekil 4.12a'da P(SNS-Ru)₁'in spektroeletrokimya çalışmasına ait spektrum gösterilmektedir. Spektrum incelendiğinde P(SNS-Ru)₁'in nötral halde maksimum soğurma yaptığı dalga boyları 319 nm ($\pi-\pi^*$ (bpy)), 374 nm $\pi-\pi^*$ (PSNS), 412 nm ve 445 nm (MLCT) olarak belirlenirken, P(SNS-Ru)₁'in nötral durumdaki bant aralığı 2,44 eV olarak hesaplandı. Uygulanan potansiyelin 0,5 V' dan 1,45 V'a arttırılmasıyla 374 nm'deki $\pi-\pi^*$ şiddetinde azalma ve artan potansiyel ile birlikte 620 nm ve 950 nm civarında yük taşıyıcılarına ait yeni bant oluşumları gözlemlendi. Ru kompleksine ait 412 nm ve 445 nm'deki sinyallerde (MLCT) ise 1,3 V itibariyle şiddetlerinde etkin bir azalma gözlemlendi. P(SNS-Ru)₁ nötral halde 0,6 V'da kadar sarı renk tonları, 0,7 V ile 1,3 V arasında yeşil renk tonları, 1,4 V ve 1,5 V'da gri ve 1,5 V üzerinde kahverengi renk gösterdi (Çizelge 4.2). Şekil 4.12b'de yüksek potansiyel aralığında elde edilmiş olan P(SNS-Ru)₂'nin 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında gerçekleştirilen spektroeletrokimya çalışmasına ait spektrum gösterilmektedir. P(SNS-Ru)₂'nin nötral halde maksimum soğurma yaptığı dalga boyları 324 nm, 375 nm, 413 nm ve 445 nm olarak belirlendi ve bant aralığı 2,48 eV olarak hesaplandı. Yüksek potansiyel aralığında sentezlenen P(SNS-Ru)₂'nin spektrumu incelendiğinde düşük potansiyel aralığında elde edilen P(SNS-Ru)₁'in spektrumundan farklı olarak 413 nm ve 445 nm'de Ru kompleksine ait sinyallerin bağıl şiddetlerinin polimer ana omurgasını oluşturan 375 nm'deki SNS biriminin ait $\pi-\pi^*$ şiddetine oranla daha yüksek olduğu görülmektedir. Spektrumlar incelendiğinde 375 nm'deki $\pi-\pi^*$ şiddetinde 0,5 V ile 1,5 V arasında artan potansiyel ile birlikte bir azalma gözlemlendi. Ayrıca artan potansiyel ile birlikte 620 nm ve 950 nm civarında yük taşıyıcılarına ait bant oluşumları gözlemlendi.

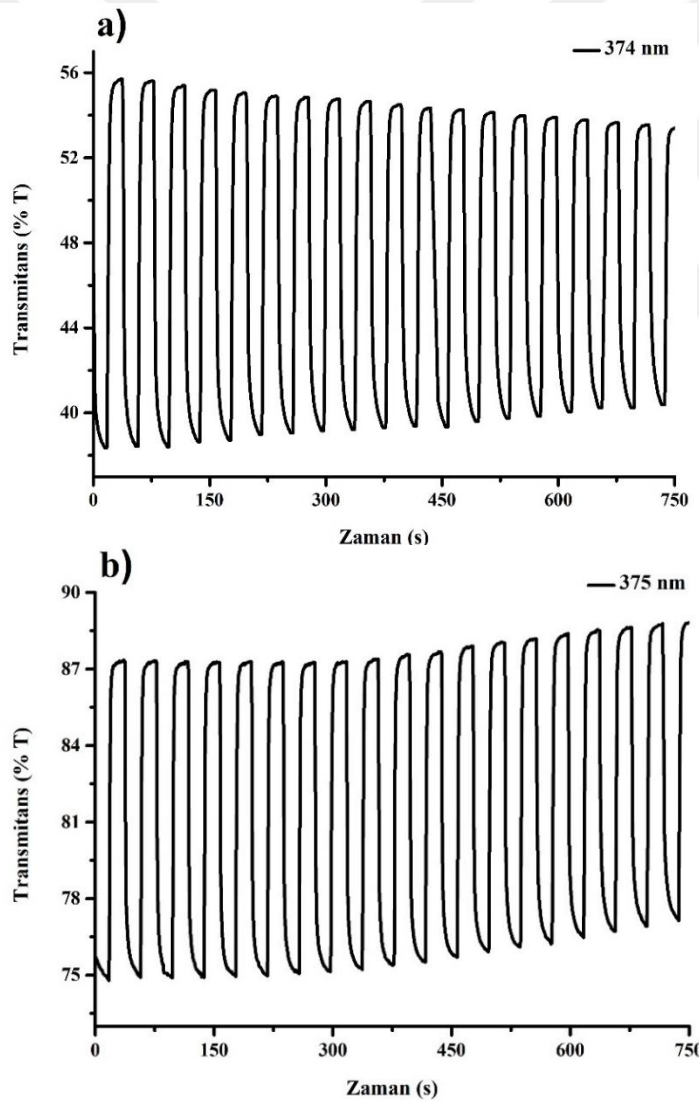
1,3 V itibariyle Ru kompleksinin MLCT geçişine ait 413 nm ve 445 nm’lerdeki sinyallerin şiddetlerinde belirgin bir azalma gözlemlenirken, 324 nm ($\pi-\pi^*(bpy)$) civarındaki soğurma davranışının şiddetinde etkin bir artış gözlemlendi. Polimer nötral halden 1,2 V’a kadar olan potansiyellerde yeşilimsi sarı renk özelliği gösterirken, 1,3 V ile 1,5 V aralığında gri tonları ve 1,5 V’un üzerinde kahverengi renk özelliği göstererek multikromik davranış sergiledi. Söz konusu çalışma ile polimer yapısında bulunan her iki elektroaktif bileşenin de (konjuge polimer ve metal kompleksi) indirgenip yükseltgendiği ve bu durumun polimerin optoelektronik özelliklerine etki ettiği görüldü.



Şekil 4.12. a) P(SNS-Ru)₁'in ve b) P(SNS-Ru)₂'nin 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamındaki spektroeletrokimya çalışmaları

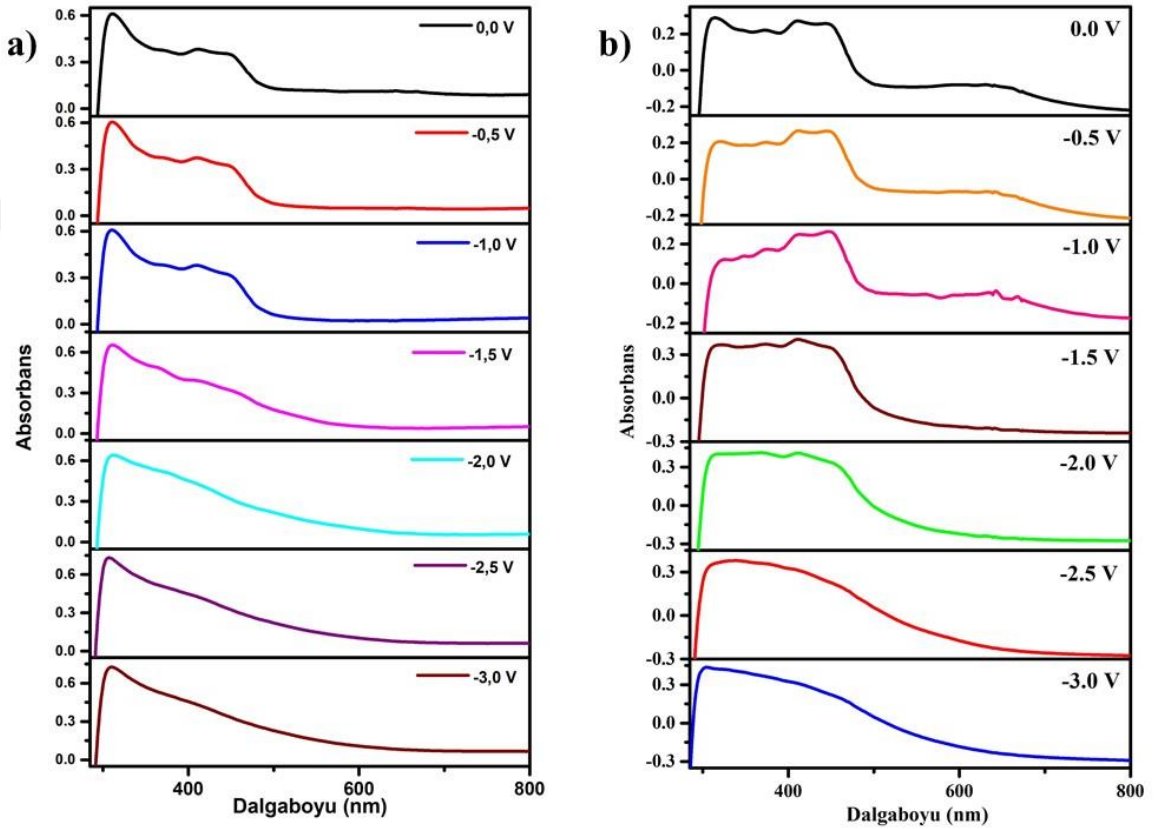
Bu hibrit malzemelerin spektroskopik çalışmalarından hem π -konjuge omurganın hem de metal kompleksinin ayrı iki elektronik parça gibi davrandıkları gözükmemektedir. Öte yandan UV-Vis verileri, mesafe koruyucu birimin (-CH₂-CH₂-) SNS omurgası ve bipiridin kompleksi arasındaki elektronik delokalizasyona engel olduğunu sergilemiştir.

Polimerlerin tepki süresi ve optik kontrastını belirlemek üzere 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında kinetik çalışmaları gerçekleştirildi. P(SNS-Ru)₁ ve P(SNS-Ru)₂ için kinetik çalışması potansiyelleri 0,0 V ve 1,1 V olarak belirlendi. Belirlenen bu potansiyeller 20 s aralıklarla kare dalga formunda uygulanırken 374 nm'deki transmittans değişimleri eş zamanlı olarak kaydedildi. Yapılan çalışma sonucunda P(SNS-Ru)₁ için 374 nm'deki optik kontrast %17,25 olarak belirlenirken, toplam optik kontrastın %95'indeki tepki süresi 5,14 s olarak belirlendi (Şekil 4.13a). P(SNS-Ru)₂ için ise 375 nm'deki optik kontrast, toplam optik kontrastın %95'indeki tepki süreleri sırasıyla %12,34 ve 3,42 s olarak belirlendi (Şekil 4.13b).



Şekil 4.13. a) P(SNS-Ru)₁'in ve **b)** P(SNS-Ru)₂'nin 0,1 M TBAPF₆/DCM-ACN (1:1) ortamındaki kinetik çalışması

Katodik etki sonucunda elektronik geçişlerde meydana gelen değişimleri belirlemek üzere düşük ve yüksek potansiyel aralığında ITO elektrot üzerine sentezlenen polimerlerin spektroeletrokimya çalışmaları yapıldı. Her iki koşulda sentezlenen P(SNS-Ru) için de potansiyelin negatif yönde artırılması ile birlikte Ru'ya ait 412 nm ve 445 nm'deki MLCT sinyallerinde düşük enerjili alana kayma gözlemlenirken 314 nm'deki $\pi-\pi^*$ (bpy⁻ internal $\pi-\pi^*$) sinyalin şiddetinde artış gözlemlendi (Şekil 4.14a ve Şekil 4.14b). Polimerler 0,0 V'dan -3,0 V'da değişen potansiyellerde yeşil, sarı, bakır ve kahverengi renk özellikleri göstererek indirgeyici etki ile de multikromik davranış sergilediği görüldü (Çizelge 4.2).



Şekil 4.14. a) P(SNS-Ru)₁'in ve **b)** P(SNS-Ru)₂'nin 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamındaki indirgeyici spektroeletrokimya çalışması

Çizelge 4.2. a) P(SNS-Ru)₁ ve b) P(SNS-Ru)₂'nin n-tipi ve p-tipi fotoğraf ve kolorimetri çalışmaları

a)	1.8 V		78	-3	12
	1.7 V		79	-4	17
	1.6 V		78	-4	17
	1.5 V		80	-4	18
	1.4 V		80	-4	19
	1.3 V		81	-4	19
	1.2 V		82	-3	19
	1.1 V		83	-4	18
	1.0 V		83	-6	16
	0.9 V		83	-8	16
	0.8 V		85	-7	20
	0.7 V		89	-6	25
	0.6 V		92	-5	28
	0.5 V		93	-4	30
	0.4 V		92	-4	30
	0.3 V		91	-4	29
	0.2 V		92	-4	29
	0.1 V		91	-5	28
	0.0 V		91	-4	27
	-0.2 V		90	-5	26
	-0.5 V		88	-6	24
	-1.0 V		103	1	5
	-1.25 V		105	3	15
	-1.50 V		93	16	12
	-1.75 V		94	14	6
	-2.0 V		94	13	5
	-2.25 V		92	13	6
	-2.50 V		93	13	4
	-2.75 V		93	13	5
	Potansiyel (V)		λ	ε	ρ

b)	1.8 V		77	1	16
	1.7 V		78	1	19
	1.6 V		78	1	22
	1.5 V		79	0	23
	1.4 V		79	0	22
	1.3 V		81	-1	24
	1.2 V		82	-1	27
	1.1 V		83	-1	27
	1.0 V		83	-1	27
	0.9 V		83	0	27
	0.8 V		83	-1	27
	0.7 V		82	0	28
	0.6 V		82	0	29
	0.5 V		82	-1	28
	0.4 V		82	0	30
	0.3 V		82	0	28
	0.2 V		81	0	28
	0.1 V		82	-1	28
	0.0 V		81	-1	27
	-0.2 V		81	-1	27
	-0.5 V		82	-1	27
	-1.0 V		84	-2	36
	-1.25 V		87	0	42
	-1.50 V		72	18	40
	-1.75 V		74	14	36
	-2.0 V		74	13	34
	-2.25 V		73	14	35
	-2.50 V		75	13	35
	-2.75 V		74	13	36
	Potansiyel (V)		λ	ε	ρ

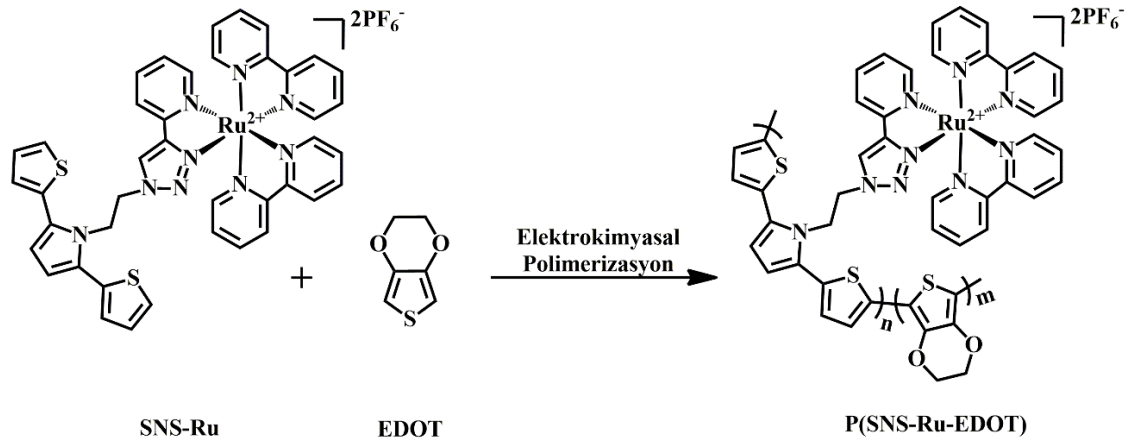
4.1.5. P(SNS-Ru-EDOT) kopolimerlerinin elektrokimyasal yöntem ile sentezi ve karakterizasyonu

Elektrokromik malzemelerin teknolojik uygulamalarda kullanılabilmesi için bazı özelliklerinin (örneğin; kararlılık, çözünürlük, elektronik ve optik davranışlar, bant aralığı ve tepki süreleri) geliştirilmesi gerekmektedir. Söz konusu özelliklerin geliştirilmesine yönelik pek çok yaklaşım geliştirilmiştir. Bunlar arasında uygulama kolaylığı, zahmetli sentez basamakları içermemesi sebebi bile kopolimerizasyon öne çıkmaktadır. Bu noktada literatür çalışmaları değerlendirildiğinde SNS türevlerinin EDOT ile hazırlanan kopolimerleri dikkat çekmektedir. P(SNS-Ru)'dan elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, elektrokromik ve elektroaktif Ru bipiridin grubunun süstitüe edilmesiyle elde edilen SNS türevlerinin elektrokimyasal ve optoelektronik

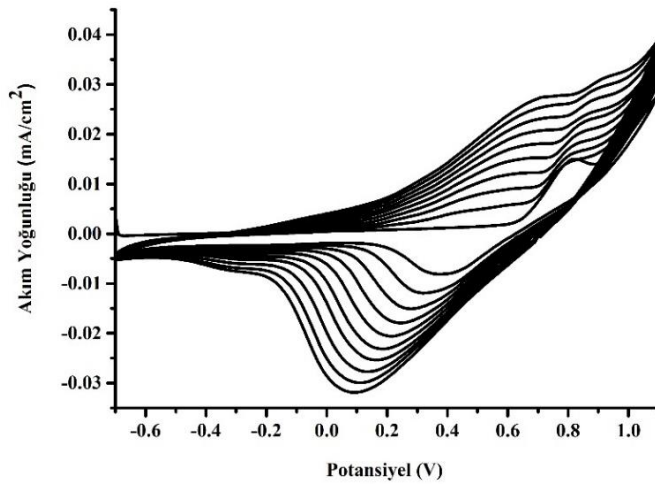
davranışlarında önemli değişiklikler olduğu görülmüştür. Bu sonuçlara dayanarak bir sonraki adımda SNS-Ru kompleksinin farklı miktarla EDOT komonomeri varlığında polimerizasyonu sonu elde edilen kopolimerlerin elektrokimyasal ve optoelektronik özellikleri değerlendirilmiştir.

Kopolimerizasyon (Şekil 4.15) 0,001 M SNS-Ru ve 0,001 M EDOT içeren 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında, 100mV/s tarama hızında, çalışma elektrodu olarak GCE (camsı karbon elektrot), Pt tel karşıt elektrot olarak ve susuz Ag/Ag⁺ referans elektrot dönüşümlü voltametri tekniği (Şekil 4.16) ile gerçekleştirildi.

P(SNS-Ru-EDOT)'un (Ru kompleksi içeren SNS-EDOT kopolimeri) sentezinde komonomer oranının elektrokromik özelliklere etkisini değerlendirmek için iki farklı çalışma yapıldı. İlk olarak eşit miktarda (1:1) SNS-Ru ve EDOT içeren bir kopolimer P(SNS-Ru-EDOT)₁ ve ardından EDOT komonomerinin artırılmasıyla (1:2) elde edilen kopolimer P(SNS-Ru-EDOT)₂ -0,5 V ile 1,5 V aralığında potansiyodinamik olarak sentezlendi.



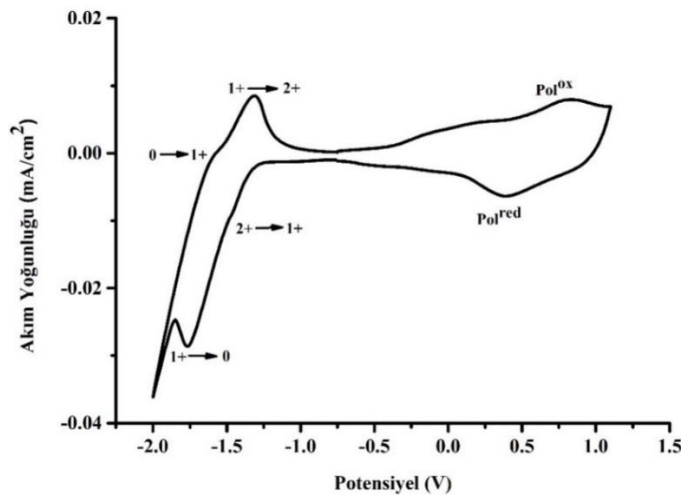
Şekil 4.15. SNS-Ru ve EDOT'un elektrokimyasal kopolimerizasyonu



Şekil 4.16. 10^{-3} M SNS-Ru ve 10^{-3} M EDOT'un TBAPF₆/DCM ortamında -0,7 V ile 1,1 V aralığında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı (10 döngü)

Çalışmalar boyunca düşük yükseltgenme potansiyeline sahip ve kararlı olan polimerlerin sentezlenmesi dikkat çekicidir. Bu sonuç Ru kompleksi ve konjuge sistem arasındaki sterik etkinin herhangi bir fonksiyonel grup içermeyen EDOT varlığı sebebiyle azalmasıyla bir uyum içindedir. Bir başka olası katkı ise daha uzun polimer zincirlerinin oluşması olarak değerlendirilmiştir.

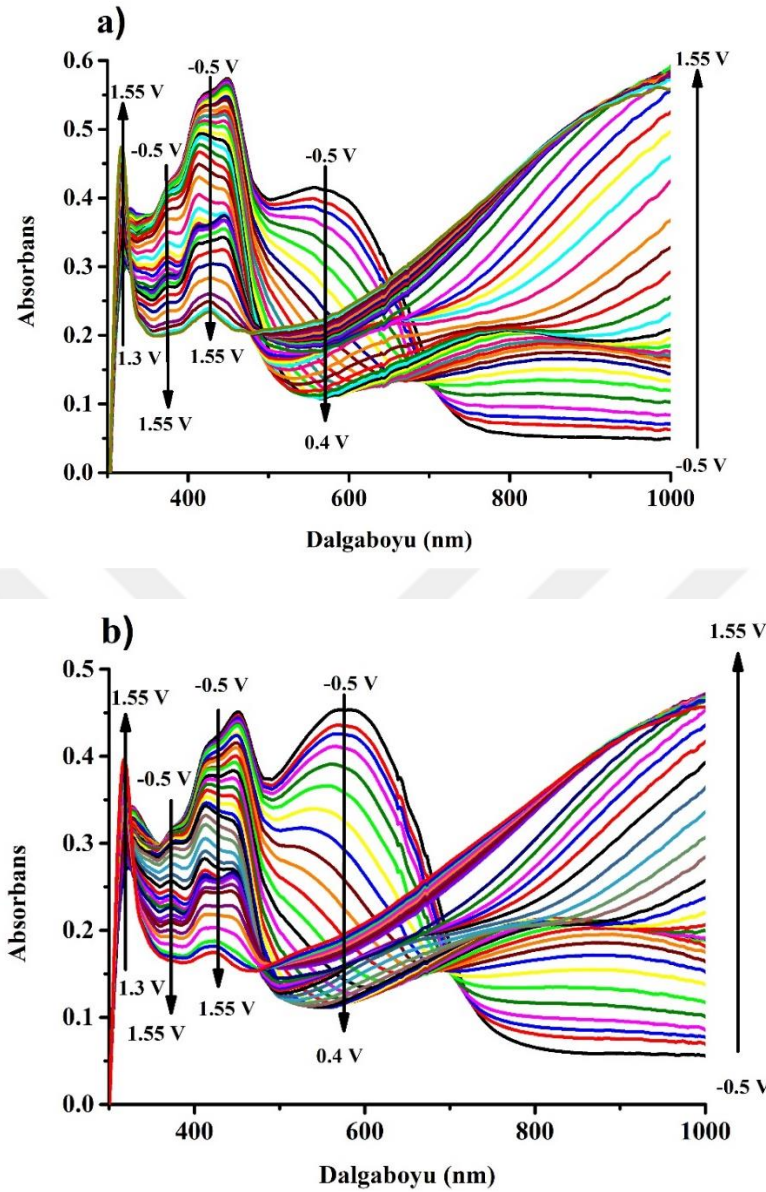
Polimerin elektrokimyasal davranışını incelemek üzere -2,0 V ve 1,3 V aralığında dönüşümlü voltametri çalışması yapıldı. P(SNS-Ru-EDOT)₁'in Ru^{2+/1+}, Ru^{1+/2+} ve Ru^{1+/0}, Ru^{0/1+} redoks çiftlerine ait redoks geçişlerini içerdiği yani fonksiyonel gruba ait katodik aktivite gösterdiği belirlenmiştir. (P(SNS-Ru-EDOT)₁ için; Ru^{2+/1+} - 1,44 V, Ru^{1+/2+} -1,32 V, Ru^{1+/0} -1,76 V, Ru^{0/1+} -1,60 V) (Şekil 4.17).



Şekil 4.17. P(SNS-Ru-EDOT)₁'in 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında 25 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı

4.1.6. P(SNS-Ru-EDOT)'un elektrokromik özelliklerinin incelenmesi

Yükseltgenme ve indirgenme sonucunda polimerlerin elektronik geçişlerinde ve bant yapısında meydana gelen değişiklikleri belirlemek üzere potansiyodinamik olarak ITO elektrot üzerine sentezlenen P(SNS-Ru-EDOT)₁ ve P(SNS-Ru-EDOT)₂'nin 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında spektroeletrokimya çalışmaları gerçekleştirildi. Şekil 4.18a'da P(SNS-Ru-EDOT)₁'in spektroeletrokimya çalışmasına ait spektrum gösterilmektedir. Spektrum incelendiğinde P(SNS-Ru-EDOT)₁'in maksimum soğurma yaptığı dalga boyları 327 nm (π - π^* bpy), 376 nm (π - π^* PSNS), 415 nm, 449 nm (MLCT) ve 560 nm (π - π^* PEDOT) olarak belirlenirken, bant aralığı 1,7 eV olarak hesaplandı. Uygulanan potansiyelin -0,5 V'dan 0,4 V'a arttırılmasıyla PEDOT birimlerine ait 560 nm'deki π - π^* şiddetinde azalma ve potansiyelin -0,5 V'dan 1,55 V'a arttırılmasıyla da P(SNS) grubuna ait 375 nm'deki π - π^* geçişin şiddetinde azalma gözlemlendi. Artan potansiyel ile birlikte 700 nm'den daha büyük dalga boylarında yük taşıyıcılarına ait yeni bant oluşumları gözlemlendi. Ru kompleksine ait 413 nm ve 449 nm'deki sinyallerin ise 1,3 V itibarıyla şiddetlerinde belirgin bir azalma gözlemlendi. P(SNS-Ru-EDOT)₁ nötral halde -0,2 V'a kadar kahverengimsi gri renk tonları, 0,0 V ile 0,2 V arasında kahverengimsi sarı renk tonları, 0,3 V ve 0,6 V arası sarımsı yeşil 0,7 V ve 1,3 V arası yeşil, 1,4 V ve 1,9 V arasında ise mavi renk gösterdi (Çizelge 4.4). Şekil 4.18b'de P(SNS-Ru-EDOT)₂'nin 0,1 M TABPF₆/DCM ortamında gerçekleştirilen spektroeletrokimya çalışmasına ait spektrum gösterilmektedir. P(SNS-Ru-EDOT)₂'nin maksimum soğurma yaptığı dalga boyları 326 nm, 375 nm, 413 nm ve 450 nm ve 580 nm olarak belirlenirken P(SNS-Ru-EDOT)₁'in nötral durumdaki bant aralığı ilgili spektrumdan 1,69 eV olarak hesaplandı. Uygulanan potansiyelin -0,5 V'dan 0,4 V'a arttırılmasıyla PEDOT birimlerine ait 580 nm'deki π - π^* şiddetinde azalma ve potansiyelin -0,5 V'dan 1,55 V'a arttırılmasıyla P(SNS) grubuna ait 375 nm'deki π - π^* şiddetinde azalma gözlemlendi. Artan potansiyel ile birlikte 700 nm'den daha büyük dalga boylarında yük taşıyıcılarına ait yeni bant oluşumları gözlemlendi. Ru kompleksine ait 413 nm ve 450 nm'deki sinyallerin ise 1,3 V itibarıyla şiddetlerinde belirgin bir azalma gözlemlendi. P(SNS-Ru-EDOT)₂ nötral halde -0,2 V'a kadar kahverengimsi gri renk tonları, 0,0 V ile 0,2 V arasında kahverengimsi sarı renk tonları, 0,3 V ve 0,6 V arası sarımsı yeşil 0,7 V ve 1,3 V arası yeşil, 1,4 V ve 1,9 V arasında ise mavi renk gösterdi. P(SNS-Ru-EDOT)₁ ve P(SNS-Ru-EDOT)₂'nin nötral haldeki spektrumları karşılaştırıldığında 560 nm civarındaki PEDOT birimlerine ait sinyal şiddetinin 413-450 nm'deki Ru kompleksine ait MLCT geçişinin şiddetine göre bağlı olarak arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum dönüşümlü voltametri çalışmaları ile uyumlu olup konjuge ana zincir yapısındaki EDOT birimlerinin göreceli olarak arttığını belirtmektedir.

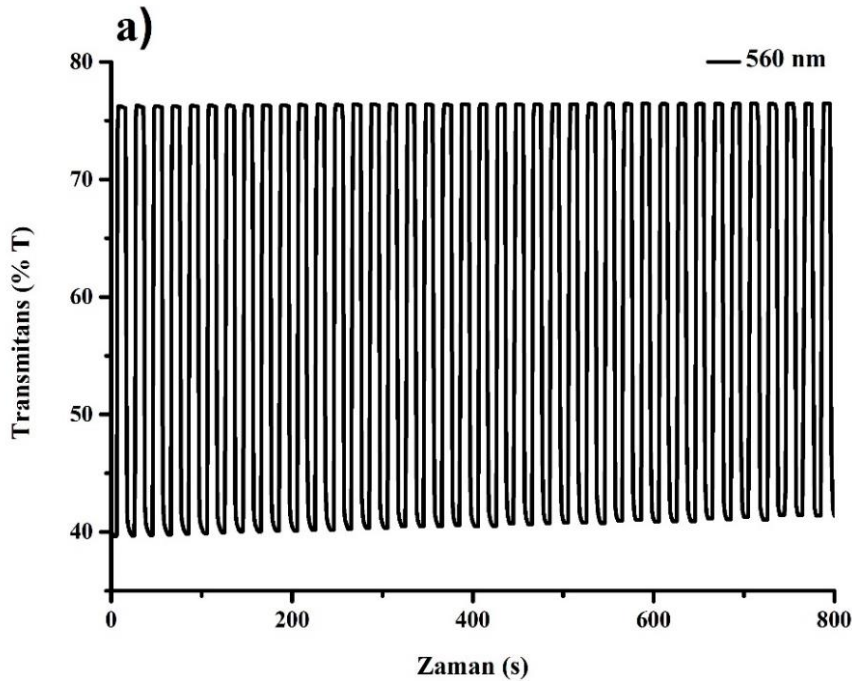


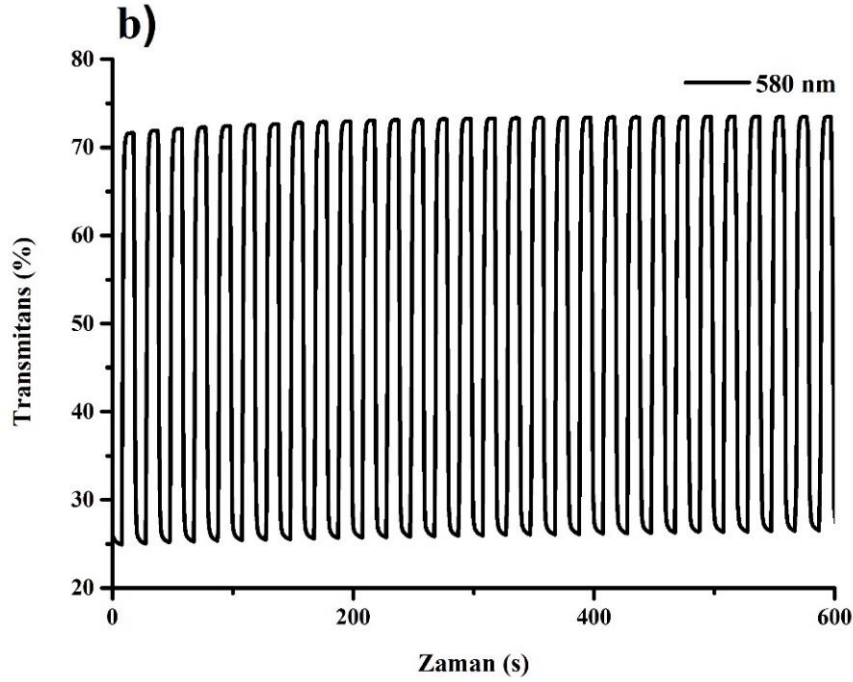
Şekil 4.18. a) $P(SNS-Ru-EDOT)_1$ **ve b)** $P(SNS-Ru-EDOT)_2$ 'nin 0,1 M TBAPF₆/DCM ortamında spektroeletrokimya çalışması

Polimerlerin optoelektronik özellikleri polimerleşebilir birime bağlanan gruplar ile iyileştirilebildiği gibi kopolimerizasyon ile de iyileştirilebilmektedir. EDOT, SNS türevleri için etkinliği literatürce kanıtlanmış bir komonomerdir. SNS ve EDOT içeren kopolimerlerin, homopolimerlere göre daha düşük bant aralığına sahip olduğu bilinmektedir. Yapılan kopolimerizasyon çalışmaları sonucunda homopolimerler ile kıyaslanacak olursa daha düşük bant aralığına sahip kopolimerler elde edilmiştir. Polimerizasyon potansiyelinin sabit tutulup EDOT komonomerinin miktarının artırılmasıyla da EDOT birime ait $\pi-\pi^*$ geçiş şiddetinde artış olduğu görülmüştür. Ayrıca EDOT miktarının 2 katına çıkarılmasıyla elde edilen $P(SNS-Ru-EDOT)_2$ 'nin spektroeletrokimya çalışmasına bakıldığında EDOT birimine ait maksimum soğurma dalga boyunun $P(SNS-Ru-EDOT)_1$ 'e göre 20 nm daha yüksek boyuna kaydığı

görülmüştür. Bunun sebebinin ise kopolimer zincirindeki EDOT birimlerinin sayısının artması ile ilgili olduğu düşünülmektedir.

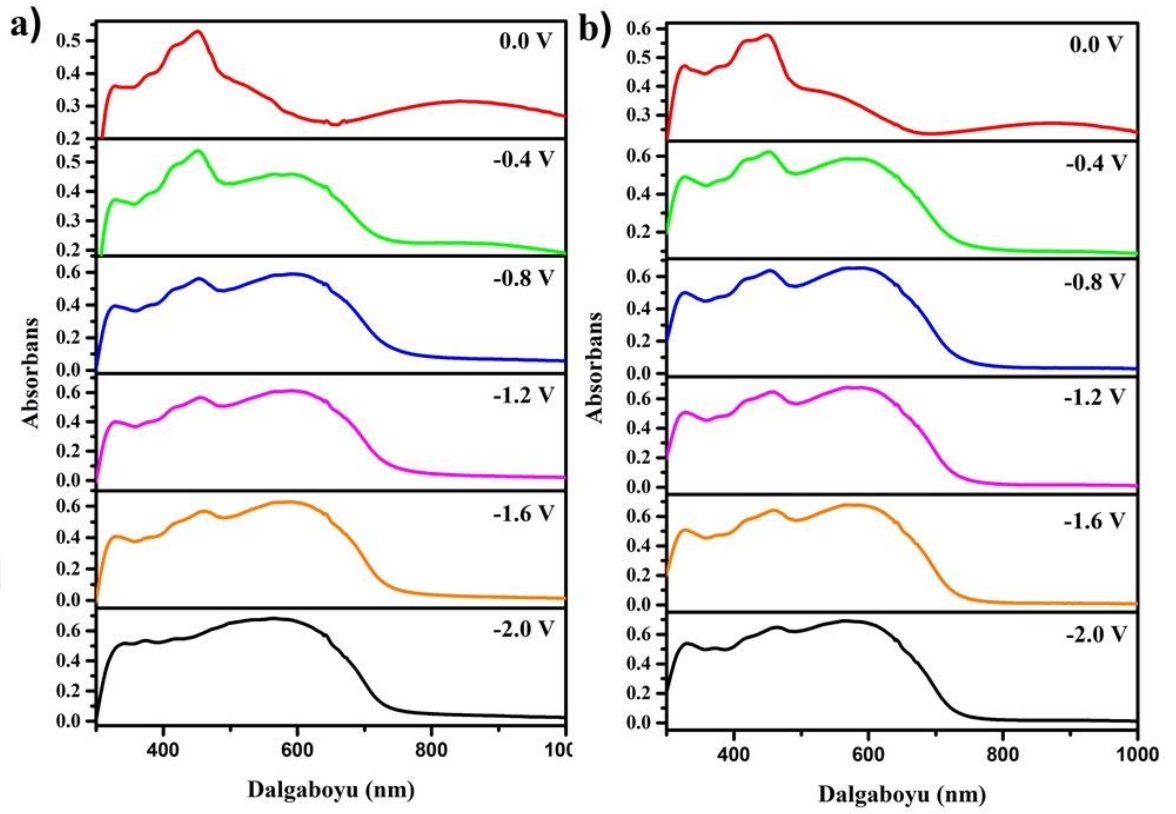
Kopolimerlerin tepki süresi ve optik kontrastını belirlemek üzere 0,1 M TBAPF₆/ACN ortamında kinetik çalışmaları gerçekleştirildi. P(SNS-Ru-EDOT)₁ ve P(SNS-Ru-EDOT)₂ için kinetik çalışması potansiyelleri -0,5 V ve 0,5 V olarak belirlendi. Belirlenen bu potansiyeller 10 s aralıklarla kare dalga formunda uygulanırken 560 nm ve 580 nm'deki transmittans değişimleri eş zamanlı olarak kaydedildi. Yapılan çalışma sonucunda P(SNS-Ru-EDOT)₁ için 560 nm'deki optik kontrast %36,54 olarak belirlenirken, toplam optik kontrastın %95'indeki tepki süresi 1,34 s olarak belirlendi (Şekil 4.19a). P(SNS-Ru-EDOT)₂ için ise 580 nm'deki optik kontrast ve toplam optik kontrastın %95'indeki tepki süreleri sırasıyla %47,32 ve 2,49 s olarak belirlendi (Şekil 4.19b). Bu tez çalışması kapsamında sentezlenen kopolimerin de homopolimerlere göre daha düşük tepki süresi ve daha yüksek optik kontrasta sahip olduğu görülmüştür. EDOT miktarının arttırılmasıyla elde edilen P(SNS-Ru-EDOT)₂'nin P(SNS-Ru-EDOT)₁'e göre optik kontrast değerini arttırdığı fakat bant aralığının değişmediği görülmüştür.





Şekil 4.19. a) P(SNS-Ru-EDOT)₁ ve **b)** P(SNS-Ru-EDOT)₂'nin 0,1 M TBAPF₆/ACN ortamındaki kinetik çalışması

Katodik etki sonucunda elektronik geçişlerde meydana gelen değişimleri belirlemek üzere P(SNS-Ru-EDOT)₁ ve P(SNS-Ru-EDOT)₂ İTO elektrot üzerine sentezlenen polimerlerin spektroeletrokimya çalışmaları yapıldı. P(SNS-Ru-EDOT)₁ için potansiyelin negatif yönde artırılması ile birlikte Ru'ya ait 413 nm ve 449 nm'deki MLCT sinyallerinde batokromik kayma ve 560 nm'deki sinyalin şiddetinde artış gözlemlendi (Şekil 4.20a). P(SNS-Ru-EDOT)₂ için potansiyelin negatif yönde artırılmasıyla benzer davranış gözlemlendi (Şekil 4.20b). Polimerler 0,0 V'dan -2,2 V'a değişen potansiyellerde kahverengi, kahverengimsi gri ve mor renk gösterdiğinden indirgeyici etki ile de multikromik davranış sergiledikleri görüldü (Çizelge 4.3).



Şekil 4.20. a) P(SNS-Ru-EDOT)₁ ve b) P(SNS-Ru-EDOT)₂'nin 0,1 MTBAPF₆/DCM ortamındaki indirgeyici spektroeletrokimya çalışması

Çizelge 4.3. a) P(SNS-Ru-EDOT)₁ ve b) P(SNS-Ru-EDOT)₂'nin n-tipi ve p-tipi fotoğraf ve kolorimetri çalışması

a)

1.9 V		84	-1	-1
1.8 V		84	-2	-1
1.7 V		86	-3	-2
1.6 V		86	-3	-2
1.5 V		86	-4	1
1.4 V		87	-4	5
1.3 V		88	-5	7
1.2 V		88	-5	8
1.1 V		88	-4	7
1.0 V		89	-4	7
0.9 V		89	-5	7
0.8 V		88	-6	7
0.7 V		89	-6	9
0.6 V		91	-6	12
0.5 V		91	-6	15
0.4 V		91	-4	17
0.3 V		91	-3	18
0.2 V		90	-1	19
0.1 V		87	2	18
0.0 V		83	4	15
-0.2 V		78	1	8
-0.4 V		87	0	7
-0.6 V		87	0	5
-0.8 V		86	0	5
-1.0 V		85	2	6
-1.2 V		86	0	5
-1.4 V		83	2	5
-1.6 V		83	1	4
-1.8 V		70	5	1
-2.0 V		68	5	2
-2.2 V		67	6	3
Potansiyel (V)		L	a	b

b)

1.9 V		69	-4	2
1.8 V		69	-5	3
1.7 V		70	-6	3
1.6 V		70	-6	4
1.5 V		72	-6	-1
1.4 V		73	-7	1
1.3 V		74	-7	5
1.2 V		74	-8	11
1.1 V		76	-8	13
1.0 V		75	-8	13
0.9 V		75	-8	12
0.8 V		75	-9	12
0.7 V		76	-9	12
0.6 V		77	-11	13
0.5 V		79	-11	15
0.4 V		79	-11	19
0.3 V		78	-11	21
0.2 V		80	-9	25
0.1 V		79	-5	27
0.0 V		72	1	24
-0.2 V		57	1	13
-0.4 V		55	-1	5
-0.6 V		48	0	0
-0.8 V		47	0	-2
-1.0 V		42	1	-2
-1.2 V		44	1	-2
-1.4 V		43	1	-2
-1.6 V		43	0	-2
-1.8 V		48	-1	-2
-2.0 V		42	2	-4
-2.2 V		42	2	-3
Potansiyel (V)		L	a	b

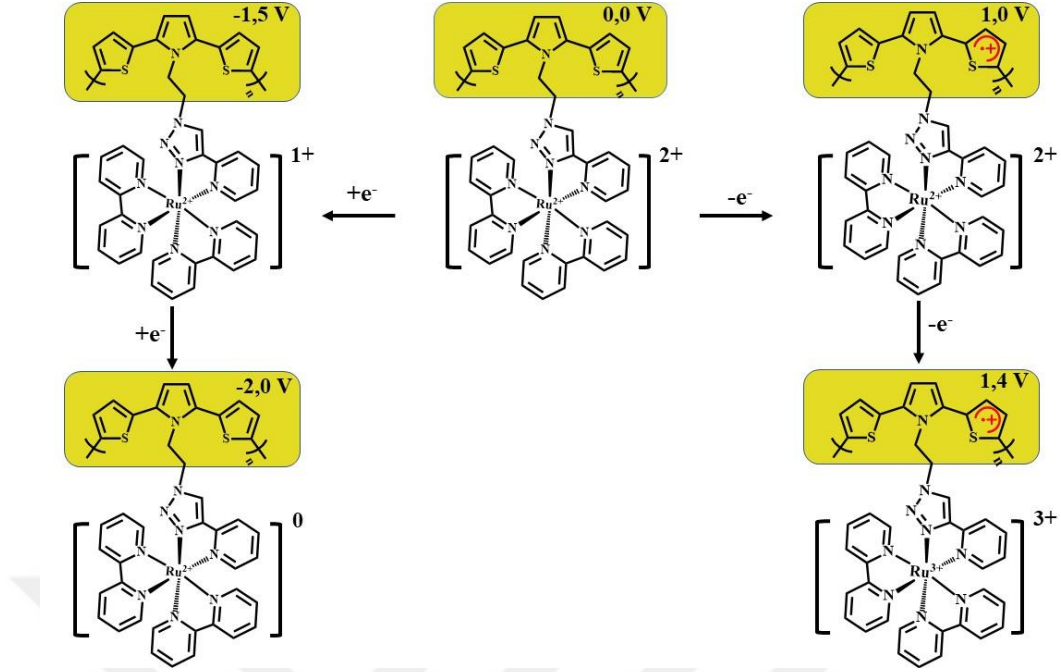
5. SONUÇLAR

Literatürde geçiş metal kompleksi içeren iletken polimerlerin sentezi ve karakterizasyonu ile ilgili çok sayıda çalışma bulunmakla birlikte, bu çalışmaların hemen hepsinde kompleks EDOT, tiyofen gibi heteroaromatik üniteye doğrudan konjuge bir biçimde bağlanmıştır. Bahsi geçen çalışmalarda amaç polimerlerin elektrokromik özelliklerinin geliştirilmesinden ziyade, iletken polimerlerin bant aralıkları ve iletkenlik mekanizmalarının değiştirilmesi ile polimerlerin iletkenliklerinin artırılması ve sensör uygulamalarında kullanılmasıdır. Son dönemde konjuge heteroaromatik yapı içeren geçiş metal kompleksler polimerleştirilmeksizin boya tabanlı güneş pillerde kullanılmıştır. Ancak, geçiş metal komplekslerinin heteroaromatik üniteye mesafe koyucu grup ile bağlanması ve daha sonra yapının polimerleştirilmesi ile ilgili sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Bahsi geçen çalışmaların bazılarında polimerlerin elektrokimyasal davranışları incelenmiş olsa bile, polimerlerin optoelektronik özellikleri ve elektrokromik davranışları incelenmemiştir.

Bilindiği üzere piridin veya bipyridin tabanlı Ru (II) kompleksleri sadece redoks aktif değil aynı zamanda elektrokromiktir. Kendisi gibi hem elektroaktif hem de elektrokromik davranış gösteren politiyofen türevleri ile birlikte kullanılmaları, iletken polimerlerin optik ve elektronik özelliklerinin geliştirilmesini sağlayabilecektir. Sentezlenmesi planlanan polimerlerin yapılarında bulunan konjuge zincir yapısı ve geçiş metal kompleksleri nedeni ile birden fazla tersinir redoks davranış göstermesi ve buna bağlı olarak multikromik polimerlerin elde edilmesi öngörülmüştür.

Bu çalışmada literatürde bilinmeyen SNS gibi elektrokimyasal yol ile kolay polimerleştirilen grup içeren Ru komplekslerinin hazırlanıp, ilgili polimerlerin elektrokimyasal yöntem ile sentezlenmesi, bu polimerlerin optoelektronik, elektrokromik özelliklerinin incelenmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla öncelikle SNS-L ve SNS-Ru bileşikleri hazırlanmış ve elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Sentezlenen monomerlerin oldukça düşük yükseltgenme potansiyeline sahip oldukları ve piridin, triazol-piridin-Ru gibi rijit grupların varlığının polimerizasyona engel olmadığı belirlenmiştir. Potansiyodinamik koşullarda sentezlenen homopolimerlerin (P(SNS-L) ve P(SNS-Ru)) elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri tekniği ile incelenmiş ve P(SNS-Ru)'un P(SNS-L)'den ve literatürdeki diğer P(SNS)'lerden farklı olarak hem anodik hem de katodik alanda aktivite gösterdiği belirlenmiştir. P(SNS-Ru)'nun voltamogramı incelendiğinde potansiyelin artması sonucu ilk olarak konjuge omurganın ardından metal kompleksinin yükseltgendiği tespit edilmiştir.

P(SNS-L) ve P(SNS-Ru)'nın elektrokromik özellikleri kolorimetrik analiz, spektroeletrokimya ve kinetik çalışmaları ile değerlendirilmiştir. Spektroskopik çalışmalar neticesinde mesafe koruyucu grubun SNS omurgası ve Ru kompleksi arasında elektronik delokalizasyona engel olduğu, buna bağlı olarak P(SNS-Ru)'nun nötral halde hem P(SNS) hem de Ru kompleksine ait MLCT geçişleri gösterdiği belirlenmiştir. Polimerin bant aralıkları ve p-tipi katkılama ile gösterdikleri renklerin konjuge zincir yapısını oluşturan birimler ve kompleks ile ilişkili olduğu anlaşılmıştır. Katodik alandaki davranışın ise sadece kompleksin indirgenmesi ile ilişkili olduğu, bu noktada SNS yapısında değişiklik olmadığı görülmüştür. Bu durumu görsel bir anlatım ile belirtebilmek için Şekil 5.1 hazırlanmıştır.



Şekil 5.1. SNS tabanlı polimerin redoks sürecinin şematik gösterimi

Son dönemde yapılan çalışmalarda gerek yükseltgenme potansiyellerinin yakınlığı gerekse genel olarak P(SNS) türevlerinin elektrokromik özelliklerinin geliştirilmesi amacı ile EDOT ile kopolimerizasyona tabi tutulmuştur. Bu sebeple SNS-Ru ve EDOT'un kopolimeri hazırlanmış ve optoelektronik özellikleri açısından incelenmiştir. Yapılan çalışmalar kopolimerizasyonun polimerin bant aralığı, yükseltgenme potansiyeli, tepki zamanı ve optik kontrast gibi önemli özellikleri iyileştirebildiğini ve Ru(II) kompleksi içeren PSNS polimerlerinin renk skalasına nitelikli katkı sağlayabildiğini göstermiştir. Ayrıca, komonomer oranının değiştirilmesinin kopolimerin anodik ve katodik alandaki renkleri açısından etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Tez kapsamında hazırlanan tüm polimerlerin tepki süresi, optik kontrast ve bant aralığı gibi özellikleri değerlendirildiğinde P(SNS-Ru-EDOT) kopolimerlerinin daha düşük bant aralığı, iyileştirilmiş tepki süreleri ve yüksek optik kontrast değerleri sergilediği görülmüştür.

Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde klik kimyası kullanılarak monomer yapısı fonksiyonlandırılabilirdiği görülmüştür. Sübstitüe gruplar ile polimerin yükseltgenme potansiyeli, renk aralığı, tepki süresi ve optik kontrastı ile renk değerlerinin değiştiği ve ayrıca kopolimerizasyonun da polimerlere ait elektrokromik ve elektrokromik davranışlar üzerinde büyük etkisi olduğu görülmüştür. Bu çalışmalar ile her iki elektroaktif bileşenin (SNS omurgası ve metal kompleksi) ayrı birer yapı olarak davrandığı gözlemlenmiştir. Dönüşümlü voltametri ve spektroeletrokimya çalışmaları sonucu P(SNS-Ru) ve kopolimerlerinin hem anodik hem de katodik olarak renklenebildiği, buna bağlı olarak ambipolar ve multikromik davranış sergiledikleri belirlenmiştir.

6. KAYNAKLAR

- Argun, A.A., Aubert, P.H., Thompson, B.C., Schwendeman, I., Gaupp, C.L., Hwang, J., Pinto, N.J., Tanner, D.B., MacDiarmid, A.G., Reynolds, J.R. 2004. Multicolored Electrochromism in Polymers: Structures and Devices. *Chemistry of Materials*, 16:4401-4412.
- Bajpai, M., Srivastava, R., Dhar, R., Tiwari, R.S. 2016. Review on Optical and Electrical Properties of Conducting Polymers. *Indian Journal of Materials Science*, 2016:1-8.
- Burroughes, J.H., Bradley, D.D., Brown, C.A.R., Marks, R.N., Mackay, K., Friend, R.H., Burns, P.L., Holmes, A.B. 1990. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 347:539-541.
- Cihaner, A. ve Algi, F. 2008a. A new conducting polymer bearing 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (BODIPY) subunit: Synthesis and characterization. *Electrochimica Acta*, 54:786-792.
- Cihaner, A. ve Algi, F. 2008b. Processable electrochromic and fluorescent polymers based on N-substituted thienyl pyrrole. *Electrochimica Acta*, 54:665-670.
- Cravino, A., Zerza, G., Neugebauer, H., Maggini, M., Bucella, S., Menna, E., Svensson, M., Andersson, M.R., Brabec, C.J., Sariciftci, N.S. 2002. Electrochemical and Photophysical Properties of a Novel Polythiophene with Pendant Fulleropyrrolidine Moieties: Toward "Double Cable" Polymers for Optoelectronic Devices. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106:70-76.
- Çamurlu, P. ve Karagören, N. 2013. Both p and n-Dopable, Multichromic, Napthalineimide Clicked Poly(2,5-dithienylpyrrole) Derivatives. *Journal of Electrochemical Society*, 160: H560-H567.
- Ferraris, J.P. ve Skiles, G.D. 1987. Substitution alalloys of organic polymeric conductors. *Polymer*, 28:179-182.
- Friebe, C., Jäger, M., Schubert, U.S. 2013. Emitting electrode coatings with redox-switchable conductivity: in corporation of ruthenium (II)-2,6-di(quinolin-8-yl)pyridine complexes into polythiophene by electropolymerization. *RSC Advances*, 3:11686-11690.
- Funt, B.L. ve Diaz, A.F. 1991. Organic Electrochemistry: an Introduction and a Guide, Marcel Dekker, New York, 1337s.
- Gaupp, C.L., Welsh, D.M., Reynolds, J.R. 2002. Poly(ProDOT-Et₂): A High Contrast, High Coloration Efficiency Electrochromic Polymer. *Macromolecular Rapid Communication*, 23:885-889.
- Genies, E.M., Bidan, G., Diaz, A.F. 1983. Spectroelectrochemical study of polypyrrole film. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 149:101-113.
- Güven, Neşe. 2016. Klik Kimyası ile Fonksiyonlandırılmış Poli(vol-ditiyenilpirol) Türevlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi, Antalya, 97s.
- Gvozdenović, M.M., Jugović, B.Z., Stevanović, J.S., Grgur, B.N. 2014. Electrochemical synthesis of electroconducting polymers. *Hemjska industrija*, 68:673-684.

- Holliday, B.J. ve Swager, T.M. 2005. Conducting metallopolymers: the roles of molecular architecture and redox matching. *Chemical Communications*, 1:23-36.
- Horowitz, G. 1998. Organic Field-Effect Transistors. *Advanced Materials*, 10:365-377.
- Hu, C.W., Sato, T., Zhang, J., Moriyama, S., Higuchi, M. 2013. Multi-colour electrochromic properties of Fe/Ru-based bimetallo-supramolecular polymers. *Journal of Materials Chemistry C*, 1:3408-3413.
- Hwang, J. ve Tanner, D.B. 2003. Optical properties of nondegenerate ground-state polymers: Three dioxothiophene-based conjugated polymers. *Physical Review B*, 67:11205-1-10.
- Jousselme, B., Blanchard, P., Oçafrain, M., Allain, M., Levillain, E., Roncali, J. 2004. Electrogenated poly(thiophenes) derivatized by bipyridine ligands and metal complexes. *Journal of Materials Chemistry*, 14:421-427.
- Kar, P. 2013. Doping in Conjugated Polymers. Wiley Scrivener, New Jersey, 176 p.
- Kumar, D. ve Sharma, R.C. 1998. Advances in conductive polymers. *European Polymer Journal*, 34:1053-1060.
- Kumar, A., Welsh, D.M., Morvant, M.C., Piroux, F., Abboud, K.A., Reynolds, J.R. 1998. Conducting Poly(3,4-alkylenedioxythiophene) Derivatives as Fast Electrochromics with High-Contrast Ratios. *Chemical Materials*, 10:896-902.
- Mortimer, R.J. 1997. Electrochromic materials. *Chemical Society Reviews*, 26:147-156.
- Mortimer, R.J., Dyer, A.L., Reynolds, J.R. 2006. Electrochromic organic and polymeric materials for display applications. *Displays*, 27:2-18.
- Naitoh, S., Sanui, K., Ogata, N. 1986. Electrochemical synthesis of a copolymer of Thiophene and Pyrrole: Poly(thienylpyrrole). *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 670:1348-1350.
- Pickup, P.T. 1999. Conjugated metallopolymers. Redox polymers with interacting metal based redox sites. *Journal of Materials Chemistry*, 9:1641-1653.
- Reddinger, J.L. ve Reynolds, J.R. 1998. Site specific electropolymerization to form transition-metal-containing, electroactive polythiophenes. *Chemistry of Materials*, 10:1236-1243.
- Roncali, J. 2007. Molecular Engineering of the Band Gap of π -Conjugated Systems: Facing Technological Applications. *Macromolecular Rapid Communications*, 28:1761 – 1775.
- Scanu, R., Manca, P., Zucca, A., Sanna, G., Spano, N., Seeber, R., Zanardi, C., Pilo, M.I. 2013. Homoleptic Ru(II) complex with terpyridine ligands appended with terthiophene moieties: Synthesis, characterization and electropolymerization. *Polyhedron*, 49:24-28.
- Shirakawa, H., Louis, E.J., MacDiarmid, A.G., Chiang, C.K., Heeger, A.J. 1977. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 578-580.
- Somani, P.R. ve Radhakrishnan, S. 2002. Electrochromic materials and devices: present and future. *Materials Chemistry and Physics*, 77:117-133.

- Wang, J. ve Keene, F.R. 1996. Synthesis and electrochemical properties of poly[3-{{ω-[4-2,2'-bipyridyl]alkyl}}thiophenes], P{{B(n)T}}, and of poly[Ru(II){{B(n)T}}₃ 2⁺]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 405:71-83.
- Wolf, M.O. 2006. Recent Advances in Conjugated Transition Metal-containing Polymers and Materials. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*,16:189-199.
- Wolf, O. 2001. Transition-Metal-Polythiophene Hybrid Materials. *Advanced Materials*, 13:545-553.
- Yamamoto, T., Yoneda, Y., Maruyama, T. 1992. Ruthenium and nickel complexes of a π -conjugated electrically conducting polymer chelate ligand, poly(2,2'-bipyridine-5,5'-diyl), and their chemical and catalytic reactivity. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1652-1654.
- Zhu, X.J. ve Holliday, B.J. 2010. Electropolymerization of a Ruthenium(II) Bis(pyrazolyl)pyridine Complex to Form a Novel Ru Containing Conducting Metallopolymer. *Macromolecular Rapid Communications*, 31:904-909.

ÖZGEÇMİŞ

Burak ÖZER
burak.ozeerr@hotmail.com



ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Yüksek Lisans	Akdeniz Üniversitesi
2017-2019	Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Antalya
Lisans	Akdeniz Üniversitesi
2011-2017	Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Antalya