



T.C.

**ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**OPTOELEKTRONİK UYGULAMALAR İÇİN KUMARİN İÇEREN
YENİ TÜR ELEKTROAKTİF PENTAMERLER**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Arife AKTAŞ

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Sermet KOYUNCU

ÇANAKKALE – 2023



T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**OPTOELEKTRONİK UYGULAMALAR İÇİN KUMARİN İÇEREN YENİ TÜR
ELEKTROAKTİF PENTAMERLER**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Arife AKTAŞ

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Sermet KOYUNCU

Bu çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Bilimsel
Araştırma Projeleri

Koordinasyon birimi tarafından desteklenmiştir.

Proje No: FYL-2022-4051

ÇANAKKALE – 2023



T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



Arife AKTAŞ tarafından Prof. Dr. Sermet KOYUNCU yönetiminde hazırlanan ve **16/08/2023** tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “**Optoelektronik Uygulamalar İçin Kumarin İçeren Yeni Tür Elektroaktif Pentamerler**” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü **Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Prof. Dr. Sermet KOYUNCU

(Danışman)

Doç. Dr. Burak GÜLTEKİN

Dr. Öğr. Üyesi Hanife ERDEN

.....

.....

.....

Tez No : 10569474

Tez Savunma Tarihi : 16/08/2023

.....
Prof. Dr. Ahmet Evren ERGİNAL

Enstitü Müdürü

.././20..

ETİK BEYAN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu, bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi taahhüt ve beyan ederim.

Arife AKTAŞ

16/08/2023

TEŞEKKÜR

Bu tez süresince, bana yol gösteren, beni destekleyip çalışmamı teşvik eden saygı değer danışman hocam Prof. Dr. Sermet KOYUNCU' ya çok teşekkür ediyorum.

Çalışmalarım boyunca aynı laboratuvar ortamında çalıştığım, her türlü yardımına koşan Arzu KORTUN ve Sinem ALTINIŞIK' a teşekkür ediyorum.

Her bir sorumda kapılarını tıklattığım, benimle bilgilerini paylaşan, hep destek olan canım iş arkadaşlarım Nilay TEZEL, Mert AKGÜN ve tüm ÇOBİLTUM çalışma arkadaşlarıma teşekkür ediyorum.

Hayatım boyunca bana destek olan aileme teşekkür ediyorum.

Sadece bu süreçte değil her zaman desteğini hissettiğim eşim Tugay AKTAŞ' a, bizi biz yapan canım oğlumuz Sarp AKTAŞ' a çok teşekkür ediyorum.

Arife AKTAŞ
Çanakkale, Ağustos 2023

ÖZET

OPTOELEKTRONİK UYGULAMALAR İÇİN KUMARİN İÇEREN YENİ TÜR ELEKTROAKTİF PENTAMERLER

Arife AKTAŞ

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Sermet KOYUNCU

16/08/2023, 53

Bu tez çalışmasında, tiyofen-kumarin-floren ve tiyofen-kumarin-karbazol içerikli D-A-D-A-D düzenindeki band boşluğu ayarlanabilir yeni tür pentamerlerin (FMP, KMP) sentezi gerçekleştirildi. Sentezlenen pentamerlerin yapı tayininde FT-IR, ¹H-NMR teknikleri kullanılmıştır. FMP kodlu pentamerin yapısındaki fonksiyonlandırılabilir allil grupları sayesinde çapraz bağlı filmler (FMPX) elde edilmiştir. Tiyol-en klik kimyası yoluyla, 360nm uv ışık altında döndürme ile kaplama yöntemi ve elektrospining yöntemi kullanılmıştır. Her iki pentamerin ve FMPX çapraz bağlı filmlerin optik ve elektrokimyasal özellikleri UV-Vis, döngüsel voltametri teknikleri kullanılarak incelenerek HOMO, LUMO ve Eg değerleri hesaplandı. Hazırlanan filmlerin morfolojik özellikleri Atomik kuvvet mikroskobu analiz yöntemiyle belirlendi. FMPX kodlu filmleri kullanılarak elektrokromik cihaz yapılmış olup hazırlanan cihazın elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir.

Veriler incelendiğinde yüzeyde çapraz bağlanma işlemi gerçekleştirilerek farklı kaplama teknikleriyle hazırlanmış olan FMPX elektrokromik cihazının renk, kararlılık, cevap zamanı gibi özellikleri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Tiyol-en klik kimyası, Elektrokromik Cihaz, Kumarin, Çapraz Bağlanabilir Konjuge Polimerler, Donör Akseptör

ABSTRACT

NEW TYPE OF ELECTROACTIVE PENTAMERS WITH COUMARINE FOR OPTOELECTRONIC APPLICATIONS

Arife AKTAŞ

Çanakkale Onsekiz Mart University

School of Graduate Studies

Chemical Engineering Department Master of Science

Co-supervisor: Prof. Dr. Sermet KOYUNCU

16/08/2023, 53

In this thesis study, the synthesis of novel pentamers with an adjustable bandgap in the D-A-D-A-D configuration, containing thiophene-coumarin-fluorene (FMP) and thiophene-coumarin-carbazole (KMP), was carried out. The structure determination of the synthesized pentamers was achieved using FT-IR and ¹H-NMR techniques. Cross-linked films (FMPX) were obtained through functionalizable allyl groups in the structure of the pentamer coded as FMP. Thiol-ene click chemistry was utilized along with spin-coating and electrospinning methods under 360nm UV light to prepare the films. The optical and electrochemical properties of both pentamers and cross-linked FMPX films were investigated using UV-Vis and cyclic voltammetry techniques to calculate the HOMO, LUMO, and E_g values. The morphological characteristics of the prepared films were determined using Atomic Force Microscopy analysis.

Electrochromic devices were fabricated using FMPX films, and their electrochemical properties were examined. The analysis of the data revealed the characteristics of the FMPX electrochromic device prepared through cross-linking processes with different coating techniques, including color, stability, and response time.

Keywords: Thiol-ene click chemistry, Electrochromic Device, Coumarin, Crosslinkable Conjugated Polymers, Donor Acceptor

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
JÜRİ ONAY SAYFASI.....	i
ETİK BEYAN.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	ix
TABLolar DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
BİRİNCİ BÖLÜM	
GİRİŞ	
1.1. İletken Polimerler.....	3
1.1.1. Konjuge Polimerlerde Bant Teorisi ve Elektrokimyasal Özellikleri.....	4
1.1.2. İletken Polimerlerde Doping.....	7
1.1.3. Karbazol Türevli İletken Polimerler.....	9
1.1.4. Floren Türevli İletken Polimerler.....	11
1.1.5. Kumarin Türevli İletken Polimerler.....	12
1.2. İletken Polimerlerin Sentezi.....	12
1.2.1. Kimyasal Polimerizasyon.....	13
1.2.2. Suzuki Bağlanma Reaksiyonu.....	13
1.2.3. Tiyolen Klik Reaksiyonu.....	13
1.2.4. Donör Akseptör Tipi Polimerler ve Uygulama Alanları.....	15
1.3. Akıllı Camlar.....	16
1.3.1. Elektrokromizm ve Elektrokromik Malzemeler.....	17
1.3.2. Elektrokromik Cihaz ve Çalışma Yöntemi.....	17
1.3.3. Cihaz Performansına Etki Eden Faktörler.....	18

İKİNCİ BÖLÜM	
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	20

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM	25
MATERYAL YÖNTEM	

3.1. Çalışmada Kullanılan Malzeme ve Kimyasallar.....	25
3.2. Analizlerde Kullanılan Cihazlar.....	25
3.2.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR).....	25
3.2.2. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR).....	26
3.2.3. Mor Ötesi- Görünür Bölge Absorpsiyon Spektrofotometresi (UV-Vis)...	27
3.2.4. Elektrokimyasal Çalışma Ünitesi.....	27
3.2.5. UV Ozon Temizleme Cihazı.....	28
3.2.6. Döndürerek Kaplama Cihazı (Spin Coater).....	29
3.2.7. Elektrospinning Kaplama Cihazı.....	29
3.2.8. Atomik Kuvvet Mikroskobu.....	30
3.3. Kimyasal Sentez Basamakları.....	31
3.3.1. FMP Kodlu Pentamer Sentezi.....	32
3.3.2. KMP Kodlu Pentamer Sentezi.....	33
3.3.3. FMP Kodlu Pentamerin İnce Filmlerinin Hazırlanması Ve Yüzeyde Çapraz Bağlanma Reaksiyonu (FMPX).....	33
3.3.4. Elektrokromik Cihazların Hazırlanması Ve Performans Ölçümleri.....	35

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM	35
ARAŞTIRMA BULGULARI	

4.1. Pentamerlerin Yapısal Karakterizasyonu.....	37
4.1.1. Pentamerlere ait FT-IR Spektrumları.....	37
4.1.2. Pentamerlere ait ¹ H-NMR Spektrumları.....	38
4.2. Pentamerlerin Optik ve Elektrokimyasal Karakterizasyonu.....	40
4.3. FMPX Kodlu Pentamerin Morfolojik Özellikleri.....	44
4.4. FMPX Kodlu Pentamerden Hazırlanan ECD' nin Performans Testleri ve Elektrokimyasal Özellikleri.....	45

BEŞİNCİ BÖLÜM
SONUÇ ve ÖNERİLER

47

KAYNAKÇA	49
ÖZGEÇMİŞ.....	I



SİMGELER VE KISALTMALAR

D-A	Donör Akseptör
FT-IR	Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi
NMR	Hidrojen Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
UV-VİS	Görünür Bölge Spektro
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
HOMO	En Yüksek Enerjili Dolu Molekül Orbitali
LUMO	En Düşük Enerjili Boş Molekül Orbitali
E _g	Optik Band Boşluğu
OLED	Organik Işık Yayan Diyot
PEDOT:PSS	Poli(3,4-etilendioksitiyofen)- polisitiren sülfonat
PTMP	Pentaerythritol tetrakis(2-mercaptoacetate)
rpm	Dakikada devir sayısı
V	Volt
nm	Nanometre
µm	Mikrometre
λ	Dalga boyu
FMP	Fenil Merkezli Pentamer
FMPX	Fenil Merkezli Pentamerin Çapraz Bağlı Filmi
KMP	Karbazol Merkezli Pentamer
ECD	Elektrokromik Cihaz
CV	Döngüsel Voltametri
DPV	Diferansiyel Puls Voltametre
ITO	İndiyum Kalay Oksit

TABLolar DİZİNİ

Tablo No	Tablo Adı	Sayfa No
Tablo 1	Sentezlenen Bileşiklerin Yapısı Ve Adlandırılması	32
Tablo 2	FMP ve KMP Pentamerlerine Ait Optik Ve Elektrokimyasal Veriler	44



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 1	Bazı iletken polimer ve yapıları (Namsheer, 2021).	3
Şekil 2	Konjuge iletken polimer sistemi (Tajik, 2020)	4
Şekil 3	HOMO ve LUMO şematik gösterimi (Gharahcheshmeh, 2022)	5
Şekil 4	Şekil 4. a) Moleküldeki temel hal ve uyarılmış hal enerji geçişi b) bu geçişte meydana gelen absorpsiyon bandı	6
Şekil 5	Politiyofenin (PT) (a) p tipi katkı ve (b) n tipi katkı elektronik bandı ve kimyasal yapıları (Le, 2017).	8
Şekil 6	P-tipi bazı polimerler yapıları	8
Şekil 7	6. N-tipi bazı polimerler ve yapıları	9
Şekil 8	Karbazol molekül yapısı	9
Şekil 9	Bazı karbazol sınıflarının yapıları (Bashir, 2015)	10
Şekil 10	Floren kimyasal yapısı ve atomların numaralandırılması	11
Şekil 11	Kumarin molekül yapısı	12
Şekil 12	Suzuki bağlanma reaksiyonu	13
Şekil 13	Tiyol-en Klik reaksiyon şeması	14
Şekil 14	EC konjuge polimerler için yapı taşları olarak kullanılan nötr aromatik formda ve kinoidal formda donörlerin ve alıcıların kimyasal yapıları (chua, 2019).	16
Şekil 15	Elektrokromik cihazın katmanları (Pehlivan, 2007)	18
Şekil 16	PTPTAz, PTPTCo ve PTPTFlo sentetik yol	21
Şekil 17	NaClO ₄ –LiClO ₄ /ACN Elektrolit Çözeltisinde (a) PTPTFlo (b) PTPTCo (c) PTPTAz'ın elektronik absorpsiyon spektrumları	21
Şekil 18	P1 ve P2'nin farklı potansiyellerdeki renkleri	22
Şekil 19	HCQM1 ve HCQM2'nin kimyasal yapısı	23
Şekil 20	Uygulanan potansiyellerle poli(HCQM1) (a) ve poli(HCQM2) (b) Filmlerin spektroeletrokimyasal ölçümleri	24

Şekil 21	Cihazların spektroeletrokimyasal ölçümleri	24
Şekil 22	FTIR (Agilent marka Cary 630)	25
Şekil 23	NMR (Cihaz Marka Model:JEOL ECX-400)	26
Şekil 24	Specord S 600 marka UV-Vis cihazı	27
Şekil 25	CH Instrument 617E marka elektrokimyasal çalışma hücresi	28
Şekil 26	Bioforce Uv-Ozon procleaner	28
Şekil 27	Laurell WS-400BZ-6NPP/LİTE döndürerek kaplama cihazı	29
Şekil 28	Elektrospinning kaplama cihazı	30
Şekil 29	Atomik kuvvet mikroskobu	31
Şekil 30	Sentezlenen pentamerlerin molekül yapıları ve D-A-D-A-D gösterimi	31
Şekil 31	Floren merkezli pentamerin eldesi için izlenen sentetik yol (FMP)	32
Şekil 32	Karbazol merkezli pentamerin eldesi için izlenen sentetik yol (KMP)	33
Şekil 33	360 nm uv ışık altında FMP ve FMPX	34
Şekil 34	Floren Merkezli Pentamerin Çapraz Bağlanma Reaksiyonu (FMPX)	35
Şekil 35	FMP-FMPX ile hazırlanan Elektrokromik Cihazlar	36
Şekil 36	Sentezlenen FMP kodlu pentamere ait FT-IR spektroskopileri	35
Şekil 37	Sentezlenen KMP kodlu pentamere ait FT-IR spektroskopileri	38
Şekil 38	FMP kodlu bileşiklerine ait ¹ H-NMR spektrumu	38
Şekil 39	KMP kodlu bileşiklerine ait ¹ H-NMR spektrumu	40
Şekil 40	FMP (a) ve KMP (b) kodlu pentamerin DCM içerisinde UV-vis absorpsiyon ve floresans spektrumu	41
Şekil 41	FMP ve FMPX bileşiklerinin absorpsiyon spektrumları	42
Şekil 42	FMP ve KMP Kodlu pentamerlerin döngüsel voltamogramı	43
Şekil 43	FMP Kodlu Pentamerin Döngüsel Voltamogramı	43

Şekil 44	Döndürme ile kaplanmış FMPX pentamer filminin AFM görüntüsü	45
Şekil 45	Elektrospining ile kaplanmış FMPX pentamer filminin AFM görüntüsü	45
Şekil 46	FMPX anodik tabakanın farklı tekniklerle kaplanması sonucu hazırlanan elektrokromik cihazlar	46



BİRİNCİ BÖLÜM

GİRİŞ

Çağımızda, sürdürülebilirlik giderek artan bir şekilde önem kazanmaktadır. Dünya nüfusu ve ekonomik faaliyetlerin artması, doğal kaynakların tükenmesi, çevre kirliliği, iklim değişikliği ve diğer çevresel sorunlar, sürdürülebilirlik hedeflerini önemli kılmaktadır.

Bugün dünyamızın karşı karşıya olduğu muhtemelen en büyük sorun iklim krizidir. Canlılar üzerindeki iklim değişikliğinin olumsuz etkileri göz ardı edilemeyecek noktada (Li vd., 2023). Hükümetler, insanoğlunu tehdit eden iklim krizinin sebep olduğu-olacağı sağlık sorunlarını en aza indirmek için enerji stratejilerini ve politikalarını gözden geçirmeye başladılar (Olabi ve Abdelkareem, 2022).

Sürdürülebilirlik, mevcut nesillerin ihtiyaçlarını karşılarken gelecek nesillerin de ihtiyaçlarını karşılamak üzere doğal kaynakları ve çevreyi etkilemeden kullanma prensibidir. Sürdürülebilirlik, ekonomik, sosyal ve çevresel açıdan ele alınır ve bu üç boyutu birlikte dikkate alır. Sürdürülebilirlik, tüm sektörlerde ve faaliyetlerde önemlidir. Sürdürülebilir üretim ve tüketim modelleri, sürdürülebilir ulaşım, yenilenebilir enerji kaynaklarına geçiş, doğal kaynakların korunması ve yeniden kullanımı sürdürülebilirlik hedefleri için önemlidir.

2015 Paris Anlaşması ve sonrasında imzalanan diğer anlaşmaların ardından sürdürülebilir enerji gelişimi birçok ülkede ana hedef haline geliyor. Paris Anlaşması, 2015 yılında Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi (UNFCCC) kapsamında gerçekleştirilen Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Konferansı (COP21) sonucunda kabul edilen ve küresel iklimdeki değişiklik adına yapılan mücadelede önemli bir hareket olarak değerlendirilen bir uluslararası anlaşmadır. Anlaşmanın imzalanması, dünya genelindeki hükümetlerin iklim değişikliği ile mücadele konusunda kararlılıklarını gösterdi ve küresel işbirliği için önemli bir adım olarak değerlendirildi. Anlaşmanın 187 taraf ülkesi vardır ve hemen hemen tüm ülkeler imzalamıştır. Anlaşma, değişen iklim şartları ile mücadelede mühim bir araç olarak kabul edilmekte ve ülkelerin iklim politikalarının yönlendirilmesinde önemli bir rol oynamaktadır (Khan vd., 2022). AB, yıllık sera gazı emisyonunu 2030 yılında %40 ve 2050 yılında ise %80 oranında azaltmak için hedefler belirlemiştir. 2002 yılından itibaren bir dizi Enerji, Su ve Çevre Sistemlerinin Sürdürülebilir Gelişimi (SDEWES)

Konferansları düzenlenmiştir. SDEWES Konferanslarında dergilerin özel sayılarında yayınlanan araştırmaların bir özetini sunmakta olup beş başlık ele alınmıştır.

- (1) enerji politikası ve akıllı enerji sistemlerinin analizi,
- (2) inřaat sektöründe enerji tasarrufu,
- (3) ortak/çoklu üretim - entegre ısıtma, soğutma sistemleri
- (4) enerji için biyokütle;
- (5) süreçlerin ve sistemlerin enerji-çevresel sürdürülebilirliğinin ölçülmesi (Guzović vd., 2022)

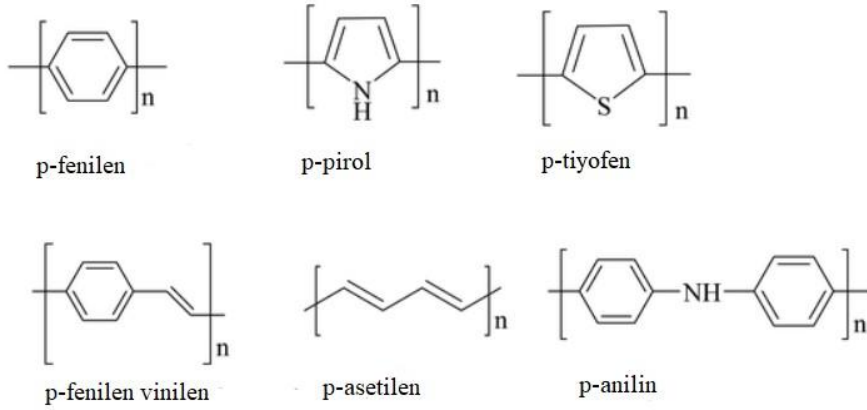
Daha sürdürülebilir bir yaşam için yapılan birçok anlaşmada amaçlanan; enerjinin tasarruflu kullanılması, enerji kullanımı sonrası ortaya çıkabilecek sera gazı emisyonunu azaltmak (özellikle kömür ve petrol gibi fosil enerji tüketimi), alternatif enerji kaynaklarını kullanmaktır (Demir, 2022).

Küresel birincil enerji tüketimi 2040 yılına kadar 2017 yılı verilerine göre 32 % daha fazla artması öngörülmektedir. Enerji tüketiminin büyük bir bölümü sanayi ve binalarda tüketilmektedir (Li vd., 2022). Dünya enerjisinin yaklaşık 40 %' ı binalarda kullanılmaktadır. Binaların enerji tüketimi, ısıtma, soğutma, aydınlatma ve elektronik cihazların kullanımından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, binaların enerji tüketiminin azaltılması, dünya genelinde enerji tasarrufu sağlamak ve karbon emisyonlarını azaltmak açısından önemlidir. Bu amaçla, sürdürülebilir bina tasarımı ve enerji verimliliği yöntemleri gibi pek çok çözüm geliştirilmiştir. Bu çözümler, binaların enerji tüketimini azaltarak hem çevresel hem de ekonomik faydalar sağlamaktadır.

Sıralanan sebeplerden dolayı akıllı camların araştırılması ve geliştirilmesi büyük önem görmüştür. Akıllı malzemeler kendileri bir enerji üretmezler ancak enerjinin verimli kullanılmasında büyük rol oynamaktadırlar. Bu çalışmamda optoelektronik uygulamalarda kullanılmak üzere pentamerler sentezledik. Sentezlenen FMP kodlu pentamerin yüzeyde çapraz bağlanma işlemleri gerçekleştirilerek elektrokromik cihaz çalışması yapılmıştır.

1.1. İletken Polimerler

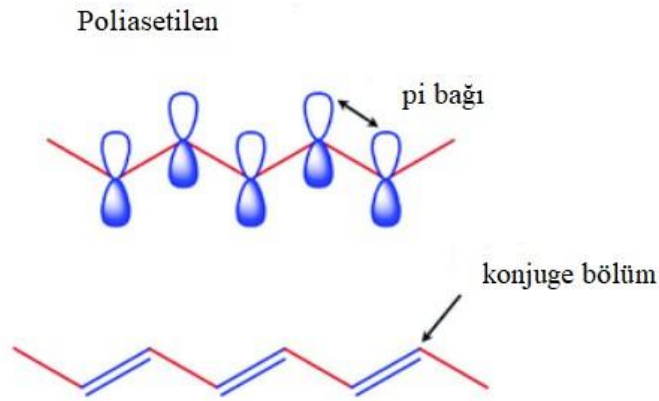
İletken polimerler, ayarlanabilir optik özellik, elektriksel özellik ve yüksek mekanik özelliklere sahiptir. Geleneksel inorganik malzemelere nazaran yüksek kararlılığa sahip, esneklik, korozyon direnci, kolay şekil ve morfoloji alabilmesi ve ayarlanabilir iletkenlik gibi özellikleri ile son yıllarda bir çok çalışmada kullanılmaktadırlar. İletken polimerler elektrokromik cihazlar, biyosensörler, organik ışık saçan diyotlar (OLED), alan etkili transistörler (OFETs), organik temelli güneş pilleri (OSCs) ve organik fotovoltaiıklar (OPVs) gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadırlar (Ates, 2012) En çok kullanılan iletken polimerler; poliasetilen (PA), polipirol (PPy), polianilin (PANI), poli(para -fenilen) (PPP), politiyofen (PTH), poli(fenilenvinilen) (PPV) ve polifuran (PF) vardır.



Şekil 1. Bazı iletken polimer ve yapıları (Namsheer ve Rout, 2021).

Geleneksel polimerler, çok uzun zincirli monomer birimlerinin birbirine bağlanmasından oluşur. Serttirler ve çözücülerde çözünürler ama konjuge bir polimer zinciri geleneksel polimerlere kıyasla daha az sayıda monomerin bir araya gelmesinden oluşur. Mekanik özellik yapısındaki tek ve çift bağlardan kaynaklanmaktadır. İletken polimerlerin çözünürlüğü iskelete ekli yan zincirlerde yer alan yapılara bağlıdır. Eklenmiş yan zincirlerdeki iyonların varlığı malzemenin mekanik, elektriksel ve optik özelliklerinde değişime neden olur (Namsheer ve Rout, 2021).

Polimerin iletken olabilmesi için; yapısında konjugasyon olması gerekir. Konjugasyonda, karbon arasındaki bağlar tek ve çift bağ olarak sıralanır. Çoğu polimer, değerlik ve iletim bantları arasında 5 eV'den fazla bir boşluğa sahip olduğundan elektriksel olarak yalıtkandır. Ancak konjugasyon tek başına bir polimeri iletken yapmaz. Çoğunlukla polimerin yapısında C, H, N ve S gibi heteroatomlar bulunur. Polimer zincirleri boyunca delokalize edilmiş π -elektronları ile konjuge bağların varlığı polimerin iletken olmasını sağlar (Umoren vd., 2022)(Heydari Gharahcheshmeh ve Gleason, 2020).

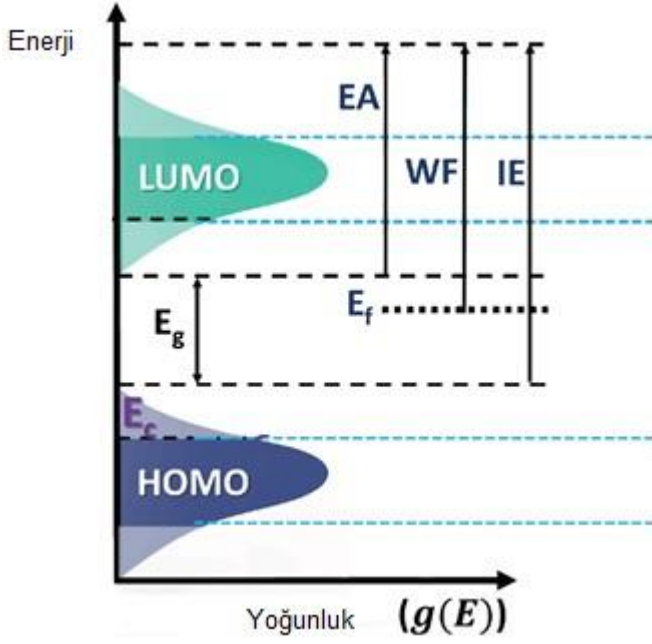


Şekil 2. Konjuge iletken polimer sistemi (Tajik vd., 2020)

1.1.1. Konjuge Polimerlerde Bant Teorisi ve Elektrokimyasal Özellikleri

Yarı iletken olarak da adlandırılan konjuge polimerlerin iletkenlik olayı bant teorisi ile tanımlanmaktadır. Teoriye göre elektronların en yüksek dolu orbitalden (HOMO), boş orbitallerin en düşük enerjiye sahip olanı (LUMO) olmak üzere farklı enerjilere sahip orbitalleri olup iki orbital arası enerji farkı bant aralığı yani E_g olarak açıklanmaktadır.

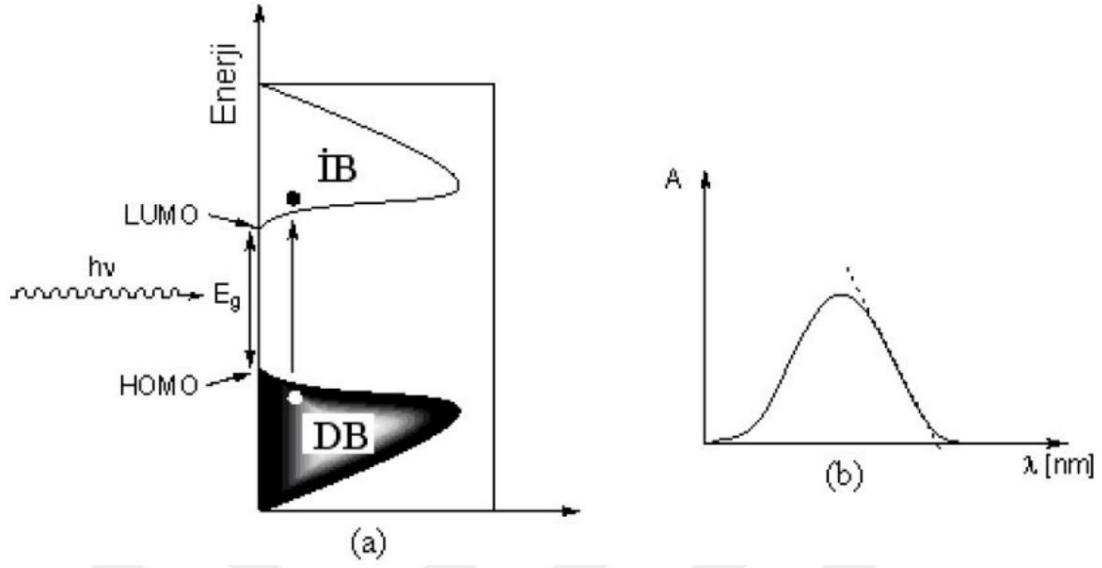
Bant aralığı (E_g), iş fonksiyonu (WF), Fermi seviyesi (E_f), vakum seviyesi enerjisi (E_{vac}), iyonlaşma enerjisi (IE) ve elektron ilgisi (EA) gibi elektronik yapının bazı kritik parametreleri, Şekil 3' de verilmiştir. . Cihaz performansını etkileyen bu parametrelerin için ayarlanması (optimizasyon) ve kaplama, katkılama ve tavlama adımlarının düzenlenmesi gerekir. Polimer yapısındaki konjuge çift bağların artışı sonucu iki orbital arasındaki enerji farkı azalırken iletkenlikte artış gözlemlenir (Heydari Gharahcheshmeh ve Gleason, 2022).



Şekil 3. HOMO ve LUMO şematik gösterimi (Heydari Gharahcheshmeh ve Gleason, 2022).

HOMO ve LUMO, moleküllerin reaktivitesini ve ışığa duyarlılığını belirleyen kritik parametrelerdendir. Örneğin, bir moleküldeki HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkı, molekülün UV-Vis spektrumunu, ışığa duyarlılığını belirleyebilir. Ayrıca, bir moleküldeki HOMO ve LUMO enerjileri, kimyasal reaksiyonların türünü ve hızını belirleyen parametreler arasındadır.

Optik bant boşluğu değeri hesaplanırken polimere ait absorpsiyon spektrumunda minimum enerji geçiş değerine karşılık gelen spektruma çizilen teğet aracılığıyla hesaplanmaktadır. Bu teğet ve apsisin kesişimi polimerin optik bant boşluğuna (E_g) karşılık gelir.



Şekil 4. a) Moleküldeki temel hal ve uyarılmış hal enerji geçişi b) bu geçişte meydana gelen absorpsiyon bandı

Çizilmiş olan teğetle bulunan değer dalga boyu olmasından dolayı nm cinsinden belirlenmektedir. Bu nedenle plank eşitliği dönüşüm için kullanılır.

$$E = h \cdot \vartheta = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.1)$$

E: Enerji

h: planck sabiti ($6,626 \times 10^{-34}$ Js)

λ : dalga boyu

c: ışık hızı (3×10^8 m/s)

1 eV = $1,602 \times 10^{-19}$ J

Bu hesaplamalar neticesinde yapılan dönüşüm sonunda eV cinsinden bant boşluğu formülü denklem 1.2 de gösterildiği gibidir.

$$E(eV) = \frac{1240,8}{\lambda} \quad (1.2)$$

HOMO ve LUMO değerleri hesaplanırken denklem 1.3 ve 1.4 kullanılır. Burada $E_{on(ind)}$ değeri CV ölçümleri sonucu voltomogramdaki indirgenme pikinin başlangıç değerini, $E_{on(yük)}$ değeri ise yükseltilme pikinin başlangıç değerini ifade eder. F_c değeri ise standart olarak kullanılan ferroseni ifade eder.

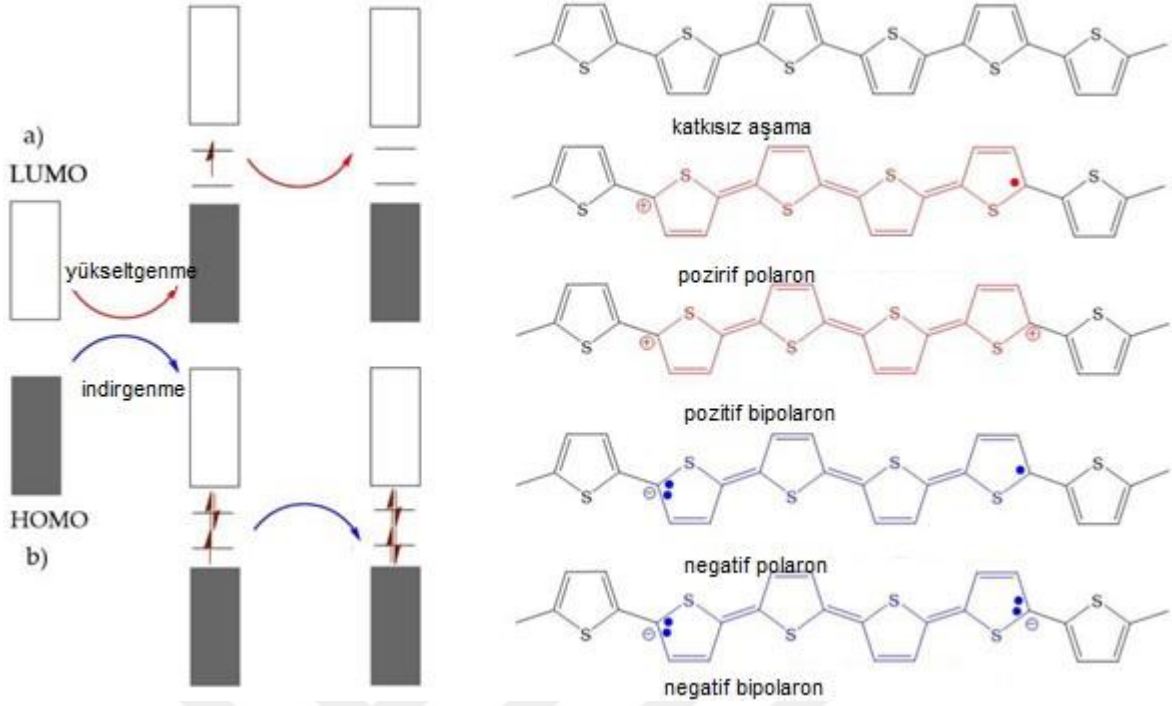
$$E_{LUMO} = -e (E_{on(ind)} - E_{1/2}(Fc) + 4,8) \quad (1.3)$$

$$E_{HOMO} = -e (E_{on(yük)} - E_{1/2}(Fc) + 4,8) \quad (1.4)$$

1.1.2. İletken Polimerlerde Doping

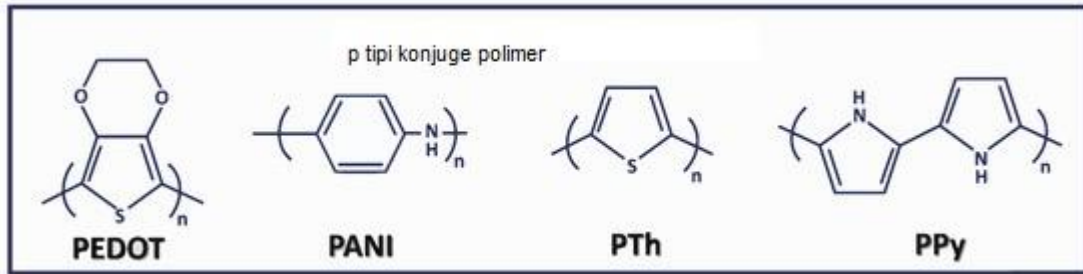
Doping bir katkılama işlemi olup polimerin iletkenliğinde artış olması adına gerçekleştirilir. Polimerdeki katkı maddeleri redoks süreçlerine tabi tutulur. Katkı maddesinin iki görevi vardır. Birincisi iletken polimerden elektron çekmek. İkincisi ise iletken polimerin omurgasına elektron eklemektir. Doping, elektronların en yüksek dolu orbitalden (HOMO) çıkarılması (oksidasyon işlemi sonucu) ve en düşük enerjili boş orbitale aktarılması (LUMO) işlemidir. Katkılama süreci iki tip olarak p-tipi ve n-tipi adı altında karşımıza çıkar. p -tipi katkılamada , polimerin HOMO'sundan elektron doğrudan katkı maddesi türüne geçerek polimer temelinde bir delik oluşturur. n -tipi katkılamada ise katkı maddesinden gelen elektronlar polimerin LUMO' suna giderek elektron yoğunluğunun artmasına sebep olur. Böylece yük taşıyıcıların hareketlilik, yoğunluk gibi özellikleri katkılama ile ayarlanabilir (Le vd., 2017).

İletken polimerler şekil 4' te gösterildiği gibi hem n-tipi hem de p-tipi katkılamaya da maruz kalabilir. Burada katkılama işlemi sonucu polaranlar ve bipolaranlar üretir. N-tipi katkılamada genellikle (-) yüklü taşıyıcılar (+) yüklü hallerine nazaran kararlı değildir (Le vd., 2017).

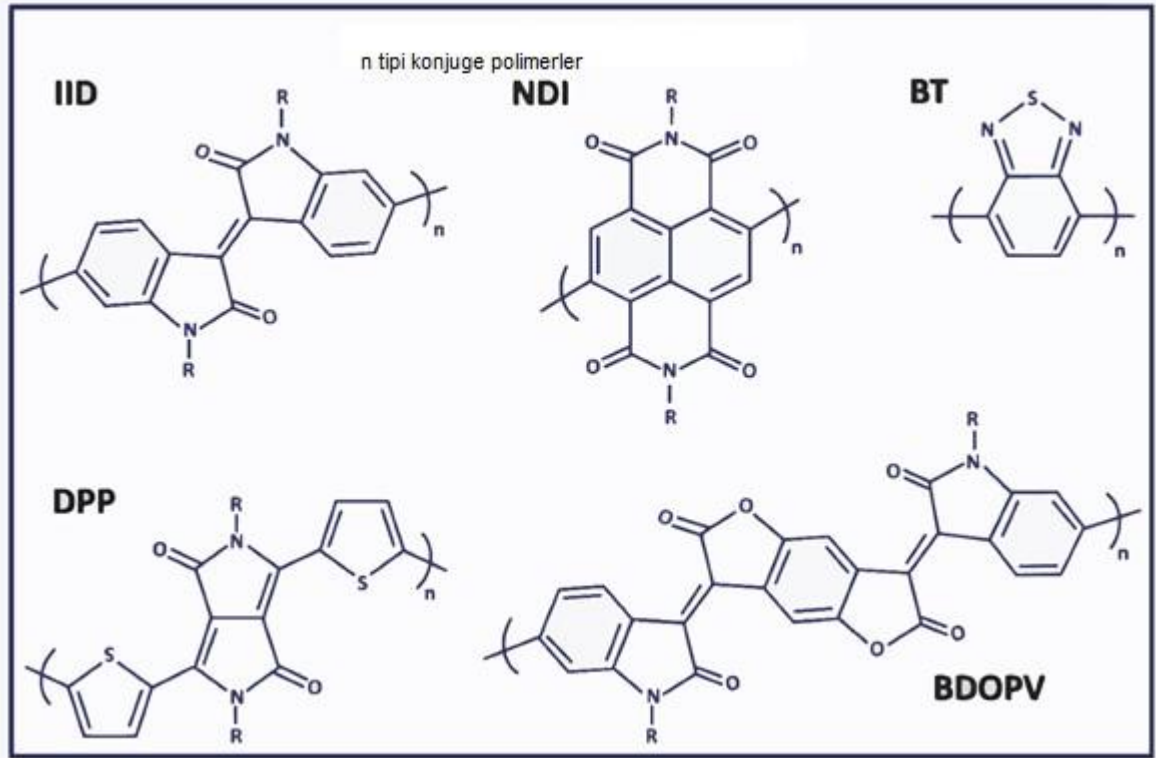


Şekil 5. Politiyofenin (PT) (a) p tipi katkı ve (b) n tipi katkı elektronik bandı ve kimyasal yapıları (Le vd., 2017).

En çok incelenen ve uygulanabilir p-tipi konjuge polimerlere örnek olarak PEDOT, PANi, PPy ve PTh verilebilirken, en bilinen n-tipi konjuge polimerler de diketopirolopirol (DPP), naftalin diimid (NDI), benzodifurandion bazlı oligo (p-fenilen vinilen) (BDOPV), izoindigo (IID) ve benzotiadiazoldür (BT)' dir. Şekil ve şekil tan-tipi ve p-tipi polimerlerin yapıları verilmiştir (Heydari Gharahcheshmeh ve Gleason, 2022).



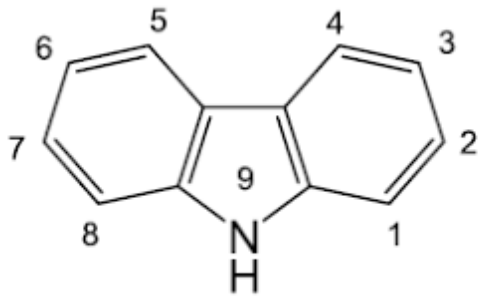
Şekil 6. P-tipi bazı polimerler yapıları



Şekil 7. N-tipi bazı polimerler ve yapıları

1.1.3. Karbazol Türevli İletken Polimerler

Karbazol, aromatik ve heterosiklik yapıda olup oksidasyon işlemine tabi tutularak yarı iletken bir polimer film oluşturabilen bir organik bileşiktir (Doıranlı vd., 2022). Karbazolun molekül yapısı Şekil 8' de verilmiştir.

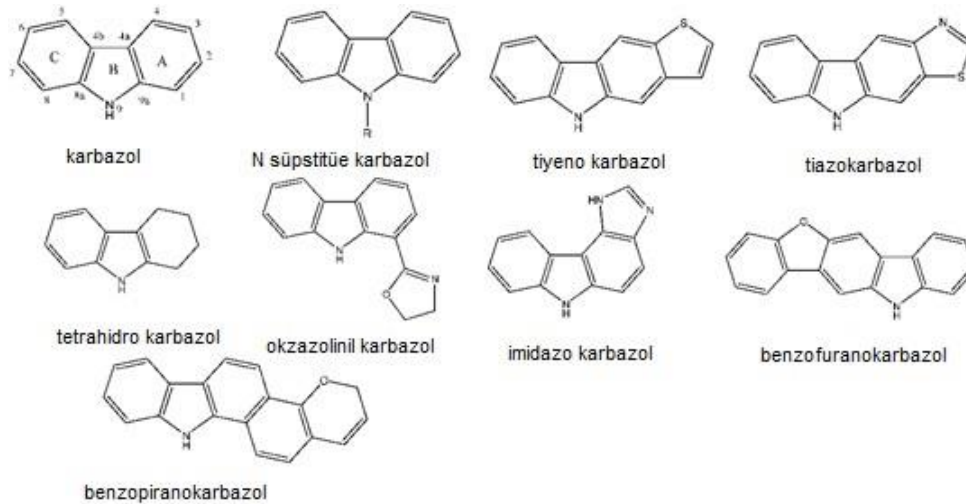


Şekil 8. Karbazol molekül yapısı

Karbazol türevlerinin en önemli özelliklerinden biri uv ışık altında floresans özellik göstermesidir. Bunun yanı sıra ucuz ve kömür katranından elde ediliyor olması, yapısındaki N atomu sayesinde optik, elektriksel özellik vb. özelliklerinden dolayı kolay modifiye edilmesi, yüksek termal ve foto kararlılığa sahip olması, farklı grupların karbazol halkasına kolayca bağlanabilmesi gibi özelliklerinden dolayı araştırmacıların ilgi odağı olmuştur (Özgün, 2016).

Karbazol elektron verme özelliğine sahip olmasından dolayı -3,-6 ve -9 pozisyonlarında kolayca fonksiyonlaştırılabilir ve kararlı radikal katyonlar oluşturabilir. Kolayca fonksiyonelleştirilmesi sayesinde termal kararlılık, camsı geçiş sıcaklığındaki artışa neden olur. Bunun yanı sıra polimerleşmede uv bölgede absorblama özelliği, iyi fotokatif özellik göstermesi de tercih sebebi etkenlerinden olmuştur (Karacalı, 2022).

Karbazol türevleri ile oluşturulan konjuge polimer filmler, elektron verici özelliği, yüksek fotoiletkenliği sayesinde sensörler, piller, organik elektrolüminesans malzemeler ve elektrokromik cihazlar gibi bir çok alanda kullanılabilir hale gelmiştir (Doyrıanlı vd., 2022). Şekil 9’ da bazı karbazol yapıları gösterilmiştir.

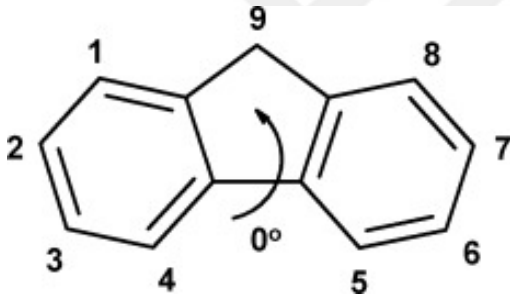


Şekil 9. Bazı karbazol sınıflarının yapıları (Bashir vd., 2015)

Yayıcı bir uygulamada kullanılabilen en önemli organik malzeme grupları arasında donör-alıcı (DA) organik bileşikler bulunur. Bu malzemelerin karakterizasyonunda yük taşıyıcılarının iki kutuplu taşıma tipi ve genellikle yüksek fotoluminesans verimliliği dikkate alınır. Bu sebeple karbazoller genel olarak verici-alıcı (DA) bileşiklerde elektron verici birim karşımıza çıkar (Ledwon, 2019).

1.1.4. Floren Türevli İletken Polimerler

Floren molekülü ($C_{13}H_{10}$) doğrudan bir karbon-karbon bağı ve bitişik bir metilen köprüsü yoluyla bağlanan yapısında iki benzen halkasından oluşan izosiklik bir aromatik hidrokarbondur (Abbel vd., 2009).



Şekil 10. Floren kimyasal yapısı ve atomların numaralandırılması

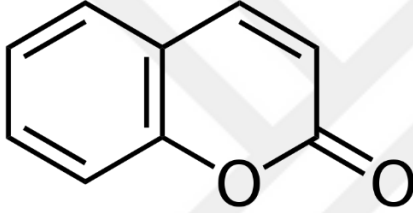
Florenler konjuge polimerler içinde termal olarak kararlı polimerler arasındadır. Metilen köprüsü (C_9 konumu) avantajına sahip monomeri floren, elde edilen polimerin işlenebilirlik veya işlevsellik birimi için kimyasal yapıyı uyarlama fırsatına sahiptir (Bezgin Carbas, 2022).

Floren içeren düşük molar kütleyle sahip türevler ve polimerleri; organik optoelektronik cihazlarda ve kimyasal sensörler gibi uygulamalarda kullanılan uygun adaylar arasındadır. Floren halkasının kolaylıkla ikame edilebilir olması ayrıca da sisteme eklenen aromatik veya aromatik heterosiklik gruplar sayesinde polimerin elektronik özellikleri değiştirilebilir. İskelete ikame edilmiş düşük molekül ağırlıklı türevler, organik elektro-ışıldayan malzemeler, iki foton soğuran malzemeler, fotokromik malzemeler ve

ayrıca organik güneş pillerinin oluşumu gibi geniş bir uygulama alanına sahiptir (Kotowicz vd., 2023).

1.1.5. Kumarin Türevli İletken Polimerler

Kumarin, $C_9H_6O_2$ kapalı formül yapısına sahip sp^2 hibridizasyonu yapmış karbon atomlarınca oluşan aromatik bileşiklerdir. Doğal ve sentetik yapıda bulunan kumarinler renksizken, bazı kumarin türevleri renkli ve floresan özellik gösterirler (Alghool, 2010).



Şekil 11. Kumarin molekül yapısı

Heterosiklik halka sistemli yapılar tıp alanında ve malzeme alanında oldukça sık kullanılır. Kumarin türevlerinin olağanüstü optik özelliklere sahip olması ile ışık yayan diyotlar (OLED), floresan boyalar, floresan probalar ve optoelektronik cihazlar gibi uygulamalarda ilgi çekici olmuştur (Patil vd., 2023).

1.2. İletken Polimerlerin Sentezi

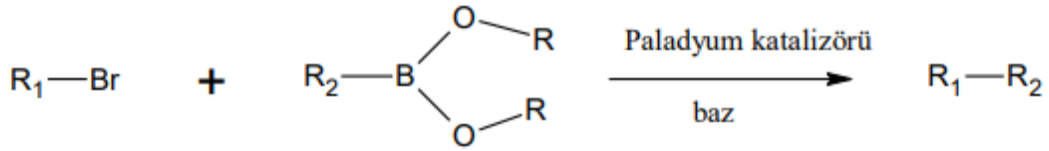
İletken polimerlerin sentezi için geliştirilmiş birçok metot vardır. Bunlardan bazıları; Kimyasal polimerleşme, elektrokimyasal polimerleşme, fotokimyasal polimerleşme vb.

1.2.1. Kimyasal Polimerizasyon

İletken polimerlerin uygun çözücü ortamında monomerlerin oksidasyonu ve indirgenmesi ve buna karşılık gelen monomerlerin polimerizasyonu yoluyla sentezlenmesidir. Polimerleşme işlemi bazı oksidanlar yardımı ile olur. Bu yapılar monomer yapıların katyon radikallerinin oluşumunu sağlar. Monomer birimleri ile reaksiyona giren katyon radikalleri polimerlerin ve oligomerlerin oluşumunu sağlar (Çoban, 2020).

1.2.2. Suzuki Bağlanma Reaksiyonu

Suzuki sentezi bir kimyasal sentez yöntemi olup, organobor bileşiklerin organohalojenürlerle reaksiyona girerek çapraz bağlanması ve aril-aril bağlarının oluşması yöntemidir. Reaksiyon paladyum katalizörlüğünde gerçekleştirilir.



Şekil 12. Suzuki bağlanma reaksiyonu

R₂= Alken- aril- allil- alkil

R₁= Aril- alkil

R= H- alkil

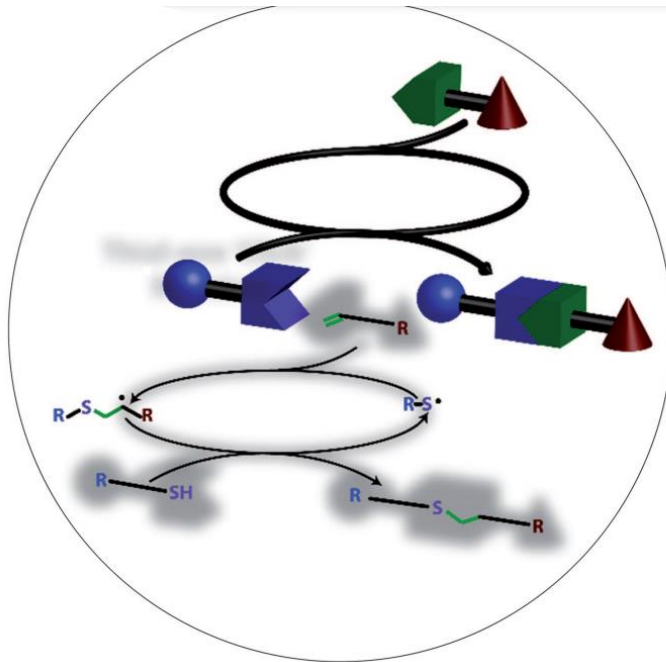
1.2.3. Tiyolen Klık Reaksiyonu

Tiyol-en kimyasının temellerinin çoğu 2000'li yılların başlarında tanımlanmıştır. Koruyucu kaplamalar ve filmler gibi basit malzeme uygulamalarında kullanılması bolca

konusulmuştur. Bunun yanı sıra, tiyol-en kimyasını yeni ortaya çıkan çok çeşitli teknolojilere dahil etmek için muazzam bir potansiyel (Hoyle ve Bowman, 2010). Tiyol-en klik reaksiyonları alkenler ile tiyol grubu barındıran bileşikler arasında gerçekleşen bir bağlanma reaksiyonudur. Makul bir termal ve foto başlatıcı beraberinde kolay ve hızlı bir biçimde gerçekleşen reaksiyon yüksek verimle sonuçlanır.

Yüksek absorpsiyona sahip ve tiyol içeren bağlayıcılar kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda (tiyolenklik reaksiyonu), desenleme ve fazla katmanlı tabakalı cihazlarda kullanılması adına makuldür. Bu sayede birçok nanoteknolojik alanda (ekran ve lens teknolojisi vb) kullanım yeri vardır (Hoyle ve Bowman, 2010).

UV ışığıyla indüklenen tiyol-en klik reaksiyonu, çoklu karbon-karbon bağları olan bileşikler ile kısmen zayıf kükürt-hidrojen bağları olan tiyoller arasında meydana gelir. Bu reaksiyon basit ve seçici olması yanında oksijene karşı duyarsızdır ve diğer geleneksel birleştirme ve işlevselleştirme reaksiyonlarıyla kıyaslandığında ılıman koşullar altında yüksek termal mukavemet ve yüksek verim sağlamaktadır (Doyranlı vd., 2016).



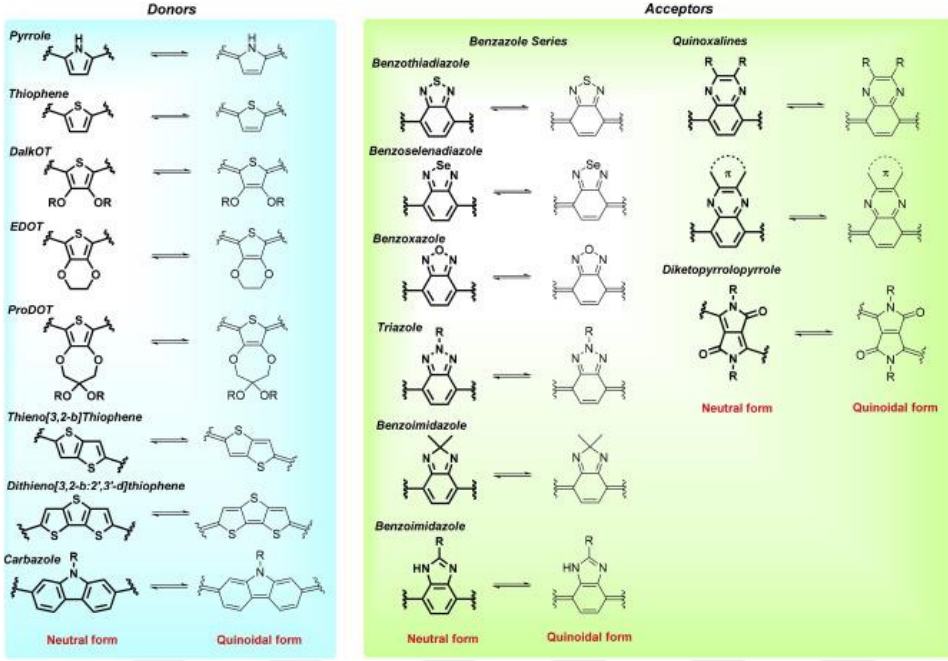
Şekil 13. Tiyol-en Klik reaksiyon şeması

1.2.4. Donör Akseptör Tipi Polimerler ve Uygulama Alanları

Organik verici-alıcı (DA) kompleksleri, son yıllarda büyük ilgi görmüştür. Organik yarı iletkenlerin kimyasal çok yönlülüğü, DA komplekslerine yarı iletken uygulamalar için çok sayıda olanak sağlamaktadır. Organik DA kompleksleri, yarı iletken ailesini genişletir ve organik alan etkili transistörlerde (OFET'ler) ve organik fotovoltaiiklerde (OPV'ler) yük ayırma ve taşımayı destekler. OFET'lerde, organik kompleks, olağanüstü şarj yolları boyunca aktif bir katman görevi görür (Zhang vd., 2017).

Bünyesinde donör ve akseptör yapılar barındıran, bilhassa yük transferlerinin kolaylıkla kontrol altına alınabildiği sistemlerin olması büyük bir ilgi toplamaktadır. Bu tarz polimerlerin birincil avantajı, molekül zincirinde donör ve akseptör birimlerin düzenli tekrar etmesi ile sistemdeki konjugasyon enerjisinin kontrol altına alınarak, polimerin p-doping ve n-doping gibi özellikleri belirlenebilmekte olup, bu sayede HOMO-LUMO band boşluk değeri kolaylıkla ayarlanabilir hale gelmektedir. Bu özelliklerinden dolayı donör akseptör tipindeki polimerlerin, optoelektronik teknoloji cihazlarında kullanımı gün geçtikçe artmaktadır.

DA sistemleri, itme-çekme yapıları nedeniyle muhteşem fotofiziksel özellikler sergiler. Kromofor grupların moleküler özelliği temel olarak "itme ve çekme" etkisinin gücüne bağlıdır (vericinin elektron sağlama ve alıcının elektronları çekme yeteneği) (Trupthi Devaiah vd., 2017).



Şekil 14. EC konjuge polimerler için yapı taşları olarak kullanılan nötr aromatik formda ve kinoidal formda donörlerin ve alıcıların kimyasal yapıları (Chua vd., 2019)

DAD tipi polimerler, ECD' lerin özelliklerini artırabilen renk, kararlılık, bant aralığı gibi polimerlerin özelliklerini ayarlama kolaylığı nedeniyle ECD' lerde kullanılmak üzere yaygın olarak sentezlenmiştir (İçli vd., 2023).

1.3. Akıllı Camlar

Endüstriyel alanda ilgi odağı haline gelen akıllı camlar enerji tasarrufu sağlamaktadır. Enerji tasarrufu yanında da çevreye zarar vermemesi de doğa ve canlılar adına muazzam bir tercih sebebi olmuştur (Bhatt vd., 2019). Sürdürülebilir bir gelecek için bu konu önem taşımaktadır.

Akıllı cam teknolojileri arasında elektrokromik, fotokromik, termokromik vb. uygulamalar mevcuttur.

1.3.1. Elektrokromizm ve Elektrokromik Malzemeler

Elektrokromik malzemeler; farklı bir elektronik durumda tutulduklarında, indirgenme (elektronları soğurma) veya yükseltgenme (elektron kaybetme) yoluyla, tersine çevrilerek renk değiştiren maddelere denir ve bu renk değişimi olgusuna da elektrokromizm denir.

İlk çalışmalarda elektrokromik malzeme olarak inorganik yarı iletkenlerin kullanılmakta olup, sonrasında ise avantajlı özellikleri sebebiyle konjuge polimerler bu alanda tercih sebebi olmuştur. Bu avantajlar; düşük maliyet, kolay sentezleme örgüsü, hafif ve kararlı olmaları, tersinirlik ve işlenebilirlik, yüksek optik kontrast sahip olması, zor çözünme gibi nedenlerdir.

Elektrokromik özellik gösteren çok sayıda malzeme vardır;

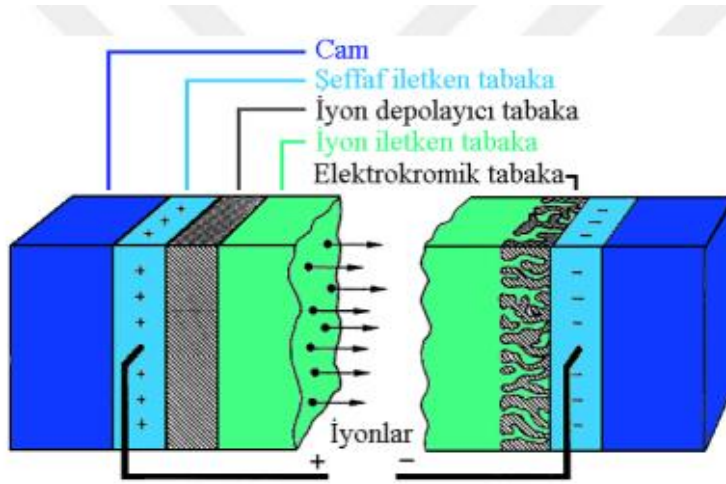
- 1)Prusya mavisi
- 2)İnorganik oksitler
- 3)Metal ftalosiyaninler
- 4)Viyolojenler
- 5)İletken Polimerler (Bahar, 2018)

İyon katkılanması ile bir yükseltgenme sonucu bir renlenme olur ve elektrokimyasal olay geri alındığında ise tekrar eski halini alır (Kök, 2019).

1.3.2. Elektrokromik Cihaz ve alıřma Yöntemi

Elektrokromik cihaz bazı tabakalardan oluşur. Bu tabakalara potansiyel uygulandığında malzemenin renginde değişiklik olur. İTO veya cam yüzeye öncelikle şeffaf

ve iletken özellikli kaplama yapılır. İyon depolayıcı tabaka da bunun üzerine kaplanır. Farklı bir cihaza da yine şeffaf iletken bir tabaka kaplanarak, iyon iletici bir tabaka ile bu iki parça üst üste birleştirilerek bir elektrokromik cihaz oluşturulur (Kalay, 2020). Bu tabakalara Şekil 15’ de gösterilmiştir.



Şekil 15. Elektrokromik cihazın katmanları (Pehlivan, 2007)

Tabakalara uygulanan potansiyel ile birlikte şeffaf olan iletken katmanlar arasında bir elektriksel alan oluşur. Hareketli iyonlar iletici tabakadan çıkarak elektrokromik bölme doğru ilerlerler. Elektronlar ise tam zıt yöne yönelirler. Yani negatif yüklü şeffaf katmandan pozitif yüklü bölüme doğru yol alırlar. Elektrokromik tabakada iyon ve elektronlar karşılaşır ve renklenme meydana gelir. Uygulanan potansiyel devam ettikçe renklenme devam eder (Jensen, 2015).

1.3.3. Cihaz Performansına Etki Eden Faktörler

Elektrokromik cihaz performansını etkileyen faktörler cihaz tasarımı ve optimizasyonunda önemli rol oynayan parametrelerdir. Bu faktörler; elektrokromik malzemenin özellikleri, elektrot seçimi, cihazın tasarımı, uygulanan gerilim, güç kaynağı, çevresel koşullar, optik zıtlık, anahtarlama hızı vb. dir.

Yüksek renklendirme verimliliği, yük ekleme ve çıkarmada bir optik modülasyon sağlar. Elektrokromik cihazlar için önemli bir faktör olup, CE, iyon interkalasyonu (katodik elektrokromizm) altında absorpsiyon arttığına pozitif ve iyon interkalasyonu altında absorpsiyon azaldığında (anodik elektrokromizm) negatif olarak alınır (Evecan, 2022).

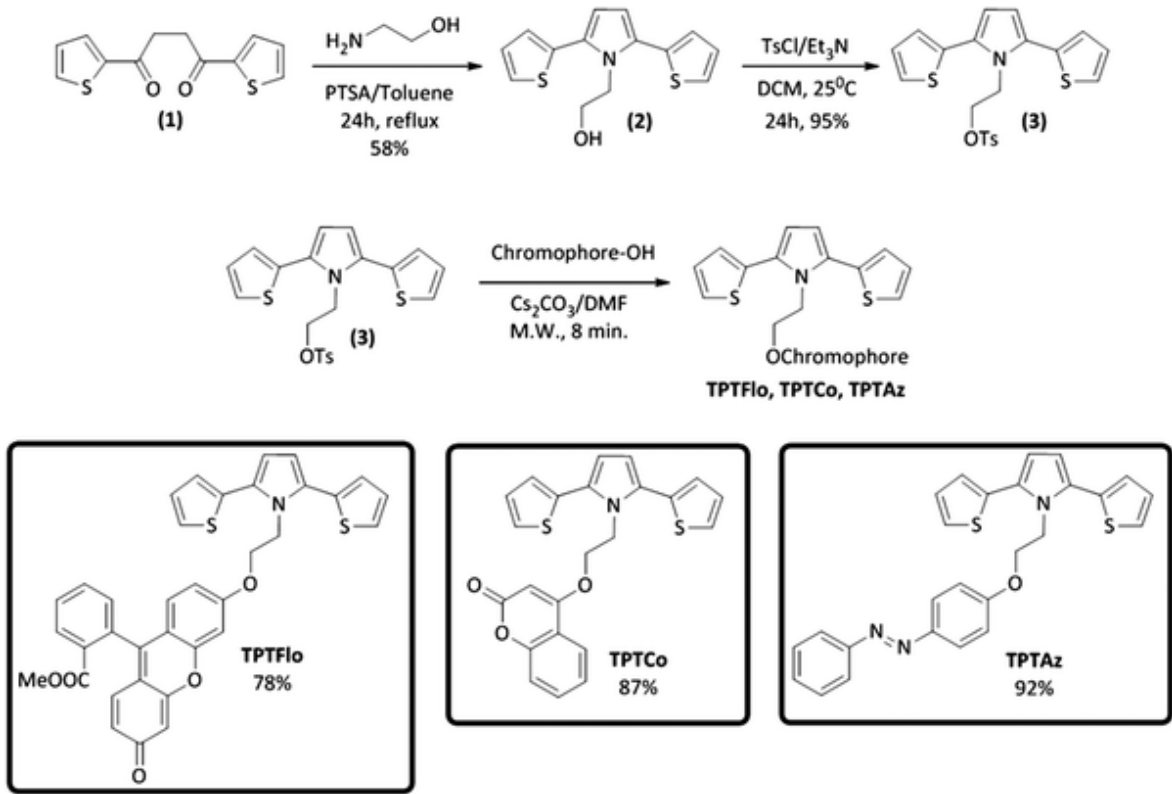
Polimerin yükseltgenmesi esnasında renk dönüşümü için geçen süreye anahtarlama hızı ya da cevap zamanı da diyebiliriz. Anahtarlama hızını etkileyen faktör, elektrolitin yapısında bulunan iyonların hareketleri ve büyüklüğü, çözeltinin derişimi, jel elektrolitteki malzemelerin viskozitesi oranları ya da iyonların boyutları da iyonik davranışları etkilemektedir (Kök, 2019).

İKİNCİ BÖLÜM

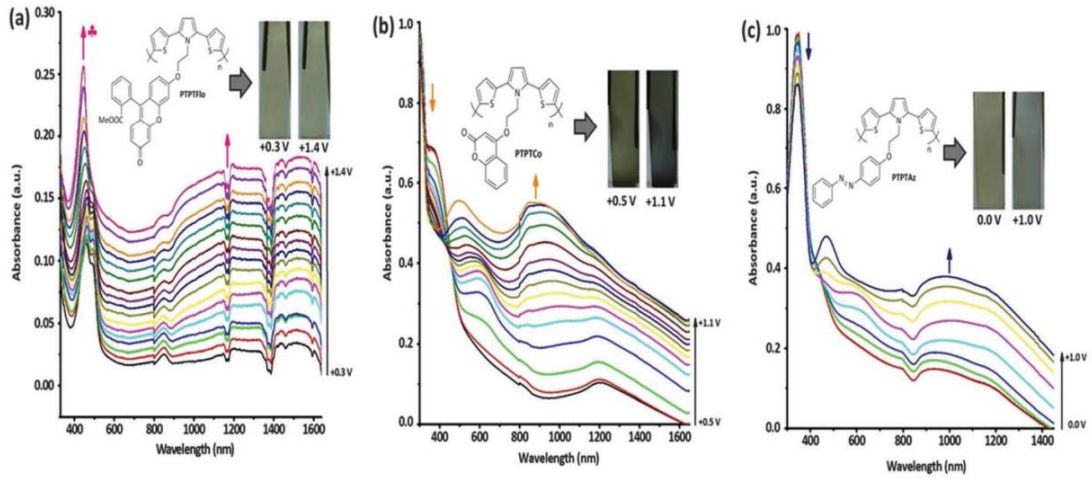
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Optoelektronik malzemeler olarak π -konjuge verici-alıcı-verici (D-A-D) sistemler geliştirilmektedir. Küçük konjuge moleküllerin optik davranışları ve elektronik özellikleri moleküler mimarideki ufak değişiklikler yapılarak ayarlanabilir. Donör Akseptör tipi konjuge sistemler geniş absorpsiyon ve düşük bant aralığına sahiptir. Bu sistemlerde elektronca zengin birimden elektronlar fakir birime doğru ilerleyerek yük transferi gerçekleştirir. Bu nedenle konjuge yapıları sistemlerde alıcı birimler oldukça kullanıldı (Mondal vd.,2015).

Yiğit vd. (2015) kromofor grupların polimerin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal davranışlarına etkisini incelemek adına, azobenzen, kumarin ve floresan gibi güçlü kromofor birimleri içeren üç yeni 2,5-ditienilpirol (SNS) türevli polimer sentezlemiştir (Şekil 16). Poli(1-(2-(4-(fenildidiazetil)fenoksi)etil)-2,5-di(tiofen-2-il)-1 H- pirol) (PTPTAz), poli(4- (2- (2,5-di (tiofen-2-il) -1 H -pirrol-1-il) etoksi) -2 H -kromen-2-on) (PTPTCo) ve poli (metil 2- (6- (2- (2,5-di (tiofen-2-il) -1 H -pirrol-1-il) etoksi) -3-okso-3 , H-ksanten-9-il)benzoat) (PTPTFlo), detaylı olarak incelenmiş ve bir poli(2,5-ditienilpirol) (PSNS) ile güçlü bir kromofor grubunun kombinasyonu, iletken polimerlerin elektronik ve optoelektronik davranışlarını önemli ölçüde etkilediği PTPTAz ve PTPTCo, nötr ve oksitlenmiş hallerinde farklı renkler sergilediği, PTPTFlo tüm hallerde sarı bir renk gösterdiği rapor edilmiştir. Optik bant boşluk (PTPTAz, PTPTCo ve PTPTFlo filmlerin) değerleri, sırasıyla 2.81 eV, 2.44 eV ve 2.31 eV olarak ekip tarafından hesaplanmıştır. Ayrıca, bir PTPTFlo/PEDOT tabanlı elektrokromik cihaz (ECD) yapılmış olup, ECD, ortam koşulları altında makul optik bellek performansı ile oldukça iyi uzun vadeli kararlılık sergilediği grup tarafından rapor edilmiştir (Yiğit vd., 2015).

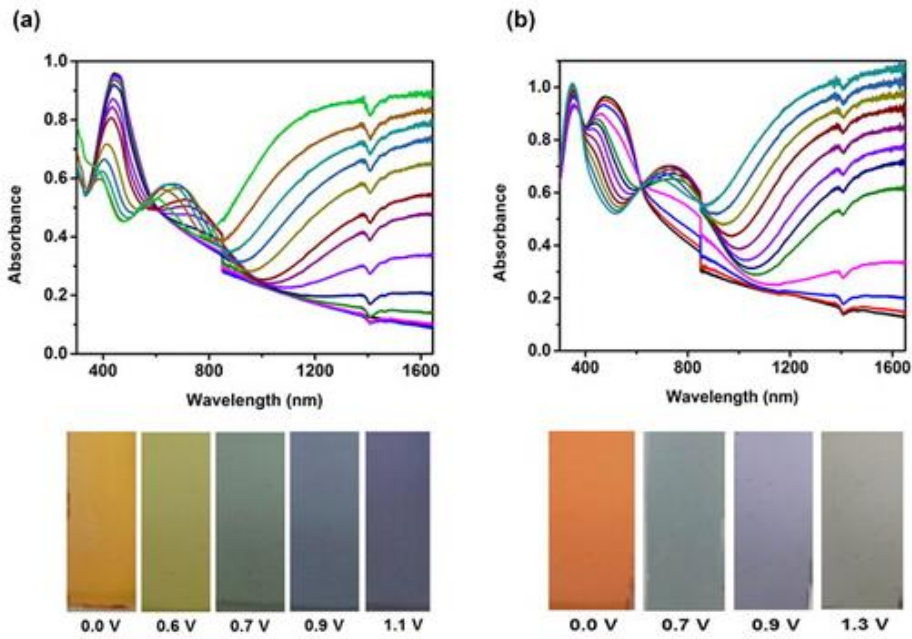


Şekil 16. PTPTAz, PTPTCo ve PTPTFlo sentetik yol



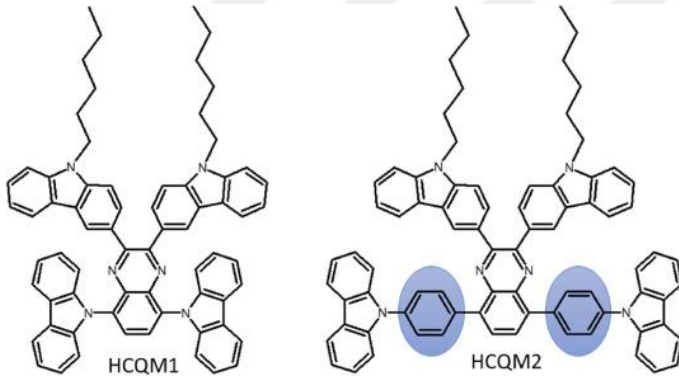
Şekil 17. NaClO₄-LiClO₄/ACN Elektrolit Çözeltisinde (a) PTPTFlo (b) PTPTCo (c) PTPTAz'ın elektronik absorpsiyon spektrumları

Kalay vd. (2020) tarafından yapılan bir çalışmada, elektrokromik ve güneş pili uygulamalarında kullanılmak üzere azobenzen ve kumarin ile fonksiyonlandırılmış yapıda tiyofen bulunan kopolimerler (P1 ve P2), Stille birleştirme reaksiyonu kullanılarak sentezler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kopolimerlerin karakterizasyonları, elektrokimyasal ve spektroelettrokimyasal analizleri NMR, FTIR, element analizi, Döngüsel voltametri ve Ultraviyole-Vis spektrofotometre analiz çeşitleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. P1 ve P2 fotovoltaik ve elektrokromik uygulamalar için uygun elektrokimyasal, spektroelettrokimyasal ve optik davranışlar göstermiştir. Polimerlerin ikisi de nötr durumda turuncu renklerle multikromik davranış sergilediği çalışmayı yapan grup tarafından bildirilmiştir. Oksidasyon sırasında anahtarlama süreleri P1 için 3,3 s ve 2,7 s ve P2 için 2,0 s ve 1,9 s, indirgeme süreleri ise P1 için 1,9 s ve 2,8 s ve karşılık gelen dalga boylarında P2 için 1,7 s ve 2,0 s olarak rapor edilmiştir. Sentezlenen polimerlerden elde edilen verim yüzdelarını artırmak için laboratuvar çalışmalarına devam ettikleri raporlanmıştır (Kalay vd., 2020).

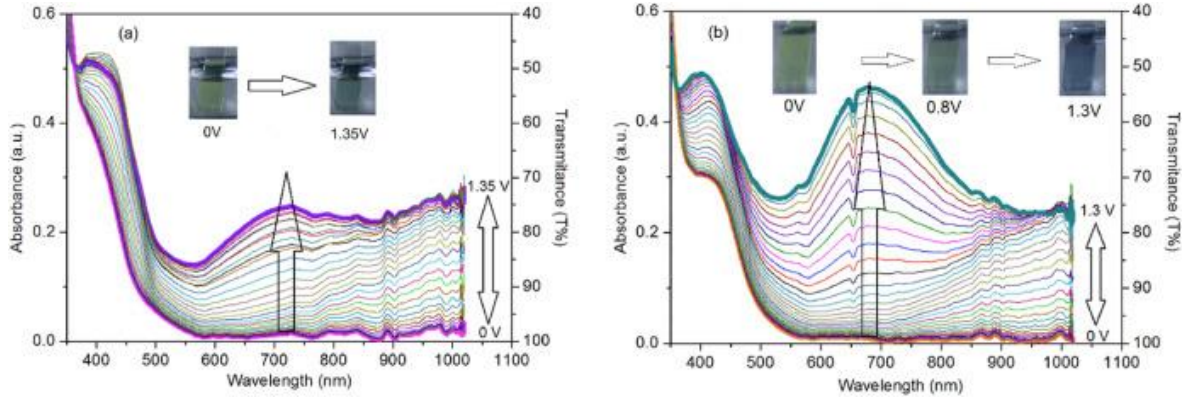


Şekil 18. P1 ve P2'nin farklı potansiyellerdeki renkleri

Doyranlı vd. (2022) tarafından yapılan bir çalışmada verici olarak 9H-karbazol ile alıcı olarak kioksalin içeren yeni bir D-A-D elektroaktif molekül (HCQM1 ve HCQM2) sentezlenmiş (Şekil 19). İTO üzerine kaplanmış olup HOMO-LUMO bant boşlukları sırasıyla 2,64 ve 2,68 eV olarak hesaplanmıştır. Hem HCQM1 hem de HCQM2 molekülleri 1,8 V'a kadar tarandığında yapılarındaki çoklu karbazol gruplarından dolayı çok basamaklı oksidasyon davranışı gösterdikleri gözlenmiş. AFM görüntüleri incelendiğinde polimer filmlerin pürüzlülük değerleri karşılaştırılarak, poli(HCQM2) filmin poli(HCQM1) filme (HCQM1) göre daha gözenekli olduğu bildirilmiş, RMS pürüzlülükleri sırasıyla 6.42 nm ve 3.24 nm verilmiştir. Elektrolit iyonlarının poli(HCQM2)'nin (HCQM2) pürüzlü ince film yüzeyi ile daha fazla etkileşimi nedeniyle, poli(HCQM2)'nin elektrokromik performansının poli(HCQM1)'den önemli ölçüde daha iyi olduğu anlaşılmıştır. Poly(HCQM2) filmin sarı rengi, 0 ile 1.3V arasında pozitif potansiyel uygulandığında yeşil ve lacivert rene dönüşmüştür. Poli(HCQM1) filmin sarı rengi ise 0 ile 1.35V arasında ancak koyu yeşile dönüşebilmiştir (Doyranlı vd., 2022).

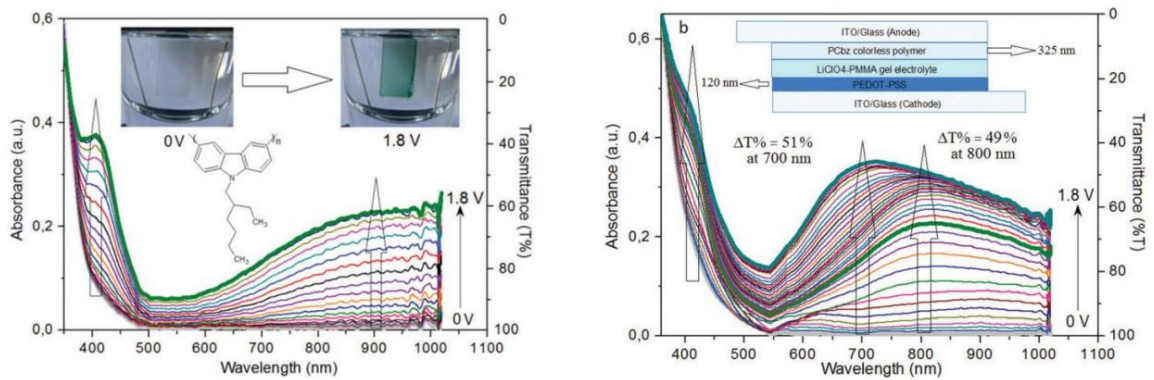


Şekil 19. HCQM1 ve HCQM2'nin kimyasal yapısı



Şekil 20. Uygulanan potansiyellerle poli(HCQM1) (a) ve poli(HCQM2) (b) Filmlerin spektroelektrokimyasal ölçümleri

Koyuncu vd. tarafından yapılan bir çalışmada nötr durumda renksiz özellik gösteren elektrokromik cihaz tasarımı yapılmıştır. Renklendirici malzeme olarak poli(N-(2-etilheksil)karbazol-3,6-diil) (PCbz), poli(3,4-etilendioksitiyofen) kullanılırken, iyon depolama katmanı olarak poli(stirensülfonat) (PEDOT:PSS) ve jel elektrolit olarak lityum perklorat kullanılmıştır. 3 adımda sentezlenen PCbz polimeri döndürme ile kaplama yöntemiyle hazırlanmıştır. ITO/poli-(PC)//jel elektrolit//PEDOT/ ITO sandviç yapısı oluşturulmuştur. Tabaka kalınlığının nötr durumdaki renksiz ECD'lerin elektrokromik performansı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Nötr durumdaki renksiz olan ECD'ler 1,8 V uygulandığında koyu yeşile dönüştüğü gözlemlenmiştir (Tahtalı vd., 2016).



Şekil 21. Cihazların spektroelektrokimyasal ölçümleri

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Çalışmada Kullanılan Malzeme ve Kimyasallar

Tüm kimyasallar ticari olarak satın alınmıştır. Kloroform (CHCl_3) (Merck), Metanol (CH_3OH) (Merck), Asetonitril (ACN) (Merck), N,N-dimetilformamid (DMF) (Merck), Palladium(0)($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$), Toluen ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) (Merck), Tetrakis(Triphenylphosphine), Potasyumkarbonat(K_2CO_3)(Merck), Tetrahidrofuran (THF) (Merck), İzopropil alkol (IPA) (Merck), Aseton (CH_3COCH_3) (Merck), PEDOT:PSS, diklorometan (DCM)

3.2. Analizlerde Kullanılan Cihazlar

3.2.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR)

Kızılötesi Spektrometresi, sentelenen bileşiğin yapısında yer alan fonksiyonel grupların belirlenmesinde kullanılmıştır.



Şekil 22. FTIR (Agilent marka Cary 630)

3.2.2. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

NMR çalışma prensibi olarak; manyetik bir alan dahilinde numunenin radyo frekanslarıyla uyarılması ve sonrasında tekrar rezonansa gelirken yaydığı ışınların dedektörde algılanmasıyla bilginin aktarıldığı spektroskopik bir yöntemdir.

NMR tekniği kullanarak bir bileşiğin yapısının tayin edilmesi ve yapıdaki C,H lerin moleküldeki yerleri hakkında bilgiler edinebiliriz. Çözücü olarak d-kloroform ve DMSO kullanılmıştır. Ölçümler Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Çobiltum biriminde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 23. NMR (Cihaz Marka Model:JEOL ECX-400)

3.2.3. Mor Ötesi- Görünür Bölge Absorpsiyon Spektrofotometresi (UV-Vis)

Sentezlenen pentamarların ince filmlerin ve oluşturulan elektrokromik cihazların optik özellikleri incelenerek molekülün absorpsiyonu ve HOMO-LUMO optik bant boşluğu hesaplanmıştır.



Şekil 24. Specord S 600 marka UV-Vis cihazı

3.2.4. Elektrokimyasal Çalışma Ünitesi

Ölçümlerde kullanılan elektrokimyasal çalışma ünitesi CH Instrument marka 617E model cihaz kullanılmış olup Şekil 25’ te verilmiştir. Optik özelliklerinden aydınlatılmasında kullanılan cihazda referans elektrot olarak gümüş tel kullanılmıştır. Ölçümler esnasında çalışma elektrodu olarak 2mm lik ölçülerde platin veya camısı karbon elektrot, platin tel ise yardımcı elektrot olarak kullanılmıştır. Pentamerler uygun çözücü kullanılarak 0,1 M tetrabütülamonyumhekzaflorofosfat (TBAPF6) / asetonitril solüsyonu içerisinde taramaları gerçekleştirilmiştir. Analizde kullanılan elektrolit çözeltisi öncelikli olarak her ölçüm öncesinde argon gazı ile doyurulmuştur.



Şekil 25. CH Instrument marka 617E model elektrokimyasal hücre

3.2.5. UV Ozon Temizleme Cihazı

Kaplama için kullanılan ITO/Cam alt tabakaların moleküler kirlilik seviyelerini ortadan kaldırmak için BIOFORCE UV-Ozon ProCleaner marka temizleme cihazı kullanılmıştır.



Şekil 26. Bioforce Uv-Ozon procleaner

3.2.6. Döndürme ile Kaplama Cihazı (Spin Coater)

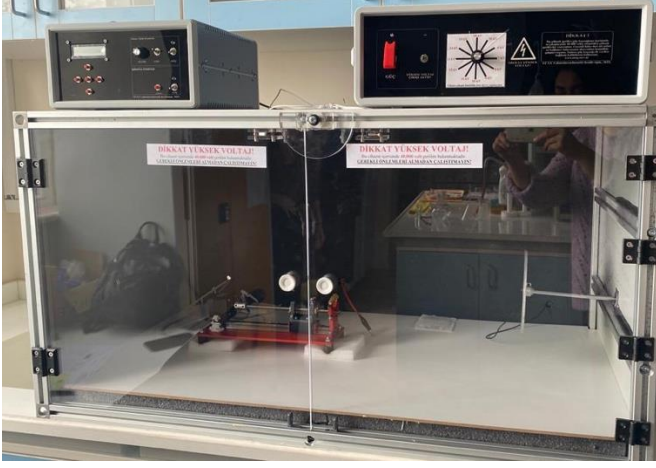
Laurell WS-400BZ-6NPP/LİTE markalı kaplama cihazı, muntazam ince filmleri düz alt tabakalar üzerine bırakmak için kullanılır. Sentezlenen pentamer ve çapraz bağlı film kaplamaları için kullanılmıştır. Alttaş olarak kullanılan İTO/Cam yüzeyler 2,5 cm x 2,5 cm ölçülerindedir.



Şekil 27. Laurell WS-400BZ-6NPP/LİTE döndürme ile kaplama cihazı

3.2.7. Elektrosinning Kaplama Cihazı

Elektrosinning (elektro eğirme) cihazı, yüksek voltajlı bir güç kaynağı sayesinde oluşturulan elektrik alan içinde polimer çözeltilerinin yüzeye atılarak ince film oluşturmasını sağlamaktadır. Sentezlenen yapıların ince filmlerinin hazırlanmasında kullanılmıştır.



Şekil 28. Elektrospinning kaplama cihazı

3.2.8. Atomik Kuvvet Mikroskobu

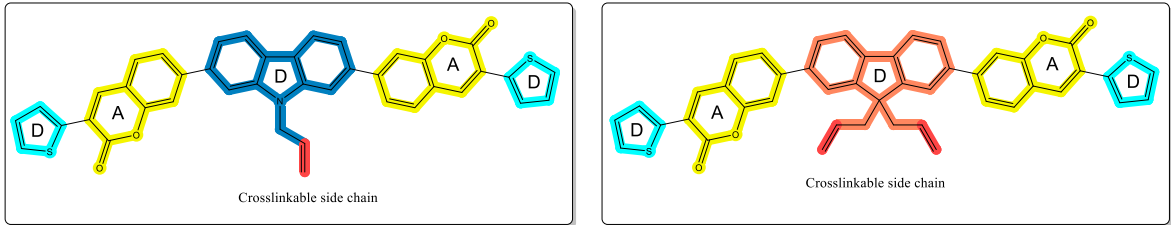
AFM, film haline getirilmiş örneklerin mekanik bir uç tarafından yüzeyi taramasıyla yüzey morfolojisi hakkında bilgiler sunan bir cihazdır. Döndürme ve elektrospining ile kaplama koluyla hazırlanan ince film ve uv ışık altında yüzeyde çapraz bağlanma reaksiyonu gerçekleşen filmlerin mikro boyutlu yüzey görüntüleri alınmış ve nano boyutta pürüzlülük değerleri tespit edilmiştir. Ölçümler Nanosurf NaioAFM marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 29. Atomik kuvvet mikroskobu

3.3. Kimyasal Sentez Basamakları

Bu tez çalışmasında iki adet pentamerin sentezleri Suzuki reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen pentamerlerin ince filmlerinin hazırlandı ayrıca FMP kodlu pentamerin yüzeyde çapraz bağlanma işlemi ise tiyolen klik reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 30. Sentezlenen pentamerlerin molekül yapıları ve D-A-D-A-D gösterimi

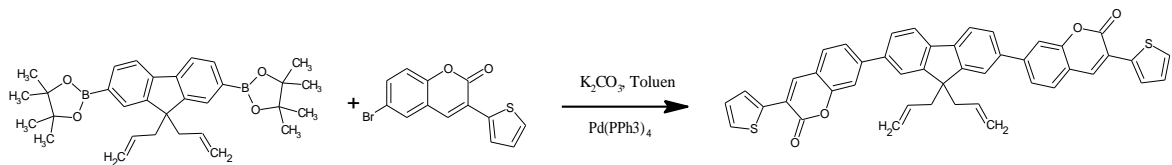
Tablo 1.

Sentezlenen bileşiklerin yapısı ve adlandırılması

Sentezlenen Bileşiğin Yapısı	Bileşiğin Adlandırılması	Kısaltılmış Ad
	7,7'-(9,9-diallil-9H-floren-2,7-diil)bis(3-(tiyofen-2-il)-2H-kromen-2-on)	FMP
	7,7'-(9-allil-9H-karbazol-2,7-diil)bis(3-(tiyofen-2-il)-2H-kromen-2-on)	KMP

3.3.1. FMP Kodlu Pentamer Sentezi

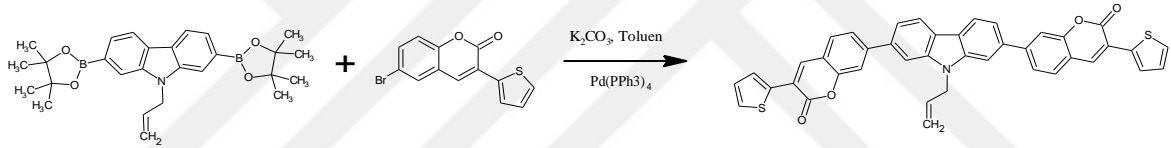
FMP sentezi, 2,2'-(9,9-diallil-9H-floren-2,7-diil)bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-diokzaborolan) ve 6-bromo-3-(tiyofen-2-il)-2H-kromen-2-on bileşiği ile 1:2,5 oranında kullanılarak çift boyunlu reaksiyon balonuna eklenerek karıştırılmıştır. İlgili reaksiyondan argon gazı geçirilmiş inert ortam sağlanmıştır. Reaksiyona 20 ml Toluen ve 5 mL 3 M K_2CO_3 sulu çözeltisi ilave edilmiş ve 70° sıcaklığa geldiğinde $Pd(PPh_3)_4$ katalizörü eklenmiştir. Reaksiyonda faz transfer katalizörü olarak, sıcaklık $110^\circ C$ ' ye geldiğinde %10 luk tetraetilamonyum hidroksit çözeltisinden 1 ml eklenmiş olup, $110^\circ C$ ' de 24 saat karıştırıldıktan sonra reaksiyon sonlandırılmıştır. Oda sıcaklığına ulaşan ham ürün, safsızlıkların giderilmesi için 300 mL soğuk metanol içerisine dökülerek çöktürülmüş, sinterli huni ile süzülerek $40^\circ C$ ' de vakum altında kurutulmuştur. (0,18 g, verim: % 42)



Şekil 31. Floren merkezli pentamerin eldesi için izlenen sentetik yol (FMP)

3.3.2. KMP Kodlu Pentamer Sentezi

KMP sentezi, 9-allil-2,7-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-9H-karbazol ve 6-bromo-3-(tiyofen-2-il)-2H-kromen-2-on bileşiği ile 1:2,5 oranında kullanılarak çift boyunlu reaksiyon balonuna eklenerek karıştırılmıştır. İlgili reaksiyondan argon gazı geçirilmiş inert ortam sağlanmıştır. Reaksiyona 20 ml Toluen ve 5 mL 3 M K_2CO_3 sulu çözeltisi ilave edilmiş ve 70° sıcaklığa geldiğinde $Pd(PPh_3)_4$ katalizörü eklenmiştir. Reaksiyonda faz transfer katalizörü olarak, sıcaklık 110°C' ye geldiğinde %10 luk tetraetilamonyum hidroksit çözeltisinden 1 ml eklenmiş olup, 110°C' de 24 saat karıştırıldıktan sonra reaksiyon sonlandırılmıştır. Oda sıcaklığına ulaşan ham ürün, safsızlıkların giderilmesi için 300 mL soğuk metanol içerisine dökülerek çöktürülmüş, sinterli huni ile süzülerek 40°C' de vakum altında kurutulmuştur. (0,27 g, verim %63)



Şekil 32. Karbazol merkezli pentamerin eldesi için izlenen sentetik yol (KMP)

3.3.3. FMP Kodlu Pentamerin İnce Filmlerinin Hazırlanması Ve Yüzeyle Çapraz Bağlanma Reaksiyonu (FMPX)

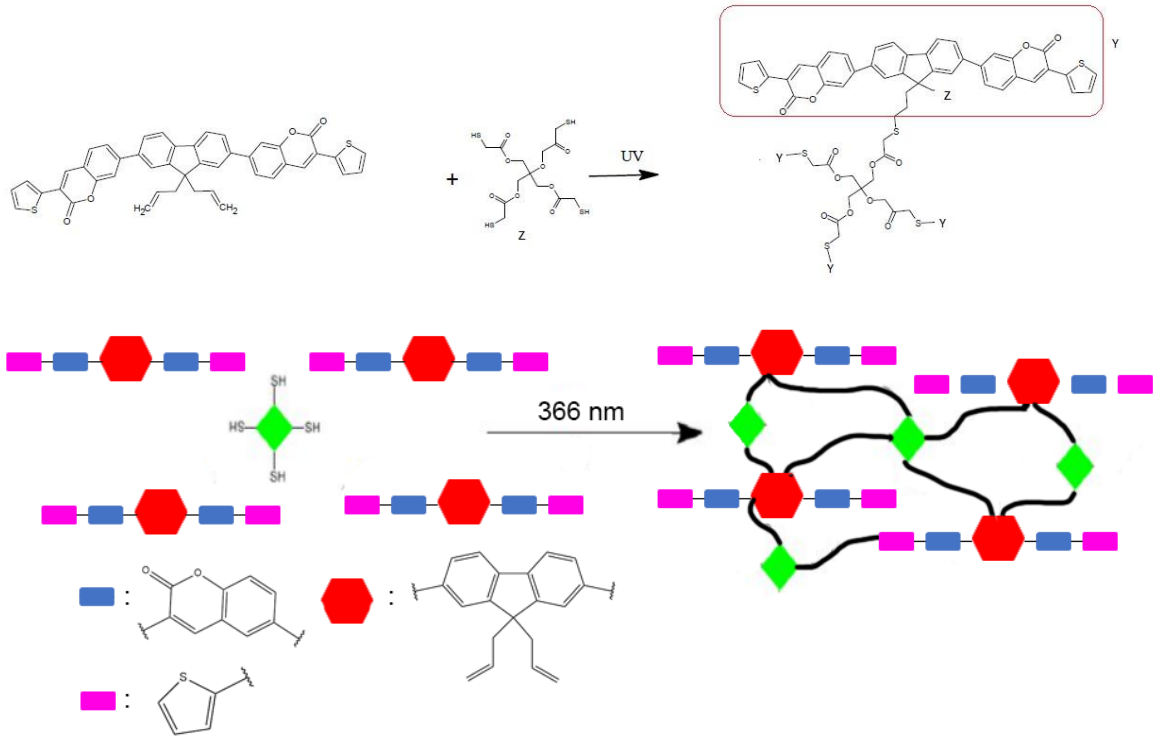
FMP pentameri kloroform içerisinde %1 lik (100mg, 10ml kloroform) çözündürülerek 25 mm lik boyunda ve 0,45 µm lik gözenek boyutuna sahip şırınga filtre ile filtrelendi. Çözeltiye çapraz bağlayıcı olarak 5µl pentaeritritol tetrakis (3-merkaptopropiyonat) eklendi. 2,5x2,5 cm lik boyutlara sahip İTO kaplı camlar Uv ozon temizleyicide en az 30 dk olmak üzere steril hale getirildi. Kaplanacak yüzeylerin iletken tarafları döndürme ile kaplama cihazına yerleştirildi. Hem FMP kodlu pentamerin çözeltisi hem de çapraz bağlayıcı ilave edilen çözeltilerden film yüzeyine 2000 rpm hızında 1 dk boyunca döndürülerek kaplama işlemleri gerçekleştirildi. Çapraz bağlanan filmin üzerine 1mm² gözenek boyutuna sahip fotomaske yerleştirildi. Hazırlanan ince filmler 360 nm dalga boyuna sahip uv ışık altında 15 dk bekletildi. Hazırlanan çapraz bağlı filmler kloroform ve metanol ile yıkandı. Yıkama

sonrasında ışık almayan polimer kısımların çözücü sonrası çözündüğü, ışık alan kısımların çözünmeden kaplandığı gözlemlenmiştir.

Döndürme ile kaplamanın yanında, elektrospining yöntemi ile de çapraz bağlı ince filmler hazırlanmıştır bu yöntemde FMP pentameri kloroform içerisinde %2 lik (100mg, 5ml kloroform) çözündürülerek yine 25 mm lik boyunda ve 0,45 μ m lik gözenek boyutuna sahip şırınga filtre ile filtrelendi. Çözeltiye çapraz bağlayıcı olarak 5 μ l pentaeritrol tetrakis (3-merkaptopropiyonat) eklendi ve 10 mL'lik şırınga haznesine dolduruldu. Yine, 2,5x2,5 cm lik boyutlara sahip İTO kaplı camlar benzer temizlik işleminden sonra, kaplanacak yüzeylerin iletken tarafları hedef noktaya yerleştirildi. 20KV'luk potansiyelin 3 dakika süreyle uygulanması sonucunda elektrospining yöntemiyle hazırlanan filmler 360 nm dalga boyuna sahip Uv ışık altında 15 dk bekletildi. Hazırlanan çapraz bağlı filmler kloroform ve metanol ile yıkandı. Hazırlanan çapraz bağlı filmlerin yıkama sonucunda yüzeyde tutunduğu gözlemlendi.



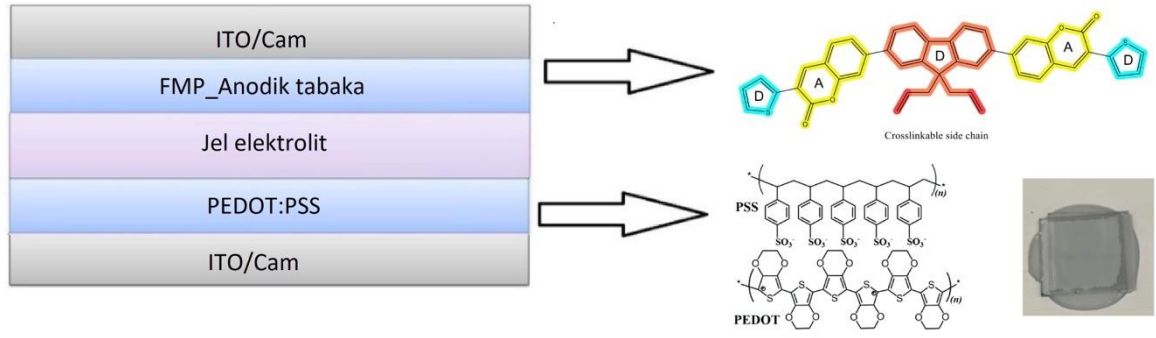
Şekil 33. 360 nm uv ışık altında FMP ve FMPX



Şekil 34. Floren Merkezli Pentamerin Çapraz Bağlanma Reaksiyonu (FMPX)

3.3.4. Elektrokromik Cihazların Hazırlanması Ve Performans Ölçümleri

FMPX kodlu pentamerin çapraz abğlı filmleri yukarıda açıklandığı gibi, döndürme ile kaplama veya elektrospining kaplama yöntemi ile İTO/Cam üzerine kaplandı (anodik tabaka). PEDOT:PSS çözeltisi filtrelendikten sonra döndürme ile kaplama kaplama yöntemiyle 2000 rpm döndürme hızında 1 dk süreyle kaplandı (katodik tabaka). Sandiviç konfigürasyonu olarak adlandırılan cihaz yapımı için anodik ve katodik tabaka içerisine jel elektrolit eklenerek üst üste gelecek şekilde kapatıldı. Hazırlanan cihazın kurumması için 24 saat bekletildi. Jel elektrolit lityumperklorat (0,33g), Polimetilmetakrilat (0,7g), Propilen karbonat PC (2 ml), Asetonitril (7 ml) oranlarında hazırlanarak 110 °C'ye ulaştığında jel kıvam hale getirilmiştir.



Şekil 35. FMP-FMPX ile hazırlanan Elektrokromik Cihazlar

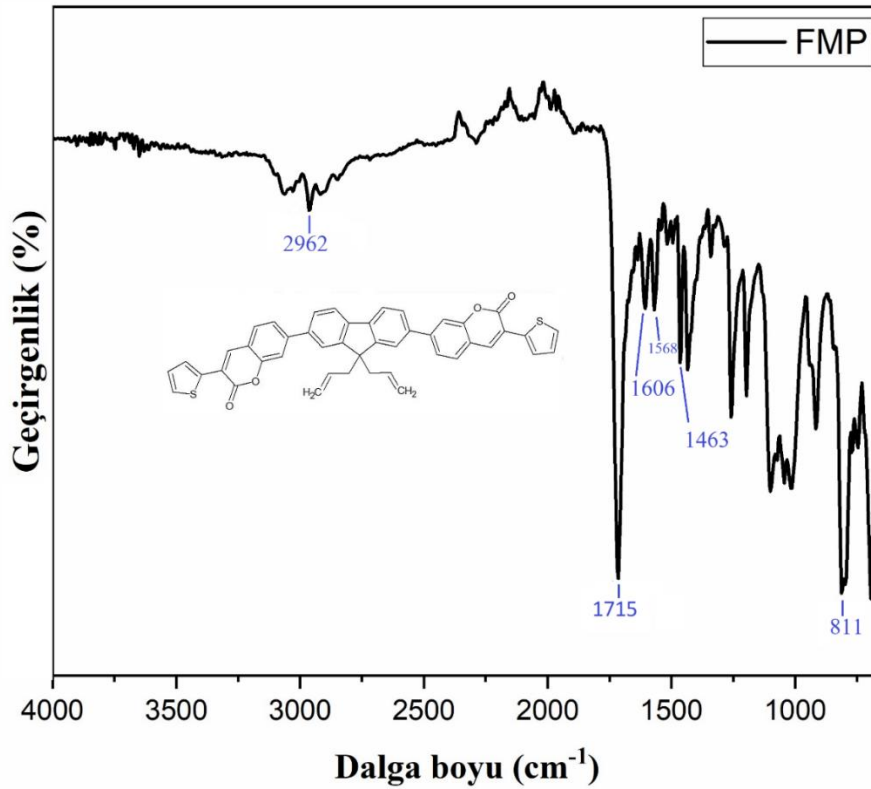
DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Pentamerlerin Yapısal Karakterizasyonu

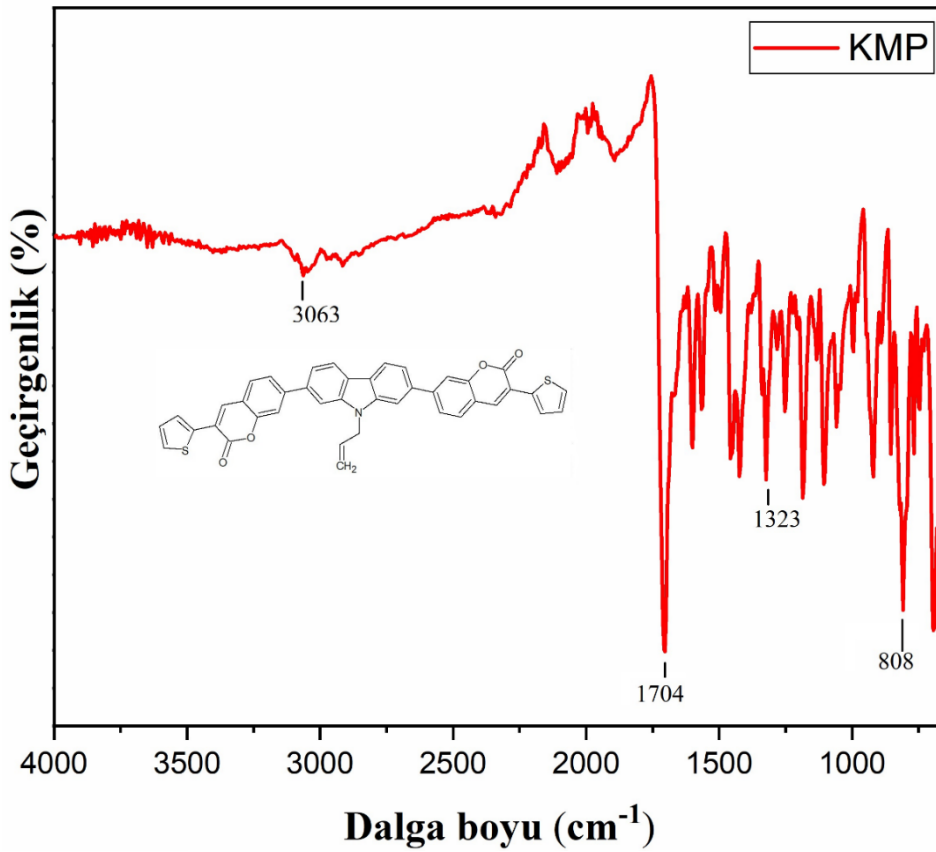
4.1.1. Pentamerlere ait FT-IR Spektrumları

Pentamerlerin yapı tayini için FT-IR analizleri gerçekleştirilmiştir. FMP ve KMP kodlu bileşiklere ait FT-IR spektroskopi sonuçları Şekil 36’ da verilmiştir. Grafikte verilen piklere göre fonksiyonlu gruplar tayin edilmiştir. FMP kodlu pentamerin FT-IR spektrumuna bakıldığında aromatik halkalardaki C-H gerilme pikleri 2900-3000 cm^{-1} aralığında gözlemlenirken, florene bağlı allil gruptaki C-H gerilme titreşimleri 2962 cm^{-1} ’de gözlemlenmiştir. Aromatik halkalardaki C=C gerilme titreşimleri 1463, 1568, 1606 cm^{-1} ’de gözlemlendi. Kumarinin yapısındaki C=O ait gerilme piki 1715’ te gözlenirken, 811 cm^{-1} ’de yapıdaki tiyofenlere ait C-S gerilme titreşimi gözlemlenmiştir.



Şekil 36. Sentezlenen FMP kodlu pentamere ait FT-IR spektroskopileri

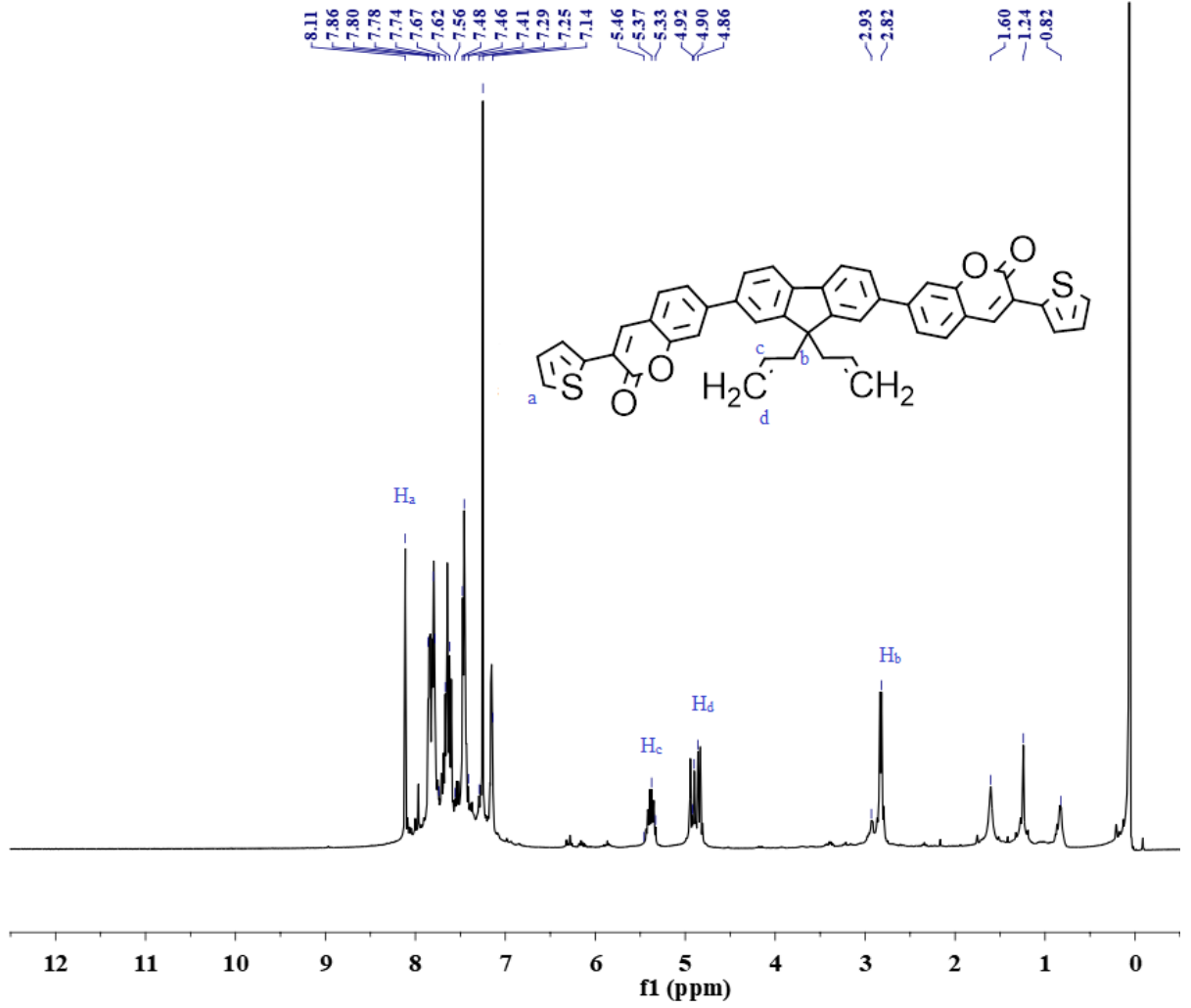
KMP kodlu pentamerin FT-IR spektrumu incelemesi sonucu; aromatik halkalardaki C-H gerilme pikleri 2900-3000 cm^{-1} 'de aralığında olduğu, karbazole bağlı allil gruptaki C-H gerilme titreşimlerinin 3063 cm^{-1} 'de, C-N eğilme titreşimi 1323 cm^{-1} 'de olduğu gözlemlenmiştir. Kumarinin yapısındaki C=O ait gerilme piki 1704' te gözlemlenirken, 808 cm^{-1} 'de yapıdaki tiyofenlere ait C-S gerilme titreşimi gözlemlenmiştir.



Şekil 37. Sentezlenen KMP kodlu pentamere ait FT-IR spektroskopileri

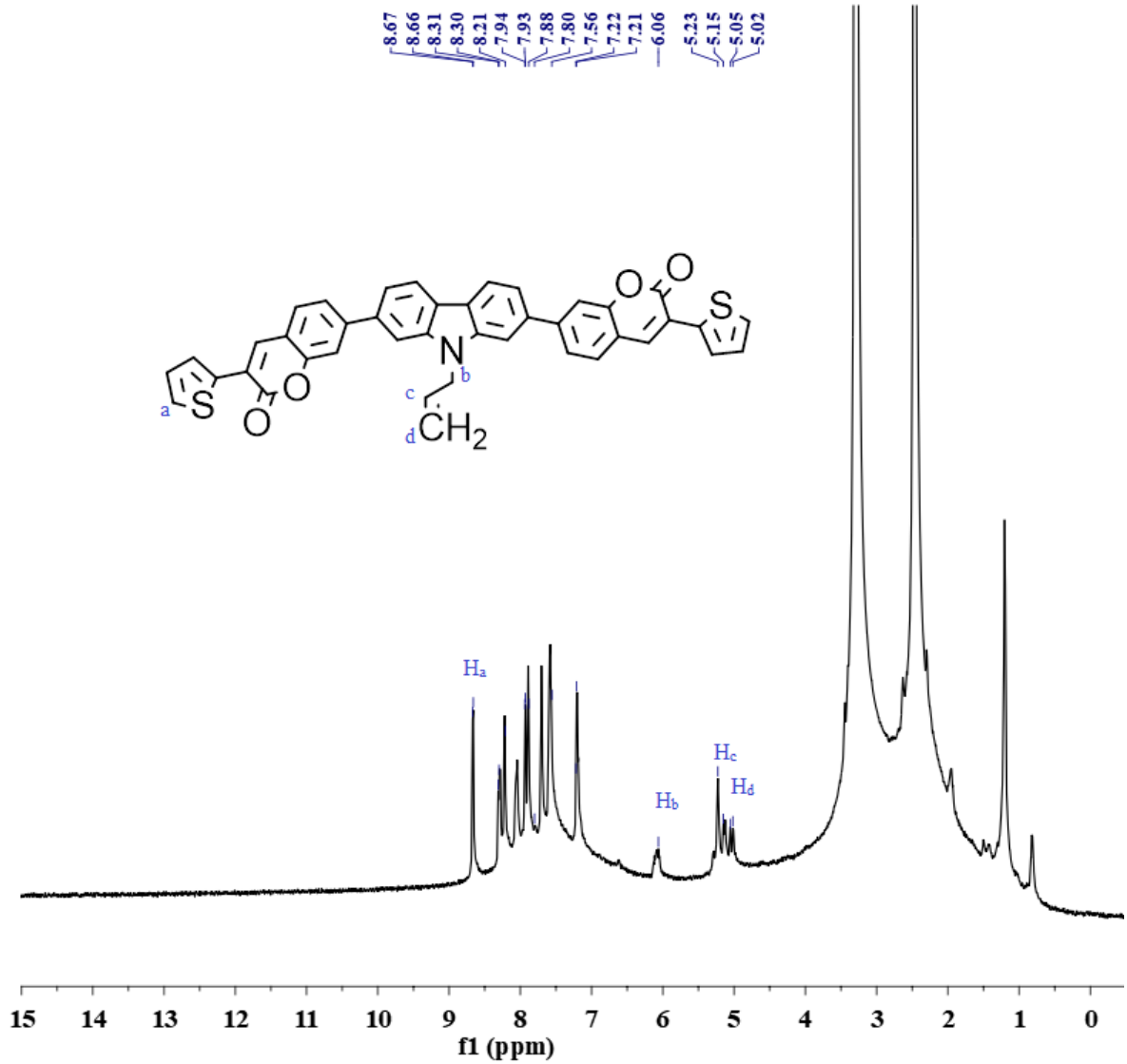
4.1.2. Pentamerlere ait $^1\text{H-NMR}$ Spektrumları

FMP kodlu bileşiklerine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumları Şekil 38' de görülmekte olup protonlara ait pikler spektrum üzerinde işaretlenmiştir. Çapraz bağlanma reaksiyonunda görev alacak allil grubunun hidrojenlerine ait pikler H_b 2,80 ppm'de, H_c 5,4 ppm'de, H_d ise 4,91 ppm'de açıkça gözlenmektedir. Yapıdaki aromatik protonların sinyalleri de 7,0-9,0 ppm aralığında gözlenmiş olup tiyofene bağlı H_a protonuna ait pik 8,11'de gözlenmektedir.



Şekil 38. FMP kodlu bileşiklerine ait ¹H-NMR spektrumu

KMP kodlu bileşiklerine ait ¹H-NMR spektrumları Şekil 39’ da görülmekte olup protonlara ait pikler spektrum üzerinde işaretlenmiştir. Çapraz bağlanma reaksiyonunda görev alacak allil grubunun hidrojenlerine ait pikler H_b 6,06 ppm’de, H_c 5,23 ppm’de, H_d ise 5,02 ppm’de açıkça gözlenmektedir. Yapıdaki aromatik protonların sinyalleri de 7,0-9,0 ppm aralığında gözlenmiş olup tiyofene bağlı H_a protonuna ait pik 8,67’de gözlenmektedir.

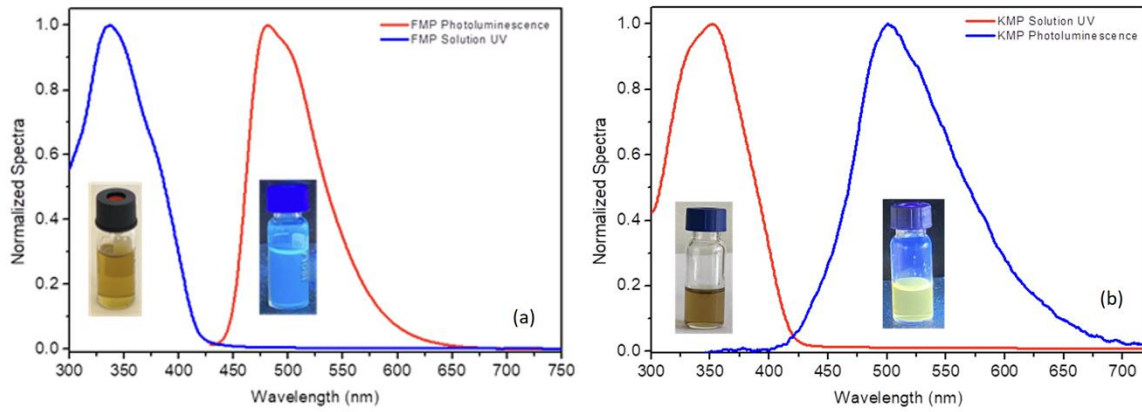


Şekil 39. KMP kodlu bileşiklerine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

4.2. Pentamerlerin Optik ve Elektrokimyasal Karakterizasyonu

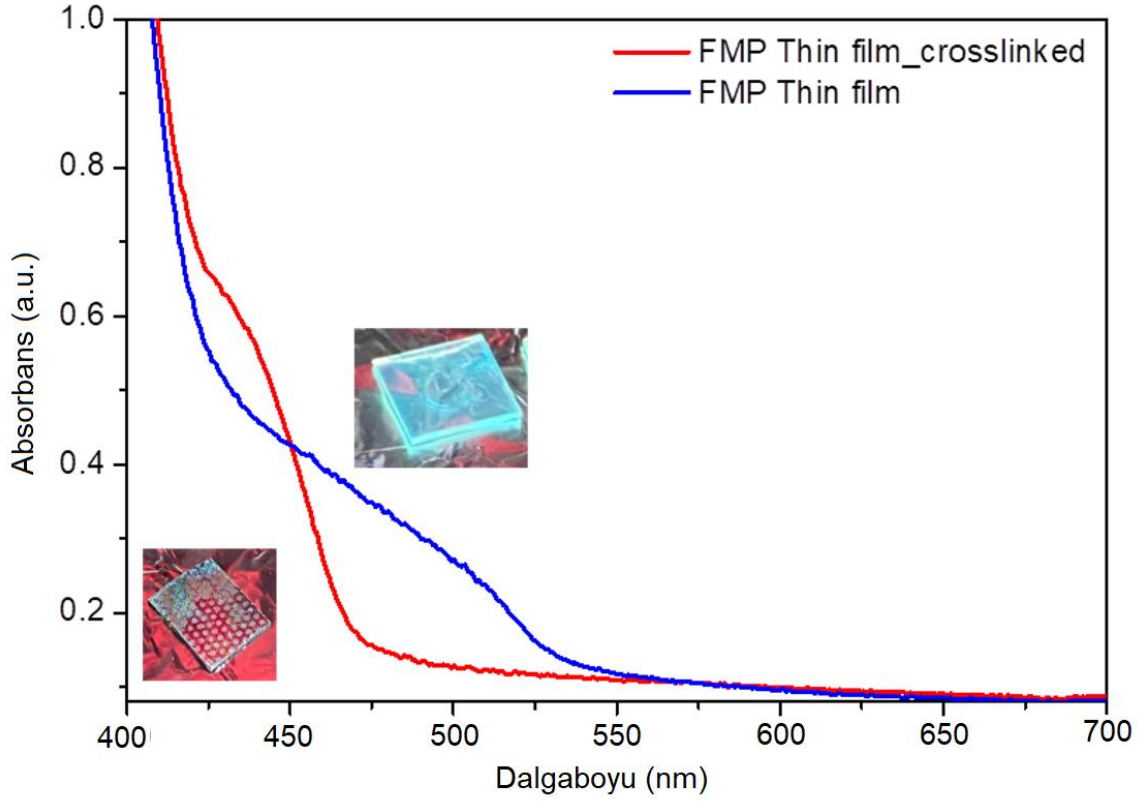
FMP VE KMP kodlu pentamerlerin optik karakterizasyonları UV-Vis absorpsiyon ve floresans spektroskopisi yardımıyla yapılmış olup Şekil 40 ve Şekil 41’ de verilmiştir. FMP kodlu pentamerin UV-Vis spektrumlarına bakıldığında, 340 nm civarında bir absorpsiyon bandına sahip olduğu görülmüş olup, merkezde kullanılan karbazol’ün flören grubuna göre daha kuvvetli elektron donör olmasından dolayı, KMP kodlu pentamerin absorpsiyon bandı 15 nm’lik batokromik kayma sonucunda 355 nm civarında görülmüştür. FMP ve KMP’ nin en düşük enerjili, dalgaboyundan yapılan uyarılma sonucunda alınan

fotoluminesan spektrumlarına bakıldığında, FMP' nin 450-650 nm aralığında, 475 nm merkezli parlak bir mavi ışımaya sahip olduğu gözlenmiştir. Diğer yandan KMP merkezindeki karbazol grubunun Floren'e göre daha kuvvetli elektron-donör olmasından dolayı, akseptör pozisyonundaki 425-675 nm aralığında 505 nm merkezli daha geniş bir banda sahip olduğu ve buna bağlı olarak sarı yeşil bir fotoluminesans verdiği gözlenmiştir. Diğer taraftan her iki bileşiğin de 150 nm civarında büyük bir stok kaymasına sahip olduğu gözlenmiştir.



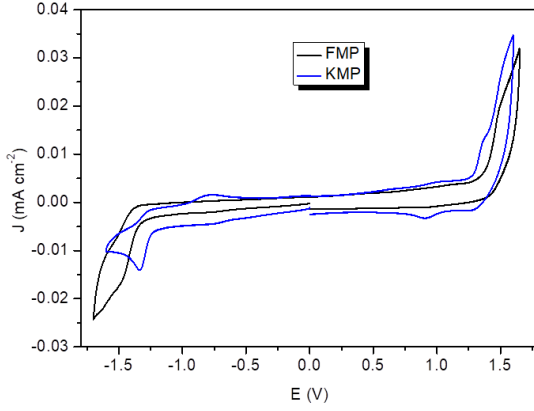
Şekil 40. FMP (a) ve KMP (b) kodlu pentamerin DCM içerisinde UV-vis absorpsiyon ve floresans spektrumu

Döndürme ile kaplama yöntemi kullanılarak hazırlanan FMP ve FMPX filmlerinin optik karakterizasyonu UV-Vis absorpsiyon bantlarını gösterir Şekil 41'de verilmiştir. Şekildeki spektrumda gözlenen 400 nm civarındaki absorpsiyon bandı genel olarak yapıdaki kromofor grupların varlığından kaynaklanan $n \rightarrow \pi^*$ geçişi ve polimer zincirindeki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri nedeniyle oluşur. Film yüzeyinde gerçekleşen çapraz bağlanma neticesinde zincirler arası sistemdeki konjugasyonun artması ile çapraz bağlı FMPX filmin absorpsiyon spektrumunda FMP' ye göre 450 nm civarında omuz band meydana getirerek, yaklaşık 50 nm batokromik kayma gösterdiği tespit edilmiştir (Şekil 41)



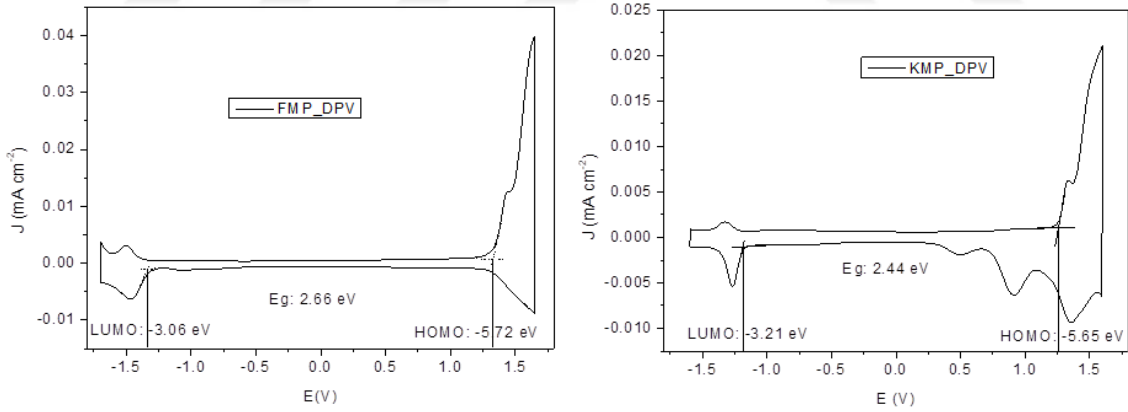
Şekil 41. FMP ve FMPX bileşiklerinin absorpsiyon spektrumları

KMP ve FMP kodlu malzemelerin elektrokimyasal karakterizasyonunda Döngüsel Voltametri ve Diferansiyel Puls Voltametre teknikleri kullanılmıştır. Her iki malzemenin elektrokimyasal davranışına bakıldığında anodik bölgede gözlenen yükseltgenme konjuge ana zincirdeki karbazol ve tiyofen donör gruplara aitken, katodik taramada meydana gelen indirgenme ise kumarin grubuna aittir. KMP merkezinde bulunan Karbazol'ün flören grubuna göre daha kuvvetli donör olmasından dolayı, KMP' nin yükseltgenme piki 1,35 V' da gözlenirken, FMP' nin yükseltgenmesi 1.52 V civarından gözlenmiştir. Yine karbazol elektron-donör grup ile kumarin akseptör arasındaki etkileşimin daha kuvvetli olmasından dolayı indirgenme piki de FMP' ye göre 0.15V daha düşük potansiyelde gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar hep iki bileşiğin de bipolar davranışta olduğunu bize göstermiştir (Şekil 42).



Şekil 42. FMP ve KMP Kodlu pentamerlerin döngüsel voltamogramı

Sentezlenen KMP ve FMP pentamerin HOMO-LUMO enerji seviyeleri ve buna bağlı band boşluğu değerlerini daha iyi belirleyebilmek adına DPV'leri ölçülmüştür. Buna bağlı olarak merkezdeki flören grubun karbazol'e göre daha zayıf elektron donör olması sebebiyle 2,66 eV olan band boşluğu değerinin 2,44 eV' a daraldığı tespit edilmiştir. Elde edilen değerler her iki malzemenin de yarı iletken olabileceklerini göstermiştir.



Şekil 43. FMP Kodlu Pentamerin Diferansiyel Voltamogramı

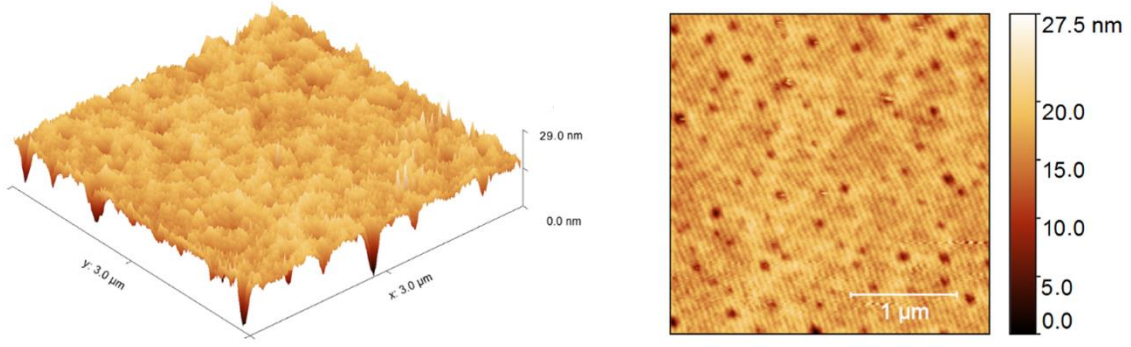
Tablo 2

FMP ve KMP Pentamerlerine ait optik ve elektrokimyasal veriler

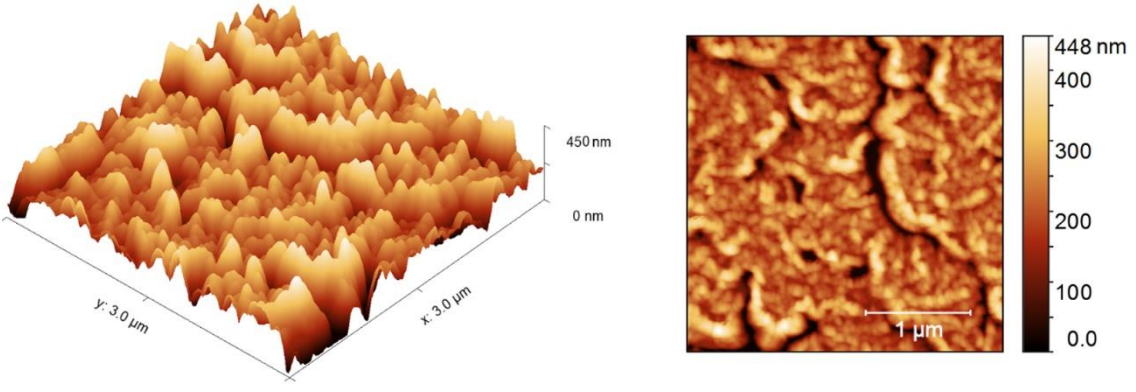
Bileşik	Yükseltgenme (V)	İndirgenme (V)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E _g _elektrokimyasal (eV)	E _g _optik (eV)
FMP	1,34 ; 1,64	-1,48	-5,72	-3,06	2,66	2,98
KMP	1,27 ; 1,52	-1,25	-5,65	-3,21	2,44	2,92

4.3. FMPX Kodlu Pentamerin Morfolojik Özellikleri

FMP kodlu pentamere ait yüzeyde çapraz bağlanma reaksiyonları iki tip kaplama yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. FMPX filmleri elektrospining ve döndürme yoluyla kaplanarak kaplamanın morfolojik özelliklere etkisi incelenmiştir. Döndürme ile kaplama yöntemiyle hazırlanan filmin oldukça pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğu gözlenirken (Şekil 44) elektrospining yöntemiyle hazırlanan çapraz bağlı ince filmde bazı bölgelerde kayış tipi morfoloji ile birlikte homojen dağılımlı oldukça pürüzlü bir yüzey elde edilmiştir (Şekil 45). Buna bağlı olarak döndürme ile kaplama ile hazırlanan filmin RMS değeri 6,2 nm olarak bulunurken bu değer elektrospining yöntemiyle 84,6 nm' ye yükselmiştir. Hazırlanmış olan ince filmler elektrokromik cihazlarda kullanılmış olup bu cihazlarda kullanılan elektroaktif ince filmlerin belli bir noktaya kadar pürüzlü olması anodik ve katodik filmler araya sürülecek jelin etkileşimini artıracığından dolayı büyük avantaj olarak görülmektedir. Bu durum ilgili malzemelerden hazırlanan Elektrokromik cihazların performanslarına da pozitif bir şekilde yansımıştır.



Şekil 44. Döndürme ile kaplanmış FMPX pentamer filminin AFM görüntüsü

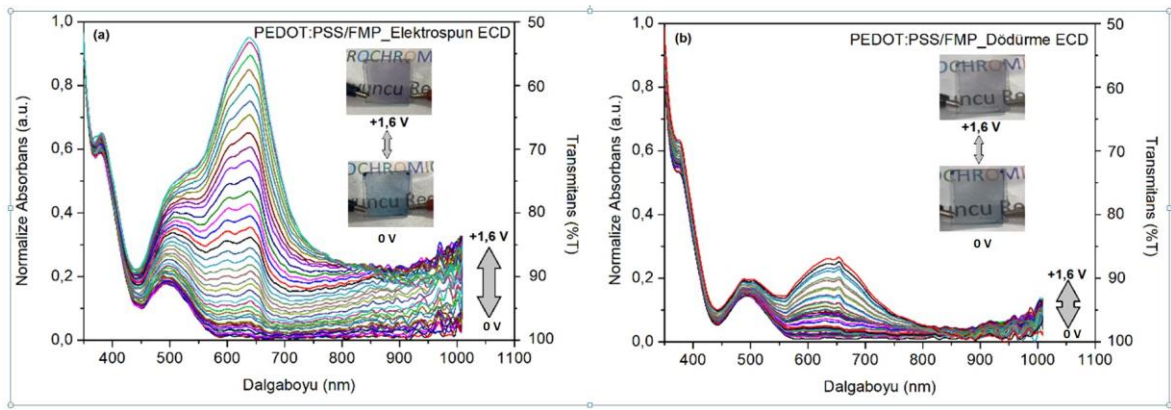


Şekil 45. Elektrospining ile kaplanmış FMPX pentamer filminin AFM görüntüsü

4.4. FMPX Kodlu Pentamerden Hazırlanan ECD' nin Performans Testleri ve Elektrokimyasal Özellikleri

Anodik tabaka olarak FMPX, PEDOT:PSS ise burada katodik tabaka olarak kullanılmış tabakalar içerisine lityumperklorat içerikli jel elektrolit kullanılarak Sandviç konfigürasyonu oluşturulmuştur. Hazırlanan ECD nin elektrokimyasal ölçümler UV-Vis ile gerçekleştirilmiş, 0 V-1,6 V aralığında saniyede 25 mV tarama hızıyla potansiyel uygulanarak spektroelettrokimyasal ölçümler gerçekleştirilmiştir. Her iki yöntemle hazırlanan ECD cihazın nötral basamakta, yaklaşık 500 nm merkezli banda karşılık gelen açık mavi renge sahip olduğu görülmüştür. Uygulanan pozitif potansiyel sonucunda katodik tabakadaki eş zamanlı olarak PEDOT:PSS' nin indirgenmesi ve anodik tabakadaki FMP'nin yükseltgenmesi sonucunda 500 nm merkezli bandın şiddetinin arttığı ve 650 nm civarında yeni bir band meydana geldiği gözlenmiştir. FMP' nin elektrospining yöntemiyle kaplanan

filmin pürüzlülüğünün yüksek olması sebebiyle elektrolit ile etkileşimin daha iyi olması sebebiyle uygulanan potansiyele karşı bandın daha fazla şiddetlendiği görülmüştür. FMP'nin döndürme ile kaplam yöntemiyle hazırlanan ECD'nin kontrast değeri %12 civarındayken, elektrospining yöntemiyle hazırlanan filmde elde edilen ECD'de bu değer %48 olarak gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar bize elektrospinning yönteminin organik elektronik malzemelerin elektrokromik performansını oldukça artırabileceğini göstermiştir (Şekil 46).



Şekil 46. FMPX anodik tabakanın farklı tekniklerle kaplanması sonucu hazırlanan elektrokromik cihazlar

BEŞİNCİ BÖLÜM BÖLÜM

SONUÇ VE ÖNERİLER

İletken polimerlerin optoelektronik cihazlarda kullanımı fazlaca ilgi görmüştür. Esneklik, düşük maliyet, kolay işlenebilirlik gibi bir çok avantaja sahiptir. Pentamerlerin küçük moleküler ağırlığa sahip olması sayesinde daha homojen ve düzgün yüzeyler elde edilmektedir. Pentamer gibi küçük moleküllerin sentezlenmesi genellikle daha basittir. Bu yapıların fonksiyonel gruplarının değiştirilmesi, elektrokromik cihazlara yeni özellikler ve uygulamalar kazandırmaktadır. Sonuç olarak pentamer gibi küçük yapıların elektrokromik cihazlarda kullanımı; kontrast, tepki süresi, esnek yapı, kararlılık gibi bir çok faktörü olumlu yönde etkilemektedir.

Polimerin yüzeyde çapraz bağlanmasının da bir çok avantajı vardır. Polimerin aşınma, ısı ve nem gibi çevresel faktörlere karşı mekanik dayanıklılığını artırarak daha uzun ömürlü kullanımını sağlamaktadır.

Bu tez çalışmasında;

- Suzuki bağlanma reaksiyonu kullanılarak D-A-D-A-D konfigürasyonuna sahip iki adet pentamer sentezi gerçekleştirilmiştir.
- Sentezlenen FMP VE KMP pentamerlerin yapıları H-NMR ve FT-IR analizleri yardımıyla karakterize edilmiştir.
- FMP kodlu pentamer döndürme ile kaplama ve elektrospining yöntemleri kullanılarak film haline getirilmiştir.
- Pentamer filmlerin optik özellikleri UV-Vis spektrofotometre tekniği ile incelenmiştir. Absorbsiyon spektrumlarına bakıldığında 340 nm civarında bir absorpsiyon bandına sahip olduğu görülmüş olup, merkezde kullanılan karbazol'ün flören grubuna göre daha kuvvetli elektron donör olmasından dolayı, KMP kodlu pentamerin absorpsiyon bandı 15 nm'lik batokromik kayma sonucunda 355 nm civarında görülmüştür.
- Floresans sonuçlarına bakıldığında ise FMP nin 450-650 aralığında mavi renkte ışımaya yaptığı, KMP' nin 425-675 aralığında daha geniş absorpsiyon bandına sahip olduğu ve sarı yeşil renkte ışımaya yaptığı gözlenmiştir.

- Kaplama yöntemi olarak döndürme kullanılarak hazırlanan FMP ve FMPX filmlerinin optik yapısı, UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi incelenerek, çapraz bağlı FMPX filmin absorpsiyon bandının, FMP'ye göre omuz band meydana getirerek, yaklaşık 50 nm batokromik kayma gösterdiği tespit edilmiştir.
- Döngüsel voltometri sonuçlarına göre KMP'nin yükseltgenme piki 1,35 V'da gözlenirken, FMP'nin yükseltgenmesi 1.52 V civarından gözlenmiştir. KMP nin indirgenme piki de FMP'ye göre 0.15V daha düşük potansiyelde gözlenmiştir.
- DPV ölçümleri sonucu merkezdeki flören grubun karbazol'e göre daha zayıf elektron donör olması sebebiyle 2,66 eV olan band boşluğu değerinin 2,44 eV'a daraldığı tespit edilmiştir. Elde edilen değerler her iki malzemenin de yarı iletken olabileceklerini göstermiştir.
- Farklı kaplama tekniği ile kaplanan FMPX filmlerin morfolojik özellikleri AFM tekniği ile incelenmiş, döndürme ile kaplanan filmin pürüzlülük değeri 6,2 nm iken elektrospining ile kaplanan filmin pürüzlülük değeri 84,6 nm 'dir. Hazırlanmış filmler cihaz yapımında kullanılmış olup elektrospining yöntemi ile hazırlanan filmin rms değerinin yüksek olması avantaj olarak görülmektedir.
- 0 V-1,6 V aralığında saniyede 25 mV tarama hızıyla potansiyel uygulanarak hazırlanan FMPX döndürme ile kaplam yöntemiyle hazırlanan ECD'nin kontrast değeri %12 civarındayken, elektrospining yöntemiyle hazırlanan filmde elde edilen ECD'de bu değer %48 olarak gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar bize elektrospinning yönteminin organik elektronik malzemelerin elektrokromik performansını oldukça artırabileceğini göstermiştir.

Sonuç olarak bu tez çalışmasında; çapraz bağlanabilir iki adet pentamer sentezlenmiş. FMP kodlu pentamerin çapraz bağlı filmleri iki farklı teknik ile kaplanarak elektrokromik cihazlar oluşturulmuştur. Elektrospining tekniği ile hazırlanan ECD nin döndürme ile kaplama yöntemine performansının daha iyi olduğu test edilmiştir. Normal filmlere kıyasla çok katmanlı tabakalar oluşturulabilmeye imkan veren çapraz bağlı filmlerin yanı sıra kullanılan kaplama teknikleriyle de daha kararlı cihazlar tasarlanabileceğini de görülmüştür.

KAYNAKÇA

- Li, Z. Z., Su, C. W., Moldovan, N. C., & Umar, M. (2023). Energy consumption within policy uncertainty: Considering the climate and economic factors. *Renewable Energy*, 208, 567–576. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2023.03.098>
- Olabi, A. G., & Abdelkareem, M. A. (2022). Renewable energy and climate change. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 158, 112111. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2022.112111>
- Khan, Y., Oubaih, H., & Elgourrami, F. Z. (2022). The effect of renewable energy sources on carbon dioxide emissions: Evaluating the role of governance, and ICT in Morocco. *Renewable Energy*, 190, 752–763. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2022.03.140>
- Demir, A. (2022). *Turkey evaluation at the paris agreement and the 26th Conference of the Parties (COP 26): obligations and responsibilities*. 15(2), 162–170. <https://doi.org/10.46309/biodicon.2022>
- Li, C. Z., Zhang, L., Liang, X., Xiao, B., Tam, V. W. Y., Lai, X., & Chen, Z. (2022). Advances in the research of building energy saving. *Energy and Buildings*, 254, 111556. <https://doi.org/10.1016/J.ENBUILD.2021.111556>
- Guzović, Z., Duic, N., Piacentino, A., Markovska, N., Mathiesen, B. V., & Lund, H. (2022). Recent advances in methods, policies and technologies at sustainable energy systems development. *Energy*, 245, 123276. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2022.123276>
- Ates, M., Karazehir, T., & Sarac, A. S. (2012). Conducting Polymers and their Applications. In *Current Physical Chemistry* (Vol. 2).
- Namsheer, K., & Rout, C. S. (2021). Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications. In *RSC Advances* (Vol. 11, Issue 10, pp. 5659–5697). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/d0ra07800j>

- Umoren, S. A., Solomon, M. M., & Saji, V. S. (2022). Conducting polymers. *Polymeric Materials in Corrosion Inhibition*, 443–466. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823854-7.00002-3>
- Heydari Gharahcheshmeh, M., & Gleason, K. K. (2020). Texture and nanostructural engineering of conjugated conducting and semiconducting polymers. In *Materials Today Advances* (Vol. 8). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2020.100086>
- Tajik, S., Beitollahi, H., Nejad, F. G., Shoaie, I. S., Khalilzadeh, M. A., Asl, M. S., van Le, Q., Zhang, K., Jang, H. W., & Shokouhimehr, M. (2020). Recent developments in conducting polymers: Applications for electrochemistry. In *RSC Advances* (Vol. 10, Issue 62, pp. 37834–37856). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/d0ra06160c>
- Le, T. H., Kim, Y., & Yoon, H. (2017). Electrical and electrochemical properties of conducting polymers. In *Polymers* (Vol. 9, Issue 4). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/polym9040150>
- Heydari Gharahcheshmeh, M., & Gleason, K. K. (2022). Recent Progress in Conjugated Conducting and Semiconducting Polymers for Energy Devices. *Energies*, 15(10). <https://doi.org/10.3390/en15103661>
- Doyranlı, C., Altınışık, S., Özdemir, M., & Koyuncu, S. (2022). Tetra-Carbazole based electroactive donor-acceptor dyes: Effect of the phenyl bridging unit on the electrochromic performance. *Dyes and Pigments*, 204, 110467. <https://doi.org/10.1016/J.DYEPIG.2022.110467>
- Özgün, S.(2016). Bazı Karbazol Bileşiklerinin Tene Ve Tnm İle Yük-Transfer Kompleksleşmeleri. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir
- Karacalı, Ş.(2022). Karbazol-Tiyofen-Oksadiazol Türevlerinin Kuantum Kimyasal Çalışmaları. Yüksek Lisans Tezi, Iğdır Üniversitesi, Biyomühendislik, Iğdır.
- Bashir, M., Bano, A., Ijaz, A. S., & Chaudhary, B. A. (2015). Recent developments and biological activities of n-substituted carbazole derivatives: A review. In *Molecules* (Vol. 20, Issue 8, pp. 13496–13517). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/molecules200813496>

- Ledwon, P. (2019). Recent advances of donor-acceptor type carbazole-based molecules for light emitting applications. In *Organic Electronics* (Vol. 75). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.105422>
- Bezgin Carbas, B. (2022). Fluorene based electrochromic conjugated polymers: A review. *Polymer*, 254, 125040. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMER.2022.125040>
- Kotowicz, S., Tavgeniene, D., Beresneviciute, R., Zaleckas, E., Krucaite, G., Katarzyna Pająk, A., Korzec, M., Grzegorz Małecki, J., Lipiński, M., Grigalevicius, S., & Schab-Balcerzak, E. (2023). Effect of substituent structure in fluorene based compounds: Experimental and theoretical study. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 300. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2023.122832>
- Alghool, S. (2010). Metal complexes of azo coumarin derivative: Synthesis, spectroscopic, thermal, and antimicrobial studies. *Journal of Coordination Chemistry*, 63(18), 3322–3333. <https://doi.org/10.1080/00958972.2010.508519>
- Patil, A. R., Tilakraj, T. S., Shastri, S. L., Shanbhag, A. A., Shastri, L. A., Bhat, V. S., & Inamdar, S. R. (2023). Synthesis and characterization of coumarin based 1, 3, 4-oxadiazole: Exploring optoelectronic applications, thermal properties and theoretical study. *Journal of Molecular Structure*, 1290. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.135887>
- Abbel, R., Schenning, A. P. H. J., & Meijer, E. W. (2009). Fluorene-based materials and their supramolecular properties. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 47(17), 4215–4233. <https://doi.org/10.1002/pola.23499>
- Bhatt, M. A., Tanna, A., & Tanna, A. R. (n.d.). *A Review on Electrochromic Materials for Smart Window Applications: Past, Present and Future Electrochromic materials and Devices View project A Review on Electrochromic Materials for Smart Window Applications: Past, Present and Future.* <https://www.researchgate.net/publication/344361615>
- Bahar, G.(2018). Nötral Basamakta Şeffaf Özellik Gösteren Yarıiletken Polimerler Kullanılarak Geniş Alan Elektrokromik Cihaz Uygulaması. Yüksek Lisans Tezi. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale.

- Kök, C.(2019). Tiyol-En Klık Kimyası Yoluyla Çapraz Bağlanabilir Polimerik İnce Filmlerin Elektrokromik Cihaz Uygulamaları. Yüksek Lisans Tezi. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale.
- Pehlivan, E (2007). Saf ve Katkılı Niobyum Pentoksit İnce Filmlerin Optik, Yapısal, Elektriksel ve Elektrokromik Özellikleri. Doktora Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi
- Kalay, H. (2020). Azobenzen Ve Kumarin Alt Birimleri İle Tiyofen İçeren Alternatif Kopolimerlerin Sentezi, Elektrokromik Karakterizasyonu Ve Güneş Pili Uygulamaları. Yüksek Lisans Tezi, İskenderun Teknik Üniversitesi.
- Jensen, J. (2015). Development and manufacture of polymer-based electrochromic devices. *Advanced Functional Materials*, 25(14), 2073–2090.
- Evecan, D. (2022). Elektron Demeti Buharlaştırma Yöntemi İle Hazırlanmış Tungsten Oksit İnce Filmler Üzerine Detaylı Bir Çalışma: Elektrokromik Cihaz Üretimi Ve Karakterizasyonları. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Çoban, F. (2020). “Klık”Lenmiş Floresans Gruplar İçeren İletken Polimer Sentezi Ve Elektrokromik Uygulamaları. Doktora Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Denizli.
- Hoyle, C. E., & Bowman, C. N. (2010). Thiol-ene click chemistry. In *Angewandte Chemie - International Edition* (Vol. 49, Issue 9, pp. 1540–1573). <https://doi.org/10.1002/anie.200903924>
- Doyranli, C., Büyükçelebi, S., Koyuncu, S., Usluer, Ö., Kus, M., & Koyuncu, F. B. (2016). Thiol-ene-clickable and emissive carbazole-based polymer networks with tunable colors. *Reactive and Functional Polymers*, 106, 17–23. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2016.07.003>
- Zhang, J., Xu, W., Sheng, P., Zhao, G., & Zhu, D. (2017). Organic Donor-Acceptor Complexes as Novel Organic Semiconductors. *Accounts of Chemical Research*, 50(7), 1654–1662. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00124>
- Chua, M. H., Zhu, Q., Tang, T., Shah, K. W., & Xu, J. (2019). Diversity of electron acceptor groups in donor–acceptor type electrochromic conjugated polymers. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 197, 32–75. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.04.002>

- Icli Ozkut, M., Onal, A. M., & Cihaner, A. (2023). D-A-D type conjugated polymers in dual electrochromic devices tuning from green to blue colors. *Synthetic Metals*, 296. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2023.117374>
- Trupthi Devaiah, C., Hemavathi, B., & Ahipa, T. N. (2017). New blue emissive conjugated small molecules with low lying HOMO energy levels for optoelectronic applications. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 175, 222–228. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.12.035>
- Mondal, S., Konda, M., Kauffmann, B., Manna, M. K., & Das, A. K. (2015). Effects of Donor and Acceptor Units Attached with Benzoselenadiazole: Optoelectronic and Self-Assembling Patterns. *Crystal Growth and Design*, 15(11), 5548–5554. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b01179>
- Yiğit, D., Hacıoğlu, Ş. O., Güllü, M., & Toppare, L. (2015). Novel poly(2,5-dithienylpyrrole) (PSNS) derivatives functionalized with azobenzene, coumarin and fluorescein chromophore units: Spectroelectrochemical properties and electrochromic device applications. *New Journal of Chemistry*, 39(5), 3371–3379. <https://doi.org/10.1039/c4nj02098g>
- Kalay, H., Yiğit, D., Hizalan, G., Güllü, M., Depci, T., Cirpan, A., Toppare, L., Hacıoğlu, S. O., Useyin Kalay, H., Yi Git, D., & G€, M. (2020). *Synthesis, electrochromic characterization and solar cell application of thiophene bearing alternating copolymers with azobenzene and coumarin subunits*. 57(8), 589–599. <https://doi.org/10.1080/10601325.2020.1740598>
- Tahtali, G., Has, Z., Doyranli, C., Varlikli, C., & Koyuncu, S. (2016). Solution processable neutral state colourless electrochromic devices: Effect of the layer thickness on the electrochromic performance. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(42), 10090–10094. <https://doi.org/10.1039/c6tc04112d>