T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

REDOKS AKTİF GRUP İÇEREN İLETKEN POLİMERLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROKROMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Zeynep TOPÇU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

2011

REDOKS AKTİF GRUP İÇEREN İLETKEN POLİMERLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROKROMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Zeynep TOPÇU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez 2011.02.0121.009 numaralı proje ile Akdeniz Üniversitesi Proje Birimi tarafından desteklenmiştir.

2011

T.C
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

REDOKS AKTİF GRUP İÇEREN İLETKEN POLİMERLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROKROMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Zeynep TOPÇU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez …/…/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından (.....) not takdir edilerek Oybirliği / Oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Pınar ÇAMURLU (Danışman)
Prof. Dr. Mehmet TUTAŞ
Yrd. Doç. Dr. Memduh Sami TANER

ÖZET

REDOKS AKTİF GRUP İÇEREN İLETKEN POLİMERLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROKROMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Zeynep TOPÇU

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Pınar Çamurlu
Aralık 2011, 88 Sayfa

Bu çalışmada redoks aktif grup içeren ve literatürde yer almayan, 4-ferrosenil-1-[2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etil]-1H-[1,2,3]triazol (SNS-Fc), 4-ferrosenil-1-(4-pirol-1-il-bütil)-1H-[1,2,3]triazol (Py4Fc) ve 4-ferrosenil-1-(6-pirol-1-il-hekzil)-1H-[1,2,3]triazol (Py6Fc) monomerleri sentezlenmiştir. Monomerlerin sentezi ve polimerizasyon sonrası fonksiyonlandırmada "Klik Kimyası" kullanılmıştır. Monomerler ve ara basamak ürünleri ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, FTIR, UV-Vis, Floresans ve Yüksek Çözünürlük Kütle Spektroskopisi teknikleriyle karakterize edilmiştir.

Monomerlerin elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri ile incelenmiş ve uygun koşullar altında homopolimerler elde edilmiştir. Daha sonra SNS-Fc, EDOT varlığında elektrokimyasal kopolimerizasyona tabi tutulup karakterize edilmiştir. Ayrıca elde edilen bütün polimerlerin elektrokromik özellikleri, spektroelektrokimya, kinetik ve renk ölçüm çalışmaları ile incelenmiştir. Bu çalışma ile polimer zincir yapısında ferrosen grubunun varlığı ve kopolimerizasyonun SNS ve pirol tabanlı iletken polimerlerin optoelektronik özellikleri üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: 4-ferrosenil-1-[2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etil]-1H-[1,2,3]triazol, 4-ferrosenil-1-(4-pirol-1-il-bütil)-1H-[1,2,3]triazol, 4-ferrosenil-1-(6-pirol-1-il-hekzil)-1H-[1,2,3]triazol, iletken polimerler, klik kimyası, ferrosen, elektrokimyasal polimerizasyon, elektrokromizm

JÜRİ: Doç. Dr. Pınar ÇAMURLU (Danışman)
Prof. Dr. Mehmet TUTAŞ
Yrd. Doç. Dr. Memduh Sami TANER

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF REDOX-ACTIVE GROUP CONTAINING CONDUCTING POLYMERS AND INVESTIGATION THEIR OF ELECTROCHROMIC PROPERTIES

Zeynep TOPÇU

M. Sc. Thesis in Chemistry
Advisor: Assoc. Prof. Dr. Pınar ÇAMURLU
December 2011, 88 Pages

In this study, three novel, redox-active group containg monomers namely, 4-ferrocenyl-1[2-(2,5-di-thiophene-2-yl-pyrrole-1-yl)-ethyl]-1H-[1,2,3]triazole (SNS-Fc), 4-ferrocenyl-1-(4-pyrrole-1-yl-butyl)-1H-[1,2,3]triazole (Py4Fc), and 4-ferrocenyl-1-(6-pyrrole-1-yl-hexyl)-1H-[1,2,3]triazole (Py6Fc), were synthesized. Syntheses of the monomers and post polymerization functionalization were both achived via "Click Chemistry". Characterization of the monomers were performed via ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, FTIR, UV-Vis, Fluorescence and High Resolution Mass Spectroscopy techniques.

Electrochemical behavior of monomers were investigated by cyclic voltammetry and the corresponding homopolymers were obtained under appropriate conditions. In addition, electrochemical copolymerization of SNS-Fc in the presence of EDOT was achived and the resultant polymer was characterizated. Moreover, electrochromic properties of all the polymers were investigated through spectroelectrochemistry, kinetic

studies and color measurements. With this study, affect of ferrocene group and copolymerization on the properties of SNS and pyrrole based conducting polymers were evaluated.

KEYWORDS: 4-ferrocenyl-1-[2-(2,5-di-thiophene-2-yl-pyrrole-1-yl)-ethyl]-1H-[1,2,3]triazole, 4-ferrocenyl-1-(4-pyrrole-1-yl-butyl)-1H-[1,2,3]triazole, 4-ferrocenyl-1-(6-pyrrole-1-yl-hexyl)-1H-[1,2,3]triazole, conducting polymers, click chemistry, ferrocene, electrochemical polymerization, electrochromism

COMMITTEE: Assoc. Prof. Dr. Pınar ÇAMURLU (Advisor)
Prof. Dr. Mehmet TUTAŞ
Asst. Prof. Dr. Memduh Sami TANER

ÖNSÖZ

İletken polimerler ile ilgili çalışmalar, bu malzemelerin organik transistörler, biyosensörler, ışık saçan diyotlar, güneş pilleri ve elektrokromik cihazlar gibi çok geniş uygulama alanlarına sahip olmaları nedeni ile özellikle son yirmi yılda hız kazanmıştır. Bu polimerlerin özelliklerini ve uygulama alanlarını genişletmek için yeni iletken polimerler sentezlenmekte ve araştırılmaktadır.

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca, her konuda benden desteğini esirgemeyen, anlayış gösteren, araştırmalarımda yönlendiren, bana güvenen danışmanım sayın Doç. Dr. Pınar ÇAMURLU'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans çalışmalarımda, bana tüm konularda destek veren ve grup çalışmalarında yardımcı olan arkadaşlarım Cemil GÜLTEKİN ve Neşe KARAGÖREN'e, çalışmalarımda bana destek veren Akdeniz Üniversitesi'ndeki bütün hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Bütün eğitim-öğretim hayatım boyunca bana her türlü desteği veren ve sonsuz güvenen anneme ve anlayışı ve hoşgörüsü ile manevi desteğini her zaman hissettiğim sevgili eşime sonsuz kez teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET i
ABSTRACT iii
ÖNSÖZ v
İÇİNDEKİLER vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ x
ŞEKİLLER DİZİNİ xii
1. GİRİŞ 1
1.1. İletken Polimerler 1
1.2. Bant Teorisi 3
1.3. İletken Polimerlerin İletkenliği 4
1.4. Elektrokimyasal Polimerizasyon 5
1.5. Elektrokromizm. 6
1.5.1. İletken polimerlerde elektrokromizm 7
1.6. N-sübstitüe-2,5-di(2-tiyenil)pirol (SNS) Türevleri 9
1.7. Klik Kimyası 11
1.7.1. İletken polimerlerde klik kimyası 19
1.8. Polimerizasyon Sonrası Fonksiyonlandırma 21
1.9. Çalışmanın Amacı 24
2. MATERYAL ve METOT 25
2.1.Materyal 25
2.1.1. Kullanılan kimyasallar 25
2.1.2. Kullanılan cihazlar 25
2.2. Metot 26
2.2.1. Monomerlerin sentezi 26
2.2.1.1. 1,4-di-tiyofen-2-il-bütan-1,4-dion sentezi 26
2.2.1.2. 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etanol sentezi 27
2.2.1.3. Toluen-4-sülfonik asit 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etil ester sentezi 27
2.2.1.4. 1-(2-azido-etil)-2,5-di-tiyofen-2-il-H-pirol sentezi. 28
2.2.1.5. 1-(3-brom-propil)-1H-pirol sentezi 29

2.2.1.6. 1-(3-azido-propil)-1H-pirol sentezi 29
2.2.1.7. 1-(4-brom-bütil)-1H-pirol sentezi.....30
2.2.1.8. 1-(4-azido-bütil)-1H-pirol sentezi 30
2.2.1.9. 1-(6-brom-hekzil)-1H-pirol sentezi 31
2.2.1.10. 1-(6-azido-hekzil)-1H-pirol sentezi. 31
2.2.1.11. Asetil ferrosen sentezi. 32
2.2.1.12. (2-formil-1-klorovinil)ferrosen sentez 32
2.2.1.13. Etinil ferrosen sentezi.....33
2.2.1.14. 4-ferrosenil-1-[2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etil]-1H-[1,2,3]triazol (SNS-Fc) sentez 33
2.2.1.15 4-ferrosenil-1-(4-pirol-1-il-bütil)-1H-[1,2,3]triazol (Py4Fc) sentezi 34
2.2.1.16 4-ferrosenil-1-(6-pirol-1-il-hekzil)-1H-[1,2,3]triazol (Py6Fc) sentezi 35
2.2.2. İletken polimerlerin sentezi.....36
2.2.2.1. P(SNS-Fc) homopolimerinin sentezi 36
2.2.2.2. P(SNSFc-EDOT) kopolimerinin sentezi.....36
2.2.2.3. P(Py4Fc) ve P(Py6Fc) homopolimerlerinin sentezi 37
2.2.2.4. Polimerizasyon sonrası fonksiyonlandırma ile polimer sentezi..... 37
3. BULGULAR ve TARTIŞMA 38
3.1. SNS-Fc Tabanlı İletken Polimerlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokromik Özellikleri 38
3.1.1. SNS-Fc sentezi ve karakterizasyonu 40
3.1.1.1. 1,4-di-tiyofen-2-il-bütan-1,4-dion ile ilgili bulgular 40
3.1.1.2. 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etanol ile ilgili bulgular.....42
3.1.1.3. Toluen-4-sülfonik asit 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etil ester ile ilgili bulgular 44
3.1.1.4. 1-(2-azido-etil)-2,5-di-tiyofen-2-il-H-pirol ile ilgili bulgular 46
3.1.1.5. Asetil ferrosen ile ilgili bulgular.....48
3.1.1.6. Etinil ferrosen ile ilgili bulgular 49

3.1.1.7. 4-ferrosenil- 1 - [2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etil] - 1H - [1,2,3] triazole (SNS-Fc) ile ilgili bulgular 51
3.1.2. P(SNS-Fc)' nin elektrokimyasal yöntemle sentezi ve karakterizasyonu 53
3.1.3. P(SNS-Fc)' nin elektrokimyasal ve elektrokromik özellikleri 54
3.1.4. P(SNSFc-EDOT) kopolimerinin elektrokimyasal yöntemle sentezi 57
3.1.5. P(SNSFc-EDOT) kopolimerinin elektrokimyasal ve elektrokromik özellikleri 58
3.1.6. P(SNS-N_3)'in elektrokimyasal yöntem ile sentezi ve karakterizasyonu 60
3.1.7. P(SNS-N_3) ile polimerizasyon sonrası fonksiyonlandırma 62
3.2. Py-Fc Tabanlı İletken Polimerlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokromik Özellikleri 64
3.2.1. $Py3N_3$, $Py4N_3$ ve $Py6N_3$ sentezi ve karakterizasyonları 66
3.2.1.1. 1-(3-brom-propil)-1H-pirol ile ilgili bulgular 66
3.2.1.2. 1-(3-azido-propil)-1H-pirol ile ilgili bulgular 67
3.2.1.3. 1-(4-brom-bütil)-1H-pirol ile ilgili bulgular 68
3.2.1.4. 1-(4-azido-bütil)-1H-pirol sentezi için bulgular 69
3.2.1.5. 1-(6-brom-hekzil)-1H-pirol ile ilgili bulgular 69
3.2.1.6. 1-(6-azido-hekzil)-1H-pirol ile ilgili bulgular 71
3.2.2. Py4Fc ve Py6Fc sentezi ve karakterizasyonu 72
3.2.2.1. 4-ferrosenil-1-(4-pirol-1-il-bütil)-1H-[1,2,3]triazol (Py4Fc) ile ilgili bulgular.. 72
3.2.2.2. 4-ferrosenil-1-(6-pirol-1-il-hekzil)-1H-[1,2,3]triazol (Py6Fc) ile ilgili bulgular.. 74
3.2.3. P(Py4Fc)' nin elektrokimyasal yöntemle sentezi ve karakterizasyonu.. 76
3.2.4. P(Py6Fc)' nin elektrokimyasal yöntemle sentezi ve karakterizasyonu. 77
3.2.5. P($Py3N_3$), P($Py4N_3$) ve P($Py6N_3$)'in elektrokimyasal yöntem ile sentezi ve karakterizasyonu 79

3.2.6. P(Py3N_3), P(Py4N_3) ve P(Py6N_3) ile polimerizasyon sonrası fonksiyonlandırma 81
4. SONUÇ 86
5. KAYNAKLAR 89
ÖZGEÇMİŞ

SİMGELER ve KISALTMALAR

Simgeler

E_g	Bant aralığı
λ_{max}	Maksimum dalga boyu

Kısaltmalar

1,4-diketon	1,4-di-tiyofen-2-il-bütan-1,4-dion
ACN	Asetonitril
DCM	Diklorometan
DMAP	4-Dimetilaminopridin
DMF	Dimetilformamid
DMSO	Dimetilsülfoksit
EDOT	3,4-etilendioksitiyofen
FTIR	Fourier Transform Infrared
HRMS	Yüksek Çözünürlüklü Kütle Spektroskopisi
ITO	İndiyum kalay oksit
MHz	Megahertz
nm	Nanometre
NMR	Nükleer magnetik rezonans
P(Py3N_3)	Poli(1-(3-azido-propil)-1H-pirol)
P(Py4Fc)	Poli(4-ferrosenil-1-(4-pirol-1-il-bütil)-1H-[1,2,3]triazol)
P(Py4N_3)	Poli(1-(4-azido-bütil)-1H-pirol)
P(Py6Fc)	Poli(4-ferrosenil-1-(6-pirol-1-il-hekzil)-1H-[1,2,3]triazol)
P(Py6N_3)	Poli(1-(6-azido-hekzil)-1H-pirol)
P(SNS-Fc)	Poli(4-ferrosenil-1-[2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etil]-1H-[1,2,3]triazol)

P(SNSFc-EDOT)	Poli(4-ferrosenil-1-[2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etil]-1H-[1,2,3]triazol-ko-3,4-etilendioksitiyofen)
P(SNS-N_3)	Poli(1-(2-azido-etil)-2,5-di-tiyofen-2-il-H-pirol)
PF_6	Tetrabütilamonyum hekzaflorofosfat
PTSA	p-Toluen sülfonik asit
Py	Pirol
Py3Br	1-(3-brom-propil)-1H-pirol
Py3N_3	1-(3-azido-propil)-1H-pirol
Py4Br	1-(4-brom-bütil)-1H-pirol
Py4Fc	4-ferrosenil-1-(4-pirol-1-il-bütil)-1H-[1,2,3]triazol
Py4N_3	1-(4-azido-bütil)-1H-pirol
Py6Br	1-(6-brom-hekzil)-1H-pirol
Py6Fc	4-ferrosenil-1-(6-pirol-1-il-hekzil)-1H-[1,2,3] triazol
Py6N_3	1-(6-azido-hekzil)-1H-pirol
SNS	N-sübstitüe-2,5-di(2-tiyenil)pirol
SNS-etanol	2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etanol
SNS-Fc	4-ferrosenil-1-[2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etil]-1H-[1,2,3]triazol
SNS-N_3	1-(2-azido-etil)-2,5-di-tiyofen-2-il-H-pirol
SNS-OTs	Toluen-4-sülfonik asit 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etil ester
TEA	Trietilamin
THF	Tetrahidrofuran
TLC	İnce tabaka kromatografisi
TsCl	p-Toluen sülfonil klorür
UV-Vis	Ultraviole-görünür bölge

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Katkılanmamış poliasetilen zincir yapısı gösterimi 2

Şekil 1.2. Çeşitli iletken polimerler 2

Şekil 1.3. Bant teorisinin basit gösterimi 3

Şekil 1.4. Bant yapısı ile π konjugasyonu arasındaki ilişki.....4

Şekil 1.5. Katkılama ile PPy' nin bant yapısındaki değişimler 5

Şekil 1.6. a) Elektropolimerizasyon sırasında gerçekleşen ECE mekanizması (X = S, O, NH), b) α, β tipi bağlanma.....7

Şekil 1.7. Katkılama ile bant yapısı ve soğurma bantlarındaki değişimler 8

Şekil 1.8. Pirol ve tiyofen gruplarını yapısında bulunduran monomerler.....9

Şekil 1.9. Literatürde yer alan SNS türevleri 10

Şekil 1.10. SNS türevi ile EDOT kopolimerizasyonu ve elde edilen renkler 10

Şekil 1.11. Klik kimyası tanımına kısmen uyan tepkimeler 12

Şekil 1.12. Sharpless tipi klik reaksiyonları.....13

Şekil 1.13. Huisgen'in 1,3-dipolar azit-alkin halkasal katılma tepkimesi 13

Şekil 1.14. Huisgen'in 1,3-dipolar Cu(I) katalizli azit-alkin halkasal katılma tepkimesi.....14

Şekil 1.15 Cu(I) katalizli azit-uç alkin halkasal katılma tepkimesinin bimetalik mekanizması 16

Şekil 1.16 Cu(I) katalizli azit-uç alkin halkasal katılma tepkimesinin monometalik mekanizması 17

Şekil 1.17. Klik kimyası uygulama alanları örnekleri 18

Şekil 1.18. Polimer kimyasında klik reaksiyonları.....19

Şekil 1.19. Fluoren türevinde klik kimyası kullanımı 20

Şekil 1.20 Klik reaksiyonu ile fonksiyonlandırılmış EDOT türevleri.....20

Şekil 1.21. Klik kimyası ile silseskuioksan fonksiyonlandırılmış tiyofen türevi 21

Şekil 1.22. Klik kimyası ile polimerizasyon sonrası fonksiyonlandırılmış azit fonksiyonlu EDOT polimeri türevleri 22

Şekil 1.23. Klik kimyası ile polimerizasyon sonrası fonksiyonlandırılmış azit ve alkin fonksiyonlu pirol polimeri türevleri 23

Şekil 1.24. Klik kimyası ile polimerizasyon sonrası fonksiyonlandırılmış azit fonksiyonlu poliasetilen türevleri 23

Şekil 2.1. 1,4-di-tiyofen-2-il-bütan-1,4-dion sentezi 26

Şekil 2.2. 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etanol sentezi 27

Şekil 2.3. Toluen-4-sülfonik asit 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etil ester sentezi 28

Şekil 2.4. 1-(2-azido-etil)-2,5-di-tiyofen-2-il-H-pirol sentezi 29

Şekil 2.5. 1-(3-brom-propil)-1H-pirol sentezi 29

Şekil 2.6. 1-(3-azido-propil)-1H-pirol sentezi 30

Şekil 2.7. 1-(4-brom-bütil)-1H-pirol sentezi 30

Şekil 2.8. 1-(4-azido-bütil)-1H-pirol sentezi 31

Şekil 2.9. 1-(6-brom-hekzil)-1H-pirol sentezi 31

Şekil 2.10. 1-(6-azido-hekzil)-1H-pirol sentezi 32

Şekil 2.11. Asetil ferrosen sentezi 32

Şekil 2.12. (2-formil-1-klorovinil)ferrosen sentezi 33

Şekil 2.13. Etinil ferrosen sentezi 33

Şekil 2.14 4 - ferrosenil - 1 - [2- (2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il) -etil] - 1H - [1,2,3]triazole (SNS-Fc) sentezi 34

Şekil 2.15. 4-ferrosenil-1-(4-pirol-1-il-bütil)-1H-[1,2,3]triazol (Py4Fc) sentezi 35

Şekil 2.16. 4-ferrosenil-1-(6-pirol-1-il-hekzil)-1H-[1,2,3]triazol (Py6Fc) sentezi 36

Şekil 3.1. 4-ferrosenil-1-[2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etil]-1H-[1,2,3]triazole (SNS-Fc)'nin sentez şeması 39

Şekil 3.2. 1,4-di-tiyofen-2-il-bütan-1,4-dion' un ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$) 40

Şekil 3.3. 1,4-di-tiyofen-2-il-bütan-1,4-dion' un ^{13}C-NMR spektrumu 41

Şekil 3.4. 1,4-di-tiyofen-2-il-bütan-1,4-dion' un FTIR spektrumu 41

Şekil 3.5. 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etanol' ün ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$) 42

Şekil 3.6. 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etanol' ün ^{13}C-NMR spektrumu (101 MHz, $CDCl_3$) 43

Şekil 3.7. 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etanol' ün FTIR spektrumu.....43

Şekil 3.8. Toluen-4-sülfonik asit 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etil ester'in ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$).....44

Şekil 3.9. Toluen-4-sülfonik asit 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etil ester' in ^{13}C-NMR spektrumu (101 MHz, $CDCl_3$) 45

Şekil 3.10. Toluen-4-sülfonik asit 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etil ester' in FTIR spektrumu 45

Şekil 3.11. 1- (2 - azido - etil) -2,5 - di - tiyofen -2 -il-H-pirol' ün ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$) 46

Şekil 3.12. 1- (2 - azido - etil) -2,5 - di - tiyofen -2 -il-H-pirol' ün ^{13}C-NMR spektrumu (101 MHz, $CDCl_3$) 47

Şekil 3.13. 1-(2-azido-etil)-2,5-di-tiyofen-2-il-H-pirol' ün FTIR spektrumu 47

Şekil 3.14. Asetil ferrosen' in ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$) 48

Şekil 3.15. Asetil ferrosen'in ^{13}C-NMR spektrumu (101 MHz, $CDCl_3$) 48

Şekil 3.16. Asetil ferrosen'in FTIR spektrumu 49

Şekil 3.17. Etinil ferrosen'in ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)..... 49

Şekil 3.18. Etinil ferrosen' in ^{13}C-NMR spektrumu (101 MHz, $CDCl_3$)..... 50

Şekil 3.19. Etinil ferrosen' in FTIR spektrumu 50

Şekil 3.20. SNS-Fc' nin ^{1}H-NMR spektrumu (300 MHz, $CDCl_3$)..... 51

Şekil 3.21. SNS-Fc'nin ^{13}C-NMR spektrumu (75 MHz, $CDCl_3$)..... 52

Şekil 3.22. SNS-Fc'nin FTIR spektrumu..... 52

Şekil 3.23. SNS-Fc'nin HR-MS spektrumu..... 53

Şekil 3.24. SNS-Fc' nin normalize edilmiş UV-Vis ve fotolüminesans spektrumları 53

Şekil 3.25. SNS-Fc' nin ACN / $LiClO_4$ ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı 54

Şekil 3.26. P(SNS-Fc)' nin ACN/ $LiClO_4$ ortamındaki tarama hızı çalışması (a: 100 mV/s, b: 50 mV/s, c: 25 mV/s, d: 10 mV/s).....55

Şekil 3.27. P(SNS-Fc)' nin ACN/ $LiClO_4$ ortamındaki 0,6 V ve 1,1 V arasında incelenen spektroelektrokimya çalışması (a: 0,6 V, b: 0,65 V, c: 0,7 V, d: 0,75 V, e: 0,8 V, f: 0,85 V, g: 0,9 V, h: 1 V, i: 1,1 V) 56

Şekil 3.28. Dönüşümlü voltametri tekniği ile sentezlenen P(SNS-Fc)' nin ACN/ $LiClO_4$ ortamında 0,0 V ve 1,0 V arasındaki a) çoklu döngü, b) tekli döngü kinetik çalışması.....56

Şekil 3.29. SNS-Fc ve EDOT monomerlerinin ACN/$LiClO_4$ ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltametri çalışması.....57

Şekil 3.30. P(SNSFc-EDOT) kopolimerinin ACN/$LiClO_4$ ortamındaki tarama hızı çalışması (a: 100 mV/s, b: 50 mV/s, c: 25 mV/s, d: 10 mV/s).....58

Şekil 3.31. P(SNSFc-EDOT) kopolimerinin ACN/$LiClO_4$ ortamında -0,2 V ve 1,2 V arasında incelenen spektroelektrokimya çalışması (a: -0,2 V, b: 0 V, c: 0,2 V, d: 0,3 V, e: 0,4 V, f: 0,5 V, g: 0,6 V, h: 0,7 V, i: 0,8 V, j: 0,9 V, k: 1 V, l: 1,1 V, m: 1,2 V) 59

Şekil 3.32. P(SNSFc-EDOT) kopolimerinin ACN/$LiClO_4$ ortamında -0,2 V ile 0,7 V arasındaki a) çoklu döngü, b) tek döngü kinetik çalışması.....59

Şekil 3.33. SNS-N_3' ün ACN/$LiClO_4$ ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltametri çalışması..... 60

Şekil 3.34. P(SNS-N_3)' ün ACN/$LiClO_4$ ortamındaki tarama hızı çalışması (a: 100 mV/s, b: 50 mV/s, c: 25 mV/s, d: 10 mV/s).....61

Şekil 3.35. P(SNS- N_3)' in ACN/$LiClO_4$ ortamında 0,5 V ile 1,2 V arasında incelenen spektroelektrokimya çalışması (a: 0,5 V, b: 0,6 V, c: 0,7 V, d: 0,75 V, e: 0,8 V, f: 0,9 V, g: 1 V, h: 1,1 V, i: 1,2 V) 61

Şekil 3.36. P(SNS-N_3)'ün polimerizasyon sonrası fonksiyonlandırılması 62

Şekil 3.37. ACN/$LiClO_4$ ortamında 0,0 V ile 1,0 V aralığında 100 mV/s tarama hızında polimerlerin döngüsel voltamogramları a) P(SNS-post-Fc), b) P(SNS-Fc), c) P(SNS- N_3).....63

Şekil 3.38. P(SNS-post-Fc)' nin ACN/$LiClO_4$ ortamındaki tarama hızı çalışması (a: 100 mV/s, b:50 mV/s, c: 25 mV/s, d: 10 mV/s) 63

Şekil 3.39. P(SNS-post-Fc)' nin ACN/$LiClO_4$ ortamında 0,6 V ile 1,1 V aralığında incelenen spektroelektrokimya çalışması (a: 0,6 V, b: 0,7 V, c: 0,8 V, d: 0,9 V, e: 1 V, f:1,1 V) 64

Şekil 3.40. Pirol türevli bileşiklerin sentez şeması 65

Şekil 3.41. 1-(3-brom-propil)-1H-pirol' ün ^{1}H-NMR spektrumu (300 MHz, $CDCl_3$)..... 66

Şekil 3.42. 1-(3-brom-propil)-1H-pirol' ün ^{13}C-NMR spektrumu (75 MHz, $CDCl_3$) 66

Şekil 3.43. 1-(3-azido-propil)-1H-pirol' ün ^{1}H-NMR spektrumu (300 MHz, $CDCl_3$)..... 67

Şekil 3.44. 1-(3-azido-propil)-1H-pirol' ün ^{13}C-NMR spektrumu (75 MHz, DMSO)..... 67

Şekil 3.45. 1-(4-brom-bütil)-1H-pirol' ün ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)..... 68

Şekil 3.46. 1-(4-brom-bütil)-1H-pirol' ün ^{13}C-NMR spektrumu (101 MHz, $CDCl_3$)..... 68

Şekil 3.47. 1-(4-azido-bütil)-1H-pirol' ün ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)..... 69

Şekil 3.48. 1-(4-azido-bütil)-1H-pirol' ün ^{13}C-NMR spektrumu (101 MHz; $CDCl_3$) 70

Şekil 3.49. 1-(6-brom-hekzil)-1H-pirol' ün ^{1}H-NMR spektrumu (300 MHz, $CDCl_3$)..... 70

Şekil 3.50. 1-(6-brom-hekzil)-1H-pirol' ün ^{13}C-NMR spektrumu (75 MHz, $CDCl_3$) 71

Şekil 3.51. 1-(6-azido-hekzil)-1H-pirol' ün ^{1}H-NMR spektrumu (300 MHz, $CDCl_3$)..... 71

Şekil 3.52. 1-(6-azido-hekzil)-1H-pirol' ün ^{13}C-NMR spektrumu (75 MHz; $CDCl_3$) 72

Şekil 3.53. Py4Fc monomerinin ^{1}H-NMR spektrumu (300 MHz, $CDCl_3$)..... 73

Şekil 3.54. Py4Fc monomerinin ^{13}C-NMR spektrumu (75 MHz, $CDCl_3$) 73

Şekil 3.55. Py4Fc monomerinin FT-IR spektrumu 74

Şekil 3.56. Py4Fc monomerinin Kütle spektrumu 74

Şekil 3.57. Py6Fc monomerinin ^{1}H-NMR spektrumu (500 MHz, $CDCl_3$)..... 75

Şekil 3.58. Py6Fc monomerinin ^{13}C-NMR spektrumu (125 MHz, $CDCl_3$)..... 75

Şekil 3.59. Py6Fc monomerinin FT-IR spektrumu 76

Şekil 3.60. Py6Fc monomerinin Kütle spektrumu 76

Şekil 3.61. Py4Fc' nin DCM / PF_6 ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı 77

Şekil 3.62. Py6Fc' nin DCM / PF_6 ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı 78

Şekil 3.63. P(Py6Fc)' nin DCM/ PF_6 ortamındaki tarama hızı çalışması (a: 100 mV/s, b: 50 mV/s, c: 25 mV/s, d: 10 mV/s).....78

Şekil 3.64. a) $Py3N_3$, b) $Py4N_3$, c) $Py6N_3$ ün dönüşümlü voltametri çalışmaları.....79

Şekil 3.65. a) $P(Py3N_3)$, b) $P(Py6N_3)$' ün tarama hızı çalışması (a: 100 mV/s, b: 50 mV/s, c: 25 mV/s, d: 10 mV/s).....80

Şekil 3.66. $P(Py3N_3)$' ün -0,5 V ile 1 V arasında incelenen spektroelektrokimya çalışması (a: -0,5 V, b: 0,1 V, c: 0,2 V, d: 0,3 V, e: 0,4 V, f: 0,5 V, g: 0,6 V, h: 0,7 V, i: 0,8 V, j: 0,9 V, k: 1 V).....80

Şekil 3.67. P(Py6N_3)' ün -0,5 V ile 0,8 V arasında incelenen spektroelektrokimya çalışması (a: -0,5 V, b: 0 V, c: 0,3 V, d: 0,35 V, e: 0,4 V, f: 0,45 V, g: 0,5 V, h: 0,55 V, i: 0,6 V, j: 0,65 V, k: 0,7 V, l: 0,8 V) 81

Şekil 3.68. P(Py-N_3)'nin etinil ferrosen ile fonksiyonlandırılması 81

Şekil 3.69. DCM/PF_6 ortamında -0,5 V ile 1,3 V aralığında 100 mV/s tarama hızında polimerlerin döngüsel voltamogramları a) P(Py3N_3), b) Polimerizasyon sonrası fonksiyonlandırılmış polimer P(Py3-post-Fc) 83

Şekil 3.70. DCM/PF_6 ortamında -0,5 V ile 1,3 V aralığında 100 mV/s tarama hızında polimerlerin döngüsel voltamogramları a) P(Py4N_3), b) Polimerizasyon sonrası fonksiyonlandırılmış polimer P(Py4-post-Fc) 83

Şekil 3.71. ACN/$LiClO_4$ ortamında 0,0 V ile 1,2 V aralığında 100 mV/s tarama hızında polimerlerin döngüsel voltamogramları a) Polimerizasyon sonrası fonksiyonlandırılmış polimer P(Py6-post-Fc), b) P(Py6N_3).....84

Şekil 3.72. P(Py6-post-Fc)' nin ACN/$LiClO_4$ ortamındaki tarama hızı çalışması (a: 100 mV/s, b:50 mV/s, c: 25 mV/s, d: 10 mV/s) 84

Şekil 3.73. P(Py6-post-Fc)' nin ACN/$LiClO_4$ ortamında 0,0 V ile 1,0 V aralığında incelenen spektroelektrokimya çalışması (a: 0,0 V, b: 0,2 V, c: 0,3 V, d: 0,4 V, e: 0,45 V, f:0,5 V, g: 0,55 V, h: 0,6 V, i:0,65 V, j: 0,7 V, k: 0,8 V, l: 0,9 V, m: 1,0 V).....85

1. GİRİŞ

1.1. İletken Polimerler

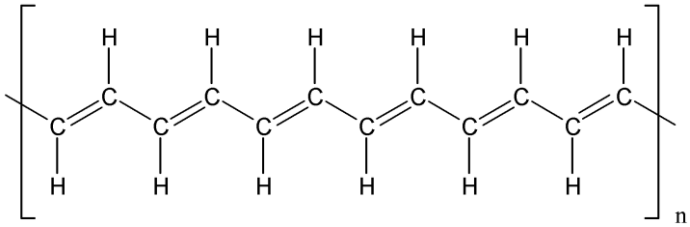
Alan G. MacDiarmid, Hideki Shirakawa, Alan J. Heeger ve arkadaşları, ilk kez 1976 yılında iletken polimerlerin ilk örneği olan katkılanmış poliasetilen'i keşfetmişlerdir (Shirakawa vd 1977). Bu tarihten öncesinde karbon tabanlı polimerler sadece yalıtkan olarak bilinirler ve bu yüzden iletken malzemelerin üzerine koruyucu olarak kaplanırlardı. İletken polimerlerin keşfi ile polimerlerin yeni bir türü oluşmuştur. Bu polimerler, metaller veya yarı iletkenlerin elektriksel ve optik özelliklerini gösterirken, polimerlerin işlenebilme gibi uygun mekaniksel özelliklerini de barındırmaktadır. Elektriksel olarak iletken polimerler, 1991 yılındaki "Nobel Sempozyumu" nda Prof. Bengt Ranby tarafından 'polimerik materyallerin dördüncü türü' olarak belirlenmiştir. 2000 yılında ise 'İletken Polimerlerin Keşfi ve Gelişimi' üzerine yaptıkları çalışmalardan dolayı, Alan G. MacDiarmid, Hideki Shrikawa ve Alan J. Heeger'e Kimya Nobel Ödülü verilmiştir (Heeger 2001).

İletken polimerler, eşsiz elektrofiziksel ve optik özelliklerinden dolayı, organik transistörlerde (Horowitz 1998), biosensörlerde (Vidal vd 2003), ışık saçan diyotlarda (Burroughes vd 1990), güneş pillerinde (Cravino vd 2002) ve elektrokromik cihazlarda (Somani vd 2002) kullanılmıştır.

İletken polimerlerde elektronik konfigürasyon klasik polimerlerden farklıdır ve kimyasal bağ oluşumu her karbon atomunda bir adet ortaklanmamış elektron (π-elektronu) sağlar. Ayrıca sp^2p_z konfigürasyonu içindeki karbon orbitallerinde ve ana zincir boyunca birbirini izleyen karbon atomlarının orbitallerindeki π-bağı oluşumu, polimer ana zinciri boyunca elektron delokalizasyonu oluşturur. Bu elektronik delokalizasyon, polimer ana zincir boyunca yük hareketliliğini sağlar.

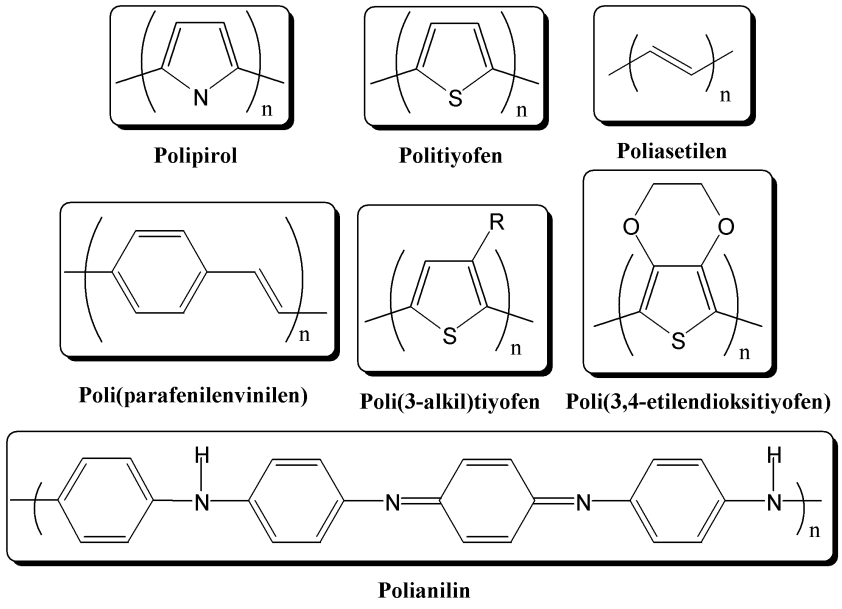
İletken polimerlere en klasik örnek, her karbon atomunda bir adet π-elektronu bulunan poliasetilendir (Şekil 1.1). Temel olarak, zincir gövdesi doymamış konjuge

bağlar içerir ve yarı iletken haldedirler. Konjuge polimerler katkılanarak elektriksel iletimi yüksek iletken polimerler elde edilir.



Şekil 1.1. Katkılanmamış poliasetilen zincir yapısı gösterimi

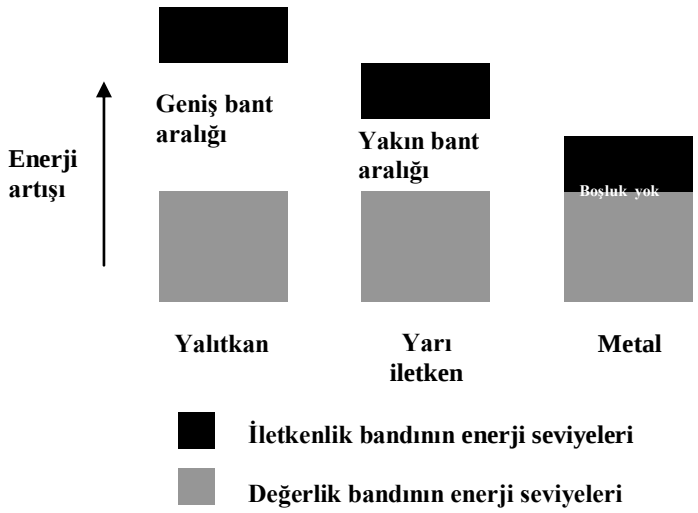
İletken polimerler arasında polianilinler, polipiroller ve politiyofenler özellikle araştırmacıların büyük ilgisini çekmektedir. Polianilinler nispeten daha düşük maliyetleri sebebiyle teknolojik uygulamalarda sıkça kullanılmıştır. Ancak, bu polimerin kullanımı ana zincir yapısında bulunan ve oldukça toksik olan benzidin fragmanları sebebiyle kısıtlı kalmıştır. Polipiroller, yüksek iletkenlikleri, yükseltgenmiş haldeki kararlılıkları ve redoks özelliklerinden dolayı özel ilgi çekmektedir. Politiyofenler ise yüksek iletkenlik gösterirler ve diğerlerine nazaran daha kararlıdırlar (Abashev vd 2011). Şekil 1.2' de iletken polimer örnekleri gösterilmektedir.



Şekil 1.2. Çeşitli iletken polimerler

1.2. Bant Teorisi

Klasik olarak iletken, yarı iletken, yalıtkanların elektronik iletkenliği bant teorisi ile açıklanır. Bu teoriye göre bir malzemenin iletkenliği, değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki elektronların serbest geçişi olarak tanımlanır (Bredas vd 1985). Bu iki enerji düzeyi arasındaki enerji farkına bant aralığı (band gap, E_g) denir ve büyüklüğü eV ile ifade edilir.

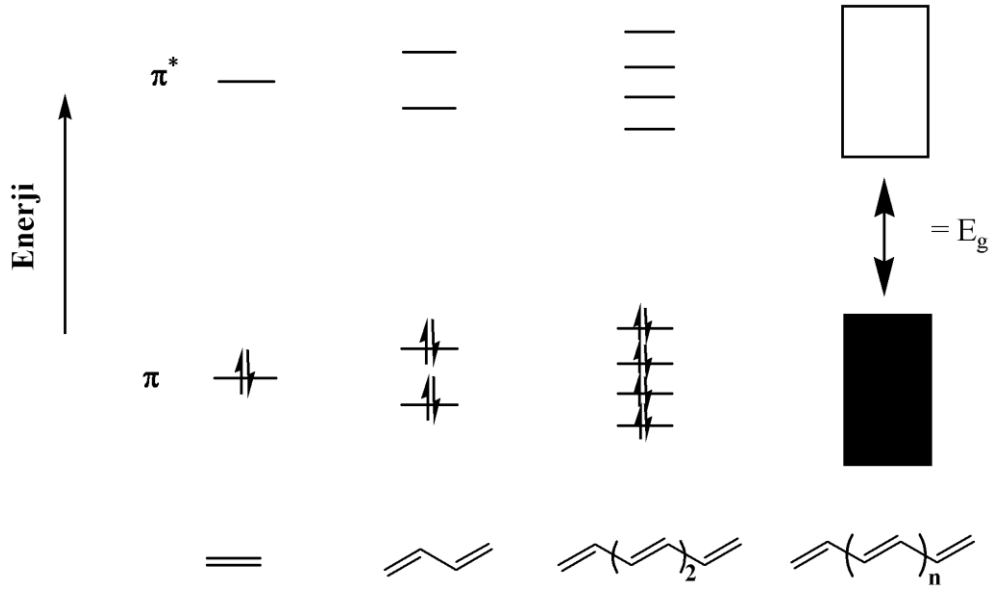


Şekil 1.3. Bant teorisinin basit gösterimi

Şekil 1.3'de yalıtkan, yarı iletken ve metallerin bant yapısı gösterilmektedir. Bir malzemenin değerlik ve iletkenlik bantları arasındaki enerji farkı büyük ise elektriksel iletkenlik gözlemlenmez. Yarı iletkenlerde bant aralığı yalıtkanlara göre biraz daha düşük olduğundan, ısı veya ışık etkisi ile serbest elektronlar iletkenlik düzeyine geçebilirler ve bant içerisinde hareket ederek iletkenliği sağlarlar. Metallerde ise bant aralığı yok denecek kadar az olduğundan elektronlar kolayca hareket edebilir, böylece iletkenlik sağlanmış olur.

Konjuge yapılarda tekrar eden birim sayısının artması ile yapıda π konjugasyonu artar. Şekil 1.4'de π konjugasyonunun artması ile bant yapısında meydana gelen değişiklik gösterilmektedir. Konjuge polimerler tamamen dolu değerlik bandı ve tamamen boş iletkenlik bandına sahiptirler ve bu sebeple nötral halde yarı iletken

haldedirler. İletken polimerlerin iletkenliğini açıklamada bant teorisi tek başına yeterli değildir. Bant teorisi, poliasetilen ve polipirol'deki yük taşıyıcıların (elektron veya boşlukların) neden spinsiz olduğunu açıklayamamaktadır (Shimamura vd 1981).

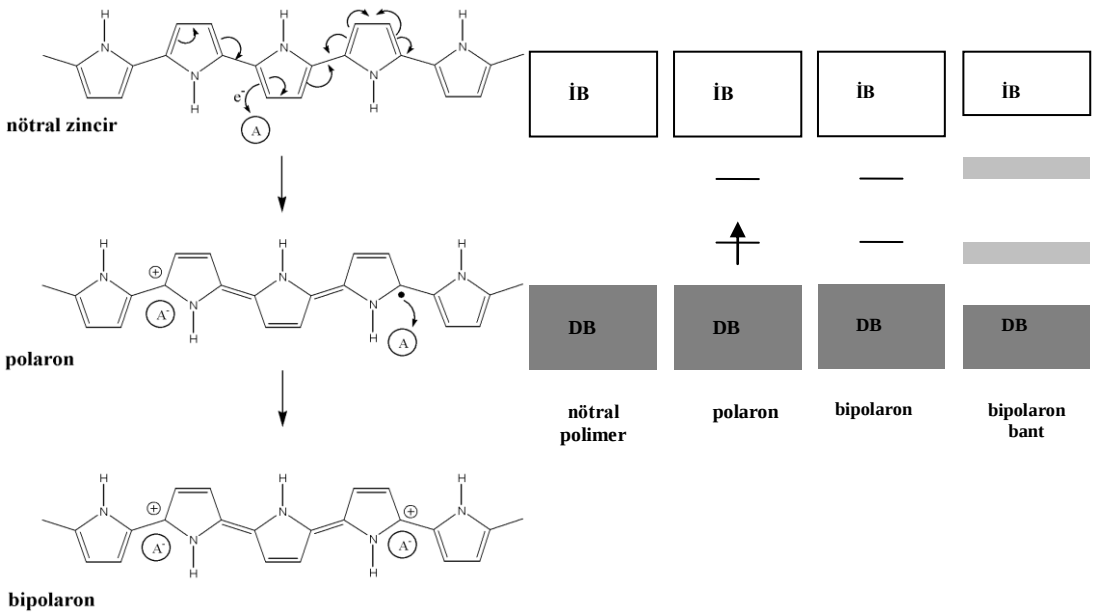


Şekil 1.4. Bant yapısı ile π konjugasyonu arasındaki ilişki

1.3 İletken Polimerlerin İletkenliği

Konjuge polimerlerde yüksek düzeyde iletkenlik için konjugasyon tek başına yeterli değildir. İletkenlik katkılama işlemi ile sağlanır. Polimerlerin değerlik elektronlarından bazıları yükseltgeme ile koparılabilir veya indirgeme ile boş iletkenlik bandına elektron verilebilir. Bu işlemler, yükseltgenmeye karşılık olmak üzere p-tipi katkılama, indirgenmeye karşılık olmak üzere n-tipi katkılama olarak isimlendirilir. Bu katkılama sırasında katkılayıcı (dopant) moleküller polimer atomları ile yer değiştirmez ancak polimerin elektronik hali değişir ve 3 yük taşıyıcıdan birisi oluşur. Bunlar; tek değerlikli (polaron), iki değerlikli (bipolaron) ve soliton olarak bilinir. Poliasetilen'in nötral halde bulundurduğu yük taşıyıcısı olan nötral soliton, yüksüz fakat spinlidir. Polimerin kontrollü katkılanması ile yüklü fakat spinsiz pozitif ve negatif solitonlar oluşturulur.

Polimerin yükseltgenmesinde değerlik bandından bir elektron uzaklaşarak bir radikal katyon yani 'pozitif polaron', daha ileri yükseltgenme işlemi ile de dikatyon yani 'pozitif bipolaron' oluşur. Bipolaron oluşumunda iki radikal birleşerek yeni bir π-bağı oluşturur. Oluşan π-bağı enerji bakımından iki radikal iyonun bağlarından daha kararlıdır. Bu nedenden dolayı iletkenliğe asıl katkıda bulunanların bipolaron yapıları olduğu açıklanmıştır (Patil vd 1988). Şekil 1.5' te polipirol'ün katkılanmasıyla oluşan polaron ve bipolaronların yapısı ile bant aralığındaki değişimler gösterilmektedir.



Şekil 1.5. Katkılama ile PPy' nin bant yapısındaki değişimler

1.4. Elektrokimyasal Polimerizasyon

Elektrokimyasal polimerizasyon çözücü, monomer ve destek elektrolitten oluşan çözeltiye daldırılmış elektroda, dışarıdan bir potansiyel uygulanması ile gerçekleşir.

Elektrokimyasal sentezde kullanılan çözücü yüksek dielektrik sabitine sahip olmalı ve uygulanan polimerizasyon boyunca ayrışmaya karşı yüksek dayanıklılık göstermelidir. İletken polimerlerin elektrokimyasal sentezinde genellikle indiyum tin oksit kaplı cam (ITO), platin, altın, titanyum ve paslanmaz çelik kullanılmaktadır.

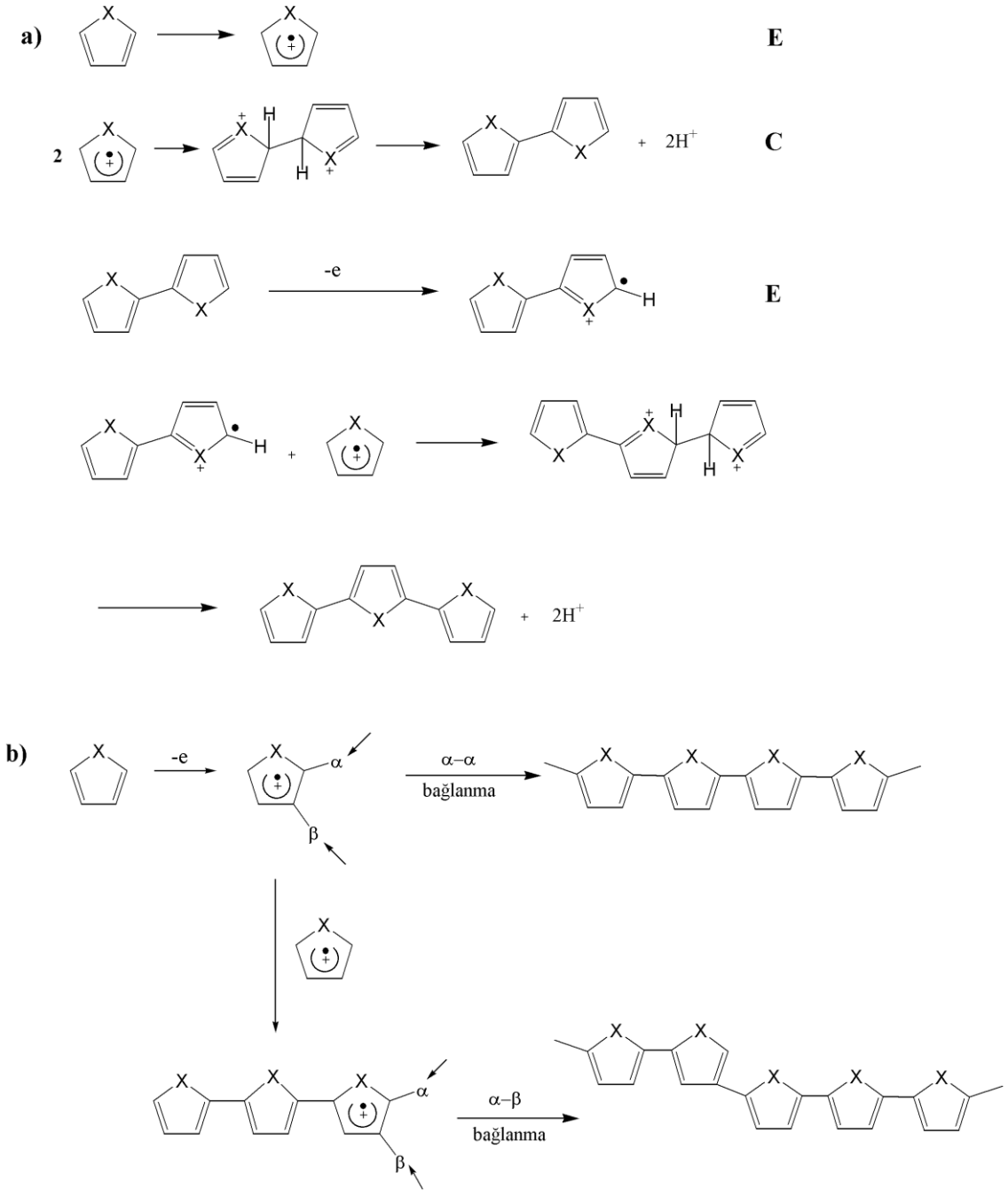
Elektrokimyasal polimerizasyonda kullanılan destek elektrolit, çözeltide elektriksel iletkenlik sağlar ve iletken polimerin katkılanmasında rol alır.

İletken polimerlerin elektrokimyasal yöntem ile sentezi üç basamaktan oluşur. Birinci basamak elektrokimyasal basamak (E) olup, nötral monomerin elektrokimyasal olarak yükseltgenmesi sonucu radikal katyon oluşumunu içerir. İkinci basamakta monomer radikal katyonu, nötral monomerle veya başka bir monomer radikal katyonu ile birleşmekte ve iki proton kaybıyla bir nötral dimer oluşturmaktadır. Bu basamak ise kimyasal basamak (C) olarak adlandırılır. Üçüncü basamakta ise nötral dimerin elektrokimyasal olarak yükseltgenmesi ile dimer radikal katyonu oluşur (E). Temel olarak iletken polimerlerin elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi ile sentezi ECE mekanizmasına göre ilerler (Roncali 1992). Tiyofen ve pirol gibi heterosiklik yapılar için α-α ve α-β katılma mekanizmaları Şekil 1.6' da gösterilmektedir.

Polipirol ilk kez Diaz tarafından 1979' da yapılan elektrokimyasal yöntem ile sentezinden bu yana yapılan çeşitli çalışmalar ile iletken polimer filmlerinin mekanik, morfolojik ve elektriksel özelliklerine, çözücü, destek elektrolit, sıcaklık ve pH gibi deneysel faktörlerin etkisi araştırmıştır.

1.5. Elektrokromizm

Elektrokromizm, elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme ile bir malzemenin geçirgenliğinde ve/veya yansımasında geri dönüşümlü değişiklik gözlenmesi olarak tanımlanır. Renk değişimi genellikle renksiz halden renkli hale veya bir renkten farklı bir renge dönüşüm şeklindedir. Eğer malzeme bu iki durum arasında birden çok renk değiştiriyorsa multikromik olarak tanımlanır (Rosseinsky vd 2001). Elektrokromizm, araba dikiz aynaları, akıllı camlar, aktif optik filtreler ve veri toplama gibi önemli ticari uygulamalarda kullanılır.

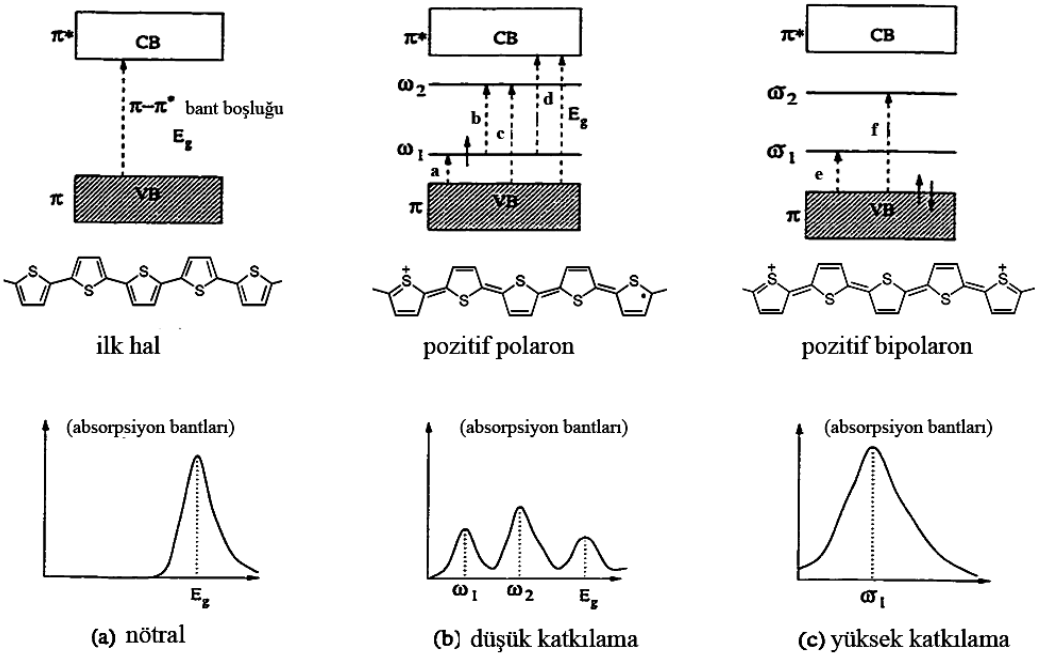


Şekil 1.6. a) Elektropolimerizasyon sırasında gerçekleşen ECE mekanizması (X = S, O, NH), b) α, β tipi bağlanma

1.5.1. İletken polimerlerde elektrokromizm

Şekil 1.7'de politiyofen'in katkılanması ile oluşan polaron ve bipolaronların, polimerin absorpsiyon spektrumunda meydana getirdiği değişiklikler gösterilmektedir.

Nötral halde bulunan polimerde sadece değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında geçiş vardır. Bu geçiş yüksek enerjili olduğundan polimerin maksimum soğurma yaptığı dalga boyu küçüktür. Polaronların oluşması ile birlikte bant boşluğunda yeni iki bant oluşur. Şekil 1.7 b)'de gösterildiği gibi, polaronik halde gerçekleşebilecek dört adet geçiş bulunmaktadır. Ancak bunlardan **a** ve **b** geçişleri izinli, **c** ve **d** geçişleri izinsiz geçişlerdir. Bu geçişler π-π^* geçişine göre daha düşük enerjilidirler. Yüksek oranda katkılama ile oluşan bipolaronlarda ise izinli tek bir geçiş vardır. Bu durumda **e** geçişi, geniş bir soğurma sinyali olarak spektrumda görülür. Polimerin nötral, orta ve yüksek derecede katkılama koşullarındaki birbirinden farklı absorpsiyon spektrumu, gözlemlenen renk değişimini açıklamaktadır.



Şekil 1.7. Katkılama ile bant yapısı ve soğurma bantlarındaki değişimler

Konjuge polimerlerde bant aralığı, polimerin nötral haldeki rengini belirler. Monomer yapısının değiştirilmesi ile bant aralığının ayarlanması ve dolayısı ile istenilen özelliklerde polimer elde edilmesi mümkündür. Bant aralığını etkileyen faktörler; bağ alternasyonu, düzlemsellikten sapma, aromatik rezonans enerjisi, sübstitüentlerin indüktif ve mezomerik elektronik etkisi ve zincirler arası etkileşimdir (Roncali 1992).

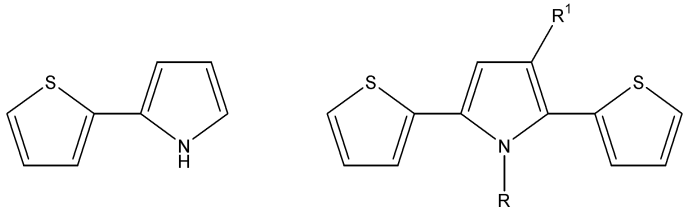
1.6. N-sübstitüe- 2,5-Di(2-Tiyofen-2-il)Pirol (SNS) Türevleri

Bölüm 1.1' de bahsedilen politiyofen ve polipirol türevlerinin özelliklerinden dolayı hem tiyofen hem de pirol grupları içeren iletken polimer sentezi üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu tip polimerlerin sentezi üç farklı yol ile yapılabilir. Bunlardan ilki tiyofen ve pirol karışımlarından kopolimer üretimi, ikincisi pirol ve bi- veya α-terttiyofenlere dayalı kopolimer üretimi, üçüncüsü ise yapısında her iki heterosiklik halkayı da barındıran monomer üretimidir (Abashev vd 2011).

İlk olarak 1986 yılında 2-(2-tiyenil)pirol monomerinden elektropolimerizasyon yöntemi ile poli[2-(2-tiyenil)pirol] sentezlendi (Şekil 1.8 A) ve katkılanan filmin iletkenliği 3.3 S/cm olarak ölçüldü.

1987 yılında Ferraris ve grubu (Ferraris ve Skiles 1987) iletken organik polimerlerin gelişiminde önemli bir yere sahip olan üçlü heterosiklik yapıyı sentezlemişlerdir (Şekil 1.8 B).

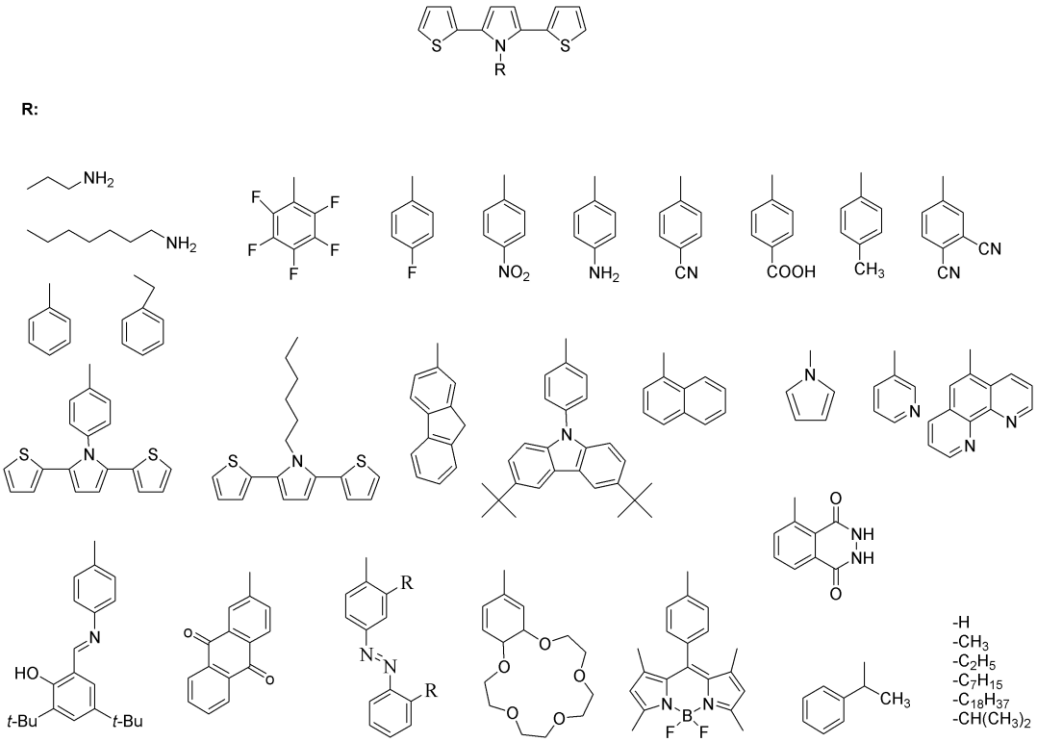
.



A **B**

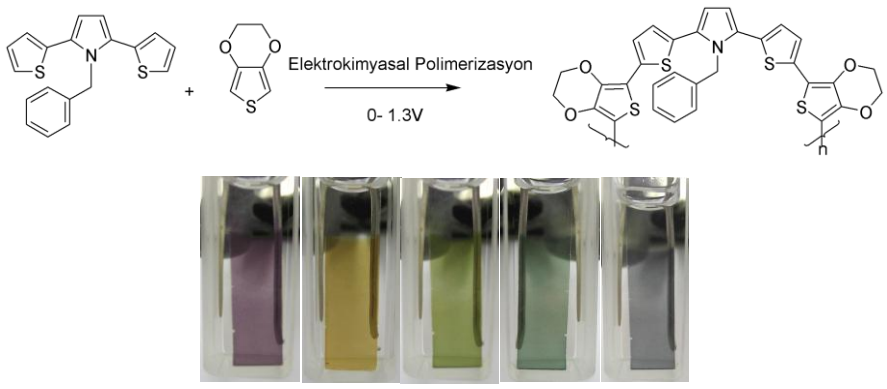
Şekil 1.8. Pirol ve tiyofen gruplarını yapısında bulunduran monomerler

Organik konjuge polimerlerin iletkenliği, polimer zincirinin konjugasyon derecesine önemli ölçüde bağlıdır. Ayrıca ticari uygulamalar açısından sentezlenen polimerler pek çok çözücüde de çözünebilmelidir. Bu sebeple son dönemde özellikle N-sübstitüe 2,5-di(2-tiyenil)pirol **(SNS)** türevlerinin sentezine ağırlık verilmiştir. SNS türevi polimerlerin çok iyi elektriksel ve optik özelliklere sahip olmasının yanı sıra monomerleri de basit şartlarda sentezlenebilmektedir. Literatürde çoğunlukla SNS türevleri Paal-Knorr reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Şekil 1.9' da bugüne değin literatüre kazandırılmış olan SNS türevleri gösterilmektedir.



Şekil 1.9. Literatürde yer alan SNS türevleri

Yapılan çalışmalar neticesinde SNS monomerlerinin etkin kopolimerizasyon yapabilen bir heteroarilik yapı olduğu kanıtlanmıştır. SNS monomerlerinin 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) ile kopolimerizasyonu sonucu mükemmel özelliklere sahip multikromik polimerler sentezlenmiştir (Şekil 1.10).



Şekil 1.10. SNS türevi ile EDOT kopolimerizasyonu ve elde edilen renkler (Camurlu vd 2008)

1.7. Klik Kimyası

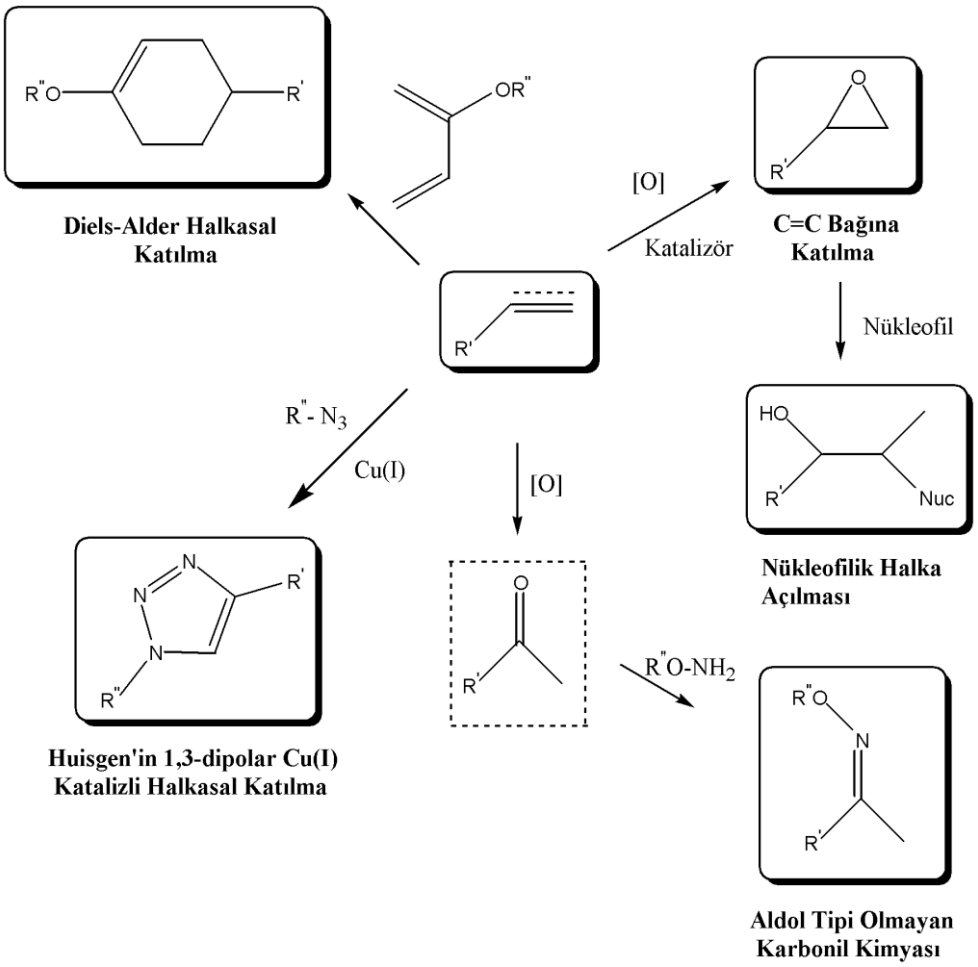
Klik kimyası farklı yapıların birbirlerine hafif şartlar altında, kolay, seçici ve yüksek verimle bağlanmalarını benimseyen bir yaklaşımdır (Kolb vd 2001). Organik sentez çalışan kimyacılar için ideallik düşüncesini barındıran bu yaklaşımın özellikleri şu şekilde sıralanmıştır (Liang ve Astruc 2011):

1. Modüler
2. Geniş uygulama alanına sahip
3. Yüksek verimle ürün eldesi sağlayan
4. Stereospesifik
5. Oksijen ve suya karşı dirençli
6. Basit reaksiyon şartlarında gerçekleşen
7. Yalnızca az miktarda zararsız yan ürünler veren
8. Ürünün basitçe izole edilebilmesi

2001' de Sharpless tarafından yayınlanan bir makalede klik kimyası tanımına kısmen de olsa uyan tepkimeler nükleofilik halka açılması, C-C çoklu bağına katılma, aldol tipi olmayan karbonil kimyası ve halkasal katılma (cycloaddition) reaksiyonları olarak Şekil 1.11' de verilmiştir (Kolb vd 2001).

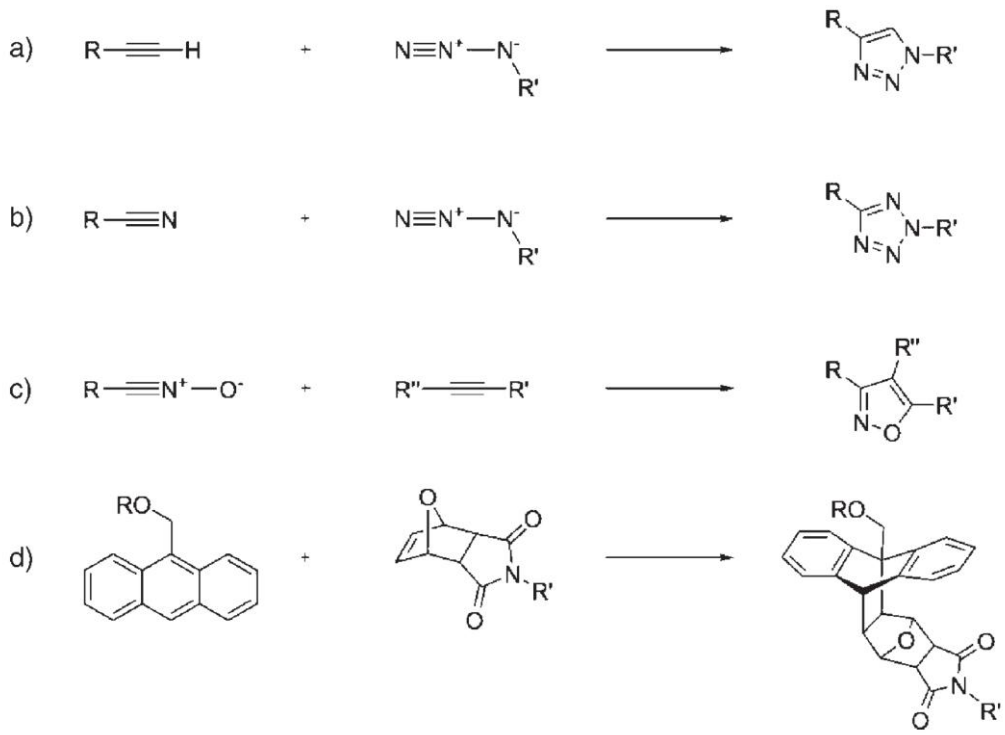
Klik kimyası idealleri, heteroatom içeren halkasal katılma reaksiyonlarında iyi bir şekilde gösterilir. Özellikle 1,3-dipolar halkasal katılmasını içeren bu modüler birleşme reaksiyonları, iki doymamış reaktifi birleştirir ve çok çeşitli beşli yada altılı hetero halkaların hızlıca oluşumunu sağlar (Kolb vd 2001).

Hiç şüphesiz, alkin ve azidlerin triazol ürünü verdiği Huisgen'in 1,3-dipolar halkasal katılma reaksiyonu klik reaksiyonunun başlıca örneğidir (Kolb ve Sharpless 2003).



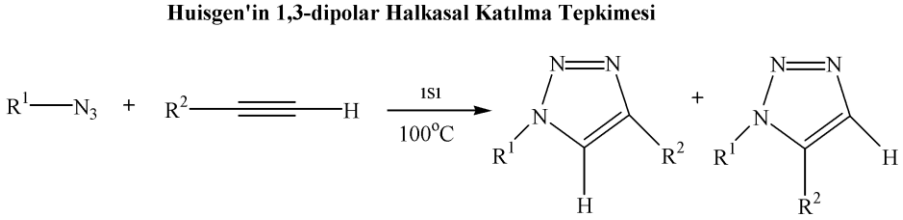
Şekil 1.11. Klik kimyası tanımına kısmen uyan tepkimeler

'Sharpless tipi klik reaksiyonu' olarak özetlenen Huisgen 1,3-dipolar halkasal katılma reaksiyonu, iki doymamış reaktifin egzotermik birleşme prosesidir. Hızlı bir kenetlenme ile 5 üyeli heterosiklik bileşiklerin çeşitliliğini sağlamaktadır. Bu reaksiyon sonucu tetrazoller, 1,2,3-triazoller ve 1,2-oksazoller oluşur (Şekil 1.12). Azit ve alkinlerin kenetlenerek 1,2,3-triazol birimini oluşturduğu halkasal katılma reaksiyonları son yıllarda bu ailenin en kullanışlı üyesi haline gelmiştir.



Şekil 1.12. Sharpless tipi klik reaksiyonları

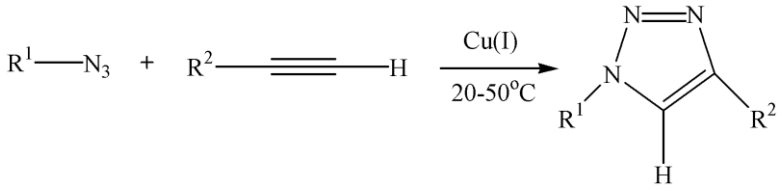
1,2,3-triazol ilk kez A. Michael tarafından dietilasetilendikarboksilat ve fenil azit reaktifleri kullanılarak katalizörsüz olarak sentezlenmiştir. Daha sonra Huisgen reaksiyonu olarak bilinen bu reaksiyonda, katalizör kullanılmadan ve yüksek sıcaklıklarda çalışılarak 1,4 ve 1,5-disübstitüe 1,2,3-triazol ürünlerinin karışımı elde edilmiştir (Şekil 1.13) (Liang ve Astruc 2011). Ancak bu tepkime ile ilgili çalışmalar, organik azidlerin parlayıcı, patlayıcı özellikte olmaları sebebi ile sınırlı kalmış ve bu sebeple bilim adamları tarafından hak ettiği ilgiyi görmemiştir. Buna karşın klik kimyasının sunduğu kolaylıklar fark edildikten sonra organik azidlerin güvenli kullanımı ile ilgili prosedürler geliştirilmiştir.



Şekil 1.13. Huisgen'in 1,3-dipolar azit-alkin halkasal katılma tepkimesi

1,4 ve 1,5-disübstitüe ürün karışımı elde edilen bu reaksiyondaki regio seçicilik ile ilgili problemlerin çözümünde Cu^I katalizörü kullanılmıştır. Cu^I katalizli bu reaksiyonla uç alkinler ile azitlerden regio spesifik olarak sadece 1,4-disübstitüe 1,2,3-triazol ürünü elde edilmektedir. Bu proses son derece basit ve geniş kapsamlıdır (Şekil 1.14) (Rostovtsev vd 2002).

Cu(I) Katalizli Azit-Alkin Halkasal Katılma Tepkimesi



Şekil 1.14. Huisgen'in 1,3-dipolar Cu(I) katalizli azit-alkin halkasal katılma tepkimesi

Yapılan çalışmalarda $Cu(I)(MeCN)_4PF_6$, CuBr, CuI, $Cu(I)OTf.C_6H_6$, $Cu(I)(PPh_3)_3Br$ gibi pek çok Cu^I bileşiğinin herhangi bir indirgeme ajanı olmadan katalizör olarak kullanılabileceği tespit edilmiştir (Binder ve Sachsenhofer 2007). Bu reaksiyonlar genellikle ko-çözgen olarak asetonitril ve azot bazı kullanımını gerektirir. Ancak sıklıkla birincil diasetilenler, bis-triazoller ve 5-hidroksitriazoller gibi istenmeyen yan ürünler oluşur. Cu^I katalizörünün doğrudan kullanımı ile ilgili bu komplikasyonlar, 2,6-lutidin ve inert atmosfer kullanılması ile en aza indirgenmiştir.

Cu^I katalizli azit/alkin halkasal katılma reaksiyonunun en dikkat çekici özelliği çok çeşitli çözgenlerin kullanılabilmesidir. Çözgen veya çözgen karışımının anahtar rolü, substrat ve Cu^I katalizörünü çözmek ve reaksiyonun hızlı gerçekleşmesini sağlamaktır. Polar çözücüler genel olarak, substrat ve katalizör çözünürlüğüne ve heterosiklik bağ oluşumuna yardımcı olur (Liang ve Astruc 2011). Hekzan, toluen, toluen/ su, alkol/ su , halojenli çözücüler, DMF, DMSO, THF ve dietileter bu reaksiyonlarda sıklıkla kullanılan çözgenlerdir (Binder ve Sachsenhofer 2007).

Klik kimyasının tercih edilme sebeplerinden belki de en önemlisi çözgen olarak su kullanılabilmesidir. Klik kimyası standartlarına uyan pek çok reaksiyon, sıklıkla

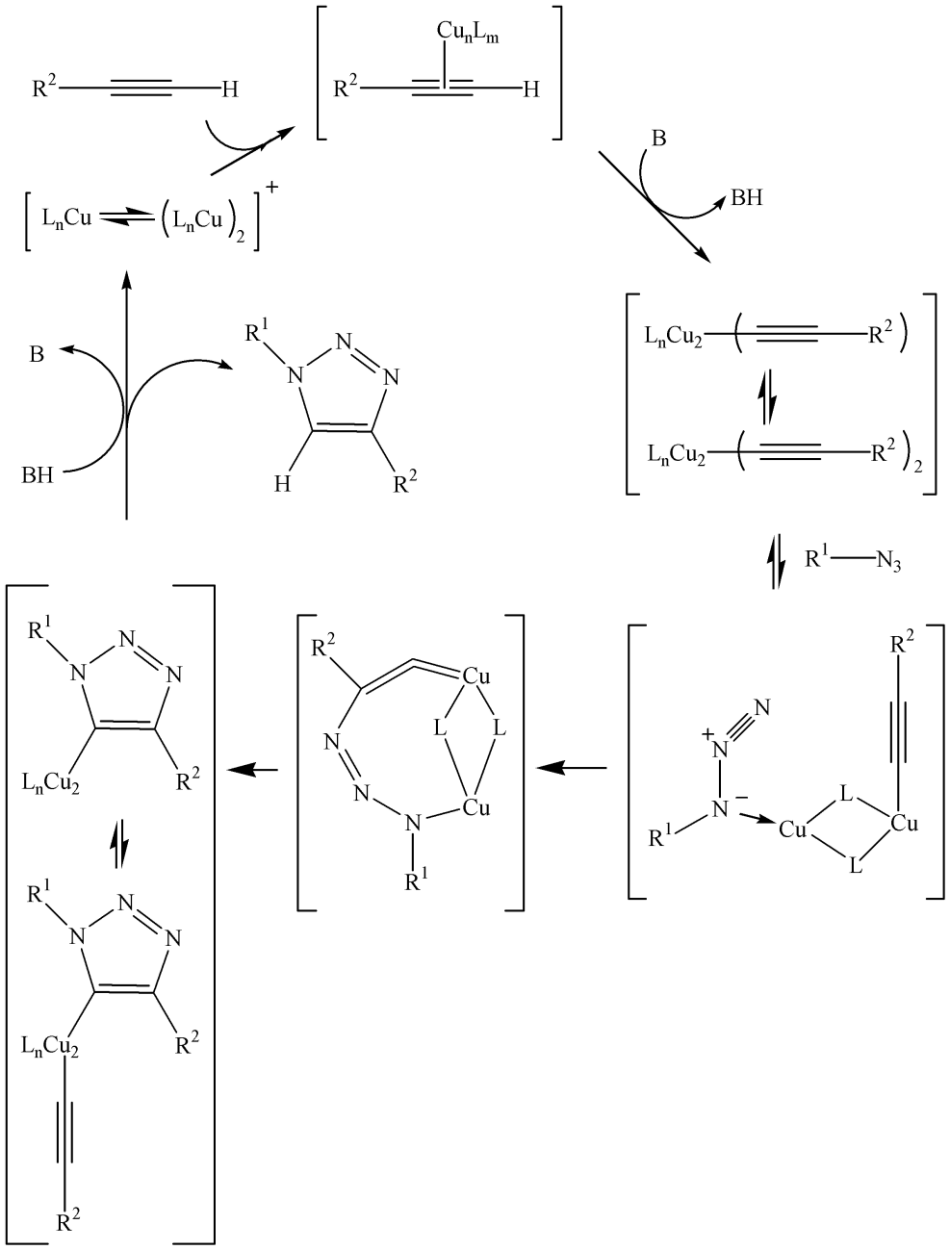
organik çözgenlerdense suda daha iyi sonuçlar vermektedir. Çoğu deney yaklaşık nötral pH' da yapılsa da kataliz basamağı 4 ile 12 pH aralığında daha verimli gerçekleşmektedir (Rostovtsev vd 2002).

Fokin ve Sharpless (2005), rutenyum siklopentadienil komplekslerini katalizör olarak kullanarak azit ve uç alkinlerden 1,5-disübstitüe triazoller oluşturmuşlardır. Ayrıca Ni^{+2}, Pt^{+2}, Pd^{+2} ve Au^{I} metallerinin de katalizör etkisi gösterdiği bilinmektedir (Liang ve Astruc 2011).

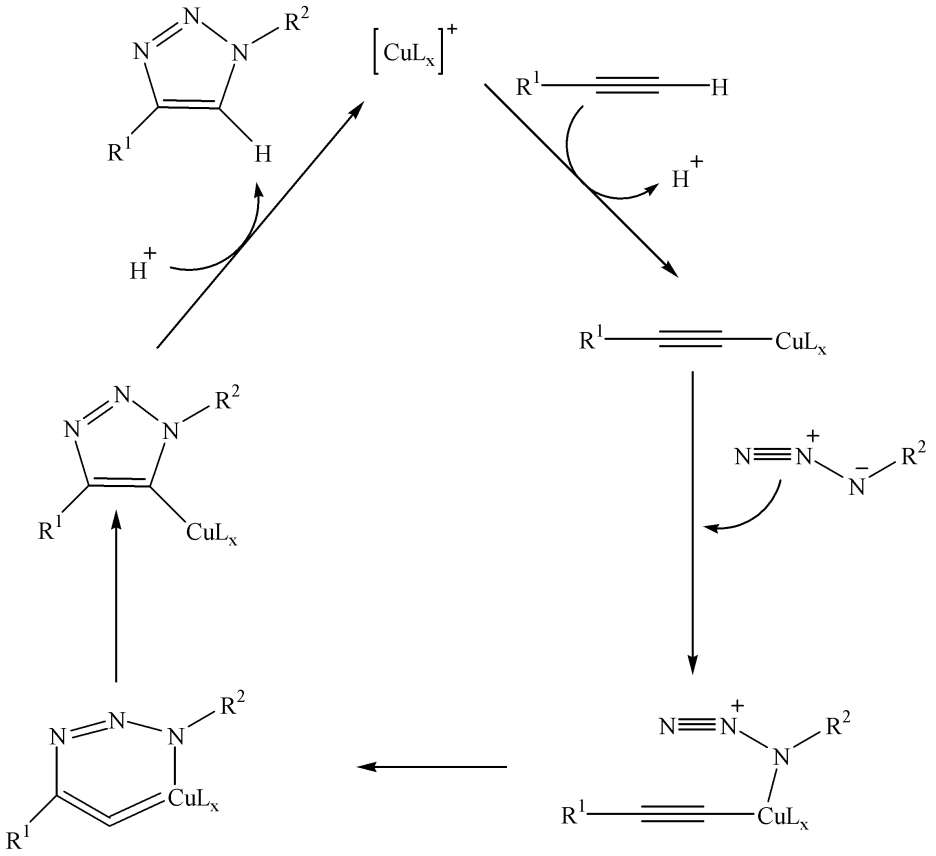
Bahsi geçen bütün diğer katalizörlere göre daha düşük maliyetli ve daha saf olan Cu^{II} tuzlarının kullanımı daha yaygındır. Cu^{II} tuzları reaksiyon ortamında bulunan indirgeme ajanı ile Cu^{I}' e indirgendiğinde kataliz işlemi daha etkin olmaktadır (Rostovtsev vd 2002). Genel olarak Cu^{II} tuzları ile birlikte indirgeme ajanı olarak sodyum askorbat veya metalik bakır kullanılır. Bunların dışında katalizör olarak metalik bakır/trietilamin, metalik bakır/ bakır(II)sülfat/ mikrodalga kullanılmaktadır (Binder ve Sachsenhofer 2007).

Sübstitüentler üzerindeki stereoelektronik etkiler klik reaksiyonun hızını önemli derecede etkiler. En hızlı reaksiyonlar elektron çekici grup taşıyan ve daha az sterik engeli olan azitler ile meydana gelir. α-karbonil grubu içeren alkinler, alkil sübstitüe alkinlere göre, bu tür reaksiyonlarda daha aktiftir (Liang ve Astruc 2011).

Cu^{I} katalizli reaksiyon için bimetalik ve monometalik olmak üzere iki mekanizma önerilmiştir. Bimetalik mekanizmada azit ve alkin farklı bakır merkezlerine bağlanırken, monometalik mekanizmada aynı merkeze bağlanmaktadır. Her iki mekanizmada da önce Cu-asetilid'in sonra metaloheterosiklik halkanın oluşumuna dayanmaktadır (Liang ve Astruc 2011).

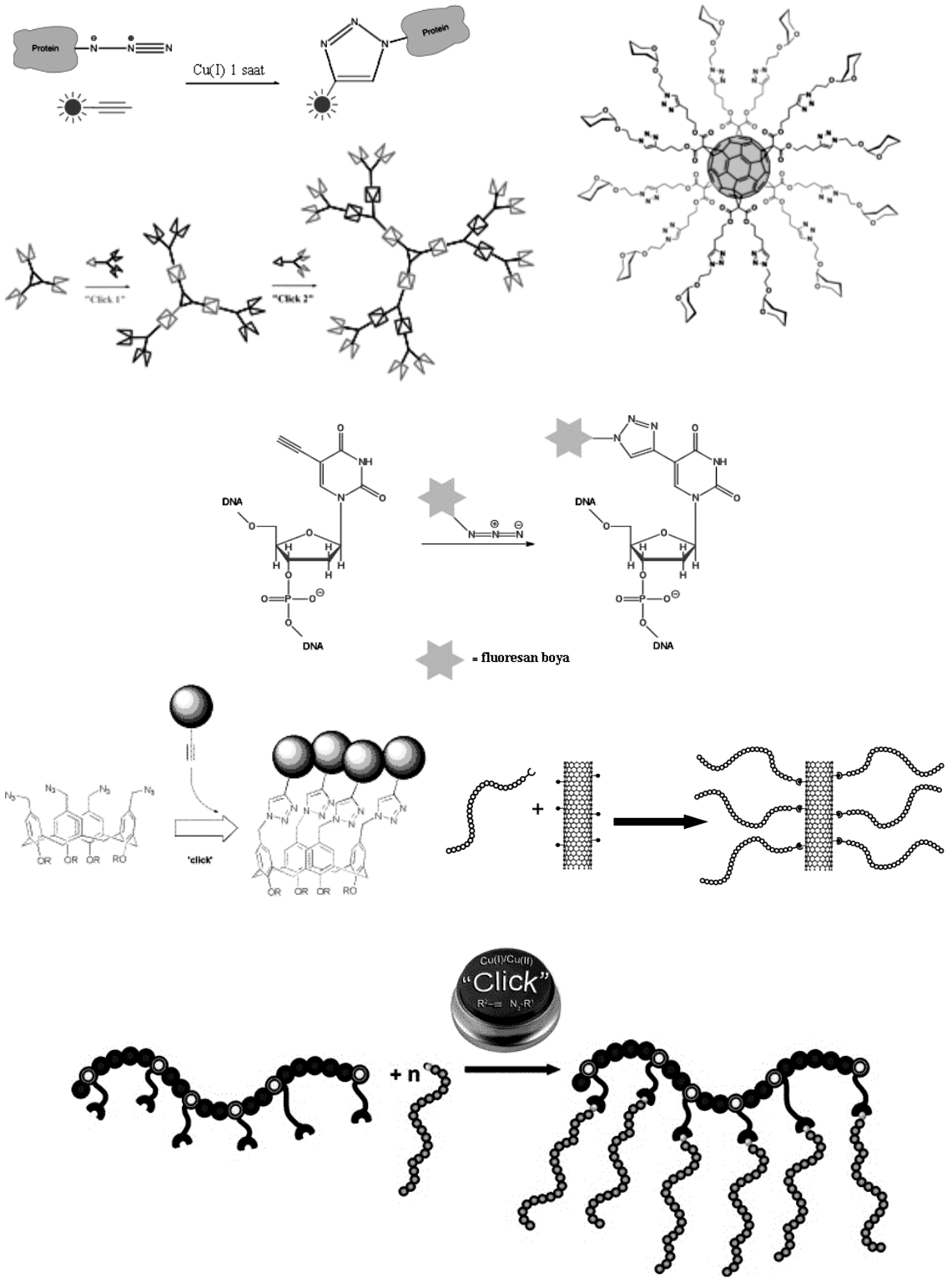


Şekil 1.15 Cu(I) katalizli azit-uç alkin halkasal katılma tepkimesinin bimetalik mekanizması



Şekil 1.16 Cu(I) katalizli azit-uç alkin halkasal katılma tepkimesinin monometalik mekanizması

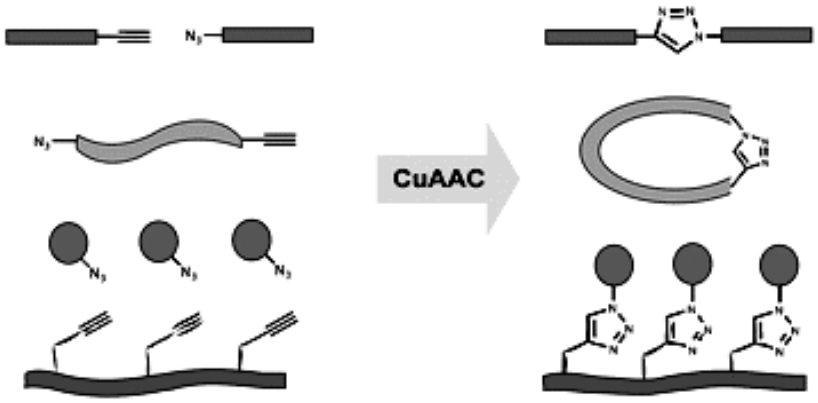
Klik kimyası ilaç sanayi, malzeme bilimi, biyomoleküller, hücreler, biyokonjugasyon, jeller, rotaksanlar, kaliksarenler, dendrimerler, karbon nano tüpler, C_{60} içeren yüzeyler ve polimerler gibi çok çeşitli uygulama alanlarında yer alır (Şekil 1.17).



Şekil 1.17. Klik kimyası uygulama alanları örnekleri

1.7.1. İletken polimerlerde klik kimyası

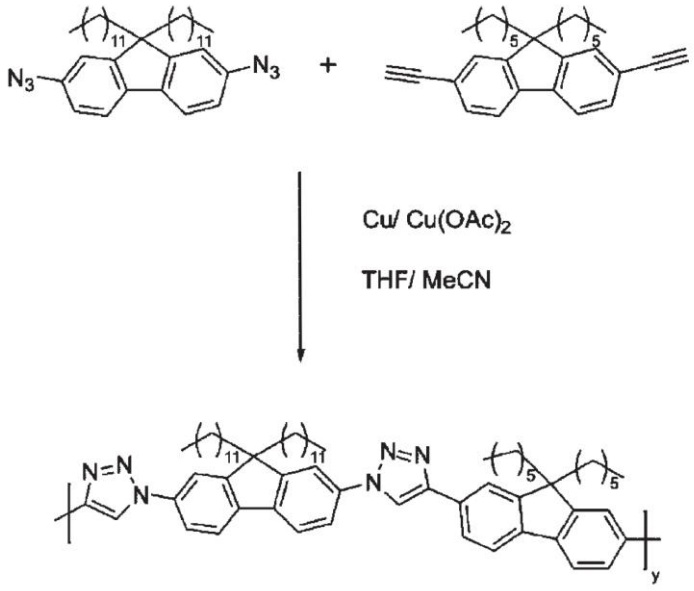
Polimer kimyasında klik reaksiyonu, sonlandırıcı grup fonksiyonlandırılması, polimer-polimer birleşmesi ve seçilen gruplarla polimer fonksiyonlandırılması gibi sayısız şekilde uygulanmaktadır.



Şekil 1.18. Polimer kimyasında klik reaksiyonları

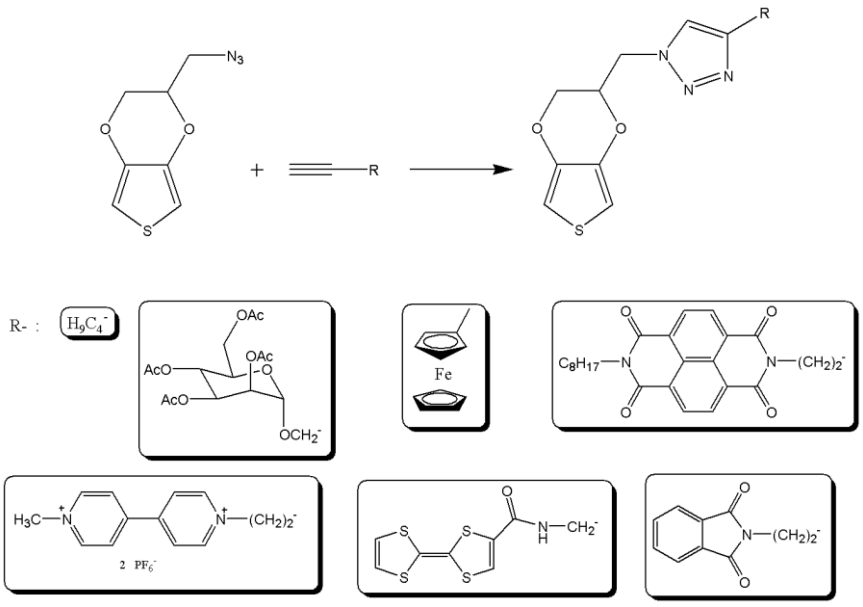
Literatürde pek çok iletken polimer olmasına karşın, daha etkin fonksiyonlandırma sağlayan bir yaklaşıma ihtiyaç duyulmaktaydı. Klik kimyası, yüksek seçiciliği sayesinde koruyucu grup olmaksızın kontrollü fonksiyonlama sağlayan etkin bir yöntemdir (Daugaard vd 2008).

Bu sebeple Steenis ve grubu (2005), poli(fluoren) tabanlı yeni iletken polimerlerin sentezi için klik kimyası yaklaşımını kullanmışlardır. Şekil 1.19'da gösterildiği gibi polimerleştirilen fluoren türevinde klik reaksiyonu polimerleştirme basamağında kullanılmıştır. Ancak, ana zincirdeki triazol ünitelerinin varlığından dolayı π-elektronları arasındaki elektriksel iletişim azalmıştır. Bu da polimerin iletkenliğinin zayıf olmasıyla sonuçlanmıştır (Binder ve Sachsenhofer 2007).



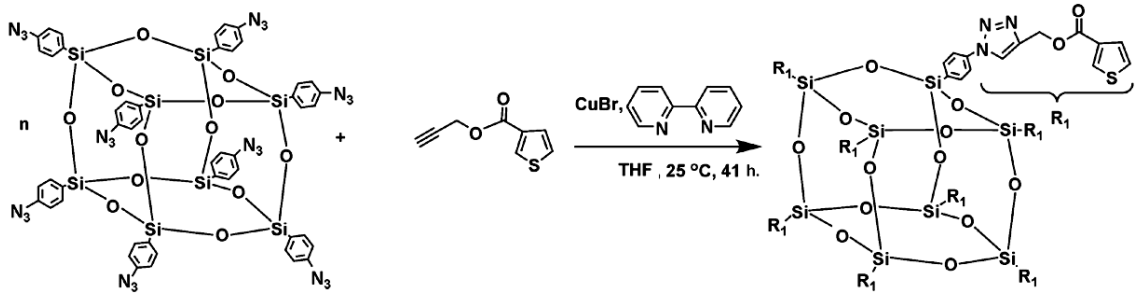
Şekil 1.19. Fluoren türevinde klik kimyası kullanımı

Klik kimyası yaklaşımı ile sentezlenen iletken polimerlerin çoğu EDOT tabanlıdır. Klik reaksiyonu ile EDOT, çeşitli sübstitüentler ile fonksiyonlandırılmış ve bu bileşiklerin elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir (Bu vd 2011).



Şekil 1.20 Klik reaksiyonu ile fonksiyonlandırılmış EDOT türevleri

2008’ de Ak ve arkadaşları klik kimyası ile silseskuioksan türevli tiyofen sentezlemişlerdir (Şekil 1.21). Sentezlenen ürünün pirol ile elektrokimyasal kopolimerizasyonunu ve kopolimerin elektrokromik ve optik özelliklerini incelemişlerdir (Ak vd 2008).



Şekil 1.21. Klik kimyası ile silseskuioksan fonksiyonlandırılmış tiyofen türevi

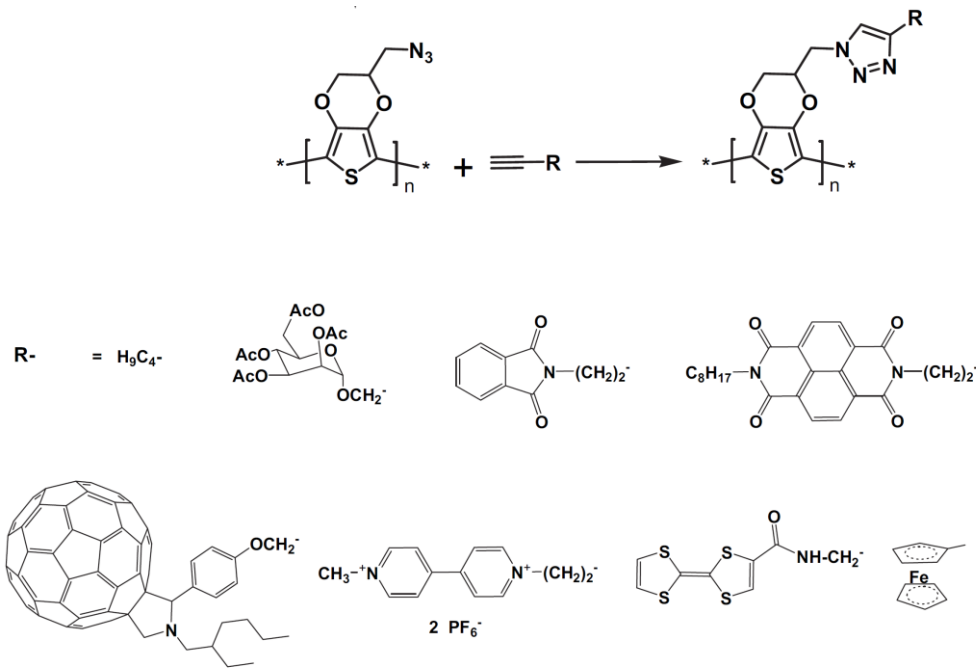
1.8. Polimerizasyon Sonrası Fonksiyonlandırma

Elektrokimyasal polimerizasyon Bölüm 1.4’ de de anlatıldığı gibi iletken polimer sentezinde en çok kullanılan yöntemdir. Fakat bazen monomerdeki fonksiyonel grupların elektronik ve sterik etkilerinden dolayı elektropolimerizasyonda sıkıntılar yaşanmaktadır. Bu problemi çözmek için uygulanan yaklaşımlardan biri polimerizasyon sonrası fonksiyonlandırma işlemidir (Bu vd 2011).

Polimerizasyon sonrası fonksiyonlandırma işlemi için öncelikle öncü monomer sentezlenir ve polimerleştirilir. Bir yüzeye kaplı veya toz haldeki bu öncü polimer fonksiyonlandırma işlemine tabi tutulur ve böylece istenilen fonksiyonel gruplar polimerizasyon sonrası polimer zincirinde yerlerini almış olurlar.

Polimerizasyon sonrası fonksiyonlandırma işlemi için klik kimyasında çoğunlukla öncü polimer olarak azit fonksiyonlu polimerler kullanılır (Şekil 1.22). İletken polimerlerde ITO üzerine kaplanan azit fonksiyonlu polimerler, alkin fonksiyonlu bileşiklerin derişik halde bulunduğu ve katalizörlerin ilave edildiği çözeltiye daldırılır. Çözelti içine daldırılan elektrodun çözelti ile temas eden kısmında etkin bir şekilde reaksiyon gerçekleşir ve aktif grup triazol grupları oluşumuyla

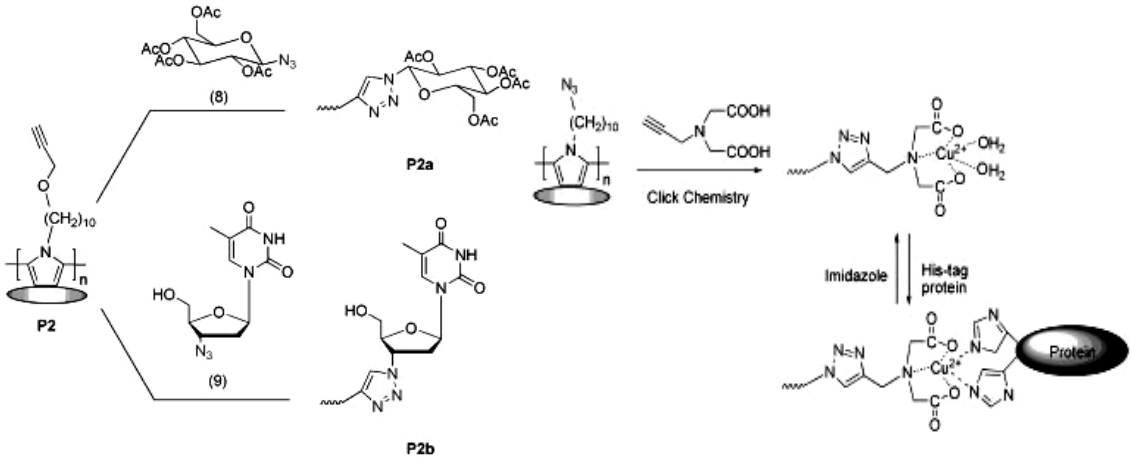
kimyasal olarak bağlanır. Elektrot saf bir çözgenle yıkandıktan sonra elektrokimyasal ve optik özellikleri incelenir.



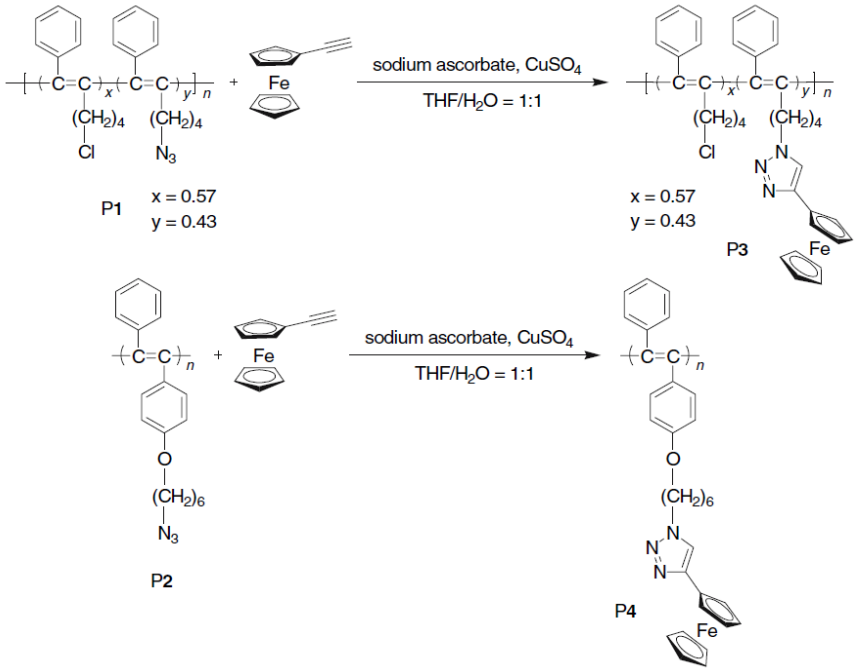
Şekil 1.22. Klik kimyası ile polimerizasyon sonrası fonksiyonlandırılmış azit fonksiyonlu EDOT polimeri türevleri (Bu vd 2011)

Li ve arkadaşları N-sübstitüe pirolün azit ve uç alkin olmak üzere iki türevini sentezlemiş ve elektrokimyasal yöntem ile polimerleştirmişlerdir. Elektrot yüzeyine kapladıkları azit ve alkin türevli polipirolleri çeşitli biyomoleküller ile fonksiyonlandırmışlar ve elde ettikleri polimerlerin elektriksel, elektrokimyasal ve optik özelliklerini incelemişlerdir (Li vd 2008).

Jim ve arkadaşları azit fonksiyonlu poliasetilen türevi sentezlemişlerdir. Elde ettikleri polimerlere klik kimyası ile ferrosen fonksiyonlandırmışlar ve işlenebilirlik, termal kararlılık ve elektrokimyasal aktivite gibi özelliklerini incelemişlerdir (Jim vd 2007).



Şekil 1.23. Klik kimyası ile polimerizasyon sonrası fonksiyonlandırılmış azit ve alkin fonksiyonlu pirol polimeri türevleri



Şekil 1.24. Klik kimyası ile polimerizasyon sonrası fonksiyonlandırılmış azit fonksiyonlu poliasetilen türevleri

1.9 Çalışmanın Amacı

Bu çalışmanın amacı, literatürde bulunmayan, 2,5-di(2-tiyenil)pirol ve pirol gibi elektrokimyasal olarak polimerleştirilen grup içeren, klik kimyası ile fonksiyonlandırılmış monomer ve polimerlerin sentezlenmesi, karakterize edilmesi, elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi ve elektrokromik özelliklerinin incelenmesidir.

Monomer tasarımı polimerleşebilir ünite ve redoks aktif grubun klik ünitesi aracılığı ile etkin ve kolay bir biçimde birleştirilmesi esasına dayanmaktadır. Redoks aktif grup olarak, kararlılığı ve yaygın kullanımı sebebiyle ferrosen bileşiği kullanılması tasarlanmıştır. Böylece biyosensör gibi diğer uygulama alanlarında da kullanılabilecek yeni iletken polimerlerin sentezi hedeflenmiştir.

Literatürde, elektrokopolimerizasyon işleminin genel olarak bütün elektrokimyasal yöntemler gibi, yüksek hassasiyet ve tekrarlanabilirlik özelliklerinin yanı sıra, fazlaca sentetik zorluk yaşanmaksızın yeni polimerlerin sentezlenmesi açısından oldukça önemli olduğu bilinmektedir. Bu sebeple çalışmanın bir başka amacı da EDOT varlığında gerçekleştirilen elektrokimyasal kopolimerizasyonun, klik kimyası ile sentezlenen polimerlerin özelliklerine yapacağı etkilerin değerlendirilmesidir.

Klik yaklaşımında bir diğer önemli unsur elektrokimyasal polimerizasyon sonrası fonksiyonlandırma yapılabilmesidir. Bu çalışmanın bir diğer amacı da elektrokimyasal polimerizasyon sonrası elektroaktif grup sübstitüsyonun yapılması ve elde edilen polimerin elektrokimyasal ve optik özelliklerinin değerlendirilmesidir.

2. MATERYAL ve METOT

2.1. Materyal

2.1.1. Kullanılan kimyasallar

Diklorometan (Merck), alüminyum klorür (Merck), tiyofen (Aldrich), süksinil klorür (Merck), hidroklorik asit (Merck), hekzan (Merck), toluen (Merck), p-toluen sülfonik asit monohidrat (Sigma), etanolamin (Sigma), 4-dimetilaminopiridin (Merck), trietilamin (Sigma), 4-toluensülfonil klorür (Sigma), sodyum azit (Merck), dimetilformamid (Merck), ferrosen (Alfa Aesar), asetil klorür (Merck), tetrahidrofuran (Merck), fosforil klorür (Merck), dietileter (Merck), sodyum asetat trihidrat (Merck), sodyum hidroksit (Merck), pirol (alfa Aesar), potasyum hidroksit (Merck), 1,4-dibromobütan (Merck), bakır sülfat penta hidrat (Riedel), sodyum askorbat (Alfa Aesar) saflaştırılmadan kullanıldı.

1,4-dioksan kullanılmadan önce Na / benzofenon üzerinden destile edildi. Tüm tepkimeler ince tabaka kromatografisi ile (Merck Silika Gel 60 F_{254} alüminyum plaka) takip edildi. Saflaştırma işlemleri kolon kromatografisi (Merck Silika Gel 60 0,040-0,063 mm) ile yapıldı.

2.1.2. Kullanılan cihazlar

^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları, Bruker Avance Spektrometre cihazı (300 MHz), Bruker Spektrospin Avance DPX-400 Spektrometre cihazı (400 MHz) ve Agilent VNMRS Spektrometre cihazı (500 MHz) ile TMS iç standardı kullanılarak yapılmıştır. Yüksek Çözünürlüklü Kütle Spektroskopisi (HRMS) sistemi, Finnigan MAT 95 kütle spektrometresi ile 50-1000 Da aralığında çalışan cihaz ile tespit edildi. FTIR spektrumları ise Brucker Tensor 27 spektrometre cihazı ile elde edildi. Numuneler spektroskopik kalite KBr içinde dağıtılarak hazırlandı. Ivium potentiostat/galvanostat cihazı elektrokimyasal sentez, dönüşümlü voltametri, tarama hızı ve spektroelektrokimya çalışmaları boyunca potansiyel kaynağı olarak kullanıldı.

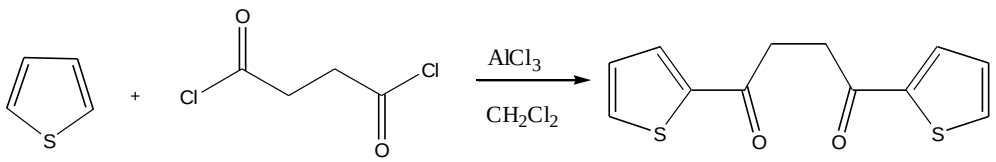
Polimerlerin spektroelektrokimyasal ve kinetik çalışmaları Varian Cary 1000 UV–Vis spektrofotometri cihazı ve Thermo Evolution Array UV-Vis spektrofotometri cihazı ile gerçekleştirildi. Kolorimetrik ölçümler Minolta CS-100A Chroma Meter cihazı ile Floresans ölçümleri Varian Eclipse spektrofluorometri cihazı kullanılarak yapıldı.

2.2. Metot

2.2.1. Monomerlerin sentezi

2.2.1.1. 1,4-di-tiyofen-2-il-bütan-1,4-dion sentezi

8,1 g, 60,6 mmol alüminyum klorür, 30 mL diklorometan içerisinde 15 ^{o}C'de kısa bir süre karıştırıldı. 62 mmol tiyofen, 23 mmol süksinil klorür ve 30 mL diklorometan içeren karışım reaksiyon ortamına damla damla eklendi ve reaksiyon süresinde sıcaklık 15 ^{o}C' de sabit tutuldu. Tepkime, 10 mL hidroklorik asit içeren buzlu suya yavaş yavaş eklenerek sonlandırıldı. Bu karışım doygun $NaHCO_3$ çözeltisi ve doygun NaCl çözeltisi ile yıkanıp $MgSO_4$ ile kurutuldu. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı ve ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR VE FTIR spektroskopi yöntemleri ile karakterize edildi. . ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) (δ/ppm): 7.75 (dd, *J*= 3,79, 0,96 Hz, 2H), 7,58 (dd, *J*= 4,97, 1,01 Hz, 2H), 7,08 (dd, *J*= 4,92, 3,83 Hz, 2H), 3.33 (s, 4H). ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) (δ/ppm): 191,6, 143,6, 133,6, 132,1, 128,0, 32,7. FTIR (KBr, cm^{-1}): 3100, 2920, 1650, 1518, 1415, 1353, 1322, 1236, 1211, 1190, 1083, 1050, 1034, 955, 862, 780, 742, 712, 618, 580.

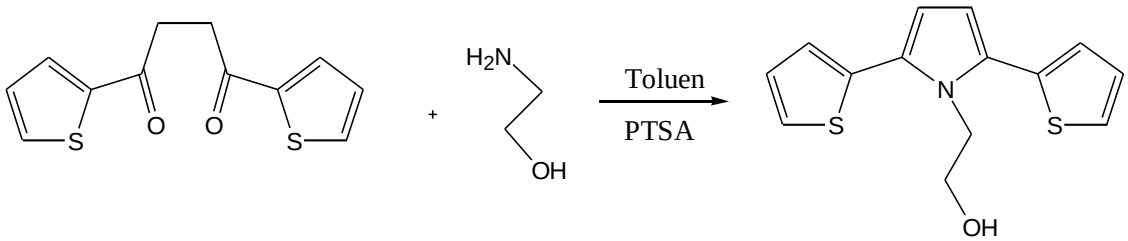


1,4-diketon

Şekil 2.1. 1,4-di-tiyofen-2-il-bütan-1,4-dion sentezi

2.2.1.2. 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etanol sentezi

20 mL toluen içerisine katalizör olarak 2,1 mmol p-toluen sülfonik asit monohidrat (PTSA) konuldu ve reaksiyon ortamı buz banyosu içinde soğutuldu. 3,2 mmol etanolamin ve 2 mmol 1,4-diketon reaksiyon ortamına eklendi. Karışım 24 saat reflaks edildi. Reaksiyon sonunda çözgen uçuruldu ve kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Bileşiğin karakterizasyonu ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve FTIR spektroskopi yöntemleri ile yapıldı. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) (δ/ppm): 7,25 (dd, *J*= 5,14, 1,12 Hz, 2H), 7,05 (dd, *J*= 3,53, 1,11 Hz, 2H), 7,00 (dd, *J*= 5,14, 3,55 Hz, 2H), 6,28 (s, 2H), 4,27 (t, *J*= 6,22 Hz, 2H), 3,56 (dd, *J*= 11,41, 5,75 Hz, 2H). ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) (δ/ppm): 133,52, 127,59, 126,4, 125,55, 124,62, 110,31, 61,10, 45,65. FTIR (KBr, cm^{-1}): 3228, 3102, 2956, 1404, 1348, 1309, 1227, 1194, 1052, 840, 764, 696.



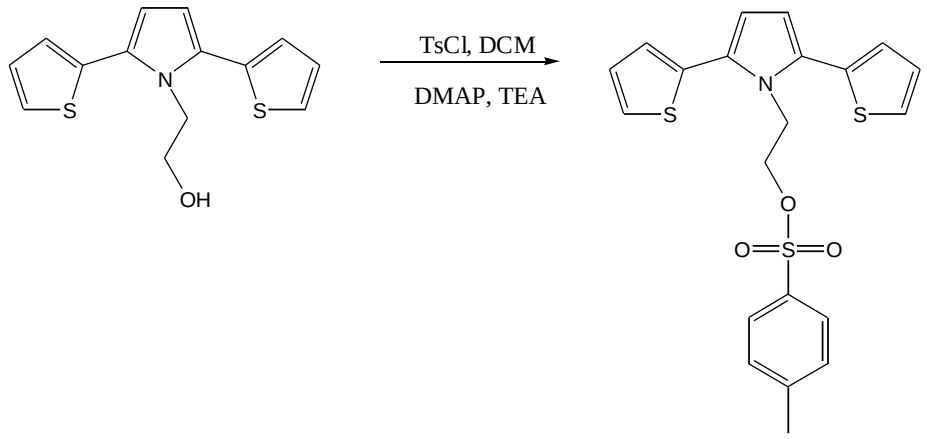
SNS-etanol

Şekil 2.2. 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etanol sentezi

2.2.1.3. Toluen-4-sülfonik asit 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etil ester sentezi

1 mmol 4-toluensülfonil klorür (TsCl) ve 5 ml diklorometan karışımı, 0,1 mmol 4-dimetilaminopiridin (DMAP) , 5 mmol trietilamin (TEA) ve 1 mmol SNS-etanol içeren ve buz banyosundaki reaksiyon ortamına damla damla eklendi. 4 saat karıştırıldıktan sonra reaksiyon durduruldu. Su, doygun $NaHCO_3$ ve doygun NaCl çözeltisi ile yıkandı ve $MgSO_4$ ile kurutuldu. Kolon kromatografisi ile saflaştırıldı ve yapısı ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, FTIR teknikleri ile aydınlatıldı. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) (δ/ppm): 7,52 (d, *J*= 8,31 Hz, 2H), 7,3 (dd, *J*= 5,18, 1,07 Hz, 2H), 7,25 (d, *J*= 1,96 Hz, 2H), 7,05 (dd, *J*= 5,19, 3,55 Hz, 2H), 6,96 (dd, *J*= 3,54, 1,07 Hz, 2H), 6,27 (s, 2H), 4,39 (t, *J*= 6,41 Hz, 2H), 3,92 (t, *J*= 6,41 Hz, 2H), 2,45 (s, 3H). ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) (δ/ppm): 144,8,

133,8, 132,25, 129,89, 128,31, 127,93, 127,48, 126,79, 125,96, 111,71, 67,66, 43,08, 21,7. FTIR (KBr, cm^{-1}): 3092, 2928, 1730, 1594, 1492, 1466, 1406, 1366, 1292, 1186, 1171, 988, 773, 706, 663.

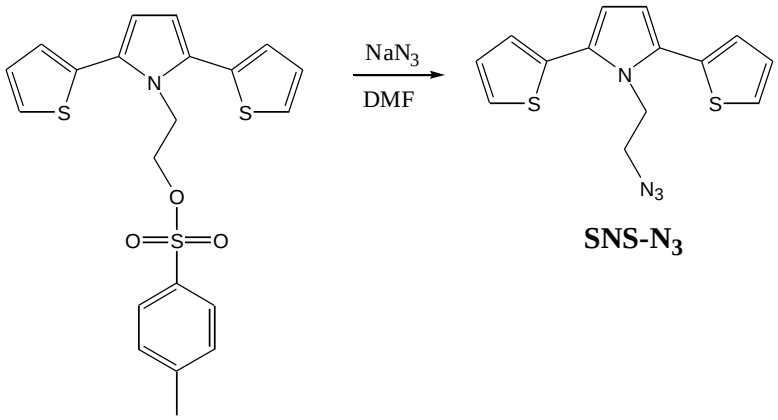


SNS-OTs

Şekil 2.3. Toluen-4-sülfonik asit 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etil ester sentezi

2.2.1.4. 1-(2-azido-etil)-2,5-di-tiyofen-2-il-H-pirol sentezi

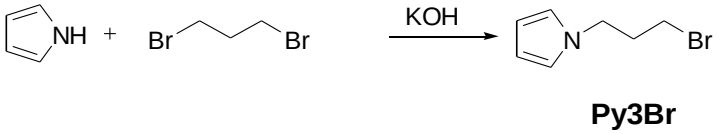
0,5 mmol SNS-OTs, 5 mL dimetilformamid (DMF) de çözüldü. Reaksiyon ortamına 5 mmol sodyum azit parça parça eklendi ve sıcaklık 50 ^{o}C'ye getirildi. Reaksiyon diklorometan / su ekstraksiyonu ile sonlandırıldı. Daha sonra doygun $NaHCO_3$ ve doygun NaCl çözeltisi ile yıkanıp $MgSO_4$ ile kurutuldu. Kolon kromatografi ile saflaştırıldı ve bileşiğin yapısı ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, FTIR teknikleri ile aydınlatıldı. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) (δ/ppm): 7,33 (d, 2H), 7,11 (d, 4H), 6,38 (s, 2H), 4,37 (t, 2H), 3,26 (t, 2H). ^{13}C-NMR (100,59 MHz, $CDCl_3$, DEPT) δ/ppm: 43,86, 50,77, 111,67, 111,69, 125,81, 126,55, 127,43, 128,42, 134,14. FTIR (KBr, cm^{-1}): 3104, 2943, 2098, 1447, 1402, 1344, 1300, 843, 770, 699.



Şekil 2.4. 1-(2-azido-etil)-2,5-di-tiyofen-2-il-H-pirol sentezi

2.2.1.5. 1-(3-brom-propil)-1H-pirol sentezi

20 mmol pirol ve 25 mmol KOH, azot gazı altında, 0 ^{o}C'de 3 saat karıştırıldı. 60 mmol 1,3-dibromopropan ve 40 mL DMF karışımı reaksiyon ortamına damla damla eklendi. 12 saat 0 ^{o}C'de bekletildikten sonra su / eter ile ekstrakte edildi ve $MgSO_4$ ile kurutuldu. Kolon kromatografisi ile saflaştırılan ürünün yapısı ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, FTIR teknikleri ile karakterize edildi. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) (δ/ppm): 6,71 (d, *J*= 1,93 Hz, 2H), 6,20 (t, *J*= 2,0 Hz, 2H), 4,11 (t, *J*= 6,38 Hz, 2H), 3,34 (t, *J*= 6,19 Hz, 2H), 2,29 (m, 2H). ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) (δ/ppm): 120,68, 108,46, 47,08, 34,23, 30,32 .

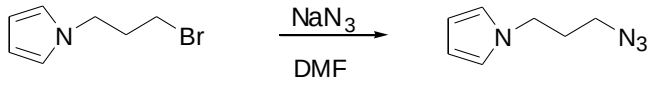


Şekil 2.5. 1-(3-brom-propil)-1H-pirol sentezi

2.2.1.6. 1-(3-azido-propil)-1H-pirol sentezi

1-(3-azido-propil)-1H-pirol, 0,5 mmol Py3Br ve 5 mmol sodyum azit tepkenleri ile SNS-N_3 bileşiğinin sentez prosedürüne göre sentezlendi. Bileşik, kolon kromatograsi ile saflaştırıldı ve ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, FTIR yöntemleri ile karakterizasyonu yapıldı. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) (δ/ppm): 6,68 (t, *J*= 2,54 Hz, 2H), 6,19 (t, *J*= 2,6 Hz, 2H), 4,02 (t, *J*=

6,65 Hz, 2H), 3,28 (t, *J*= 6,42 Hz, 2H), 2,03 (m, 2H). ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) (δ/ppm): 120,60, 108,44, 48,29, 46,21, 30,73.

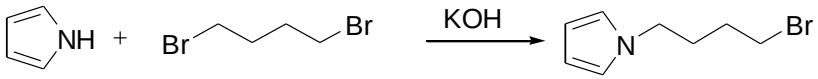


Py3N$_3$

Şekil 2.6. 1-(3-azido-propil)-1H-pirol sentezi

2.2.1.7. 1-(4-brom-bütil)-1H-pirol sentezi

1-(4-bromo-bütil)-1H-pirol, 20 mmol pirol ve 60 mmol 1,4-dibromobütan tepkenleri ile Py3Br bileşiğinin sentez prosedürüne göre sentezlendi. Kolon kromatografisi ile saflaştırılan ürünün yapısı ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, FTIR teknikleri ile karakterize edildi. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) (δ/ppm): 6,57 (t, *J*= 2,08 Hz, 2H), 6,07 (t, *J*= 2,09 Hz, 2H), 3,85 (t, *J*= 6,75 Hz, 2H), 3,30 (t, *J*= 6,44 Hz, 2H), 1,86 (m, 2H), 1,76 (m, 2H). ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) (δ/ppm): 119,39, 107,17, 47,67, 31,95, 29,02, 28,78.

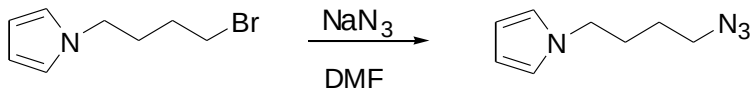


Py4Br

Şekil 2.7. 1-(4-brom-bütil)-1H-pirol sentezi

2.2.1.8. 1-(4-azido-bütil)-1H-pirol sentezi

1-(4-azido-bütil)-1H-pirol, 0,5 mmol Py4Br ve 5 mmol sodyum azit tepkenleri ile Py3N$_3$ bileşiğinin sentez prosedürüne göre sentezlendi. Bileşik, kolon kromatograsi ile saflaştırıldı ve ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, FTIR yöntemleri ile karakterizasyonu yapıldı. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) (δ/ppm): 6,69 (t, *J*= 2,06 Hz, 2H), 6,19 (t, *J*= 2,08 Hz, 2H), 3,95 (t, *J*= 6,9 Hz, 2H), 3,30 (t, *J*= 6,73 Hz, 2H), 1,88 (m, 2H), 1,60 ppm (m, 2H). ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) (δ/ppm): 120,46, 108,20, 51,04, 49,07, 28,76, 26,24.

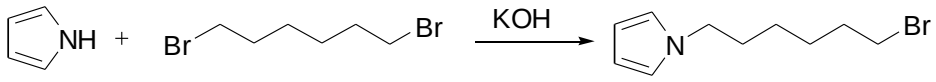


Py4N$_3$

Şekil 2.8. 1-(4-azido-bütil)-1H-pirol sentezi

2.2.1.9. 1-(6-brom-hekzil)-1H-pirol sentezi

1-(6-bromo-hekzil)-1H-pirol, 20 mmol pirol ve 60 mmol 1,6-dibromohekzan tepkenleri ile Py3Br bileşiğinin sentez prosedürüne göre sentezlendi. Kolon kromatografisi ile saflaştırılan ürünün yapısı ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, FTIR teknikleri ile karakterize edildi. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) (δ/ppm): 6,71 (t, *J*= 2,68 Hz, 2H), 6,21 (t, *J*= 2,76 Hz, 2H), 3,94 (t, *J*= 7,06 Hz, 2H), 3,45 (t, *J*= 6,74 Hz, 2H), 1,87 (m, 4H), 1,52 (m, 4H). ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) (δ/ppm): 120,54, 108,04, 49,51, 33,93, 32,75, 31,55, 27,86, 26,03.

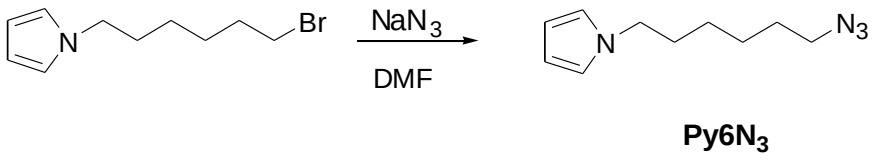


Py6Br

Şekil 2.9. 1-(6-brom-hekzil)-1H-pirol sentezi

2.2.1.10. 1-(6-azido-hekzil)-1H-pirol sentezi

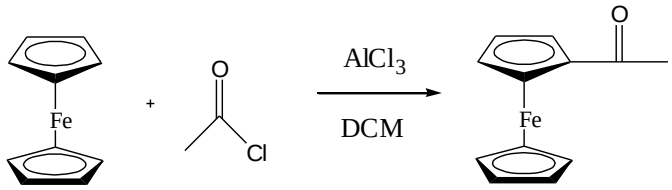
1-(6-azido-bütil)-1H-pirol, 0,5 mmol Py6Br ve 5 mmol sodyum azit tepkenleri ile $Py3N_3$ bileşiğinin sentez prosedürüne göre sentezlendi. Bileşik, kolon kromatograsi ile saflaştırıldı ve ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, FTIR yöntemleri ile karakterizasyonu yapıldı. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) (δ/ppm): 6,70 (t, *J*= 2,04 Hz, 2H), 6,20 (t, *J*= 2,08 Hz, 2H), 3,93 (t, *J*= 7,06 Hz, 2H), 3,30 (t, *J*= 6,82 Hz, 2H), 1,84 (m, 2H), 1,65 (m, 2H), 1,43 (m, 2H). ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) (δ/ppm): 120,50, 108,00, 51,37, 49,47, 31,54, 28,82, 26,37.



Şekil 2.10. 1-(6-azido-hekzil)-1H-pirol sentezi

2.2.1.11. Asetil ferrosen sentezi

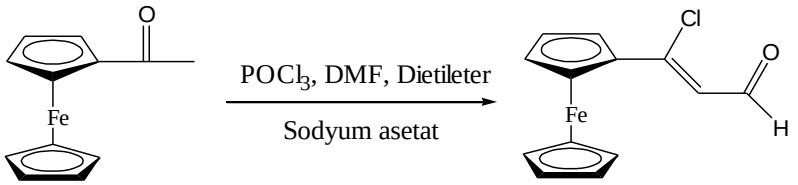
45 mL DCM, 53,7 mmol ferrosen ve 58,8 mmol asetil klorür karışımı 0 ^{o}C'ye soğutuldu. Reaksiyon ortamına 54 mmol $AlCl_3$ parça parça eklendikten sonra 2 saat oda sıcaklığında karıştırılıp soğuk su ile hidrolize edildi ve DCM fazına alınan ürün su ve NaCl çözeltisi ile ekstrakte edildikten sonra $MgSO_4$ ile kurutuldu. Bileşik, kolon kromatografisi ile saflaştırıldı ve ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, FTIR teknikleri ile karakterize edildi(Polin ve Schottenberger 1998). ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) (δ/ppm): 4,7 (s, 2H), 4,44 (s, 2H), 4,14 (s, 5H), 2,33 (s, 3H). ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) (δ/ppm): 200,99, 78,3, 71,32, 68,85, 26,40. FTIR (KBr, cm^{-1}): 3115, 3096, 2963, 1657, 1457, 1281, 1102, 825, 625.



Şekil 2.11. Asetil ferrosen sentezi

2.2.1.12. (2-formil-1-klorovinil)ferrosen sentezi

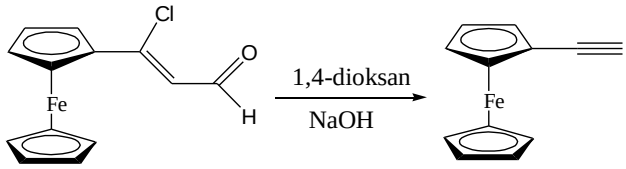
10 mmol asetil ferrosen ve 7,5 mL DMF , 0 ^{o}C'de 30 dakika karıştırıldı. 2,5 ml DMF' deki 27 mmol $POCl_3$ reaksiyon ortamına damla damla eklendi. 2 saat beklendikten sonra reaksiyon ortamına sırası ile 7,5 mL dietileter, 85 mmol sodyum asetat trihidrat, 1 mL saf su ve 1 mL dietileter ekleyip 3 saat beklendi. Eter ile ekstraksiyonu yapıldı. Organik faz, doygun Na_2CO_3 çözeltisi ve su ile yıkandıktan sonra $MgSO_4$ ile kurutuldu. Saflaştırma yapılmadan bir sonraki basamağa geçildi(Polin ve Schottenberger 1998).



Şekil 2.12. (2-formil-1-klorovinil)ferrosen sentezi

2.2.1.13. Etinil ferrosen sentezi

9,5 mmol (2-formil-1-klorovinil)ferrosen ve 30 mL susuz 1,4-dioksan karışımı azot atmosferinde 5 dakika reflaks edildi. Reaksiyon ortamına kaynamakta olan 25 mL 1 N NaOH çözeltisi eklenip 25 dakika reflaks edildi. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon buzun içine dökülerek sonlandırıldı ve 1 N HCl ile nötralize edildi. Hekzan ile ekstraksiyon yapıldı. Organik faz, doygun $NaHCO_3$ ve su ile yıkandıktan sonra $MgSO_4$ ile kurutuldu. Kolon kromatografisi ile saflaştırıldı ve bileşiğin yapısı ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, FTIR yöntemleri ile aydınlatıldı(Polin ve Schottenberger 1998). ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) (δ/ppm): 4,39 (m, 2H), 4,15 (s, 5H), 4,13 (m, 2H), 2,65 (s, 2H). ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) (δ/ppm): 81,58, 72,48, 70,74, 69,03, 67,69, 62,86. FTIR (KBr, cm^{-1}): 3281, 3101, 2104, 1407, 1224, 1104, 1024, 1002, 913, 829, 663, 599.

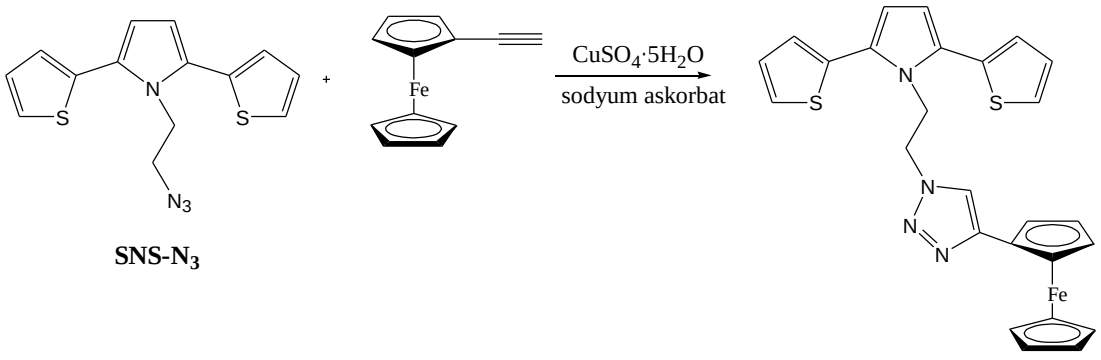


Şekil 2.13. Etinil ferrosen sentezi

2.2.1.14. 4-ferrosenil-1-[2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etil]-1H-[1,2,3]triazol (SNS-Fc) sentezi

0,5 mmol **SNS-N_3**, 0,5 mmol etinil ferrosen ve 5 mL tetrahidrofuran (THF) oda sıcaklığında ve azot atmosferinde 5 dakika karıştırıldı. Reaksiyon ortamına 5 mL saf su eklenip 10 dakika karıştırıldıktan sonra 1 M $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ çözeltisinden 0,1 mL ilave

edildi. 1 M'lık sodyum askorbat çözeltisinden 0,17 mL damla damla eklendi ve reaksiyon oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı. THF uzaklaştırıldı ve tepkime karışımı diklorometan ile ekstrakte edildi. Kolon kromatografisi ile saflaştırılan SNS-Fc maddesinin yapısı ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, FTIR ve Yüksek Çözünürlüklü Kütle Spektroskopisi teknikleri ile tanımlandı. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) (δ/ppm): 7,35 (d, *J*= 4,95 Hz, 2H), 7,10 (m, 2H), 6,90 (d, *J*= 2,59 Hz, 2H), 6,59 (s, 1H), 6,42 (s, 2H), 4,68 (d, *J*= 4,75 Hz, 4H), 4,38 (t, *J*= 5,35 Hz, 2H), 4,33 (s, 2H), 4,07 (s, 5H). ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) (δ/ppm): 146,94, 133.62, 128,63, 127,76, 126,57, 125,9, 119,48, 111,89, 75,39, 69,48, 68,51, 66,69, 49,07, 44,52. FTIR (KBr, cm^{-1}): 3127, 3106, 3066, 2958, 1594, 1451, 1431, 1408, 1344, 1360, 1308, 1260, 1221, 1203, 1189, 1106, 159, 1045, 1026, 878, 843, 812, 771, 689.



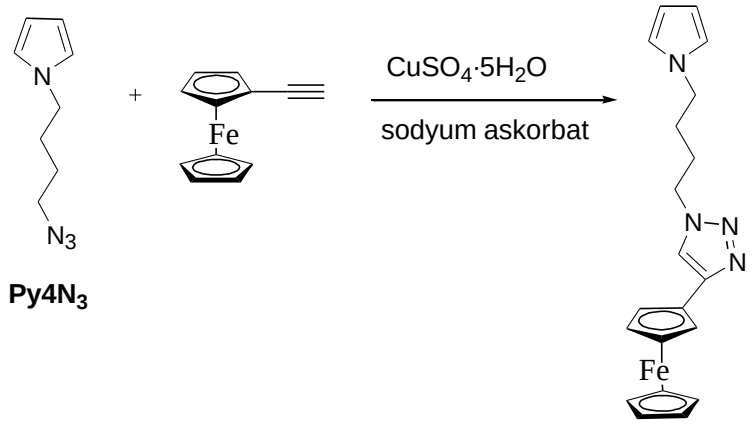
SNS-N_3 **SNS-Fc**

Şekil 2.14 4-ferrosenil-1-[2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etil]-1H-[1,2,3]triazole (SNS-Fc) sentezi

2.2.1.15 4-ferrosenil-1-(4-pirol-1-il-bütil)-1H-[1,2,3]triazol (Py4Fc) sentezi

4-ferrosenil-1-(4-pirol-1-il-bütil)-1H-[1,2,3]triazol **(Py4Fc)**, 0,5 mmol **Py4N_3** ve 0,5 mmol etinil ferrosen tepkenleri ile **SNS-Fc** bileşiğinin sentez prosedürüne göre sentezlendi. Maddenin yapısı ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, FTIR ve Yüksek Çözünürlüklü Kütle Spektroskopisi teknikleri ile karakterize edildi. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) (δ/ppm): 7,37 (s, 1H), 6,65 (t, *J*= 1,99 Hz, 2H), 6,17 (m, 2H), 4,72 (m, 2H), 4,32 (m, 4H), 4,08 (s, 5H), 3,94 (t, *J*= 6,42 Hz, 2H), 1,91 (m, 2H), 1,81 (m, 2H). ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) (δ/ppm): 146,85, 120,48, 118,66, 108,38, 75,43, 69,58, 68,68, 66,62, 49,58, 48,81, 28,37, 27,49.

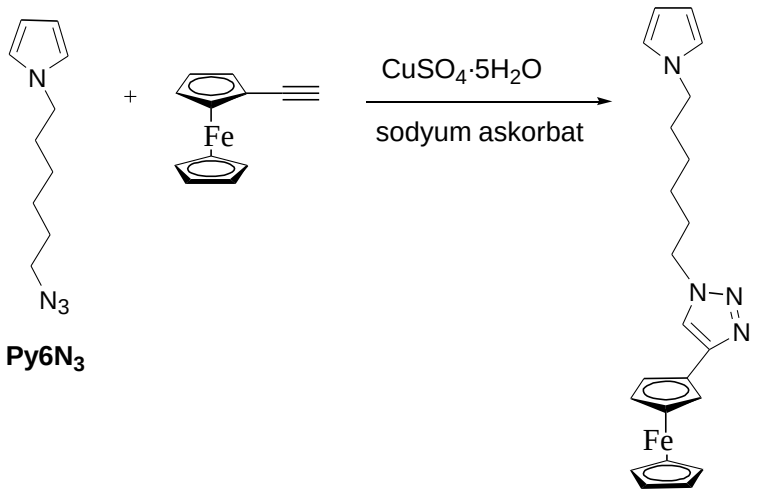
FTIR (KBr, cm^{-1}): 3117, 3078, 2957, 2924, 2865, 1586, 1497, 1467, 1459, 1359, 1279, 1214, 1105, 1094, 1048, 1028, 999, 879, 831, 817, 736, 720, 615.



Şekil 2.15. 4-ferrosenil-1-(4-pirol-1-il-bütil)-1H-[1,2,3]triazol (Py4Fc) sentezi

2.2.1.16 4-ferrosenil-1-(6-pirol-1-il-hekzil)-1H-[1,2,3]triazol (Py6Fc) sentezi

4-ferrosenil-1-(6-pirol-1-il-hekzil)-1H-[1,2,3]triazol **(Py6Fc)**, 0,5 mmol **$Py6N_3$** ve 0,5 mmol etinil ferrosen tepkenleri ile **SNS-Fc** bileşiğinin sentez prosedürüne göre sentezlendi. Maddenin yapısı ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, FTIR ve Yüksek Çözünürlüklü Kütle Spektroskopisi teknikleri ile karakterize edildi. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) (δ/ppm): 7,41 (s, 1H), 6,63 (t, *J*= 2,07 Hz, 2H), 6,13 (t, *J*= 2,07 Hz, 2H), 4,71 (t, *J*= 2,09 Hz, 2H), 4,32 (t, *J*= 7 Hz, 2H), 4,29 (t, *J*= 2,09 Hz, 2H), 4,07 (s, 5H), 3,86 (t, *J*= 7 Hz, 2H), 1,91 (p, *J*= 7 Hz, 2H), 1,76 (p, *J*= 7 Hz, 2H), 1,33-1,34 (m, 4H). ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) (δ/ppm): 146,63, 120,27, 118,52, 107,74, 75,38, 69,36, 68,44, 66,42, 49,81, 49,17, 31,12, 29,93, 25,93, 25,88. FTIR (KBr, cm^{-1}): 3083, 2934, 2857, 1591, 1499, 1469, 1437, 1279, 1213, 1105, 1090, 1053, 825, 730.



Şekil 2.16. 4-ferrosenil-1-(6-pirol-1-il-hekzil)-1H-[1,2,3]triazol (Py6Fc) sentezi

2.2.2. İletken polimerlerin sentezi

2.2.2.1. P(SNS-Fc) homopolimerinin sentezi

Elektrokimyasal polimerizasyonda, çalışma elektrodu olarak indiyum kalay oksit (ITO) ile kaplanmış cam, karşıt elektrot olarak Pt elektrot ve referans elektrot olarak Ag/Ag^+ elektrot kullanıldı. SNS-Fc (0,001 M), 0,05 M ACN/ $LiClO_4$ ortamında 0,0 – 1,0 V arasında dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak polimerizasyonu gerçekleştirildi.

2.2.2.2. P(SNSFc-EDOT) kopolimerinin sentezi

0,001 M SNS-Fc ve 0,001 M EDOT, 0,05 M ACN/$LiClO_4$ çözeltisine eklendi ve ITO çalışma, Pt karşıt, Ag/Ag^+ referans elektrot sisteminde potansiyodinamik olarak sentezlendi.

2.2.2.3. P(Py4Fc) ve P(Py6Fc) homopolimerlerinin sentezi

Bu çalışmada Py4Fc ve Py6Fc (0,001 M), 0,05 M DCM/ tetrabütilamonyum hekzaflorofosfat (PF_6) ortamında -0,5 V ile 1 V arasında potansiyodinamik olarak polimerleştirildi. ITO çalışma, Pt karşıt ve Ag/Ag^+ referans elektrot olarak kullanıldı.

2.2.2.4. Polimerizasyon sonrası fonksiyonlandırma ile polimer sentezi

SNS-N_3, Py3N_3, Py4N_3, ve **Py6N_3** azit türevli bileşikler, 0,05 M ACN/ $LiClO_4$ ortamında 100 mV/s tarama hızında ITO çalışma elektrodu üzerine elektrokimyasal yöntem ile polimerleştirildi.

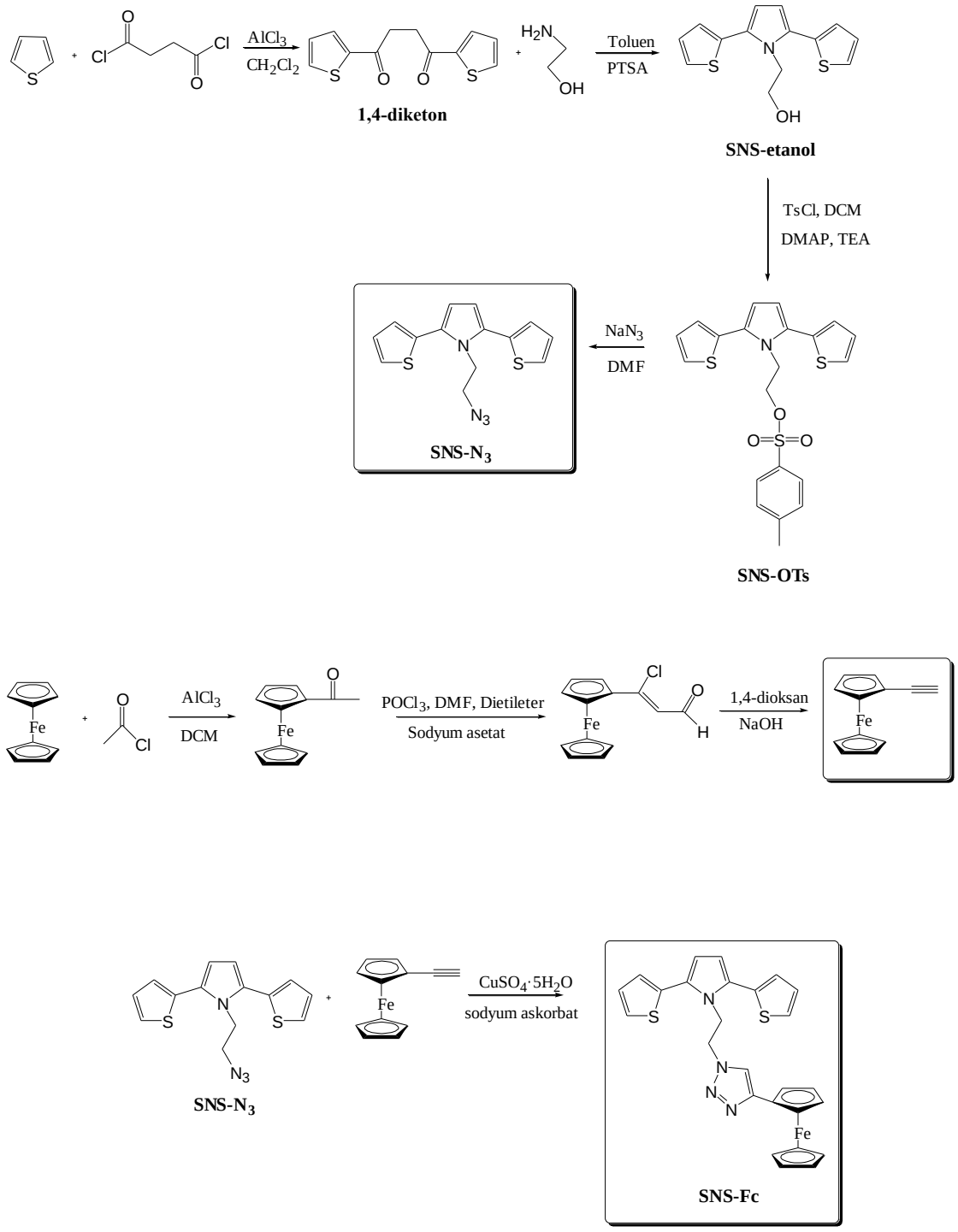
ITO elektrodu üzerine kaplanan P(SNS-N_3), DMF, 2 mM etinil ferrosen, $CuSO_4.5H_2O$ ve sodyum askorbat reaksiyon karışımında 24 saat bekletildi. Bu süre sonunda ITO üzerine kaplı polimerler metanol ile yıkandı ve elektrokimyasal çalışmaları yapıldı.

ITO elektrodu üzerine kaplanan P(Py3N_3), P(Py4N_3) ve P(Py6N_3), etanol/ su (1:1), 2 mM etinil ferrosen, $CuSO_4.5H_2O$ ve sodyum askorbat reaksiyon karışımında 24 saat bekletildi. Metanol ile yıkanan polimerlerin elektrokimyasal çalışmaları yapıldı.

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

3.1. SNS-Fc Tabanlı İletken Polimerlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokromik Özellikleri

SNS-Fc monomeri, elektro aktif ve redoks aktif (ferrosen) olmak üzere iki temel gruptan oluşur. Elektro aktif grup olarak klik tepkimesine tabi tutulacak **SNS-N_3** bileşiğinin sentezine, tiyofenin süksinil klorür ile Friedel-Crafts reaksiyonu sonucu 1,4-di-tiyofen-2-il-bütan-1,4-dion **(1,4-diketon)** sentezlenmesi ile başlandı. Daha sonra **1,4-diketon** ile etanol aminden, Knorr-Paal reaksiyonu ile 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etanol **(SNS-etanol)** elde edildi ve 4-toluensülfonil klorür ile muamele edilerek toluen-4-sülfonik asit 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etil ester **(SNS-OTs)** sentezlendi. Daha sonra **SNS-OTs** sodyum azit ile muamele edilerek 1-(2-azido-etil)-2,5-di-tiyofen-2-il-H-pirol **(SNS-N_3)** elde edildi. Klik tepkimesinde kullanılacak etinil ferrosen için öncelikle ferrosen asetil klorür ile muamele edildi. Elde edilen asetil ferrosen'nin önce fosforil klorür ve daha sonra NaOH çözeltisi ile muamele edilmesi ile etinil ferrosen elde edildi. Son olarak SNS-Fc monomeri, Huisgen 1,3-dipolar halkasal katılma tepkimesi metoduna göre **SNS-N_3** ve etinil ferrosen tepkenleri ile sentezlendi. Şekil 3.1 sentez şemasını göstermektedir. Bölüm 3.1.1'de bu bileşiklerin karakterizasyonları verilmektedir.

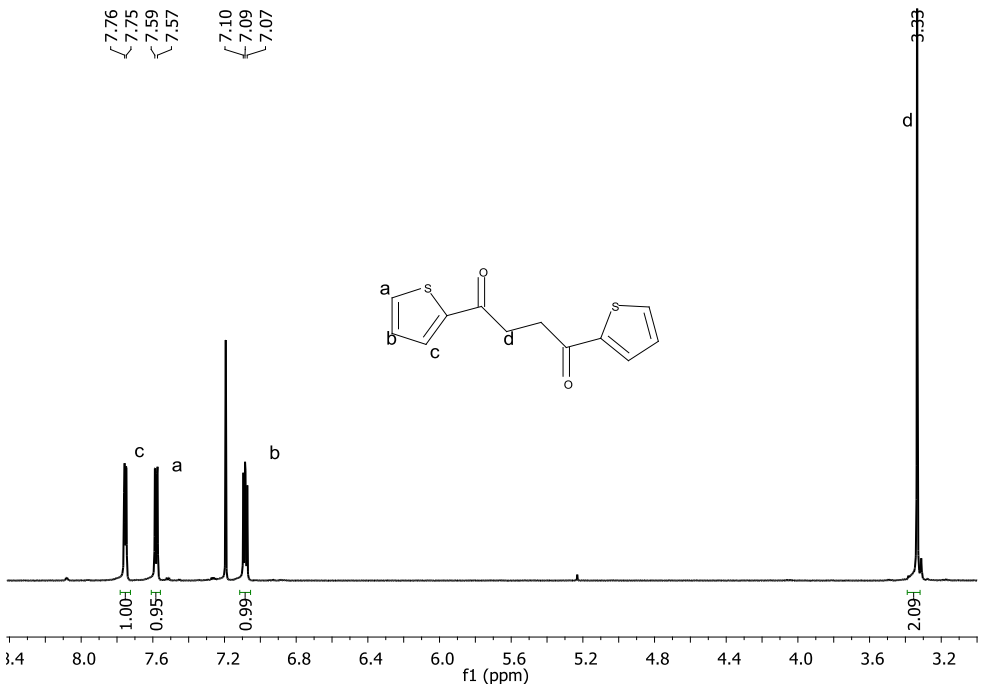


Şekil 3.1. 4-ferrosenil-1-[2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etil]-1H-[1,2,3]triazole (SNS-Fc)'nin sentez şeması

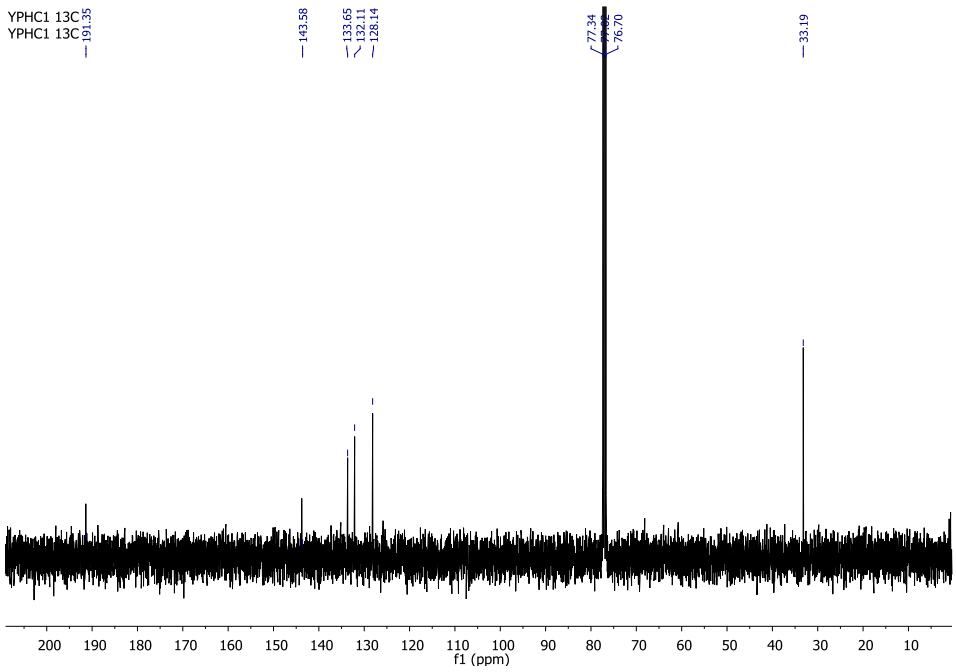
3.1.1. SNS-Fc sentezi ve karakterizasyonu

3.1.1.1. 1,4-di-tiyofen-2-il-bütan-1,4-dion ile ilgili bulgular

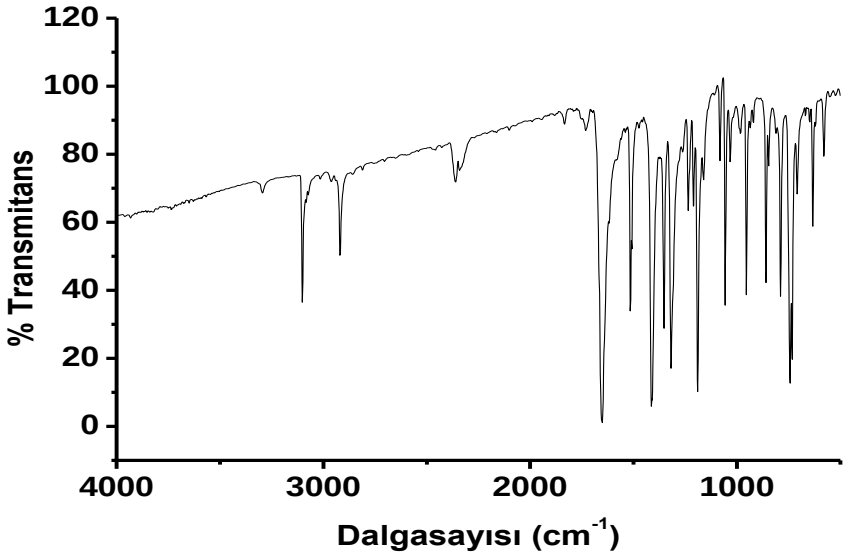
Şekil 3.2'de 1,4-di-tiyofen-2-il-bütan-1,4-dion bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu gösterilmektedir. Yapıdaki tiyofen halkaları özdeştir. **a**, **b** ve **c** harfleri ile işaretlenen piklerin her biri özdeş 2 protonu, **d** harfi ile işaretlenen pik ise özdeş 4 protonu göstermektedir. Şekil 3.3' de 1,4-di-tiyofen-2-il-bütan-1,4-dion bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu gösterilmektedir. Şekil 3.4' de 1,4-di-tiyofen-2-il-bütan-1,4-dion molekülünün FTIR spektrumu verilmektedir. FTIR spektrumundaki 3100 cm^{-1} (aromatik C-H gerilme), 2920 cm^{-1} (alifatik C-H gerilme), 1650 cm^{-1} (C=O gerilme), 1518, 1415 ve 1413 cm^{-1} (C=C gerilme, C-H eğilme), 1353, 1190 cm^{-1} (C-C gerilme), 1050 cm^{-1} (aromatik C-H düzlem içi eğilme), 955 ve 780 cm^{-1} (aromatik C-H düzlem dışı eğilme), 742 cm^{-1} (C=C düzlem dışı eğilme) ve 618 cm^{-1} (C-S gerilme) de önerilen yapıyı destekleyici pikler gözlemlenmiş olup elde edilen veriler literatür ile uyumludur. (Merz ve Ellinger 1991).



Şekil 3.2. 1,4-di-tiyofen-2-il-bütan-1,4-dion' un ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)



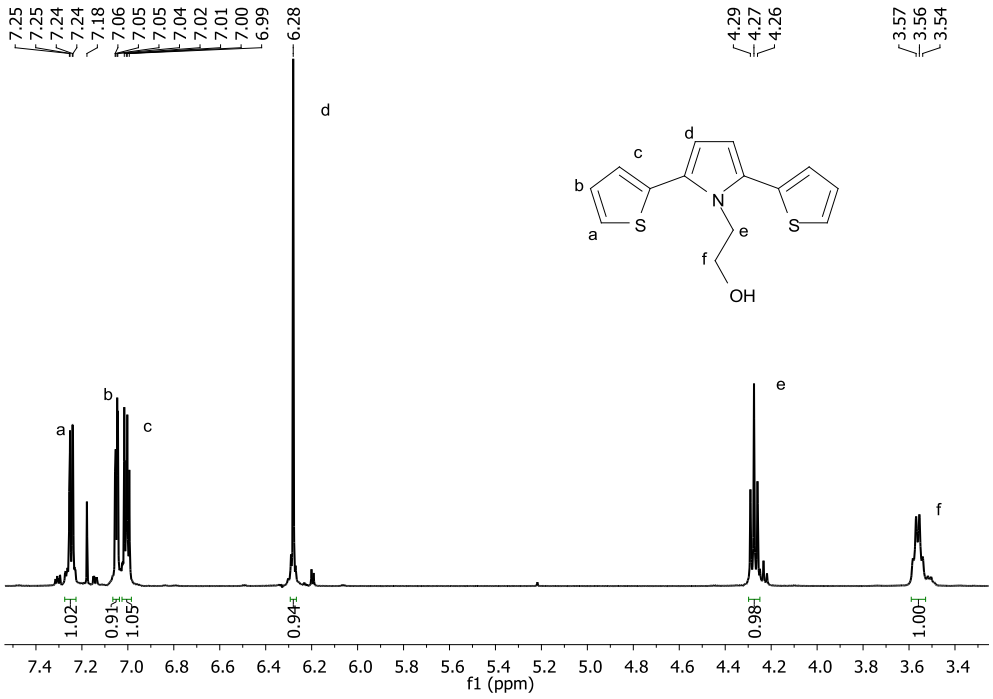
Şekil 3.3. 1,4-di-tiyofen-2-il-bütan-1,4-dion' un ^{13}C-NMR spektrumu



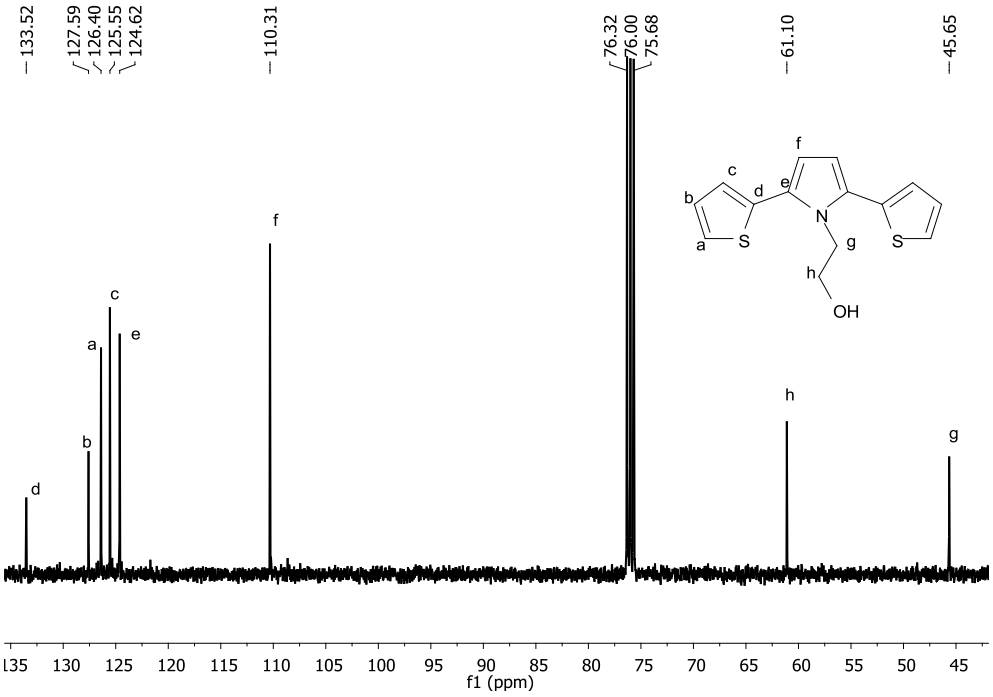
Şekil 3.4. 1,4-di-tiyofen-2-il-bütan-1,4-dion' un FTIR spektrumu

3.1.1.2. 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etanol ile ilgili bulgular

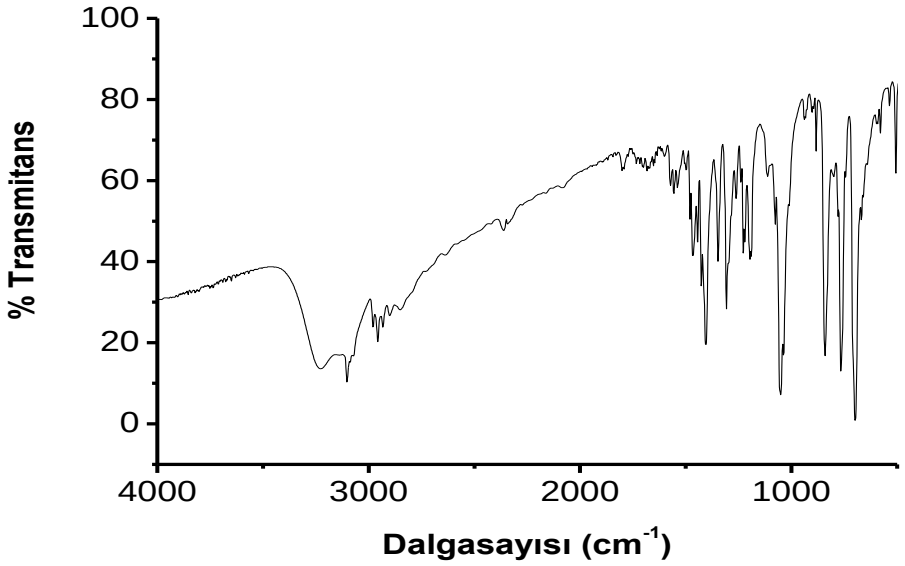
Şekil 3.5' de 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etanol ara ürününün ^{1}H-NMR spektrumu gösterilmektedir. Yapıdaki tiyofen halkaları özdeştir. Harflerin her biri 2 özdeş protonu simgelemektedir. 1,4-diketon yapısındaki karbonil gruplarının pirol halkasına dönüşmesiyle, **a** ve **c** ile işaretlenen protonlar 1,4-diketon bileşiğine göre daha yüksek alanda, **d** ile işaretli protonlar ise daha düşük alanda rezonansa gelmiştir. Şekil 3.6'da 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etanol'ün ^{13}C-NMR spektrumu gösterilmekte olup ilgili değerlendirme spektrum üzerinde yapılmıştır. Şekil 3.7'de 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etanol bileşiğinin FTIR spektrumu verilmektedir. 1,4-diketon' un FTIR spektrumunda bulunan 1650 cm^{-1}'deki C=O gerilme pikinin bu spektrumda görülmemesi, 3228 cm^{-1} (OH gerilmesi), 1052 cm^{-1} (C-O gerilmesi)' de piklerin görülmesi önerilen yapıyı desteklemektedir.



Şekil 3.5. 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etanol' ün ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)



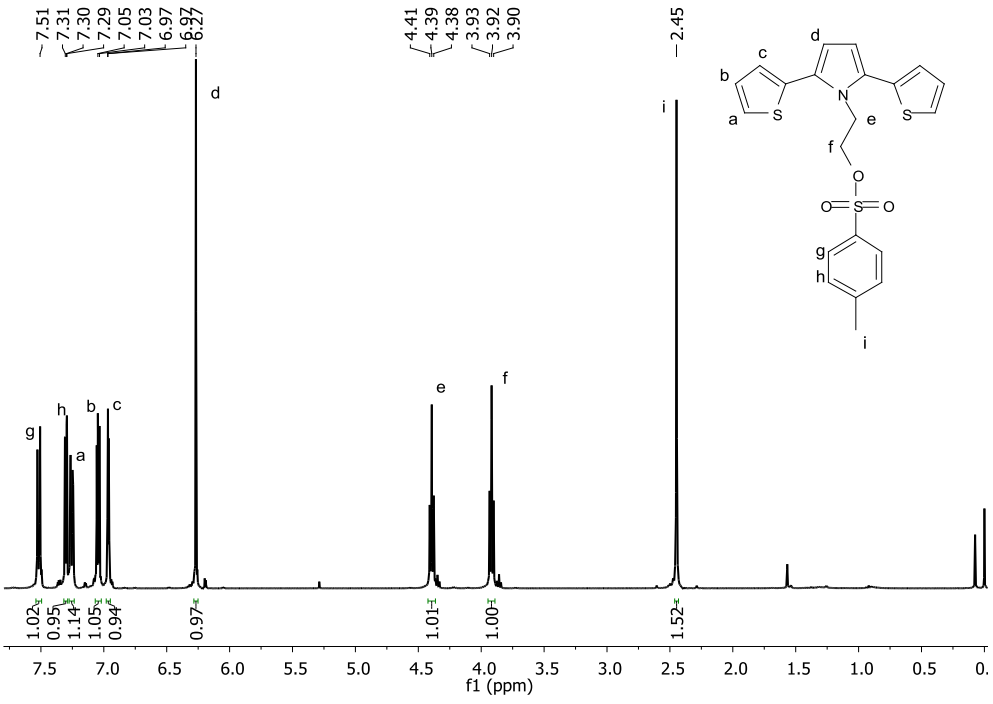
Şekil 3.6. 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etanol' ün ^{13}C-NMR spektrumu (101 MHz, $CDCl_3$)



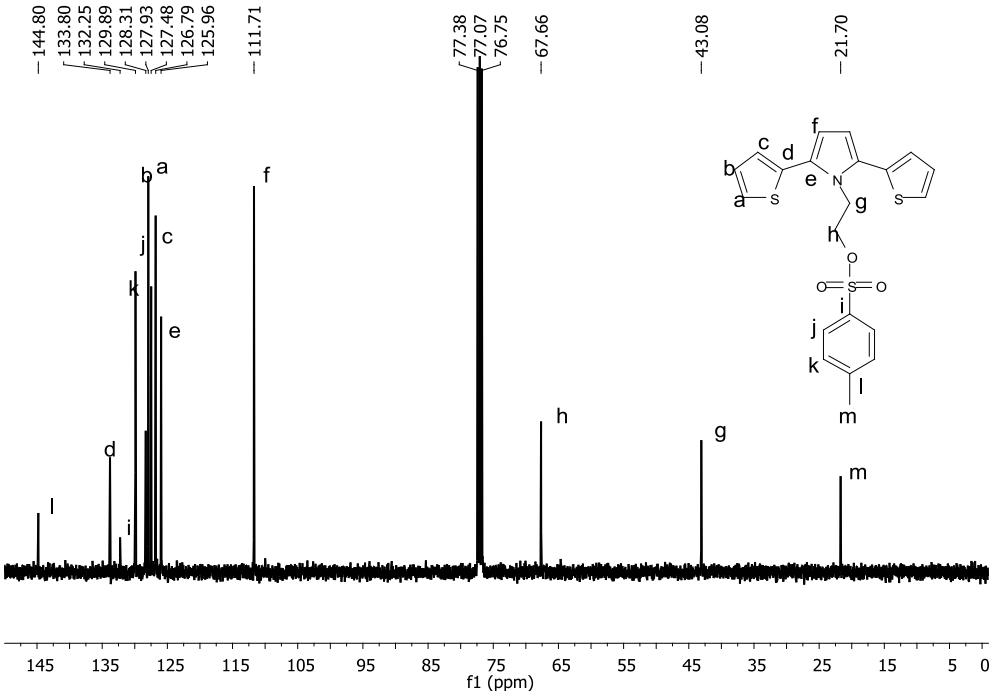
Şekil 3.7. 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etanol' ün FTIR spektrumu

3.1.1.3. Toluen-4-sülfonik asit 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etil ester ile ilgili bulgular

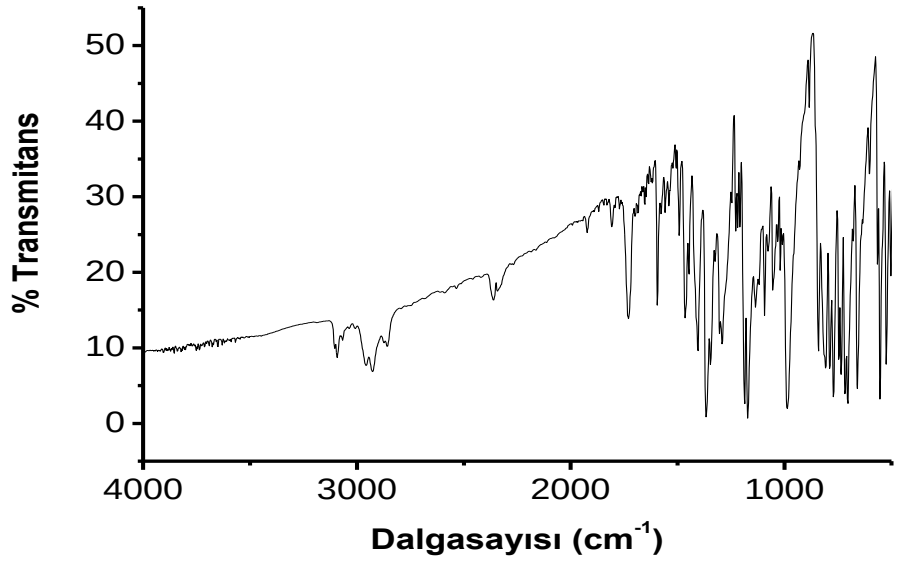
Şekil 3.8' de toluen-4-sülfonik asit 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etil ester'in ^{1}H-NMR spektrumu gösterilmektedir. Yapıdaki tiyofen halkaları özdeştir. 7,52 ve 7,3 ppm' de benzen halkasındaki protonlara ait piklerin ve 2,45 ppm' de metil protonlarına ait pikin varlığı tosilleme reaksiyonunun başarı ile gerçekleştirildiğini göstermektedir. Ayrıca bileşiğin Şekil 3.9' da verilmiş olan ^{13}C-NMR spektrumu da yapıyı desteklemektedir. Şekil 3.10' da toluen-4-sülfonik asit 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etil ester'in FTIR spektrumunda 1366 ve 1171 cm^{-1}' de sırasıyla SO_2 asimetrik ve simetrik gerilme piklerinin görülmesi, buna karşın SNS-etanol' ün spektrumunda bulunan 3228 cm^{-1}' deki yayvan hidroksil pikinin görülmemesi tosilat oluşumunu ifade etmektedir.



Şekil 3.8. Toluen-4-sülfonik asit 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etil ester'in ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)



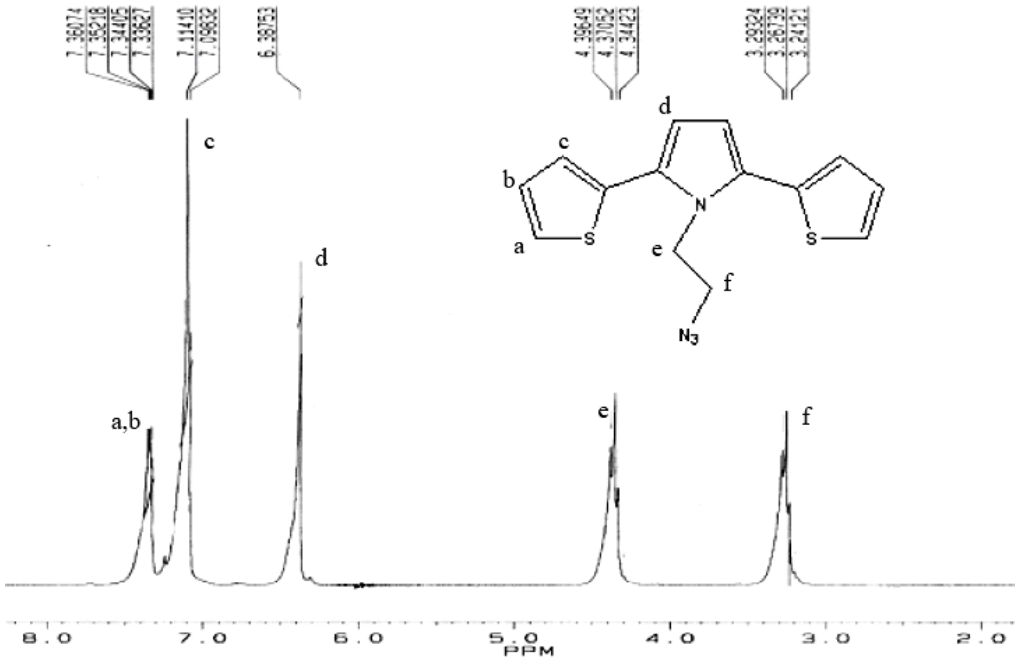
Şekil 3.9. Toluen-4-sülfonik asit 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etil ester' in ^{13}C-NMR spektrumu (101 MHz, $CDCl_3$)



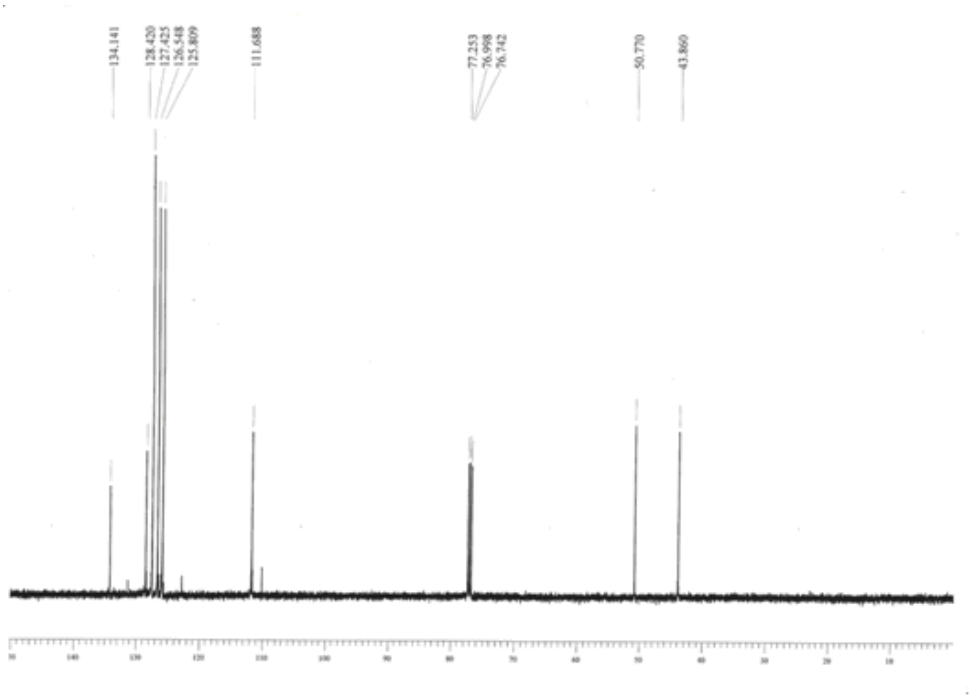
Şekil 3.10. Toluen-4-sülfonik asit 2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etil ester' in FTIR spektrumu

3.1.1.4. 1-(2-azido-etil)-2,5-di-tiyofen-2-il-H-pirol ile ilgili bulgular

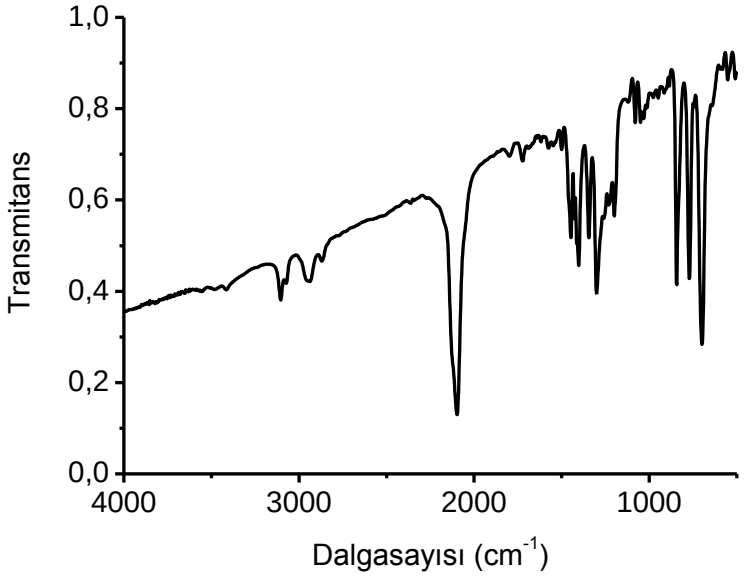
Şekil 3.11' de 1-(2-azido-etil)-2,5-di-tiyofen-2-il-H-pirol' ün ^{1}H-NMR spektrumu verilmektedir. Yapıdaki tiyofen halkaları özdeştir. SNS-OTs bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumunda bulunan benzen halkasına ve metil grubuna ait proton yarılmalarının görülmemesi yapıdan tosil grubunun uzaklaştırıldığını göstermektedir. Şekil 3.5'de SNS-etanol' ün ^{1}H-NMR spektrumunda f harfi ile işaretlenen proton 3,56 ppm' de rezonansa gelmiştir. Bu protonun komşusu olan hidroksil grubu SNS-N_3' de azit grubudur. Azit grubunun yaptığı perdeleme hidroksil grubuna göre daha çok olduğundan bu bileşiğin spektrumunda f harfi ile işaretlenen proton 3,26 ppm' de rezonansa gelerek yüksek alana kaymıştır. Bu durum yapıyı desteklemektedir. Şekil 3.12'de 1-(2-azido-etil)-2,5-di-tiyofen-2-il-H-pirol bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu verilmektedir. Şekil 3.13'de 1-(2-azido-etil)-2,5-di-tiyofen-2-il-H-pirol bileşiğinin FTIR spektrumu verilmiş olup 2098 cm^{-1} deki şiddetli sinyal azit grubunun yapıda bulunduğu işaret etmektedir.



Şekil 3.11. 1-(2-azido-etil)-2,5-di-tiyofen-2-il-H-pirol' ün ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)



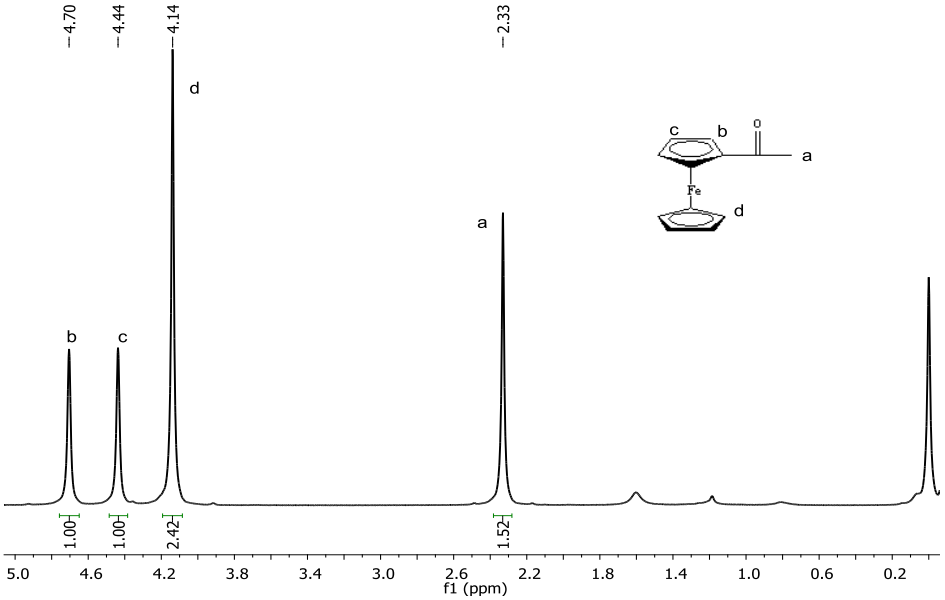
Şekil 3.12. 1-(2-azido-etil)-2,5-di-tiyofen-2-il-H-pirol' ün ^{13}C-NMR spektrumu (101 MHz, $CDCl_3$)



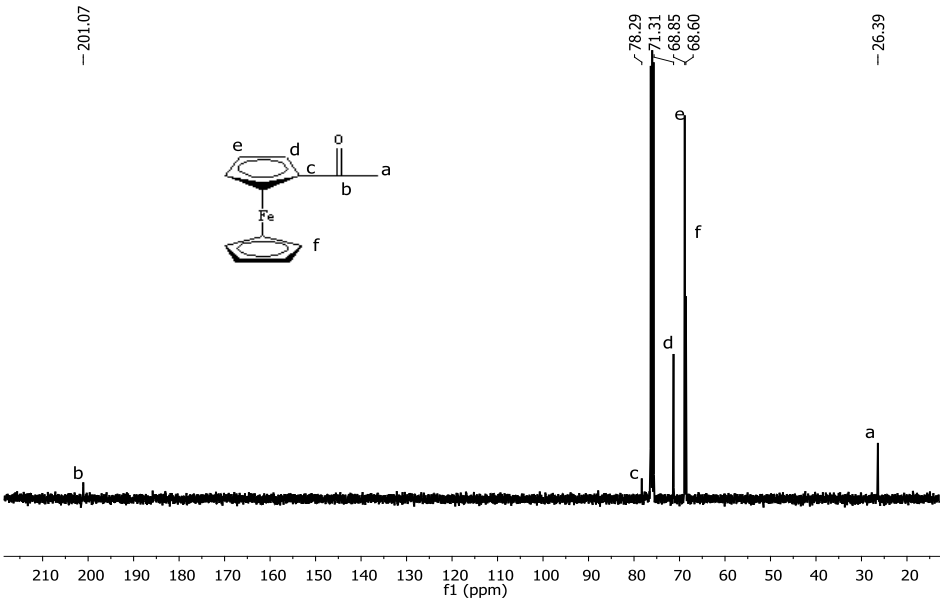
Şekil 3.13. 1-(2-azido-etil)-2,5-di-tiyofen-2-il-H-pirol' ün FTIR spektrumu

3.1.1.5. Asetil ferrosen ile ilgili bulgular

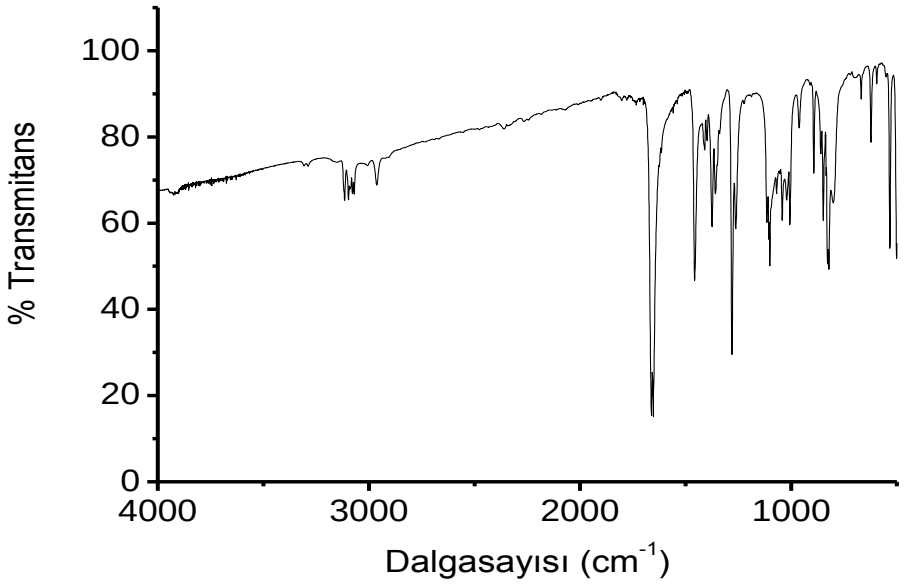
Şekil 3.14, Şekil 3.15 ve Şekil 3.16'da asetil ferrosen'in ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve FTIR spektrumları verilmiş olup sonuçlar literatür ile uyumludur (Polin ve Schottenberger 1998).



Şekil 3.14. Asetil ferrosen' in ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)



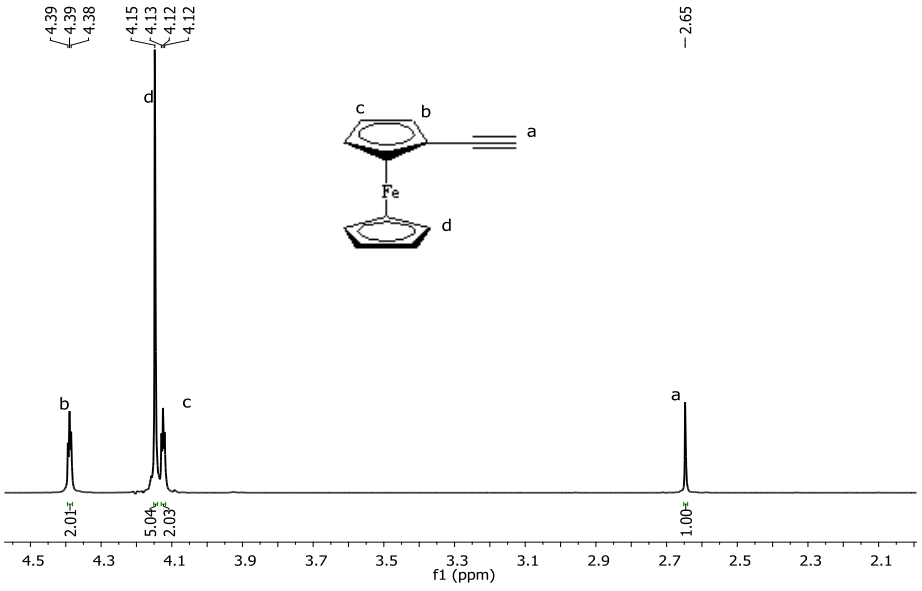
Şekil 3.15. Asetil ferrosen'in ^{13}C-NMR spektrumu (101 MHz, $CDCl_3$)



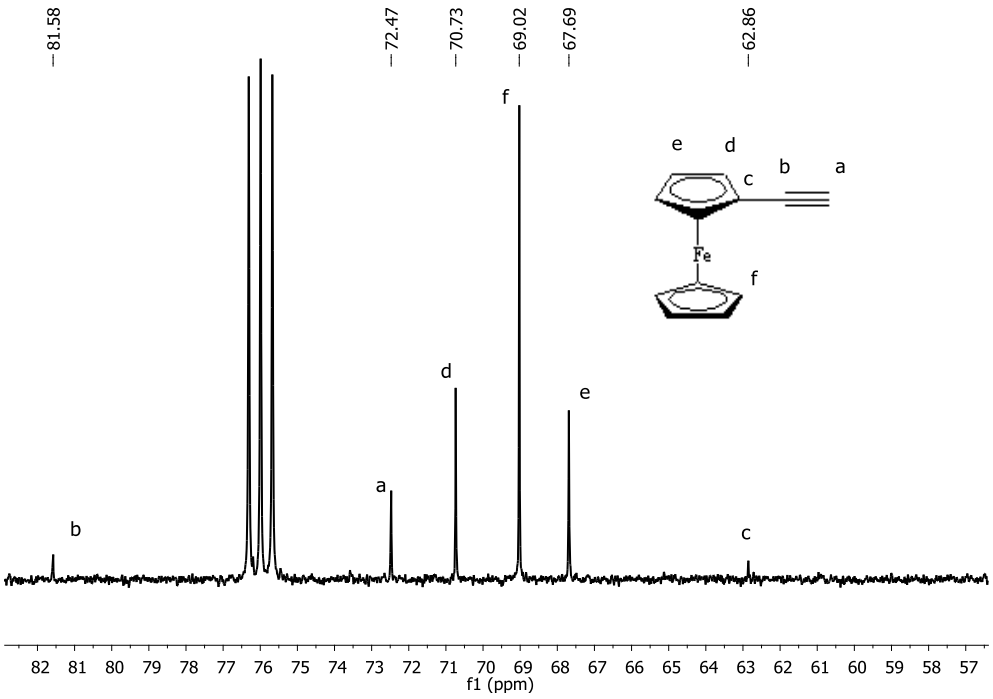
Şekil 3.16. Asetil ferrosen'in FTIR spektrumu

3.1.1.6. Etinil ferrosen ile ilgili bulgular

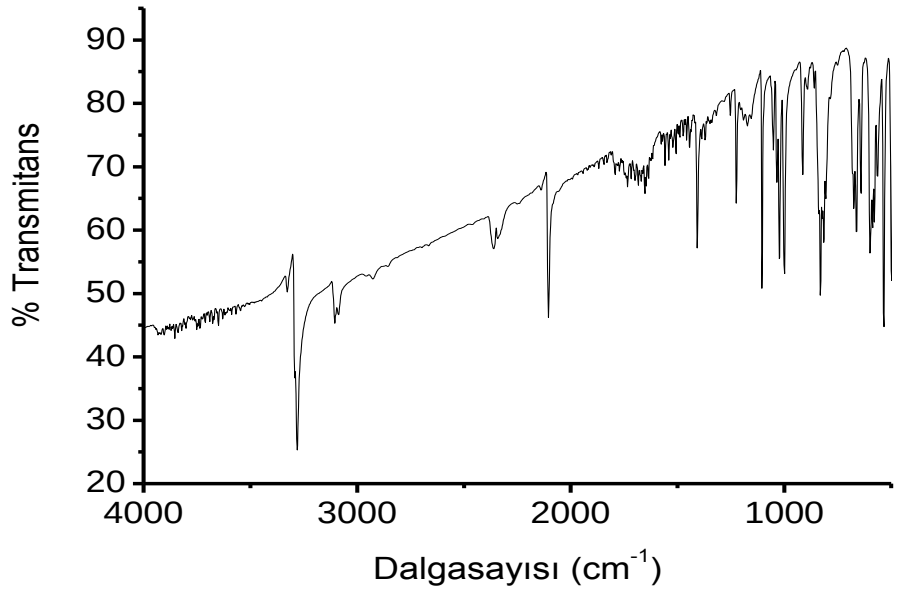
Şekil 3.17, Şekil 3.18 ve Şekil 3.19'da etinil ferrosenin sırasıyla ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve FTIR spektrumları verilmiş olup sonuçlar literatür ile uyumludur (Polin ve Schottenberger 1998).



Şekil 3.17. Etinil ferrosen'in ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)



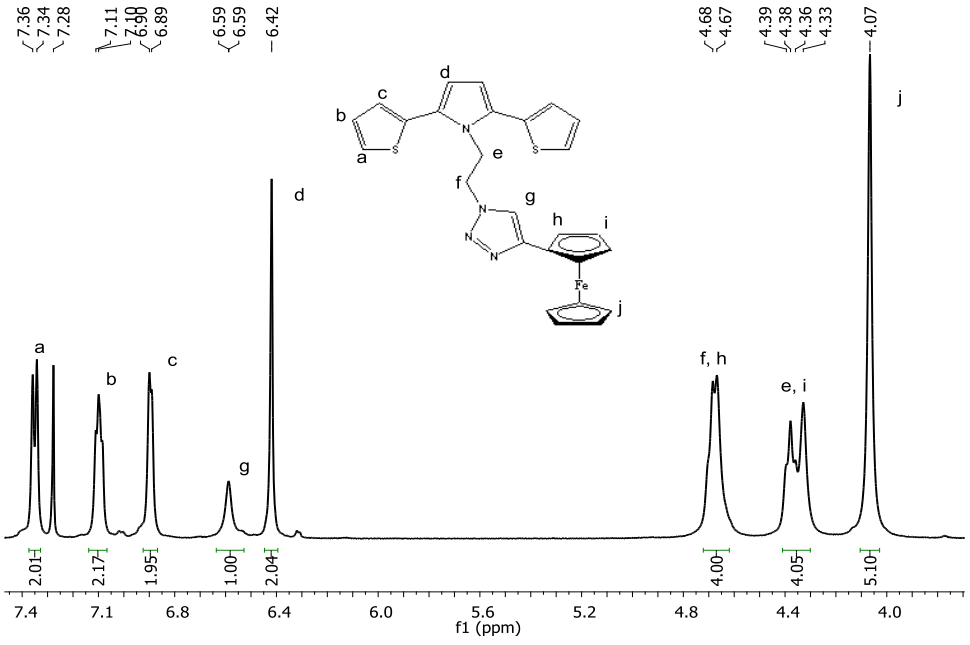
Şekil 3.18. Etinil ferrosen' in ^{13}C-NMR spektrumu (101 MHz, $CDCl_3$)



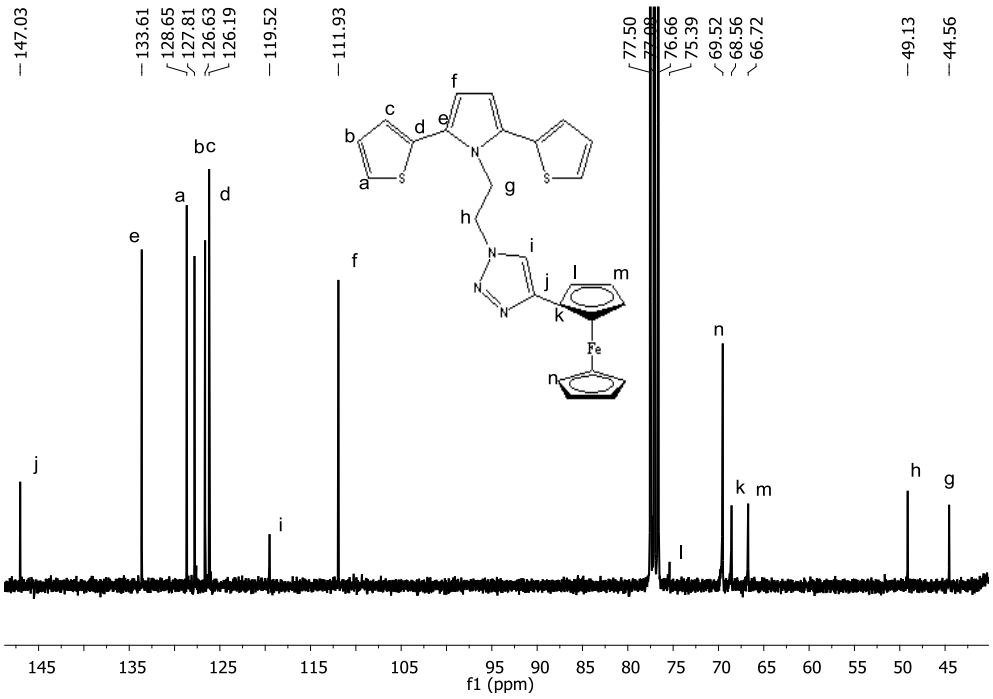
Şekil 3.19. Etinil ferrosen' in FTIR spektrumu

3.1.1.7. 4-ferrosenil-1-[2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etil]-1H-[1,2,3]triazole (SNS-Fc) ile ilgili bulgular

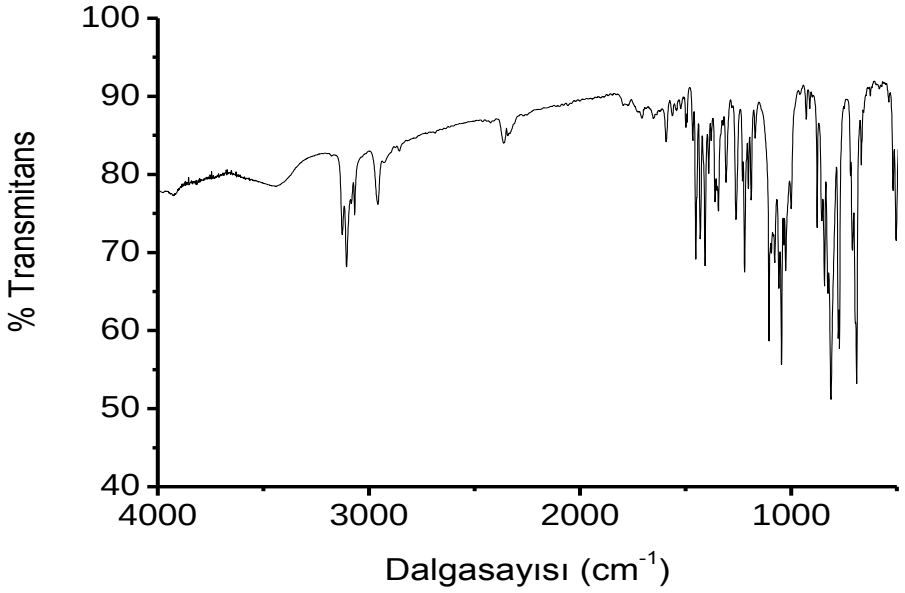
Şekil 3.20' de SNS-Fc monomerinin ^{1}H-NMR spektrumu gösterilmektedir. Yapıda **a,b,c** tiyofen halkası, **d** pirol halkası yapısında bulunan protonları simgelemektedir. **e,f** metilen protonlarını, **g** triazol halkasındaki protonu, **h,i,j** ise ferrosen grubuna ait protonları göstermektedir. Şekil 3.21'de SNS-Fc monomerinin ^{13}C-NMR spektrumu gösterilmektedir. Spektrumda ferrosene ve triazol halkasına ait sinyallerin bulunması SNS-Fc'nin sentezlendiğini kanıtlar niteliktedir. Şekil 3.22' de SNS-Fc'nin FTIR spektrumu verilmektedir. Spektrumdaki 3127, 3106, 3066 cm^{-1} (aromatik C-H gerilme), 2958 cm^{-1} (alifatik C-H gerilme), 1594 cm^{-1} (N=N gerilme), 1451 cm^{-1} (CH_2 düzlem içi asimetrik eğilme), 1221 cm^{-1} (CH_2 düzlem içi simetrik eğilme), 1045 cm^{-1} (CH_2 düzlem dışı eğilme), 1360, 1344 cm^{-1} (C-N gerilme), 812 cm^{-1} (aromatik C-H düzlem dışı eğilme), 771 cm^{-1} (C=C düzlem dışı eğilme), 689 cm^{-1} (C-S gerilme) pikleri önerilen yapıyı desteklemektedir. Şekil 3.23' de SNS-Fc monomerinin yüksek çözünürlüklü kütle spektrumu verilmektedir. Spektrum incelendiğinde 511,0690 Da m/z değerinin teorik olarak hesaplanan MH^{+} piki (511,0714 Da) ile uyumlu olduğu görülmektedir. Bu sonuç SNS-Fc'nin yapısını kesin bir şekilde kanıtlamaktadır.



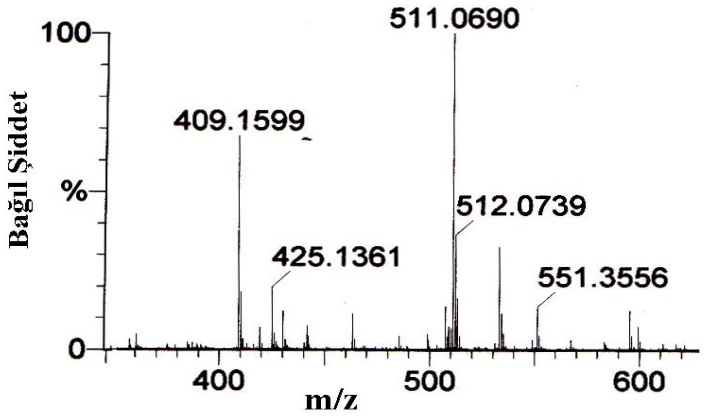
Şekil 3.20. SNS-Fc' nin ^{1}H-NMR spektrumu (300 MHz, $CDCl_3$)



Şekil 3.21. SNS-Fc'nin ^{13}C-NMR spektrumu (75 MHz, $CDCl_3$)

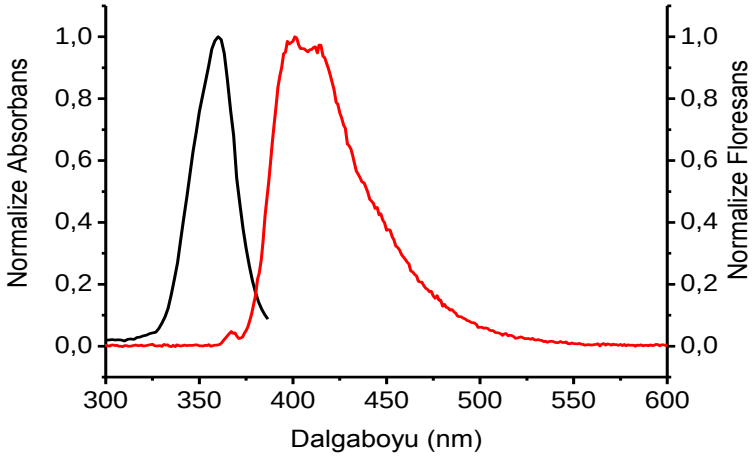


Şekil 3.22. SNS-Fc'nin FTIR spektrumu



Şekil 3.23. SNS-Fc'nin HR-MS spektrumu

Şekil 3.24' de SNS-Fc monomerinin UV-Vis ve Fotolüminesans spektrumları verilmiştir. SNS-Fc' nin 359 nm' de soğurma ve 406 nm'de ise ışıma yaptığı belirlenmiştir.

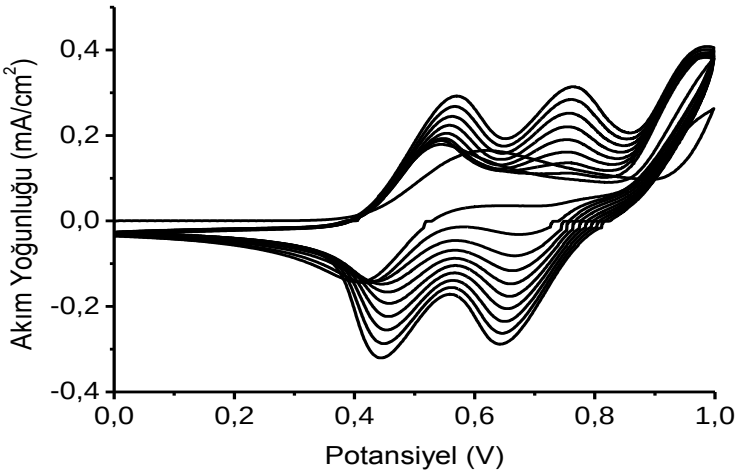


Şekil 3.24. SNS-Fc' nin normalize edilmiş UV-Vis ve fotolüminesans spektrumları

3.1.2. P(SNS-Fc)' nin elektrokimyasal yöntemle sentezi ve karakterizasyonu

SNS-Fc'nin redoks davranışı için dönüşümlü voltametri deneyi, 0,1 M $LiClO_4$ / ACN sisteminde dönüşümlü voltametri tekniği ile incelendi. Monomerin yükseltgenme pik maksimum potansiyeli 1,16 V olarak belirlendi. Ancak 0,0 V – 1,2 V aralığında yapılan çoklu döngü çalışmaları ile polimer yapısında bulunan ferrosen gruplarının

redoks aktivitesini kaybettiği belirlendi. Buna karşın tarama aralığının 0,0 V -1,0 V ile sınırlandırılması kararlı, redoks aktif ferrosen gruplarını içeren P(SNS-Fc) sentezini mümkün kıldı (Şekil 3.25). Elektrot yüzeyinde oluşan polimerin yükseltgenme potansiyelinin 0,76 V, indirgenme potansiyelinin ise 0,64 V olduğu, polimer zinciri üzerindeki ferrosen gruplarının sırası ile 0,56 V ve 0,44 V 'da yükseltgenip indirgendiği tespit edildi.



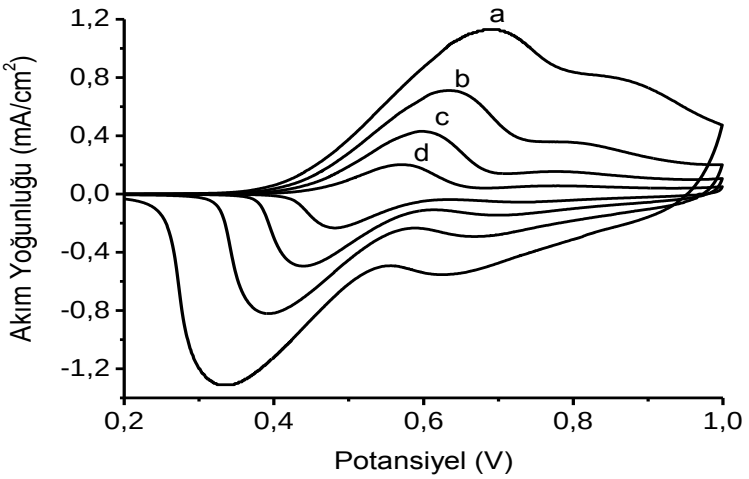
Şekil 3.25. SNS-Fc' nin ACN / $LiClO_4$ ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı

Şekil 3.26' da P(SNS-Fc)' nin tarama hızı çalışması gösterilmektedir. Her döngüde polimer ana zincir yapısı ve ferrosen grubundan kaynaklanan redoks davranışlar ayrı ayrı gözlemlenmiştir. Tarama hızı artışı ile polimerin anodik ve katodik pik şiddetlerinin lineer olarak değiştiği; dolayısı ile ferrosen grubu içeren, yüzeye tutunmuş, difüzyon kontrollü olmayan, elektroaktif iletken polimerin elde edildiği belirlenmiştir.

3.1.3. P(SNS-Fc)' nin elektrokimyasal ve elektrokromik özellikleri

Polimerin elektronik geçişleri, UV-Vis spektrofotometresi ile monomersiz ACN / $LiClO_4$ ortamında, 0,6 V ile 1,1 V arasında potansiyelin adım adım arttırılmasına karşılık gelen spektrumların kaydedilmesiyle incelenmiştir. Spektrumdan polimerin elektronik bant aralığı 2,61 eV olarak hesaplanmış ve soğurma yaptığı maksimum dalga

boyunun 356 nm (π-π^*) olduğu belirlenmiştir (Şekil 3.27). Uygulanan potansiyelin arttırılması ile π-π^* geçiş şiddetinde azalma ve 600 nm civarında yeni bir bant oluşumu gözlenmiştir. Oluşan yeni bandın FBC teorisi ile uyumlu olarak yük taşıyıcılardan kaynaklandığı düşünülmüştür. Polimer nötral halde sarı (Y: 1600, x: 0,371, y: 0,391), ara halde yeşil (Y: 1530, x: 0,370, y: 0,392), yükseltgenmiş halde gri-mavi (Y: 1250, x: 0,359, y: 0,376) rengindedir.

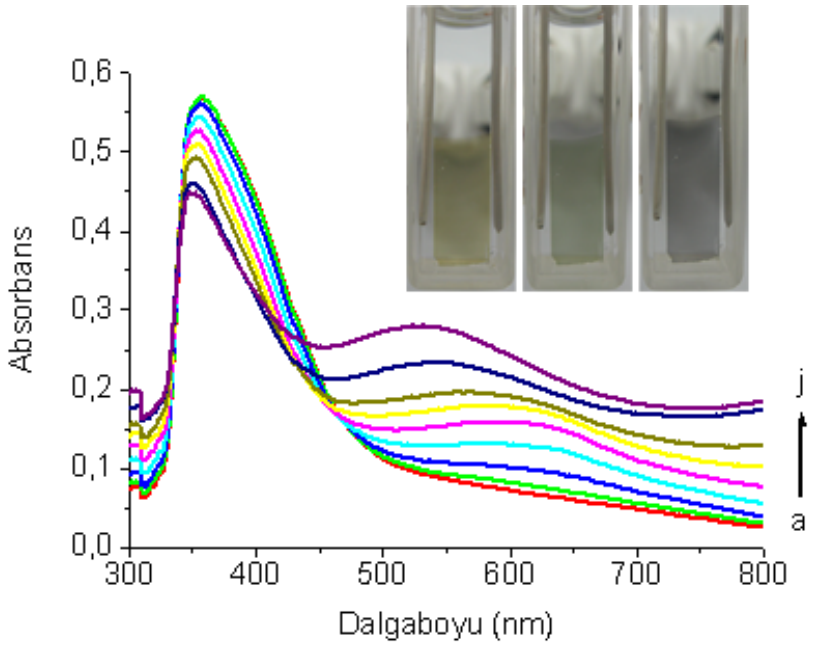


Şekil 3.26. P(SNS-Fc)' nin ACN/ $LiClO_4$ ortamındaki tarama hızı çalışması (a: 100 mV/s, b: 50 mV/s, c: 25 mV/s, d: 10 mV/s)

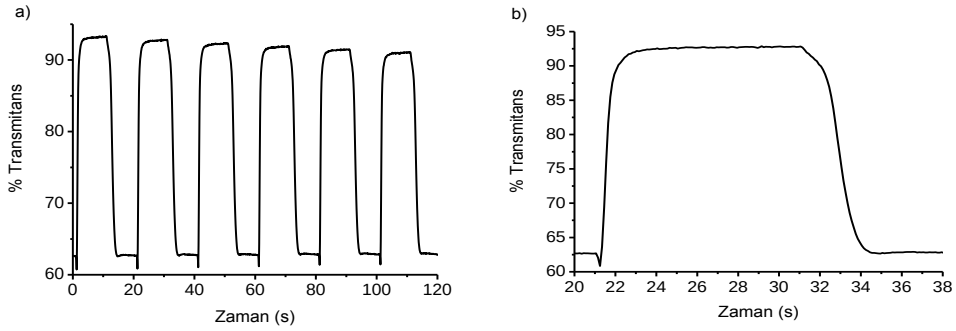
Elektrokromik uygulamalar için, polimerin indirgenip-yükseltgenme hızı önemlidir. Elektrokromik malzemenin tepkime zamanı ve optik kontrastı kronoabsorbtimetri metodu ile belirlenir. Bu metot, kare dalga gerilim metodu ile spektroskopinin birleşmesiyle oluşur. Ayrıca zamana karşı yüzde geçirgenlik grafiği ile renk dönüşümünün devamlılığı gözlemlenir.

P(SNS-Fc) için yapılan kinetik çalışmasında, yükseltgenme potansiyeli olarak 1,0 V, indirgenme potansiyeli olarak 0,0 V çalışıldı. Bu potansiyeller kare dalga formunda 10 s' lik aralıklar halinde uygulandı. Zamana karşı yüzde geçirgenlik değişimi 600 nm' de takip edildi. Şekil 3.28'de P(SNS-Fc)' nin kinetik çalışması verilmektedir. Polimerin tepki zamanı 1,73 s ve optik kontrastı %29,8' dir. Toplam

optik kontrastın % 95'inde (insan gözü % 5 li değişmeyi algılamadığından) ise tepki zamanı 1,14 s olarak belirlenmiştir.



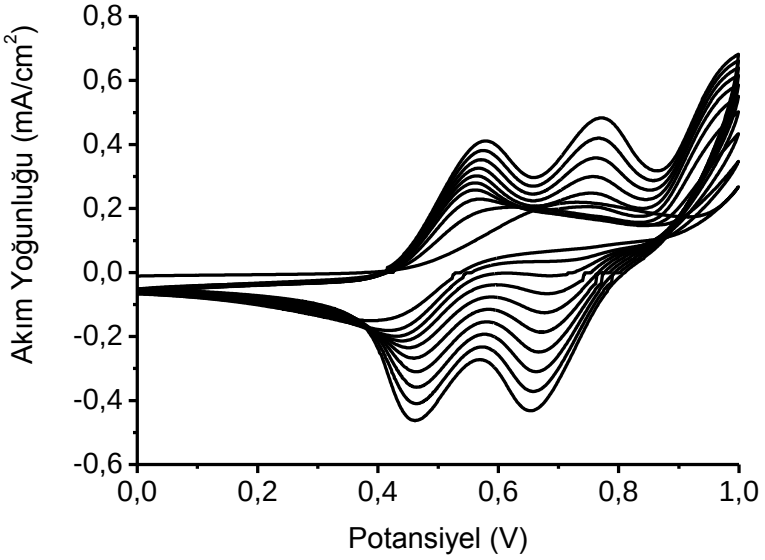
Şekil 3.27. P(SNS-Fc)' nin ACN/ $LiClO_4$ ortamındaki 0,6 V ve 1,1 V arasında incelenen spektroelektrokimya çalışması (a: 0,6 V, b: 0,65 V, c: 0,7 V, d: 0,75 V, e: 0,8 V, f: 0,85 V, g: 0,9 V, h: 1,0 V, i: 1,1 V)



Şekil 3.28. Dönüşümlü voltametri tekniği ile sentezlenen P(SNS-Fc)' nin ACN/ $LiClO_4$ ortamında 0,0 V ve 1,0 V arasındaki a) çoklu döngü, b) tekli döngü kinetik çalışması

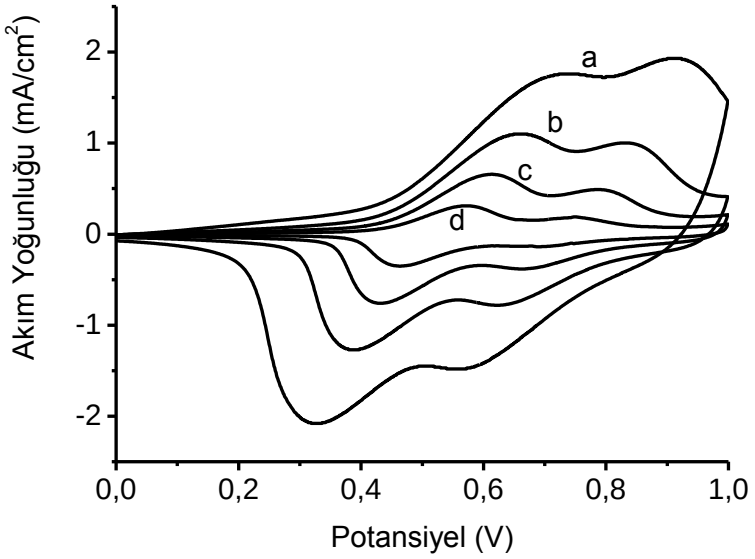
3.1.4. P(SNSFc-EDOT) kopolimerinin elektrokimyasal yöntemle sentezi

SNS-Fc ve EDOT'un kopolimerizasyonu 0,1 M ACN/$LiClO_4$ ortamında, 100 mV/s tarama hızında, 0,0 V ile 1,0 V arasında potansiyodinamik tarama ile gerçekleştirildi (Şekil 3.29). Elektrot yüzeyinde oluşan kopolimerin 0,77 V' da yükseltgendiği, 0,65 V' da indirgendiği, kopolimer üzerindeki ferrosen gruplarının ise 0,57 V' da yükseltgendiği 0,46 V' da indirgendiği belirlendi.



Şekil 3.29. SNS-Fc ve EDOT monomerlerinin ACN/$LiClO_4$ ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltametri çalışması

Şekil 3.30' da kopolimerin tarama hızı çalışması gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü üzere birbirinden ayrı 0,72/0,32 V ve 0,9/0,56 V'da sırası ile ferrosen ve kopolimer ana zincir yapısı ile ilgili yükseltgenme / indirgenme pikleri bulunmaktadır. Bu durum kopolimerizasyon sırasında SNS-Fc yapısındaki ferrosen gruplarının elektroaktivitesini kaybetmediğini belirtmektedir. Tarama hızı artışı ile polimerin anodik ve katodik pik şiddetlerinin lineer olarak arttığı tespit edilmiştir. Bu durum gözlemlenen redoks davranışının, difüzyon kontrollü olmadığını dolayısıyla elektroaktif polimerin elektrot yüzeyinde tutunduğunu kanıtlar.

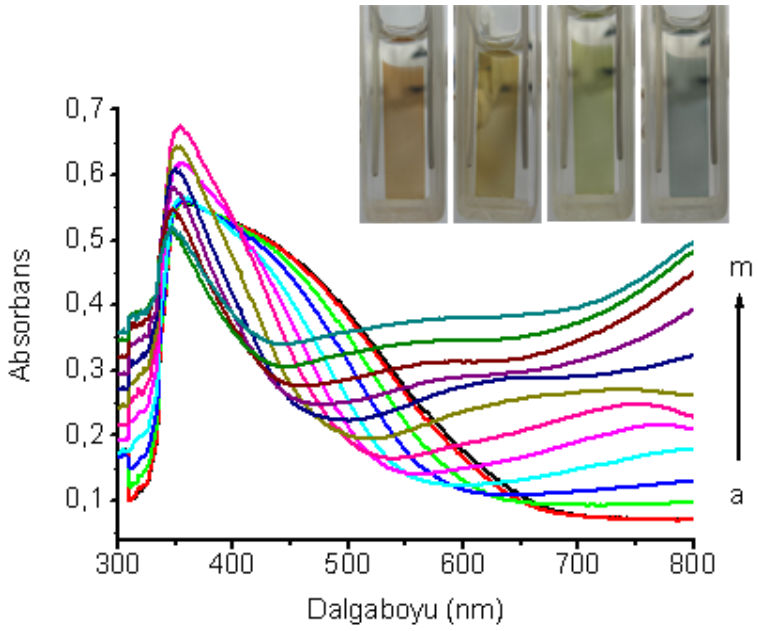


Şekil 3.30. P(SNSFc-EDOT) kopolimerinin ACN/$LiClO_4$ ortamındaki tarama hızı çalışması (a: 100 mV/s, b: 50 mV/s, c: 25 mV/s, d: 10 mV/s)

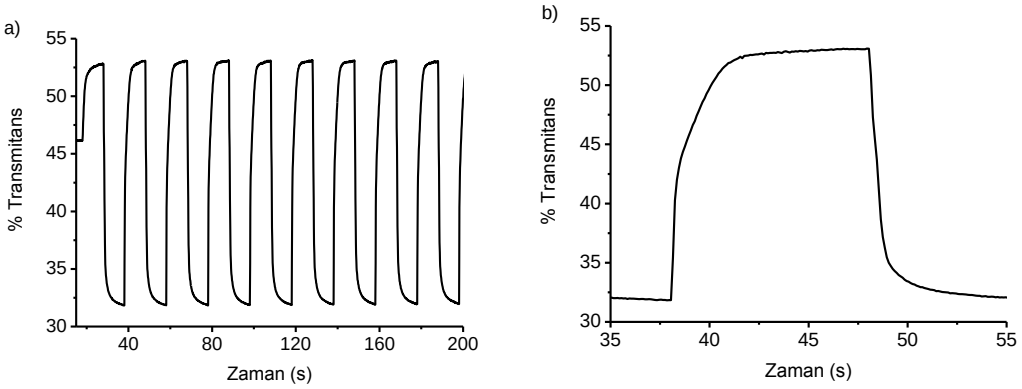
3.1.5. P(SNSFc-EDOT) kopolimerinin elektrokimyasal ve elektrokromik özellikleri

Şekil 3.31' de 0,0 V ile 1,0 V aralığında potansiyodinamik olarak sentezlenen kopolimerin spektroelektrokimya çalışması verilmektedir. Sonuçlar elde edilen kopolimerin her iki homopolimerden farklı π-π^* geçişine sahip olduğu (λ_{max}=415 nm) ve kopolimerin P(SNS-Fc) homopolimerine nazaran daha düşük bant aralığına (1,88 eV) sahip olduğunu göstermektedir. Kopolimer indirgendiğinde turuncu (Y:1230, x:0,397, y:0,403), nötral halde sarı (Y:1270, x:0,395, y:0,409), yükseltgendiğinde ise açık mavi (Y:1070, x:0,356, y:0,381) renk gösterdi.

P(SNSFc-EDOT) kopolimer için yapılan kinetik çalışmasında, uygulanan potansiyeller polimerin tam yükseltgenme (0,7 V), tam indirgenme potansiyelleri (-0,2 V) olarak seçildi ve kare dalga formunda 10 s'lik aralıklar halinde uygulandı. Yüzde transmitans değişimi 468 nm' de takip edildi ve Şekil 3.32' de a) çoklu ve b) tekli döngü için verildi. Buna göre kopolimerin optik kontrastı %20,7 ve tepki zamanı ise 4,36 s olarak belirlendi. Toplam optik kontrastın % 95'inde (insan gözü % 5 li değişmeyi algılamadığından) ise tepki zamanı 2,73 s olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.31. P(SNSFc-EDOT) kopolimerinin ACN/$LiClO_4$ ortamında -0,2 V ve 1,2 V arasında incelenen spektroelektrokimya çalışması (a: -0,2 V, b: 0 V, c: 0,2 V, d: 0,3 V, e: 0,4 V, f: 0,5 V, g: 0,6 V, h: 0,7 V, i: 0,8 V, j: 0,9 V, k: 1 V, l: 1,1 V, m: 1,2 V)

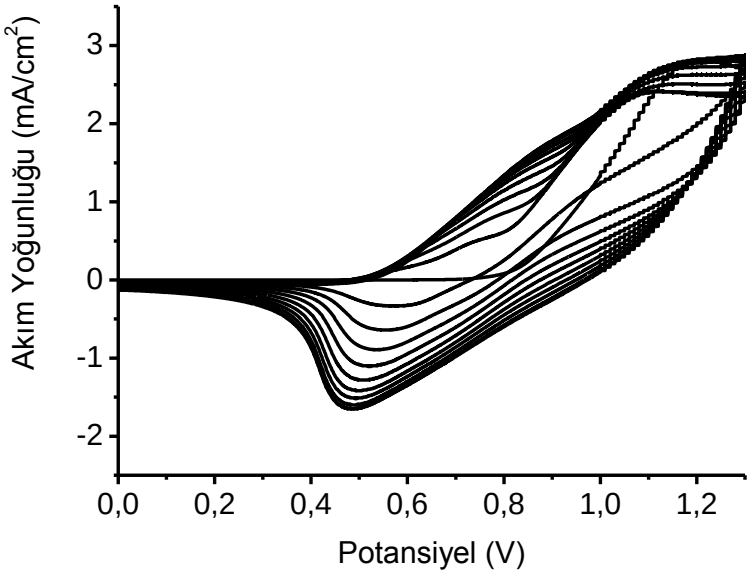


Şekil 3.32. P(SNSFc-EDOT) kopolimerinin ACN/$LiClO_4$ ortamında -0,2 V ile 0,7 V arasındaki a) çoklu döngü, b) tek döngü kinetik çalışması

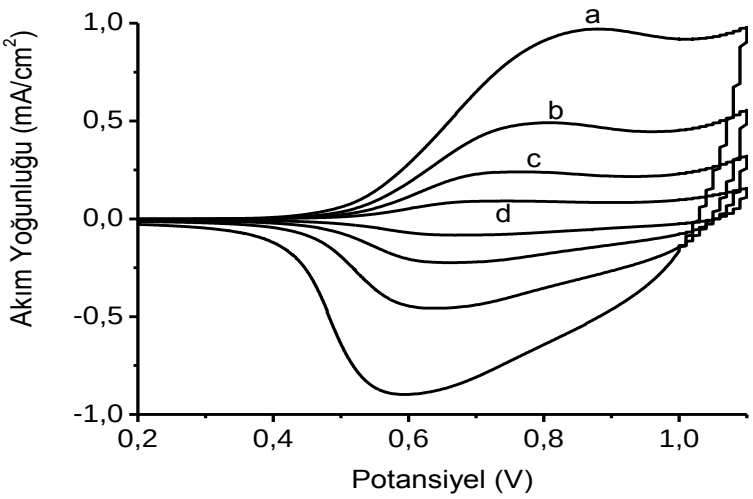
3.1.6. P(SNS-N_3)'in elektrokimyasal yöntem ile sentezi ve karakterizasyonu

SNS-N_3 0,1 M ACN/$LiClO_4$ ortamında 0,0 V ile 1,3 V aralığında 100 mV/s tarama hızı ile potansiyodinamik olarak ITO elektrot üzerine sentezlendi. İlgili voltamogram Şekil 3.33'de verilmiş olup, monomerin yükseltgenme potansiyeli 1,13 V, polimerin yükseltgenme potansiyeli 0,86 V ve polimerin indirgenme potansiyeli 0,48 olarak tespit edildi. P(SNS-N_3)' ün ACN/$LiClO_4$ ortamında tarama hızı çalışması yapıldı ve polimerin, P(SNS-Fc) gibi, katodik ve anodik pik şiddetlerinin tarama hızı ile lineer olarak arttığı tespit edildi (Şekil 3.34).

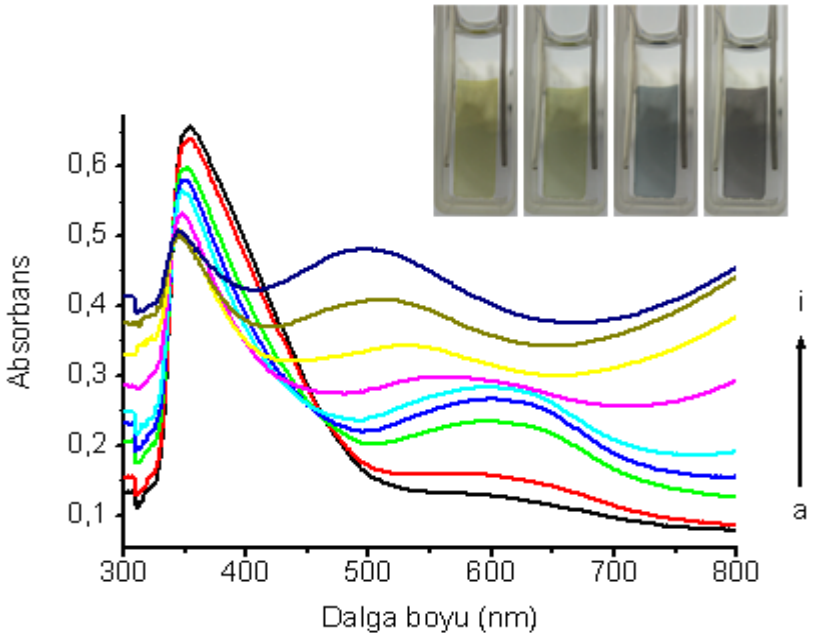
P(SNS-N_3)' ün ACN/$LiClO_4$ ortamında 0,5 V ile 1,2 V aralığında spektroelektrokimya çalışması yapıldı. Polimerin elektronik bant aralığı 2,48 eV ve soğurma yaptığı maksimum dalga boyu 354 nm olarak belirlendi (Şekil 3.35).



Şekil 3.33. SNS-N_3' ün ACN/$LiClO_4$ ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltametri çalışması



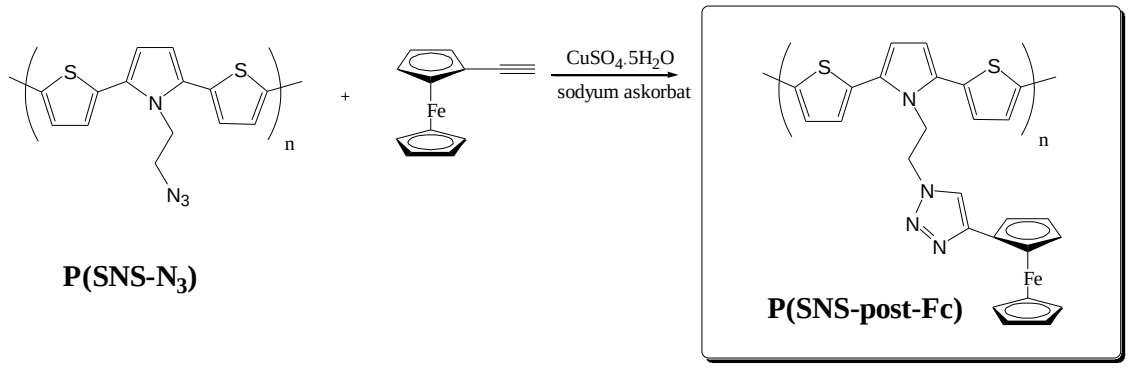
Şekil 3.34. P(SNS-N_3)' ün ACN/$LiClO_4$ ortamındaki tarama hızı çalışması (a: 100 mV/s, b: 50 mV/s, c: 25 mV/s, d: 10 mV/s)



Şekil 3.35. P(SNS- N_3)' in ACN/$LiClO_4$ ortamında 0,5 V ile 1,2 V arasında incelenen spektroelektrokimya çalışması (a: 0,5 V, b: 0,6 V, c: 0,7 V, d: 0,75 V, e: 0,8 V, f: 0,9 V, g: 1 V, h: 1,1 V, i: 1,2 V)

3.1.7. P(SNS-N_3) ile polimerizasyon sonrası fonksiyonlandırma

Bölüm 1.8' de polimerizasyon sonrası fonksiyonlandırma anlatılmış ve iletken polimerlerdeki örnekleri verilmiştir. Elektrokimyasal polimerizasyon sonrası fonksiyonlandırmanın incelenebilmesi için öncelikle P(SNS-N_3) ITO üzerine kaplandı ve klik reaksiyonu gerçekleştirildi (Şekil 3.36).



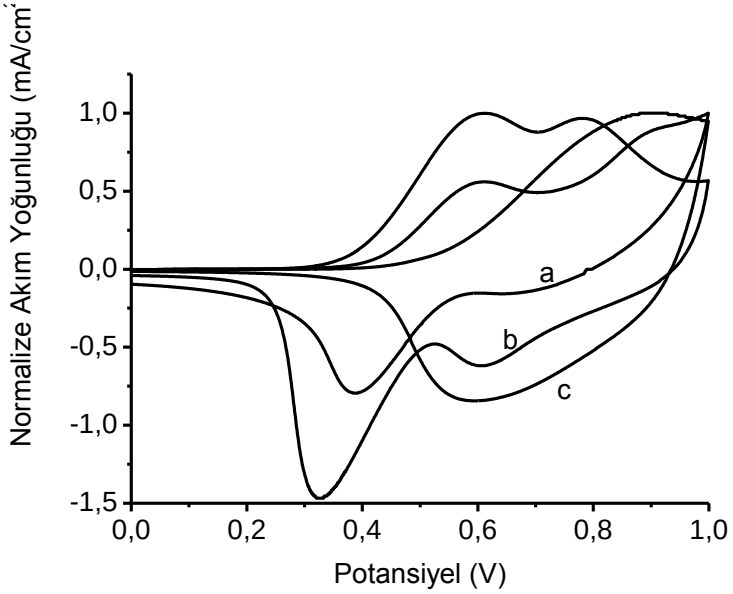
P(SNS-N_3) **P(SNS-post-Fc)**

Şekil 3.36. P(SNS-N_3)'ün polimerizasyon sonrası fonksiyonlandırılması

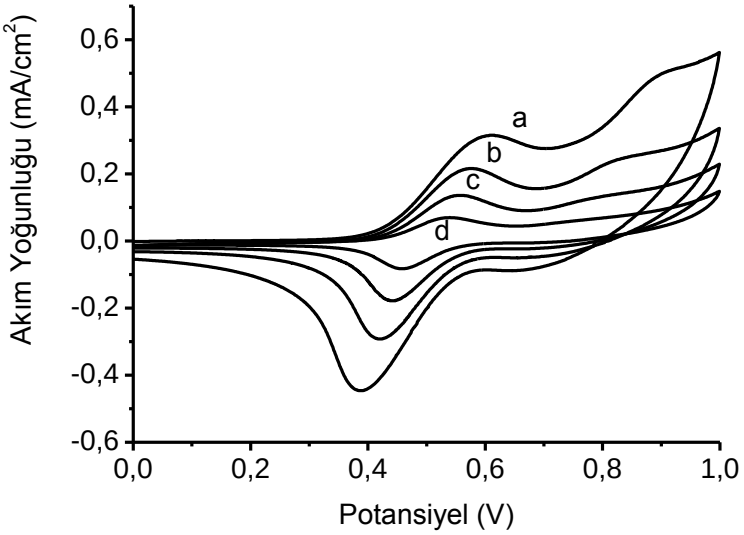
ITO elektrot üzerine kaplanan P(SNS-N_3), 5 ml DMF, 2 mM etinil ferrosen, $CuSO_4.5H_2O$ ve sodyum askorbat reaksiyon karışımında 24 saat bekletildi. Bu sürenin sonunda polimer kaplı ITO metanol ile etkin bir biçimde yıkandı ve ACN/$LiClO_4$ ortamında 0,0 V ile 1,0 V aralığında dönüşümlü voltametri tekniği ile incelendi.. Şekil 3.37' de aynı şartlar altında P(SNS-Fc), P(SNS-N_3) ve polimerizasyon sonrası fonksiyonlandırılmış polimerin (P(SNS-post-Fc)) dönüşümlü voltamogramları gösterilmektedir. Buna göre; P(SNS-N_3)'de P(SNS-Fc) ve P(SNS-post-Fc)'nin aksine düşük potansiyel aralığında elektroaktivite gözlemlenmemiştir. Bu durum düşük potansiyel aralığındaki elektroaktivenin ferrosen'den kaynaklandığını kesin bir biçimde kanıtladığı gibi, etkin bir polimerizasyon sonrası fonksiyonlandırmanın da yapılabildiğini göstermiştir.

Şekil 3.38' de P(SNS-post-Fc)' nin tarama hızı çalışması gösterilmektedir. Akım yoğunluğunun tarama hızının karekökü ile doğru orantılı olduğu tespit edilmiştir. Şekil 3.39' da P(SNS-post-Fc)' nin spektroelektrokimya çalışması verilmektedir. Buna

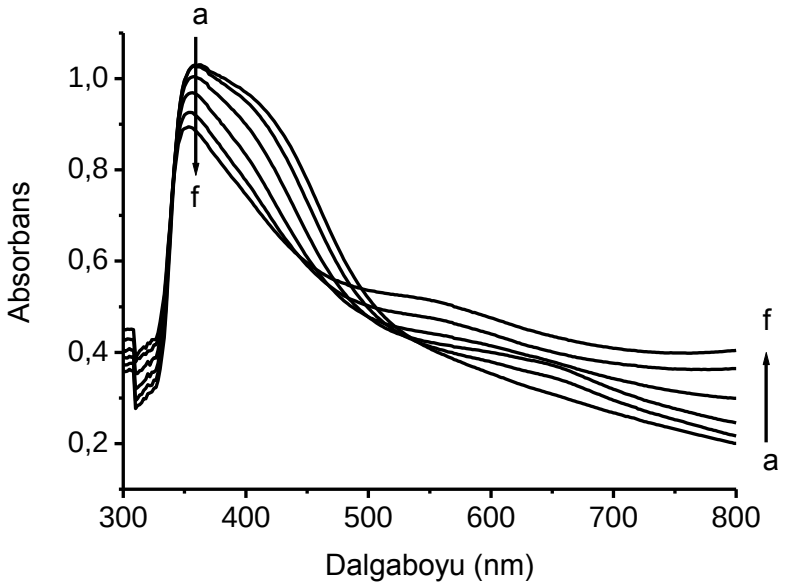
göre polimerin nötral halde maksimum soğurma yaptığı dalgaboyunun 359 nm ve bant aralığının 2,42 eV olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca 410 nm civarında P(SNS-N_3)'de bulunmayan omuz tipi bir soğurma bandı tespit edilmiştir.



Şekil 3.37. ACN/$LiClO_4$ ortamında 0,0 V ile 1,0 V aralığında 100 mV/s tarama hızında polimerlerin döngüsel voltamogramları a) P(SNS-post-Fc), b) P(SNS-Fc), c) P(SNS- N_3)



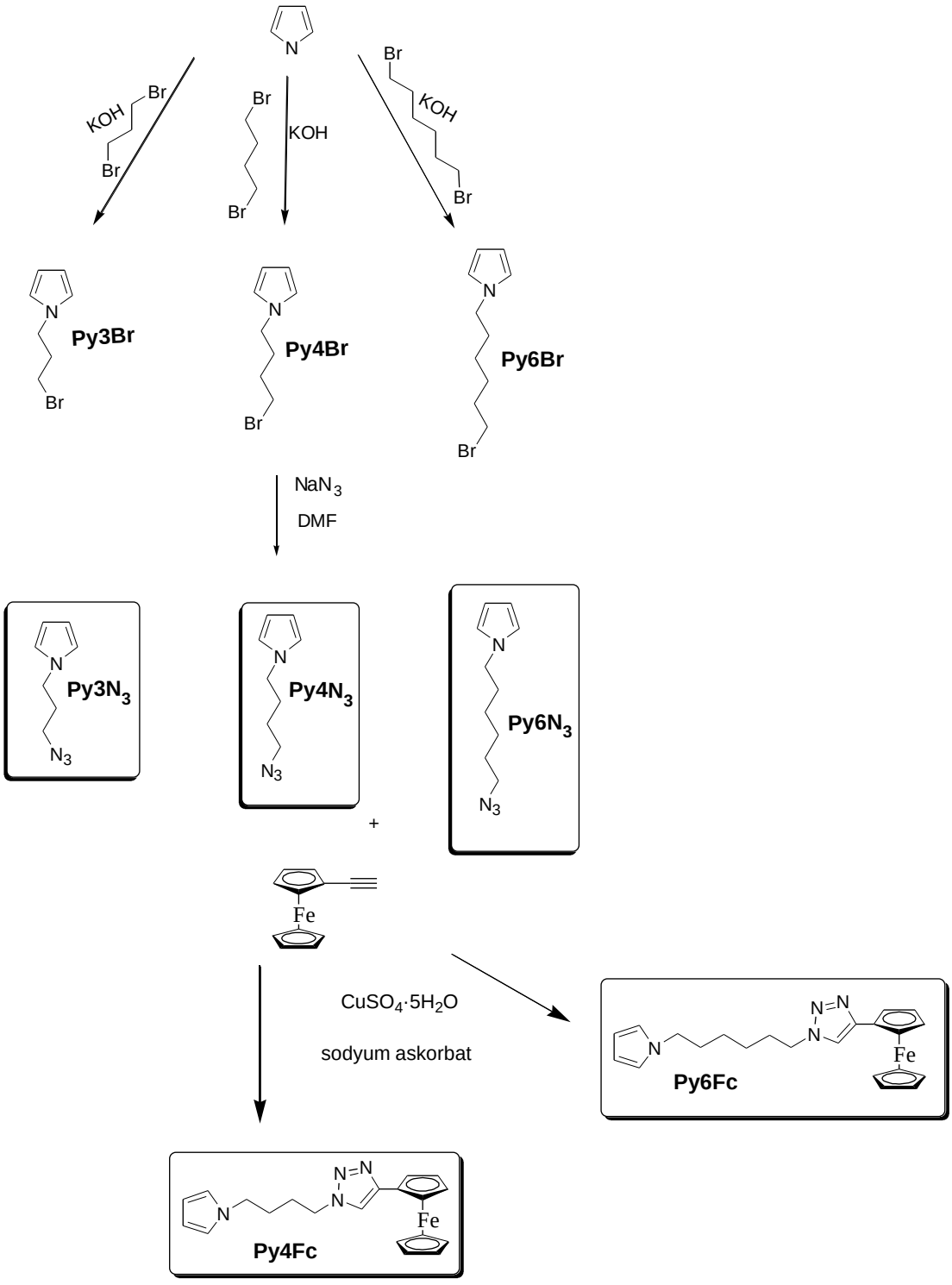
Şekil 3.38. P(SNS-post-Fc)' nin ACN/$LiClO_4$ ortamındaki tarama hızı çalışması (a: 100 mV/s, b:50 mV/s, c: 25 mV/s, d: 10 mV/s)



Şekil 3.39. P(SNS-post-Fc)' nin ACN/$LiClO_4$ ortamında 0,6 V ile 1,1 V aralığında incelenen spektroelektrokimya çalışması (a: 0,6 V, b: 0,7 V, c: 0,8 V, d: 0,9 V, e: 1 V, f:1,1 V)

3.2. Py-Fc Tabanlı İletken Polimerlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokromik Özellikleri

$Py3N_3$, **$Py4N_3$** ve **$Py6N_3$** bileşiklerinin sentezi için pirol önce 1,3-dibromopropan, 1,4-dibromobütan ve 1,6-dibromohekzan ile etkileştirilerek sırasıyla 1-(4-brom-bütil)-1H-pirol **(Py4Br),** 1-(6-brom-hekzil)-1H-pirol **(Py6Br)** ve 1-(3-brom-propil)-1H-pirol **(Py3Br)** sentezlendi. Daha sonra bu bileşikler sodyum azit ile muamele edilerek sırasıyla 1-(3-azido-propil)-1H-pirol **($Py3N_3$),** 1-(4-azido-bütil)-1H-pirol **($Py4N_3$) ve** 1-(6-azido-hekzil)-1H-pirol **($Py6N_3$)** elde edildi. Son olarak **$Py4N_3$** ve **$Py6N_3$'ün** etinil ferrosen ile klik tepkimesi sonucu **Py4Fc** ve **Py6Fc** monomerleri sentezlendi. Şekil 3.40'da ilgili sentez şeması gösterilmiş olup Bölüm 3.2.1'de bu bileşiklerin karakterizasyonları verilmektedir.

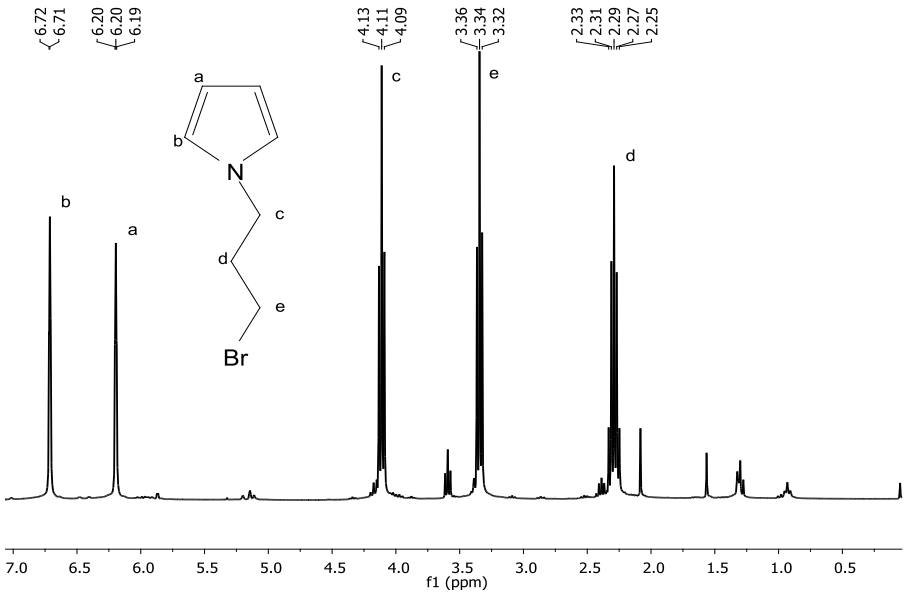


Şekil 3.40. Pirol türevli bileşiklerin sentez şeması

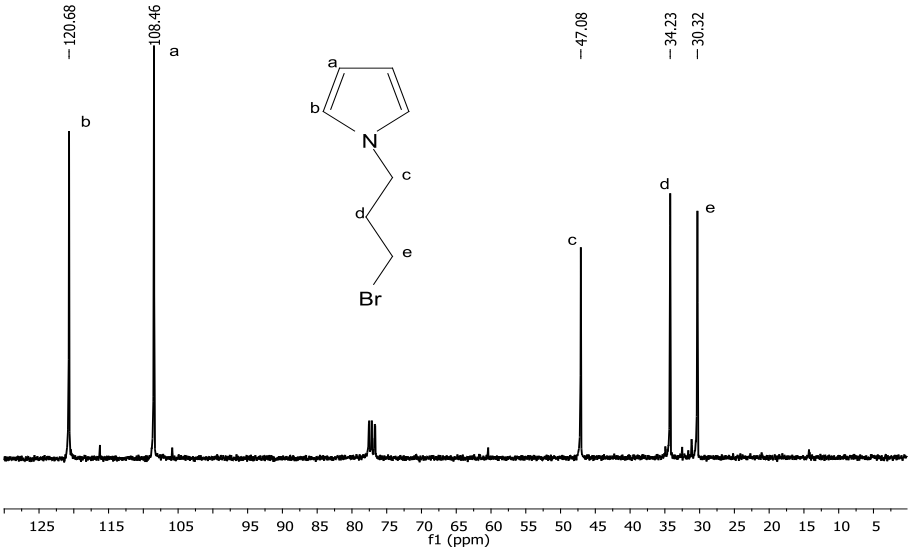
3.2.1. $Py3N_3$, $Py4N_3$ ve $Py6N_3$ sentezi ve karakterizasyonları

3.2.1.1. 1-(3-brom-propil)-1H-pirol ile ilgili bulgular

Şekil 3.41 ve Şekil 3.42' de sırasıyla 1-(3-brom-propil)-1H-pirol' ün ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumu gösterilmektedir. Elde edilen sonuçlar literatür ile uyumludur. (Dehaen ve Hassner 1991).



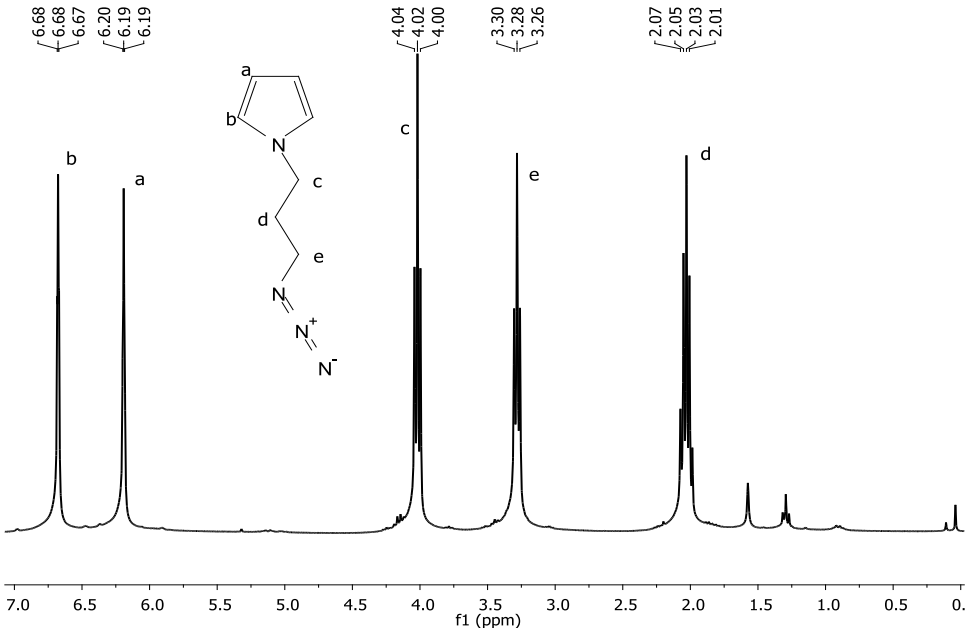
Şekil 3.41. 1-(3-brom-propil)-1H-pirol' ün ^{1}H-NMR spektrumu (300 MHz, $CDCl_3$)



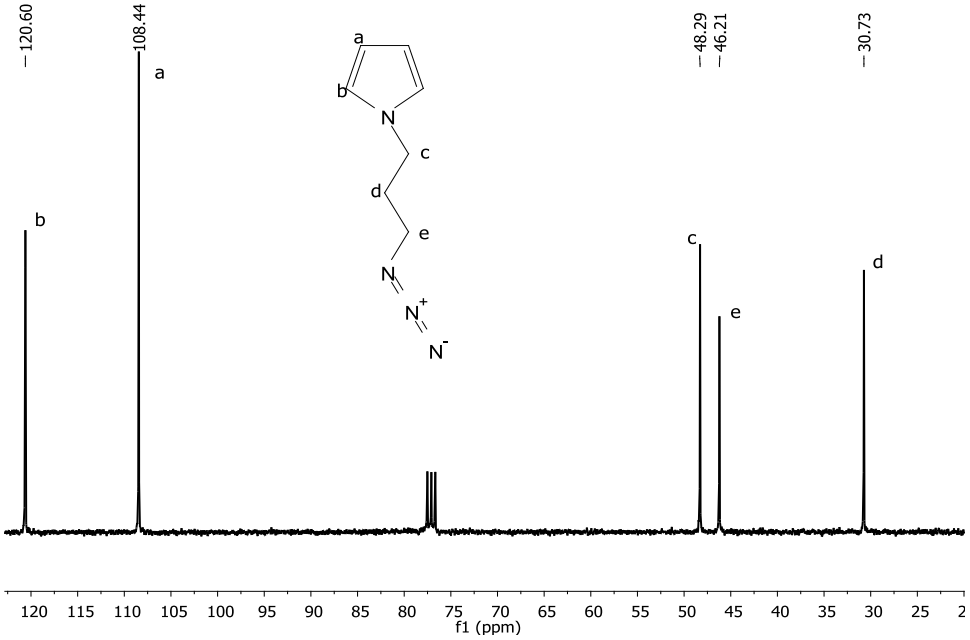
Şekil 3.42. 1-(3-brom-propil)-1H-pirol' ün ^{13}C-NMR spektrumu (75 MHz, $CDCl_3$)

3.2.1.2. 1-(3-azido-propil)-1H-pirol ile ilgili bulgular

Şekil 3.43 ve Şekil 3.44' de 1-(3-azido-propil)-1H-pirol' ün ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumu gösterilmiş olup sonuçlar literatür ile uyumludur.



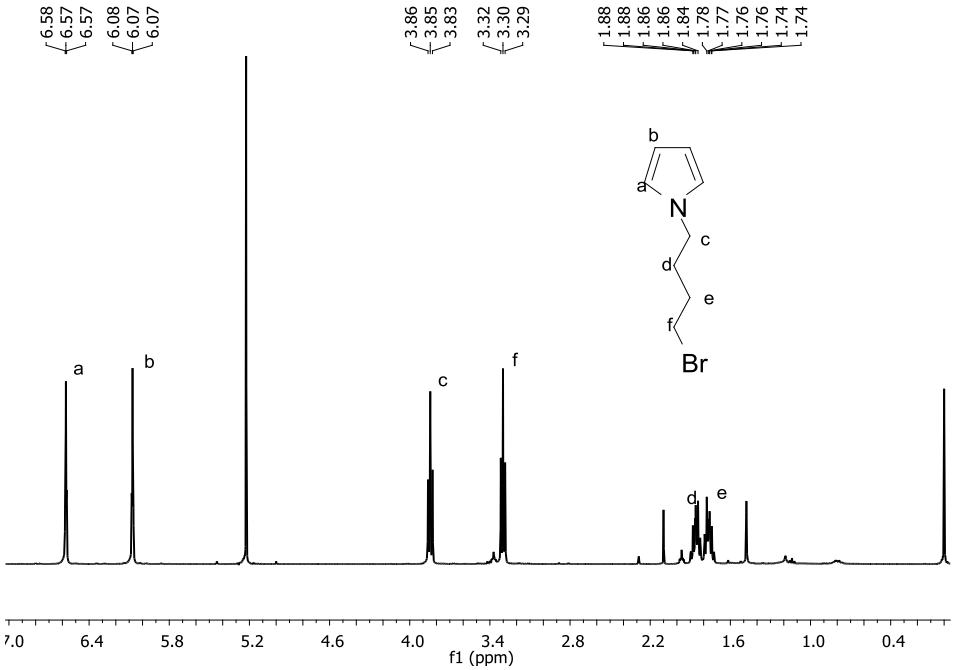
Şekil 3.43. 1-(3-azido-propil)-1H-pirol' ün ^{1}H-NMR spektrumu (300 MHz, $CDCl_3$)



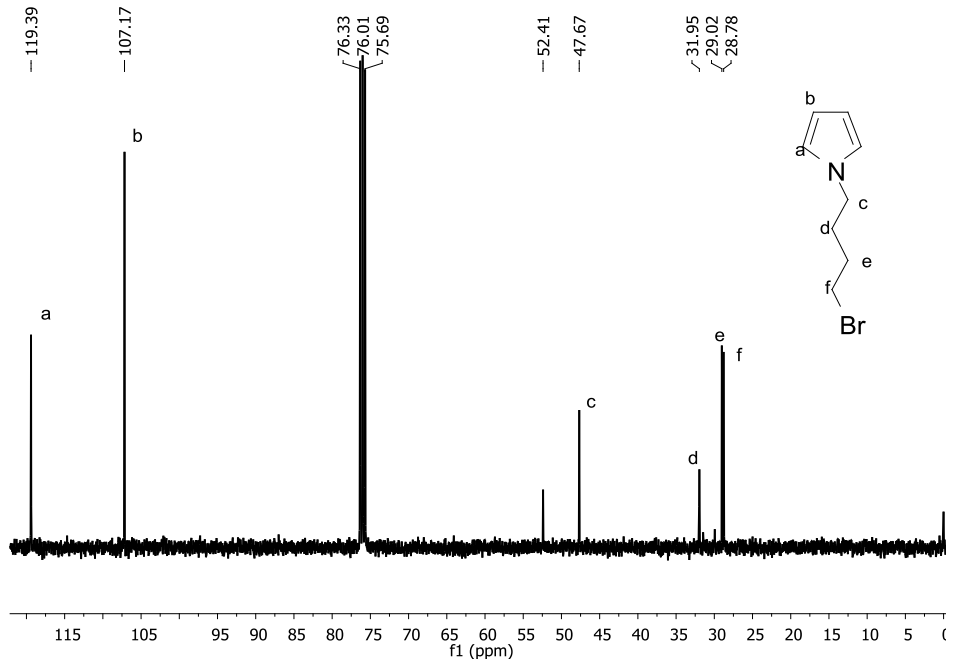
Şekil 3.44. 1-(3-azido-propil)-1H-pirol' ün ^{13}C-NMR spektrumu (75 MHz, DMSO)

3.2.1.3. 1-(4-brom-bütil)-1H-pirol ile ilgili bulgular

Şekil 3.45 ve Şekil 3.46' da 1-(4-brom-bütil)-1H-pirol' ün ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumu gösterilmiş olup sonuçlar literatür ile uyumludur (Dehaen ve Hassner 1991).



Şekil 3.45. 1-(4-brom-bütil)-1H-pirol' ün ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)



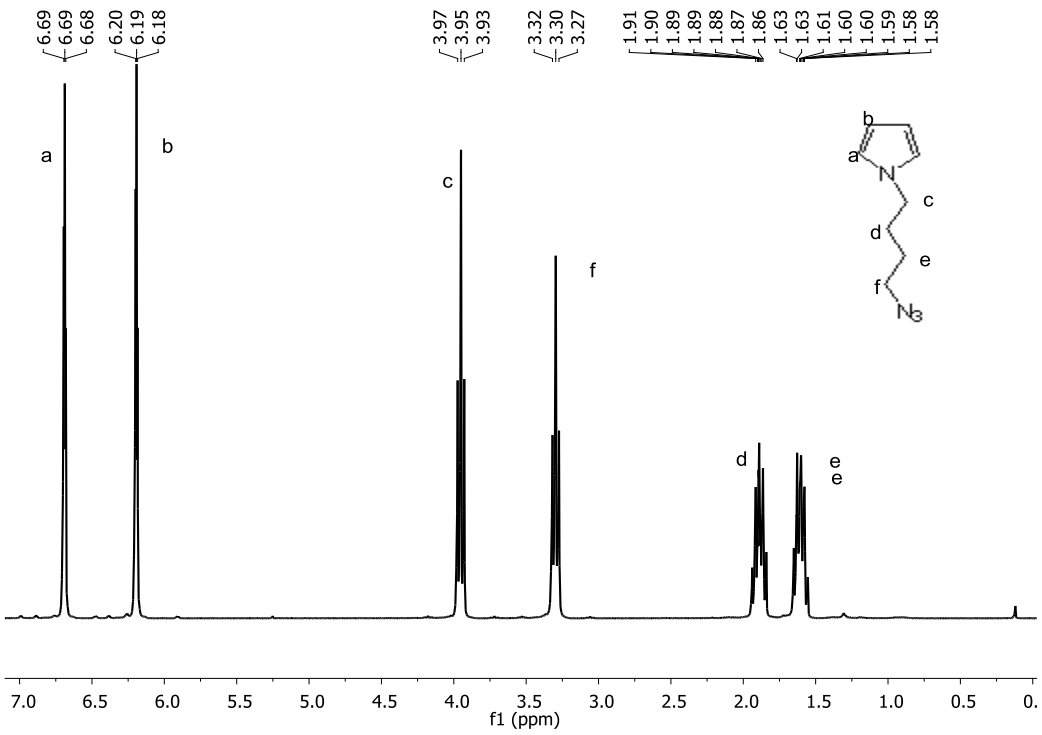
Şekil 3.46. 1-(4-brom-bütil)-1H-pirol' ün ^{13}C-NMR spektrumu (101 MHz, $CDCl_3$)

3.2.1.4. 1-(4-azido-bütil)-1H-pirol sentezi için bulgular

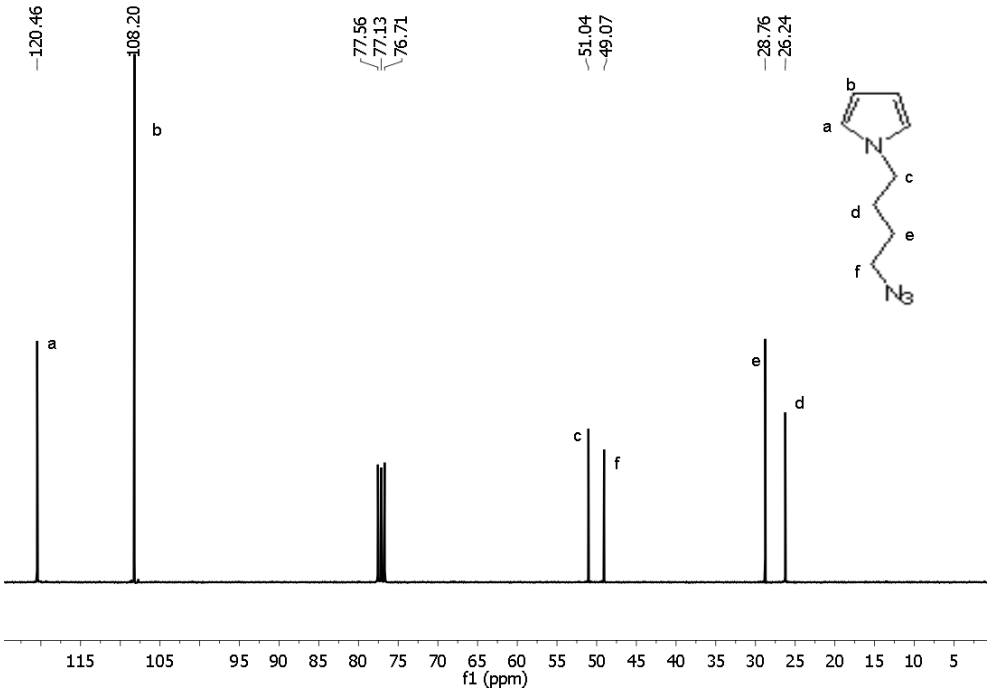
Şekil 3.47' de 1-(4-azido-bütil)-1H-pirol' ün ^{1}H-NMR spektrumu gösterilmektedir. **a** ve **b** harfleri ile işaretlenen pikler pirol halkasında bulunan protonlara, **c** ve **f** harfleri ile işaretlenen pikler sırasıyla pirol ve azit grubuna komşu olan karbonlardaki protonlara, **e** ve **d** harfleri ile işaretlenen pikler ise alkil grubunda bulunan diğer iki karbondaki protonlara aittir. Şekil 3.48' de 1-(4-azido-bütil)-1H-pirol' ün ^{13}C-NMR spektrumu gösterilmiş olup ilgili değerlendirme spektrum üzerinde yapılmıştır.

3.2.1.5. 1-(6-brom-hekzil)-1H-pirol ile ilgili bulgular

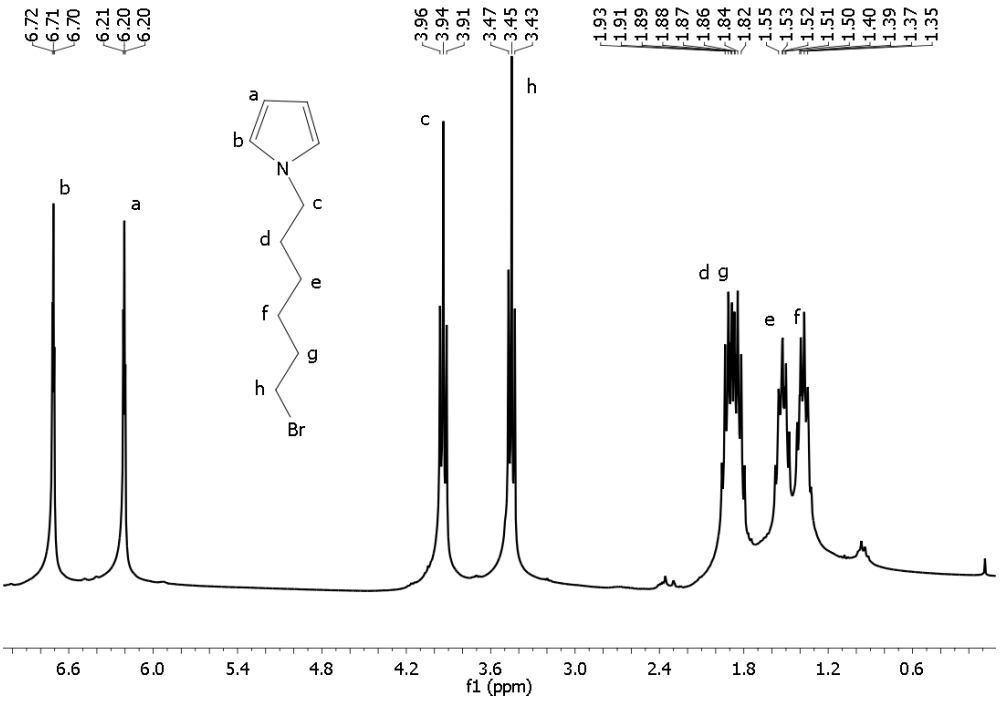
Şekil 3.49 ve Şekil 3.50' de 1-(6-brom-hekzil)-1H-pirol' ün ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumu gösterilmiş olup sonuçlar literatür ile uyumludur (Fraga ve Keese 2000).



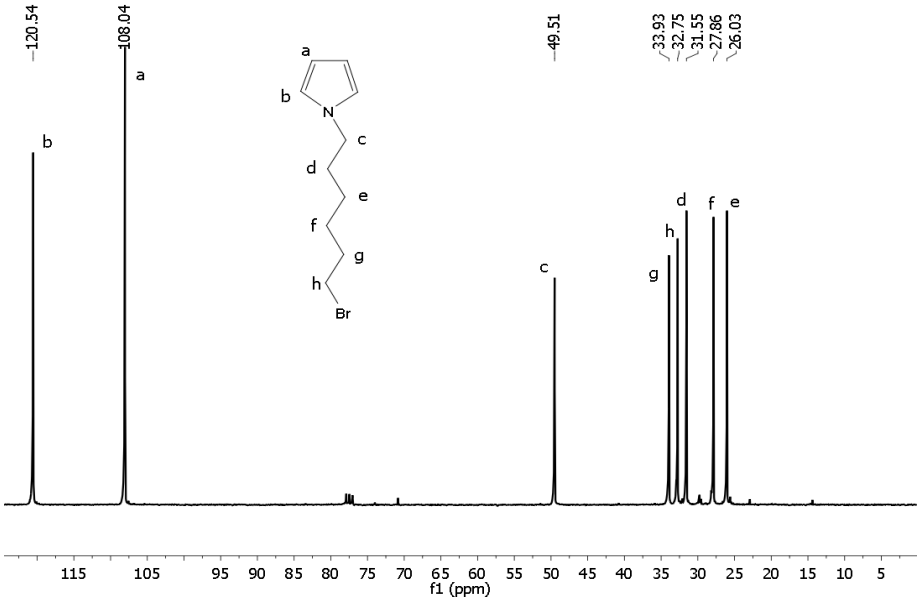
Şekil 3.47. 1-(4-azido-bütil)-1H-pirol' ün ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)



Şekil 3.48. 1-(4-azido-bütil)-1H-pirol' ün ^{13}C-NMR spektrumu (101 MHz; $CDCl_3$)



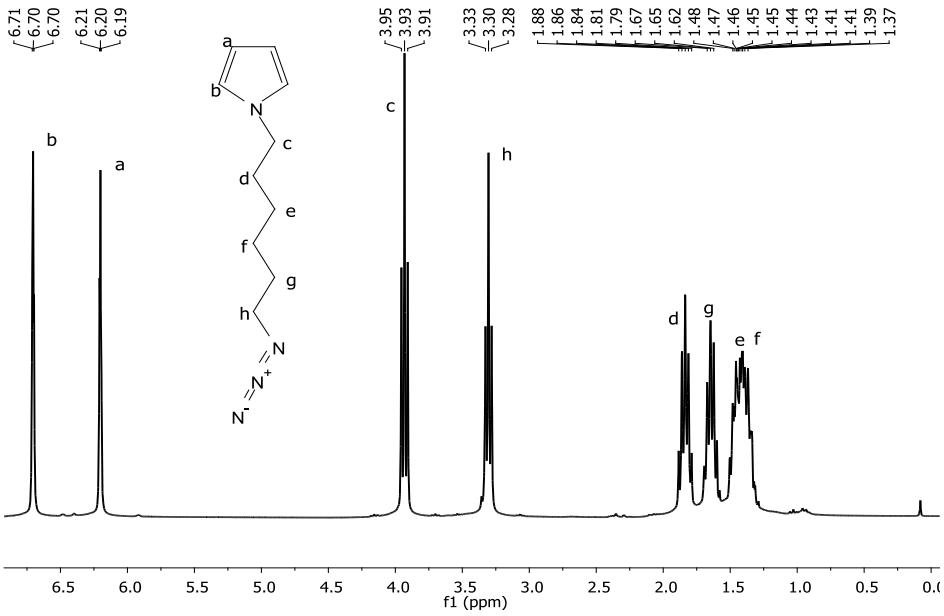
Şekil 3.49. 1-(6-brom-hekzil)-1H-pirol' ün ^{1}H-NMR spektrumu (300 MHz, $CDCl_3$)



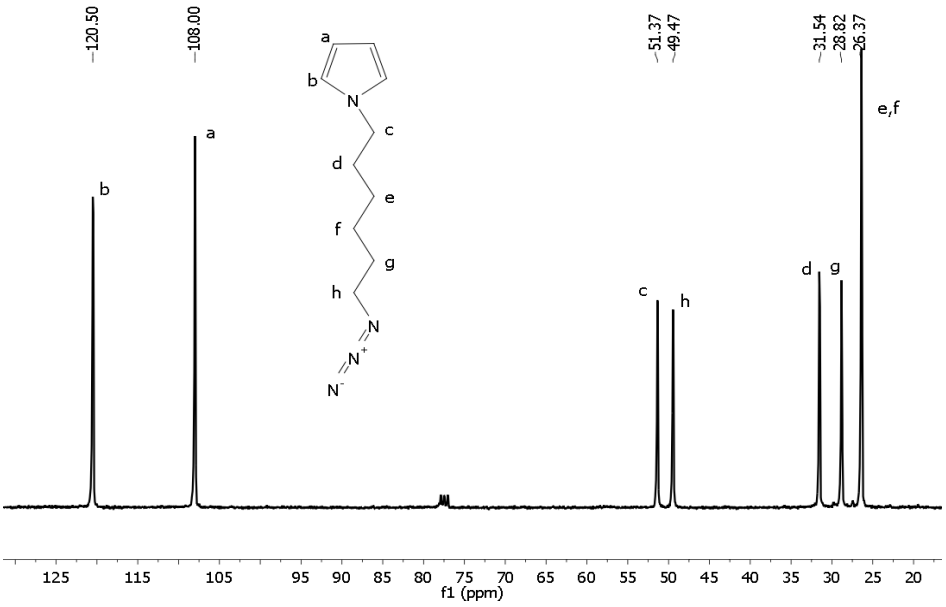
Şekil 3.50. 1-(6-brom-hekzil)-1H-pirol' ün ^{13}C-NMR spektrumu (75 MHz, $CDCl_3$)

3.2.1.6. 1-(6-azido-hekzil)-1H-pirol ile ilgili bulgular

Şekil 3.51 ve Şekil 3.52' de 1-(6-azido-hekzil)-1H-pirol' ün ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumu gösterilmiş olup sonuçlar literatür ile uyumludur (Karsten vd 2010).



Şekil 3.51. 1-(6-azido-hekzil)-1H-pirol' ün ^{1}H-NMR spektrumu (300 MHz, $CDCl_3$)



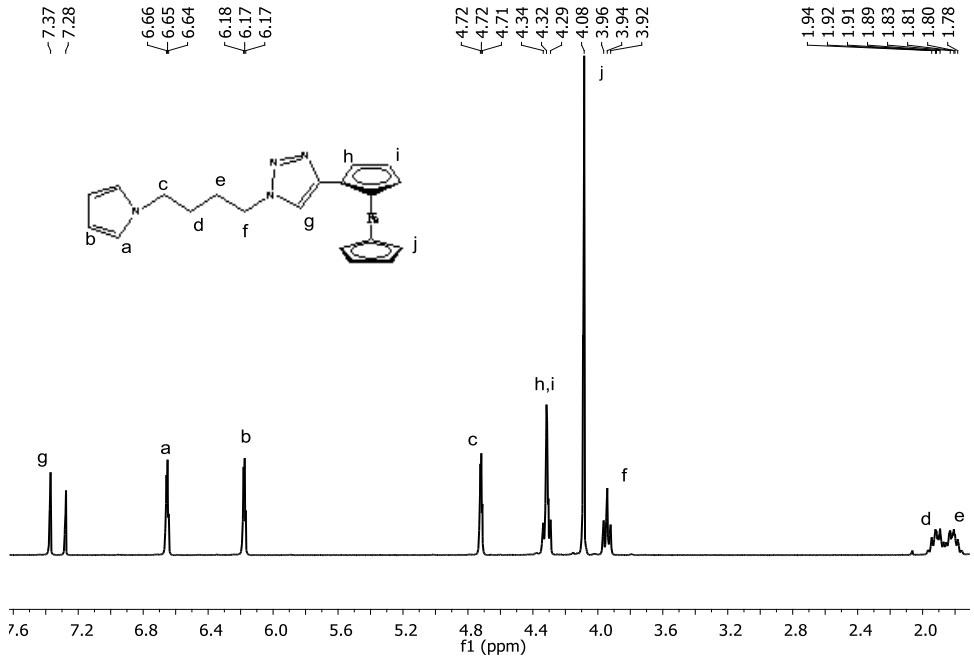
Şekil 3.52. 1-(6-azido-hekzil)-1H-pirol' ün ^{13}C-NMR spektrumu (75 MHz, $CDCl_3$)

3.2.2. Py4Fc ve Py6Fc sentezi ve karakterizasyonu

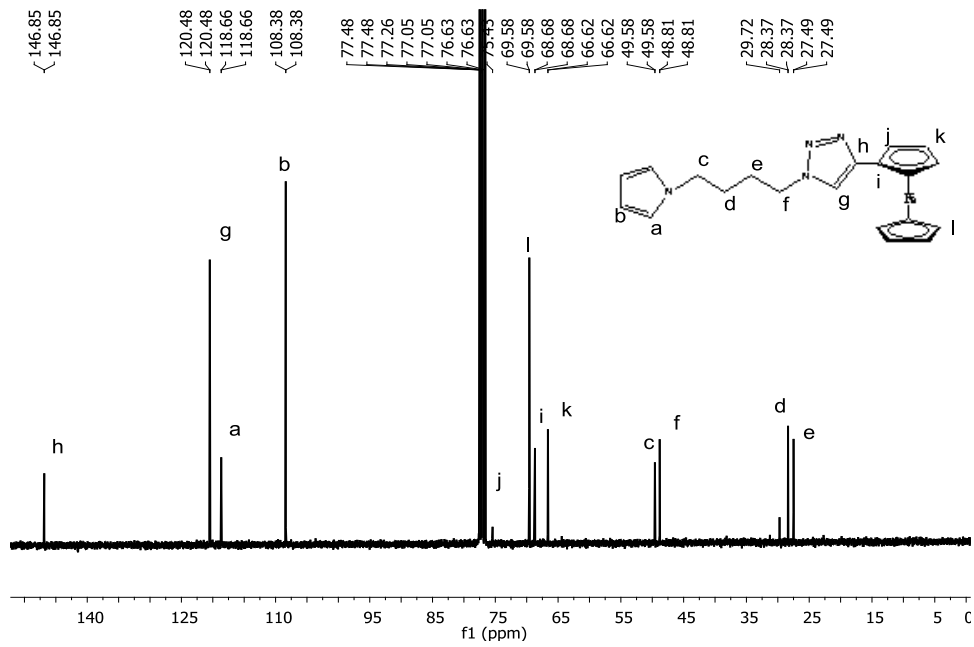
3.2.2.1. 4-ferrosenil-1-(4-pirol-1-il-bütil)-1H-[1,2,3]triazol (Py4Fc) ile ilgili bulgular

Şekil 3.53' de Py4Fc monomerinin ^{1}H-NMR spektrumu gösterilmektedir. Yapıda **a** ve **b** pirol halkasında bulunan protonları, **c,d,e,f** alkil grubu protonlarını, **g** triazol ünitesinde bulunan protonu, **h,i,j** ise ferrosen grubuna ait protonları göstermektedir. Spektrumda ferrosene ve triazol halkasına ait sinyallerin gözlenmesi Py4Fc' nin sentezlendiğini kanıtlamaktadır. Şekil 3.54' de Py4Fc monomerinin ^{13}C-NMR spektrumu gösterilmiş olup ilgili değerlendirme spektrum üzerinde yapılmıştır. Şekil 3.55' de Py4Fc monomerinin FT-IR spektrumu verilmektedir. Spektrumda 3117, 3078 cm^{-1} (aromatik C-H gerilme), 2957, 2924, 2865 cm^{-1} (alifatik C-H gerilme), 1586 cm^{-1} (N=N gerilme), 1497 cm^{-1} (N=N gerilme), 1443 cm^{-1} (CH_2 düzlem içi asimetrik eğilme), 1214 cm^{-1} (CH_2 düzlem içi simetrik eğilme), 1105-1094 cm^{-1} (CH_2 düzlem dışı eğilme), 1279 cm^{-1} (C-N gerilme), 831, 817 cm^{-1} (aromatik C-H düzlem dışı eğilme), 736, 720 cm^{-1} (C=C düzlem dışı eğilme) pikleri önerilen yapıyı desteklemektedir. Şekil 3.56' de Py4Fc monomerinin yüksek çözünürlüklü kütle spektrumu verilmektedir. Spektrum incelendiğinde 375,1255 Da m/z değerinin teorik olarak hesaplanan MH^+

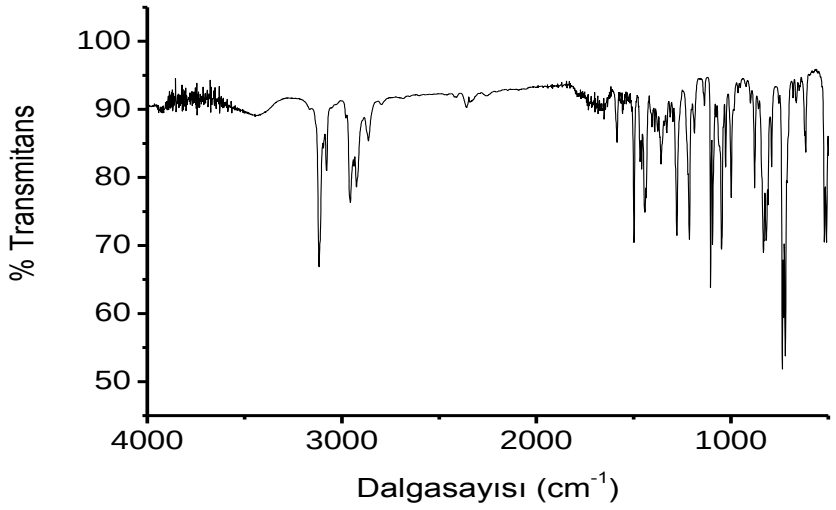
(375,1272 Da) ile uyumlu olduğu görülmektedir. Bu sonuç Py4Fc'nin yapısını kesin bir şekilde kanıtlamaktadır.



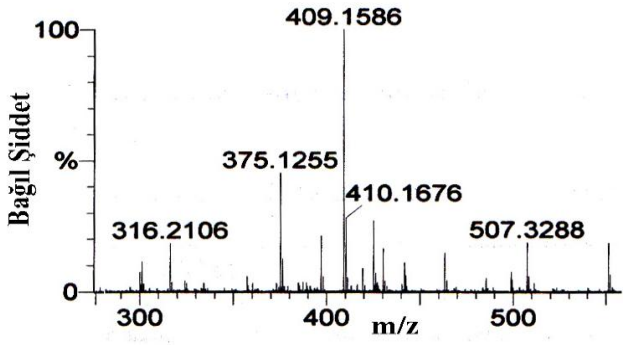
Şekil 3.53. Py4Fc monomerinin ^{1}H-NMR spektrumu (300 MHz, $CDCl_3$)



Şekil 3.54. Py4Fc monomerinin ^{13}C-NMR spektrumu (75 MHz, $CDCl_3$)



Şekil 3.55. Py4Fc monomerinin FT-IR spektrumu

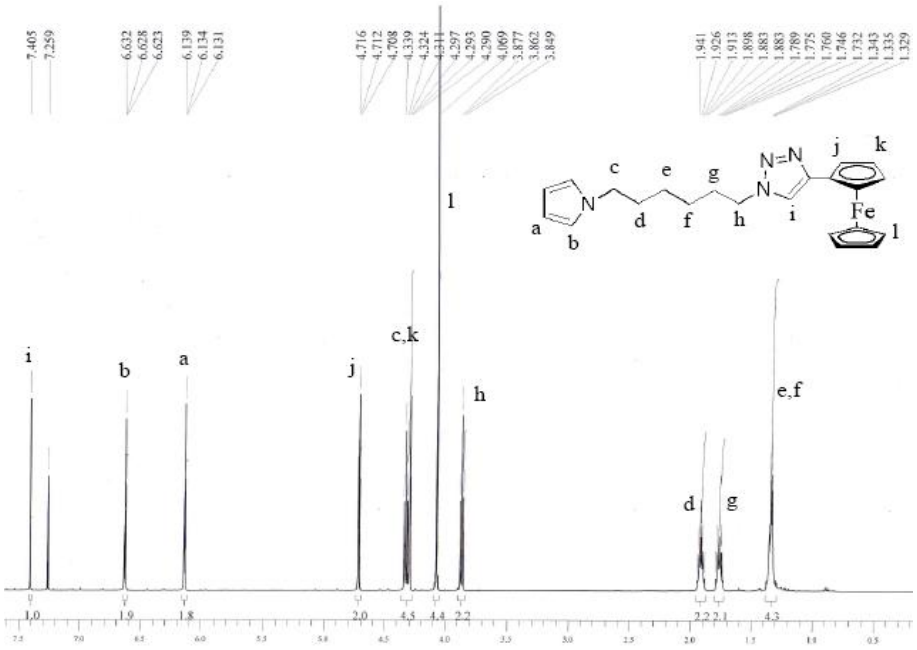


Şekil 3.56. Py4Fc monomerinin Kütle spektrumu

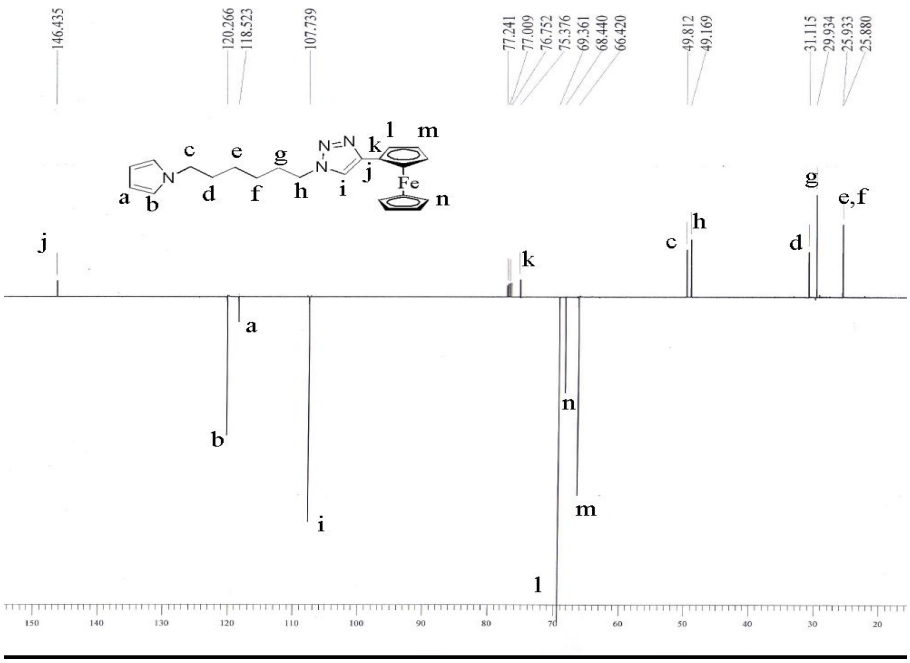
3.2.2.2. 4-ferrosenil-1-(6-pirol-1-il-hekzil)-1H-[1,2,3]triazol (Py6Fc) ile ilgili bulgular

Şekil 3.57' de Py6Fc monomerinin ^{1}H-NMR spektrumu gösterilmektedir. Yapıda **a** ve **b** pirol halkasında bulunan protonları, **c,d,e,f,g,h** alkil grubu protonlarını, **i** triazol ünitesinde bulunan protonu, **j,k,l** ise ferrosen grubuna ait protonları göstermektedir. Spektrumda ferrosene ve triazol halkasına ait sinyallerin gözlenmesi Py6Fc' nin sentezlendiğini kanıtlamaktadır. Şekil 3.58' de Py6Fc monomerinin ^{13}C-NMR spektrumu gösterilmiş olup ilgili değerlendirme spektrum üzerinde yapılmıştır. Şekil 3.59' de Py6Fc monomerinin FT-IR spektrumu verilmekte olup Py4Fc' nin spektrumu ile benzerdir. Şekil 3.60' da Py6Fc monomerinin yüksek çözünürlüklü kütle

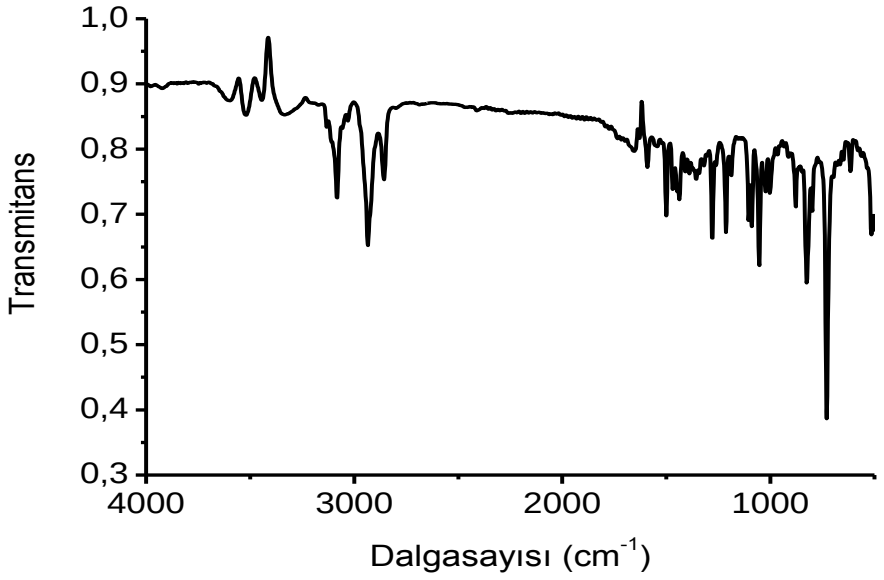
spektrumu verilmektedir. Spektrum incelendiğinde 402,1496 Da m/z değerinin teorik olarak hesaplanan M^+ (402,1507 Da) ile uyumlu olduğu görülmektedir. Bu sonuç Py6Fc'nin yapısını kesin bir şekilde kanıtlamaktadır.



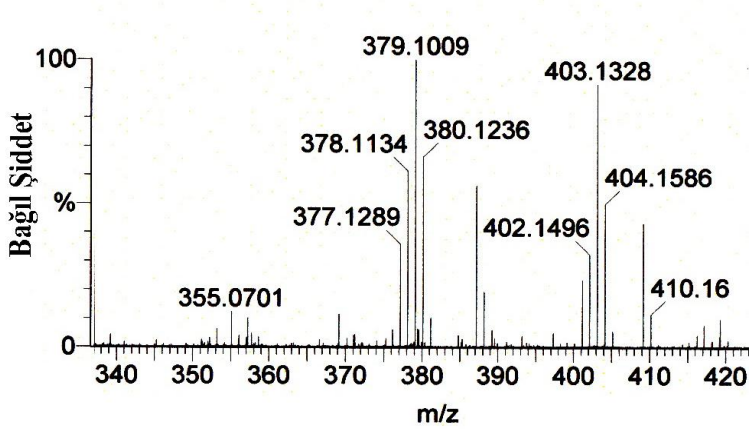
Şekil 3.57. Py6Fc monomerinin ^{1}H-NMR spektrumu (500 MHz, $CDCl_3$)



Şekil 3.58. Py6Fc monomerinin ^{13}C-NMR spektrumu (125 MHz, $CDCl_3$)



Şekil 3.59 Py6Fc monomerinin FT-IR spektrumu

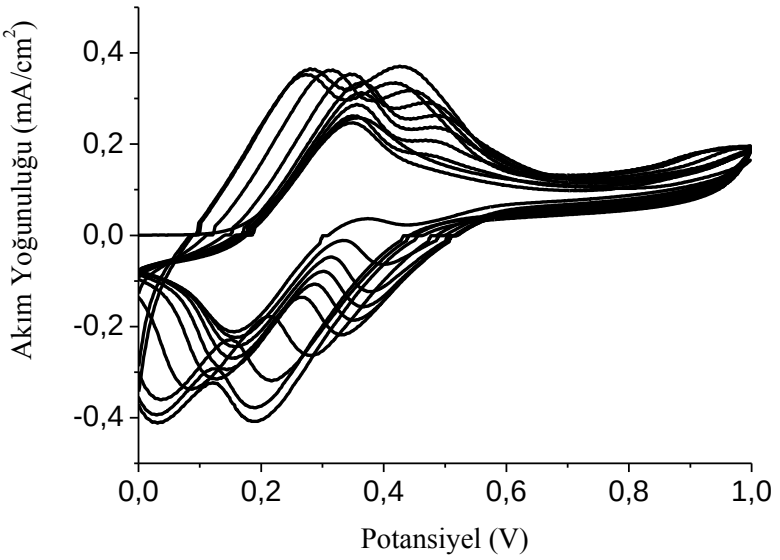


Şekil 3.60 Py6Fc monomerinin Kütle spektrumu

3.2.3. P(Py4Fc)' nin elektrokimyasal yöntemle sentezi ve karakterizasyonu

Py4Fc'nin redoks davranışı 0,05 M DCM/PF_6 sisteminde, 100 mV/s tarama hızıyla dönüşümlü voltametri tekniği ile incelenmiştir. (Şekil 3.61). Elektrot yüzeyinde oluşan polimerin yükseltgenme potansiyelinin 0,42 V, indirgenme potansiyelinin ise 0,22 V olduğu, polimer zinciri üzerindeki ferrosen gruplarının ise sırası ile 0,27 V ve 0,08 V' da yükseltgenip indirgendiği tespit edilmiştir. Ancak, Şekil 3.61' de görüldüğü üzere artan döngü sayısı ile birlikte akım şiddetinde düzenli bir artış gözlemlenmediği

gibi, 1,0 V üzeri potansiyel uygulandığında ferrosen grubunun elektrokimyasal olarak inaktif hale geldiği belirlenmiştir. Literatür çalışmalarını da göz önüne alarak, bu durumun yükseltgenmiş halde bulunan ferrosen ile elektrokimyasal yükseltgeme sonucu ortamda bulunan pirol radikal katyonlarının etkileşmesi sebebi ile gerçekleştiği kanaatine varılmıştır (Bauerle vd 1996).

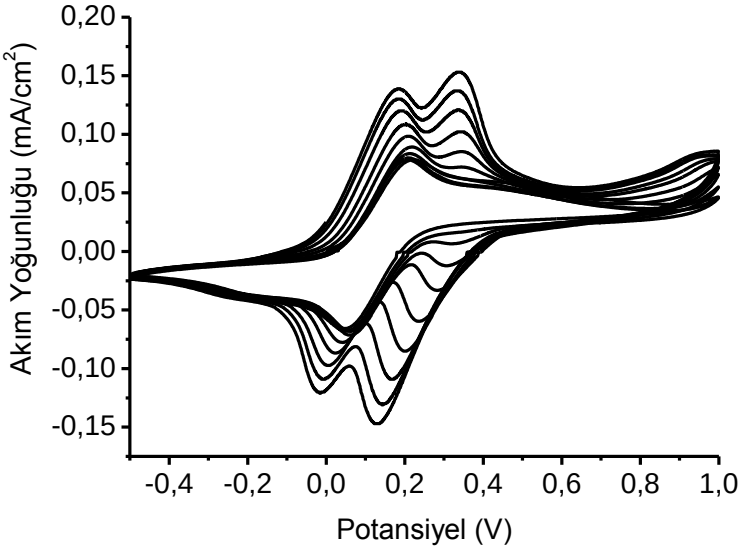


Şekil 3.61. Py4Fc' nin DCM / PF_6 ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı

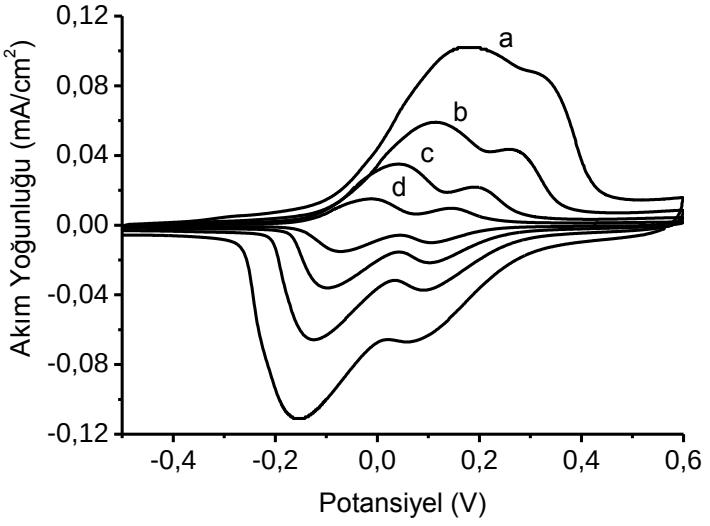
3.2.4. P(Py6Fc)' nin elektrokimyasal yöntemle sentezi ve karakterizasyonu

Py6Fc'nin elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri deneyi ile 0,05 M DCM/PF_6 ortamında değerlendirildi (Şekil 3.62). Monomerin yükseltgenme potansiyeli 1,1 V olarak belirlendi. Ancak SNS-Fc'de olduğu gibi 1,0 V' dan yüksek potansiyellerde monomer yapısında bulunan ferrosen'nin elektroaktifliğinin kaybolduğu tespit edildi.. Bu sebeple polimer sentezi **(P(Py6Fc))** -0,5 V ile 1 V aralığında gerçekleştirildi. Elektrot yüzeyinde oluşan polimerin yükseltgenme potansiyelinin 0,33 V, indirgenme potansiyelinin ise 0,12 V olduğu, polimer zinciri üzerindeki ferrosen gruplarının redoks pikleri ise 0,18 V yükseltgenme ve -0,02 V indirgenme olduğu belirlendi. Şekil 3.63' da P(Py6Fc)' nin tarama hızı çalışması gösterilmektedir. Her döngüde polimer ana zincir yapısı ve ferrosen grubundan kaynaklanan redoks

davranışlar ayrı ayrı gözlemlenmiştir Tarama hızı artışı ile polimerin anodik ve katodik piklerinin lineer olarak değiştiği; dolayısı ile ferrosen grubu içeren, yüzeye tutunmuş, elektroaktif, pirol tabanlı iletken polimerin elde edildiği belirlenmiştir.



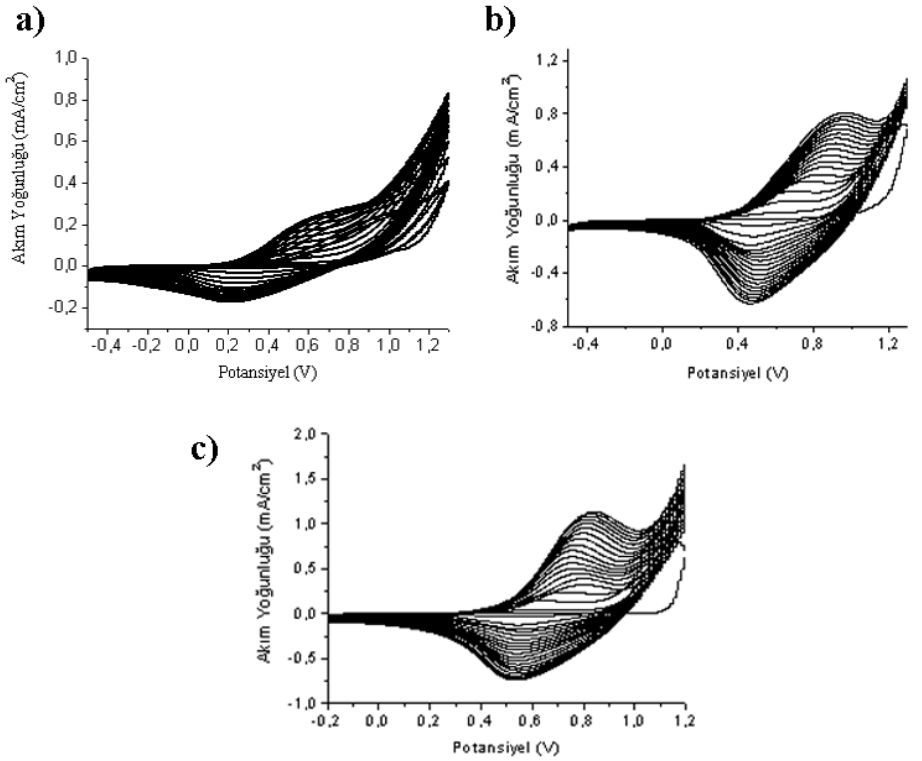
Şekil 3.62. Py6Fc' nin DCM / PF_6 ortamında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı



Şekil 3.63. P(Py6Fc)' nin DCM/ PF_6 ortamındaki tarama hızı çalışması (a: 100 mV/s, b: 50 mV/s, c: 25 mV/s, d: 10 mV/s)

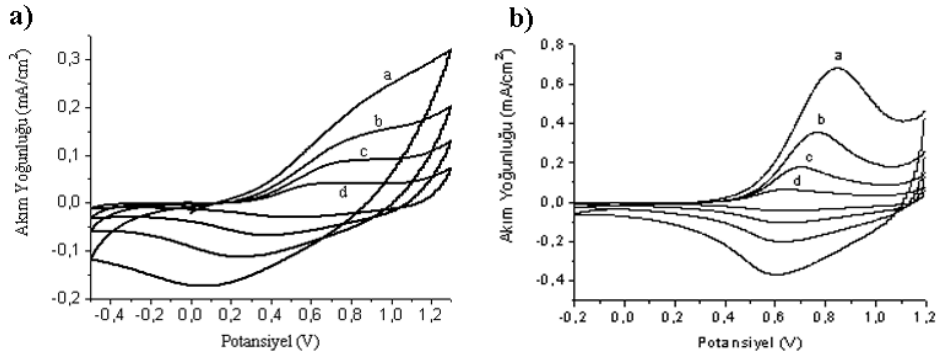
3.2.5. P(Py3N_3), P(Py4N_3) ve P(Py6N_3)'in elektrokimyasal yöntem ile sentezi ve karakterizasyonu

Py3N_3 ve Py4N_3 monomerleri 0,05 M PF_6/DCM ortamında -0,5 V ile 1,3 V aralığında, Py6N_3 monomeri ise 0,05 M $LiClO_4$/ACN ortamında -0,2 V ile 1,2 V aralığında 100 mV/s tarama hızında potansiyodinamik olarak ITO elektrot üzerine sentezlendi ve ilgili voltamogramlar Şekil 3.64'de verildi. Voltamogramda, Py3N_3, Py4N_3 ve Py6N_3' ün yükseltgenme potansiyelleri sırasıyla 1,23 V, 1,24 V ve 1,18 V olduğu gözlenmiştir. Polimerlerin yükseltgenme potansiyelleri sırasıyla 0,68, 0,94 ve 0,83 V indirgenme potansiyelleri ise sırasıyla 0,22, 0,46 ve 0,52 V olduğu bulunmuştur.



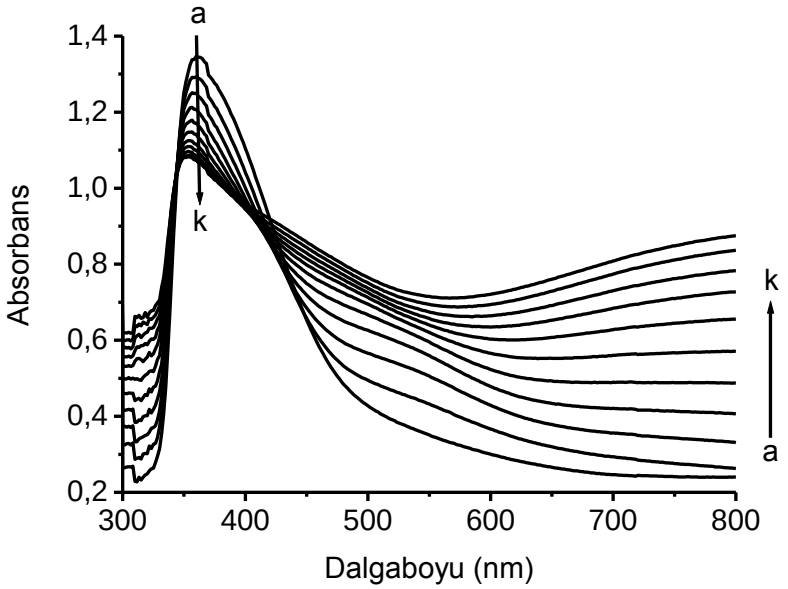
Şekil 3.64. a) Py3N_3, b) Py4N_3, c) Py6N_3 ün dönüşümlü voltametri çalışmaları

P(Py3N_3) ve P(Py6N_3) ün tarama hızı çalışması yapıldı. P(Py6N_3)' ün katodik ve anodik piklerinin tarama hızıyla, P(Py3N_3)' ün ise tarama hızının kareköküyle lineer olarak arttığı tespit edildi (Şekil 3.65).

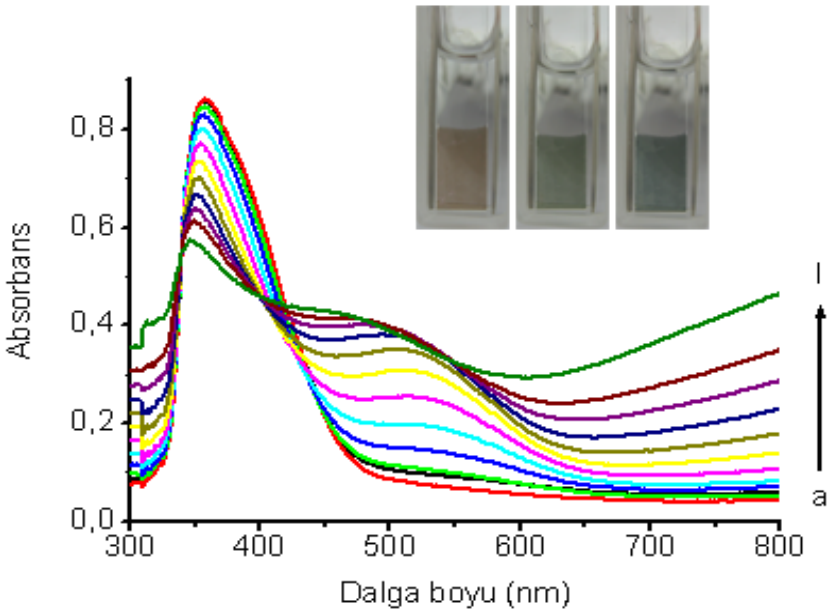


Şekil 3.65. a) P(Py3N_3), b) P(Py6N_3)' ün tarama hızı çalışması (a: 100 mV/s, b: 50 mV/s, c: 25 mV/s, d: 10 mV/s)

P(Py3N_3)' ün -0,5 V ile 1,0 V aralığında, P(Py6N_3)' ün ise -0,5 V ile 0,8 V aralığında spektroelektrokimya çalışmaları yapıldı. Bu çalışmalar neticesinde P(Py3N_3) ve P(Py6N_3)' ün elektronik bant aralıkları sırasıyla 2,68 ve 2,65 eV olarak hesaplanmış, nötral halde soğurma yaptıkları maksimum dalga boyları sırasıyla 353 ve 356 nm olarak belirlenmiştir. (Şekil 3.66, Şekil 3.67).



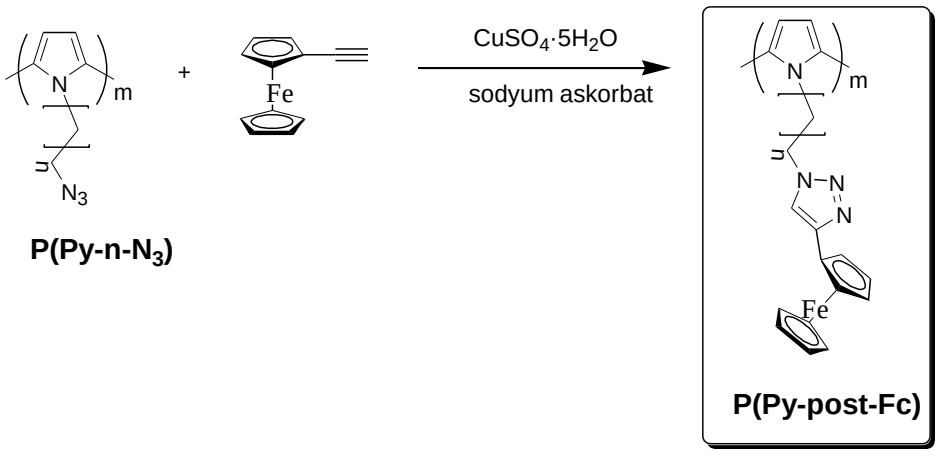
Şekil 3.66. P(Py3N_3)' ün -0,5 V ile 1 V arasında incelenen spektroelektrokimya çalışması (a: -0,5 V, b: 0,1 V, c: 0,2 V, d: 0,3 V, e: 0,4 V, f: 0,5 V, g: 0,6 V, h: 0,7 V, i: 0,8 V, j: 0,9 V, k: 1 V)



Şekil 3.67 P(Py6N_3)' ün -0,5 V ile 0,8 V arasında incelenen spektroelektrokimya çalışması (a: -0,5 V, b: 0 V, c: 0,3 V, d: 0,35 V, e: 0,4 V, f: 0,45 V, g: 0,5 V, h: 0,55 V, i: 0,6 V, j: 0,65 V, k: 0,7 V, l: 0,8 V)

3.2.6. P(Py3N_3), P(Py4N_3) ve P(Py6N_3) ile polimerizasyon sonrası fonksiyonlandırma

Bu çalışmada öncelikle sentezlenmiş olan azit fonksiyonlu pirol türevleri ITO elektrot üzerine polimerleştirildi ve polimerler alkin fonksiyonlu ferrosen ile klik reaksiyonuna tabi tutuldu (Şekil 3.68).

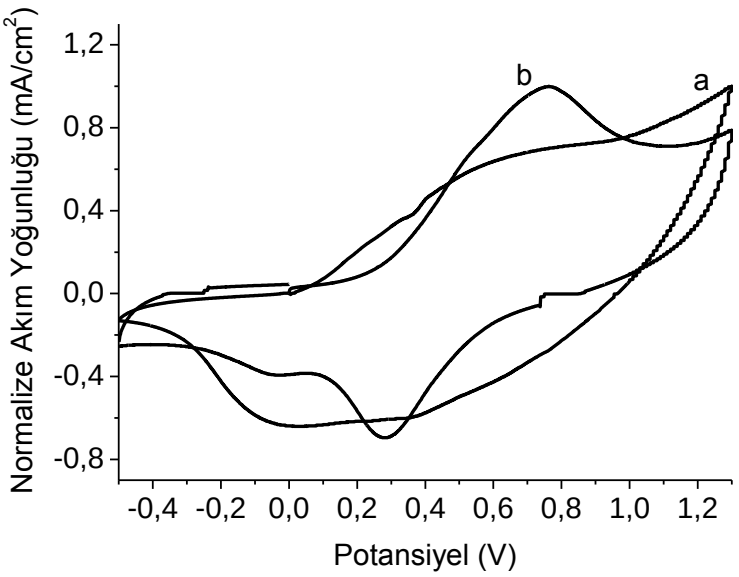


Şekil 3.68. P(Py-N_3)'nin etinil ferrosen ile fonksiyonlandırılması

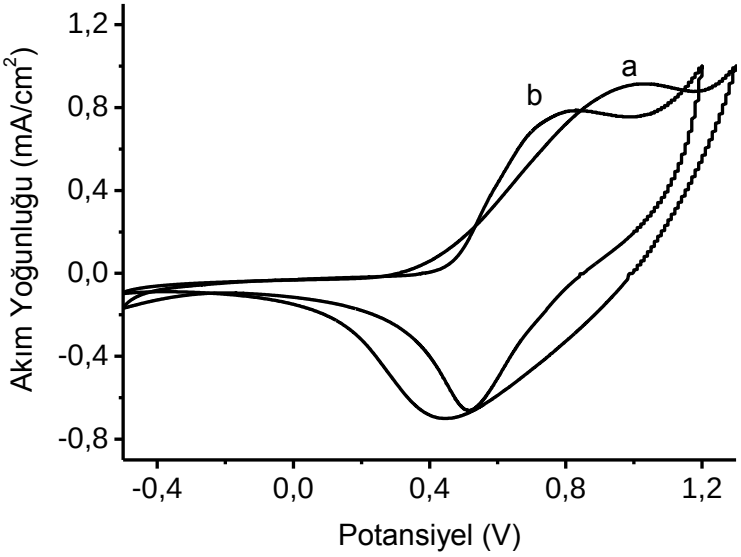
ITO elektrodu üzerine kaplanan P($Py3N_3$) ve P($Py4N_3$) DMF, THF/ su, etanol/ su gibi çeşitli çözeltilerde etinil ferrosen reaktifi ve $CuSO_4.5H_2O$ / sodyum askorbat katalizör çifti ile klik reaksiyonuna tabi tutuldu. 24 saat oda sıcaklığında reaksiyon karışımında bekletilen ITO üzerine kaplı polimerler metanol ile yıkandı ve DCM/PF_6 ortamında -0,5 V ile 1,3 V aralığında, 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramları incelendi. Her iki polimerin voltamogramında da ferrosene ait redoks pikleri gözlenmediğinden (Şekil 3.69, Şekil 3.70) elektrokimyasal polimerizasyon sonrası fonksiyonlandırmanın etkin bir biçimde gerçekleştirilemediği sonucuna ulaşılmıştır.

ITO elektrodu üzerine kaplanan P($Py6N_3$), 4 ml etanol/ su (1:1), 2 mM etinil ferrosen, $CuSO_4.5H_2O$ ve sodyum askorbat reaksiyon karışımında 24 saat bekletildi. Bu süre sonunda polimer kaplı ITO metanol ile etkin bir biçimde yıkandı ve ACN/$LiClO_4$ ortamında döngüsel voltamogramı kayıt edildi. Şekil 3.71' de aynı şartlar altında P($Py6N_3$) ve polimerizasyon sonrası klik tepkimesine tabi tutulmuş polimerin dönüşümlü voltamogramları gösterilmektedir. 24 saat reaksiyon ortamında bekletilmiş P($Py6N_3$)' ün yapısına klik kimyası aracılığı ile ferrosen gruplarının yerleşmiş olduğu 0,65 V 'da gözlemlenen yükseltgenme piki ile ortaya çıkmaktadır. Bu çalışmaların ışığında hekzil grubundan daha kısa alkil grupların polimerizasyon sonrası fonksiyonlandırma için elverişli olmadığı ve uygun mesafe koyucu grup (spacer group) özelliğine sahip olmadıkları belirlenmiştir. Ayrıca, Şekil 3.72' de P(Py6-post-Fc)' nin tarama hızı çalışması gösterilmektedir. Akım yoğunluğunun tarama hızının karekökü ile doğru orantılı olduğu tespit edilmiştir.

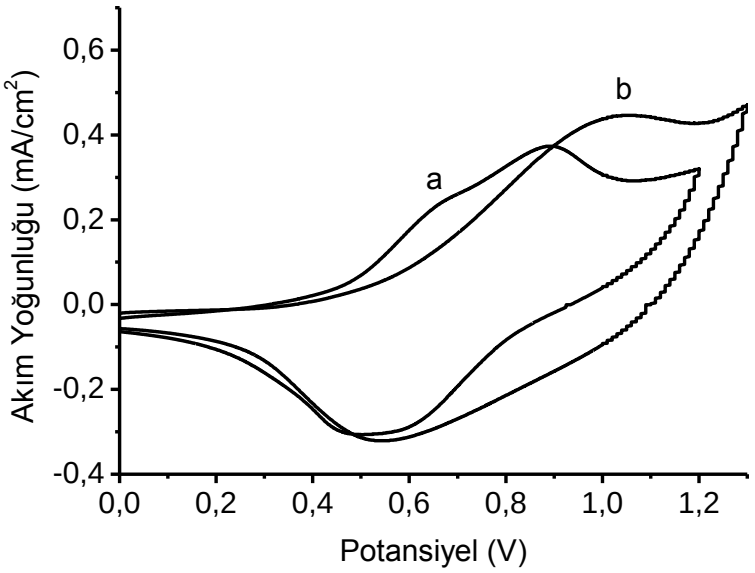
Şekil 3.73' de P(Py6-post-Fc)' nin spektroelektrokimya çalışması verilmektedir. Buna göre polimerin nötral halde maksimum soğurma yaptığı dalgaboyu 353 nm ve bant aralığı 2,58 eV olarak tespit edilmiştir. Ayrıca 393 nm civarında P($Py6N_3$)'de bulunmayan omuz tipi yeni bir soğurma bandı belirmiştir. P(Py6-post-Fc)' nin optoelektronik özeliklerinin P($Py6N_3$)'den farklı olması polimerizasyon sonrası fonksiyonlandırmanın etkin bir biçimde gerçekleştiğini göstermektedir.



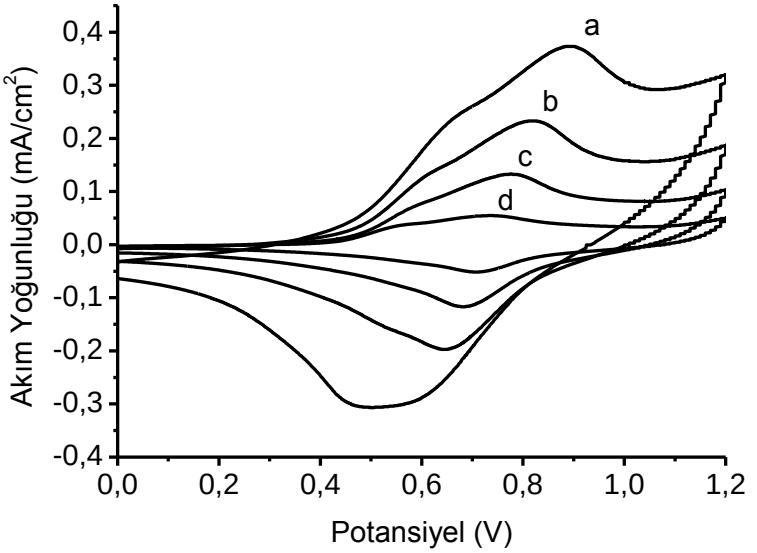
Şekil 3.69. DCM/PF_6 ortamında -0,5 V ile 1,3 V aralığında 100 mV/s tarama hızında polimerlerin döngüsel voltamogramları a) P($Py3N_3$), b) Polimerizasyon sonrası fonksiyonlandırılmış polimer P(Py3-post-Fc)



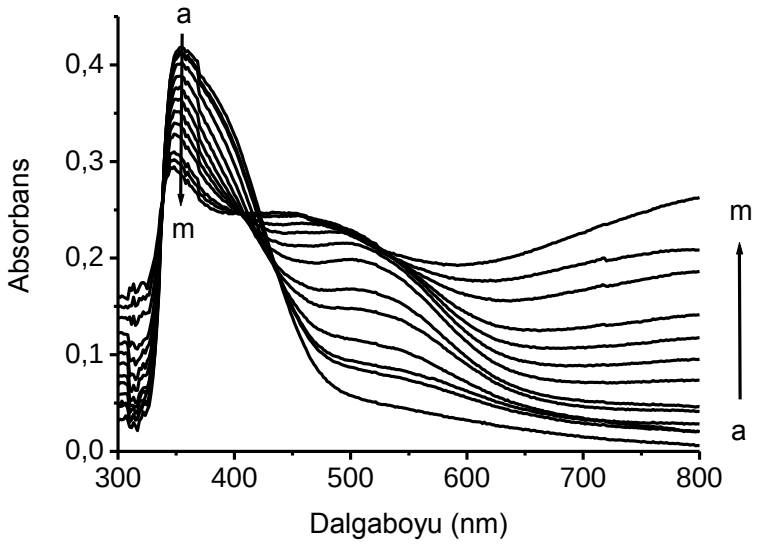
Şekil 3.70. DCM/PF_6 ortamında -0,5 V ile 1,3 V aralığında 100 mV/s tarama hızında polimerlerin döngüsel voltamogramları a) P($Py4N_3$), b) Polimerizasyon sonrası fonksiyonlandırılmış polimer P(Py4-post-Fc)



Şekil 3.71. ACN/$LiClO_4$ ortamında 0,0 V ile 1,2 V aralığında 100 mV/s tarama hızında polimerlerin döngüsel voltamogramları a) Polimerizasyon sonrası fonksiyonlandırılmış polimer P(Py6-post-Fc), b) P($Py6N_3$)



Şekil 3.72. P(Py6-post-Fc)' nin ACN/$LiClO_4$ ortamındaki tarama hızı çalışması (a: 100 mV/s, b:50 mV/s, c: 25 mV/s, d: 10 mV/s)



Şekil 3.73. P(Py6-post-Fc)' nin ACN/$LiClO_4$ ortamında 0,0 V ile 1,0 V aralığında incelenen spektroelektrokimya çalışması (a: 0,0 V, b: 0,2 V, c: 0,3 V, d: 0,4 V, e: 0,45 V, f:0,5 V, g: 0,55 V, h: 0,6 V, i:0,65 V, j: 0,7 V, k: 0,8 V, l: 0,9 V, m: 1,0 V)

4. SONUÇ

İletken polimerler son 30 yılda, bu polimerlerin elektrokromik özellikleri ise son 10 yılda ciddi anlamda hem bilim hem de ticari çevrelerin ilgisini çekmiştir. Son dönemde elektrokromik uygulamalara yönelik olarak yapılan incelemeler, akademik çevrelerce önem verilen birçok dergide kapak çalışması olarak sunulmuş ve pek çok patent alınmıştır. Farklı özelliklere sahip birimlerin tek bir monomer yapısı içinde birleştirilmesiyle, birimlerden kaynaklı özelliklerin sentezlenen polimerlere de aktarılmasını ve polimerin özelliklerinin geliştirilmesini sağlamaktadır. Bilindiği gibi bugün literatürde bilinen pek çok monomer Suzuki veya Stille tipi uygulama zorlukları olan, yüksek maliyetli teknikler ile sentezlenmektedir.

Bu tez çalışmasında adı geçen zorlu yöntemler yerine etkin, yüksek teknik donanım gerektirmeyen yepyeni bir yaklaşım geliştirilmiştir. Bu yaklaşım, polimerleşebilir ünite (SNS veya pirol) ve polimer yapısına taşınmak istenen özelliğe sahip grubun "Klik Kimyası" aracılığı ile birleştirilmesi temeline dayanmaktadır. Böylelikle, klik kimyasının sunduğu üstünlüklerden monomer sentezi ve polimerizasyon sonrası fonksiyonlandırma aşamasında yararlanılması planlanmıştır.

.

Bu çalışmada ferrosen grubu içeren, literatürde yer almayan, 4-ferrosenil-1-[2-(2,5-di-tiyofen-2-il-pirol-1-il)-etil]-1H-[1,2,3]triazol **(SNS-Fc)**, 4-ferrosenil-1-(4-pirol-1-il-bütil)-1H-[1,2,3]triazol **(Py4Fc)** ve 4-ferrosenil-1-(6-pirol-1-il-hekzil)-1H-[1,2,3]triazol **(Py6Fc)** monomerleri sentezlenmiştir. Monomerlerin sentezi ve polimerizasyon sonrası fonksiyonlandırmalarında klik kimyası kullanılmıştır. Monomerler ve ara basamak ürünleri ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, FTIR, UV-Vis, Floresans ve Yüksek Çözünürlük Kütle Spektroskopisi teknikleriyle karakterize edilmiştir. Uygun koşullar altında bahsi geçen monomerlerden başlanılarak **(SNS-Fc), (Py4Fc) ve (Py6Fc)** homopolimerleri sentezlenmiş ve optoelektronik özellikleri açısından değerlendirilmiştir. Spektroelektrokimya çalışmaları ile polimerlerin bant aralığı, maksimum soğurma yaptığı dalgaboyu ve katkılamayla ortaya çıkan bant halleri gibi iletken polimerleri karakterize eden özellikleri ortaya koyulmuş, kinetik çalışmaları ile polimerlerin tepki zamanı ve optik kontrastları belirlenmiştir.

Dönüşümlü voltametri çalışmaları ile SNS-Fc'nin yükseltgenme potansiyelinin 1,16 V olduğu P(SNS-Fc)' de ise ferrosen grubuna ait yükseltgenme/indirgenme piklerinin 0,56/0,44 V, polimer ana zincir yapısına ait piklerin ise 0,76 V/ 0,64 V olduğu belirlenmiştir. Bahsedilen homopolimerin spektroelektrokimya çalışmaları sonucu bant aralığı 2,61 eV olarak hesaplanmış, nötral halde maksimum soğurma yaptığı dalga boyu 356 nm (π-π^*) olarak belirlenmiştir. Potansiyel artışı ile sarı, yeşil ve gri-mavi renkleri gözlenmiş ve yükseltgenme sonucu ortaya çıkan 600 nm civarındaki soğurma bandının yük taşıyıcılardan kaynaklandığı düşünülmüştür. Yapılan kinetik çalışmalar sonucu P(SNS-Fc)' nin optik kontrastı % 29,8 ve tepki zamanı 1,14 s olarak bulunmuştur.

SNS-Fc' nin EDOT varlığında sentezlenen kopolimerin (P(SNSFc-EDOT)) 0,77 V' da yükseltgendiği ve 0,65 V' da indirgendiği gözlenmiş olup zincir üzerindeki ferrosene ait redoks pikleri 0,57/0,46 V (yükseltgenme/indirgenme) olarak bulunmuştur. Kopolimer yapısındaki EDOT varlığından dolayı bant aralığı homopolimere göre azalmış ve 1,88 eV olarak elde edilmiştir. Nötral halde maksimum soğurma yaptığı dalga boyu 415 nm olan kopolimerde, uygulanan farklı potansiyellerle turuncu, sarı, yeşil ve açık mavi renkleri gözlenmiştir. Kopolimer ile ilgili yapılan kinetik çalışmalar sonucu optik kontrast %20,7, tepki zamanı ise 2,73 s olarak bulunmuştur. Bu çalışma ile kopolimerizasyonun, polimerin bant aralığı, yükseltgenme potansiyeli gibi özellikleri değiştirilebildiğini ve multikromik polimerlerin sentezlenebildiği gösterilmiştir.

Ayrıca polimerizasyon sonrası fonksiyonlandırma işlemi için P(SNS-N_3) sentezlenmiştir. Yapılan elektrokimya ve spektroelektrokimya çalışmaları neticesinde polimerin 0,86 V' da yükseltgendiği, 0,48 V' da indirgendiği gözlemlenmiş olup polimerin bant aralığı 2,48 eV ve nötral halde maksimum soğurma yaptığı dalga boyu 354 nm olarak bulunmuştur. Polimerizasyon sonrası fonksiyonlandırılan P(SNS-post-Fc)' nin döngüsel voltamogramında ferrosene ait redoks pikleri 0,60/ 0,39 V (yükseltgenme/ indirgenme) gözlenmiş olup spektroelektrokimya çalışmaları sonucunda bant aralığı 2,42 eV ve nötral halde soğurma yaptığı maksimum dalga boyu 359 nm olarak elde edilmiştir. Ayrıca bu spektrumda P(SNS-N_3)' de bulunmayan 410 nm' de omuz tipi yeni bir soğurma bandı belirmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında, sentezlenen Py4Fc ve Py6Fc bileşikleri elektrokimyasal olarak polimerleştirilmiş ve döngüsel voltamogramları incelendiğinde polimer yükseltgenme/ indirgenme pikleri sırasıyla 0,42/ 0,22 V ve 0,33/ 0,12 V olarak bulunmuştur. Ayrıca yapıdaki ferrosene ait redoks pikleri sırasıyla 0,27/ 0,08 V ve 0,18/-0,02 V (yükseltgenme/ indirgenme) olduğu gözlenmiştir.

Daha sonra polimerizasyon sonrası fonksiyonlandırma P($Py3N_3$), P($Py4N_3$) ve P($Py6N_3$) üzerinden yapılmış, bahsi geçen polimerlerin yükseltgenme/ indirgenme potansiyelleri sırasıyla 0,68/ 0,22 V, 0,94/ 0,46 V ve 0,83/ 0,52 V olarak gözlenmiştir. P($Py3N_3$) ve P($Py6N_3$) ile ilgili yapılan spektroelektrokimya çalışmaları sonucunda bant aralıkları sırasıyla 2,68 ve 2,65 eV olarak hesaplanmış olup sırasıyla 353 ve 356 nm' de maksimum soğurma bandı gözlenmiştir.

ITO üzerine polimerleştirilen azit fonksiyonlu pirol türevleri etinil ferrosen ile klik reaksiyonuna tabi tutulmuş ve fonksiyonlandırma sonrası polimerlerin elektrokimya çalışmaları yapılmıştır. Fonksiyonlandırma sonrası ferrosen grubuna ait redoks pikleri P($Py3N_3$) ve P($Py4N_3$) polimerlerinde belirgin biçimde gözlenemezken P($Py6N_3$) polimerinde 0,65 V' da ferrosene ait yükseltgenme piki gözlenmiştir. Bu durumun özellikle kısa alkil gruplarının yarattığı sterik engelden kaynaklandığı ve zincir uzunluğunun artması ile ferrosen gruplarının daha kolay etkileşime girebildiği düşünülmektedir. Polimerizasyon sonrası fonksiyonlandırılmış olan P(Py6-post-Fc)' nin spektroelektrokimya çalışması neticesinde bant aralığının 2,58 eV, nötral halde maksimum soğurma yaptığı dalga boyunun ise 353 nm olduğu bulunmuştur. Ayrıca spektrumda P($Py6N_3$)'de bulunmayan 393 nm' de omuz tipi yeni bir soğurma bandı belirmiştir.

Yapılan bu tez çalışmasıyla; klik reaksiyonu ile SNS ve Py tabanlı polimerlerin sentezlenebildiği, uygun koşullar ile polimerizasyon sonrası fonksiyonlandırma yapılabildiği ve fonksiyonel grubun değiştirilmesi ile ışık saçan diotlar, güneş pilleri, elektrokromik cihazlar ve biyosensörler gibi pek çok uygulama alanında yer bulabileceği görülmüştür.

5. KAYNAKLAR

ABASHEV, G. G., BUSHUEVA, A. Y. and SHKLYAEVA, E. V. 2011. N-substituted 2,5-di(2-thienyl)pyrroles: application, production, properties, and electrochemical polymerization. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 47, 130-154.

AK, M., GACAL, B., KISKAN, B., YAGCI, Y. and TOPPARE, L. 2008. Enhancing electrochromic properties of polypyrrole of silsesquioxane nanocages. *Polymer,* 49, 2202-2210.

BAUERLE, P., HILLER, M., SCHEIB, S., SOKOLOWSKI, M. and UMBACH, E. 1996. Post-polymerization functionalization of conducting polymers: novel poly(alkylthiophenes) substitued with easily replaceable activated ester groups. *Adv. Mater.,* 8, 214-218.

BINDER, W. H. and SACHSENHOFER, R. 2007. 'Click' chemistry in polymer and materials science. *Macromolecular Rapid Communications,* 28, 15-54.

BREDAS, J. L. and STREET, G. B. 1985. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. *Acc. Chem. Res.,* 18, 309-315.

BU, H., GOTZ, G., REINOLD, E., VOGT, A., SCHMID, S., SEGURA, J. L., BLANCO, R., GOMEZ, R. and BAUERLE, P. 2011. Efficient post-polymerization functionalization of conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (pedot) via click-reaction. *Tetrahedron,* 67, 1114-1125.

BURROUGHES, J. H., BRADLEY, D. D. C., BROWN, A. R., MARKS, R. N. and MACKAY, J. 1990. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 347, 539-541.

CAMURLU, P., TARKUC, S., SAHMETLİOGLU, E., AKHMEDOV, I. M., TANYELI, C. and TOPPARE, L. 2008. Multichromic conducting copolymer of 1-benzyl-2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrole with EDOT. *Solar Energy Materials and Solar Cells,* 92, 154-159.

CRAVINO, A. and SARICIFTCI, N. S. 2002. Double-cable polymers for fullerene based organic optoelectronic applications. *Journal of Materials Chemistry*, 12, 1931-1943

DAUGAARD, A. E., HVILSTED, S., HANSEN, T. S. and LARSEN, N. B. 2008. Conductive polymer functionalization by click chemistry. *Macromolecules,* 41, 4321-4327.

DEHAEN, W. and HASSNER, A. 1991. Annulation of heterocycles via intramolecular nitrile oxide-heterocycle cycloaddition reaciton. *J. Org. Chem.,* 56, 896-900.

FERRARIS, J. P. and SKILES, G. D. 1987. Substitutional alloys of organic polymeric conductors. *Polymer,* 28, 179-182.

FRAGA, R. and KEESE, R. 2000. Synthesis of a vitamin B12 derivative with a dipyrrole side chain. *Synlett.*, 11, 1694-1696.

HEEGER, A. J. 2001. Semiconducting and metallic polymer: the fourth generation of polymeric materials. *J. Phys. Chem. B,* 105, 8475-8491.

HOROWITZ, G. 1998. Organic field-effect transistors. *Adv. Mater.*, 10, 365-377.

JIM, C. K. W., QIN, A., LAM, J. W. Y., HAUBLER, M. and TANG, B. Z. 2007. Synthesis of ferrocene-containing polyacetylenes by click chemistry. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials,* 17, 289-293.

KARSTEN, S., AMEEN, M., KOLLANE, S., NAN, A., TURCU, R. and LIEBSCHER, J. 2010. A versatile method of tethering biomolecules to pyrrole precursurs for functionalized magnetic polypyrrole core-sheel nanoparticles. *Synthesis*, 17, 3021-3028.

KOLB, H. C., FINN, M. G. and SHARPLESS, K. B. 2001. Click chemistry: diverse chemical function from a few good reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.,* 40, 2004-2021.

KOLB, H. C. and SHARPLESS, K. B. 2003. The growing impact of click chemistry on drug discovery. *Drug Discovery Today,* 8, 1128-1137.

LI, Y., ZHANG, W., CHANG, J., CHEN, J., LI, G. and JU, Y. 2008. Click on conducting polymer coated electrodes: a versatile platform for the modification of electrode surfaces. *Macromoleculer Chemistry and Physics,* 209, 322-329.

LIANG, L. and ASTRUC, D. 2011. The copper(I)-catalyzed alkyne-azide cycloaddition (CuAAC) 'click' reaction and its applications, an overview. *Coordination Chemistry Reviews*, 255, 2933-2945.

MARTINEZ-CASTRO, N., MAGENAU, A. J. D. and STOREY, R. F. 2010. Functional polyisobutylenes via a click chemistry approach. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry,* 48, 2533-2545.

MERZ, A. and ELLINGER, F. 1991. Convenient synthesis of α-terthienyl and α-quinquethienyl via a friedel-crafts route. *Synthesis,* 6, 462-464.

PATIL, A. O., HEEGER, A.J. and WUDL, F., 1988. Optical properties of conducting polymers. *Chem. Rev.*, 88, 183-200.

POLIN, J. and SCHOTTENBERGER, H. 1998. Conversion of methyl ketones into terminal acetylenes: ethynyl ferrocene. *Organic Synthesis,* 9, 411-415.

RONCALI, J. 1992. Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications. *Cehm. Rev.,* 92, 711-738.

ROSSEINSKY, D.R. and MORTIMER, R.J. 2001. Electrochromic systems and the prospects for devices. *Adv. Mater.,* 13, 783-793.

ROSTOVTSEV, V. V., GREEN, L. G., FOKIN, V. V. and SHARPLESS, K. B. 2002. A stepwise huisgen cycloaddition process: copper(I)-catalyzed regioselective 'ligation' of azides and terminal alkynes. *Angew. Chem. Int. Ed.,* 41, 2596-2599.

SHIMAMURA, K., KARASZ, F. E., HIRSCH, J. A. and CHIEN, J. C. 1981. Crystal structure of trans-polyacetylenes. *Makromol. Chem. Rapid Commun.,* 2 , 473-480.

SHIRAKAWA, H., LOUIS, E. J., MACDIARMID, A. G., CHIANG, C. K. and HEEGER A. J. 1977. Synthesis of electrically conducting organic polymers-halogen derivatives of polyacetylene (CH)X. *Journal of The Chemical Society-Chemical Communications*, 16, 578-580.

SOMANI, P. R. and RADHAKRISHNAN, S. 2002. Effect of solid polymer electrolyte on the sensitization of photocurrents in solid-state electrochemical cells using conducting polypyrrole. *Materials Chemistry and Physics,* 77, 117-133.

VIDAL, J. C., RUIZ, E. G. and CASTILLO, J. R. 2003. Recent advances in electropolymerizated conducting polymers in amperometric biosensors. *Microchimica Acta*, 143, 93-111.

ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında Trabzon'da doğdu. İlköğrenimini Giresun' da, orta ve lise öğrenimini Çanakkale'de tamamladı. 2004 yılında girdiği Denizli Pamukkale Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2008 yılında mezun oldu. 2009 yılında Antalya Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans eğitimine başladı.