

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**YENİ TİYOFEN VE PİROL MONOMERLERİNİN SENTEZİ,
POLİMERLEŞTİRİLMESİ VE FOTOVOLTAİK İLE SÜPERKAPASİTÖR
UYGULAMALARININ ARAŞTIRILMASI**

Deniz YİĞİT

KİMYA ANABİLİM DALI

**ANKARA
2014**

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Deniz YİĞİT tarafından hazırlanan “**Yeni Tiyofen ve Pirol Monomerlerinin Sentezi, Polimerleştirilmesi ve Fotovoltaik ile Süperkapasitör Uygulamalarının Araştırılması**” adlı tez çalışması 11/04/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Mustafa GÜLLÜ

Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri :

Başkan: Prof. Dr. Levent TOPPARE

Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Mustafa GÜLLÜ

Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

Üye : Yrd. Doç. Dr. Hasan NAZIR

Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Kadir PEKMEZ

Hacettepe Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Ali SINAĞ

Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. İbrahim DEMİR

Enstitü Müdürü

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

11/04/2014

Deniz YİĞİT

ÖZET

Doktora Tezi

YENİ TİYOFEN VE PİROL MONOMERLERİNİN SENTEZİ, POLİMERLEŞTİRİLMESİ VE FOTOVOLTAİK İLE SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARININ ARAŞTIRILMASI

Deniz YİĞİT

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa GÜLLÜ

Bu tez çalışmasında, organik fotovoltaiik hücreler ve süperkapasitörler gibi ileri teknoloji uygulama alanlarında kullanılabilme potansiyeline sahip özellikli iletken polimerlerin eldesine yönelik olarak, tiyofen ve pirol esaslı yeni monomerlerin sentezi gerçekleştirilmiştir.

Araştırmanın ilk aşamasında; yapısında, elektromanyetik spektrumun ultra-viyole (UV) ve görünür bölgesinde etkin absorpsiyon yapabilen azobenzen, kumarin ve floresein gibi kromofor gruplar içeren tiyofen ve pirol türevleri sentezlenmiştir. Bahsedilen bu monomerlere ilave olarak, hem elektron salıcı (donör), hem de elektron çekici (akseptör) karaktere sahip heterohalkalı yapılarla ve farklı alifatik fonksiyonel gruplarla türevlendirilmiş olan yeni tiyofen ve pirol bileşikleri de elde edilmiştir. Sentezlenmiş olan monomerlerin kimyasal yapıları FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR, kütle spektrometre ve element analizi teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Çalışmanın bir sonraki aşamasında ise, sözü edilen bu tiyofen ve pirol monomerlerinden özellikli iletken polimerlerin sentezine yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda; elektrokimyasal polimerizasyon yöntemleri ile homopolimerler hazırlanırken, kimyasal polimerizasyon çalışmaları ile de organik çözücülerde çözünebilen kopolimerler elde edilmiştir. Elektrokimyasal yöntemler kullanılarak hazırlanan iletken homopolimer filmlerin karakterizasyonu, dönüşümlü voltametri (CV), ultra-viyole/görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskopisi (SEM) gibi teknikler kullanılarak yapılmıştır. Diğer taraftan, kimyasal polimerizasyon ile hazırlanan kopolimerlerin kimyasal yapıları ise FTIR, ¹H NMR ve element analizi teknikleri ile aydınlatılmıştır. Son olarak, tiyofen ve pirol esaslı bu iletken polimerlerin fotovoltaiik hücre ve süperkapasitör cihaz uygulamalarına yönelik, dönüşümlü voltametri (CV), dönüşümlü voltametri/UV-Vis-NIR spektrometre, sabit akım şarj-deşarj (GCD) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) teknikleri gibi test yöntemlerinin kullanıldığı araştırmalar yapılmıştır.

Nisan 2014, 384 sayfa

Anahtar Kelimeler: Tiyofen, pirol, iletken polimerler, fotovoltaiik hücreler ve süperkapasitörler

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

SYNTHESIS AND POLYMERISATION OF NOVEL THIOPHENE AND PYRROLE MONOMERS AND INVESTIGATION OF THEIR PHOTOVOLTAIC AND SUPERCAPACITOR APPLICATIONS

Deniz YİĞİT

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa GÜLLÜ

In this thesis, thiophene and pyrrole-based new monomers have been synthesized for producing conducting polymer having potential to be used in advanced technology application areas such as organic photovoltaic cells and supercapacitors.

In the first step of the research, thiophene and pyrrole derivatives containing chromophore groups (azobenzene, coumarine and fluorescein) having strong absorption in UV-Vis region of electromagnetic spectrum were successfully synthesized. Additionally, thiophene and pyrrole compounds bearing electron donor (electron relasing) and electron acceptor (electron withdrawing) ring systems and alkyl substituents were also prepared. Chemical characterization of all monomers have been carried out by FTIR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, mass spectrometer and elemental analysis techniques. In the following step, conducting polymers of these new monomers were synthesized. In this context, homopolymers were electrochemically prepared as well as soluble copolymers were synthesized by chemical polymerization methods. The conducting homopolymers films were characterized using cyclic voltammetry (CV), UV-Vis absorption spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM) techniques. On the other hand, chemical structures of copolymers were successfully characterized by FTIR, ^1H NMR and elemental analysis techniques. Finally, organic photovoltaic cell and supercapacitor device applications of these new conducting polymers have been investigated separately by electrochemical characterization methods such as cyclic voltammetry (CV), cyclic voltammetry/UV-Vis-NIR, galvanostatic constant current charge-discharge (GCD) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques.

April 2014, 384 pages

Key Words: Thiophene, pyrrole, conducting polymers, photovoltaics and supercapacitors

TEŞEKKÜR

Çalışmamı en iyi koşullarda yapabilmem için her türlü olanağı sağlayan, araştırmam boyunca engin bilgi ve tecrübelerinden yararlanma şansı veren, öneri ve yardımlarıyla akademik ortamda olduğu kadar hayata dair fikirleriyle de gelişimime ve bu aşamaya gelmeme büyük katkıda bulunan, kendisini her yönüyle örnek aldığım saygı değer hocam Prof. Dr. Mustafa GÜLLÜ'ye (A.Ü.F.F. Kimya A.B.D.) teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmam sırasında, TBAG-110T071 nolu proje ile destek sağlayan TÜBİTAK Temel Bilimler Araştırma Grubu' na teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam süresince, bilgi ve tecrübeleri ile bana her zaman destek olan Tez İzleme Komitesi üyeleri hocalarım sayın Prof. Dr. Levent TOPPARE (ODTÜ Kimya A.B.D.) ve sayın Yrd. Doç. Dr. Hasan NAZIR'a (A.Ü.F.F. Kimya A.B.D.) çok teşekkür ederim.

Tez kapsamında gerçekleştirdiğim fotovoltaiik ve elektrokromik uygulamalara yönelik çalışmalarında bana yardımcı olan, hoşgörü, sabır ve misafir perverliklerini esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Yasemin Arslan UDUM (G.Ü. Atatürk M.Y.O.) ile sevgili meslektaşlarım Araş. Gör. Şerife Özdemir HACIOĞLU ve Araş. Gör. Gönül HIZALAN' a çok teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında olduğu gibi, Doktora Tez çalışmam süresince de beni yalnız bırakmayan, her türlü fedakarlığa katlanan, bana her zaman destek olan ve güvenen değerli aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım (Neşe YİĞİT, Halit YİĞİT, Ozan YİĞİT, Necla GÜLBAY, Sadettin GÜLBAY ve Salih GÜLBAY).

Bu zorlu süreçte varlığı ile bana her zaman destek olan, sonsuz sevgi ve hoşgörüsü ile hayata dair umutlarımın her daim taze kalmasını sağlayan sevgili eşim Selen YİĞİT' e teşekkürü ve minneti bir borç bilirim.

Deniz YİĞİT

Ankara, Nisan 2014

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI	
ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. KURUMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI	11
2.1 İletken Polimerlerin Tarihçesi	11
2.2 İletken Polimerlerdeki İletkenlik Mekanizması	14
2.3 İletken Polimerlerin Genel Sentez Yöntemleri	17
2.3.1 Kimyasal polimerizasyon yöntemleri	18
2.3.2 Elektrokimyasal polimerizasyon yöntemleri	20
2.4 İletken Polimerlerin Kullanım Alanları	23
2.4.1 Organik fotovoltaiik hücre (OPV) uygulamalarında kullanılan iletken polimer	24
2.4.2 Süperkapasitör (SCs) uygulamalarında kullanılan iletken polimerler	40
2.4.3 Elektrokromik cihaz (ECD) uygulamalarında kullanılan iletken polimerler	59
2.4.4 Organik ışık saçan diyot (OLED) uygulamalarında kullanılan iletken polimerler	62
2.4.5 Alan etkili transistör (FET) uygulamalarında kullanılan iletken polimerler	66
3.MATERYAL ve YÖNTEM	71
3.1 Materyal	71
3.1.1 Kullanılan cihazlar	71
3.1.2 Kimyasal maddeler	73
3.2 Yöntem	74
3.2.1 Yapısında güçlü kromofor gruplar bulunduran tiyofen ve pirol esaslı monomerlerin sentezi	75
3.2.2 Yapısında kromofor gruplar içeren çözünür iletken polimerlerin sentezi	82
3.2.3 Süperkapasitör uygulamalarına yönelik iletken polimerlerin Sentezi.....	85
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	91
4.1 Yapısında Güçlü Kromofor Gruplar İçeren Tiyofen ve Pirol Türevlerinin Sentezi.....	91
4.1.1 Kromofor gruplar içeren tiyofen türevlerinin sentezi	91
4.1.2 Kromofor gruplar içeren pirol türevlerinin (148-150) sentezi	118
4.2 Yapısında Kromofor Grup İçeren Tiyofen Esaslı Çözünür İletken Kopolimerlerin Sentezi	124
4.3 Süperkapasitör Uygulamalarına Yönelik Tiyofen Esaslı	

Monomerlerin Sentezi	130
4.4 Elektrokimyasal Polimerizasyon ve Karakterizasyon Çalışmaları	144
4.4.1 Yapısında kromofor gruplar içeren tertiyofen türevlerinin elektrokimyasal özellikleri	144
4.4.2 Yapısında kromofor gruplar içeren tiyofen-pirol-tiyofen türevlerinin (148-150) elektrokimyasal özellikleri	147
4.4.3 Yapısında güçlü kromofor gruplar içeren tiyofen-karbazol-tiyofen türevlerinin elektrokimyasal özellikleri	149
4.4.4 Yapısında kromofor gruplar bulunan tiyofen esaslı çözünür iletken polimer türevlerinin spektral özellikleri	151
4.4.5 Tiyofen esaslı iletken polimer ile hazırlanan elektrot malzemelerinin süperkapasitör uygulamaları	153
5. TARTIŞMA ve SONUÇLAR	163
5.1 Yapısında Güçlü Kromofor Gruplar İçeren Tiyofen ve Pirol Türevlerinin Sentezi, Polimerleştirilmesi ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi	163
5.2 Güçlü Kromofor Gruplar İçeren Çözünür İletken Polimerlerin Sentezi ve Fotovoltaik Hücre Uygulamaları	199
5.3 İletken Polimerlerin Süperkapasitör Uygulamalarına Yönelik Çalışmalar	209
KAYNAKLAR	261
EKLER	273
EK 1 FTIR, NMR ve Kütle Spektrumları	278
EK 2 Dönüşümlü Voltamogramlar, Sabit Akım Şarj-Deşarj Eğrileri, İmpedans Eğrileri, UV spektrumları, XRD desenleri	377
ÖZGEÇMİŞ	383

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

ç	çoklu
g	geniş
i	ikili
ii	ikilinin ikilisi
oş	orta şiddetli
pç	pik çokluğu
ş	şiddetli
t	tekli
ü	üçlü
z	zayıf
nm	nanometre

Kısaltmalar

AcOH	Asetik Asit
Ar	Aromatik
¹³ C NMR	Karbon (13) Nükleer Manyetik Rezonans
DCM	Diklormetan
DMF	N,N'-Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
EDOT	3,4-Etilendioksitiyofen
EtOH	Etil Alkol
FTIR	Kızıl Ötesi
GC-MS	Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometresi
¹ H NMR	Proton Nükleer Manyetik Rezonans
HOMO	En Yüksek Enerjili Dolu Molekül Orbitali
ITO	İndiyum Kalay Oksit
LUMO	En Düşük Enerjili Boş Molekül Orbitali
MeOH	Metil Alkol
Ph	Fenil-C60-bütirik asit metil esteri
PCBM	Fenil
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
THF	Tetrahidrofur
TMS	Tetrametilsilan
UV	Ultra Viyole

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Yapısında güçlü kromofor gruplar içeren tiyofen ve pirol türevleri	4
Şekil 1.2 Kromofor grup içeren karbazol-tiyofen türevleri	5
Şekil 1.3 Elektrokimyasal polimerizasyon teknikleri ile iletken polimerlerin hazırlanması	6
Şekil 1.4 Kimyasal polimerizasyon tekniği yardımıyla çözünür polimerlerin hazırlanması	7
Şekil 1.5 Süperkapasitör uygulamalarında kullanılacak tiyofen bazlı iletken polimerler	9
Şekil 2.1 İletken polimerlerin iletkenlik skalasındaki yeri	12
Şekil 2.2 Bilinen bazı iletken polimerler türevlerinin kimyasal yapıları	13
Şekil 2.3 Metal, yarıiletken ve yalıtkan maddelerin bant aralığı	14
Şekil 2.4 π -Konjuge sistemin bant aralığı (E_g) üzerindeki etkisi	15
Şekil 2.5 Poliasetilen polimer zincirindeki hata merkezleri	16
Şekil 2.6 Donör ve akseptör grupların iletken polimerlerin bant aralığına etkisi	17
Şekil 2.7 Tiyofenin elektrokimyasal polimerizasyonu için önerilen mekanizma	23
Şekil 2.8 Fotovoltaik hücrenin çalışma prensibi	25
Şekil 2.9 Ragon gösterimi	41
Şekil 2.10 Klasik bir kapasitör	42
Şekil 2.11 Süperkapasitörlerin yük depolama mekanizması.....	43
Şekil 2.12 Klasik bir süperkapasitör hücresi	44
Şekil 2.13 Elektroaktif malzeme türlerine göre süperkapasitörlerin sınıflandırılması	45
Şekil 2.14 Klasik bir elektrokromik cihazın yapısı	60
Şekil 2.15 Işık saçan diyotlardaki ışımaya mekanizması	63
Şekil 3.1.a. Üç elektrot sistemi dönüşümlü voltametri (CV) hücresi, b. ITO cam elektrottan oluşan mini hücre	182
Şekil 5.1.a. 1-(4-([2,2':5',2''-Tertiyofen]-3'-ilmetoksi)fenil)-2-fenildiazenin (122), b. 4-([2,2':5',2''-tertiyofen]-3'-ilmetoksi)-2H-kromen-2-onun (123), c. metil 2-(6-([2,5':5',2''-tertiyofen]-3'-ilmetoksi)-3-okso-3H-ksanten-9-il) benzoatın (124) dönüşümlü voltamogramları	187
Şekil 5.2.a. Poli(1-(4-([2,2':5',2''-Tertiyofen]-3'-ilmetoksi)fenil)-2-fenildiazen) (151), b. poli(4-([2,2':5',2''-tertiyofen]-3'-ilmetoksi)-2H-kromen-2-on) (152), c. poli(metil 2-(6-([2,5':5',2''-tertiyofen]-3'-ilmetoksi)-3-okso-3H-ksanten-9-il)benzoat)' ın (153) UV-Vis-yakın IR spektrumları.....	187
Şekil 5.3 Kromofor gruplar içeren tertiyofen yapısındaki iletken polimer filmlerin elektrokromik özellikleri	188
Şekil 5.4 Kromofor gruplar içeren EDOT-tiyofen-EDOT türü monomerlerin (126-128) dönüşümlü voltamogramları (0,1 M Bu ₄ NPF ₆ /	

ACN:DCM (4:1))	191
Şekil 5.5.a. Poli(1-(4-(2,5-bis(2,3-dihidro-2H-tiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)tiyofen-3'-ilmetoksi)fenil)-2 fenildiazen) (151a), b. poli(4-(2,5-bis(2,3-dihidro-2H-tiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)tiyofen-3'-ilmetoksi)-2H-kromen-2-on) (152a), c. poli(metil 2-(6-((2,5-bis(2,3-dihidro-2H-tiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)tiyofen-3-ilmetoksi)-3-okso-3H-ksanten-9-il) benzoat)' ın (153a) UV-Vis-yakın IR spektrumları	192
Şekil 5.6 Kromofor gruplar içeren EDOT-tiyofen-EDOT esaslı iletken polimerlerin elektrokromik davranışları	193
Şekil 5.7.a. Poli(1-(2-(4-(fenildiazenil)fenoksi)etil)-2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol) (157), b. poli(4-(2-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etoksi)-2H-kromen-2-on) (158), c. pPoli(metil 2-(6-(2-(2,5-(ditiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etoksi)-3-okso-3H-ksanten-9-il) benzoat)' ın (159) dönüşümlü voltamogramları	195
Şekil 5.8.a Poli(1-(2-(4-(fenildiazenil)fenoksi)etil)-2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol) (157), b. poli(4-(2-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etoksi)-2H-kromen-2-on) (158), c. poli(metil 2-(6-(2-(2,5-(ditiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etoksi)-3-okso-3H-ksanten-9-il) benzoat) (159) iletken polimer filmlerinin UV-Vis-yakın IR spektrumları	197
Şekil 5.9 Kromofor gruplar içeren tiyofen-pirol-tiyofen esaslı iletken polimerlerin elektrokromik davranışları	198
Şekil 5.10 Kumarin halka sistemi içeren farklı yapılara sahip iletken polimerlerin elektronik ve spektral özellikleri	199
Şekil 5.11 Dağıtılmış heteroelektrikli fotovoltaiik hücre gösterimi	204
Şekil 5.12.a. İletken polimer/PCBM (1:1), b. iletken polimer/PCBM (1:2) karışımları ile hazırlanan fotovoltaiik hücrelerin akım-potansiyel eğrileri, c. hesaplamalarda kullanılacak teorik ve deneysel parametrelerinin yer aldığı akım-potansiyel eğrisi	205
Şekil 5.13 İletken polimer (163)/PCBM (1:1) % 2' lik çözeltisi ile hazırlanan fotovoltaiik hücrenin akım-potansiyel eğrisi	208
Şekil 5.14.a. İletken polimere ait dönüşümlü voltamogram, b. çıplak grafit elektrot SEM görüntüsü (10kV-100µm), c. pDTQ kaplı grafit elektrot (10kV-10µm), d. pDTQ kaplı grafit elektrot (10kV-2µm)	212
Şekil 5.15.a. Asimetrik hücreye ait dönüşümlü voltamogram (0,1 M Bu ₄ NBF ₄ /MeCN), b. sabit akım şarj-deşarj eğrisi, c. pTDQ kaplı grafit elektrot malzemesinin döngü ömrü kararlılığı, d. asimetrik hücreye ait Nyquist eğrisi	215
Şekil 5.16.a. Poli(4-metil-3,4-dihidro-2H-tiyeno[3,4-b][1,4]oksazin) (180) (PMDTO), b. poli(4-etil-3,4-dihidro-2H-tiyeno[3,4-b][1,4]oksazin)	

(181) (PEDTO), c. PEDOT dönüşümlü voltamogramları (0,1 M Bu ₄ NBF ₄ /MeCN, Pt tel anot ve katot, psödo-referans Ag tel, 150 mV/s).....	218
Şekil 5.17.a. Ham paslanmaz çelik elektrot (10 kV- 10µm ve 1 µm), b. aşındırılmış paslanmaz çelik elektrot (15 kV- 10µm ve 1 µm), c. PMDTO kaplı paslanmaz çelik elektrot (15 kV- 10µm ve 1µm), d. PEDTO kaplı paslanmaz çelik elektrot (15 kV- 10µm ve 1µm), e. PEDOT kaplı paslanmaz çelik elektrot (15 kV- 10µm ve 1µm) SEM görüntüleri	219
Şekil 5.18.a. PMDTO/PMDTO simetrik hücre, b. PMDTO/PEDOT asimetrik hücre, c. PEDTO/PEDTO simetrik hücre, d. PEDTO/PEDOT asimetrik hücre dönüşümlü voltamogramları (0,1 M Bu ₄ NBF ₄ / MeCN destek elektroliti)	221
Şekil 5.19.a. PMDTO/PMDTO simetrik hücre, b. PMDTO/PEDOT asimetrik hücre, c. PEDTO/PEDTO simetrik hücre, d. PEDTO/PEDOT asimetrik hücre sabit akım şarj-deşarj eğrileri	222
Şekil 5.20.a. PMDTO/PMDTO simetrik hücre, b. PMDTO/PEDOT asimetrik hücre, c. PEDTO/PEDTO simetrik hücre, d. PEDTO/PEDOT asimetrik hücreye ait Nyquist eğrileri	224
Şekil 5.21. a. Poli(2,3,4a,9a-tetrahidro[1,4]dioksino[2,3-b]tiyeno[3,4-b][1,4] dioksin) (186) (PTDTD), b. poli(7-bütil 3,4a,7,9a-tetrahidro-2H- [1,4]dioksino[2',3':5,6][1,4] dioksino[2,3-c]pirol)'e (187) (PTDDP) ait dönüşümlü voltamogramlar (Pt tel anot, Pt tel katot, psödo-referans Ag tel, 0,1 M Bu ₄ NBF ₄ /MeCN)	227
Şekil 5.22.a. PTDTD kaplı paslanmaz çelik elektrot (5 kV- 10µm ve 1µm), b. PTDDP kaplı paslanmaz çelik elektrot (5 kV- 10µm ve 1µm), c. PEDOT kaplı paslanmaz çelik elektrot (15 kV- 10µm ve 1µm) SEM görüntüleri	228
Şekil 5.23.a. Katı faz süperkapasitör hücresinin şematik gösterimi, b. iki elektrot sisteminden oluşan katı faz süperkapasitör hücresinin fotoğrafı	229
Şekil 5.24.a. Hücre II, b. Hücre I, c. Hücre IIa (iyonik sıvı), d. Hücre Ia (iyonik sıvı) dönüşümlü voltamogramları	231
Şekil 5.25.a. Hücre II, b. Hücre I, c. Hücre IIa, d. Hücre Ia katı faz süperkapasitör hücrelerinin sabit akım şarj-deşarj eğrileri	232
Şekil 5.26.a. Hücre I ve Hücre II, b. Hücre Ia ve Hücre IIa' ın Nyquist eğrileri (0,01 Hz- 10kHz, 5 mV rms genlik, 0,0 V uygulama potansiyeli)	234
Şekil 5.27.a. Poli(tert-bütil 2-(3,6-bis(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin -5-il)-9H-karbazol-9-il)asetat) (194) (PTBTC), b. poli(tert-bütil 2-(3,6-bis(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-9H-karbazol-9- il)asetat)'ın (195) (PTBEC) dönüşümlü voltamogramları (150 mV/s tarama hızı)	238

Şekil 5.28.a. Ham paslanmaz çelik örgü substrat (20 kV- 100µm ve 20 µm), b. PTBTC kaplı paslanmaz çelik örgü elektrot (20 kV- 100µm ve 20µm), c. PTBEC kaplı paslanmaz çelik örgü elektrot (20 kV- 100µm ve 20µm), d. PTBTC kaplı paslanmaz çelik örgü elektrot (20 kV- 10 µm), e. PTBEC kaplı paslanmaz çelik örgü elektrot (20 kV- 10 µm)	239
Şekil 5.29 Esnek ve katlanabilir simetrik süperkapasitör hücresi	240
Şekil 5.30.a. Hücre I, b. Hücre II, c. Hücre I esneme açısı deneyleri, d. Hücre II esneme açısı deneylerine ait dönüşümlü voltamogramlar	241
Şekil 5.31.a. Hücre I, b. Hücre II' ye ait farklı akım yoğunluklarındaki şarj- deşarj eğrileri, c. Hücre I esneme açısı deneyleri, d. Hücre II esneme açısı deneylerine ait şarj-deşarj eğrileri (1 mA/cm ²)	242
Şekil 5.32.a. Hücre I, b. Hücre II' ye ait Nyquist eğrileri, c. Hücre I ve Hücre II'nin karşılaştırmalı Nyquist eğrileri.....	244
Şekil 5.33 Poli(2-(3,6-di(tiyofen-2-il)-9H-karbazol-9-il)asetik asit)'in (189) (PTCAA) dönüşümlü voltamogramı (Pt tel anot, Pt tel katot ve psödo-referans Ag tel, 0,1 M Bu ₄ NBF ₄ /MeCN)	249
Şekil 5.34 PTCAA/TiO ₂ kompozit elektrot malzemesi	250
Şekil 5.35.a. PTCAA kaplı paslanmaz çelik elektrot, b. PTCAA/TiO ₂ (3-5nm) kaplı paslanmaz çelik elektrot, c. PTCAA/TiO ₂ (21 nm) kaplı paslanmaz çelik elektrot, d. PTCAA/TiO ₂ (210 nm) kaplı paslanmaz çelik elektrot SEM fotoğrafları (20 kV-100 µm ve 10µm)	251
Şekil 5.36.a. Hücre I, b. Hücre II, c. Hücre III, d. Hücre IV dönüşümlü voltamogramları, d. Simetrik süperkapasitör hücrelerinin 100 mV/s tarama hızındaki karşılaştırmalı dönüşümlü voltamogramları....	253
Şekil 5.37.a. Hücre I, b. Hücre II, c. Hücre III, d. Hücre IV'e ait farklı akım şarj-deşarj eğrileri, e. 2,5 mA/cm ² akım yoğunluğundaki karşılaştırmalı şarj-deşarj eğrileri.....	255
Şekil 5.38.a. Hücre I, b. Hücre II, c. Hücre III, d. Hücre IV süperkapasitör hücrelerinin Nyquist eğrileri (0,01 Hz – 10 kHz, 5mV rms, 0,0V uygulama potansiyeli).....	257
Şekil 5.39.a. Hücre I, b. Hücre II' ye ait eşdeğer devre modelleri	258
Şekil 5.40 2,5 mA/cm ² akım yoğunluğunda sarj edilmiş süperkapasitör hücresi ve LED lambası.....	259

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 5.1 4-[(2,5-Dibromtiyofen-3-iletoksi)]-2H-kromen-2-onun (120) sentezi için optimize edilen reaksiyon koşulları	167
Çizelge 5.2 Farklı koşullarda gerçekleştirilen Stille eşleşme reaksiyonları	170
Çizelge 5.3 Yapısında kromofor gruplar bulunduran tiyofen ve pirol türevleri	183
Çizelge 5.4 Kromofor gruplar içeren tertiyofen homopolimerlerinin elektrokimyasal özellikleri.....	189
Çizelge 5.5 Tiyofen-pirol-tiyofen yapısındaki iletken polimerlerin elektrokimyasal ve spektral özellikleri	196
Çizelge 5.6 Kromofor gruplar içeren tiyofen esaslı çözünür iletken kopolimerler	203
Çizelge 5.7 İletken polimer (162) /PCBM karışımı ile hazırlanan dağıtılmış heteroeoklemlı fotovoltaiik hücrelerin performans parametreleri	207
Çizelge 5.8 pTDQ redoks aktif elektrot malzemesinin spesifik kapasitans değerleri	214
Çizelge 5.9 Simetrik ve asimetrik hücrelere ait spesifik kapasitans ve spesifik enerji değerleri.....	223
Çizelge 5.10 PTDTD ve PEDOT redoks aktif elektrot malzemelerinin spesifik kapasitans, spesifik enerji ve şarj-deşarj etkinlik değerleri	233
Çizelge 5.11 PTBTC ve PTBEC bazlı süperkapasitör hücrelerinin kapasitif performans parametreleri	243
Çizelge 5.12 PTCAA ve PTCAA/TiO ₂ redoks aktif elektrot malzemeleri ile hazırlanan simetrik süperkapasitör hücrelerine ait parametreler	256

1. GİRİŞ

Mevcut enerji kaynaklarının etkin bir biçimde kullanılması konusundaki zorunlulukların ve alternatif enerji kaynaklarına duyulan ihtiyaçların artması, enerji yönetimini günümüzün en önemli konularından biri haline getirmiştir. Bundan dolayı, son zamanlarda, güneş enerjisi gibi alternatif, yenilebilir ve aynı zamanda da temiz enerji kaynaklarının verimli bir biçimde değerlendirilmesine yönelik ileri teknoloji sistemlerin geliştirilmesi amacıyla yapılan bilimsel ve ticari alandaki araştırmalar önemli bir ivme kazanmıştır. Diğer taraftan, alternatif yeni enerji kaynaklarının oluşturulması kadar, mevcut enerjinin etkili ve verimli bir şekilde depolanabilmesi de oldukça önemlidir. Fotovoltaik hücre ve süperkapasitör kavramları, yukarıda bahsedilen gereksinimlerin yön verdiği araştırmaların bir sonucu olarak ortaya çıkmış olan iki önemli uygulama alanıdır.

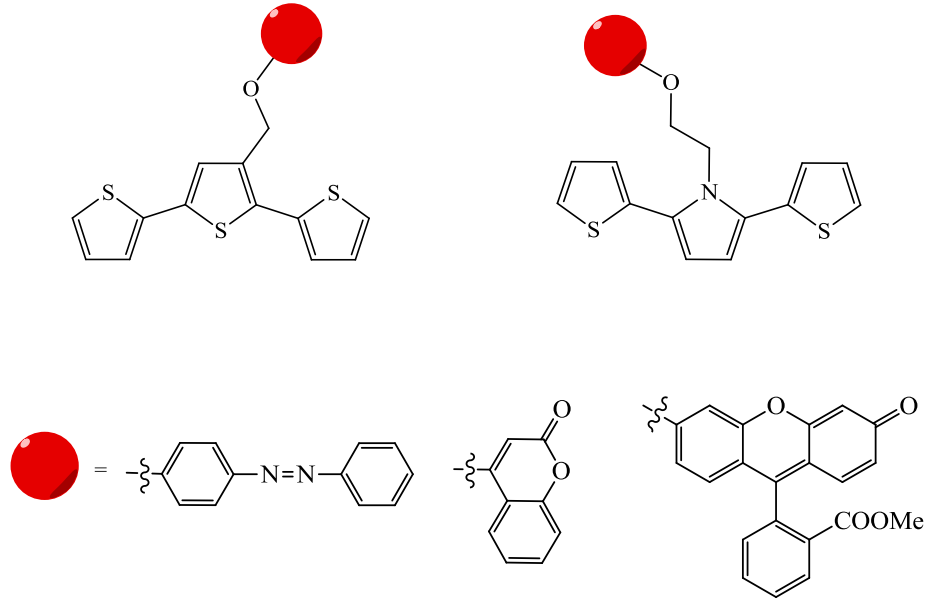
Bilindiği üzere, güneş pilleri olarak da adlandırılan fotovoltaik hücreler, yüzeylerine düşen güneş ışınlarını direkt olarak elektrik enerjisine dönüştürebilen sistemlerdir. İlk fotovoltaik hücre denemelerine 1950'li yıllarda mono-kristal yapıdaki silikon malzemelerin kullanıldığı uygulamalarla başlanmıştır. Bu gelişmelerin devamında ise silikon bazlı malzemelerin dışındaki inorganik malzemeler kullanılarak yapılan birçok fotovoltaik hücre uygulamalarından en fazla % 6 ile % 10 arasında enerji verimleri elde edilmiştir. İnorganik malzemelerle yapılan fotovoltaik uygulamaların enerji çevrim verimlerinin istenilen düzeylerde olmaması ve uygulama maliyetlerinin yüksek olması sebebiyle bu malzemeler yerine hem elektron aktarım mekanizmasında daha etkin olarak rol alabilecek, hem de güneş ışınlarının geniş bir spektrumunu güçlü bir şekilde absorplayabilecek molekül yapılarına sahip organik moleküllerin kullanılması fikri ortaya çıkmıştır. Bu amaçla poliasetilen ve poli(sülfür nitrit) gibi organik esaslı iletken polimerlerin kullanıldığı ilk organik fotovoltaik hücre uygulamalarından ortalama % 0,1'lik enerji çevrim verimlerinin elde edildiği gözlenmiştir. Son yıllarda ise enerji çevrim verimlerini artırmak amacıyla üstün elektronik ve optik özelliklere sahip tiyofen ve pirol bazlı iletken polimerler organik fotovoltaik uygulamalarda kullanılmaya başlanmıştır.

Organik π -konjuge iletken polimerler (polianilin, poliasetilen, vb.), poliasetilen polimer filmlerinin iyot, brom ve klor gibi halojen buharları ile etkileştirilmeleri (doplama, doping) sonucunda iletken özelliğe sahip olduğunun anlaşılmasından günümüze kadar geçen süreç içerisinde birçok ileri teknoloji uygulama alanında kendilerine oldukça önemli bir yer bulmuş ve “*plastik elektroniği*” olarak tanımlanan yeni bir dönemin başlamasına öncülük etmişlerdir. Bilhassa, tiyofen ve pirol gibi heterohalkalı aromatik bileşiklerden de benzer özelliklere sahip polimerlerin sentezlenmesi ve bu polimerlerin ışık saçan diyotlar (LED, OLED) (Kim vd. 1995), organik transistörler (Horowitz 1998), hafıza cihazları (Taylor ve Mills 2001), biyosensörler (Boehme vd. 2001), elektrokromik cihazlar (Atılın vd. 2010), yük depolama sistemleri (süperkapasitörler) (Simon 2008) ve organik fotovoltaiik hücreler (Camainoi vd. 2004) gibi birçok malzeme ya da cihazın yapımında kullanılma potansiyellerinin ortaya çıkması, bu malzemeleri birçok araştırmacının ilgi odağı haline getirmiştir. Tiyofen ve pirol esaslı iletken polimerler sahip oldukları üstün elektronik ve optik özelliklerinin yanı sıra yüksek işlenebilirlik, elastikiyet, mekaniksel ve çevresel dayanım, fonksiyonlu grup değişimi ile kolay türevlendirilebilme gibi avantajlarından dolayı birçok inorganik ve hibrit (inorganik-organik) türdeki malzemelere göre daha çok tercih edilmektedir.

Fotovoltaiik hücrelerde kullanılacak olan iletken polimerlerin, güneş ışınlarının farklı dalga boylarını soğurabilen, elektronik geçişler (π - π^* geçişleri) sırasında meydana gelen radikallerin sistem içerisindeki delokalizasyonuna olanak sağlayan ve çalışma koşullarında kararlılığını uzun süre koruyabilen kimyasal bir yapıya sahip olması gerekmektedir. Özellikle π - π^* geçişlerinin kolaylığı, polimerin elektronik ve optoelektronik özelliklerini doğrudan etkileyen ve fotovoltaiik olay esnasındaki fotoakımı artıran en önemli faktördür (Wu vd. 2009). Polimerlerin yapısında elektron donör (elektron salıcı) ve elektron akseptör (elektron çekici) karakterdeki grupların bir arada bulunması, π - π^* elektronik geçişlerini kolaylaştırarak polimerin bant aralığının (HOMO-LUMO enerji seviyesi) düşmesine neden olmaktadır. Son zamanlarda sıklıkla tercih edilen donör-akseptör stratejisi kullanılarak tasarlanan iletken polimerler ile yapılan denemeler sonucunda % 4-6 arasındaki enerji çevrim verimlerinin elde edilmesi, iletken polimerlerin kullanıldığı fotovoltaiik uygulamalarının daha çok bu alan üzerinde yoğunlaşmasına neden olmuştur (Yue vd. 2009). Diğer taraftan, donör-

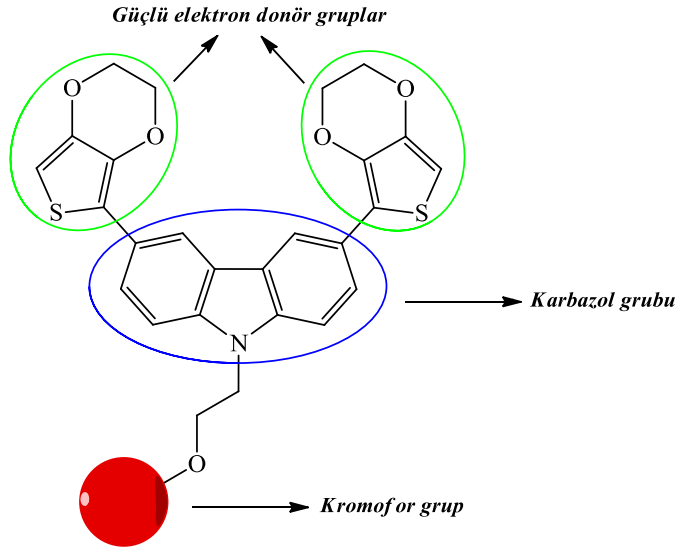
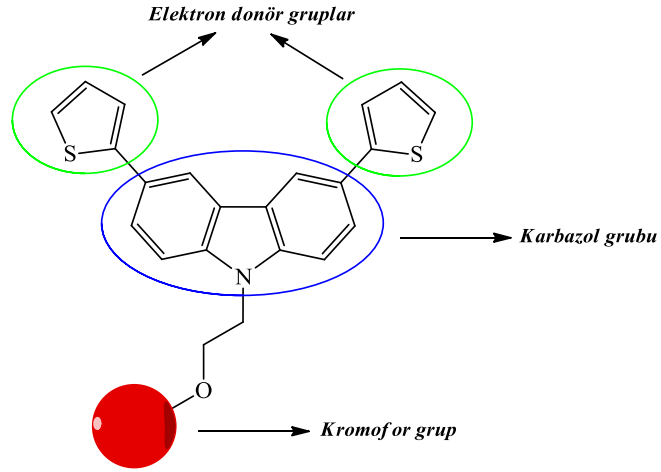
akseptör tipi iletken polimerlerin sentezinde kullanılan tiyofen ve pirol türevi monomerlerin benzer yapılara sahip olması bu alandaki malzeme çeşitliliğinin önündeki en önemli engel olarak görülmektedir. Günümüzde, ne yazık ki, fotovoltaik uygulamalarda kullanılabilecek niteliklere sahip polimerlerin teorik hesaplamalarla önceden tasarlanıp, ideal malzemelerin üretilmesi mümkün olamamaktadır. Bu konu ile ilgili genel yaklaşım ve yöntem; malzemeye istenilen elektronik ve optik özellikleri kazandırabileceği düşünülen farklı fonksiyonel grupları (donör-akseptör gruplar gibi) içeren yeni iletken polimerler sentezlemek ve bunları fotovoltaik hücre uygulamalarında test etmektir. Bundan dolayı, farklı elektronik ve optik özelliklere sahip iletken polimerlerin elde edilmesine yönelik, yeni tiyofen ve pirol monomerlerinin tasarlanması ve sentezlenmesi oldukça önemlidir. Ultra-viyole (UV) ve görünür bölge ışımaları, güneş ışınlarının yaklaşık olarak % 54'lük bir bölümünü oluşturmaktadır. Bu yüzden iletken polimerlerin, UV ve görünür bölge ışımlarına karşı duyarlılıklarının artırılması enerji dönüşüm verimini etkileyen en önemli faktördür. Bu amaçla, iletken polimerlerin ftalosiyanın, perilen ve fulleren gibi UV ve görünür bölgede absorpsiyon yapabilecek farklı yapılar ile türevlendirildiği birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar ile sentezlenen fotoduyarlılığı artırılmış donör-akseptör tipindeki iletken polimerlerin kullanıldığı fotovoltaik hücre uygulamalarında maksimum % 6'lık bir enerji çevrim veriminin elde edildiği gözlenmiştir. Diğer taraftan bu tür çalışmaların büyük bir çoğunluğu, sadece fulleren ve ftalosiyanın türevleri gibi sınırlı sayıda birkaç molekül üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu yüzden, yapısında fotoduyarlılaştırıcı olarak farklı boyarmaddeler veya kromofor gruplar içeren yeni iletken polimerlerin tasarlanması, sentezlenmesi ve fotovoltaik hücre uygulamalarının detaylı olarak araştırılması bu alandaki en önemli ihtiyaçlardan birisi haline gelmiştir.

Bu bağlamda, doktora tez çalışması kapsamında, fotovoltaik hücre uygulamalarına yönelik iletken polimerlerin sentezinde kullanılabilecek nitelikte ve yapısında güçlü kromofor karakterdeki süstitüentler içeren tiyofen ve pirol esaslı yeni monomerlerin elde edilmesi öngörülmüştür. Tez çalışmasının ilk aşamasında; kimyasal yapılarına şekil 1.1'de yer verilmiş olan, floresein, kumarin ve azobenzen gibi güçlü kromofor grupların metilen veya etilen köprüsü üzerinden monomer zincirine bağlı olduğu yeni tiyofen ve pirol türevlerinin sentezlenmesi planlanmıştır.



Şekil 1.1 Yapısında güçlü kromofor gruplar içeren tiyofen ve pirol türevleri

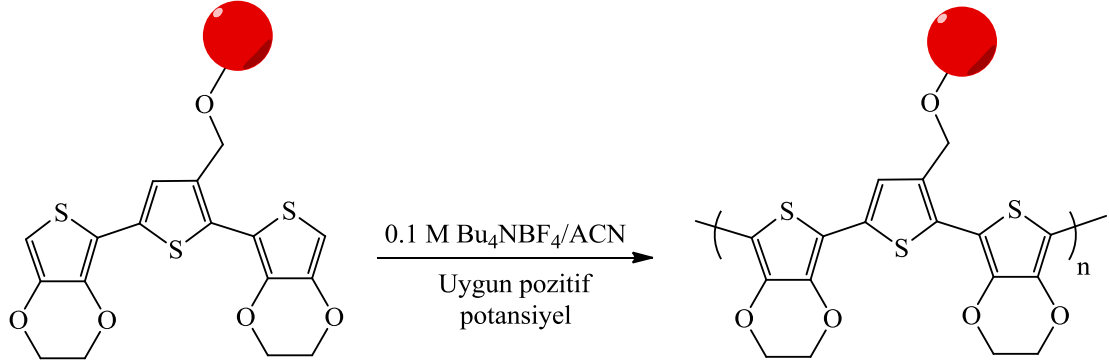
Diğer taraftan, fotoduyarlastırmada kullanılacak olan kromofor grupların karbazol gibi elektron donör karaktere ve kararlı radikaller oluşturma özelliğine sahip heteroaromatik gruplar üzerinden monomerlerin yapısına dahil edilerek, farklı özelliklere sahip monomerlerin sentezine olanak sağlayan yapıların elde edilmesi de hedeflenmiştir. Böylece güneş ışınlarının geniş bir aralığındaki dalga boylarını absorplama yeteneğine sahip, polimer zinciri ile kromofor yapı arasındaki enerji transferi sayesinde uyarılma ile oluşan radikalik türlerin delokalizasyonuna imkan tanıyan, konjugasyonu artırılmış ve düşük bant aralığına (band gap, E_g) sahip yeni iletken polimerlerin sentezinin mümkün olabileceği öngörülmüştür. Planlanan bu çalışmalar ile sentezi hedeflenen ve yapılarında güçlü kromofor gruplar içeren karbazol-tiyofen türevlerinden bazılarının kimyasal yapıları şekil 1.2’de gösterilmiştir.



Şekil 1.2 Kromofor grup içeren karbazol-tiyofen türevleri

Doktora tez çalışmasının bir sonraki aşamasında ise sentezi hedeflenen özellikli tiyofen ve pirol esaslı monomerlerin ve monomerlerden elde edilecek olan iletken polimerlerin fotovoltaiik uygulamalardaki kullanılabilirliklerinin ortaya konması amacıyla elektrokimyasal ve optik özelliklerinin incelenmesi planlanmıştır. Polimerizasyon reaksiyonlarında, polimerin uygulama alanlarındaki teknik ayrıntılar ve temel zorunluluklar göz önünde bulundurularak hem elektrokimyasal polimerizasyon, hem de kimyasal polimerizasyon tekniklerinin kullanılması öngörülmüştür. Elektrokimyasal polimerizasyon çalışmalarında; monomerlerin direkt olarak ITO (indiyum-kalay oksit)

cam elektrot gibi geçirgen substratların yüzeyinde polimerleştirilmesi ve özelliklerinin bu şekilde incelenmesi düşünülmüştür (Şekil 1.3).

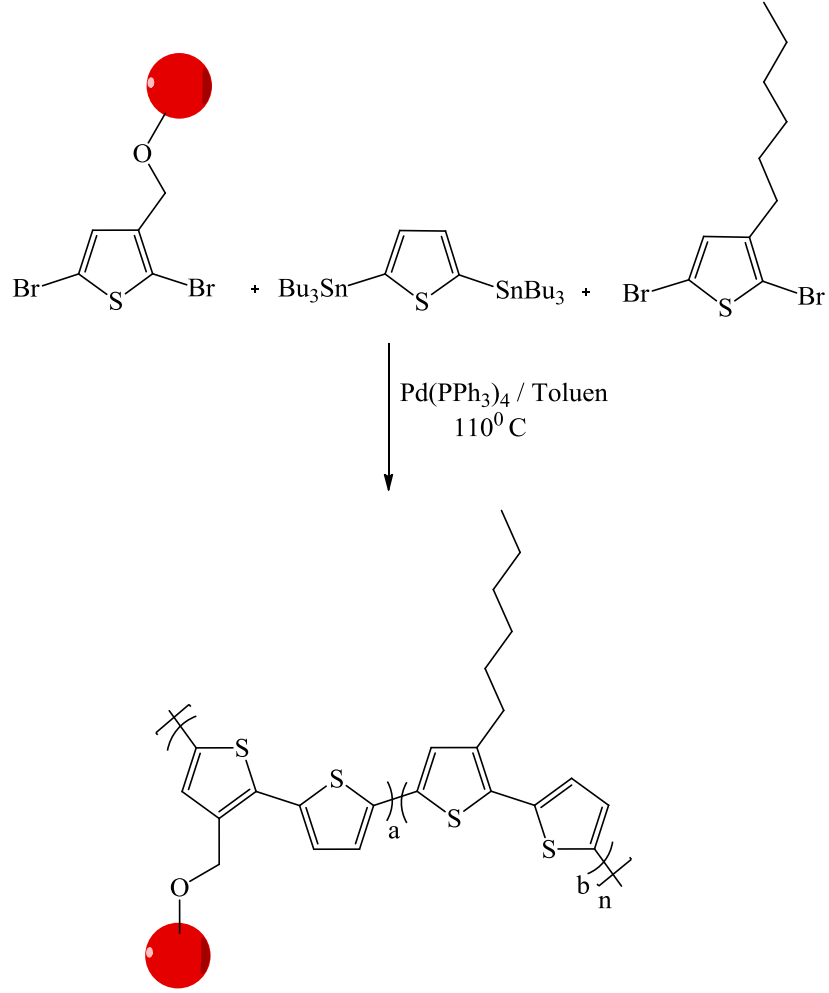


Şekil 1.3 Elektrokimyasal polimerizasyon teknikleri ile iletken polimerlerin hazırlanması

Elektrokimyasal polimerizasyon yöntemlerinden farklı olarak, kimyasal polimerleştirme reaksiyonları vasıtasıyla da organik çözücülerde çözünebilen polimerlerin hazırlanması planlanmıştır. Bu amaçla, kimyasal yapılarına şekil 1.1 ve şekil 1.2’de yer verilmiş olan özellikli monomerlerin sentezinde çıkış maddesi olarak kullanılan ve yapılarında güçlü kromofor gruplar bulunduran bileşiklerden yola çıkılarak, çeşitli polimerleştirme reaktifleri ve katalizörleri kullanılarak farklı yapılardaki yeni iletken polimerlerin sentezlenmesi hedeflenmiştir. Söz konusu olan bu kimyasal polimerizasyon tekniklerinden tez çalışması kapsamında kullanılması öngörülmüş olan örnek bir reaksiyon şekil 1.4’de yer almaktadır.

Elektrokimyasal polimerizasyon teknikleri kullanılarak elde edilecek olan iletken polimerlerin karakterizasyon işlemlerinin dönüşümlü voltametri (CV) ve dönüşümlü voltametri/UV-görünür absorpsiyon spektroskopisi teknikleri, kimyasal polimerizasyon reaksiyonları ile hazırlanacak çözünür polimerlerin kimyasal yapılarının ise FTIR, ¹H NMR, element analizi ve jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) kullanılarak aydınlatılması planlanmıştır. Bu çalışmaların devamında, karakterizasyon işlemleri sonucunda fotovoltaiik hücre uygulamaları için uygun olduğuna karar verilen iletken polimer örneklerinin fotovoltaiik performanslarının test edilmesine yönelik ön

Çalışmaların, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü'nde yer alan Güneş Enerjisi Araştırma ve Uygulama Merkezi'ndeki (GÜNAM) araştırma grupları ile ortak bir şekilde gerçekleştirilmesi de hedeflenmiştir.



şekil 1.4 Kimyasal polimerizasyon tekniği yardımıyla çözünür polimerlerin hazırlanması

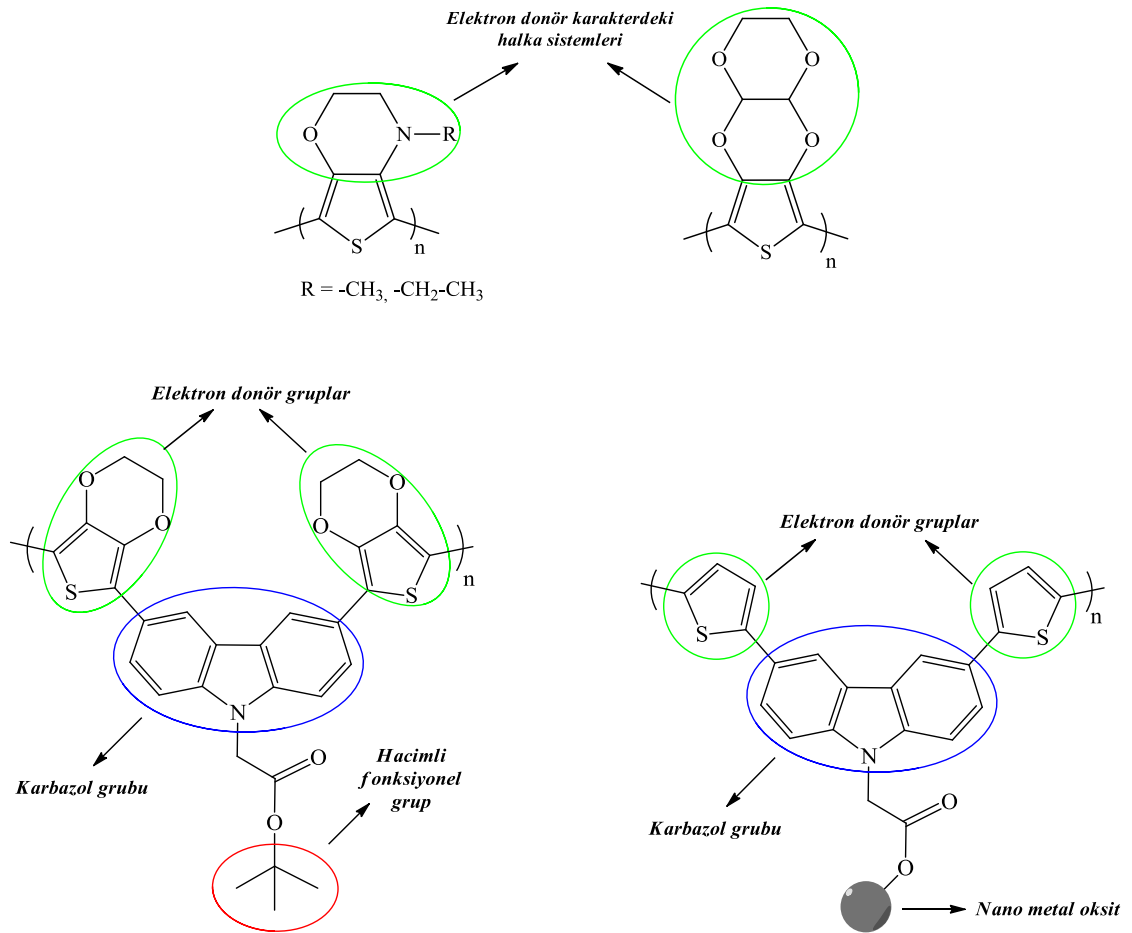
Doktora tez çalışması kapsamında sentezlenmesi hedeflenen özellikli tiyofen ve pirol esaslı iletken polimerlerin uygulamalarının inceleneceği diğer bir alan ise sperkapasitrlerdir. Süperkapasitörler ya da elektrokimyasal çift tabaka kapasitörleri (EDLC), günümüzdeki etkin enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesine yönelik araştırmalar sonucu ortaya ıkmiş olan yeni nesil elektrokimyasal enerji depolama araçlarıdır. Süperkapasitörler enerji ve güç yoğunlukları bakımından piller ve klasik

kapasitörler arasında bir yer tutarlar. Enerji yoğunlukları klasik kapasitörlere, güç yoğunlukları ise pillere oranla daha yüksektir (Pandolfo ve Hollenkamp 2006).

Süperkapasitör uygulamalarında elektrot malzemesi olarak genellikle, hem elektrokimyasal özellikleri, hem de yüzey morfolojileri bu alana uygun olan karbon nanotüpler, karbon nanofiberler, aktif karbonlar ve karbon areojeller gibi karbon bazlı materyaller (Toyoda vd. 2004, Li vd. 2008), farklı nano metal oksitler (RuO_2 , V_2O_5 , SnO_2 , IrO_2 , NiO , MoO ve MnO_2) (Prasad ve Miura 2004a,b, Yokoshima vd 2005, Liu vd. 2008, Patil vd. 2008, Epifani vd. 2012, Jeang vd 2013, Liu vd. 2013) ve iletken özelliğe sahip polimerik malzemeler kullanılmaktadır (Hashmi vd. 1997, Fan ve Maier 2006, Gupta ve Muira 2006). Son zamanlarda, bu elektrot malzemeleri arasında organik π -konjuge iletken polimerler, üstün elektrokimyasal özellikleri, yüksek kapasitans, enerji ve güç yoğunlukları bakımından karbon bazlı malzemeler ve metal oksitlere oranla daha ön plana çıkmaktadır. Bu yüzden, pseudökapasitörler olarak da bilinen iletken polimer bazlı süperkapasitörlere yönelik yeni elektrot malzemelerinin geliştirilmesi ve süperkapasitör performanslarının test edilmesi birçok araştırmacının ilgi odağı haline gelmiştir.

Günümüzde iletken polimerlerin kullanıldığı pseudökapasitör uygulamalarına yönelik çalışmalar incelendiğinde çoğunlukla benzer yapılarla sahip polianilin, poli(alkiltiyofen) ve poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) türevlerinin kullanıldığı görülmektedir (Ferraris vd. 1998, Bisa vd. 2008, Snook vd. 2011, Zhang ve Qin 2011). Bundan dolayı bu tür polimerler ile modifiye edilmiş olan elektrot malzemelerinin süperkapasitör uygulamalarında birbirine yakın spesifik kapasitans, güç ve enerji yoğunlukları elde edilmiştir. Ayrıca bugüne kadar süperkapasitif performansları araştırılmış olan iletken polimerden sadece birkaçının hem anot, hem de katot malzemesi olarak işlevsellik gösterdiği ortaya konmuştur. Bu bağlamda değerlendirildiğinde, literatürde mevcut olan örneklerden farklı olarak, yüksek spesifik kapasitans ile güç ve enerji yoğunluklarına sahip, anot ve katot malzemesi olarak kullanılabilecek nitelikteki yeni iletken polimerlerin sentezlenmesi süperkapasitör araştırmaları için oldukça önemli ve gerekli bir ihtiyaç haline gelmiştir. Bu amaçla, doktora tez çalışması kapsamında, yapısında elektron donör karakterdeki farklı sübstitüentler ve/veya halka sistemleri bulunduran

tiyofen bazlı yeni iletken polimerler ile bu polimerlerin kullanıldığı elektrot malzemelerinin hazırlanması ve süperkapasitif performanslarının detaylı olarak araştırılması hedeflenmiştir. Bu çalışmalara ilave olarak, tersiyer bütıl grupları gibi hacimli fonksiyonel gruplar ve nano metal oksitler gibi yarı iletken malzemeler ile modifiye edilmiş olan tiyofen esaslı monomerlerin ve iletken polimerlerin elde edilmesi ve yük depolama kapasitelerinin test edilmesi de öngörülmüştür. Böylece süperkapasitör uygulamaları için ideal bir elektrot yüzey morfolojisi olan oldukça gözenekli elektroaktif yüzeyler ile üstün elektronik özelliklere sahip yeni iletken polimerler bazlı kompozit malzemelerin elde edilmesinin mümkün olabileceği düşünülmüştür. Şekil 1.5’de, tez çalışması kapsamında süperkapasitif performanslarının incelenmesi planlanan tiyofen bazlı iletken polimerler yer almaktadır.



Şekil 1.5 Süperkapasitör uygulamalarında kullanılacak tiyofen bazlı iletken polimerler

Tiyofen esaslı özellikli monomerlerin sentezini takiben, bu bileşiklerin elektrokimyasal polimerizasyon reaksiyonlarının incelenmesi planlanmıştır. Monomerlerin, dönüşümlü voltametri (CV) ve sabit potansiyel elektrolizi gibi elektrokimyasal teknikler kullanılarak, grafit ve paslanmaz çelik gibi substratların yüzeylerinde polimerleştirilmesi ve elde edilen iletken polimerlerin FTIR, element analizi ve taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ile karakterize edilmesi öngörülmüştür. Son olarak ise, hazırlanan iletken polimer kaplı elektrot malzemeleri kullanılarak üretilcek simetrik ve asimetrik süperkapasitör cihazlarının çeşitli elektrolitik ortamlardaki kapasitif performans testlerinin dönüşümlü voltametri (CV), galvanostatik şarj-deşarj (GCD) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmesi planlanmıştır.

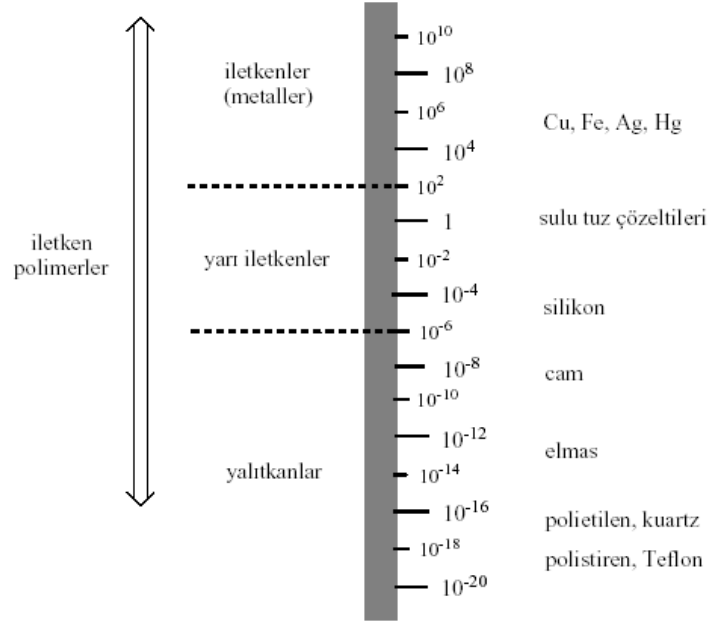
Kısaca özetlenecek olursa, bu doktora tez çalışması ile organik fotovoltaiik hücreler ve süperkapasitör gibi önemli uygulama alanlarında kullanılabilme potansiyeline sahip özellikli iletken polimerlerin sentezinde kullanılacak tiyofen ve pirol esaslı yeni monomerlerin elde edilmesi ve uygulama kapsamalarının aydınlatılması hedeflenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

Bu doktora tez çalışması kapsamında, organik fotovoltaiik hücreler (güneş pilleri) ve süperkapasitörler gibi iletken polimerlerin sıklıkla tercih edildiğı önemli uygulama alanlarında kullanılabılme potansiyeline sahip yeni ve özellikli iletken polimerlerin eldesinde kullanılabilecek tiyofen ve pirol esaslı monomerlerinin sentezlenmesi hedeflenmiştir. Bu doğrultuda, iletken polimerler hakkındaki genel bilgiler ile yukarıda bahsedilen uygulama alanlarında kullanılmakta olan tiyofen ve pirol türevleri hakkındaki ayrıntılı literatür araştırmasına ait sonuçların genel değeriendirilmesi aşağıda yer almaktadır.

2.1 İletken Polimerlerin Tarihçesi

İletken polimerler alanında gerçekleştirilen çalışmaların başlangıcı 19. yüzyılın ortalarına kadar dayanmaktadır. Sentetik π -konjuge organik polimerlerin iletken özelliğıne sahip olabileceğıne dair ilk kanıtlar 1862 yılında Letheby tarafından ortaya konmuştur. Letheby, asidik ortam koşullarında, anilini platin elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak yükseltgeyerek, kısmen iletken özelliğıne sahip polianilini elde etmiştir (Letheby 1862). Bu tarihten itibaren iletken polimerlerle ilgili farklı birçok çalışma yapılmış olmasına rağmen devrim niteliğindeki asıl önemli gelişme poliasetilen filmlerin sentezlenmesi ile sağlanmıştır. Shirakawa, 1974 yılında, Zigler-Natta katalizörünü kullanarak hekzan içerisinde gerçekleştirdiğı sentez çalışmaları sonrasında yalıtkan özelliğıne sahip gümüş renkli poliasetilen polimer filmler elde etmiştir (Ito vd. 1974). Shirakawa'nın ardından, 1977 yılında, Heeger, MacDiarmid ve Shirakawa, poliasetilen filmleri iyot, brom ve klor gibi halojen buharları ile etkileştirmiş ve pozitif katkılama (p-doping) adını verdikleri bu süreç sonunda yalıtkan nitelikteki poliasetilen filmlerin iletkenlik özelliğinin 10^7 - 10^8 kat arttığını gözlemlemişlerdir (Chlang vd. 1977). İletken polimerlerin iletkenlik özelliklerinin daha iyi anlaşılması açısından bu malzemelerin, metal, yarı iletken ve yalıtkan türdeki malzemeler ile kıyaslandığı bir skala şekil 2.1'de yer almaktadır.

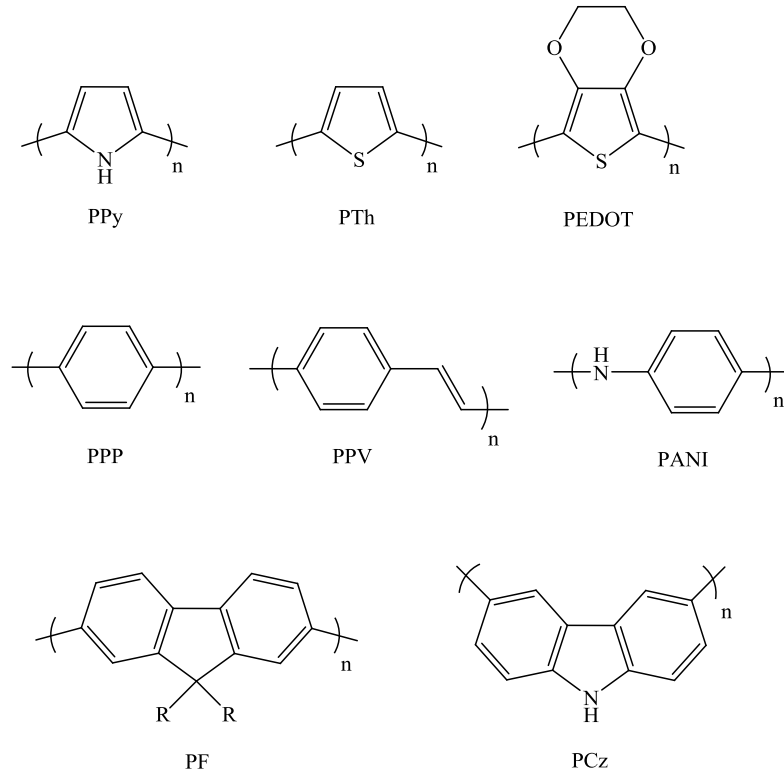


Şekil 2.1 İletken polimerlerin iletkenlik skalasındaki yeri

Shirakawa, Heeger ve MacDiarmid, bu buluşları sayesinde bir anlamda “*plastik elektronik*” devrinin başlamasına neden olmakla birlikte, iletken polimerler alanındaki gelişmelere yaptıkları önemli katkılardan dolayı 2000 yılı Kimya Nobel Ödülü’nü almaya hak kazanmışlardır.

Poliasetilenin katkılama adı verilen bir işlem sayesinde iletken özelliğe sahip olabileceğinin anlaşılmasının ardından, kimyasal veya elektrokimyasal yöntemlerle sentezlenebilen ve poliasetilenden daha kararlı, elektriksel iletkenliği daha iyi olan aromatik ve hetereoaromatik sistemler üzerindeki çalışmalar büyük bir hız kazanmıştır. Özellikle, 1980’li yılların başlarında, pirol ve tiyofen gibi hetereoaromatik bileşiklerin anodik elektropolimerizasyonu ile iletken özelliğe sahip yeni polimerlerin sentezlenmesi bu alana duyulan ilginin giderek artmasına neden olmuştur. Polipirol ve politiyofen türevlerinin yüksek iletkenliğe sahip olmalarının (yaklaşık 100 S cm⁻¹) yanı sıra hava ve neme karşı poliasetilenden daha dayanıklı olmaları, bu polimerik yapıların farklı birçok uygulama alanında kullanılabilme potansiyellerinin ortaya çıkmasını sağlamıştır.

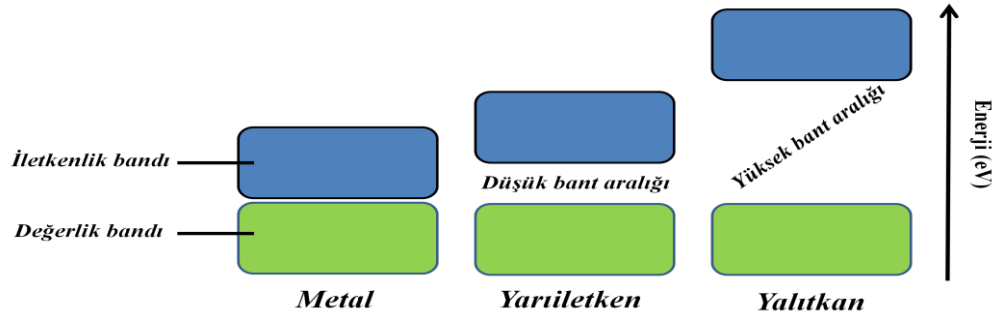
Günümüzde ise daha düşük yükseltgenme potansiyeline sahip, daha kolay işlenebilen ve ortam koşullarına karşı daha dayanıklı olabilecek politiyofen (PTh), polipirol (PPy), polifuran (PFu), polianilin (PANI), poli(p-fenilen) (PPP), poli(fluoren) (PF), poli(karbazol) (PCz) ve poli(p-fenilenvinilen) (PPV) türevleri gibi farklı yapılara sahip iletken polimerler ile ilgili çalışmalar yoğun olarak devam edilmektedir (Freund ve Deore 2007). Bahsedilen bu iletken polimer türevlerinden birçoğu, sahip oldukları farklı elektronik, kimyasal ve fiziksel özelliklerinden dolayı ışık saçan diyotlar (LED ve OLED) (Kim vd. 1995), elektrokimyasal sensörler (Boehme vd. 2001), alan etkili transistörler (FET) (Horowitz 1998), elektrokromik cihazlar (Atılğan vd. 2010), organik fotovoltaiik hücreler (OPV) (Camainoi vd. 2004) ve süperkapasitörler (SC) (Simon 2008) gibi birçok ileri teknoloji malzemenin ve cihazın yapımında halihazırda kullanılmaktadır. Son yıllarda, çalışmaların üzerinde yoğunlaştığı bazı iletken polimer sınıflarına şekil 2.2’de yer verilmiştir.



Şekil 2.2 Bilinen bazı iletken polimerler türevlerinin kimyasal yapıları

2.2 İletken Polimerlerdeki İletkenlik Mekanizması

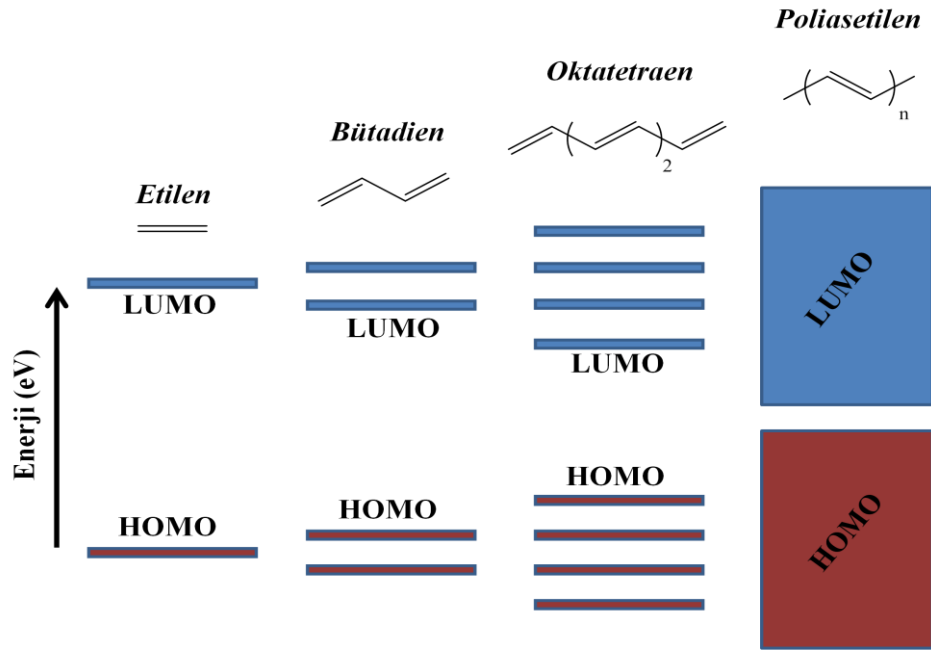
Polimerlerdeki iletkenlik olgusu metallerdeki iletkenlik mekanizmasına benzer bir şekilde açıklanmaktadır. Metallerdeki iletkenlik kavramı elektronların hareketine dayanan elektronik bir iletkenlik olup, maddedeki en yüksek enerjili dolu bant (değerlik bandı) ile en düşük enerjili boş bant (iletkenlik bandı) arasındaki elektronik geçişe dayanmaktadır. Bu iki elektronik seviye arasındaki enerji farkı ise bant aralığı (band gap, E_g) olarak adlandırılmaktadır. Band aralığının fazla veya az olması durumuna göre elektronlar değerlik bandından iletken bandına zor ya da kolay bir biçimde geçebilmektedirler. Metaller gibi iletken materyallerde bant aralığı sıfıra yakındır. Diğer taraftan yalıtkanlardaki bant aralığı elektronik bir geçişin gerçekleşmesine olanak sağlamayacak kadar büyük bir değere sahip olduğundan bu maddeler için bir iletkenlikten söz etmek mümkün değildir. Yarıiletkenlerde ise bant aralığı elektronların değerlik bandından iletken bandına geçişinin mümkün olabildiği 1 – 4 eV arasındaki bir değere sahiptir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 Metal, yarıiletken ve yalıtkan maddelerin bant aralığı

İletken polimerlerde ise metallerdeki değerlik bandının yerini en yüksek enerjili dolu molekül orbitalleri (HOMO) alırken, iletkenlik bandının yerini ise en düşük enerjili boş molekül orbitalleri (LUMO) almaktadır. HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasındaki elektronik geçişler, iletken polimerlerdeki iletkenlik olgusunun temelini oluşturmaktadır. İletken polimerlerde, polimer zinciri boyunca bulunan konjuge çift bağlar (konjuge π -sistemi) iletkenliğe önemli ölçüde katkıda bulunmaktadır. Yapıdaki konjuge bağların sayısı arttıkça HOMO-LUMO enerji seviyeleri arasındaki

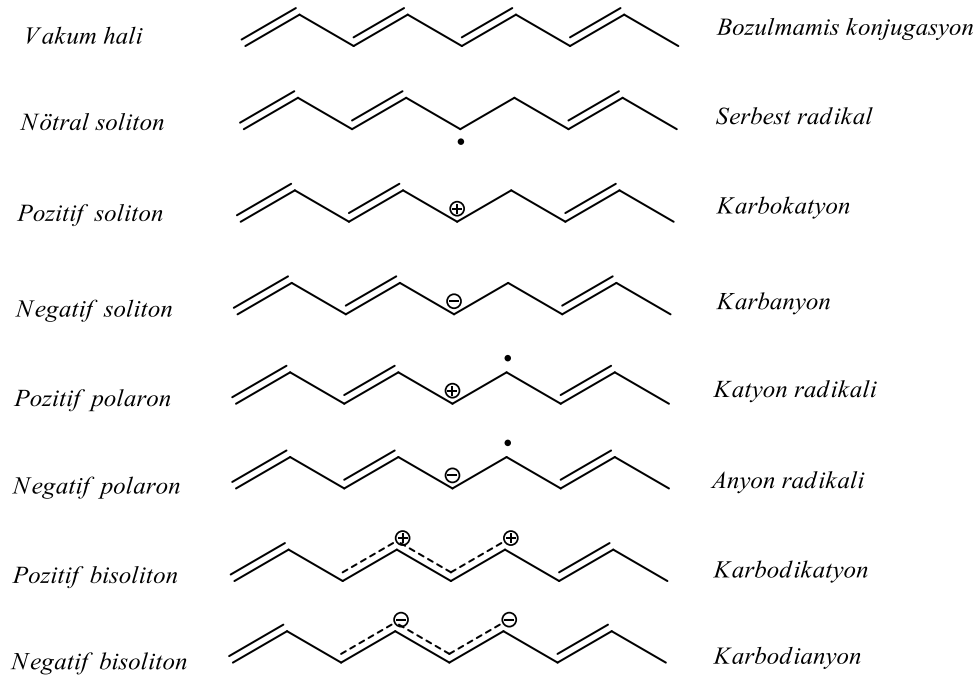
fark (bant aralığı, E_g) giderek azalarak malzemenin iletkenliğini artırmaktadır (Şekil 2.4). Fakat bu konjuge π -sistemi, polimerik materyallerin iletkenlik gösterebilmeleri için tek başına yeterli değildir. Konjugasyona ilave olarak, elektronca zengin veya elektronca fakir yük taşıyıcılarının katkılama (doplama, doping) denilen bir işlem ile polimer zincirine ilave edilmesi gerekmektedir.



Şekil 2.4 π -Konjuge sistemin bant aralığı (E_g) üzerindeki etkisi

Polimerin katkılanması (doplama) hem kimyasal, hem de elektrokimyasal olarak gerçekleştirilebilen bir işlemdir. Kimyasal doplamada genellikle I_2 buharları veya AsF_5 katkı malzemeleri kullanılırken, elektrokimyasal işlemlerde polimerin indirgenmesi ya da yükseltgenmesi elektrik akımı sayesinde meydana gelmektedir. Yükseltgemeye karşılık gelen katkılama p-tipi katkılama, indirgenmeye karşılık gelen katkılama ise n-tipi katkılama olarak adlandırılmaktadır (Çamurlu ve Toppare 2006). Polimere verilen veya alınan bir elektron ile HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasında ara bir enerji düzeyi oluşmasına neden olmaktadır. İndirgenme ile oluşan radikal anyon ve yükseltgenme ile oluşan radikal katyonlar “*polaron*” olarak, ikinci bir elektronun alınması veya verilmesi ile oluşan dikatyon ve dianyonlar ise “*bipolaron*” ya da “*bisoliton*” olarak adlandırılmaktadır. Hata türleri olarak değerlendirilen ve polimerin iletken özellik kazanmasında önemli rolü olan bu polaron ve bipolaronlar şekil 2.5’de

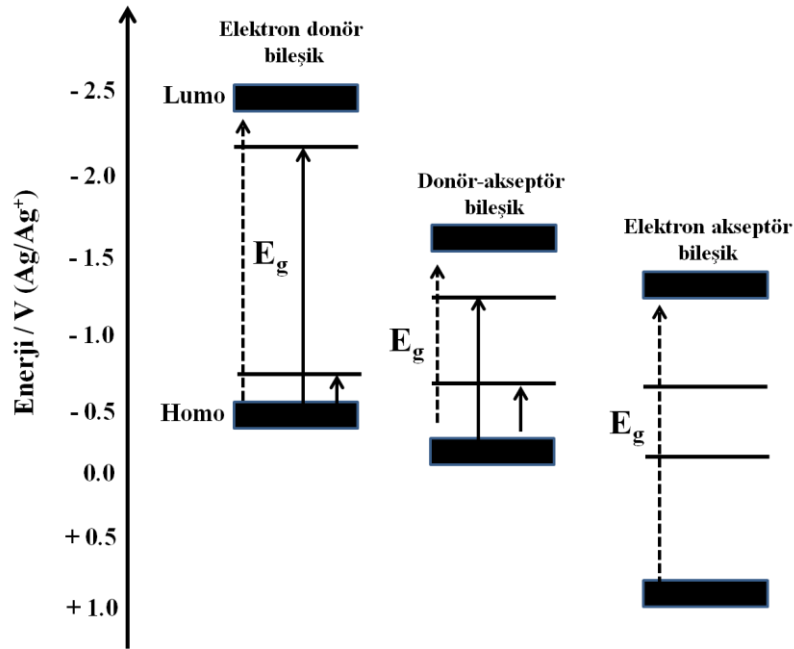
poliasetilen polimer zinciri baz alınarak gösterilmiştir. Doplama sonrasında meydana gelen polaron veya soliton enerji düzeyleri polimerin değerlik bandı (HOMO) ile iletkenlik bandı (LUMO) arasındaki yasak enerji düzeylerine yerleşerek bant aralığını ilk haline oranla farklı enerji seviyelerine ayırarak elektronik geçişlerin kolay hale gelmesini sağlamaktadır. Soliton türü hata merkezleri yalnızca polimer zinciri boyunca hareket edebilirken, bipolaronik türler ise bir polimer zincirinden diğerine aktarılabilir (hopping). Sonuç olarak bahsi geçen bu polaron, soliton ve ya bipolaron türündeki hata merkezleri polimerik materyalin iletkenlik özelliğini önemli ölçüde artırmaktadır. Poliasetilen, polianilin ve polipirol gibi π -konjuge sistemler üzerinde gerçekleştirilen ultra-viyole çalışmaları sonucunda, bu polimerik yapıların HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasındaki bant aralığının yarıiletkenlerdeki gibi 1,4 – 3 eV arasında bir değere sahip olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 2.5 Poliasetilen polimer zincirindeki hata merkezleri

Son zamanlarda ise iletken polimerler alanındaki çalışmaların büyük bir bölümünün bant aralığının düşürülmesine yönelik yöntemlerin geliştirilmesi üzerine yoğunlaştığı görülmektedir. Donör-akseptör yaklaşımı bu çalışmaların bir sonucu olarak ortaya

çıkması olan etkin bir stratejidir (Yue vd. 2009). Geliştirilen bu yaklaşıma göre polimer zinciri üzerinde elektron salıcı (donör) ve elektron çekici (akseptör) fonksiyonlu grupların bir arada bulunmasının polimerin π -konjuge sistemini genişleterek bant aralığını (E_g) önemli ölçüde düşürdüğü ortaya konmuştur. Donör ve akseptör yapılar olarak adlandırılan elektronca zengin ve elektronca fakir fonksiyonlu grupların yapıya dahil olması, polimerin elektron ilgisini artırmakta, iyonlaşma potansiyelini düşürmekte, absorpsiyon bandını yakın-IR bölgesine kadar genişletmekte ve etkin bir fotouyarılmış yük transfer özelliğinin kazanılmasına neden olmaktadır (Wu vd. 2009). Elektron donör ve elektron akseptör grupların bant aralığı üzerindeki olumlu etkisi şekil 2.6'daki enerji diyagramı ile açıklanmıştır.



Şekil 2.6 Donör ve akseptör grupların iletken polimerlerin bant aralığına etkisi

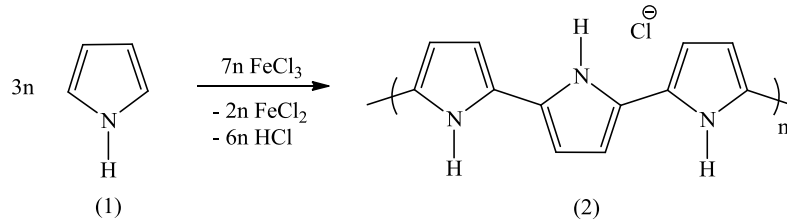
2.3 İletken Polimerlerin Genel Sentez Yöntemleri

Farklı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip iletken polimerler genel olarak, elektrokimyasal polimerizasyon, kimyasal polimerizasyon, fotokimyasal polimerizasyon, metatez polimerizasyonu, plazma, piroliz ve katı-faz polimerizasyonu gibi polimerizasyon teknikleri kullanılarak başarılı bir şekilde sentezlenebilmektedir. Diğer taraftan, daha başarılı sonuçlar alınması bakımından elektrokimyasal ve kimyasal

polimerizasyon yöntemlerinin diğer tekniklere oranla daha ön plana çıktığı görülmektedir. Bundan dolayı, iletken polimerlerin genel sentez yöntemleri başlığı altında bu iki sentez yönteminin ayrıntılarına yer verilmiştir.

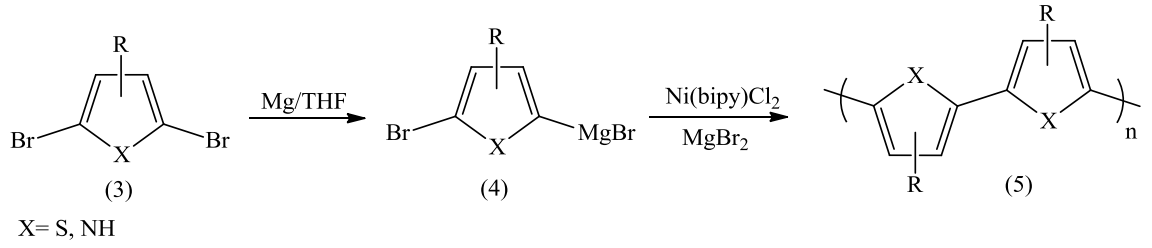
2.3.1 Kimyasal polimerizasyon yöntemleri

İletken polimerler genel olarak iki farklı kimyasal polimerizasyon tekniği kullanılarak sentezlenmektedir. Bu yöntemlerin ilkinde; monomerler FeCl_3 , RuCl_3 ve MoCl_5 gibi Lewis asidi yapısındaki yükseltgenler ile etkileştirilerek polimerleştirirler (Koeckelberghs vd. 2007, Nicolas vd. 2007). Polimerizasyon mekanizmasının ilk basamağında yükseltgen reaktifler tarafından oluşturulan başlatıcı radikal türler monomerlerle reaksiyona girerek serbest radikalleri ve iyonik yapıdaki ara ürünleri meydana getiriler. Daha sonraki basamaklarda ise bahsedilen bu türlerin birbirleri ile olan zincirleme reaksiyonları sonucunda iletken polimerlerin elde edilmesi söz konusudur (Reaksiyon 2.1).



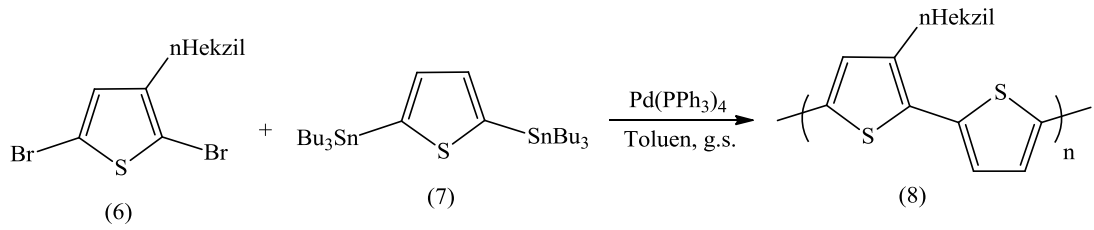
(Reaksiyon 2.1)

Yükseltgen reaktiflerin kullanıldığı bu kimyasal polimerizasyon yönteminden farklı olarak diğer polimerizasyon tekniğinde ise 2,5-dihalotiyofen veya 2,5-dihalopirrol bileşiklerinin $\text{Ni}(\text{bipiridil})\text{Cl}_2$ metal kompleksi katalizörlüğündeki indirgen eşleşme reaksiyonları üzerinden iletken özelliğe sahip polimerler sentezlenebilmektedir (Malinauskas 2001) (Reaksiyon 2.2).

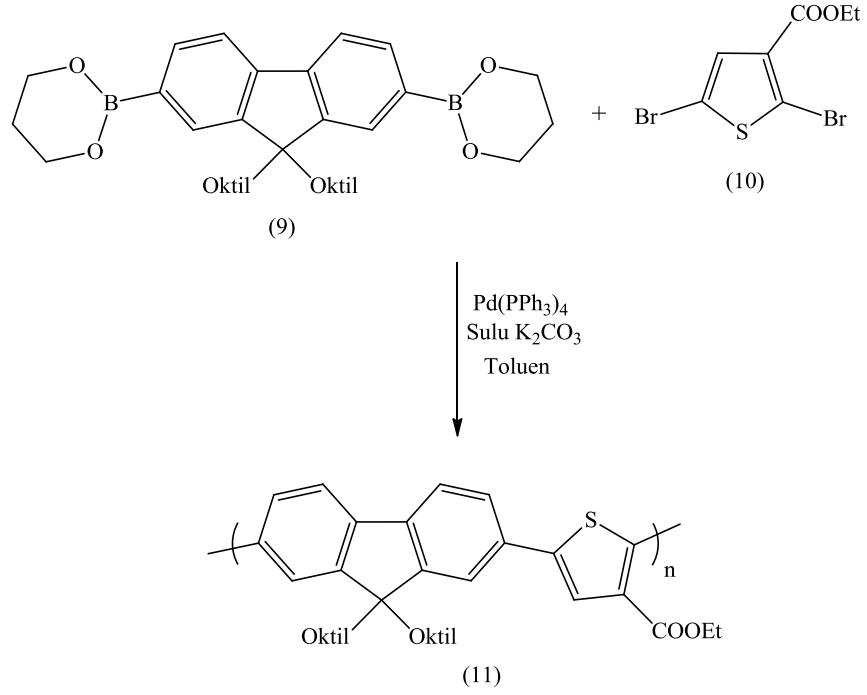


(Reaksiyon 2.2)

Farklı özelliklere sahip politiyofen ve polipirol türevlerinin elde edilebildiği bu iki kimyasal sentez yöntemine ilave olarak, son zamanlarda geliştirilmiş olan ve oldukça yüksek verimlerle polimer sentezine olanak sağlayan yeni metotlar da geliştirilmiştir. Stille (Reaksiyon 2.3) ve Suzuki (Reaksiyon 2.4) polimerizasyon reaksiyonları olarak bilinen ve çeşitli paladyum katalizörlerinin kullanıldığı bu yöntemler, genellikle organik çözücülerde çözünebilir iletken polimerlerin hazırlanmasında sıklıkla kullanılmaktadır (Xu vd. 2010, Göker vd. 2014).



(Reaksiyon 2.3)

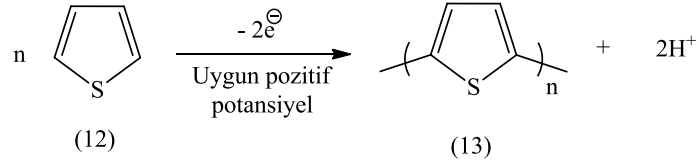


(Reaksiyon 2.4)

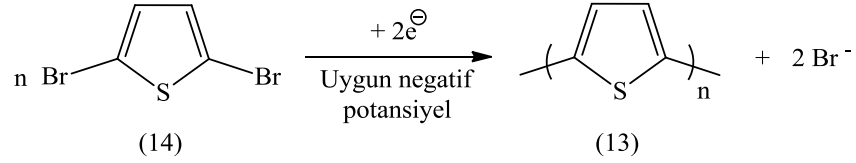
Hem Stille, hem de Suzuki türü kimyasal polimerizasyon reaksiyonlarında diğer kimyasal polimerizasyon reaksiyonlarından farklı olarak polimer zincir uzunlukları kullanılan reaktiflerin stokiyometrik oranları değiştirilerek kontrol edilebilmektedir.

2.3.2 Elektrokimyasal polimerizasyon yöntemleri

Monomerlerin elektrokimyasal yöntemler kullanılarak polimerleştirilmesi yükseltgenmeye dayalı anodik polimerizasyon reaksiyonları (Reaksiyon 2.5) ile indirgenmeye dayalı katodik polimerizasyon reaksiyonları (Reaksiyon 2.6) olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleştirilmektedir. Hem anodik, hem de katodik elektrokimyasal polimerizasyon yöntemleri, monomerlerin uygun bir destek elektroliti çözeltisi içerisinde üç elektrot sistemi (çalışma elektrodu, karşıt elektrot ve referans elektrot) kullanılarak direkt olarak elektrot yüzeylerinde polimerleştirilmesine dayanmaktadır.



(Reaksiyon 2.5)

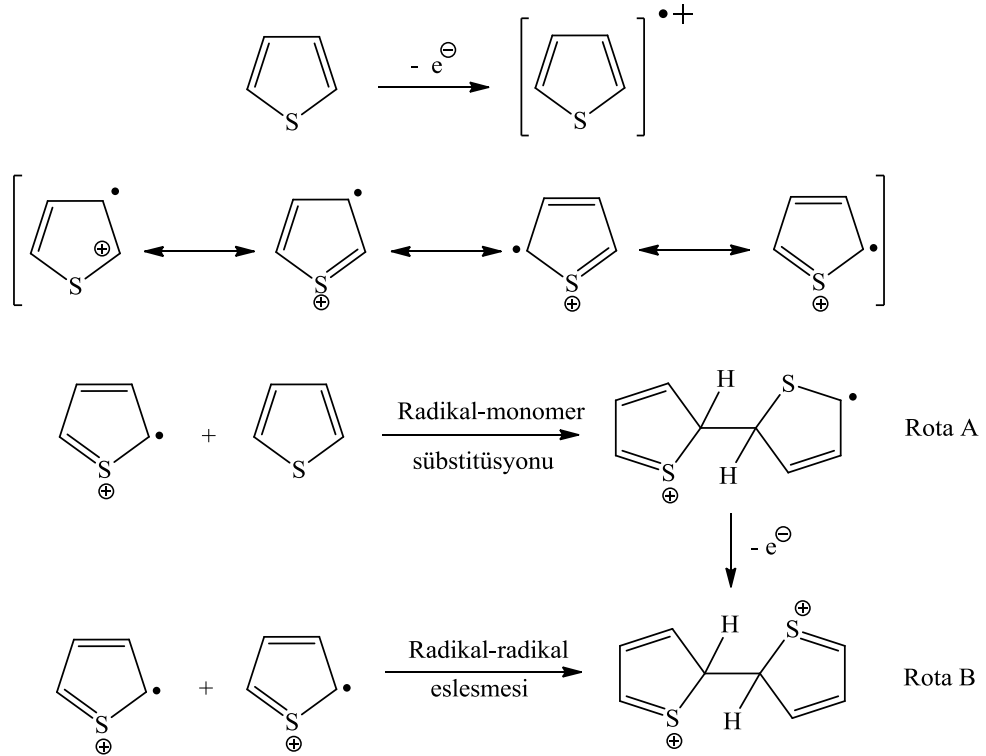


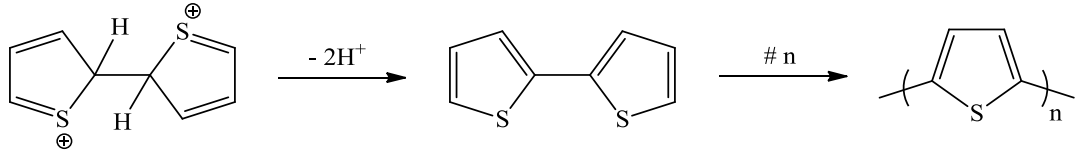
(Reaksiyon 2.6)

Elektropolimerizasyon yöntemleri, reaksiyonların oda sıcaklıklarında yürütülebilmesi, polimer filmlerin direkt olarak bir substrat üzerinde oluşturulabilmesi, kopolimer eldesine olanak sağlaması, elde edilen polimerler için ekstra bir saflaştırma işlemine ihtiyaç duyulmaması ve uygulanan potansiyel ve/veya akım yoğunlukları ile polimer film kalınlıklarının ayarlanabilmesi gibi avantajlarından dolayı kimyasal polimerizasyon yöntemlerine göre daha çok tercih edilen metotlardır. Bununla birlikte, anodik polimerizasyon yöntemleri ile hazırlanan iletken polimerlerin, genellikle kimyasal ve katodik elektropolimerizasyon teknikleri kullanılarak sentezlenen polimerlere göre bazı üstün özelliklerinin olduğu tespit edilmiştir. Anodik elektropolimerizasyon tekniği,

- i. yüksek elektroaktiviteye ve iletkenliğe sahip polimer filmlerin elektrot yüzeylerinde oluşturulabilmesini,
- ii. polimer filmlerin yüzey morfolojisi, kalınlığı ve iletkenliğinin, uygulanan potansiyel farklılığı, potansiyel tarama hızı ve polimerleştirme süresi ile kolaylıkla kontrol edilebilmesini,
- iii. polimerizasyon sürecinin ve oluşan iletken polimerlerin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal özelliklerinin reaksiyon ortamında (*in-sitü* olarak) incelenmesini mümkün kılmaktadır (Roncali 1992).

Anodik elektrokimyasal polimerizasyon reaksiyonları genellikle ECE (elektrokimyasal-kimyasal-elektrokimyasal) mekanizmasına göre yürüyen süreçlerdir. Reaksiyonun ilk basamağında monomer bir elektronluk yükseltgenme ile radikal katyona dönüşür. Bundan sonraki süreçte ise iki farklı mekanizma üzerinden polimerleşmenin meydana gelebileceği öngörülmüştür. İlk olasılıkta, oluşan radikal katyon, nötral monomer ile radikalik bir süstitüsyon reaksiyonuna girerek radikal katyon türündeki bir dimer meydana getirmekte, sonrasında bu araürün bir elektron ve proton kaybederek nötral dimere dönüşmektedir (Rota A). Bahsedilen reaksiyonun tekrarlanmasıyla da polimer zinciri uzamaktadır. Polimerizasyon için ikinci olasılık ise, ilk basamakta oluşan radikal katyonların radikal-radikal eşleşmesi ile bir dikatyona dönüşmesi ve ardından proton kaybederek aromatik yapıdaki dimer ürünü oluşturmasıdır (Rota B). Meydana gelen dimer, uygulanan potansiyel ile monomere göre dahay kolay yükseltgeneceği için zincir büyümesi hızlı bir şekilde gerçekleşerek polimerizasyon süreci tamamlanmış olur (Şekil 2.7). Her iki olasılık için de, elektrot yüzeyindeki elektron transfer hızının oluşan araürünlerin çözelti içerisindeki difüzyon hızından daha hızlı gerçekleşmesinden dolayı birbirini takip eden zincir reaksiyonların meydana gelmesi açısından herhangi bir zorluk söz konusu değildir (Chan ve Ng 1998).





Şekil 2.7 Tiyofenin elektrokimyasal polimerizasyonu için önerilen mekanizma

Bütün bunların yanı sıra elektrokimyasal polimerizasyon yöntemlerinde monomerlerin yapısında bulunan süstitüentler oldukça önem taşımaktadır. Mevcut süstitüentlerin karakteri, monomerin ve polimerin yükseltgenme potansiyeli, bant aralığı (band gap, E_g), oluşan polimerin çözünürlüğü, iletkenliği ve yüzey morfolojisi gibi önemli parametreleri doğrudan etkileyen faktörlerden biridir. Örneğin elektron donör (elektron salıcı) karakterdeki fonksiyonel gruplar varlığında, monomerler daha düşük potansiyellerde yükseltgenerek kolay bir biçimde polimerleşirken, elektron akseptör (elektron çekici) karakterdeki süstitüentler, monomerin elektron yoğunluğunu ciddi ölçüde azalttığı için elektrokimyasal polimerizasyon reaksiyonları göreceli olarak daha yüksek potansiyellerde gerçekleşmektedir.

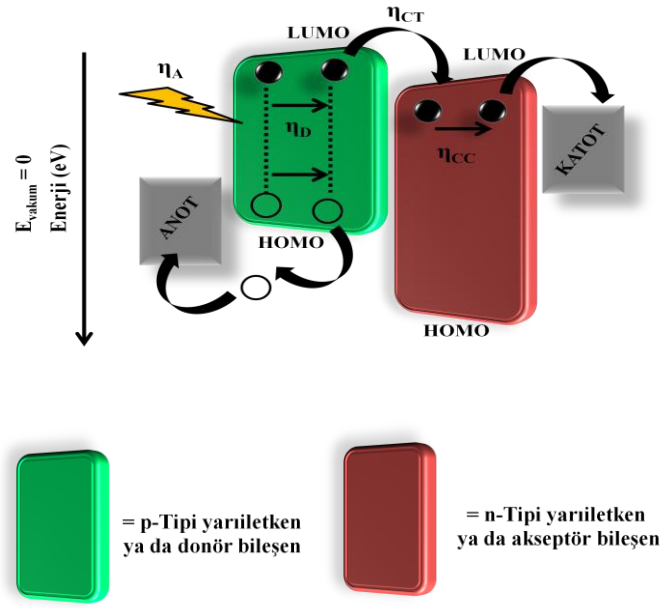
2.4 İletken Polimerlerin Kullanım Alanları

Yukarıda genel özelliklerinden bahsedilmiş olan iletken polimerler günümüzde, organik fotovoltaiik hücreler (OPV), süperkapasitörler (SCs), elektrokromik malzemeler veya cihazlar (ECD), alan etkili transistörler (FET), ışık saçan diyotlar (LEDs ve OLEDs) ve elektrokimyasal sensörler gibi birçok ileri teknoloji uygulama alanında kendilerine yer bulmuşlardır. Bu doktora tez çalışması kapsamında öncelikli olarak organik fotovoltaiik hücre ve süperkapasitör uygulama alanlarında kullanılabilme potansiyellerine sahip tiyofen ve pirol bazlı monomer ile iletken polimerlerin sentezi hedeflendiği için, bu alanlara yönelik genel bilgilere ve kaynak araştırmasına ağırlık verilmiştir. Diğer taraftan, örnek oluşturması bakımından, fotovoltaiik hücre ve süperkapasitörler dışındaki uygulama alanlarına yönelik çalışmalara ait genel bilgilerden ve kaynak araştırmasından ise kısaca bahsedilmiştir.

2.4.1 Organik fotovoltatik hücre (OPV) uygulamalarında kullanılan iletken polimerler

Organik fotovoltatik hücreler (OPVs) ya da bilinen diğer adıyla güneş pilleri en basit şekliyle, üzerlerine düşen güneş ışınlarını doğrudan elektrik enerjisine dönüştürebilen ileri teknoloji sistemler olarak tanımlanabilir. Bu bağlamda değerlendirildiğinde ister inorganik, ister organik bazlı olsun her fotovoltatik hücre için olmazsa olmaz bileşen güneş ışınlarının absorpsiyonunu gerçekleştirecek olan aktif materyaldir. Bilindiği üzere, iletken polimerler sahip oldukları genişletilmiş π -konjuge sistemlerinden dolayı elektromanyetik spektrumun mor-ötesi (UV), görünür bölge (Vis) ve hatta yakın kızıl ötesi (near-IR) bölgelerine denk düşen ışımaları absorplayabilmektedirler. Bu özelliklerinden dolayı iletken polimerler, fotovoltatik hücrelerde güneş ışınlarının etkin absorpsiyonu için kullanılan aktif film tabakası için oldukça uygun malzemelerdir.

Kısaca özetlenecek olursa, bir fotovoltatik olayın ilk aşaması güneş ışınlarının iletken polimerler gibi aktif bir malzeme tarafından absorplanması ve HOMO enerji seviyesinden LUMO enerji seviyesine meydana gelen elektronik geçiş sırasında uyarılmış bir kompleksin oluşmasıdır. Daha sonraki aşamada ise uyarılmış kompleksi oluşturan yüklerin ayrılması ("*exciton*" oluşumu) ve elektron verici bir yapıdan (inorganik malzemeler için p-tipi yarıiletken, iletken polimerler için elektron donör karakterdeki bileşen) elektron çekici bir yapıya (inorganik malzemeler için n-tipi yarı iletken, iletken polimerler için elektron akseptör karakterdeki bileşen) doğru bir yük transferi (elektron) söz konusudur. Son basamakta da, oluşan ve biriken yüklerin elektrotlar üzerinden dış devreye transfer edilmesiyle fotovoltatik süreç tamamlanmış olur (Giridharagopal ve Ginger 2010). Şekil 2.8'de fotovoltatik bir olayın şematik gösterimi yer almaktadır.



Şekil 2.8 Fotovoltaik hücrenin çalışma prensibi

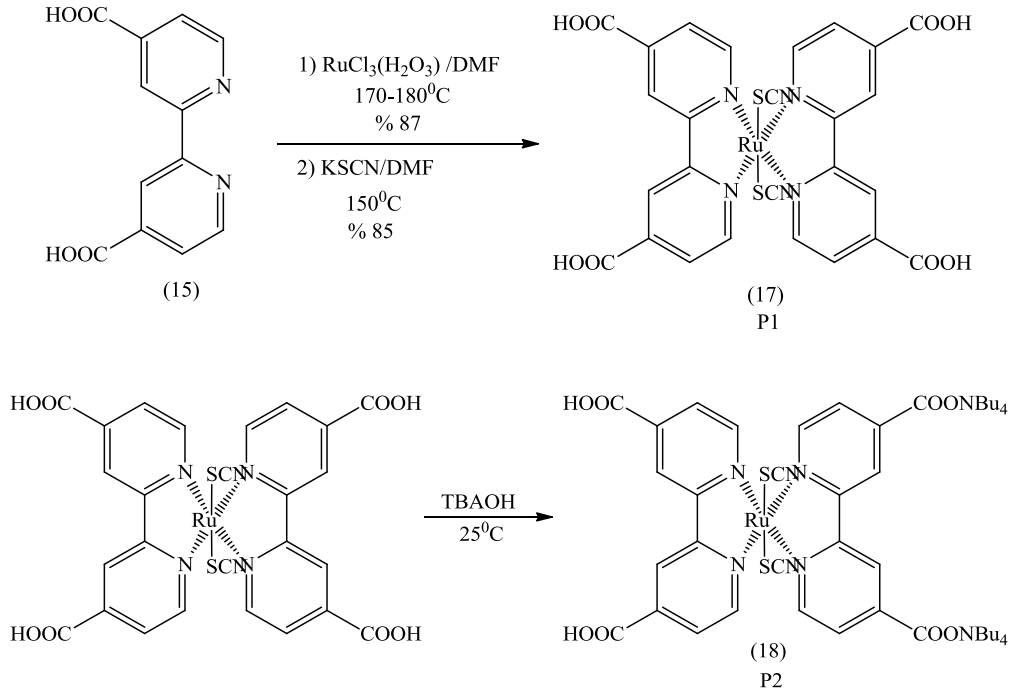
Şekil 2.8 için η_A foton absorpsiyonunu ve “exciton” oluşumunu, η_D “exciton” difüzyonunu, η_{CT} yük transferi ile “exciton” ayrışmasını ve son olarak da η_{CC} ise taşınım ile yük birikmesini ifade etmektedir. Bahsedilen bu fotovoltaik sürecin en kritik ve en önemli aşaması, güneş ışınlarının absorplanarak uyarılmış kompleksin oluşması ve yük ayrımının (exciton) meydana gelmesidir. Bu yüzden fotovoltaik hücrelerde kullanılacak foton absorplayıcı aktif yüzeylerin güneş ışınlarının geniş bir spektrum aralığındaki ışımayı etkin bir biçimde soğurması ve oluşan yüklerin sistem içerisindeki aktarımına olanak sağlayacak bir yapıda olması, fotovoltaik hücrenin performansı ve güç dönüşüm etkinliği açısından oldukça önemlidir.

İnorganik bazlı bir malzeme olan mono kristal yapıdaki silikon kullanılarak gerçekleştirilen laboratuvar ölçekli ilk fotovoltaik hücre uygulamalarından yaklaşık olarak % 6 – 10 arasında bir enerji çevrim verimi elde edilmiştir. Bugüne kadar, hem silikon gibi inorganik tabanlı, hem de hibrit yapıdaki malzemeler kullanılarak gerçekleştirilen fotovoltaik hücre çalışmalarının enerji çevrim verimlerinin istenilen düzeylerde olmaması ve uygulama maliyetlerinin oldukça yüksek olması, elektron aktarım mekanizmasında daha etkin rol alabilecek, güneş ışınlarının büyük bir kısmını etkin olarak absorplayabilecek ve ekonomik olarak bir dezavantaj oluşturmayacak

alternatif organik moleküllerin kullanılması fikrini ortaya çıkarmıştır. Bu amaçla ilk olarak, fotovoltaiik hücrelerde önemli bir devre elemanı olan ve elektron aktarımına aracılık eden I^-/I_3^- sıvı destek elektroliti yerine poliasetilen ve poli(sülfürnitrit) gibi π -konjuge polimerik malzemelerin kullanıldığı çalışmalar gerçekleştirilmiş ve fakat bu uygulamalardan elde edilen enerji çevrim verimlerinin % 0,1'in üzerine çıkamadığı gözlenmiştir. Poliasetilen ve poli(sülfürnitrit) ile elde edilen bu sonuçlara paralel olarak, yapısında elektron donör ve elektron akseptör karakterdeki fonksiyonlu gruplar bulunduran politiyofen ve polipirol türevleri ile gerçekleştirilen çalışmalarda, bu tür iletken polimerlerin çok iyi bir boşluk (pozitif yük) aktarım materyali olarak kullanılabilecekleri anlaşılmıştır. Bundan sonraki süreçte ise bahsedilen özelliklere sahip iletken polimerler fotovoltaiik hücre uygulamalarında sıklıkla tercih edilen malzemeler haline gelmiştir. Ayrıca elektron donör ve akseptör sübstitüentler içeren tiyofen ve pirol bazlı iletken polimerlerin, absorpsiyon bandının yakın-IR bölgesine kadar genişlemiş olması, elektron ilgilerinin fazla ve iyonlaşma potansiyellerinin ise düşük olması, bu malzemelerin fotouyarılma yoluyla meydana gelen yük transfer özelliklerine önemli ölçüde katkıda bulunmaktadır. Günümüzde, konjuge yapılar ile fotoduyarlılığı artırılmış ve yapısında elektron donör ile elektron akseptör sübstitüentler içeren iletken polimerler ile yapılan farklı birçok fotovoltaiik uygulaması mevcut olup, bu denemelerden ortalama % 4 – 6'lık enerji çevrim verimlerinin elde edildiğı görülmektedir.

Organik esaslı malzemelerle gerçekleştirilen ilk fotovoltaiik hücre uygulamalarında, bazı rutenyum bipiridil kompleksleri kullanılmıştır. Bu tür bileşiklerin, yapılarında bulunan karboksilik asit aktif uçları üzerinden titanyum dioksit (TiO_2) yüzeylerine tutturulması ve I^-/I_3^- sıvı destek elektroliti kullanılarak yapılan boya-duyarlılaştırılmış (dye-sensitized) fotovoltaiik hücre uygulamalarından % 7,1 gibi yüksek sayılabilecek enerji çevrim verimleri elde edilmiştir (O'Regan ve Gratzel 1991). Nazeerruddin ve Gratzel ise farklı sübstitüentler içeren ve P1 ve P2 ile simgelenen rutenyum bipiridil komplekslerinin (Reaksiyon 2.7) benzer hücre tasarımları ile fotovoltaiik performanslarını test etmiş ve enerji çevrim verimlerini $\eta = \% 9,3$ dolaylarına kadar yükseltmeyi başarmışlardır (Nazeerruddin vd. 2003). Bu tür rutenyum bipiridil komplekslerinin fotovoltaiik performanslarının iyi sayılabilecek düzeylerde olmasına

rağmen üretim maliyetlerinin oldukça fazla olması büyük ölçekli uygulanabilirlikleri açısından bir dezavantaj oluşturmaktadır.

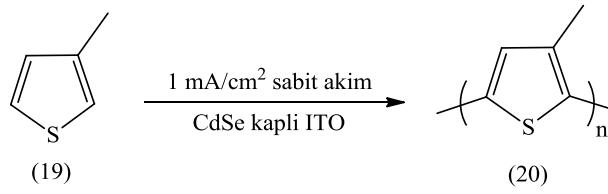


(Reaksiyon 2.7)

Rutenyum bipiridil kompleksleri ile gerçekleştirilen boya-duyarlaştırılmış (dye-sensitized) fotovoltaiik uygulamalarının ardından organik fotovoltaiik hücre araştırmalarında mihenk taşı sayılabilecek nitelikteki gelişme 1993 yılında Sarıçiftçi ve çalışma arkadaşları tarafından kaydedilmiştir. Dağıtılmış heteroeoklemlı fotovoltaiik hücre (bulk-hetereojunction photovoltaic cell) kavramının literatüre kazandırıldığı bu çalışmada, poli(p-fenilen vinilen) ve poli(3-oktiltiyofen) gibi basit yapıdaki π -konjuge iletken polimerlerin fulleren C_{60} ile değişik oranlardaki polimer matriks kompozitleri hazırlanmış ve bu karışımların foto uyarılmış elektron transfer hızları araştırılmıştır. Bahsedilen iletken polimer – fulleren C_{60} karışımlarının foton absorpsiyonunun ve “exciton” oluşumunun yaklaşık 10^{-12} ile 10^{-13} saniye mertebesinde olduğu elektron spin rezonans (ESR) spektroskopisi ile tespit edilmiştir (Günes vd. 2007). Elde edilen sonuçlar, elektron akseptör nitelikteki fulleren C_{60} yapısındaki karbon bazlı malzemenin

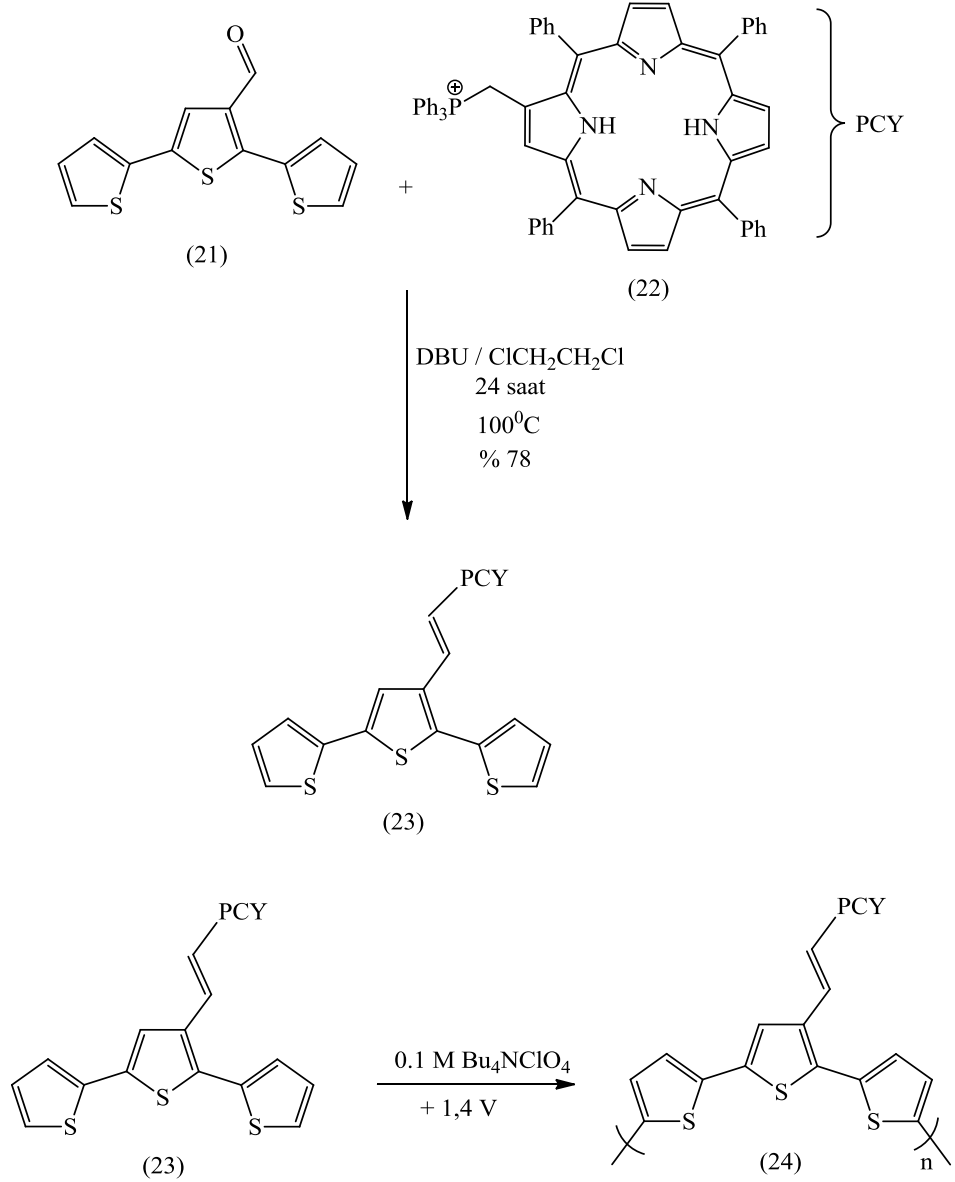
fotouyarılmış yük ayrımına (exciton oluşumu) ve transferine oldukça etkili bir şekilde aracılık ettiğini ortaya koymuştur. Bu gelişmenin akabinde, farklı yapılara sahip iletken polimerlerin tek başına ve/veya fulleren C₆₀ türevleri ile kompozit olarak kullanıldığı birçok fotovoltaik hücre uygulaması gerçekleştirilmiştir.

Chartier ve araştırma grubu tarafından yapılan bir çalışmada; 3-metiltiyofen bileşiği polikritalin yapıdaki kadmiyum selenür (CdSe) biriktirilmiş indiyum kalay oksit (ITO) cam elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak polimerleştirilmiş ve elde edilen heteroelektrikli hibrit malzemenin fotovoltaik performansı test edilmiştir (Reaksiyon 2.8). CdSe film tabakasının poly(3-metiltiyofen) aktif yüzeyinin difüzyon özelliğini artırdığı gözlenen bu deneme sonucunda $\eta = \% 1.3$ 'lük bir enerji dönüşüm veriminin elde edildiği gözlenmiştir (Chartier vd. 1998).



(Reaksiyon 2.8)

Tiyofen esaslı iletken polimerlerin kullanıldığı farklı bir çalışmada ise, güneş ışınlarının etkin bir biçimde absorplanabilmesi için porfirin gibi güçlü bir kromofor grup ile türevlendirilmiş olan tiyofen monomeri elektrokimyasal olarak ITO elektrot yüzeyinde polimerleştirilmiştir (Reaksiyon 2.9). İletken polimerin, I₂/KI redoks çifti içeren katı polimer elektrolitin kullanıldığı fotovoltaik cihaz uygulamalarında; $V_{oc} = 139 \text{ mV}$ açık devre potansiyeli ile $J_{SC} = 123,4 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$ kısa devre akımının oluştuğu ve $\eta = \% 0,02$ ' lik bir enerji çevrim veriminin elde edildiği gözlenmiştir (Too vd. 2001).

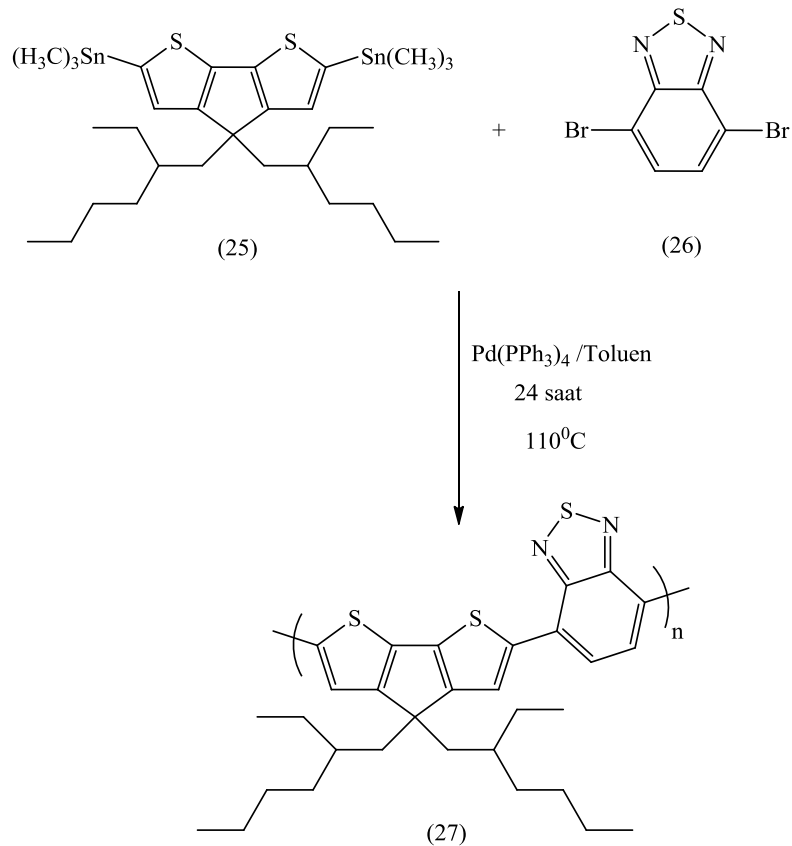


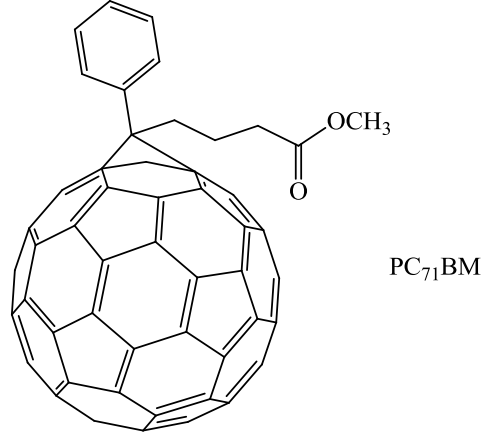
(Reaksiyon 2.9)

İletken polimerlerin kullanıldığı fotovoltaik hücre uygulamalarında zamanla ortaya çıkan en önemli problemlerden birisi, polimerik malzemenin fotovoltaik hücrede kullanılacak olan elektrot yüzeyine nasıl kaplanması gerektiği hususudur. Farklı özelliklere sahip tiyofen ve pirol monomerlerinin elektrokimyasal yöntemler kullanılarak direkt olarak elektrot yüzeylerinde polimerleştirilmesinin fotovoltaik hücre performansını önemli ölçüde etkilediği anlaşılmıştır. Elektrokimyasal yöntemler kullanılarak hazırlanan polimerik filmler tek tabaka yapısına sahip olmadığı için ışımının absorpsiyonu ve elektron aktarım basamaklarında etkin olarak yer

alamamaktadırlar. Bu amaçla organik çözücülerde çözülebilen iletken polimerlerin hazırlanmasına ve daha sonrasında ise döndürerek kaplama yöntemi ile elektrot yüzeylerine uygulanmasına dayalı teknikler geliştirilmiştir.

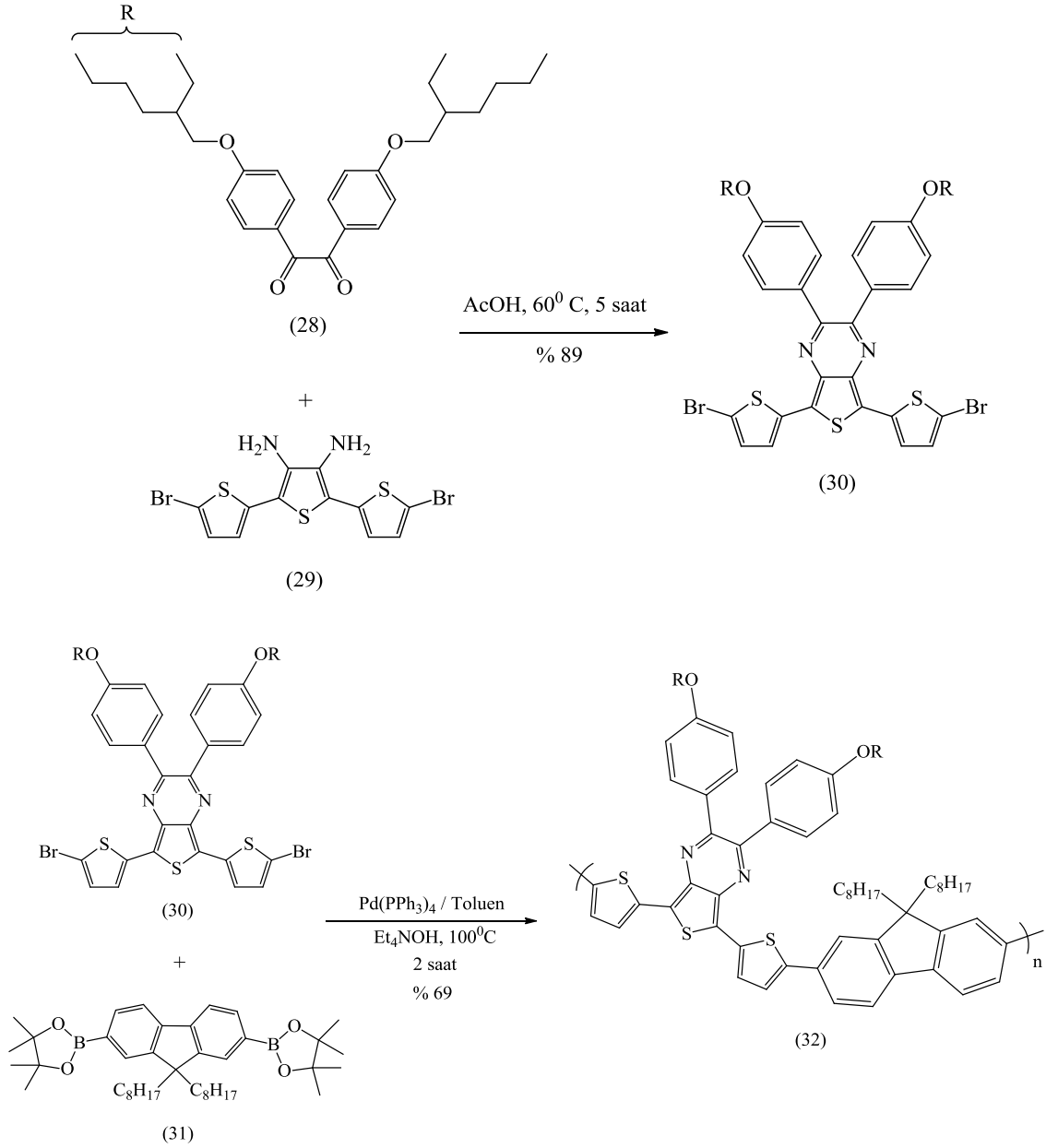
Bu tür çözünür π -konjuge organik polimerlerin kullanıldığı bir çalışma Mühlbacher ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada; yapısındaki uzun alkil zincirleri sayesinde organik çözücülerde çözünebilen donör-akseptör tipi düşük bant aralığına sahip poli(ditiyofenbenzotiyadiazol) türevleri sentezlenmiş ve PC₇₁BM olarak bilenen fulleren C₇₁ bütirik asit metil ester türevi ile değişik oranlarda karıştırılarak elektrot yüzeyine döndürerek kaplama tekniği kullanılarak uygulanmıştır (Reaksiyon 2.10). Hazırlanan dağıtılmış heteroeklemlili fotovoltaiik hücre elektrokimyasal teknikler kullanılarak karakterize edilmiş ve J_{SC} = 10 – 11 mA/cm² kısa devre akımı ile η = % 3,2 enerji çevrim veriminin meydana geldiği tespit edilmiştir (Mühlbacher vd. 2006).





(Reaksiyon 2.10)

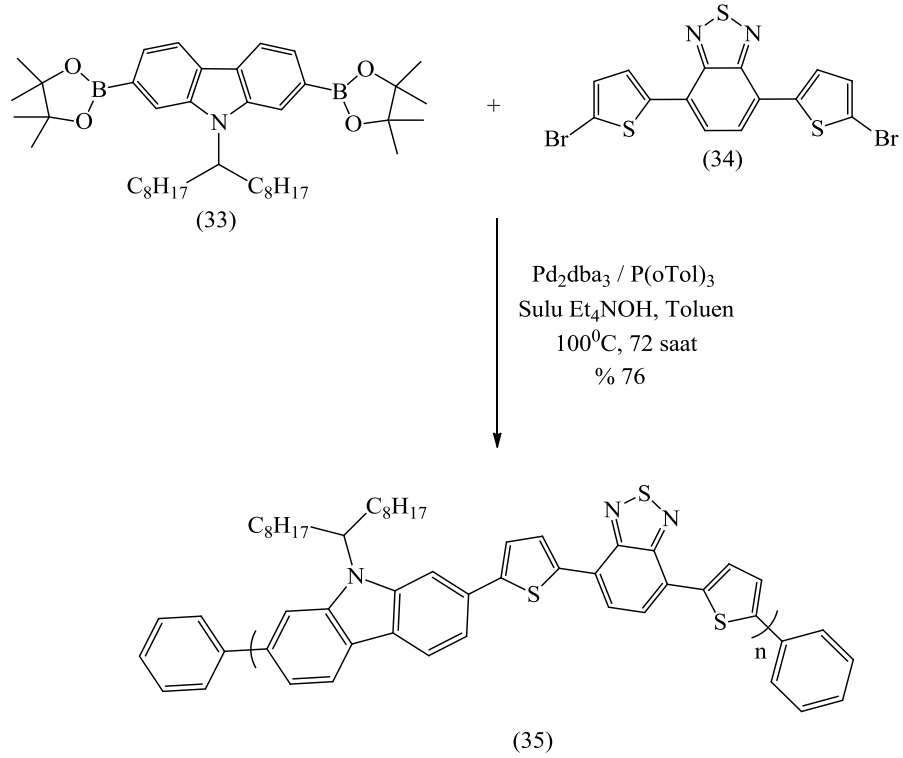
Çözünür iletken polimerlerin kullanıldığı farklı bir çalışmada ise absorpsiyon bandı yakın IR bölgesine kadar genişletilmiş olan ve düşük bant aralığına sahip ($E_g = 1,6$ eV) fluoren-tiyofen kopolimeri (Reaksiyon 2.11) ve PCBM (fulleren C₆₀ bütirik asit metil ester) karışımları hazırlanmış ve fotovoltaiik performansları test edilmiştir. Elektrokimyasal çalışmalar sonucunda, en iyi fotovoltaiik performans olan $J_{SC} = 8$ mA/cm² kısa devre akımı ve $\eta = \% 2,2$ enerji çevrim veriminin polimer/PCBM (1:4) karışımı ile hazırlanan dağıtılmış heteroelektroli hücre ile elde edildiği gözlenmiştir (Mammo vd. 2006).



(Reaksiyon 2.11)

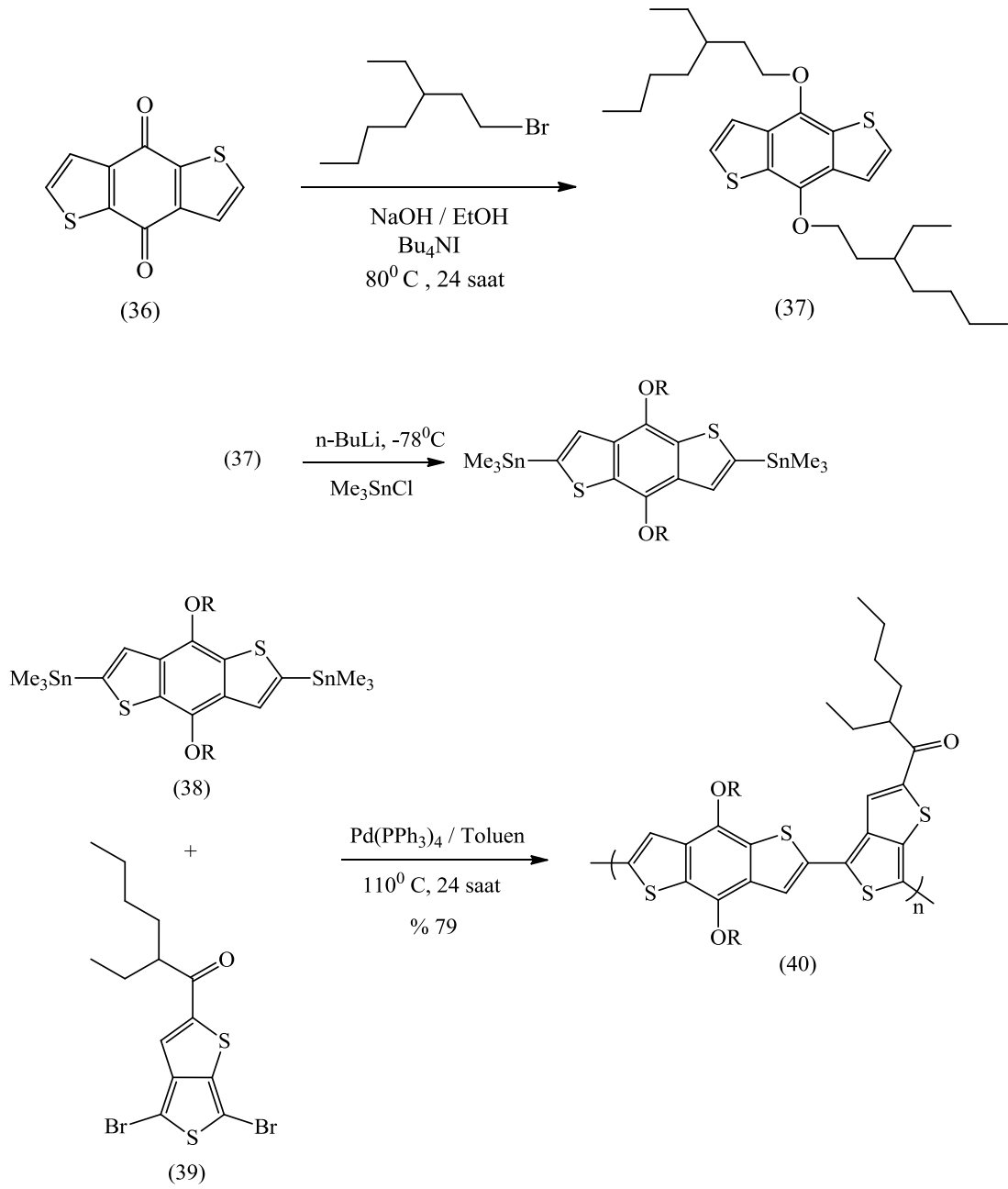
İletken polimere çözünürlük özelliği kazandıran uzun alkil zincirlerinin karbazol grubu gibi heteroaromatik bir yapı üzerinden polimer zincirine dahil edildiği tiyofen-karbazol tipi farklı bir kopolimer de Blouin ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenmiştir (Reaksiyon 2.12). Elde edilen donör-akseptör yapısındaki düşük bant aralığına ($E_g = 1,5$ eV) sahip yüksek molekül kütleli çözünür iletken polimer ve PCBM kullanılarak hazırlanan dağıtılmış hetereoeklemlı fotovoltaiik hücreden $\eta = \% 3,6$ 'lık bir enerji çevrim verimi elde edilmiştir. Bu çalışma ile karbazol halkasının iletken polimer zincirine

kazandırdığı ekstra düzlemselliğin (planarity) ve absorpsiyon özelliğinin, benzer çalışmalara oranla biraz daha fazla olan enerji çevrim verimi üzerinde oldukça önemli bir etkisinin olduğu anlaşılmıştır (Blouin vd. 2007).



(Reaksiyon 2.12)

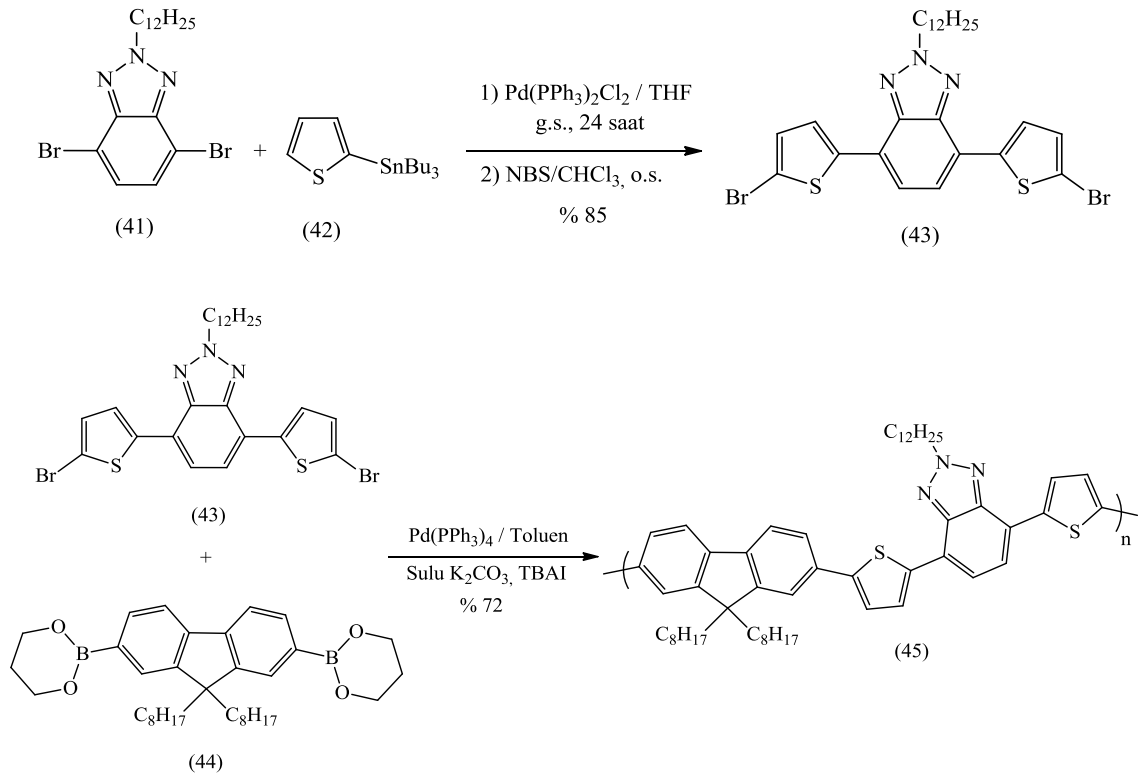
Çözünür iletken polimerler kullanılarak bugüne kadar elde edilmiş en yüksek fotovoltaiik performanslardan birinin gözlendiği farklı bir çalışmada da; 1,61 eV bant aralığına sahip ve alkil grupları ile türevlendirilmiş olan benzotiyeno-tiyenotiyofen yapısındaki kopolimer paladyum katalizli kimyasal polimerizasyon yöntemi ile başarılı bir şekilde sentezlenmiştir (Reaksiyon 2.13). Elde edilen iletken polimer ile PC₇₀BM'nin 1:1 oranında hazırlanan çözeltisi kullanılarak üretilen dağıtılmış heteroeklemlı fotovoltaiik hücre ile V_{OC} = 0,7 V açık devre potansiyeli, J_{SC} = 14,7 mA/cm² kısa devre akımı ve η = % 6,43 enerji çevrim verimi değerlerine ulaşılmıştır (Hou vd. 2009).



(Reaksiyon 2.13)

Organik fotovoltaiik hücre uygulamalarında oldukça iyi performanslar gösteren donör-akseptör tipi çözünür iletken polimerlerin yapılarına bakıldığında, elektron akseptör bileşen olarak hem kolay sentezlenebilmesi, hem de iyi bir akseptör grup olması sebebiyle sıklıkla benzotiyodiazol halka sisteminin tercih edildiği görülmektedir. Kaya ve arkadaşları 2012 yılında yaptıkları çalışmada, sentezledikleri iletken polimerlerin yapısında benzotiyodiazol grubu yerine akseptör karakteri daha iyi olan alkil süstitüe

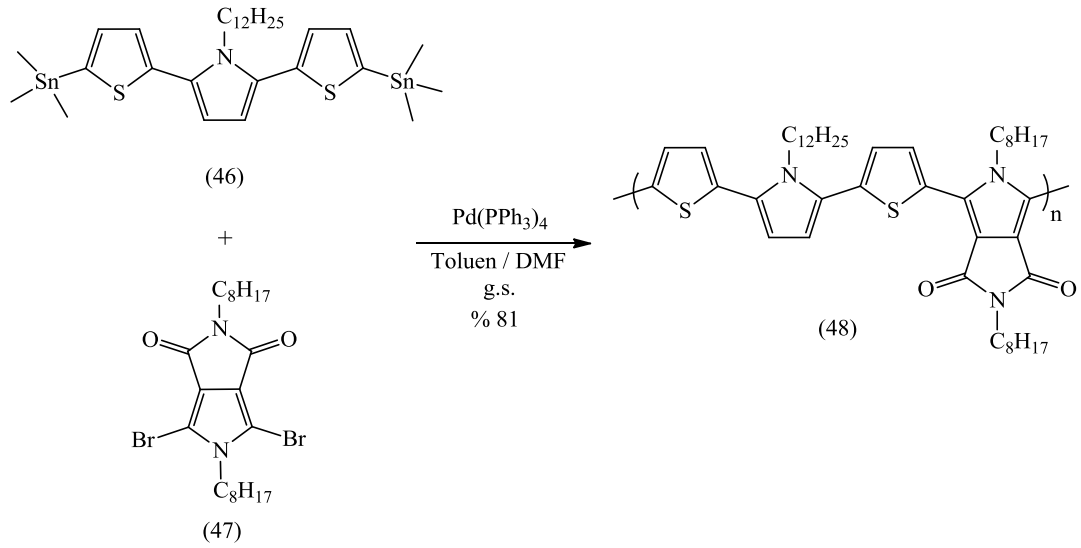
benzotriazol halka sistemini kullanmışlardır (Reaksiyon 2.14). 2,56 eV'luk bir bant aralığına sahip tiyofen esaslı çözünür iletken polimer ve PC₆₀BM ile hazırladıkları dağıtılmış heteroeklemlı fotovoltaiik hücrenin ise V_{OC} = 0,6 V'luk bir açık devre potansiyeli, J_{SC} = 3,4 mA/cm² lik bir kısa devre akımı ve η = % 0,56'lık bir enerji çevrim verimi oluşturduğunu tespit etmişlerdir. Bu araştırma ile elde edilen sonuçlar, benzotriazol halka sisteminin donör-akseptör tipi iletken polimerlerin yapısında alternatif akseptör bileşen olarak kullanılabileceğini ortaya koymakla beraber, benzotiyodiazol grubundan farklı olarak çeşitli süstitüentlerle türevlendirilebilme imkanından dolayı malzeme çeşitliğinin artırılması açısından da önemli bir gelişme sağlamıştır (Kaya vd. 2012).

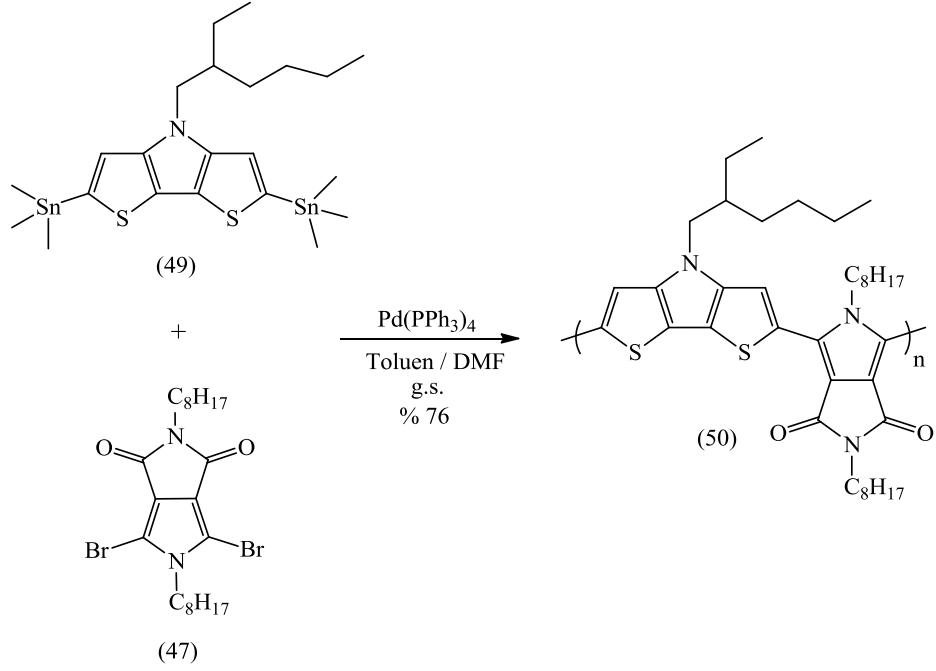


(Reaksiyon 2.14)

Tiyofen türevleri kadar yaygın olmasa da organik fotovoltaiik hücre uygulamalarında kullanılan diğeri bir π -konjuge sistem ise pirol esaslı iletken polimerlerdir. Bu tür heteroaromatik yapıların tercih edildiğı bir çalışmada; uzun alkil zincirleri ile

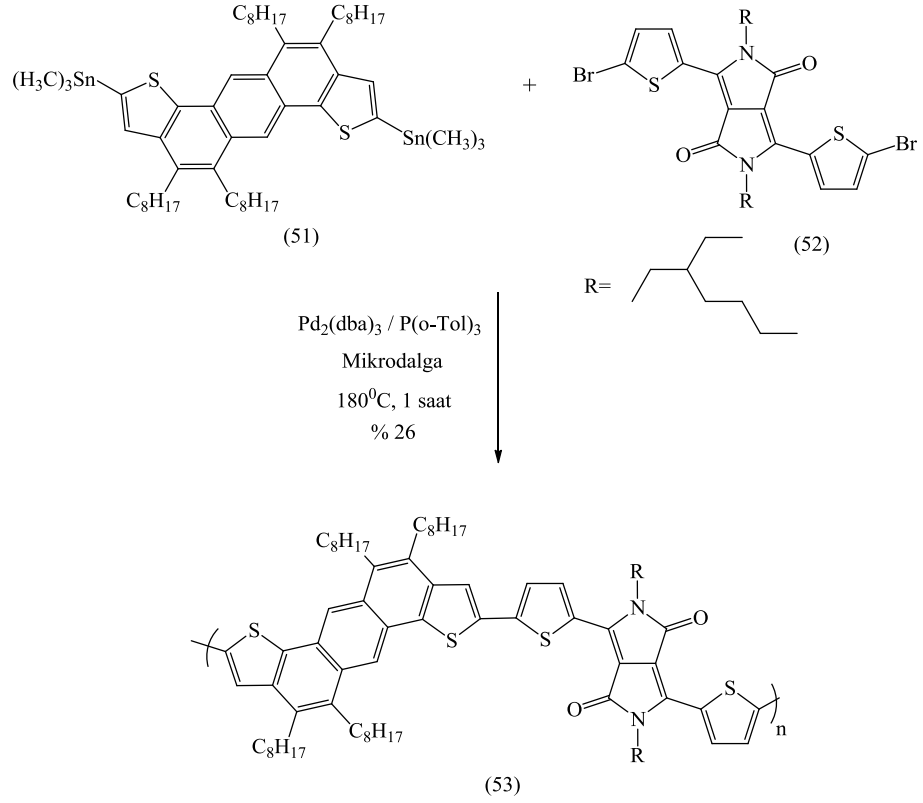
türevlendirilmiş olan pirolo[3,4-c]pirol halka sistemi içeren çözünür iletken polimer türevlerinin fotovoltaik performansları incelenmiştir (Reaksiyon 2.15). İlk olarak pirol bazlı iletken polimerlerin ultra viyole (UV) spektroskopi davranışları ile elektrokimyasal özellikleri araştırılmış ve hem absorpsiyon özelliklerinin ($\lambda_{\text{maks}} = 477$ nm ve $\lambda_{\text{maks}} = 534$ nm), hem de bant aralıklarının ($E_g = 2,09$ eV ve $E_g = 1,89$ eV) fotovoltaik hücre uygulamaları için uygun olduğu ortaya konmuştur. Sonrasında, iletken polimerler ile PC₇₁BM' in kütlece 1:2 oranlarındaki karışımlarından hazırlanan dağıtılmış heteroelektroli fotovoltaik hücrelerin performansları test edilmiştir. Çalışma sonucunda $J_{\text{SC}} = 6,24$ mA/cm² kısa devre akımı, $V_{\text{OC}} = 0,56$ V açık devre potansiyeli ve $\eta = \% 1,64$ enerji dönüşüm verimleri gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre pirol esaslı konjuge sistemlerin de en az tiyofen bazlı olanlar kadar iyi fotovoltaik performanslar sergileyebilecekleri anlaşılmıştır (Tamilavan vd. 2013).





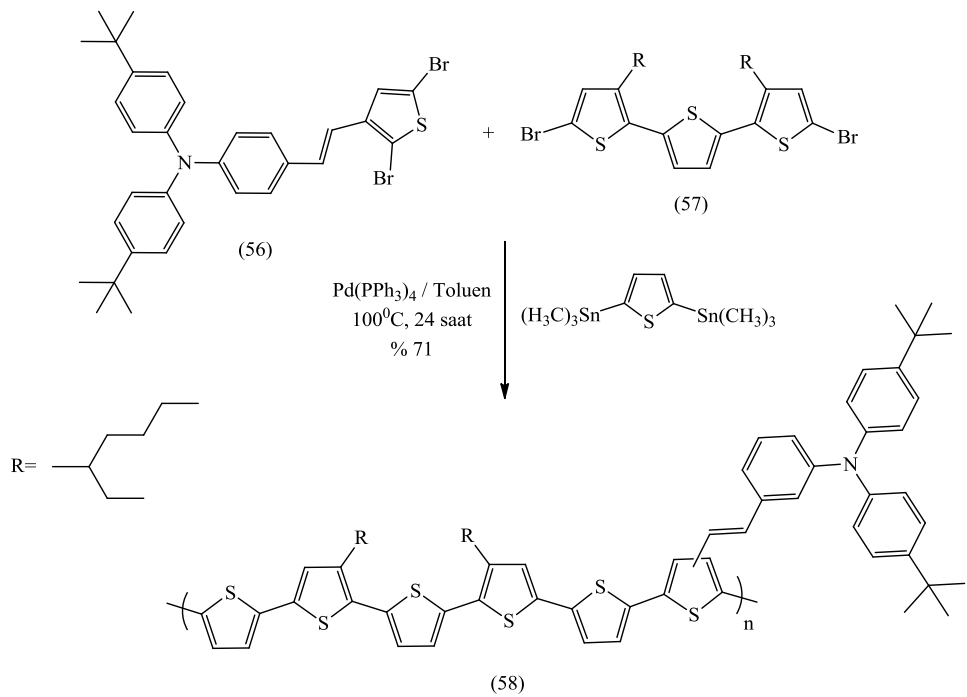
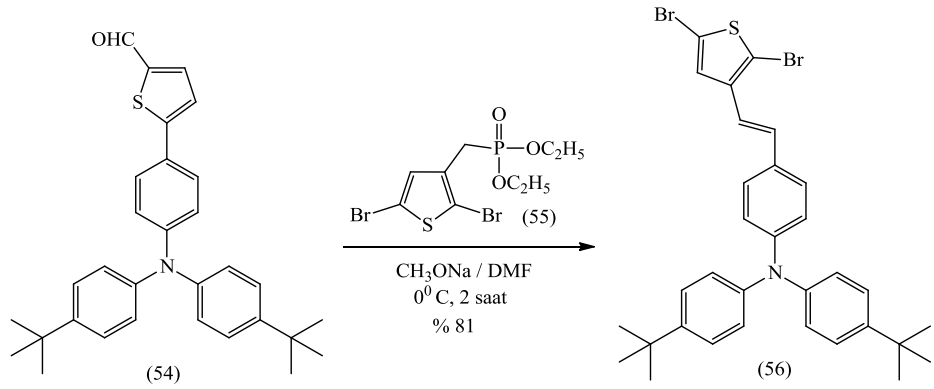
(Reaksiyon 2.15)

Son zamanlarda ise yapısında elektron donör ve elektron akseptör karakterdeki fonksiyonel grupları bulunduran ve konjugasyonu artırılmış triarilamin ile ditiyenodiketopirolopirol türevlerinin fotovoltaiik hücre uygulamalarının ön plana çıktığı görülmektedir. Bu tür malzemeler kullanılarak gerçekleştirilen fotovoltaiik uygulamalardan $\eta = \% 2.7 - 3,6$ gibi oldukça iyi sayılabilecek enerji çevrim verimlerinin gözlemlendiği rapor edilmiştir. Bahsedilen çalışma örneklerinden ilki Wu ve çalışma arkadaşları tarafından ditiyenodiketopirolopirol esaslı iletken polimer türevleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmada; elektronca zengin antraditiyofen birimleri ile elektron akseptör özelliğe sahip ditiyenodiketopirolopirol birimlerinin, mikrodalga ışımasının kullanıldığı kimyasal polimerizasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiş (Reaksiyon 2.16) ve elde edilen donör-akseptör tipi kopolimerin PC₇₁BM ile birlikte hazırlanan dağıtılmış heteroelektrikli fotovoltaiik performansı incelenmiştir. Elektrokimyasal performans testleri sonucunda, kopolimer/PC₇₁BM (1:2,5 w/w) karışımından oluşan fotovoltaiik hücrenin $V_{OC} = 0,66$ V açık devre potansiyeli, $J_{SC} = 9,49$ mA/cm² kısa devre akımı ve $\eta = \% 3,66$ enerji çevrim verimi oluşturduğu anlaşılmıştır (Wu vd. 2012).



(Reaksiyon 2.16)

Ditiyenodiketopirolopirol türevlerine benzer biçimde, iletken polimerlerin fotovoltaiik performanslarına olumlu katkıda bulunan diğer bir fonksiyonel grup ise triarilamin bileşikleridir. Genellikle trifenilamin sübstitüe ve tiyofen esaslı iletken polimerlerin tercih edildiği bu tür fotovoltaiik uygulama çalışmalarından ortalama % 2 – 3 arasındaki enerji çevrim verimlerinin elde edildiği gözlenmiştir. Trifenilamin sübstitüe tiyofen türevleri kullanılarak gerçekleştirilen bir çalışmada; ilk olarak paladyum katalizli kimyasal polimerizasyon tekniği ile iletken özelliğe sahip kopolimer başarılı bir şekilde sentezlenmiştir (Reaksiyon 2.17). Sonrasında, kopolimer/PC₆₁BM karışımının döndürülerek kaplama tekniği ile ITO cam elektrot yüzeyine uygulanması ile hazırlanan dağıtılmış heteroeklemlili fotovoltaiik hücrenin performans testleri gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan fotovoltaiik hücrenin $V_{OC} = 0,74$ V açık devre potansiyeline ve $\eta = \% 2,77$ enerji çevrim verimine sahip olduğu rapor edilmiştir (Wang vd. 2013).



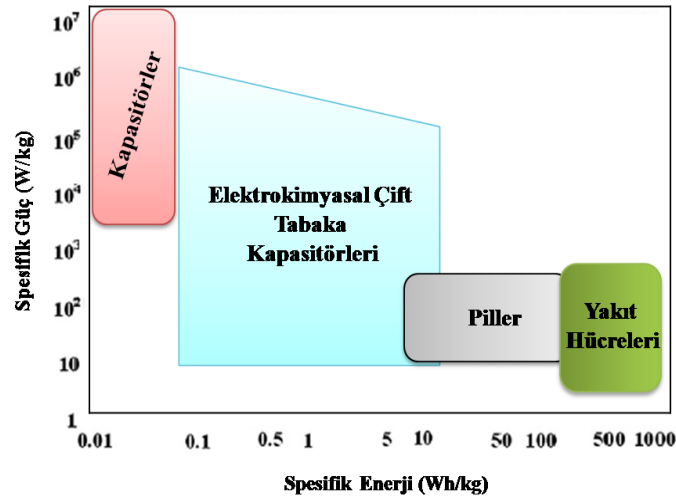
(Reaksiyon 2.17)

Organik fotovoltaiik hücre uygulamaları ile ilgili temel bilgiler ve kaynak araştırması hakkında genel bir değerlendirme yapıldığında; yapısında elektron donör ve elektron akseptör karakterdeki fonksiyonel grupları bulunduran tiyofen ve pirol esaslı iletken polimerlerin sahip oldukları avantajlardan dolayı ön plana çıktığı görülmektedir. Bu tür iletken polimerlerin genişletilmiş konjugasyon özelliklerinin ve bant aralıklarının (E_g) çeşitli türevlendirme çalışmaları ile ayarlanabilir olması, fotovoltaiik enerji çevrim verimleri üzerinde olumlu bir etki yaratmaktadır. Diğer taraftan, bu alanda kullanılan

iletken polimerlerin daha etkin bir mor ötesi-görünür bölge-yakın kızıl ötesi absorpsiyon yapabilmeleri için fotoduyarlılıklarının artırılması gerekmektedir. Bugüne kadar yapılan çalışmalar incelendiğinde; fotoduyarlılığı artırmak amacıyla polimer zincirlerinin sadece porfirin ve ftalosiyanın gibi sınırlı sayıda kromofor grup ile türevlendirildiği görülmektedir. Bu durum, tiyofen ve pirol esaslı iletken polimerlerin organik fotovoltaiik hücre uygulamalarında belirli bir enerji çevrim verimi eşığının üzerine çıkılamamasına neden olmaktadır. Hem malzeme çeşitliliğinin artırılması, hem de daha iyi fotovoltaiik performansların elde edilmesi açısından, yapısında fotoduyarlılığı artırıcı ve güneş ışınlarının geniş bir aralığını absorplayabilecek farklı yapıdaki kromofor grupları içeren, düşük bant aralıklı ve konjugasyonu artırılmış tiyofen ve pirol esaslı yeni iletken polimerlerin sentezlenmesi bu alandaki en önemli ihtiyaçlardan biri haline gelmiştir.

2.4.2 Süperkapasitör (SCs) uygulamalarında kullanılan iletken polimerler

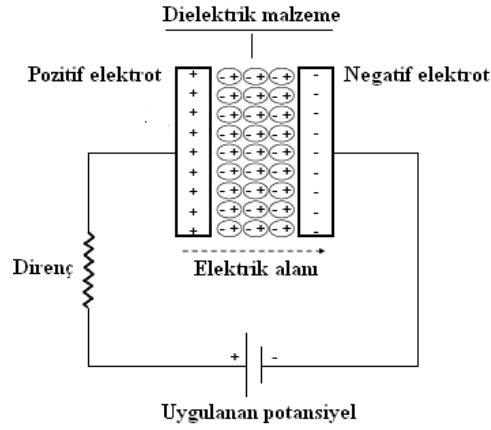
Süperkapasitörler veya daha yaygın bilinen adıyla elektrokimyasal çift tabaka kapasitörleri (EDLCs), elektrik enerjisinin etkin olarak depolanabilmesine yönelik araştırmaların sonucu olarak ortaya çıkmış olan yeni nesil bir enerji depolama sistemidir. Süperkapasitörler, güç (~15 kW/kg) ve enerji (~5 Wh/kg) yoğunlukları bakımından klasik kapasitörler ile birincil ya da ikincil piller arasında bir yer tutmaktadır. Enerji yoğunlukları klasik kapasitörlere, güç yoğunlukları ise pillere oranla daha yüksektir. Başka bir deyişle depoladıkları yüksek enerjiyi kısa bir süre zarfında istenilen sisteme aktarmaktadırlar. Süperkapasitörlerin, günümüzde kullanılmakta olan diğer enerji depolama sistemleri arasındaki yeri şekil 2.9'daki Ragon gösterimi üzerinde açıklanmıştır.



Şekil 2.9 Ragon gösterimi

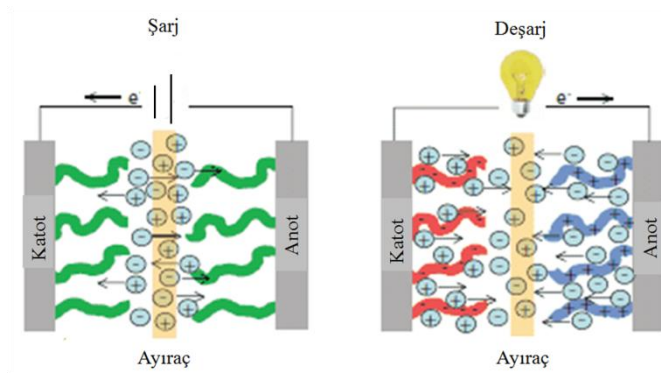
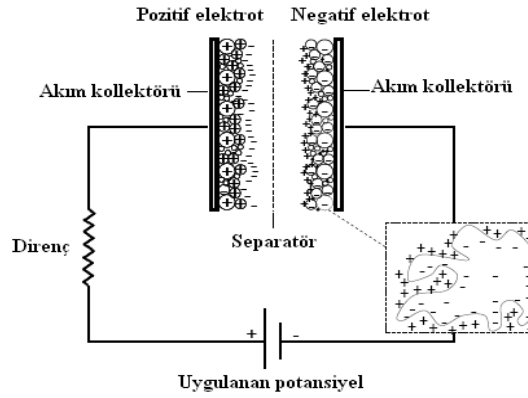
Süperkapasitörler enerji ve güç yoğunluklarının yanı sıra kısa şarj olma süreleri, uzun döngü ömürleri, yüksek yük depolama özellikleri, ekonomik ve güvenli olmaları gibi avantajları bakımından da klasik kapasitörler ve pillerden daha üstün özelliklere sahiptir (Pandolfo ve Hollenkamp 2006).

Klasik kapasitörler yük depolama işlemini, bir dielektrik malzeme ile birbirinden ayrılmış olan elektrotların yüzeylerinde gerçekleştirip, ihtiyaç duyulduğu anda istenilen sisteme aktarabilmektedirler. Kapasitörlerdeki bu yük depolama ölçütü kapasitans olarak nitelendirilir ve birimi Farad' dır (F). Klasik kapasitörlerdeki yük depolama işlemi şekil 2.10'da gösterildiği gibi tamamen fiziksel süreçler üzerinden gerçekleşmektedir (Halper ve Ellenbogen 2006).



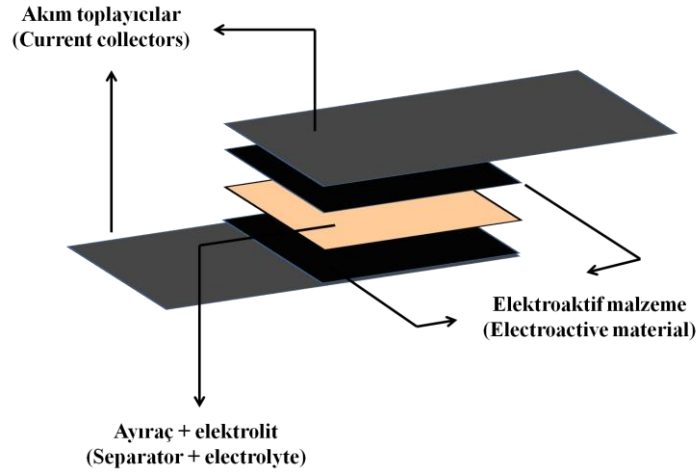
Şekil 2.10 Klasik bir kapasitör

Diğer taraftan süperkapasitörler ise yük depolama işlemini, klasik kapasitörlerden farklı olarak elektrot - elektrolit ara yüzeyinde gerçekleştirmektedirler. Elektrot ile elektrolitik ortam arasındaki bu ara yüzey “*elektrokimyasal çift tabaka*” (*electrochemical double-layer, EDL*) olarak adlandırılmaktadır. Bu ara yüzeyin özellikleri ilk defa Alman fizikçi Hermann von Helmholtz tarafından incelenmiş ve kalınlığının nanometre (nm) hatta bazı durumlarda ise angstrom ($\text{\AA}$) mertebesinde olduğu ortaya konmuştur (Sharma 2010). Buna bağlı olarak süperkapasitörlerdeki elektrokimyasal çift tabakanın klasik kapasitörlere göre daha ince olduğu söylenebilir. Bu özelliklerinden dolayı süperkapasitörler gözenekli elektrot yüzeylerinde daha fazla elektrik yükünü istifleyebilmektedirler. Bunun bir sonucu olarak da hem yük depolama kapasiteleri, hem de enerji yoğunlukları klasik kapasitörlere göre daha yüksek değerlere ulaşabilmektedir (Halper ve Ellenbogen 2006). Ayrıca klasik kapasitörlerden farklı olarak süperkapasitörler, kullanılan elektrot malzemesinin türüne göre elektrik yükünü fiziksel ve elektrokimyasal olmak üzere iki farklı mekanizma üzerinden depolayabilmektedir. Şekil 2.11’de bir süperkapasitörün yük depolama mekanizması gösterilmiştir.



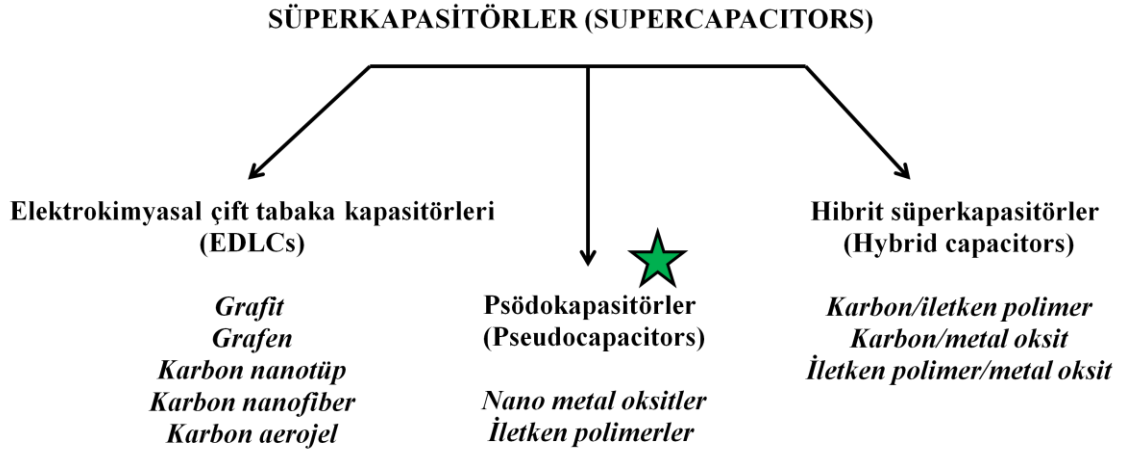
Şekil 2.11 Süperkapasitörlerin yük depolama mekanizması

Bir süperkapasitör genellikle, akım toplayıcı, elektroaktif malzeme, elektrolit ve ayırıcı olarak adlandırılan dört farklı bileşenin bir araya gelmesi ile oluşan enerji depolama araçlarıdır (Şekil 2.12). Elektroaktif malzemenin elektriksel iletkenliği, iç direnci, kalınlığı, yüzey morfolojisi ve kararlılığı gibi kimyasal ve fiziksel özellikleri, süperkapasitör hücresinin kapasitif performansını doğrudan etkileyen parametrelerdir.



Şekil 2.12 Klasik bir süperkapasitör hücresi

Bundan dolayı bir süperkapasitör için en önemli bileşen elektroaktif elektrot malzemenin türüdür (An vd. 2001). Süperkapasitör uygulamalarında genellikle üç farklı elektroaktif malzeme türü kullanılmaktadır. Tercih edilen bu elektroaktif malzemelerinin türüne göre süperkapasitörler üç farklı alt gruba ayrılmaktadırlar (Jiang vd. 2002). Grafit, grafen, karbon nanotüp, karbon nanofiber, karbon aerojel gibi karbon bazlı malzemelerin tercih edildiği süperkapasitörler “*elektrokimyasal çift tabaka kapasitörleri*” (*electrochemical double-layer capacitors*), iletken polimerler veya metal oksitler gibi yarı iletkenlerin tercih edildiği süperkapasitörler “*psödokapasitörler*” ve son olarak da her iki malzeme türünün bir arada kullanıldığı süperkapasitörler ise “*hibrit süperkapasitörler*” olarak adlandırılmaktadır (Şekil 2.13).



Şekil 2.13 Elektroaktif malzeme türlerine göre süperkapasitörlerin sınıflandırılması

Yukarıda bahsedilen karbon esaslı malzemeler, sahip oldukları geniş aktif yüzey alanları ve gözeneklilikleri, iyi kimyasal ve termal kararlılıkları ve yeterli esneklik ile mekaniksel dayanımları göz önüne alındığında süperkapasitör uygulamaları için ideal elektroaktif malzemeler olarak değerlendirilebilir (Li vd. 2008). Fakat bu tür karbon bazlı malzemelerin yük depolama mekanizmaları tıpkı klasik kapasitörlerde olduğu gibi zayıf elektrostatik etkileşimlere dayalı Faradayik olmayan (non-Faradaic) süreçler üzerinden yürümektedir. Bunun yanı sıra karbon bazlı malzeme ile elektrolit iyonları arasındaki direncin fazla olmasından dolayı bu tür malzemelerin iç dirençleri oldukça yüksektir. Karbon esaslı elektroaktif malzemelerle ilgili bahsedilen bu iki önemli husus elektrokimyasal çift tabaka kapasitörlerinin kapasitif (yük depolama yeteneği) performanslarını kısıtlayan en önemli dezavantajlardır (Toyoda vd. 2004).

Karbon bazlı malzemelerin yanı sıra π -konjuge organik iletken polimerler ve metal oksitler, süperkapasitör uygulamalarında elektrot malzemesi olarak kullanılan diğer elektroaktif malzeme türlerindendir. İletken polimerler ve metal oksit türevleri yük depolama işlemini, karbon bazlı malzemelerden farklı olarak hem elektrostatik etkileşimlere dayalı Faradayik olmayan (non-Faradaic), hem de elektrokimyasal redoks reaksiyonları üzerinden meydana gelen Faradayik (Faradaic) süreçler üzerinden gerçekleştirmektedirler (Prasad ve Munichandraiah 2002, Marchioni vd. 2006, Khandpekar vd. 2011). Yük depolama mekanizmasındaki bu avantajlarından dolayı,

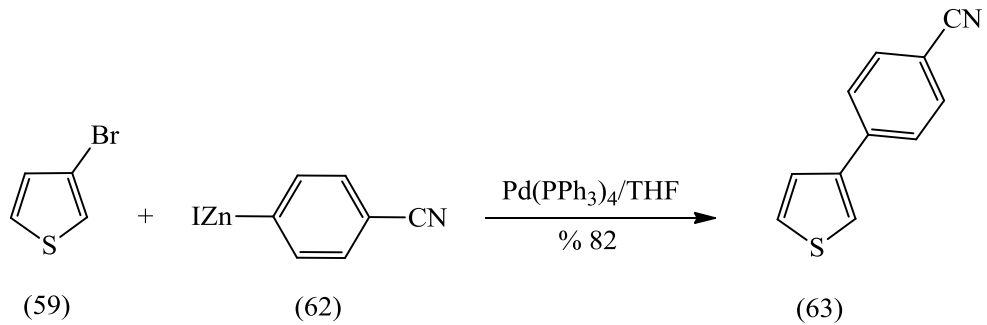
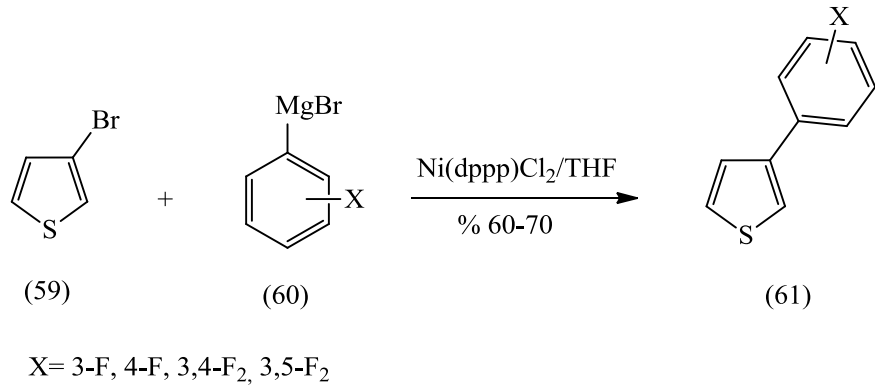
iletken polimerler türevleri ve metal oksitler karbon bazlı malzemelerden on ile bin kat daha fazla kapasitans (C_{spec}), enerji (SE) ve güç (SP) yoğunluğu değerlerine sahiptirler (Arbizzani vd. 1996, Soudan vd. 2001).

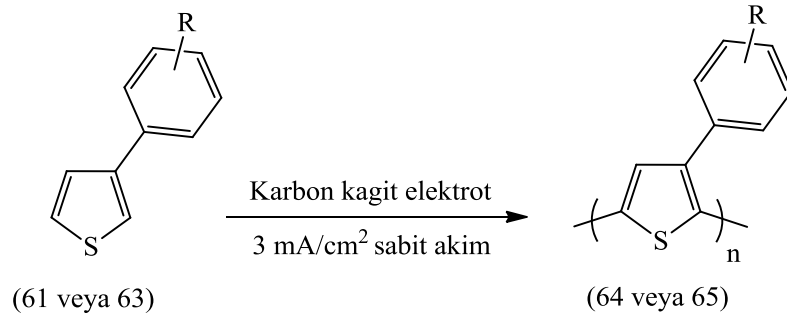
Bugüne kadar V_2O_5 (Yokoshima vd. 2005), MnO_2 (Prasad ve Miura 2004), TiO_2 (Epifani vd. 2012), IrO_2 (Liu vd. 2008), MoO (Liu vd. 2013), SnO_2 (Prasad ve Miura 2004), NiO (Patil vd. 2008) ve RuO_2 (Jeang vd. 2013) gibi farklı geçiş metal oksitlerinin kullanıldığı süperkapasitör uygulamalarıyla ilgili birçok çalışma rapor edilmiştir. Bu çalışmalar sonucunda RuO_2 dışındaki diğer metal oksitler, sahip oldukları yüksek iç direnç ve düşük elektriksel iletkenliklerinden dolayı istenilen kapasitif performansları sergileyememiştir. RuO_2 ile gerçekleştirilen psedökapasitör uygulamalarından ise $C_{\text{spec}} = 200 - 900 \text{ F/g}$ 'lık oldukça yüksek spesifik kapasitans değerleri elde edilmiştir (Zheng vd. 1995, Sugimoto vd. 2005). Fakat rutenyum dioksitin yüksek maliyetli bir malzeme olması, pratik ve ticari amaçlı uygulamalarda elektroaktif materyal olarak kullanılmasının önündeki en büyük engel olarak değerlendirilmektedir (Zhang vd. 2008, Lee vd. 2010).

Geçiş metali oksitlerinin aksine π -konjuge iletken polimerler oldukça iyi elektriksel iletkenlikliğe, düşük iç direnç ve yüksek güç yoğunluklarına sahip olmalarından dolayı psedökapasitör uygulamaları için ideal birer redoks aktif elektrot malzemesi görülmektedir. Ayrıca iletken polimerler, redoks durumları arasında oldukça hızlı geçiş, iyi mekaniksel esneklik ve işlenebilirlik, mükemmel elektrokimyasal döngü kararlılığı, düşük üretim maliyeti ve iyi kimyasal kararlılık gibi süperkapasitör uygulamaları için aranan birçok özelliği yapısında barındırmaktadır (Fan ve Maier 2006, Gupta ve Muira 2006).

Polianilin (PANI), polipirrol (PPy) ve politiyofen (PTh) türevleri psödokapasitör uygulamalarında redoks aktif elektrot malzemesi olarak en çok tercih edilen π -konjuge organik iletken polimerlerdir. Bu tür iletken polimerler kullanılarak üretilen süperkapasitör hücrelerinden $C_{\text{spec}} = 100\text{-}500 \text{ F/g}$ arasında oldukça tatmin edici spesifik kapasitans değerleri elde edilmiştir (Ferraris vd. 1998, Snook vd. 2011, Zhang ve Qin 2011, Bisa vd. 2008).

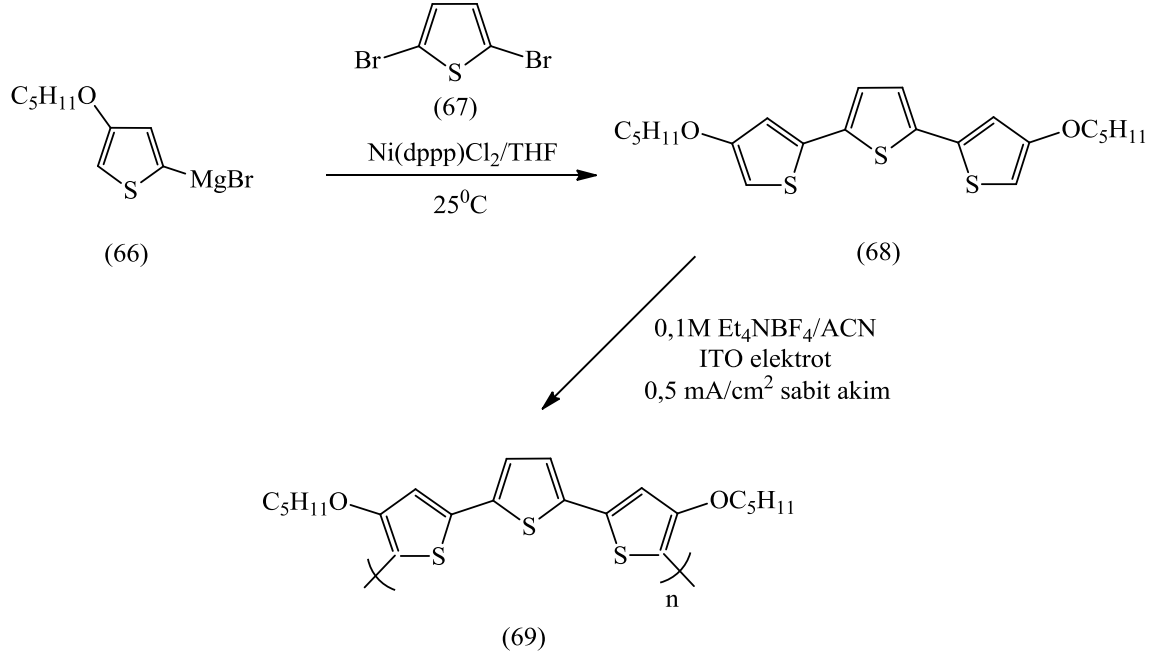
π -Konjuge organik polimerlerin kullanıldığı ilk süperkapasitör uygulamalarından biri Ferraris ve çalışma arkadaşları tarafından 1998 yılında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada; paladyum ve nikel katalizli eşleşme reaksiyonları ile sentezlenen 3-(florfenil) ve 3-(siyanofenil)-süstitüe tiyofen monomerleri sentezlenmiş ve daha sonrasında elektrokimyasal yöntemler kullanılarak karbon kağıt üzerindeki iletken polimer filmleri hazırlanmıştır (Reaksiyon 2.18). Bu redoks aktif elektrot malzemeleri kullanarak üretilen süperkapasitör hücrelerinin performans testleri ise dönüşümlü voltametri (CV) ve sabit akım şarj-deşarj (GCD) teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektrolitik ortam olarak 0,2 M Et_4NBF_4 /asetonitril (ACN) çözeltisinin kullanıldığı elektrokimyasal performans testlerinde; polimer filmlerin pozitif (p-) katkılanma yetenekleri 0 – 1 V'luk potansiyel penceresinde, negatif (n-) katkılanma (doping) yetenekleri ise -1,4 – -2,5 V'luk potansiyel penceresinde dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak aydınlatılmaya çalışılmıştır. Ayrıca polimer filmlerin yük depolama kapasiteleri de sabit akım şarj-deşarj tekniği ile 10 mA/cm² ve 50 mA/cm² akım yoğunluklarında test edilmiştir. İletken polimer filmler için en iyi değerler, poli(3-florfeniltiyofen)'in kullanıldığı süperkapasitör hücrelerinde $C_{\text{spec}} = 40$ F/g spesifik kapasitans, SE= 50 Wh/kg spesifik enerji ve SP= 5 kW/kg spesifik güç değerleri olarak rapor edilmiştir (Ferraris vd. 1998).





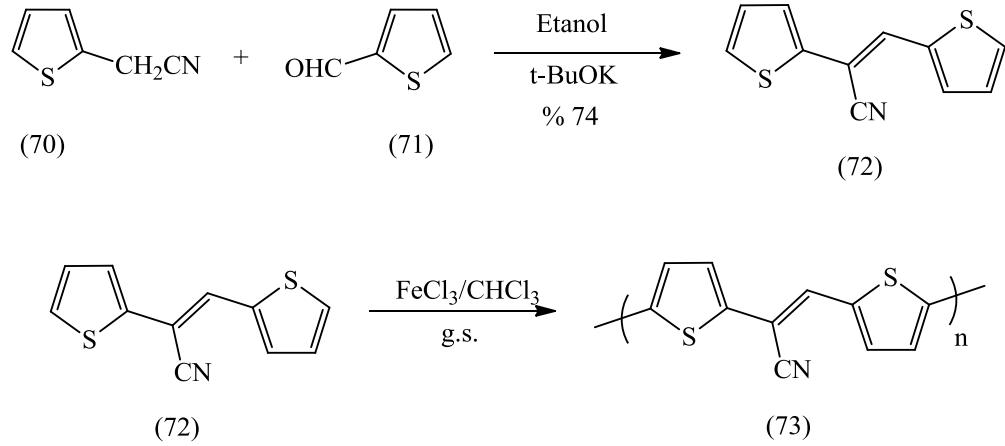
(Reaksiyon 2.18)

Tiyofen esaslı iletken polimerlerin kullanıldığı benzer bir süperkapasitör uygulamasında da; poli(alkiloksitiyofen) türevlerinin redoks aktif elektrot malzemesi olarak kapasitif performansı ve elektrokimyasal kararlılıkları incelenmiştir (Arbizzani vd. 2001). Grignard yöntemi ile sentezlenmiş olan tertiyofenil yapısındaki monomerin (Reaksiyon 2.19) elektropolimerizasyonu dönüşümlü voltametri tekniği ile indiyum-kalay oksit (ITO) cam elektrot üzerinde gerçekleştirilmiş ve elde edilen polimer filmin kapasitif özelliği dönüşümlü voltametri, sabit akım şarj-deşarj ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) teknikleri ile karakterize edilmiştir. 0,2 M Et₄NBF₄/ACN sıvı destek elektrolitinin tercih edildiği karakterizasyon testleri sonucunda politiyofen esaslı redoks aktif elektrot malzemesinin sadece pozitif katkılanabilme (p-doplama) özelliğine sahip olduğu, başka bir deyişle süperkapasitör uygulamalarında yalnız anot malzemesi olarak kullanılabileceği ortaya konmuştur. -0,015 – +1,285 V arasındaki potansiyel penceresinde ideal süperkapasitif davranış sergileyen polimerik filmin 190 F/g gibi iyi bir spesifik kapasitans değerine sahip olduğu anlaşılmıştır.



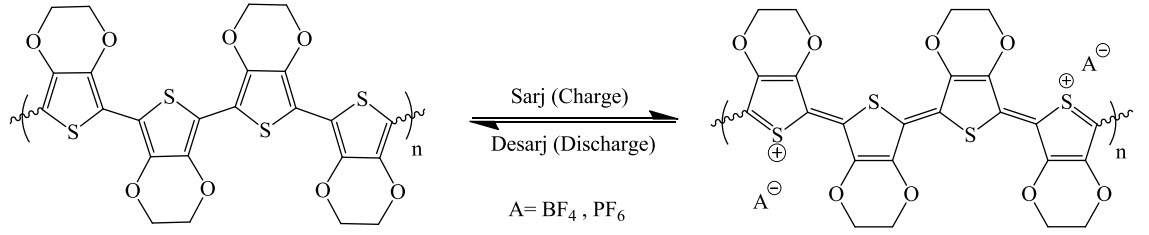
(Reaksiyon 2.19)

Soudan ve çalışma arkadaşları tarafından iletken polimerlerin süperkapasitör uygulamalarına yönelik olarak yapılan farklı bir çalışmada ise hem anot, hem de katot malzemesi olarak işlevsellik gösterebilecek nitelikteki tiyofen esaslı yeni iletken polimerlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Yapısında siyano grupları gibi güçlü elektron çekici süstitüentler bulunduran tiyofen monomerlerinden kimyasal yöntemler ile hazırlanan iletken polimerlerin (Reaksiyon 2.20), anodik ve katodik bölgedeki kapasitif performansları dönüşümlü voltametri ve sabit akım şarj-deşarj teknikleri kullanılarak test edilmiştir. Bahsi geçen tiyofen esaslı redoks aktif elektrot malzemesinin pozitif katkılanabilme yeteneği kadar olmasa da negatif katkılama işlemine de yatkın olduğu tespit edilmiştir. Polimerik malzemenin alüminyum levha üzerine preslenerek hazırlanan elektrot malzemelerinin anot ve katot olarak kullanıldığı süperkapasitör hücresi ile 0 – 2,9 V’luk bir potansiyel penceresinde $C_{\text{spec}} = 170\text{ F/g}$ ’lık spesifik kapasitans, $\text{SE} = 42\text{ Wh/kg}$ ’lık spesifik enerji ve $\text{SP} = 11\text{ kW/kg}$ ’lık spesifik güç yoğunluğu değerlerine ulaşılmıştır. Ayrıca politiyofen esaslı redoks aktif elektrot malzemesinin 2 mA/cm^2 sabit akım şarj-deşarj testlerinde, 2500 şarj-deşarj döngüsü boyunca aktivitesinin % 95’ni koruduğu rapor edilmiştir (Soudan vd. 2001).



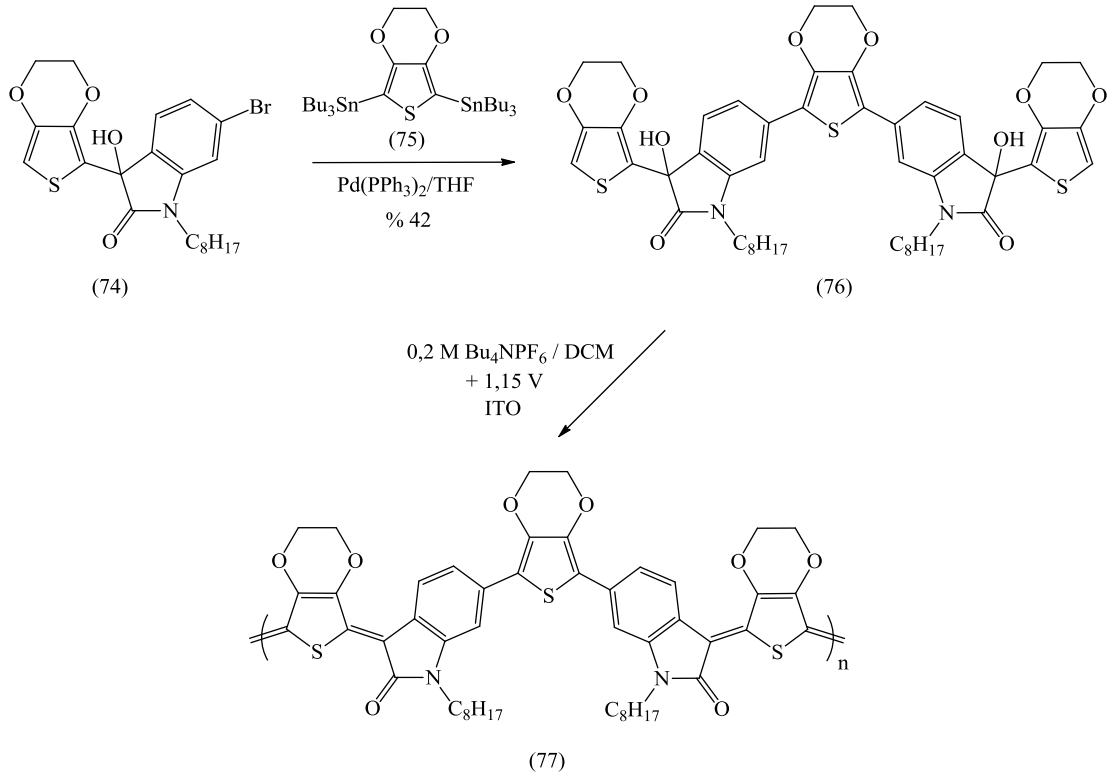
(Reaksiyon 2.20)

π -Konjuge organik polimerlerin kullanıldığı süperkapasitör uygulamalarının geneline bakıldığında en çok tercih edilen iletken polimer türevinin poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) olduğu görülmektedir. PEDOT sahip olduğu yüksek elektriksel iletkenlik, etkin pozitif (p-doping) ve negatif (n-doping) katkılanabilme yeteneği, uygun yüzey morfolojisi, hem sulu, hem de organik elektrolit ortamlarında ve geniş bir potansiyel aralığında çalışabilme imkanı sunması gibi önemli avantajlarından dolayı diğer iletken polimerlere oranla daha ön plana çıkmaktadır. Lirretürde, bugüne kadar, PEDOT' nun hem anot, hem de katot elektrot malzemesi olarak kullanıldığı ve 56 – 170 F/g arasındaki spesifik kapasitans değerlerinin elde edildiği farklı birçok çalışma yer almaktadır (Arbizzani vd. 1996, Ryu vd. 2004, Huang ve Chu 2011, Armel vd. 2013). Bu çalışmalardan en önemlisi Ryu ve ekibi tarafından 2004 yılında gerçekleştirilmiştir. Araştırmacılar, farklı elektrolitik ortamlarda ($\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{DCM}$ ve LiPF_6/DCM) PEDOT polimerik redoks aktif elektrot malzemesinin, hem anot ve katot olarak aynı anda kullanıldığı simetrik, hem de karbon bazlı malzemeler ile karıştırılarak kullanıldığı hibrit süperkapasitör uygulamalarını incelenmişlerdir (Reaksiyon 2.21). PEDOT'un farklı potansiyel aralıklarında ve değişik yapıdaki malzemelerle (karbon siyahı gibi) uyumlu bir şekilde işlevsellik gösterebildiğini ortaya koyması açısından süperkapasitörler alanına önemli bir katkıda bulunan bu çalışma sonucunda, 3 V'luk oldukça geniş bir çalışma potansiyeline sahip 56 F/g'lık kapasitans değerindeki süperkapasitör hücreleri üretilmiştir (Ryu vd. 2004).



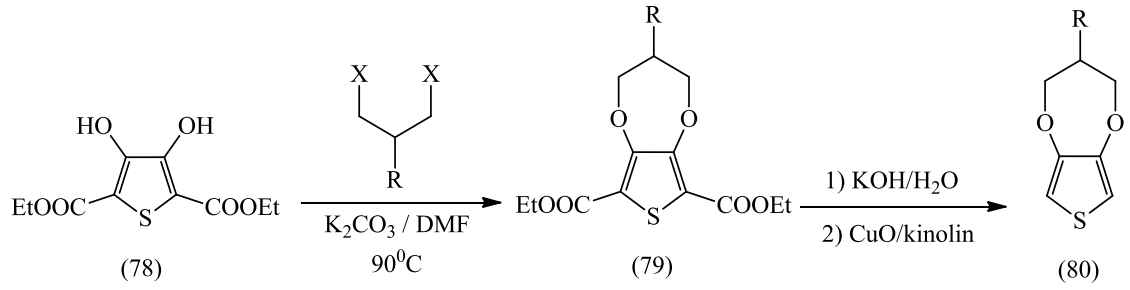
(Reaksiyon 2.21)

PEDOT' un psödokapasitör uygulamaları için ideal bir anot ve katot redoks elektroaktif elektrot malzemesi olabileceğinin anlaşılmasının ardından, yapısında 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) halkası içeren veya EDOT'un türevlendirmesi ile elde edilen iletken polimerlerin kapasitif performanslarının incelendiği farklı birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Literatürde dikkat çeken çalışmalardan bir tanesinde; elektron donör karakterdeki EDOT halkası, elektron akseptör karakteri oldukça iyi olan indolinon halka sistemi ile türevlendirilerek donör-akseptör yapısındaki düşük bant aralığına sahip özellikli bir iletken polimer sentezlenmiştir (Reaksiyon 2.22). EDOT türevi iletken polimerin ITO cam elektrot yüzeyine kaplanması ile hazırlanan redoks aktif polimerik filmler 1,4 V'luk bir potansiyel penceresinde (-0,6 V – + 0,8 V) $C_{\text{spec}} = 140 \text{ F/g}$ maksimum spesifik kapasitans değerlerine ulaşmıştır (Marchioni vd. 2006).

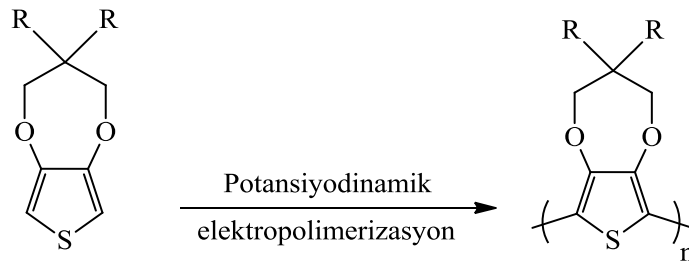
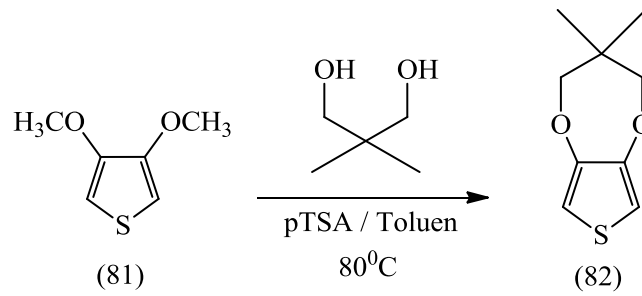


(Reaksiyon 2.22)

EDOT halka sistemine benzer kimyasal yapıya sahip tiyofen esaslı monomerlerin kullanıldığı farklı bir süperkapasitör uygulaması da Liu ve Reynolds tarafından gerçekleştirilmiştir. Araştırmacılar, sentezledikleri 3,4-propilendioksitiyofen halka sistemine sahip monomerleri elektrokimyasal yöntemler ile direkt olarak altın elektrot yüzeyinde polimerleştirmiş ve elde ettikleri redoks aktif polimerik filmlerin süperkapasitif performanslarını test etmişlerdir (Reaksiyon 2.23). Polimer kaplı elektrot malzemelerinin hem anot, hem de katot olarak kullanıldığı simetrik süperkapasitör hücreleri dönüşümlü voltametri, sabit akım şarj-deşarj ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Performans testleri sonucunda, en iyi değerlerin olan 3,4-propilendioksitiyofenin dimetil sübtitüe türevinden hazırlanan iletken polimer ile elde edildiği gözlenmiştir ($C_{\text{spec}} = 55 \text{ F/g}$, 0 V – 1 V potansiyel skalası). Ayrıca dört ayrı süperkapasitör hücresinin seri bağlanması ile elde edilen yeni hücrenin süperkapasitif performansının ve çalışma potansiyel aralığının da dört kat arttığı ($C_{\text{spec}} = 220 \text{ F/g}$ ve 0 – 4 V çalışma potansiyel aralığı) ortaya konmuştur (Liu ve Reynolds 2010).



R = H, CH_3
X = Br, OTs

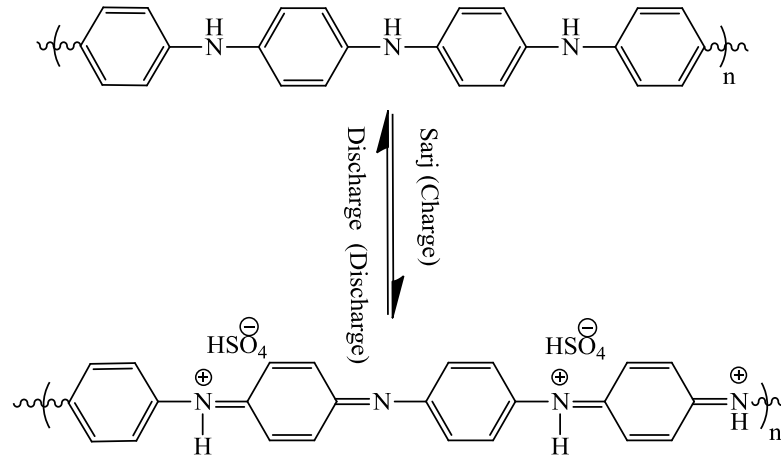
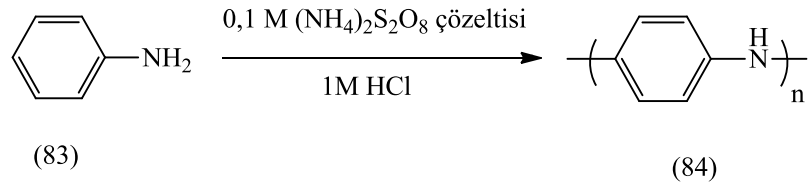


R = H, H
R = H, CH_3
R = CH_3 , CH_3

(Reaksiyon 2.23)

Daha önce de bahsedildiği gibi iletken polimer esaslı süperkapasitör uygulamalarında politiyofen türevlerinin yanı sıra polipirol (PPy) ve polianilin (PANI) bileşikleri de redoks aktif elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadır. Polianilin süperkapasitif performansının incelendiği bir çalışmada; ilk olarak kimyasal polimerizasyon yöntemleri kullanılarak anilinden nano pirinç şeklindeki polianilin redoks aktif elektrot malzemesi hazırlanmıştır (Reaksiyon 2.24). Elde edilen polimerik malzeme, karbon

siyahı ve bir bağlayıcı yardımı ile kalay oksit substrat üzerine fiziksel olarak kaplanmış ve hazırlanan elektrot malzemesi 0,1 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde elektrokimyasal performans testleri ile karakterize edilmiştir. Dönüşümlü voltametri ve sabit akım şarj-deşarj testlerinde platin elektroda karşı anot olarak kullanılan polianilin bazlı redoks aktif elektrot malzemesi – 0,2 V – 1,0 V arasındaki çalışma potansiyelinde C_{spec}= 226 F/g'lık spesifik kapasitans, SE= 17,33 W h/kg'lık spesifik enerji ve SP= 480 W/kg spesifik güç değerlerine ulaşmıştır. Ayrıca polimerik malzemenin 1 mA/cm² sabit akımdaki 1000 şarj-deşarj döngüsünden sonra performansının % 50'sini kaybettiği de tespit edilmiştir (Shaikh vd. 2012).

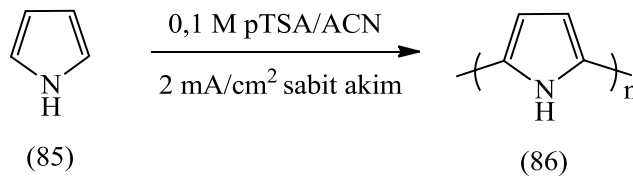


(Reaksiyon 2.24)

Bu çalışmaya benzer şekilde polianilin ile gerçekleştirilen farklı süperkapasitör uygulamaları neticesinde, polianilin sadece pozitif doplamaya uygun olduğu yani yalnız anot malzemesi olarak işlevsellik gösteren bir redoks aktif malzeme olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca polianilin yük depolama mekanizmasında genellikle proton

ihtiva eden sulu bir elektrolite ihtiyaç duyması, bu tür malzemelerin çalışma potansiyel aralıklarını önemli ölçüde kısıtlamaktadır. Bütün bunlara ilave olarak polianilin türevlerinin iletkenliklerinin politiyofen ve polipirol bileşikleri kadar iyi olmaması süperkapasitör uygulamaları açısından oldukça büyük dezavantajlar oluşturmaktadır (Snook vd. 2011).

Yue ve çalışma arkadaşları tarafından 2013 yılında yapılan farklı bir araştırmada ise polipirol (PPy) esaslı redoks aktif elektrot malzemelerinin süperkapasitör uygulamaları denenmiştir. Çalışmada; pirol monomeri elektrokimyasal yöntemler kullanılarak, altın ile katkılanmış kumaş üzerinde polimerleştirilmiş (Reaksiyon 2.25) ve hazırlanan esneyebilir ve katlanabilir elektrot malzemesi 1 M NaCl çözeltisi içerisinde, platin karşıt elektrot ve gümüş referans elektrottan oluşan hücre sisteminde karakterize edilmiştir. – 0,4 V – + 0,5 V’luk bir çalışma potansiyel aralığında ideal kapasitif davranış sergileyen polipirol bazlı elektrot malzemesi 254,9 F/g’lık oldukça iyi bir spesifik kapasitans değerine ulaşmıştır. Ayrıca 100 mV/s tarama hızında gerçekleştirilen dönüşümlü voltametri çalışmaları sonucunda, hem anot, hem de katot redoks aktif malzemesi olarak bu iletken polimer filmin 500 döngüden sonra bile performansının % 74’ünü korumayı başardığı tespit edilmiştir. Bu çalışma ile geliştirilen polipirol esaslı malzemenin giyilebilir enerji depolama araçlarında kullanılabilme potansiyelinin olduğu da ortaya konmuştur (Yue vd. 2013).

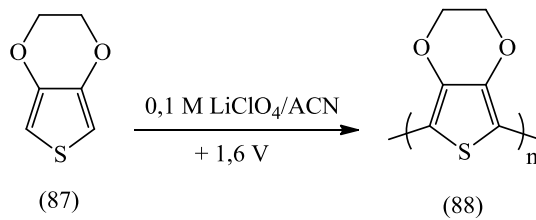


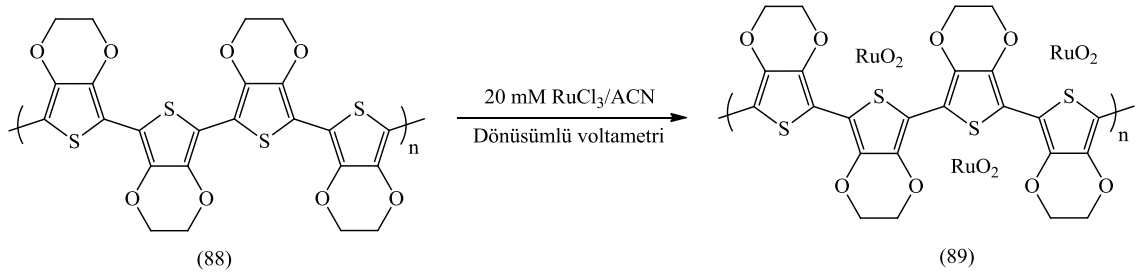
(Reaksiyon 2.25)

π -Konjuge organik polimerlerin süperkapasitör uygulamalarında en çok kullanılan ve yukarıda örneklerine yer verilmiş olan politiyofen, polipirol ve polianilin türevlerinin hepsi iyi sayılabilecek kapasitans değerleri sergilemelerine rağmen ortak bir dezavantaja sahiptir. Bu tür redoks aktif elektrot malzemeleri, karbon bazlı malzemeler ve metal

oksit türevleri ile kıyaslandığında daha düşük bir şarj-deşarj kararlılığı göstermektedirler. İletken polimerlerin yük depolama döngüleri sırasında meydana gelen şişme ve büzülme hareketlerine dayalı mekaniksel bozunumları, bu malzemelerin uzun süreli şarj-deşarj döngü kararlılıklarını büyük ölçüde kısıtlamaktadır. Bundan dolayı son zamanlarda, iletken polimer esaslı redoks aktif elektrot malzemelerinin döngü ömürlerini artırmak amacıyla kompozit elektrot yaklaşımı geliştirilmiştir. Farklı birçok politiyofen, polipirrol ve polianilin türevi, karbon nanotüp ve karbon nanofiber gibi karbon bazlı malzemelerle ve MnO_2 , SnO_2 , V_2O_5 ve NiFe_2O_4 gibi metal oksit türevleri ile modifiye edilmiştir. Türevlendirme için seçilen bu karbon bazlı malzemeler ile nano metal oksitlerin iyi mekaniksel ve elektrokimyasal kararlılıkları ile gerilim hafifletici mekanik özelliklerinin, iletken polimerlerin şarj-deşarj döngü kararlılıklarına katkıda bulunacağı öngörülmüştür (Hashmi ve Upadhyaya 2002, Hu vd. 2009, Sharma ve Zhai 2009, Sen ve De 2010, Zhang vd. 2011, Tung vd. 2011, Mak vd. 2012).

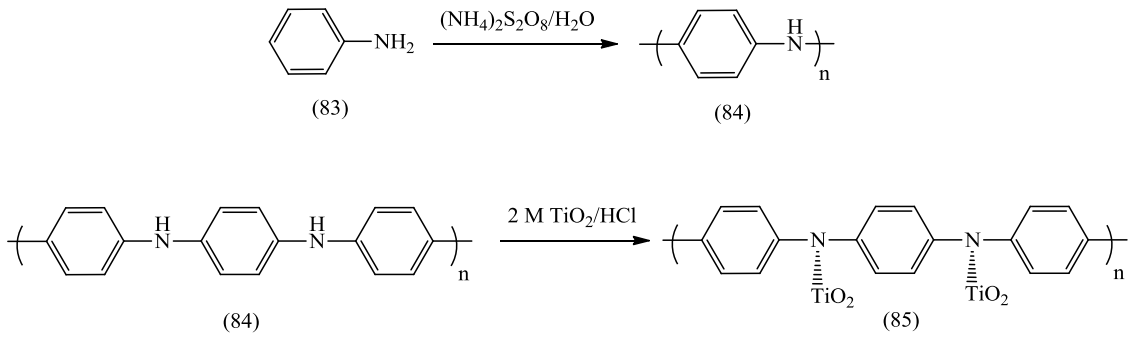
En başarılı sonuçlardan bir tanesi Liu ve arkadaşları tarafından geliştirilen PEDOT/ RuO_2 kompozit redoks aktif elektrot malzemesinin süperkapasitör uygulamalarından elde edilmiştir. Bu çalışmada ilk olarak; alüminyum kalıp üzerinde elektrokimyasal yöntemler kullanılarak düzgün istiflenmiş PEDOT nanotüpler sentezlenmiş ve sonrasında ise PEDOT nanotüp duvarlarında RuO_2 nano metal oksitleri üretilmiştir (Reaksiyon 2.26). Elde edilen PEDOT/ RuO_2 kompozit elektrot malzemesi, dönüşümlü voltametri ve sabit akım şarj-deşarj teknikleri ile karakterize edilmiştir. RuO_2 parçacıklarının sinerjistik etkisi PEDOT redoks aktif polimerik filmin hem yük depolama kapasitesini $C_{\text{spec}} = 1217 \text{ F/g}$ gibi muazzam bir değere yükseltmiş, hem de şarj-deşarj döngü kararlılığını % 80 oranında artırmıştır. Ayrıca kompozit elektrot malzemesi 5 mA/cm^2 sabit akım altında $\text{SE} = 28 \text{ W h/kg}$ spesifik enerji ve $\text{SP} = 20 \text{ kW/kg}$ spesifik güç değerlerine ulaşmıştır (Liu vd. 2010).





(Reaksiyon 2.26)

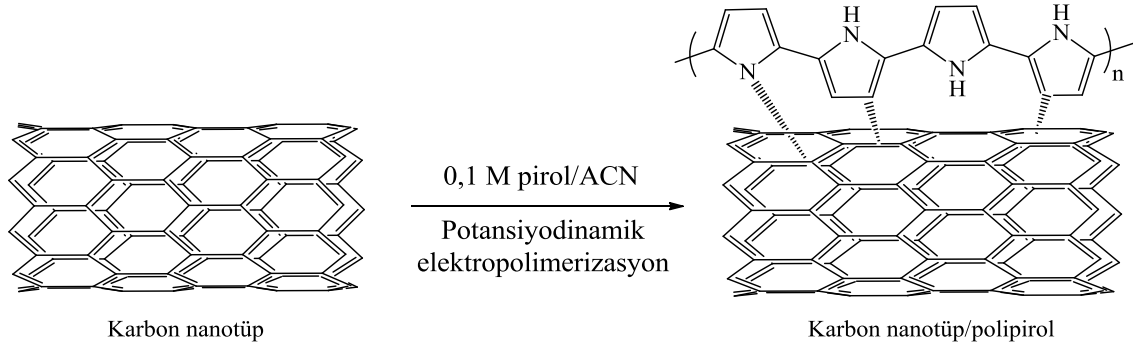
Farklı bir çalışmada da; kimyasal yöntemler ile sentezlenen polianilin (PANI) TiO_2 nano parçacıkları ile karıştırılarak hazırlanan süspansiyonun karbon kağıt üzerine bir bağlayıcı yardımı ile uygulanmasıyla oluşturulan elektrot malzemesinin süperkapasitif performansı test edilmiştir (Reaksiyon 2.27). Geliştirilen bu yeni kompozit elektrot malzemesi 0,05 V – 0,55 V çalışma potansiyel aralığında ve 1,5 A/g sabit akım altında $C_{\text{spec}} = 330 \text{ F/g}$ spesifik kapasitans değerine ulaşmıştır. Bütün bunların yanı sıra TiO_2 nano parçacıklar, PANI iletken polimer filmin 10 000 döngülük şarj-deşarj işlemindeki kararlılığını % 92 gibi oldukça iyi bir seviyeye yükseltmiştir (Bian vd. 2009).



(Reaksiyon 2.27)

Karbon bazlı bir malzeme olan karbon nanotüplerin kullanıldığı bir diğer kompozit elektrot malzeme uygulaması da Zhang ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Ticari olarak temin edilmiş olan karbon nanotüp substrat üzerine elektrokimyasal polimerizasyon tekniği ile kaplanan polipirrol redoks aktif polimer filminden oluşan kompozit elektrot malzemesinin – 0,4 V ile 0,2 V çalışma potansiyel aralığındaki karakterizasyon testleri sonucunda $C_{\text{spec}} = 427 \text{ F/g}$ 'lık spesifik kapasitans

değerleri elde edilmiştir (Reaksiyon 2.28). Bu çalışma ile aynı zamanda polipirolün % 75 mertebesinde olan 1000 döngülük şarj-deşarj kararlılığı % 89,9 seviyesine kadar iyileştirilmiştir (Zhang vd. 2013).



(Reaksiyon 2.28)

Yukarıda bazı örneklerine yer verilmiş olan kompozit redoks aktif elektrot malzemelerinin büyük bir çoğunluğunda, iletken polimer filmler ile karbon bazlı türler veya metal oksit türevleri arasında zayıf elektrostatik etkileşimler söz konusudur. Bu zayıf etkileşimlerden dolayı homojen bir kompozit malzeme elde edilmesi noktasında bazı sıkıntılarla karşılaşmaktadır. Bu durumun önüne geçebilmek amacıyla birçok çalışmada, poli(tetrafloroetilen) (PTFE) ve poli(vinilidenflorür) (PVDF) gibi polimerik bazlı bağlayıcı maddelerin kullanılmış fakat bu maddelerin elektrot malzemesinin iç direnci gereğinden fazla artırdığı tespit edilmiştir. Daha iyi kapasitif performansa ve şarj-deşarj kararlılığına sahip kompozit elektrotların hazırlaması için bağlayıcı polimerlerin kullanılmadığı ve daha güçlü moleküler etkileşimlere dayanan metotların geliştirilmesi bu alanda hali hazırda var olan en önemli ve gerekli ihtiyaçlardan birisidir (Roberts ve Slade 2010, Radhakrishnan vd. 2011, Khandpekar vd. 2011).

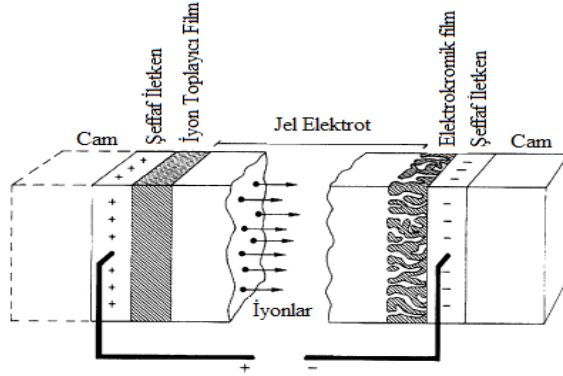
Literatürde yer alan π -konjuge organik polimerlerin kullanıldığı süperkapasitör uygulamaları ile ilgili genel bir değerlendirme yapıldığında, politiyofen esaslı iletken polimerlerin diğer polimerlere oranla daha ön plana çıktığı görülmektedir. Politiyofen türevleri hem yüksek spesifik kapasitansları ve enerji yoğunlukları bakımından, hem de iyi elektrokimyasal ve çevresel kararlılıklarından dolayı birçok çalışma da karbon bazlı malzemelere, metal oksit türevlerine ve diğer iletken polimerlere karşı belirgin bir

üstünlük sağlamıştır. Diğer taraftan, süperkapasitör uygulamalarındaki en kritik parametre, elektroaktif elektrot malzemesinin aynı anda pozitif (p-) ve negatif (n-) katkılanabilme, başka bir deyişle anot ve katot malzemesi olarak kullanılabilme potansiyeline sahip olmasıdır. Ne yazık ki, bugüne kadar sadece PEDOT ve bazı poli(alkiltiyofen) türevlerinin bu özelliğe sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu yüzden hem pozitif (p-), hem de negatif (n-) katkılanma kabiliyetine sahip farklı tiyofen türevlerinin sentezlenmesi ve süperkapasitör performanslarının karakterize edilmesi, psödokapasitör alanındaki en acil ihtiyaçlar arasındadır.

2.4.3 Elektrokromik cihaz (ECD) uygulamalarında kullanılan iletken polimerler

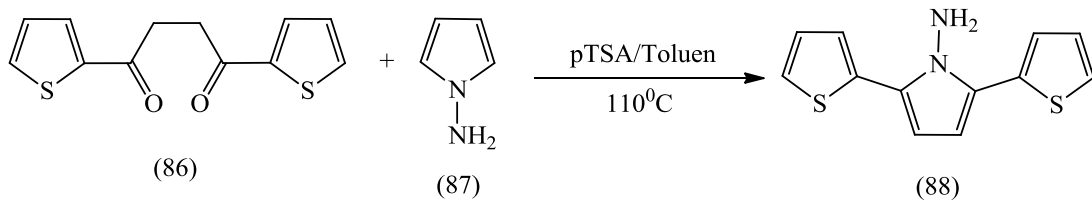
Tiyofen ve pirol esaslı π -konjuge organik polimerlerin fotovoltaiik hücre ve süperkapasitör uygulamalarından sonra en çok kullanıldığı alanlardan bir tanesi de elektrokromik cihazlardır. Bilindiği üzere, elektrokromizm, elektroaktif bir maddenin (genellikle iletken bir polimer) elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme durumları arasındaki absorpsiyon spektrumunun tersinir bir biçimde değişimidir. Elektrokromik bir malzeme yükseltgendiği veya indirgendiği zaman renksiz halden renkli bir hale geçebileceği gibi bir renkten başka bir renge de dönüşebilmektedir. Elektrokromik karakterdeki iletken polimerlerin kullanıldığı cihazlar genellikle çalışma elektrodu, karşıt elektrot ve jel elektrolit gibi üç farklı bileşenden meydana gelmektedir (Şekil 2.14). Bu amaçla indiyum-kalay oksit (ITO) cam elektrot yüzeyine yükseltgendiği zaman renk değiştirebilen bir iletken polimer, karşıt elektrot ITO yüzeyine ise indirgendiğinde şeffaflıktan mavi renge dönüşen poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) kaplanır. Bu iki ITO elektrot arasına ise hem iletkenliği sağlamak, hem de elektrotların birbirine temas etmesini engellemek amacıyla çok ince bir ışık geçirgen jel elektrolit filmi yerleştirilir. Jel elektrolit Bu_4NBF_4 gibi bir destek elektroliti tuzundan ve poli(metilmetakrilat) gibi yalıtkan bir malzemedan oluşmaktadır. Cihaza uygulanan küçük bir potansiyel farkla da belirgin bir renk değişimi meydana getirilir (Granqvist 2005). Bu geri dönüşümlü renk değiştirebilme özelliklerinden dolayı iletken polimerlerin kullanıldığı elektrokromik cihazlar günümüzde, arabaların dikiz aynalarında, binalarda yer alan renk değiştirebilen akıllı camlarda, dijital cihazların

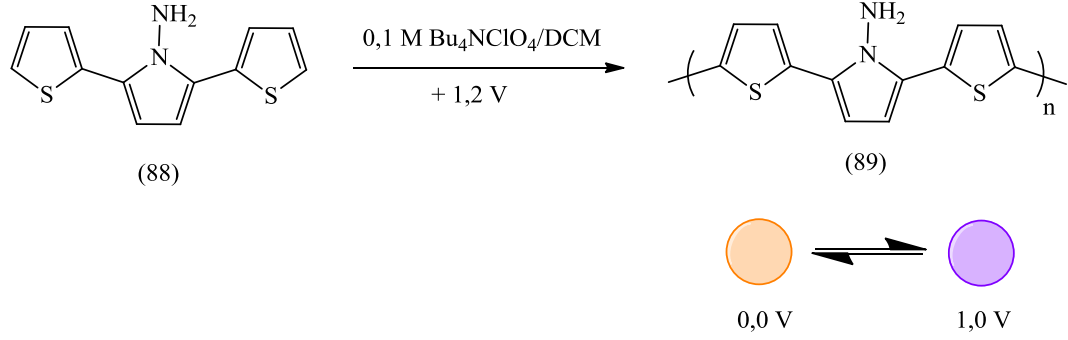
ekranlarında ve kamufülaj amaçlı malzemelerin yapımında kendilerine geniş uygulama alanları bulmaktadırlar.



Şekil 2.14 Klasik bir elektrokromik cihazın yapısı

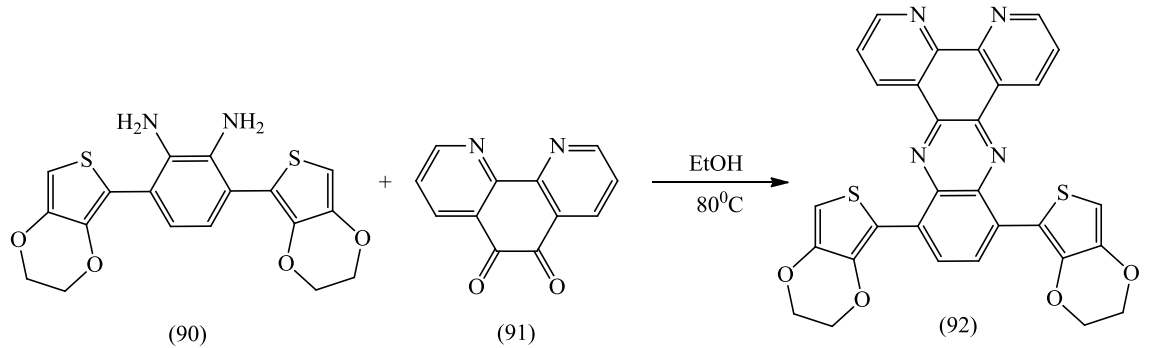
Literatürde, çeşitli fonksiyonel gruplara sahip tiyofen ve pirol bazlı iletken polimerlerin elektrokromik özelliklerinin incelendiği farklı birçok çalışma yer almaktadır (Yiğitsoy vd. 2010, Akbaşıoğlu vd. 2010, Akpınar vd. 2010, Kaya vd. 2011). Bu çalışma örneklerinden bir tanesi Cihaner ve arkadaşları tarafından polipirol türevleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İlk olarak Knorr-Paal kondenzasyon reaksiyonu üzerinden pirol bazlı elektroaktif monomer sentezlenmiş ve devamında ITO cam elektrot yüzeyinde elektrokimyasal yöntem ile polimerleştirilmiştir (Reaksiyon 2.29). Elde edilen ince polimerik filmin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri ve UV-görünür bölge-yakın IR spektrofotometre teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Bu elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal testlerin ardından, polipirol esaslı iletken polimer filmin nötral haldeyken $\lambda_{maks} = 444$ nm'de absorpsiyon yaptığı ve bant aralığının $E_g = 2,21$ eV olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca polimer filmin nötral haldeyken turuncu, yükseltgendiğinde ise (+ 1,0 V) mor renge dönüştüğü gözlenmiştir (Cihaner vd. 2009).

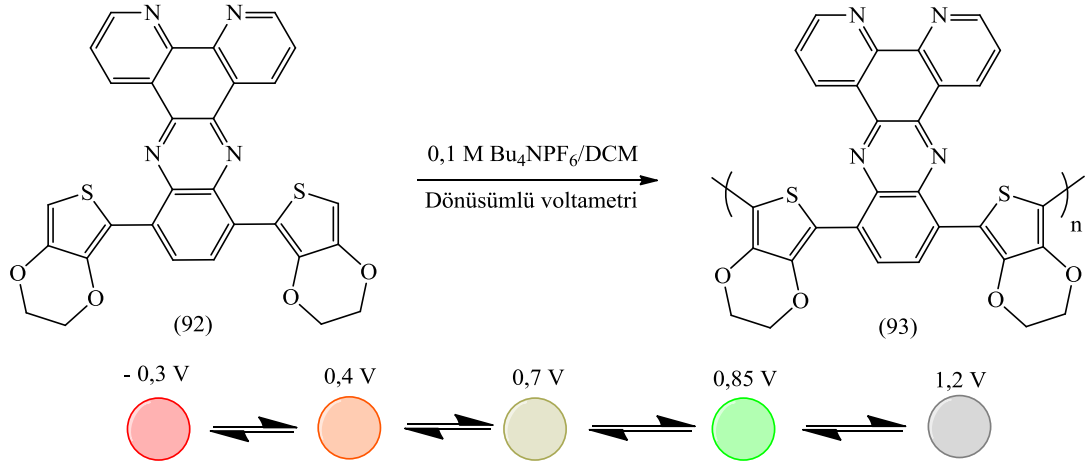




(Reaksiyon 2.29)

Elektron donör grup olarak EDOT, elektron akseptör grup olarak ise kinoksalin halka sisteminin kullanıldığı ve düşük bant aralığına sahip donör-akseptör-donör tipi iletken polimerlerin elektrokromik özelliklerinin incelendiği farklı bir çalışmada da; tiyofen esaslı iletken polimerik filmin çoklu renk değiştirme özelliğine sahip olduğu ortaya konmuştur. Elektron donör ve akseptör bileşenlerin kondenzasyon reaksiyonu ile araya getirilerek sentezlenen tiyofen bazlı elektroaktif monomer dönüşümlü voltametri tekniği ile direkt olarak ITO elektrot yüzeyinde polimerleştirilmiştir (Reaksiyon 2.30). $\lambda_{\text{maks}} = 460 \text{ nm}$ 'de absorpsiyon yapan polimerik filmin 0,1 M $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{DCM}$ elektrolit ortamında -0,3 V ile 1,2 V'luk geniş bir potansiyel aralığında gerçekleştirilen spektroeletrokimyasal çalışmalarında; ara renkler de dahil olmak üzere kırmızıdan griye yaklaşık 1,8 saniyelik bir sürede renk değiştirebildiği gözlenmiştir (Tarkuc vd. 2010).

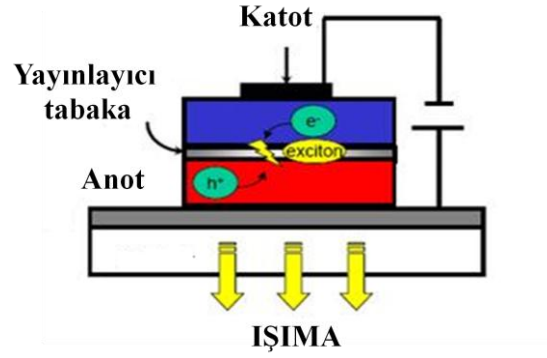




(Reaksiyon 2.30)

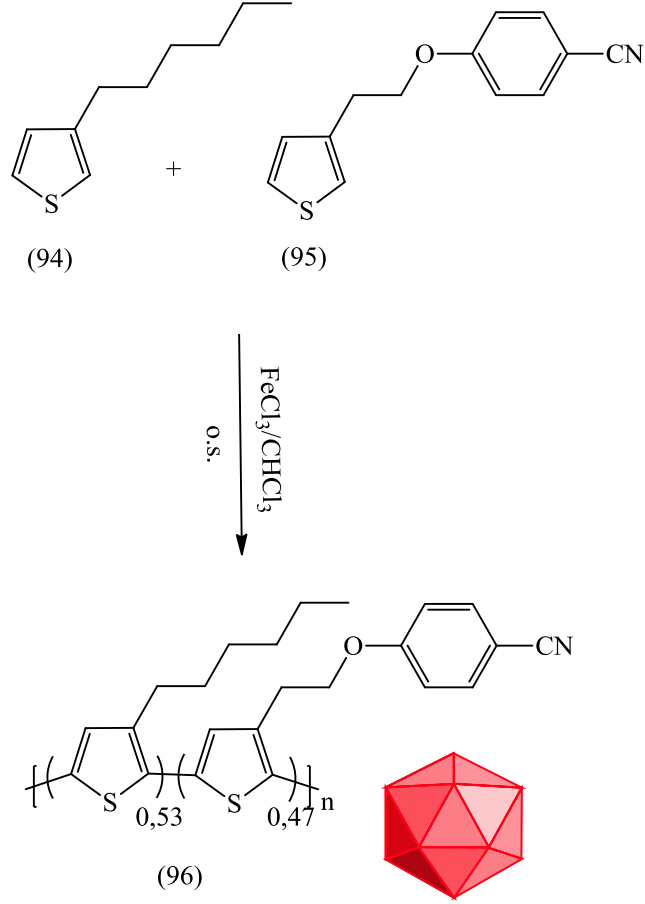
2.4.4 Organik ışık saan diyot (OLED) uygulamalarında kullanılan iletken polimerler

Organik ışık saan diyotlar (Organic Light Emitting Diodes, OLED) temel prensip olarak, elektrotları arasına potansiyel fark uygulandığında ışık üreten cihazlardır. Bu tür sistemler, şekil 2.15’de en basit şekliyle gösterildiği üzere ışık yayınlıyıcı polimerik bir film tabakası, iletkenliği sağlayan bir tabaka, anot ve katot malzemelerinden meydana gelmektedir. OLED’lerde katot malzemesi olarak genellikle alüminyum metali, anot olarak ise ITO cam elektrot kullanılmaktadır. Bu bağlamda değerlendirildiğinde, iletken polimerler, OLED uygulamalarında ışık yayınlıyıcı aktif tabaka olarak da bilinen elektron taşıyıcıları olarak işlevsellik göstermektedirler. Diğer taraftan, iletken tabaka şeklinde de adlandırılan ve boşluk (pozitif yük) taşıyıcı olarak görev yapan bileşen ise [poli(3,4-etilendioksitiyofen): poli(stirensülfonat)] (PEDOT:PSS) film tabakasıdır. Bir OLED bu ışık saan yayınlıyıcı tabaka ile iletken tabaka arasında meydana gelen uyarılmış elektron – boşluk çifti (exciton) sayesinde oluşan elektrolüminisans ile foton emisyonu yapmaktadır (Kietzke vd. 2007). Günümüz teknolojisinde OLED’ler, katlanabilir esnek görüntü ekranlarının, ışıklı duvar tabelalarının, elektronik gazete ve kitap gibi taşınabilir cihazların yapımında etkin olarak kullanılmaktadır.



Şekil 2.15 Işık saçan diyotlardaki ışıma mekanizması

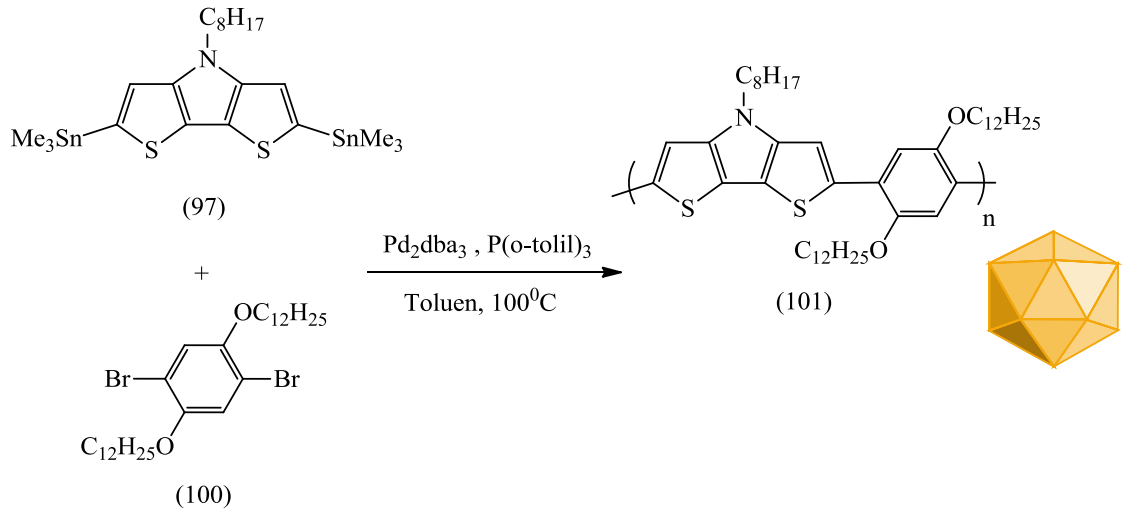
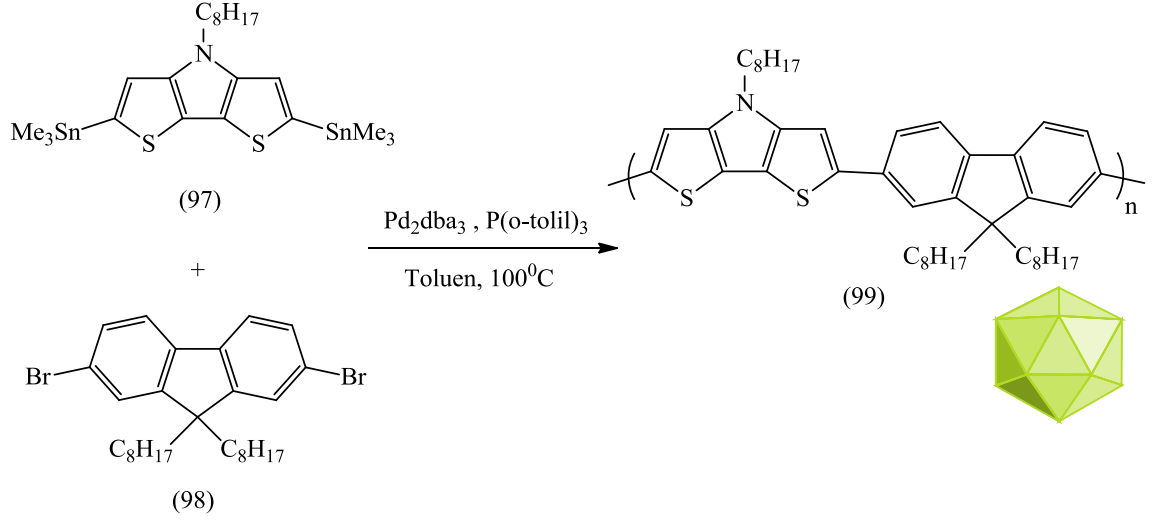
Bilindiği üzere, donör-akseptör yapısındaki π -konjuge tiyofen ve pirol esaslı organik polimerler sahip oldukları düşük bant aralığı ve genişletilmiş konjugasyonlarından dolayı iyi elektron taşıyıcı özelliğe sahip malzemelerdir. Bu özelliklerinden dolayı OLED uygulamalarında ışık yayınlayıcı (elektrot taşıyıcı) aktif tabaka olarak en çok tercih edilen iletken polimer sınıflarıdır. Tiyofen esaslı iletken polimerlerin OLED uygulamalarına yönelik bir çalışmada; kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemiyle, yapısında elektrot donör karakterdeki uzun alkil zincirleri ile elektron akseptör özelliğe sahip siyano grupları içeren çözünür bir kopolimer hazırlanmıştır (Reaksiyon 2.31). Elde edilen 2,5 eV bant aralığına sahip iletken polimer döndürerek kaplama (spin coating) yöntemi ile ITO elektrot yüzeyine homojen olarak kaplanmış ve Al-Ba katot ile PEDOT:PSS iletken tabakada bileşenlerine karşı anot olarak kullanılarak bir OLED cihazı kurulmuştur. Cihazın inert atmosferde gerçekleştirilen elektrokimyasal karakterizasyon testleri sonucunda ışın yayıcı polimer film tabakasının 4 V potansiyel altında 400 cd/m^2 yoğunluğa sahip parlak kırmızı renkteki bir elektrolüminisans yaptığı tespit edilmiştir (Cheylan vd. 2007).



(Reaksiyon 2.31)

Politiyofen türevlerinin yanı sıra yapısında pirol halkası içeren iletken polimerlerin OLED uygulamalarına yönelik farklı çalışmalar da literatürde yer almaktadır. En dikkat çekici örneklerden bir tanesi Evenson ve arkadaşları tarafından 2011 yılında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada; OLED cihaz uygulamalarında kullanılmak üzere, oldukça floresans özelliğe sahip ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]pirol halka sistemi içeren çözünür iletken polimerler sentezlenmiştir (Reaksiyon 2.32). Sonrasında ise 2,0 eV ve 2,2 eV bant aralıklarına sahip bu iletken polimerlerin OLED performansları kapsamlı olarak test edilmiştir. Yapılan çalışmalarda; ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]pirol-dioktilfluoren kopolimer yapısındaki iletken polimer filmin (99) $\lambda_{abs}= 484 \text{ nm}$ 'de absorpsiyon, $\lambda_{em}= 536 \text{ nm}$ 'de emisyon yaptığı ve 5,2 V'luk bir eşik potansiyeline kadar 197 cd/m^2 lik yoğunluğa sahip parlak sarı-yeşil arasındaki bir renkte elektrolüminisans oluşturduğu tespit edilmiştir. Diğer taraftan, ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]pirol-didodediloksibenzen kopolimer zincirine sahip iletken polimerin de (101) $\lambda_{abs}= 529 \text{ nm}$ 'de absorpsiyon ve

λ_{em} = 601 nm’de emisyon yaptığı gözlenmiştir. Bu iletken polimere ait elektrolüminisans değerleri ise 6 V potansiyel eşiği için 30 cd/m² yoğunluk ve turuncu-kırmızı arası bir renk olarak rapor edilmiştir (Evenson vd. 2011).

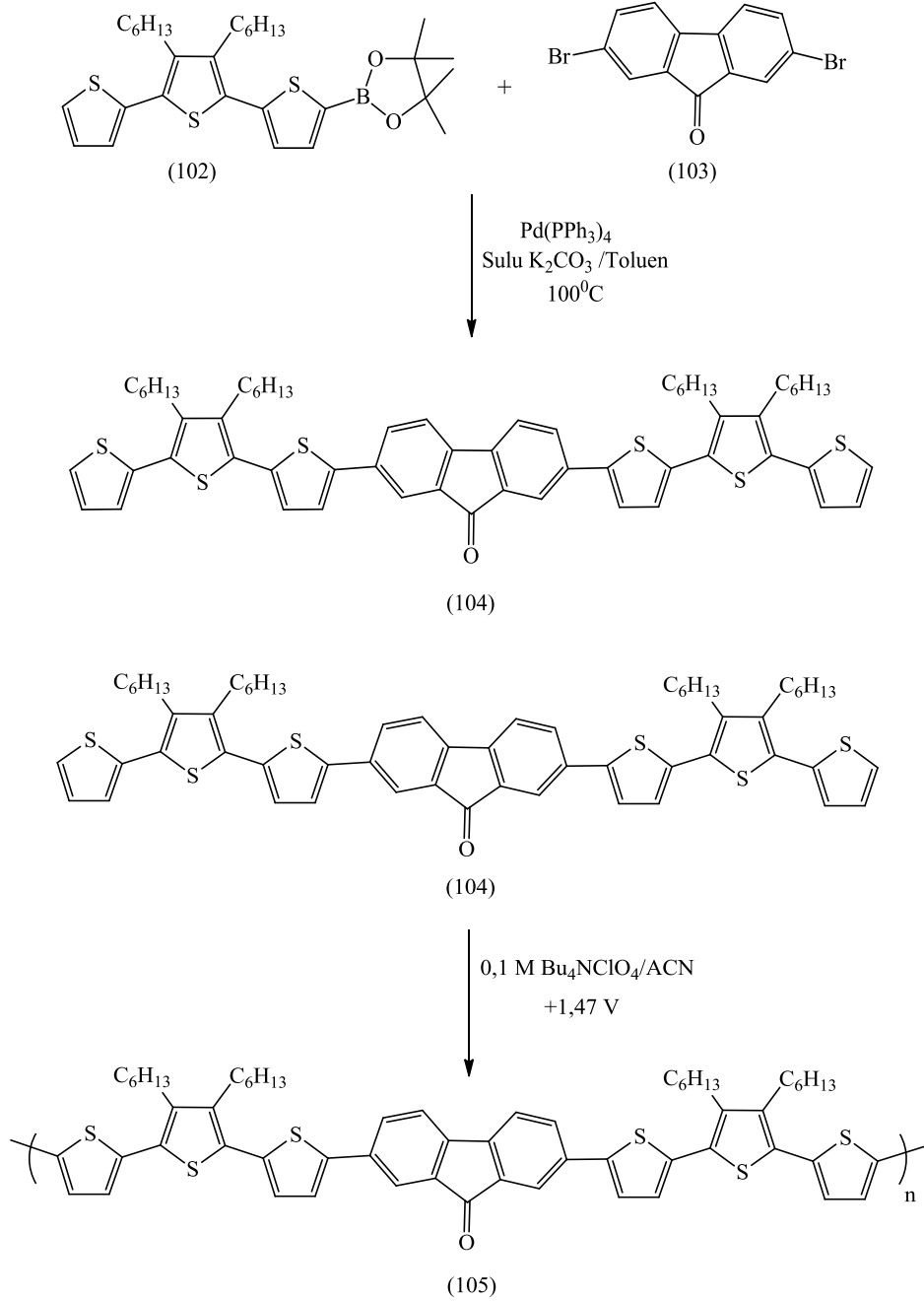


(Reaksiyon 2.32)

2.4.5 Alan etkili transistör (FET) uygulamalarında kullanılan iletken polimerler

Alan etkili transistörler (Field Effect Transistor, FET) gerilim kontrolü ile çalışan ve çok düşük potansiyel farklar ile büyük miktardaki akımların kontrolünü sağlayan devre elemanlarıdır. Bu uygulama alanında kullanılacak malzemelerin en düşük gerilim farklarına bile tepki verecek yüksek iletkenliğe, kolay işlenebilirliğe ve düşük üretim maliyetine sahip olmaları gerekmektedir. FET uygulamaları için aranan özelliklerin büyük çoğunluğuna sahip olmasından dolayı, tıpkı OLED, ECD ve OPV uygulamalarında olduğu bu alanda da en fazla kullanılabilirliğe sahip malzeme sınıfı donör-akseptör tipi π -konjuge tiyofen ve pirol esaslı iletken polimerlerdir. Bu tür polimerik malzemeler ile üretilen FET cihazları, alıcı ve vericilerin radyo frekans ve alçak katlı frekanslarının ölçümünde kullanılan aletlerin, otomatik kazanç sistemlerinin, UHF yükselticiler ve mikserler gibi cihazların yapımında kullanılmaktadır (Sirringhaus vd. 2009).

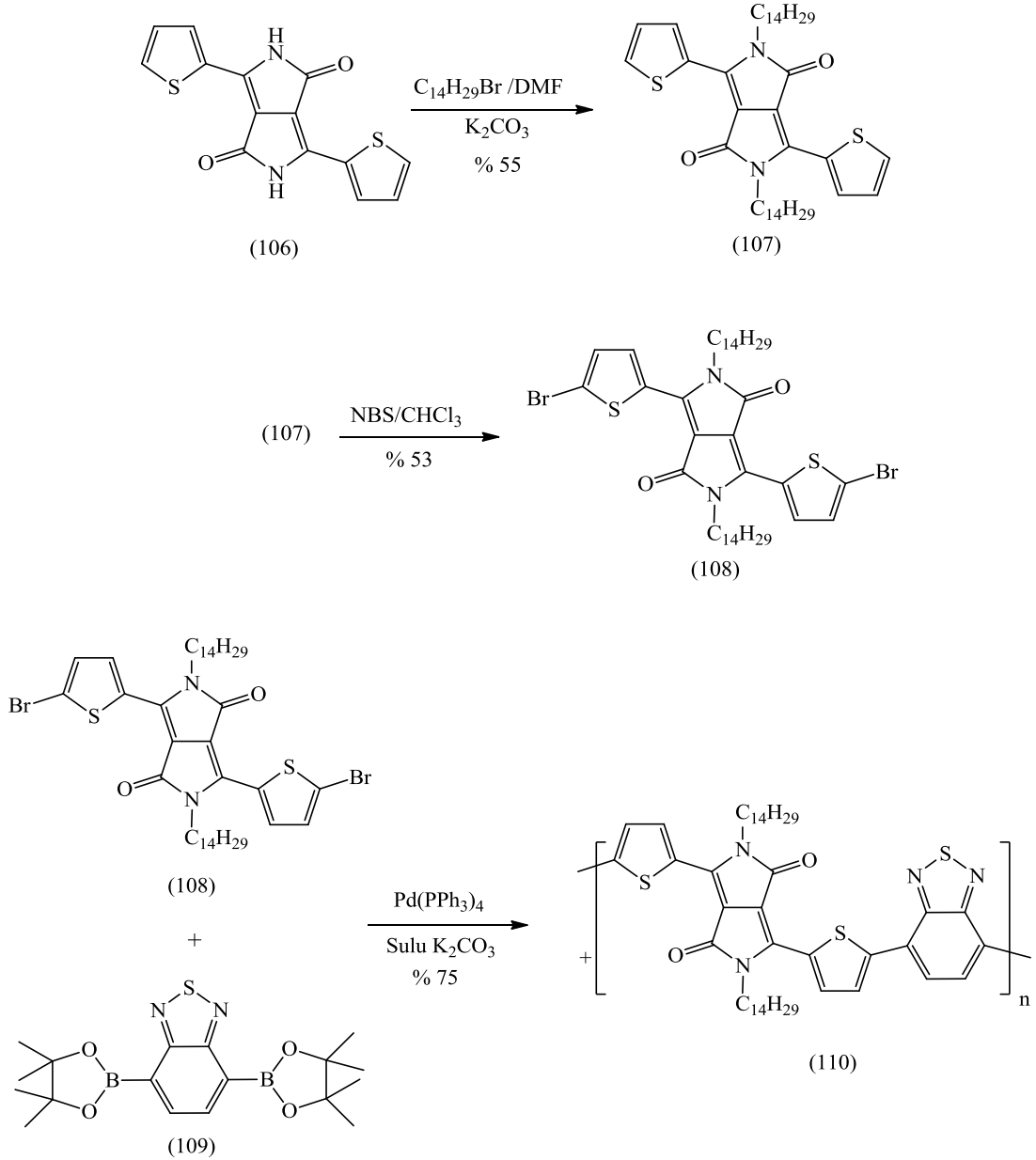
Porzio ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan bir araştırmada; fluorenon-tertiyofen yapısındaki iletken kopolimerlerin sentezine ve FET uygulamalarına yönelik detaylı bir inceleme gerçekleştirilmiştir (Porzio vd. 2010). Standart bir Suzuki eşleşme reaksiyonu üzerinden sentezlenen elektroaktif monomerin elektropolimerizasyonu ile elde edilen donör-akseptör tipi iletken polimerin hem FET, hem de OPV özellikleri test edilmiştir (Reaksiyon 2.33). Elde edilen sonuçlar, iletken polimerin yapısında bulunan ve akseptör karaktere sahip fluorenon halka sisteminin malzemeye düşüt bant aralığının ($E_g = 1,91$ eV) yanı sıra, sağladığı ekstra düzlemsellikten kaynaklanan yüksek yük taşıma kabiliyeti kazandırdığını ortaya koymuştur. Polimerik film ile gerçekleştirilen akım-potansiyel taramalarında, malzemenin FET uygulamalarında kullanılabilecek bir profile sahip olduğu anlaşılmıştır.



(Reaksiyon 2.33)

Bu alanda yapılan diğ er bir çalışmada da; akseptör bileşen olarak hem benzotiyodiazol hem de diketopirolopirol halka sistemlerinin kullanıldığı kimyasal polimerizasyon reaksiyonları sonucunda $E_g = 1,2 \text{ eV}$ gibi oldukça düşük bant aralığına sahip iletken kopolimer malzemenin sentezi gerçekleştirilmiştir (Reaksiyon 2.34). Uygulamada ise iletken polimer kaplı elektrot malzemeleri ile hazırlanan p- ve n- tipi ambipolar FET

cihazlarının performansları test edilmiştir. Elektrokimyasal karakterizasyon çalışmaları sonucunda, bu yeni iletken polimer türevinin iyi bir elektrot ve boşluk aktarım elemanı olabileceği ortaya konmuştur. Ayrıca, hem elektron aktarımı için elde edilen 0,09 cm²/V s, hem de boşluk aktarımı için elde edilen 0,1 cm²/V s taşınım değerlerinin çalışmanın yapıldığı tarihe kadar raporlanan en iyi FET değerleri olduğu ifade edilmiştir (Cho vd. 2011).



(Reaksiyon 2.34)

Sonuç olarak, tiyofen ve pirol esaslı polimerlerin sahip oldukları üstün elektronik özelliklerinden dolayı π -konjuge iletken yapıların sıklıkla kullanıldığı ileri teknoloji uygulama alanlarında diğer iletken polimere göre belirgin bir üstünlük oluşturduğu görülmektedir. Diğer taraftan, organik fotovolttoaik hücreler (OPV), süperkapasitörler (SC), elektrokromik cihazlar (ECD), organik ışık saçan diyotlar (OLED) ve alan etkili transistörler (FET) gibi uygulama alanlarındaki gereksinimler göz önüne alınarak tasarlanmış olan tiyofen ve pirol esaslı iletken polimerlerin kimyasal yapıları benzerlik göstermektedir. Bunun bir sonucu olarak da birbirine yakın elektrokimyasal özellikler elde edilmektedir. Bütün bu uygulama alanlarında daha iyi elektrokimyasal performansların oluşturulması açısından iletken polimer çeşitliliğinin artırılması ve dolayısıyla literatürde yer alan tiyofen ve pirol türevlerinden daha farklı yapılara sahip monomerlerin sentezlenmesi gerekmektedir. Bu bağlamda değerlendirildiğinde, yeni iletken polimerlerin tasarımının, sentezinin ve uygulama alanlarının aydınlatılmasının, bahsedilen bu alanlara önemli katkılar sağlayabileceği oldukça açıktır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu bölümde, doktora tez çalışması sırasında kullanılan materyal (cihaz ve kimyasal madde) ve yöntem hakkındaki detaylı bilgiler yer almaktadır.

3.1 Materyal

3.1.1 Kullanılan cihazlar

Erime noktası tayinleri, Electrothermal marka kapiler erime noktası tayin cihazı kullanılarak yapılmıştır.

FTIR spektrumları, ATR aparatı yardımıyla Perkin-Elmer Spectrum 100 FTIR spektrometresi kullanılarak kaydedilmiştir.

^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları, Varian Mercury 400 – 400 MHz High Performance Digital FT-NMR spektrometresi kullanılarak CDCl_3 ve DMSO-d_6 çözücülerinde oda sıcaklığında kaydedilmiştir. Analizlerde, tetrametilsilan iç standart olarak kullanılmıştır (A.Ü. Eczacılık Fakültesi Merkez Laboratuvarı).

Kütle spektrumları, Agilent Technologies 6890N Network GC System gaz kromatografisi ve Agilent Technologies 5975B VL MSD kütle spektrometresi (GC-MS) ve Shimadzu GC-MS QP2010 kütle spektrometresi DI-2010 Direct Inlet Probe ile 70 eV iyonlaşma potansiyelinde kaydedilmiştir (A.Ü.F.F. Kimya Bölümü).

Element analizleri, Euro Vector EuroEA 3000 Series CHNS-O Analyser ve Leco CHNS-932 element analizi cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir (A.Ü.F.F. Kimya Bölümü ve A.Ü. Eczacılık Fakültesi Merkez Laboratuvarı).

İletken polimer filmlerin yüzey morfolojileri Zeiss Ultra Plus FE-SEM taramalı elektron mikroskobu kullanılarak görüntülenmiştir (A.Ü. Elektron Mikroskobu Birimi).

X-ışını kırınım (XRD) analizleri Rigaku D/Maks-2200 ULTIMAN X-ışını difraktometresi ile yapılmıştır (ODTÜ Merkez Laboratuvarı).

Mikrodalga enerjisi ile yapılan ısıtma işlemlerinde CEM Discovery S-Class Single Mode mikrodalga sentez cihazı kullanılmıştır.

Ultrasonik ses dalgaları ile yapılan işlemlerde, ultrason kaynağı olarak Elma Elmasonic S 70H ultrasonik banyo kullanılmıştır.

Ultra viyole-görünür bölge spektrumları, Lambda 35 UV/Vis System spektrofotometresi kullanılarak kaydedilmiştir.

Dönüşümlü voltametri, sabit akım şarj-deşarj testleri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi çalışmalarında; Radiometer VoltaLab HVB 100 voltaj yükseltici ile entegre olarak Radiometer VoltaLab PST050 potansiyostat/galvanostat ve PAR (Princeton Applied Research) 2273 potansiyostat/galvanostat kullanılmıştır.

Dönüşümlü voltametri çalışmalarında; çalışma ve karşıt elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak ise psödo-referans gümüş telin kullanıldığı üç elektrot sisteminden oluşan özel tasarlanmış bir mini hücre kullanılmıştır. Psödo-referans gümüş tel ferrosen standart redoks reaksiyonuna karşı kalibre edilmiştir.

İletken polimerlerin spektroeletrokimyasal özellikleri Varian Cary 5000 UV-Vis-NIR spektrofotometresi kullanılarak incelenmiştir. Bu çalışmalarda potansiyel kontrolü Solatron 1285 potansiyostat/galvanostat ile sağlanmıştır.

Kolorimetrik çalışmalarda; Konica Minolta CS-100 kolorimetre ve Pantone Colorviewing Light PVL/CV L3 D Light Box 3 kabin kullanılmıştır.

İletken polimerlerin fotovoltaiik performanslarının ölçülmesine yönelik ön çalışmalarda; polimerlerik malzemeler elektrot yüzeylerine Specialty Coating Systems G3P-8 spin

kaplama cihazı kullanılarak kaplanmış ve polimer kaplı aktif tabaka kalınlıkları Zygo Newview 7200 optik profilometre ile tespit edilmiştir. Fotovoltaik hücre örnekleri ise azot doldurulmuş MBraun 20G glove box ($H_2O < 0,1$ ppm ve $O_2 < 0,1$ ppm) içerisinde hazırlanmıştır. Hücrelerin akım-potansiyel eğrileri Keithley 2400 Sourcemeter ile kaydedilmiştir. Fotovoltaik hücrelerin aydınlatılmasında ATLAS Material Testing Systems Solar Simulator kullanılmıştır.

3.1.2 Kimyasal maddeler

Sentez çalışmalarında kullanılan asetona, diklorometan, kloroform, asetonitril, *N,N*-dimetilformamit, benzen ve toluen gibi çözücüler damıtılarak kullanıldı ve neme karşı korumak amacıyla 4A moleküler elek bulunan şişelerde muhafaza edildi.

Çalışmalarda kullanılan mutlak etil alkol; ticari mutlak etil alkolün magnezyum rendesi (5 g-1L çözücü için) ve iyot (0,5g-1L çözücü için) varlığında magnezyum metali tamamen tükenene kadar geri soğutucu altında kaynatılıp sonrasında neme karşı korunmuş damıtma düzeneğinden damıtılması ile kullanıma hazır hale getirildi. Kuru çözücü, neme karşı koruma sağlamak amacıyla moleküler elek bulunan şişede muhafaza edildi.

Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan çözücülerden *N,N*-dimetilformamit, susuz $CuSO_4$ (2,5g-1L çözücü için) ile bir gece geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra inert atmosfer ve indirgenmiş basınç altında damıtılarak kullanıldı. Benzer şekilde asetonitril de P_2O_5 (1g- 1L çözücü için) içerisinde altı saat geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra damıtıldı ve bu şekilde kullanıldı. Her iki çözücüde neme karşı koruma sağlamak amacıyla 4A moleküler elek bulunan şişelerde muhafaza edildi.

Elektrokimyasal çalışmalarda destek elektroliti olarak kullanılan Bu_4NBF_4 , Et_4NBr , Bu_4NBr , Bu_4NPF_6 ve $LiClO_4$ havanda iyice öğütülüp toz haline getirildikten sonra 120° C'lık etüv içerisinde iki saat boyunca kurutulup nemden arındırılmış ve vakum desikatöründe muhafaza edilmiştir.

Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan indiyum-kalay oksit (ITO) kaplı cam elektrotlar (8-12 Ω /sq), grafit elektrotlar ve paslanmaz çelik elektrotlar ticari olarak temin edilmiştir.

Sentez çalışmalarında kullanılan K_2CO_3 , Cs_2CO_3 ve $CaCO_3$ gibi katı reaktifler öğütölüp toz haline getirildikten sonra vakum altında kurutularak bu şekilde muhafaza edildi.

Tetrahidrofuran ve dietil eter sodyum metali varlığında geri soğutucu altında yaklaşık altı saat kaynatıldıktan sonra neme karşı korunmuş olan damıtma düzeneği kullanılarak damıtıldı. Hazırlanan kuru tetrahidrofuran ve dietil eter 4A moleküler elek bulunan koyu renkli şişelerde muhafaza edildi.

Süperkapasitör çalışmalarında kullanılan 3-(brommetil)tiyofen (Campaigne ve Tullar 1953), 3,4-dibromtiyofen (Sokkalingram vd. 2008), 5,12-dihidrotiyeno[3',4':2,3][1,4]dioksino[6,7-b]kinoksalin (Ak vd. 2007), 2,3,4a,9a-tetrahidro[1,4]dioksino[2,3-b]tiyeno[3,4-e] [1,4]dioksin ve 7-bütil-2,3-4a,9a-tetrahidro-7H-[1,4]dioksino[2,3-c]pirolo[2',3':5,6][1,4]dioksin (Kızıldağ 2010) tiyofen ve pirol türevleri ile metil 2-(6-hidroksi-3-okso-3H-ksanten-9-il)benzoat (Guarin vd. 2007) literatürde yer alan yöntemler kullanılarak sentezlenmiştir.

Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddelerden yukarıda bahsedilenlerin dışında kalanları, temin edildikleri şekilde (Aldrich, Merck, Fluka) doğrudan kullanıldı.

3.2 Yöntem

Bu doktora tez çalışmasında; fotovoltaiik hücreler ve süperkapasitörler gibi uygulama alanlarında kullanılabilme potansiyeline sahip yeni iletken polimerlerin eldesine yönelik olarak farklı tiyofen ve pirol monomerlerinin sentezi, polimerizasyon reaksiyonları ve polimerlerinin elektrokimyasal ve spektral özelliklerinin incelenmesi hedeflenmiştir. Bu bağlamda, tez kapsamında;

- i. ultra-viyole ve görünür bölgede güçlü absorpsiyon yapabilen azobenzen, kumarin ve floresein gibi kromofor gruplar içeren tiyofen ve pirol esaslı yeni monomerlerin sentezlenmesi ve kimyasal yapılarının aydınlatılması,
- ii. kromofor gruplar ile türevlendirilen tiyofen ve pirol türevlerinin elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi ve iletken polimerlerinin hazırlanması,
- iii. yapısında kromofor gruplar içeren tiyofen monomerlerinden yola çıkılarak, fotovoltaiik hücre uygulamalarına uygun çözünür iletken polimerlerin hazırlanması, karakterize edilmesi ve fotovoltaiik performanslarının test edilmesine yönelik ön denemelerin yapılması,
- iv. elektron donör ve elektron akseptör karakterdeki farklı halka sistemlerini ve/veya sübstitüentleri içeren tiyofen ve pirol esaslı monomerlerin sentezi, elektrokimyasal yöntemlerle polimerleştirilmesi ve elde edilen iletken polimerlerin yük depolama (süperkapasitör) kapasitelerinin uygun yöntemler ile test edilmesi

öngörölmüşür.

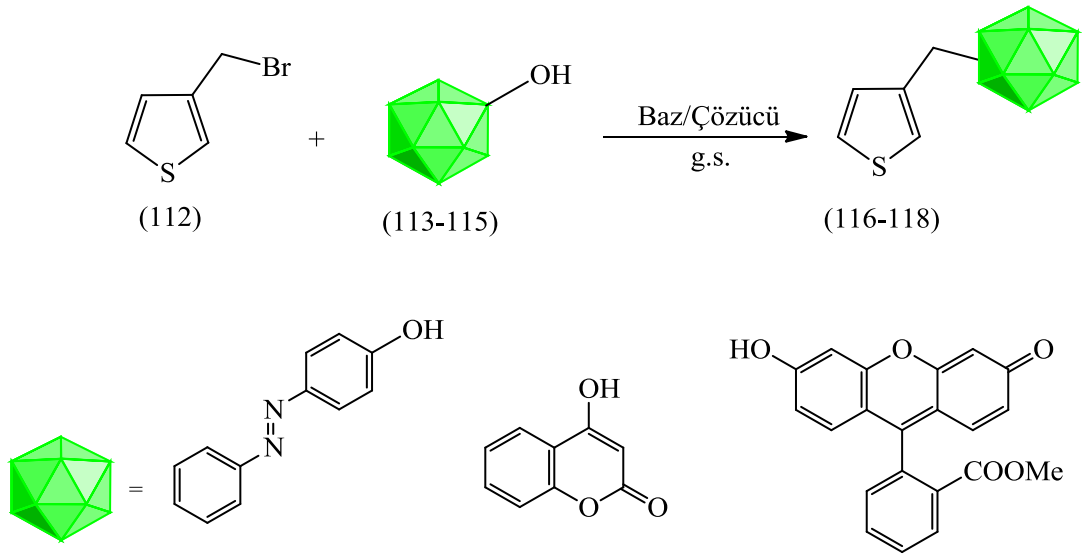
Bahsedilen bütün bu çalışmaların gerçekleştirilmesine yönelik olarak tasarlanmış olan deneysel yöntemler, aşağıdaki üç ana başlık altında toplanmıştır.

3.2.1 Yapısında güçlü kromofor gruplar bulunduran tiyofen ve pirol esaslı monomerlerin sentezi

Bu doktora tez çalışmasının ana hedeflerinden bir tanesi; güneş ışınlarını etkin bir biçimde soğurabilen, konjugasyonu artırılmış ve düşük bant aralığına sahip yeni iletken polimerlerin hazırlanabilmesine olanak sağlayacak tiyofen ve pirol monomerlerin sentezlenmesidir. Bir iletken polimerin, UV-görünür bölge-yakın IR bölgede etkin absorpsiyon yapabilmesi konjugasyonu artırılmış bir polimer zinciri kadar yapıda bulunabilecek güçlü kromofor gruplarla da ilişkili bir durumdur. Bundan dolayı bu doktora tez çalışması kapsamında; yapısında bulunan güçlü kromofor gruplar sayesinde

fotoduyarlılığı artırılmış farklı yapıdaki tiyofen ve pirol monomerlerinin sentezine yönelik çalışmalar tasarlanmıştır.

Bu çalışmalarda ilk olarak, azobenzen, kumarin ve floresein gibi UV/görünür bölgede oldukça güçlü absorpsiyon yaptığı bilinen kromofor grupların bir metilen köprüsü üzerinden direkt olarak tiyofen halkasına bağlı olduğu türevlerinin sentezlenmesi hedeflenmiştir. Bu tür tiyofen türevlerinin sentezi için en uygun yöntemin ise 3-(brommetil)tiyofen (**112**) ile enolik- veya fenolik-hidroksil gruplarına sahip kromofor grupların (**113-115**) nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu olduğu öngörülmüştür. 3-(brommetil)tiyofen (**112**) ise 3-metiltiyofenin (**111**) N-bromsüksinimit (NBS) varlığındaki radikalik bromlama reaksiyonu üzerinden hazırlanacaktır.

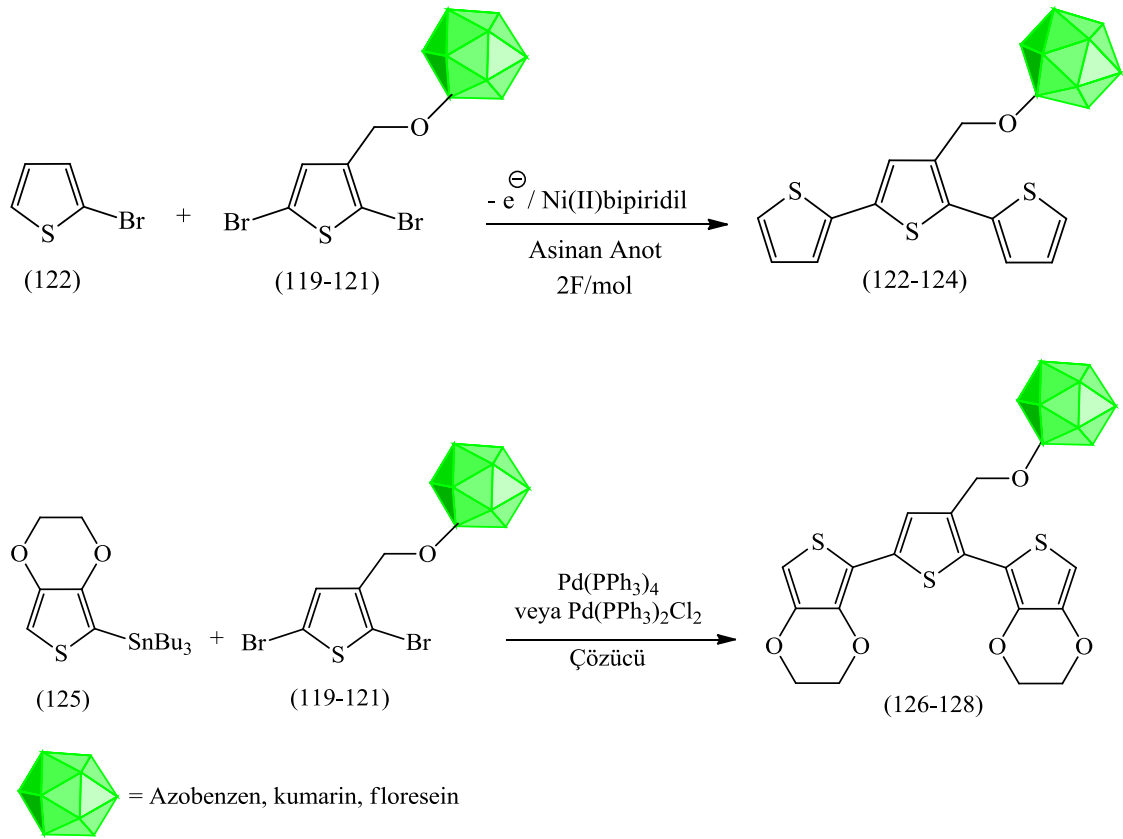


(Reaksiyon 3.1)

Bahsedilen nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarının hem farklı baz ve çözücülerin deneneceği klasik ısıtma yöntemleri ile, hem de mikrodalga enerjisini kullanıldığı alternatif yöntemler ile gerçekleştirilmesi planlanmıştır.

Bir sonraki basamakta ise yapısında kromofor gruplar içeren tiyofen türevlerinin (**116-118**) 2- ve 5- üzerinden bromlanmasıyla dibrom türevlerine dönüştürülmesi ve

devamında gerçekleştirilecek eşleşme reaksiyonları üzerinden tertiyofen ve EDOT-tiyofen-EDOT yapısına sahip farklı monomerlerin sentezlenmesi hedeflenmiştir. Tiyofen halkası üzerinden yapılacak halojenleme reaksiyonlarının N-bromsüksinimit (NBS) ve sıvı brom gibi brominasyon reaktifleri kullanılarak, eşleşme reaksiyonlarının ise hem elektrokimyasal indirgen dimerleşme, hem de paladyum katalizli kimyasal eşleşme yöntemlerine dayalı sentetik metotlar kullanılarak yapılması planlanmıştır.

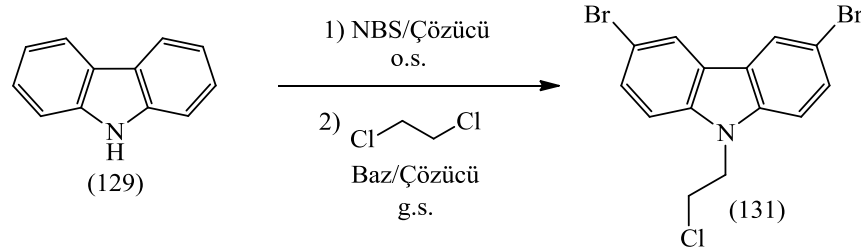


(Reaksiyon 3.2)

Fotoduyarlılığa önemli katkıda bulunacak bu kromofor grupların bir metilen köprüsü üzerinden monomer zincirine dahil edildiği tiyofen türevlerinden **(122-128)** farklı olarak, karbazol gibi güçlü elektron donör halka sistemleri üzerinden monomerlerin yapısına bağlandığı tiyofen bileşiklerinin sentezi de tez çalışması kapsamında planlanan çalışmalar arasındadır. Bu tür tiyofen-karbazol-tiyofen ve EDOT-karbazol-EDOT

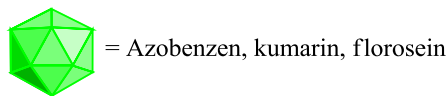
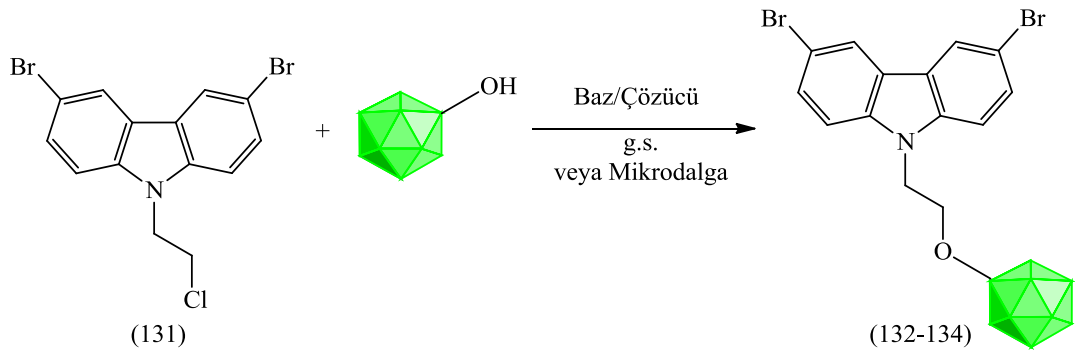
yapısındaki farklı monomerlerin sentezi için brominasyon, nükleofilik süstitüsyon ve eşleşme reaksiyonlarına dayanan üç basamaklı bir sentetik yöntem öngörölmüştür.

İlk olarak karbazölün 3- ve 6-konumları üzerinden dibrominasyonunun ve 1,2-dikloreten ile olan nükleofilik süstitüsyon reaksiyonunun gerçekleştirilmesi ve böylece bu hetereoaromatik halka sisteminin güçlü kromofor gruplar ile yapılacak türevlendirme işlemlerine elverişli hale getirilmesi planlanmıştır.



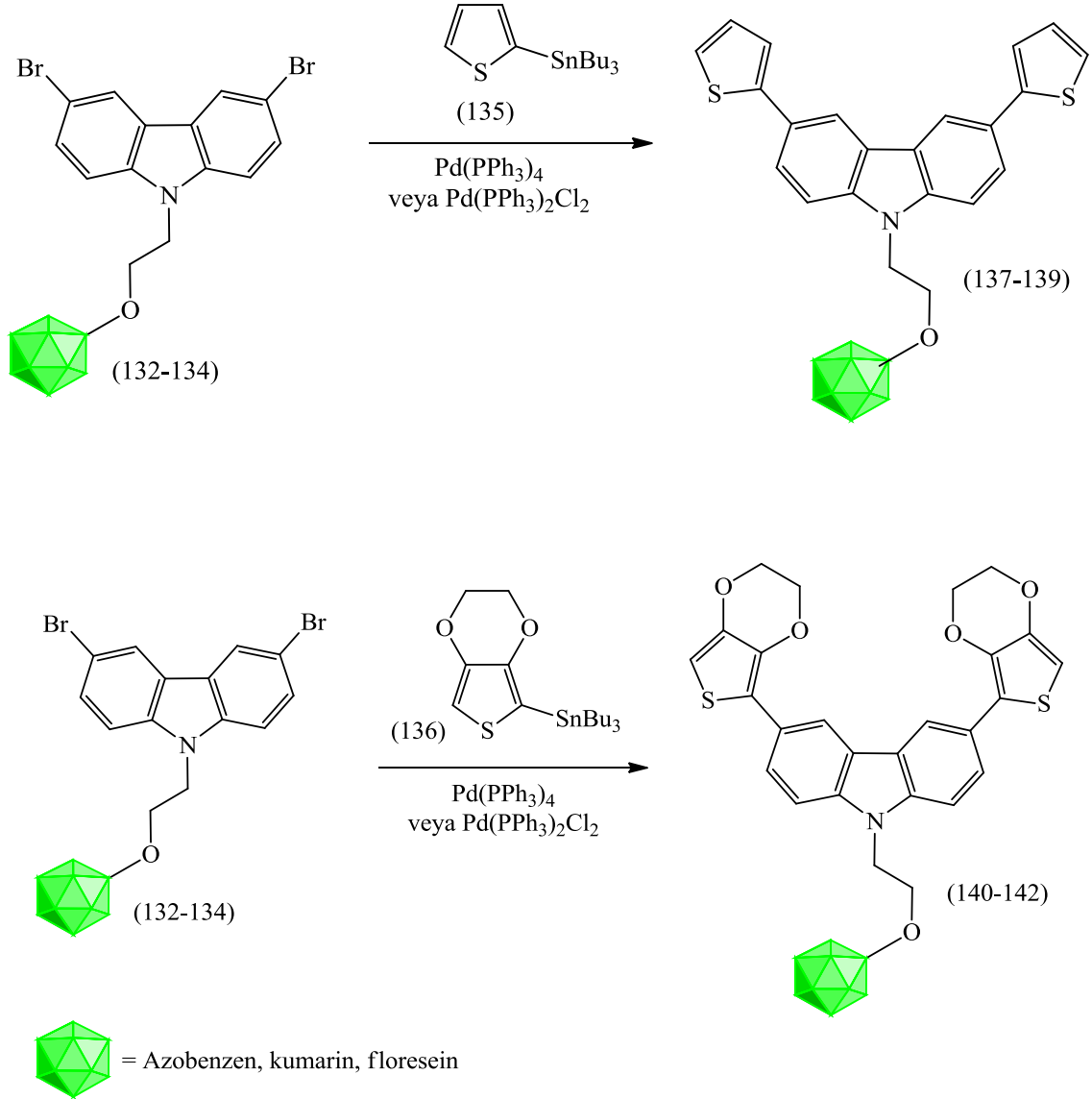
(Reaksiyon 3.3)

Söz konusu karbazöl türevlerinin **(131)** kromofor gruplar ile olan nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları için de tıpkı diğer tiyofen türevlerinin sentezinde olduğu gibi hem klasik ısıtma yöntemlerinin, hem de mikrodalga enerjisinin kullanıldığı yöntemler denenecektir. Böylece karbazöl halka sistemi ile güçlü kromofor grupların bir etilen köprüsü üzerinden bir araya getirildiği yeni türevlerin **(132-134)** sentezi mümkün olacaktır.



(Reaksiyon 3.4)

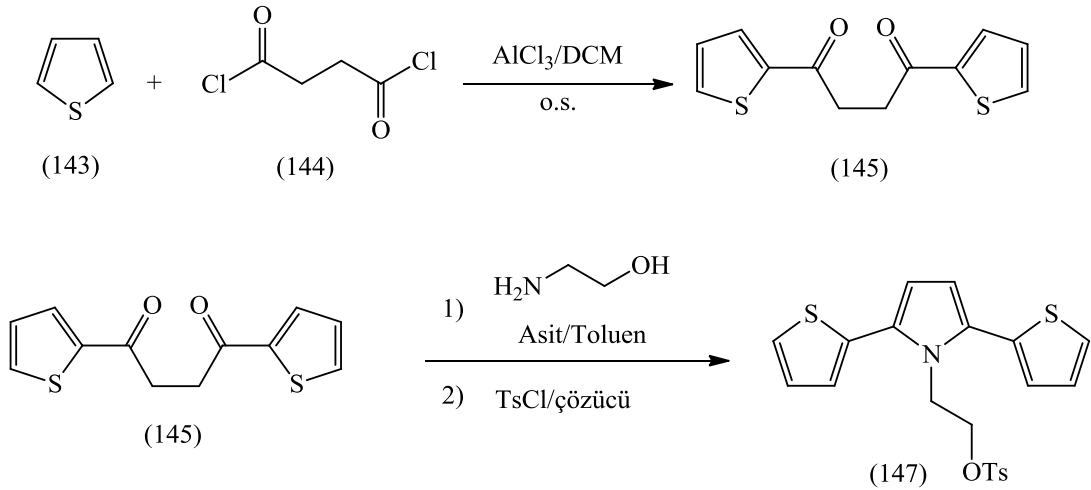
Azobenzen, kumarin ve floresein süstitüe bu dibromkarbazol türevlerinden tiyofen-karbazol-tiyofen ve EDOT-karbazol-EDOT yapısındaki nihai monomerlerin ise Stille eşleşme reaksiyonları ile elde edilmesi planlanmıştır. Bu tür eşleşme reaksiyonlarında ticari olarak temin edilmiş 2-(tribütilkalay)tiyofen **(135)** ve tez kapsamında sentezlenecek olan 2-(tribütilkalay)-3,4-etilendioksitiyofen **(136)** reaktifleri kullanılması düşünülmüştür.



(Reaksiyon 3.5)

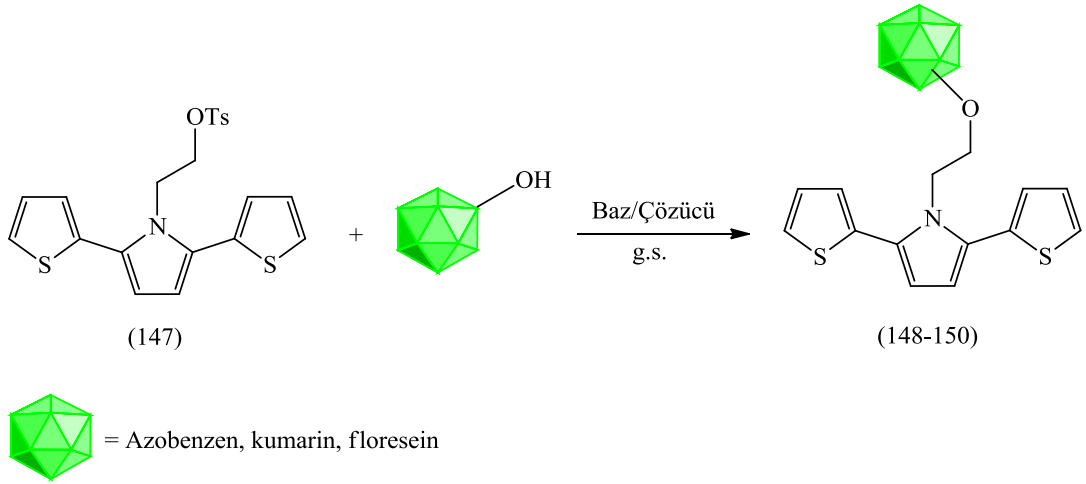
Yapısında kromofor gruplar içeren tertiyofen ve tiyofen-karbazol-tiyofen yapısına sahip tiyofen esaslı monomerlerden farklı olarak tez çalışmasında sentezi hedeflenmiş olan bir

diğer bileşik sınıfı da tiyofen-pirol-tiyofen türevleridir. Bu tür pirol bileşiklerinde; kromofor grupların pirol halkasının azot atomu üzerinden kurulacak etilen köprüleri ile monomer zincirine dahil edilmesi düşünülmüştür. Tiyofen-pirol-tiyofen monomer yapısının diğer monomer sınıflarında olduğu gibi halojenleme ve eşleşme reaksiyonlarının üzerinden meydana getirilmesinin oldukça zor olmasından dolayı farklı bir sentetik yöntem üzerinden elde edilmesi planlanmıştır. Buna göre pirol halkasının, ditiyofen süstitüe 1,4-bütandion türevi **(144)** ile etanolaminin Knorr-Paal kondenzasyonu olarak bilinen tek basamaklı bir sentez yöntemi üzerinden oluşturulabileceği öngörülmektedir. Bu reaksiyonların devamında ise tiyofen-pirol-tiyofen yapısındaki bileşiğin **(146)** serbest hidroksil grubu üzerinden tosillenerek kromofor gruplar ile nükleofilik süstitüsyon reaksiyona sokulması planlanmıştır.



(Reaksiyon 3.6)

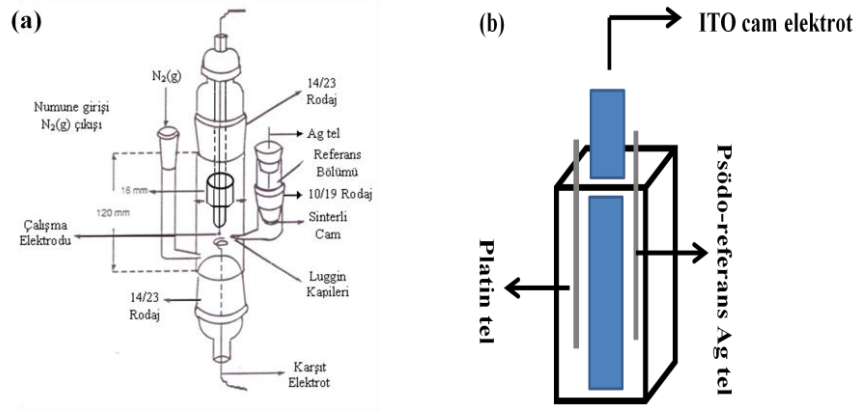
Kromofor gruplar ile gerçekleştirilecek olan bu nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarının, farklı çözücü ve bazların kullanıldığı ılıman koşullardaki yöntemlerle ve alternatif olarak mikrodalga enerjisinin kullanıldığı ısıtma yöntemleri ile gerçekleştirilmesi düşünülmüştür.



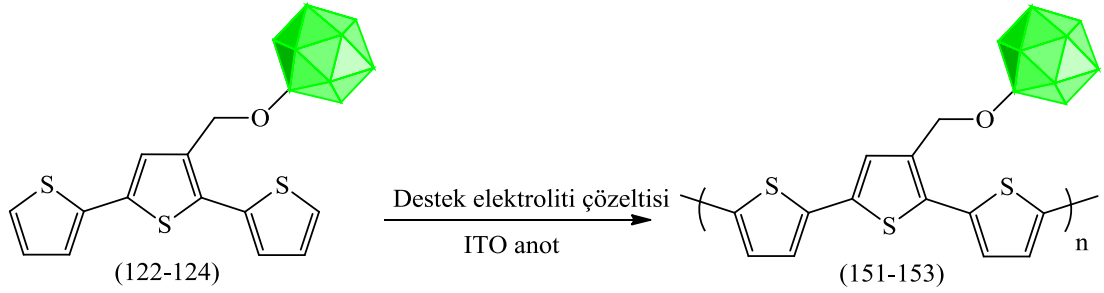
(Reaksiyon 3.7)

Sonuç olarak bütün bu çalışmalar neticesinde, yapısında azobenzen, kumarin ve floresein gibi kromofor gruplar içeren tertiyofen, tiyofen-karbazol-tiyofen ve tiyofen-pirol-tiyofen yapısındaki yeni bir seri monomerin elde edilmesi hedeflenmiştir. Sentezlenecek yeni monomerler ile ara ürünlerin kimyasal yapıları ise FTIR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, kütle spektrometre ve element analizi yöntemleri kullanılarak aydınlatılacaktır.

Bahsi geçen bu sentez çalışmaları tamamlandıktan sonra, kromofor grupların, tiyofen, karbazol ve pirol halka sistemleri üzerinden monomer zincirlerine dahil edildiği farklı yapılara sahip bu bileşiklerin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal özelliklerinin araştırılması planlanmıştır. Bu amaçla ilk olarak platin çalışma elektrodu, platin karşıt elektrot ve psödo-referans gümüş tel referans elektrottan oluşan üç elektrot sisteminin kullanıldığı dönüşümlü voltametri (CV) çalışmaları ile monomerlerin elektroaktiviteleri belirlenecektir (Şekil 3.1.a). Bu çalışmalardan elde edilecek sonuçlar doğrultusunda ise monomerlerin, dönüşümlü voltametri tekniğinin kullanıldığı potansiyodinamik yöntemler ile mini bir hücre içerisinde direkt olarak ITO cam elektrot yüzeyinde polimerleştirilerek, iletken polimer filmlerin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal özelliklerinin incelenmesi hedeflenmektedir (Şekil 3.1.b).



Şekil 3.1.a. Üç elektrot sistemi dönüşümlü voltametri (CV) hücresi, b. ITO cam elektrottan oluşan mini hücre



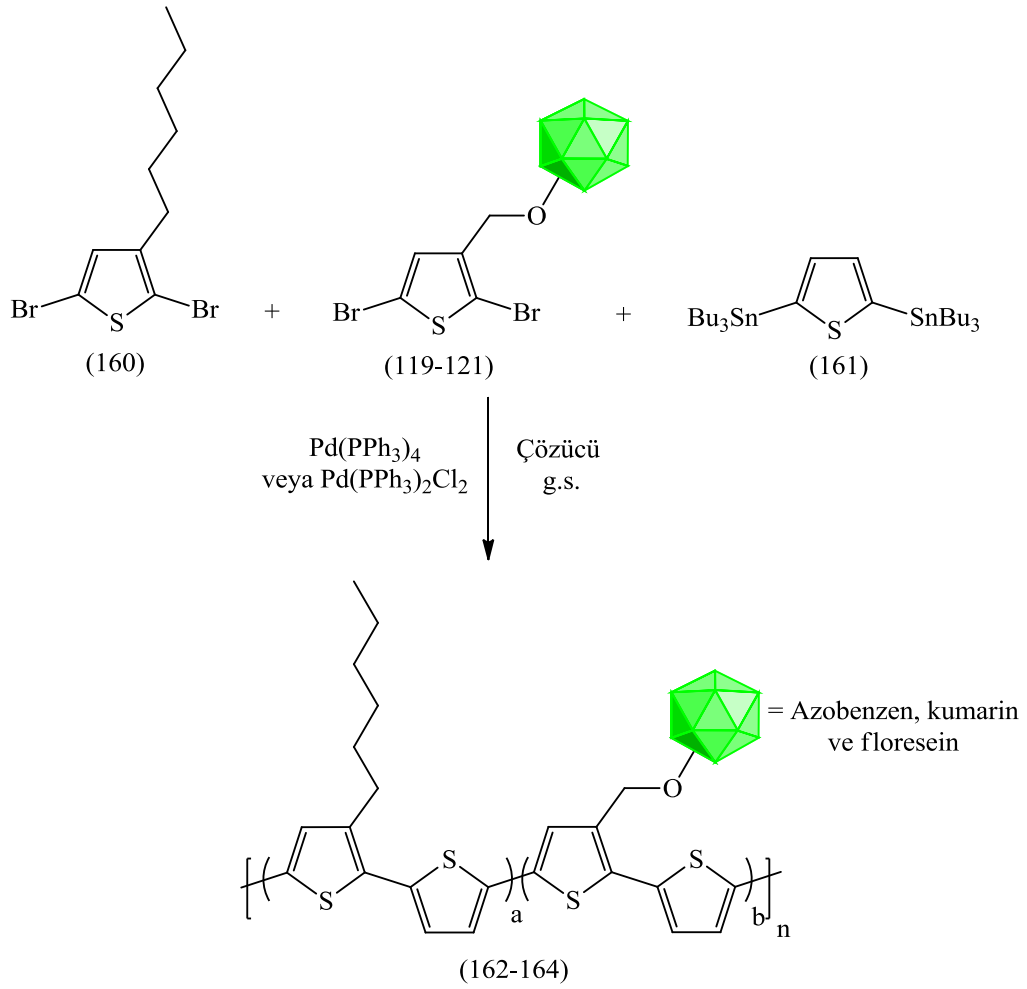
(Reaksiyon 3.8)

Bu tür çalışmalarda; iletken polimer filmlerin elektrokromik özellikleri incelenerek kromofor grupların ve monomer yapısının polimerlerin spektral davranışlarını nasıl etkilediği araştırılacaktır. Ayrıca iletken polimerin nötral hallerine ait UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumlarından yararlanılarak optik bant aralıkları (E_g) da hesaplanacaktır.

3.2.2 Yapısında kromofor gruplar içeren çözünür iletken polimerlerin sentezi

Bir önceki bölümde örneklerine yer verilmiş olan ve sentezi hedeflenen tertiyofen, tiyofen-karbazol-tiyofen ve tiyofen-pirol-tiyofen yapısındaki iletken polimere ilave olarak, yapılarında kromofor gruplar içeren ve organik çözücülerde çözünebilen tiyofen esaslı iletken polimerlerin elde edilmesi de hedeflenmiştir. Bu tür iletken polimerlerin,

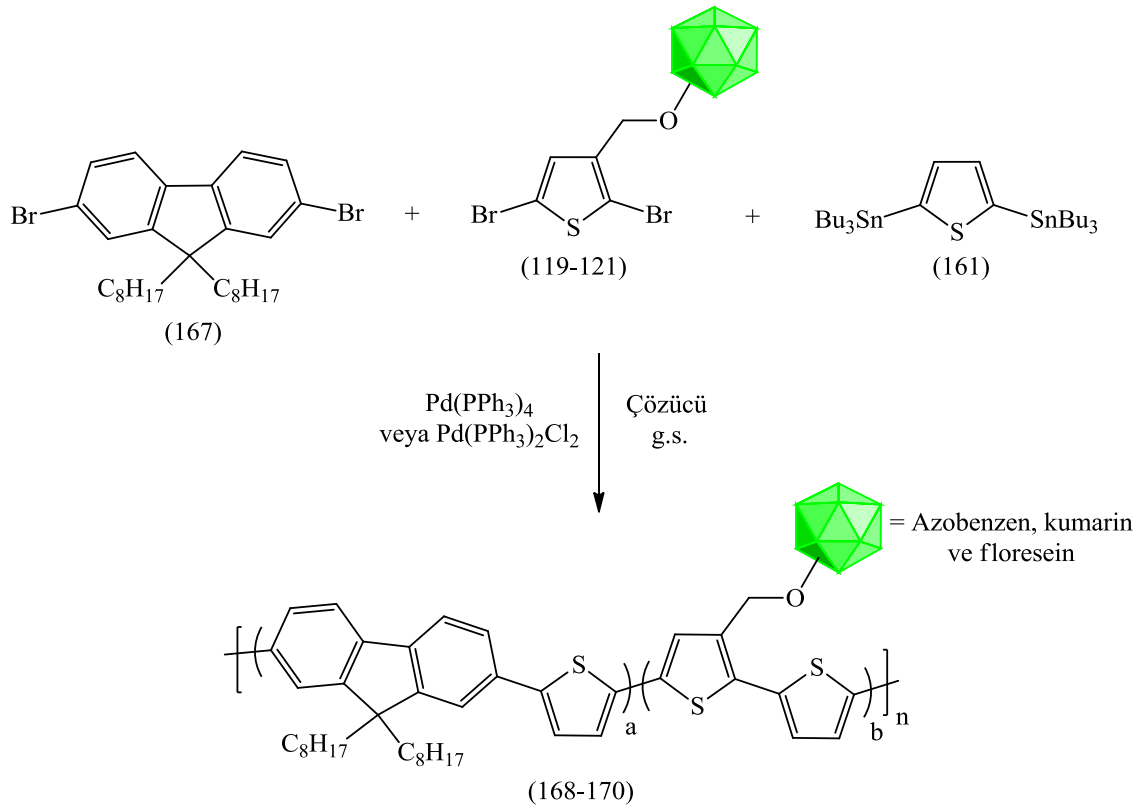
literatürde de örneklerine sıkça rastlanan ve polimere organik çözücülerde çözünürlük özelliği kazandıran uzun alkil zincirlerine sahip bileşiklerin kullanıldığı kimyasal polimerizasyon reaksiyonları üzerinden sentezlenmesi öngörülmüştür. Stille polimerizasyonu olarak da bilinen bu tür reaksiyonlarda genellikle; uzun alkil zincirlerine sahip dibrom bileşikleri ile di(tribütilkalay) organometal reaktifleri tercih edilmektedir. Stille polimerizasyon yönteminin kullanılacağı sentez çalışmalarının ilk bölümünde; tez kapsamında sentezlenecek olan ve yapılarında azobenzen, kumarin ve floresein bulunan dibromtiyofen türevleri (**119-121**) ile ticari olarak temin edilen 2,5-dibrom-3-hekziltiyofen (**160**) ve 2,5-bis(tribütilkalay)tiyofenin (**161**) paladyum katalizli kopolimerizasyon reaksiyonları incelenecektir.



(Reaksiyon 3.9)

2,5-Dibrom-3-hekziltiyofen (**160**) ile yapılması planlanan çalışmalardan olumlu sonuçların elde edilmesi ve reaksiyon koşullarının optimize edilmesi durumunda benzer reaksiyonların uzun alkil zincirleri içeren 2,7-dibrom-9,9-dioktil-9H-fluoren gibi farklı bir bileşen kullanılarak da gerçekleştirilmesi düşünülmüştür. Hem iletken polimerin organik çözücülerdeki çözünürlüğüne, hem de optik özelliklerine katkı sağlayacağı düşünülen 2,7-dibrom-9,9-dioktil-9H-fluorenin yer aldığı bu kimyasal polimerizasyon çalışmalarının iki basamakta yapılması planlanmıştır. İlk aşamada; literatürde yer alan yöntemler kullanılarak 2,7-dibrom-9H-fluoren (**166**) ve 2,7-dibrom-9,9-dioktil-9H-fluoren (**167**) bileşiklerinin sentezi yapılacaktır.

Çıkış maddelerinin sentezlenmesinin ardında da paladyum katalizli kimyasal kopolimerizasyon reaksiyonlarının daha önceden optimize edilmiş olan koşullarda gerçekleştirilmesi planlanmıştır.



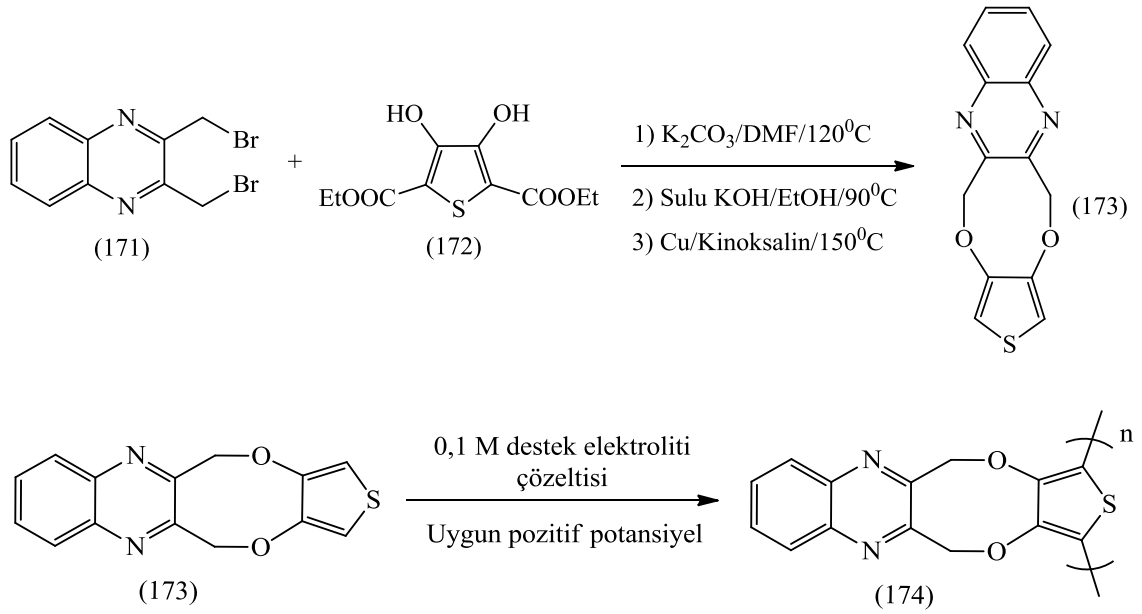
(Reaksiyon 3.10)

Yukarıda ayrıntılarına yer verilmiş olan kimyasal kopolimerizasyon çalışmaları sonucunda elde edilecek olan tiyofen esaslı iletken polimerlerin saflaştırma işlemlerinde ise metanol, hekzan ve kloroform gibi organik çözücülerin kullanılacağı Soxhlet ekstraksiyon tekniğinden yararlanılması öngörülmüştür. Bu saflaştırma çalışmalarında; sırasıyla, metanol ile yapılan ekstraksiyon işlemleri ile katalizör kalıntıları ile diğer polar safsızlıkların, hekzan ile yapılan ekstraksiyonlarda ise oligomerik ve daha küçük zincir uzunluğuna sahip polimerik türlerin ham ürün içerisinde izole edilmesi hedeflenmektedir. Diğer taraftan kloroform ile yapılacak ekstraksiyon işlemleri sonrasında da maksimum zincir uzunluğuna sahip saf iletken polimerlerin elde edilebileceği düşünülmüştür. Yapısında güçlü kromofor gruplar içeren bu çözünür iletken polimerlerin karakterizasyon işlemleri FTIR, ^1H NMR, UV-görünür bölge spektroskopisi, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve element analizi teknikleri kullanılarak yapılacaktır. Kimyasal yapıları aydınlatılan tiyofen esaslı iletken polimerlerin UV-görünür bölge spektrumlarından yararlanılarak optik bant aralıklarının (Eg), jel geçirgenlik kromatografi (GPC) sonuçlarından ise ortalama molekül kütlelerinin ve zincir uzunluklarının hesaplanması da öngörülmüştür. Bütün bu çalışmaların yanı sıra, tez kapsamında sentezlenmiş olan çözünür iletken polimerler içerisinde seçilecek bazı örneklerin fotovoltaiik hücre uygulamalarına yönelik ön denemelere de başlanması hedeflenmektedir. Bu çalışmaların, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü bünyesinde yer alan Güneş Enerjisi Araştırma Merkezi (GÜNAM)'nde konu ile ilgili uzman araştırma grupları ile ortaklaşa yürütülmesi düşünülmektedir.

3.2.3 Süperkapasitör uygulamalarına yönelik iletken polimerlerin sentezi

Bu doktora tez çalışmasının ana hedeflerinden bir diğeri de yeni nesil enerji depolama sistemleri olan süperkapasitörlerde kullanılabilecek nitelikteki iletken polimerlerin sentezlenmesi ve yük depolama kapasitelerinin test edilmesidir. Tez kapsamında bu uygulama alanına yönelik olarak hazırlanacak tiyofen esaslı iletken polimerler genel olarak üç farklı kategoride değerlendirilebilir.

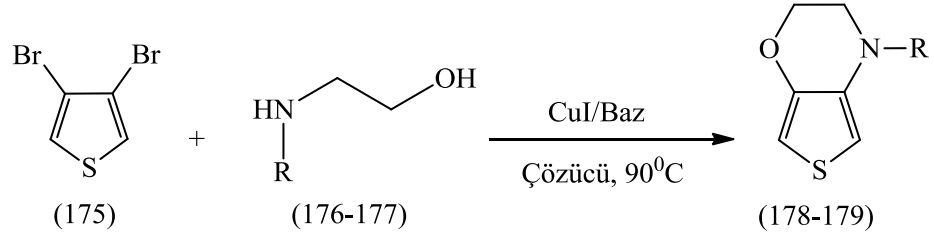
İlk bileşik sınıfı olarak, yapısında hem elektron donör, hem de elektron akseptör karakterdeki fonksiyonel grupları içeren tiyofen esaslı iletken homopolimerlerin hazırlanması ve süperkapasitör performanslarının incelenmesi planlanmıştır. Bu amaçla, örnek tiyofen monomeri olarak elektron akseptör karakterdeki kinoksalin halkası ile elektron donör karakterdeki eterik köprüler içeren tiyeno[3',4':2,3][1,4]oksino[6,7-b] kinoksalin (**173**) türevi seçilmiştir. Bu tiyofen monomerinin literatürde yer alan sentez yöntemi kullanılarak nükleofilik süstitüsyon, hidroliz ve dekarboksilasyon reaksiyonlarını üzerinden üç basamakta elde edilmesi öngörülmüştür (Ak vd. 2007). Sentez çalışmalarını takip eden süreçte ise bu tiyofen monomerinin dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile elektroaktivitesinin belirlenmesine ve uygun bir substrat üzerine elektropolimerizasyon yoluyla kaplanmasına yönelik çalışmaların yapılması planlanmıştır.



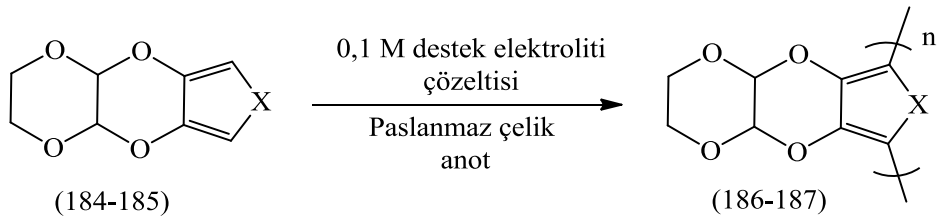
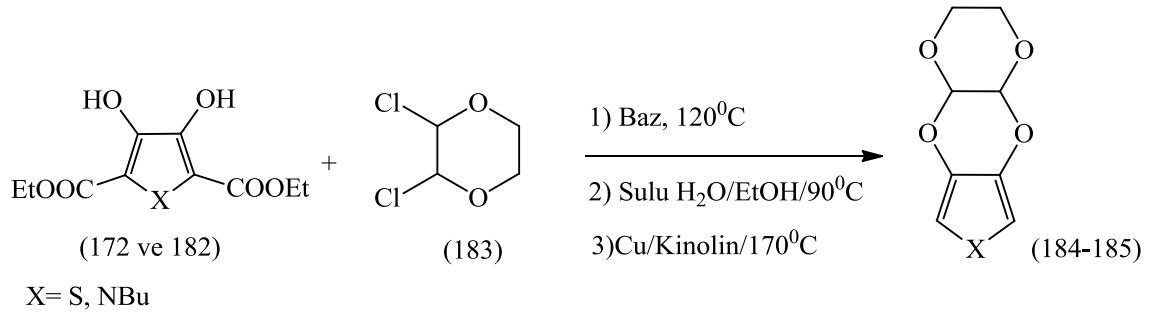
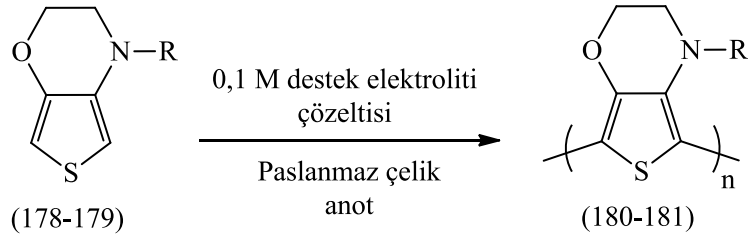
(Reaksiyon 3.11)

Poli (tiyeno[3',4':2,3][1,4]oksino[6,7-b]kinoksalin) (**174**) yapısına sahip tiyofen homopolimerinden farklı olarak tez kapsamında sentezi hedeflenen bir diğer iletken polimer sınıfı ise poli(N-alkil-3,4-dihidrotiyeno[3,4-b] [1,4]oksazin), poli(tiyeno[3,4-b] [1,4]dioksin) ve poli([1,4]dioksin[2,3-c]pirol) türevleridir. Yapısında oksazin (**178-179**) ve dioksan gibi güçlü elektron donör karakterdeki halka sistemlerini içeren bu tiyofen ve pirol bileşiklerinin (**184-185**), araştırma grubumuz üyelerinden Kızıldağ (Kızıldağ

2010) ve Ermiş (Ermiş vd. 2013) tarafından geliştirilen yöntemler üzerinden sentezlenmesi planlanmıştır. Elde edilecek olan monomerik yapıların dönüşümlü voltametri tekniği ile oksidasyon potansiyelleri belirlendikten sonra, son aşamada da elektrokimyasal olarak, paslanmaz çelik gibi substratlar üzerinde homopolimerlerinin oluşturulması ve süperkapasitör performans testlerine hazır hale getirilmesi hedeflenmiştir.

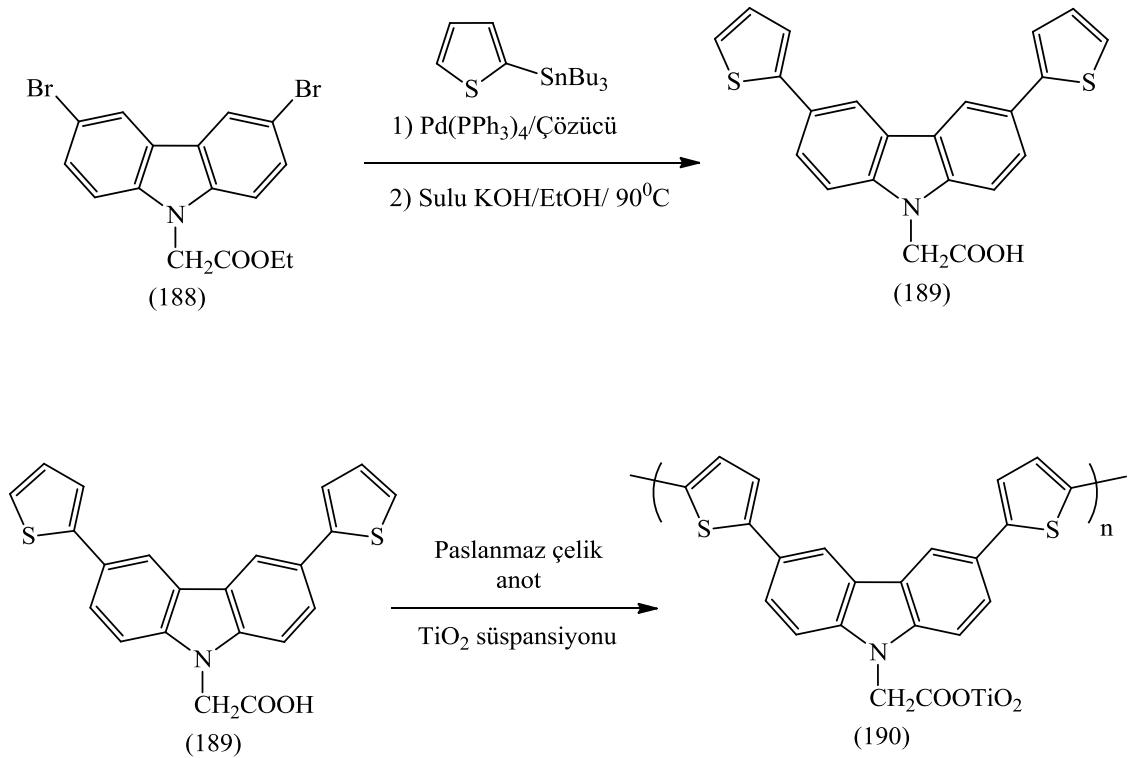


R = -CH₃, -CH₂CH₃



(Reaksiyon 3.12)

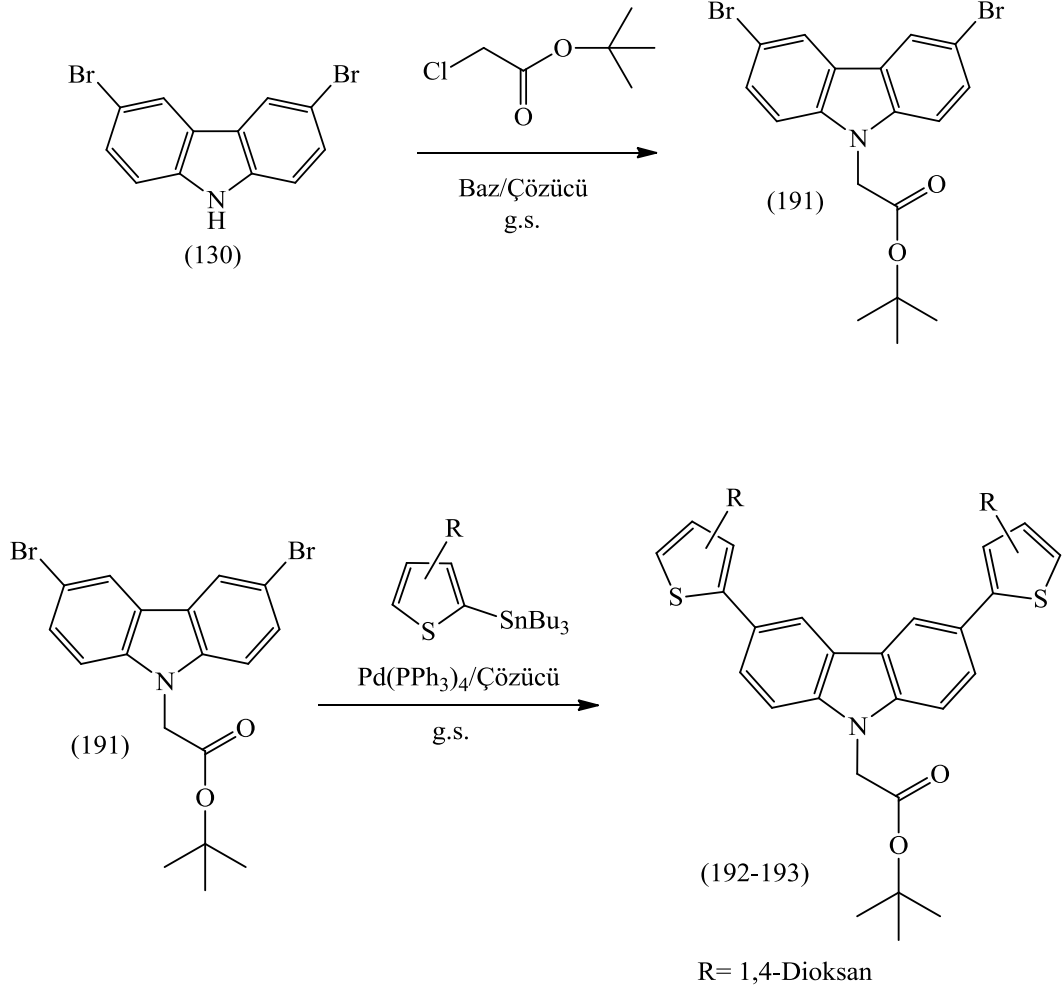
Süperkapasitif performansları incelenecek iletken polimer sınıflarından sonuncusu ise tiyofen-karbazol-tiyofen yapısına sahip tiyofen esaslı monomerlerden elde edilmesi planlanan kopolimerlerdir. Bu tür tiyofen-karbazol-tiyofen yapısındaki monomerlerin karbazol halkası azot atomu üzerinden süperkapasitif performanslarına katkıda bulunacağı düşünülen farklı fonksiyonlu gruplar ile türevlendirilmesi ve bu şekilde kopolimerlerinin hazırlanarak kullanılması planlanmıştır. Çalışmaların ilk aşamasında; yapısında karboksilik asit reaktif uçları bulunduran tiyofen-karbazol-tiyofen monomerlerinin sentezlenmesi, iletken polimerlerinin hazırlanması ve sonrasında ise karboksilik asit uçlarından TiO_2 gibi nano metal oksit parçacıkları ile türevlendirilerek kompozit süperkapasitör uygulamalarına hazır hale getirilmesi öngörülmüştür.



(Reaksiyon 3.13)

Tiyofen-karbazol-tiyofen yapısına sahip polimerlerle yapılacak bir diğer çalışmada ise bu tür iletken polimerlerin tersiyer butil grupları gibi polimer film yüzeylerinin morfolojisini önemli ölçüde etkileyecek hacimli fonksiyonel gruplarla türevlendirilmesi ve süperkapasitör performanslarının test edilmesi hedeflenmiştir. Sentezi gerçekleştirilecek tiyofen-karbazol-tiyofen yapısındaki yeni monomerlerin 2-

(tribütilkalay)tiyofen ve 2-(tribütilkalay)-3,4-etilendioksitiyofenin kullanılacağı Stille eşleşmeleri üzerinden elde edilmesi planlanmıştır.



(Reaksiyon 3.14)

İletken polimerlerin yük depolama kapasitelerinin araştırılmasına yönelik çalışmaların son aşamasında da; yukarıda sentezlenerine yer verilmiş farklı kimyasal yapılara sahip monomer serilerinin grafit ve paslanmaz çelik gibi substratların yüzeyleri üzerinde polimerleştirilmesi ile elde edilecek elektrot malzemelerinin süperkapasitif performans testlerinin yapılması öngörülmüştür. Bu amaçla ilk olarak bahsi geçen iletken polimer kaplı elektrot malzemelerinin hem anot, hem de katot olarak kullanıldığı simetrik süperkapasitör hücrelerinin hazırlanacaktır. Bu elektrot malzemelerinden herhangi birinin anot veya katot olarak işlevsellik göstermemesi durumunda ise PEDOT kaplı elektrot malzemelerinin tercih edileceği alternatif asimetrik hücrelerin kurulması

planlanmıştır. Hazırlanan süperkapasitör hücrelerin potansiyel-akım eğrileri dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak farklı potansiyel aralıkları için kaydedilecek ve hücrelerin ideal çalışma potansiyel aralıkları tespit edilecektir. Belirlenen çalışma potansiyel aralığında gerçekleştirilecek sabit akım şarj-deşarj testleriyle de süperkapasitör hücrelerin yük depolama kapasiteleri (C_{spec} değerleri) hesaplanacaktır. Elektrokimyasal performans testlerinin son aşamasında ise hücrelerin elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile Nyquist eğrileri kaydedilerek iç direnç, elektrolit direnci ve yük transfer direnci gibi elektronik parametrelerin süperkapasitör uygulamalara uygun olup olmadığı belirlenecektir. Bütün bu performans testleri için üç farklı hücre tipinin kullanılması planlanmıştır. Bu hücre tiplerinin,

- i. elektrot malzemelerinin sıvı bir elektrolit ortamına daldırıldığı sıvı elektrolitik süperkapasitör hücresi
 - ii. separatör kağıda emdirilmiş elektrolit çözeltisi içeren katı hal (solid state) tipi süperkapasitör hücresi
 - iii. jel elektrolit ortamının olduğu katlanabilir (flexible) süperkapasitör hücresi
- şeklinde tasarlanması öngörölmüştür.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu bölümde, Materyal ve Yöntem başlığı altında ana hatlarıyla bahsedilmiş olan ve fotovoltaiik hücre ile süperkapasitör uygulamalarına yönelik olarak sentezlenmiş tiyofen ve pirol esaslı monomerler ve polimerlerle ilgili deneysel ayrıntılara ve spektral analiz sonuçlarına yer verilmiştir. Dört ana başlık altında değerlendirilen deneysel çalışmalar, yapısında güçlü kromofor gruplar içeren tiyofen ve pirol monomerlerinin sentezini ve elektropolimerizasyonunu, organik çözücülerde çözünebilen iletken polimerlerin hazırlanmasını ve son olarak da süperkapasitör uygulamalarına yönelik özellikli iletken polimerlerin sentezini ve performans testlerini içermektedir.

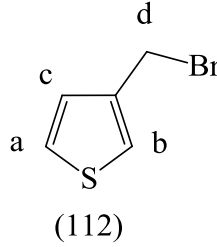
4.1 Yapısında Güçlü Kromofor Gruplar İçeren Tiyofen ve Pirol Türevlerinin Sentezi

Daha önce de bahsedildiği gibi bu grupta yer alan tiyofen ve pirol monomerlerinin sentezi üç basamaktan oluşan bir yöntem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tertiyoifen ve tiyofen-karbazol-tiyofen yapısına sahip monomerler, güçlü kromofor gruplar içeren dibromtiyofen ve dibromkarbazol türevlerinin 2-(tribütütkalay)tiyofen organometal bileşikleri ile olan Stille eşleşme reaksiyonları üzerinden elde edilirken, tiyofen-pirol-tiyofen yapısındaki monomerler ise pirol halkası üzerinde yer alan etilen tosilat grupları ile kromofor bileşiklerin nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarıyla elde edilmiştir.

4.1.1 Kromofor gruplar içeren tiyofen türevlerinin sentezi

3-(Brommetil)tiyofen (112): Tek ağızlı bir balon içerisine 3-metiltiyofen (**11**) (5,5 g; n= 5,6 mmol) konularak 15 mL karbontetraklorür (CCl₄) içerisinde tamamen çözüldü. Karbontetraklorür çözeltisi üzerine bromlama aracı olan NBS (8,5 g; n= 5 mmol) ve radikal başlatıcı reaktif benzoil peroksit (0,02 g; 0,082 mmol) ilave edilerek geri soğutucu altında kaynatılmaya başlandı. Yaklaşık 20 dakika sonunda reaksiyon ortamına biraz daha benzoil peroksit (0,02 g; n= 0,082 mmol) eklendi ve 6 saat boyunca reaksiyona devam edildi. Reaksiyon sonunda çözelti oda sıcaklığına soğutuldu ve

süksinimit kalıntıları süzülerek karbontetraklorür fazından ayrıldı. CCl₄ adi damıtma ile geri kazanıldı. Elde edilen yağımsı ürün indirgen basınç altında damıtılarak saflaştırıldı.



K.n.: 90°C (10 mmHg) (Lit. K.n.: 70°C (2 mm Hg) Campaigne ve Tullar 1953), Verim : % 74

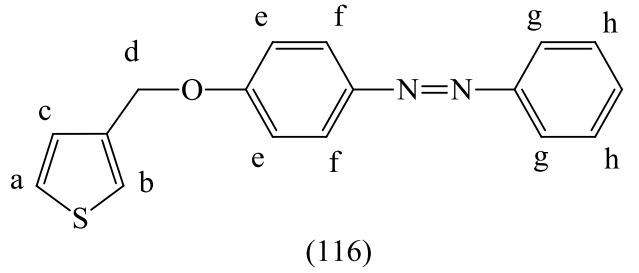
¹H NMR spektrumu (CDCl₃) δ/ppm: 4,5 (t, 2H, Hd), 7,06 (i, 1H, Hc), 7,2 (ii, 1H, Hb), 7,3 (ii, 1H, Ha).

i. Azobenzen, kumarin ve floresein içeren tiyofen türevlerinin (116-118) genel sentez yöntemi: Yapısında azobenzen, kumarin ve floresein gibi güçlü kromofor grupları içeren tiyofen türevleri genel olarak nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarına dayalı iki farklı sentez yöntemi ile sentezlenmiştir.

Yöntem A: İlk olarak, deney düzeneği azot atmosferi altında bek alevi ile yavaş yavaş ısıtılarak ortamdeki muhtemel nem uzaklaştırılmaya çalışıldı. Bu işlemlerin ardından 3-(brommetil)tiyofen (**112**) (n= 7,34 mmol) ve kromofor bileşik (**113-115**) (n= 7,34 mmol) reaksiyon balonu içerisine konularak 50 mL yeni hazırlanmış kuru DMF içerisinde tamamen çözüldü. DMF çözeltisi üzerine sezyum karbonat (Cs₂CO₃) (n= 29,36 mmol) ilave edilerek 15 dakika boyunca oda sıcaklığında hızlı bir karıştırma yapıldıktan sonra reaksiyona 120°C'ye ayarlanmış yağ banyosu içerisinde geri soğutucu ve azot atmosferi altında 24 saat boyunca devam edildi. Reaksiyon sonunda DMF içeriği oda sıcaklığına soğutularak 100 mL buzlu suya döküldü ve pH= 11-12 dolaylarına çekildi. Sulu faz içerisinde çöken katı ürün vakum altında süzeülerek kurutuldu ve uygun saflaştırma tekniği kullanılarak saflaştırıldı. Hedef ürünlerin yapısal analizleri FTIR, ¹H NMR ve kütle spektrometre teknikleri kullanılarak yapıldı.

Yöntem B: 3-(Brommetil)tiyofen (**112**) (n= 7,34 mmol), sezyum karbonat (Cs_2CO_3) (n= 29,36 mmol) ve kromofor bileşik (**113-115**) (n= 7,34 mmol) 10 mL'lik mikrodalga tüpü içerisine konularak üzerine 3 mL yeni hazırlanmış kuru DMF ilave edildi. Bu işlemlerin ardından karışım 100°C ' de 15 dakika boyunca 150 W'lık mikrodalga ışıması ile ısıtıldı (Dynamic Mode). Reaksiyon sonunda DMF içeriği 100 mL buzlu suya döküldü ve pH= 11-12 dolaylarına çekildi. Sulu faz içerisinde çöken katı ürün vakum altında süzülerek kurutuldu ve uygun saflaştırma tekniği kullanılarak saflaştırıldı. Hedef ürünlerin yapısal analizleri FTIR, ^1H NMR ve kütle spektrometre teknikleri kullanılarak yapıldı.

1-Fenil-2-(4-(tiyofen-3-iletoksi)fenil)diazen (116**):** Genel sentez yöntemlerine uygun olarak 3-(brommetil)tiyofen (**112**) ve p-hidroksiazobenzenin (**113**) nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu ile sentezlendi. Ham ürün hekzanın kullanıldığı kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.



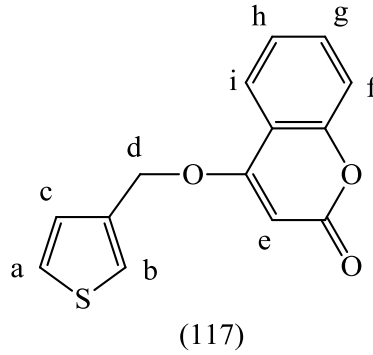
E.n.: $115-118^\circ\text{C}$, Verim: % 68 (Yöntem A), Verim: % 87 (Yöntem B)

FTIR spektrumu (ATR) $\nu_{\text{maks}}/\text{cm}^{-1}$: 3098 (z, tiyofen aromatik C-H gerilmesi), 3068 (z, benzen aromatik C-H gerilmesi), 2948-2908 (z, alifatik C-Hgerilmesi), 1600,1581 (oş, aromatik C=C gerilmesi), 1494-1413 (ş, alifatik C-H gerilmesi), 1236 (ş, C-O gerilmesi).

^1H NMR spektrumu (CDCl_3) δ/ppm (EK 1.1): 5,166 (t,2H,Hd), 7,08 (i, $J=9,2$ Hz, 2H,He), 7,18 (ç, 1H, Hc), 7,37 (ç, 2H, Hb ve Hi), 7,46 (ç, 3H, Hh, Ha), 7,9 (ç, 4H, Hf ve Hg).

Kütle spektrumu m/z (EK 1.1.1): 294,1 (15) (M^+ , $C_{17}H_{14}N_2OS$, m.k.: 294,3), 217,1 (10), 197,1 (5), 169,1 (2), 141,1 (3), 115,1 (5), 97,1 (100), 77,1 (20).

4-(Tiyofen-3-ilmektoksi)-2H-kromen-2-on (117): Genel sentez yöntemlerine uygun olarak 3-(brommetil)tiyofen (112) ve 4-hidroksikumarin (114) nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu ile sentezlendi. Ham ürün etanol/su (1:1) karışımından kristallendirilerek saflaştırıldı.



E.n.: 168-169°C , Verim: % 56 (Yöntem A), Verim: % 78 (Yöntem B)

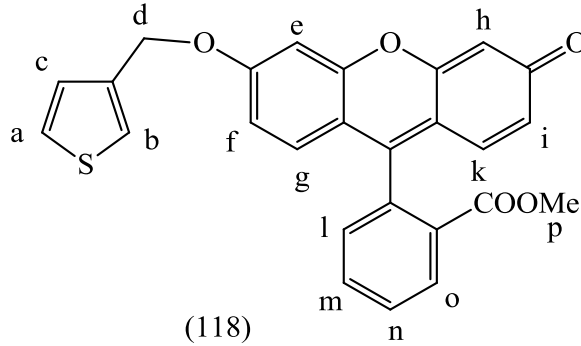
FTIR spektrumu (ATR) ν_{maks}/cm^{-1} : 3103 (z, tiyofen aromatik C-H gerilmesi), 3082 (z, benzen aromatik C-H gerilmesi), 2972-2933 (z, alifatik C-Hgerilmesi), 1708, 1690 (oş, C=O gerilmesi), 1624-1566 (oş, aromatik C=C gerilmesi), 1492-1333 (ş, alifatik C-H gerilmesi), 1247 (ş, C-O gerilmesi).

1H NMR spektrumu ($CDCl_3$) δ/ppm (EK 1.2): 5,22 (t, 2H, Hd), 5,78 (t, 1H, He), 7,19 (ç, 1H, Hc), 7,24-7,28 (ç, 1H, Hh), 7,32-7,34 (ii, $J=7,6$ Hz, 1H, Hf), 7,41 (ç, 2H, Ha ve Hb), 7,55 (ç, 1H, Hg), 7,88 (ii, $J=8$ Hz ve $J=1,6$ Hz, 1H, Hi).

Kütle spektrumu m/z (EK 1.2.1): 258,1 (90) (M^+ , $C_{14}H_{10}O_3S$, m.k.: 258,3), 207 (5), 164 (10), 138 (90), 121,1 (100), 110 (15), 93,1 (10).

Metil 2-(3-okso-6-(tiyofen-3-ilmektoksi)-3H-ksanten-9-il) benzoat (118): Genel sentez yöntemlerine uygun olarak 3-(brommetil)tiyofen (112) ve floresein metil esterinin (115)

nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu ile sentezlendi. Ham ürün metanol/su (1:1) karışımından kristallendirilerek saflaştırıldı.



E.n.: 195°C , Verim: % 53 (Yöntem A), Verim: % 72 (Yöntem B)

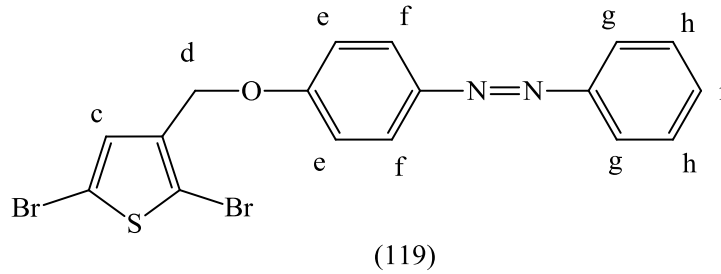
FTIR spektrumu (ATR) $\nu_{\text{maks}}/\text{cm}^{-1}$: 3101 (z, tiyofen aromatik C-H gerilmesi), 3061 (z, benzen aromatik C-H gerilmesi), 2995-2873 (z, alifatik C-Hgerilmesi), 1729 (oş, C=O gerilmesi), 1642-1514 (oş, aromatik C=C gerilmesi), 1483-1347 (ş, alifatik C-H gerilmesi), 1264 (ş, C-O gerilmesi).

^1H NMR spektrumu (CDCl_3) δ/ppm (EK 1.3): 3,63 (t, 3H, Hp), 5,17 (t, 2H, Hd), 6,52-6,58 (ç, 2H, Hh ve Hk), 6,78-6,91 (ç, 3H, Hb, Hc ve Hi), 7,04 (i, J=2,4 Hz, 1H, Hg), 7,15 (ii, J=4,4 Hz, J=2,4 Hz, 1H, Ha), 7,28-7,3 (ii, J=5,6 Hz, J=1,2 Hz, 1H, Hn), 7,36-7,38 (ç, 2H, He ve Hf), 7,64-7,75 (ç, 2H, Hm ve Hl), 8,22-8,24 (ii, J=9,2 Hz, J=0,8 Hz, 1H, Ho).

ii. Kromofor grup içeren dibromtiyofen türevlerinin (119-121) genel sentez yöntemi: İlk olarak deney düzeneğinin gün ışığından izole edilebilmesi için reaksiyon balonu ve diğer bütün cam malzemeler alüminyum folyo ile tamamen kaplandı. Sonrasında tiyofen türevi (116-118) (2,8 mmol) reaksiyon balonuna koyularak 20 mL kuru DMF içerisinde çözüldü ve buz banyosu içerisinde 0°C'ye soğutuldu. Bu işlemlerin ardından NBS'in (1g; 5,62 mmol) 15 mL DMF içerisindeki çözeltisi bir damlatma hunisi yardımıyla reaksiyon ortamına 1 saat içerisinde yavaş yavaş ilave edildi. 24 saat oda sıcaklığında karıştırma yapıldıktan sonra DMF içeriği 100 mL buzlu su içerisine döküldü. Sulu faz CHCl_3 ile (3 x 50 mL) ile ekstrakte edildikten sonra

Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Organik çözücü döner buharlaştırıcıdan geri kazanıldıktan sonra elde edilen ham ürün uygun çözücü veya çözücü karışımlarının kullanıldığı kolon kromatografisi işlemleri ile saflaştırıldı. Saf ürünlerin kimyasal yapıları FTIR, ¹H NMR ve kütle spektrometre teknikleri ile aydınlatıldı.

1-[4-((2,5-Dibromtiyofen-3-iletoksi)fenil]-2-fenildiazen (119): Genel sentez yöntemine uygun olarak 1-fenil-2-(4-(tiyofen-3-iletoksi)fenil)diazenin (116) NBS ile bromlanması ile elde edildi. Ham ürün hekzan/etil asetat (3:1) çözücü karışımının kullanıldığı kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.



E.n.: 69-72°C , Verim: % 81

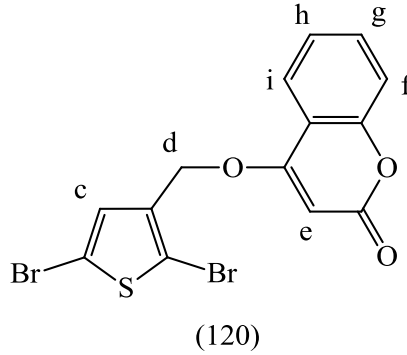
FTIR spektrumu (ATR) $\nu_{\text{maks}}/\text{cm}^{-1}$: 3069 (z, tiyofen aromatik C-H gerilmesi), 3049 (z, benzen aromatik C-H gerilmesi), 2927-2864 (z, alifatik C-H gerilmesi), 1603,1582 (oş, aromatik C=C gerilmesi), 1497-1367 (ş, alifatik C-H gerilmesi), 1240 (ş, C-O gerilmesi).

¹H NMR spektrumu (CDCl₃) δ/ppm (EK 1.4): 5,01 (t, 2H, Hd), 7,04-7,06 (ç, 3H, He ve Hc), 7,44-7,52 (ç, 3H, Hh ve Hi), 7,87-7,94 (ç, 4H, Hf ve Hg).

Kütle spektrumu m/z (EK 1.4.1): 452 (15) (M⁺, C₁₇H₁₂Br₂N₂OS, m.k.: 452,16), 373 (3), 346,9 (2), 254,9 (100), 197,1 (20), 176 (10), 115,1 (10), 95 (15), 77,1 (40).

4-[(2,5-Dibromtiyofen-3-iletoksi)]-2H-kromen-2-on (120): Genel sentez yöntemine uygun bir biçimde 4-(tiyofen-3-iletoksi)-2H-kromen-2-onun (117) brominasyon

reaksiyonundan elde edildi. Ham ürün CH₂Cl₂ ile yapılan kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.



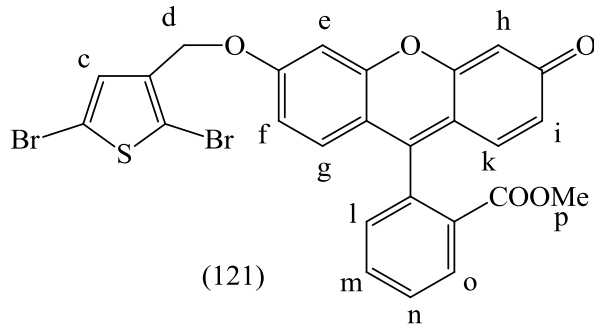
E.n.: 178-179°C , Verim: % 95

FTIR spektrumu (ATR) $\nu_{\text{maks}}/\text{cm}^{-1}$: 3085 (z, tiyofen aromatik C-H gerilmesi), 3068 (z, benzen aromatik C-H gerilmesi), 2987, 2927 (z, alifatik C-Hgerilmesi), 1717, 1704 (oş, C=O gerilmesi), 1623-1567 (oş, aromatik C=C gerilmesi), 1492-1330 (ş, alifatik C-H gerilmesi), 1248 (ş, C-O gerilmesi).

¹H NMR spektrumu (CDCl₃) δ/ppm (EK 1.5): 5,08 (t, 2H, Hd), 5,76 (t, 1H, He), 7,05 (t, 1H, Hc), 7,26-7,34 (ç, 2H, Hh, Hf), 7,54-7,59 (ç, 1H, Hg), 7,81-7,83 (ii, $J=8$ Hz ve $J=1,6$ Hz, 1H, Hi).

Kütle spektrumu m/z (EK 1.5.1): (M^+ , C₁₄H₈Br₂O₃S, m.k.: 416). 335 (100), 305 (20), 255 (15), 227 (10), 187,9 (5), 171,1 (8), 135 (30), 120 (5), 107 (15), 92 (20), 63,1 (20).

Metil 2-[6-(2,5-dibromtiyofen-3-ilmetoksi)-3-okso-3H-ksanten-9-il] benzoat (121):
Genel sentez yöntemine uygun olarak metil 2-(3-okso-6-(tiyofen-3-ilmetoksi)-3H-ksanten-9-il) benzoatın (**118**) bromlanması ile elde edildi. Ham ürün hekzan/etil asetat (1:1) çözücü karışımının kullanıldığı kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.



E.n.: 135-140°C , Verim: % 93

FTIR spektrumu (ATR) $\nu_{\text{maks}}/\text{cm}^{-1}$: 3049 (z, benzen aromatik C-H gerilmesi), 2995,2948 (z, alifatik C-Hgerilmesi), 1725 (oş, ester C=O gerilmesi), 1678(oş, C=O), 1642-1515 (oş, aromatik C=C gerilmesi), 1451-1344 (ş, alifatik C-H gerilmesi), 1250 (ş, C-O gerilmesi).

^1H NMR spektrumu (CDCl_3) δ/ppm (EK 1.6): 3,65 (t, 3H, Hp), 5,02 (t, 2H, Hd), 6,45 (i, J=2 Hz, 1H, Hh), 6,55 (ii, J=11 Hz ve J= 1,6 Hz, 1H, Hi), 6,75 (ii, J=10 Hz ve J= 1,6 Hz, 1H, Hk), 7,01 (i, J=2,4 Hz, 1H, He), 6,82-6,9 (ii, J=10 Hz ve J= 2,4 Hz, 2H, He ve Hf), 7,03 (t, 1H, Hc), 7,32 (i, J= 7,6 Hz, 1H, Hl) 7,65-7,75 (ç, 2H, Hm ve Hn), 8,23-8,25 (ii, J=9,2 Hz, J=0,8 Hz, 1H, Ho).

Kütle spektrumu m/z (EK 1.6.1): 600 (20) (M^+ , $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_5\text{S}$, m.k.: 600,2), 521 (4), 346 (10), 255 (100), 202 (8), 176 (8), 95 (5).

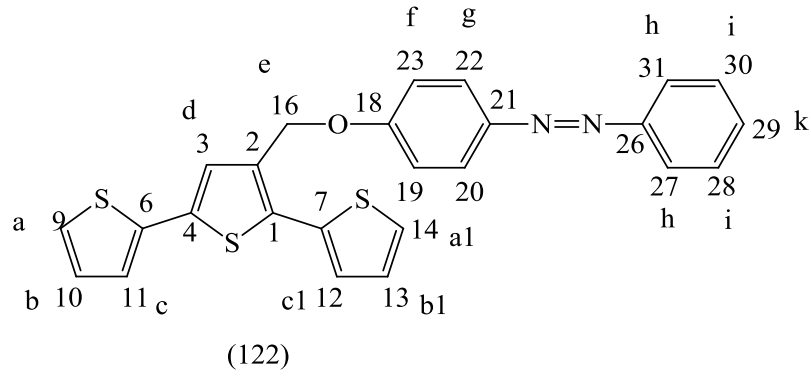
iii. Kromofor gruplar içeren tertiyofen yapısındaki monomerlerin (122-124) genel sentezi yöntemi: İlk olarak deney düzeneği azot atmosferi altında bek alevi ile yavaş yavaş ısıtılarak ortamdaki muhtemel nem uzaklaştırılmaya çalışıldı. Bu işlemlerin ardından 100 mL'lik iki ağızlı reaksiyon balonu içerisine dibromtiyofen türevi (**119-121**) ($n= 0,6$ mmol) ve 2-(tribütilkalay)tiyofen (**135**) veya 2-(tribütilkalay)-3,4-dioksitiyofen (**136**) reaktifi ($n= 1,8$ mmol, 3 eşdeğer) ilave edilerek yeni hazırlanmış 20 mL kuru THF içerisinde tamamen çözüldü. Deney düzeneğinden oda sıcaklığında 15 dakika boyunca argon gazı geçirildikten sonra reaksiyon ortamına $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ katalizörü (0,021 g; $n= 0,03$ mmol) ilave edildi ve THF çözeltisi 24 saat boyunca geri

soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon sürecince ortamdan argon gazı geçirildi. Reaksiyon sonunda, THF indirgen basınç altındaki damıtma işleminde geri kazanıldıktan sonra elde edilen yağimsı koyu renkli kalıntı CHCl_3 (3 x 50 mL) ile ekstrakte edildi. Organik çözelti sırasıyla doygun KF, tuz çözeltisi ve saf su ile yıkandıktan sonra Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu. CHCl_3 döner buharlaştırıcıdan geri kazanıldı ve geriye kalan ham ürün uygun çözücü veya çözücü karışımları ile yapılan kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Saf ürünün kimyasal yapısı FTIR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, kütle spektrometre ve element analizi teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

2-(Tribütikalay)-3,4-etilendioksitiyofen (136) sentezi: Bu organokalay reaktifi literatürde yer alan sentetik prosedüre göre sentezlenmiştir (Chen vd. 2010). İlk olarak deney düzeneği azot atmosferi altında bek alevi ile ısıtılarak reaksiyon ortamındaki nem uzaklaştırıldı. Daha sonra 100 mL'lik üç ağızlı balon içerisine 3,4-etilendioksitiyofen ($n= 7,04$ mmol) konularak üzerine 20 mL yeni hazırlanmış kuru THF ilave edildi. THF çözeltisi içerisinde kuru buz-aseton bulunan Dewar kabında -78°C 'ye soğutuldu. Bu işlemlerin ardından argon atmosferi altında $n\text{-BuLi}$ 'un (3,872 mL) 2M heptan çözeltisi reaksiyon ortamına damla damla ilave edildi. 1 saat boyunca -78°C 'de karıştırma yapıldı. Sonrasında ise tribütikalay ($n= 7,744$ mmol) üç parça halinde THF çözeltisi içerisine ilave edildi. 30 dakika daha -78°C 'de karıştırma yapıldıktan sonra reaksiyona oda sıcaklığında devam edildi. 24 Sonra ortamdaki THF indirgenmiş basınç altında geri kazanıldı ve elde edilen yağimsı madde dietileter ile (2 x 30 mL) ekstrakte edildi. Organik çözücü geri kazanıldı ve yağimsı ürün koyu renkli bir şişe içerisinde $+4^\circ\text{C}$ 'de muhafaza edilerek reaksiyonlarda bu şekilde kullanıldı.

Verim: % 75

1-(4-([2,2':5',2''-Tertiyofen]-3'-ilmetoksi)fenil)-2-fenildiazen (122) sentezi: Genel sentez yöntemine uygun olarak 1-[4-((2,5-Dibromtiyofen-3-ilmetoksi)fenil)-2-fenildiazen (119) ile 2-(tribütikalay)tiyofenin (135) Stille eşleşme reaksiyonu ile sentezlendi. Elde edilen ham ürün hekzan/etil asetat (4:1) çözücü karışımı ile yapılan kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.



E.n.: 133-137°C, Verim: % 85

FTIR spektrumu (ATR) $\nu_{\text{maks}}/\text{cm}^{-1}$ (EK 1.7): 3096 (z, tiyofen aromatik C-H gerilmesi), 3067 (z, benzen aromatik C-H gerilmesi), 2948-2849 (z, alifatik C-H gerilmesi), 1593,1579 (oş, aromatik C=C gerilmesi), 1493-1363 (ş, alifatik C-H gerilmesi), 1224 (ş, C-O gerilmesi).

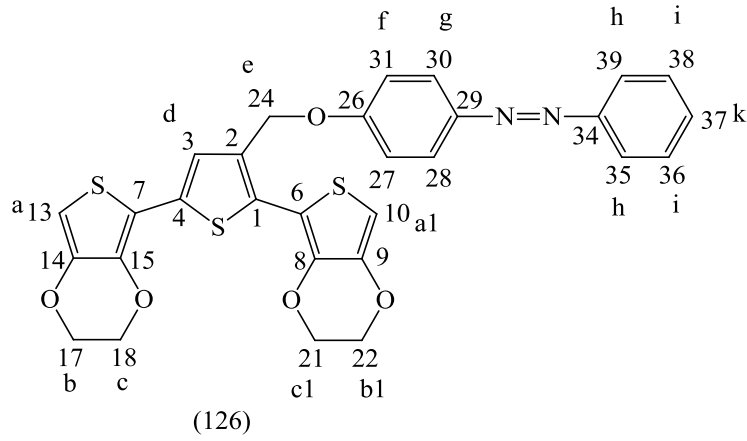
^1H NMR spektrumu (CDCl_3) δ/ppm (EK 1.7.1): 5,15 (t, 2H, He), 7,03 (ç, 1H, Hc1), 7,07-7,11 (ç, 3H, Hf ve Hc), 7,18-7,2 (ç, 2H, Hb ve Hb1), 7,23-7,25 (ç, 1H, Ha), 7,28 (t, 1H, Hd), 7,34-7,36 (ii, $J=8$ Hz ve $J=1,6$ Hz, 1H, Ha1), 7,42-7,52 (ç, 3H, Hi ve Hk), 7,87-7,89 (ç, 2H, Hh), 7,91-7,94 (ç, 2H, Hg).

^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3) δ/ppm (EK 1.7.2): 64,3 (16), 115, 122,5, 124,1, 124,7, 124,9, 126, 126,6, 126,8, 127,93, 127,9, 129, 130,4, 133,3, 133,8, 134,4, 136,2, 136,6 (C6, C7, C4, C1, C2, C29, C28, C30, C27, C31, C3, C14, C13, C12, C11, C10, C9, C22, C20, C19, C23), 147,3 (C21), 152,7 (C26), 160,7 (C18).

Kütle spektrumu m/z (EK 1.7.3): 458 (3) (M^+ , $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{OS}_3$, m.k.:458,6), 382 (45), 261 (100), 227 (40), 179 (20), 127 (10), 105 (20), 77 (25).

Element analizi: Hesaplanan % ($\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{OS}_3$) C 65,47; H 3,96; N 6,11. Bulunan %; C 65,11; H 4,12; N 5,89.

1-(4-(2,5-Bis(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)tiyofen-3'-ilmetoksi)fenil)-2-fenildiazen (126): Genel sentez yöntemine uygun olarak 1-[4-((2,5-Dibromtiyofen-3-ilmetoksi)fenil)-2-fenildiazen (119) ile 2-(tribütilkalay)-3,4-etilendioksitiyofenin (136) Stille eşleşme reaksiyonu ile sentezlendi. Elde edilen ham ürün hekzan/etil asetat (3:1) çözücü karışımı ile yapılan kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.



E.n.: 154-158°C, Verim: % 83

FTIR spektrumu (ATR) $\nu_{\text{maks}}/\text{cm}^{-1}$ (EK 1.8): 3135 (z, tiyofen aromatik C-H gerilmesi), 3064 (z, benzen aromatik C-H gerilmesi), 2978-2870 (z, alifatik C-H gerilmesi), 1597-1541 (oş, aromatik C=C gerilmesi), 1494-1362 (ş, alifatik C-H gerilmesi), 1236 (ş, C-O gerilmesi).

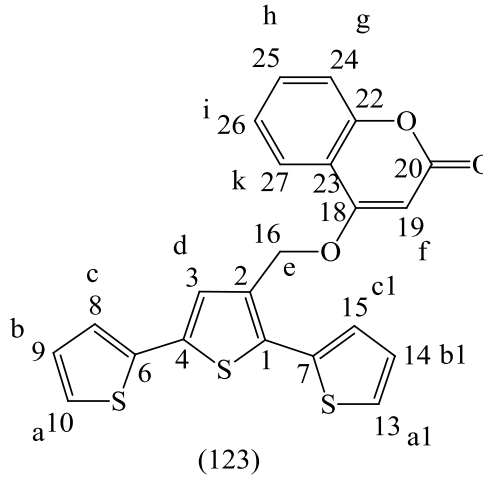
^1H NMR spektrumu (CDCl_3) δ/ppm (EK 1.8.1): 4,2-4,3 (pç, 8H, Hb, Hb1, Hc ve Hc1), 5,15 (t, 2H, He), 6,21 (t, 1H, Ha), 6,4 (t, 1H, Ha1), 7,18 (ii, $J = 8,7$ Hz ve $J = 2,4$ Hz, 2H, Hf), 7,3 (t, 1H, Hd), 7,4-7,5 (ç, 3H, Hi ve Hk), 7,8 (ç, 4H, Hg ve Hh).

^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3) δ/ppm (EK 1.8.2): 64,4, 64,5, 64,6, 64,9, 65 (C17, C18, C21, C22, C24), 97,3 (C10), 100 (C13), 109,2 (C27), 111,7 (C31), 115 (C7), 122 (C6), 124,2 (C35), 124,7 (C39), 129 (C28), 129,3 (C30), 130 (C3), 133,7 (C38), 134,7 (36), 137,8 (C37), 138,4 (C1), 141,6 (C4), 141,8 (C2), 147 (C15, C8), 152,7 (C14, C9) 161 (C26).

Kütle spektrumu m/z (EK 1.8.3): 574 (5) (M^+ , $C_{29}H_{22}N_2O_5S_3$, m.k.: 574,6), 498 (3), 413 (5), 377 (95), 333 (20), 259 (10), 237 (35), 198 (50), 121 (60), 93 (100).

Element analizi: Hesaplanan % ($C_{29}H_{22}N_2O_5S_3$); C 60,61; H 3,86; N 4,87. Bulunan C 60,38; 4,13; N 5,04.

4-([2,2':5',2''-Tertiyofen]-3'-ilmetoksi)-2H-kromen-2-on (123): Genel sentez yöntemine uygun olarak 4-[(2,5-dibromtiyofen-3-ilmetoksi)]-2H-kromen-2-on (**120**) ile 2-(tribütilkalay)tiyofen (**135**) arasındaki Stille eşleşme reaksiyonu ile sentezlendi. Ham ürün hekzan/etil asetat (3:2) çözücü karışımı kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.



E.n.: 120-122°C, Verim: % 82

FTIR spektrumu (ATR) ν_{maks}/cm^{-1} (EK 1.9): 3085 (z, tiyofen aromatik C-H gerilmesi), 3045 (z, benzen aromatik C-H gerilmesi), 2940 (z, alifatik C-Hgerilmesi), 1716, 1690 (oş, C=O gerilmesi), 1623-1566 (oş, aromatik C=C gerilmesi), 1492-1330 (ş, alifatik C-H gerilmesi), 1248 (ş, C-O gerilmesi).

1H NMR spektrumu ($CDCl_3$) δ/ppm (EK 1.9.1): 5,2 (t, 2H, He), 5,78 (t, 1H, Hf), 7,04-7,1 (ç, 2H, Hb ve Hb1), 7,15-7,16 (ç, 1H, Hc1), 7,22-7,23 (ç, 1H, Hc), 7,25-7,29

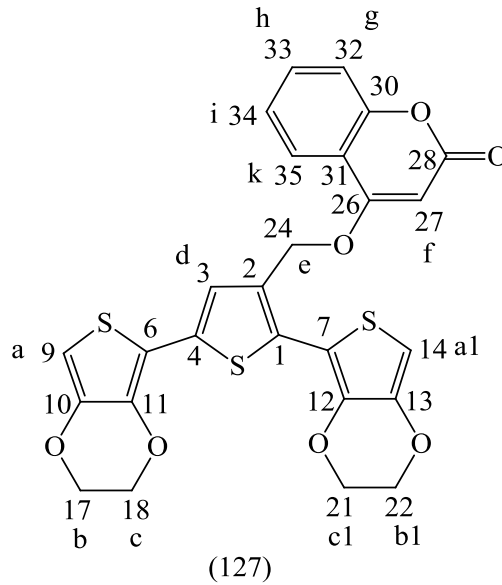
(ç, 3H, Ha, Hh ve Hd), 7,33-7,37 (ç, 2H, Ha1 ve Hg), 7,54-7,58 (ç, 1H, Hi), 7,84-7,87 (ii, $J=9,2$ Hz ve $J=1,6$ Hz, 1H, Hk).

^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3) δ/ppm (Ek 1.9.2): 65 (C16), 91,1 (C19), 115,6 (C23), 116,8 (C24), 123,2 (C27), 124 (C3), 124,3 (C8), 125,1 (C15), 125,7 (C26), 127 (C10), 127,1 (C13), 128,04 (C25), 128,09 (C9), 131,1 (C14), 132,5 (C7), 133,7 (C6), 135 (C4), 136,2 (C1), 136,6 (C2), 153,3 (C22), 162,7 (C20), 165 (C18).

Kütle spektrumu m/z (Ek 1.9.3): 422 (35) (M^+ $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}_3$, m.k.:422), 261 (100), 227 (15), 184 (5), 127 (10), 77 (5).

Element analizi: Hesaplanan % ($\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}_3$); C62,53; H 3,34. Bulunan%; C 62,19; H 3,55.

4-((2,5-Bis(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)tiyofen-3'-ilmetoksi)-2H-kromen-2-on (127): Genel sentez yöntemine uygun olarak 4-[(2,5-dibromtiyofen-3-ilmetoksi)]-2H-kromen-2-on (120) ile 2-(tribütilkalay)-3,4-etilendioksitiyofenin (136) Stille eşleşme reaksiyonu ile sentezlendi. Ham ürün hekzan/etil asetat (2:1) çözücü karışımı kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.



E.n.: 144-147°C, Verim: % 83,5

FTIR spektrumu (ATR) $\nu_{\text{maks}}/\text{cm}^{-1}$ (EK 1.10): 3110 (z, tiyofen aromatik C-H gerilmesi), 3090 (z, benzen aromatik C-H gerilmesi), 2968-2872 (z, alifatik C-H gerilmesi), 1739, 1682 (oş, C=O gerilmesi), 1623-1566 (oş, aromatik C=C gerilmesi), 1491-1361 (ş, alifatik C-H gerilmesi), 1237 (ş, C-O gerilmesi).

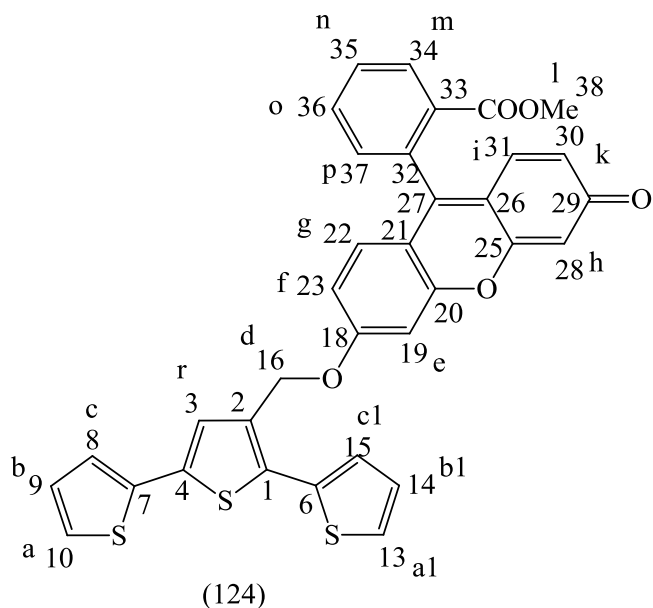
^1H NMR spektrumu (CDCl_3) δ/ppm (EK 1.10.1): 4,2-4,3 (ç, 8H, Hb, Hc, Hb1 ve Hc1), 5,21 (t, 2H, He), 5,75 (t, 1H, Hf), 6,25 (t, 1H, Ha), 6,38 (t, 1H, Ha1), 7,22-7,33 (ç, 3H, Hd, Hg ve Hi), 7,52-7,56 (ç, 1H, Hh), 7,8 (i, $J = 6,5$ Hz, 1H, Hk).

^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3) δ/ppm (EK 1.10.2): 64,6, 64,7, 65,2, 65,2, 65,9 (C17, C18, C21, C22, C24), 91,1 (C27), 97,8 (C9), 100,5 (C14), 108,8 (C31), 111,6 (C6), 115,9 (C7), 116,9 (C32), 123,5 (C35), 124,1 (C3), 124,12 (C33), 124,19 (C34), 130,8 (C4), 131,6 (C1), 132,6 (C2), 135,2 (C11), 138,2 (C12), 138,8 (10), 141,9 (C14), 142 (C30), 153,5 (C28), 165,5 (C26).

Kütle spektrumu m/z (EK 1.10.3): 538 (80) (M^+ $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{S}_3$, m.k.:538,6), 441 (10), 396 (40), 364 (100), 308 (25), 280 (22), 267 (60), 237 (15), 162 (65), 120 (80), 92 (50).

Element analizi: Hesaplanan % ($\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{S}_3$); C 57,98; H 3,37. Bulunan %; C 57,56; H 3,00.

Metil 2-(6-([2,5':5',2''-tertiyofen]-3'-ilmetoksi)-3-okso-3H-ksanten-9-il) benzoat (124): Genel sentez yöntemine uygun olarak metil 2-[6-(2,5-dibromtiyofen-3-ilmetoksi)-3-okso-3H-ksanten-9-il] benzoat (121) ile 2-(tribütilkalay)tiyofen (135) arasındaki Stille eşleşme reaksiyonu ile sentezlendi. Ham ürün $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (5:1) çözücü karışımı kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.



E.n.: 142-145°C, Verim: % 73.

FTIR spektrumu (ATR) $\nu_{\text{maks}}/\text{cm}^{-1}$ (EK 1.11): 3048 (z, benzen aromatik C-H gerilmesi), 2948, 2843 (z, alifatik C-Hgerilmesi), 1725 (oş, ester C=O gerilmesi), 1678 (oş, C=O), 1642-1514 (oş, aromatik C=C gerilmesi), 1482-1344 (ş, alifatik C-H gerilmesi), 1250 (ş, C-O gerilmesi).

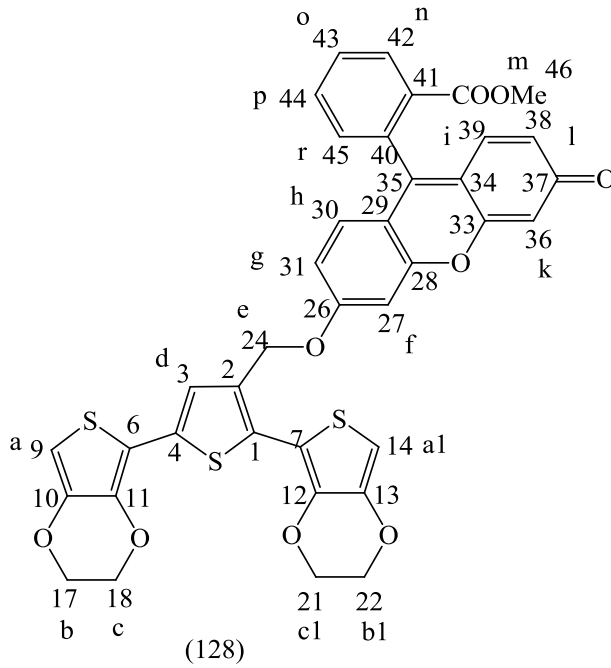
^1H NMR spektrumu (CDCl_3) δ/ppm (EK 1.11.1): 3,65 (t, 3H, Hl), 5,17 (t, 2H, Hd), 6,47-6,57 (ç, 2H, Hh ve Hi), 6,79-6,92 (ç, 3H, Hf, Hg ve Hk), 7,01-7,03 (ç, 2H, Hb ve Hb1), 7,09-7,11 (ç, 1H, Hc), 7,11-7,2 (ç, 2H, Hc1 ve Ha), 7,24-7,38 (ç, 4H, Ha1, Hr, He, Hf, Hp), 7,67-7,74 (ç, 2H, Hn ve Ho), 8,25 (i, $J=7,5$ Hz, 1H, Hm).

^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3) δ/ppm (EK 1.11.2): 52,4 (C38), 64,6 (C16), 101,2 (C28), 105,6 (C19), 114,2 (C30), 115,2 (C23), 117,6 (C10), 124,2 (C13), 125 (C8), 125,7 (C15), 126,9 (C9), 127 (C14), 127,9 (C22), 128 (C27), 129 (C35), 129,7 (C34), 130 (C33), 130,3 (C36), 130,5 (C37), 131,1 (C7), 132 (C6), 132,1 (C1), 132,3 (C4), 132,7 (C32), 134 (C2), 134,2 (C20), 134,5 (C31), 136 (C25), 136,5 (C18), 159 (C31), 165,5 (C29).

Kütle spektrumu m/z (EK 1.11.3): 605 (2) (M⁺ C₃₄H₂₂O₅S₃, m.k.: 606,7), 538 (3), 479 (2), 425 (3), 366 (7), 346 (100), 316 (40), 287 (95), 259 (85), 202 (35), 144 (15), 101 (30), 44 (50).

Element analizi: Hesaplanan % (C₃₄H₂₂O₅S₃); C 67,31; H 3,65. Bulunan %; C 66,97; H 3,44.

Metil 2-(6-((2,5-bis(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)tiyofen-3-iletoksi)-3-okso-3H-ksanten-9-il) benzoat (128): Genel sentez yöntemine uygun olarak metil 2-[6-(2,5-dibromtiyofen-3-iletoksi)-3-okso-3H-ksanten-9-il] benzoat (121) ile 2-(tribütilkalay)-3,4-etilendioksitiyofenin (136) Stille eşleşme reaksiyonu ile sentezlendi. Ham ürün, etil asetatın kullanıldığı kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.



E.n.: 158-162°C, Verim: % 69.

FTIR spektrumu (ATR) $\nu_{\text{maks}}/\text{cm}^{-1}$ (EK 1.12): 3064 (z, benzen aromatik C-H gerilmesi), 2923-2852 (z, alifatik C-Hgerilmesi), 1721 (oş, ester C=O gerilmesi), 1641 (oş, C=O), 1591-1502 (oş, aromatik C=C gerilmesi), 1437-1363 (ş, alifatik C-H gerilmesi), 1250 (ş, C-O gerilmesi).

¹H NMR spektrumu (CDCl₃) δ/ppm (EK 1.12.1): 3,63 (t, 3H, Hm), 4,23-4,34 (ç, 8H, Hb, Hb1, Hc ve Hc1), 5,18 (t, 2H, He), 6,23 (t, 1H, Ha), 6,41 (t, 1H, Ha1), 6,44 (i, J= 2Hz, 1H, Hi), 6,52-6,53 (ii, J= 11 Hz ve J= 1,6 Hz, 1H, Hl), 6,75-6,88 (ç, 4H, Hk, Hf, Hg ve Hh), 7,24 (t, 1H, Hd), 7,31 (i, J= 7,6 Hz, 1H, Hr), 7,64-7,75 (ç, 2H, Hp ve Ho), 8,22-8,24 (i, J=7,6 Hz, 1H, Hn).

¹³C NMR spektrumu (CDCl₃) δ/ppm (EK 1.12.2): 52,4 (C46), 64,4 (C24), 64,5 (C17), 65,02 (C18), 65,04 (C21), 65,3 (C22), 97,4 (C9 ve C14), 100,2 (C36), 101,2 (C27), 105,7 (C31), 111,5 (C29), 114 (C6 ve C7), 114,9 (C38), 117,6 (C3), 123,8 (C30), 128,8 (C39), 129,6 (C43), 129,9 (C42), 130,2 (C41), 130,3 (C44), 130,5 (C45), 131,1 (C2), 132,6 (C1), 132,9 (C4), 134,6 (C40), 135 (C35), 137,9 (C10), 138,5 (C11), 141,7 (C12), 141,8 (C13), 150,2 (C26), 154,2 (ester C=O), 158,9 (C37).

Kütle spektrumu m/z (EK 1.12.3): (M⁺ C₃₈H₂₆O₉S₃, 722,8). 647 (5), 483 (3), 395 (8), 296 (45), 277 (70), 233 (25), 199 (25), 177 (75), 120 (100), 92 (55), 57 (75), 41 (73).

Element analizi: Hesaplanan % (C₃₈H₂₆O₉S₃); C 63,14, H 3,63. Bulunan %; C 63,67; H 4,01.

iv. Kromofor gruplar içeren dibromkarbazol türevlerinin (132-133) sentezi: Yapısında azobenzen, kumarin ve floresein gibi güçlü kromofor grupları içeren dibromkarbazol türevleri klasik ısıtma ve mikrodalga enerjisinin kullanıldığı nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarına dayalı iki farklı sentez yöntemi ile sentezlenmiştir.

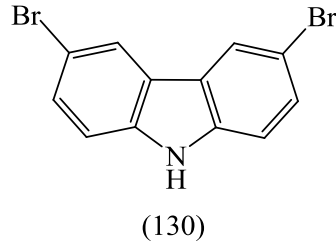
Yöntem A: İlk olarak, deney düzeneği azot atmosferi altında bek alevi ile yavaş yavaş ısıtılarak ortamdeki muhtemel nem uzaklaştırılmaya çalışıldı. Bu işlemlerin ardından 3,6-dibrom-9-(2-kloretil)-9H-karbazol (**131**) (n= 5,52 mmol) ve kromofor bileşik (**113-114**) (n= 6,62 mmol) reaksiyon balonu içerisine konularak 50 mL yeni hazırlanmış kuru asetonitril içerisinde tamamen çözüldü. Asetonitril çözeltisi üzerine sezyum karbonat (Cs₂CO₃) (n= 16,56 mmol) ilave edilerek 15 dakika boyunca oda sıcaklığında hızlı bir karıştırma yapıldıktan sonra reaksiyona 90°C'ye ayarlanmış yağ banyosu içerisinde geri

soğutucu ve azot atmosferi altında 24 saat boyunca devam edildi. Reaksiyon sonunda asetonitril içeriği oda sıcaklığına soğutularak 100 mL buzlu suya döküldü ve pH= 11-12 dolaylarına çekildi. Sulu faz içerisinde çöken katı ürün vakum altında süzülerek kurutuldu ve uygun saflaştırma tekniği kullanılarak saflaştırıldı. Hedef ürünlerin yapısal analizleri FTIR, ¹H NMR ve kütle spektrometre teknikleri kullanılarak yapıldı.

Yöntem B: 3,6-Dibrom-9-(2-kloretil)-9H-karbazol (**131**) (n= 5,52 mmol), sezyum karbonat (Cs₂CO₃) (n= 16,56 mmol) ve kromofor bileşik (**113-114**) (n= 6,62 mmol) 10 mL'lik mikrodalga tüpü içerisine konularak üzerine 3 mL yeni hazırlanmış kuru asetonitril ilave edildi. Bu işlemlerin ardından karışım 100°C'de 15 dakika boyunca 150 W lık mikrodalga ışıması ile ısıtıldı. Reaksiyon sonunda asetonitril içeriği 100 mL buzlu suya döküldü ve pH= 11-12 dolaylarına çekildi. Sulu faz içerisinde çöken katı ürün vakum altında süzülerek kurutuldu ve uygun saflaştırma tekniği kullanılarak saflaştırıldı. Hedef ürünlerin yapısal analizleri FTIR, ¹H NMR ve kütle spektrometre teknikleri kullanılarak yapıldı.

Bu sentez çalışmalarında çıkış maddesi olarak kullanılan 3,6-dibrom-9-(2-kloretil)-9H-karbazol (**131**) bileşiği iki basamaktan oluşan bir yöntem üzerinden sentezlendi.

3,6-Dibrom-9H-karbazol (130): İlk olarak, reaksiyon ortamının gün ışığından izole edilmesi için deney düzeneği alüminyum folyo ile tamamen kaplandı. Sonrasında 250 mL'lik reaksiyon balonu içerisine karbazol (n= 15 mmol) konularak 150 mL CH₂Cl₂ içerisinde çözüldü. Organik çözelti içerisine 20 g SiO₂ ilave edildikten sonra meydana gelen süspansiyon oda sıcaklığında 10 dakika şiddetli bir şekilde karıştırıldı. Bu işlemlerin ardından NBS (n= 30 mmol) dört parça halinde 30 dakikalık aralıklarla reaksiyon ortamına ilave edildi ve 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırma yapıldı. Reaksiyon sonunda SiO₂ süzülerek organik fazdan ayrıldı. CH₂Cl₂ çözeltisi seyreltik baz çözeltisi ve su ile iyice yıkandıktan sonra Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Çözücü döner buharlaştırıcıdan geri kazanıldıktan sonra oluşan beyaz katı ürün etanolden kristallendirilerek saflaştırıldı.

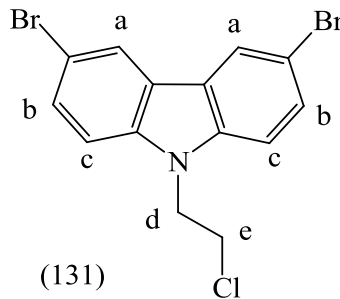


E.n.: 209-210°C (Lit. E.n.: 210-213 °C, Aydın ve Kaya 2013), Verim: % 87.

FTIR spektrumu (ATR) $\nu_{\text{maks}}/\text{cm}^{-1}$: 3420 (ş, NH gerilmesi), 3065 (z, aromatik C-H gerilmesi), 1737 (oş, NH- eğilmesi), 1600, 1563 (oş, aromatik C=C gerilmesi), 1473-1379 (ş, alifatik CH gerilmesi).

Kütle spektrumu m/z (EK 1.13): 325 (100) (M^+ $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Br}_2\text{N}$, m.k.: 324,9), 296,9 (2), 244 (25), 217 (5), 193 (2), 164,1 (25), 138,1 (10), 108,6 (3), 82,6 (15).

3,6-Dibrom-9-(2-kloretil)-9H-karbazol (131): 150 mL'lik reaksiyon balonu içerisine 3,6-dibrom-9H-karbazol (**130**) ($n= 5,58$ mmol) ve toz haline getirilmiş KOH ($n= 23$ mmol) konularak üzerine 80 mL 1,2-dikloreten ilave edildi. 1,2-dikloreten hem çözücü, hem de reaktif olarak kullanıldı. Oluşan süspansiyon 6 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutuldu ve ortamdaki inorganik kalıntılar süzülerek ayrıldı. 1,2-Dikloretenin fazlası indirgenmiş basınç altında damıtılarak geri kazanıldıktan sonra oluşan beyaz pamuksu katı ürün hekzan/etil asetat (5:1) çözücü karışımından kristallendirilerek saflaştırıldı.



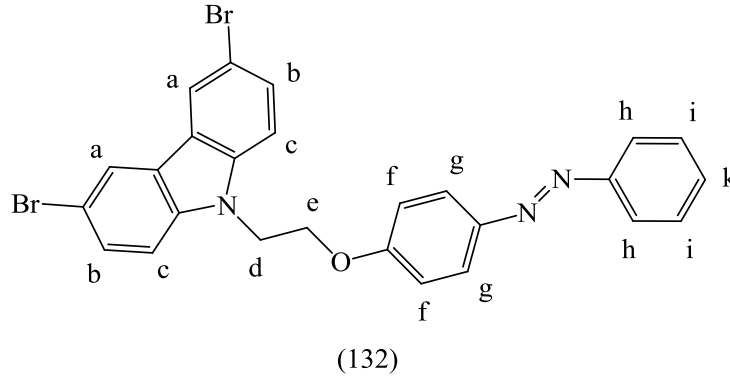
E.n.: 152-154°C , Verim: % 79.

FTIR spektrumu (ATR) $\nu_{\text{maks}}/\text{cm}^{-1}$: 3079 (z, aromatik C-H gerilmesi), 2953, 2921 (z, alifatik CH gerilmesi), 1741 (oş, NH- eğilmesi), 1623-1568 (oş, aromatik C=C gerilmesi), 1471-1352 (ş, alifatik CH gerilmesi).

^1H NMR spektrumu (CDCl_3) δ/ppm (EK 1.14): 4,03 (ü, $J=5,2$ Hz, 2H, Hd), 4,41 (ü, $J= 5,2$ Hz, 2H, He), 7,32-7,34 (i, $J= 8,8$ Hz, 2H, Hc), 7,54-7,56 (ii, $J= 2$ Hz ve $J= 8,4$ Hz, 2H, Hb), 8,13 (i, $J= 2$ Hz, 2H, Ha).

Kütle spektrumu m/z (EK 1.14.1): 387 (50) (M^+ $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{ClN}$, m.k.: 387,5), 338 (100), 324 (5), 271 (5), 257 (22), 243 (4), 191,1 (10), 178,1 (15), 164,1 (25), 151,1 (20), 89,1 (5), 62 (3).

3,6-Dibrom-9-(2-4(fenildiazenil)fenoksi)etil)-9H-karbazol (132): Genel sentez yöntemlerine uygun olarak 3,6-Dibrom-9-(2-kloretil)-9H-karbazol (131) ile p-hidroksiazobenzenil (113) nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu sonucu elde edildi. Ham ürün hekzan/etil asetat (3:1) çözücü karışımı ile yapılan kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.

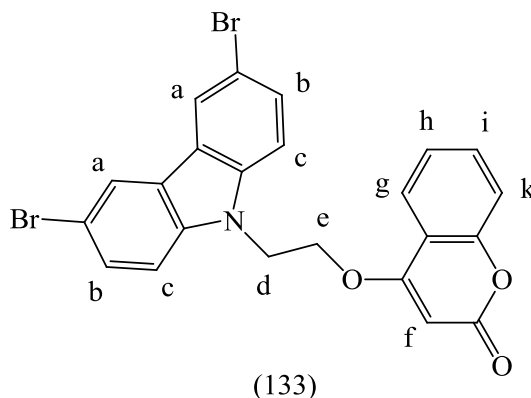


E.n.: 168-169°C , Verim: % 63 (Yöntem A), Verim: % 81,5 (Yöntem B).

FTIR spektrumu (ATR) $\nu_{\text{maks}}/\text{cm}^{-1}$: 3064 (z, karbazol aromatik C-H gerilmesi), 3043 (z, benzen aromatik C-H gerilmesi), 2939-2875 (z, alifatik C-H gerilmesi), 1600, 1581 (oş, aromatik C=C gerilmesi), 1473-1359 (alifatik C-H eğilmeleri), 1246 (C-O gerilmesi).

¹H NMR spektrumu (CDCl₃) δ/ppm (EK 1.15): 4,38 (ü, *J*= 7,6 Hz, 2H, Hd), 4,66 (ü, *J*= 7,5 Hz, 2H, He), 6,86-6,87 (ii, *J*= 8,7 Hz ve *J*= 2,4 Hz, 2H, Hf), 7,37-7,39 (i, *J*= 8,8 Hz, 2H, Hc), 7,42-7,5 (ç, 3H, Hi ve Hk), 7,57-7,59 (ii, *J*= 8,4 Hz ve *J*= 2 Hz, 2H, Hb), 7,82-7,86 (ç, 4H, Hg ve Hh), 8,12 (i, *J*= 2Hz, 2H, Ha).

4-(2-(3,6-Dibrom-9H-karbazol-9-il)etoksi)-2H-kromen-2-on (133): Genel sentez yöntemlerine uygun olarak 3,6-Dibrom-9-(2-kloretil)-9H-karbazol (131) ile 4-hidroksikumarin (114) arasındaki nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu üzerinden sentezlendi. Ham ürün hekzan/etil asetat (2:1) çözücü karışımı ile yapılan kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.



E.n.: 147-150°C , Verim: % 58,5 (Yöntem A), Verim: % 79 (Yöntem B).

FTIR spektrumu (ATR) $\nu_{\text{maks}}/\text{cm}^{-1}$: 3080 (karbazol aromatik C-H gerilmesi), 2952-2890 (alifatik C-H gerilmesi), 1666 (C=O gerilmesi), 1604-1509 (aromatik C=C gerilmesi), 1463-1352 (alifatik C-H gerilmesi), 1241 (C-O gerilmesi).

¹H NMR spektrumu (DMSO) δ/ppm (EK 1.16): 4,57 (ü, *J*= 7,5 Hz, 2H, Hd), 4,98 (ü, *J*= 7,6 Hz, 2H, He), 5,82 (t, 1H, Hf), 7,15-7,25 (ç, 1H, Hi), 7,55-7,59 (ç, 1H, Hh), 7,29-7,31 (i, *J*= 8,7 Hz, 2H, Hc), 7,66-7,69 (ii, *J*= 8,4 Hz ve *J*= 2 Hz, 2H, Hb), , 7,79-7,81 (i, *J*= 8,8 Hz, 2H, Hg ve Hk), 8,48 (i, *J*= 2 Hz, 2H, Ha).

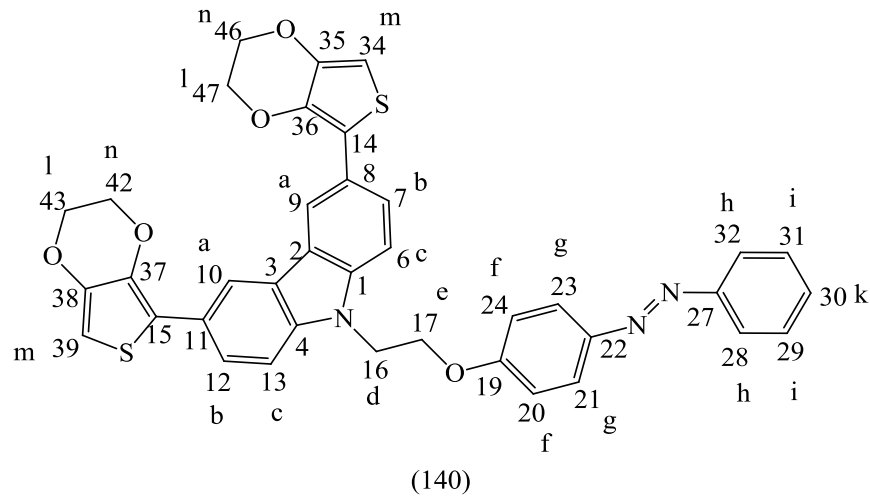
v. Azobenzen, kumarin ve floresein içeren tiyofen-karbazol-tiyofen türevlerinin (137-138) sentezi: Yapısında azobenzen, kumarin ve floresein gibi güçlü

kromofor grupları içeren bu bileşik sınıfları tıpkı tertiyofen türevlerinin sentezinde olduğu gibi 2-(tribütilkalay)tiyofen organometal reaktiflerinin kullanıldığı Stille eşleşme reaksiyonları kullanılarak sentezlendi. İlk olarak deney düzeneği azot atmosferi altında bek alevi ile yavaş yavaş ısıtılarak ortamdaki muhtemel nem uzaklaştırılmaya çalışıldı. Bu işlemlerin ardından 100 mL'lik iki ağızlı reaksiyon balonu içerisine dibromkarbazol türevi **(132-133)** ($n= 0,45$ mmol) ve 2-(tribütilkalay)tiyofen **(135)** veya 2-(tribütilkalay)-3,4-dioksitiyofen **(136)** reaktifi ($n= 1,35$ mmol, 3 eqv) ilave edilerek yeni hazırlanmış 20 mL kuru DMF içerisinde tamamen çözüldü. Deney düzeneğinden oda sıcaklığında 15 dakika boyunca argon gazı geçirildikten sonra reaksiyon ortamına $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ katalizörü ($n= 0,0225$ mmol) ilave edildi ve DMF çözeltisi 24 saat boyunca 110°C 'de geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon sürecince ortamdan argon gazı geçirildi. Reaksiyon sonunda, DMF içeriği oda sıcaklığına soğutularak CHCl_3 (3 x 50 mL) ile ekstrakte edildi. Organik çözelti sırasıyla doygun KF, tuz çözeltisi ve saf su ile yıkandıktan sonra Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu. CHCl_3 döner buharlaştırıcıdan geri kazanıldı ve geriye kalan ham ürün uygun çözücü veya çözücü karışımları ile yapılan kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Saf ürünün kimyasal yapısı FTIR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, kütle spektrometre ve element analizi teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

9-(2-(4-(Fenildiazenil)fenoksi)etil)-3,6-di(tiyofen-2-il)-9H-karbazol (137): Genel sentez yöntemine uygun olarak 3,6-dibrom-9-(2-4(fenildiazenil)fenoksi)etil)-9H-karbazol **(132)** ile 2-(tribütilkalay)tiyofenin **(135)** paladyum katalizli Stille eşleşme reaksiyonu ile elde edildi. Ham ürün hekzan/etil asetat (3:1) çözücü karışımının kullanıldığı kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.

Element analizi: Hesaplanan %; (C₃₄H₂₅N₃OS₂); C 73,48; H 4,53; N 7,56. Bulunan %; C 73,65; H 4,12; N 7,31.

3,6-Bis(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-9-(2-(4-fenildiazenil)fenoksi)etil)-9H-karbazol (140): Genel sentez yöntemine uygun olarak 3,6-dibrom-9-(2-(4-fenildiazenil)fenoksi)etil)-9H-karbazol (132) 2-(tribütilkalay)-3,4-dioksitiyofenin (136) Stille eşleşme reaksiyonu ile elde edildi. Ham ürün hekzan/etil asetat (4:1) çözücü karışımının kullanıldığı kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.



E.n.: 150-151°C , Verim: % 82

FTIR spektrumu (ATR) $\nu_{\text{maks}}/\text{cm}^{-1}$ (EK 1.18): 3100 (z, karbazol aromatik C-H gerilmesi), 3063 (z, benzen aromatik C-H gerilmesi), 2921, 2871 (z, alifatik C-H gerilmesi), 1598, 1582 (oş, aromatik C=C gerilmesi), 1473-1362 (alifatik C-H eğilmeleri), 1245 (C-O gerilmesi).

¹H NMR spektrumu (CDCl₃) δ/ppm (EK 1.18.1): 4,24-4,7 (ç, 12H, Hl, Hn, Hd ve He), 6,27 (t, 1H, Hm), 6,3 (t, 1H, Hm), 6,86-6,9 (ü, $J = 6,8$ Hz, 2H, Hf), 7,35-7,51 (ç, 7H, Hi, Hk, Hb ve Hc), 7,83-7,86 (ç, 4H, Hg ve Hh), 8,14 (i, $J = 2$ Hz, 2H, Ha),

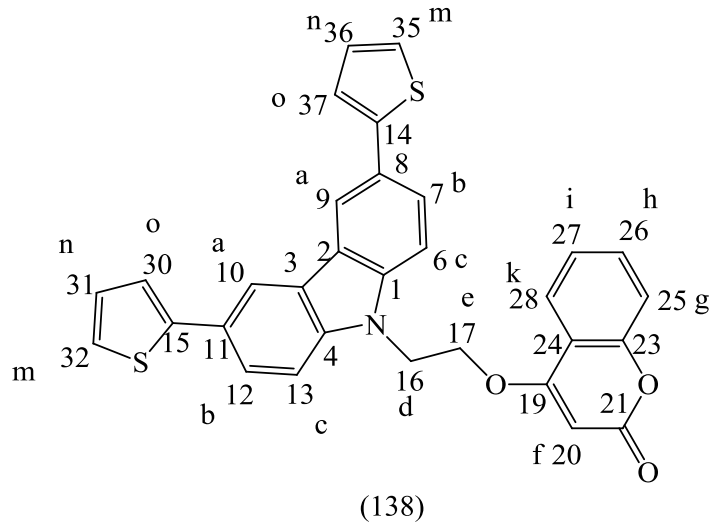
¹³C NMR spektrumu (CDCl₃) δ/ppm (EK 1.18.2): 29,69 (C16), 42,6 (C17), 64,5, 64,8, 64,9, 66,2 (C42, C43, C46 ve C47), 96,6 (C34 ve C39), 109 (C2 ve C3), 110 (C6

ve C13), 112,5 (C20 ve C24), 114,5 (C7 ve C12), 118 (C9 ve C10), 122 (C21 ve C23), 123 (C28 ve C32), 124 (C29 ve C31), 125 (C30), 128 (C8 ve C11), 129 (C1 ve C4), 130 (C22), 130,5 (C36 ve C37), 139 (C35 ve C38), 152,6 (C27), 160,4 (C19).

Kütle spektrumu m/z (EK 1.18.3): (M⁺ C₃₈H₂₉N₃O₅S₂ m.k.: 671,7). 611 (2), 549 (25), 471 (10), 444 (5), 422 (5), 338 (25), 273 (5), 259 (10), 164 (12), 105 (8), 77 (100).

Element analizi: Hesaplanan % (C₃₈H₂₉N₃O₅S₂); C 67,94; H 4,35; N 6,26. Bulunan %; C 67,65; H 4,02; N 6,61.

4-(2-(2-(3,6-Ditiyofen-2-il)-9H-karbazol-9-il)etoksi)-2H-kromen-2-on (138): Genel sentez yöntemine uygun olarak 4-(2-(3,6-dibrom-9H-karbazol-9-il)etoksi)-2H-kromen-2-on (133) ve 2-(tribütilkalay)tiyofenin (135) Stille eşleşme reaksiyonu ile elde edildi. Ham ürün CH₂Cl₂/MeOH (6:1) çözücü karışımının kullanıldığı kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.



E.n.: 165-1168°C , Verim: % 65

FTIR spektrumu (ATR) $\nu_{\text{maks}}/\text{cm}^{-1}$ (EK 1.19): 3102, 3053 (karbazol, tiyofen, benzen aromatik C-H gerilmesi), 2956-2850 (alifatik C-H gerilmesi), 1713, 1700 (C=O

gerilmesi), 1608-1566 (aromatik C=C gerilmesi), 1483-1355 (alifatik C-H gerilmesi), 1234 (C-O gerilmesi).

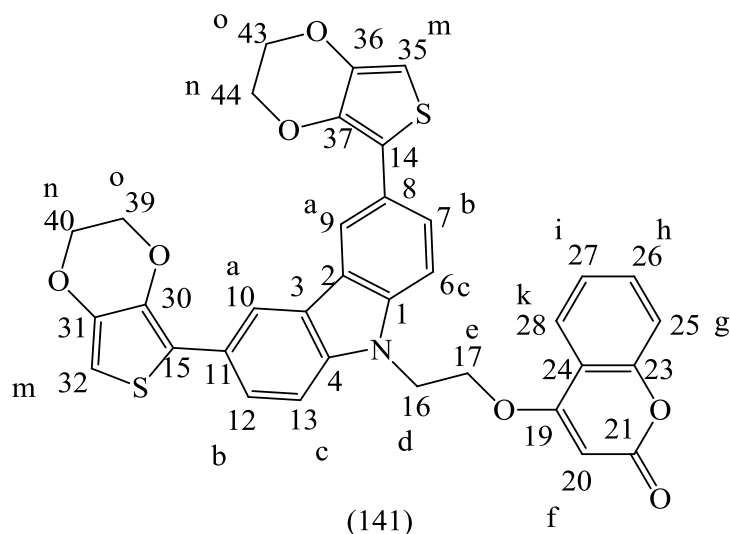
¹H NMR spektrumu (DMSO) δ/ppm (EK 1.19.1): 4,61 (ü, *J*= 7,5 Hz, 2H, Hd), 4,99 (ü, *J*= 7,6 Hz, 2H, He), 5,85 (t, 1H, Hf), 7,09-7,32 (ç, 4H, Hn, Hg ve Hi), 7,5- 7,82 (ç, 8 H, Hc, Hk, Hh, Hm, Ho), 7,83 (i, *J*= 4,8 Hz, 2H, Hb), 8,59 (i, *J*= 2Hz, 2H, Ha).

¹³C NMR spektrumu (CDCl₃) δ/ppm (EK 1.19.2): 42,1 (C16), 68,8 (C17), 91,5 (C20), 111,2 (C3 ve C2), 115,4 (C7 ve C12), 117 (C24), 118,4 (C9 ve C10), 123,2 (C6 ve C13), 123,5 (C25), 126,3 (C27), 129,1 (C28), 129,4 (C26), 129,5 (C8 ve C11), 132,1 (C30 ve C37), 132,7 (C31 ve C36), 133,4 (C32 ve C35), 140,9 (C1 ve C4), 145,3 (C14 ve C15), 153,3 (C23), 162 (C21), 165,2 (C19).

Kütle spektrumu m/z (EK 1.19.3): 519 (25) (M⁺, C₃₁H₂₁NO₃S₂, m.k.: 519,6), 475 (3), 437 (65), 375 (35), 344 (75), 310 (5), 275 (15), 262 (100), 228 (5), 165 (5), 137 (3), 121 (12).

Element analizi: Hesaplanan % (C₃₁H₂₁NO₃S₂); C 71,65; H 4,07; N 2,70. Bulunan %; C 71,28; H 3,97; N 2,66.

4-(2-(3,6-Bis(2,3-dihidrotyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-9H-karbazol-9-il)etoksi)-2H-kromen-2-on (141): Genel sentez yöntemine uygun olarak 4-(2-(3,6-dibrom-9H-karbazol-9-il)etoksi)-2H-kromen-2-onun **(133)** 2-(tribütilkalay)-3,4-dioksitiyofenin **(136)** ile olan Stille eşleşme reaksiyonundan sentezlendi. Ham ürün CH₂Cl₂/MeOH (9:1) çözücü karışımının kullanıldığı kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.



E.n.: 154-156°C , Verim: % 81,5

FTIR spektrumu (ATR) $\nu_{\text{maks}}/\text{cm}^{-1}$ (EK 1.20): 3103, 3065 (karbazol, tiyofen, benzen aromatik C-H gerilmesi), 2955-2872 (alifatik C-H gerilmesi), 1706, 1685 (C=O gerilmesi), 1621-1505 (aromatik C=C gerilmesi), 1473-1362 (alifatik C-H gerilmesi), 1235 (C-O gerilmesi).

^1H NMR spektrumu (DMSO) δ/ppm (EK 1.20.1): 4,18-4,34 (ç, 8H, H_n ve H_o), 4,56 (ü, $J=7,5$ Hz, 2H, H_d), 4,94 (ü, $J=7,4$ Hz, 2H, H_e), 5,8 (t, 1H, H_f), 6,5 (t, 1H, H_m), 6,55 (t, 1H, H_m), 7,09-7,27 (ç, 4H, H_c, H_i ve H_g), 7,51-7,84 (ç, 4H, H_b, H_k ve H_h), 8,45 (i, $J=2$ Hz, 2H, H_a).

^{13}C NMR spektrumu (CDCl₃) δ/ppm (EK 1.20.2): 41,9 (C16), 64,4 (C17), 64,6, 65,1, 65,4, 68,5 (C39, C40, C43, C44), 91,3 (C20), 97,3 (C32 ve C35), 98 (C24), 110,8 (C9 ve C10), 112,1 (C7 ve C12), 112,5 (C6 ve C13), 115,2 (C25), 116,8 (C28), 118,3 (C27), 122 (C2 ve C3), 123,1 (C26), 124,2 (C8 ve C11), 125,1 (C1 ve C4), 129,3 (C30 ve C37), 133,1 (C31 ve C36), 139 (C23), 153 (C21), 161,7 (C19).

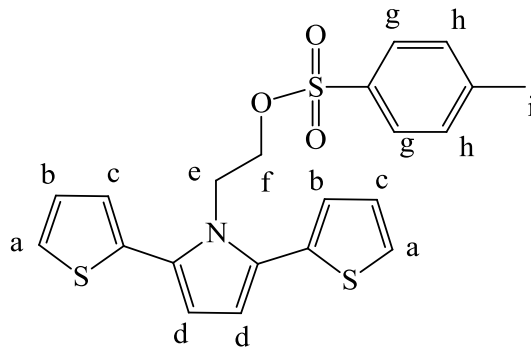
Kütle spektrumu m/z (EK 1.20.3): (M^+ , C₃₅H₂₅NO₇S₂, m.k.: 635,7). 601 (5), 513 (60), 437 (10), 387 (5), 338 (100), 273 (15), 260 (40), 191 (50), 164 (60), 121 (65), 89 (35), 77 (48).

Element analizi: Hesaplanan % (C₃₅H₂₅NO₇S₂); C 66,13; H 3,96; N 2,20. Bulunan %; C 65,93; H 3,45; N 2,14.

4.1.2 Kromofor gruplar içeren pirol türevlerinin (148-150) sentezi

Doktora tez çalışması kapsamında sentezi gerçekleştirilmiş olan ve yapısında azobenzen, kumarin ve floresein gibi kromofor gruplar içeren tiyofen-pirol-tiyofen yapısına sahip monomerler, 2-(2,5-di-2-tiyofenil-1H-pirol-1-il)etil 4-metilbensensülfonat (**147**) ile bu kromofor gruplarının nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları üzerinden elde edilmiştir. Bu çalışmalarda; klasik ısıtma yöntemlerinin yanı sıra mikrodalga enerjisi de kullanılmıştır.

2-(2,5-Di-2-tiyofenil-1H-pirol-1-il)etil 4-metilbensensülfonat (147): Literatürdeki yöntemlere uygun olarak sentezlenmiş olan 2-(2,5-di-2-tiyofenil-1H-pirol-1-il)etanol (Li vd. 2012) (n= 10 mmol) ve p-toluensülfonil klorür (n= 10,54 mmol) 100 mL'lik iki ağızlı bir balon içerisine konuldu ve 30 mL THF içerisinde çözülerek buz banyosuda 0°C sıcaklığa soğutuldu. NaOH'in (n= 30 mmol) 10 mL sulu çözeltisi bir damlatma hunisi yardımıyla reaksiyon ortamına 2 saat içerisinde kontrollü olarak ilave edildi. Elde edilen süspansiyon 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra THF indirgen basınç altında damıtılarak geri kazanıldı. Yağimsı kalıntı CHCl₃ ile (3 x 50 mL) ekstrakte edildikten sonra Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Çözücü döner buharlaştırıcıdan uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen ham ürün CH₂Cl₂'nin kullanıldığı kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.



(147)

E.n.: 68-70°C , Verim: % 93

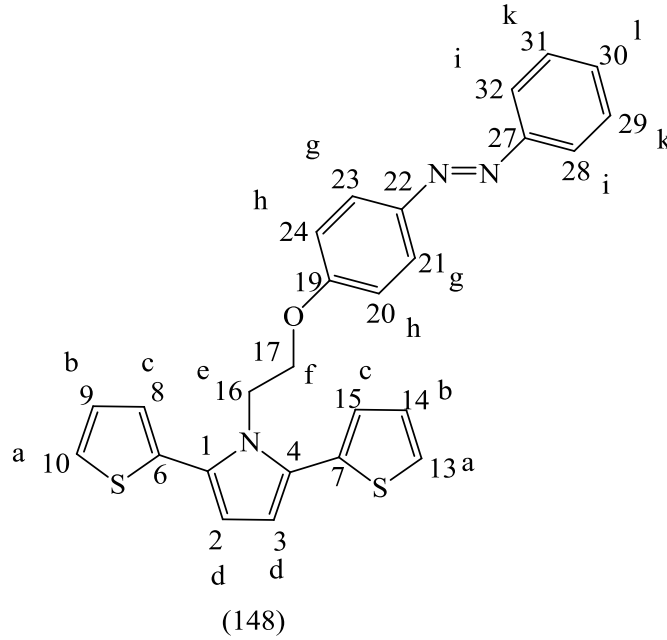
¹H NMR spektrumu (CDCl₃) δ/ppm(EK 1.21): 2,45 (t, 3H, Hi), 3,92 (ü, *J*= 6 Hz, 2H, He), 4,39 (ü, *J*= 6 Hz, 2H, Hf), 6,2 (t, 2H, Hd), 6,96-7,06 (ç, 4H, Hb ve Hc), 7,25-7,31 (ç, 4H, Hh, Ha), 7,53 (i, *J*= 8,4 Hz, 2H, Hg).

Kütle spektrumu m/z (EK 1.21.1): 429,2 (100) (M⁺ C₂₁H₁₉NO₃S₃, m.k.:429,5), 339 (2), 274,1 (10), 258 (12), 244,1 (20), 230,1 (30), 199,1 (15), 155,1 (10), 121,1 (10), 91,1 (35).

Yöntem A: 2-(2,5-Di-2-tiyofenil-1H-pirol-1-il)etil 4-metilbenzensülfonat (**147**) (n= 2,33 mmol) ve kromofor bileşik (**113-115**) (n= 2,33 mmol) 50 mL'lik bir balon içerisine konularak 20 mL kuru DMF içerisinde tamamen çözüldü. DMF çözeltisi üzerine Cs₂CO₃ (n= 4,66 mmol) ilave edildi. Bu işlemlerin ardından DMF süspansiyonu 80°C'ye ayarlanmış yağ banyosunda geri soğutucu altında 24 saat boyunca ısıtıldı. Reaksiyon sonunda DMF içeriği oda sıcaklığına soğutulularak 50 mL buz-su karışımı içerisine döküldü ve pH= 9-10 dolaylarına çekildi. Sulu faz içerisine çöken katı ürün vakum altında süzülerek kurutuldu ve uygun çözücü sisteminin kullanıldığı kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Saf ürünlerin kimyasal yapıları FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR, kütle spektrometre ve element analizi teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

Yöntem B: 2-(2,5-Di-2-tiyofenil-1H-pirol-1-il)etil 4-metilbenzensülfonat (**147**) (n= 2,33 mmol), kromofor bileşik (**113-115**) (n= 2,33 mmol) ve Cs₂CO₃ (n= 4,66 mmol) 30 mL'lik mikrodalga tüpü içerisine konuldu ve üzerine 5 mL kuru DMF ilave edildi. Bu işlemlerin ardından karışım 100°C'de 15 dakika boyunca 150 W'lık mikrodalga ışıması ile ısıtıldı (Dynamic Mode). Reaksiyon sonunda DMF içeriği 100 mL buzlu suya döküldü ve pH= 9-10 dolaylarına çekildi. Sulu faz içerisinde çöken katı ürün vakum altında süzülerek kurutuldu ve uygun çözücü sisteminin kullanıldığı kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.

1-(2-(4-(Fenildiazenil)fenoksi)etil)-2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol (148): Genel sentez yöntemlerine uygun olarak 2-(2,5-Di-2-tiyofenil-1H-pirol-1-il)etil 4-metilbensülfonat (147) ile p-hidroksiazobenzenin (113) nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu sonucunda elde edildi. Katı ham ürün hekzan/CH₂Cl₂ (10:1) çözücü karışımının kullanıldığı kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.



E.n.: 132-134°C , Verim: % 76 (Yöntem A), Verim: % 92 (Yöntem B).

FTIR spektrumu (ATR) $\nu_{\text{maks}}/\text{cm}^{-1}$ (EK 1.22): 3094, 3064 (z, tiyofen, pirol ve benzen aromatik C-H gerilmesi), 2953-2873 (z, alifatik C-H gerilmesi), 1603, 1501 (oş, aromatik C=C gerilmesi), 1456-1308 (alifatik C-H eğilmeleri), 1239 (C-O gerilmesi).

¹H NMR spektrumu (CDCl₃) δ/ppm (EK 1.22.1): 4,06 (ü, , J = 6 Hz, 2H, He), 4,61 (ü, J = 6 Hz, 2H, Hf), 6,39 (t, 2H, Hd), 6,75 (i, J = 8,8 Hz, 2H, Hh), 7,11-7,17 (ç, 4H, Hb ve Hc), 7,36-7,38 (ii, J = 1,2 Hz ve J = 6,4 Hz, 2H, Ha), 7,44-7,52 (ç, 3H, Hk ve Hl), 7,81-7,88 (ç, 4H, Hg ve Hi)

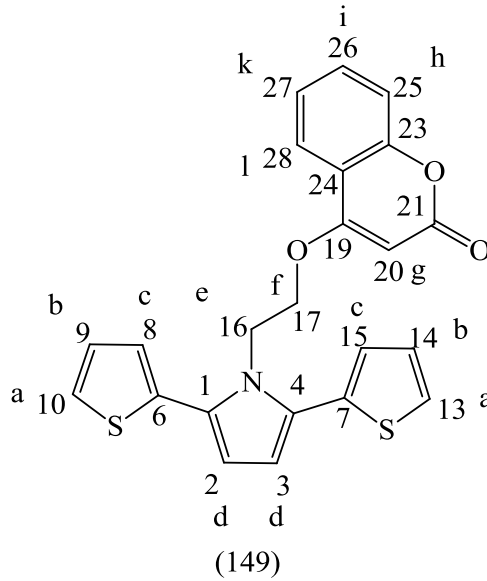
¹³C NMR spektrumu (CDCl₃) δ/ppm (EK 1.22.2): 43,7 (C16), 66,8 (C17), 111,5 (C2 ve C3), 114,6 (C20 ve C24), 122,5 (C28 ve C32), 124,6 (C21 ve C23), 125,8 (C9 ve

C14), 126,7 (C8 ve C15), 127,4 (C10 ve C13), 128,5 (C29 ve C31), 129 (C30), 130,4 (C1 ve C4), 134,3 (C6 ve C7), 147,1 (C22), 152,7 (C27), 160,5 (C19).

Kütle spektrumu m/z (EK 1.22.3): 455 (100) (M^+ $C_{26}H_{21}N_3OS_2$, m.k.: 455), 429 (4), 350 (4), 317 (20), 258 (30), 225 (10), 186 (8), 147 (10), 97 (5), 77 (28).

Element analizi: Hesaplanan % ($C_{26}H_{21}N_3OS_2$); C 68,54; H 4,65; N 9,22. Bulunan %; C 68,77; H 4,18; N 8,89.

4-(2-(2,5-Di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etoksi)-2H-kromoen-2-on (149): Genel sentez yöntemlerine uygun olarak 2-(2,5-Di-2-tiyofenil-1H-pirol-1-il)etil 4-metilbensensülfonat (**147**) ile 4-hidroksikumarinin (**114**) nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu sonucunda elde edildi. Katı ham ürün hekzan/ CH_2Cl_2 (5:1) çözücü karışımının kullanıldığı kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.



E.n.: 148-151°C , Verim: % 76 (Yöntem A), Verim: % 87 (Yöntem B).

FTIR spektrumu (ATR) ν_{maks}/cm^{-1} (EK 1.23): 3109, 3083, 3071 (pirol, tiyofen, benzen aromatik C-H gerilmesi), 2980, 2959 (alifatik C-H gerilmesi), 1710, 1653 (C=O

gerilmesi), 1620-1564 (aromatik C=C gerilmesi), 1491-1351 (alifatik C-H gerilmesi), 1226 (C-O gerilmesi).

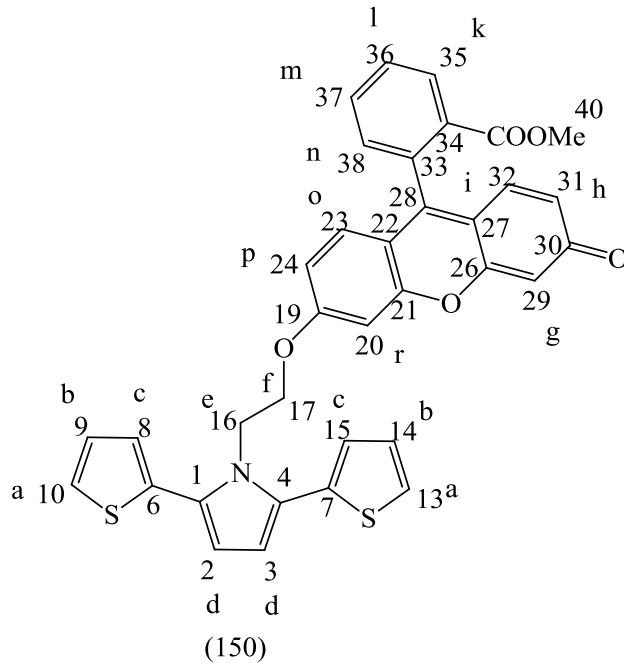
¹H NMR spektrumu (CDCl₃) δ/ppm (EK 1.23.1) : 4,08 (ü, , $J= 6$ Hz, 2H, He), 4,77 (ü, $J= 6$ Hz, 2H, Hf), 5,36 (t, 1H, Hg), 6,38 (t, 2H, Hd), 7,08-7,18 (ç, 4H, Hb ve Hc), 7,34-7,35 (ii, $J= 1,2$ Hz ve $J= 6,5$ Hz, 2H, Ha), 7,4 (ii, $J= 1,2$ Hz ve $J= 5,0$ Hz, 1H, Hh), 7,47-7,51 (ç, 1H, Hk), 7,64 (, $J= 1,2$ Hz ve $J= 5,2$ Hz, 1H, Hi), 7,81 (ii, $J= 1,2$ Hz ve $J= 5,2$ Hz, 1H, Hl).

¹³C NMR spektrumu (CDCl₃) δ/ppm (EK 1.23.2): 43,3 (C16), 67,7 (C17), 90,6 (C20), 111,8 (C2 ve C3), 115,3 (C25), 116,5 (C24), 123,3 (C27), 123,7 (C26), 125,9 (C8 ve C15), 126,5 (C9 ve C14), 127,6 (C10 ve C13), 128,8 (C28), 132,1 (C1), 132,3 (C4), 133,6 (C6), 134,1 (C7), 153,1 (C23), 162,5 (C21), 164,9 (C19).

Kütle spektrumu m/z (EK 1.23.3): 419 (100) (M⁺ C₂₃H₁₇NO₂S₂, m.k.: 419,5), 385 (2), 335 (3), 310 (2), 258 (12), 244 (20), 230 (18), 199 (10), 155 (43), 139 (10), 111 (80), 91 (50).

Element analizi: Hesaplanan % (C₂₃H₁₇NO₂S₂); C 65,85; H 4,08; N 3,34. Bulunan %; C 65,63; H 3,87; N 3,11.

Metil 2-(6-(2-(2,5-(ditiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etoksi)-3-okso-3H-ksanten-9-il) benzoat (150): Genel sentez yöntemlerine uygun olarak 2-(2,5-Di-2-tiyofenil-1H-pirol-1-il)etil 4-metilbenzensülfonat (**147**) ile floresein metil esteri (**115**) arasındaki nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonu sonucunda elde edildi. Katı ham ürün hekzan/etil asetat (1:3) çözücü karışımının kullanıldığı kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.



E.n.: 167-171°C , Verim: % 64 (Yöntem A), Verim: % 78 (Yöntem B).

FTIR spektrumu (ATR) $\nu_{\text{maks}}/\text{cm}^{-1}$ (EK 1.24): 3094, 3047 (z, tiyofen, pirol ve benzen aromatik C-H gerilmesi), 2949, 2935 (z, alifatik C-Hgerilmesi), 1729 (oş, ester C=O gerilmesi), 1642 (oş, C=O), 1591-1509 (oş, aromatik C=C gerilmesi), 1455-1344 (ş, alifatik C-H gerilmesi), 1257 (ş, C-O gerilmesi).

^1H NMR spektrumu (CDCl_3) δ/ppm (EK 1.24.1): 3,62 (t, 3H, ester $-\text{CH}_3$), 4,04 (ü, , $J=6$ Hz, 2H, He), 4,62 (ü, $J=6$ Hz, 2H, Hf), 6,36 (t, 2H, Hd), 6,43-6,62 (ç, 4H, Hr, Hi, Hh ve Hg), 6,77-6,83 (ç, 2H, Ho ve Hp), 7,09-7,13 (ç, 4H, Hb ve Hc), 7,25-7,27 (ç, 1H, Hl), 7,35-7,36 (ii, $J=0,8$ Hz ve $J=6$ Hz, 2H, Ha), 7,63-7,73 (ç, 2H, Hm ve Hn), 8,21-8,23 (i, $J=6,8$ Hz, 1H, Hk).

^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3) δ/ppm (EK 1.24.2): 43,4 (C16), 52,4 (C40), 67,2 (C17), 100,6 (C29), 105,7 (C20), 111,7 (C24), 113,5 (C2 ve C3), 115 (C31), 117,6 (C23), 125,9 (C8 ve C15), 126,7 (C36), 128,5 (C9 ve C14), 128,7 (C10 ve C13). 129,6 (C35), 129,9 (C34), 130,1 (C38), 130,5 (C37), 131,1 (C3 ve C4), 132,6 (C6 ve C7), 134, 2 (C28), 134,5 (C33), 150 (C32), 154 (C21), 158,8 (C26), 162,4 (C19), 165,5 (ester C=O), 185,6 (C30).

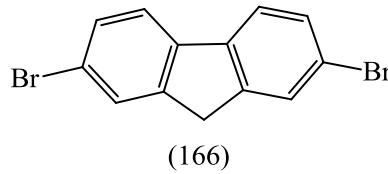
Kütle spektrumu m/z (EK 1.24.3): 603 (30) (M^+ $C_{35}H_{25}NO_5S_2$, m.k.: 603,7), 529 (3), 494 (2), 440 (3), 389 (12), 346 (45), 288 (15), 258 (50), 202 (20), 150 (5), 111 (100).

Element analizi: Hesaplanan % ($C_{35}H_{25}NO_5S_2$); C 69,63; H 4,17; N 2,32. Bulunan %; C 70,08; H 3,92; 2,11.

4.2 Yapısında Kromofor Grup İçeren Tiyofen Esaslı Çözünür İletken Kopolimerlerin Sentezi

Yapısında güçlü kromofor gruplar içeren tiyofen esaslı iletken polimerlerin sentezi, azobenzen, kumarin ve floresein içeren dibromtiyofen türevleri (**119-121**) ile 2,5-bis(tribütilkalay)tiyofen (**161**) organokalay reaktiflerinin paladyum katalizli Stille polimerizasyon reaksiyonları üzerinden gerçekleştirilmiştir. İletken polimerlerin çözünürlüğü artırmak amacıyla reaksiyonlarda, 2,5-dibrom-3-heksiltiyofen (**160**) ve 2,7-dibrom-9,9-dioktil-9H-fluoren (**167**) bileşikleri kullanılmıştır.

2,7-Dibrom-9H-fluoren (166): Fluoren ($n= 24,1$ mmol) iki ağızlı 250 mL'lik bir balon içerisine konuldu ve 100 mL $CHCl_3$ içerisinde tamamen çözüldü. $CHCl_3$ çözeltisine katalitik miktarda iyot ilave edildikten sonra buz banyosunda $0^\circ C$ 'ye soğutuldu. Bu işlemlerin ardından sıvı bromun ($n= 48,2$ mmol) 50 mL $CHCl_3$ içerisindeki çözelti bir damlatma hunisi yardımıyla reaksiyon ortamına kontrollü olarak ilave edildi. Sonrasında oda sıcaklığında 2 saat reaksiyona devam edildikten sonra organik faz doygun Na_2CO_3 çözeltisi ve su ile iyice yıkandı. $CHCl_3$ çözeltisi Na_2SO_4 üzerinden kurutulduktan sonra çözücü döner buharlaştırıcıdan geri kazanıldı. Elde edilen bej katı ham ürün etanolden kristallendirilerek saflaştırıldı.

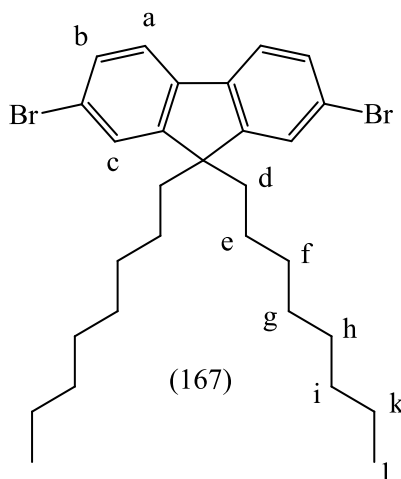


E.n.: $158-139^\circ C$, (Lit. e.n.: $159-161^\circ C$ Ghaemy ve Barghamadi 2009), Verim: % 95

FTIR spektrumu (ATR) $\nu_{\text{maks}}/\text{cm}^{-1}$: 3063, 3048 (aromatik C-H gerilmesi), 2919, 2901 (alifatik C-H gerilmesi), 1626-1569 (aromatik C=C gerilmesi), 1454, 1392 (alifatik C-H eğilmeleri).

Kütle spektrumu m/z (EK 1.25): 324 (85) (M^+ $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{Br}_2$, m.k.: 324), 243,1 (100), 163 (75), 121,6 (10), 81,7 (20).

2,7-Dibrom-9,9-dioktil-9H-fluoren (167): 2,7-Dibrom-9H-fluoren (**166**) ($n= 30,86$ mmol) 150 mL'lik tek ağızlı bir balona konularak 50 mL DMSO içerisinde tamamen çözüldü. Sonra DMSO çözeltisine 15 mL %5 50'lik NaOH çözeltisi ve katalitik miktarda tetrabütilamonyum iyodür ilave edildi. Bu işlemlerin ardından 1-bromoktan ($n=77,2$ mmol) damlatma hunisi yardımıyla reaksiyon ortamına yavaş yavaş eklendi. 24 saat oda sıcaklığında yapılan reaksiyonun ardından karışım üzerine 100 mL etil asetat ilave edilerek 1 saat boyunca şiddetli karıştırma yapıldı. Sonrasında etil asetat fazı doygun Na_2CO_3 çözeltisi, seyreltik HCl çözeltisi ve su ile iyice yıkandı ve Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu. Çözücü damıtılarak uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen ham ürün hekzandan kristallendirilerek saflaştırıldı.



E.n.: 54-56°C , Verim: % 97

FTIR spektrumu (ATR) $\nu_{\text{maks}}/\text{cm}^{-1}$: 3065, 3040 (z, aromatik C-H gerilmesi), 2955-2851 (ş, alifatik C-H gerilmesi), 1598-1570 (z, aromatik C=C gerilmesi), 1466-1373 (alifatik C-H eğilmeleri).

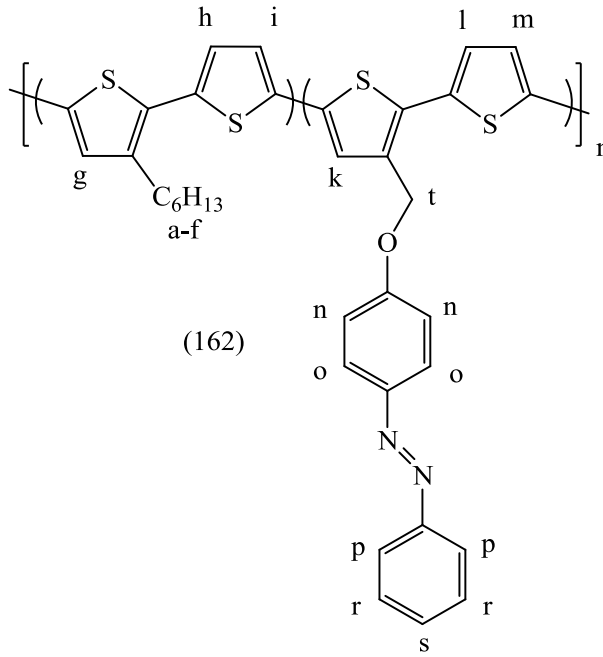
^1H NMR spektrumu (CDCl_3) δ/ppm (EK 1.26): 0,55-1,27 (ç, 30H, He, Hf, Hg, Hh, Hi, Hk ve Hl), 1,88-1,92 (ç, 4H, Hd), 7,43-7,54 (ç, 6H, Ha, Hb ve Hc).

Kütle spektrumu m/z (EK 1.26.1): 548 (75) (M^+ $\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{Br}_2$, m.k.: 548), 435 (10), 388 (8), 356 (25), 323 (100), 258 (20), 232,2 (5), 176,1 (25), 111,1 (5), 57,2 (45).

Kimyasal polimerizasyon yöntemi: İlk olarak deney düzeneği azot atmosferi altında bek alevi ile yavaş yavaş ısıtılarak ortamdaki muhtemel nem uzaklaştırılmaya çalışıldı. Bu işlemlerin ardından kromofor grup içeren dibromtiyofen türevi **(119-121)** ($n= 0,45$ mmol) ve 2,5-dibrom-3-hekziltiyofen **(160)** 100 mL’lik iki ağızlı bir balon içerisine konularak 15 mL yeni hazırlanmış kuru tolüen içerisinde tamamen çözüldü. Reaksiyon ortamından 10 dakika boyunca argon geçirildi. Son olarak 2,5-bis(tribütilkalay)tiyofen **(161)** ($n= 0,91$ mmol) ve $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ katalizörü ($n=0,023$ mmol) ilavesi yapılarak geri soğutucu altında kaynatma işlemine başlandı. 24 saatlik reaksiyon süresi boyunca ortamdan argon gazı geçirildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra tolüen süspansiyonu oda sıcaklığına soğutuldu ve 150 mL metanol içerisine aktarıldı. Çöken katı ham ürün süzülerek ayrıldı ve açık havada kurutuldu. Katı ürün sırasıyla metanol, hekzan ve kloroformun kullanıldığı Soxhlet ekstraksiyonu ile saflaştırıldı. Kloroform fazından elde edilen saf ürünün kimyasal yapısı FTIR, ^1H NMR ve element analizi teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

Poli(1-(4-((4'''-hekzil-[2,2':5',2'':5'',2'''-tetratiyofen]-3'-il)metoksi)fenil)-2

***fenildiazen)* (162):** 1-[4-((2,5-Dibromtiyofen-3-ilmetoksi)fenil)-2-fenildiazen **(119)**, 2,5-dibrom-3-hekziltiyofen **(160)** ve 2,5-bis(tribütilkalay)tiyofenin **(161)** Stille kopolimerizasyon reaksiyonu ile elde edildi. Ham ürün Soxhlet ekstraksiyonu ile saflaştırıldı.



Verim: % 63

FTIR spektrumu (ATR) $\nu_{\text{maks}}/\text{cm}^{-1}$ (EK 1.27): 3064 (z, aromatik C-H gerilmesi), 2923, 2851 (z, alifatik C-H gerilmesi), 1599, 1499 (z, aromatik C=C gerilme), 1457, 1362 (z, alifatik C-H eğilmesi), 1232, 1222 (z, C-O gerilmesi).

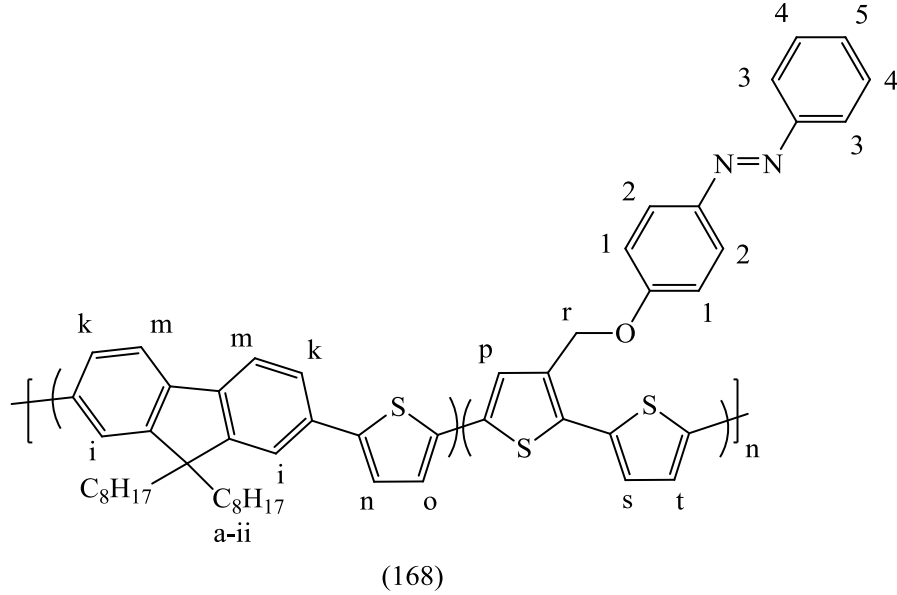
^1H NMR spektrumu (CDCl_3) δ/ppm (EK 1.27.1): 0,89-1,57 (pç, Hb, Hc, Hd, He, Hf), 2,75 (y, Ha), 5,18 (y, Ht), 6,81-7,94 (pç, Hg, Hh, Hi, Hk, Hl, Hm, Hp, Hr, Hs, Hn ve Ho).

UV-Vis spektrumu: $\lambda_{\text{maks}} = 324 \text{ nm}$ ve $\lambda_{\text{maks}} = 421 \text{ nm}$.

Element analizi: Hesaplanan % ($\text{C}_{84}\text{H}_{74}\text{O}_2\text{S}_{10}$)_n; C 67,48; H 5,19; N 3,75. Bulunan %; C 68,01; H 4,97; N 3,38.

Poli(1-(4-((5''-(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il-[2,2':5',5''-tertiyofen]-3'-il)metoksi)fenil)-2-fenildiazen) (168): Genel sentez yöntemine uygun olarak 1-[4-((2,5-dibromtiyofen-3-ilmetoksi)fenil]-2-fenildiazen (**119**), 2,7-dibrom-9,9-dioktil-9H-fluoren (**167**) ve 2,5-

bis(tribütilkalay)tiyofenin (**161**) Stille kopolimerizasyon reaksiyonu ile elde edildi. Ham ürün Soxhlet ekstraksiyonu ile saflaştırıldı.



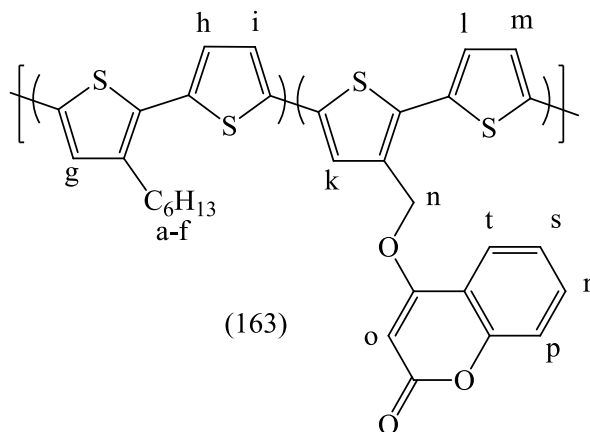
Verim: % 58

FTIR spektrumu (ATR) $\nu_{\text{maks}}/\text{cm}^{-1}$ (EK 1.28): 3064 (z, aromatik C-H gerilmesi), 2951- 2851 (z, alifatik C-H gerilmesi), 1597, 1498 (z, aromatik C=C gerilme), 1456-1374 (z, alifatik C-H eğilmesi), 1229 (z, C-O gerilmesi).

^1H NMR spektrumu (CDCl_3) δ/ppm (EK 1.28.1): 0,79-1,17 (pç, Hb, Hc, Hd, He, Hf, Hg, Hh, Hii), 2,0 (y, Ha), 5,12 (Hr), 7,1-7,8 (pç, Hi, Hk, Hm, Hn, Ho, Hp, Hs, Ht, H1, H2, H3, H4 ve H5).

UV-Vis spektrumu: $\lambda_{\text{maks}} = 389$

Poli(4-((3'''-hekzil-[2,2':5',2'':5'',2'''-tetratiyofen]-3'-il)metoksi)-2H-kromen-2-on (163): Genel sentez yöntemine uygun olarak 4-[(2,5-dibromtiyofen-3-ilmetoksi)]-2H-kromen-2-on (**120**), 2,5-dibrom-3-hekziltiyofen (**160**) ve 2,5-bis(tribütilkalay)tiyofenin (**161**) Stille kopolimerizasyon reaksiyonu ile elde edildi. Ham ürün Soxhlet ekstraksiyonu ile saflaştırıldı.



Verim: % 51

FTIR spektrumu (ATR) $\nu_{\text{maks}}/\text{cm}^{-1}$ (EK 1.29): 3063 (z, aromatik C-H gerilmesi), 2948- 2851 (oş, alifatik C-H gerilmesi), 1723, 1621 (C=O gerilmesi), 1608, 1566 (z, aromatik C=C gerilme), 1460-1355 (z, alifatik C-H eğilmesi), 1233 (z, C-O gerilmesi).

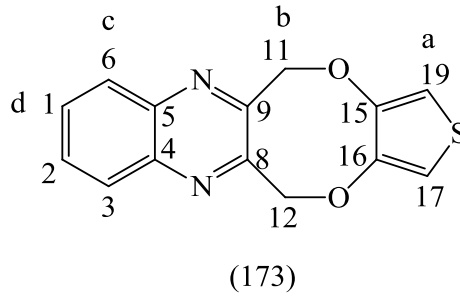
^1H NMR spektrumu (CDCl_3) δ/ppm (EK 1.29.1): 0,9-1,66 (pç, Hb, Hc, Hd, He, Hf), 2,77 (y, Ha), 5,25 (y, Hn), 5,8 (y, Ho), 7,02-7,57 (Hg, Hh, Hi, Hk, Hl, Hm, Ht, Hr, Hs, Hp).

UV-Vis spektrumu: $\lambda_{\text{maks}} = 405 \text{ nm}$

Element analizi: Hesaplanan % ($\text{C}_{60}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{S}_8$)_n; C 66,44; H 5,48. Bulunan %; C 65,89; H 5,96.

Poli(4-((5''-(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il)-[2,2':5',2''-tertiyofen]-3'-il)metoksi)-2H-kromen-2-on (169): Genel sentez yöntemine uygun olarak 4-[(2,5-dibromtiyofen-3-ilmetoksi)]-2H-kromen-2-on (**120**), 2,7-dibrom-9,9-dioktil-9H-fluoren (**167**) ve 2,5-bis(tribütilkalay)tiyofenin (**161**) Stille kopolimerizasyon reaksiyonu ile elde edildi. Ham ürün Soxhlet ekstraksiyonu ile saflaştırıldı.

dihidrotiyeno[3',4':2,3]dioksino[6,7-b]kinoksalin (**173**) bileşiği literatürde yer alan yöntem kullanılarak yeniden sentezlenmiştir (Ak vd. 2007). Yöntem uyarınca, dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat (n=5,56 mmol) ile 2,3-bis(brommetil)kinoksalinin (n= 5,56 mmol) bazik ortamdaki nükleofilik sübstitüsyon reaksiyon sonucu elde edilen tiyofen-2,5-dikarboksilat türevi (n= 3,15 mmol) sulu KOH (n= 6,3 mmol) ortamında hidroliz edildi. Sentezlenen karboksilik asit türevi (n= 1,5 mmol) bakır tozu katalizörlüğünde kinolin içerisinde 160°C'da dekarboksile edildi.



E.n.: 138-142°C , Verim: % 35

FTIR spektrumu (ATR) $\nu_{\text{maks}}/\text{cm}^{-1}$: 3084 (z, aromatik C-H gerilmesi), 2930 (z, alifatik C-H gerilmesi), 1558 (oş, C=N gerilmesi), 1475-1368 (ş, alifatik C-H eğilmeleri).

^1H NMR spektrumu (CDCl_3) δ/ppm : 5,6 (t, 4H, Hb), 6,65 (t, 2H, Ha), 7,8 (ii, 2H, Hd), 8,2 (ii, 2H, Hc).

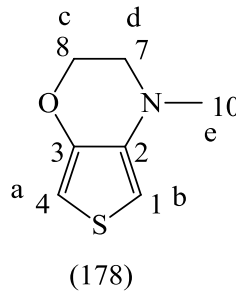
^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3) δ/ppm : 76,6 (C11 ve C12), 107,5 (C17 ve C19), 129 (C1 ve C2), 130 (C3 ve C6), 141 (C15 ve C16), 148 (C4 ve C5), 151 (C8 ve C9).

Kütle spektrumu m/z : 270, 1 (100) (M^+ $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$, m.k.: 270,3), 225 (30), 209 (10), 197 (60), 181,1 (30), 163,1 (95), 155,1 (60), 135 (5), 129,1 (30), 102 (30), 89 (30).

Element analizi: Hesaplanan % ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$); C 62,21; H 3,73; 10,36. Bulunan %; C 62,40; H 4,01; 10,15.

ii. **Oksazin halka sistemi içeren tiyofen monomerlerinin (178-179) sentezi:** Bu sınıfta yer alan ve N-alkil-3,4-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]oksazin yapısına sahip tiyofen esaslı monomerler, E. Ermiş tarafından geliştirilmiş olan sentetik yöntem kullanılarak elde edildi (Ermiş vd. 2013). Bu yönteme göre 3,4-diromtiyofen (n= 4,6 mmol) ve N-alkiletanolamin türevinin (10 mL, aşırısı) 30 mL N,N-dietanolamin içerisindeki çözeltisi CuI (n= 1,31 mmol) ve Cs₂CO₃ (n= 13,8 mmol) varlığında 48 saat boyunca 90°C’de geri soğutucu altında karıştırılarak ısıtıldı. Reaksiyon sonunda elde edilen organik faz içeriği 100 mL buzlu suya döküldü ve dietil eter (3 x 50 mL) ile ekstrakte edildi. Çözücü döner buharlaştırıcıdan uzaklaştırıldıktan sonra geriye kalan ham ürün hekzan/etil asetat (2:1) çözücü karışımının kullanıldığı kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.

4-Metil-3,4-dihidro-2H-tiyeno[3,4-b][1,4]oksazin (178): Genel sentez yöntemine uygun olarak 3,4-diromtiyofen ile N-metiletanolaminin nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonundan elde edildi.



Yağımsı madde, Verim: % 64

FTIR spektrumu (ATR) $\nu_{\text{maks}}/\text{cm}^{-1}$: 3108 (z, aromatik C-H gerilmesi), 2977-2800 (z, alifatik C-H gerilmesi), 1584-1499 (oş, aromatik C=C gerilmesi), 1457-1359 (ş, alifatik C-H eğilmeleri). 1292-1205 (C-O gerilmesi).

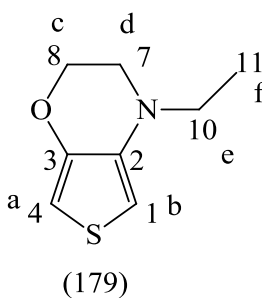
¹H NMR spektrumu (CDCl₃) δ/ppm : 2,86 (t, 3H, He), 3,09 (ü, J=4,52 Hz, 2H, Hd), 4,31 (ü, J= 4,52 Hz, 2H, Hc), 5,94 (i, J= 3,45 Hz, 1H, Hb), 6,32 (i, J= 3,45 Hz, 1H, Ha).

^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3) δ/ppm : 39,91 (C10), 48,68 (C7), 66,39 (C8), 94,98 (C1), 99,21 (C4), 138,03 (C2), 143,90 (C3).

Kütle spektrumu m/z : 155,1 (100) (M^+ $\text{C}_7\text{H}_9\text{NOS}$, m.k.: 155), 140,2 (10), 126,1 (12), 97,2 (6), 81,2 (8), 58,1 (2).

Element analizi: Hesaplanan % ($\text{C}_7\text{H}_9\text{NOS}$); C 54,17; H 5,84; 9,02. Bulunan %; C 54,43; H 6,05; 8,80.

4-Etil-3,4-dihidro-2H-tiyeno[3,4-b][1,4]oksazin (179): Genel sentez yöntemine uygun olarak 3,4-diromtiyofen ile N-etiletanolaminin nükleofilik süstitüsyon reaksiyonundan elde edildi.



Yağımsı madde, Verim: % 57

FTIR spektrumu (ATR) $\nu_{\text{maks}}/\text{cm}^{-1}$: 3107 (z, aromatik C-H gerilmesi), 2972-2836 (z, alifatik C-H gerilmesi), 1583, 1495 (oş, aromatik C=C gerilmesi), 1451-1329 (ş, alifatik C-H eğilmeleri). 1250-1201 (C-O gerilmesi).

^1H NMR spektrumu (CDCl_3) δ/ppm : 1,21 (ü, $J=7,17$ Hz, 3H, Hf), 3,12 (ü, $J=4,51$ Hz, 2H, Hd), 3,23 (d, $J=7,17$ Hz, 2H, He), 4,27 (ü, $J=4,51$ Hz, 2H, Hc), 5,88 (i, $J=3,45$ Hz, 1H, Hb), 6,30 (i, $J=3,45$ Hz, 1H, Ha).

^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3) δ/ppm : 10,59 (C11), 44,73 (C10), 46,21 (C7), 66,33 (C8), 93,92 (C1), 99,28 (C4), 136,35 (C2), 144,04 (C3).

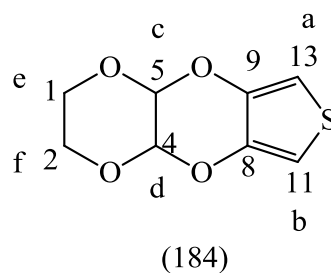
Kütle spektrumu m/z: 169,1 (90) ($C_8H_{11}NOS$, m.k.: 169), 154,1 (100), 126,1 (19), 112,3 (3), 91,2 (6), 93,2 (5), 82,2 (3).

Element analizi: Hesaplanan % ($C_8H_{11}NOS$); C 56,77; H 6,55; 8,28. Bulunan %; C 57,01; H 6,32; 8,15.

iii. Dioksan halka sistemi içeren tiyofen ve pirol türevlerinin (184-185) sentezi:

Kaynaşmış iki adet 1,4-dioksan halka sistemi içeren bu tiyofen ve pirol monomerlerinin sentezi T. Kızıldağ tarafından geliştirilen yöntemle göre gerçekleştirilmiştir (Kızıldağ 2010). Dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat ($n= 3,8$ mmol) veya dietil 1-bütül-3,4-dihidroksi-1H-pirol-2,5-dikarboksilat ($n= 3,8$ mmol) tek ağızlı 100 mL'lik bir balon içerisine konuldu ve üzerine 30 mL 2,3-diklor-1,4-dioksan ilave edildi. Çözelti buz banyosu içinde $0^{\circ}C$ 'ye soğutuldu ve bir damlatma hunisi yardımıyla Et_3N ($n= 10,6$ mmol) reaksiyon ortamına kontrollü bir şekilde eklendi. Bu işlemlerin ardından karışım 20 ssat geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon sonunda 2,3-diklor-1,4-dioksanın fazlası indirgen basınç altında damıtıldı ve geriye kalan yağimsı kısım ise $CHCl_3$ (3 x 50 mL) ile ekstrakte edildi. Çözücü döner buharlaştırıcıdan geri kazanıldı ve elde edilen ham ürün hekzan/etil asetat (2:1) çözücü karışımının kullanıldığı kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Diseter türevi ($n= 2,5$ mmol) sulu KOH ($n= 5,5$ mmol) ortamında hidroliz edildikten sonra elde edilen karboksilik asit bileşiği ($n= 3,4$ mmol) son basamakta bakır tozu varlığında kinolin içerisinde dekarboksile edilerek nihai ürün sentezlendi. Ham ürün CH_2Cl_2 ile silikan süzülerek saflaştırıldı. Saf ürünler FTIR, 1H NMR, ^{13}C NMR, kütle spektrometre ve element analizi teknikleri kullanılarak karakterize edildi.

2,3,4a,9a-Tetrahidro[1,4]dioksino[2,3-b]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksin (184): Genel sentez yöntemine uygun olarak dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat ile diklordioksanın nükleofilik süstitüsyon reaksiyonundan elde edilen karboksilat türevinin hidroliz ve dekarboksilasyonu sonucunda elde edildi. Ham ürün CH_2Cl_2 ile silikan süzülerek saflaştırıldı.



E.n.: 84-86°C, Verim: % 80

FTIR spektrumu (ATR) $\nu_{\text{maks}}/\text{cm}^{-1}$: 3116 (oş, aromatik C-H gerilmesi), 2992,-2865 (z, alifatik C-H gerilmesi), 1482, 1332 (oş, alifatik C-H eğilmeleri), 1188, 1151 (C-O gerilmesi)

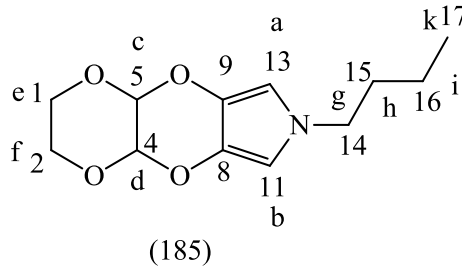
^1H NMR spektrumu (CDCl_3) δ/ppm : 3,8-4,2 (pç, 4H, He ve Hf), 4,7 (t, 1H, Hd), 5,2 (t, 1H, Hc), 6,4 (t, 1H, Ha), 6,5 (t, 1H, Hb).

^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3) δ/ppm : 61 (C1), 63 (C2), 90 (C4), 98 (C5), 100 (C11), 101 (C13), 139 (C8), 140 (C9).

Kütle spektrumu m/z : 200 (100) ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{S}$, m.k.:200,2), 140 (2,1), 127 (12), 116 (73), 86 (45), 73 (21), 58 (18), 45 (20), 29 (9).

Element analizi: Hesaplanan % ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{S}$); C 47,99; H 4,09. Bulunan %; C 48,39; H 4,00.

7-Bütil 3,4a,7,9a-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2',3':5,6][1,4]dioksino[2,3-c]pirol (185): Genel sentez yöntemine uygun olarak dietil 1-bütil-3,4-dihidroksi-1H-pirol-2,5-dikarboksilat ile diklordioksanın nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonundan elde edilen karboksilat türevinin hidroliz ve dekarboksilasyonu sonucunda elde edildi. Ham ürün CH_2Cl_2 ile silikan süzülerek saflaştırıldı.



E.n.: 70-71°C, Verim: % 70

FTIR spektrumu (ATR) $\nu_{\text{maks}}/\text{cm}^{-1}$: 2997-2870 (oş, alifatik C-H gerilmesi), 1454, 1398 (oş, alifatik C-H eğilmeleri), 1141, 1107 (ş, C-O gerilmesi).

^1H NMR spektrumu (CDCl_3) δ/ppm : 0,9 (ü, $J=7,5$ Hz, 3H, Hk), 1,3 (a, $J=7,9$ Hz, 2H, Hi), 1,65 (b, $J=7,8$ Hz, 2H, Hh), 3,65 (ü, $J=7,5$ Hz, 2H, Hg), 3,78 (pç, 2H, He), 4,15 (pç, 2H, He), 5,1 (t, 2H, Hc ve Hd), 6,1 (t, 2H, Ha ve Hb).

^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3) δ/ppm : 14 (C17), 20 (C16), 34 (C15), 50 (C14), 62 (C1 ve C2), 92 (C4 ve C5), 102 (C11 ve C13), 128 (C8 ve C9).

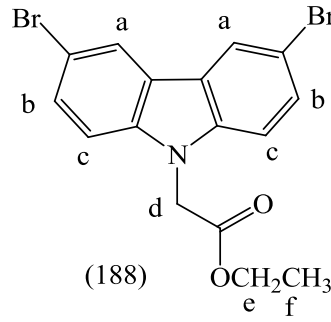
Kütle spektrumu m/z : 239 (100) (M^+ $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_4$, m.k.: 239,2), 196 (44), 152 (56), 138 (25), 124 (52), 113 (52), 97 (98), 82 (98), 55 (98), 41 (96), 29 (62).

Element analizi: Hesaplanan % ($\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_4$); C 60,24; H 7,16; N 5,85. Bulunan %; C 60,15; H 6,85; N 5,85.

iv. Tiyofen-Karbazol-Tiyofen yapısındaki monomerlerin sentezi: Yapısında karboksilik asit gibi reaktif gruplar ve tersiyer bütıl grupları gibi hacimli süstitüentler bulunan bu tiyofen esaslı monomerler genel olarak Stille eşleşme reaksiyonlarına dayanan sentetik metotlar ile elde edilmiştir.

Etil (3,6-dibrom-9H-karbazol-9-il) asetat (188): 3,6-Dibrom-9H-karbazol (130) ($n=8,75$ mmol) iki ağızlı 150 mL'lik bir balon içeisine konuldu ve 50 mL yeni hazırlanmış

kuru DMF içerisinde çözöldü. Organik faz içerisinde etil klorasetat (n= 10 mmol) ve K₂CO₃ (n= 20 mmol) ilave edildikten sonra 120°C’de 36 saat boyunca azot atmosferi ve geri soğutucu altında ısıtma yapıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra DMF içeriğı oda sıcaklığına soğutuldu ve 250 mL buzlu suya dököldü. Oluşan katı ürün vakum altında süzölerek açık havada kurutuldu ve etanolden kristallendirilerek saflaştırıldı.



E.n.: 178-180°C, Verim: % 92,5.

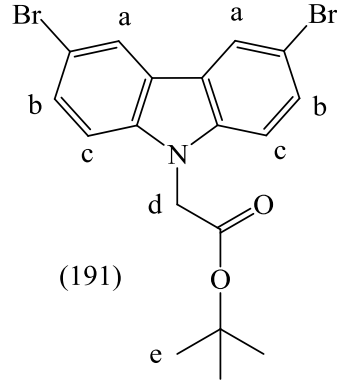
FTIR spektrumu (ATR) ν_{maks}/cm^{-1} : 3087, 3050 (z, aromatik C-H gerilmesi), 2984-2908 (z, alifatik C-H gerilmesi), 1736 (ş, C=O), 1599, 1490 (oş, aromatik C=C gerilmesi), 1459-1326 (ş, alifatik C-H eğilmeleri), 1207 (ş, C-O gerilmesi).

¹H NMR spektrumu (CDCl₃) δ/ppm (EK 1.31): 1,25 (ü, J=7,2 Hz, 3H, Hf), 4,21 (d, J=7,2 Hz, 2H, He), 4,95 (s, 2H, Hd), 7,2-7,22 (i, J=8,8 Hz, 2H, Hc), 7,55-7,58 (ii, J=6,5 Hz ve J= 2Hz, 2H, Hb), 8,15 (i, J=1,6 Hz, 2H, Ha).

Kütle spektrumu m/z (EK 2.31.1): 411 (50), (M⁺ C₁₆H₁₃Br₂NO₂, m.k.: 411), 383 (5), 351,9 (2), 338 (100), 257 (25), 231 (3), 178,1 (20), 151,1 (25), 89,1 (7), 75,2 (6).

Tert-bütöl 2-(3,6-dibrom-9H-karbazöl-9-il) asetat (191): 3,6-Dibrom-9H-karbazöl (130) (n= 6,25 mmol) iki ağızlı 100 mL’lik bir balon içerisinde konuldu ve 25 mL kuru THF içerisinde çözöldü. THF fazı içerisinde tert-bütöl klorasetat (n= 8 mmol) ve Cs₂CO₃ (n= 15 mmol) ilave edildikten sonra 80°C’de 48 saat boyunca azot atmosferi ve geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra THF indirgen basınç altında damıtılarak geri kazanıldı. Elde edilen yağimsı ürün CH₂Cl₂ ile ekstrakte edildi

ve Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Çözücü döner buharlaştırıcıdan uzaklaştırıldıktan sonra geriye kalan ham ürün tert-bütıl alkolden kristallendirilerek saflaştırıldı.



E.n.: 133-137°C, Verim: % 89.

FTIR spektrumu (ATR) $\nu_{\text{maks}}/\text{cm}^{-1}$: 3078 (z, aromatik C-H gerilmesi), 2980, 2911 (z, alifatik C-H gerilmesi), 1736 (ş, C=O), 1596, 1579 (z, aromatik C=C gerilmesi), 1473-1349 (ş, alifatik C-H eğilmeleri), 1209 (ş, C-O gerilmesi).

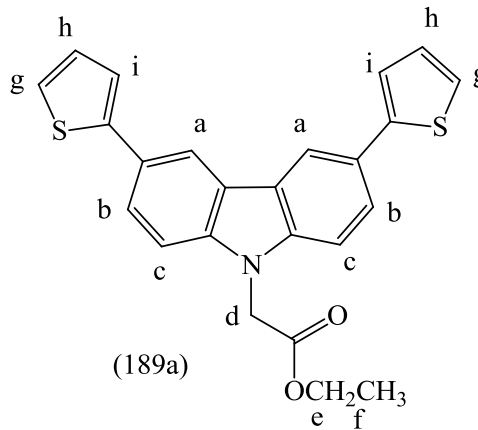
¹H NMR spektrumu (CDCl₃) δ/ppm (EK 1.32): 1,38 (t, 9H, He), 4,8 (t, 2H, Hd), 7,21 (ii, $J= 8,7$ Hz, 2H, Hc), 7,55-7,58 (ii, $J= 6,5$ Hz ve $J=2$ Hz, 2H, Hb), 8,14 (i, $J= 1,6$ Hz, 2H, Ha).

Kütle spektrumu m/z (EK 1.32.1): 438,9 (2) (M^+ C₁₈H₁₇Br₂NO₂, m.k.: 439,1), 411 (50), 383 (5), 338 (100), 257 (25), 231 (3), 207,1 (2), 178,1 (15), 151,1 (20), 125,1 (3), 89 (10), 75,2 (10).

Stille eşleşme reaksiyonları için genel yöntem: Bu amaçla ilk olarak deney düzeneği azot atmosferi altında bek alevi ile yavaş yavaş ısıtılarak ortamdaki nem uzaklaştırıldı. Sonrasında dibromkarbazol türevi **(188-189)** ($n= 2,64$ mmol) 100 mL'lik iki ağızlı balon içerisine konularak yeni hazırlanmış 25 mL kuru toluen içerisinde tamamen çözüldü. Bu işlemin ardından reaksiyon düzeneğinden 15 dakika boyunca argon gazı geçirildi. Son olarak 2-(tribütilkalay)tiyofen **(135)** veya 2-(tribütilkalay)-3,4-dioksitiyofen **(136)** reaktifi ($n= 7,92$ mmol) ile Pd(PPh₃)₄ katalizörü ($n=0,132$ mmol)

reaksiyon ortamına ilave edilerek 24 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatma yapıldı. Argon atmosferi altında gerçekleştirilen reaksiyon tamamlandıktan sonra toluen indirgenmiş basınç altında geri kazanıldı. Elde edilen yağımsı madde CHCl_3 (3 x 50 mL) ile ekstrakte edildi ve Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu. Çözücü döner buharlaştırıcıdan uzaklaştırıldıktan sonra geriye kalan ham ürün uygun çözücü sisteminin kullanıldığı kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.

Etil 2-(3,6-di(tiyofen-2-il)-9H-karbazol-9-il) asetat (189a): Genel sentez yöntemine uygun olacak şekilde etil (3,6-dibrom-9H-karbazol-9-il) asetat (**188**) ile 2-(tribütilkalay)tiyofenin (**135**) Stille eşleşme reaksiyonu üzerinden sentezlendi. Ham ürün hekzan/etil asetat (5:1) çözücü karışımı kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.



E.n.: 153-155°C, Verim: % 92.

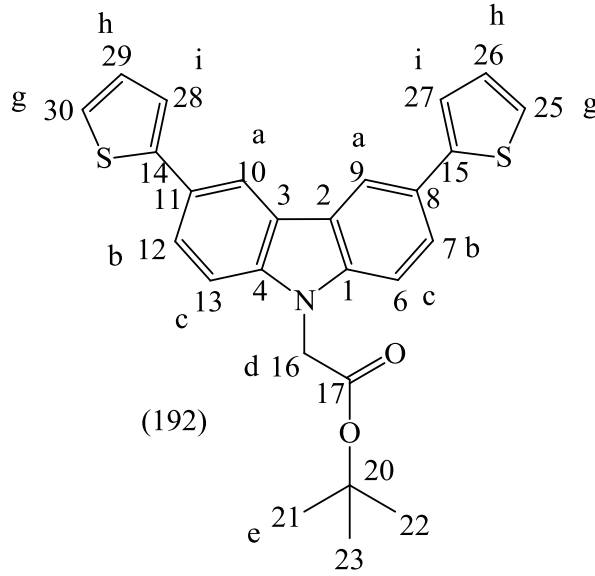
FTIR spektrumu (ATR) $\nu_{\text{maks}}/\text{cm}^{-1}$: 3102, 3065 (z, aromatik C-H gerilmesi), 2919, 2907 (z, alifatik C-H gerilmesi), 1705 (ş, C=O), 1604, 1532 (z, aromatik C=C gerilmesi), 1482-1320 (ş, alifatik C-H eğilmeleri), 1212 (ş, C-O gerilmesi).

^1H NMR spektrumu (CDCl_3) δ/ppm (EK 1.33): 1,22 (ü, $J=7,2$ Hz, 3H, Hf), 4,22 (d, $J=7,2$ Hz, 2H, He), 5,0 (s, 2H, Hd), 7,10-7,13 (ii, $J=8,2$ Hz ve $J=3,2$ Hz, 2H, Hh), 7,25-7,28 (ii, $J=6$ Hz ve $J=1,2$ Hz, 2H, Hi), 7,36-7,37 (ii, $J=4,4$ Hz ve $J=1,2$ Hz, 2H, Hg),

7,32-7,34 (i, $J=8,8$ Hz, 2H, Hc), 7,73-7,76 (ii, $J= 6,5$ Hz ve $J= 2$ Hz, 2H, Hb), 8,34 (i, $J=1,6$ Hz, 2H, Ha).

Kütle spektrumu m/z (EK 1.33.1): 417 (10) (M^+ $C_{24}H_{19}NO_2S_2$, m.k.: 417,5), 389 (3), 345 (100), 331 (90), 286 (10), 259 (2), 240 (2), 213 (2), 172 (15), 143 (3), 129 (2), 97 (3).

Tert-bütil 2-(3,6-di(tiyofen-2-il)-9H-karbazol-9-il) asetat (192): Genel sentez yöntemine uygun olacak şekilde tert-bütil 2-(3,6-dibrom-9H-karbazol-9-il) asetat (**191**) ile 2-(tribütilkalay)tiyofenin (**135**) Stille eşleşme reaksiyonu ile sentezlendi. Ham ürün hekzan/etil asetat (6:1) çözücü karışımı kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.



E.n.: 144-147°C, Verim: % 83

FTIR spektrumu (ATR) ν_{maks}/cm^{-1} (EK 1.34): 3108, 3057 (z, aromatik C-H gerilmesi), 2981, 2925 (z, alifatik C-H gerilmesi), 1734 (ş, C=O), 1605, 1577 (z, aromatik C=C gerilmesi), 1485-1346 (ş, alifatik C-H eğilmeleri), 1220 (ş, C-O gerilmesi).

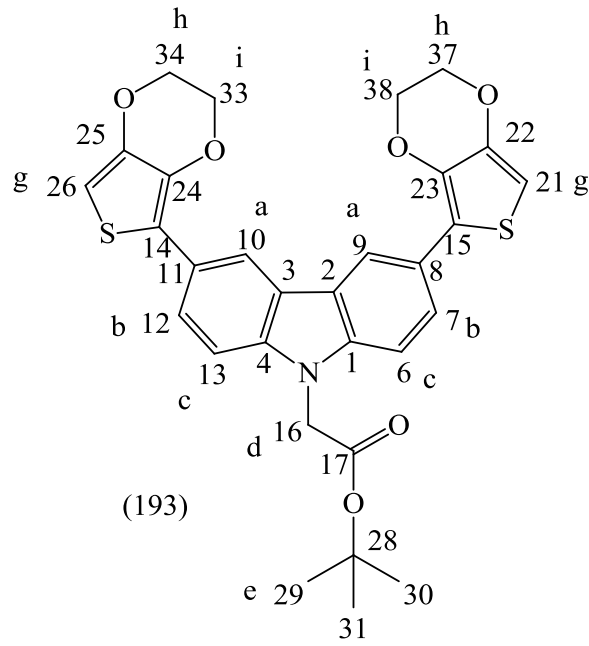
¹H NMR spektrumu (CDCl₃) δ/ppm (EK 1.34.1): 1,41 (t, 9H, He), 4,89 (t, 2H, Hd), 7,1-7,12 (ii, *J*=8,2 Hz ve *J*= 3,2 Hz, 2H, Hh), 7,26-7,28 (ii, *J*=6 Hz ve *J*=1,2 Hz, 2H, Hi), 7,31-7,33 (ii, *J*= 8,7 Hz, 2H, Hc), 7,35-7,36 (*J*=4,4 Hz ve *J*=1,2 Hz, 2H, Hg), 7,72-7,75 (ii, *J*= 6,5 Hz ve *J*=2 Hz, 2H, Hb), 8,33 (i, *J*= 1,6 Hz, 2H, Ha).

¹³C NMR spektrumu (CDCl₃) δ/ppm (EK 1.34.2): 27,9 (C21, C22, C23), 45,7 (C16), 82,8 (C20), 118,1 (C2 ve C3), 122,2 (C6 ve C13), 122,5 (C7 ve C12), 123,5 (C9 ve C10), 123,8 (C27 ve C28), 124,8 (C26 ve C29), 126,6 (C25 ve C30), 128 (C8 ve C11), 140,6 (C1 ve C4), 145,4 (C14 ve C15), 167,2 (C17).

Kütle spektrumu m/z (EK 1.34.3): 445 (40) (M+ C₂₆H₂₃NO₂S₂, m.k.: 445,6), 417 (15), 389 (90), 344 (100), 299 (5), 262 (5), 194 (20), 172 (20), 149 (3), 83 (15), 56 (20).

Element analizi: Hesaplanan % (C₂₆H₂₃NO₂S₂); C 70,08; H 5,20; N 3,14. Bulunan %; C 69,76; H 4,91; N 3,29.

Tert-bütil 2-(3,6-bis(2,3-dihidrotyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-9H-karbazol-9-il)asetat (193): Genel sentez yöntemi kullanılarak tert-bütil 2-(3,6-dibrom-9H-karbazol-9-il)asetat (**191**) ile 2-(tribütilkalay)-3,4-dioksitiyofenin (**136**) Stille eşleşme reaksiyonu üzerinden sentezlendi. Ham ürün hekzan/CH₂Cl₂ (3:1) çözücü karışımı kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.



E.n.: 132-134°C, Verim: % 86

FTIR spektrumu (ATR) $\nu_{\text{maks}}/\text{cm}^{-1}$ (EK 1.35): 3110 (z, aromatik C-H gerilmesi), 2978- 2851 (z, alifatik C-H gerilmesi), 1736 (ş, C=O), 1604, 1502 (z, aromatik C=C gerilmesi), 1483-1347 (ş, alifatik C-H eğilmeleri), 1229 (ş, C-O gerilmesi).

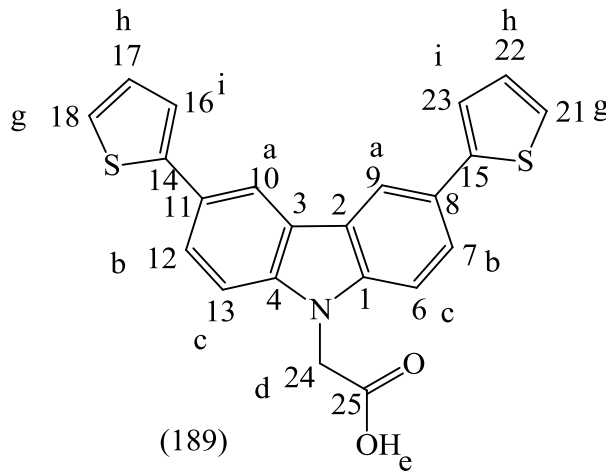
^1H NMR spektrumu (CDCl_3) δ/ppm (EK 1.35.1): 1,40 (t, 9H, He), 4,22-4,38 (pç, 8H, Hh ve Hi), 4,88 (t, 2H, Hd), 6,27 (t, 1H, Hg), 6,29 (t, 1H, Hg), 7,29-7,31 (ii, $J= 8,7$ Hz, 2H, Hc), 7,82-7,84 (ii, $J= 6,5$ Hz ve $J=2$ Hz, 2H, Hb), 8,41 (i, $J= 1,6$ Hz, 2H, Ha).

^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3) δ/ppm (EK 1.35.2): 27,9 (C29, C30 ve C31), 45,7 (C16), 64,5, 64,7, 64,8, 64,9 (C33, C34, C37 ve C38), 82,6 (C28), 96,4 (C6 ve C13), 97,5 (C7 ve C12), 108,5 (C9 ve C10), 118,4 (C8 ve C11), 123,5 (C2 ve C3), 124, 9 (C1 ve C4), 139,9 (C23 ve C24), 141,2 (C22 ve C25), 167,2 (C17).

Kütle spektrumu m/z (EK 1.35.3): 561 (2) (M^+ $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{NO}_6\text{S}_2$, m.k.:561,6), 501 (40), 445 (100), 400 (40), 365 (20), 346 (20), 316 (15), 262 (25), 257 (15), 222 (10), 185 (25), 151 (20), 97 (10), 57 (25).

Element analizi: Hesaplanan % (C₃₀H₂₇NO₆S₂); C 64,15; H 4,85; N 2,49. Bulunan %; C 63,87; H 4,58; N 2,32.

2-(3,6-Di(tiyofen-2-il)-9H-karbazol-9-il) asetik asit (189): Etil 2-(3,6-di(tiyofen-2-il)-9H-karbazol-9-il) asetat (**189a**) (n= 3,75 mmol) 50 mL’lik tek ağızlı bir balon içerisine konuldu ve üzerine KOH’ın (n= 9 mmol) 10 mL/10 mL EtOH ilave edildi. Süspansiyon 8 saat boyunca geri soğutu altında kaynatıldıktan ortamdaki etil alkol indirgen basınç altında geri kazanıldı. Elde edilen yağimsı kalıntı buzlu suya döküldü ve HCl ilavesi ile pH= 3-4 dolaylarına çekildi. Çöken beyaz renkli katı ürün vakumda süzülerek EtOH/H₂O (1:1) karışımından kristallendirilerek saflaştırıldı.



E.n.: > 290°C, Verim: % 97,5

FTIR spektrumu (ATR) $\nu_{\text{maks}}/\text{cm}^{-1}$ (EK 1.36): 3108-2780 (oş, yayvan, asit –OH gerilmesi) 3108, 3068 (z, aromatik C-H gerilmesi), 2953-2851 (z, alifatik C-H gerilmesi), 1706 (ş, asit C=O), 1603, 1588 (z, aromatik C=C gerilmesi), 1482-1353 (ş, alifatik C-H eğilmeleri), 1211 (ş, C-O gerilmesi).

¹H NMR spektrumu (CDCl₃) δ/ppm (EK 1.36.1): 5,24 (s, 2H, Hd), 7,13-7,15 (ii, $J=8,2$ Hz ve $J= 3,2$ Hz, 2H, Hh), 7,47-7,49 (ii, $J=6$ Hz ve $J=1,2$ Hz, 2H, Hi), 7,53-7,54 (ii, $J=4,4$ Hz ve $J=1,2$ Hz, 2H, Hg), 7,57-7,59 (i, $J=8,8$ Hz, 2H, Hc), 7,73-7,75 (ii, $J= 6,5$ Hz ve $J= 2\text{Hz}$, 2H, Hb), 8,57 (i, $J=1,6$ Hz, 2H, Ha).

¹³C NMR spektrumu (CDCl₃) δ/ppm (EK 1.36.2): 45 (C24), 110,5 (C6 ve C13), 118 (C1 ve C4), 122,9 (C12 ve C7), 123,2 (C9 ve C10), 124,6 (C8 ve C11), 124,8 (C16 ve C23), 126,1 (C17 ve C22), 128,8 (C18 ve C21), 141 (C2 ve C3), 145,1 (C14 ve C15), 170 (C25).

Kütle spektrumu m/z (EK 1.36.3): 389 (95) (M⁺ C₂₂H₁₅NO₂S₂, m.k.:389,4), 359 (2), 344 (100), 299 (10), 259 (5), 240 (3), 227 (2), 194 (15), 172 (20), 165 (8), 121 (2).

Element analizi: Hesaplanan % (C₂₂H₁₅NO₂S₂); C 67,84; H 3,88; N 3,60. Bulunan %; C 67,63; H 3,70; N 3,47.

4.4 Elektrokimyasal Polimerizasyon ve Karakterizasyon Çalışmaları

4.4.1 Yapısında kromofor gruplar içeren tertiyofen türevlerinin elektrokimyasal özellikleri

Bu sınıfta yer alan ve tertiyofen yapısına sahip monomerlerden 1-(4-([2,2':5',2"-tertiyofen]-3'-ilmetoksi)fenil)-2-fenildiazen (**122**), 1-(4-(2,5-bis(2,3-dihidrothiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)tiyofen-3'-ilmetoksi)fenil)-2 fenildiazen (**126**), 4-([2,2':5',2"-tertiyofen]-3'-ilmetoksi)-2H-kromen-2-on (**123**), 4-((2,5-bis(2,3-dihidrothiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)tiyofen-3'-ilmetoksi)-2H-kromen-2-on (**127**), metil 2-(6-([2,5':5',2"-tertiyofen]-3'-ilmetoksi)-3-okso-3H-ksanten-9il) benzoat (**124**) ve metil 2-(6-((2,5-bis(2,3-dihidrothiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)tiyofen-3-ilmetoksi)-3-okso-3H-ksanten-9-il) benzoatın (**128**) elektrokimyasal oksidasyon davranışları üç elektrot sisteminin kullanıldığı dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile incelendi. Monomerlerin ve bu monomerlerden elde edilen iletken polimerlerin oksidasyon potansiyelleri tespit edildikten sonra, ITO cam elektrot yüzeylerine kaplanan ince polimer filmlerin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal özellikleri araştırıldı. İletken polimerlerin UV-Vis spektrumlarından optik bant aralıkları hesaplandı.

Poli(1-(4-([2,2':5',2''-tertiyofen]-3'-ilmetoksi)fenil)-2-fenildiazen) (151):

Elektrot konfigürasyonu: ITO anot, Pt tel katot ve psödo-referans Ag tel

Destek elektroliti: 0,1 M LiClO₄/ACN

Potansiyel aralığı ve tarama hızı: 0,0 V – + 1,3 V, 100 mV/s

Monomer ve polimer oksidasyon potansiyeli: E_{oks}(monomer): 1,11 V, E_{oks}(polimer): 0,9 V.

UV-Vis absorpsiyonu ve bant aralığı: λ_{maks}= 500 nm, E_g= 1,65 eV.

Poli(4-([2,2':5',2''-tertiyofen]-3'-ilmetoksi)-2H-kromen-2-on) (152):

Elektrot konfigürasyonu: ITO anot, Pt tel katot ve psödo-referans Ag tel

Destek elektroliti: 0,1 M LiClO₄/ACN

Potansiyel aralığı ve tarama hızı: -0,2 V – + 1,5 V, 100 mV/s

Monomer ve polimer oksidasyon potansiyeli: E_{oks}(monomer): 1,37 V, E_{oks}(polimer): 0,99 V.

UV-Vis absorpsiyonu ve bant aralığı: λ_{maks}= 475 nm, E_g= 1,80 eV.

Poli(metil 2-(6-([2,5':5',2''-tertiyofen]-3'-ilmetoksi)-3-okso-3H-ksanten-9il) benzoat) (153):

Elektrot konfigürasyonu: ITO anot, Pt tel katot ve psödo-referans Ag tel

Destek elektroliti: 0,1 M LiClO₄/ACN

Potansiyel aralığı ve tarama hızı: -0,0 V – + 1,5 V, 100 mV/s

Monomer ve polimer oksidasyon potansiyeli: E_{oks}(monomer): 1,45 V, E_{oks}(polimer): 1,15 V.

UV-Vis absorpsiyonu ve bant aralığı: λ_{maks} = 496 nm, E_g = 1,78 eV.

Poli(1-(4-(2,5-bis(2,3-dihidrotyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)tyofen-3'-ilmetoksi)fenil)-2 fenildiazen) (151a):

Elektrot konfigürasyonu: ITO anot, Pt tel katot ve psödo-referans Ag tel

Destek elektroliti: 0,1 M Bu₄NPF₆/ACN:DCM (4:1)

Potansiyel aralığı ve tarama hızı: 0,0 V – + 1,0 V, 100 mV/s

Monomer ve polimer oksidasyon potansiyeli: E_{oks}(monomer): 0,93 V, E_{oks}(polimer): 0,5 V.

UV-Vis absorpsiyonu ve bant aralığı: λ_{maks} = 566 nm, E_g = 1,60 eV.

Poli(4-((2,5-bis(2,3-dihidrotyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)tyofen-3'-ilmetoksi)-2H-kromen-2-on) (152a):

Elektrot konfigürasyonu: ITO anot, Pt tel katot ve psödo-referans Ag tel

Destek elektroliti: 0,1 M Bu₄NPF₆/ACN:DCM (4:1)

Potansiyel aralığı ve tarama hızı: -0,2 V – + 1,0 V, 100 mV/s

Monomer ve polimer oksidasyon potansiyeli: $E_{oks}(\text{monomer})$: 0,72 V, $E_{oks}(\text{polimer})$: 0,49 V.

UV-Vis absorpsiyonu ve bant aralığı: λ_{maks} = 537 nm, E_g = 1,40 eV.

Poli(metil 2-(6-((2,5-bis(2,3-dihidrothiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)tiyofen-3-ilmetoksi)-3-okso-3H-ksanten-9-il) benzoat) (153a):

Elektrot konfigürasyonu: ITO anot, Pt tel katot ve psödo-referans Ag tel

Destek elektroliti: 0,1 M Bu₄NPF₆/ACN:DCM (4:1)

Potansiyel aralığı ve tarama hızı: 0,0 V – + 0,9 V, 100 mV/s

Monomer ve polimer oksidasyon potansiyeli: $E_{oks}(\text{monomer})$: 0,8 V, $E_{oks}(\text{polimer})$: 0,49 V.

UV-Vis absorpsiyonu ve bant aralığı: λ_{maks} = 494 nm, E_g = 1,55 eV.

4.4.2 Yapısında kromofor gruplar içeren tiyofen-pirol-tiyofen türevlerinin (148-150) elektrokimyasal özellikleri

Tez kapsamında pirol türevleri başlığı altında incelenen bu tiyofen-pirol-tiyofen yapısındaki monomerlerden 1-(2-(4-(fenildiazenil)fenoksi)etil)-2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol (**148**), 4-(2-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etoksi)-2H-kromoen-2-on (**149**) ve metil 2-(6-(2-(2,5-(ditiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etoksi)-3-okso-3H-ksanten-9-il) benzoatın (**150**) elektrokimyasal oksidasyon ve polimerizasyon davranışları dönüşümlü voltametri (CV) tekniğinin kullanıldığı çalışmalar ile araştırıldı. Monomerlerin oksidasyon potansiyellerinin tespit edilmesinin ardından bu monomerlerin ITO cam

elektrot yüzeylerinde polimerleştirilmesi ile hazırlanan ince polimerik filmlerin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal özellikleri araştırıldı. İletken polimerlerin UV-Vis spektrumlarından optik bant aralıkları hesaplandı.

Poli(1-(2-(4-(fenildiazenil)fenoksi)etil)-2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol) (157):

Elektrot konfigürasyonu: ITO anot, Pt tel katot ve psödo-referans Ag tel

Destek elektroliti: 0,1 M Bu₄NBF₄/ACN

Potansiyel aralığı ve tarama hızı: 0,0 V – + 1,5 V, 100 mV/s

Monomer ve polimer oksidasyon potansiyeli: E_{oks}(monomer): ~1,43 V, E_{oks}(polimer): 0,98 V.

UV-Vis absorpsiyonu ve bant aralığı: λ_{maks} = 345 nm, E_g = 2,78 eV.

Poli(4-(2-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etoksi)-2H-kromen-2-on) (158):

Elektrot konfigürasyonu: ITO anot, Pt tel katot ve psödo-referans Ag tel

Destek elektroliti: 0,1 M Bu₄NBF₄/ACN

Potansiyel aralığı ve tarama hızı: 0,0 V – + 1,5 V, 100 mV/s

Monomer ve polimer oksidasyon potansiyeli: E_{oks}(monomer): ~1,4 V, E_{oks}(polimer): 0,99 V.

UV-Vis absorpsiyonu ve bant aralığı: λ_{maks} = 373 nm, E_g = 2,17 eV.

Poli(metil 2-(6-(2-(2,5-(ditiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etoksi)-3-okso-3H-ksanten-9-il) benzoat (159):

Elektrot konfigürasyonu: ITO anot, Pt tel katot ve psödo-referans Ag tel

Destek elektroliti: 0,1 M Bu₄NBF₄/ACN

Potansiyel aralığı ve tarama hızı: 0,0 V – + 1,2 V, 100 mV/s

Monomer ve polimer oksidasyon potansiyeli: E_{oks}(monomer): ~1,16 V, E_{oks}(polimer): 0,82 V.

UV-Vis absorpsiyonu ve bant aralığı: λ_{maks}= 460 nm, E_g= 2,23 eV.

4.4.3 Yapısında güçlü kromofor gruplar içeren tiyofen-karbazol-tiyofen türevlerinin elektrokimyasal özellikleri

Azobenzen ve kumarin gibi kromofor grupların karbazol halkası üzerinden monomer zincirine dahil edildiği bulunan tiyofen esaslı bileşiklerden 9-(2-(4-(fenildiazenil)fenoksi)etil)-3,6-di(tiyofen-2-il)-9H-karbazol (**137**), 3,6-bis(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-9-(2-(4-fenildiazenil)fenoksi)etil)-9H-karbazol (**140**), 4-(2-(2-(3,6-ditiyofen-2-il)-9H-karbazol-9-il)etoksi)-2H-kromen-2-on (**138**) ve 4-(2-(3,6-bis(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-9H-karbazol-9-il)etoksi)-2H-kromen-2-onun (**141**) elektrokimyasal oksidasyon ve polimerizasyon davranışları dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile araştırıldı. Hem monomerlere, hem de iletken polimerlere ait oksidasyon potansiyelleri tespit edildi. Polimerin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal özelliklerinin incelendiği çalışmalar ise hali hazırda devam etmektedir.

Poli(9-(2-(4-(fenildiazenil)fenoksi)etil)-3,6-di(tiyofen-2-il)-9H-karbazol) (137a):

Elektrot konfigürasyonu: Pt tel anot, Pt tel katot ve psödo-referans Ag tel

Destek elektroliti: 0,1 M Bu₄NBF₄/ACN:DCM (5:1)

Potansiyel aralığı ve tarama hızı: 0,0 V – + 1,85 V, 150 mV/s

Monomer ve polimer oksidasyon potansiyeli: E_{oks}(monomer): ~1,82 V, E_{oks}(polimer): 1,38 V.

Poli(4-(2-(2-(3,6-ditiyofen-2-il)-9H-karbazol-9-il)etoksi)-2H-kromen-2-on) (138a):

Elektrot konfigürasyonu: Pt tel anot, Pt tel katot ve psödo-referans Ag tel

Destek elektroliti: 0,1 M Bu₄NBF₄/ACN:DCM (5:1)

Potansiyel aralığı ve tarama hızı: 0,2 V – + 2,00 V, 150 mV/s

Monomer ve polimer oksidasyon potansiyeli: E_{oks}(monomer): ~1,95 V, E_{oks}(polimer): 1,65 V.

Poli(3,6-bis(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-9-(2-(4-fenildiazenil)fenoksi)etil)-9H-karbazol (154):

Elektrot konfigürasyonu: Pt tel anot, Pt tel katot ve psödo-referans Ag tel

Destek elektroliti: 0,1 M Bu₄NBF₄/ACN:DCM (5:1)

Potansiyel aralığı ve tarama hızı: 0,0 V – + 1,85 V, 150 mV/s

Monomer ve polimer oksidasyon potansiyeli: $E_{\text{oks}}(\text{monomer})$: ~1,8 V, $E_{\text{oks}}(\text{polimer})$: 1,31 V.

Poli 4-(2-(3,6-bis(2,3-dihidrothieno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-9H-karbazol-9-il)etoksi)-2H-kromen-2-on (155):

Elektrot konfigürasyonu: Pt tel anot, Pt tel katot ve psödo-referans Ag tel

Destek elektroliti: 0,1 M $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}:\text{DCM}$ (5:1)

Potansiyel aralığı ve tarama hızı: 0,0 V – + 1,85 V, 150 mV/s

Monomer ve polimer oksidasyon potansiyeli: $E_{\text{oks}}(\text{monomer})$: ~1,78 V, $E_{\text{oks}}(\text{polimer})$: 1,30 V.

4.4.4 Yapısında kromofor gruplar bulunan tiyofen esaslı çözünür iletken polimer türevlerinin spektral özellikleri

Kimyasal polimerizasyon yöntemleri kullanılarak sentezlenen tiyofen esaslı ve organik çözücülerde çözünebilen poli(1-(4-((4"-hekzil-[2,2':5',2":5",2'''-tetratiyofen]-3'-il)metoksi)fenil)-2-fenildiazen) (**162**), poli(4-((3'''-hekzil-[2,2':5',2":5",2'''-tetratiyofen]-3'-il)metoksi)-2H-kromen-2-on) (**163**), poli(1-(4-((5"- (9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il-[2,2':5',5"-tertiyofen]-3'-il)metoksi)fenil)-2-fenildiazen) (**168**) ve poli(4-((5"- (9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il)-[2,2':5',2"-tertiyofen]-3'-il)metoksi)-2H-kromen-2-on)' un (**169**) kloroform içerisindeki 1×10^{-4} M'lık çözeltileri hazırlandı ve oda sıcaklığında UV-Vis (200 – 800 nm) absorpsiyon spektrumları kaydedildi. Spektrumlardan yararlanılarak iletken polimerlerin optik bant aralıkları hesaplandı. Bu çalışmaların devamında da örnek polimer olarak seçilen poli(1-(4-((4"-hekzil-[2,2':5',2":5",2'''-tetratiyofen]-3'-il)metoksi)fenil)-2 fenildiazen)' nin (**162**) dağıtılmış heteroelektrikli fotovoltaiik hücre (bulk heterojunction photovoltaic cell) uygulamalarına yönelik ön çalışmalara başlandı.

Poli(1-(4-((4'''-hekzil-[2,2':5',2'':5'',2'''-tetratiyofen]-3'-il)metoksi)fenil)-2-fenildiazen) (162):

UV-Vis absorpsiyon: $\lambda_{maks}= 324$ nm ve $\lambda_{maks}= 421$ nm

Optik bant aralığı: $E_g= 2,33$ eV

Poli(4-((3'''-hekzil-[2,2':5',2'':5'',2'''-tetratiyofen]-3'-il)metoksi)-2H-kromen-2-on) (163):

UV-Vis absorpsiyon: $\lambda_{maks}= 405$ nm

Optik bant aralığı: $E_g= 2,45$ eV

Poli(1-(4-((5''-(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il-[2,2':5',5''-tertiyofen]-3'-il)metoksi)fenil)-2-fenildiazen) (168):

UV-Vis absorpsiyon: $\lambda_{maks}= 389$ nm

Optik bant aralığı: $E_g= 2,62$ eV

Poli(4-((5''-(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il)-[2,2':5',2''-tertiyofen]-3'-il)metoksi)-2H-kromen-2-on) (169):

UV-Vis absorpsiyon: $\lambda_{maks}= 393$ nm

Optik bant aralığı: $E_g= 2,60$ eV

Dağıtılmış hetereoeklemlili fotovoltaiik hücre (bulk hetereojunction photovoltaic cell) hazırlanması: İlk olarak ITO kaplı cam substratın yüzeyi daha iyi bir etkileşim

sağlamak amacıyla aşındırıldı ve toluen, aseton ve izopropil alkol ile sonik banyoda temizlendi. İlave olarak bir de plazma temizleyiciye tabi tutuldu. Bu işlemlerin ardından temiz ITO yüzeyi döndürülerek kaplama yardımıyla PEDOT:PSS ile kaplandı. Aktif yüzey üzerine poli(1-(4-((4"-hekzil-[2,2':5',2":5",2"-tetratiyofen]-3'-il)metoksi)fenil)-2 fenildiazen) ile PC₆₀BM' in kloroform içerisindeki % 1, % 2 ve % 3'lük çözeltileri döndürülerek kaplama (1000 rpm) tekniği ile homojen olarak kaplandı. Son olarak, polimerik aktif yüzey üzerinde, katot bağlantısı olarak kullanılacak olan LiF (0,5 nm) ve Al (100 nm) katmanları 10⁻⁷ mbar'lık vakum ortamında buharlaştırılarak oluşturuldu. Elde edilen hücrelerin akım-potansiyel eğrileri glove-box içerisinde hem karanlıkta, hem de 1,5 G'lik (100 mW/cm²) ışıkta kaydedildi.

4.4.5 Tiyofen esaslı iletken polimer ile hazırlanan elektrot malzemelerinin süperkapasitör uygulamaları

Süperkapasitör uygulamalarına yönelik ilk olarak, yapılarında farklı özelliklere sahip fonksiyonlu gruplar bulunduran 5,12-dihidrotiyeno[3',4':2,3]dioksino[6,7-b]kinoksalin **(173)**, 4-metil-3,4-dihidro-2H-tiyeno[3,4-b][1,4]oksazin **(178)**, 4-etil-3,4-dihidro-2H-tiyeno[3,4-b][1,4]oksazin **(179)**, 2,3,4a,9a-tetrahidro[1,4]dioksino[2,3-b]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksin **(184)**, 7-bütil 3,4a,7,9a-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2',3':5,6][1,4]dioksino[2,3-c]pirol **(185)**, 2-(3,6-di(tiyofen-2-il)-9H-karbazol-9-il) asetik asit **(189)**, tert-bütil 2-(3,6-di(tiyofen-2-il)-9H-karbazol-9-il) asetat **(192)** ve tert-bütil 2-(3,6-bis(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-9H-karbazol-9-il) asetat **(193)** gibi tiyofen ve pirol monomerlerinin elektroaktiviteleri belirlendi. Üç elektrot sisteminin kullanıldığı dönüşümlü voltametri çalışmaları sonucunda monomerlere ve iletken polimerlere ait oksidasyon potansiyelleri tespit edildi. Sonrasında grafit ve paslanmaz çelik gibi substratlar üzerine elektrokimyasal olarak kaplanan iletken polimerlerin farklı elektrolitik ortamlardaki yük depolama kapasiteleri test edildi. Hazırlanan elektrot malzemelerinin çalışma potansiyel aralıkları dönüşümlü voltametri, yük depolama kapasiteleri şarj-deşarj testleri ve son olarak da iç direnç ve yük transfer direnci gibi elektronik özellikleri ise elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile test edildi.

Poli(5,12-dihidrotiyeno[3',4':2,3]dioksino[6,7-b]kinoksalin) (174): Grafit anot, Pt tel katot ve psödo-referans Ag telin kullanıldığı dönüşümlü voltametri çalışması ile grafit elektrot yüzeyinde polimerleştirildi. Polimer FTIR, element analizi ve SEM teknikleri kullanılarak karakterize edildi.

$E_{oks}(\text{monomer}): 1,75 \text{ V}$, $E_{oks}(\text{polimer}): 0,8 \text{ V}$.

FTIR spektrumu (ATR) $\nu_{maks}/\text{cm}^{-1}$: 3000 (Aromatik C-H gerilmesi), 2950 (Alifatik C-H gerilmesi), 1640 (polikonjugasyon), 1550 (C=N gerilmesi), 1084 (BF_4^- anyonu).

Element analizi: Hesaplanan % ($(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S})_n$); C 62,44; H 3,37; N 10,49; S 11,91. Bulunan %; C 62,18; H 3,25; N 10,20; S 11,75.

Süperkapasitör hücre konfigürasyonu: Polimer kaplı grafit anot / sıvı destek elektroliti / PEDOT kaplı grafit katot (Asimetrik hücre).

Çalışma potansiyel aralığı: 0,1 V – +1,0 V (0,1 M $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$ için)

Spesifik kapasitans: $C_{\text{spec}} = 213,7 \text{ F/g}$ (0,1 M $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$ için)

Poli(4-metil-3,4-dihidro-2H-tiyeno[3,4-b][1,4]oksazin) (180): Pt tel anot, Pt tel katot ve psödo-referans Ag telin kullanıldığı dönüşümlü voltametri çalışmaları ile monomerin ve polimerin oksidasyon potansiyelleri belirlendi. Sonrasında potansiyodinamik elektropolimerizasyon tekniği ile paslanmaz çelik elektrot (1 cm x 1 cm) yüzeyinde polimerleştirildi. Polimerin kimyasal yapısı FTIR ve element analizi ile yüzey özellikleri ise SEM teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

$E_{oks}(\text{monomer}): 1,45 \text{ V}$, $E_{oks}(\text{polimer}): 0,97 \text{ V}$.

FTIR spektrumu (ATR) $\nu_{\text{maks}}/\text{cm}^{-1}$: 3100 (aromatik C-H gerilmesi), 2938-2837 (alifatik C-H gerilmesi), 1623 (polikonjugasyon), 1488 (aromatik C=C gerilmesi), 1080 (BF_4^- anyonu).

Element analizi: Hesaplanan % ($(\text{C}_7\text{H}_7\text{NOS})_n$); C 54,52; H 5,23; N 9,08; Bulunan %; C 54,03; H 5,10; N 8,76.

Süperkapasitör hücre konfigürasyonu: Polimer kaplı paslanmaz çelik anot / sıvı destek elektroliti / polimer kaplı paslanmaz çelik katot (Simetrik hücre).

Polimer kaplı paslanmaz çelik anot / sıvı destek elektroliti / PEDOT kaplı paslanmaz çelik katot (Asimetrik hücre).

Çalışma potansiyel aralığı: 0,0 V – +1,0 V (Simetrik hücre, 0,1 M $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$ için), 0,2 V – +1,2 V (Asimetrik hücre, 0,1 M $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$ için)

Süperkapasitif performans: Spesifik kapasitans, $C_{\text{spec}} = 312,3 \text{ F/g}$ (Simetrik hücre)

Spesifik enerji, $\text{SE} = 86,34 \text{ Wh/kg}$ (Simetrik hücre)

Spesifik kapasitans, $C_{\text{spec}} = 285,6 \text{ F/g}$ (Asimetrik hücre)

Spesifik enerji, $\text{SE} = 64,26 \text{ Wh/kg}$ (Asimetrik hücre)

Poli(4-etil-3,4-dihidro-2H-tiyeno[3,4-b][1,4]oksazin) (181): Monomerin ve polimerin oksidasyon potansiyelleri, Pt tel anot, Pt tel katot ve psödo-referans Ag telin kullanıldığı dönüşümlü voltametri çalışmaları ile belirlendi. Sonrasında potansiyodinamik elektropolimerizasyon tekniği ile paslanmaz çelik elektrot (1 cm x 1 cm) yüzeyinde oluşturulan iletken polimerin kimyasal yapısı FTIR ve element analizi ile yüzey morfolojisi ise SEM teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

$E_{oks}(\text{monomer}): 1,28 \text{ V}$, $E_{oks}(\text{polimer}): 0,85 \text{ V}$.

FTIR spektrumu (ATR) $\nu_{maks}/\text{cm}^{-1}$: 3064 (aromatik C-H gerilmesi), 2909-2844 (alifatik C-H gerilmesi), 1627 (polikonjugasyon), 1504 (aromatik C=C gerilmesi), 1082 (BF_4^- anyonu).

Element analizi: Hesaplanan % ($(\text{C}_8\text{H}_9\text{NOS})_n$); C 57,11; H 5,99; N 8,39; Bulunan %; C 56,82; H 5,45; N 8,10.

Süperkapasitör hücre konfigürasyonu: Polimer kaplı paslanmaz çelik anot / sıvı destek elektroliti / polimer kaplı paslanmaz çelik katot (Simetrik hücre).

Polimer kaplı paslanmaz çelik anot / sıvı destek elektroliti / PEDOT kaplı paslanmaz çelik katot (Asimetrik hücre).

Çalışma potansiyel aralığı: 0,0 V – +0,85V (Simetrik hücre, 0,1 M $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$ için)

0,2 V – +1,25 V (Asimetrik hücre, 0,1 M $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$ için)

Süperkapasitif performans: Spesifik kapasitans, $C_{\text{spec}} = 325,1 \text{ F/g}$ (Simetrik hücre)

Spesifik enerji, $\text{SE} = 65,24 \text{ Wh/kg}$ (Simetrik hücre)

Spesifik kapasitans, $C_{\text{spec}} = 289,1 \text{ F/g}$ (Asimetrik hücre)

Spesifik enerji, $\text{SE} = 80,30 \text{ Wh/kg}$ (Asimetrik hücre)

Poli(2,3,4a,9a-tetrahidro[1,4]dioksino[2,3-b]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksin) (186): İlk olarak monomere ve polimere ait oksidasyon potansiyellerini belirlemek amacıyla Pt tel anot, Pt tel katot ve psödo-referans Ag telin kullanıldığı dönüşümlü voltametri çalışmaları yapıldı. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda gerçekleştirilen sabit potansiyel elektrolizleri ile paslanmaz çelik elektrot (1 cm x 1 cm) yüzeyinde oluşturulan iletken

polimerin kimyasal yapısı FTIR ve element analizi ile yüzey morfolojisi ise SEM teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

$E_{\text{oks}}(\text{monomer})$: 1,85 V, $E_{\text{oks}}(\text{polimer})$: 1,31 V.

FTIR spektrumu (ATR) $\nu_{\text{maks}}/\text{cm}^{-1}$: 3160-3120 (aromatik C-H gerilmesi), 2960-2875 (alifatik C-H gerilmesi), 1650 (polikonjugasyon), 1485-1381 (aromatik C=C gerilmesi), 1078 (BF_4^- anyonu).

Element analizi: Hesaplanan % ($(\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4\text{S})_n$); C 48,23; H 3,53. Bulunan %; C 47,75; H 3,40.

Süperkapasitör hücre konfigürasyonu: Polimer kaplı paslanmaz çelik anot / separtör kağıt + sıvı destek elektroliti / polimer kaplı paslanmaz çelik katot (Simetrik hücre).

Polimer kaplı paslanmaz çelik anot / separtör kağıt + sıvı destek elektroliti / PEDOT kaplı paslanmaz çelik katot (Asimetrik hücre).

Çalışma potansiyel aralığı: -1,0 V – +1,0 V (Simetrik hücre, 0,5 M $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$ için)

-1,0 V – +1,0 V (Asimetrik hücre, 0,5 M $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$ için)

Süperkapasitif performans: Spesifik kapasitans, $C_{\text{spec}} = 260 \text{ F/g}$ (Simetrik hücre)

Spesifik enerji, $\text{SE} = 288,87 \text{ Wh/kg}$ (Simetrik hücre)

Spesifik kapasitans, $C_{\text{spec}} = 183,95 \text{ F/g}$ (Asimetrik hücre)

Spesifik enerji, $\text{SE} = 204,41 \text{ Wh/kg}$ (Asimetrik hücre)

Poli(7-bütil 3,4a,7,9a-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2',3':5,6][1,4]dioksino[2,3-c]pirol) (187): Pt tel anot, Pt tel katot ve psödo-referans Ag telin kullanıldığı dönüşümlü voltametri çalışmaları ile monomerin ve polimerin oksidasyon potansiyelleri tespit edildi. Sonrasında sabit potansiyel elektroliz tekniği kullanılarak paslanmaz çelik elektrot (1 cm x 1 cm) yüzeyinde oluşturulan iletken polimerin kimyasal yapısı FTIR ve element analizi ile yüzey morfolojisi ise SEM teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

$E_{oks}(\text{monomer}): 1,95 \text{ V}$, $E_{oks}(\text{polimer}): 1,47 \text{ V}$.

FTIR spektrumu (ATR) $\nu_{maks}/\text{cm}^{-1}$: 3159-3118 (aromatik C-H gerilmesi), 2962-2876 (alifatik C-H gerilmesi), 1629 (polikonjugasyon), 1465 (aromatik C=C gerilmesi), 1075 (BF_4^- anyonu).

Element analizi: Hesaplanan % ($(\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_4)_n$); C 60,49; H 3,53; N 5,88. Bulunan %; C 60,20; H 6,24; N 5,65.

Poli(2-(3,6-di(tiyofen-2-il)-9H-karbazol-9-il) asetik asit) (189): Monomer ve polimere ait oksidasyon potansiyelleri Pt tel anot, Pt tel katot ve psödo-referans Ag telin kullanıldığı dönüşümlü voltametri çalışmaları ile belirlendi. Sabit potansiyel elektrotlizi ile +1,45 V'da gerçekleştirilen elektropolimerizasyon çalışmaları sonucunda paslanmaz çelik elektrot (1 cm x 1 cm) yüzeyine kaplanan iletken polimerin kimyasal yapısı FTIR ve element analizi ile yüzey morfolojisi ise SEM teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Bu işlemlerin ardından karboksilik asit reaktif uçlar içeren polimerik yüzey TiO_2 nanoparçacıkları ile modifiye edilerek kompozit elektrot malzemesi hazırlandı. Modifikasyon işlemi elektrot malzemesinin TiO_2 ' nin etanol içerisindeki süspansiyonuna 12 saat boyunca daldırılması ile yapıldı. Kompozit elektrot malzemesi SEM ve XRD analizleri ile karakterize edildi.

$E_{oks}(\text{monomer}): 1,95 \text{ V}$, $E_{oks}(\text{polimer}): 1,42 \text{ V}$.

FTIR spektrumu (ATR) $\nu_{\text{maks}}/\text{cm}^{-1}$: 3360-2250 (asit –OH gerilmesi), 3080 (aromatik C-H gerilmesi), 2945 (alifatik C-H gerilmesi), 1710 (asit C=O gerilmesi), 1640 (polikonjugasyon), 1508-1425 (aromatik C=C gerilmesi), 1080 (BF_4^- anyonu).

Element analizi: Hesaplanan % ($(\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}_2)_n$); C 68,02; H 3,63; N 3,61. Bulunan %; C 67,66; H 3,48; N 3,49.

Süperkapasitör hücre konfigürasyonu: Polimer/ TiO_2 kompozit anot / separtör kağıt + sıvı destek elektroliti / Polimer/ TiO_2 kompozit katot (Simetrik hücre).

Çalışma potansiyel aralığı: 0,0 V – +1,2 V (Simetrik hücre, 0,5 M $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$ için)

Süperkapasitif performans: Spesifik kapasitans, $C_{\text{spec}} = 462,88 \text{ F/g}$

Spesifik enerji, $\text{SE} = 89,98 \text{ Wh/kg}$

Spesifik güç, $\text{SP} = 266,96 \text{ kW/kg}$

Poli(tert-bütıl 2-(3,6-di(tiyofen-2-il)-9H-karbazol-9-il)asetat) (194): Monomere ve polimere ait oksidasyon potansiyelleri belirlendikten sonra potansiyodinamik elektropolimerizasyon tekniğı ile katlanabilir (flexible) paslanmaz çelik örgü elektrot (1 cm x 1 cm) yüzeyine kaplandı. Elde edilen iletken polimer FTIR, element analizi ve SEM analizleri kullanılarak karakterize edildi.

$E_{\text{oks}}(\text{monomer})$: 1,62 V, $E_{\text{oks}}(\text{polimer})$: 1,30 V.

FTIR spektrumu (ATR) $\nu_{\text{maks}}/\text{cm}^{-1}$: 3100, 3048 (aromatik C-H gerilmesi), 2979-2955 (alifatik C-H gerilmesi), 1729 (ester C=O gerilmesi), 1629 (polikonjugasyon), 1600-1570 (aromatik C=C gerilmesi), 1083 (BF_4^- anyonu).

Element analizi: Hesaplanan % ((C₂₆H₂₁NO₂S₂)_n); C 70,24; H 4,99; N 3,15. Bulunan %; C 69,86; H 5,08; N 3,39.

Süperkapasitör hücre konfigürasyonu: Polimer kaplı paslanmaz çelik anot / jel elektrolit / Polimer kaplı paslanmaz çelik katot (Simetrik hücre).

Çalışma potansiyel aralığı: 0,0 V – +2,0 V (Simetrik hücre, 0,5 M LiClO₄/ACN için)

Süperkapasitif performans: Spesifik kapasitans, C_{spec}= 554,05 F/g

Spesifik enerji, SE= 1108,1 Wh/kg

Spesifik güç, SP= 659,51 kW/kg

Poli(tert-bütül 2-(3,6-bis(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-9H-karbazol-9-il)asetat) (195): Monomer ve polimere ait oksidasyon potansiyelleri Pt tel anot, Pt tel katot ve psödo-referans Ag telin kullanıldığı dönüşümlü voltametri çalışmaları ile belirlendi. Potansiyodinamik elektropolimerizasyon çalışmaları sonucunda katlanabilir (flexible) paslanmaz çelik elektrot (1 cm x 1 cm) yüzeyine kaplanan iletken polimerin kimyasal yapısı FTIR ve element analizi ile yüzey morfolojisi ise SEM teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

E_{oks}(monomer): 1,60 V, E_{oks}(polimer): 1,1 V.

FTIR spektrumu (ATR) v_{maks}/cm⁻¹: 3098 (aromatik C-H gerilmesi), 2970-2963 (alifatik C-H gerilmesi), 1730 (ester C=O gerilmesi), 1627 (polikonjugasyon), 1598-1575 (aromatik C=C gerilmesi), 1086 (BF₄⁻ anyonu).

Element analizi: Hesaplanan % ((C₃₀H₂₅NO₆S₂)_n); C 64,27; H 4,67; N 2,50. Bulunan %; C 63,83; H 4,26; N 2,84.

Süperkapasitör hücre konfigürasyonu: Polimer kaplı paslanmaz çelik anot / jel elektrolit / Polimer kaplı paslanmaz çelik katot (Simetrik hücre).

Çalışma potansiyel aralığı: 0,0 V – +2,0 V (Simetrik hücre, 0,5 M LiClO₄/ACN için)

Süperkapasitif performans: Spesifik kapasitans, C_{spec}= 640 F/g

Spesifik enerji, SE= 1280 Wh/kg

Spesifik güç, SP= 938,08 kW/kg

NOT: Doktora tez çalışması kapsamında sentezlenen bileşik sayısının oldukça fazla olmasından dolayı, EKLER bölümünde sadece nihai ürünlerin FTIR spektrumlarına yer verilmiştir.

5. TARTIŞMA ve SONUÇLAR

Bu doktora tez çalışmasında, daha önce de belirtildiği gibi, fotovoltaik hücreler ve süperkapasitörler gibi π -konjuge organik polimerlerin sıklıkla tercih edildiği uygulama alanlarına yönelik olarak hazırlanacak yeni iletken polimerlerin eldesinde kullanılma potansiyeline sahip tiyofen ve pirol esaslı özellikli monomerlerin sentezlenmesi hedeflenmiştir.

Bu amaçla yapılan çalışmalar genel olarak iki ana bölümde gerçekleştirilmiştir. Tez çalışmasının birinci bölümünde; yapısında fotoduyarlılığı artırıcı güçlü kromofor gruplar içeren tiyofen ve pirol esaslı monomerler sentezlenmiş ve elde edilen bu bileşiklerin polimerizasyon reaksiyonları, elektrokimyasal ve spektral özellikleri incelenmiştir. Diğer bölümde ise, süperkapasitör uygulamalarına yönelik olarak, elektron donör ve elektron akseptör karakterdeki farklı süstitüentler veya halka sistemleri içeren tiyofen monomerlerinden hazırlanan iletken polimerler filmlerin yük depolama özellikleri araştırılmıştır.

Yukarıda genel hatlarıyla bahsedilmiş olan bu çalışmalardaki deneysel sonuçların ayrıntılarına ve sentezlenmiş olan bileşiklerin spektral analiz verilerinin yorumlanmasına, bu bölüm başlığı altında yer verilmiştir. Doktora tez çalışması kapsamında sentezlenen bileşik sayısının fazla olmasından dolayı, ana başlıklar altında incelenen bileşik sınıflarından sadece bir tanesi model olarak seçilmiş ve bu bileşiğin ayrıntılı spektral analiz yorumunun yapılması uygun görülmüştür. Diğer bileşiklere ait analiz sonuçları ise EK 1 bölümünde kapsamlı olarak verilmiştir.

5.1 Yapısında Güçlü Kromofor Gruplar İçeren Tiyofen ve Pirol Türevlerinin Sentezi, Polimerleştirilmesi ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

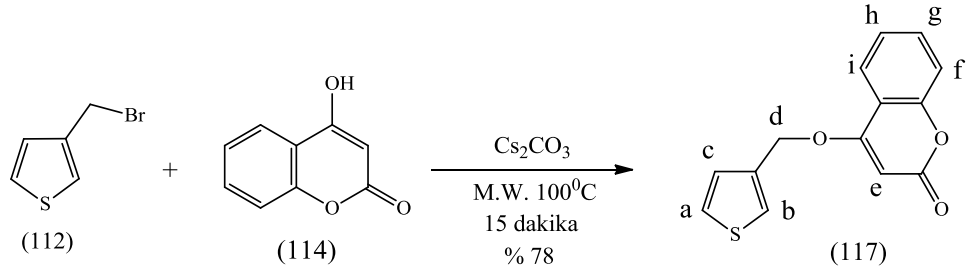
π -Konjuge organik polimerlerin kullanıldığı fotovoltaik hücre uygulamaları incelendiğinde, diğer polimerlere kıyasla, daha düşük bant aralığına sahip, konjugasyonu genişletilmiş ve fotoduyarlılığı artırılmış tiyofen ve pirol esaslı polimerik malzemelerden daha iyi sonuçların elde edildiği görülmektedir. Bu tür tiyofen ve pirol

bazlı iletken polimerlerin dağıtılmış hetereoeklemli fotovoltaiik hücre uygulamalarında, ortalama olarak % 0,5 – 4 arasındaki iyi sayılabilecek foto çevrim verimleri elde edilmiştir (Mühlbacher vd. 2006, Zhang vd. 2006, Blouin vd. 2007, Hou vd. 2009, Kaya vd. 2012, Hyun vd. 2013, Wu vd. 2012 ve Wang vd. 2013). Diğer taraftan, iletken polimerlerin kullanıldığı konu ile ilgili çalışmaların hemen hemen hepsinde, elektromanyetik dalgayı absorplayan tür sadece konjuge iletken polimer zinciridir. Her ne kadar elektron donör ve elektron akseptör gruplar ile iletken polimerlerin konjugasyonu artırılıp bant aralıkları düşürülmüş olsada, etkin bir absorpsiyon olayının gerçekleşebilmesi için polimerlerin fotoduyarlılığının farklı yollar ile artırılması gerekmektedir.

Bu amaçla doktora tez çalışması kapsamında farklı bir strateji geliştirilerek, elektromanyetik spektrumun değişik dalga boylarında absorpsiyon yapabilen güçlü kromofor gruplar ile türevlendirilmiş yeni iletken polimerin elde edilebileceği düşünülmüştür. İletken polimerin fotoduyarlılıklarının artırılması için özellikle azobenzen ($\lambda_{maks}=321$ nm), kumarin ($\lambda_{maks}=374$ nm) ve floresein ($\lambda_{maks}=501$ nm) gibi kuantum verimleri yüksek kromofor grupların tercih edilmesi planlanmış ve böylece fotovoltaiik hücrelerdeki absorpsiyon mekanizmasında daha etkin rol alabilecek iletken polimerlerin sentezlenmesi hedeflenmiştir. Bu doğrultuda, bahsedilen kromofor grupların metilen ve etilen köprüleri ile monomer zincirlerine dahil edildiği yeni tiyofen ve pirol esaslı bileşiklerin sentezlenmesine yönelik farklı çalışmalar yürütülmüştür. Nükleofilik süstitüsyon, kondenzasyon, halojenleme ve eşleşme reaksiyonları gibi sentetik yöntemlere dayalı çalışmalar sonucunda, kromofor gruplar ile türevlendirilmiş tertiyofen, tiyofen-karbazol-tiyofen ve tiyofen-pirol-tiyofen yapısına sahip yeni monomerler sentezlenmiştir.

Sentez çalışmalarının ilk bölümünde; kromofor grupların tiyofen halkası üzerinden monomer zincirine bağlı olduğu tertiyofen yapısındaki bileşiklerin sentezi gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, 3-metiltiyofenden **(11)** elde edilen 3-(brommetil)tiyofenin **(112)** serbest fenolik ve enolik hidroksil grupları içeren azobenzen **(113)**, kumarin **(114)** ve floresein **(115)** türevleri ile olan nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları denenmiştir. Asetonitril (ACN), N,N-dimetilformamit

(DMF), kloroform, diklormetan ve etil asetat (EtOAc) gibi polar çözücüler ile potasyum karbanot, sezyum karbanot, potasyum florür ve trietilamin gibi inorganik ve organik bazların kullanıldığı farklı koşullardaki nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonlarında en iyi sonuçların DMF içerisinde sezyum karbanot varlığında, 120°C’de 24 saat boyunca gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda elde edildiği görülmüştür. Klasik ısıtma yöntemleri ile yapılan çalışmalara ilave olarak, hem reaksiyon sürelerinin düşürülmesi hem de ürün verimlerinin artırılması amacıyla mikrodalga enerjisinin kullanıldığı katı faz reaksiyonları da denenmiştir. Mikrodalga ışımasıyla yapılan bu alternatif sentez çalışmalarında; reaksiyon süreleri 15 dakika gibi oldukça kısa sürelere düşürülürken, klasik yöntem kullanılarak elde edilen ortalama % 53-68’lik ürün verimleri % 72-87 seviyesine kadar iyileştirilmiştir.



(Reaksiyon 5.1)

3-(Brommetil)tiyofen **(112)** ile 4-hidroksikumarinin **(114)** nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonundan elde edilen 4-(tiyofen-3-iletoksi)-2H-kromen-2-onun **(117)** FTIR spektrumu incelendiğinde; 1708 cm⁻¹ ve 1624 cm⁻¹’de bulunan iki belirgin gerilme bandı açıkça görülmektedir. Bunlardan 1708 cm⁻¹’de yer alan bant kumarin halkasının karbonil (C=O) grubundan kaynaklanırken, 1624 cm⁻¹’de olan ise olefinik -C=C-H protonundan ileri gelmektedir. FTIR spektrumu bu haliyle bileşiğin yapısında kumarin halka sisteminin (kromen-2-on) var olduğunu desteklemektedir.

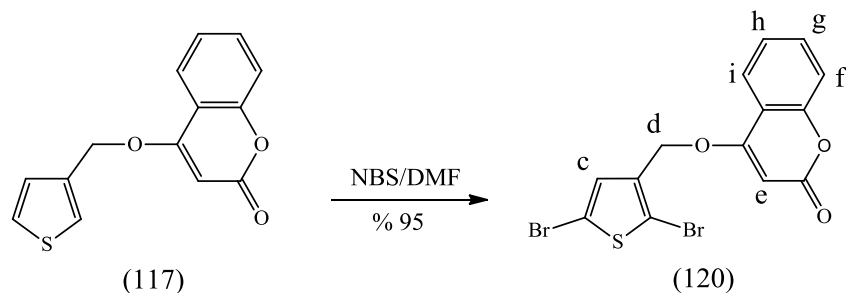
Ürünün ¹H NMR spektrumunda (**EK 1.2**) ise kumarin halkasına ait Hh, Hf, Hg ve Hi protonlarının sırasıyla 7,24 ppm, 7,32 ppm, 7,55 ppm ve 7,88 ppm’de pik çoklukları şeklinde yer aldığı görülmektedir. Diğer taraftan tiyofen halkasının aromatik protonları Hc, Ha ve Hb 7,19 ppm ve 7,41 ppm’de, beklenen eşleşme şekillerine uygun olarak

bulunmaktadır. Spektrumda, ayrıca, kumarin halkasına ait olefinik He protonu 5,78 ppm'de, tiyofen halkası ile kumarin halkası arasındaki metilen köprüsü Hd protonu ise 5,22 ppm'de tekli pikler olarak yer almaktadır.

FTIR ve NMR spektrumlarına ilave olarak ürünün kütle spektrumunda bulunana 258,1 m/z oranına sahip molekül iyon piki (M^+ , $C_{14}H_{10}O_3S$, m.k.: 258,3) ile parçalanmalara ait diğer pikler, 4-(tiyofen-3-iletoksi)-2H-kromen-2-on yapısını tam olarak desteklemektedir.

Kumarin halkası dışında azobenzen ve floresein gibi kromofor gruplar içeren diğer tiyofen türevleri de, 4-(tiyofen-3-iletoksi)-2H-kromen-2-on için optimize edilen süstitüsyon reaksiyonu koşullarına benzer koşullarda oldukça iyi verimlerle sentezlenmiş ve yapısal analizleri FTIR, 1H NMR ve kütle spektrometre teknikleri ile başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

Bir sonraki aşamada ise azobenzen, kumarin ve floresein kromofor gruplarını içeren tiyofen türevlerinin halojenleme reaksiyonlarına yönelik çalışmalar yapılmıştır. N-bromsüksinimit (NBS) ve sıvı brom gibi reaktifler kullanılarak, tiyofen halkasının 2- ve 5- konumları üzerinden halojenlemeye çalışıldığı bu denemelerde; THF, $CHCl_3$, DMF ve MeCN içerisinde soğukta ve ılıman koşullarda NBS ile yapılan çalışmaların büyük bir çoğunluğunda monobromtiyofen türevinin, dibromlanmış hedef ürüne oranla daha baskın olarak meydana geldiği gözlenmiştir. Diğer taraftan Br_2 ile yapılan halojenleme denemelerinde ise brominasyon reaksiyonunun kontrollü olmadığı, tiyofen halkası dışındaki aromatik grupların değişik pozisyonlar üzerinden bromlandığı anlaşılmıştır. Elde edilen bu sonuçlar doğrultusunda NBS ile gerçekleştirilen halojenleme reaksiyonlarının modifiye edilerek tekrar denenmesine karar verilmiştir. NBS' nin kullanıldığı bromlama çalışmalarında monobrom ürünün baskın olmasının, reaktifin bir bölümünün gün ışığında bozunarak reaksiyona girememesinden kaynaklandığı düşünülmüş ve bu ihtimaline karşı reaksiyonlar karanlık ortamda gerçekleştirilmiştir. DMF içerisinde oda sıcaklığında bahsedilen koşullarda yapılan denemelerde ise, kromofor gruplar içeren söz konusu tiyofen bileşikleri % 95'e varan yüksek verimlerle dibrom- türevlerine dönüştürülmüştür.



(Reaksiyon 5.2)

Hem NBS, hem de Br₂ ile gerçekleştirilen halojenleme reaksiyonlarının koşulları çizelge 5.1’de özetlenmiştir. Saflaştırma işlemlerinin ardından elde edilen dibromtiyofen türevlerinin kimyasal yapıları FTIR, ¹H NMR ve kütle spektrometre yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Çizelge 5.1 4-[(2,5-Dibromtiyofen-3-iletoksi)]-2H-kromen-2-onun **(120)** sentezi için optimize edilen reaksiyon koşulları

<i>Reaktif</i>	<i>Çözücü/Katalizör</i>	<i>Sıcaklık (°C)</i>	<i>Ürün Verimi (%)</i>
Br ₂	CHCl ₃	25	25
Br ₂	THF/AcOH (1:1)	25	41
Br ₂	CHCl ₃ /AcOH (1:1)	25	38
Br ₂	DMF	25	60
NBS	CHCl ₃	25	50
NBS	THF/AcOH (1:1)	25	48
NBS	CHCl ₃ /AcOH (1:1)	25	32
NBS	DMF	25	37
NBS	DMF	25 /Karanlıkta	95 ☺

Tiyofen halkası üzerinden yapılan bromlama reaksiyonlarının başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğine dair en önemli bilgi ¹H NMR spektrumlarından elde edilmiştir. Halojenleme koşullarının optimize edildiği örnek bileşik olan 4-(tiyofen-3-iletoksi)-2H-kromen-2-onun **(117)** bromlanması ile sentezlenen ürünün ¹H NMR spektrumu

incelendiğinde (**EK 1.5**); çıkış maddesinin ^1H NMR spektrumunda 7,41 ppm'de bulunan ve iki hidrojen integrasyonuna sahip çoklu pikin bu spektrumda yer almadığı açıkça görülmektedir. Bu durum, tiyofen halkasının 2- ve 5- konumları üzerinden bromlandığının bir kanıtı olarak değerlendirilebilir. Ayrıca, ürünün yapısında bulunan Hc tiyofen protonu da 7,05 ppm'de hiçbir eşleşmeye girmemiş şekilde tekli pik olarak spektrumda yer almaktadır. Üründeki kumarin halkasına ait Hf, Hg, Hh ve Hi protonları 7,26-7,59 ppm arasında pik çoklukları ve 7,81 ppm'de ikili pik şeklinde gözlenirken, olefinik He protunu da 5,76 ppm'de tekli pik olarak gözlenmektedir. İki aromatik halka arasındaki metilen köprüsü protonu Hd ise 5,08 ppm'de tekli pik şeklinde yer almaktadır.

Hedef ürün olan 4-[(2,5-dibromtiyofen-3-iletoksi)]-2H-kromen-2-onun (**120**) kütle spektrumunda; molekül iyon piki (M^+ , $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_3\text{S}$, m.k.: 416) gözlenmezken, yapıdan bir brom atomunun ayrılması sonucu oluşan parçalanma ürünü kütlelerinin (335 m/z) temel pik olarak spektrumda yer aldığı tespit edilmiştir.

1-[4-((2,5-Dibromtiyofen-3-iletoksi)fenil)]-2-fenildiazen (**119**), 4-[(2,5-dibromtiyofen-3-iletoksi)]-2H-kromen-2-on (**120**) ve metil 2-[6-(2,5-dibromtiyofen-3-iletoksi)-3-okso-3H-ksanten-9-il]benzoat (**121**) gibi yapısında kromofor gruplar içeren diğer dibromtiyofen türevlerinin elde edilmesinin ardından, bu bileşiklerin eşleşme reaksiyonları üzerinden tertiyofen yapısındaki nihai monomerlere dönüştürülmesine yönelik çalışmalara devam edilmiştir. Literatürde, aril halojenürlerin eşleşme reaksiyonların için geliştirilmiş birçok yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemlerden en bilinenleri olan Kumada (Abbotto vd. 1997), Negishi (Ribereau vd. 1969), Suzuki (Murata vd. 2000), Stille (Bjork vd. 1995), Hiyama (Hatanaka vd. 1990) ve Sonogashira (Rossi, 1984) eşleşme reaksiyonlarının ortak özelliği, katalizör olarak $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{t-Bu}_3)_2$ ve $\text{B}(\text{OBu})_3$ gibi pahalı bileşiklere ihtiyaç duymalarıdır. Paladyum esaslı katalizörlerin tercih edildiği eşleşme reaksiyonlarından oldukça yüksek verimlerle ürünlerin elde edilmesine karşın, katalizörlerin yüksek maliyetli oluşu ve genellikle reaksiyon sonunda rejenere edilip tekrar kullanılma imkanı olmaması bu tür yöntemler için kısıtlayıcı bir faktördür. Bu nedenle, eşleşme reaksiyonlarının daha ekonomik ve alternatif yöntemlerle gerçekleştirilmesi önemli bir hususdur.

Bu bağlamda, doktora tez çalışması kapsamında gerçekleştirilecek olan eşleşme reaksiyonlarında ilk önce daha ekonomik bir yöntem olan elektrokimyasal tekniklerin denenmesi hedeflenmiştir. Literatürde çok fazla örneği olmamakla beraber, benzer dibromtiyofen bileşiklerinin eşleşme reaksiyonlarında kullanılan nikel katalizli yöntemlerin mevcut olduğu bilinmektedir. İndirgen eşleşmeye dayalı bu tür yöntemlerde; elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan organometalik ara ürünleri kararlı bir biçimde ortamda tutabilmek için alüminyum, magnezyum ve çinko gibi aşınan metal anotlar tercih edilmektedir (Gosmini vd. 1998, Durandetti vd. 1997). Bilinen yöntemlerin tez kapsamında sentezlenen dibromtiyofen türevlerine uyarlandığı ilk çalışmalarda; 2-bromtiyofen ile 4-[(2,5-dibromtiyofen-3-iletoksi)]-2H-kromen-2-onun (**120**) bölünmüş elektroliz hücresi içerisinde aşınan alüminyum anot ve paslanmaz çelik katot varlığındaki indirgen eşleşme reaksiyonları incelenmiştir. 0,1 M Bu₄NBF₄/DMF destek elektroliti kullanılarak nikel-2,2'-bipiridin katalizörlüğünde -1,5 V sabit potansiyelde gerçekleştirilen preparatif elektroliz çalışmaları sonucunda hedef ürünlerin eser miktarlarda oluştuğu tespit edilmiştir. Çözücü, destek elektroliti, aşınan metal elektrot ve potansiyel gibi parametrelerin değiştirildiği farklı denemelerde de ürün verimlerin % 2 – 3 dolaylarında kaldığı ortaya konmuştur. 4-[(2,5-Dibromtiyofen-3-iletoksi)]-2H-kromen-2-onun (**120**) çıkış maddesi olarak kullanıldığı çalışmalara ilave olarak, yapısında kfomofor grup içeren diğer dibromtiyofen türevleri (**119 ve 121**) ile yapılan benzer eşleşme reaksiyonlarından da ne yazık ki uygulanabilir sonuçlar elde edilememiştir.

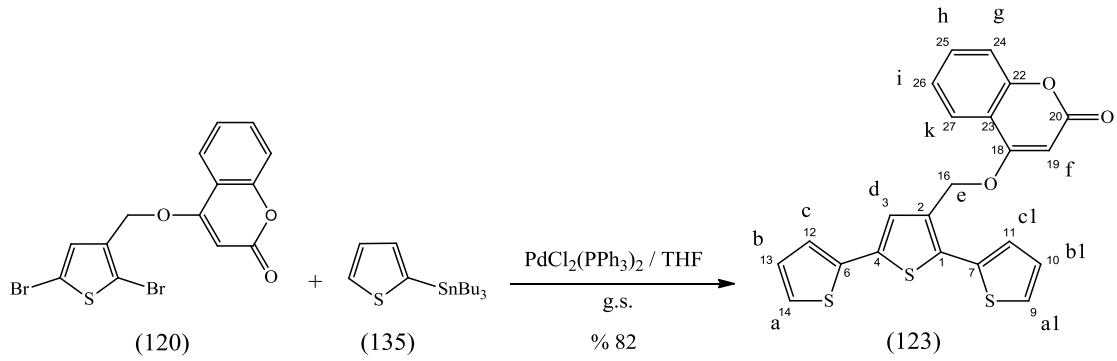
Elektrokimyasal yöntemlerin tez kapsamındaki dibromtiyofen türevlerinin eşleşme reaksiyonları için beklenen sonuçları vermemesi üzerine, söz konusu reaksiyonların paladyum katalizli kimyasal yöntemler (Stille eşleşmesi) kullanılarak denenmesine karar verilmiştir. Bu amaçla öncelikli olarak, 2-(tribütilkalay)tiyofen (**135**) ile 4-[(2,5-dibromtiyofen-3-iletoksi)]-2H-kromen-2-onun (**120**) model eşleşme reaksiyonu incelenmiştir. Eşleşme reaksiyonları üzerine paladyum katalizörü türü ve miktarı, çözücü, sıcaklık ve reaksiyon süresi gibi parametrelerin etkisinin detaylı olarak araştırılıp eşleşmenin yüksek verimle oluştuğu optimal koşullar belirlenmiştir. 4-[(2,2':5',2"-Tertiyoften]-3'-iletoksi)-2H-kromen-2-on (**123**) hedef ürünün sentezi için farklı koşullarda yapılan denemelerin sonuçları çizelge 5.2'de özetlenmiştir.

Çizelge 5.2 Farklı koşullarda gerçekleştirilen Stille eşleşme reaksiyonları

<i>Katalizör</i> <i>PdCl₂(PPh₃)₂</i> →	<i>Ürün</i> <i>Verim</i>	<i>Katalizör</i> <i>Pd(PPh₃)₄</i> →	<i>Ürün</i> <i>Verim</i>	<i>Sıcaklık</i>	<i>Çözücü</i>	<i>Reaksiyon</i> <i>Süresi</i>
% 10 mol	% 65	% 10 mol	% 57	70 ⁰ C	THF	24 saat
% 5 mol	% 82 ☺	% 5 mol	% 78 ☺	70⁰C	THF	24 saat
% 2,5 mol	% 80	% 2,5 mol	% 78	70 ⁰ C	THF	24 saat
% 2,5 mol	% 82	% 2,5 mol	% 76	70 ⁰ C	THF	48 saat
% 10 mol	% 62	% 10 mol	% 55	90 ⁰ C	Toluen	24 saat
% 5 mol	% 78 ☺	% 5 mol	% 74 ☺	90⁰C	Toluen	24 saat
% 2,5 mol	% 76	% 2,5 mol	% 74	90 ⁰ C	Toluen	24 saat
% 2,5 mol	% 75	% 2,5 mol	% 72	90 ⁰ C	Toluen	48 saat
% 10 mol	% 63	% 10 mol	% 60	100 ⁰ C	DMF	24 saat
% 5 mol	% 80 ☺	% 5 mol	% 77 ☺	100⁰C	DMF	24 saat
% 2,5 mol	% 76	% 2,5 mol	% 75	100 ⁰ C	DMF	24 saat
% 2,5 mol	% 76	% 2,5 mol	% 73	100 ⁰ C	DMF	48 saat

İki farklı paladyum katalizörü kullanılarak, farklı çözücü, sıcaklık ve katalizör miktarlarının denendiği reaksiyonlar üzerinden hedef eşleşme ürünü % 82 gibi oldukça iyi bir verimle sentezlenmiştir. Ayrıca bu çalışmalarda; paladyum katalizörü türü ne olursa olsun katalizör miktarının çıkış maddesi olan dibromtiyofen türevine göre mol cinsinden % 5'den daha fazla olmasının eşleşme reaksiyonlarının verimini önemli ölçüde düşürdüğü tespit edilmiştir. Bu durumun nedeninin ise katalizör miktarının artışı ile 2-(tribütilkalay)tiyofenin (**135**) intermoleküler eşleşme reaksiyonu ile bitiyofen bileşiğine dönüşmesinden kaynaklandığı, reaksiyon ortamından belirli aralıklarla alınan numuneler ile yapılan GC-MS analizleri ile ortaya konmuştur.

Model eşleşme reaksiyonu ile sentezlenmiş olan ve kolon kromatografisi ile saflaştırılan tertiyofen yapısındaki hedef ürünün (**123**) kimyasal yapısı FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR, kütle spektrometre ve element analizleri yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.



(Reaksiyon 5.3)

4-([2,2':5',2''-Tertiyofen]-3'-ilmetoksi)-2H-kromen-2-onun **(123)** FTIR spektrumu incelendiğinde **(EK 1.9)** kumarin halkasına ait karbonil grubu (-C=O) gerilmesinin 1716 cm^{-1} ve 1690 cm^{-1} 'de, olefinik -C=CH gerilmesinin ise 1623 cm^{-1} 'de oldukça şiddetli bantlar şeklinde yer aldığı görülmektedir. Ayrıca spektrumda; 3085 cm^{-1} ve 3045 cm^{-1} 'de tiyofen ve kumarin halkalarından kaynaklanan aromatik C-H bağ gerilmeleri de yer almaktadır.

Ürünün ^1H NMR spektrumunda **(EK 1.9.1)**; kumarin halkasının Hf olefinik protonuna ait pikin $5,78 \text{ ppm}$ 'de, kumarin halkasını tertiyofen zincirine bağlayan köprü karbanonunda yer alan He protonunun ise $5,2 \text{ ppm}$ 'de tekli pikler şeklinde yer aldığı görülmektedir. Diğer taraftan tertiyofen halka sistemindeki Ha, Hb ve Hc aromatik protonları $7,04\text{-}7,34 \text{ ppm}$ arasında beklenen eşleşme sabitleri ve yarılmalara uygun olarak toplam altı hidrojen integrasyonuna sahip olacak şekilde spektrumda yer almaktadır. $7,25 \text{ ppm}$, $7,33 \text{ ppm}$, $7,54 \text{ ppm}$ ve $7,84 \text{ ppm}$ 'deki pik çoklukları ise sırasıyla kumarin halkasının Hh, Hg, Hi ve Hk protonlarına aittir.

Ayrıca ^{13}C NMR spektrumunda **(EK 1.9.2)**; 4-([2,2':5',2''-tertiyofen]-3'-ilmetoksi)-2H-kromen-2-onun **(123)** C16 ve C19 ile simgelenmiş olan karbon atomları beklendiği üzere diğer karbon atomlarından farklı olarak 65 ppm ve $91,1 \text{ ppm}$ 'deki daha düşük alanda gözlenmektedir. Yapıdaki diğer yirmi adet karbon atomu ise $115,6 - 165 \text{ ppm}$ arasındaki alanda beklenen kimyasal kayma değerlerine uygun olacak şekilde yer almaktadır.

Tertiyofen yapısındaki bu eşleşme ürününü kaydedilen kütle spektrumdaki (**EK 1.9.3**) 422 m/z kütleli pik ise (M^+ $C_{22}H_{14}O_3S_3$, m.k.:422) molekül iyon pikine karşılık gelmektedir.

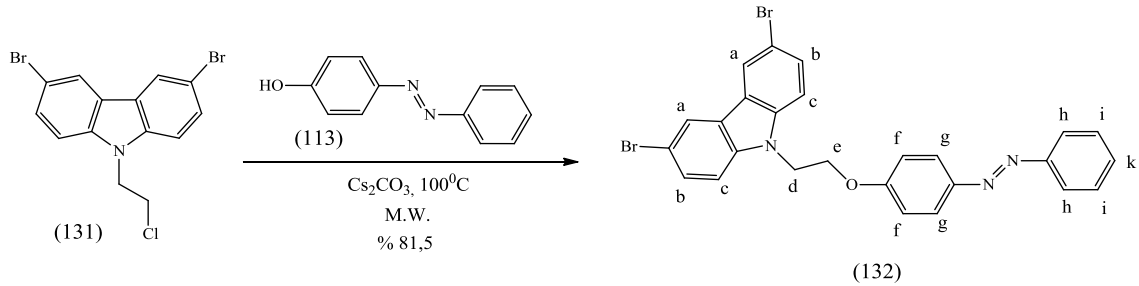
Spektral analizlere ilave olarak, 4-([2,2':5',2"-tertiyofen]-3'-ilmetoksi)-2H-kromen-2-on (**123**) ile yapılan element analizi sonuçlarının da C 62,19; H 3,55 teorik olarak hesaplanan element yüzdeleri ile C 62,53; H 3,34 uyumlu olduğu görülmüştür. Sonuç olarak bütün spektral analiz verileri ile element analiz sonuçları hedef ürünün yapısını tam olarak desteklemektedir.

2-(Tribütikalay)tiyofen (**135**) ile 4-([2,2':5',2"-tertiyofen]-3'-ilmetoksi)-2H-kromen-2-on (**123**) arasındaki model eşleşme reaksiyonu için optimize edilmiş olan koşullarda, azobenzen ve floresein halka sistemlerini içeren diğer dibromtiyofen türevlerinin (**119 ve 121**) eşleşme reaksiyonları da başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, 2-(tribütikalay)tiyofenin (**135**) yerine 2-(tribütikalay)-3,4-etilendioksitiyofen (**136**) organokalay reaktifinin kullanıldığı eşleşme reaksiyonları da denenmiştir. Bütün bu çalışmalar sonucunda elde edilen tertiyofen türevlerinin kimyasal yapıları FTIR, 1H NMR, ^{13}C NMR, kütle spektrometre ve element analizi yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Çizelge 5.3'de, eşleşme reaksiyonları üzerinden sentezlenmiş olan ve yapısında güçlü kromofor gruplar içeren altı farklı tertiyofen monomeri yer almaktadır.

Azobenzen, kumarin ve floresein gibi güçlü kromofor sübstituentlerin bir metilen köprüsü ile tiyofen halkasına bağlı olduğu tiyofen türevlerinin yanı sıra, karbazol halkası gibi hetereoaromatik yapılar üzerinden monomer zincirine dahil edildiği tiyofen-karbazol-tiyofen yapısındaki bileşikler de tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen bir diğer monomer sınıfıdır. Karbazol halka sistemi UV-Vis bölgede oldukça iyi absorpsiyon yapabilen hetereoaromatik bir bileşiktir. Ayrıca, iyi elektron donör karaktere sahip olan karbazol türevlerinin elektrokimyasal reaksiyonlar sırasında kararlı radikaller oluşturdıkları da bilinmektedir. Karbazol halkasının bu özelliklerinden dolayı, sentezi hedeflenen tiyofen-karbazol-tiyofen yapısındaki monomerlerin elektronik ve optik özelliklerine önemli katkılar sağlayacağı düşünülmüştür.

Bu tür tiyofen türevlerinin sentezi, tıpkı tertiyofen bileşiklerinde olduğu gibi nükleofilik süstitüsyon ve Stille eşleşme reaksiyonları üzerinden gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla ilk olarak, karbazol halkası ile kromofor grupların etilen köprüleri üzerinden bir araya getirildiği nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarına yönelik çalışmalar yapılmıştır. Tertiyofen yapısındaki bileşiklerin sentezi için daha önce optimize edilmiş olan reaksiyon koşullarında yapılan denemelerde; 3,6-dibrom-9H-karbazolden **(130)** elde edilmiş olan 3,6-dibrom-9-(2-kloretil)-9H-karbazolün **(131)** 4-hidroksiazobenzen **(113)**, 4-hidroksikumarin **(114)** ve floresein metil esteri **(115)** gibi kromofor gruplarla olan nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları incelenmiştir. Klasik ısıtma yöntemlerinin kullanıldığı bu reaksiyonlarda en iyi sonuçların, tertiyofen türevlerinden farklı olarak, DMF yerine MeCN içerisinde yapılan çalışmalardan elde edildiği görülmüştür. 4-Hidrokazosibenzen **(113)** ve 4-hidroksikumarinin **(114)** kullanıldığı reaksiyonlarda hedef ürünler % 60 dolaylarındaki tatmin edici verimlerle sentezlenirken, floresein metil esteri **(115)** ile yapılan çalışmalardan olumlu sonuçlar elde edilememiştir. Bu tür sentez çalışmalarında çıkış maddelerinin büyük kısmının değişikliğe uğramadan reaksiyon ortamında kaldığı tespit edilmiştir.

Diğer taraftan, mikrodalga enerjisinin kullanıldığı süstitüsyon reaksiyonlarında ürün verimlerinin hatırı sayılır düzeyde arttığı gözlenmiştir. Reaksiyon verimlerindeki bu belirgin iyileşmenin yanı sıra, mikrodalga ısıtmasının reaksiyon süreleri üzerinde de olumlu bir etkisi olmuştur. Klasik ısıtma yöntemleri ile 24 saat süren nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları mikrodalga ışıması kullanılarak 15 dakika gibi kısa bir sürede gerçekleştirilmiştir.



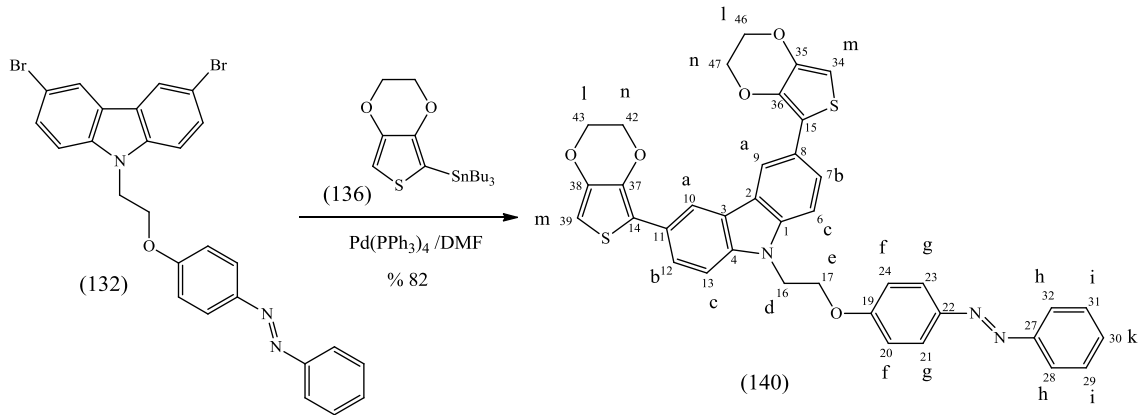
(Reaksiyon 5.4)

3,6-Dibrom-9-(2-kloretil)-9H-karbazol (**131**) ile 4-hidroksiazobenzen (**113**) arasındaki nükleofilik süstitüsyon reaksiyonundan elde edilen ürünün kimyasal yapısı FTIR ve ^1H NMR teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Hedef ürünün FTIR spektrumunda; karbazol ve benzen halkalarından kaynaklanan aromatik C-H gerilmeleri 3064 cm^{-1} ve 3045 cm^{-1} 'de yer almaktadır. $2939\text{--}2875\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bandlar ise etilen köprüsündeki alifatik protonlardan ileri gelmektedir. Bu gerilme bantlarına ilave olarak, yapıdaki aromatik C=C çift bağ gerilmeleri 1600 cm^{-1} ve 1581 cm^{-1} 'de, -C-O-gerilmesine ait pik ise 1246 cm^{-1} 'de yer almaktadır.

Karbazol halka sistemine kromofor grubun bağlandığına dair en önemli kanıtlar ise ^1H NMR spektrumundan (**EK 1.15**) elde edilmiştir. Karbazol halkasına ait aromatik Ha, Hb ve Hc protonları sırasıyla 8,12 ppm'de ikili ($J=2\text{ Hz}$), 7,57 ppm'de ikilinin ikilisi ($J=8,4\text{ Hz}$ ve $J=2\text{ Hz}$) ve 7,37 ppm'de ikili ($J=8,8\text{ Hz}$) pikler şeklinde karakteristik olarak spektrumda yer almaktadır. Diğer taraftan etilen köprüsüne ait alifatik Hd ve He protonları da 4,38 ppm ve 4,66 ppm'de üçlü ($J=7,6\text{ Hz}$) pik olarak görülmektedir. Yapıda yer alan azobenzen halka sistemine ait Hf aromatik protonları manyetik anizotropi etkisi ile diğer protonlara kıyasla daha yüksek alanda rezonansa gelerek 6,86 ppm'de ikili pik ($J=8,7\text{ Hz}$) şeklinde yer almıştır. Hg ve Hh protonları 7,82 ppm'de, Hi ve Hk protonları ise 7,42 ppm'de sırasıyla dört ve üç hidrojen integrasyonuna sahip pik çoklukları olarak gözlenmektedir. ^1H NMR spektrumundaki bu kimyasal kayma ve yarıлма sabitleri değerleri ile eşleşme şekilleri 3,6-dibrom-9-(2-4(fenildiazenil)fenoksi)etil)-9H-karbazol (**132**) yapısını tam olarak desteklemektedir.

Kromofor gruplarla türevlendirilmiş dibromkarbazol bileşiklerinin (3,6-dibrom-9-(2-4(fenildiazenil)fenoksi)etil)-9H-karbazol (**132**) ve 4-(2-(3,6-Dibrom-9H-karbazol-9-il)etoksi)-2H-kromen-2-on (**133**)) başarılı bir biçimde sentezlenmesinin ardından, tiyofen-karbazol-tiyofen yapısındaki monomerlerin elde edileceği Stille eşleşme reaksiyonlarına yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. 2-(Tribütilkalay)tiyofen (**135**) ve 2-(tribütilkalay)-3,4-dioksitiyofen (**136**) organokalay reaktiflerinin kullanıldığı ilk denemeler, tertiyofen bileşiklerin eldesi için optimize edilen eşleşme reaksiyonları koşullarında yapılmıştır. Tertiyofen yapısındaki monomerlerin sentezinde oldukça olumlu sonuçlar veren $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ / THF katalizör-çözücü çifti ile gerçekleştirilen

çalışmalarda verimlerin % 35-40 gibi orta seviyelerde kaldığı tespit edilmiştir. Ayrıca, çıkış maddesi olan dibromkarbazol türevlerinin **(132 ve 133)** THF içerisinde tam olarak çözünmediği de gözlenmiştir. Bunun üzerine reaksiyonlar DMF gibi daha polar bir çözücü içerisinde yüksek sıcaklıklarda tekrarlanmıştır. $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ paladyum katalizörünün tercih edildiği bu denemeler sonucunda da ürün verimlerinin belirgin bir biçimde artmadığı anlaşılmıştır. Son olarak paladyum katalizörü türünün değiştirildiği ve $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ yerine $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 'un kullanıldığı eşleşme reaksiyonları üzerine incelemeler yapılmıştır. DMF içerisinde 110°C 'de gerçekleştirilen reaksiyonlarda eşleşme ürünü verimlerinin % 80 dolaylarına kadar yükseldiği gözlenmiştir.



(Reaksiyon 5.5)

(3,6-Dibrom-9-(2-4(fenildiazenil)fenoksi)etil)-9H-karbazol **(132)** ile 2-(tribütilkalay)-3,4-dioksitiyofen **(136)** organokalay reaktifinin kullanıldığı örnek eşleşme reaksiyondan elde edilen hedef ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılmış ve FTIR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, kütle spektrometre ve element analizi tekniklerinin kullanıldığı çalışmalar sonucunda karakterize edilmiştir.

3,6-Bis(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-9-(2-(4-fenildiazenil)fenoksi)etil)-9H-karbazolün **(140)** FTIR spektrumu **(EK 1.18)** incelendiğinde; karbazol, benzen ve tiyofen halkalarında yer alan aromatik C-H gerilmelerine ait bantlar 3100 cm^{-1} ve 3063 cm^{-1} de gözlenmektedir. Diğer taraftan bileşiğin yapısındaki alifatik hidrojenlere ait C-H gerilmeleri $2921\text{--}2871\text{ cm}^{-1}$, aromatik C=C iskelet gerilmeleri 1598 cm^{-1} ve 1582 cm^{-1} ,

alifatik C-H eğilmeleri 1473-1362 cm⁻¹ ve -C-O- gerilmeleri ise 1245 cm⁻¹'de yer almaktadır.

Ürünün ¹H NMR spektrumunda (**EK 1.18.1**); karbazol halkasına ait karakteristik Ha, Hb ve Hc protonları sırasıyla 8,14 ppm ve 7,35 ppm'de beklenen eşleşme şekillerine ve integrasyon oranlarına uygun olarak yer almaktadır. Çıkış maddesi olan dibromkarbazol türevinden (**132**) farklı olarak ürünün ¹H NMR spektrumunda; 6,27 ppm ve 6,3 ppm'de iki adet tekli pik mevcuttur. Söz konusu bu pikler tiyofen halkasında yer alan Hm aromatik protonlarına aittir. Diğer taraftan dioksan halka sistemindeki alifatik Hn ve Hl protonları da 4,24-4,7 ppm arasında pik çoklukları şeklinde gözlenmektedir. Bu iki önemli veri, yapıya EDOT halka sisteminin dahil olduğunun, başka bir deyişle eşleşme reaksiyonun başarılı bir biçimde gerçekleştiğini kanıtlamaktadır. Spektrumda, ayrıca, azobenzen halkasına ait aromatik Hf, Hg, Hh, Hi ve Hk aromatik protonları ile etilen köprüsüne ait alifatik He ve Hd protonları da beklenen kimyasal kayma değerlerinde ve uygun eşleşme şekillerinde net olarak gözlenmektedir.

3,6-Bis(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-9-(2-(4-fenildiazenil)fenoksi)etil)-9H-karbazolün (**140**) yapısında bulunan toplam yirmi üç adet karbon atomu ürünün ¹³C NMR spektrumunda (**EK 1.18.2**) yer almaktadır. Etilen köprüsündeki C16 ve C17 karbon atomları 29,69 ppm ve 42,6 ppm'de rezanonsa gelmiştir. Diğer taraftan iki adet dioksan halkasındaki C42, C43, C46 ve C47 ile simgelenen alifatik karbon atomları 64,5 ppm, 64,8 ppm, 64,9 ppm ve 66,2 ppm'de, tiyofen halkasına ait C34 ve C39 aromatik karbon atomları ise 96,6 ppm'de gözlenmektedir. Karbazol ve azobenzen halka sistemlerindeki aromatik karbon atomlarından ileri gelen pikler de uygun kimyasal kayma değerlerinde spektrumda yer almaktadır.

Ürüne ait kütle spektrumunda (**EK 1.18.3**); ürün kütlesine denk gelen molekül iyon piki (M⁺ C₃₈H₂₉N₃O₅S₂ m.k.: 671,7) tespit edilememiştir. Fakat yapıdan bir dioksan halka sisteminin ayrıldığı parçalanma ürününe ait 611 m/z kütleli pik ile diğer parçalanmalara ait pikler net bir şekilde gözlenmektedir.

Gerçekleştirilen element analizi çalışmalarından elde edilen deneysel veriler (% C 67,65 ve H 4,02) teorik olarak hesaplanan element yüzdeleri ile ($C_{38}H_{29}N_3O_5S_2$ için % C 67,49 ve H 4,35) uyumludur.

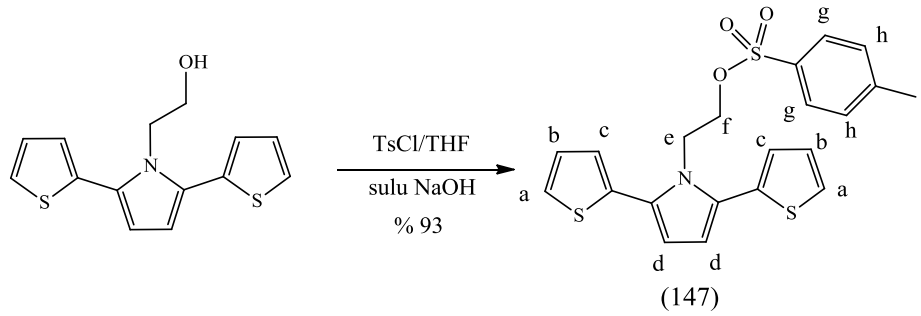
Spektral analiz verileri ve element analizi sonuçları, elde edilen eşleşme ürününün 3,6-bis(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-9-(2-(4-fenildiazenil)fenoksi)etil)-9H-karbazol (**140**) yapısında olduğunu tam olarak desteklemektedir. Benzer eşleşme reaksiyonları 4-(2-(3,6-dibrom-9H-karbazol-9-il)etoksi)-2H-kromen-2-on (**133**) ile 2-(tribütilkalay)tiyofen (**135**) ve 2-(tribütilkalay)-3,4-dioksitiyofen (**136**) arasında da gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar sonucunda, kimyasal yapılarına çizelge 5.3’de yer verilmiş olan tiyofen-karbazol-tiyofen yapısındaki bir seri yeni monomer oldukça iyi reaksiyon verimleri ile elde edilmiş ve kimyasal yapıları başarılı bir şekilde aydınlatılmıştır.

Doktora tez çalışması kapsamında sentezi hedeflenmiş olan ve yapısında güçlü kromofor gruplar bulunduran son monomer sınıfı ise tiyofen-pirol-tiyofen türü bileşikleridir. Bu tür pirol esaslı bileşiklerde; kromofor gruplar ile monomer zincirleri arasındaki bağlantının pirol halkası azotu üzerinden kurulacak etilen köprüleri ile yapılması düşünülmüştür. Böylece, kromofor özelliğe sahip süstitüentlerin tiyofen ve karbazol halkaları üzerinden monomer zincirlerine dahil edildiği bileşiklerden farklı elektrokimyasal ve optik özellikler sergileyebilecek ayrı bir monomer serisinin elde edilebileceği öngörülmüştür.

Tiyofen-pirol-tiyofen yapısına sahip bu tür bileşiklerin sentezi için tertiyofen ve tiyofen-karbazol-tiyofen türevlerinin eldesinde kullanılan yöntemlerden farklı bir sentetik strateji takip edilmiştir. Pirol heteroaromatik halka sistemin 2- ve 5- konumları üzerinden halojenlenmesi, tiyofen türevlerinde olduğu gibi ılıman koşullarda ve yüksek verimlerle gerçekleşebilen reaksiyon türleri değildir. Bu tür bileşiklerin halojenlenmesi genellikle, n-BuLi gibi etkin reaktiflerin kullanıldığı ve oldukça düşük sıcaklıklarda (- 78°C gibi) gerçekleştirilen reaksiyonlarla mümkün olmaktadır. Ayrıca, çoğu zaman, bu yöntemlerin tercih edildiği reaksiyonlardaki halojenleme mekanizmasının çok kontrollü olmadığı ve bu yüzden ürün verimlerinin düşük seviyelerde kaldığı görülmektedir. Bu

olumsuz yönlerinden dolayı, pirol halkasının halojenleme ve devamında gerçekleştirilecek olan Stille eşleşme reaksiyonları üzerinden hedef ürünlere dönüştürülmesi yerine, tiyofen-pirol-tiyofen yapısının farklı yöntemler kullanılarak oluşturulmasının ve sonrasında kromofor gruplar ile türevlendirilmesinin daha uygun olacağı düşünülmüştür.

Bu amaçla, literatürde Knorr-Paal kondenzasyonu olarak bilinen sentetik bir yöntem kullanılmıştır. İlk olarak, ditiyofen süstitüe 1,4-bütandion (**144**) türevi ve etanolamin arasındaki kondenzasyon reaksiyonu ile hidroksietil-süstitüe tiyofen-pirol-tiyofen türevi başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Elde edilen 2-(2,5-di-2-tiyofenil-1H-pirol-1-il)etanol bileşiği FTIR ve kütle spektrometre teknikleri kullanılarak karakterize edilmiş ve literatürde yer alan verilerle karşılaştırılmıştır. Sonraki basamakta ise bu pirol türevi serbest hidroksil grubu üzerinden tosillenmiştir. Ilıman koşullarda sulu bazik ortamda yapılan ve % 93 gibi oldukça yüksek verimlerle gerçekleştirilen tosilleme reaksiyonu sonucunda elde edilen 2-(2,5-di-2-tiyofenil-1H-pirol-1-il)etil 4-metilbensensülfonatın (**147**) kimyasal yapısı kütle spektrometre ve ^1H NMR teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.



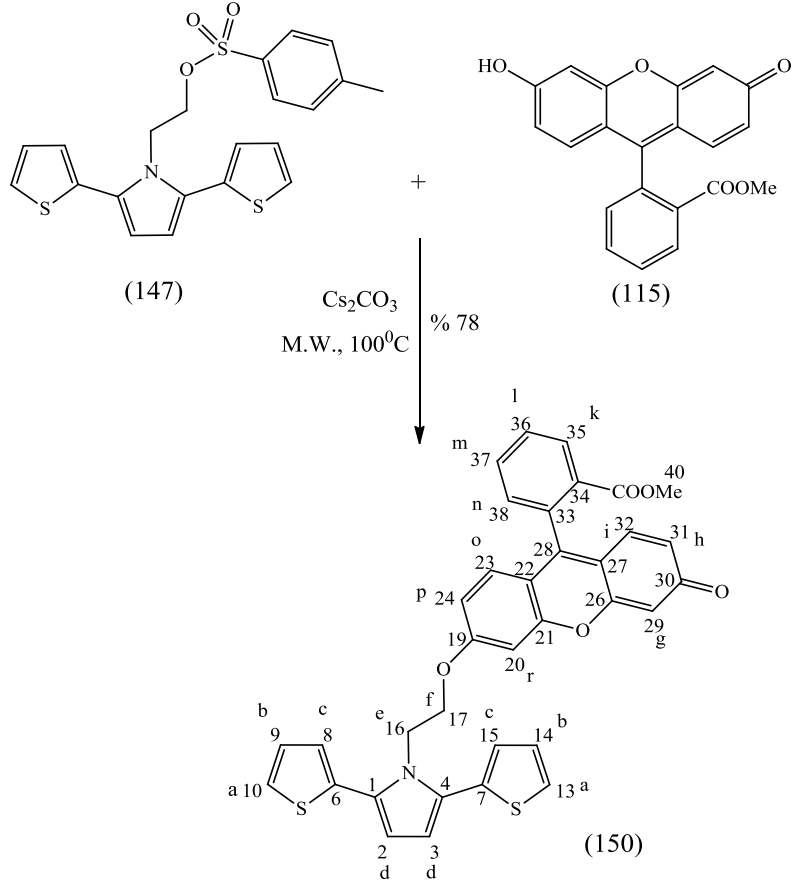
(Reaksiyon 5.6)

Ürünün ^1H NMR spektrumunda (**EK 1.21**); benzen halkasına süstitüe olan H_i metil grubu protonları 2,45 ppm'de tekli pik şeklinde yer alırken, aromatik H_h ve H_g protonları ise $J = 8,4$ Hz'lik *orto*-eşleşmesi sonucunda ikili pikler şeklinde 7,25 ppm ve 7,53 ppm'de yer almaktadır. Diğer taraftan etilen köprüsü protonlarından H_e ve H_f sırasıyla 3,92 ppm ve 4,39 ppm'de üçlü pikler ($J = 6$ Hz) olarak gözlenmektedir. Tiyofen-pirol-tiyofen zincirindeki H_d pirol halkası protonları 6,2 ppm'de hiçbir

eşleşmeye girmemiş halde tekli pik olarak tespit edilmektedir. Tiyofen halkasına ait H_b, H_c ve H_a protonları ise 6,96 ppm ve 7,25 ppm’de pik çoklukları olarak yer almaktadır.

2-(2,5-Di-2-tiyofenil-1H-pirol-1-il)etil 4-metilbensülfonatın (**147**) alınan kütle spektrumu incelendiğinde; 429,2 m/z kütleli temel pikin molekül kütlesine denk gelen molekül iyon piki (M^+ C₂₁H₁₉NO₃S₃, m.k.:429,5) olduğu anlaşılmaktadır. Hem molekül iyon piki, hem de parçalanmalara ait diğer pikler tosilat türevinin yapısını tam olarak desteklemektedir.

Bundan sonraki aşamasında; 2-(2,5-di-2-tiyofenil-1H-pirol-1-il)etil 4-metilbensülfonatın (**147**) 4-hidroksiazobenzen (**113**), 4-hidroksikumarin (**114**) ve floresein metil esteri (**115**) ile olan nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları incelenmiştir. Tertiyoferen tipi monomerlerin sentezi için daha önceki çalışmalarda optimize edilmiş olan reaksiyon koşullarında hem klasik ısıtma yöntemleriyle, hem de mikrodalga ısıtmalı katı faz reaksiyonları kullanılarak yapılan denemelerde, ürünler % 90’a varan verimlerle başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Klasik ısıtma yöntemleri ile DMF içerisinde bir baz varlığında gerçekleştirilen süstitüsyon reaksiyonlarında çıkış maddesi olarak kullanılan tosilat türevinin bir miktarının hidroliz olduğu tespit edilmiştir. Diğer taraftan, mikrodalga ısıması ile yapılan katı faz reaksiyonlarında hedef ürünlerin saflığının ve verimlerin daha yüksek olduğu görülmüştür. Sentezi gerçekleştirilen tiyofen-pirol-tiyofen yapısına sahip ve azobenzen, kumarin ve floresein gibi kromofor gruplar ile türevlendirilmiş monomerlerin kimyasal yapıları, FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR, kütle spektrometre ve elemenet analizi tekniklerinin kullanıldığı ayrıntılı spektral analiz çalışmaları ile aydınlatılmıştır.



(Reaksiyon 5.7)

2-(2,5-Di-2-tiyofenil-1H-pirol-1-il)etil 4-metilbenzensülfonat (**147**) ile floresein metil esteri (**115**) arasındaki nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu sonucunda elde edilen hedef ürünün (**150**) FTIR spektrumunda (**EK-24**); tiyofen, pirol ve benzen halkalarına ait aromatik C-H gerilmelerinden kaynaklanan pikler 3094 cm^{-1} ve 3047 cm^{-1} 'de yer alırken, alifatik C-H gerilmeleri ise $2949\text{--}2935\text{ cm}^{-1}$ aralığında yer almaktadır. FTIR spektrumundaki en şiddetli ve karakteristik gerilme bantları 1729 cm^{-1} ve 1642 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Bu gerilme bantları sırası ile floresein halka sisteminde yer alan ester grubu --C=O gerilmesi ile kinoid yapıdaki halkada bulunan --C=O gerilmelerinden ileri gelmektedir. FTIR spektrumundan elde edilen bu ön bilgi, floresein halkasının tiyofen-pirol-tiyofen zincirine bağlı olduğunu ortaya koymaktadır.

Metil 2-(6-(2-(2,5-(ditiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etoksi)-3-okso-3H-ksanten-9-il) benzoatın (**150**) ^1H NMR spektrumu (**EK 1.24.1**) incelendiğinde; floresein halkasındaki

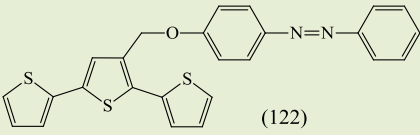
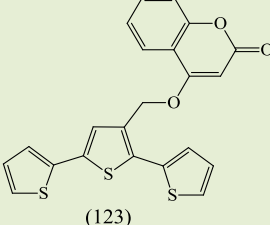
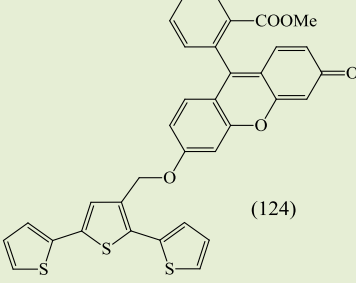
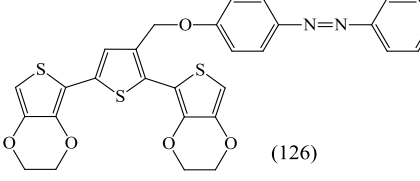
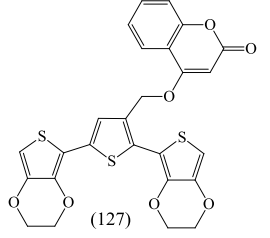
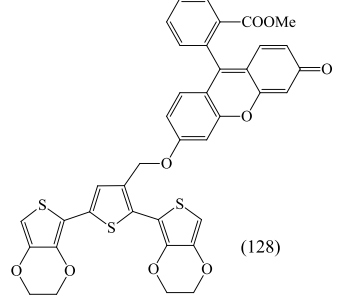
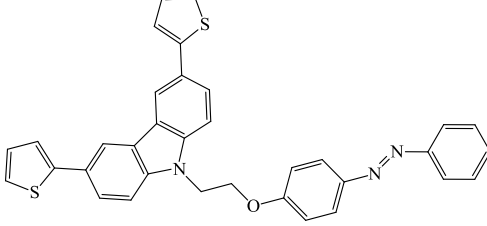
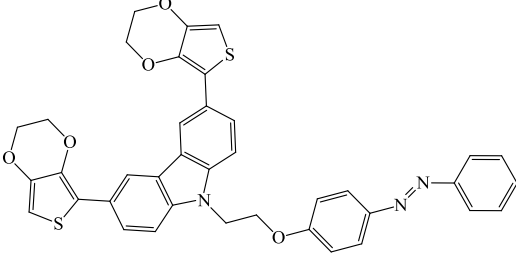
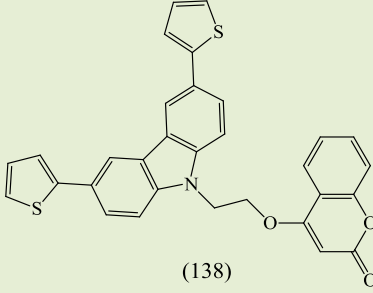
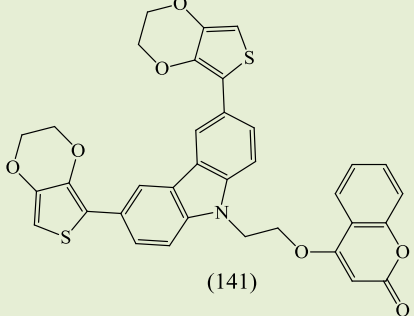
ester grubu $-\text{CH}_3$ protonlarının 3,62 ppm'de tekli pik, kinoid halkada bulunan olefinik Hi, Hh ve Hg protonlarının ise 6,43-6,62 ppm'de pik çoklukları şeklinde spektrumda yer aldığı görülmektedir. Karakteristik olarak 6,36 ppm'de tekli, 4,04 ppm ve 4,62 ppm'de üçlü ($J=6$ Hz) olarak tespit edilen pikler ise pirol halkasındaki aromatik Hd protonlarından ve etilen köprüsündeki alifatik Hf ve He protonlarından kaynaklanmaktadır. Floresein halka sistemindeki ester grubuna komşu karbon atomunda bulunan Hk protonu ise diğer protonlardan farklı olarak 8,21 ppm'de ikili ($J=6,8$ Hz) pik şeklinde spektrumda yer almaktadır. Tiyofen halkalarına ait Ha protonları da benzer şekilde, oldukça belirgin olarak hem Hc, hem de Hb ile eşleşmiş biçimde ($J= 0,8$ Hz ve $J= 6$ Hz) 7,35 ppm'de gözlenmektedir. Ürünün yapısında bulunan diğer proton türlerinin de beklenen kimyasal kayma ve eşleşme şekillerine uygun olarak spektrumda bulunduğu görülmektedir.

^1H NMR spektrumuna benzer biçimde ^{13}C NMR spektrumu da (**EK 1.24.2**) ürünün yapısını tam olarak desteklemektedir. C16 ve C17 olarak simgelenen etilen köprüsü karbonları ile ester grubu metil karbonu C40 sırasıyla 43,4 ppm, 67,2 ppm ve 52,4 ppm'de gözlenmektedir. Floresein halkasının ürünün yapısında yer aldığına dair en önemli kanıt ise 185,6 ppm, 165,5 ppm ve 164,2 ppm'de tespit edilen piklerden elde edilmiştir. Bu piklerden 185,6 ppm'de olan kinonid C30 karbonuna, 165,5 ppm'de olan ester karbonil karbonuna ve 164,2 ppm'de olan pik ise floresein halkasının etilen köprüsüne bağlandığı oksijen atomuna komşu C19 karbonuna aittir. Bu verilere ilave olarak, spektrumda, ürünün yapısında bulunan diğer karbon atomlarına ait yirmi bir farklı pik de yer almaktadır.

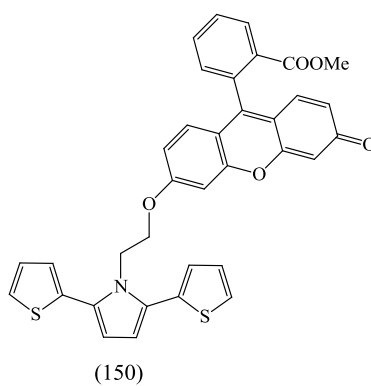
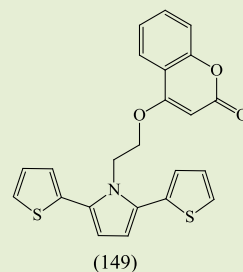
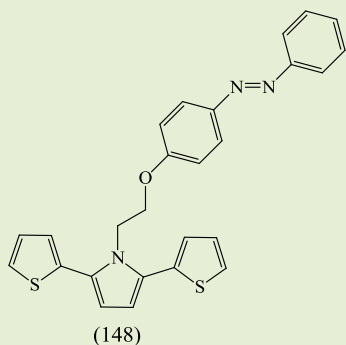
Metil 2-(6-(2-(2,5-(ditiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etoksi)-3-okso-3H-ksanten-9-il) benzoat (**150**) için kaydedilen kütle spektrumunda (**EK-24c**); ürüne ait 603 m/z kütleli molekül iyon piki (M^+ $\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{NO}_5\text{S}_2$, m.k.: 603,7) görülmektedir. Spektral analizlere ilave olarak saf ürün ile yapılan element analizi sonuçları C % 70,08; H % 3,92; N % 2,11, teorik olarak hesaplanan element yüzdeleri ile ($\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{NO}_5\text{S}_2$, C % 69,63; H % 4,17; N % 2,32) uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

Sonuç olarak bütün bu çalışmalar neticesinde, yapılarında azobenzen, kumarin ve floresein gibi oldukça güçlü kromofor gruplar içeren tertiyofen, tiyofen-karbazol-tiyofen ve tiyofen-pirol-tiyofen yapısındaki farklı monomerlerin sentezi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bu tiyofen ve pirol esaslı monomerler çizelge 5.3’de yer almaktadır.

Çizelge 5.3 Yapısında kromofor gruplar bulunduran tiyofen ve pirol türevleri

Tertiyofen Türevleri		
 (122)	 (123)	 (124)
 (126)	 (127)	 (128)
Tiyofen-Karbazol-Tiyofen Türevleri		
 (137)	 (140)	
 (138)	 (141)	

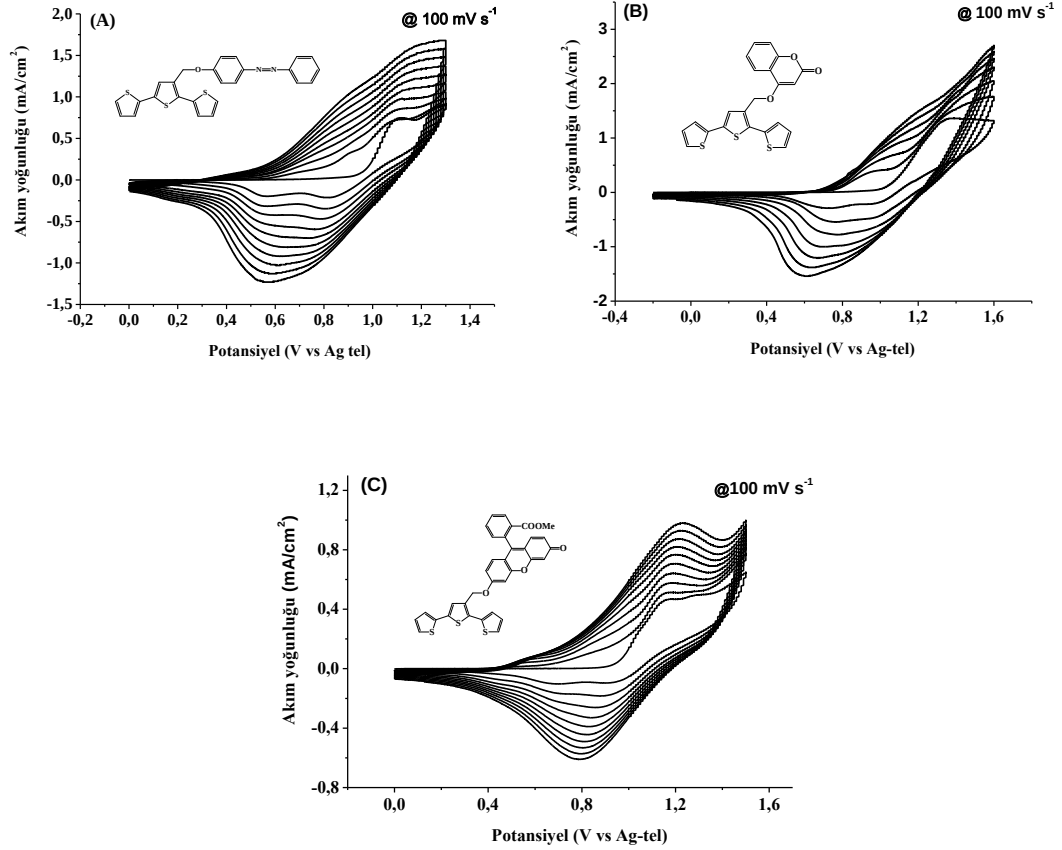
Tiyofen-Pirol-Tiyofen Türevleri



Farklı kromofor gruplar içeren tiyofen ve pirol türevlerinin sentezinin ardından, söz konusu bu monomerlerin ve monomerlerden elde edilen iletken polimerlerin elektrokimyasal ve optik özelliklerinin incelenmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalardan, monomerlerinin elektrokimyasal oksidasyon potansiyelleri ile monomerlerden elde edilen iletken polimerlerin UV-Vis absorpsiyon davranışları ve bant aralıkları (band gap, E_g) gibi fotovoltaiik hücre uygulamalarına yönelik öngörülerde bulunulmasına ışık tutacak veriler elde edilmiştir.

Bu amaçla ilk olarak, azobenzen, kumarin ve floresein içeren tertiyofen türevlerinin (122-124) elektroaktiviteleri belirlenmiştir. 0,1 M $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ destek elektroliti içerisinde ITO cam elektrot, Pt tel ve psödo-referans Ag tel üç elektrot sistemi ile farklı potansiyel aralıklarında 100 mV/s tarama hızında yapılan dönüşümlü voltametri çalışmaları sonucunda, bu tertiyofen monomerlerinin hepsinin elektroaktif olduğu ve

farklı potansiyellerde oksidasyona uğrayarak ITO elektrot yüzeylerinde ince polimer film tabakaları oluşturdıkları tespit edilmiştir. Tertiyoferen türevleri için kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar şekil 5.1' yer almaktadır.



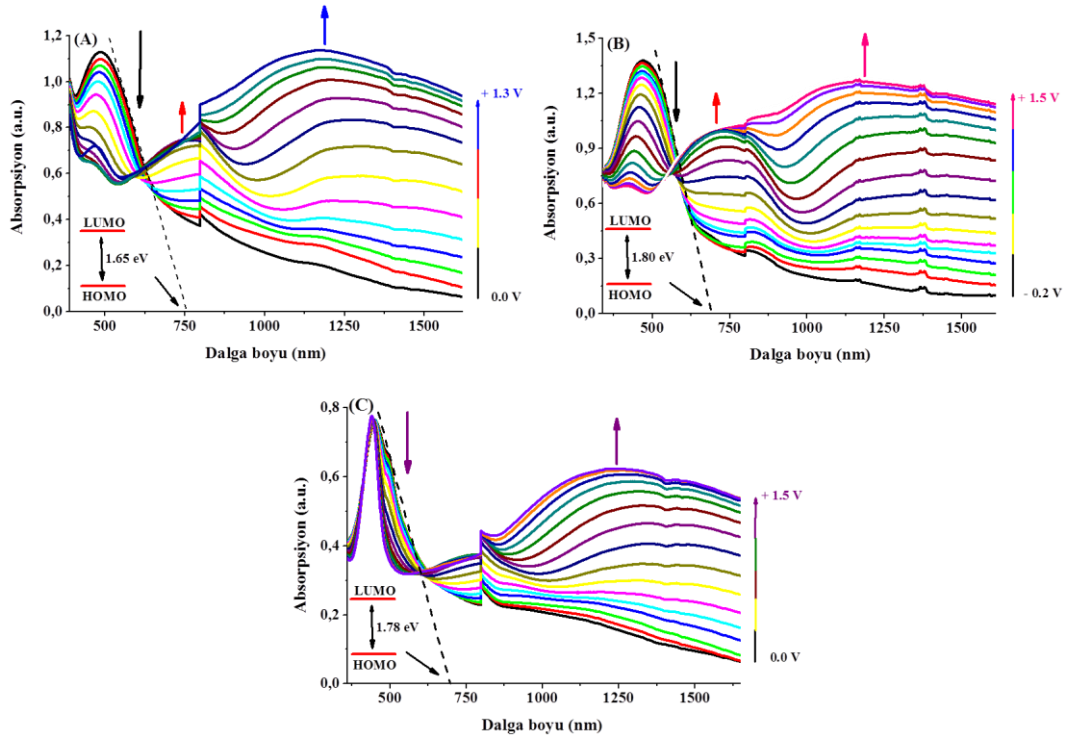
Şekil 5.1.a. 1-(4-([2,2':5',2''-Tertiyoferen]-3'-ilmetoksi)fenil)-2-fenildiazenin (**122**), b. 4-([2,2':5',2''-tertiyofen]-3'-ilmetoksi)-2H-kromen-2-onun (**123**), c. metil 2-(6-([2,5':5',2''-tertiyofen]-3'-ilmetoksi)-3-okso-3H-ksanten-9-il) benzoatın (**124**) dönüşümlü voltamogramları

Söz konusu tertiyoferen türevlerinin dönüşümlü voltamogramları incelendiğinde; monomerlerin hepsinin + 1,0 V'un üzerindeki potansiyellerde tersinmez bir oksidasyon reaksiyonu verdikleri açıkça görülmektedir. Monomerlerin oksidasyonunu takip eden ikinci ve üçüncü döngülerde meydana gelen iletken polimerler ise artan akım yoğunlukları ile birlikte tersinir oksidasyon pikleri sergilemektedirler. Klasik birer elektropolimerizasyon örneği olan bu dönüşümlü voltamogramlardan elde edilen verilere göre 1-(4-([2,2':5',2''-tertiyofen]-3'-ilmetoksi)fenil)-2-fenildiazen (**122**)

monomerinin diğer tertiyofen türevlerine göre daha düşük potansiyellerde ($E_{oks}monomer = +1,1$ V, $E_{oks}polimer = +0,9$ V) yükseltgenerek polimerleştiği anlaşılmıştır. Kromofor gruplar ile türevlendirilmiş tertiyofen monomerleri ve iletken homopolimerlerine ait yükseltgenme potansiyelleri çizelge 5.4’de özetlenmiştir.

Dönüşümlü voltametri çalışmalarının devamında, ITO cam elektrot yüzeylerine kaplanmış olan iletken homopolimer filmlerin spektral ve spektroeletrokimyasal özellikleri incelenmiştir. İlk olarak, iletken polimer filmlerin nötral hallerinin UV-Vis-yakın IR absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir. Bu çalışmalarda; poli(1-(4-([2,2':5',2''-tertiyofen]-3'-ilmetoksi)fenil)-2-fenildiazen)’in **(151)** $\lambda_{maks} = 500$ nm, poli(4-([2,2':5',2''-tertiyofen]-3'-ilmetoksi)-2H-kromen-2-on)’un **(152)** $\lambda_{maks} = 475$ nm ve poli(metil 2-(6-([2,5':5',2''-tertiyofen]-3'-ilmetoksi)-3-okso-3H-ksanten-9il)benzoat)’ın da **(153)** $\lambda_{maks} = 475$ nm’de absorpsiyon yaptığı tespit edilmiştir. Normalize edilmiş olan bu absorpsiyon spektrumlarından yararlanılarak iletken polimerlerin bant aralık enerjileri de (E_g) hesaplanmıştır. Polimerlerin absorpsiyon bandları üzerinden çizilen teğetlerin x eksenini kestiği dalga boyu değerlerinden yararlanılarak $E_g = 1240/\lambda$ formülüne göre yapılan hesaplama sonuçlarına göre en düşük bant aralığına ($E_g = 1,65$ eV) sahip polimerin azobenzen ile türevlendirilmiş tertiyofen yapısındaki iletken polimer **(151)** olduğu tespit edilmiştir.

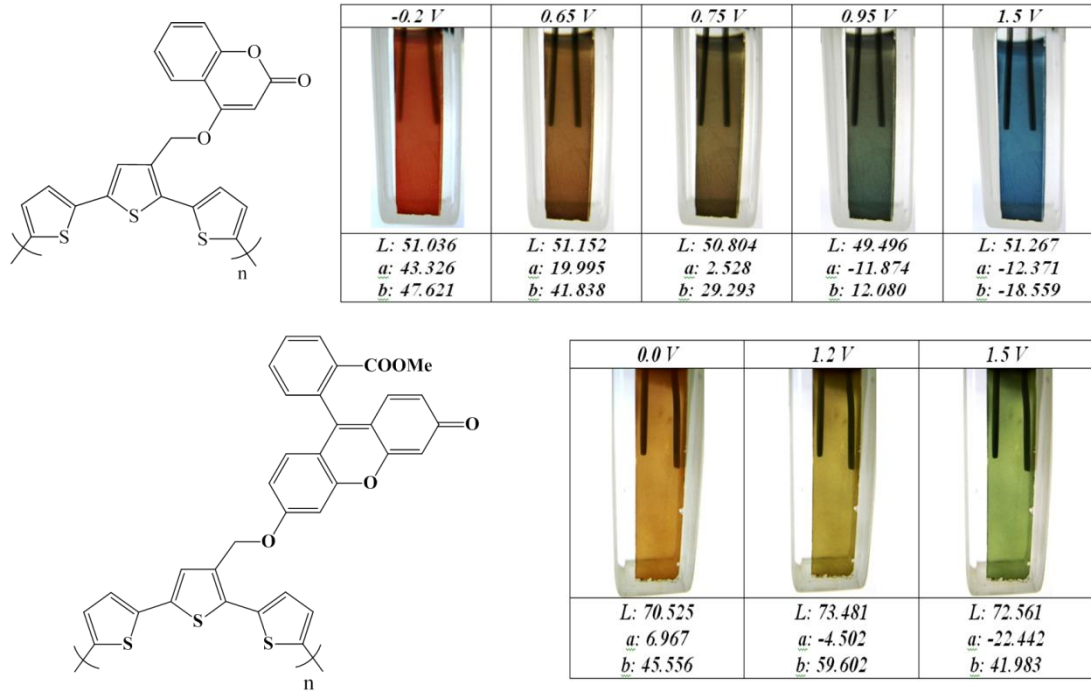
İletken polimerlerin nötral hallerindeki UV-Vis-yakın IR absorpsiyon spektrumlarının yanı sıra yükseltgenmiş yapılarının da absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir. Bu çalışmalarda; polimer filmlere uygulanan potansiyel fark arttıkça yakın IR bölgesindeki (~900 – 1200 nm) absorpsiyon şiddetlerinin de doğru orantılı olarak arttığı gözlenmiştir. Bu durum, polimerlerin iletkenlik mekazisması için oldukça önemli olan polaron ve bipolaron türlerinin meydana geldiğinin bir göstergesidir. Başka bir deyişle, tertiyofen yapısındaki bu polimer filmler pozitif olarak katkılanabilme (p-doping) özelliğine sahiptir. İletken polimerlerin nötral ve yükseltgenmiş hallerine ait absorpsiyon spektrumları şekil 5.2’de gösterilmiştir.



Şekil 5.2.a. Poli(1-(4-([2,2':5',2''-Tertiyofen]-3'-ilmetoksi)fenil)-2-fenildiazen) (**151**), b. poli(4-([2,2':5',2''-tertiyofen]-3'-ilmetoksi)-2H-kromen-2-on) (**152**), c. poli(metil 2-(6-([2,5':5',2''-tertiyofen]-3'-ilmetoksi)-3-okso-3H-ksanten-9-il)benzoat)' ın (**153**) UV-Vis-yakın IR spektrumları

Diğer taraftan, polimerlere uygulanan potansiyel farkların değişmesiyle birlikte iletken polimer filmlerin renklerinin de değiştiği yani elektrokromik davranış serigiledikleri anlaşılmıştır. Kırmızıdan yeşile oldukça geniş bir skalada renk değiştirebilen tertiyofen türevlerinin sahip olduğu renk türü ve tonları, renk koordinatları olarak bilinen L , a , b değerleri cinsinden kolorimetrik çalışmalar ile belirlenmiştir (Şekil 5.3).



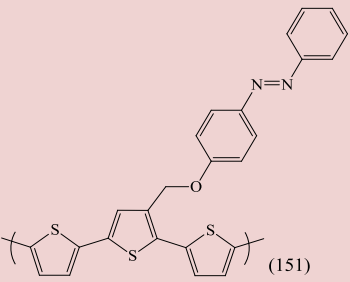
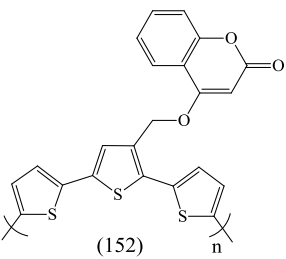
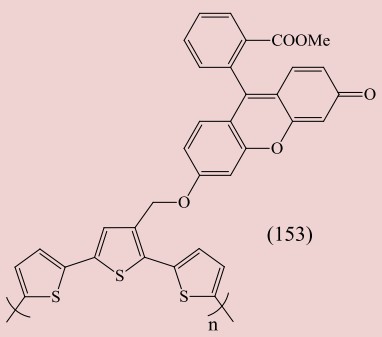


Şekil 5.3 Kromofor gruplar içeren tertiyofen yapısındaki iletken polimer filmlerin elektrokromik özellikleri

Elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal çalışmalar, kromofor grupların benzer polimer zincirlerine bağlı olmasına rağmen, iletken polimerlerin elektronik ve optik davranışları üzerinde oldukça belirgin farklanmalar yarattığını ortaya koymuştur. Azobenzen, kumarin ve floresein gibi güçlü kromofor gruplarla modifiye edilmiş tertiyofen türevlerinden elde edilen iletken homopolimerlerin başta bant aralıkları olmak üzere, UV-Vis absorpsiyon dalga boylarının ve elektrokromik özelliklerinin birbirinden farklı olduğu görülmektedir (Çizelge 5.4).

Tertiyofen esaslı iletken polimerlerin elektrokimyasal ve optik davranışlarının incelendiği bu çalışmadan elde edilen sonuçlar bilimsel bir makale olarak *Journal of Electroanalytical Chemistry* (2014, 712, 215-222) dergisinde yayınlanmıştır.

Çizelge 5.4 Kromofor gruplar içeren tertiyofen homopolimerlerinin elektrokimyasal özellikleri

<i>Homopolimer</i>	<i>Yükseltgenme Potansiyelleri</i>	<i>Elektrokimyasal ve Optik Özellikler</i>
	$E_{ox}monomer = +1,11V$ $E_{oxpolimer} = +0,9V$	$\lambda_{maks} = 500 \text{ nm}$ $E_g = 1,65 \text{ eV}$
	$E_{ox}monomer = +1,37 \text{ V}$ $E_{oxpolimer} = +0,99 \text{ V}$	$\lambda_{maks} = 475 \text{ nm}$ $E_g = 1,80 \text{ eV}$
	$E_{ox}monomer = +1,45 \text{ V}$ $E_{oxpolimer} = +1,15 \text{ V}$	$\lambda_{maks} = 496 \text{ nm}$ $E_g = 1,78 \text{ eV}$

İletken polimerlerin yapısında bulunan farklı özelliklerdeki süstitüentler kadar polimer zincirlerinin konjuge yapısının da elektrokimyasal ve spektral davranışlar üzerinde önemli rol oynadığı bilinmektedir. Bundan dolayı, daha farklı elektronik ve optik özellikleri sahip iletken polimerler elde edebilmek amacıyla, tertiyofen esaslı monomerlerin yanı sıra, kromofor gruplar ile türevlendirilmiş olan EDOT-tiyofen-EDOT, tiyofen-pirol-tiyofen, tiyofen-karbazol-tiyofen ve EDOT-karbazol-EDOT gibi farklı konjuge sistemler içeren bileşiklerle de çalışılmıştır. Özellikle EDOT ve karbazol

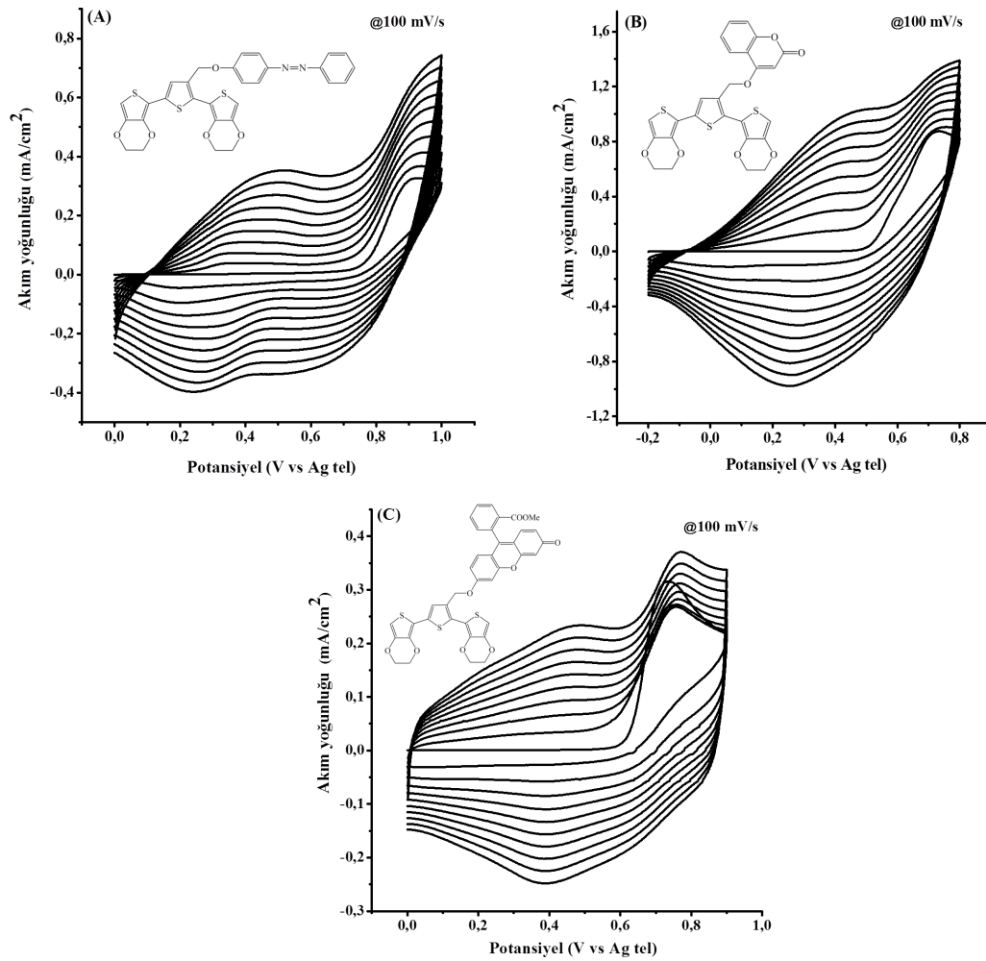
gibi güçlü elektron donör özelliğe sahip halka sistemleri ile hem monomerlerin, hem de iletken polimerlerin oksidasyon potansiyellerinin düşürülmesi hedeflenmiştir. Ayrıca söz konusu heteroaromatik yapıların, elde edilecek iletken polimerin UV-Vis absorpsiyon özelliklerine de önemli katkılarda bulunacağı düşünülmüştür.

Bu tür çalışmalara ilk olarak EDOT-tiyofen-EDOT yapısındaki monomerler kullanılarak başlanmıştır. Tertiyoferen türevlerinde olduğu gibi, sırasıyla dönüşümlü voltametri çalışmaları ile monomerlerin ve polimerlerin oksidasyon potansiyelleri tespit edilmiş, devamında ise iletken polimer filmlerin UV-Vis-yakın IR absorpsiyon spektrumları alınmıştır. Azobenzen, kumarin ve floresein kromofor grupları ile türevlendirilmiş EDOT-tiyofen-EDOT bileşiklerinin **(126-128)** ITO anot, Pt katot ve psedö-referans Ag tel kullanılarak 100 mV/s tarama hızında farklı potansiyel aralıklarında kaydedilen dönüşümlü voltamogramları şekil 5.4’de yer almaktadır.

Monomerlere ait dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde EDOT halka sisteminin oksidasyon potansiyelleri üzerindeki etkisi açıkça görülmektedir. Tertiyoferen yapısındaki monomerler için + 1,0 V’un üstünde olan oksidasyon potansiyelleri, yapıya EDOT halkasının dahil olmasıyla birlikte + 1,0 V’un altındaki değerlere düşmüştür. Diğer taraftan EDOT-tiyofen-EDOT türevlerinden elde edilen iletken polimerlerin oksidasyon potansiyelleri ise, tertiyoferen monomer yapısındaki analoglarına oranla neredeyse yarı yarıya daha düşüktür. Oksidasyon potansiyelleri arasındaki bu dramatik fark EDOT halkasının güçlü elektron donör özelliğinden dolayı monomerlerin iyonlaşma enerjilerinin düşmesinden yani daha kolay elektron vermebilmelerinden kaynaklanmaktadır.

EDOT halka sisteminin monomerlerin yapısında yer alması sadece oksidasyon potansiyellerini değil aynı zamanda iletken polimer filmlerin UV-Vis absorpsiyon davranışlarını da önemli ölçüde değiştirmiştir. Örneğin, poli(4-([2,2':5',2''-tertiyoferen]-3'-ilmetoksi)-2H-kromen-2-on) **(152)** tertiyoferen yapısındaki iletken polimer filmin UV-Vis absorpsiyon dalga boyu $\lambda_{maks} = 475$ nm iken, EDOT halkaları içeren analogu olan poli(1-(4-(2,5-bis(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)tiyoferen-3'-ilmetoksi)fenil)-2-fenildiazen) **(151a)** için bu değer $\lambda_{maks} = 573$ nm’dir. Benzer durum, EDOT halkası

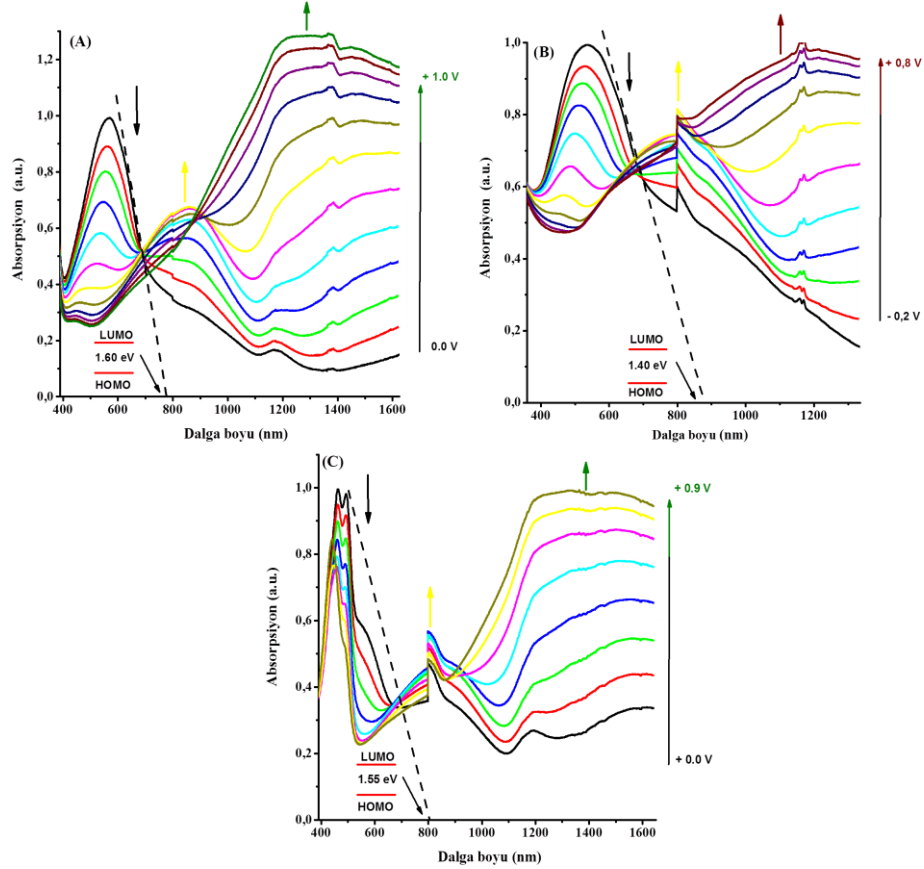
içeren diğer iletken polimer türevleri, poli(4-((2,5-bis(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)tiyofen-3'-ilmetoksi)-2H-kromen-2-on) (**152a**) ve poli(metil 2-(6-((2,5-bis(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)tiyofen-3-ilmetoksi)-3-okso-3H-ksanten-9-il)benzoat) (**153a**) içinde geçerlidir. Bu sonuçlara göre EDOT-tiyofen-EDOT yapısındaki iletken polimer filmlerin absorpsiyon bantlarının tertiyofen türevlerine göre belirgin bir biçimde kırmızıya kaydığı (bathokromik etki) söylenebilir.



Şekil 5.4 Kromofor gruplar içeren EDOT-tiyofen-EDOT türü monomerlerin (**126-128**) dönüşümlü voltamogramları (0,1 M Bu₄NPF₆/ACN:DCM (4:1))

Polimer filmlerin nötral hallerine ait UV-Vis absorpsiyon dalga boylarındaki kırmızıya kayma eğilimi bant aralığı enerjilerine de yansımıştır. Tertiyofen türevi olan poli(4-([2,2':5',2''-tertiyofen]-3'-ilmetoksi)-2H-kromen-2-on)'un (**152**) bant aralığı $E_g = 1,8$ eV

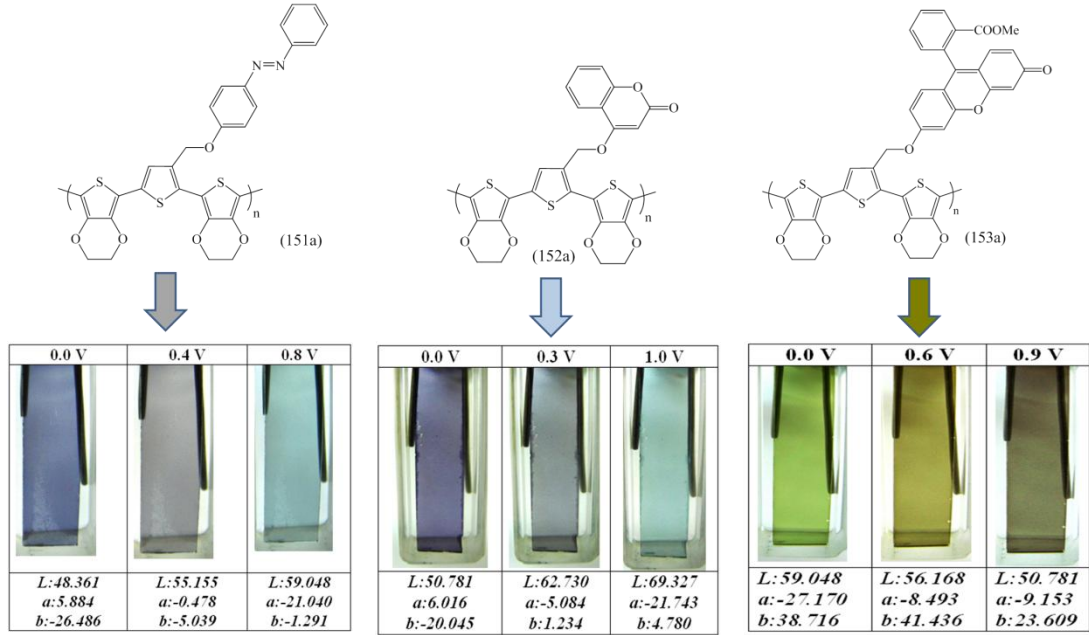
iken, poli(4-((2,5-bis(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)tiyofen-3'-ilmetoksi)-2H-kromen-2-on) (**152a**) için bu değer $E_g=1,4$ eV'a kadar düşmüştür (Şekil 5.5).



Şekil 5.5.a. Poli(1-(4-(2,5-bis(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)tiyofen-3'-ilmetoksi)fenil)-2 fenildiazen) (**151a**), b. poli(4-((2,5-bis(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)tiyofen-3'-ilmetoksi)-2H-kromen-2-on) (**152a**), c. poli(metil 2-(6-((2,5-bis(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)tiyofen-3-ilmetoksi)-3-okso-3H-ksanten-9-il) benzoat)'ın (**153a**) UV-Vis-yakın IR spektrumları

Bütün bu çalışmalara ilave olarak, yapısında güçlü kromofor gruplar bulunan bu EDOT-tiyofen-EDOT esaslı iletken polimerlerle yapılan spektroeletrokimyasal testler, bu monomer sınıfının da tıpkı tertiyofen türevleri gibi elektrokromik özelliğe sahip olduğunu ortaya koymuştur. Farklı potansiyellerde iletken polimer film yüzeylerinden alınan ve şekil 5.6'da yer verilmiş olan fotoğralar incelendiğinde, renk skalalarının tertiyofen bazlı iletken polimerden oldukça farklı olduğu görülmektedir. Bu durum, EDOT halkasının yapıya dahil olması ile polimere ait değişiklik gösteren özelliklerin

sadece oksidasyon potansiyelleri ve bant aralıkları ile sınırlı kalmadığı anlamına gelmektedir.



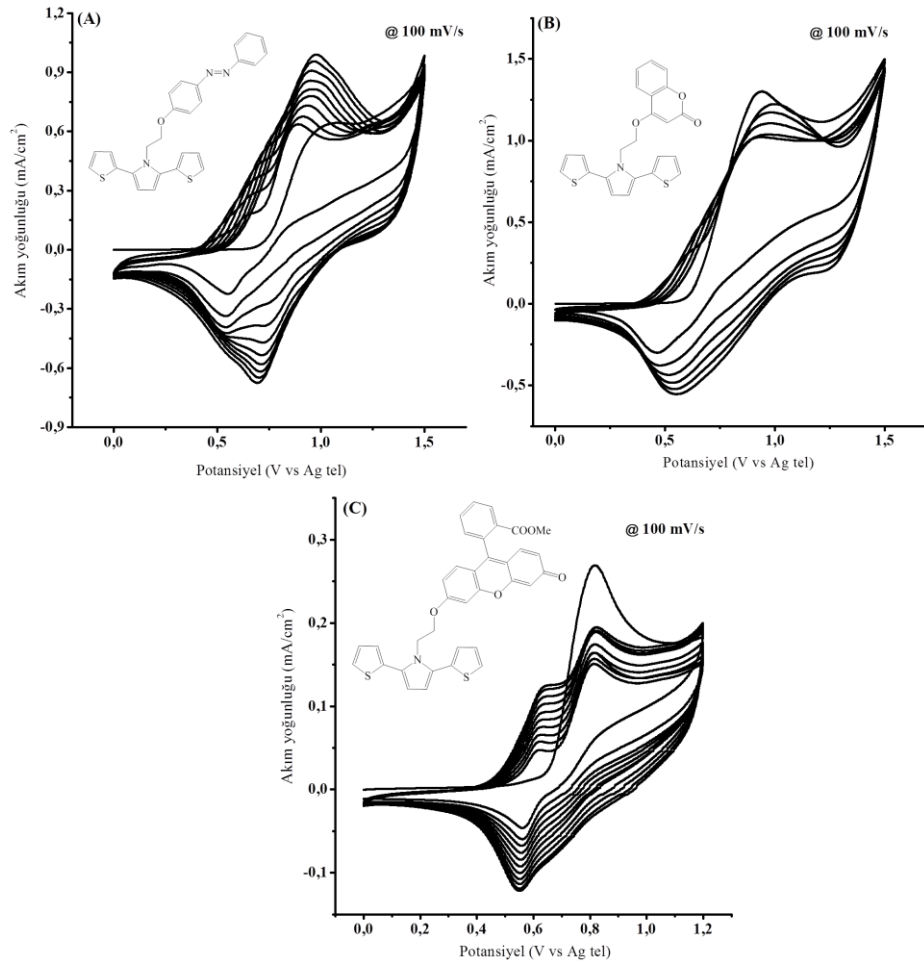
Şekil 5.6 Kromofor gruplar içeren EDOT-tiyofen-EDOT esaslı iletken polimerlerin elektrokromik davranışları

EDOT halkasına benzer biçimde, monomerlerin ve iletken polimerlerin elektrokimyasal ve optik özelliklerine katkı sağlayacağı düşünülen diğer bir halka sistemi de karbazol heteroaromatik yapısıdır. Tıpkı EDOT gibi güçlü elektron donör özelliğe sahip bu bileşik aynı zamanda UV-Vis bölgedeki farklı dalga boylarında ($\lambda_{maks}= 390$ nm ve $\lambda_{maks}= 540$ nm) absorpsiyon yapabilmektedir. Bundan dolayı, karbazol halka sisteminin iletken polimerlerin optik davranışlarına en az güçlü kromofor süstitüentler kadar katkı ve çeşitlilik sağlayabileceği düşünülmüştür.

Doktora tez çalışması kapsamında sentezlenen ve kromofor gruplarla modifiye edilmiş olan tiyofen-karbazol-tiyofen ve EDOT-karbazol-EDOT yapısındaki yeni monomerlerle **(137, 138, 140 ve 141)** yapılan dönüşümlü voltametri çalışmaları sonucunda, azobenzen ve kumarin halka sistemlerini içeren bu monomerlerin hepsinin elektroaktif olduğu ve polimerleşerek elektrot yüzeylerine kaplandığı gözlenmiştir. Pt tel anot, Pt katot ve psedö-referans Ag tel üç elektrot sistemi kullanılarak 0,1 M Bu₄NBF₄/ACN:DCM (5:1)

destek elektroliti içerisinde 150 mV/s tarama hızında farklı potansiyel aralıklarında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar **EK 2.1**'de yer almaktadır. Söz konusu monomerlerin ITO cam elektrot yüzeylerine kaplandığı dönüşümlü voltametri çalışmaları ile iletken polimer filmlerin UV-Vis-yakın IR absorpsiyon spektroskopisi ve spektroeletrokimyasal özelliklerine yönelik çalışmalara hali hazırda devam edilmektedir. Yapılan ön denemelerden elde edilen sonuçlar, tiyofen-karbazol-tiyofen ve EDOT-karbazol-EDOT yapısındaki iletken polimerlerin diğer tiyofen türevlerinden farklı UV-Vis absorpsiyon dalga boylarına, bant aralıklarına ve elektromik özelliklere sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Bazı elektrokimyasal testlerin ve kolorimetrik çalışmaların tamamlanma aşamasında olmasından dolayı bu tür iletken polimerlere ait test sonuçlarına tez kapsamında yer verilmemiştir.

Güçlü kromofor grupların tiyofen ve karbazol halkaları üzerinden monomer zincirlerine bağlı olduğu tertiyofen ve tiyofen-karbazol-tiyofen türevlerinin yanı sıra, elektrokimyasal ve spektral özellikleri incelenen son monomer sınıfı ise tiyofen-pirol-tiyofen bileşikleridir. Azobenzen, kumarin ve floresein sübstitüentlerinin etilen köprüleri üzerinden pirol halkası azot atomuna bağlı olduğu bu pirol monomerlerinin elektroaktiviteleri farklı potansiyel aralıklarında gerçekleştirilen dönüşümlü voltametri çalışmaları ile belirlenmiştir. 0,1 M Bu₄NBF₄/ACN destek elektroliti içerisinde ITO cam elektrot kullanılarak 100 mV/s tarama hızında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar, bu pirol monomerlerinin ortalama +1,1 V ile +1,4 V arasındaki farklı potansiyelerde tersinmez redoks reaksiyonları verdiğini göstermiştir (Şekil 5.7). Ayrıca, voltamogramlarda, ITO cam elektrot yüzeylerine kaplanmış iletken polimer filmler için giderek artan akım yoğunluklarına sahip tersinir yükseltgenme-indirgenme pikleri de mevcuttur. Üç farklı pirol türevi kullanılarak yapılan bu voltametrik çalışmalar sonucunda, hem monomerler, hem de iletken polimerler için tespit edilen oksidasyon potansiyelleri çizelge 5.5'de yer almaktadır.

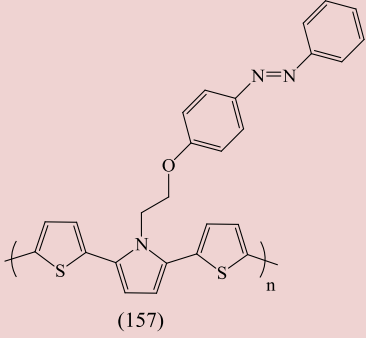
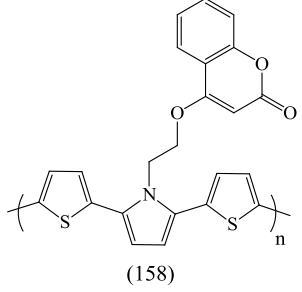
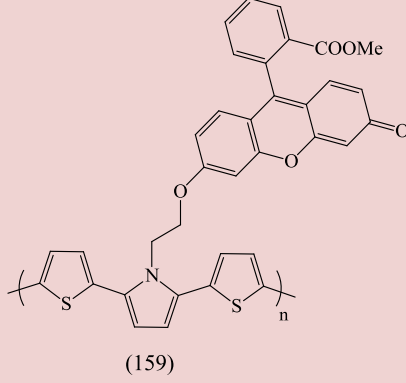


Şekil 5.7.a. Poli(1-(2-(4-(fenildiazenil)fenoksi)etil)-2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol) (**157**), b.poli(4-(2-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etoksi)-2H-kromen-2-on) (**158**), c. poli(metil 2-(6-(2-(2,5-(ditiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etoksi)-3-okso-3H-ksanten-9-il)benzoat)'ın (**159**) dönüşümlü voltamogramları

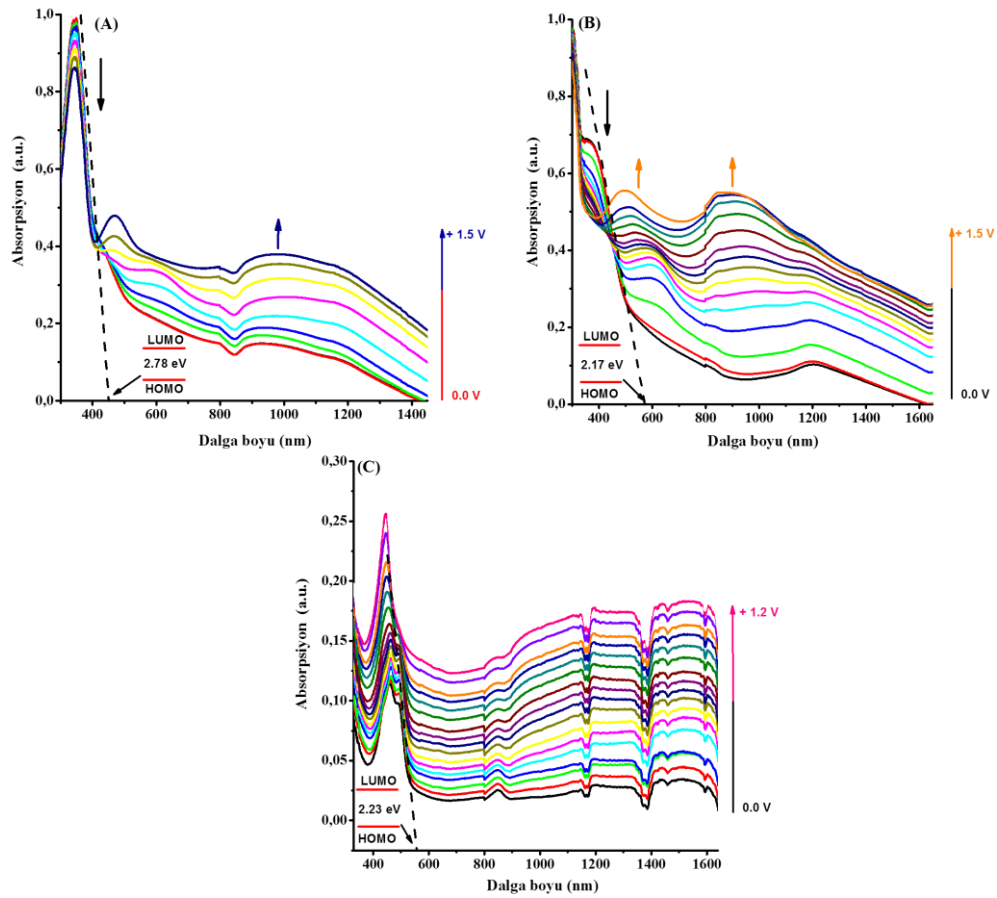
Tiyofen-pirol-tiyofen yapısındaki monomerlerin oksidasyon potansiyellerinin tespit edilmesinin ardından, ITO cam elektrot yüzeylerine potansiyodinamik elektropolimerizasyon tekniği ile kaplanmış olan iletken polimer filmlerin spektral davranışlarının incelenmesine yönelik kapsamlı çalışmalar yapılmıştır. İlk olarak, iletken polimerlerin nötral haldeki formlarına ait UV-Vis-yakın IR absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir. Elde edilen sonuçlar, bu pirol esaslı iletken polimerlerin absorpsiyon dalga boylarının kromofor gruplar ile türevlendirilmiş tertiyofen ve tiyofen-karbazol-tiyofen yapısındaki diğer polimerlere göre belirgin olarak maviye kaydığını (hipsokromik etki) göstermiştir. Bu verilere ilave olarak, UV-Vis absorpsiyon dalga

boyu değerlerinin kullanıldığı bant aralığı enerji hesaplamaları da yapılmıştır. Azobenzen, kumarin ve floresein gibi güçlü kromofor gruplar içeren bu pirol esaslı iletken polimerlere ait bant aralığı enerjilerinin hepsinin 2,0 eV'un üstünde olduğu belirlenmiştir (Şekil 2.8).

Çizelge 5.5 Tiyofen-pirol-tiyofen yapısındaki iletken polimerlerin elektrokimyasal ve spektral özellikleri

<i>Homopolimer</i>	<i>Yükseltgenme Potansiyelleri</i>	<i>Elektrokimyasal ve Optik Özellikler</i>
 (157)	$E_{ox}monomer = +1,43V$ $E_{oxpolimer} = +0,98 V$	$\lambda_{maks} = 345 \text{ nm}$ $E_g = 2,78 \text{ eV}$
 (158)	$E_{ox}monomer = +1,4 V$ $E_{oxpolimer} = +0,99 V$	$\lambda_{maks} = 373 \text{ nm}$ $E_g = 2,17 \text{ eV}$
 (159)	$E_{ox}monomer = +1,16 V$ $E_{oxpolimer} = +0,82 V$	$\lambda_{maks} = 460 \text{ nm}$ $E_g = 2,23 \text{ eV}$

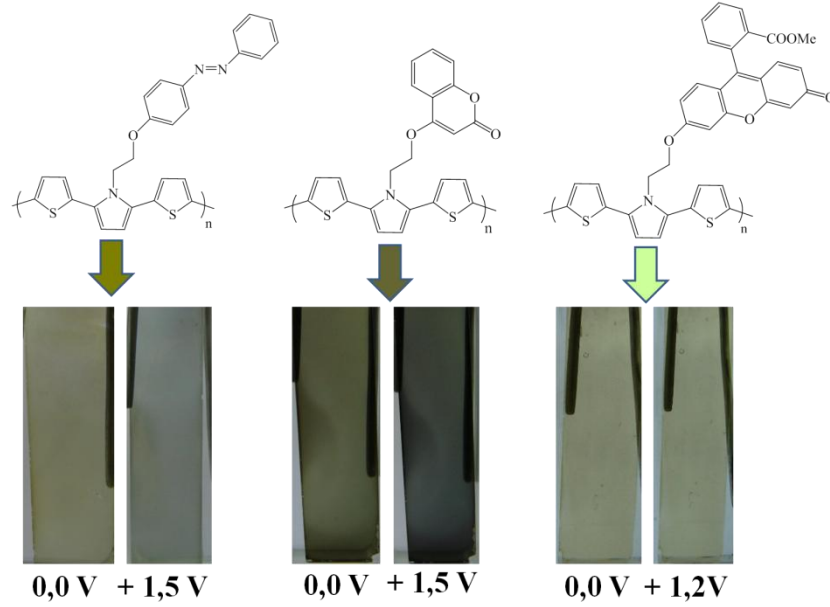
Polimer kaplı ITO elektrotların kullanıldığı spektroelektrokimyasal çalışmalarda ise iletken polimer filmlerin pozitif katkılanma (p-doping) davranışları ile elektrokromik özellikleri araştırılmıştır. Bu çalışmalarda; uygulanan pozitif potansiyel arttıkça, pirol esaslı iletken polimerlerin hepsinin yakın IR bölgesindeki absorpsiyon şiddetlerinin de arttığı gözlenmektedir. Bu durum, daha önce de belirtildiği gibi, iletken polimer filmlerde polaron ve bipolaron olarak adlandırılan pozitif yük merkezlerinin oluşumuna dayanmaktadır.



Şekil 5.8.a. Poli(1-(2-(4-(fenildiazenil)fenoksi)etil)-2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol) (**157**), b.poli(4-(2-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etoksi)-2H-kromen-2-on) (**158**), c. poli(metil 2-(6-(2-(2,5-(ditiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etoksi)-3-okso-3H-ksanten-9-il)benzoat) (**159**) iletken polimer filmlerinin UV-Vis-yakın IR spektrumları

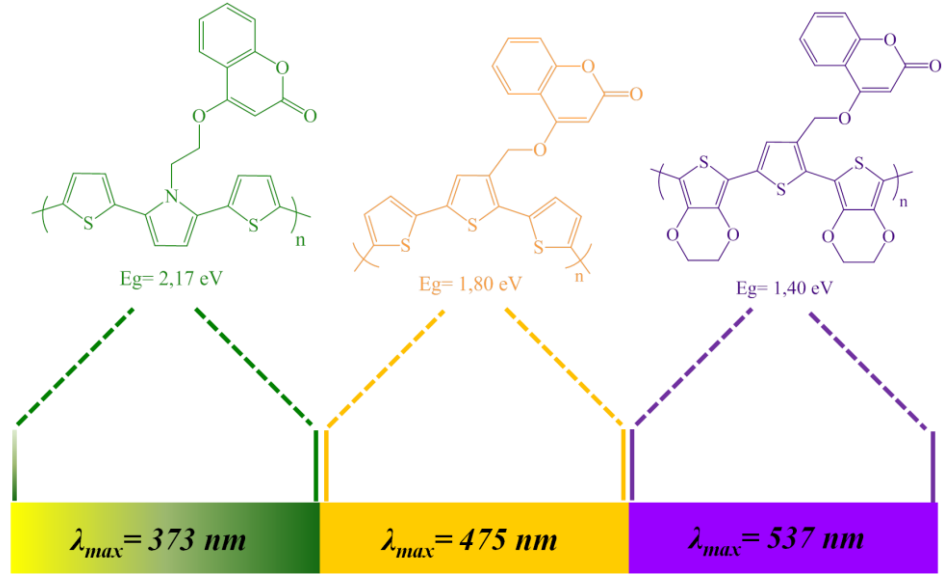
Diğer taraftan, iletken polimer filmlerin elektrokromik özelliklerine yönelik olarak yapılan çalışmalarda; poli(1-(2-(4-(fenildiazenil)fenoksi)etil)-2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-

pirol) (**157**) ve poli(4-(2-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etoksi)-2H-kromen-2-on)'un (**158**) nötral ve yükseltgenmiş hallerindeki renklerinin farklı olduğu belirlenmiştir. Poli(metil 2-(6-(2-(2,5-(ditiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etoksi)-3-okso-3H-ksanten-9-il)benzoat) (**159**) iletken polimer filmlerle gerçekleştirilen denemelerde ise bu pirol türevinin nötral ve yükseltgenmiş formlarının birbirine çok yakın renklere sahip olduğu anlaşılmıştır (Şekil 5.9).



Şekil 5.9 Kromofor gruplar içeren tiyofen-pirol-tiyofen esaslı iletken polimerlerin elektrokromik davranışları

Sonuç olarak bu çalışmalarla, yapılarında azobenzen, kumarin ve floresin gibi güçlü kromofor gruplar içeren tiyofen ve pirol esaslı iletken polimerin birbirinden çok farklı elektrokimyasal ve spektral özelliklere sahip olduğu ortaya konmuştur. Kromofor grup türlerinin değişimi ve monomer zincir yapılarının çeşitliliği, iletken polimerlerin, özellikle, UV-Vis absorpsiyon davranışları ile bant aralığı enerjileri arasında belirgin bir fark oluşturmuştur. Bu durum, tez çalışması kapsamında sentezlenen monomer ve iletken polimerlerin çeşitliliği açısından oldukça önemlidir. Örneğin, kromofor grup olarak kumarin halka sistemini içeren tertiyofen, EDOT-tiyofen-EDOT ve tiyofen-pirol-tiyofen yapısındaki iletken polimerlerin, elektromanyetik spektrumun geniş bir aralığındaki farklı dalga boylarında absorpsiyon yapabildikleri gözlenmiştir (Şekil 5.10).



Şekil 5.10 Kumarin halka sistemi içeren farklı yapıları sahip iletken polimerlerin elektronik ve spektral özellikleri

Benzer şekilde monomer zincir yapısının aynı olduğu fakat kromofor grupların değiştiği tiyofen ve pirol türevlerinden elde edilen iletken polimerlerin de UV-Vis bölgesinin farklı dalga boyu aralıklarında absorpsiyon yaptıkları belirlenmiştir. Elde edilen bu sonuçların, tez çalışmasının en önemli hipotezlerinden biri olan “*güneş ışınlarının geniş bir aralığındaki dalga boylarını absorplayabilecek güçlü kromofor gruplar içeren iletken polimerlerin kullanımı*” yaklaşımını deneysel olarak desteklediği ve fotovoltaik uygulamalar alanına önemli katkılar sağlayacağı söylenebilir.

5.2 Güçlü Kromofor Gruplar İçeren Çözünür İletken Polimerlerin Sentezi ve Fotovoltaik Hücre Uygulamaları

Bir önceki bölümde sentezlerine ve elektrokimyasal özelliklerine yer verilmiş olan güçlü kromofor gruplarla türevlendirilmiş tiyofen monomerlerinden elde edilecek iletken polimerlerin, fotovoltaik hücre uygulamalarında önemli avantajlara sahip olabileceklerinden bahsedilmişti. Tez çalışmasının bu bölümünde ise söz konusu bu iletken polimerlerin fotovoltaik performanslarının test edilmesine yönelik dağıtılmış heteroeklemlerli fotovoltaik hücre denemelerine yer verilmiştir.

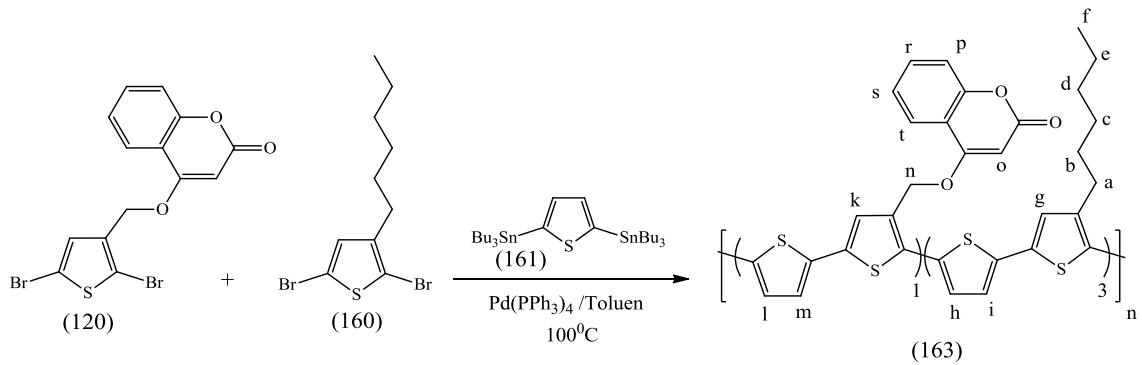
Dağıtılmış hetereoeklemlı fotovoltaiik hücre uygulamalarında monomerlerin direkt olarak ITO cam elektrot yüzeylerinde polimerleştirilmesi ve performanslarının bu şekilde test edilmesi tercih edilen bir yöntem değildir. Çünkü, bu tür fotovoltaiik hücre uygulamalarında iletken polimerlerin PCBM olarak bilinen (fenil-C61-bütirik asit metil esteri) ve elektron transfer mekanizmasına aracılık eden elektron akseptör karakterdeki bir bileşik ile homojen olarak karıştırılması gerekmektedir. Elektropolimerizasyon yöntemi ile elde edilen iletken polimer filmler homojen bir karışım olanağı sağlamadığından dolayı, dağıtılmış hetereoeklemlı fotovoltaiik hücre uygulamalarında genellikle kimyasal yöntemlerle hazırlanan ve organik çözücülerde çözünebilen polimerler kullanılmaktadır.

Diğer taraftan, tez kapsamında sentezlenmiş olan azobenzen, kumarin ve floresein gibi kromofor gruplar içeren farklı yapıdaki monomerlerden elde edilecek homopolimerlerin organik çözücülerde çözünme ihtimali oldukça düşüktür. Çözünürlük probleminin üstesinden gelebilmek amacıyla, kromofor gruplar içeren dibromtiyofen monomerleri ile uzun alkil zincirlerine sahip aromatik yapıların Stille eşleşme reaksiyonlarına dayanan sentez yöntemlerinin kullanılması planlanmıştır. Bu tür reaksiyonlarda kullanılacak uzun zincirli alkil sübstitüe aromatik bileşiklerin, polimerlerin organik çözücülerdeki çözünürlüklerine önemli ölçüde katkı sağlayacağı düşünülmüştür. Bu amaçla ilk olarak, eşdeğer miktar 4-[(2,5-dibromtiyofen-3-iletoksi)]-2H-kromen-2-on (**120**) ve 2,5-dibrom-3-hekziltiyofenin (**160**), 2,5-bis(tribütilkalay)tiyofen (**161**) organokalay reaktifi varlığındaki paladyum katalizli kopolimerizasyon reaksiyonları incelenmiştir. MeCN ve THF' nin yanı sıra DMF ve toluen gibi yüksek kaynayan sıvıların da çözücü olarak kullanıldığı çalışmalarda iki farklı paladyum katalizörü ($PdCl_2(PPh_3)_2$ ve $Pd(PPh_3)_4$) denenmiştir. Örnek bileşikler için en iyi sonuçlar, 100°C'de toluen içerisindeki $Pd(PPh_3)_4$ katalizli 48 saat'lik kopolimerizasyon reaksiyonları ile elde edilmiştir.

Optimize edilen reaksiyon koşullarında, 4-[(2,5-dibromtiyofen-3-iletoksi)]-2H-kromen-2-onun (**120**) yanı sıra diğer dibromtiyofen türevleri olan 1-[4-((2,5-dibromtiyofen-3-iletoksi)fenil)-2-fenildiazen] (**119**) ve metil 2-[6-(2,5-dibromtiyofen-3-iletoksi)-3-okso-3H-ksanten-9-il]benzoat (**121**) kullanılarak da benzer

kopolimerizasyon çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca, 2,5-dibrom-3-hekziltiyofen (**160**) yerine alternatif olarak 2,7-dibrom-9,9-dioktil-9H-fluorenin (**167**) kullanıldığı Stille eşleşme reaksiyonları da denenmiştir. Söz konusu bu çalışmalar neticesinde, 1-[4-((2,5-dibromtiyofen-3-ilmetoksi)fenil]-2-fenildiazen (**119**) ve 4-[(2,5-dibromtiyofen-3-ilmetoksi)]-2H-kromen-2-on (**120**) dibromtiyofen türevlerinin kopolimerleri başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Diğer taraftan, floresein süstitüe dibromtiyofen türevi olan metil 2-[6-(2,5-dibromtiyofen-3-ilmetoksi)-3-okso-3H-ksanten-9-il]benzoatın (**121**) kullanıldığı reaksiyonlardan ise olumlu sonuçlar elde edilememiştir. Bu tür çalışmalarda, her defasında, floresein halkası içeren dibromtiyofen türevinin büyük bir kısmının hiçbir değişikliğe uğramadan reaksiyon ortamında kaldığı, eşleşme reaksiyonlarının ise 2,5-bis(tribütilkalay)tiyofen (**161**) organokalay bileşiği ile uzun alkil zincirlerine sahip aromatik dibrom bileşikler (**160 ve 167**) arasında meydana geldiği anlaşılmıştır.

Kopolimerizasyon reaksiyonları sonucunda sentezlenen ham ürünlerin yapısında bulunan polar safsızlıkları ve katalizör kalıntılarını uzaklaştırmak amacıyla önce metanol ile Soxhlet ekstraksiyonu yapılmıştır. Sonraki aşamalarda ise farklı zincir uzunluklarına sahip kopolimer karışımından oligomerik ve düşük polimer zincir uzunluklarına sahip bileşikler, hekzanın kullanıldığı ekstraksiyon çalışmaları ile izole edilmiştir. Devamında ise kloroform kullanılarak tekrarlanan benzer işlemlerle uzun zincir uzunluğuna, başka bir deyişle yüksek molekül ağırlıklarına sahip hedef kopolimerler elde edilmiştir.



(Reaksiyon 5.8)

Eşdeğer miktardaki 4-[(2,5-dibromtiyofen-3-iletoksi)]-2H-kromen-2-on (**120**) ve 2,5-dibrom-3-hekziltiyofen (**160**) ile iki eşdeğer 2,5-bis(tribütilkalay)tiyofen (**161**) kullanılarak gerçekleştirilen kopolimerizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen saf ürünün (**163**) FTIR spektrumu (**EK 1.29**) incelendiğinde; aromatik C-H gerilmelerinden kaynaklanan bantların 3063 cm^{-1} dolaylarında olduğu görülmektedir. 1723 cm^{-1} 'deki şiddetli karakteristik gerilme bandı (-C=O gerilmesi) ise kopolimer yapısında kumarin halkasının varlığını açıkça ortaya koymaktadır. Diğer taraftan çıkış maddelerinin FTIR spektrumlarında yer almayan 1621 cm^{-1} 'deki pik kopolimer oluşumundan kaynaklanan polikonjuge -C=C- gerilmelerine aittir.

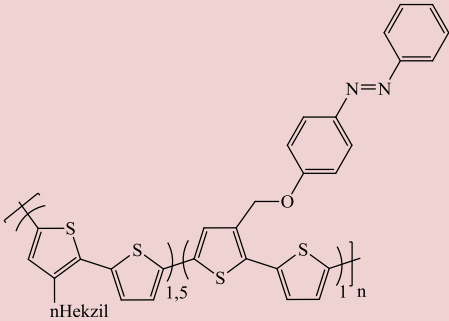
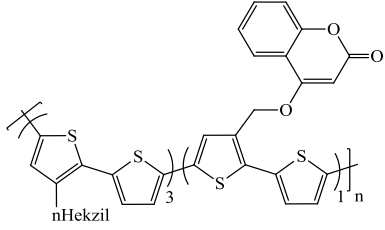
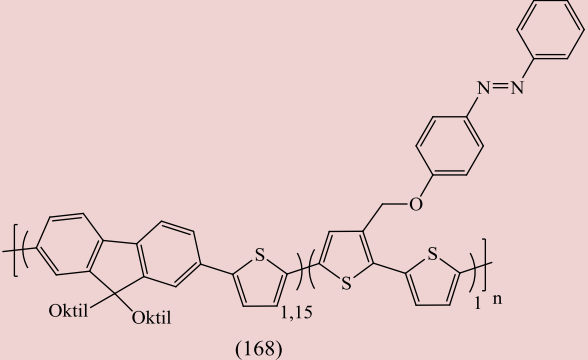
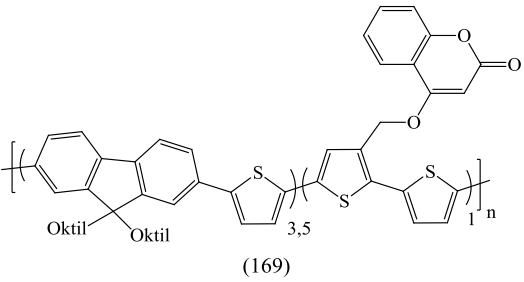
Poli(4-((3'''-hekzil-[2,2':5',2'':5'',2'''-tetratiyofen]-3'-il)metoksi)-2H-kromen-2-onun (**163**) ^1H NMR spektrumunda; hekzil grubuna ait Hb, Hc, Hd, He ve Hf alifatik protonlarının 0,9 ppm ile 1,66 ppm arasında pik çoklukları olarak yer aldığı görülmektedir. Ha protonu ise diğer protonlardan farklı bir biçimde 2,77 ppm'de gözlenmektedir. Kumarin halka sistemin kopolimerin yapısında yer aldığına dair en önemli kanıt ise 5,25 ppm ve 5,8 ppm'de yer alan yayvan piklerdir. Bu pikler sırası ile Hn metilen köprüsü protonu ile Ho olefinik protonundan kaynaklanmaktadır. Hg, Hh, Hi, Hk, Hl, Hm, Ht, Hr, Hs, Hp aromatik protonları ise 7,02-7,57 ppm arasında pik çoklukları şeklinde yer almaktadır. ^1H NMR spektrumu yapıyı desteklemekle beraber kopolimer zincirindeki 3-hekziltiyofen biriminin kumarin halkasının bağlı olduğu birime oranla üç kat daha fazla olduğunu da ortaya koymuştur. Bu durum Ha/Hn= 3 integrasyon oranından kolayca anlaşılmaktadır.

FTIR ve ^1H NMR spektrumlarının yanı sıra iletken kopolimerin kloroform içerisindeki UV-Vis absorpsiyon spektrumu da kaydedilmiştir. Bu çalışmalar ile poli(4-((3'''-hekzil-[2,2':5',2'':5'',2'''-tetratiyofen]-3'-il)metoksi)-2H-kromen-2-on) (**163**) çözeltisinin $\lambda_{\text{maks}}=405\text{ nm}$ ' absorpsiyon yaptığı tespit edilmiştir. Ayrıca, UV-Vis absorpsiyon spektrumundan yararlanılarak, bu iletken kopolimerin optik bant aralığı enerjisi $E_g=2,45\text{ eV}$ olarak hesaplanmıştır.

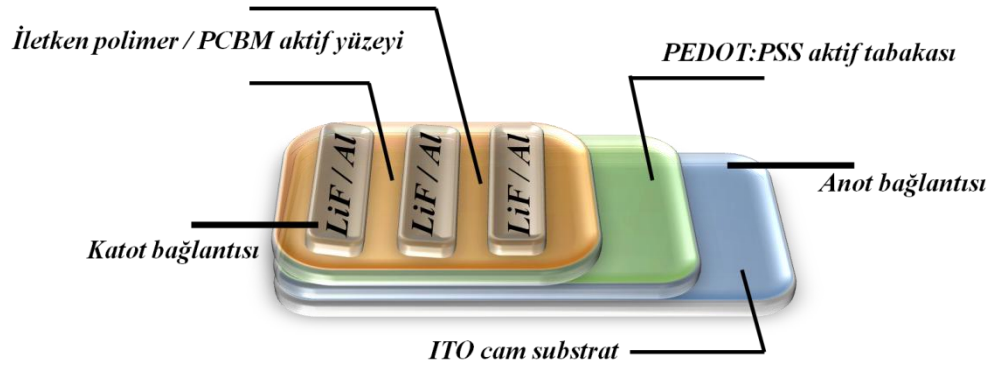
Poli(4-((3'''-hekzil-[2,2':5',2'':5'',2'''-tetratiyofen]-3'-il)metoksi)-2H-kromen-2-on (**163**) dışındaki diğer kopolimerlere ait UV-Vis absorpsiyon dalga boyları ile optik bant aralığı

enerjileri çizelge 5.6'da özetlenmiştir. Kopolimerlere ait UV-Vis absorpsiyon spektrumlarına ise **EK 2.2'**de yer verilmiştir.

Çizelge 5.6 Kromofor gruplar içeren tiyofen esaslı çözünür iletken kopolimerler

<i>Kopolimer</i>	<i>Elektronik ve optik özellikler</i>
 (162)	$\lambda_{maks}= 324 \text{ nm}$ ve $\lambda_{maks}= 421 \text{ nm}$ $E_g= 2,33 \text{ eV}$
 (163)	$\lambda_{maks}= 405 \text{ nm}$ $E_g= 2,45 \text{ eV}$
 (168)	$\lambda_{maks}= 389 \text{ nm}$ $E_g= 2,62 \text{ eV}$
 (169)	$\lambda_{maks}= 393 \text{ nm}$ $E_g= 2,60 \text{ eV}$

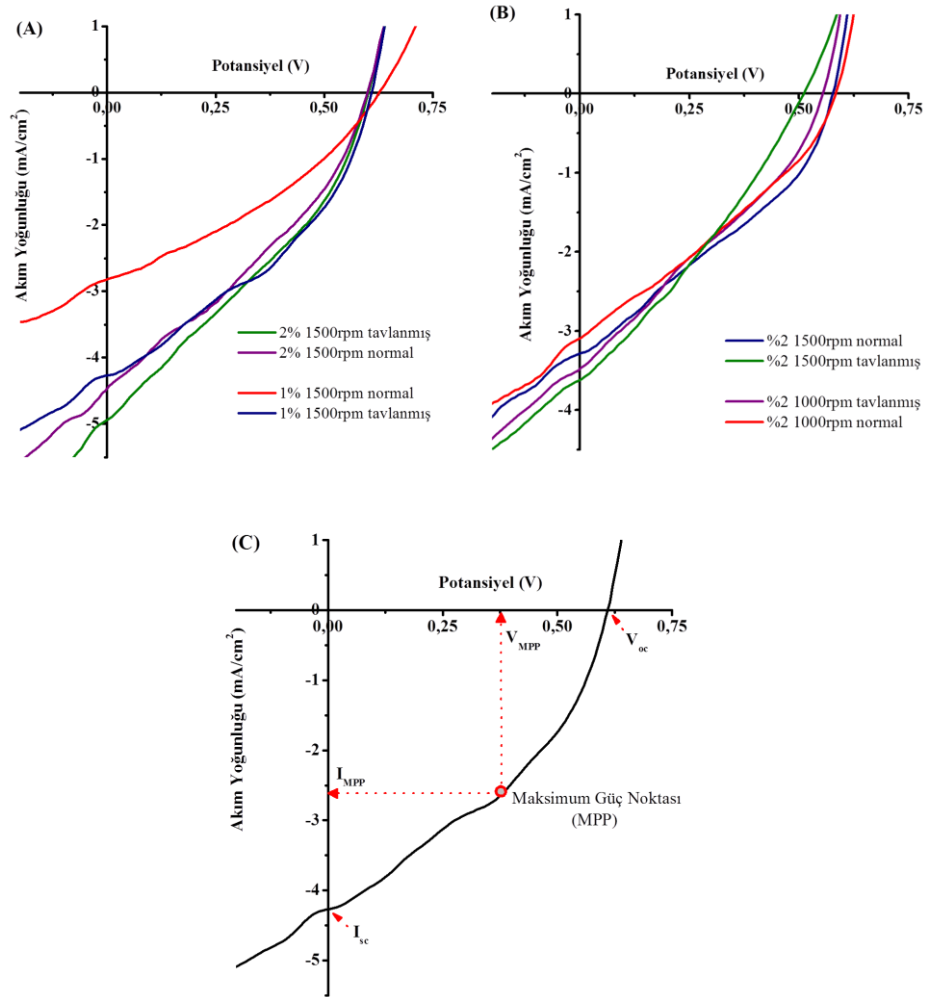
Sentez çalışmalarının devamında ise çözünür iletken polimerlerin kullanıldığı dağıtılmış heteroeklemlili fotovoltaiik hücre uygulamaları gereeleştirilmiştir. Bu amaçla ilk olarak, PEDOT:PSS (poli(3,4-etilendioksitiyofen):poli(stirensülfonat)) kaplanmış ITO cam elektrotlar hazırlanmıştır. PEDOT:PSS polimerik filmler, döndürerek kaplama tekniği ile ITO elektrot yüzeylerine uygulanmıştır. Devamında, çözünür iletken polimerler ile PC₆₀BM' den oluşan % 1 ve % 2'lük kloroform çözeltileri hazırlanmış ve daha homojen bir karışım elde edebilmek amaçıyla 0,45µm ve 0,22 µm'lik filtrelerden süzölmüştür. Elde edilen iletken polimer/PCBM çözeltileri döndürerek kaplama tekniği kullanılarak PEDOT:PSS tabakası üzerinde homojen olarak kaplanmıştır. Kaplama işlemeleri 1000 rpm ve 1500 rpm'lik iki farklı döndürme hızında yapılmıştır. Son olarak, katot bağlantısı olarak görev yapacak LiF (0,8 nm) ve Al (100 nm) katmanları oluşturulmuştur. LiF ve Al, 10⁻⁶ mbar'lık vakum ortamındaki glove box içerisinde buharlaştırılarak iletken polimer film tabakaları üzerine kaplanmıştır. Elde edilen dağıtılmış heteroeklemlili fotovoltaiik hücrelerin şematik gösterimine şekil 5.11'de yer verilmiştir.



şekil 5.11 Dağıtılmış heteroeklemlili fotovoltaiik hücre gösterimi

Hazırlanmış olan hücrelerin fotovoltaiik performansları ise inert atmosfer altında incelenmiştir (glove box, O₂ < 0,1 ppm ve H₂O < 0,1 ppm). Hem karanlıkta, hem de 1,5 G'lık ışıma (100 mW/cm²) altında kaydedilen akım-potansiyel eğrilerilerinden yararlanılarak, enerji dönüşüm verimleri başta olmak üzere hücrelere ait farklı fotovoltaiik parametreler hesaplanmıştır.

Ön denemelerde ilk olarak, azobenzen kromofor grubu ile türevlendirilmiş olan poli(1-(4-((4'''-hekzil-[2,2':5',2'':5'',2'''-tetratiyofen]-3'-il)metoksi)fenil)-2-fenildiazen) (**162**) ile hazırlanmış dağıtılmış heteroeklemlerli fotovoltaiik hücrelerin performans testleri yapılmıştır. Çalışmalara, çözünür iletken polimer (**162**)/PCBM (1:1) karışımının kütlege % 1'lik ve % 2'lik çözeltilerinin 1500 rpm döndürme hızında hazırlanan fotovoltaiik hücreler ile başlanmıştır. Ayrıca, bu tür uygulamalarda ısı tavlama (thermal annealing) işlemlerinin fotovoltaiik performanslar üzerindeki etkisi de incelenmiştir. Söz konusu dağıtılmış heteroeklemlerli fotovoltaiik hücrelerin akım-potansiyel eğrileri şekil 5.12'de yer almaktadır.



Şekil 5.12.a. İletken polimer/PCBM (1:1), b. iletken polimer/PCBM (1:2) karışımları ile hazırlanan fotovoltaiik hücrelerin akım-potansiyel eğrileri, c. hesaplamalarda kullanılacak teorik ve deneysel parametrelerin yer aldığı akım-potansiyel eğirisi

Poli(1-(4-((4"-hekzil-[2,2':5',2":5",2"-tetratiyofen]-3'-il)metoksi)fenil)-2-fenildiazen) **(162)**/PCBM (1:1) karışımından meydana gelen fotovoltaiik hücrelerin, şekil 5.12.c' de gösterilen teorik ve deneysel veriler kullanılarak yapılan fotovoltaiik performans hesaplamaları sonucunda, % 2'lik çözeltiler ile hazırlanan hücrelerin daha yüksek güç dönüşüm etkinliklerine sahip olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca, 90 °C'de 5 dakika boyunca yapılan tavlama işlemlerinin fotovoltaiik performansları ortalama % 10 seviyesinde artırdığı da gözlenmiştir. Bu durum, sıcaklık etkisi ile polimer/PCBM karışımındaki uzun alkil zincirli grupların ilk hallerine göre daha düzgün yönelmelerinden ve birbirleri ile olan etkileşimlerinin artmasından kaynaklanmaktadır. Yüzeyin daha düzgün bir morfolojiye sahip olması aktif malzemenin absorpsiyon şiddetini ve boşluk taşınım etkinliğini olumlu yönde etkilemektedir.

Aşağıda yer alan eşitlikler kullanılarak yapılan hesapmalardan elde edilen fotovoltaiik parameterler çizelge 5.7'de özetlenmiştir.

$$\text{Doldurma Faktörü (Fill Factor, FF)} = (I_{MPP} \times V_{MPP}) / (I_{SC} \times V_{OC})$$

$$\text{Güç Dönüşüm Etkinliği (Power Conversion Efficiency, \eta)} = (I_{SC} \times V_{OC} \times FF) / P_{in}$$

Eşitliklerde yer alan I_{MPP} ve V_{MPP} teorik olarak maksimum güç elde edilecek akım ve potansiyel değerlerini, I_{SC} kısa devre akımını (mA/cm^2), V_{OC} açık devre potansiyelini (V) ve P_{in} ise performans testlerinde kullanılan ışımının gücünü (mW/cm^2) ifade etmektedir.

Diğer taraftan, PCBM miktarının fotovoltaiik performanslar üzerindeki etkilerinin incelendiği çalışmalar da gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, poli(1-(4-((4"-hekzil-[2,2':5',2":5",2"-tetratiyofen]-3'-il)metoksi)fenil)-2-fenildiazen) **(162)**/PCBM (1:2) oranındaki karışımın kütlece % 2'lik çözeltisi ile 1000 rpm ve 1500 rpm döndürme hızlarında hazırlanan dağıtılmış heteroelektroli fotovoltaiik hücrelerin $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 'lik ışığa altındaki akım-potansiyel eğrileri kaydedilerek, **(162)**/PCBM (1:1) karışımı ile hazırlanan fotovoltaiik hücre performans değerleri ile karşılaştırılmıştır (Şekil 5.12.b).

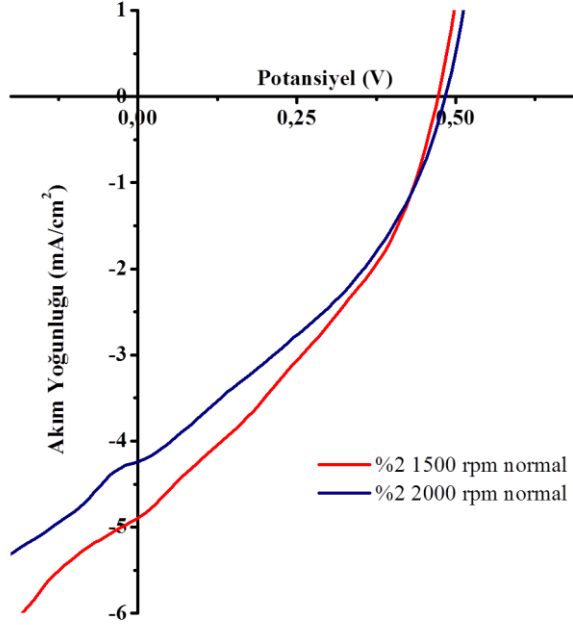
Elde edilen sonuçlar PCBM miktarındaki artışın fotovoltaiik performansları olumsuz yönde etkilediğini göstermiştir.

Çizelge 5.7 İletken polimer **(162)**/PCBM karışımı ile hazırlanan dağıtılmış heteroelektrikli fotovoltaiik hücrelerin performans parametreleri

(162) / PCBM (1:1)	V_{OC} (V)	I_{SC} (mA/cm²)	FF	η (%)
%1 1500 rpm normal	0,63	2,81	0,33	0,58
%1 1500 rpm tavlanmış	0,61	4,29	0,33	0,63
%2 1500 rpm normal	0,60	4,47	0,32	0,86
%2 1500 rpm tavlanmış	0,61	4,98 ☺	0,32	0,96 ☺
(162) / PCBM (1:2)	V_{OC} (V)	I_{SC} (mA/cm²)	FF	η (%)
%2 1000 rpm normal	0,58	3,09	0,31	0,56
%2 1000 rpm tavlanmış	0,56	3,51	0,29	0,57
%2 1500 rpm normal	0,58	3,29	0,33	0,63
%2 1500 rpm tavlanmış	0,51	3,63	0,3	0,56

Poli(1-(4-((4'''-hekzil-[2,2':5',2'':5'',2'''-tetratiyofen]-3'-il)metoksi)fenil)-2-fenildiazen) **(162)**/PCBM karışımı ile hazırlanmış olan fotovoltaiik hücre uygulamalarına benzer şekilde, poli(4-((3'''-hekzil-[2,2':5',2'':5'',2'''-tetratiyofen]-3'-il)metoksi)-2H-kromen-2-on)'un **(163)** kullanıldığı dağıtılmış heteroelektrikli fotovoltaiik hücreler de hazırlanmıştır. Daha önceki çalışmalarda en yüksek fotovoltaiik verimlerin elde edildiği ideal çalışma koşullarında gerçekleştirilen bu tür deneylerle, kromofor grup değişiminin fotovoltaiik performanslar üzerindeki etkisi araştırılmıştır. İletken polimer **(163)**/PCBM (1:1) karışımı ile hazırlanan % 2'lik çözeltilerin 1500 rpm ve 2000 rpm döndürme

hızları kullanılarak hazırlanmış fotovoltaiik hücreler ait akım-potansiyel eğrileri şekil 5.13’de verilmiştir.



Şekil 5.13 İletken polimer (163)/PCBM (1:1) % 2’lik çözeltisi ile hazırlanan fotovoltaiik hücrenin akım-potansiyel eğrisi

Poli(4-((3''-hekzil-[2,2':5',2'':5'',2'''-tetratiyofen]-3'-il)metoksi)-2H-kromen-2-on)’un **(163)** kullanıldığı bu çalışmalarda, en iyi sonuçlar 1500 rpm döndürme hızı ile hazırlanmış fotovoltaiik hücre için elde edilmiştir. $V_{OC} = 0,47$ V açık devre potansiyeli ve $I_{SC} = 4,92$ mA/cm² kısa devre akımının gözlemlendiği bu performans testleri için $\eta = \% 0,81$ ’lik bir güç dönüşüm etkinliği değeri hesaplanmıştır. Diğer taraftan, 2000 rpm döndürme hızının kullanıldığı fotovoltaiik hücrelerdeki benzer değerler ise $V_{OC} = 0,49$ V, $I_{SC} = 4,26$ mA/cm² ve $\eta = \% 0,75$ olarak tespit edilmiştir.

Sonuç olarak, ön deneme amaçlı yapılmış bu dağıtılmış heteroeklemlerli fotovoltaiik hücre uygulamalarında, kromofor grup, iletken polimer/PCBM karışım oranı, iletken polimer film kaplanması sırasındaki döndürme hızı ve tavlama işlemleri gibi değişkenlerin fotovoltaiik performanslar üzerindeki etkileri araştırılmıştır. İletken polimer/PCBM (1:1) karışımı ile hazırlanan % 2’lik çözeltilerin 1500 rpm döndürme hızında hazırlanan

fotovoltaik hücrelerin daha iyi performanslar sergilediği ortaya konmuştur. Ayrıca, ısı tavlama işlemlerinin fotovoltaik güç dönüşüm değerlerini artırdığı da belirlenmiştir. Diğer taraftan, bu çalışmalarda; kromofor grup olarak azobenzen yapısının yer aldığı iletken polimerin **(162)**, kumarin halka sistemi içeren iletken polimere **(163)** oranla az da olsa daha yüksek fotovoltaik performansa sahip olduğu gözlenmiştir. Bu durumun, polimer zincirlerinde bulunan kromofor grup sayısı ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Çizelge 5.6'ya bakılacak olursa, poli(1-(4-((4"-hekzil-[2,2':5',2":5",2"-tetratiyofen]-3'-il)metoksi)fenil)-2-fenildiazen) **(162)** iletken polimer yapısında bulunan azobenzen gruplarının, poli(4-((3"-hekzil-[2,2':5',2":5",2"-tetratiyofen]-3'-il)metoksi)-2H-kromen-2-on)'un **(163)** yapısında bulunan kumarin gruplarının sayısına oranla iki kat daha fazla olduğu görülecektir.

Her iki iletken polimer için de elde edilmiş olan bu performans parametreleri, söz konusu malzemelerin fotovoltaik hücre uygulamalarında kullanılabilir nitelikte olduğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca, bu sonuçlar, benzer konjuge yapılara sahip iletken polimerlerin farklı kromofor gruplar ile türevlendirilmesinin fotovoltaik davranışlar üzerinde bir değişiklik yaratacağı hipotezini de destekler niteliktedir.

5.3 İletken Polimerlerin Süperkapasitör Uygulamalarına Yönelik Çalışmalar

İletken polimerler, yüksek spesifik kapasitans ve güç yoğunlukları, mükemmel elektriksel iletkenlikleri, elektrokimyasal kararlılıkları, redoks türleri arasında hızlı geçiş özellikleri, düşük üretim maliyetleri ve yüksek işlenebilirlikleri, iyi mekaniksel esneklikleri ve çevresel koşullara karşı dayanıklılıkları gibi özelliklerinden dolayı, süperkapasitör uygulamalarında, karbon bazlı ve geçiş metal oksiti esaslı diğer elektrot malzemelerine kıyasla belirgin bir üstünlüğe sahiptir.

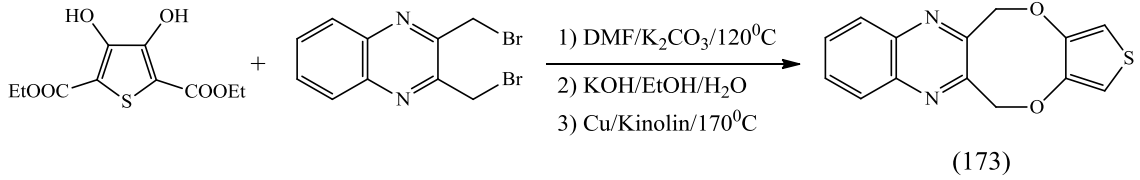
π -Konjuge organik polimerlerin kullanıldığı süperkapasitör uygulamalarında en çok tercih edilen malzeme sınıfı politiyofen, polipirol ve polianilin bazlı iletken polimer türevleridir. Redoks aktif elektrot malzemesi olarak kullanılan bu iletken polimerler içerisinde ise politiyofen türevlerinin diğerlerine göre daha ön plana çıktığı görülmektedir. İyi elektriksel iletkenlikleri, uygun yüzey morfolojileri ve yüksek

spesifik kapasitans değerleri sayesinde, politiyofen esaslı birçok süperkapasitör uygulamasında oldukça başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Diğer taraftan, konu ile ilgili literatürde yer alan çalışmalar incelendiğinde, elektrot malzemesi olarak genellikle benzer yapılara sahip sınırlı sayıdaki politiyofen türevinin kullanıldığı anlaşılmaktadır. Ayrıca, süperkapasitör uygulamalarındaki en önemli parametere, redoks aktif elektrot malzemesinin aynı anda hem pozitif (p-), hem de negatif (n-) katkılanabilme, başka bir deyişle anot ve katot malzemesi olarak işlevsellik gösterebilme potansiyeline sahip olmasıdır. Fakat, bugüne kadar sadece poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) ve bazı poli(alkiltiyofen) türevlerinin bu özelliğine sahip olduğu görülmüştür. Bu nedenlerden dolayı, mevcut örneklerinden farklı kimyasal yapılara sahip, hem anot, hem de katot malzemesi olarak kullanılabilecek yeni politiyofen türevlerinin sentezlenmesi ve süperkapasitif performanslarının test edilmesi bu alandaki en önemli ihtiyaçlar arasındadır.

Bu doğrultuda, tez çalışması kapsamında; elektron donör ve elektron akseptör karakterdeki farklı fonksiyonel gruplarla türevlendirilmiş yeni tiyofen ve pirol monomerleri sentezlenmiş, iletken polimerleri hazırlanmış ve bu iletken polimerler ile modifiye edilen elektrot malzemelerinin yük depolama özellikleri incelenmiştir. Süperkapasitif performansları test edilmiş olan özellikli iletken polimerlerin elde edilmesinde kullanılan tiyofen ve pirol esaslı monomerlerden bazıları, araştırma grubumuz üyeleri tarafından daha önce geliştirilmiş olan yöntemlere göre hazırlanıp karakterize edilmiş, bazıları ise ilk defa bu tez kapsamında sentezlenmiş olan yeni monomerlerdir.

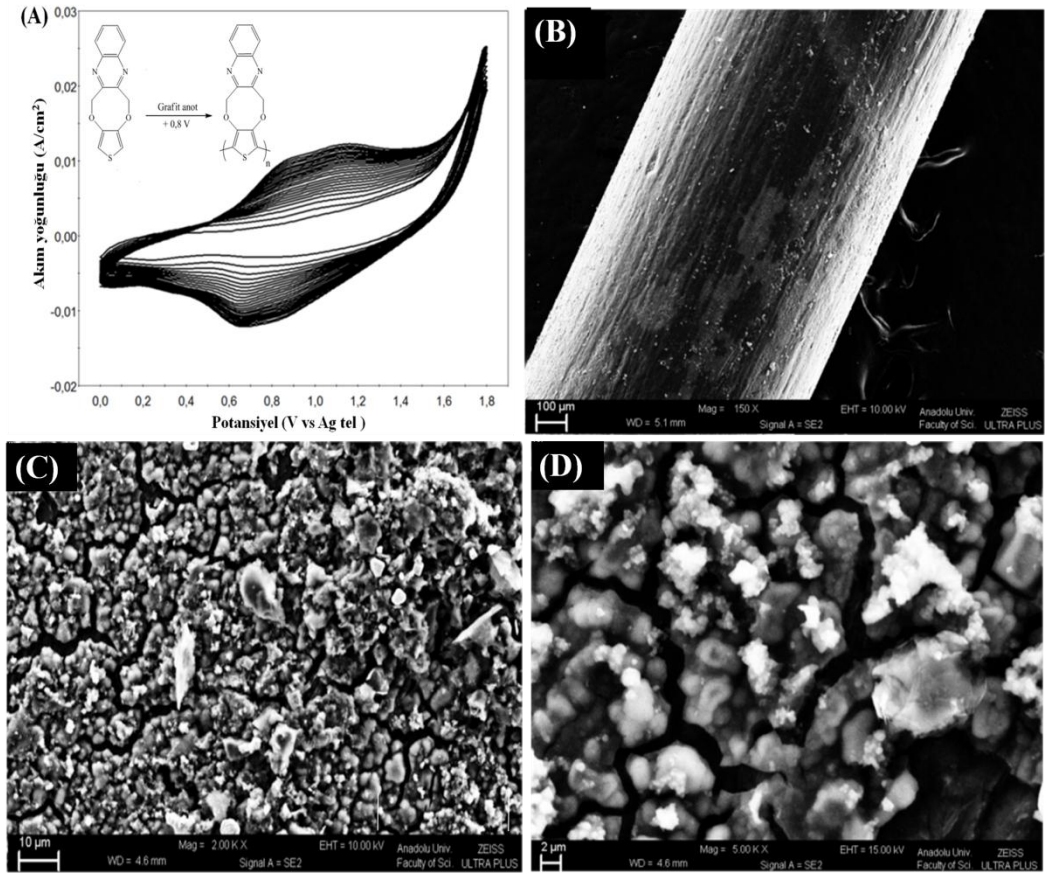
Söz konusu çalışmalara ilk olarak, yapısında hem elektron akseptör, hem de elektron donör gruplar bulunan 5,12-dihidrotiyeno[3',4':2,3]dioksino[6,7-b]kinoksalin (**173**) bileşiği kullanılarak başlanmıştır. Bu tiyofen esaslı monomer, dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat ile 2,3-bis(brommetil)kinoksalinin nükleofilik süstitüsyon reaksiyon sonucu elde edilen tiyofen-2,5-dikarboksilat türevinin hidroliz ve devamındaki dekarbaoksilasyon reaksiyonları üzerinden sentezlenmiştir. Elde edilen ürün FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR, kütle spektrometre ve element analizi teknikleri kullanılarak karakterize edilmiş ve spektral data lar literatürde yer alan verilerle

karşılaştırılmıştır (Ak vd. 2007). Bu monomerden elde edilcek iletken homopolimer malzemenin yapısında bulunan elektron donör ve elektron akseptör karakterdeki grupların polimerin elektronik özelliklerine önemli katkılar sağlayacağı düşünülmüştür.



(Reaksiyon 5.9)

Sentez aşamasının ardından, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak monomerin elektropolimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Grafit anot (0,9 mm çap ve 6 cm uzunluk), platin katot ve psödo-referans Ag telden oluşan üç elektrot sistemi kullanılarak 0 – +1,8 V potansiyel aralığında yapılan potansiyodinamik elektropolimerizasyon ile grafit elektrot yüzeyinde ince bir polimer film tabakası oluşturulmuştur. Hazırlanan poli(5,12-dihidrotiyeno[3',4':2,3]dioksino[6,7-b]kinoksalin)'in **(174) (pDTQ)** kimyasal yapısı FTIR ve element analizi ile aydınlatılırken, yüzey morfolojisi ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntülenmiştir. Elektropolimerizasyon çalışmalarına ait dönüşümlü voltamogram ve iletken polimer kaplı elektrot malzemelerinin SEM görüntüleri şekil 5.14'yer almaktadır.



Şekil 5.14.a. İletken polimere ait dönüşümlü voltamogram, b. çıplak grafit elektrot SEM görüntüsü (10kV-100μm), d. pTDQ kaplı grafit elektrot (10kV-10μm), d. pTDQ kaplı grafit elektrot (10kV-2μm)

İletken polimer kaplı grafit elektrot malzemeleri kullanılarak iki farklı süperkapasitör hücresi hazırlanmıştır.

Hücre I (Simetrik hücre): pTDQ grafit anot/ 0,1 M destek elektroliti/ pTDQ kaplı grafit katot

Hücre II (Asimetrik hücre): pTDQ kaplı grafit anot/ 0,1 M destek elektroliti/ PEDOT kaplı grafit katot

pTDQ ve PEDOT kaplı grafit elektrotlar ile psödo-referans Ag telin 0,1 M sıvı destek elektroliti içeren özel tasarlanmış bir cam tüp içerisine daldırılarak oluşturulan simetrik

ve asimetrik hücrelerin kapasitif performansı dönüşümlü voltametri, sabit akım şarj-deşarj testleri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi testleri ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, elektrot malzemelerinin en iyi süperkapasitif performans gösterdiği ideal koşulları belirleyebilmek amacıyla altı farklı destek elektroliti içeren simetrik ve asimetrik hücreler hazırlanmıştır. Dönüşümlü voltametri çalışmaları ile başlanan performans testlerinde, ne yazık ki, pTDQ katot malzemesi olarak kullanıldığında grafit elektrot yüzeyindeki iletken polimer filmin tamamen sıyrılıp çözelti içersine aktığı gözlenmiştir. Bunun üzerine, pTDQ kaplı grafit elektrodun uygun bir katot malzemesi olmadığına karar verilmiş ve performans testlerine asimetrik hücre ile devam edilmiştir.

0,1 M Bu₄NBF₄/MeCN sıvı destek elektroliti içeren model asimetrik hücre kullanılarak yapılan dönüşümlü voltametri çalışmaları ile pTDQ kaplı grafit elektrot için en ideal çalışma potansiyel aralığı belirlenmiştir. Farklı potansiyel aralıkları ve tarama hızlarında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlarda, süperkapasitörler için ideal akım-potansiyel eğrileri olarak kabul edilen dikdörtgensel şekle en yakın profiller 0 V ile 1,0 V arasındaki potansiyel penceresinde gözlenmiştir. Ayrıca artan tarama hızlarında akım yoğunluklarının da arttığı ve akım-potansiyel eğrilerinde dikdörtgensellikten az bir sapma olduğu tespit edilmiştir. Asimetrik hücre için dönüşümlü voltametri çalışmalarından elde edilen bu sonuçlar, pTDQ kaplı grafitin ideal bir süperkapasitör malzemesi olabileceğini ortaya koymuştur (Şekil 5.14). Ayrıca, dönüşümlü voltamogramlardaki akım yoğunluğu ve tarama hızı değerlerinden yararlanılarak elektrot malzemesinin depoladığı ortalama yük miktarı F/g cinsinden belirlenmiştir. Spesifik kapasitans (C_{spec}) olarak bilinen bu değer aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$C_{\text{spec}} = i / [m_{\text{ac}} \times (dV/dt)]$$

Formüldeki *i* akım yoğunluğunu (mA/cm²), *m_{ac}* anot olarak kullanılan grafit elektrottaki pTDQ redoks aktif polimer malzemesinin kütlesini (mg) ve (dV/dt) ise tarama hızını ifade etmektedir. Farklı destek elektrolitleri kullanılarak yapılan dönüşümlü voltametri çalışmalarına göre hesaplanan spesifik kapasitans değerleri çizelge 5.8’de yer almaktadır.

Çizelge 5.8 pTDQ redoks aktif elektrot malzemesinin spesifik kapasitans değerleri

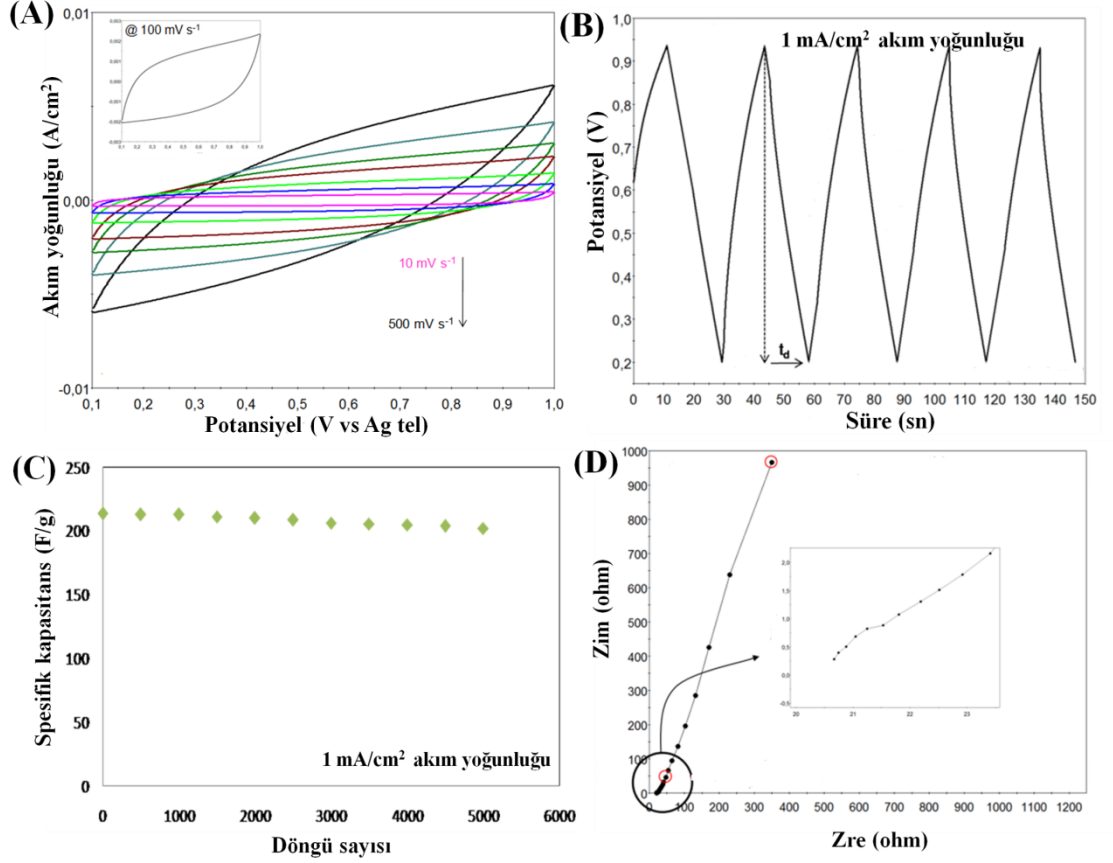
<i>Destek elektroliti türü</i>	<i>Dönüşümlü voltametri (100 mV/s) C_{spec} (F/g)</i>	<i>Sabit akım şarj-deşarj testi (1 mA/cm²) C_{spec} (F/g)</i>
0,1 M Bu ₄ NBF ₄ /MeCN	200	213,7 ☺
0,1 M Et ₄ NBr/MeCN	112,9	156,4
0,1 M Bu ₄ NBr/MeCN	102,3	129,7
0,1 M Bu ₄ NPF ₆ /MeCN	122,3	129,9
0,1 M LiClO ₄ /MeCN	117,6	107,2
0,1 M 1-bütil-3- metilimidazolyum klorür/MeCN (iyonik sıvı)	135,6	145,4

Dönüşümlü voltametri tekniği ile ideal çalışma potansiyel aralıklarının belirlenmesinin ardından, pTDQ kaplı grafit elektrot malzemesinin şarj-deşarj kararlılığı, döngü ömrü ve net spesifik kapasitans değerleri gibi önemli parametrelerin belirlenmesi amacıyla sabit akım şarj-deşarj testleri gerçekleştirilmiştir. Üç elektrot sisteminin ve 0,1 M Bu₄NBF₄/MeCN sıvı destek elektrolit ortamının kullanıldığı bu çalışmalarda, asimetrik hücrenin 1 mA/cm² sabit akım yoğunluğunda, +0,2 V – +0,93 V potansiyel aralığındaki yükleme ve boşalma süreleri tespit edilmiştir. Şekil 5.15.b’ de görüldüğü üzere, pTDQ kaplı grafit elektrot malzemesi eşkanar üçgen benzeri bir şarj-deşarj profili sergilemiştir. Bu profil şekli süperkapasitörler için ideal bir şarj-deşarj davranışı olarak değerlendirilmektedir.

Sabit akım şarj-deşarj eğrilerinden yararlanılarak pTDQ redoks aktif elektrot malzemesinin net spesifik kapasitans değerleri de hesaplanmıştır. Aşağıda verilen formül kullanılarak yapılan bu hesaplama sonuçları çizelge 5.8’de özetlenmiştir.

$$C_{spec} = (i \times t_d) / (\Delta V \times m_{ac})$$

Eşitlikte yer alan i sabit akım yoğunluğunu (mA/cm^2), t_d deşarj zamanını (sn), m_{ac} anot olarak kullanılan grafit elektrottaki pTDQ redoks aktif polimer malzemesinin kütlesini (mg) ve ΔV boşalma sırasındaki potansiyel değişimini (V) sembolize etmektedir.



Şekil 5.15.a. asimetrik hücreye ait dönüşümlü voltamogram (0,1 M $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{MeCN}$), b. sabit akım şarj-deşarj eğrisi, c. pTDQ kaplı grafit elektrot malzemesinin döngü ömrü kararlılığı, d. asimetrik hücreye ait Nyquist eğrisi

Sabit akım şarj-deşarj tekniği kullanılarak döngü ömrü olarak da bilenen uzun süreli şarj-deşarj testleri de gerçekleştirilmiştir. Bu analizler sonucunda, pTDQ redoks aktif elektrot malzemesinin beş bin şarj-deşarj döngüsünden sonra bile yük depolama kapasitesinin % 87'sine yakınına koruduğu anlaşılmıştır (Şekil 5.15.c).

Asimetrik hücrenin süperkapasitif performansının karakterize edilmesine yönelik çalışmaların son basamağında ise elektrokimyasal impedans spektroskopisi testleri yapılmıştır. Şekil 5.15.d'de verilmiş olan ve 0,01 Hz ile 10 kHz frekans aralığında kaydedilen impedans eğrilerinde (Nyquist eğrisi); yüksek frekans bölgeleri için yarım

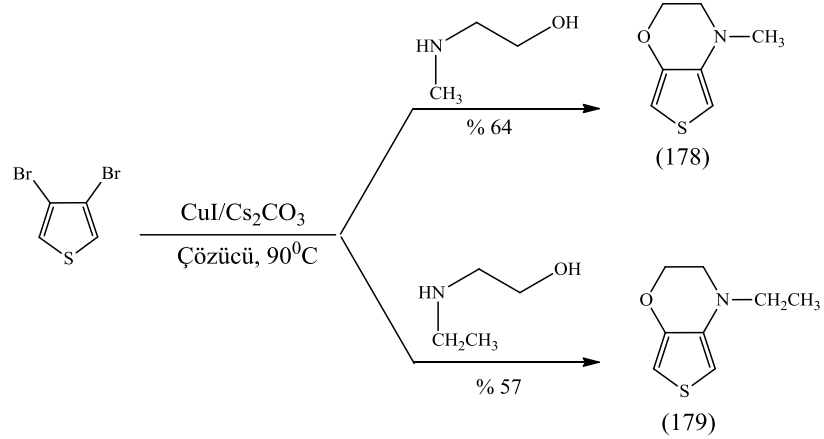
daire desenleri, düşük frekans bölgeleri için de Z_{im} eksenine paralel düzlemsel artışlar gözlenmiştir. Bu durum, pTDQ redoks aktif elektrot malzemesinin ideal bir süperkapasitör gibi davrandığını ortaya koymaktadır. Ayrıca, Nyquist eğrilerinden yararlanılarak, süperkapasitör uygulamaları açısından oldukça önemli olan sisteme ait iç direnç değerleri de tespit edilmiştir. Buna göre asimetrik hücrenin 20 Ω 'luk bir iç dirence sahip olduğu belirlenmiştir. Bu değer birçok uygulama için kabul edilebilir makul bir iç direnç değeridir.

Sonuç olarak, bu performans testleri ile pTDQ kaplı grafit elektrodun süperkapasitör uygulamaları için uygun bir anot redoks aktif malzemesi olabileceği anlaşılmıştır. İletken polimer esaslı söz konusu elektrot malzemesi en iyi performansını ($C_{spec} = 213,7$ F/g) 0,1 M $Bu_4NBF_4/MeCN$ sıvı destek elektroliti içerisinde + 0,2 V – +0,93 V potansiyel aralığında sergilemiştir. $Bu_4NBF_4/MeCN$ destek elektroliti dışındaki farklı elektrolit ortamlarda gerçekleştirilen dönüşümlü voltametri, sabit akım şarj-deşarj ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi çalışmalarına ait veriler **EK 2.3**, **EK 2.3.1** ve **EK 2.3.2**'de sunulmuştur. Elde edilen bu sonuçların derlenmesi ile hazırlanmış olan bilimsel bir makale *Synthetic Metals* (2012, 162, 1434-1442) dergisinde yayınlanmıştır.

Tez kapsamında, yük depolama özellikleri incelenen farklı bir bileşik sınıfı da güçlü elektron donör özelliğe sahip oksazin halka sistemi içeren tiyofen türevleridir. Bu tiyofen monomerlerinin kimyasal yapıları, üstün elektronik özelliklerinden dolayı süperkapasitör uygulamalarında sıklıkla tercih edilen 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) ile benzerlik göstermektedir. Bu yapısal benzerlikten dolayı, söz konusu yeni tiyofen türevlerinden elde edilecek iletken polimerlerin PEDOT' a benzer elektronik davranışlar sergileyebileceği düşünülmüştür. Özellikle, tiyofen esaslı bu iletken polimer türevlerinin hem anot, hem de katot redoks aktif elektrot malzemesi olarak işlevsellik göstermesi durumunda, süperkapasitör uygulamalarında PEDOT'a alternatif oluşturabilecek farklı bir malzeme sınıfının geliştirilebileceği öngörülmüştür.

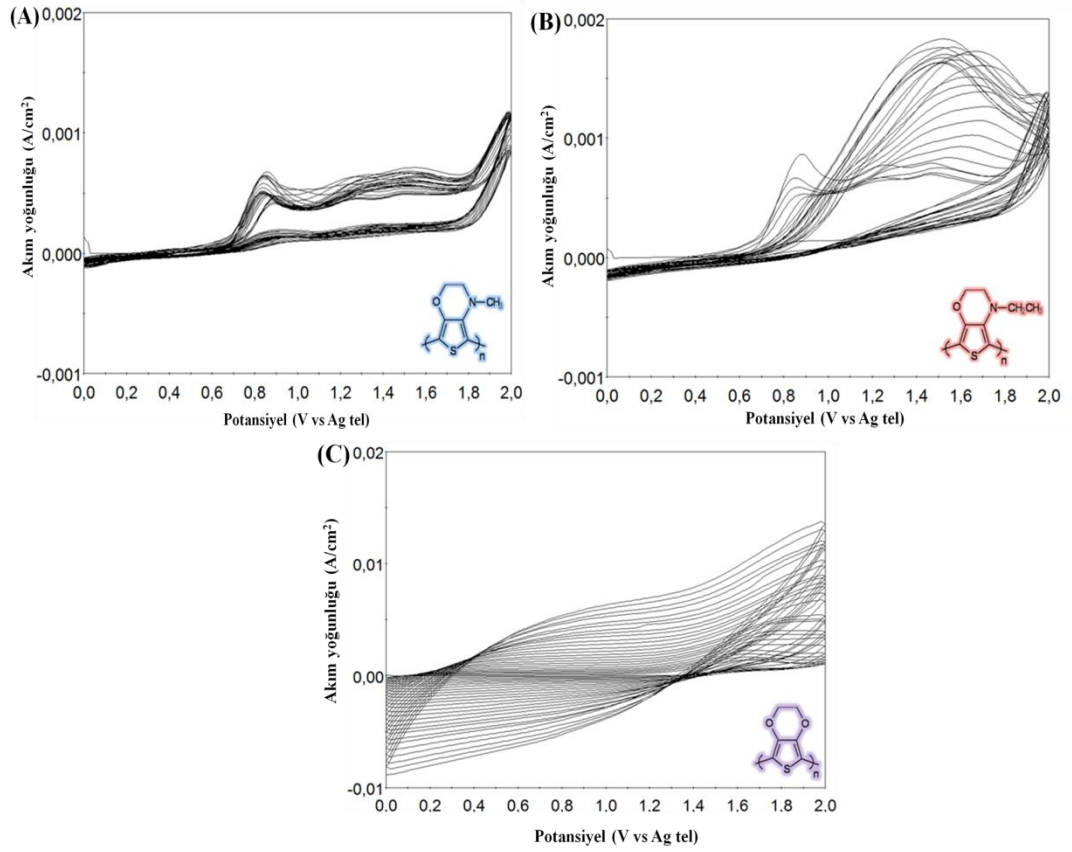
Oksazin halka sisteminin tiyofenin 3- ve 4- konumları üzerinden kaynaştığı bu yeni monomerlerin sentezi, 3,4-dibromtiyofen ile N-alkil etanolamin türevlerinin bakır katalizli nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları üzerinden gerçekleştirilmiştir. Daha önce

araştırma grubu üyelerimiz tarafından geliştirilmiş ve optimize edilmiş koşullarda yapılan çalışmalardan elde edilen ürünlerin kimyasal yapıları, FTIR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, kütle spektrometre ve element analizi teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. (Ermiş vd. 2013).



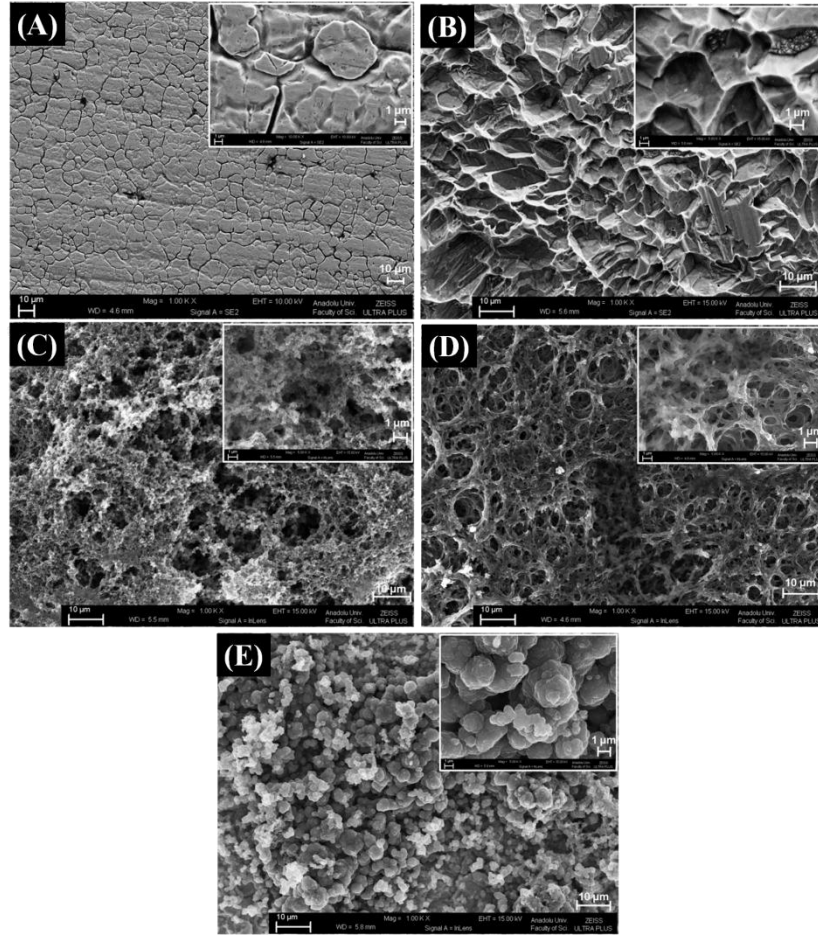
(Reaksiyon 5.10)

Sentezi gerçekleştirilen 4-metil-3,4-dihidro-2H-tiyeno[3,4-b][1,4]oksazin (**178**) ve 4-etil-3,4-dihidro-2H-tiyeno[3,4-b][1,4]oksazinin (**179**) elektroaktiviteleri üç elektrot sisteminin kullanıldığı dönüşümlü voltametri çalışmaları ile incelenmiştir. Ayrıca, benzer koşullarda EDOT'un kullanıldığı dönüşümlü voltametri denemeleri de gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.16'de yer alan dönüşümlü voltamogramlara göre 4-metil-3,4-dihidro-2H-tiyeno[3,4-b][1,4]oksazinin (**178**) +1,45 V, 4-etil-3,4-dihidro-2H-tiyeno[3,4-b][1,4]oksazinin (**179**) +1,28 V ve EDOT'un ise +1,65 V'da tersinmez birer elektrokimyasal oksidasyon reaksiyonuna sahip olduğu anlaşılmaktadır. Diğer taraftan, monomerlerin yükseltgenmesini takip eden döngülerde platin çalışma elektrodu yüzeylerinde artan akım yoğunlukları ile birlikte meydana gelen poli(4-metil-3,4-dihidro-2H-tiyeno[3,4-b][1,4]oksazin) (**180**) (**PMDTO**), poli(4-etil-3,4-dihidro-2H-tiyeno[3,4-b][1,4]oksazin) (**181**) (**PEDTO**) ve PEDOT'a ait oksidasyon pikleri sırasıyla +0,97 V, +0,85 V ve +0,65 V olarak tespit edilmiştir.



Şekil 5.16.a. poli(4-metil-3,4-dihidro-2H-tiyeno[3,4-b][1,4]oksazin) (**180**) (**PMDTO**), b. poli(4-etil-3,4-dihidro-2H-tiyeno[3,4-b][1,4]oksazin) (**181**) (**PEDTO**), c. PEDOT dönüşümlü voltamogramları (0,1 MBu₄NBF₄/MeCN, Pt tel anot ve katot, psödo-referans Ag tel, 150 mV/s).

Oksidasyon potansiyellerinin belirlenmesinin ardından, süperkapasitör uygulamalarında kullanılacak olan iletken polimer kaplı paslanmaz çelik elektrot (1 cm x 1cm) malzemeleri hazırlanmıştır. Daha iyi bir kaplama elde etmek amacıyla, kimyasal yöntemlerle yüzeyleri aşındırılmış olan paslanmaz çelik elektrotlar üzerinde PMDTO, PEDTO ve PEDOT iletken polimer filmleri oluşturulmuştur. Sabit potansiyel elektroliz tekniği ile elde edilen iletken polimerlerin kimyasal yapıları FTIR ve element analizi ile aydınlatılırken, yüzey özellikleri ise SEM analizleri ile incelenmiştir (Şekil 5.17).



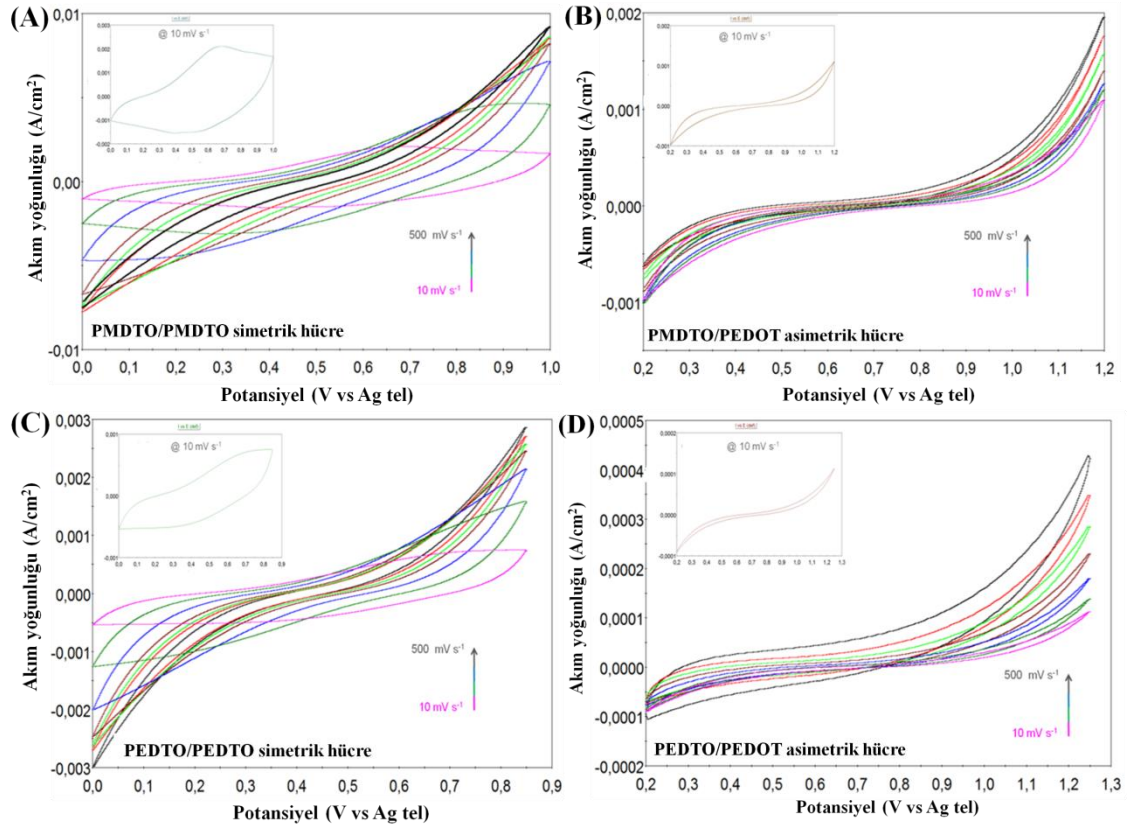
Şekil 5.17.a. ham paslanmaz çelik elektrot (10 kV- 10µm ve 1 µm), b. aşındırılmış paslanmaz çelik elektrot (15 kV- 10µm ve 1 µm), c. PMDTO kaplı paslanmaz çelik elektrot (15 kV- 10µm ve 1 µm), d. PEDTO kaplı paslanmaz çelik elektrot (15 kV- 10µm ve 1 µm), e. PEDOT kaplı paslanmaz çelik elektrot (15 kV- 10µm ve 1 µm) SEM görüntüleri

SEM fotoğrafları incelendiğinde, PMDTO **(180)** ve PEDTO **(181)** polimer film yüzeylerin PEDOT kaplı elektrot yüzeylerine göre daha gözenekli bir yapıya sahip oldukları görülmektedir. Özellikle, PEDTO **(181)** kaplı yüzeyin, daha fazla yük depolanmasına olanak sağlayacak yüksek gözenekliliğe sahip bir morfoloji sergilediği tespit edilmiştir. Bu yüzey özelliğinin, süperkapasitör uygulamaları için çok daha uygun bir redoks aktif yüzey morfolojisi olduğu söylenebilir.

Kimyasal yapıları ve yüzey özellikleri karakterize edilmiş olan iletken polimer filmlerle kaplı bu elektrot malzemeleri kullanılarak dört farklı süperkapasitör hücresi

oluşturulmuştur. PMDTO **(180)** ve PEDTO **(181)** kaplı paslanmaz elik elektrot malzemelerinin hem anot, hem de katot olarak kullanıldığı simetrik hücreler ile PEDOT kaplı anot malzemelerine karşı katot olarak kullanıldıkları asimetrik hücrelerin süperkapasitif performansları, dönüşümlü voltametri, sabit akım şarj-deşarj ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi testleri kullanarak tayin edilmiştir. Bütün bu elektrokimyasal karakterizasyon yöntemlerinde 0,1 M Bu₄NBF₄/MeCN sıvı destek elektroliti ve iki elektrot sistemi kullanılmıştır.

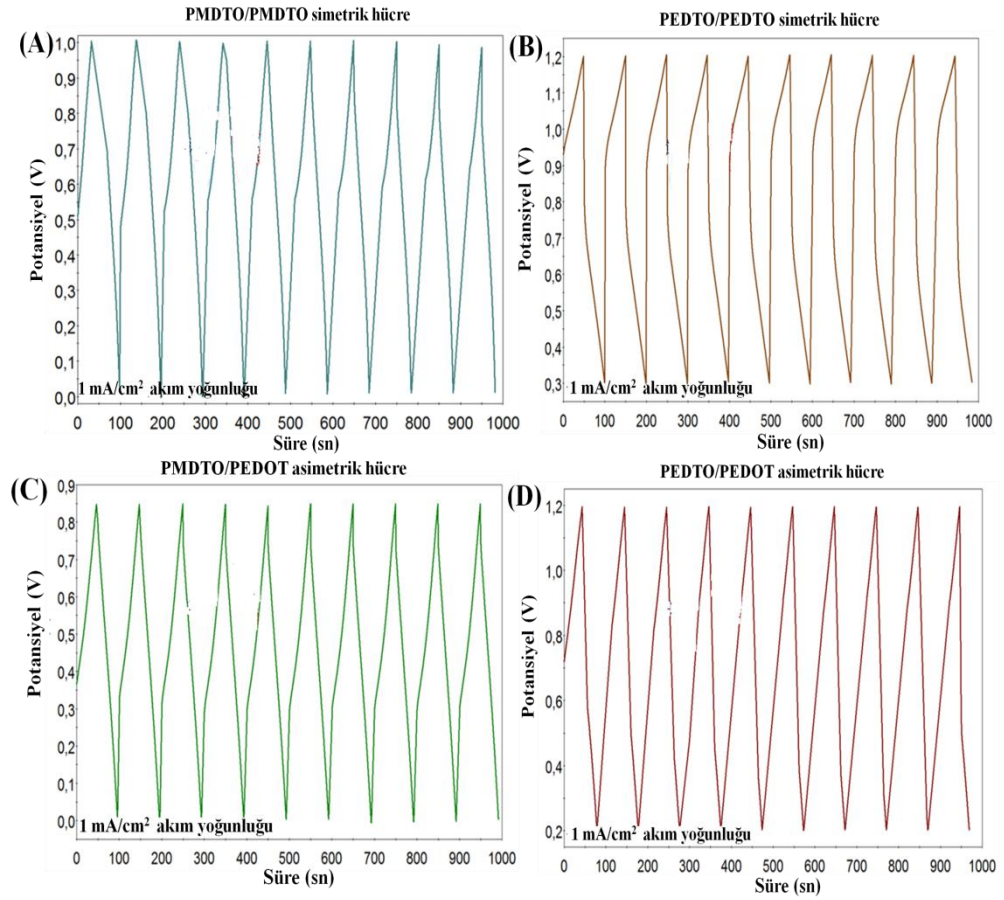
İlk olarak, çeşitli potansiyel skalalarında ve 10 mV/s ile 500 mV/s arasındaki farklı tarama hızlarında gerçekleştirilen dönüşümlü voltametri çalışmaları ile süperkapasitör hücrelerinin ideal çalışma potansiyel aralıkları tespit edilmiştir. Ayrıca, akım-potansiyel eğrilerinden yararlanılarak, hücrelerin kapasitif davranışları ile ilgili önemli veriler elde edilmiştir.



Şekil 5.18.a. PMDTO/PMDTO simetrik hücre, b. PMDTO/PEDOT asimetrik hücre, c. PEDTO/PEDTO simetrik hücre, d. PEDTO/PEDOT asimetrik hücre dönüşümlü voltamogramları (0,1 M Bu₄NBF₄/MeCN destek elektroliti)

Şekil 5.18'deki dönüşümlü voltamogramlara göre, PMDTO (**180**) ve PEDTO (**181**) redoks aktif elektrot malzemeleri ile hazırlanmış olan simetrik hücrelerin PEDOT kaplı elektrot malzemelerini içeren asimetrik hücrelere oranla daha yüksek akım yoğunluklarına sahip oldukları anlaşılmıştır. Bunun yanı sıra, simetrik hücrelere ait akım-potansiyel eğrilerinin ideal süperkapasitif davranış olan dikörgenselliğe daha yakın olduğu da görülmektedir. Dönüşümlü voltametri çalışmalarından elde edilen bu sonuçlar, simetrik hücrelerin asimetrik hüclere oranla daha iyi yük depolama yeteneğine sahip oldukları konusunda bir ön fikir vermektedir.

Bir sonraki aşamada ise simetrik ve asimetrik hücreler için dönüşümlü voltametri tekniği ile belirlenmiş olan çalışma potansiyel aralıklarındaki sabit akım şarj-deşarj testleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.19).



Şekil 5.19.a. PMDTO/PMDTO simetrik hücre, b. PMDTO/PEDOT asimetrik hücre, c. PEDTO/PEDTO simetrik hücre, d. PEDTO/PEDOT asimetrik hücre sabit akım şarj-deşarj eğrileri

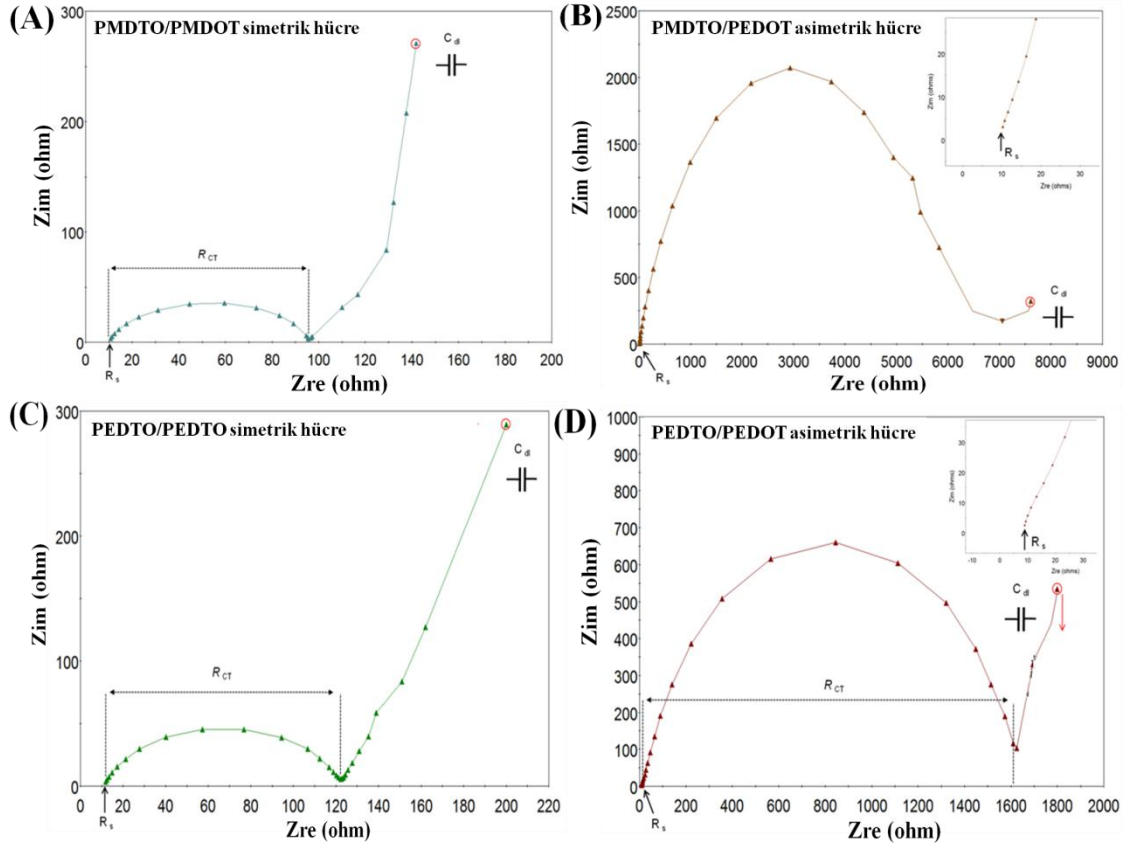
1 mA/cm² sabit akım yoğunluğundaki bu çalışmalar sonucunda, süperkapasitör hücrelerin sahip oldukları net spesifik kapasitans ve spesifik enerji değerleri bir önceki çalışmada tanımlanmış olan formüllere göre hesaplanmıştır. Şarj-deşarj performans testleri, dönüşümlü voltametri ile elde edilen akım-potansiyel profillerini destekler nitelikte, simetrik hücrelerin asimetrik hücrelerden daha yüksek miktarda yük depolayabildiklerini yani daha yüksek spesifik kapasitans değerlerine sahip olduklarını ortaya koymuştur. Yapılan hesaplamalar, en iyi kapasitif performansı PEDTO (**181**) ile hazırlanan simetrik hücrenin sergilediğini göstermiştir. Bu simetrik hücre $C_{\text{spec}} = 325,1$ F/g gibi oldukça yüksek bir spesifik kapasitans değerine sahiptir. PMDTO (**180**) kaplı paslanmaz çelik elektrotlarının hem anot, hem de katot olarak kullanıldığı diğer simetrik hücre ile asimetrik hücrelere ait spesifik kapasitans ve spesifik enerji değerleri çizelge 5.9'de yer almaktadır.

Çizelge 5.9 Simetrik ve asimetrik hücelere ait spesifik kapasitans ve spesifik enerji değerleri

<i>Hücre tipi</i>	<i>Spesifik kapasitans (C_{spec}) F/g</i>	<i>Spesifik enerji (SE) Wh/kg</i>
PMDTO/PMDTO simetrik	312,3	86,74
PMDTO/PEDOT asimetrik	285,6	64,28
PEDTO/PEDTO simetrik	325,1 ☺	65,24
PEDTO/PEDOT asimetrik	289,1	80,30

Spesifik kapasitans ve spesifik enerji hesaplamalarına ilave olarak, sabit akım şarj-deşarj testleri süperkapasitör hücrelerinin döngü ömürlerinin belirlenmesinde de kullanılmıştır. Simetrik ve asimetrik hücreler ile 1 mA/cm² sabit akım yoğunluğunda beş bin şarj-deşarj döngüsü için yapılan performans testleri ile spesifik kapasitans değerlerindeki düşüş miktarları belirlenmiştir. Beş bin şarj-deşarj döngüsünden sonra, PMDTO/PMDTO simetrik, PMDTO/PEDOT asimetrik, PEDTO/PEDTO simetrik ve PEDTO/PEDOT asimetrik hücrelerin performanslarında sırasıyla % 18,3, % 24,7, % 20,5 ve % 42,4'lik azalmaların meydana geldiği anlaşılmıştır.

Redoks aktif elektrot malzemelerindeki şarj-deşarj işlemleri sırasında, elektrolitik ortamdaki iyon difüzyon hızı, elektrot yüzeylerindeki yük transfer dirençleri (R_{ct}) ve iç direnç (ESR) gibi parametreler süperkapasitif performanslar üzerinde oldukça önemli rol oynamaktadır. Söz konusu bu parametrelerin belirlenmesi için elektrokimyasal impedans spektroskopisi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Simetrik ve asimetrik hücrelerin, 0,01 Hz ile 10 kHz frekans (5 mV rms) aralığında 0 V uygulama potansiyelinde kaydedilen Nyquist eğrileri (impedans grafikleri) şekil 5.20'de yer almaktadır.



Şekil 5.20.a. PMDTO/PMDTO simetrik hücre, b. PMDTO/PEDOT asimetrik hücre, c. PEDTO/PEDTO simetrik hücre, d. PEDTO/PEDOT asimetrik hücreye ait Nyquist eğrileri

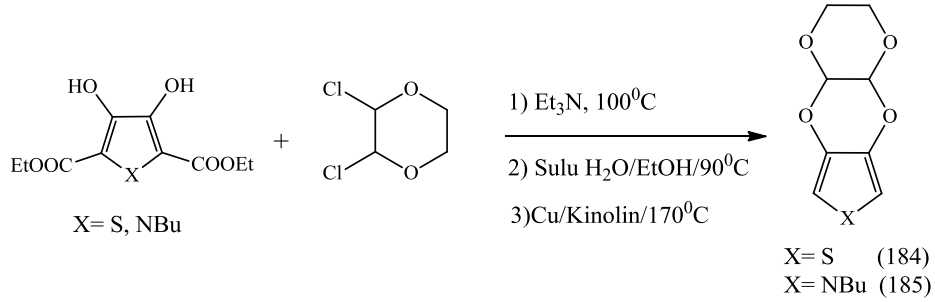
Nyquist eğrilerindeki yüksek frekans bölgesinde, simetrik ve asimetrik hücrelerin hepsi yarım daire deseni oluşturmuşlardır. Diğer taraftan, düşük frekans bölgesine gidildikçe Z_{im} eksenine paralel bir artış eğilimi de gözlenmektedir. Karakteristik bu impedans şekli, hem simetrik, hem de asimetrik hücrelerin ideal birer süperkapasitör gibi davrandıklarını ortaya koymaktadır. Nyquist eğrilerinde dikkati çeken en belirgin fark, yarım daire şekillerinin çap uzunluklarıdır. Simetrik hücrelere ait yarım daire çaplarının, asimetrik hücrelere göre daha az olduğu net bir şekilde gözlenmektedir. Bu durum, simetrik hücrelerdeki yük transfer direncinin daha düşük başka bir deyişle elektriksel iletkenliğinin daha fazla olduğu anlamına gelmektedir. Yüksek frekans bölgesindeki bu farklılık, simetrik hücrelerin neden daha yüksek kapasitans değerlerine sahip olduğunu açıklamakla beraber, dönüşümlü voltametri ve sabit akım şarj-deşarj test sonuçlarını da desteklemektedir. Ayrıca, Nyquist eğrilerinin doğrusal

bileşenlerinden Zre eksenine doğru indirilen dikmelerin eksenini kestiği noktaların da birbirinden çok farklı olduğu görülmektedir. İç direnç değerlerinin bulunmasında kullanılan bu yöntem ile simetrik ve asimetrik hücreler arasındaki direnç farklılıkları net olarak tespit edilmektedir. Direnç olgusu yük hareketliliğinin önündeki en büyük engellerden biri olduğu için yüksek direnç değerleri süperkapasitif performansı olumsuz yönde etkilemektedir. Asimetrik hücrelerin, simetrik hücrelere oranla daha düşük spesifik kapasitans değerlerine sahip olması bu nedenden kaynaklanmaktadır.

Dönüşümlü voltametri, sabit akım şarj-deşarj ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi sonuçları ile poli(4-metil-3,4-dihidro-2H-tiyeno[3,4-b][1,4]oksazin) **(180) (PMDTO)** ve poli(4-etil-3,4-dihidro-2H-tiyeno[3,4-b][1,4]oksazin) **(181) (PEDTO)** yapısındaki tiyofen esaslı yeni iletken polimerlerin PEDOT'tan daha iyi bir süperkapasitif performansa sahip olduğu ortaya konmuştur. Ayrıca, bu redoks aktif elektrot malzemelerinin tıpkı PEDOT gibi hem anot, hem de katot materyali olarak kullanılabileceği anlaşılmıştır. Bu bağlamda değerlendirildiğinde, iletken polimer bazlı süperkapasitör uygulamalarında çok sık tercih edilen PEDOT için iyi bir alternatif oluşturulmuştur. Süperkapasitör uygulamalarına önemli katkılar sağlayacak bu çalışma sonuçları bilimsel bir makale haline getirilip *Electrochimica Acta* (2013, 90, 623-633) dergisinde yayınlanmıştır.

Poli(N-alkiltiyeno[3,4-b][1,4]oksazin) **(180 ve 181)** türevlerinin süperkapasitör uygulamalarına yönelik çalışmalardan oldukça başarılı sonuçların elde edilmesi üzerine, PEDOT yapısına benzer farklı tiyofen türevlerinin de bu alanda kullanılabileceği fikri ortaya çıkmıştır. Bu doğrultuda, daha önce, araştırma grubu üyelerimiz tarafından farklı uygulama alanlarına yönelik olarak sentezlenmiş olan tiyeno[3,4-b][1,4]dioksin ve [1,4]dioksino[2,3-c]pirol yapısındaki tiyofen ve pirol türevlerinin bu amaç için oldukça uygun monomerler olduğu öngörülmüştür. EDOT yapısından farklı olarak, ilave bir dioksan halka sistemi daha içeren bu monomerlerin sentezi, dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat ve dietil 3,4-dihidroksipirol-2,5-dikarboksilat ile 2,3-diklor-1,4-dioksanın nükleofilik sübstitüsyonundan elde edilen türevlerinin hidroliz ve dekarboksiklasyon işlemleriyle gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünler, FTIR, ¹H

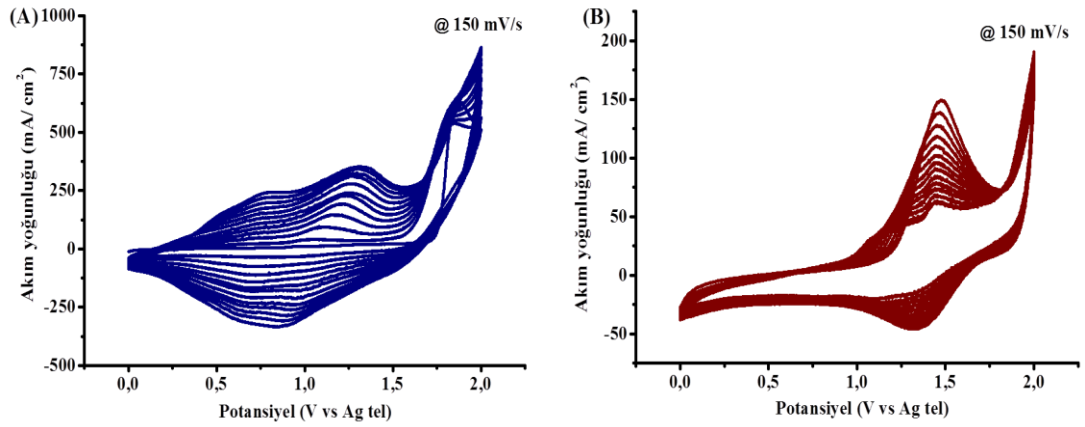
NMR, ^{13}C NMR, kütle spektrometre ve element analizi yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir (Kızıldağ 2010).



(Reaksiyon 5. 11)

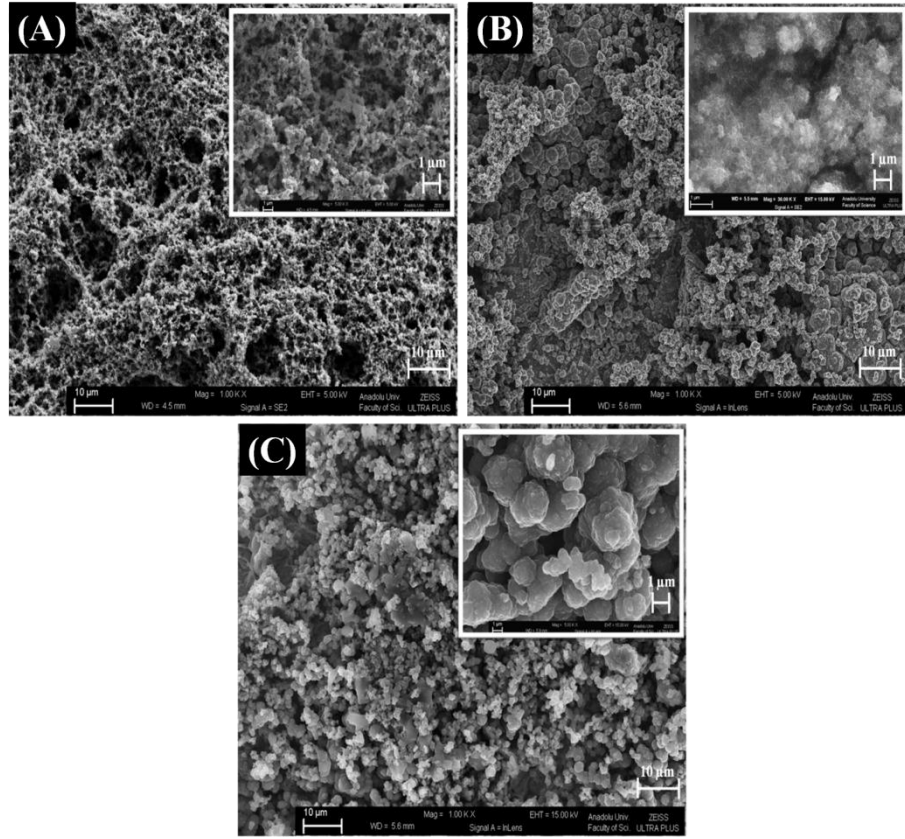
Monomerlerin yapısında bulunan ilave dioksan halka sisteminin, bileşiklerin elektron donör özelliklerini önemli ölçüde artıracak ve PEDOT'a göre farklı davranışlar serileyen yeni iletken polimerler elde edilebileceği düşünülmüştür. Ayrıca, yapıya dahil olan bu ikinci dioksan halkasının iletken polimerlerin yüzey özelliklerini de farklılaştıracağı öngörülmüştür.

Tiyofen ve pirol esaslı monomerlerin **(184 ve 185)** sentezinin ardından, ilk olarak, bu monomerlerin ve monomerlerden elde edilecek iletken polimerlerin elektrokimyasal oksidasyon potansiyelleri tespit edilmiştir. Klasik bir üç elektrot sisteminin kullanıldığı dönüşümlü voltametri çalışmaları ile 2,3,4a,9a-tetrahidro[1,4]dioksino[2,3-b]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksin **(184)** ve 7-bütil 3,4a,7,9a-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2',3':5,6][1,4]dioksino[2,3-c]pirolün **(185)** sırasıyla +1,85 V ve +1,95 V'da tersinmez birer yükseltgenme pikine sahip oldukları belirlenmiştir. Monomerlerin yükseltgenmesini takiben, tiyofen esaslı iletken polimer için +1,3 V'da, pirol türevi için ise +1,47 V'da artan akım yoğunluklarına sahip tersinir yükseltgenme-indirgenme pikleri tespit edilmiştir. Şekil 5.21'da yer verilmiş olan dönüşümlü voltametri çalışmalarında, ikinci ve üçüncü potansiyel döngülerinden sonra platin elektrot yüzeylerinde ince bir polimer film tabakasının oluştuğu da gözlenmiştir.



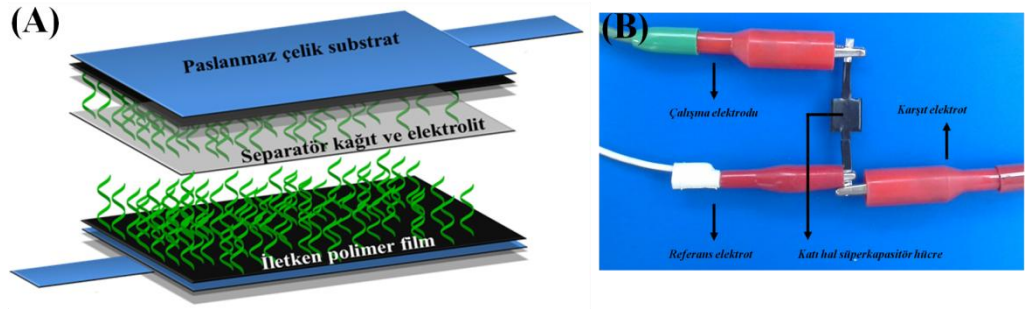
Şekil 5.21.a. poli(2,3,4a,9a-tetrahidro[1,4]dioksino[2,3-b]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksin) **(186) (PTDTD)**, b. poli(7-bütül 3,4a,7,9a-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2',3':5,6][1,4] dioksino[2,3-c]pirol)'e **(187) (PTDDP)** ait dönüşümlü voltamogramlar (Pt tel anot, Pt tel katot, psödo-referans Ag tel, 0,1 M Bu₄NBF₄/MeCN)

Bir sonraki aşamada ise bu tiyofen ve pirol esaslı monomerler kullanılarak iletken polimer kaplı modifiye elektrot malzemeleri hazırlanmıştır. Dönüşümlü voltametri çalışmalarından elde edilen verilen ışığında gerçekleştirilen sabit potansiyel elektrolizleriyle, kimyasal olarak aşındırılmış olan paslanmaz çelik elektrotların yüzeyinde poli(2,3,4a,9a-tetrahidro[1,4]dioksino[2,3-b]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksin) **(186) (PTDTD)** ve poli(7-bütül3,4a,7,9a-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2',3':5,6][1,4]dioksino[2,3-c]pirol) **(187) (PTDDP)** iletken polimer filmleri meydana getirilmiştir. Bu çalışmalarda, ayrıca, PEDOT kaplı paslanmaz çelik elektrot malzemeleri de hazırlanmıştır. Elde edilen iletken polimer filmlerin kimyasal yapıları FTIR ve element analizi yöntemi kullanılarak aydınlatılmıştır. Redoks aktif polimerik yüzeylerin morfolojileri ise SEM analizleri yapılarak incelenmiştir. Şekil 5.22'deki iletken polimer filmlere ait SEM fotoğrafları incelendiğinde, hem PTDTD, hem de PTDDP ile modifiye edilmiş yüzeylerin süperkapasitör uygulamaları için ideal gözenekli yüzeylere sahip oldukları açıkça görülmektedir.



Şekil 5.22.a. PTDTD kaplı paslanmaz çelik elektrot (5 kV- 10 μ m ve 1 μ m), b. PTDDP kaplı paslanmaz çelik elektrot (5 kV- 10 μ m ve 1 μ m), c. PEDOT kaplı paslanmaz çelik elektrot (15 kV- 10 μ m ve 1 μ m) SEM görüntüleri

Tiyofen ve pirol esaslı iletken polimerlerin kullanıldığı bu çalışma için tez kapsamındaki diğer uygulamalardan farklı olarak, katı faz süperkapasitör hücresi olarak bilenen bir hücre sistemi tasarlanmıştır. Elektrot malzemelerinin direkt olarak sıvı bir destek elektroliti içerisine daldırılması yerine elektrolit çözeltisine emdirilmiş separatör kağıt ile birbirinden ayrıldığı ve sızdırmaz bir izolasyon malzemesi ile kaplanarak hazırlandığı bu hücre tipinin şematik gösterimi ve fotoğrafı şekil 5.23’de yer almaktadır.



Şekil 5.23.a. katı faz süperkapasitör hücresinin şematik gösterimi, b. iki elektrot sisteminden oluşan katı faz süperkapasitör hücresinin fotoğrafı

İki elektrot sistemi ile çalışmaya olanak sağlayan bu farklı hücre tipi, üç elektrot sistemine göre bazı avantajlara sahiptir. Bu tip hücrelere uygulanan potansiyel fark her iki elektrota da eşit olarak dağıldığı için, spesifik kapasitans, spesifik enerji ve spesifik güç gibi önemli parametreler tek bir elektrota değil, sistemin tümüne ait değerlerdir. Bu durum, hazırlanan süperkapasitör hücresinin direkt olarak bir elektronik devrede kullanılabilmesi anlamına gelmektedir. Bundan dolayı, bu tip hücrelerin ticari uygulamalara adapte edilmesi üç elektrotlu sistemlere göre çok daha kolaydır.

İletken polimerler ile modifiye edilmiş paslanmaz çelik elektrotların kullanıldığı katı faz tipi süperkapasitör hücrelerine ait konfigürasyonlar;

Hücre I: PTDTD kaplı paslanmaz çelik / separatör kağıt+destek elektroliti/ PTDTD kaplı paslanmaz çelik

Hücre II: PEDOT kaplı paslanmaz çelik / separatör kağıt+destek elektroliti/ PEDOT kaplı paslanmaz çelik

Hücre III: PTDPP kaplı paslanmaz çelik / separatör kağıt+destek elektroliti/ PTDPP kaplı paslanmaz çelik

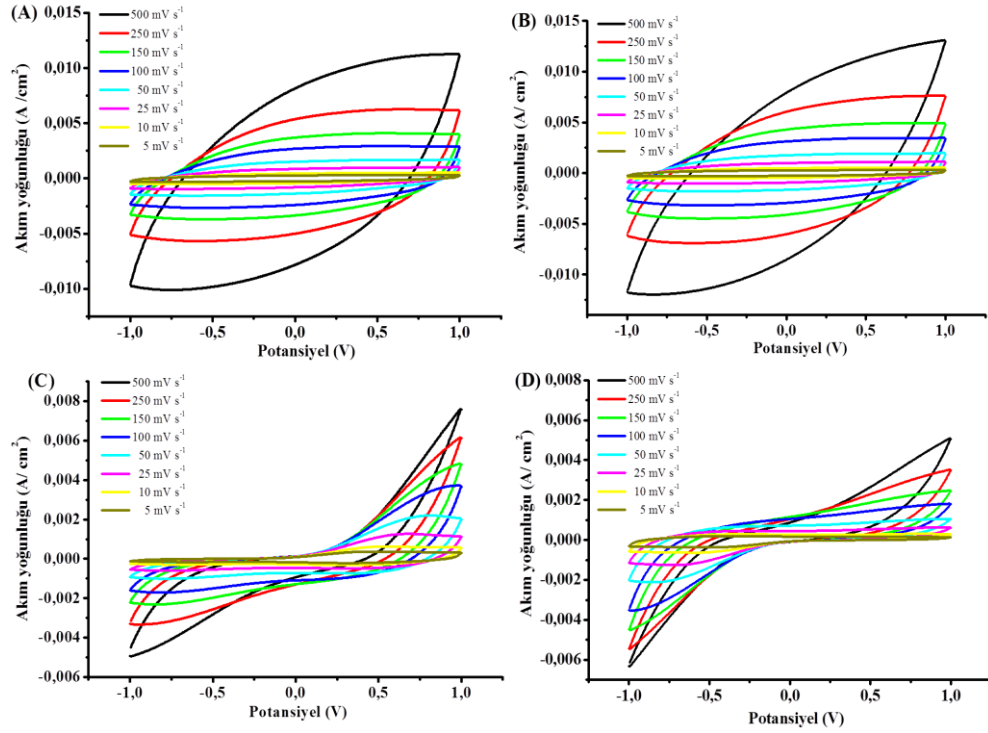
şeklindedir.

PTDTD ve PTDPD redoks aktif elektrot malzemelerinin hem anot, hem de katot olarak kullanıldığı simetrik hücre uygulamalarında 0,5 M Bu₄NBF₄/MeCN çözeltisine ve 1-bütıl-3-metilimidazolyum tetrafloroborat ([bmim]BF₄) iyonik sıvısına emdirilmiş separatör kağıttan oluşan iki farklı elektrotlit ortam denemiştir. Ayrıca, yeni iletken polimerlerin süperkapasitif performanslarını kıyaslamak amacıyla, PEDOT kaplı paslanmaz çelik elektrotların kullanıldığı benzer konfigürasyona sahip referans bir hücre de (Hücre II) kurulmuştur.

Hazırlanan katı faz süperkapasitör hücrelerin akım-potansiyel profilleri dönüşümlü voltametri çalışmaları ile kaydedilmiştir. İdeal çalışma potansiyel aralıklarının belirlendiği bu testlerde; Hücre I ve Hücre II için oldukça anlamlı sonuçlar elde edilirken, Hücre III için beklenenden farklı bir akım-potansiyel profili gözlenmiştir. Hücre III'ün konfigürasyonu tekrar gözden geçirildiğinde pirol esaslı PTDPD iletken polimer filmin tamamen paslanmaz çelik yüzeyinden sıyrıldığı tespit edilmiştir. Bu durumun, polimerin yapısında bulunan uzun alkil zincirleri (bütıl grubu) yüzünden paslanmaz çelik substrat yüzeyine etkin bir biçimde bağlanamamasından kaynaklandığı düşünülmüş ve bundan sonraki performans testlerinde Hücre III kullanılmamıştır. -1,0 V – +1,0 V potansiyel aralığında farklı tarama hızlarında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlarda, 0,5 M Bu₄NBF₄/MeCN destek elektroliti içeren Hücre I ve Hücre II'nin dikdörtgenselliğe yakın ideal bir akım-potansiyel profili oluşturduğu gözlenmiştir (Şekil 5.24). Yüksek tarama hızlarında dahi bu ideal davranıştan çok az sapmalar olduğu tespit edilmiştir. Diğer taraftan, destek elektroliti olarak [bmim]BF₄ iyonik sıvının kullanıldığı Hücre Ia ve Hücre IIa'nın akım-potansiyel profilleri dikdörtgensellikten önemli ölçüde sapmıştır. Ayrıca bu süperkapasitör hücrelerinin akım yoğunlukları Hücre I ve Hücre II'ye göre neredeyse yarı yarıya düşmüştür. Gözlenen bu farklılık muhtemelen [bmim]BF₄ iyonik sıvının yüksek viskozitesi, düşük iyonik iletkenliği ve yüksek iç direncinden kaynaklanmaktadır.

Dönüşümlü voltametri tekniği süperkapasitör hücrelerinin kapasitif performansları hakkında önemli bilgiler sunsa da tek başına yeterli olan bir karakterizasyon yöntemi değildir. Dönüşümlü voltametri sonuçlarının mutlaka sabit akım şarj-deşarj testleri ile desteklenmesi gerekmektedir. Bu amaçla, Hücre I, Hücre II, Hücre Ia ve Hücre II'nin

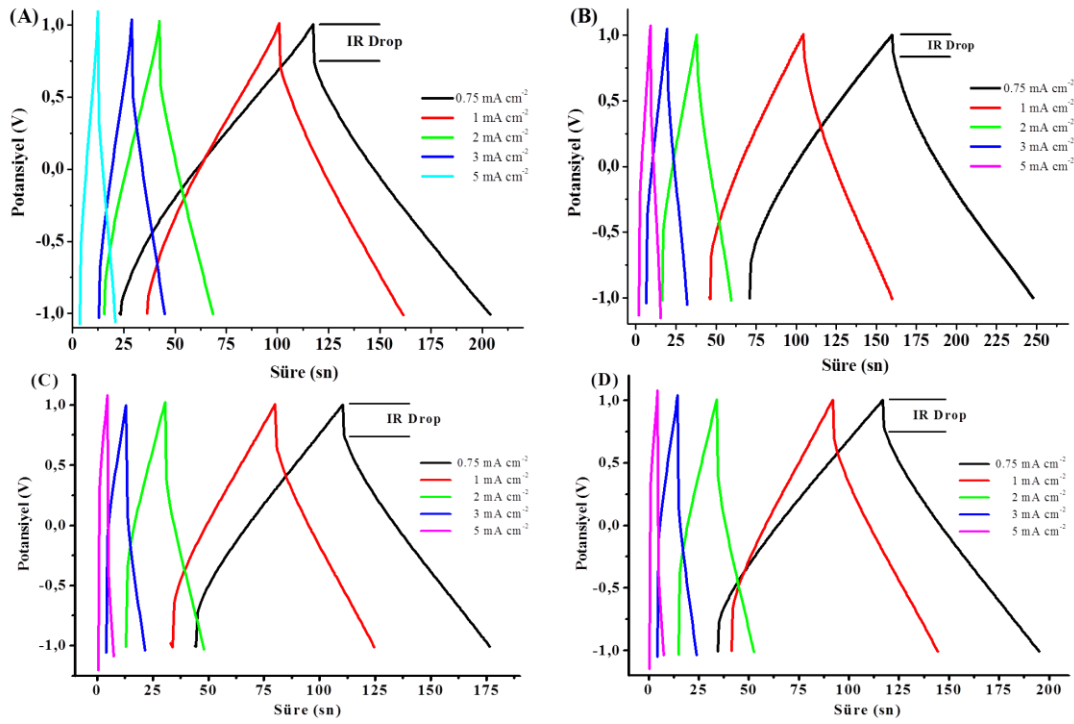
farklı sabit akım değerlerindeki şarj-deşarj testleri yapılmıştır. $0,75 \text{ mA/cm}^2$, 1 mA/cm^2 , 2 mA/cm^2 , 3 mA/cm^2 ve 5 mA/cm^2 akım yoğunluklarında $-1,0 \text{ V} - +1,0 \text{ V}$ gibi oldukça geniş bir potansiyel aralığında gerçekleştirilen bu testler sonucunda süperkapasitör hücrelerine ait spesifik kapasitans, spesifik enerji ve şarj-deşarj etkinliği değerleri gibi önemli parametreler hesaplanmıştır.



Şekil 5.24.a. Hücre II, b. Hücre I, c. Hücre IIa (iyonik sıvı), d. Hücre Ia (iyonik sıvı) dönüşümlü voltamogramları

Şekil 5.25'deki sabit akım şarj-deşarj eğrilerine bakıldığında, hepsinin üçgen benzeri ideal bir profil sergilediği görülmektedir. Genel olarak hem PTDTD, hem de PEDOT redoks aktif elektrot malzemelerinin iyi bir süperkapasitif performansa sahip olduğu söylenebilir. Fakat, $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{MeCN}$ destek elektrolitli Hücre I ve Hücre II'nin IR düşmesi değerlerinin, iyonik sıvının kullanıldığı Hücre Ia ve Hücre IIa'inkinden fazla olduğu anlaşılmaktadır. Üçgen profil şekillerinde bozulmalara neden olan bu IR düşmesi değerleri, sistemin iç direncinden (iyonik direnç, elektronik direnç ve yük transfer direncinin toplamı) kaynaklanan potansiyel düşüşünün bir ölçüsüdür. Dolayısıyla iyonik sıvının tercih edildiği katı faz süperkapasitör hücrelerindeki iç

direncin daha fazla olduğu görülmektedir. Bu sonuç, iyonik sıvı ile üretilen süperkapasitör hücrelerinin, dönüşümlü voltametri testlerindeki düşük akım yoğunluklu akım-potansiyel profillerinin nedenini tam olarak açıklamaktadır. Ayrıca, şekil 5.25.a. ile şekil.5.25.b'deki şarj-deşarj eğrilerine ait IR düşmesi değeri esas alındığında, Hücre I'i oluşturan PTDTD redoks aktif elektrot malzemesinin süperkapasitif performansının az da olsa PEDOT'kinden yüksek olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 5.25.a. Hücre II, b. Hücre I, c. Hücre IIa, d. Hücre Ia katı faz süperkapasitör hücrelerinin sabit akım şarj-deşarj eğrileri

Süperkapasitör hücrelerinin ideal bir şarj-deşarj profili gösterebilmeleri için boşalma zamanlarının yükleme zamanlarına oranı bir ya da bire çok yakın bir değer olmalıdır. Spesifik kapasitans, spesifik enerji ve spesifik güç gibi kapasitif performansı ifade eden parametreler, şarj-deşarj etkinliği olarak da bilinen bu değere göre hesaplanmaktadır. Bu bağlamda, şekil 5.25'deki sabit akım şarj-deşarj testlerinde en etkin şarj-deşarj profillerinin 1 mA/cm^2 akım yoğunluğunda meydana geldiği gözlenmiş ve hesaplamalar buna göre yapılmıştır. Çizelge 5.10'da PTDTD ve PEDOT bazlı katı faz süperkapasitör

hücrelerinin farklı elektrolitik ortamlardaki spesifik kapasitans, spesifik enerji ve şarj-deşarj etkinlik değerlerine yer verilmiştir.

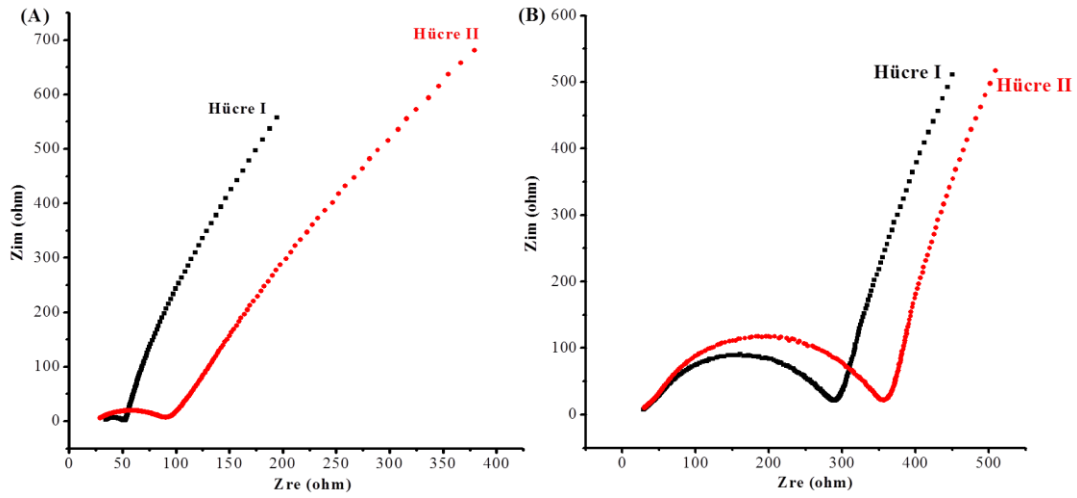
Çizelge 5.10 PTDTD ve PEDOT redoks aktif elektrot malzemelerinin spesifik kapasitans, spesifik enerji ve şarj-deşarj etkinlik değerleri

<i>Hücre tipi</i>	<i>Spesifik kapasitans (Cspec) F/g</i>	<i>Spesifik enerji (SE) Wh/kg</i>	<i>Şarj-deşarj etkinliği (η) %</i>
Hücre I	260 ☺	288,87 ☺	96,5
Hücre II	247,12	274,58	92,8
Hücre Ia	241,09	267,88	98,5
Hücre IIa	186,10	204,48	97,8

Çizelge 5.10’da yer alan sonuçlara göre poli(2,3,4a,9a-tetrahidro[1,4]dioksino[2,3-b]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksin) **(186) (PTDTD)** tiyofen esaslı iletken polimer türevinin PEDOT’ dan daha iyi bir kapasitif performansa sahip olduğu görülmektedir.

PTDTD ve PEDOT redoks aktif elektrot malzemelerinden oluşan simetrik hücrelerin elektrokimyasal karakterizasyonu ile ilgili olarak yapılan son çalışma ise elektrokimyasal impedans spektroskopisidir. Hücre I ve Hücre II için kaydedilen Nyquist eğrilerinden elde edilen veriler, dönüşümlü voltametri ve sabit akım şarj-deşarj çalışmalarını doğrular niteliktedir. Şekil 5.26’de yer alan ve klasik bir süperkapasitör davranışına benzer bir desene sahip impedans eğrilerinde, Hücre II’e ait yarım daire çaplarının Hücre I’inkinden neredeyse iki kat daha fazla olduğu görülmektedir. Bu farklılık, elektrolitik ortam dirençlerinin aynı olmasına rağmen, PEDOT kaplı elektrot malzemesinin hem yük transfer direncinin, hem de iç direncinin PTDTD ile modifiye edilmiş elektrottan fazla olduğu anlamına gelmektedir. Söz konusu bu durum, elektrolitik ortam olarak iyonik sıvının kullanıldığı Hücre Ia ve Hücre IIa uygulamaları için de geçerlidir. Elde edilen bu önemli veriler PTDTD kaplı redoks aktif elektrot yüzeyinin daha iletken bir polimer film tabakası olduğunu kanıtlamaktadır. İletkenliği

yüksek bir elektrot malzemesinde yükleme işlemi sırasında, elektrolit iyonları gözeneklerin içerisine kolayca difüzlenererek hareket edebilmektedir. Elektrot malzemesinin bu özelliği daha fazla yükün gözeneklerde tutulmasına yani daha fazla miktardaki yükün depolanmasına olanak sağlamaktadır. Bu durumun net bir biçimde gözlemlendiği Nyquist eğrilerindeki yarım daire çapları, PTDTD bazlı simetrik Hücre I'nin, PEDOT esaslı simetrik Hücre II' den neden daha yüksek bir spesifik kapasitans değerine sahip olduğunu açıklamaktadır.



Şekil 5.26.a. Hücre I ve Hücre II, b. Hücre Ia ve Hücre IIa'nın Nyquist eğrileri (0,01 Hz-10kHz, 5 mV rms genlik, 0,0 V uygulama potansiyeli)

Elektrokimyasal performans testleri ile ortaya konulan bu sonuçlar, farklı yapıdaki tiyofen türevlerinin de tıpkı PEDOT gibi hem anot, hem de katot malzemesi olarak kullanılabileceğini hatta PEDOT'tan daha iyi performanslar serileyebileceğini birkez daha kanıtlamıştır. Süperkapasitör uygulamalarına yönelik yeni redoks aktif elektrot malzemelerinin hazırlandığı ve performanslarının test edildiği bu çalışma *Organic Electronics* (2013, 14, 3249-3259) dergisinde yayınlanmıştır.

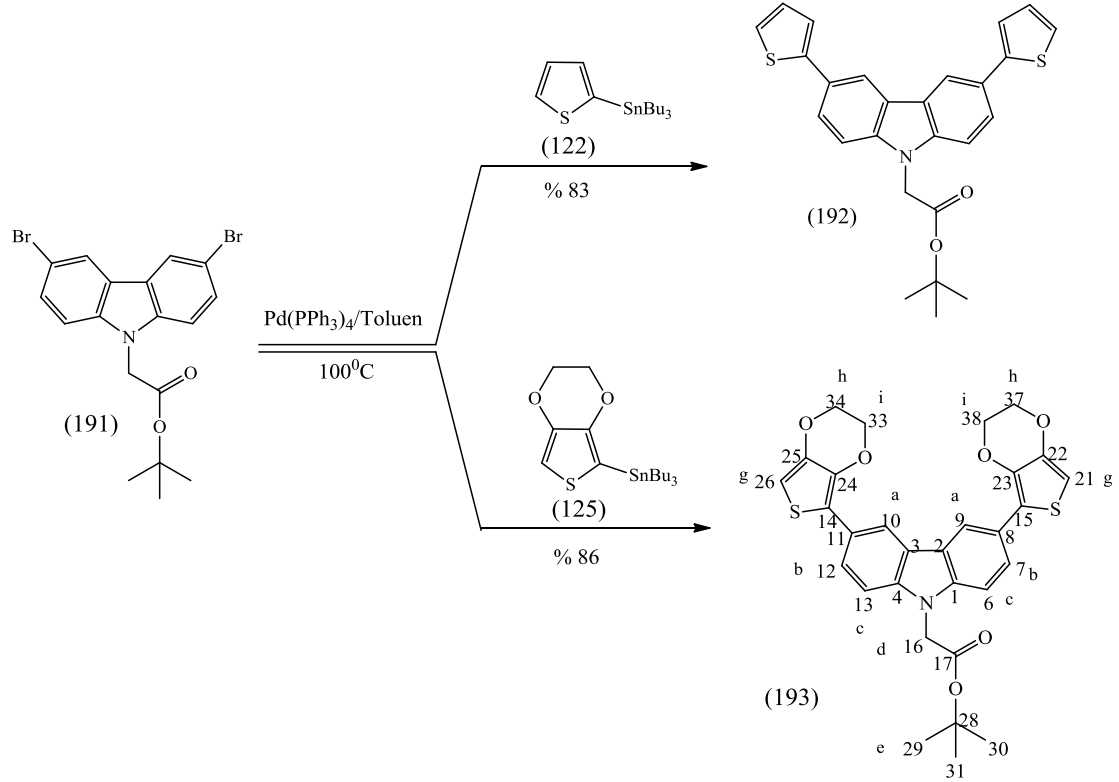
Süperkapasitör uygulamalarında kullanılan iletken polimerlerin elektrokimyasal özellikleri kadar yüzey morfolojileri de çok önemlidir. İyi bir süperkapasitif performans için daha gözenekli ve aynı zamanda da iyon hareketine olanak sağlayacak gözenek boyutlarına sahip redoks aktif yüzey morfolojisi aranan bir özelliktir. İletken polimer

yüzeyinin gözenekli bir yapıya sahip olması, yük depolama işlemi sırasında daha fazla aktif yüzey alanının kullanılacağı anlamına gelmektedir. Diğer taraftan bu gözenekli yapının gözenek boyutunun da şarj-deşarj döngüsündeki iyon giriş ve çıkışlarına izin verecek bir boyut dağılımına sahip olması gerekmektedir.

Bu bağlamda, tez çalışması kapsamında redoks aktif elektrot malzemesinin yüzey morfolojisini önemli ölçüde etkileyebileceği düşünülen hacimli gruplar ile türevlendirilmiş tiyofen esaslı yeni iletken polimerlerin sentezlenmesi ve süperkapasitif performanslarının incelenmesi hedeflenmiştir. Söz konusu bu iletken polimer türevlerinin, tert-bütıl gibi hacimli fonksiyonel gruplar içeren tiyofen-karbazol-tiyofen yapısındaki monomerler üzerinden elde edilmesi tasarlanmıştır. Polimerlerin yapısında bulunan tert-bütıl gruplarının redoks aktif yüzeylerin gözenekliliğini artırarak daha fazla yükün depolanmasına olanak sağlayabileceği düşünülmüştür. Diğer taraftan, polimer zincirinde yer alan karbazol halka sisteminin de redoks aktif yüzeyin elektrokimyasal kararlılığına önemli ölçüde katkıda bulunabileceği öngörülmüştür. Bu redoks kararlılığı, iletken polimer yüzeylerde meydana gelen şarj-deşarj döngüsünün ömrü açısından oldukça önemlidir. Çünkü, iletken polimerlerdeki yük depolama mekanizması fiziksel olduğu kadar, redoks reaksiyonlarına dayanan elektrokimyasal süreçleri de kapsamaktadır. Karbazol halkasının elektrokimyasal yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları sırasında kararlı redoks türleri oluşturabildiği bilindiğinden, polimerin şarj-deşarj döngüsü üzerinde olumlu bir etkisinin olacağı düşünülmüştür.

Bu amaca yönelik olarak tasarlanmış olan tiyofen-karbazol-tiyofen monomerleri iki basamaktan oluşan bir sentez yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. İlk olarak, 3,6-dibrom-9H-karbazol (**130**) ile tert-bütıl klorasetat arasındaki nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonu üzerinden tert-bütıl 2-(3,6-dibrom-9H-karbazol-9-il) asetatın (**191**) sentezi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünün kimyasal yapısı FTIR, ¹H NMR ve kütle spektrometre teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Sentez yönteminin ikinci aşamasında ise tert-bütıl 2-(3,6-dibrom-9H-karbazol-9-il) asetatın (**191**) 2-(tribütılkalay)tiyofen (**135**) ve 2-(tribütılkalay)-3,4-dioksitiyofen (**136**) gibi organokalay reaktifleri ile olan paladyum katalizli Stille eşleşme reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Daha önceki çalışmalarda optimize edilmiş olan reaksiyon koşullarında yapılan

denemelerde hedef ürünlerin % 85'e varan oldukça iyi verimlerle elde edildiği gözlenmiştir. Saf ürünlerin kimyasal yapı analizleri FTIR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, kütle spektrometre ve element analizi tekniklerinin kullanıldığı kapsamlı çalışmalarla yapılmıştır.



(Reaksiyon 5.12)

Bu Stille eşleşme reaksiyonları sonucunda elde edilen ürünlerden biri olan tert-bütül 2-(3,6-bis(2,3-dihidrothieno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-9H-karbazol-9-il)asetatın (**193**) FTIR spektrumu (**EK 1.35**) incelendiğinde; aromatik C-H gerilmelerine ait bantların 3110 cm^{-1} de, alifatik C-H gerilme bantlarının ise $2978\text{-}2851\text{ cm}^{-1}$ aralığında yer aldığı görülmektedir. Spektrumdaki en karakteristik pik ise 1736 cm^{-1} de gözlenmektedir. Bu pik ester grubuna ait -C=O gerilmesinden kaynaklanmaktadır. Bu verilere ilave olarak spektrumda, aromatik C=C gerilmelerine ait pikler 1604 cm^{-1} ve 1502 cm^{-1} de, alifatik C-H eğilmelerinden kaynaklanan pikler $1483\text{-}1347\text{ cm}^{-1}$ de ve -C-O- gerilmesine ait pik ise 1229 cm^{-1} de yer almaktadır.

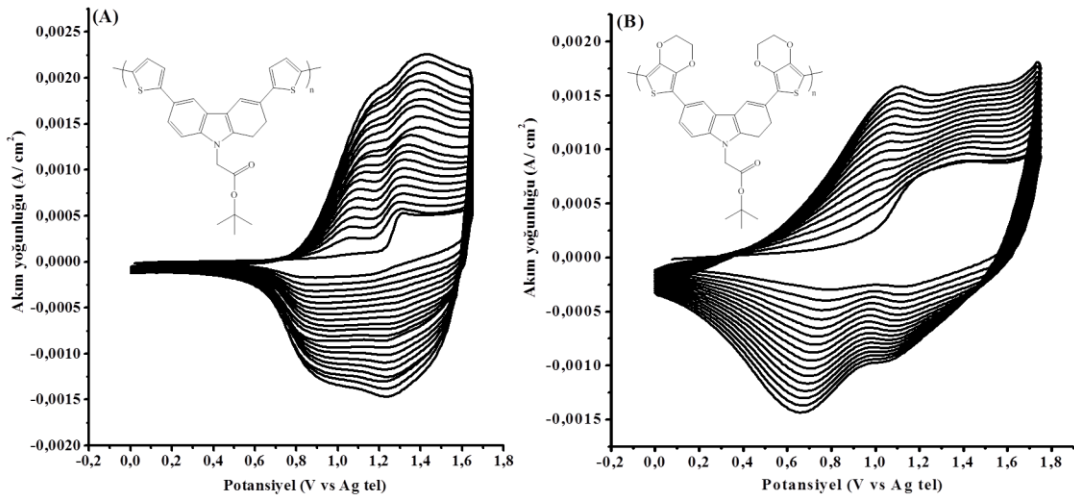
Ürünün ^1H NMR spektrumunda (**EK 1.35.1**); 1,40 ppm'de tespit edilen ve dokuz hidrojen integrasyonuna sahip tekli pik tert-bütıl grubundaki He protonlarına aittir. Benzer şekilde, ester grubu ile karbazol halkası arasında yer alan köprü karbonundaki Hd protonları da 4,88 ppm'de tekli pik olarak yer almaktadır. EDOT halka sistemine ait alifatik Hi ve Hh protonları 4,22-4,38 ppm aralığında sekiz hidrojen integrasyonuna sahip pik çoklukları şeklinde, Hg aromatik protonları ise birbirinden farklı olarak 6,27 ppm ve 6,29 ppm'de tekli pik şeklinde gözlenmektedir. Karbazol halkasına ait aromatik Ha, Hb ve Hc protonları ise sırasıyla 8,41 ppm'de ikili ($J= 1,6$ Hz), 7,82 ppm'de ikilinin ikilisi ($J= 6,5$ Hz ve $J=2$ Hz) ve 7,29 ppm'de ikili ($J= 8,7$ Hz) pikler şeklinde spektrumda yer almaktadır.

Tıpkı ^1H NMR spektrumu gibi ^{13}C NMR spektrumu da (**EK-35b**) tert-bütıl 2-(3,6-bis(2,3-dihidrotyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-9H-karbazol-9-il)asetat (**193**) yapısını desteklemektedir. Tert-bütıl yapısına ait C29, C30 ve C31 karbonları kimyasal eşdeğer olduğundan dolayı aynı kimyasal kayma değerine sahip bir biçimde 27,9 ppm'de gözlenmiştir. Yine bu grupta yer alan tersiyer C28 karbonu ise diğer karbon atomlarından farklı olarak 82,6 ppm'de yer almaktadır. Ester grubu karbonil karbonu C17 ise karakteristik olarak 167,2 ppm'de gözlenmektedir. 64,5 ppm, 64,7 ppm, 64,8 ppm ve 64,9 ppm'de tespit edilen pikler EDOT halkasındaki alifatik C33, C34, C37 ve C38 karbonlarına aittir. Bu piklere ilave olarak ürünün yapısında bulunan dokuz farklı aromatik karbon atomundan kaynaklanan pikler de uygun kimyasal kayma değerlerinde gözlenmektedir.

Ürünün kütle spektrumunda (**EK 1.35.3**) ise 561 m/z ($\text{M}^+ \text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{NO}_6\text{S}_2$, m.k.:561,6) kütleli molekül iyon piki ile parçalanmalara ait diğer pikler net bir biçimde gözlenmektedir.

Spektral analizlerin yanı sıra tert-bütıl 2-(3,6-bis(2,3-dihidrotyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-9H-karbazol-9-il)asetat (**193**) kullanılarak yapılan element analizi sonuçlarından elde edilen veriler (% C 63,87; H 4,58; N 2,32), teorik olarak hesaplanan (% ($\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{NO}_6\text{S}_2$); C 64,15; H 4,85; N 2,49) element yüzdeleri ile uyumludur.

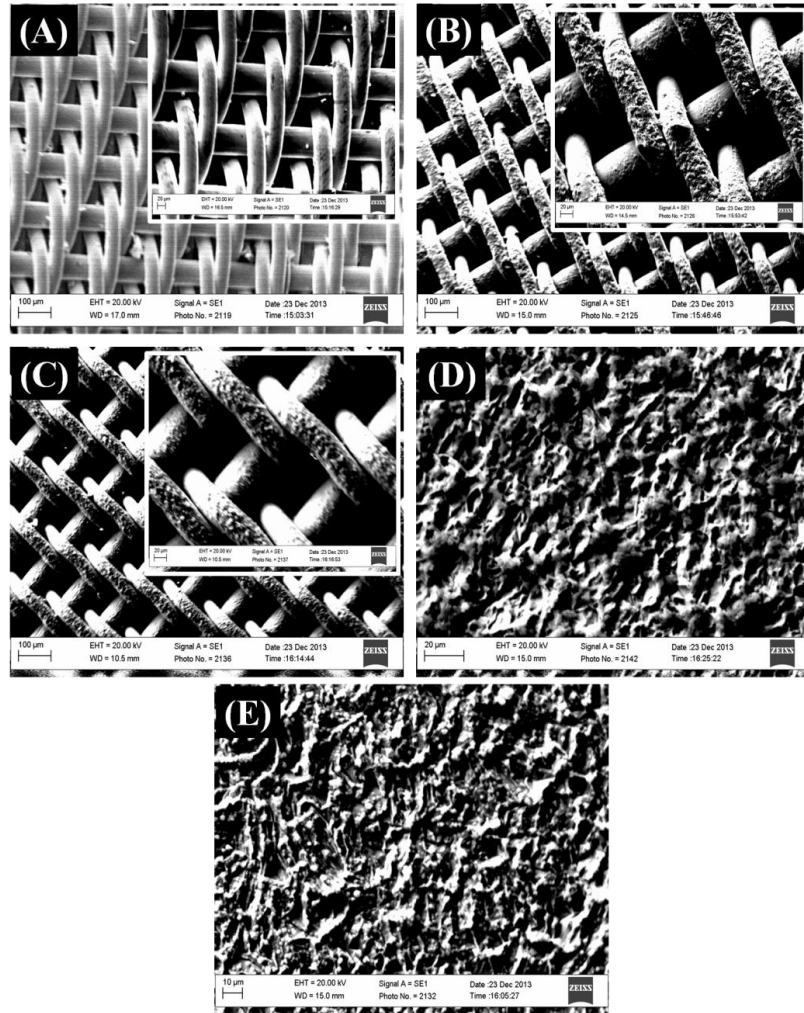
Tiyofen-karbazol-tiyofen yapısındaki monomerlerin (**192** ve **193**) sentez ve karakterizasyon işlemlerinin ardından, dönüşümlü voltametri teknikleri ile elektroaktiviteleri belirlenmiştir. Monomerlerin elektropolimerizasyon reaksiyonlarına uygun olup olmadığını ortaya koyan bu çalışmalar, 0,1 M Bu₄NBF₄/MeCN destek elektroliti içerisinde, Pt tel anot, Pt tel katot ve psödo-referans Ag telden oluşan üç elektrot sisteminin kullanıldığı yöntemler ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.27).



Şekil 5.27.a. Poli(tert-bütül 2-(3,6-bis(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-9H-karbazol-9-il)asetat) (**194**) (**PTBTC**), b. poli(tert-bütül 2-(3,6-bis(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-9H-karbazol-9-il)asetat)'ın (**195**) (**PTBEC**) dönüşümlü voltamogramları (150 mV/s tarama hızı)

Monomerlerin dönüşümlü voltamogramları incelendiğinde, tert-bütül 2-(3,6-bis(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-9H-karbazol-9-il)asetatın (**192**) +1,62 V, tert-bütül 2-(3,6-bis(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-9H-karbazol-9-il)asetatın (**193**) ise +1,60 V'da ternismez yükseltgenme piklerine sahip oldukları görülmektedir. Monomerlerin oksidasyonunu takip eden döngülerde ise poli(tert-bütül 2-(3,6-bis(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-9H-karbazol-9-il)asetat) (**194**) (**PTBTC**) için +1,42 V, poli(tert-bütül 2-(3,6-bis(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-9H-karbazol-9-il)asetat) (**195**) (**PTBEC**) için de +1,1 V'da artan akım yoğunluklarına sahip tersinir yükseltgenme-indirgenme pikleri tespit edilmiştir.

Monomerlerin elektrokimyasal davranışlarının belirlenmesinin ardından, dönüşümlü voltametri çalışmalarından elde edilen veriler ışığında gerçekleştirilen sabit potansiyel elektrolizleri ile PTBTC ve PTBEC kaplı paslanmaz çelik elektrot malzemeleri hazırlanmıştır. Bu modifikasyon işlemlerinde 0,15 mm kalınlığa sahip esnek ve katnallabilir paslanmaz çelik örgü substrat kullanılmıştır. İnce liflerden oluşan bu paslanmaz çelik örgü substrat üzerinde elektropolimerizasyon tekniği ile kaplanmış iletken polimerlerin kimyasal yapıları FTIR ve element analizi yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Bunun yanı sıra, SEM analizleriyle de modifiye elektrotların yüzey morfolojileri incelenmiştir.



Şekil 5.28.a. Ham paslanmaz çelik örgü substrat (20 kV- 100μm ve 20 μm), b. PTBTC kaplı paslanmaz çelik örgü elektrot (20 kV- 100μm ve 20μm), c. PTBEC kaplı paslanmaz çelik örgü elektrot (20 kV- 100μm ve 20μm), d. PTBTC kaplı paslanmaz çelik örgü elektrot (20 kV- 10 μm), e. PTBEC kaplı paslanmaz çelik örgü elektrot (20 kV- 10 μm)

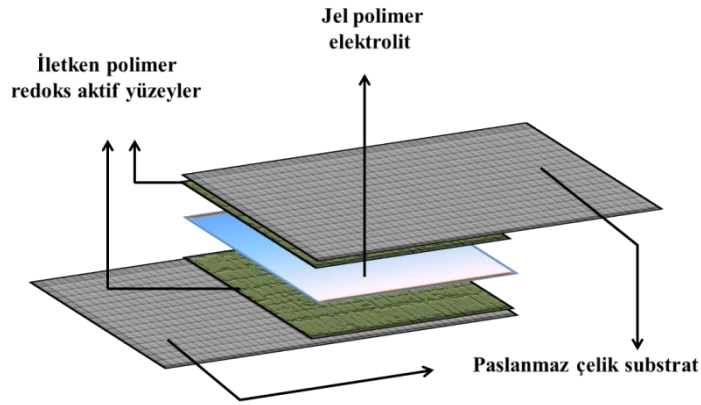
Şekil 5.28'deki SEM fotoğraflarına bakıldığında, paslanmaz çelik substrat yüzeylerine kaplanmış olan iletken polimer film tabakaları oldukça net bir şekilde görülmektedir.

Ayrıca, büyütülmüş SEM fotoğraflarında, modifiye yüzeylerin oldukça gözenekli bir yapıya sahip spiral şekilli iletken polimer ağından meydana geldiği de anlaşılmaktadır. Bu durum, tert-bütıl gibi hacimli fonksiyonel grupların iletken polimerlerin yüzey morfolojileri üzerinde belirgin bir değişiklik yaratacağı konusundaki öngörülerini destekler niteliktedir.

PTBTC ve PTBEC kaplı modifiye elektrot malzemeleri kullanılarak iki farklı simetrik süperkapasitör hücresi hazırlanmıştır. Bu hücrelerin tasarımında elektrolitik ortam olarak sıvı destek elektroliti veya iyonik sıvı yerine 0,5 M LiClO₄/MeCN içeren jel elektrolit tercih edilmiştir. Plastik benzeri esnek ve katlanabilir bir malzeme olan jel elektrolit, bileşiminde bulunan destek elektroliti ile iyon hareketliliği sağlayacak iletken bir ortam meydana getirirken, içerdiği yalıtkan özelliği sahip polimetilmetakrilat sayesinde ise iki elektrot malzemesinin birbirine temas etmesini engellemektedir. Bu çalışma için hazırlanmış esnek ve katlanabilir özelliğe sahip simetrik süperkapasitör hücrelerinin şematik gösterimi şekil 5.29'de yer almaktadır.

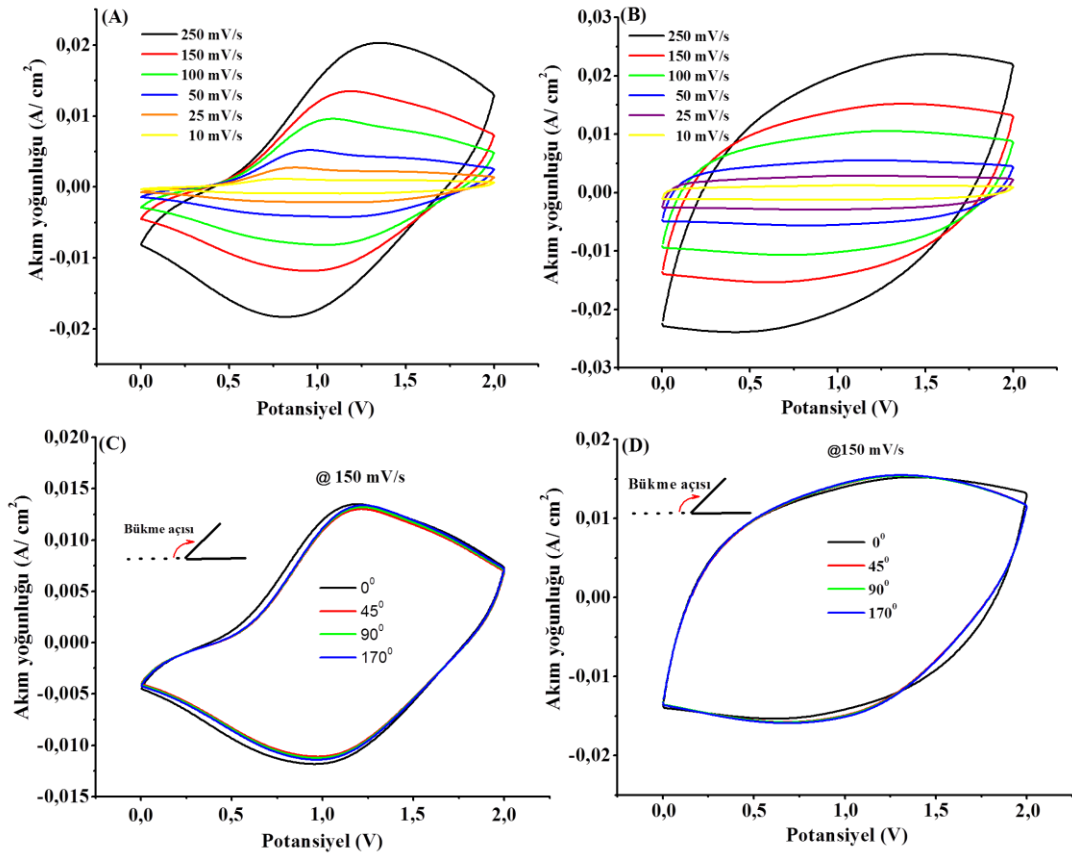
Hücre I: PTBTC kaplanmış elektrot/jel elektrolit/ PTBTC kaplanmış elektrot

Hücre II: PTBEC kaplanmış elektrot/jel elektrolit/ PTBEC kaplanmış elektrot



Şekil 5.29 Esnek ve katlanabilir simetrik süperkapasitör hücresi

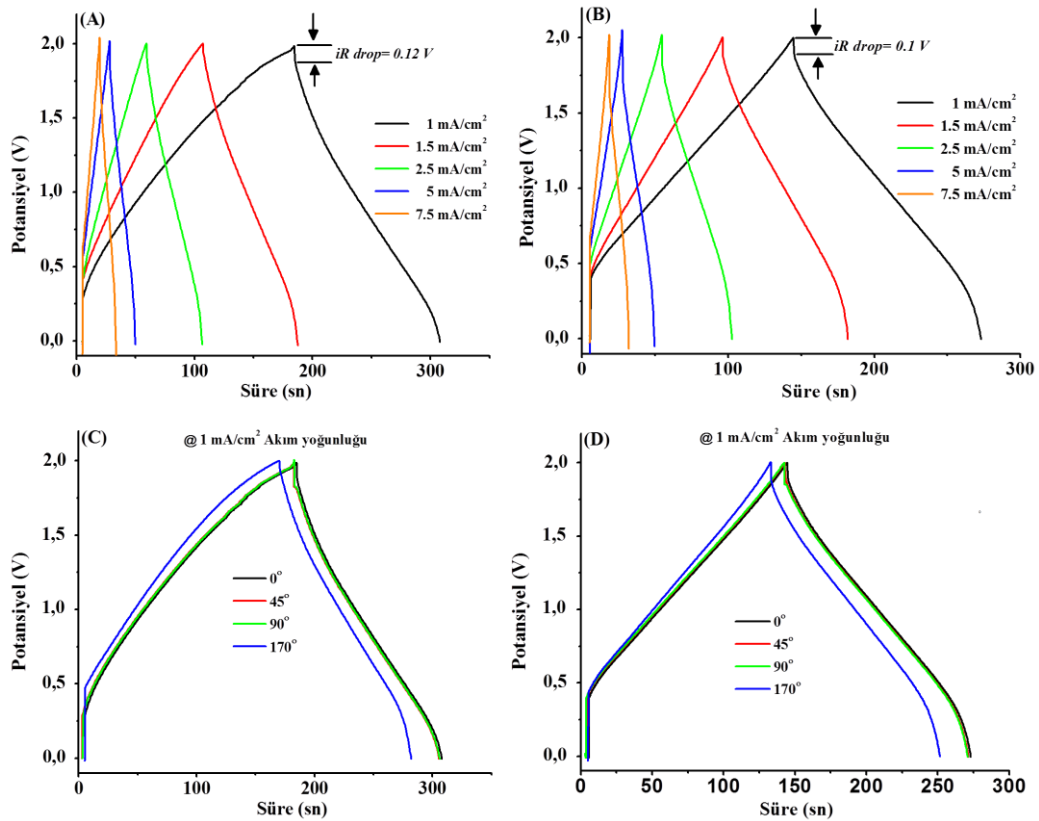
Simetrik süperkapasitör hücrelerinin yük depolama kapasiteleri ve diğer performans testleri iki elektrot sisteminin kullanıldığı dönüşümlü voltametri, sabit akım şarj-deşarj ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemleri ile karakterize edilmiştir. İlk olarak, farklı potansiyel aralıklarında 100 mV/s tarama hızında yapılan dönüşümlü voltametri çalışmaları ile süperkapasitör hücrelerinin en ideal performans sergilediği çalışma potansiyel aralıkları tespit edilmiştir. Bu çalışmalar sonucunda, söz konusu hücrelerin 0,0 – +2,0 V gibi oldukça geniş bir potansiyel aralığında işlevsellik gösterebileceği anlaşılmıştır. Şekil 5.30'de yer alan dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde, Hücre I'nin akım-potansiyel eğrisinin az da olsa ideal dikdörtgensel profilden saptığı gözlenmektedir. Diğer taraftan, Hücre II için böyle bir durum söz konusu değildir. Bu eğilim, Hücre II'yi meydana getiren PTBEC redoks aktif iletken polimer yüzeylerin PTBTC'ye göre daha etkin bir yük depolama özelliğine sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.30.a. Hücre I, b. Hücre II, c. Hücre I esneme açısı deneyleri, d. Hücre II esneme açısı deneylerine ait dönüşümlü voltamogramlar

Ayrıca, her iki hücrenin de belirli bükme açıları için kaydedilen dönüşümlü voltamogramlarında; hem akım-potansiyel profillerinde, hem de akım yoğunluklarında belirgin bir değişiklik meydana gelmemiştir (Şekil 5.30.c. ve Şekil 5.30.d). Bu sonuçlar, süperkapasitör hücrelerinde bükme veya katlama gibi hareketlere bağlı durumlarda herhangi bir performans azalmasının olmayacağını ortaya koymaktadır.

Süperkapasitör hücrelerinin performans karakterizasyonlarına yönelik çalışmaların bir sonraki aşamasında ise dönüşümlü voltametri tekniği ile belirlenen ideal potansiyel aralıklarındaki sabit akım şarj-deşarj testleri yapılmıştır. 1 mA/cm², 1,5 mA/cm², 2,5 mA/cm², 5 mA/cm² ve 7,5 mA/cm² gibi farklı akım yoğunluklarında 0,0 – +2,0 V potansiyel aralığında yapılan bu çalışmalardan elde edilen veriler baz alınara, Hücre I ve Hücre II'ye ait spesifik kapasitans, speksifik enerji ve spesifik güç değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 5.11).



Şekil 5.31.a. Hücre I, b. Hücre II'ye ait farklı akım yoğunluklarındaki şarj-deşarj eğrileri, c. Hücre I esneme açısı deneyleri, d. Hücre II esneme açısı deneylerine ait şarj-deşarj eğrileri (1 mA/cm²)

Sabit akım şarj-deşarj testlerinde, her iki hücrenin de ideal şarj-deşarj davranışı olan üçgen benzeri bir profillere sahip olduğu görülmüştür. Yüksek akım değerlerinde bile belirgin sapmalar göstermeyen bu şarj-deşarj profilleri, PTBTC ve PTBEC redoks aktif elektrot malzemelerinin oldukça etkin bir yük depolama kabiliyetine sahip olduğu anlamına gelmektedir. Eğrilerin tepe noktalarında gösterilmiş olan ve 0,1 V dolaylarındaki düşük IR düşmesi değerleri de bu durumu desteklemektedir (Şekil 5.31). Farklı akım yoğunluklarındaki testlere ilave olarak, süperkapasitör hücrelerin 1 mA/cm² sabit akımdaki bükme açılara bağlı performans değişimleri de incelenmiştir. Bu çalışmalar sonucunda, en geniş bükme açısı olan 170°'de bile ortalama % 1-2'lik bir performans kaybı gözlenmiştir.

Çizelge 5.11 PTBTC ve PTBEC bazlı süperkapasitör hücrelerinin kapasitif performans parametreleri

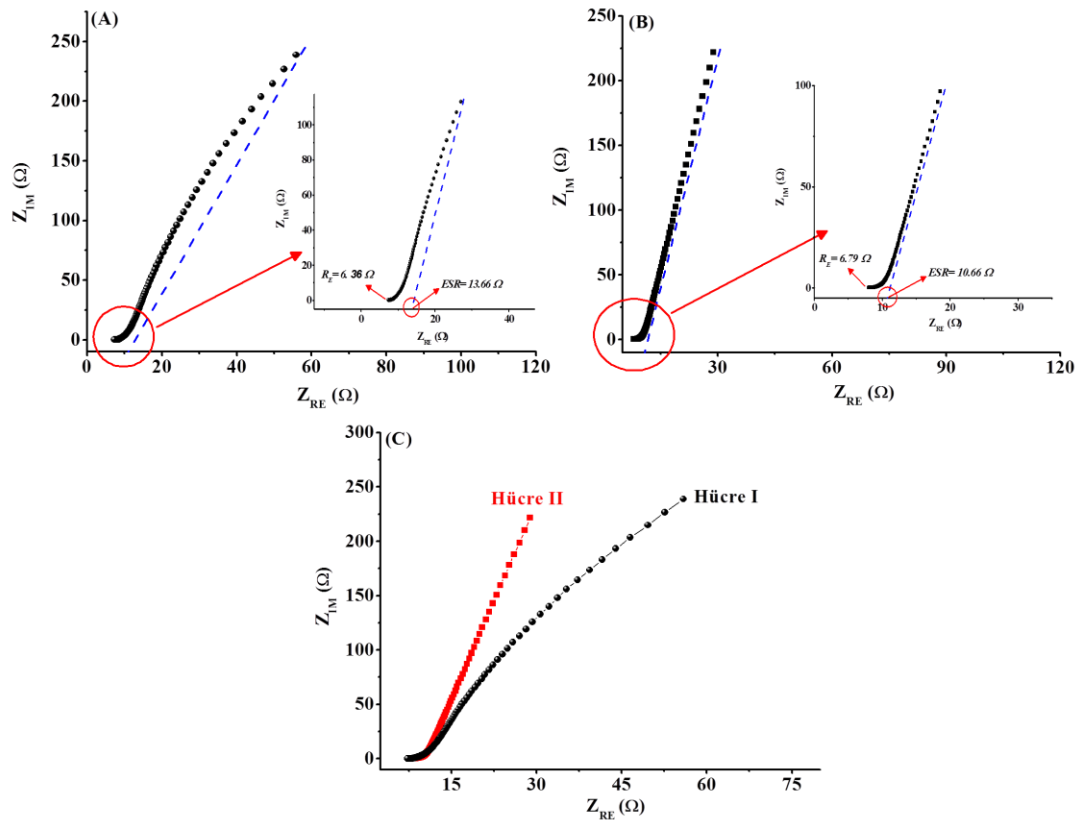
<i>Hücre tipi</i>	<i>Spesifik kapasitans (C_{spec}) F/g</i>	<i>Spesifik enerji (SE) Wh/kg</i>	<i>Spesifik güç (SP) kW/kg</i>
Hücre I	554,05	1108,1	659,51
Hücre II	640 ☺	1280 ☺	938,08 ☺

1mA/cm² sabit akım yoğunluğundaki şarj-deşarj profillerine göre yapılan hesaplamalar sonucunda, poli(tert-bütül 2-(3,6-bis(2,3-dihidrotyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-9H-karbazol-9-il)asetat) **(195) (PTBEC)** redoks aktif elektrot malzemesi kullanılarak hazırlanan süperkapasitör hücresinin (C_{spec}= 640 F/g), poli(tert-bütül 2-(3,6-bis(2,3-dihidrotyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-9H-karbazol-9-il)asetat) **(194) (PTBTC)** ile hazırlanan hücreye (C_{spec}= 554,05 F/g) göre daha üstün bir performansa sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, her iki süperkapasitör hücresi için hesaplanan spesifik enerji (1108,1 Wh/kg ve 1280 Wh/kg) ve spesifik güç değerlerinin (659,51 kW/kg ve 938,08 kW/kg) , literatürde yer alan iletken polimer esaslı benzer uygulamalardan elde edilen değerlere göre daha yüksek olduğu görülmektedir.

Sabit akım şarj-deşarj tekniği kullanılarak Hücre I ve Hücre II için yapılan döngü ömrü deneylerinde, PTBTC ve PTBEC ile modifiye edilmiş elektrot malzemelerinin yük

depolama kararlılıklarını büyük ölçüde koruduğu tespit edilmiştir. 8000 döngülük şarj-deşarj testlerinde, süperkapasitör hücrelerinin spesifik kapasitans değerlerinde sadece % 5-8'lik bir azalma olduğu gözlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlar, iletken polimerlerin yapısında yer alan karbazol halka sisteminin elektrokimyasal redoks kararlılıklarını önemli ölçüde artırdığını ortaya koymuştur. Böylece, çalışmanın başında monomer tasarımlarıyla ilgili öngörülerin doğruluğu deneysel olarak da desteklenmiştir.

Hücre I ve Hücre II simetrik süperkapasitör hücrelerindeki iyonik direnç, yük transfer direnci ve iç direnç gibi önemli parametreler elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile belirlenmiştir. 0,01 Hz ile 10 kHz frekans aralığında kaydedilen impedans eğrileri şekil 5.32'de yer almaktadır.



Şekil 5.32.a. Hücre I, b. Hücre II'ye ait Nyquist eğrileri, c. Hücre I ve Hücre II'nin karşılaştırmalı Nyquist eğrileri

Hücre I ve Hücre II'deki elektrolit ortam dirençleri hemen hemen eşit ($R_E=6,36 \Omega$ ve $R_E= 6,79 \Omega$) olmasına rağmen Hücre II'nin iç direncinin ($ESR= 10,36 \Omega < ESR= 13,66 \Omega$) daha düşük olduğu görülmektedir. Bu düşük iç direnç değeri, PTBEC redoks aktif elektrot malzemesinin PTBTC'ye göre daha yüksek bir elektronik iletkenliğe sahip olduğu anlamına gelmektedir. İletkenliği yüksek olan elektroaktif bir ortamdaki iyon hareketliliğinin ve dolayısıyla yük depolama kabiliyetinin de fazla olması beklenir. Bu bağlamda değerlendirildiğinde, impedans eğrilerinden elde edilen bu verilerin, dönüşümlü voltametri ve sabit akım şarj-deşarj test sonuçları ile oldukça uyumlu olduğu söylenebilir.

Sonuç olarak, bu çalışma kapsamında tasarlanmış olan poli(tert-bütül 2-(3,6-bis(2,3-dihidrotyieno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-9H-karbazol-9-il)asetat) **(195) (PTBEC)** ve poli(tert-bütül 2-(3,6-bis(2,3-dihidrotyieno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-9H-karbazol-9-il)asetat)'ın **(194) (PTBTC)** süperkapasitör uygulamaları için ideal birer redoks aktif elektrot malzemesi olabileceği anlaşılmıştır. Özellikle, söz konusu bu iletken polimerlerin hem anot, hem de katot malzemesi olarak yüksek performans sergilemesi önemli bir avantaj olarak değerlendirilebilir. İleri teknoloji uygulamalarında kullanılabilme potansiyeli olan esnek ve katlanabilir hücre tasarımları ile yüksek spesifik kapasitans, enerji ve güç yoğunluklarının elde edildiği bu araştırma sonuçlarının konu ile ilgili nitelikli bir bilimsel dergide yayınlanması hedeflenmiştir.

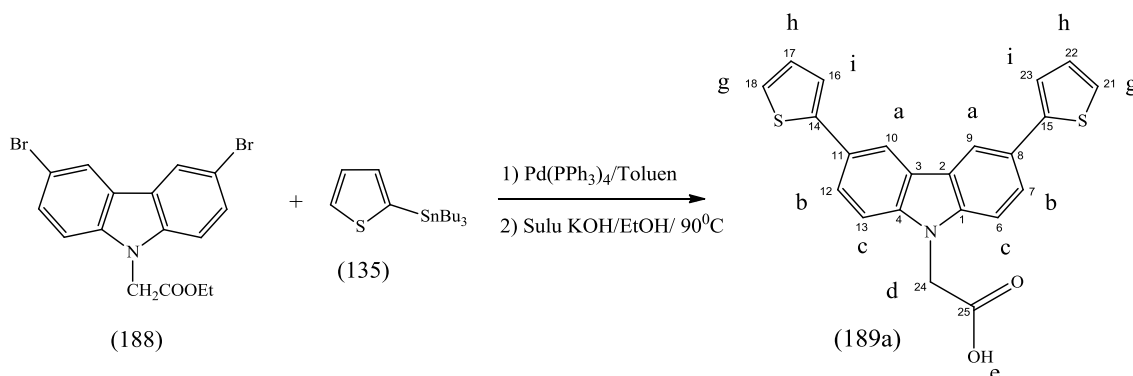
Son zamanlarda, iletken polimer bazlı süperkapasitörlerin hem yük depolama kapasitelerini, hem de elektrokimyasal kararlılıklarını artırmak amacıyla kompozit redoks aktif elektrot malzemesi kavramı geliştirilmiştir. Bu yöntemde; iletken polimer matriksleri içerisine belirli oranlarda nano metal oksit türevleri veya karbon nanotüp, grafen, aktif karbon ve karbon arojel gibi karbon esaslı malzemeler ilave edilmektedir. Yapılan farklı çalışmalarla bu tür heterojen kompozit redoks aktif malzemelerin iletken polimerlere göre daha iyi bir süperkapasitif performans sergilediği ortaya konmuştur. Bu uygulamalarda kullanılan kompozit malzemelerdeki iletken polimer zincirleri ile metal oksit parçacıkları veya karbon bazlı diğer tür arasındaki etkileşimler genellikle zayıf elektrostatik etkileşim düzeyindedir. Bundan dolayı, kompozit malzemelerin süperkapasitif performansları her ne kadar yüksek olsa da kararlılıkları hala pratik

uygulamalar için istenilen düzeylerde değildir. Daha homojen bir kompozit yapı ve elektroaktif türler arasında daha güçlü bir etkileşim oluşturabilmek amacıyla, elektrot malzemelerinin poli(vinilidenflorür) gibi polimerik bazlı bağlayıcılar kullanılarak da hazırlanması denenmiştir. Fakat, bu tür çalışmalarda bağlayıcılarının etkisi ile elektrot malzemelerinin yük transfer dirençleri ile iç dirençlerinin oldukça yükseldiği gözlenmiştir. Bu bağlamda değerlendirildiğinde, daha homojen olan ve yüksek elektrokimyasal redoks kararlılığına sahip kompozit elektrot malzemelerinin üretilmesi için etkin yöntemlerin geliştirilmesine ihtiyaç vardır.

Bu amaçla, doktora tez çalışması kapsamında kompozit elektrot malzemeleri ile ilgili bu sorunun çözümü için farklı bir strateji denenmiştir. Nano TiO_2 parçacıkları ve tiyofen esaslı yeni bir iletken polimer türevinin kullanıldığı bu çalışmalarda; metal oksit tür ile iletken polimer zinciri arasındaki bağlantının reaktif karboksilik asit grupları üzerinden oluşturulması öngörülmüştür. TiO_2 gibi metal oksit türevlerinin karboksilik asit bileşikleriyle ile kovalent bağlanmaya benzer güçlü etkileşimler kurduğu bilinmektedir. Geçiş metal oksitlerinin bu özelliklerinden yararlanılarak daha homojen bir yapıya sahip ve redoks türleri arasında daha güçlü etkileşimler olan yeni kompozit elektrot malzemelerinin hazırlanabileceği düşünülmüştür. Böylece, hem süperkapasitif performansın, hem de elektrokimyasal redoks kararlılığının artırılması hedeflenmiştir.

Bu çalışma için, yapısında karboksilik asit reaktif grupları içeren tiyofen-karbazol-tiyofen tipi yeni bir monomer tasarlanmıştır. Tiyofen esaslı bu monomerin sentezi nükleofilik süstitüsyon, Stille eşleşmesi ve hidroliz reaksiyonlarını kapsayan üç basamaklı bir yöntem üzerinden gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, 3,6-dibrom-9H-karbazol (**130**) ile etil klorasetatın bazik ortamdaki nükleofilik süstitüsyonundan etil (3,6-dibrom-9H-karbazol-9-il) asetat (**188**) elde edilmiş ve devamında bu dibromkarbazol türevinin (**188**) 2-(tribütilkalay)tiyofenle (**135**) olan Stille eşleşme reaksiyonları incelenmiştir. Daha önceki çalışmalarda optimize edilmiş olan Stille eşleşmesi koşullarda yapılan reaksiyonlar sonucunda, yapısında ester grubu bulunduran hedef ürün başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Son basamakta gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonlarıyla da nihai ürün olan 2-(3,6-di(tiyofen-2-il)-9H-karbazol-9-il)asetik asit (**189a**) %98'e varan oldukça yüksek bir verimle elde edilmiştir. Hem ara ürünlerin, hem

de karboksilik asit türevi olan hedef ürünün (**189a**) kimyasal yapıları FTIR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, kütle spektrometre ve element analizi yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.



(Reaksiyon 5.13)

2-(3,6-Di(tiyofen-2-il)-9H-karbazol-9-il)asetik asite (**189a**) ait FTIR spektrumu (**EK 1.36**) incelendiğinde; molekül yapısında bulunan karboksilik asit grubundan kaynaklanan karakteristik pikler net bir biçimde gözlenmektedir. Asit hidroksil grubuna ait yayvan gerilme bandı $3108\text{--}2780\text{ cm}^{-1}$, karbonil grubuna ait şiddetli gerilme bandı ise 1706 cm^{-1} yer almaktadır. Ayrıca, aromatik C-H ve alifatik C-H bantları da sırasıyla 3108 cm^{-1} ve 3068 cm^{-1} ile $2953\text{--}2851\text{ cm}^{-1}$ 'de tespit edilmektedir.

Ürünün ^1H NMR spektrumunda (**EK 1.36.1**); 5,24 ppm'de tekli olarak gözlenen pik köprü karbonunda yer alan Hd protonuna aittir. Bileşiğin yapısında bulunan tiyofen Hi, Hh ve Hg protonları sırasıyla 7,47 ppm'de ($J=6\text{ Hz}$ ve $J=1,2\text{ Hz}$), 7,13 ppm'de ($J=8,2\text{ Hz}$ ve $J=3,2\text{ Hz}$) ve 7,53 ppm'de ($J=4,4\text{ Hz}$ ve $J=1,2$) ikilinin ikilisi şeklindeki iki integrasyon oranına sahip pikler olarak spektrumda yer almaktadır. Karbazol halkasına ait Ha protonu ikili ($J=1,6\text{ Hz}$) pik şeklinde 8,57 ppm, Hb protonu ikilinin ikilisi şeklinde ($J=6,5\text{ Hz}$ ve $J=2\text{ Hz}$) 7,73 ppm ve Hc protonu ise ikili pik olarak ($J=8,8\text{ Hz}$) 7,57 ppm'de karakteristik olarak gözlenmektedir.

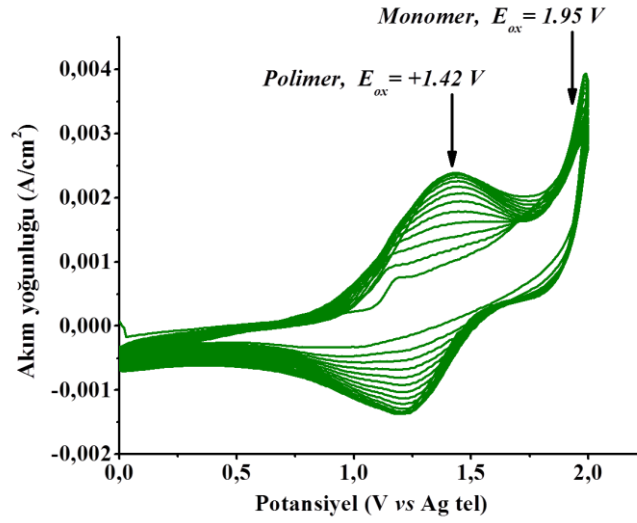
Diğer taraftan, 2-(3,6-di(tiyofen-2-il)-9H-karbazol-9-il)asetik asit (**189a**) bileşiğindeki on iki farklı karbon atomuna ait piklerin hepsi ^{13}C NMR spektrumunda (**EK 1.36.2**) yer almaktadır. Köprü karbonu C24 45 ppm'de, karboksilik asit karbonil karbonu C25 ise

170 ppm’de gözlenmektedir. Karbazol halkası aromatik karbonları C10, C11, C12, C13, C3 ve C4 sırasıyla 123,2 ppm, 124,6 ppm, 122,9 ppm, 110,5 ppm, 141 ppm ve 118 ppm’de rezonansa gelmiştir. 145,1 ppm, 128,8 ppm, 126,1 ppm ve 124,8 ppm’de yer alan pikler ise tiyofen halkasındaki C14, C18, C17 ve C16 karbonlarına aittir.

Kütle spektrumunda (**EK 1.36.3**) ürüne ait 389 m/z kütleli molekül iyon piki (M^+ $C_{22}H_{15}NO_2S_2$, m.k.:389,4) ve parçalanmalara ait diğer pikler net olarak gözlenmektedir. 1H NMR, ^{13}C NMR ve kütle spektrometre analizlerinden elde edilen veriler, sentezi gerçekleştirilen ürünün 2-(3,6-di(tiyofen-2-il)-9H-karbazol-9-il)asetik asit (**189a**) olduğunu tam olarak kanıtlamaktadır.

Spektral analiz çalışmalarını desteklemek amacıyla yapılan, element analizi sonuçlarının da (% C 67,63; H 3,70; N 3,47) teorik hesaplamalarla (% ($C_{22}H_{15}NO_2S_2$); C 67,84; H 3,88; N 3,60) uyumlu olduğu görülmüştür.

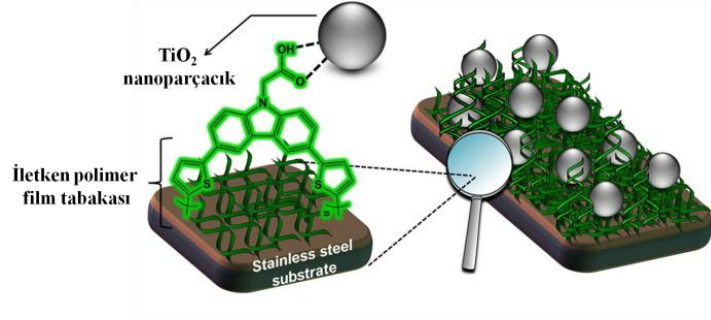
İletken polimer ve TiO_2 bazlı kompozit elektrot malzemelerinin hazırlanmasına yönelik çalışmalara, 2-(3,6-di(tiyofen-2-il)-9H-karbazol-9-il)asetik asit (**189a**) monomerinin kullanıldığı dönüşümlü voltametri deneyleri ile başlanmıştır. Monomere ve monomerden elde edilecek iletken polimere ait oksidasyon davranışlarının incelendiği bu çalışmalar 0,1M $Bu_4NBF_4/MeCN$ destek elektroliti içerisinde klasik bir üç elektrot sistemiyle gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.33 Poli(2-(3,6-di(tiyofen-2-il)-9H-karbazol-9-il)asetik asit)'in **(189) (PTCAA)** dönüşümlü voltamogramı (Pt tel anot, Pt tel katot ve psödo-referans Ag tel, 0,1 M Bu₄NBF₄/MeCN)

Şekil 5.33'deki voltamogram incelendiğinde; monomerin +1,95 V'da tersinmez bir elektrokimyasal oksidasyon reaksiyonu verdiği anlaşılmaktadır. Bu oksidasyon olayını takiben meydana gelen polimerizasyon reaksiyonlarına ait tersinir pik ise +1,42 V'da artan akım yoğunluklarıyla birlikte gözlenmektedir.

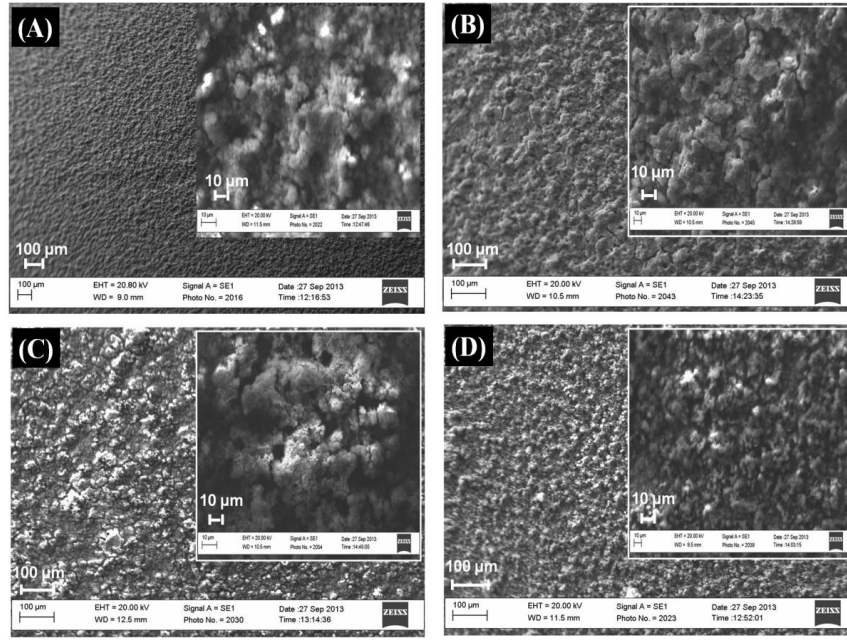
Çalışmaların ikinci aşamasında, polimer için belirlenmiş olan oksidasyon potansiyellerindeki elektropolimerizasyon denemeleri ile iletken polimer (PTCAA) kaplı paslanmaz çelik elektrot malzemeleri hazırlanmıştır. Yüzeyleri kimyasal olarak aşındırılmış paslanmaz çelik levhalar üzerinde üretilen iletken polimerlerin kimyasal yapıları FTIR ve element analizi teknikleri ile aydınlatılmıştır. Elektrot malzemelerinin yüzey özellikleri ise SEM analizleri ile görüntülenmiştir. İletken polimer film tabakalarının oluşturulmasının ardından, TiO₂ ile yapılan modifikasyon işlemlerine geçilmiştir. PTCAA kaplı paslanmaz çelik levhaların 3-5 nm, 21 nm ve 210 nm ortalama parçacık boyutlarına sahip üç farklı TiO₂ süspansiyonuna daldırılarak gerçekleştirilen bu çalışmalar sonucunda, yüzeylerinde TiO₂ tabakası bulunan iletken polimer esaslı kompozit redoks aktif malzemeler elde edilmiştir. Hazırlanan bu elektrot malzemelerine ait şematik gösterimi şekil 5.34'de verilmiştir.



Şekil 5.34 PTCAA/TiO₂ kompozit elektrot malzemesi

Hazırlanan PTCAA/TiO₂ kompozit malzemelerin kimyasal yapısı FTIR ve XRD analizleri ile aydınlatılırken, yüzey morfolojileri ise SEM tekniği kullanılarak incelenmiştir. XRD analizlerinde (**EK 2.4**) kompozit elektrot malzemelerinin bileşiminde bulunan TiO₂ parçacıklarının kristal yapılarından kaynaklanan kırınım desenleri net bir şekilde gözlenmektedir. Ayrıca, XRD analiz sonuçlarına göre karboksilik asit reaktif uçlar üzerinden yapılan bu modifikasyon işlemlerinin TiO₂ parçacıklarının doğal kristal yapısı üzerinde herhangi bir değişiklik yaratmadığı da anlaşılmıştır. PTCAA/TiO₂ kompozit malzemesine ait kırınım desenleri, anataz faz yapısındaki standart TiO₂ (JCPDS card No: 84-1286) parçacıklarına ait XRD kırınım desenleri ile oldukça uyumludur.

PTCAA/TiO₂ kompozit elektrot yüzeylerine ait şekil 5.35.c ve şekil 5.35.d’de yer alan SEM fotoğrafları ile şekil 5.35.a’daki PTCAA kaplı yüzeye ait olan SEM fotoğrafının birbirinden çok farklı olduğu görülmektedir. TiO₂ ile yapılan modifikasyon işlemleri sonrasında, süperkapasitör uygulamaları için oldukça ideal olan daha göznekli elektroaktif yüzeylerin elde edildiği anlaşılmaktadır. Ayrıca, iletken polimer yüzeylerindeki TiO₂ parçacıklarının herhangi bir topaklanma oluşturmada homojen bir biçimde dağıldığı da gözlenmektedir. Bu sonuçlar, polimer zincirinin yapısında bulunan karboksilik asit reaktif uçları üzerinden daha homojen bir kompozit yapı elde edilebileceği öngörüsünü önemli ölçüde desteklemektedir.



Şekil 5.35.a. PTCAA kaplı paslanmaz çelik elektrot, b. PTCAA/TiO₂ (3-5nm) kaplı paslanmaz çelik elektrot, c. PTCAA/TiO₂ (21 nm) kaplı paslanmaz çelik elektrot, d. PTCAA/TiO₂ (210 nm) kaplı paslanmaz çelik elektrot SEM fotoğrafları (20 kV-100 µm ve 10 µm)

PTCAA ve PTCAA/TiO₂ kaplı paslanmaz çelik redoks aktif elektrot malzemeleri kullanılarak dört farklı simetrik katı faz süperkapasitör hücresi hazırlanmıştır. Hücrelerde elektrolitik ortam olarak 0,5 M Bu₄NBF₄/MeCN destek elektrolitine emridirilmiş separatör filtre kağıdı kullanılmıştır. Bu dört farklı hücre tipi ile hem TiO₂ parçacıklarının sinerjistik süperkapasitif etkisinin, hem de metal oksit parçacık boyutunun yük depolama kapasitelerine olan katkısının incelenmesi hedeflenmiştir.

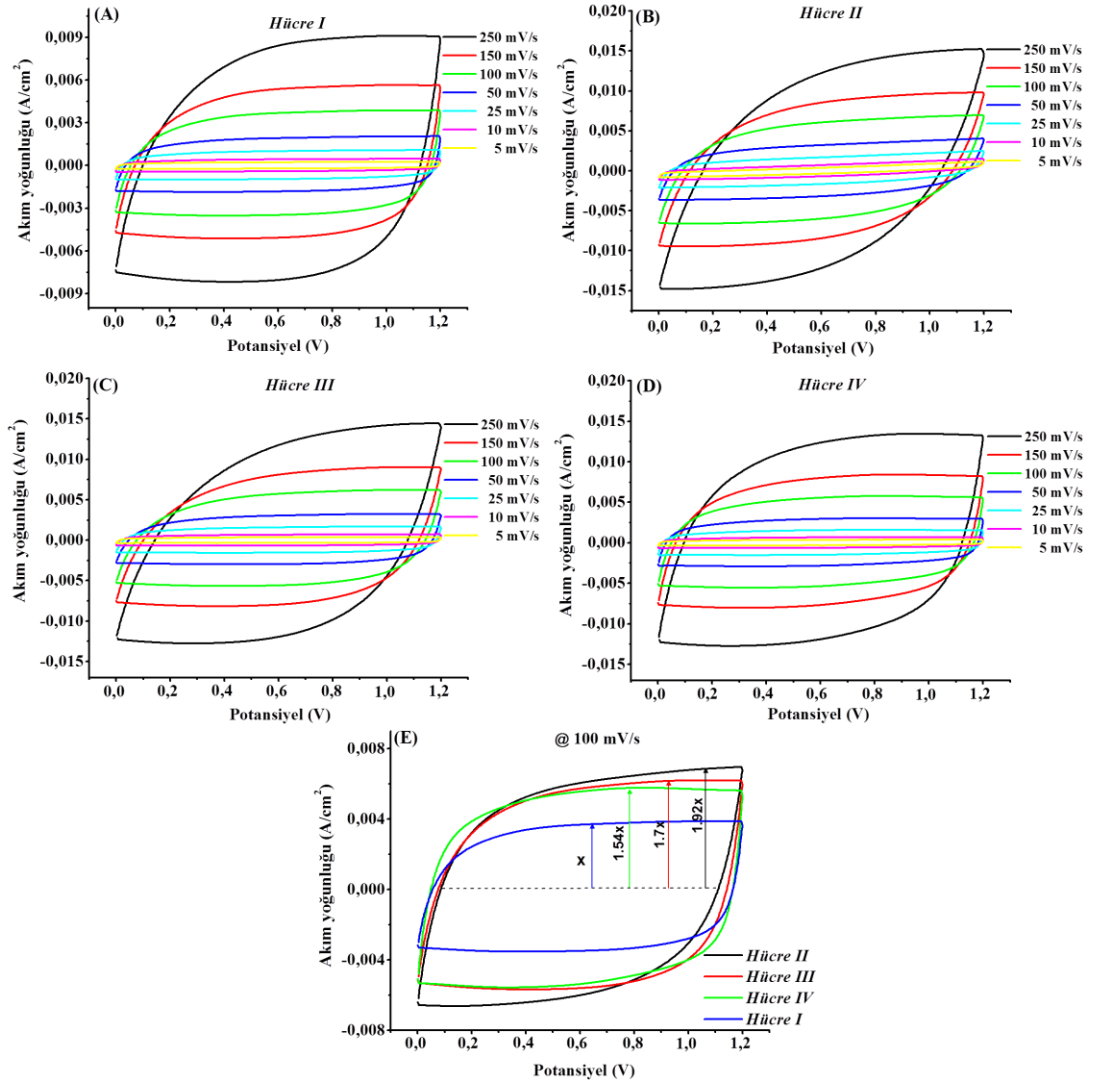
Hücre I: PTCAA anot/separatör kağıt+destek elektroliti çözeltisi/ PTCAA katot

Hücre II: PTCAA/TiO₂ (3-5 nm) anot/separatör kağıt+destek elektroliti çözeltisi/
PTCAA/TiO₂ (3-5 nm) katot

Hücre III: PTCAA/TiO₂ (21 nm) anot/separatör kağıt+destek elektroliti çözeltisi/
PTCAA/TiO₂ (21 nm) katot

Hücre IV: PTCAA/TiO₂ (21 nm) anot/separatör kağıt+destek elektroliti çözeltisi/
PTCAA/TiO₂ (21 nm) katot

Hazırlanan simetrik süperkapasitör hücrelerin akım-potansiyel profilleri iki elektrot sisteminin kullanıldığı dönüşümlü voltametri çalışmaları ile incelenmiştir. Farklı potansiyel aralıkları ve tarama hızlarında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlarda, PTCAA kaplı elektrot malzemeleri ile kurulan Hücre I için en ideal potansiyel aralığının 0,0 – +1,2 V olduğu tespit edilmiştir. Hücre II, Hücre III ve Hücre IV daha geniş bir potansiyel aralığında işlevsellik göstermesine rağmen objektif bir kıyaslama yapabilmek amacıyla bütün hücreler için 0,0 – +1,2 V potansiyel aralığında çalışılmıştır. Söz konusu potansiyel aralığında, bütün süperkapasitör hücreleri ideal bir akım-potansiyel profili sergilemiştir. Ayrıca, 5 mV/s'den 250 mV/s'ye doğru artan tarama hızlarında bu ideal profil davranışından belirgin bir sapma gözlenmemiştir (Şekil 5.36). Bu sonuçlar, hem PTCAA, hem de PTCAA/TiO₂ kompozit redoks aktif elektrot malzemelerinin çalışma potansiyel aralığındaki her potansiyel değeri için aynı yük depolama kapasitesine sahip oldukları anlamına gelmektedir. Bu ideal davranış şekli birçok süperkapasitör uygulaması için aranan bir performans özelliğidir.



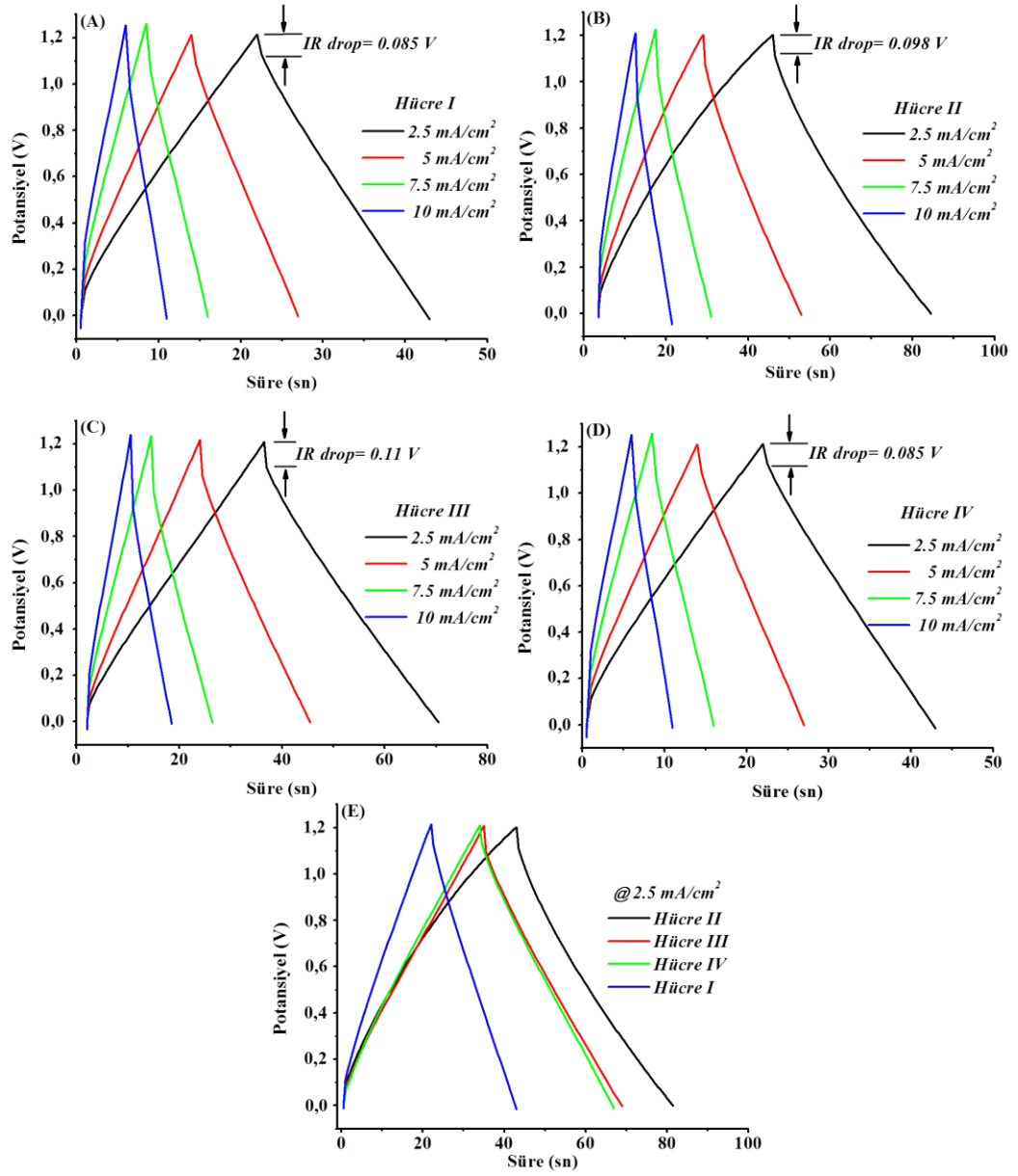
Şekil 5.36.a. Hücre I, b. Hücre II, c. Hücre III, d. Hücre IV dönüşümlü voltamogramları, e. Simetrik süperkapasitör hücrelerinin 100 mV/s tarama hızındaki karşılaştırmalı dönüşümlü voltamogramları

Simetrik hücelere ait bu dönüşümlü voltamogramlar akım-potansiyel profillerinin yanı sıra, TiO₂ parçacıklarının sinerjistik süperkapasitif etkileri hakkında da önemli bilgiler sunmaktadır. Şekil 5.36.e’de yer alan ve 100 mV/s tarama hızında kaydedilen karşılaştırmalı dönüşümlü voltamogram incelendiğinde bu durum çok daha net bir şekilde anlaşılmaktadır. PTCAA/TiO₂ redoks aktif elektrot malzemeleri ile hazırlanan Hücre II, Hücre III ve Hücre IV’ün akım yoğunluğu değerlerinin, PTCAA kaplı elektrot malzemeleri ile kurulan Hücre I’e göre sırasıyla 1,92, 1,7 ve 1,54 kat daha fazla olduğu görülmektedir. Akım yoğunluğu yük depolama kapasitesinin en belirgin göstergesi

olduğu için, PTCAA/TiO₂ kompozit elektrot malzemelerinin PTCAA'dan daha iyi bir süperkapasitif performansa sahip olduğu söylenebilir. Ayrıca, dönüşümlü voltamogramdan elde edilen bu veriler, ortalama 3-5 nm boyutlarındaki TiO₂ parçacıklarının, 21 nm ve 210 nm olanlara göre süperkapasitif performanslara daha fazla katkıda bulunduğunu da ortaya koymaktadır.

Süperkapasitör hücrelerinin elektrokimyasal karakterizasyonuna yönelik çalışmaların bir sonraki aşamasında, dönüşümlü voltametri tekniğiyle belirlenmiş olan potansiyel aralıklarındaki sabit akım şarj-deşarj testleri gerçekleştirilmiştir. 2,5 mA/cm², 5 mA/cm², 7,5 mA/cm² ve 10 mA/cm² gibi farklı akım yoğunluklarında yapılan performans testleri sonucunda, hücelere ait spesifik kapasitans (C_{spec}), spesifik enerji (SE), spesifik güç (SP) ve şarj-deşarj etkinliği (η) gibi parametreler belirlenmiştir. Şekil 5.37'de gösterilmiş olan üçgen benzeri şarj-deşarj eğrileri, bütün simetrik hücrelerin iyi bir şarj-deşarj karakterine sahip olduğunu göstermektedir. Özellikle, 10 mA/cm² gibi yüksek akım yoğunluklarında bile Hücre II, Hücre III ve Hücre IV'ün süperkapasitif performanslarının % 87'sine yakın bir değerini koruması, PTCAA/TiO₂ redoks aktif elektrot malzemesinin iyi bir şarj-deşarj oranına ve yüksek kararlılıkta bir redoks reaksiyonuna sahip olduğu anlamına gelmektedir. Çünkü, yüksek akım yoğunluklarında redoks reaksiyonlarının ve iyon difüzyon hızının büyük oranda sınırlandığı bilinmektedir. Bu durum süperkapasitör hücresinin yük depolama kapasitesini hissedilir derecede düşürmektedir. Birçok uygulamada akım yoğunluklarındaki iki veya üç katlık artış spesifik kapasitans değerlerinin neredeyse yarı yarıya düşmesine neden olmaktadır. PTCAA/TiO₂ kompozit elektrot malzemelerindeki akım yoğunluğuna bağlı spesifik kapasitans düşüşlerinin az olması, bu redoks aktif malzemelerin yüksek akım yoğunluklu süperkapasitör uygulamaları için ideal birer anot ve katot malzemesi olabileceğini göstermektedir.

2,5 mA/cm² sabit akım yoğunluğundaki şarj-deşarj eğrilerinden yararlanılarak yapılan hesaplamalar sonucu elde edilen spesifik kapasitans, spesifik enerji, spesifik güç ve şarj-deşarj etkinlik değerleri çizelge 5.12'de özetlenmiştir.



Şekil 5.37.a. Hücre I, b. Hücre II, c. Hücre III, d. Hücre IV'e ait farklı akım yoğunluklarındaki şarj-deşarj eğrileri, e. 2,5 mA/cm² akım yoğunluğundaki karşılaştırmalı şarj-deşarj eğrileri

Çizelge 5.12 PTCAA ve PTCAA/TiO₂ redoks aktif elektrot malzemeleri ile hazırlanan simetrik süperkapasitör hücrelerine ait parametreler

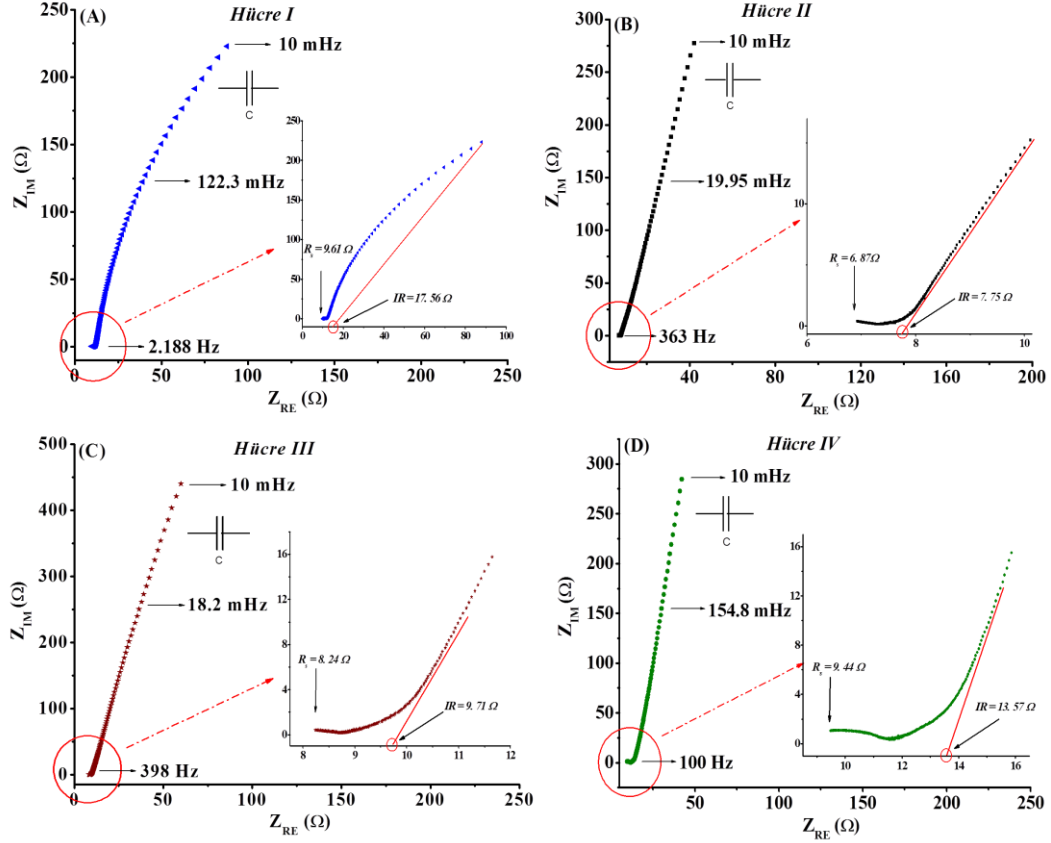
<i>Hücre tipi</i>	<i>Spesifik kapasitans (C_{spec}) F/g</i>	<i>Spesifik enerji (SE) Wh/kg</i>	<i>Spesifik güç (SP) kW/kg</i>	<i>Şarj-deşarj etkinliği (η) %</i>
Hücre I	222,79	43,31	104,59	97,21
Hücre II	462,88 ☺	89,98 ☺	266,96 ☺	94,51
Hücre III	389,23	75,66	202,59	99,07
Hücre IV	357,65	69,52	104,59	98,09

Çizelge 5.12’de yer alan Hücre I ve Hücre II’ye ait spesifik kapasitans değerlerine bakıldığında, TiO₂ nano parçacıklarının sinerjistik süperkapasitif etksi net olarak görülmektedir. TiO₂ redoks aktif tabakası PTCAA iletken polimer bazlı elektrot malzemesinin spesifik kapasitans değerini iki kattan daha fazla artırmıştır. Benzer şekilde spesifik enerji ve spesifik güç değerlerindeki artışlar da oldukça belirgindir.

Sabit akım şarj-deşarj tekniği kullanılarak süperkapasitör hücrelerine ait döngü ömrü testleri de yapılmıştır. 2,5 mA/cm² akım yoğunluğunda 8000 şarj-deşarj döngüsü için yapılan çalışmalarla PTCAA ve PTCAA/TiO₂ elektrot malzemelerinin elektrokimyasal redoks kararlılıkları belirlenmiştir. Bu performans testlerinde, Hücre I’ in 8000 döngü sonunda kapasitif performansının ancak % 51,2’sini koruyabildiği gözlenmiştir. Diğer taraftan, Hücre II için bu değer % 87,1 olarak tespit edilmiştir. Elde edilen bu sonuç, TiO₂ nano parçacıklarının PTCAA redoks aktif yüzeylerinin elektrokimyasal kararlılığını önemli ölçüde artırdığını göstermiştir. Böylece, kompozit elektrot bileşiminde bulunan metal oksit parçacıklarının hem yük depolama kapasitesini, hem de elektrot malzemesinin redoks kararlılığını iyileştirdiği ortaya konmuştur.

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi çalışmalarında ise bütün simetrik süperkapasitör hücreleri için yarım daire ve düzlemsel bileşenlerden oluşan impedans desenleri elde edilmiştir. Klasik birer süperkapasitör davranışı olan bu Nyquist

eğrilerinden yararlanılarak, PTCAA ve PTCAA/TiO₂ redoks aktif elektrot malzemelerinin iç direnç değerleri belirlenmiştir (Şekil 5.38).

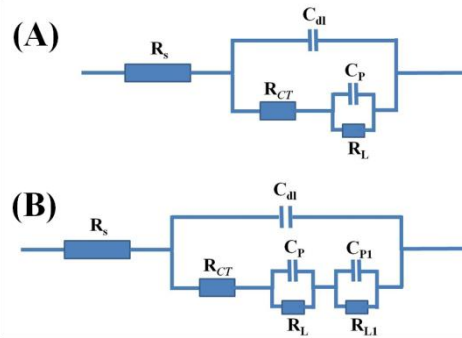


Şekil 5.38.a. Hücre I, b. Hücre II, c. Hücre III, d. Hücre IV süperkapasitör hücrelerinin Nyquist eğrileri (0,01 Hz – 10 kHz, 5mV rms, 0,0V uygulama potansiyeli)

Nyquist eğrilerinin doğrusal bileşenlerinden Z_{RE} eksenine doğru çizilen teğetin eksenine kestiği nokta baz alınarak hesaplanan iç direnç (ESR) değerlerine göre TiO₂ nanoparçacıkların redoks aktif elektrot malzemelerinin iletkenliğini artırdığı söylenebilir. PTCAA kaplı elektrot malzemeleri kullanılarak hazırlanan Hücre I' in iç direnci ESR= 17,96 Ω iken, Hücre II için bu değer ESR= 7,75 Ω' dur. İç direnç değerleri arasındaki bu farklılık, PTCAA/TiO₂ redoks aktif elektrot malzemesinin neden PTCAA iletken polimer bazlı malzemeye göre daha fazla süperkapasitif performansa sahip olduğunu açıklamaktadır. Ayrıca, 3-5 nm ortalama parçacık boyutuna sahip TiO₂ ile hazırlanan kompozit elektrot malzemelerinin (ESR= 7,75 Ω) diğer boyuttaki TiO₂ parçacıkları kullanılarak hazırlananlardan (ESR= 9,78 Ω ve ESR= 13,57 Ω) daha iletken

olduğu da gözlenmektedir. Bu farklılık muhtemelen 3-5 nm TiO_2 nanoparçacıklarının boyut avantajlarından dolayı, iletken polimer zincirleri ile olan temas direncinin daha az olmasından kaynaklanmaktadır. Bir diğer olasılık ise PTCAA/ TiO_2 (3-5 nm) kompozit elektrodunun, PTCAA/ TiO_2 (21 nm) ve PTCAA/ TiO_2 (210 nm)'e göre iyon hareketlerini kolaylaştıran daha etkin dizüfyon kanallarına sahip olmasıdır. İmpedans spektroskopi çalışmalarından elde edilen bu sonuçların, dönüşümlü voltametri ve sabit akım şarj-deşarj testleri ile uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.

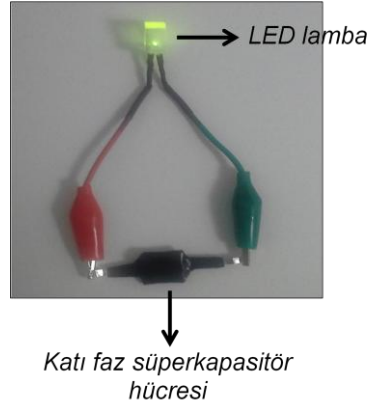
Bütün bu çalışmalara ilave olarak, simetrik süperkapasitör hücrelerinin deneysel impedans verileri kullanılarak teorik eşdeğer devre modelleri de yapılmıştır. Bu hesaplamalar ile elde edilen eşdeğer devre modellerinde TiO_2 nanoparçacıklarının sinerjistik süperkapasitif etkisi net olarak görülmektedir. Şekil 5.39.a'daki PTCAA kaplı elektrot malzemeleri ile hazırlanan Hücre I' ait eşdeğer devrede sadece bir tane redoks aktif türden kaynaklanan C_p devre elemanı mevcuttur. Diğer taraftan, PTCAA/ TiO_2 (3-5 nm) kompozit elektrotlardan oluşan Hücre II'nin eşdeğer devresinde farklı redoks aktif bileşenden kaynaklanan ikinci bir C_{p1} devre elemanı yer almaktadır (Şekil 3.39.b). Eşdeğer devrelerdeki R_s elektrolit direncini, R_{CT} yük transfer direncini, C_{dl} çift tabaka kapasitörünü, C_p polimer tabakasından kaynaklanan kapasitörü, C_{p1} TiO_2 redoks aktif tabakasına ait kapasitörü ve R_L ise kaçak direnci ifade etmektedir.



Şekil 5.39.a. Hücre I, b. Hücre II'ye ait eşdeğer devre modelleri

Son olarak, en yüksek spesifik kapasitans değerine sahip olan Hücre II'nin pratik elektronik uygulamalardaki kullanımına yönelik denemeler yapılmıştır. Hücre II, 2,5

mA/cm^2 akım yoğunluğundaki 42 saniyelik şarj süresinin ardından, bir LED lambasını 4,3 dakika boyunca aydınlatmayı başarmıştır (Şekil 5.40).



Şekil 5.40 $2,5 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğunda şarj edilmiş süperkapasitör hücresi ve LED lambası

İletken polimer ve metal oksit bazlı kompozit elektrot malzemelerinin hazırlanmasına yönelik etkili ve basit bir yöntemin geliştirildiği bu çalışmanın sonuçları *RSC Journal of Materials Chemistry A* (2014, 2 (18), 6512-6524) dergisinde yayınlanmıştır.

Sonuç olarak, bu doktora tez çalışması kapsamında organik fotovoltaiik hücreler ve süperkapasitörler gibi ileri teknoloji uygulama alanlarında kullanılabilme potansiyeline sahip özellikle iletken polimerlerin eldesine kullanılacak tiyofen ve pirol esaslı yeni monomerlerin sentezi gerçekleştirilmiştir.

Fotovoltaiik hücre uygulamaları için hazırlanmış olan iletken polimerlerin tasarımında bugüne kadar denenmemiş olan farklı bir strateji kullanılmıştır. Bu tür malzemelerin fotoduyarlılıklarını artırmak amacıyla, iletken polimerlerin elde edileceği tiyofen ve pirol monomerleri elektromanyetik spektrumun UV-Vis bölgesinde etkin absorpsiyon yapabilen azobenzen, kumarin ve floresein gibi güçlü kromofor gruplar ile türevlendirilmiştir. Söz konusu polimer ile gerçekleştirilen elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal çalışmalar, kromofor karakterdeki bu fonksiyonel grupların iletken polimerlere farklı elektronik ve optik özellikler kazandırdığını ortaya koymuştur.

Ayrıca, kromofor gruplar içeren bu iletken polimerlerin fotovoltaiik hücre uygulamalarına yönelik ön çalışmalardan elde edilen olumlu sonuçlar da, monomer ve polimer tasarımı için tez kapsamında yapılan öngörülerin doğruluğunu kanıtlamıştır. Böylece, fotovoltaiik hücre uygulamaları başta olmak üzere elektrokromik malzeler gibi farklı alanlarda da kullanılabilecek yeni iletken polimerlerin sentezi için basit ve etkili bir yöntem geliştirilmiştir.

Diğer taraftan, süperkapasitör uygulamalarına yönelik olarak gerçekleştirilen çalışmalarda ise farklı elektronik özelliklere ve yüzey morfolojilerine sahip iletken polimer esaslı yeni redoks aktif elektrot malzemeleri hazırlanmıştır. Süperkapasitör performans testleri ile yük depolama kapasiteleri ve diğer elektronik parametreleri karakterize edilen bu elektrot malzemelerinden oluşan süperkapasitör hücrelerin literatürde yer alan benzer uygulamalardaki örneklerin birçoğundan daha iyi performanslara sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca, bu iletken polimer türevlerinin, süperkapasitör uygulamalarında kullanılacak elektrot malzemeleri için aranan bir özellik olan hem pozitif (p-), hem de negatif (n-) olarak katkılanabildikleri anlaşılmıştır. Başka bir deyişle, tez kapsamında sentezlenmiş olan farklı tiyofen ve pirol türevlerinin anot ve katot malzemesi olarak başarılı bir şekilde işlevsellik gösterdiği ortaya konmuştur. İlave olarak, bu doktora tez çalışmasında, süperkapasitörler alanındaki önemli bir sorunun çözümüne yönelik etkin ve genele uygulanabilir bir yöntem geliştirilmiştir. Kompozit redoks aktif elektrot malzemeleri ile ilgili bu çalışmalarda; iletken polimer zincirleri ile nano metal oksit parçacıkları, polimerlerin yapısında bulunan karboksilik asit grupları üzerinden oluşturulan güçlü etkileşimler ile bir araya getirilmiştir. Böylece, hem yapısal olarak daha kararlı ve homojen bir dağılıma, hem de yüksek yük depolama kapasitesine sahip yeni kompozit elektrot malzemeleri hazırlanmıştır.

Tez kapsamında gerçekleştirilmiş olan bütün bu çalışmalardan elde edilen sonuçların derlendiği beş farklı makale vasıflı bilimsel dergilerde yayınlanmıştır. Ayrıca, iletken polimerlerin sentezi, karakterizasyonu ve süperkapasitör uygulamalarına yönelik bazı çalışma sonuçları biri yurt içinde, diğeri yurt dışında olmak üzere konu ile ilgili iki farklı uluslararası kongrede sunulmuştur.

KAYNAKLAR

- Abbotto, A., Bradmante, S., Fachetti, A. and Pagani, G. 1997. Facile, Regioselective Synthesis of Highly Solvatochromic Thiophene-Spaced-N-Alkylpyridinium Dicyanomethanides for Second-Harmonic Generation. *Journal of Organic Chemistry*, 62 (17), 5755-5765.
- Ak, M. S., Ak, M., Güllü, M. and Toppare, L. 2007. Synthesis and electropolymerization of 5,12-dihydrothieno[3',4':2,3][1,4]dioxocino[6,7-b]quinoxaline and its electrochromic properties. *European Polymer Journal*, 43, 3452-3460.
- Akbaşoğlu, N., Balan, A., Baran, D., Cirpan, A. and Toppare, L. 2010. Electrochemical and optical studies of furan and thieno[3,2-b]thiophene end capped benzotriazole derivatives. *Journal of Polymer Science Polymer Chemistry*, 48 (23), 5603-5610.
- Akpınar, H., Balan, D., Kose, E. and Toppare, L. 2010. Donor-acceptor-donor type conjugated polymers for electrochromic applications; Benzimidazole as the acceptor unit. *Polymer*, 51, 6123.
- An, K.H., Kim, W.S., Park, Y.S., Chai, Y. C., Lee, S. M., Chung, D. C., Bae, D.J., Lim, S. C. and Lee, Y.H. 2001. Supercapacitors Using Single-Walled Carbon Nanotubes Electrodes. *Advanced Materials*, 13 (7), 497-500.
- Arbizzani, C., Gallazzi, M.C., Mastragostino, M., Rossi, M. and Soavi, F. 2001. Capacitance and cycling stability of poly(alkoxythiophene) derivative electrodes. *Electrochemistry Communications*, 3, 16-19.
- Arbizzani, C., Mastragostino, M. and Meneghello, L. 1996. Polymer-based redox supercapacitors: A comparative study. *Electrochimica Acta*, 41 (1), 21-26.
- Armel, V., Rivnay, J., Malliaras, G. and Jansen, B.W. 2013. Unexpected Interaction Between PEDOT and Phosphonium Ionics Liquids. *Journal of the American Society*, 135 (30), 11309-11313.
- Atılğan, N., Cihaner, A. and Önal, A.M. 2010. Electrochromic performance and ion sensitivity of a terthienyl based fluorescent polymer. *Reactive and Functional Polymers*, 70 (14), 244-250.

- Aydın, A. and Kaya, İ. 2013. Syntheses of novel copolymers containing carbazole and their electrochromic properties. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 691, 1-12.
- Bian, C., Yu, A. and Wu, H. 2009. Fibriform polyaniline/nano-TiO₂ composite as an electrode material for aqueous redox supercapacitors. *Electrochemistry Communications*, 11 (2), 266-269.
- Bisa, M., Mastragostino, M., Mantanino, M., Passerini, S. and Soavi, F. 2008. Electropolymerization of poly(3-methylthiophene) in pyrrolidinium-based ionic liquids for hybrid supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 53 (27), 7967-7971.
- Bjork, P., Aekermann, T., Homfeldt, A.B. and Gronowitz, S. 1995. Improved Syntheses of Thieno[2,3-b]fused and [3,2-b]-fused Naphthyridines. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 32 (3), 751-754.
- Blouin, N., Michaud, A. and Leclerc, M. 2007. A Low-Bandgap Poly(2,7-carbazole) Derivative for Use in High-Performance Solar Cells. *Advanced Materials*, 19, 2295-2300.
- Boehme, J.L., Mudigonda, D.S.K. and Ferraris, J.P. 2001. Electrochromic Properties of Laminate Devices Fabricated from Polyaniline, Poly(ethylenedioxythiophene) and Poly(N-methylpyrrole). *Chemistry of Materials*, 13 (12), 4469-4472.
- Camaioni, N., Ridolfi, G., Fattori, V., Favaretto, L. and Barbarella, G. 2004. Oligothiophenes-S,S-dioxides as a class of electron-acceptor materials for organic photovoltaics. *Applied Physics Letters*, 84 (11), 1901-1903.
- Campaigne, E. and Tullar, B.F. 1953. 3-ThenylBromide. *Organic Syntheses*, 33.
- Camurlu, P. and Toppare, L. 2006. Dual type complementary colored polymer electrochromic devices based on conducting polymers of poly(hexanedioic acid bis-(2-thiophen-3-yl ethyl ester)). *Journal of Macromolecular Science Pure and Applied Chemistry*, A45 (3), 449-458.
- Chan, H.S. O. and Ng, S.C. 1998. Synthesis characterization and applications of thiophene-based functional polymers. *Prog. Polym. Sci.*, 23, 1167-1231.
- Chartier, P., Cang, H.N. and Sene, C. 1998. Hybrid organic-inorganic photovoltaic junctions: case of the all thin films CdSe/poly(3-methylthiophene) junction. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 52, 413-421.

- Cheyman, S., Balink, H. J., Morgera, A. F., Puigdollers, J., Voz, C., Mencarelli, I., Setti, L., Alcubilla, R. and Badenes, G. 2007. Improving the efficiency of light-emitting diode based on a thiophene polymer containing a cyano group. *Organic Electronics*, 8, 641-647.
- Chiang, C.K., Fircher, C.R., Park, Y.W., Heeger, A.J., Shirakawa, H., Louls, E.J., Gau, S.C. and MacDiarmid, A.G. 1977. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Physical Review Letters*, 39 (17), 1098-1101.
- Cho, S., Lee, J., Tang, M., Seo, J.H. and Yang, C. 2011. Poly(diketopyrrolopyrrole-benzotriazole) with Ambipolarity Approaching 100 % Equivalency. *Advanced Functional Materials*, 21, 1910-1916.
- Cihaner, A., Mert, O. and Demir, A.S. 2009. A novel electrochromic and fluorescent polythienylpyrrole bearing 1,1'-bipyrrole. *Electrochimica Acta*, 54, 1333-1338.
- Durandetti, M., Perichon, J. and Nedelec, J.Y. 1997. Nickel-catalysed electrochemical coupling of 2- and 3-bromothiophene with alkyl and alkenyl. *Tetrahedron Letters*, 38 (50), 8683-8686.
- Epifani, M., Capilla, T.C., Andrev, T., Arbial, J., Palma, J., Morante, J.R. and Diaz, R. 2012. Surface modification of metal oxide nanocrystals for improved supercapacitors. *Energy & Environmental Science*, 5, 7555.
- Ermiş, E., Yiğit, D. and Güllü, M. 2013. Synthesis of poly(N-alkyl-3,4-dihydrothieno[3,4-b][1,4]oxazine) derivatives and investigation of their supercapacitive performances for charge storage applications. *Electrochimica Acta*, 90, 623-633.
- Evenson, S.J., Mumm, M.J., Pokhadnya, K.I. and Rasmussen, S.C. 2011. Highly Fluorescent Dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole-Based Materials: Synthesis, Characterization, and OLED Device Applications. *Macromolecules*, 44, 835-841.
- Fan, L. Z. and Maier, J. 2006. High-performance polypyrrole electrode materials for redox supercapacitors. *Electrochemistry Communications*, 8 (6), 937-940.
- Ferraris, J.P., Eissa, M.M., Brotherston, I.D. and Loveaday, D.C. 1998. Performance Evaluation of Poly(3-Phenylthiophene) Derivatives as Active Materials for Electrochemical Capacitor Applications. *Chemistry of Materials*, 10 (11), 3528-3535.

- Freund, M.S. and Deore, B.A. 2007. Self-Doped Conducting Polymers John Wiley & Sons, Ltd., England.
- Ghaemy, M. and Barghamadi, M. 2009. Synthesis and Characterization of Novel Photoactive Polyamide Derived from Substituted Fluorene by Copper (I) Catalyst. *Journal of Applied Polymeric Science*, 114, 3464-3471.
- Giridharagopal, R. and Ginger, D.S. 2010. Characterizing Morphology in Bulk Heterojunction Organic Photovoltaic System. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1, 1160-1169.
- Gosmini, C., Lasry, S., Nedelec, J.Y. and Perichan, J. 1998. Electrochemical cross-coupling between 2-halopyridines and aryl or heteroaryl halides catalysed by nickel-2,2'-bipyridine complexes. *Tetrahedron*, 54 (7), 1289-1298.
- Göker, S., Hızalan, G., Udum, Y.A. and Toppare, L. 2014. Electrochemical and optical properties of 5,6-bis(octyloxy)-2,1,3benzooxadiazole containing low band gap polymers. *Synthetic Metals*, 191, 19-27.
- Granqvist, C.G. 2005. Electrochromic devices. *Journal of the European Ceramic Society*, 25, 2907-2912.
- Guarin, S.A.P., Tsang, D. and Skene, W.G. 2007. Spectroscopic studies of a fluorescent fluoresceinophane formed via a practical synthetic route. *New Journal of Chemistry*, 31, 210-217.
- Gupta, V. and Miura, N. 2006. High performance electrochemical supercapacitor from electrochemically synthesized nanostructured polyaniline. *Materials Letters*, 60 (12), 1466-1469.
- Günes, S., Neugebauer, H. and Sariciftci, N. S. 2007. Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. *Chemical Review*, 107, 1324-1338.
- Halper, M.S. and Ellenbogen, J.C. 2006. Supercapacitors: A Brief Overview (1. Basım). Virginia: MITRE Corporation.
- Hashmi, S.A., Latham, R.J., Linford, R.G. and Schlindwein, W.S. 1997. Polymer Electrolyte Based Solid State Redox Supercapacitors with Poly(3-MethylThiophene) and Polypyrrole Conducting Polymer Electrodes. *Ionics*, 3 (3-4), 177-183.
- Hashmi, S.A. and Upadhyaya, H.M. 2002. MnO(2)-Polypyrrole Conducting Polymer Composite. Electrochemical Redox Supercapacitor. *Ionics*, 8 (3-4), 272-277.

- Hatanaka, Y., Fukushima, S. and Hiyama, T. 1990. A Convenient Synthesis of Substituted Heteroaromatic-Compounds via The Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Organosilicon Compounds. *Heterocycles*, 30 (1), 303-306.
- Ho, T., Shirakawa, H. and Ikeda, S. 1974. Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of concentrated soluble Ziegler-type catalyst solution. *Journal of Polymer Science Polymer Chemistry*, 12 (1), 11-20.
- Horowitz, G. 1998. Organic Field-Effect Transistor. *Advanced Materials*, 10 (5), 365.
- Hou, J., Chen, H. Y., Zhang, S., Chen, R.I., Yang, Y., Wu, Y. and Li, G. 2009. Synthesis of a Low Band Gap Polymer and Its Application in Highly Efficient Polymer Solar Cell. *Journal of American Chemical Society*, 131, 11586-11587.
- Hu, Z.A., Xie, Y.L., Mong, Y.X., Mo, L.P., Yang, Y.Y. and Zhang, Z.Y. 2009. Polyaniline/SnO₂ nanocomposite for supercapacitor applications. *Materials Chemistry and Physics*, 114 (2-3), 990-995.
- Huang, J.H. and Chu, C.W. 2011. Achieving efficient poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-based supercapacitors by controlling the polymerization. *Electrochimica Acta*, 56 (20), 7228-7234.
- Jeang, M.G., Zhou, K., Cherevko, S., Kim, W. J. and Chung, C. H. 2013. Facile preparation of three-dimensional porous hydrous ruthenium oxide electrode for supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 244, 806-811.
- Jiang, Q., Qu, M.Z., Zhou, G.M., Zhang, B.L. and Yu, Z.L. 2002. A study of activated carbon nanotubes as electrochemical supercapacitors electrode materials. *Materials Letters*, 57 (6), 988-991.
- Kaya, A., Balan, D., Baran, D., Toppare, L. and Çırpan, A. 2011. Solution processable benzotriazole and fluorine containing copolymers for multipurpose optoelectronic applications. *Organic Electronics*, 12, 202.
- Kaya, E., Apaydın, D.H., Yıldız, D.E., Toppare, L. and Çirpan, A. 2012. Solution processable benzotriazole and fluorene containing copolymers for photovoltaic applications. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 99, 321-326.

- Khandpekar, M.M., Kushwaka, R.K. and Pati, S.P. 2011. Design, fabrication and evaluation of 5F-5V prototype of solid-state PANI based supercapacitors. *Solid State Electronics*, 62 (1), 156-160.
- Kızıldağ, T. 2010. Dioksan Esaslı Tiyofen ve Piyrol Birimleri İçeren Yeni Monomerlerin Sentezi ve İletken Polimer Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 139, Ankara.
- Kietzke, T. 2007. Recent Advances in Organic Solar Cells. *Advances in OptoElectronics*, 1-15.
- Kim, S.R, Choi, S.A., Kim, J.D., Kim, K.J., Lee, C. and Rhee, S.B. 1995. Preparation and characterization of poly(p-phenylenevinylene) Langmuir-Blodgett films formed via precursor method. *Synthetic Metals*, 71 (1-3), 2023-2024.
- Koeckelberghs, G., De-Cremer, L., Persoons, A. and Verbiest, T. 2007. "Influence of the substituent and polymerization methodology on the properties of chiral poly(dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole)s", *Macromolecules*, **40**, 4173-4181.
- Lee, H., Cho, M.S., Kim, I.H., Nam, J.D. and Lee, Y. 2013. RuOx/polypyrrole nanocomposite electrode for electrochemical capacitors. *Synthetic Metals*, 160 (9-10), 1055-1059.
- Letheby, H. 1862. On the production of a blue substance by the electrolysis of sulfate of aniline. *Journal of Chemical Society*, 15, 161-163.
- Li, H., Zhou, Q., Audebert, P., Miomandre, F., Allain, C., Yang, F. and Tang, J. 2012. New conducting polymers functionalized with redox-active tetrazines. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 668, 26-29.
- Li, Q.Y., Wang, H.Q., Dai, Q.F., Yang, J.H. and Zhang, Y.L. 2008. Novel activated carbons as electrode materials for electrochemical capacitors from a series of starch. *Solid State Ionics*, 179 (7-8), 269-273.
- Liu, C., Li, Z. and Zhang, Z. 2013. MnOx thin films deposited by magnetron sputtering as an anode for aqueous micro-supercapacitors. *Science and Technology of Advanced Materials*, 14 (6), 65005-65014.
- Liu, D.Q., Yu, S.H., Son, S.W. and Joo, S.K. 2008. Electrochemical Performance of Iridium Oxide Thin Film for Supercapacitors Prepared by Radio Frequency

- Magnetron Sputtering Method. *Journal of Electrochemical Society*, 16 (1), 103-109.
- Liu, D.Y. and Reynolds, J.R. 2010. Dioxythiophene Based Polymer Electrodes for Supercapacitor Module. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2 (12), 3586-3593.
- Liu, R., Duay, J., Lane, T. and Lee, S.B. 2010. Synthesis and characterization of RuO₂/poly (3,4-ethylenedioxythiophene) composite nanotubes for supercapacitors. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12, 4309-4316.
- Mak, W. F., Wee, G., Aravindan, V., Gupta, N., Mhaisalkar, S.G. and Madhavi, S. 2012. High-Energy Density Asymmetric Supercapacitor Based on Electrospun Vanadium Peroxide and Polyaniline Nanofibers in Aqueous Electrolyte. *Journal of the Electrochemical Society*, 159 (9), A1481-A1488.
- Malinauskas, A. 2001. Chemical deposition of conducting polymers. *Polymer*, 42, 3957-3972.
- Mamma, M., Admassie, S., Gadisa, A., Zhang, F. and Inganäs, C. 2007. New low band gap alternating polyfluorene copolymer-based photovoltaic cell. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 91 (11), 1010-1018.
- Marchioni, F., Yang, J., Walker, W. and Wudl, F. 2006. A Low Band Gap Conjugated Polymer for Supercapacitor Devices. *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 22202-22206.
- Murata, M., Oyama, T., Watanabe, S. and Masuda, Y. 2000. Palladium-Catalyzed Borylation of Aryl Halides or Triflates with Dialkoxyborane: A Novel and Facile Synthetic Route to Arylboronates. *The Journal of Organic Chemistry*, 65 (1), 164-168.
- Münlbacher, D., Scharber, M., Morana, M., Zhu, Z., Gaudiana, R. and Brabec, C. 2006. High Photovoltaic Performance of a Low-Bandgap Polymer. *Advanced Materials*, 18 (21), 2884-2889.
- Nazeeruddin M.K., Baker R.H., Liska P. and Grätzel M. 2003. Investigation of Sensitizer Absorption and the Influence of Protons on Current and Voltage of a Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cell. *Journal of Physical Chemistry B*, 107, 8981-8987.

- Nicolas, M., Guittard, F. and Geribaldi, S. 2007. Synthesis and properties of new fluorinated ester, thioester, and amide substituted polythiophenes. Towards superhydrophobic surfaces. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 4707-4719.
- O'Regan B. and Gratzel M. 1991. A low-cost high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 353, 737-740.
- Pandolfo, A.G. and Hollenkamp, A.F. 2006. Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 157 (1), 11-27.
- Patil, U. M., Salunkhe, R.R., Gurav, K.V. and Lokhande, C.D. 2008. Chemical deposited nanocrystalline NiO thin films for supercapacitor applications. *Applied Surface Science*, 295 (5), 2603-2607.
- Porzio, W., Destri, S., Pasini, M., Giovanella, U., Ragazzi, M., Scavia, G., Kotowski, D., Zotti, G. and Vercelli, B. 2010. Synthesis and characterisation of fluorenone-thiophene-based donor-acceptor poligomers: role of moiety sequence upon packing and electronic properties. *New Journal of Chemistry*, 34, 1961-1973.
- Prasad, K.R. and Miura, N. 2004.a. Electrochemical synthesis and characterization of nanostructured tin oxide for electrochemical redox supercapacitors. *Electrochemistry Communications*, 6 (8), 849-852.
- Prasad, K. R. and Miura, N. 2004.b. Electrochemically synthesized MnO(2)-based mixed oxides for high performance redox supercapacitors. *Electrochemistry Communications*, 6 (10), 1004-1008.
- Prasad, K.R. and Munichandraiah, M. 2002. Fabrication and evaluation of 450 F electrochemical redox supercapacitors using inexpensive and high performance, polyaniline coated, stainless-steel electrodes. *Journal of Power Sources*, 112 (2), 443-451.
- Radhakrishnan, S., Rao, C.R.K. and Vijayan, M. 2011. Performance of conducting polyaniline-DBSA and polyaniline-DBSA/Fe₃O₄ composites as electrode-materials for aqueous redox supercapacitors. *Journal of Applied Polymer Science*, 122 (3), 1510-1518.
- Ribereau, P. and Pastour, P. 1969. Electrophilic Substitutions of 1,4-di(2-Thienyl)Benzene. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 6, 2076-2079.

- Roberts, A.J. and Slade, R.C.T. 2010. Effect of specific surface area on capacitance in asymmetric carbon/ α -MnO₂ supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 55 (25), 7460-7469.
- Roncali, J. 1992. Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications. *Chemical Review*, 92 (4), 711-738.
- Rossi, R., Carpita, A. and Lezzi, A. 1984. Palladium-Catalyzed Syntheses of Naturally Occurring Acetylenic Thiophenes and Related Compounds. *Tetrahedron*, 40 (14), 2773-2779.
- Ryu, K.S., Lee, Y.G., Hang, Y.S., Park, Y.J., Wu, X., Kim, M.K., Kang, M.G., Park, N. G. and Chang, S.H. 2004. Poly(ethylenedioxythiophene) (PEDOT) as polymer electrode in redox supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 50 (2-3), 843-847.
- Sen, P. and De, A., 2010. Electrochemical performances of poly (3,4-ethylenedioxythiophene)-NiFe₂O₄ nanocomposite as electrode for supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 55 (16), 4677-4684.
- Shaikh, S. F., Lim, J. Y., Mane, R.S., Han, S.H., Ambade, S.B. and Joo, O.S. 2012. Wet-chemical polyaniline nanorice mass-production for electrochemical supercapacitors. *Synthetic Metals*, 162 (13-14), 1303-1307.
- Sharma, R. K. and Zhai, L. 2009. Multiwall carbon nanotube supported poly (3,4-ethylene dioxy thiophene)/manganese oxide nano-composite electrode for supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 54 (27), 7148-7155.
- Simon, P. and Gogotsi, Y. 2008. Materials for electrochemical capacitors. *Nature Materials*, 7 (11), 845-854.
- Sirringhaus, H. 2009. Reliability of Organic Field-Effect Transistors. *Advanced Materials*, 21, 3859-3873.
- Snook, G., Kao, P. and Best, A.S. 2011. Conducting polymer-based supercapacitor devices and electrodes. *Journal of Power Sources*, 196 (1), 1-12.
- Sokkalingam, P., Jasmine, S., Anil, K. and Mongalampali, R. 2008. First Triazole-Bridged Unsymmetrical Porphyrin Dyad via Click Chemistry. *Journal of Organic Chemistry*, 73 (1), 323-326.
- Soudan, P., Ha, H., Breau, L. and Belanger, D. 2001. Chemical synthesis and electrochemical properties of poly(cyano-substituted-diheteroareneethylene) as

- conducting polymer for electrochemical supercapacitors. *Journal of the Electrochemical Society*, 148 (7), A775-A782.
- Soudan, P., Lucas, P., Ho, H. A., Jobin, D., Breau, L. and Belonger, D. 2001. Synthesis, chemical polymerization and electrochemical properties of low band gap conducting polymer for use in supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry*, 11, 773-782.
- Sugimoto, W., Iwato, H., Yokoshima, K., Murakami, Y. and Takasu, Y. 2005. Proton and Electron Conductivity in Hydrous Ruthenium Oxide Evaluated by Electrochemical Impedance Spectroscopy: The Origin of Large Capacitance. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 (15), 7330-7338.
- Tamilavan, V., Sang, M., Agnesswari, R., Kang, J. W., Huwang, D. H. and Hyun, M.H. 2013. Synthesis and photovoltaic properties of donor-acceptor polymers incorporating a structurally novel pyrrole-based imide-functionalized electron acceptor moiety. *Polymer*, 54, 6125-6132.
- Tarkuc, S., Unver, E. K., Udum, Y.A. and Toppare, L. 2010. Multi-colored electrochromic polymer with enhanced optical contrast. *European Polymer Journal*, 46, 2199-2205.
- Taylor, D.M. and Mills C.A. 2001. Memory effect in the current-voltage characteristic of a low-band gap conjugated polymer. *Journal of Applied Physics*, 90 (1), 306.
- Too, C.O., Wallace, G.G., Burrell, A.K., Collis, G.E., Officer, D.L., Boge, E.W., Brodie, S.G. and Evans, E.J. 2001. Photovoltaic devices based on polythiophenes and substituted polythiophenes. *Synthetic Metals*, 123, 53-60.
- Toyoda, M., Tani, Y. and Saneda, Y. 2004. Exfoliated carbon fibers as an electrode for electric double layer capacitors in 1 mol/dm³ H₂SO₄. *Carbons*, 42 (14), 2833-2837.
- Tung, T.T., Kim, T.Y., Shim, J.P., Yang, W.S., Kim, H. and Suh, K.S. 2011. Poly(ionic liquid)-stabilized graphene sheets and their hybrid with poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Organic Electronics*, 12 (12), 2215-2224.
- Wang, H.J., Tzeng, J.Y., Chou, C.W., Huang, C.Y., Lee, R.H. and Jeng, R.J. 2013. Novel polythiophene derivatives functionalized with conjugated side-chain

- pendants comprising triphenylamine/carbazole moieties for photovoltaic cell applications. *Polymer Chemistry*, 4, 506-519.
- Wu, J.S., Lin, C. T., Wang, C.L., Cheng, Y.J. and Hsu, C.S. 2012. New Angular-Shaped and Isomerically Pure Anthradithiophene with Lateral Aliphatic Side Chains for Conjugated Polymers: Synthesis, Characterization, and Implications for Solution-Processed Organic Field-Effect Transistor and Photovoltaics. *Chemistry of Materials*, 24, 2391-2399.
- Wu, P.T., Bull, T., Kim, F.S., Luscombe, C.K. and Jenekhe, S.A. 2009. Organometallic Donor-Acceptor Conjugated Polymer Semiconductors: Tunable Optical, Electrochemical, Charge Transport and Photovoltaic Properties. *Macromolecules*, 42 (3), 671-681.
- Xu, Y., Jin, Y., Lin, W., Peng, J., Jiang, H. and Cao, D. 2010. Syntheses and electroluminescence properties of red emitting copolymers with different lengths of diketopyrrolopyrrole units. *Synthetic Metals*, 159 (3-4), 228-233.
- Yigitsoy, B., Karim, S. M. A., Balan, A., Baran, D. and Toppare, L. 2010. Benzyl substituted benzotriazole containing conjugated polymers: Effect of position of the substituent on electrochromic properties. *Synthetic Metals*, 160, 2534-2539.
- Yokoshima, K., Sugimoto, W., Murakami, Y. and Takasu, Y. 2005. Investigation on the redox behavior of rutile-type $Ti_{1-x}V_xO_2$. *Electrochemistry*, 73 (12), 1026-1029.
- Yue, B. B., Wang, C. Y., Ding, X., Wallace, G. G. 2013. Electrochemically synthesized stretchable polypyrrole/fabric electrodes for supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 113, 17-22.
- Yue, W., Zhao, Y., Tian, H., Song, D., Xie, Z., Yan, D., Geng, Y. and Wang, F. 2009. Poly(oligothiophene-alt-benzothiadiazole)s: Tuning the Structures of Oligothiophenes Units toward High-Mobility "Black" Conjugated Polymers, *Macromolecules*, 42 (17), 6510-6518.
- Zhang, D., Dong, Q.Q., Wang, X., Yan, W., Deng, W. and Shi, L. Y. 2013. Preparation of a Three-Dimensional Ordered Macroporous Carbon Nanotube/Polypyrrole Composite for Supercapacitors and Diffusion Modelling. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 (40), 20446-20455.

- Zhang, Y. and Qin, Z. 2011. Influence of Shell Layer Thickness on Electrochemical Process for Polyaniline and Polypyrrole Coaxial Nanofibers as Supercapacitor Electrode Materials. *Integrated Ferroelectrics*, 128 (1), 86.
- Zheng, J.P., Cygan, P.J. and Jow, T.R. 1995. Hydrous Ruthenium Oxide as an Electrode Material for Electrochemical Capacitors. *Journal of Electrochemical Society*, 142 (8), 2699-2703.
- Zheng, Y.Z., Ding, H.Y. and Zhang, M.L. 2008. Hydrous ruthenium-oxide thin films electrodes prepared by cathodic electrodeposition for supercapacitors. *Thin Solid Films*, 516 (15), 7381-7385.

EKLER

EK 1

- EK 1.1** 1-Fenil-2-(4-(tiyofen-3-ilmetoksi)fenil)diazenin (116) ^1H NMR spektrumu
- EK 1.1.1** 1-Fenil-2-(4-(tiyofen-3-ilmetoksi)fenil)diazenin (116) kütle spektrumu
- EK 1.2** 4-(Tiyofen-3-ilmetoksi)-2H-kromen-2-onun (117) ^1H NMR spektrumu
- EK 1.2.1** 4-(Tiyofen-3-ilmetoksi)-2H-kromen-2-onun (117) kütle spektrumu
- EK 1.3** Metil 2-(3-okso-6-(tiyofen-3-ilmetoksi)-3H-ksanten-9-il) benzoatın (118) ^1H NMR spektrumu
- EK 1.4** 1-[4-((2,5-Dibromtiyofen-3-ilmetoksi)fenil)-2-fenildiazenin (119) ^1H NMR spektrumu
- EK 1.4.1** 1-[4-((2,5-Dibromtiyofen-3-ilmetoksi)fenil)-2-fenildiazenin (119) kütle spektrumu
- EK 1.5** 4-[(2,5-Dibromtiyofen-3-ilmetoksi)]-2H-kromen-2-onun (120) ^1H NMR spektrumu
- EK 1.5.1** 4-[(2,5-Dibromtiyofen-3-ilmetoksi)]-2H-kromen-2-onun (120) kütle spektrumu
- EK 1.6** Metil 2-[6-(2,5-dibromtiyofen-3-ilmetoksi)-3-okso-3H-ksanten-9-il]benzoatın (121) ^1H NMR spektrumu
- EK 1.6.1** Metil 2-[6-(2,5-dibromtiyofen-3-ilmetoksi)-3-okso-3H-ksanten-9-il]benzoatın (121) kütle spektrumu
- EK 1.7** 1-(4-([2,2':5',2''-Tertiyofen]-3'-ilmetoksi)fenil)-2-fenildiazenin (122) FTIR spektrumu
- EK 1.7.1** 1-(4-([2,2':5',2''-Tertiyofen]-3'-ilmetoksi)fenil)-2-fenildiazenin (122) ^1H NMR spektrumu
- EK 1.7.2** 1-(4-([2,2':5',2''-Tertiyofen]-3'-ilmetoksi)fenil)-2-fenildiazenin (122) ^{13}C NMR spektrumu
- EK 1.7.3** 1-(4-([2,2':5',2''-Tertiyofen]-3'-ilmetoksi)fenil)-2-fenildiazenin (122) kütle spektrumu
- EK 1.8** 1-(4-(2,5-Bis(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)tiyofen-3'-ilmetoksi)fenil)-2-fenildiazenin (126) FTIR spektrumu
- EK 1.8.1** 1-(4-(2,5-Bis(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)tiyofen-3'-ilmetoksi)fenil)-2-fenildiazenin (126) ^1H NMR spektrumu
- EK 1.8.2** 1-(4-(2,5-Bis(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)tiyofen-3'-ilmetoksi)fenil)-2-fenildiazenin (126) ^{13}C NMR spektrumu
- EK 1.8.3** 1-(4-(2,5-Bis(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)tiyofen-3'-ilmetoksi)fenil)-2-fenildiazenin (126) kütle spektrumu
- EK 1.9** 4-([2,2':5',2''-Tertiyofen]-3'-ilmetoksi)-2H-kromen-2-onun (123) FTIR spektrumu
- EK 1.9.1** 4-([2,2':5',2''-Tertiyofen]-3'-ilmetoksi)-2H-kromen-2-onun (123) ^1H NMR spektrumu
- EK 1.9.2** 4-([2,2':5',2''-Tertiyofen]-3'-ilmetoksi)-2H-kromen-2-onun (123) ^{13}C NMR spektrumu
- EK 1.9.3** 4-([2,2':5',2''-Tertiyofen]-3'-ilmetoksi)-2H-kromen-2-onun (123) kütle spektrumu

- EK 1.10** 4-((2,5-Bis(2,3-dihidrotyieno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)tiyofen-3'-ilmetoksi)-2H-kromen-2-onun (127) FTIR spektrumu
- EK 1.10.1** 4-((2,5-Bis(2,3-dihidrotyieno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)tiyofen-3'-ilmetoksi)-2H-kromen-2-onun (127) ¹H NMR spektrumu
- EK 1.10.2** 4-((2,5-Bis(2,3-dihidrotyieno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)tiyofen-3'-ilmetoksi)-2H-kromen-2-onun (127) ¹³C NMR spektrumu
- EK 1.10.3** 4-((2,5-Bis(2,3-dihidrotyieno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)tiyofen-3'-ilmetoksi)-2H-kromen-2-onun (127) kütle spektrumu
- EK 1.11** Metil 2-(6-([2,5':5',2"-tertiyofen]-3'-ilmetoksi)-3-okso-3H-ksanten-9-il)benzoatın (124) FTIR spektrumu
- EK 1.11.1** Metil 2-(6-([2,5':5',2"-tertiyofen]-3'-ilmetoksi)-3-okso-3H-ksanten-9-il)benzoatın (124) ¹H NMR spektrumu
- EK 1.11.2** Metil 2-(6-([2,5':5',2"-tertiyofen]-3'-ilmetoksi)-3-okso-3H-ksanten-9-il)benzoatın (124) ¹³C NMR spektrumu
- EK 1.11.3** Metil 2-(6-([2,5':5',2"-tertiyofen]-3'-ilmetoksi)-3-okso-3H-ksanten-9-il)benzoatın (124) kütle spektrumu
- EK 1.12** Metil 2-(6-((2,5-bis(2,3-dihidrotyieno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)tiyofen-3-ilmetoksi)-3-okso-3H-ksanten-9-il) benzoatın (128) FTIR spektrumu
- EK 1.12.1** Metil 2-(6-((2,5-bis(2,3-dihidrotyieno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)tiyofen-3-ilmetoksi)-3-okso-3H-ksanten-9-il) benzoatın (128) ¹H NMR spektrumu
- EK 1.12.2** Metil 2-(6-((2,5-bis(2,3-dihidrotyieno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)tiyofen-3-ilmetoksi)-3-okso-3H-ksanten-9-il) benzoatın (128) ¹³C NMR spektrumu
- EK 1.12.3** Metil 2-(6-((2,5-bis(2,3-dihidrotyieno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)tiyofen-3-ilmetoksi)-3-okso-3H-ksanten-9-il) benzoatın (128) kütle spektrumu
- EK 1.13** 3,6-Dibrom-9H-karbazolün (130) kütle spektrumu
- EK 1.14** 3,6-Dibrom-9-(2-kloretil)-9H-karbazolün (131) ¹H NMR spektrumu
- EK 1.14.1** 3,6-Dibrom-9-(2-kloretil)-9H-karbazolün (131) kütle spektrumu
- EK 1.15** 3,6-Dibrom-9-(2-4(fenildiazenil)fenoksi)etil)-9H-karbazolün (132) ¹H NMR spektrumu
- EK 1.16** 4-(2-(3,6-Dibrom-9H-karbazol-9-il)etoksi)-2H-kromen-2-onun (133) ¹H NMR spektrumu
- EK 1.17** 9-(2-(4-(Fenildiazenil)fenoksi)etil)-3,6-di(tiyofen-2-il)-9H-karbazolün (137) FTIR spektrumu
- EK 1.17.1** 9-(2-(4-(Fenildiazenil)fenoksi)etil)-3,6-di(tiyofen-2-il)-9H-karbazolün (137) ¹H NMR spektrumu
- EK 1.17.2** 9-(2-(4-(Fenildiazenil)fenoksi)etil)-3,6-di(tiyofen-2-il)-9H-karbazolün (137) ¹³C NMR spektrumu
- EK 1.17.3** 9-(2-(4-(Fenildiazenil)fenoksi)etil)-3,6-di(tiyofen-2-il)-9H-karbazolün (137) kütle spektrumu
- EK 1.18** 3,6-Bis(2,3-dihidrotyieno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-9-(2-(4-fenildiazenil)fenoksi)etil)-9H-karbazolün (140) FTIR spektrumu
- EK 1.18.1** 3,6-Bis(2,3-dihidrotyieno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-9-(2-(4-fenildiazenil)fenoksi)etil)-9H-karbazolün (140) ¹H NMR spektrumu
- EK 1.18.2** 3,6-Bis(2,3-dihidrotyieno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-9-(2-(4-fenildiazenil)fenoksi)etil)-9H-karbazolün (140) ¹³C NMR spektrumu
- EK 1.18.3** 3,6-Bis(2,3-dihidrotyieno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-9-(2-(4-fenildiazenil)fenoksi)etil)-9H-karbazolün (140) kütle spektrumu
- EK 1.19** 4-(2-(2-(3,6-Ditiyofen-2-il)-9H-karbazol-9-il)etoksi)-2H-kromen-2-onun (138)

FTIR spektrumu

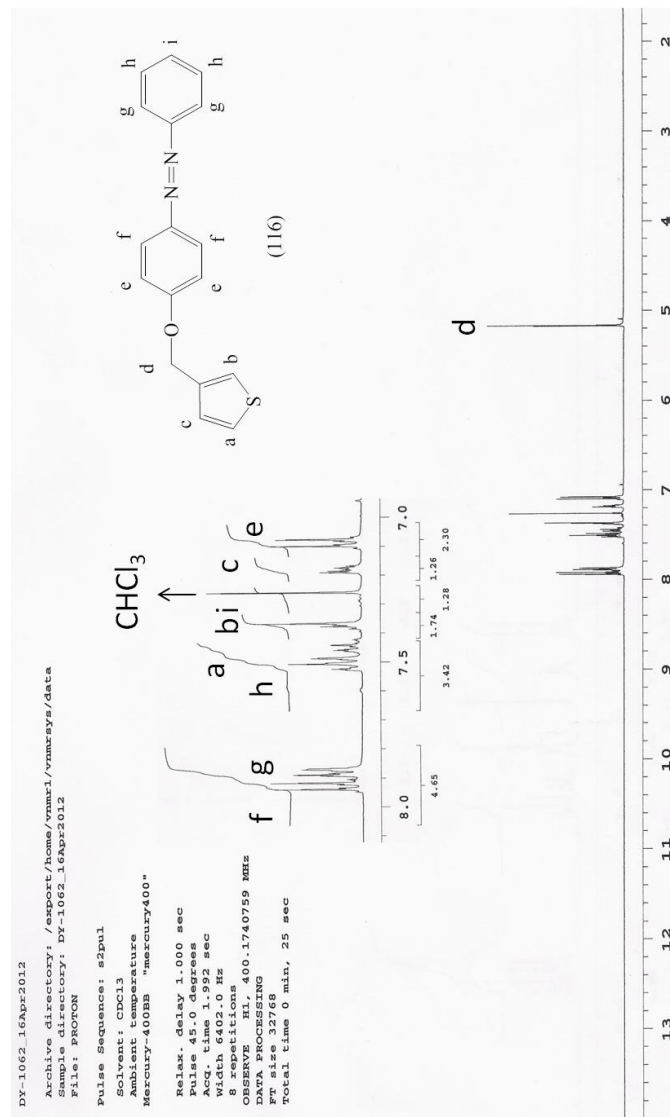
- EK 1.19.1** 4-(2-(2-(3,6-Ditiyofen-2-il)-9H-karbazol-9-il)etoksi)-2H-kromen-2-onun (138) ^1H NMR spektrumu
- EK 1.19.2** 4-(2-(2-(3,6-Ditiyofen-2-il)-9H-karbazol-9-il)etoksi)-2H-kromen-2-onun (138) ^{13}C NMR spektrumu
- EK 1.19.3** 4-(2-(2-(3,6-Ditiyofen-2-il)-9H-karbazol-9-il)etoksi)-2H-kromen-2-onun (138) kütle spektrumu
- EK 1.20** 4-(2-(3,6-Bis(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-9H-karbazol-9-il)etoksi)-2H-kromen-2-onun (141) FTIR spektrumu
- EK 1.20.1** 4-(2-(3,6-Bis(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-9H-karbazol-9-il)etoksi)-2H-kromen-2-onun (141) ^1H NMR spektrumu
- EK 1.20.2** 4-(2-(3,6-Bis(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-9H-karbazol-9-il)etoksi)-2H-kromen-2-onun (141) ^{13}C NMR spektrumu
- EK 1.20.3** 4-(2-(3,6-Bis(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-9H-karbazol-9-il)etoksi)-2H-kromen-2-onun (141) kütle spektrumu
- EK 1.21** 2-(2,5-Di-2-tiyofenil-1H-pirol-1-il)etil 4-metilbenzensülfonatın (147) ^1H NMR spektrumu
- EK 1.21.1** 2-(2,5-Di-2-tiyofenil-1H-pirol-1-il)etil 4-metilbenzensülfonatın (147) kütle spektrumu
- EK 1.22** 1-(2-(4-(Fenildiazenil)fenoksi)etil)-2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirolün (148) FTIR spektrumu
- EK 1.22.1** 1-(2-(4-(Fenildiazenil)fenoksi)etil)-2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirolün (148) ^1H NMR spektrumu
- EK 1.22.2** 1-(2-(4-(Fenildiazenil)fenoksi)etil)-2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirolün (148) ^{13}C NMR spektrumu
- EK 1.22.3** 1-(2-(4-(Fenildiazenil)fenoksi)etil)-2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirolün (148) kütle spektrumu
- EK 1.23** 4-(2-(2,5-Di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etoksi)-2H-kromoen-2-onun (149) FTIR spektrumu
- EK 1.23.1** 4-(2-(2,5-Di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etoksi)-2H-kromoen-2-onun (149) ^1H NMR spektrumu
- EK 1.23.2** 4-(2-(2,5-Di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etoksi)-2H-kromoen-2-onun (149) ^{13}C NMR spektrumu
- EK 1.23.3** 4-(2-(2,5-Di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etoksi)-2H-kromoen-2-onun (149) kütle spektrumu
- EK 1.24** Metil 2-(6-(2-(2,5-(ditiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etoksi)-3-okso-3H-ksanten-9-il) benzoatın (150) FTIR spektrumu
- EK 1.24.1** Metil 2-(6-(2-(2,5-(ditiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etoksi)-3-okso-3H-ksanten-9-il) benzoatın (150) ^1H NMR spektrumu
- EK 1.24.2** Metil 2-(6-(2-(2,5-(ditiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etoksi)-3-okso-3H-ksanten-9-il) benzoatın (150) ^{13}C NMR spektrumu
- EK 1.24.3** Metil 2-(6-(2-(2,5-(ditiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etoksi)-3-okso-3H-ksanten-9-il) benzoatın (150) kütle spektrumu
- EK 1.25** 2,7-Dibrom-9H-fluorenin (166) kütle spektrumu
- EK 1.26** 2,7-Dibrom-9,9-dioktil-9H-fluorenin (167) ^1H NMR spektrumu
- EK 1.26.1** 2,7-Dibrom-9,9-dioktil-9H-fluorenin (167) kütle spektrumu
- EK 1.27** Poli(1-(4-((4''-hekzil-[2,2':5',2'':5'',2'''-tetratiyofen]-3'-il)metoksi)fenil)-2 fenildiazen) in (162) FTIR spektrumu

- EK 1.27.1** Poli(1-(4-((4'''-hekzil-[2,2':5',2'':5'',2'''-tetratiyofen]-3'-il)metoksi)fenil)-2 fenildiazen) in (162) ^1H NMR spektrumu
- EK 1.28** Poli(1-(4-((5''-(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il)-[2,2':5',5''-tertiyofen]-3'-il)metoksi)fenil)-2-fenildiazen) in (168) FTIR spektrumu
- EK 1.28.1** Poli(1-(4-((5''-(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il)-[2,2':5',5''-tertiyofen]-3'-il)metoksi)fenil)-2-fenildiazen) in (168) ^1H NMR spektrumu
- EK 1.29** Poli(4-((3'''-hekzil-[2,2':5',2'':5'',2'''-tetratiyofen]-3'-il)metoksi)-2H-kromen-2-on) un (163) FTIR spektrumu
- EK 1.29.1** Poli(4-((3'''-hekzil-[2,2':5',2'':5'',2'''-tetratiyofen]-3'-il)metoksi)-2H-kromen-2-on) un (163) ^1H NMR spektrumu
- EK 1.30** Poli(4-((5''-(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il)-[2,2':5',2''-tertiyofen]-3'-il)metoksi)-2H-kromen-2-on) un (169) FTIR spektrumu
- EK 1.30.1** Poli(4-((5''-(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il)-[2,2':5',2''-tertiyofen]-3'-il)metoksi)-2H-kromen-2-on) un (169) ^1H NMR spektrumu
- EK 1.31** Etil (3,6-dibrom-9H-karbazol-9-il) asetatın (188) ^1H NMR spektrumu
- EK 1.31.1** Etil (3,6-dibrom-9H-karbazol-9-il) asetatın (188) kütle spektrumu
- EK 1.32** Tert-bütil 2-(3,6-dibrom-9H-karbazol-9-il)asetatın (191) ^1H NMR spektrumu
- EK 1.32.1** Tert-bütil 2-(3,6-dibrom-9H-karbazol-9-il)asetatın (191) kütle spektrumu
- EK 1.33** Etil 2-(3,6-di(tiyofen-2-il)-9H-karbazol-9-il)asetatın (189a) ^1H NMR spektrumu
- EK 1.33.1** Etil 2-(3,6-di(tiyofen-2-il)-9H-karbazol-9-il)asetatın (189a) kütle spektrumu
- EK 1.34** Tert-bütil 2-(3,6-di(tiyofen-2-il)-9H-karbazol-9-il)asetatın (192) FTIR spektrumu
- EK 1.34.1** Tert-bütil 2-(3,6-di(tiyofen-2-il)-9H-karbazol-9-il)asetatın (192) ^1H NMR spektrumu
- EK 1.34.2** Tert-bütil 2-(3,6-di(tiyofen-2-il)-9H-karbazol-9-il)asetatın (192) ^{13}C NMR spektrumu
- EK 1.34.3** Tert-bütil 2-(3,6-di(tiyofen-2-il)-9H-karbazol-9-il)asetatın (192) kütle spektrumu
- EK 1.35** Tert-bütil 2-(3,6-bis(2,3-dihidrotyieno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-9H-karbazol-9-il)asetatın (193) FTIR spektrumu
- EK 1.35.1** Tert-bütil 2-(3,6-bis(2,3-dihidrotyieno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-9H-karbazol-9-il)asetatın (193) ^1H NMR spektrumu
- EK 1.35.2** Tert-bütil 2-(3,6-bis(2,3-dihidrotyieno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-9H-karbazol-9-il)asetatın (193) ^{13}C NMR spektrumu
- EK 1.35.3** Tert-bütil 2-(3,6-bis(2,3-dihidrotyieno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-9H-karbazol-9-il)asetatın (193) kütle spektrumu
- EK 1.36** 2-(3,6-Di(tiyofen-2-il)-9H-karbazol-9-il)asetik asitin (189) FTIR spektrumu
- EK 1.36.1** 2-(3,6-Di(tiyofen-2-il)-9H-karbazol-9-il)asetik asitin (189) ^1H NMR spektrumu
- EK 1.36.2** 2-(3,6-Di(tiyofen-2-il)-9H-karbazol-9-il)asetik asitin (189) ^{13}C NMR spektrumu
- EK 1.36.3** 2-(3,6-Di(tiyofen-2-il)-9H-karbazol-9-il)asetik asitin (189) kütle spektrumu

EK 2

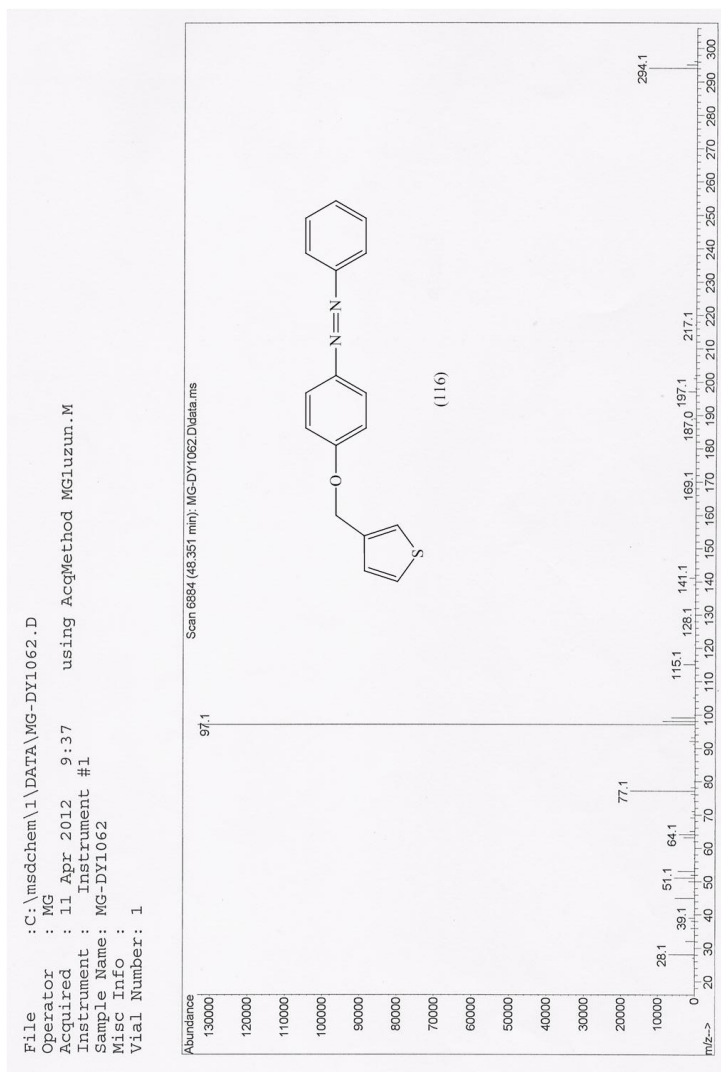
- EK 2.1** Azobenzen ve kumarin halka sistemleri içeren tiyofen-karbazol-tiyofen yapısındaki monomerlerin dönüşümlü voltamogramları
- EK 2.2** Azobenzen ve kumarin halka sistemleri içeren çözünür iletken polimerlerin UV-Vis absorpsiyon spektrumları
- EK 2.3** pTDQ kaplı grafit elektrot malzemesiyle kurulan asimetric hücrenin farklı elektrolitik ortamlardaki dönüşümlü voltamogramları
- EK 2.3.1** pTDQ kaplı grafit elektrot malzemesiyle kurulan asimetric hücrenin farklı elektrolitik ortamlardaki sabit akım şarj-deşarj testleri
- EK 2.3.2** pTDQ kaplı grafit elektrot malzemesiyle kurulan asimetric hücrenin farklı elektrolitik ortamlardaki Nyquist eğrileri
- EK 2.4** pTCAA/TiO₂ kompozit redoks aktif elektrot malzemesine ait XRD desenleri

EK 1.1 1-Fenil-2-(4-(tiyofen-3-ilmetoksi)fenil)diazenin (116) ¹H NMR spektrumu

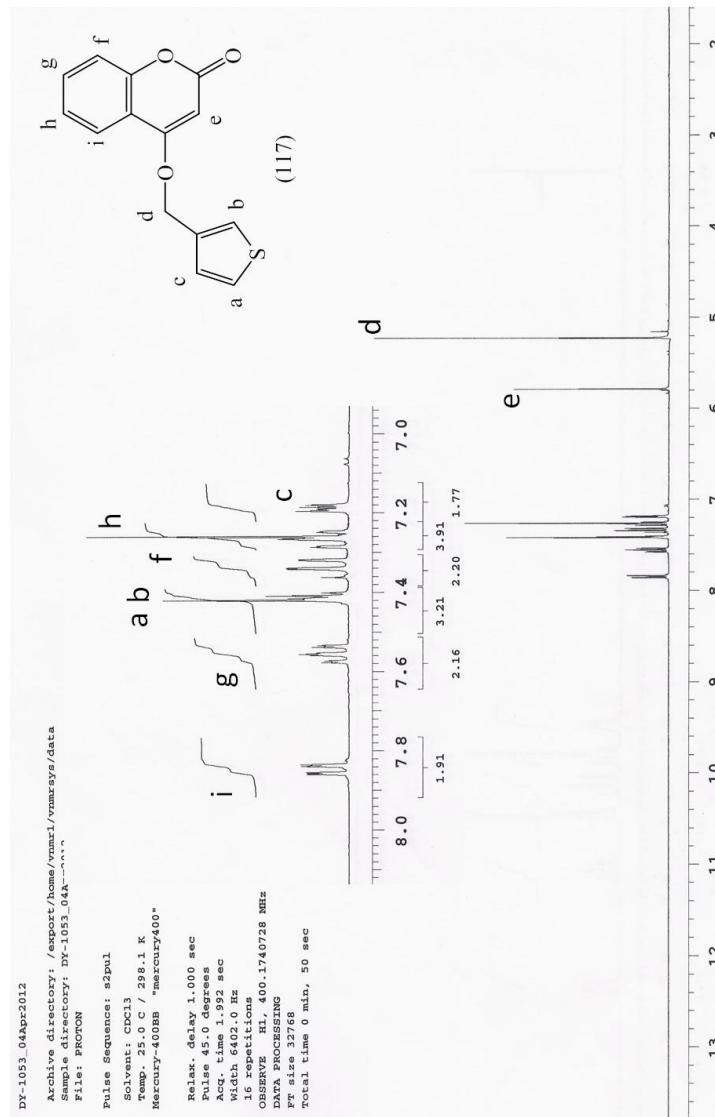


EK 1

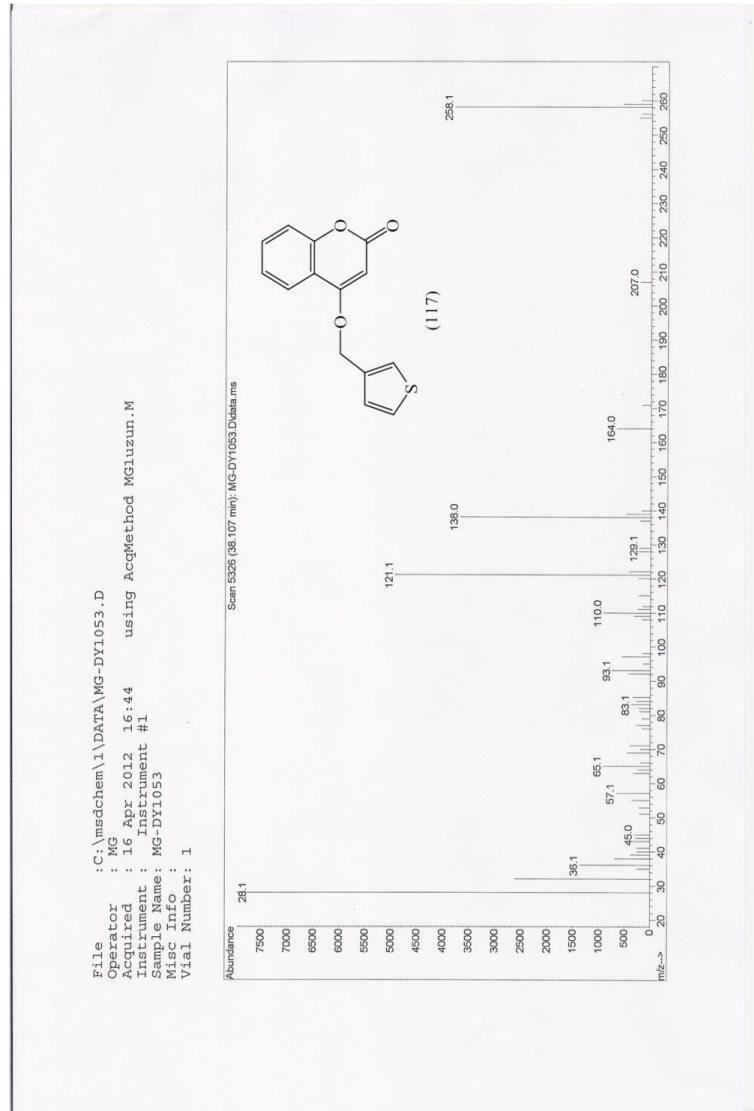
EK 1.1.1.1 1-Fenil-2-(4-(tiyofen-3-ilmetoksi)fenil)diazenin (116) kütle spektrumu



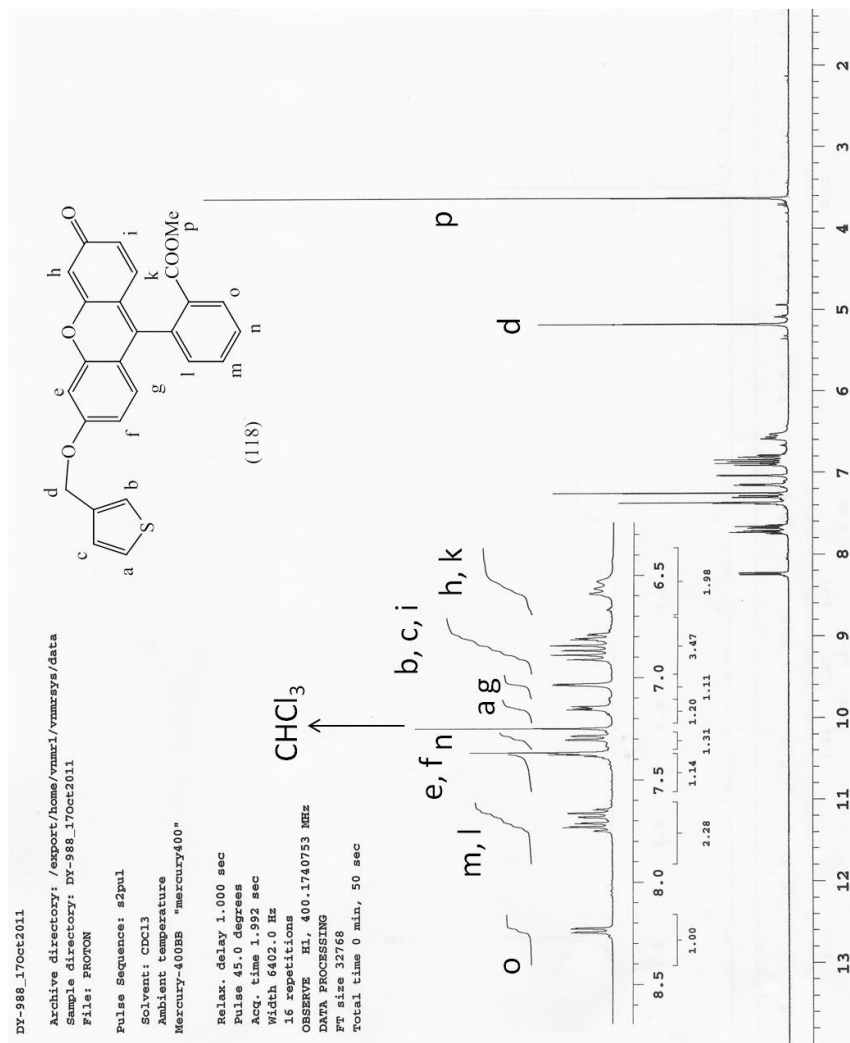
EK 1.2 4-(Tiyofen-3-ilmetoksi)-2H-kromen-2-onun (117) ¹H NMR spektrumu



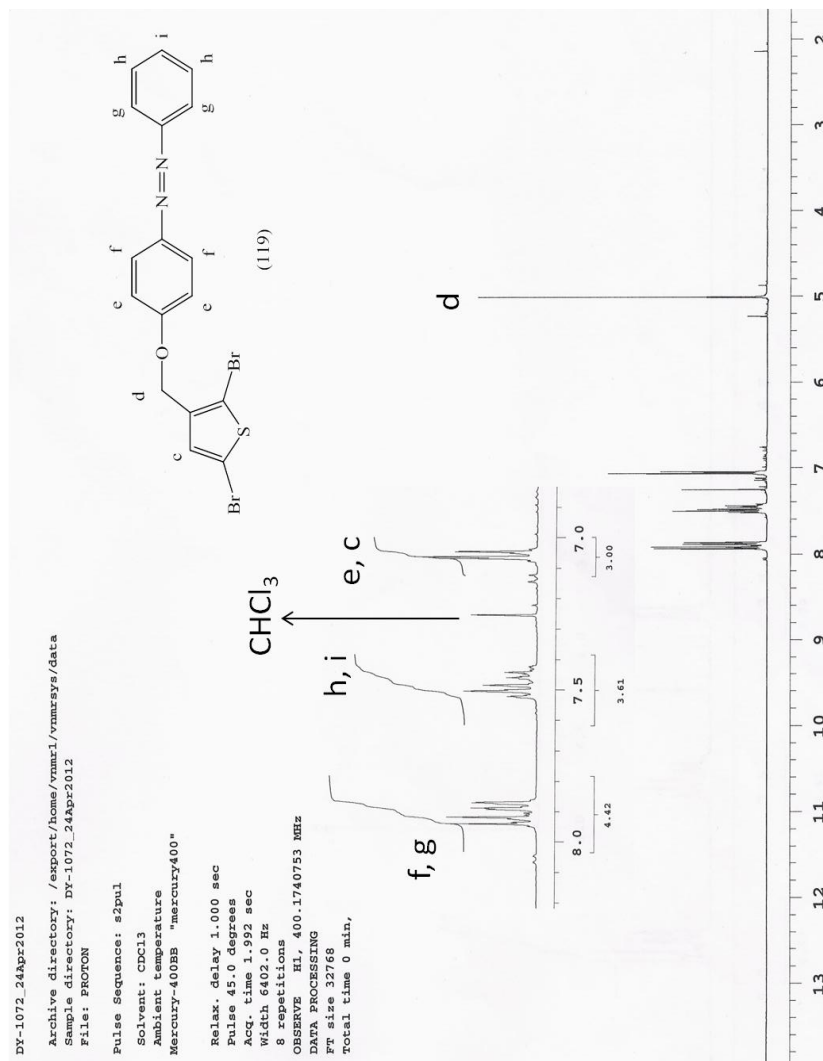
EK 1.2.1 4-(Tiyofen-3-ilmetoksi)-2H-kromen-2-onun (117) kütle spektrumu



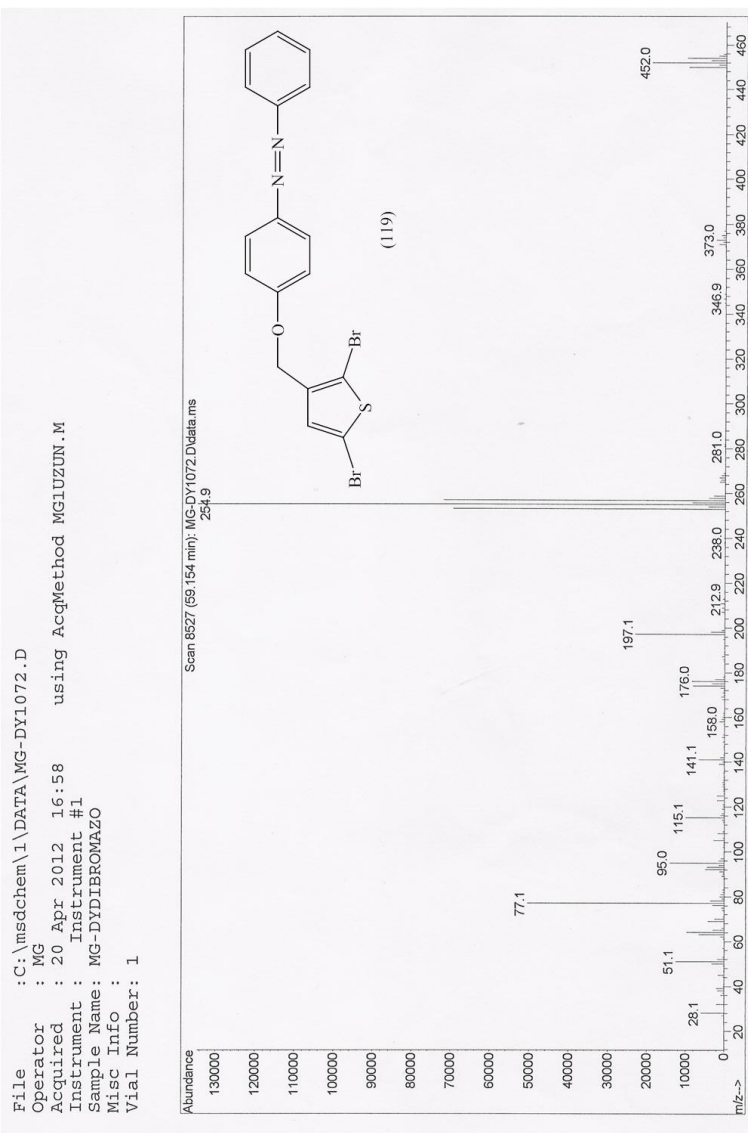
EK 1.3 Metil 2-(3-okso-6-(tiyofen-3-ilmetoksi)-3H-ksanten-9-il) benzoatın (118)
¹H NMR spektrumu



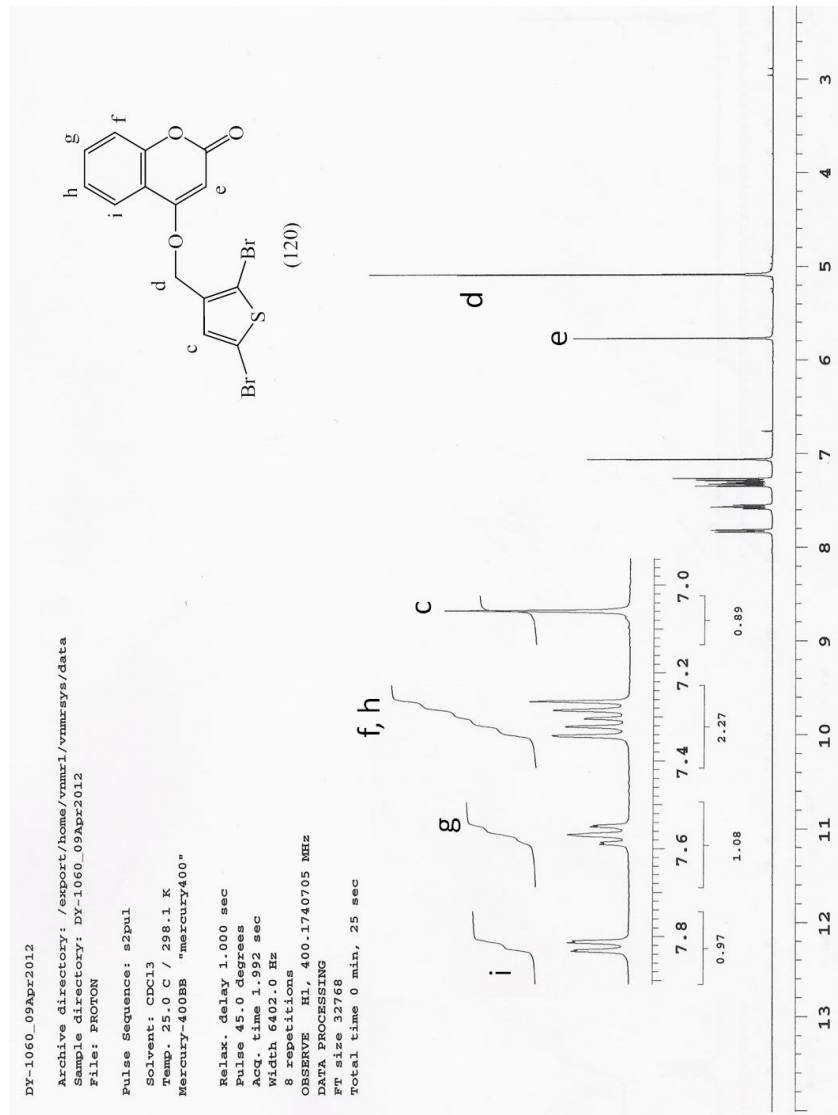
EK 1.4 1-[4-((2,5-Dibromtiyofen-3-ilmetoksi)fenil]-2-fenildiazenin (119) ¹H NMR spektrumu



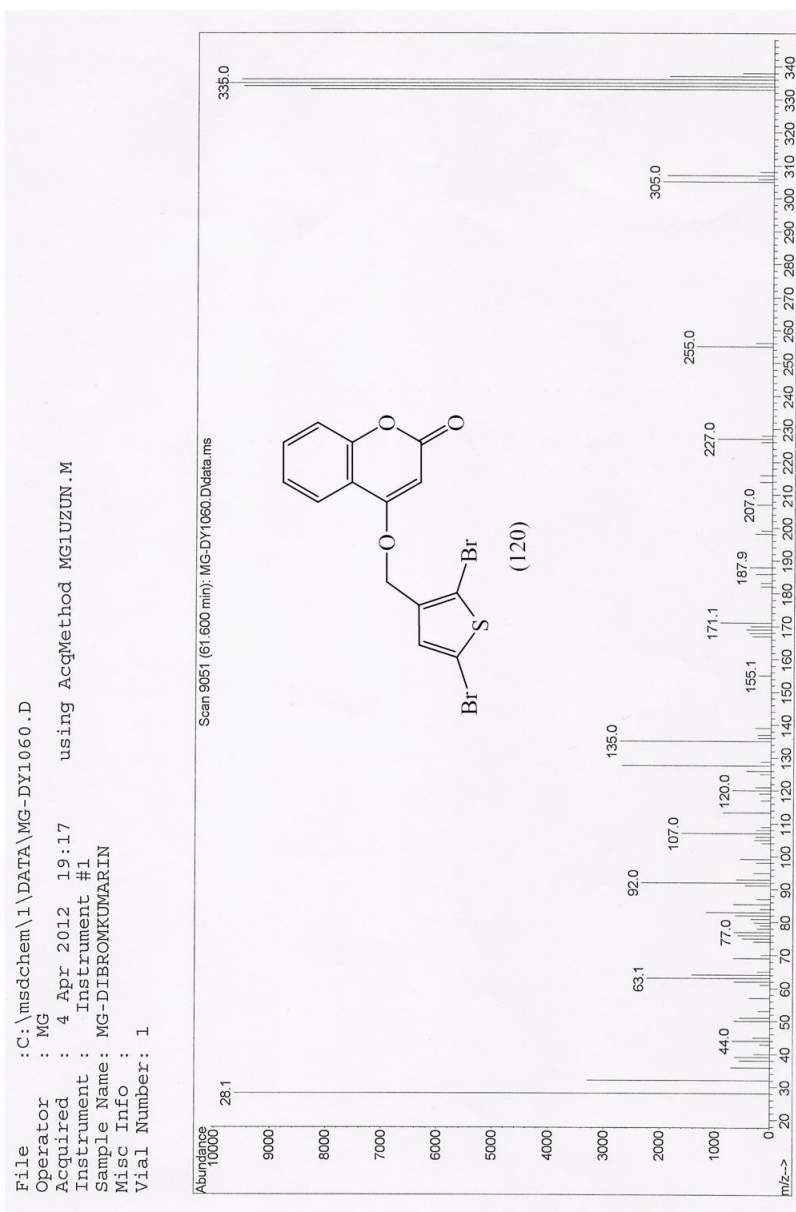
EK 1.4.1 1-[4-((2,5-Dibromtiyofen-3-iltetoksi)fenil]-2-fenildiazenin (119) kütle spektrumu



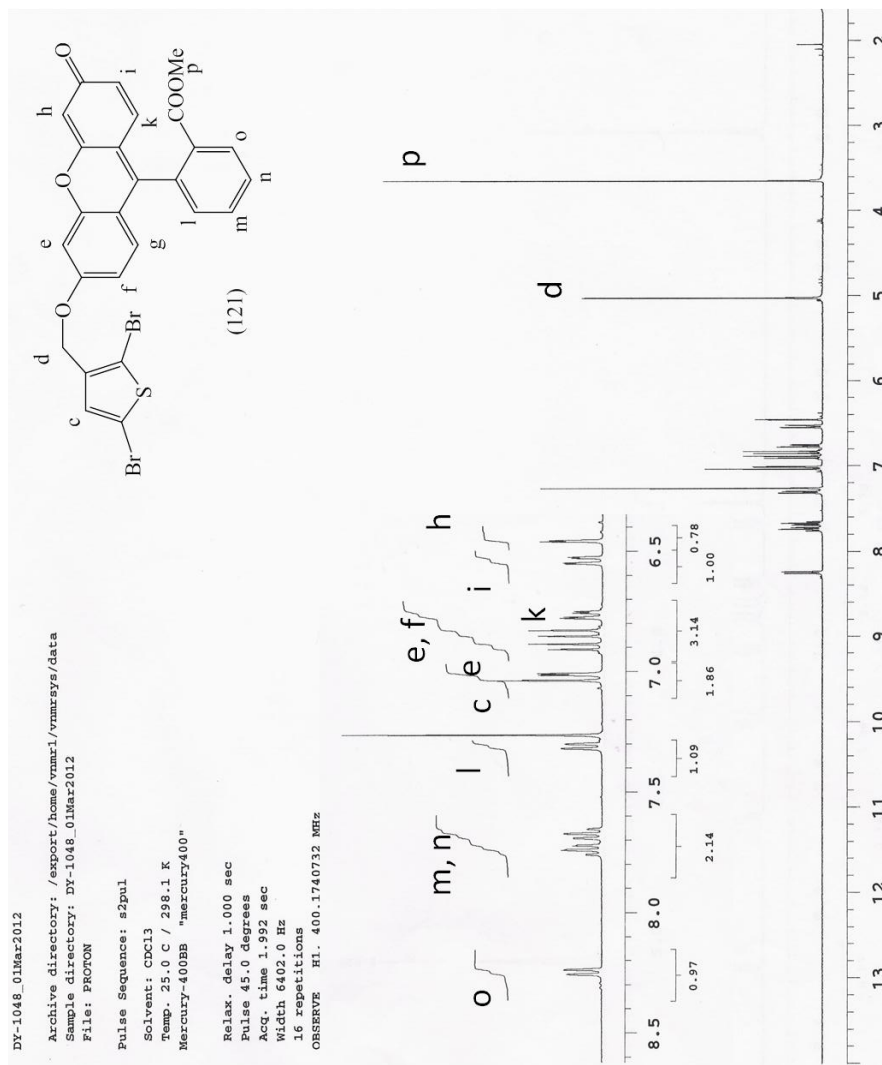
EK 1.5 4-[(2,5-Dibromtiyofen-3-ilmetoksi)]-2H-kromen-2-onun (120) ¹H NMR spektrumu



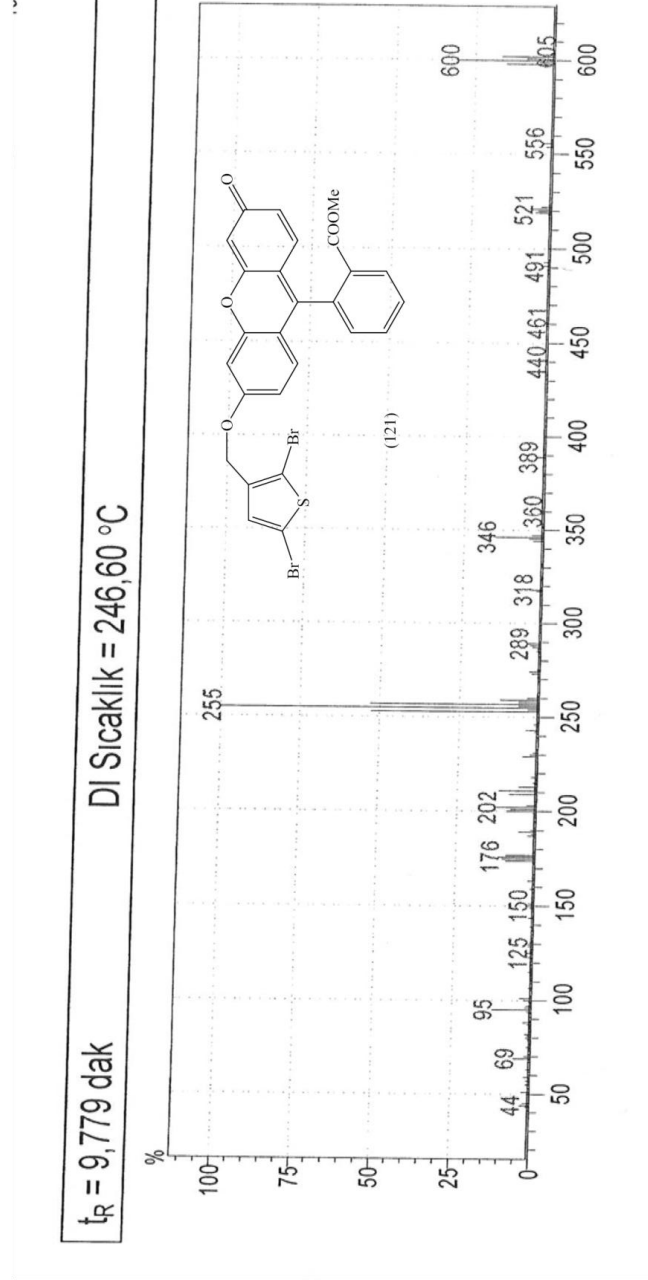
EK 1.5.1 4-[(2,5-Dibromtiyofen-3-ilmetoksi)]-2H-kromen-2-onun (120) kütle spektrumu



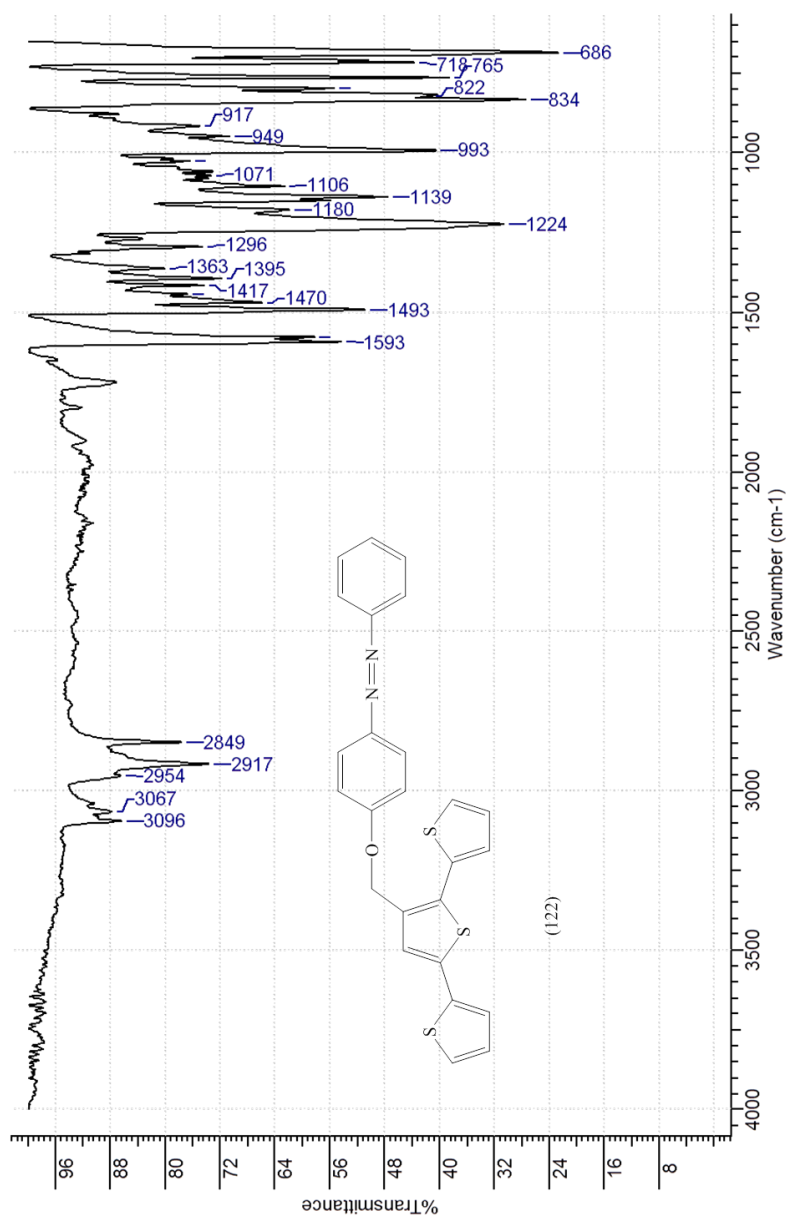
EK 1.6 Metil 2-[6-(2,5-dibromtiyofen-3-ilmetoksi)-3-okso-3H-ksanten-9-il]benzoatin (121) ^1H NMR spektrumu



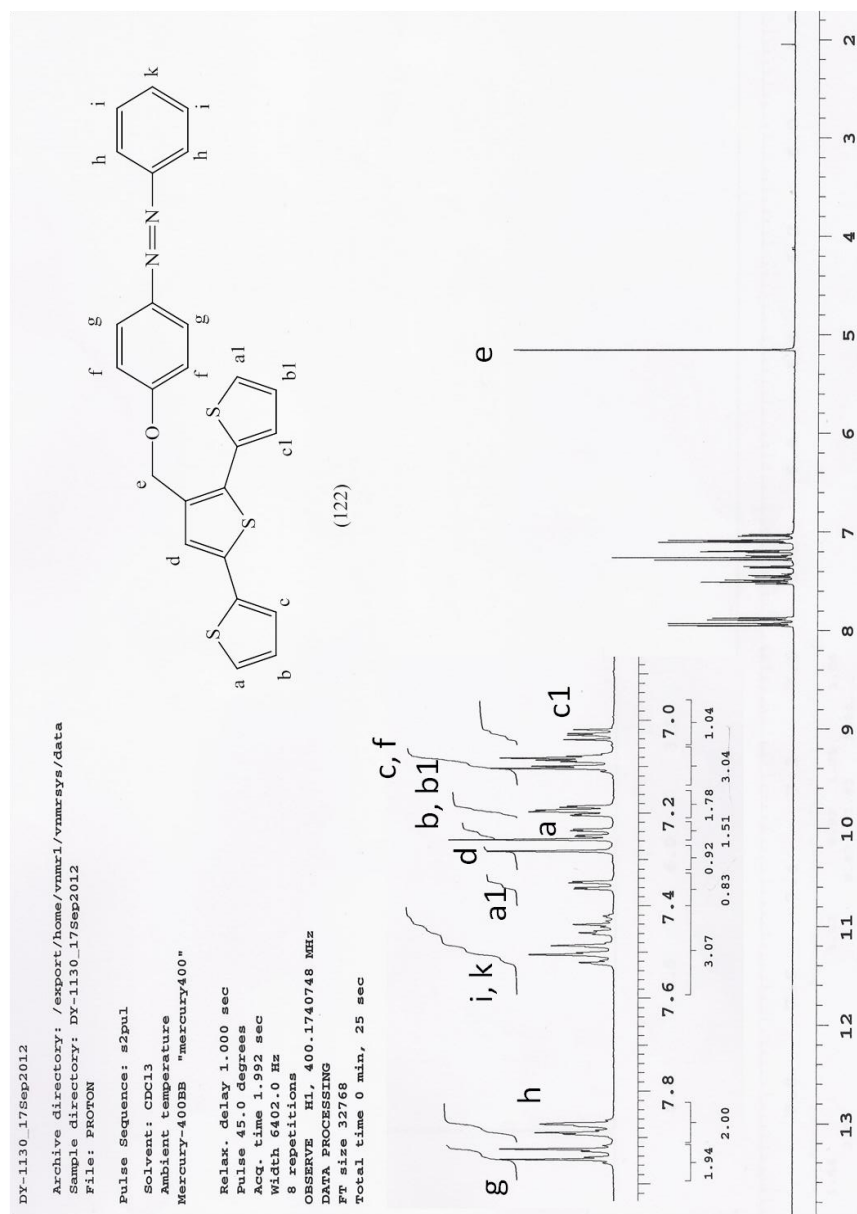
EK 1.6.1 Metil 2-[6-(2,5-dibromtiyofen-3-iletoksi)-3-okso-3H-ksanten-9-il]benzoatın (121) kütle spektrumu



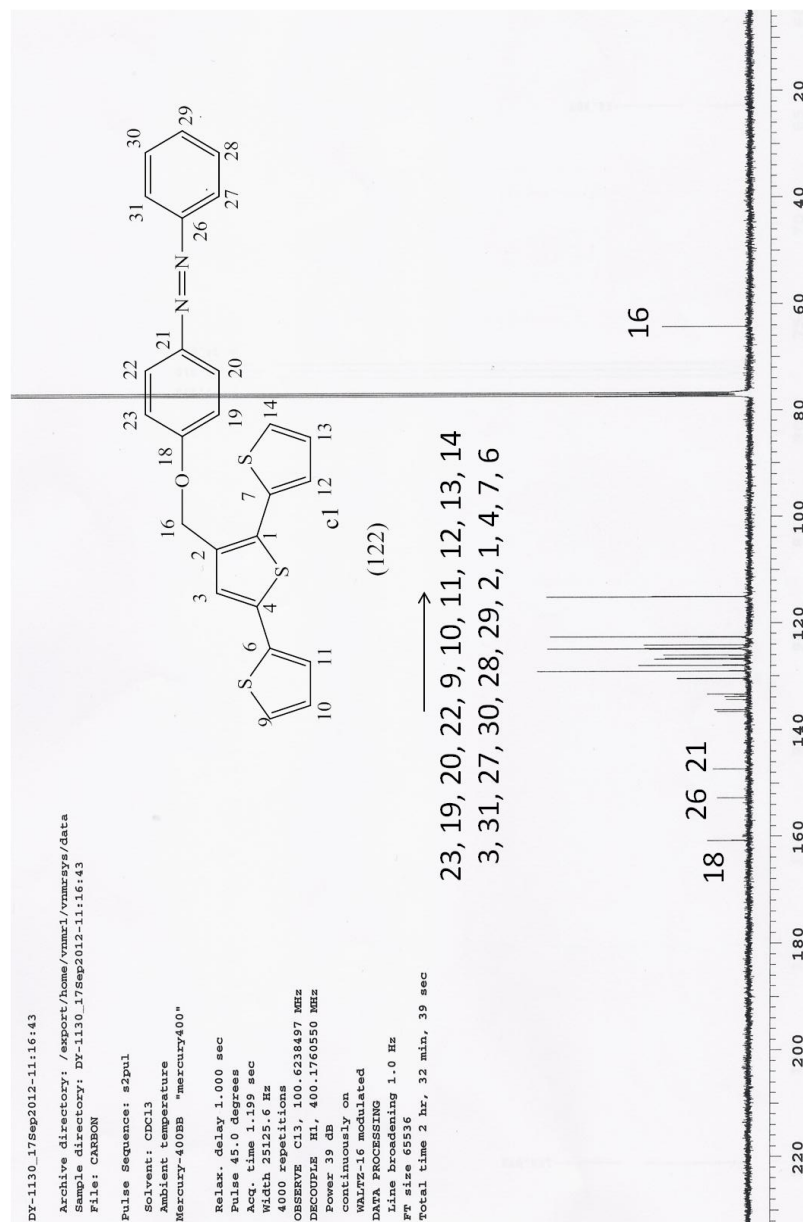
EK 1.7 1-(4-([2,2':5',2''-Tertiyofen]-3'-ilmetoksi)fenil)-2-fenildiazenin (122) FTIR spektrumu



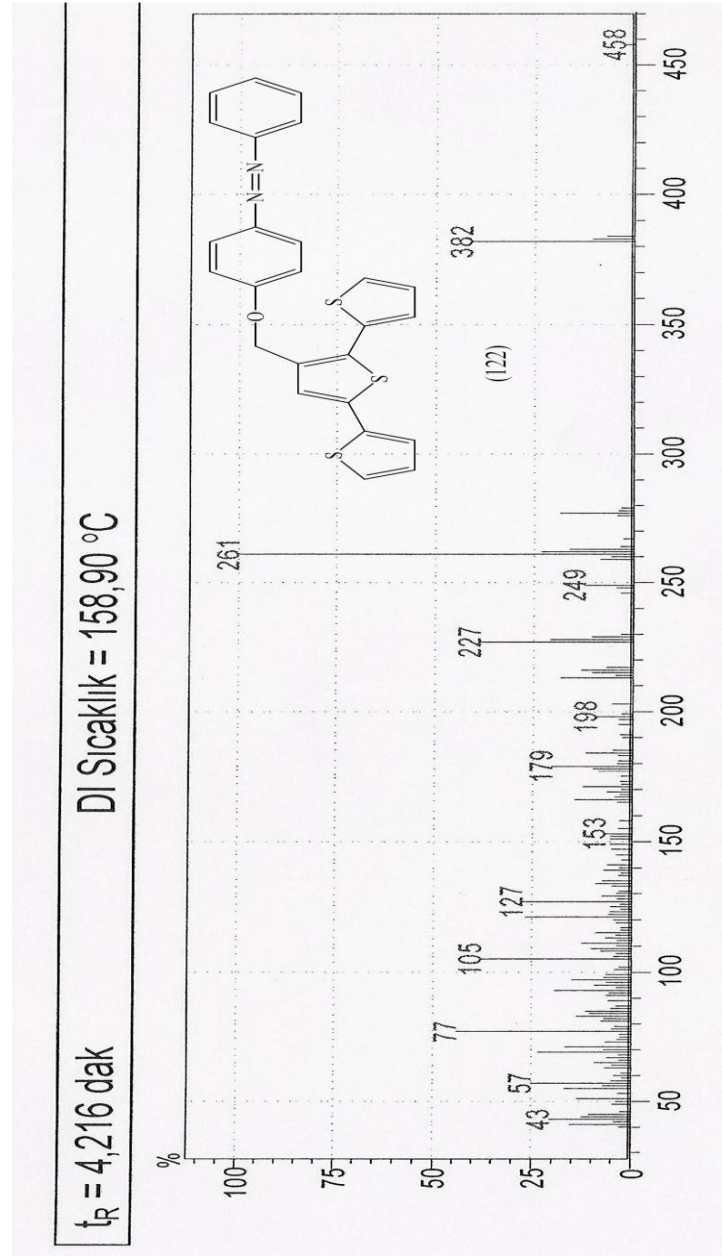
EK 1.7.1 1-(4-([2,2':5',2''-Tertiyofen]-3'-ilmetoksi)fenil)-2-fenildiazenin (122) ¹H NMR spektrumu



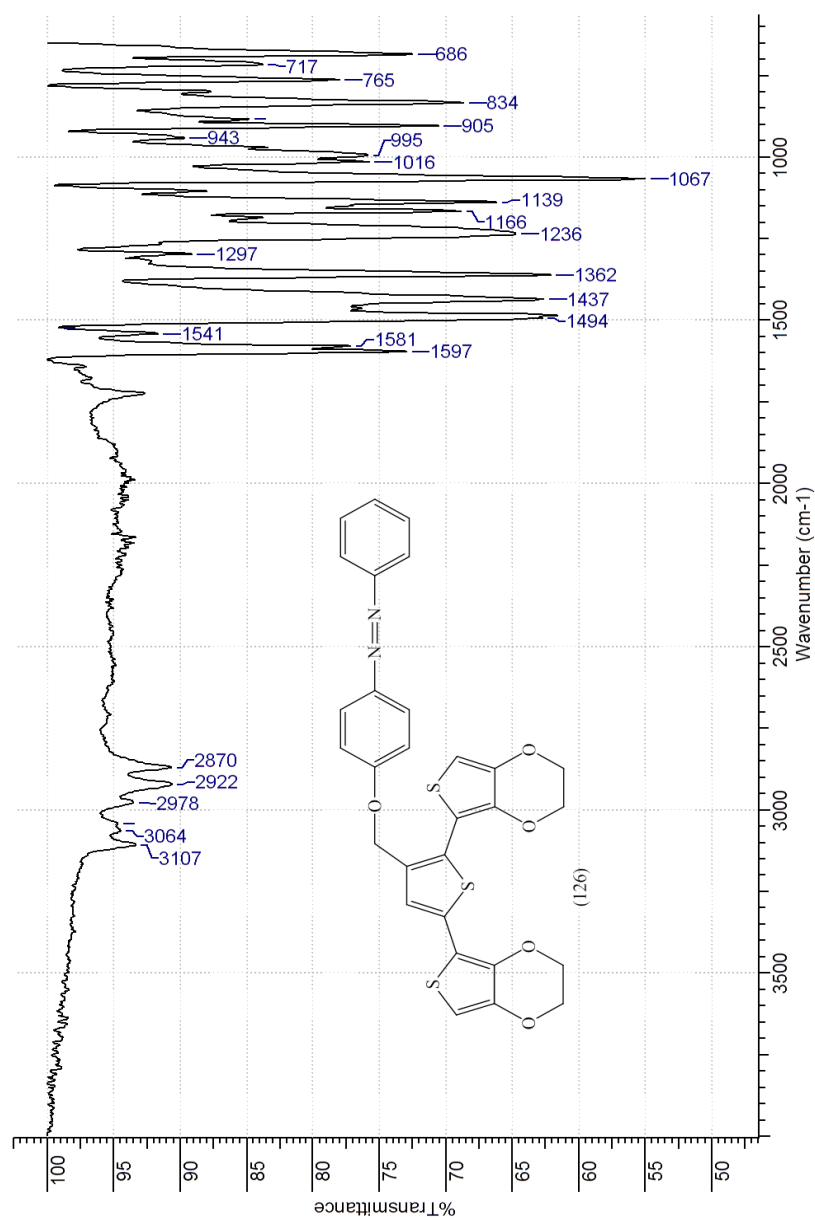
EK 1.7.2 1-(4-([2,2':5',2''-Tertiyofen]-3'-ilmetoksi)fenil)-2-fenildiazenin (122) ¹³C NMR spektrumu



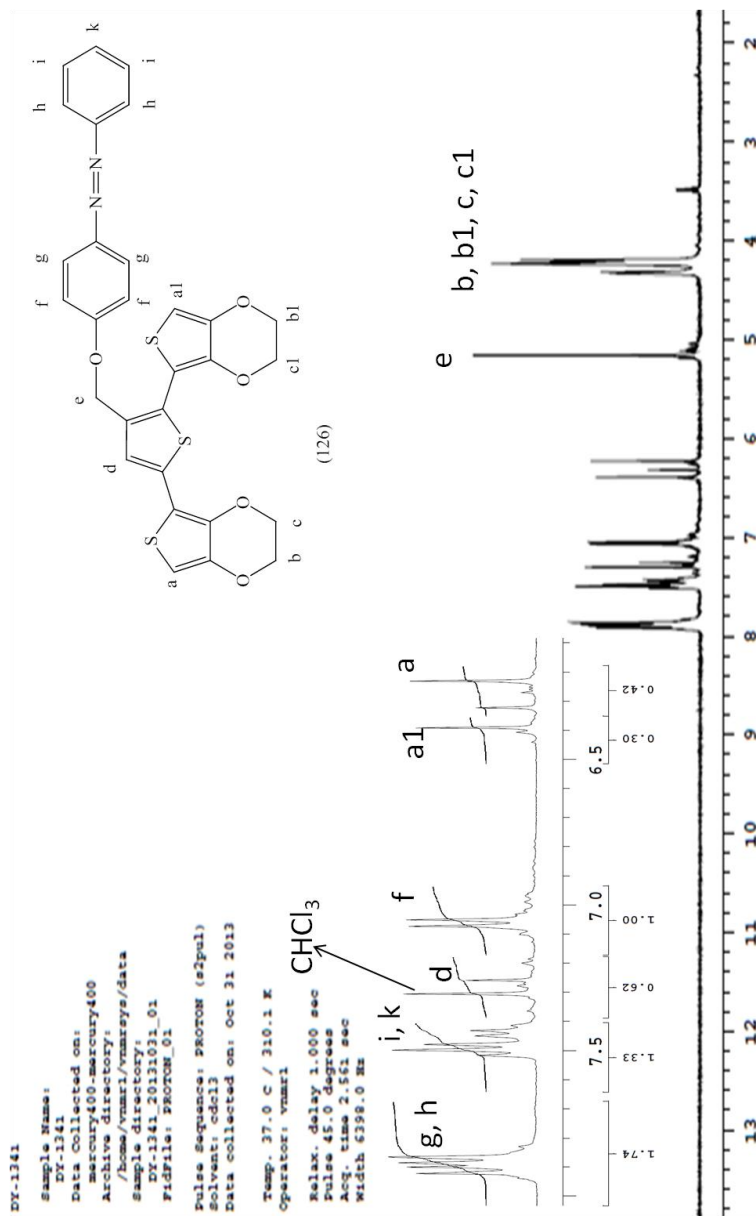
EK 1.7.3 1-(4-([2,2':5',2''-Tertiyofen]-3'-ilmetoksi)fenil)-2-fenildiazenin (122) kütle spektrumu



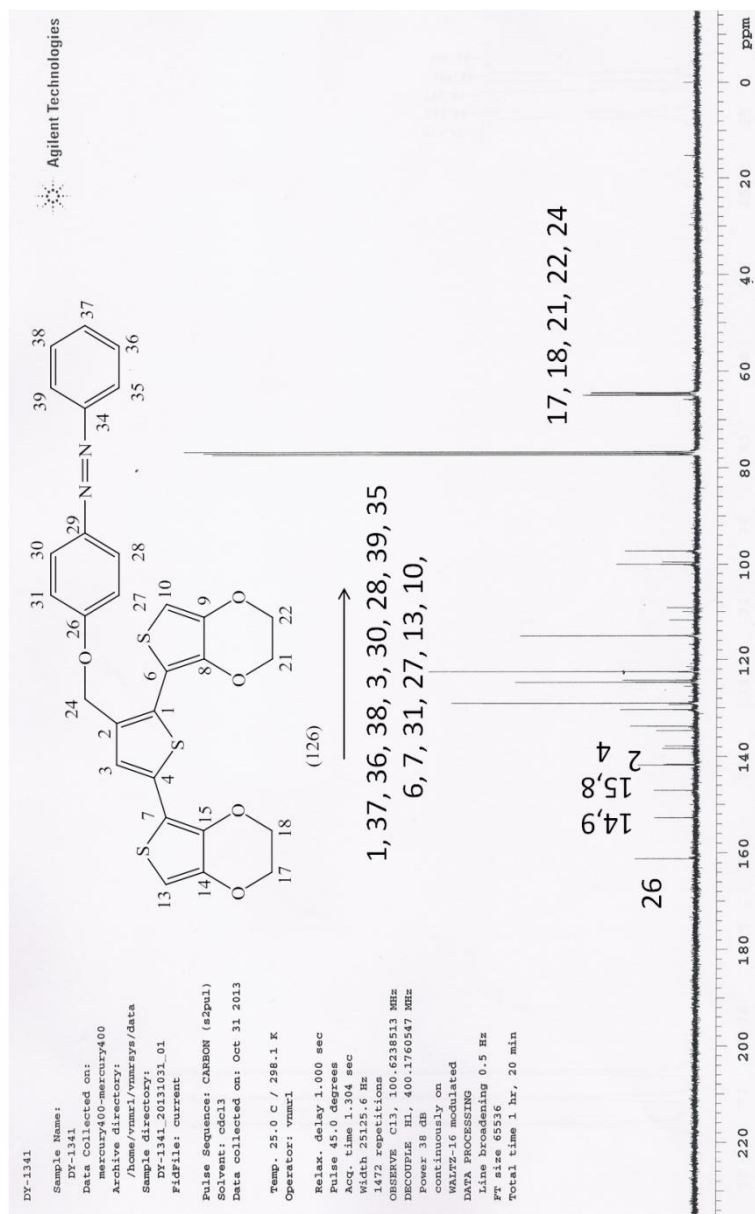
EK 1.8 1-(4-(2,5-Bis(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)tiyofen-3'-ilmetoksi)fenil-2-fenildiazenin (126)
FTIR spektrumu



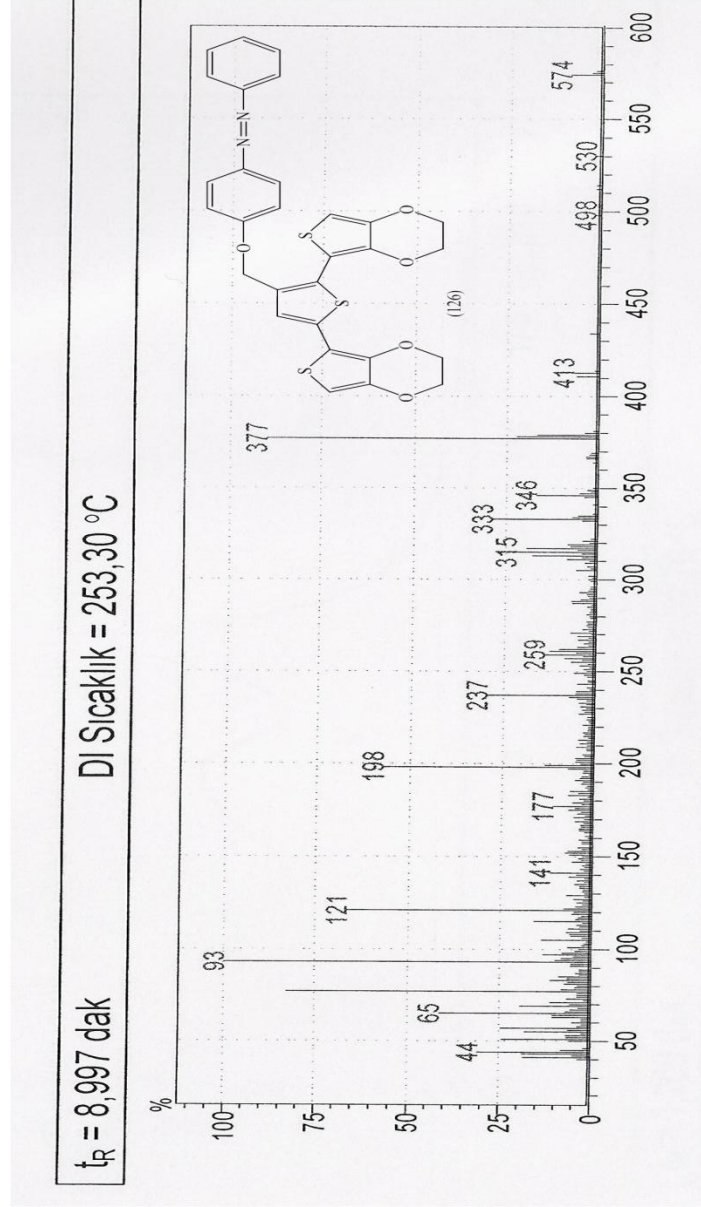
EK 1.8.1 1-(4-(2,5-Bis(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)tiyofen-3'-ilmetoksi)fenil)-2-fenildiazenin (126)
¹H NMR spektrumu



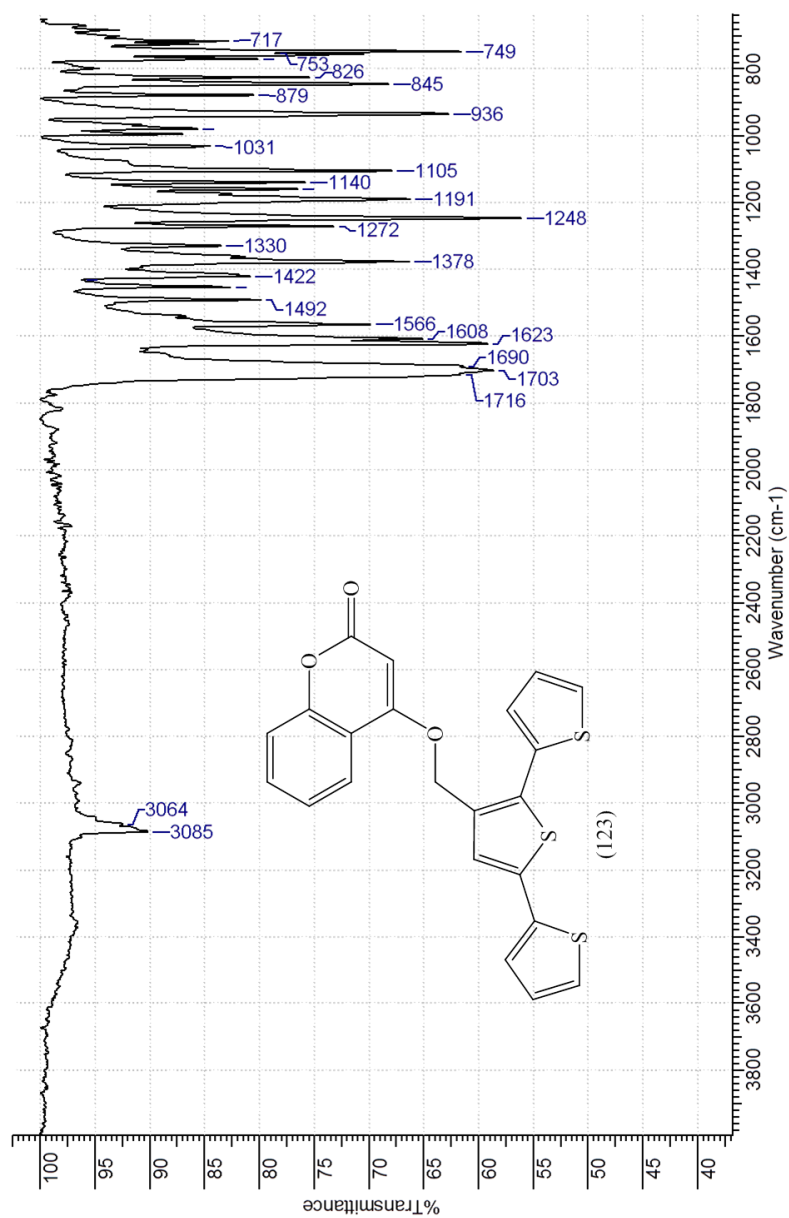
EK 1.8.2 1-(4-(2,5-Bis(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)tiyofen-3'-ilmetoksi)fenil)-2-fenildiazenin (126) ¹³C NMR spektrumu



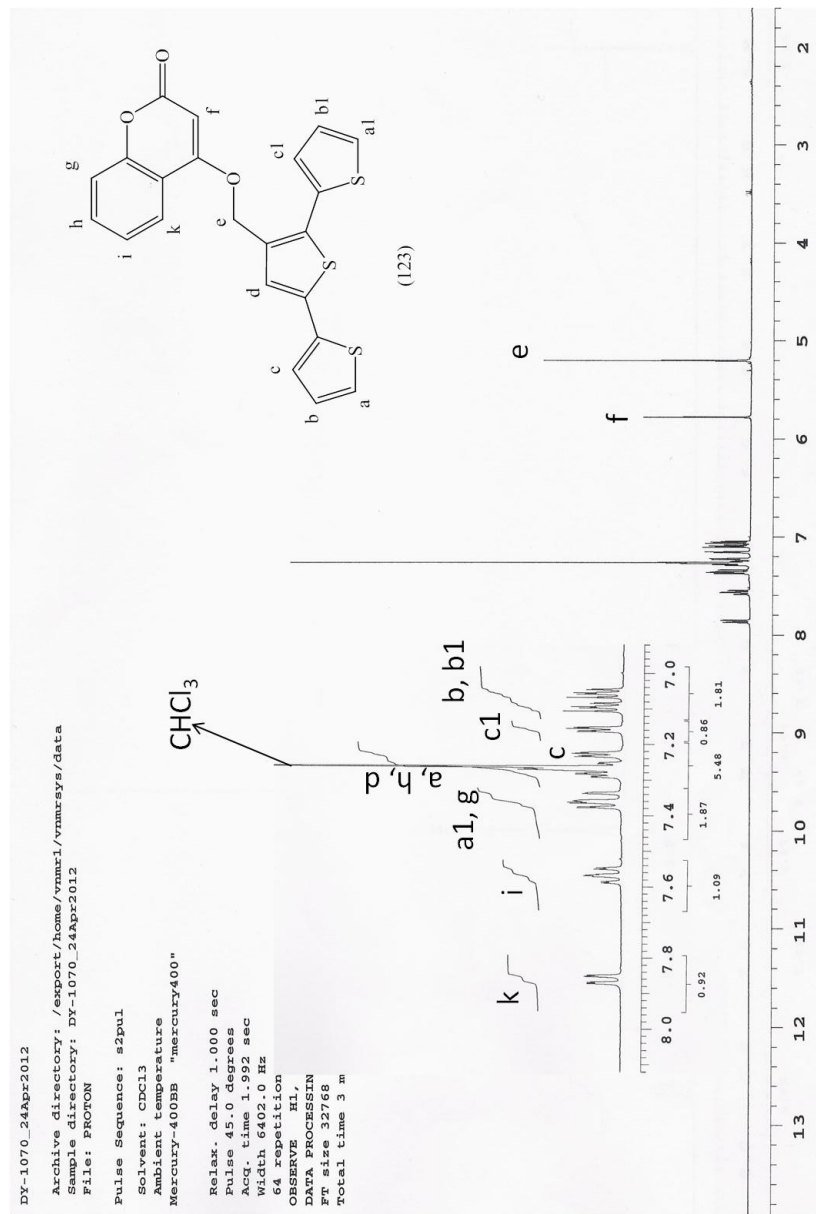
EK 1.8.3 1-(4-(2,5-Bis(2,3-dihidrothieno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)tiyofen-3'-ilmetoksi)fenil)-2-fenildiazenin (126)
kütüle spektrumu



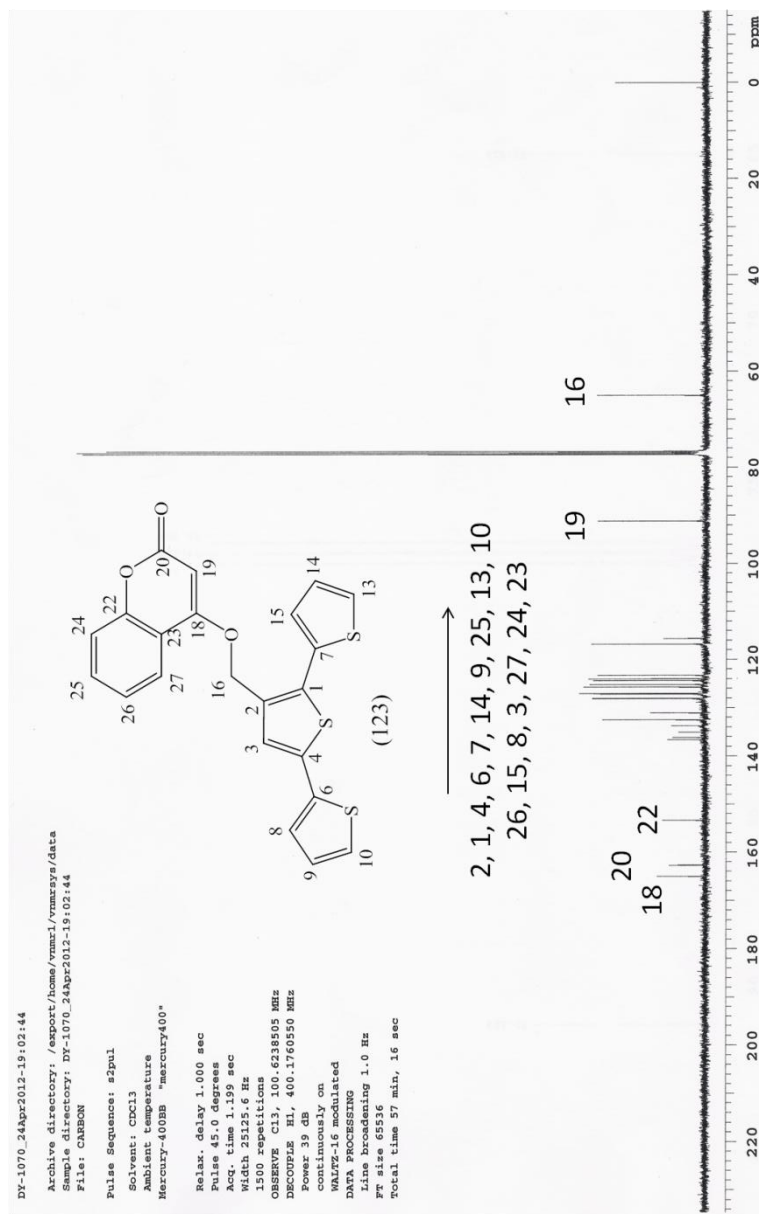
EK 1.9 4-([2,2':5',2''-Tertiyofen]-3'-ilmetoksi)-2H-kromen-2-onun (123) FTIR spektrumu



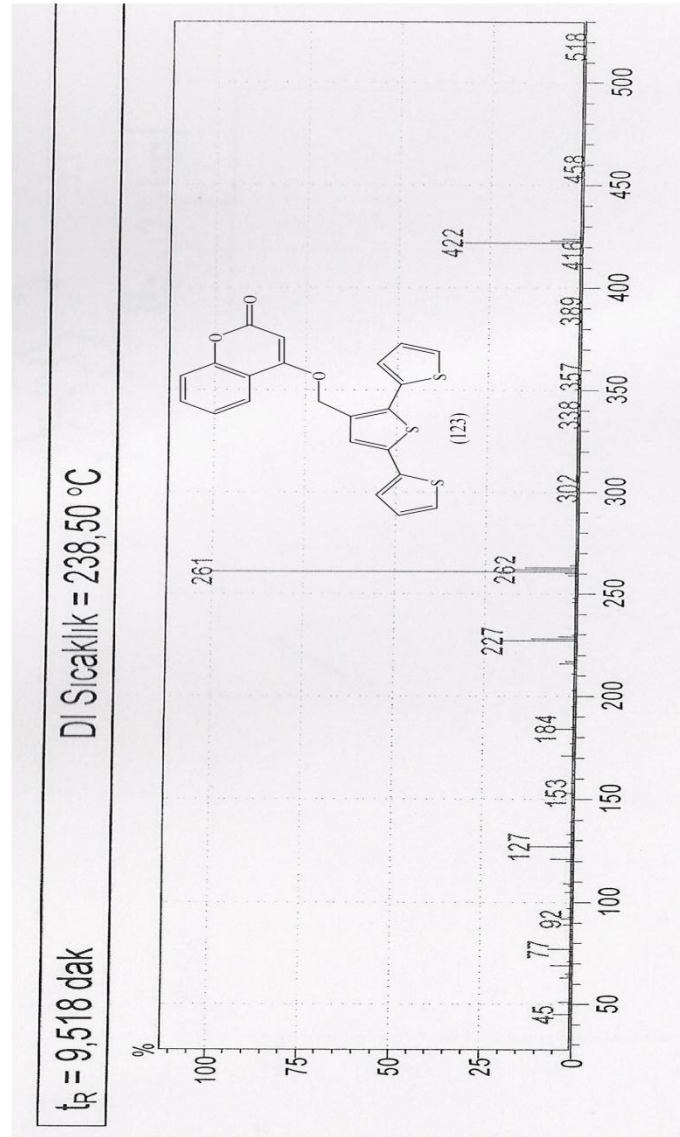
EK 1.9.1 4-([2,2':5',2''-Tertiyofen]-3'-ilmetoksi)-2H-kromen-2-onun (123) ^1H NMR spektrumu



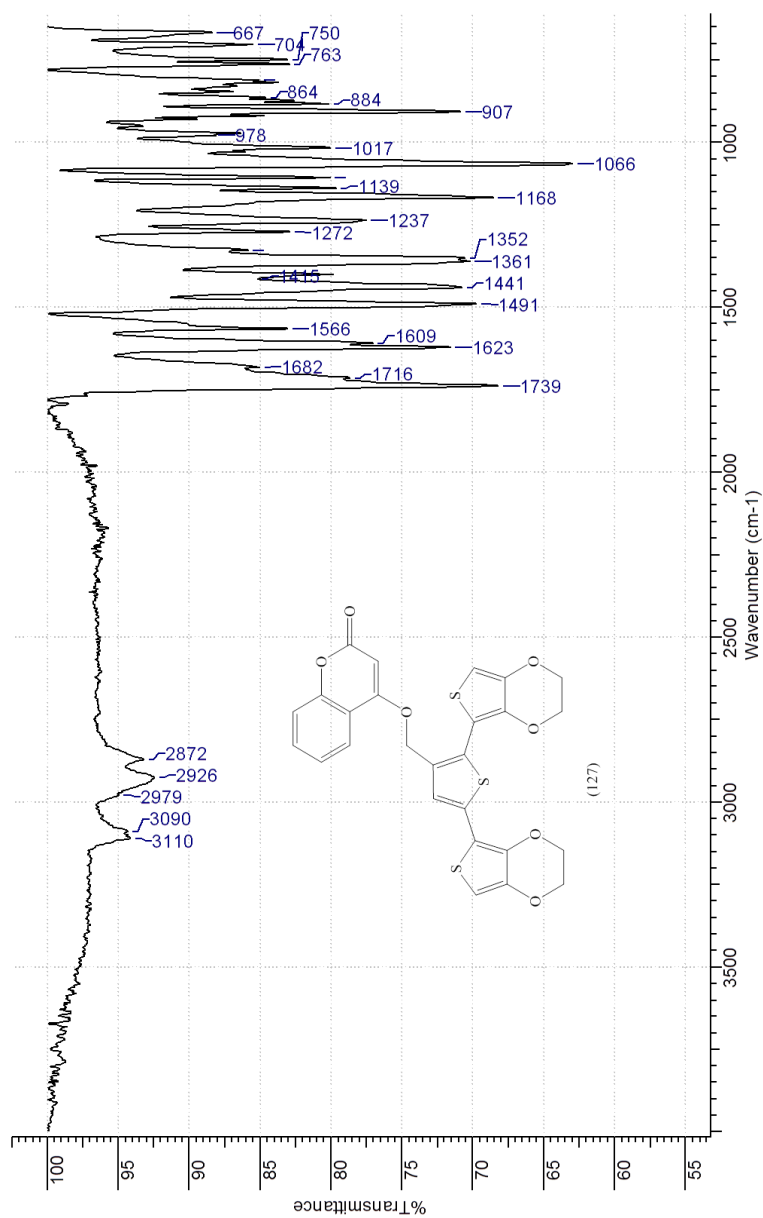
EK 1.9.2 4-([2,2':5',2''-Tertiyofen]-3'-ilmetoksi)-2H-kromen-2-onun (123) ¹³C NMR spektrumu



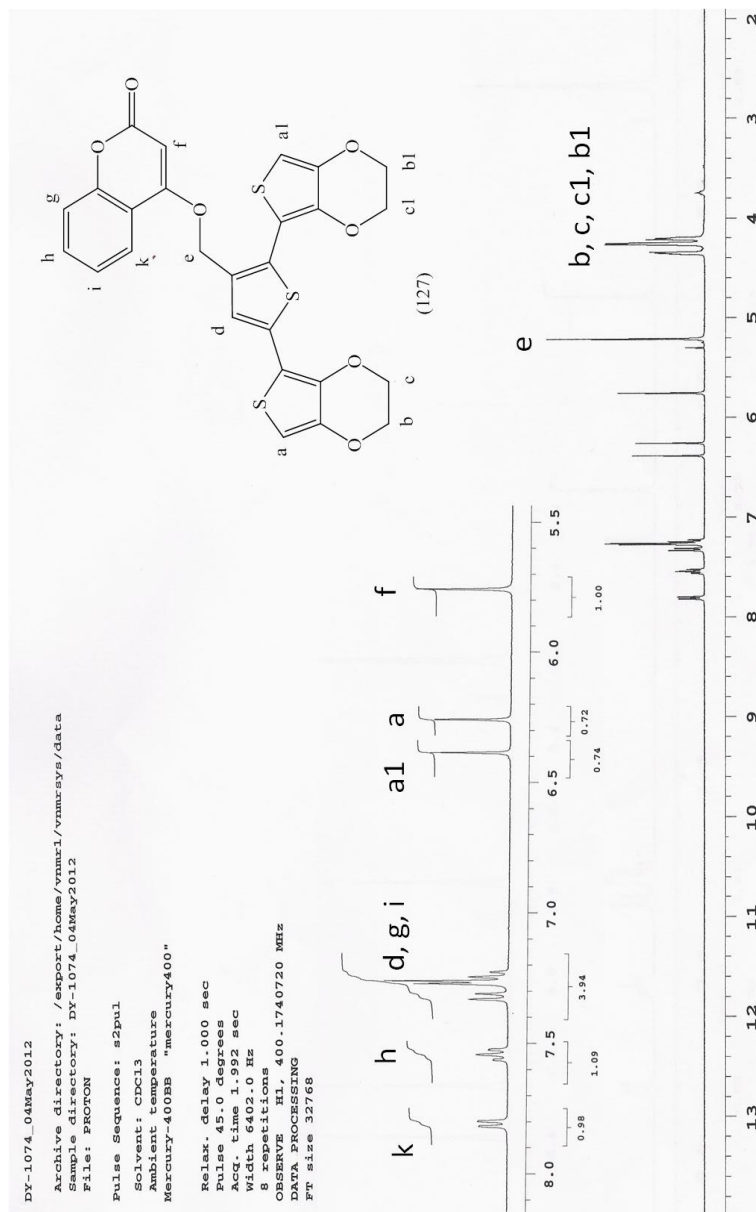
EK 1.9.3 4-([2,2':5',2''-Tertiyofen]-3'-ilmetoksi)-2H-kromen-2-onun (123) kütle spektrumu



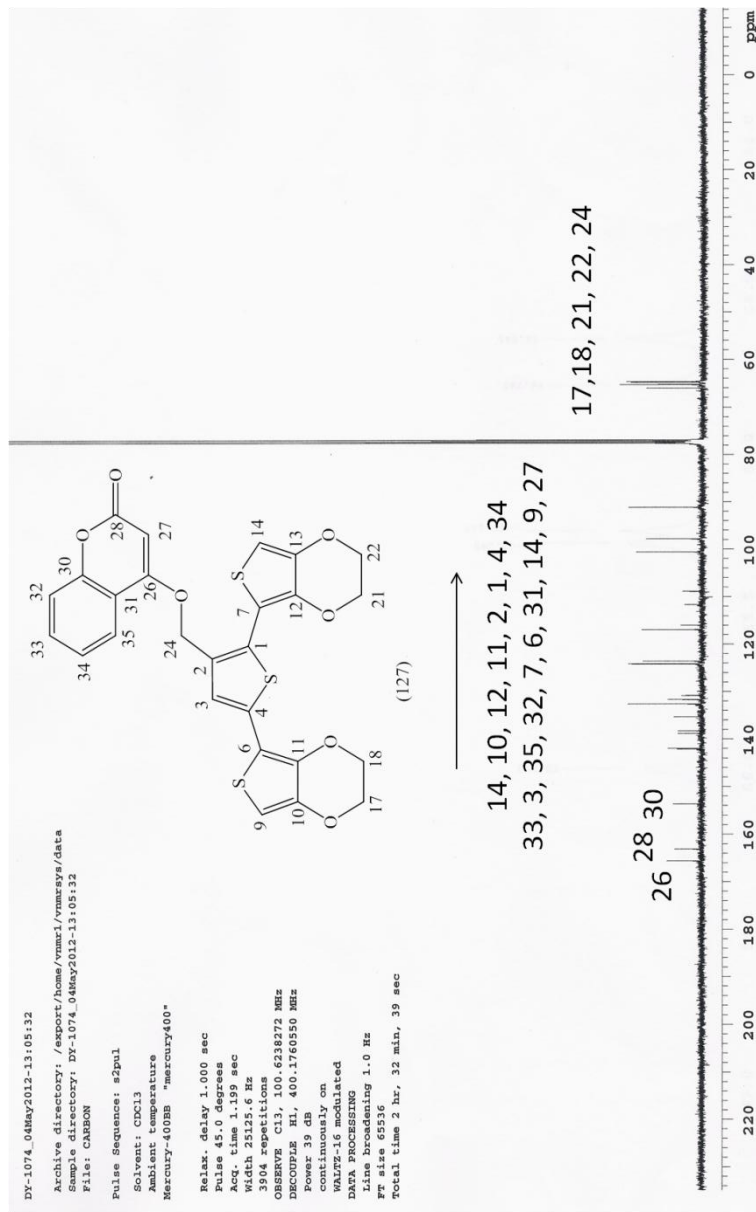
EK 1.10 4-((2,5-Bis(2,3-dihidrotrienu[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)riyofen-3'-ilmetoksi)-2H-kromen-2-onun FTIR spektrumu (127)



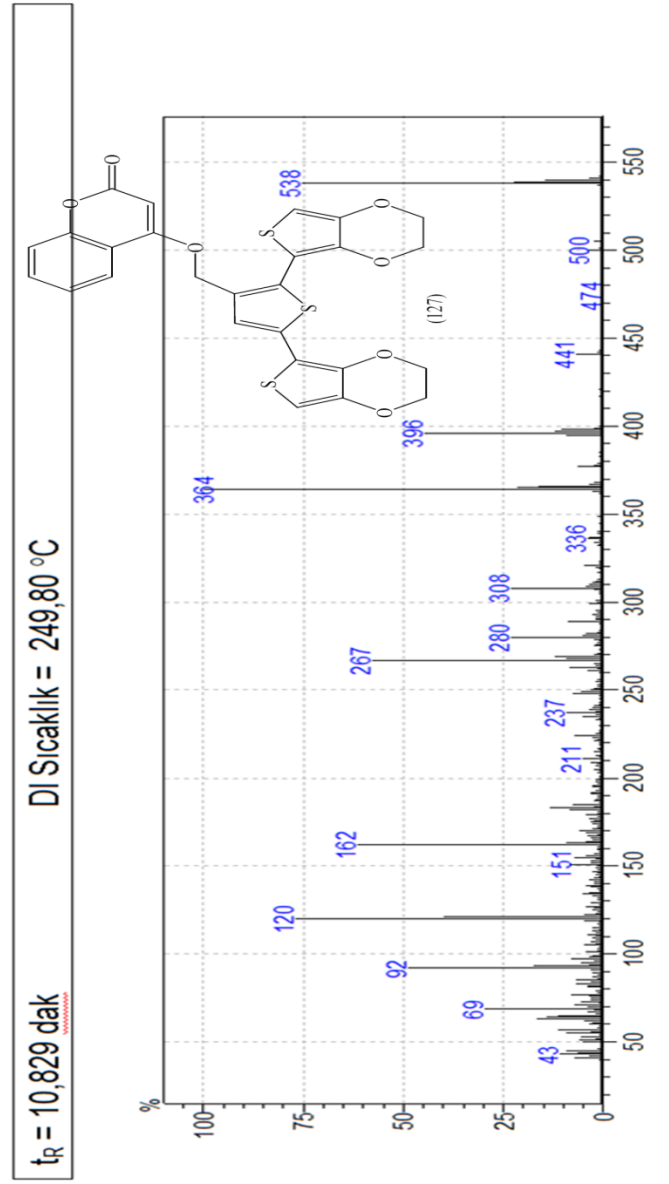
EK 1.10.1 4-((2,5-Bis(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)tiyofen-3'-ilmetoksi)-2H-kromen-2-onun (127)
¹H NMR spektrumu



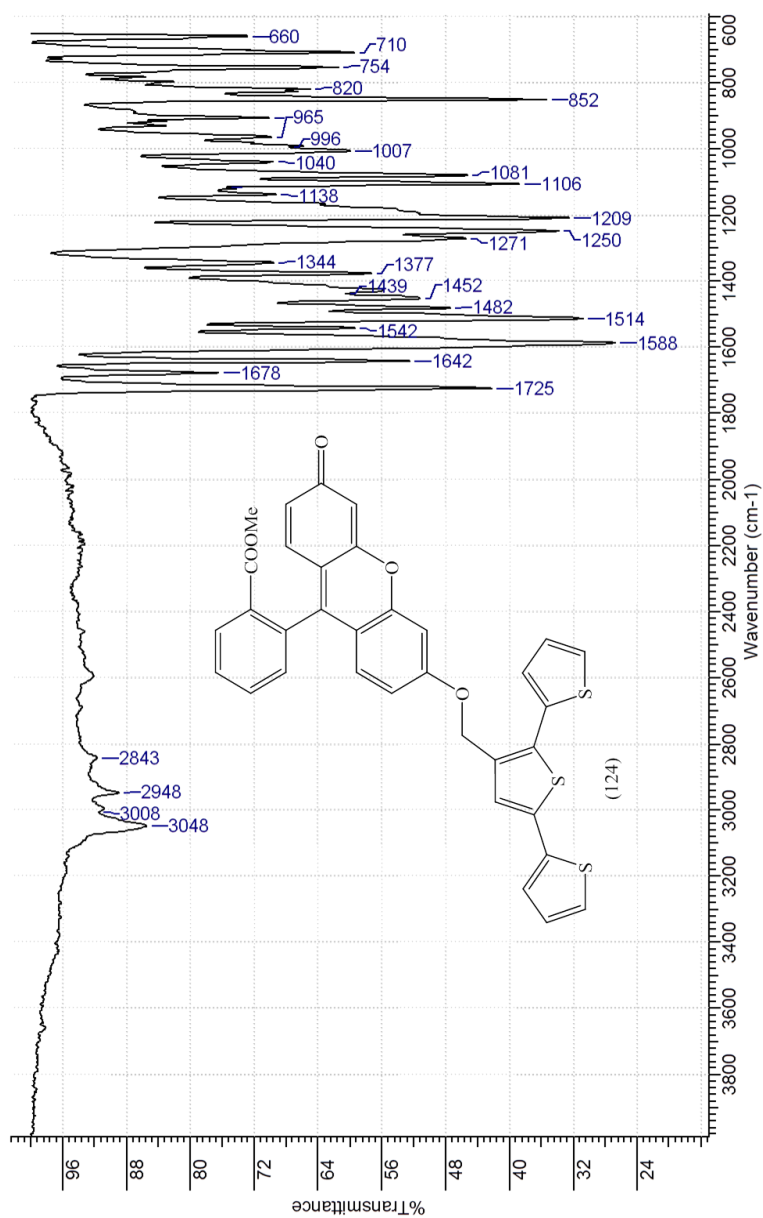
EK 1.10.2 4-((2,5-Bis(2,3-dihidrotriyeño[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)tiyofen-3'-ilmetoksi)-2H-kromen-2-onun (127)
¹³C NMR spektrumu



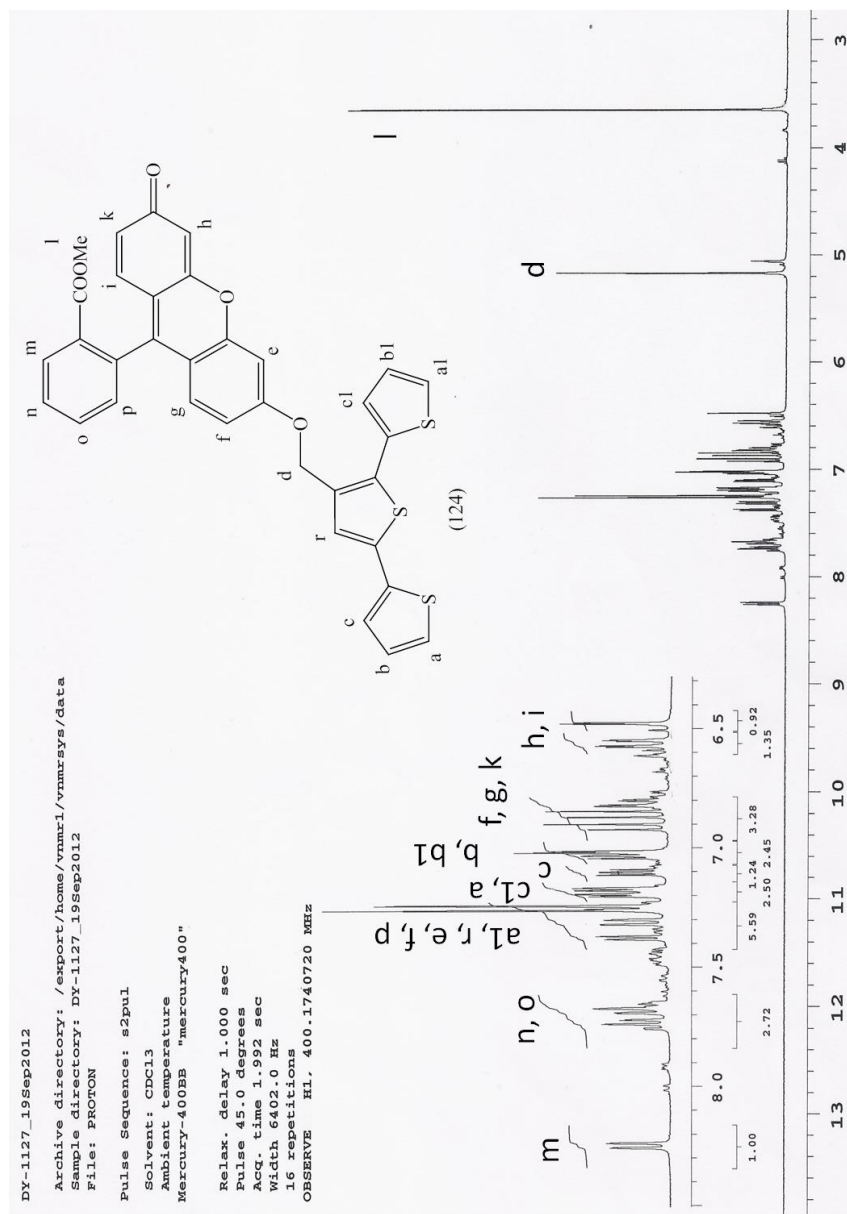
EK 1.10.3 4-((2,5-Bis(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)tiyofen-3'-ilmetoksi)-2H-kromen-2-onun (127) kütle spektrumu



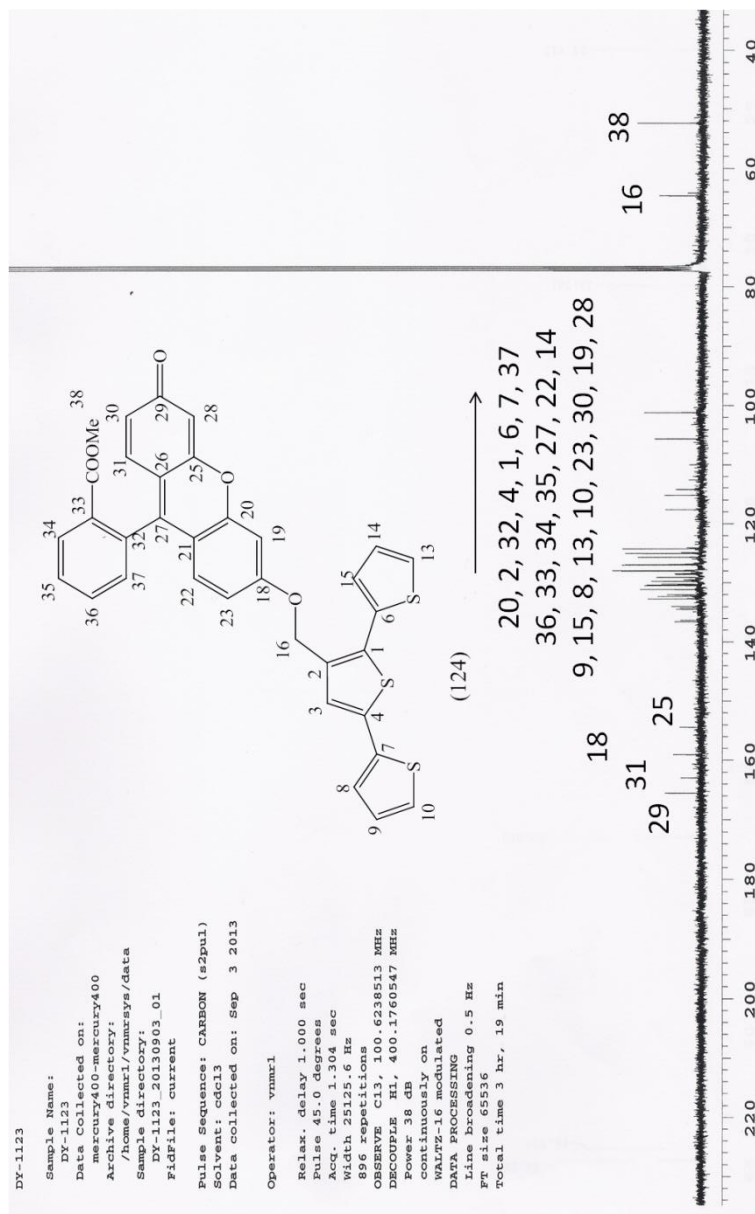
EK 1.11 Metil 2-(6-([2,5':5',2''-tertiyofen]-3'-ilmetoksi)-3-okso-3H-ksanten-9-il)benzoatin (124) FTIR spektrumu



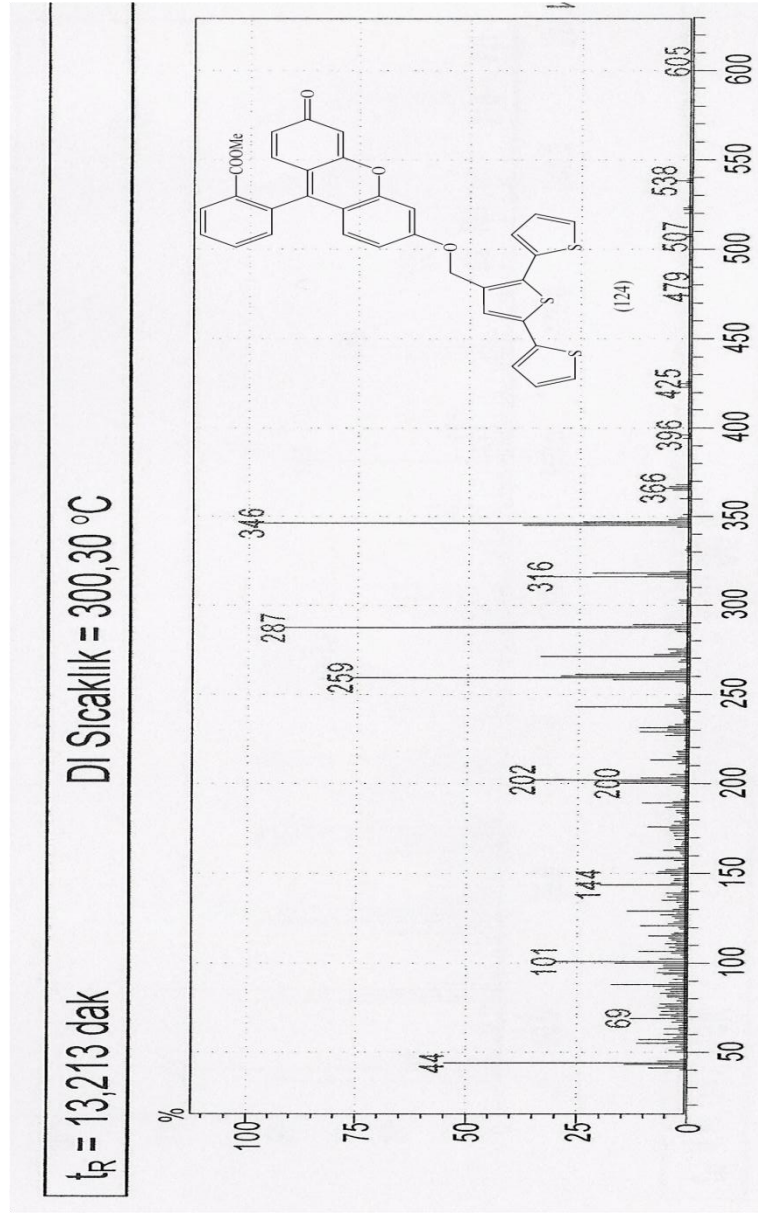
EK 1.11.1 Metil 2-(6-([2,5':5',2"-tertiyofen]-3'-ilmetoksi)-3-okso-3H-ksanten-9-il)benzoatin (124) ¹H
NMR spektrumu



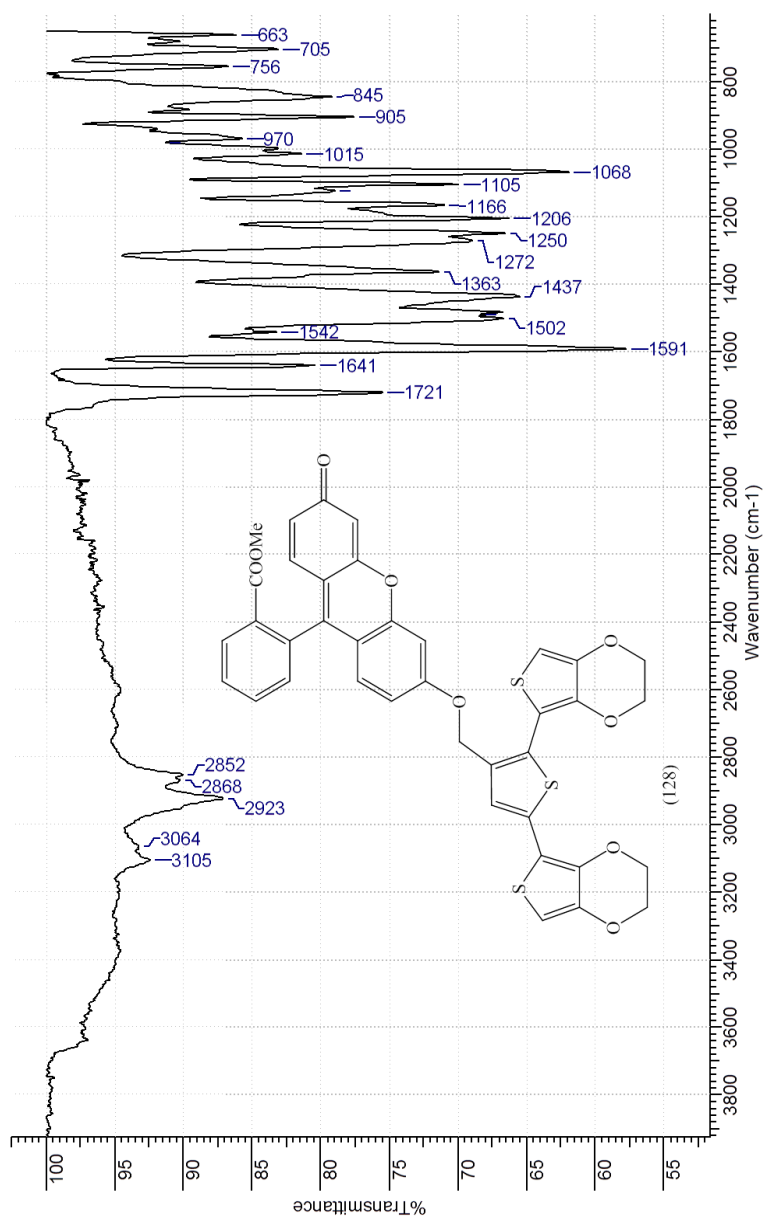
EK 1.11.2 Metil 2-(6-([2,5':5',2"-tertiyofen]-3'-ilmetoksi)-3-okso-3H-ksanten-9-il)benzoatin (124)
¹³C NMR spektrumu



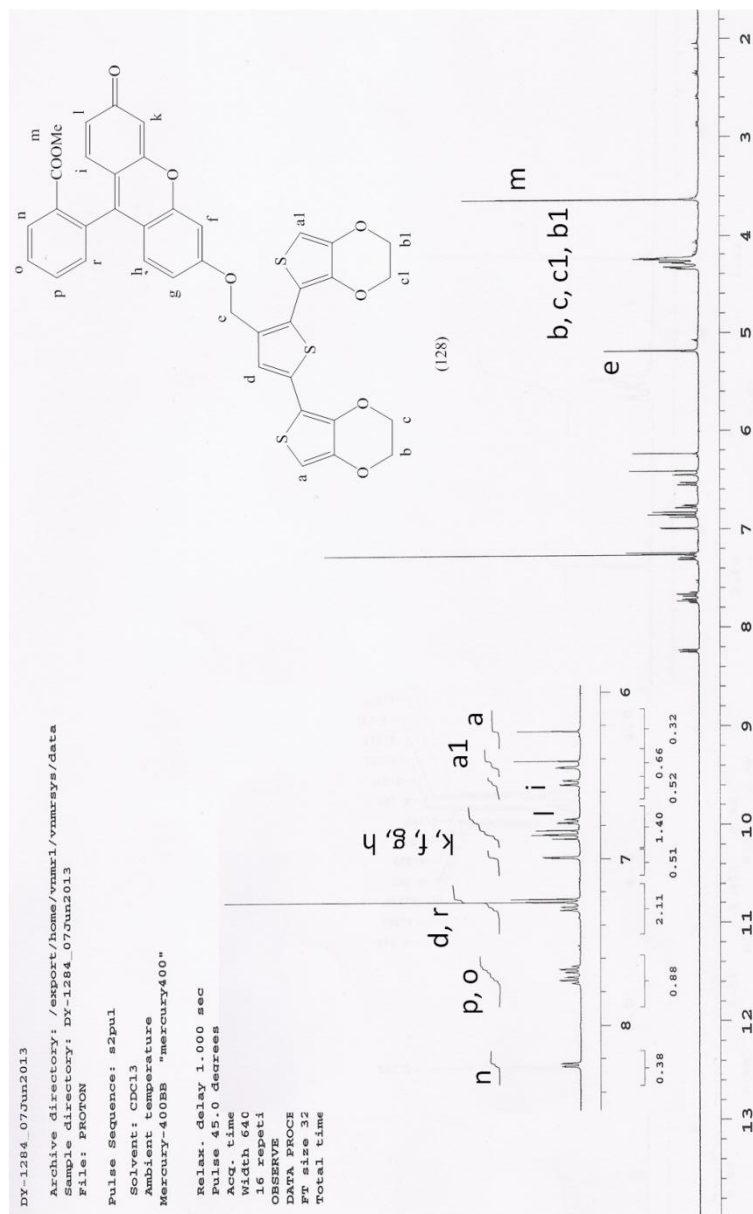
EK 1.11.3 Metil 2-(6-([2,5':5',2"-tertiyofen]-3'-ilmetoksi)-3-okso-3H-ksanten-9-il)benzoatın (124) kütile spektrumu



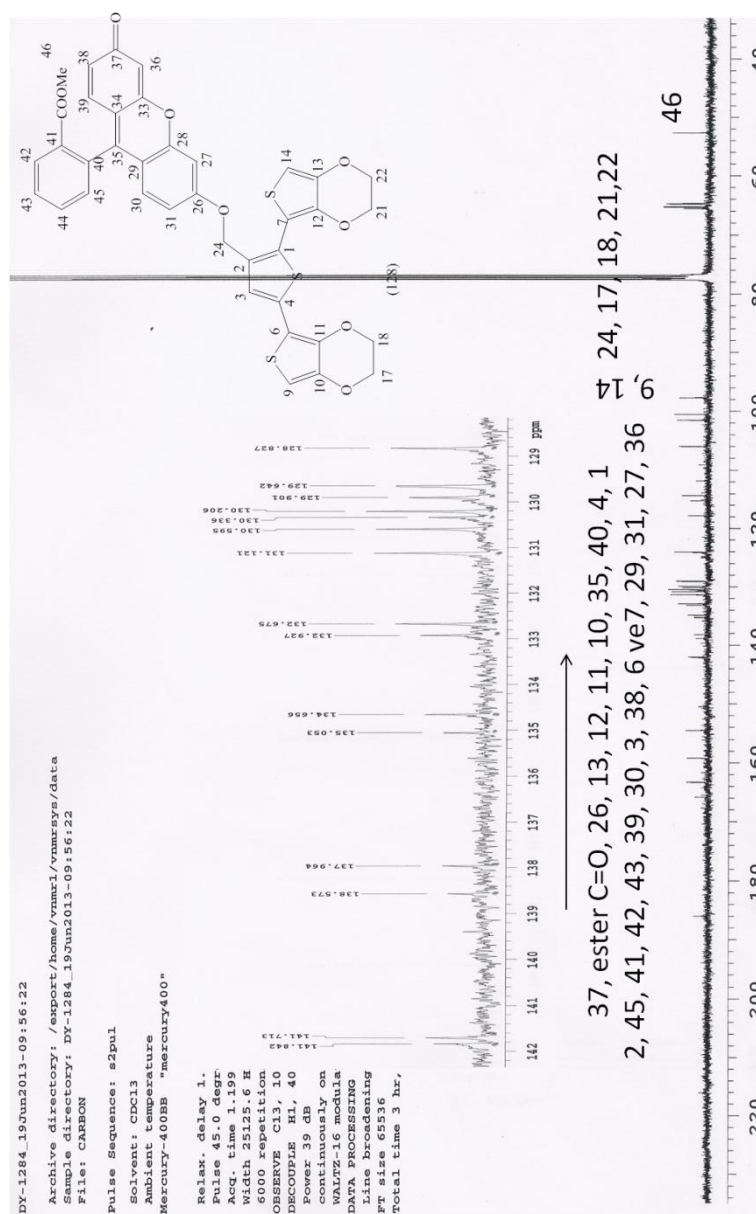
EK 1.12 Metil 2-(6-((2,5-bis(2,3-dihidrotyieno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)tiyofen-3-ilmetoksi)-3-okso-3H-ksanten-9-il) benzoatın (128) FTIR spektrumu



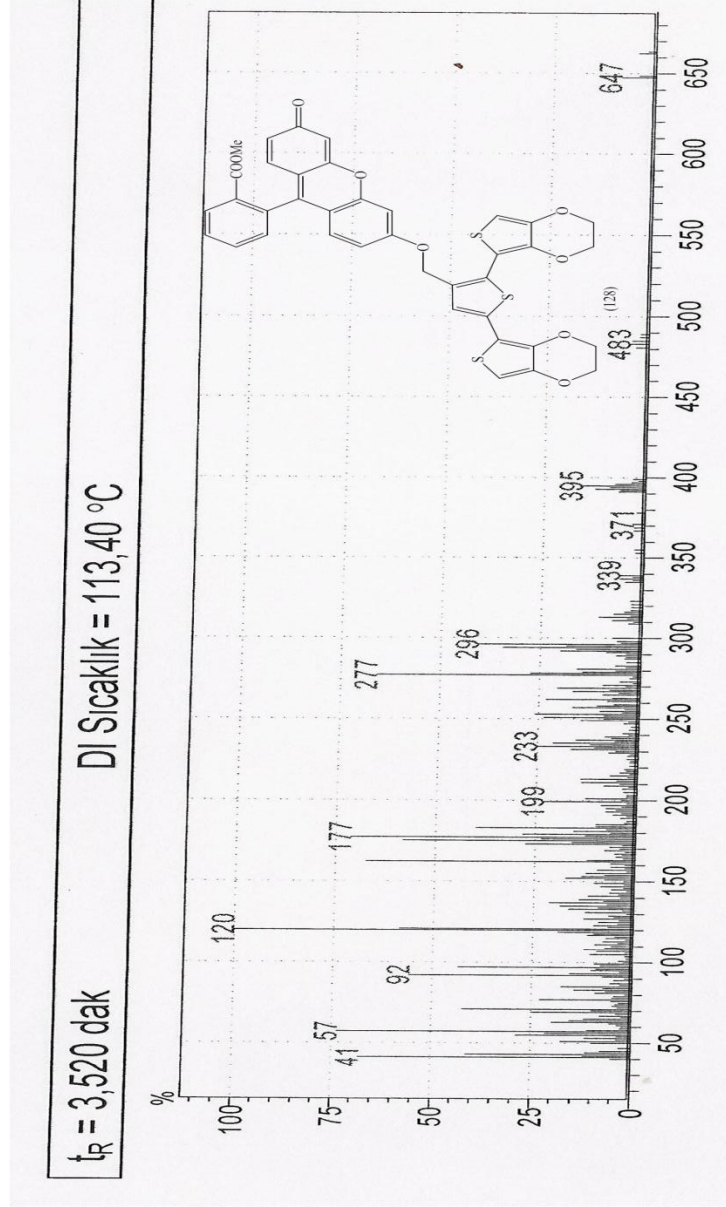
EK 1.12.1 Metil 2-(6-((2,5-bis(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioxin-5-il)tiyofen-3-ilmetoksi)-3-okso-3H-ksanten-9-il) benzoatun (128) ^1H NMR spektrumu



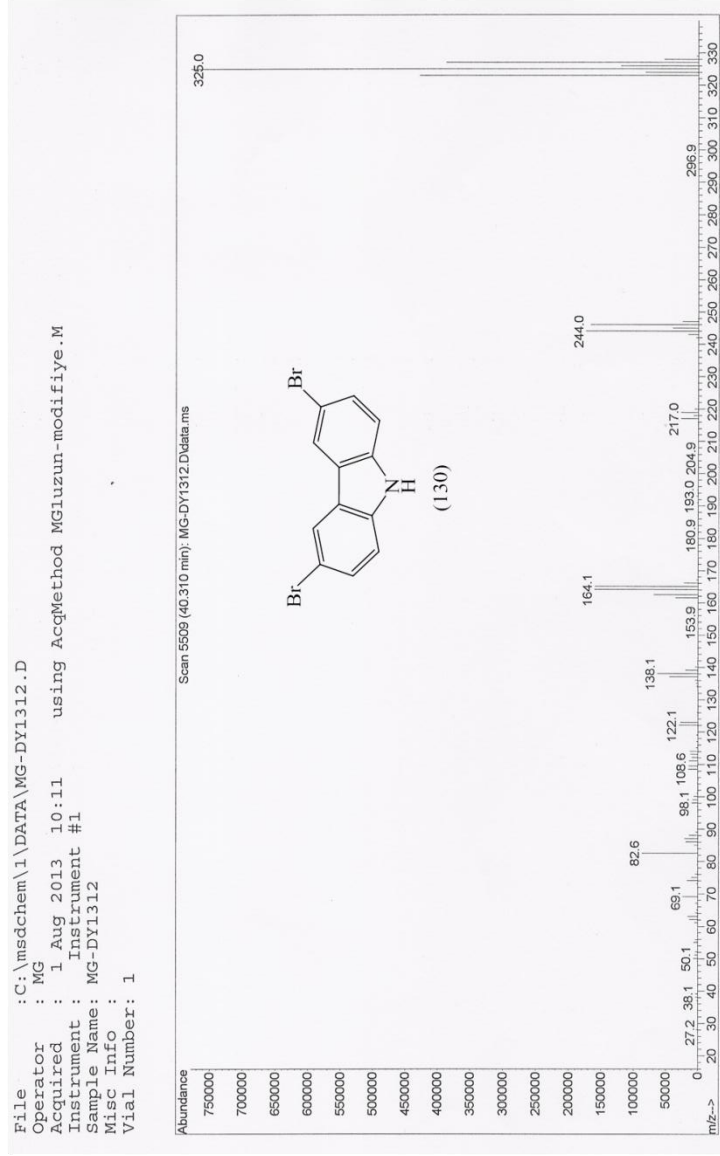
EK 1.12.2 Metil 2-(6-((2,5-bis(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)üyofen-3-ilmetoksi)-3-okso-3H-ksanten-9-il) benzoatın (128) ¹³C NMR spektrumu



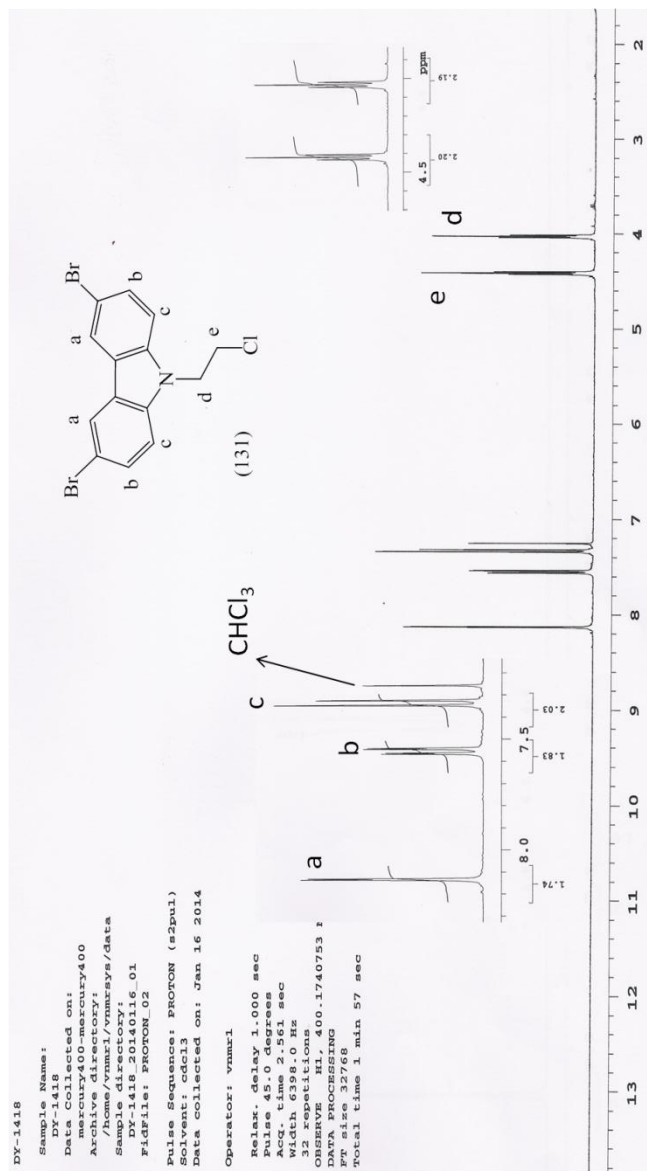
EK 1.12.3 Metil 2-(6-((2,5-bis(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)tiyofen-3-ilmetoksi)-3-okso-3H-ksanten-9-il) benzoatın (128) kütle spektrumu



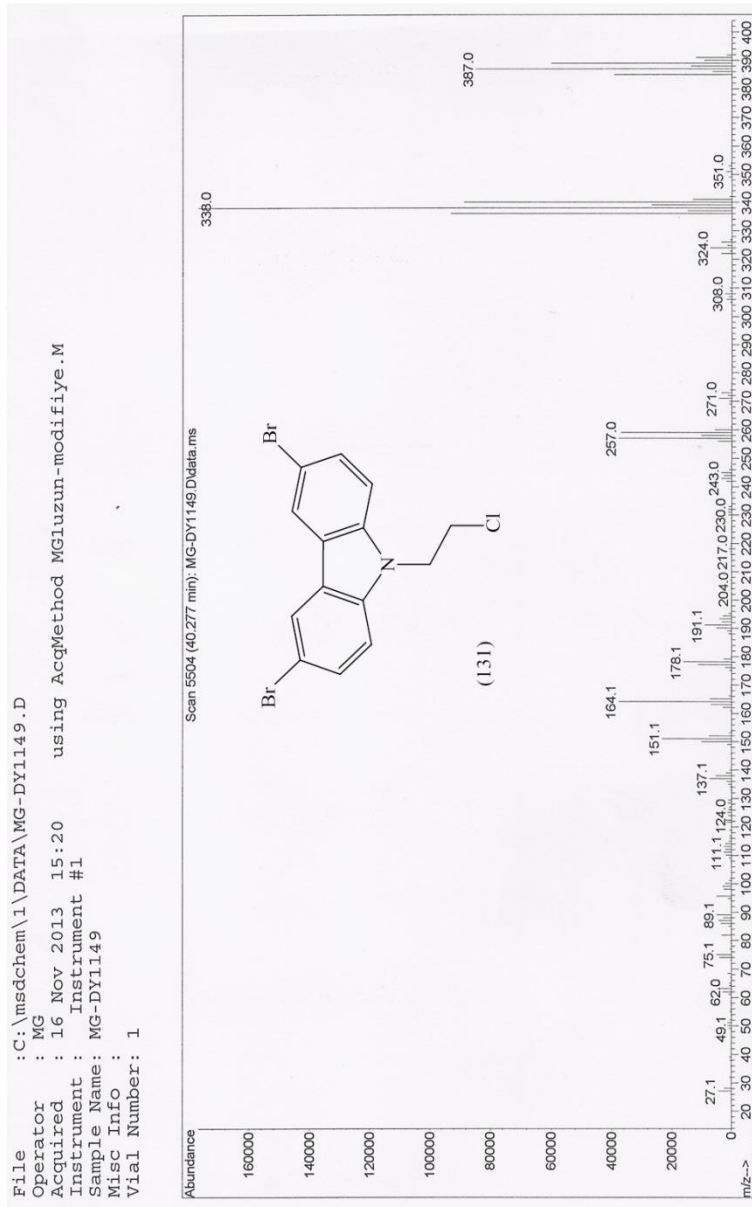
EK 1.13 3,6-Dibrom-9H-karbazolün (130) kütle spektrumu



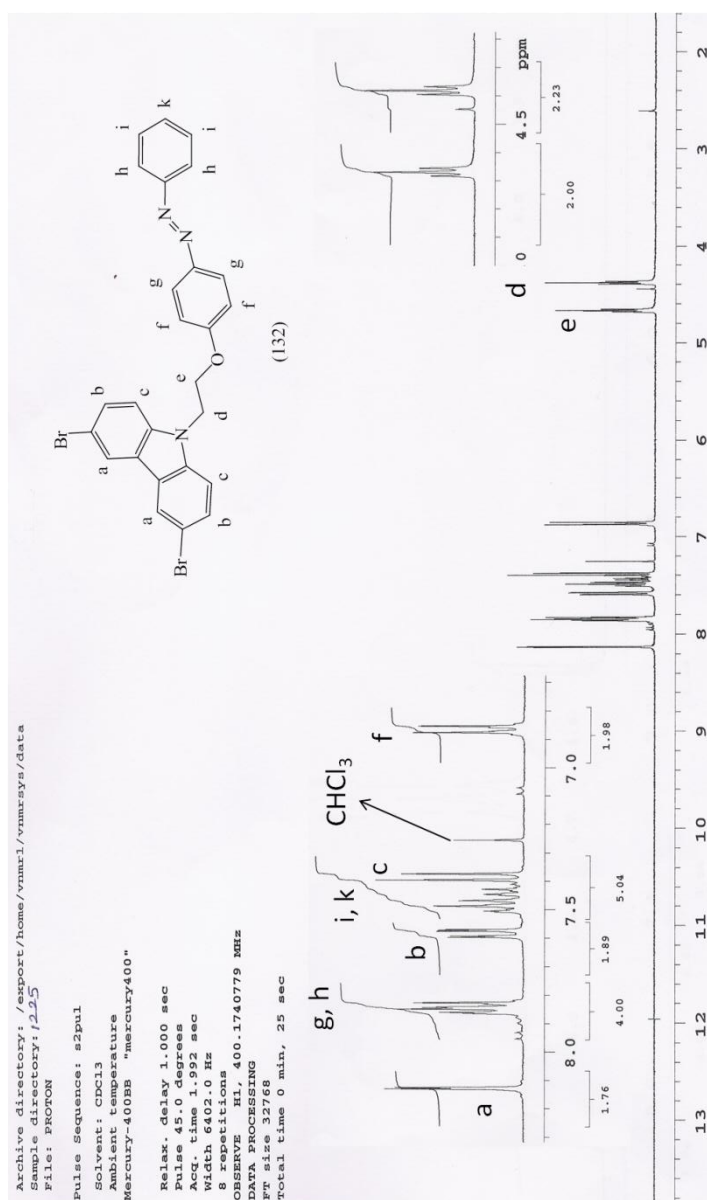
EK 1.14 3,6-Dibrom-9-(2-kloretil)-9H-karbazolün (131) ¹H NMR spektrumu



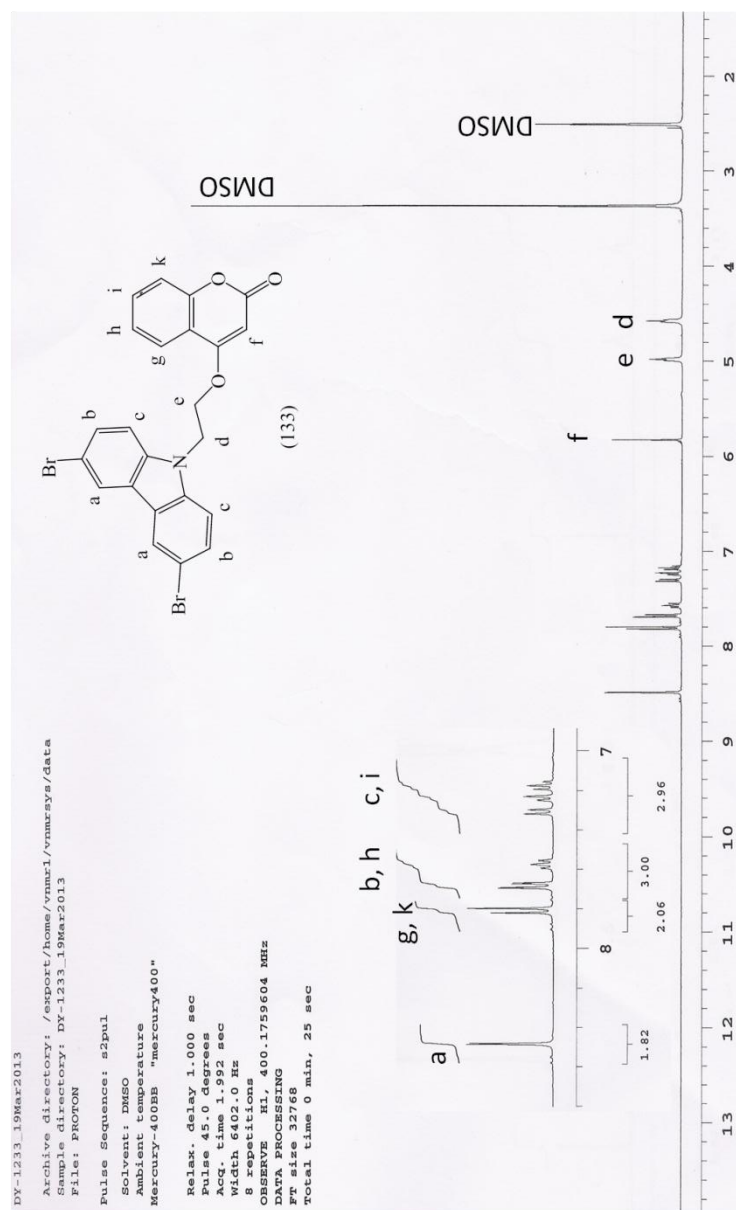
EK 1.14.1 3,6-Dibrom-9-(2-kloretil)-9H-karbazolün (131) kütle spektrumu



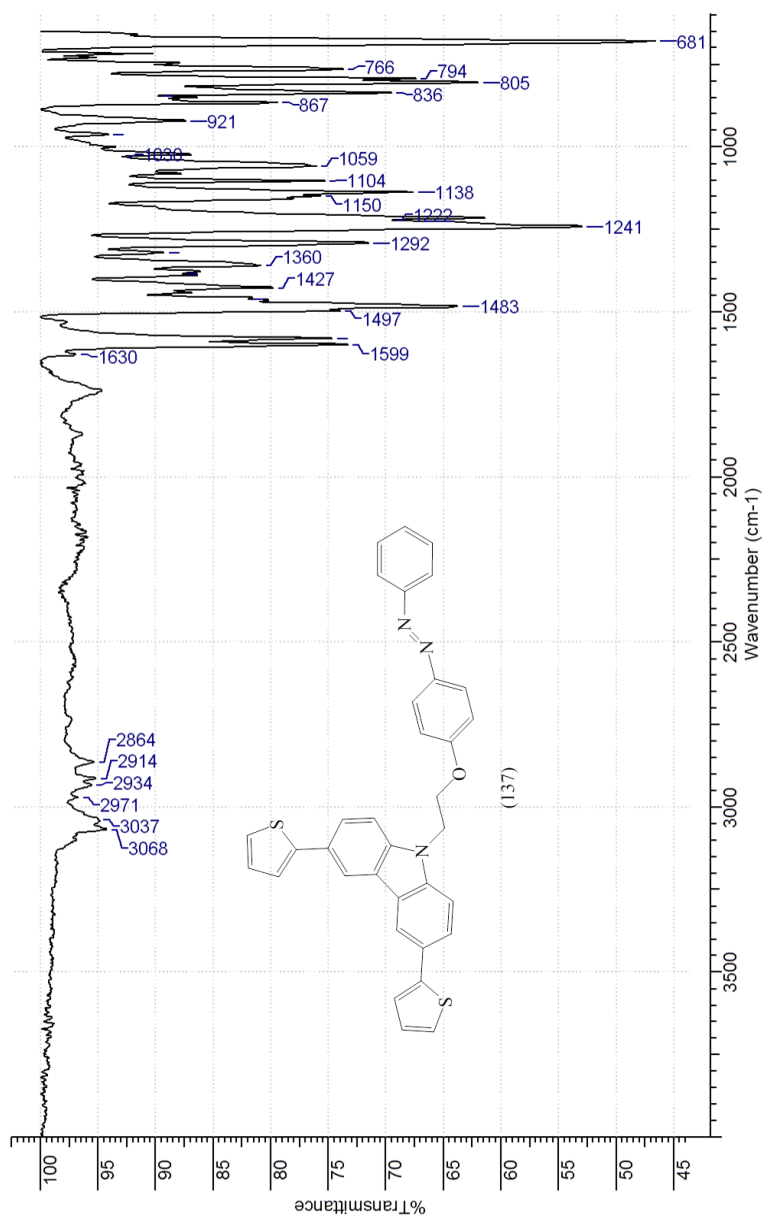
EK 1.15 3,6-Dibrom-9-(2-4(fenildiazenil)fenoksi)etil)-9H-karbazolün (132) ¹H NMR spektrumu



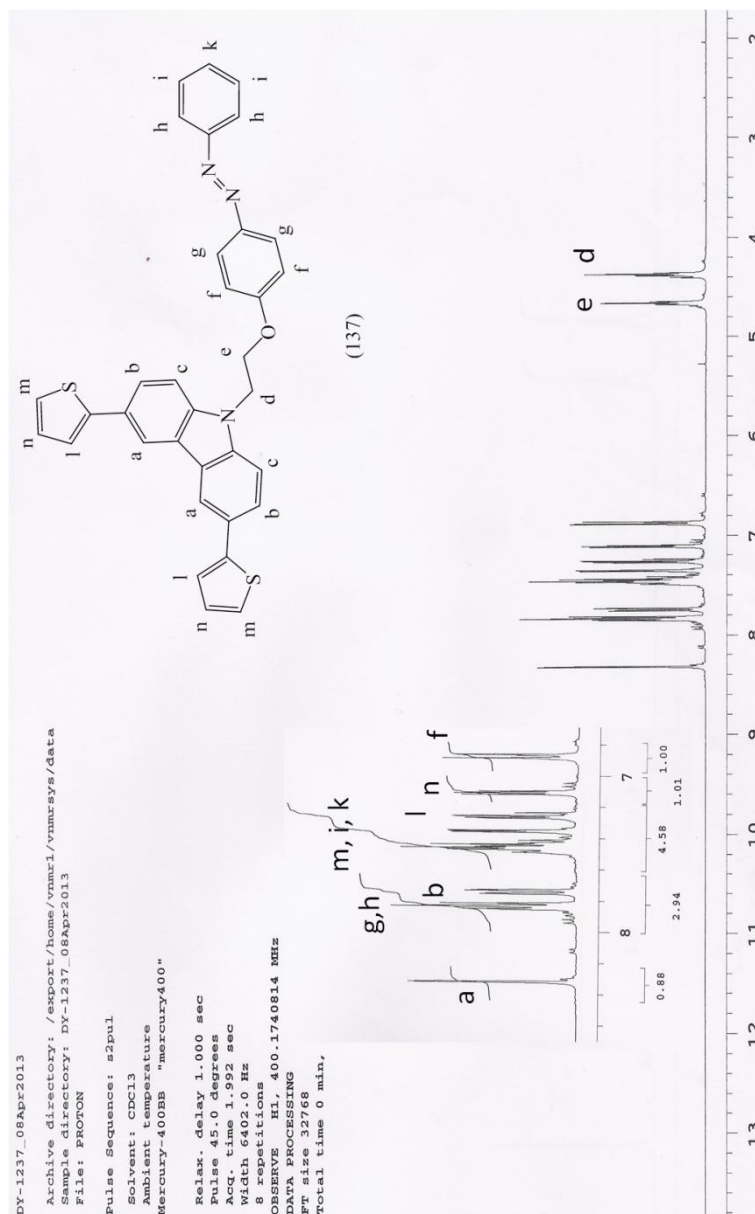
EK 1.16 4-(2-(3,6-Dibrom-9H-karbazol-9-il)etoksi)-2H-kromen-2-onun (133) ^1H NMR spektrumu



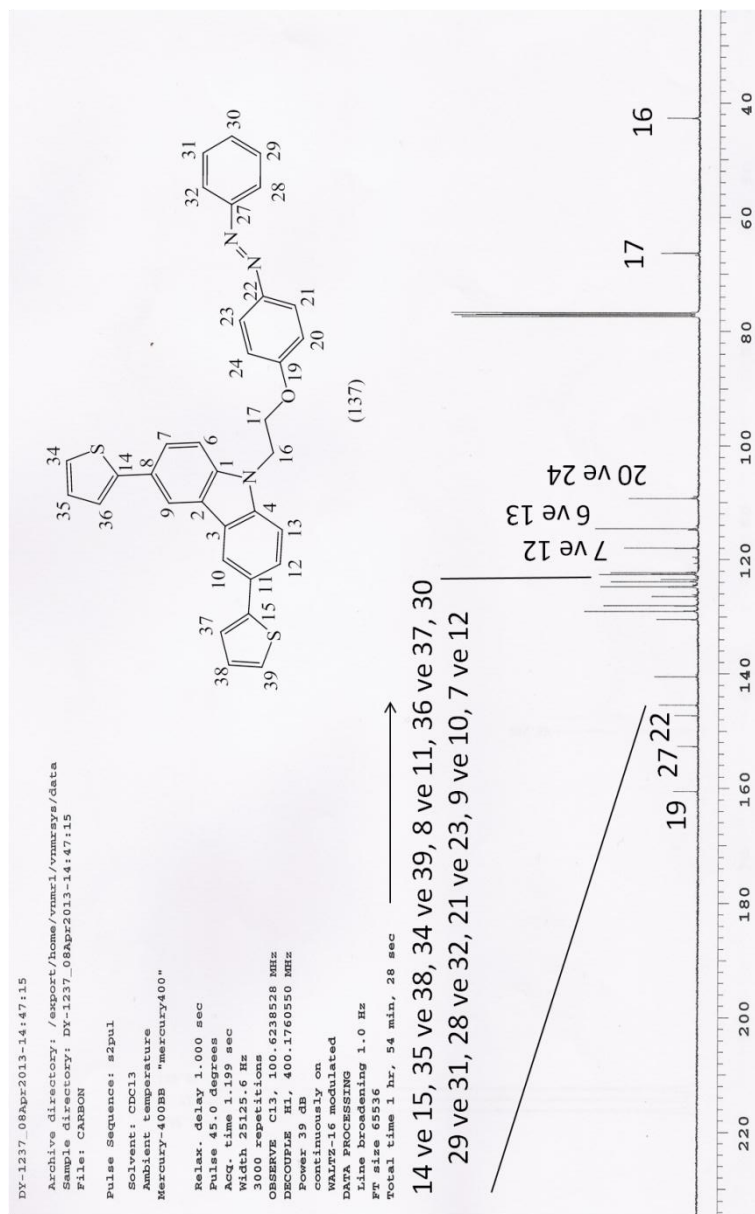
EK 1.17 9-(2-(4-(Fenildiazenil)fenoksi)etil)-3,6-di(tiyofen-2-il)-9H-karbazolün (137) FTIR spektrumu



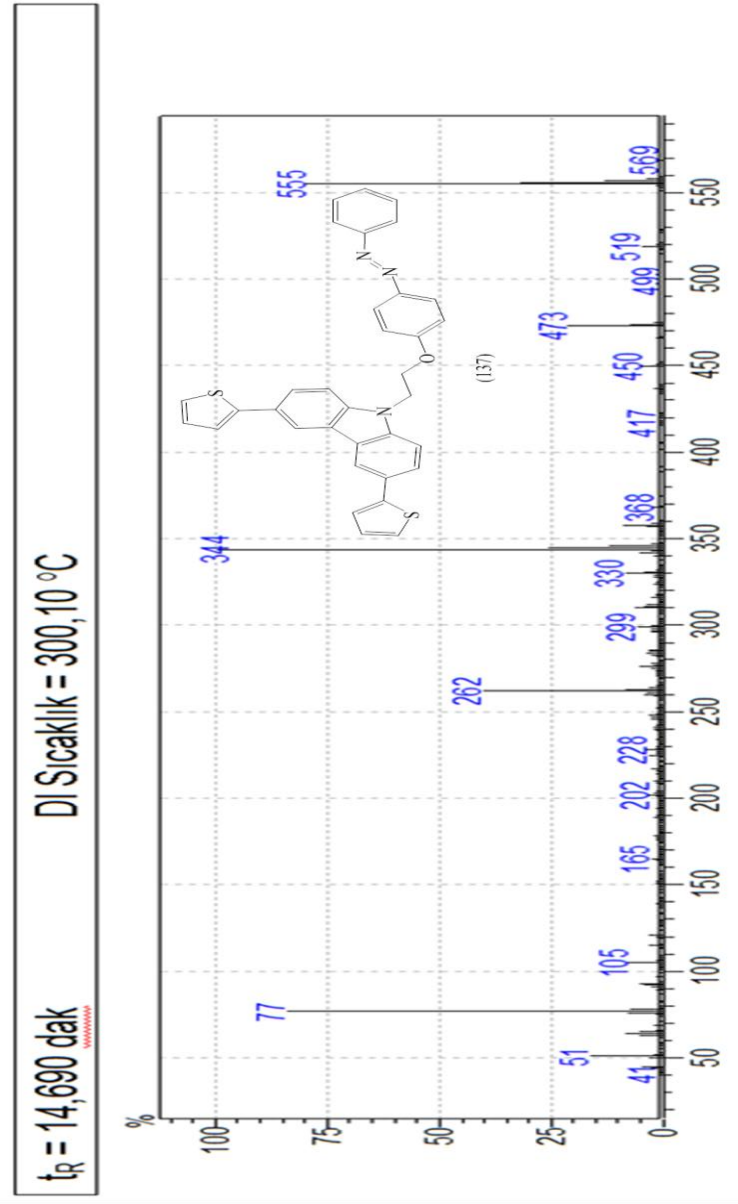
EK 1.17.1 9-(2-(4-(Fenildiazenil)fenoksi)etil)-3,6-di(tiyofen-2-il)-9H-karbazolün (137) ¹H NMR spektrumu



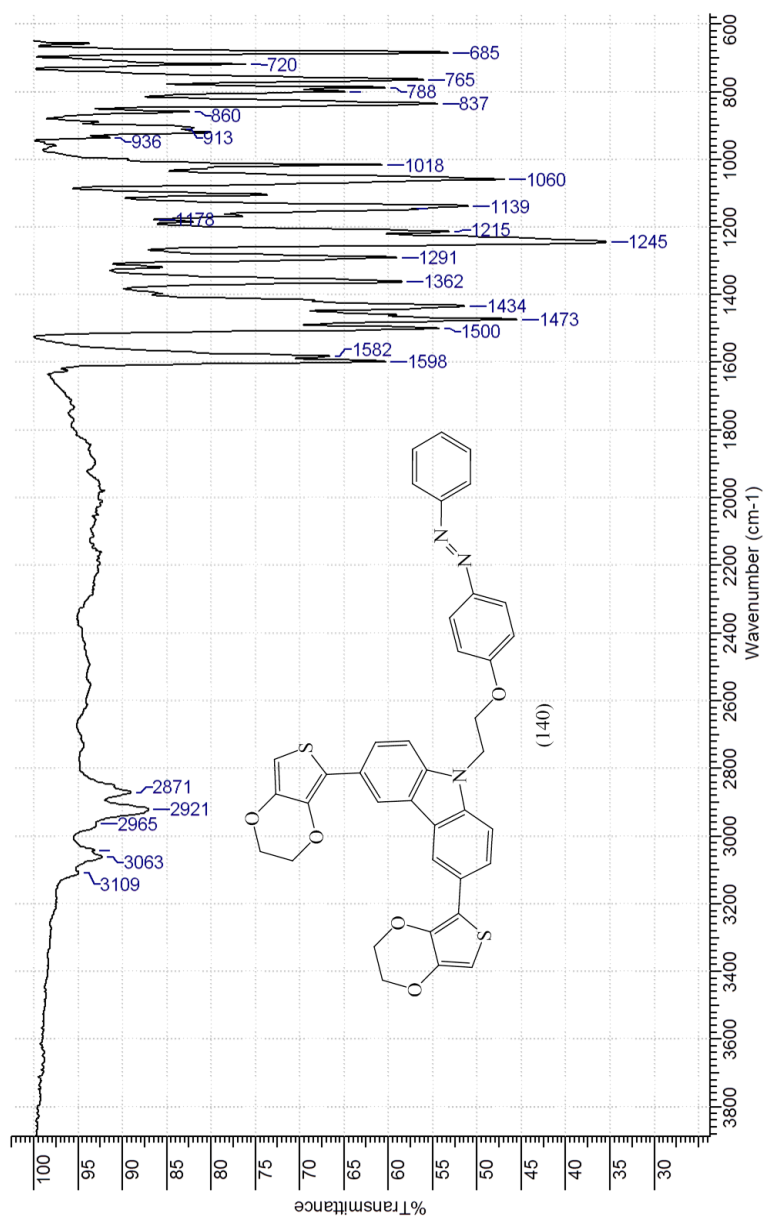
EK 1.17.2 9-(2-(4-(Fenildiazenil)fenoksi)etil)-3,6-di(tiyofen-2-il)-9H-karbazolün (137) ¹³C NMR spektrumu



EK 1.17.3 9-(2-(4-(Fenildiazenil)fenoksi)etil)-3,6-di(tiyofen-2-il)-9H-karbazolün (137) kütle spektrumu

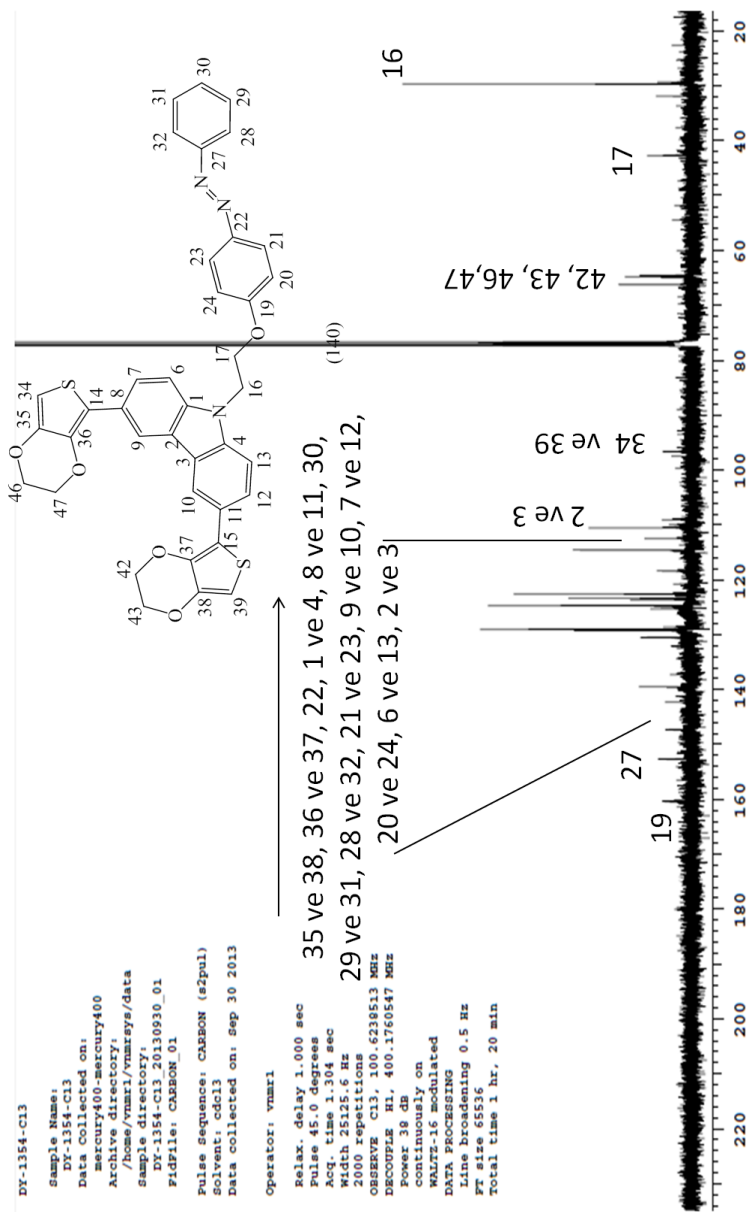


EK 1.18 3,6-Bis(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioxin-5-il)-9-(2-(4-fenildiazenil)fenoksi)etil)-9H-karbazolün (140)
FTIR spektrumu

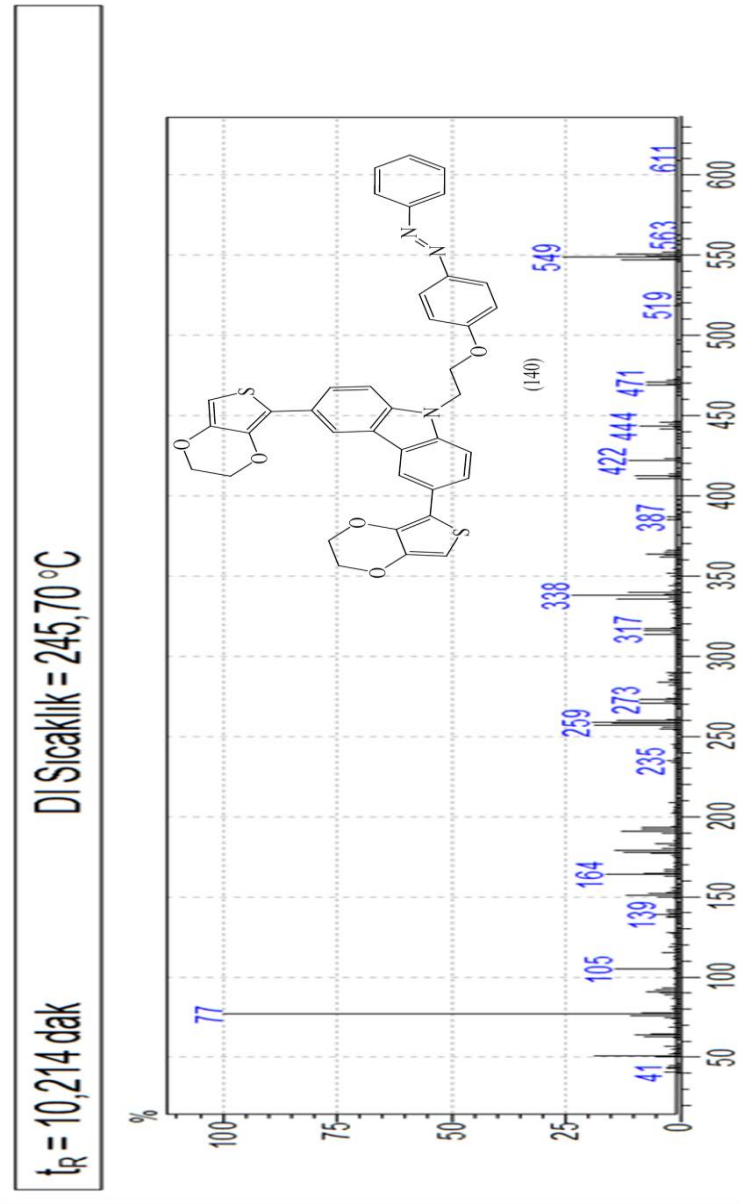


¹H NMR spektrumu

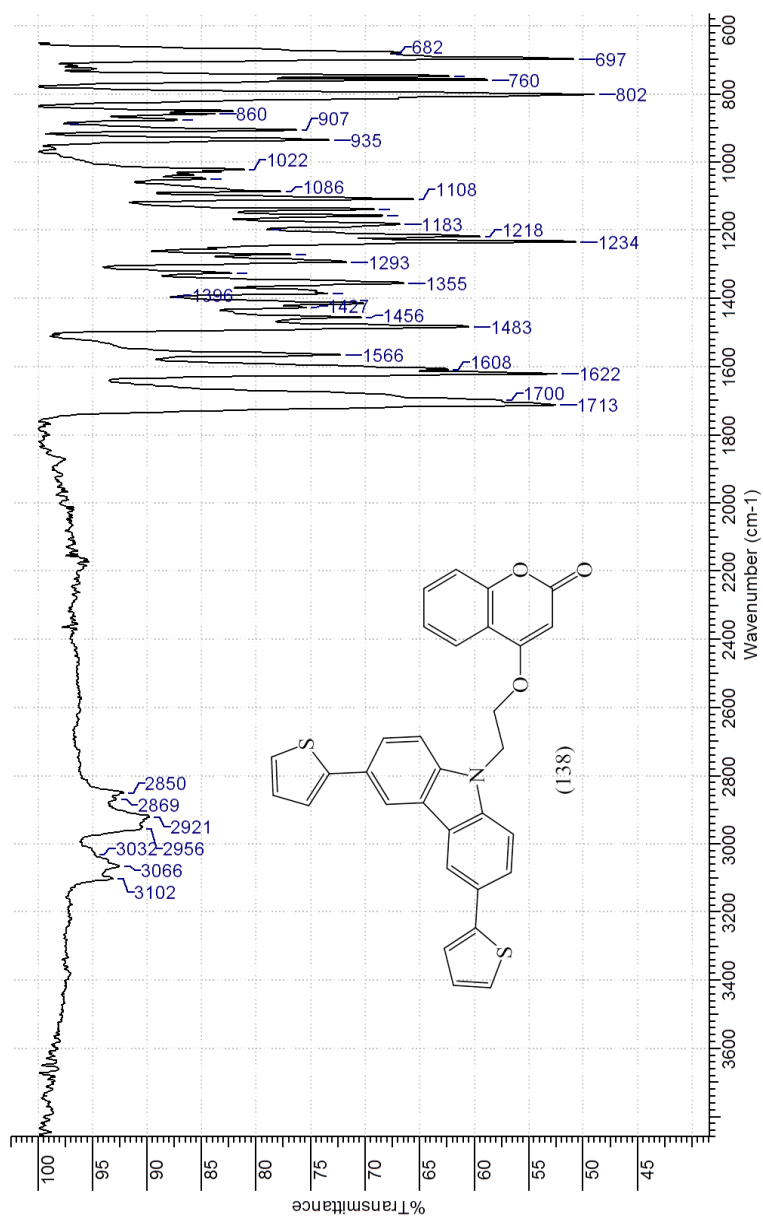
EK 1.18.2 3,6-Bis(2,3-dihidrotriyeño[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-9-(2-(4-fenildiazeni)fenoksi)etil)-9H-karbazolün (140)
¹³C NMR spektrumu



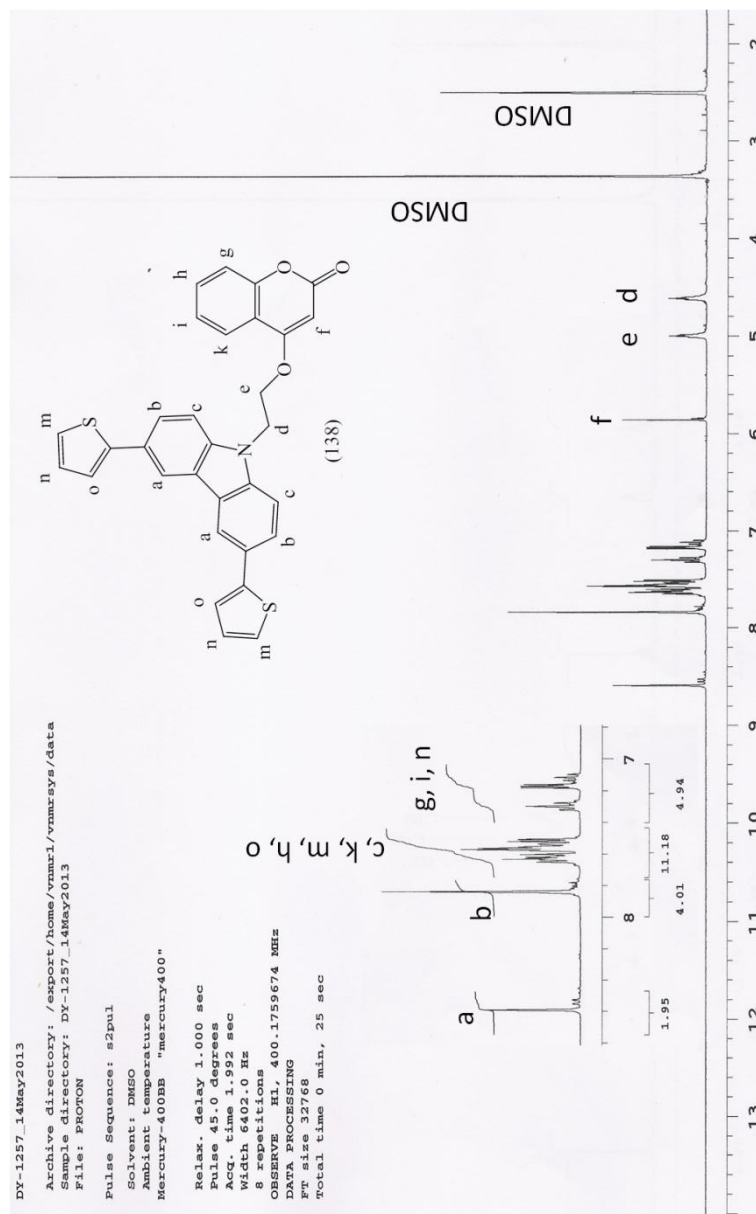
EK 1.18.3 3,6-Bis(2,3-dihidrotriye[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-9-(2-(4-fenildiazenil)fenoksi)etil)-9H-karbazolün (140) kütle spektrumu



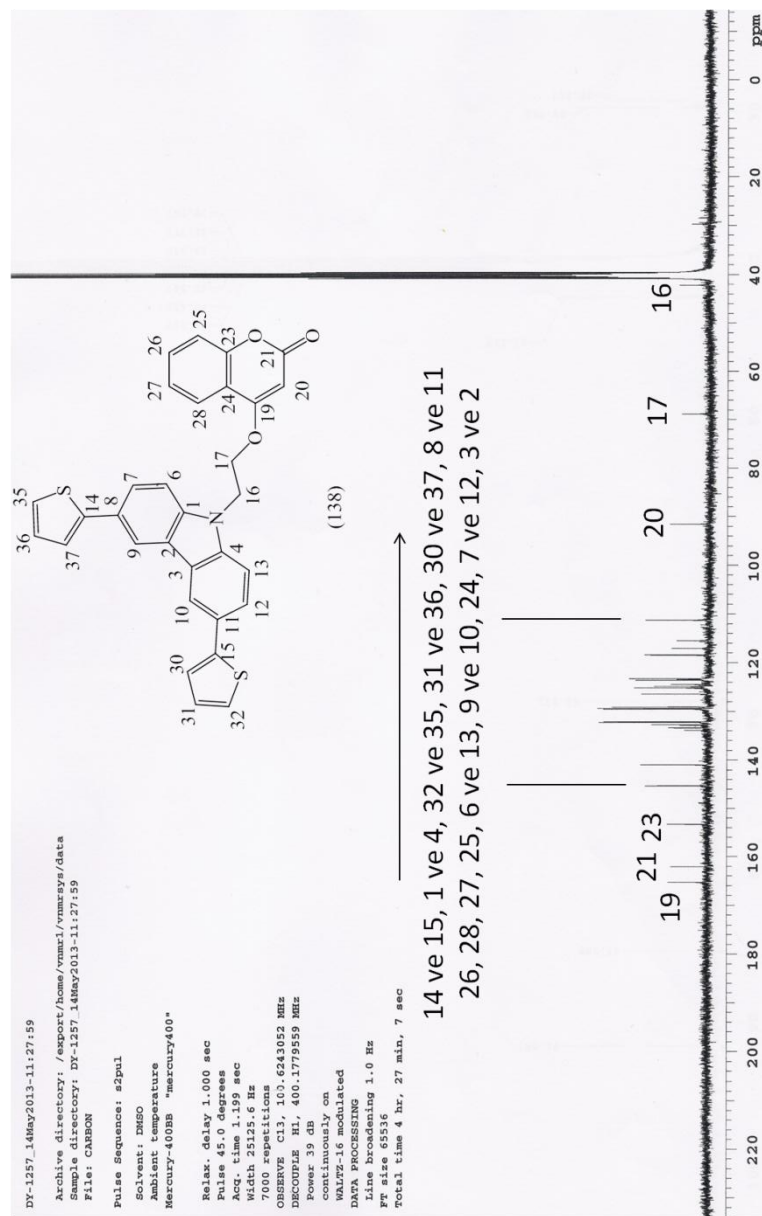
EK 1.19 4-(2-(2-(3,6-Ditiyofen-2-il)-9H-karbazol-9-il)etoksi)-2H-kromen-2-onun (138) FTIR spektrumu



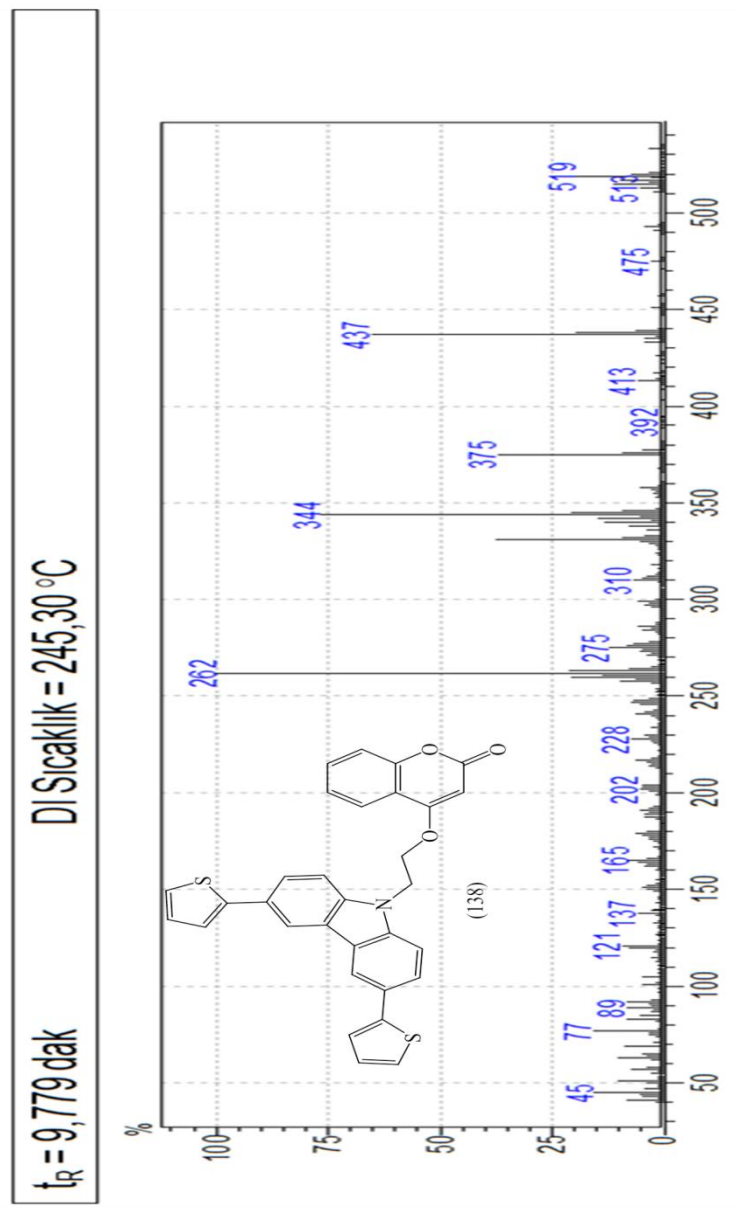
EK 1.19.1 4-(2-(2-(3,6-Ditiyofen-2-il)-9H-karbazol-9-il)etoksi)-2H-kromen-2-onun (138) ¹H NMR spektrumu



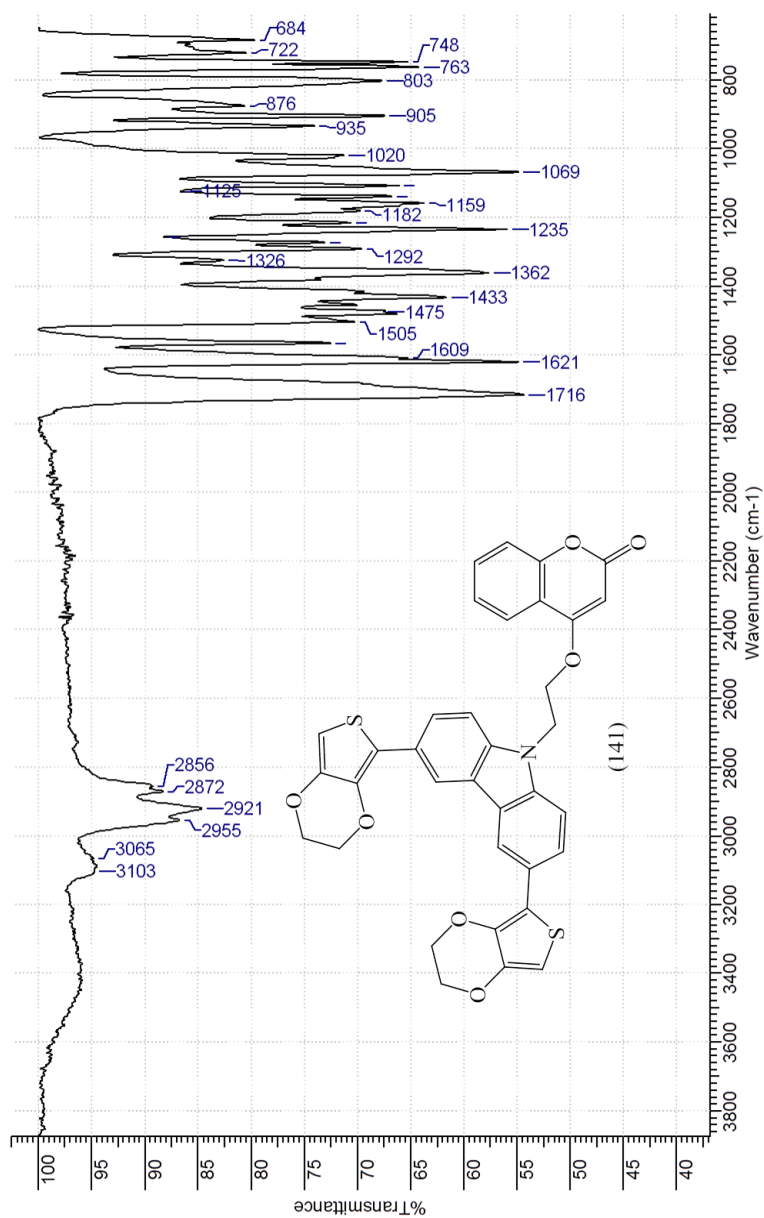
EK 1.19.2 4-(2-(2-(3,6-Ditiyofen-2-il)-9H-karbazol-9-il)etoksi)-2H-kromen-2-onun (138) ^{13}C NMR spektrumu



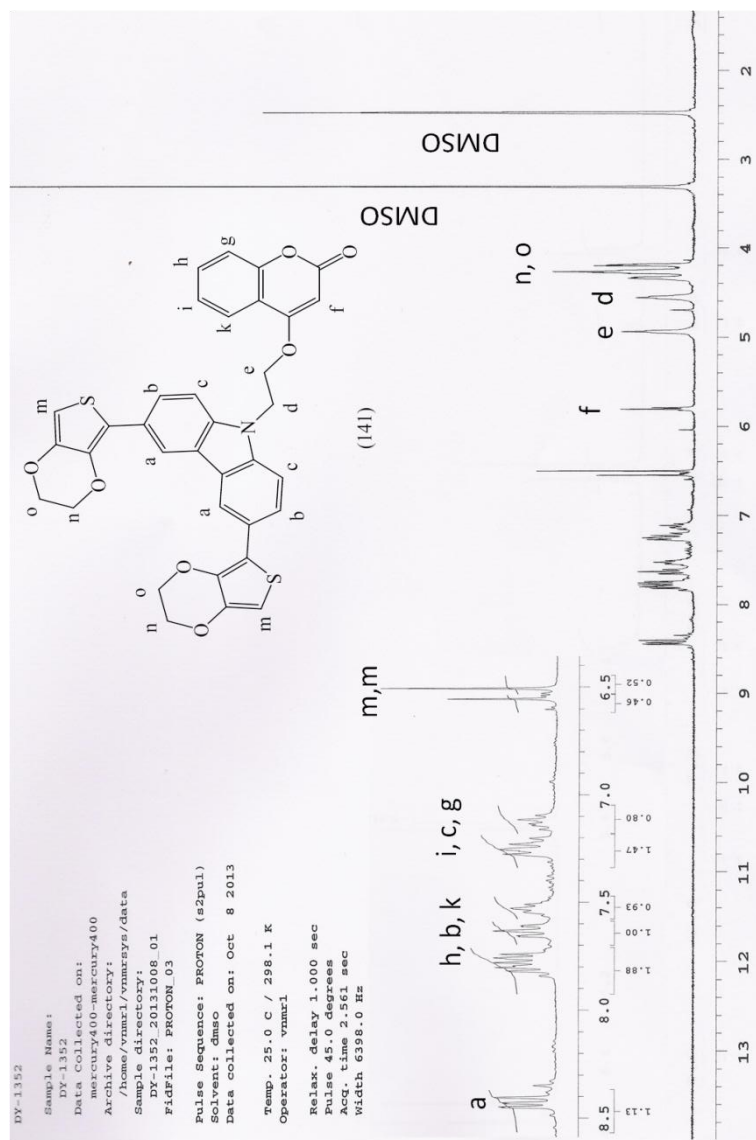
EK 1.19.3 4-(2-(2-(3,6-Dityyofen-2-il)-9H-karbazol-9-il)etoksi)-2H-kromen-2-onun (138) kütle spektrumu



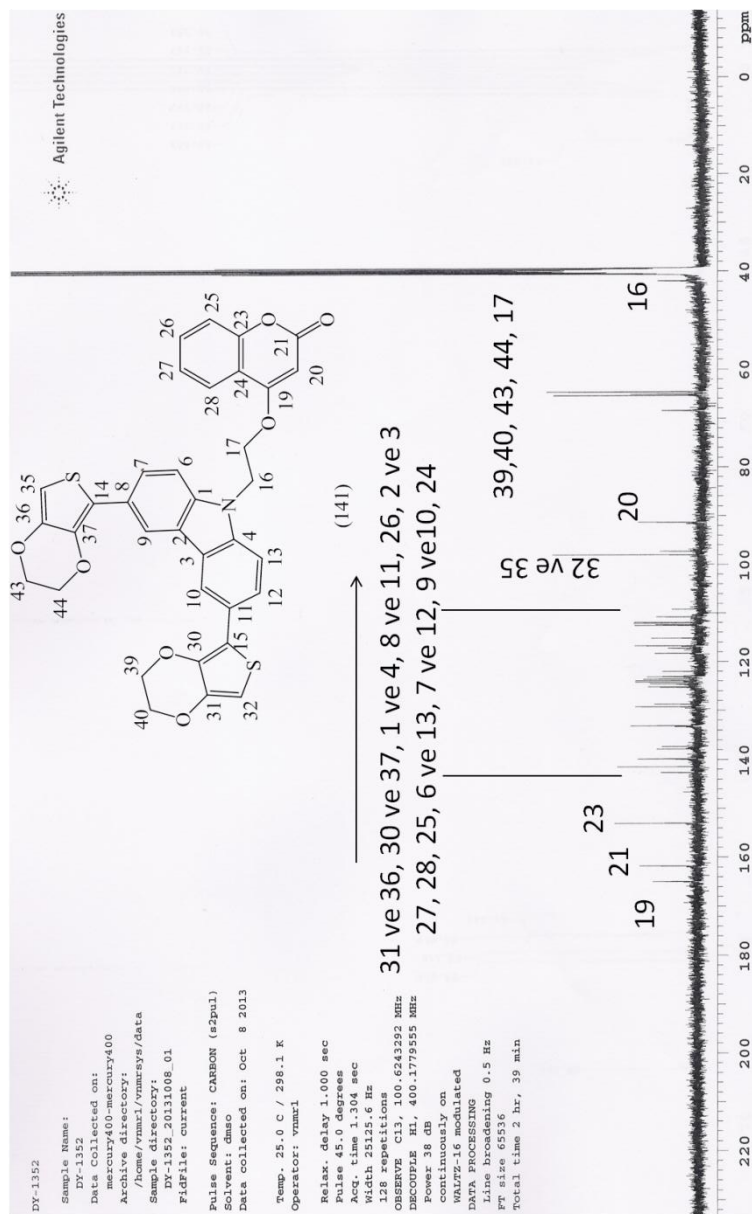
EK 1.20 4-(2-(3,6-Bis(2,3-dihidrotyeno[3,4-b][1,4]dioxin-5-il)-9H-karbazol-9-il)etoksi)-2H-kromen-2-onun (141)
FTIR spektrumu



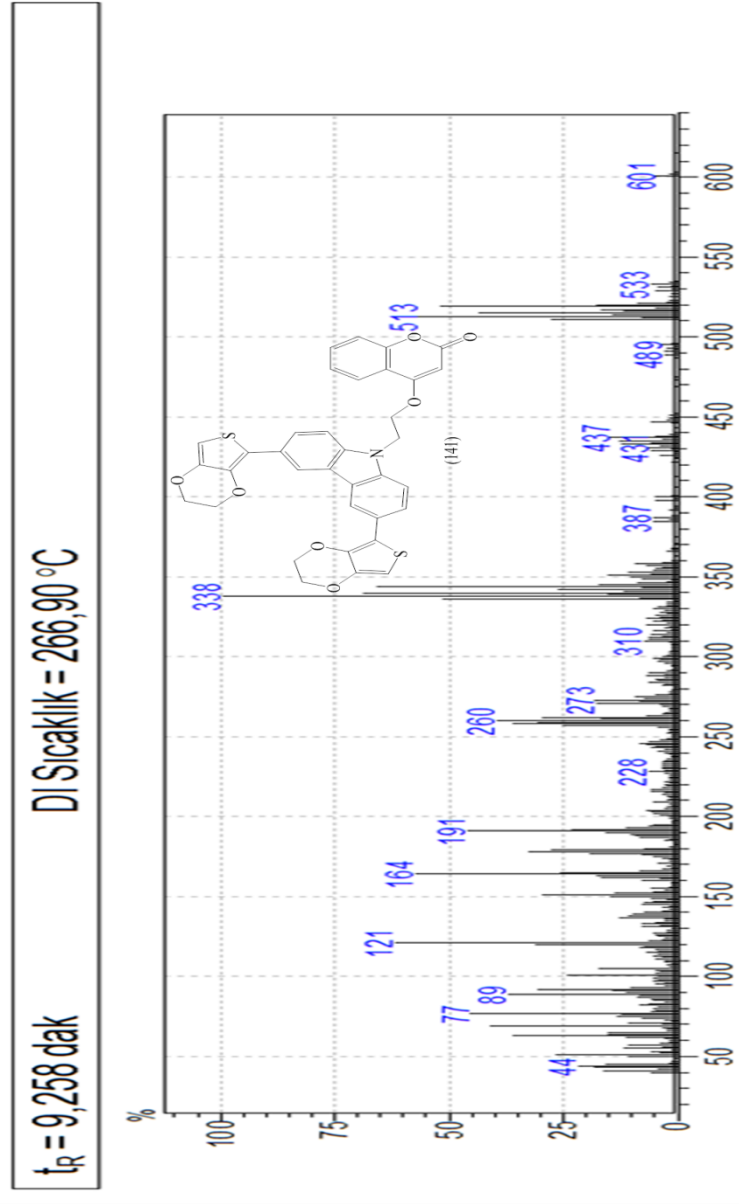
EK 1.20.1 4-(2-(3,6-Bis(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-9H-karbazol-9-il)etoksi)-2H-kromen-2-onun ^1H NMR spektrumu (141)



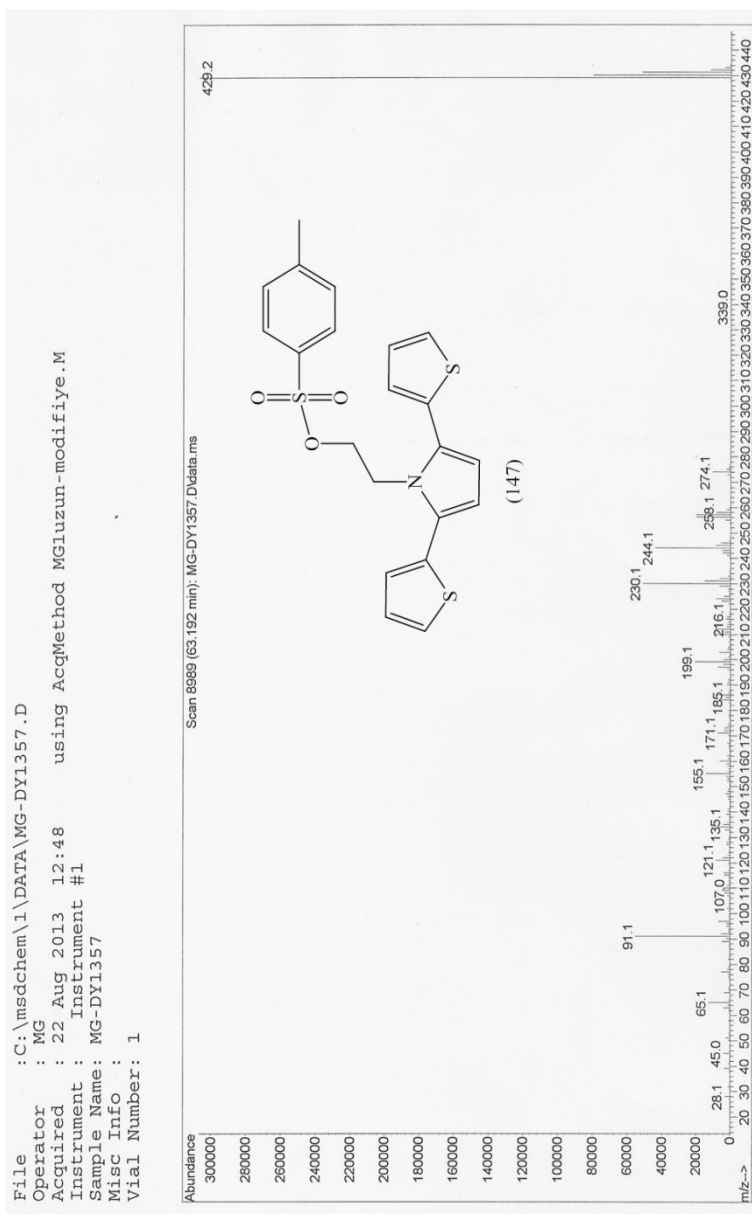
EK 1.20.2 4-(2-(3,6-Bis(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-9H-karbazol-9-il)etoksi)-2H-kromen-2-onun (141)
¹³C NMR spektrumu



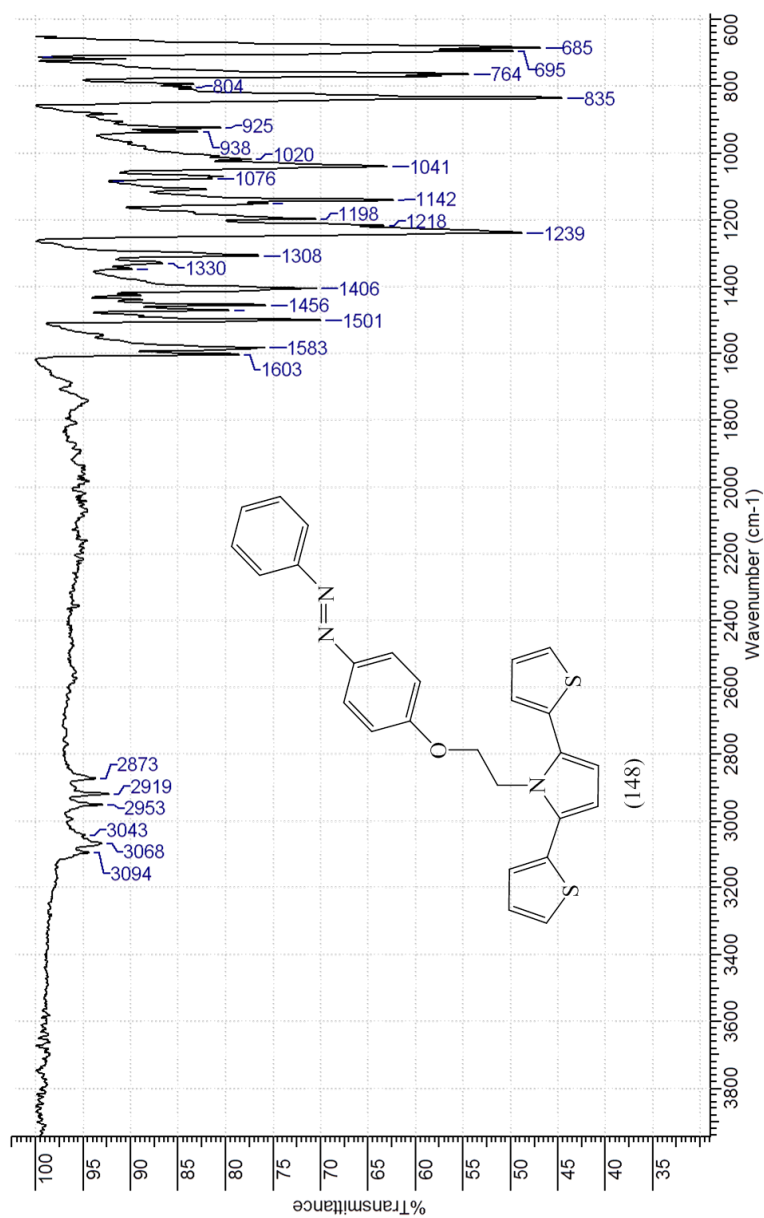
EK 1.20.3 4-(2-(3,6-Bis(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-9H-karbazol-9-il)etoksi)-2H-kromen-2-onun (141) kütle spektrumu



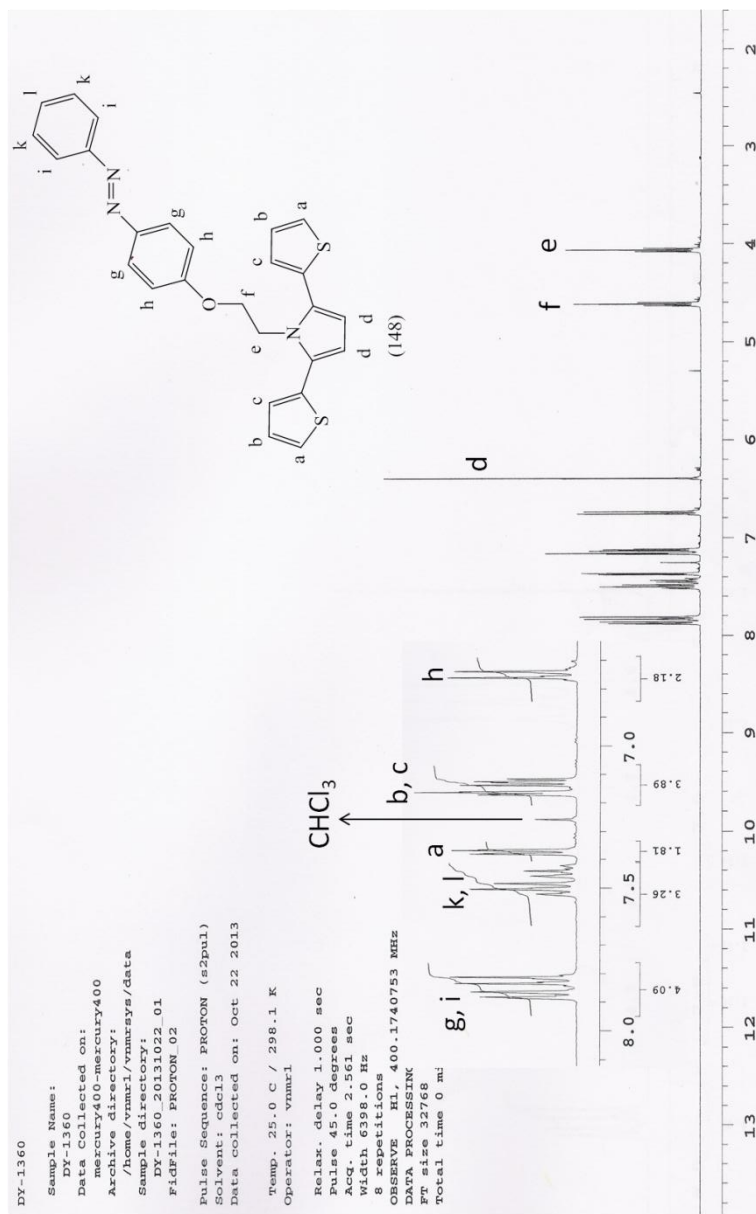
EK 1.21.1 2-(2,5-Di-2-tiyofenil-1H-pirol-1-il)etil 4-metilbensensülfonatın (147) kütle spektrumu



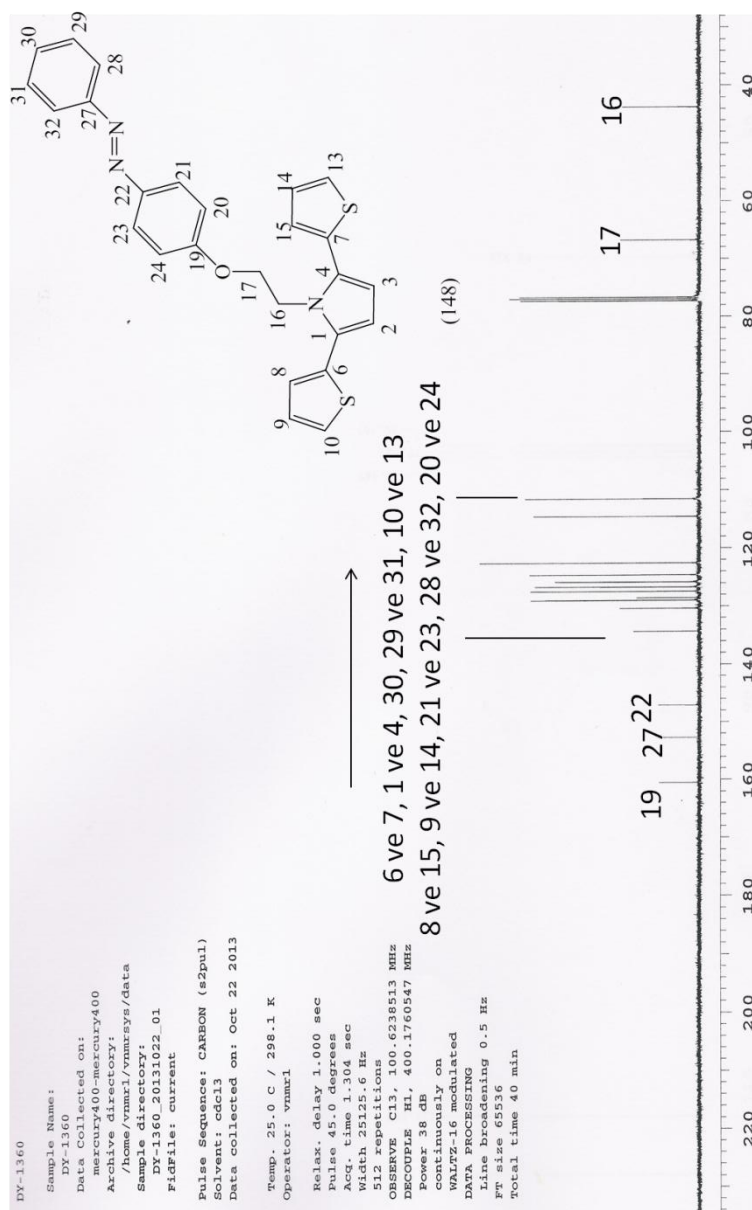
EK 1.22 1-(2-(4-(Fenildiazenil)fenoksi)etil)-2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirolün (148) FTIR spektrumu



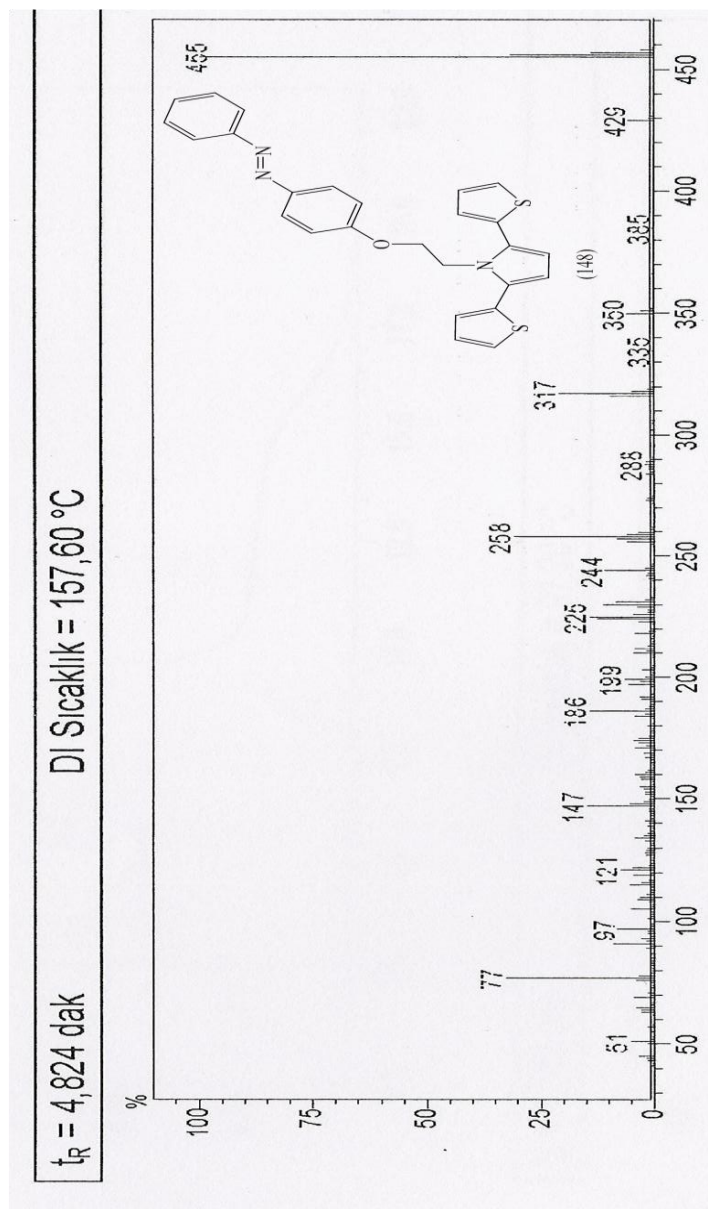
EK 1.22.1 1-(2-(4-(Fenildiazenil)fenoksi)etil)-2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirolün (148) ¹H NMR spektrumu



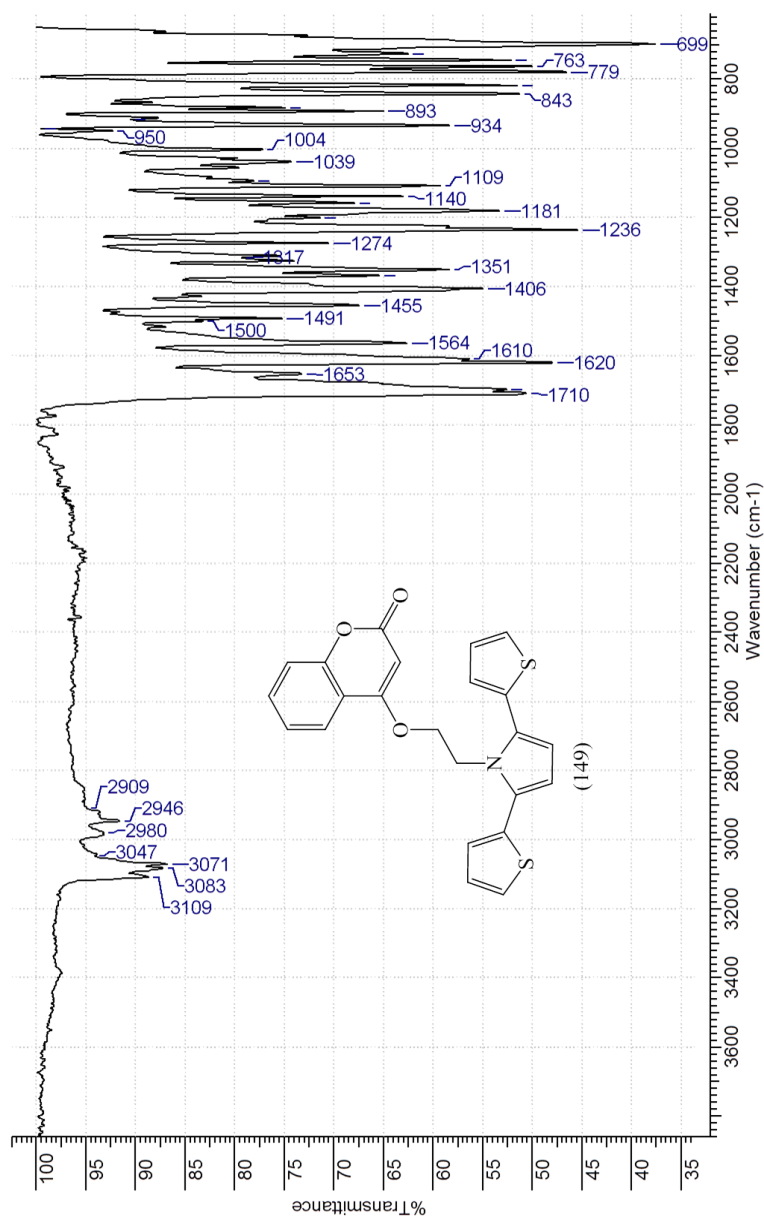
EK 1.22.2 1-(2-(4-(Fenildiazenil)fenoksi)etil)-2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirolün (148) ^{13}C NMR spektrumu



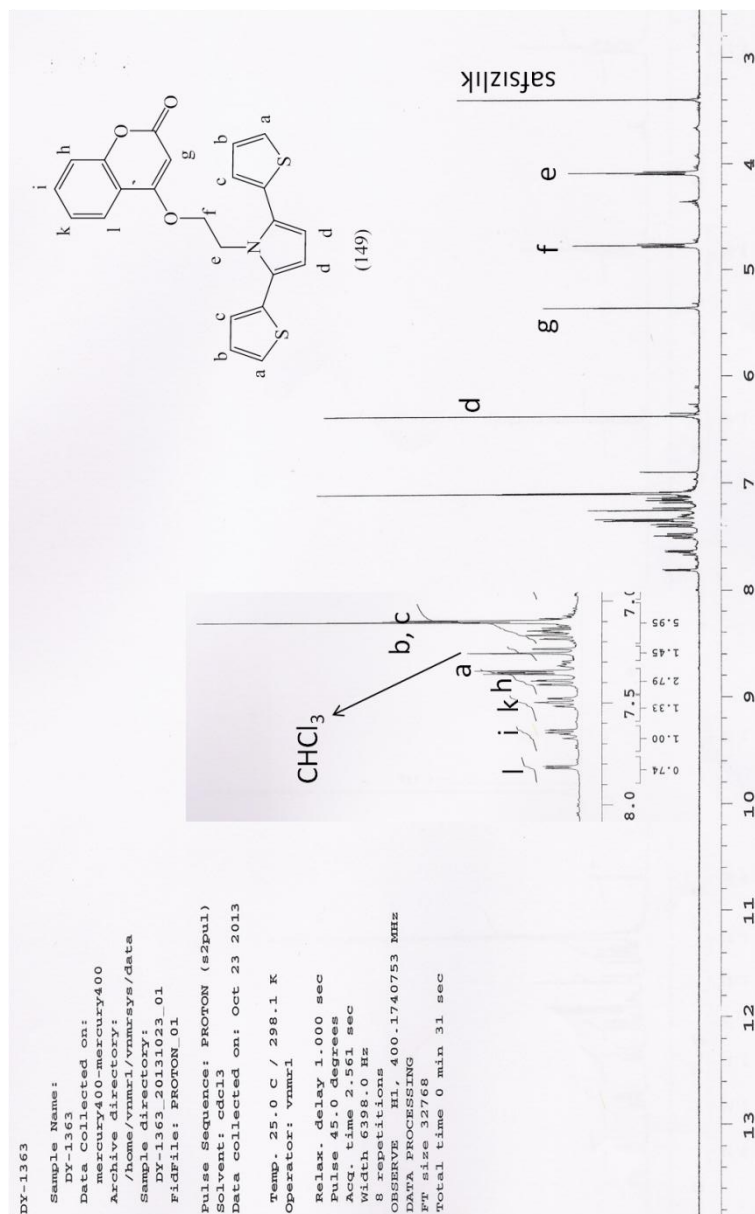
EK 1.22.3 1-(2-(4-(Fenildiazenil)fenoksi)etil)-2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirolün (148) kütle spektrumu



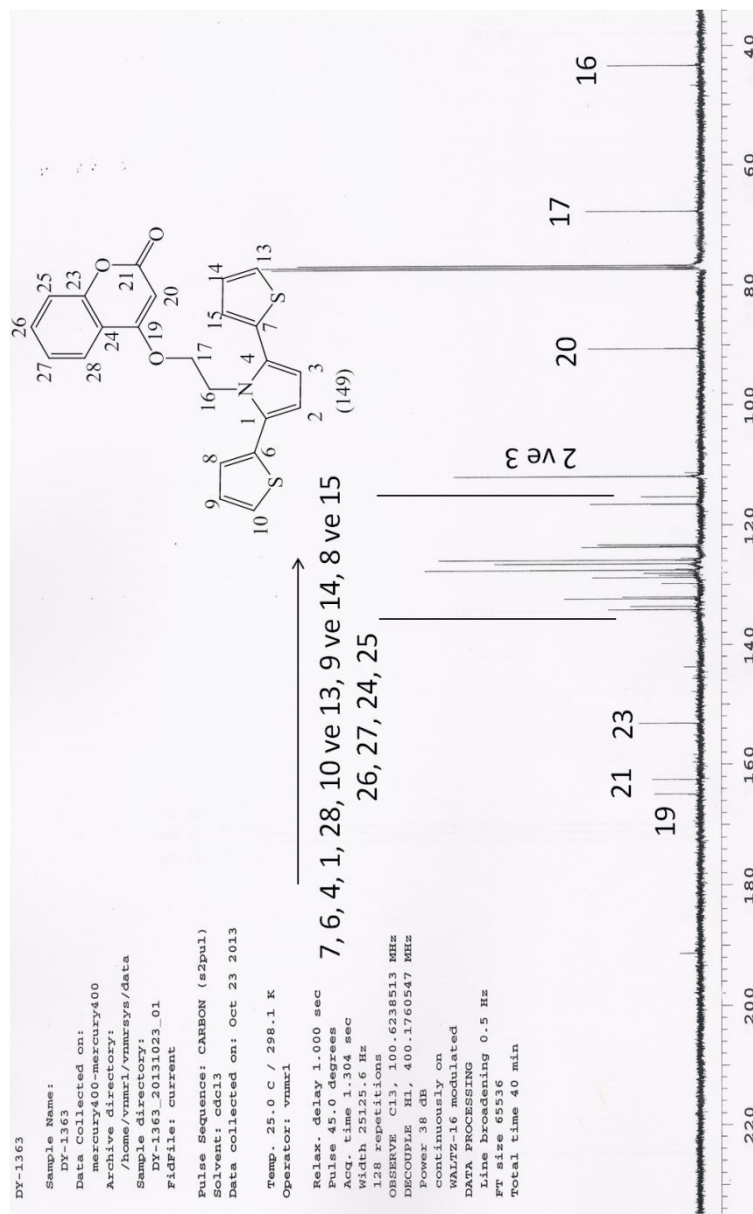
EK 1.23 4-(2-(2,5-Di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etoksi)-2H-kromoen-2-onun (149) FTIR spektrumu



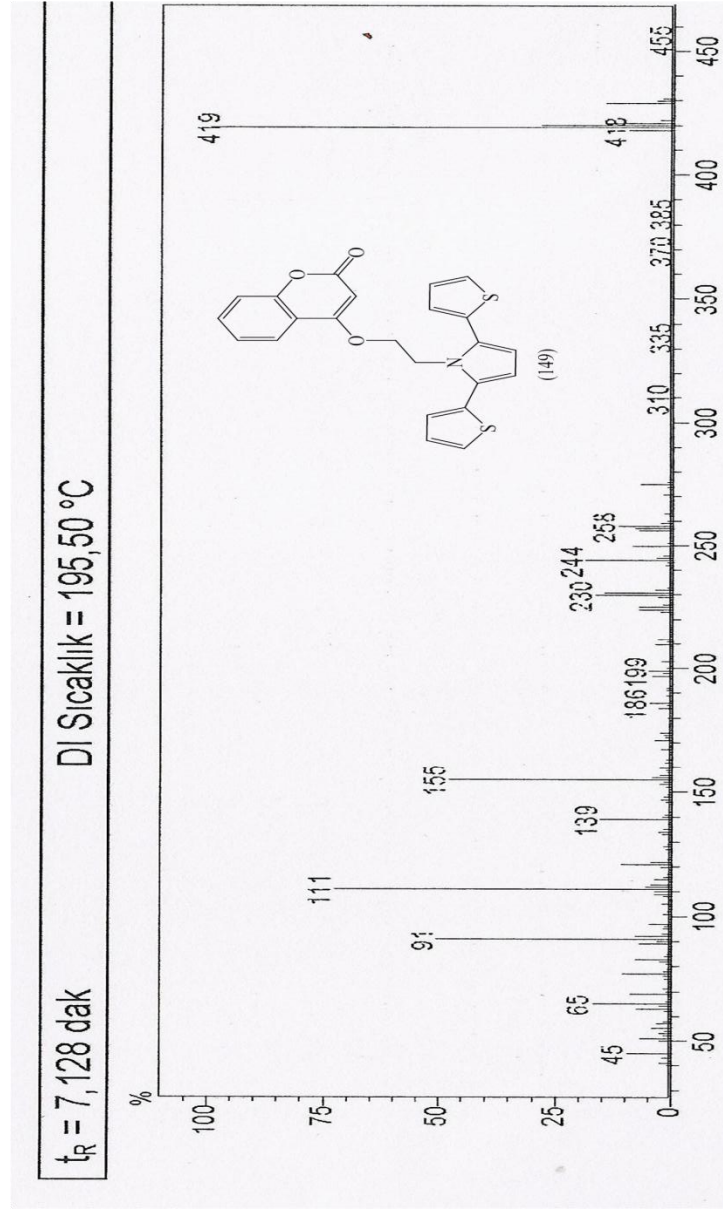
EK 1.23.1 4-(2-(2,5-Di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etoksi)-2H-kromoen-2-onun (149) ^1H NMR spektrumu



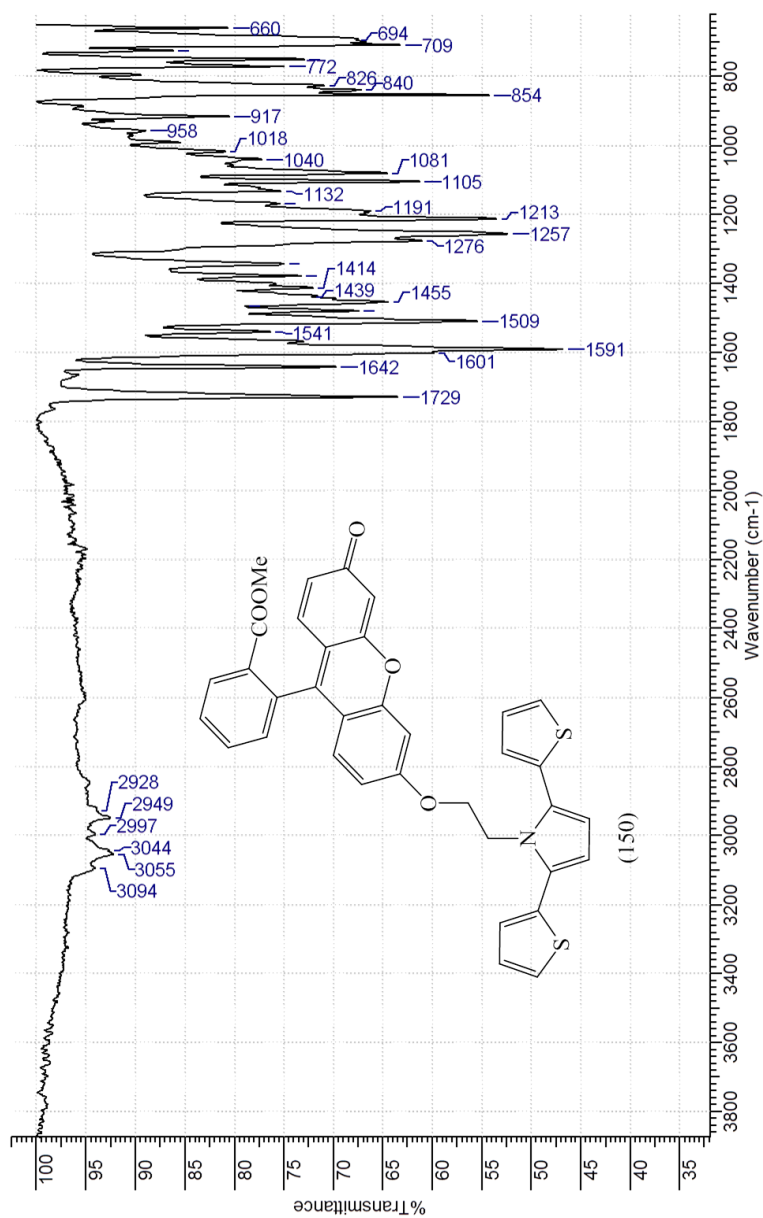
EK 1.23.2 4-(2-(2,5-Di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etoksi)-2H-kromoen-2-onun (149) ¹³C NMR spektrumu



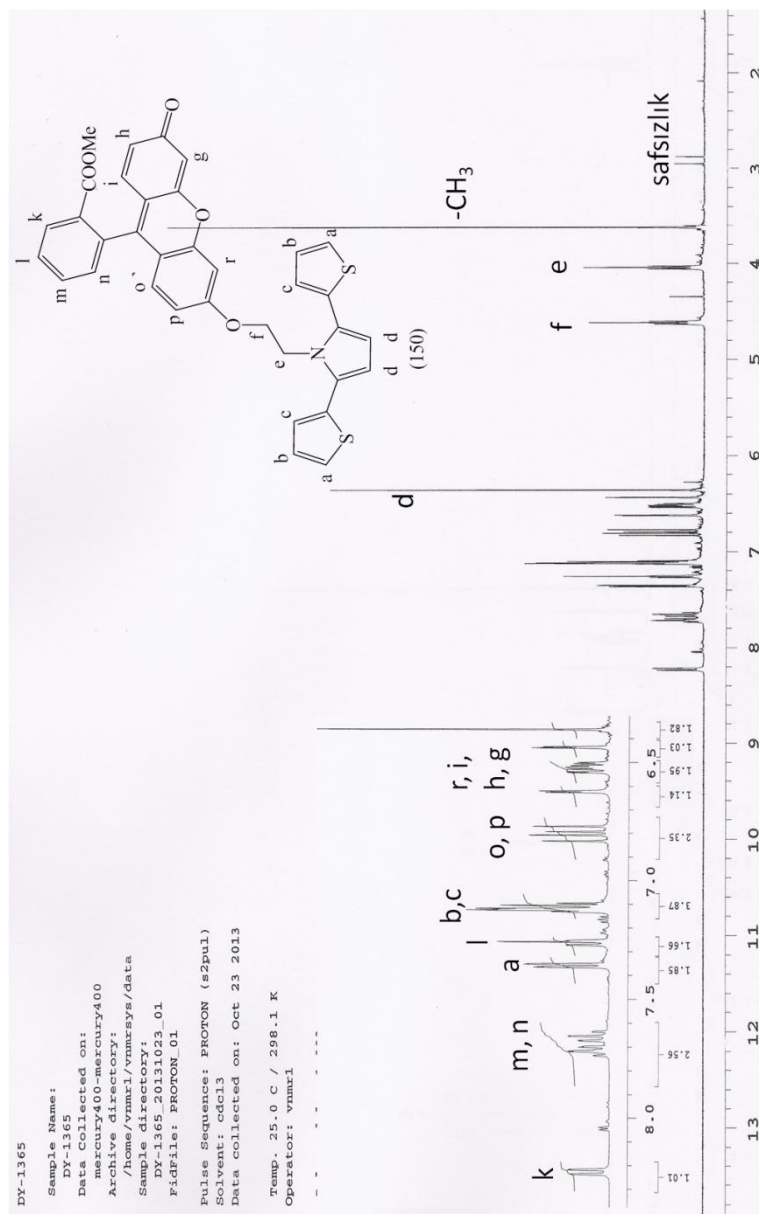
EK 1.23.3 4-(2-(2,5-Di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etoksi)-2H-kromoen-2-onun (149) kütle spektrumu



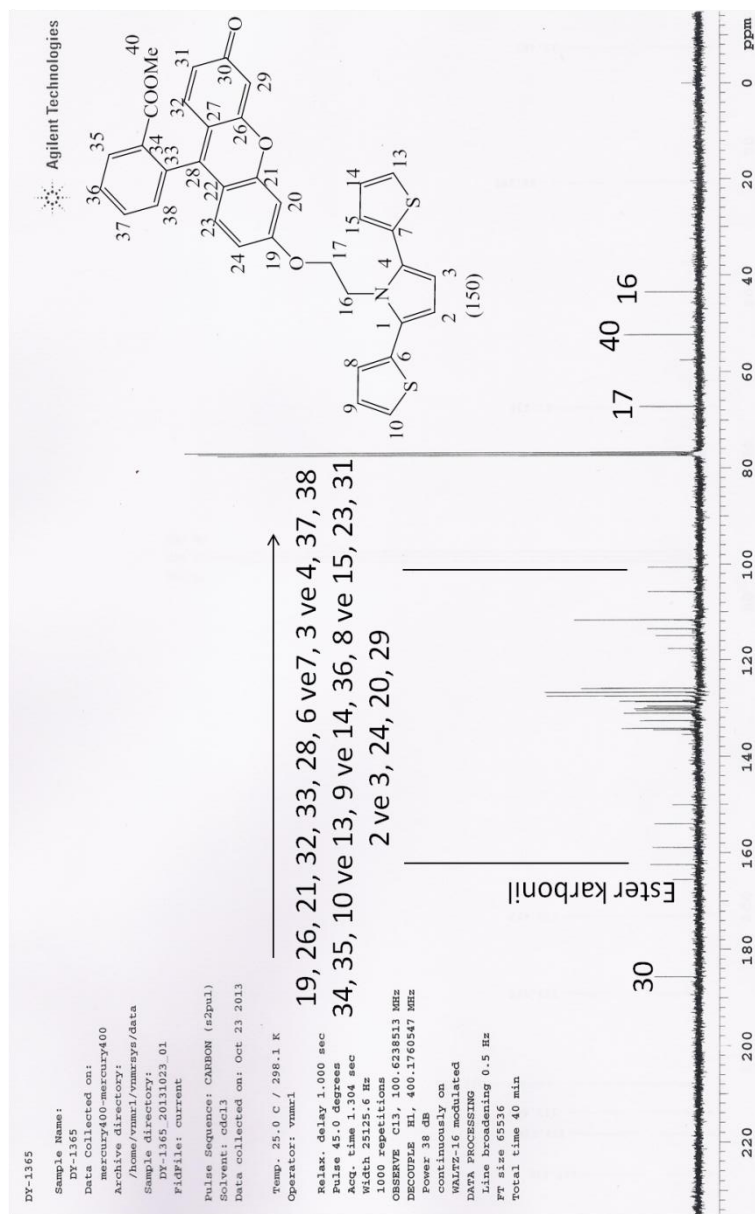
EK 1.24 Metil 2-(6-(2-(2,5-(ditiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etoksi)-3-okso-3H-ksanten-9-il) benzoatın (150) FTIR spektrumu



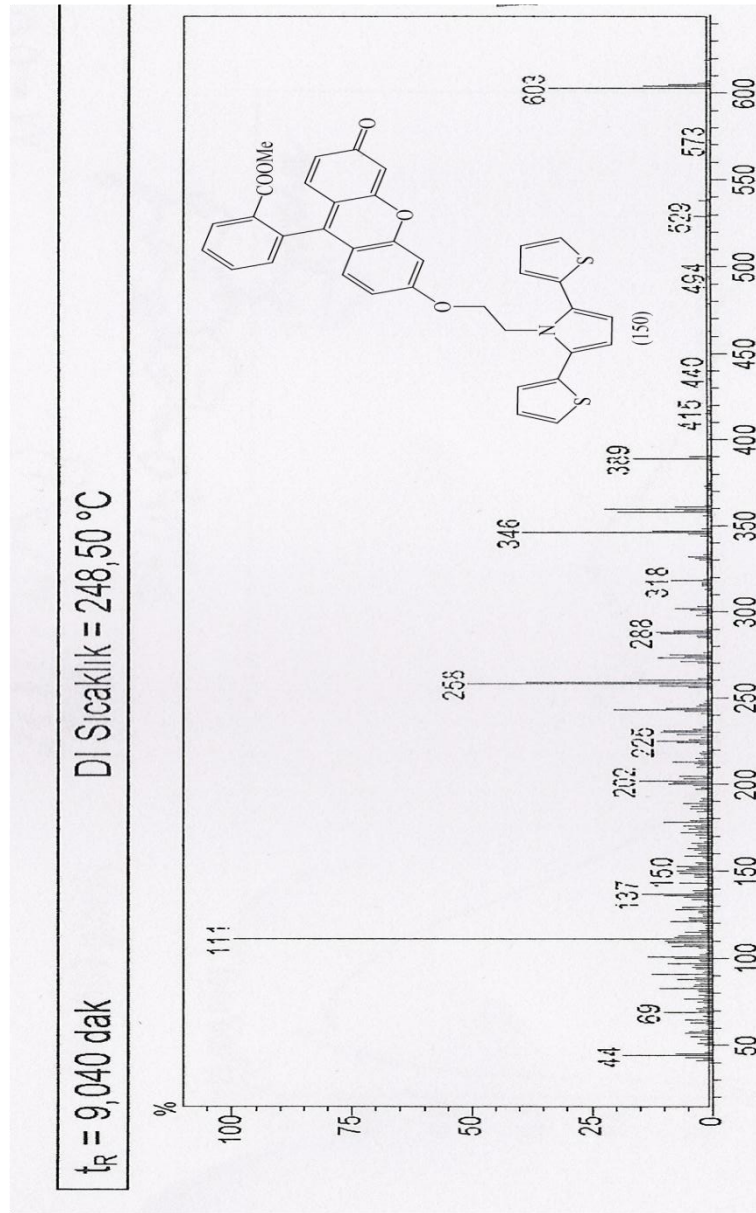
EK 1.24.1 Metil 2-(6-(2-(2,5-(ditiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etoksi)-3-okso-3H-ksanten-9-il)benzoatın (150) ¹H NMR spektrumu



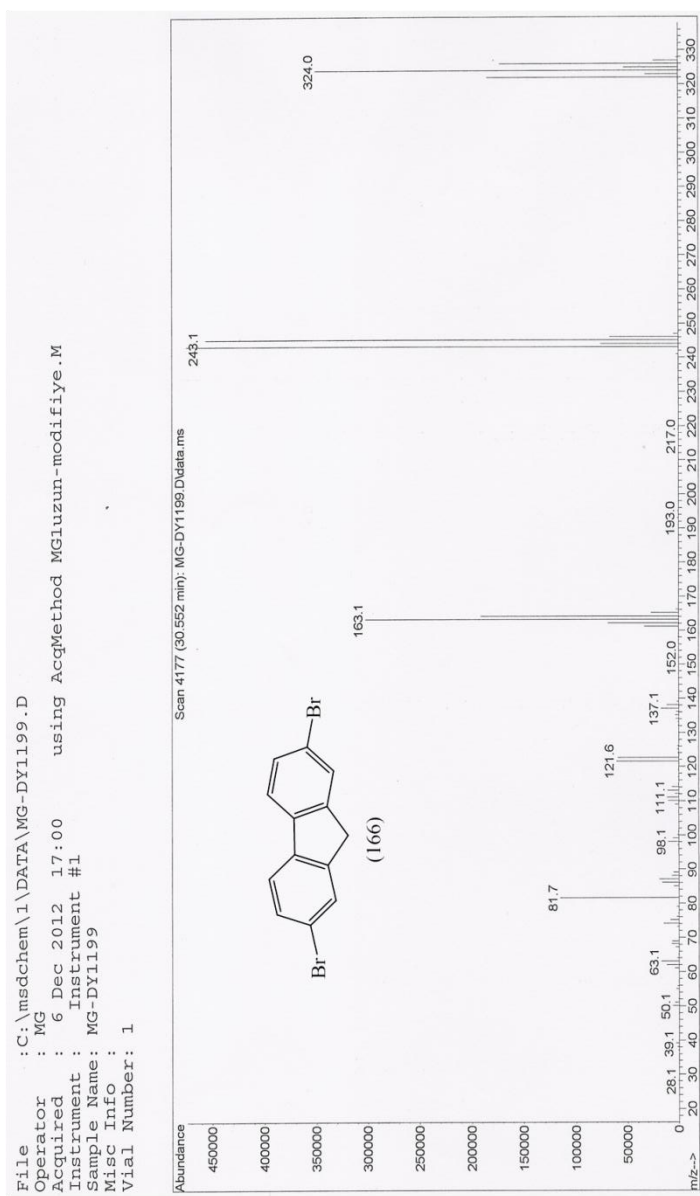
EK 1.24.2 Metil 2-(6-(2-(2,5-(ditiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etoksi)-3-okso-3H-ksanten-9-il) benzoatın (150)
¹³C NMR spektrumu



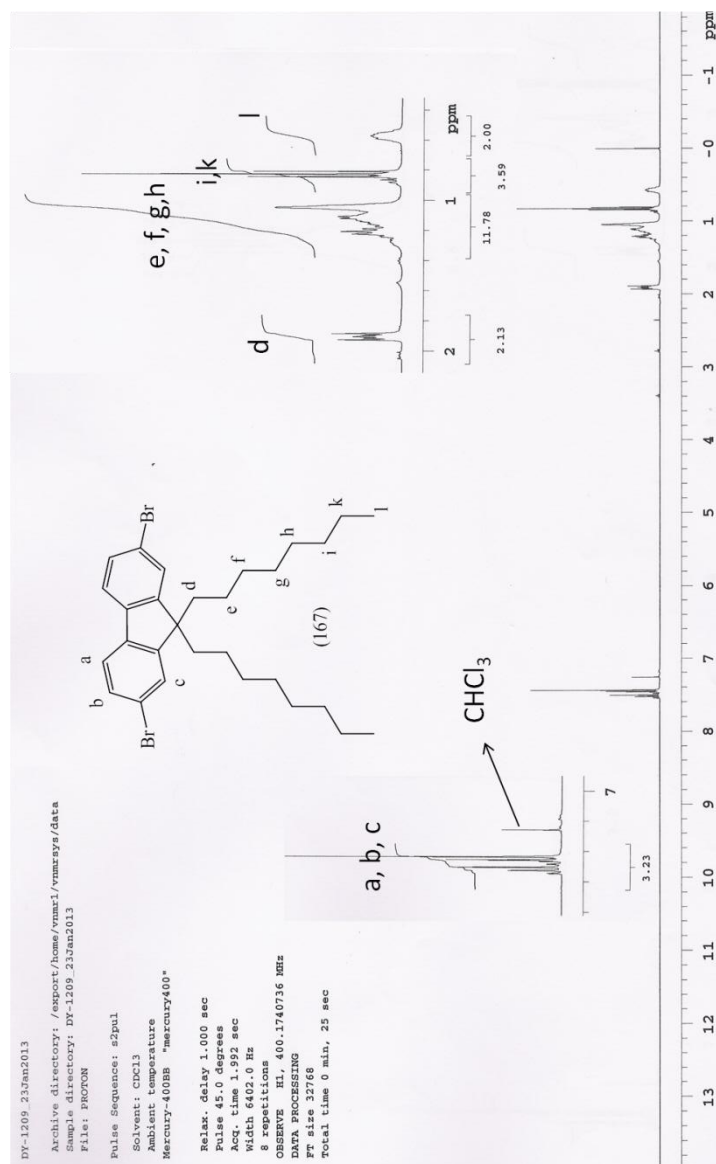
EK 1.24.3 Metil 2-(6-(2-(2,5-(ditiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)etoksi)-3-okso-3H-ksanten-9-il) benzoatın (150) kütle spektrumu



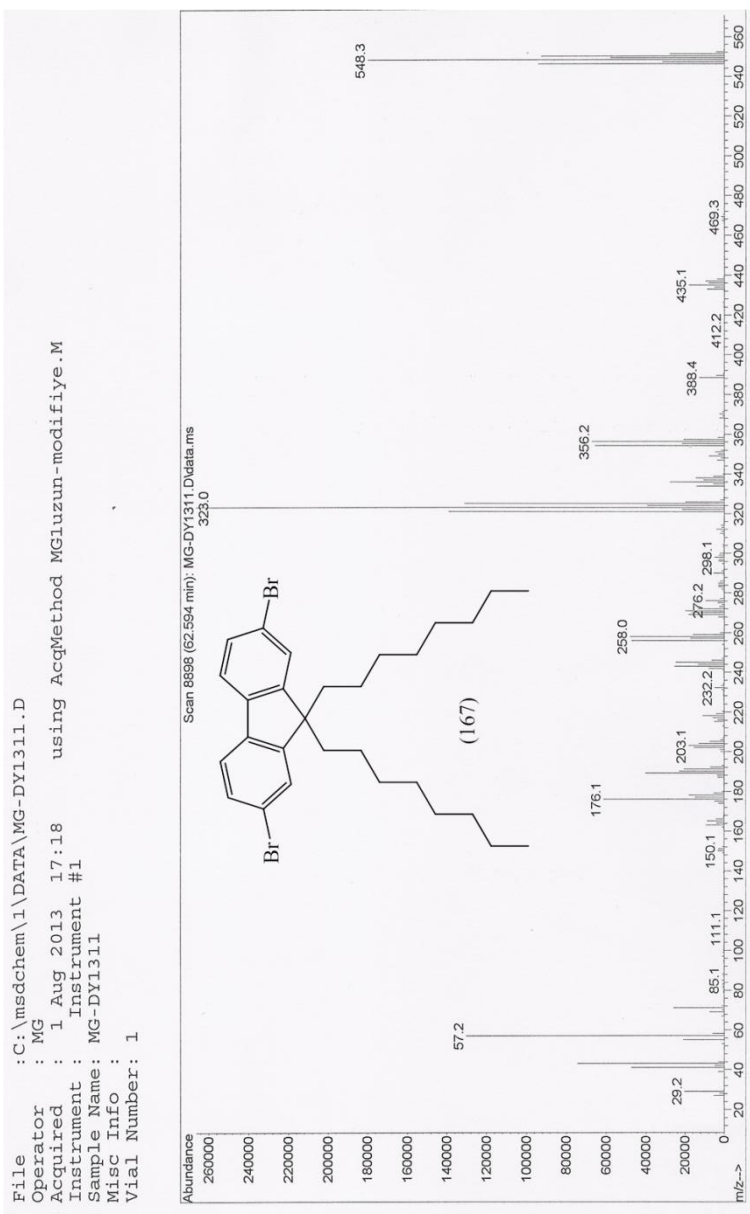
EK 1.25 2,7-Dibrom-9H-fluorenin (166) kütle spektrumu



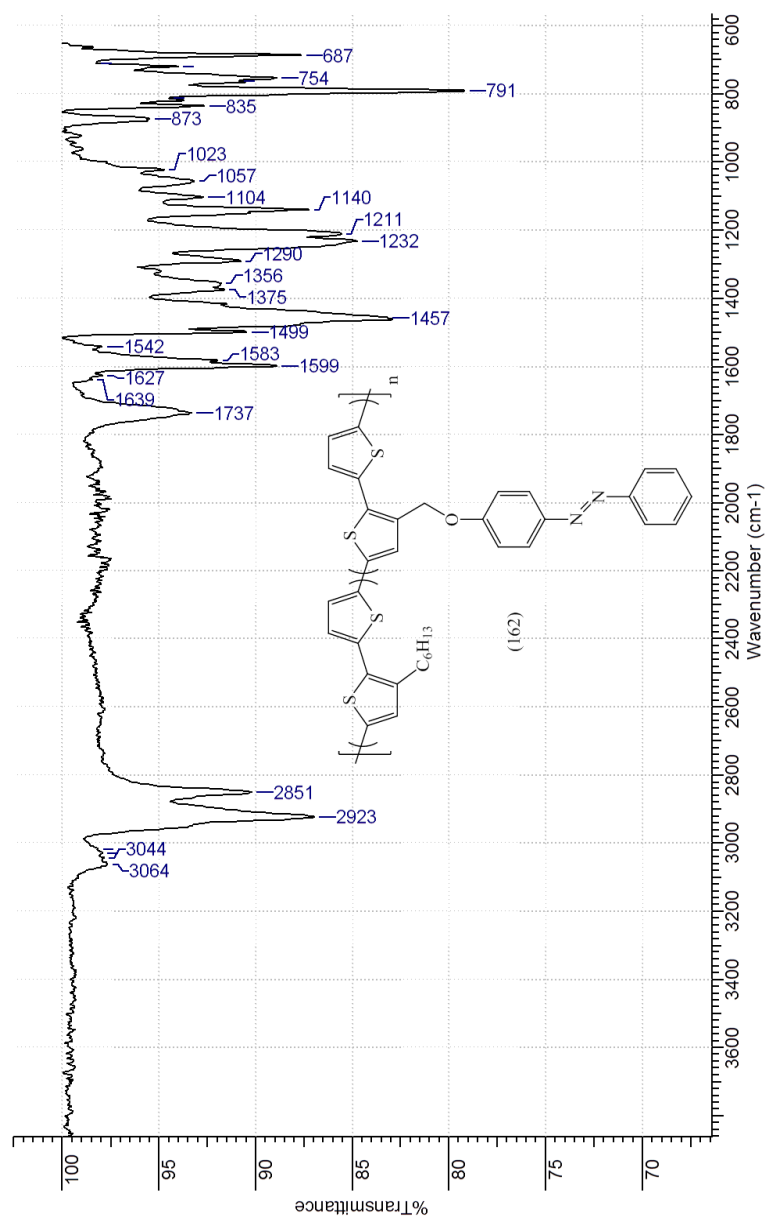
EK 1.26 2,7-Dibrom-9,9-dioktil-9H-fluorenin (167) ¹H NMR spektrum



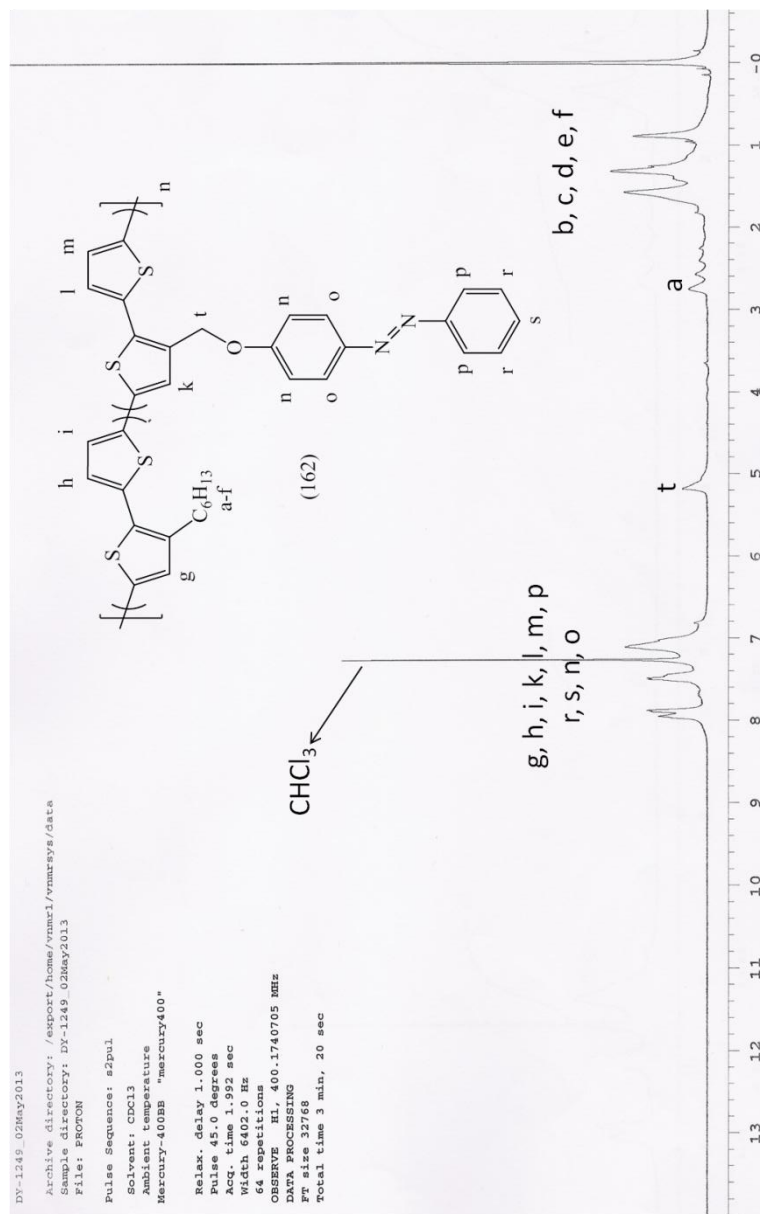
EK 1.26.1 2,7-Dibrom-9,9-dioktil-9H-fluorenin (167) kütle spektrumu



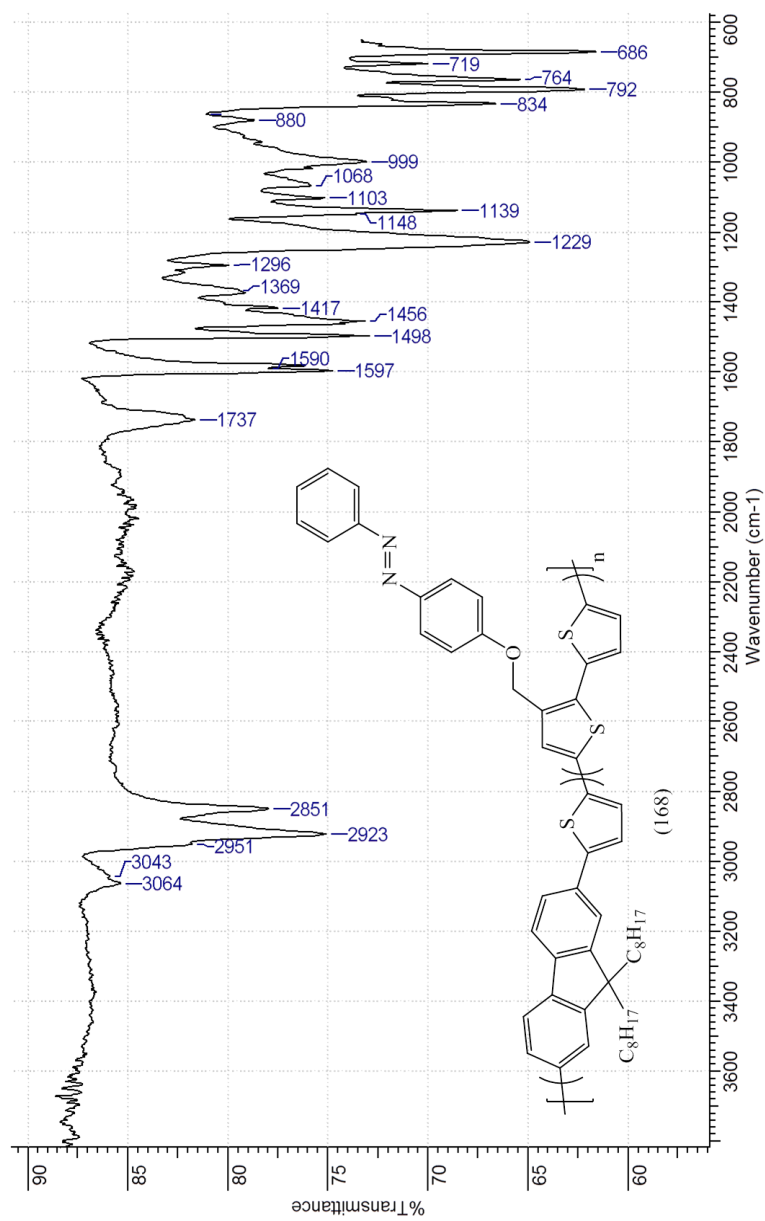
EK 1.27 Poli(1-(4-((4'''-hekzil-[2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-tetratiyofen]-3'-il)metoksi)fenil)-2 fenildiazen) in (162)
FTIR spektrumu



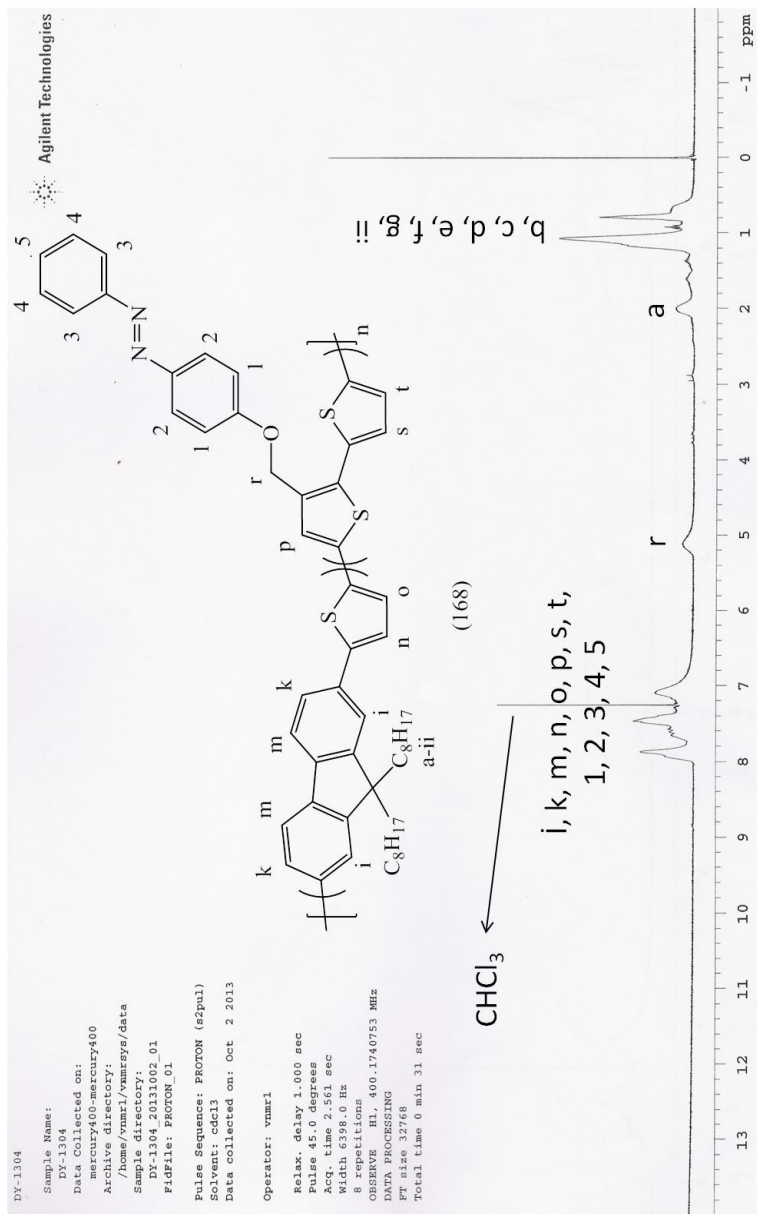
EK 1.27.1 Poli(1-(4-((4'''-heksil-[2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-tetratiyofen]-3'-il)metoksi)fenil)-2 fenildiazen) in (162)
¹H NMR spektrumu



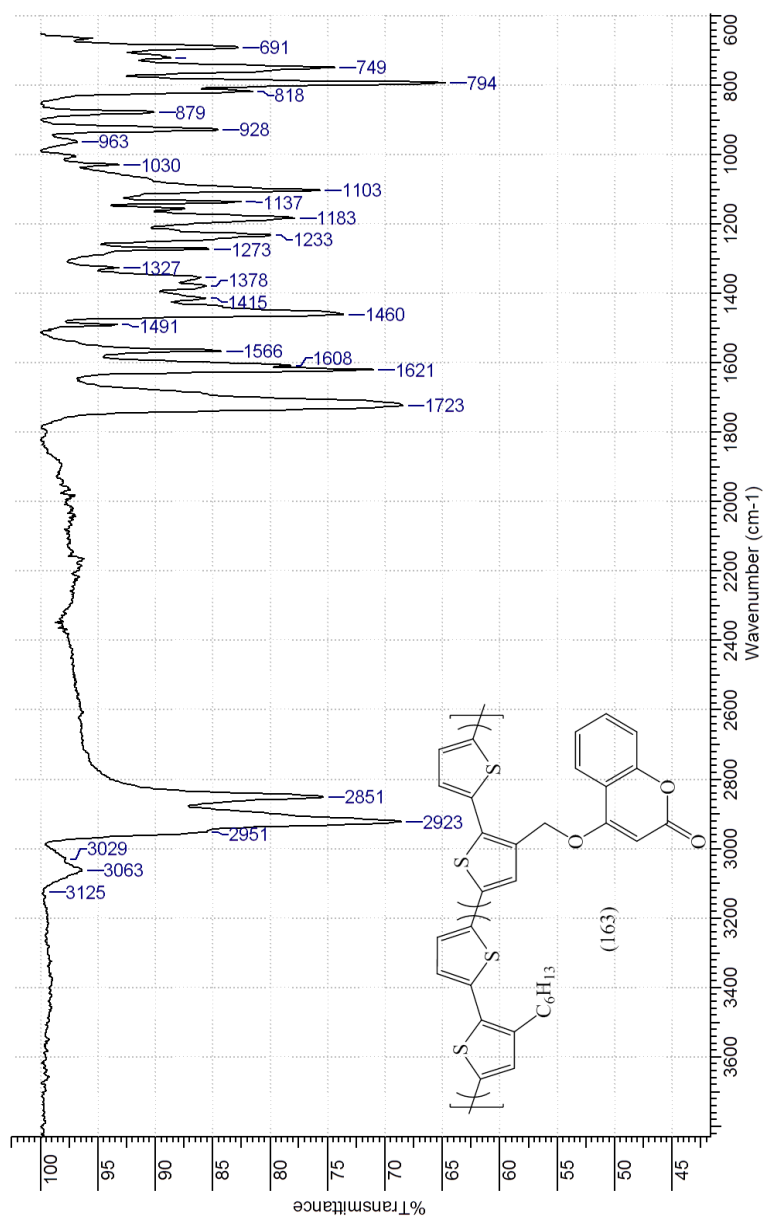
EK 1.28 Poli(1-(4-(5''-(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il-[2,2':5',5''-tertiyofen]-3'-il)metoksi)fenil)-2-fenildiazen) in (168) FTIR spektrumu



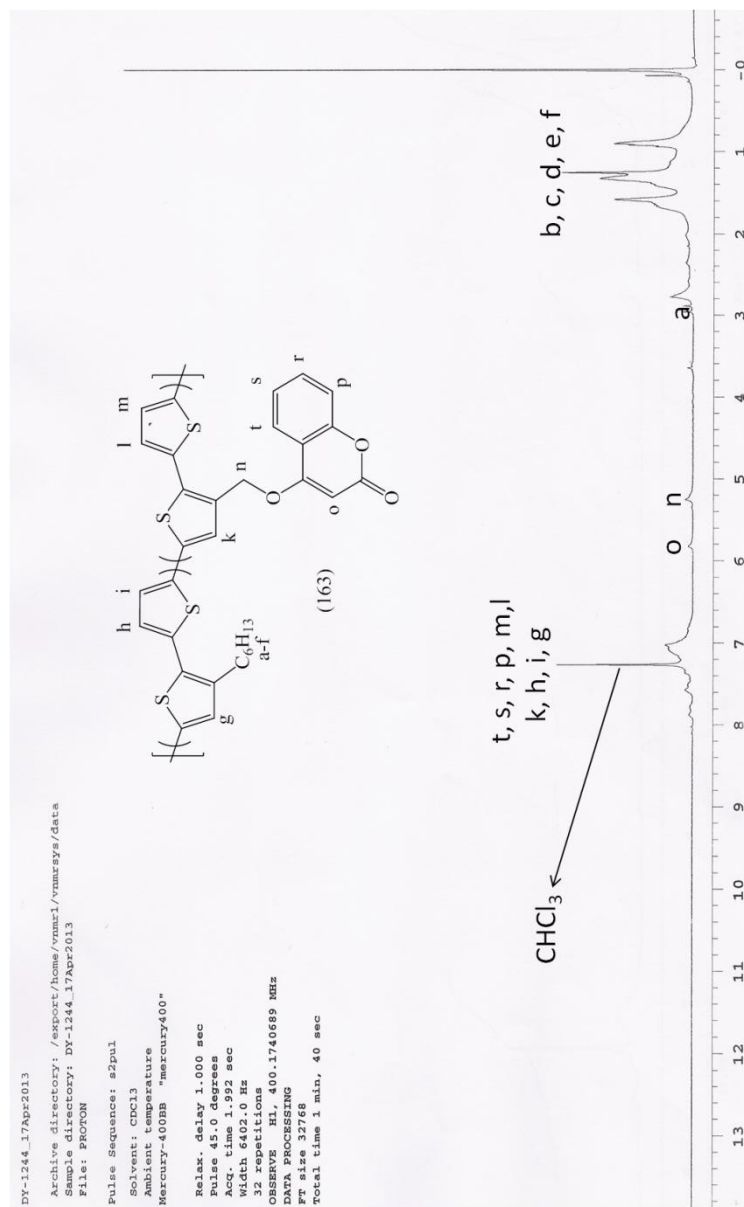
EK 1.28.1 Poli(1-(4-((5''-(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il-[2,2',5',5''-tertiyofen]-3'-il)metoksi)fenil)-2-fenildiazen) in (168)



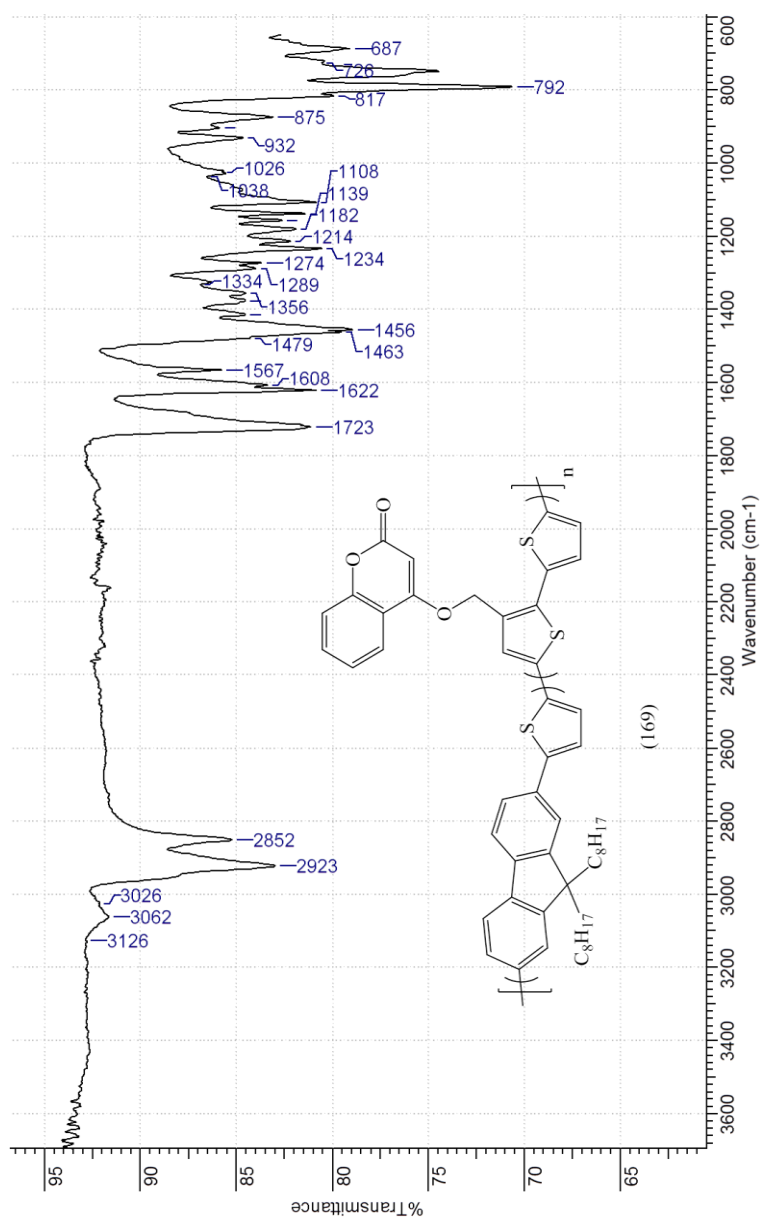
EK 1.29 Poli(4-((3''-hekzil-[2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-tetratiyofen]-3'-il)metoksi)-2H-kromen-2-on) un (163)
FTIR spektrumu



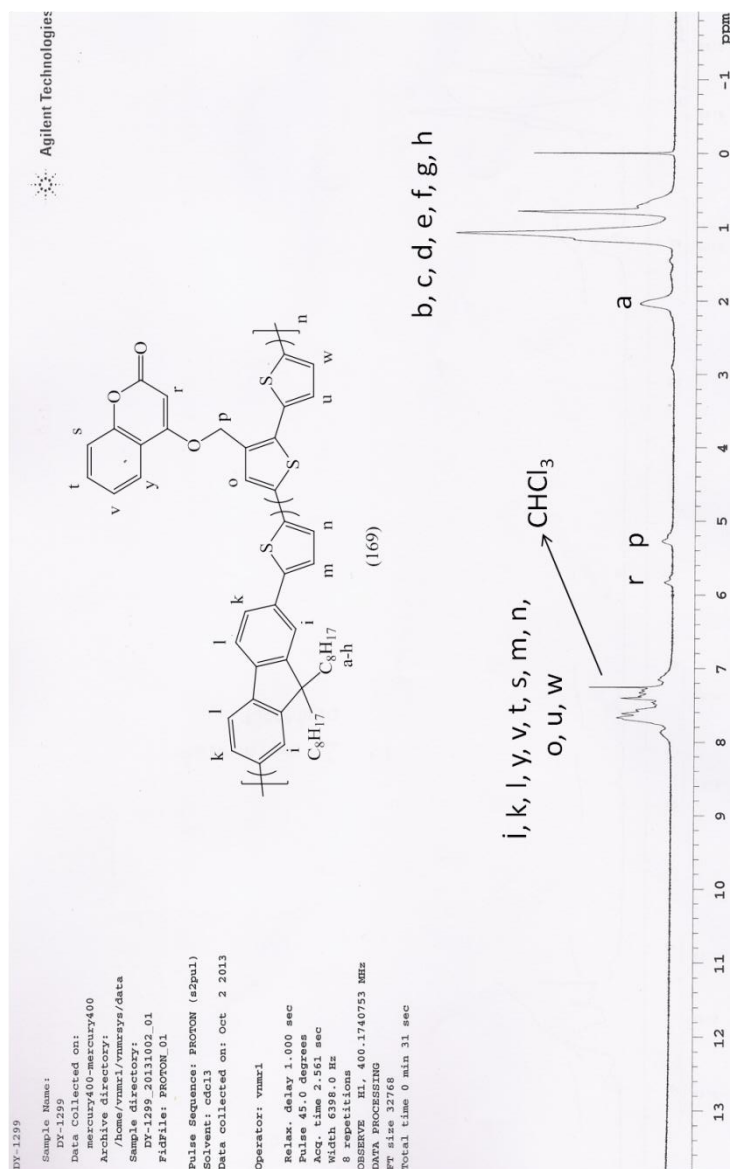
EK 1.29.1 Poli(4-((3'''-hekzil-[2,2':5',2'':5'',2'''-tetraiyofen]-3'-il)metoksi)-2H-kromen-2-on) un (163) ¹H NMR spektrumu



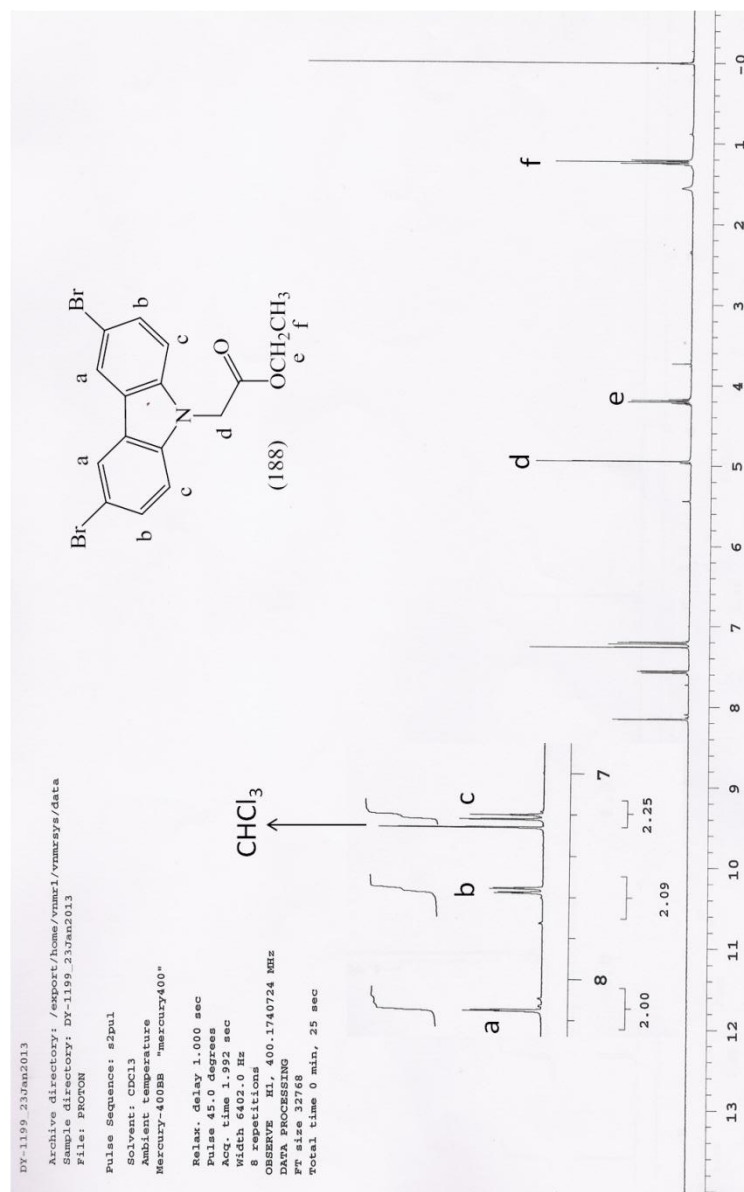
EK 1.30 Poli(4-((5''-(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il)-[2,2':5',2''-tertiyofen]-3'-il)metoksi)-2H-kromen-2-on) un (169) FTIR spektrumu



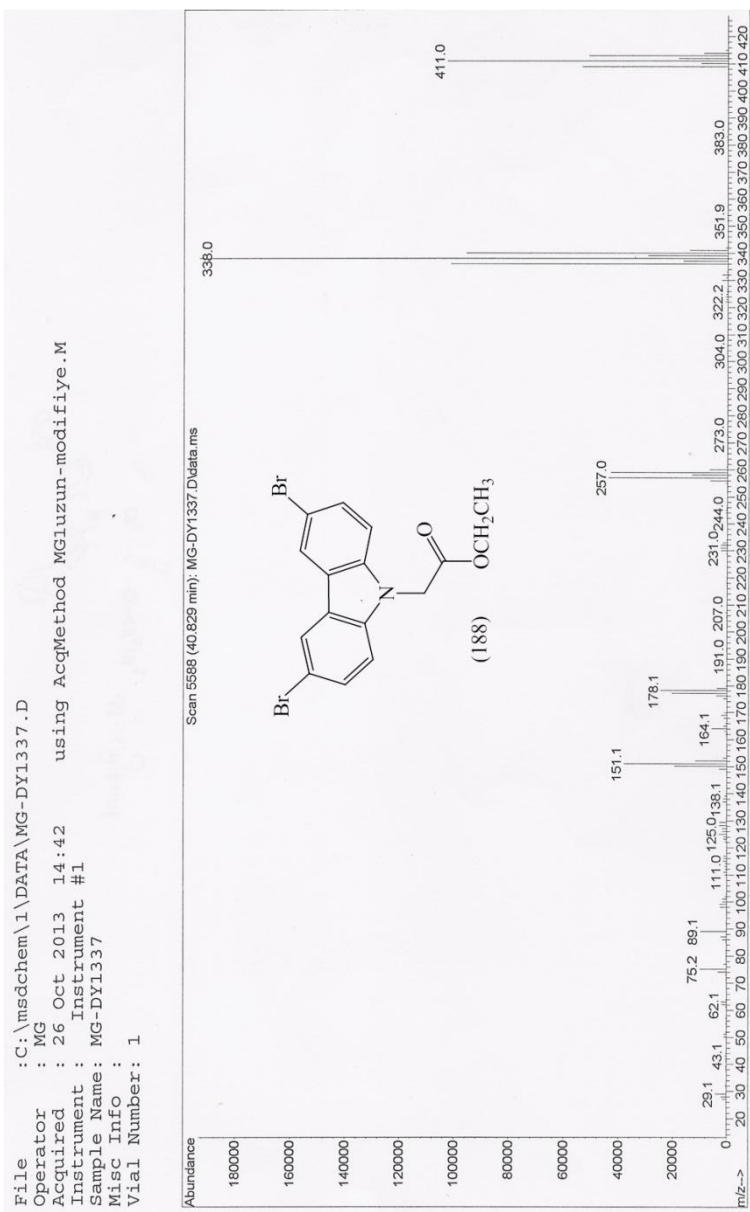
EK 1.30.1 Poli(4-((5''-(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il)-[2,2':5',2''-tertiyofen]-3'-il)metoksi)-2H-kromen-2-on) un (169)
¹H NMR spektrumu



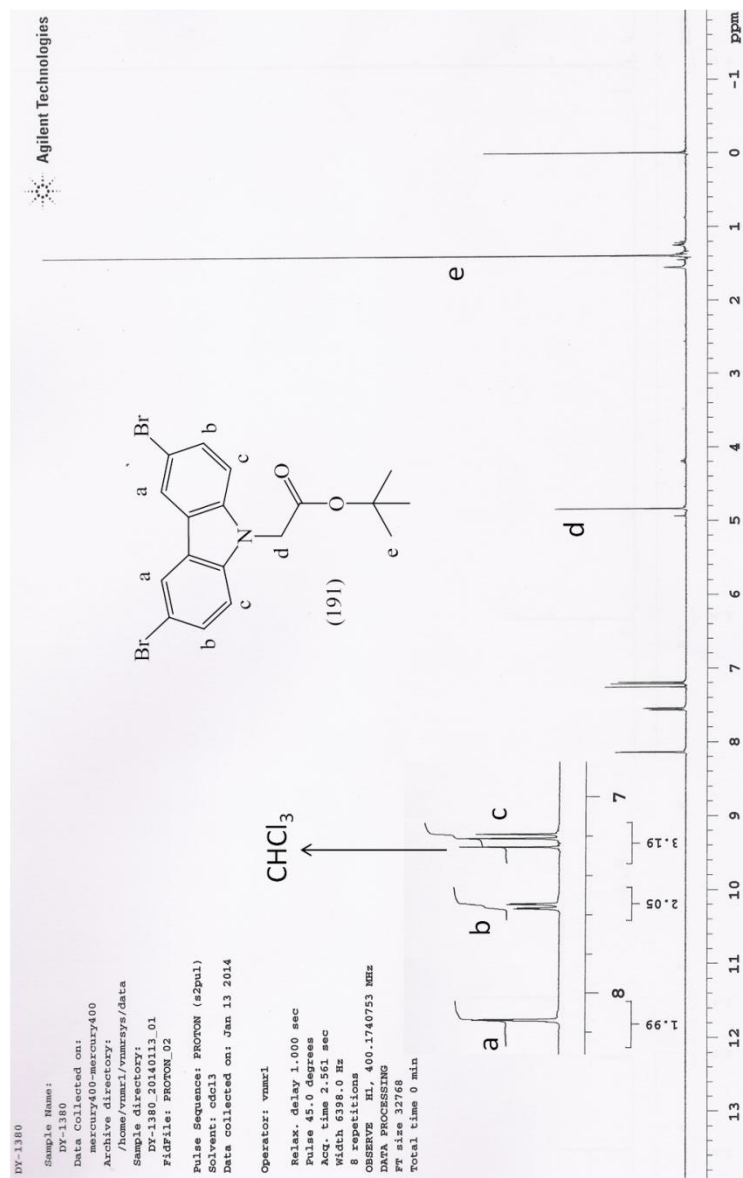
EK 1.31 Etil (3,6-dibrom-9H-karbazol-9-il) asetatin (188) ¹H NMR spektrumu



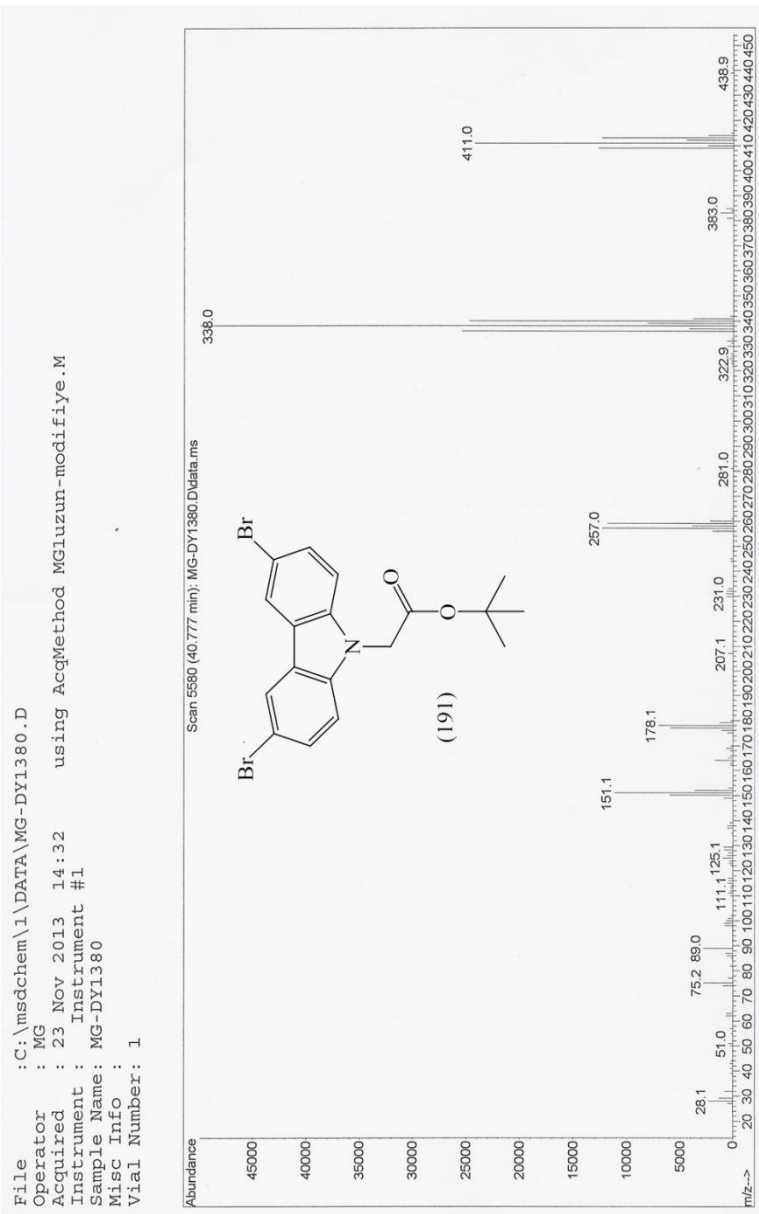
EK 1.31.1 Etil (3,6-dibrom-9H-karbazol-9-il) asetatın (188) kütle spektrumu



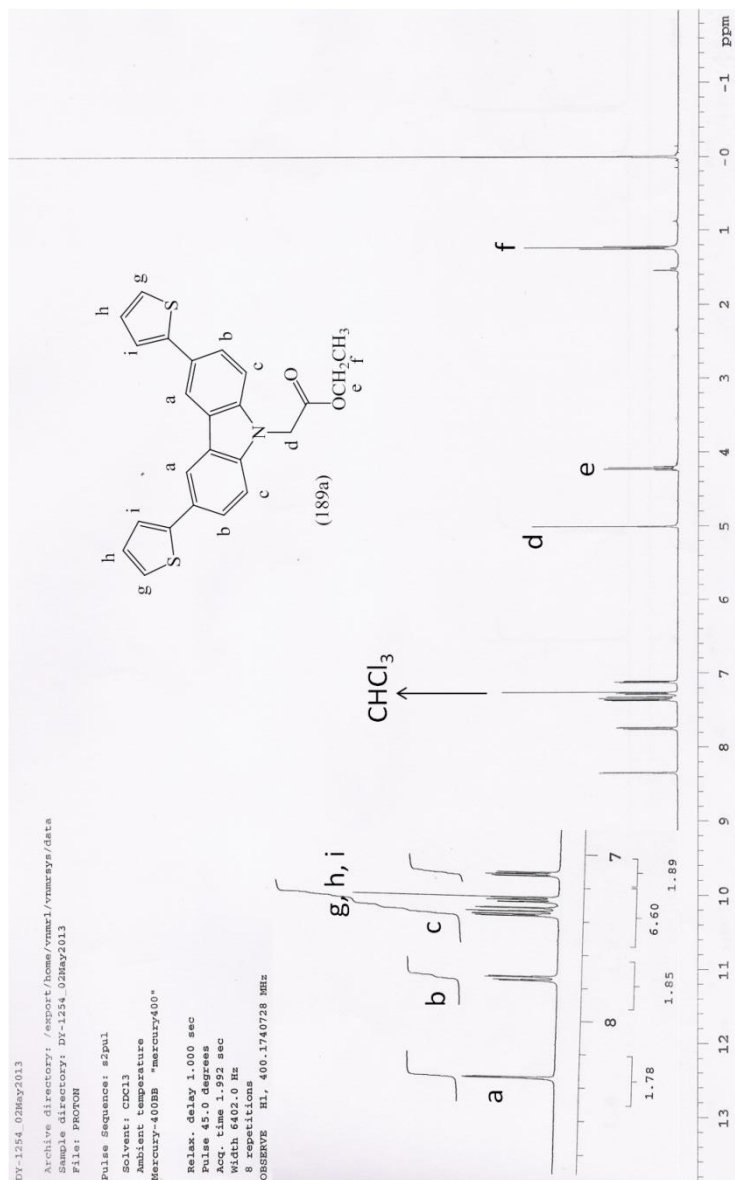
EK 1.32 Tert-bütüil 2-(3,6-dibrom-9H-karbazol-9-il)asetatın (191) ¹H NMR spektrumu



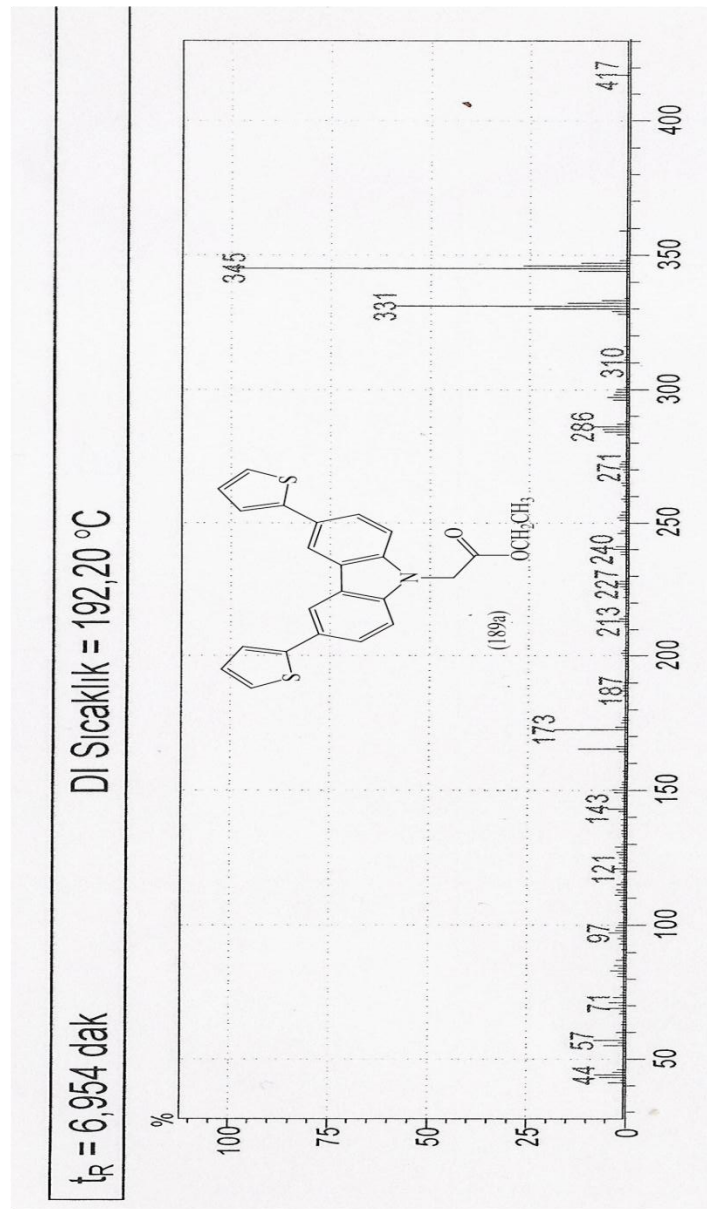
EK 1.32.1 Tert-bütül 2-(3,6-dibrom-9H-karbazol-9-il)asetatın (191) kütle spektrumu



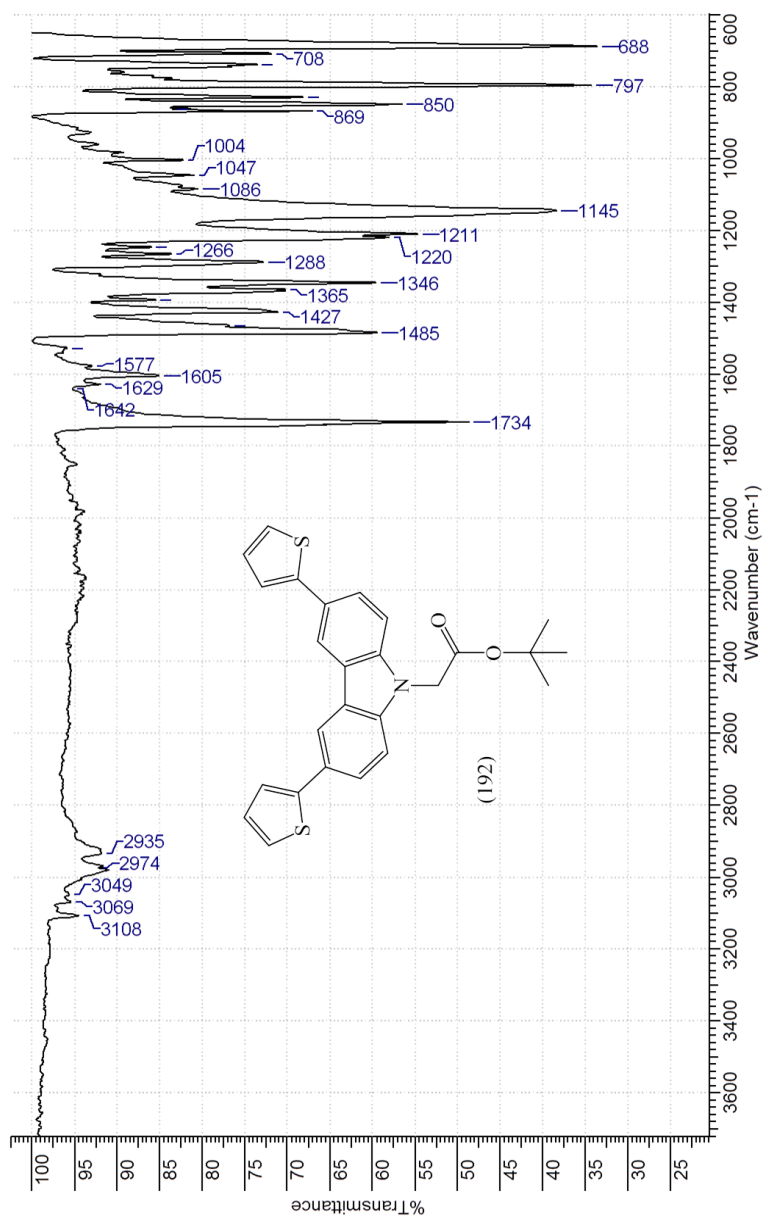
EK 1.33 Etül 2-(3,6-di(tiyofen-2-il)-9H-karbazol-9-il)asetatın (189a) ¹H NMR spektrumu



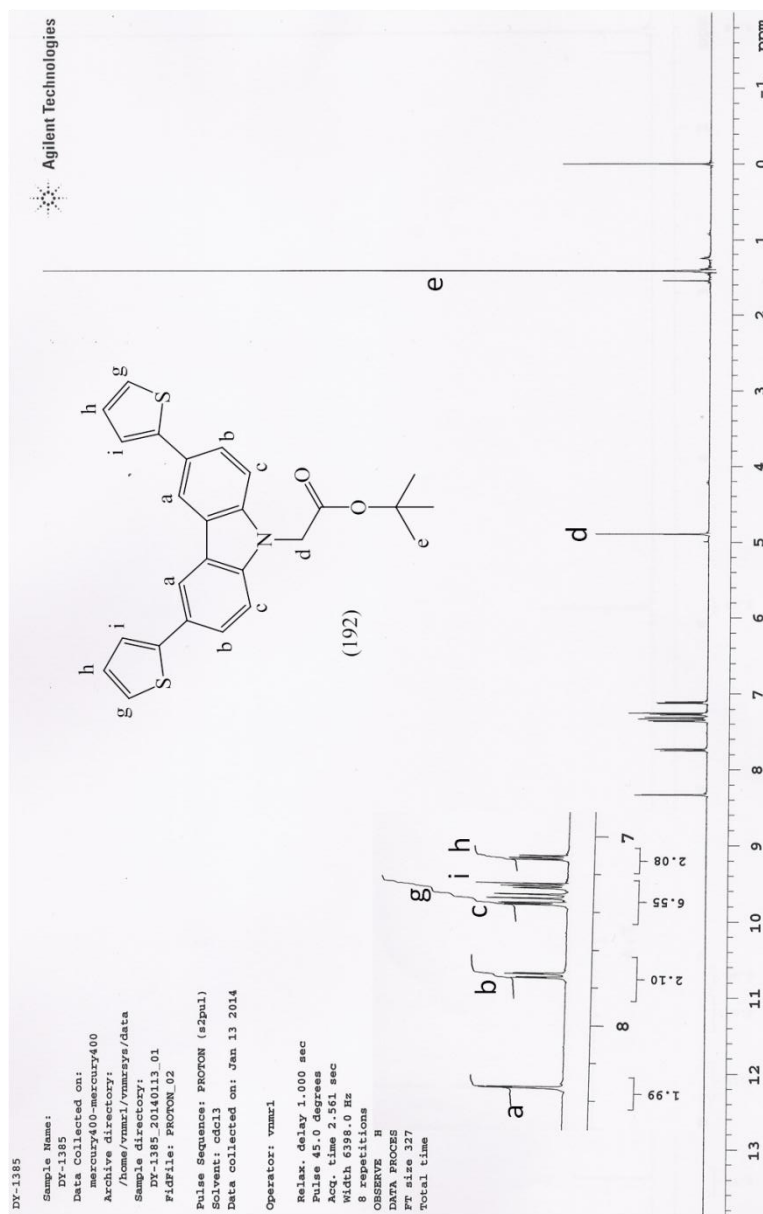
EK 1.33.1 Etil 2-(3,6-di(tiyofen-2-il)-9H-karbazol-9-il)asetatın (189a) kütle spektrumu



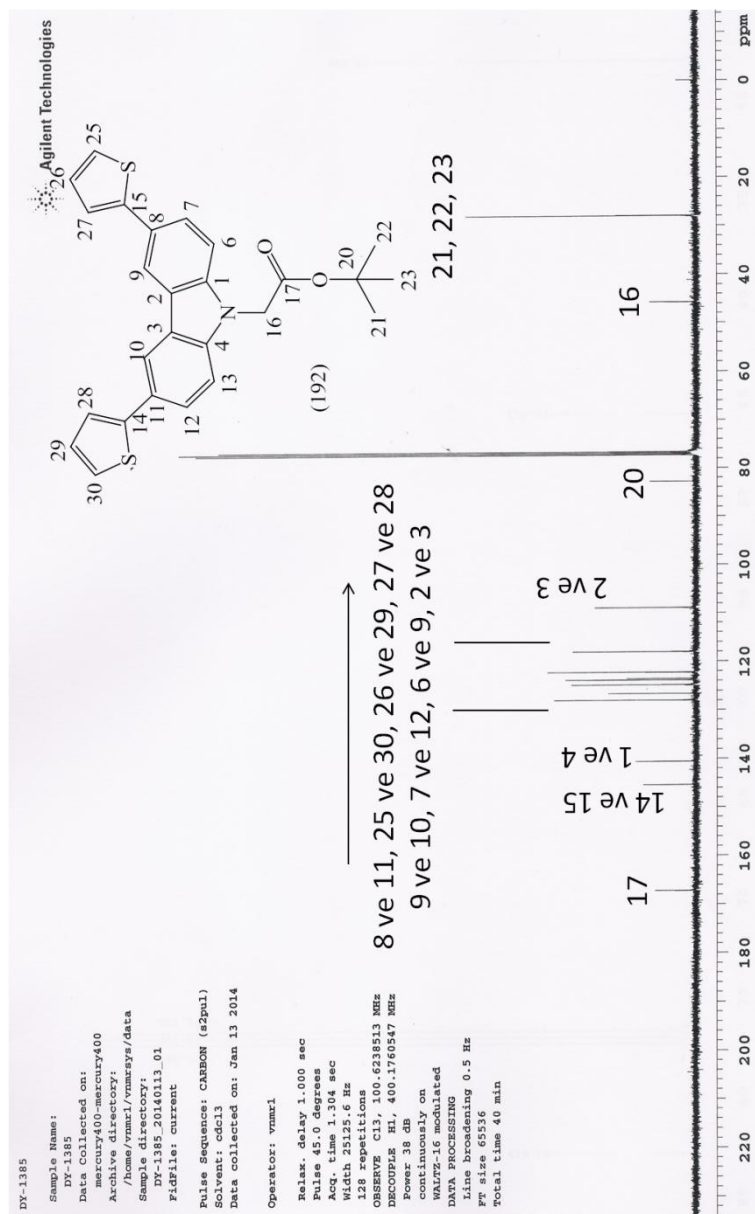
EK 1.34 Tert-bütül 2-(3,6-di(tiyofen-2-il)-9H-karbazol-9-il)asetatın (192) FTIR spektrumu



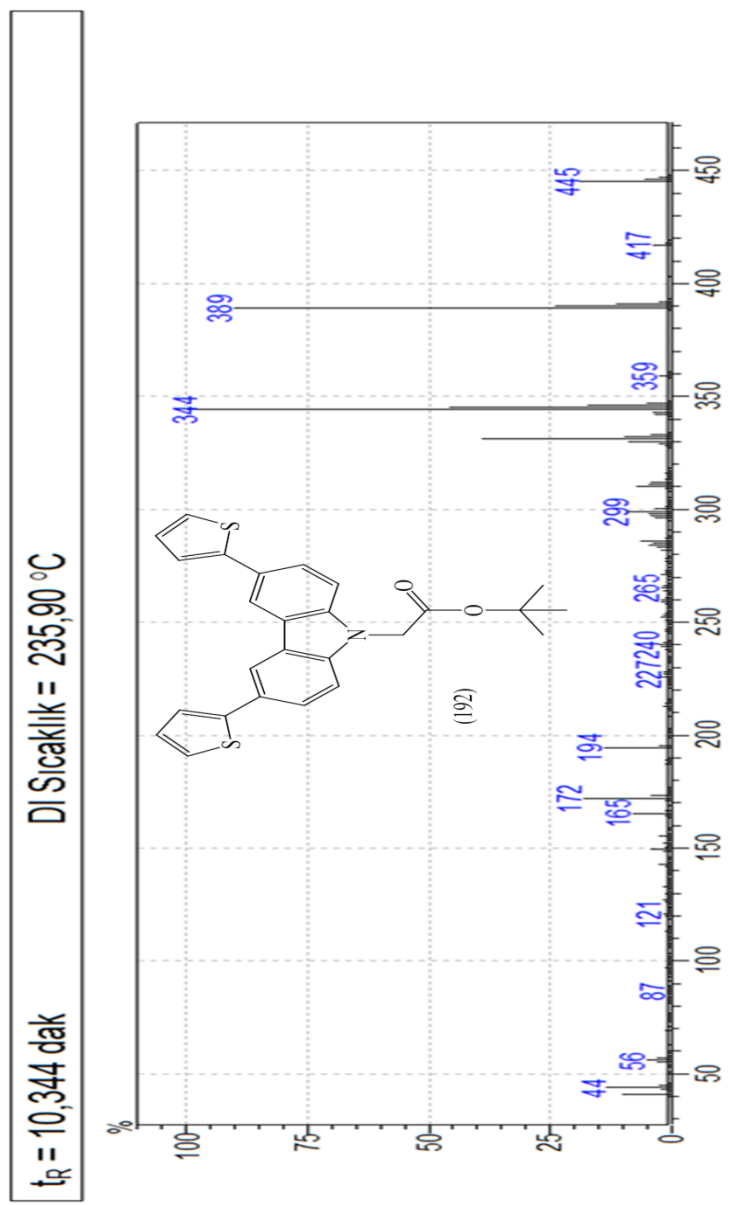
EK 1.34.1 Tert-bütil 2-(3,6-di(tiyofen-2-il)-9H-karbazol-9-il)asetatın (192) ¹H NMR spektrumu



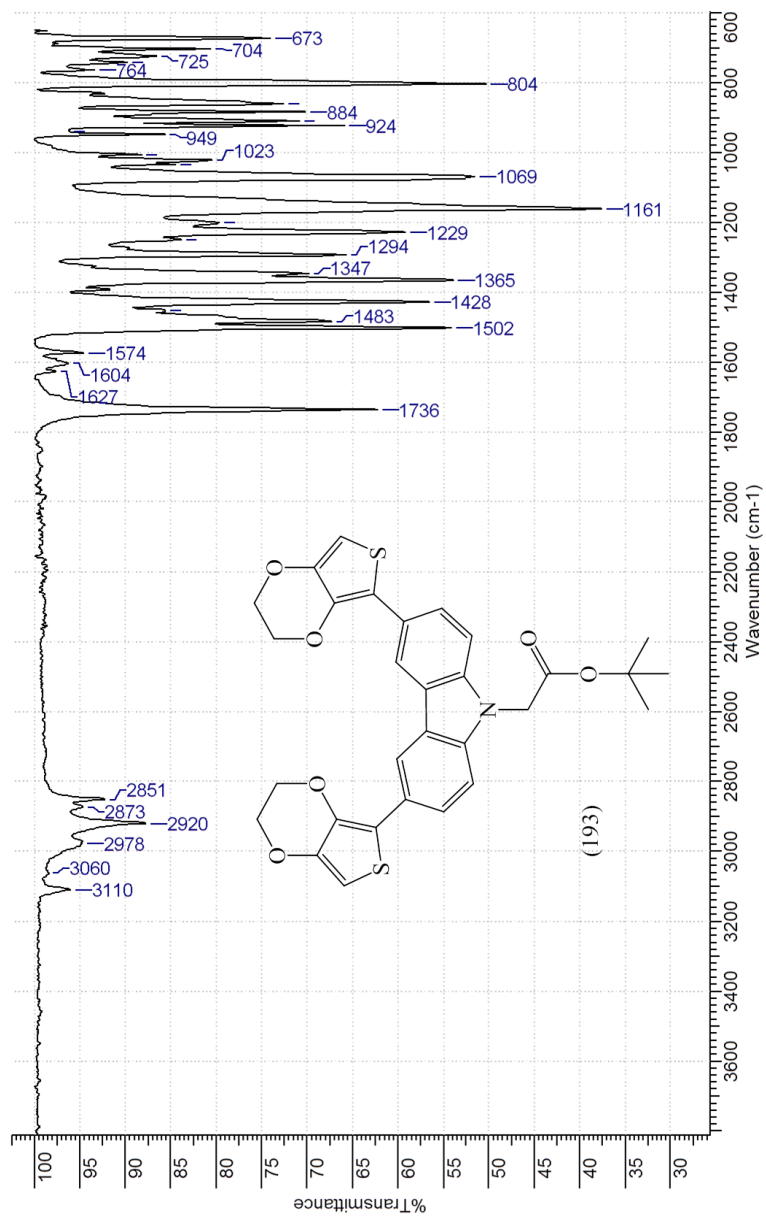
EK 1.34.2 Tert-bütıl 2-(3,6-di(tiyofen-2-il)-9H-karbazol-9-il)asetatın (192) ¹³C NMR spektrumu



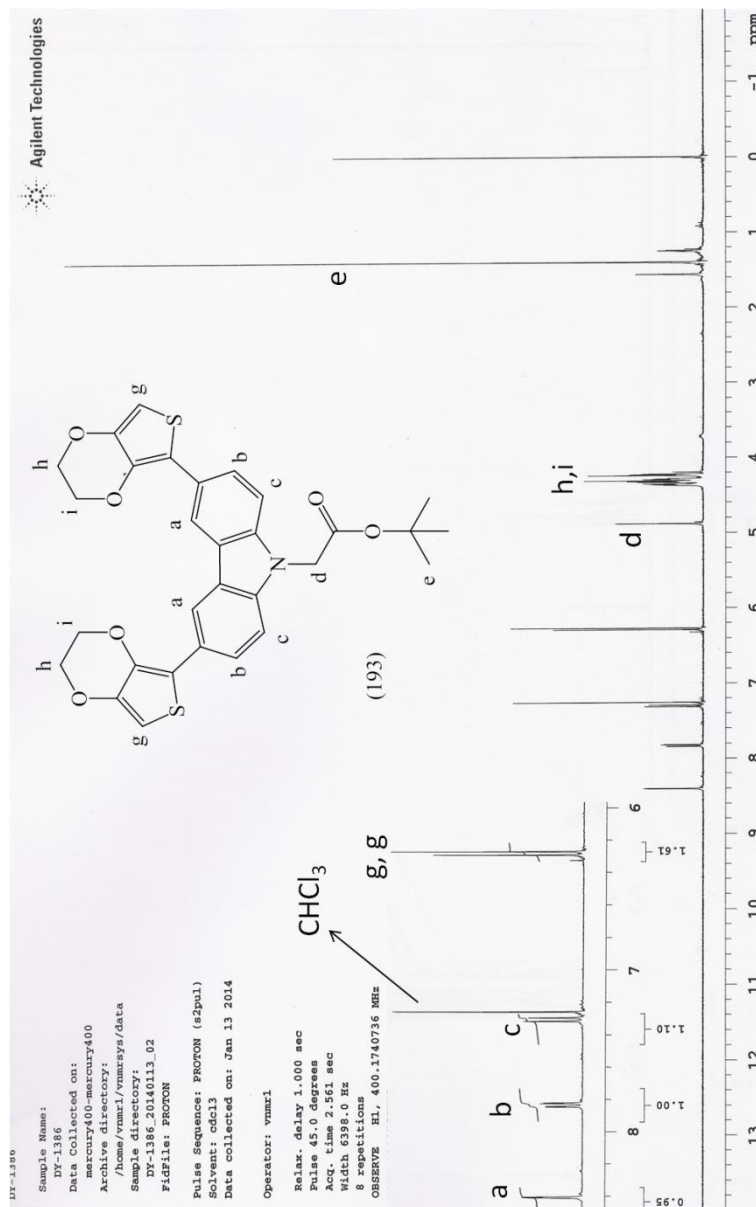
EK 1.34.3 Tert-bütül 2-(3,6-di(tiyofen-2-il)-9H-karbazol-9-il)asetatın (192) kütle spektrumu



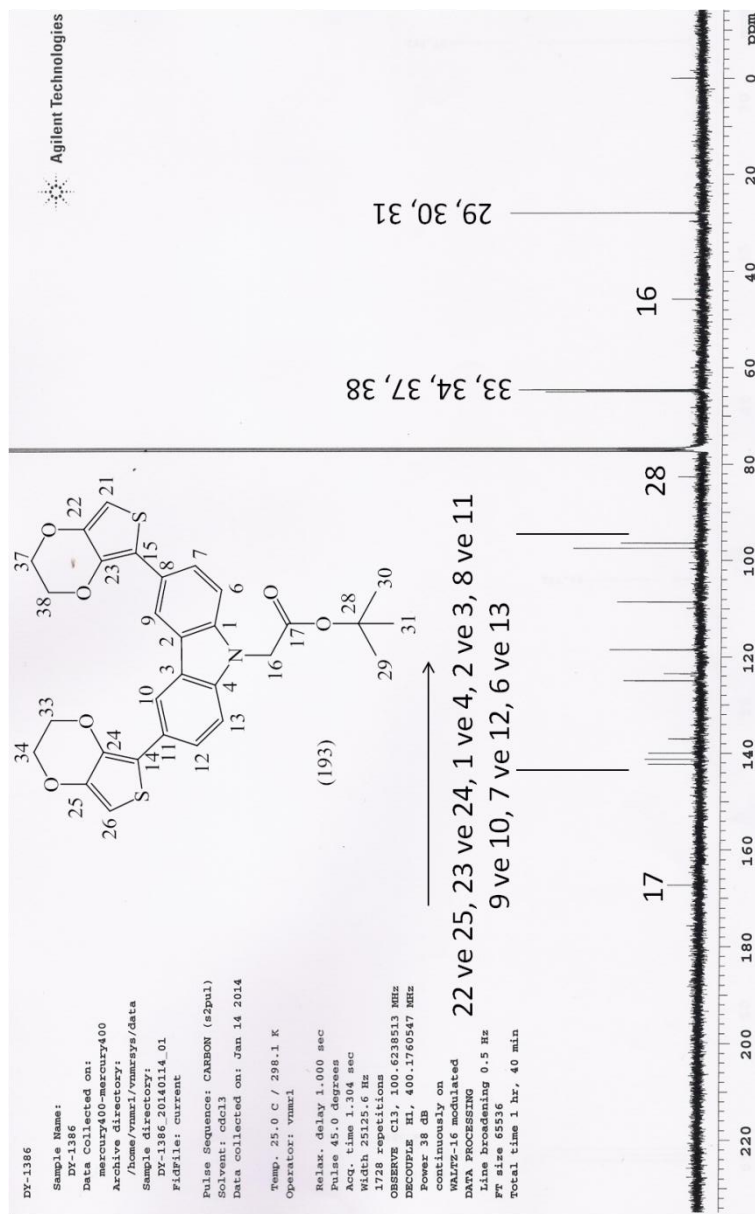
EK 1.35 Tert-bütül 2-(3,6-bis(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-9H-karbazol-9-il)asetatın (193) FTIR spektrumu



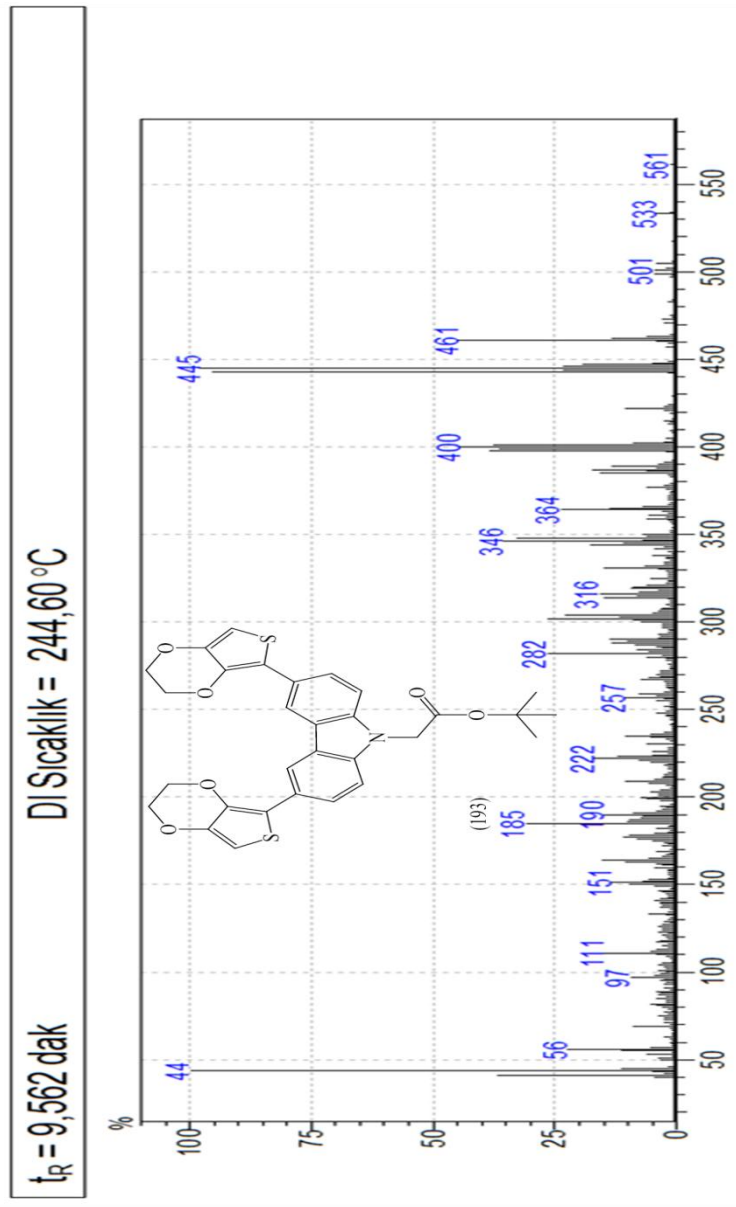
EK 1.35.1 Tert-bütül 2-(3,6-bis(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-9H-karbazol-9-il)asetatın (193) ¹H NMR spektrumu



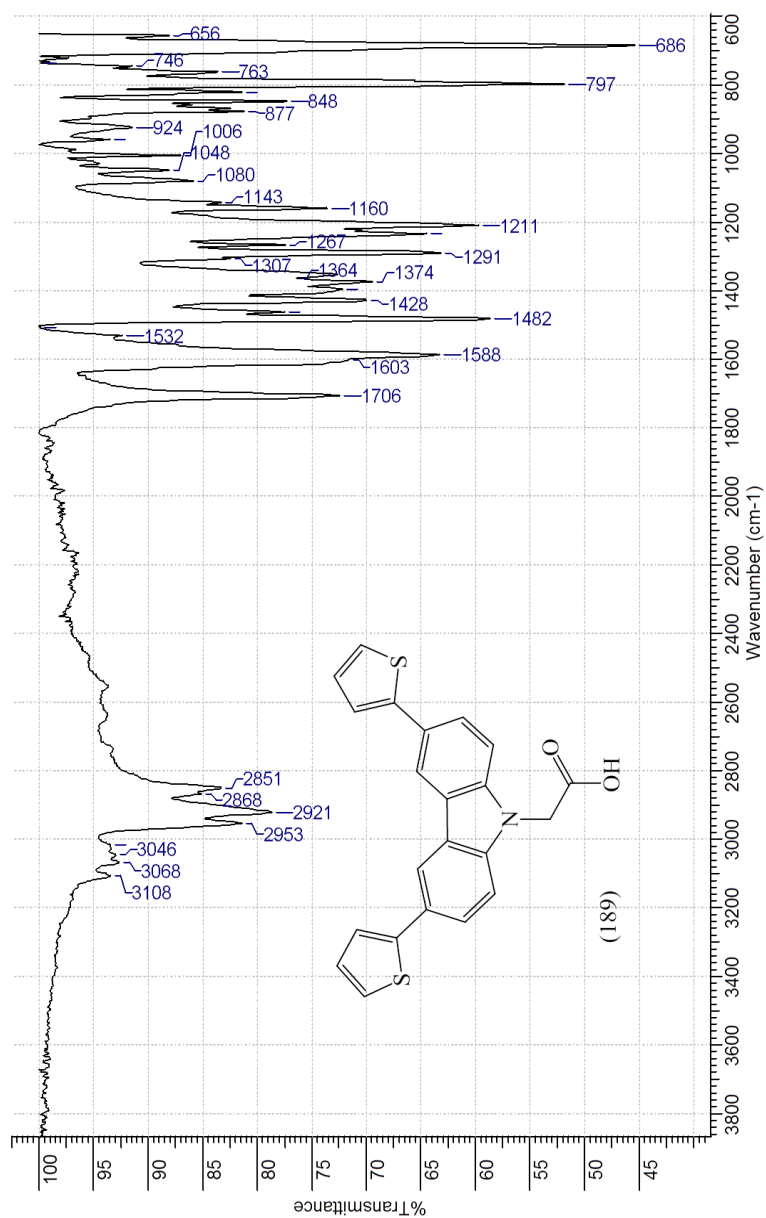
EK 1.35.2 Tert-bütül 2-(3,6-bis(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-9H-karbazol-9-il)asetatın (193) ¹³C NMR spektrumu



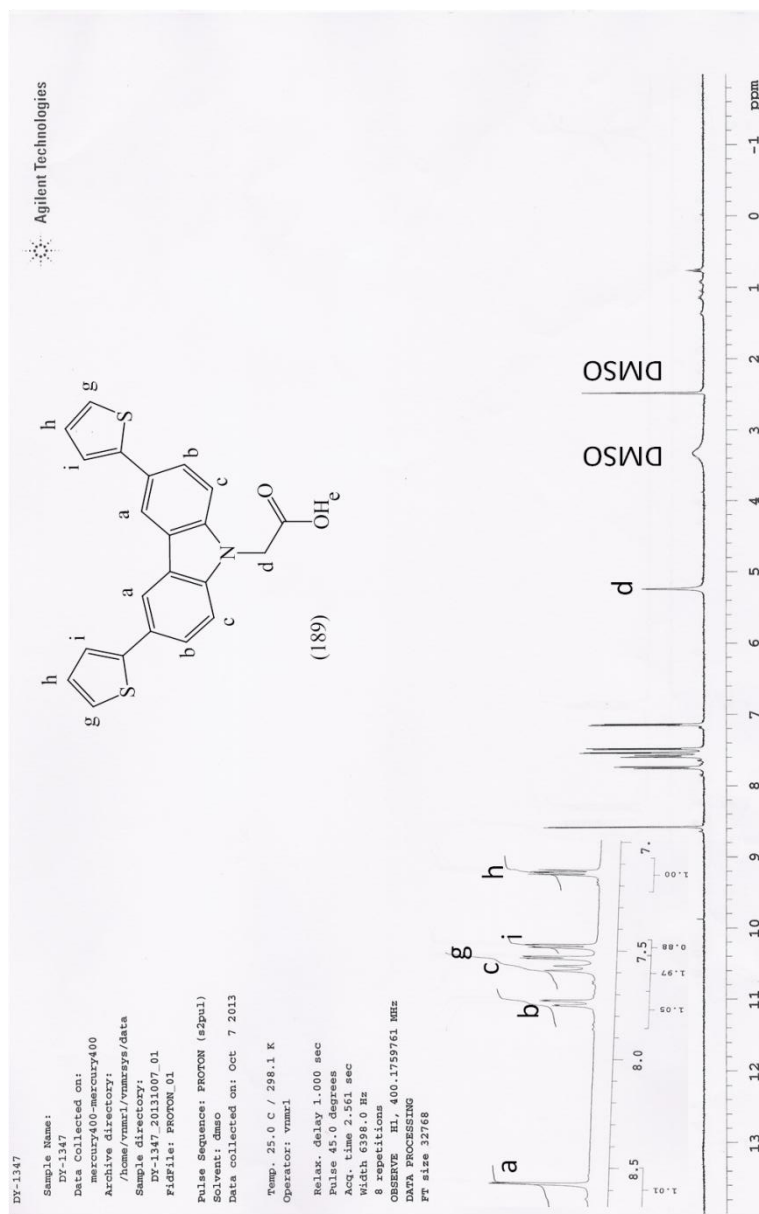
EK 1.35.3 Tert-bütüil 2-(3,6-bis(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-9H-karbazol-9-il)asetatın (193) kütle spektrumu



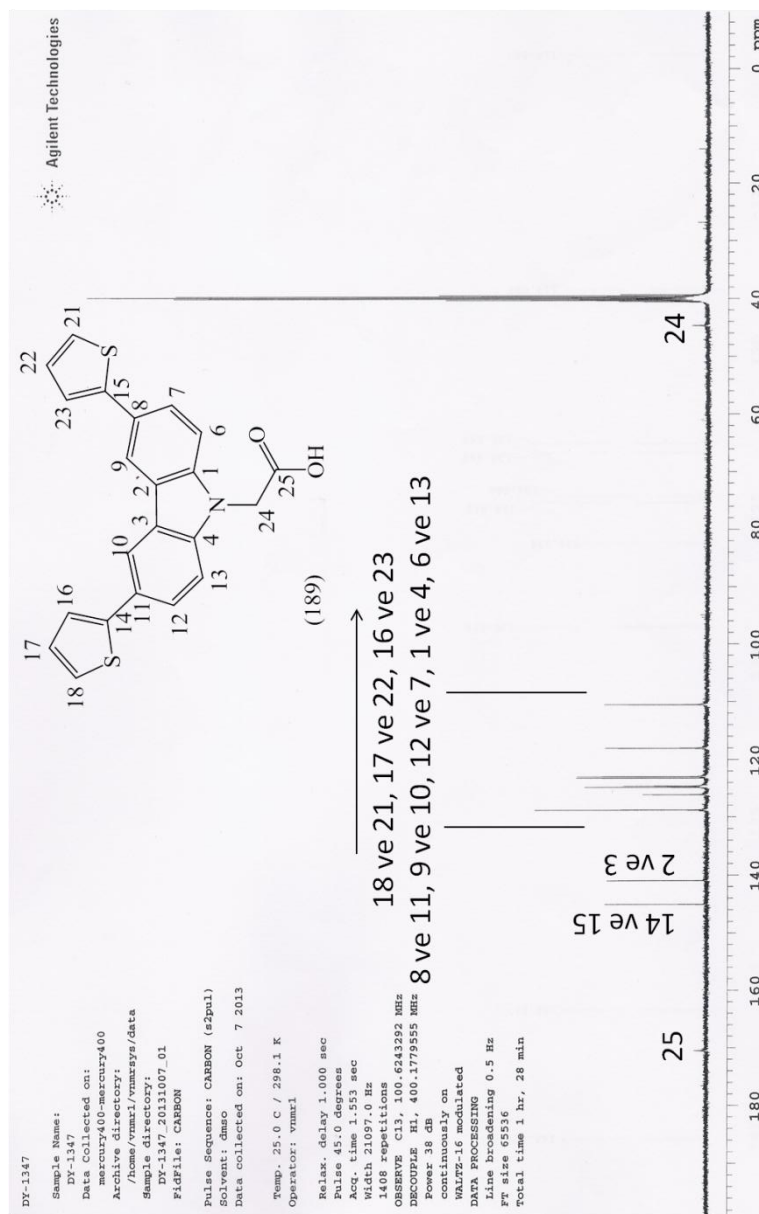
EK 1.36 2-(3,6-Di(tiyofen-2-il)-9H-karbazol-9-il)asetik asitin (189) FTIR spektrumu



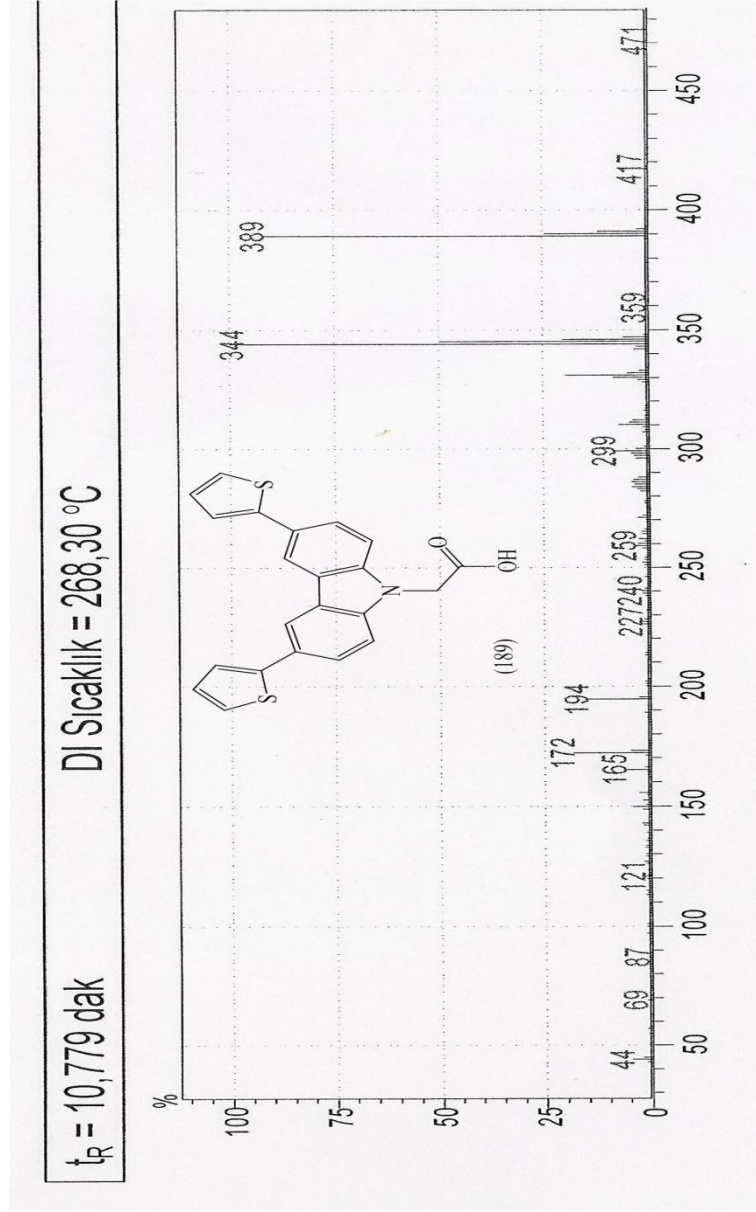
EK 1.36.1 2-(3,6-Di((tiyofen-2-il)-9H-karbazol-9-il)asetik asitin (189) ¹H NMR spektrumu



EK 1.36.2 2-(3,6-Di(tiyofen-2-il)-9H-karbazol-9-il)asetik asitin (189) ¹³C NMR spektrumu

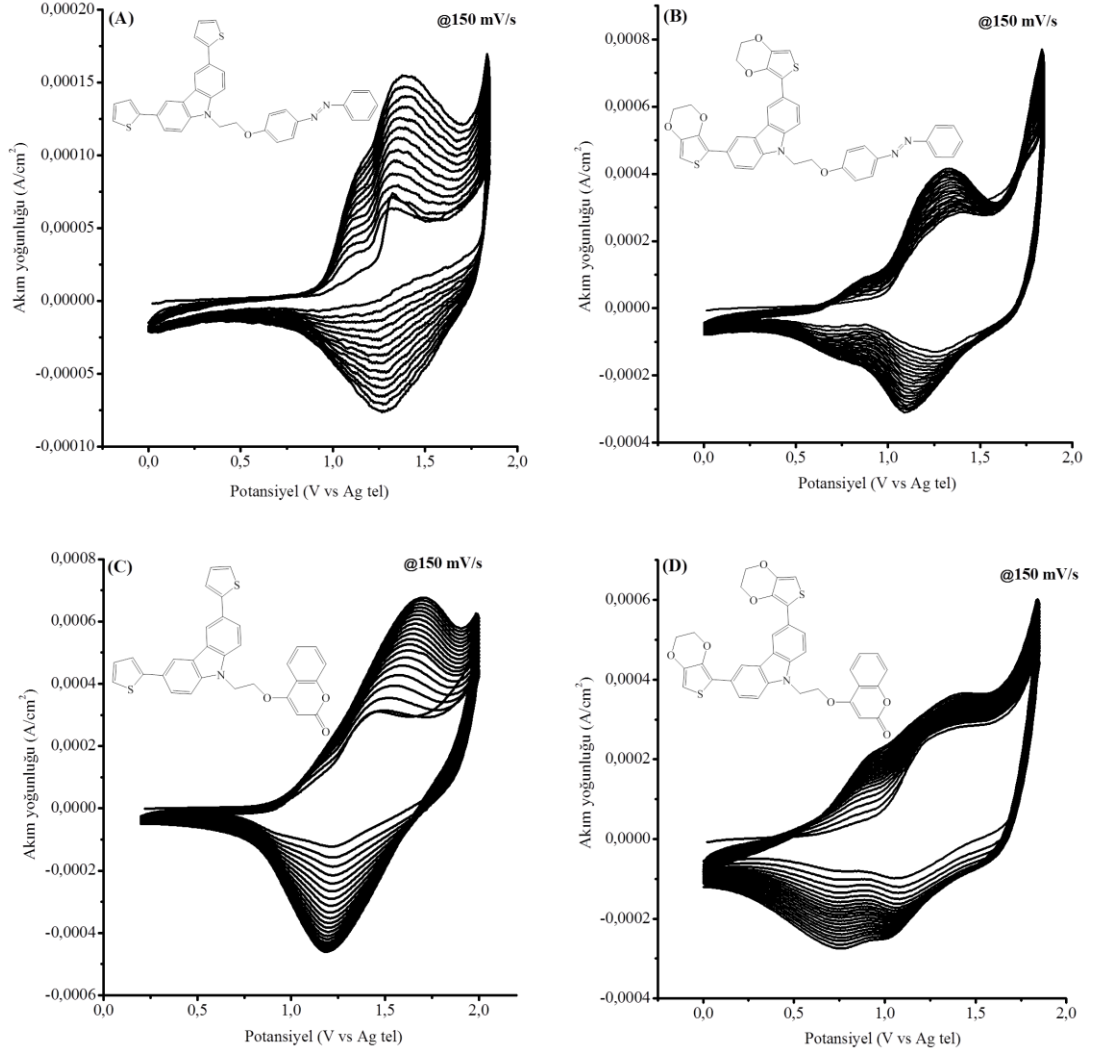


EK 1.36.3 2-(3,6-Di((tiyofen-2-il)-9H-karbazol-9-il)asetik asitin (189) kütle spektrumu



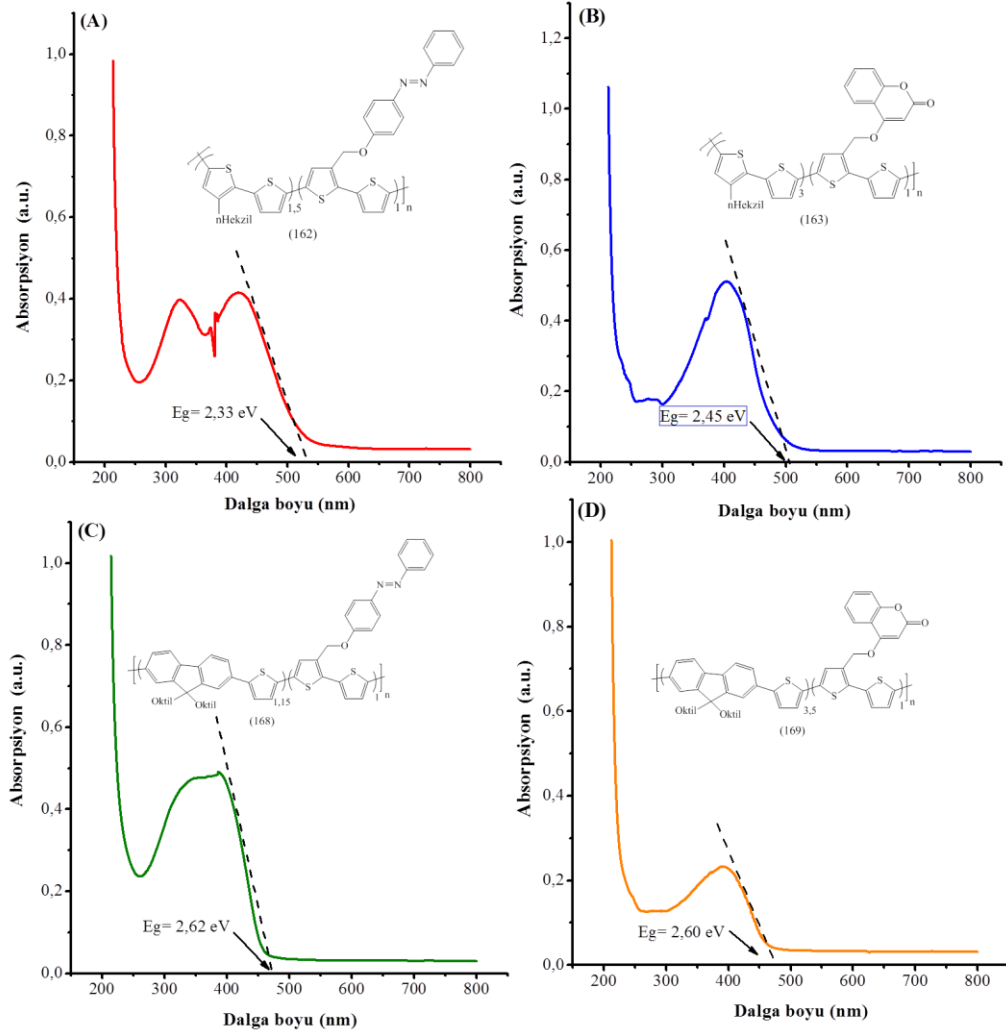
EK 2

EK 2.1 Azobenzen ve kumarin halka sistemleri içeren tiyofen-karbazol-tiyofen yapısındaki monomerlerin dönüşümlü voltamogramları



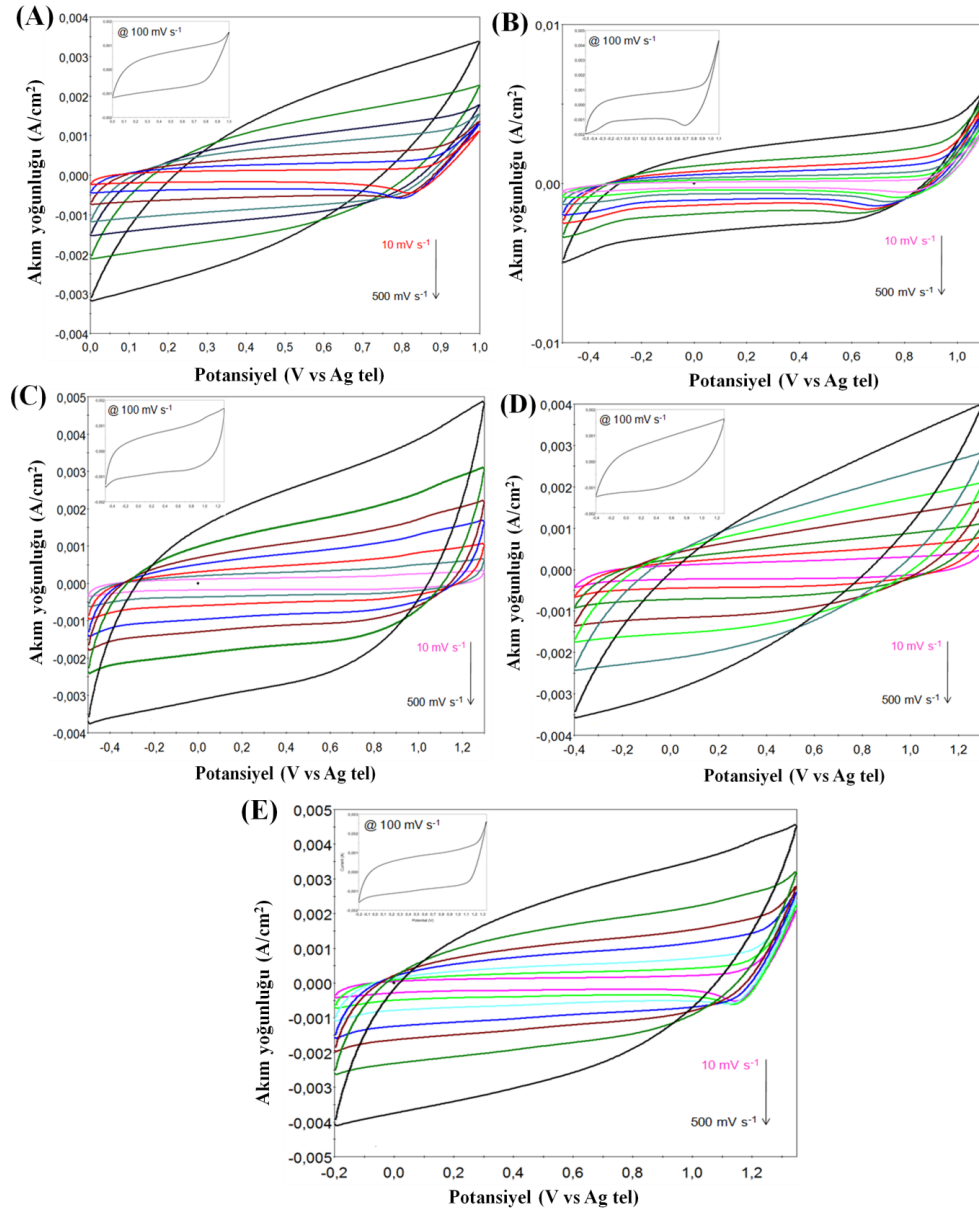
- Poli(9-(2-(4-(fenildiazenil)fenoksi)etil)-3,6-di(tiyofen-2-il)-9H-karbazol)' ün **(137a)** dönüşümlü voltamogramı: $E_{ox,monomer} \sim +1,82$ V, $E_{ox,polimer} = +1,38$ V.
- Poli(3,6-bis(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-9-(2-(4-fenildiazenil)fenoksi)etil)-9H-karbazol)' ün **(154)** dönüşümlü voltamogramı: $E_{ox,monomer} \sim +1,80$ V, $E_{ox,polimer} = +1,31$ V.
- Poli(4-(2-(2-(3,6-ditiyofen-2-il)-9H-karbazol-9-il)etoksi)-2H-kromen-2-on)' un **(138a)** dönüşümlü voltamogramı: $E_{ox,monomer} \sim +1,95$ V, $E_{ox,polimer} = +1,65$ V.
- Poli(4-(2-(3,6-bis(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-9H-karbazol-9-il)etoksi)-2H-kromen-2-on)' un **(155)** dönüşümlü voltamogramı: $E_{ox,monomer} \sim +1,78$ V, $E_{ox,polimer} = +1,30$ V.

EK 2.2 Azobenzen ve kumarin halka sistemleri içeren çözünür iletken polimerlerin UV-Vis absorpsiyon spektrumları



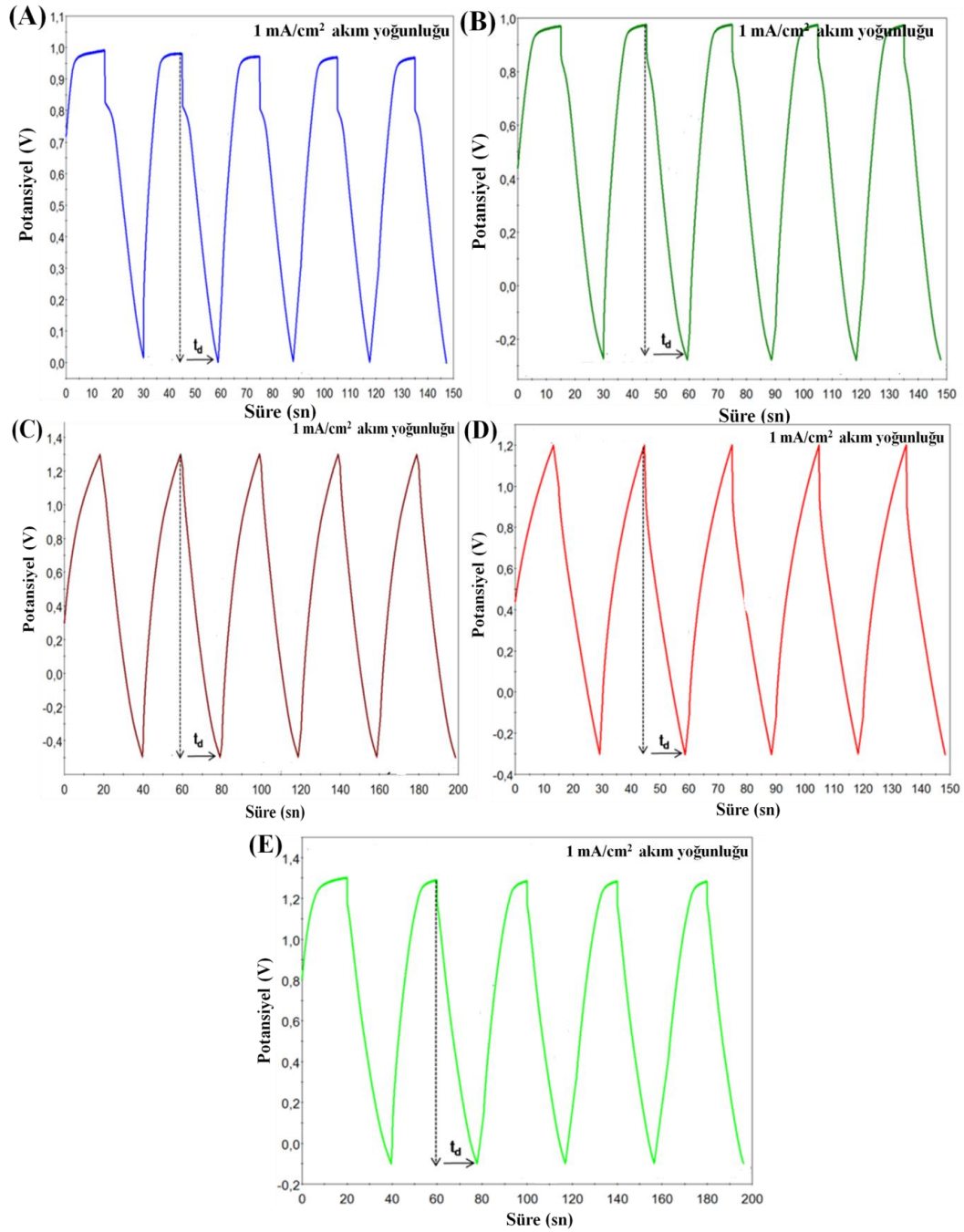
- Poli(1-(4-((4''-hekzil-[2,2':5',2'':5'',2'''-tetratiyofen]-3'-il)metoksi)fenil)-2 fenildiazen)'in **(162)** UV-Vis spektrumu
- Poli(4-((3''-hekzil-[2,2':5',2'':5'',2'''-tetratiyofen]-3'-il)metoksi)-2H-kromen-2-on)'un **(163)** UV-Vis spektrumu
- Poli(1-(4-((5''-(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il)-[2,2':5',5''-tertiyofen]-3'-il)metoksi)fenil)-2-fenildiazen)' in **(168)** UV-Vis spektrumu
- Poli(4-((5''-(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il)-[2,2':5',2''-tertiyofen]-3'-il)metoksi)-2H-kromen-2-on)' un **(169)** UV-Vis spektrumu

EK 2.3 pTDQ kaplı grafit elektrot malzemesiyle kurulan asimetrik hücrenin farklı elektrolitik ortamlardaki dönüşümlü voltamogramları



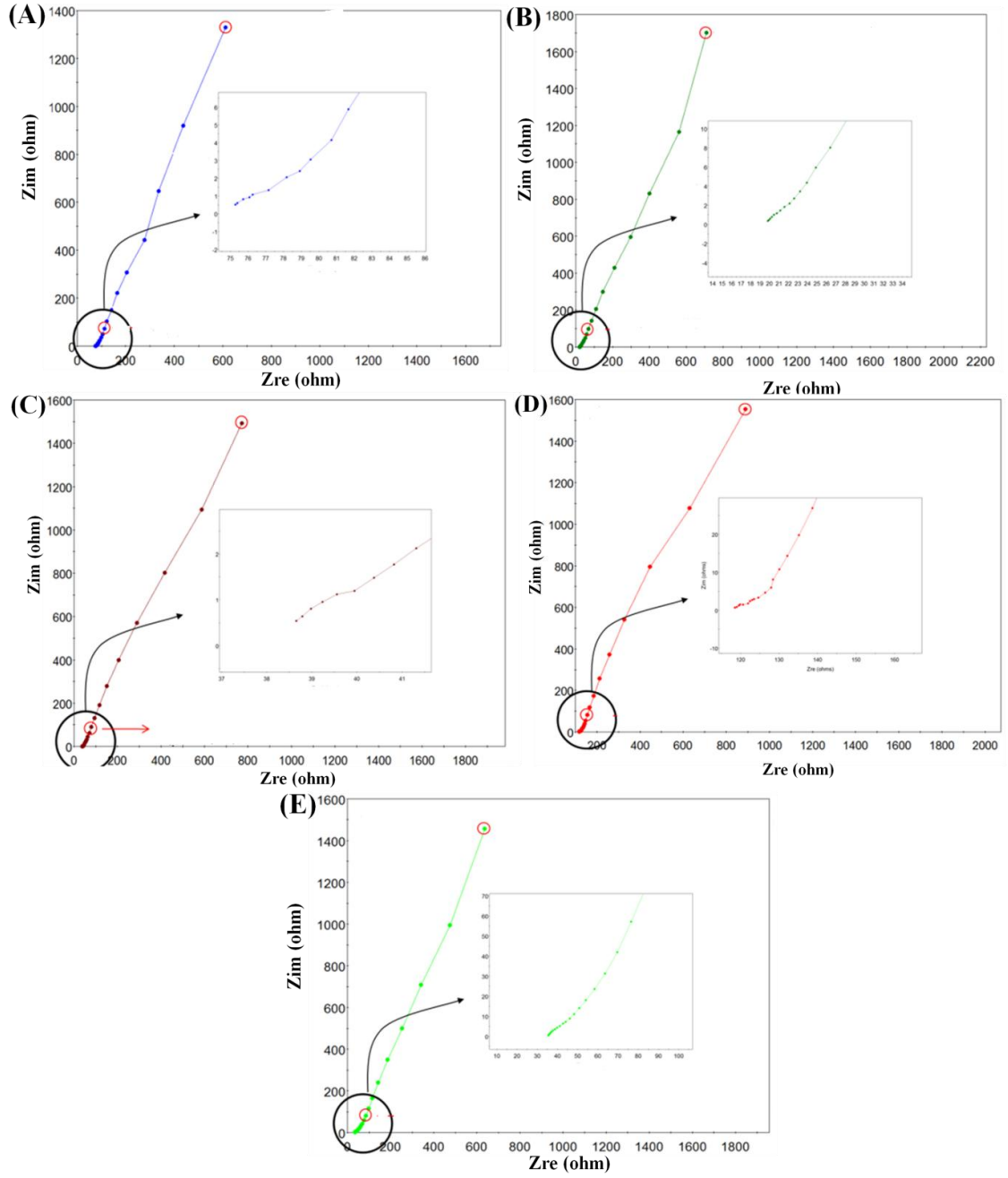
- 0,1 M Et₄NBr/MeCN destek elektroliti
- 0,1 M Bu₄NBr/MeCN destek elektroliti
- 0,1 M Bu₄PF₆/MeCN destek elektroliti
- 0,1 M LiClO₄/MeCN destek elektroliti
- 0,1 M 1-Bütül-3-metilimidazolyum klorür/MeCN destek elektroliti

EK 2.3.1 pTDQ kaplı grafit elektrot malzemesiyle kurulan asimetrik hücrenin farklı elektrolitik ortamlardaki sabit akım şarj-deşarj testleri



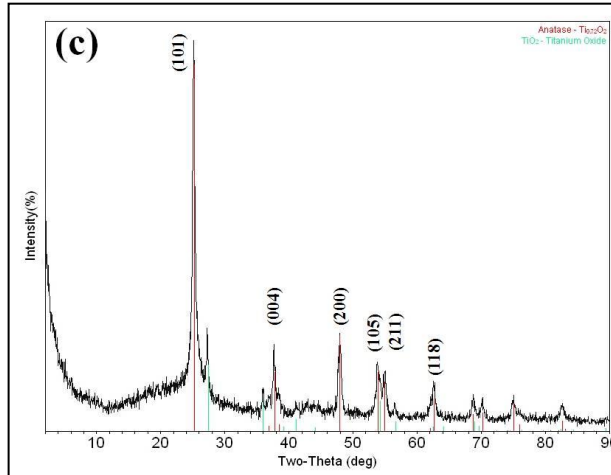
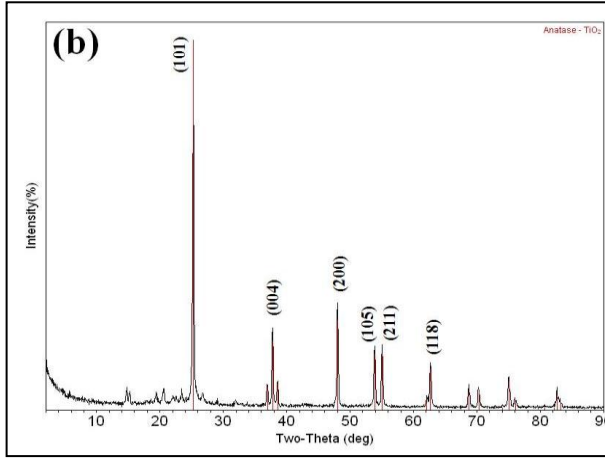
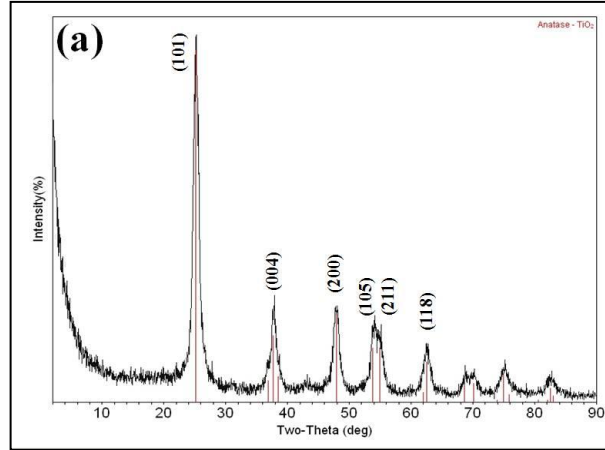
- 0,1 M Et₄NBr/MeCN destek elektroliti
- 0,1 M Bu₄NBr/MeCN destek elektroliti
- 0,1 M Bu₄PF₆/MeCN destek elektroliti
- 0,1 M LiClO₄/MeCN destek elektroliti
- 0,1 M 1-Bütıl-3-metilimidazolyum klorür/MeCN destek elektroliti

EK 2.3.3 pTDQ kaplı grafit elektrot malzemesiyle kurulan asimetrik hücrenin farklı elektrolitik ortamlardaki Nyquist eğrileri



- $0,1 \text{ M Et}_4\text{NBr/MeCN}$ destek elektroliti
- $0,1 \text{ M Bu}_4\text{NBr/MeCN}$ destek elektroliti
- $0,1 \text{ M Bu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ destek elektroliti
- $0,1 \text{ M LiClO}_4/\text{MeCN}$ destek elektroliti
- $0,1 \text{ M 1-Bütıl-3-metilimidazolyum klorür/MeCN}$ destek elektroliti

EK 2.4 pTCAA/TiO₂ kompozit redoks aktif elektrot malzemesine ait XRD desenleri



- a. pTCAA/TiO₂ (3-5 nm) kompozit malzeme XRD deseni
- b. pTCAA/TiO₂ (21 nm) kompozit malzeme XRD deseni
- c. pTCAA/TiO₂ (210 nm) kompozit malzeme XRD deseni

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Deniz YİĞİT
Doğum Yeri : Altındağ / ANKARA
Doğum Tarihi : 23.05.1982
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Anıttepe Lisesi (Haziran 1999)
Lisans : Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü (Haziran 2005)
Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
Kimya Anabilim Dalı (Eylül 2005- Temmuz 2008)

SCI Yayınlar

- [1]. Mustafa Güllü and **Deniz Yiğit**, “Microwave-Assisted Synthesis of Furo[3,2-c]-1,8-Naphthyridines”, *Synthetic Communications* 41 (2011) 1881-1888.
- [2]. Mustafa Güllü and **Deniz Yiğit**, “A Novel Asymmetric Pseudocapacitor Based On Poly(5,12-Dihydrothieno[3',4':2,3][1,4]dioxocino[6,7-b]quinoxaline) Coated Graphite Anode and Poly(ethylenedioxythiophene) Coated Graphite Cathode”, *Synthetic Metals* 162 (2012) 1434-1442.
- [3]. Emel Ermiş, **Deniz Yiğit**, Mustafa Güllü, “Synthesis of Poly(N-alkyl-3,4-dihydro thieno[3,4-b][1,4]oxazine) Derivatives and Investigation of Their Supercapacitive Performances For Charge Storage Applications”, *Electrochimica Acta* 90 (2013) 623-633.
- [4]. **Deniz Yiğit**, Tuğba Güngör, Mustafa Güllü, “Poly(thieno[3,4-b][1,4]dioxine) and poly([1,4][2,3-c] pyrrole) derivatives: p- and n-dopable redox-active electrode materials for solid state supercapacitor applications”, *Organic Electronics* 14 (2013) 3249-3259.
- [5]. **Deniz Yiğit**, Yasemin Arslan Udum, Mustafa Güllü, Levent Toppare, “Electrochemical and optic properties of novel terthienyl based azobenzene, coumarine and fluorescein containing polymers: Multicolored electrochromic polymers”, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 712 (2014) 215-222.

- [6]. **Deniz Yiğit**, Mustafa Güllü, Tuğrul Yumak, Ali Sınağ, “The heterostructured poly(3,6-dithien-2-yl-9H-carbazol-9-yl acetic acid)/TiO₂ nanoparticles composite redox-active materials as both anode and cathode for high-performance symmetric supercapacitor applications”, *RSC Journal of Materials Chemistry A* 2 (18) (2014) 6512-6524.

Uluslararası Kongreler

- [1]. **Deniz Yiğit**, Seda CAN, Ebru SAYGEÇİTLİ, Mustafa GÜLLÜ, “Electrochemical Cyclisation of 2-Allyloxyypyrido[1,2-a]pyrimidine-4-ones To Their Furo-Derivatives”, 8th International Electrochemistry Meeting, Side, 8-11 October 2009, Antalya.
- [2]. **Deniz Yiğit**, Mustafa GÜLLÜ, “Investigation of Pseudocapacitor Behavior of Poly(5,12-Dihydrothieno[3',4':2,3][1,4]dioxocino[6,7-b]quinoxaline) modified electrode”, 75th Prauge Meetings on Macromolecules, Conducting Polymers, Prauge, 10-14 July 2011, Czech Republic.
- [3]. **Deniz Yiğit**, Tuğba KIZILDAĞ, Mustafa GÜLLÜ, “Synthesis and Polymerisation of Novel Thiophene Monomers and Investigation of Their Supercapacitor Applications” 9th International Electrochemistry Meeting, Çeşme, 25-29 September 2011, İzmir.

Ulusal Kongreler

- [1]. **Deniz Yiğit**, Özlem AKAGÜNDÜZ, Mustafa GÜLLÜ, “Tiyofen-3-karbonitril ve Tiyofen-3,4-dikarbonitrilin Elektrokimyasal ve Kimyasal İndirgenmelerinin Araştırılması”, 7. Elektrokimya Günleri, Hacettepe Üniversitesi, 28-30 Haziran 2006, Ankara.
- [2]. **Özlem AKAGÜNDÜZ**, **Deniz Yiğit**, Mustafa GÜLLÜ, “3-Bromtiyofen ve 3,4-Dibromtiyofenin Elektrokimyasal Sübstitüsyon Reaksiyonlarının İncelenmesi”, 7. Elektrokimya Günleri, Hacettepe Üniversitesi, 28-30 Haziran 2006, Ankara.
- [3]. **Deniz Yiğit**, Mustafa GÜLLÜ, “Bazı Piridol[1,2-a]pirimidin Türevlerinin Sentezi ve 1,8-Naftiridin Dönüşüm Reaksiyonlarının incelenmesi, XXII. Ulusal Kimya Kongresi, Doğu Akdeniz Üniversitesi, 6-10 Ekim 2008, Mağusa, Kıbrıs