



YENİ BİR ELEKTROKROMİK POLİMER: POLİ[1,5-(1-PIROLİL)-9,10-ANTRAKİNON]

¹Sultan Şule DOĞU, ²Handan Kamış, ³Bircan HASPULAT

^{1,2,3}Selçuk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, KONYA
¹sultansuledogu@gmail.com, ²handankamis@selcuk.edu.tr, ³bircanhaspulat@hotmail.com

(Geliş/Received: 15.04.2015 ; Kabul/Accepted in Revised Form: 29.04.2015)

ÖZET: Bu çalışmada; yapısında pirol (Py) ve antrakinonu bir arada bulunduran yeni 1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinin monomeri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu yeni monomerin yapısal karakterizasyonu Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FTIR) ve ¹H-NMR Spektroskopisi yöntemleriyle gerçekleştirilmiş, elektrokimyasal davranışı ise dönüşümlü voltametri (CV) yöntemiyle incelenmiştir. 1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinin monomeri TBAPF destek elektroliti içeren nitrobenzen çözücü ortamında sürekli potansiyel taraması yapılarak ITO (indiyum kalay oksit) kaplı cam elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak polimerleştirilmiştir. Üretilen yeni polimer filmin elektrokimyasal karakterizasyonu dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri (CA) yöntemleriyle gerçekleştirilmiştir. Polimer filmin iletkenliği dört nokta iletkenlik ölçüm yöntemi ile ölçülmüş, morfolojik yapısı Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ile incelenmiştir. FTIR spektroskopisi ve UV görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi ile spektroskopik analizler yapılmıştır. Üretilen polimer filmin elektrokromik özelliklerinin incelenmesi amacıyla optokimyasal çalışmalar yapılmıştır. Polimer filmin optik zıtlığı 750 nm’de % 50 olarak bulunmuştur. Polimerin iletkenliği 1.83x10⁻³ S/cm olarak ölçülmüştür. Polimer filmin rengi yükseltgenme sırasında laciverte, indirgenme sırasında koyu turuncuya yakın renk almıştır.

Anahtar Kelimeler: Antrakinin, Pirol, İletken polimerler, Elektrokimyasal polimerizasyon, Elektrokromizm

A Novel Electrochromic Polymer: Poly[1,5-(1-Pyrrolyl)-9,10-Anthraquinone]

ABSTRACT: In this study; a novel monomer 1,5-(1-pyrrolyl)-9,10-anthraquinone which contains pyrrole (Py) and anthraquinone was synthesized. The structure of the synthesized novel monomer was characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and ¹H-NMR Spectroscopy methods; electrochemical behavior of the monomer was investigated by cyclic voltammetry (CV) method. Electropolymerization of 1,5-(1-pyrrolyl)-9,10-anthraquinone monomer in nitrobenzene solvent medium that contains supporting electrolyte TBAPF was carried out on ITO-coated glass electrode surface through continuous scanning of operating voltage. The produced novel polymer film’s electrochemical characterization was performed with cyclic voltammetry and chronoamperometry (CA) methods. The electrical conductivity of the polymer was measured by four-point conductivity method; the morphology of the polymer was analyzed by scanning electron microscopy (SEM). Spectroscopic analysis was carried out by FTIR spectroscopy and UV-Vis absorption spectroscopy. Some optoelectrochemical studies were done to investigate polymer film’s electrochromic properties. Optic contrast of the polymer film was found % 50 at 750 nm. Polymer conductivity was measured range of 1.83x10⁻³ S/cm. Polymer film’s color was close to dark orange when the polymer was reduced and color of the polymer film was dark blue tone while the polymer was oxidizing.

Key Words: Anthraquinone, Pyrrole, Conductive polymers, Electrochemical polymerization, Electrochromism

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

İletken polimerler yüksek elektron-boşluk çifti iletimi özelliğine sahip polimerlerdir (Ferrere ve diğ., 1997; Shaheen ve diğ., 2001). İletken polimerlerin üretimlerinin kolay olmasının yanında, ekonomik ve teknolojik önemleri, kimyasal ve termal açıdan kararlı olmaları, elektriksel ve fiziksel özelliklerinden dolayı bilim adamlarının iletken polimerlerler üzerindeki araştırmaları gün geçtikçe artmaktadır (Bagheri ve diğ., 2013).

Polipirol (PPy) endüstriyel uygulamalar için umut vadeden iletkenler polimerlerden birisidir ve çevresel kararlılığı, çözünürlük özellikleri ve iletkenliğinin yüksek olmasından dolayı ilgi çekmektedir (Zhang ve diğ., 2010; Li ve diğ., 2011). PPy polimerinin fiziksel, kimyasal ve elektriksel özelliklerinin iyi olmasından dolayı süperkapasitör (Shinde ve diğ., 2014; Zhang ve diğ., 2014), elektrokromizm (Coelho ve diğ., 2014), güneş hücreleri (Sookhakian ve diğ., 2014), fotokataliz (Zhang ve diğ., 2012; Duan ve diğ., 2013) gibi çok farklı uygulamalarda geniş bir şekilde kullanılmaktadır. Fonksiyonel gruplar sayesinde monomer ve polimerin özelliklerinde hassas ayarlama yapılabilmesi nedeniyle bu polimerlerin fonksiyonel türevlerine yönelik ilgi giderek daha da artmaktadır (Skompska ve diğ., 2007). Farklı polimer ana zincirlerinin kullanılması veya polimerlerin spesifik fonksiyonel gruplarla modifikasyonu yolu ile polimerlerin yapıları ve özellikleri değiştirilebilmektedir (Çamurlu ve diğ., 2012). İletken polimerler arasında polipirol katkılı olanlar elektriksel uygulamalar, elektromanyetik etkileşimli ekran filmleri, elektroaktif polimer işleticiler ve tüm iletken kompozitler için oldukça umut veren malzemelerdir (Huang ve diğ., 2008).

Elektrokromik uygulamalarda geçiş metal oksitler, iletken polimerler, viyolojenler, aromatik dikinonlar ve aromatik imidler gibi yapılar sıklıkla kullanılmaktadır (Sui ve Fu, 2009). Kinonlar doğal renklidir ve bu nedenle boyar madde endüstrisinde renklendirici olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Yang ve diğ., 2004). Antrakinon boyalar; yüksek kimyasal, foto ve elektrokimyasal kararlılıkları nedeniyle oldukça ilgi çekicidir. Antrakinon serilerindeki bileşiklerle bütün görünür bölge aralığında absorpsiyon yapan polimerler sentezlemek mümkündür. Antrakinon türevleri etkili elektrokromik malzemeler olmasına rağmen poli antrakinon ve antrakinon imidler hakkında yapılan çalışmalar sınırlıdır.

Bu çalışmada, pirol ve antrakinon kısımları içeren yeni bir polimerin elektrokimyasal olarak sentezi amaçlanmıştır. Pirol türevli antrakinon bileşiği olan 1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon monomeri sentezlenmiştir. Monomerin elektropolimerizasyonu sürekli potansiyel taraması ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen polimerin elektrokimyasal karakterizasyonu elektrokimyasal teknikler kullanılarak tamamlanmış ve spektroeletrokimyasal çalışmalarla sentezlenen yeni polimerin optik özelliklerindeki değişimler incelenmiştir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM (MATERIAL AND METHOD)

2.1. Malzemeler (Materials)

1,5-diamino-antrakinon (Alfa Aesar), dimetoksitetrahidrofuran (Merck), buzlu asetik asit (Merck), nitrobenzen (Merck), tetrabutil amonyum heksaflorofosfat (TBAPF, Aldrich), sodyum bikarbonat (NaHCO_3 , Merck), kalsiyum klorür (CaCl_2 , Merck), tetrahidrofuran (THF, Merck), silikajel 60F254 alüminyum sayfa, toluen (Merck), etanol (Teknik Kimya), aseton (Merck), azot gazı (Ar Oksijen), kloroform (CdCl_3 , Merck) herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan temin edildiği gibi kullanılmıştır.

2.2. Ekipmanlar (Equipments)

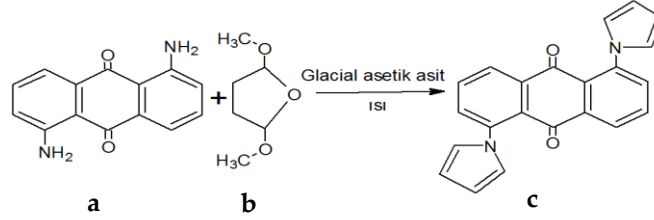
Monomerin elektrokimyasal sentezi ve polimerin elektrokimyasal karakterizasyonu Ivium compactstat potentiostat cihazı ile tamamlanmıştır. Monomerin yapısal karakterizasyonunu tamamlamak amacıyla Varian 400 (MHz) spektrofotometresi ile $^1\text{H-NMR}$ spektrumları ve Perkin Elmer

Spectrum 100 cihazı ile FTIR spektrumları kaydedilmiştir. UV görünür bölge absorpsiyon spektrumları Ocean Optics HR 4000 cihazı ile kaydedilmiştir. Elektropolimerizasyon ardından elde edilen polimer filmin morfolojisinin incelenmesi için Zeiss marka SEM cihazı, iletkenlik ölçümleri için ise dört nokta iletkenlik ölçüm cihazı Entek (FPP-460) kullanılmıştır.

2.3. Deneyle ve Analizler (Experiments and Analyses)

2.3.1. 1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon monomerinin sentezi (Synthesis of 1,5-(1-pyrrolyl)-9,10-anthraquinone monomer)

2,4 g 1,5-diamino-antrakinon, 50 ml buzlu asetik asitte 100 mL'lik iki boyunlu cam bir balon içerisinde çözülmüştür. Elde edilen karışım manyetik karıştırıcıda geri soğutucu altında ısıtmaya başlanmıştır. Ardından her 15 dk'da bir 1 ml toplamda 4 ml dimetoksitetrahidrofuran (DMF) bir damlalık yardımıyla karışıma eklenmiştir. Çözelti sabit sıcaklık altında geri soğutucuya bağlı yağ banyosunda 24 saat boyunca reflaks edilmiştir.



Şekil 1. Monomerin sentez reaksiyonu **a)**1,5-diamino-antrakinon, **b)** DMF, **c)** 1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon-Synthesis reaction of monomer **a)**1,5-diamino-anthraquinone **b)** DMF **c)**1,5-(1-pyrrolyl)-9,10-anthraquinone

Reaksiyonun ilerlemesi ince tabaka kromatografisi (TLC) ile takip edilmiş ve başlangıç maddesi kaybolana kadar reflaks işlemine devam edilmiştir. Reaksiyon karışımında ürün yürütücü faz olarak etil asetat/toluen karışımı (1:5), durgun faz olarak silikajel 60 F₂₅₄ kullanılarak ince tabaka kromatografisi ile ayrılmıştır. Reaksiyon sonunda yeni bir ürünün varlığı, ultraviyole ışık altında TLC ile belirlenmiştir.

Ürün içerisindeki asetik asidin uzaklaştırılması için mikro damıtma düzeneği kurulmuştur. Kalan çökeltilere sıcakken köpürme bitene kadar NaHCO₃ ilave edilmiştir. 100 mL'ye yakın etil asetat ekleyip ayırma hunisi içinde ekstraksiyon uygulanmış ve dipteki berrak çözelti atılmıştır. Ayırma hunisinde üstte kalan organik fazı ayırıp içerisine bir miktar CaCl₂ ilave edip ağzını kapalı olarak bekletilmiştir. CaCl₂, süzgeç kağıdıyla, ayırma hunisini tıkayan parçacıklar da cam elyafı yardımıyla süzülmiştir. Elyafın üzerinde kalan parçacıklar ve CaCl₂ ayırmak için süzülen kağıtlar da THF ile yıkanıp süzülmiştir. Oluşan çözeltilerin çözücülerini döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılmasıyla siyaha yakın renkte ürün elde edilmiştir.

2.3.2. 1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu (Electrochemical polymerization of Poly[1,5-(1-pyrrolyl)-9,10-anthraquinone] monomer)

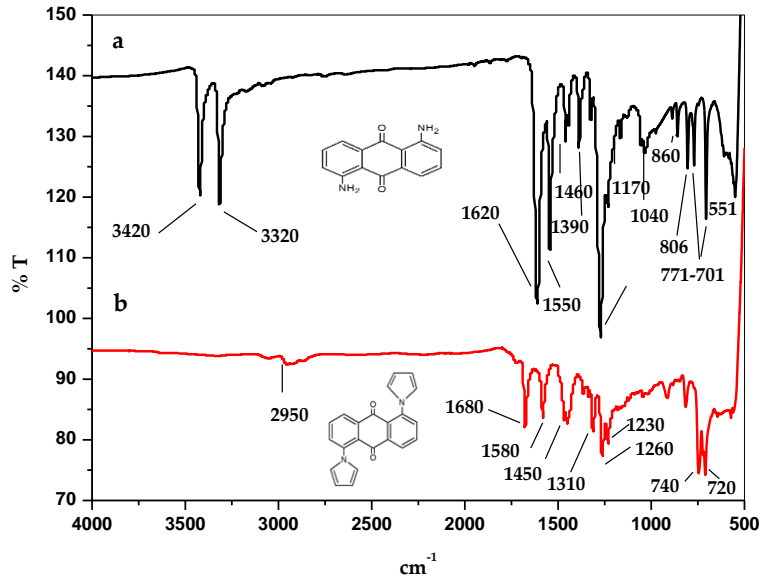
Monomerin elektrokimyasal polimerizasyonu ve elde edilen polimer filmin elektrokimyasal davranışı dönüşümlü voltametri yöntemiyle incelenmiştir. Elektrokimyasal polimerizasyon; oda sıcaklığında ve 0,1 M TBAPF/nitrobenzen destek elektrolit/çözücü ortamında, azot atmosferinde dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Dönüşümlü voltametri üç elektrotlu hücrede, referans elektrot olarak Ag/Ag⁺ tel, çalışma elektrotu olarak ITO (indiyum kalay oksit) kaplı cam ve karşıt elektrot olarak Pt tel kullanılmıştır. Elektroaktifliği en iyi olan polimer filmin eldesi için monomerin yükseltgenme ve indirgenme piklerinin gözlemlendiği potansiyel tarama aralığı araştırılmıştır. Polimerizasyon için seçilen en uygun potansiyel tarama aralığında; potansiyel tarama hızı, monomer derişimi ve döngü sayısı gibi bazı parametrelerin de polimerizasyona etkisi incelenmiştir.

Polimer filmin, uygulanan potansiyelin değişmesi ile elektronik geçişlerindeki değişiklikleri incelemek için spektroeletrokimyasal çalışmalar yapılmıştır. Spektroeletrokimyasal çalışmaları monomer içermeyen 0,1 M TBAPF/nitrobenzen destek elektrolit/çözücü ortamında, üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede gerçekleştirilmiştir. Poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinin] filminin absorpsiyon spektrumları farklı potansiyel değerleri uygulanarak kaydedilmiştir. Kronoabsortimetri yöntemi olarak bilinen, kronoamperometri ve optik spektroskopisi yöntemleri birleştirilerek polimer filmin %T değerlerindeki değişimler incelenmiştir.

3. BULGULAR VE SONUÇLARIN İRDELENMESİ (RESULTS and DISCUSSIONS)

3.1. 1,5-(1-Pirolil)-9,10-Antrakinin Monomerinin Spektroskopik Karakterizasyonu (Spectroscopic characterization of 1,5-(1-pyrrolyl)-9,10-anthraquinone)

Monomerin yapısal karakterizasyonu FTIR ve ¹H-NMR spektroskopisi yöntemleri ile incelenmiştir. Sentezlenen 1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinin monomerinin yapısını aydınlatmak için 1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakine ait absorpsiyon pikleri, başlangıç maddesi olan 1,5-diamino-antrakininonun absorpsiyon pikleriyle karşılaştırılmıştır. Şekil 2'de analitik saflıktaki 1,5-diamino-antrakininon ile sentezlenen 1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakininon monomerinin FTIR spektrumları karşılaştırılarak verilmiştir.



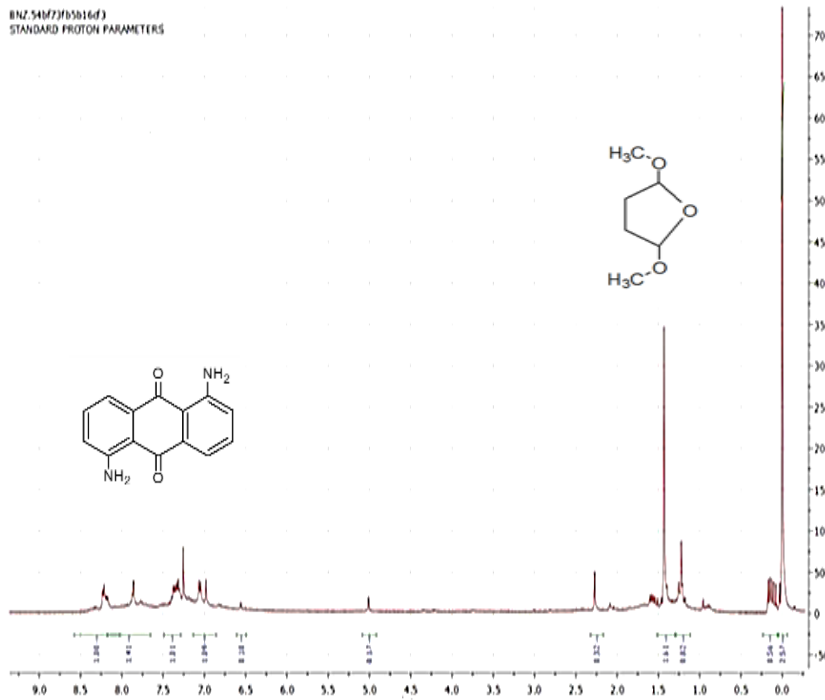
Şekil 2. a) 1,5-diamino-antrakininon ve b) 1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakininon monomerine ait FTIR spektrumu-
FTIR spectra of a) 1,5-diamino-anthraquinone and b) 1,5-(1-pyrrolyl)-9,10-anthraquinone monomer

Şekil 2a'da analitik saflıktaki 1,5-diamino-antrakininona ait FTIR spektrumunda 3420-3320 cm^{-1} dalga boyundaki absorpsiyon pikleri simetrik ve asimetric $-\text{NH}_2$ gerilme titreşimlerine, 1620 cm^{-1} dalga boyundaki absorpsiyon piki kinon gruplarının $\text{C}=\text{O}$ gerilme titreşimlerine, 1460 cm^{-1} dalga boyundaki $\text{C}-\text{NH}-\text{C}$ formunun bağlantılarından kaynaklanan orta şiddetli $\text{C}-\text{N}$ absorpsiyon pikine ait olduğu belirlenmiştir. 1390 cm^{-1} dalga boyunda gözlenen absorpsiyon pikinin monomerin $\text{C}-\text{N}$ gerilme titreşimindeki primer amino gruplarına ait olduğu saptanmıştır (Liu ve diğ., 2013). 771-551 cm^{-1} aralığındaki absorpsiyon pikleri antrakininon yapısındaki düzlem dışı $\text{C}-\text{H}$ bağlarının eğilme titreşimlerine, 1170 ve 1040 cm^{-1} dalga boyundaki pikler düzlem dışı $\text{C}-\text{N}$ eğilme titreşimleri, 1550 cm^{-1} dalga boyundaki pikler ise kinon halkasındaki $\text{C}=\text{C}$ çift bağlarının gerilmesine karşılık geldiği belirlenmiştir (Morales ve diğ., 1997; Paula ve diğ., 2004).

1,5-diamino-antrakinaona ait Şekil 2a'da gösterilen spektrumda 3420-3320 cm^{-1} dalga boyunda $-\text{NH}_2$ gerilme titreşimlerine ait piklerin 1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinaonun sentezi sırasında kaybolduğu görülmüştür (Liu ve diğ., 2013). 2950 cm^{-1} dalga boyunda gösterilen pik 1,5-süstitüte pirol aromatik yapısındaki $=\text{C}-\text{H}$ bağlarının absorpsiyon pikine ait olduğu belirlenmiştir (Wang ve diğ., 2010). Analitik saflıktaki 1,5-diamino-antrakinaona ait $\text{C}=\text{O}$ absorpsiyon piki 1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinaon monomerinde 1680 cm^{-1} dalga boyuna kaymıştır (Li ve diğ., 2013). Monomere ait spektrumda orta şiddetli pik oluşturan $\text{C}-\text{N}$ bağlarına ait absorpsiyon piki, sentez sonrası pirol yapısında yer aldığından Şekil 2b'de 1450 cm^{-1} dalga boyuna kaymış ve daha kuvvetli pik oluşturmuştur. Monomere ait 740 ve 720 cm^{-1} dalga boyundaki absorpsiyon piki; $\text{C}-\text{H}$ bağlarına ait eğilme titreşimlerinden kaynaklanmıştır (Bruice, 2003). 1310, 1230 ve 1260 cm^{-1} dalga boyundaki kuvvetli absorpsiyon pikleri ise DMF yapısında bulunan $\text{C}-\text{O}$ bağına ait olduğu belirlenmiştir (Al-Omar, 2015). Başlangıç maddesinde görülen benzen ve kinon halkalarında bulunan $\text{C}=\text{C}$ bağına ait absorpsiyon piki de monomere ait spektrumda 1580 cm^{-1} dalga boyuna kaymıştır (Morales ve diğ., 1997; Paula ve diğ., 2004).

1,5-diamino-antrakinaona ait $^1\text{H}-\text{NMR}$ spektrumu da göz önüne alınarak yapılan analiz sonucunda; $\delta:1,0$ ppm ve $\delta:1,41$ ppm'de gözlenen piklerin Ar-H-piridinlerin, $\delta:1,01$ ppm'de gözlenen triplet pikin ve $\delta:1,09$ 'da gözlenen çoklu pikin Ar-H'e karşılık geldiği belirlenmiştir. 7,27 ppm'e karşılık gelen pik ise çözücü olarak kullanılan CDCl_3 'e ait olduğu belirlenmiştir. Sentezlenen ürün içerisinde DMF'ye ait pikler de gözlenmiştir. Bunlar; $\delta:1,61$ ppm'de $-\text{OCH}_3$ 'te bulunan hidrojenlere, $\delta:0,32$ ppm'de $-\text{OCH}_3$ 'ün bağlı olduğu $-\text{CH}-$ yapısına, $\delta:0,82$ ppm'de DMF'ye ait $-\text{CH}_2-$ yapısına ait pikler olarak belirlenmiştir.

$^1\text{H}-\text{NMR}$ ve FTIR sonuçları incelendiğinde elde edilen yapının 1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinaon olduğu kesin olarak belirlenmiştir. Çalışmanın bir sonraki basamağında ise elde edilen monomerin elektrokimyasal olarak polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3. 1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinaon monomerine ait $^1\text{H}-\text{NMR}$ spektrumu (CDCl_3)- $^1\text{H}-\text{NMR}$ spectra of 1,5-(1-pyrrolyl)-9,10-anthraquinone monomer(CDCl_3)

3.2. 1,5-(1-Pirolil)-9,10-Antrakinon Monomerinin Potansiyodinamik Elektropolimerizasyonu (Potentiodynamic electropolymerization of 1,5-(1-pyrrolyl)-9,10-anthraquinone monomer)

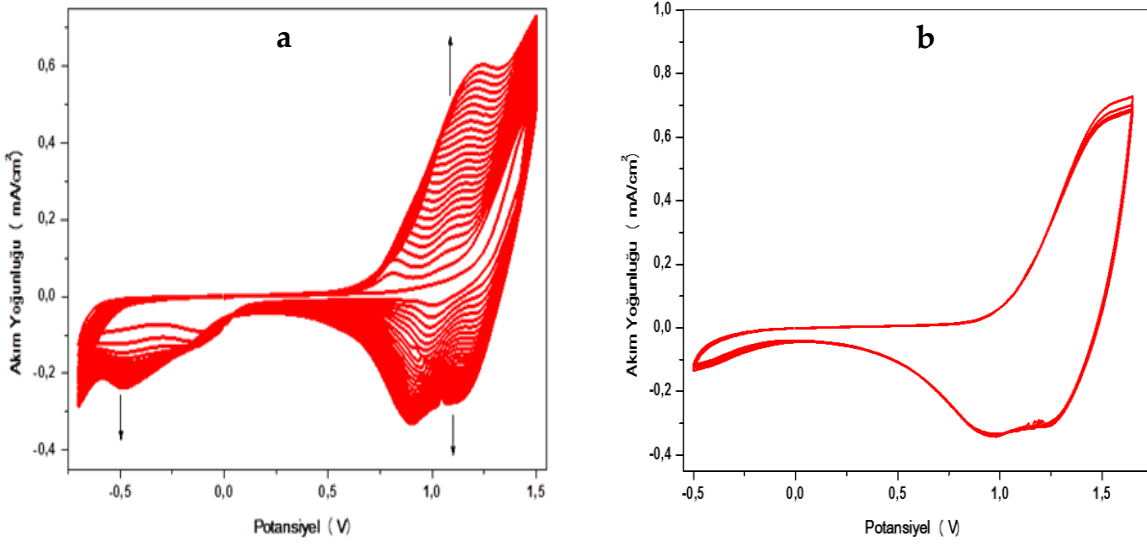
Elektrokimyasal polimerizasyon 2 mM 1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon monomeri içeren 0,1 M TBAPF/nitrobenzen destek elektrolit/çözücü ortamında sürekli potansiyel taraması ile gerçekleştirilmiştir. Elektropolimerizasyon için uygun olan potansiyel aralığına karar vermek için -2 V ile +2 V potansiyel tarama aralığında monomerin indirgenme ve yükseltgenme pikleri incelenmiş ve polimerizasyon için en uygun potansiyel aralığı olarak, pozitif potansiyel sınırı +1,5 V, negatif potansiyel sınırı ise -0,7 V olarak belirlenmiştir.

Potansiyel hızının polimerizasyona olan etkisini incelemek amacıyla 2 mM 1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon monomeri içeren 0,1 M TBAPF/nitrobenzen destek elektrolit/çözücü ortamında sürekli potansiyel taraması ile farklı tarama hızlarında elektrokimyasal polimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Potansiyel tarama hızı belirlenirken potansiyel tarama aralığı -0,7 V ile +1,5 V, döngü sayısı ise 40'da sabit tutulmuştur ve 25 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s ve 200 mV/s potansiyel tarama hızlarında polimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Elektroaktivitesi en yüksek olan polimer farklı tarama hızlarında elde edilmiş olan polimer filmlerin monomersiz destek elektrolit/çözücü ortamındaki voltomogramları karşılaştırılarak karar verilmiştir. Buna göre elektroaktivitesi en yüksek olan polimerin tarama hızının 50 mV/s olduğunda elde edildiğine karar verilmiştir. Ayrıca potansiyel tarama hızının daha da artırıldığında polimer filmlerin elektroaktivitesinin azaldığı gözlenmiştir.

Optimum döngü sayısını belirlemek amacıyla daha önce yapılan deneylerde belirlenen koşullar altında 10, 20, 25 ve 40 döngü sayısında polimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Döngü sayısının artması ile birlikte kaplama kalınlığının arttığı ve renginin koyulaştığı görülmüştür. 25 döngüden daha fazla döngü sayısında polimerizasyon gerçekleştiğinde ise cevap voltomogramında gözlenen pik akımlarının azalma meydana gelmiştir. Bu nedenle optimum polimerizasyon döngü sayısı olarak; indirgenme ve yükseltgenme maksimum pik akımının gözlendiği 25 döngü belirlenmiştir.

Optimum şartlarda elektrokimyasal olarak sentezlenmiş olan polimeri elde etmek amacıyla son olarak monomer derişimin etkisi incelenmiştir ve 2 mM, 4 mM ve 6 mM monomer derişimlerini içeren 0,1 M TBAPF/nitrobenzen ortamında 25 döngü ve 50 mV/s tarama hızında -0,7 V ile +1,5 V potansiyel tarama aralığında polimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Monomer derişiminin artmasıyla doğru orantılı olarak ITO elektrot yüzeyinde elde edilen kaplamanın renginin koyulaştığı gözlenmiştir. Monomersiz, 0,1 M TBAPF/nitrobenzen ortamındaki voltomogramları karşılaştırıldığında ise polimer filmin büyümesinin optimum olduğu monomer derişimi 2 mM olarak belirlenmiştir.

Yapılan optimizasyon çalışmaları sonucunda; potansiyel tarama aralığı -0,7 V ve +1,5 V, potansiyel tarama hızı 50 mV/s, döngü sayısı 25 ve monomer derişimi 2 mM olarak belirlenmiştir. Bu şartlar altında sentezlenmiş olan polimere ait voltomogram Şekil 4a'da ve bu polimerizasyona ait monomersiz destek elektrolit/çözücü ortamındaki voltomogramı Şekil 4b'de gösterilmiştir. Şekil 4a'daki voltomogram incelendiğinde monomere ait ilk yükseltgenme piki +1,45 V da gözlenmiştir. Monomerin yükseltgenmesinin ardından polimerin yüzeyde oluşmasından dolayı polimere ait indirgenme pikleri +1,0 V'ta ve 0,0 V'ta meydana gelmiştir. Polimerin indirgenmesinin tamamlanmasının ardından +0,8 V'da polimere ait ilk yükseltgenme piki meydana gelmiştir. İlerleyen döngü sayısı ile birlikte voltomogramda monomere ait yükseltgenme pikinin akım şiddeti azalmıştır. Üçüncü döngüyle birlikte polimere ait ikinci bir yükseltgenme +1,1 V'ta ve ardından polimere ait yeni indirgenme piki ise +1,25 V'ta oluşmuştur. Döngü sayısının artmasıyla birlikte Şekil 4a'da da gösterildiği gibi polimere ait yükseltgenme ve indirgenme piklerinin akım şiddetleri artmıştır. Poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] polimer filminin monomersiz ortamdaki voltomogramı incelendiğinde ise polimere ait +1,5 V ve +1,0 V'da yarı tersinir yükseltgenme-indirgenme piklerinin olduğu görülmüştür.

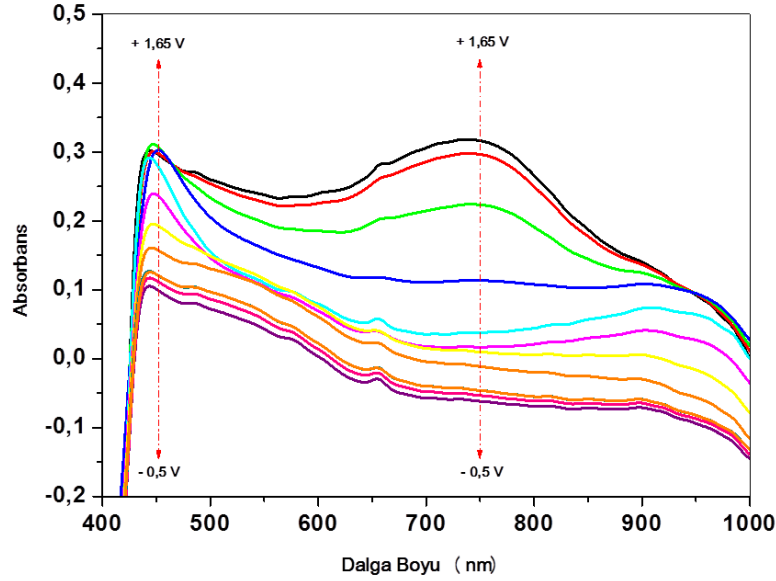


Şekil 4. a) Poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] polimerine ait 2 mM, 50 mV/s ve 25 döngüde hazırlanan CV voltamogramı **b)** monomersiz destek elektrolit/çözücü ortamında elde edilen döngüsel voltomogramı - *a) Cyclic voltammogram of poly[1,5-(1-pyrrolyl)-9,10-anthraquinone] polymer which prepared in 25 cycles, 2 mM and in the range of 50 mV/s scan rate b) in monomer free supporting electrolyte/solvent medium applied cyclic voltammogram*

3.3. Poli[1,5-(1-Pirolil)-9,10-Antrakinon] Polimer Filminin Elektrokromik Özelliklerinin İncelenmesi (Examination of poly[1,5-(1-pyrrolyl)-9,10-anthraquinone] polymer's electrochromic properties)

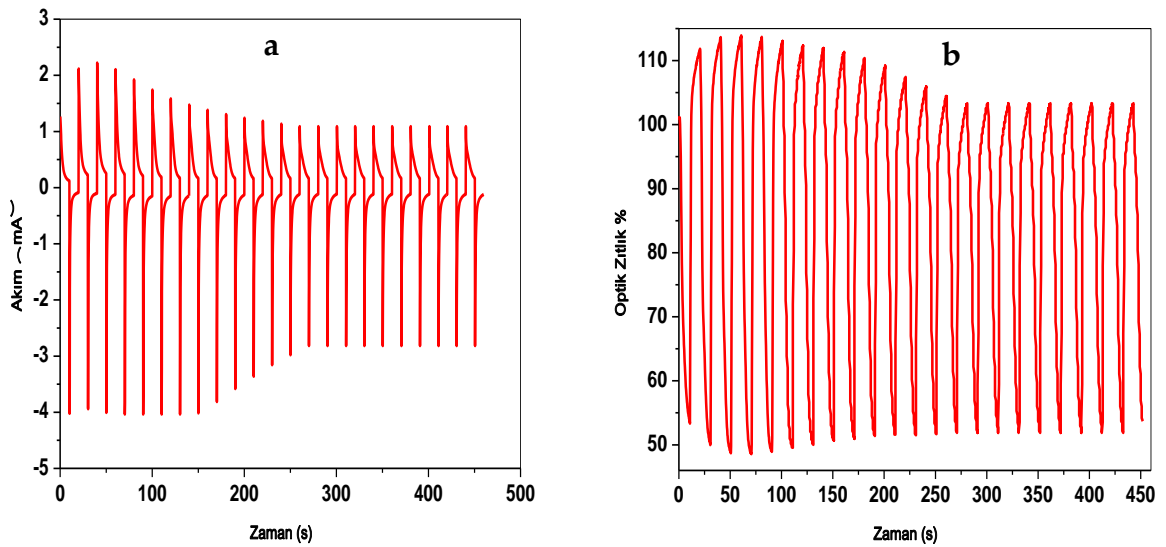
Spektroelektrokimya; konjuge polimerlerin elektronik yapısını anlamada kullanılan optik ve elektrokimyasal yöntemlerin birleşiminden oluşur. ITO elektrot üzerinde elektropolimerizasyon ile oluşturulan polimerin potansiyel değişimlerinin etkisi ile optik özelliklerindeki değişimleri izlemek amacıyla spektroelektrokimyasal çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla polimer film ile kaplanmış ITO elektroda spektroelektrokimyasal hücrede farklı potansiyel değerleri uygulanarak filmin UV görünür bölge absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir. Spektroelektrokimyasal çalışmalar, monomer içermeyen 0,1 M TBAPF/nitrobenzen destek elektrolit/çözücü ortamında kuartz küvet içerisinde gerçekleştirilmiştir. -0,5 V'tan başlayarak +1,65 V'a kadar artan potansiyel değerleri uygulanmış ve UV görünür bölge absorpsiyon spektrumları Şekil 5'te gösterildiği gibi kaydedilmiştir.

UV görünür bölge absorpsiyon spektrumları incelendiğinde; elektrota farklı potansiyel değerleri uygulandıkça, polimerin 430 ve 750 nm maksimum dalga boyuna sahip absorpsiyon bantlarının şiddetlerinde düzenli bir artma meydana gelmiştir. Ayrıca +1,5 V ve daha yüksek potansiyel değerleri uygulandığında ise π - π^* geçişlerinden kaynaklı 600-900 nm dalgaboyu arasında yaygın bir absorpsiyon bandı meydana gelmiştir. Polimer negatif potansiyel değerlerinde ve nötr haldeyken koyu turuncu renk almıştır. Potansiyel değeri +1,0 V ile +1,4 V aralığında uygulandığında ise yeşil renk alırken, uygulanan potansiyel değeri daha da yükseltildiğinde lacivert bir renk almıştır. Elde edilen elektrokromik filmin yükseltgenme ve indirgenme potansiyel değerlerinde üç farklı renge sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 5. Polimer filmin UV görünür bölge absorbans spektrumu-UV-vis absorbance spectrum of polymer film

Belirlenen maksimum dalga boyunda; redoks halleri arasında anahtarlanan polimer filmin renk değişimi ve optik zıtlığı kronoamperometri ile UV görünür bölge spektrofotometri yöntemi eş zamanlı kullanılarak incelenmiştir. Şekil 6'da maksimum absorpsiyon dalga boyu olarak belirlenen 750 nm'de -0,5 V ve +1,65 V sabit potansiyel değerleri arasında 10 s boyunca uygulanan pulsar ile elde edilen kronoabsortimetri grafiği ve potansiyelin değişmesiyle elde edilmiş olan % optik zıtlığı grafiği verilmiştir.



Şekil 6. a) Polimer filmin 750 nm'de redoks halleri arasında kronoamperometri ve **b)** % optik zıtlık grafiği – a) The polymer film graph at 750 nm of chronoamperometry between redox states and b) its % optic contrast

$\lambda_{max}=750$ nm'de uygulanan potansiyel değerinin değişmesi ile birlikte polimer filmin optik zıtlığı Şekil 6b'de gösterildiği gibi yaklaşık %50 olarak hesaplanmıştır. % optik zıtlık değerinin %50 civarında olması ilk defa bu çalışmada sentezlenen poli[1,5-(1-piyrolil)-9,10-antrakinon] polimerinin elektrokromik




uygulamalarda önemli bir polimer olmasını sağlayacak bir parametredir. Literatürde, yapısında polipirol bulunan elektrokromik filmlerin % optik zıtlık değerleri incelendiğinde; boya doplanmış olan PPy elektrokromik filminin % optik zıtlığı %27 (Tavoli ve Alizadeh, 2014), polipirol ve politiyofen türevli polimerin elektrokromik film olarak kullanıldığı başka bir çalışmada ise % optik zıtlık değeri %28 bulunmuştur (Silva ve diğ., 2011). Bir diğer çalışmada ise elektrokimyasal olarak sentezlenen polipirol türevli polimerin optik zıtlık değeri %30 civarında bulunmuştur (Ak ve diğ., 2008). Poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] multi-kromik polimeri literatürde bulunan diğer polipirol türevli elektrokromik filmlerle kıyaslandığında hem dar bir aralıkta üç renge sahip olmasından dolayı hem de optik zıtlık değerinin diğerlerinden daha yüksek olmasından dolayı elektrokromik uygulamalarda üstün bir polimer olduğu görülmüştür.

3.4. Poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] Polimer Filminin Kolorimetri Ölçümü (Colorimetry measurement of Poly[1,5-(1-pyrrolyl)-9,10-anthraquinone] polymer film)

CIE sistemi; renkleri objektif ve doğru şekilde değerlendirmek için renkleri sayısal değerlerle nitelendiren bir renk sistemidir. Kolorimetri cihazları, elektrokromik malzemelerin farklı renklere ve renk tonlarına sahip olduğunu sayısal değerlerle destekler. CIE Lab üç boyutlu renk uzayında L değeri beyazlık ve siyahlığı ifade ederken L=0 siyah, L=100 beyazdır; a değeri kırmızı ve yeşil dengesini ifade eder. Pozitif a değerlerindeki renkler kırmızı tonunda negatif a tonundaki renkler yeşil tonundadır. b değeri sarı-mavi dengesini ifade eder, pozitif b değeri sarı tondaki renkleri negatif b değeri mavi tondaki renkleri ifade eder. Çizelge 1'de poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] polimer filmine ait uygulanan potansiyel değerinin değişmesiyle birlikte elde edilen L, a, b değerleri ve bu potansiyel değerlerindeki fotoğrafları verilmiştir.

L, a ve b renk parametrelerinin ölçülmesi ile poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] polimerinin farklı redoks değerlerinde aldığı renkler objektif ve doğru bir şekilde değerlendirilmiştir. Yapılan kolorimetrik ölçümlerden de görülebileceği gibi poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] polimeri elektrokromik uygulamalarda kullanılabilir bir polimerdir.

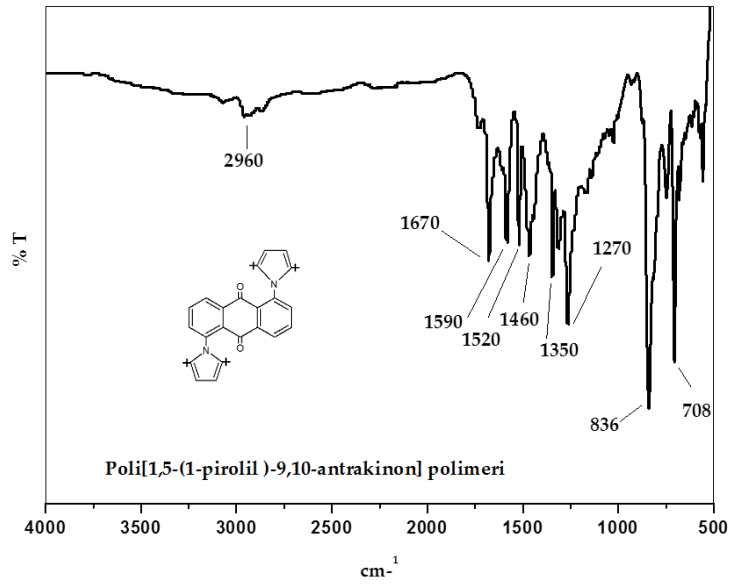
Çizelge 1: Poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] polimerine ait L, a ve b değerleri- *L, a and b values of Poly[1,5-(1-pyrrolyl)-9,10-anthraquinone] polymer*

Malzeme	Uygulanan Potansiyel	Renk	L	a	b	Fotoğraf
Poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon]	-0,5 v	Koyu turuncu	82,1	7,9	14,4	
	+1,3 V	Yeşil	76,9	3,2	12,5	
	+1,65 V	Lacivert	78,7	5,7	13,8	

3.5. Poli[1,5-(1-Pirolil)-9,10-Antrakinon] Polimerinin Karakterizasyonu (Characterization of poly[1,5-(1-pyrrolyl)-9,10-anthraquinone] polymer)

3.5.1. Poli[1,5-(1-piyrolil)-9,10-antrakinon] polimerinin FTIR spektroskopi yöntemiyle incelenmesi (Investigation of poly[1,5-(1-pyrrolyl)-9,10-anthraquinone] polymer by using FTIR spectroscopy method)

Monomere ait 2950 cm^{-1} dalga boyundaki pik nitrobenzen ortamında sentezlenen poli[1,5-(1-piyrolil)-9,10-antrakinon] polimerine ait spektrumda 2960 cm^{-1} dalga boyuna kaymıştır. Polimerizasyon sonrası 1680 , 1580 ve 1450 cm^{-1} dalga boyundaki piklerin şiddeti azalmış ve sırasıyla 1670 , 1590 , 1520 , 1460 cm^{-1} dalga boyuna kaymıştır. DMF'ye ait 1350 ve 1270 cm^{-1} dalga boyundaki C-O pikinin şiddeti azalmış ve pik yayvanlaşmıştır. C-H bağlarına ait pikler 836 ve 708 cm^{-1} dalga boyuna kaymış ve şiddeti artmıştır. Yapıdaki fonksiyonel gruplara ait piklerinin farklı dalga boylarına kayması ve piklerin birleşerek yayvanlaşması polimerizasyonun gerçekleştiğini kanıtlamıştır.



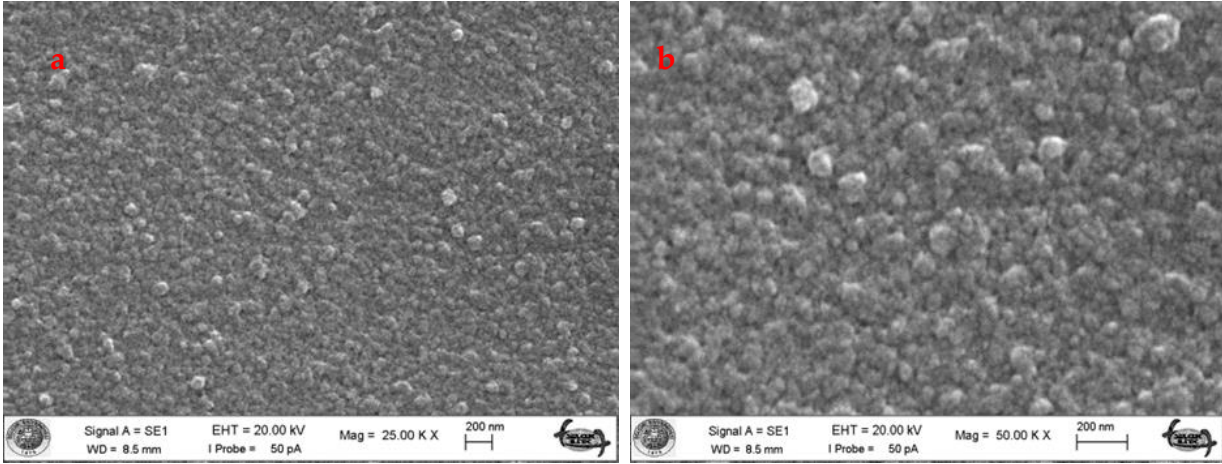
Şekil 7. 1,5-(1-piyrolil)-9,10-antrakinon monomeri ve poli[1,5-(1-piyrolil)-9,10-antrakinon] polimerine ait FTIR spektrumu- FTIR spectra of 1,5-(1-pyrrolyl)-9,10-anthraquinone monomer and poly[1,5-(1-pyrrolyl)-9,10-anthraquinone] polymer

3.5.2. Polimer filmin iletkenliği (Conductivity of polymer film)

Polimer filmin iletkenliği, kullanılarak ITO yüzeyine kaplanmış olan polimer filmin yüzeyinden dört nokta iletkenlik ölçüm yöntemi ölçülmüştür. Elektrokimyasal olarak sentezlenen poli[1,5-(1-piyrolil)-9,10-antrakinon] polimerinin iletkenliği $1,83 \times 10^{-3}\text{ S/cm}$ olarak ölçülmüştür. Poli[1,5-(1-piyrolil)-9,10-antrakinon] polimer filminin iletkenliği literatür ile kıyaslandığında elde edilen polimer filmin iletkenliği yüksek polimer olarak değerlendirilebilir (Tarkuc ve diğ., 2006; Arslan ve diğ., 2007).

3.5.3. Polimer filmin yüzey morfolojisi (The surface morphology of polymer film)

Poli[1,5-(1-piyrolil)-9,10-antrakinon] polimerine ait filmin yapısal görüntüleri SEM yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Şekil 8'de Poli[1,5-(1-piyrolil)-9,10-antrakinon] polimerine ait SEM fotoğrafları gösterilmiştir. Polimer filmin SEM görüntüsü 25000 ve 50000 kat büyütülerek kaydedilmiştir.



Şekil 8. Polimere ait a) 25000 kat b) 50000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri -SEM images of polymer polymer (a)25000x b)50000x magnification)

Şekil 8'deki SEM görüntüsü incelendiğinde poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] polimerinin ITO elektrot yüzeyine homojen bir şekilde kaplandığı ve polimer filmin morfolojisinin kompakt küresel yapılardan meydana geldiği görülmüştür. Elektrokromik uygulamalar için yüzeyin homojen olması renk değişiminin homojen elde edilmesi için önemlidir.

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada pirol temelli 1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon monomeri kimyasal olarak ilk kez sentezlenerek; ITO kaplı cam yüzey üzerinde elektrokimyasal polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen monomerin yapısal karakterizasyonu ¹H-NMR ve FTIR spektroskopisi yöntemleri ile belirlenmiştir.

Monomerin elektrokimyasal polimerizasyonu döngüsel voltametri yöntemi kullanılarak üç elektrotlu elektrokimyasal bir hücrede gerçekleştirilmiştir. Ardından optimum koşullarda sentezlenmiş olan elektroaktif polimeri elde edebilmek adına elektrokimyasal çalışmalar yapılmıştır. ITO yüzeyine kaplanmış olan poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] polimerinin yapısal karakterizasyonu FTIR spektroskopisi yöntemiyle, morfolojik karakterizasyonu ise SEM yöntemiyle belirlenmiştir. Üretilen polimer filmin iletkenlik değeri ise dört nokta iletkenlik ölçüm cihazı ile ölçülmüştür ve iletkenlik değeri $1,83 \times 10^{-3}$ S/cm olarak belirlenmiştir. Bu değer literatürdeki diğer elektrokromik polimer filmlerin iletkenliği ile kıyaslanıldığında oldukça yüksek bir iletkenlik değerine sahip olduğu söylenebilir. Elektrokimyasal olarak sentezlenen poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] polimerinin elektrokromik filmler için en önemli parametrelerden biri olan % optik zıtlık değeri $\lambda = 750$ nm'de %50 olarak belirlenmiştir.

Sonuç olarak bu çalışmada ilk kez 1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon monomeri sentezlenmiş ve elektrokimyasal polimerizasyon yöntemiyle polimerleştirilmiştir. Poli[1,5-(1-pirolil)-9,10-antrakinon] polimerinin iletkenliğinin ve optik zıtlığının yüksek olmasından dolayı elektrokromik uygulamalarda kullanılacak bir polimerdir.

5. TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Yazarlar, S.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne 14201031 nolu proje çalışmalarına finansal desteklerinden dolayı teşekkür etmektedir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Ak, M., Gacal, B., Kiskan, B., Yagci, Y., Toppare, L., 2008, "Enhancing electrochromic properties of polypyrrole by silsesquioxane nanocages", *Polymer*, Vol. 49, pp. 2201-2210.
- Al-Omar, M.A., *Infrared Spectroscopy*, <http://faculty.ksu.edu.sa/Alomar/Documents/IR.ppt>, ziyaret tarihi: 03 Şubat 2015.
- Arslan, A., Türkarlan, Ö., Tanyeli, C., Akhmedov, I.M., Toppare, L., 2001, "Electrochromic properties of a soluble conducting polymer: Poly(1-(4-fluorophenyl)-2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrole)", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 104, pp. 410-416.
- Bagheri, H., Ayazi, Z., Naderi M., 2013, "Conductive polymer-based microextraction methods: a review", *Anal. Chimica A*, Vol. 767, pp. 1-13.
- Bruice, P.Y., 2003, *Organic Chemistry*, http://wps.prenhall.com/wps/media/objects/724/741576/chapter_14.html, ziyaret tarihi: 3 Ocak 2015.
- Coelho, E.C.S., Nascimento, V.B., Ribeiro, A.S., Navarro, M., 2014, "Electrochemical and optical properties of new electrochromic and fluorescent nitrobenzoyl polypyrrole derivatives", *Electrochimica Acta*, Vol. 123, pp. 441-449.
- Çamurlu, P., Gültekin, C., Bicil, Z., 2012, "Fast switching, high contrast multichromic polymers from alkyl-derivatized dithienylpyrrole and 3,4-ethylenedioxythiophene", *Electrochimica Acta*, Vol. 61, pp. 50-56.
- Duan, F., Zhang, Q., Shi, D., Chen, M., 2013, "Enhanced visible light photocatalytic activity of Bi₂WO₆ via Modification with polypyrrole", *App. Surf. Sci.*, Vol. 268, pp. 129-135.
- Ferrere, S., Zaban, A., Gregg, B.A., 1997, "Dye sensitization of nanocrystalline tin oxide by perylene derivatives", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 101, pp. 4490-4493.
- Huang, Y.M., Zhou, F., Deng, Y., Zhai, B., 2008, "Effects of 9,10-anthraquinone-2-sulfonic acid sodium on the conductivity of polypyrrole", *Solid State Ionics*, Vol. 179, pp. 1305-1309.
- Li, Q., Zhang, C., Li, J., 2011, "Photocatalytic and microwave absorbing properties of polypyrrole/Fe-doped TiO₂ composite by in situ polymerization method", *J. Alloys. Compd.*, Vol. 509, pp. 1953-1957.
- Li, Q., Zhang, C., Li, J., 2013, "Photocatalytic and microwave absorbing properties of polypyrrole/Fe-doped TiO₂ composite by in situ polymerization method", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 509, pp. 1953-1957.
- Liu, H., Zhang, G., Zhou, Y., Gao, M., Yang, F., 2013, "One-step potentiodynamic synthesis of poly(1,5-diaminoanthraquinone)/reduced graphene oxide nano hybrid with improved electrocatalytic activity", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 1, pp. 13902.
- Morales, G.M., Llusà, M., Miras, M.C., Barbera, C., 1997, "Effects of high hydrochloric acid concentration on aniline chemical polymerization", *Polymer*, Vol. 38(20), pp. 5247-5250.
- Paula, S., Domingo, H.V., Cesar, B., Maria, C.M., Artur, S.M., 2004, "Effect of electrolyte on the chemical polymerization of aniline", *European Polymer Journal*, Vol. 40, pp. 1445-1450.
- Shaheen, S.E., Brabec, C.J., Sarıçiftçi, N.S., Padinger, F., Fromherz, T., Hummelen, J.C., 2001, "2.5% efficient organic plastic solar cells", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 78, pp. 841-843.
- Shinde, S.S., Gund, G.S., Dubal, D.P., Jambure, S.B., Lokhande, C.D., 2014, "Morphological modulation of polypyrrole thin films through oxidizing agents and their concurrent effect on supercapacitor performance", *Electrochimica Acta*, Vol. 119, pp. 1-10.
- Silva, A.J.C., Nogueira, F.A.R., Tonholo, J., Ribeiro, A.S., 2011, "Dual-type electrochromic device based on polypyrrole and polythiophene derivatives", *Solar Energy and Solar Cells*, Vol. 95, pp. 2255-2259.
- Skompska, M., Chmielewski, M.J., Tarajko, A., 2007, "Poly(1,8-diaminocarbazole)-A novel conducting polymer for sensor applications", *Elektrochemistry Communucations*, Vol. 9, pp. 540-544.
- Sookhakian, M., Amin, Y.M., Baradaran, S., Tajabadi, M.T., Moradi Golsheikh, A., Basirun, W.J., 2014, "A layer-by-layer assembled graphene/zinc sulfide/polypyrrole thin-film electrode via electrophoretic deposition for solar cells", *Thin Sol. Films*, Vol. 552, pp. 204-211.

- Sui, B., Fu, X., 2009, "Novel application 1-/2-phenyl substituted 9, 10-anthraquinones in solid electrochromic devices", *J Solid State Electrochem*, Vol. 13, pp. 1889-1895.
- Tarkuc, S., Sahmetlioglu, E., Tanyeli, C., Akhmedov, I.M., Toppare, L., 2006, "A soluble conducting polymer:1-phenyl-2,5-di(2-thienyl)-1H-pyrrole and its electrochromic application", *Electrochimica Acta*, Vol. 51, pp. 5412-5419.
- Tavoli, F., Alizadeh, N., 2014, "In situ UV-vis spectroelectrochemical study of dye doped nanostructure polypyrrole as electrochromic film", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 720-721, pp.128-133.
- Wang, G., Fu, X., Huang, J., Wu, L., Du, Q., 2010, "Synthesis and spectroelectrochemical properties of two new dithienylpyrroles bearing anthraquinone units and their polymer films", *Electrochimica Acta*, Vol. 55, pp. 6933-6940.
- Yang, J., Dass, A., Rawashdeh, A.M., Sotiriou-Leventis, C., Panzner, M.J., Tyson, D.S., Kinder, J.D., Leventis, N., 2004, "Arylethynyl substituted 9,10-anthraquinones: Tunable stokes shifts by substitution and solvent polarity", *Chem. Mater.*, Vol. 16, pp. 3457-3468.
- Zhang, C., Li, Q., Li, J., 2010, "Synthesis and characterization of polypyrrole/TiO₂ composite by In Situ polymerization method", *Synth. Met.*, Vol. 160, pp.1699-1703.
- Zhang, S., Chen, Q., Wang, Y., Guo, L., 2012, "Synthesis and photoactivity of CdS photocatalysts modified by polypyrrole", *Int. J. Hyd. En.*, Vol. 37, pp. 13030-13036.