

AKÜ FEMÜBİD 17 (2017) 031201 (881-888)

AKU J. Sci. Eng. 17 (2017) 031201 (881-888)

DOI: 10.5578/fmbd.61861

Triazin Bazlı Karbazol Türevi ile 2,3-Etilendioksi Tiyofenin Kopolimerleştirilmesi ve Elektrokromik Özelliklerinin İncelenmesi

Erhan Karataş¹¹Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Konya.

e-posta: erhankaratas@selcuk.edu.tr

Geliş Tarihi: 21.06.2017 ; Kabul Tarihi: 03.11.2017

Özet

Anahtar kelimeler

İletken Polimer;
Kopolimer; Triazin;
Karbazol;
Elektrokromik

Kopolimerizasyon polimer kimyasında iki farklı monomerin polimer özelliklerinin birleştirilerek son ürünün optik, mekanik ve elektriksel özelliklerinin istenen seviyeye çıkarılması için sıklıkla kullanılan bir tekniktir. Bu amaçla birbirinden farklı özelliklere sahip iki monomer birlikte polimerleştirilmesiyle sinerjik etki ile her iki monomerin homopolimerlerinden daha üstün özelliklerde kopolimer elde edilir. Bu çalışmada iletken polimerler sentezinde yaygın olarak kullanılan 2,3 etilen dioksitiyofen (EDOT) ile yine üstün özelliklere sahip sentezlediğimiz triazin bazlı karbazol türevi monomer (TPC) ile kopolimerleştirme yapılmıştır. Bu kopolimer çalışmadaki ana motivasyon kopolimerleştirmede kullanılacak monomerlerden elde edilen homopolimerlerin zıt redoks hallerinde şeffaf ve renkli olmalarıdır. Bu iki monomerin birlikte polimerleştirilmesi ile elde edilen kopolimerin literatürde pek sık karşılaşılmayan siyah elektrokromik özellik gösterdiği saptanmıştır. Ayrıca elde edilen bu özgün kopolimerin optik ve elektriksel özellikleri dönüşümlü voltametri, spektroeletrokimya vb tekniklerle karakterize edilerek optik ve elektriksel özellikleri incelenmiştir.

Copolymerization of 2,3-Ethylenedioxy Thiophene with Triazine-Based Carbazole Derivative and Investigation of Its Electrochromic Properties

Abstract

Keywords

Conducting Polymer;
Copolymer; Triazine;
Carbazole;
Electrochromic

Copolymerization is a unique technique frequently used to combine the polymer properties of two different monomers in polymer chemistry to bring the optical, mechanical and electrical properties of the final product to the desired level. For this purpose, two monomers with different properties are polymerized together to obtain a synergistic effect and obtained copolymer have superior properties than homopolymers of both monomers. In this study, copolymerization was carried out with triazine-based carbazole derivative monomer (TPC) which has superior properties and 2,3-ethylene dioxythiophene (EDOT) which is widely used in the synthesis of conductive polymers. The main motivation in this copolymer work is that the homopolymers obtained from the monomers to be used in the copolymerization are transparent and colored in the opposite redox state. The copolymer obtained by copolymerization of these two monomers has been found to exhibit black electrochromic properties which are rarely encountered in the literature. In addition, the optical and electrical properties of this unique copolymer were characterized by cyclic voltammetry, spectroelectrochemistry, etc., and their optical and electrical properties were investigated.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Polimerlerin metal iletkenliğine sahip olabileceğinin keşfinden bu yana iletken polimerler üzerinde çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir. İletken polimerlerin özellikle optik ve elektriksel özellikleri nedeniyle akademik çevrelerin ve ticari

firmaların bu konuya olan ilgilerini artmıştır (Gumusay ve ark. 2017).

Özellikle akıllı camlar (Karatas ve ark. 2017), sensörler, süperkapasitörler, fotokimyasal hücreler (Liscio ve ark.), korozyon önleme, ışık saçan diotlar (Usluer ve ark. 2010), iyon seçici elektrotlar (Lattende 2014) gibi birçok kullanım alanına sahip

olan iletken polimerlerin birçok ticari üründe kullanıldığı bilinmektedir. Günümüzde toz, süspansiyon, film ya da levha halinde politiyofen, polianilin, polipirol, polikarbazol, polifuran, poliselenofenin farklı türevleri sentezlenerek çok sayıda iletken polimer sentezlenmiştir. İletken polimerler konusunda yapılan çalışmalar; polimerlerin mekanik özelliklerinin, işlenebilirliklerinin, kolaylıklarının, iletkenliklerinin artırılabilmesi, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilebilmesi yönündedir (Padalkar ve ark. 2011).

Farklı özelliklere sahip iki monomerden iletken kopolimerlerin sentezi, iletken polimerlerin özelliklerini iyileştirmede etkili bir yoldur. 3,4-Etilenendioksitiyofen (EDOT) organik elektrokromik malzemeler (Figueira-duarte ve ark. 2011) için hayati önem taşıyan önemli bir monomer olduğundan iletken kopolimerlerin sentezinde yaygınlaştırmaktadır ve elde edilen kopolimerler, homopolimere göre daha üstün elektrokimyasal ve optik özellikler göstermektedir (Molin ve ark. 2013; Turkaslan ve ark. 2007). Literatürde pirol ve tiyofen türevleri ile çok sayıda kopolimer çalışmasına rağmen karbazol türevleri ile çalışmalar son derece sınırlıdır.

Son yıllarda 1,3,5-triazin (s-triazin) içeren bileşiklerin sentezi ve karakterizasyonu üzerinde önemli çalışmalar yapılmaktadır (Ak 2009; Karatas ve Ucan 2017). Çünkü en önemli yıldız şekilli polimerler 1,3,5-triazinden kolaylıkla oluşturulabilmektedir (Matulaitis ve ark. 2016). S-triazin merkezine sahip moleküller yapısal simetri, yüksek elektron afinitesi, fotofiziksel ve elektrokimyasal özelliklerinden dolayı iletken polimerler (Karatas ve ark. 2017), ışık yayan diyotlar, elektrokromik cihazlar (Yildirim 2008), güneş pilleri (Apaydın ve ark. 2013; Balan ve ark. 2011) ve sensörler (Ayrancı ve ark. 2015; Soganci ve ark. 2014; Tekbaşgölu ve ark. 2016) gibi sayısız gelişmiş teknolojik uygulama için büyük önem arz etmektedir.

Bu amaçla önceden sentezlediğimiz triazin merkezli karbazol türevi (2-hidroksikarbazol) monomer (TPC) ile 3,4-etilenendioksitiyofen monomeri (EDOT) birlikte elektrokimyasal olarak kopolimerizasyon yapılmıştır. PTPC'nin yükseltgendiğinde PEDOT' un ise indirgendiğinde renkli olması dolayısıyla bu iki monomerin birlikte polimerleşmesiyle elde edilecek

kopolimerin farklı elektrokromik özelliklere sahip olacağı öngörülmüştür. Elde edilen kopolimer elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal özellikleri incelendiğinde literatürde az rastlanan siyah renkli elektrokromik özelliğe sahip olduğu saptanmıştır. Bu çalışma ile farklı karbazol türevi monomerlerin EDOT ile kopolimerleştirilmesi özellikle akıllı camlarda istenen yüksek optik kontrata sahip malzemelerin elde edilmesine olanak sağlayacaktır.

2. Materyal ve Metot

Çalışmalarda kullanılan reaktif ve çözücüler; 2-hidroksikarbazol, 1-pirenmetilamin hidroklorür, 3,4-Etilenendioksitiyofen, lityum perklorat, sodyum hidrojenkarbonat, sodyum hidroksit, aseton ve asetonitril Aldrich firmasından satın alınmış ve herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmamıştır. 2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin ise petrol eteri kullanılarak tekrar kristallendirme yöntemi ile saflaştırılmıştır. 4,6-dikloro-2-pirenmetilamin-1,3,5-triazin (TP) ve 4,6-bis(9H-karbazol-2-iloksi)-2-(pirenmetilamin)-1,3,5 triazin (TPC) önceden yayımlanmış olan metodlar kullanılarak tekrar sentezlenmiştir (Guzel ve ark. 2017).

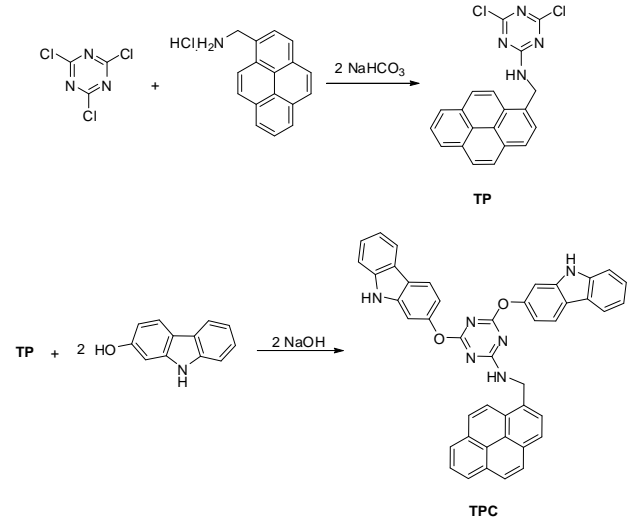
Monomerlerin kimyasal yapısı (TP ve TPC) ¹H-NMR, FTIR ve elemental analiz kullanılarak tayin edilmiştir. ¹H-NMR spektrumları Varian 400 MHz Spektrometresi ile oda sıcaklığında, FT-IR spektrumları Attenuated Total Reflection (ATR) aksesuarına sahip Perkin Elmer Spectrum Two DTGS ve elemental analizler LECO-CHNS-932 cihazları kullanılmıştır. Erime noktaları Stuart Erime Noktası Aparatı SMP30 ile belirlenmiştir. Elektropolimerizasyon ve elektrokimyasal özellikler Ivium potentiostat/galvanostat cihazına bağlı bağlı hücre ve üçlü elektrot sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneylerde elektrolitik bir hücre içinde çalışma elektrodu olarak indiyum kalay oksit ile kaplanıp bir yüzü iletken hale getirilmiş ITO cam, referans elektrodu olarak gümüş tel ve karşıt elektrot olarak da platin tel kullanılmıştır. Spektroeletrokimyasal çalışmalarında Agilent 8453 model UV-vis spektrofotometre Iviumstat Potansiyostat-Galvanostat cihazı ile birlikte eş zamanlı olarak kullanılmıştır.

2.1. 4,6-dikloro-2-pirenmetilamin-1,3,5-triazin (TP) sentezi

2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin (0.184 g, 1×10^{-3} mol) 0-5 °C'de 10 mL asetonda çözülerek çözelti üzerine NaHCO_3 (0.084 g, 1×10^{-3} mol) 'ün 5 mL sulu çözeltisi ilave edilmiştir. Bulamaç haline gelen karışım üzerine damla damla 1-pirenmetilamin hidroklorür (0.267 g, 1×10^{-3} mol) ve NaHCO_3 (0.084 g, 1×10^{-3} mol) içeren 30 mL aseton/su (hacimce 2:1) çözeltisi ilave edilmiş ve karışım 0-5 °C'de 4 saat karıştırıldıktan sonra 15 mL soğuk su karışıma ilave edildikten sonra elde edilen çökelti süzümüştür. Elde edilen sarı renkli çökelti su ve az miktarda soğuk aseton ile yıkanarak safsızlıklar uzaklaştırılmıştır. Ürünün sentez yolu Şema 1'de şematik olarak gösterilmiştir. Erime noktası: 190 °C. Elementel analiz; % Hesaplanan (Bulunan): C 63.34 (63.82), H 3.19 (3.42), N 14.77 (15.18). $^1\text{H-NMR}$ (TP) (DMSO- d_6): $\delta/\text{ppm} = 5.20$ (d, 2H, $-\text{CH}_2$), 8.02-8.37 (m, 9H, -ArH), 9.85 (t, 1H, -NH).

2.2. 4,6-bis(9H-karbazol-2-iloksi)-2-(pirenmetilamin)-1,3,5-triazin (TPC) sentezi

15 mL aseton içerisinde çözülmüş olan 4,6-dikloro-2-pirenmetilamin-1,3,5-triazin (TP) (0.189 g, 0.5×10^{-3} mol) üzerine 0-5 °C de 5 ml Aseton/Su (4:1 hacimce) karışımında çözülmüş olan 2-hidroksikarbazol (0.183 g, 1×10^{-3} mol) ve NaOH (0.04 g, 1×10^{-3} mol) çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. Reaksiyon karışımı azot atmosferi altında 0-5 °C arasında 1 saat, oda sıcaklığında 4 saat ve 24 saat geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra reaksiyon karışımı tekrar 0 °C'ye soğutulularak oluşan krem-beyaz katı ham ürün süzümüştür. Süzüntü soğuk su ve az miktarda aseton ile yıkanmasıyla istenilen ürün saf olarak elde edilmiştir. TPC sentez yolu, Şekil 1'de şematik olarak gösterilmiştir. Elementel analiz; Hesaplanan (bulunan): C 78.56 (78.82), H 4.20 (3.98), N 12.49 (12.73). $^1\text{H NMR}$ (TPC) (DMSO- d_6): $\delta/\text{ppm} = 5.85$ (d, 2H, $-\text{CH}_2$), 6.91-8.27 (m, 23H, -ArH), 8.95 (t, 1H, -NH). 11.41 (dd, 2H, -NH). FTIR spektrumun absorpsiyon bantları 3393 cm^{-1} (N-H), 1574 cm^{-1} (C=N (triazin)), 1221 cm^{-1} (C-O-C), 721 cm^{-1} (C-H).



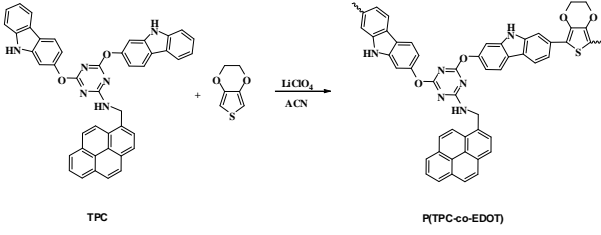
Şekil 1: TP ve TPC 'nin sentezi

3. Bulgular

3.1. P(TPC-co-EDOT) Kopolimer Karakterizasyonu

3.1.1. Dönüşümlü Voltametri

P(TPC-co-EDOT) (Şekil 3) kopolimerin karakterizasyonu için kopolimer yapısına katılan PTPC ve PEDOT'un ayrı ayrı dönüşümlü voltametri grafikleri (CV) incelenmiştir. Karşıt elektrot olarak Pt telin, referans elektrot olarak gümüş telin ve çalışma elektrodu olarak da ITO camın kullanıldığı hücre içinde farklı destek elektrolitler ve farklı çözücülerde polimerleştirme denemeleri yapılmıştır. En uygun polimerleştirme ortamı ACN ve LiClO_4 destek elektrolit varlığında gerçekleştirilmiş ve -1.0V/1.6V aralığında 100 mV/s tarama hızıyla CV grafiği alınmıştır (Şekil 3). Kopolimer yapısına katılan maddelerin CV grafikleri karşılaştırılmalı olarak incelendiğinde, TPC ve EDOT'un onset potansiyelleri sırasıyla 1.03 V ve 1.36 V iken bu iki monomerin bulunduğu kopolimerleştirme CV'sinde onset potansiyeli 1.09 V olarak bulunmuştur. Kopolimer onset potansiyeli beklenildiği gibi her iki monomerin onset potansiyelleri arasında gözlenmiştir. Ayrıca çizelge 1'de özetlendiği gibi homopolimer ve kopolimer yükseltgenme ve indirgenme pik potansiyel değerlerinin birbirinden farklı gözlenmesi ve CV grafiklerinin şekilsel olarak farklılığı EDOT ile TPC monomerlerinin kopolimer oluşturduğunu göstermektedir.

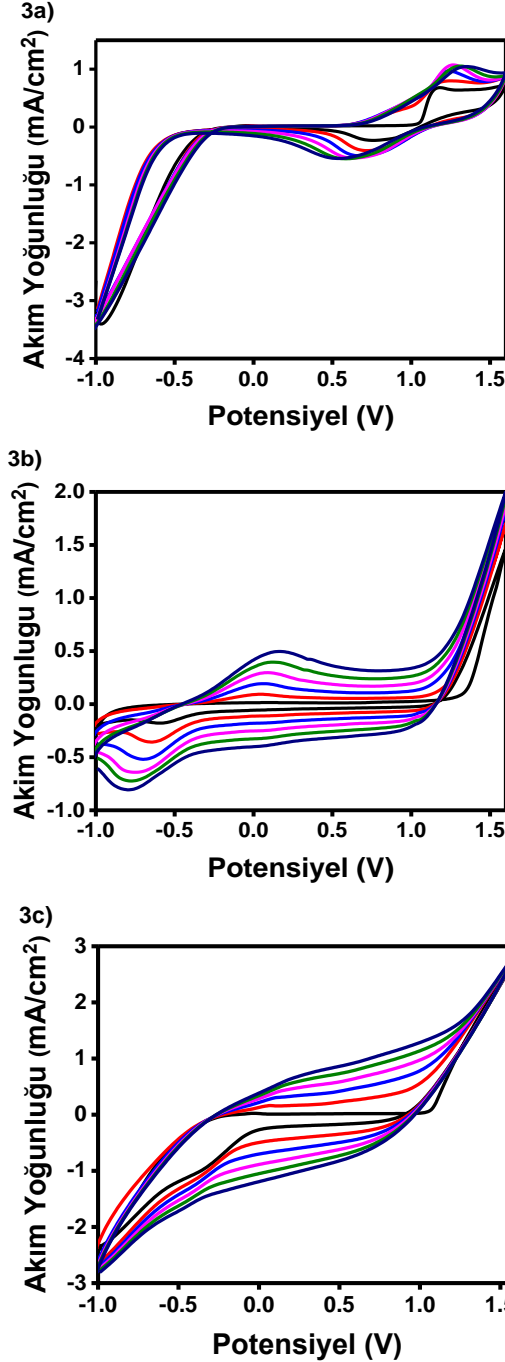


Şekil 2: TPC ile EDOT kopolimerizasyonu

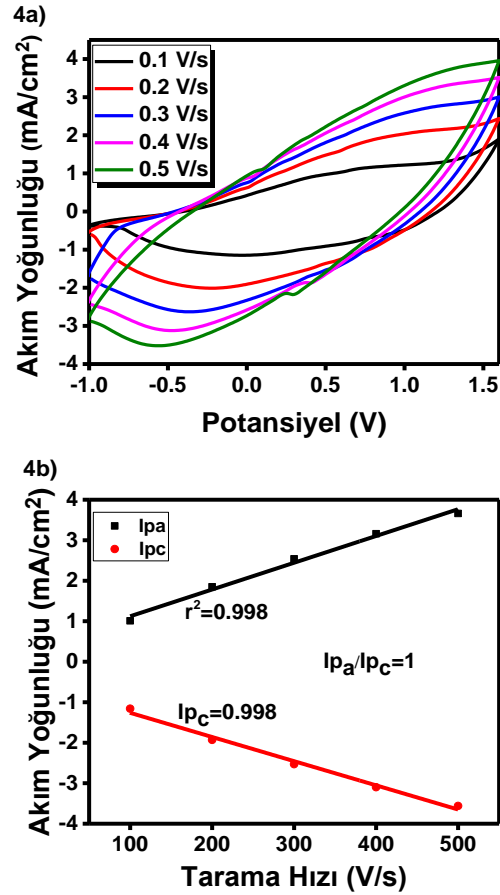
Çizelge 1: P(TPC-co-EDOT) kopolimer yapısına katılan maddelerin redoks potansiyellerinin karşılaştırılması

	PTPC	PEDOT	P(TPC-co-EDOT)
Onset Pot.	1,03	1,36	1,09
Yük. Pot.	1,17	0,012	0.85
İnd. Pot.	0,68	-0,63	-0.35

Ayrıca tarama hızına bağlı olarak pik akım değerlerinin değişimi incelenmiştir (Şekil 4). Bunun için 0.1 M LiClO₄/ACN destek elektrolit çözücü sisteminde, -1.0V/1.6V aralığında 100 mV/s tarama hızıyla İTO elektrot üzerinde döngü dönüşümlü voltametri ile hazırlanan P(TPC-co-EDOT) kopolimer filmi, monomer içermeyen LiClO₄/ACN içerisinde farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltametrileri alınmıştır.



Şekil 3: a) PTPC b) PEDOT c) P(TPC-co-EDOT) maddelerin CV grafikleri

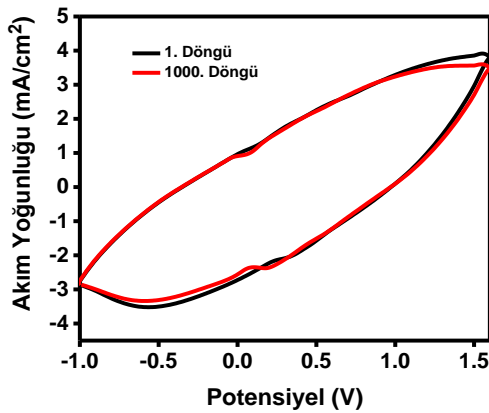


Şekil 4: a) P(TPC-co-EDOT)'un 0,1M LiClO₄/ACN çözeltisi içinde farklı tarama hızlarındaki CV grafiği b) P(TPC-co-EDOT)'un tarama hızına karşı anodik ve katodik pik akım yoğunlukları grafiği (I_{p_a}: anodik pik akım yoğunluğu, I_{p_c}: katodik pik akım yoğunluğu)

Farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltametri grafikleri, şekil ve akım değerleri farklılığından TPC ve EDOT monomerinin, P(TPC-co-EDOT) oluşturmak üzere kopolimerleştiğini, alınan akım değerlerinin tarama hızlarıyla doğru orantılı olarak artması, polimer filmlerin elektroaktif olduğunu ve elektroda iyi bağlandığını göstermektedir. Ayrıca anodik ve katodik pik akım değerlerinin tarama hızı ile doğru orantılı olarak artması yükseltgenme ve indirgenmenin difüzyon kontrollü olmadığını göstermektedir (Guzel ve ark. 2016).

3.1.2. Elektrokimyasal Kararlılık

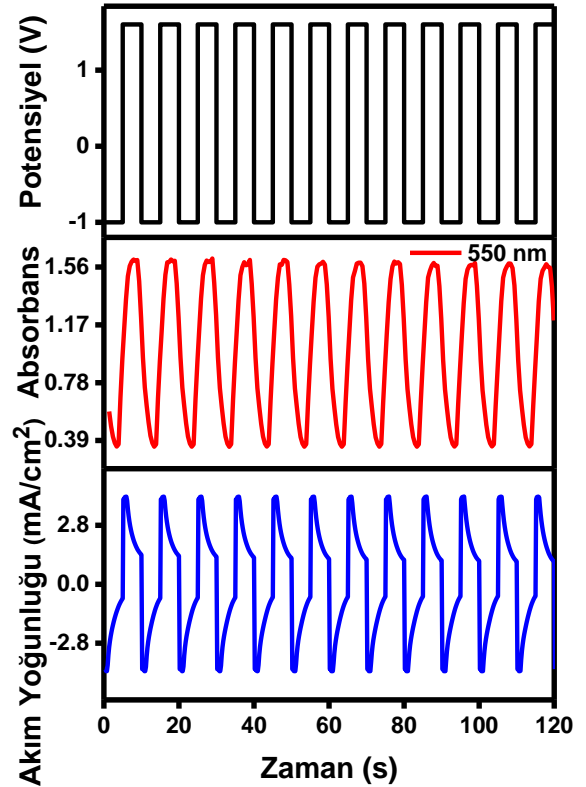
Elektrokimyasal kararlılık elektrokromik malzemeler çevresel ve elektrokimyasal proseslerde polimerin dayanımının belirlenmesi için önemli bir parametredir. Bu amaçla, P(TPC-co-EDOT) kopolimerin elektrokimyasal kararlılığını test etmek için, 0.1 M LiClO₄/ACN destek elektrolit çözücü sisteminde, -1.0V/1.6V aralığında 100 mV/s tarama hızıyla İTO elektrot üzerinde 6 döngü dönüşümlü voltametri ile hazırlanan kopolimer filme monomersiz çözücü sisteminde -1.0V/1.6 V arasında 500 mV/sn 'lik bir tarama hızı ile 1000 döngü potansiyel uygulanmıştır (Şekil 5). 1000. döngü sonrası polimer filmde yüklenen yük miktarı % 97 kararlılık göstermiştir. Bu sonuç P(TPC-co-EDOT) kopolimer filminin çevresel ve elektrokimyasal faktörlerden etkilenmediğini kanıtlamaktadır.



Şekil 5: P(TPC-co-EDOT) filminin elektrokimyasal kararlılığı

3.1.3. Kinetik Çalışma

Polimer filmin farklı oksidasyon durumlarındaki renkler arasındaki tepki zamanını saptamak için kronoamperometrik çift potansiyel yöntemi uygulanmıştır. Bu amaçla optik kontrasyon en yüksek olduğu dalga boyundaki (550 nm) geçirgenlik değişimi spektroelettrokimyasal olarak belirlenmiştir. Polimer filmin tamamen oksitlenmiş (+1,6 V) ve nötral hali (-1,0 V) potansiyelleri 5 'er saniye boyunca uygulanmış ve renk değişimi spektrofotometrik olarak incelenmiştir. 550 nm dalga boyunda 5'er saniye aralıklarla 1,6V/-1,0V potansiyel uygulanarak elde edilen optik veriler Şekil 6'de gösterilmiştir. P(TPC-co-EDOT) için optik kontrast %40 ve tepki zamanı 3 s olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak, kinetik çalışmalardan sentezlenen özgün kopolimer filminin iyi optik kontrast ve tepki zamanına sahip olduğu ortaya konulmuştur.

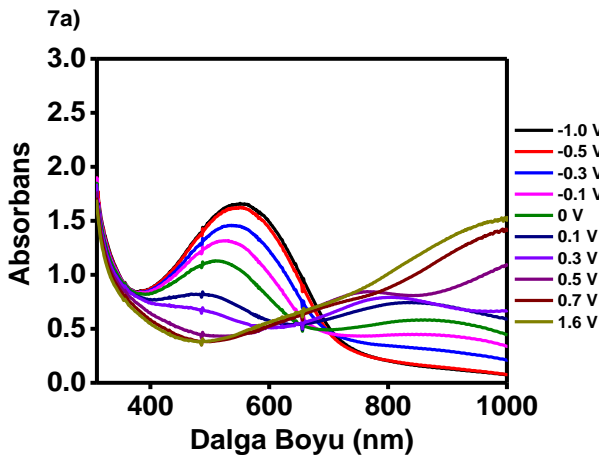


Şekil 6: 0.1M LiClO₄/ACN çözücü-destek elektrolit sistemi PTPC 'nin -1,0 V ve +1,6 V arasında 550 nm'deki elektrokromik tepki ve optik absorbans değişimi

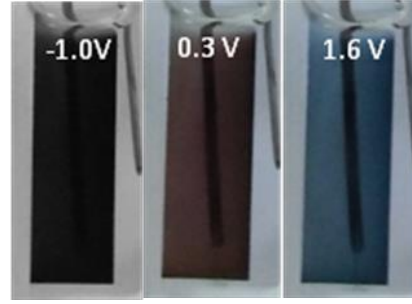
3.1.4. Spektroelettrokimyasal Özellikler

0.1 M LiClO₄/ACN destek elektrolit çözücü sisteminde, -1.0V/1.6V aralığında 100 mV/s tarama hızıyla İTO elektrot üzerinde döngü dönüşümlü voltametri ile hazırlanan P(TPC-co-EDOT) kopolimer film, monomersiz çözücü sistemine alınmıştır. Reaksiyona girmemiş monomerlerin uzaklaştırılması amacıyla çözücü ile yıkanarak polimer filmin monomersiz ortamda aynı çözücü sisteminde farklı potansiyelerde Şekil 7a' da gösterilen UV-spektrumları alınmıştır. P(RD-co-SNS)' in spektroeletrokimya grafiğinden bipoloron geçişlerine ait maksimum dalga boyu (λ_{max}) 550 nm ve polaron geçişlerine alt maksimum dalga boyu (λ_{max}) 950 nm ölçülmüştür.

P(TPC-co-EDOT) film uygulanan -1.0V'luk potansiyelde siyah, 0.3V'luk potansiyelde kahverengi ve 1.6V'luk potansiyelde mavi elektrokromik özellik göstermiştir. Polimerin redoks renkleri Şekil 7b' de gösterilmiştir. İlgili literatür incelendiğinde özellikle siyah elektrokromik malzemelerin çok sınırlı olduğu ve zor ve çok basamaklı sentez metotları ile elde edilen malzemelerin polimerleştirilmesi ile elde edildiği görülmektedir. Elektrokromik malzemeler için özel bir öneme sahip olan siyah renkli elektrkromik malzemeler için kolay ucuz ve etkili bir yol olması bakımından P(TPC-co-EDOT) kopolimerinin özgün olduğu ve bu tür malzemelerin üretiminde literatürde önemli bir yer edeceği düşünülmektedir.



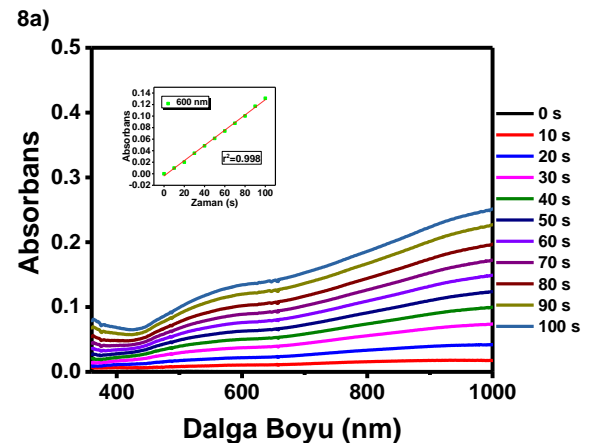
7b)

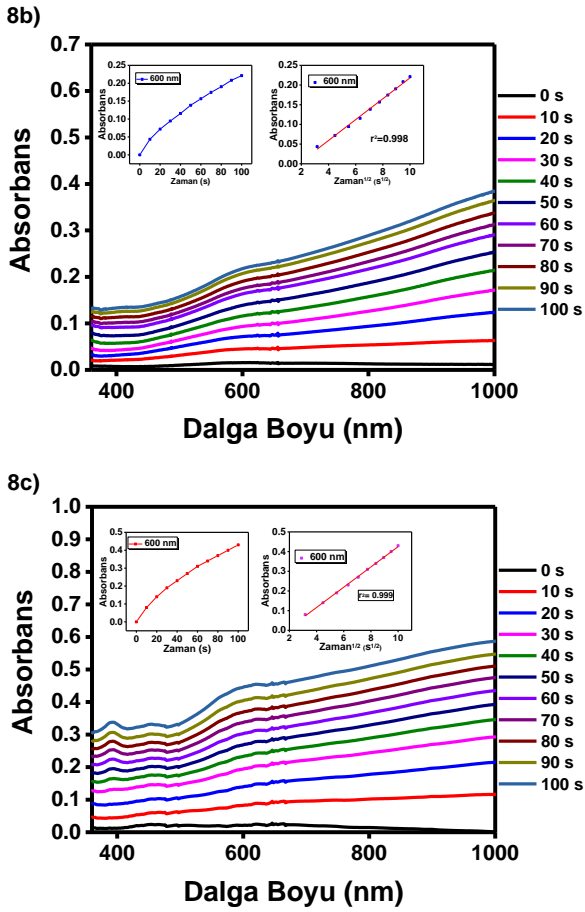


Şekil 7: P(TPC-co-EDOT) filminin a) UV Spektrumu b) Redoks Renkleri

3.1.5. In-Situ Polimerizasyon

TPC/EDOT monomer karışımına belirlenen sabit potansiyel değerleri uygulanarak polimerleştirilmiş ve polimerleşme süresince her 10 saniyede bir UV-vis spektrofotometre ile spektrofotometrik ölçüm alınmıştır (Şekil 8). Sabit potansiyel uygulandığında zamanla elektrot yüzeyinde kaplanan kopolimer miktarı artmış dolayısıyla da absorbans değerleri artmıştır. Sabit potansiyel olarak 1,1 V, 1,3 V ve 1,6 V seçilerek her bir sabit potansiyel değeri için in-situ polimerleştirme gerçekleştirilerek uygulanan potansiyele göre kopolimerleştirme kinetiği incelenmiştir. 1,1 V için absorbans artışı zamanla doğru orantılı olarak değişmesi polimerleştirmenin difüzyon kontrollü olmadığını göstermektedir. Daha yüksek polimerleştirme potansiyel değerlerinde ise absorbansın zamanın kareköküne göre doğrusal olarak değişmesi polimerleştirmenin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Bu durum düşük potansiyel değerlerinde elektrokimyasal prosesin hızının difüzyon hızından daha yavaş olduğunu yüksek potansiyel değerlerinde ise difüzyonun hız belirleyici basamak olduğunu göstermektedir.





Şekil 8: P(TPC-co-EDOT) 'un a) 1,1V b) 1,3 V c) 1,6 V 'daki in-situ polimerizasyonları

4. Tartışma ve Sonuç

Literatürde önceden ilk kez tarafımızca sentezlenen TPC monomeri ve EDOT elektrokimyasal karakterizasyonları dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Bu iki monomerin belli farklı oranlarda karışımlarının dönüşümlü voltametrileri alınarak en uygun kopolimer şartları monomer besleme oranı ve uygulanan potansiyel etkisi incelenmiştir. Sabit potansiyel uygulanarak elde edilen P(TPC-co-EDOT) filminin farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltametrilerinden pik akım değerlerinin tarama hızlarıyla doğru orantılı olması polimer filmlerin elektroaktif olduğunu ve elektroda iyi bağlandığını göstermektedir. Tarama hızına karşı çizilen akım grafiğindeki doğrusallık elektrokimyasal sürecin difüzyonun kontrollü olmadığını ve tersinir bir reaksiyon olduğu göstermektedir. P(TPFC-co-EDOT) filminin indirgenmesinde siyah renkli olması elektrokromik uygulamalarda kullanım potansiyeli olduğunu göstermektedir. Spektrokimyasal ölçümlerle elde kopolimer filmin optik ve kinetik

karakterizasyonları gerçekleştirilmiş ve tepki zamanı 3,0 s, optik kontrastı % ΔT 40 olarak belirlenmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma TÜBİTAK-BİDEB (2218) tarafından desteklenmiştir.

Kaynaklar

- Ak, M., Toppare, L., 2009. Synthesis of star-shaped pyrrole and thiophene functionalized monomers and optoelectrochemical properties of corresponding copolymers. *Materials Chemistry and Physics*, **114**, 789-794.
- Ayrancı, R., Sogancı, T., Guzel, M., Demirkol, D.O., Ak, M. and Timur, S., 2015. Comparative investigation of spectroelectrochemical and biosensor application of two isomeric thienylpyrrole derivatives. *RSC Advances*, **5**, 52543-52549.
- Apaydın, D.H., Yıldız, D.E., Cirpan, A. and Toppare, L., 2013. Optimizing the Organic Solar Cell Efficiency: Role of the Active Layer Thickness. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **113**, 100-105.
- Balan, A., Baran, D., and Toppare, L., 2011. Benzotriazole containing conjugated polymers for multipurpose organic electronic applications. *Polymer Chemistry*, **2**, 1029-1043.
- Figueira-duarte, T.M. and Klaus, M., 2011. Pyrene-Based Materials for Organic Electronics. *Chemical Reviews*, **111**, 7260-7314.
- Guzel, M., Karatas, E. and Ak, M., 2017. Synthesis and Fluorescence Properties of Carbazole Based Asymmetric Functionalized Star Shaped Polymer. *Journal of The Electrochemical Society*, **164** (2) H49-H55.
- Guzel, M., Sogancı, T., Ayrancı R. and Ak, M., 2016. Smart windows application of carbazole and triazine based star shaped architecture. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **18**, 21659-21667.
- Karatas, E. and Ucan H.I., 2017. The Synthesis and Characterization of s-Triazine-Cored Tripodal Structure and Its Salen/Salophen-Bridged Fe/Cr(III) Capped Complexes. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, **54**, 692-698.
- Karatas, E., Guzel, M. and Ak, M., 2017. Asymmetric Star-Shaped Functionalized Triazine Architecture and Its Electrochromic Device Application. *Journal of The Electrochemical Society*, **164** (7) H463-469.
- Kraft, A., Grimsdale, A.C., and Holmes, A.B., 1998. Electroluminescent Conjugated Polymers—Seeing

- Polymers in a New Light. *Angewandte Chemie International Edition*, **37**, 402-428.
- Lattante, S., 2014. Electron and Hole Transport Layers: Their Use in Inverted Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells. *Electronics*, **3**, 132-164.
- Liscio, A., et al., 2008. Photovoltaic Charge Generation Visualized at the Nanoscale: A Proof of Principle. *Journal of American Chemical Society*, **130(3)**, 780-781.
- Matulaitis, T., et al., 2016. Synthesis and properties of bipolar derivatives of 1,3,5-triazine and carbazole. *Dye and Pigments*, **127**, 45-48.
- Molin M.D. and Matile, S., 2013. 3,4-Ethylenedioxythiophene in planarizable push-pull oligothiophenes. *Organic & Biomolecular Chemistry*, **11**, 1952-1957.
- Gumusay, O., et al., 2017. Electrochemistry of Secondary Amine Substituted 2,5-di(2-thienyl)pyrrole Derivative and Its Copolymer. *Journal of The Electrochemical Society*, **164 (7)** H1-H9.
- Padalkar, V.S., Patil, V.S. and Sekar, N., 2011. Synthesis and photo-physical properties of fluorescent 1,3,5-triazine styryl derivatives. *Chemistry Central Journal*, **5**, 77.
- Soganci, T., Demirkol, D. O., Ak, M. and Timur, S., 2014. A novel organic-inorganic hybrid conducting copolymer for mediated biosensor applications. *RSC Advances*, **4**, 46357-46362.
- Tekbaşoğlu, T. Y., Soganci, T., Ak, M., Koca, A., Şener, M. K., 2016. Enhancing biosensor properties of conducting polymers via copolymerization: Synthesis of EDOT-substituted bis(2-pyridylimino) isoindolato-palladium complex and electrochemical sensing of glucose by its copolymerized film. *Biosensors and Bioelectronics*, **6**, 81-88.
- Turkarslan, O., Ak, M., Tanyeli, C., Akhmedov, M., Toppare, L., 2007. Enhancing Electrochromic Properties of the Conducting Polymers by Copolymerization: Copolymer of 1-(4-fluorophenyl)-2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrole with 3,4-ethylene dioxythiophene. *Journal of Polymer Science, Part:A Polymer Chemistry*, **45(19)**, 4496-4503.
- Usluer, O., et al., 2010. Fluorene-Carbazole Dendrimers: Synthesis, Thermal, Photophysical and Electroluminescent Device Properties. *Advanced Functional Materials*, **20**, 4152-4161.
- Yildirim, A., Tarkuc, S., Ak, M. and Toppare, L., 2008,. Syntheses of electroactive layers based on functionalized anthracene for electrochromic applications. *Electrochimica Acta*, **53 (14)**, 4875-4882.