

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TİYENOTİYOFEN VE DİTİYENOTİYOFEN
TÜREVLERİNİN TOPAKLANMAYA BAĞLI IŞIMA ÖZELLİKLERİNİN
ARTTIRILMASI İÇİN HACİMLİ GRUPLARLA FONKSİYONLANDIRILMASI
VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

ÖZGE CAN ŞAVLUĞ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ORGANİK KİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. NÜKET ÖCAL**

İSTANBUL, 2016

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TİYENOTİYOFEN VE DİTİYENOTİYOFEN
TÜREVLERİNİN TOPAKLANMAYA BAĞLI IŞIMA ÖZELLİKLERİNİN
ARTTIRILMASI İÇİN HACİMLİ GRUPLARLA FONKSİYONLANDIRILMASI
VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Özgecan ŞAVLUĞ tarafından hazırlanan tez çalışması 14.07.2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Organik Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Nüket ÖCAL
Yıldız Teknik Üniversitesi

Eş Danışman

Prof. Dr. Turan ÖZTÜRK
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Nüket ÖCAL
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Zuhall TURGUT
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ayşe YUSUFOĞLU
İstanbul Üniversitesi



Bu alışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından
114Z202 numaralı proje ile desteklenmiřtir.

ÖNSÖZ

Tez çalışmamın her aşamasıyla özenle ilgilenen, değerli bilgileriyle beni yönlendirip her konuda yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen, okul hayatımda ve çalışmalarım sırasında birlikte geçirebildiğimiz her anın bana çok şeyler kattığına inandığım ve artık ailemden biri haline gelen değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Nüket Öcal'a ve Prof. Dr. Turan Öztürk'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuar çalışmalarım sırasında tecrübesinden ve ışığından faydalandığım Dr. İpek Ösken'e ve tez çalışmamın her aşamasında yanımda olan, başta Sebahat Topal olmak üzere 2 yılımı beraber geçirdiğim Öztürk Grup üyesi arkadaşlarıma ve Ece Tükenmez'e sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

Birlikte geçirdiğimiz her anı güzel kılan, varlıklarıyla bana en büyük desteği veren başta Necdet İpek'e ve Betül Akyünci'ye olmak üzere, yakın arkadaşlarım Burcu Keleşoğlu, Öznur Eylcim ve Bilgesu Onur Sucu'ya derin sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Dünyaya geldiğim andan bu ana kadar bir gün bile olsun elini üzerimden çekmeyen canım annem Nuran Şavluğ, her koşulda arkamda olan babam Güngör Şavluğ, duasını üzerimden eksik etmeyen babaannem Ayten Tabaru, hem en tatlı dostum hem de canım ablam Sevcan Şavluğ Koşalay, teknik desteğini esirgemeyen eniştem Enes Koşalay ve tez yazım sürecimde en büyük neşe kaynağı yeğenim Melina Koşalay'a en kalpten sevgilerimi sunarım. İyi ki varsınız!

Ayrıca, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK Proje No: 114Z202) sağladığı maddi destekten dolayı teşekkür ederim.

Temmuz, 2016

Özgecan ŞAVLUĞ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	xi
KISALTMA LİSTESİ	xii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ	xvii
ÖZET	xviii
ABSTRACT.....	xxi
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	3
1.3 Hipotez	3
BÖLÜM 2	
İLETKEN POLİMERLER	4
2.1 Genel Bilgi	4
2.1.1 İletken Polimerler ve Genel Özellikleri	4
2.1.2 Bant Aralığı Teorisi	5
2.1.3 Doplama.....	6
2.1.4 İletken Polimerlerin Kullanım Alanları.....	7
2.1.4.1 Elektrokromik Cihazlar (ECD)	8
2.1.4.2 Güneş Pilleri	8
2.1.4.3 OLED	9

BÖLÜM 3

OLED	10
3.1 Genel Bilgi	10
3.2 OLED'lerin Çalışma Prensipleri ve Yapıları	12
3.2.1 Çalışma Prensibi	12
3.2.2 OLED'lerin Hazırlanması	14
3.2.2.1 Termal Vakum Buharlaştırması	14
3.2.2.2 Islak Kaplama Teknikleri	14
3.2.3 OLED'lerin Yapısı	15
3.2.3.1 Anot Olarak Kullanılan Materyaller	15
3.2.3.2 Katot Olarak Kullanılan Materyaller	17
3.2.4 OLED'lerin Avantajları ve Dezavantajları	17
3.2.5 OLED'lerde Kuantum Verimi ve Hesabı	17
3.2.6 OLED için Organik Materyaller	18

BÖLÜM 4

TİYOFEN BİLEŞİKLERİ	20
4.1 Genel Bilgi	20
4.2 Tiyoferin Genel Reaksiyonları	22
4.2.1 Elektrofilik Sübstitüsyon Reaksiyonları	22
4.2.2 Metalasyon Reaksiyonu	23
4.2.3 Katılma Reaksiyonları	23
4.2.4 Halka Açılma Reaksiyonları	24
4.2.5 Oksidasyon Reaksiyonu	24
4.3 Halka-birleşik Tiyoferenler	24
4.3.1 Tiyoferen	24
4.3.1.1 Tiyoferen İzomerleri için Çeşitli Sentez Yöntemleri	25
4.3.2 Ditiyoferen	27
4.3.2.1 Ditiyoferen 1 İzomeri için Çeşitli Sentez Yöntemleri	27
4.3.2.2 Ditiyoferen-S,S-dioksit Türevi Sentezleri	30
4.3.2.3 Fosfor Dekasülfid (P ₄ S ₁₀)	30
4.3.3 Poliditiyoferenler	31
4.3.3.1 Mesitildimetoksiboran İçeren Polimerler	32

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMA VE BULGULAR	35
5.1 Materyal ve Yöntem	35
5.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	35
5.1.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler	36
5.1.3 Susuz Olarak Kullanılacak Çözücülerin Hazırlanması	37
5.1.3.1 Kuru Dietileter ve THF Hazırlanması	37
5.1.4 Kromotografik Yöntemler	39
5.1.4.1 Kolon Kromatografisi	39

5.1.4.2	İnce Tabaka Kromatografisi (TLC)	39
5.1.4.3	Preperatif İnce Tabaka Kromatografisi	39
5.2	Tetrabromotiyofen Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 1, C_4Br_4S)	40
5.2.1	Bileşik 1'in Spektroskopik Analiz Verileri	41
5.3	3,4-Dibromotiyofen Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 2, $C_2H_2Br_2S$)	42
5.3.1	Bileşik 2'in Spektroskopik Analiz Verileri	42
5.4	2,2'-(Tiyofen-3,4-diyilbis(sülfandiil))bis(1-(4-bromofenil)etanon) Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 3, $C_{20}H_{14}Br_2O_2S_3$)	44
5.4.1	Bileşik 3'in Spektroskopik Analiz Verileri	44
5.5	3,5-Bis(4-bromofenil)diyeno[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>d</i>]tiyofen Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 4, $C_{20}H_{10}Br_2S_3$)	46
5.5.1	Bileşik 4'in Spektroskopik Analiz Verileri	46
5.6	3-((2-(4-Metoksifenil)allil)tiyo)tiyofen Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 5, $C_{14}H_{14}OS_2$)	49
5.6.1	Bileşik 5'in Spektroskopik Analiz Verileri	49
5.7	3-(4-Metoksifenil)tiyeno[3,2- <i>b</i>]tiyofen Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 6, $C_{13}H_{10}OS_2$)	50
5.7.1	Bileşik 6'in Spektroskopik Analiz Verileri	50
5.8	2-Bromo-3-(4-metoksifenil)tiyeno[3,2- <i>b</i>]tiyofen Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 7, $C_{13}H_9BrOS_2$)	53
5.8.1	Bileşik 7'in Spektroskopik Analiz Verileri	53
5.9	<i>N,N</i> -difenil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)anilin Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 8, $C_{24}H_{26}BNO_2$)	56
5.9.1	Bileşik 8'in Spektroskopik Analiz Verileri	56
5.10	(2-(4-Bromofenil)eten-1,1,2-triyil)tribenzen Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 9, $C_{26}H_{19}Br$)	59
5.10.1	Bileşik 9'un Spektroskopik Analiz Verileri	59
5.11	4,4,5,5-Tetrametil-2-(4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)-1,3,2-dioksaborolan Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 10, $C_{32}H_{31}BO_2$)	61
5.11.1	Bileşik 10'un Spektroskopik Analiz Verileri	61
5.12	<i>N,N</i> -Difenil-4'-(1,2,2-trifenilvinil)-[1,1'-bifenil]-4-amin Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 11, $C_{44}H_{33}N$)	63
5.12.1	Bileşik 11'in Spektroskopik Analiz Verileri	64
5.13	<i>N</i> -(4-bromofenil)- <i>N</i> -fenil-4'-(1,2,2-trifenilvinil)-[1,1'-bifenil]-4-amin Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 12, $C_{44}H_{32}BrN$)	67
5.14	4-Bromo- <i>N</i> -(4-iyodofenil)- <i>N</i> -fenilanilin Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 13, $C_{19}H_{14}BrI$)	69
5.14.1	Bileşik 13'ün Spektroskopik Analiz Verileri	69
5.15	<i>N</i> -(4-bromofenil)- <i>N</i> -fenil-4'-(1,2,2-trifenilvinil)-[1,1'-bifenil]-4-amin Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 12, $C_{44}H_{32}BrN$)	70
5.15.1	Bileşik 12'in Spektroskopik Analiz Verileri	71
5.16	<i>N</i> -fenil- <i>N</i> -(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)fenil)-4'- (1,2,2-trifenilvinil)-[1,1'-bifenil]-4-amin Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 14, $C_{50}H_{44}BNO_2$)	74
5.16.1	Bileşik 14'ün Spektroskopik Analiz Verileri	74

5.17	<i>N,N</i> -difenil-4-(trimetilkalay)anilin Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 15, $C_{21}H_{23}NSn$)	76
5.18	Dimetil Mesitilboronat Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 16, $C_{11}H_{17}BO_2$).....	76
5.18.1	Bileşik 16'nın Spektroskopik Analiz Verileri	77
5.19	Dimesitilbor Flor Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 17, $C_{18}H_{24}BF$)	79
5.19.1	Bileşik 17'nin Spektroskopik Analiz Verileri	80
5.20	4',4'''-(Ditiyeno[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>d</i>]tiyofen-3,5-diyl)bis(<i>N,N</i> -difenil-[1,1'- bifenil]-4-amin) Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 18 , $C_{56}H_{38}N_2S_3$)	82
5.20.1	Bileşik 18'in Spektroskopik Analiz Verileri	83
5.21	4,4'''-(2-(Dimesitilboril)ditiyeno[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>d</i>]tiyofen-3,5-diyl)bis (<i>N,N</i> -difenil-[1,1'-bifenil]-4-amin) Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 19, $C_{74}H_{59}BN_2S_3$).....	86
5.21.1	Bileşik 19'un Spektroskopik Analiz Verileri.....	87
5.22	4',4'''-(2,6-Bis(dimesitilboril)ditiyeno[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>d</i>]tiyofen-3,5-diil)bis (<i>N,N</i> -difenil-[1,1'-bifenil]-4-amin) Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 20, $C_{92}H_{80}B_2N_2S_3$)	91
5.22.1	Bileşik 20'nin Spektroskopik Analiz Verileri.....	92
5.23	Poly(pTPADTTBMes) Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 21)	95
5.23.1	Bileşik 21'in Spektroskopik Analiz Verileri	96
5.24	<i>N</i> -(4-(3-(4-metoksifenil)tiyeno[3,2- <i>b</i>]tiyofen-2-il)fenil)- <i>N</i> -fenil-4'-(1,2, 2-trifenilvinil)-[1,1'-bifenil]-4-amin Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 22, $C_{57}H_{41}NOS_2$).....	99
5.25	3-(4-Metoksifenil)-2-(4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)tiyeno[3,2- <i>b</i>]tiyofen Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 23, $C_{39}H_{28}OS_2$).....	99
5.25.1	Bileşik 23'nin Spektroskopik Analiz Verileri.....	100
5.26	5-Bromo-3-(4-metoksifenil)-2-(4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)tiyeno[3,2- <i>b</i>] tiyofen Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 24, $C_{39}H_{27}BrOS_2$)	104
5.27	4-(6-(4-Metoksifenil)-5-(4-(1,2,2-trifenilvinil)feni)tiyeno[3,2- <i>b</i>]tiyofen -2-il)- <i>N,N</i> -difenilanilin Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 25, $C_{57}H_{41}NOS_2$) ...	105
5.27.1	Bileşik 25'in Spektroskopik Analiz Verileri	106

BÖLÜM 6

SONUÇ VE ÖNERİLER	110
6.1 Mekanizmalar	110
6.1.1 Tetrabromotiyofen Oluşum Mekanizması	110
6.1.2 3,4-Dibromotiyofen Oluşum Mekanizması	110
6.1.3 2,2'-(Tiyofen-3,4-diylbis(sülfandiyl))bis(1-(4-bromofenil)etanon) (1,8-Diketon) Oluşum Mekanizması	111
6.1.4 3,5-Bis(4-bromofenil)ditiyeno[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>d</i>]tiyofen (<i>p</i> BrDTT) Oluşum Mekanizması.....	112
6.1.5 3-((2-(4-Metoksifenil)allil)tiyo)tiyofen (<i>p</i> MeO-Monoketon) Oluşum Mekanizması.....	113
6.1.6 3-(4-Metoksifenil)tiyeno[3,2- <i>b</i>]tiyofen (<i>p</i> MeOTT) Oluşum Mekanizması.....	114

6.1.7	2-Bromo-3-(4-metoksifenil)tiyeno[3,2- <i>b</i>]tiyofen (Monobrom- <i>p</i> MeO-TT) Oluşum Mekanizması	114
6.1.8	Hacimli Grupların Kenetlenme Reaksiyonu İçin Hazırlanması	115
6.1.9	Suzuki Kenetlenme Reaksiyonu Mekanizması	116
6.1.10	Stille Kenetlenme Reaksiyonu Mekanizması	117
6.1.11	Donör ve Akseptör Bağlanma Reaksiyonu Mekanizması	118
6.1.12	2,4,6-Trimetilfenildimetoksiboran Oluşum Mekanizması	118
6.1.13	Donör Akseptör Polimerinin Oluşum Mekanizması	119
6.2	Optoelektronik Özelliklerin İncelenmesi	120
6.2.1	Bileşik 18 - <i>p</i> TPADTT.....	120
6.2.2	Bileşik 19 - 1DMB <i>p</i> TPADTT	122
6.2.3	Bileşik 20 - 2DMB <i>p</i> TPADTT	124
6.2.4	Bileşik 21 - Poly(<i>p</i> TPADTTBMes).....	126
6.2.5	Bileşik 23 - MeOTT-TPE	128
6.2.6	Bileşik 25 – TPA-MeOTT-TPE	130
6.3	Hesaplama Çalışmaları	132
KAYNAKLAR		139
ÖZGEÇMİŞ		146

SİMGE LİSTESİ

mCPBA	<i>m</i> -Kloroperbenzoik Asit
p-TSA	<i>p</i> -Toluensülfonik Asit
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butil Lityum
<i>t</i> -BuLi	tersiyer-Butil Lityum
Φ	Kuantum Verimi
λ	Dalga Boyu (nm)
J	Joule
eV	Elektron Volt

KISALTMA LİSTESİ

D-A	Donör-Akseptör
TT	Tiyenotiyofen
DTT	Ditiyenotiyofen
PPV	Poli(p-fenilenvinilen)
İTO	İndiyum Tin Oksit
UV	Ultraviyole
VIS	Görünür Bölge
FL	Floresans
OLED	Organik Işık Saçan Diyot
WOLED	Beyaz Organik Işık Saçan Diyot
LUMO	En Düşük Enerjili Boş Moleküler Orbital
HOMO	En Yüksek Enerjili Dolu Moleküler
ACQ	Çökmenin Sebep Olduğu Sönümlenme
AIE	Çökme ile Artan Emisyon
HIL	Hole Enjeksiyon Katmanı
HTL	Hole Taşıyıcı Katmanı
EBL	Elektron Bloke Eden Katman
EML	Emisif Katman
HBL	Hole Bloke Eden Katman
ETL	Elektron Taşıyıcı Katman
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
FTIR	Fourier Transformu Kırmızı Ötesi Spektroskopisi
MS	Kütle Spektroskopisi
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
EQ	Ekivalent
TGA	Termal Gravimetrik Analiz

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1. 1 TT ve DTT'nin bazı izomer çeşitleri	1
Şekil 1. 2 Literatürde sentezlenen ve beyaz ışık elde edilen molekül [4].....	2
Şekil 1. 3 Çalışmada hacimli grup olarak kullanılan moleküller	2
Şekil 1. 4 Aromatik halka içeren tiyenyotiyofen ve ditiyenyotiyofen	3
Şekil 2. 1 Poliasetilenin yapısı.....	4
Şekil 2. 2 İletken polimer örnekleri	5
Şekil 2. 3 İletken, yalıtkan ve yarıiletken materyallerin band seviyeleri	6
Şekil 2. 4 π bağına sahip bileşiklerin M.O diyagramı.....	6
Şekil 2. 5 p-doplanabilen malzemeler	7
Şekil 2. 6 n-doplanabilen malzemeler	7
Şekil 3. 1 OLED'in yapısı ve işleyişi	12
Şekil 3. 2 OLED'in son yıllardaki gelişimi	13
Şekil 3. 3 PEDOT:PSS oluşum reaksiyonu	16
Şekil 3. 4 ETL tabakası ve EML tabakası olarak kullanılan materyaller	16
Şekil 3. 5 Donör akseptör tek aktif materyalin yapısı [4]	19
Şekil 4. 1 Tiyofen'in serbest elektronları halkayla paylaşması	21
Şekil 4. 2 Aromatiklik karşılaştırılması	21
Şekil 4. 3 Tiyofenin rezonans yapısı.....	22
Şekil 4. 4 Tiyofenin EAS reaksiyon mekanizması	22
Şekil 4. 5 Tiyofenin EAS reaksiyon çeşitleri	23
Şekil 4. 6 Tiyofenin metalasyon reaksiyonu	23
Şekil 4. 7 Tiyofenin katılma reaksiyonları	23
Şekil 4. 8 Nickel katalizörü ve Grignard reaktifi ile halka açılması	24
Şekil 4. 9 Tiyofenin perasid varlığında oksidasyonu	24
Şekil 4. 10 Tiyenyotiyofenin yapı izomerleri	25
Şekil 4. 11 Tiyeno[3,4- <i>b</i>]tiyofen sentezi (1)	25
Şekil 4. 12 Sübstitüe olmayan tiyeno[3,2- <i>b</i>]tiyofen sentezi	26
Şekil 4. 13 Sübstitüe olmayan tiyeno[2,3- <i>b</i>]tiyofen sentezi	26
Şekil 4. 14 Aromatik sübstitüe tiyeno[3,2- <i>b</i>]tiyofen sentezi.....	26
Şekil 4. 15 Ditiyenyotiyofenin yapı izomerleri	27
Şekil 4. 16 Sübstitüe olmamış DTT1 sentezi (1)	28
Şekil 4. 17 Sübstitüe olmamış DTT1 sentezi (2)	28

Şekil 4. 18	Sübstitüe olmamış DTT1 sentezi (3)	28
Şekil 4. 19	Sübstitüe olmamış DTT1 sentezi (4)	29
Şekil 4. 20	Aromatik Sübstitüe olmuş DTT1 sentezi.....	29
Şekil 4. 21	Ditiyenotiyofen-S,S-dioksit Sentezi.....	30
Şekil 4. 22	Ditiyenotiyofen-S,S-dioksitin türevlendirilmesi	30
Şekil 4. 23	Fosfor dekasülfid (P_4S_{10})	31
Şekil 4. 24	Fosfor dekasülfitin (P_4S_{10}) ısısal parçalanması	31
Şekil 4. 25	P_4S_{10} ile tiyofen türevi sentezi	31
Şekil 4. 26	DTT1'in elektrokimyasal polimerleşmesi.....	32
Şekil 4. 27	Bor atomunun farklı türevleri	33
Şekil 4. 28	Chujo ve grubunun 1998'de geliştirdikleri sentez yöntemi [84]	33
Şekil 5. 1	THF ve Eter kurutma sistemi.....	37
Şekil 5. 2	Flash kolon kromatografisi	38
Şekil 5. 3	Tetrabromotiyofen reaksiyon düzeneği	40
Şekil 5. 4	Bileşik 1'in ^{13}C NMR spektrumu	41
Şekil 5. 5	3,4-dibromotiyofen ^1H NMR Spektrumu	43
Şekil 5. 6	Bileşik 3'ün FTIR spektrumu.....	45
Şekil 5. 7	Bileşik 4'ün FTIR spektrumu	47
Şekil 5. 8	Bileşik 5'in FTIR spektrumu	49
Şekil 5. 9	Bileşik 6'nın ^1H NMR spektrumu	51
Şekil 5. 10	Bileşik 6'nın FTIR spektrumu.....	52
Şekil 5. 11	Bileşik 7'nin ^1H NMR spektrumu.....	54
Şekil 5. 12	Bileşik 7'nin ^{13}C NMR spektrumu.....	55
Şekil 5. 13	Bileşik 8'in ^1H NMR spektrumu.....	57
Şekil 5. 14	Dean Stark reaksiyon düzeneği.....	59
Şekil 5. 15	Bileşik 9'un ^1H NMR spektrumu.....	60
Şekil 5. 16	Bileşik 10'un ^1H NMR spektrumu.....	62
Şekil 5. 17	Bileşik 11'in MS spektrumu	64
Şekil 5. 18	Bileşik 11'in ^1H NMR spektrumu.....	65
Şekil 5. 19	Bileşik 11'in ^{13}C NMR spektrumu.....	66
Şekil 5. 20	Bileşik 13'ün ^1H NMR spektrumu.....	69
Şekil 5. 21	Bileşik 12'nin MS spektrumu	71
Şekil 5. 22	Bileşik 12'nin ^1H NMR spektrumu.....	72
Şekil 5. 23	Bileşik 12'nin ^{13}C NMR spektrumu.....	73
Şekil 5. 24	Bileşik 14'nin ^1H NMR spektrumu.....	78
Şekil 5. 25	Bileşik 16'nın ^1H NMR spektrumu	79
Şekil 5. 26	Dimesitilboron florür reaksiyon düzeneği	79
Şekil 5. 27	Bileşik 17'nin ^1H NMR spektrumu.....	81
Şekil 5. 28	Bileşik 18'in MS spektrumu	83
Şekil 5. 29	Bileşik 18'in ^1H NMR spektrumu.....	84
Şekil 5. 31	Bileşik 18'in ^{13}C NMR spektrumu.....	85
Şekil 5. 32	Bileşik 19'un ^1H NMR spektrumu.....	88
Şekil 5. 32	Bileşik 19'un ^{13}C NMR spektrumu.....	89
Şekil 5. 33	Bileşik 19'un MS spektrumu	90
Şekil 5. 34	Bileşik 20'nin ^1H NMR spektrumu.....	93
Şekil 5. 35	Bileşik 20'nin ^{13}C NMR spektrumu.....	94

Şekil 5. 36	Bileşik 21'in TGA grafiği	96
Şekil 5. 37	Bileşik 21'nin ^1H NMR spektrumu.....	97
Şekil 5. 38	Bileşik 23'ün ^1H NMR spektrumu.....	101
Şekil 5. 39	Bileşik 23'ün ^{13}C NMR spektrumu.....	102
Şekil 5. 40	Bileşik 23'ün MS spektrumu	103
Şekil 5. 41	Bileşik 25'in ^1H NMR spektrumu.....	107
Şekil 5. 42	Bileşik 25'in ^{13}C NMR spektrumu.....	108
Şekil 6. 1	Tetrabromotiyofen sentez mekanizması	110
Şekil 6. 2	3,4-Dibromotiyofen sentez mekanizması	110
Şekil 6. 3	<i>p</i> Br-1,8 Diketon sentez mekanizması.....	111
Şekil 6. 4	<i>p</i> Br-DTT sentez mekanizması.....	112
Şekil 6. 5	<i>p</i> MeO-Monoketon sentez mekanizması.....	113
Şekil 6. 6	<i>p</i> MeO-TT sentez mekanizması.....	114
Şekil 6. 7	Monobrom- <i>p</i> MeOTT sentez mekanizması	114
Şekil 6. 8	Kalay ve bor pinakol bağlanma mekanizması	115
Şekil 6. 9	Bileşik 11 üzerinden Suzuki kenetlenme reaksiyonu mekanizması	116
Şekil 6. 10	Bileşik 18 üzerinden Stille kenetlenme reaksiyonu mekanizması	117
Şekil 6. 11	Donör ve bor akseptör reaksiyonun sentez mekanizması.....	118
Şekil 6. 12	2,4,6-Trimetilfenildimetoksiboran sentez mekanizması	118
Şekil 6. 13	Donör ve bor akseptör polimerinin sentez mekanizması.....	119
Şekil 6. 14	THF içindeki Bileşik 18'in UV-Vis ve floresans spektrumu	120
Şekil 6. 15	Bileşik 18'in THF'teki ve ITO'ya kaplanmış formunun 366nm dalga boyundaki görüntüsü	121
Şekil 6. 16	ITO'ya kaplanmış Bileşik 18'in UV-Vis ve floresans spektrumu	121
Şekil 6. 17	THF içindeki Bileşik 19'in UV-Vis ve floresans spektrumu	122
Şekil 6. 18	Bileşik 19'in THF'teki ve ITO'ya kaplanmış formunun 366nm dalga boyundaki görüntüsü	123
Şekil 6. 19	ITO'ya kaplanmış Bileşik 19'un UV-Vis ve floresans spektrumu.....	123
Şekil 6. 20	a: THF içerisindeki Bileşik 20'nin UV-Vis ve floresans spektrumu	124
Şekil 6. 21	Bileşik 20'nin THF'teki ve ITO'ya kaplanmış formunun 366nm dalga boyundaki görüntüsü	125
Şekil 6. 22	Bileşik 20'nin solvatakromik çalışması.....	125
Şekil 6. 23	THF içindeki Bileşik 21'in UV-Vis ve floresans spektrumu	126
Şekil 6. 24	Bileşik 21'in THF'teki ve ITO'ya kaplanmış formunun 366nm dalga boyundaki görüntüsü	127
Şekil 6. 25	ITO'ya kaplanmış Bileşik 21'in UV-Vis ve floresans spektrumu.....	127
Şekil 6. 26	THF içindeki Bileşik 23'ün UV-Vis ve floresans spektrumu.....	128
Şekil 6. 27	Bileşik 23 farklı formlardaki görüntüleri	129
Şekil 6. 28	Bileşik 23'ün değişen su fraksiyonlarına göre floresans şiddetindeki değişim (AIE)	129
Şekil 6. 29	Topaklamaya bağlı ışımaya uygulanan Bileşik 23	130
Şekil 6. 30	THF içindeki Bileşik 25'ün UV-Vis ve floresans spektrumu.....	131
Şekil 6. 31	Bileşik 25'in THF'teki ve ITO'ya kaplanmış formunun 366nm dalga boyundaki görüntüsü	131
Şekil 6. 32	ITO'ya kaplanan Bileşik 25'ün UV-Vis ve floresans spektrumu	132
Şekil 6. 33	Bileşik 18 için Gaussian09 hesaplama çalışması	133

Şekil 6. 34	Bileşik 19 için Gaussian09 hesaplama çalışması	134
Şekil 6. 35	Bileşik 20 için Gaussian09 hesaplama çalışması	135
Şekil 6. 36	Bileşik 23 için Gaussian09 hesaplama çalışması	136
Şekil 6. 37	Bileşik 25 için Gaussian09 hesaplama çalışması	137



ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 5. 1 Kullanılan kimyasal maddeler	35
Çizelge 6. 1 Bileşiklere ait λ_{onset} ve E_{gopt} verileri	138

**TİYENOTİYOFEN VE DİYENOTİYOFEN TÜREVLERİNİN TOPAKLANMAYA
BAĞLI IŞIMA ÖZELLİKLERİNİN ARTTIRILMASI İÇİN HACİMLİ GRUPLARLA
FONKSİYONLANDIRILMASI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Özgecan ŞAVLUĞ

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nüket ÖCAL

Eş Danışman: Prof. Dr. Turan ÖZTÜRK

Teknolojinin gelişmesi ile birlikte organik yapıya sahip moleküllerin kullanımı daha da artmaktadır. Organik yapıdaki moleküller içerdikleri fonksiyonel gruplar sayesinde farklı özellikler göstermekte, bu özellikler tercih edilmelerini sağlamaktadır. Organik yapıdaki moleküllerin metal ya da yarı iletken şeklinde kullanımı 2000 yılı Nobel Kimya Ödülü ile literatürde yer bulmuş ve iletken polimerler kavramı ortaya çıkmıştır. Yapılarındaki π elektronları dolayısıyla sahip oldukları yarı iletkenlikleriyle elektronik ve optoelektronik uygulamalar için oldukça uygun özellikler taşırlar. Organik materyallerin yapılarının kolay türevlendirilebiliyor olması sebebiyle istenilen özellikteki monomerlerin sentezlemesi, karakterize edilmesi ve cihaz yapımını hazırlaması daha kolay hale gelmektedir. Bu organik materyaller başlıca; transistörler, güneş hücreleri, organik ışık saçan diyotlar (OLED) gibi uygulamalarda kullanılmaktadır.

Uzun yıllardır OLED için tasarlanmakta olan organik materyallerin temel özellikleri elektrodlar arası yük iletimi, floresans ve elektrolüminesans yapabilme yetenekleridir. Bu özellikte OLED olabilecek birçok materyal tasarlanmış, güçlü renk stabilizasyona sahip farklı renklerde (mavi, kırmızı, sarı, yeşil) OLED'ler yapılmıştır. Ne var ki, renk sıkalasında beyaza gelindiğinde gerek cihaz verimlilikleri gerekse cihazın yaşam ömrü konusunda beyaz OLED'lerde beklenen seviyelere ulaşmak o kadarda kolay olmamıştır. İşte bu noktada cihazın verimi ve cihaz ömrü artırılması ile ilgili birçok sistem önerilmiş ve halen önerilmeye devam etmektedir. Bu sistemlerin başlıcaları; donör-akseptör (D-A) sistemlerinin bir arada kullanılmasıdır. Bu D-A sistemlerinde en yüksek enerjili dolu orbital (HOMO) ve en düşük enerjili boş orbital (LUMO) arasındaki enerji farkın (band-gap) az olduğu durumda cihaz verimliliğinin yani iletkenliğin artması anlamına gelir. Kullanılacak donör ve akseptör; cihazda ayrı ayrı tabakalar olarak kullanılabildiği gibi, molekül D-A veya A-D-A sistemleri içeren monomer ve ya polimer şeklinde bir tasarlanarak tek bir tabaka halinde kullanılabilirler.

Donör olarak seçilecek molekülün π -elektron yoğunluğunun yüksek olması gerekmektedir. Tiyeno[3,2-*b*]tiyofen (TT) ve ditiyeno[3,2-*b*;3',2'-*d*]tiyofen (DTT), yapılarındaki kükürt atomu ve ortaklaşmamış elektron çiftinin halkaya sunulması dolayısıyla aromatik yapıdaki ve elektronca zengin bileşiklerdir. Bu da TT ve DTT türevlerinin literatürde birçok elektronik ve optoelektronik uygulamalar için tercih edilmelerine yol açmıştır. Akseptör olarak kullanılacak materyalde ise π -elektron yoğunluğu düşük olması beklenmektedir bu amaçla yapısında elektron boşluğu olan bor bileşikleri tercih edilir. OLED yapımı sırasında molekülün katı formu kullanılmaktadır. Sentezlenen birçok molekül solüsyda güçlü ışıma gücüne sahipken katı forma dönüştüğü sırada molekül düzenli paketlenmekte ve ışıma sönümlenmektedir. Dolayısıyla katı forma güçlü ışıma sağlamak için molekülde düzgün istiflenmeyi engelleyerek katı formda boşluklar oluşturmak gerekmektedir. Bu bağlamda araştırmamızda; grubumuz tarafından geliştirilen metotlar kullanılarak sentezlenen donör karakterdeki TT ve DTT türevleri topaklanmaya bağlı ışıma meydana getirmek amacıyla tetrafeniletilen ve trifenilamin gibi hacimli gruplarla fonksiyonlandırılmıştır. Bunun yanı sıra bor molekülü olarak dimesitil boron florür ve 2,4,6-timetilfenildimetoksiboran literatürdeki sentez yöntemi modifiye edilerek

sentezlenmiş ve akseptör olarak kullanılmıştır. İlk olarak sentezlenen D-A, A-D-A polimer ve monomerlerinin elektronik ve optik özellikleri incelenmiştir. Sentezlenen moleküllerin İTO yüzeyine kaplanarak ve tetrahidrofuran (THF) içinde absorpsiyonları ve floresansları UV-VIS ve FL spektrofotometre ile ölçülerek optik bant aralıkları ve kuantum verileri hesaplanmıştır. Bileşik 18, 19, 20, 21 incelendiğinde çökmeye bağlı sönmelenme (aggregation caused quenching) olduğu gözlenmiştir. Cihaz çalışmaları katı kuantum verimlerinin düşük olmasından dolayı yapılmamıştır. Katı halde ışımaya gücü yüksek olan Bileşik 23 için topaklanmaya bağlı ışımaya (AIE) çalışması yapılmış ve OLED için uygun olduğu, materyalin katı kuantum verimine bakıldığında da umut verici olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak yapılan çalışmalar kapsamında beyaz ışık olabilecek materyallerin geniş bölgede emisyon yapabilmeleri ve katı kuantum veriminde yüksek olması gerektiğinden bu alanda sentezlenmiş olan moleküller için modifikasyon çalışmaları yapılacaktır.

Anahtar Kelimeler: iletken polimer, tiyenyotiyofen, ditiyenyotiyofen, OLED, topaklanmaya bağlı ışımaya.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF THIENOTHIOPHENE AND DITHIENOTHIOPHENE DERIVATIVES WHICH FUNCTIONALISED WITH BULKY GROUPS FOR EFFECTIVE AGGREGATION INDUCED EMISSION

Özgecan ŞAVLUĞ

Department of Chemistry

MSc. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Nüket ÖCAL

Co-Adviser: Prof. Dr. Turan ÖZTÜRK

With the development of the technology, the organic molecules become more important for application. Each organic molecule indicates different behaviors according to their functionalities. In 2000, the application of organic molecules, which have metal or semi conductivity properties, has been demonstrated with Nobel Prize in Chemistry. In the light of this investigation, the term of conductive polymers has arisen. These sorts of polymers due to their π electron system take place in the application of electronic and optoelectronic materials. In recent years, synthesis of monomers, their characterization and device applications are easy route because of the derivatization of organic materials. These π conjugated systems utilize in making devices such as transistors, solar cells, organic light emitting device (OLED).

The main properties of the organic materials prepared for the designing of OLED are capable in charge transfer between electrodes, fluorescence and electroluminescence. In this perspective, many organic materials are synthesized for manufacturing of different color OLED. Unlikely, it is difficult to produce high productive and long life-time white OLED (WOLED). There are many studies in the literature about achieving these difficulties. The most important one has demonstrated that the donor–acceptor (D-A) system should be used together. Regarding to this, the device productivity in another word the conductivity reaches the desirable values when the band gap energy is low.

The molecule to be selected as donors must include high π - electron density. Thieno[3,2-*b*]thiophene (TT) and dithieno[3,2-*b*;3',2'-*d*] thiophene (DTT) molecules have electron rich aromatic systems due to their sulphur structure and non-pair electrons. Additionally TT and DTT molecules have long π conjugation and unflexible structure. These features facilitate their donor characters and low band gap. Moreover, the acceptor material supplies a low π electron density that is another important approach to obtain desirable conditions.

Most of the synthesized molecules for OLED applications has high efficient emission in the solution. However it is needed to high emission in solid state of the molecules for making device. Nowadays, there is a new key word in the material chemistry "aggregation induced emission" which some molecules have no emission in liquid form, but they increase fluorescence density by adding water to liquid form. Therefore, molecules to be suitable for the OLED, structures must have groups that prevent to package properly. In order to that, these groups create hole in solid form. The extramolecular interacted holes prevent to deliver energy.

In this present work; TT and DTT derivatives as donor character were synthesized according to literature that Ozturk group has published before. Furthermore dimesityl boron fluoride and 2,4,6-trimethylmesitylboronate have been synthesized to utilize them as acceptor. With all the information accessed by the literature research and the synthetic experience that we have focused on, some TT and DTT derivatives and DTT-Bor polymers have been synthesized and investigated in this thesis. All compounds were characterised by $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, MS spectroscopy. Their optic behaviours

were examined with UV-Vis and Floresence Spectroscopy and calculated their optical band gap and quantum yield.

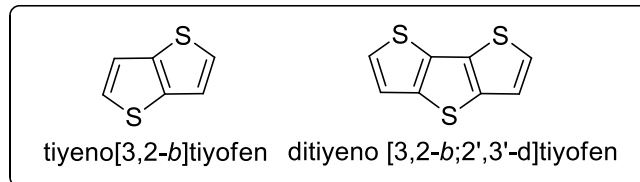
As a result, unfortunately all monomers and polymers which are examined during all the experimental period, demonstrated aggregation caused quenching situation. The device application has not been working due to the low quantum yield in solid form. Required chemical processes and optimization methods will be investigated for prevention of aggregation caused quenching.

There are some sort of monomers which are suitable for OLED due to their aggregation induced emission properties. In order to obtain white light, further studies will be following in various modifications.

Keywords: conductive polymers, thienothiophene, dithienothiophene, OLED, aggregation-induced emission.

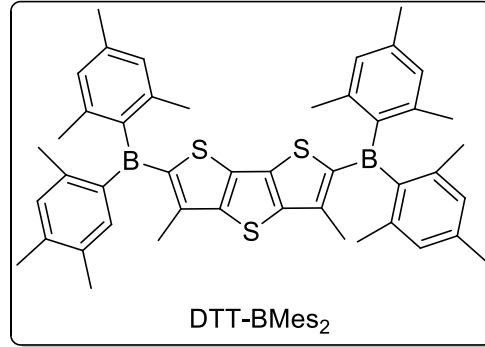
1.1 Literatür Özeti

Materyal kimyası alanında oldukça önemli bir yere sahip olan OLED (organik ışık saçan diyotlar) 1980'li yılların ortasına kadar performans ve kararlılık açısından silikon, galyum içerikli materyellerden geride kalmasına rağmen, etkin ince film davranışı ve düşük voltaj ihtiyacı ile yeni bir çalışma alanı oluşturmuştur [1]. Günümüzde organik yapıda tasarlanan ince filmler düşük maliyetleri ve esnek yapıları yardımı ile istenilen her yüzeye kolaylıkla uygulanabilmektedir. Ancak moleküller üzerinde elektronik ve optoelektronik özelliklerinin artırılarak yüksek performansa ulaşması için yapılması gereken ufak gibi gözüken yapısal değişiklikler zor olmaktadır. Bu durum göz önünde bulundurularak literatür takip edildiğinde görülmektedir ki tiyofen temelli organik materyellerin kolay fonksiyonellendirilebilme özelliklerinden dolayı bu alanda sıklıkla kullanılmaktadır [2-3]. TT (tiyeno[3,2-*b*]tiyofen) ve DTT(Ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen) molekülleri güçlü donör yeteneğine sahiplerdir.



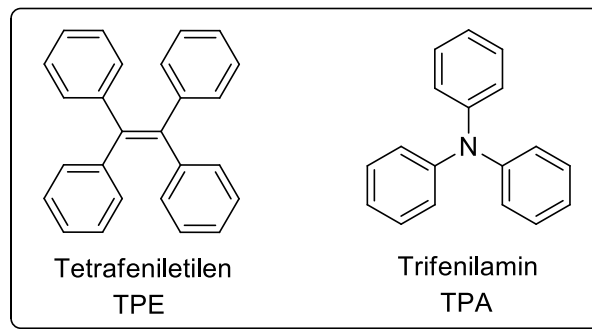
Şekil 1.1 TT ve DTT'nin bazı izomer çeşitleri.

Bu güçlü donör karakterdeki yapılar D-A şeklinde sistem oluşturmak için yanlarında ihtiyaç duyulan akseptör grubu olarak sıklıkla karşımıza çıkan “BOR” molekülü 2005 yılında Mazzeo, Barbarella ve grupları tarafından DTT-BMes₂ sentezinde beyaz ışık elde için kullanılarak literatüre kazandırılmıştır [4]



Şekil 1.2 Literatürde sentezlenen ve beyaz ışık elde edilen molekül [4].

OLED yapıları incelendiğinde birçok makalede karşımıza çıkan önemli bir kavram da “Aggregation Induced Emission” (Topaklanmaya bağlı ışıma)’dır. Bu kavram kapsam OLED moleküllerinde istenmeyen bir özellik olan katı halde düzenli paketlenmenin ortadan kaldırılması için sentezlenen organik yapılar TPE (tetrafeniletilen) ve TPA (trifenilamin) grupları ile fonksiyonlanmaktadır [5]. Cihaz yapım aşamalarında istenen bir durum olan katı halde ışıma yapabilme özelliği bu yapılar sayesinde sisteme kazandırılabilir.



Şekil 1.3 Çalışmada hacimli grup olarak kullanılan moleküller.

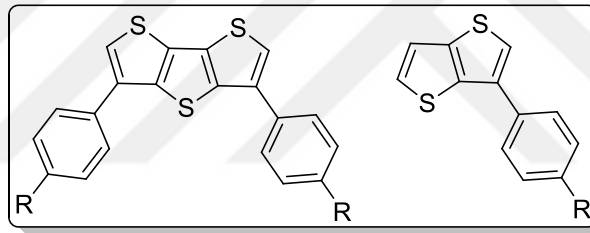
1.2 Tezin Amacı

Bölüm 1.1’de incelenen literatür ve bilgilerin ışığı altında çalışmamızda, grubumuzca sentezi geliştirilen aromatik halka içeren tiyenyotiyofen ve ditiyenyotiyofen bileşiklerinin tetrafeniletillen ve trifenilamin molekülleri ile kenetlenme reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Bunun yanında akseptör özellikte olan Bor üniteleriyle farklı modifikasyonlarda fonksiyonlandırılarak organik yapıdaki polimer ve monomerler sentezlenmiş, elektronik ve optoelektronik özellikleri incelenmiştir.

OLED için sonuçları uygun bulunan moleküller cihaz yapımına gönderilecektir.

1.3 Hipotez

OLED cihazlarında kullanılabilecek, organik beyaz ışık yayan, tiyofen temelli bileşikler için sentez prosedürü grubumuz tarafından literatüre kazandırılmış aromatik halka içeren tiyenyotiyofen ve ditiyenyotiyofen bileşikler sentezlenmiştir. (Şekil 1.3)



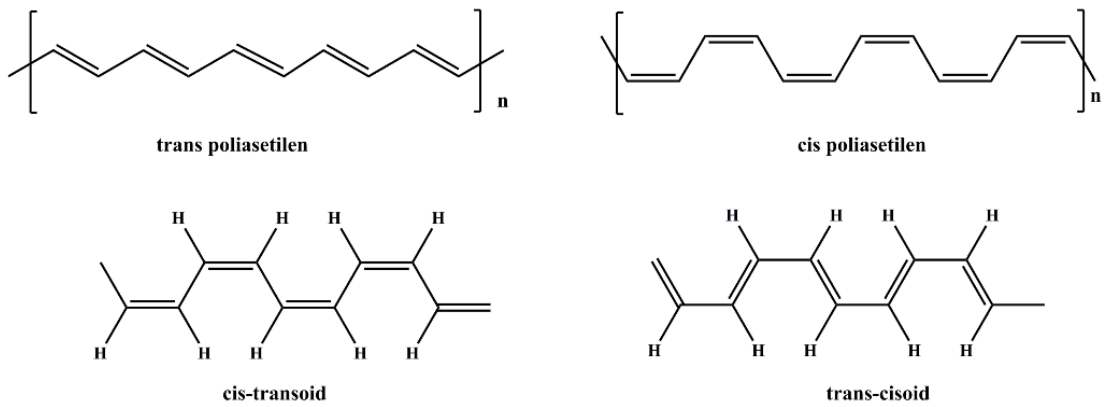
Şekil 1.4 Aromatik halka içeren tiyenyotiyofen ve ditiyenyotiyofen.

Çalışmada hacimli grup (bulky) olarak topaklanmaya bağlı ışımaya katkı sağlayacak tetrafeniletillen ve trifenilamin grupları hazırlanmıştır. Suzuki ve Still kenetlenme reaksiyonlarıyla “donör-bulky” sistemler oluşturulmuştur. Son olarak Nükleofilik Aromatik Substitüsyon reaksiyonu ile Bor ünitesi ile fonksiyonlandırılarak D-A sistemi oluşturulmuştur.

Tüm sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik çalışmalarla aydınlatılmış olup, elektronik ve optoelektronik özellikleri incelenmiştir.

İLETKEN POLİMERLER**2.1 Genel Bilgi****2.1.1 İletken Polimerler ve Genel Özellikleri**

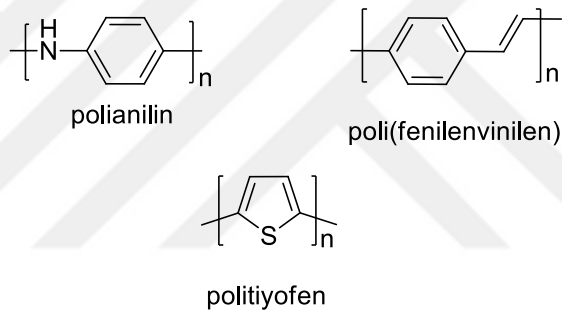
İletken polimerler adına yapılan ilk çalışma 19. yüzyılda Letheby tarafından anilinin seyreltik sülfürik asit içinde elektrolitik oksidasyonudur [6]. Takip eden yıllar içerisinde iletken polimerlere olan ilgi çoğalmıştır. [7]. Son yıllarda ise, asetilen monomerinin Ziegler Natta katalizörlüğünde brom, klor ya da iyot gibi halojenlerin buharıyla muamelesi ederek, yüksek iletkenliğe sahip gümüş renkli trans poliasetilen (PA) (Şekil 2.1) elde etmeleriyle 2000 yılı Nobel Kimya Ödülü'nü kazanmışlardır [8,9].



Şekil 2.1 Poliasetilenin yapısı.

Poliasetilenin iletkenliğinin bulunmasından sonra farklı konjuge polimerlerin iletkenlikleriyle ilgili yapılan çalışmalar artmış ve bununla birlikte iletken polimerler adıyla yeni bir materyal sınıfı meydana gelmiştir.

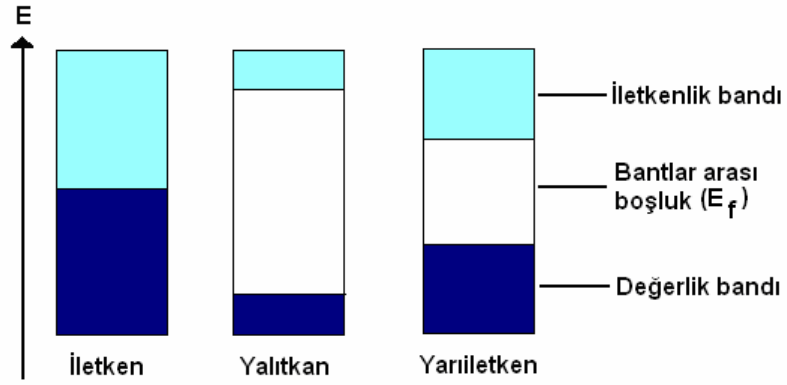
iletken polimerler sınıfına ait diğer polimerler; polianilin [10], poli(p-fenilenvinilen) (PPV) [11], politiyofen (PTh) [12] olarak sıralanabilir. (Şekil 2.2). Ancak, bu yeni nesil materyallerin uygulanabilirlikleriyle ilgili karşılaşılan önemli bir sorun düşük çözünürlüklere sahip olmalarıydı. Çözüm olarak bu konjuge polimerlerin ana zincirini alkil zincirleri ile modifiye ederek çözünürlüğü arttırmak veya çözünür başka polimerler ile kompleks oluşturmak fikri ortaya atıldı. Bu alternatif çözümlerden kompleks oluşturma üzerine çalışılarak 1988 yılında poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) ile polistiren sülfonatın (PSS) sudaki kompleksinden meydana gelen bir ürün ortaya kondu. Bu kompleks ilerleyen yıllarda birçok uygulama alanında yer aldı.



Şekil 2.2 İletken polimer örnekleri.

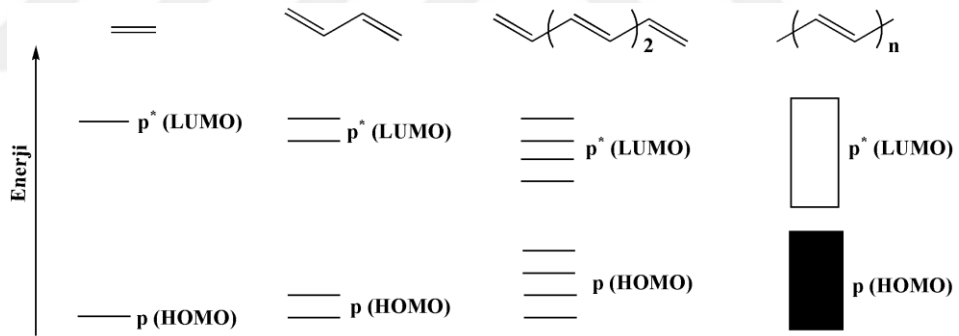
2.1.2 Bant Aralığı Teorisi

iletken polimerlerin sp^2 hibridizasyona sahip olan iskelet yapıları ile içerdikleri π - konjugasyonu, diğer organik malzemeler ve polimerlerden ayıran bir özellikleridir. Çünkü molekül orbitallerinde π ve π^* enerji seviyelerinin çok sayıda olması, bu seviyelerin birbirinden ayrılmamasına neden olur. Dolayısıyla, HOMO (Valens Bant) ile LUMO (İletkenlik Bandı) seviyeleri arasındaki fark normal π sistemlerine göre daha azdır [13]. Bu fark Şekil 2.3'te gösterilmiştir.



Şekil 2.3 İletken, yalıtkan ve yarıiletken materyallerin band seviyeleri.

Bant aralığı teorisi gereğince maddeler; iletken, yarı iletken ve yalıtkan olmak üzere 3 sınıfa ayrılır. Metaller düşük enerji seviyeli tam dolu bantlara sahiptirler ve dolayısıyla iletken özellik gösterirler. Yarı iletken malzemelerde ise “bant aralığı” denilen bir kavram ortaya çıkar. Bant aralığı valens bantları ile iletkenlik bantları arasında bulunan küçük bir enerji farkı vardır [14]. Yalıtkanlarda da yarı iletkenlere benzer enerji bantlarına sahiptirler; fakat sahip oldukları bant aralığı termal ya da fotokimyasal yollarla aşamadığı için yalıtkan olarak sınıflandırılmışlardır.



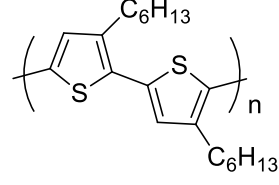
Şekil 2.4 π bağına sahip bileşiklerin M.O diyagramı.

Şekil 2.4’te bant seviyelerinin etilenden poliasetilene doğru nasıl değiştiği gösterilmiştir.

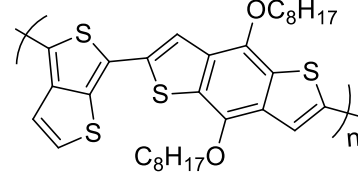
2.1.3 Doplama

Poliasetilenin elektrik iletkenliğinin artmasının sebebini açıklamak için, kullanılan yükseltgeme ajanları ile polimer iskeleti arasında gerçekleşen işlemin ne olduğunu anlamak gerekmektedir. Doplama, polimer iskeletinde yük taşıyıcıların oluşturulması işlemine denir ve bu işlem tersinir bir süreçtir. Yük taşıyıcılarının oluşabilmesi için ya

sisteme elektron verilir ya da sistemden elektron koparılır. Bu işlem sırasında sistemden elektron kopararak daha yüksek bir yük oluşturulmasına p-doplama; elektron vererek daha düşük bir yük oluşturulmasına ise n-doplama denir.

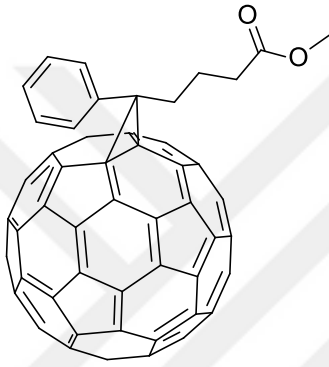


P3HT

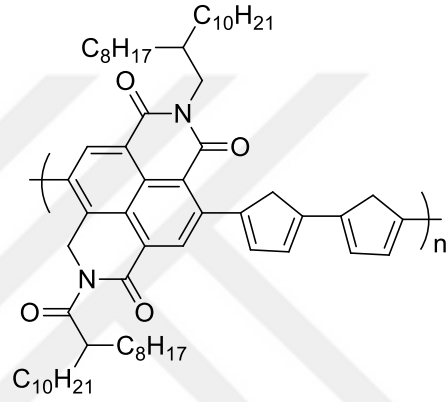


PTB1

Şekil 2.5 p-doplanabilen malzemeler.



PCBM



PNDI-2Th

Şekil 2.6 n-doplanabilen malzemeler.

p-doplama işlemi ile konjuge π bağlarına sahip polimer zinciri üzerinde pozitif yüklü bir radikal oluşur. Zincir üzerindeki bu yük taşıyıcılarına, polaron ya da radikal katyon adı verilir ve her bir polaronun (radikal katyonun) birleşmesi ile yeni bir π bağı yani bipolaronlar oluşur [15]. Oluşan yeni π bağının enerjisi, iki radikal katyondan daha kararlıdır. İletken polimerlerde zincirden zincire yük geçişi gerçekleşirken, polimer zinciri üzerinde bazı yük merkezleri oluşur.

2.1.4 İletken Polimerlerin Kullanım Alanları

İletken polimerler, elektrokimyasal veya kimyasal yollarla elde edilebilir ve birçok farklı alanda kullanılabilirler. Bu alanlara örnek olarak; organik alan etkili transistörler (OFET), güneş pilleri, elektrokromik cihazlar (ECD), kapasitörler, biyosensörler ve organik ışık yayan diyotlar (OLED) gösterilebilir.

2.1.4.1 Elektrokromik Cihazlar (ECD)

Birçok iletken polimer belirgin elektronik absorpsiyon spektrumuna sahip indirgenme ve yükseltengeme potansiyellerine sahiptir. Redoks dönüşümü sırasında yeni veya değişik görünür bölge bantları oluşturan materyale elektrokromik denmektedir [16,17]. Çoğunlukla ikiden fazla redoks dönüşümü ve bunları takiben ikiden fazla renk değişimi gözlenebilmektedir.

Elektrolüminesant cihazlar (LED), özellikle büyük ekranların yapımı için katodik tüplere ve likit kristal ekranlara alternatiftir. Polimerik bir LED için tipik yapı ITO/ ışık-saçan polimer/metal şeklindedir. Şeffaf cam ya da polimerik substrat üzerindeki ince bir ITO elektrot anot olarak kullanılırken, Al, Ca veya Mg gibi metaller katot olarak kullanılır. Bir elektrik alan uygulandığında polimerin içine elektronlar ve boşluklar (hole) enjekte edilmiş olur. e^-/h^+ çiftleri foton emisyonu sağlar. Elektrokromik materyaller ucuz ve yapımı kolaydır. Üstelik çok çeşitli renkler için kontrast oluşturabilirler. Elektrokromik materyallere artan ilginin sebebi hızlı cevap vermeleri, uzun ömürlü olmaları, yüksek optik kontrast sağlamaları ve çok renkli elektrokromiklerin hazırlanmasına olanak sağlamalarıdır.

Elektrokromik cihazların en çok kullanıldığı alanlar elektrokromik aynalar ve pencerelerdir. Geçirgen elektrokromik cihazlar ise daha çok binalarda ve uçaklarda kullanılmaktadır. 1985' te geçirgenliğin elektrokromik olarak değiştiği camlara 'akıllı pencereler' denilmiştir [18]. Daha sonraları 'kendi kendine kararan pencereler' ve 'kromajenik camcılık' gibi terimler kullanılmış olsa da günümüzde 'elektrokromik pencere' ve 'akıllı camlar' terimleri tercih edilmektedir.

2.1.4.2 Güneş Pilleri

Güneş pilleri (solar cell) ışığı doğrudan elektrik akımına dönüştüren fotovoltaiik araçlardır. Organik güneş pillerinde donör ve akseptör barındıran bir organik ince film kullanılır. Işık absorpsiyonu ile donör uyarılmış hale geçer ve akseptöre bir elektron gönderir. Bu durum donör molekülünde bir hol oluşturur. Işıkla oluşturulan yükler karşıt elektrotlara taşınırlar. Yüksek fotovoltaiik verimlilik için hızlı yük transfer prosesi tercih edilmektedir [19].

2.1.4.3 OLED

Çok basit haliyle OLED bir anot ve bir katot arasında sandviç edilmiş çeşitli katmanları olan ve ışık yayabilen bir organik yapıdır. OLED'lerin ışık yayması bir güç kaynağından uygulanan gerilimle başlar. Yayınlanan ışığın rengi, emisiv katmandaki organik molekülün tipine bağlıdır. Akım arttıkça, parlaklık artar.

Bölüm 3'te OLED kapsamlı olarak anlatılacaktır.



3.1 Genel Bilgi

Optikçe aktif bir maddenin absorpsiyon yapması sonrasında ışık yayması ve uyarıldığı seviyeden başlangıç seviyesine geçişi sırasında ışıma yapması fotolüminesans olarak adlandırılır. Elektrolüminesans (EL) fotolüminesanstan farkı ise substrata uygulanan elektrik alan sonucunda ısı üretimi olmaması durumudur [20]. Bu durumdaki uyarılma hali dış bir elektrik devresinden zıt yüklü parçacıkların tekrardan bir araya gelerek inorganik veya organik yarı-iletkenlere enjekte edilmesi ile oluşur [21].

1936 yılında ilk defa *Destriau ve grubu* tarafından yüksek alan elektrolüminesans yapan inorganik materyal keşfedildi. Bu yüksek alan elektrolüminesans, ZnS fosfor tozunun iki elektrodun arasında bulunan yalıtkan özellikteki malzemenin içine dağılmış halde bulunmasıyla elde edildi [22].

İnorganik LED'lerde kullanılan bileşiklere ait elementlerin çoğu periyodik tabloda III ve IV gruplarda bulunuyorlardı. Bu bileşiklere örnek olarak GaAs, GaP, InGaP, GaAsP ve GaAsInP verilebilir.

İlk defa organik bir bileşikten elektrolüminesans 1963 yılında antrasen kristalinden elde edilmiştir [23]. Ne var ki, verimleri ve yaşam ömrü inorganik materyallere oranla daha düşük olması, elektrolüminesans bileşikler alanındaki çalışmaların bu dönemde inorganik materyallere çevrilmesine neden olmuştur. 1980'lerin sonuna doğru *Tang ve VanSlyke*'in çalışmalarının [1] yanı sıra *Saito ve Tsutsui*'nin [24] organik floresans boyar

madde kullanarak ışık yayan diyotlar üretmesi üzerine, organik bileşiklerden elektrolüminesans çalışmalarını yeniden gündeme getirmişlerdir.

Işık yayan diyotlarda organik malzemelerin kullanılmasıyla geniş çeşitlilikleri ve farklı düzenlemelerle istenilen özelliklere ulaşılmasındaki kolaylık sayesinde hayranlık uyandırdı [25].

İlerleyen yıllarda OLED gelişimi üzerine farklı ancak temel bir çalışma da 1990 yılında *Friend ve grubu* tarafından yayınlandı [26]. Tek-katman OLED içinde aktif materyal olan ve iyi floresansa sahip konjuge polimer poli(*p*-fenilenvinilen) (PPV) kullanarak üretim maliyetlerini düşürme açısından avantaj sağlamasının yanı sıra teknolojik olarak buharla bozunma gibi bazı dezavantajların ortadan kaldırmıştı. Ancak PPV çözünmeyen ve zor işlenen bir materyal olduğunun ortaya konmasıyla, *Friend ve grubu* zincirli sayısını azaltma yoluna giderek daha kolay işlenebilir polimerin termal dönüşümü ile PPV-OLED yapımına bir yol buldular. Onların bulduğu bu başarı ilk defa basit kaplama tekniği kullanılarak daha geniş alan görüntüler elde etme olasılığını gösterdi. 1998 yılında *Baldo ve grubu*, fosforesans yapabilen boyalar kullanarak OLED'lerin verimlerini arttırmayı başardılar [27]. Bu yeni gelişme ile OLED'lerin iç kuantum verimleri yaklaşık %100 oldu. 2006 yılında ise *Sun ve grubu* kırmızı ve yeşil fosfor dopantlarını bir araya getirerek mavi floresans veren farklı bir cihaz tasarladılar [28]. İç kuantum veriminin devamlılığını görmek için potansiyel uygulandığında, istikrarlı renk dengesi ve yüksek güç verimi elde edildi. Farklı renklerde ve iyi verimlerle OLED'ler geliştirilmiş olsa dahi beyaz OLED'ler (WOLED) hala özel öneme sahiptirler.

İlk WOLED çalışması *Kido ve grubu* tarafından yayınlanmıştır [29]. Bu cihazda kırmızı, yeşil ve mavi gibi farklı renkte ışık yayan bileşiklerin bir araya gelmesi sayesinde beyaz ışık üretilmiştir. Cihaz verimi 1 lm/W'den düşük olması nedeniyle daha yüksek voltaja ihtiyaç duymasına ve dolayısıyla cihazın hızla yanmasına neden oluyordu. Bu durumda yaşam ömrü bir günden kısaydı.

Beyaz ışık sağlamak için geliştirilen diğer metodları şu şekilde sıralayabiliriz;

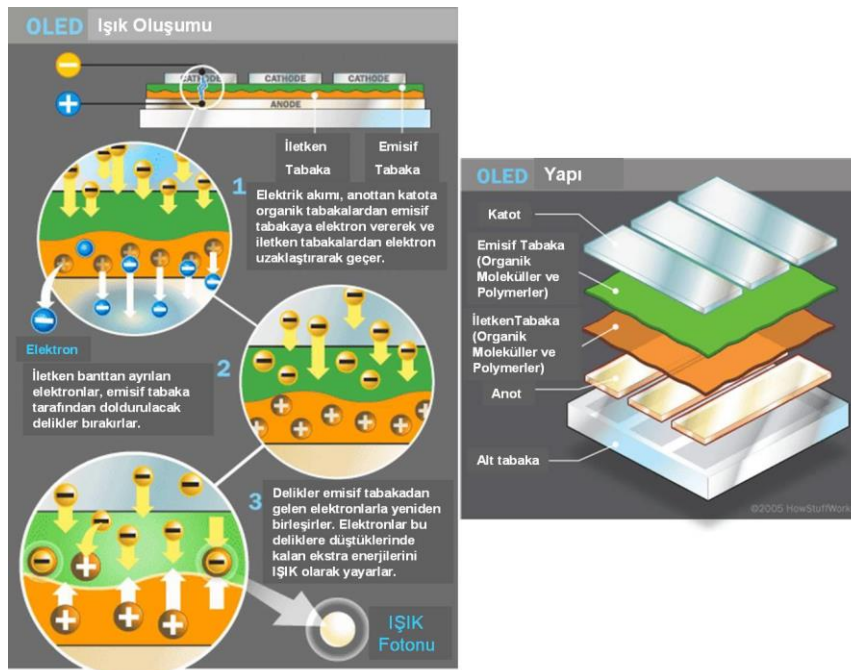
- Ardışık enerji transferi içeren çok katmanlı yapılar kullanarak [30],
- Yeşil-kırmızı-mavi floresans veya fosforesans dopantlarının uygun bir oranını içeren çok bileşenli emisif katmanlar kullanarak [31],

- Polimer ile karıştırılmış kırmızı-yeşil-mavi ışık yayan türler kullanarak [32],
- Exciplex veya excimer yük transferi yapılarak geniş emisyon bandı elde etme tekniği ile [33],
- Tek tür veya bir polimer katmanı ile geniş emisyon bandı elde edilerek yapılabilir [34].

3.2 OLED'lerin Çalışma Prensipleri ve Yapıları

3.2.1 Çalışma Prensipleri

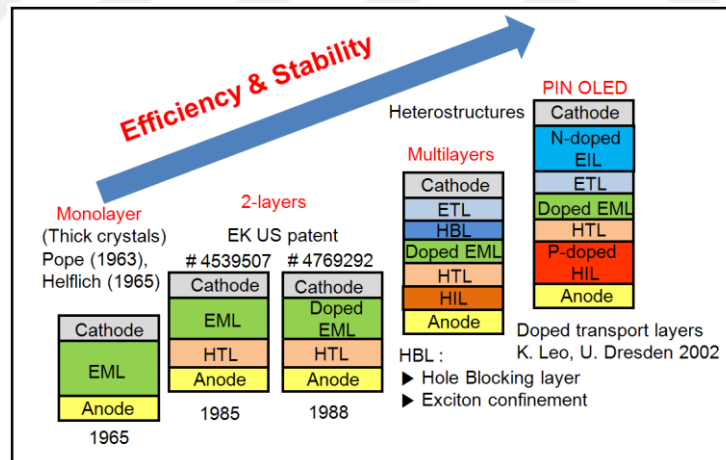
İki katmanlı tipik doğru akım eğilimli OLED'in basit yapısı Şekil 2.10'da gösterilmiştir. İlk katman cam yüzeyine kaplanarak yapılan şeffaf ve iletken yapıda olan anottur; genellikle "indium tin oksit" (ITO) kullanılır. Katotlar düşük çalışma işlevi olan metaller arasından seçilir; Ca, Mg, Al veya onların alaşımları olan Mg:Ag, Li:Al kullanılır (B). Esnek OLED'ler söz konusu olduğunda ise anot, şeffaf organik bir bileşiktir; örneğin, doplanmış anilin [35] veya PEDOT-PSS [36] uygun bir şeffaf plastik yüzey üzerine biriktirilerek elde edilir.



Şekil 3.1 OLED'in yapısı ve işleyişi.

İki katmanlı diyot hazırlanması sırasında, organik polimerler ya da moleküller anot yüzeyine biriktirilmesi sırasında oluşan bu katman boşluk iletim materyali olarak kullanılır (HTL, h⁺). Katot olarak uygulanan tabaka ise elektron iletim materyalidir (ETL). Katot ile anot üzerinde bir potansiyel farkı oluşturulduğunda, anot katoda göre daha pozitif potansiyele sahip olacağından boşluk oluşumları anottan HTL'ye doğru gerçekleşirken; elektronlar da katottan ETL'ye doğru harekete geçerler. Boşluk ve elektronların hareketi elektrotlara zıt yönlü ve birbirlerine doğru gerçekleşirken, bu iki türün biraraya gelmesi de luminesans ETL'nin sınırında olur. Bu buluşma sırasında açığa çıkan enerji de ışık olarak yayılır [37].

Günümüzde hala gelişimi sürdürmekte olan yüksek verimli OLED'ler birbirlerinden farklı özellikler taşıyan katmanlar içerebilirler. Bu işlevsel katmanlara örnek olarak hole enjeksiyon katmanı (HIL), hole taşıyıcı tabaka (HTL), elektron bloke eden tabaka (EBL), emisif tabaka (EML), hole bloke eden tabaka (HBL), elektron transport tabaka (ETL), elektron enjeksiyon tabakası (EIL) verilebilir. Şekil 3.2 'de yıllar içerisinde OLED'lerde meydana gelen gelişim görülmektedir.



Şekil 3.2 OLED'in son yıllardaki gelişimi.

OLED yapısında bulunan organik malzemeler katı halde konumlanırlar. Uygulanan elektrik alan ile uyarılmış hale geçen katı haldeki materyal, temel durumdaki özelliklerinin bir bölümünü hala taşır. Ne var ki, moleküller arasındaki zayıf Van der Waals etkileşimi nedeniyle katı haldeki davranışında kayda değer ortak bir cevap verilmesine sebep olur [38]. Bu ortak cevap exciton adı verilen bir oluşumu yaratır.

Kimyasal açıdan tek bir bileşenden oluşan ve temel halde çökme meydana getirmeyen organik katılar maddeler komşularında bulunan uyarılmamış moleküller ile moleküler düzeyde exciton rezonans etkileşimleri yaparlar ve uyarılmış bimoleküler seviyeler oluşabilirler. Bunlar excimer olarak tanımlanır [39].

İki veya çok bileşene sahip yapılarda özellikle donör ve elektron akseptör moleküllerde, tek bileşenli sistemlere benzer olarak, donörden akseptöre olacak şekilde elektron transferi ile bimoleküler uyarılmış yapılar rahatça meydana gelebilir. Böylelikle oluşan uyarılmış bimoleküler yapılar exciplex olarak tanımlanır [40].

Eğer; uyarılmış moleküler ve bimoleküler seviyeler hem fotolüminesansda hem de elektrolüminesansda meydana gelirse; bu iki emisyonun birleşimine elektrofotolüminesans adı verildi [41]. Exciplex oluşacak fosforesans triplet exciplex yapıdan veya donör-akseptör etkileşimlerinden kaynaklanabilir [42].

3.2.2 OLED’lerin Hazırlanması

3.2.2.1 Termal Vakum Buharlaştırması

Küçük moleküllü OLED’lerin yapımında genellikle termal vakum buharlaştırması metodu kullanılırlar ve bu küçük moleküllerin vakum altındaki termal buharlaştırılması $\sim 10^{-6}$ torr’dur. Bu tekniğin dezavantajı, buharlaştırma işlemi sırasında açığa çıkan atık gazların sonuçta meydana gelecek olan cihazın performansını etkilemesidir [43].

3.2.2.2 Islak Kaplama Teknikleri

Islak kaplama teknikleri incelendiğinde en yaygın kullanım olarak “Spin-Coating” (SC) adı verilen dönümsel kaplama tekniği göze çarpar. Bu yöntemin kullanılabilmesi için malzemenin homojen bir çözeltisi hazırlanması gerekir ve anot üzerine kaplanan film malzemenin bozunmayacağı bir sıcaklık aralığında (genellikle $150 \leq T \leq 250$ °C) kurutulmalıdır [43]. Bu şekilde hazırlanmış olan katman üzerine yeni oluşturulacak farklı tabakalar da yine aynı yöntem ile oluşturulabilir [44]. Bu yöntemin dezavantajı daha önce kaplanmış olan bir tabakanın üzerine farklı bir katman kaplanmak istendiğinde, ikinci malzemenin içinde bulunduğumu homojen çözeltinin solventinin ilk kaplanan tabakayı çözebilme durumudur. Bu metodda oluşacak olan katmanın kalınlığı;

çözeltideki materyalin konsantrasyonu, dönme hızı ve sıcaklığı, ivmelenme süresi ve hızı yanında materyalim kaplanacak yüzeye tutunmasını sağlayacak fonksiyonel gruplara sahip olup olmaması gibi parametrelerle değiştirilebilir.

3.2.3 OLED’lerin Yapısı

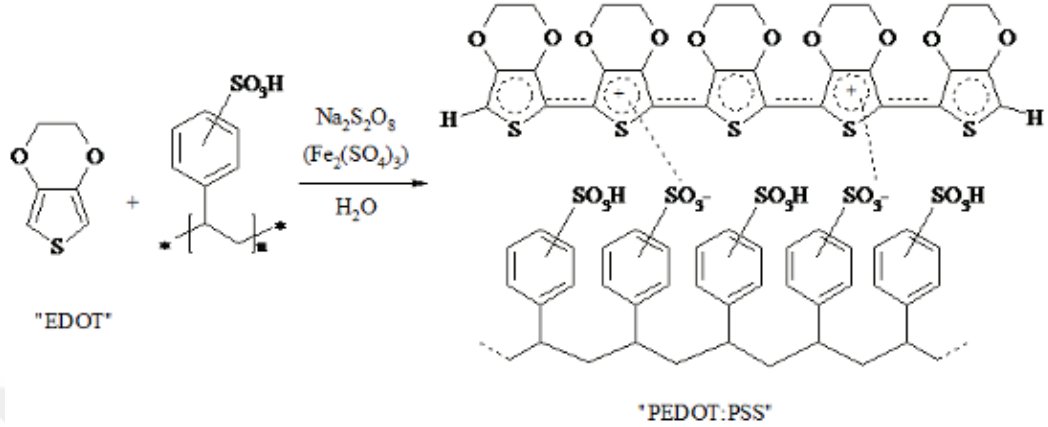
OLED’lerin yapısında elektron iletimini sakullanılacak tabakaların meydana getirilmesinde kullanılan yaygın yöntemler genel olarak 2 başlıkta incelenebilirler.

3.2.3.1 Anot Olarak Kullanılan Materyaller

OLED uygulamalarının çoğunun ortak yönü cam üzerine kaplanmış İndium Tin Oksit (ITO) kullanılmasıdır. Hazırlanması ve kullanım kolaylığı gibi avantajları açısından tercih edilmektedir. Öte yandan ITO; In, In₂O, InO, In₂O₃, Sn, SnO ve Sn₂O₂ gibi bileşiklerin belirli olmayan bir yüzde ile birleştirilmiş karışımlarıdır şeklinde bulunur. ITO filmlerinin çalışma potansiyeli içeriğindeki oksijen miktarına göre değişmektedir, bu da OLED cihazının parlaklık, etkinliğini değiştirmektedir [25]. Bu yüzden ITO’nun oksijen oranını arttırmak için pek çok çalışmalar yapılmıştır, bu yöntemlerin en önemlisi ITO’nun ozon uygulamaları ile oksijence zenginleştirilmesidir [45]. ITO dışında OLED’lerde anot olarak PEDOT: PSS ve ZnO da saydam olmaları dolayısıyla kullanılmaktadır.

- **Boşluk İletim Materyalleri (HTL)**

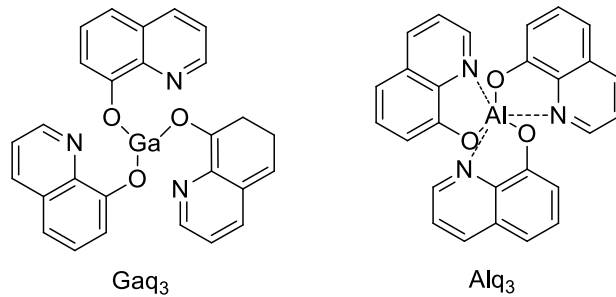
PEDOT: PSS 'in iletkenlik özelliği ile hem anot olarak hem de ITO üzerine kaplanarak HTL olarak özellikle polimer LED'lerde sıklıkla kullanılmaktadır (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 PEDOT: PSS oluşum reaksiyonu.

- **Elektron İletim (ETL) ve Emisyon Materyalleri (EML)**

Organometalik bileşikler elektron transferi yapabilmelerinin yanında aynı zamanda emisif özellikleri sayesinde organik elektronikte kullanım imkanı bulmuşlardır. Bunların başlıcaları tris-(8-hidroksiquinolin) alüminyum (Alq_3), tris-(8- hidroksiquinolinolato) galyum (GaQ_3), tris-(8-hidroksiquinolin) indiyum (Inq_3) materyallerdir. Bu materyaller OLED'lerde ETL tabakası ve EML tabakası olarak kullanılmıştır [46]. Bunlardan yaygın kullanıma sahip olan Alq_3 yeşil renkte emisyon yapmasının yanı sıra birçok boya için dopant materyal olarak da kullanılır.



Şekil 3.4 ETL tabakası ve EML tabakası olarak kullanılan materyaller.

3.2.3.2 Katot Olarak Kullanılan Materyaller

Katot olarak kullanılan malzemelerdeki en önemli özellik, elektronların kolayca katotun enerji düzeyinden ETL materyalinin LUMO enerji düzeyine geçebilmesidir. Bu sebepten dolayı kullanılacak katot materyalinin çalışma potansiyelinin düşük tercih edilmesi ve ayrıca materyalinin LUMO enerji düzeyi ile uyum içerisinde olması gerekmektedir. Bu bağlamda katot materyali olarak; Ca (-2.87 eV), Al (-4.3 eV), Mg (-3.66 eV) gibi düşük çalışma fonksiyonuna sahip metaller kullanılır.

3.2.4 OLED'lerin Avantajları ve Dezavantajları

Organik materyallerin uygulama kolaylıkları dışında inorganiklere göre birçok avantajı vardır. Üretim maliyetlerinin düşük olması ve nm mertebesinde ince film halinde işlenebilirlikleri bu avantajların başında gelir [47]. Böylece esnek ve hatta katlanabilir ekranların yapılmasına olası hale getirir. Ayrıca OLED'ler düşük DC voltajı ile çalışabilen cihazlardır. Bu durum LED'lerden veya likit kristal ekranlardan (LCD) daha düşük enerji ile çalışmalarını sağlar. Organik materyal kullanımının en büyük avantajı ayarlanabilir emisyon rengine sahip olmalarıdır [47]. OLED'ler üzerine yapılan çalışmalar sayesinde inorganik yarı iletken materyallerin pahalı ve uyulu olmayan teknolojileri yerini basit kaplama veya buhar çöktürme tekniklerine bırakmıştır.

3.2.5 OLED'lerde Kuantum Verimi ve Hesabı

OLED için tasarlanmış olan materyallerin genel sorunu solüsyonda yüksek ışıma gücüne sahip olup katı halde parlama gücünün düşük olması nedeniyle uygulamalarının yapılamamasıdır. Cihaz yapım süreci için materyallerin katı kuantum veriminin iyi olması gerekmektedir. Moleküller arası etkileşimler katı formdan çözünmüş hallerine göre farklılık gösterirler. Birçok floresans malzeme, seyreltik çözelti içinde güçlü fotoluminesansa sahip iken derişik çözeltide veya katı halde emisyonunda azalma hatta tamamen sönme (quenching) meydana getirir [48]. Bu durum, emisyonla zarar veren türlerin artmasına sebep olur. Uyarılmış çöküntü çoğunlukla ışımsız relaksasyon yolları ile sönümlenir, buna çökmenin sebep olduğu sönümlenme (aggregation-caused quenching, ACQ) denir. Maddelerin lüminesans spektrası genellikle kırmızı bölgeye

kayar, emisyonları zayıflar ve floresans kuantum verimleri Φ_y düşer [49]. Örneğin düzlemsel ve organik bir bileşik olan piren, güçlü π - π etkileşimden çökme eğilimindedir. Bu da emisyonun yok olmasına sebep oluyor. Pirenin aksine yine bir lüminojen olan hekzafenilsilol, düzlemsel olmayan pervane şeklindeki yapısı ile çözelti halinde enerjisini hareket olarak kullandığından hiçbir ışıma yetisi yokken katı hale geçişte ağırlaştığından emisyon yapabilmektedir. Çünkü molekül içi rotasyon çökme ile engelleniyor. Düzgün paketlenmeyen moleküller arasında enerji moleküller arası aktarılamadığı için emisyon olarak verilmektedir. Bu sayede katı halde ışıma gücü yüksek olan materyaller elde edilebilmektedir. Bu durum 2001’de *Tang ve grubu* tarafından gözlenmiştir [50] ve çökmeye bağlı emisyon artışı (aggregation-induced emission, AIE) olarak adlandırılır [51, 52]. Son dönemde oled için tasarlanmakta olan birçok molekül düzlemsel olmayan hacimli gruplar ile modifiye edilerek hazırlanmakta ve topaklanma çalışmaları yapılarak katı kuantum verimlerindeki artış miktarına bakılıp gerekli görülen sentez modifikasyonları yapılmaktadır.

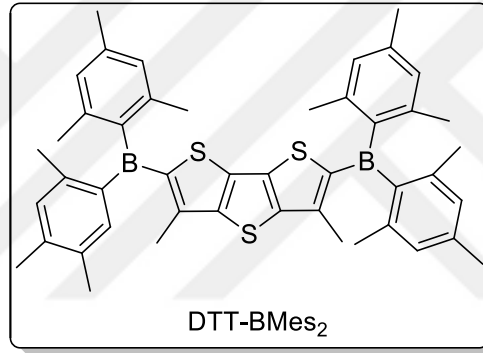
3.2.6 OLED için Organik Materyaller

Organik elektrolüminesans materyallerin temel gereksinimleri elektroda doğru yükü geçirme özelliği, yük taşıma yeteneği ve verimli floresans yapmaktır [47]. OLED performansını arttırmak için günümüze kadar birçok organik materyal sentezlenmiştir. Bu materyaller kısaca dört gruba ayrılır. Bunlar, Avrupa’nın ve Amerika’nın en çok kullandığı konjuge polimerler, Japonların odaklandığı şelatlar gibi düşük molekül ağırlıklı materyaller, konjuge oligomerler ve ana polimer zincirine izole edilmiş kromofor grup veya yan zincir polimerine izole edilmiş kromofor gruplardır [47].

Diğerlerinden farklı olarak WOLED için materyal üretiminde sıklıkla donör-akseptör yapısı kullanılıyor [53]. Bu yapıda yüksek enerji yayan donör materyal, düşük enerji yayan akseptör materyal ile doplanıyor. Böylece donörden akseptöre enerji transferi gerçekleşiyor. Doplayan bölge, taşınan yükleri yakalayarak veya donörden akseptöre geçen enerjiyi alarak uyarılmış konuma geçiyor. Bunun sonucu olarak hem akseptör hem de donör temel hale geçişte ışık yayıyorlar. Bu kombine etki beyaz ışık yayılmasına sebep oluyor ve buna eksik enerji transferi deniyor [53].

Donör materyal için π -elektron yoğunluğu fazla materyaller seçilmelidir. Tiyofenler ve tiyofen temelli moleküller elektron yoğunluğu fazla olduğunda donör karakterdedirler. Ayrıca tiyofenler üzerine birçok araştırma yapılmıştır. Yarı-iletken olarak, lüminesans ve sensör uygulamalarında kullanılmışlardır. Bunların dışında oligo- ve politiyofenlerin floresans özelliklerinden dolayı OLED uygulamaları için önemlidirler. Akseptörlerle birlikte kullanıldıklarında beyaz ışık verebilirler. 2005 yılında Barbarella ve grubu tarafından ditiyeno[3,2-*b*;3',2'-*d*]tiyofen-bor türevi donör-akseptör materyaller kullanılarak parlak beyaz ışık veren cihazlar tasarlandı [4].

Ayrıca sistemde topaklanmaya bağlı ışıma yapmayı sağlayacak hacimli gruplar olan ve literatürde çokça söz edilen TPE ve TPA üniteleri molekül içi rotasyon çökme ile engelleniyerek ışımayı artırma yönünde olumlu özellikler sağlamaktadır.



Şekil 3.5 Donör akseptör tek aktif materyalin yapısı [4].

Şekil 3.5’de Mazzeo, Barberella ve grubu tarafından sentezlenen donör-akseptör molekülü verilmiştir. Çözücü içindeki ve katı haldeki spektrumlarına bakılacak olursa malzemenin katı hale geçişte daha geniş emisyon yaptığı görülür. Bunun sebebi ise katı halde molekül içindeki ve moleküller arasındaki etkileşimin artmasıdır. Dimesitilboril kısmının iyi bir elektron akseptör oluşu ve spin-coating ile kaplamanın getirdiği ayrıcalıklı morfolojisi ile 3,5-dimetil-2,6-bis(dimesitilboril)-ditiyeno[3,2-*b*;3',2'-*d*]tiyofen molekülü beyaz ışık-elektrolüminesansı (EL) yapabiliyor. 18 V uygulandığında maksimum 3800 cd/m² lüminesanslı ve dış kuantum verimi 0.35 olan tek aktif materyalli (Whight)OLED elde ediliyor.

TİYOFEN BİLEŞİKLERİ

4.1 Genel Bilgi

Tiyofen; renksiz, su ile karışmayan ve benzene benzeyen bir kokuya sahip olan sıvı bir kimyasaldır. Erime noktası (E.N.) -38°C , kaynama noktası (K.N.) 84°C 'dir ve doğada çoğunlukla kömür katranının yapısında bulunur [54].

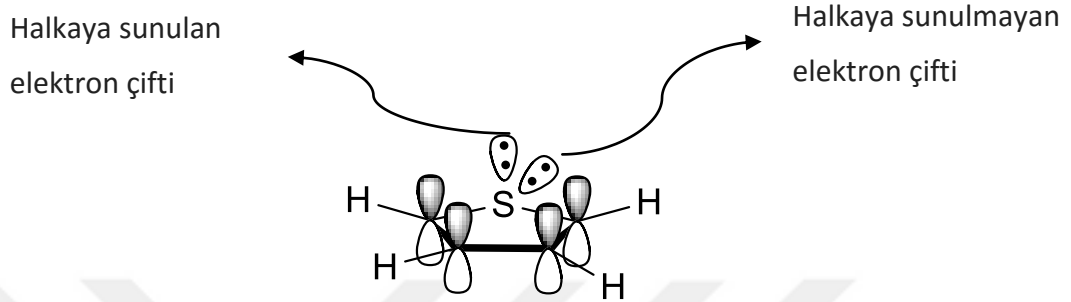
Kömür katranının fraksiyonlu destilasyonu sonucunda elde edilen benzen (K.N. 80°C) fraksiyonunun içeriğinde bulunan tiyofen bu fraksiyonun soğuk derişik sülfürik asit ile ekstraksiyonu ile benzenden ayrılır.

Tiyofen türevlerinin doğada diğer bir bulunma şeklide bazı mantarlar ve gelişmiş bitkilerdir. Buralardan izole edilen tiyofenlerden, bir takım ilaçların yapımında istifade edilebilir. Antihistamin ve antienflamatuvar ilaçlar örnek olarak verilebilir [55].

Tiyofenlerin farmakoloji kullanım alanların yanı sıra çoğunlukla kendilerine en çok yer buldukları alan ise bu tez çalışmada da incelendiği üzere, elektrik iletken polimerlerdir. Elektronca zengin materyal olma özelliklerinden dolayı oligomer ve polimer haldeki ve genellikle polimer halindeyken band-gapleri iletkenlik için uygun malzemelerdir.

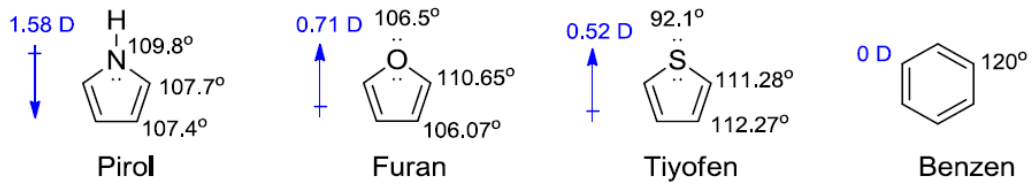
Tiyofen, beş üyeli hetero atom olarak kükürt atomu taşıyan aromatik bir bileşiktir. Halkada bulunan 2π bağı yanı sıra kükürt üzerindeki bir ortaklaşmamış elektron çifti de 6 elektron rezonansa katkıda bulunmasıyla Hückel Kuralı'na $[4n+2]$ uyar. Halka üyelerinin π elektron yoğunluğu 1'den büyüktür. Tiyofenin deneye dayalı rezonans enerjisi 120 kJ/mol kadardır. Aromatiklik özelliği bakımından benzenden (150 kJ/mol) daha düşük iken, kendisi gibi beşüyeli heterosiklik olan pirol (100 kJ/mol) ve furandan

(96.2 kJ/mol) daha iyi aromatik özellik göstermektedir [50]. Piyol molekülünün furan ve tiyofenden temel farkı, pirolün üzerinde ortaklaşmamış bir elektron çifti olmasıdır. Furan ve tiyofende ise ortaklaşmamış elektron çifti iki tanedir. Bu yüzden pirolde azot üzerindeki elektronlar halkaya sunulur ve dipol momenti elektronların halkaya akış yönündedir [55].



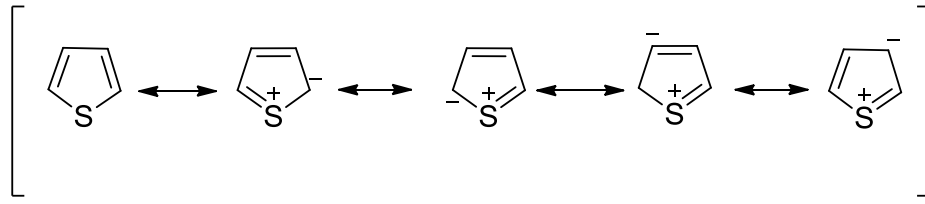
Şekil 4.1 Tiyofen'in serbest elektronları halkayla paylaşması.

Furan ve tiyofen halkalarında rezonansa katılmayan ortaklaşmamış elektron çifti bulunur ve bu nedenle dipol momentleri elektronun halkaya akış yönüne terstir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2 Aromatiklik karşılaştırılması.

Paulinin elektronegativite skalasına göre oksijen (3.5), azot (3.0) ve kükürt (2.5) değerine sahiptir. Kükürdün oksijene göre daha düşük elektronegativitesinin olması nedeniyle, sahip sahip olduğu ortaklaşmamış elektron çiftinin tiyofen halkasının konjuge sisteme daha iyi sunar. Bu durum daha büyük delokalizasyon enerjisi meydana getirir. Bu hipotez dipol momentler arasındaki farkı destekler niteliktedir. Bundan dolayı tiyofen furandan ve pirolde daha aromatik yapıdadır. Ayrıca kükürt'ün periyodik cetvelde 2. sırada yer alması, 3d orbitalleri ile oktetini genişletebilir hatta 3d orbitalleri konjuge sistem ile etkileşebilir olması bu durumu doğrular [50]. Tiyofenin rezonans Şekil 4.30'te gösterilmiştir.



Şekil 4.3 Tiyofenin rezonans yapısı.

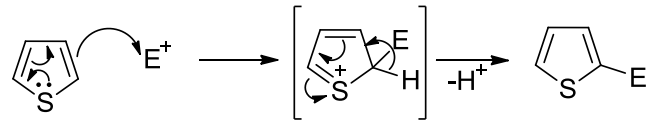
Tiyofenin UV bölgede 235 nm maksimum absorpsiyon yapar. C-2 and C-3 numaralı karbon atomları ^{13}C NMR spektrumunda sırasıyla, 126 and 127 ppm'de ^1H sinyalleri ise 7.2 ve 7.1 ppm'de görülürler ve J değerleri; $J_{2,3}$ 4.7 Hz ve $J_{3,4}$ ise 3.4 Hz'dır [56]

4.2 Tiyofenin Genel Reaksiyonları

Tiyofen, aromatik özelliğinden dolayı elektrofilik aromatik substitüyon, metalasyon, katılma, halka açılma, oksidasyon gibi çeşitli reaksiyonlar verebilirler. Bunlar arasında en yaygın olarak elektrofilik sübstitüsyon reaksiyonlarını tercih ederler.

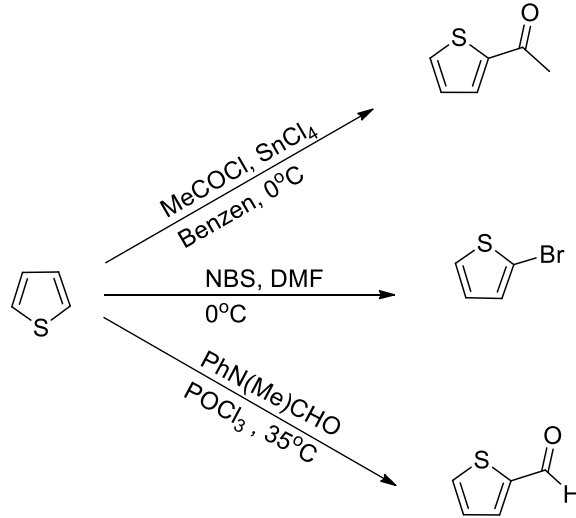
4.2.1 Elektrofilik Sübstitüsyon Reaksiyonları

Tiyofen, furana göre daha yavaş ancak benzene göre daha hızlı yer değiştirme reaksiyonları verir. Sübstitüsyon regio-selektif olarak aktif olan 2 konumu veya 2,5 konumlarından gerçekleşir. Şekil 4.4'te elektrofilik yer değiştirme reaksiyonları için bir mekanizma örneği verilmiştir.



Şekil 4.4 Tiyofenin EAS reaksiyon mekanizması.

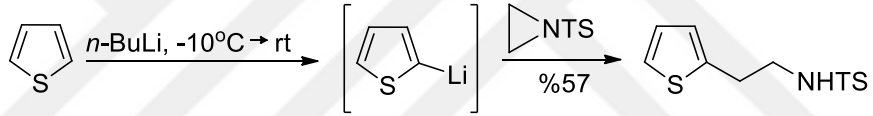
Tiyofen, dietileter içindeki bromür çözeltisi ve %48'lik hidrobromik asit varlığında -25 ve -5°C arasında 2-bromotiyofen ürünü verir. Sıcaklık arttıkça bromlama 5 pozisyonundan da gerçekleşip 2,5-dibromotiyofen ürünü elde edilir [54]. Ayrıca önemli bir diğer reaksiyonda tiyofenin DMF içinde NBS ile de gerçekleştirilen bromlanma reaksiyonudur. Vilsmeier-Haack koşulları altında 2-formiltiyofen sentezlenir. Bunların dışında tiyofen, asetilklorür ve kalay(IV)klorür varlığında asetilleme reaksiyonu verir (Şekil 4.5).



Şekil 4.5 Tiyofenin EAS reaksiyon çeşitleri.

4.2.2 Metalasyon Reaksiyonu

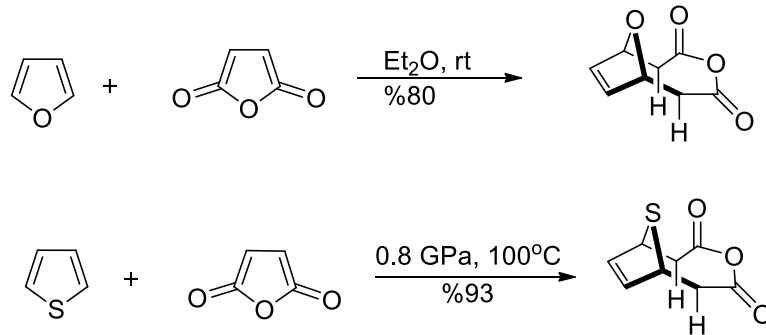
Tiyofen 2 pozisyonundan *n*-BuLi varlığında metalasyon reaksiyonu verir. 2-alkiltiyofenler metalasyon ürününden Şekil 4.6'da gösterildiği gibi sentezlenir [57].



Şekil 4.6 Tiyofenin metalasyon reaksiyonu.

4.2.3 Katılma Reaksiyonları

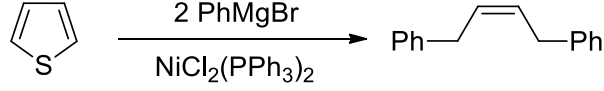
Tiyofenin katılma reaksiyonlarındaki aktiviteleri azdır, dolayısıyla Diels-Alder reaksiyonları verebilmeleri için yüksek aktiviteye sahip reaktiflerle gerekir. Örneğin 1-3 dien rolü oynayan furan için [4+2] katılma reaksiyonu 80 °C gibi daha standart koşullarda gerçekleşebilirken, tiyofenin 1-3 dien olarak bulunduğu durumda reaksiyon ancak yüksek basınç altında da [4+2] katılma gerçekleşir [58].



Şekil 4.7 Tiyofenin katılma reaksiyonları.

4.2.4 Halka Açılma Reaksiyonları

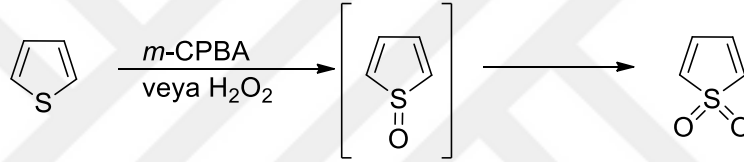
Tiyofenlerin halka açılma reaksiyonu ancak bir takım özel reaktanlar kullanılarak gerçekleştirilir. Diklorobis(trifenilfosfan)nikel(II) ve fenilmagnezyum bromür varlığında Şekil 4.8'deki reaksiyon gerçekleşir [54].



Şekil 4.8 Nickel katalizörü ve Grignard reaktifi ile halka açılması.

4.2.5 Oksidasyon Reaksiyonu

Tiyofen, 3-kloroperbenzoikasit (*m*-CPBA) veya hidrojen peroksit varlığında oksitlenerek Şekil 4.9' da verildiği üzere önce tiyofen-1-okstidi ardında, reaksiyona devam edildikçe de tiyofen-1,1-dioksidi oluşturur [54].



Şekil 4.9 Tiyofenin perasid varlığında oksidasyonu.

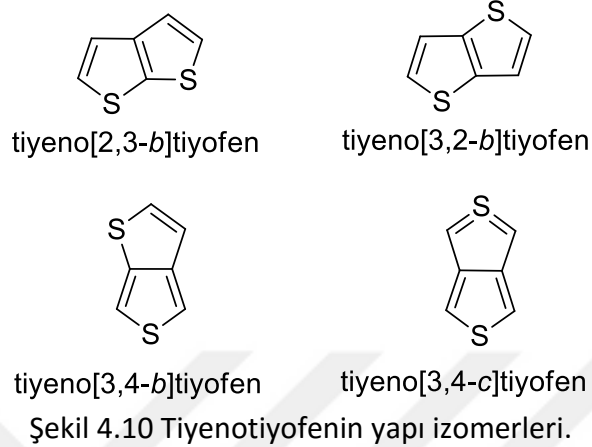
4.3 Halka-birleşik Tiyofenler

Halka-birleşik tiyofen birimlerinin kullanılması normal tiyofen üniteleriyle karşılaştırıldığında, daha uzun bir π -konjugasyonuna ve daha sert, esnek olmayan bir yapıya sahiptir. Bu iki özellik, yüksek yük transfer iletiminin artmasını, polimer bant aralığının düşmesini ve katı filmlerde moleküller arası etkileşimlerin artmasını sağlamaktadır. Dolayısıyla noktalara yönelik istenen özellikleri barındıran hedef materyallerin tasarımı ve sentezine yönelik yapılan çalışmalarda, tiyofen birimlerinin yerine bileşik halkalı tiyofen ünitelerinin kullanımı tercih edilmiştir. Bileşik halkalı tiyofen temelli bu birleşikler "Tiyenotiyofen ve Ditiyenotiyofen" bileşikleridir.

4.3.1 Tiyenotiyofen

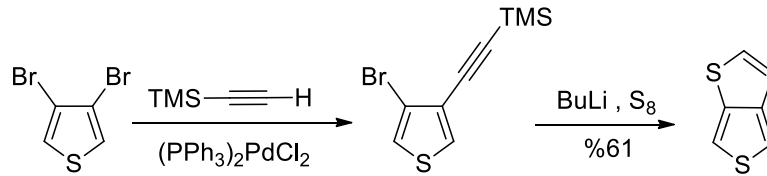
Tiyenotiyofen, birleşik iki tiyofen halkasından oluşan birleşik oligotiyofen ailesinin en küçük üyesidir. Üzerindeki kükürt atomlarının konumlanmasına göre 4 yapı izomeri bulunmaktadır. 4 izomer arasında kararlılık sırası tiyeno[2,3-*b*]tiyofen $\approx$ tiyeno[3,2-

b]tiyofen > tiyeno[3,4-*b*]tiyofen > tiyeno[3,4-*c*]tiyofen şeklindedir. İki tiyofen halkasının 3,4-bağını paylaşmasıyla oluşan izomer, en az kararlı olandır. İzomer aromattır ve dar bir HOMO-LUMO aralığına sahiptir. Yapı kinetik olarak kararsız olduğundan izole edilememiştir[59,60]. Diğer 3 izomer kararlı bileşiklerdir.



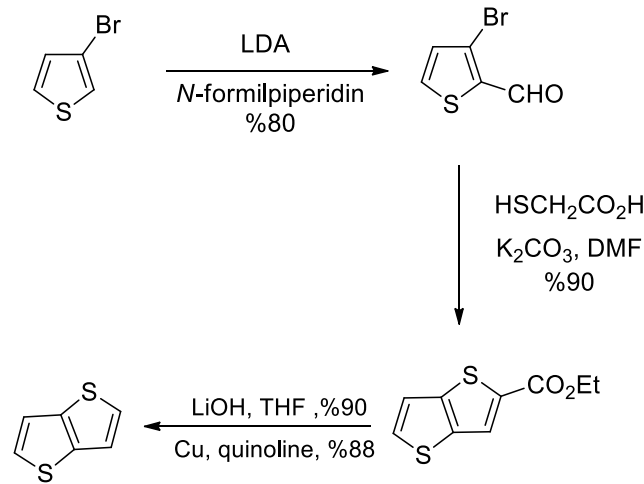
4.3.1.1 Tiyenotiyofen İzomerleri için Çeşitli Sentez Yöntemleri

Tiyenotiyofen molekülünün kararlı yapı izomerleri üzerine yapılmakta olan araştırma çalışmaları çok uzun yıllardan beri devam etmektedir. Tiyeno[3,4-*b*]tiyofen'in sentezi ilk olarak Wynberg ve Zwanenburg tarafından 1967'de yayınlanmış olmasına rağmen [61], sübstitüe olmamış bileşiğin sentezi için tercih edilen yöntem Brandsma ve Verkruijsse tarafından geliştirilmiştir. Tiyeno[3,4-*b*]tiyofen, 3,4-dibromotiyofenden başlanarak sentezde önce 3,4-dibromotiyofen, Pd(II) katalizörlüğünde TMS ile reaksiyona sokulur, ardından Br-Li değişiminden sonra elementel kükürt ilavesi ile tiyolleme yapılır ve halka kapama işlemi sulu ortamda gerçekleştirilir (Şekil 4.11) [62].



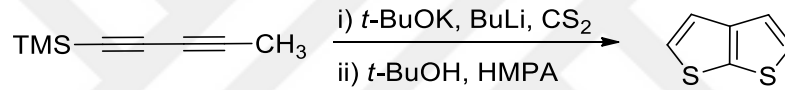
Şekil 4.11 Tiyeno[3,4-*b*]tiyofen sentezi (1).

Sübstitüe olmayan tiyeno[3,2-*b*]tiyofenin sentezi 3-bromotiyofenden başlayarak Şekil 4.12'deki sentez yoluyla sentezlenmiştir [63, 64].



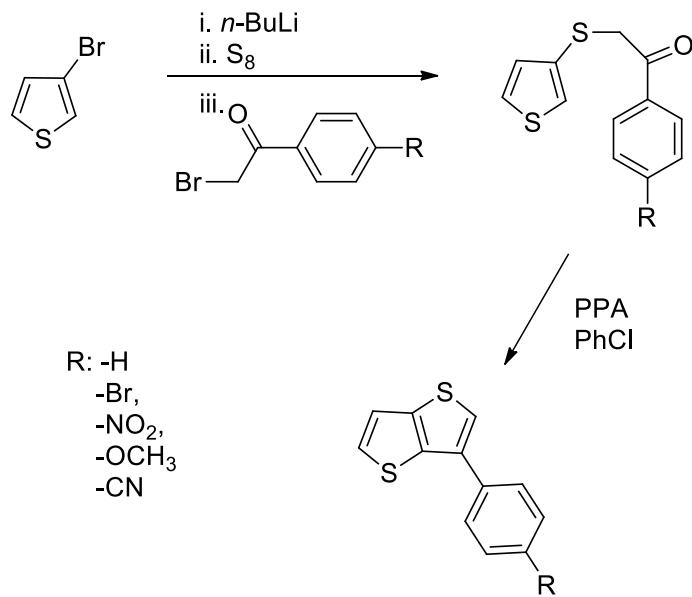
Şekil 4.12 Sübstitüe olmayan tiyeno[3,2-*b*]tiyofen sentezi.

Sübstitüe olmayan kükürtlerin aynı yönde konumlandığı tiyeno[2,3-*b*]tiyofen sentezinde ise, trimetilsilil-1,3-pentadin'den başlayarak ve tiyolleme ajanı olarak CS₂ kullanılarak Şekil 4.13'te gösterildiği gibi sentezlenmiştir [65].



Şekil 4.13 Sübstitüe olmayan tiyeno[2,3-*b*]tiyofen sentezi.

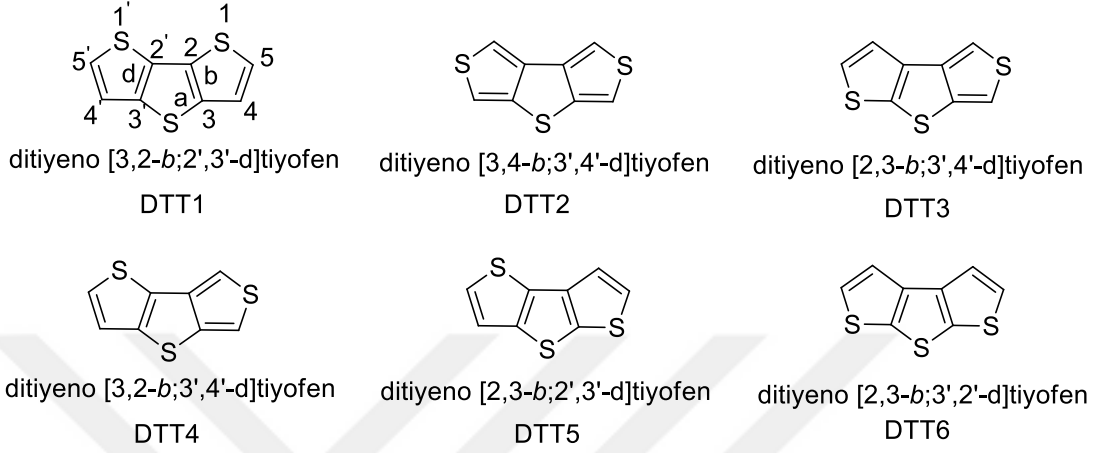
Çalışma grubumuz tarafından geliştirilen bir yöntem de 3-bromotiyofer üzerinden keton oluşumu ve polifosforik asit ile birlikte halka kapanmasıyla aromatik sübstitue tiyeno[3,2-*b*]tiyofen elde edilmektedir [66].



Şekil 4.14 Aromatik sübstitue tiyeno[3,2-*b*]tiyofen sentezi.

4.3.2 Ditiyenotiyofen

Ditiyenotiyofenler (DTT) tiyenotiyofenden sonra gelen, birleşik oligotiyofen ailesinin diğer bir üyesidir. Üç birleşik tiyofen halkasından oluşur ve üzerindeki kükürt atomlarının konumlanmasına göre 6 adet izomeri vardır (Şekil 4.15).



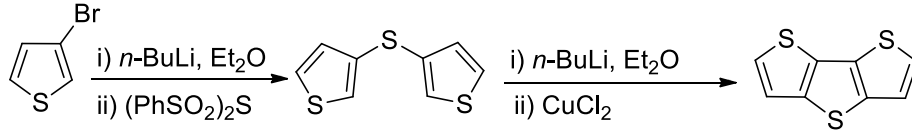
Şekil 4.15 Ditiyenotiyofenin yapı izomerleri.

Ditiyenotiyofenin kükürt atomu bakımından zengin yapıları sayesinde, elektronca zengin ve elektron vericidirler. Sahip oldukları bu özelliklerinden dolayı elektronik ve optik uygulamalarda yapı bileşeni olarak kullanılırlar. Başlıca kullanım alanları elektrolüminesans, floresans, fotokromizm, doğrusal olmayan optik kromoforlar, transistörler, iletken polimerler ve yük-transfer kompleksleri kullanım alanlarına örnek olarak verilebilir [67]. Ayrıca ortadaki halkaya ait kükürt atomunun perasid varlığında bir reaksiyon ile kolayca oksitlenmesi ile floresans yapabilen bir molekül elde ediliyor. Bu da, ditiyenotiyofen molekülünü biyolojik uygulamalarda işaretleme tekniği için kullanılabilecek bir molekül haline getiriyor [68].

En yaygın olarak sentezlenip, modifikasyonları yapılmakta olan izomer ditiyeno [3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen (DTT 1) 'dir.

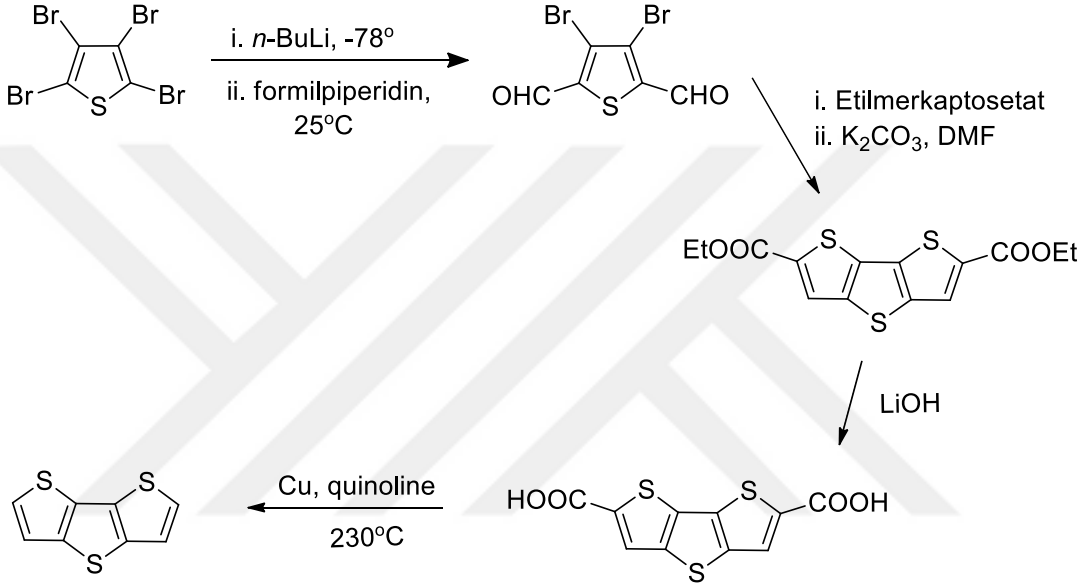
4.3.2.1 Ditiyenotiyofen 1 İzomeri için Çeşitli Sentez Yöntemleri

1971 yılında ilk defa *Jong ve Jansen* tarafından sübstitüe olmamış DTT 1 bir sentezi yayınlanmıştır [69,70].



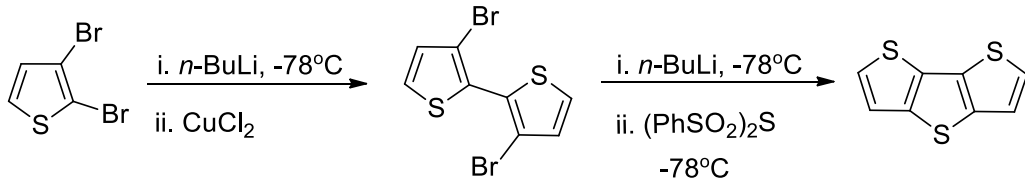
Şekil 4.16 Sübstitüe olmamış DTT1 sentezi (1).

İlerleyen yıllarda farklı bir sentez yolu *Frey ve Bond* tarafından çalışılmıştır [71]. Sentez tetrabromotiyofoenden başlar. Ardından 2 ve 5 pozisyonları formillenir. Etil merkaptasetat ile diester oluşumu üzerinden, indirgenerek sübstitüe olmamış DTT1 sentezlenir.



Şekil 4.17 Sübstitüe olmamış DTT1 sentezi (2).

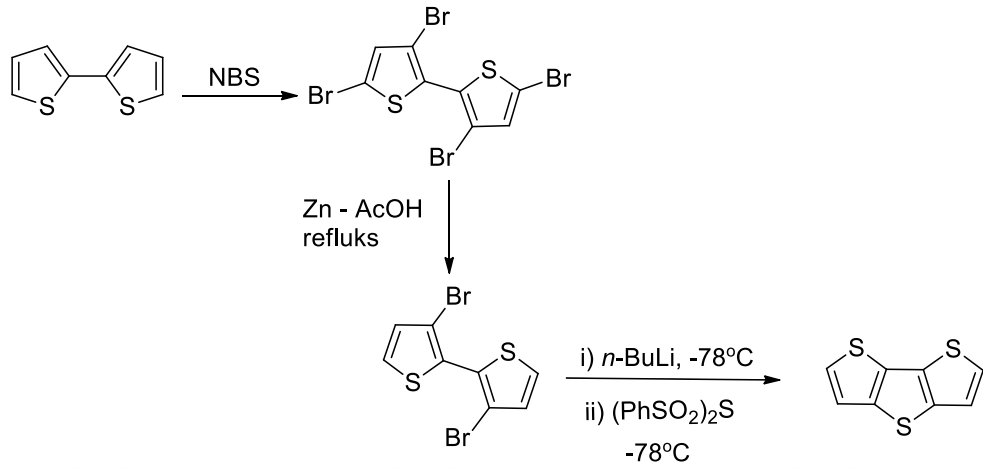
Allared ve Hellberg yapılan başka bir çalışmada ise 2,3- dibromotiyofoenden başlayan reaksiyonda CuCl_2 ile oksidatif coupling reaksiyonu meydana gelir. Oluşan ürün 3,3'-dibromo-2,2'-bitiyofoenden DTT1 iki basamakta sentezlenir [72].



Şekil 4.18 Sübstitüe olmamış DTT1 sentezi (3).

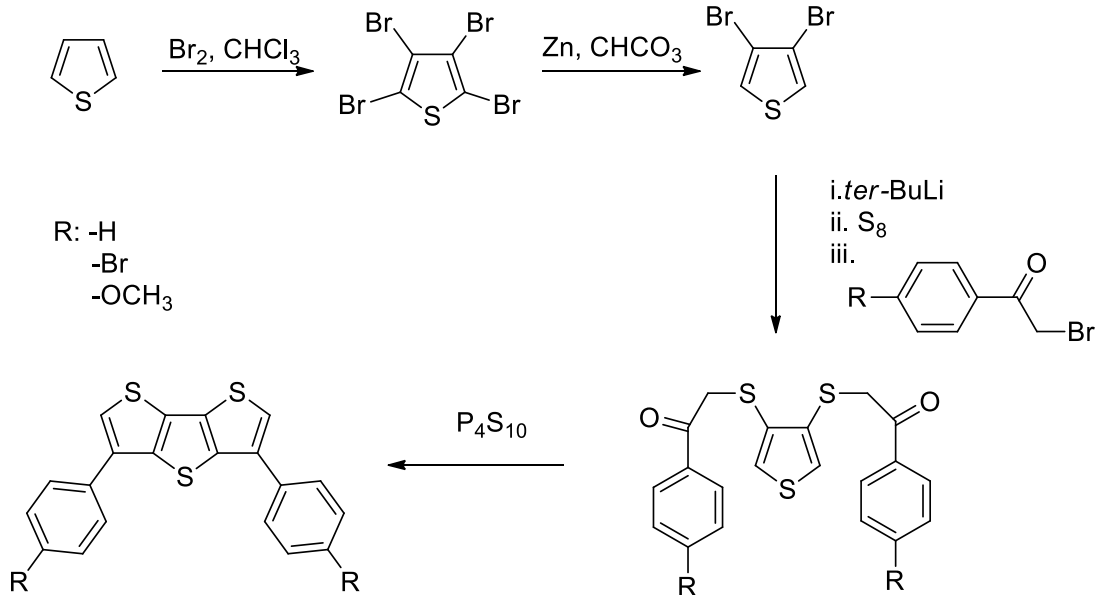
Leriche ve Raimundo tarafından yayınlanan çalışmada daha önce bahsedilenlerden çok farklı olmayan bir sentez yöntemi de bitiyofoenden başlanarak sentezlenmektedir. Öncelikle bitiyofoen NBS ile bromlanmasıyla başlayan sentez adımları ardından

indirgenmeyle devam eder. Son olarak -78°C 'de anyon oluşturularak bis(fenilsülfonil)sülfid ilavesi ile tiyolleme üzerinden halka kapanır, DTT1 elde edilir [73].



Şekil 4.19 Sübstitüe olmamış DTT1 sentezi (4).

Son olarak geçtiğimiz yıllarda yeni bir yöntem geliştiren *Ertaş ve Öztürk*, DTT 1'in 3 ve 5 konumlarını işlevli hale getirebildiklerini ve tek basamakta iki halkayı birden kapatabildiklerini yayınladılar [74]. Bu yöntem, 3 ve 4 pozisyonlarında α -diketon bulunan tiyofenin P_4S_{10} veya Lawesson reaktifi (LR) ile reaksiyona girip iki halka kapanmasına dayandırılıyor (Şekil 2.28).

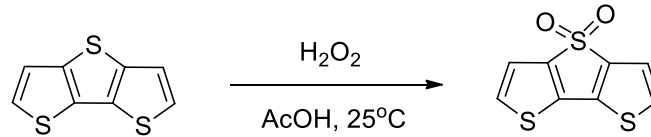


Şekil 4.20 Aromatik Sübstitüe olmuş DTT1 sentezi.

Bu çalışmada Şekil 4.20' de verilen yöntem çalışılmış olup, 'Deneysel Çalışma ve Bulgular' bölümünde reaksiyonlar açık bir şekilde anlatılmıştır.

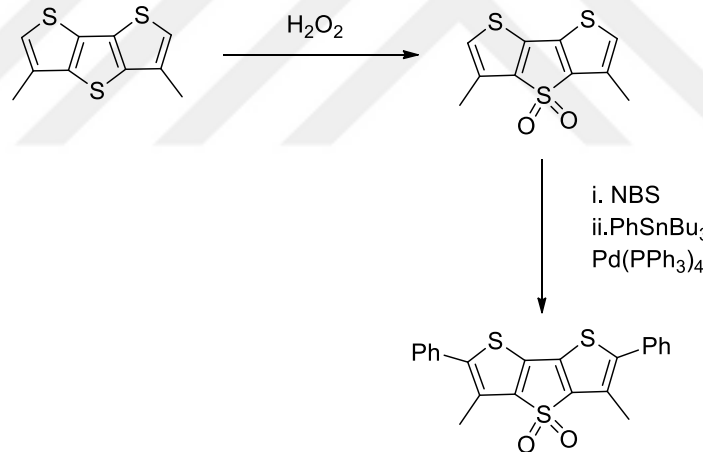
4.3.2.2 Ditiyenyotiyofen-*S,S*-dioksit Türevi Sentezleri

DTT türevlerinin H₂O₂ veya *m*CPBA ile *S,S*-dioksit'lerine çevrilmesi mümkündür, bu tür bileşikler çoğunlukla LED ve bio işaretleyiciler olarak kullanılmaktadır (Şekil 2.37) [70].



Şekil 4.21 Ditiyenyotiyofen-*S,S*-dioksit sentezi.

Bu tür uygulamalara ilk örnek olarak 3,5-dimetil DTT1' in peroksit varlığında elde edilen türevlerdir [75]. Elde edilen dioksit türevi 2 pozisyonundan bromlanarak, kenetlenme reaksiyonu için hazırlanmış, sonrasında palladyum katalizörü varlığında kalay uçlu aril grubu ile kenetlenmiştir.

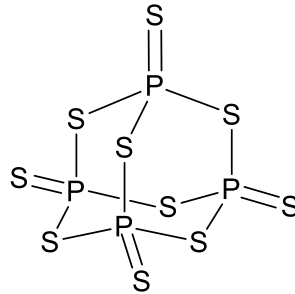


Şekil 4.22 Ditiyenyotiyofen-*S,S*-dioksitin türevlendirilmesi.

4.3.2.3 Fosfor Dekasülfid (P₄S₁₀)

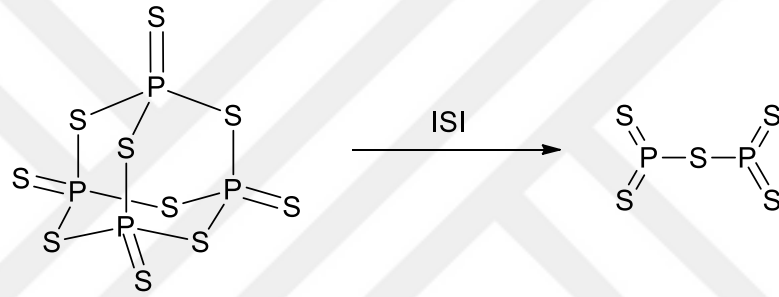
İlk sentezi 1843 yılında J. Berzelius tarafından gerçekleştirilmiş olan P₄S₁₀, sentezlendiğinden bu yana kadar organik sentezlerde özellikle tiyolleme ajanı ve organik bileşiklerin sentezlerinde kullanılmaktadır [76]. Organik bileşikler arasında tiyofen, tiazol, imidazolin, pirimidin, imid, ditiyazol ve tiadiyazol gibi heterohalkalı bileşikler bulunmaktadır. Ayrıca, peptidlerin, purinlerin ve pirimidinlerin

tiyonlanmasında ve sülfoksitlerin sülfidlere indirgenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.



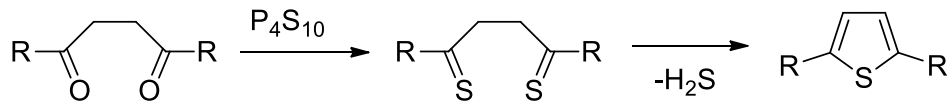
Şekil 4.23 Fosfor dekasülfid (P_4S_{10}).

Fosfor dekasülfidin, ısıtıldığında parçalanarak reaktif P_2S_5 'i oluşturduğu genel olarak kabul görmektedir. Parçalanma mekanizması Şekil 4.24'deki gibidir.



Şekil 4.24 Fosfor dekasülfitin (P_4S_{10}) ısısal parçalanması.

P_4S_{10} 'un diğer yaygın olarak kullanılan reaksiyonu ise 1,4-diketonlardan tiyofen sentezidir.

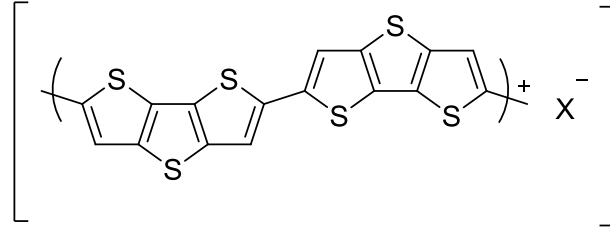


Şekil 4.25 P_4S_{10} ile tiyofen türevi sentezi.

4.3.3 Poliditiyentiyoferler

Ditiyeno [3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen (DTT1), elektrokimyasal olarak polimerleşebilme özelliğine sahip bir moleküldür. İlk kez *Mastragostino ve grubu* tarafından yayınlanan bir çalışmada DTT1'in elektrokimyasal polimerleştiği gösterilmiştir.

DTT1, tiyofen ve pDTT ile karşılaştırıldığında daha düşük ve tersinmez bir oksidasyon potansiyele sahip olduğunu gösteren çalışmalar vardır [77-80].

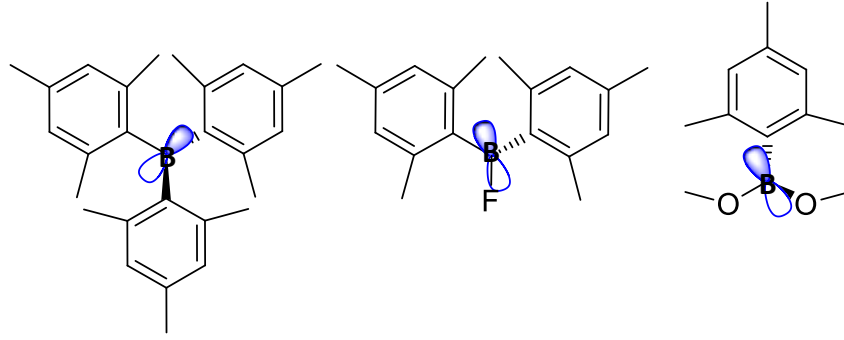


Şekil 4.26 DTT1'in elektrokimyasal polimerleşmesi.

Yapılan çalışmalar anlaşıldığı üzere politiyenyotiyofen (pTT) polimer elektrodun, katot-aktif materyal olarak kullanımının pDTT ile karşılaştırıldığında rakip bir materyal olmadığını göstermiştir. Çünkü pTT'lerin doplanmış halden doplanmamış hale geçiş için kinetik 28 olarak hızlı ve yüksek özgül kapasiteye sahip olması gerekir. Politiyofen (pT) ve pTT, p-doplanmış tiyofen tabanlı polimerlerdeki genel problemler ve kendi kendilerine deşarj olmaları açısından benzer özellik gösterirler.

4.3.3.1 Mesitildimetoksiboran İçeren Polimerler

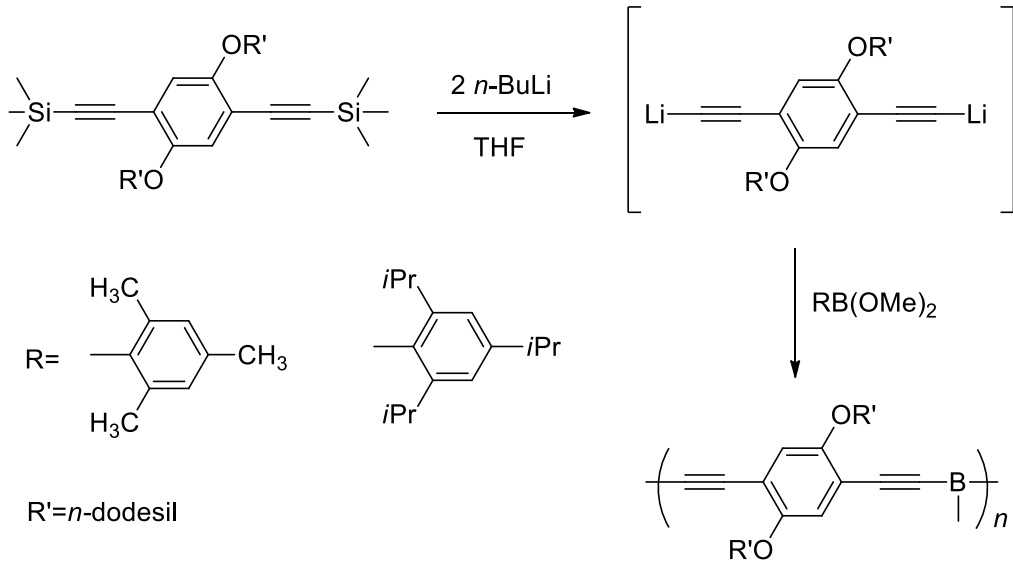
Bor, üç-koordineli halde bile yapısı gereği boş Pz orbitali bulunan ve bu sayede güçlü π -elektron akseptörü olabilme yeteneğine sahip olan bir atomdur. Şayet, üç-koordineli borun komşusunda π -sisteme sahip organik bir molekül bulunuyor ve bu molekül konjuge durumdaysa, iyi bir delokalizasyon meydana gelir [81]. Borun karbondan daha düşük elektronegativitesi olması nedeniyle başka güçlü π -akseptörlerin kıyasla, δ -donör işlevi de yapabilmektedir [82]. Su gibi bir nükleofilin borun boş pz orbitaline atağı ile bağ yarılmasıyla ya da 4-koordineli-bor türlerine geçmesi durumda borun hali hazırda konjuge olduğu π -sistemlerle etkileşmesini engeller. Ayrıca üç-koordineli bor içeren yapıların sentezlenmesinde, bor meydana gelebilecek herhangi bir nükleofilik atağa karşı sterik engel oluşturmak için hacimli gruplar sübtitüye edilerek kinetik kararlılık sağlanır. Örnek olarak mesitil (2,4,6-trimetilfenil) ya da floromesitil (2,4,6-tris(triflorometil)fenil) grupları sayılabilir [81]. Bu gruplar, borun boş pz orbitali etrafında sterik bir kalabalık oluştururlar. Bu şekilde boru nükleofilik ataklardan ve oksijen gibi oksitleyici moleküllere karşı korurlar. Şekil 4.27'de reaktif olmayan 3koordineli-bor molekülü olan trimesitilbor, dimesitil bor florür ve dimetil mesitilboranat molekülleri verilmiştir.



Şekil 4.27 Bor atomunun farklı türevleri.

Polimerlerin bor ile fonksiyonlandırılmaları bir kaç şekilde olmaktadır. Örnek olarak fonksiyonlandırmalara; bor atomunun konjuge polimer zincirine yerleştirilmesi, yan grup olarak konjuge polimere borun yerleştirilmesi ve diğer bir örnek ise yine yan grup olarak poliolefin zincirine π -konjuge sistem ve bor yerleştirilmesi sıralanabilir [83]. Bu yukarda sıralananlardan organik elektronik ve optoelektronik uygulamalar için daha çok kullanılan bir yöntem konjuge polimer zincirine borun yerleştirilmesidir.

Literatürde, hidroborasyon, haloborasyon ve fenilborasyon polimerleştirme teknikleri kullanılarak üçlü koordine olmuş bor konjuge polimer zincirine konmuştur. Bununla birlikte hidroborasyon yönteminin yanı sıra; Grignard [84], organolitium [85] bileşikleri ile organometalik kondenzasyon reaksiyonları yapılarak konjuge organoboran polimerleri hazırlanması ilgi çeken yöntemlerdir.



Şekil 4.28 Chujo ve grubunun 1998'de geliştirdikleri sentez yöntemi [84].

Konjuge zincirde bor içeren polimerler, diğer organik materyallerle kıyaslandığında yeni olmalarına rağmen materyal kimyasında son derece önemli bir yer kazanmıştır. Polimer yapıdaki konjugasyona eklenen akseptör özelliği taşıyan bor atomu konjuge bir d n r-akseptör sistemi meydana getirerek zincirindeki dolu px orbitali ile elektron eksikliği olan bor sayesinde konjugasyonun kapsamı genişlemekte; elektronik ve optoelektronik özellikler göstermektedirler [81].



DENEYSEL ÇALIŞMA VE BULGULAR**5.1 Materyal ve Yöntem****5.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler**

Çizelge 5.1 Kullanılan kimyasal maddeler

MADDE ADI	FİRMA ADI
3-Bromotiyofen	Sigma-Aldrich
Tiyofen	Merck
4-Bromobenzofenon	Sigma-Aldrich
Difenilmetan	Merck
4-Bromotrifenilamin	TCI
N-Bromosüksinimid	Merck
N-iyodosüksinimid	Across
<i>n</i> -Hekzan	Teknik
Diklorometan	Teknik
Kloroform	Merck
Tetrahidrofuran	Merck
Dietileter	Merck
Metanol	Sigma-Aldrich
<i>N,N</i> -dimetilformamid	Sigma-Aldrich
Toluen	Merck
Klorobenzen	Sigma-Aldrich
Polifosforik Asit	Merck

2,4-Dibromoasetofenon	Merck
2-Bromo-4'-metoksiasetofenon	Sigma-Aldrich
n-Butil lityum	Sigma-Aldrich
ter-Butil lityum	Sigma-Aldrich
Trimetiltin klorür	
2-İzopropoksi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan	Sigma-Aldrich
<i>p</i> -Toluen sülfonik asit	Merck
TEMED	Merck
Pd(PPh ₃) ₄	Across
Pd ₂ (dba) ₃	Alfa Aesar
Tri(<i>o</i> -toly)-fosfin	Alfa Aesar
PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	Sigma-Aldrich

5.1.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler

Nükleer magnetik rezonans spektrumları (¹H, ¹³C NMR) İstanbul Teknik Üniversitesi NMR Laboratuvarında "Varian-INOVA-500 MHz NMR" cihazı ile çözücü olarak CDCl₃, DMSO-d₆, C₃D₆O ve standart olarak TMS kullanılarak alındı.

Kütle spektrumları için Bruker MICROTOFQ ve Thermo LCQ-Deca ion trap mass cihazları kullanıldı.

Polimerlerin molekül ağırlığı ölçümü için Perkin Elmer 200 GPC yüksek basınçlı pompa, enjektör, seri halde bağlanmış THF kolonları (Guard kolon+Styragel HR2+Styragel HR 3+ Styragel HR 4E+Styragel HR 5E), Wyatt Optilab diferansiyel refraktif indeks dedektörü (RI) 654 nm ve Dawn Heleos çok açılı ışık saçınım (LS) dedektörü kullanılmıştır. Tüm ölçümler hareketli faz olarak THF ile 0.7 ml/dak. akış hızıyla oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Polimer konsantrasyonları 0.5 ile 2.5 mg/ml olacak şekilde hazırlanmış ve 0.2 mikronluk filtrelerle sisteme verilmiştir. Polimerlerin termal analizleri için Perkin Elmer Termal Analiz Sistemi ile donatılmış Pyris 6 model termogravimetri ve Jude Diferansiyel Taramalı Kalorimetri sistemleri kullanılmıştır.

İTO yüzeyine kaplama yapmak için Specialty Coating Systems SpinCoat G3-8 kullanılmıştır.

Reaksiyonlarda -78°C 'ye ulaşmak için Cooler Thermo/ Haake EK90 Kriostatı kullanılmıştır.

Mikro distilasyon sistemlerinde Kugelrohr destilasyonu kullanılmıştır.

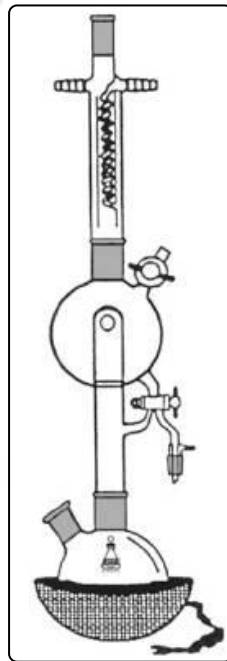
5.1.3 Susuz Olarak Kullanılacak Çözücülerin Hazırlanması

n-Butil lityum ve *ter*-Butil lityum gibi oldukça reaktif olan güçlü bazların kullanıldığı reaksiyonlarda ortamın nemsiz olması gerekmektedir. Bu nedenle HPLC düzeyindeki saflıklarına rağmen neme karşı çok duyarlı olan bu bazların kullanıldığı reaksiyonlarda kullanılacak solventlerin su içermemesi için bir kaç kurutma teknik uygulanmıştır.

Ayrıca teknik olarak temin edilen diklorometan ve *n*-hekzan gibi çözücüler de fraksiyonlu destilasyon ile kaynatılıp ve Na_2SO_4 üzerinden kurutularak kullanılmıştır.

5.1.3.1 Kuru Dietileter ve THF Hazırlanması

Dietileter ve tetrahidrofuran (THF) kullanılmadan önce metalik sodyum üzerinden benzofenon belirteci kullanılarak, kurutulmuş ve distillenmiştir.



Şekil 5.1 THF ve eter kurutma sistemi.

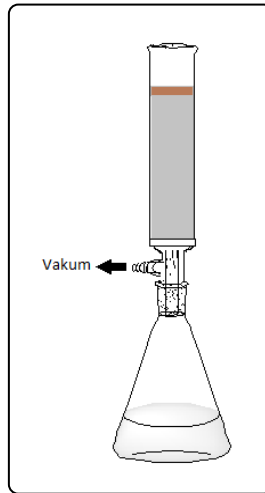
5.1.4 Kromatografik Yöntemler

Kromatografi, bir karışımda bulunan maddelerin, biri sabit diğeri hareketli faz olmak üzere birbirleriyle karışmayan iki fazlı bir sistemde ayrılması ve saflaştırılması yöntemidir. Bileşenlerin sabit faza tutunma ve hareketli fazda sürüklenme özelliklerinin farklı olmasından yararlanılarak uygulanan bir yöntemdir. Bu sayede farklı hızlarda ilerleyen bileşenler birbirinden ayrılırlar [86, 87].

5.1.4.1 Kolon Kromatografisi

İstenen ürünün bir ürün karışımı içerisinde ayırmak için kullanılan sistemlerdir. Basit bir kolon kromatografisinde sabit faz olarak kullanılan silikagel veya alümina, kolon adı verilen cam bir boru içerisine doldurulur ve saflaştırma uygulanacak ürünü sabit fazın en üst noktasından kolona verilir.

Bu çalışmada adsorban materyal olarak Silika Jel'den kullanılmıştır. Kolon Kromatografisi, geleneksel yöntemin aksine vakum kullanılarak hızlandırılmıştır. Adsorbana emdirilen saflaştırılacak karışımlar kuru ve katı olarak kolona verilmiştir. Önceden belirlenen uygun çözücü sistemleri “sabit elusyon” ve “gradient elusyon” metodları ile kolondan geçirilmiş ve sabit/değişen hacimler halinde fraksiyonlar olarak toplanmıştır. Toplanan fraksiyonlar TLC takibi ile kontrol edilip ve malzeme bileşenleri incelenmiştir.



Şekil 5.2 Flash kolon kromatografisi.

5.1.4.2 İnce Tabaka Kromatografisi (TLC)

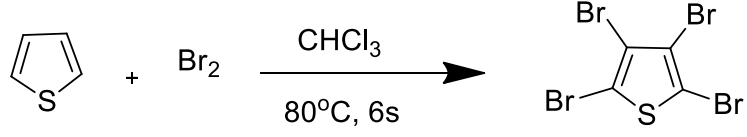
Bu çalışmada, İnce Tabaka Kromatografisinden reaksiyon takibinin yapılmasında, kolon kromatografisi öncesinde mobil fazın polarite oranının belirlenmesinde, kolon sırasında analizini gerçekleştirmek gibi amaçlarla faydalanılmıştır. Bu analizler sırasında ticari olarak satın alınan hazır silika plakalarından faydalanılmıştır.

5.1.4.3 Preperatif İnce Tabaka Kromatografisi

Az miktardaki maddelerin birbirinden ayrılmasında kolon kromatografisi yerine preperatif ince tabaka kromatografisi kullanılabilir. Bu amaçla 2-3 mm kalınlığında adsorban kaplanmış plakalar kullanılır. Çözücü ve adsorban seçimi ince tabaka kromatografisiyle tamamen aynıdır. Minimum miktardaki uçucu bir solvent ile çözünen saflaştırılacak olan ürün plaka üzerinde belirlenen başlangıç çizgisi üzerine homojen ve mümkün olduğu kadar ince bir şerit halinde ekilir. Plakalar önceden bileşimi belirlenmiş ve çözücü buharıyla doymuş hale gelmiş tank içerisinde yerleştirilir. Bileşenlerine ayrılmış olan malzeme plaka üzerinden kazınarak alınır ve ön analizler için kullanılır.

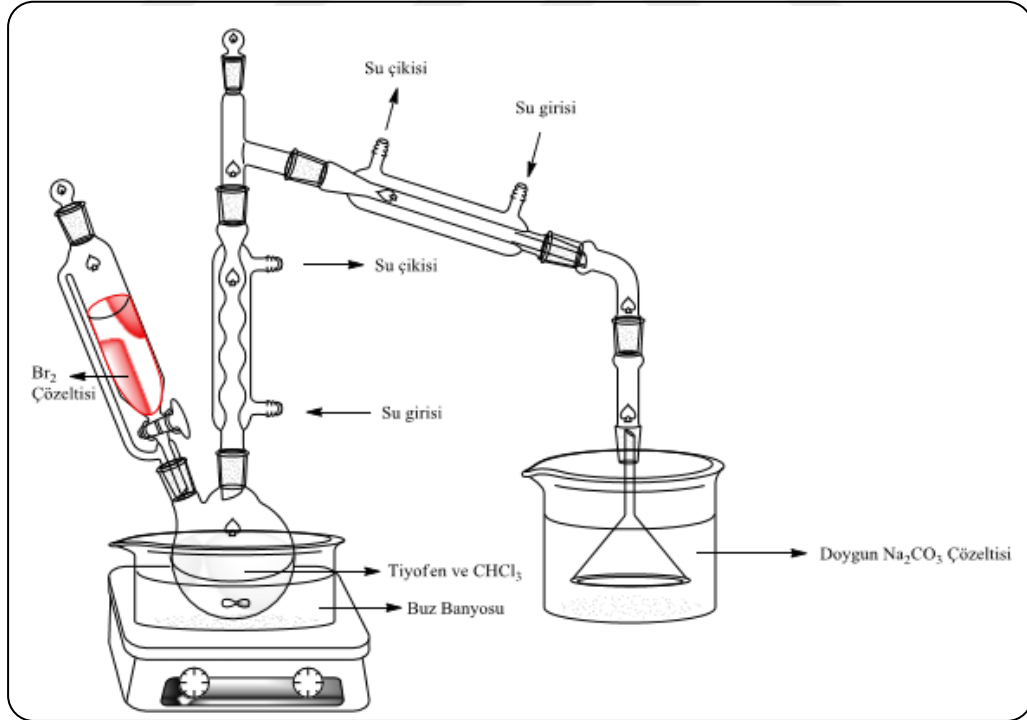
Bu çalışmada; malzemenin adsorbana tutunma, sürüklenme yatkinlıklarına göre hem silika jel'den oluşan preperatif tabakalar, hemde bazik alüminadan meydana gelen preperatif tabakalar kullanılarak malzemeler saflaştırılmıştır.

5.2 Tetrabromotiyofen Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 1, C₄Br₄S)



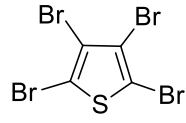
2 boyunlu balon içerisine tiyofen (20 mL, 0.23 mmol) konuldu. Üzerine 270 mL CHCl₃ ilave edildi ve buz banyosuna oturtuldu. Br₂ (80 mL, 1.5 mmol) damlatma hunisi aracılığıyla damla damla reaksiyon balonuna eklendi. Açığa çıkan HBr gazını tutmak için doymun Na₂CO₃ çözeltisi ile tuzak hazırlandı. Damlatma bittikten sonra sistem buz banyosundan alınarak yağ banyosunda 80 °C'de 6 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon sonucunda beyaz kristalleri içeren karışım, metanole döküldü ve su trompu ile süzüldü. Fazla brom reaksiyon karışımından uzaklaşması beklendi. Ürün soğuk metanol ile tekrar yıkandı ve kurutuldu. Beyaz renkli kristal formundaki saf ürün % 68 verimle elde edildi [88].

E.N.: 116-118 °C

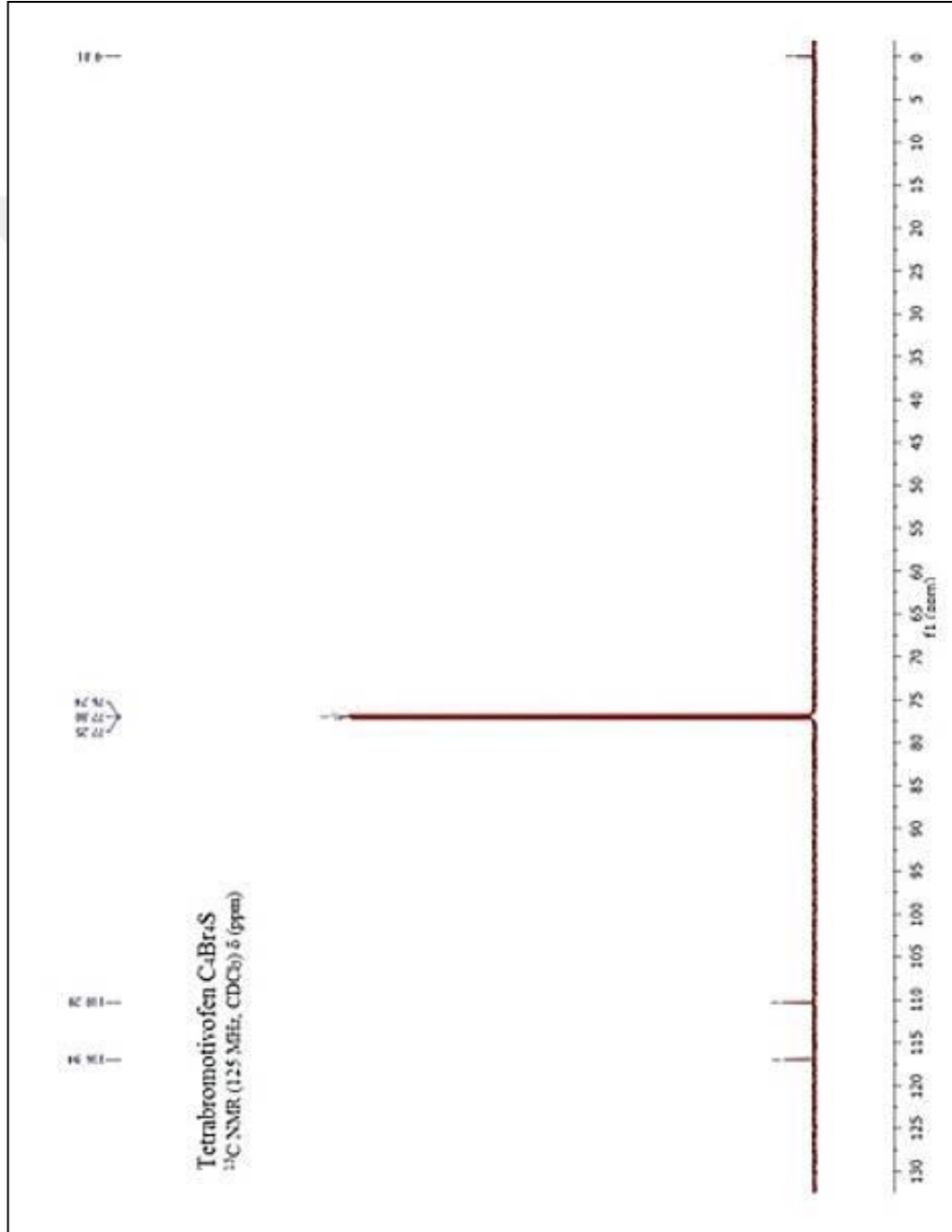


Şekil 5.3 Tetrabromotiyofen reaksiyon düzeneği.

5.2.1 Bileşik 1'in Spektroskopik Analiz Verileri

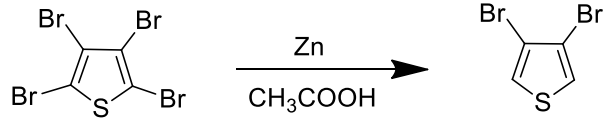


^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 116.94, 110.28 ppm.



Şekil 5.4 Bileşik 1'in ^{13}C NMR spektrumu

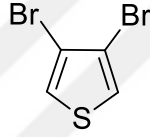
5.3 3,4-Dibromotiyofen Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 2, C₂H₂Br₂S)



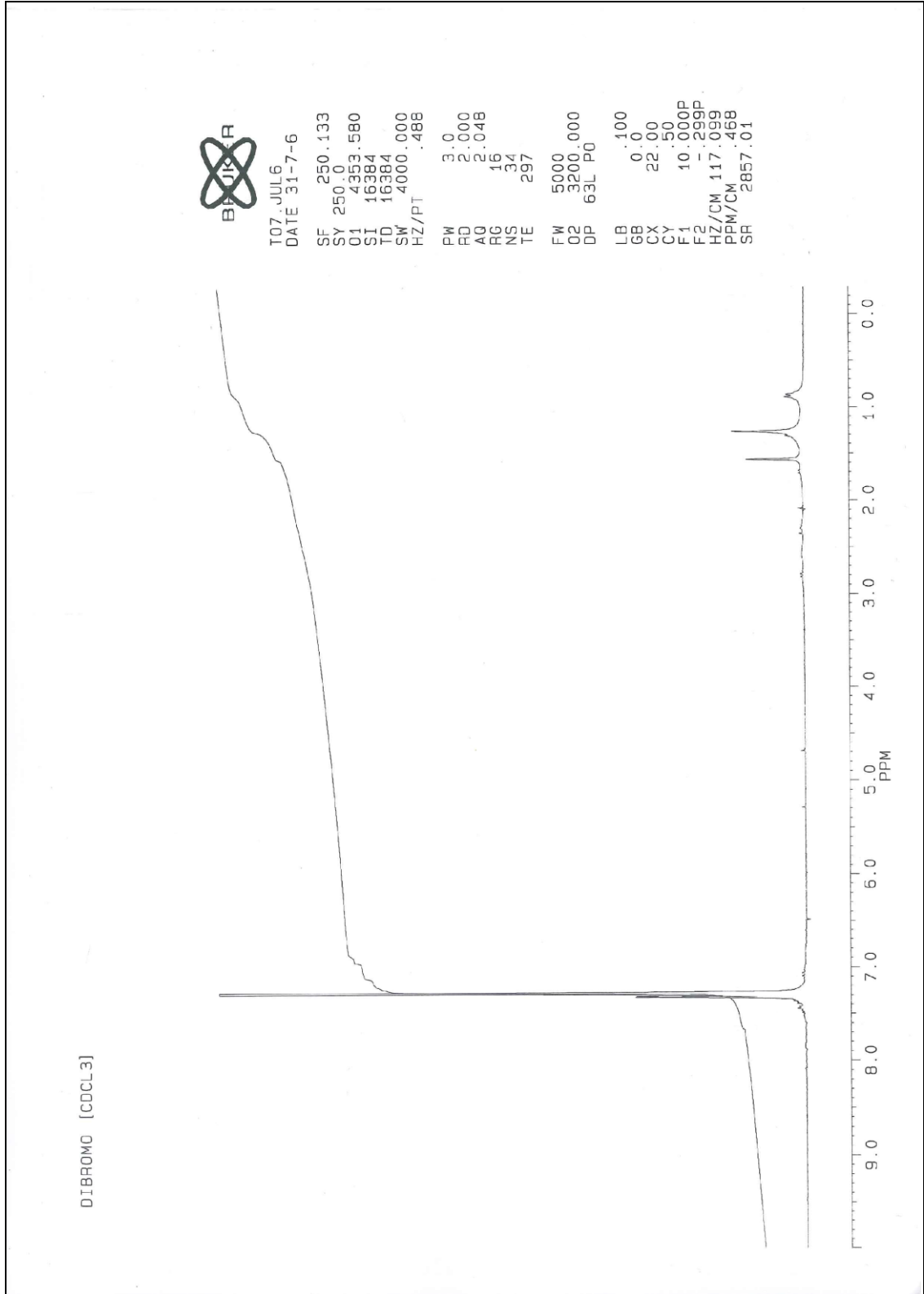
2 boyunlu balon içersine tetrabromotiyofen (10 g, 0.025 mol) konur. Üzerine toz Zn (5.6 g, 0.085 mol) ve 15 mL asetik asit ilave edilerek 6 saat 120 °C'de geri soğutucu altında kaynatıldı. 6 saat sonrasında sistem ısısı kapatıldı ve 50 mL DCM eklenerek 40 °C'de 1 saat daha kaynatıldı. % 10'luk NaHCO₃ çözeltis ile nötralleştirme yapıldı. Karışımın DCM ile ekstraksiyonu yapıldı ve Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Flaş kolon kromatografisi ile mobil faz *n*-hekzan olucak şekilde saflaştırılarak, renksiz viskoz saf ürün % 75 verimle elde edildi [88].

E.N.: 4-5 °C

5.3.1 Bileşik 2'in Spektroskopik Analiz Verileri

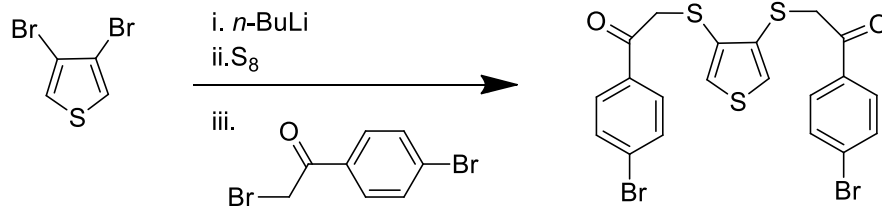


¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ= 7.37 (s, 2H) ppm.



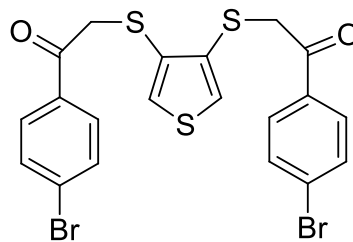
Şekil 5.5 3,4-Dibromotiyoferen ¹H NMR Spektrumu.

5.4 2,2'-(Tiyofen-3,4-diylbis(sülfandiyl))bis(1-(4-bromofenil)etanon) Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 3, C₂₀H₁₄Br₂O₂S₃)

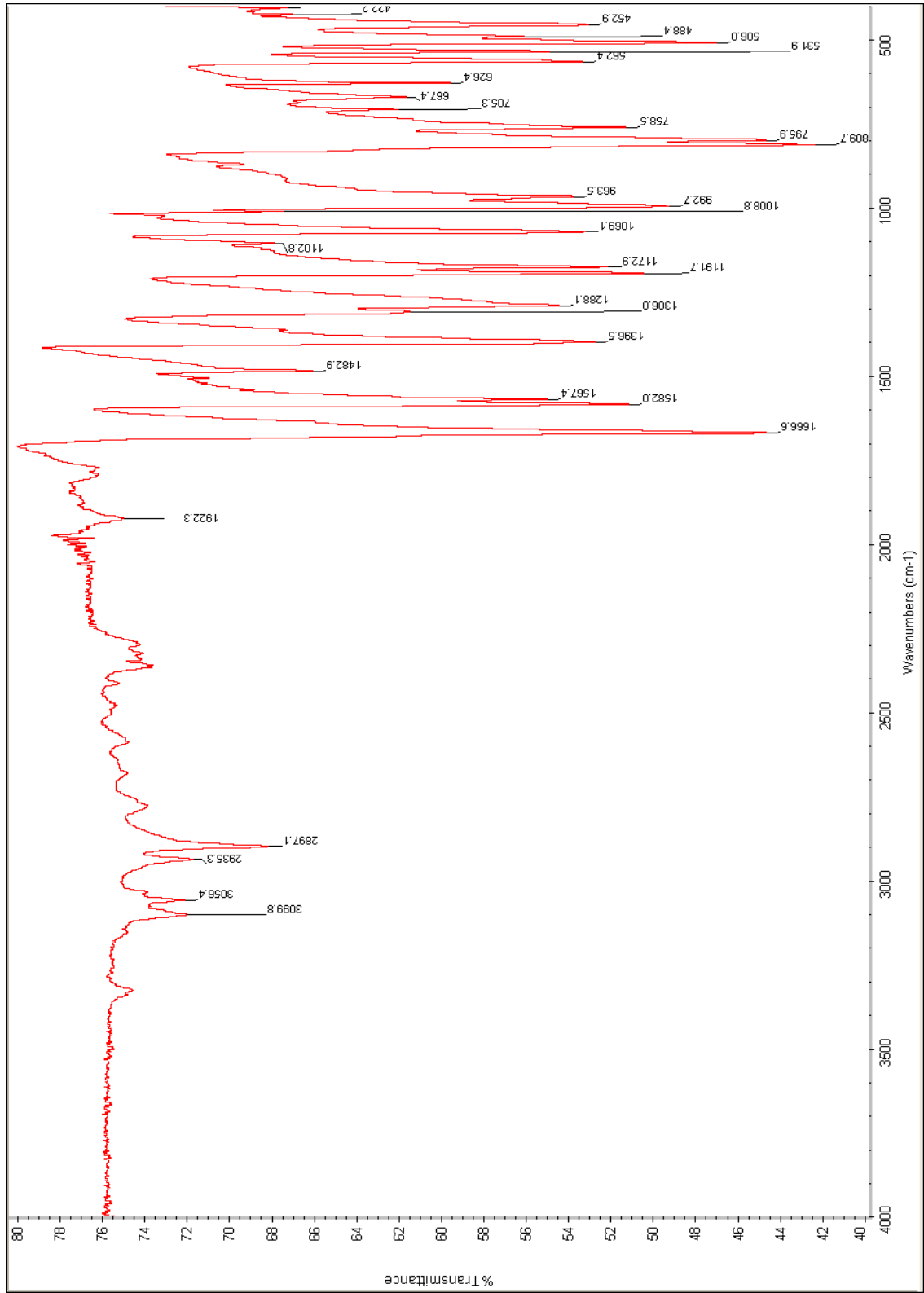


3 boyunlu balon içerisine 3,4-dibromotiyofen (2 g, 8.27 mmol) 50mL kuru dietil eter içinde çözüldü ve reaksiyon -78 °C'ye soğutuldu. 1.7 M *t*-BuLi (5.3 mL, 9.09 mmol) -78 °C'de ve azot atmosferinde damla damla eklendi. 30 dakika sonra elementer kükürt (0.28 g, 9.09 mmol) eklendi. 45 dakika sonra 2. defa 1.7 M *t*-BuLi (5.3 mL, 9.09 mmol) eklemesi yapıldı. 45 dakika geçtikten sonra 2. defa elementer kükürt (0.28 g, 9.09 mmol) eklendi. Reaksiyonun bir saat karışmasına izin verildikten sonra -40 °C'de 2,4-dibromoasetofenon (5 g, 18.18 mmol) 15 dakika ara ile 2.5 g'lık parçalar halinde sisteme eklendi. Reaksiyon 2 saat bu sıcaklıkta karıştıktan sonra, oda sıcaklığında 12 saat azot altında karışmaya bırakıldı. Diklorometan ile ekstraksiyon (3x200 mL) yapıldı, su ile yıkandı. NaSO₄ üzerinde kurutulduktan sonra solvent dönerli buharlaştırıcıda uçuruldu. Diklorometan ve metanol karışımından kristallendirilerek, krem renkli saf ürün % 58 verimle elde edildi [88].

5.4.1 Bileşik 3'in Spektroskopik Analiz Verileri

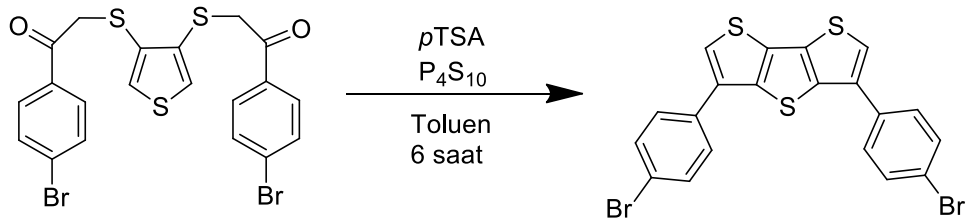


FTIR (ATR): $\nu = 3099, 2935, 2897, 1666, 1582, 1567, 1483, 531 \text{ cm}^{-1}$.



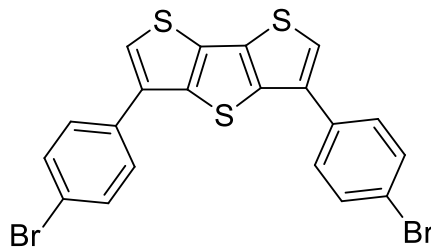
Şekil 5.6 Bileşik 3'ün FTIR spektrumu.

5.5 3,5-Bis(4-bromofenil)ditiyeno[3,2-*b*:2',3'-*d*]tiyofen Bileşiğinin Sentezi
(Bileşik 4, C₂₀H₁₀Br₂S₃)

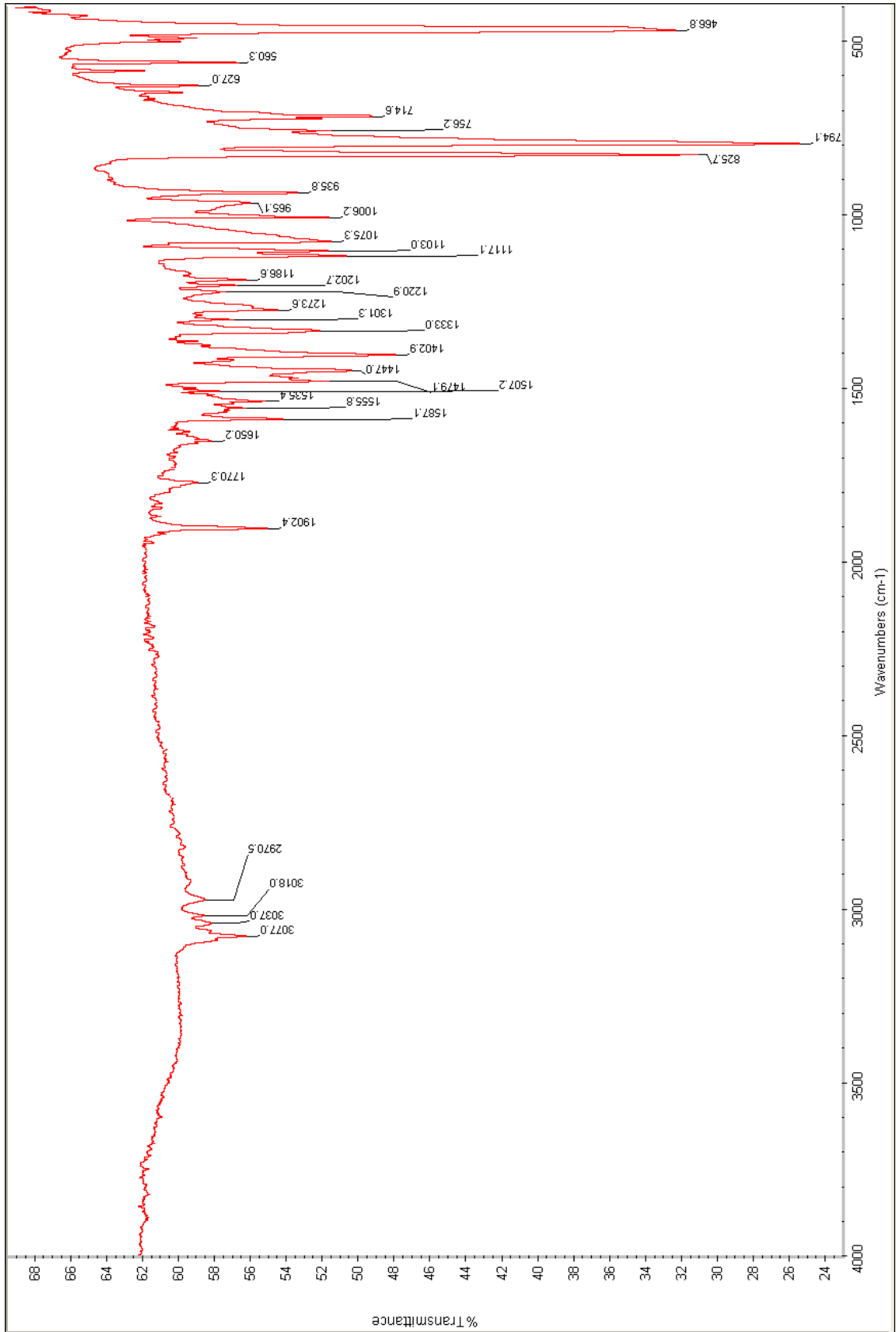


P₄S₁₀ (0.88 g, 1.97 mmol) ve *p*-toluen sülfonik asit (*p*TSA) (0.88 g, 4.62 mmol) 60 mL tolüen eklenerek ve 130 °C'de geri soğutucu altında kaynatılmaya başlandı. Bu sırada 2,2'-(tiyofen-3,4-diylbis(sülfandiyl))bis(1-(4-bromofenil)etanon) (0.488 g, 0.89 mmol) 10 mL tolüen ile 80 °C'de çözüldü ve 130 °C'deki karışıma damla damla eklendi. Ekleme bitiminden itibaren 6 saat 130 °C'de kaynatıldı. TLC ile reaksiyonun takibi yapıldı. Reaksiyon sonunda tolüen uzaklaştırıldı ve *p*TSA kalıntıları uzaklaştırmak için % 10'luk NaHCO₃ çözeltisi ile nötrleştirme yapıldı. Diklorometan ile ekstraksiyon (3x200 mL) yapıldı, su ile yıkandı. NaSO₄ üzerinden kurutulduktan sonra solvent dönerli buharlaştırıcıda uçuruldu. Flaş kolon kromatografisi ile mobil faz *n*-hekzan olacak şekilde saflaştırılarak, sarı renkli toz şeklinde saf ürün % 70 verimle elde edildi [88].

5.5.1 Bileşik 4'in Spektroskopik Analiz Verileri

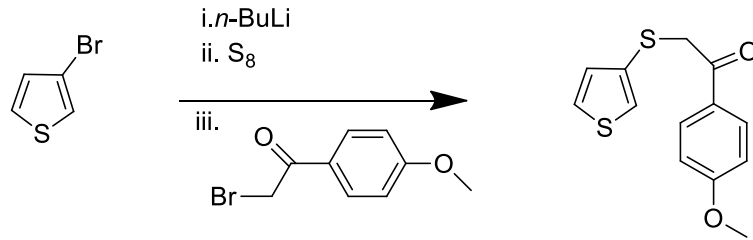


FTIR (ATR): $\nu = 3101, 2897, 1650, 1402, 825, 794, 737 \text{ cm}^{-1}$.



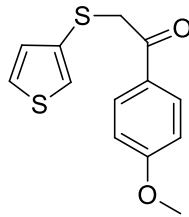
Şekil 5.7 Bileşik 4'ün FTIR spektrumu.

5.6 3-((2-(4-Metoksifenil)allil)tiyo)tiyofen Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 5, C₁₄H₁₄OS₂)

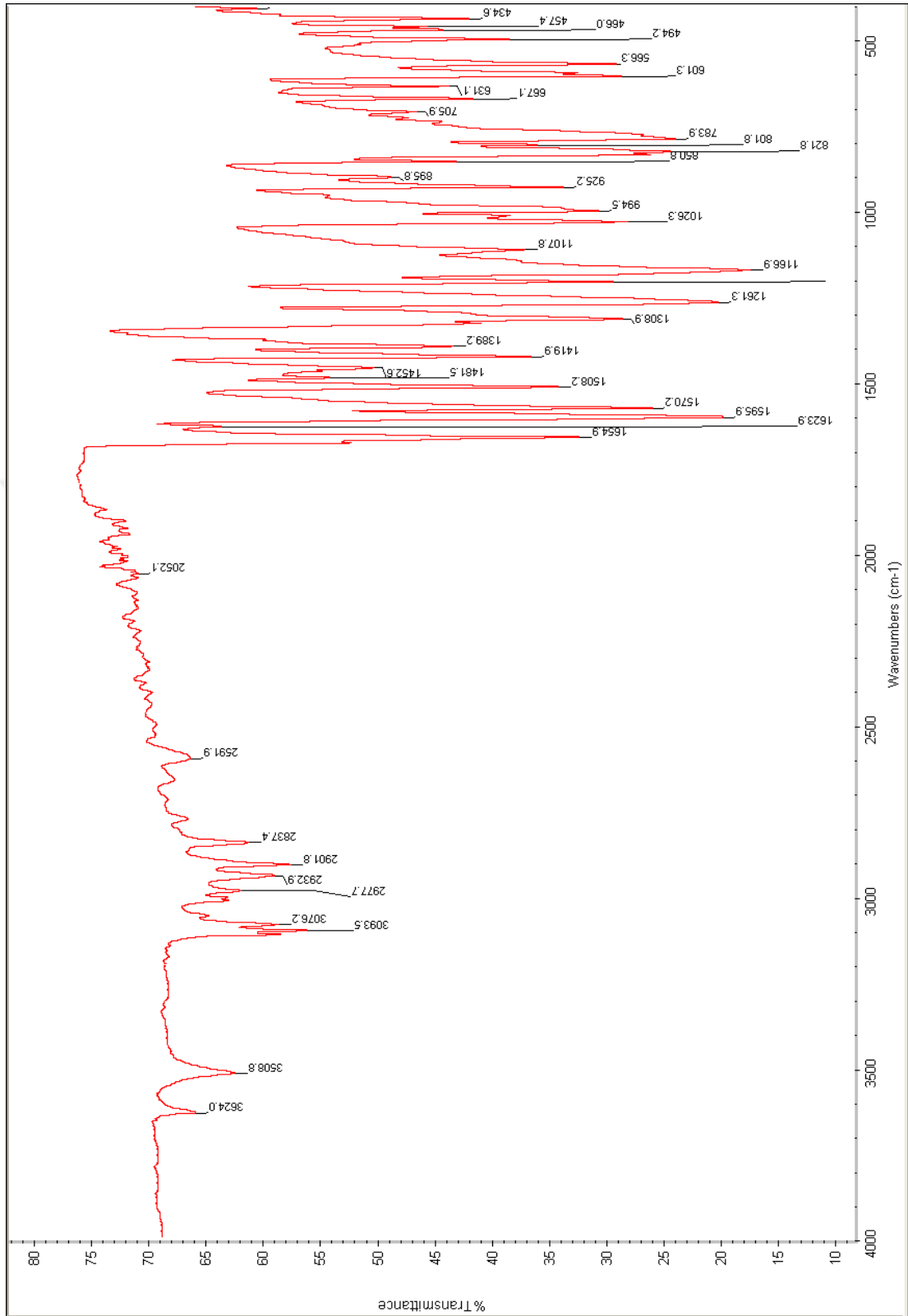


3-Bromotiyofofen (1.5 g, 8.92 mmol) 40 mL kuru dietil eter içerisinde çözüldü. Azot atmosferi altında, -78 °C'de 1.6 M *n*-BuLi (6.14 mL, 9.81 mmol) ilave edildi. Bir saat karıştıktan sonra elementer kükürt (0.286 g, 8.92 mmol) ilave edildi. Bir saat daha karışım sağlandıktan sonra, -40 °C'de 2-bromo-4'-metoksiasetofenon (2.145 g, 9.37 mmol) ilavesi yapılarak reaksiyonun 12 saat karışması sağlandı. Reaksiyon su ile sonlandırıldıktan sonra, oluşan katı malzeme süzüldü ve hekzan ile yıkandı. Süzüntü diklorometan ile çözüldü ve su ile ekstraksiyonun yapıldı. Organik faz Na₂SO₄ ile kurutuldu, süzüldü ve çözücü dönerli buharlaştırıcıda düşük basınç altında uçuruldu. Flaş kolon kromatografisi ile mobil faz *n*-hekzan olacak şekilde saflaştırılarak, beyaz katı toz şeklinde saf ürün % 74 verimle elde edildi [66].

5.6.1 Bileşik 5'in Spektroskopik Analiz Verileri

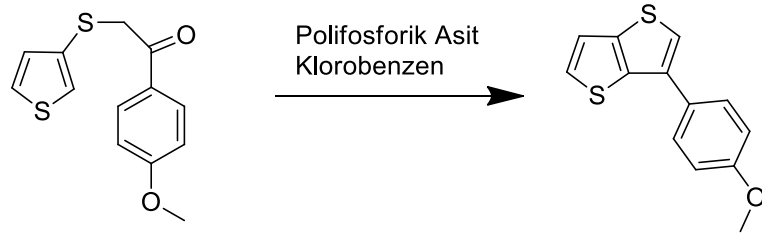


FTIR (ATR): $\nu = 3094, 2978, 1655, 1600, 1570, 1508, 856, 833, 818, 632 \text{ cm}^{-1}$.



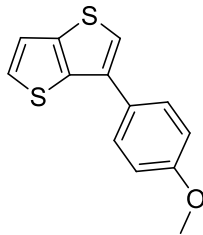
Şekil 5.8 Bileşik 5'in FTIR spektrumu.

5.7 3-(4-Metoksifenil)tiyeno[3,2-*b*]tiyofen Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 6, C₁₃H₁₀OS₂)



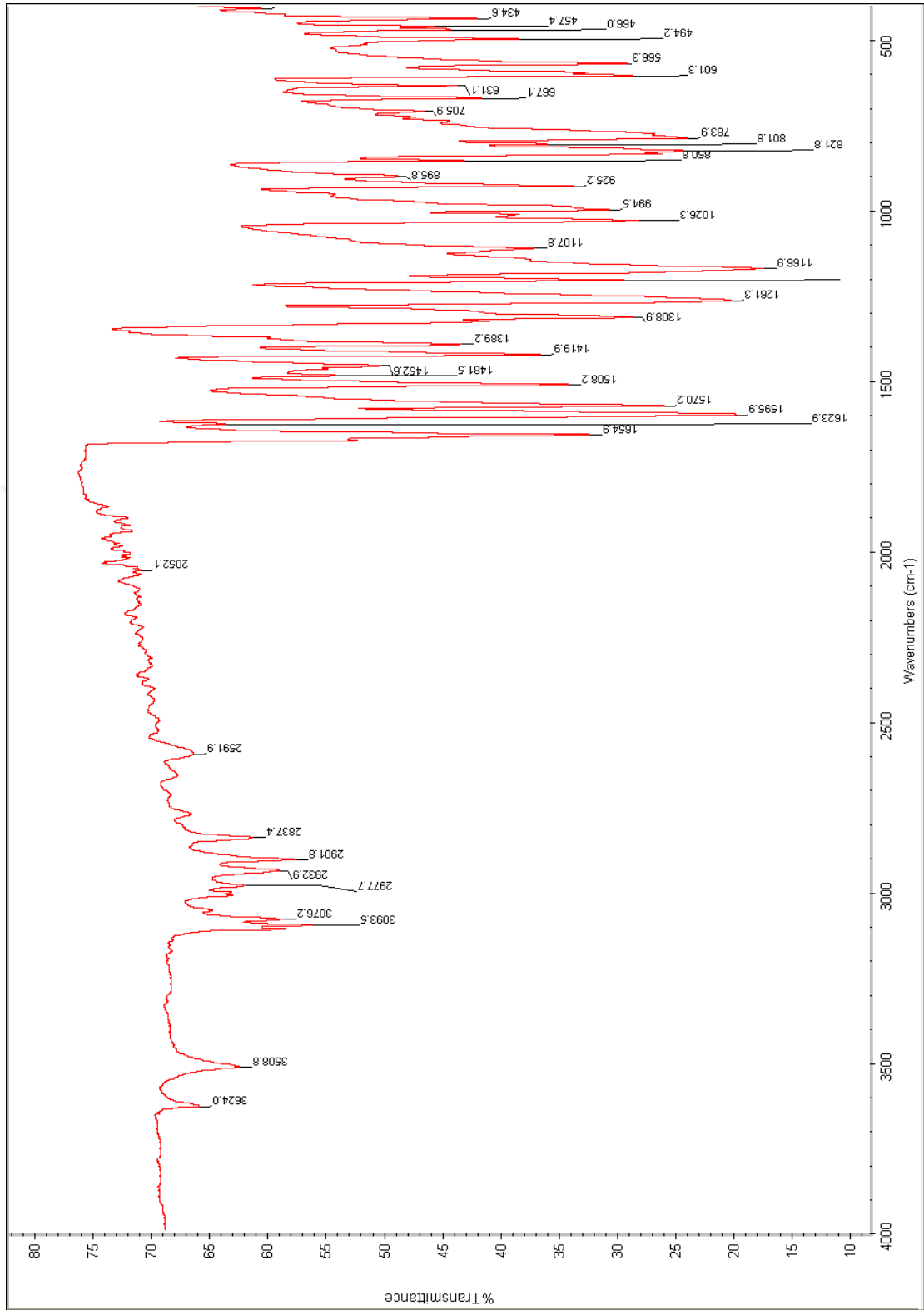
2 boyunlu balon içersine polifosforik asit (3.13 g, 34.28 mmol) ve 5 mL klorobenzen ilave edilerek 135 °C'ye ısıtıldı. Bu sırada 3-((2-(4-metoksifenil)allil)tiyo)tiyofen (0.5 g, 1.91 mmol) 10 mL klorobenzen ile 80 °C'de çözüldü ve 135 °C'deki karışıma damla damla eklendi. Ekleme bitiminden itibaren 5 saat 135 °C'de kaynatıldı. TLC ile reaksiyonun takibi yapıldı. Reaksiyon sonunda toluen uzaklaştırıldı ve PPA kalıntılarını uzaklaştırmak için % 10'luk NaHCO₃ çözeltisi ile nötralleştirme yapıldı. Diklorometan ile ekstraksiyon (3x200 mL) yapıldı, su ile yıkandı. Organik faz NaSO₄ üzerinden kurutulduktan sonra solvent dönerli buharlaştırıcıda uçuruldu. Flash kolon kromatografisi ile mobil faz hekzan olucak şekilde saflaştırılarak beyaz katı saf ürün % 85 verimle elde edildi [66].

5.7.1 Bileşik 6'nın Spektroskopik Analiz Verileri



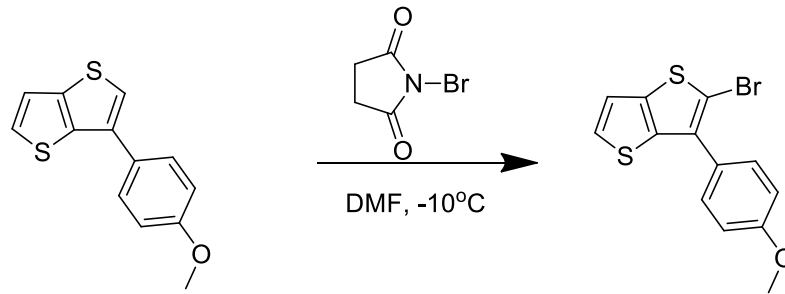
¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ= 7.70 (d, *J*= 8.8 Hz, 2H), 7.43 (d, *J*=5.3, 1H), 7.4 (s, 1H), 7.30 (d, *J*=5.3 Hz, 1H), 7.01 (d, *J*=8.8 Hz, 2H), 3.85 (s, 3H) ppm.

FTIR (ATR): ν= 3097, 1606, 1524, 1246, 1030, 828, 705, 654 cm⁻¹.



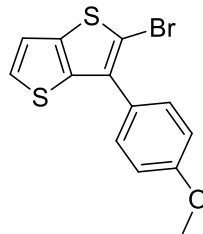
Şekil 5.10 Bileşik 6'nın FTIR spektrumu.

5.8 2-Bromo-3-(4-metoksifenil)tiyeno[3,2-*b*]tiyofen Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 7, C₁₃H₉BrOS₂)



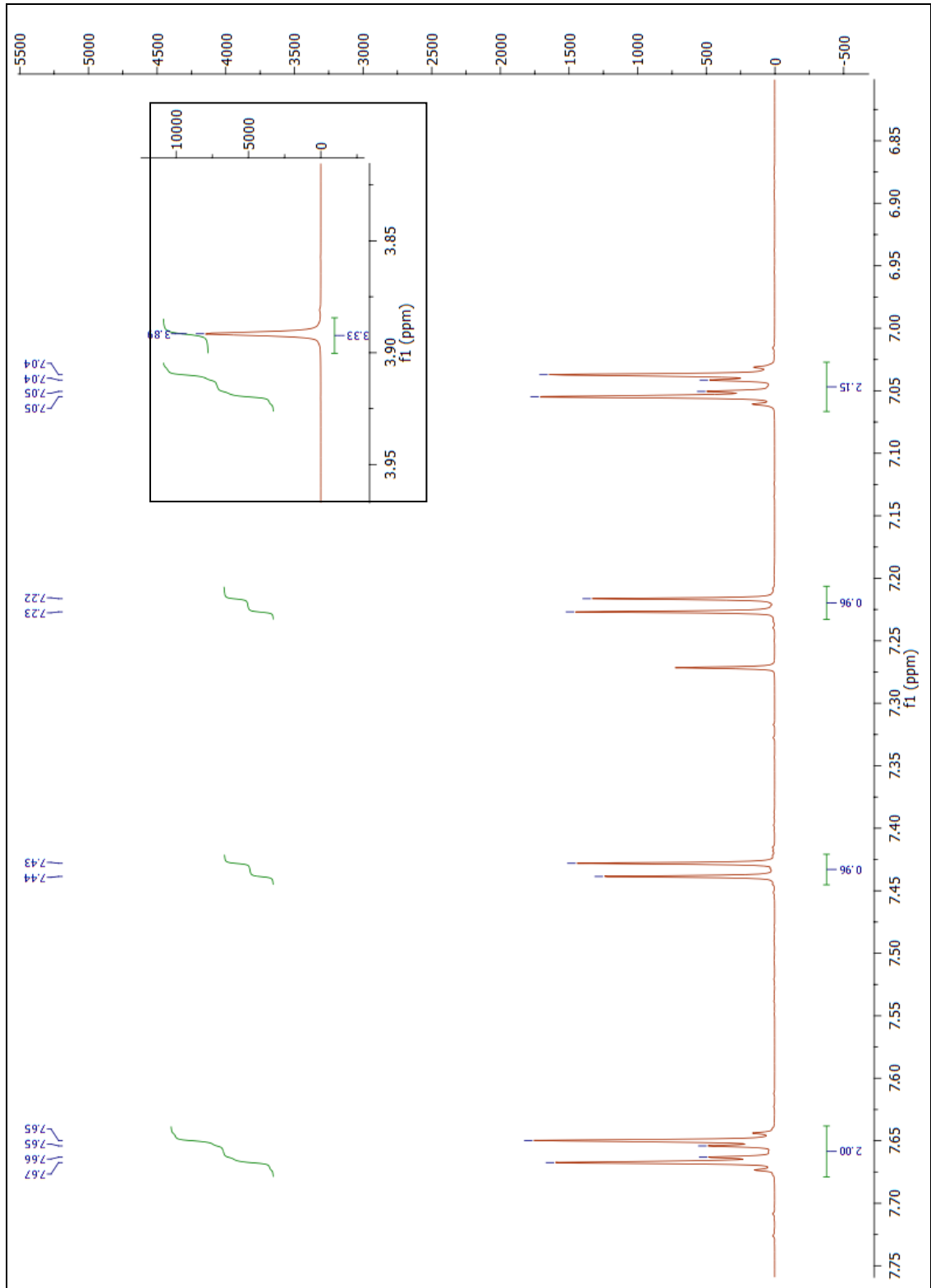
3-(4-Metoksifenil)tiyeno[3,2-*b*]tiyofen (0.5 g, 2.03 mmol) 7 mL DMF'te çözüldü. Balon folyo ile sarılarak ışıktan korundu. Ardından -10 °C'de tuz-buz banyosuna yerleştirildi. Isıl denge sağlandıktan sonra N-bromosüksinimid (0.79 g, 4.46 mmol) hızlı bir şekilde tartılarak reaksiyon ortamına eklendi. Reaksiyon 4 saat karıştıktan sonra, yaklaşık 100 mL buzlu su içerisine döküldü. Oluşan çökeltiler süzüldü. Sırası ile su, *n*-hekzan ile yıkandı. Elde edilen çökeltiler minimum diklorometan içerisinde çözünerek *n*-hekzan içerisinde çöktürüldü. Beyaz katı toz halindeki saf ürün % 90 verimle elde edildi [66].

5.8.1 Bileşik 7'in Spektroskopik Analiz Verileri

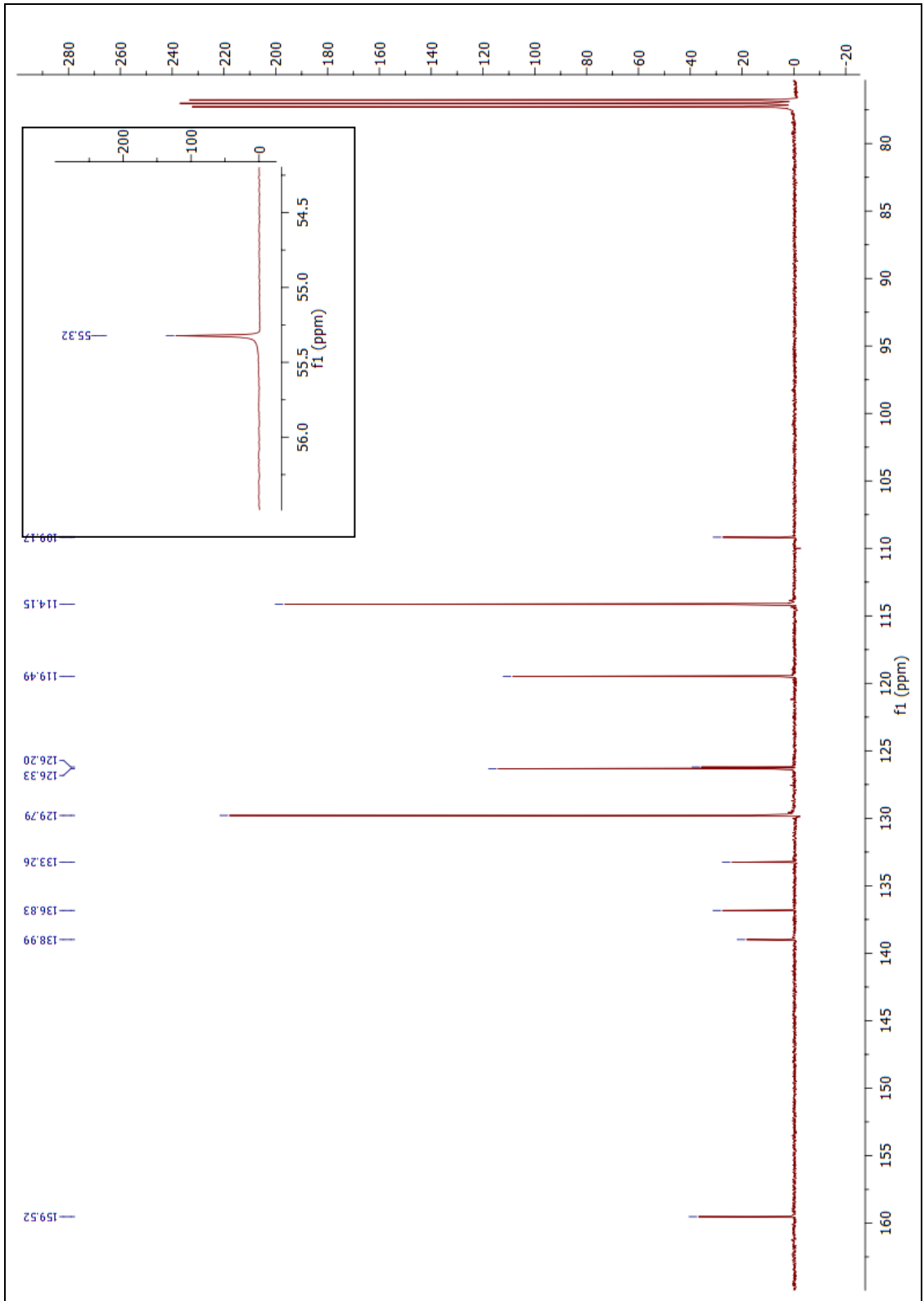


¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ= 7.66 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.43 (d, *J* = 5.3 Hz, 1H), 7.22 (d, *J* = 5.3 Hz, 1H), 7.05 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 3.89 (s, 3H) ppm.

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ= 159.52, 138.99, 136.83, 133.26, 129.79, 126.33, 126.20, 119.49, 114.15, 109.17, 55.32 ppm.

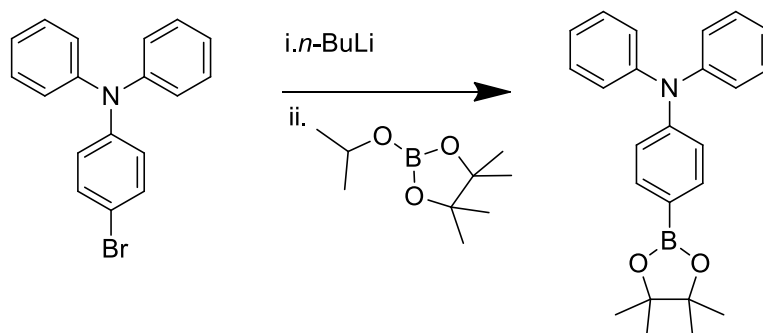


Şekil 5.11 Bileşik 7'nin ^1H NMR spektrumu.



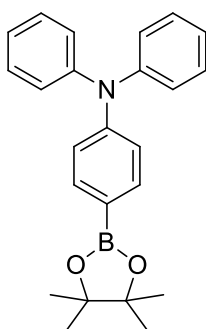
Şekil 5.12 Bileşik 7'nin ^{13}C NMR spektrumu.

5.9 *N,N*-Difenil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-yl)anilin Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 8, C₂₄H₂₆BNO₂)

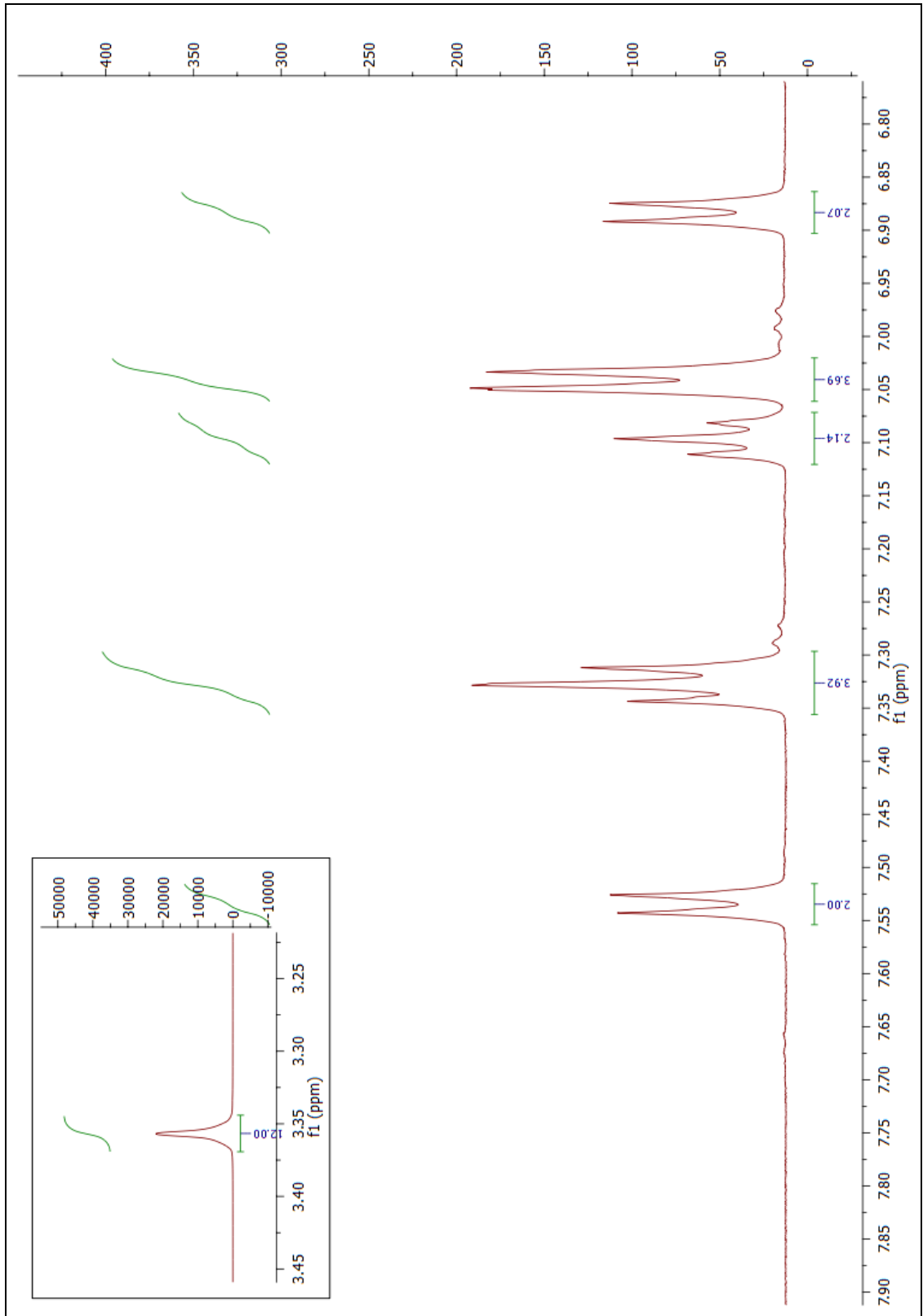


4-Bromo-*N,N*-difenilanilin (5 g, 15.42 mmol) 35 mL kuru THF içinde çözündü ve 1.6M *n*-BuLi (11.57 mL, 18.51 mmol) -78 °C'de ve azot atmosferinde damla damla eklendi. Bir saat -78 °C'de karıştırıldıktan sonra 2-izopropoksi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan (4.40mL, 21.59 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 1 saat aynı sıcaklıkta karışmaya devam etti. 12 saat oda sıcaklığında azot altında karışma devam etti. Doygun NH₄Cl çözeltisi ile sonlandırıldı. Diklorometan ile ekstraksiyon (3x200 mL) yapıldı, tuzlu su ile yıkandı. NaSO₄ üzerinde kurutulduktan sonra solvent dönerli buharlaştırıcıda uçuruldu. Diklorometan ve metanol karışımından kristallendirilerek beyaz katı saf ürün % 70 verimle elde edildi.

5.9.1 Bileşik 8'in Spektroskopik Analiz Verileri

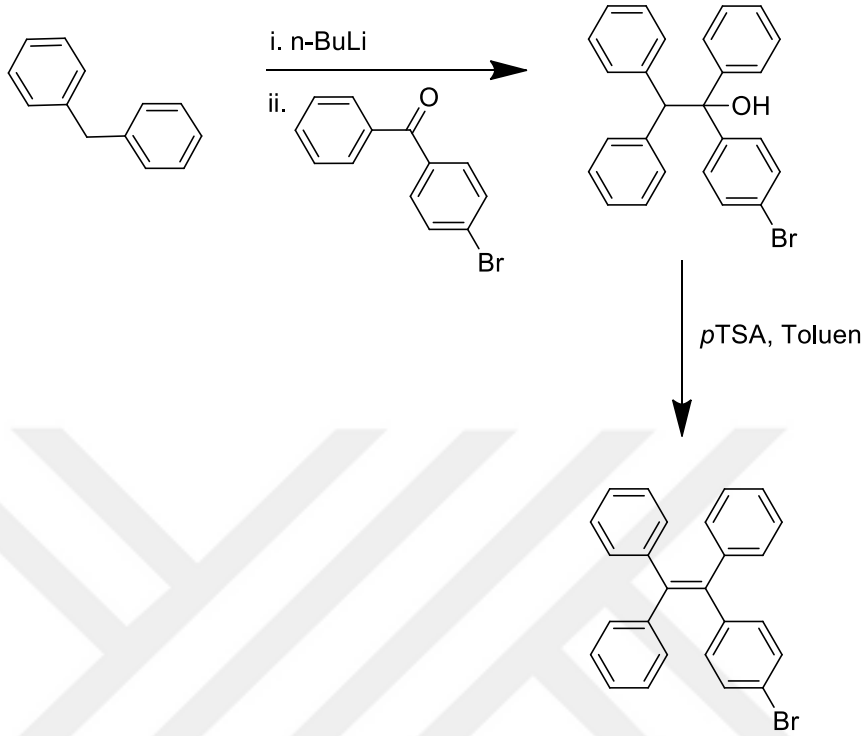


¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ= 7.53 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.33 (t, *J* = 7.9 Hz, 4H), 7.10 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.04 (d, *J* = 7.6 Hz, 4H), 6.88 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 3.36 (s, 12H) ppm.

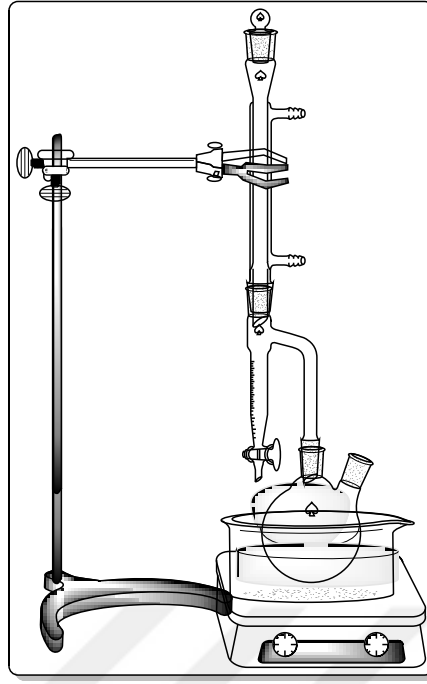


Şekil 5.13 Bileşik 8'in ^1H NMR spektrumu.

5.10 (2-(4-Bromofenil)eten-1,1,2-triyil)tribenzen Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 9, C₂₆H₁₉Br)



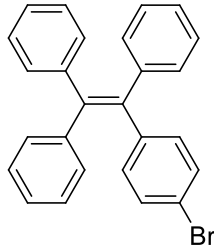
Difenilmetan (6.06 gr, 36 mmol) 60 mL kuru THF içinde çözündü ve bu çözeltiye, 0 °C'de ve azot atmosferi altında, 1.6 M *n*-BuLi (18.75 ml, 30 mmol) damla damla eklendi *n*-BuLi ilavesi sırasında iyon oluşumu sırasında yoğun turuncu renk gözlemlendi. Reaksiyon karışımı aynı sıcaklıkta 30 dakika karıştırıldı ve aynı sıcaklıkta (4-bromofenil)(fenil)metanon (7.05 g, 27 mmol) eklendikten sonra yeşil renk oluşumu gözlemlendi. Reaksiyon oda sıcaklığında 12 saat karışmaya bırakıldı. Reaksiyon doygun NH₄Cl çözeltisi ile sonlandırıldı. Ardından ham ürüne diklorometan ile ekstraksiyon (3x200 mL) yapıldı, tuzlu su ile yıkandı. NaSO₄ üzerinde kurutulduktan sonra solvent dönerli buharlaştırıcıda uçuruldu. % 85 verilme sarı-beyaz madde elde edildi.



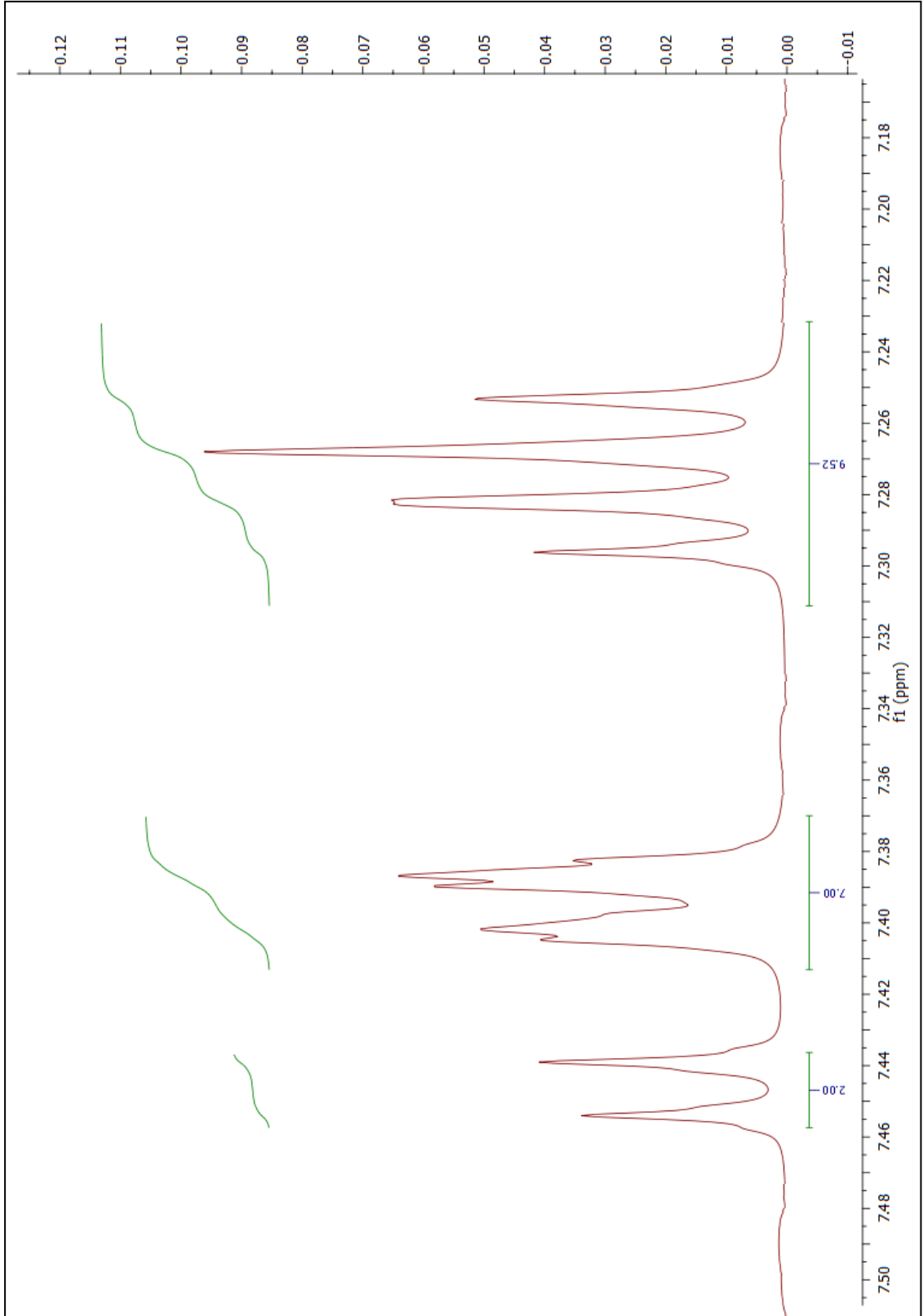
Şekil 5.14 Dean Stark reaksiyon düzeneği.

Elde edilen kuru alkol 150 mL tolüen içinde çözüldü. Katalitik miktarda *p*TSA eklenerek Şekil 5.14'te gösterildiği üzere Dean Stark düzeneği kuruldu. Oluşacak su miktarı hesaplanıp, su miktarı toplanınca reaksiyona son verildi. NaHCO₃ ile nötrleştirme yapıldı. Diklorometan ile ekstraksiyon (3x200 mL) yapıldı, tuzlu su ile yıkandı. NaSO₄ üzerinde kurutulduktan sonra solvent dönerli buharlaştırıcıda uçuruldu. Diklorometan ve metanol karışımından kristallendirilerek beyaz katı saf ürün % 73 verimle elde edildi [51].

5.10.1 Bileşik 9'un Spektroskopik Analiz Verileri

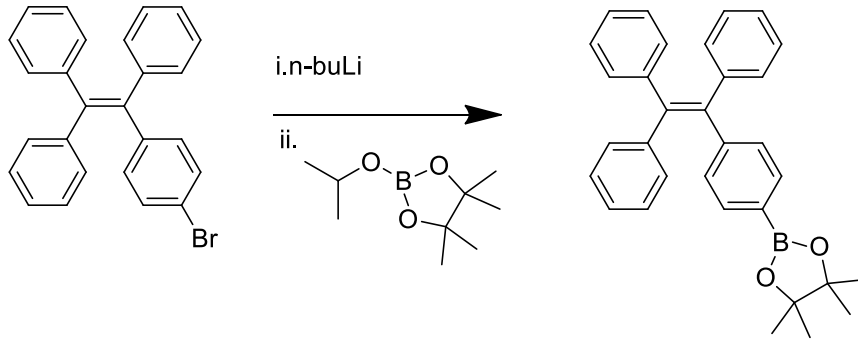


¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.45 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.39 (dt, *J* = 3.6, 1.8 Hz, 8H), 7.31 – 7.24 (m, 9H) ppm.



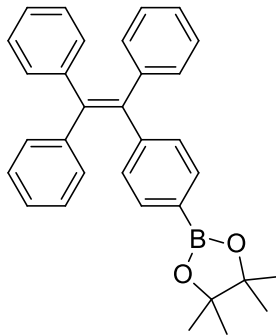
Şekil 5.15 Bileşik 9'un ^1H NMR spektrumu.

5.11 4,4,5,5-Tetrametil-2-(4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)-1,3,2-dioksaborolan
Bileşğinin Sentezi (Bileşik 10, C₃₂H₃₁BO₂)

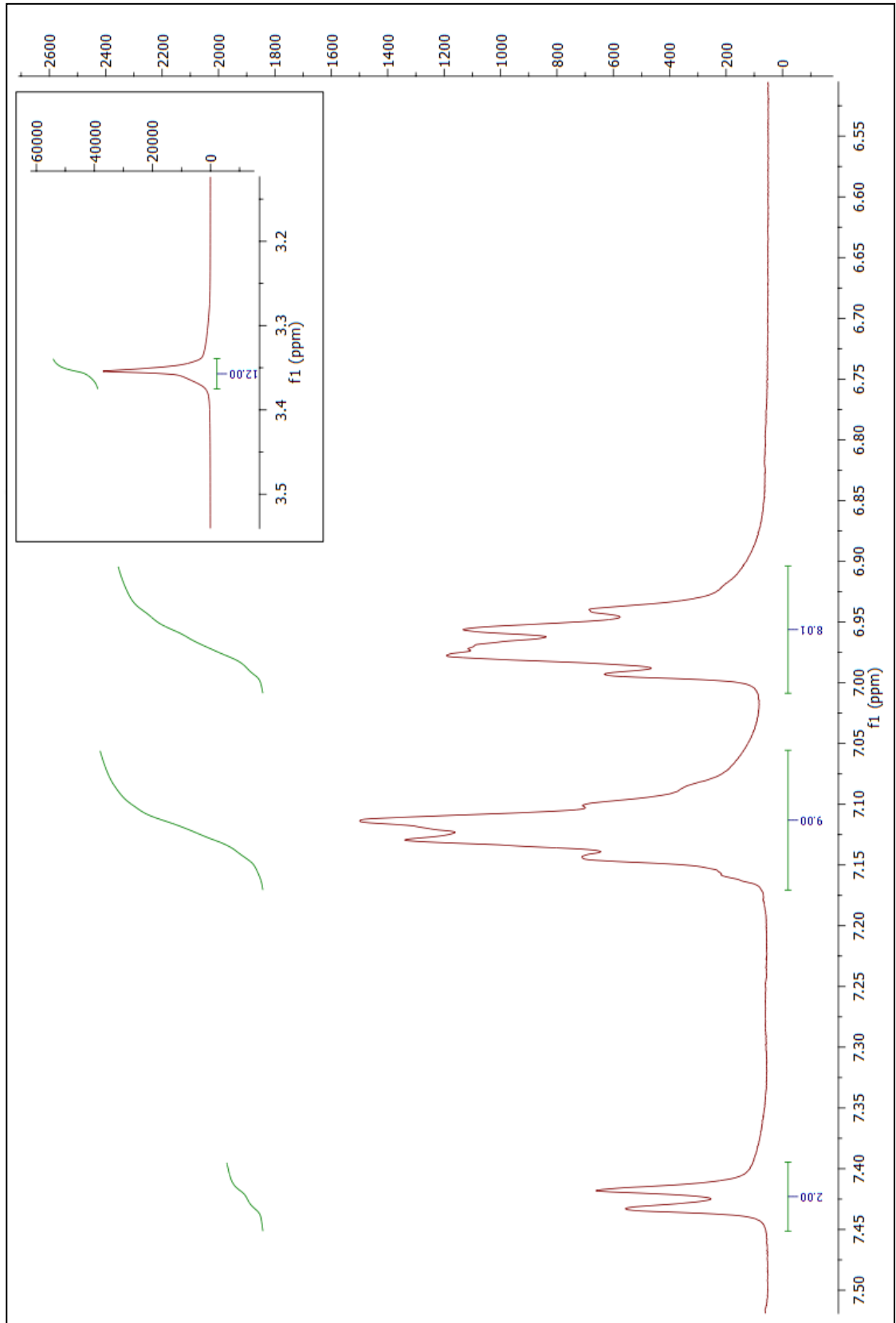


(2-(4-Bromofenil)eten-1,1,2-triyil)tribenzen (2.1 g, 5 mmol) 60 mL kuru THF içinde çözüldü ve 2.5 M *n*-BuLi (2.5 mL, 6.25 mmol), -78 °C'de ve azot atmosferinde damla damla eklendi. Bir saat -78 °C'de karıştırıldıktan sonra 2-isopropoksi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan (2.05 mL, 10 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 1 saat aynı sıcaklıkta karışmaya devam etti. 12 saat oda sıcaklığında azot altında karışma devam etti. Doygun NH₄Cl çözeltisi ile sonlandırıldı. Diklorometan ile ekstraksiyon (3x300 mL) yapıldı, tuzlu su ile yıkandı. NaSO₄ üzerinde kurutulduktan sonra solvent dönerli buharlaştırmada uçuruldu. Diklorometan ve metanol karışımından kristallendirilerek beyaz katı saf ürün % 75 verimle elde edildi [89].

5.11.1 Bileşik 10'un Spektroskopik Analiz Verileri

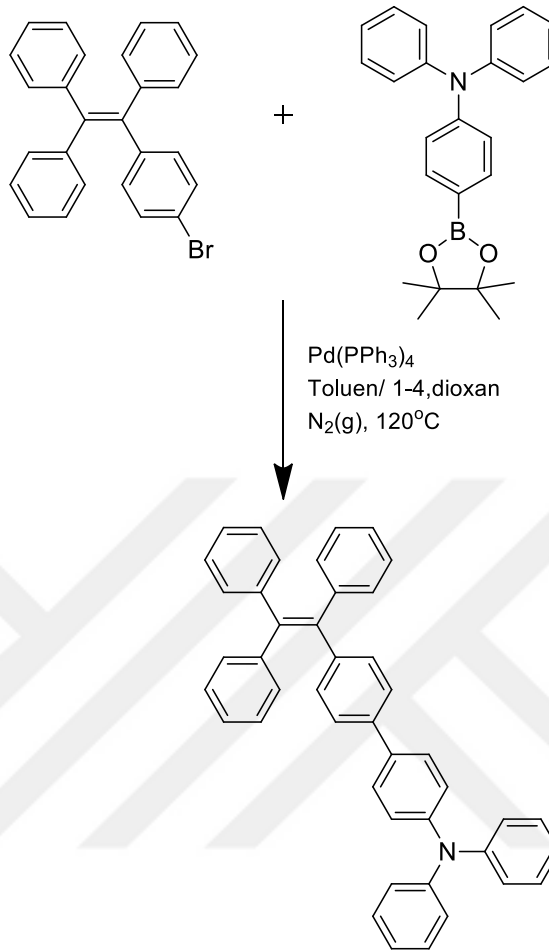


¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ= 7.43 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.12 (dd, *J* = 14.5, 6.7 Hz, 9H), 6.97 (dt, *J* = 16.1, 8.0 Hz, 8H), 3.35 (s, 12H) ppm.



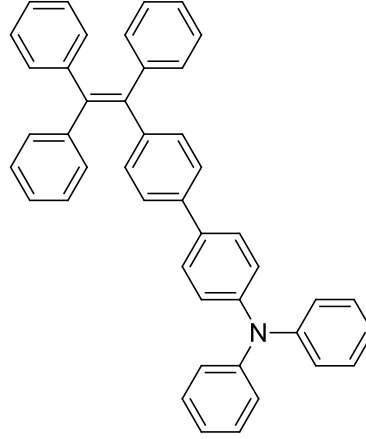
Şekil 5.16 Bileşik 10'un ^1H NMR spektrumu.

5.12 *N,N*-Difenil-4'-(1,2,2-trifenilvinil)-[1,1'-bifenil]-4-amin Bileşiğinin Sentezi
(Bileşik 11, C₄₄H₃₃N)



Literatürde verilen yöntem modifiye edilerek (2-(4-bromofenil)eten-1,1,2-triyil)tribenzen (0.825 g, 2 mmol), *N,N*-diphenil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)anilin (0.58 g, 2 mmol) ve Pd(PPh₃)₄ (molce % 0.05, 0.11 g) schlenk reaktörüne alınıp vakum yapılarak oksijenden uzaklaştırıldı. Üzerine 5 mL 2 M K₂CO₃ çözeltisi, 60 mL 4:1 toluen:1,4-dioksan ilave edilerek yarım saat N₂ altında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı hava girişine engel olacak şekilde sıkıca kapatılarak 120 °C'de 48 saat karıştırmaya bırakıldı. Reaksiyon bitiminde karışım celite'den süzülen karışımın solvent dönerli buharlaştırıcıda uçurulduktan sonra ham ürüne diklorometan ile ekstraksiyon (3x200 mL) yapıldı, tuzlu su ile yıkandı. NaSO₄ üzerinde kurutulduktan sonra solvent dönerli buharlaştırıcıda uçuruldu. Ham ürün kolon kromatografisinde (silikajel) hekzan/diklorometan (7:1) solvent karışımı ile saflaştırılarak yeşil parlak katı saf ürün % 66 verimle elde edildi [5].

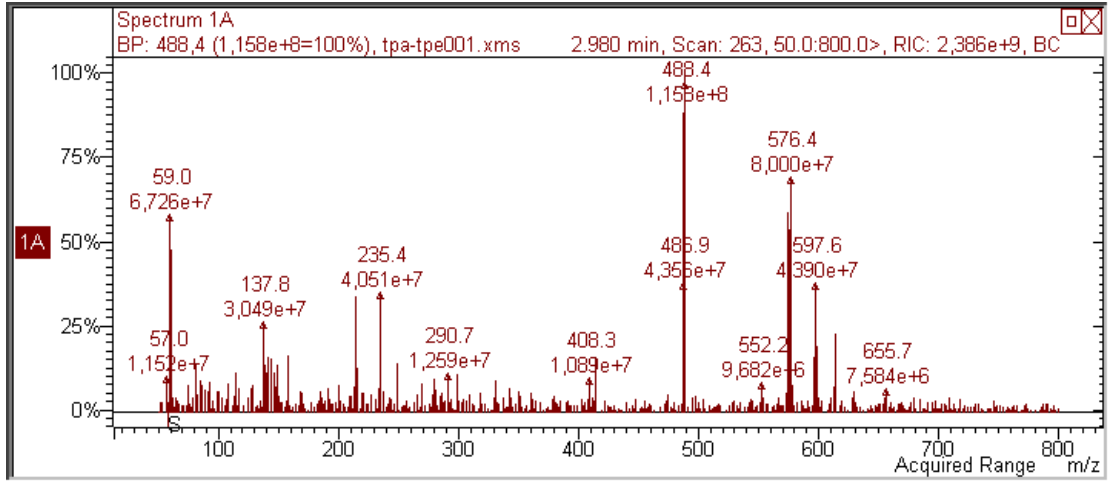
5.12.1 Bileşik 11'in Spektroskopik Analiz Verileri



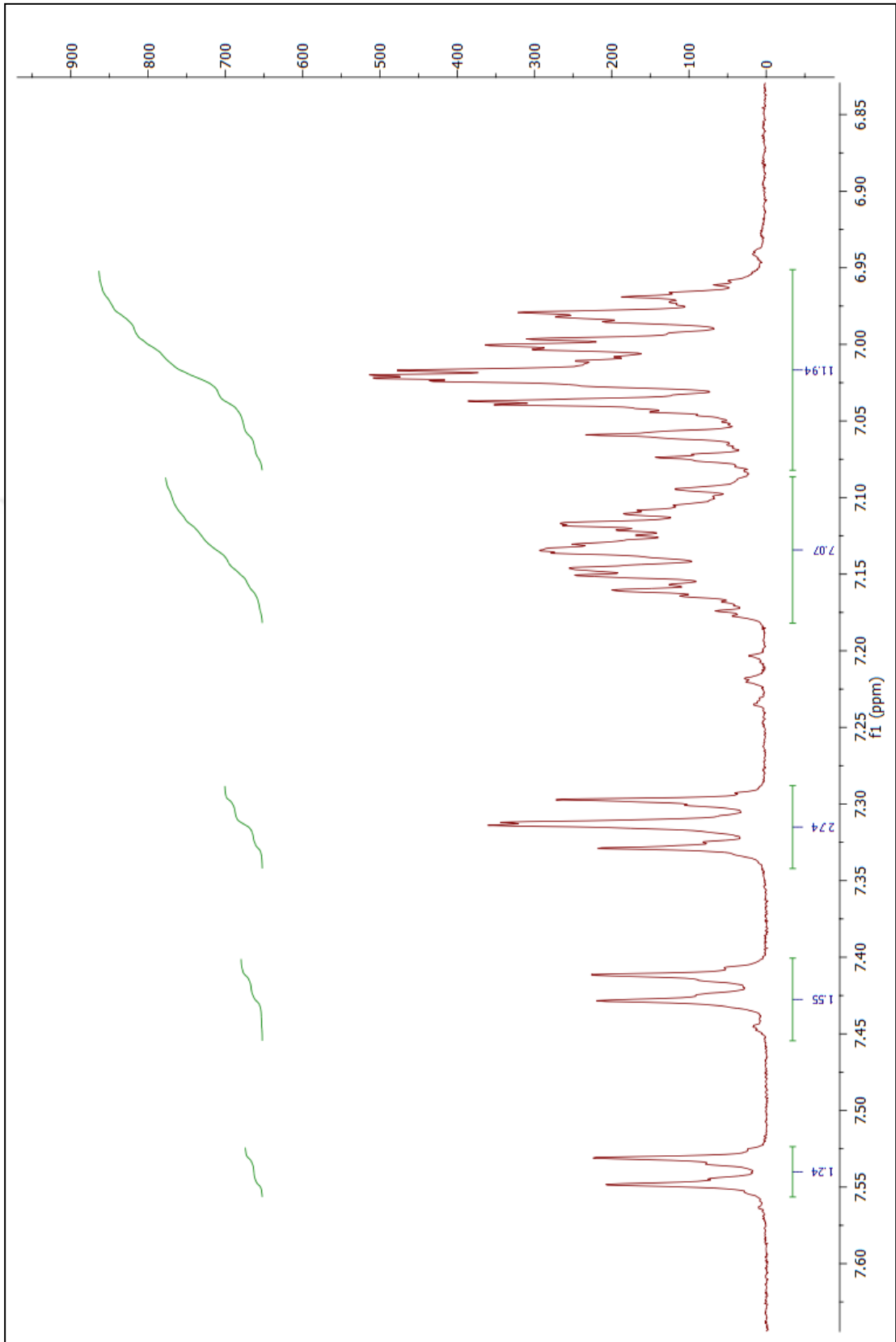
¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ = 7.54 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.43 (t, J = 8.5 Hz, 3H), 7.31 (dd, J = 8.4, 7.5 Hz, 4H), 7.18 – 7.09 (m, 10H), 7.08 – 6.95 (m, 16H) ppm.

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-d₆): δ = 147.00, 146.67, 143.22, 143.16, 141.78, 140.63, 140.18, 137.39, 133.29, 131.24, 130.71, 130.64, 129.54, 127.87, 127.82, 127.76, 127.34, 126.55, 125.32, 124.09, 123.23, 123.20 ppm.

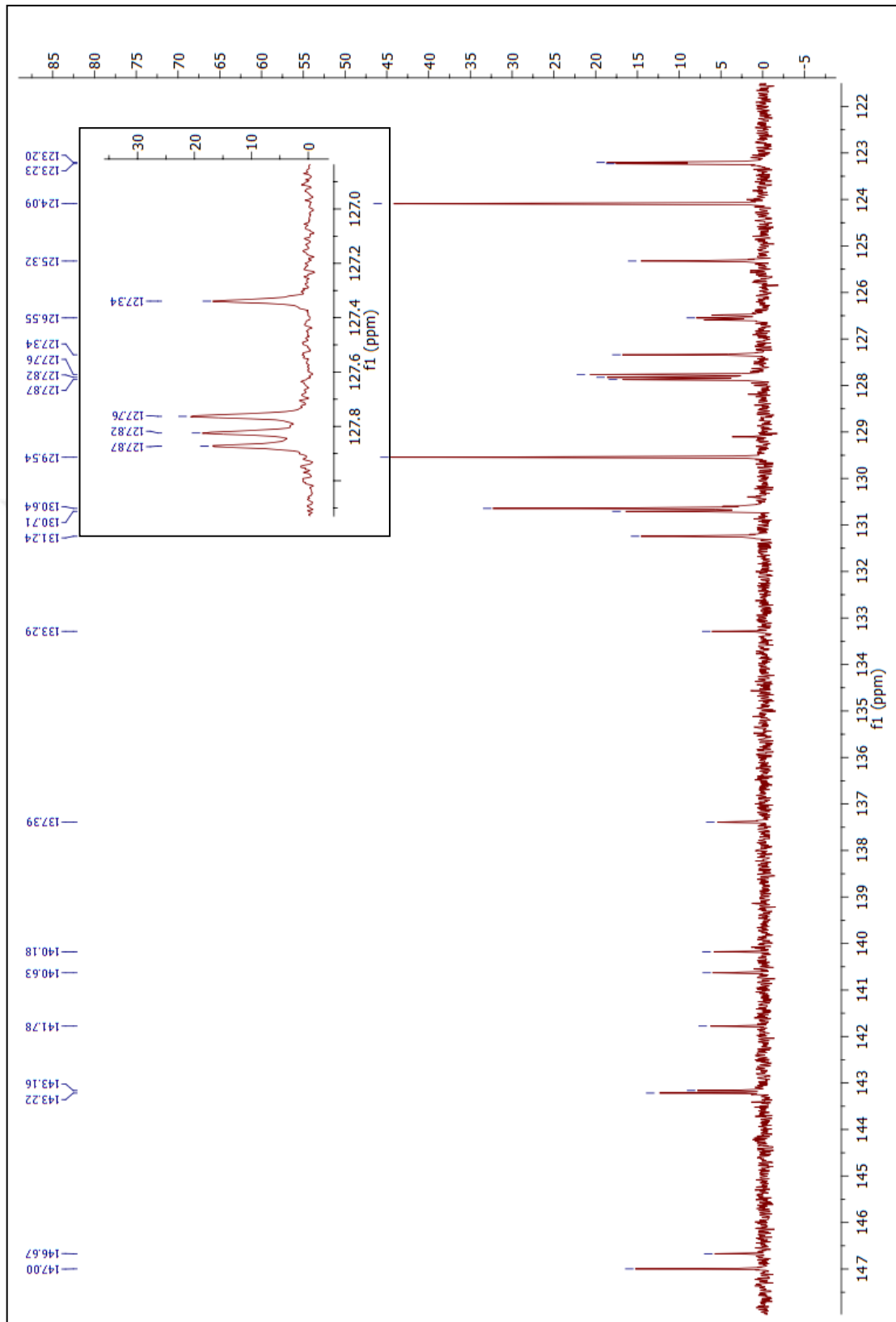
MS (m/z): [$M^+ 1$] C₄₄H₃₃N için hesaplanan, 575.74; bulunan 576.4.



Şekil 5.17 Bileşik 11'in MS spektrumu.

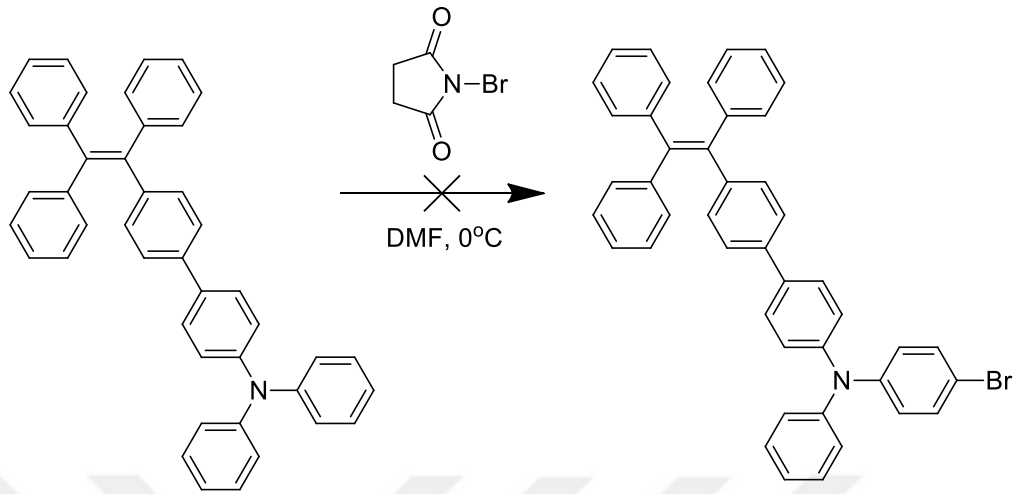


Şekil 5.18 Bileşik 11'in ^1H NMR spektrumu.



5.13 *N*-(4-Bromofenil)-*N*-fenil-4'-(1,2,2-trifenilvinil)-[1,1'-bifenil]-4-amin

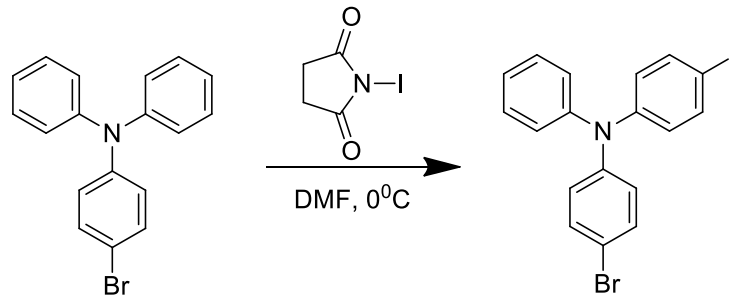
Bileşik 12, C₄₄H₃₂BrN



N,N-difenil-4'-(1,2,2-trifenilvinil)-[1,1'-bifenil]-4-amin (0.2 g, 0.35 mmol), 5 mL DMF içinde çözüldü ve balon folyo ile sarılarak ışıktan korundu. Ardından 0 °C'de buz banyosunda soğutuldu. Bu çözeltiye *N*-bromosüksinimid (NBS) (0.07 g, 0.38 mmol) karanlıkta hızlı bir şekilde tartılarak reaksiyon ortamına eklendi ve aynı sıcaklıkta 4 saat karıştırıldı. Daha sonra ürün suda çöktürülerek filtre edildi. Reaksiyon sonunda hedeflenen Bileşik 11'i mono bromlamaktı. Ancak reaksiyon sonucunda yapılan TLC kontrolünde ve yapılan analiz sonuçlarında reaksiyon ürünün trifenilamin ünitesinde bulunan fenil gruplarının aktif olan iki para pozisyonun da bromlanarak, dibrom oluşuma gitmeyi tercih ettiği görüldü.

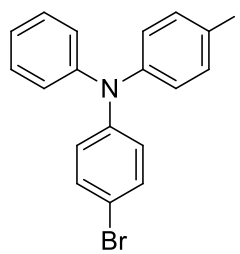
NBS miktarı değiştirilerek; 1 eq, 0.95 eq, 0.8 eq olacak şekilde denemeler yapıldı. Bunun yanı sıra solvent değişikliğine gidilerek etil asetat, asetik asit gibi çeşitli çözücüler de denendi. Ancak reaksiyonun mono bromda kalması sağlanamadı. Yöntem değişikliğine gidilmeye karar verildi.

5.14 4-Bromo-*N*-(4-iyodofenil)-*N*-fenilanilin Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 13, C₁₉H₁₄BrI)

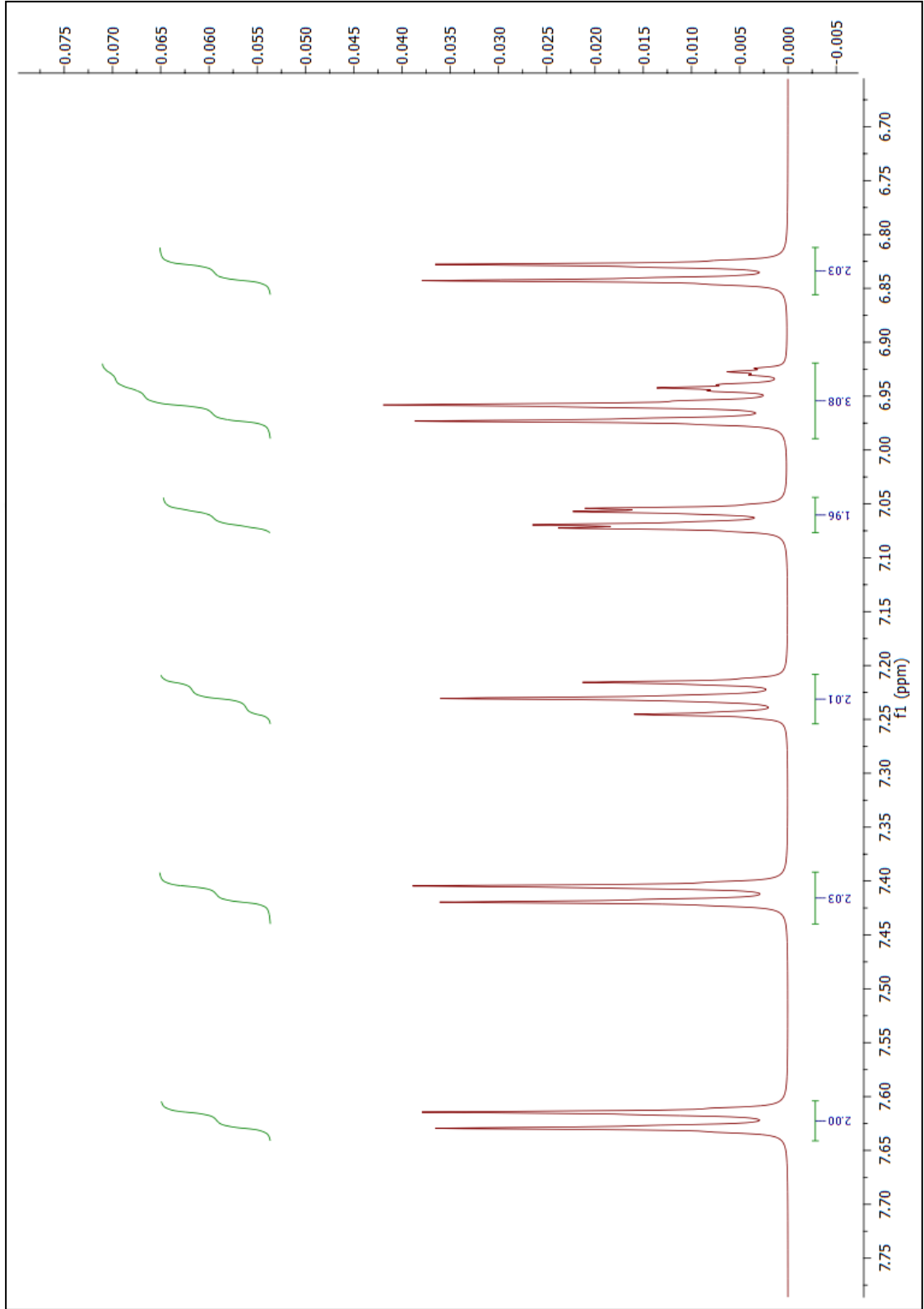


4-bromo-*N,N*-difenilanilin (0.3 g, 0.92 mmol) 5 mL DMF içinde çözüldü ve balon folyo ile sarılarak ışıktan korundu. Ardından 0°C'de buz banyosunda soğutuldu. Bu çözeltiyeye *N*-iyodosüksinimid (0.21 g, 1.0 mmol) karanlıkta hızlı bir şekilde tartılarak reaksiyon ortamına eklendi ve aynı sıcaklıkta (0 °C) 4 saat karıştırıldı. Daha sonra ürün suda çöktürülmesi denendi ancak başarılı olunamadı. Diklorometan ile ekstraksiyon (3x300 mL) yapıldı, ortamdaki elementer iyotun fazlasından kurtulmak amacıyla Na₂S₂O₃ ile yıkandı. NaSO₄ üzerinde kurutulduktan sonra solvent dönerli buharlaştırıcıda uçuruldu. Açık sarı renkte viskoz ürün % 80 verimle elde edildi.

5.14.1 Bileşik 13'ün Spektroskopik Analiz Verileri

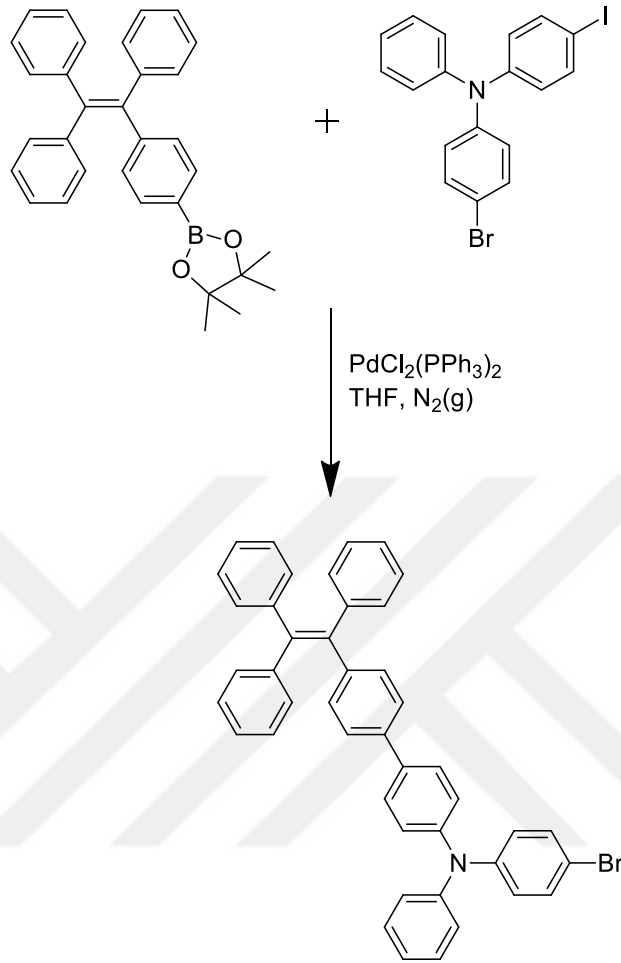


¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ= 7.62 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.41 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.23 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.06 (dd, *J* = 7.6, 1.5 Hz, 2H), 6.99 – 6.92 (m, 3H), 6.84 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H) ppm.



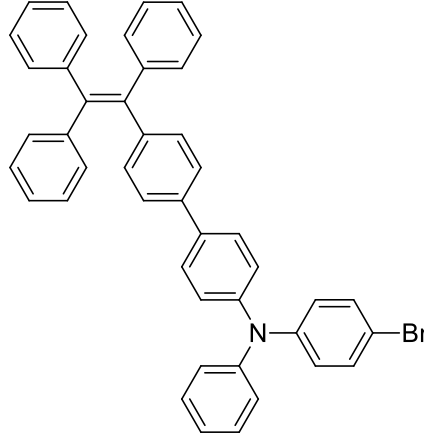
Şekil 5.20 Bileşik 13'ün ^1H NMR spektrumu.

5.15 *N*-(4-Bromofenil)-*N*-fenil-4'-(1,2,2-trifenilvinil)-[1,1'-bifenil]-4-amin
Bileşğinin Sentezi (Bileşğik 12, C₄₄H₃₂BrN)



4-Bromo-*N*-(4-iyodofenil)-*N*-fenilanilin (0.33 g, 0.73 mmol), 4,4,5,5-tetrametil-2-(4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)-1,3,2-dioksaborolan (0.41 g, 0.88 mmol) PdCl₂(PPh₃)₂ (molce % 0.05, 0.08 g) schlenk reaktörüne alınıp vakum yapılarak oksijenden uzaklaştırıldı. Üzerine 10 mL 2 M K₂CO₃ çözeltisi, 25 mL THF ilave edilerek yarım saat N₂ altında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı hava girişine engel olacak şekilde sıkıca kapatılarak oda sıcaklığında de 3 gün karıştırılmaya bırakıldı. Reaksiyon bitiminde karışım celite'den süzülen karışımın solvent dönerli buharlaştırıcıda uçurulduktan sonra ham ürüne diklorometan ile ekstraksiyon (3x200 mL) yapıldı, tuzlu su ile yıkandı. NaSO₄ üzerinde kurutulduktan sonra solvent dönerli buharlaştırıcıda uçuruldu. Ham ürün kolon kromatografisinde (silikajel) *n*-hekzan/diklorometan (7:1) solvent karışımı ile saflaştırılarak yeşil-sarı parlak katı saf ürün % 55 verimle elde edildi.

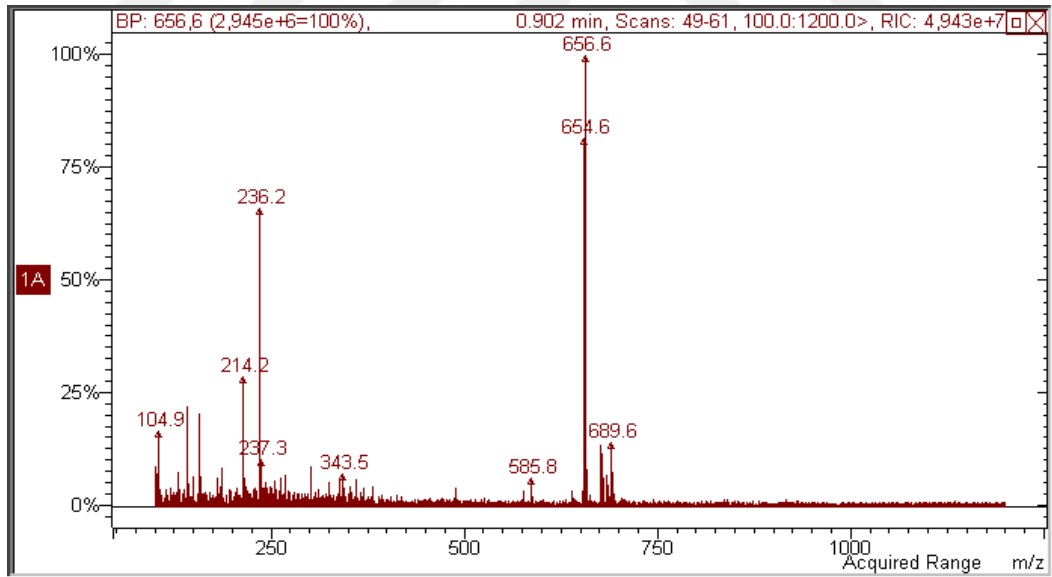
5.15.1 Bileşik 12'in Spektroskopik Analiz Verileri



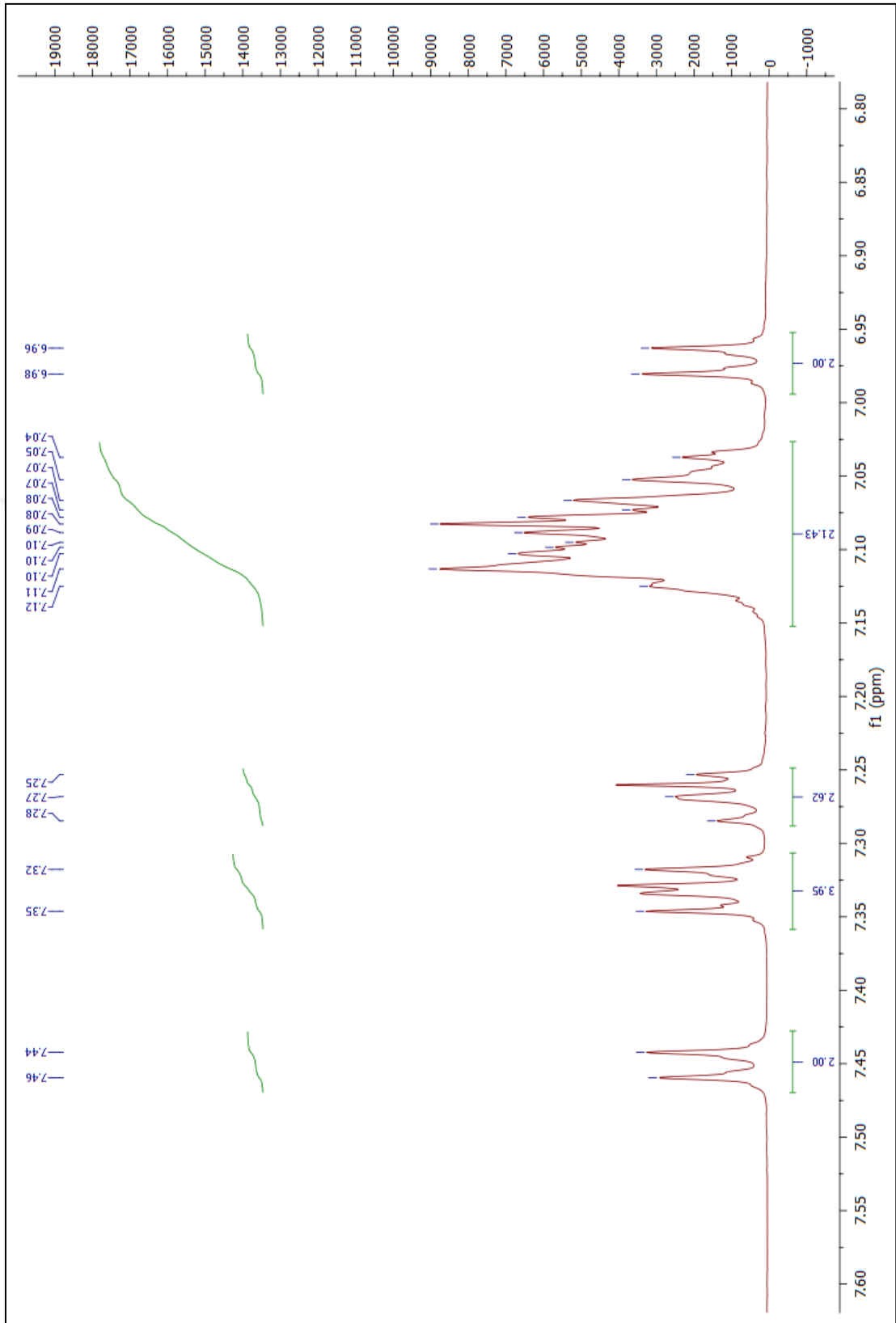
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.45 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.33 (d, J = 14.2 Hz, 4H), 7.27 (dd, J = 9.9, 5.9 Hz, 2H), 7.08 (ddt, J = 17.9, 14.6, 6.7 Hz, 22H), 6.97 (d, J = 8.8 Hz, 2H) ppm.

^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3): δ = 147.35, 146.98, 146.69, 143.90, 142.61, 141.20, 140.69, 138.23, 135.38, 132.34, 131.95, 131.49, 129.56, 127.88, 127.78, 126.60, 125.84, 125.43, 124.66, 124.42, 123.53 ppm.

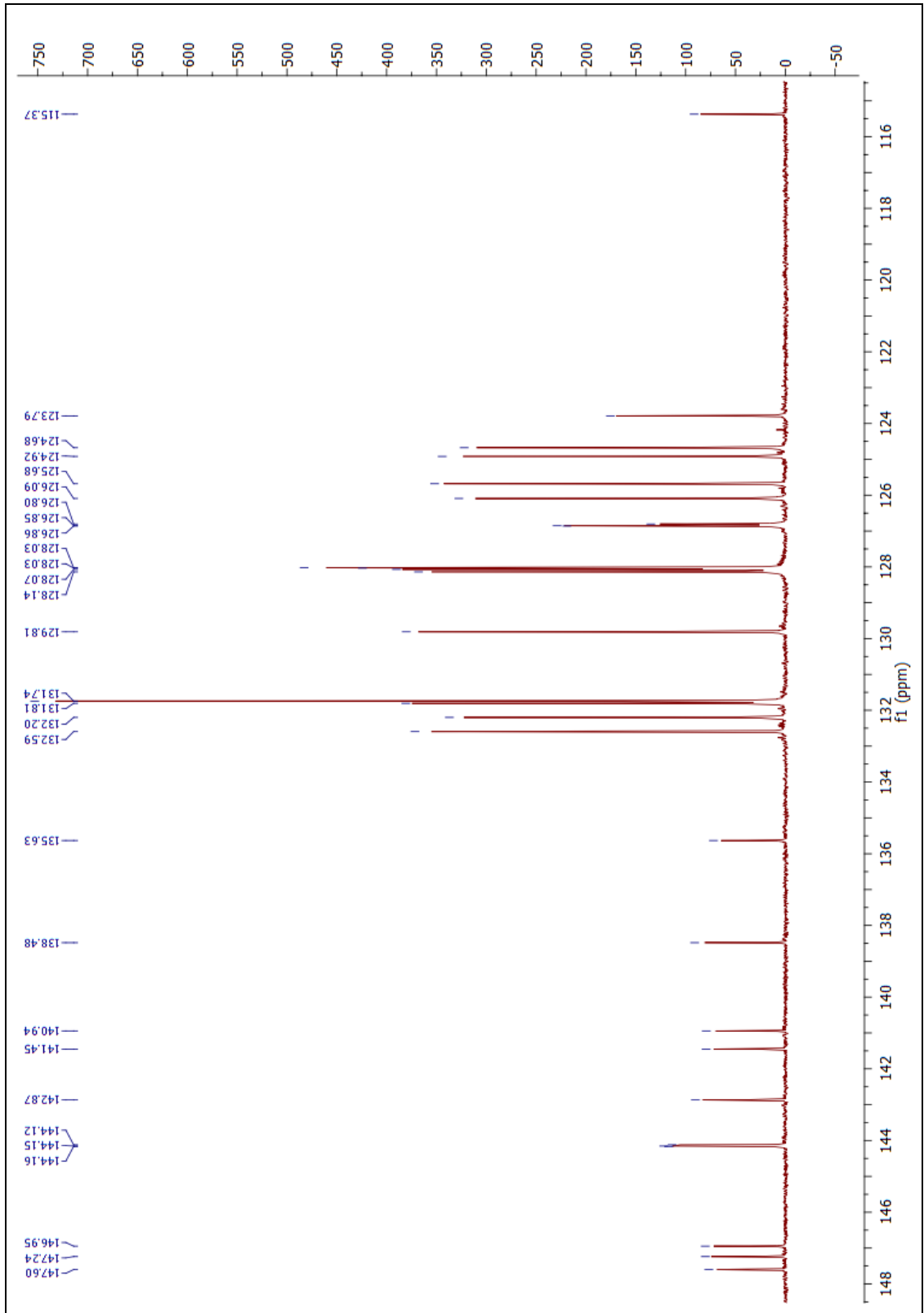
MS (m/z): [$\text{M}^+ 2$] $\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{BrN}$ için hesaplanan 654.64; bulunan $\text{M}+2=656.6$.



Şekil 5.21 Bileşik 12'nin MS spektrumu.

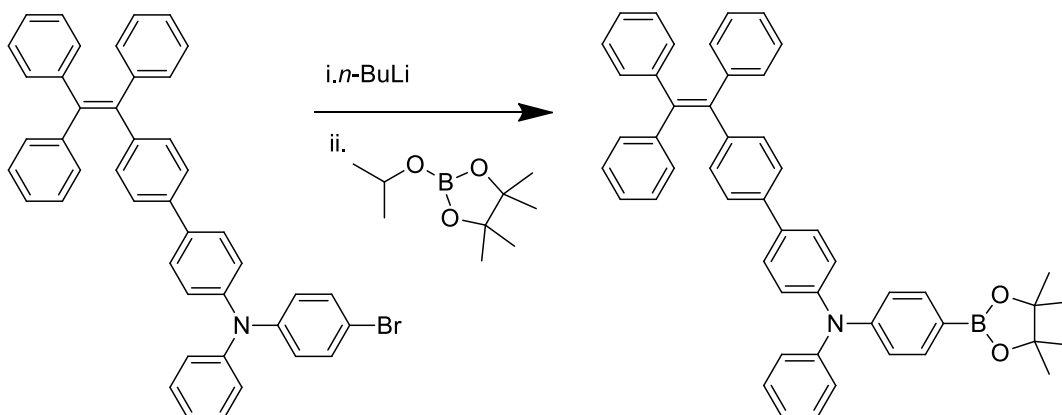


Şekil 5.22 Bileşik 12'nin ^1H NMR spektrumu.



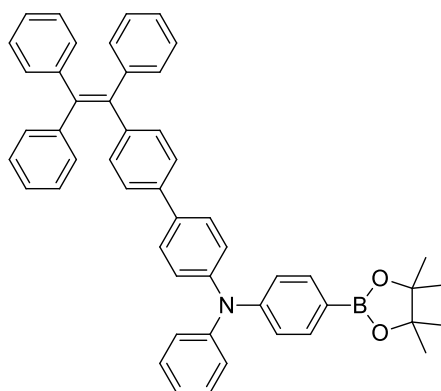
Şekil 5.23 Bileşik 12'nin ^{13}C NMR spektrumu.

5.16 N-Fenil-N-(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)fenil)-4'-(1,2,2-trifenilvinil)-[1,1'-bifenil]-4-amin Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 14, C₅₀H₄₄BNO₂)

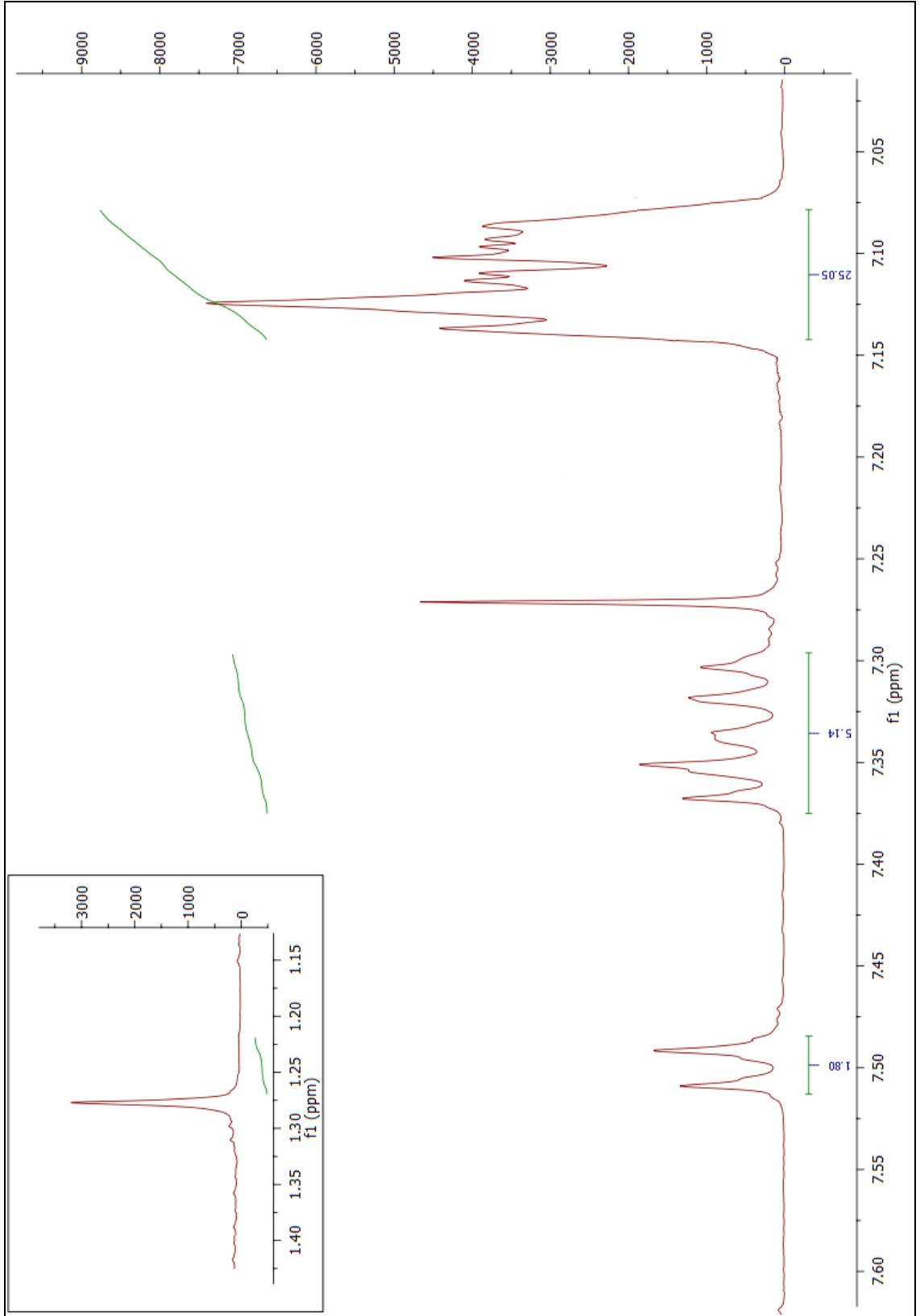


N-(4-bromofenil)-N-fenil-4'-(1,2,2-trifenilvinil)-[1,1'-bifenil]-4-amin (0.1 g, 0.3 mmol) 60 mL kuru THF içinde çözüldü ve 2.5 M *n*-BuLi (0.18 ml, 0.46 mmol), -78 °C'de ve azot atmosferinde damla damla eklendi. Bir saat -78 °C'de karıştırıldıktan sonra 2-isopropoksi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan (0.13 mL, 0.61 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 1 saat aynı sıcaklıkta karışmaya devam etti. 12 saat oda sıcaklığında azot altında karışma devam etti. Doygun NH₄Cl çözeltisi ile sonlandırıldı. Diklorometan ile ekstraksiyon (3x300 mL) yapıldı, tuzlu su ile yıkandı. NaSO₄ üzerinde kurutulduktan sonra solvent dönerli buharlaştırıcıda uçuruldu.

5.16.1 Bileşik 14'ün Spektroskopik Analiz Verileri

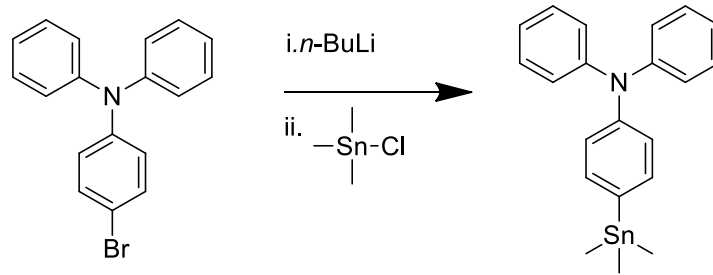


¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ= 7.50 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.38 – 7.30 (m, 5H), 7.14 – 7.08 (m, *J* = 6.2 Hz, 25H), 1.28 (s, 12H) ppm.



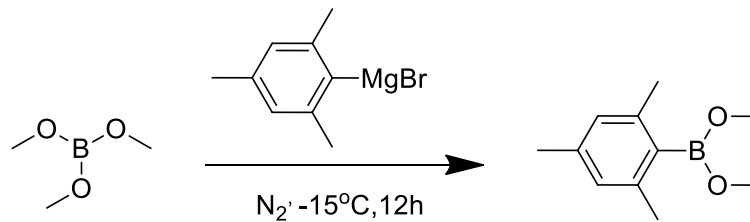
Şekil 5.24 Bileşik 14'ün ^1H NMR spektrumu.

5.17 *N,N*-Difenil-4-(trimetilkalay)anilin Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 15, C₂₁H₂₃NSn)



4-bromo-*N,N*-difenilanilin (2 g, 6.17 mmol) 35 mL kuru THF içinde çözüldü ve ortama *N,N,N',N'*-Tetrametiletildiamin (TEMED) (0.72 g, 6.17 mmol) ilave edildi. 1.6 M *n*-BuLi (4.63 mL, 7.41 mmol), -78 °C'de ve azot atmosferinde damla damla eklendi. Bir saat -78 °C'de karıştırıldı ve -40 °C'de 1M trimetilkalay klorür (18.51 mL, 18.51 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 1 saat aynı sıcaklıkta karışmaya devam etti. 12 saat oda sıcaklığında azot altında karışma devam etti. Doygun NH₄Cl çözeltisi ile sonlandırıldı. Diklorometan ile ekstraksiyon (3x200 mL) yapıldı, tuzlu su ile yıkandı. NaSO₄ üzerinde kurutulduktan sonra solvent dönerli buharlaştırıcıda uçuruldu ve sarı renkte viskoz ürün elde edildi. 1 gün boyunca vakum altında bekletilerek kalayın fazlası uzaklaştırıldı. Daha fazla bir saflaştırma yapılmadan kullanıldı [52].

5.18 Dimetil Mesitilboronat Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 16, C₁₁H₁₇BO₂)

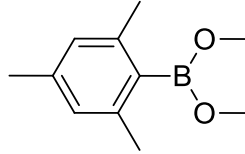


Dimetil mesitilboronat sentezi literatürde verilen yöntem modifiye edilerek tek aşamada sentezlenir. Trimetoksiborat (6 g, 0.06 mmol) kuru eter ile azot altında üç boyunlu balona alındı. Üzerine 70 ml kuru dietileter ilave edildi. Karışım halinde iken, balon -15 °C'de tuz-buz banyosuna yerleştirildi. Isıl dengenin ardından, 1 M eterdeki mesitil magnezyum bromür (15 mL, 0.06 mmol) çözeltisinden azot altındaki karışım damlatma hunusinden ilave edildi. 12 saat karışımın ardından oluşan yoğun tuz filtre edilip *n*-pentan ile yıkandı ve derişik hale getirildi.

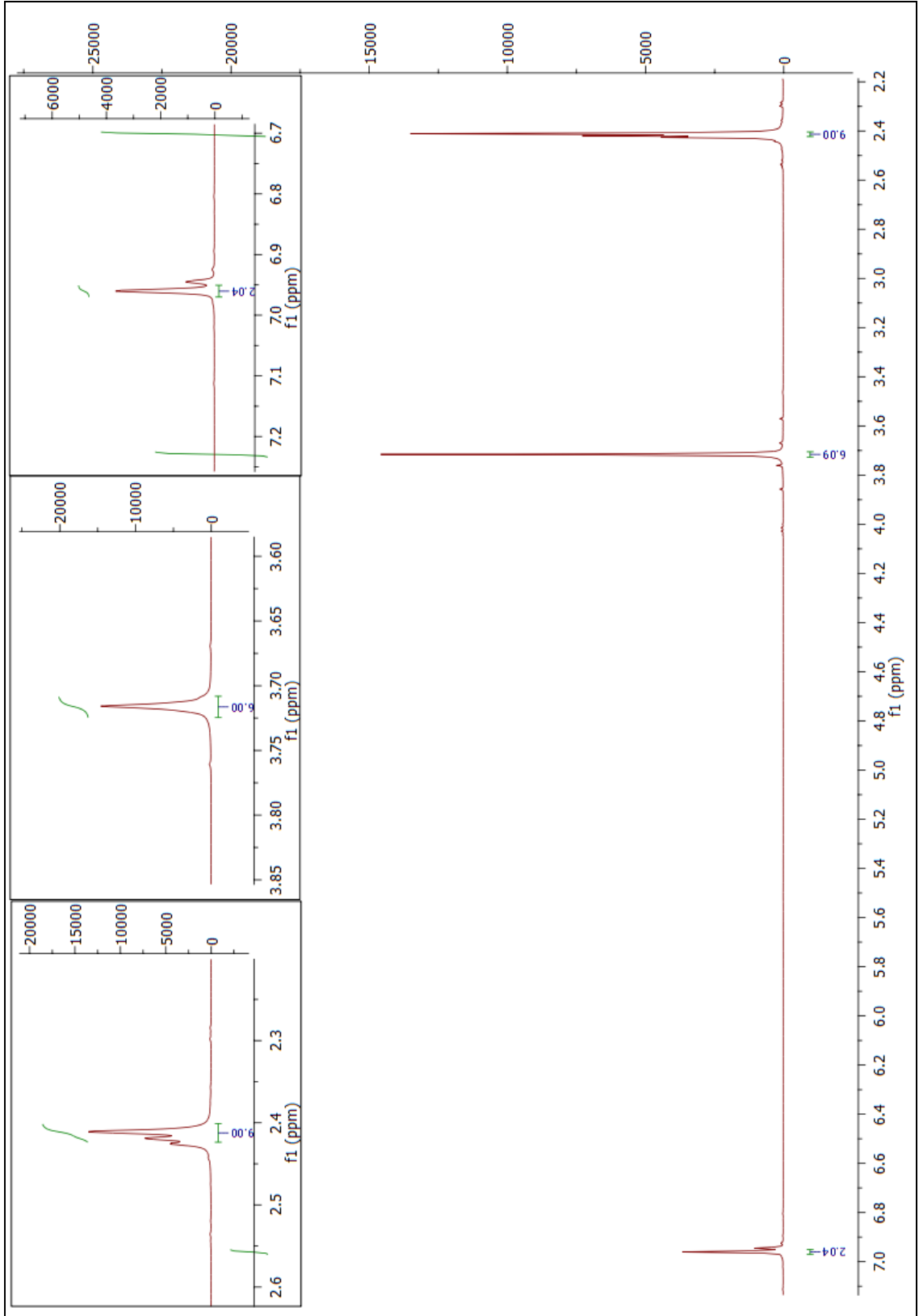
Çözücülerin uzaklaştırılmasının ardından kalan kahverengi sıvı 100 mm Kugelrohr destilasyon sistemini kullanarak 1 mmHg 72 °C'de distillenerek renksiz viskoz sıvı % 57 verimle elde edildi.

Ürün hızlı bozunduğu için azot altında ve soğuk bir ortamda saklandı [89, 90].

5.18.1 Bileşik 16'nın Spektroskopik Analiz Verileri

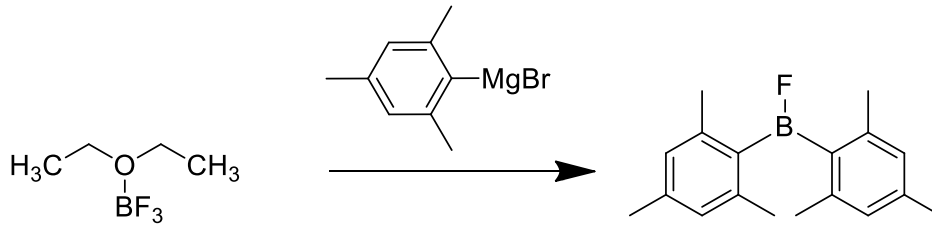


¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 6.96 (s, 2H), 3.72 (s, 6H), 2.41 (d, J = 4.1 Hz, 9H) ppm.



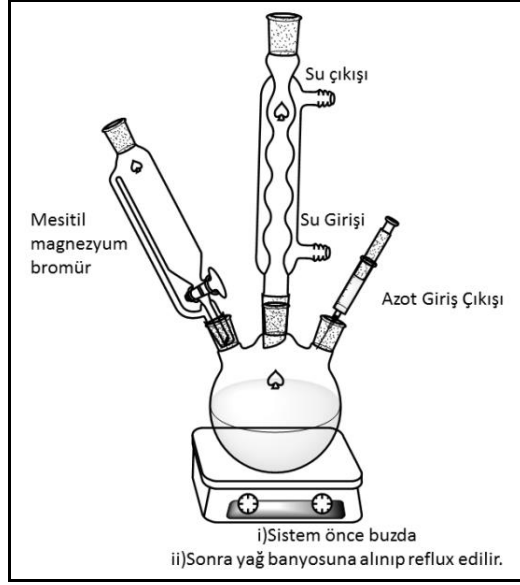
Şekil 5.25 Bileşik 16'nın ^1H NMR spektrumu.

5.19 Dimesitilbor Florür Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 17, C₁₈H₂₄BF)



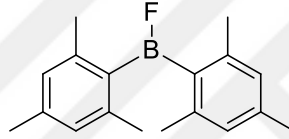
Başlangıç malzemeleri ve ürün havaya karşı çok reaktif için sistem çok iyi izole edilmiştir. Önceden kurutulmuş 3 boyunlu balona azot altında 50 mL dietileter alındı ve üzerine 6.23 mL borontriflorür dietileterat eklendi. Reaksiyon sistemi buz banyosuna alındı. 50 mL mesitil magnezyumbromür damlatma hunisi ile buz banyosundaki reaksiyon sistemine damlatma 1.5 saatte tamamlanacak şekilde eklenmiştir. Ekleme tamamlandıktan sonra sistem oda sıcaklığına ısıtıldı ve sonrasında 3 saat kaynatıldı. Kaynama işleminden sonra reaksiyon tekrar oda sıcaklığına alındı. Sistem tamamiyle izole edilip -20 °C'de bir gece bekletildi. Ertesi gün siyah renkteki çökeltiler dipte kalacak şekilde süzüntü faz enjektör yardımı ile önceden kurutulmuş bir balona alındı ve vakum altında çözücü uzaklaştırıldı. *N*-heksan ile yıkama yapılarak azot altında süzülerek siyah katılardan ayrıldı. Elverişsiz koşullar nedeniyle beyaz katı saf ürün yaklaşık % 5-10 verimle elde edildi.

Proton NMR ile karakterize edildi. Ancak verimin çok düşük olması ve deneysel çalışma kapsamında oldukça kullanılması sebebiyle ticari olarak alınması planlanmıştır.

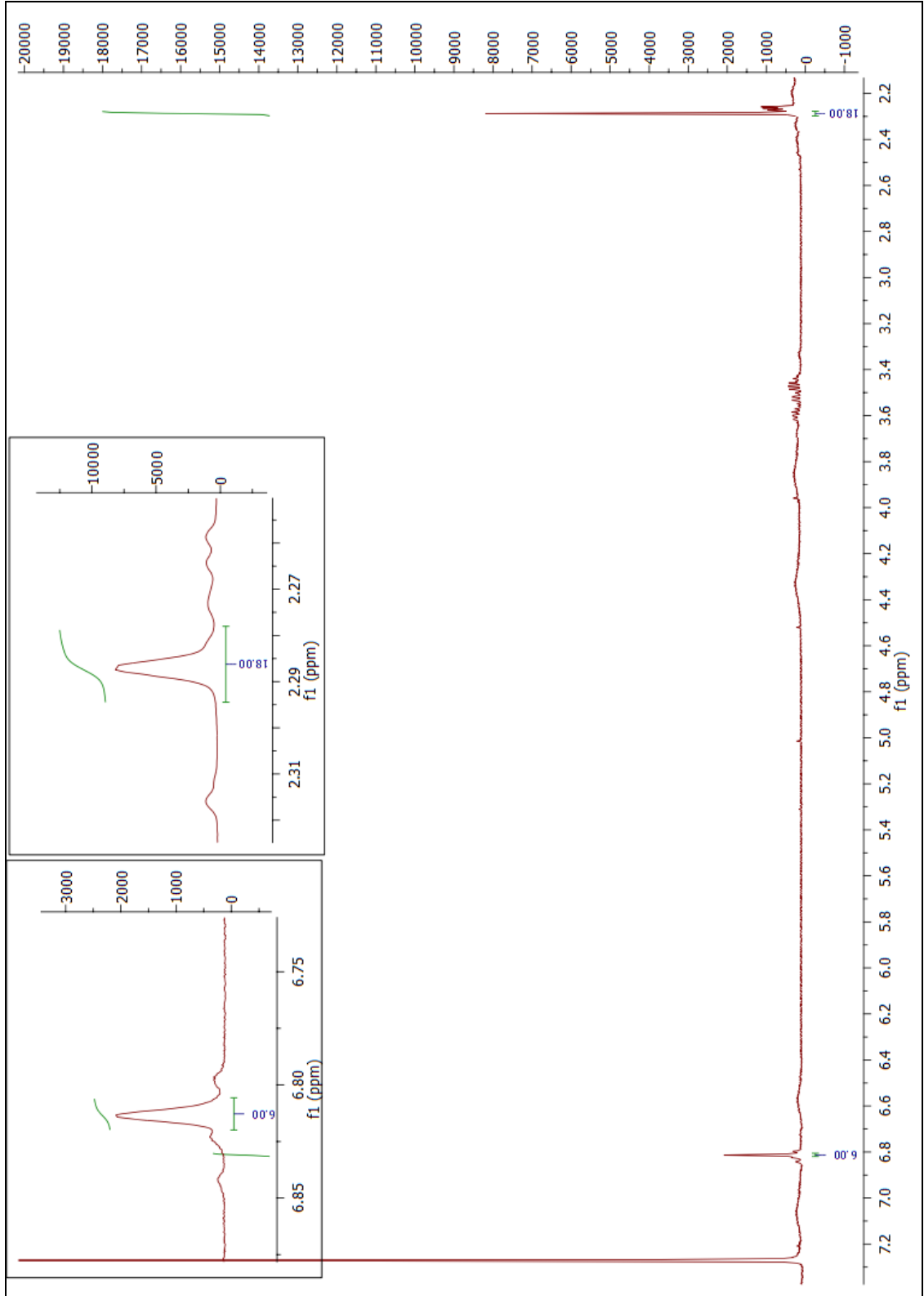


Şekil 5.26 Dimesitilboron florür reaksiyon düzeneği.

5.19.1 Bileşik 17'nin Spektroskopik Analiz Verileri

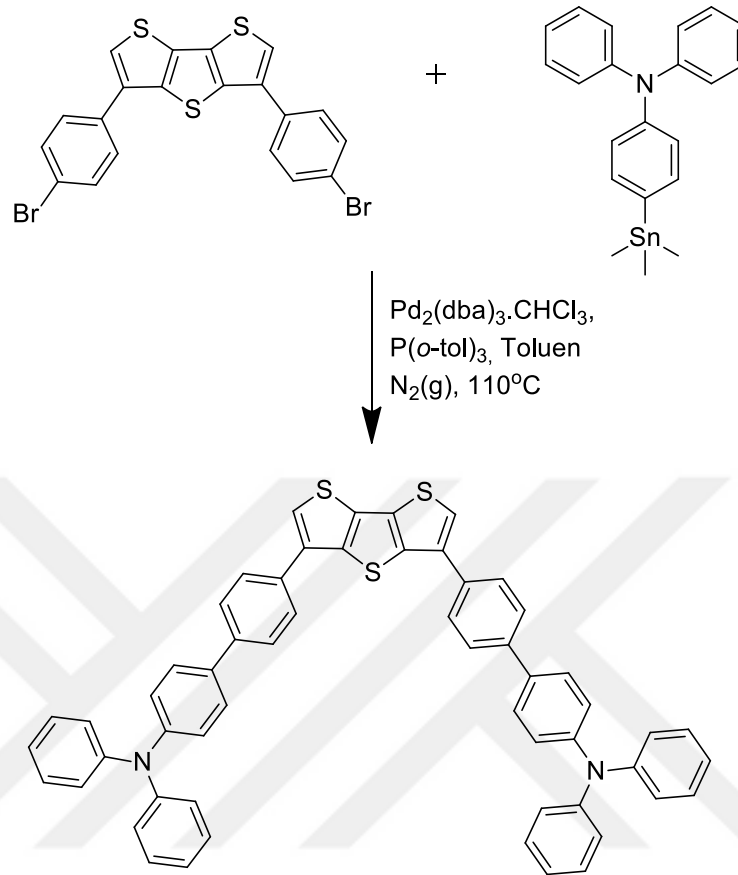


^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 6.81 (s, 2H), 2.29 (s, 18H) ppm.



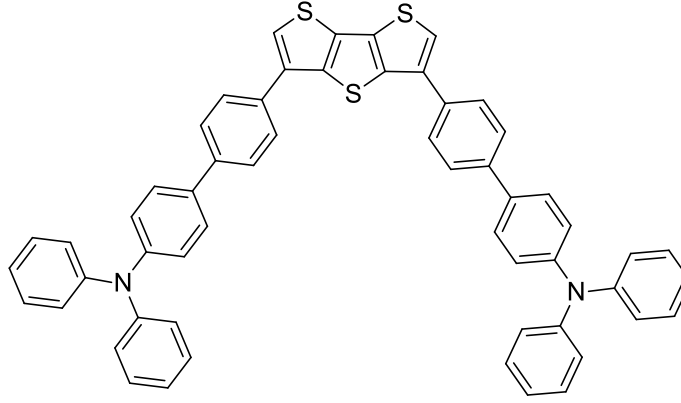
Şekil 5.27 Bileşik 17'nin ^1H NMR spektrumu.

5.20 4',4'''-(Ditiyeno[3,2-*b*:2',3'-*d*]tiyofen-3,5-diil)bis(*N,N*-difenil-[1,1'-bifenil]-4-amin) Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 18 , C₅₆H₃₈N₂S₃)



3,5-Bis(4-bromofenil)ditiyeno[3,2-*b*:2',3'-*d*]tiyofen (0.2 g, 0.4 mmol) ve *N,N*-difenil-4-(trimetilkalay)anilin (0.32 g, 0.8 mmol) tartılıp schlenck reaktörüne alındı. $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.033 g, 0.031 mmol) ve $\text{P}(o\text{-tol})_3$ (0.035 g, 0.11 mmol) eklendi. Ardından reaktörün içerisindeki hava boşaltılıp, 20 mL tolüen eklendikten sonra azot atmosferi altında 30 dk karıştırıldı. Reaksiyon karışımı hava girişine engel olacak şekilde sıkıca kapatılarak 110°C 'de 48 saat karışmaya bırakıldı. Reaksiyon bitiminde karışım celite'den süzülen karışımın solvent dönerli buharlaştırıcıda uçurulduktan sonra ham ürüne diklorometan ile ekstraksiyon (3x200 mL) yapıldı, tuzlu su ile yıkandı. NaSO_4 üzerinde kurutulduktan sonra solvent dönerli buharlaştırıcıda uçuruldu. Ham ürün kolon kromatografisinde (silikajel) *n*-hekzan/diklorometan (10:1) solvent karışımı ile saflaştırılarak beyaz katı saf ürün % 40 verimle elde edildi.

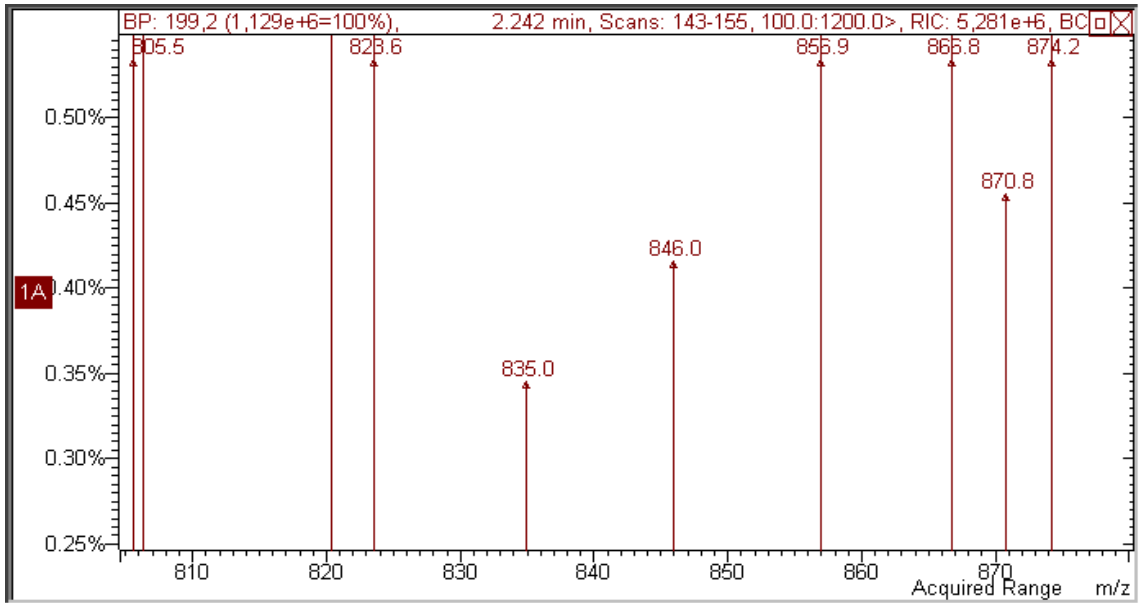
5.20.1 Bileşik 18'in Spektroskopik Analiz Verileri



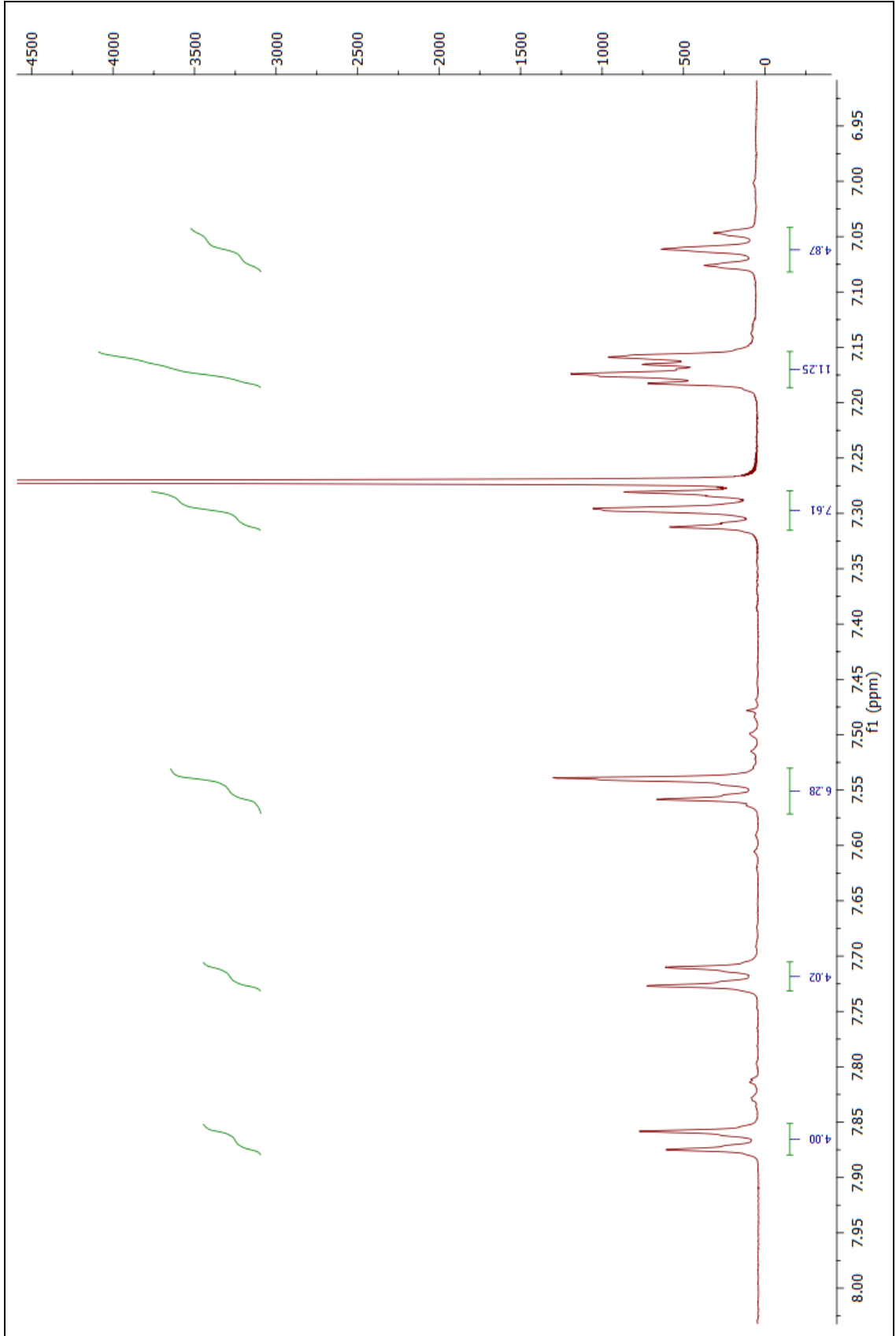
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.87 (d, J = 8.3 Hz, 4H), 7.72 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 7.55 (d, J = 9.7 Hz, 6H), 7.29 (dd, J = 12.7, 5.2 Hz, 7H), 7.17 (dd, J = 8.1, 3.8 Hz, 12H), 7.06 (t, J = 7.3 Hz, 5H) ppm.

^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3): δ = 147.61, 147.43, 140.14, 139.91, 135.52, 134.18, 132.88, 131.49, 129.30, 127.61, 127.15, 126.90, 124.55, 123.73, 123.05, 121.09 ppm.

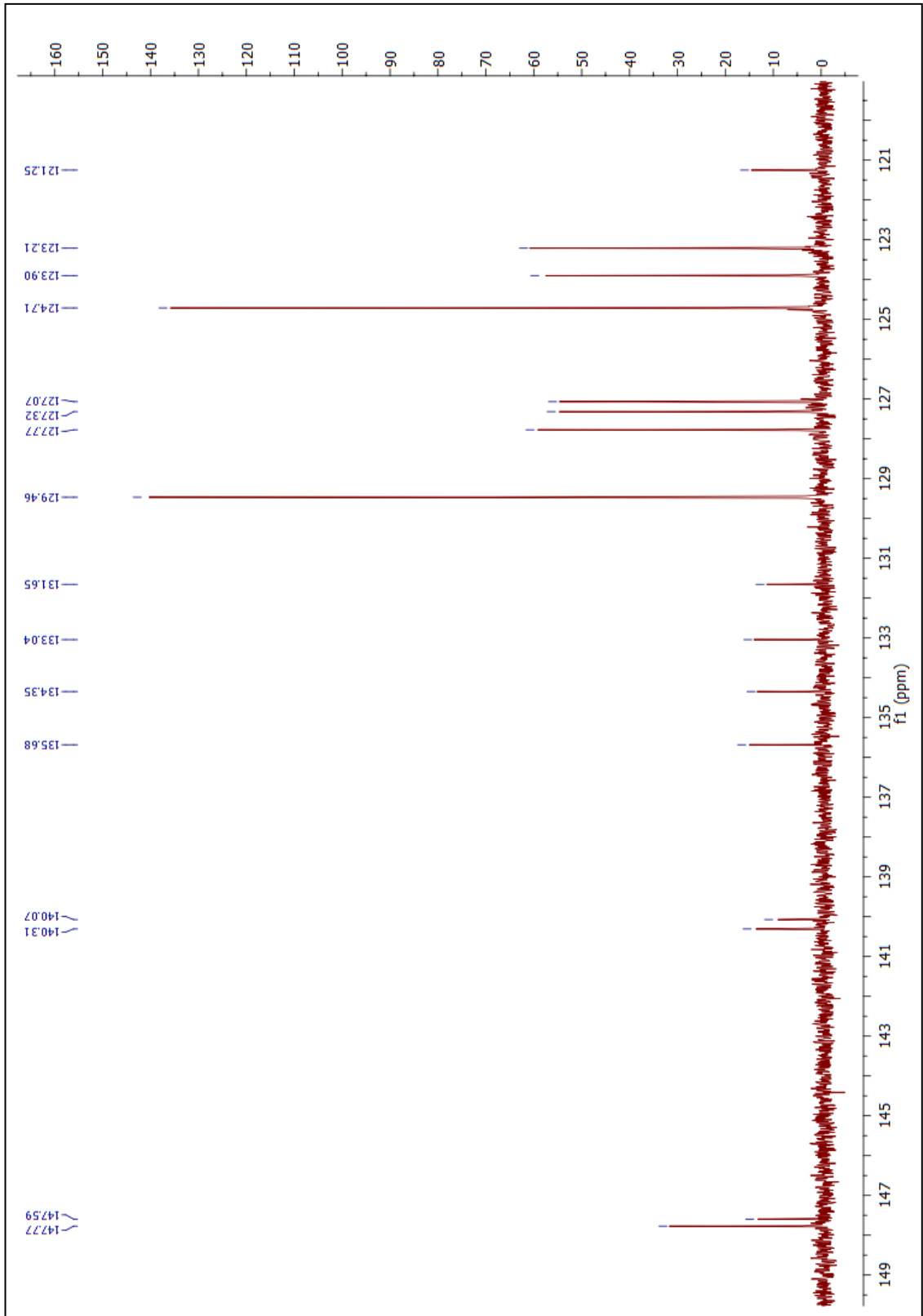
MS (m/z): [$\text{M}^+ 1$] $\text{C}_{56}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{S}_3$ hesaplanan, 835.11; bulunan, 835.



Şekil 5.28 Bileşik 18'in MS spektrumu.

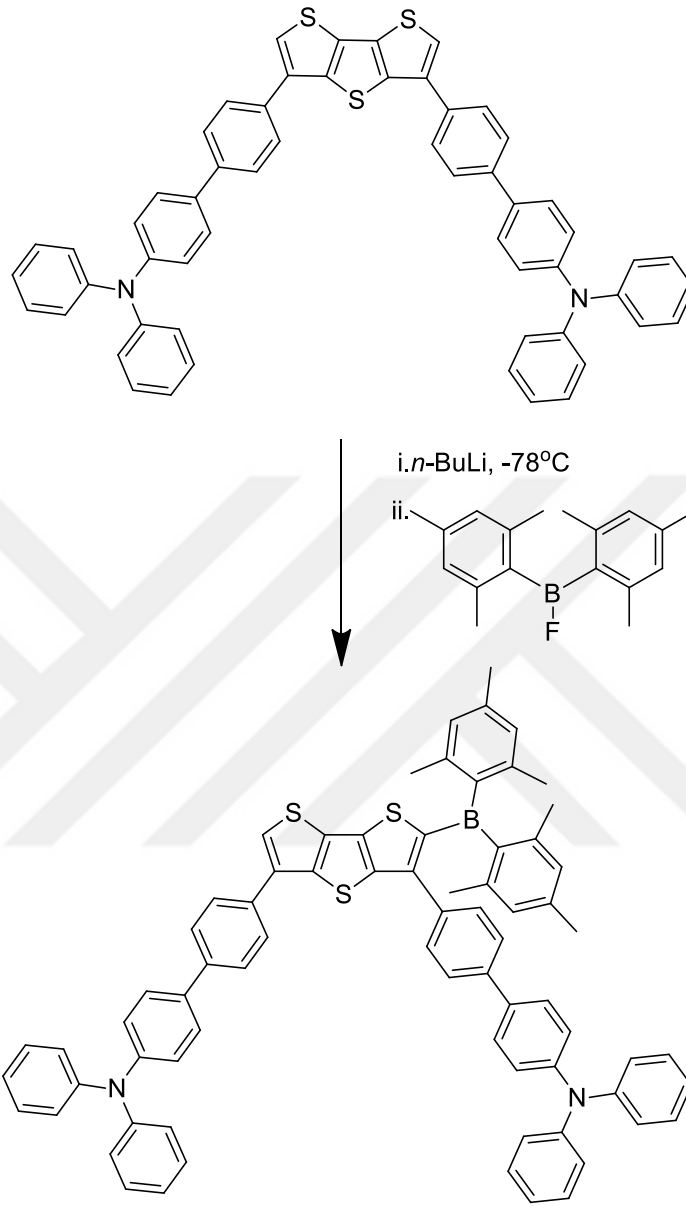


Şekil 5.29 Bileşik 18'in ^1H NMR spektrumu.



Şekil 5.30 Bileşik 18'in ^{13}C NMR spektrumu.

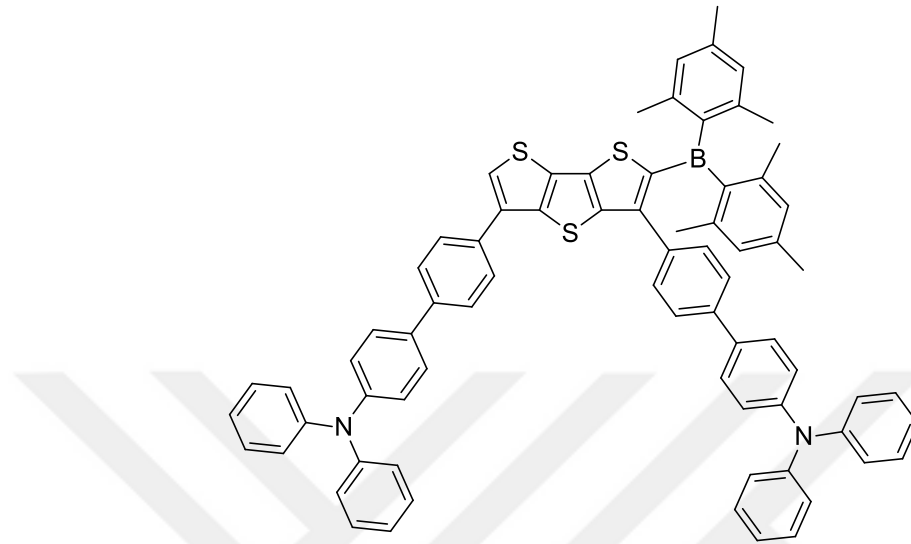
5.21 4,4'''-(2-(Dimesitilboril)ditiyeno[3,2-*b*:2',3'-*d*]tiyofen-3,5-diil)bis(*N,N*-difenil-[1,1'-bifenil]-4-amin) Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 19, C₇₄H₅₉BN₂S₃)



4',4'''-(Ditiyeno[3,2-*b*:2',3'-*d*]tiyofen-3,5-diyl)bis(*N,N*-difenil-[1,1'-bifenil]-4-amin) (0.1 g, 0.12 mmol) 15 mL kuru THF içinde çözüldü. 1.6 M *n*-BuLi (0.3 mL, 0.48 mmol), -78 °C'de ve azot atmosferinde damla damla eklendi. Bir saat boyunca -78 °C'de karışan reaksiyon, oda sıcaklığına getirildi. Bu şekilde oda sıcaklığında 1 saat daha karıştı. Karışım tekrar -78° C'ye soğutuldu ve dimesitilbor florür (0.08 g, 2.8 mmol) eklendi. Reaksiyon 2 saat bu sıcaklıkta karıştıktan sonra, oda sıcaklığında 12 saat azot altında karışmaya bırakıldı. Diklorometan ile ekstraksiyon (3x200 mL) yapıldı, tuzlu su ile yıkandı. NaSO₄ üzerinde kurutulduktan sonra solvent dönerli buharlaştırıcıda

uçuruldu. Ham rn flaş kolon kromatografisinde (silikajel) *n*-hekzan/diklorometan (15:1) solvent karışımı ile saflaştırılarak yeşil katı saf ürün % 58 verimle elde edildi.

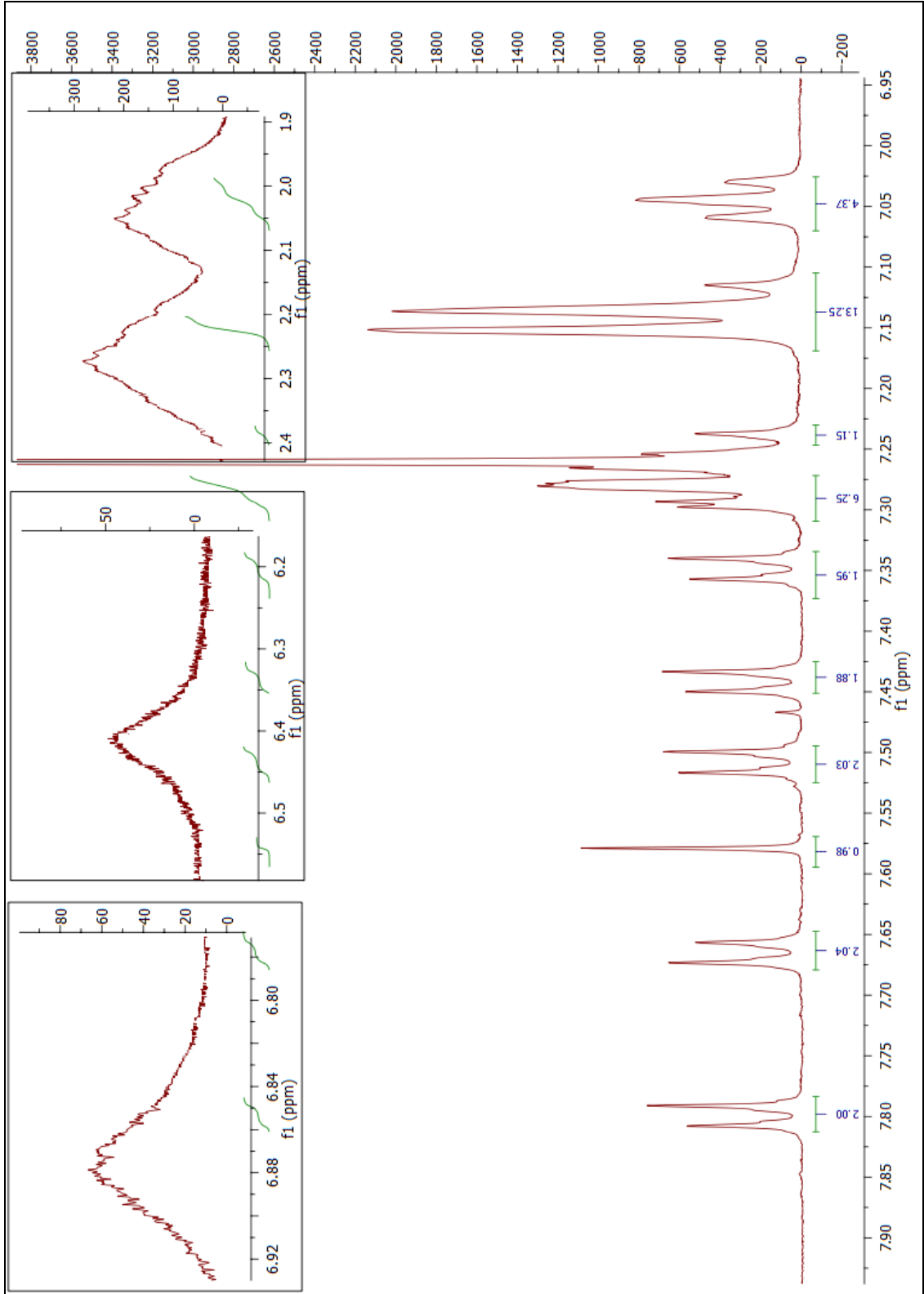
5.21.1 Bileşik 19'un Spektroskopik Analiz Verileri



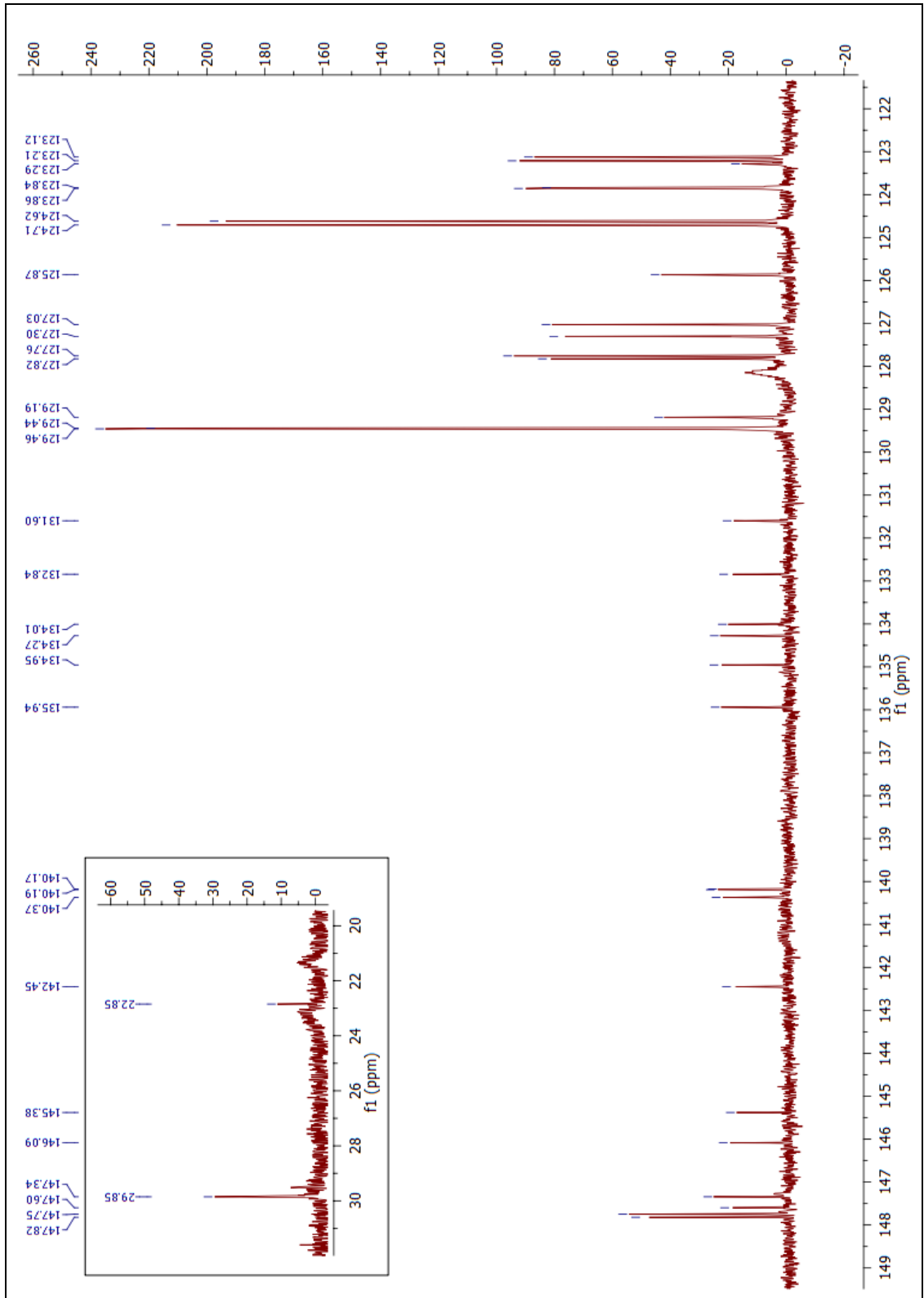
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.80 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.66 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.58 (s, 1H), 7.51 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 7.44 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.35 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.30 – 7.23 (m, 14H), 7.13 (t, *J* = 9.2 Hz, 7H), 7.04 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H), 6.87 (s, 2H), 6.41 (s, 2H), 2.26 (s, 9H), 2.05 (s, 9H) ppm.

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 147.82, 147.75, 147.60, 147.34, 146.09, 145.38, 142.45, 140.37, 140.19, 140.17, 135.94, 134.95, 134.27, 134.01, 132.84, 131.60, 129.46, 129.44, 129.19, 127.82, 127.76, 127.30, 127.03, 125.87, 124.71, 124.62, 123.86, 123.84, 123.29, 123.21, 123.12, 29.85, 22.85 ppm.

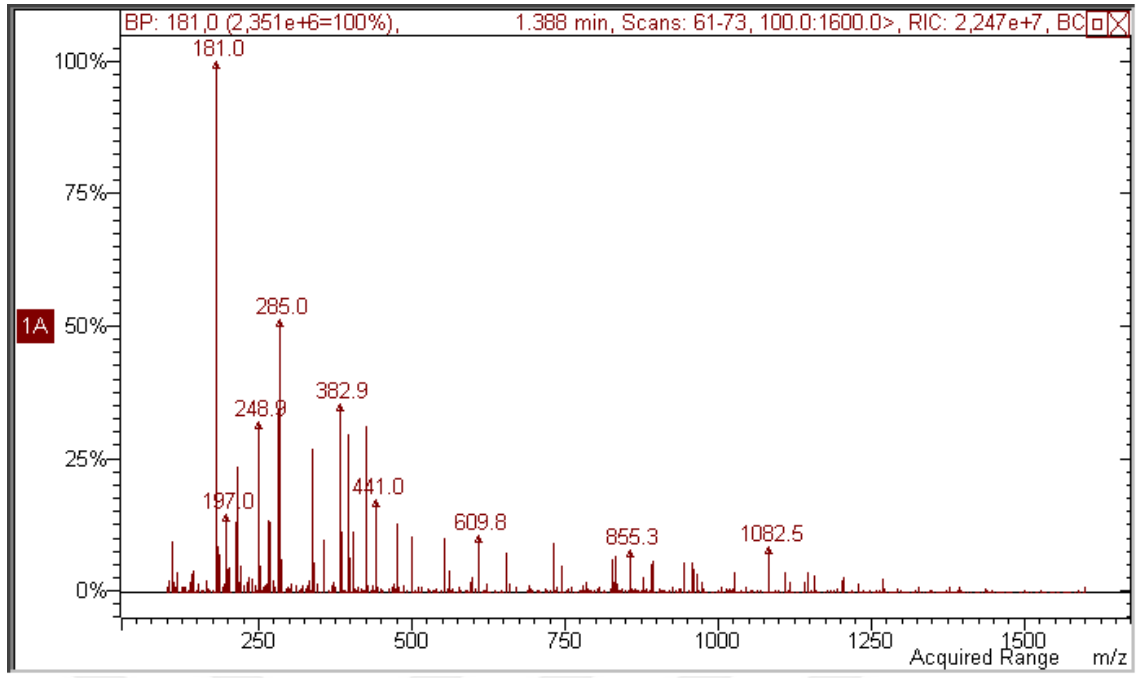
MS (*m/z*): [*M*⁺ 1] C₇₄H₅₉BN₂S₃ iin hesaplanan, 1083.28; bulunan, 1082.5.



Şekil 5.31 Bileşik 19'un ^1H NMR spektrumu.

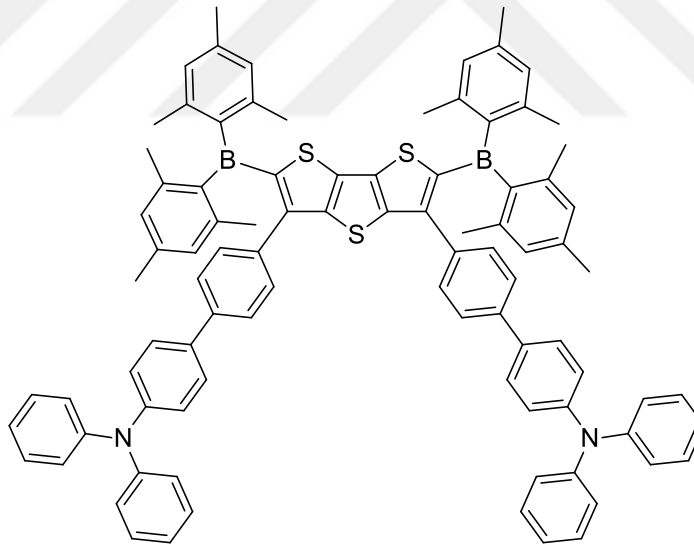
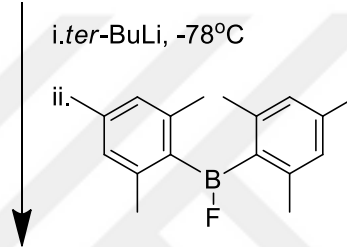
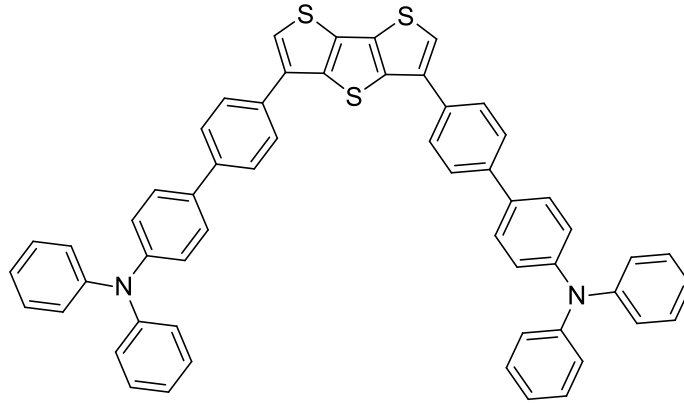


Şekil 5.32 Bileşik 19'un ^{13}C NMR spektrumu.



Şekil 5.33 Bileşik 19'un MS spektrumu.

5.22 4',4'''-(2,6-Bis(dimesitilboril)ditiyeno[3,2-*b*:2',3'-*d*]tiyofen-3,5-diil)bis(N,N-difenil-[1,1'-bifenil]-4-amin) Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 20, C₉₂H₈₀B₂N₂S₃)

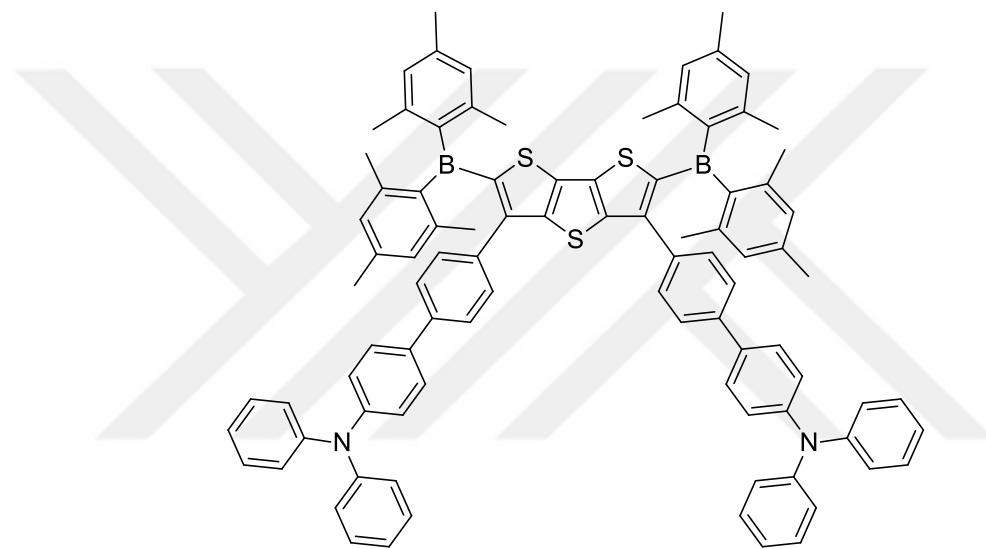


4',4'''-(Ditiyeno[3,2-*b*:2',3'-*d*]tiyofen-3,5-diyl)bis(N,N-difenil-[1,1'-bifenil]-4-amin) (0.1 g, 0.12 mmol) 15 mL kuru THF içinde çözüldü. 1.7 M *t*-BuLi (0.28 ml, 0.48 mmol), -78 °C'de ve azot atmosferinde damla damla eklendi. Bir saat boyunca -78 °C'de karışan reaksiyon, oda sıcaklığına getirildi. Bu şekilde oda sıcaklığında 1 saat daha karıştı. Karışım tekrar -78 °C'ye soğutuldu ve dimesitilbor florür (0.08 g, 0.28 mmol) eklendi. Bir saat sonrasında *t*-BuLi ve dimesitilboron florür ekleme işlemi bir önceki ekleme

süresi ve sıcaklıklarında tekrarlandı. Son olarak dimesitilboron florür eklemesinden sonra 2 saat bu sıcaklıkta karıştıktan sonra, oda sıcaklığında 12 saat azot altında karışmaya bırakıldı. Ertesi gün TLC kontrolü ile reaksiyon sonlandırıldı. Diklorometan ile ekstraksiyon (3x200 mL) yapıldı, tuzlu su ile yıkandı. NaSO₄ üzerinde kurutulduktan sonra solvent dönerli buharlaştırıcıda uçuruldu.

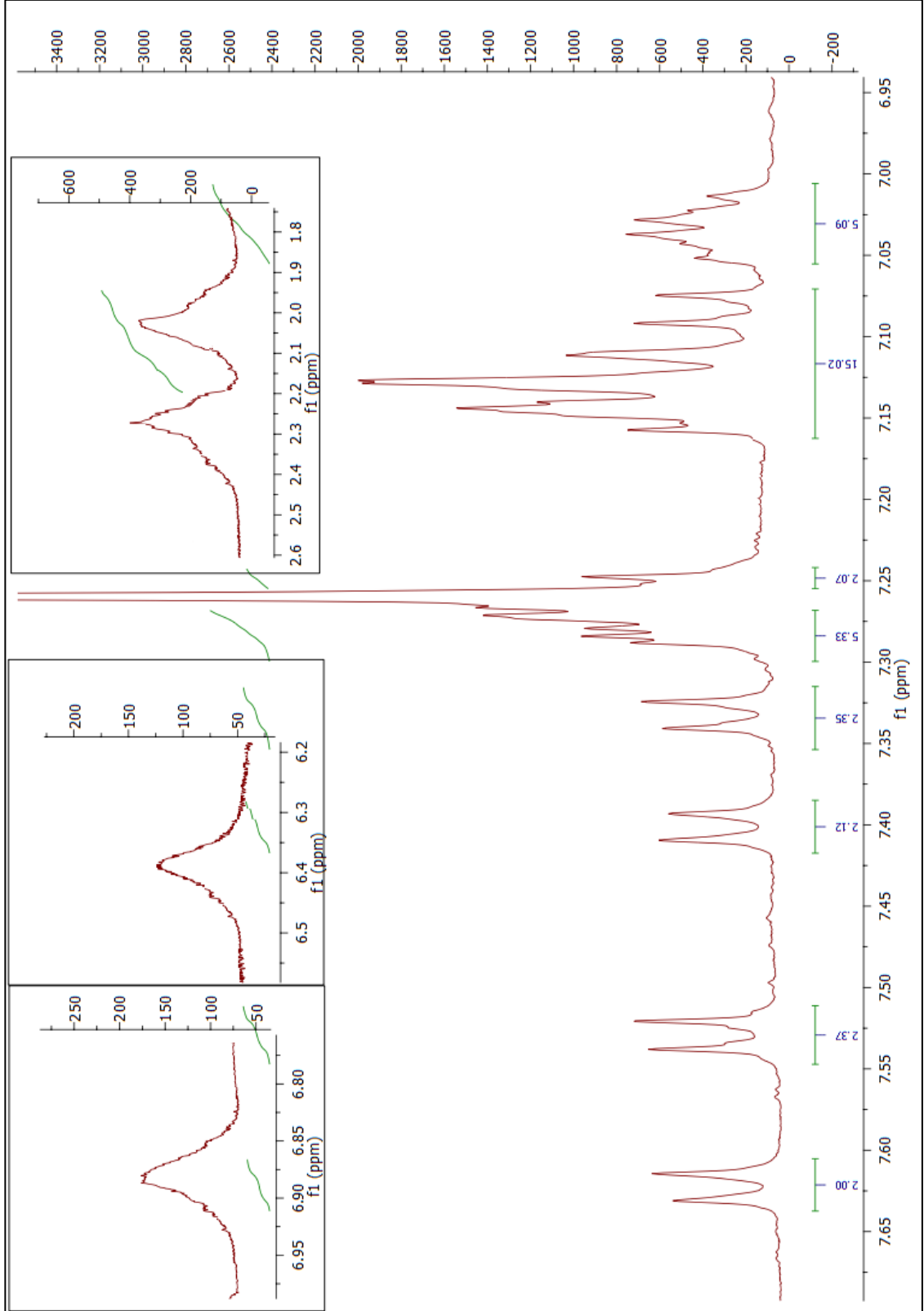
Ham ürün flaş kolon kromatografisinde (silikajel) *n*-hekzan/diklorometan (15:1) solvent karışımı ile saflaştırılarak sarı katı saf ürün % 40 verimle elde edildi.

5.22.1 Bileşik 20'nin Spektroskopik Analiz Verileri

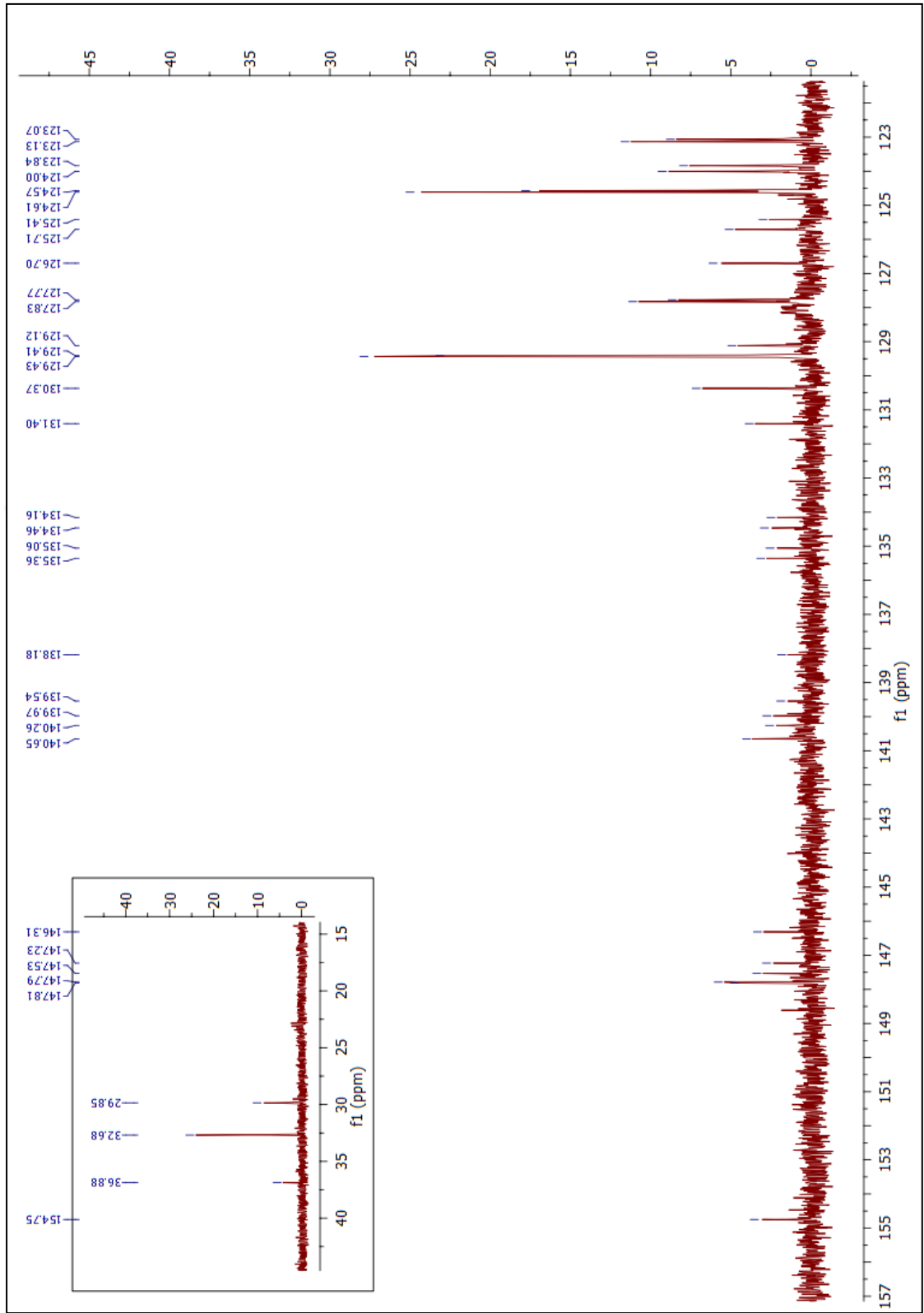


¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.62 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.53 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.40 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.33 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.28 (dd, *J* = 5.4, 3.0 Hz, 6H), 7.25 (s, 2H), 7.16 – 7.07 (m, 15H), 7.03 (td, *J* = 7.3, 4.4 Hz, 5H), 6.87 (s, 4H), 6.37 (s, 4H), 2.26 (s, 18H), 2.01 (s, 18H) ppm.

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 154.75, 147.81, 147.79, 147.53, 147.23, 146.31, 140.65, 140.26, 139.97, 139.54, 138.18, 135.36, 135.06, 134.46, 134.16, 131.40, 130.37, 129.43, 129.41, 129.12, 127.83, 127.77, 126.70, 125.71, 125.41, 124.61, 124.57, 124.00, 123.84, 123.13, 123.07, 36.88, 32.68, 29.85 ppm.

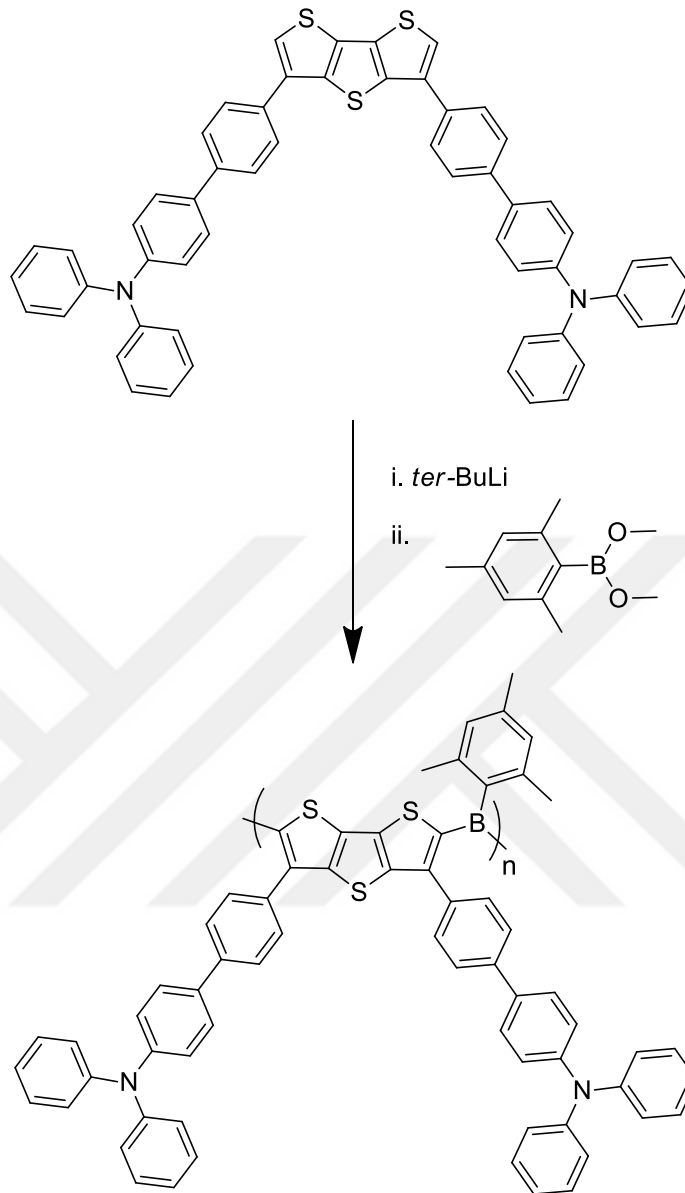


Şekil 5.34 Bileşik 20'nin ^1H NMR spektrumu.



Şekil 5.35 Bileşik 20'nin ^{13}C NMR spektrumu.

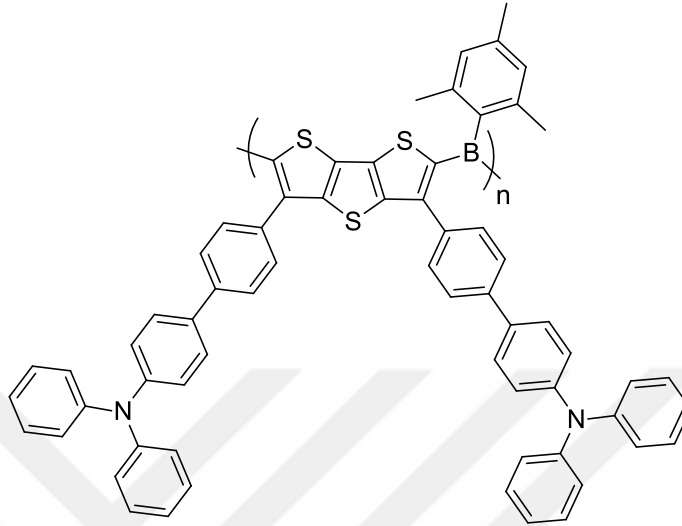
5.23 Poly(pTPADTTBMes) Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 21)



4',4'''-(Ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen-3,5-diyil)bis(*N,N*-difenil-[1,1'-bifenil]-4-amin) (0.1 g, 0.12 mmol) 10 mL kuru THF içinde çözüldü. 1.7 M *t*-BuLi (0.43 mL, 0.72 mmol), -78 °C'de ve azot atmosferinde damla damla eklendi. 30 dk boyunca -78 °C'de karışan reaksiyon, oda sıcaklığına getirildi. Bu şekilde oda sıcaklığında 1 saat daha karıştı. Karışım 0.1 M dimetil mesitilboronat (1.8 mL, 0.18 mmol) eklendi. Reaksiyon dimetil mesitilboronat ilavesinden belirli bir süre sonra TLC kontrolü yapılarak başlangıç maddesinin yoğunluğunun durumuna göre tekrar ekleme yapıldı. Toplamda 4 kere *t*-BuLi ve dimetil mesitilboronat eklemesi yapılarak uzun zincirli bir polimer elde edildi. Reaksiyon sonucunda; ürün diklorometan içerisinde konsantre hale getirilip, metanol

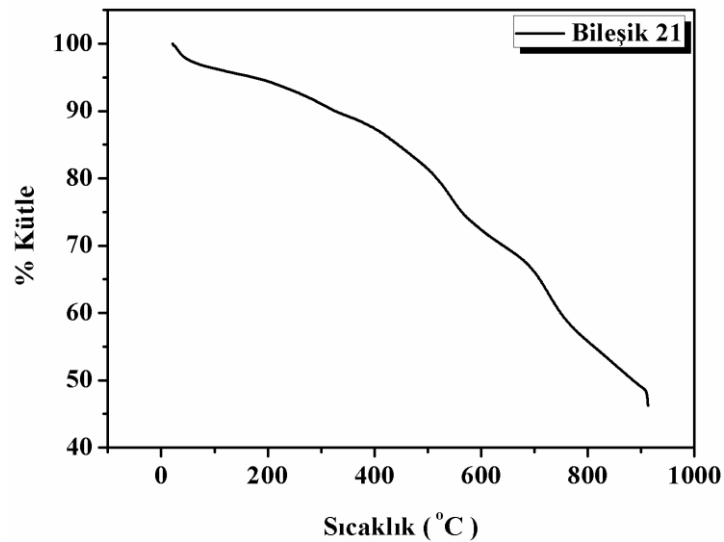
içerisinde çöktürülmesi ile elde edildi. Malzemenin saflık derecesini arttırmak için bu işlem 2 kez tekrarlandı.

5.23.1 Bileşik 21'in Spektroskopik Analiz Verileri

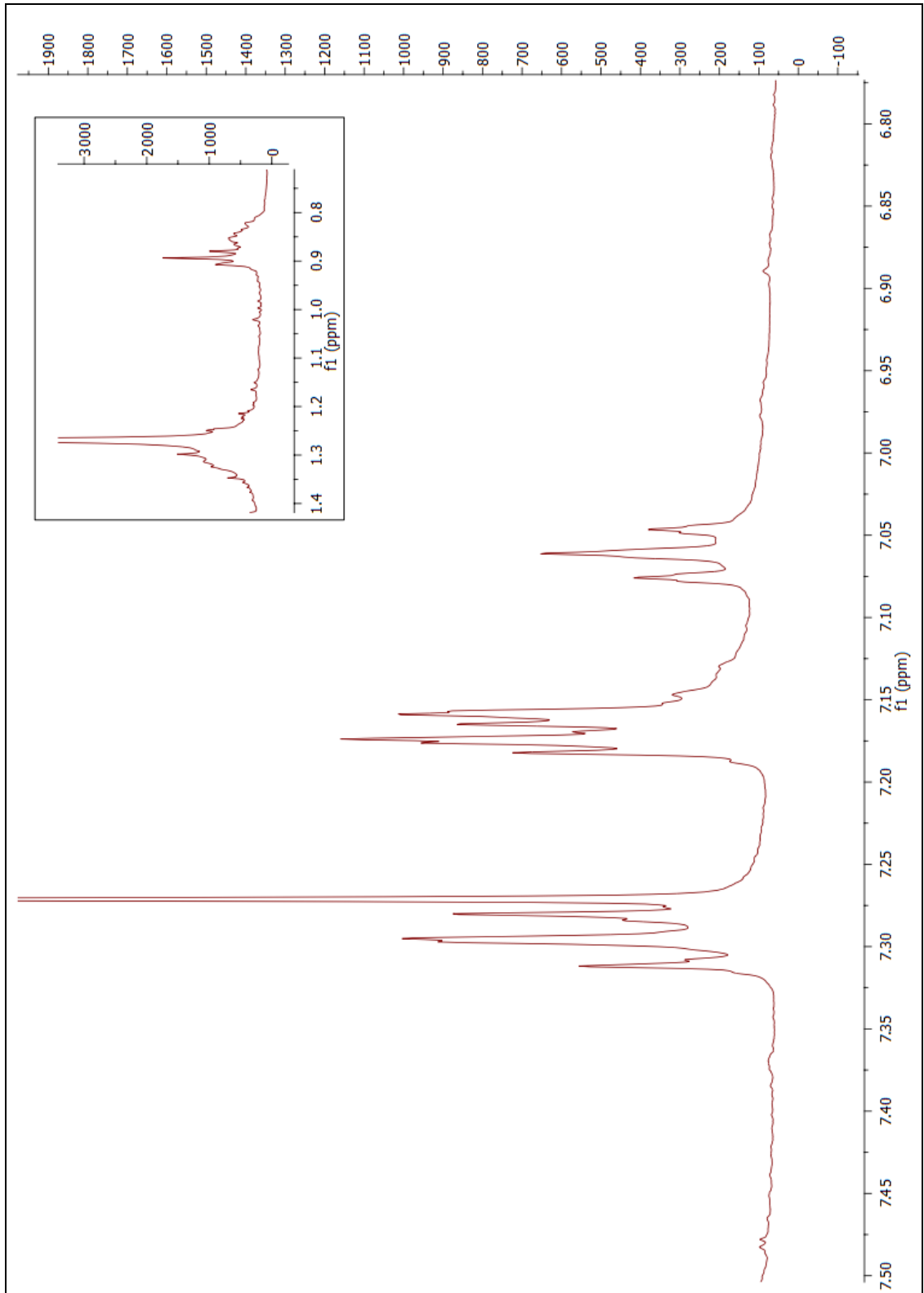


Polimerin molekül ağırlığı tayini RI ve LS dedektörü ile dn/dc hesaplanmasının ardından GPC ile belirlenmiştir. dn/dc (mL/g): 0.090 olarak bulunmuştur.

Mw/Mn: 1.272(18%), **Mz/Mn:** 1.543(26%), **Mn:** 1.436e+5(15%), **Mp:** 1.146e+5(84%),
Mw: 1.827e+5(10%), **Mz:** 2.217e+5(22%)

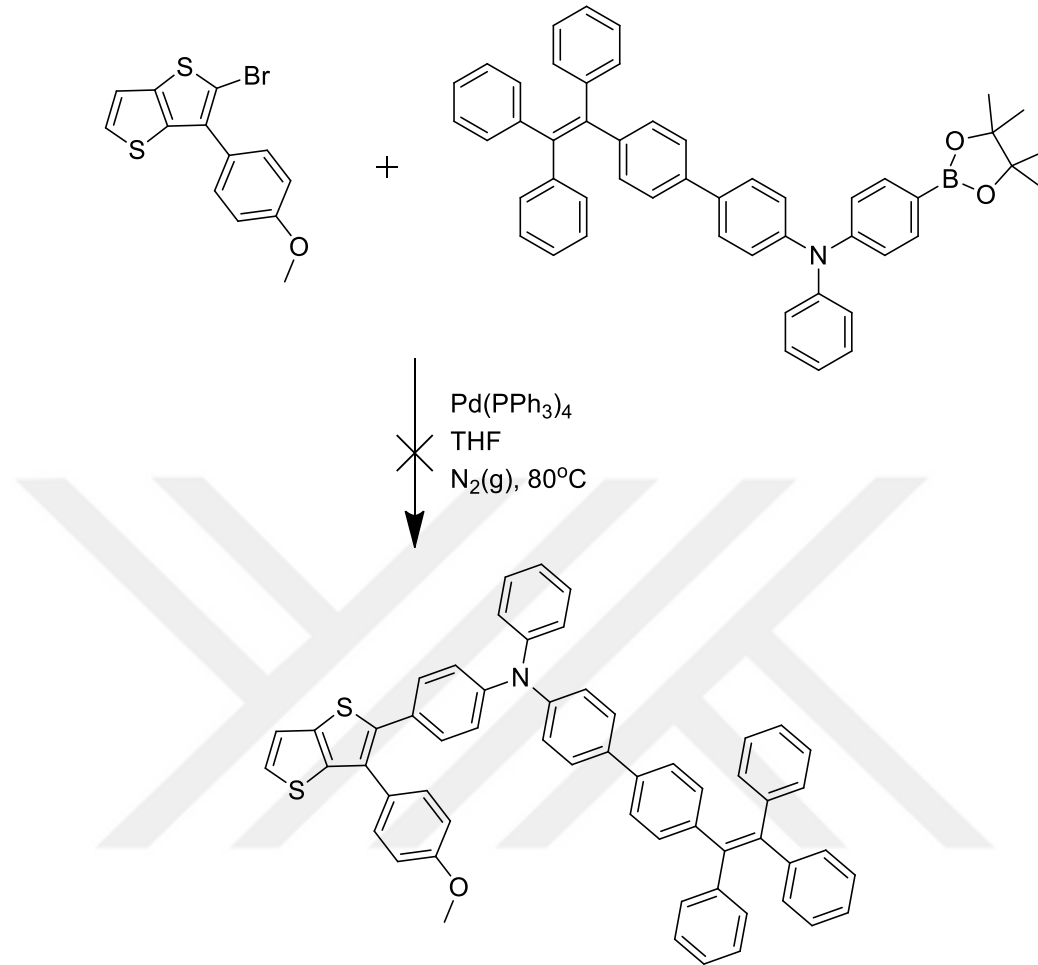


Şekil 5.36 Bileşik 21'in TGA grafiği.



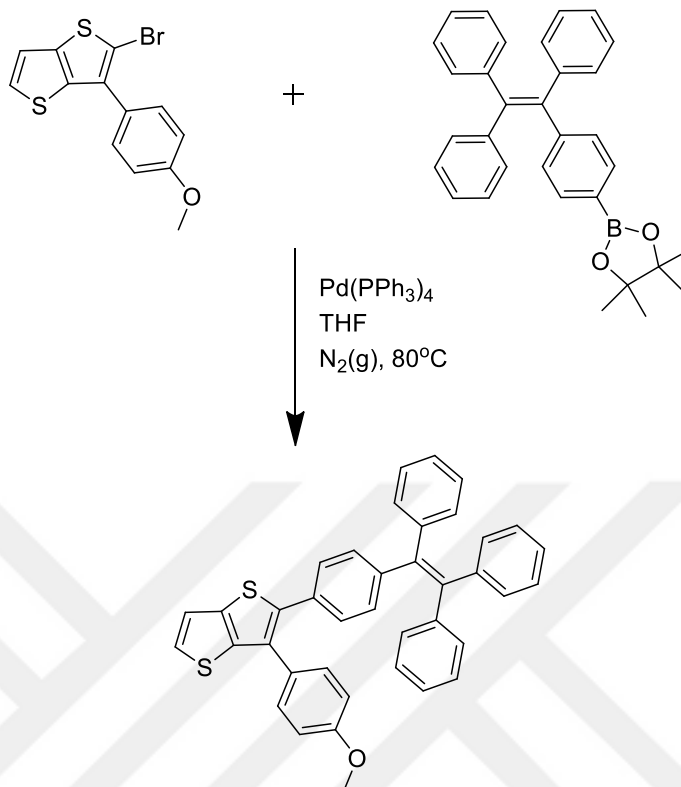
Şekil 5.37 Bileşik 21'nin ^1H NMR spektrumu.

5.24 *N*-(4-(3-(4-Metoksifenil)tiyeno[3,2-*b*]tiyofen-2-il)fenil)-*N*-fenil-4'-(1,2,2-trifenilvinil)-[1,1'-bifenil]-4-amin Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 22, C₅₇H₄₁NOS₂)



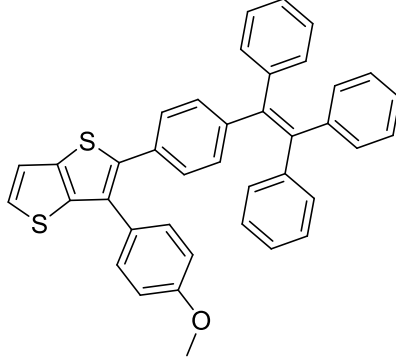
2-Bromo-3-(4-metoksifenil)tiyeno[3,2-*b*]tiyofen (0.1 g, 0.31 mmol), *N*-fenil-*N*-(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)fenil)-4'-(1,2,2-trifenilvinil)-[1,1'-bifenil]-4-amin (0.21 g, 0.31 mmol) ve Pd(PPh₃)₄ (molce % 0.05, 0.018 g) schlenk reaktörüne alınıp vakum yapılarak oksijenden uzaklaştırıldı. Üzerine 5 mL 2 M K₂CO₃ çözeltisi, 25 mL toluen ilave edilerek yarım saat N₂ altında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı hava girişine engel olacak şekilde sıkıca kapatılarak 80 °C'de 36 saat karıştırılmaya bırakıldı. İlk 24 saat sonunda azot altına reaktör açılarak TLC kontrolü yapıldı. Ancak hiç ürün oluşumu görülmedi. Bunun üzerine sıcaklık arttırma yoluna gidilerek, tekrardan aynı miktarda Pd(PPh₃)₄ eklenerek 120 °C'de 2 gün karıştırılmaya başlatıldı. Reaksiyon bitiminde karışım celite'den süzülen karışımın solvent dönerli buharlaştırıcıda uçurulduktan sonra ham ürüne TLC kontrolü yapıldı. Ancak ürün oluşumu görülemedi.

5.25 3-(4-Metoksifenil)-2-(4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)tiyeno[3,2-*b*]tiyofen
Bileşiminin Sentezi (Bileşik 23, C₃₉H₂₈OS₂)



2-Bromo-3-(4-metoksifenil)tiyeno[3,2-*b*]tiyofen (0.2 g, 0.61mmol), 4,4,5,5-tetrametil-2-(4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)-1,3,2-dioksaborolan (0.56 g, 1.22 mmol) ve Pd(PPh₃)₄ (molce % 0.05, 0.035 g) schlenk reaktörüne alınıp vakum yapılarak oksijenden uzaklaştırıldı. Üzerine 5 mL 2 M K₂CO₃ çözeltisi, 30 mL THF ilave edilerek yarım saat N₂ altında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı hava girişine engel olacak şekilde sıkıca kapatılarak 120 °C'de 48 saat karıştırılmaya bırakıldı. Reaksiyon bitiminde karışım celite'den süzülen karışımın solvent dönerli buharlaştırıcıda uçurulduktan sonra ham ürüne diklorometan ile ekstraksiyon (3x200 mL) yapıldı, tuzlu su ile yıkandı. NaSO₄ üzerinde kurutulduktan sonra solvent dönerli buharlaştırıcıda uçuruldu. Ham ürün flaş kolon kromatografisinde (silikajel) *n*-hekzan/diklorometan (10:1) solvent karışımı ile saflaştırılarak yeşil-sarı parlak katı saf ürün % 40 verimle elde edildi.

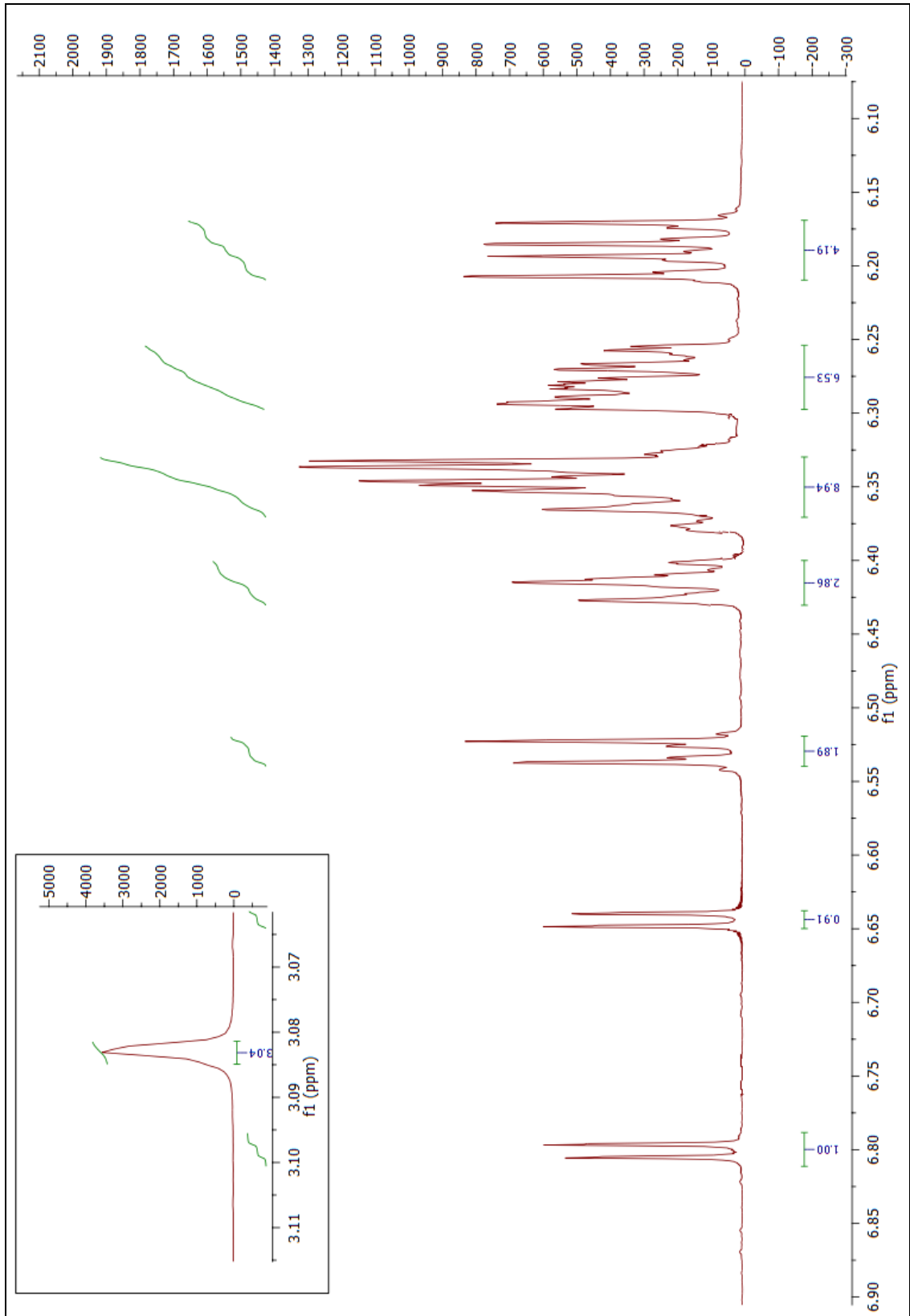
5.25.1 Bileşik 23'nin Spektroskopik Analiz Verileri



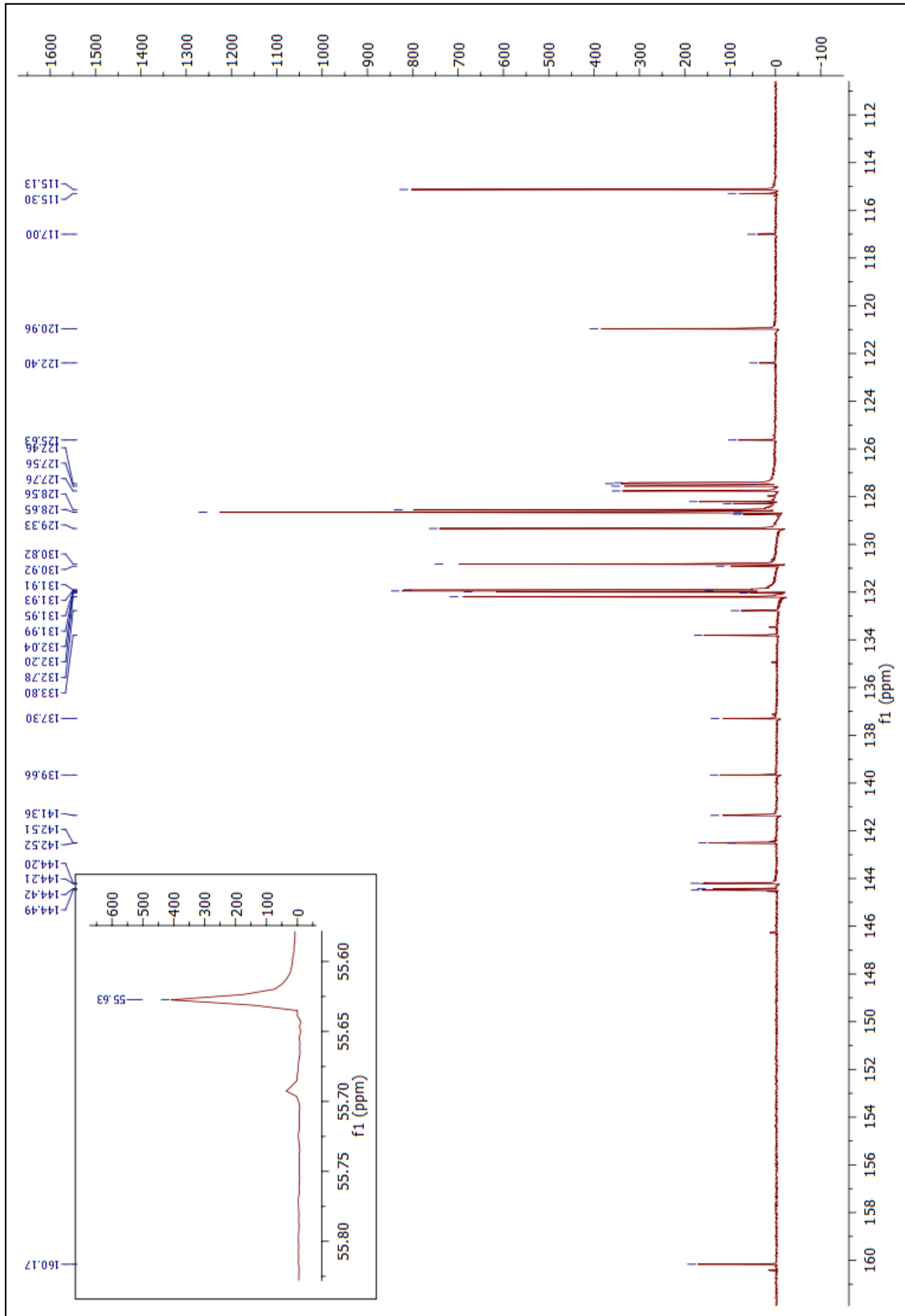
¹H NMR (600 MHz, CD₃COCD₃): δ = 6.81 – 6.79 (m, 1H), 6.64 (d, J = 5.2 Hz, 1H), 6.54 – 6.52 (m, 2H), 6.43 – 6.40 (m, 3H), 6.35 (ddd, J = 8.1, 7.0, 3.4 Hz, 8H), 6.30 – 6.25 (m, 7H), 6.21 – 6.17 (m, 4H), 3.08 (s, 3H) ppm.

¹³C NMR (151 MHz, C₃D₆O): δ = 160.17, 144.49, 144.42, 144.21, 144.20, 142.52, 142.51, 141.36, 139.66, 137.30, 133.80, 132.78, 132.20, 132.04, 131.99, 131.69, 131.95, 131.93, 131.91, 130.92, 130.82, 129.33, 128.73, 128.67, 128.65, 128.56, 128.29, 128.21, 127.76, 127.56, 127.48, 127.46, 127.42, 125.63, 122.40, 120.96, 117.00, 115.30, 115.13, 55.63 ppm.

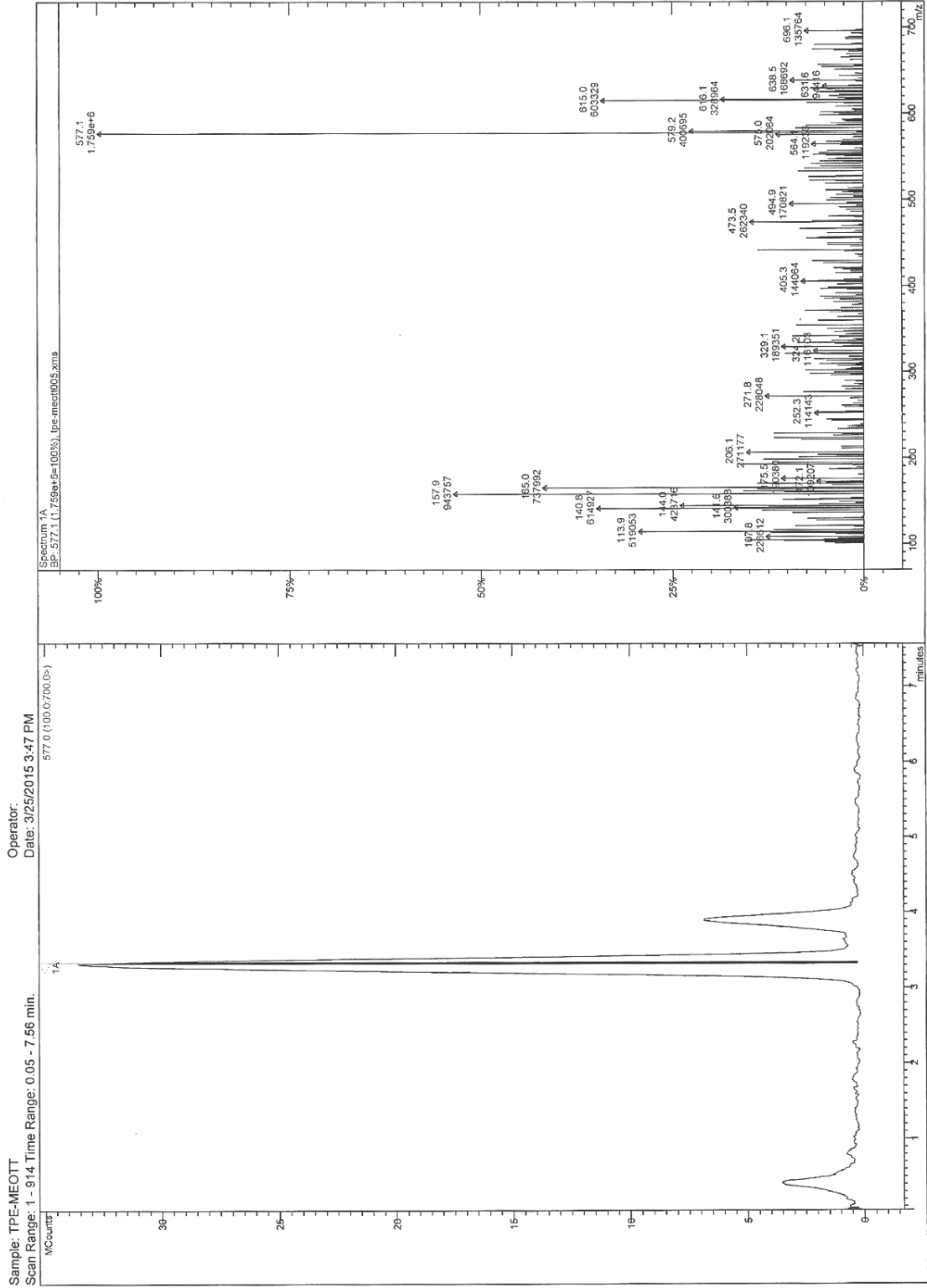
MS (m/z): [$M^+ 1$] C₃₉H₂₈OS₂ için hesaplanan, 576.77; bulunan, 577.1.



Şekil 5.38 Bileşik 23'ün ^1H NMR spektrumu.

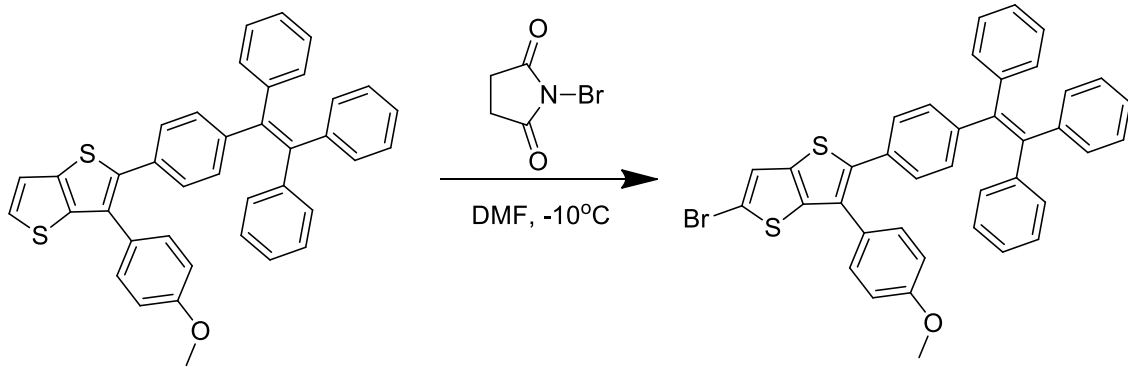


Şekil 5.39 Bileşik 23'ün ^{13}C NMR spektrumu.



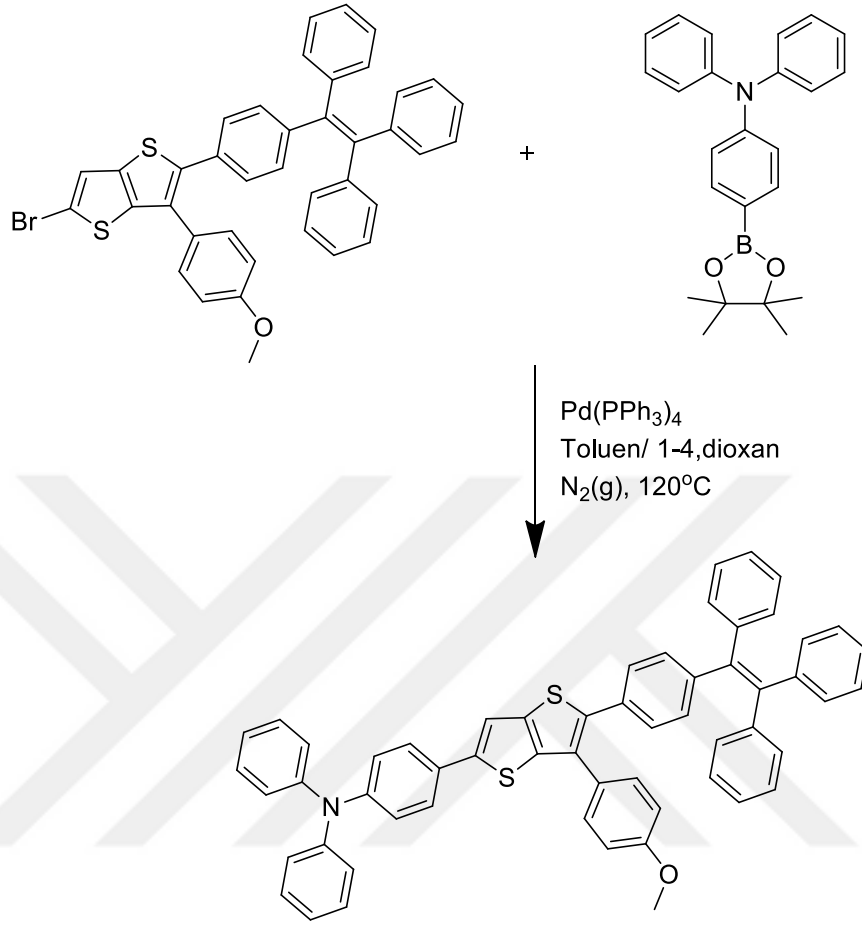
Şekil 5.40 Bileşik 23'ün MS spektrumu.

5.26 5-Bromo-3-(4-metoksifenil)-2-(4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)tiyeno[3,2-*b*]tiyofen Bileşğinin Sentezi (Bileşik 24, C₃₉H₂₇BrOS₂)



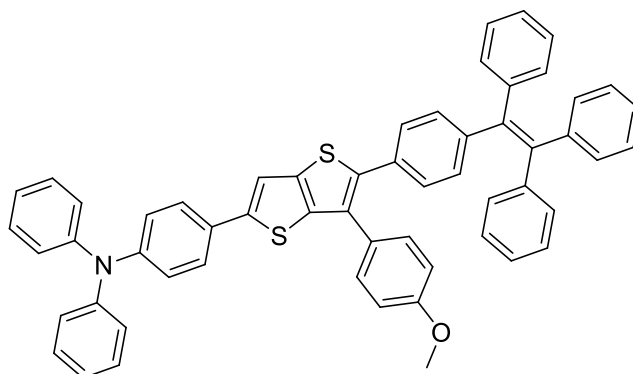
3-(4-Metoksifenil)-2-(4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)tiyeno[3,2-*b*]tiyofen (0.1 g, 0.17 mmol) 5 mL DMF'te çözüldü. Balon folyo ile sarılarak ışıktan korundu. Ardından -10 °C'de tuz-buz banyosuna yerleştirildi. Isıl denge sağlandıktan sonra *N*-bromosüksinimid (0.26 g, 0.26 mmol) hızlı bir şekilde tartılarak reaksiyon ortamına eklendi. Reaksiyon 4 saat karıştıktan sonra, yaklaşık 100 mL buzlu su içerisine döküldü. Oluşan çökeltiler süzöldü. Sırası ile su, *n*-hekzan ile yıkandı. Reaksiyon sonunda TLC çalışması yapıldığında; 2 spot elde gözlemlendi. Bunlar başlangıç malzemesi ve reaksiyon ürünü şeklindeydi. Farklı polaritelerde yapılan TLC çalışmalarında 2 maddenin birbirine çok yakın olarak yürüdüğü göröldü. Başlangıç malzemesi bir sonraki reaksiyon için yan ürün oluşumu yaratmayacağından, ürün saflaştırılmadan kullanıldı.

5.27 4-(6-(4-Metoksifenil)-5-(4-(1,2,2-trifenilvinil)feni)tiyeno[3,2-*b*]tiyofen-2-il)-*N,N*-difenilanilin Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 25, C₅₇H₄₁NOS₂)



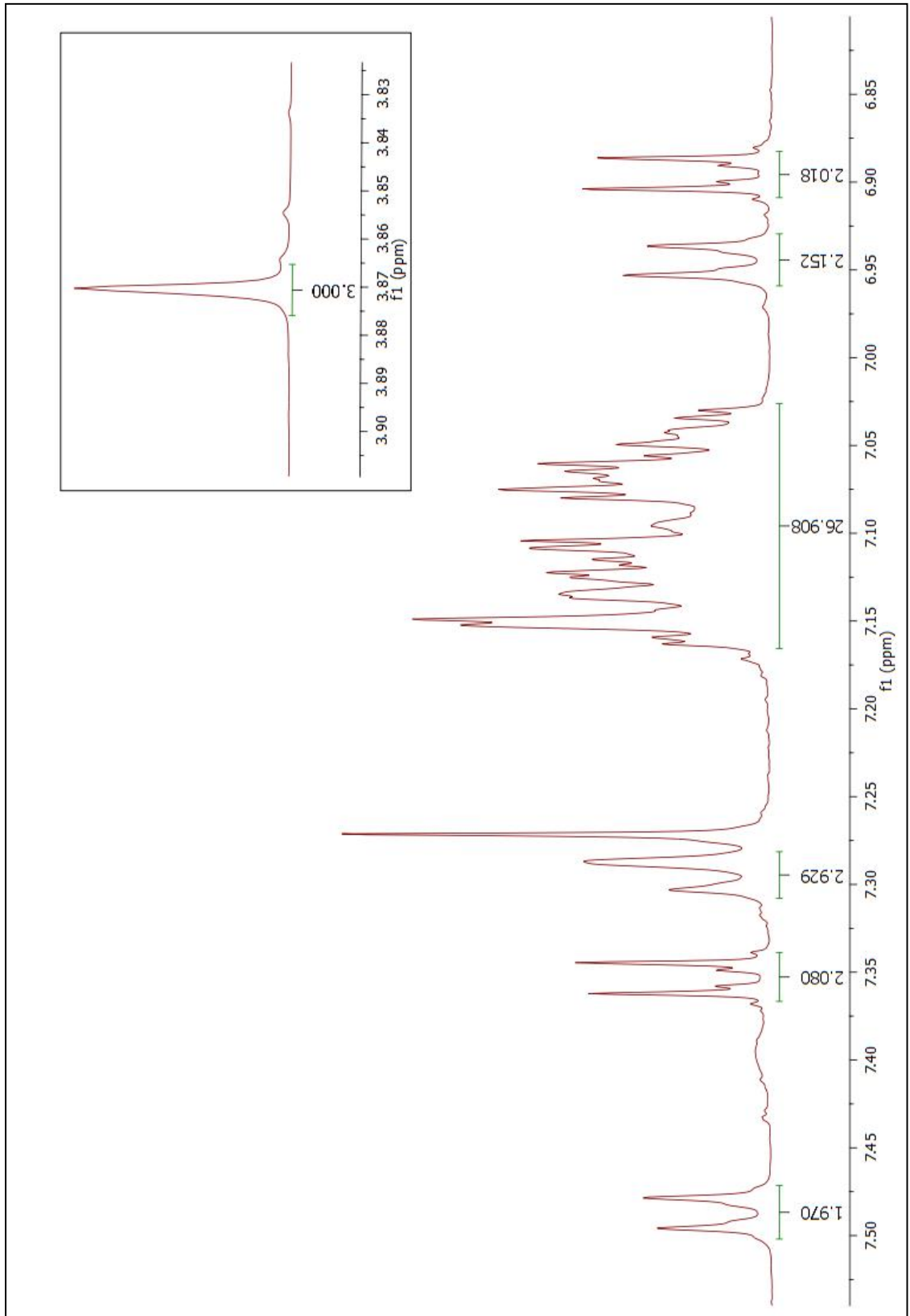
5-Bromo-3-(4-metoksifenil)-2-(4-(1,2,2-trifenilvinil)feni)tiyeno[3,2-*b*]tiyofen (0.17 g, 0.26 mmol) , *N,N*-difenil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)anilin (0.12 g, 0.32 mmol) ve $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (molce % 0.05, 0.015 g) schlenk reaktörüne alınıp vakum yapılarak oksijnden uzaklaştırıldı. Üzerine 5 mL 2 M K_2CO_3 çözeltisi, 20 mL THF ilave edilerek yarım saat N_2 altında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı hava girişine engel olacak şekilde sıkıca kapatılarak 110 °C'de 2 gün karıştırmaya bırakıldı. Reaksiyon bitiminde karışım celite'den süzülen karışımın solvent dönerli buharlaştırıcıda uçurulduktan sonra ham ürüne diklorometan ile ekstraksiyon (3x200 ml) yapıldı, tuzlu su ile yıkandı. NaSO_4 üzerinde kurutulduktan sonra solvent dönerli buharlaştırıcıda uçuruldu. Ham ürün kolon kromatografisinde (silika jel) *n*-hekzan/diklorometan (10:1) solvent karışımı ile saflaştırılarak yeşil-sarı parlak katı saf ürün % 40 verimle elde edildi.

5.27.1 Bileşik 25'in Spektroskopik Analiz Verileri

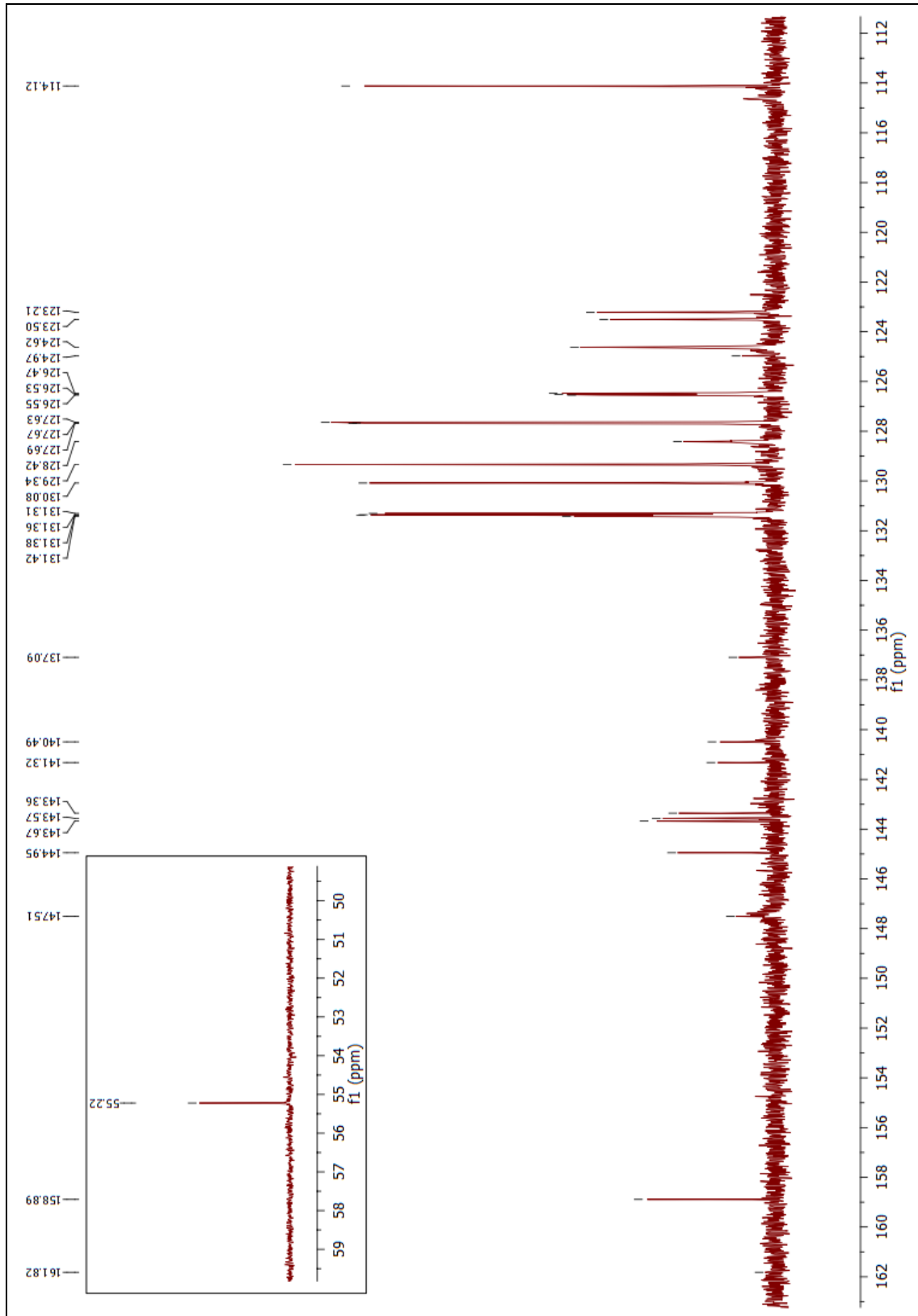


¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.49 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.37 – 7.34 Hz (m, 2H), 7.30 (d, J = 8.1 Hz, 3H), 7.17 – 7.02 Hz (m, 27H), 6.94 Hz (d, J = 8.3 Hz, 2H), 6.91 – 6.88 Hz (m, 2H), 3.87 Hz (s, 3H) ppm.

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 158.89, 147.51, 144.95, 143.67, 143.57, 143.36, 141.32, 140.49, 137.09, 131.42, 131.38, 131.36, 131.31, 130.08, 129.34, 128.42, 127.69, 127.67, 127.63, 126.55, 126.53, 126.47, 124.97, 124.62, 123.50, 123.21, 114.12, 55.22 ppm.



Şekil 5.41 Bileşik 25'in ^1H NMR spektrumu.



Şekil 5.42 Bileşik 25'in ^{13}C NMR spektrumu.

BÖLÜM 6

SONUÇ VE ÖNERİLER

Sentezlenen polimer ve monomerlerin ^1H NMR, ^{13}C NMR ve kütle spektrometrisi ile karakterizasyonları yapıldı. Optoelektronik özelliklerinin incelenmesi açısından UV-Vis ve Floresans spektroskopileri alındı.

Moleküller Gaussian 03 kullanılarak optimize edildi ve HOMO-LUMO band aralıkları hesaplandı.

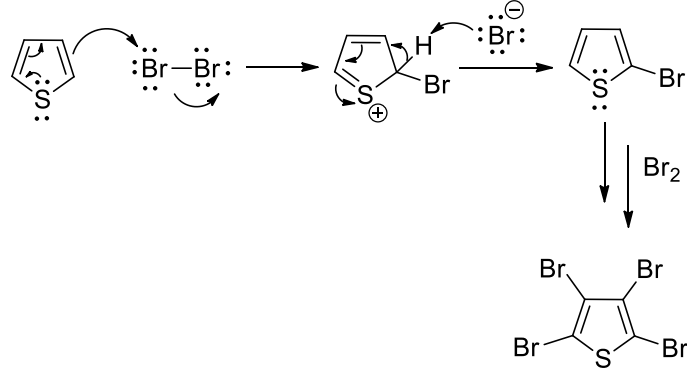
Sonuç ve Öneriler bölümü başlıca 3 ana başlıktan oluşur.

Öncelikle sentezlenen moleküllerin oluşum mekanizmaları 'Mekanizmalar' başlığı altında verilmiştir.

Bunun yanı sıra sentezlenen moleküller için yapılan optoelektronik özelliklerinin incelenmesi adına yapılan çalışmalar (UV-Vis ve Floresans spektroskopisi, Topaklanmaya Bağlı Işıma çalışmaları, Solvatakromik etkiler) ve bu çalışmalara ait bulgular 'Optoelektronik Özelliklerin İncelenmesi' başlığı altında verilmiştir. Son olarak HOMO-LUMO band aralıkları hesaplanması sırasında yapılan çalışmalar ise 'Hesaplama Çalışmaları' olarak sunulmuştur.

6.1 Mekanizmalar

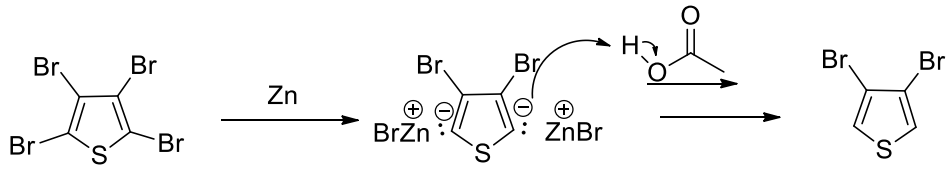
6.1.1 Tetrabromotiyofen Oluşum Mekanizması



Şekil 6.1 Tetrabromotiyofen sentez mekanizması.

Tiyofen halkasına bulunan kükürt atomunun sahip olduğu serbest elektronlar, 2 ve 5 pozisyonlarına, 3 ve 4 pozisyonlarından daha iyi bir nükleofilik özellik sağlar. Dolayısıyla tetrabromotiyofen sentezinde, Br_2 ile reaksiyona giren tiyofenin önce 2 ve 5 pozisyonları bromlanır. Br_2 çözeltisinin aşırısı ile de 3 ve 4 pozisyonları bromlanır.

6.1.2 3,4-Dibromotiyofen Oluşum Mekanizması

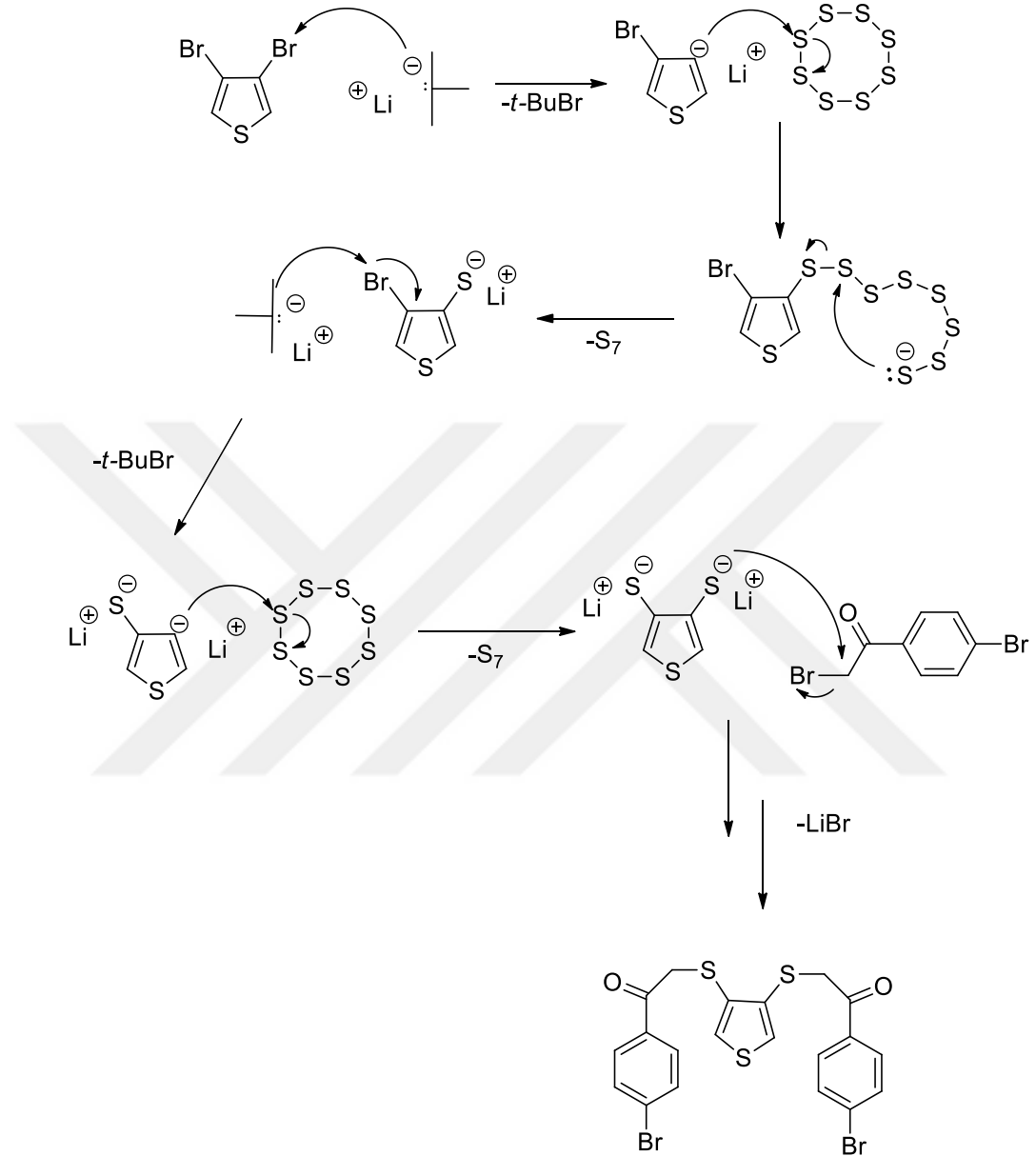


Şekil 6.2 3,4-Dibromotiyofen sentez mekanizması.

Çinko metali organik moleküllerin indirgenmesinde önemli rol oynar. 3,4-dibromotiyofenin sentezi çinko tozu ve asetik asitin dehalojenasyon reaksiyonundan ibarettir. Reaksiyonda tiyofenin daha aktif olan 2 ve 5 pozisyonlarındaki karbon-brom bağı kopup, karbon-hidrojen bağı oluşur.

6.1.3 2,2'-(Tiyofen-3,4-diylbis(sülfandiyl))bis(1-(4-bromofenil)etanon)
Diketon) Oluşum Mekanizması

(1,8-

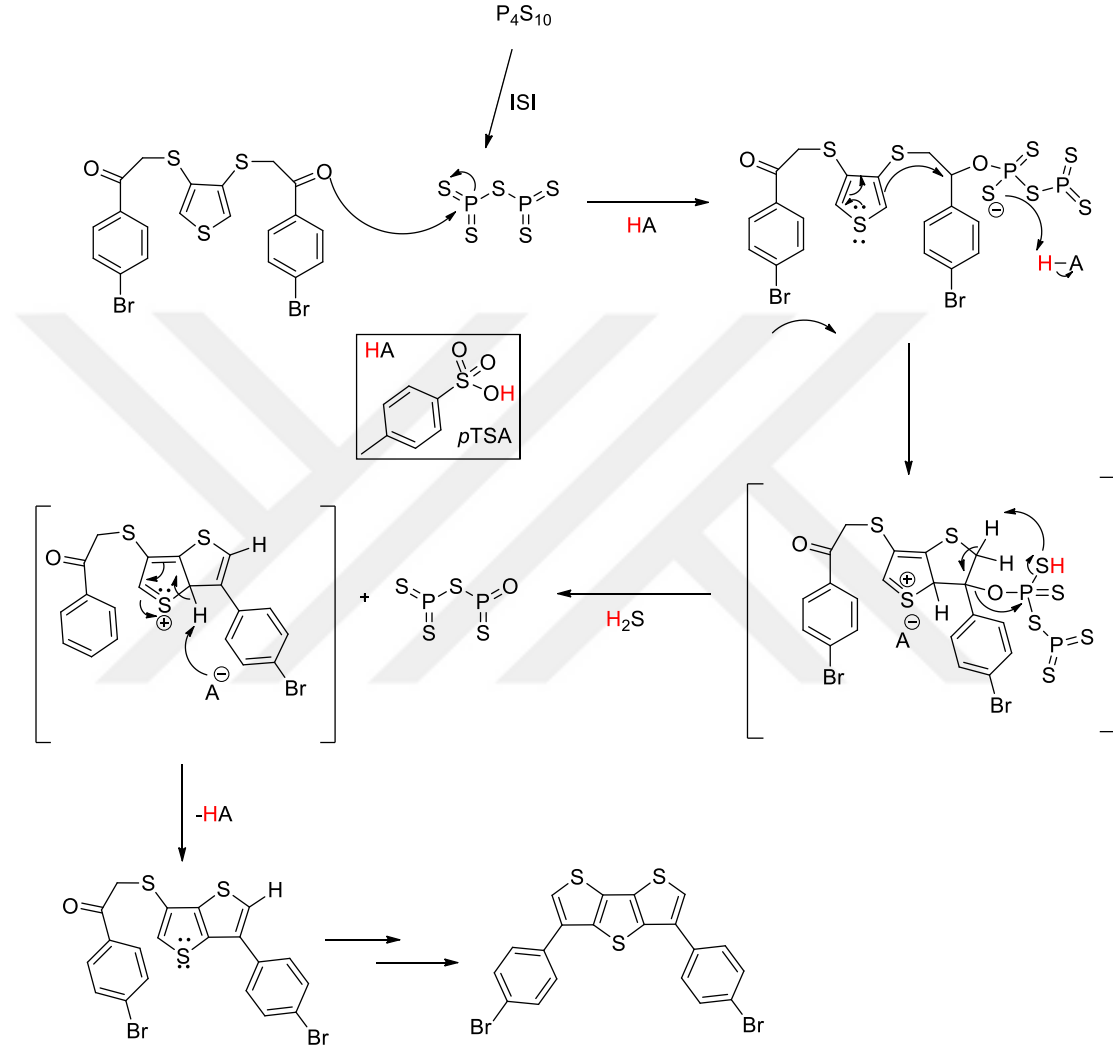


Şekil 6.3 pBr-1,8 diketon sentez mekanizması.

1,8-Diketonu eldesi için önce 3,4-dibromotiyofen, $t\text{-BuLi}$ ile karbanyon oluşturulur. Reaksiyonda dianyon oluşumu gerçekleşir. Bu nedenle sentezde $n\text{-BuLi}$ yerine, $t\text{-BuLi}$ kullanılır. $t\text{-BuLi}$ ile dianyon oluşumunu sağlamak için ikinci kez baz ilave edilmesi sırasında, oluşan karbanyonun sterik engelden dolayı $t\text{-BuBr}$ ile S_2N_2 reaksiyonu vermesi engellenmektedir. Toplamda sırası ile iki kez $t\text{-BuLi}$ ve S_8 ilavesi yapılır ve dilityum 3,4-tiyofenditiyolat tuzu elde edilir. Reaksiyon ortamından izole edilemez, bu yüzden one

pot sentez ile reaksiyona devam edilir. 2,4-dibromoasetofenon ilave edilir. Anyonik kükürtler α pozisyonundaki bromlara atak ederler ve 1,8-diketon ile LiBr tuzları oluşur.

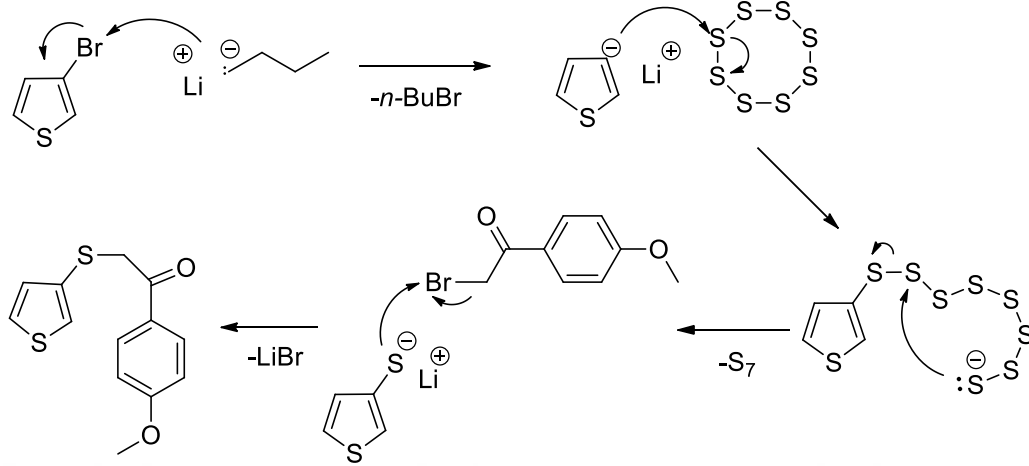
6.1.4 3,5-Bis(4-bromofenil)ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen (pBrDDT) Oluşum Mekanizması



Şekil 6.4 pBr-DDT sentez mekanizması.

P_4S_{10} , p -TSA katalizörlüğünde toluen içinde ısı ile parçaklanarak aktif fosforpentasülfid elde edilir. Reaksiyon 1,8-diketondaki karbonil oksijeninin fosfora atak etmesiyle başlar. Karbonilin bulunduğu karbonda karbokatyon meydana gelir. Fosforpentasülfitin diğer reaksiyonlarda olduğu tiyolleme ajanı olarak kullanılmaz, onun yerine tiyofen halkasındaki nükleofilik 2 ve 5 pozisyonundan karbokatyona atak meydana gelir. Akabinde halka kapama gerçekleşir.

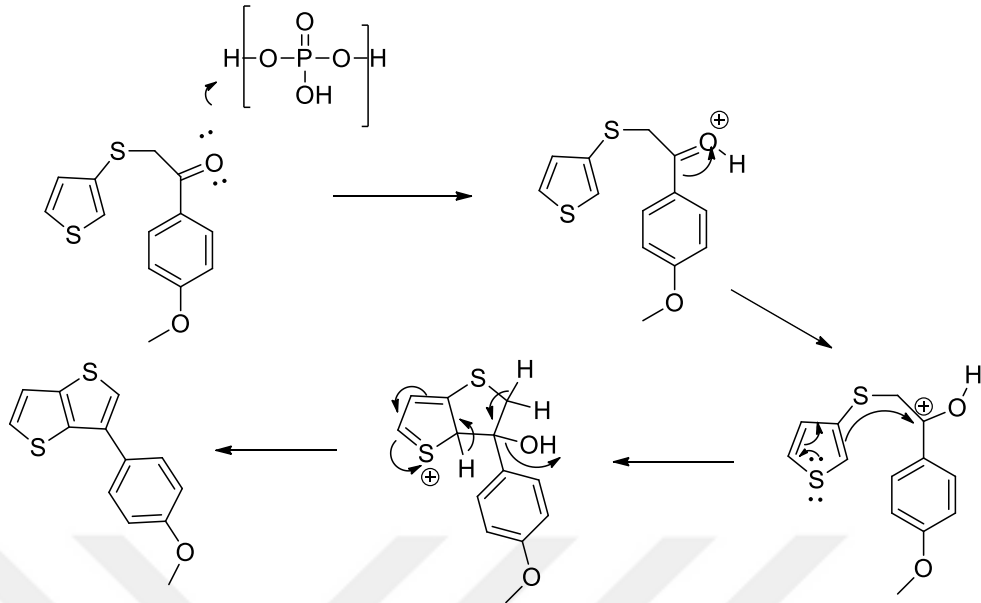
6.1.5 3-((2-(4-Metoksifenil)allil)tiyo)tiyofen (pMeO-Monoketon) Oluşum Mekanizması



Şekil 6.5 pMeO-monoketon sentez mekanizması.

3-bromotiyofen *n*-BuLi ile lityumlanması ile reaksiyon başlar. Burada karbanyon tiyofendeki broma atak eden *n*-BuLi C-Br bağı üzerindeki elektronları karbon üzerine yerleşir ve Li karşıt iyon olarak karbanyona yanaşır. Daha sonra ilave edilen S₈'e karbanyon atağı gerçekleşir ve halka yapısından bir kükürtü karbona bağlanır ve elektronlar kükürt üzerine yerleşir. Son olarak 2-bromo-4'-metoksiasetofenon ilave edilmesiyle ve anyonik yapıdaki kükürt broma atak ederek LiBr tuzları ayrılarak mono keton oluşumu tamamlanır.

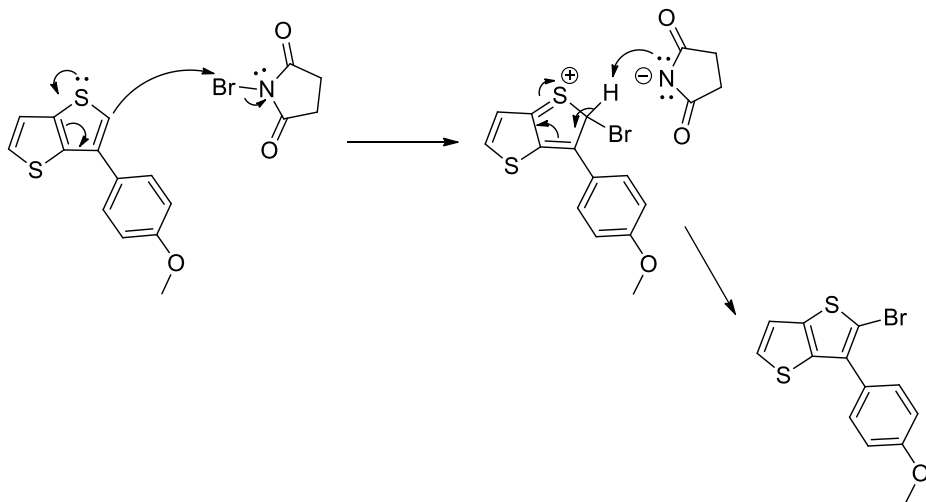
6.1.6 3-(4-Metoksifenil)tiyeno[3,2-*b*]tiyofen (*p*MeOTT) Oluşum Mekanizması



Şekil 6.6 pMeO-TT sentez mekanizması.

Reaksiyon monoketonun karbonil oksijeninin polifosforik asit (PPA) ünitesinin protonuna atak etmesiyle başlar. Karbonilin bulunduğu karbondaki karbokatyon meydana gelir. Tiyofen halkasındaki nükleofilik 2 pozisyonundan karbokatyona atak gerçekleşir. Böylece halka kapama meydana gelir.

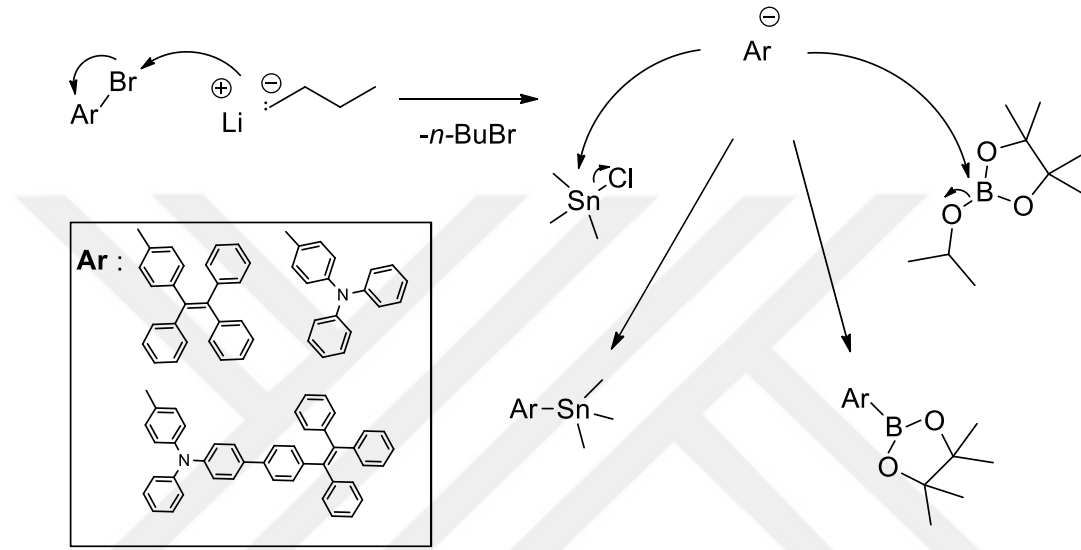
6.1.7 2-Bromo-3-(4-metoksifenil)tiyeno[3,2-*b*]tiyofen (Monobrom-*p*MeO-TT) Oluşum Mekanizması



Şekil 6.7 Monobrom-pMeOTT sentez mekanizması.

Buz banyosunda ve ışısız ortamda gerçekleşen reaksiyonda solvent olarak DMF kullanılmaktadır. NBS üzerinde azot δ^- ve brom δ^+ olduğundan N-Br bağı kısmi polardır. TT üzerindeki 2 pozisyonundaki aktif karbonun Br'a atağı ile reaksiyon başlar ve azot üzerine elektronlar yerleşir. Eksi yüklü haldeki azot atomu Br'un bulunduğu karbondaki protona atak eder ve C-H bağı kırılır.

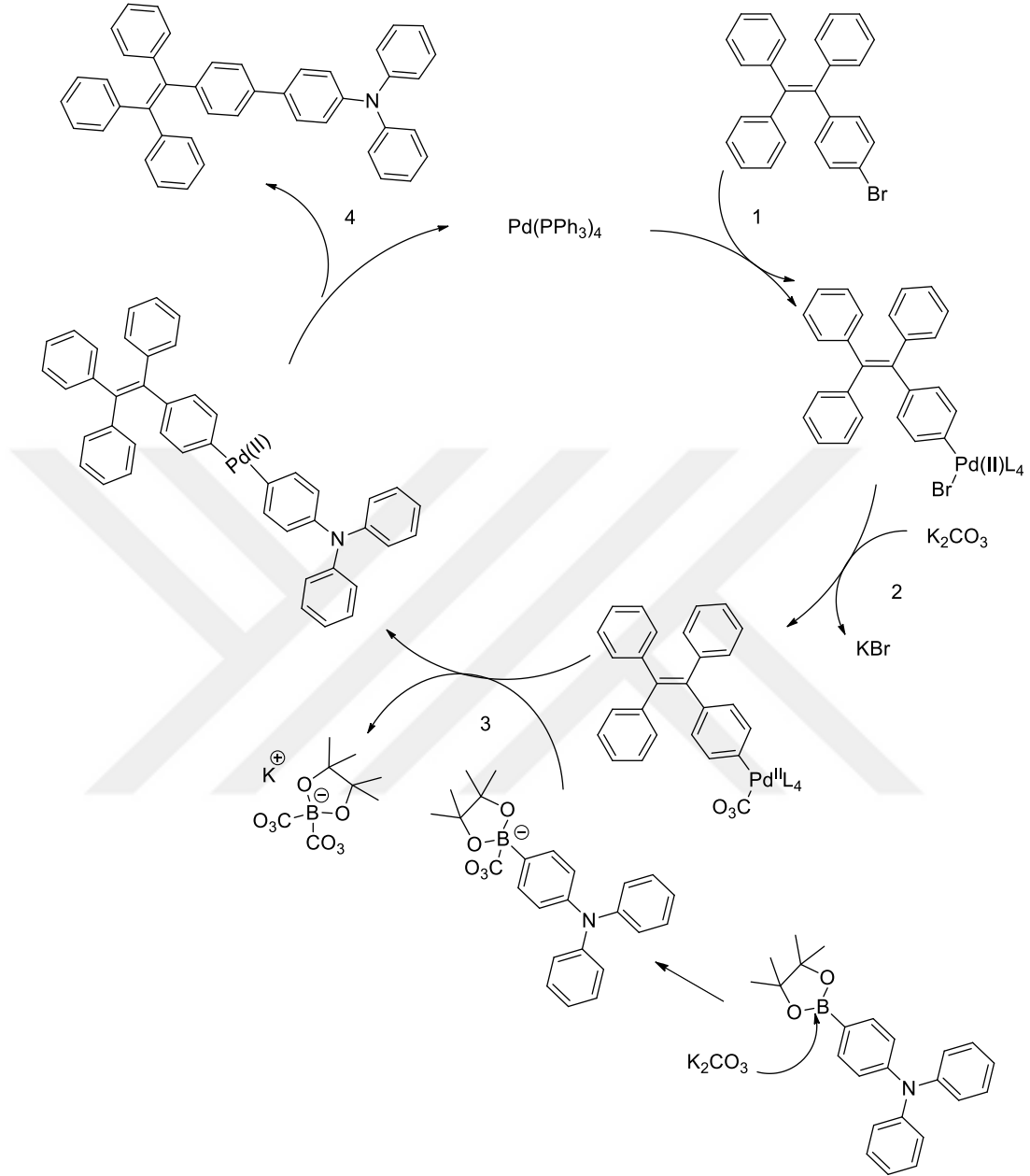
6.1.8 Hacimli Grupların Kenetlenme Reaksiyonu İçin Hazırlanması



Şekil 6.8 Kalay ve bor pinakol bağlanma mekanizması.

Tetrafeniletilen (TPE), Trifenilamin (TPA), ve TPETPA ünitelerinin, kenetlenme reaksiyonlarında kullanılmaları için bor veya kalay uçlara sahip olması gerekmektedir. Dolayısıyla bu üniteler pinakol bor veya trimetilkalay ile fonksiyonlandırılarak uygun Suzuki veya Stille kenetlenme reaksiyonunda kullanmak üzere hazırlanır. Bunun için hazırlanacak Br uçlu ünite, öncelikler -78°C 'de, azot atmosferinde $n\text{-BuLi}$ ile lityumlanır. Daha sonra 2-isopropoksi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan veya trimetilkalay klorür ile reaksiyona sokulur. Karbanyonun atak etmesiyle halojen (Cl veya Br) grubu ayrılır. Hacimli grup kalay veya pinakol bor ile fonksiyonlandırılmış olur.

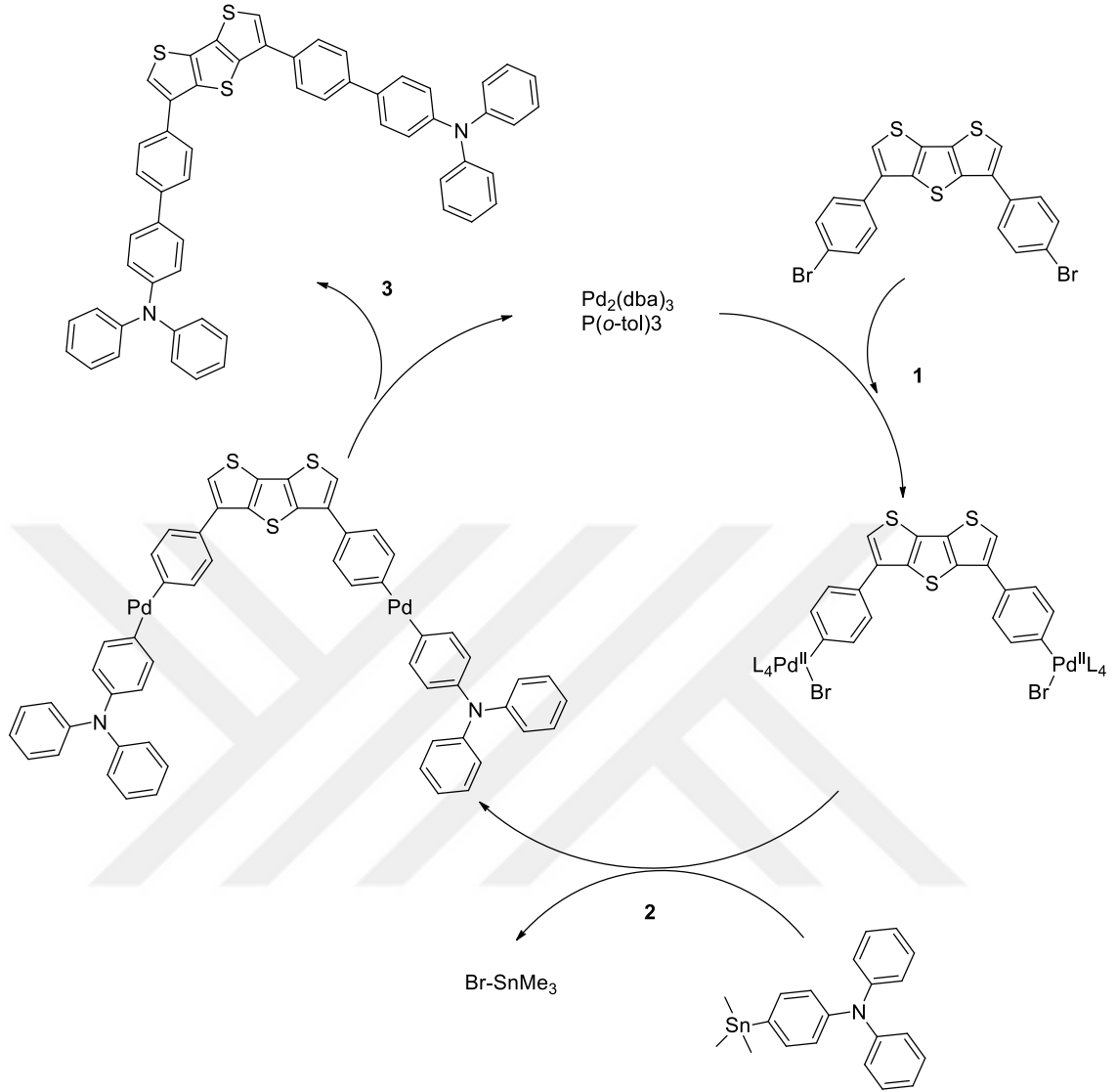
6.1.9 Suzuki Kenetlenme Reaksiyonu Mekanizması



Şekil 6.9 Bileşik 11 üzerinden Suzuki kenetlenme reaksiyonu mekanizması.

Suzuki kenetlenme reaksiyonlarında ortamda baz olarak K_2CO_3 , katalizör olarak ise $\text{Pd(PPh}_3)_4$ kullanılmıştır. Halojenlenmiş ve pinakol bor ünitesi içeren reaktantlar ayrıca hazırlanmıştır. Reaksiyon mekanizması Bileşik 11 üzerinden anlatılmıştır. Bileşik 12, 23 ve 25 sentezleri aynı mekanizma ile gerçekleşmektedir. 1 numaralı kısım yükseltgen katılma, 3 numaralı kısım transmetalasyon, 4 nolu kısım ise indirgen ayrılma olarak adlandırılmaktadır.

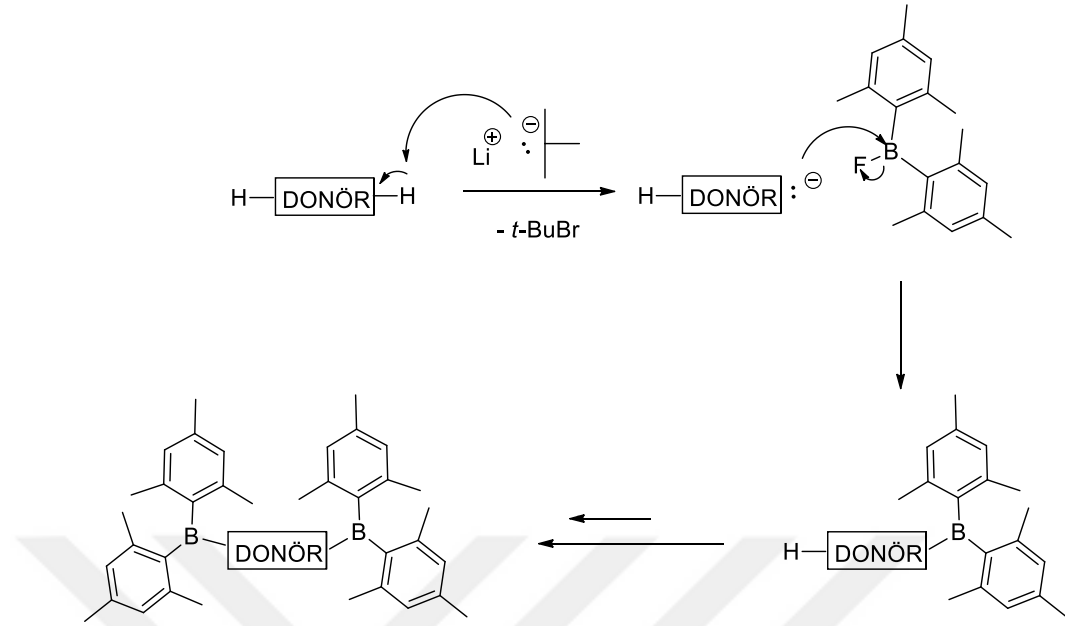
6.1.10 Stille Kenetlenme Reaksiyonu Mekanizması



Şekil 6.10 Bileşik 18 üzerinden Stille kenetlenme reaksiyonu mekanizması.

Stille kenetlenme reaksiyon mekanizmasında katalizör olarak $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ve ligand olarak $\text{P}(o\text{-tol})_3$ kullanılmıştır. Reaksiyon mekanizması Bileşik 18 üzerinden anlatılmıştır. Mekanizması üzerinde numara ile gösterilen kısımlar bu kenetlenme reaksiyonun önemli parçalarıdır. Suzuki kenetlenme reaksiyonunda olduğu gibi 1 numaralı kısım yükseltgen katılma, 2 numaralı kısım transmetalasyon, 3 nolu kısım ise indirgen ayrılma olarak adlandırılmaktadır. Stille reaksiyonunun önemli farkı baz kullanılmamasıdır.

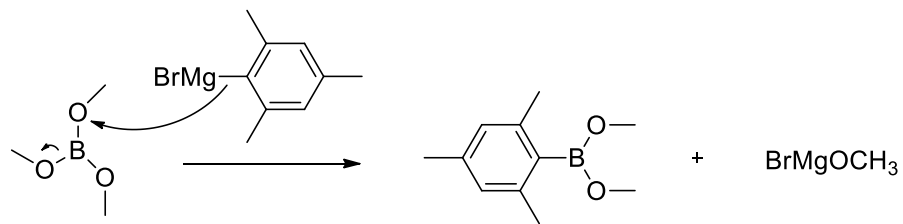
6.1.11 Donör ve Akseptör Bağlanma Reaksiyonu Mekanizması



Şekil 6.11 Donör ve bor akseptör reaksiyonun sentez mekanizması.

Asidik protona sahip donör karakterdeki Bileşik 18 -78 °C'de n-BuLi ile lityumlanır. Lityumlama sonucu oluşan karbanyonlar izole edilemezler, bu yüzden akseptör olan dimesitil bor florür reaksiyon ortamına ilave edilir. Karbanyon δ^+ yüke sahip olan bora atak ederken flor atomu ayrılır. Bu sistemde kullanılan dimesitil bor florür bozunmasını önlemek için reaksiyon azot altında gerçekleştirilmelidir.

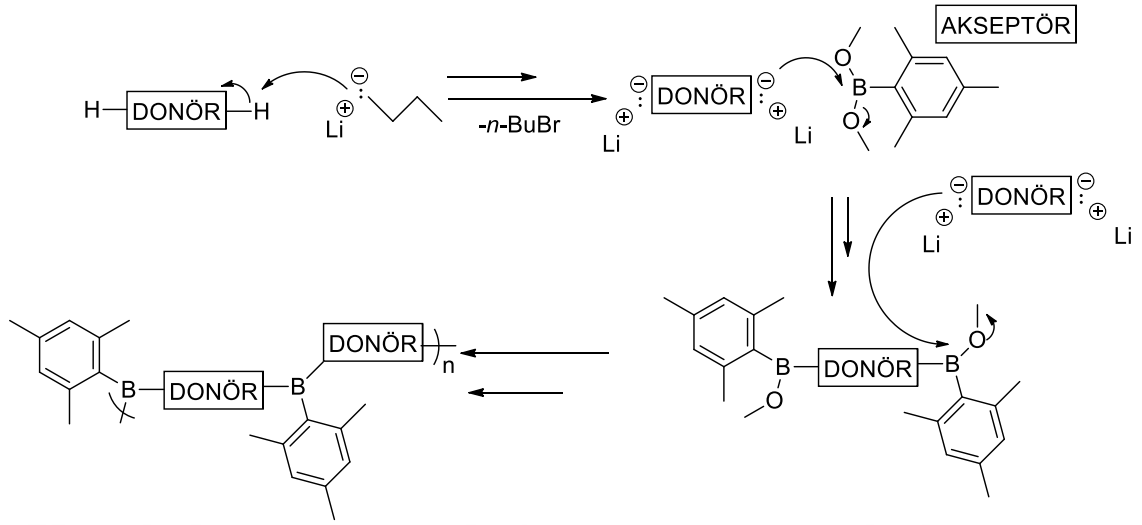
6.1.12 2,4,6-Trimetilfenildimetoksiboran Oluşum Mekanizması



Şekil 6.12 2,4,6-Trimetilfenildimetoksiboran sentez mekanizması.

Trimetilborat molekülünde, oksijen atomunun bora göre daha elektronegatif olmasından dolayı bor atomu δ^+ bir yüke sahiptir. Grignard reaktifi olan mesitil magnezyumbromürün bora atağı ile reaksiyon başlar.

6.1.13 Donör Akseptör Polimerinin Oluşum Mekanizması

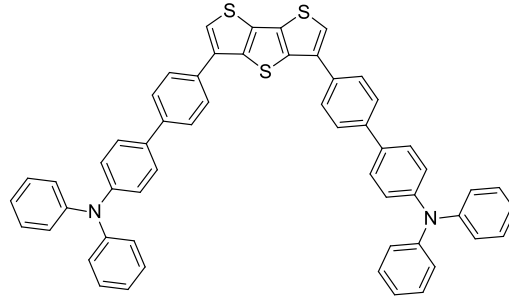


Şekil 6.13 Donör ve bor akseptör polimerinin sentez mekanizması.

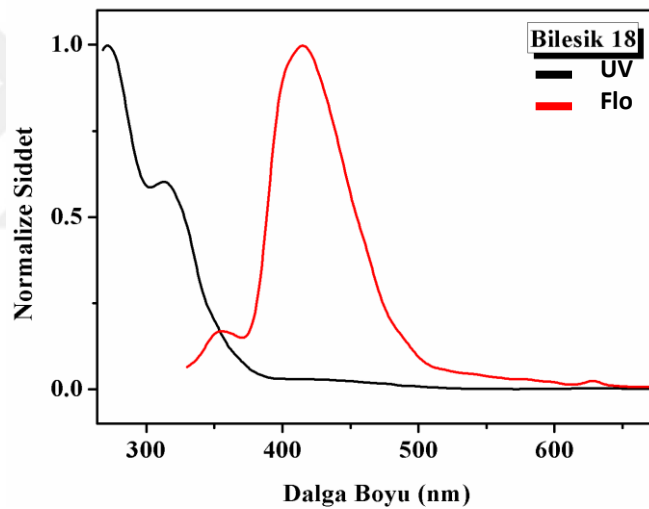
Asidik protona sahip donör $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 'de $n\text{-BuLi}$ ile lityumlanır. Lityumlama sonucu oluşan karbanyonlar izole edilemezler, bu yüzden akseptör reaksiyon ortamına ilave edilir. Akseptördeki bor atomu δ^+ yüke sahiptir. Karbanyonun bor atomuna atak etmesiyle metoksi grubu ayrılır. Reaksiyon bu şekilde devam eder ve polimerizasyon reaksiyonu gerçekleştirilir.

6.2 Optoelektronik Özelliklerin İncelenmesi

6.2.1 Bileşik 18 - pTPADTT



OLED için DTT'nin para pozisyonlarının hacimli grup olarak trifenilamin (TPA) ünitesiyle fonksiyonlandırılması şeklinde tasarlanan ve sentezlenen Bileşik 18'in THF içerisindeki solüsyonunun UV-Vis spektrumu ile 315 nm'de uyarıldığında elde edilen floresans emisyonu spektrumu Şekil 6.14'te verilmiştir.



Şekil 6.14 THF içindeki Bileşik 18'in UV-Vis ve floresans spektrumu.

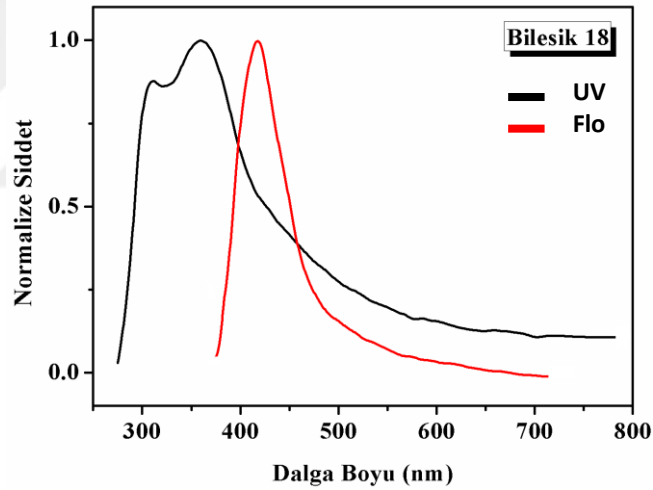
THF içerisinde çözülmüş Bileşik 18'in sahip olduğu para pozisyonlarındaki TPA üniteleri solvent içerisinde dönebilme özelliğinden dolayı katı hale göre daha uzun dalga boyunda aralığında emisyon yapar. Bunun sebebi katı hale geçişte moleküller arası etkileşimin kendi kendini sönmüleyici (self quenching) yönde olmasıdır. TPA üniteleri planar oldukları için katı forma geçtikleri sırada arada boşluk olmadan paketlenmekte bu da katı halde ışımayı engelleyici yönde olmaktadır.

Solvent halinde yüksek ışıma gücüne sahip olan bileşik 19 'nin QY (kuantum verimi) ölçülmüş, 0.512 olarak bulunmuştur.



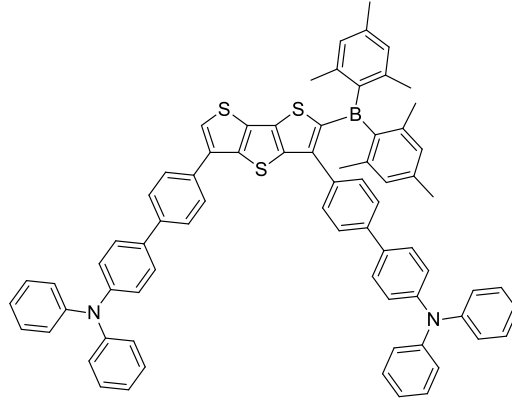
Şekil 6.15 Bileşik 18'in THF'teki ve ITO'ya kaplanmış formunun 366nm dalga boyundaki görüntüsü

Spincoating yöntemi ile ITO yüzeyine kaplanan Bileşik 18'in UV lambası altındaki görüntüsünden de anlaşılaçağı gibi bileşiğin katı halde parlama gücü düşüktür. Ayrıca ITO üzerine kaplanan Bileşik 18'in UV-Vis ve Floresans spektrumu Şekil 6.16'da verilmektedir. UV-Vis ve Floresans spektrumlarının maksimumlarının birbirine birbirlerine çok yakın olması (stokes shift'in az olması) Bileşik 18'in molekülün katı halde ışıma yapmadığı sonucu doğrulanmaktadır.



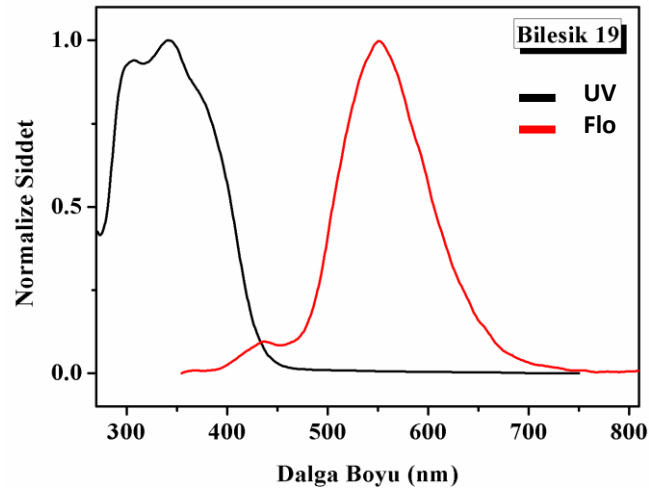
Şekil 6.16 ITO'ya kaplanmış Bileşik 18'in UV-Vis ve floresans spektrumu.

6.2.2 Bileşik 19 - 1DMBpTPADTT



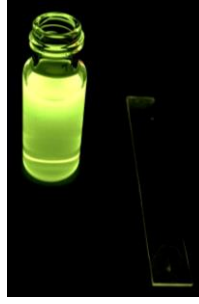
Hacimli grup ile topaklanmaya bağlı ışıma oluşturmaya çalıştığımız donör karakterdeki başlangıç molekülümüz olan bileşik 18'in bor ünitesiyle tek bi taraftan fonksiyonlandırılmasının amacı akseptör özellikteki bor atomu ekleyerek D-A (donör-akseptör) sistemi oluşturarak elektron akışı sağlamaktır. Bu çalışmada bor ünitesini tek tarafta bulundurmaktaki amacımız molekülde meydana gelecek asimetrisinin sonuçlara etkisini incelemektir.

Bileşik 19'un THF içerisindeki solüsyonunun UV-Vis ve Floresans spektrumu şekil 6.17'de verilmiştir. λ_{max} 'ta 315 nm'den 340 nm'ye batokromik kayma görülmüştür.



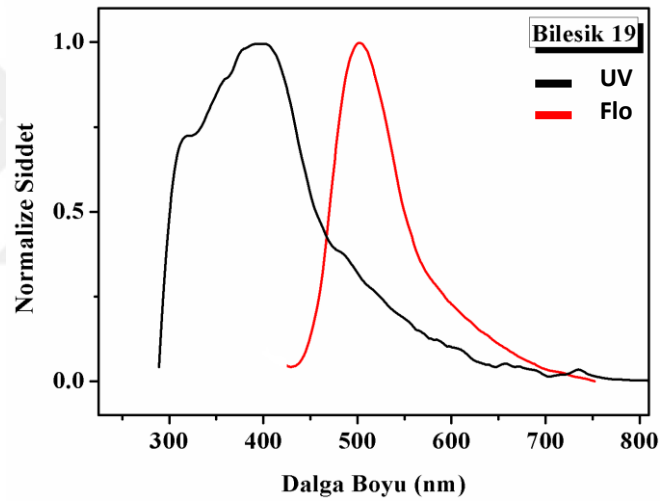
Şekil 6.17 THF içindeki Bileşik 19'in UV-Vis ve floresans spektrumu.

Solvent halinde yüksek ışıma gücüne sahip olan Bileşik 19'in QY (kuantum verimi) ölçülmüş ve sonuç 0.313 bulunmuştur.



Şekil 6.18 Bileşik 19'in THF'teki ve ITO'ya kaplanmış formunun 366nm dalga boyundaki görüntüsü

Spincoating yöntemi ile ITO yüzeyine kaplanan Bileşik 19'in UV lambası altındaki görüntüsünden de anlaşılacağı gibi bileşiğin katı halde parlama gücü düşüktür. Ayrıca ITO üzerine kaplanan Bileşik 19'in UV-Vis ve Floresans spektrumu Şekil 6.19'da verilmektedir.



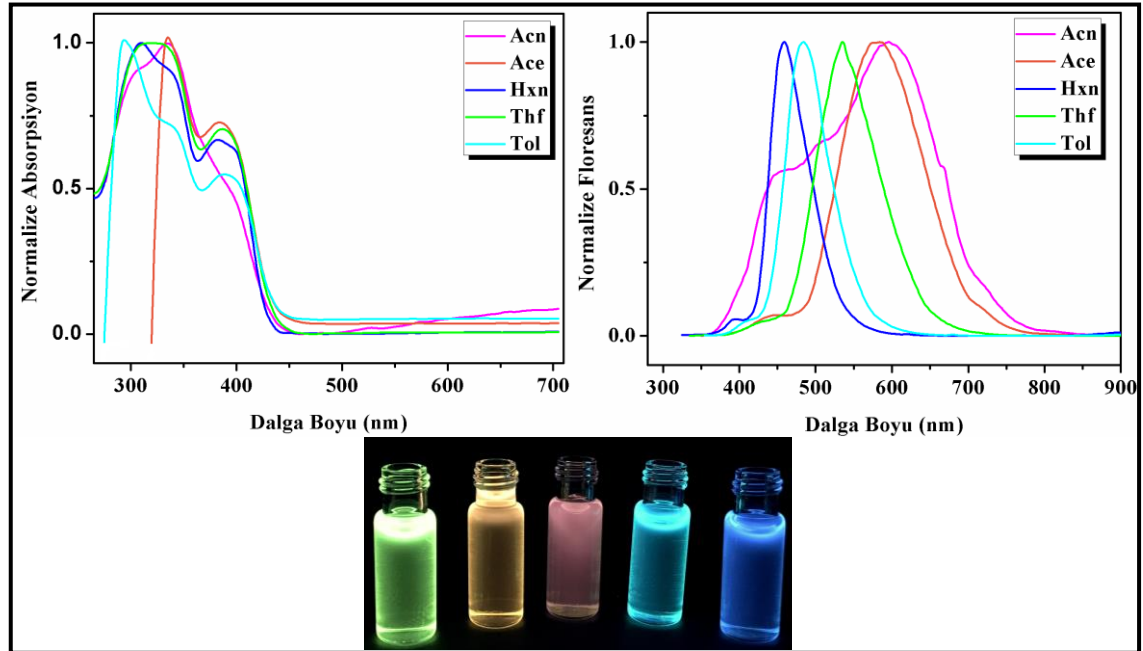
Şekil 6.19 ITO'ya kaplanmış Bileşik 19'un UV-Vis ve floresans spektrumu.



Şekil 6.21 Bileşik 20'nin THF'teki ve ITO'ya kaplanmış formunun 366nm dalga boyundaki görüntüsü.

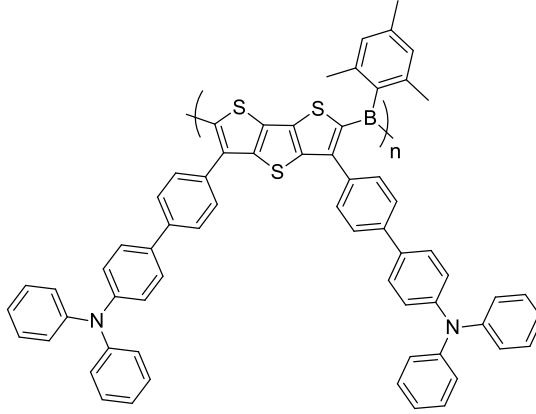
Spincoating yöntemi ile ITO yüzeyine kaplanan Bileşik 20'in UV lambası altındaki görüntüsünden de anlaşılacağı gibi bileşiğin katı halde parlama gücü düşüktür. THF içindeki solüsyonu ile ITO üzerine kaplanmış halinin floresans spektrumlarının karşılaştırılması Şekil 6.20'de verilmiştir. UV lamba altında gözle görülen sonuç, floresans spekturumu ile de kanıtlanmıştır.

Bor atomuna sahip moleküller borun yapısında bulunan boş orbitali sayesinde farklı solventler içerisinde farklı renkte görülebilirler. Bu özellikten faydalanarak Bileşik 20'nin aynı konsantrasyonda 5 farklı çözeltisi hazırlanmış ve absorpsiyon aralıkları incelenmiştir. Şekil 6.22'de absorpsiyon floresans spektrumlarındaki değişiklikler verilmektedir.



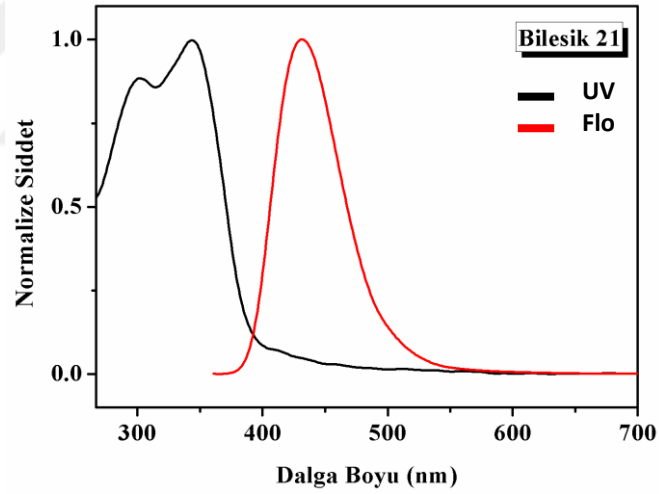
Şekil 6.22 Bileşik 20'nin solvatakromik çalışması.

6.2.4 Bileşik 21 - Poly(pTPADTTBMes)



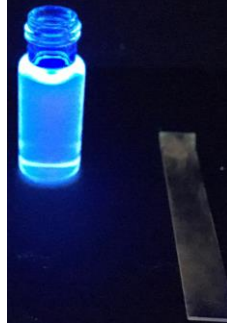
Bileşik 21'in yani donör karaktere sahip pTPA-DDT'nin mesitildimetoksiboran içeren polimerinin sentezlenme amacı; konjuge polimer sistemi oluşturmak hemde polimer zincirine bor yerleştirerek hem bir donör- akseptör sistemi meydana getirmektir.

Polimer öncesi donör ile karşılaştırıldığında , λ_{max} 315 nm'den 350 nm'ye kaydıği görölmektedir.



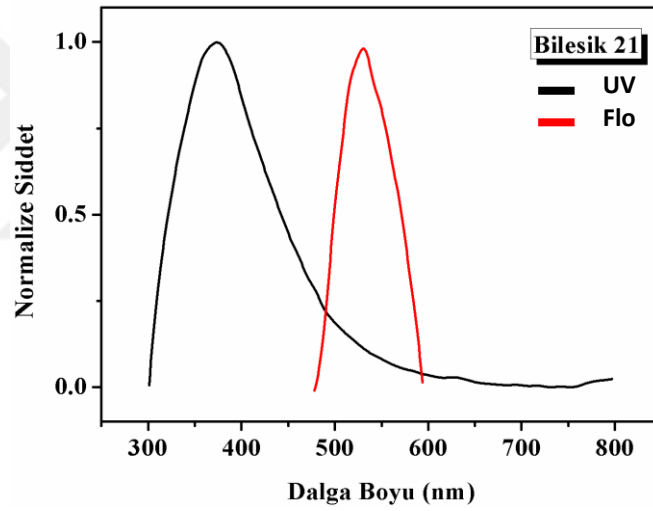
Şekil 6.23 THF içindeki Bileşik 21'in UV-Vis ve floresans spektrumu.

Solvent halinde yüksek ışıma gücüne sahip olan Bileşik 20'in QY (kuantum verimi) ölçölmüş ve sonuç 0.501 bulunmuştur.



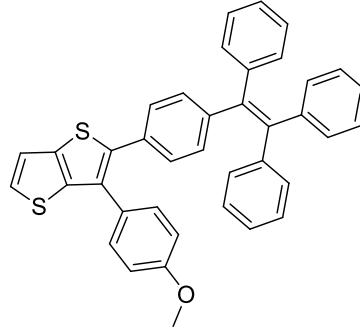
Şekil 6.24 Bileşik 21'in THF'teki ve ITO'ya kaplanmış formunun 366nm dalga boyundaki görüntüsü

Spincoating yöntemi ile ITO yüzeyine kaplanan Bileşik 21'in UV lambası altındaki görüntüsünden de anlaşılabacağı gibi bileşiğin katı halde parlama gücü düşüktür. Ayrıca ITO üzerine kaplanan Bileşik 21'in UV-Vis ve Floresans spektrumu Şekil 6.25'te verilmektedir.

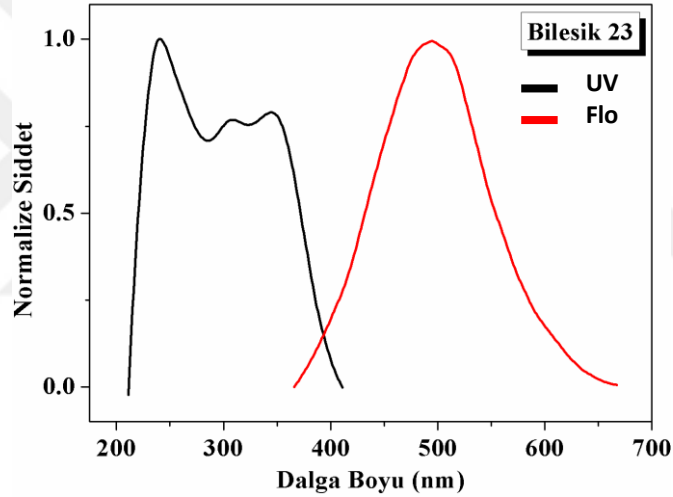


Şekil 6.25 ITO'ya kaplanmış Bileşik 21'in UV-Vis ve floresans spektrumu.

6.2.5 Bileşik 23 - MeOTT-TPE



OLED için bir diğer çalışma olarak tiyeniyeofenin 2 pozisyonundan hacimli grup olarak tetrafeniletilen (TPE) ünitesiyle fonksiyonlandırılması şeklinde tasarlanan ve sentezlenen Bileşik 23 beklenildiği üzere solüsyonda bir emisyon aralığı göstermemiştir.



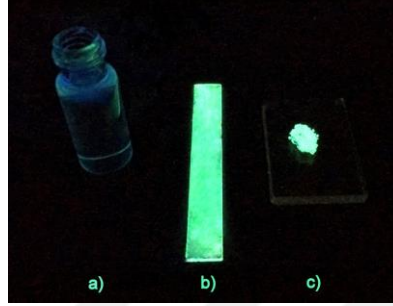
Şekil 6.26 THF içindeki Bileşik 23'ün UV-Vis ve floresans spektrumu.

Solvent halinde çok düşük ışıma gücüne sahip olan bileşik 23'ün QY (kuantum verimi) Quinin Sulfat Monohidrat standartına göre ölçüldü. Standart sülfürik asit çözeltisi içerisinde çözülerek hazırlandı. UV-Vis spektrofotometre ile numunenin ve standartın optik konsantrasyonlarının eşit olduğu 5 farklı konsantrasyon için floresans alanları hesaplandı. Absorpsiyona karşı Floresans alanı olarak çizilen doğrusal grafik üzerinden değerler alınarak Şekil 6.27'deki formülde yerine konuldu ve QY (kuantum verimi) 0.44×10^{-5} olarak hesaplandı. Solvent halindeki QY oldukça düşük bir değerde ancak katı halleri için yapılan çalışmalarda topaklanmaya bağlı ışıma (AIE) gerçekleşmiştir.

$$\phi = \phi_{std} \cdot \frac{A \cdot Abs_{std} \cdot n^2}{A_{std} \cdot Abs \cdot n_{std}^2} \quad (6.1)$$

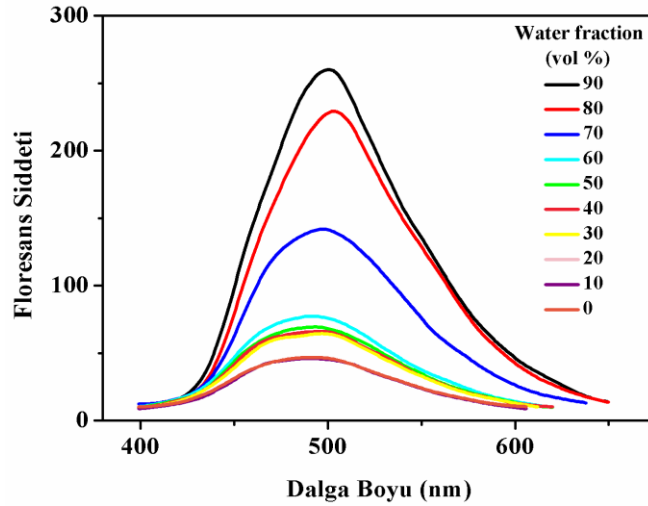
Φ : Numunenin QY Φ_{std} : Standartın QY, A: Numunenin Floresans alanı, A_{std} : Standart alanı, Abs: Numunenin absorpsiyonu, Abs_{std} : Standart absorpsiyonu, n : solvent (numunenin) kırılma indisi, n_{std} : solvent (standart) kırılma indisi.

Katı kuantum verimi için yapılan ölçümlerde $QY_{katı}$: 0.153 olarak ölçülmüştür.



Şekil 6.27 Bileşik 23 farklı formlardaki görüntüleri
a) THF içerisindeki, b) ITO'ya kaplanmış, c) Katı form.

Bu bağlamda topaklanmaya bağlı ışım özelliklerinin incelenmesi için; Bileşik 23'ün konsantrasyonu sabit tutulup, THF-Su oranları değiştirilerek yapılmıştır. Floresans spektrurumları alınmıştır. Diyot yapımında ürün katı olarak kullanılacağı için burada amaç monomerin katı hale yaklaşırken emisyonunda, solventteki haline göre bir değişim olup olmayacağını görmektir.

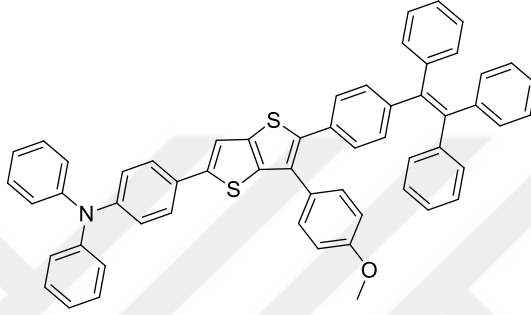


Şekil 6.28 Bileşik 23'ün değişen su fraksiyonlarına göre floresans şiddetindeki değişim (AIE).

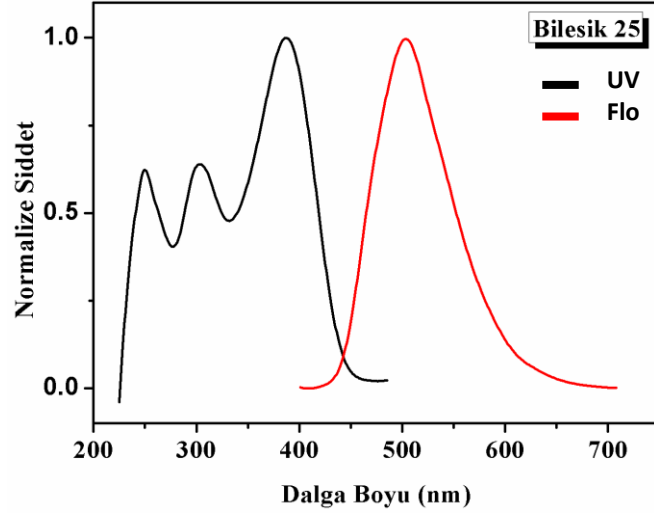


Şekil 6.29 Topaklamaya bağlı ışıma uygulanan Bileşik 23.

6.2.6 Bileşik 25 – TPA-MeOTT-TPE



OLED için tasarlanan moleküllerde TT'ye TPATPE ünitelerinin birlikte kenetlenmesi (Bileşik 22) hedeflenmiş. Amaç topaklanmaya bağlı ışıma özelliğini iki hacimli grup birlikte kullanıldığında daha fazla arttırmaktı. Ancak tasarlanan ürün elde edilemedi. Aynı amaçtan yola çıkarak TT'nin fenil grubunun olduğu 2 pozisyonunda TPE ünitesi olan Bileşik 23'e diğer 2. Pozisyonundan TPA ünitesi kenetleyerek moleküle hacim kazandırıldı. Katıda artan bir parlama gücü görülürken, normalde THF içerisindeki solüsyonda ışıma yapmayan Bileşik 23, TPA ünitesiyle fonksiyonlandırılınca bu kez solüsyon halinde de geniş bir emisyon aralığı göstermiştir.



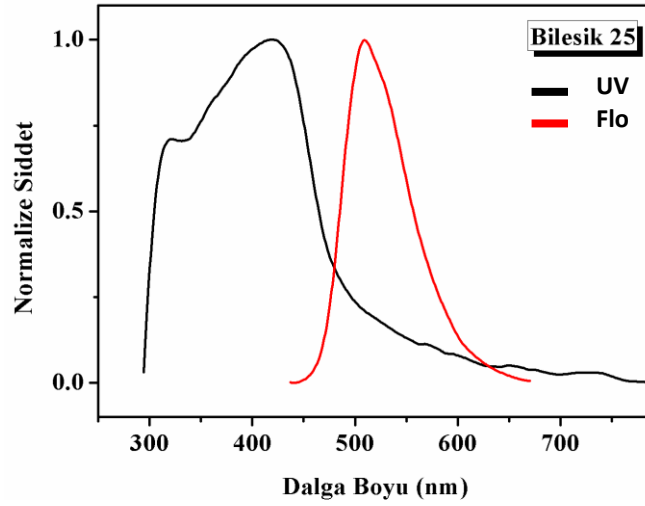
Şekil 6.30 THF içindeki Bileşik 25'ün UV-Vis ve floresans spektrumu.



Şekil 6.31 Bileşik 25'in THF'teki ve ITO'ya kaplanmış formunun 366nm dalga boyundaki görüntüsü.

Spincoating yöntemi ile ITO yüzeyine kaplanan Bileşik 25'in UV lambası altındaki görüntüsünden de anlaşılacağı gibi bileşiğin katı halde parlama gücü başlangıç maddesine göre artmıştır. Bileşik 25'in QY (kuantum verimi) ölçülmüş ve sonuç 0.286 bulunmuştur.

Ayrıca ITO üzerine kaplanan Bileşik 25'nin UV-Vis ve Floresans spektrumu Şekil 6.33'te verilmektedir.



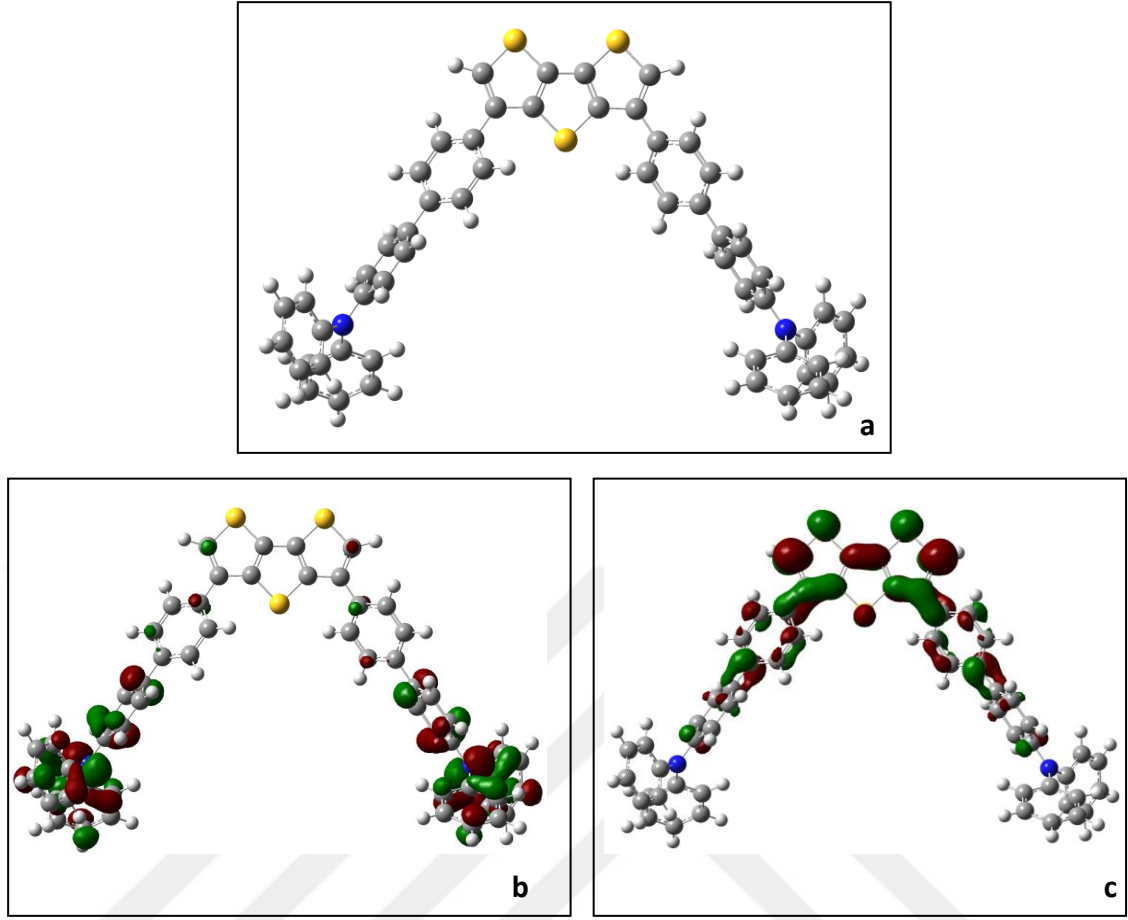
Şekil 6.32 ITO'ya kaplanan Bilesik 25'ün UV-Vis ve floresans spektrumu.

6.3 Hesaplama Çalışmaları

Geçtiğimiz son 10 yılda oldukça popüler hale gelen hesaplamalı kimya çalışmaları, özellikle materyal alanında çalışanları, sentezlerini gerçekleştirmeden önce optimizasyon yaparak band aralıklarını, beklenen absorbsiyon spektrumlarını hesaplama imkanı sağlamaları yönüyle çok işlevli olmaya başlamıştır. Böylece senteze başlamadan önce tasarlanan molekül için bir takım öngörüler sağlanabilmektedir. Hesaplmalı kimya çalışmaları fazlasıyla uzmanlık gerektiren bir çalışma alanıdır. Bu çalışma kapsamında elde edilen ürünler için optimizasyon yapılarak band aralıkları değerlendirilmiştir.

Gaussian09 kullanılarak yapılmış olan hesaplamalarda geometri optimizasyonu DFT methodu ile B3LYP/6-31G basis seti kullanılarak yapıldı.

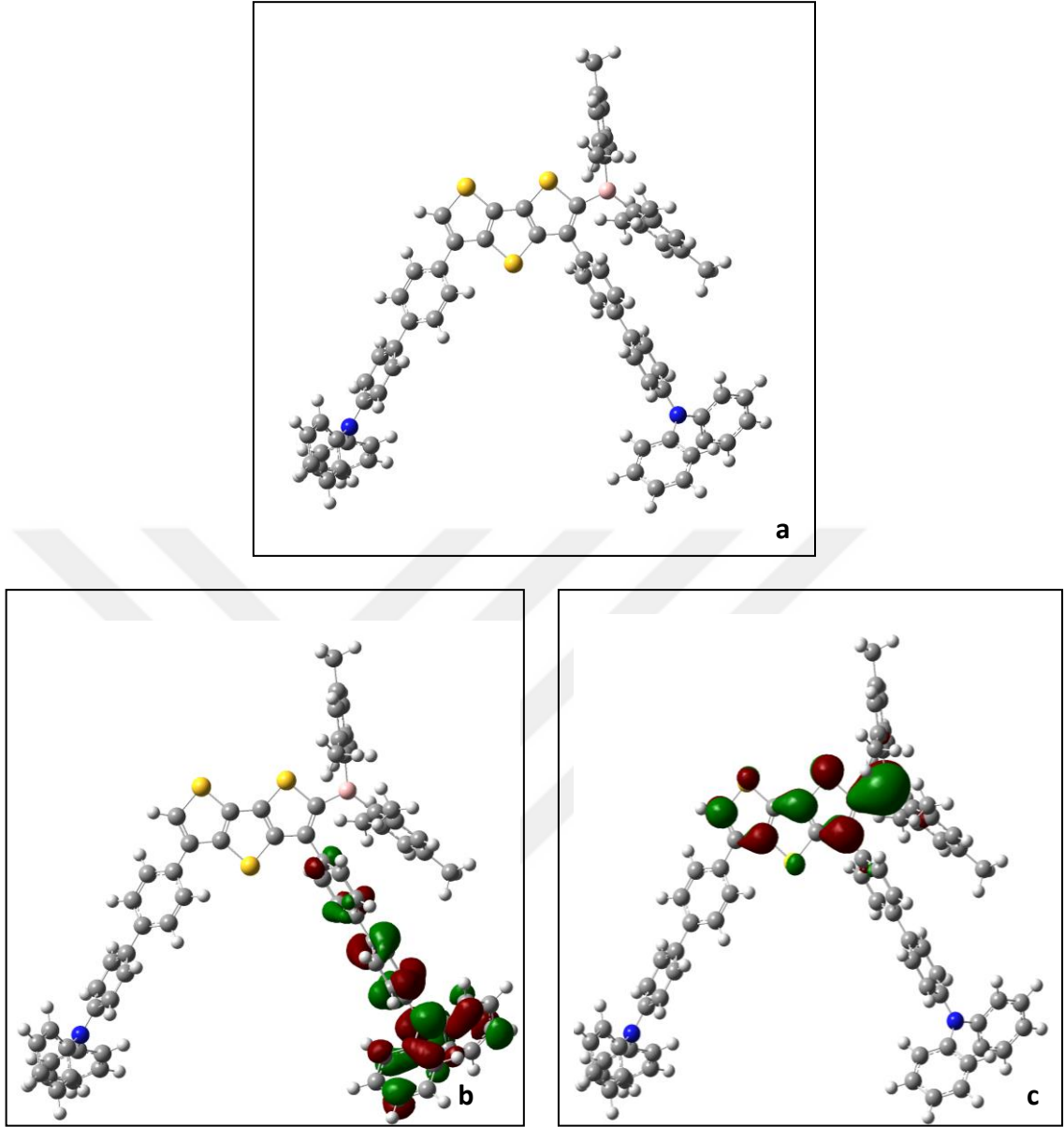
Bilesik 18 için yapılmış olan optimizasyon Şekil 6.33'de görülmektedir. DFT methodu B3LYP/6-31G(d) basis setleri kullanılarak yapılan hesaplama sonucu HOMO seviyesi 4.94 eV LUMO seviyesi 1.26 eV olarak saptanmış ve band aralığı 3.68 eV olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.33 Bileşik 18 için Gaussian09 hesaplama çalışması
a)optimizasyonu b) HOMO c) LUMO görüntüsü.

Şekil 6.33'te b ve c bölümlerine bakıldığında, HOMO'nun molekülde TPA üzerine konumlandığı, LUMO'nun ise DTT üzerinde konumlandığı görülmektedir. Trifenilamin grubu yapısında bulunan azot atomunun sahip olduğu ortaklaşmamış elektron çifti sayesinde DTT'ye oranla daha fazla elektron yoğunluğuna sahip olduğu yorumu yapılabilir. Görüldüğü üzere elektron akışı TPA ünitelerinden DTT'ye doğrudur.

Bileşik 19 için yapılmış olan optimizasyon Şekil 6.34'de görülmektedir. DFT methodu B3LYP/6-31G(d) basis setleri kullanılarak yapılan hesaplama sonucu HOMO seviyesi 4.93 eV LUMO seviyesi 1.93 eV olarak saptanmış ve bant aralığı 3.00 eV olarak hesaplanmıştır.

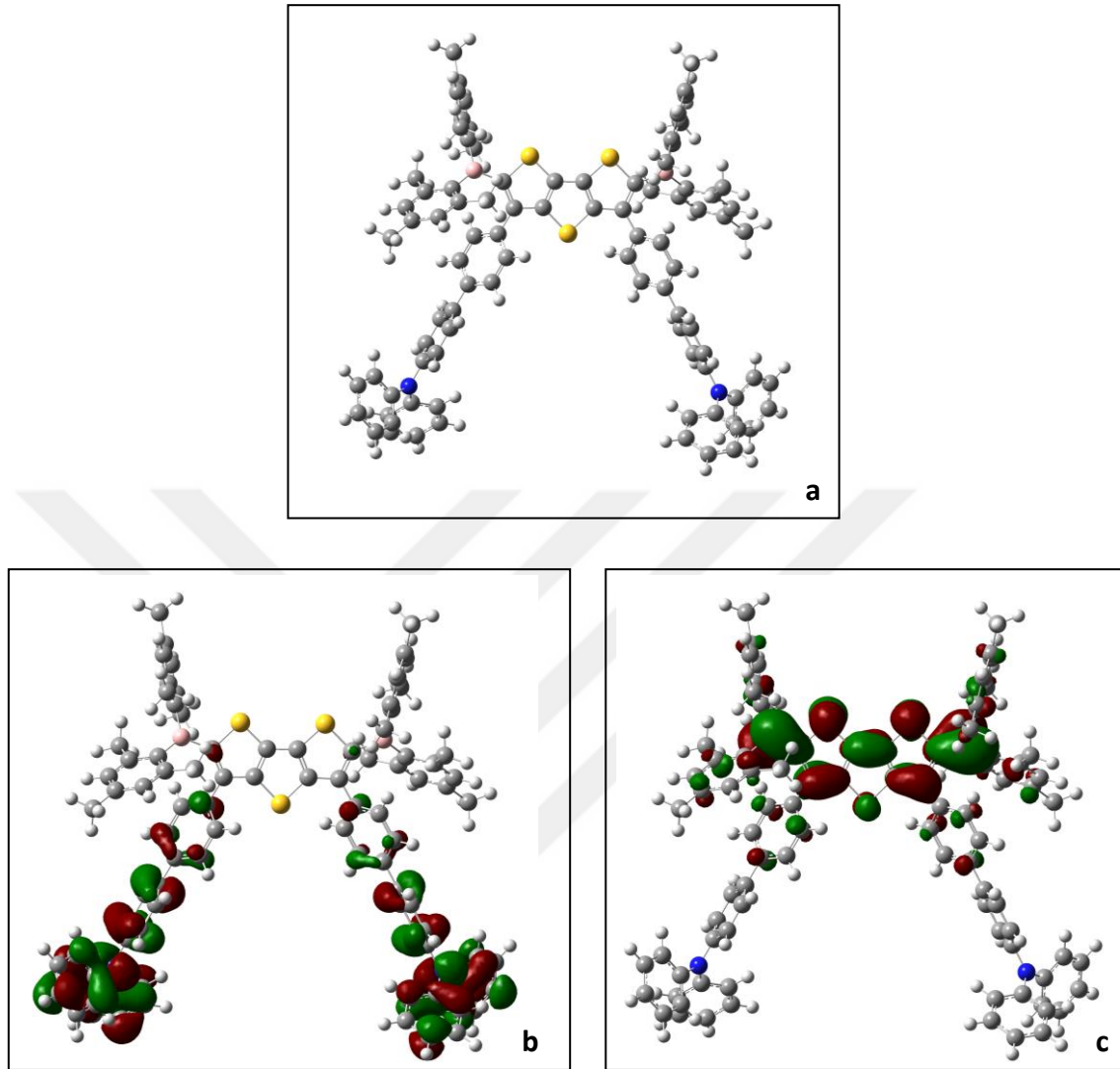


Şekil 6.34 Bileşik 19 için Gaussian09 hesaplama çalışması
a)optimizasyonu b) HOMO c) LUMO görüntüsü.

Şekil 6.34'te b ve c kısımları incelendiğinde yapıya kazandırılan bor atomunu dolayısıyla LUMO'nun DTT'den bora kaydığı görülmektedir. Molekülün solundaki TPA ünitesinin HOMO'ya katkı sağlamadığı görülmektedir. Yapıdaki asimetri dolayısıyla elektron akışı borun bağlı olduğu taraftaki TPA ünitesinden bora doğru olduğu söylenilebilir.

Bileşik 20 için yapılmış olan optimizasyon Şekil 6.35'de görülmektedir. DFT methodu B3LYP/6-31G(d) basis setleri kullanılarak yapılan hesaplama sonucu HOMO seviyesi

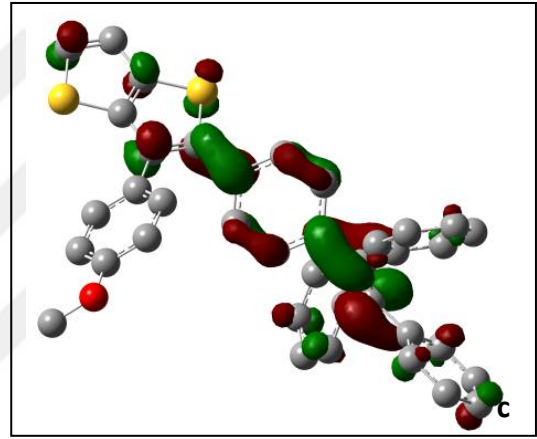
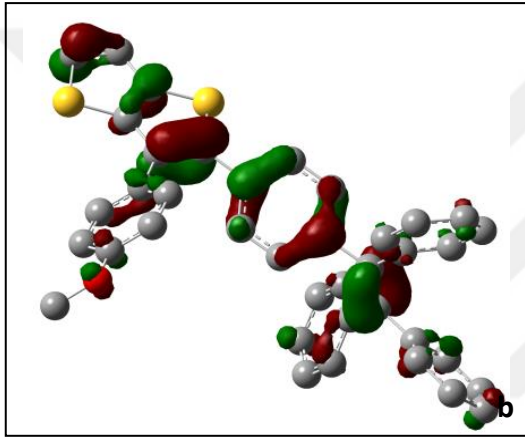
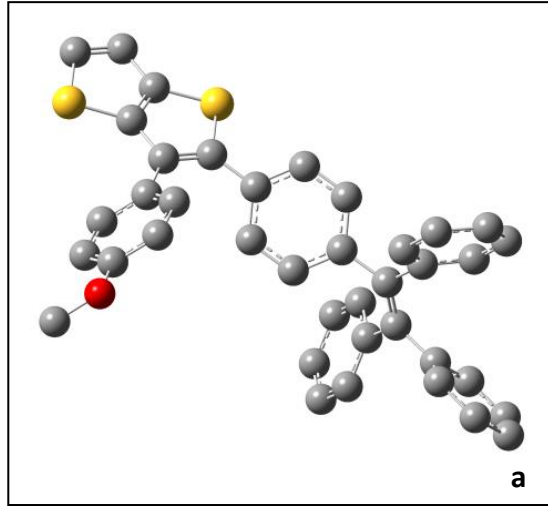
4.94 eV LUMO seviyesi 2.22 eV olarak saptanmış ve bant aralığı 2.72eV olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.35 Bileşik 20 için Gaussian09 hesaplama çalışması
a)optimizasyonu b) HOMO c) LUMO görüntüsü.

Bileşik 20'ye ait çalışılan HOMO ve LUMO görüntüleri incelendiğinde yapıya kazandırılan 2 bor atomunu ve meydana gelen simetrik yapı sayesinde Bileşik 19'da aktif olmayan TPA ünitesinin de aktifleşmiştir. Bu sayede TPA 'dan bora doğru bir elektron akışı meydana gelmektedir.

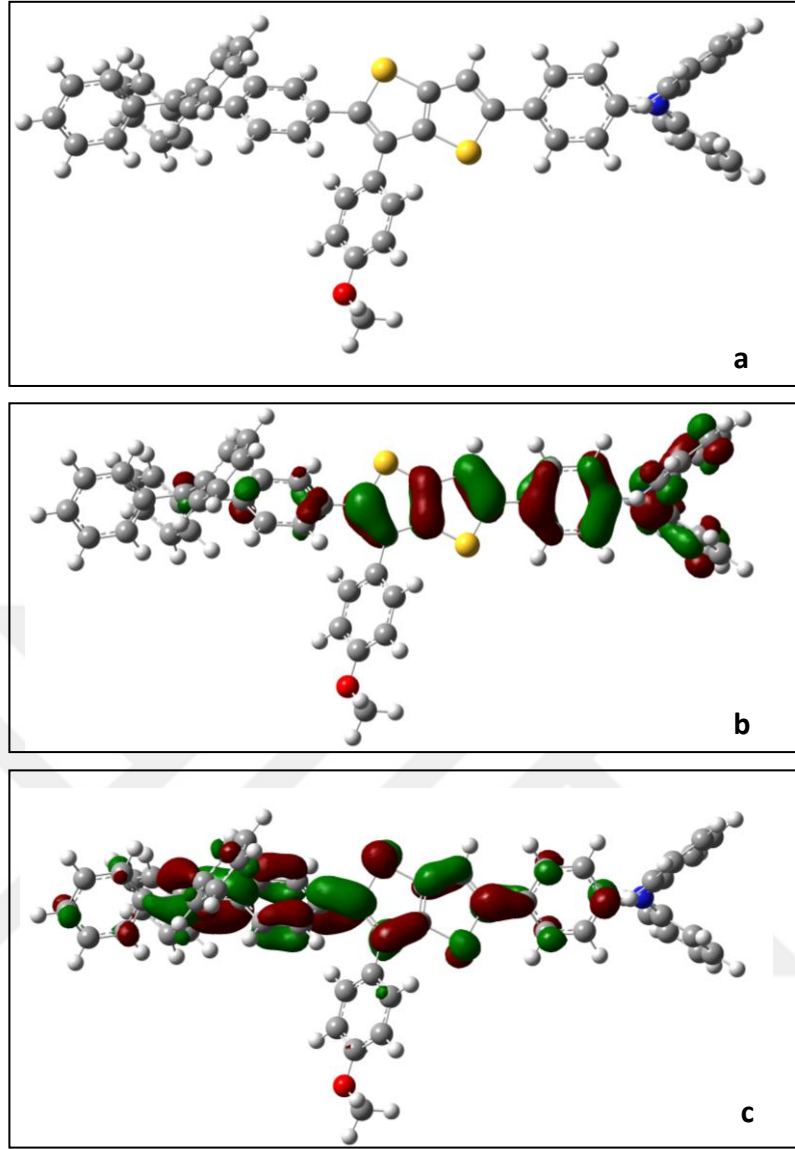
Bileşik 23 için yapılmış olan optimizasyon Şekil 6.36'de görülmektedir. DFT methodu B3LYP/6-31G(d) basis setleri kullanılarak yapılan hesaplama sonucu bant aralığı 3.66 eV olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.36 Bileşik 23 için Gaussian09 hesaplama çalışması
a)optimizasyonu b) HOMO c) LUMO görüntüsü.

OLED için diğer tasarlanan tiyenotiyofen türevi olan Bileşik 23'e geçtiğimizde bu kez HOMO ve LUMO'nun molekülün geneline yayıldığını görmekteyiz. Ayrıca yapıda bulunan tetrafeniletilen (TPE) ünitesinin TPA gibi elektron verici bir etkisinin bulunmadığı ve hatta LUMO'ya katkı sağladığını söyleyebiliriz.

Bileşik 25 için yapılmış olan optimizasyon Şekil 6.37'de görülmektedir. DFT methodu B3LYP/6-31G(d) basis setleri kullanılarak yapılan hesaplama sonucu HOMO seviyesi 4.76 eV LUMO seviyesi 1.50 eV olarak saptanmış ve bant aralığı 3.26 eV olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.37 Bileşik 25 için Gaussian09 hesaplama çalışması
a)optimizasyonu b) HOMO c) LUMO görüntüsü.

Bileşik 23'ün TPA ile fonksiyonlandırılmasıyla meydana gelen Bileşik 25'te görülmektedir ki, HOMO seviyeleri bir kez daha TPA ünitesi üzerinde konumlanmış ve yapıda donor özellikte davranmıştır. TPE ünitesi ise TPA kıyasla göreceli olarak akseptör özelliği göstermiş ve LUMO seviyeleri TPE üzerinde toplanmıştır.

Sonuç olarak trifenilamin sübstitüe D-A ve A-D-A bileşikleri; Bileşik 18, 19, 20 incelenmesi sonucunda üç monomerin bant aralıkları OLED uygulamaları için uygun bulunmuştur. TGA sonuçları incelendiğinde Bileşik 21'in termal kararlılıkları uygundur. Ancak yapılması hedeflenen topaklamaya bağlı ışıma meydana gelmemiş, bunun nedeni ise trifenilamin grubunun planar yapı göstermesi sebebiyle katı forma geçişte

düzgün paketlenerek çökmeye bağlı sönümlenme (aggregation caused quenching) olduğu gözlenmiştir. Cihaz çalışmaları katı kuantum verimlerinin düşük olmasından dolayı yapılmamıştır.

Tetrafeniletilen süstitüye olan Bileşik 23 ve Bileşik 25 incelendiğinde molekülde bulunan TPE ünitesi sayesinde Bileşik 23'te moleküller düzgün paketlenememiş ve sönümlenme engellenmiştir. Materyalin katı kuantum verimine bakıldığında da umut verici olduğu görülmüştür. Sıvı halde parlama görülmeyen Bileşik 23 üzerinden TPA üniteleri yardımı ile hem sıvı hem katı halde parlama gücü arttırılmıştır. Renk parlak yeşilden sarıya doğru açılmaya başlamıştır. Beyaz ışık olabilecek materyallerin geniş bölgede emisyon yapabilmeleri ve katı kuantum verimininde yüksek olması gerektiğinden uygun modifikasyon çalışmaları ile beyaz ışık elde etmek için uygun kimyasal prosesler incelenecektir.

Çizelge 6.1 Bileşiklere ait λ_{onset} ve E_g verileri.

	λ_{onset}	$E_{g\text{opt}}$	$E_{g\text{hesap.}}$
Bileşik 18	357 nm	3.48 eV	3.68 eV
Bileşik 19	463 nm	2.68 eV	3.00 eV
Bileşik 20	491 nm	2.52 eV	2.72 eV
Bileşik 21	390 nm	3.18 eV	-
Bileşik 23	413 nm	3.01 eV	3.66 eV
Bileşik 25	443 nm	2.80 eV	3.26 eV

KAYNAKLAR

- [1] Tang, C. ve VanSlyke, S. (1987). "Organic electroluminescent diodes", Applied Physics Letters, 51, 913.
- [2] Barbarella, G., Melucci, M. ve Sotgiu, G. (2005). "The Versatile Thiophene: An Overview of Recent Research on Thiophene Based Materials", Advanced Materials, 17, 1581-1593.
- [3] Trivedi, D. ve Nalwa, H. (1997). "Handbook of organic conductive molecules and polymers", Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, 2.
- [4] Mazzeo, M., Vitale, V., Della Sala, F., Anni, M., Barbarella, G., Favaretto, L., Sotgiu, G., Cingolani, R. ve Gigli, G. (2005). "Bright White Organic Light Emitting Devices from a Single Active Molecular Material", Advanced Materials, 17, 34-39.
- [5] Liu, Y., Chen, S., Lam, J. W. Y., Shuming, Kwok, R. T. K., Lu, P., Mahtab, F., Kwok, H.S., Tang, B.Z., (2011). "Tuning the Electronic Nature of Aggregation-Induced Emission Luminogens with Enhanced Hole-Transporting Property", Chemistry of Materials, 23, 2536–2544
- [6] Letheby, H. (1862). "On the Production of a Blue Substance by The Electrolysis of Sulphate of Aniline", Journal of the Chemical Society, 15161.
- [7] Facchetti, A. (2011). " π -Conjugated Polymers for Organic Electronics and Photovoltaic Cell Applications", Chemistry of Materials, 23(3), 733-758.
- [8] MacDiarmid, A.G. (2001). "A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture)", Angewandte Chemie International Edition, 40(14), 2581-2590.
- [9] Chiang, C., Fincher, C., Park, Y., Heeger, A., Shirakawa, H., Louis, E., MacDiarmid, A. (1977). "Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene", Physical Review Letters, 39(17), 1098-1101.
- [10] Geniès, E.M., Boyle, A., Lapkowski, M., ve Tsintavis, C. (1990). "Polyaniline: A historical survey", Synthetic Metals, 36(2), 139-182.

- [11] Kraft, A., Grimsdale, A.C., ve Holmes, A.B. (1998). "Electroluminescent Conjugated Polymers—Seeing Polymers in a New Light", *Angewandte Chemie International Edition*, 37(4), 402-428.
- [12] Yamamoto, T., Sanechika, K., ve Yamamoto, A. (1980). "Preparation of Thermostable and Electric-conducting poly(2,5-thienylene)", *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, 18(1), 9-12.
- [13] Sönmez, G. (2002). Characterization of Pyrrole and Thiophene Containing Polymers and Their Copolymers İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü,
- [14] Cebeci, F.Ç. (2006). Electropolymerization and Characterization of Synthesized Thiophene ve Nonylbithiazole Based Comonomers İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü,
- [15] Bredas, J.L. ve Street, G.B. (1985). "Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers", *Accounts of Chemical Research*, 18(10), 309-315.
- [16] Monk, P. M. S., Mortimer, R. J., Rosseinsky, D. R. (1995). "Electrochromism" (pp.124-143). Weinheim: VCH.
- [17] Mortimer, R. J. (1999). "Organic electrochromic materials". *Electrochimica Acta*, 44(18), 2971-2981
- [18] Svensson, J. S. E. M., Granqvist, C. G. (1985). "Electrochromic Coatings for 'smart windows'." *Solar Energy Materials*, 12(6), 391-402.
- [19] Organic solar cell, <http://staff.science.nus.edu.sg/~chmxqh/research.html>, 19 Şubat 2016.
- [20] Ono, Y. A. (1993). "Electroluminescence", *Encyclopedia of Applied Physics*.
- [21] Mitschke, U. ve Bäuerle, P. (2000). "The Electroluminescence of Organic Materials", *Journal of Materials Chemistry*, 10, 1471-1507
- [22] Destriau, G. (1936). "Experimental Studies on the Action of An Electric Field on Phosphorescent Sulfides", *J. chem. Phys*, 33, 620.
- [23] Pope, M., Kallmann, H. ve Magnante, P. (1963). "Electroluminescence in Organic Crystals", *The Journal of Chemical Physics*, 38, 2042-2043.
- [24] Adachi, C., Tsutsui, T. ve Saito, S. (1990). "Blue light emitting organic Electroluminescent Devices", *Applied Physics Letters*, 56, 799-801.
- [25] Shinar, J. (2003). *Organic Light Emitting Devices*. Springer.
- [26] Burroughes, J., Bradley, D., Brown, A., Marks, R., Mackay, K., Friend, R., Burns, P. ve Holmes, A. (1990). "Light-emitting diodes based on conjugated polymers", *Nature*, 347, 539-541.
- [27] Baldo, M., O'brien, D., You, Y., Shoustikov, A., Sibley, S., Thompson, M. ve Forrest, S. (1998). "Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices", *Nature*, 395, 151-154.

- [28] Sun, Y., Giebink, N. C., Kanno, H., Ma, B., Thompson, M. E. ve Forrest, S. R. (2006). "Management of singlet and triplet excitons for efficient white organic light-emitting devices", *Nature*, 440, 908-912.
- [29] Kido, J., Hongawa, K., Okuyama, K. ve Nagai, K. (1994). "White Light-emitting Organic Electroluminescent Devices Using the poly (Nvinylcarbazole) Emitter Layer Doped with Three Fluorescent Dyes", *Applied physics letters*, 64, 815-817.
- [30] D'Andrade, B. W., Thompson, M. E. ve Forrest, S. R. (2002). "Controlling exciton diffusion in multilayer white phosphorescent organic light emitting devices", *Advanced Materials*, 14, 147-151.
- [31] Gong, X., Wang, S., Moses, D., Bazan, G. C. ve Heeger, A. J. (2005). "Multilayer Polymer Light Emitting Diodes: White Light Emission with High Efficiency", *Advanced Materials*, 17, 2053-2058.
- [32] Shih, P. I., Tseng, Y. H., Wu, F. I., Dixit, A. K. ve Shu, C. F. (2006). "Stable and efficient white electroluminescent devices based on a single emitting layer of polymer blends", *Advanced Functional Materials*, 16, 1582-1589.
- [33] Adamovich, V., Brooks, J., Tamayo, A., Alexander, A. M., Djurovich, P. I., D'Andrade, B. W., Adachi, C., Forrest, S. R. ve Thompson, M. E. (2002). "High efficiency single dopant white electrophosphorescent light emitting diodes", *New journal of chemistry*, 26, 1171-1178.
- [34] Luo, J., Li, X., Hou, Q., Peng, J., Yang, W. ve Cao, Y. (2007). "High-Efficiency White-Light Emission from a Single Copolymer: Fluorescent Blue, Green, and Red Chromophores on a Conjugated Polymer Backbone", *Advanced Materials*, 19, 1113-1117.
- [35] Cao, Y., Yu, G., Zhang, C., Menon, R., ve Heeger, A.J. (1997). "Polymer light-emitting diodes with polyethylene dioxythiophene-polystyrene sulfonate as the transparent anode", *Synthetic Metals*, 87(2), 171-174.
- [36] Gustafsson, G., Cao, Y., Treacy, G.M., Klavetter, F., Colaneri, N., and Heeger, A.J. (1992). "Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers", *Nature*, 357 477-479.
- [37] Hung, L.S. and Chen, C.H. (2002). "Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices", *Materials Science & Engineering R-Reports*, 39(5-6), 143-222.
- [38] Sugiyama, K., Ishii, H., Ouchi, Y., and Seki, K. (2000). "Dependence of indium-tin-oxide work function on surface cleaning method as studied by ultraviolet and x-ray photoemission spectroscopies", *Journal of Applied Physics*, 87(1), 295-298.
- [39] Kijima, Y., Asai, N., and Tamura, S.-i. (1999). "A Blue Organic Light Emitting Diode", *Japanese Journal of Applied Physics*, 38(Part 1, No. 9A), 5274-5277.

- [40] Adamovich, V.I., Cordero, S.R., Djurovich, P.I., Tamayo, A., Thompson, M.E., D'Andrade, B.W., and Forrest, S.R. (2003). "New charge-carrier blocking materials for high efficiency OLEDs", *Organic Electronics*, 4(2-3), 77-87.
- [41] Adachi, C., Tsutsui, T., and Saito, S. (1989). "Organic electroluminescent device having a hole conductor as an emitting layer", *Applied Physics Letters*, 55(15), 1489-1491.
- [42] Murata, H., Merritt, C.D., and Kafafi, Z.H. (1998). "Emission mechanism in rubrene-doped molecular organic light-emitting diodes: direct carrier recombination at luminescent centers, *Selected Topics in Quantum Electronics*", *IEEE Journal of*, 4(1), 119-124.
- [43] Burroughes, J.H., Bradley, D.D.C., Brown, A.R., Marks, R.N., Mackay, K., Friend, R.H., Holmes, A.B. (1990). "Light-emitting diodes based on conjugated polymers", *Nature* 347539-541
- [44] Greenham, N.C., Moratti, S.C., Bradley, D.D.C., Friend, R.H., and Holmes, A.B. (1993). "Efficient light-emitting diodes based on polymers with high electron affinities", *Nature*, 365628-630.
- [45] Sugiyama, K., Ishii, H., Ouchi, Y., and Seki, K. (2000). "Dependence of indium–tin–oxide work function on surface cleaning method as studied by ultraviolet and X-ray photoemission spectroscopies", *Journal of Applied Physics*, 87(1), 295-298.
- [46] Havare, A.K. (2011). Kendiliğinden Organize Tek Katman Tekniği (KOT) Kullanılarak Organik LED (OLED) Veriminin Arttırılması ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [47] Mitschke, U. ve Bäuerle, P. (2000). "The electroluminescence of organic materials", *Journal of Materials Chemistry*, 10, 1471-1507
- [48] Förster, T. ve Kasper, K. (1954). "Ein Konzentrationsumschlag der Fluoreszenz", *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1, 275-277.
- [49] Zhao, Z., Lam, J. W. ve Tang, B. Z. (2012). "Tetraphenylethene: a versatile AIE building block for the construction of efficient luminescent materials for organic light-emitting diodes", *Journal of Materials Chemistry*, 22, 23726-23740.
- [50] Jacky, W., SingáKwok, H. ve ZhongáTang, B. (2001). "Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole", *Chemical Communications*, 1740-1741.
- [51] Banerjee, M., Emond, S.J., Lindeman, S. V., Rathore, R., "Practical Synthesis of Unsymmetrical Tetraarylethylenes and Their Application for the Preparation of [Triphenylethylene-Spacer-Triphenylethylene] Triads", *Journal of Organic Chemistry* 2007, 72, 8054-8061
- [52] Wu, C., Shieh, W., Yang, C., Tan, J., Chang, C., Chen, S., Wu, C., Tsai, H.G., "Molecular engineering of cyclopentadithiophene-containing organic dyes for

- dye-sensitized solar cell: Experimental results vs theoretical calculation", *Dyes and Pigments* 99 (2013) 1091e1100
- [53] Kamalasanan, M., Srivastava, R., Chauhan, G., Kumar, A., Tayagi, P. ve Kumar, A. Organic Light Emitting Diode for White Light Emission.
 - [54] Sainsbury, M. (2001). "Heterocyclic chemistry", Royal society of chemistry.
 - [55] Eicher, T., Hauptmann, S. ve Speicher, A. (2013). "The Chemistry of Heterocycles: Structures, Reactions, Synthesis, and Applications" Wiley-VCH.
 - [56] Joule, J.A., Thiophenes, (2015), Springer International Publishing Switzerland, UK
 - [57] Fikentscher R, Brückmann R, Betz R (1990). *Justus Liebigs Ann Chem* 113
 - [58] Kumamoto K, Fukuda I, Kotsuki H (2004). *Angew Chem Int Ed* 43: 2015
 - [59] Aihara, Jun-ichi. (2005). Aromaticity and stability of furofurans and thienothiophenes. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 18(3), 235-239.
 - [60] Nakayama, Juzo, Ishii, Akihiko, Kobayashi, Yasunobu ve Hoshino, Masamatsu. (1988). "Generation and characterization of the parent 2-lambda-4-delta-2-thieno[3,4-c]thiophene". *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 14), 959-960.
 - [61] Heinze, J., "Encyclopedia of Electrochemistry". In A. J. Bard & M. Stratmann (Eds.), *Conducting Polymers*. Vol. 8. 2004: Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA. 605-638
 - [62] Sotzing, G.A., Lee, K., "Poly(thieno[3,4-b]thiophene): A p- and n-dopable polythiophene exhibiting high optical transparency in the semiconducting state". *Macromolecules*, 2002. 35(19): p. 7281-7286.
 - [63] Fuller, L.S., Iddon, B., Smith, K. A., T"hienothiophenes. Part 2.1 Synthesis, metallation and bromine lithium exchange reactions of thieno[3,2-b]thiophene and its polybromo derivatives". *Journal of the Chemical Society, Chemical Communication*, 1997. 1(22): p. 3465-3470.
 - [64] Rutherford, D.R., Stille, J. K., Elliott, C. M., Reichert, V. R., "Poly(2,5-ethynyleneethiophenediylethynylenes), related heteroaromatic analogs, and poly(thieno[3,2-b]thiophenes): synthesis and thermal and electrical properties". *Macromolecules*, 1992. 25(9): p. 2294-2306.
 - [65] Otsubo, Tetsuo, Kono, Yasuhiro, Hozo, Norio, Miyamoto, Hisakazu, Aso, Yoshio, Ogura, Fumio, Tanaka, Takanori ve Sawada, Masami. (1993). "Syntheses, Structures, and Properties of 2,3,6,7-Tetrathiabenzos(1,3-cd:4,6-c'd')dipentalene and Its Methyl, Ethyl, Methylthio, and Ethylthio Derivatives: Novel Fused Polynuclear Heteroarenes". *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 66(7), 2033-2041.
 - [66] Capan, A., Veisi, H., Goren, A.C., Ozturk, T., (2012). "Concise Syntheses, Polymers, and Properties of 3-Arylthieno[3,2-b]thiophenes". *Macromolecules*, 45: p. 8228-8236.

- [67] Ozturk, Turan, Ertas, Erdal ve Mert, Olcay. (2005). "Dithienothiophenes". *Tetrahedron*, 61(47), 11055-11077.
- [68] Lin, J.W.P. ve Dudek, L.P. (1980). "Synthesis and properties of poly(2,5thienylene)", *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 18(9), 2869-2873.
- [69] Janssen, M. J. ve De Jong, F. (1971). "Synthesis, oxidation, and electronic spectra of four dithienothiophenes", *The Journal of Organic Chemistry*, 36, 1645-1648
- [70] Sotgiu, G., Zambianchi, M., Barbarella, G., Aruffo, F., Cipriani, F. ve Ventola, A. (2003). "Rigid-core fluorescent oligothiopheneS,S-dioxide isothiocyanates. Synthesis, optical characterization, and conjugation to monoclonal antibodies", *The Journal of Organic Chemistry*, 68, 1512-1520.
- [71] Frey, J., Bond, A.D., ve Holmes, A.B. (2002). "Improved synthesis of dithieno[3,2-*b*;2',3'-*d*]thiophene (DTT) and derivatives for cross coupling", *Chemical Communications*, (20), 2424-2425
- [72] Allared, F., Hellberg, J., ve Remomen, T. (2002). "A convenient and improved synthesis of dithieno[3,2-*b*;2',3'-*d*]thiophene", *Tetrahedron Letters*, 431553-1554.
- [73] Leriche, P., Raimundo, J.-M., Turbiez, M., Monroche, V., Allain, M., Sauvage, F.-X., Skabara, P.J. (2003). "Linearly extended tetrathiafulvalene analogues with fused thiophene units as π -conjugated spacers", *Journal of Materials Chemistry*, 13(6), 1324-1332.
- [74] Ertas, E. ve Ozturk, T. (2004). "A new reaction of P4S10 and Lawesson's reagent; a new method for the synthesis of dithieno[3,2-*b*;2',3'-*d*]thiophenes", *Tetrahedron Letters*, 45(17), 3405-3407.
- [75] Barbarella, G., Favaretto, L., Sotgiu, G., Antolini, L., Gigli, G., Cingolani, R., ve Bongini, A. (2001). "Rigid-Core Oligothiophene-S,S-dioxides with High Photoluminescence Efficiencies Both in Solution and in the Solid State", *Chemistry of Materials*, 13(11), 4112-4122
- [76] Ozturk, T., Ertas, E., ve Mert, O. (2010). "A Berzelius Reagent, Phosphorus Decasulfide (P₄S₁₀)", in *Organic Synthesis, Chem. Rev.*, 1103419-3478.
- [77] Taliani, C., Danieli, R., Zamboni, R., Ostojica, P. ve Porzio, W. (1987). "Optical, electrical and structural comparative study of polycondensed thiophene based polymers", *Synthetic Metals*, 18, 177-182.
- [78] Taliani, C., Zamboni, R., Danieli, R., Ostojica, P., Porzio, W., Lazzaroni, R. ve Bredas, J. (1989). "Influence of molecular architecture on electronic and transport properties in sulfur-containing heterocyclic conducting polymers", *Physica Scripta*, 40, 781.
- [79] Arbizzani, C., Mastragostino, M., Panero, S., Prosperi, P. ve Scrosati, B. (1989). "Electrochemical characterization of a polymer/polymer rechargeable lithium solid-state cell", *Synthetic Metals*, 28, 663-668.

- [80] Pal, A., Ruani, G., Zamboni, R., Danieli, R. ve Taliani, C. (1991). "Photoinduced absorption in a series of thiophene based conjugated polymers", *Synthetic Metals*, 41, 579-582.
- [81] Entwistle, C. D. ve Marder, T. B. (2004). "Applications of three-coordinate organoboron compounds and polymers in optoelectronics", *Chemistry of materials*, 16, 4574-4585.
- [82] Glogowski, M. ve Williams, J. (1981). "Boron Photochemistry: XV. Determination of the Hammett Substituent Constant for the p-Dimesitylboryl Group", *Journal of Organometallic Chemistry*, 218, 137-146.
- [83] Jäkle, F. (2010). "Advances In The Synthesis Of Organoborane Polymers For Optical, Electronic, And Sensory Applications", *Chemical reviews*, 110, 3985-4022.
- [84] Matsumi, N., Naka, K. ve Chujo, Y. (1998). "Poly (*p*-phenylene-borane)s. Novel Organoboron π -Conjugated Polymers via Grignard Reagent", *Journal of the American Chemical Society*, 120, 10776-10777.
- [85] Matsumi, N., Umeyama, T. ve Chujo, Y. (2000). "Novel π -conjugated organoboron polymers: Poly (ethynylene-phenyleneethynylene-borane)s", *Polymer Bulletin*, 44, 431-436.
- [86] Skoog, D.A., West, D.M., Principles of Instrumental Analysis. 1981.
- [87] Sevinis, E.B., (2014). Ditiyeno[3,-*b*;3',2'-*d*]tiyofen-Bor içeren Donor Akseptör Sistemlerin Sentezleri ve Özellikleri, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [88] Osken, I., Bildirir, H., Ozturk, T., "Electrochromic behavior of poly(3,5-bis(4-bromophenyl) dithieno[3,2-*b*;2',3'-*d*]thiophene)". *Thin Solid Films* 519 (2011) 7707–7711
- [89] Heilmann, J. B.; Scheibitz, M.; Qin, Y.; Sundararaman, A.; Jakle, F.; Kretz, T.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Holthausen, M. C.; Wagner, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2006, 45, 920.
- [90] Scheibitz, M.; Li, H.; Schnorr, J.; Sa'nchez Perucha, A.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Jakle, F.; Wagner, M. *Journal of Americal Chemical Society*. 2009, 131, 16319.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Özgecan ŞAVLUĞ
Doğum Tarihi ve Yeri : 31.08.1991- İstanbul
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : ozgecansavlug@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2016
Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2014
Lise	Sayısal	Şehremini Anadolu Lisesi	2009

YAYINLARI

BİLDİRİ

1. Savlug, O., Oskan, I., Ocal, N., ve Ozturk, T. (2015) OLED Uygulamaları için Tiyenotiyofen-Bor Moleküllerinin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi (Synthesis And Properties Of Thienothiophene-Boron Compounds For OLED Applications) TRAMECH8, 11-15 Kasım 2015, Antalya / Türkiye
2. Engur, E., Savlug, O., Oskan, I., ve Ozturk, T. (2016) OLED Uygulamalarında için Hacimli Grup Sübstitüe Tiyenotiyofen içeren Donör- Akseptör Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi (Synthesis And Properties Of Donor-Acceptor Containing Bulky Groups Substituted Thienothiophene For OLED Application) ChemCYS2016, 16-18 Mart 2016, Blankenberge / Belgium

PROJE

1. TÜBİTAK Araştırma Projesi (Proje No: 114Z202), 2014-2016, İstanbul
Proje Adı : Topaklanmaya Bağlı Işıma (Aggregation Induced Emission)
Uygulanarak Tiyenotiyofen, Ditiyenotiyofen ve Bor İçeren Organik Işık Yayan Materyallerin Hazırlanması
Pozisyon : Araştırmacı Bursiyer

ÖDÜLLERİ

1. Yıldız Teknik Üniversitesi – Fen Edebiyat Fakültesi - Kimya Bölümü – Bölüm İkindiliği (2014-2015)