

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ORGANİK IŞIK YAYAN DİODLAR ve GÜNEŞ PİLİ UYGULAMALARI İÇİN
TİYENOTİYOFEN ve BOR TÜREVLİ MOLEKÜLLERİN SENTEZİ ve
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Pelin ULUKAN

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Haziran 2017

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ORGANİK IŞIK YAYAN DİODLAR ve GÜNEŞ PİLİ UYGULAMALARI İÇİN
TİYENOTİYOFEN ve BOR TÜREVLİ MOLEKÜLLERİN SENTEZİ ve
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Pelin ULUKAN
(509151031)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Turan ÖZTÜRK

Haziran 2017

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509151031 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Pelin ULUKAN, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “ORGANİK IŞIK YAYAN DİODLAR ve GÜNEŞ PİLİ UYGULAMALARI İÇİN TİYENOTİYOFEN ve BOR TÜREVLİ MOLEKÜLLERİN SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Turan ÖZTÜRK**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Turan ÖZTÜRK**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Erdal ERTAŞ
TÜBİTAK MAM

Yar. Doç. Dr. Mehmet Emin ÇINAR
İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 4 Mayıs 2017

Savunma Tarihi : 5 Haziran 2017





Aileme,



ÖNSÖZ

Yüksek lisansım boyunca engin bilgisi ve tecrübesi ile çalışmalarımda emeği geçen ve iyi bir çalışma ortaya çıkarmama sebep olan hocam Prof. Dr. Turan ÖZTÜRK'e her türlü desteği ve ilgisi için teşekkür ederim.

Ayrıca, çalışmalarım süresince fikirleriyle çalışmalarına katkıda bulunan ve tezimin hesaplamalı kimya bölümünde emeği geçen hocam Doç. Dr. M. Emin ÇINAR'a teşekkür ederim.

Uzun yıllar süren dostluğumuzla her zaman bana güç veren ve yanımda olduğunu hissettiren İldem GARANTİ'ye çok teşekkür ederim. Ayrıca, üniversite hayatımın bana kattığı değerlerden biri olan I. İpek AVCI'ya da güzel arkadaşlığı için teşekkür ederim. Yüksek lisansım boyunca bana her zaman bana destek olan Mertcan AL'a çok teşekkür ederim.

Çalıştığım ortamın bana keyif vermesine sebep olan laboratuvar çalışma arkadaşlarım Sebahat TOPAL'a, Erdem ENGÜR'e, Koray T. İLHAN'a, Rengin B. Özek'e, Fatma DİKÇAL'a, Hajar SULTANOVA'ya, Recep İŞÇİ'ye, İlknur DEMİRTAŞ'a ve Garen SUNA'ya teşekkür ederim.

Ayrıca laboratuvar arkadaşlarımdan, hesaplamalı kimya çalışmalarımda emeği geçen arkadaşım Okan DEMİREL'e de desteği için teşekkür ederim.

Hayatım boyunca yanımda olan ve bana desteğini hiç esirgemeyen abim Olkan ULUKAN'a ve onun ailemize kattığı yengem Melis ULUKAN'a da her şey için çok teşekkür ederim. İyi ki varsınız.

Bugüne gelmemin en büyük sebebi olan annem Günay ULUKAN'a ve babam Hasan ULUKAN'a her zaman yanımda oldukları için, güzel bir hayata sahip olmam için harcadıkları sonsuz emek için ve sonsuz sevgileri için çok teşekkür ederim.

Mayıs 2017

Pelin Ulukan

Kimyager



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
KISALTMALAR.....	xii
SEMBOLLER.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Amaç ve Kapsam	1
1.2 Literatür Araştırması	2
2. TEORİK.....	3
2.1 Tiyenotiyofenler	3
2.2 Bor Bileşikleri	4
2.3 Organik Bileşiklerin Materyal Kimyasında Kullanım Alanları	5
2.3.1 Organik ışık yayan diodlar (OLED)	5
2.3.2 Alan etkili trasistörler (FET).....	7
2.3.3 ECD (Elektrokromik cihazlar).....	8
2.3.4 Kapasitörler	9
2.3.5 Organik güneş pili.....	12
2.3.5.1 Tek tabakalı organik fotovoltatik hücreler	14
2.3.5.2 İki tabakalı organik fotovoltatik hücreler.....	14
2.3.5.3 Bulk heteroeklem (BHJ) fotovoltatik güneş hücreleri	15
2.4 Kenetlenme Reaksiyonları	16
2.4.1 Suzuki kenetlenme reaksiyonu	16
2.4.2 Stille kenetlenme reaksiyonu	17
3. DENEYSEL KISIM.....	19
3.1 Deneyin Amacı.....	19
3.2 Kullanılan Kimyasallar	19
3.3 Kullanılan Cihazlar	19
3.4 Saflaştırmalar Sırasında Kullanılan Yöntemler	20
3.4.1 Kromatografik yöntemler	20
3.4.1.1 İnce tabaka kromatografisi (TLC)	20
3.4.1.2 Kolon kromatografisi	21
3.4.1.3 Preperatif ince tabaka kromatografisi	21
3.4.2 Kurutma yöntemleri	22
3.5 Sentezler	23
3.5.1 1-(4-Florofenil)-2-(tiyofen-3-iltiyo)ethanone (22)	23
3.5.2 3-(4-Florofenil)tiyeno[3,2-b]tiyofen (23)	23
3.5.3 2-Bromo-3-(4-florofenil)tiyeno[3,2-b]tiyofen (24)	24
3.5.4 4-(5-(3-(4-Florofenil)tiyeno[3,2-b]tiyofen-2-il)-N,N-difenilanilin (31)	25
3.5.5 4-(5-(5-(Dimesitilboril)-3-(4-florofenil)tiyeno[3,2-b]tiyofen-2-il)-N,N-difenilanilin (33)	25

3.5.6 4-(3-(4-Florofenil)tiyeno[3,2-b]tiyofen-2-il)-N,N-difenilanilin (34)	26
3.5.7 4-(5-(Dimesitilboril)-3-(4-florofenil)tiyeno[3,2-b]tiyofen-2-il)-N,N-difenilanilin (35).....	26
3.5.8 2,2':5',2"-Tertiyofen (37).....	27
3.5.9 5-Bromo-2,2':5',2"-tertiyofen (38)	28
3.5.10 4-([2,2':5',2"-tertiyofen]-5-il)-N,N-difenilanilin (39).....	28
3.5.11 N,N-Difenil-4-(5"-(tribütilkalay)-[2,2':5',2"-tertiyofen]-5-il)anilin (40) ..	29
3.5.12 4-(5"-(3-(4-Florofenil)tiyeno[3,2-b]tiyofen-2-il)-[2,2':5',2"-tertiyofen]-5-il)-N,N-difenilanilin (41).....	29
3.5.13 4,4,5,5-Tetrametil-2-(tiyofen-2-il)-1,3,2-dioksaborolan (26)	30
3.5.14 N,N-difenil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)anilin (28) ..	31
3.5.15 N,N-diphenyl-4-(thiophen-2-yl)aniline (29)	31
3.5.16 N,N-difenil-4-(5-(tribütilkalay)tiyofen-2-il)anilin (30)	31
3.5.17 1-(4-Bromofenil)-2-(tiyofen-2-iltiyo)ethanone (43)	32
3.5.18 3-(4-Bromofenil)tiyeno[2,3-b]tiyofen (44)	33
3.5.19 1-(4-Bromofenil)-1,2,2-trifeniletanol (47)	33
3.5.20 (2-(4-Bromofenil)eten-1,1,2-tri-il)tribenzen (49)	34
3.5.21 4,4,5,5-Tetrametil-2-(4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)-1,3,2-dioksaborolan (50)	34
3.5.22 3-(4'-(1,2,2-Trifenilvinil)-[1,1'-bifenil]-4-il)tiyeno[2,3-b]tiyofen (51) ...	35
3.5.23 2,5-Dibromo-3-(4'-(1,2,2-trifenilvinil)-[1,1'-bifenil]-4-il)tiyeno[2,3-b]tiyofen (52).....	36
3.5.24 2,5-Di(tiyofen-2-il)-3-(4'-(1,2,2-trifenilvinil)-[1,1'-bifenil]-4-yl)tiyeno[2,3-b]tiyofen (53)	37
3.5.25 (5,5'-(3-(4'-(1,2,2-Trifenilvinil)-[1,1'-bifenil]-4-il)tiyeno[2,3-b]tiyofen-2,5-di-il)bis(tiyofen-5,2-di-il))bis(dimesitilboril) (54).....	37
3.5.26 1-(4-Bromofenil)-2-(tiyofen-3-iltiyo)ethanone (57)	38
3.5.27 3-(4-Bromofenil)tiyeno[3,2-b]tiyofen (58)	39
3.5.28 3-(4'-(1,2,2-Trifenilvinil)-[1,1'-bifenil]-4-il)tiyeno[3,2-b]tiyofen (59) ...	39
3.5.29 2,5-Dibromo-3-(4'-(1,2,2-trifenilvinil)-[1,1'-bifenil]-4-il)tiyeno[3,2-b]tiyofen (60).....	40
3.5.30 2,5-Di(tiyofen-2-il)-3-(4'-(1,2,2-trifenilvinil)-[1,1'-bifenil]-4-il)tiyeno[3,2-b]tiyofen (61)	41
3.5.31 (5,5'-(3-(4'-(1,2,2-Trifenilvinil)-[1,1'-bifenil]-4-il)tiyeno[3,2-b]tiyofen-2,5-di-il)bis(tiyofen-5,2-di-il))bis(dimesitilboril) (62).....	42
4. SONUÇLAR VETARTIŞMA.....	43
4.1 Mekanizmalar.....	43
4.1.1 Keton oluşumu	43
4.1.2 Halka kapama (TT oluşumu)	44
4.1.3 Mono bromlama mekanizması.....	44
4.1.4 Monobortiyofen mekanizması	45
4.1.5 Donor-akseptör bağlanması	45
4.1.6 Suzuki kenetlenme mekanizması	46
4.1.7 Stille kenetlenme mekanizması.....	47
4.2 OLED ve Güneş Pili İçin Tasarlanmış Olan Moleküllere Ait Bulgular	48
4.2.1 Güneş pili için tasarlanan moleküller.....	48
4.2.2 OLED Uygulamaları için tasarlanan moleküller.....	54
4.3 Güneş Hücresi İçin Tasarlanan Moleküllere Ait Bulgular	57
4.4 OLED Uygulamaları İçin Tasarlanmış Moleküllere Ait Bulgular	62
4.5 Hesaplamalı Kimya	63

4.6 Sonuç.....	78
4.7 Tartışma.....	78
KAYNAKLAR.....	81
EKLER.....	87
ÖZGEÇMİŞ.....	109





KISALTMALAR

İTO	: İndiyum Tin (kalay) Oksit
CV	: Cyclic Voltametri (Döngülü Voltametri)
HOMO	: En yüksek enerjili dolu orbital
LUMO	: En düşük enerjili boş orbital
TT	: Tiyenotiyofen
DTT	: Ditiyenotiyofen
OLED	: Organik ışık saçan diot
ECD	: Elektrokromik cihaz
NMR	: Nükleer manyetik Rezonans
MS	: Kütle spektroskopisi
NBS	: <i>N</i> -Bromosüksinimid
OPV	: Organik fotovoltajik
LED	: Işık saçan diot
AIG	: (Aggregation Induced Emmision) Topaklanmaya bağlı ışımaya
TPA	: Trifenilamin
<i>t</i>-BuLi	: Tersiyerbutil lityum
THF	: Tetrahidrofur
QY	: Quantum Yield (Kuantum verimi)
E_g	: Bant aralığı
<i>n</i>-BuLi	: <i>n</i> -Butil lityum
PPA	: Polifosforik asit
DCM	: Diklorometan
DMF	: <i>N,N</i> -Dimetilformamid
<i>p</i>TSA	: <i>p</i> -toluen sulfonik asit
Th	: Tiyofen
UV	: Ultraviyole
HTL	: Hole taşıyıcı katman
eV	: Elektron Volt



SEMBOLLER

λ	: Dalga boyu
A	: Akım (Amper)
V	: V (Potensiyel)
T	: Transmittans





ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4.1 : 31, 33, 34, 35 ve 41 numaralı maddelerin maksimum absorpsiyon gösterdikleri dalga boyları, bant aralıkları ve kuvantum verimleri	81
Çizelge 4.2 : Gaussian09 DFT method ile hesaplanan bant aralıkları.....	103





ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1 : Tiyenotiyofen izomerleri.....	3
Şekil 2. 2 : Tiyeno[3,4- <i>b</i>]tiyofen (3) sentezi.	3
Şekil 2. 3 : Sübstitüe olmayan tiyeno[3,2- <i>b</i>]tiyofen (1) sentezi.	4
Şekil 2. 4 : Tiyeno[2,3- <i>b</i>]tiyofen (2) sentezi [56].....	4
Şekil 2. 5 : Kendi grubumuzda kullandığımız sentez yöntemi.....	4
Şekil 2. 6 : Literatürde en çok kullanılan organoboranlar.	5
Şekil 2. 7 : OLED yapısı [4].....	6
Şekil 2. 8 : TPE molekülünün soldan sağa THF içerisinde ve topaklanmış halde kristal yapısında görünümü [39].....	7
Şekil 2. 9 : Elektrokromik cihaz [9].	9
Şekil 2. 10 : Temel bir kapasitör yapısı [62].	9
Şekil 2. 11 : Elektrostatik kapasitör yapısı.	10
Şekil 2. 12 : Elektrolitik kapasitör yapısı [10].....	10
Şekil 2. 13 : Elektriksel Çift Katmanlı Kapasitör yapısı [10].....	11
Şekil 2. 14 : Pseudokapasitör yapısı [10].	11
Şekil 2. 15 : Tek katlı fotovoltaiik hücre [10].	14
Şekil 2. 16 : İki tabakalı fotovoltaiik hücre [67].....	14
Şekil 2. 17 : BHJ güneş hücresi yapısı [67].....	15
Şekil 2. 18 : Organik güneş hücresinin çalışma prensibi [7].	16
Şekil 2. 19 : Suzuki kenetlenme reaksiyonu genel reaksiyon prosedürü.	16
Şekil 2. 20 : Suzuki kenetlenme reaksiyonu döngüsü.	17
Şekil 2. 21 : Stille kenetlenme reaksiyonu genel şeması.	17
Şekil 2. 22 : Stille kenetlenme reaksiyon mekanizması.	18
Şekil 3. 1 : TLC ile reaksiyon takibi örneği.....	20
Şekil 3. 2 : Flash kolon kromatografisi.	21
Şekil 3. 3 : Preparatif TLC uygulaması.	21
Şekil 3. 4 : THF ve Eter kurutma sistemi.	22
Şekil 3. 5 : 22, 23 ve 24 maddelerinin sentez reaksiyonları.	23
Şekil 3. 6 : 31 ve 33 maddelerinin sentez reaksiyonları.	24
Şekil 3. 7 : 34 ve 35 maddelerinin sentez reaksiyonları.	24
Şekil 3. 8 : 29 ve 30 maddelerinin sentez reaksiyonları.	25
Şekil 3. 9 : 37 ve 38 maddelerinin sentez reaksiyonları.	27
Şekil 3. 10 : 39 maddesinin sentez reaksiyonu.	27
Şekil 3. 11 : 40 numaralı maddenin sentez reaksiyonu.	29
Şekil 3. 12 : 41 numaralı maddenin sentez reaksiyonu.	29
Şekil 3. 13 : 26 ve 28 numaralı maddelerin sentez reaksiyonları.	30
Şekil 3. 14 : 29 ve 30 numaralı maddelerin sentez reaksiyonları.	30
Şekil 3. 15 : 43 ve 44 numaralı maddelerin sentez reaksiyonları.	32
Şekil 3. 16 : 49 ve 50 numaralı maddelerin sentez reaksiyonları.	33

Şekil 3. 17 : 51 ve 52 numaralı moleküllerin sentez reaksiyonları.....	35
Şekil 3. 18 : 53 numaralı maddenin sentez reaksiyonu.....	36
Şekil 3. 19 : 54 numaralı maddenin sentez reaksiyonu.....	37
Şekil 3. 20 : 57 ve 58 numaralı maddelerin sentez reaksiyonları.	38
Şekil 3. 21 : 59 ve 60 numaralı maddelerin sentez reaksiyonları.	39
Şekil 3. 22 : 61 ve 62 numaralı maddelerin sentez reaksiyonları.	41
Şekil 4.1 : Keton oluşum mekanizması.....	46
Şekil 4. 2 : TT oluşum mekanizması	44
Şekil 4. 3 : TT'nin mono bromlanma mekanizması.	44
Şekil 4. 4 : 26 numaralı molekülün sentez mekanizması.	45
Şekil 4. 5 : Donör akseptör bağlanma mekanizması.....	45
Şekil 4. 6 : 34 nolu molekül üzerinden Suzuki kenetlenme reaksiyon mekanizması.....	46
Şekil 4. 7 : 31 nolu molekül için Stille kenetlenme reaksiyon mekanizması. ...	47
Şekil 4. 8 : Güneş Pilleri için tasarlanan moleküller.....	48
Şekil 4. 9 : 31 numaralı bileşiğin İTO yüzeyinde ve THF içerisinde UV-Floresans grafikleri.....	48
Şekil 4. 10 : 33 numaralı bileşiğin THF içinde ve İTO yüzeyinde UV-Floresans grafikleri.	49
Şekil 4. 11 : 34 numaralı bileşiğin THF içinde ve İTO yüzeyinde UV-Floresans grafikleri.	49
Şekil 4. 12 : 35 numaralı bileşiğin THF içinde ve İTO yüzeyinde UV-Floresans grafikleri.	49
Şekil 4. 13 : 41 numaralı bileşik için sırası ile THF içinde ve İTO yüzeyinde UV-Vis grafikleri.	51
Şekil 4. 14 : 31,33,34 ,35 ve 41 numaralı moleküllerin CV spektrumları.	53
Şekil 4. 15 : OLED uygulamaları için sentezlenen moleküller ve modifiye edilmemiş halleri.....	54
Şekil 4. 16 : 54 numaralı molekülün THF içerisinde UV-Vis ve floresans grafiği.	55
Şekil 4. 17 : 54 numaralı molekül için CV spektrumları.	55
Şekil 4. 18 : 62 numaralı molekülün THF içinde UV-Vis ve floresans grafiği.	56
Şekil 4. 19 : 62 numaralı molekülün İTO üzerinde UV-Vis grafiği.	56
Şekil 4. 20 : 62 numaralı molekül için CV spektrumları.	56
Şekil 4. 21 : Güneş hücreleri için tasarlanan moleküller.	57
Şekil 4. 22 : 34 ve 35 numaralı moleküllerin sıvı halde UV spektrumu kıyaslaması.	58
Şekil 4. 23 : 31 ve 33 numaralı moleküllerin sırası ile THF içinde ve İTO yüzeyinde UV grafikleri.....	59
Şekil 4. 24 : 33 ve 35 numaralı bileşiklerin sırası ile THF içerisinde ve İTO yüzeyinde UV kıyaslaması.	60
Şekil 4. 25 : 31 ve 41 numaralı bileşiklerin İTO yüzeyinde UV grafikleri kıyaslaması.	61
Şekil 4. 26 : OLED uygulamaları için tasarlanmış moleküller.....	62
Şekil 4. 27 : 54 ve 62 numaralı bileşiklerin UV grafikleri kıyaslaması.....	62
Şekil 4. 28 : 31 numaralı bileşik için geometri optimizasyonu.....	64
Şekil 4. 29 : 31 numaralı bileşiğin HOMO ve LUMO görünümü.....	64
Şekil 4. 30 : Hesaplama sonucu elde edilen UV-Vis grafiği.	65
Şekil 4. 31 : 33 numaralı bileşik için geometri optimizasyonu.....	65
Şekil 4. 32 : 33 numaralı bileşiğin HOMO ve LUMO görünümü.....	66

Şekil 4. 33 : 33 numaralı bileşik için hesaplama sonucu elde edilen UV-Vis grafiği.	67
Şekil 4. 34 : 34 numaralı bileşik için geometri optimizasyonu.	67
Şekil 4. 35 : 34 numaralı bileşiğin HOMO ve LUMO görünümleri.	68
Şekil 4. 36 : 34 numaralı bileşiğin hesaplama sonucu elde edilen UV-Vis grafiği.	69
Şekil 4. 37 : 35 numaralı bileşiğin geometri optimizasyonu.	69
Şekil 4. 38 : 35 numaralı bileşiğin HOMO ve LUMO görünümleri.	70
Şekil 4. 39 : 35 numaralı bileşik için hesaplama sonucu elde edilen UV-Vis grafiği.	71
Şekil 4. 40 : 41 numaralı bileşiğin geometri optimizasyonu.	71
Şekil 4. 41 : 41 numaralı bileşiğin HOMO ve LUMO görünümleri.	72
Şekil 4. 42 : 41 numaralı bileşiğin hesaplama sonucu elde edilen UV-Vis grafiği.	73
Şekil 4. 43 : 54 numaralı bileşiğin geometri optimizasyonu.	74
Şekil 4. 44 : 54 numaralı bileşiğin HOMO ve LUMO görünümleri.	74
Şekil 4. 45 : 54 numaralı bileşiğin hesaplama sonucu elde edilen UV-Vis grafiği.	75
Şekil 4. 46 : 62 numaralı bileşiğin geometri optimizasyonu.	76
Şekil 4. 47 : 62 numaralı bileşiğin HOMO ve LUMO görünümleri.	76
Şekil 4. 48 : Hesaplama sonucu elde edilen UV-Vis grafiği.	77
Şekil 4. 49 : 34, 31 ve 41 numaralı bileşiklerin THF içerisinde UV grafikleri kıyaslaması.	79
Şekil A. 1 : 22 numaralı molekül için CDCl ₃ ile ¹ H NMR.	87
Şekil A. 2 : 22 numaralı molekül CDCl ₃ ile ¹³ C NMR.	87
Şekil A. 3 : 23 numaralı molekül CDCl ₃ içinde ¹ H NMR.	88
Şekil A. 4 : 23 numaralı molekül için CDCl ₃ içinde ¹³ C NMR.	88
Şekil A. 5 : 24 numaralı molekül için CDCl ₃ ile ¹ H NMR.	89
Şekil A. 6 : 24 numaralı molekül için CDCl ₃ içinde ¹³ C NMR.	89
Şekil A. 7 : 31 numaralı molekül için CDCl ₃ içinde ¹ H NMR.	90
Şekil A. 8 : 31 numaralı molekül için CDCl ₃ içinde ¹³ C NMR.	90
Şekil A. 9 : 33 numaralı molekül için CDCl ₃ içinde ¹ H NMR.	91
Şekil A. 10 : 33 numaralı molekül için CDCl ₃ içinde ¹³ C NMR.	91
Şekil A. 11 : 34 numaralı molekül CDCl ₃ içinde ¹ H NMR.	92
Şekil A. 12 : 34 numaralı molekül için CDCl ₃ ile ¹³ C NMR.	92
Şekil A. 13 : 35 numaralı molekül için CDCl ₃ içinde ¹ H NMR.	93
Şekil A. 14 : 35 numaralı molekül için CDCl ₃ içinde ¹³ C NMR.	93
Şekil A. 15 : 37 numaralı bileşik için CDCl ₃ içinde ¹ H NMR.	94
Şekil A. 16 : 37 numaralı bileşik için CDCl ₃ içinde ¹³ C NMR.	94
Şekil A. 17 : 39 numaralı molekül için CDCl ₃ içinde ¹ H NMR.	95
Şekil A. 18 : 39 numaralı molekül için CDCl ₃ içinde ¹³ C NMR.	95
Şekil A. 19 : 41 numaralı molekül için CDCl ₃ içinde ¹ H NMR.	96
Şekil A. 20 : 41 numaralı molekül için DMSO içinde ¹³ C NMR.	96
Şekil A. 21 : 43 numaralı molekül için CDCl ₃ içinde ¹ H NMR.	97
Şekil A. 22 : 43 numaralı molekül için CDCl ₃ içinde ¹³ C NMR.	97
Şekil A. 23 : 44 numaralı molekül için CDCl ₃ içinde ¹ H NMR.	98
Şekil A. 24 : 44 numaralı molekül için CDCl ₃ içinde ¹³ C NMR.	98
Şekil A. 25 : 51 numaralı molekül için CDCl ₃ içinde ¹ H NMR.	99
Şekil A. 26 : 51 numaralı molekül için CDCl ₃ içinde ¹³ C NMR.	99
Şekil A. 27 : 52 numaralı molekül için CDCl ₃ içinde ¹ H NMR.	100
Şekil A. 28 : 52 numaralı molekül için CDCl ₃ içinde ¹³ C NMR.	100

Şekil A. 29 :	53 numaralı molekül için CDCl_3 içinde ^1H NMR.....	101
Şekil A. 30 :	53 numaralı molekül için CDCl_3 içinde ^{13}C NMR.	101
Şekil A. 31 :	54 numaralı molekül için CDCl_3 içinde ^1H NMR.	102
Şekil A. 32 :	54 numaralı bileşik için $^{13}\text{CDCl}_3$ içinde C NMR.....	102
Şekil A. 33 :	57 numaralı molekül için CDCl_3 ile ^1H NMR.	103
Şekil A. 34 :	57 numaralı molekül için CDCl_3 içinde ^{13}C NMR.	103
Şekil A. 35 :	58 numaralı molekül için CDCl_3 içinde ^1H NMR.	104
Şekil A. 36 :	58 numaralı molekül için CDCl_3 içinde ^{13}C NMR.	104
Şekil A. 37 :	59 numaralı molekül için CDCl_3 içinde ^1H NMR.....	105
Şekil A. 38 :	59 numaralı molekül için CDCl_3 içinde ^{13}C NMR.	105
Şekil A. 39 :	60 numaralı molekül için CDCl_3 içinde ^1H NMR.	106
Şekil A. 40 :	60 numaralı molekül için CDCl_3 içinde ^{13}C NMR.	106
Şekil A. 41 :	61 numaralı molekül için CDCl_3 içinde ^1H NMR.	107
Şekil A. 42 :	61 numaralı molekül için CDCl_3 içinde ^{13}C NMR.	107
Şekil A. 43 :	62 numaralı bileşik için CDCl_3 içinde ^1H NMR.	108
Şekil A. 44 :	62 numaralı bileşik için CDCl_3 içinde ^{13}C NMR.....	108



ORGANİK IŞIK YAYAN DİODLAR ve GÜNEŞ PİLİ UYGULAMALARI İÇİN TİYENOTİYOFEN ve BOR TÜREVLİ MOLEKÜLLERİN SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Son yıllarda gelişen teknoloji ile organik moleküllerin OLED, biyosensör, kapasitör, elektrokromik cihazlar ve fotovoltaiik uygulamalar gibi farklı alanlarda kullanımı oldukça önem kazanmıştır. Moleküllerin sahip oldukları fonksiyonel gruplara göre değişen absorpsiyon, emisyon ya da kapasitör davranışları bu malzemelerin hangi alanlarda kullanılacaklarını belirlemektedir.

Tiyenotiyofen (TT) yapıları uzun π konjugasyonuna sahip olmaları ve düzlemsel yapılarından dolayı materyal kimyasında oldukça sık kullanılmaktadırlar. Yapıdaki tiyofen halkasının kükürt atomu üzerindeki eşleşmemiş elektronlar yapıya donör özelliği katmaktadır. Bu durum, tiyenotiyofen yapılarının konjuge sistemlerde de kullanılabilmelerine sebep olmaktadır.

Bu çalışmada sentezlenen bazı moleküller, düşük bant aralığının oldukça önemli olduğu güneş pili uygulamaları için sentezlenmiştir. Ayrıca bu çalışmada, topaklanmaya bağlı emisyon kavramının uygulamasının da yapılması planlanmış topaklanmaya bağlı emisyon yapması beklenen moleküller sentezlenmiştir. OLED uygulamaları için sentezlenen bu malzemelerde beklenen topaklanmaya bağlı emisyon gözlemlenememiştir ve oldukça düşük kuvantum verimleri elde edilmiştir. Güneş pili uygulamalarında kullanılmak üzere sentezlenen moleküller ise yüksek kuvantum verimlerine sahip olmalarından ötürü OLED uygulamaları için de kullanılmalarına karar verilmiştir. Sentezlenen malzemeler arasından 33, 34 ve 35 numaralı moleküllerin OLED uygulaması için oldukça yüksek kuvantum verimlerine sahip oldukları gözlemlenmiştir. Güneş pili uygulamaları için ise 33. ve 35. Maddelerin UV-Vis spektrumlarında pik bacaklarının 500 nm' ye kadar uzanmasından dolayı güneş pili uygulamalarına en yakın malzemelerin bunlar olduğu görülmektedir. Ayrıca 31, 33, 34 ve 35 maddeleri ile döngülü voltametri ölçümleri yapılarak bulunan yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri üzerinden elektro kimyasal bant aralıkları hesaplanmıştır. Ölçümler sırasında çalışma ve karşıt elektrot olarak Pt teli, referans elektrot olarak ise Ag teli kullanılmıştır. Elektrolit ise 0.1 M TBAPF₆ ve 10⁻³ M monomer içeren ACN/DCM çözücü karışımı hazırlanmıştır. Döngülü voltametri çalışmasından elde edilen grafiklere bakıldığında zaman iki adet oksidasyon potansiyeli olduğu görülmektedir.

Topaklanmaya bağlı emisyon amaçlanarak sentezlenen 54 ve 62 numaralı moleküllerde ise beklenen emisyon artışı gözlemlenememiştir. Bu iki molekül, daha önce araştırma grubumuzda sentezlenen ve içerisinde TPE grubu taşımayan iki molekülün TPE ile modifiye edilmiş halidir. Moleküllere takılan TPE grubunun topaklanmaya bağlı emisyon etkisinin görülememesinin sebebi, tiyenotiyofen ve TPE yapıları arasındaki fenil grubunun TPE'yi oldukça serbest bırakması ve beklenen sterik engeli yaratamaması olarak yorumlanmıştır. Bu iki molekül OLED uygulaması için başarısız olsa da, 62 numaralı malzemenin UV-Vis spektrumuna bakıldığında, pik bacağının 500 nm' ye kadar uzandığı ancak 54 numaralı malzemenin 500 nm'den

geride kaldığı gözlemlenmiştir. Dolayısıyla bu iki molekül içerisinde 62 numaralı olan, güneş pili uygulamasına daha yakındır.



SYNTHESIS and CHARACTERIZATION OF THIENOTHIPHENE and BORON CONTAINING MOLECULES FOR ORGANIC LIGHT EMITTING DIODES and SOLAR CELL APPLICATIONS

SUMMARY

In the last few years, with the recent developments in technology, the applications of organic molecules in OLEDs, biosensors, capacitors, electrochromic devices and organic photovoltaics became very important. Different functional groups on molecules provide different absorption, emission or capacitor characteristics and determine their usage areas.

Thienothiophene (TT) molecules with long π conjugation and planar structures have many applications in material chemistry. Because of the nonbonding electrons on sulfur atom of thiophene ring, TT structures are in donor characteristic. Thus, they can be used in conjugate systems. In this thesis work, molecules with low band gaps for solar cell applications have been synthesized. In addition to solar cell applications, some molecules which are expected to have aggregation induced emission (AIE) for OLED applications have been synthesized. However, AIE could not be observed in these molecules.

In this study, molecules which have been designed for solar cell devices demonstrated very high quantum yields and we have observed that these molecules are mainly useful for OLED applications. It is observed that the structures 33, 34, and 35 with very good quantum yields are potential OLED structures. In the UV-Vis spectra of molecules 33 and 35, it is observed that the peak tails reach upto 500 nm. As a result, these two are the most suitable ones for solar cell applications compared to the other structures. Also cyclic voltammetry measurements of molecules 31, 33, 34 and 35 have been studied and the electrochemical band gaps were calculated by using oxidation and reduction potentials. In these measurements, a Pt wire was used as working and counter electrodes. As a reference electrode a Ag wire was used. A 0.1 M TBAPF₆ and 10⁻³ M monomer consisting of ACN/DCM solvent mixture were prepared as the electrolyte. In cyclic voltammograms, it is noticed that there are two oxidation potentials. According to the literature, the first one belongs to TPA molecule.

On the other hand, molecules 54 and 62 which were synthesized for AIE could not have expected emissions. In our research group, these two molecules lacking of TPE and phenyl group between TPE and TT were synthesized previously. The structures 54 and 62 are the modified versions of those two molecules which have extremely low quantum yields. In 54 and 62, it was expected to have an increase in quantum yields with the AIE effect of TPE group. However, the phenyl group between TT and TPE prevented the expected steric hindrance, thus, hampering AIE. Although these two molecules are not suitable for OLED applications, in the UV-Vis spectrum of molecule 62, it is observed that the peak tail reaches 500 nm. However, for the molecule 54, it is observed that the peak tail could not reach 500 nm. So, molecule 62 is closer to solar cell applications compared to the molecule 54.

In this work different TT derivatives were synthesized containing TPA (triphenylamine), TPE (tetraphenylethene) and dimesityl borane.

- 1-(4-Fluorophenyl)-2-(thiophene-3-ylthio)ethanone (22): 3-Bromothiophene (3.00 g) was solved in dry diethyl ether under N₂ atmosphere. Reaction was cooled down to -78 °C and at this temperature *n*-BuLi (8.00 mL, 20.0 mmol) was added to the reaction mixture. After 45 min elemental sulphur (640 mg, 20.0 mmol) was added and stirred for 60 min. Then, the reaction was transferred into an ice bath. At 0 °C, 2-bromo-4'-fluoroacetophenone (4.39 g, 19.3 mmol) was added to the reaction mixture. The reaction was stirred overnight under N₂ atmosphere and the day after, it was extracted with DCM/water mixture. Organic phase was dried over Na₂SO₄ and then the solvent was evaporated under atmospheric pressure furnishing a brown oily product in 86% yield.
- 3-(4-Fluorophenyl)thieno[3,2-*b*]thiophene (23): Polyphosphoric acid (2.91 g, 29.7 mmol) was weighed in a round bottomed flask and 5.00 mL chlorobenzene was added. The mixture was heated up to 135 °C. At this temperature, 22 (500 mg, 2.02 mmol) in 5.00 mL chlorobenzene solvent was added to the reaction mixture dropwise. After five hours, chlorobenzene phase is separated from the PPA phase and chlorobenzene was evaporated. Then, the product was extracted with DCM-NaHCO₃ solution. The product was purified with column chromatography over silica gel using *n*-hexane as eluent giving rise to 390 mg (84%) of a white solid product.
- 2-Bromo-3-(4-fluorophenyl)thieno[3,2-*b*]thiophene (24): To a solution of 23 (200 mg, 850 μmol) in DMF (3-5 mL), NBS (150 mg, 850 μmol) was added. The reaction was carried to an ice bath and it was protected from light. After 12 h, the reaction solvent was evaporated and the product was extracted with DCM-NaHCO₃ solution. Organic layer was dried over Na₂SO₄, filtered and evaporated by using rotary evaporator. The product was purified with column chromatography using *n*-hexane as mobile phase providing 54% of 24.
- 4-(5-(3-(4-Fluorophenyl)thieno[3,2-*b*]thiophene-2-yl)thiophene-2-yl)-*N,N*-diphenylaniline (31): 24 (350 mg, 1.12 mmol) and 30 (1.03 g, 1.68 mmol) were weighed and taken into a coupling reactor. The reaction was stirred under nitrogen atmosphere. Then, a 5 M K₂CO₃ solution and THF (30 mL) were added into the reactor. Then Pd(0)(PPh₃)₄ (64.0 mg, 55.4 mmol) was added to the reaction mixture as a catalyst. The reactor was closed tightly and stirred for 48 h at 80 °C. After 48 h, reaction was filtered through celite pad, and THF was evaporated. The product was precipitated from cold methanol and 530 mg (85%) of an orange solid product was obtained.
- 4-(5-(5-(Dimesitylboryl)-3-(4-fluorophenyl)thieno[3,2-*b*]thiophen-2-yl)thiophen-2-yl)-*N,N*-diphenylaniline(33): 31 (350 mg, 632 μmol) was solved in THF under N₂ atmosphere. At -78 °C, *t*-BuLi (1.43 mL, 2.72 mmol) was added dropwise. After 45 minutes, dimesitylboron fluoride (670 mg, 2.72 mmol) was added. After 3 hours, the reaction was allowed to warm up to room temperature and stirred overnight under N₂ atmosphere. Reaction was extracted with DCM-NaCl solution. 360 mg (70%) of the product was obtained after purification with column chromatography using *n*-hexane as eluent.
- 4-(3-(4-fluorophenyl)thieno[3,2-*b*]thiophen-2-yl)-*N,N*-diphenylaniline(34): 24 (340 mg, 1.09 mmol) and 28 (520 mg, 1.42 mmol) were taken into a

coupling reactor under N₂ atmosphere. Then, 5 M K₂CO₃ and THF (30 mL) were added into the reactor. Pd(PPh₃)₄ (62.0 mg) was added and reactor was closed tightly. Reaction was stirred for 48 h at 80 °C. After 48 h it was filtered through celite. The product was purified by column chromatography using *n*-hexane/DCM (15:1) furnishing 58% (300 mg) of 34 as a pale yellow product.

- 4-(5-(dimesitylboryl)-3-(4-fluorophenyl)thieno[3,2-*b*]thiophen-2-yl)-*N,N*-diphenylaniline (35): 34 (400 mg, 830 μmol) was dissolved in THF (30 mL) under N₂ atmosphere. The reaction was cooled down to -78 °C and *t*-BuLi (1.58 mL, 3.52 mmol) was added dropwise. After 45 minutes, 940 mg of dimesityboron fluoride was added and the reaction mixture was stirred for 4 h at the same temperature. Then, it was allowed to warm up to room temperature and stirred overnight under inert atmosphere. It was extracted with DCM-NaCl solution and the crude product was purified with column chromatography using hexane solvent as mobile eluent, yielding 180 mg (28%) of green solid product.
- 2,2':5',2''-Terthiophene (37): 26 (1.50 g, 7.14 mmol) was taken into a coupling reactor under inert atmosphere. 36 (0.570 g, 2.38 mmol), 5 M K₂CO₃ and THF (30 mL) were added into the reactor. Then, Pd₂(dba)₃ catalyst (180 mg, 230 μmol) and tri(*o*-tolyl)phosphine ligand (180 mg, 4.76 mmol) were added to the reaction mixture. The reactor was closed tightly and stirred for 48 h at 80 °C. After 2 days, reaction mixture was filtered through celite and the product was purified by column chromatography using *n*-hexane as eluent giving rise to a pale yellow solid in 37% yield (0.22 g).
- 5-Bromo-2,2':5',2''-terthiophene (38): To a concentrated solution of 37 (150 mg, 600 μmol) in DMF (10 mL), NBS (110 mg, 600 μmol) was added in an ice bath and in the dark medium. After 12 h, a saturated solution of NaHCO₃ was poured into the reaction flask and the product was precipitated as a pale yellow solid. It was used in the next step without further purification.
- 4-([2,2':5',2''-Terthiophene]-5-yl)-*N,N*-diphenylaniline (39): 38 (180 mg, 560 μmol) and 28 (210 mg, 560 μmol) were weighed and transferred into a coupling reactor under N₂ atmosphere. A solution of 5 M K₂CO₃ and THF (30 mL) were added into the reactor. Then, Pd(PPh₃)₄ (65.0 mg, 56 μmol) was added and the reaction was stirred for 48 h at 80 °C. After 48 h, it was filtered through celite. The product was purified by column chromatography using *n*-hexane as eluent furnishing 22% (60.0 mg) of 39.
- *N,N*-diphenyl-4-(5''-(tributylstannyl)-[2,2':5',2''-terthiophene]-5-yl)aniline (40): 39 (160 mg, 340 μmol) was dissolved in dry THF (30 mL), under inert atmosphere. The reaction was cooled down to -78 °C and *t*-BuLi (360 μL, 680 μmol) was added dropwise. After 45 minutes, tributyltin chloride (180 μL, 680 μmol) was added to the reaction. After 30 minutes, it was allowed to warm up to room temperature and stirred overnight under N₂ atmosphere. The product was extracted with DCM-NaHCO₃ and it was used in the next reaction without further purification.
- 4-(5''-(3-(4-Fluorophenyl)thieno[3,2-*b*]thiophene-2-yl)-[2,2':5',2''-terthiophene]-5-yl)-*N,N*-diphenylaniline (41): 39 (748 mg, 960 μmol) and 24

(250 mg, 800 μ mol) were added into a coupling reactor under N₂ atmosphere. Then, THF (30 mL) and Pd(PPh₃)₄ (46.0 mg, 39.0 μ mol) catalyst were added respectively. The reactor was closed tightly and stirred for 48 h at 80 °C. After 48 h, reaction was filtered through celite and the product was purified by column chromatography using *n*-hexane as a mobile phase providing 84.0 mg (15%) orange color solid product.

- *N,N*-diphenyl-4-(thiophen-2-yl)aniline (29): 27 (1.50 g, 4.60 mmol) and 26 (1.45 g, 6.90 mmol) were weighed and taken into a coupling reactor under N₂ atmosphere. A 5 M solution of K₂CO₃ and THF (25 mL) were added into the reaction medium. Then, Pd(PPh₃)₄ (260 mg, 230 μ mol) was added and reactor was closed tightly. The reaction was stirred for 48 h at 80 °C. After 2 days, it was filtered through celite and purified by column chromatography with the eluent hexane:dcm (8:1) furnishing 29 (1.49 g) in 67% yield.
- *N,N*-diphenyl-4-(5-(tributylstannyl)thiophene-2-yl)aniline (30): 29 (1.00 g, 3.10 mmol) was dissolved in dry THF (35 mL) under nitrogen atmosphere. The reaction medium was cooled down to -78 °C and *t*-BuLi (3.59 mL, 6.10 mmol) was added dropwise. After 1 h, at about -50 °C, tributyltin chloride (1.65 mL, 6.10 mmol) was added. Reaction was stirred overnight under N₂ atmosphere. The product was extracted with DCM-NaCl solution, organic layer was dried over Na₂SO₄ and solvent was evaporated by using rotary evaporator. The product was used in the next step without further purification.
- 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(thiophene-2-yl)-1,3,2-dioxaboralane (26): Thiophene (3.00 g, 35.7 mmol) and THF (30 mL) were added into a three necked flask under inert atmosphere. The reaction was cooled down to -78 °C and *n*-BuLi (15.7 mL, 39.2 mmol) was added dropwise. After 30 minutes, it was allowed to warm up to room temperature and stirred overnight under N₂ atmosphere. Solvent was evaporated and the residue was extracted with DCM-NaHCO₃ solution. The organic layer was dried over Na₂SO₄ and DCM was evaporated under atmospheric pressure. The product was precipitated from cold methanol giving 4.89 g product (65.3% yield) .
- 1-(4-Bromophenyl)-2-(thiophene-2-ylthio)ethanone (43): 25 (2.50 g, 15 mmol) was dissolved in dry diethyl ether (40 mL) under N₂ atmosphere. The reaction medium was cooled down to -78 °C and *n*-BuLi (12.5 mL, 20.0 mmol) was added dropwise. After 45 minutes, elemental sulphur (640 mg, 20.0 mmol) was added and stirred for 30 minutes. Then, the cooler was turned off and at about -20 °C, 43 (5.55 g, 20.0 mmol) was added. The reaction was stirred overnight under N₂ atmosphere. The product was extracted with DCM-Water mixture and organic phase was dried over Na₂SO₄. The product was obtained by precipitation from *n*-hexane/methanol (1:1) mixture in 32% yield as a brown solid.
- 3-(4-Bromophenyl)thieno[2,3-*b*]thiophene (44): PPA (2.94 g, 30.0 mmol) was weighed in a two necked round bottomed flask and 5.00 mL of chlorobenzene solvent was added on PPA. The PPA-chlorobenzene mixture was heated up to 135 °C and started to reflux. At this temperature, 43 (500 mg, 2.00 mmol) in 5.00 mL of chlorobenzene was added into the reaction mixture. The reaction was stirred for 72 h and then chlorobenzene phase was separated. The solvent was evaporated under reduced pressure. The solid

product was extracted with DCM-NaHCO₃ solution and it was purified with column chromatography using *n*-hexane as eluent rendering 66% (310 mg) of 44 as a white solid.

- 3-(4'-(1,2,2-Triphenylvinyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)thieno[2,3-*b*]thiophene (51): 44 (540 mg, 1.83 mmol) and 50 (1.01 g, 2.20 mmol) were weighed and transferred into a coupling reactor under N₂ atmosphere. A 5 M K₂CO₃ solution and toluene (30 mL) were added into the reactor and the reaction mixture was degassed with excess N₂. After the reactor was saturated with N₂ atm, Pd(PPh₃)₄ (110 mg, 92.0 μmol) was added and the reactor was closed tightly. The reaction was stirred for 48 h at 110 °C. After 48 h, reaction mixture was filtered through celite and the product was precipitated in cold methanol furnishing beige color 51 in 74% (730 mg) yield.
- 2,5-Dibromo-3-(4'-(1,2,2-triphenylvinyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)thieno[2,3-*b*]thiophene (52): NBS (180 mg, 10.0 mmol) was added into a concentrated solution of 51 (200 g, 410 μmol) in chloroform. The reaction was performed in an ice bath and dark medium. It was stirred overnight and then, the chloroform was evaporated. Product was extracted with DCM-NaHCO₃ solution and it was precipitated from cold methanol providing 52 in 77% (280 mg) yield as a pale yellow solid product.
- 2,5-Di(thiophene-2-yl)-3-(4'-(1,2,2-triphenylvinyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-thieno[2,3-*b*]thiophene (53): 52 (200 mg, 300 μmol) and 26 (240 mg, 1.20 mmol) were transferred into a coupling reactor under N₂ atmosphere. Then, a 5 M solution of K₂CO₃ and THF (30 mL) were added into the reaction mixture. Under N₂ atmosphere, Pd(PPh₃)₄ (16.0 mg, 15.0 μmol) was added and the reactor was closed tightly. It was stirred for 48 h at 80 °C. After 48 h, the reaction mixture was filtered through celite and the product was precipitated from cold *n*-hexane giving rise to pale brown 160 mg (76%) of 53.
- (5,5'-(3-(4'-(1,2,2-triphenylvinyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)thieno[2,3-*b*]thiophene-2,5-diyl)bis(thiophene-5,2-diyl))bis(dimesitylborane) (54): 53 (150 mg, 210 μmol) was dissolved in dry THF under N₂ atmosphere. The medium was cooled down to -78 °C, and *t*-BuLi (740 μL, 1.26 mmol) was added dropwise. After 60 minutes, dimesitylboron fluoride (320 mg, 1.47 mmol) was added into the reaction mixture. After 60 minutes, the cooler was turned off and the reaction was stirred overnight under N₂ atmosphere. The product was extracted with DCM-NaHCO₃ solution. It could not be purified with column chromatography.
- 1-(4-Bromophenyl)-2-(thiophene-3-ylthio)ethanone (57): 55 (2.50 g, 15.0 mmol) was dissolved in dry diethyl ether (35 mL) under N₂ atmosphere. The reaction medium was cooled down to -78 °C and *n*-BuLi (12.5 mL, 15.0 mmol) was added dropwise. After 60 minutes elemental sulphur (640 mg, 20.0 mmol) was added and reaction mixture was stirred for 45 minutes. Then, the cooler was turned off and at about -20 °C, 56 (5.58 g, 20.0 mmol) was added. The reaction was stirred overnight under N₂ atmosphere. The product was extracted with DCM-water mixture and organic layer was dried over Na₂SO₄ and DCM was evaporated by using rotary evaporator. The product was precipitated from cold *n*-hexane yielding 80% of 57 as a yellow solid.

- 3-(4-Bromophenyl)thieno[3,2-*b*]thiophene (58): PPA (3.13 g, 20.0 mmol) was weighed in a round bottomed flask and chlorobenzene (5 mL) was added into the flask. It was heated up to 135 °C and started to reflux. Then, 57 (500 mg, 1.00 mmol) was added into the reaction medium. The reaction was stirred for 5 h and then the chlorobenzene phase is removed from the PPA phase. The product was extracted with DCM-NaHCO₃ solution and organic layer was dried over Na₂SO₄ and evaporated. 58 was obtained as a white solid in 90% yield after column chromatography using *n*-hexane as eluent.
- 3-(4'-(1,2,2-Triphenylvinyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)thieno[3,2-*b*]thiophene (59): 58 (200 mg, 830 μmol) and 52 (450 mg, 910 μmol) were added into a coupling reactor and the reactor was taken to the nitrogen atmosphere. A 5 M solution of K₂CO₃ and THF were added into the reactor. Then, Pd(PPh₃)₄ (48.0 mg, 42.0 μmol) was added and the reaction was stirred for 48 h at 80 °C. After 48 h, the reaction mixture was filtered through celite and THF was evaporated. The product was precipitated from cold methanol furnishing beige color 59 in 75% yield.
- 2,5-Dibromo-3-(4'-(1,2,2-triphenylvinyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)thieno[3,2-*b*]thiophene (60): NBS (180 mg, 1.00 mmol) was added into a concentrated solution of 59 (220 mg, 410 μmol) in an ice bath. The reaction was stirred for 12 h in a dark medium. After 12 h, chloroform was evaporated and the product was extracted with DCM-NaHCO₃ solution. Dried product was precipitated from cold methanol yielding 60 (77%) as a pale yellow product.
- 2,5-Di(thiophene-2-yl)-3-(4'-(1,2,2-triphenylvinyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-thieno[3,2-*b*]thiophene (61): 60 (220 mg, 300 μmol) and 26 (250 mg, 1.20 mmol) were weighed and were taken into a coupling reactor. Then the reactor was transferred into the N₂ atmosphere. A 5 M solution of K₂CO₃ and THF (30 mL) were added into the reactor. After the reactor was saturated with N₂ gas, Pd(PPh₃)₄ (35.0 mg, 30.0 μmol) was added as a catalyst. The reactor was closed tightly and stirred for 48 h at 80 °C. After that, the reaction was filtered through celite. The product was extracted with DCM-NaHCO₃, the organic layer was dried over Na₂SO₄ and DCM was evaporated. The product was precipitated from cold *n*-hexane giving rise to pale brown solid 61 in 57% yield.
- (5,5'-(3-(4'-(1,2,2-Triphenylvinyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)thieno[3,2-*b*]thiophene-2,5-diyl)bis(thiophene-5,2-diyl))bis(dimesitylborane) (62): 61 (150 mg, 210 μmol) was dissolved in dry THF (25 mL) under N₂ atmosphere. The reaction medium was cooled down to -78 °C and *t*-BuLi (680 μL, 1.15 mmol) was added dropwise. The reaction was stirred for 30 minutes and dimesitylboron fluoride (280 mg, 1.05 mmol) was added into the reaction medium. After 45 minutes, the cooler was turned off and the reaction was stirred overnight under N₂ atmosphere. It was extracted with DCM-NaHCO₃ solution. The product could not be purified by column chromatography.





1. GİRİŞ

Yıllar boyu gelişen teknoloji ve bu teknolojinin insan hayatındaki belirgin etkisi, materyal kimyası alanında yapılan çalışmaların ve çıkarılan makalelerin artışına sebep olmuştur. Materyal kimyası araştırma konularının içerisinde bulunan optoelektronik kavramının gitgide önem kazanması, bu amaca yönelik çalışmaların artışına ve çok çeşitli, optoelektronik uygulamalar amaçlı moleküllerin sentezlenmesine yol açmıştır. Bu moleküllerin temel yapısı olarak tiyofen ön plana çıkmaktadır. Özellikle tiyenyotiyofen yapılarında, halkanın iyi bir konjugasyona sahip olması ve bükülmeyi engelleyecek yapıda olmasından dolayı, tiyenyotiyofenleri düşük bant aralığı hedeflenen moleküllerin sentezinde sıklıkla kullanılmaktadır. Ayrıca sentezlenen moleküllerin içeriğinde donör ve akseptör gruplarının da bulunmasıyla, bant aralığının istenilen değere çekilmesi hedeflenmektedir. Bu yapılarda, donör karaktere sahip olan tiyenyotiyofen yapısının bulunması ile sadece düşük bant aralığında moleküller sentezlenmemekte, ayrıca yüksek quantum verimine sahip moleküller de elde edilmektedir. Bu moleküller, en ideal değerlerde olan karakterine göre, organik ışık yayan diodlar, güneş pilleri, alan etkili transistörler ve fotosensitiv reeptörler gibi bir çok kullanım alanına sahip olmaktadır.

1.1 Amaç ve Kapsam

Bu tez kapsamında, flor grubu içeren tiyenyotiyofen türevlerinin TPA ve dimesitil bor grupları ile reaksiyona sokulup elde edilecek farklı moleküllerin özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Yapı içerisinde bulunan donör ve akseptör grupları ile düşük bant aralığına sahip moleküllerin sentezlenmesi ve güneş pili uygulamalarında kullanılması hedeflenmiştir. Ayrıca yapılar içerisinde bulunan farklı gruplar yardımıyla konjugasyonun uzatılması ve daha uzun dalga boyunda absorpsiyon yapan moleküllerin sentezlenmesi ile de güneş pilleri için uygun moleküllerin sentezlenmesi amaçlanmıştır.

Çalışmada sentezlenmesi planlanan moleküllerin sadece güneş pili uygulaması için değil, OLED uygulamaları için de kullanılması amaçlanmıştır. Bu amaçla, yapılar içerisinde bulunan TPA ünitesi ile topaklanmaya bağlı ışımaya gerçekleştirilmeye çalışılmıştır.

Bu tezin konusu, OLED ve Güneş Hücresi olabilecek moleküllerin sentezlenmesi, karakterizasyonlarının yapılması ve UV-vis, floresans, CV gibi özelliklerinin incelenmesidir.

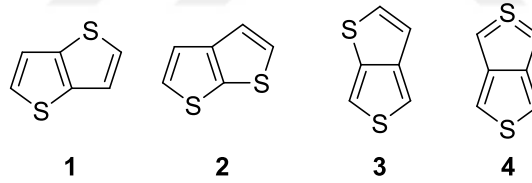
1.2 Literatür Araştırması

Yapılan araştırmalarda özellikle Güneş Hücresi olabilecek moleküller için mümkün olduğunca düzlemsel ve uzun konjugasyona sahip yapıların tasarlanması gerektiği görülmektedir. Artan konjugasyon ile daha uzun dalga boyunda absorpsiyon görülmektedir. Ayrıca araştırmalara göre, yapılarda donör-akseptör sistemlerinin oluşturulmasıyla bant aralığının düştüğü ve daha uygun güneş hücrelerinin elde edilebileceği görülmüştür.

2. TEORİK

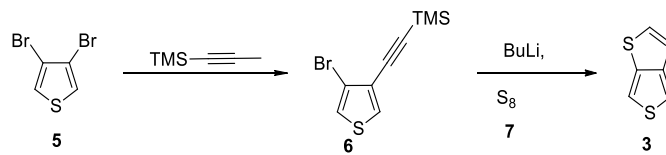
2.1 Tiyenotiyofenler

Son 20 yılda, dört farklı yapı izomerine sahip (tiyeno[3,2-*b*]tiyofen (1), tiyeno[2,3-*b*]tiyofen (2) tiyeno[3,4-*b*]tiyofen (3) ve tiyeno[3,4-*c*]tiyofen (4) halka yapılı tiyenotiyofen bileşikleri oldukça önem kazanmıştır [1]. Bu bileşikler hem elektron çekme hem de elektron sunma özelliğine sahip olduklarından, konjugasyon sistemlerinde de rahatça kullanılabilirler. Ayrıca bu özelliklerinden dolayı bir çok yük transfer bileşiklerinin yapısında da bulunabilmektedirler. TT türevleri tıp, iletken polimerler, organik iletkenler ve optoelektronik uygulamalar gibi farklı kullanım alanlarına sahiptirler [1].

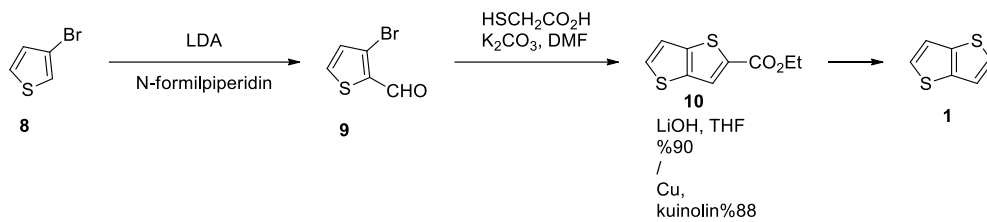


Şekil 2. 1 : Tiyenotiyofen izomerleri.

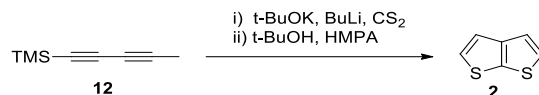
Bu izomerlerin kararlılık sırası; tiyeno $\approx$ tiyeno[3,2-*b*]tiyofen > tiyeno[3,4-*b*]tiyofen > tiyeno[3,4-*c*]tiyofen [2]. Bu yapıların sentez prosedürleri genel olarak aşağıdaki gibidir [3].



Şekil 2. 2 : Tiyeno[3,4-*b*]tiyofen (3) sentezi.

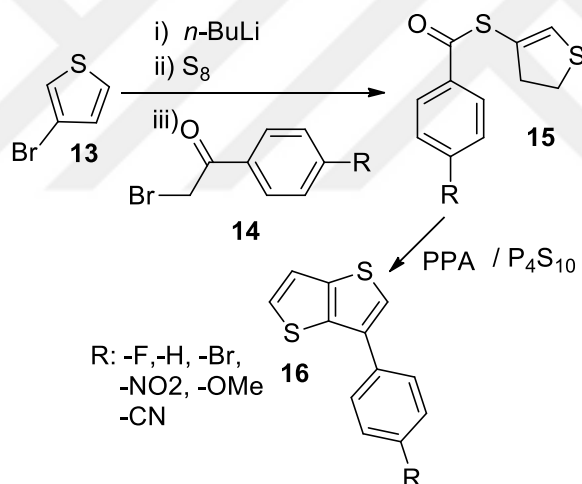


Şekil 2. 3 : Sübstitüe olmayan tiyeno[3,2-*b*]tiyofen (1) sentezi.



Şekil 2. 4 : Tiyeno[2,3-*b*]tiyofen (2) sentezi [4].

Bizim araştırma grubumuz ise polifosforik asit (PPA) ya da P_4S_{10} yardımı ile farklı sübstitüentler içeren TT ve DTT türevlerinin sentezini gerçekleştirmektedir [2, 5].

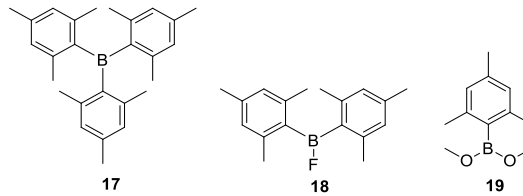


Şekil 2. 5 : Kendi grubumuzda kullandığımız sentez yöntemi.

2.2 Bor Bileşikleri

Bor elementi, son orbitalinin boş olmasından dolayı komşu gruplardan elektron alabilme özelliğine sahiptir. Boş p orbitali bora, konjuge bir sistemde konjugasyona katılabilme özelliği sağlamaktadır [6]. Ayrıca, bor atomunun elektronegativitesinin karbondan daha düşük olması, akseptörlüğüne ilave olarak donör özelliğe de sahip olmasına sebep olmaktadır [7].

Literatürde bir çok organoboran bileşiği mevcuttur. Bunlarda bazıları son derece kararlı olmalarından dolayı reaksiyon vermezler. Bazıları ise kolay ayrılan metoksi ve flor gibi gruplara sahiptir ve bu gruplar sayesinde farklı yapılara takılabilmektedirler [7]. Bu tez içerisinde de, dimesitil bor florür bileşiği kullanılmış ve çok oynak flor atomunun ayrılmasıyla yerine farklı gruplar takılmıştır. Bu şekilde, yapılarda akseptör olarak kullanılmıştır.



Şekil 2. 6 : Literatürde en çok kullanılan organoboranlar.

Yukarıdaki şekildeki birinci yapı son derece kararlı olmasından dolayı reaktif değildir. İkinci ve üçüncü yapılar ise kolay ayrılan gruplar sayesinde reaksiyona girebilmektedirler.

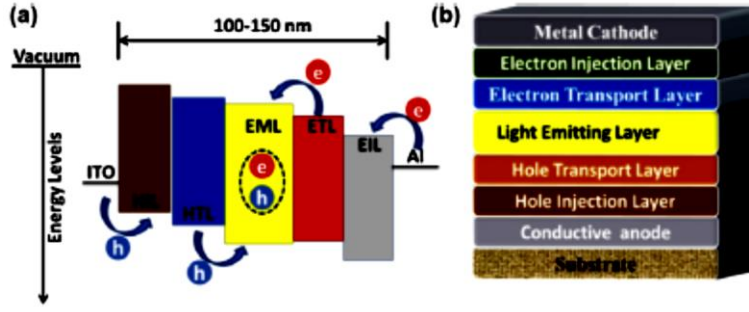
2.3 Organik Bileşiklerin Materyal Kimyasında Kullanım Alanları

Son bir kaç yıl içerisindeki materyal araştırmaları arasında en çok gündeme gelen konu materyal kimyasıdır. Materyal kimyası, magnetik, optik, yapısal ve katalitik gibi özelliklerinden dolayı kullanılabilen bileşiklerin dizayn edilmesi ve sentezlenmesi için kimyanın kullanılmasıdır.

Materyal kimyası içerisinde pek çok uygulama alanı bulunmaktadır. Bunlardan bazıları, Organik Işık Yayan Diğerler (OLED), Alan Etkili Transistörler (FET), Elektrokromik Cihazlar, Kapasitörler ve Organik Güneş Pilleridir (OSC).

2.3.1 Organik ışık yayan diğder (OLED)

OLED teknolojisi, bir seri organik ince filmin iki iletken arasına yerleştirilmesiyle oluşan, yassı ve ışık yayan bir teknolojidir. Görüntülemeye ve ışıklandırmada kullanılan bu sistem elektrik akımı ile çalışmaktadır. Sıvı kristal görüntülemeye farklı olarak filtreye gerek duyulmaması, daha ince ve daha esnek yapılabilmesine ve daha verimli olmasına olanak sağlamaktadır. Bu teknoloji, geniş görüş açısına, sonsuz kontrasta ve parlak renge sahip olmasından dolayı çok iyi görüntü kalitesi sunmaktadır. OLED lerin esnekliği ve transparan ekranlara sahip olmaları bir çok farklı sistemde kullanılmasına olanak sağlamaktadır [8].



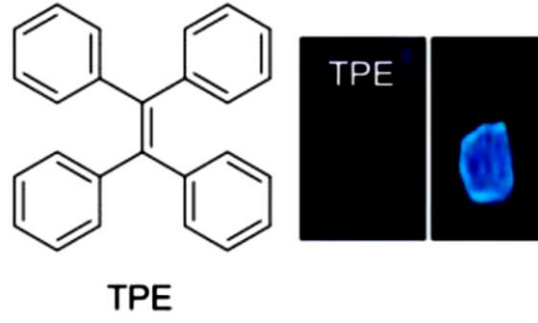
Şekil 2. 7 : OLED yapısı [4].

OLED yapısının birinci katmanı şeffaf bir iletken olan anottur. Birinci katmanda genellikle indiyum kalay oksit yapısı kullanılmaktadır. OLED yapısında organik moleküller anot üzerine biriktirilir. Bu katman boşluk iletim materyali ‘hole transport layer (HTL)’ olarak adlandırılır. Katotta ise elektron iletim tabakası (ETL) bulunmaktadır. Anot ile katot üzerinde bir potansiyel fark oluşturularak anottan HTL’ye doğru boşluk oluşumları gerçekleşir. Elektron hareketi ise katottan ETL’ye doğru gerçekleşir. Bu hareketler sonucu boşluklarla elektronlar bir araya gelir ve ışıma gerçekleşir [8].

- Topaklanmaya Bağlı Emisyon

Son yıllarda OLED uygulamaları için sentezlenen moleküllerde topaklanmaya bağlı ışıma kavramı oldukça sık görülmektedir. Topaklanmaya bağlı emisyon (Aggregation induced emission, AIE), çözelti içinde hareketliliklerinden dolayı ışıma yapmayan malzemelerin topaklanmaya maruz kaldıkları zaman molekül içi serbest hareketlerinin kısıtlanması ile ışıma yapmalarıdır. Topaklanmaya bağlı emisyon amaçlı en sık kullanılan molekül tetrafenil etilen (TPE) molekülüdür. Bunun nedeni, TPE molekülünün fenil gruplarının çözücü içerisinde serbest dönüşler yapabiliyorken, agregat oluşumuyla bu dönüşlerin engellenmesi ve molekülün enerjisini ışıma yaparak açığa çıkarmasıdır. TPE molekülü sadece tek başına kullanılmamakta, farklı moleküllerin yapısına katılarak da onlara ışıma yeteneğini kazandırmaktadır [9].

Bu tez içerisindeki bazı moleküllerde de TPE molekülü kullanılarak topaklanmaya bağlı emisyon gerçekleştirilmeye çalışılmıştır.



Şekil 2. 8 : TPE molekülünün soldan sağa THF içerisinde ve topaklanmış halde kristal yapısında görünümü [9].

2.3.2 Alan etkili transistörler (FET)

Alan etkili transistörler iki sınıfa ayrılmaktadırlar; metal oksit- yarı iletken FET (MOSFET) ve birleşme yeri FET (Junction FET/JFET) [10].

MOSFETlerde akım, yarı iletken alan ve akımın yönüne dik uygulanan bir elektriksel alan ile kontrol edilebilmektedir. Kullanılan bu etki alan etkisidir. Burdaki prensip, iki terminal arasındaki voltajın üçüncü terminalden geçen akımı kontrol etmesidir [10].

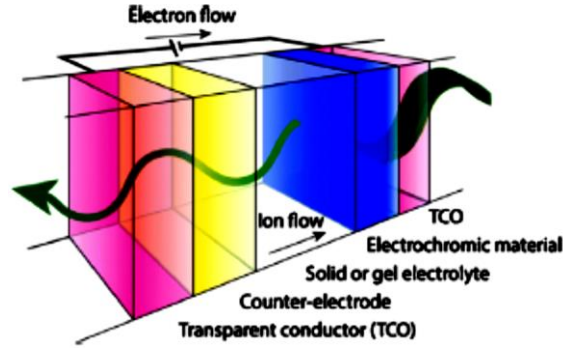
JFETler ise varolan en basit transistörlerdir. Bunlar, n-tipi yol ve p-tipi yol olmak üzere iki kanala sahiptirler [10].

2.3.3 ECD (Elektrokromik cihazlar)

Yük katılması ya da yük çekilmesi ile optik özelliklerini değiştirebilen materyallere elektrokromik cihazlar denir. Bu materyallerin ince filmleri yapıldığı zaman geçirgenliği, absorbansı, yansımayı ve yaymayı kontrol etmek mümkün olur. Standart bir elektrokromik cihazda bir alt tabaka üzerinde beş adet tabaka bulunur. Alt tabakalar genellikle camdan ya da esnek bir poliester folyodan yapılmaktadır. Beşli tabakanın merkezinde, organik ya da inorganik olabilen bir elektrolit bulunmaktadır. Bu elektrolit (iyon iletkeni) elektrokromik bir film üzerine kaplanır (tungsten oksit gibi) ve iyonlar gibi elektronlar da taşıyabilmektedir. Elektrolitin diğer yüzü iyon depolamak için kullanılan bir filmidir. Merkezdeki bu üç tabakalı yapı elektrik ileten filmler arasına yerleştirilirler. Bu filmlerin en iyi materyali ITO olarak bilinen $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ yapısıdır. Bunlara alternatif olarak daha ucuz ve daha bulunabilir olan $\text{SnO}_2:\text{F}$ yapısı da kullanılmaktadır [11].

Elektrokromik cihazların uygulama alanları son yıllarda oldukça genişlemiştir. Akıllı pencereler, görüntüleme cihazları, arabaların arka camları gibi uygulamalar yaygın kullanımlardan bazılarıdır [11-12].

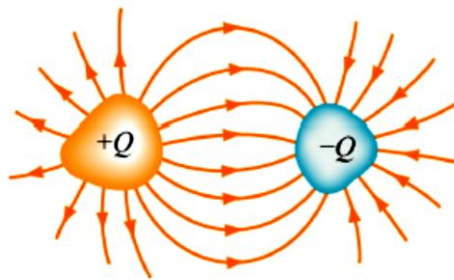
Elektrokromik pencere tasarımında pencere, iki iletken arasına elektrolit bir materyalin yerleştirilmesiyle oluşan bir elektrokimyasal hücredir. Açık devre voltajında pencere parlak durumdadır. Bu halde iken referans ve karşı elektrotlar solar radyasyona karşı geçirgendirler. Isının ve ışığın odaya girmesine izin verirler. Voltaj orta seviyeye indirildiği zaman ise pencere ısının geçişini engeller ancak ışığın geçişine hala izin verir. Bu hal ‘cool mode’ diye isimlendirilir. Daha düşük potansiyellerde ise karanlık moduna geçer ve hem ısıyı hem de ışını sınırlar. Pencere örneğinde görülen bu üç hal, elektrokromik cihazları enerji tasarrufu ve rahatlık için oldukça faydalı yapmaktadır [12].



Şekil 2. 9 : Elektrokromik cihaz [12].

2.3.4 Kapasitörler

Günümüzde etkin olan yaşam tarzında elektriğe ulaşım temel bir ihtiyaç haline gelmiştir. Bu sebepten ötürü enerji depolanması oldukça önemli bir kavramdır. Kapasitif enerji depolanması pillere kıyasla daha yüksek güç sağlamaktadır. Kapasitörlerin ve pillerin bir arada kullanılması ile depolanan enerji ve birim zamanda sunulan enerji arasında bir denge sağlanmaktadır [13]. Kapasitörler şekil ve boyutlarına göre farklılıklar gösterebilmektedirler. Ancak, temel yapı sabittir ve eşit miktarda, zıt yükler taşıyan iki iletkeniden oluşur [14]. Kapasitörlerin çeşitli uygulamaları arasında elektrik potansiyel enerjisini depolamak, dirençlerle bir araya gelince meydana gelen voltaj değişikliklerini geciktirmek, istenmeyen frekans sinyallerini ayırmak gibi uygulamalar vardır [14].

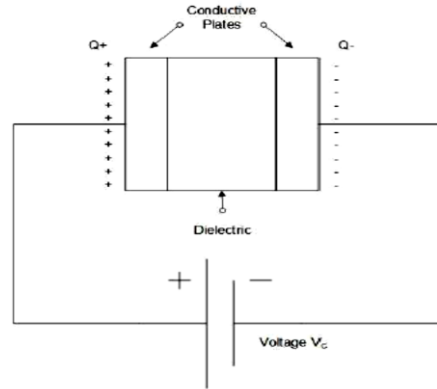


Şekil 2. 10 : Temel bir kapasitör yapısı [14].

Kapasitör çeşitleri

- Elektrostatik Kapasitörler

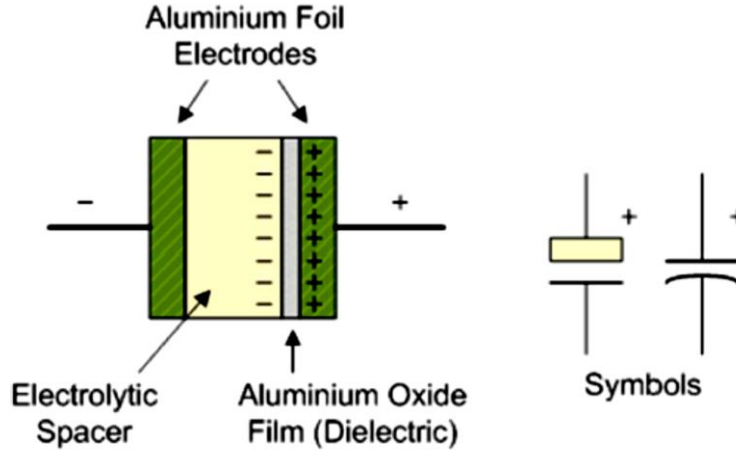
Elektrostatik kapasitör bir dielektrik sabiti ile ayrılan iki metal tabakadan oluşmaktadır. Bunlar enerjiyi tabakalar arasında elektrostatik alan halinde depolarlar [14].



Şekil 2. 11 : Elektrostatik kapasitör yapısı.

- Elektrolitik Kapasitörler

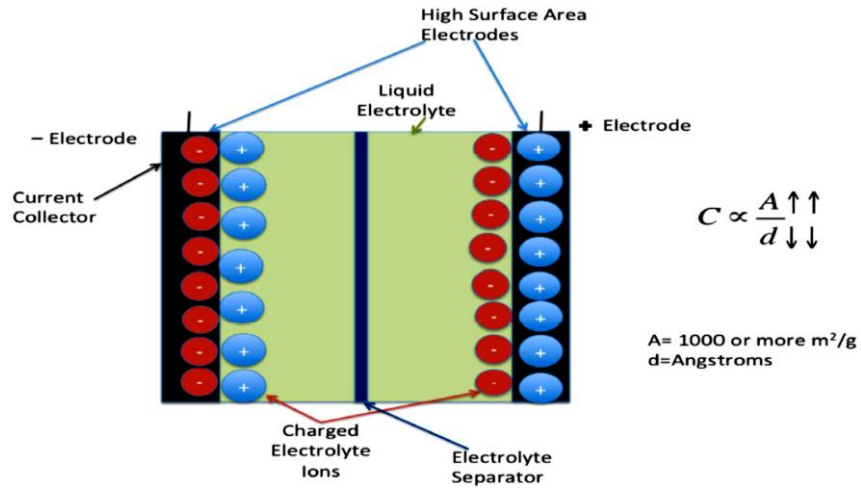
Bu kapasitörlerde bir elektrolit bir elektrodu oluşturur, diğer elektrodu ise metal bir tabaka oluşturur [14].



Şekil 2. 12 : Elektrolitik kapasitör yapısı [14].

- Elektriksel Çift Katmanlı Kapasitörler.

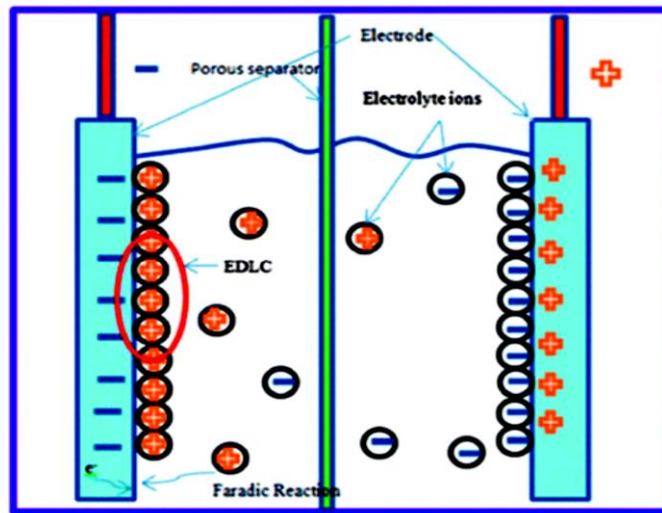
Bu kapasitörlerde tek bir hücre bir elektrolit ile ayrılmış iki elektroda sahiptir. Yük, elektrot ve elektrolitin ara yüzeyinde elektrostatik olarak depolanmaktadır. Bu sistemde, çift katmanlar arasında bir potansiyel farkı oluşmaktadır [14].



Şekil 2. 13 : Elektriksel Çift Katmanlı Kapasitör yapısı [14].

- Pseudokapasitörler

Bu kapasitörler, bir pil ile elektriksel çift katmanlı kapasitör arasında bir hibridir. Bunlar ayrıca bir elektrolit ile ayrılmış iki elektrot içermektedirler. Bu kapasitörlerde yük depolanması kimyasal ve elektrostatik olarak gerçekleştirilmektedir. Kimyasal yük depolanması indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları ile oluşan yük transferi ile gerçekleşmektedir. Bu kapasitörlerdeki yük transferi pillerle benzerlik göstermektedir ancak bunlarda daha kalın redoks malzemesi kullanıldığı için transfer hızı daha yüksektir [13,14].



Şekil 2. 14 : Pseudokapasitör yapısı [14].

Hibrit kapasitörler ise, EDCL ve pseudo kapasitörlerin birlikte kullanılmasıyla oluşmuş bir kapasitördür [13].

2.3.5 Organik güneş pili

Fotovoltaik etki prensibini kullanarak, güneş enerjisini elektrik enerjisine çeviren cihazlara güneş pilleri denmektedir. Fotovoltaik teknoloji kullanarak güneş ışığından direk enerji elde etmek, global enerji ihtiyacını yenilenebilir kaynak ile karşılamanın en önemli yöntemidir. Polimerik güneş pilleri temiz ve yenilenebilir enerji elde etmenin en temiz yöntemidir ve bu özelliklerini de hafif ve esnek alt tabaka halinde geniş alanlara kaplanabilir olmalarından elde etmektedirler. Organik fotovoltaik hücreler ise, iki elektrod arasına tek bileşenli aktif tabaka olarak yerleştirilerek oldukça düşük enerji dönüşümü gerçekleştirmektedirler. Bu durumun sebebi ise, organik yapıların dengelenmemiş, zayıf yük taşıma özelliklerinden kaynaklanmaktadır [15].

Güneş pillerinin gelişimi dikkate alınarak üç sınıflandırma yapılabilmektedir [16].

- Birinci Nesil (kristal silisyum, galyum arsenik güneş pili)

Birinci nesil güneş pillerinde en yaygın olarak kullanılan malzemeler silisyum ve galyum arsenik (GaAs)'dir. Silisyumun bulunurluğunun çok olması ve dayanıklı kristal bir yapıya sahip olmasından dolayı güneş pili kullanımında çok yaygınlaşmıştır. Kristal yapısının bozulmaması, optiksel ve elektriksel özelliklerinin de kalıcı olmasını sağlar.

Galyum arsenik yapısı ise galyum ve arsenik elementlerinden oluşur ve polikristal bir yapıya sahiptir. Bu yapılarda fotonun absorplanması için gerekli mesafe silisyumdan daha kısadır. Bu özelliğinden dolayı bu güneş pilleri daha ince yapıldırlar. Ancak tüm bu olumlu yönlerine rağmen, doğada bulunurluğu silisyumdan daha az olduğu için, silisyuma oranla daha az tercih edilmektedir [16].

- İkinci Nesil (ince filmler: CuInSe, CdTe, a-Si güneş pilleri)

İkinci nesil güneş pilleri amorf silisyum (a-Si) güneş pilleri ve kadmiyum sülfür-kadmiyum tellur (CdS/CdTe) ince film güneş pilleri olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar [16].

A-Si güneş pilleri kristal bir yapıya sahip değildirler. Saatlerde, hesap makinelerinde, binaların dış yüzey korumalarında kullanılabilirler. Amorf silisyumların soğurma katsayısı kristal silisyumlara kıyasla daha büyüktür ve bu özelliğinden

dolayı, kristal silisyuma kıyasla daha ince amorf silisyum kullanılarak ışık soğurumu gerçekleştirilebilmektedir. Ancak bu durum, maliyeti düşürmesinin yanında pillerin üzerine düşen ışın veriminin azalmasına sebep olmaktadır.

Kadmiyum elementi ile tellür elementinin bir araya gelmesiyle oluşan kadmiyum tellürün yasak enerji aralığı 1.5 Ev ‘ tur ve bu değer güneş pilleri için oldukça verimlidir. CdTe bileşiği, yüksek soğurma katsayısına sahip olması ve kolayca üretime olanak sağlaması sebebi ile güneş pili uygulamalarında öne çıkmıştır [16].

Kadmiyum sülfür- kadmiyum tellür güneş pilinde ise CdTe, CdS ile birleştirilerek bir yapı üretilir. Bu yapıda CdS çok ince bir tabaka olarak uygulanır. CdS güneş ışınımının çoğunu geçiriyorken CdTe ise güneş ışığına en uygun yarı iletkenlerden biridir. Bu birleşim ile güneş pillerinde verim artmıştır ve maliyet en düşük düzeye indirilmiştir [16].

Bakır indiyum diselenir (CIS) ince film güneş pillerinde ise, bakır, indiyum ve selenyum elementleri bir araya gelmektedir. Bunların birleşiminden oluşan yapılar doğrudan bant yapılı ve yüksek soğurma katsayılı olmalarından ötürü güneş pili uygulamalarının temelini oluşturmaktadırlar. Bu çoklu gruplar ince film halinde bulunmaktadır. Ancak bu yapıların yasak bant aralığı güneş pilleri için ideal bant aralığından daha düşüktür. Bu sorunu çözmek için yapıya galyum katılması gerçekleştirilmiştir. Bunun sebebi ise Galyum- CIS filmlerinin bant aralığını artırıcı etki göstermesidir [16].

- Üçüncü Nesil (boya duyarlı güneş pilleri, organik güneş pilleri)

Üçüncü nesil güneş pilleri, boya duyarlı güneş pilleri ve organik güneş pilleri olmak üzere iki sınıfta incelenmektedirler. İnorganik malzemelerin bulunurluğunun az olması ve organik moleküllerin hem daha ucuz, hem de iletkenliklerinin ve molekül ağırlıklarının daha yüksek olmasından dolayı, organik malzemeler daha çok tercih edilmektedirler [16].

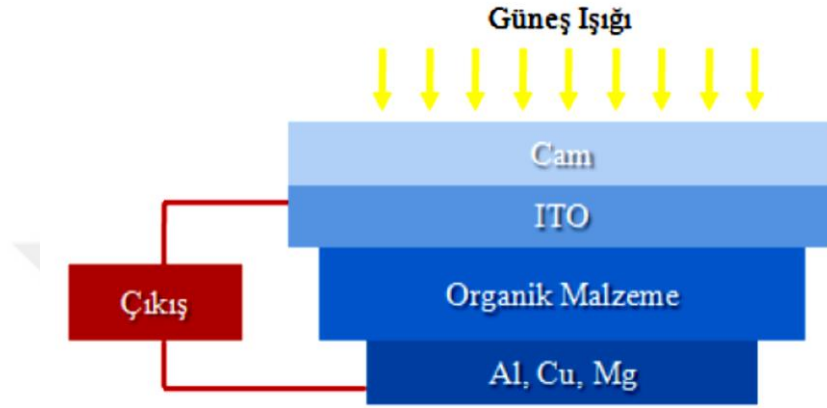
Organik güneş pilleri, yapılarına göre dört gruba ayrılırlar.

- Tek tabakalı organik fotovoltatik hücreler
- İki tabakalı organik fotovoltatik hücreler

- Hacim heteroeklem fotovoltaiik hücreler
- Basamaklı hacim heteroeklem fotovoltaiik hücreler

2.3.5.1 Tek tabakalı organik fotovoltaiik hücreler

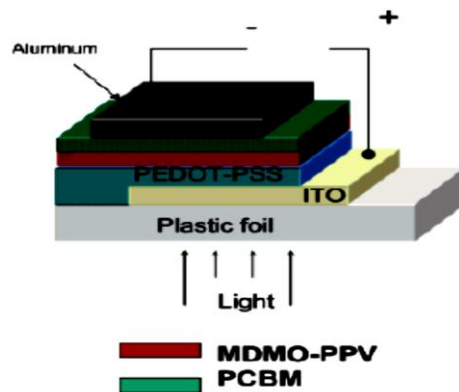
Tek tabakalı organik fotovoltaiik hücreler iki farklı metal elektrot arasına sıkıştırılmış yarı iletken polimerlerden oluşmaktadır [17].



Şekil 2. 15 : Tek katlı fotovoltaiik hücre [17].

2.3.5.2 İki tabakalı organik fotovoltaiik hücreler

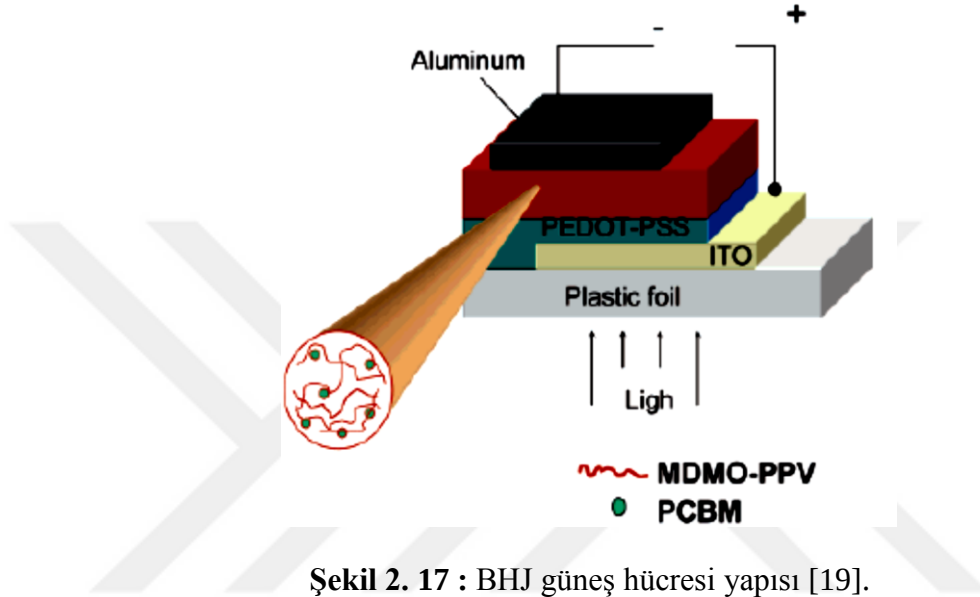
İki tabakalı organik fotovoltaiik hücreler iki katlı aygıt donör ve akseptör malzemenin üst üste sıkıştırılmasıyla oluşmaktadır. Donör ve akseptör arasındaki etkileşim ara yüzeyde sağlanmaktadır. Tek tabakalı yapıya göre avantajı, nano-molekül yük geçişi olmasıdır. Elektronlar, n-tipi yarı iletken içerisine, boşluklar ise p- tipi yarı iletken içerisine hareket ederler ve birbirlerinden ayrılırlar [17,18].



Şekil 2. 16 : İki tabakalı fotovoltaiik hücre [18].

2.3.5.3 Bulk heteroeklem (BHJ) fotovoltaik güneş hücreleri

Çift katlı aygıtlardan farklı olarak, hacim heteroeklem aygıtlarda yük ayrılığının gözlemlendiği alan daha büyüktür. Bu yapılar, dağılmış ara yüzeye sahiptirler. Bu cihazlarda yüklerin farklı zamanlarda ayrılması yeniden birleşmenin azalmasına sebep olmaktadır. Bu piller, çift tabakalıları kıyasla nano-boyut morfolojisine daha uygundurlar [18,19].

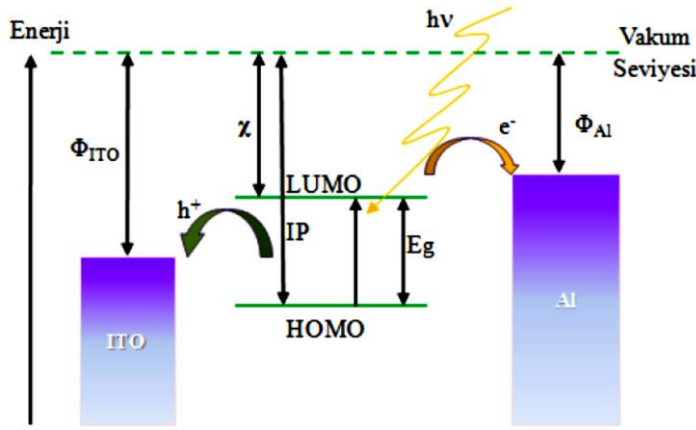


Şekil 2. 17 : BHJ güneş hücresi yapısı [19].

Bulk sistemde arayüz büyük olduğu için parçacıklar yüklerini kaybetmeden ayrışarak güvenli elektrik iletimini sağlarlar.

- Organik Güneş Pilleri Çalışma Şekli

Güneş pilinin çalışması elektron transferi ile başlar. Bu transfer ile eksiton (elektron-boşluk çifti) ayrışması gerçekleşir ve bu olay kontak ile yarıiletken arasında ya da farklı akseptör/donör özelliğinde olan moleküller arasında meydana gelir. Organik güneş hücrelerinde genellikle, elektron ve elektron boşlukları birbirinden farklı bölgelerde taşınmaktadırlar. Yük toplamının yüksek bir verimde olması için organik yarıiletken malzeme ile metal elektrot arasında enerji bariyeri olmamalıdır. Bazen bu bariyeri gidermek için ilave bir malzeme daha kullanılarak verim artırılabilir [20].

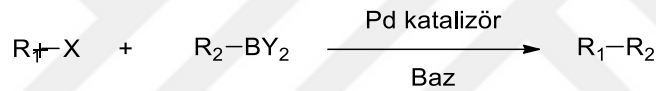


Şekil 2. 18 : Organik güneş hücresinin çalışma prensibi [20].

2.4 Kenetlenme Reaksiyonları

2.4.1 Suzuki kenetlenme reaksiyonu

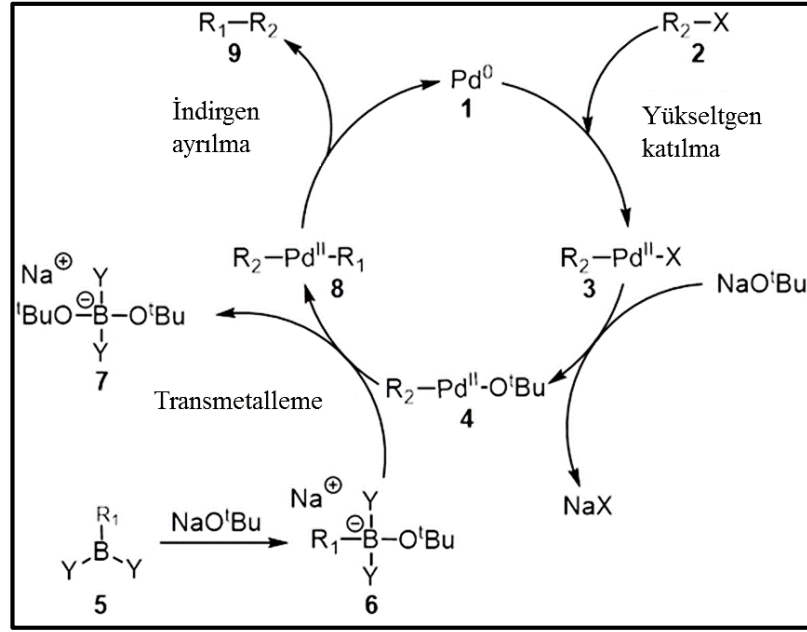
Suzuki reaksiyonu, palladyum katalizörlü karbon-karbon bağı oluşum reaksiyonudur. Ismini Prof. Akira Suzuki'den almaktadır [21].



Şekil 2. 19 : Suzuki kenetlenme reaksiyonu genel reaksiyon prosedürü.

Suzuki kenetlenme reaksiyonları toksik olmaması, sudan etkilenmemeleri, regio ve sterio selektif olması gibi avantajlarından dolayı sıklıkla kullanılan kenetlenme reaksiyonları arasında yer almaktadır [21,22].

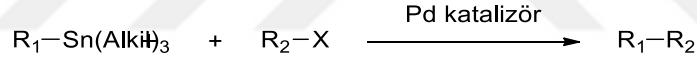
Suzuki çapraz kenetlenme reaksiyonu Pd(0)'ın aril bromidin karbon-brom bağına girmesiyle başlar ve Pd(II) ara yapısı oluşur. Bu basamak, yükseltgen katılma basamağıdır. Daha sonra baz, bromür iyonu ile yer değiştirir, bu basamak metatez basamağıdır. Sonraki adımda ise, palladyum metaline bağlanmış O'bu grubu lewis asidi olan boronik aside bağlanır. Bu basamak transmetalleşme basamağıdır [23,24]. Son basamakta ise karbon-karbon bağının indirgen ayrılması yardımı ile yeniden Pd(0) açığa çıkar [25].



Şekil 2. 20 : Suzuki kenetlenme reaksiyonu döngüsü.

2.4.2 Stille kenetlenme reaksiyonu

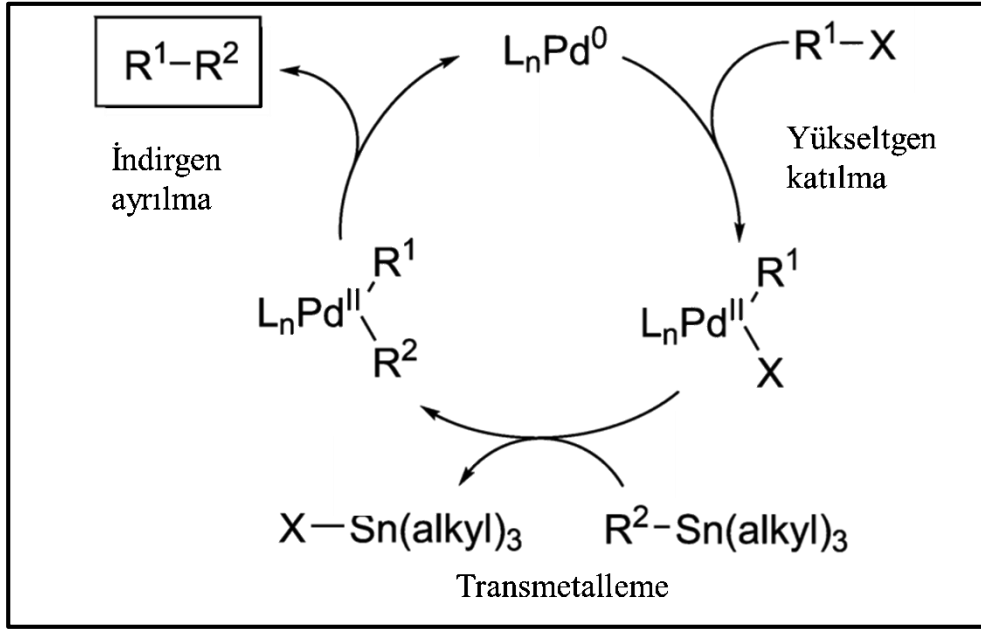
C. Eaborn 1976 yılında kalay içeren organik bileşiklerin palladyum varlığında katalizli reaksiyonunu gerçekleştirmiştir. 1978 yılında John Stille ve David Milstein bu kenetlenme reaksiyonu prosedürünü geliştirmişlerdir [24].



Şekil 2. 21 : Stille kenetlenme reaksiyonu genel şeması.

Reaksiyonda bulunan X çoğunlukla halojen olarak kullanılmakta ancak fosfat, sulfonatlarında kullanıldığı örnekler bulunmaktadır [24]. Stille reaksiyon için gerekli olan kalaylı organik moleküller kolaylıkla sentezlenebilmektedirler, ancak kalayın toksik etkisi yüksektir, dolayısıyla bu maddeler oldukça zararlıdır.

Kalaylı organik yapılar yaygın olarak bulunmakta ve ticari olarak satılmaktadır. Alkil gruplarla hazırlanan kalay (organotin reagents) toksik olsa da reaksiyonlarda oldukça kolay kullanıma sahiptir. Kısa zincirli alkiller ile hazırlanmış olan kalay uzun zincirlilerden daha toksik etkiye sahiptir [24].



Şekil 2. 22 : Stille kenetlenme reaksiyon mekanizması.

Seçilen solvet çeşidine ve miktarına bağlı olarak değişen reaksiyon verimleri vardır. Kenetlenme reaksiyonlarında çeşitli çözücüler (THF, toluen vb.) kullanılabilmektedir [25].

3. DENEYSEL KISIM

3.1 Deneyin Amacı

Bu tezin amacı, araştırma grubumuz tarafından farklı gruplarla modifiye halleri sentezlenmekte olan tiyenyotiyofenin, donör karakterdeki trifenilamin ve akseptör karakterdeki dimesitil bor ile türevlendirilmesidir. Sentezlenen moleküller Suzuki ve Stille kenetlenme reaksiyonları ile farklı yapılarla modifiye edilmiş ve OLED, Güneş pili uygulamaları için karakterizasyonları yapılmıştır

Sentezlenmiş olan tüm ürünlerin optik (UV-Vis, floresans) ve elektrokimyasal özellikleri incelemiş, ayrıca DFT hesaplama metoduyla moleküllerin optimizasyonları yapılarak uzayda duruşları ve bant aralıkları hesaplanmıştır.

3.2 Kullanılan Kimyasallar

3-Bromotiyofen, polifosforik asit (PPA) Merck'ten, diklorometan (DCM) ve dietileter, *N,N*-dimetilformamid (DMF), metanol, tetrahidrofuran (THF), *N*-bromosüksinimid (NBS), sodyum bikarbonat, 2-isopropoksi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaboralan, sodyum sülfat, *t*-butillityum, *n*-butillityum, klorobenzen Sigma Aldrich'ten alınmıştır. 2-Bromo-4'-floroasetofenon ketonu Sigma Aldrich'ten alınmıştır. Dietileter ve THF kullanılmadan önce metalik sodyum üzerinden distillenerek kurutulmuştur.

3.3 Kullanılan Cihazlar

-78 °C reaksiyonlarında cooler Thermo/Haake EK90 Kriostatı kullanılmıştır. Bazı reaksiyonlarda etanol-sıvı azot karışımı hazırlanarak termometre kontrolü ile -78 °C'e inilmiştir.

CV çalışmaları için potansiyostat ve kapasitif davranışın ölçümleri için CH-Instruments 400A ve VersaSTAT3 (Princeton Applied Research) kullanılmıştır.

UV-Vis ölçümleri için HITACHI U-0080D ve floresans ölçümleri için HITACHI F-4500 Spektrofotometrisi kullanılmıştır.

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

^1H ve ^{13}C NMR spektrumları 600 MHz Varian NMR cihazı kullanılarak kimyasal kaymalar ppm olarak TMS standartına karşı çizilmiştir.

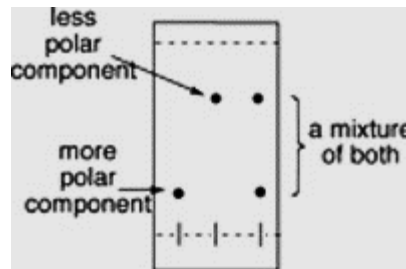
3.4 Saflaştırmalar Sırasında Kullanılan Yöntemler

3.4.1 Kromatografik yöntemler

Madde karışımlarının bir hareketli faz yardımı ile sabit faz üzerinden geçirilerek bileşenlerine ayrılması işlemine kromatografi denir. Farklı bileşenlerin sabit fazda farklı hızlarda yürümeleri ile ayırım gerçekleşir. Kromatografi ilk kez 1903 yılında bitki pigmentlerinin renkli bileşenlerine ayırma işleminde kullanılmasıyla geliştirilen bir yöntemdir. Bu yöntem, bileşenlerin sabit faza tutunma ve hareketli fazda sürüklenme özelliklerinin farklı olmasıyla ayırım yapan bir yöntemdir [26,27].

3.4.1.1 İnce tabaka kromatografisi (TLC)

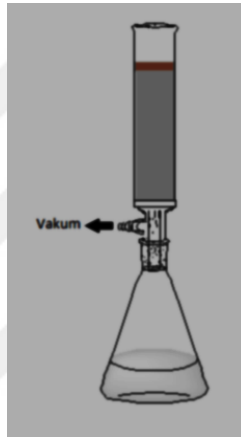
TLC’de bir plaka üzerine kaplanan sabit faz genellikle silikadır. Sabit faz üzerine ekilen madde, yürütücü faz tarafından çözünerek solventle beraber yukarıya taşınır. Malzemenin ne kadar yukarıya taşındığı yürütücü solventte ne kadar çözündüğüne, maddenin sabit faz silikaya ne kadar tutunduğuna bağlı olarak değişir. Bu yöntem, saflaştırmak amacıyla değil, reaksiyon takibi yapmak amacıyla kullanılır. Ayrıca diğer bir yöntem olan kolon kromatografisi için yürütücü şartı belirlemenin de yöntemidir.



Şekil 3. 1 : TLC ile reaksiyon takibi örneği.

3.4.1.2 Kolon kromatografisi

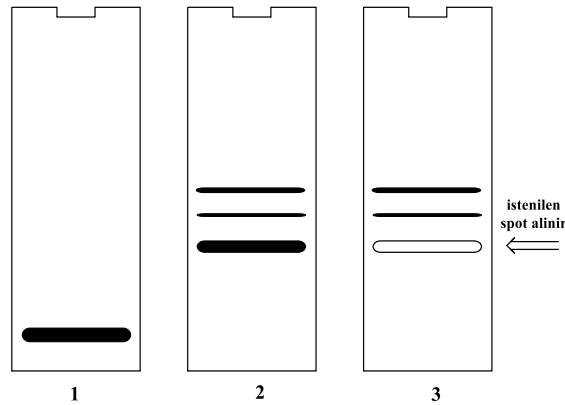
Kolon kromatografisi madde karışımlarını bileşenlerine ayırmaya yardımcı olur ve bu yöntem ile her bileşen ayrı ayrı elde edilebilir. Kolon kromatografisinde sabit faz silika jel ya da alumina olabilmektedir. Hangi sabit faz kullanılacaksa, o fazda belirlenmiş bir TLC şartı gereklidir. TLC takibi ile elde edilen yürütücü faz şartı, maddelerin birbirinden ayrılması için en ideal şart olmalıdır. Öncelikle sabit faz bir kolona doldurulur ve üzerinden hareketli faz geçirilir. Bu işlemi hızlandırmak için vakum uygulanır. Toplanan fraksiyonlar TLC takibi ile kontrol edilir ve ayırımın gerçekleşip gerçekleşmediği görülür. Bu yöntem, en sık kullanılan saflaştırma yöntemlerinden biridir.



Şekil 3. 2 : Flash kolon kromatografisi.

3.4.1.3 Preparatif ince tabaka kromatografisi

Malzeme miktarının az olduğu durumlarda analiz için kullanılan bir bileşenlere ayırma yöntemidir. Bu durumda cam üzerine sabit faz (genellikle silika) kaplanarak plakalar hazırlanır.

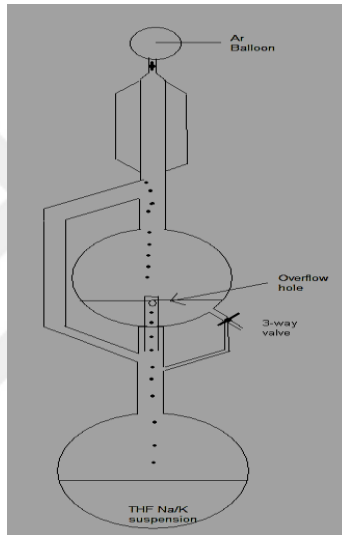


Şekil 3. 3 Preparatif TLC uygulaması.

Bir solvent ile çözünen saflaştırılacak olan ürün plaka üzerine homojen ve ince bir şerit halinde ekilir (1). Daha sonra TLC ile belirlenmiş olan solvent koşulunda tank içerisinde yürütülür (2). Bileşenlerine ayrılmış olan malzeme plaka üzerinden kazınarak alınır (3) ve çözündüğü solvent ile yıkanarak silikadan solvente geçirilir.

3.4.2 Kurutma yöntemleri

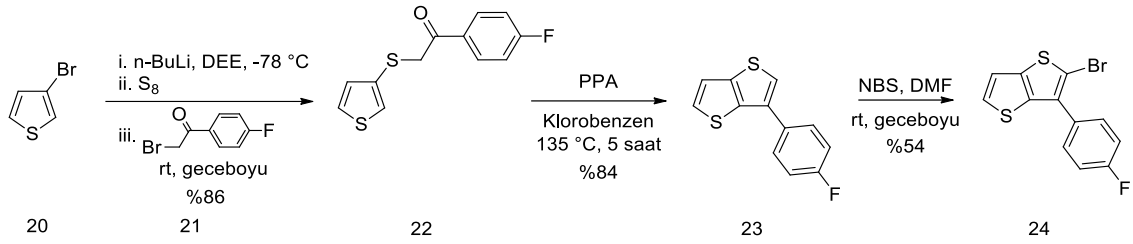
Reaksiyonlar sırasında kullanılmakta olan *n*-BuLi ve *t*-BuLi çok reaktif oldukları için kullanılacak olan solventlerin kuru olması gerekmektedir. Bu nedenle özellikler -78 °C reaksiyonlarında donma noktaları düşük olduğu için sıklıkla kullanılan THF ve Dietileter belirteç olarak kullanılan benzofenon ile sodyum teli üzerinden kaynatılarak kurutulmuşlardır.



Şekil 3. 4 : THF ve Eter kurutma sistemi.

Hassas ölçümlerde kuru kullanılması gereken ACN, DCM gibi solventler ise CaH_2 içerisinde bekletilerek nemlerinden uzaklaştırıldıktan sonra kullanılmışlardır. Ayrıca ekstraksiyon, kolon vb saflaştırma işlemlerinde kullanılan DCM, *n*-hekzan gibi çözücüler Stille distilasyonu ile distillenerek Na_2SO_4 ile kurutulmuşlardır. Bunların dışında kalan katılar vakum etüvünde 40 °C bekletilerek kurutulmaktadır.

3.5 Sentezler



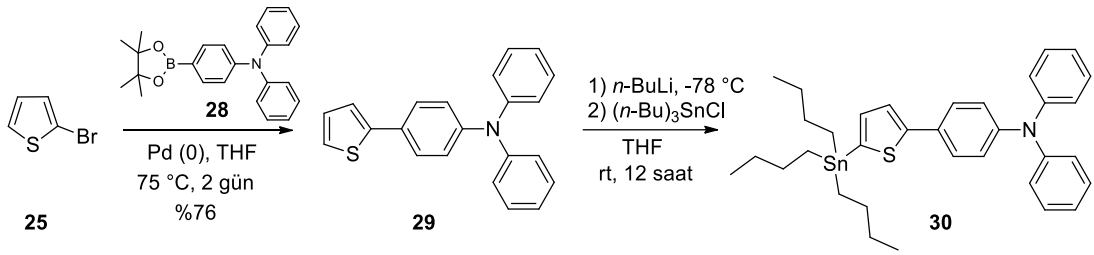
Şekil 3. 5 : 22, 23 ve 24 maddelerinin sentez reaksiyonları.

3.5.1 1-(4-Florofenil)-2-(tiyofen-3-iltiyo)ethanone (22)

3-Bromotiyofen (3.00 g, 18.4 mmol) üç boyunlu balona alınıp üzerine kuru dietil eter (50 mL) eklendi. 2.5 M *n*-BuLi (8.00 mL, 20.0 mmol), -78 °C’de azot atmosferi altında damla damla eklendi. Yaklaşık 45 dk sonra sülfür (640 mg, 20.0 mmol) ilave edilir ve 1 saat -78 °C’de karıştıktan sonra cihaz kapatıldı ve yaklaşık 45 dak. sonra reaksiyon balonu tuz-buz karışımına alınarak 2-bromo-4'-floroasetofenon (4.39 g, 19.3 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı bir gece boyunca azot atmosferi altında karışmaya devam etti. Ertesi gün reaksiyon sonlandırıldı ve diklorometan/su karışımı ile ekstrakte edilip, NaSO₄ üzerinde kurutulduktan sonra dönerli buharlaştırıcıda uçurularak yoğunlaştırıldı ve madde yağimsı hale geldi. %86 verim ile 4.64 g keton elde edildi. Bu şekilde kullanıldı. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.95 (dd, *J* = 8.8, 5.2 Hz, 2H), 7.32 (dd, *J* = 5.0, 3.0 Hz, 1H), 7.27 (d, *J* = 3.0 Hz, 1H), 7.13 (dd, *J* = 8.7, 8.6 Hz, 2H), 7.04 (dd, *J* = 5.0 Hz, 1H), 4.13 (s, 2H). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 192.79, 167.14, 164.87, 131.43, 131.36, 130.34, 129.23, 126.78, 126.52, 115.91, 115.73, 42.06.

3.5.2 3-(4-Florofenil)tiyeno[3,2-*b*]tiyofen (23)

PPA maddesi (2.91 g, 29.7 mmol) iki boyunlu bir balona alınarak üzerine 5 mL klorobenzen çözücüsü eklenir ve geri soğutucu sistemi de kullanılarak 135 °C’a ısıtılır. Bu sıcaklığa ulaşınca, 5 mL klorobenzen solventi içerisinde çözünmüş 1-(4-florofenil)-2-(tiyofen-3-iltiyo)ethanone (22) (500 mg, 19.8 mmol) maddesi reaksiyon ortamına eklenir. Reaksiyon beş saat sonra sonlandırılır ve çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra diklorometan- doygun NaHCO₃ çözeltisi ile ekstrakte edilir. *n*-Hekzan çözücüsü kullanılarak kolon yapıldı. Kolon sonucunda %84 verim ile 397 mg beyaz katı madde elde edilir. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.73 (dd, *J* = 7.7, 5.4 Hz, 2H), 7.46–7.44 (m, 2H), 7.32 (d, *J* = 5.3 Hz, 1H), 7.17 (dd, *J* = 8.6, 8.6



Şekil 3. 8 : 29 ve 30 maddelerinin sentez reaksiyonları.

3.5.4 4-(5-(3-(4-Florofenil)tiyeno[3,2-*b*]tiyofen-2-il)tiyofen-2-il)-*N,N*-difenilanilin (31)

2-Bromo-3-(4-florofenil)tiyeno[3,2-*b*]tiyofen (**24**) (350 mg, 1.12 mmol), motorda iyice kurutulmuş reaktöre konur ve motorda bekletilir. Daha sonra reaktör azot atmosferine alınır ve içine *N,N*-difenil-4-(5-(tributylkalay)tiyofen-2-il)anilin (**30**) (1.03 g, 1.68 mmol) ilave edilir. Azot altında bekletilen reaktöre 5 mL 2 M K₂CO₃ çözeltisi eklenir. Daha sonra 30 mL THF çözücüsü ve %10 oranında tetrakis(trifenilfosfin) (Pd(0)), (64.0 mg, 55.0 µmol) katalizörü reaksiyon ortamına ilave edilerek iyice azota doyurulur ve reaksiyon 80 °C da 48 saat karıştırılır. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra selitten süzülür. Çeker ocak altında THF'i uçurulur ve soğuk metanol içerisinde çöktürülerek turuncu katı madde elde edilir. (530 mg, verim: %85) ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.55 – 7.51 (dd, *J* = 14.05Hz, *J* = 3.15 Hz, 2H), 7.39 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H), 7.37 (d, *J* = 0.9 Hz, 2H), 7.28 (t, *J* = 2.4 Hz, 2H), 7.17 – 7.09 (m, 7H), 7.08 – 7.01 (m, 6H), 6.97 (d, *J* = 3.8 Hz, 1H). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 163.50, 161.53, 147.37, 144.81, 136.01, 134.66, 134.66, 131.05, 130.99, 129.55, 129.31, 127.76, 127.65, 126.87, 126.43, 124.57, 123.43, 123.20, 122.29, 119.78, 116.03, 115.85.

3.5.5 4-(5-(5-(Dimesitilboril)-3-(4-florofenil)tiyeno[3,2-*b*]tiyofen-2-il)tiyofen-2-il)-*N,N*-difenilanilin (33)

4-(5-(3-(4-Florofenil)tiyeno[3,2-*b*]tiyofen-2-il)tiyofen-2-il)-*N,N*-difenilanilin (**31**) (350 mg, 632 µmol) önceden motorda vakumlanmış ve azot geçirilen üç boyunlu bir balona alınarak üzerine 30 mL THF çözücüsü eklenir ve reaksiyon ortamı -78 °C'a soğutulur. Bu sıcaklıkta *t*-BuLi (1.43 mL, 2.72 mmol) reaksiyon ortamına damla damla ilave edilir. 45 dakika sonra dimesitilborflorür (678 mg, 2.72 mmol) reaksiyon ortamına ilave edilir ve 3 saat -78 °C'da bırakılır. Daha sonra cihaz kapatılır ve 24 saat azot altında karışmaya devam eder. Ertesi gün sonlandırılan reaksiyon diklorometan–doymun NaCl çözeltisi karışımı ile ekstrakte edilir ve hekzan çözücüsü

ile kolon yapılarak %70 verimle (360 mg) turuncu katı madde elde edilir. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.57 (s, 1H), 7.49 (dd, $J = 8.5, 5.5$ Hz, 2H), 7.36 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.28–7.24 (m, 4H), 7.1 (d, $J = 8.6$ Hz, 6H), 7.09–6.99 (m, 5H), 6.99 (d, $J = 3.9$ Hz, 1H), 6.83 (s, 4H), 2.31 (s, 6H), 2.15 (s, 12H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 161.73, 147.59, 147.41, 145.63, 140.90, 139.28, 138.70, 138.01, 137.88, 134.32, 132.25, 131.25, 130.62, 130.60, 129.40, 128.20, 128.17, 126.39, 124.64, 123.31, 123.28, 122.41, 116.19, 115.97, 22.68, 21.24.

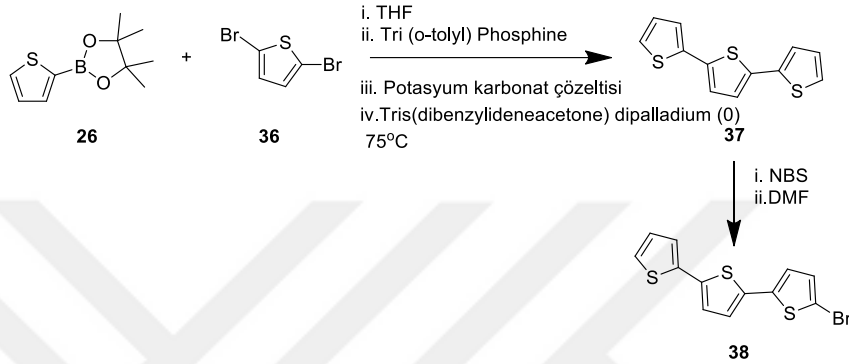
3.5.6 4-(3-(4-Florofenil)tiyeno[3,2-*b*]tiyofen-2-il)-*N,N*-difenilanilin (34)

2-Bromo-3-(4-florofenil)tiyeno[3,2-*b*]tiyofen (**24**) (340 mg, 1.09 mmol) önceden motora takılmış reaktöre konur ve motorda kurutulmaya devam eder. Daha sonra *N,N*-difenil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)anilin (**28**) (520 mg, 1.42 mmol) reaktöre eklenir ve reaktör azot atmosferine alınır. Reaksiyon ortamı azota doyurulduktan sonra üzerine 5 mL 2 M K_2CO_3 çözeltisi ve 30 mL THF ilave edilir. Daha sonra %5 oranında Tetrakis(triphenylphosphine) Pd(0) (0.062g, 0.054mmol) katalizörü reaksiyon ortamına ilave edilir ve azot gazına doyurulmuş reaktör kapatılarak reaksiyon 80 °C'a ısıtılarak iki gün boyunca karıştırılır. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra 15:1 *n*-hekzan/diklorometan karışımı ile kolon yapılarak ürün beyaz katı madde olarak %58 verimle (300 mg) elde edilir. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.46 (dd, $J = 8.6, 5.4$ Hz, 2H), 7.36 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H), 7.30–7.26 (m, 5H), 7.16 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.13 (d, $J = 7.8$ Hz, 4H), 7.10–7.04 (m, 4H), 6.95 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 161.27, 147.28, 135.99, 130.74, 129.95, 129.40, 129.21, 129.06, 125.99, 124.94, 124.73, 124.18, 123.73, 123.42, 122.40, 122.28, 119.89, 115.88.

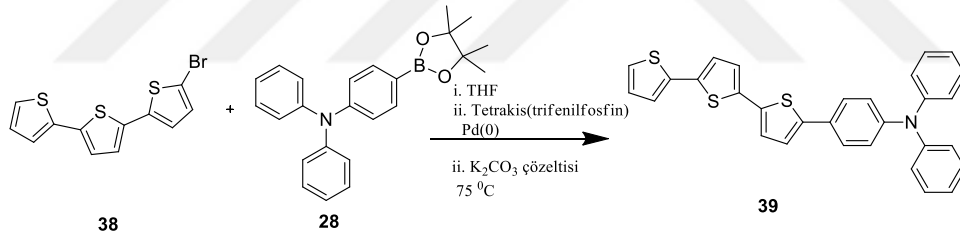
3.5.7 4-(5-(Dimesitilboril)-3-(4-florofenil)tiyeno[3,2-*b*]tiyofen-2-il)-*N,N*-difenilanilin (35)

4-(3-(4-Florofenil)tiyeno[3,2-*b*]tiyofen-2-il)-*N,N*-difenilanilin (**34**) (400 mg, 830 μmol), önceden motorda nemden arındırılmış ve azot atmosferine alınmış üç boyunlu balona konur ve üzerine 30 mL kuru THF çözücüsü ilave edilir. Daha sonra reaksiyon ortamı cihaz ile -78 °C'a soğutulur ve bu sıcaklıkta *t*-BuLi (1.85 mL, 3.52 mmol) reaksiyon ortamına damla damla ilave edilir. 45 dakika sonra dimesitilborflorür (940 mg, 3.52 mmol) reaksiyon ortamına eklenir ve 4 saat boyunca -78 °C'da reaksiyon karıştırılmaya devam edilir, daha sonra cihaz kapatılır ve bir gece boyunca karışır. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra bol tuzlu su ile ekstrakte

edilerek hekzan ile kolonu yapılır ve ürün %28 verimle (170 mg) açık yeşil katı madde olarak elde edilir. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.60 (s, 1H), 7.43 (dd, J = 8.7, 5.5 Hz, 2H), 7.30–7.25 (m, 4H), 7.15 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.12 (d, J = 7.7 Hz, 4H), 7.07–7.01 (m, 4H), 6.93 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 6.84 (s, 4H), 2.31(s, 6H), 2.17 (s, 12H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 161.02, 153.05, 147.89, 147.13, 144.89, 140.90, 138.60, 138.14, 132.57, 130.81, 129.92, 129.44, 128.38, 128.20, 127.35, 125.12, 123.62, 121.95, 115.68, 114.06, 21.25, 21.20.



Şekil 3. 9 : 37 ve 38 maddelerinin sentez reaksiyonları.



Şekil 3. 10 : 39 maddesinin sentez reaksiyonu.

3.5.8 2,2':5',2''-Tertiyoferen (37)

4,4,5,5-Tetrametil-2-(tiyofen-2-il)-1,3,2-dioksaboralan (**26**) (1.50 g, 7.14 mmol) bileşiği bir reaktöre alınarak motorda iyice kurutulur, daha sonra azot geçişi sağlanarak üzerine ile 2,5-dibromothiophene bileşiği (**36**) (570 mg, 2.38 mmol) eklenir. Reaktöre 30 mL THF solventi ve potasyum karbonat çözeltisi (1.38 g K_2CO_3 , 5 mL H_2O) eklendikten sonra %10 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ katalizörü (180 mg, 230 μmol) ve tri (o-tolyl)phosphine ligandı (180 mg, 4.76 mmol) da reaksiyon ortamına eklenir ve reaktör iyice azota doyurulduktan sonra kapatılıp 80 °C da 48 saat karıştırılır. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra selitten süzülür. Çeker ocak altında THF i uçurulur ve *n*-hekzan kolonu yapılarak %37 verim ile açık sarı katı ürün elde edilir

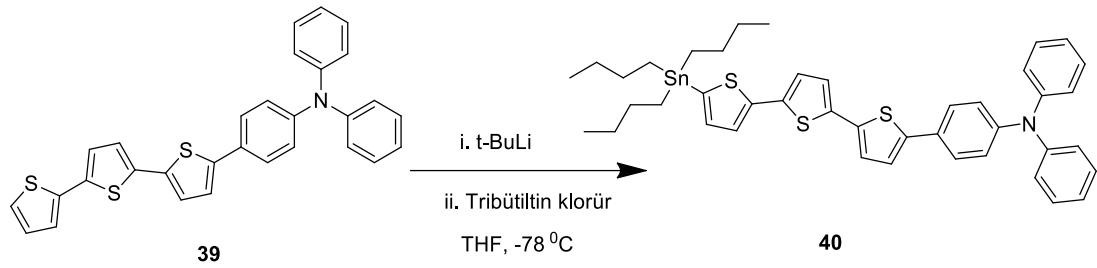
(260 mg). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.24 (dd, $J = 5.0, 1.0$ Hz, 2H), 7.20 (dd, $J = 3.6, 1.0$ Hz, 2H), 7.11 (s, 2H), 7.05 (dd, $J = 5.0, 3.6$ Hz, 2H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 137.22, 136.25, 127.93, 124.47, 124.35, 123.73.

3.5.9 5-Bromo-2,2':5',2''-tertiyofen (38)

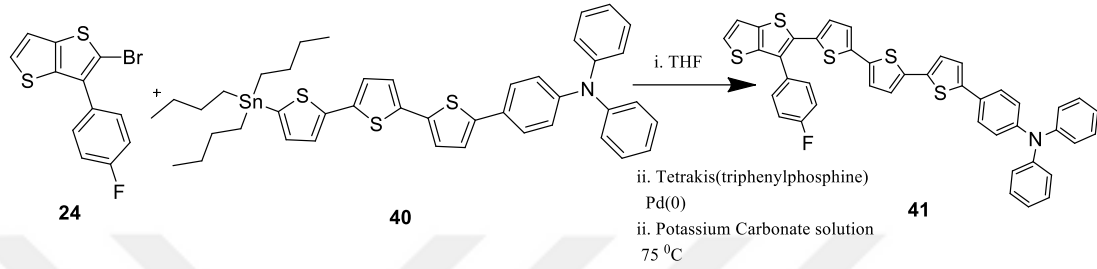
2,2':5',2''-Tertiyofen (37) (150 mg, 600 μmol) DMF (10 mL) içerisinde çözülerek buz banyosuna oturtulur. Daha sonra karanlık ortamda üzerine NBS (110 mg, 600 μmol) malzemesi eklenir. Reaksiyona sık sık buz eklemesi yapılarak 24 saat karışmaya bırakılır. Ertesi gün üzerine doymuş NaHCO_3 çözeltisi eklenir ve bu eklemeye balonda katılan malzeme krozedden süzülür. Bol su ile yıkama yapılır. Bu reaksiyon sonucunda hem dibromlu hem de monobromlu ürün karışımı elde edildiği ve bunlar kolon ile ayıramayacak kadar yakın spotlar halinde görüldüğü için, karışım halinde bir sonraki adımdaki Suzuki kenetlenme reaksiyonuna sokulmuştur.

3.5.10 4-([2,2':5',2''-tertiyofen]-5-il)-N,N-difenilanilin (39)

5-Bromo-2,2':5',2''-tertiyofen (38) maddesi (180 mg, 560 μmol) ile *N,N*-diphenyl-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)anilin (28) (210 mg, 560 μmol) maddeleri bir reaktöre alınarak iyice motorda kurutulur. Daha sonra reaktörden azot geçişi sağlanarak potasyum karbonat çözeltisi (1.38 g K_2CO_3 , 5.00 mL H_2O) ve 30 mL THF reaktöre eklenir. Ardından, %10 oranında tetrakistriphenyl(phosphine) Pd(0) katalizörü (65.0 mg, 560 μmol) reaktöre eklenir ve iyice azota doyurulan reaktör kapatılarak 80 °C da 48 saat karıştırılır. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra selitten süzülür. Çeker ocak altında THF i uçurulur ve *n*-hekzan kolonu yapılarak sarı renkte saf ürün elde edilir. (60.0 mg, %22 verim). ^1H NMR (500 MHz, cdcl_3) δ 7.47 (d, $J = 8.65$ Hz, 2H), 7.29 (d, $J = 0.8$ Hz, 2H), 7.27 (d, $J = 1.5$ Hz, 2H), 7.23 (dd, $J = 5.1, 0.9$ Hz, 1H), 7.19 (dd, $J = 3.6, 1.0$ Hz, 1H), 7.17 – 7.12 (m, 6H), 7.11 – 7.02 (m, 7H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 147.39, 143.22, 137.20, 136.40, 135.86, 135.50, 129.35, 127.93, 127.88, 126.39, 124.64, 124.57, 124.44, 124.37, 123.94, 123.62, 123.47, 123.19, 122.87



Şekil 3. 11 : 40 numaralı maddenin sentez reaksiyonu.



Şekil 3. 12 : 41 numaralı maddenin sentez reaksiyonu.

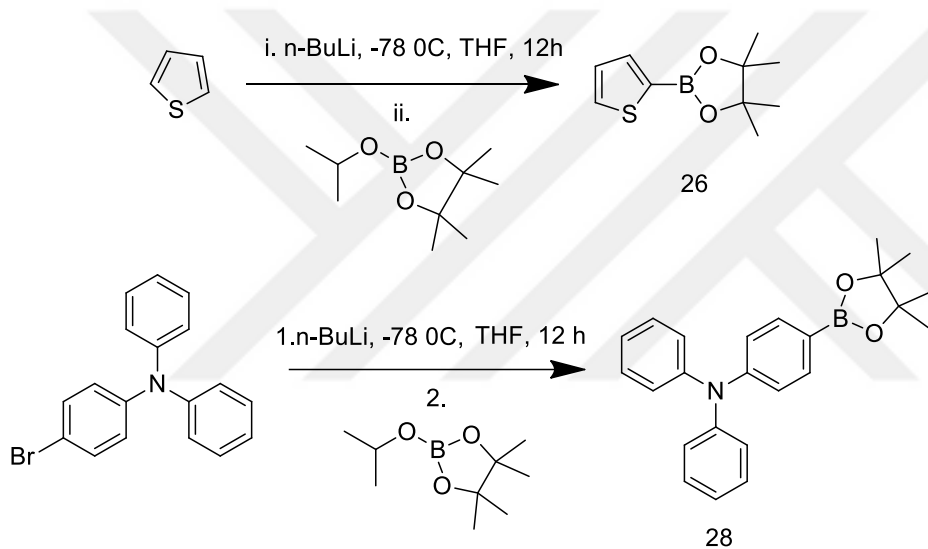
3.5.11 *N,N*-Difenil-4-(5'-(tributylkalay)-[2,2':5',2''-tertiyofen]-5-il)anilin (40)

4-([2,2':5',2''-Tertiyoferen]-5-il)-*N,N*-difenilanilin (**39**) malzemesi (167 mg, 340 μ mol) üç boyunlu balona alınarak motora takılır ve motorda iyice kurutulur. Daha sonra azot sistemine bağlanan reaksiyona 30 mL THF eklenir ve cihaz yardımı ile -78 °C'a getirilir. Bu sıcaklıkta dengeye gelen reaksiyona *t*-BuLi (36 μ L, 680 μ mol) damla damla ilave edilir ve reaksiyonda anyon oluşumu gözlenir. *t*-BuLi eklemesinden 45 dk sonra tributiltin klorür malzemesi (180 mL, 680 μ mol) damla damla reaksiyon ortamına eklenir. Kalay ekledikten yarım saat sonra cihaz kapatılır ve 1 gece boyunca azot sistemine bağlı kalarak karıştırılır. Ertesi gün sonlandırılan reaksiyon DCM-NaHCO₃ ile ekstrakte edilerek yağimsı ürün elde edilir. Reaksiyon sonucunda içinde başlangıç maddesi de gözlenen karışım, daha fazla saflaştırma yapılmadan bir sonraki adımda kullanılır.

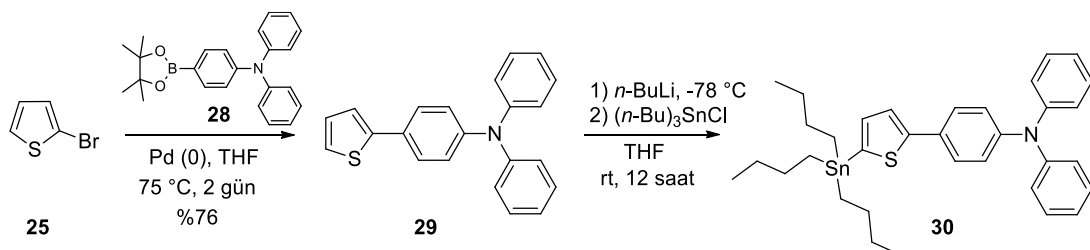
3.5.12 4-(5'-(3-(4-Florofenil)tiyeno[3,2-*b*]tiyofen-2-il)-[2,2':5',2''-tertiyofen]-5-il)-*N,N*-difenilanilin (41)

N,N-difenil-4-(5'-(tribütikalay-[2,2':5',2''-tertiyofen]-5-il)anilin (**40**) malzemesi (748 mg, 960 μ mol), önceden bir reaktör içerisinde motorda kurutulmuş 2-bromo-3-(4-florofenil)tiyeno[3,2-*b*]tiyofen (**24**) (250 mg, 800 μ mol) maddesi üzerine 25 mL THF çözücüsü ile birlikte eklenir. Azot sistemine takılan reaktörden bol miktarda azot

geçirilir ve reaktöre %5 oranında Pd(0) katalizörü (46.0 mg, 39.0 μ mol) eklenir. Katalizör eklendikten sonra da bol azot geçirilen reaktör kapatılarak 80°C da 48 saat karıştırılır. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra selitten süzülür. Çeker ocak altında THF i uçurulur ve hekzan kolonu yapılarak turuncu katı malzeme elde edilir (84.0 mg, %15 verim). ^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ 7.74 (d, J = 5.2 Hz, 1H), 7.56 (dt, J = 8.8, 2.6 Hz, 4H), 7.52 (d, J = 5.2 Hz, 1H), 7.38 (d, J = 3.5 Hz, 1H), 7.37 (d, J = 1.0 Hz, 1H), 7.35 (d, J = 3.4 Hz, 1H), 7.33 (s, 2H), 7.31 (s, 1H), 7.26 (d, J = 3.8 Hz, 2H), 7.22 (d, J = 3.8 Hz, 1H), 7.11–7.02 (m, 7H), 6.97 (d, J = 8.7 Hz, 2H). ^{13}C NMR (126 MHz, DMSO) δ 147.21, 136.40, 134.73, 134.59, 132.26, 131.71, 131.66, 130.19, 130.08, 128.46, 127.75, 126.81, 126.02, 125.65, 125.60, 125.32, 125.07, 124.85, 124.78, 124.23, 124.05, 123.28, 121.48, 116.91, 116.68.



Şekil 3. 13 : 26 ve 28 numaralı maddelerin sentez reaksiyonları.



Şekil 3. 14 : 29 ve 30 numaralı maddelerin sentez reaksiyonları.

3.5.13 4,4,5,5-Tetrametil-2-(tiyofen-2-il)-1,3,2-dioksaborolan (26)

Üç boyunlu bir balon motora takılarak iyice kurutulur ve vakum uygulanır. Daha sonra azot sistemine bağlanan balona tiyofen (3.00 g, 35.7 mmol) ve THF (30 mL) eklenir. Manyetik karıştırıcı ile karıştırılmaya başlanan reaksiyon cihaz yardımı ile -78 °C'a getirilir. Bu sıcaklıkta *n*-BuLi (15.7 mL, 39.2 mmol, 2.5 M) reaksiyon ortamına damlatılarak ilave edilir. Reaksiyon yarım saat karıştıktan sonra 2-izopropoksi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan (8.66 mL, 42.8 mmol) reaksiyon ortamına ilave edilir. Yarım saat sonra cihaz kapatılır ve kendi kendine oda sıcaklığına gelerek ertesi güne kadar azot altında karıştırılır. Ertesi gün çözücüsü çeker ocak altında uzaklaştırıldıktan sonra tuzlu su ve diklorometan ile ekstraksiyonu yapılır. Kurutulup uçurulduktan sonra soğuk metanol içerisine damlatılarak çöktürülür. %65 verimle 7.20 g beyaz katı ürün elde edilir.

3.5.14 *N,N*-difenil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)anilin (28)

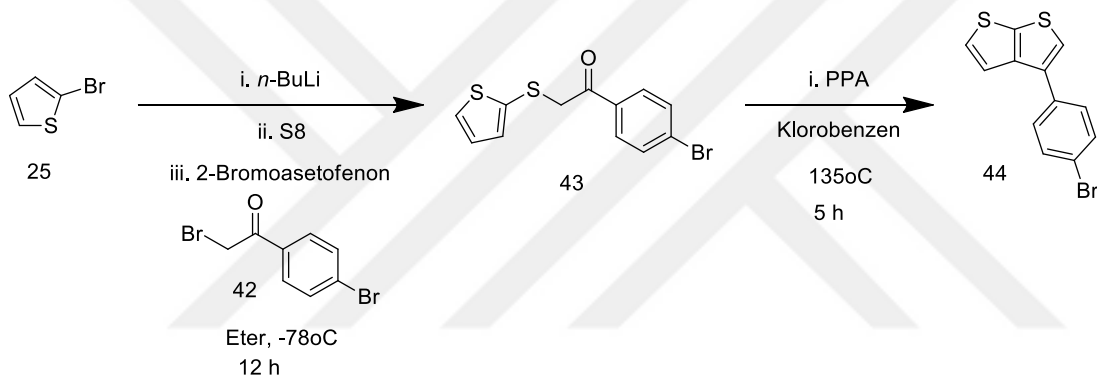
4-Bromo-*N,N*-difenilanilin (5.00 g, 15.4 mmol) kuru THF (40 mL) içerisinde çözülerek azot atmosferi altında -78 °C'de *n*-BuLi (11.6 mL, 18.5 mmol, 1.6 M) ilavesi yapıldı. 1 saat sonra 2-izopropoksi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan (4.40 mL, 21.6 mmol) eklendi. 1 saat sonra cihaz kapatıldı ve reaksiyon ertesi gün tuzlu su ile sonlandırıldı. DCM ve doygun tuzlu su ile ekstraksiyon yapıldı. Organik faz Na₂SO₄ ile kurutulduktan sonra çözücünden uzaklaştırılarak derişik hale getirildi ve soğuk metanole damlatılarak çöktürüldü. %73 verimle beyaz katı ürün elde edildi.

3.5.15 *N,N*-diphenyl-4-(thiophen-2-yl)aniline (29)

4-Bromo-*N,N*-difenilanilin (1.50 g, 4.60 mmol) ve 4,4,5,5-tetrametil-2-(tiyofen-2-il)-1,3,2-dioksaborolan (1.45 g, 6.9.0 mmol) bir kenetlenme reaksiyonu reaktörü içerisine alınarak 10-15 dk motorda bekletilir. Daha sonra azot sistemine bağlanan reaktöre K₂CO₃ çözeltisi (1.38 g K₂CO₃ + 5.00 mL saf su) ve THF (25 mL) ilave edilir. Azota doyurulan reaktöre son olarak tetrakis(trifenilfosfin) Pd(0) (260 mg, 23 µmol) ilavesi yapılır. Reaktöre iyice azot verildikten sonra sıkıca kapatılır ve 80 °C'ta iki gün boyunca karıştırılırdı. İki günün sonunda reaksiyon selitten süzüldü ve çeker ocak altında THF uzaklaştırıldı. Ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılarak sarı katı madde olarak elde edildi. %67 verim ile 1.00 g ürün elde edildi.

3.5.16 *N,N*-difenil-4-(5-(tribütilkalay)tiyofen-2-il)anilin (30)

Üç boyunlu bir balon 15-20 dk motorda bekletilerek vakuma alınır ve kurutulur. Daha sonra azot sistemine bağlanan balona **29** (1.00 g, 3.10 mmol) eklenir ve kuru THF (30 mL) ilavesi ile manyetik karıştırıcı kullanılarak azot altında karıştırılmaya başlanır. Daha sonra reaksiyon ortamı cihaz yardımı ile -78 °C'a getirilir. Bu sıcaklıkta damla damla *t*-BuLi (3.59 mL, 6.10 mmol) ilavesi yapılır. Bir saat sonra yaklaşık -50 °C sıcaklıkta tribütilkalay klorür (1.65 mL, 6.10 mmol) ilavesi yapılır. Reaksiyon gece boyunca azot atmosferinde karışmaya devam eder ve sonraki gün sonlandırıldıktan sonra THF ve kalayın fazlası çeker ocak altında uçurulur. Daha sonra DCM ve tuzlu su ile ekstraksiyonu yapılan malzeme sodyum sülfat ile kurutularak çözücünden uzaklaştırılır. Ürün daha fazla saflaştırma yapılmadan bir sonraki aşamada kullanılır.



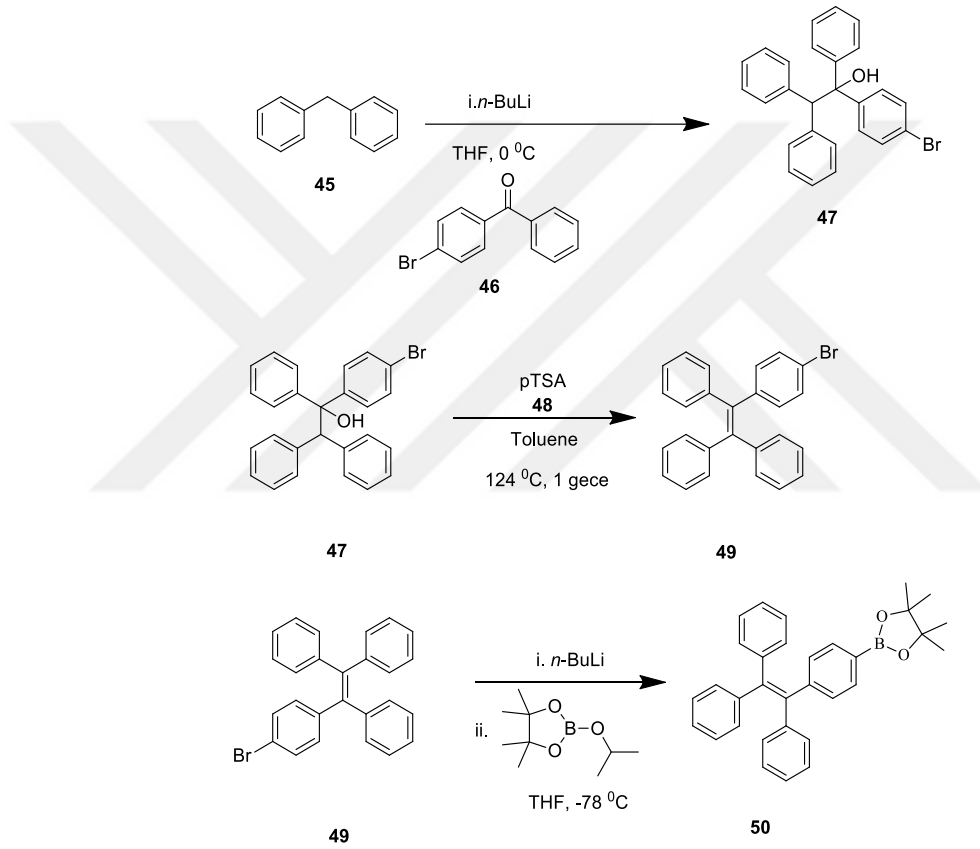
Şekil 3. 15 : 43 ve 44 numaralı maddelerin sentez reaksiyonları.

3.5.17 1-(4-Bromofenil)-2-(tiyofen-2-iltiyo)ethanone (43)

3 Boyunlu 100 ml'lik bir balon motora takılarak iyice kurutulur ve vakuma alınır. Daha sonra azot sistemine bağlanan balon içerisine **25** (2.50 g, 15.0 mmol) ve kuru dietil eter (40 mL) eklenir. Reaksiyon balonu -78 °C cihazına alınarak soğutulur. Cihaz -78 °C' a geldikten 15 dk sonra *n*-BuLi (12.5 mL, 20.0 mmol) ilavesi yapılır. *N*-BuLi ilavesinden sonra 45 dk karışan reaksiyona elementel kükürt (640 mg, 20.0 mmol) ilave edilir. Yarım saat sonra soğutma cihazı kapatılır ve reaksiyon ortamı -20 °C'a gelince **42** (5.55 g, 20.0 mmol) eklemesi yapılır. Gece boyunca azot atmosferinde karışan reaksiyon ertesi gün sonlandırılır ve DCM-su karışımı ile ekstraksiyon yapılır. Daha sonra organik faz Na₂SO₄ ile kurutulup uçurulur ve metanol-hekzan karışımı içinde çöktürülür. %32 verim ile (1.51 g) kahverengi katı ürün elde edilir.

3.5.18 3-(4-Bromofenil)tiyeno[2,3-b]tiyofen (44)

İki boyunlu balon içerisine polifosforik asit (2.94 g, 30.0 mmol) tartılır ve üzerine klorobenzen (5.00 mL) çözücüsü ilave edilir. Reaksiyon, geri soğutucu sistemi kullanılarak 135 °C'a ısıtılarak reflux edilir. Ortam bu sıcaklığa gelince **43** (500 mg, 2.00 mmol) monoketonu yan boyundan damlatılarak reaksiyona ilave edilir. Üç gün boyunca 135 °C'da reflux edilen reaksiyon üçüncü günün sonunda sonlandırıldı. Klorobenzen fazı bir kristalizuarı alınıp çeker ocak altında klorobenzenden uzaklaştırıldı. Daha sonra DCM: doymuşNaHCO₃ çözeltisi ile ekstraksiyon yapıldı ve hekzan kolonu ile saflaştırıldı. %66 verim ile 310 mg beyaz katı ürün elde edildi.



Şekil 3. 16 : 49 ve 50 numaralı maddelerin sentez reaksiyonları.

3.5.19 1-(4-Bromofenil)-1,2,2-trifeniletanol (47)

Üç boyunlu 100 mL'lik bir balon motora takılarak iyice kurutulur. Daha sonra azot sistemine bağlanan balona **45** (6.08 g, 36.0 mmol) ve kuru THF (40 mL) eklenir. Reaksiyon balonu 0 °C'a soğuması için buz banyosuna oturtulur. Yarım saat sonra *n*-BuLi (18.8 mL, 30.0 mmol, 1.6 M) ilavesi yapılır. Eklemeden yarım saat sonra reaksiyon ortamına **46** (7.07 g) ilave edilir. Reaksiyon kendi kendine oda sıcaklığına gelerek gece boyunca azot atmosferinde karışmaya devam etti. Ertesi gün doymuş

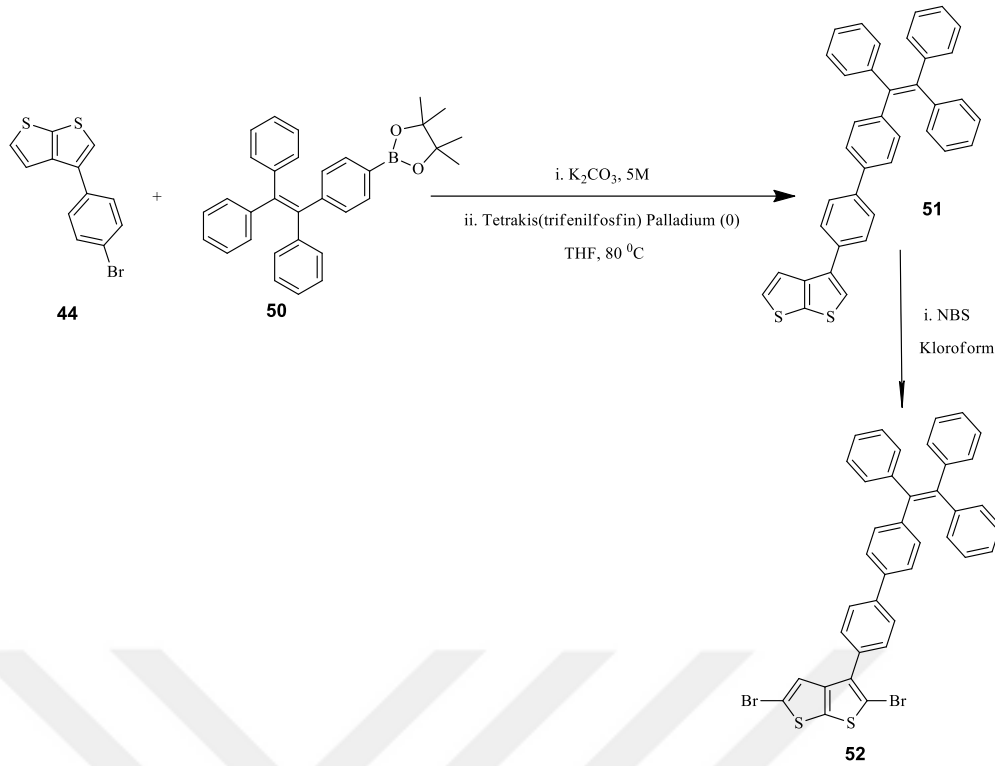
NH₄Cl çözeltisi ilave edilerek azot altında sonlandırılan reaksiyon DCM ile ekstrakte edildi. Na₂SO₄ ile kurutulup uçurulduktan sonra balon çeperlerinde 13.1 g beyaz-sarı katı madde olarak elde edildi (84.6% verim).

3.5.20 (2-(4-Bromofenil)eten-1,1,2-tri-il)tribenzen (49)

13.1 g **47** tek boyunlu bir balona alınarak üzerine 200 mL toluen ve 1.05 g p-TSA eklendi. 124 °C'ta geri soğutucu ve dean-stark kullanılarak reflux olan reaksiyon 2 gün devam etti. İkinci gün kahverengi renkteki reaksiyon bir kristalizuara dökülerek çeker ocak altında toluenden uzaklaştırıldı. Çözücüsü uzaklaştırılan malzeme NaHCO₃ çözeltisi ile nötralleştirilerek ekstraksiyonu yapıldı. 2 kez NaHCO₃ 2 kez de NaCl çözeltisi ile ekstrakte edilen maddenin organik fazı kurutularak uçuruldu. Daha sonra soğuk metanol içerisine damlatılarak çöktürüldü ve açık sarı renkte ürün elde edildi. %77 verim.

3.5.21 4,4,5,5-Tetrametil-2-(4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)-1,3,2-dioksaborolan (50)

Kurutulmuş ve alevde yakılmış balon azot sistemine bağlanarak içerisine **49** (2.00 g, 5 mmol) ve 50 mL THF koyulur. Cihaz yardımı ile -78 °C' a getirilen reaksiyona *n*-BuLi (2.20 mL, 6.25 mmol, 2.5 M) ilavesi yapılır. *n*-BuLi ilavesinden bir saat sonra 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (1.20 mL, 5.50 mmol) ilavesi yapılır. Ertesi gün doygun NH₄Cl çözeltisi ile sonlandırılan reaksiyon DCM ve sodyum bikarbonat çözeltisi ile ekstrakte edilir, Na₂SO₄ ile kurutukup uçurulur ve soğuk metanolde çöktürülür. %76 verim ile 1.78 g sarı renkte ürün elde edilir.



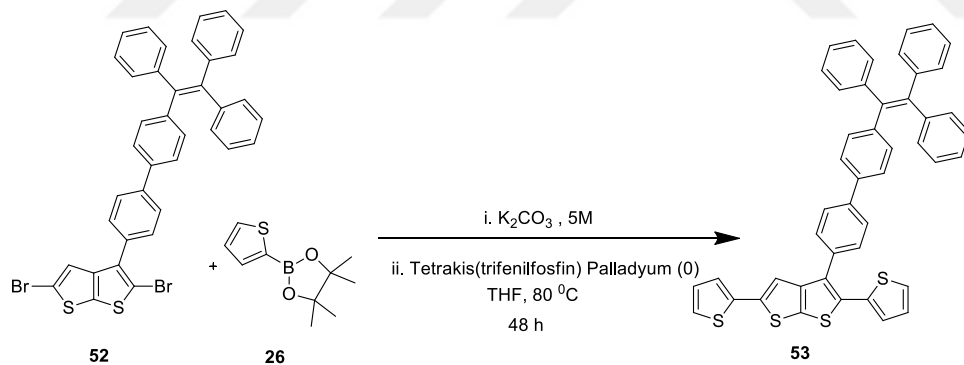
Şekil 3. 17 : 51 ve 52 numaralı moleküllerin sentez reaksiyonları.

3.5.22 3-(4'-(1,2,2-Trifenilvinil)-[1,1'-bifenil]-4-il)tiyeno[2,3-b]tiyofen (51)

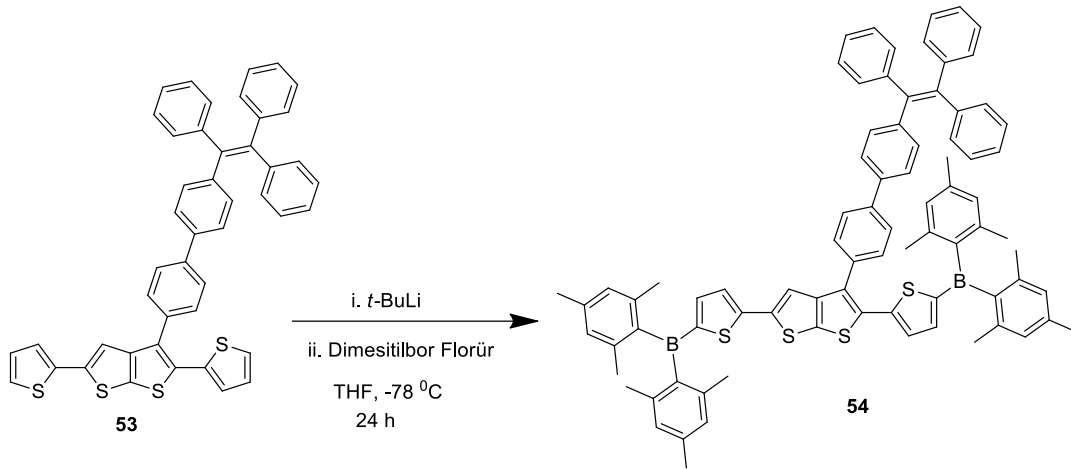
Önceden motora takılan reaktör iyice kurutulduktan sonra içerisine **44** (540 mg, 1.83 mmol) ve **50** (1.01 g, 2.20 mmol) eklenir ve 15-20 dk motorda bekletilir. Daha sonra azot sistemine bağlanan reaktöre K_2CO_3 çözeltisi (1.38 g K_2CO_3 + 5.00 ml saf su) ilave edilir. Daha sonra 30 mL toluen ilave edilerek azot altında karıştırılır. Reaktör iyice azota doyurulduktan sonra ortama tetrakis(triphenilfosfin) Pd(0) (110 mg, 92.0 μ mol) katalizörü eklenir ve iyice azot verilerek kapatılır, kapak etrafı parafilmle sarılır. İki gün boyunca 110 °C 'ta karıştırılan reaksiyon sonlandırılarak selitten süzülür. Selitten süzildükten sonra bir kristalizuara dökülerek çeker ocak altında toluenden uzaklaştırılır. Daha sonra DCM ile derişik olacak şekilde çözünen madde soğuk metanole damlatılarak çöktürülür ve %74 verim ile 730 mg ürün elde edilir. ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.69 (d, J = 9.85 Hz, 2H), 7.68 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 7.45 (d, J = 2.2 Hz, 2H), 7.42 (d, J = 10.2 Hz, 2H), 7.20 – 7.04 (m, 19H). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 145.41, 143.74, 142.97, 141.24, 140.51, 139.71, 138.24, 134.85, 134.71, 128.58, 127.80, 127.74, 127.67, 127.24, 126.87, 126.53, 126.08, 124.04, 119.92

3.5.23 2,5-Dibromo-3-(4'-(1,2,2-trifenilvinil)-[1,1'-bifenil]-4-il)tiyeno[2,3-b]tiyofen (52)

Tek boyunlu balon içersine **51** (200 mg, 410 μ mol) tartılıp az miktarda kloroform ile çözünür. Daha sonra eklenecek olan NBS malzemesi ışıktan etkilendiği için reaksiyon ortamı karanlık olmalıdır, bu amaçla reaksiyon balonu alüminyum folyo ile sarılır. Buz banyosuna oturtulan reaksiyon balonu manyetik karıştırıcı ile karışırken üzerine NBS (180 mg, 10.0 mmol) eklenir. Gece boyunca karışan reaksiyon ertesi gün kristallizüara dökülür. Klorofom çeker ocak altında uzaklaştırıldıktan sonra DCM ve sodyum bikarbonat çözeltisi ile ekstraksiyon yapılır. Sodyum sülfat ile kurutulup derişik hale getirilen ürün soğuk metanole damlatılarak çöktürülür. %76 verim ile 280 mg açık sarı ürün elde edilir. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.69 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.58 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 7.43 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.17 (s, 1H), 7.16 – 6.90 (m, 18H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 144.62, 143.68, 143.18, 141.31, 140.48, 138.06, 133.85, 131.89, 131.35, 129.37, 127.77, 127.72, 127.04, 126.52, 126.16, 123.06, 113.60, 110.35.



Şekil 3. 18 : 53 numaralı maddenin sentez reaksiyonu.



Şekil 3. 19 : 54 numaralı maddenin sentez reaksiyonu.

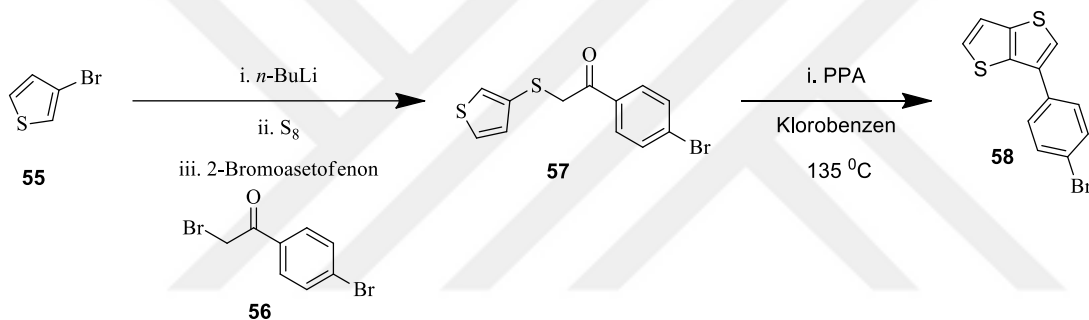
3.5.24 2,5-Di(tiyofen-2-il)-3-(4'-(1,2,2-trifenilvinil)-[1,1'-bifenil]-4-yl)tiyeno[2,3-*b*]tiyofen (53)

Önceden motora takılıp iyice kurutulan reaktör içerisine **52** (200 g, 300 µmol) ve **26** (240 mg, 1.20 mmol) koyularak 15-20 dk motorda bekletilir. Daha sonra azot sistemine bağlanan reaktöre K₂CO₃ (1.38g K₂CO₃ + 5.00 mL H₂O) ve THF (30 mL) ilave edilerek reaktör iyice azota doyurulur. Daha sonra reaksiyona tetrakis(trifenilfosfin) Pd(0) (16.0 mg, 15.0 µmol) ilave edilir. Reaktörden bol azot geçirildikten sonra sıkıca kapatılır ve 2 gün 80 °C sıcaklıkta karışır. İki gün sonra reaksiyon sonlandırılırken selitten süzülür. THF'in uzaklaştırılması için bir kristalizuar içerisinde çeker ocak altında bekletilir. Çözücüsü uzaklaşan madde DCM ile derişik hale getirilerek soğuk hekszana damlatılarak çöktürülür ve %76 verim ile 160 mg bej renkte ürün elde edilir. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.58–7.56 (d, *J* = 10 Hz, 1H), 7.41 (d, *J* = 5 Hz, 1H), 7.39 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 7.34 (d, *J* = 3.8 Hz, 1H), 7.27 (d, *J* = 3.8 Hz, 1H), 7.22 (d, *J* = 4 Hz, 1H), 7.19 (s, 1H), 7.16–7.08 (m, 21H), 6.82 (s, 4H), 6.74 (s, 4H), 2.30 (s, 6H), 2.24 (s, 6H), 2.13 (s, 12H), 2.06 (s, 12H). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 148.29, 143.72, 143.08, 141.21, 140.48, 139.97, 139.78, 138.12, 137.39, 136.03, 134.10, 131.88, 131.41, 131.34, 130.08, 127.80, 127.76, 127.64, 127.14, 127.04, 126.74, 126.50, 126.45, 126.09, 124.74, 124.04, 116.53.

3.5.25 (5,5'-(3-(4'-(1,2,2-Trifenilvinil)-[1,1'-bifenil]-4-il)tiyeno[2,3-*b*]tiyofen-2,5-di-il))bis(tiyofen-5,2-di-il))bis(dimesitilboril) (54)

Önceden motora takılıp iyice kurutulan üç boyunlu balon içerisine **53** (150 mg, 210 µmol) koyulup 15-20 dk motorda bekletilir. Daha sonra üç boyunlu balon azot

sistemine bağlanır ve üzerine THF (30 mL) ilave edilir. Cihaz yardımıyla -78 °C'a soğutulan reaksiyona *t*-BuLi (740 mL, 1.26 mmol) eklemesi yapılır. *t*-BuLi ilavesinden 1 saat sonra reaksiyona dimesitilbor florür (320 mg, 1.47 mmol) maddesi ilave edilir. Yaklaşık bir saat sonra cihaz kapatılır ve reaksiyon gece boyunca azot atmosferinde karışmaya devam eder. Ertesi gün sonlandırılan reaksiyon DCM ve NaHCO₃ ile ekstrakte edilir. Hekzan ve petrol eteri ile kolon denemesi yapıldı ancak tek ürün elde edilemedi. Karışık, sarı renkte ürün elde edildi. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.58 (d, *J* = 10 Hz, 2H), 7.42 (d, *J* = 5 Hz, 2H), 7.40 (d, *J* = 2Hz, 2H), 7.35 (d, *J* = 5 Hz, 1H), 7.29 (d, *J* = 5 Hz, 1H), 7.24 (d, *J* = 5 Hz, 1H), 7.21 (s, 1H), 7.17 – 7.05 (m, 18H), 6.83 (s, 4H), 6.76 (s, 4H), 2.31 (s, 6H), 2.24 (s, 6H), 2.14 (s, 12H), 2.09 (s, 12H).; ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 141.12, 139.66, 138.91, 138.88, 137.75, 132.20, 132.12, 131.97, 131.39, 130.16, 129.74, 129.35, 128.60, 128.56, 128.47, 128.39, 128.15, 127.69, 127.27, 126.94, 22.58, 22.44, 22.07, 21.18.



Şekil 3. 20 : 57 ve 58 numaralı maddelerin sentez reaksiyonları.

3.5.26 1-(4-Bromofenil)-2-(tiyofen-3-iltiyo)ethanone (57)

Üç boyunlu bir balon motorda motorda iyice kurutulur ve vakuma alınır. Daha sonra azot sistemine bağlanan balona 55 (2.50 g, 15.0 mmol) koyularak üzerine kuru dietil eter (40 mL) ilave edilir. Soğutma cihazı ile -78 °C'a soğutulan reaksiyona *n*-BuLi (12.5 mL, 15.0 mmol, 1.6 M) eklemesi yapılır. Bir saat sonra elementel kükürt (640 mg, 20.0 mmol) eklenir. Yaklaşık 45 dk sonra cihaz kapatılır ve reaksiyon ortamı -20 °C'a gelince 56 (5.58 g, 20.0 mmol) eklemesi yapılır. Gece boyunca azot atmosferinde karışmaya devam eden reaksiyon ertesi gün sonlandırılır ve DCM-su ile ekstrakte edilir. Ekstraksiyondan sonra Na₂SO₄ ile kurutulup derişi hale getirilen madde soğuk hekzan içerisinde çöktürülerek %80 verim (3.71 g) ile sarı katı ürün elde edilir. ¹H NMR (CD₃)₂CO, TMS/ppm) 8.02 (d, *J*=8.2 Hz, 2H), 7.63 (t, *J*=8.2 Hz, 1H), 7.52 (t, *J*=8.2 Hz, 2H), 7.49 (dd, *J*=5.3, 2.9 Hz, 1H), 7.36 (dd, *J*=2.9, 1.2Hz,

3.5.27 3-(4-Bromofenil)tiyeno[3,2-*b*]tiyofen (58)

58 + 52

i. K_2CO_3 , 5M
ii. Tetrakis(triphenylphosphine) Palladyum (0)
THF, 80 °C

59

i. NBS
Kloroform, buz banyosu
24 h

60

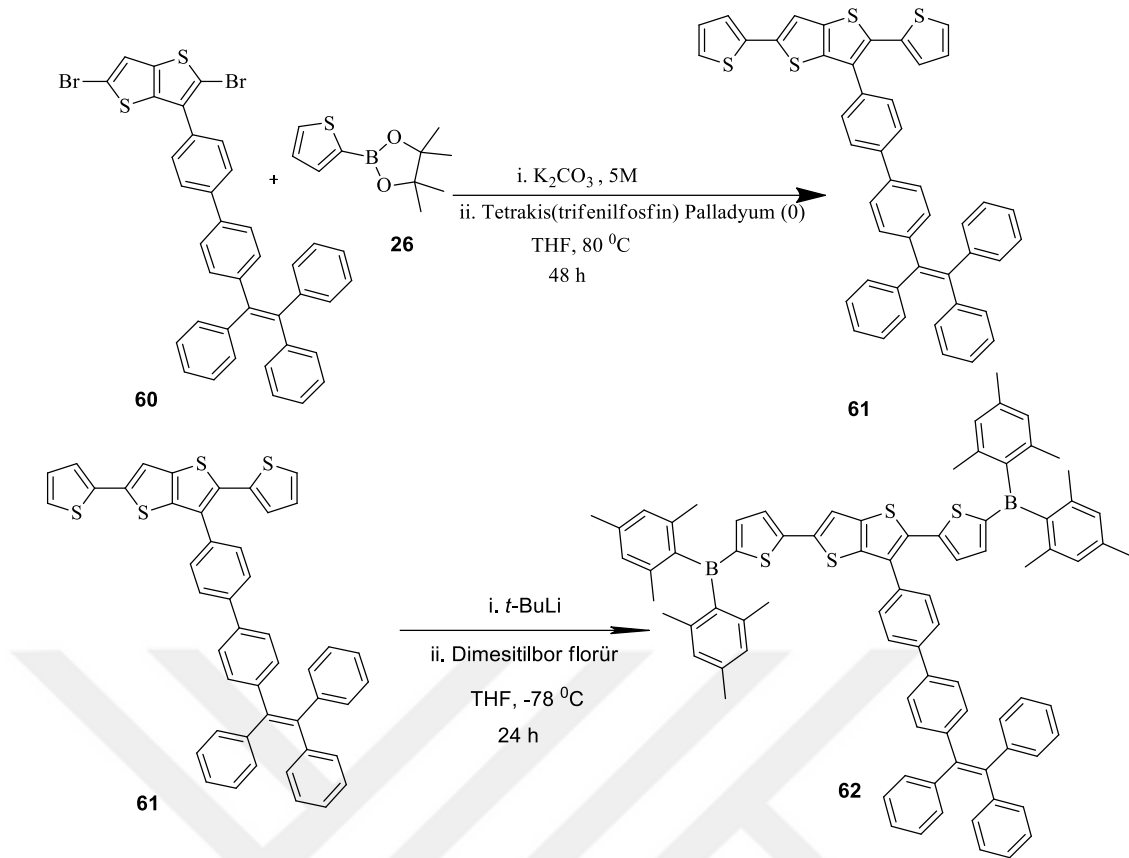
Şekil 3. 21 : 59 ve 60 numaralı maddelerin sentez reaksiyonları.

3.5.28 3-(4'-(1,2,2-Trifenilvinil)-[1,1'-bifenil]-4-il)tiyeno[3,2-*b*]tiyofen (59)

Bir kenetlenme reaksiyonu reaktörü motora takılarak iyice kurutulur. Daha sonra reaktörün içerisine **58** (200 mg, 830 μ mol) ve **52** (450 mg, 910 μ mol) eklenerek 10-15 dk daha motorda bekletildi. Daha sonra azot sistemine bağlanan reaktöre K₂CO₃ çözeltisi (1.38 g K₂CO₃ + 5.00 mL saf su) ve THF (30 mL) ilave edildi. Reaktör iyice azota doyurulduktan sonra Pd(0)(PPh₃)₄ (48.0 mg, 42.0 μ mol) ilavesi yapılarak reaksiyona bol miktarda azot verildi. Daha sonra reaktör kapağı sıkıca kapatılarak parafilmle sarıldı ve 2 gün boyunca 80 °C sıcaklıkta karışmaya devam etti. Reaksiyon sonlandırılırken önce selitten süzülde, daha sonra kristalizuara dökülerek çeker ocak altında çözücünden uzaklaştırıldı. THF uzaklaştırıldıktan sonra DCM ile derişik hale getirilen madde soğuk metanol içerisine damlatılarak çöktürüldü. Taşlı krozedden süzüldükten sonra %75 verim ile bej renkte ürün elde edildi. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.81 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.67 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.55 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H), 7.46 (dd, *J* = 5.3, 1.5 Hz, 1H), 7.41 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.33 (d, *J* = 5.3 Hz, 1H), 7.15 – 7.08 (m, 16H), 7.07 – 7.03 (m, 3H). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 143.66, 143.02, 141.19, 140.48, 139.82, 138.13, 131.86, 131.42, 131.34, 127.77, 127.70, 127.63, 127.31, 126.63, 126.52, 126.43, 126.02, 122.49, 119.82.

3.5.29 2,5-Dibromo-3-(4'-(1,2,2-trifenilvinil)-[1,1'-bifenil]-4-il)tiyeno[3,2-*b*]tiyofen (60)

Tek boyunlu bir balon içerisinde **59** (220 mg, 410 μ mol) tartılarak az miktarda kloroform ile çözüldü. Daha sonra balonun etrafı alüminyum folyo ile sarıldı ve bir buz banyosuna oturtularak karışması başlatıldı. Buz banyosu içerisinde karışan reaksiyona NBS (180 mg, 1.00 mmol) eklemesi yapıldı. Ertesi gün sonlandırılan reaksiyonun çözücüsü çeker ocak altında uzaklaştırıldı ve DCM- NaHCO₃ ekstraksiyonu yapıldı. Daha sonra Na₂SO₄ ile kurutulup derişik hale getirilen reaksiyon soğuk metanolde çöktürüldü. %76 verim ile açık sarı renkte ürün elde edildi. ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.81 (d, *J* = 8.4 Hz, 6H), 7.70 (s, 1H), 7.69 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.56 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.20 – 6.97 (m, 17H). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 141.32, 140.77, 140.43, 137.96, 131.90, 131.41, 131.34, 128.69, 127.77, 127.72, 127.65, 127.20, 126.55, 126.52, 126.46, 126.16, 122.23, 113.76, 109.87.



Şekil 3. 22 : 61 ve 62 numaralı maddelerin sentez reaksiyonları.

3.5.30 2,5-Di(tiyofen-2-il)-3-(4'-(1,2,2-trifenilvinil)-[1,1'-bifenil]-4-il)tiyeno[3,2-b]tiyofen (61)

60 (220 mg, 300 μ mol) ve **26** (250 mg, 1.20 mmol) bir reaktöre alınarak motora takıldı ve 10-15 dk motorda kurutuldu. Daha sonra azot sistemine bağlanan reaktöre K_2CO_3 (1.38 g K_2CO_3 + 5.00 mL saf su) çözeltisi ve THF (30 mL) ilave edildi. Azota doyurulan sisteme %10 oranında $Pd(0)(PPh_3)_4$ (35.0 mg, 30.0 μ mol) ilave edildi. Reaktör iyice azota doyurulduktan sonra kapatıldı ve 48 h 80 °C sıcaklıkta karıştırıldı. 48 h sonunda sonlandırılan reaksiyon selitten süzülerek bir kristalizuara döküldü ve çeker ocak altında THF uzaklaştırıldı. DCM- $NaHCO_3$ ekstraksiyonu yapıldıktan sonra Na_2SO_4 ile kurutulup derişik hale getirilen reaksiyon soğuk hekszanda çöktürüldü ve taşlı krozedden süzüldü. %57 verim ile bej rengi katı ürün elde edildi. ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.65 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.55 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.45 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 7.36 (s, 1H), 7.26 (dd, J = 5.1, 1.1 Hz, 1H), 7.23 (dd, J = 5.1, 1.1 Hz, 1H), 7.20 (dd, J = 3.6, 1.1 Hz, 1H), 7.14 – 7.03 (m, 19H), 6.97 (dd, J = 5.1, 3.6 Hz, 1H). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 143.71, 143.09, 141.22, 140.47, 140.25, 138.64, 138.07, 137.59, 136.66, 136.32, 136.28, 133.56, 131.86,

131.41, 131.33, 129.48, 127.94, 127.77, 127.69, 127.63, 127.28, 127.17, 126.73, 126.15, 126.08, 124.86, 123.97.

3.5.31 (5,5'-(3-(4'-(1,2-Trifenilvinil)-[1,1'-bifenil]-4-il)tiyeno[3,2-b]tiyofen-2,5-di-il)bis(tiyofen-5,2-di-il))bis(dimesitilboril) (62)

Üç boyunlu bir balon 15-20 dk motora takılıp iyice kurutuldu ve vakum uygulandı. Daha sonra **61** (150 mg, 210 µmol) balonun içerisine konularak bir süre daha motorda bekletildi. Vakuma alınan balon azot sistemine bağlandı ve üzerine THF (25 mL) ilave edildi. Reaksiyon ortamı cihaz yardımı ile -78 °C' a getirildikten sonra *t*-BuLi (680 µL, 1.15 mmol, 1.7 M) eklemesi yapıldı. *t*-BuLi eklemesinden yarım saat sonra dimesitilbor florür (280 mg, 1.05 mmol) ilave edildi ve 45 dk sonra soğutma cihazı kapatıldı. Reaksiyon bir gece boyunca azot altında karıştırıldı ve ertesi gün sonlandırılarak DCM-NaHCO₃ ile ekstraksiyonu yapıldı. Ekstraksiyondan sonra kurutulup uçurulan malzemeye hekzan kolonu yapıldı ancak saf ürün elde edilemedi. Karışık ürün geldi. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.58 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.49 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.43 (s, 1H), 7.40 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.35 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.31 (s, 1H), 7.30 (d, *J* = 3.7 Hz, 1H), 7.24 (d, *J* = 3.7 Hz, 1H), 7.16 – 7.04 (m, 18H), 6.84 (s, 4H), 6.76 (s, 4H), 2.31 (s, 6H), 2.24 (s, 6H), 2.15 (s, 12H), 2.09 (s, 12H). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 143.68, 143.14, 141.90, 141.47, 141.26, 140.75, 140.48, 139.09, 138.63, 138.49, 138.18, 137.59, 133.67, 133.27, 131.86, 131.41, 131.35, 129.36, 128.54, 128.34, 128.19, 128.11, 127.77, 127.71, 127.65, 127.35, 126.87, 126.51, 126.17, 125.95, 125.92, 123.79, 23.48, 22.42, 21.22, 21.20.

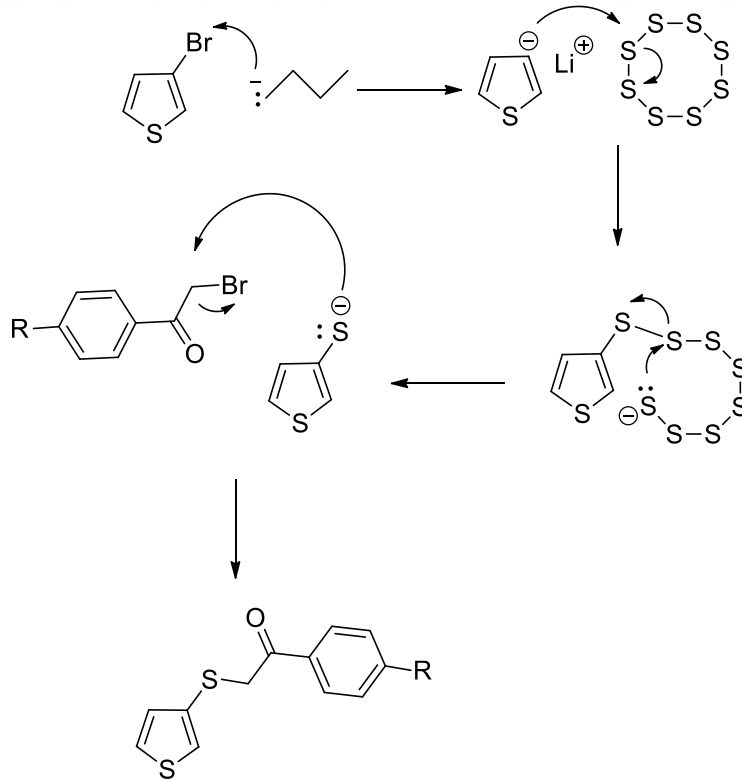
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Sentezlenen moleküllerin ^1H NMR, ^{13}C NMR ile karakterizasyonları yapıldı. Optoelektronik özelliklerinin incelenmesi için UV-Vis ve floresans spektroskopileri alındı. Döğüsel voltometri (CV) kullanılarak elektronik verileri hesaplandı ve elde edilen veriler tablo haline hazırlandı. Ayrıca Gaussian 09 programı kullanılarak moleküller optimize edilip HOMO–LUMO band aralıklarına bakıldı.

Bu başlık altında mekanizmalardan sonra yapılan çalışmalar ayrıntılı olarak anlatılacaktır ve veriler sonuç bölümünde derlenecektir.

4.1 Mekanizmalar

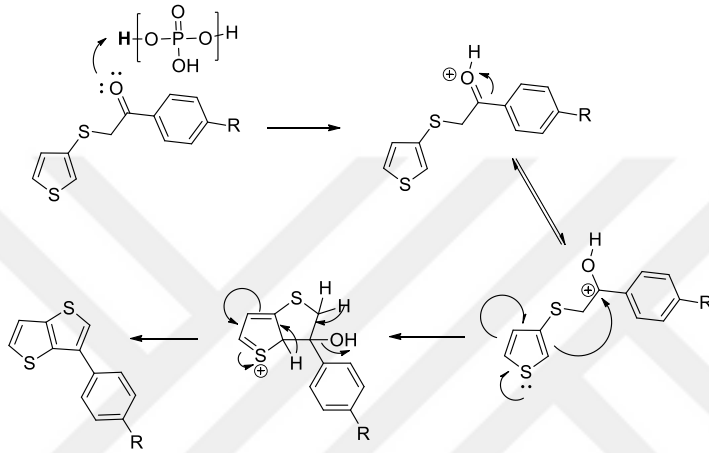
4.1.1 Keton oluşumu



Şekil 4. 1 : Keton oluşum mekanizması.

3-Bromotiyofen 1.1 eq. *n*-BuLi ile reaksiyona sokulur. Burada *n*-BuLi, karbanyon tiyofendeki broma atak ederek C-Br bağı üzerindeki elektronları karbon üzerine yerleştirir ve Li karışt iyon olarak karbanyona yavaşır. Daha sonra ortama S₈ eklenir ve karbanyon, halkadaki bir kükürte atak ederek halka yapısından bir kükürtü karbona bağlar ve elektronlar kükürt üzerine yerleşir. Ardından ortama bromlu keton ilave edilir ve anyonik yapıdaki kükürt broma atak ederek LiBr tuzlarının ayrılmasını sağlar ve keton oluşumu tamamlanır.

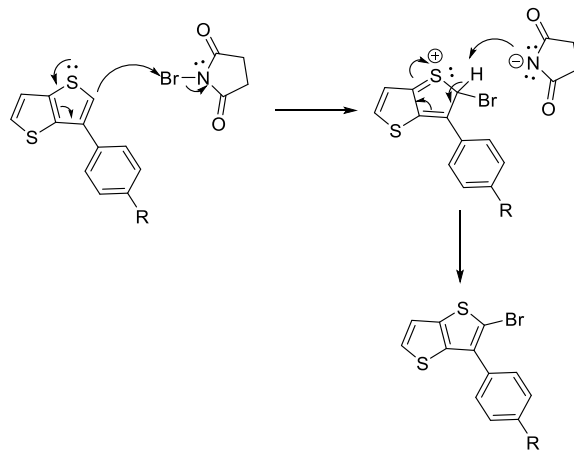
4.1.2 Halka kapama (TT oluşumu)



Şekil 4. 2 : TT oluşum mekanizması.

Polifosforik asit (PPA) varlığında gerçekleşen bu reaksiyonda başlangıç ürünü olan keton ısıldığı zaman asitin protonunu kopartır ve molekül içi düzenleme ile halka kapanması gerçekleşir.

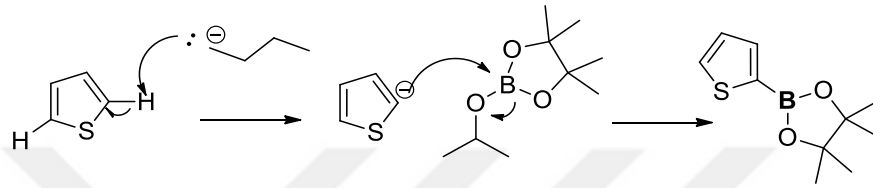
4.1.3 Mono bromlama mekanizması



Şekil 4. 3 : TT'nin mono bromlanma mekanizması.

Tiyenotiyofen üzerindeki 2 pozisyonu diğer karbonlara göre daha aktiftir. NBS üzerindeki azot kısmi negatif, brom ise kısmi pozitifdir ve bu durum N–Br bağını kısmi polar yapmaktadır. Buradaki Br elektrofildir. TT üzerindeki aktif karbon Br’a atak eder ve elektronlar azot üzerine yerleşir. Eksi yüklü haldeki azot C–Br bağının bulunduğu H’ne atak eder ve C–H bağı kırılır. Elektronlar halka yapısı üzerinde dağılırarak mono bromlanmış ürün elde edilir. NBS miktarının gereğinden fazla olması, iki taraftan bromlanmış ürün oluşumuna sebep olacaktır.

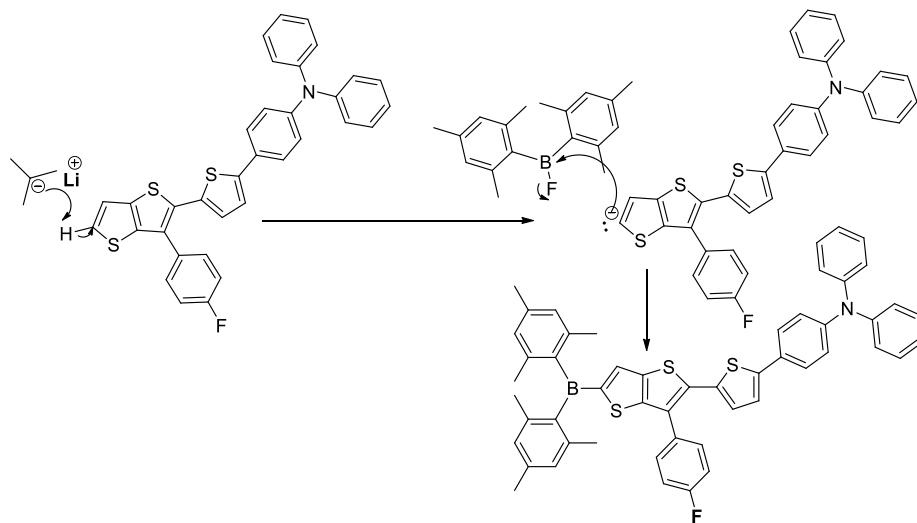
4.1.4 Monobortiyofen mekanizması



Şekil 4. 4 : 26 numaralı molekülün sentez mekanizması.

-78 °C’de gerçekleştirilen reaksiyonda 1.1 eq *n*-BuLi ilave edilir ve tiyofen üzerinde 2 pozisyonundaki H’e atak gerçekleşir. C–H bağı üzerindeki elektronlar karbonun üzerine yerleşirler. Daha sonra ortama 2-izopropoksi-4,4’,5,5’-tetrametil-1,3,2-dioksoborolan eklenir. Burada oksijen üzerinde kısmi negatif, bor üzerinde ise kısmi pozitif yük bulunur. Karbanyonlar kısmi pozitif durumdaki Bora atak ederek ürün oluşumunu gerçekleştirirler.

4.1.5 Donor-akseptör bağlanması

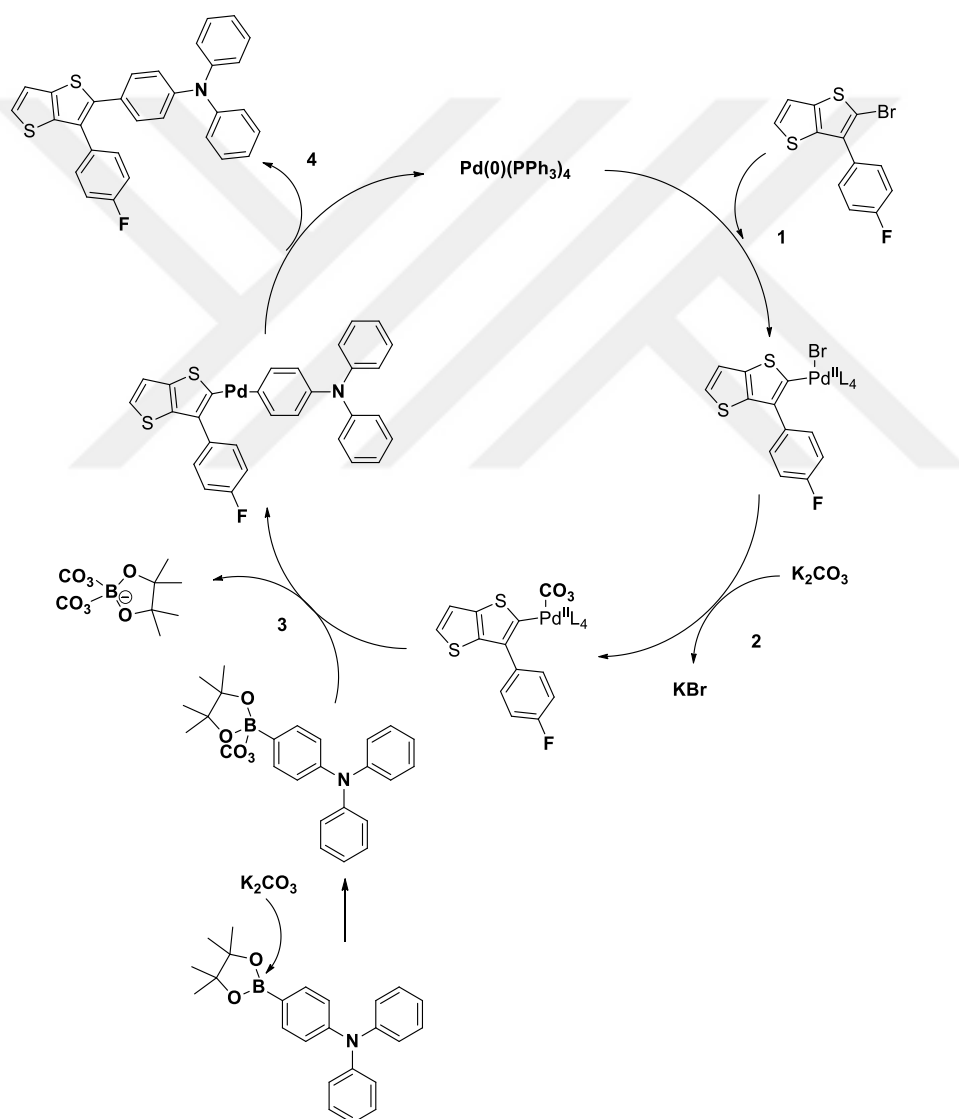


Şekil 4. 5 : Donör akseptör bağlanma mekanizması.

Donör karakterdeki TT-Th-TPA'ya *t*-BuLi ilavesi ile asidik karakterdeki H kopartılır ve karbanyon oluşumu gerçekleşir. Daha sonra ortama akseptör özellikteki dimesitil boron florür eklenir. Burada kısmi pozitif yüke sahip olan bora karbanyon atak eder ve oynak grup olan flor grubu ayrılır. Bu reaksiyon azot altında gerçekleşir.

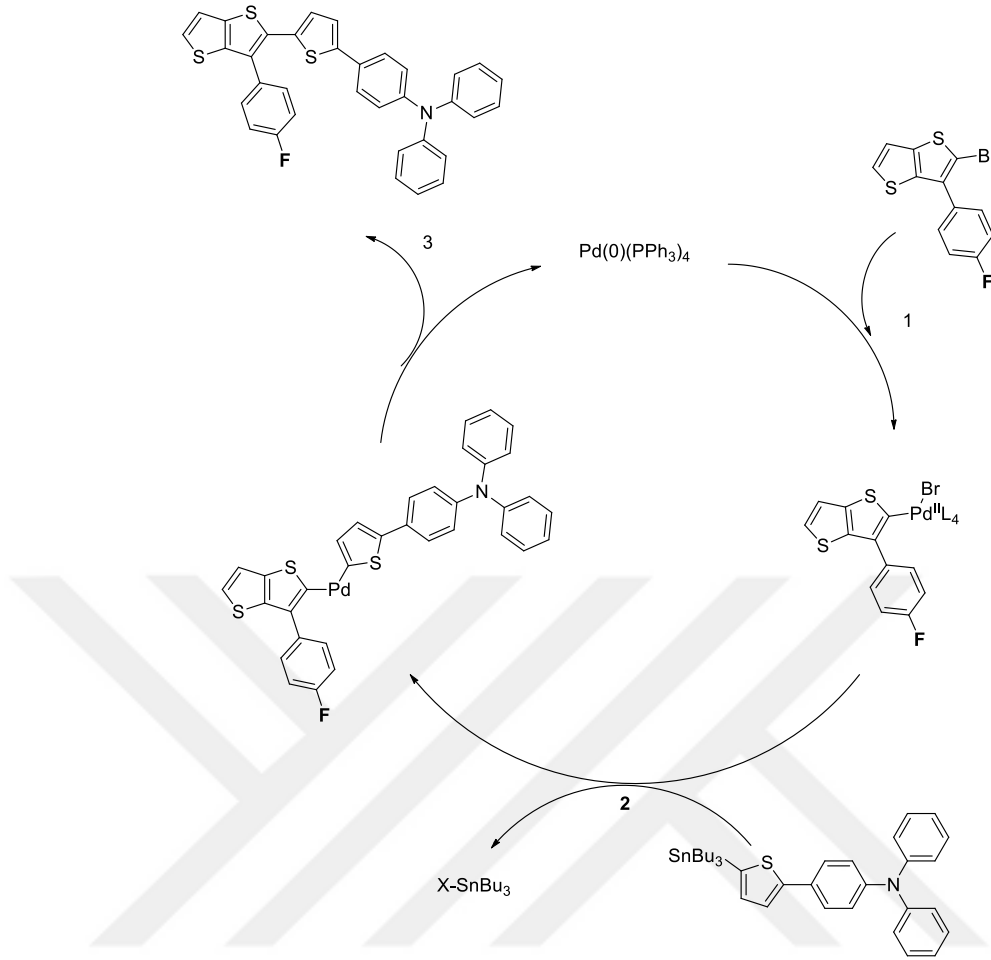
4.1.6 Suzuki kenetlenme mekanizması

Suzuki kenetlenme reaksiyonlarında baz olarak K_2CO_3 , katalizör olarak ise $Pd_2(dba)_3$ ya da $Pd(0)(PPh_3)_4$ kullanılmıştır. Halojenlenmiş ve boralan ünitesi içeren maddeler reaksiyona girmektedirler. Reaksiyon mekanizması 34 numaralı ürünün senteziyle anlatılmıştır.



Şekil 4. 6 : 34 nolu molekül üzerinden Suzuki kenetlenme reaksiyon mekanizması. Bu mekanizmada mekanizmasında 1 nolu bölüm yükseltgen katılması, 3 nolu kısım transmetalleme ve 4 nolu bölüm ise indirgen ayrılma olarak adlandırılır.

4.1.7 Stille kenetlenme mekanizması

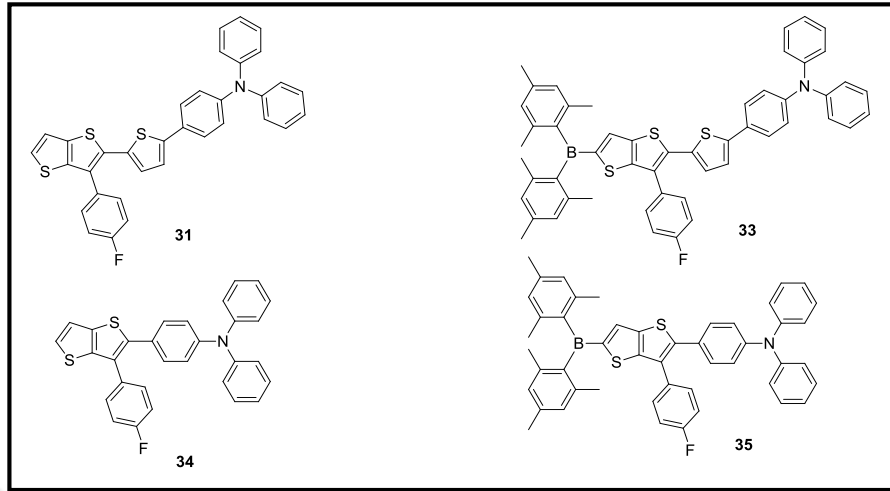


Şekil 4. 7 : 31 nolu molekül için Stille kenetlenme reaksiyon mekanizması.

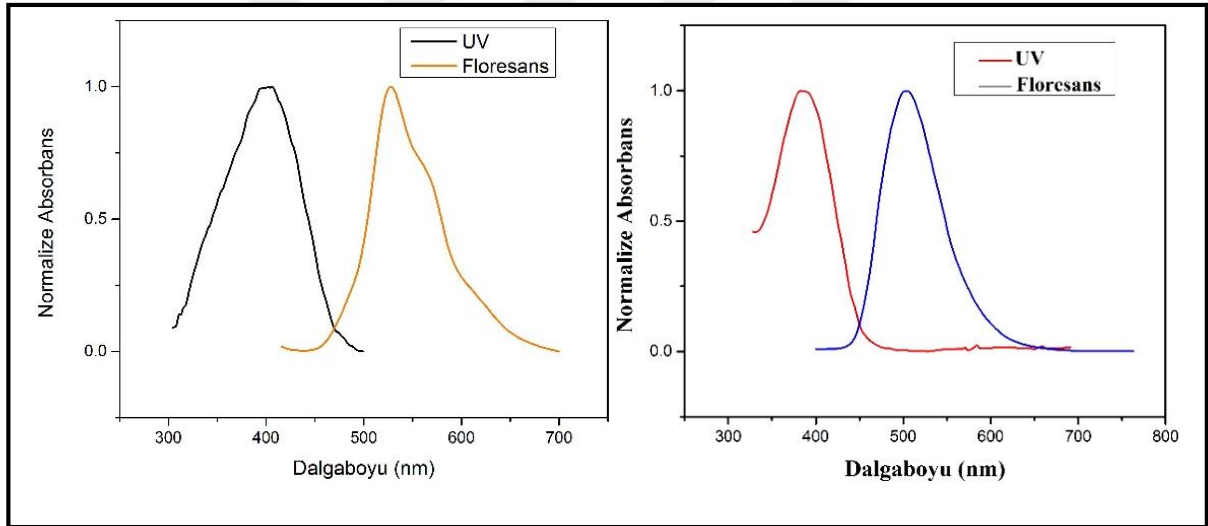
Stille kenetlenme reaksiyonunda katalizör olarak $\text{Pd}(0)(\text{PPh}_3)_4$ kullanılmıştır. Reaksiyon mekanizması üzerinde numaralandırılan 1 nolu kısım yükseltgen katılma, 2 nolu kısım transmetalleme, 3 nolu kısım ise indirgen ayrılma olarak isimlendirilir. Stille reaksiyonunun Suzuki'den farkı baz kullanılmıyor oluşudur.

4.2 OLED ve Güneş Pili İçin Tasarlanmış Olan Moleküllere Ait Bulgular

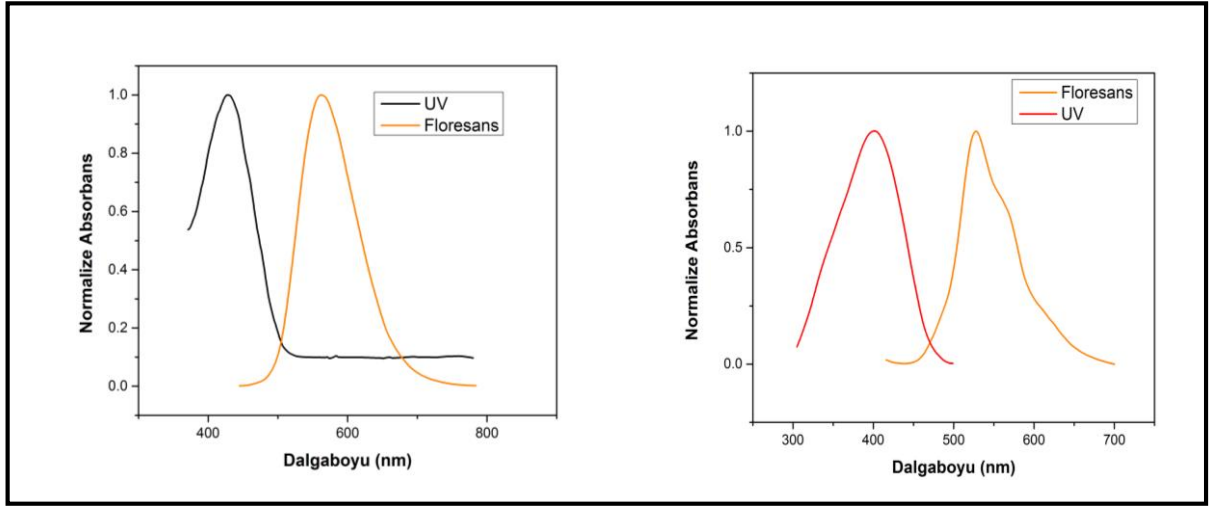
4.2.1 Güneş pili için tasarlanan moleküller



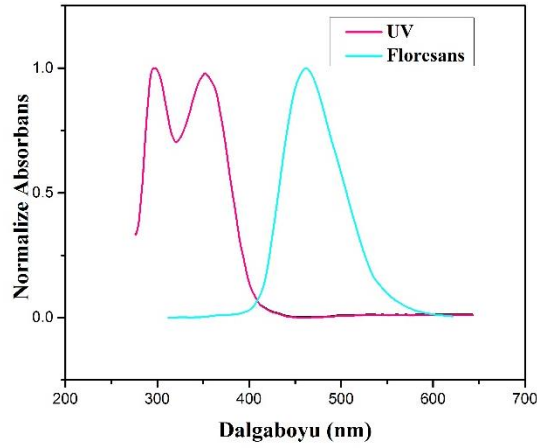
Şekil 4. 8 : Güneş Pilleri için tasarlanan moleküller.



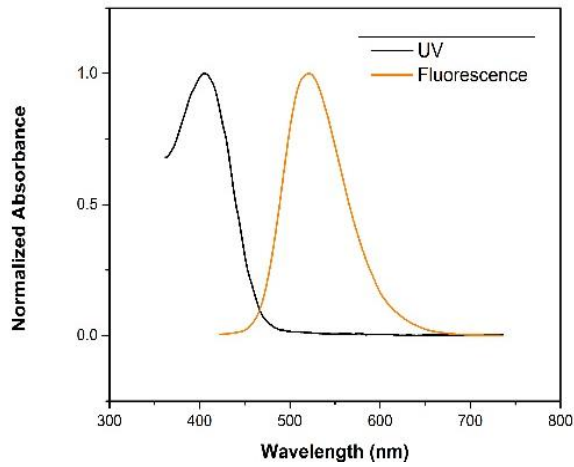
Şekil 4. 9 : 31 numaralı bileşiğin İTO yüzeyinde ve THF içerisinde UV-Fluoresans grafikleri.



Şekil 4. 10 : 33 numaralı bileşiğin THF içinde ve İTO yüzeyinde UV-Floresans grafikleri.



Şekil 4. 11 : 34 numaralı bileşiğin THF içinde ve İTO yüzeyinde UV-Floresans grafikleri.



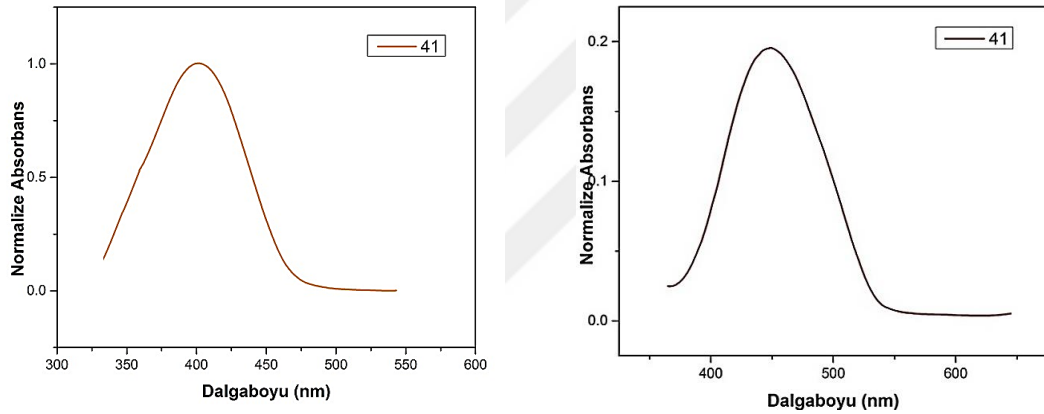
Şekil 4. 12 : 35 numaralı bileşiğin THF’de ve İTO’da UV-Floresans grafikleri.

Güneş pillerinde kullanılmaları için tasarlanan **33** ve **35** bileşikler için öncelikle **31** ve **34** numaralı bileşikler sentezlenmiştir. Bu bileşiklerde tiyenyotiyofen ünitesi ile TPA ünitesi arasında bir tiyofen köprüsü bulunmaktadır. Bu tiyofen köprüsünün amacı konjugasyonu uzatarak kırmızı bölgeye kaymayı gözlemlemektir. Stille kenetlenme reaksiyonu ile elde edilen **31** numaralı bileşiğin katı UV-Vis grafiğine bakıldığında, bu bileşiğin pik bacasının 500 nm'ye kadar uzandığı görülmektedir. İdeal bir güneş hücresi için absorpsiyon bant aralığı 500–650 nm arasındadır. Dolayısıyla **31** numaralı bileşik güneş pili uygulaması için pek uygun bir bileşik değildir. Bu bileşiğin kuvantum verimi 0.394 olarak hesaplanmıştır. Bu değer çok ideal olmasa da, OLED uygulamaları için denemesi yapılabilecek bir değerdir. Dolayısıyla **31** numaralı malzemenin OLED denemesinin yapılmasına karar verilmiştir. Bu bileşiğin, dimesitilbor florür ile reaksiyona sokularak yapıda donör-akseptör ilişkisi kurulması ve absorpsiyon dalga boyunun kırmızı bölgeye kayması planlanmıştır. Bu sentezden elde edilen **33** numaralı bileşiğin katı UV-Vis spektrumunda, pik bacasının 500 nm'yi geçtiği görülmektedir. **31** ve **33** numaralı malzemelerin pik maksimumları arasında yaklaşık 30 nm'lik bir kayma görülmektedir. Bu moleküllerin Bormesitil grubu yapıyı güneş pili uygulaması için ideal dalga boyuna çekememiş olsa da, pik bacasının 500 nm'ye uzanmasından ötürü molekülün güneş pili uygulamasının yapılabileceğine karar verilmiştir. Ayrıca **33** numaralı malzemenin kuvantum verimi ölçümleri de yapılmıştır. Yapılan ölçümde, bu malzemenin kuvantum veriminin 0.709 olduğu görülmüştür. Güneş pili olması için tasarlanan bu molekül, aslında çok iyi bir OLED adayı olmuştur.

Güneş pilleri için tasarlanan diğer bir önemli molekül ise **35** numaralı moleküldür. Bu molekül tiyenyotiyofen köprüsü içermemektedir. Kısalan konjugasyon dalga boyunun mavi bölgeye kaymasına sebep olmuştur. **35** numaralı hedef molekül için öncelikle **34** numaralı molekül sentezlenmiştir. Bu molekülün sıvı halde UV-Vis grafiğine bakıldığında, UV maksimumunun 350 nm' de olduğu ve pik bacasının 400 nm'ye kadar uzanabildiği görülmektedir. **31** numaralı molekül ile kıyaslanırsa, ortada bulunan tiyofen köprüsünün belirgin bir kayma sağladığı görülmektedir. **34** numaralı moleküle bor mesitil ünitesi takılıp donör-akseptör sistemi sağlandığında zaman özellikle İTO üzerinde UV-Vis spektrumunda kırmızı bölgeye kayma olduğu açıkça görülmektedir. Bu dört molekülü kendi içlerinde kıyaslayacak olursak **33** numaralı molekülün güneş pili uygulamalarına en yakın molekül olduğu görülmektedir. Ayrıca, **34** ve **35** numaralı moleküllerin kuvantum verimi ölçümleri

de yapılmıştır. **34** numaralı molekülün kuvantum verimi 0.694 iken, **35** numaralı molekülün kuvantum verimi 0.824 olarak bulunmuştur. Bu verimler, bu moleküllerin OLED uygulamaları için oldukça verimli moleküller olduğunu göstermektedir. Bu malzemelerin de OLED için kullanılmalarına karar verilmiştir.

Tasarlanan bu moleküllerin dalga boylarının güneş pilleri için uygun olabilecek değerlerde çıkmamalarından ötürü, yapılarıdaki konjugasyonun uzatılması düşünülmüştür. Bu amaçla, ortadaki tiyofen köprüsünün üç tiyofene (terthiophene) çıkartılmasına karar verilmiştir. Bu amaçla sentezlen **41** numaralı molekülde özellikle İTO yüzeyine kaplandığında katı halde belirgin bir kayma görülmektedir. 450 nm’de maksimum absorpsiyon gösteren molekülün pik bacağı 550 nm’ye yaklaşmaktadır.



Şekil 4. 13 : 41 numaralı bileşik için sırası ile THF içinde ve İTO yüzeyinde UV-Vis grafikleri.

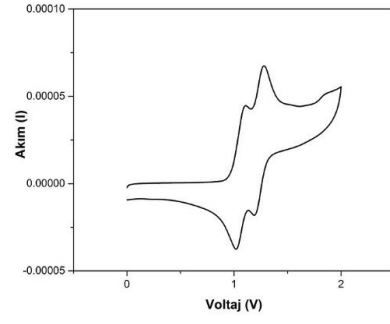
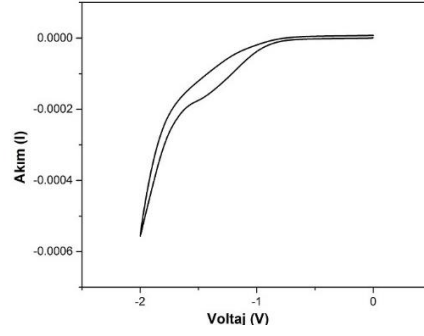
31,33–35 moleküllerinin döngülü voltametri yöntemi kullanılarak bulunan yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri üzerinden elektro kimyasal bant aralıkları hesaplanmıştır. CV sonucunda elde edilen grafikler incelendiğinde iki adet oksidasyon potansiyeli olduğu görülmektedir. İlk pikin literatürden yola çıkarak TPA ünitesinden kaynaklandığı ve tersinir (reverse) piki de simetrik olarak geri dönüşte görülmektedir. Malzemelerin elektrokimyasal özellikleri Çizelge 4.1’de listelenmiştir.

Çizelge 4.1 31, 33, 34, 35 ve 41 numaralı maddelerin maksimum absorpsiyon gösterdikleri dalga boyları, bant aralıkları ve kuvantum verimleri.

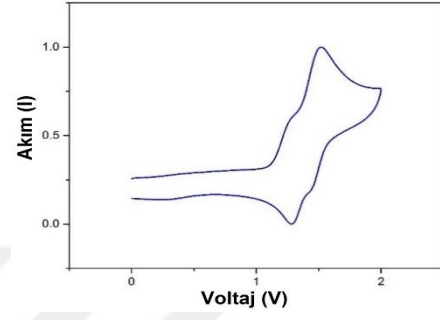
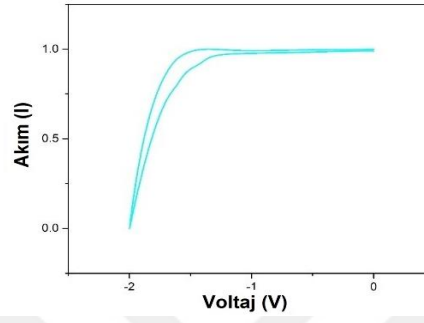
Madde	$\lambda_{\text{max}}[\text{a}]$ [nm]	$\lambda_{\text{max}}[\text{b}]$ [nm]	$\lambda_{\text{max}}[\text{c}]$ [nm]	$\lambda_{\text{max}}[\text{d}]$ [nm]	QY[e]	Egopt [f] [eV]
31	384	503	402	528	0.393	2.61
33	428	563	436	545	0.709	2.38
34	353	461	*	*	0.694	3.07
35	406	520	421	498	0.824	2.58
41	390	531	450	563	*	2.31

[a] THF’de absorpsiyon. [b] THF’de emisyon. [c] İTO üzerine kaplanan filmin absorpsiyon maxıması. [d] İTO üzerine kaplanan filmin emisyon maxıması. [e] Katı kuvantum verimleri (QY). [f] Absorpsiyon Onset’inden elde edilen Egopt.

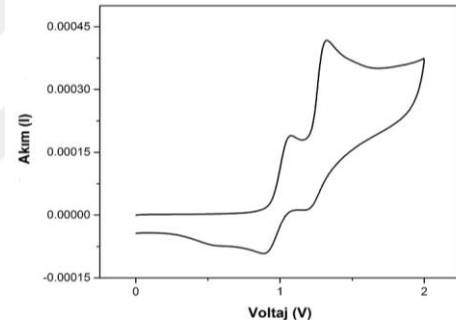
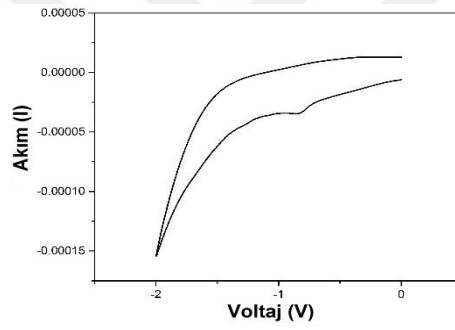
31



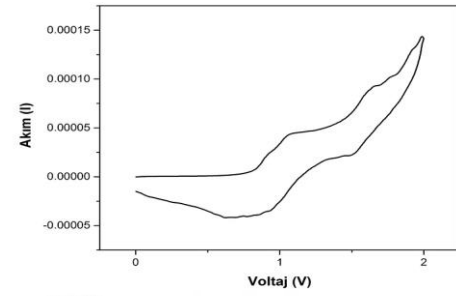
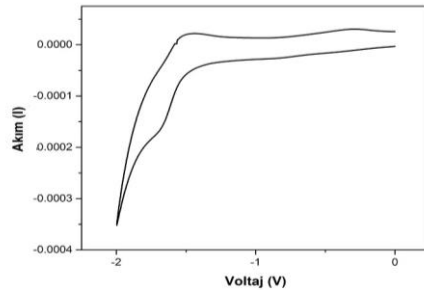
33



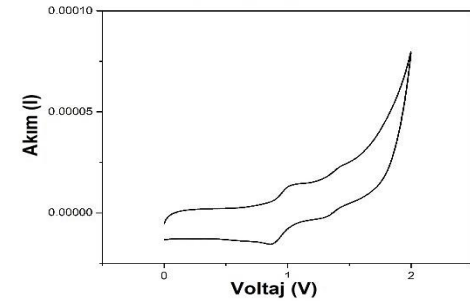
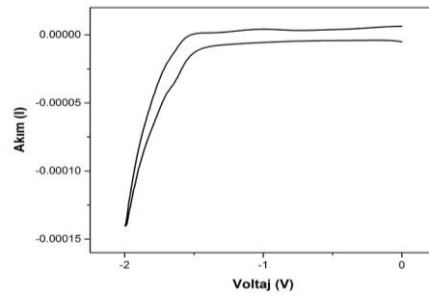
34



35

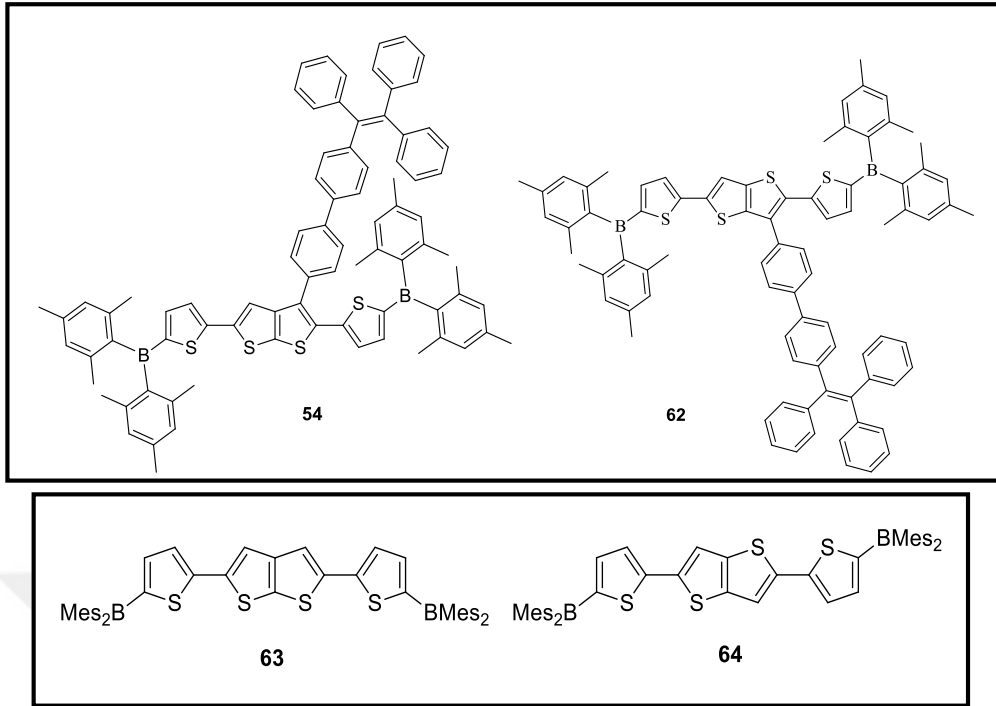


41



Şekil 4. 14 : 31,33,34 ,35 ve 41 numaralı moleküllerin CV spektrumları.

4.2.2 OLED Uygulamaları için tasarlanan moleküller

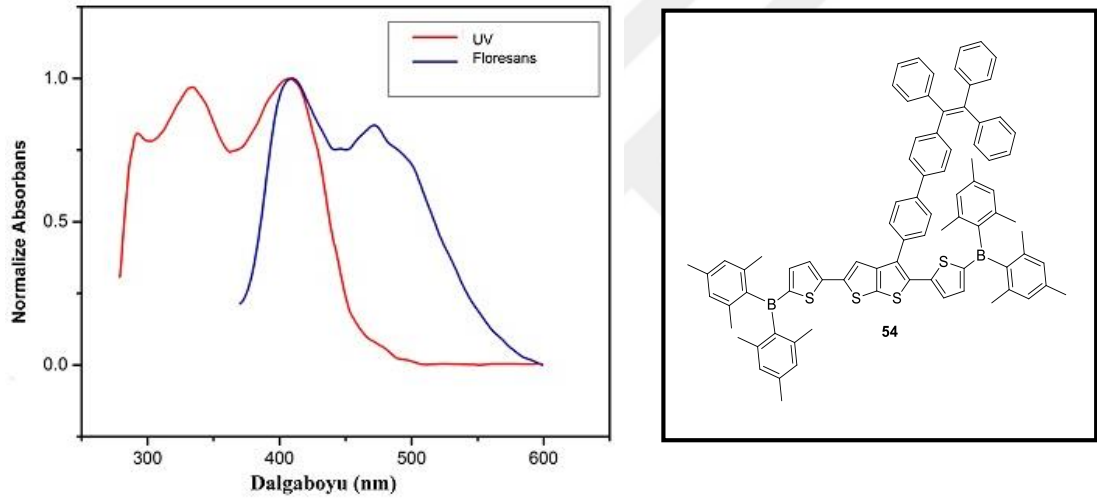


Şekil 4. 15 : OLED uygulamaları için sentezlenen moleküller ve modifiye edilmemiş halleri.

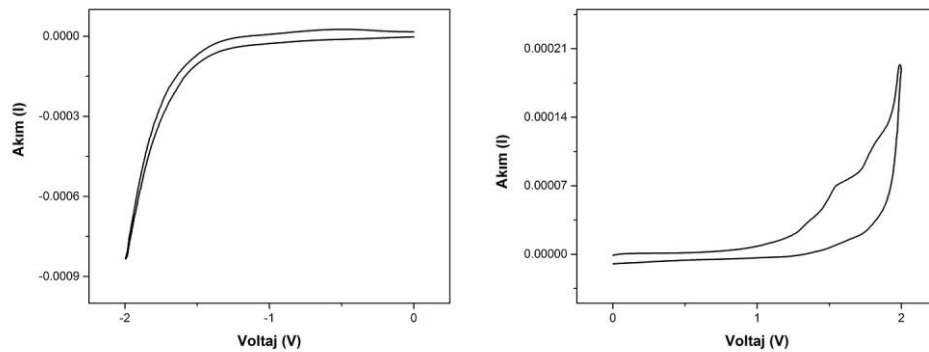
Sentezlenen **54** ve **62** numaralı moleküllerde ise daha önce araştırma grubumuzda sentezlenen, süstitüenti olmayan tiyenyotiyofen grubu içeren **63** ve **64** moleküllerinin modifiye edilmiş halidir. Önceki **63** ve **64** yapıları OLED uygulaması için sentezlenmiş ancak oldukça düşük kuvantum verimlerine sahip olmuşlardır. Bu moleküllerin, fenil-TPE'li versiyonları sentezlenerek TPE molekülünün topaklanmaya bağlı emisyon yapma özelliğinden faydalanılmak istenmiştir. Böylelikle moleküllerin kuvantum verimlerinin artırılması ve OLED uygulamaları için uygun hale getirilmesi amaçlanmıştır. Ancak sentezlenen bu moleküllerin sıvı halde floresans gücü iyi olsa da, İTO yüzeyine kaplandıkları zaman katı kuvantum verimleri oldukça düşüktür. UV-Vis grafiklerine de bakıldığında zaman, özellikle **54** numaralı molekülde absorpsiyon ve emisyon omuzları arasındaki farkın neredeyse olmadığı görülmektedir. Molekülün ışıma yaptığı dalga boyunda aynı zamanda absorpsiyon yapıyor olması ışıma gücünün düşüklüğünü kanıtlamaktadır. Bu da, emisyon yeteneğinin oldukça küçük olduğu anlamına gelir. Bu durumda, TT ve TPE arasındaki fenil grubunun ve TPE'ye ait bir fenil grubunun beklenen sterik engelin yaratılmasına engel olduğu ve TPE molekülünün oldukça serbest kaldığı görülmüştür. Yapılan hesaplamalı kimya çalışmaları da bu görüşü desteklemektedir. Bu sebeple, beklenen topaklanmaya bağlı emisyon gerçekleşmemiştir. Bu sorunu

özebilmek için, aradaki bir fanilin kaldırılmış hallerinin sentezlenmesi planlanmış, ancak henüz sentezlenmemiştir.

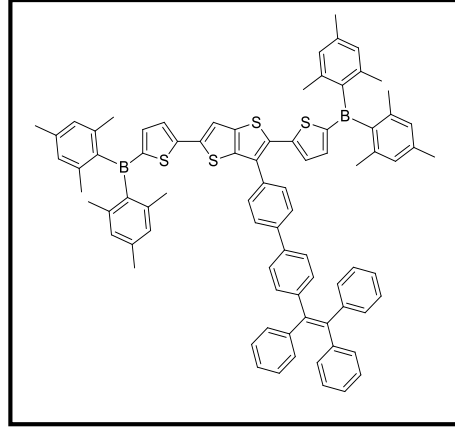
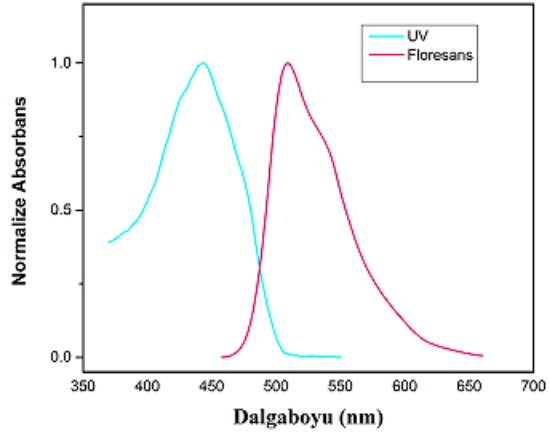
OLED uygulamaları için uygun olmayan bu moleküllerin UV-Vis grafiklerine bakıldığı zaman, **62** numaralı molekülün İTO üzerinde 450 nm’de UV maksimum verdiği ve pik bacağının 500 nm’yi geçtiği görülmektedir. THF içerisinde ise 420 nm civarında UV maksimum göstermektedir. **54** numaralı molekülde ise THF içerisinde maksimum absorpsiyonun 400 nm civarında olduğu ve pik bacağının ancak 450 nm’ye kadar gelebildiği görülmektedir. Bu farkın sebebi, tiyenyotiyofen yapısındaki kükürt atomlarının birbirine zıt yönlerde bulunduğu **62** numaralı molekülde konjugasyonun, kükürt atomları aynı yönde olan tiyenyotiyofen içeren **54** numaralı molekülden daha iyi olmasıdır. Ayrıca bu moleküllerde, TT’nin iki tarafında bulunan tiyofen grupları yapıda bükülmeye ve konjugasyonun kırılmasına sebep olmaktadır.



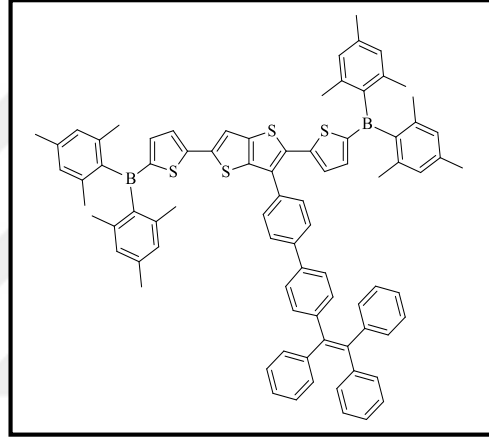
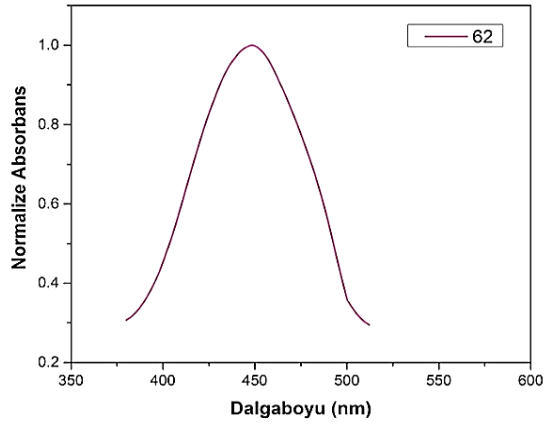
Şekil 4. 16 : 54 numaralı molekülün THF içerisinde UV-Vis ve floresans grafiğı.



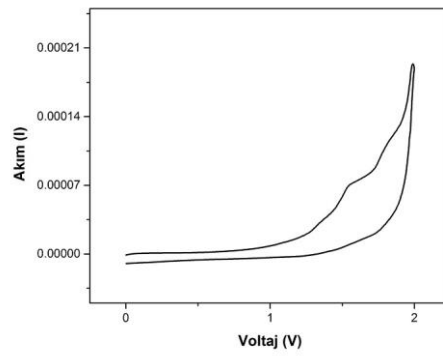
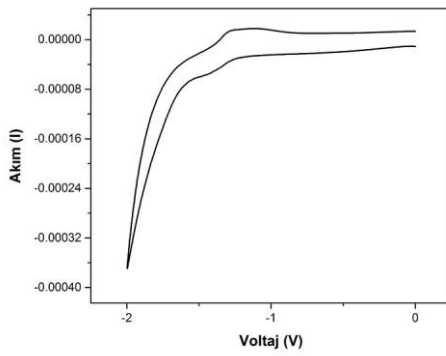
Şekil 4. 17 : 54 numaralı molekül için CV spektrumları.



Şekil 4. 18 : 62 numaralı molekülün THF içinde UV-Vis ve floresans grafiği.

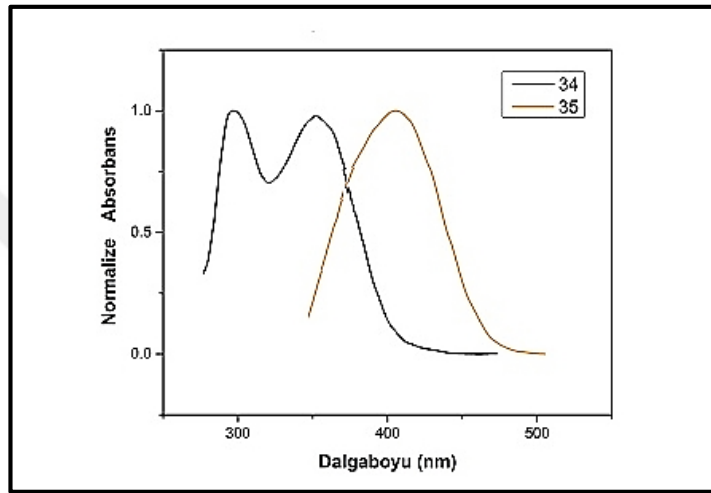
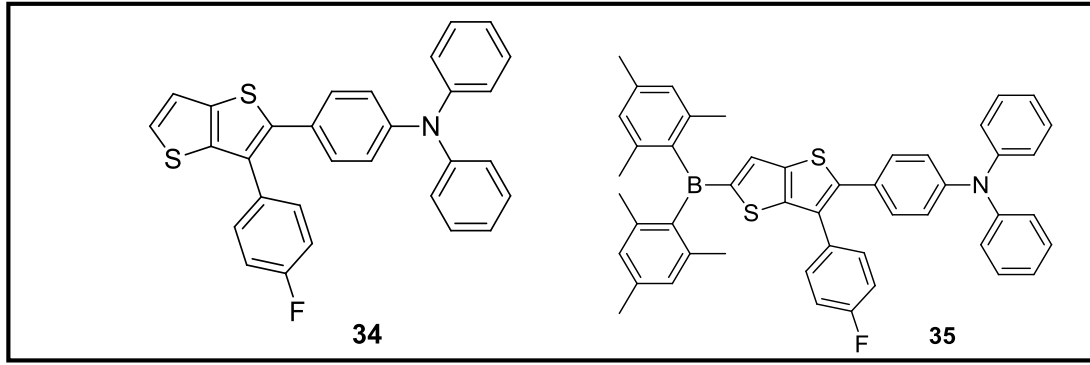


Şekil 4. 19 : 62 numaralı molekülün İTO üzerinde UV-Vis grafiği.

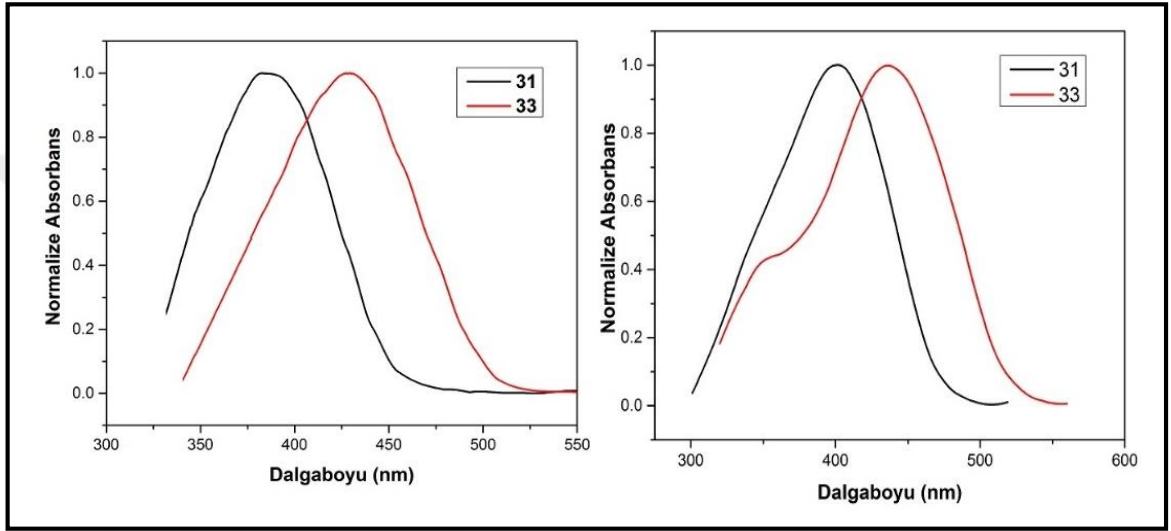
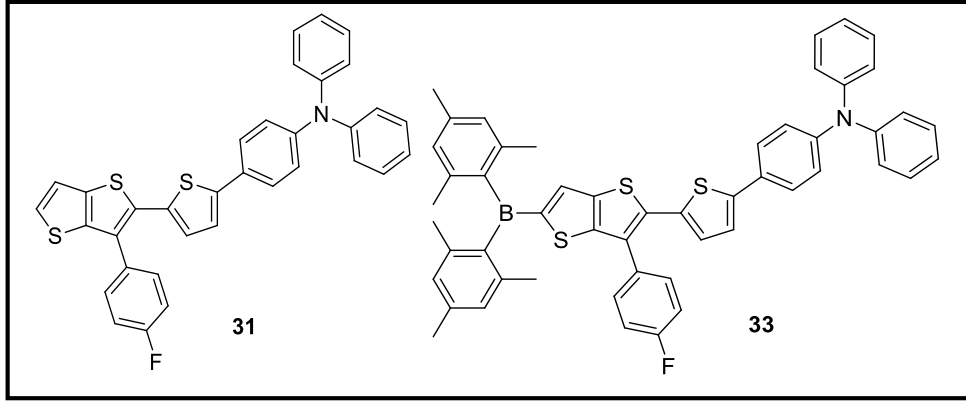


Şekil 4. 20 : 62 numaralı molekül için CV spektrumları.

Bu eşitlikte ışık hızı ($c: 3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$), Plank sabiti ($h= 6.6 \times 10^{-34} \text{ J.s}$) olarak alınır.

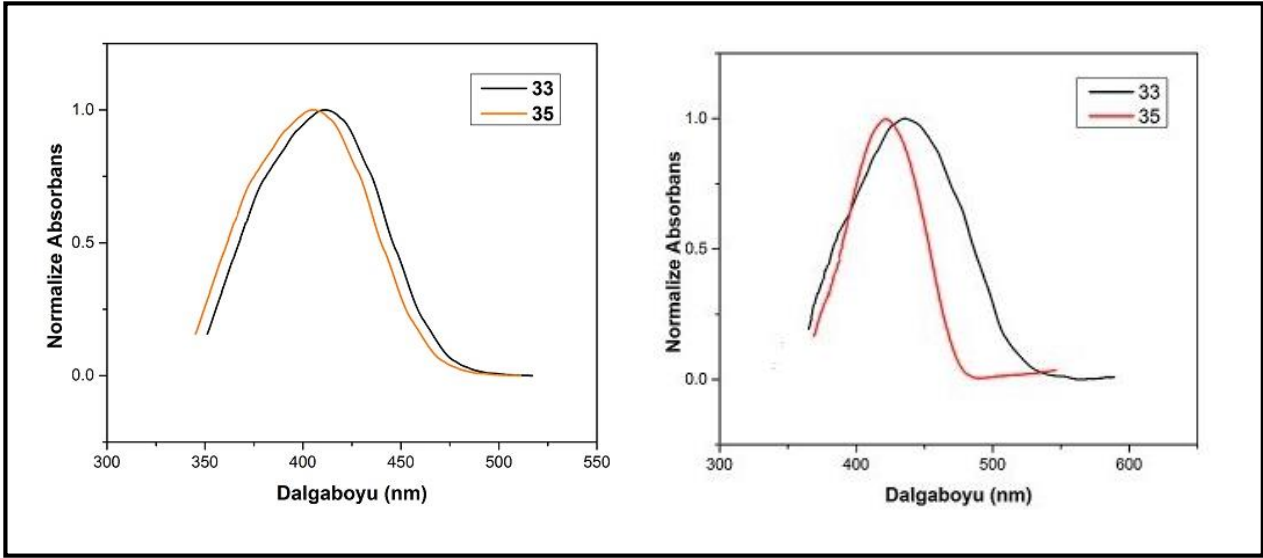
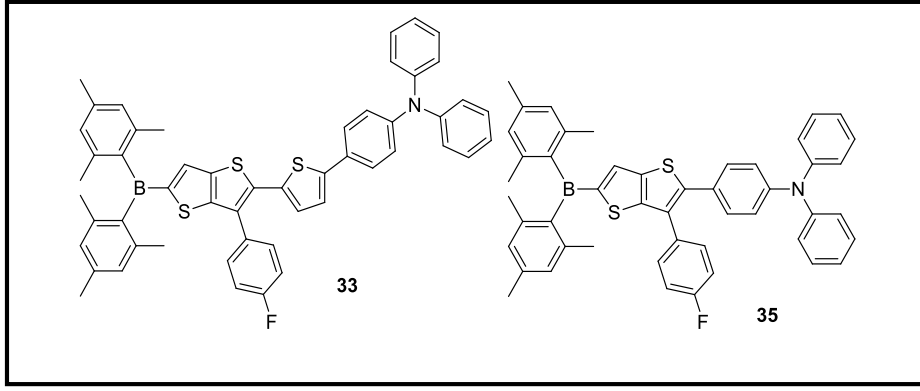


Şekil 4. 22 : 34 ve 35 numaralı moleküllerin sıvı halde UV spektrumu kıyaslaması. 34 ve 35 numaralı bileşiklerin UV grafiklerine bakıldığı zaman, akseptör grubunun takılmasının kırmızı bölgeye kaymaya sebep olduğu görülebilmektedir.



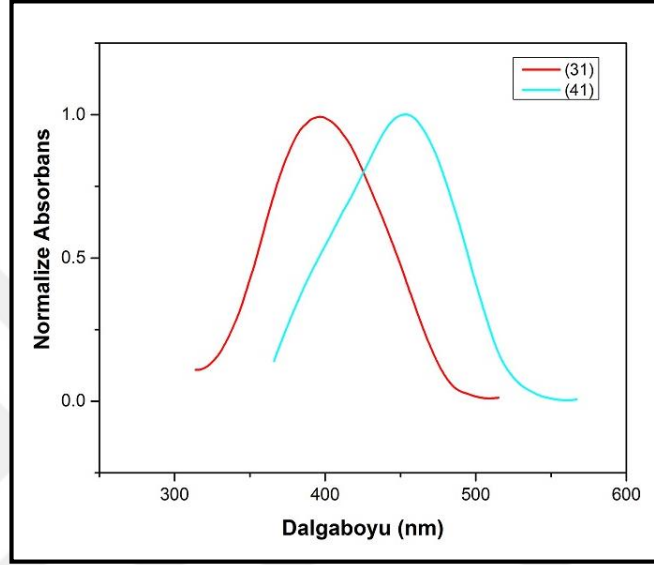
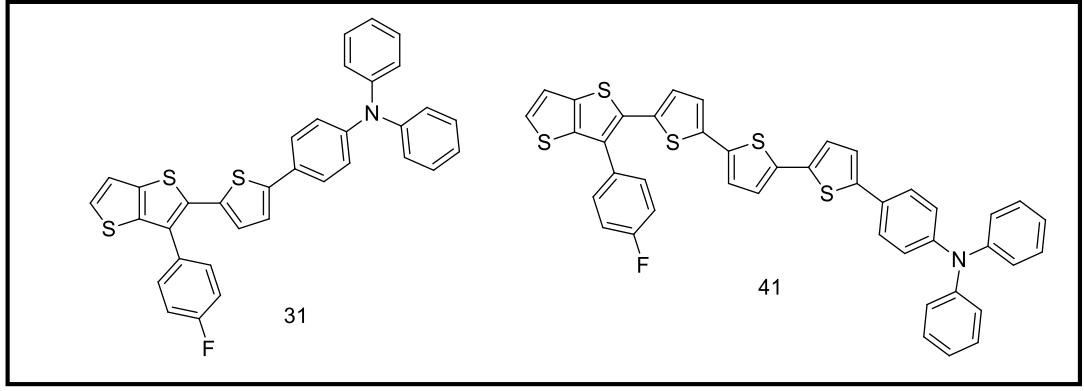
Şekil 4. 23 : 31 ve 33 numaralı moleküllerin sırası ile THF içinde ve İTO yüzeyinde UV grafikleri.

Yukarıdaki grafiklerde hem akseptör grubunun etkisi hem de katı hal etkisi görülmektedir. Akseptör grubu ile kırmızı bölgeye kayan moleküllerin İTO üzerinde de kırmızı bölgeye kaydığı görülmektedir. Bunun sebebi, molekülün sıvı haldeyken bükülmeye uğraması ve konjugasyonun bozulmasıdır. Ancak molekül katı hale geçtiği zaman eğilip bükülmeler de olmayacağından, daha etkin bir konjugasyon görülmektedir.



Şekil 4. 24 : 33 ve 35 numaralı bileşiklerin sırası ile THF içerisinde ve İTO yüzeyinde UV kıyaslaması.

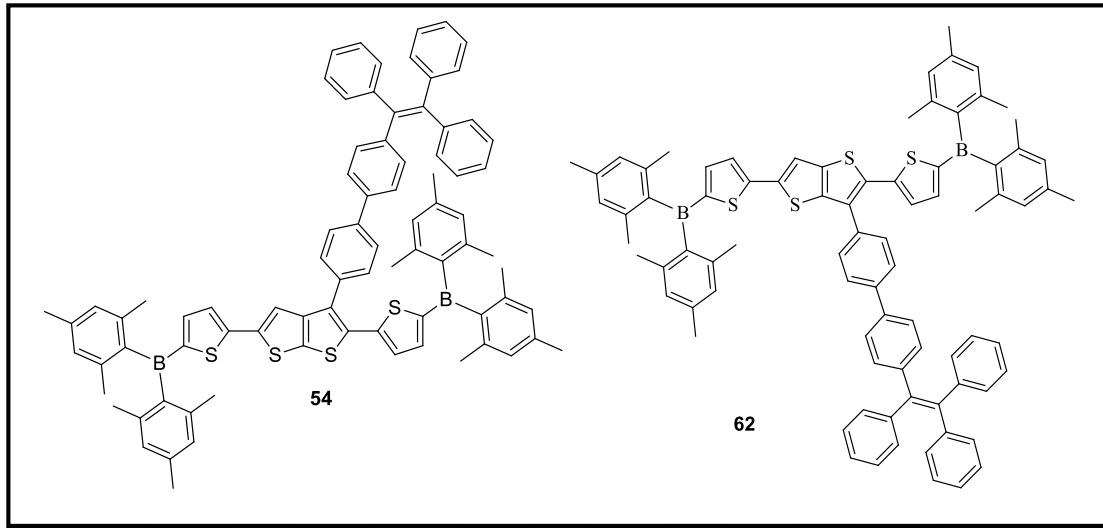
33 ve **35** numaralı bileşiklerin ikisi de akseptör grubu taşıyan bileşiklerdir. Bu iki bileşik arasındaki fark **33** numaralı bileşikteki tiyofen köprüsüdür. Bu köprü'nün konjugasyonu artırarak hem sıvı halde hem de katı halde, az da olsa kırmızı bölgeye kaymaya sebep olduğu görülmektedir.



Şekil 4. 25 : 31 ve 41 numaralı bileşiklerin İTO yüzeyinde UV grafikleri kıyaslaması.

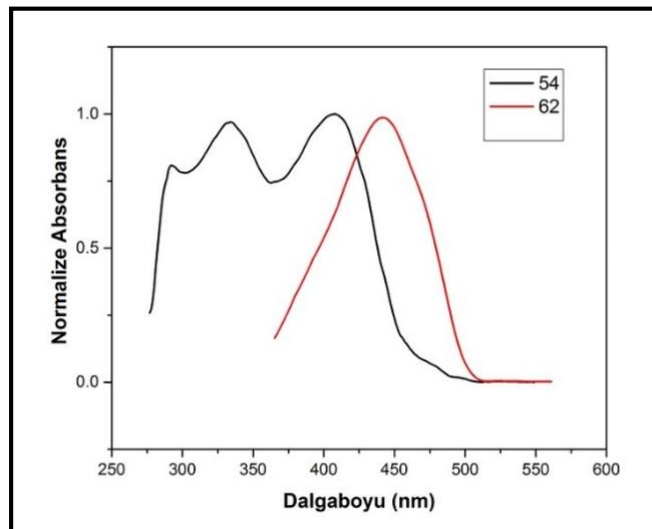
31 ve **41** numaralı bileşiklerin katı halde UV spektrumlarını karşılaştıracak olursak, üç tiyofen grubunun tek tiyofen grubundan yaklaşık 55 nm'lik bir kaymaya sebep olduğu görülmektedir. Bu grafik de, artan konjugasyonun kırmızı bölgeye kaymaya sebep olduğunu açıkça göstermektedir.

4.4 OLED Uygulamaları İçin Tasarlanmış Moleküllere Ait Bulgular



Şekil 4. 26 : OLED uygulamaları için tasarlanmış moleküller.

OLED uygulamaları için tasarlanmış **54** ve **62** numaralı bileşikler sentezlenmiştir. Ancak bu moleküller beklendiği gibi yüksek kuvantum verimlerine sahip olamamışlardır. Moleküllerin UV-Vis grafiklerine bakıldığında özellikle **62** numaralı molekülün 450 nm civarında bir maksimum absorpsiyona sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 4. 27 : 54 ve 62 numaralı bileşiklerin UV grafikleri kıyaslaması.

Yukarıdaki grafiklerin onsetinden hesaplanan bant aralığı değerleri **54** numaralı bileşik için 2.67 eV olarak hesaplanmıştır. **62** numaralı bileşik için ise bu değer 2.46

eV olarak hesaplanmıştır. Böylelikle **62** numaralı moleküldeki daha iyi konjugasyonun etkisi hem dalga boyunda hem de bant aralığında görülmektedir.

Ayrıca 54 ve 62 numaralı maddelerin döngülü voltametri ölçümleri yapılarak bulunan yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri üzerinden elektronik bant aralıkları hesaplanmıştır. Ölçümler sırasında çalışma ve karşıt elektrot olarak Pt tel, referans elektrot olarak ise Ag tel kullanılmıştır. Elektrolit ise 0.1M TBAPF₆ ve 10⁻³M monomer içeren ACN/DCM çözücü karışımı hazırlanmıştır. Elektronik band aralığı hesabı için CV (n-p doping) grafiği üzerinden oksidasyon ve redüksiyon onsetlerinin bulunması.

$$E_g^{elektronik} = V_{onset}^{HOMO} - V_{onset}^{LUMO}$$

$$E_g^{CV} = V_{ox}^{onset} - V_{red}^{onset}$$

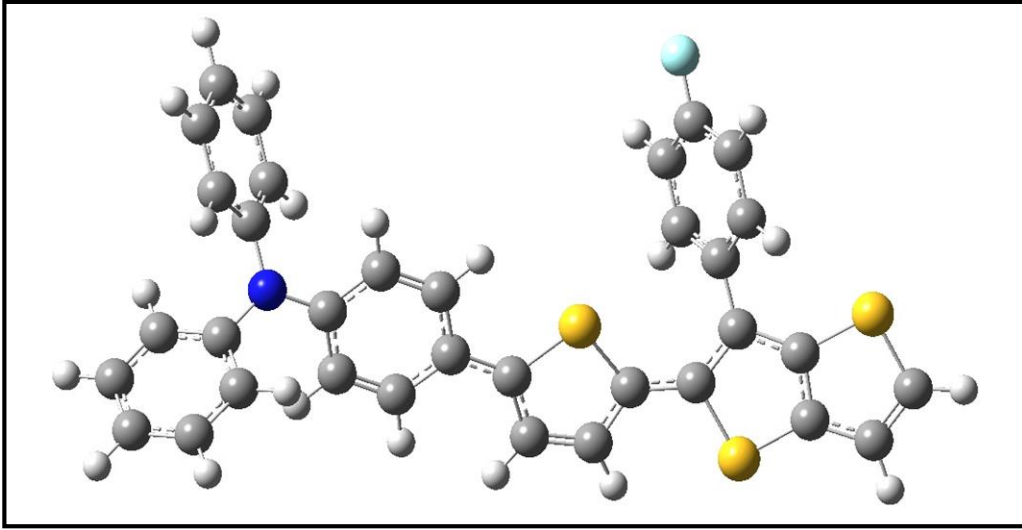
Grafikte p doping bölgesinde ilk çıkış noktası oksidasyon onset, n doping bölgesinde ilk iniş noktası da redüksiyon onset olarak hesaplanmaktadır. Daha sonra eşitlik 4.4'te yerine yerleştirilerek elektronik band aralığı (E^{CV}) hesaplanır.

62 numaralı molekül için hesaplanan bant aralığı 3.02 eV iken, 54 numaralı molekül için 3.27 olarak hesaplanmıştır.

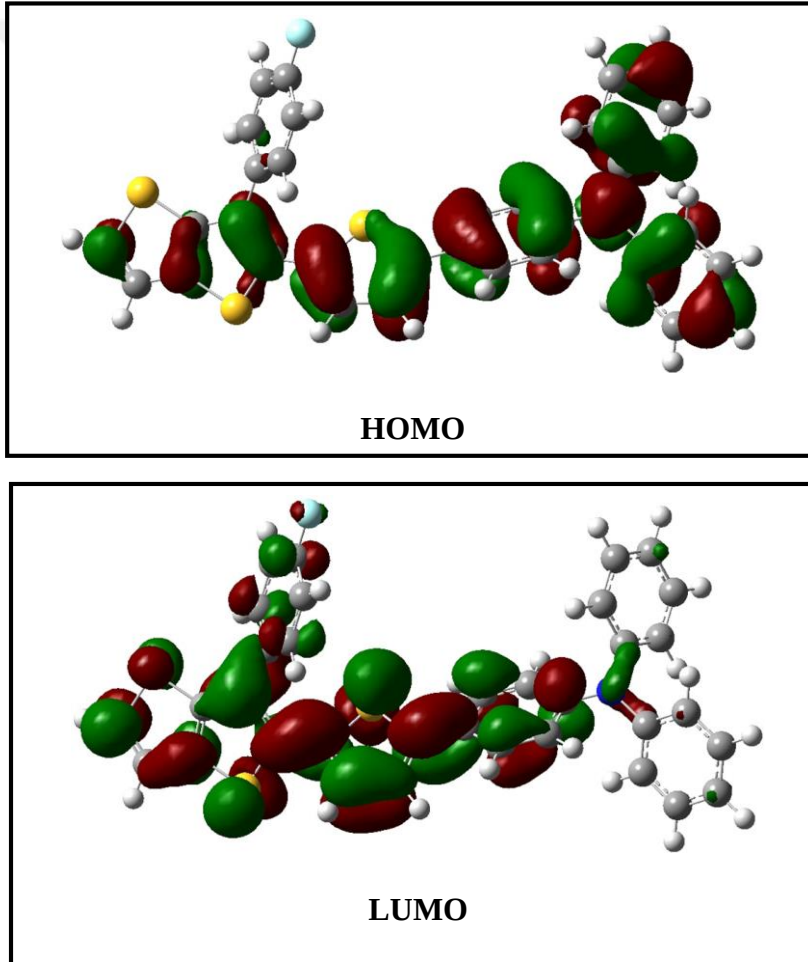
4.5 Hesaplamalı Kimya

Son yıllarda oldukça önemli bir hale gelen hesaplamalı kimya ile bir çok bilim insanı, tasarladıkları moleküllerin sentezlerini gerçekleştirmeden önce moleküllerin optimizasyonunu yapmaktadırlar. Bu optimizasyon ile moleküllerin tahmini UV-Vis spektrumlarını ve bant aralıklarını elde edilmektedir. Böylelikle, sentezlenecek olan moleküllerin özelliklerine bakılarak uygulama için uygun olup olmadıkları belirlenmektedir. Uygun olmayan moleküller için gerekli modifikasyonlar yapılarak özelliklerinin istenilen noktaya çekilmesi amaçlanmaktadır. Bu çalışma kapsamında sentezlenen moleküller için de hesaplamalı kimya çalışması yapılarak bant aralıkları ve UV-Vis spektrumları değerlendirilmiştir.

Geometri optimizasyonu DFT methodu (B3LYP) ile Pople 6-31G basis seti kullanılarak yapıldı. **31** numaralı bileşik için yapılmış olan optimizasyon Şekil 4.28'de görülmektedir. Şekil 4.29'da ise HOMO ve LUMO görünümüleri bulunmaktadır. Program üzerinden hesaplanan bant aralığı 2.79 eV'dur.



Şekil 4. 28 : 31 numaralı bileşik için geometri optimizasyonu.

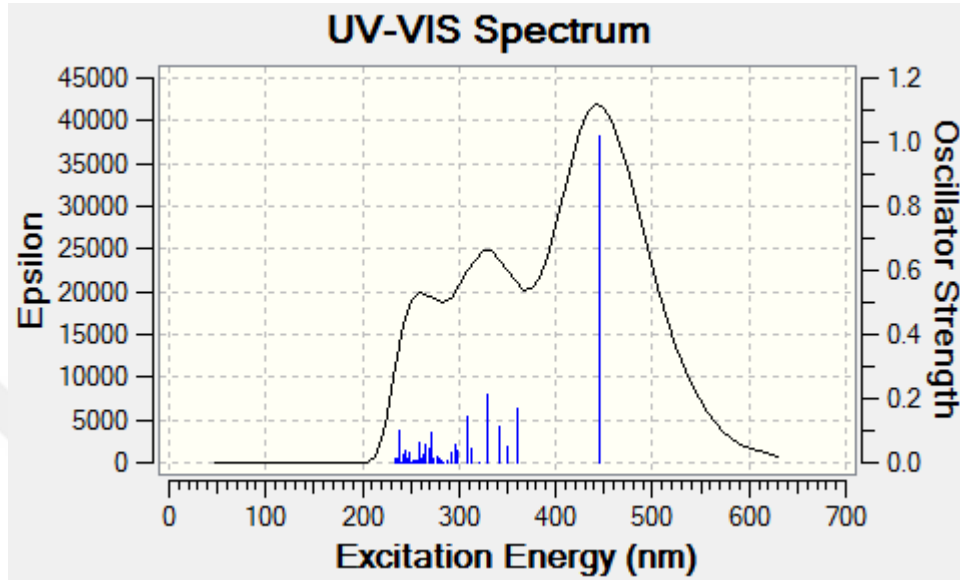


Şekil 4. 29 : 31 numaralı bileşiğin HOMO ve LUMO görünüşleri.

Yapılan hesaplamalara göre HOMO elektron yoğunluğunun TPA, Th ve TT ünitesi üzerinde olduğunu göstermektedir. TPA ünitesinin donör karakteri elektron

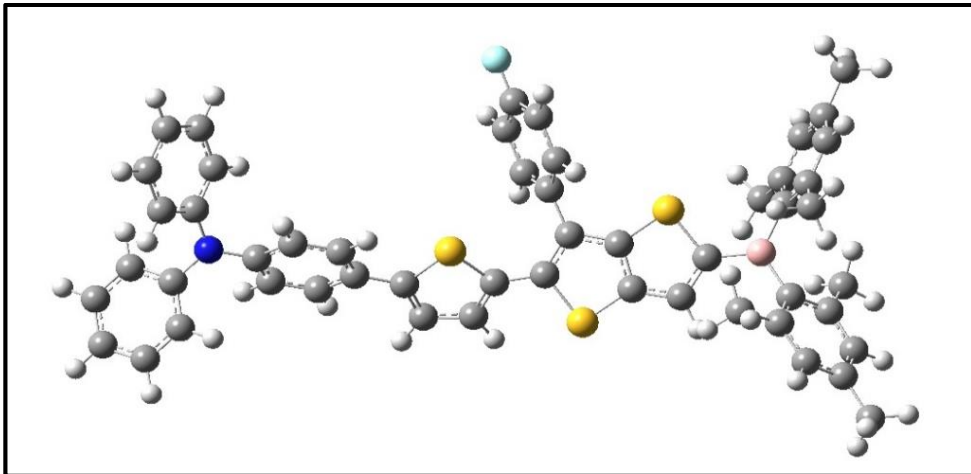
yoğunluğunda da etkisini göstermektedir. LUMO elektron yoğunluğunda ise TT grubunun fenil sübstitüenti de elektron yoğunluğu içermektedir. Elektronlar donör karakterdeki TPA ünitesinden tiyenyofen ünitesine kaymış durumdadır.

Şekil 4.30'da hesaplamalar sonucu elde edilen UV-Vis grafiği görülmektedir. Yapılan hesaplama göre molekül 450nm civarında UV maksimum vermektedir.

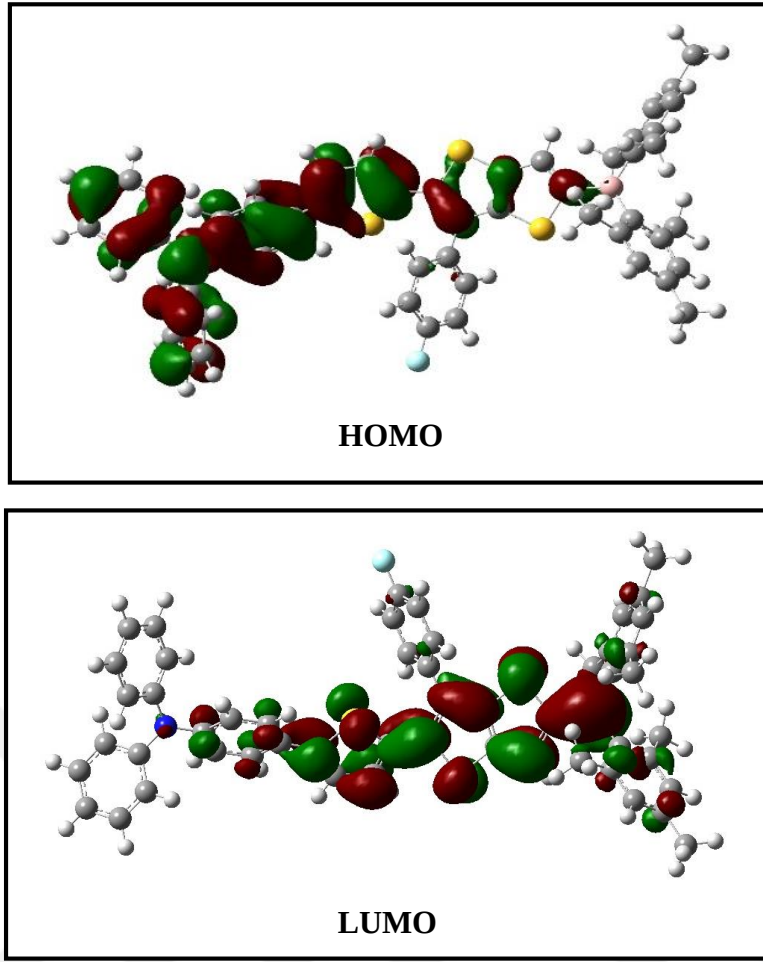


Şekil 4. 30 : Hesaplama sonucu elde edilen UV-Vis grafiği.

33 numaralı bileşik için yapılmış olan optimizasyon Şekil 4.31'de görülmektedir. Şekil 4.32'de ise HOMO ve LUMO görünümleri bulunmaktadır. Program üzerinden hesaplanan bant aralığı 2.42 eV'dur.



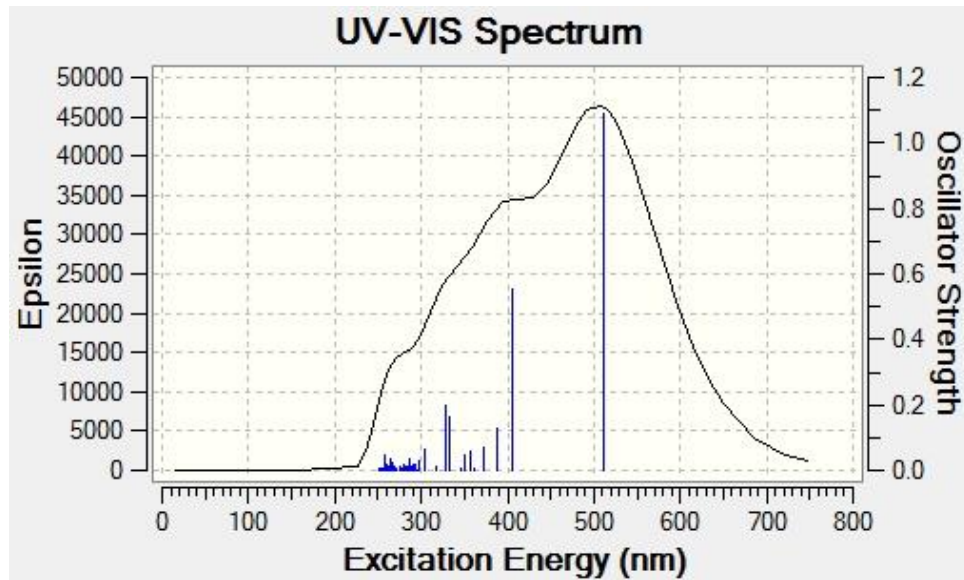
Şekil 4. 31 : 33 numaralı bileşik için geometri optimizasyonu.



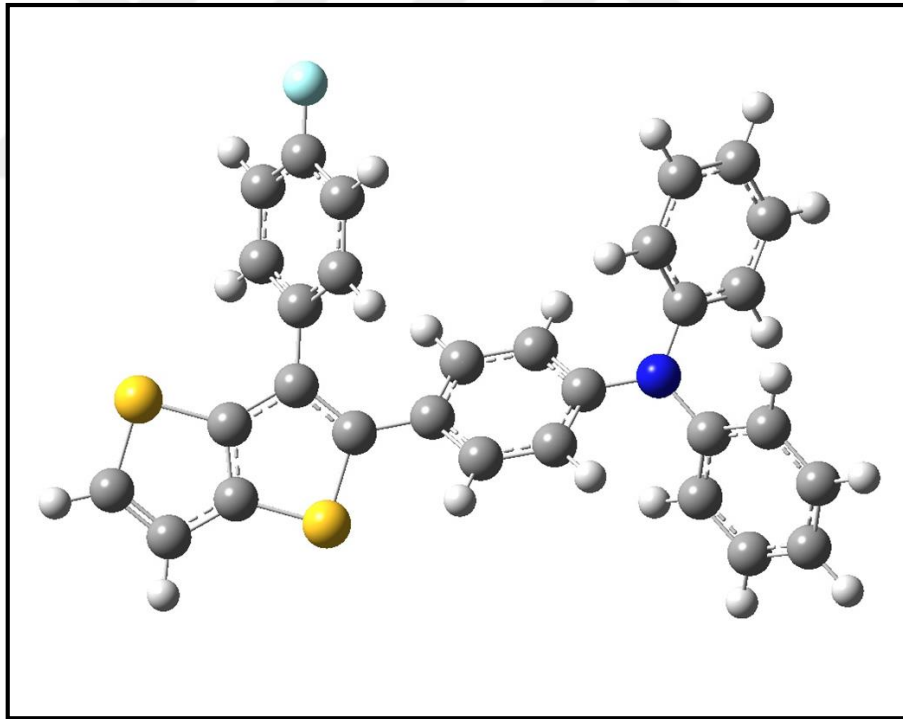
Şekil 4. 32 : 33 numaralı bileşiğin HOMO ve LUMO görünüşleri.

33 numaralı bileşiğin HOMO elektron yoğunluğunun TPA-Th-TT gruplarında olduğu ve akseptör özellikteki bor mesitil grubunda olmadığı görülmektedir. LUMO elektron yoğunluğu ise donör karakterdeki TPA'dan akseptör karakterdeki bor mesitile doğru kaymaktadır.

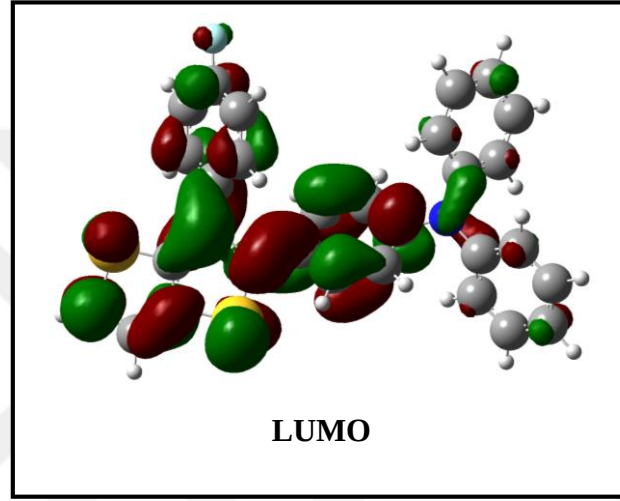
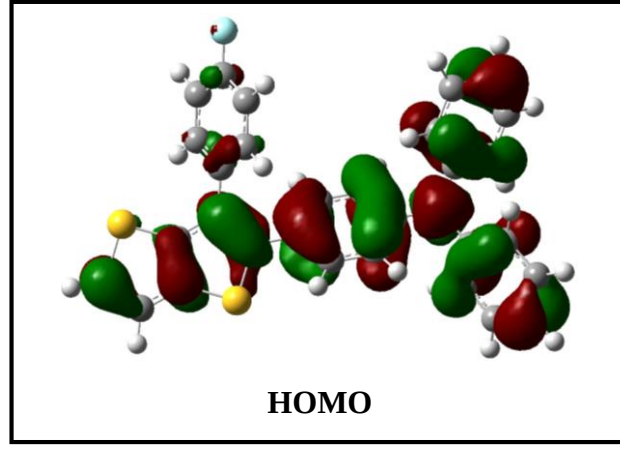
Yapılan hesaplamalar sonucu elde edilen UV-Vis spektrumunda, molekülün 500 nm'de UV maksimum verdiği görülmektedir. Hesaplanan UV grafikleri, yapıda oluşturulan donör-akseptör sistemlerinin kırmızı bölgeye kaymaya sebep olduğunu da desteklemektedir. **31** numaralı bileşikte UV maksimum 450 nm'de görülüyorken, yapıya akseptör takıldığı zaman elde edilen **33** numaralı bileşikte 50 nm'lik bir kayma görülmektedir.



Şekil 4. 33 : 33 numaralı bileşik için hesaplama sonucu elde edilen UV-Vis grafiği. 34 numaralı bileşik için yapılmış olan optimizasyon Şekil 4.34’de görülmektedir. Şekil 4.35’de ise HOMO ve LUMO görünümleri bulunmaktadır. Program üzerinden hesaplanan bant aralığı 3.13 eV’dir.



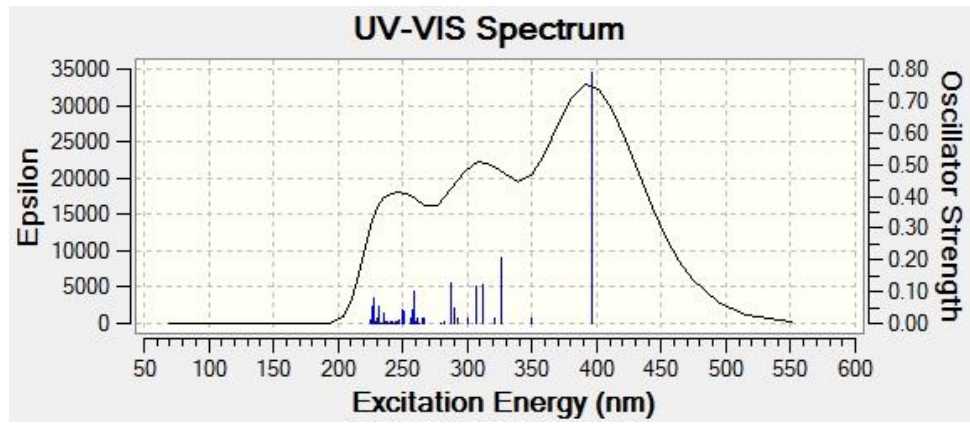
Şekil 4. 34 : 34 numaralı bileşik için geometri optimizasyonu.



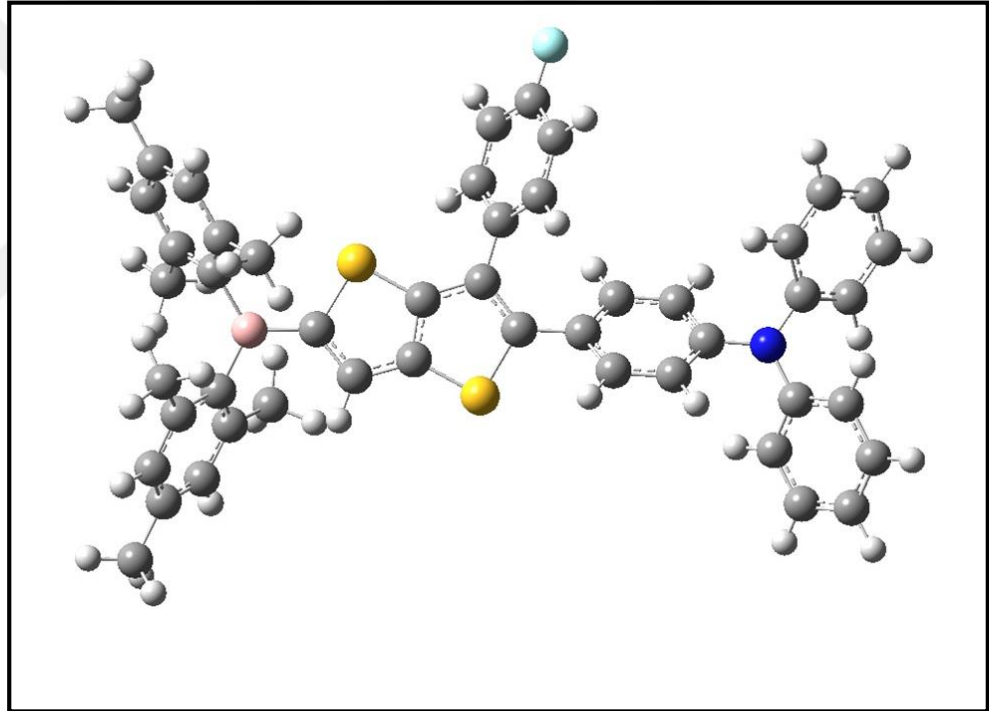
Şekil 4. 35 : 34 numaralı bileşiğin HOMO ve LUMO görünüşleri.

34 numaralı bileşikte HOMO ve LUMO elektron yoğunluğunun TT-Th-TPA ünitesi baskın olmak üzere bütün moleküle dağıldığı görülmektedir. Hesaplamalar sonucu elde edilen UV-Vis grafiğinde ise UV maksimumun 400 nm’ de elde edildiği görülmektedir.

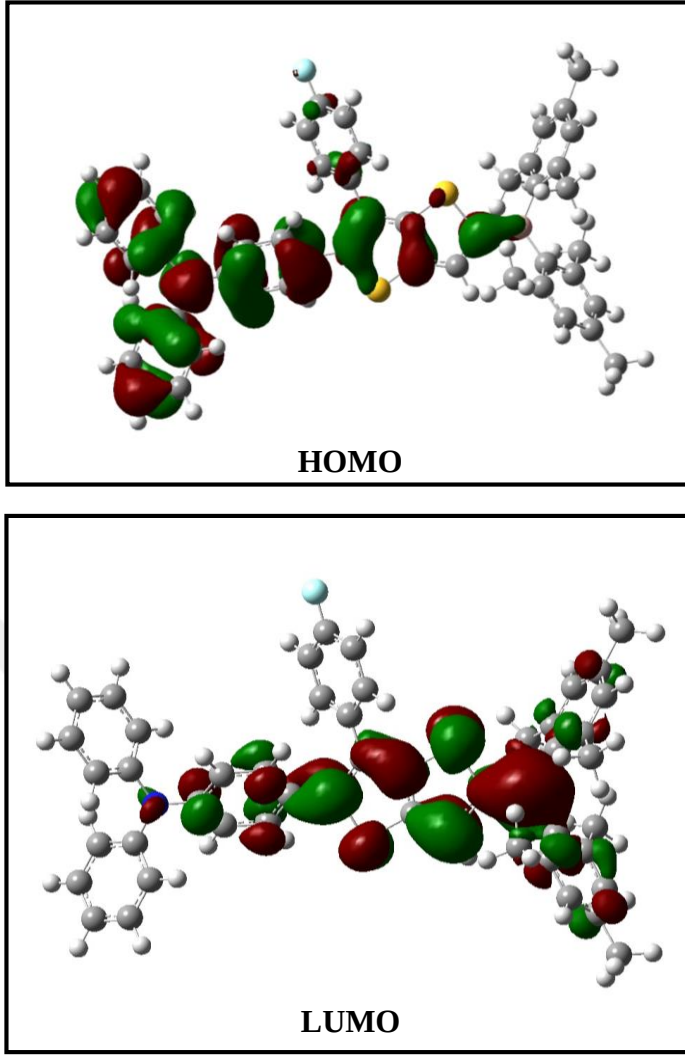
34 ve **31** numaralı bileşikler arasındaki bir tiyofen köprüsü farkının, yani konjugasyon uzunluğu farkının 50 nm’lik bir kaymaya sebep olduğu görülmektedir. Böylelikle, tiyofen köprüsünün konjugasyon uzunluğunu artırıp kırmızı bölgeye kaymaya sebep olduğu da hesaplamalar sonucu kanıtlanmaktadır. Ayrıca, artan konjugasyon ile bant aralığının düştüğü de hesaplamalar ile desteklenmektedir.



Şekil 4. 36 : 34 numaralı bileşiğin hesaplama sonucu elde edilen UV-Vis grafiği. 35 bileşik için yapılmış olan optimizasyon Şekil 4.37’de görülmektedir. Şekil 4.38’de ise HOMO ve LUMO görünümleri bulunmaktadır. Program üzerinden hesaplanan bant aralığı 2.62 eV’dir

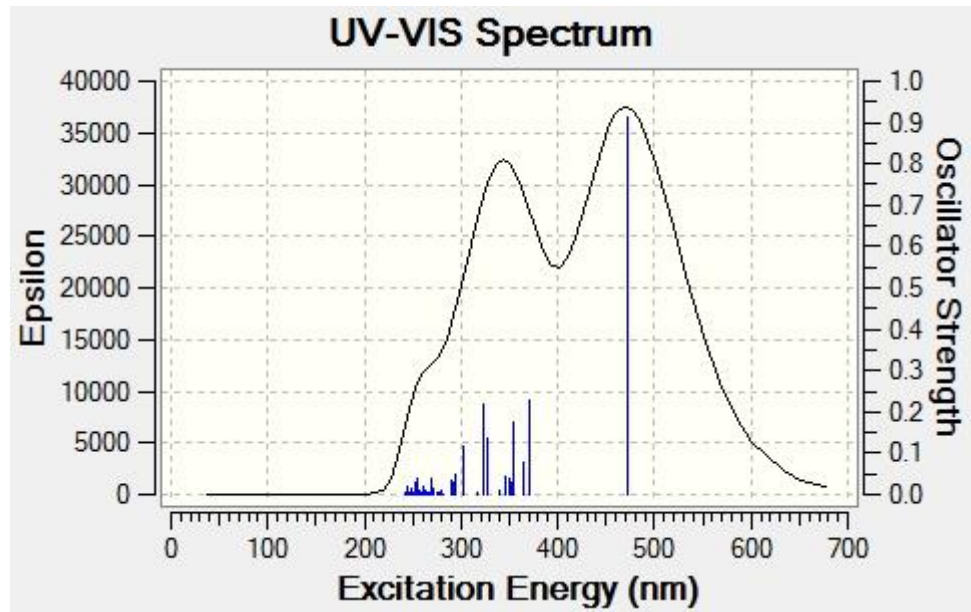


Şekil 4. 37 : 35 numaralı bileşiğin geometri optimizasyonu.

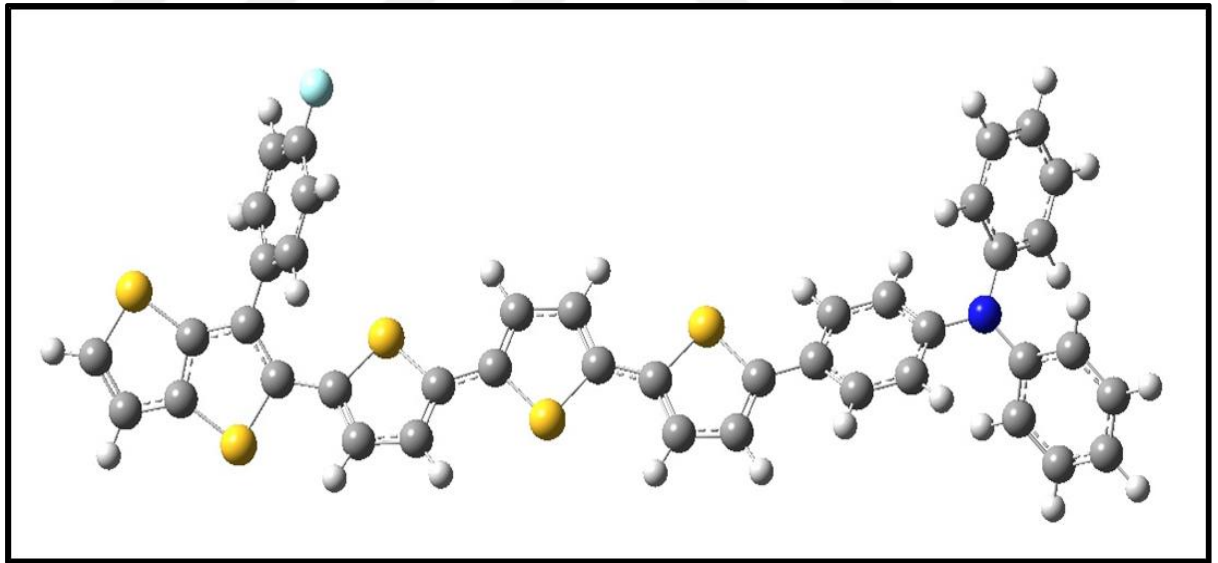


Şekil 4. 38 : 35 numaralı bileşiğin HOMO ve LUMO görünümüleri.

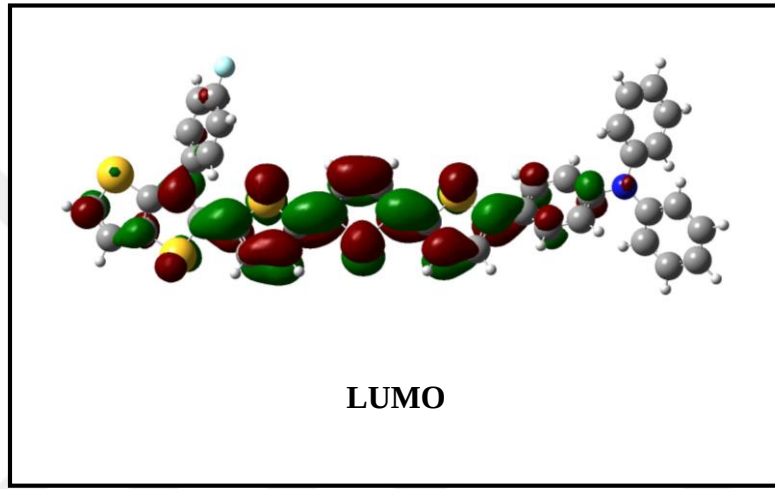
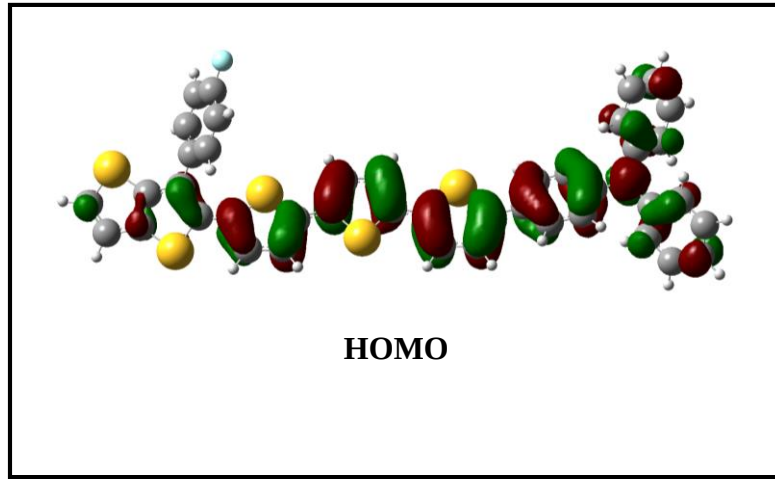
35 numaralı bileşiğin HOMO elektron yoğunluğunun donör TPA ve TT üzerinde olduğu görülmektedir. LUMO elektron yoğunluğunun ise donör TPA'dan akseptör bor mesitil grubuna doğru kaydığı ve TPA üzerindeki yoğunluğun azaldığı görülmektedir. Bu molekül için hesaplanan UV-Vis grafiğine bakıldığında ise, 550 nm civarında bir UV maksimum görülmektedir. Molekülün akseptörsüz hali yani **34** numaralı bileşik ile arada 150 nm'lik bir fark görülmektedir. Yine bu molekül de, donör akseptör sistemlerinin bir arada kullanıldığı zaman kırmızı bölgeye kayma olduğunu desteklemektedir.



Şekil 4. 39 : 35 numaralı bileşik için hesaplama sonucu elde edilen UV-Vis grafiği. **41** bileşik için yapılmış olan optimizasyon Şekil 4.40'da görülmektedir. Şekil 4.41'de ise HOMO ve LUMO görünimleri bulunmaktadır. Program üzerinden hesaplanan bant aralığı 2.29 eV'dur.



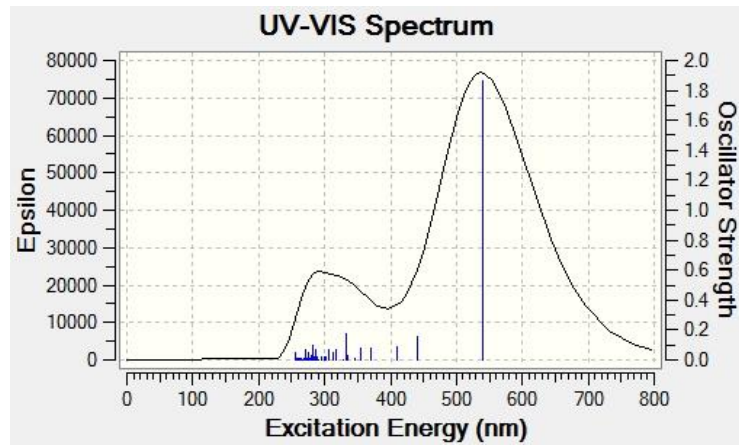
Şekil 4. 40 : 41 numaralı bileşiğin geometri optimizasyonu.



Şekil 4. 41 : 41 numaralı bileşiğin HOMO ve LUMO görünümüleri.

41 numaralı bileşiğin HOMO elektron yoğunluğunun TPA-Tertiyofen ve TT üzerinde olduğu görülmektedir. LUMO elektron yoğunluğunda ise TPA'dan TT'ye doğru bir elektron akışı olduğu, TT'nin fenil süstitüentine de bir akış olduğu görülmektedir.

41 numaralı molekülün hesaplanan UV grafiğine bakıldığı zaman, yapının 550 nm civarında bir maksimum absorpsiyon yaptığı görülmektedir. Elbette ki bu dalgaboyu değerleri tahmini değerlerdi.

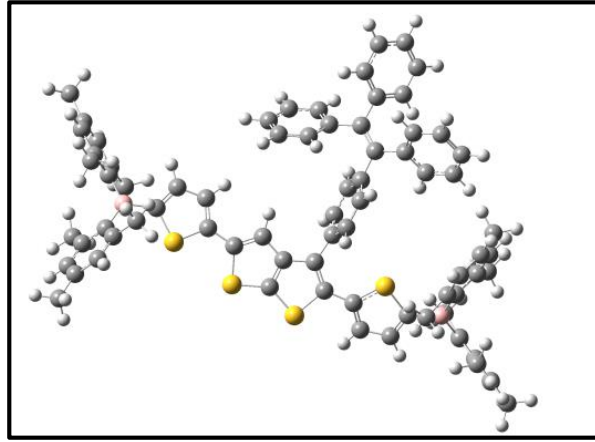


Şekil 4. 42 : 41 numaralı bileşiğin hesaplama sonucu elde edilen UV-Vis grafiği. Sentezlenen moleküllerdeki tiyofen grubunun yarattığı konjugasyon artışıyla, dalga boyunun kırmızı bölgeye kaydığı hesaplanan UV-Vis grafiklerinde görülmektedir. **34, 31** ve **41** numaralı bileşikler kıyaslandığı zaman, dalga boyunun **34** numarada 400 nm, **31** numarada 450 nm, **41** numarada ise 550 nm olduğu ve hesaplamalara göre üç adet tiyofen grubunun tekliden 100 nm daha ileride olduğu görülmektedir.

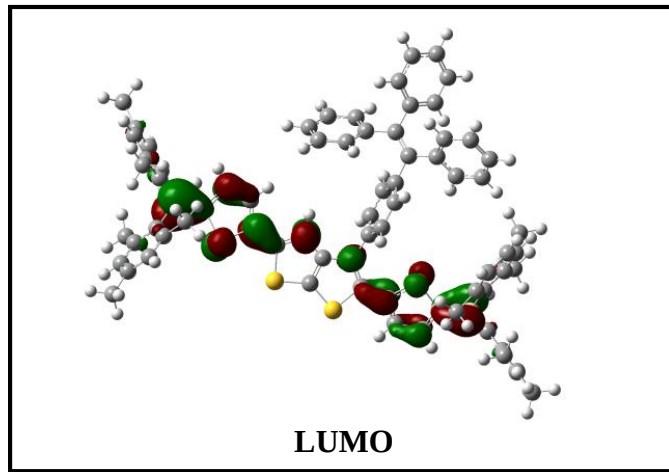
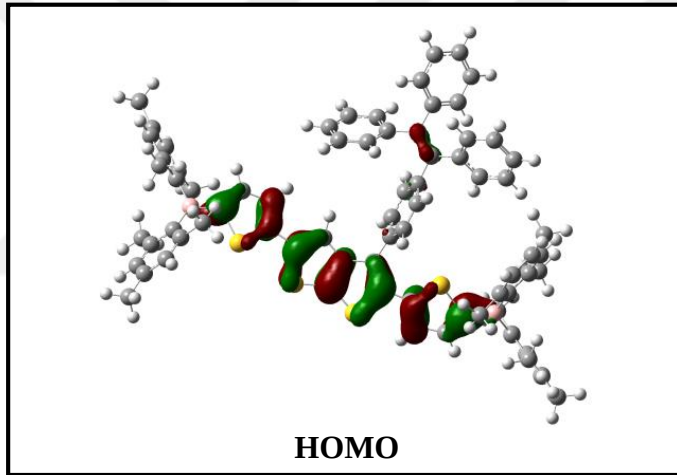
Çizelge 4.2 : Gaussian09 DFT method ile hesaplanan bant aralıkları.

	HOMO (Hartree)	LUMO (Hartree)	BAND ARALIĞI (Hartree)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g (eV)
31	-0.19088	-0.08834	0.10253	-5.19	-2.40	2.79
33	-0.19156	-0.10262	0.08893	-5.21	-2.79	2.42
34	-0.19311	-0.07807	0.11502	-5.25	-2.12	3.13
35	-0.18640	-0.09011	0.09628	-5.07	-2.45	2.62
41	-0.18580	-0.10164	0.08415	-5.10	-2.76	2.29

54 bileşik için yapılmış olan optimizasyon Şekil 4.43'de görülmektedir. Şekil 4.44'de ise HOMO ve LUMO görünümüleri bulunmaktadır. Program üzerinden hesaplanan bant aralığı 3.3 eV'dur.



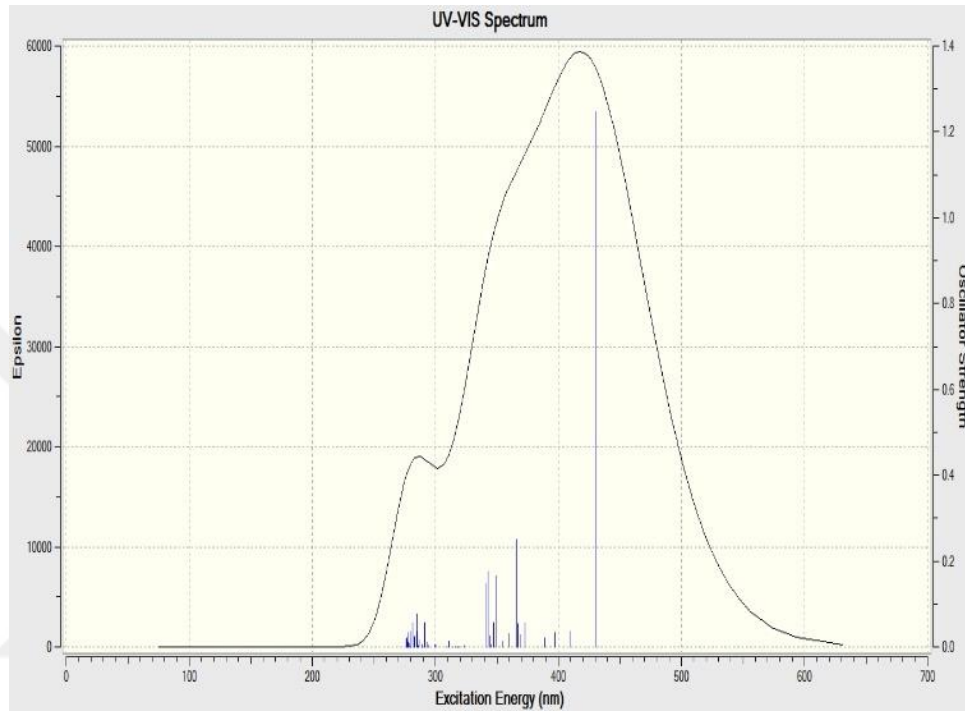
Şekil 4. 43 : 54 numaralı bileşiğin geometri optimizasyonu.



Şekil 4. 44 : 54 numaralı bileşiğin HOMO ve LUMO görünümüleri.

Molekölün HOMO elektron yoğunluğunun tiyenyofen ve tiyofenler üzerine dağıldığı görülmektedir. LUMO elektron yoğunluğunun ise bor gruplarına da dağıldığı görülmektedir. Bu molekülde TPE grubunun konjugasyona etkisi olmadığı da elektron yoğunluğunun o bölgede bulunmamasından açıkça anlaşılmaktadır.

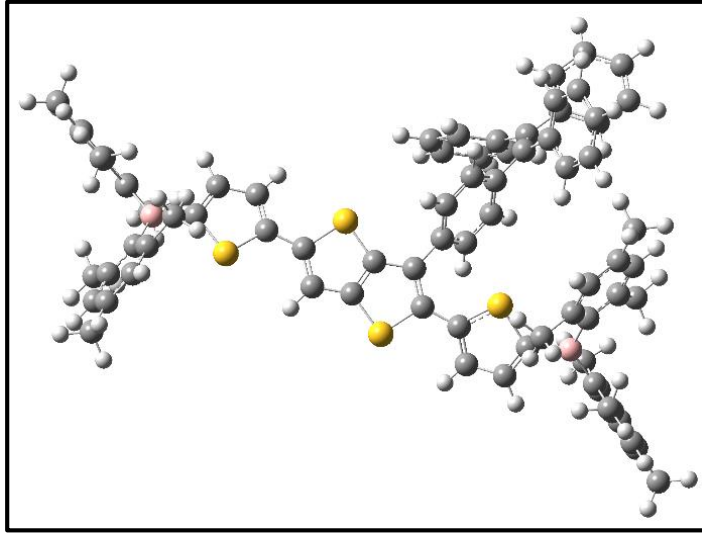
54 numaralı bileşiğin tahmini HOMO–LUMO aralığı ve tahmini UV-Vis spektrumu aşağıdaki grafikte verilmiştir.



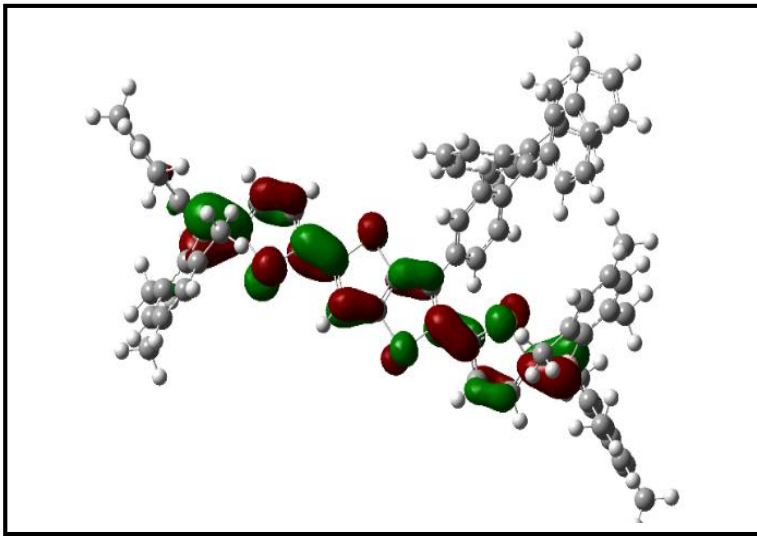
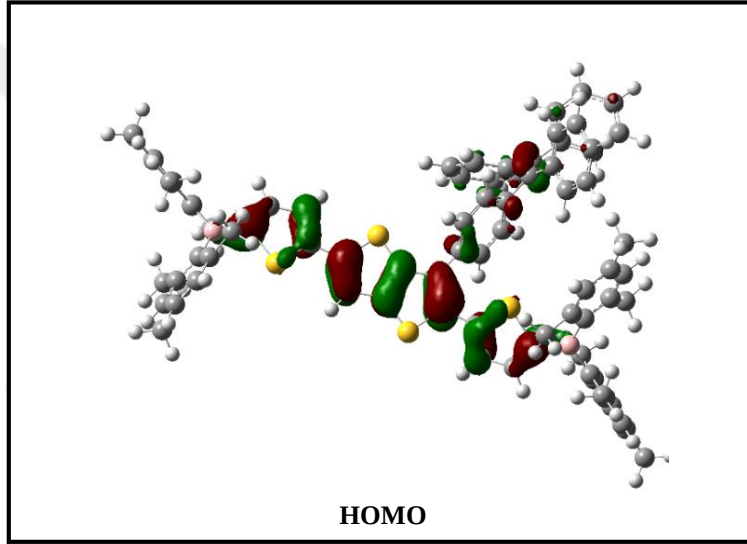
Şekil 4. 45 : 54 numaralı bileşiğin hesaplama sonucu elde edilen UV-Vis grafiği.

$E_g = 3.30$ eV olarak hesaplanmıştır ve uyarılma dalga boyu 420 nm'dir. Yapılan hesaplamalar OLED uygulamaları için uygun olmayan bu moleküllerin güneş hüvrelere için de uygun olmadığını göstermektedir.

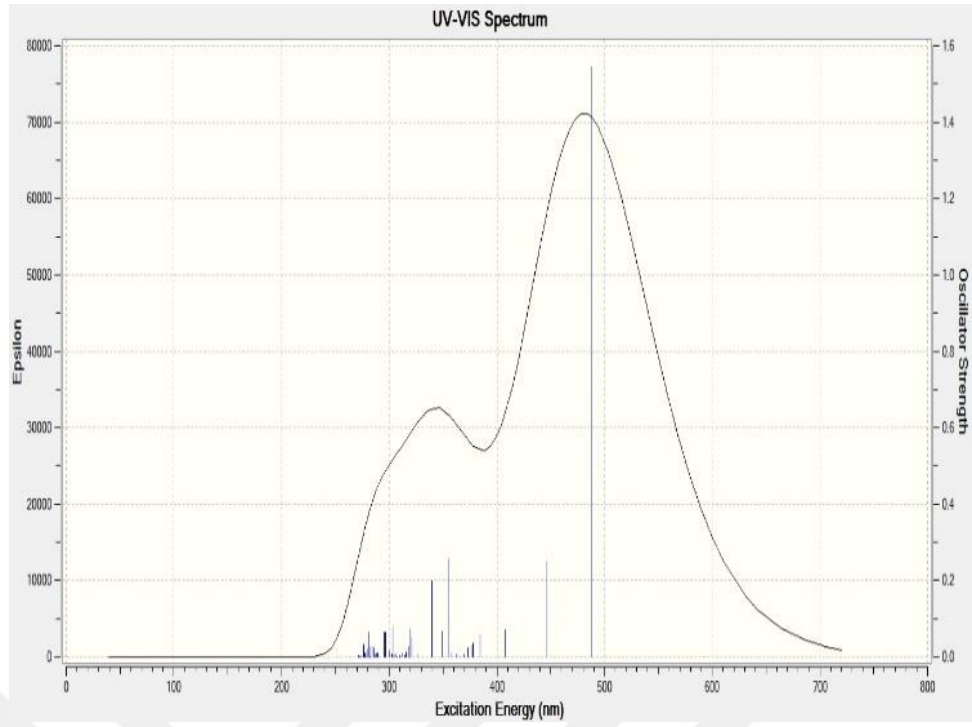
Zıt yönlü molekül için yapılmış olan optimizasyon Şekil 4.46'da görülmektedir. Şekil 4.47'de ise HOMO ve LUMO görüntüleri bulunmaktadır. Program üzerinden hesaplanan bant aralığı 2.94 eV'dur.



Şekil 4. 46 : 62 numaralı bileşiğin geometri optimizasyonu.



Şekil 4. 47 : 62 numaralı bileşiğin HOMO ve LUMO görünümeleri.



Şekil 4. 48 : Hesaplama sonucu elde edilen UV-Vis grafiği.

Yapılan hesaplamalara göre HOMO elektron yoğunluğu tiyofenler ve tiyenyotiyofen üzerinde yoğunlaşıyorken, LUMO elektron yoğunluğu uçlardaki bor gruplarını da içine alacak şekilde tiyenyotiyofen ve tiyofenler üzerinde bulunmaktadır.

Tiyenyotiyofen grubunun kükürt atomlarının zıt yönde bulunduğu bu molekül ile aynı yönde bulunduğu molekülü kıyaslayacak olursak, LUMO elektron dağılımlarında zıt yönlü tiyenyotiyofenin tamamında elektron dağılımı söz konusuyken, aynı yönlü tiyenyotiyofende elektron yoğunluğu kükürtlerin olmadığı tarafta bulunmaktadır. Bu durum da, aynı yönlü molekülün konjugasyonunun tüm TT' de olmadığını, zıt yönlüde ise bütün TT halkasında olduğunu göstermektedir. Bu konjugasyon etkisi, hesaplanan bant aralıkları ile de desteklenmektedir. Aynı yönlü molekülün bant aralığı 3.30 eV olarak hesaplanmış iken, zıt yönlü molekülün bant aralığı 2.94 eV olarak hesaplanmıştır.

Yapılan hesaplamalarda, donör ve akseptör içeren bileşiklerde bant aralığının daha düşük olduğu görülmektedir. Akseptör içeren 35 numaralı bileşiğin bant aralığı 2.62 eV iken, bu bileşiğin akseptörsüz hali, yani 34 numaralı bileşik 3.13 eV'lık bir bant aralığına sahiptir. Aynı durum 33 ve 31 numaralı bileşikler için de geçerlidir.

4.6 Sonuç

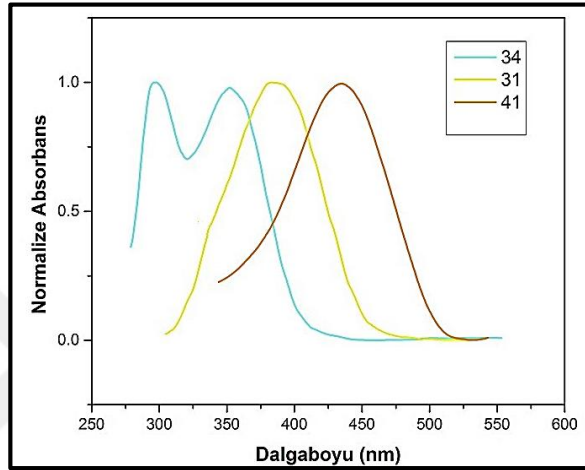
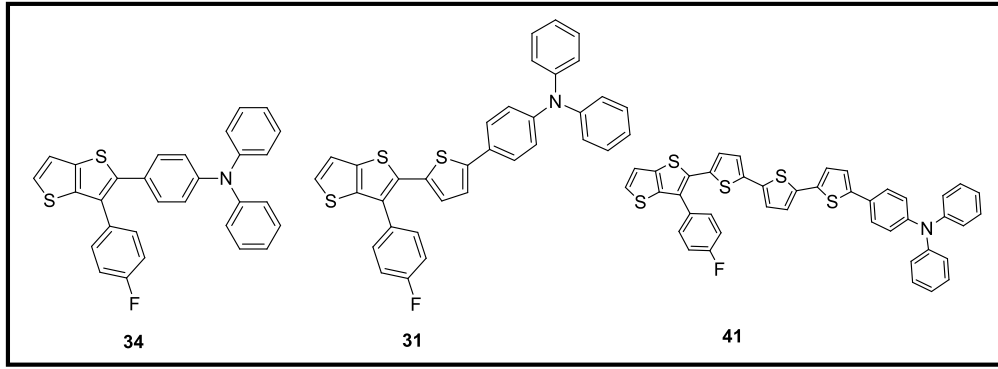
Bu tez kapsamında güneş hücresi ve OLED olması planlanan moleküller sentezlenmiş ve bu moleküllerin optik ve elektronik özellikleri incelenmiştir. Bunlara ek olarak DFT metodu ile moleküllerin tahmini bant aralıkları ve UV-Vis spektrumları hesaplanmıştır.

Tez içerisinde güneş pili olarak tasarlanan moleküllerin yüksek kuvantum verimlerine sahip olmalarından dolayı OLED olarak kullanılmaları kararlaştırıldı. Buna ek olarak, bu moleküllerin UV-Vis grafiklerindeki pik maksimumlarına denk gelen dalgaboylarının güneş pili uygulamaları için gerekli dalgaboyuna yakın olmasından ötürü, güneş pili denemelerinin de yapılması kararlaştırıldı. Özellikle 41 nolu molekülün planlanan bir sonraki aşamasında ideal bir güneş pili mazlemesi elde edileceği düşünülmektedir.

OLED için tasarlanan moleküllerde ise beklenen kuvantum verimleri gözlenemedi. Bu moleküllerin kuvantum verimlerini artırmak amacıyla farklı modifikasyonları tasarlanmış ancak sentezi gerçekleştirilmemiştir.

4.7 Tartışma

Yapılan bu çalışmalar sonucunda florlu moleküllerin tertiyofen yapısı ile güneş pili uygulamalarına daha fazla yaklaştığı görülmektedir. Katı halde 450 nm civarında maksimum absorpsiyon veren bu malzemenin bor mesitil grubu takılmasıyla bant aralığının düşeceği ve daha da uzun dalga boyuna kayacağı düşünülmektedir. Bu amaçla ilerleyen çalışmalarda 41 numaralı moleküle dimesitil bor grubunun takılması planlanmaktadır. Önceki florlu moleküllerde bor mesitil grubunun yaklaşık 30 nm kaymaya sebep olmasından dolayı, bu kayma tertiyofen içeren yapıda da beklenmektedir.



Şekil 4. 49 : 34, 31 ve 41 numaralı bileşiklerin THF içerisinde UV grafikleri kıyaslaması.

OLED cihazları için sentezlenen moleküllerde ise TPE ve TT yapılarından aradaki bir fenil halkasının çıkarılması ile hedeflenen topaklanmaya bağlı emisyonun elde edilebileceği düşünülmektedir ancak henüz bununla ilgili çalışmalar yapılmamıştır.



KAYNAKLAR

- [1] **Mabkhot, Y.N., Al-Majid, A.M., Alamary, A.S., Warad, I., Sedigi, Y.** (2011) *Reactions of Some New Thienothiophene Derivatives*. *Molecules*. **16**:p. 5142-5148.
- [2] **Cinar, E.M., Ozturk, T.** (2015), *Thienothiophenes, Dithienothiophenes, and Thienoacenes: Syntheses, Oligomers, Polymers, and Properties*. *Chem. Rev.* **115**: p. 3036-3140.
- [3] **Sotzing, G.A., Lee, K.** (2002) *Poly(thieno[3,4-b]thiophene): A p- and n-dopable polythiophene exhibiting high optical transparency in the semiconducting state*. *Macromolecules*. **35**(19): p. 7281-7286
- [4] **Tsai, Y., Hong, L., Juang, F., Chen, C.** (2014) *Blue and white phosphorescent organic light emitting diode performance improvement by confining electrons and holes inside double emitting layers*. *Journal of Luminescence*, p. 312-316.
- [5] **Ozturk, T., Ertas, E., Mert, O.** (2007) *Use of Lawesson's Reagent in Organic Syntheses*. *Chem. Rev.* **107**: p. 5210-5278.
- [6] **Entwistle, C.D., Marder, T.B.** (2004) *Application of Three Coordinate Organoboron Compounds and Polymers in Optoelectronics*. *Chemistry of Materials*. **16**: p. 4574-4585
- [7] **Glogowski, M., Williams, J.**(1981) *Boron Chemistry: 15. Determination of the Hammett Substituent Constant for the p-Dimesitylboryl Group*. *Journal of Organometallic Chemistry*. **218**: p. 137-146.
- [8] **Hungshin, F. , Yi-Ming, C., Pi-Tai, C., Yun, C.** (2011) *Feeling Blue? Blue phosphorus for OLEDs*. *Materials Today* , **14**(10): p. 472-479.
- [9] **Mei, J., Leung, N.L.C., Kwak, R.T.K., Lam, J.W.Y., Tang, B.Z.** (2015), *Aggregation-Induced Emission: Together We Shine, United We Soar!.* *Chemical Reviews*. **111**(21): p. 11718-11940.
- [10] **Neamen, D.A.** (2001) *Electronic Circuit Analysis and Design*. (2nd ed.) United States: Mc Graw Hill Education
- [11] **Yang, P., Sun, P., Mai, W.** (2016) *Electrochromic energy storage devices*. *Materials Today*. **19**(7): p. 394-402.
- [12] **Granquist, C.G.** (2005) *Electrochromic Devices*. *Journal of European Ceramic Society*, **25**(12): p. 2907-2912.
- [13] **Wang, F., Wang, Y.** (2013) *Development ant utilization of integral thin film capasitors*. *Procedia Environmental Sciences*. **18**: p. 871-874
- [14] **Mastragostino, M.e.a.** (2001), *New trendsin elektrochemical supercapacitors*. *Journal of Power Sources*. **74**: p. 99.

- [15] **Cheng, Y., Yang, S.H., Hsu, C.** (2009) *Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications*. Chemical Reviews. **109**(11): p. 5868-5923.
- [16] **Akman, E., Akın, S., Karanfil, G., Sönmezoğlu, S.** (2013) *Organik Güneş Pilleri*. Trakya University Journal of Engineering Sciences, **14**(1): p. 1-30.
- [17] **Price, S.C., Stuart, A.C., Yang, L., Zhou, H., You, W.** (2011) *Fluorine Substituted Conjugated Polymer of Medium Band Gap Yields 7% Efficiency in Polymer-Fullerene Solar Cells*. Journal of American Chemical Society. **133**(12): p. 4625-4631.
- [18] **Günes, S., Neugebauer, H., Sariciftci, N.S.** (2007) *Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells*. Chem. Rev. **107**, 1324-1338.
- [19] **Han, S., Kim, H., Jung, D., Kim, J., Cho, B., Cho, S.** (2015) *Polarity Effect of Exterior Chains on Self-Assembled Structure and Aggregation Mechanism of Tetraphenylethene Derivatives in THF/Water Mixtures*. The Journal of Physical Chemistry. **119**(28): p. 16223-16229.
- [20] **He, Z., Zhong, C., Huang, X., Wong, W., Wu, H., Chen, L., Su, S., Cao, Y.** (2011) *Simultaneous Enhancement of Open-Circuit Voltage, Short-Circuit Current Density, and Fill Factor in Polymer Solar Cells*. Advanced Materials. **33**(40): p. 4636-4643.
- [21] **Genet, J.P., Savignas, M.** (1999) *Recent Developments of Palladium (0) Catalyzed Reaction in Aqueous Medium*. Journal of Organometallic Chemistry. **576**: p. 305-317.
- [22] **Smith, G.B., Dezeny, G.C., Hughes, D.L., King, A.O., Verhoeven, T.R.** (1994) *Mechanistic Studies of the Suzuki Cross-Coupling Reaction*. Journal of Org. Chem., **59**(26) : p. 8151-8156.
- [23] **Smith, G.B., Dezeny, G.C., Hughes, D.L., King, A.O., Verhoeven, T.R.** (1994) *Mechanistic Studies of the Suzuki Cross-Coupling Reaction*. J. Org. Chem., 1994. **59**(26): p. 8151-8156.
- [24] **Farina, V., Krisnamurthy, V., Scott, W.J.** (2004), *The Stille Reaction*. Organic Reaction, John Wiley & Sons.
- [25] **Genet, J.P.** (1999), Savignag, M., *Recent Developments of Palladium(0) Catalyzed Reaction in Aqueous Medium*. Journal of Organometallic Chemistry. **576**: p. 305-317.
- [26] **Yang, J., Huang, J., Li, Q., Li, Z.** (2016) *Blue AIEgens: approaches to control the intramolecular conjugation and the optimized performance of OLED devices*. Journal of Materials Chemistry C. **4**: p. 2663-2684
- [27] **Wang, N., Chen, Z., Wei, W., Jiang, Z.** (2013) *Fluorinated Benzothiadiazole-Based Conjugated Polymers for High-Performance Polymer Solar Cells Without Any Processing Additives or Post treatments*. Journal of American Chemical Society. **135**(45): p. 17060-17068.
- [28] **Jia, J., Xue, P., Lu, R.** (2016) *Stimuli response fluorescence behaviours of dimethyl boron functionalized with tetraphenylethylene*. Tetrahedron Letters. **57**(23): p. 2544-2548.
- [29] **Hou, J., Chen, H., Zhang, S., Chen, R.I., Yang, Y., Wu, Y., Li, G.** (2009) *Synthesis of a Low Band Gap Polymer and Its Application in Highly*

Efficient Polymer Solar Cells. Journal of American Chemical Society. **131**(43): p. 15586–15587.

- [30] Kawashina, K., Fukuhara, T., Suda, Y., Suzuki, Y., Koganezawa, T., Yoshida, H., Ohkita, H., Osaka, I., Takimya, K. (2016) *Implication of Fluorine Atom on Electronic Properties, Ordering Structures, and Photovoltaic Performance in Naphthobisthiadiazole-Based Semiconducting Polymers*. Journal of American Chemical Society. **138**(32): p. 10265-10275.
- [31] Turkoglu, G., Cinar, M.E., Buyruk, A., Tekin, E., Mucur, S.P., Kaya, K., Ozturk, T. (2016) *Novel Organoboron compounds derived from thieno[3,2-b]thiophene and triphenylamine units for OLED devices*. Journal of Materials Chemistry C. **4**: p. 6045-6053.
- [32] Dong, Y.Q., Lam, J.W.Y., Tang, B.Z. (2015) *Mechanochromic Luminescence of Aggregation-Induced Emission Luminogens*. The Journal of Physical Chemistry Letters. **6**(17): p. 3429-3436.
- [33] Doi, H., Kinoshita, M., Okumoto, K., Shirota, Y. (2003) *A Novel Class of Emitting Amorphous Molecular Materials with Bipolar Character for Electroluminescence*. Chemistry of Materials. **15**(5): p. 1080-1089.
- [34] Yin, S., Shuai, Z., Wang, Y. (2003) *A Quantitative Structure-Property Relationship Study of the Glass Transition Temperature of OLED Materials*. Journal of Chemical Information and Modeling. **43**(3): p. 970-977.
- [35] Steiner, F., Bage, S., Vogelsang, J., Lupton, J.M. (2015) *Spontaneous Fluctuations of Transition Dipole Moment Orientation in OLED Triplet Emitters*. The Journal of Physical Chemistry Letters. **6**(6): p. 999-1004.
- [36] Stuart, A.C., Tumbleston, J.R., Zhou, H., Li, W., Liu, S., Ade, H., You, W. (2013) *Fluorine Substituents Reduce Charge Recombination and Drive Structure and Morphology Development in Polymer Solar Cells*. Journal of American Chemical Society. **135**(5): p. 1806-1815.
- [37] Li, Y. (2012) *Molecular Design of Photovoltaic Materials for Polymer Solar Cells: Toward Suitable Electronic Energy Levels and Broad Absorption*. Accounts of Chemical Research. **45**(5): p. 723-733.
- [38] Albrecht, S., Janietz, S., Schindler, W., Frisch, J., Kurpiers, J., Kniepert, J., Inal, S., Pingel, P., Fostiropoulos, K., Koch, N., Neher, D. (2012) *Fluorinated Copolymer PCPDTBT with Enhanced Open-Circuit Voltage and Reduced Recombination for Highly Efficient Polymer Solar Cells*. Journal of American Chemical Society. **134**(36): p. 14932-14944
- [39] Venkataraman, A. (2015) *Pseudocapacitors for Energy Storage*. Dissertations and Theses. doi: 10.15760/etd.2483
- [40] Qui, C., Chen, H., Wang, M., Kwak, H.S. (2002) *Dopant Emission Mechanism and the Effects of Host Materials on the Behaviour of Doped Organic Light Emitting Diodes*. IEE Transactions on electron devices. **49**(9): p. 1540-1544.

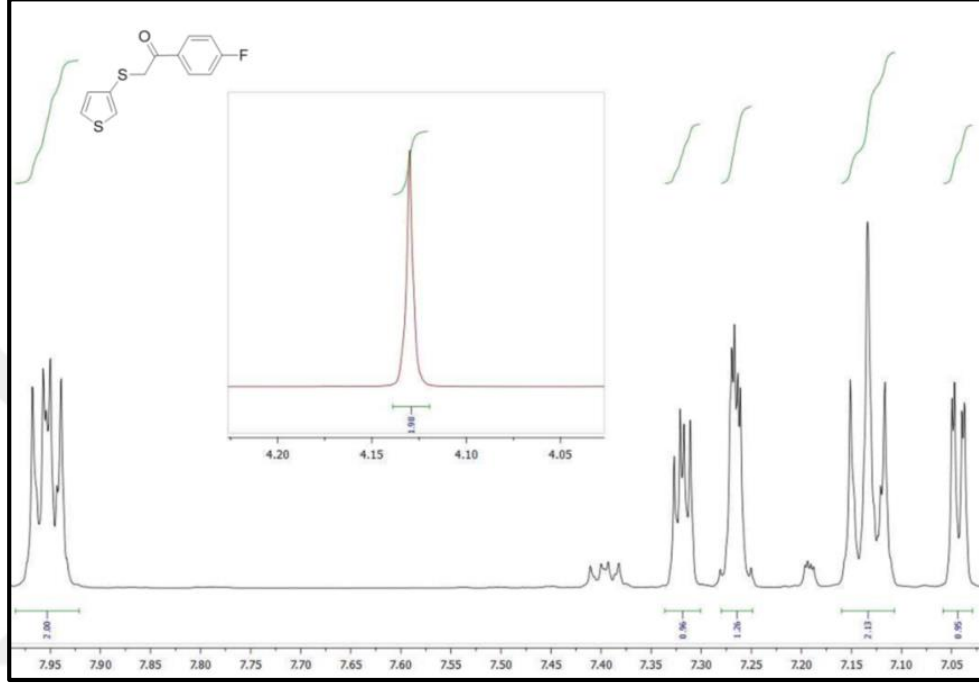
- [41] He, M., Li, M., Sorensen, M.L., Zhang, F., Hancock, R.R., Fong, H.H., Pozdin, V.A., Smilgies, D., Malliaras, G.G. (2009) *Alkylsubstituted Thienothiophene Semiconducting Materials*. Journal of American Chemical Society. **131**(33): p. 11930-11938.
- [42] Liang, Y., Xu, Z., Xia, J., Tsai, S., Wu, Y., Li, G., Ray, C., Yu, L. (2010) *For the Bright Future-Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells with Power Conversion Efficiency of 7.4%*. Advanced Materials. **22**(20): p. 135-138.
- [43] Zhan, X., Yang, M., Yuan, L., Gang, Y., Xie, Y., Peng, Q., Ye, S., Li, Q., Li, Z. (2016) *Prying into the limit of CIE value for TPE-based blue AIEgens in organic light-emitting diodes*. Dyes and Pigments. **128**: p. 60-67.
- [44] Scharber, M.C., Sariciftci, N.S. (2013) *Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells*. Progress in Polymer Science. **38**: p. 1929-1940.
- [45] 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.
- [46] Li, Y., Liu, J., Zhao, Y., Cao, Y. (2017) *Recent advancement of high efficient donor-acceptor type blue small molecule applied for OLEDs*. Materials Today, <http://dx.doi.org/10.1016/j.mattod.2016.12.003>
- [47] Cordovilla, C., Bartolome, C., Ilarduya, J.M., Espinet, P. (2015) *The Stille Reaction, 38 Years Later*. ACS Catalysis. **5**(5): p. 3040-3053.
- [48] Gao, P., Tsao, H.N., Gratzel, M., Nazeeruddin, M.K. (2012) *Fine-tuning the Electronic Structure of Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells*. Organic Letters. **14**(17): p. 4330-4333.
- [49] Zhang, X., Köhler, M., Matzger, A.J. (2004) *Alkyl-Substituted Thieno[3,2-b]thiophene Polymers and Their Dimeric Subunits*. Macromolecules. **37**(17): p. 6306-6315.
- [50] Brabec, C.J., Heeney, M., McCulloch, I., Nelson, J. (2011) *Influence of blend microstructure on bulk heterojunction organic photovoltaic performance*. Chemical Society Reviews. **40**: p. 1185-1199.
- [51] Kotha, S.L., K. Kashiniath, D. (2002) *Recent Applications of the Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reaction in Organic Synthesis*. Tetrahedron **58**: p. 9633.
- [52] Cinar, E.M., Ozturk, T. (2015) *Thienothiophenes, Dithienothiophenes, and Thienoacenes: Syntheses, Oligomers, Polymers, and Properties*. Chem. Rev, 2015. **115**: p. 3036 – 3140.
- [53] Chen, L., Hong, Z., Li, G., Yang, Y. (2009) *Recent Progress in Polymer Solar Cells: Manipulation of Polymer:Fullerene Morphology and the Formation of Efficient Inverted Polymer Solar Cells*. Advances Materials. **21**(14-15): p. 1434-1449.
- [54] Wang, H., Zhao, E., Lam, J.W.Y., Tang, B.Z. (2015) *AIE Luminogens: emission brightened by aggregation*. Materials Today, **18**(7): p. 365-377.

- [55] **Kotha, S.L., K. Kashiniath, D.**(2002) *Recent Applications of the Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reaction in Organic Synthesis*. Tetrahedron. 58: p. 9633.
- [56] **Otsubo, T., Kono, Y., Hozo, N., Miyamoto, H., Aso, Y., Ogura, F., Tanaka, T., Sawada, M.**(1993) *Syntheses, structures and properties of 2,3,6,7-tetrathiabenz[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): p. 2033-2041.
- [57] **Lee, T.D., Ebong, A.U.** (2017) *A review of thin film solar cell technologies and challenges*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, **70**: p. 1286-1297.
- [58] **Zhang, Y., Li, J., Tang, B.Z., Wang, K.S** (2014) *Aggregation Enhancement on Two-Photon Optical Properties of AIE-Active D-TPE-A Molecules*. Journal of Physical Chemistry. **118**: p. 26981-26986.
- [59] **Sharma, S., Siwach, B., Ghoshal, S.K., Mohan, D.** (2017) *Dye sensitized solar cells: From genesis to recent drifts*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, **70**: p. 529-537.
- [60] **Zhou, H., Yang, L., Price, S.C., Knight, K.J., You, W.** (2010) *Enhanced Photovoltaic Performance of Low-Bandgap Polymers with Deep LUMO Levels*. Angewandte Chemie. **49**(43): p. 7992-7995.
- [61] **Litvinov, V.P.** (2006) *The Chemistry of Thienothiophenes*. Advances in Heterocyclic Chemistry. **90**: p. 125–203. doi: 10.1016/50065-2725(05)9002-0.
- [62] **Latini, G., Tan, L.W., Cacialli, F., Silva, S.R.P.** (2012) *Superficial fluoropolymer layers for efficient light-emitting diodes*. Organic Electronics. **13**(6): p. 992-998.
- [63] **Liu, P.,Zhang, K., Liu, F.,Jin, Y., Liu, S., Russel, T.P., Yip, H., Huang, F., Cao, Y.** (2014) *Effect of Fluorine Content in Thienothiophene-Benzodithiophene Copolymers on the Morphology and Performance of Polymer Solar Cells*. Chemistry of Materials. **26**(9): p. 3009-3017.
- [64] **Huang, F., Chen, K., Yip, H., Hau, S.K., Acton, O., Zhang, Y., Luo, J., Jen, A.K.Y.** (2009) *Development of New Conjugated Polymers with Donor- π -Bridge-Acceptor Side Chains for High Performance Solar Cells* . Journal of American Chemical Society. **131**(99): p. 13886-13887.
- [65] **Dreschel, J., Mannig, B., Kozłowski, F., Gebeyehu, D., Werner, A., Koch, M., Leo, K., Pfeiffer, M.** (2004) *High efficiency organic solar cells based on single or multiple PIN structures*. Thin Solid Films. 451: p. 515-517
- [66] **Sevinis, E.B.,** (2014) *Ditiyeno[3,-b;3',2'-d]tiyofen-Bor içeren Donor Akseptör Sistemlerin Sentezleri ve Özellikleri*, in Kimya. İstanbul Teknik Üniversitesi: Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [67] **Li, Z., Wu, Z., Jiao, B., Liu, P., Wang, D., Hou, X.** (2012) *Novel 2,4-difluorophenyl functionalized arylamine as hole-injecting/hole-*

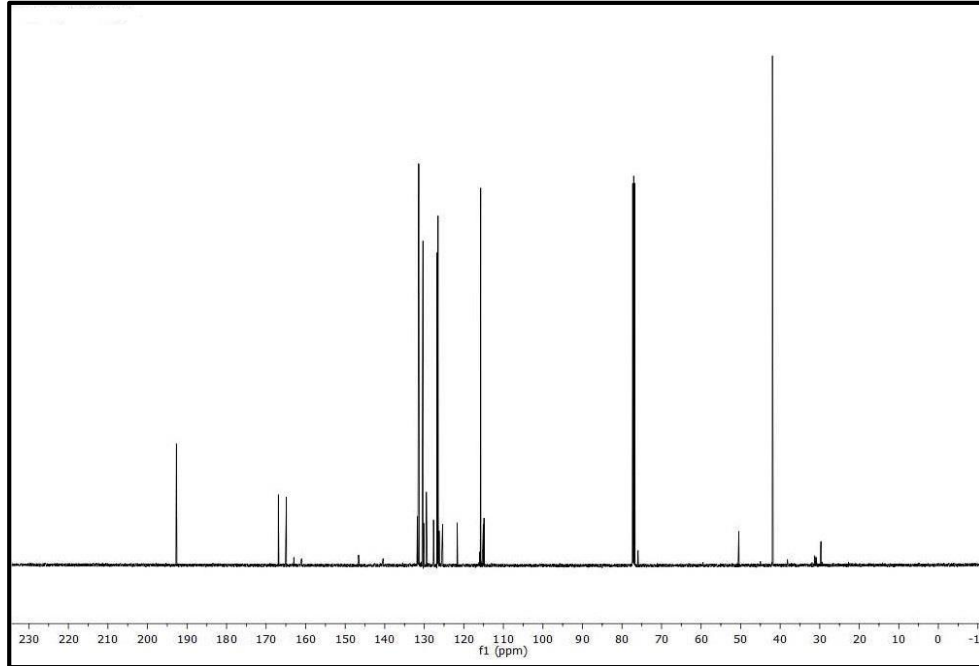
transporting layers in organic light-emitting devices. Chemical Physics Letters. **527**: p. 36-41.



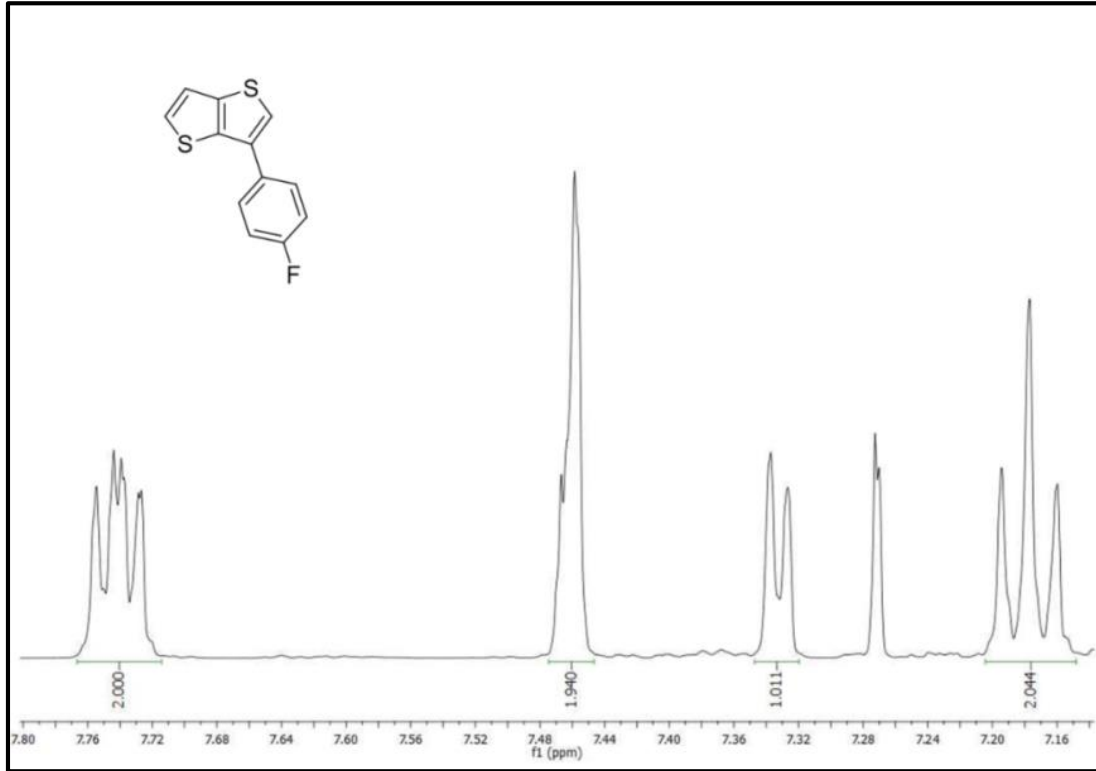
EKLER



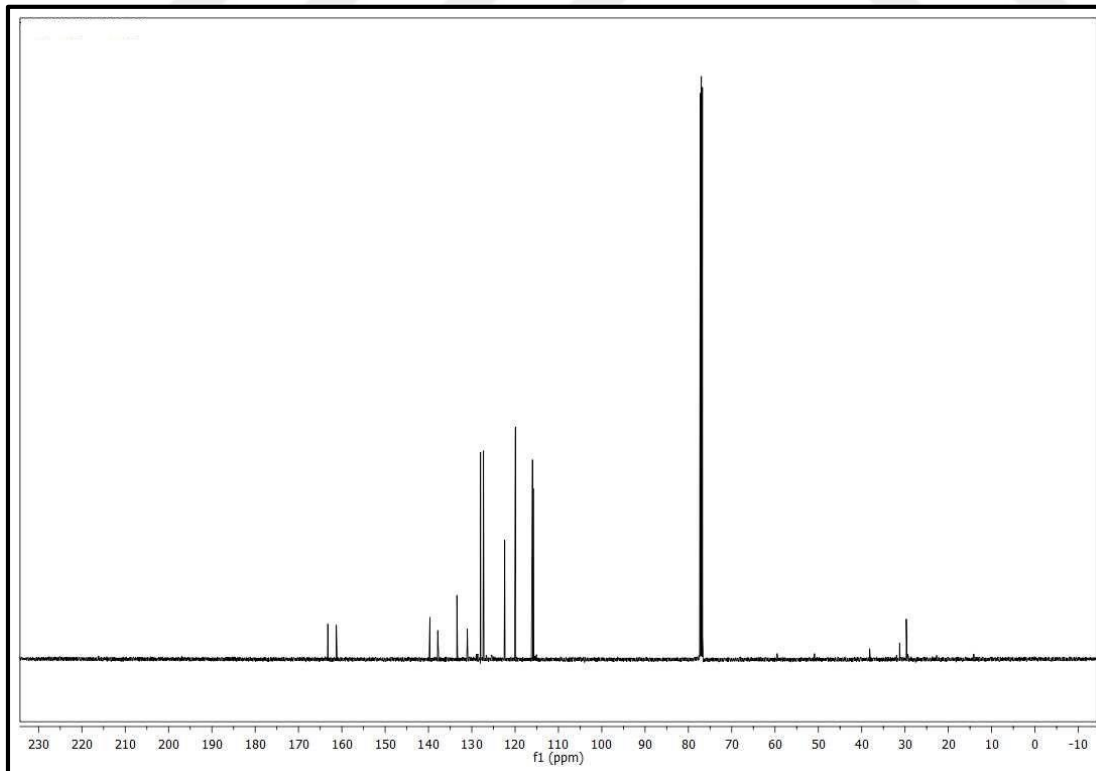
Şekil A. 1 : 22 numaralı molekül için CDCl₃ ile ¹H NMR.



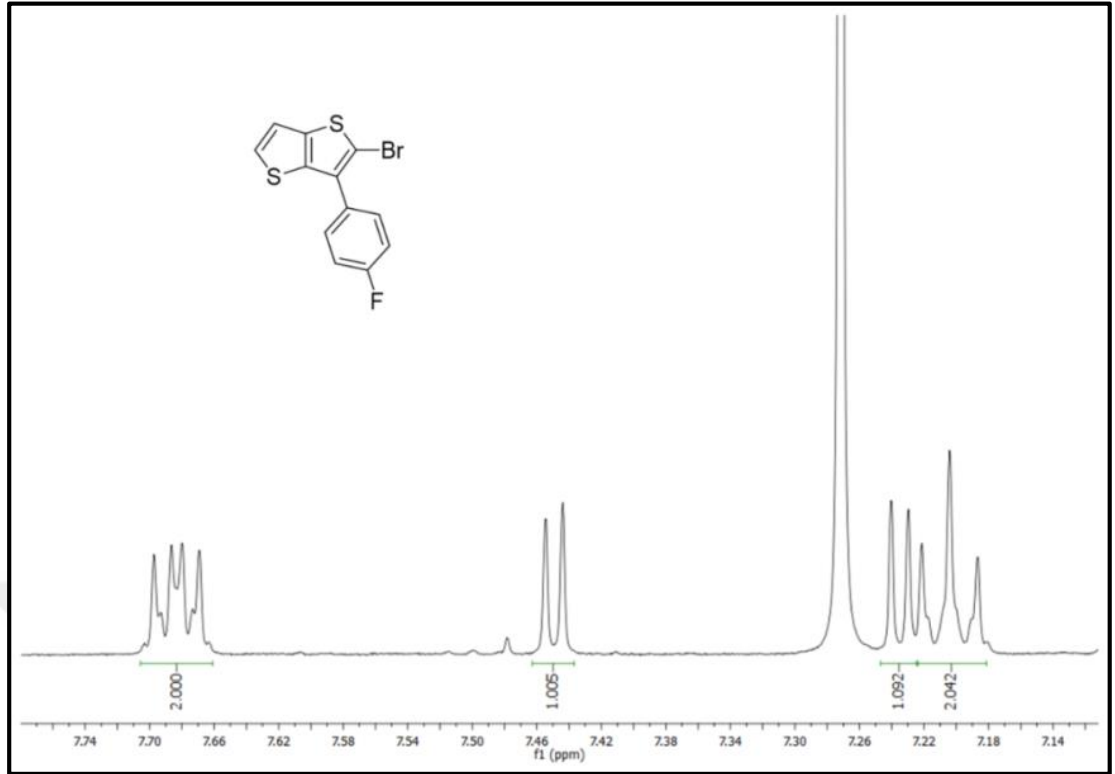
Şekil A. 2 : 22 numaralı molekül CDCl₃ ile ¹³C NMR.



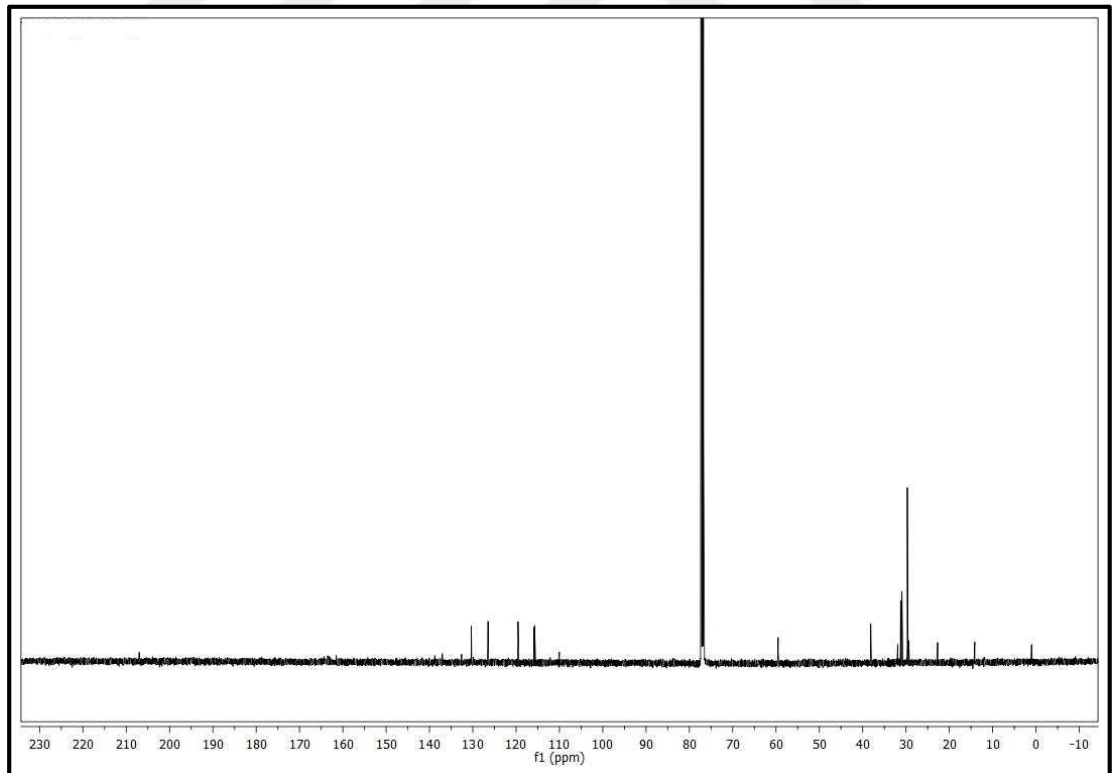
Şekil A. 3 : 23 numaralı molekül CDCl₃ içinde ¹H NMR.



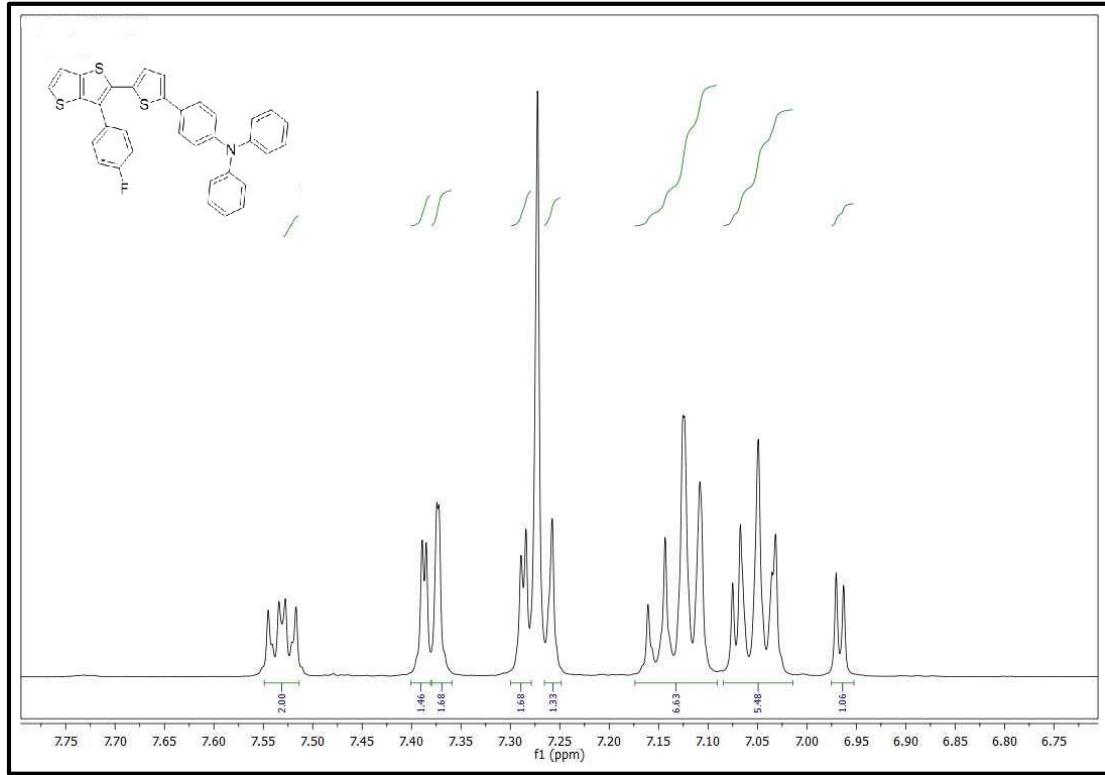
Şekil A. 4 : 23 numaralı molekül için CDCl₃ içinde ¹³C NMR.



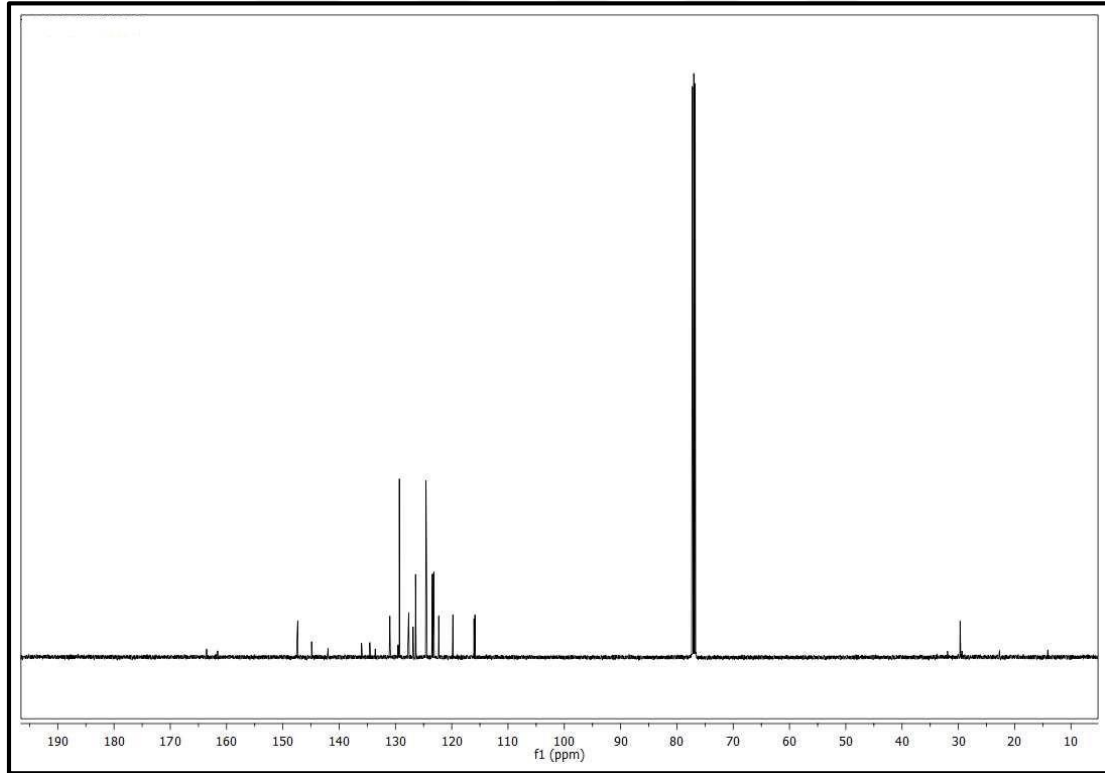
Şekil A. 5 : 24 numaralı molekül için CDCl₃ ile ^1H NMR.



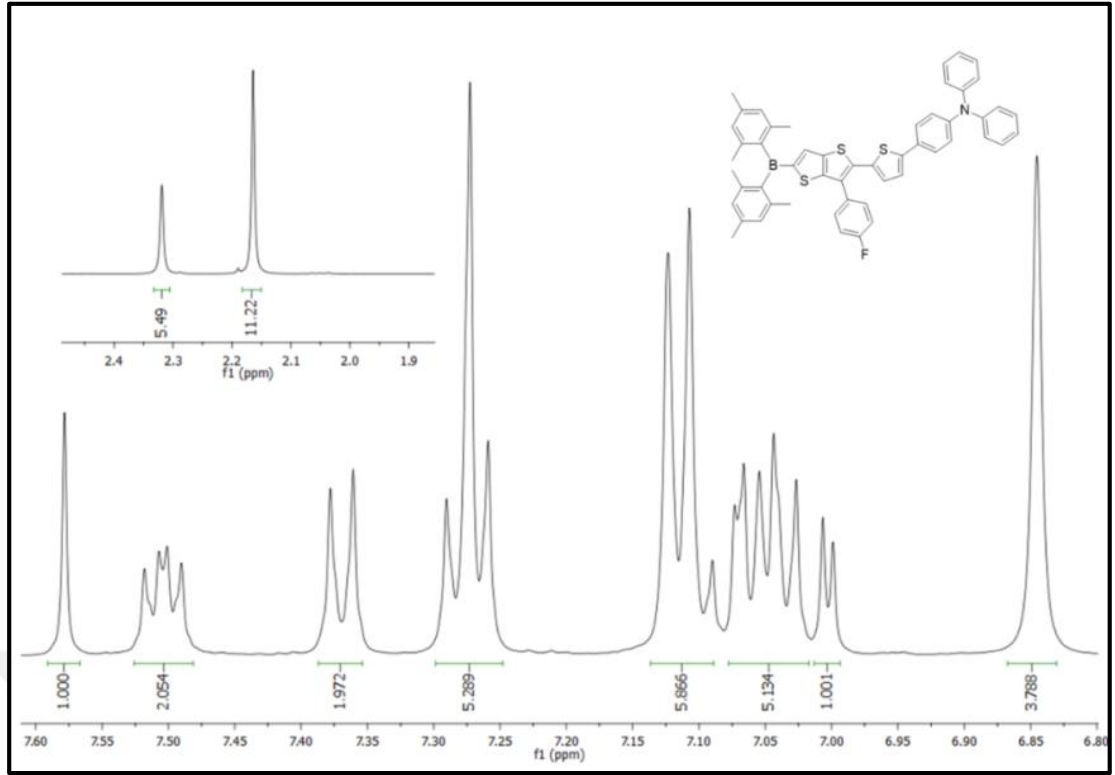
Şekil A. 6 : 24 numaralı molekül için CDCl₃ içinde ^{13}C NMR.



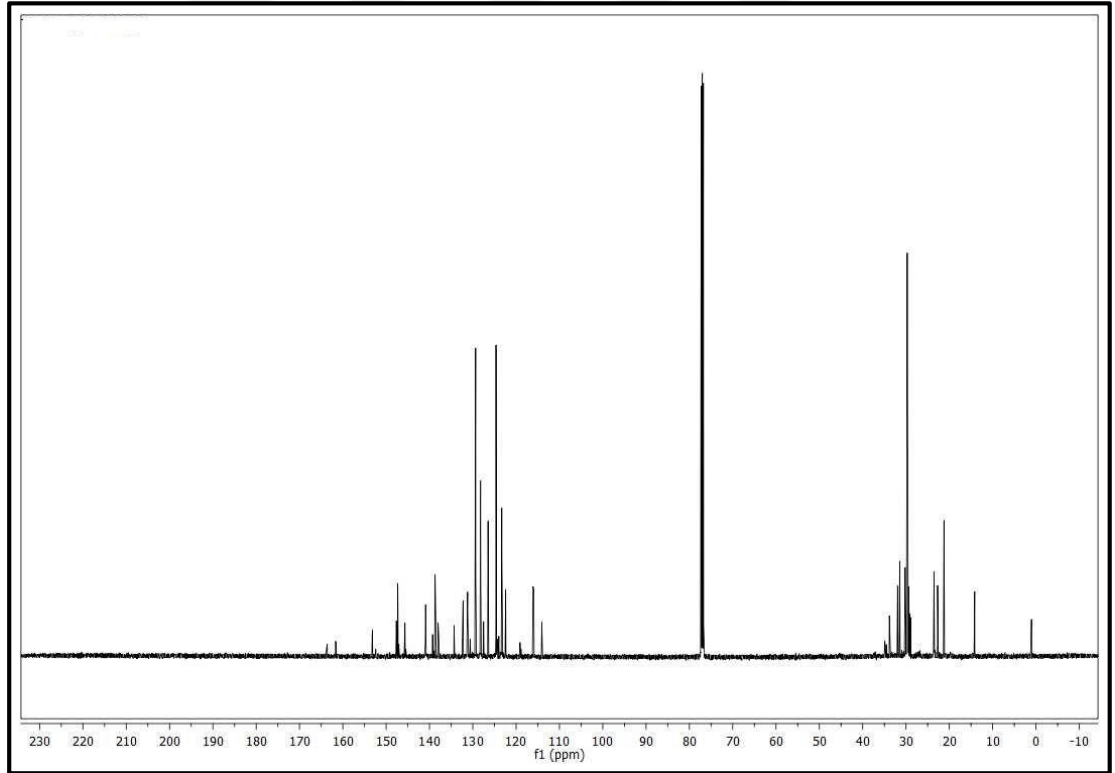
Şekil A. 7 : 31 numaralı molekül için CDCl₃ içinde ¹H NMR.



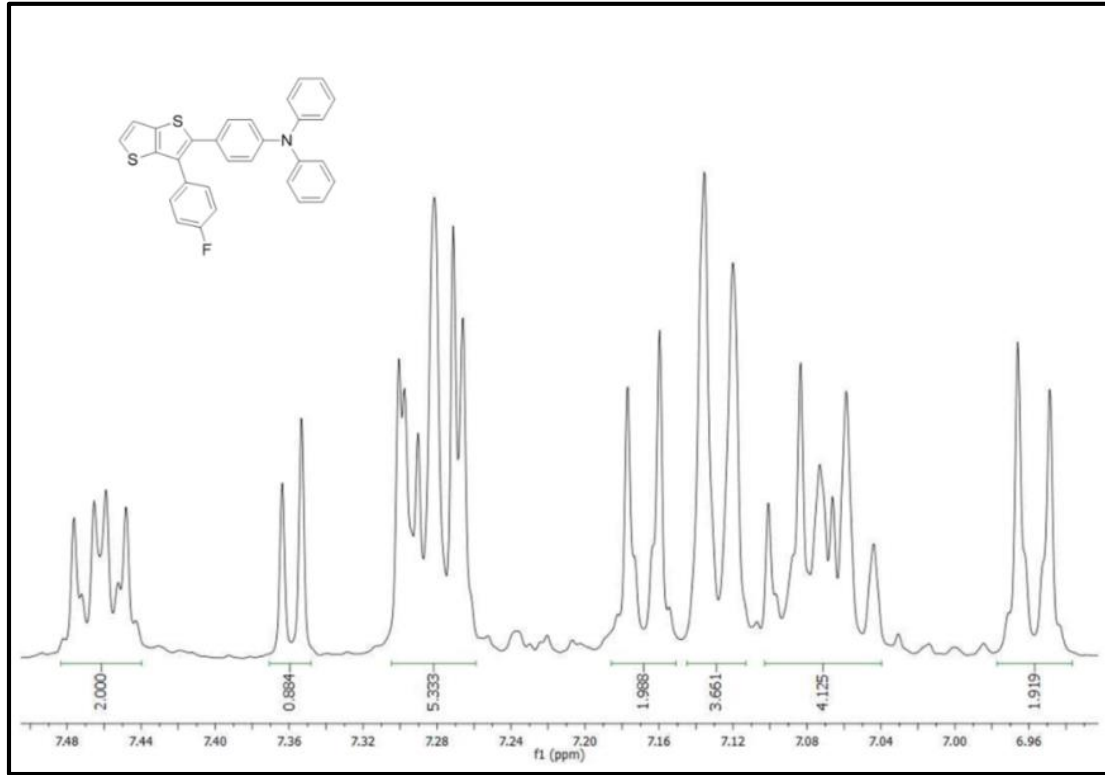
Şekil A. 8 : 31 numaralı molekül için CDCl₃ içinde ¹³C NMR.



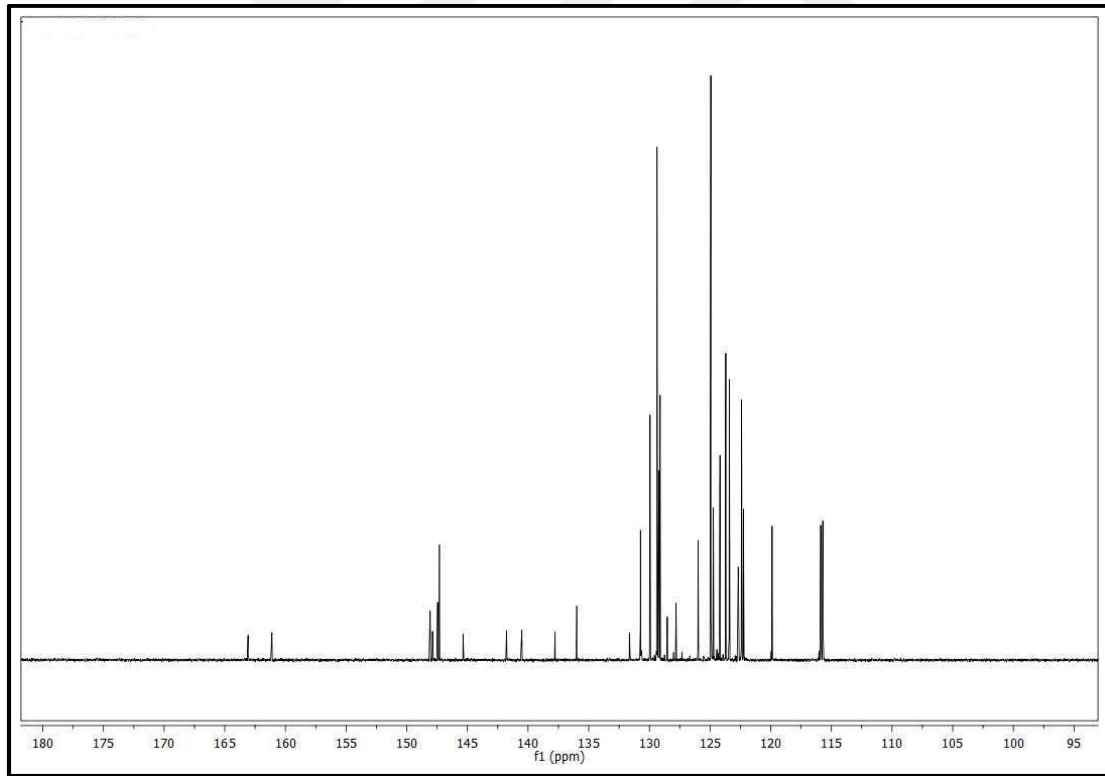
Şekil A. 9 : 33 numaralı molekül için CDCl₃ içinde ¹H NMR.



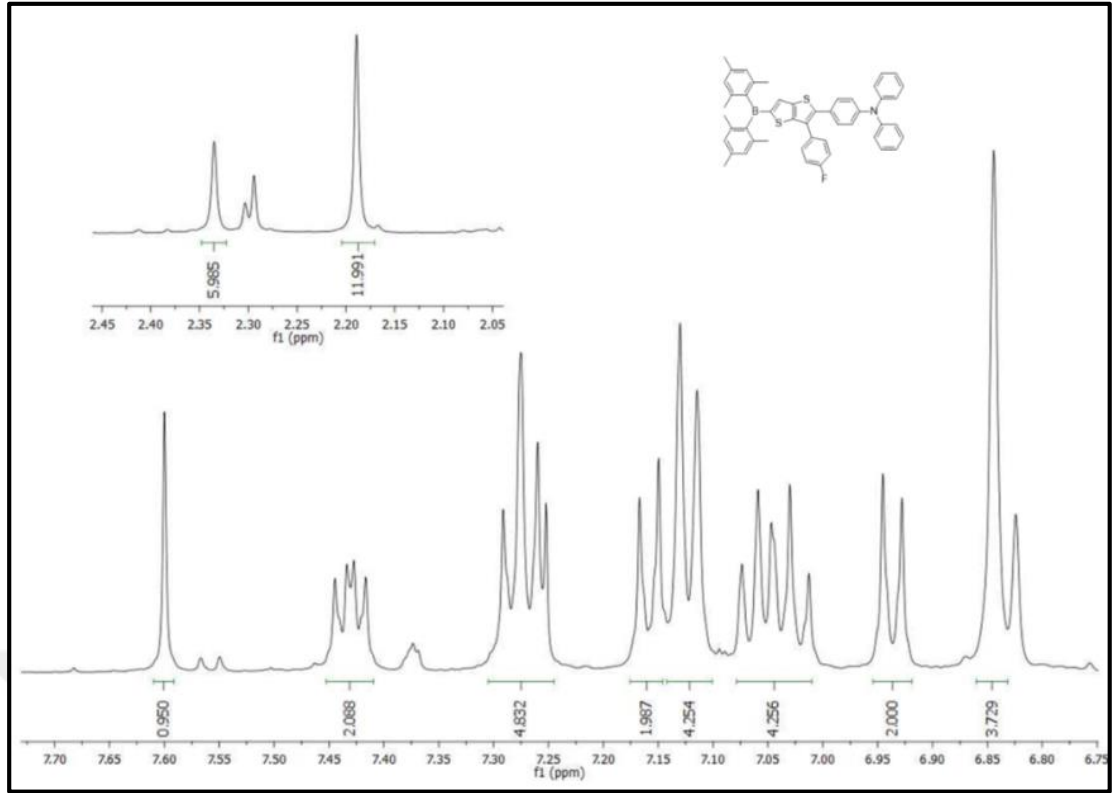
Şekil A. 10 : 33 numaralı molekül için CDCl₃ içinde ¹³C NMR.



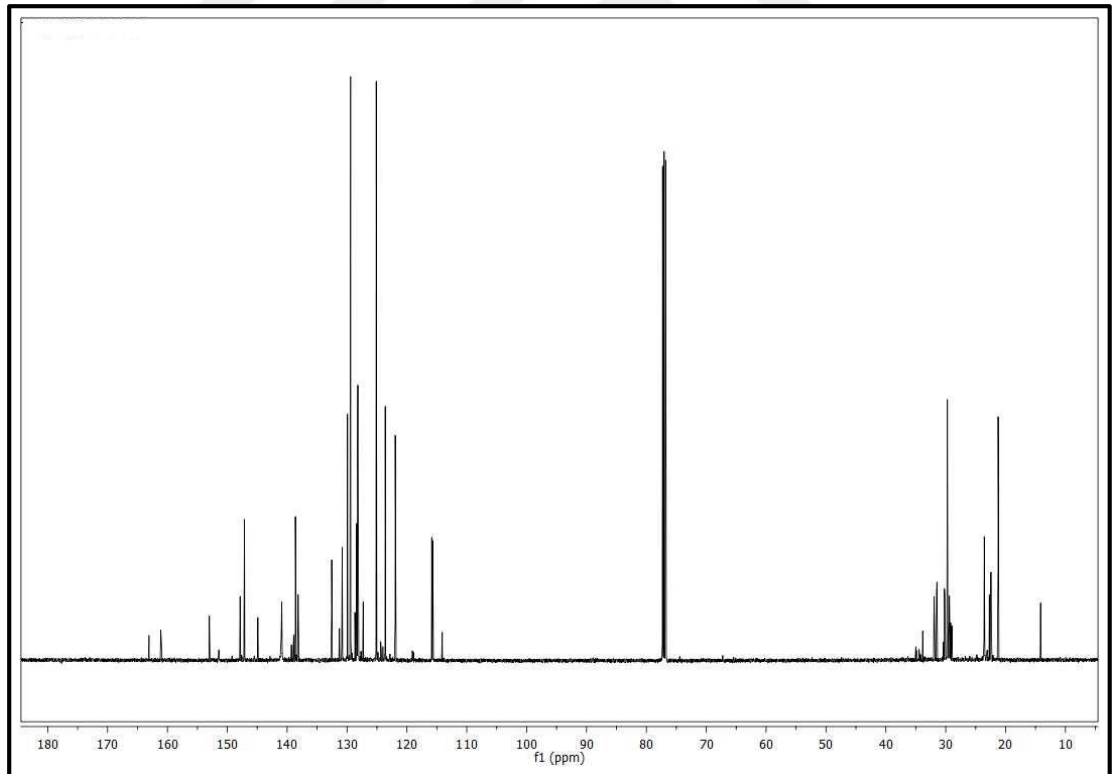
Şekil A. 11 : 34 numaralı molekül CDCl₃ içinde ¹H NMR.



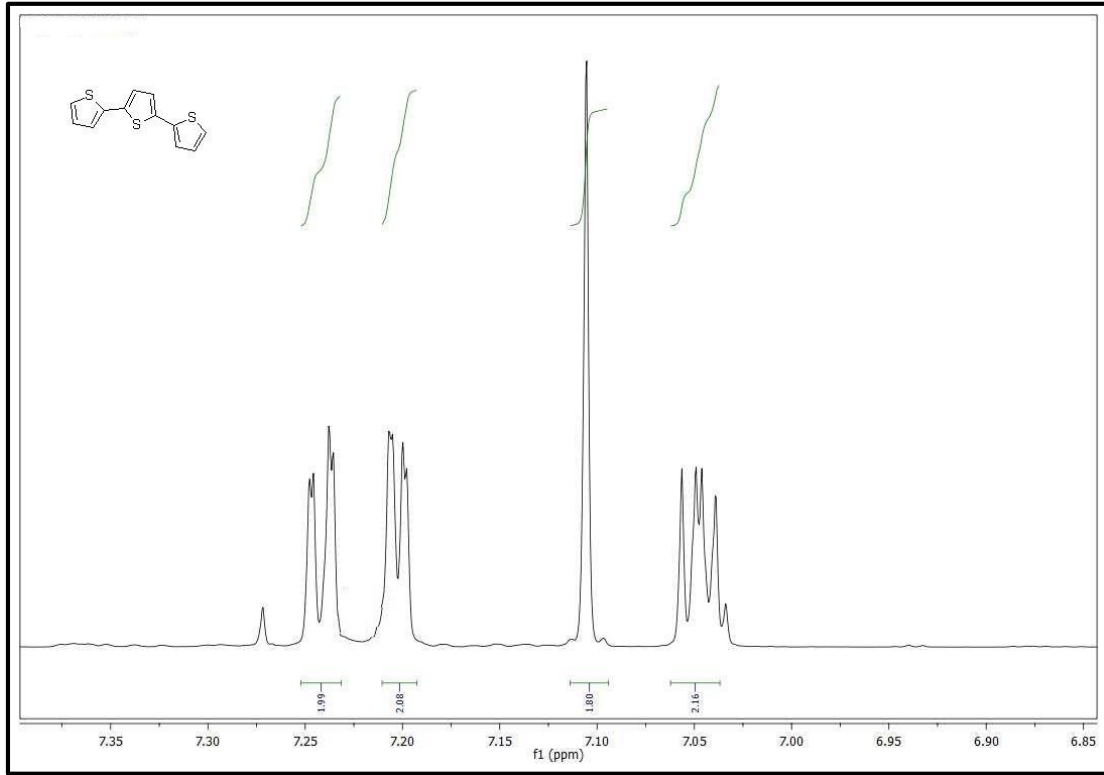
Şekil A. 12 : 34 numaralı molekül için CDCl₃ ile ¹³C NMR.



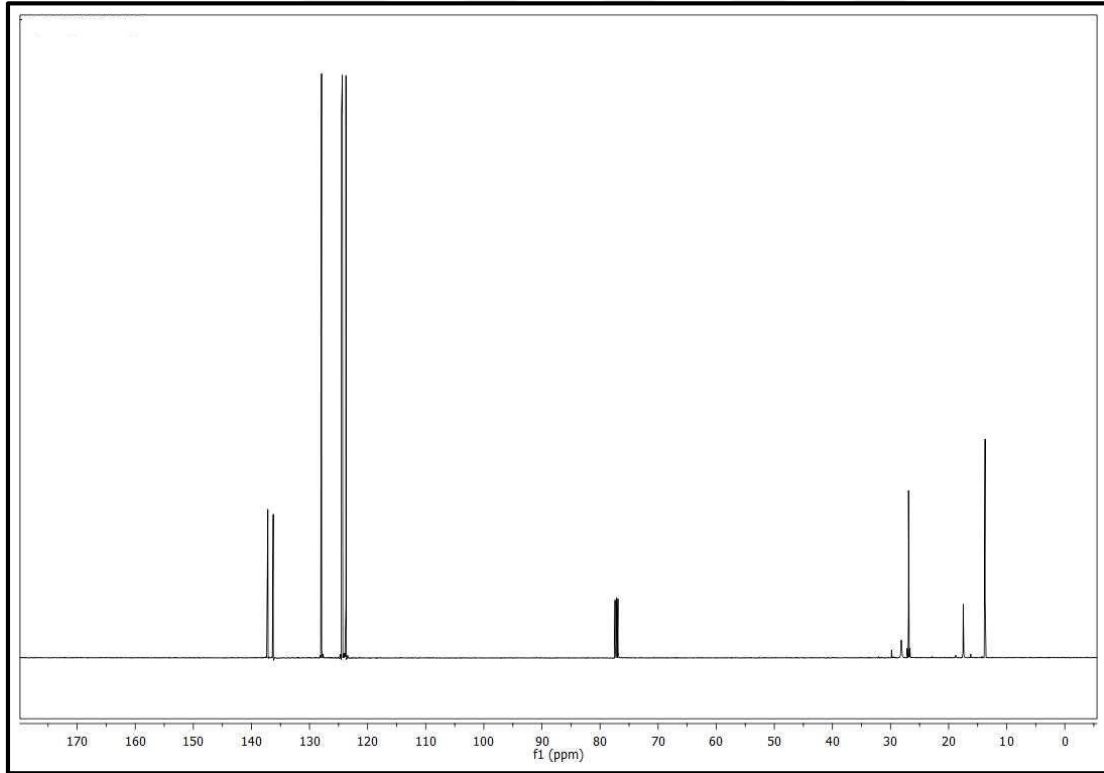
Şekil A. 13 : 35 numaralı molekül için CDCl_3 içinde ^1H NMR.



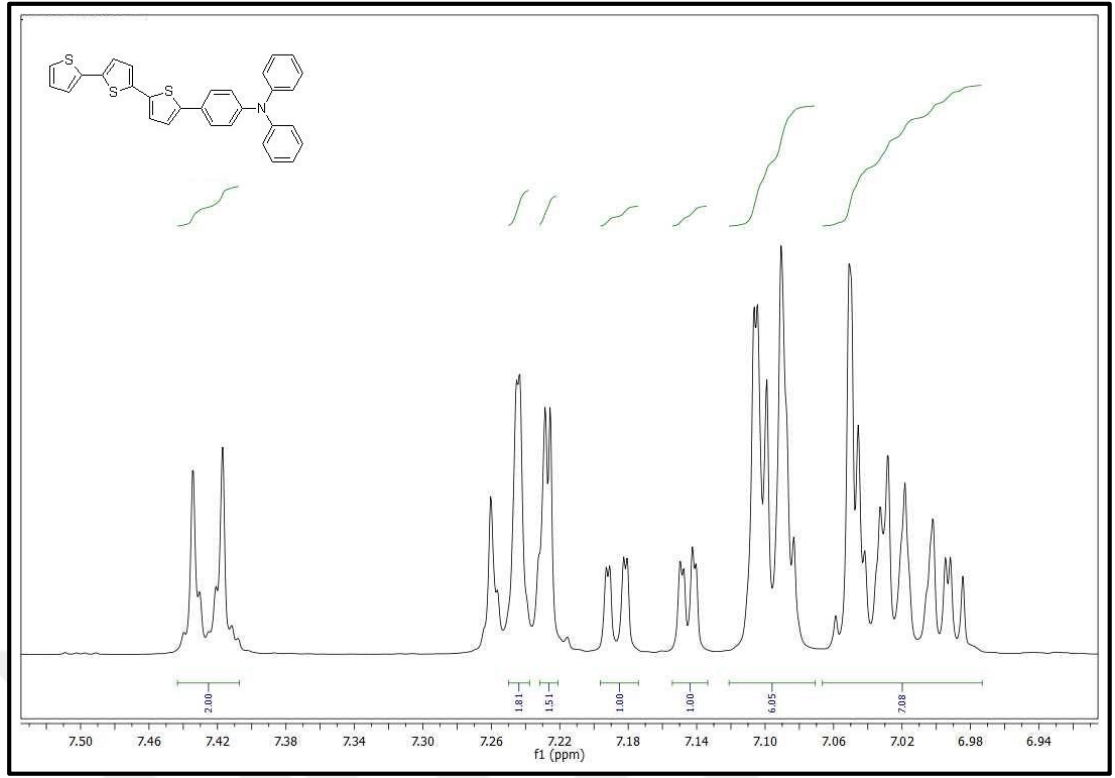
Şekil A. 14 : 35 numaralı molekül için CDCl_3 içinde ^{13}C NMR.



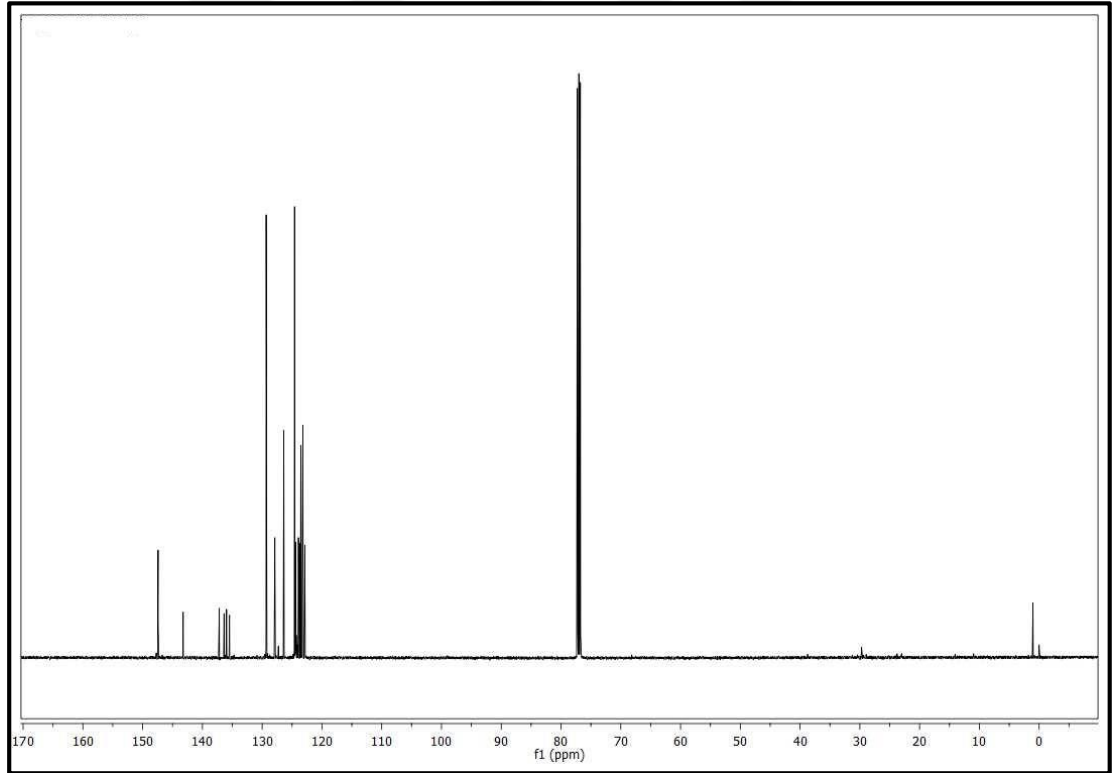
Şekil A. 15 : 37 numaralı bileşik için CDCl_3 içinde ^1H NMR.



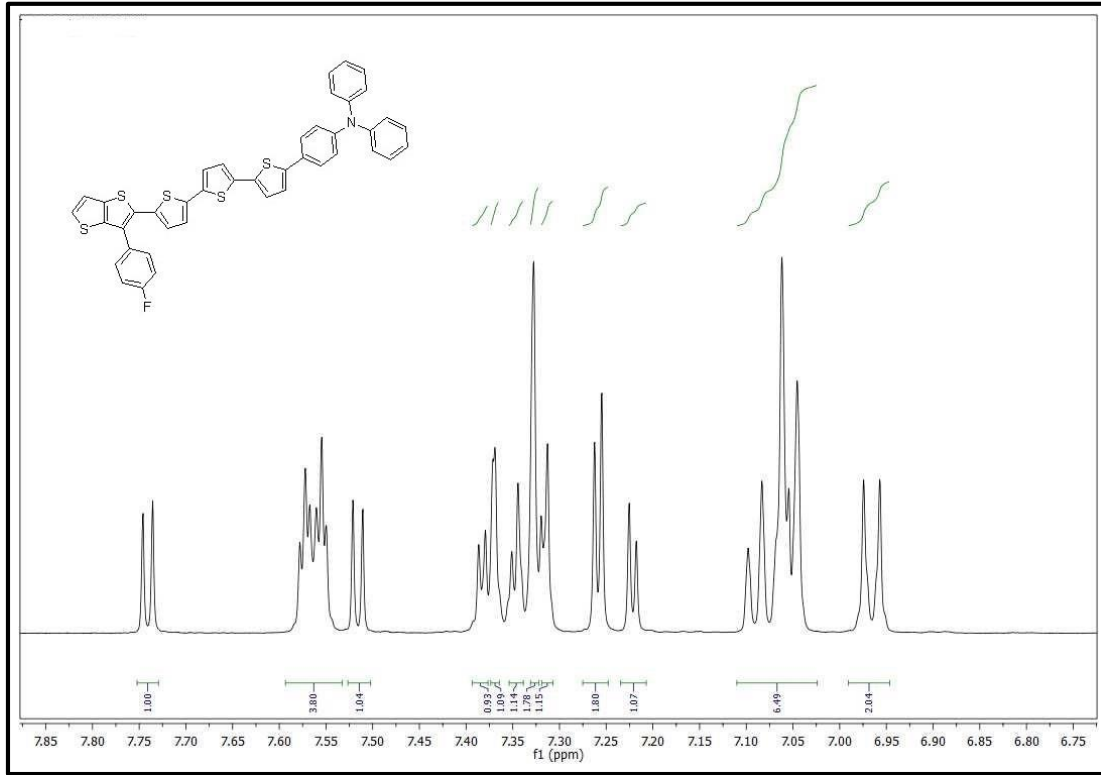
Şekil A. 16 : 37 numaralı bileşik için CDCl_3 içinde ^{13}C NMR.



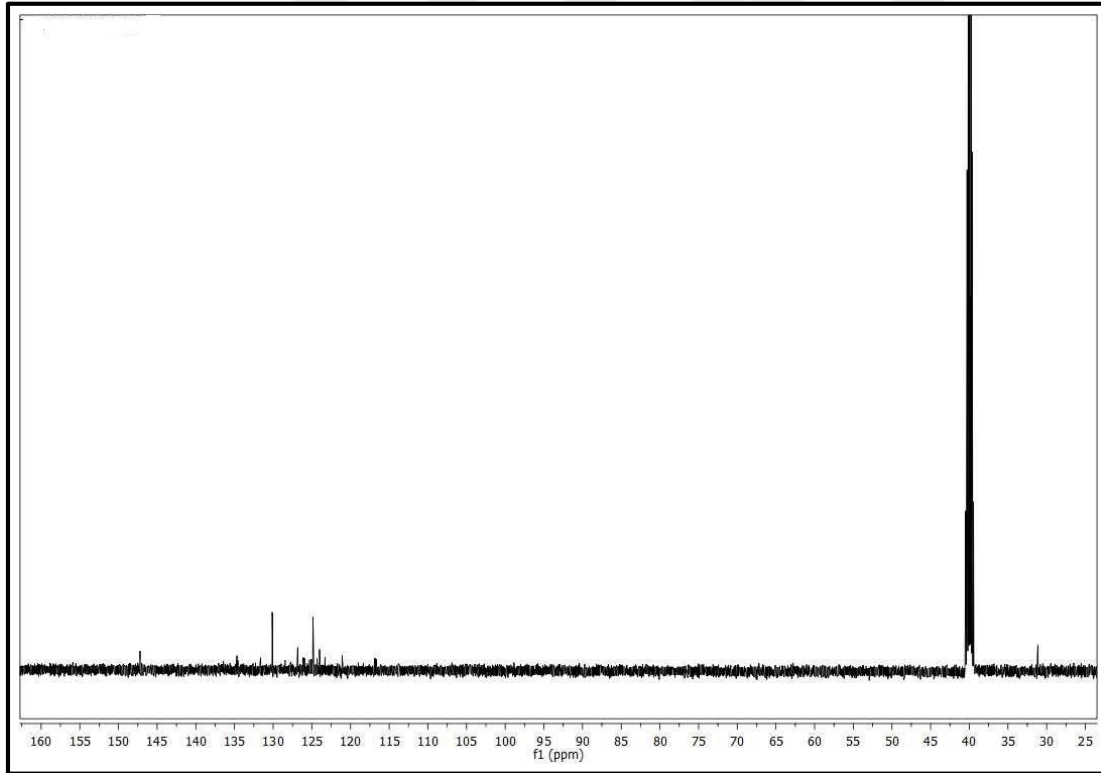
Şekil A. 17 : 39 numaralı molekül için CDCl₃ içinde ¹H NMR.



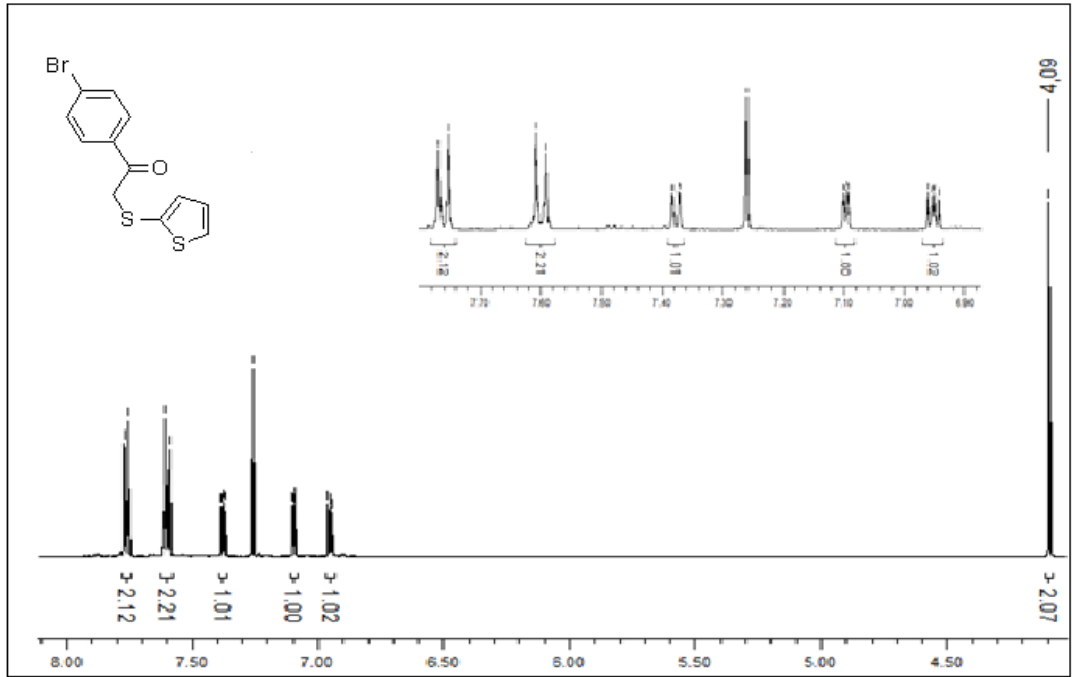
Şekil A. 18 : 39 numaralı molekül için CDCl₃ içinde ¹³C NMR.



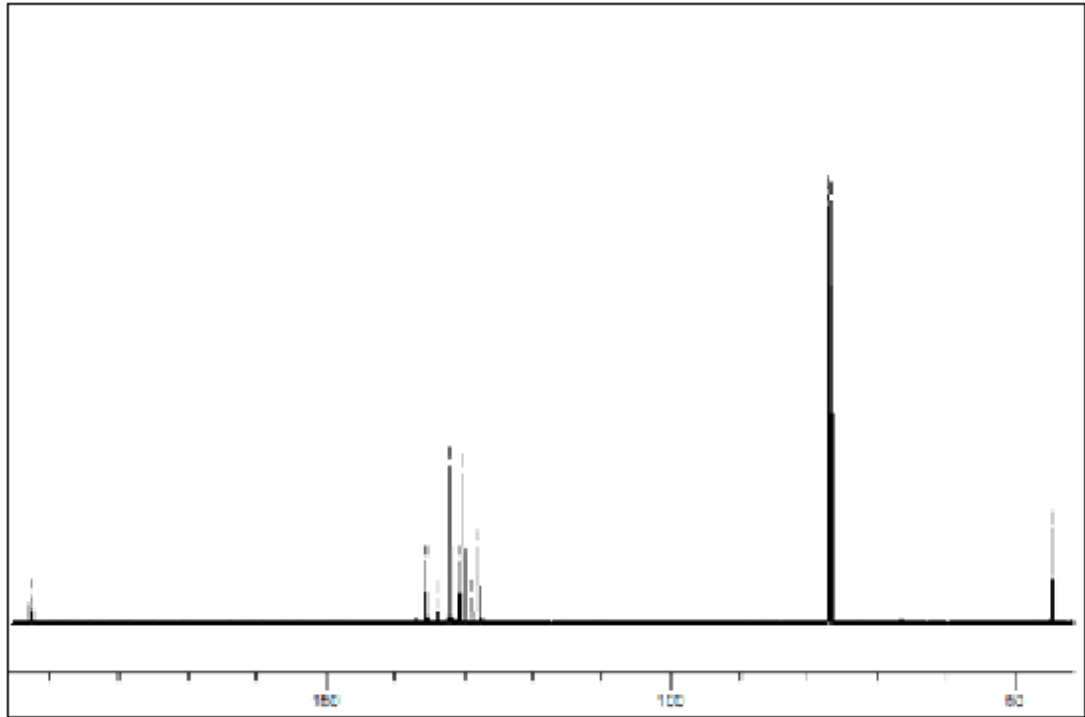
Şekil A. 19 : 41 numaralı molekül için CDCl₃ içinde ^1H NMR.



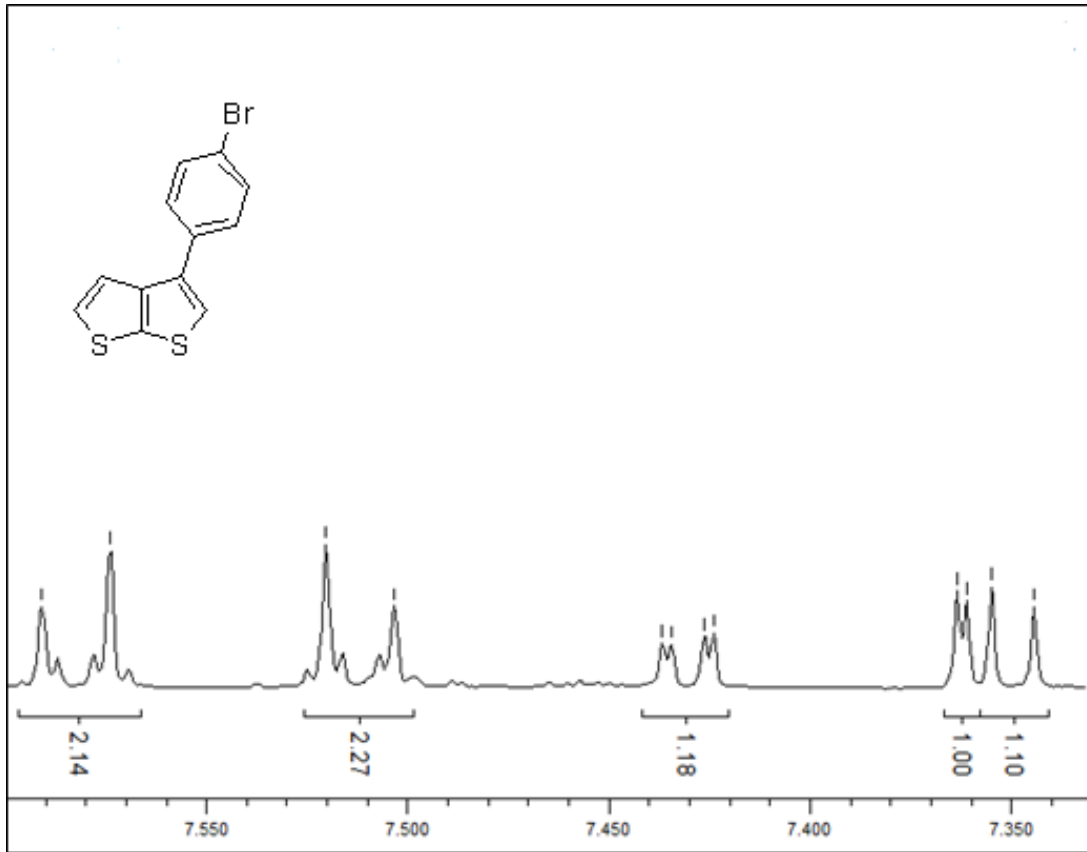
Şekil A. 20 : 41 numaralı molekül için DMSO içinde ^{13}C NMR.



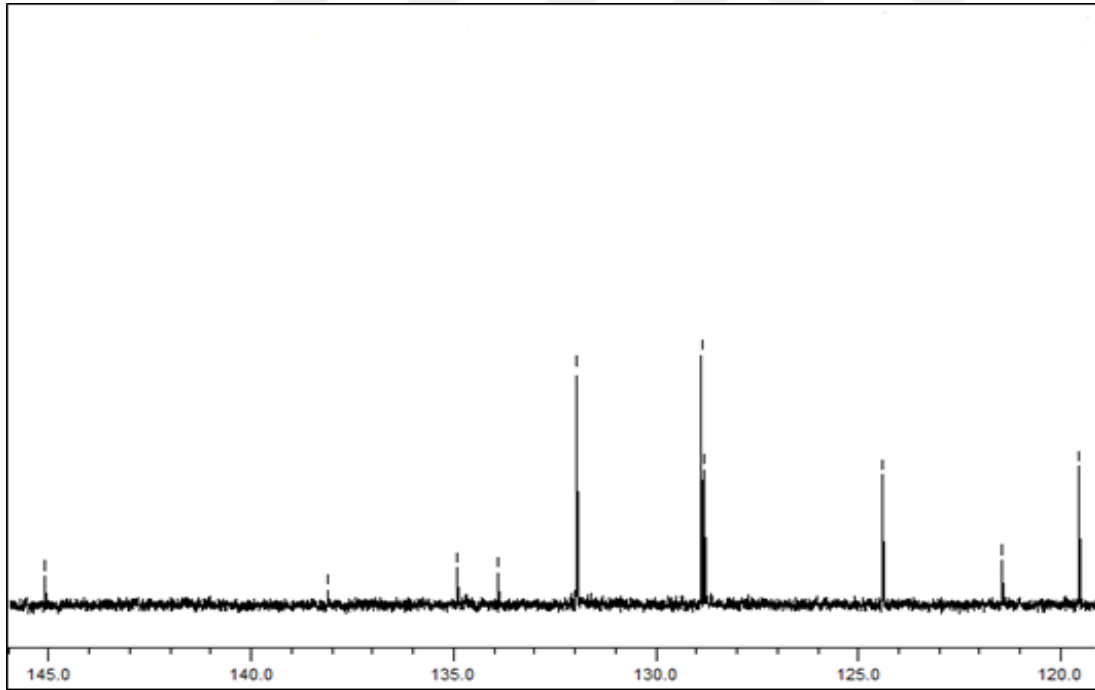
Şekil A. 21 : 43 numaralı molekül için CDCl₃ içinde ¹H NMR.



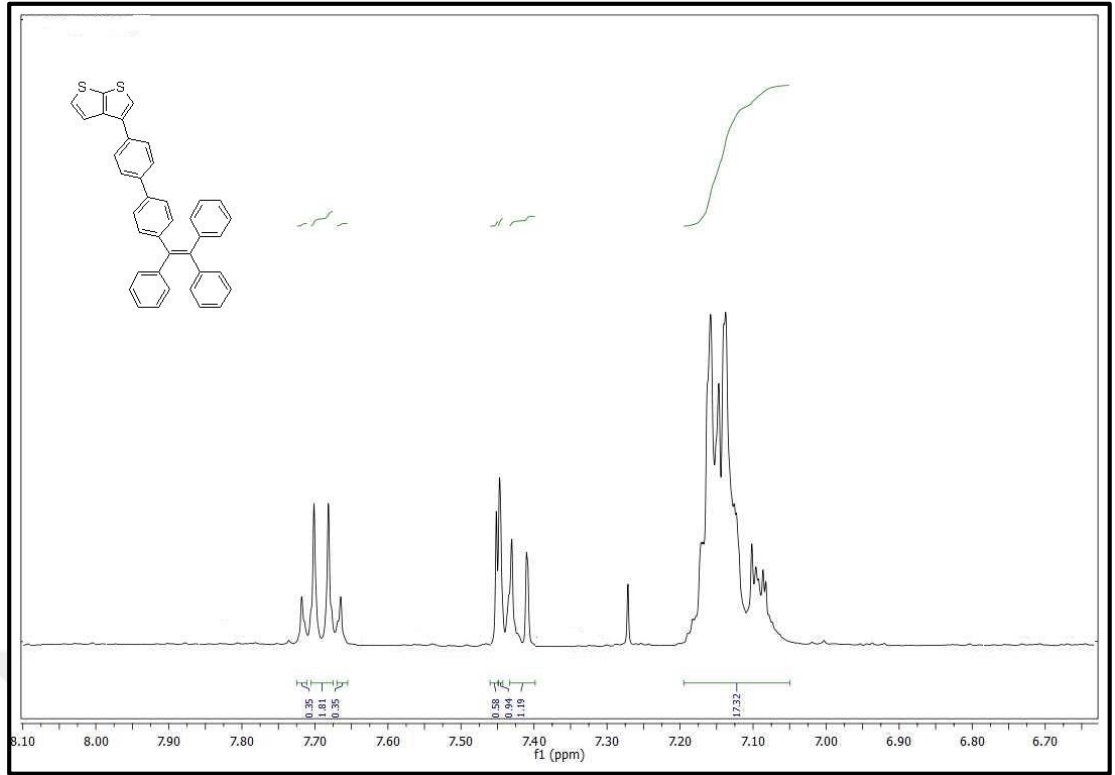
Şekil A. 22 : 43 numaralı molekül için CDCl₃ içinde ¹³C NMR.



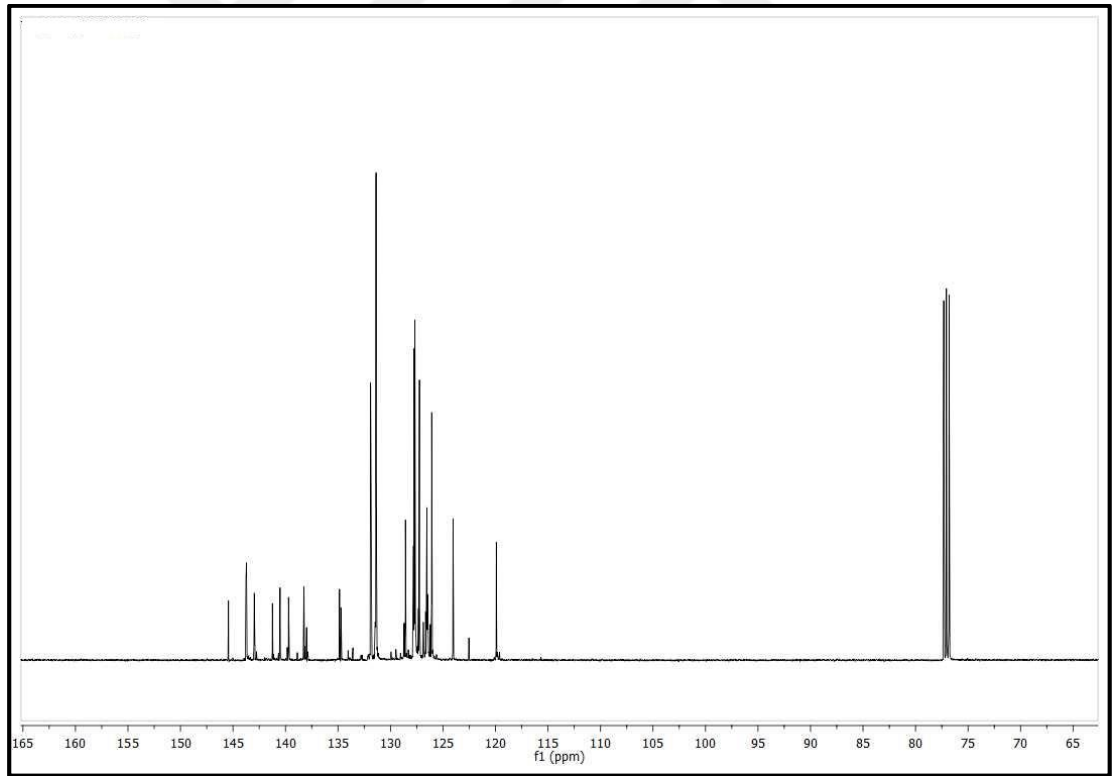
Şekil A. 23 : 44 numaralı molekül için CDCl₃ içinde ¹H NMR.



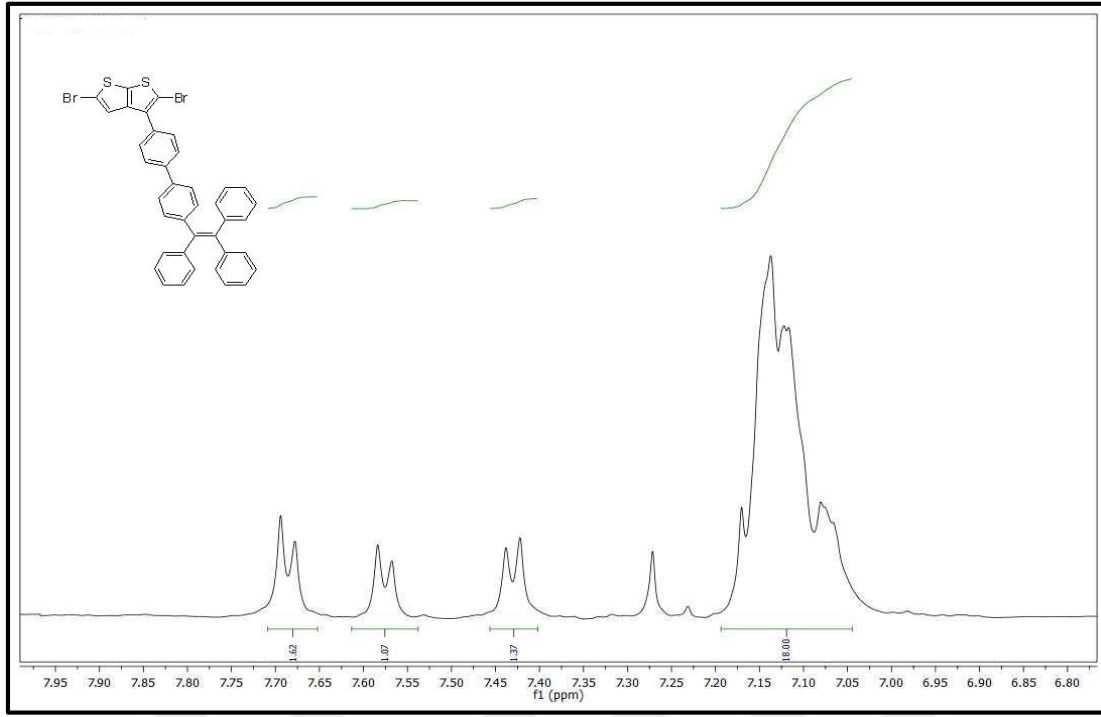
Şekil A. 24 : 44 numaralı molekül için CDCl₃ içinde ¹³C NMR.



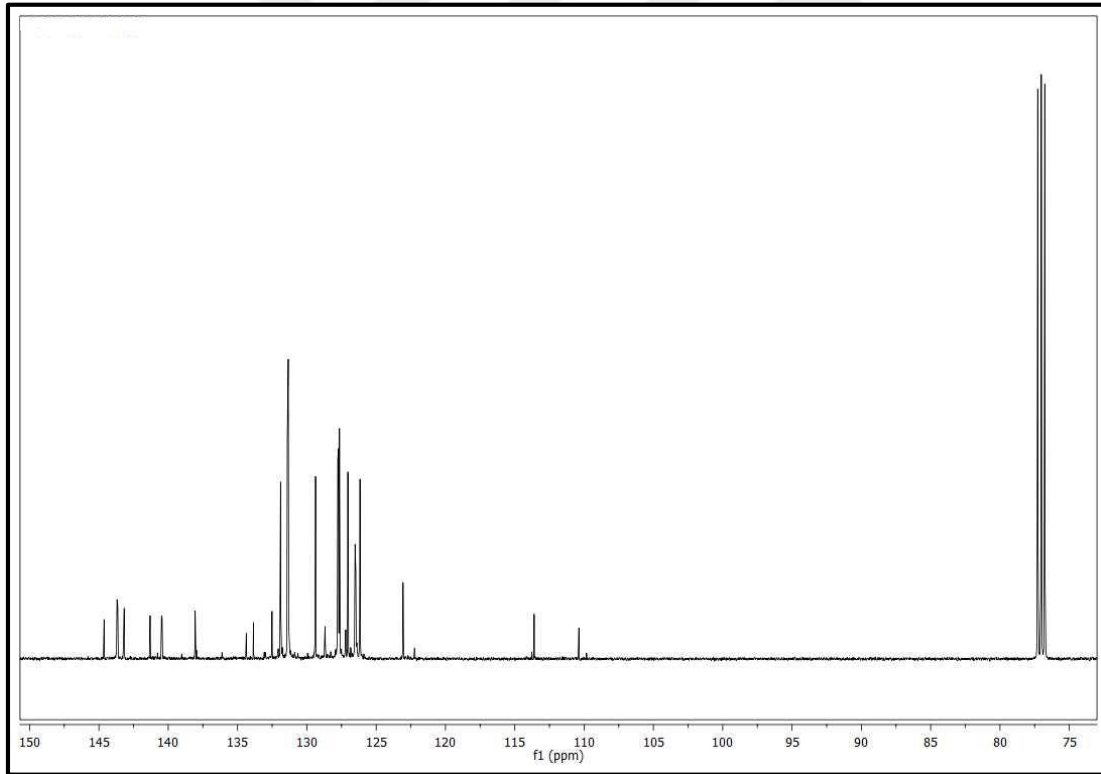
Şekil A. 25 : 51 numaralı molekül için CDCl₃ içinde ¹H NMR.



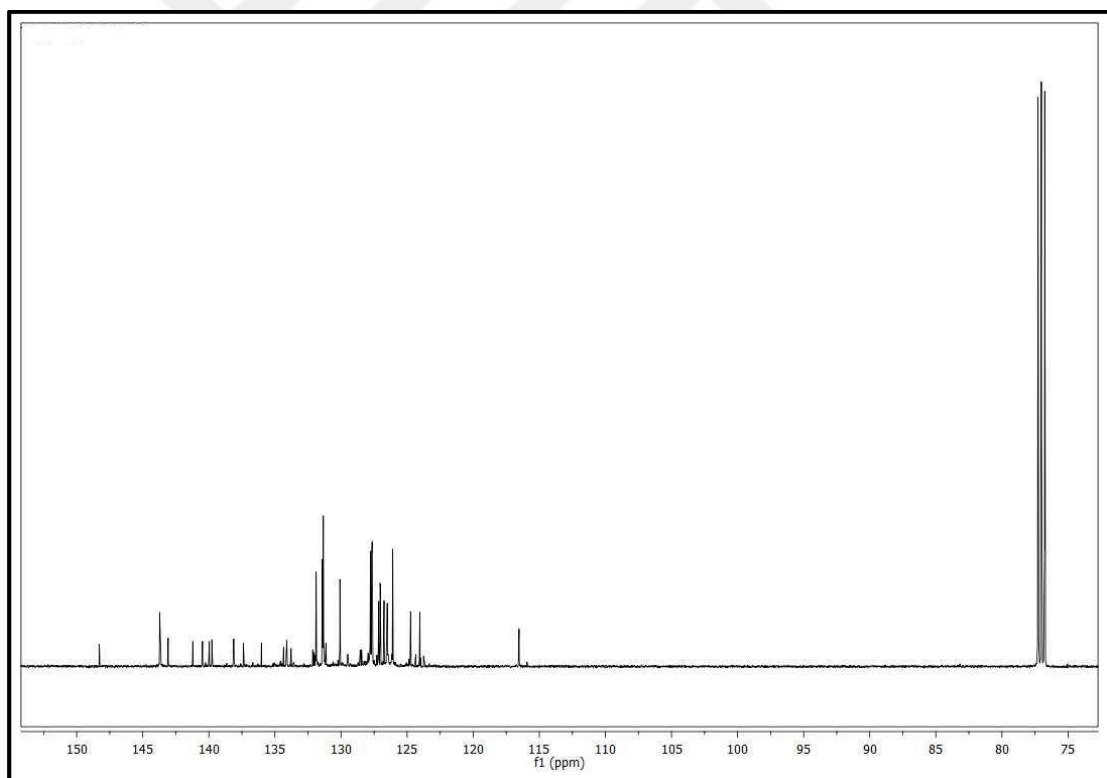
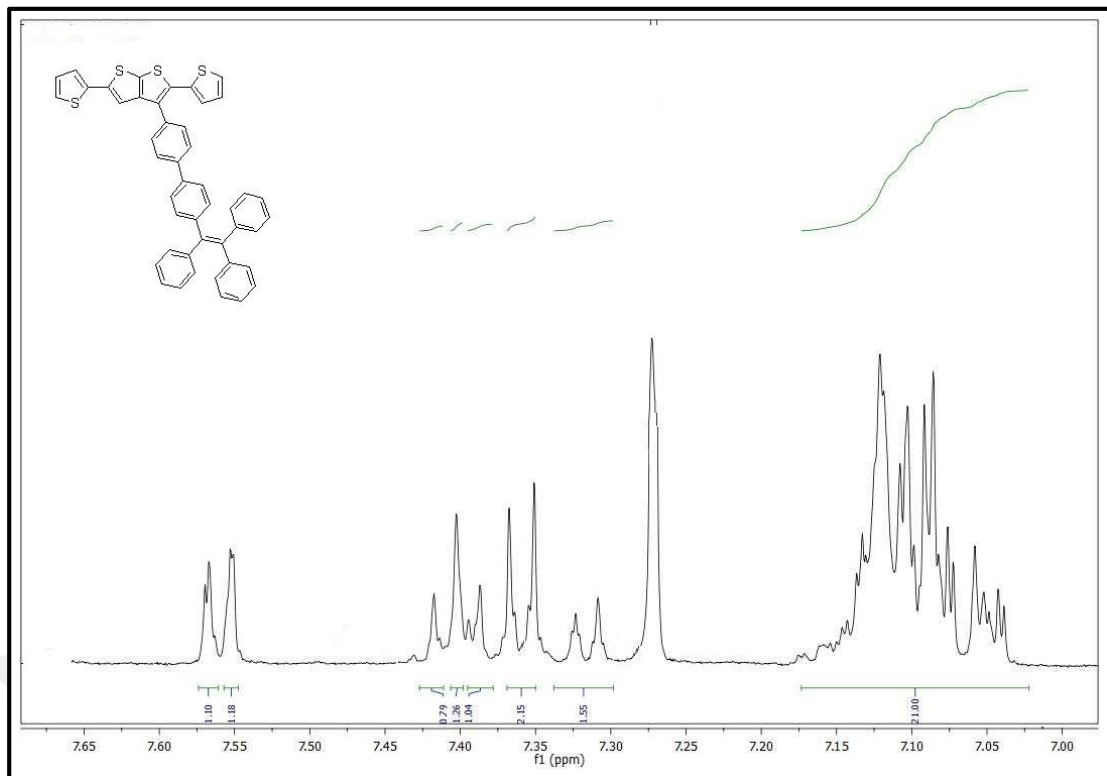
Şekil A. 26 : 51 numaralı molekül için CDCl₃ içinde ¹³C NMR.

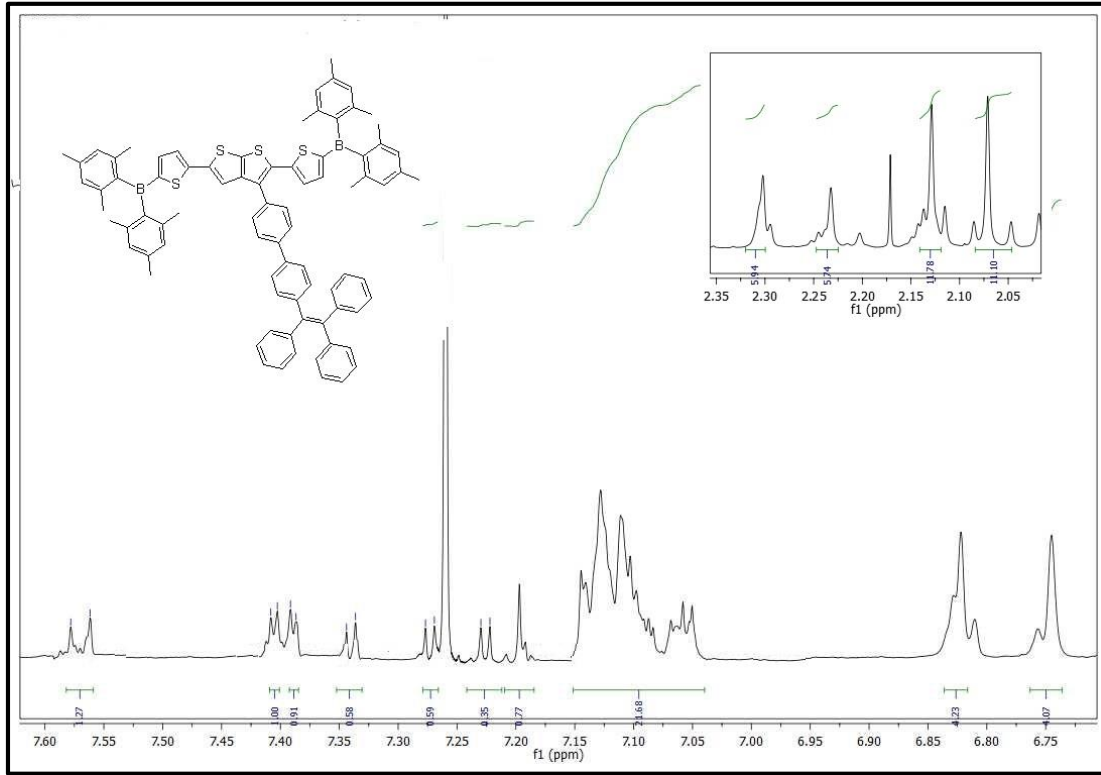


Şekil A. 27 : 52 numaralı molekül için CDCl_3 içinde ^1H NMR.

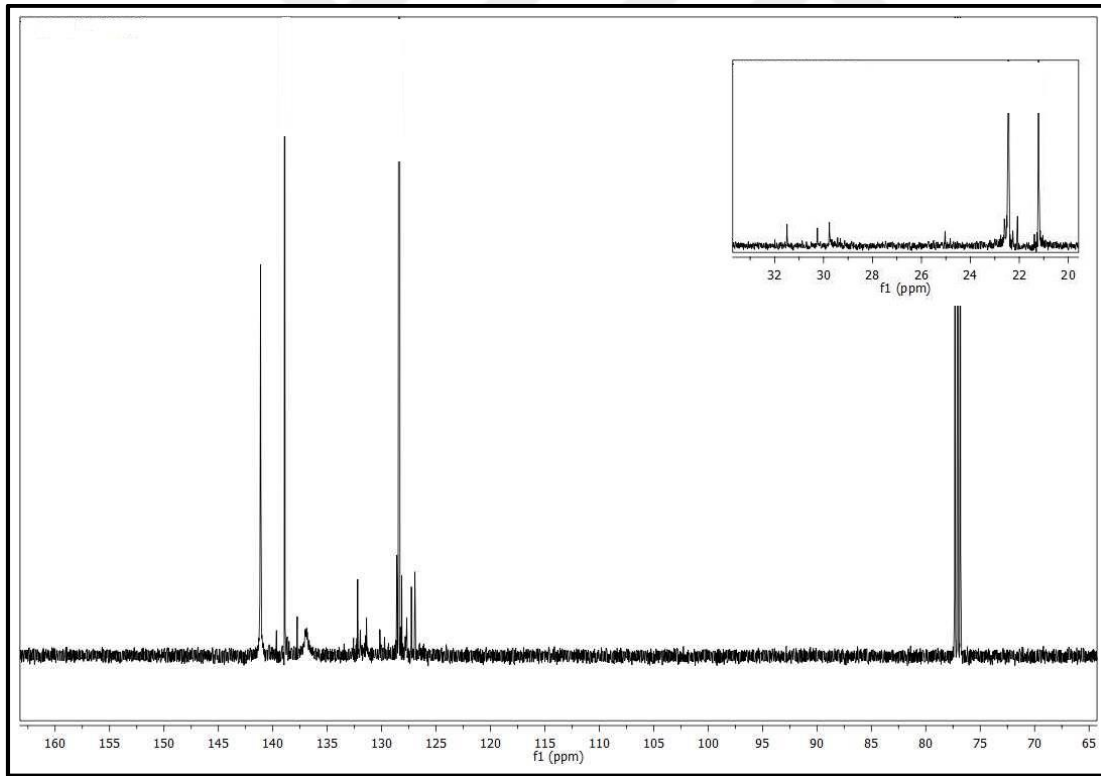


Şekil A. 28 : 52 numaralı molekül için CDCl_3 içinde ^{13}C NMR.

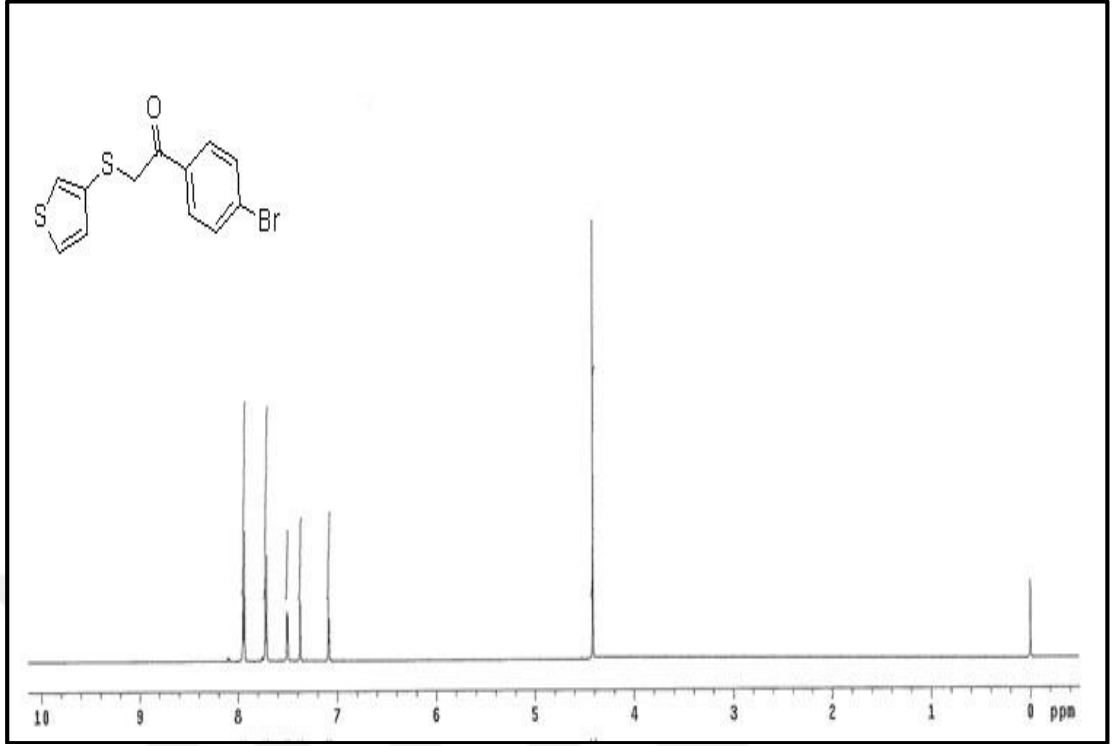




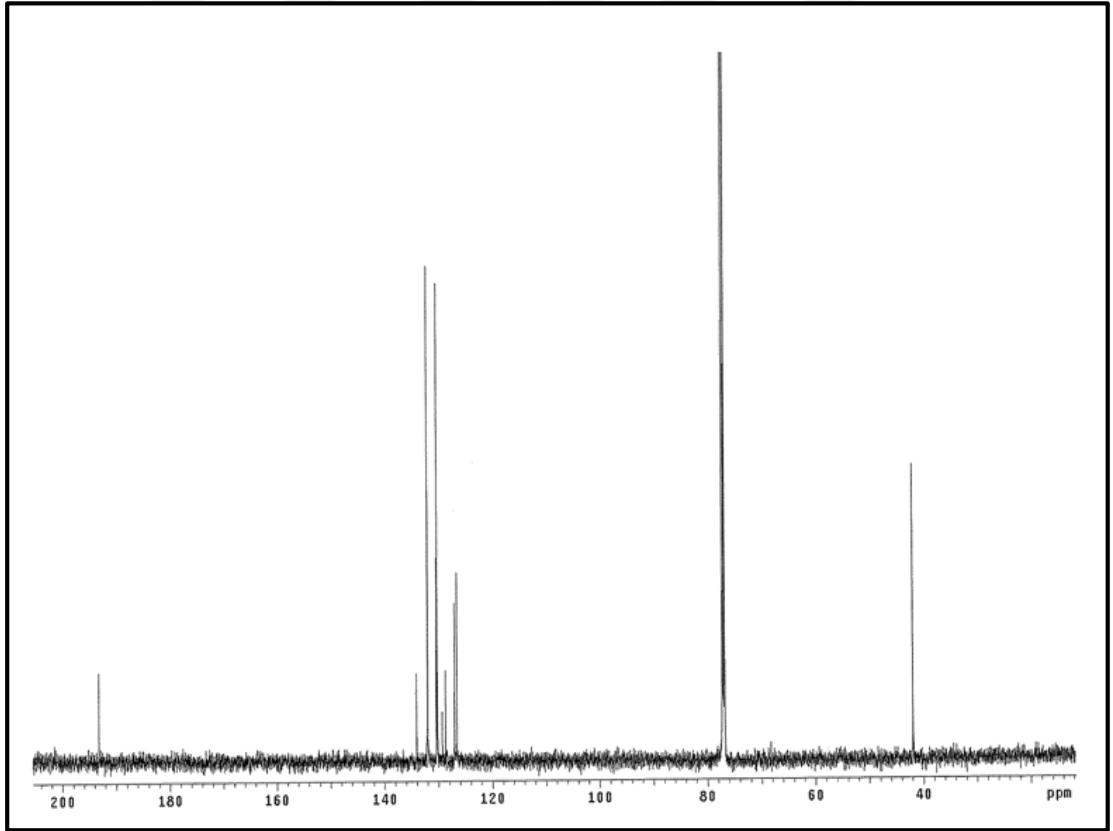
Şekil A. 31 : 54 numaralı molekül için CDCl₃ içinde ¹H NMR.



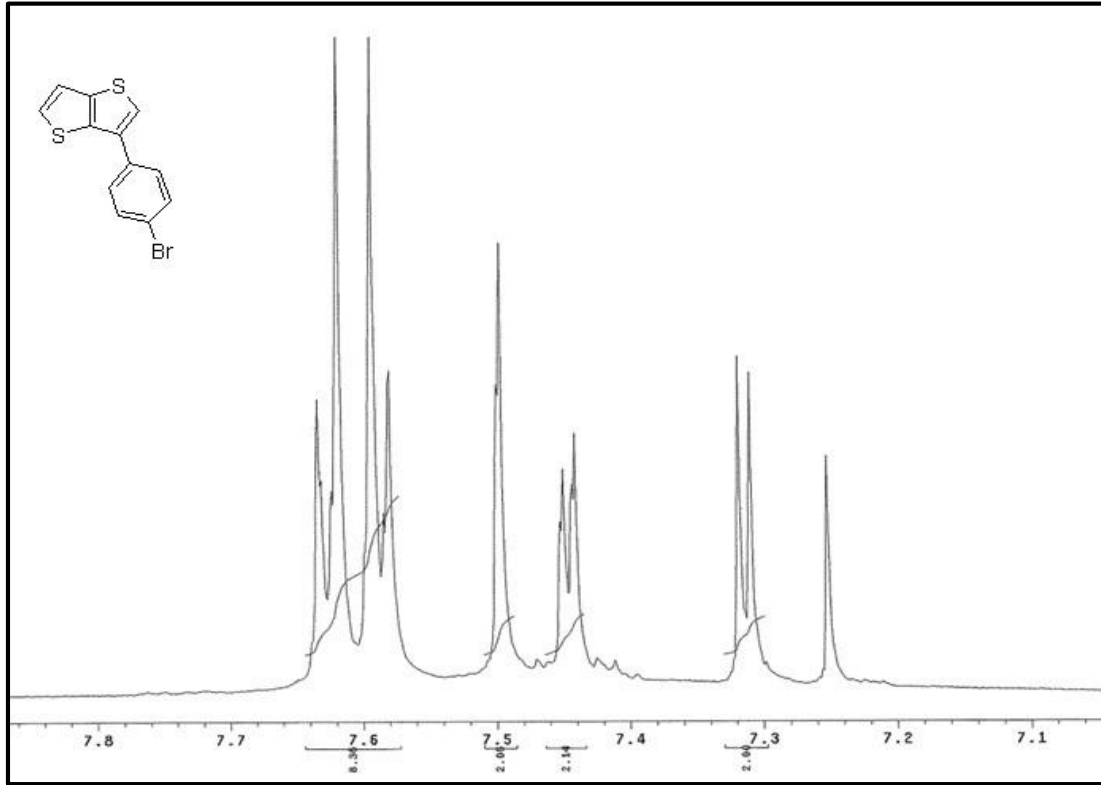
Şekil A. 32 : 54 numaralı bileşik için ¹³CDCl₃ içinde C NMR.



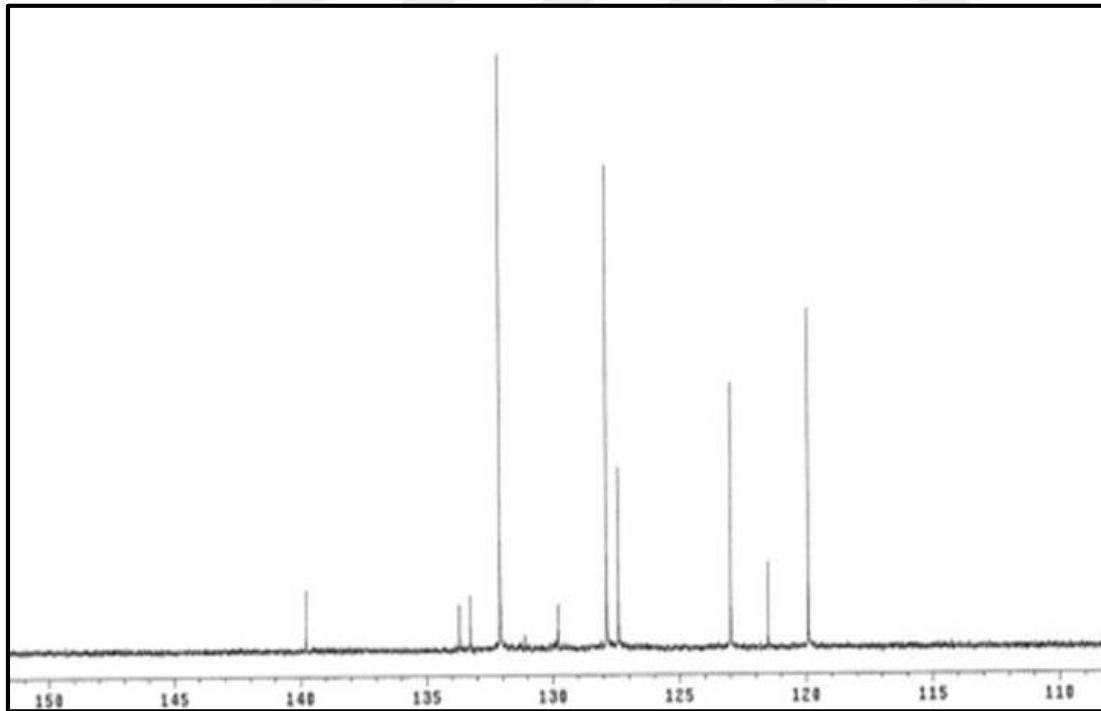
Şekil A. 33 : 57 numaralı molekül için CDCl_3 ile ^1H NMR.



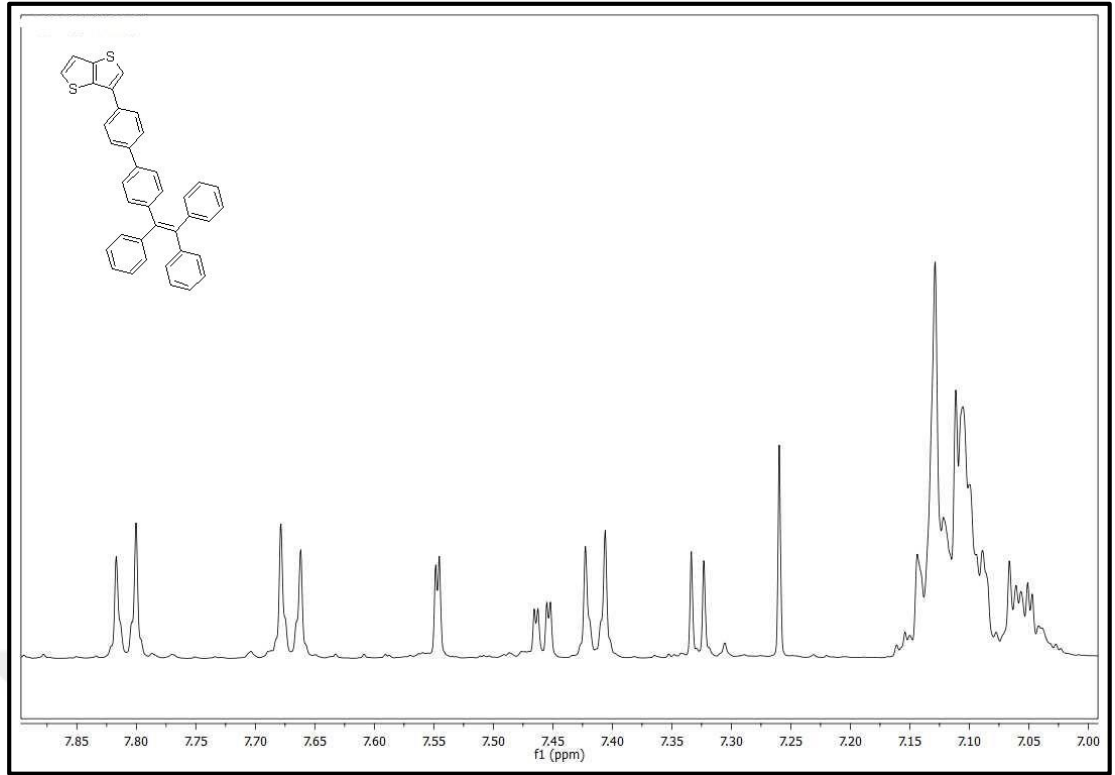
Şekil A. 34 : 57 numaralı molekül için CDCl_3 içinde ^{13}C NMR.



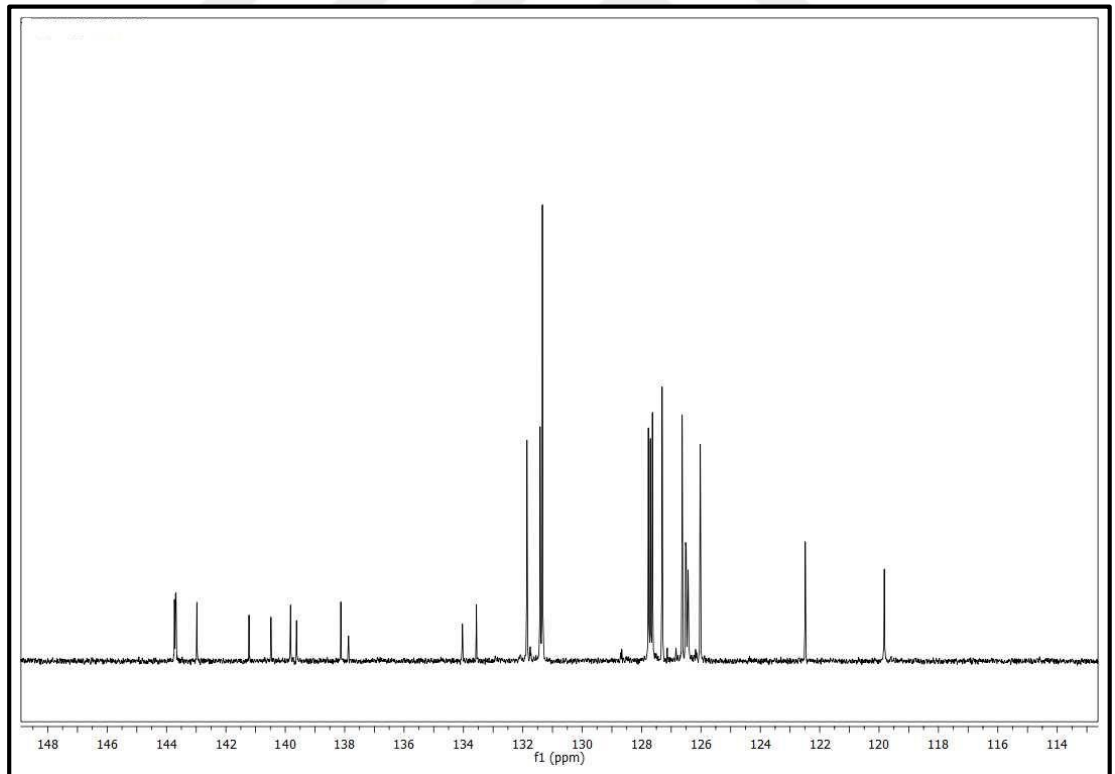
Şekil A. 35 : 58 numaralı molekül için CDCl_3 içinde ^1H NMR.



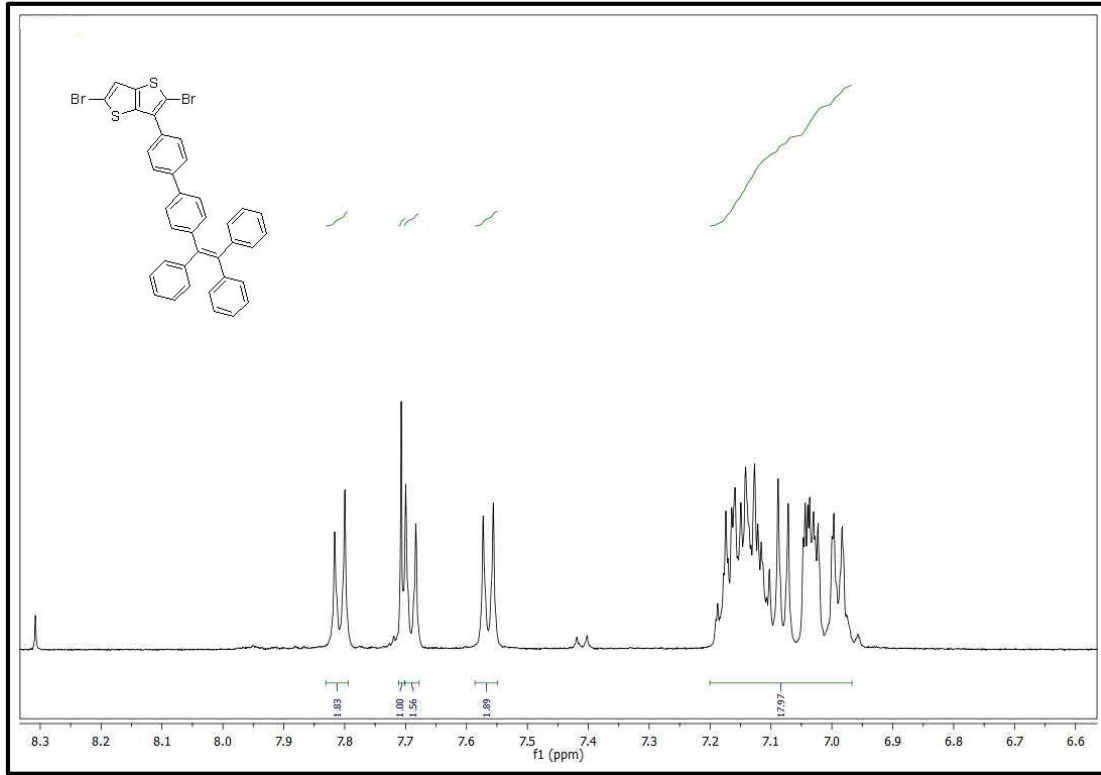
Şekil A. 36 : 58 numaralı molekül için CDCl_3 içinde ^{13}C NMR.



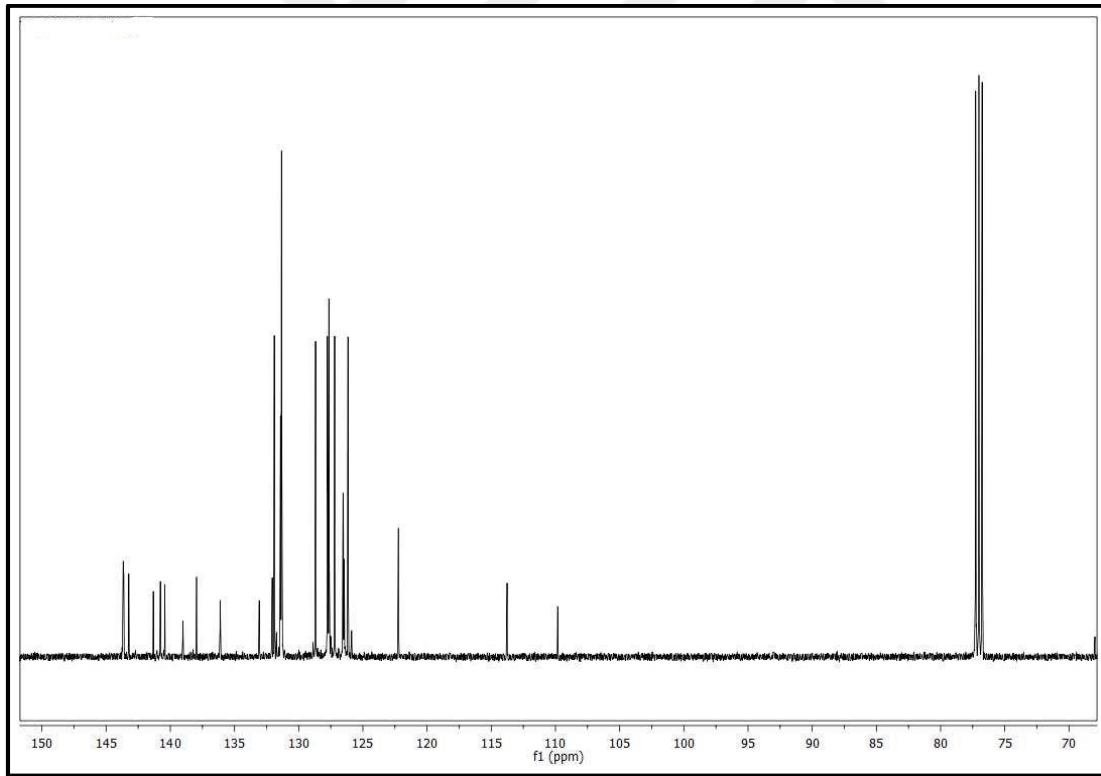
Şekil A. 37 : 59 numaralı molekül için CDCl₃ içinde ¹H NMR.



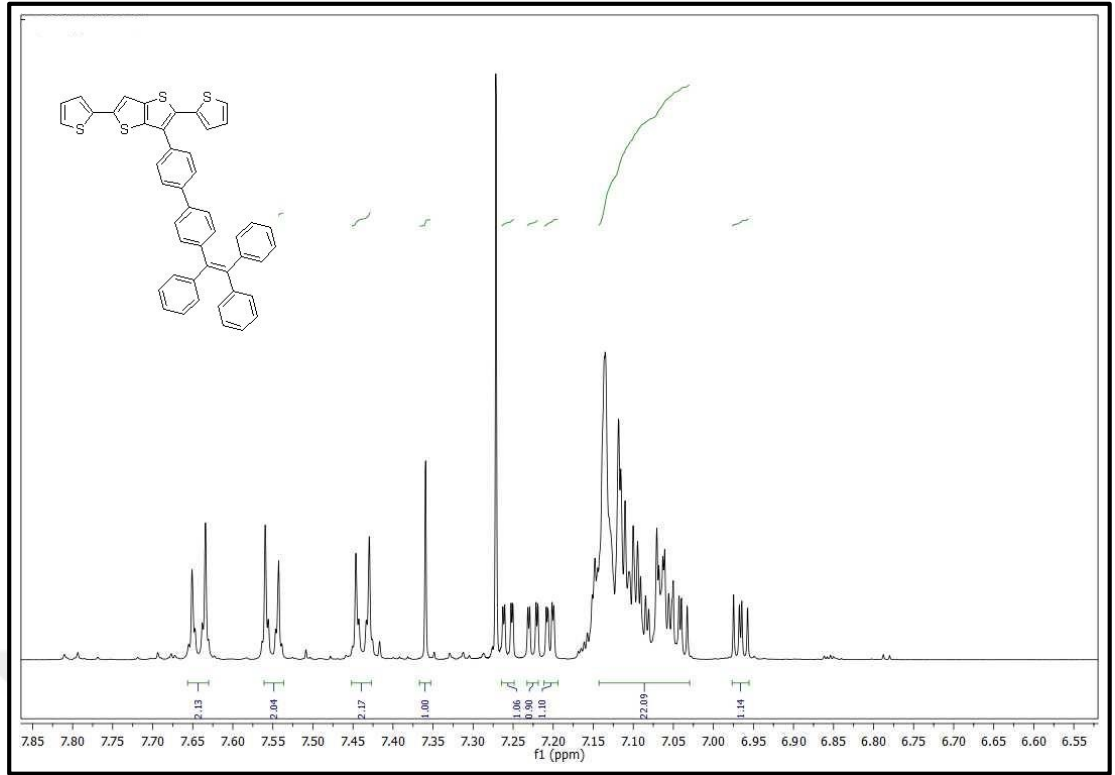
Şekil A. 38 : 59 numaralı molekül için CDCl₃ içinde ¹³C NMR.



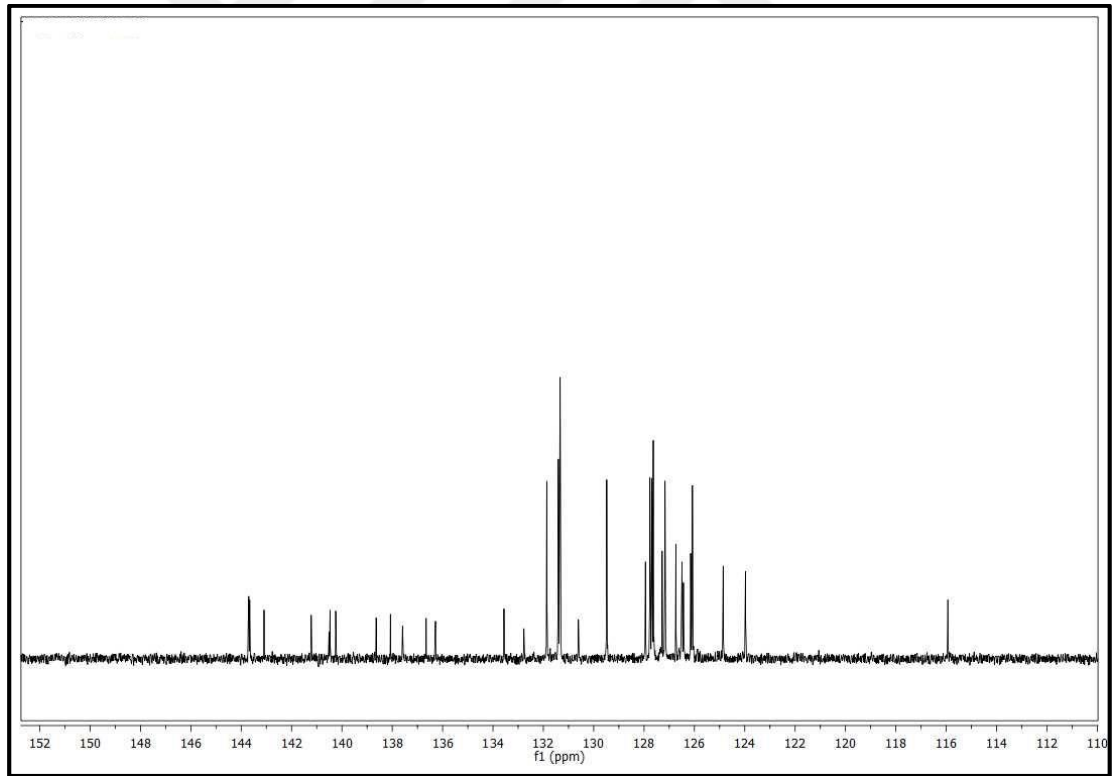
Şekil A. 39 : 60 numaralı molekül için CDCl₃ içinde ¹H NMR.



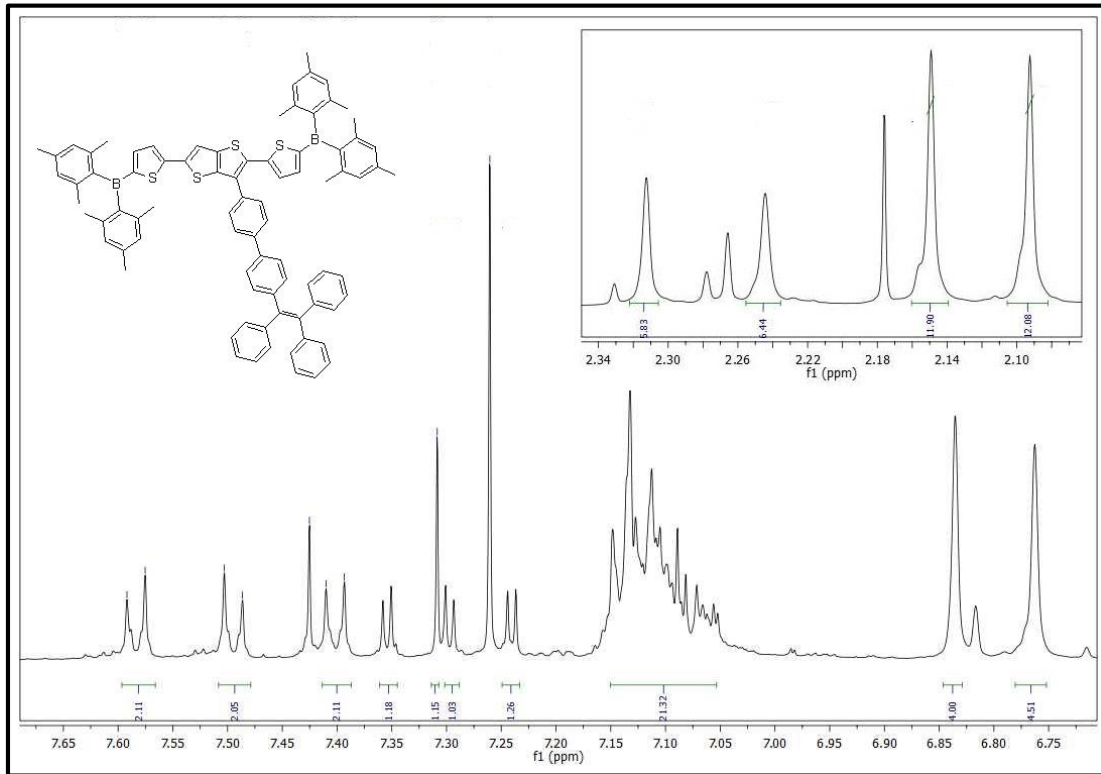
Şekil A. 40 : 60 numaralı molekül için CDCl₃ içinde ¹³C NMR.



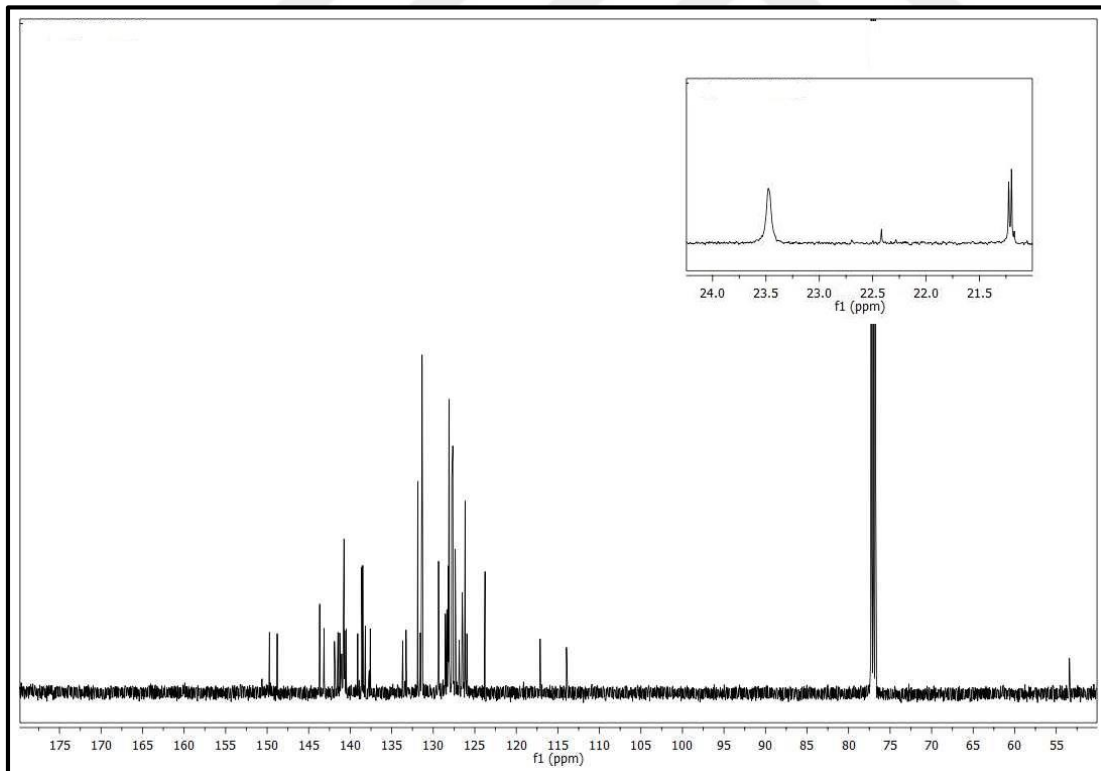
Şekil A. 41 : 61 numaralı molekül için CDCl_3 içinde ^1H NMR.



Şekil A. 42 : 61 numaralı molekül için CDCl_3 içinde ^{13}C NMR.



Şekil A. 43 : 62 numaralı bileşik için CDCl₃ içinde ^1H NMR.



Şekil A. 44 : 62 numaralı bileşik için CDCl₃ içinde ^{13}C NMR.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Pelin Ulukan
Doğum Tarihi ve Yeri : 20 Eylül 1993-Kuzey Kıbrıs
E-posta : pelin.ulukan@gmail.com



ÖĞRENİM DURUMU:

Ortaokul : Gazi Mağusa Türk Maarif Koleji
Lise : Lefkoşa Türk Maarif Koleji
Lisans : 2015, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü (İng)
Yükseklisans : İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri, Kimya Anabilim dalı Programı

SUNUMLAR VE SERTİFİKALAR:

Proje

- Küçük molekül donörler ve polimerik akseptörler içeren güneş hücreleri, TÜBİTAK Araştırma Projesi 2551, UK-Türkiye ikili işbirliği, Proje Bursiyeri, Proje no: 21Z297

Sözlü Sunum

- Para-fluorophenyl, Containing Thienothiophenes for Solar Cell Applications

27th International Symposium on Organic Chemistry of Sulfur

Poster sunumu

- Boron and Tetraphenylethene Substituted Thienothiophene Possessing Molecules for OLED Applications
International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur, 2016
- Boron and Tetraphenylethene Substituted Thienothiophene Possessing Molecules for OLED Applications
46th IUPAC World Polymer Congress

Sertifikalar

- International World Polymer Congress/MACRO
- 27th International Symposium on Organic Chemistry of Sulfur
- International Workshop on Advanced Materials and Processes for Energy Applications
- ITU Optik, Elektro-Optik ve Fotonik Kongresi

