

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

**TOPAKLANMAYA BAĞLI IŞIMA UYGULANARAK 3-(4-METOKSİFENİL)
TİYOFEN ve BOR İÇEREN ORGANİK IŞIK YAYAN MOLEKÜLLERİN SENTEZİ
ve ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

ERDEM ENGÜR

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

**DANIŞMAN
PROF. DR. NÜKET ÖCAL**

İSTANBUL, 2017

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TOPAKLANMAYA BAĞLI IŞIMA UYGULANARAK 3-(4-METOKSİFENİL)
TİYOFEN ve BOR İÇEREN ORGANİK IŞIK YAYAN MOLEKÜLLERİN SENTEZİ
ve ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Erdem ENGÜR tarafından hazırlanan tez çalışması 30.05.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Nüket ÖCAL
Yıldız Teknik Üniversitesi

Eş Danışman

Prof. Dr. Turan ÖZTÜRK
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Nüket ÖCAL
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Feray AYDOĞAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ayşe YUSUFOĞLU
İstanbul Üniversitesi



Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)' ın 114Z202 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Çalışmalarım süresince bilimsel katkıları ile bana yardımcı olan, ilgisini, desteğini hiç esirgemeyen, insani değerleri ile örnek aldığım ve yanında çalışmaktan onur duyduğum danışman hocam sayın Prof. Dr. Nüket ÖCAL' a,

Kendisiyle çalışma olanağı sağladığı ve sonrasında her türlü bilgi, deneyim ve heyecanını paylaştığı için hocam Prof. Dr. Turan ÖZTÜRK'e,

Paylaşım ve katkılarının yanısıra yanımda oldukları için Dr. İpek ÖSKEN ve Dr. Ömer TAHİR GÜNKARA' ya, laboratuvar çalışma arkadaşlarım Sebahat TOPAL, Özgecan ŞAVLUĞ, Okan DEMİREL, Pelin ULUKAN, Rengin ÖZEK, Recep İŞÇİ, Garen SUNA' ya, güzel dostlarım Volkan UĞRAŞKAN ve Abdullah TORAMAN' a,

Ömür boyu destekleri için babam Mehmet ENGÜR ve annem Hanife ENGÜR' e teşekkür ederim.

Son olarak yol arkadaşım, sevgilim; bütün yaşadıklarımın her anına tanıklık eden ve destek olmaktan öte bir yaşam enerjisi olan, her daim umut ışığım, can yoldaşım, kitaplarda yazanlardan ve yaşadıklarımın çok daha fazlasını hayatıma girdiği andan itibaren bana öğreten, bilimin benim nazarımdaki en büyük ispatı, Merve KANTAR; bütün teşekkürlerden daha fazlasını hak ediyorsun, hakkını ömür boyu ödeyemem. Desteğin olmadan bu tez olmazdı.

Nisan, 2017

Erdem ENGÜR

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMA LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
ABSTRACT.....	xv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	1
1.3 Hipotez.....	2
BÖLÜM 2	
İLETKEN POLİMERLER.....	3
2.1 İletken Polimerler ve Özellikleri.....	3
2.1.1 İletken Polimerlerin Kullanım Alanları.....	10
BÖLÜM 3	
OLED (Organik Işık Yayan Diot)	11
BÖLÜM 4	
TİYOFENLER.....	16
4.1 Tiyofenlerin Genel Sentezleri	16
4.1.1 Paal Sentezi ile Tiyofen Eldesi.....	16

4.1.2	Alkan ve Alkinlerden Tiyofen Eldesi.....	17
4.1.3	Fiessmann Sentezi ile Tiyofen Eldesi	17
4.1.4	Gewald Aminotiyofen Eldesi	18
4.1.5	Hinsberg Sentezi ile Disubstituye Tiyofen Eldesi.....	19
4.2	Tiyofenlerin Genel Reaksiyonları	20
4.2.1	Elektrofilik Yerdeřtirme Reaksiyonları	20
4.2.2	Katılma Reaksiyonları	21
4.2.3	Oksidasyon Reaksiyonları	21
4.2.4	Halka Açılma Reaksiyonları.....	22
BÖLÜM 5		
TİYENOTİYOFENLER.....		
23		
5.1	Tiyenotiyofenlerin Genel Sentezleri	23
5.2	Tiyenotiyofenlerin Uygulama Alanları	26
5.2.1	Biyolojik Aktivitesi.....	27
5.2.2	Elektronik ve Diğer Uygulama Alanları	27
BÖLÜM 6		
MATERYALLER VE YÖNTEMLER.....		
28		
6.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler	28
6.2	Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler	29
6.3	Susuz THF ve Dietiler Hazırlanması	29
6.4	1-(4-metoksifenil)-2-(tiyofen-3-iltiyo)etanon' un Sentezi (Bileşik 1, C ₁₃ H ₁₂ O ₂ S ₂).....	29
6.4.1	Bileşik 1'in Spektral Verileri	29
6.5	3-(4-metoksifenil)tiyeno[3,2-b]tiyofen'in Sentezi (Bileşik 2, C ₁₃ H ₁₀ OS ₂)... 31	
6.5.1	Bileşik 2'nin Spektral Verileri.....	31
6.6	2-bromo-3-(4-metoksifenil)tiyeno[3,2-b]tiyofen'in Sentezi (Bileşik 3, C ₁₃ H ₉ BrOS ₂).....	33
6.6.1	Bileşik 3'ün Spektral Verileri.....	33
6.7	(2-(4-bromofenil)eten-1,1,2-triyil)tribenzen'nin Sentezi (Bileşik 4, C ₂₆ H ₁₉ Br)	35
6.7.1	Bileşik 4'ün Spektral Verileri.....	35
6.8	4,4,5,5-tetrametil-2-(4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)-1,3,2-dioksaborolan'ın Sentezi (Bileşik 5, C ₃₂ H ₃₁ BO ₂).....	37
6.8.1	Bileşik 5'in Spektral Verileri	37
6.9	3-(4-metoksifenil)-2-(4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)tiyeno[3,2-b]tiyofen'in Sentezi (Bileşik 6, C ₃₉ H ₂₈ OS ₂)	39
6.9.1	Bileşik 6'nın Spektral Verileri	39
6.10	Dimesitil(6-(4-metoksifenil)-5-(4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)tiyeno[3,2- b]tiyofen-2-il)boron'ın Sentezi (Bileşik 7, C ₅₇ H ₄₉ BOS ₂).....	44
6.10.1	Bileşik 7'nin Spektral Verileri	44
6.11	Dimetil Mesitilboronat'ın Sentezi (Bileşik 8, C ₁₁ H ₁₇ BO ₂).....	47
6.11.1	Bileşik 8' in Spektral Verileri.....	47

6.12 Mesitilbis(6-(4-metoksifenil)-5-(4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)tiyeno[3,2-b]tiyofen-2-il)boron' un Sentezi (Bileşik 9, C ₈₇ H ₆₅ BO ₂ S ₄)	49
6.12.1 Bileşik 9'un Spektral Verileri	49
BÖLÜM 7	
SONUÇ VE ÖNERİLER	51
7.1 Moleküllere Ait Bulgular	51
7.1.1 Bileşik 6,7 ve 9	51
7.2 Sonuç	54
KAYNAKLAR	55
ÖZGEÇMİŞ	58



SİMGE LİSTESİ

e	Elektron yükü
eV	Enerji ve potansiyel birimi
g	Gram
I	Elektrik akımı
mg	Miligram
nm	Nanometre
°C	Sıcaklık birimi
pH	Çözeltideki asitlik ve bazlığın ölçüsü
R	Direnç
S/cm	İletkenlik birimi
V	Voltaj
δ	NMR'da kimyasal kayma
μ	Moleküldeki yüklerin kolay hareket etme katsayısı
π	Pi sayısı
σ	İletkenlik sembolü

KISALTMA LİSTESİ

Alq ₃	Tris(8-hydroxy-quinolinolato)aluminum
CV	Cyclic Voltammetry
DCM	Diklorometan
EA	Etilasetat
ECD	Electrostatic Discharge
EDTT	Etilenditiotiyofen
Ekv	Ekivalent
EL	Emissive Layer
Et ₂ O	Dietileter
ETL	Electron Transport Layer
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HTL	Hole Transport Layer
ICP	Intrinsically Conductive Polymer
ITO	İndiyum-Tin-Oksit
LED	Light Emmiting Device
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
m-CPBA	Meta-Chloroperbenzoicacid
OLED	Organic Light Emitting Device
PTSA	Para Toluen Sülfonik Asit
Ter-BuLi	Tersiyer Butil Lityum
TFS	Thin Film Transistör
THF	Tetrahidrofuran
TLC	Thin Layer Chromatography
TMS	Tetrametil Silan
TT	Tiyenotiyofen

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 (a) trans-, (b) cis-poliasetilen ve (c) polipirol, politiyofen vb.	3
Şekil 2.2 Çeşitli iletken polimerler	4
Şekil 2.3 İletken, yarı iletken ve yalıtkan materyallerde enerji geçiş seviyeleri ve elektron dağılımı	5
Şekil 2.4 (a) doplanmamış (b) doplanmış iletken polimerlerdeki enerji seviyeleri.....	6
Şekil 2.5 Poliasetilenin polaron yapısı.....	7
Şekil 2.6 Poliasetilen polimerinde oluşan bipolar yapı ve elektron akışı.....	8
Şekil 2.7 Poliasetilen iletkenliğinin doplamaya bağlı değişimi.....	8
Şekil 3.1 OLED yapısı.	11
Şekil 3.2 Işın yayıcı tabakanın oluşumu	12
Şekil 3.3 HTL örnekleri	13
Şekil 3.4 Enerji seviyeleri.....	14
Şekil 3.5 OLED materyalde aktarımların gösterimi	15
Şekil 4.1 Tiyofen halkasında rezonans	16
Şekil 4.2 Paal sentezi ile tiyofen eldesi.	17
Şekil 4.3 Alkan ve alkinlerden tiyofen eldesi.	17
Şekil 4.4 Fiesselmann sentezi ile tiyofen eldesi.	18
Şekil 4.5 Aminotiyofen eldesi.....	19
Şekil 4.6 Disubstitüye tiyofen eldesi	19
Şekil 4.7 Tiyofende gerçekleşen yerdeğiştirme reaksiyonunun mekanizması	20
Şekil 4.8 Elektrofilik yerdeğiştirme sonucu oluşan Th türevlerine örnekler.....	21
Şekil 4.9 Katılma reaksiyonu	21
Şekil 4.10 Tiyofenlerin oksidasyonu.....	22
Şekil 4.11 Tiyofenlerde halka açılma reaksiyonu	22
Şekil 5.1 Tiyenotiyofenin yapı izomerleri.....	23
Şekil 5.2 Tiyeno[3,4-b]tiyofen sentezi.....	24
Şekil 5.3 Substitüe olmayan tiyeno[3,2-b]tiyofen sentezi	24
Şekil 5.4 Substitüe olmayan tiyeno[2,3-b]tiyofen sentezi	25
Şekil 5.5 Tiyeno[3,2-b]tiyofen polimerleri.	25
Şekil 5.6 3,6-dimetoksitiyeno[3,2-b]tiyofen ve dimerinin sentezi.....	25
Şekil 5.7 Poli(2,5-bis(2-tiyenil)-3,6-dipentadesiltiyeno[3,2-b]tiyofen) ve poli(2,5-bis(3- alkiltiyofen-2-il)tiyeno[3,2-b]tiyofen	26
Şekil 5.8 Poli(2,5-bis(3-alkiltiyofen-2-il)tiyeno[2,3-b]tiyofen)	26

Şekil 6.1 Bileşik 1 sentez şeması	29
Şekil 6.2 Bileşik 1'in ¹ H-NMR spektrumu	30
Şekil 6.3 Bileşik 2 sentez şeması	31
Şekil 6.4 Bileşik 2'nin ¹ H-NMR spektrumu -1	32
Şekil 6.5 Bileşik 2'nin ¹ H-NMR spektrumu -2	32
Şekil 6.6 Bileşik 3 sentez şeması	33
Şekil 6.7 Bileşik 3'ün ¹ H-NMR spektrumu	34
Şekil 6.8 Bileşik 4 sentez şeması	35
Şekil 6.9 Bileşik 4'ün ¹ H-NMR spektrumu	36
Şekil 6.10 Bileşik 5 sentez şeması	37
Şekil 6.11 Bileşik 5'in ¹ H-NMR spektrumu	38
Şekil 6.12 Bileşik 6 sentez şeması	39
Şekil 6.13 Bileşik 6'nın ¹ H-NMR spektrumu	41
Şekil 6.14 Bileşik 6'nın ¹³ C-NMR spektrumu	42
Şekil 6.15 Bileşik 6'nın MS spektrumu	43
Şekil 6.16 Bileşik 7 sentez şeması	44
Şekil 6.17 Bileşik 7'nin ¹ H-NMR spektrumu – 1	45
Şekil 6.18 Bileşik 7'nin ¹ H-NMR spektrumu – 2	45
Şekil 6.19 Bileşik 7'nin ¹³ C-NMR spektrumu	46
Şekil 6.20 Bileşik 8 sentez şeması	47
Şekil 6.21 Bileşik 8'in ¹ H-NMR spektrumu	48
Şekil 6.22 Bileşik 9 sentez şeması	49
Şekil 6.23 Bileşik 9'un ¹ H-NMR spektrumu – 1	50
Şekil 6.24 Bileşik 9'un ¹ H-NMR spektrumu – 2	50
Şekil 7.1 Bileşik 6'nın THF içerisinde UV-Vis ve floresans grafiği	52
Şekil 7.2 ITO üzerine kaplı bileşik 7'nin UV-Vis ve floresans grafiği.....	52
Şekil 7.3 Bileşik 7'nin THF içerisinde UV-Vis ve floresans grafiği.....	53
Şekil 7.4 ITO üzerine kaplı bileşik 9'un UV-Vis ve floresans grafiği.....	53
Şekil 7.5 Bileşik 9'un THF içerisinde UV-Vis ve floresans grafiği.....	53

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Poliasetilenin iletkenliğinin artırılması	8
Çizelge 2.2 Çeşitli polimerlerin uygun dopantları ile oluşturulan iletkenlikleri	10
Çizelge 6.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	31
Çizelge 7.1 Bileşik 7 ve 9'un ölçüm sonuçları.....	54



**TOPAKLANMAYA BAĞLI IŞIMA UYGULANARAK 3-(4-METOKSİFENİL)
TİYOFEN ve BOR İÇEREN ORGANİK IŞIK YAYAN MOLEKÜLLERİN SENTEZİ
ve ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Erdem ENGÜR

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nüket ÖCAL

Eş Danışman: Prof. Dr. Turan ÖZTÜRK

Gelişen teknoloji ile beraber organik yapıdaki konjuge moleküller bütün dünyada ilgi çekmeye başlamış ve bu yöndeki çalışmalar her geçen gün artarak devam etmiştir. Organik yapıdaki bu moleküllerin farklı fonksiyonel gruplar ihtiva ettiğinde farklı özelliklere sahip olduklarının anlaşılmasıyla birlikte uygulama alanları da pek çok farklı alana yayılmış, konjuge yapıdaki organik materyallerin organik ışık yayan diyot (OLED), güneş pili, elektrokromik cihazlar (ECD) ve organik alan etkili transistörler (OFET) gibi alanlarda iyi elektronik ve optoelektronik özellikler göstererek kullanılabileceği farkedilmiştir.

OLED teknolojisinin zaman içerisinde gelişmesi ve farklı renklerdeki OLED materyallerinin elde edilmesiyle bu alanda enerji verimliliği, ömür uzunluğu ve verim artırılması gibi ihtiyaçlar ortaya çıkmıştır. Beyaz OLED materyallerinde bu özelliklerin geliştirilebilmesi için çeşitli sistemler geliştirilmiştir. Donör-akseptör (D-A) sistemi

başlıca sistemlerden biridir ve çokça kullanılmaktadır. D-A sistemlerinde en yüksek enerjili dolu orbital (HOMO) ile en düşük enerjili boş orbital (LUMO) arasında enerji farkının (band-gap) çok düşük olmasından dolayı iletkenlik daha fazladır. Bu yapılarda donör moleküllerin π -konjugasyonuna sahip olması istenir. Doğal olarak tiyenyofen (TT) türevleri bu çalışmalarda çokça kullanılmış olup literatürde elektronik ve optoelektronik alanlar için tercih edilmişlerdir. Bu gerçekleştirdiğimiz çalışmada TT sentezleri grubumuz tarafından geliştirilen yöntemlerle yapılmış ve donör olarak kullanılmış, tetrafeniletilen (TPE) hacimli grubu ile fonksiyonlandırılmıştır. Ayrıca bor içeren gruplar akseptör olarak kullanılmış ve topaklanmaya bağlı ışımaya (AIE) özelliği incelenmiştir.

TT ve bor türevli materyaller içeren D-A grupları nükleer manyetik rezonans ve kütle spektroskopisi yöntemiyle karakterize edilmiştir. Elde edilen yapılar topaklanmaya bağlı ışımaya (AIE) yönünden incelenmiş ve OLED için uygun olduğu görülmüştür. Cihaz çalışmaları ile OLED uygulamaları kapsamında daha da geliştirilmesi için çalışmalar yapılacaktır.

Anahtar Kelimeler: İletken polimer, OLED, tiyenyofen, topaklanmaya bağlı ışımaya, donör-akseptör.

**IMPLEMENTING AGGREGATION INDUCED EMISSION TO SYNTHESIS AND
INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF ORGANIC LIGHT EMITTING
MATERIALS WHICH INCLUDE 3-(4-METHOXYPHENYL)THIOPHENE AND
BORON**

Erdem ENGÜR

Department of Chemistry

MSc. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Nüket ÖCAL

Co-Adviser: Prof. Dr. Turan ÖZTÜRK

With the developing technology, conjugated molecules in the organic structure have begun to attract interest in the whole world and the studies in this direction have continued to increase day by day. With the understanding that these molecules in organic structure have different characteristics when they contain different functional groups, their application areas are organic light emitting diodes (OLED), solar cells, electrochromic devices (ECD) and organic field effective transistors (OFET) can be used with good electronic and optoelectronic properties.

With the development of OLED technology over time and the acquisition of OLED materials in different colors, there has been a need for energy efficiency, life span and increased productivity in this area. Various systems have been developed to improve

these properties in white OLED materials. The donor-acceptor (D-A) system is one of the main systems and is widely used. Conductivity is higher in D-A systems because the energy gap (band-gap) between the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) is very low. It is desirable that donor molecules have π -conjugation in these structures. Naturally, thienothiophene (TT) derivatives have been used extensively in these studies and are preferred in the literature for electronic and optoelectronic fields. In this work we have done, TT syntheses were made with the methods developed by our group and used as donors, functioning with a bulky group of tetraphenylethylene (TPE). In addition, boron-containing groups were used as acceptors and the aggregation-induced emission (AIE) properties were investigated.

The D-A groups containing TT and boron derived materials were characterized by nuclear magnetic resonance and mass spectroscopy. The obtained structures were investigated in terms of aggregation-induced emission (AIE) and found to be suitable for OLED. The device studies will be carried out in order to further develop the OLED applications.

Keywords: Conducting polymer, OLED, thienothiophene, aggregation-induced emission, donor-acceptor.

1.1 Literatür Özeti

2000 yılında Heeger, MacDiarmid ve Shirakawa' ya nobel ödülünü getiren iletken polimerlerdeki büyük gelişme ve ardından yıllar içerisinde Organik Elektronik Materyaller kavramının ortaya çıkışı, bu alanda büyük yer kaplayan konjugasyona sahip organik yapıların organik ışık yayan diyot (OLED), organik alan etkili transistör (OFET), güneş pili ve elektrokromik cihaz (ECD) tasarımlarında kullanılmasına olanak sağlamıştır.

TT'in kükürt içeren konjuge yapısı kendisini π konjugasyonu ile beraber güçlü bir elektron donörü yapmaktadır. Tiyeno[3,2-*b*]tiyofen ile beraber D-A sistemine sahip bir yapı oluşturabilmek adına akseptör olarak bor temelli yapıların kullanılması kısa bir literatür araştırmasında rahatlıkla görülebilmektedir.

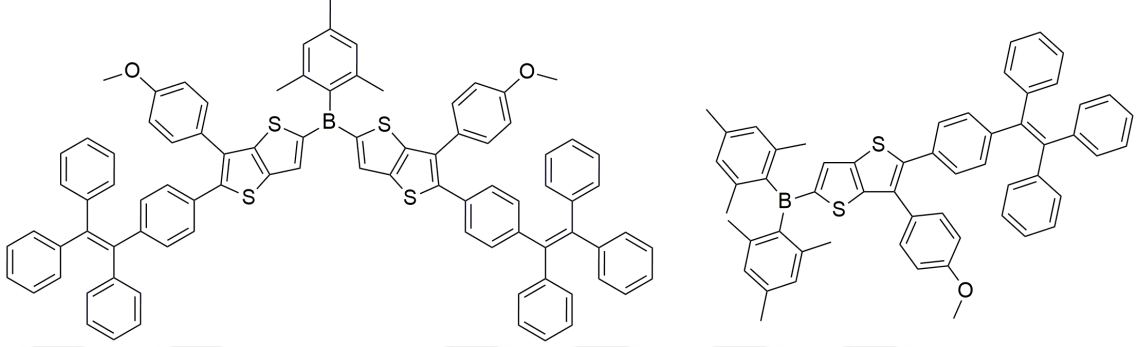
Tetrafeniletilen (TPE) molekülünün OLED yapıları göz önüne alındığında istenmeyen bir durum olan katı halde paketlenmeyi engelleyici bir özellik göstermesi bu hacimli grupla fonksiyonlandırılan materyalleri topaklanmaya bağlı ışımaya (AIE) kavramında çok efektif bir hale getirmektedir.

1.2 Tezin Amacı

Bölüm 1.1' de bahsedilen bilgilerle ve grubumuzca çalışılan sentez yöntemleri ile beraber elde edilen donör yapıdaki tiyeno[3,2-*b*]tiyofen bileşiklerinin tetrafeniletilen (TPE) ile fonksiyonlandırılmasının ardından bor temelli materyaller ile D-A özelliği kazandırılması istenmiştir. OLED için özellikleri uygun olan yapılara cihaz çalışmaları yapılacaktır.

1.3 Hipotez

Grubumuzca geliştirilen sentez yöntemleri sayesinde aromatik halka içeren tiyenyotiyofen yapıları sentezlenmiştir (Şekil 1.1).



Şekil 1.1 Sentezlenen tiyenyotiyofen yapıları

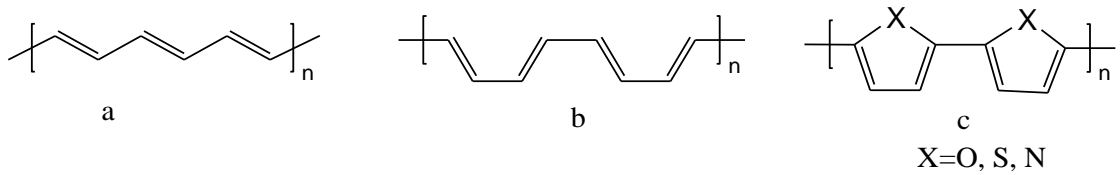
Hacimli gruplar ile fonksiyonlandırılıp topaklanmaya bağlı ışımaya özelliği kazandırılan donör gruplar daha sonrasında akseptör olarak Bor temelli materyaller ile birleştirilmiş ve D-A sistemleri oluşturulmuştur.

Elde edilen bileşiklerin spektroskopik yöntemlerle yapıları incelenmiş ve OLED için uygun olup olmadığı tartışılmıştır.

2.1 İletken Polimerler ve Özellikleri

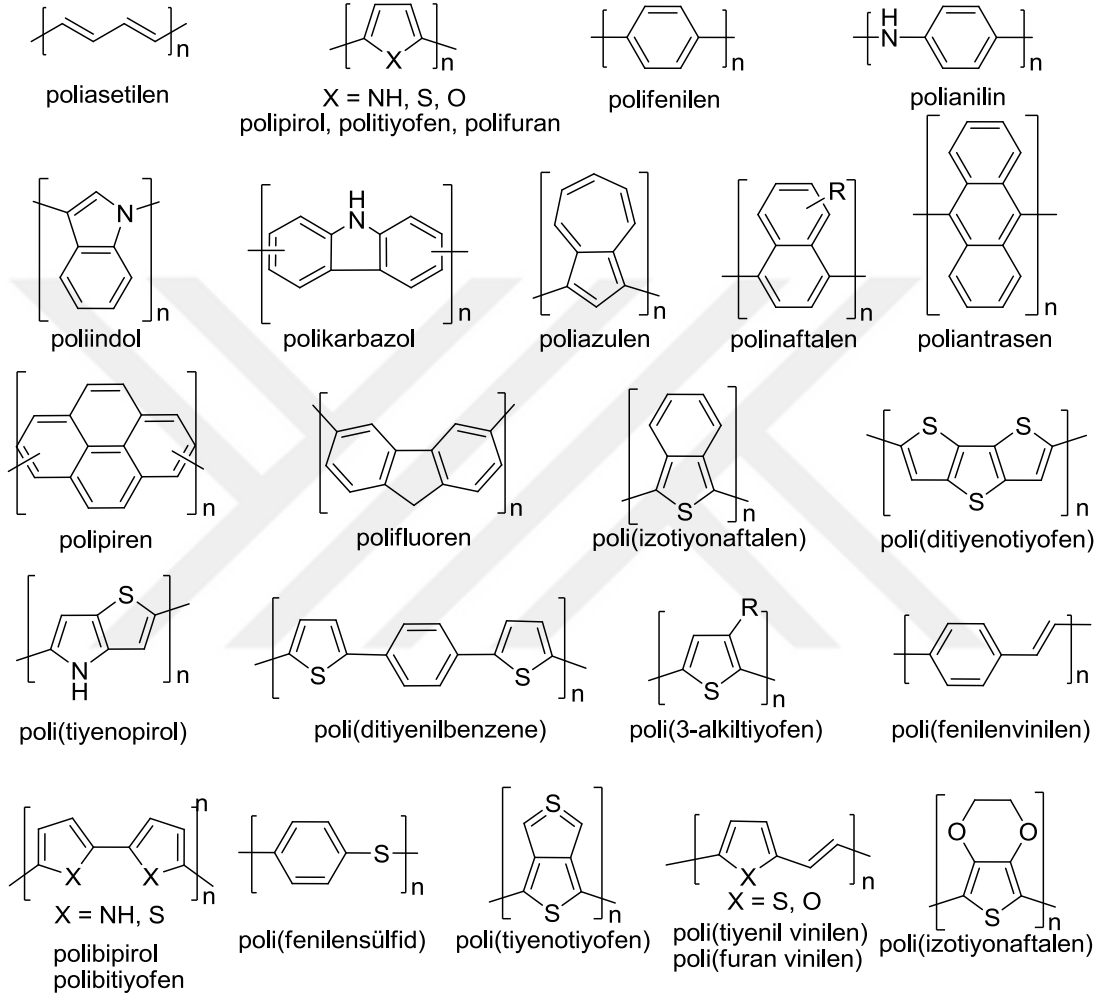
Maddelerdeki iletkenlik madde boyunca iletilen elektron sayısındaki fazlalığa ve bu elektronların hızlarına endekslidir. Metallerde kabul edilen iletkenliği artıran ve azaltan koşullar aynı şekilde iletken polimerler içinde kabul görür. Bilhassa polimerlerde, oluşan polimerin yapısı boyunca meydana gelen yük akışı yüksek derecede önemlidir. Kristalitenin de artışı ve yük hızına doğru orantılı etkisini de hesaba katacak olursak yapının düzenliliği arttıkça elektron yükündeki yer değişimi o kadar fazlalaşacaktır.

19. yüzyılın başlangıcından itibaren ortaya çıkan ve hızla gelişen iletken polimer mefumu, 1977 yılında Heeger, MacDiarmid ve Shirakawa beraberliğinde poliasetilen (PA) polimerinin iyot molekülü ile doplanması işlemi sonucu polimerin metalik özellik elde ettiği ve iletkenliğinin yaklaşık 10 kat arttığı saptanması [1] ve yine kendilerine 2000 yılı Nobel ödülünü getiren asetilen monomerinin Ziegler Natta katalizörü eşliğinde brom, klor ya da iyot buharı altında gümüş renginde trans poliasetilen eldesinin ve bu yapının yüksek iletkenlik özelliği kazandığının keşfiyle [1],[2],[3] (Şekil 2.1) yeni yeni yapılar büyük bir araştırma alanı kazanarak devam etmektedir.



Şekil 2.1 (a) trans-, (b) cis-poliasetilen ve (c) polipirol, politiyofen vb.

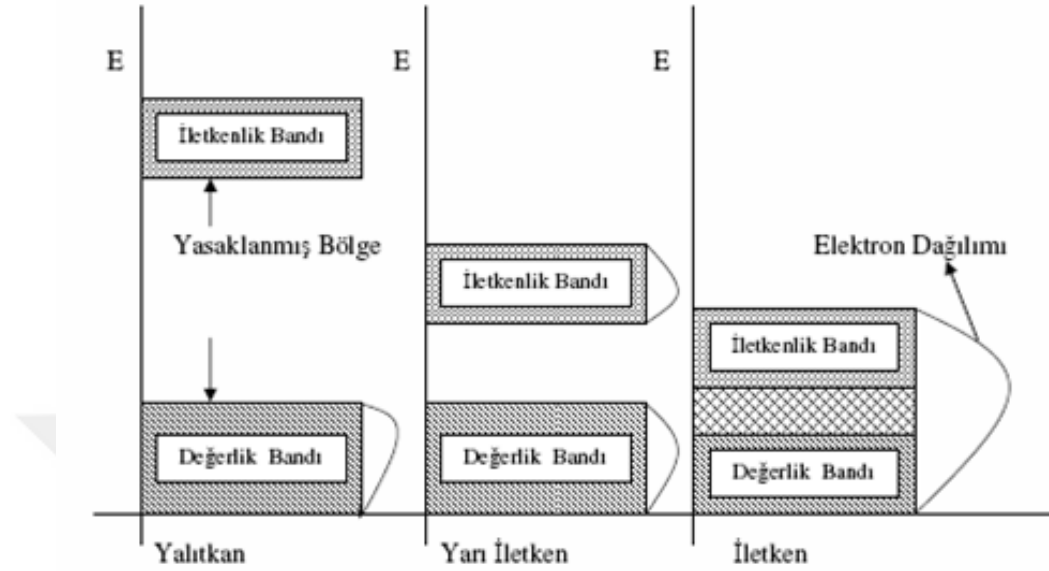
Devam eden araştırma çalışmaları sayesinde günümüzde kimyasal ya da elektrokimyasal yöntemlerle sentezlenen ve iletken polimer özellik taşıyan pek çok sayıda monomer bilinmektedir (Şekil 2.2). Bunların ortak özelliği ana dayanak zincirler halinde sıralanmış elektroaktif monomer üniteleri arasında konjugasyon olmasıdır.



Şekil 2.2 Çeşitli iletken polimerler

Polimerlerdeki iletkenliğin anlaşılması için konjugasyon özelliği ile beraber polimer içindeki enerji seviyelerinin de iyi bir şekilde incelenmesi faydalı olacaktır. Bu bağlamda bir bakış açısı getirmek istediğimizde Şekil 2.3' te de izah edildiği üzere; polimerdeki değerlik bandı ve iletkenlik bandı arasındaki seviye önemlidir. İletken, yarı iletken ve yalıtkan maddelerin enerji seviyeleri iletkenlik özelliğinde değerlik bandındaki elektronun iletkenlik bandına ne kadar kolay geçebildiğine kıyas imkanı verir.

Elektronun değerlik bandından iletkenlik bandına kolay bir şekilde geçişi büyük önem arz eder. Bu geçişi kolaylaştırmak için enerji seviyeleri arasında yeni bir enerji bandı, enerji geçiş aşaması oluşturmak gerekir.

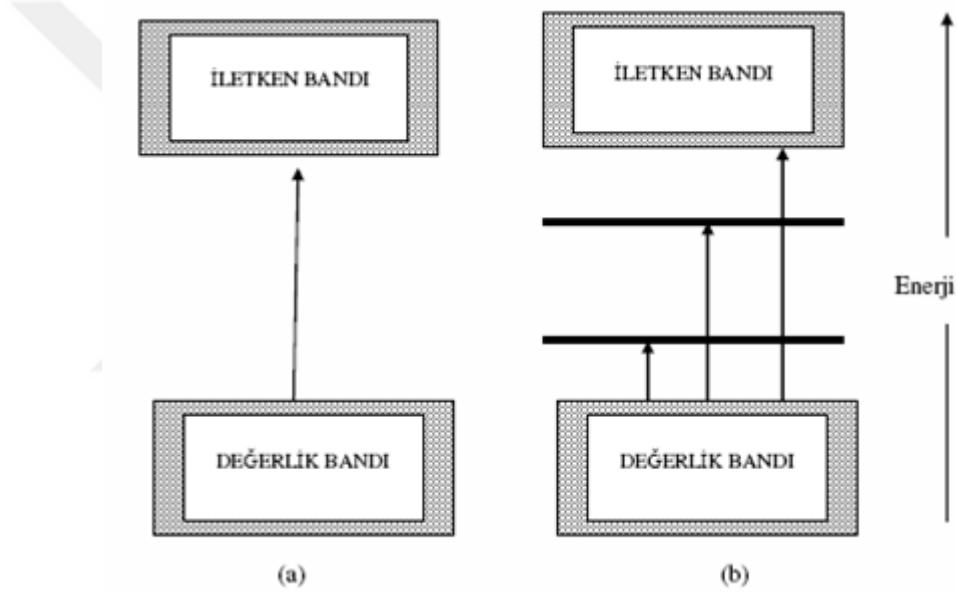


Şekil 2.3 İletken, yarı iletken ve yalıtkan materyallerde enerji geçiş seviyeleri ve elektron dağılımı

sp^2 hibritleşmesine sahip yapılarından dolayı gösterdikleri π -konjugasyonu barındıran iletken polimerlerde molekül orbitalleri çok sayıda π ve π^* enerji seviyeleri bulundurur ve bu seviyelerin birbirinden ayrılmamasına neden olur. Bundan dolayı, HOMO yani değerlik bandı ile LUMO yani iletkenlik bandı seviyeleri arasındaki fark olağan π sistemlerine göre oldukça küçüktür [4].

Şekil 2.3' de anlaşılacağı üzere yalıtkan materyallerin iletkenlik bandı ile değerlik yani valens bandı arasında elektron dağılımı bulunmamaktadır, serbest elektron geçişi yoktur. Yarı iletken materyaller ise değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında 'bant aralığı' olarak tabir edilen bir enerji geçiş aralığı ihtiva ederler. Bu sayede iletken materyaller kadar olmasa da bir geçiş yoğunluğu sağlanır. İletken materyallere gelindiğinde ise değerlik ve iletkenlik bandları arasında bir kısmi çakışma mevcuttur. Dolayısı ile rahat bir elektron geçişi elde edilebilir. Yine dikkat edileceği üzere iletken materyallerin iletkenlik bandında elektron dağılımı olmasına rağmen yalıtkan materyallerin iletkenlik bandında elektron dağılımı olmadığı anlaşılmaktadır. Bunlardan da anlaşılacağı üzere iletkenlik ve yalıtkanlıkta band seviyelerinin önemi çok büyüktür.

Çeşitli araştırmalar sonucunda polimerlerin metaller gibi iletken özellik sergiliyor oluşunun enerji seviyelerinin birbiri ile çakışması sonucu mümkün olabileceği ve bunun da doplama işlemi sayesinde elde edilebileceği belirtilmiştir. Bu çalışmalar ışığında, konjuge yapıdaki polimerlerin doplanması sonucu polaran ve bipolaran yapılar oluşarak polimerlerin iletkenlik bandı ile valens bandı arasında yeni bandlar elde edilebileceği ve bu iki bandın arasındaki mesafenin azalmasının ya da çakışık durumda olmasının sağlanabileceği saptanmıştır (Şekil 2.4) [5]. Gerçekleşen bu durumun molekülün yapısındaki serbest elektronların molekül boyunca hareketini arttırdığı ve doplama sonucunda oluşan iletkenlik ve valens bandları arasındaki yeni enerji seviyelerinin elektronların iki band arasındaki geçişi kolaylaştırdığı keşfedilmiştir.

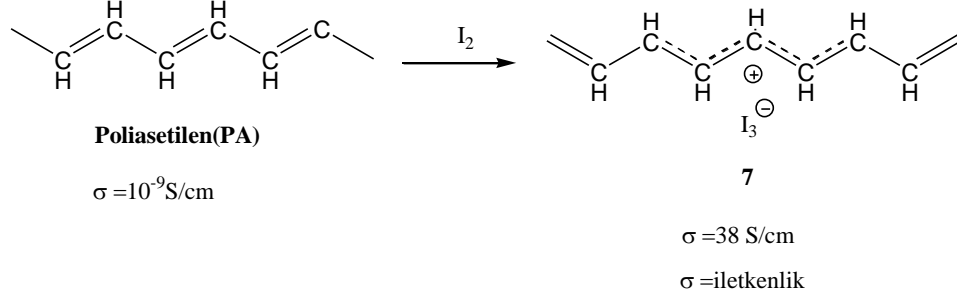


Şekil 2.4 (a) doplanmamış (b) doplanmış iletken polimerlerdeki enerji seviyeleri

Doplama, konjuge yapıdaki polimerlerde yük taşıyıcıların oluşturulması işlemidir; AsF_5 , I_2 , Br_2 , BF_3 , HF ve $HClO_3$ gibi polimerden elektron kopararak yükseltgenme sayesinde oluşan işleme p-doping, Li , K , Na gibi polimere elektron vererek indirgenme sayesinde oluşan işleme ise n-doping denmektedir [6].

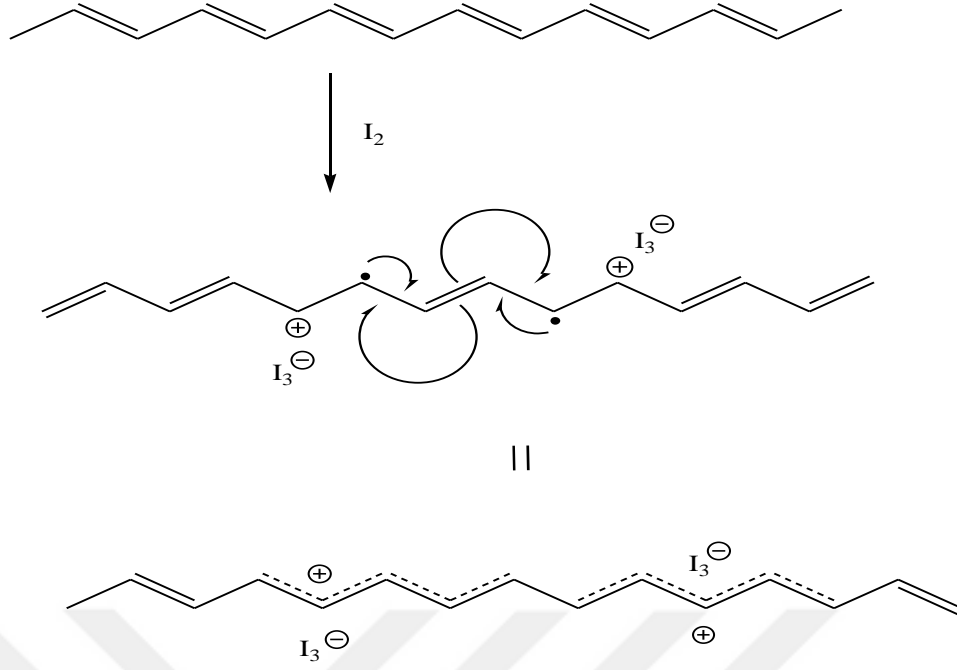
Doplama işlemi sonucu polimer yapıda yük transfer reaksiyonları oluşur ve polimerde polaran yükler, bipolaran yükler ve serbest elektronlar meydana gelir. Bu serbest elektronların oluşturduğu yük akışı metaldeki elektron geçişlerine benzetilmektedir.

Shirakawa ve arkadaşları 1977 yılında poliasetileni iyot buharı ile dopladıklarında polimerin iletkenliğinin $\sigma = 10^{-9}$ S/cm'den $\sigma = 38$ S/cm'e çıktığını farketmişlerdir (Şekil 2.5) [3].



Şekil 2.5 Poliasetilenin polaron yapısı.

Doplama işleminde yapılan araştırmalar sonucu yükseltgeyici (I₂) yoğunluğunun artması ile polaron ve bipolaran yapıların iletkenliğinin de o ölçüde arttığı görülmüştür. Meydana gelen bipolaran yapıdaki elektronun sistemdeki konjugasyon ile ve rezonans sayesinde polimer zinciri boyunca akışı Şekil 2.6' da yansıtılmıştır. Ayrıca şu da gözlemlenmiştir ki doplama işlemi akseptör (p-doping) kullanıldığında polimer zincirinde polikasyon oluşur ve akseptör A⁻ olarak sistemde yer alır. Donör (n-doping) kullanılan doplama işlemlerinde polimer zincirinde polianyon kısım oluşur ve donör sistemde D⁺ olarak bulunur [7]. Polimerde iletkenlik kullanılan dopantın miktarına göre değişir, serbest elektronların ve yüklerin miktarına orantılıdır.



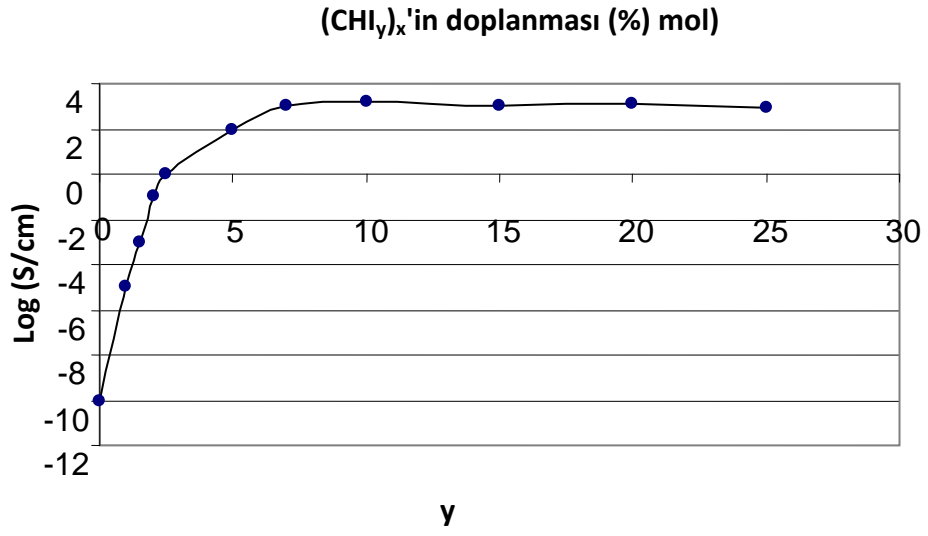
Şekil 2.6 Poliasetilen polimerinde oluşan bipolar yapı ve elektron akışı

Çizelge 2.1' de poliasetilenin iletkenliğini artırmak için uygulanan adımlar gösterilmiştir.

Çizelge 2.1 Poliasetilenin iletkenliğinin artırılması

Yıl	Poliasetilenin doplamaya bağlı olarak iletkenliğinin gelişimi (σ)
1977	$\sigma = 38 \text{ S/cm}$
2000	$\sigma = 30.000 \text{ S/cm}$
2000	$\sigma_{\max} = 10^5 \text{ S/cm}$
	$\sigma_{\text{Cu,Ag}} = 10^6 \text{ S/cm}$

Polimer yapıda gerçekleştirilen bipolarlar, polarlar ve elektronların birbirlerine yakın olmaları durumunda bu kısımlar birbirlerini iteceklerinden dolayı yapı kararsızlaşır ve iletkenlik düşer. Bunun önüne geçebilmek için p-doplama ve n-doplama ile elde edilen yüklerin ve serbest elektronların birbirlerine yakın olmamaları gerekir.

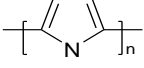
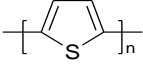
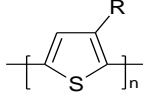
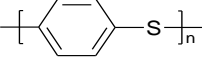
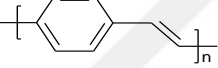
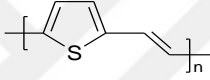

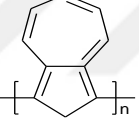
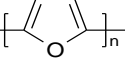
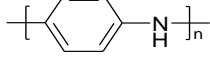


Şekil 2.7 Poliasetilen iletkenliğinin doplamaya bağlı değişimi

Doplamada kullanılan yükseltgeyicilerin ve indirgeyicilerin belli bir sınırdan sonra iletkenliği etkilemediği yapılan araştırmalar sonucu gözlemlenmiş ve Şekil 2.7' de gösterilmiştir. Bu sınır noktasına en yüksek doplama noktası denir.

Çizelge 2.2' de çeşitli monomerlerin kendilerine uygun dopantlar ile etkileşimleri sonucu iletkenlikleri gösterilmiştir [8].

Çizelge 2.2 Çeşitli polimerlerin uygun dopantları ile oluşturulan iletkenlikleri

Polimer	Moleküler yapı	Dopantlar	Yaklaşık iletkenlik (S/cm)
Poliasetilen	$(CH)_n$	I_2 , Br_2 , Li, Na, AsF_5	10,000 ^a
Polipirol		BF_4^- , ClO_4^- , tosilat ^b	500-7,500
Politiyofen		BF_4^- , ClO_4^- , tosilat ^b , $FeCl_4$	1,000
Poli(3-alkiltiyofen)		BF_4^- , ClO_4^- , $FeCl_4$	1,000-10,000 ^a
Polifenilensülfid		AsF_5	500
Polifenilenvinilen		AsF_5	10,000 ^a
Politiyenilenvinilen		AsF_5	2,700 ^a
Polifenilen		AsF_5 , Li, K	1,000
Polizulen		BF_4^- , ClO_4^-	1
Polifuran		BF_4^- , ClO_4^-	100
Polianilin		HCl	200 ^a

^aYönlendirilen polimerin iletkenliği

^bp-Metilfenilsülfonat

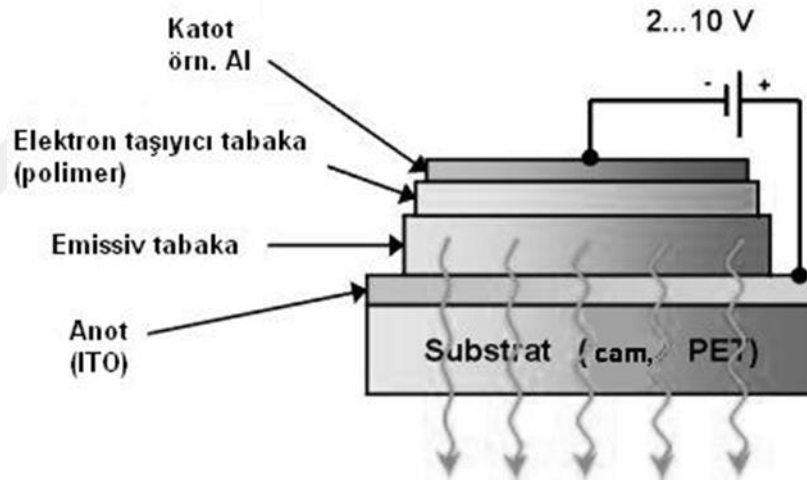
2.1.1 İletken Polimerlerin Kullanım Alanları

Kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle elde edilebilen iletken polimerler birçok değişik alanda kullanıma sunulabilir. Bunlar arasında OLED (organik ışık saçan diot) materyaller, güneş pilleri, elektrokromik cihazlar (ECD), biosensörler ve kapasitörler örnek olarak söylenebilir.

BÖLÜM 3

OLED (Organik Işık Yayan Diot)

En yalın haliyle OLED' i tanımlamak istersek; anot ve katot olarak iki ana tabakadan oluşan ve bu tabakalar arasında çeşitli katmanlar barındırarak ışık yayabilen organik yapı açıklamasını kullanabiliriz (Şekil 3.1) [9],[10].



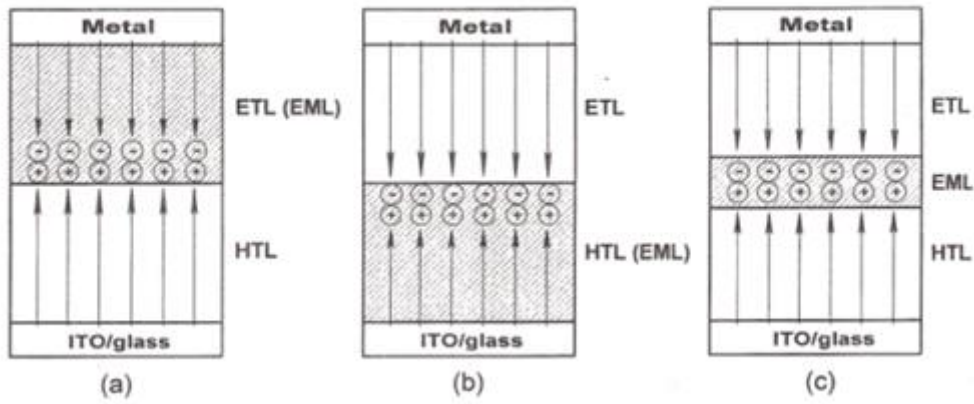
Şekil 3.1 OLED yapısı.

OLED cihazına gerilim uygulanması ile başlayan süreçte cihaza elektron veren tabaka katot kısmıdır. Elektron taşıyıcı tabaka organik polimerlerden yapılır ve ışık yayıcı bölümdür. Buradan anota doğru ilerleyen elektronlar iletim katmanından geçerek pozitif yüklü hollere dolarlar. İletken katman ve emissiv tabaka arasındaki elektronlar holleri doldurduğu anda devre tamamlanmış olur. Boş hollere yerleşen elektronlar ışık (foton) şekliyle enerji yayarlar. Yayınlanan ışığın rengi, emissiv katmandaki organik materyalin tipine bağlıdır. Akım arttıkça, parlaklık da artar [11].

Anot tabaka olarak iyi iletkenlik özelliğinin olması, şeffaf olması, farklı yüzeylere uygulanabilme özelliği olması ITO (İndiyum-Tin-Oksid) elektrotu tercih edilen bir materyal yapmaktadır [12].

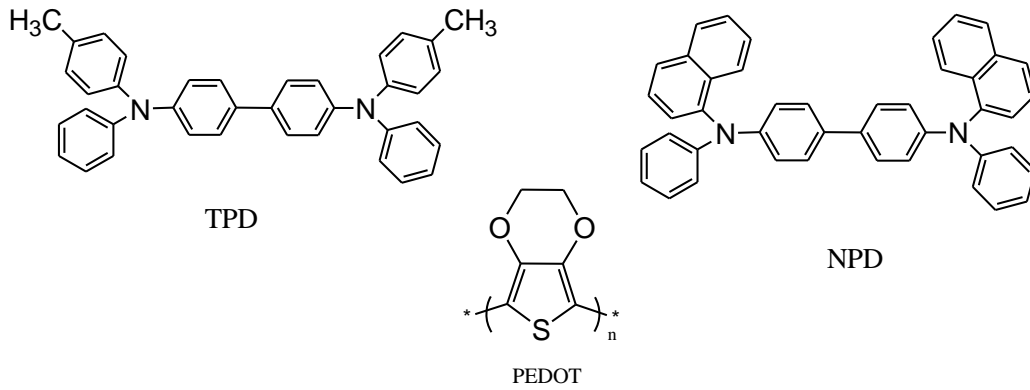
Alkali ve toprak alkali metaller ya da bu türden metallerin gümüş gibi metallerle alaşımları uygun katod materyal olarak kullanılabilir [13],[14],[15]. Çok sık karşılaşılan metaller; Ca, Mg, Al ve onların Ag alaşımları olarak sıralanabilir. Ayrıca, son zamanlarda, LiF ve Li₂O den oluşan ince yalıtıcı filmin OLED katoduna kaplanması elektron salınımı ve emisyon verimini önemli ölçüde arttırdığı ispatlanmıştır [16],[17],[18].

Işın yayıcı (emissive) tabaka olarak en çok bilinen ve kullanılan organik materyal Alq₃ (tris(8-hydroxy-quinolinolato)aluminum) tür [19],[20]. OLED materyalin içinde elektron taşıyıcı ve ışın yayıcı olarak görev alabilir. İki organik katmandan oluşan ITO/HTL/ETL/M olarak dizayn edilmiş bir OLED cihazda, arayüzde gerçekleşen emisyon HTL [21] ya da ETL yüzeyine daha yakında olur ve EM yüzeyi meydana gelebilir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 Işın yayıcı tabakanın oluşumu

İletken tabaka (Hole transport layer-HTL) olarak en çok kullanılan organik materyaller için N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (alfa-NPD), 4,4'-bis(m-tolyphenyl-amino)biphenyl) (TPD), poly (3,4-ethylene dioxythiophene (PEDOT) örnek olarak gösterilebilir (Şekil 3.3). Bu tabakalar ITO materyal üzerine kaplanarak n-tipi iletkenlik göstermesi sağlanır ve elektronların ITO'dan iletken tabakaya doğru taşınmasında görev alır. "Hole" taşıyıcıdan kasıt bir katyon ya da katyon radikal türlerinden biri olmasıdır [12].

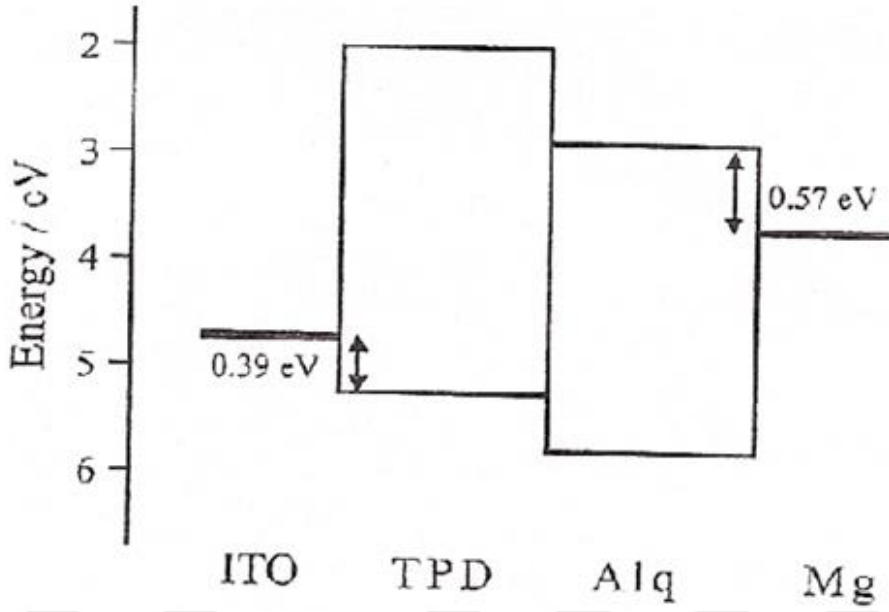


Şekil 3.3 HTL örnekleri

ITO-TPD-Alq₃-Katottan oluşan bir OLED materyalinde anot ile katod arasında bir gerilim uygulandığında ITO elektrottan TPD'ye hole aktarımı ve katoddan Alq₃ üzerine elektron geçişi gerçekleşir. TPD ve Alq₃ organik tabakaları genel olarak Hole Transporting Layer (HTL) ve Elektron Transporting Layer (ETL) olarak görev alırlar. Hole kısımları katyon ve katyon radikalleri oluştururken elektronları ise anyon ve anyon radikalleri temsil ederler. İletkenlik özelliklerinden dolayı TPD/Alq₃ ara yüzü p/n tipi yarı iletken bir ara yüz olarak görülebilir.

Emissive tabaka yani Alq₃ üzerinde uyarılmanın olabilmesi için hole-elektron birleşmesi ve yaklaşması Alq₃ tarafına yakın bulunmalıdır. Bunun sağlanması ise TPD üzerinden "hole" lerin Alq₃ üzerine aktarılması ile elde edilir. Emissive tabaka üzerine aktarılan "hole" ler elektronlarla birleşerek Alq₃ yüzeyi baştan başa geçer ve yüksek verimli bir lüminesans oluşabilir [12].

İki tabaka arasındaki enerji seviyesi farkı çok önemli bir etkidir ve Şekil 3.4' de gösterilmiştir.

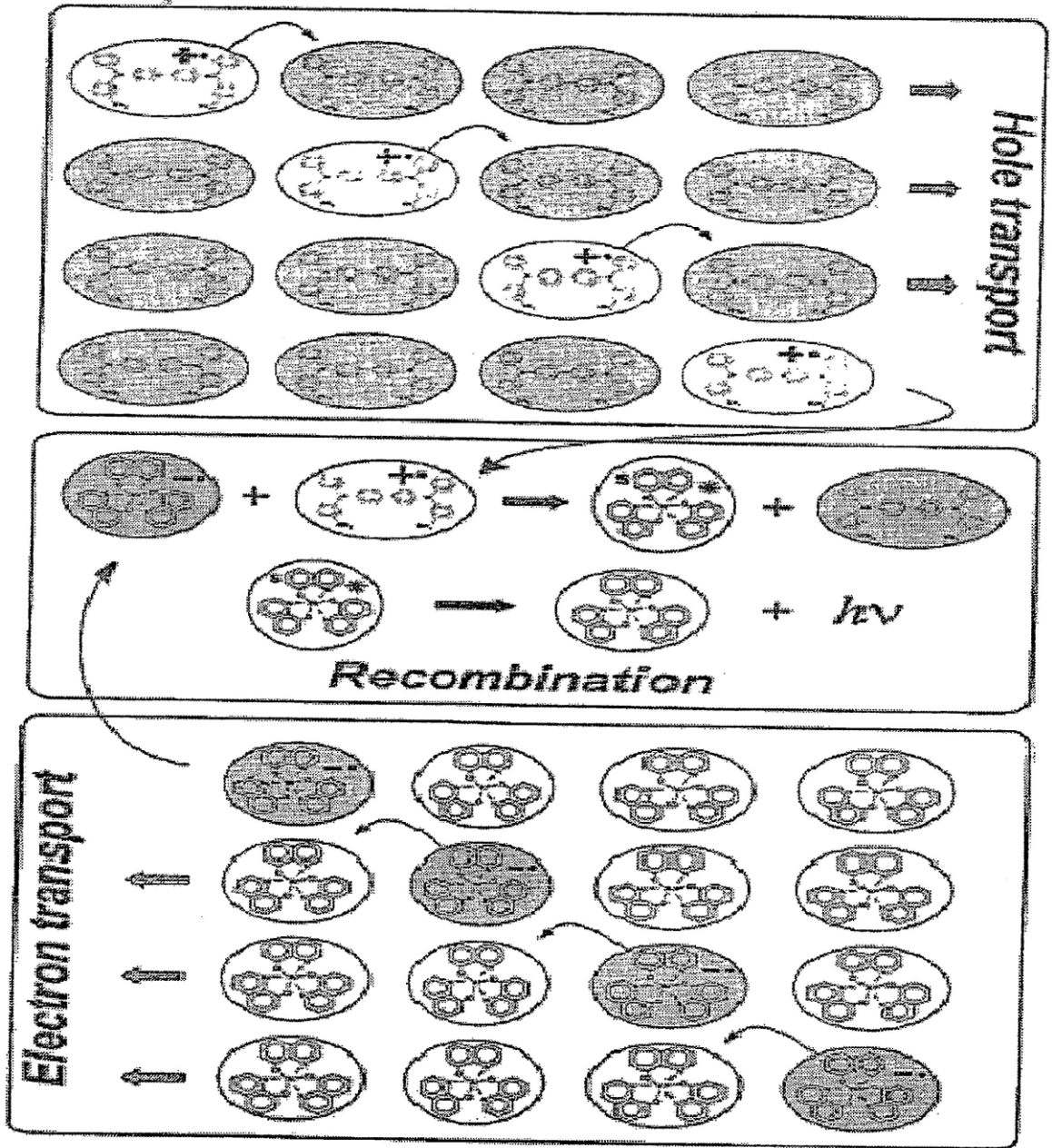


Şekil 3.4 Enerji seviyeleri

Bir başka önemli etken ise elektronların ve “hole” lerin arasındaki mobilite farkıdır. Yapılan araştırmalarda şu görülmüştür ki olması gereken durum Alq₃ tabakasındaki “hole” lerin mobilitelerinin elektronlarınkinden küçük olmasıdır. Elde edilen bu mobilite farkı Alq₃/TPD arayüzüne yakın bir bölgede elektronların ve “hole” lerin birleşmesine olanak sağlamaktadır. Alq₃ için belirlenen “hole” ler için yaklaşık olarak $2,8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ ve elektronlar için ise yaklaşık olarak $1,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ dir [22]. TPD için görülen gerekli “hole” mobilitesi ise yaklaşık $3,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ olarak görülmüştür [23].

OLED cihazlarda metal atomlarının organik materyalin yüzeyine yakın konumlandığı bilinir. Dolayısıyla düşünülen olasılıklar metal atomları ile organik materyal arasında bir elektron paylaşımı yani kovalent bir bağ oluşumu ve bu organik zincir üzerindeki konjugasyonda bozulmanın olabileceği ya da metalik merkezler ile konjuge yapılar arasında yük transferi şeklinde olabilir [12].

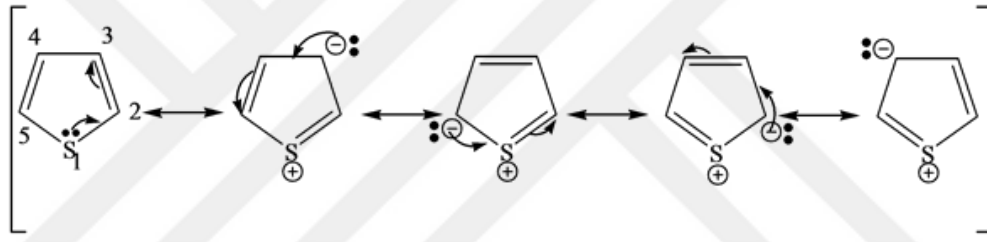
OLED’ e bir gerilim uygulandığında anot üzerine kaplı emissive tabakada katyon ya da katyon radikalleri ve metal katod üzerinde bulunan elektron taşıyıcı tabakada anyon ya da anyon radikalleri taşınır ve bunların biraraya gelmesi ile emisyon olayı gerçekleşir (Şekil 3.5).



Şekil 3.5 OLED materyalde aktarımların gösterimi

TİYOFENLER

Kükürt içeren beş üyeli heterosiklik yapıdaki aromatik halkaya tiyofen (Th) ismi verilir. Renksiz olan tiyofen, -38°C erime noktasına ve 80°C kaynama noktasına sahiptir [24]. Düzlemsel (planar) ve aromatik olan tiyofen halkası Şekil 4.1’deki farklı rezonans hallerini gösterir.



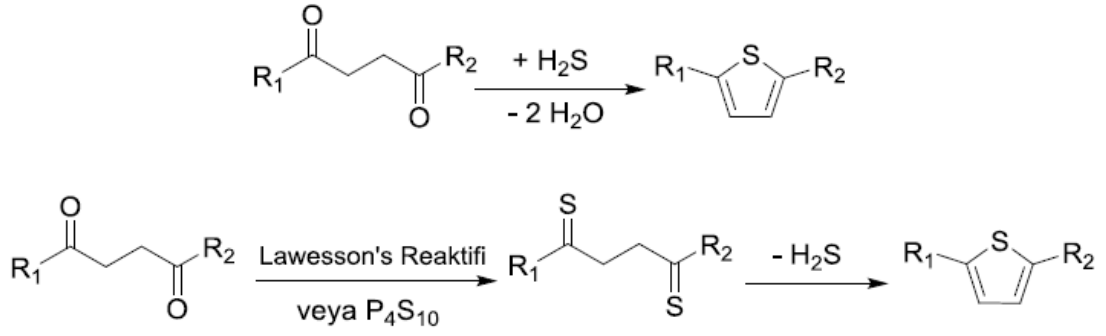
Şekil 4.1 Tiyofen halkasında rezonans

Tiyofen; halkalı yapısı, 6 π elektronu ve atomlarındaki sp^2 hibritleşmesi sayesinde aromatik özellik gösterir ve aynı halkasal formdaki oksijen içeren furan bileşiğine kıyasla daha yüksek aromatiklik sergiler [25]. Bunun sebebi kükürtün daha az elektronegativitesi ve sonucunda halkaya serbest elektronlarını daha rahat sunabilmesinden gelir.

4.1 Tiyofenlerin Genel Sentezleri

4.1.1 Paal Sentezi ile Tiyofen Eldesi

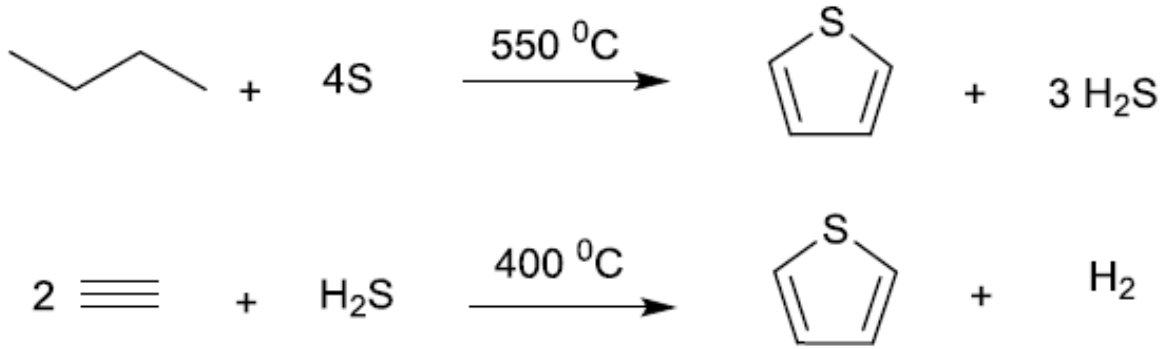
1,4-dikarbonil yapılarından su çıkışı (dehidrasyon) ardından sülfürleme işlemi ve halka kapama reaksiyonu ile bu sentez gerçekleştirilir [22],[23]. Sülfürleme işlemi esnasında P_4S_{10} veya Lawesson’s reaktifi kullanılabilir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2 Paal sentezi ile tiyofen eldesi.

4.1.2 Alkan ve Alkinlerden Tiyofen Eldesi

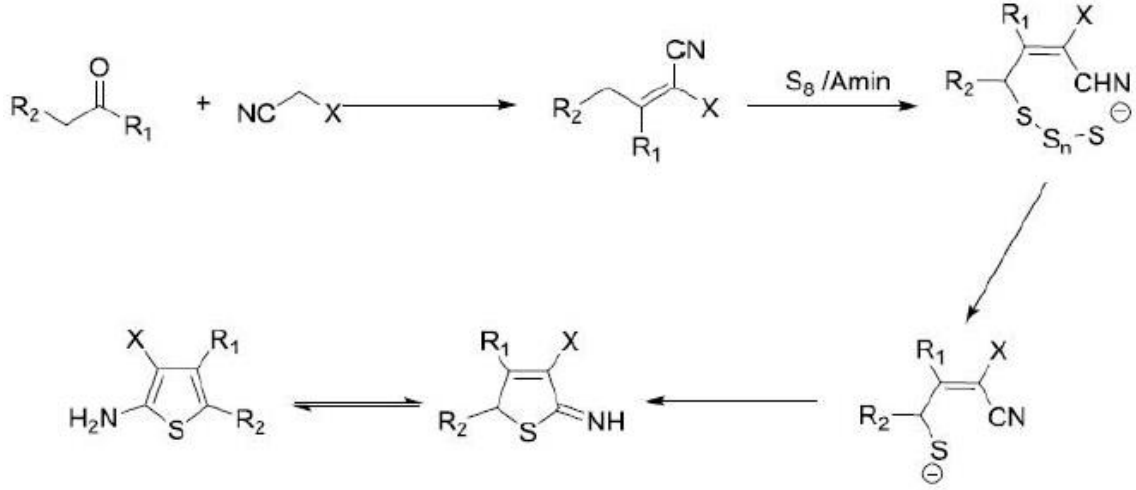
Gaz halindeki kükürt ile alkanlar yüksek sıcaklıkta reaksiyona sokularak veya asetilen molekülü ve H₂S yine yüksek sıcaklıkta reaksiyona sokularak Tiyofen elde edilebilir (Şekil 4.3) [24],[25].



Şekil 4.3 Alkan ve alkinlerden tiyofen eldesi.

4.1.3 Fiesselmann Sentezi ile Tiyofen Eldesi

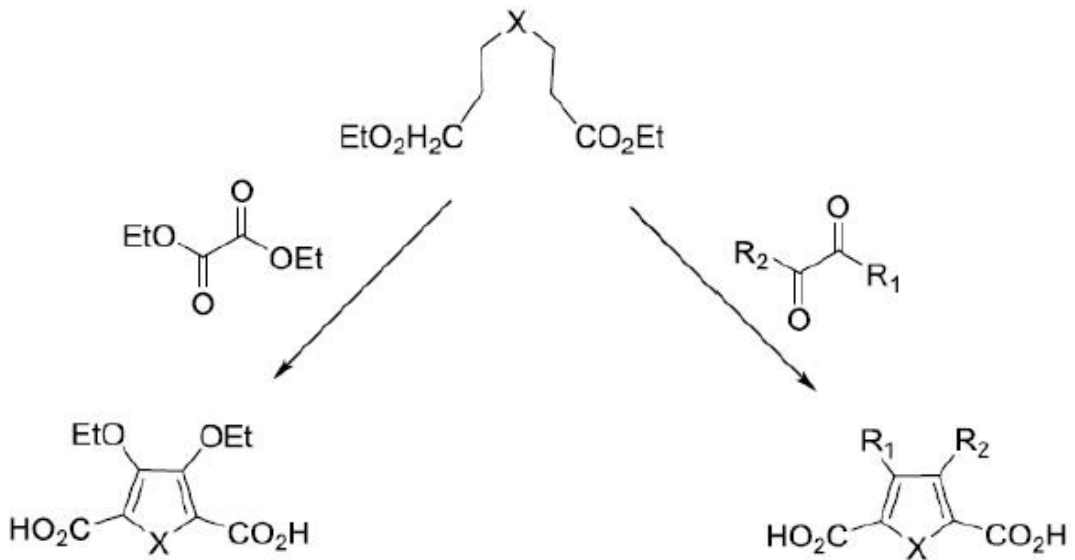
Tiyoglikolik asit esterlerinin α,β-asetilenik esterler ile bazik ortamdaki kondenzasyon reaksiyonu sonucu 3-hidroksi tiyofen ve β-keto tiyofen türevleri sentezlenir (Şekil 4.4) [24],[25].



Şekil 4.5 Aminotiyofen eldesi

4.1.5 Hinsberg Sentezi ile Disubstituye Tiyofen Eldesi

1,2-dikarbonil bileşikleri baz katalizörleri ile beraber 3-tiyapentadiolik asit esterleri ile halka kapama reaksiyonu sonucunda tiyofen esterleri elde edilebilir [25]. Reaksiyonun içerisinde iki defa aldol kondenzasyonu meydana gelir. Böylece oluşan esterlerin hidrolizi ve dekarboksilasyonu sonucunda 3,4-disubstituye tiyofenler oluşabilir (Şekil 4.6) [26],[27].



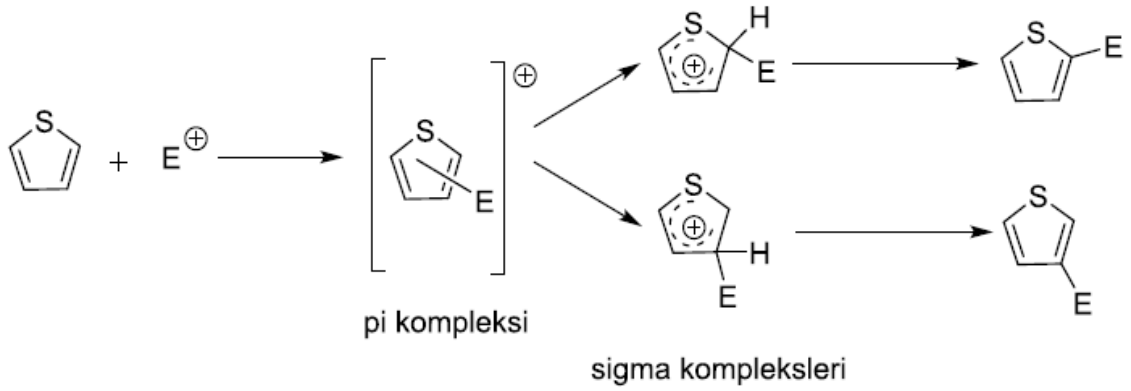
Şekil 4.6 Disubstituye tiyofen eldesi

4.2 Tiyofenlerin Genel Reaksiyonları

Elektrofilik yerdeğiştirme, katılma, oksidasyon ve halka açılması reaksiyonları tiyofen bileşiklerinde oldukça sık gerçekteşen reaksiyonlardır [23].

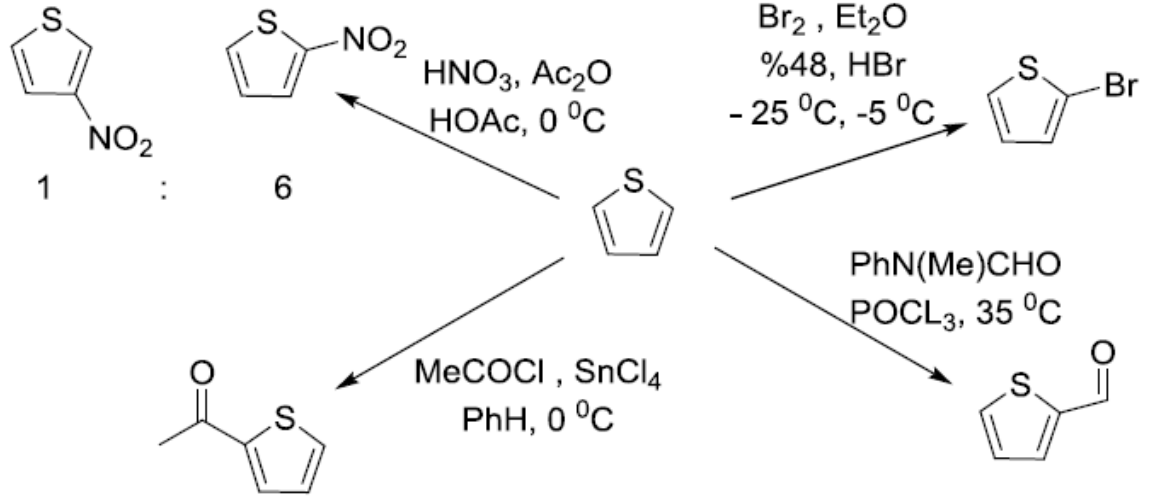
4.2.1 Elektrofilik Yerdeğiştirme Reaksiyonları

Tiyofende meydana gelen elektrofilik yerdeğiştirme reaksiyonunun mekanizması Şekil 4.7' de açıklanmıştır.



Şekil 4.7 Tiyofende gerçekteşen yerdeğiştirme reaksiyonunun mekanizması

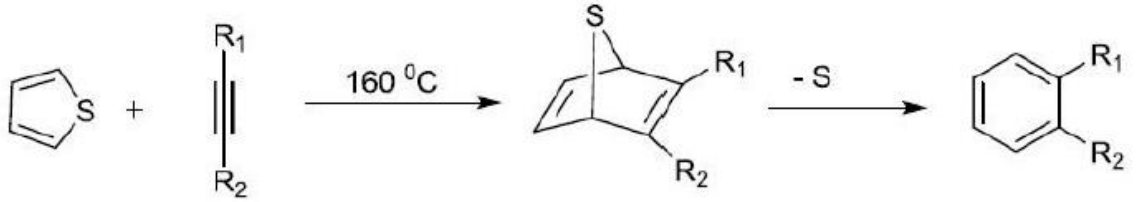
Tiyofen üzerinde gerçekteşecek yerdeğiştirme reaksiyonları sonucu oluşan bazı tiyofen t¼revleri Şekil 4.8' de g¼sterilmiřtir. Bunlar arasındaki birkaç tanesinden bahsetmek gerekirse; tiyofen, Cl_2 veya $SOCl_2$ ile beraber klorlanabilmekte ayrıca bromlama reaksiyonu asetik asit varlığında Br_2 veya NBS ile gerçekteşebilmekte [25], alkilleme reaksiyonu çok zor oluşurken Vilsmeier-Haack y¼ntemi ile açıl klor¼r sayesinde açilleme yapılabilmektedir [25]. S¼lfolama reaksiyonu ise $30^\circ C$ ' de s¼lfirik asit ile oluşmaktadır.



Şekil 4.8 Elektrofilik yerdeğiştirme sonucu oluşan Th türevlerine örnekler

4.2.2 Katılma Reaksiyonları

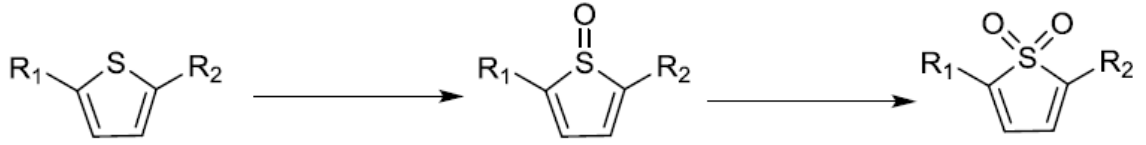
Tiyofenler Diels-Alder reaksiyonlarını yüksek aktiviteye sahip bileşikler varlığında gerçekleştirebilirler. Yüksek aktiviteye sahip reaktiflerden arin ve alkin bileşikleri ile [4+2] siklo-katılma reaksiyonu oluşur ve katılmadan sonra 100° C gibi yüksek sıcaklıklarda kükürt çıkışı gerçekleşir ve benzen halkası meydana gelir [24, 25]. Bunların yanısıra, tiyofen ile [2+1] ve [2+2] katılma reaksiyonları da gerçekleştirilebilir (Şekil 4.9) [25].



Şekil 4.9 Katılma reaksiyonu

4.2.3 Oksidasyon Reaksiyonları

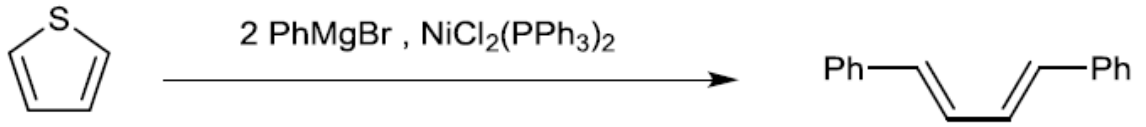
Tiyofen bileşikleri peroksi asitler ile muameleleri sonucunda oksitlenmeye uğrayarak tiyofen-1-oksitleri ve tiyofen-1,1-dioksitleri meydana getirirler (Şekil 4.10) [25].



Şekil 4.10 Tiyofenlerin oksidasyonu

4.2.4 Halka Açılma Reaksiyonları

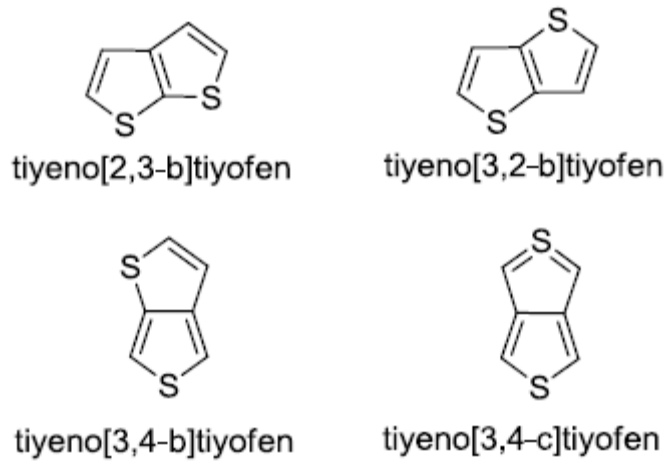
Tiyofenler, fenilmagnezyumbromür ve diklorobis(trifenilfosfin)nikel(II) varlığında halka açılma reaksiyonu verirler (Şekil 4.11) [25].



Şekil 4.11 Tiyofenlerde halka açılma reaksiyonu

TİYENOTİYOFENLER

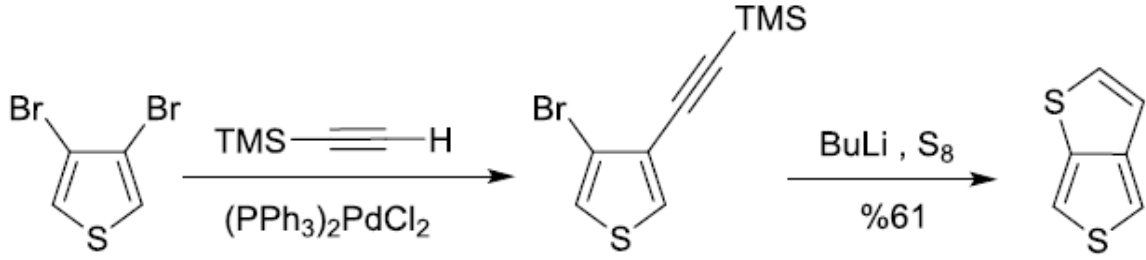
En küçük birleşik halkalı oligotiyofen, iki tiyofen ünitesi içeren ve 4 yapı izomeri olan tiyenotiyofen (TT)' dir (Şekil 5.1). Elde edilen izomerler arasında bir kararlılık sıralaması yapılacak olursa tiyeno[2,3-*b*]tiyofen \approx tiyeno[3,2-*b*]tiyofen > tiyeno[3,4-*b*]tiyofen > tiyeno[3,4-*c*]tiyofen şeklinde bir diziliş doğru olacaktır. Aralarındaki en kararsız izomer yapı olan tiyeno[3,4-*c*]tiyofen eşdeğer iki tiyofen halkasının 3,4-bağını paylaşmasıyla oluşmuştur ve singlet biradikal tür olarak tanımlanmıştır [28],[29].



Şekil 5.1 Tiyenotiyofenin yapı izomerleri

5.1 Tiyenotiyofenlerin Genel Sentezleri

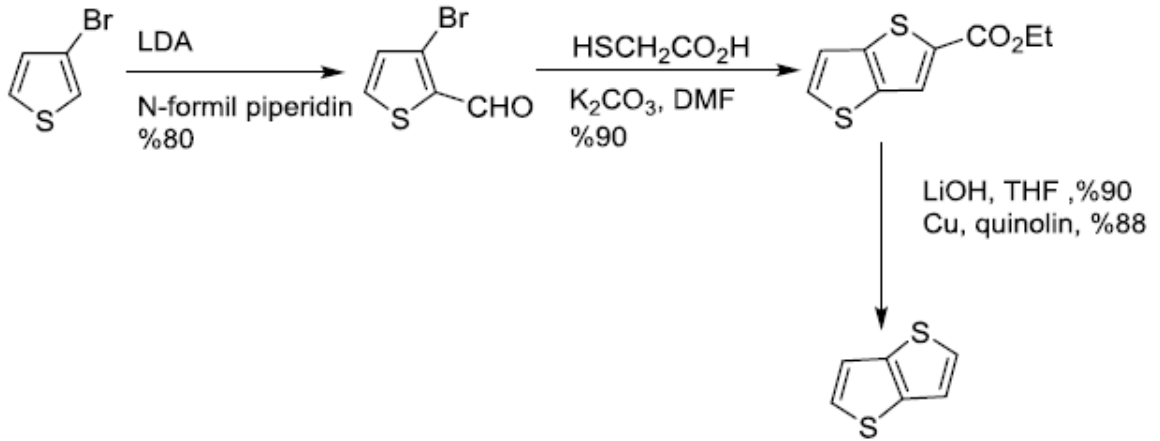
Tiyeno[3,4-*b*]tiyofen ilk defa 1967 senesinde Wynberg ve Zwanenburg tarafından gerçekleştirilmiştir [30]. Ancak süstitüe olmamış bileşik için tercih edilen sentez yöntemi Brandsma ve Verkruijsse tarafından oluşturulmuştur (Şekil 5.2) [31].



Şekil 5.2 Tiyeno[3,4-*b*]tiyofen sentezi

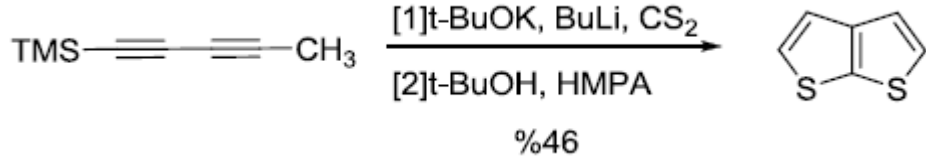
Sotzing ve Lee tiyeno[3,4-*b*]tiyofenin elektropolimerizasyonunu yapmışlardır [32],[33]. Monomerde üç farklı bağlanma grubu bulunduğu için polimer çapraz bağlı yapıda ve çözünmezdir. Pomerantz ve Ferraris, 2-pozisyonundan fenil ve desil yan grupları bağlayarak, elektrokimyasal kenetlenmenin 4- ve 6- pozisyonlarından olmasını sağlamışlardır [34],[35].

Substitüe olmayan tiyeno[3,2-*b*]tiyofen sentezi Şekil 5.3' de gösterilmiştir [36],[37]. 2-pozisyonundan lityumlanan 3-bromotiyofen daha sonra N-formilpiperidin ile formillenir ve elde edilen ürün 2-sulfanilasetat ile estere dönüşür. Son adımda hidroliz ve dekarboksilasyon ile tiyone[3,2-*b*]tiyofen elde edilir.



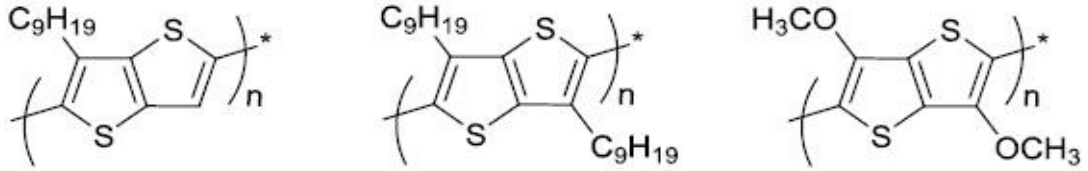
Şekil 5.3 Substitüe olmayan tiyeno[3,2-*b*]tiyofen sentezi

Substitüe olmayan tiyeno[2,3-*b*]tiyofen sentezi için trimetilsilil-1,3-pentadin bileşiği butillityum, potasyum *t*-butoksit ve karbondisülfid ile reaksiyona sokulur ardından *t*-butanol'de çözülmüş HMPA (hegzametil fosforik triamid) ilave edilir (Şekil 5.4) [38].



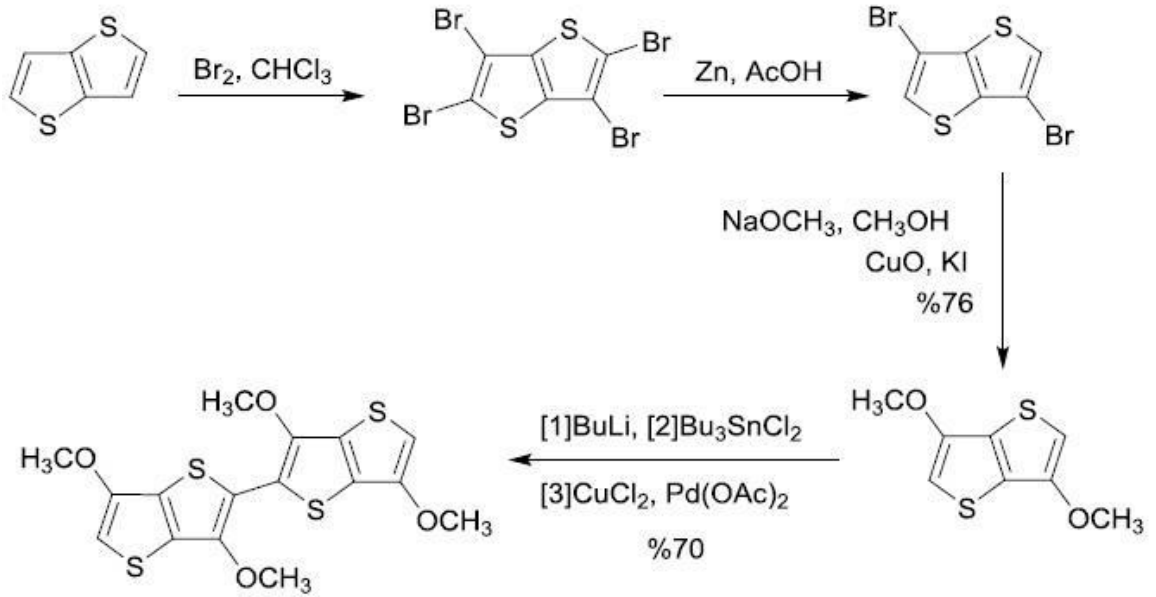
Şekil 5.4 Substitüe olmayan tiyeno[2,3-b]tiyofen sentezi

Şekil 5.5' de gösterilen β -alkil substitüe tiyeno[3,2-b]tiyofen polimerleri kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyon yöntemleriyle elde edilmiştir. Zhang ve diğ. alkillenmiş polimerlerini hazırlayıp elde etmiş [39], poli(3,6-dimetoksitiyeno[3,2-b]tiyofen) ise elektrokimyasal oksitleme yöntemi ile Turbiez ve diğ. tarafından elde edilmiştir [40].



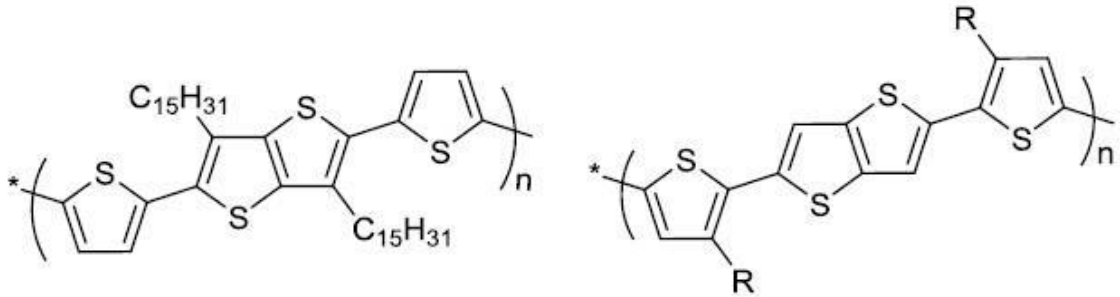
Şekil 5.5 Tiyeno[3,2-b]tiyofen polimerleri

Şekil 5.6' da ise tiyeno[3,2-b]tiyofenden yola çıkarak 3 basamakta sonuç monomeri elde edilmiştir.



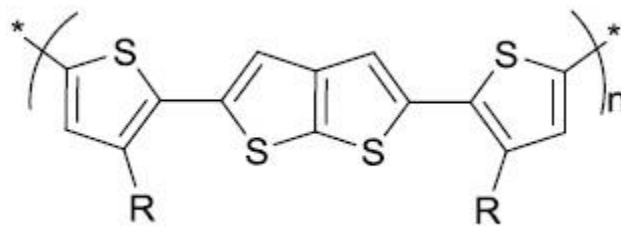
Şekil 5.6 3,6-dimetoksitiyeno[3,2-b]tiyofen ve dimerinin sentezi

Desil, dodesil ve tetradesil yan zincirleri ile tiyeno[3,2-*b*]tiyofenlerin reaksiyonu sonucu sentezlenmiş olan poli(2,5-bis(2-tiyenil)-3,6-dipentadesiltiyeno[3,2-*b*]tiyofen) ve poli(2,5-bis(3-alkiltiyofen-2-il)tiyeno[3,2-*b*]tiyofen)'ler Şekil 5.7' de gösterilmiştir [41],[42]. Bu yapıların iletkenlikleri amorf silikon ile kıyaslanabilmektedir [42].



Şekil 5.7 Poli(2,5-bis(2-tiyenil)-3,6-dipentadesiltiyeno[3,2-*b*]tiyofen) ve poli(2,5-bis(3-alkiltiyofen-2-il)tiyeno[3,2-*b*]tiyofen)

Şekil 5.8' de gösterilen poli(2,5-bis(3-alkiltiyofen-2-il)tiyeno[2,3-*b*]tiyofen) yapısının sentezi de yine tiyeno[3,2-*b*]tiyofen'e benzer bir yöntemle gerçekleştirilmiştir [43]. Tiyeno[2,3-*b*]tiyofen bileşiklerinin sentezi ile alakalı göreceli az yayın sayısının sebebi bu yapının iki birleşik tiyofen halkasındaki 2,5-pozisyonlarından konjugasyona olanak tanınması ve bunun sonucunda organik yarı iletken özelliğin sınırlanmasıdır. Tiyeno[2,3-*b*]tiyofenin absorpsiyon maksimumları tiyeno[3,2-*b*]tiyofen ile karşılaştırıldığında tiyeno[2,3-*b*]tiyofen polimerlerin spektrumlarında yaklaşık 80 nm kadar maviye kayma görülmüştür. Bu ise iki polimer arasında konjugasyondaki azalmayı işaret eder.



Şekil 5.8 Poli(2,5-bis(3-alkiltiyofen-2-il)tiyeno[2,3-*b*]tiyofen)

5.2 Tiyenotiyofenlerin Uygulama Alanları

Tiyenotiyofen bileşikleri üzerinde son yıllardaki çalışmalar ve yeni sentezler sonucunda biyolojik aktivitelerinin geliştirilmesinin yanısıra optik, elektriksel ve kompleksleşme

özelliklerinde de büyük aşamalar kaydedilmiş olup elde edilen yeni bulgular sayesinde bu materyaller modern teknolojide kullanılabilir hale gelmiştir [44].

5.2.1 Biyolojik Aktivitesi

Merkezi sinir sistemi bozukluklarının tedavisinde ve antibakteriyel özellik gösteren tiyeno[3,2-*b*]tiyofen temelli pirimidin nükleozidlerinin HIV ve Hepatit B tedavisinde kullanılabilir olduğunu gösteren bulgular ve yine düşük konsantrasyonda tiyeno[2,3-*b*]tiyofen substitüenti ihtiva eden HIV proteaz inhibitörlerinin sentezi gibi gelişmeler oldukça ümit vericidir [44],[45].

Tiyeno[2,3-*b*]tiyenil yapılı karboksilik asit bileşiklerinin ağrı kesici, pıhtılaşma ve iltihaplanma inhibitörü olarak kullanıldığı çalışmalar da mevcuttur [44].

5.2.2 Elektronik ve Diğer Uygulama Alanları

Tiyenotiyoferen halkalı konjuge yapılar optoelektroniklerde, manyetik ve fotosensitiv reseptör yapımında, organik iletkenlerde yük transfer kompleksi olarak kullanılmaktadır.

İzomerik tiyenotiyoferenler ve bunların türevleri yeni yük transfer kompleksleri ve metal iyonları ile koordine olan ligantların geliştirilmesi için elektron donör ve akseptörü olarak ilgi çekmektedir.

Tiyeno[3,4-*b*]tiyofenin ve türevlerinin eletropolimerizasyonu ile elde edilmiş olan poli(tiyeno[3,4-*b*]tiyofenler)'ler kararlı iletkenlerdir ve elektrokromik cihazlar için kullanımında elverişli yapıya sahiptirler. Tiyenotiyoferenlerden elde edilmiş iletken polimerler genel olarak OLED, FET, güneş pili ve ECD yapılarında kullanıma uygundur [46].

MATERYALLER VE YÖNTEMLER

6.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneyler sırasında kullanılan kimyasallar ve temin edildikleri firmalar Tablo 6.1' de verilmektedir.

Çizelge 6.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

KİMYASAL ADI	FİRMA ADI
3-Bromotiyofen	Sigma-Aldrich
Difenilmetan	Merck
N-Bromosüksinimid	Merck
<i>n</i> -Hekzan	Teknik
Diklorometan	Teknik
Kloroform	Merck
Tetrahidrofuran	Merck
Dietileter	Merck
Metanol	Sigma-Aldrich
<i>N,N</i> -Dimetilformamid	Sigma-Aldrich
Toluen	Merck
Klorobenzen	Sigma-Aldrich
Polifosforikasit	Merck
2-bromo-4'-metoksiasetofenon	Sigma-Aldrich
<i>n</i> -butil Lityum	Sigma-Aldrich
ter-butil Lityum	Sigma-Aldrich
2-izopropoksi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksoborolan	Sigma-Aldrich
Pd(PPh ₃) ₄	Across
Kükürt	Across
Dimesitilbor Florür	TCI
Potasyum Karbonat	Merck
Sodyum	Merck
Sodyum Bikarbonat	Merck

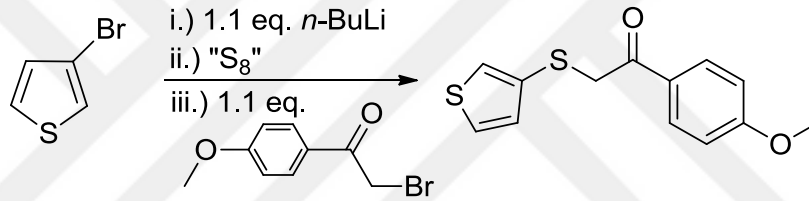
6.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler

UV-Vis ölçümler için HITACHI U-0080D ve floresans spektroskopisi için HITACHI F-4500 Spektrofotometrisi, nükleer manyetik rezonans spektrumları 600 MHz Varian NMR cihazı ile proton ve karbon ölçümleri TMS referansına karşı ppm olarak ölçüldü. Molekül ağırlıkları ölçümü için Bruker MICROTOFQ cihazı ile saptandı.

6.3 Susuz THF ve Dietileter Hazırlanması

Sodyum metali tel haline getirildikten sonra THF ve Dietileter içerisine koyulur ardından benzofenon eklenir. Mavi ile mor arası bir renk alan karışım kefeli ısıtıcıda destillenerek kullanılır.

6.4 1-(4-metoksifenil)-2-(tiyofen-3-iltiyo)etanon' un Sentezi (Bileşik 1, C₁₃H₁₂O₂S₂)



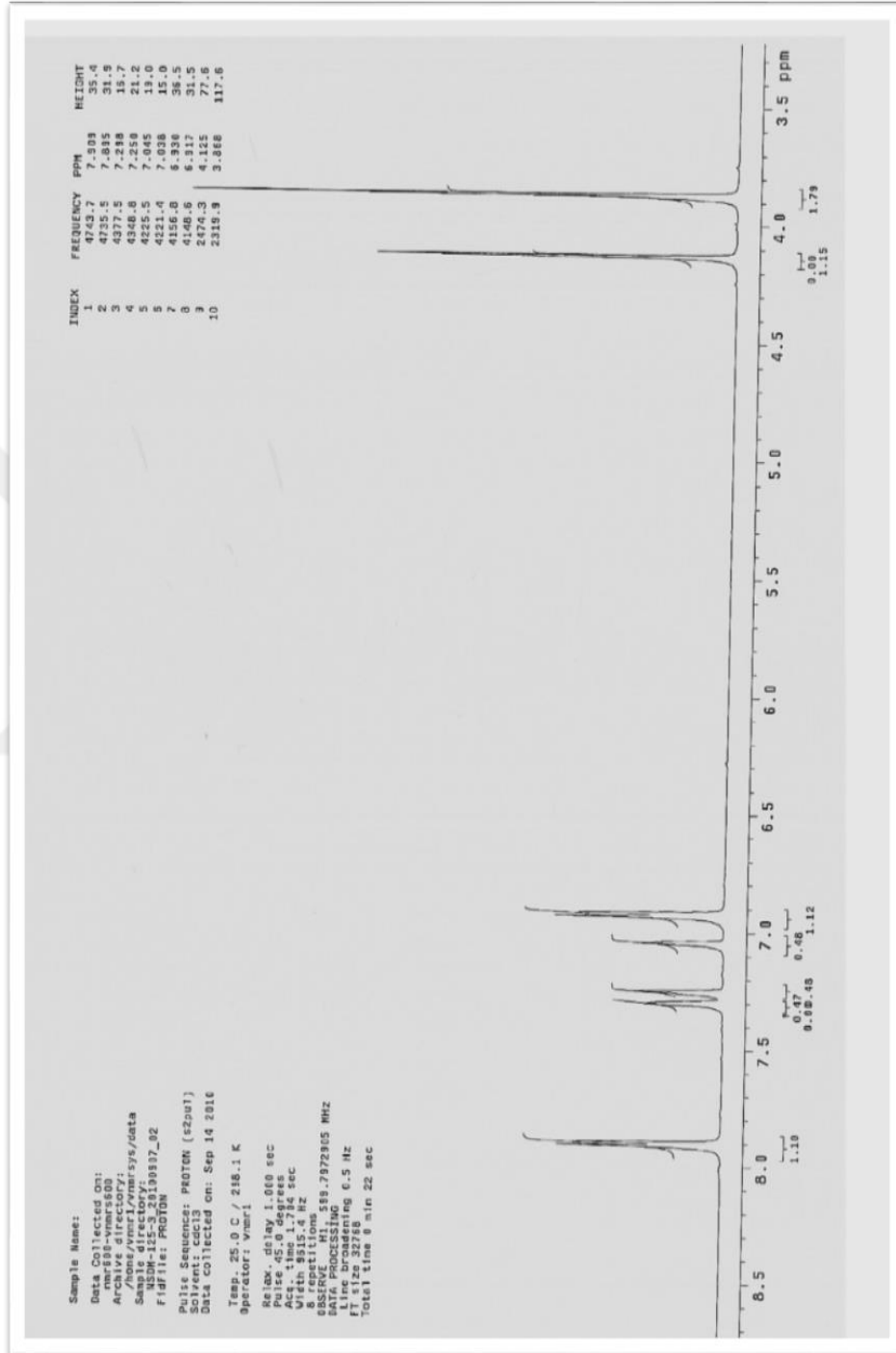
Şekil 6.1 Bileşik 1 sentez şeması

Üç boyunlu balona 3-bromothiophene (3000 mg, 18mmol) konularak reaksiyon kabı aseton banyosuna oturtuldu ve azot altında 65 mL eter reaksiyon kabına eklendi. -78°C ye soğutulan reaksiyon sistemine n-BuLi (8 mL, 20 mmol) karışımın içine olacak şekilde ekleme yapıldı. n-BuLi ilavesinden 30 dk. sonra S₈ (600 mg, 18mmol) reaksiyona eklendi ve bu ekleden 1 saat sonra soğutucu kapatıldı. Bu işlemden 1 saat sonra ise 2-bromo-4'-metoksiasetofenon (4500 mg, 20 mmol) sisteme eklendi ve bir gece karışmaya bırakıldı. Reaksiyon sonunda çöken beyaz katı süzüldü ve bol suyla yıkandı. Ardından Hekzan ile de yıkanarak etüvde kurutuldu. Çözelti kısmına ise çözücüsü tamamen uzaklaştırıldıktan sonra THF içerisinde çözülerek Hekzan da çöktürme yapıldı ve beyaz renkli katı % 82 verimle elde edildi.

6.4.1 Bileşik 1'in Spektral Verileri

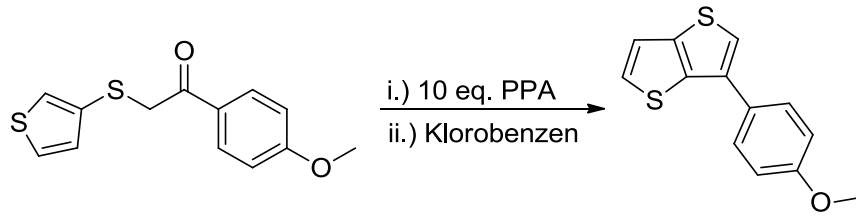
FTIR: 3099, 2976, 1660, 1600, 1572, 1508, 856, 833, 818, 632 cm⁻¹.

^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 8.00 (d, J = 8.78 Hz, 2H), 7.50 (dd, J =4,9 Hz, 3 Hz, 1H), 7.36 (dd, J =3 Hz, 1,2 Hz, 1H), 7.08 (dd, J =4,9 Hz, 1,2 Hz, 1H), 7.03 (d, J = 8.78, 2H), 4.38 (s, 2H), 3.89 (s, 3H) ppm.



Şekil 6.2 Bileşik 1'in ^1H -NMR spektrumu

6.5 3-(4-metoksifenil)tiyeno[3,2-b]tiyofen'in Sentezi (Bileşik 2, C₁₃H₁₀OS₂)



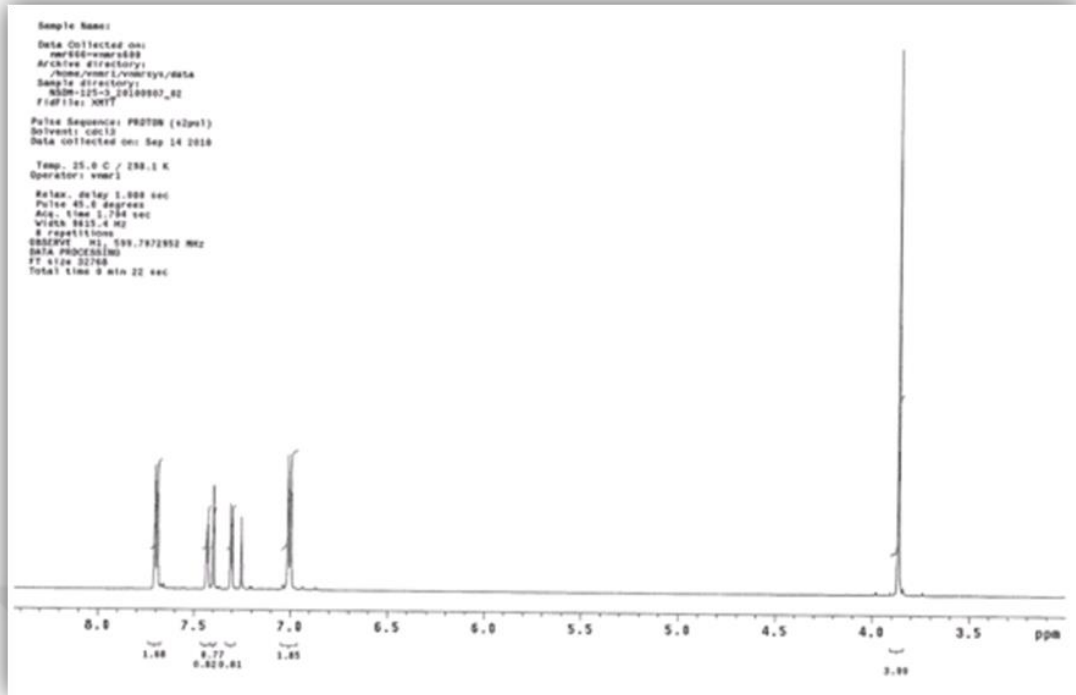
Şekil 6.3 Bileşik 2 sentez şeması

İki boyunlu bir balona konulan PPA (2000 mg, 19 mmol) ve Klorobenzen (10 mL) 138°C' de geri soğutucu altında ısınmaya bırakıldı. 128°C civarında balığın dönmeye başladığı görüldü ve 5 mL Klorobenzende çözünmüş 1-(4-metoksifenil)-2-(tiyofen-3-iltiy)etanon (500 mg, 1.9 mmol) ayrı bir yerde 70°C' ye ısıtılmış olarak sisteme eklendi. TLC kontrolleri ile reaksiyonun 4 saatin ardından tamamlandığı görüldü. Reaksiyon tamamlandığında üst Klorobenzen fazı bir kristalizuarda uçmaya bırakıldı ardından DCM ve %10 NaHCO₃ çözeltisi ile ekstraksiyon (3x50 nl) yapıldı, alttaki PPA fazı su ile çözülerek alındı ve DCM ve %10 NaHCO₃ ile ekstraksiyon (3x20 nl) yapılarak madde alındı ve ikisi birlikte uçuruldu. Ardından ham ürün kolon kromatografisinde hekzan/diklorometan (10:1) solvent karışımı ile saflaştırılarak beyaz katı ürün % 80 verimle elde edildi.

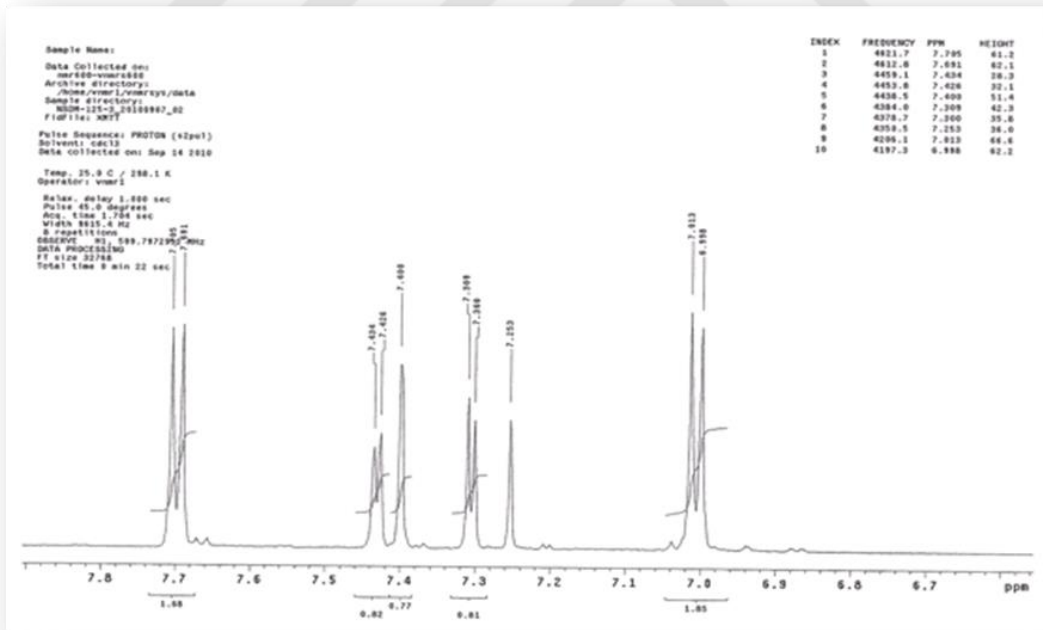
6.5.1 Bileşik 2'nin Spektral Verileri

FTIR: 3096, 1605, 1523, 1245, 1029, 829, 706, 655 cm⁻¹.

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

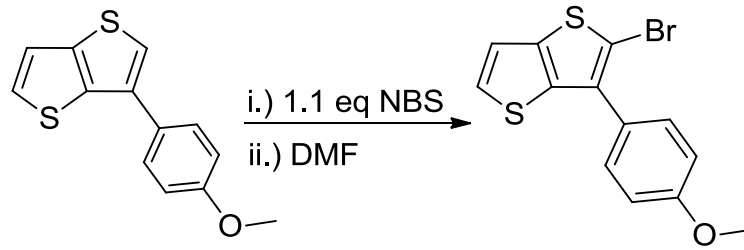


Şekil 6.4 Bileşik 2'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu -1



Şekil 6.5 Bileşik 2'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu -2

6.6 2-bromo-3-(4-metoksifenil)tiyeno[3,2-b]tiyofen'in Sentezi (Bileşik 3, C₁₃H₉BrOS₂)

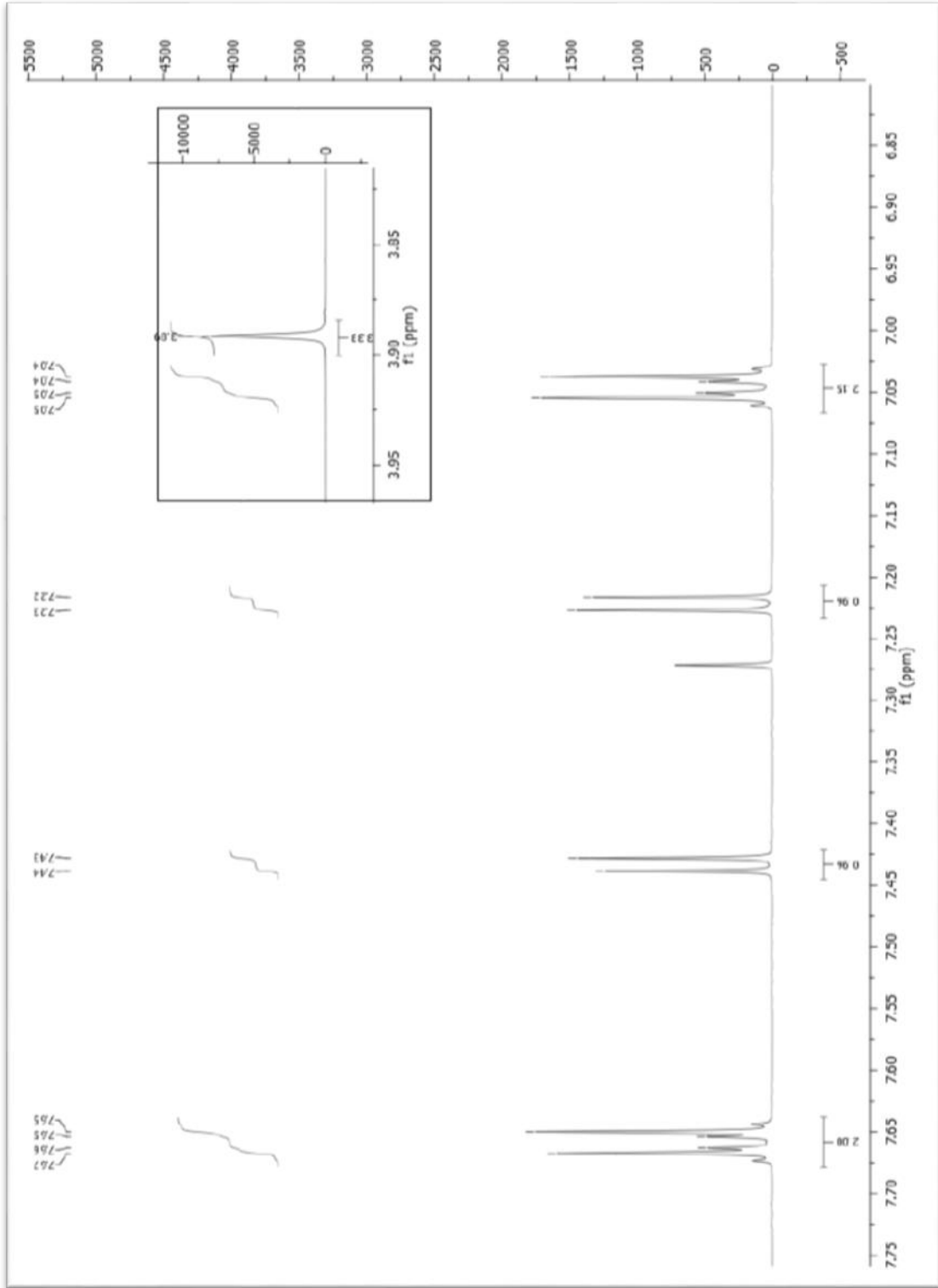


Şekil 6.6 Bileşik 3 sentez şeması

50 mL' lik bir balonda 3-(4-metoksifenil)tiyeno[3,2-b]tiyofen (300 mg, 1.2 mmol) DMF (10 mL) içerisinde çözüldü ve balon tamamen alüminyum folyo ile sarıldı. Buzla dolu kristalizuar oturtulup karıştırılmaya başlandı. 20 dk. sonra *N*-bromosüksinimid (230 mg, 1.33 mmol) hızlıca eklendi ve 2 saat boyunca buzla yenilenecek bir gece karışmaya bırakıldı. Reaksiyon su ile sonlandırıldı, katılaştıran madde süzülerek alındı ve % 10 NaHCO₃ ve doygun tuzlu su çözeltisi ve DCM ile ekstraksiyon (3x50 ml) yapıldı, Na₂SO₄ ile kurutuldu ve çözücüsü uçuruldu. Saf olmayan ham madde kolon kromatografisinde hekzan/diklorometan (10:1) solvent karışımında saflaştırıldı ve beyaz renkli saf madde % 90 verimle elde edildi.

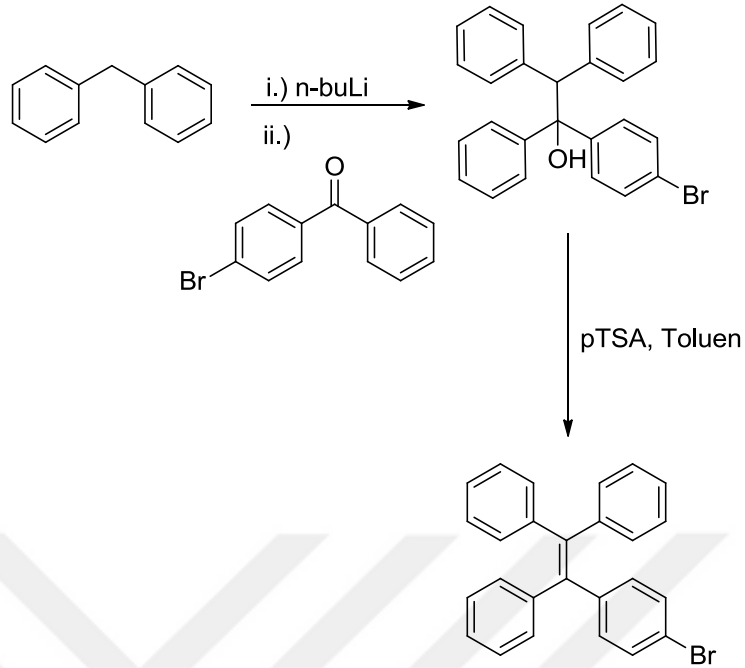
6.6.1 Bileşik 3'ün Spektral Verileri

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ= 7.65 (d, *J*=8.8 Hz, 2H), 7.44 (d, *J*=5.3 Hz, 1H), 7.23 (d, *J*=5.3 Hz, 1H), 7.04 (d, *J*=8.8 Hz, 1H), 3.89 (s, 3H) ppm.



Şekil 6.7 Bileşik 3'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

6.7 (2-(4-bromofenil)eten-1,1,2-triyil)tribenzen'in Sentezi (Bileşik 4, C₂₆H₁₉Br)

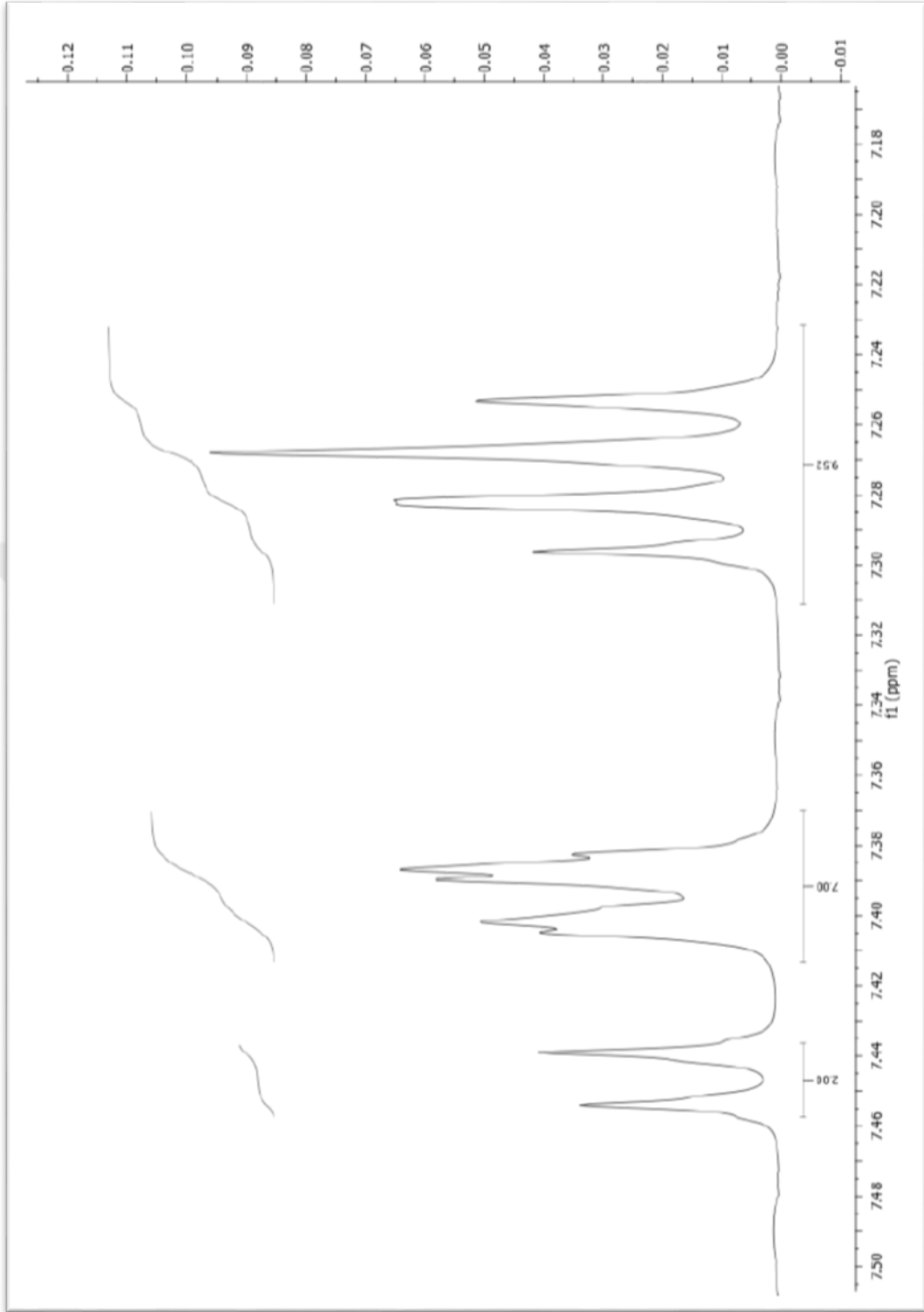


Şekil 6.8 Bileşik 4 sentez şeması

Üç boyunlu balon içerisinde azot gazı altında -78°C ' ye soğutulan 60 ml kuru THF içerisine Difenilmetan (36 mmol, 6.06 g) eklendi. Ardından *n*-BuLi (1.6 M, 30 mmol, 18.75 ml) balonun içerisine damla damla ilave edildi ve bundan 30 dakika sonra 4-bromobenzofenon (27 mmol, 7.05 g) karışıma eklendi. Oda sıcaklığına çıkarılan sistem 12 saat karışmaya bırakıldı. Doymun NH₄Cl ile sonlandırılan reaksiyon karışımına DCM ile ekstraksiyon yapıldı. Na₂SO₄ ile kurutulan reaksiyon karışımının çözücüsü uçuruldu ve Metanol ile kristallendirildi. Daha sonra Dean-Stark sistemi ile elde edilen maddenin suyu uzaklaştırıldı. Beyaz katı halindeki madde %70 verimle elde edildi.

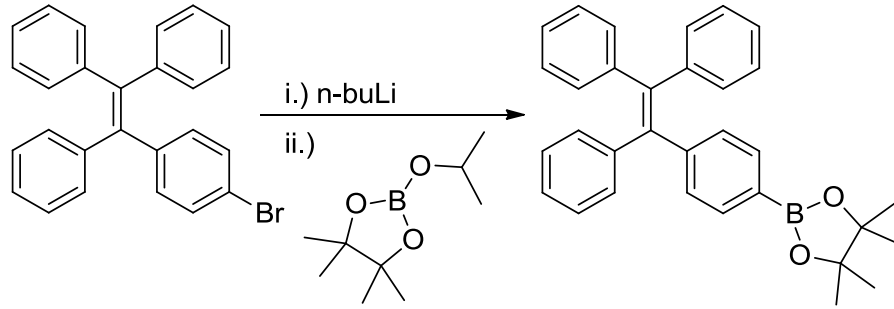
6.7.1 Bileşik 4'ün Spektrel Verileri

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.45 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.39 (dt, *J* = 3.36, 1.8 Hz, 8H), 7.31 – 7.24 (m, 9H) ppm.



Şekil 6.9 Bileşik 4'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

6.8 4,4,5,5-tetrametil-2-(4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)-1,3,2-dioksaborolan'ın Sentezi
(Bileşik 5, C₃₂H₃₁BO₂)

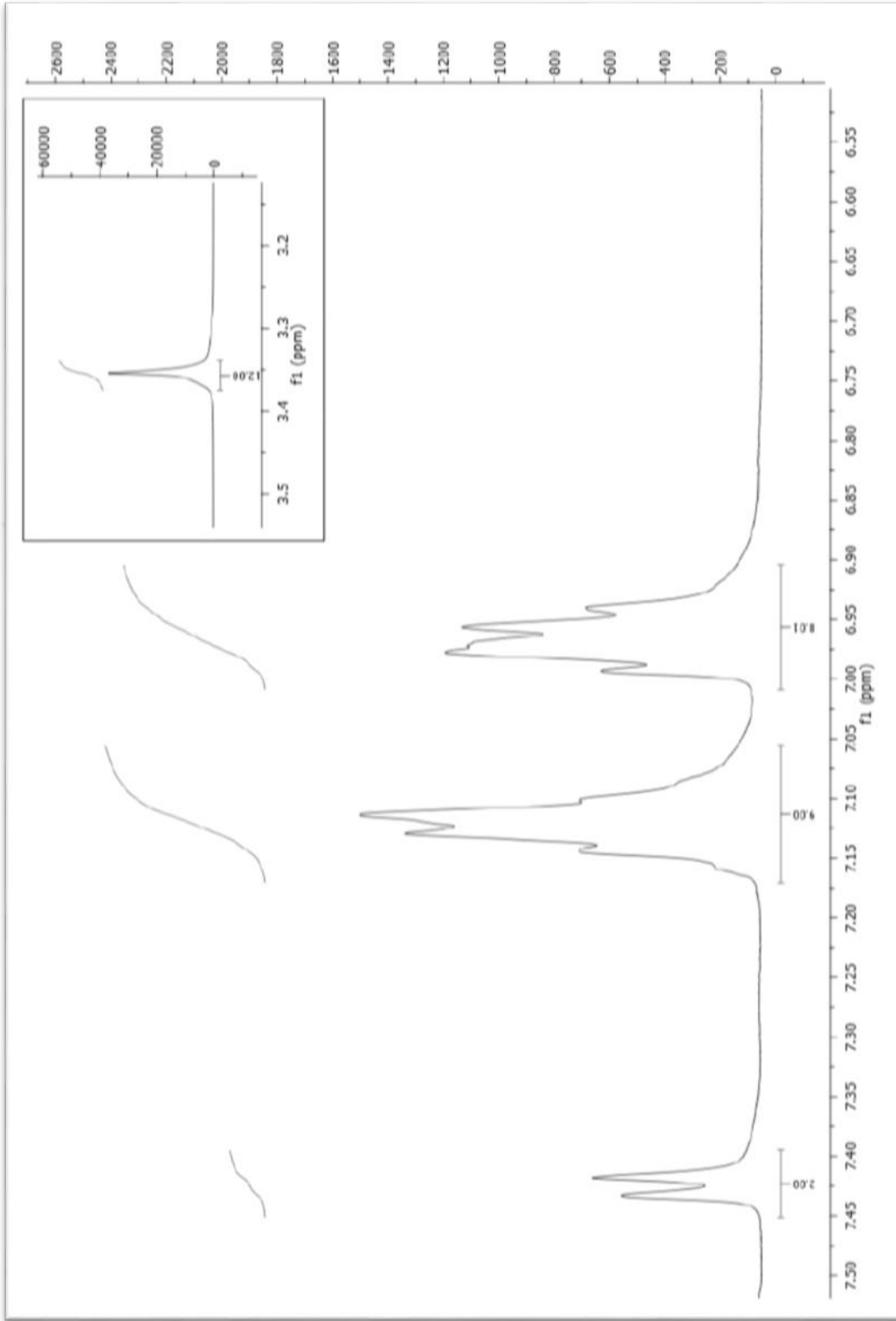


Şekil 6.10 Bileşik 5 sentez şeması

Üç boyunlu balon içerisinde azot altında -78°C 'ye soğutulmuş kuru THF içerisinde (2-(4-bromofenil)eten-1,1,2-triyil)tribenzen eklendi ve reaksiyon balonuna *n*-buLi (2.5 M, 6.25 mmol, 2.5 ml) damla damla ilave edildi. 30 dakika sonra 2-izopropoksi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan (10 mmol, 2.05 ml) reaksiyon içerisine eklendi ve sistem oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı. Doymun NH₄Cl çözeltisi ile sonlandırılan reaksiyon karışımına DCM ile ekstraksiyon yapıldı. Na₂SO₄ ile kurutulan karışım çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra Metanol ile kristallendirilerek beyaz katı halindeki madde %75 verimle elde edildi.

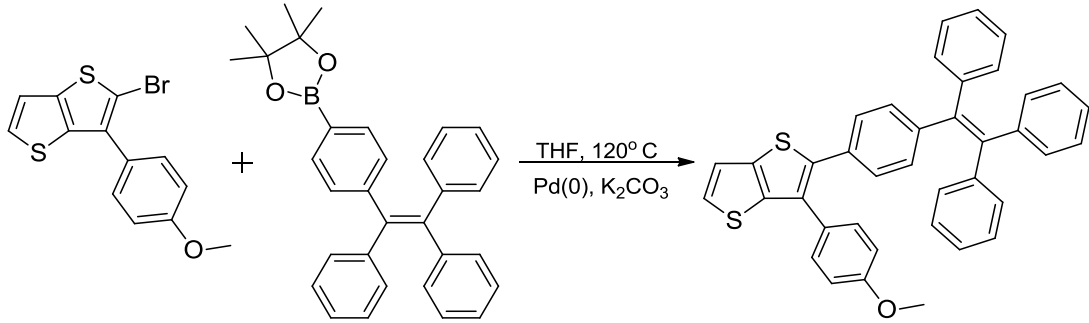
6.8.1 Bileşik 5'in Spektral Verileri

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.43 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.12 (dd, *J* = 14.5, 6.7 Hz, 9H), 6.97 (dt, *J* = 16.1, 8.0 Hz, 8H), 3.35 (s, 12H) ppm.



Şekil 6.11 Bileşik 5'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

6.9 3-(4-metoksifenil)-2-(4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)tiyeno[3,2-b]tiyofen'in Sentezi (Bileşik 6, C₃₉H₂₈OS₂)



Şekil 6.12 Bileşik 6 sentez şeması

250 mL hacminde bir reaktör içine 2-bromo-3-(4-metoksifenil)tiyeno[3,2-b]tiyofen (200 mg, 0.6 mmol) ve 4,4,5,5-tetrametil-2-(4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)-1,3,2-dioksaborolan (330 mg, 0.7 mmol) kondu ve çözeltilde çözünmüş oksijen alındı. Azot altında reaktörün içine bis(trifenilfosfin)paladyum(II)diklorid (PdCl₂(PPh₃)₂) (56 mg, 0.048 mmol), THF (32 mL) ve K₂CO₃ (2M, 8 mL) eklendi. Azot gazına doyurulan reaktör 120°C ısıdaki yağ banyosunda 2 gün karıştırıldı. 2 günün ardından celit ile hazırlanan kolondan reaksiyon karışımı THF ile geçirildi. Çözücüsü uçurulan reaksiyon karışımına NaHCO₃ ve DCM ile ekstraksiyon (3x50 ml) yapıldı. Ardından ham ürün kolon kromatografisinde hekzan/diklorometan (5:1) solvent karışımında saflaştırıldı, Na₂SO₄ ile kurutulup süzüldü, döner buharlaştırıcıda çözücüsü uzaklaştırıldı ve 3-(4-metoksifenil)-2-(4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)tiyeno[3,2-b]tiyofen saf olarak açık yeşil renkte % 40 verimle elde edildi. E.n.= 178.8 – 185.4°C

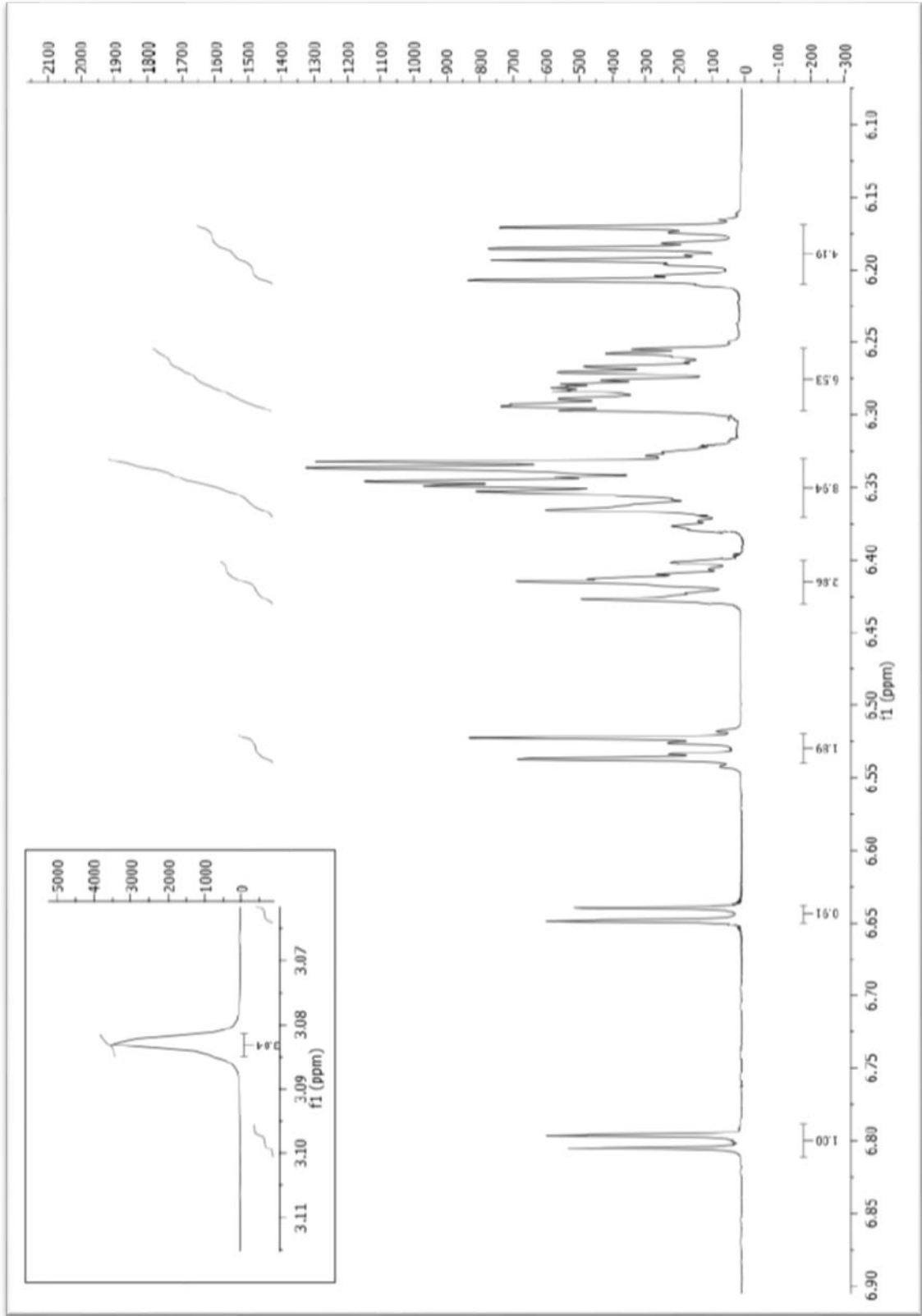
6.9.1 Bileşik 6'nın Spektral Verileri

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

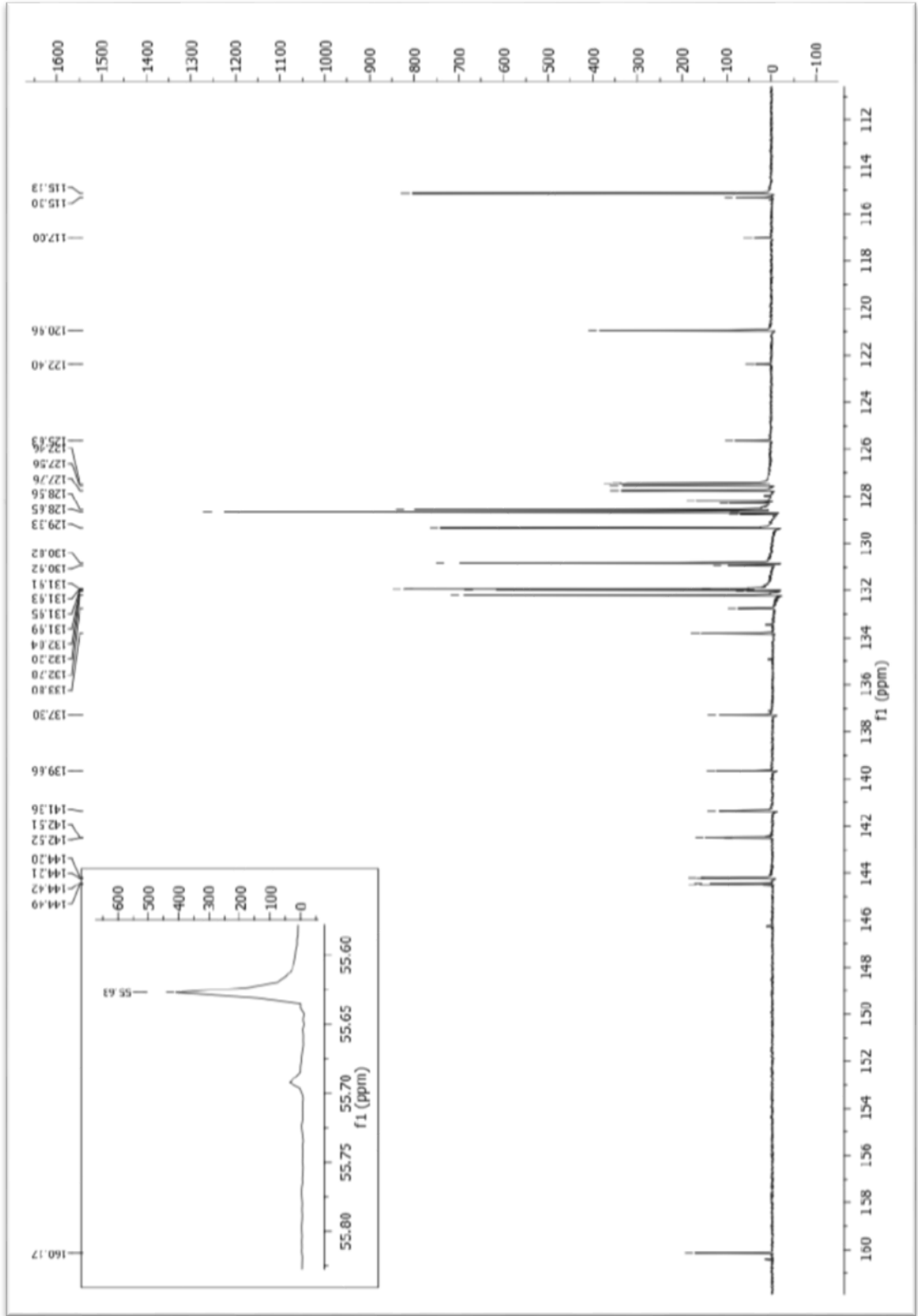
^{13}C -NMR (151 MHz, $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$): δ = 160.17, 144.49, 144.42, 144.21, 144.20, 142.52, 142.51, 141.36, 139.66, 137.30, 133.80, 132.78, 132.20, 132.04, 131.99, 131.69, 131.95, 131.93, 131.91, 130.92, 130.82, 129.33, 128.73, 128.67, 128.65, 128.56, 128.29, 128.21, 127.76, 127.56, 127.48, 127.46, 127.42, 125.63, 122.40, 120.96, 117.00, 115.30, 115.13, 55.63 ppm.

HRMS (m/s): 577.1 (M^+)



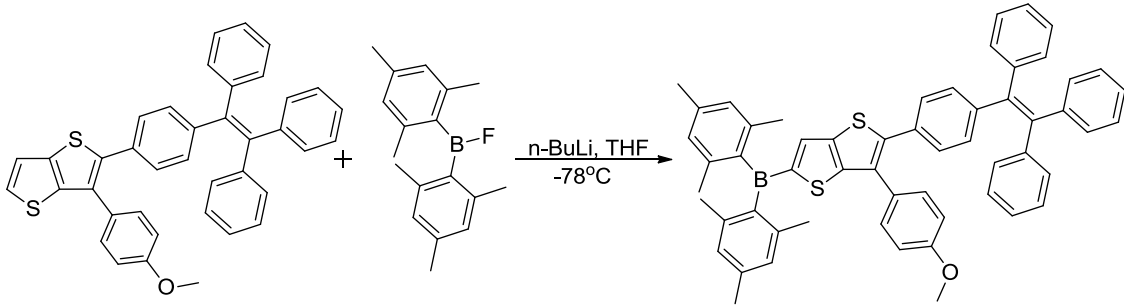


Şekil 6.13 Bileşik 6'nın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 6.14 Bileşik 6'nın ^{13}C -NMR spektrumu

6.10 Dimesitil(6-(4-metoksifenil)-5-(4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)tiyeno[3,2-b]tiyofen-2-il)boron'un Sentezi (Bileşik 7, C₅₇H₄₉BOS₂)



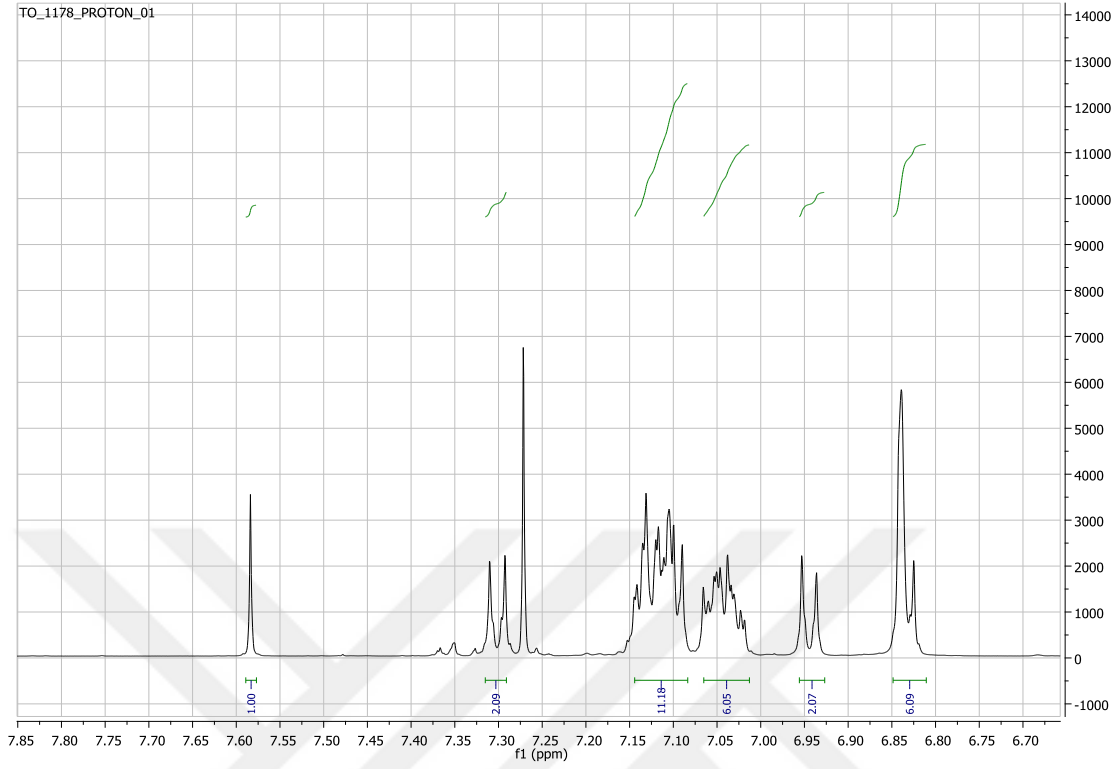
Şekil 6.16 Bileşik 7 sentez şeması

100 mL hacminde 3 boyunlu bir balonun havası boşaltıldı ve azot altında içine 3-(4-metoksifenil)-2-(4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)tiyeno[3,2-b]tiyofen (0.35 g, 0.0006 mol) ve 20 mL kuru THF konuldu. -78°C sıcaklığa getirilen reaksiyon ortamında balonun içerisine (2.5 M, 0.36 mL) n-BuLi eklendi, ekleme işleminden yarım saat sonra reaksiyon balonu oda sıcaklığına getirildi ve bu sıcaklıkta 1 saat karıştırıldı. 1 saatin ardından reaksiyon balonu tekrar -78°C sıcaklığa getirilerek (0.16 g, 0.0006 mol) florodimesitilboron balona eklendi ve 3 saat bu sıcaklıkta karıştırıldı. Ardından oda sıcaklığına getirilen reaksiyon balonu bir gece karışmaya bırakıldı. Çözücüsü uçurulan reaksiyon karışımına NaHCO₃ ve DCM ile ekstraksiyon yapıldı. Ardından 10:1 (Petrol eteri/DCM) ile kolon yapıldı. Na₂SO₄ ile kurutulup süzüldü, döner buharlaştırıcıda çözücüsü uzaklaştırıldı ve açık yeşil renkte dimesitil(6-(4-metoksifenil)-5-(4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)tiyeno[3,2-b]tiyofen-2-il)boron %45 verimle elde edildi. E.n.= 95.7°C

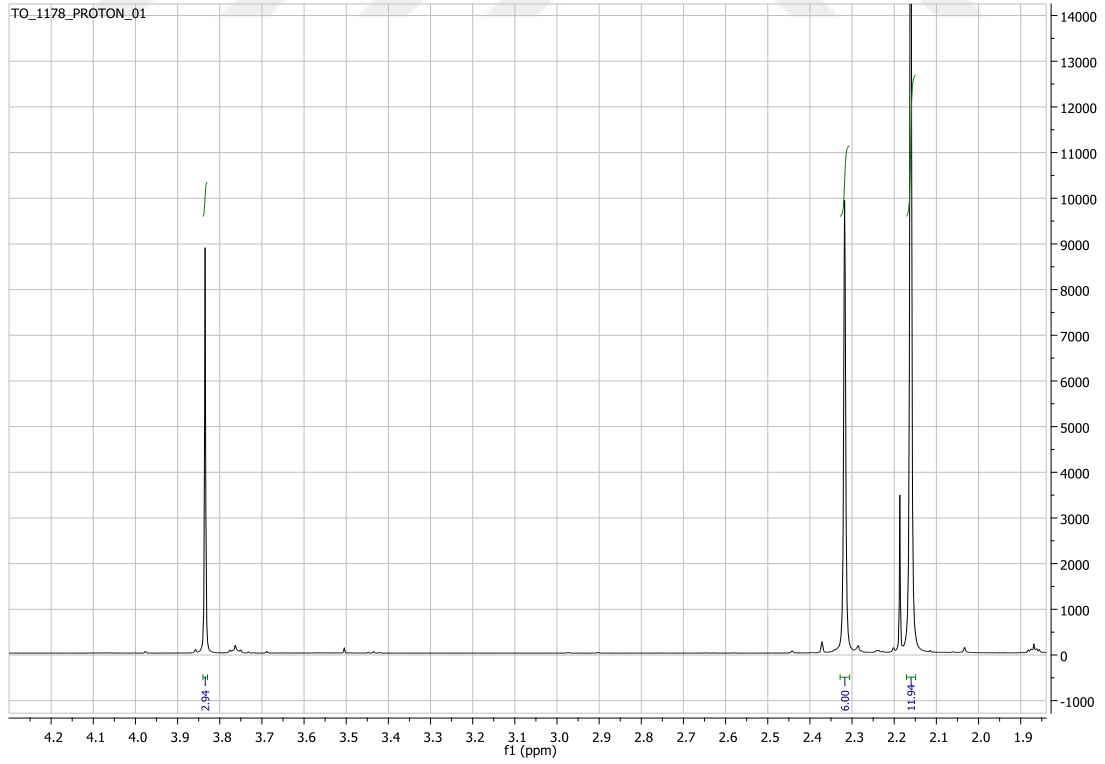
6.10.1 Bileşik 7'nin Spektral Verileri

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.58 (s, 1H), 7.32 – 7.29 (m, 2H), 7.14 – 7.08 (m, 11H), 7.07 – 7.01 (m, 6H), 6.94 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 6.85 – 6.81 (m, 6H), 3.83 (s, 3H), 2.32 (s, 6H), 2.16 (s, 12H) ppm.

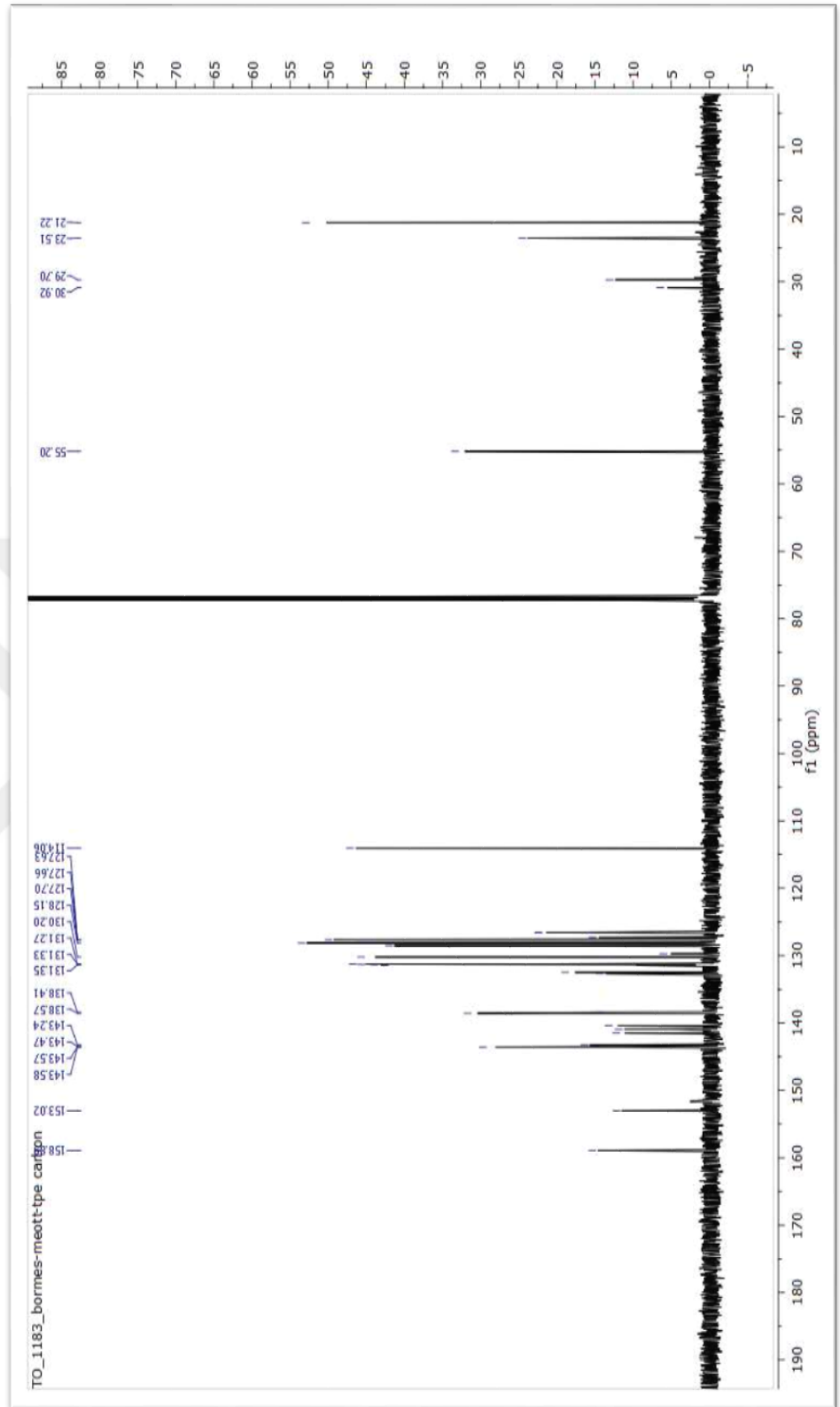
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 158.89, 153.02, 143.58, 143.57, 143.47, 143.24, 141.53, 140.90, 140.37, 138.57, 138.41, 132.64, 132.47, 131.45, 131.35, 131.33, 131.27, 130.20, 130.14, 129.69, 128.54, 128.15, 127.70, 127.66, 127.63, 127.28, 126.58, 126.56, 126.51, 114.06, 55.20, 30.92, 29.70, 23.51, 21.22 ppm.



Şekil 6.17 Bileşik 7'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu – 1

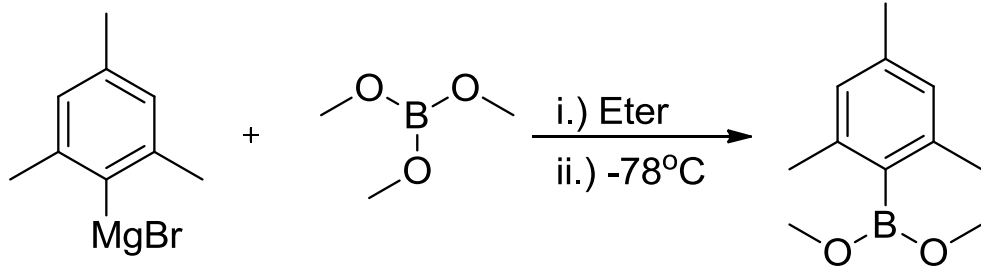


Şekil 6.18 Bileşik 7'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu – 2



Şekil 6.19 Bileşik 7'nin ^{13}C -NMR spektrumu

6.11 Dimetil Mesitilboronat'ın Sentezi (Bileşik 8, C₁₁H₁₇BO₂)

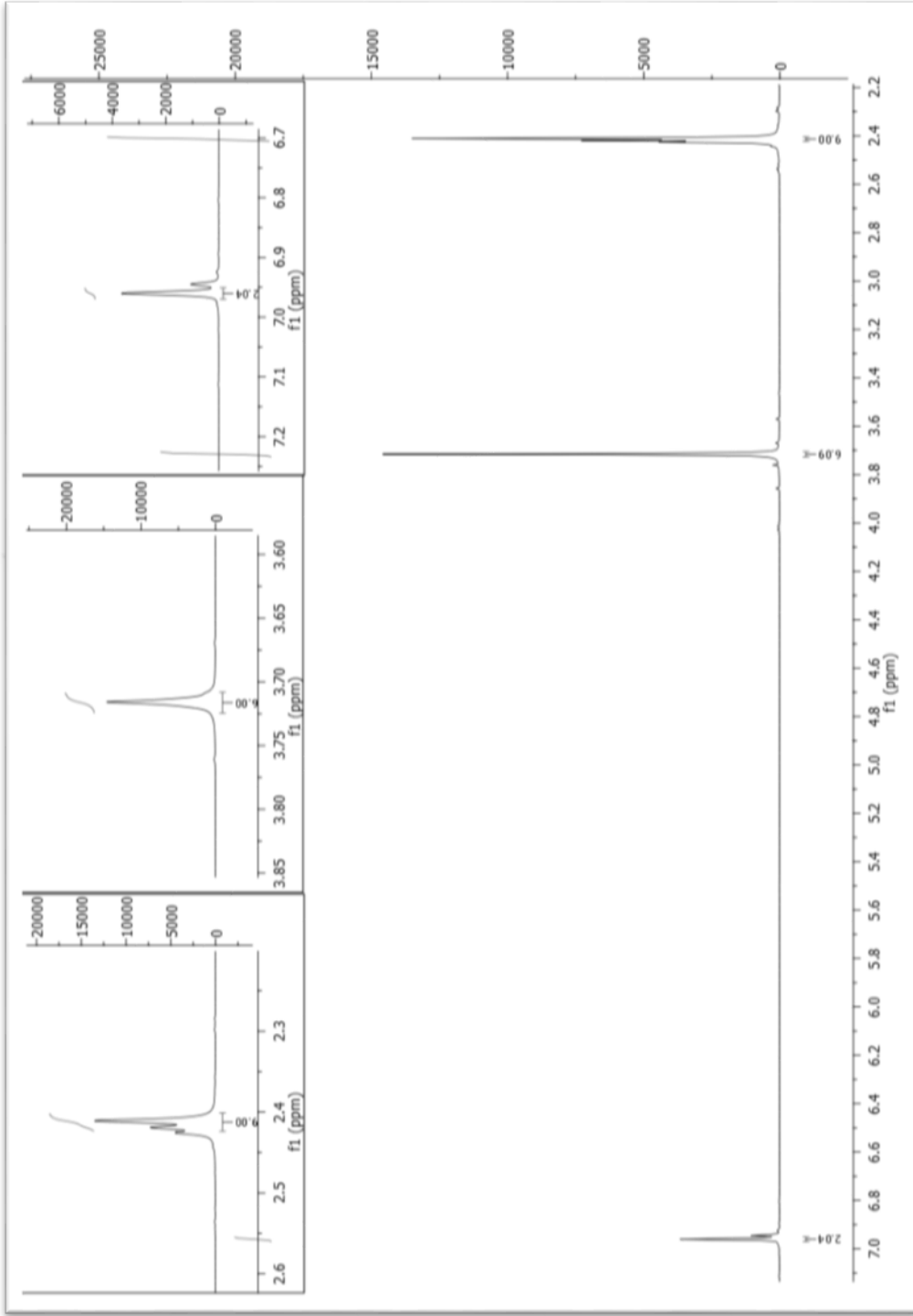


Şekil 6.20 Bileşik 8 sentez şeması

Üç boyunlu balonda azot gazı altında -78°C' ye getirilen reaksiyon balonuna 75 ml kuru eter konuldu ve daha sonra balona Trimetoksiborat (6 g, 0.06 mmol) eklendi. 30 dakika sonra balona Mesitil magnezyum bromür (15 ml, 0.06 mmol) damla damla 1 saat süre içerisinde ilave edildi. Ekleme işleminin ardından reaksiyonun sıcaklığı oda sıcaklığına dengelendi ve bir gece karışmaya bırakıldı. Ertesi gün reaksiyon *n*-pentan ile yıkanarak oluşan tuz çökeltisi süzüldü. Daha sonra elde edilen koyu sarı renkli çözelti Kugelrohr sisteminde 80°C' de destillendi ve renksiz sıvı madde %50 verimle elde edildi.

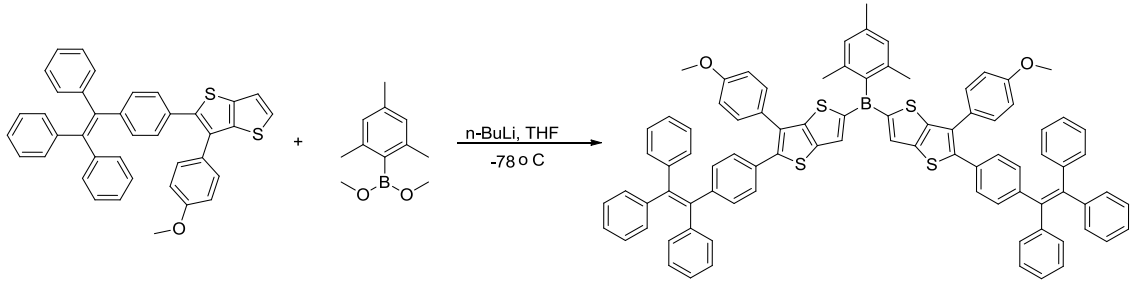
6.11.1 Bileşik 8' in Spektral Verileri

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



Şekil 6.21 Bileşik 8'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

6.12 Mesitilbis(6-(4-metoksifenil)-5-(4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)tiyeno[3,2-b]tiyofen-2-il)boron' un Sentezi (Bileşik 9, C₈₇H₆₅BO₂S₄)

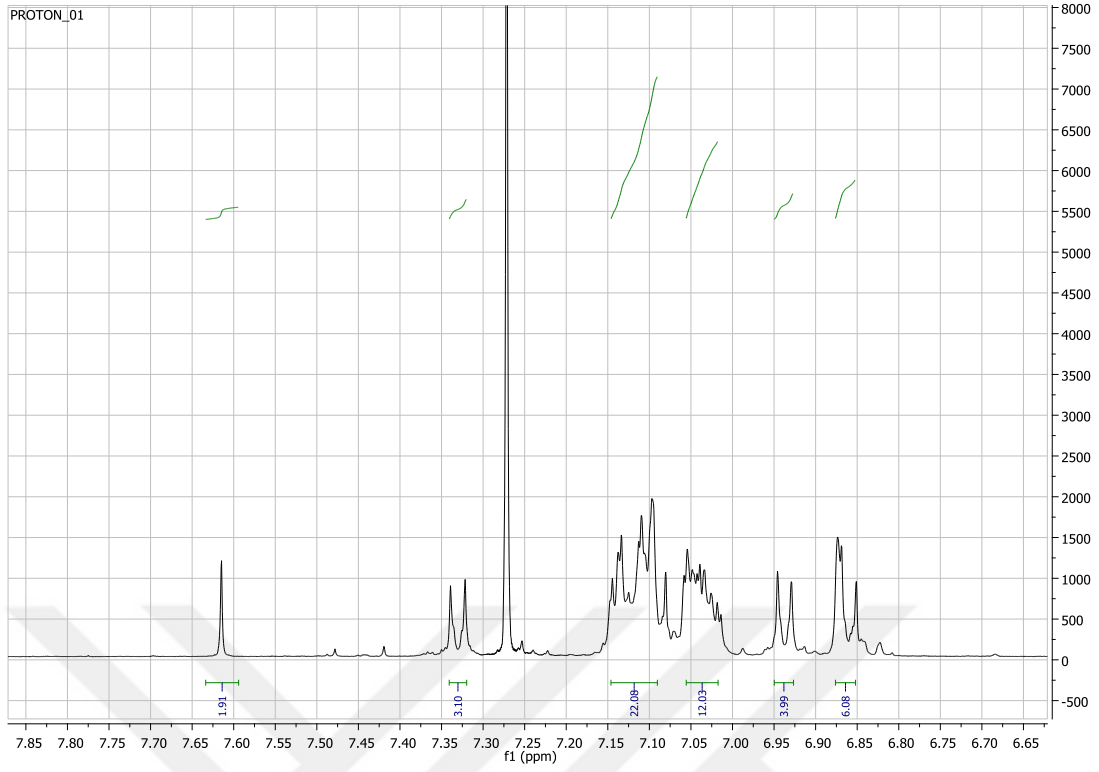


Şekil 6.22 Bileşik 9 sentez şeması

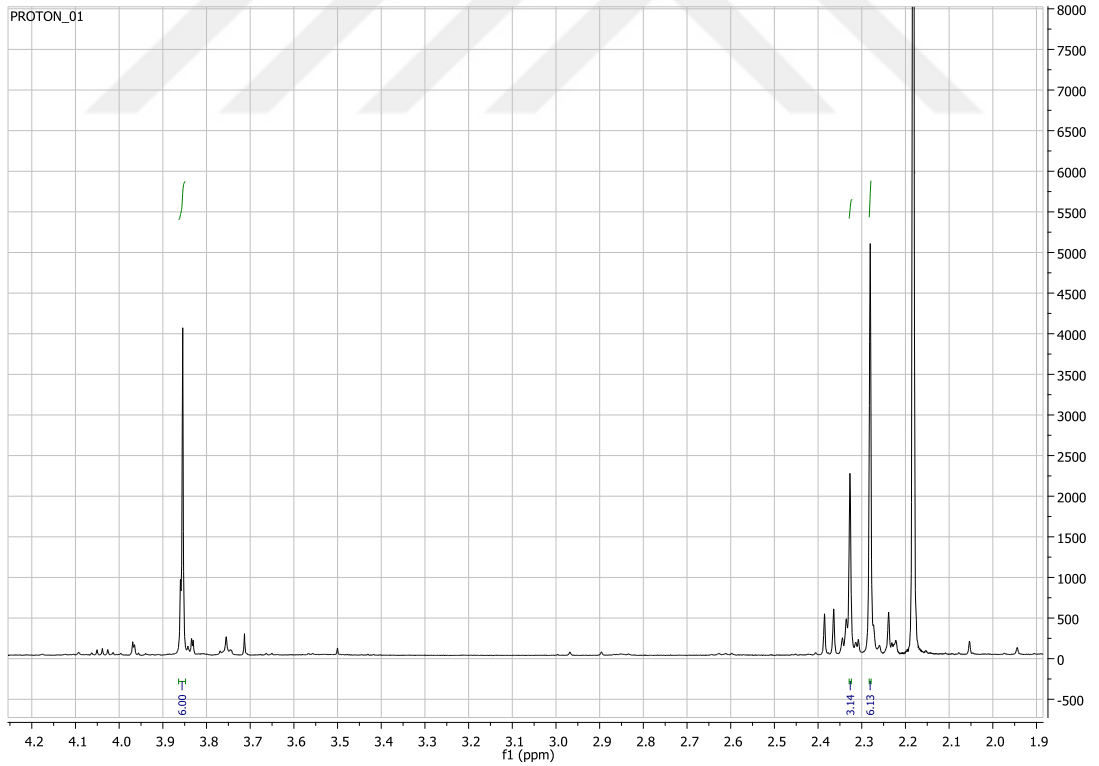
100 ml hacminde 3 boyunlu bir balonun havası boşaltıldı ve azot altında içine 3-(4-metoksifenil)-2-(4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)tiyeno[3,2-b]tiyofen (0.25 g, 0.00043 mol) ve 15 ml kuru THF konuldu. -78°C sıcaklığa getirilen reaksiyon ortamında balonun içerisine (1.6 M, 0.8 ml) *n*-buLi eklendi, ekleme işleminden yarım saat sonra Dimetil mesitil boron (2.2 ml, 0.000215 mol, 0.1 M) balona eklendi ve 3 saat bu sıcaklıkta karıştırıldı. Ardından oda sıcaklığına getirilen reaksiyon balonu bir gece karışmaya bırakıldı. Çözücüsü uçurulan reaksiyon karışımına NaHCO₃ ve DCM ile ekstraksiyon yapıldı. Ardından 12:1 (Hekzan/DCM) ile kolon yapıldı. Na₂SO₄ ile kurutulup süzüldü, döner buharlaştırıcıda çözücüsü uzaklaştırıldı ve açık yeşil renkte katı %10 verimle elde edildi. E.n. = 124°C

6.12.1 Bileşik 9'un Spektral Verileri

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.61 (s, 2H), 7.33 (d, *J* = 8.8 Hz, 3H), 7.15 – 7.09 (m, 22H), 7.06 – 7.02 (m, 12H), 6.94 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H), 6.88 – 6.85 (m, 6H), 3.86 (d, *J* = 2.5 Hz, 6H), 2.33 (s, 3H), 2.28 (s, 6H) ppm.



Şekil 6.23 Bileşik 9'un $^1\text{H-NMR}$ spektrumu – 1



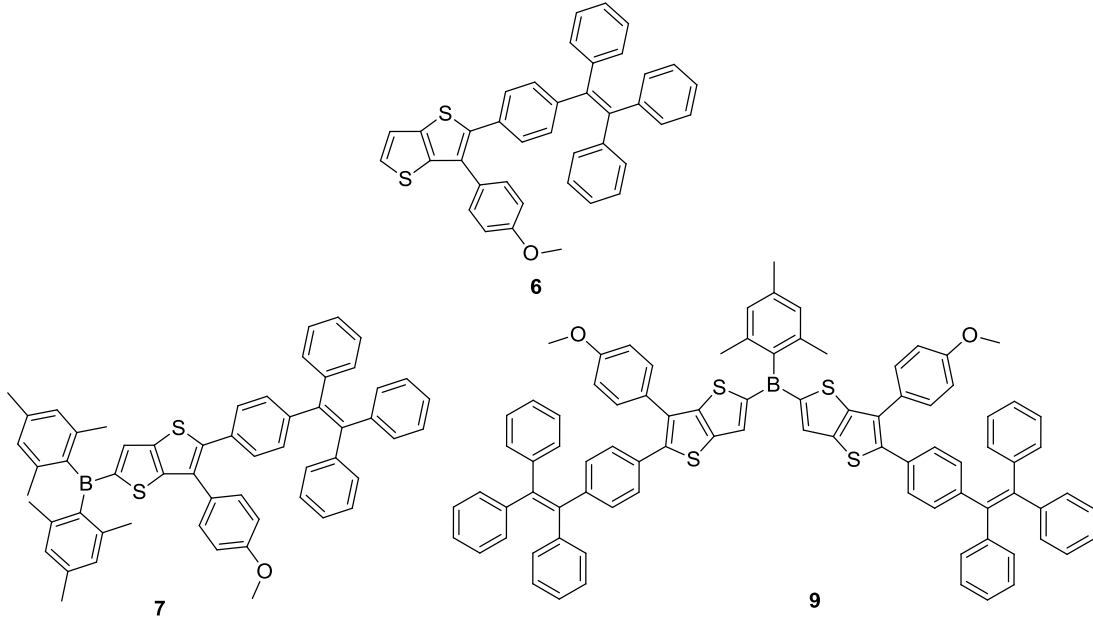
Şekil 6.24 Bileşik 9'un $^1\text{H-NMR}$ spektrumu – 2

SONUÇ VE ÖNERİLER

Elde edilen maddelerin karakterizasyonundan sonra optoelektronik özelliklerinin incelenmesi açısından UV-Vis ve Floresans spektroskopileri alındı ve topaklanmaya bağlı ışımaya çalışmaları yapıldı.

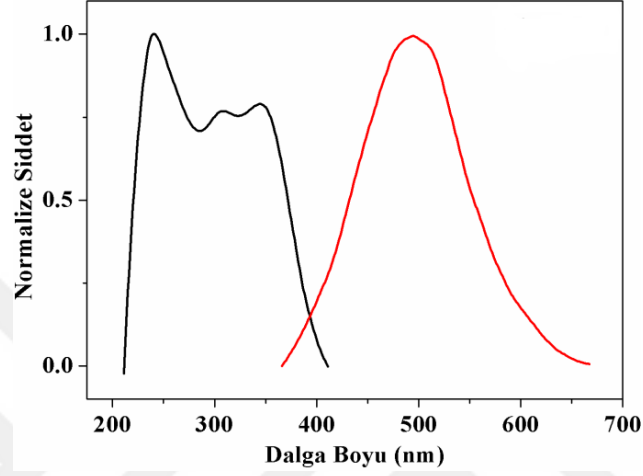
7.1 Moleküllere Ait Bulgular

7.1.1 Bileşik 6,7 ve 9

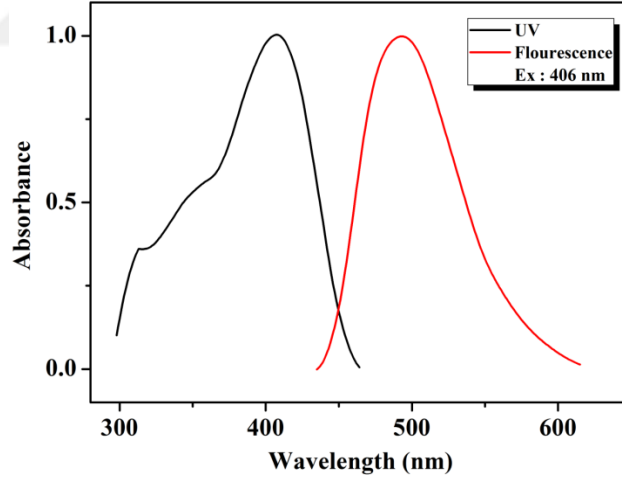


Tiyenotiyofen bileşiğinin 2 numaralı pozisyonundan hacimli grup olarak tetrafeniletilen (TPE) ile substitue olması sonucu bileşik 6, aynı tiyenotiyofene TPE ünitesiyle beraber diğer 2. pozisyondan florodimesitil boron bağlanması ile bileşik 7 daha sonra ise ikili tiyenotiyofen yapısına ortak olarak dimetilmesitil boron bağlanması ile bileşik 9 elde edilmiştir.

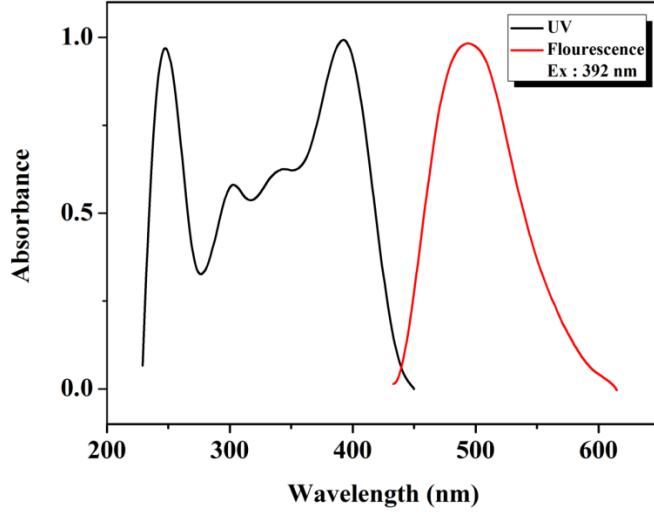
Bileşik 6'nın katı kuantum verimi 0.153 olarak ölçülmüştür.



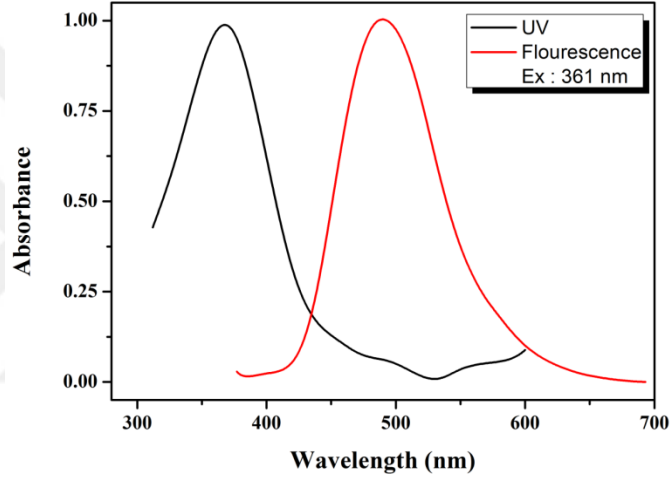
Şekil 7.1 Bileşik 6'nın THF içerisinde UV-Vis ve floresans grafiği



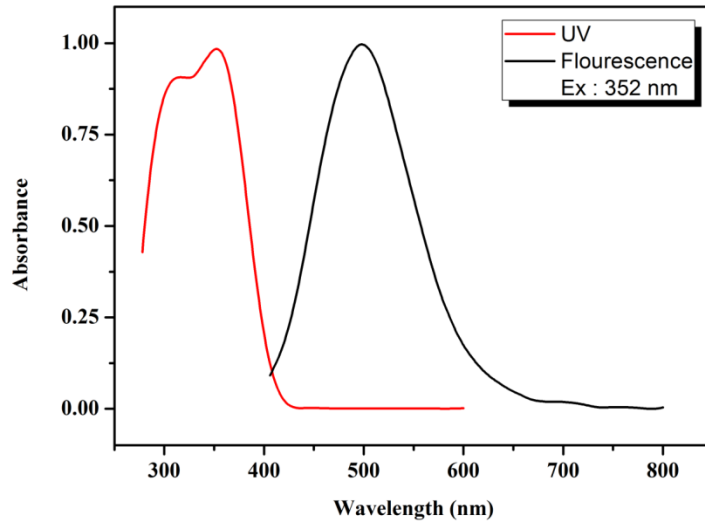
Şekil 7.2 ITO üzerine kaplı bileşik 7'nin UV-Vis ve floresans grafiği



Şekil 7.3 Bileşik 7'nin THF içerisinde UV-Vis ve floresans grafiği



Şekil 7.4 ITO üzerine kaplı bileşik 9'un UV-Vis ve floresans grafiği



Şekil 7.5 Bileşik 9'un THF içerisinde UV-Vis ve floresans grafiği

7.2 Sonuç

Substitüye D-A ve D-A-D yapıları başarı ile sentezlenmiştir.

Stoke kaymaları açısından incelendiğinde katı halde ölçülen UV ve floresans tepe noktaları arasındaki farkın fazla olması bize katı halde QY (Quantum Yield) değerinin fazla olduğunu gösterir yani daha yüksek floresansa işaret eder. Sıvı halde bu farkın katıya göre daha az olması bize katı halde paketlenmenin daha yüksek verimli sonuçlar çıkardığını ortaya koyar. Elde edilen bileşik 7 ve 9 ise bu bağlamda değerlendirildiğinde katı haldeki farkın sıvı haldekine oranla daha düşük olduğu görülür (Tablo 7.1). Dolayısı ile elde edilen bileşiklerin şu halleriyle floresans verimlerinin istenilen düzeyde olmadığı anlaşılabilir.

OLED cihazlarda kullanılabilme potansiyeline sahip beyaz ışık yayabilen maddelerin emisyon bölgelerinin geniş olması ve katı kuantum veriminin yüksek olması beklendiğinden Bileşik 6,7 ve 9'un umut vaadeden durumları olduğu görülmüştür. Bileşik 7'nin ITO'ya kaplanmış hali 310, 350 ve 406 nm'de UV maksimumları vermiştir. Her üç dalga boyunda uyarılmanın ardından en yüksek floresans şiddetine 406 nm'de ulaşılmış; 495 nm'de emisyon maksimumu elde edilmiştir. Bileşik 9'un ITO'ya kaplanmış hali ise 361 nm'de UV maksimumu vermiştir ve bu değerinde uyarıldığında floresans şiddetinde en yüksek değer, 494 nm'lik emisyon maksimumu elde edilmiştir.

Yapıların düşük verimli oluşu ve daha iyi sonuçlar elde edilebilir potansiyele sahip olması üzerinde daha çok çalışılmasının önünü açmıştır.

Çizelge 7.1 Bileşik 7 ve 9'un ölçüm sonuçları

Bileşik	UV max (THF)	Flo max (THF)	UV max (ITO)	Flo max (ITO)	UV-Flo farkı (THF)	UV-Flo farkı (ITO)
7	392 nm	489 nm	406 nm	495 nm	97	89
9	352 nm	501 nm	361 nm	494 nm	149	133

KAYNAKLAR

-
- [1] Shirakawa, H., et al., (1977). "Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene", *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 16: 578-580.
 - [2] MacDiarmid, A.G., (2001). "'Synthetic Metals': A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture)", *Angewandte Chemie International Edition*, 14: 2581-2590.
 - [3] Chiang, C.K., et al., (1977). "Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene", *Physical Review Letters*, 17: 1098.
 - [4] Sönmez, G., (2002). Characterization of Pyrrole and Thiophene Containing Polymers and Their Copolymers.
 - [5] Pomerantz, M. and S.C. Rasmussen, (2006). "Low Bandgap Conducting Polymers, in *Conjugated Polymers: Theory, Synthesis, Properties, and Characterization*", CRC Press.
 - [6] Roth, S., et al., (1983). "Polyacetylene: La Chasse aux Solitons", *Le Journal de Physique Colloques*, 44(C3): C3-69-C3-76.
 - [7] Kim, Y., et al., (1988). "Photoinduced Localized Charged Excitations in Polyaniline", *Synthetic Metals*, 26(1): 49-59.
 - [8] Negi, Y.S. and P. Adhyapak, (2002). "Development in Polyaniline Conducting Polymers", *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 42(1): 35-53.
 - [9] Tang, C.W. and VanSlyke, S.A., (1987). "Organic Electroluminescent Diodes", *Applied Physics Letters*, 51(12): 913-915.
 - [10] Adachi, C., et al., (1988). "Electroluminescence in Organic Films with Three-layer Structure", *Japanese Journal of Applied Physics*, 27(2A): L269.
 - [11] Akin, N., et al., (2015). "AZO Thin Film-based UV Sensors: Effects of RF Power on the Films", *Applied Physics A*, 119(3): 965-970.
 - [12] Salaneck, W.R., et al., (2001). "Conjugated Polymer and Molecular Interfaces: Science and Technology for Photonic and Optoelectronic Application", CRC Press.
 - [13] Adachi, C., et al., (1988). "Organic Electroluminescent Device with a Three-layer Structure", *Japanese Journal of Applied Physics*, 27(4A): L713.
 - [14] Murayama, R., et al. (1993). "Organic EL Devices Doped with a Quinacridone Derivative Showing Higher Brightness and Luminescent Efficiency", in *Extended Abstracts (The 54th Autumn Meeting)*, The Japan Society of Applied Physics.

- [15] Hamada, Y., et al., (1993). "Organic Electroluminescent Devices with 8-Hydroxyquinoline Derivative-metal Complexes as an Emitter", *Japanese Journal of Applied Physics*, 32(4A): L514.
- [16] Hung, L., Tang, C.W. and Mason, M.G., (1997). "Enhanced Electron Injection in Organic Electroluminescence Devices Using an Al/LiF Electrode", *Applied Physics Letters*, 70(2): 152-154.
- [17] Wakimoto, T., et al., (1997). "Organic EL Cells Using Alkaline Metal Compounds as Electron Injection Materials", *IEEE Transactions on Electron Devices*, 44(8): 1245-1248.
- [18] Jabbour, G., et al., (1998). "Aluminum Based Cathode Structure for Enhanced Electron Injection in Electroluminescent Organic Devices", *Applied Physics Letters*, 73(9): 1185-1187.
- [19] Choong, V.E., et al., (1998). "Investigation of the Interface Formation Between Calcium and Tris-(8-hydroxy quinoline) Aluminum", *Applied Physics Letters*, 72(21): 2689-2691.
- [20] Zhang, R., Hou, X. and Lee, S., (1999). "Theory of Magnesium/Alq₃ Interaction in Organic Light Emitting Devices", *Applied Physics Letters*, 74(11): 1612-1614.
- [21] Adachi, C., Tsutsui, T. and Saito, S., (1990). "Blue Light-emitting Organic Electroluminescent Devices", *Applied Physics Letters*, 56(9): 799-801.
- [22] Kepler, R., et al., (1995). "Electron and Hole Mobility in Tris (8-hydroxyquinolinolato-N1, O8) Aluminum", *Applied Physics Letters*, 66(26): 3618-3620.
- [23] Borsenberger, P.M. and Fitzgerald, J.J., (1993). "Effects of the Dipole Moment on Charge Transport in Disordered Molecular Solids", *Journal of Physical Chemistry*, 97(18): 4815-4819.
- [24] Sainsbury, M., (2001). "Heterocyclic Chemistry", Royal Society of Chemistry, Vol. 8.
- [25] Eicher, T., Hauptmann, S. and Speicher, A., (2003). "The Chemistry of Heterocycles: Structures, Reactions, Synthesis, and Applications", Wiley-VCH, 179, Weinheim.
- [26] Miyahara, Y., (1979). "Facile Synthesis of 2,5-diacylthiophenes", *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 16(6): 1147-1151.
- [27] Backer, H., (1953). "Sulfones DI- α -Oléfiniques: (Propriétés du Groupe Sulfonyle XXXII)", *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 72(2): 119-124.
- [28] Aihara, J.i., (2005). "Aromaticity and Stability of Furofurans and Thienothiophenes", *Journal of Physical Organic Chemistry*, 18(3): 235-239.
- [29] Skabara, P.J., (2009). *Fused Oligothiophenes*, Wiley, New York.
- [30] Wynberg, H. and Zwanenburg, D., (1967). "Thieno[3, 4-b]thiophene. The Third Thiophthene", *Tetrahedron Letters*, 8(9): 761-764.
- [31] Brandsma, L. and Verkruijsse, H., (1990). "An Alternative Synthesis of Thieno[3, 4-b]thiophene", *Synthetic Communications*, 20(15): 2275-2277.
- [32] Sotzing, G.A. and 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): 7281-7286.
- [33] Lee, K. and Sotzing, G.A., (2001). "Poly (thieno[3, 4-b]thiophene). A New Stable Low Band Gap Conducting Polymer", *Macromolecules*, 34(17): 5746-5747.

- [34] Pomerantz, M., Gu, X. and Zhang, S.X., (2001). "Poly (2-decylthieno[3,4-b]thiophene-4,6-diyl). A New Low Band Gap Conducting Polymer", *Macromolecules*, 34(6): 1817-1822.
- [35] Neef, C., Brotherston, I. and Ferraris, J., (1999). "Synthesis and Electronic Properties of Poly (2-phenylthieno[3,4-b]thiophene): A New Low Band Gap Polymer", *Chemistry of Materials*, 11(8): 1957-1958.
- [36] Fuller, L.S., Iddon, B. and Smith, K.A., (1997). "Thienothiophenes. Part 2. 1 Synthesis, Metallation and Bromine→ Lithium Exchange Reactions of Thieno[3,2-b]thiophene and Its Polybromo Derivatives", *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, 22: 3465-3470.
- [37] Rutherford, D.R., et al., (1992). "Poly (2,5-ethynylthiophenediylethynyls), Related Heteroaromatic Analogues and Poly (thieno[3,2-b]thiophenes). Synthesis and Thermal and Electrical Properties", *Macromolecules*, 25(9): 2294-2306.
- [38] Otsubo, T., et al., (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): 2033-2041.
- [39] Zhang, X., Köhler, M. and Matzger, A.J., (2004). "Alkyl-substituted Thieno[3, 2-b]thiophene Polymers and Their Dimeric Subunits", *Macromolecules*, 37(17): 6306-6315.
- [40] Turbiez, M., et al., (2005). "Poly (3, 6-dimethoxy-thieno[3, 2-b]thiophene): A Possible Alternative to Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)", *Chemical Communications*, 9: 1161-1163.
- [41] Li, Y., et al., (2006). "Poly(2,5-bis(2-thienyl)-3,6-dialkylthieno[3,2-b]thiophene)s—High-mobility Semiconductors for Thin-film Transistors", *Advanced Materials*, 18(22): 3029-3032.
- [42] McCulloch, I., et al., (2006). "Liquid-crystalline Semiconducting Polymers with High Charge-carrier Mobility", *Nature Materials*, 5(4): 328-333.
- [43] Heeney, M., et al., (2005). "Stable Polythiophene Semiconductors Incorporating Thieno[2,3-b]thiophene", *Journal of the American Chemical Society*, 127(4): 1078-1079.
- [44] Litvinov, V.P., (2005). "The Latest Achievements in Thienothiophene Chemistry", *Russian Chemical Reviews*, 74(3): 217-248.
- [45] Dorsey, B.D., et al., (1994). "Synthesis and Evaluation of Pyridyl Analogs of L-735,524: Potent HIV-1 Protease Inhibitors", *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 4(23): 2769-2774.
- [46] Boldt, P., et al., (1996). "Tricyanoquinodimethane Derivatives with Extremely Large Second-order Optical Nonlinearities", *Chemical Communications*, (6): 793-795.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Erdem ENGÜR
Doğum Tarihi ve Yeri : 27.12.1990 / İstanbul
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : erdemengur@hotmail.com

Öğrenim Durumu

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	
Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2014
Lise	Sayısal	Adnan Menderes Anadolu Lisesi	2008