İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİRLEŞİK TİYOFEN TEMELLİ BİLEŞİKLERİN KLİK REAKSİYONU İLE POLİMERLEŞTİRİLMESİ, ELEKTRONİK VE OPTOELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI VE UYGULAMALARI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ali BUYRUK

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

MAYIS 2014

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİRLEŞİK TİYOFEN TEMELLİ BİLEŞİKLERİN KLİK REAKSİYONU İLE POLİMERLEŞTİRİLMESİ, ELEKTRONİK VE OPTOELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI VE UYGULAMALARI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ali BUYRUK
(509111044)

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Turan ÖZTÜRK

MAYIS 2014

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509111044 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Ali BUYRUK,** ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"BİRLEŞİK TİYOFEN TEMELLİ BİLEŞİKLERİN KLİK REAKSİYONU İLE POLİMERLEŞTİRİLMESİ, ELEKTRONİK VE OPTOELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI VE UYGULAMALARI "** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmustur.

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

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Mehmet EROĞLU** .....
Marmara Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Onur ALPTÜRK .....
İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **5 Mayıs 2014**
Savunma Tarihi : **26 Mayıs 2014**

Tüm Bilim Emekçilerine,

ÖNSÖZ

Dünya enerji ihtiyacının büyük kısmını karşılamakta olan fosil yakıtların tükenmeye yüz tutması, atmosfere salınan karbon emisyon miktarlarının giderek artması ve mevcut fosil yakıt rezervlerinin artarak devam eden enerji talebini karşılamadaki sıkıntısı, yenilenebilir enerji teknolojilerinin gelişimini tetiklemiştir. Çağımız sorunlarına çözüm üretme konusunda salt doğa bilimleri yetersiz kalmaktadır. Bilime yön veren günümüz teknolojisi çağımız sorunlarına karşı yenilikçi, doğa ile uyumlu, ekonomik ve uzun vadede geçerliliğini koruyabilecek çözümleri aramaktadır.

Dünyamıza ulaşan bir saatlik güneş enerjisi miktarı ($1.4x10^{30}$ J), insanoğlunun yıllık ihtiyaç duyduğu enerji miktarından kat ve kat fazladır. Gelecekteki enerji ihtiyacını karşılama konusunda güneş pilleri umut vadetmektedir. Kısaca tanımlamak gerekirse: güneşten gelen ışığı direkt olarak elektriğe çeviren teknolijidir. Doğayla uyumlu olması, yenilenebilir olması gibi avantajları göz önünde bulundurulduğunda, var olan enerji talebini karşılamada aday gözükmektedir. Maliyet yönünden bakıldığında ise, oldukça yol kat edilmiştir. Örneğin, gümüzünde güneş pilleri 1975 yılı fiyatlarına göre yüz misli daha ucuzdur. Ve hatta güneş pilleri elektrik üretmede var olan yöntemler ile maliyette yarışacak raddaye gelmişlerdir. Maliyet konusunda klasik (silikon temelli-inorganik, ticari olarak satılan) güneş pillerine alternatif oluşturabilecek yeni tasarım ve malzemeler üzerine çalışmalar yapılmaktadır.

Bu çalışmada, grubumuz tarafından geliştirilen yöntem ile sentezlenen ditiyenotiyofen (DTT) ve tiyenotiyofen'nin (TT) türevleri sentezlenerek, klik (click) reaksiyonu ile polimerleşmeleri sağlandı. Sentezlenen polimerlerin elektronik ve optoelektronik özellikleri incelendi. Düşük bant aralığına sahip olan, kararlı polimer adaylarının güneş pil uygulamaları gerçekleştirildi.

Çalışmalarım boyunca, bilgi ve tecrübeleriyle yanımda olan

laboratuvar arkadaşlarım Aslı ÇAPAN, İpek ÖSKEN, Mehmet Emin ÇINAR, Gülşen TÜRKOĞLU, Onur ŞAHİN, Halil ŞENOL, Murat DESDE ve Canan ŞAHİN'e;

bilimsel ve teknik desteklerinden dolayı Prof.Dr. Mehmet EROĞLU ve Arş. Gör. Armağan ATASAY'a;

her zaman yanımda olan arkadaşım Çiğdem BİLİCİ ve

hocam Prof.Dr. Turan ÖZTÜRK'e;

buralara kadar gelmemde maddi ve manevi desteğini esirgemeyen sevgili annem, babam ve ablam Neşe BUYRUK'a en içten duygularımla teşekkür ederim.

Mayıs 2014 Ali BUYRUK

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **vii**
İÇİNDEKİLER ..... **ix**
KISALTMALAR ..... **xi**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xiii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xv**
ÖZET ..... **xvii**
SUMMARY ..... **xix**
1. GİRİŞ **1**
2. TEORİK KISIM **3**
2.1 Birleşik Tiyofen Temelli Materyaller 3
2.1.1 Tiyenotiyofenler 4
2.1.2 Ditiyenotiyofenler 7
2.2 Bant Aralığının Ayarlanması 11
2.2.1 Bağ uzunluğunun değişmesi: E_{BLA} 12
2.2.2 Rezonans kararlılık enerjisi: E_{Res} 12
2.2.3 Planar yapı (düzlemsellik): E_{Θ} 13
2.2.4 Sübstitüent: E_{Sub} 13
2.2.5 Donör (elektronca zengin) - akseptör (elektronca fakir) grupların değişmesi 14
2.3 Huisgen Halka Katılma Reaksiyonu 14
2.4 1,2,3-Triazol İçeren Materyaller 16
2.5 1,2,3-Triazol Halkası İle İnşa Edilen π-konjuge Sistemler 16
2.6 Aynı Ortamda Bakır Katalizörlüğünde Aromatik Halojenlerin Azitlenme ve 1,3-Dipolar Halka Katılma (Klik) Reaksiyonu 18
2.7 Güneş Pili (Solar Cell, Photovoltaic) 20
2.8 Organik Temelli Işık Saçan Diyot (OLED) 21
3. DENEYSEL KISIM **23**
3.1 Amaç 23
3.2 Sentezler 24
3.2.1 1-(4-metoksifenil)- 2-(tiyofen-3-iltiyo)etanon (18) sentezi 24
3.2.2 3-(4-metoksifenil)tiyeno[3,2-b]tiyofen (19) sentezi 24
3.2.3 2,5-dibromo-3-(4-metoksifenil)tiyeno[3,2-b]tiyofen (20) sentezi 25
3.2.4 ((3-(4-metoksifenil)tiyeno[3,2-b]tiyofen-2,5-diyil)bis(etin-2,1-diyil))bis (trimetilsilan) (22) sentezi 25
3.2.5 3-(4-metoksifenil)-2,5-di(tiyofen-2-il)tiyeno[3,2-b]tiyofen (24) sentezi 26
3.2.6 2,5-bis(5-bromotiyofen-2-il)-3-(4-metoksifenil)tiyeno[3,2-b]tiyofen (25) sentezi 27
3.2.7 Tetrabromotiyofen (29) sentezi 27
3.2.8 3,4-dibromotiyofen (30) sentezi 27

3.2.9 2,2'-(tiyofen-3,4-diyilbis(sulfandiyil))bis(1-(4-metoksifenil)ethan-1-on) (31) sentezi 28
3.2.10 3,5-bis(4-metoksifenil)ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen (32) sentezi 28
3.2.11 2,6-dibromo-3,5-bis(4-metoksifenil)ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen (33) sentezi 29
3.2.12 ((3,5-bis(4-metoksifenil)ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen-2,6-diyil)bis (etin-2,1-diyil))bis(trimetilsilan) (34) sentezi 29
3.2.13 3,5-bis(4-metoksifenil)-2,6-di(tiyofen-2-yil)ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen (35) sentezi 30
3.2.14 2,6-bis(5-bromotiyofen-2-yil)-3,5-bis(4-metoksifenil)ditiyeno [3,2b:2',3'd]tiyofen (36) sentezi 31
3.2.15 Poly(4-(3-(4-metoksifenil)-5-(1-(3-(4-metoksifenil)-5-metiltiyeno[3,2-b]tiyofen-2-il)-1H-1,2,3-triazol-4-il)tiyeno[3,2-b]tiyofen-2-il)-1- metil-1H-1,2,3-triazol (26) sentezi 31
3.2.16 Poly(4-(3-(4-metoksifenil)-5-(1-(5-(3-(4-metoksifenil)-5-(5-metiltiyofen-2-il)tiyeno[3,2-b]tiyofen-2-il)tiyofen-2-il)-1H-1,2,3- triazol-4- il)tiyeno[3,2-b]tiyofen-2-il)-1-metil-1H-1,2,3- triazol) (27) sentezi .. 32
3.2.17 Poly(4-(3,5-bis(4-metoksifenil)-6-(1-metil-1H-1,2,3-triazol-4-il)ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen-2-il)-1-(3,5-bis(4-metoksifenil)-6-metil-3a,7b-dihidroditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen-2-il)-1H-1,2,3- triazol) (37) sentezi..... 32
3.2.18 Poly(4-(3,5-bis(4-metoksifenil)-6-(3-metil-3H-pirazol-5-il)ditiyeno [3,2b:2',3'-d]tiyofen-2-il)-1-(5-(3,5-bis(4-metoksifenil)-6-(5-metiltiyofen-2-il)ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen-2-il)tiyofen-2-il)-1H-1,2,3-triazol)(38) sentezi 33
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 35
4.1 Tiyeno[3,2-b]tiyofen Türevlerinin Sentezi 35
4.2 Tiyeno[3,2-b]tiyofen Türevlerinin Klik Reaksiyonu İle Polimerleştirilmesi .. 36
4.3 Ditiyeno [3,2-b:2',3'-d]tiyofen Türevlerinin Sentezi 37
4.4 Ditiyeno [3,2-b:2',3'-d]tiyofen Türevlerinin Klik Reaksiyonu İle Polimerleştirilmesi 39
4.5 Monomerlerin ve Polimerlerin UV ölçümleri 40
4.6 Polimerlerin Optoelektronik Özelliklerinin İncelenmesi 46
4.7 Polimerlerin TGA (Thermogravimetric Analysis) Ölçümleri 50
4.8 Polimer -4-'ün Bulk Hetorojunction Güneş Pili Çalışması 53
KAYNAKLAR 55
EKLER 63
ÖZGEÇMİŞ 83

KISALTMALAR

HOMO : En yüksek enerjili dolu orbital
LUMO : En düşük enerjili boş orbital
EDOT : 3,4-etilendioksitiyofen
PEDOT : Poli(3,4-etilendioksitiyofen)
TT : Tiyenotiyofen
DTT : Ditiyenotiyofen
DTT1 : Ditiyeno[3,2-b;2',3'-d]tiyofen
DTT2 : Ditiyeno[3,4-b;3',4'-d]tiyofen
DTT3 : Ditiyeno[2,3-b;3',4'-d]tiyofen
DTT4 : Ditiyeno[3,2-b;3',4'-d]tiyofen
DTT5 : Ditiyeno[2,3-b;2',3'-d]tiyofen
DTT6 : Ditiyeno[2,3-b;3',2'-d]tiyofen
NBS : N-bromosüksinmid
OFET : Organik alan etkili tranzistör
OPV : Organik fotovoltaik
pTh : Politiyofen
PPV : Polifenilen vinilen
CV : Döngülü voltametri
ITO : Indiyum kalay oksit
NMR : Nükleer manyetik rezonans
FT-IR : Fourrier transform infrared
MS : Kütle spektroskopisi
HRMS : Yüksek çözünürlüklü kütle spektroskopisi
DMEDA : Dimetiletilendiamin

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4.1 : Polimerlere ait olan veriler 50
Çizelge 4.2 : Güneş piline ait olan veriler. 54

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Tiyenotiyofenin yapı izomerleri. 4
Şekil 2.2 : Tiyeno[3,4-b]tiyofen sentezi. 5
Şekil 2.3 : Sübstitüe olmayan tiyeno[3,2-b]tiyofen sentezi. 5
Şekil 2.4 : Sübstitüe olmayan tiyeno[2,3-b]tiyofen sentezi. 5
Şekil 2.5 : Ditiyenotiyofenin yapı izomerleri. 7
Şekil 2.6 : Sübstitüe olmamış DTT1 sentezi. 7
Şekil 2.7 : Sübstitüe olmamış DTT1' e ait diğer sentez yöntemleri. 8
Şekil 2.8 : 1,8-diketondan sübstitüe DTT1 sentezi. 9
Şekil 2.9 : Sübstitüe olmamış DTT2 sentezi. 9
Şekil 2.10 : Sübstitüe olmamış DTT3 sentezi. 9
Şekil 2.11 : Sübstitüe olmamış DTT4 sentezi. 10
Şekil 2.12 : Sübstitüe olmamış DTT5 sentezi. 10
Şekil 2.13 : Sübstitüe olmamış DTT6 sentezi. 10
Şekil 2.14 : Bant aralığına etki eden paremetreler. 11
Şekil 2.15 : (-D-A-D-) 3 halkalı sistemler. 14
Şekil 2.16 : Isı ile yapılan azit-alkin halka katılma reaksiyonu. 15
Şekil 2.17 : Bakır ile yapılan azit-alkin halka katılma reaksiyonunun mekanizması. 15
Şekil 2.18 : Oligomerik push-pull sistemleri. 16
Şekil 2.19 : 1,2,3-Triazol temelli halkalı anyon reseptörü. 18
Şekil 2.20 : 3-Azidotiyefenin Sentezlenmesi. 18
Şekil 2.21 : Aynı ortamda azitlenme reaksiyonu ve klik reaksiyonu. 19
Şekil 2.22 : Tiyofenin aynı ortamda azitlenmesi ve klik reaksiyonu. 19
Şekil 2.23 : Güneş pil modelleri. 20
Şekil 2.24 : Organik temelli güneş pillerinde elektrik üretim süreci. 20
Şekil 2.25 : Organik Temelli Işık Yayan Diyot. 21
Şekil 4.1 : Tiyeno[3,2-b]tiyofen türevlerinin sentezleri. 36
Şekil 4.2 : Tiyeno[3,2-b]tiyofen polimerlerinin sentezleri. 37
Şekil 4.3 : 3,4-Dibromotiyofen sentezi. 37
Şekil 4.4 : Ditiyeno [3,2-b:2',3'-d]tiyofen Türevlerinin Sentezleri. 38
Şekil 4.5 : Ditiyeno [3,2-b:2',3'-d]tiyofen Türevlerinin Sentezleri. 39
Şekil 4.6 : Ditiyeno [3,2-b:2',3'-d]tiyofen polimerlerinin sentezleri. 39
Şekil 4.7 : Polimer -1- ve monomerlerinin THF'daki UV-Vis Spektrumları. 41
Şekil 4.8 : Polimer -2- ve monomerlerinin THF'daki UV-Vis Spektrumları. 41
Şekil 4.9 : Polimer -3- ve monomerlerinin THF'daki UV-Vis Spektrumları. 42
Şekil 4.10 : Polimer -4- ve monomerlerinin THF'daki UV-Vis Spektrumları. 43
Şekil 4.11 : Tüm polimerlerin THF'daki UV-Vis Spektrumları. 44
Şekil 4.12 : Polimer-1- Sıvı-Katı UV-Vis Spektrumu. 45
Şekil 4.13 : Polimer-2- Sıvı-Katı UV-Vis Spektrumu. 45
Şekil 4.14 : Polimer-3- Sıvı-Katı UV-Vis Spektrumu. 46
Şekil 4.15 : Polimer-4- Sıvı-Katı UV-Vis Spektrumu. 46
Şekil 4.16 : Tüm polimerlerin THF'daki floresans emisyonları. 48

Şekil 4.17 : Polimer-1- döngülü voltagramı. 48
Şekil 4.18 : Polimer-2- döngülü voltagramı. 49
Şekil 4.19 : Polimer-3- döngülü voltagramı. 49
Şekil 4.20 : Polimer-4- döngülü voltagramı. 50
Şekil 4.21 : Polimer -1- TGA diyagramı. 51
Şekil 4.22 : Polimer -2- TGA diyagramı. 51
Şekil 4.23 : Polimer -3- TGA diyagramı. 52
Şekil 4.24 : Polimer -4- TGA diyagramı. 52
Şekil 4.25 : Polimer -4-'ün Bulk Hetorojunction Güneş Pil Uygulaması. 53
Şekil 4.26 : Akım-gerilim diyagramı. 53
Şekil A.1 : 18 ^{1}H-NMR. 64
Şekil A.2 : 18 ^{13}C-NMR. 64
Şekil A.3 : 18 MS 65
Şekil A.4 : 19 ^{1}H-NMR. 65
Şekil A.5 : 19 ^{1}H-NMR. 66
Şekil A.6 : 19 ^{13}C-NMR. 66
Şekil A.7 : 19 MS 67
Şekil A.8 : 20 ^{1}H-NMR. 67
Şekil A.9 : 20 ^{13}C-NMR. 68
Şekil A.10 : 20 MS 68
Şekil A.11 : 22 ^{1}H-NMR 69
Şekil A.12 : 22 ^{13}C-NMR. 69
Şekil A.13 : 22 MS 70
Şekil A.14 : 24 ^{1}H-NMR. 70
Şekil A.15 : 24 ^{13}C-NMR. 71
Şekil A.16 : 24 MS 71
Şekil A.17 : 25 ^{1}H-NMR. 72
Şekil A.18 : 25 ^{13}C-NMR. 72
Şekil A.19 : 25 MS 73
Şekil A.20 : 31 ^{1}H-NMR. 73
Şekil A.21 : 31 ^{13}C-NMR. 74
Şekil A.22 : 31 HRMS. 74
Şekil A.23 : 32 ^{1}H-NMR. 75
Şekil A.24 : 32 ^{13}C-NMR. 75
Şekil A.25 : 32 HRMS. 76
Şekil A.26 : 33 ^{1}H-NMR. 76
Şekil A.27 : 33 ^{13}C-NMR. 77
Şekil A.28 : 33 MS 77
Şekil A.29 : 34 ^{1}H-NMR. 78
Şekil A.30 : 34 ^{13}C-NMR. 78
Şekil A.31 : 34 MS 79
Şekil A.32 : 35 ^{1}H-NMR. 79
Şekil A.33 : 35 ^{13}C-NMR. 80
Şekil A.34 : 35 MS 80
Şekil A.35 : 36 ^{1}H-NMR. 81
Şekil A.36 : 36 ^{13}C-NMR. 81
Şekil A.37 : 36 MS 82

BİRLEŞİK TİYOFEN TEMELLİ BİLEŞİKLERİN KLİK REAKSİYONU İLE POLİMERLEŞTİRİLMESİ, ELEKTRONİK VE OPTOELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI VE UYGULAMALARI

ÖZET

19. ve 20. Yüzyıllarda bilim teknolojiye yön verirken; 21. Yüzyılda tersi bir durum söz konusu olmaya başlamıştır. Çağımız teknolojisi, saf doğa bilimlerinden ziyade disiplinler arası araştırmaları makul kılmaktadır. 1970'lerin sonuna doğru Heeger, MacDiarmid ve Shirakawa tarafından poliasetilenin doplanmış haldeki yüksek elektrik iletkenliğinin keşfi, elektronik ve optoelektronikte yeni teknolojilerin gelişmesine zemin oluşturan çok katmanlı disiplinler arası araştırma alanlarının doğmasına sebep olmuştur. Bu buluş konjuge polimerler için dönüm noktası olmuştur. Ve konjuge polimerler üzerine yapılan çalışmalara ivme kazandırmıştır. Çalışılan konjuge polimerler arasında poliasetilen, polianilen, polipirol, polifenilen, politiyofenler ve bunların birçok farklı türevleri öne çıkmaktadır. Politiyofenler kimyasal olarak kararlı olmaları, sentetik uygulamalara olan yatkınlığı ve etkili elektronik konjugasyonlarından dolayı eşsiz bir materyal grubudur. Tiyofen içeren polimerler, kopolimerler, oligomerler ve moleküller, oraganik elektroniklerde kullanılan yarı-iletken sınıfları içerisinde, üzerine yoğun araştırmalar yapılan materyal grupları arasında ön plana çıkmaktadırlar. Sahip oldukları önemli özelliklerinden dolayı alan etkili transistörler, güneş pilleri, ışık yayan diyotlar, elektrokromik camlar, fotokromik aygıtlar, sensörler, laserler ve anti-timör ilaçları gibi farklı araştırma disiplinlerine ait olan uygulama alanlarında kullanılmıştırlar.

Bu uygulamalara yönelik farklı sentez metodları kullanılarak birçok monomer ve polimer sentezlenmiştir. Sentezlenen materyallerin uygulama bulabilmesi için, düşünülen alana yönelik kriterleri sağlaması gerekir. Güneş pilleri için kararlı olmaları, uygun elektronik bant aralığına sahip olmaları ve ucuz olmaları; ışık yayan diyotlar için kararlı olmaları, katı fazda yüksek verimle ışımaları; alan etkili transistörler için kararlı olmaları, oldukça düşük elektronik bant aralığına sahip olmaları ve yüksek yük iletenliğine sahip olmaları gibi kriterler düşünülebilir.

Tüm bu bilgiler ışığında bu alana katkı sağlamak amacıyla, grubumuzca geliştirilen 1,8-diketondan P_4S_{10} veya Lawesson's Reaktantı ile halka kapama yöntemi kullanılarak elde edilen birleşik, sübstitüe grup içeren tiyeno[3,2-*b*]tiyofen ve ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen gruplarının bakır katalizörlüğünde 1,3-dipolar halka katılma reaksiyonu, klik reaksiyonu, ile polimerleşmeleri sağlandı. Bu amaç doğrultusunda, tiyeno[3,2-*b*]tiyofen ve ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen gruplarının sırası ile 2,5 ve 2,6 konumları üzerinden Suzuki-Miyaru ve Sonogashira çapraz kenetlenme reaksiyonları ile türevlendirmeler yapılarak polimerleşmeleri için gerekli olan monomerler sentezlendi. Klik reaksiyonu için gerekli olan asetilen türevleri Sonogashira çapraz kenetlenme reaksiyonu ile elde edilirken; diğer azitli türevler ise polimerleşmenin olduğu ortamda, polimerleşmeden önce bakır katalizörlüğünde Ullmann kenetlenme reaksiyonu ile elde edildi. Bakır katalizörlüğünde azitlenen

monomerler, ardından aynı ortamda bulunan asetilenli monomerler ile tekrar bakır katalizörlüğünde reaksiyona girerek polimerleşti.

Polimerlerin çözelti içinde UV-Vis absorpsiyon ve floresans emisyon ölçümleri yapıldı. DTT polimerlerinden polimer -3- görünür bölgede beyaz ışığa karşılık gelen geniş emisyon bandı verdi.

ITO üzerine ince film kaplamaları yapılarak, katı halde UV-Vis absorpsiyon ölçümleri yapıldı. Çözelti içindeki UV-Vis absorpsiyonlarıyla karşılaştırıldığında, tüm polimerler için kırmızı alana kaymalar gözlendi. Ayrıca katı halde floresans emisyon ölçümleri yapıldı. Ancak şiddetli emisyonlar gözlenemedi.

Elde edilen polimerlerin UV-Vis absorpsiyonundan optik bant aralıkları, CV (döngülü voltametri) ile elektronik bant aralıkları hesaplandı. Tüm polimerlerin bant aralıkları yaklaşık 2.3-2.8 eV arasında değişmektedir.

Polimerlerin çözelti içindeki floresans kuantum verimleri hesaplandı. Kuantum verimleri 0.056-0.18 aralığında değişmektedir.

TGA ölçümleri yapıldı. DTT polimerleri (polimer-3- ve polimer-4-) yüksek sıcaklıklarda kararlılık gösterdi.

Polimerlerin bant aralıkları uygun olmasına rağmen; floresans kuantum verimlerinin düşük olması ve katı halde floresans emisyonlarının yok denecek kadar az olmasından dolayı OLED uygunlamarı yapılmadı.

DTT polimerlerinden polimer -4-'ün katı halde görünür bölgede geniş absorpsiyonuna sahip olması, bant aralığının (2.31 eV) düşük olması ve yüksek sıcaklıklardaki kararlılığından dolayı bulk hetorojunction güneş pil uygulaması yapıldı. Polimer -4-'ün donör (elekton verici) bileşen olarak kullanıldığı güneş pil uygulamasında, yaklaşık % 0.1 enerji çevrimi (güneş-elektrik) sağlandı.

POLYMERIZATION OF FUSED THIOPHENE BASED COMPOUNDS VIA CLİK REACTION, RESEARCHING OF THEIR ELECTRONIC, OPTOELECTRONIC PROPERTIES AND THEIR APPLICATIONS

SUMMARY

In the 19th and 20th centuries, while science directed technology; in the 21st century, the exact opposite situation happens. Our age of technology rationalizes interdisciplinary research rather than the pure natural sciences. Towards end of the 1970s, discovery of high electrical conductivity of doped acetylene by Heeger, MacDiarmid and Shirakawa caused to emerge multi-layered interdisciplinary research areas that provide a basis for new developing technologies in field of electronic and optoelectronic. This discovery was milestone in conjugated polymers. It accelerated researchs on conjugated polymers. Due to their being lightweight, processability and being corrosion-resistant, they are an important alternative to metal-based conductors. Among research studies on conjugated, polymers, polyacetylene, polyaniline, polypyrrole, polyphenylene, polythiophene and their many different derivatives come to the fore. Due to their chemical stability in chemical and electrochemical studies, easy functionalization and valuable electronic structure in polythiophenes, they are unique material groups in semiconductor organics.

Oligo- and polythiophenes are among the most extensively investigated organic semiconducting materials used in organic electronics. Owing to the fact that they have unique properties, they are used as active materials in applications, like field-effect transistors, solar cells, light emitting diodes, electrochromic windows, photochromic devices, sensors, lasers and anti -timer drugs, of different research disciplines. In this respect, various oligomers and polymers have been developed by using different metal-catalyzed cross-coupling methods as Suzuki-, Stille-, Sonogashira- and Kumada-type reactions. To have electronic or photonic applications, designed material should have some indispensable criterias like appropriate electronic band gap, low cost synthesis and easy manufacture of thin film devices for solar cell, to be stable, high fluorescence emitting efficieny in solid-state for organic light emitting diodes, low electronic band gap and high charge mobility for field-effect transistor.

The purpose of the work is to create low band gap polymers which consist of regular π-electron acceptor and donor groups in order to contribute to the conducting polymer technology. Owing to fact that triazole ring is electron deficient group while it serves as a electron acceptor in polymer, on the contrary thiophene- based materials act as a electron donor in polymer because of their electron rich structures. Making possible that units that form the polymer chain , thiopehene based π-electron donor and π-electron acceptor triazole, act as donor-acceptor(-D-A-) in polymer chain, leads to synthesis of suitable materials for electronic and optoelectronic applications.

Compared with all-carbon aromatic non-functional rings, the triazole ring possesses three nitrogen atoms and, thus, can serve as a ligand to coordinate metals, or as a hydrojen bond acceptor and donor.

In this respect, phenyl-substituted thieno[3,2-*b*]thiophene and dithieno[3,2-b:2',3'-d]thiophene donor (electron rich units) core units were synthesized by 1,8-diketone ring closure with P_4S_{10} or Lawesson's Reagent is a synthesis route developped by our group. And then, required monomers, thiophene coupled core units and acetylene precursors of polymers, for 1,3-dipolar cycloadditon, the so-called 'click reaction' were synthesized by metal-catalyzed Suzuki and Sonogashira cross-coupling reactions. Due to the fact that, depending on the nature of substituents, 5-substituted 2-azidothiophenes are more stable or less instable at elevated temperatures. In order to overcome this inherent problem, we used one-pot, two-step sequence, whereby an organic azid was generated in situ from a corresponding halide and immediatly consumed in a reaction with copper acetylide. Azides precursors of polymers for click reaction were synthesized from a corresponding halide in-situ before click reaction by Ulmann-type copper catalyzed reaction.

Solution of polymers were prepared in tetrahidrofuran and absorbances and fluorescence emission were measured. Polymer of DTT, polymer -3- that has a broad fluorescence emission in visible region corerespond white light.

Their thin films coated on ITO were prepared from their chlorobenzene solutions by spin coating technique. And then their solid state absorbances and fluorescence emissions were measured. Their solid state absorbances showed red-shifted absorptions for all polymers. Red-shifted absorptions for all polymers originate from more ordered π-π stacking manner in their aggregate forms. But, their solid state fluorescence emission were weak and almost no emissions.

Optical bandgaps of the polymers were calculated from the onset wavelength of the absorbtion and found between 2.19-2.79eV. Electronics band gaps of polymers were calculated by cyclic voltammetry. In order to have coatings, polymers were dissolved in dichloromethane, dropped onto Pt disc electrode and dried under nitrogen atmosphere. Tetrabuthylammonium hexafluorophosphate electrolyte solution was prepared with dry acetonitrile and degassed with nitrogen. Pt disc electrode was used as working, Pt wire as counter and Ag/AgCl as reference electrode. Under nitrogen atmosphere, polymers were scanned between -2V – 2V. Electronic bandgaps were calculated from the differences between the onsets of oxidation and reduction peaks. From the cyclic voltammetry measurements with polymer coated Pt disc electrode, electronic band gaps determined as 2.50, 2.56, 2.77 and 2.31 eV for polymer -1-, -2-, -3- and -4- respectively.

Fluorescence quantum yield measurements were conducted by using coumarin 6 for polymer -1-, polymer -4- and quinine sulfate for polymer -3- and coumarin 1 for polymer -2- .Solutions were prepared keeping the absorbances below 0.15. For polymer -1- and polymer -4- 420 nm, for polymer -3- 310 nm, for polymer -2- 360 nm excitation wavelents were used and emission spectras were recorded. From the area of emission spectra and absorbances, fluorescence quantum yields of the polymers were calculated. Quantum yields of polymers were 0.18 (polymer -1-), 0.14 (polymer -2-), 0.056 (polymer -3-) and 0.065(polymer -4-). Quantum yields of polymers that consist of DTT core units, polymer -3- and polymer -4-, were smaller than polymers that consist of TT core units, polymer -1- and polymer -2- .

TGA measurements were performed. All polymers showed stability. Polymer -3- and polymer -4-, consist of DTT core units, showed stability at high temperatures. Polymers consist of units that coupled with extra thiophene units, polymer -2- and polymer-4-, showed more stability than their analogous like polymer -1- and polymer -3-. Polymer -4- was the most stabile polymer in all polymers.

Although the band gaps of the polymers were suitable, fluorescence quantum yields were low and solid state fluorescence emissions were weak and almost no. So, their oled applications weren't performed.

Due to the fact that Polymer -4- , consist of DTT core units coupled with extra thiophene units, had large absortion in visible region, low band gap (2.31 eV) and stability at high temperatures, bulk heterojunction (BHJ) solar cell with a device structure of ITO/PEDOT:PSS/donor(polymer -4-):$PC_{70}BM$/Ca/Al were fabricated. Photovoltaic cell showed a PCE of 0.1 %, with a Isc of 0.81 mA/cm^2, a Voc of 0.78 V and an FF of 24.0%.

A series of novel fused thiophene-1,2,3-triazole co-polymers were synthesized by two-step procedure using copper-catalyzed [3+2]-Huisgen cycloaddition reactions. Electronic and optoelectronic properties of all donor-acceptor co-polymers were investigated, in which fused thiophene units act as donors and 1,4-disubstitued 1,2,3-triazole as acceptor. Because of the steric hindrances between 1,2,3-triazole rings and phenyl rings attached to 3 position of thienothiophenes and 3,5 positons of dithienothiophenes fused core units, all polymers were twisted; and of sp^3 hybridized nitrogen atom[1] in 1,2,3-triazole ring caused almost no conjugation on polymers systems.

As a general result we find that weak electronic conjugation through the 1,2,3-triazole ring is operative.

,

1. GİRİŞ

Dünya enerji ihtiyacının büyük kısmını karşılamakta olan fosil yakıtların tükenmeye yüz tutması, atmosfere salınanan karbon emisyon miktarlarının giderek artması ve mevcut fosil yakıt rezervlerinin artarak devam eden enerji talebini karşılamadaki sıkıntısı yenilenebilir enerji teknolojilerinin gelişimini tetiklemiştir. Özellikle güneş ve rüzgar enerjisi üzerine yapılan araştırmalarda muazzam bir artış gözlenmiştir. Bu alanda var olan sorunlar bilim dünyası için yölendirici olmuşlardır. Ve hatta yeni disiplinler arası araştırma alanlarının oluşmasına zemin hazırlamışlardır.

Dünyamıza ulaşan bir saatlik güneş enerjisi miktarı ($1.4x10^{30}$ J), insanoğlunun yıllık ihtiyaç duyduğu enerji mikatarından kat ve kat fazladır. Gelecekteki enerji ihtiyacını karşılama konusunda güneş pilleri umut vadetmektedir. Kısaca tanımlamak gerekirse: güneşten gelen ışığı direkt olarak elektriğe çeviren teknolijidir. Doğayla uyumlu olması, yenilenebilir olması gibi avantajları göz önünde bulundurulduğunda var olan enerji talebini karşılamada aday gözükmektedir. Maliyet yönünden bakıldığında ise; oldukça yol kat edilmiştir. Örneğin, gümüzünde güneş pilleri 1975 yılı fiyatlarına göre yüz misli daha ucuzdur. Ve hatta güneş pilleri elektrik üretmede var olan yöntemler ile, maliyette yarışacak raddaye gelmişlerdir. Maliyet konusunda klasik (silikon temelli-inorganik, ticari olarak satılan) güneş pillerine alternatif oluşturabilecek yeni tasarım ve malzemeler üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Bu alanda organik temelli güneş pilleri başı çekmektedir. Organik ismi elektrik üretmede aktif rol oynayan malzemenin oraganik kökenli olmasından gelmektedir. Maliyet, verim ve ömür gibi etkin paremetrelerin aynı anda karşılanması konusunda uygun malzemelere ihtiyaç vardır. Bu anlamda konjuge iletken polimerler öne çıkmaktadır. Ucuz olmaları, işlenebilirliği ve korozyona karşı dirençli olmaları sebebiyle oraganik elektronikler içerisinde araştırma konusu olmuşlardır. İletken konjuge polimerler sınıfı içerisinde, tiyofen temelli bileşikler sahip oldukları özelliklerden dolayı en çok ilgi gören grup olmuşlardır. Güneş pillerine yönelik aktif materyal için yapılan dizayn ve sentez çalışmalarında birleşik tiyofen temelli gruplar kullanılarak etkin sonuçlar alınmıştır. Organik güneş pillerine yönelik yapılan çalışmalarda elektronik

bant aralığı önemli bir yer tutmaktadır. Bu konuda farklı sentez yöntemleri ile uygun bant aralıklarına sahip olan polimerler sentezlenmiştir. Ancak maliyet, verim ve kararlılık konusunda tam anlamıyla istenilen noktaya gelinememiştir.

2. TEORİK KISIM

2.1 Birleşik Tiyofen Temelli Materyaller

1970'lerin sonuna doğru Heeeger, MacDiarmid ve Shirakawa tarafından polyasetilenin doplanmış haldeki yüksek elektrik iletkenliğinin keşfi, elektronik ve optoelektronikte yeni teknolojilerin gelişmesine imkan sağlayan çok katmanlı disiplinler arası araştırma alanlarının doğmasına sebep olmuştur. Literatüre yapılan bu katkı, konjuge polimerler için dönüm noktası olmuştur. Konjuge polimerler hafif olmaları, işlenebilirliği ve korozyona karşı dirençli olmaları sebebiyle metal kökenli iletkenlere alternatif oluşturmaktadırlar. Bu yüzden kimya, katı-hal fiziği ve elektrokimya gibi farklı alanlarda araştırma konusu olmuşlardır [1].

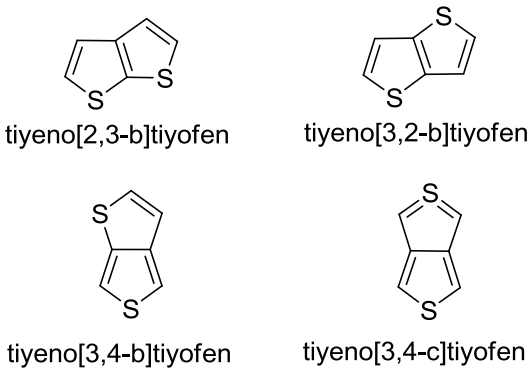
Oligo- ve politiyofenler kimyasal ve elektrokimyasal çalışmalarındaki kararlılığı, kolay fonksiyonlandırılması ve önemli elektronik yapılarından dolayı, organik elektronikler içerisinde kullanılan yarı-iletken materyaller arasında üzerine en çok araştırma yapılan gruplar arasıdadır [2].

Son yıllarda iletken konjuge polimerlerin elektronik bant aralığının ayarlanması üzerine yapılan çalışmalar ağırlık kazanmıştır. Elektronik ve fotonik uygulamalara yönelik sentezlenen aktif materyallerin alan-etkili transistörler, ışık yayan diyotlar, elektrokromik aygıtlar ve güneş pillerinde uygulama bulabilmesi için, aranan bazı kriterleri barındırması gerekir. Katı fazdaki absorpsiyon ve emisyon özellikleri, HOMO-LUMO enerji seviyeleri ve farkları ve yük-transfer özellikleri gibi farklı özellikler, uygulama alanlarına yönelik sentezlenen aktif materyallerde en göze çarpan noktalardır. Bu noktalara yönelik istenen özellikleri barındıran hedef materyallerin dizaynı ve sentezine yönelik yapılan çalışmalarda, elektronik bant seviyeleri ve aralığınınn ayarlanması önemli bir yer tutmaktadır. Elektronik bant seviyeleri ve aralığının ayarlanmasına yönelik bir çok strateji geliştirilerek deneysel çalışmalar yapılmıştır [3].

Diğer yöntemlerin yanı sıra, konjuge polimerlerin ana iskeletinde, halka-birleşik tiyofen birimlerinin kullanılması uygun bir yöntemdir. Normal tiyofen üniteleriyle karşılaştırıldığında, halka-birleşik ya da annule tiyofenler daha uzun bir π-konjugasyonuna ve daha sert, esnek olmayan bir yapıya sahiptir. Bu iki özellik, yüksek yük transfer iletiminin artmasını, polimer bant aralığının düşmesini ve katı filmlerde moleküller arası etkileşimlerin artmasını sağlamaktadır [4].

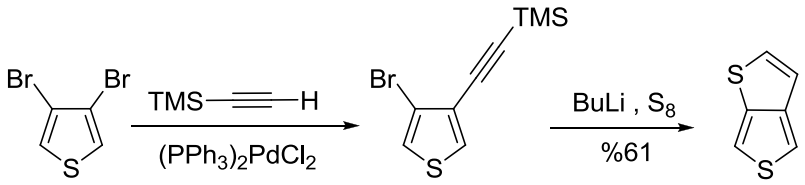
2.1.1 Tiyenotiyofenler

Tiyenotiyofen, birleşik iki tiyofen halkasından oluşan, üzerindeki kükürt atomlarının uzaydaki duruşlarına göre 4 yapı izomeri olan, birleşik oligotiyofen ailesinin en küçük üyesidir (Şekil 2.1). Bu 4 izomer arasında kararlılık sırası tiyeno[2,3-b]tiyofen ≈ tiyeno[3,2-b]tiyofen > tiyeno[3,4-b]tiyofen > tiyeno[3,4-c]tiyofen şeklindedir. En az kararlı izomer, eşdeğer iki tiyofen halkasının 3,4-bağını paylaşmasıyla oluşmuştur ve singlet biradikal tür olarak tanımlanmaktadır. İzomer aromatiktir ve dar bir HOMO-LUMO aralığına sahiptir. HOMO non-bondingtir ve yapı kinetik olarak kararsızdır. Sübstitüe olmamış yapı izole edilememiştir [5-6].



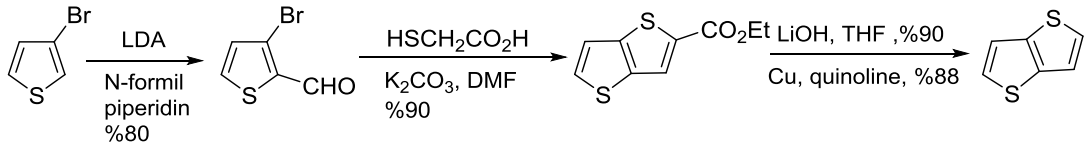
Şekil 2.1 : Tiyenotiyofenin yapı izomerleri

Geriye kalan diğer 3 izomer kararlı bileşiklerdir. Bu bileşiklerin kimyası yarım asırdır çalışılmaktadır. Tiyeno[3,4-*b*]tiyofen'in sentezi ilk olarak Wynberg ve Zwanenburg tarafından 1967'de yayınlanmış olmasına rağmen [7], sübstitüe olmamış bileşiğin sentezi için tercih edilen yöntem Brandsma ve Verkruijsse tarafından geliştirilmiştir. Tiyeno[3,4-*b*]tiyofen, 3,4-dibromotiyofenden başlanarak Şekil 2.2'de görüldüğü gibi sentezlenmiştir [8].



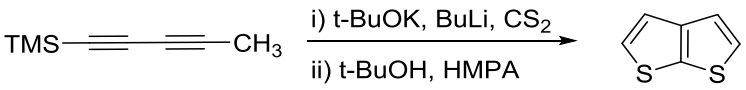
Şekil 2.2 : Tiyeno[3,4-b]tiyofen sentezi

Sübstitüe olmayan thieno[3,2-b]tiyofenin sentezi Şekil 2.3'te gösterilmiştir [9-10].



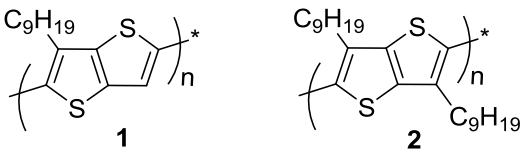
Şekil 2.3 : Sübstitüe olmayan tiyeno[3,2-b]tiyofen sentezi

Sübstitüe olmayan thieno[2,3-b]tiyofen sentezinde ise, aşağıdaki yöntem kullanılmıştır (Şekil 2.4) [11].



Şekil 2.4 : Sübstitüe olmayan tiyeno[2,3-b]tiyofen sentezi

β-konumunda sübstitüent olarak alkil zinciri bulunan tiyeno[3,2-b]tiyofen polimerleri kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyon yöntemleriyle sentezlenmiştir. Sübstitüe grup içermeyen poli(tiyeno[3,2-b]tiyofen)'in bant aralığı 2.0 eV olarak bulunmuştur. Poli(tiyofen)'nin bant aralığına yakın bir değer bulunmuştur [12]. Zhang ve çalışma arkadaşları β-konumundan alkillenmiş farklı polimerleri **(1,2)** sentezleyerek özelliklerini incelemişlerdir. Mono ve disübstitüe β-konumlarından bağlı olan alkil gruplarının analoglar üzerinde oluşturduğu farklılıklar ve regioisomerlik etkisi üzerine incelemeler yapmışlardır [13].

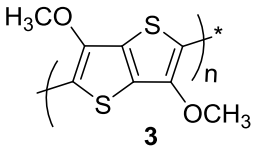


1 **2**

3-noniltiyeno[3,2-b]tiyofen'in rastgele polimerleri, sübstitüe olmamış monomer ile demir(III)klorür varlığında kenetlenmesiyle ya da 2,5-dibromotiyeno[3,2-b]tiyofenle Kumada yöntemi ile kenetlenmesi sonucu elde edilmiştir. Düzenli polimerleri ise Stille kenetlenme yöntemi şartlarında elde edilmiştir. Polimer zinciri üzerinede tekrar

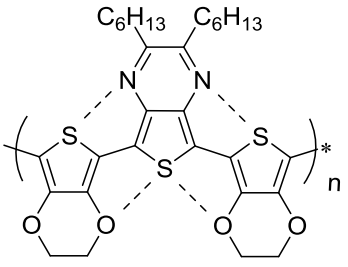
eden monomerlerin head-to-head yada tail-to-tail olacak şekilde dizilmesiyle oluşan sterik etkilerin elimine edilmesi sebebiyle, düzenli polimerler daha planar yapıları benimser. Buna bağlı olarak düzenli polimerlerin bant aralığı rastgele polimerlere göre daha düşüktür. Fakat, mono ve disübstitüe polimerlerin bant aralıkları arasındaki görece büyük fark göze çarpmaktadır (yaklaşık 0.8 eV). Polimeri oluşturan çekirdek yapı üzerinde iki zincir bulunduran bis(nonil) türevin çözelti ve katı filminin UV-Vis absorpsiyon spektrumları karşılaştırıldığında, sıvı halde mevcut olan spektruma göre kırmızı alana kayma çok az olmuştur. Polimer, üzerindeki monomerlerin uzaydaki duruşlarına bağlı olarak; katı halde düzlemsel yapıyı benimsememesi sebebiyle, katı helde kırmızı alana etkin bir kayma göstermemiştir.

Diğer taraftan, polimer üzerinde bis(nonil) alkil grupları yerine metoksi grupları olan Poli(3,6-dimetoksitiyeno[3,2-b]tiyofen) **(3)**, elektrokimyasal oksitleme yötemi ile Turbiez ve çalışma arkadaşları tarafından hazırlanmıştır [14].

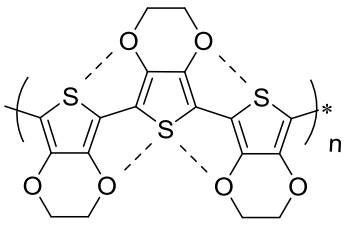


3

Monomer, tiyeno[3,2-b]tiyofenden toplamda %55 verimle üç basamakta elde edilmiştir. Alkil türevleriyle karşılaştırıldığında optik bant aralığındaki düşüşün >0.3 eV olduğu gözlenmiştir. Bu düşüşün monomerlere bağlı olan sübstitüentlerin elektronik katkısından ziyade, metoksi grubundaki oksijen atomları ile tiyofen kükürt atomları arasında var olan non-kovalent etkileşimlarden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bunu ispatlayabilmek için, bu etkilşimin gözlendiği en küçük birim olan dimer sentezlenerek; kristal yapısı X-ışını ile inecelenmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda molekül içi S⋯O etkileşimlerinden kaynaklı sistemin düzlemsel olduğu gözlenmiştir. Benzer molekül içi etkileşimler, EDOT içeren kopolimerlerde **(4,5)** ve polimeri olan PEDOT‘ de gözlenmiştir.



4

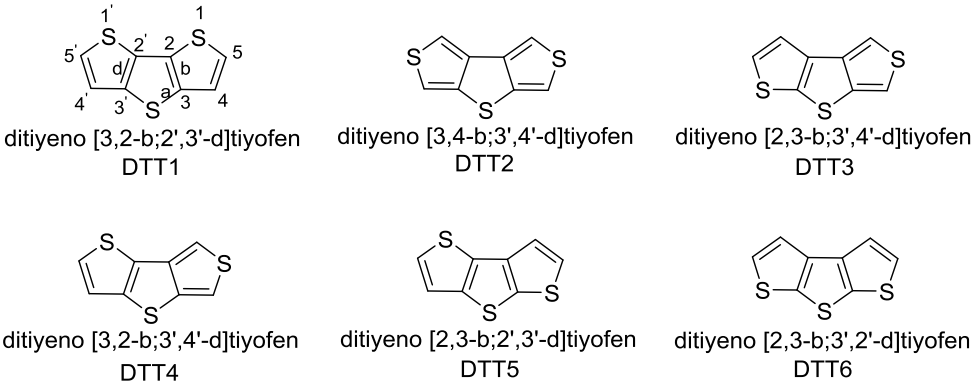


5

Olası π-π örtüşmesi artışı sebebiyle, birleşik halkalı tiyofenlerin düzlemsel yapısı, katı halde yük taşımayı sağlamaktadır. Bu sebeple yapısında tiyenotiyofen (TT) içeren materyaller organik alan etkili tranzistörler için (OFET) ideal adaylardır. Polimerlerin amorf doğası sebebiyle, tek moleküller polimerlerden daha iyi yük taşıma özelliği gösterirler.

2.1.2 Ditiyenotiyofenler

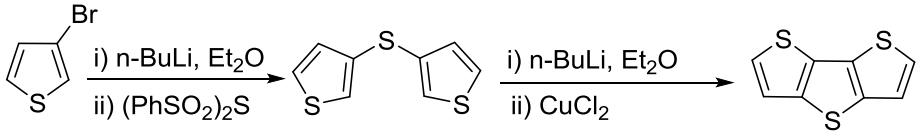
Ditiyenotiyofen, üç birleşik tiyofen halkasından oluşan, üzerindeki kükürt atomlarının uzaydaki duruşuna göre 6 adet izomeri olan, tiyenotiyofenden sonra gelen, birleşik oligotiyofen ailesinin diğer bir üyesidir (Şekil2.5).



Şekil 2.5 : Ditiyenotiyofenin yapı izomerleri

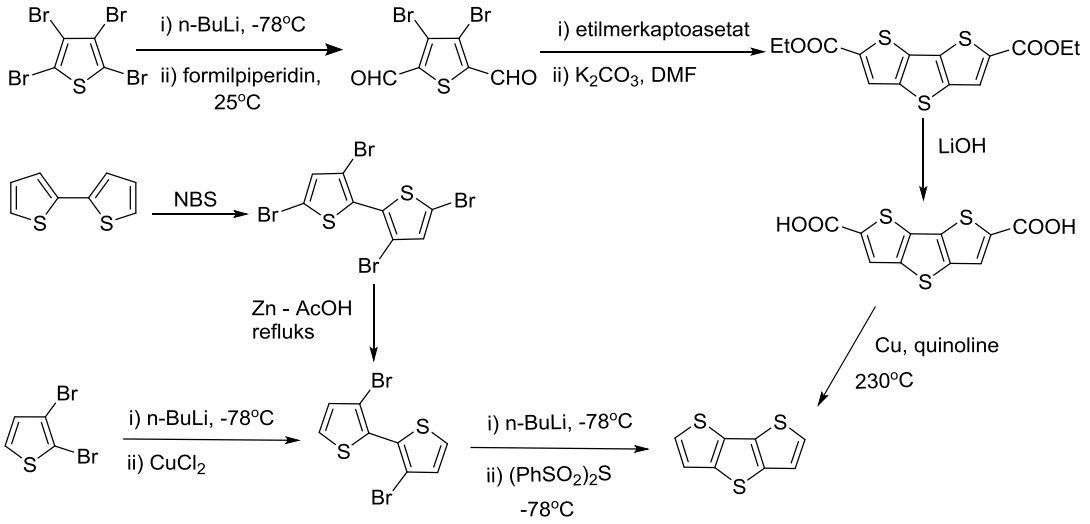
Sahip oldukları optik ve elektrokimyasal özelliklerinden dolayı ilgi çekmektedirler. Bu bileşik grubu, yapılarında bulunan kükürt atomlarından dolayı elektronca zengin ve elektron vericidirler. Bu özelliklerinden dolayı elektronik ve optik uygulamalarda yapı bileşeni olarak kullanılırlar. Elektrolüminesans, floresans, fotokromizm, doğrusal olmayan optik kromoforlar, transistörler, iletken polimerler ve yük-transfer kompleksleri kullanım alanlarına örnek olarak verilebilir [15].

Bütün yapı izomerleri için literatürde birçok sentez yöntemi yer almaktadır. 1971'de Jong ve Janssen tarafından ilk DTT1 sentezi yapılmıştır [16]. 3-bromotiyofenden başlanarak, 2 adımda sentezlenmiştir (Şekil 2.6).



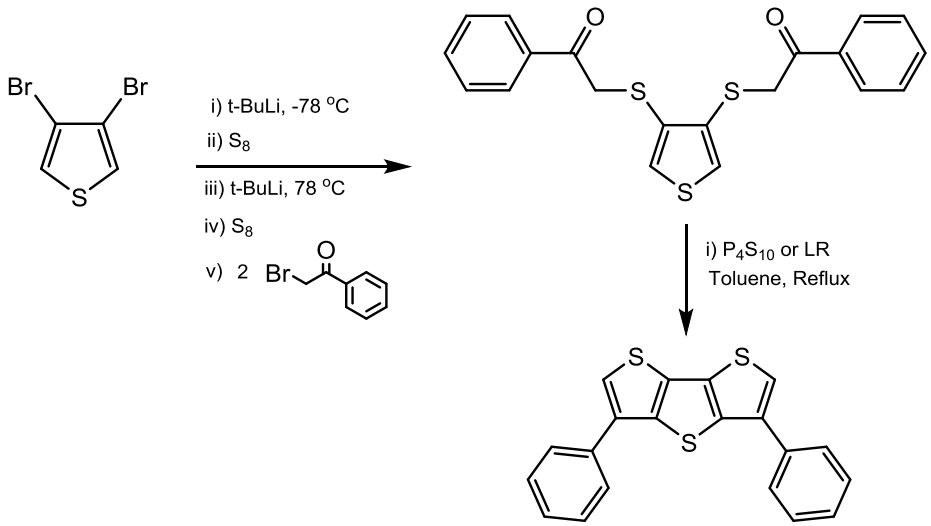
Şekil 2.6 : Sübstitüe olmamış DTT1 sentezi

Sübstitüe olmamış DTT1'e ait olan diğer sentez yöntemleri Şekil 2.7'de gösterilmiştir.



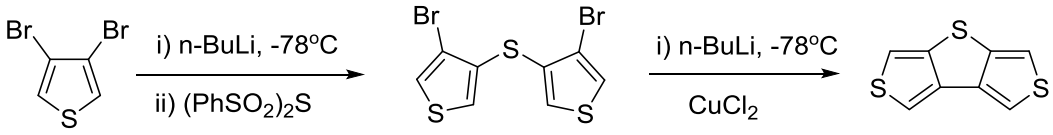
Şekil 2.7 : Sübstitüe olmamış DTT1'e ait diğer sentez yöntemleri

Sübstitüe DTT1 türevlerinin sentezleri için birçok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemler arasında, 1,8-diketon eldesi sonrası P_4S_{10} ya da Lawesson's Reaktantı ile halka kapama yöntemi [17] önemli bir yer tutmaktadır. Bu yöntem ile daha az aktif olan 3,5- pozisyonlarından sübstitüe DTT1 elde edilmektedir. Bu yöntem ile yapılan DTT1 sentezinden sonra, aktif olan 2,6-konumları üzerinden sübstitüsyon kolaylıkla yapılabilmektedir. Bu yöntemde, tiyofenin brom ile bromlanması sonucunda tetrabromotiyofen sentezlenir ve çinko asetik asit ortamında 2- ve 5- konumundaki bromların seçici olarak ayrılmaları ile 3,4-dibromotiyofen elde edilir. Bu ürün -78°C' de azot atmosferinde ikişer defa sırayla t-butillityum ve elementer kükürt ile reaksiyona sokulur. Daha sonra 0 °C'de α-bromoketon eklenerek 1,8-diketon elde edilir. Bu diketon P_4S_{10} veya Lawesson Reaktanı ile toluende refluks edildiğinde ürün olarak 3,6-sübstitüe DTT1 vermektedir (Şekil 2.8).



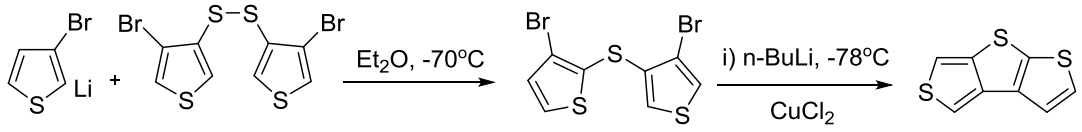
Şekil 2.8 : 1,8-diketondan sübstitüe DTT1 sentezi

Sübstitüe olmamış DTT2'nin ilk sentezi 1971'de yapılmıştır. 3,4-dibromotiyofenden başlanarak, 2 adımda sentezlenmiştir (Şekil 2.9) [16].



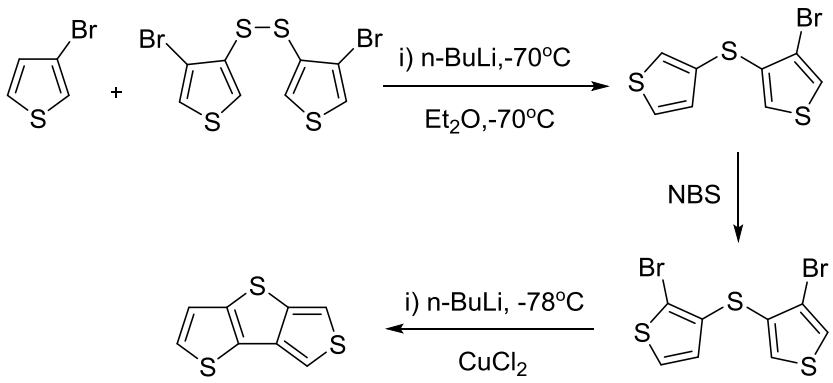
Şekil 2.9 : Sübstitüe olmamış DTT2 sentezi

Sübstitüe olmamış DTT3'ün sentezi ise 3-bromo-2-litiotiyofen ile disülfit'in reaksiyonu ile başlayarak, 2 adımda sentezlenmiştir (Şekil 2.10) [16].



Şekil 2.10 : Sübstitüe olmamış DTT3 sentezi

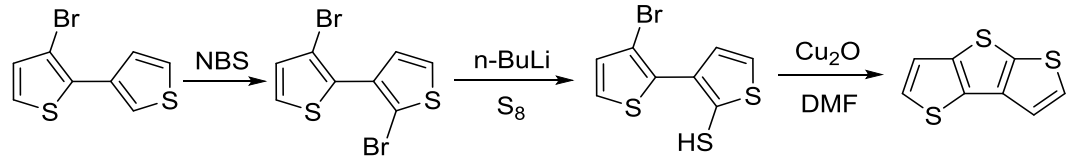
Literatürde DTT4'e ait olan tek sentez yöntemi bulunmaktadır. 3-bromotiyofen'den başlanarak, 3 adımda sentezlenmiştir (Şekil 2.11).



Şekil 2.11 : Sübstitüe olmamış DTT4 sentezi

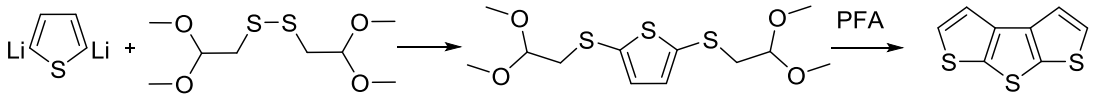
Sübstitüe olmayan DTT5'e ait olan tek sentez yöntemi 1971'de yayınlanmıştır [18].

3-bromo-2-(tiyofen-3-il)tiyofenin NBS ile bromlanması ile başlayarak, 3 adımda sentezlenmiştir (Şekil 2.12).



Şekil 2.12 : Sübstitüe olmamış DTT5 sentezi

Literatürde DTT6'nın sentezine yönelik birçok yöntem bulunmaktadır. DTT6'nın sentezi ilk olarak 1958'de yapılmıştır. Dilityumlanmış tiyofen'den başlanarak, 2 adımda gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.13).



Şekil 2.13 : Sübstitüe olmamış DTT6 sentezi

İlerleyen yıllarda DTT6 için farklı sentez metotları geliştirilmiştir [15].

DTT1 geniş bant aralığına sahip olmasına rağmen, bu sınıf birleşik oligotiyofen ailesi içinde özellikleri en çok incelenen ve üzerinde en çok çalışmalar yapılan izomer olmuştur.

DTT1'de aktif olan 2,6- pozisyonlarına fenil, fluoren, tiyofen ve bitiyofen gibi farklı gruplar takılarak özellikleri incelenmiştir [19-21]. İncelemeler sonucunda, boşluk (+ yük) hareketi değerleri oldukça iyi bulunnuştur.

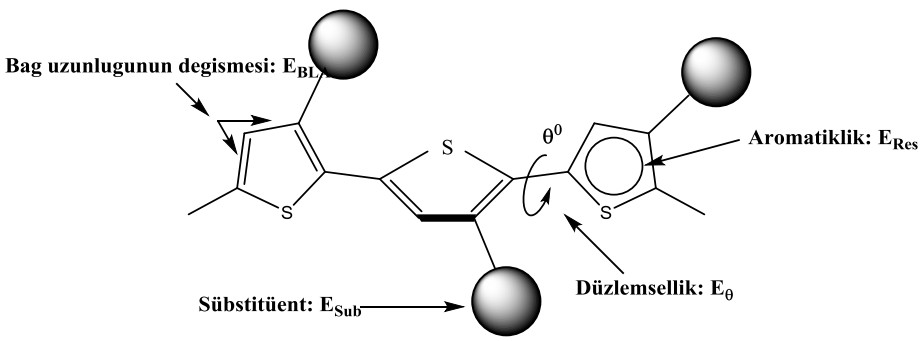
DTT1, donör-akseptör sistemlerde elektron donör (elektronca zengin) olarak kullanılmıştır. Elde edilen yapıların elektronik ve optoelektronik özellikleri incelenmiştir [22-25]. Mevcut sistemlere S,S-dioksit grubunun dahil edilmesi, oligotiyofenlerde indirgenebilmeyi kolaylaştırmaktadır [26]. Elde edilen bu tarz materyaller katı halde kuvvetli floresans özelllik gösterirken, çözelti ortamında tam tersi bir eğilim göstermektedirler [27]. DTT1'in merkez S atomu hidrojen peroksitle asetik asit ortamında seçici olarak oksitlenebilir.

Organik-polimer tabanlı güneş pillerinde kullanılan aktif-elektron donor malzemelerin ışık kararlılıkları üzerine yapılan çalışmalarda, DTT1 izomeri en kararlı yapı olarak kendini göstermektedir [28].

2.2 Bant Aralığının Ayarlanması

Son yıllarda konjuge sistemlerin alan etkili transistörler, ışık yayan diyotlar ve güneş pilleri gibi elektronik ve fotonik uygulamalarda kullanılması, bu alan üzerine yapılan çalışmalara ivme kazandırmıştır. π-konjuge sistemlerin kullanıldığı fotonik ve elektronik uygulamaların getirdiği yenilikler, uygulamalarda kritik rol oynayan aktif materyallerdeki sıvı-katı fazdaki absorpsiyon-emisyon özellikleri ve yük-transfer özellikleri gibi kritik temel noktalara dikkat çekmektedir [3].

π-konjuge sistemlerin HOMO-LUMO enerji seviyelerinin ve bant aralıklarının ayarlanması aygıt performansına etki eden temel kritik noktalar üzerinde büyük etkiye sahiptir. π-konjuge sistemlerin yapısal özellikleri HOMO-LUMO enerji seviyelerini ve bant aralıklarını belirlemektedir. Kısaca özetlemek gerekirse; E_{gap} = E_{BLA} + E_{Res}+ E_{Sub} + E_{Θ} + E_{Int}, lineer π-konjuge sistemlerden türetilmiş olan materyelin bant aralığı (E_{gap}) beş parametrenin toplamına eşittir (Şekil 2.14).



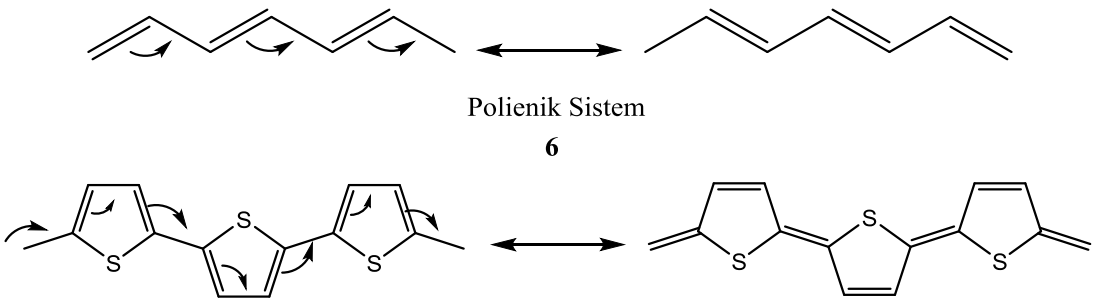
Şekil 2. 14 : Bant aralığına etki eden paremetreler

2.2.1 Bağ uzunluğunun değişmesi: E_{BLA}

π-konjuge sistemlerin bant aralığının ayarlanması konusunda uygulanan yaklaşımlardan biridir. Sistem üzerinde yapısal modifikasyona yol açacak sentetik yaklaşımlar ile bağ (tek-çift) uzunluğu değişimini azaltarak bant aralığında azalmalar sağlanabilir. Elektron deloklizasyonunun sürekli olduğu sistmlerde bant aralığının oldukça azalması beklenir. Ancak var olan elektron-fonon birleşmesi, elektron-elektron ilişkisi gibi etkenler π-elektronlarının sistem üzerinde lokalize olmasına neden olarak bant aralığının belli bir yere kadar düşmesine izin verir. Örneğin elektron lokalizasyonunun sürekli olduğu polyasetilen'de bant aralığı yaklaşık 1.5 eV'dir [29].

2.2.2 Rezonans kararlılık enerjisi: E_{Res}

Polienik sistemlerin **(6)** tersine, aromatik bileşenlere sahip olan poli(para-fenilen) yada politiyofen gibi π-konjuge sistemlerdeki var olan mezomerik yapılar enerjice eşit değillerdir. Aromatik formu **(7)** daha kararlı (görece enerjice düşük) olmasına rağmen, diğer quinoid formu **(8)** daha az kararlıdır (görece enerjice yüksek). Quinoid yapıda halkalar arasında oluşan çift bağ, halkaların dönmesini engelleyerek sistemi planar olmaya zorlar. Elektron delokalizasyonun arttığı sistemde bant aralığında düşme gözlenir. Aromatikliğin korunduğu mezomerik formdaki halka, üzerindeki π-elektronlarını sistemle paylaşmaktan ziyade kendi üzerinde tutmaya çalışır. π-elektronları halkalar üzerinde lokalize olur, sistem üzerinde elektron delokalizasyonu azalır, buna bağlı olarak bant aralığı quinoid forma göre daha büyük olur [30].



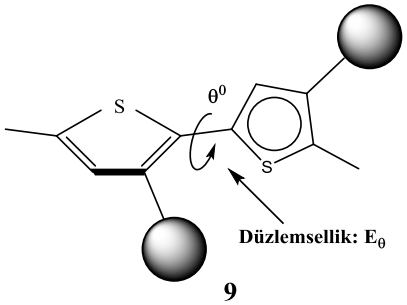
Polienik Sistem
6

Aromatik Form
7

Quinoid Form
8

2.2.3 Planar yapı (düzlemsellik): E_Θ

Poliaromatik sistemlerin oluşturduğu π-konjuge sistemlerdeki halkalar arasındaki dihedral açı **(9)** büyüklüğünün, sistem üzerindeki elektron delokalizasyonuna etkisi vardır. Halkalar arasında var olan açının büyemisine bağlı olarak elektron delokalizasyonu düşer ve buna bağlı olarak bant aralığında artış gözlenir. Halkalar arasındaki dihedral açının azalmasına, hatta düzlemsel (rijit) olmasıana yönelik sentetik yaklaşımlar geliştirilerek daha planar (görece düşük bant aralığına sahip) yapılar elde edilebilir. Ayrıca, tasarlanan rijit yapılar ile sistemde var olan serbest hareketler engellenerek, floresans emisyon şiddetinde artış sağlanabilir [31-34].



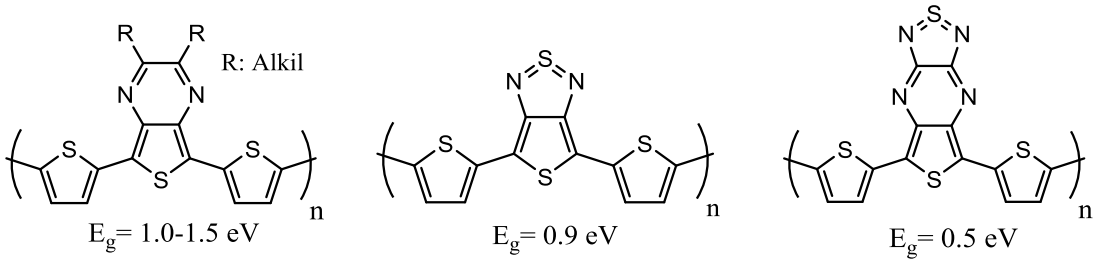
9

2.2.4 Sübstitüent: E_{Sub}

π-konjuge sistem üzerine elektron çekici (elektronca fakir) gruplar takılarak HOMO-LUMO enerji seviyeleri ayarlanabilir. Yapılan çalışmalarda tiyofen ünitelerinin 3-konumlarına $–NO_2$, –COOH, –CN gibi akseptör (elektron çekici) gruplar takılarak oksidasyon potansiyellerinde büyük artışlar sağlanmıştır [35]. Siyano(–CN) gibi kuvvetli elektron çekici gruplar ile HOMO enerji seviyesinde düşmeler sağlanarak, nötral halde daha kararlı yapılar elde edilir. Diğer taraftan bu yaklaşım bazı olumsuz etkiler içermektedir. Oksidasyon potansiyelinin artışı, polimeri oluşturan öncülerin kimyasal yada elektrokimyasal oksidasyonla yapılacak polimerlerinin eldesini zorlaştırır. Ayrıca sistem üzerine takılan Siyano(–CN) grubu çözünürlüğü olumsuz yönde etkileyerek yapılacak olan çalışmaları zorlaştırır. Sistem üzerine elektron verici (elektronca zengin) gruplar takılarak HOMO enerji seviyesindeki artışa bağlı olarak bant aralığında azalma sağlanabilir. Alkoksi (-OR) yada alkilsülfür (-SR) gibi güçlü elektron verici gruplar takılarak HOMO enerji seviyesinde büyük artışlar sağlanmıştır. Diğer taraftan takılan grupların oluşturduğu sterik etki ve oluşturulan radikal katyonun aşırı kararlılığından dolayı polimerleştirmede sıkıntılar yaşanmıştır [1].

2.2.5 Donör (elektronca zengin)-akseptör (elektronca fakir) grupların değişmesi

Donor-akseptör(-D-A-) konsepti ilk defa 1992 yılında Havinga ve çalışma arkadaşaları tarından tanımlanmıştır [36]. π-konjuge sistem üzerinde donor-akseptör grupların ardışık olarak dizilmesiyle (-D-A-D-A-) sisteme ait olan iletim ve değerlilik bandında genişleme olur. Buna bağlı olarak bant aralığı azalır. Squarik ve krokonik asidin çeşitli donor gruplar ile yapılan polimerlerinde, 0.5 eV gibi küçük bant aralığına sahip olan polimerler elde edilmiştir [36-37]. Yamashita ve çalışma arkadaşları tarafından ortalarında tiyenopirazin [38], tiyenotiyadiazol [39] ve tiyadiazoltiyenopirazin [38] gibi akseptör gruplarının bulunduğu 3 halkalı (-D-A-D-) sistemler dizayn edilerek sentezlenmiştir (Şekil 2.15).



Şekil 2.15 : (-D-A-D-) 3 halkalı sistemler

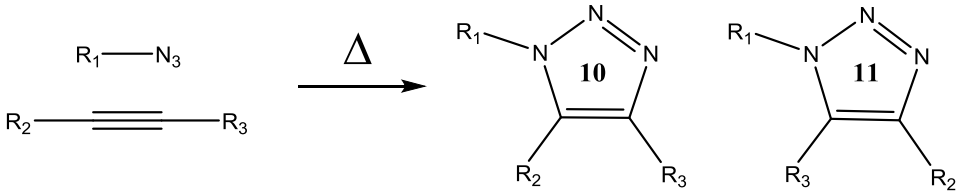
Azot ve kükürt atomları arasındaki kovalent olmayan etkileşimler (rijitliği sağlayan etkileşimler) ve akseptörün sağladığı quinoid yapı sistemi planar olmaya zorlar. İki etkinin sinerjisi ile oldukça düşük bant aralığına sahip olan polimerlerin oluşması sağlanır.

2.3 Huisgen Halka Katılma Reaksiyonu

Isı ile yapılan azit-alkin halka katılma reaksiyonu bir asırdan fazladır bilinen bir reaksiyondur. Bu reaksiyon ilk kez 1983 yılında Micheal tarafından yapılmıştır [40]. Devam eden yıllarda Huesgein ve çalışma arkadaşları tarafından 1950-1970 yılları arasında 1,3-dipolar halka katılma reaksiyonları üzerine çalışmalar [41-42] yapılmasına reğmen, ardından bu konu üzerine uzun süre çalışmalar yapılmadı.

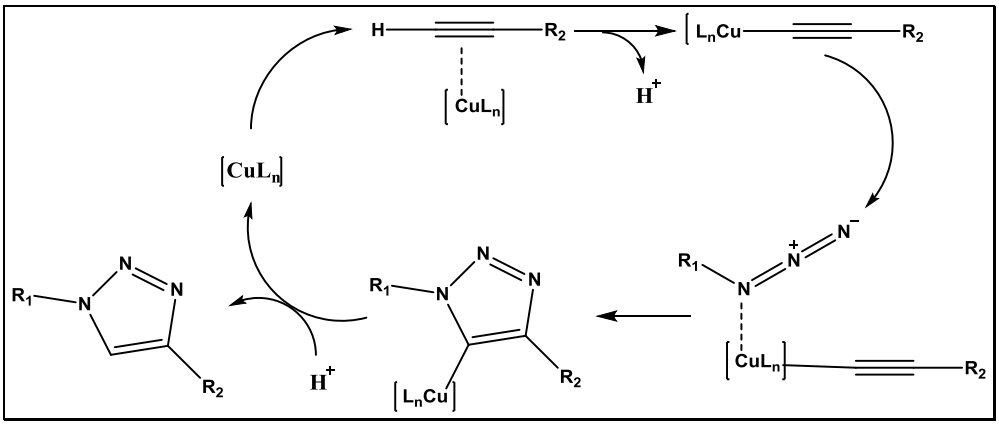
Isı ile yapılan azit-alkin halka katılma reaksiyonu oldukça ekzotermik olmasına rağmen, aktif olmayan reaktanlar için, hatta oda sıcaklığında yapılan reaksiyonlarında yüksek aktivasyon bariyer enerjisinden dolayı düşük verim ile

gerçekleşmiştir [43]. Ve ayrıca simetrik olmayan alkin grupları reaksiyona sokulduğunda, genellikle iki farklı izomer **(10,11)** oluşmaktadır (Şekil 2.16).



Şekil 2.16 : Isı ile yapılan azit-alkin halka katılma reaksiyonu

Sharpless [44] ve Tornoe' nin [45] öncülük ettikleri iki farklı grubun birbirinden bağımsız olarak yaptığı çalışmalar sonucunda, reaksiyonun veriminde ve yerseçiciliğinde önemli değişimler gözlendi. Isı ile yapılan eski reaksiyona alternatif olarak, bu reaksiyonda bakır katalizör olarak kullanıldı. Literatüre yapılan bu katkıların ardından, azit-alkin halka kapama yöntemi çok popüler oldu; bu konu ile ilgili yapılan yayın sayısında çok büyük artışlar gözlendi [46-47]. Bakır katalizörünün kullanılması reaksiyon mekanizmasını değiştirdi; buna bağlı olarak iki ürün yerine, yalnızca 1,4-disübstitüe ürün elde edildi (Şekil 2.17).



Şekil 2.17 : Bakır ile yapılan azit-alkin halka katılma reaksiyonunun mekanizması

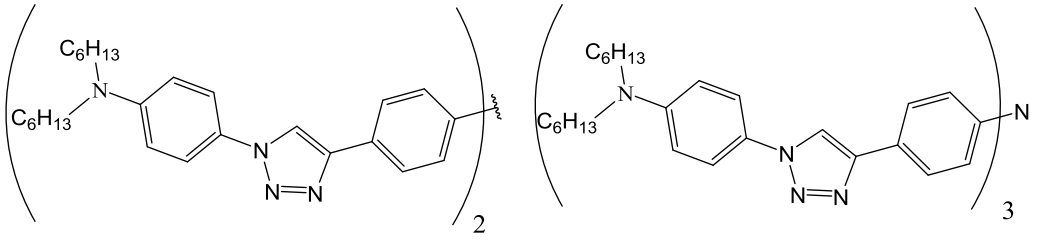
Isı ile yapılan reaksiyon ile karşılaştırıldığında, bakır katalizörlüğünde yapılan reaksiyonun dönüşümü 10^7 kat artmıştır. Hatta yüksek sıcaklıkta yapılan reaksiyonun, aynı reaktanlar ile oda sıcaklığında daha hızlı ve yüksek verimlerde sentezlenmesine olanak sağlamaktadır. Reaksiyon organik, inorganik fonksiyonel gruplardan, sterik yada elektronik etkiden etkilenmez. Reaksiyon birçok protik, aprotik ve hatta su gibi solventlerde gerçekleştirilebilir. Dahası,reaksiyonun uygulaması oldukça pratiktir; arzu edilen ürünün yükssek verimle, yan ürün oluşmayacak şekilde yada çok az yan ürünle beraber oluşmasını sağlar [48].

2.4 1,2,3-Triazol İçeren Materyaller

Bakır katalizörlüğünde gerçekleştirilen azit-alkin halka katılma reaksiyonu keşfedilmesinden bu yana, geleneksel organik sentezlerden fonksiyonel materyallere kadar birçok alanda kullanılmıştır [46-47]. Sahip olduğu yüksek kimyasal kararlılığı, güçlü dipol momenti, hetoroatomik karakteri ve hidrojen bağı oluşturma gibi özellikleri [49], 1,2,3-triazol halkasının biyolojik moleküller, organik ve inorganik yüzeyler ve materyaller ile birçok yoldan etkileşmesini sağlar. Bakır katalizörlüğünde yapılan azit-alkin halka kapama reaksiyonu ile π-konjuge sistemlerin inşahası, kısa zaman öncesine dayanmaktadır [50-68]. Yapılan bu çalışmların arasında, 1,2,3-triazol halkasının materyal üzerinde fonksiyonel blok olarak kullanıldığı çalışmalarda vardır. Bu çalışmalarda, katyon-N(triazol) [52, 61, 63] (koordinasyon) yada, hidrojen-N(triazol) [63] ve anyon-N(triazol) [46, 57-59] (hidrojen bağı oluşturma) etkileşimleri vardır.

2.5 1,2,3-Triazol Halkası İle İnşa Edilen π-Konjuge Sistemler

Triazol halksı azot atomunca zengin, güçlü elektron-çekici hetorohalkalı bir yapıya sahiptir. Moleküler modelleme [65] ve X-ışın kristalografisine [68] göre düzlemsel bir yapıya sahip olduğu bilinir. Bağımsız olarak yapılan birçok çalışmada, triazol halkası içeren π-konjuge Sistemlerde konjugasyanun 1,2,3-triazol halkasında kırıldığı ve devam etmediği gösterilmiştir [56] Sistem içi elektron itme-çekmelerin olduğu oligomerik materyallerde **(12,13)**, triazol bağlayıcı ünitsi konjuge olmayan elektronik iletici olarak davranır; sistem üzerinde elektron çekici grup olarak yük dağılımını sağlar (Şekil 2.18) [67].

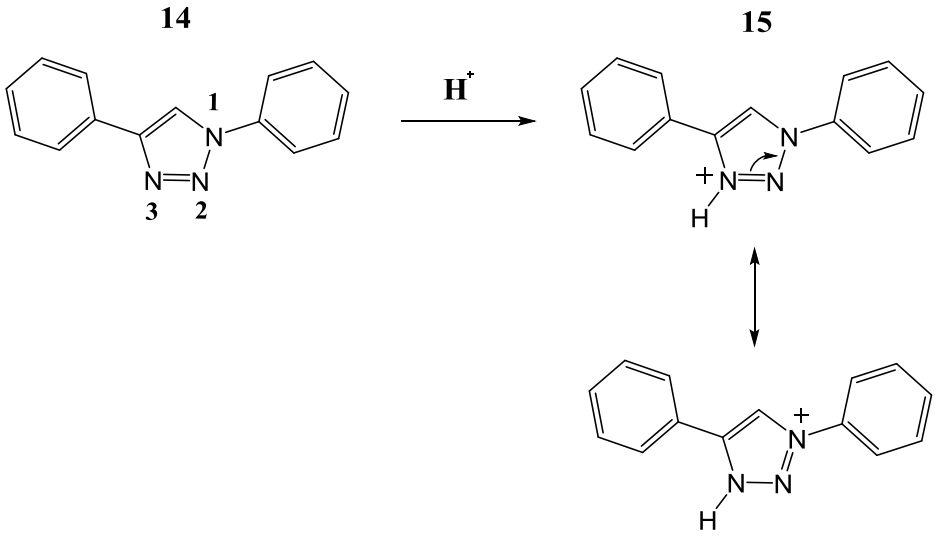


12 **13**

Şekil 2.18 : Oligomerik push-pull sistemleri

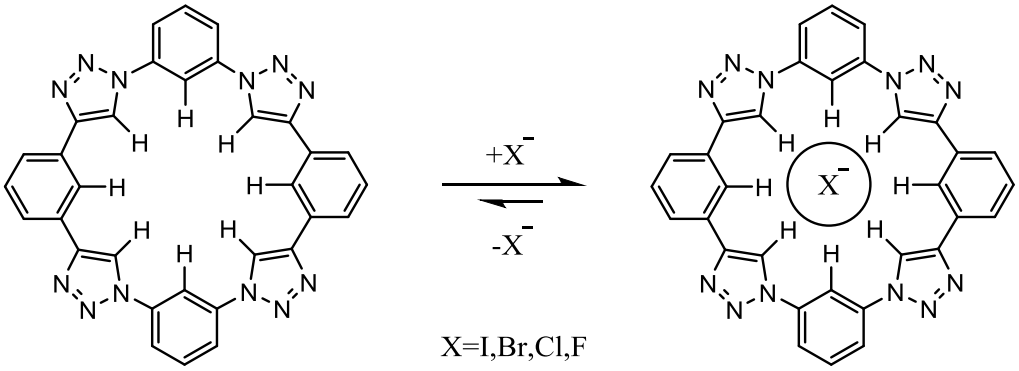
Triazol halkasının birleştirici grup olarak kullanıldığı, oligomer [50] ve polimerler [65-66] üzerine yapılan fotofiziksel çalışmalarda optik özelliklerin moleküler ağırlıktan bağımsız olduğu gözlenmiştir. Yapıyı oluşturan kromofor gruplar arasında elektron iletimi zayıftır; yeni oluşan yapı kendini oluşturan yapıların tekil özelliklerini barındırmaktadır.

1,4-difenil-1H-1,2,3-triazol **(14)** modeli üzerine bilgisayar ile yapılan kuantum mekanik hesaplamalarında, meloküle ait olan HOMO ve LUMO orbitallerinin molekülün farklı kısımlarında olduğu gözlenmiştir: HOMO triazol halkasının alken kısmında dağılırken, LUMO ise triazol halkasının azit kısmında dağılmıştır. Yapılan hesaplamalar molekül üzerinde konjugasyonun kesintiye uğradığını desteklemektedir. Yapılan diğer bir hesaplamada ise, triazol halkasının 3(N) pozisyonundan protanlanması sonucunda elde edilen benzer model **(15)** üzerine çalışılmıştır. Diğer model ile karşılaştırıldığında, bant aralığında azalma gözlenmiştir; sınır orbitalleri(HOMO-LUMO) molekül üzerinde daha fazla dağılmıştır. Buna bağlı olarak molekülün floresans emisyonunda kırmızı alama kayma gözlenmiştir [65].



1,2,3-Triazol halkasının farklı fonksiyonel özelliklere sahip olduğu birçok çalışma yapılmıştır [54, 57-59] Bu doğrultuda, triazol halkasının 2(N), 3(N) konumunda bulunan atomların hidrojen bağı yapabilme ve metaller ile koordine olabilme özelliği ve 5(C) pozisyonunda bulunan atomun hidrojen bağı oluşturma özellğinden yararlanılmıştır. Ve ayrıca sahip olduğu hidrojen bağ oluşturma özelliğinden dolayı kovalent olmayan bağ motifleri oluşturmaktadır. Hidrojen bağını oluşturması, C-H

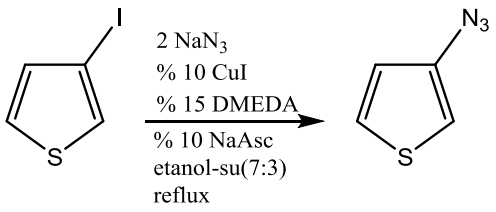
bağı arasındaki polarizasyondan kaynaklanmaktadır. Çünkü, heterohalka üzerinde 3 tane elektronegatif azot atomu bulunmaktadır. Halka üzerinde varolan azot atomlarından dolayı C-H bağı doğrultusunda yaklaşık olarak 5D' lik dipol momente oluşmaktadır. Halkanın sahip olduğu dipol moment, halkanın iyonlara karşı olan ilgisini arttırmaktadır [46]. Bu özelliğinden yararlanılarak, triazol halkalarının yapı taşı olarak kullanıldığı halkalı anyon reseptöri sentezlenerek anyonlara karşı ilgileri incelemiştir (Şekil 2.19) [57].



Şekil 2.19 : 1,2,3-Triazol temelli halkalı anyon reseptörü

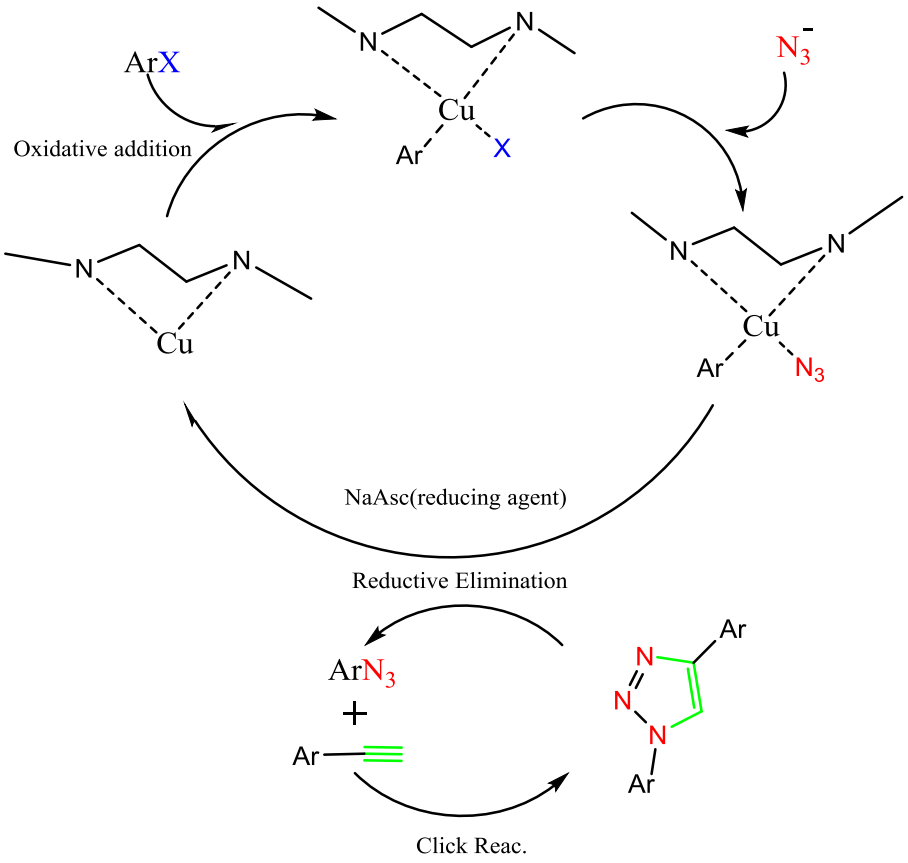
2.6 Aynı Ortamda Bakır Katalizörlüğünde Aromatik Halojenlerin Azitlenme ve 1,3-Dipolar Halka Katılma (Klik) Reaksiyonu

2005 yılında, Liang ve çalışma arkadaşları aromatik halojenlerin bakır katalizörlüğünde sodyum azit ile azitlenmesine yönelik yeni sentez metodu geliştirdiler [69]. Geliştirilen metod ile bir çok aromatik halojenin azitlenmesi başarı ile gerçekleştirildi. Bu metot ile 3-iyodotiyofenden 3-azidotiyofen başarı ile sentezlenirken, kararsız olan 2-azidotiyofen sentezlenemedi (Şekil 2.20) [70]. Elde edilen bulgular Zanirato ve arkadaşlarının daha önce yaptıkları çalışmanın sonucu ile uyum içerisindedir; 5 konumunda bağlı olan sübstitüente bağlı olarak 2-azidotiyofenler oda sıcaklığında az yada çok kararsızdırlar [71].



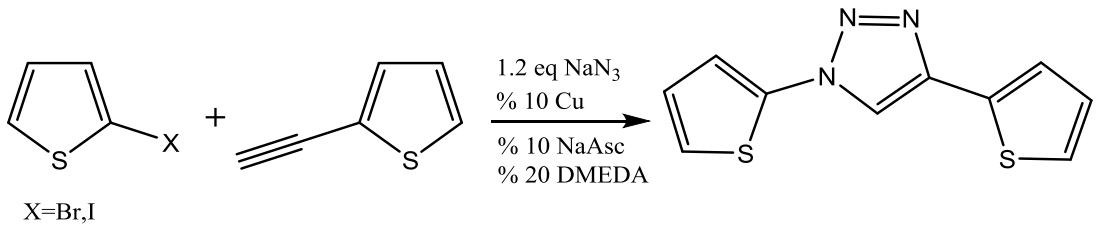
Şekil 2.20 : 3-Azidotiyefenin Sentezlenmesi

2-azidotiyofenlerin kararsız olmasından dolayı bakır katalizörlüğünde yapılan 1,3-dipolar halka katılma (klik) ürününleri elde edilemedi. Bu problemin üstesinden gelebilmek için, oluşan azitlerin hemen ardından aynı ortamda bulunan asetilen türleri ile bakır katalizörlüğünde tekrar 1,3-dipolar halka katılma(klik) reaksiyonuna girdiği yeni bir sentez konsepti geliştirildi (Şekil 2. 21) [72-74].



Şekil 2.21 : Aynı ortamda azitlenme reaksiyonu ve klik reaksiyonu

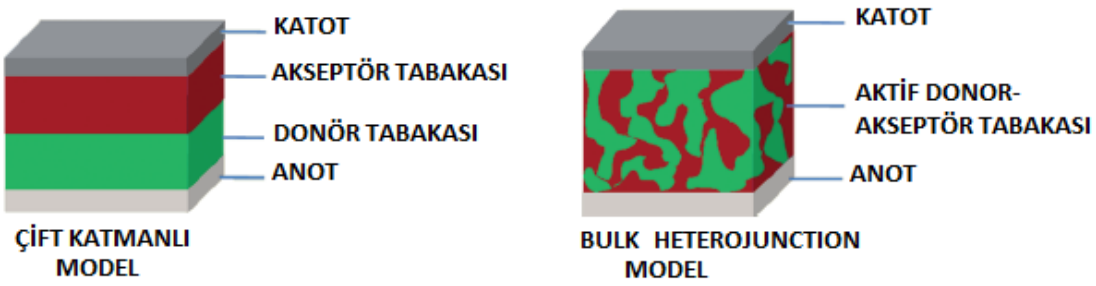
Geliştirilen konsept tiyofen molekülüne başarı ile uygulandı (Şekil 2.22) [70].



Şekil 2.22 : Tiyofenin aynı ortamda azitlenmesi ve klik reaksiyonu

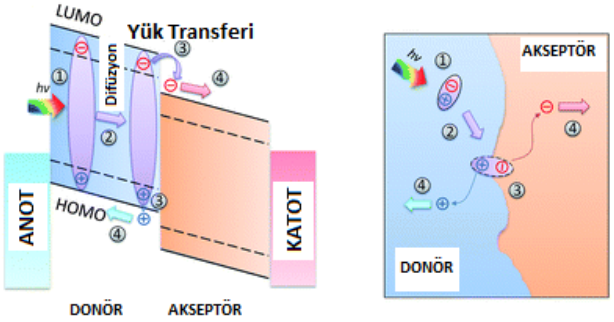
2.7 Güneş Pili (Solar Cell, Photovoltaic)

Güneş pili (solar cell) güneş ışığını doğrudan elektrik akımana dönüştüren araçtır. Organik, polimer temelli güneş pilleri ucuz olmaları ve kolay üretilebilmelerinden dolayı, silikon temelli (klasik, piyasada hakim olan) güneş pilleri ile yarışır hale gelmiştir. Son yıllarda π-konjuge sistemlerin kullanıldığı güneş pillerinde, çift katmanlı model yerine donör-akseptör bileşenlerin nano düzeyde karışımlarının sağlandığı model (bulk heterojunction) tercih edilmektedir(Şekil 2.23).



Şekil 2.23 : Güneş pil modelleri

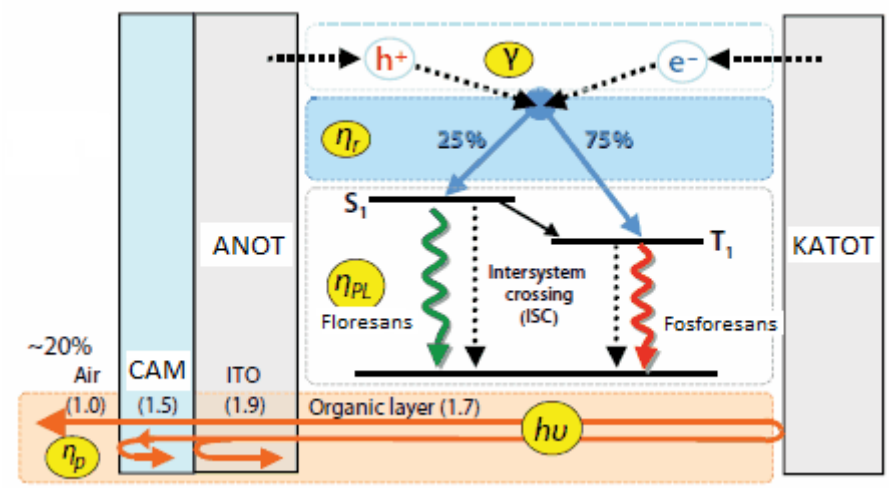
Bu tip güneş pillerinde donor ve akseptör bileşenleri belli oranlarda karıştırılarak, 10-20 nm ölçekte donor-akseptör faz dağılımı sağlanır. Organik temelli bulk heterojunction güneş pillerinde: 1) görünür bölgede absorplanan foton ile donor bileşende eksiton (uyarılmış tür, elektron-boşluk çifti) oluşumu, 2) oluşan eksiton türün yük ayrımının gerçekleşeceği yere (dönör-akseptör ara yüzeyi) kadar difüzyonu, 3) donör-akseptör arayüzeyinde yük ayrımının gerçekleşmesi, 4) oluşan bağımsız yüklerin(elektron-, boşluk+) organik yarı-iletkenler üzerinden karşıt elektrotlara ulaşması, süreçlerinden geçilerek devrede elektrik akımı oluşturulur (Şekil 2.24) [75].



Şekil 2.24 : Organik temelli güneş pillerinde elektrik üretim süreci

2.8 Organik Temelli Işık Saçan Diyot (OLED)

İçerisinde ışımayı sağlayan katmanın organik kökenli olduğu ışık saçan diyotlardır. Bu tip fotonik aygıtlarda, substrat üzerine kaplanan çok katmanlı diyot elektrik alana tabi tutulurken, yarıiletkene dışarıdan enjekte edilen elektron ve boşlukların oluşturduğu singlet uyarılmış türlerin birleşerek temel hale dönmesi sonucunda ışık üretilir. Bu tip diyotlarda, substrat düzeneği destekleyen tabakadır. Işık oluşum sürecinde: i) İTO anodu üzerinden sisteme boşluk enjekte edilerek (ışık yayan materyalin HOMO orbitalinden bir elektron uzaklaştırılarak) pozitif yüklü radikal katyon türler oluşturulur, ii) bu arada kalsiyum katodu üzerinden ışık yayacak materyalin LUMO orbitaline elektron enjekte edilerek negatif yüklü radikal anyon tüler oluşurturulur, iii) oluşan yükler uygulanan elektrik alan altında polimer zinciri üzerinde hareket eder, iv) zıt yüklü türlerin birleşmesi sonucunda oluşan singlet ve triplet uyarılmış hallerden, singlet uyarılmış halin temel hale dönmesi sonucunda ışık yayınlanacaktır (Şekil 2.25).



Şekil 2.25 : Organik Temelli Işık Yayan Diyot

Diyot tarafından saçılacak olan ışığın dalga boyu(rengi), ışımayı sağlayan aktif materyalin HOMO-LUMO bant aralığına (1.5-3.2 eV) bağlı olarak değişir [76].

3. DENEYSEL KISIM

3-bromotiyofen, 97 %, (Across), fosfordekasülfit (P_4S_{10}), 2-bromoasetofenon, 2-bromo-4'-metoksiasetofenon, 2-bromo-4'-nitroasetofenon, 2,4'-dibromoasetofenon, *t*-butillityum, diklorometan (Aldrich), toluen, sodyum bikarbonat ve sodyum sülfat (Merck) herhangi bir saflaştırma yapılmadan kullanıldı. Dietileter ve tetrahidrofuran (THF) (Merck) kullanılmadan önce metalik sodyum üzerinde kurutularak distillendi. CV çalışmaları için potansiyostat olarak CH-Instruments 400A kullanıldı. FT-IR spektrumları Thermo Nicolet 6700 FT-IR spektrometresinde kaydedildi. UV ölçümleri için HITACHI U-0080D kullanıldı. ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları 500 MHz Varian NMR cihazı kullanılarak, proton ve karbon kimyasal kaymaları ppm olarak TMS referansına karşı kaydedildi. Kütle spektrumları için Bruker MICROTOFQ ve Thermo LCQ-Deca ion trap mass cihazları kullanıldı. Polimerlerin molekül ağırlığı tayini için Agilent 1200 model izokratik pompalı, dört Waters Styragel kolonlu (guard, HR 5E, HR 4, HR 3 ve HR 2) ve Viscotek TDA 302 üçlü dedektör sistemli (RI, dual lazer ligth scattering λ=670nm, 90° ve 7°, diferansiyel basınç viskometresi) GPC kullanıldı.

3.1 Amaç

Tezin amacı grubumuz tarafından geliştirilen halka kapama yöntemi ile sübstitüe birleşik tiyenotiyofen ve ditiyenotiyofen türevlerini sentezlemek; klik reaksiyonu (bakır katalizörlüğünde yapılan 1,3-dipolar halka katılma reaksiyonu) ile düzenli ardışık donör-akseptör gruplar (--D-A-D-A--) ihtiva eden, elektronca zengin ve düşük bant aralıklarına sahip olan polimerleri sentezlemek; elektronik ve optoelektronik özelliklerini incelemek; uygun olan materyal adaylarının uygulamalarını(ışık yayan organik temelli diyotlar, güneş pilleri, vb.) gerçekleştirmek.

3.2 Sentezler

3.2.1 1-(4-metoksifenil)- 2-(tiyofen-3-iltiyo)etanon (18) sentezi

3-bromotiyofen (1.5 g, 8.92 mmol) **(16)** (% 97) 40 ml kuru dietileter içerisinde çözüldü. Azot atmosferi altında, -78 °C'de 1.6 M'lık n-BuLi (6.14 ml, 9.81 mmol) ilave edildi. Bir saat karıştıktan sonra elementer kükürt (0.286 g, 8.92 mmol) ilave edildi. Bir saat daha karışım sağlandıktan sonra, reaksiyon balonu buz banyosuna alınarak ısıl dengeye gelmesi sağlandı. Ardından 2-bromo-4'-metoksiasetofenon **(17)** (2.145 g, 9.37 mmol) ilavesi yapılarak reaksiyonun ertesi güne kadar karışması sağlandı. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra, eter çeker ocak altında uçuruldu. Kalan katı malzemeler diklorometan ile çözünerek sırası ile su, $NaHCO_3$ (%10) ve derişik tuzlu su ile yıkandı. Ekstraksiyonun ardından organik faz Na_2SO_4 ile kurutuldu, süzüldü ve çözücü dönerli buharlaştırıcıda düşük basınç altında uçuruldu. Flash kolon kromotagrafisi ile hegzan:diklorametan (3:1) sistemi ile saflaştırıldı. Beyaz katı toz şeklinde 1.86 g **(18)** (% 79) elde edildi. EN. 69-71 °C. IR (ATR, diamond) 3099, 2976, 1660, 1600, 1572, 1508, 856, 833, 818, 632 cm^{-1}; ^1H NMR (250 MHz, $(CD_3)_2CO$, TMS/ppm) 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); ^{13}C NMR (150MHz, $CDCl_3$, TMS/ppm) 192.8, 163.7, 131.0, 130.2, 130.0, 128.5, 126.4, 126.5, 113.4, 55.1, 41.8; HRMS m/z $C_{13}H_{13}O_2S_2$: 265.0357 bulunan: 2265.035.

3.2.2 3-(4-metoksifenil)tiyeno[3,2-*b*]tiyofen (19) sentezi

P_4S_{10} (2.35 g, 5.3 mmol) ve p-toluen sülfonik asit mono hidrat (2.521 g, 13.25 mmol) 40 ml toluende 30 dakika refluks edildikten sonra 1-(4-metoksifenil)-2-(tiyofen-3-iltiyo)etanon'un **(18)** (0.7 g, 2.65 mmol) 40 ml toluendeki çözeltisi ilave edilerek 4 saat boyunca geri soğutucu altında ısıtıldı. Toluen uçurulduktan sonra diklorometan ile ekstrakte edildi. Organik faz Na_2SO_4 ile kurutuldu, süzüldü ve çözücü dönerli buharlaştırıcıda düşük basınç altında uçuruldu. Flash kolon kromotagrafisi ile hegzan:diklorametan (6:1) sistemi ile saflaştırıldı. Beyaz toz katı şeklinde 0.554 g (% 85) **(19)** elde edildi. EN 85-88 °C. IR (ATR, diamond) 3096, 1605, 1523, 1245, 1029, 829, 706, 655 cm^{-1}; ^1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$, TMS/ppm) 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); ^{13}C NMR (150MHz, $CDCl_3$, TMS/ppm) 159.1,

139.4, 137.9, 135.1, 127.6, 127.5, 127.1, 121.2, 119.8, 114.3, 55.3. MS: m/z = 247.27 (M+1); $C_{13}H_{10}OS_2$ C: 63.32, H: 4.10; bulunan: C: 63.46, H: 3.97.

3.2.3 2,5-dibromo-3-(4-metoksifenil)tiyeno[3,2-*b*]tiyofen (20) sentezi

3-(4-metoksifenil)tiyeno[3,2-*b*]tiyofen **(19)** (0.5 g, 2.03 mmol) 30 ml DMF'te çözünerek 100 ml'lik tek boyunlu balona alındı. Balon folyo ile sarılarak ışıksız ortam sağlandı. Ardından -15°C'de tuz-buz banyosuna yerleştirildi. Isıl denge sağlandıktan sonra N-bromosüksinimid (0.79 g, 4.46 mmol) hızlı bir şekilde tartılarak reaksiyon ortamına eklendi. Reaksiyon 4 saat karıştıktan sonra, yaklaşık 100 ml buzlu su içerisine döküldü. Oluşan çökeltiler süzüldü. Sırası ile su, hegzan ile yıkandı. Elde edilen çökeltiler minimum diklorometan içerisinde çözünerek hegzan içerisinde çöktürüldü. Beyaz katı toz şeklinde 0.75 g (%92) **(20)** elde edildi. EN. 102 °C. IR (ATR, diamond) 3076, 2933, 2833, 1604, 1528, 1487, 1463, 1339, 1287, 1244, 1177, 1110, 1031, 905, 828, 776, 695, 623, 580, 523, 450 cm^{-1}; ^1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 7.58 (d, *J*=8.4Hz, 2H), 7.21 (s, 1H), 7.02 (d, *J*=8.4Hz, 2H), 3.87 (s, 1H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 159.6, 139.2, 135.8, 133.1, 129.6, 125.6, 122.2, 114.2, 109.1, 103.2, 55.3; MS: m/z = 404.98 (M+1).

3.2.4((3-(4-metoksifenil)tiyeno[3,2-b]tiyofen-2,5-diyil)bis(etin-2,1-diyil))bis (trimetilsilan) (22) sentezi

2,5-dibromo-3-(4-metoksifenil)tiyeno[3,2-*b*]tiyofen **(20)** (0.5 g, 1.24 mmol) ve $PdCl_2(PPh_3)_2$ (43.5 mg, 0.062 mmol) Schlenk tüpüne alınarak sırası ile 10'ar dakika vakum ve azota tabi tutuldu. Daha önce içerisinden 20 dakika azot geçirilen 30 ml (THF:trietilamin/1:1) solvent karışımı azot altında Schlenk tüpüne eklendi. Ekleme yapıldıktan sonra ortamdan yaklaşık 10 dakika kuru azot geçirildi. Bakıriyodür (23.62 mg, 0.124 mmol) azot altında reaksiyon ortamına eklendi. Reaksiyon ortamı buzlu su ortamına alınarak ısıl denge sağlandıktan sonra trimetilsililasetilen**(21)** (491 µl, 3.1 mmol) azot altında hızlı bir şekilde eklendi ve reaktör kabına azot basılarak 70 °C'de 2 gün karışması sağlandı. 2 gün sonra reaksiyon durdurularak oda sıcaklığına soğuması sağlandı. Reaksiyon karışımı celitten süzüldü ve solvent dönerli buharlaştırıcıda düşük basınç altında uçuruldu Geriye kalan katı kısım diklorometan içerisinde çözünerek sırası ile doygun NH_4Cl çözeltisi, su ve doygun tuzlu su ile yıkandı. Ekstraksiyonun ardından organik faz Na_2SO_4 ile kurutuldu, süzüldü ve çözücü dönerli buharlaştırıcıda düşük basınç altında uçuruldu. Flash kolon

kromatografisi ile hegzan:diklorometan (5:1) sistemi ile saflaştırıldı. Beyaz katı toz şeklinde 0.423 g (% 78)**(22)** elde edildi. EN. 157-158 °C. IR (ATR, diamond) 2957, 2897, 2142, 1606, 1575, 1532, 1247, 1179, 1032, 916, 836, 757, 636, 575, 512 cm^{-1}; ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 7.87(d, *J*=8.86 Hz, 2H), 7.32 (s, 1H), 6.99(d, *J*= 8.89 Hz, 2H), 3.88(s, 3H), 0.273(s, 9H), 0.25(s, 9H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 159.5, 138.8, 137.5, 136.6, 129.1, 126.3, 126.2, 124.8, 120.0, 113.8, 103.5, 101.7, 98.7, 97.6, 55.3, -0.215, -0.293; MS: m/z = 439.00 (M+1).

3.2.5 3-(4-metoksifenil)-2,5-di(tiyofen-2-il)tiyeno[3,2-b]tiyofen (24) sentezi

2,5-dibromo-3-(4-metoksifenil)tiyeno[3,2-*b*]tiyofen **(20)** (0.5 g, 1.24 mmol), $PdCl_2(PPh_3)_2$ (43.5 mg, 0.062 mmol), 4,4,5,5-tetrametil-2-(tiyofen-2-il)-1,3,2-dioxaborolan **(23)** (0.651 g, 3.1 mmol) ve 0.5 g K_2CO_3 tartılarak Schlenk tüpüne alındı, 10'ar dakika vakum ve kuru azota tabi tutuldu. 30 ml (THF:su/9:1) solvent karışımı azot altında eklenerek karışması sağlandı. Ortmadan 10 dakika kuru azot geçirildikten sonra, ortama azot basılarak 70 °C'de 2 gün karışması sağlandı. İki gün sonra reaksiyon durdurularak, oda sıcaklığına soğuması beklendi. Reaksiyon karışımı celitten süzülerek solventi dönerli buharlaştırıcıda düşük vakum altında uçuruldu. Geriye kalan katı kısım diklorometanda çözünerek bol su ile yıknadı. Organik faz Na_2SO_4 ile kurutuldu, süzüldü ve çözücü dönerli buharlaştırıcıda düşük basınç altında uçuruldu. Flash kolon kromatografisi ile hegzan:dikoloprometan (6:1) sistemi ile saflaştırıldı. Sarı katı toz olarak 0.441 g (% 87) **(24)** elde edildi. EN. 193-195 °C. IR (ATR, diamond) 3101, 3067, 2997, 2950, 2932, 2829, 2046, 2030, 1898, 1605, 1570, 1513, 1238, 1027, 801, 688, 576, 536, 461 cm^{-1}; ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 7.44(d, *J*=8.77 Hz, 2H), 7.34(s, 1H), 7.25(dd, *J*=6.08 Hz, *J*=0.99 Hz, 1H), 7.2(dd, *J*=5.12 Hz, *J*=1.06 Hz, 1H), 7.19(dd, *J*=4.58 Hz, *J*=0.99 Hz, 1H), 7.05(dd, *J*=4.66 Hz, *J*=1.06 Hz, 1H), 7.03(dd, *J*=5.08 Hz, *J*=5.07 Hz, 1H), 6.98(d, *J*=8.8 Hz, 2H), 6.96(dd, *J*= 5.18 Hz, *J*=5.08 Hz, 1H), 3.87(s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 159.5, 140.8, 138.5, 137.6, 136.5, 136.3, 132.3, 130.6, 130.3, 127.9, 127.1, 126.9, 126.4, 125.9, 124.7, 123.8, 115.9, 114.3, 55.26; MS: m/z = 410.93 (M+1).

3.2.6 2,5-bis(5-bromotiyofen-2-il)-3-(4-metoksifenil)tiyeno[3,2-b]tiyofen (25) sentezi

3-(4-metoksifenil)-2,5-di(tiyofen-2-il)tiyeno[3,2-b]tiyofen **(24)** (0.5 g, 1.22 mmol) 100 ml'lik tek boyunlu balona alınarak 40 ml DMF'te çözünmesi sağlandı. Reaksiyon balonu folyo ile sarılarak -15°C' deki tuz-buz banyosuna alındı. Isıl dengeye sağlandıktan sonra N-bromosüksinimid (0.543 g, 3.05 mmol) tartılarak hızlı bir şekilde reaksiyon ortamına eklendi. Reaksiyon 8 saat karıştıktan sonra durdurularak içerisine su ve diklorometan eklendi. Karışım sırası ile su ve $NaHCO_3$ (% 10) çözeltisi ile yıkandı. Diklorometan ortam yeterince konsantre olana dek döner buharlaştırıcıda düşük basınç altında uçuruldu. Hegzan içerisinde çöktürüldü. Sarı katı toz olarak 0.512 g (% 75) **(25)** elde edildi. EN. 191-192 °C. IR (ATR, diamond) 3080, 3012, 2998, 2925, 2829, 1605, 1514, 1478, 1414, 1286, 1244, 1027, 825, 779, 583, 497, 463 cm^{-1}; ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 7.41 (d, *J*=8.81 Hz, 2H), 7.25 (s, 1H), 6.99 (d, *J*=8.68, 2H), 6.98 (d, *J*=3.82 Hz, 1H), 6.92(d, *J*=4.98 Hz, 1H), 6.91(d, *J*=5 Hz, 1H), 6.83(d, *J*=3.89 Hz, 1H), 3.891(s, 3H) ; ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 159.8, 140.9, 138.9, 137.9, 137.7, 136.3, 131.8, 130.9, 130.7, 130.4, 129.9, 126.4, 126.2, 124.0, 116.1, 144.5, 112.8, 111.5, 55.3; MS: m/z = 569.20 (M+1).

3.2.7 Tetrabromotiyofen (29) sentezi

Tiyofen **(28)** (7.43 g, 88.3 mmol) 200 ml kloroform içerisinde çözünerek buz banyosuna oturtuldu. Isıl denge sağlandıktan sonra brom (526.83 ml, 29.8 mmol) reaksiyon ortamına buz banyosunda damla damla eklendi. Brom ekleme işlemi tamamlandıktan sonra reaksiyon 6 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon ortamı oda sıcaklığına soğutuldu. Ortama koyu renk (koyu kırmızı) giderilene dek sodyumtiyosülfat eklendi. Reaksiyon karışımı konsantre olana dek dönerli buharlaştırıcıda düşük basınç altında uçuruldu. Metanol içerisinde çöktürüldü. Oluşan çökeltiler süzülerek soğuk hegzan ile yıkandı. Beyaz katı toz şeklinde 31.49 g (% 90) **(29)** elde edildi [77].

3.2.8 3,4-dibromotiyofen (30) sentezi

Tetra bromo tiyofen **(29)** (6.16 g, 15.41 mmol) ve toz çinko (3.44 g, 54.11 mmol) 14 ml asetik asit içerisinde 6 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon karışımı

oda sıcaklığına soğutuldu. Reaksiyon karışımı diklorometan içerisinde çözünerek önce su ile ardından Na_2CO_3 çözeltisi ile ortam nötr olana dek yıkandı. Organik faz Na_2SO_4 ile kurutuldu, süzüldü ve çözücü dönerli buharlaştırıcıda düşük basınç altında uçuruldu. Geriye kalan açık sarı viskoz sıvı flash kolon kromatografisinde hegzan ile saflaştırıldı. Renksiz viskoz sıvı şeklinde 3.54 g (% 95) **(30)** elde edildi [77].

3.2.9 2,2'-(tiyofen-3,4-diyilbis(sulfandiyil))bis(1-(4-metoksifenil)ethan-1-on) (31) sentezi

3,4-dibromotiyofen **(30)** (1.55 g, 6.4 mmol) 40 ml kuru eter içerinde çözünerek azot altında -78 °C'de 1.7 M'lık t-BuLi çözeltisinden (4.14 ml, 7.05 mmol) eklendi. 45 dakika karıştıktan sonra elementer kükürt (0.205 g, 6.4 mmol) eklendi. 45 dakika sonra tekrar t-BuLi (4.14 ml, 7.05 mmol) eklendi. 1 saat sonra tekrar elementer kükürt (0.205 g, 6.4 mmol) eklendi. 2 saat sonra reaksiyon oda sıcaklığına alınarak ısıl dengeye gelmesi sağlandıktan sonra 2-bromo-4'-metoksiasetofenon **(17)** (2.99 g, 12.8 mmol % 98' lik) ilavesi yapılarak reaksiyonun ertesi güne kadar karışması sağlandı. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra, eter çeker ocak altında uçuruldu. Kalan katı malzemeler diklorometan ile çözünerek sırası ile su, $NaHCO_3$ (%10) ve derişik tuzlu su ile yıkandı. Ekstraksiyonun ardından organik faz Na_2SO_4 ile kurutuldu, süzüldü ve çözücü dönerli buharlaştırıcıda düşük basınç altında uçuruldu. Flash kolon kromotagrafisi ile dikoloro metan:hegzan (6:1) sistemi ile saflaştırıldı. Beyaz katı toz şeklinde 1.85 g (% 65) **(31)** elde edildi. EN. 92 °C. IR (ATR, diamond) 3091, 3011, 2972, 1739, 1661, 1593, 1573, 1422, 1366, 1312, 1260, 1170, 1019, 994, 847, 799, 775 cm^{-1}; ^{1}H-NMR (600MHz, $CDCl_3$) δ 7.89 (d, J= 8.8 Hz, 4H), 7.28 (s, 2H), 6.9 (d, J= 8.8 Hz, 4H), 4.2 (s, 4H), 3.86 (s, 6H); ^{13}C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ 192.7 (C=O), 163.7, 132, 131.7, 128, 127.3, 113.8, 55.4 (CH_3O), 40.9 (CH_2S), EIMS (m/z) M^+ 445.0614

3.2.10 3,5-bis(4-metoksifenil)ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen (32) sentezi

P_4S_{10} (2.459 g, 5.53 mmol) ve p-toluen sülfonik asit mono hidrat (1.754 g, 9.22 mmol) 40 ml toluende 30 dakika refluks edildikten sonra 40 ml toluen içerisinde çözünmüş 2,2'-(tiyofen-3,4-diyilbis(sulfandiyil))bis(1-(4-metoksifenil)ethan-1-on) **(31)** (0.82 g, 1.844 mmol) reaksiyon ortamına eklendi. Yaklaşık 4 geri soğutucu altında ısıtıldı. Toluen uçurulduktan sonra diklorometan ile ekstrakte edildi. Organik

faz sırası ile $NaHCO_3$ (%10), su ve doygun tuz çözeltisi ile yıkandı. Organik faz Na_2SO_4 ile kurutuldu, süzüldü ve çözücüsü dönerli buharlaştırıcıda düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Flash kolon kromatografisi ile hegzan:diklorometan(3:1) sistemi ile saflaştırıldı. Beyaz katı toz şeklinde 0.48 g (%68) **(32)** elde edildi. EN. 181 °C. IR (ATR, diamond) 2831,1610, 1528, 1483, 1463, 1290, 1251, 1181, 1032, 827, 744,714 cm^{-1}; ^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ 7.72 (d, J=8.8 Hz, 4H), 7.37 (s, 2H), 7.03 (d, J=8.8 Hz, 4H), 3.88 (s, 6H); ^{13}C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ 159.8, 139.9, 132.5, 131, 128, 127.5, 120, 114, 54.5 (CH_3O) EIMS (m/z) M^+ 409.0395

3.2.11 2,6-dibromo-3,5-bis(4-metoksifenil)ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen (33) sentezi

3,5-bis(4-metoksifenil)ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen **(32)** (0.38 g, 0.93 mmol) 100 ml'lik tek boyunlu balona alınarak 50 ml DMF'te çözünmesi sağlandı. Reaksiyon balonu folyo ile sarılarak -15°C' deki tuz-buz banyosuna alındı. Isıl denge sağlandıktan sonra N-bromosüksinimid (0.364 g, 2.32 mmol) tartılarak hızlı bir şekilde reaksiyon ortamına eklendi. Reaksiyon 8 saat karıştıktan sonra durdurularak içerisine su ve diklorometan eklendi. Karışım sırası ile su ve $NaHCO_3$(%10) çözeltisi ile yıkandı. Diklorometan içerisinde çöktürüldü. Çöken katı süzülerek soğuk hegzan ile yıkandı. Beyaz katı şeklinde 0.436 g (%83) **(33)** elde edildi. EN. 255-257 °C. IR (ATR, diamond) 3008, 2959, 2927, 2832, 2359, 2341, 1610, 1577, 1530, 1463, 1287, 1249, 1178, 1034, 829, 750, 570, 526, 497 cm^{-1}; ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 7.60(d, *J*=8.74 Hz, 4H), 7.02 (d, *J*=8.74 Hz, 4H), 3.875(s, 6H); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 159.7, 139.7, 134.5, 129.8, 125.4, 114.2, 111.1, 108.0, 55.3; MS: m/z = 567.20 (M+1).

3.2.12((3,5-bis(4-metoksifenil)ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen-2,6-diyil)bis(etin-2,1-diyil))bis(trimetilsilan) (34) sentezi

2,6-dibromo-3,5-bis(4-metoksifenil)ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen **(33)** (0.23 g, 0.405 mmol) ve $PdCl_2(PPh_3)_2$ (14.2 mg, 0.02 mmol) Schlenk tüpüne alınarak sırası ile 10' ar dakika vakum ve azota tabi tutuldu. Daha önce içerisinden 20 dakika azot geçirilen 25 ml (THF:trietilamin/1:1) solvent karışımı azot altında Schlenk tüpüne eklendi. Ekleme yapıldıktan sonra ortamdan yaklaşık 10 dakika kuru azot geçirildi. Bakıriyodür (7.71 mg, 0.04 mmol) azot altında reaksiyon ortamına eklendi. Reaksiyon ortamı buzlu su ortamına alınarak ısıl denge sağlandıktan sonra

trimetilsililasetilen (160 µl, 1.0125 mmol) azot altında hızlı bir şekilde eklendi ve Schlenk tüpüne azot basılarak 70 °C'de 2 gün karışması sağlandı. 2 gün sonra reaksiyon durdurularak oda sıcaklığına soğuması sağlandı. Reaksiyon karışımı celitten süzülerek solventi dönerli buharlaştırıcıda düşük basınç altında uçuruldu. Geriye kalan katı kısım diklorometan içerisinde çözünerek sırası ile doygun NH_4Cl çözeltisi, su ve doygun tuzlu su ile yıkandı. Organik faz Na_2SO_4 ile kurutuldu, süzüldü ve çözücüsü dönerli buharlaştırıcıda düşük basınç altında uçuruldu. Flash kolon kromatografisi ile hegzan:diklorometan (3:1) sistemi ile saflaştırıldı. Limon sarısı katı toz şeklinde 0.197 g (%81) **(34)** elde edildi. EN. 239-240 °C. IR (ATR, diamond) 2954, 2833, 2132, 1607, 1522, 1476, 1243, 1177, 1029, 906, 831, 758, 679, 519, 455; ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 7.88(d, *J*=8.9 Hz, 4H), 7.01(d, *J*=8.9 Hz, 4H), 3.89(s, 6H), 0.26(s, 18H); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 159.6, 141.4, 138.8, 129.7, 129.3, 126.1, 117.8, 113.9, 102.8, 98.6, 55.3, -0.27; MS: m/z =600.87 (M+1).

3.2.13 3,5-bis(4-metoksifenil)-2,6-di(tiyofen-2-yil)ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen (35) sentezi

2,6-dibromo-3,5-bis(4-metoksifenil)ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen **(33)** (0.31 g, 0.549 mmol), $PdCl_2(PPh_3)_2$ (20 mg, 0.027 mmol), 4,4,5,5-tetrametil-2-(tiyofen-2-il)-1,3,2-dioxaborolan **(23)** (0.285 g, 1.372 mmol) ve 0.4 g K_2CO_3 tartılarak Schlenk tüpüne alınarak 10'ar dakika vakum ve kuru azota tabi tutuldu. 40 ml (THF:su/9:1) solvent karışımı azot altında eklenerek karışması sağlandı. Ortmadan 10 dakika kuru azot geçirildikten sonra, ortama azot basılarak 70 °C'de 2 gün karışması sağlandı. İki gün sonra reaksiyon durdurularak oda sıcaklığına soğuması beklendi. Reaksiyon karışımı celitten süzülerek solventi döner buharlaştırıcıda düşük vakum altında uçuruldu. Geriye kalan katı kısım diklorometanda çözünerek bol su ile yıknadı. Organik faz Na_2SO_4 ile kurutuldu, süzüldü ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda düşük basınç altında uçuruldu. Flash kolon kromatografisi ile diklorometan:hegzan (7:3) sistemi ile saflaştırıldı. Sarı katı olarak 0.273 g (%88) **(35)** elde edildi. EN. 258-260 °C. IR (ATR, diamond) 3066, 2931, 2832, 2646, 2008, 1980, 1892, 1787, 1605, 1571, 1285, 1243, 1024, 825, 704, 517, 491 cm^{-1}; ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 7.418(d, *J*=8.70 Hz, 4H), 7.21(dd, *J*=6.03 Hz, *J*=0.95 Hz, 2H), 7.08(dd, *J*=4.54 Hz, *J*=0.94 Hz, 2H), 6.97(dd, *J*=6.0 Hz, *J*=5.09 Hz, 2H), 6.9(d, *J*=8.74 Hz, 4H), 3.85(s, 6H); ^{13}C

NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 159.6, 143.5, 136.4, 131.8, 131.6, 130.4, 128.0, 127.2, 126.5, 126.3, 125.9, 114.3, 55.2; MS: m/z = 573.87 (M+1).

3.2.14 2,6-bis(5-bromotiyofen-2-yil)-3,5-bis(4-metoksifenil)ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen (36) sentezi

3,5-bis(4-metoksifenil)-2,6-di(tiyofen-2-yil)ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen **(35)** (0.24 g, 0.42 mmol) 100 ml'lik tek boyunlu balona alınarak 50 ml DMF'te çözünmesi sağlandı. Reaksiyon balonu folyo ile sarılarak -15°C' deki tuz-buz banyosuna alındı. Isıl dengeye geldikten sonra N-bromosüksinimid (0.19 g, 1.05 mmol) hızlı bir şekilde tartılarak reaksiyon ortamına eklendi. Reaksiyon 8 saat karıştıktan sonra durdurularak içerisine su ve diklorometan eklendi. Karışım sırası ile su ve $NaHCO_3$ (%10) çözeltisi ile yıkandı. Diklorometan ortam yeterince konsantre olana dek düşük basınç altında dönerli buharlaştırıcıda uçuruldu. Ürün diklorometan içerisinde çöktürüldü. Çökeltiler süzülerek soğuk hegzan ile yıkandı. Sarı katı şeklinde 0.239 g (%78) **(36)** elde edildi. EN. 218-219 °C. IR (ATR, diamond) 3018, 1671, 1609, 1517, 1483, 1247,1214, 1174,1032, 745, 667 cm^{-1}; ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 7.38(d, *J*=8.57 Hz, 4H), 6.96(d, *J*=8.6 Hz, 4H), 6.92(d, *J*=3.89 Hz, 2H), 6.85(d, *J*=3.54Hz, 2H), 3.86(s, 6H) ; ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 159.8, 143.8, 137.8, 132.2, 130.9, 130.4, 129.9, 128.0, 126.3, 125.9, 114.5, 112.8, 55,2 ; MS: m/z = 731.00 (M+1).

3.2.15 Poly(4-(3-(4-metoksifenil)-5-(1-(3-(4-metoksifenil)-5-metiltiyeno[3,2-b]tiyofen-2-il)-1H-1,2,3-triazol-4-il)tiyeno[3,2-b]tiyofen-2-il)-1-metil-1H-1,2,3-triazol) (26) sentezi

(22) (0.111 g, 0.254 mmol) Schlenk tüpüne alınarak 10 ml tetrahidrofuran (daha önce içerisinden azot geçirilmiş olan) içerisinde çözündü. Buz banyosuna alınarak ısıl denge sağlandıktan sonra azot atmosferi altında tetrabütilamonyumflorid 1M'lık tetrahidrofuran çözeltisinden (559 µl, 0.559 mmol) alınarak reaksiyon ortamına damla damla eklendi. Azot atmosferi altında yarım saat karıştıktan sonra **(20)** (0.113 g, 0.2805 mmol), sodyumazid (54.7 mg, 0.8415 mmol) ve sodyumaskorbat (5.5 mg, 0.02805 mmol) azot altında reaksiyon ortamına eklendi. Ardından 10 ml dimetilsülfoksit-su (4:1) karışımı enjektör yardımı ile azot altında Schlenk tüpüne eklenerek ortamdan 20 dakika azot geçirildi. Bakıriyodür (5.4 mg, 0.02805 mmol) ve N-N'-DMEDA (6.74 µl, 0.054 mmol) azot altında Schlenk tüpüne eklenerek

ortama azot gazı basıldıktan sonra 75 °C'de 2 gün karışması sağlandı. 2 gün sonra reaksiyon karışması durdurularak oda sıcaklığına soğuması beklendi. Reaksiyon karışımı metanol içerisinde çöktürüldü. Çökeltiler süzüldükten sonra su, NH_4OH (%25), ve ardından diklorometan ile yıkandı. Yıkama ardından kalan çökeltiler sırası ile aseton, hegzan ve son olarak kloroform ile birer gün olmak üzere sokslete alındı. Kloroform fraksiyonu dönerli buharlaştırıcıda düşük basınç altında konsantre hale getirildikten sonra tekrar metanol içeriside çöktürüldü. Kahverengi katı toz şeklinde 119 mg (%72) **(26)** elde edildi. Mn: 116400, dn/dc: 0.116 ml/g (THF, 35°C).

3.2.16 Poly(4-(3-(4-metoksifenil)-5-(1-(5-(3-(4-metoksifenil)-5-(5-metiltiyofen-2-il)tiyeno[3,2-b]tiyofen-2-il)tiyofen-2-il)-1H-1,2,3-triazol-4-il)tiyeno[3,2-b]tiyofen-2-il)-1-metil-1H-1,2,3-triazol) (27) sentezi

(22) (0.069 g, 0.158 mmol) Schlenk tüpüne alınarak 10 ml tetrahidrofuran (daha önce içerisinden azot geçirilmiş olan) içerisinde çözündü. Buz banyosuna alınarak ısıl denge sağlandıktan sonra azot atmosferi altında tetrabütilamonyumflorid 1M'lık tetrahidrofuran çözeltisinden (350 µl, 0.35 mmol) alınarak reaksiyon ortamına damla damla eklendi. Azot atmosferi altında yarım saat karıştıktan sonra **(25)** (0.1g, 0.174 mmol), sodyumazid (34 mg, 0.522 mmol) ve sodyumaskorbat (5.2 mg, 0.026 mmol) azot altında reaksiyon ortamına eklendi. Ardından 10 ml dimetilsülfoksit-su (4:1) karışımı enjektör yardımı ile azot altında Schlenk tüpüne eklenerek ortamdan 20 dakika azot geçirildi. Bakıriyodür (3.3 mg, 0.0174 mmol) ve N-N'-DMEDA (4.3 µl, 0.034 mmol) azot altında Schlenk tüpüne eklenerek ortama azot gazı basıldıktan sonra 75 °C' de 2 gün karışması sağlandı. 2 gün sonra reaksiyon karışması durdurularak oda sıcaklığına soğuması beklendi. Reaksiyon karışımı metanol içerisinde çöktürüldü. Çökeltiler süzüldükten sonra su, NH_4OH (%25) ve ardından diklorometan ile yıkandı. Yıkama ardından kalan çökeltiler sırası ile aseton, hegzan ve son olarak kloroform ile birer gün olmak üzere sokslete alındı. Kloroform fraksiyonu dönerli buharlaştırıcıda düşük basınç altında konsantre hale getirildikten sonra tekrar metanol içeriside çöktürüldü. Kahverengi katı toz şeklinde 145 mg (%79) **(27)** elde edildi.Mn: 483800, dn/dc: 0.127 ml/g (THF, 35°C).

3.2.17 Poly(4-(3,5-bis(4-metoksifenil)-6-(1-metil-1H-1,2,3-triazol-4-il)ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen-2-il)-1-(3,5-bis(4-metoksifenil)-6-metil-3a,7b-dihidroditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen-2-il)-1H-1,2,3-triazol) (37) sentezi

(34) (0.118 g, 0.197 mmol) Schlenk tüpüne alınarak 10 ml tetrahidrofuran (daha önce içerisinden azot geçirilmiş olan) içerisinde çözündü. Buz banyosuna alınarak ısıl denge sağlandıktan sonra azot atmosferi altında tetrabütilamonyumflorid (394 µl, 0.394 mmol) 1M' lık tetrahidrofuran çözeltisinden alınarak reaksiyon ortamına damla damla eklendi. Azot atmosferi altında yarım saat karıştıktan sonra **(33)** (0.122 g, 0.216 mmol), sodyumazid (43 mg, 0.6501 mmol) ve sodyumaskorbat (5.8 mg, 0.02955 mmol) azot altında reaksiyon ortamına eklendi. Ardından 10 ml dimetilsülfoksit-su (4:1) karışımı enjektör yardımı ile azot altında Schlenk tüpüne eklenerek ortamdan 20 dakika azot geçirildi. Bakıriyodür (3.75 mg, 0.0174 mmol) ve N-N'-DMEDA (4.75 µl, 0.0394 mmol) azot altında Schlenk tüpüne eklenerek ortama azot gazı basıldıktan sonra 75 °C'de 2 gün karışması sağlandı. 2 gün sonra reaksiyon karışması durdurularak oda sıcaklığına soğuması beklendi. Reaksiyon karışımı metanol içerisinde çöktürüldü. Çökeltiler süzüldükten sonra su, NH_4OH (%25) ve ardından diklorometan ile yıkandı. Yıkama ardından kalan çökeltiler sırası ile aseton, hegzan ve son olarak kloroform ile birer gün olmak üzere sokslete alındı. Kloroform fraksiyonu dönerli buharlaştırıcıda düşük basınç altında konsantre hale getirildikten sonra tekrar metanol içeriside çöktürüldü. Kahverengi katı toz olarak 125 mg (% 64) **(37)** elde edildi. Mn: 25050, dn/dc: 0.134 ml/g (THF, 35°C).

3.2.18 Poly(4-(3,5-bis(4-metoksifenil)-6-(3-metil-3H-pirazol-5-il)ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen-2-il)-1-(5-(3,5-bis(4-metoksifenil)-6-(5-metiltiyofen-2-il)ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen-2-il)tiyofen-2-il)-1H-1,2,3-triazol) (38) sentezi

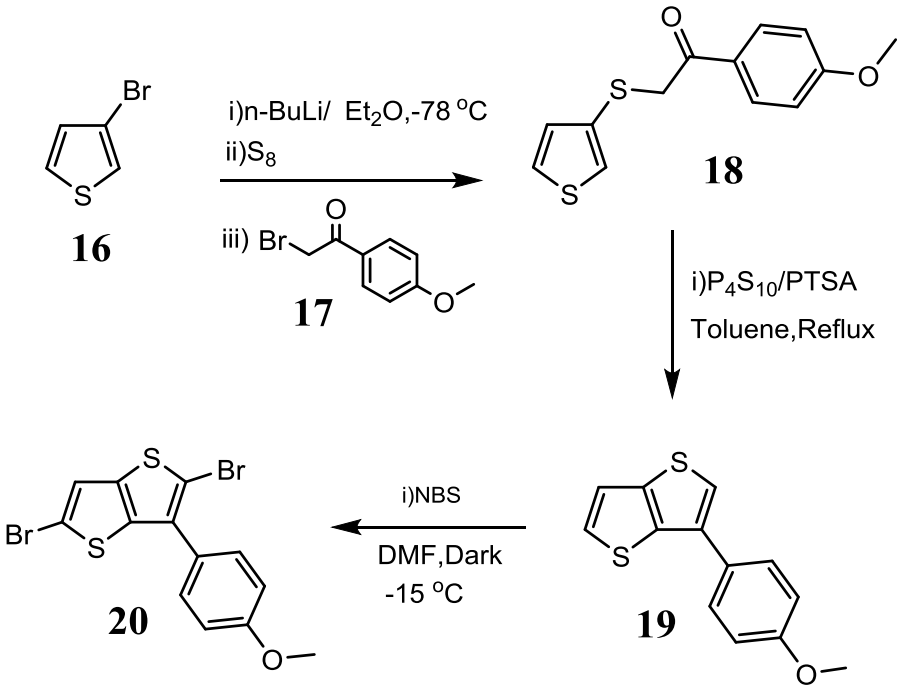
(34) (0.123 g, 0.205 mmol) Schlenk tüpüne alınarak 10 ml tetrahidrofuran (daha önce içerisinden azot geçirilmiş olan) içerisinde çözündü. Buz banyosuna alınarak ısıl denge sağlandıktan sonra azot atmosferi altında tetrabütilamonyumflorid 1M'lık tetrahidrofuran çözeltisinden (451 µl, 0.451 mmol) alınarak reaksiyon ortamına damla damla eklendi. Azot atmosferi altında yarım saat karıştıktan sonra **(36)** (0.180 g, 0.246 mmol), sodyumazid (40 mg, 0.615 mmol) ve sodyumaskorbat (8.12 mg, 0.041 mmol) azot altında reaksiyon ortamına eklendi. Ardından 10 ml dimetilsülfoksit-su (4:1) karışımı enjektör yardımı ile azot altında Schlenk tüpüne eklenerek ortamdan 20 dakika azot geçirildi. Bakırsülfatpentahidrat (5.2 mg, 0.0205 mmol) ve N-N'-DMEDA (5.06 µl, 0.041 mmol) azot altında Schlenk tüpüne eklenerek ortama azot gazı basıldıktan sonra 75 °C' de 2 gün karışması sağlandı. 2 gün sonra reaksiyon karışması durdurularak oda sıcaklığına soğuması beklendi.

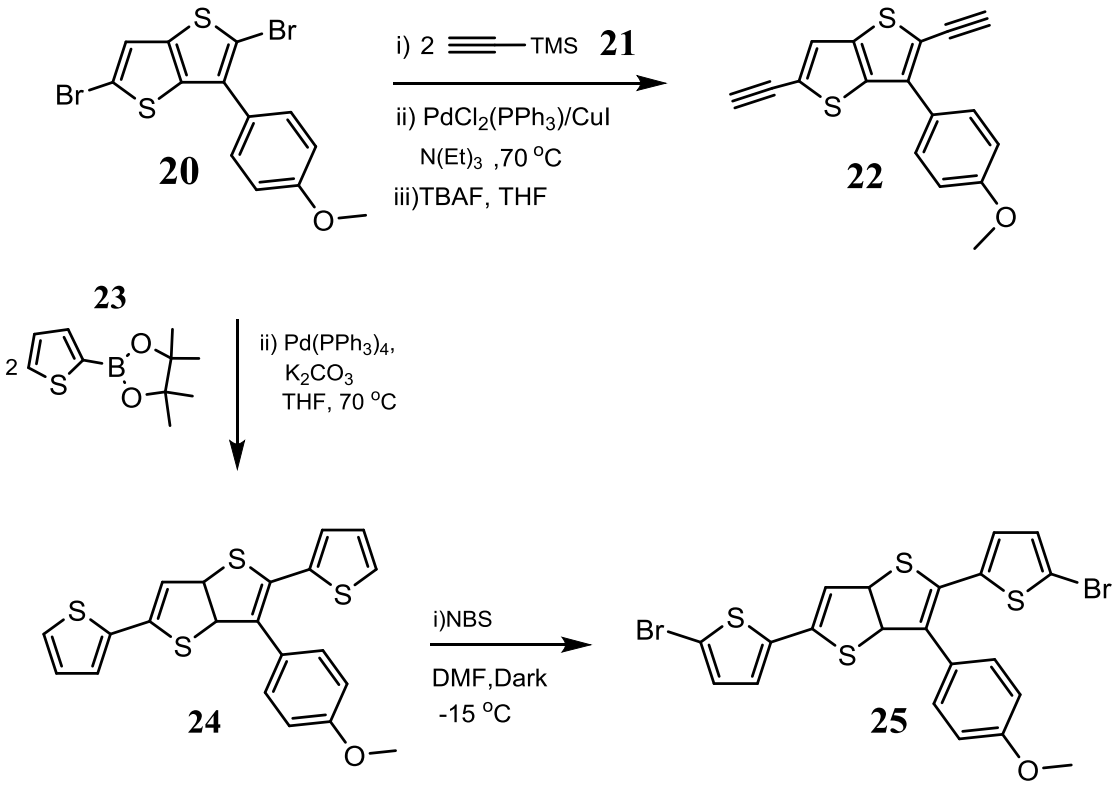
Reaksiyon karışımı metanol içerisinde çöktürüldü. Çökeltiler süzüldükten sonra su, NH_4OH (%25) ve ardından diklorometan ile yıkandı. Yıkama ardından kalan çökeltiler sırası ile aseton, hegzan ve son olarak kloroform ile birer gün olmak üzere sokslete alındı. Kloroform fraksiyonu döner buharlaştırıcıda düşük basınç altında konsantre hale getirildikten sonra tekrar metanol içeriside çöktürüldü. Kahverengi katı toz olarak 168 mg (% 66) **(38)** elde edildi. Mn: 412900, dn/dc: 0.216 ml/g (THF, 35°C).

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 Tiyeno[3,2-b]tiyofen Türevlerinin Sentezi -

Tiyeno[3,2-b]tiyofen türevlerinin sentezinde, 3-bromotiyofen **(16)** kuru dietileter içinde -78 ^{o}C'de n-BuLi ile reaksiyona sokuldu, ardından aynı sıcaklıkta ''S'' ile muamele edildi ve buz banyosunda alfa-bromoketon **(17)** eklenerek, halka kapama reaksiyonunda kullanılacak olan monoketon **(18)** elde edildi. Elde edilen keton toluen içerisinde, para-toluensülfonik asit ve P_4S_{10} karışımında kaynatılarak TT **(19)** başlangıç maddesi elde edildi. Daha sonra TT'nin Sonogashira ve Suzuki-Miyaru kenetlenme reaksiyonları için gerekli olan bromlu türevi dibromo-TT **(20)** NBS ile elde edildi. Dibromo-TT **(20)** ve **(21)**'in Sonogashira kenetlenme reaksiyonu sonucunda dietinil-TT **(22)** elde edildi. Dibromoditiyeno-TT **(25)** ise, dibromo-TT'nin **(20)** tiyofenboronat ester **(23)** ile Suzuki-Miyaru kenetlenme reaksiyonu ve ardından oluşan ürünün **(24)** NBS ile bromlanması sonucunda elde edildi (Şekil 4.1).

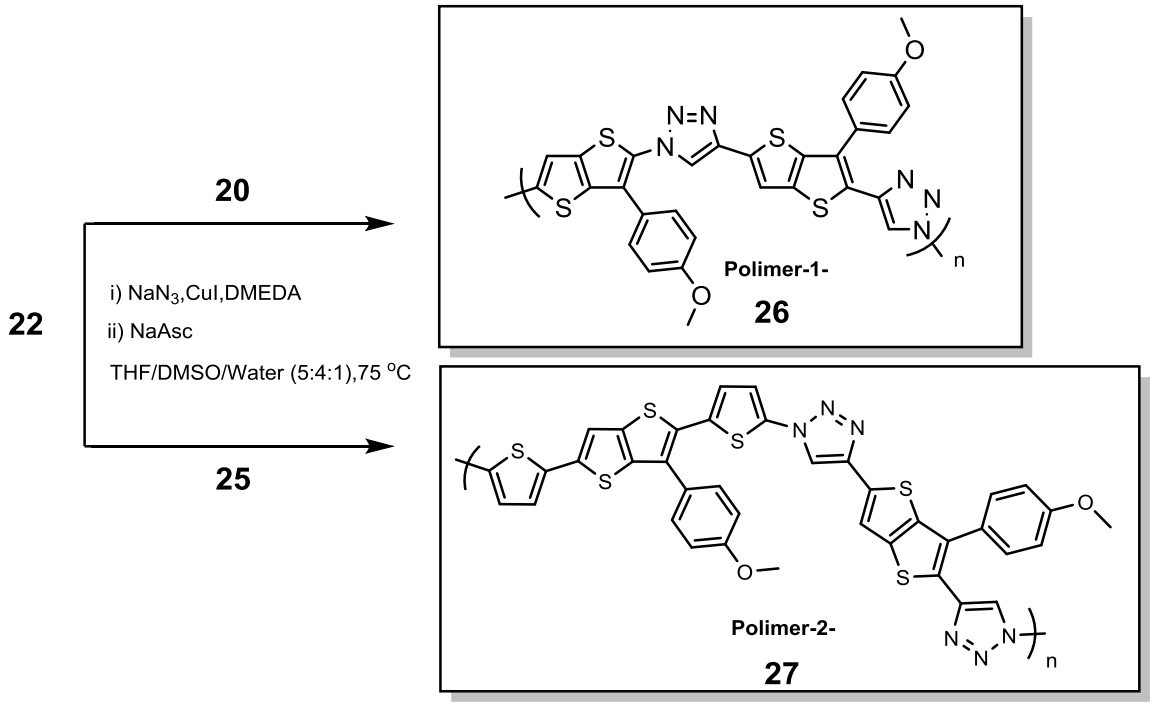




Şekil 4.1: Tiyeno[3,2-b]tiyofen türevlerinin sentezleri

4.2 Tiyeno[3,2-b]tiyofen Türevlerinin Klik Reaksiyonu İle Polimerleştirilmesi

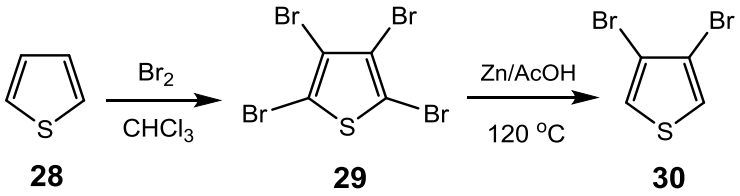
Sentezleri gerçekleştirilen TT türevleri: dibromo-TT **(20)**, dietinil-TT **(22)** ve dibromoditiyeno-TT **(25)** reaksiyona sokularak karşılık gelen **Polimer -1- (26)** ve **Polimer -2- (27)** klik reaksiyonu ile sentezlendi (Şekil 4.2). Klik (click) reaksiyonunda gerekli olan TT'nin azidli türevleri, klik reaksiyonu ortamında bakır katalizörlüğünde Ullmann kenetlenme reaksiyonu ile sentezlendi. Reaksiyon ortamında oluşan azidli türevlerin daha önce sentezlenmiş olan asetilenli türev ile bakır katalizörlüğünde aynı ortamda reaksiyona girmesiyle polimerleşme gerçekleşti.



Şekil 4.2 : Tiyeno[3,2-b]tiyofen polimerlerinin sentezleri

4.3 Ditiyeno [3,2-b:2',3'-d]tiyofen Türevlerinin Sentezi

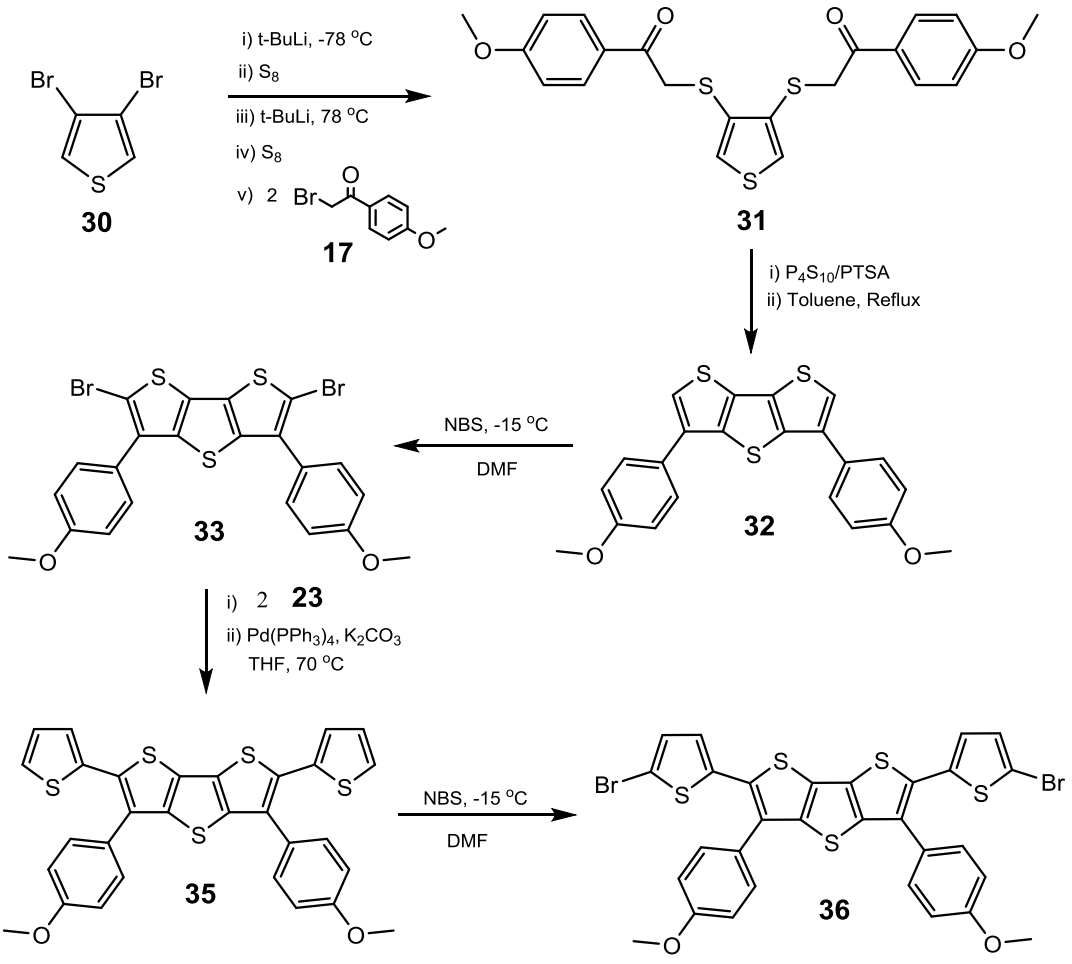
Ditiyenotiyofen (DTT) türevlerinin sentezlerinde öncelikle 3,4-dibromotiyofen **(30)**, tiyofenden yola çıkılarak elde edildi (Şekil 4.3). Tiyofenin **(28)** brom ile bromlanması sonucunda tetrabromotiyofen **(29)** elde edildi ve çinko asetik asit ortamında 2- ve 5- konumundaki bromların seçici olarak ayrılmaları ile 3,4-dibromotiyofen **(30)** elde edildi.



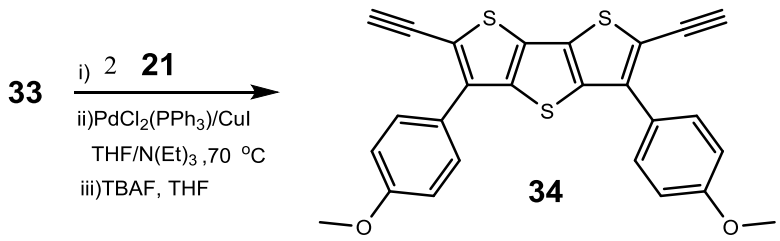
Şekil 4.3 : 3,4-Dibromotiyofen sentezi

Daha sonra 3,4-dibromotiyofen **(30)** kuru dietileter içerisinde -78 °C ‘ de t-BuLi ile reaksiyona sokuldu, ardından aynı sıcaklıkta ‘’S’’ ile muamele edildi ve devamında alfa-bromoketon **(17)** eklenerek, halka kapama reaksiyonunda kullanılacak olan

diketon **(31)** eldesi sağlandı. Elde edilen diketon, monoketon **(18)** 'da olduğu gibi toluen içerisinde, para-toluensülfonik asit ve P_4S_{10} ortamında ısıtılarak DTT **(32)** sentezlendi. Sonogashira ve Suzuki-Miyaru kenetlenme reaksiyonları için gerekli olan dibromo-DTT **(33)**, DTT' nin NBS ile reaksiyona sokulması sonucunda elde edildi. Dibromo-DTT **(33)** ve **(21)** 'in Sonogashira kenetlenme reaksiyonu sonucunda dietinil-DTT **(34)** elde edildi. Dibromo-DTT'nin tiyofenoboronat ester **(23)** ile Suzuki-Miyaru kenetlenme reaksiyonu sonucunda ditiyeno-DTT **(35)** elde edidi. Dibromoditiyeno-DTT **(36)** ise, ditiyeno-DTT NBS ile bromlanması sonucunda elde edildi (Şekil 4.4-5).



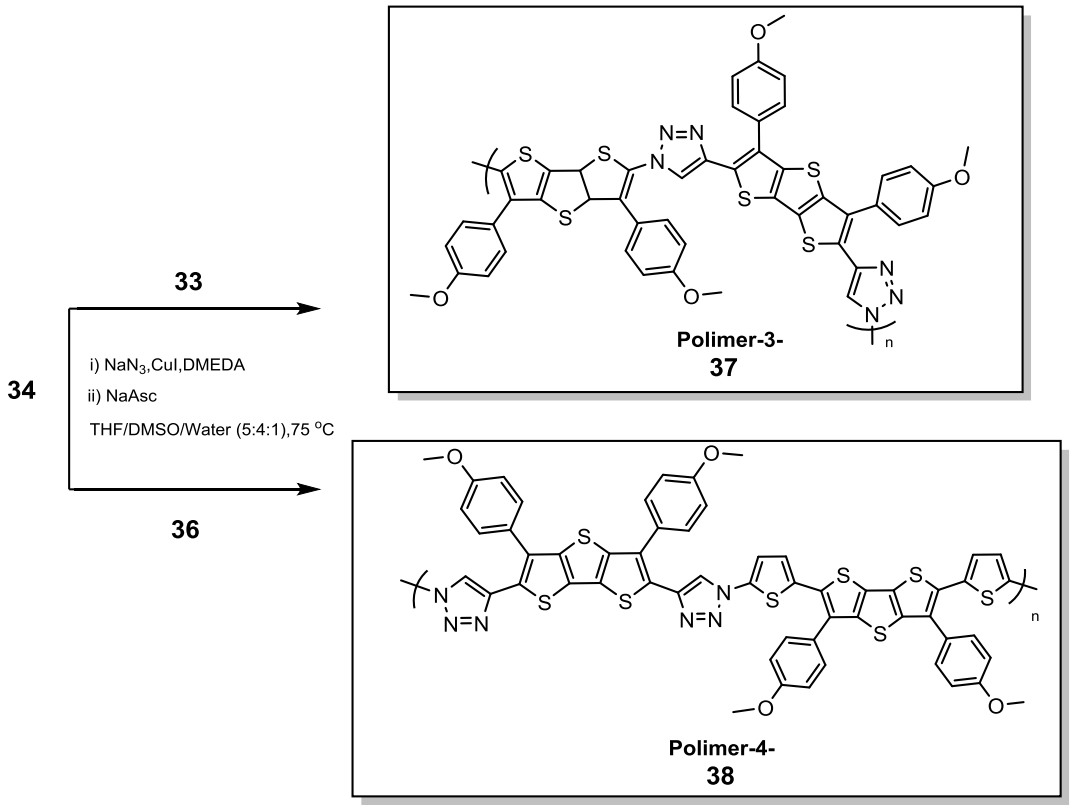
Şekil 4.4 : Ditiyeno [3,2-b:2',3'-d]tiyofen Türevlerinin Sentezleri



Şekil 4.5 : Ditiyeno [3,2-b:2',3'-d]tiyofen Türevlerinin Sentezleri

4.4 Ditiyeno [3,2-b:2',3'-d]tiyofen Türevlerinin Klik Reaksiyonu İle Polimerleştirilmesi

Sentezleri gerçekleştirilen DTT türevleri: dibromo-DTT **(33)**, dietinil-DTT **(34)** ve dibromoditiyeno-DTT **(36)** reaksiyona sokularak karşılık gelen **Polimer -3- (37)** ve **Polimer -4- (38)** klik reaksiyonu ile sentezlendi (Şekil 4.6). TT polimerinde olduğu gibi DTT'nin azidli türevleri de, klik reaksiyonu ortamında bakır katalizörlüğünde Ullmann kenetlenme reaksiyonu ile sentezlendi. Reaksiyon ortamında oluşan azidli türevlerin daha önce sentezlenmiş olan asetilenli türev ile bakır katalizörlüğünde aynı ortamda reaksiyona girmesiyle polimerleşme gerçekleşti.



Şekil 4.6 : Ditiyeno [3,2-b:2',3'-d]tiyofen polimerlerinin sentezleri

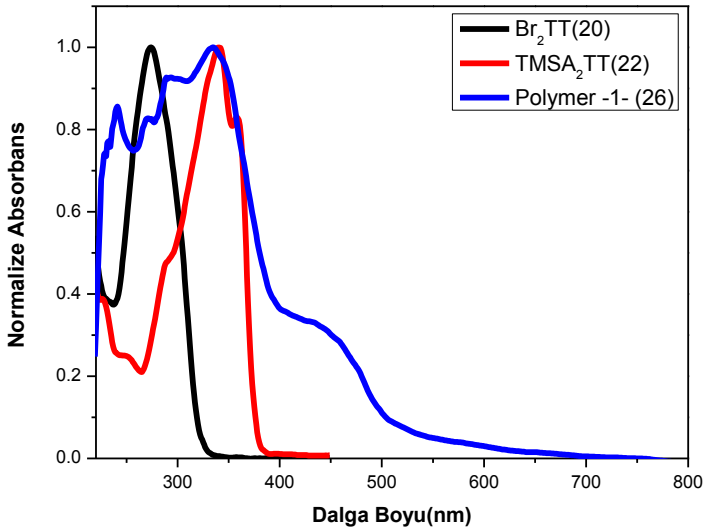
4.5 Monomerlerin ve Polimerlerin UV ölçümleri

Tüm monomerlerin ve karşılık gelen polimerlerin tetrahidrofuranda çözeltileri hazırlanarak UV-Vis spektrofotometrede absorbans ölçümleri yapıldı. Polimerlerin optik bant aralıkları formülüne **(39)** göre hesaplandı.

$$E = \frac{h.c}{\lambda} = \frac{(4.13566733 \times 10^{-15} eV.s)(2.99 \times 10^{8} m/s)}{\lambda(nm) \times 10^{-9}} \qquad (\mathbf{39})$$

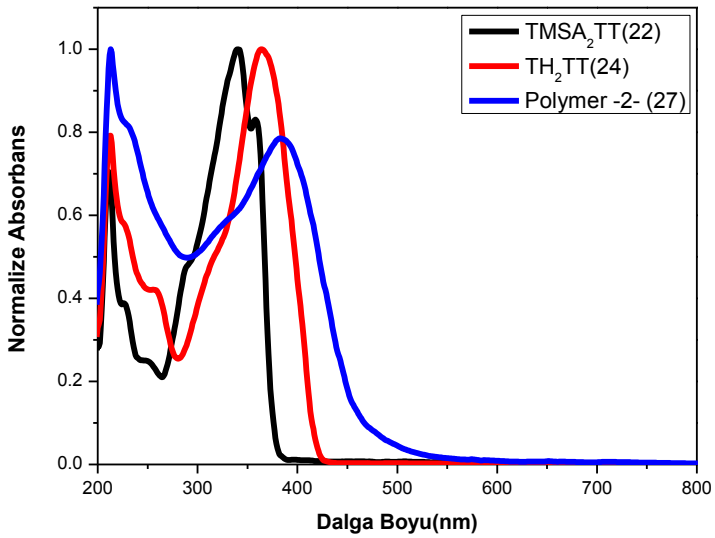
Polimer -1- ve Polimer -2-'nin öncüleri olan: dibromo- TT **(20),** dietinil-TT **(22)** ve ditiyeno-TT **(24)** sırası ile 273, 340 ve 364 nm civarında absorpsiyon maksimumları vermiştir. TT çekirdek ünitelerine Sonogashira ve Suzuki-Miyaru kenetlenme reaksiyonları ile ek konjugasyon içeren sistemler entegre edildikleri için sistemde konjugasyon artmıştır. Buna bağlı olarak, dietinil-TT **(22)** ve ditiyeno-TT **(24)** başlangıç ürünü olan dibromo-TT'ye **(20)** göre kırmızı alana kaymışlardır. Suzuki-Miyaru kenetlenme reaksiyonu ile TT çekirdek ünitesine bağlanan tiyofen üniteleri Sonogashira kenetlenme reaksiyonunda bağlanan asetilen gruplarına göre daha fazla konjuge bağlar barındırdıkları için ditiyeno-TT başlangıç materyali olan dibromo-TT'ye **(20)** göre en fazla kırmızı alana kaymıştır.

Polimer -1-, öncüleri olan monomerler: dibromo-TT **(20)** ve dietinil-TT **(22)** ile karşılaştırıldığında; 334 nm civarında absorpsiyon maksimumu vermiştir. **Polimer -1-** için, polimeri oluşturan birimler içinde en uzun konjuge sistem olan dietinil-TT'ye **(22)** göre maksimum dalga boyu için kırmızı alana kayma gözlenmemiştir. Hatta tam tersine 6 nm'lik mavi alana kayma gözlenmiştir. Ancak polimer 430 nm civarında omuz vererek 700 nm'ye kadar kuyruk vermiştir. Polimer genel anlamda bakıldığında monomerlerine göre kırmızı alana kaymıştır (Şekil 4.7).



Şekil 4.7 : Polimer -1- ve monomerlerinin THF'daki UV-Vis Spektrumları

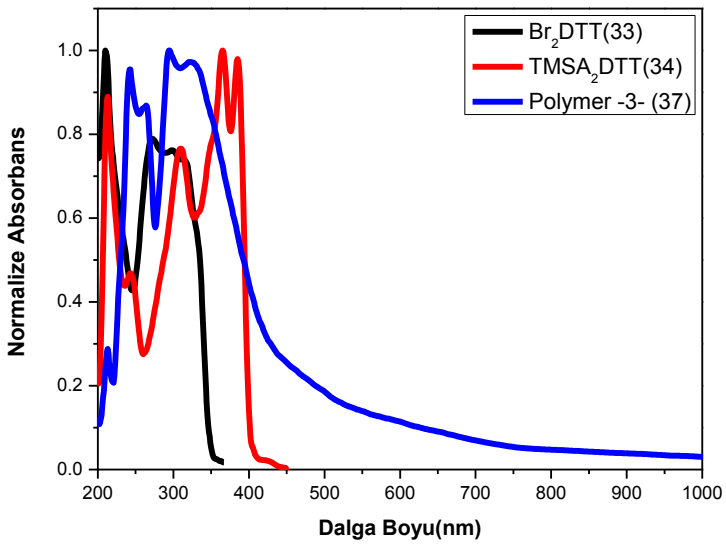
Polimer -2-, öncüleri olan monomerler: dietinil-TT **(22)** ve ditiyeno-TT **(24)** ile karşılaştırıldığında; 383 nm civarında absorpsiyon maksimumu vermiştir. **Polimer -2-** için; **Polimer -1-**'in tersine, polimeri oluşturan birimler içerisinde en uzun konjuge sistem olan ditiyeno-TT'ye **(24)** göre maksimum dalga boyu için yaklaşık 20 nm' lik kırmızı alana kayma gözlenmiştir. Polimer kendisini oluşturan monomerlere göre kırmızı alana kaymıştır (Şekil 4.8).



Şekil 4.8 : Polimer -2- ve monomerlerinin THF'daki UV-Vis Spektrumları

Polimer -3- ve Polimer -4-'ün öncüleri olan: dibromo-DTT **(33),** dietinil-DTT **(34)** ve ditiyeno-DTT **(35)** sırası ile 272, 365 ve 382 nm civarında absorpsiyon maksimumları vermiştir. TT'de olduğu gibi, DTT çekirdek ünitelerine tiyofen ve asetilen gibi konjuge sistemler bağlandığı için, konjugasyonun artmasına bağlı olarak dietinil-DTT **(34)** ve ditiyeno-DTT **(35)**'de kırmızıya kayma gözlenmiştir. TT polimer öncülerinde olduğu gibi, en fazla kırmızıya kayma tiyofen halkalarının bağlandığı ditiyeno-DTT'de **(35)** gözlenmiştir.

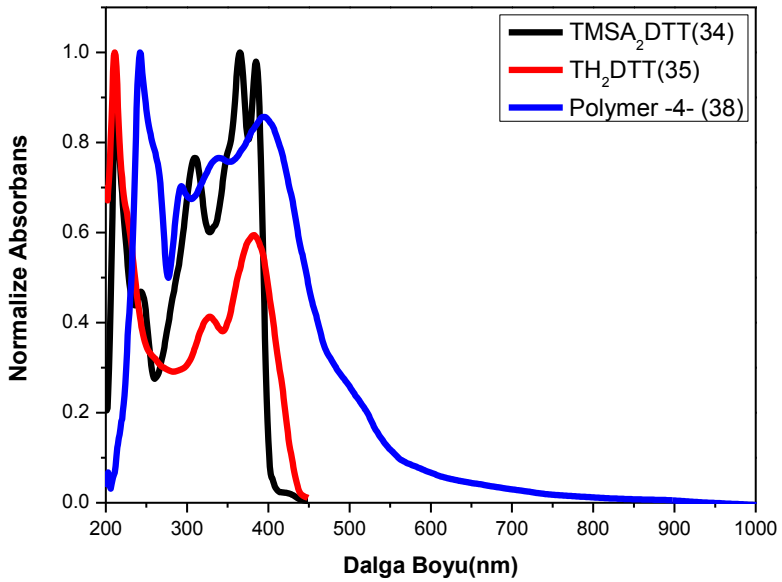
Öncüleri olan monomerler: dibromo-DTT **(33)** ve dietinil-DTT **(34)** ile karşılaştırıldığında; **Polimer -3-** 295 nm civarında absorpsiyon maksimumu vermiştir. **Polimer -3-** için, polimeri oluşturan birimler içinde en uzun konjuge sistem olan dietinil-DTT'ye **(34)** göre maksimum dalga boyu için kırmızı alana kayma gözlenmemiştir. Maksimum dalga boyu için tam tersi yönde mavi alana kayma gözlenmiştir. Bunun yanında polimer oldukça uzun dalga boylarına kadar kuyruk yapmıştır. Genel anlamda bakıldığında polimer öncülerine göre kırmızı alana kaymamıştır. Ancak monomerlerine göre daha düşük bant aralığına sahip olan polimer oluşmuştur (Şekil 4.9).



Şekil 4.9 : Polimer -3- ve monomerlerinin THF'daki UV-Vis Spektrumları

Polimer -4-, öncüleri olan monomerler: dietinil-DTT **(34)** ve ditiyeno-DTT **(35)** ile karşılaştırıldığında; 394 nm nm civarında absorpsiyon maksimumu vermiştir. **Polimer -4-** kendisini oluşturan monomerlere göre kırmızı alana kaymıştır. Polimeri

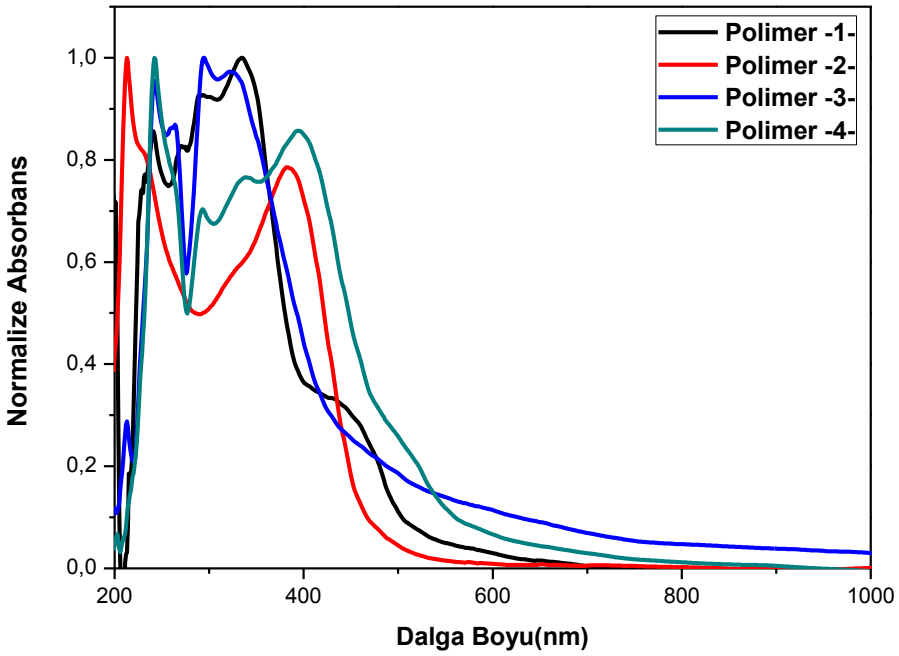
oluşturan en uzun konjuge sistem olan ditiyeno-DTT'ye **(35)** göre 12 nm' lik kayma gözlenmiştir (Şekil 4.10).



Şekil 4.10 : Polimer -4- ve monomerlerinin THF'daki UV-Vis Spektrumları

Genel anlamda bakıldığında; **Polimer -1-** ve **Polimer -3-**'te, kendisini oluşturan en uzun konjuge sistemlerin maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boylarına göre kırmızı alana kayma görülmemiştir. Buna karşı **Polimer -2-** ve **Polimer -4-**'te tam tersi etki gözlemiştir. **Polimer -2-** ve **Polimer -4-**'te, kendisini oluşturan en uzun konjuge sistemlerin maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boylarına göre kırmızı alana kayma gözlenmiştir. **Polimer -1-** ile karşılaştırıldığında; **Polimer -3-**, kendisini oluşturan en uzun konjugasyona sahip olan dietinil-DTT **(34)** monomerine göre daha şiddetli mavi alana kaymıştır. DTT çekirdek ünitelerine 3,5- konumlarından bağlı olan fenil grupları, polimerleşme sırasında oluşan 1,2,3-triazol halkası ile iki taraftan sterik etkileşim göstermektedir. Oluşan sterik etkiden dolayı konjuge sistemler arası açılar artmaktadır. Buna bağlı olarak çarpıklaşan sistemlerde etkin konjugasyon iletimi olmadığından monomerlere göre mavi alana kayma gözlenmiştir. TT çekirdek ünitelerinde, sadece 3- konumunda bulunan bulunan fenil tek taraftan sterik etki yaratarak sistemde konjugasyonun tek taraftan kırılmasına sebep olur. Bu yüzden iki taraftan konjugasyonda kırılmaya uğrayan **Polimer -3-** daha fazla mavi alana kaymıştır.

Polimerleri oluşturan birleşik TT ve DTT çekirdek üniteleri arasına Suzuki-Miyaru kenetlenme reaksiyonu ile yerleştirilen tiyofen halkası, çekirdek ünitelere bağlı olan fenil ile polimerleşme sonucunda oluşan 1,2,3-triazol halkası arasında var olan sterik etkiyi azaltarak; sistemde varolan çarpıklığı azaltmıştır. Buna bağlı olarak konjugasyon iletimini olumlu yönde etkilemiştir. Ve ayrıca tiyofen halkalarından gelen ek konjugasyona bağlı olarak, **Polimer -2-** ve **Polimer -4-** analogları olan **Polimer -1-** ve **Polimer -3-**'e göre kırmızı alana kaymıştır (Şekil 4.11).

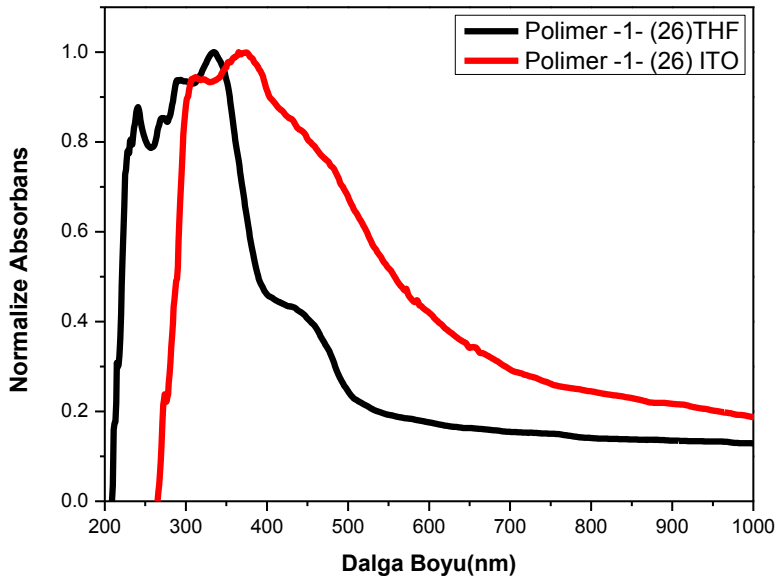


Şekil 4.11 : Tüm polimerlerin THF'daki UV-Vis Spektrumları

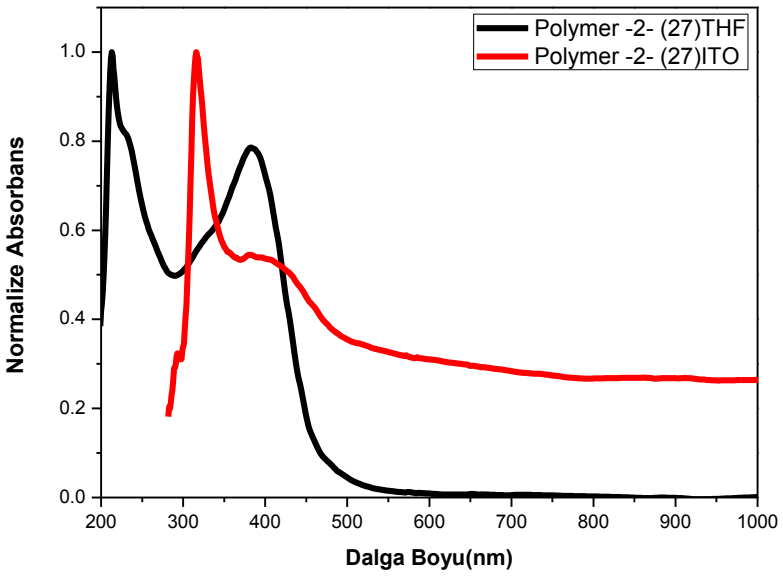
1,2,3-triazol halkası üzerinde 1- konumunda bulunan azot atamu sp^3 hibritleşmesine sahip olduğu için konjugasyonda kırılmaya sebep olmaktadır ve buna bağlı olarak sistemler üzerinde konjugasyon tam olarak devam etmemektedir. Ancak 1,2,3-triazol halkası içerisinde var olan, TT ve DTT birleşik üniteleri ile elektronik iletimi olmayan, çapraz konjuge sistem bağımsız olarak etki göstermektedir.

Tüm polimerlerin ITO üzerine dönerek kaplama(spin-coating) tekniği ile ince film kaplamaları yapıldı. Ardından, elde edilen ince filmlerin UV-Vis spektrofotometre ölçümleri yapıldı. ITO üzerine yapılan katı filmlerin UV-Vis ölçümleri sıvı içerisinde alınan UV-Vis ölçümleri ile karşılaştırıldığında, kırmızı alana kaymalar gözlendi. ITO üzerine ince filmleri hazırlanırken, özellikle yüksek kaynama sıcaklığına sahip olan orto-diklorobenzen ve klorobenzen gibi solventler tercih edilmiştir.Uzun sürede

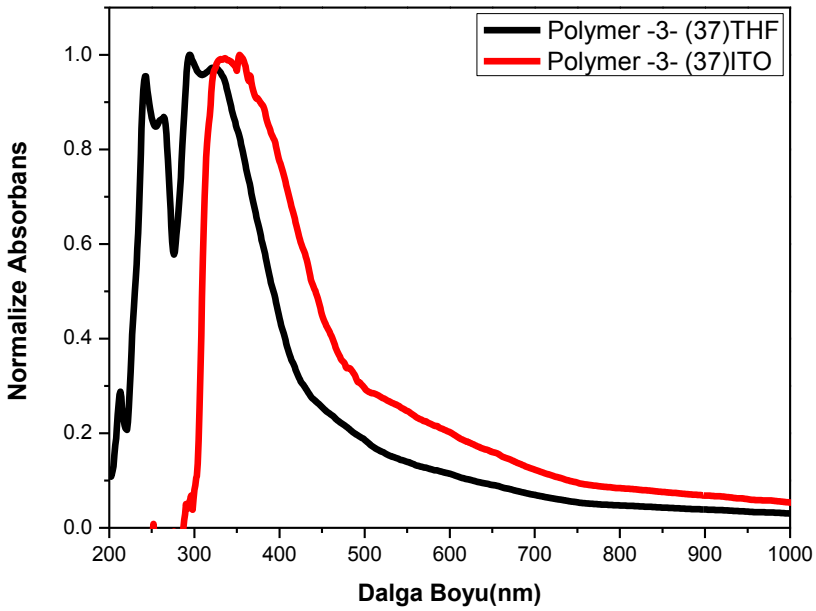
uçan (kaynama noktası yüksek) solventlerle yapılan kaplamalarda, polimerler düzgün bir şekilde istiflenmiştir. Buna bağlı olarak zincirler arası pi-pi etkileşimlerine olanak sağlayacak katı formları benimseyen, sıvı haldeki absorpsiyonuna göre kırmızı bölgeye kayan katı filmler elde edildi (Şekil 4.12-15).



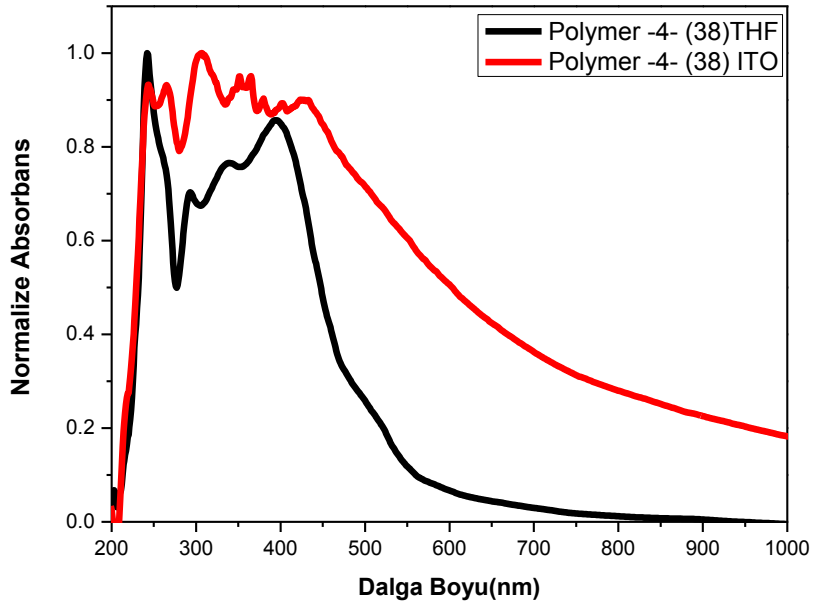
Şekil 4.12 : Polimer-1- Sıvı-Katı UV-Vis Spektrumları



Şekil 4.13 : Polimer-2- Sıvı-Katı UV-Vis Spektrumları



Şekil 4.14 : Polimer-3- Sıvı-Katı UV-Vis Spektrumları



Şekil 4.15 : Polimer-4- Sıvı-Katı UV-Vis Spektrumları

4.6 Polimerlerin Optoelektronik Özelliklerinin İncelenmesi

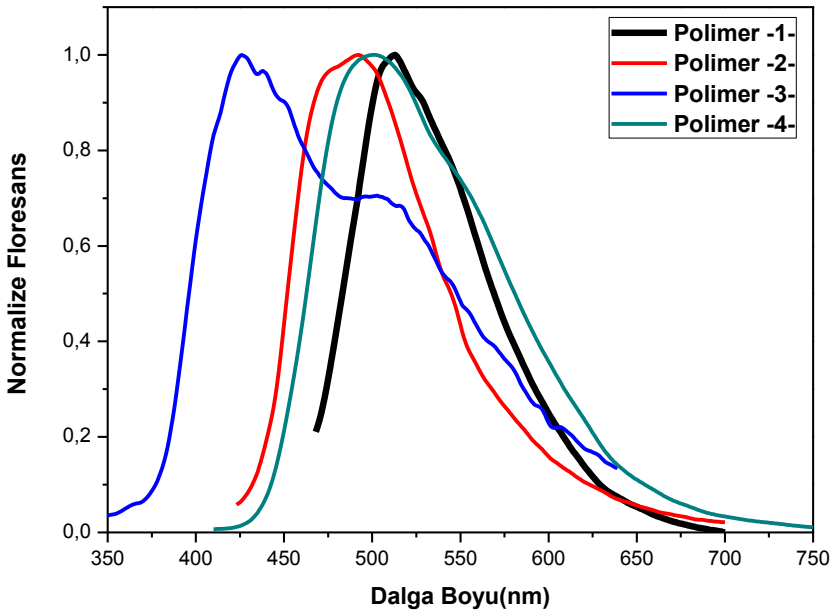
Elde edilen polimerlerin düşük konsantrasyondaki çözeltileri hazıralanarak floresans emisyon ölçümleri yapıldı. Tüm polimerlerin çözelti içerisindeki floresans

emisyon kuantum verimleri hesaplandı. Absorbanslar 0.15'in altında olacak şekilde farklı konsantrasyonlarda polimer ve standartlara ait çözeltiler hazırlandı. Polimerlerin çözeltileri hazırlanırken çözücü olarak tetrahidrofuran kullanıldı. **Polimer - 1, 2, 3, 4** için sırası ile 513, 492, 426 ve 501 nm'lerde floresans emisyon maksimumları gözlendi (Şekil 4.16). **Polimer -2-** ve **Polimer -4-** 425-750 nm'ler arasında floresans emisyonu verirken, **Polimer -3-** daha küçük dalga boylarından başlayarak, 350-650 nm' ler arasında emisyon vermektedir. **Polimer -1-** ise diğer polilmerlerden farklı olarak daha da kırmızı bölgeye kayarak, 450 nm'den başlayarak 700 nm' ye kadar emisyon vermektedir.

Polimer -1- ve **Polimer -4-** için coumarin 6 standardı kullanılarak 420 nm boyunda floresans emisyon ölçümleri yapıldı. **Polimer -3-** için quinine sulfate standardı kullanılarak 310 nm dalga boyunda emisyon ölçümleri yapıldı. Son olarak **Polimer -2-** için coumarin 1 standardı kullanılarak 360 nm dalga boyunda floresans emisyon ölçümleri yapıldı. Absorbansları 0.15'in altında olucak şekilde hazırlanan standartlar ve polimer çözeltilerine ait olan floresans emisyon bandlarının altında kalan alanlar hesaplanarak, ilgili formülde **(40)** yerine konularak polimerlere ait olan çözelti içerisindeki floresans quantum verimleri hesaplandı.

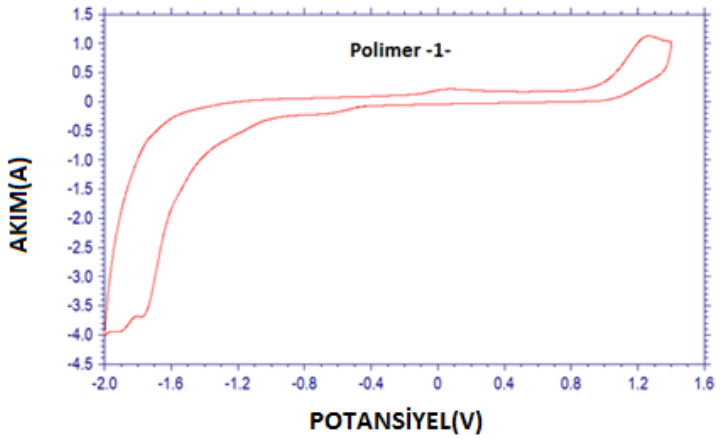
$$\Phi_x = \Phi_{ref.}\left(\frac{alan_x}{alan_{ref.}} \times \frac{abs_{ref.}}{abs_x} \times \frac{{\eta_x}^2}{{\eta_{ref}}^2}\right) \qquad \textbf{(40)}$$

Burada x numune ve ref. kullanılan referans olmak üzere alan, emisyon spektrumu alanını, abs UV absorbansını ve η ise kullanılan solventin kırılma indisini temsil etmektedir.

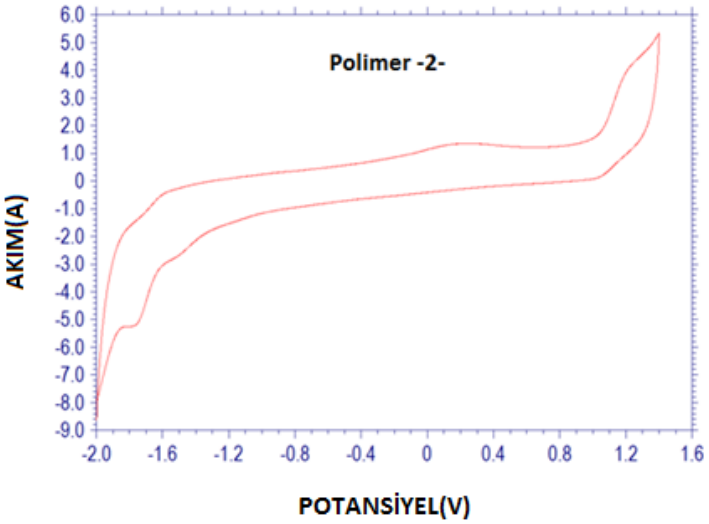


Şekil 4.16 : Tüm polimerlerin THF'daki floresans emisyonları

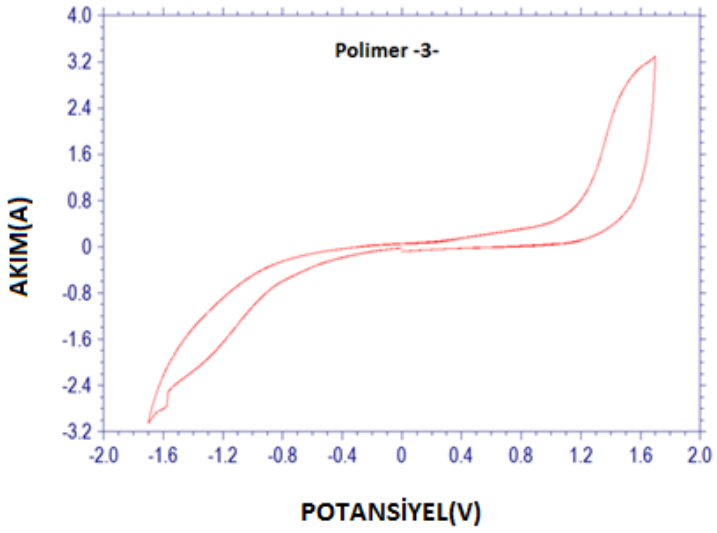
Tüm polimerlerlerin tetrahidrofuranda konsantre çözeltileri (10 mg/ml) hazırlandı. Hazırlanan çözeltiler Pt disk elektrot üzerine damlatıldı ve kurumaya bırakıldı. Solventi uçtuktan sonra 15 dakika boyunca azotla kurutuldu. Kuru asetonitril ile 0.1 M $TBAPF_6$ çözeltisi hazırlanıp azotla degaz edildi. Pt disk elektrot çalışma elektrodu, Pt tel karşıt elektrot ve Ag/AgCl referans elektrot olmak üzere azot altında -2V – 2V arasında taramalar yapıldı. Yapılan ön taramaların ardından, yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri belirlenerek her polimer için uygun çalışma aralıkları belirlendi. İndirgenme yükseltgeme pik onsetleri arasındaki farktan elektronik bant aralıkları hesaplandı (Şekil 4.17-20).



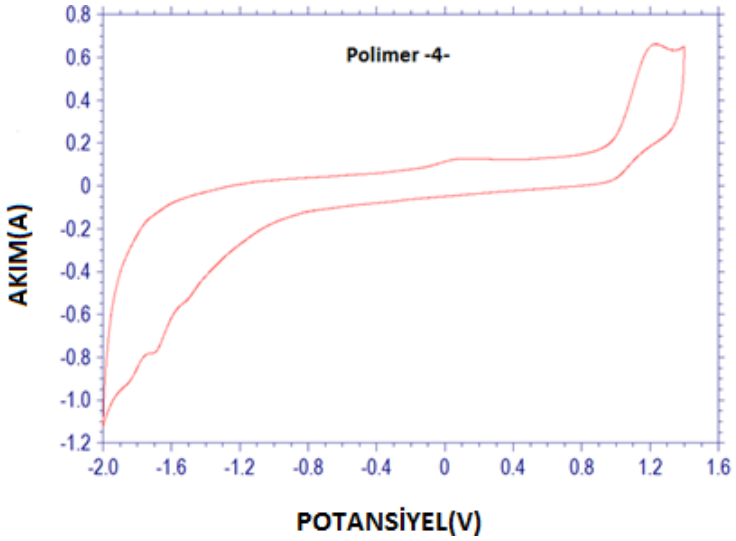
Şekil 4.17 : Polimer-1- döngülü voltagramı



Şekil 4.18 : Polimer-2- döngülü voltagramı



Şekil 4.19 : Polimer-3- döngülü voltagramı



Şekil 4.20 : Polimerler-4- döngülü voltagramı

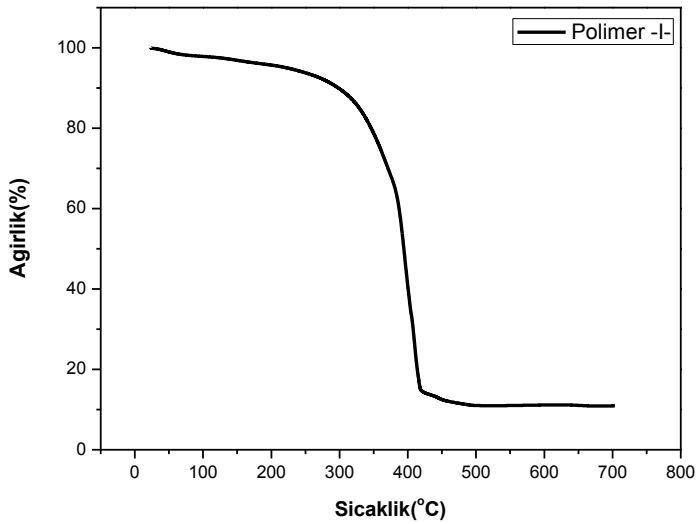
Pt disk elektrot üzerinde kaplanan polimerlerle yapılan CV ölçümlerinden polimerlerin elektronik bant aralıkları **Polimer -1, 2, 3, 4** için sırasıyla 2.5, 2.56, 2.77, 2.31 eV olarak hesaplandı (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1 : Polimerlere ait veriler

	E_{oks} (V)	E_{red} (V)	E_g^e (eV)	UV $_{max}$ λ (nm)	UV $_{onset}$ λ (nm)	$E_g^{opt,\ h}$ (eV)	Φ_F
P -1-	**1.00**	**-1.50**	**2.50**	**334**	**502**	**2.47**	**0.18**
P -2-	**1.03**	**- 1.53**	**2.56**	**383**	**462**	**2.68**	**0.14**
P -3-	**1.20**	**- 1.57**	**2.77**	**295**	**444**	**2.79**	**0.056**
P -4-	**0.98**	**- 1.33**	**2.31**	**394**	**565**	**2.19**	**0.065**

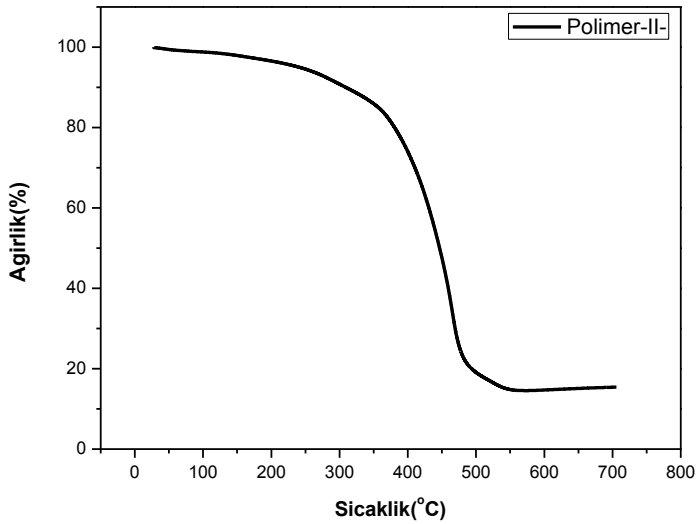
4.7 Polimerlerin TGA (Thermogravimetric Analysis) Ölçümleri

Tüm polimerlerin TGA ölçümleri yapıldı. **Polimer -1-** 300 ^oC'den itibaren bozunmaya başlayarak, 420 ^oC'ye kadar büyük oranda bozunmuştur (Şekil 4.21).



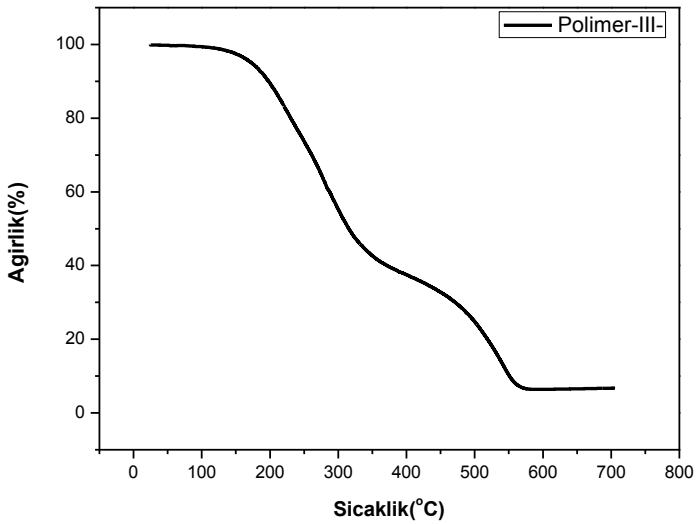
Şekil 4.21 : Polimer -1- TGA diyagramı

Polimer -2- 360 ^{o}C'den itibaren bozunmaya başlayarak, 540 ^{o}C'ye kadar büyük oranda bozunmuştur. Analoğu olan **polimer -1-**'e göre daha kararlıdır (Şekil 4.22).



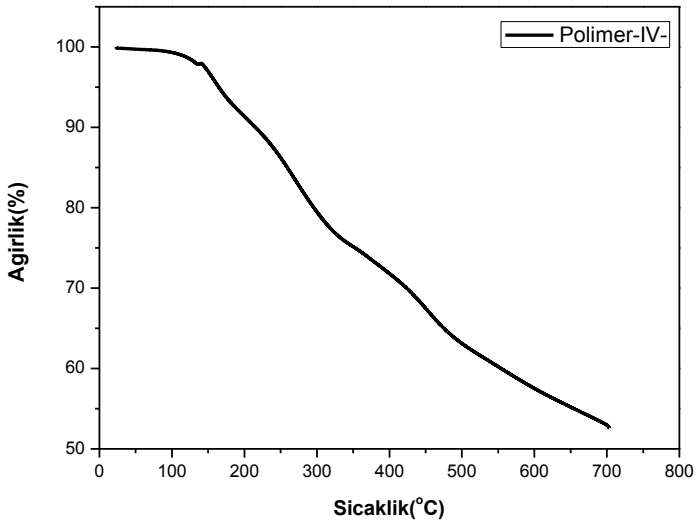
Şekil 4.22 : Polimer -2- TGA diyagramı

Polimer -3- 190^{o}C'den itibaren bozunmaya başlayarak, 570 ^{o}C'ye kadar büyük oranda bozunmuştur. **Polimer -1-** ve **polimer -2-**'ye göre daha düşük sıcaklıklarda bozunmya başlamasına rağmen, daha yüksek sıcaklıklarda kararlı kalmıştır (Şekil 4.23).



Şekil 4. 23 : Polimer -3- TGA diyagramı

Polimer -4- 140 ^{o}C'den itibaren bozunmaya başlayarak, 700 ^{o}C'ye kadar yarısı oranında bozunmuştur. Polimerler arasında en düşük bozunma sıcaklığına sahip olan polimerdir. Ancak 700 ^{o}C'ye kadar ısıtılmasına rağmen neredeyse yarısı oranında bozunma olmuştur. Tüm polimerler arasında yüksek sıcaklıklarda en fazla kararlılık gösteren polimer olmuştur Şekil 4.24).

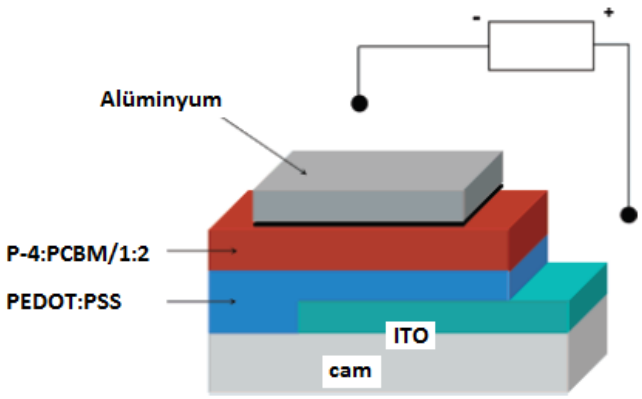


Şekil 4.24 : Polimer -4- TGA diyagramı

4.8 Polimer -4-'ün Bulk Hetorojunction Güneş Pili Çalışması

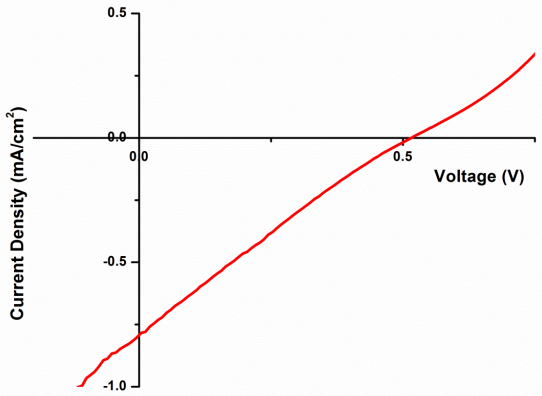
Elde edilen 4 polimer içerisinde, **Polimer -4-** 'ün en düşük bant aralığına sahip olması ve görünür bölgede (yaklaşık olarak 400-700 nm arası) geniş apsorpsiyon yapmasından dolayı, Bulk Hetorojunction Güneş Pil Uygulamsı yapıldı. **Polimer -4-** uygulamada donör (elektron verici) materyal olarak kullanıldı.

Önceden temizlenmiş olan İTO'ya PEDOT:PSS 5000 rpm hızında, 40 nm kalınlıkta kaplandı. **Polimer -4-**'ün kloroformdaki çözünürlüğü, %1.5 oranında çözelti hazırlanmasına izin verdiğinden, **Polimer -4-** ve PCBM [70] (akseptör, elektron alıcı) karışımı (1:2) kloroform da %1.5 lık olacak şekilde hazırlandı. Ardından hazırlanan karışım çözeltisi, PEDOT:PSS kaplanmış İTO üzerine 1500 rpm'de kaplandı. Son olarak, . 0.8nm LiF ve 100nm Al metalleri kaplandı (Şekil 4.25).



Şekil 4. 25 : Polimer -4-'ün Bulk Hetorojunction Güneş Pil Uygulaması

Güneş pilinin güneş similatörü altında, akım-gerilim (I-V) ölçümleri yapıldı Şekil (4.26).



Şekil 4.26 : Akım-gerilim diyagramı

Akım-gerilim diyagramından elde edilen veriler (Çizelge 4.1), ilgili formülde **(41)** yerlerine konularak η (%) (power conversion efficiency: güneş-elektrik % çevirim etkisi) hesaplandı.

Çizelge 4.2 : Güneş piline ait olan veriler

P-4	Voc (V)	Isc (mA/cm^2)	FF	η (%)
1500rpm	0.51	0.81	0.24	0.1

$$\eta = \frac{P\ out}{P\ in} = \frac{Vmp \times Jmp}{P\ in} = \frac{Voc \times Jsc \times FF}{P\ in} \qquad (\mathbf{41})$$

FF (fill factor), güneş pilinin kalitesi ile ilgili bilgi verir. Pilde ışık ile oluşan yük taşıyıcılarının (photogenerated charge) karşıt elektrotlara ulaşan miktarıdır.

Voc (open-circuit voltage), devrede akım sıfır olduğunda pilde ölçülen maksimum gerilimdir. Pilde ölçülen gerilim, donör (elektron verici) materyalin HOMO' su ile akseptör (elektron alıcı) materyalin LUMO' su arasındaki enerji farkına bağlı olarak değişir.

Jsc (short-circuit current density), devrede gerilimin sıfır olduğu anda ölçülen maksimum yük miktarıdır. Devrede oluşan yük miktarı pildeki aktif materyalin yüzey alan büyüklüğüne, kalınlığına ve absorpsiyon özelliğine bağlı olarak değişir (2012, small molecule solar cell, peter and mishra)

Yapılan hesaplamalar sonucunda, pilin η (%) (power-conversion efficiency) değeri 0.1 olarak bulunmuştur. Literatürde yapılan çalışmalarla karşılaştırıldığında, oldukça düşük verim elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

[1] **Roncali, Jean.** (1992). Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications. *Chemical Reviews*, *92*(4), 711-738.

[2] **Mishra, A., Ma, C. Q. and Bauerle, P.** (2009). Functional oligothiophenes: molecular design for multidimensional nanoarchitectures and their applications. *Chem Rev*, *109*(3), 1141-1276.

[3] **Roncali, J.** (2007). Molecular Engineering of the Band Gap of π-Conjugated Systems: Facing Technological Applications. *Macromolecular Rapid Communications*, *28*(17), 1761-1775.

[4] **Skabara, Peter J.** (2009).in *Fused Oligothiophenes*, *Vol. 1* Eds.: I. F. Perepichka and D. F. Perepichka), John Wiley & Sons Ltd., West Sussex, UK, pp. 219-248.

[5] **Aihara, Jun-ichi.** (2005). Aromaticity and stability of furofurans and thienothiophenes. *Journal of Physical Organic Chemistry*, *18*(3), 235-239.

[6] **Nakayama, Juzo, Ishii, Akihiko, Kobayashi, Yasunobu and Hoshino, Masamatsu.** (1988). Generation and characterization of the parent 2-lambda-4-delta-2-thieno[3,4-c]thiophene. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 14), 959-960.

[7] **Wynberg, Hans and Zwanenburg, D. J.** (1967). Thieno[3,4-b]thiophene. The third thiophthene. *Tetrahedron Letters*, *8*(9), 761-764.

[8] **Sotzing, Gregory A. and Lee, Kyunghoon.** (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.

[9] **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.

[10] **Rutherford, Denise R., Stille, J. K., Elliott, C. Michael and Reichert, Veronica R.** (1992). Poly(2,5-ethynylenethiophenediylethynylenes), related heteroaromatic analogs, and poly(thieno[3,2-b]thiophenes): synthesis and thermal and electrical properties. *Macromolecules*, *25*(9), 2294-2306.

[11] **Otsubo, Tetsuo, Kono, Yasuhiro, Hozo, Norio, Miyamoto, Hisakazu, Aso, Yoshio, Ogura, Fumio, Tanaka, Takanori and Sawada, Masami.** (1993). Syntheses, Structures, and Properties of 2,3,6,7-Tetrathiabenzo(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.

[12] **Taliani, C., Zamboni, R., Danieli, R., Ostoja, P., Porzio, W., Lazzaroni, R. and Bredas, J. L.** (1989). Influence of molecular architecture on electronic and transport properties in sulfur-containing heterocyclic conducting polymers. *Physica Scripta*, *40*(6), 781-785.

[13] **Zhang, Xinnan, Köhler, Markus and Matzger, Adam J.** (2004). Alkyl-Substituted Thieno[3,2-b]thiophene Polymers and Their Dimeric Subunits. *Macromolecules*, *37*(17), 6306-6315.

[14] **Turbiez, M., Frere, P., Leriche, P., Mercier, N. and Roncali, J.** (2005). Poly(3,6-dimethoxy-thieno[3,2-b]thiophene): a possible alternative to poly(3,4-ethylenedioxythiophene)(PEDOT). *Chem Commun (Camb)*, 9), 1161-1163.

[15] **Ozturk, Turan, Ertas, Erdal and Mert, Olcay.** (2005). Dithienothiophenes. *Tetrahedron*, *61*(47), 11055-11077.

[16] **De Jong, Feike and Janssen, Matthijs J.** (1971). Synthesis of dithienothiophenes. *The Journal of Organic Chemistry*, *36*(14), 1998-2000.

[17] **Ertas, Erdal and Ozturk, Turan.** (2004). A new reaction of P4S10 and Lawesson's reagent; a new method for the synthesis of dithieno[3,2-b;2',3'-d]thiophenes. *Tetrahedron Letters*, *45*(17), 3405-3407.

[18] **de Jong, Robertus L. P. and Brandsma, Lambert.** (1983). Synthesis of condensed bicyclic thiophene derivatives from diyne systems. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 19), 1056.

[19] **Iosip, M. D., Destri, S., Pasini, M., Porzio, W., Pernstich, K. P. and Batlogg, B.** (2004). New dithieno[3,2-b:2′,3′-d]thiophene oligomers as promising materials for organic field-effect transistor applications. *Synthetic Metals*, *146*(3), 251-257.

[20] **Porzio, W., Destri, S., Pasini, M., Bolognesi, A., Angiulli, A., Di Gianvincenzo, P., Natali, D., Sampietro, M., Caironi, M., Fumagalli, L., Ferrari, S., Peron, E. and Perissinotti, F.** (2006). Oligo- and polymeric FET devices: Thiophene-based active materials and their interaction with different gate dielectrics. *Materials Science and Engineering: C*, *26*(5-7), 996-1001.

[21] **Sun, Y. M, Ma, Y. Q, Liu, Y. Q, Lin, Y. Y, Wang, Z. Y, Wang, Y., Di, C. A, Xiao, K., Chen, X. M, Qiu, W. F, Zhang, B., Yu, G., Hu, W. P and Zhu, D. B.** (2006). High-Performance and Stable Organic Thin-Film Transistors Based on Fused Thiophenes. *Advanced Functional Materials*, *16*(3), 426-432.

[22] **Kim, Oh-Kil, Lee, Kwang-Sup, Woo, Han Young, Kim, Kie-Soo, He, Guang S., Swiatkiewicz, Jacek and Prasad, Paras N.** (2000). New Class of Two-Photon-Absorbing Chromophores Based on Dithienothiophene. *Chemistry of Materials*, *12*(2), 284-286.

[23] **Kim, O. K. and Lehn, J. M.** (1996). Solvatochromism of non-linear optical chromophores containing the dithienothiophene group in donor-acceptor molecules. *Chemical Physics Letters*, *255*(1-3), 147-150.

[24] **Kim, Oh-Kil, Woo, Han Young, Kim, Jai-Kyoung, Heuer, William B., Lee, Kwang-Sup and Kim, Chung-Yup.** (2002). Bipolar behavior revealed by D-π-D chromophores bearing dithienothiophene (DTT) as π-center in redox- and LE properties. *Chemical Physics Letters*, *364*(5-6), 432-437.

[25] **Ortiz, R. P., Ruiz Delgado, M. C., Casado, J., Hernandez, V., Kim, O. K., Woo, H. Y. and Lopez Navarrete, J. T.** (2004). Electronic modulation of dithienothiophene (DTT) as pi-center of D-pi-D chromophores on optical and redox properties: analysis by UV-Vis-NIR and Raman spectroscopies combined with electrochemistry and quantum chemical DFT calculations. *J Am Chem Soc*, *126*(41), 13363-13376.

[26] **Barbarella, Giovanna, Favaretto, Laura, Zambianchi, Massimo, Pudova, Olga, Arbizzani, Catia, Bongini, Alessandro and Mastragostino, Marina.** (1998). From easily oxidized to easily reduced thiophene-based materials. *Advanced Materials*, *10*(7), 551-554.

[27] **Bongini, A., Barbarella, G., Favaretto, L., Sotgiu, G., Zambianchi, M. and Casarini, D.** (2002). Conformational profile, energy barriers and optical properties of quinquethiophene-S,S-dioxides. *Tetrahedron*, *58*(51), 10151-10158.

[28] **Manceau, Matthieu, Bundgaard, Eva, Carlé, Jon E., Hagemann, Ole, Helgesen, Martin, Søndergaard, Roar, Jørgensen, Mikkel and Krebs, Frederik C.** (2011). Photochemical stability of π-conjugated polymers for polymer solar cells: a rule of thumb. *Journal of Materials Chemistry*, *21*(12), 4132.

[29] **Roncali, Jean.** (1997). Synthetic Principles for Bandgap Control in Linear π-Conjugated Systems. *Chemical Reviews*, *97*(1), 173-206.

[30] **Bredas, Jean Luc and Street, G. Bryan.** (1985). Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. *Accounts of Chemical Research*, *18*(10), 309-315.

[31] **Roncali, Jean, Thobie-Gautier, Christine, Elandaloussi, El Hadj and Fr****re, Pierre.** (1994). Control of the bandgap of conducting polymers by rigidification of the ?-conjugated system. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 19), 2249.

[32] **Blanchard, Philippe, Brisset, Hugues, Illien, Bertrand, Riou, Amédée and Roncali, Jean.** (1997). Bridged Dithienylethylenes as Precursors of Small Bandgap Electrogenerated Conjugated Polymers. *The Journal of Organic Chemistry*, *62*(8), 2401-2408.

[33] **Roncali, Jean and Thobie-Gautier, Christine.** (1994). An efficient strategy towards small bandgap polymers: The rigidification of the ?-conjugated system. *Advanced Materials*, *6*(11), 846-848.

[34] **Blanchard, Philippe, Brisset, Hugues, Riou, Amédée, Hierle, Rolland and Roncali, Jean.** (1998). Bridged 1,6-Dithienylhexa-1,3,5-trienes as Highly Photoluminescent and Stable Thiophene-Based π-Conjugated Systems. *The Journal of Organic Chemistry*, *63*(23), 8310-8319.

[35] **Waltman, Robert J., Bargon, Joachim and Diaz, A. F.** (1983). Electrochemical studies of some conducting polythiophene films. *The Journal of Physical Chemistry*, *87*(8), 1459-1463.

[36] **Havinga, E. E., Hoeve, W. and Wynberg, H.** (1992). A new class of small band gap organic polymer conductors. *Polymer Bulletin*, *29*(1-2), 119-126.

[37] **Havinga, E. E., ten Hoeve, W. and Wynberg, H.** (1993). Alternate donor-acceptor small-band-gap semiconducting polymers; Polysquaraines and polycroconaines. *Synthetic Metals*, *55*(1), 299-306.

[38] **Karikomi, Michinori, Kitamura, Chitoshi, Tanaka, Shoji and Yamashita, Yoshiro.** (1995). New Narrow-Bandgap Polymer Composed of Benzobis(1,2,5-thiadiazole) and Thiophenes. *Journal of the American Chemical Society*, *117*(25), 6791-6792.

[39] **Tanaka, S. and Yamashita, Y.** (1993). Synthesis of a narrow band gap heterocyclic polymer: Poly-4,6-di(2-thienyl)thieno[3,4-c][1,2,5]thiadiazole. *Synthetic Metals*, *55*(2-3), 1251-1254.

[40] **Michael, A.** (1893). *J. Prakt. Chem.*, *48*(94–95.

[41] **Huisgen, Rolf, Szeimies, Günter and Möbius, Leander.** (1967). 1.3-Dipolare Cycloadditionen, XXXII. Kinetik der Additionen organischer Azide an CC-Mehrfachbindungen. *Chemische Berichte*, *100*(8), 2494-2507.

[42] **Huisgen, Rolf.** (1963). 1.3-Dipolare Cycloadditionen Rückschau und Ausblick. *Angewandte Chemie*, *75*(13), 604-637.

[43] **Himo, F., Lovell, T., Hilgraf, R., Rostovtsev, V. V., Noodleman, L., Sharpless, K. B. and Fokin, V. V.** (2005). Copper(I)-catalyzed synthesis of azoles. DFT study predicts unprecedented reactivity and intermediates. *J Am Chem Soc*, *127*(1), 210-216.

[44] **Rostovtsev, Vsevolod V., Green, Luke G., Fokin, Valery V. and Sharpless, K. Barry.** (2002). A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective "Ligation" of Azides and Terminal Alkynes. *Angewandte Chemie*, *114*(14), 2708-2711.

[45] **Tornøe, Christian W., Christensen, Caspar and Meldal, Morten.** (2002). Peptidotriazoles on Solid Phase: [1,2,3]-Triazoles by Regiospecific Copper(I)-Catalyzed 1,3-Dipolar Cycloadditions of Terminal Alkynes to Azides. *The Journal of Organic Chemistry*, *67*(9), 3057-3064.

[46] **Hua, Yuran and Flood, Amar H.** (2010). Click chemistry generates privileged CH hydrogen-bonding triazoles: the latest addition to anion supramolecular chemistry. *Chemical Society Reviews*, *39*(4), 1262.

[47] **Meldal, M. and Tornoe, C. W.** (2008). Cu-catalyzed azide-alkyne cycloaddition. *Chem Rev*, *108*(8), 2952-3015.

[48] **Hein, J. E. and Fokin, V. V.** (2010). Copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition (CuAAC) and beyond: new reactivity of copper(I) acetylides. *Chem Soc Rev*, *39*(4), 1302-1315.

[49] **Tome, A. C.** (2004). Thieme, Stuttgart.

[50] **Juríček, Michal, Felici, Marco, Contreras-Carballada, Pablo, Lauko, Ján, Bou, Sandra Rodríguez, Kouwer, Paul H. J., Brouwer, Albert M. and Rowan, Alan E.** (2011). Triazole–pyridine ligands: a novel approach to chromophoric iridium arrays. *Journal of Materials Chemistry*, *21*(7), 2104.

[51] **Zornik, D., Meudtner, R. M., El Malah, T., Thiele, C. M. and Hecht, S.** (2011). Designing structural motifs for clickamers: exploiting the 1,2,3-triazole moiety to generate conformationally restricted molecular architectures. *Chemistry*, *17*(5), 1473-1484.

[52] **Ostermeier, M., Berlin, M. A., Meudtner, R. M., Demeshko, S., Meyer, F., Limberg, C. and Hecht, S.** (2010). Complexes of click-derived bistriazolylpyridines: remarkable electronic influence of remote substituents on thermodynamic stability as well as electronic and magnetic properties. *Chemistry*, *16*(33), 10202-10213.

[53] **Zoon, P. D., van Stokkum, I. H., Parent, M., Mongin, O., Blanchard-Desce, M. and Brouwer, A. M.** (2010). Fast photo-processes in triazole-based push-pull systems. *Phys Chem Chem Phys*, *12*(11), 2706-2715.

[54] **Juricek, M., Kouwer, P. H., Rehak, J., Sly, J. and Rowan, A. E.** (2009). A novel modular approach to triazole-functionalized phthalocyanines using click chemistry. *J Org Chem*, *74*(1), 21-25.

[55] **Karim, Md Anwarul, Cho, Young-Rae, Park, Jin Su, Ryu, Tae In, Lee, Myung Jin, Song, Myungkwan, Jin, Sung-Ho, Lee, Jae Wook and Gal, Yeong-Soon.** (2008). Comparison of Three Different Click Reaction Methods for the Synthesis of Fluorene-Based Polymers and Performance in Quasi-Solid-State DSSCs. *Macromolecular Chemistry and Physics*, *209*(19), 1967-1975.

[56] **Jarowski, P. D., Wu, Y. L., Schweizer, W. B. and Diederich, F.** (2008). 1,2,3-triazoles as conjugative pi-linkers in push-pull chromophores: importance of substituent positioning on intramolecular charge-transfer. *Org Lett*, *10*(15), 3347-3350.

[57] **Li, Y. and Flood, A. H.** (2008). Strong, size-selective, and electronically tunable C-H...halide binding with steric control over aggregation from synthetically modular, shape-persistent [34]triazolophanes. *J Am Chem Soc*, *130*(36), 12111-12122.

[58] **Meudtner, R. M. and Hecht, S.** (2008). Helicity inversion in responsive foldamers induced by achiral halide ion guests. *Angew Chem Int Ed Engl*, *47*(26), 4926-4930.

[59] **Juwarker, H., Lenhardt, J. M., Pham, D. M. and Craig, S. L.** (2008). 1,2,3-Triazole CH...Cl(-) contacts guide anion binding and concomitant folding in 1,4-diaryl triazole oligomers. *Angew Chem Int Ed Engl*, *47*(20), 3740-3743.

[60] **Schweinfurth, D., Hardcastle, K. I. and Bunz, U. H.** (2008). 1,3-Dipolar cycloaddition of alkynes to azides. Construction of operationally functional metal responsive fluorophores. *Chem Commun (Camb)*, 19), 2203-2205.

[61] **Meudtner, Robert M. and Hecht, Stefan.** (2008). Responsive Backbones Based on Alternating Triazole-Pyridine/Benzene Copolymers: From Helically Folding Polymers to Metallosupramolecularly Crosslinked Gels. *Macromolecular Rapid Communications*, *29*(4), 347-351.

[62] **Li, Y. and Flood, A. H.** (2008). Pure C-H hydrogen bonding to chloride ions: a preorganized and rigid macrocyclic receptor. *Angew Chem Int Ed Engl*, *47*(14), 2649-2652.

[63] **Meudtner, R. M., Ostermeier, M., Goddard, R., Limberg, C. and Hecht, S.** (2007). Multifunctional "clickates" as versatile extended heteroaromatic building blocks: efficient synthesis via click chemistry, conformational preferences, and metal coordination. *Chemistry*, *13*(35), 9834-9840.

[64] **Shi, Jing, Liu, Lei, He, Jing, Meng, Xiangming and Guo, Qingxiang.** (2007). Facile Derivatization of Pyridyloxazole-type Fluorophore via Click Chemistry. *Chemistry Letters*, *36*(9), 1142-1143.

[65] **Bakbak, Selma, Leech, Peter J., Carson, Bradley E., Saxena, Shubham, King, William P. and Bunz, Uwe H. F.** (2006). 1,3-Dipolar Cycloaddition for the Generation of Nanostructured Semiconductors by Heated Probe Tips. *Macromolecules*, *39*(20), 6793-6795.

[66] **van Steenis, D. J., David, O. R., van Strijdonck, G. P., van Maarseveen, J. H. and Reek, J. N.** (2005). Click-chemistry as an efficient synthetic tool for the preparation of novel conjugated polymers. *Chem Commun (Camb)*, 34), 4333-4335.

[67] **Parent, M., Mongin, O., Kamada, K., Katan, C. and Blanchard-Desce, M.** (2005). New chromophores from click chemistry for two-photon absorption and tuneable photoluminescence. *Chem Commun (Camb)*, 15), 2029-2031.

[68] **Zhou, Z. and Fahrni, C. J.** (2004). A fluorogenic probe for the copper(I)-catalyzed azide-alkyne ligation reaction: modulation of the fluorescence emission via 3(n,pi)-1(pi,pi) inversion. *J Am Chem Soc*, *126*(29), 8862-8863.

[69] **Liang, Xifu, Andersen, Jacob, Madsen, Ulf and Björkling, Fredrik.** (2005). Rapid Synthesis of Aryl Azides from Aryl Halides under Mild Conditions. *Synlett*, 14), 2209-2213.

[70] **Potratz, S., Mishra, A. and Bauerle, P.** (2012). Thiophene-based donor-acceptor co-oligomers by copper-catalyzed 1,3-dipolar cycloaddition. *Beilstein J Org Chem*, *8*(683-692.

[71] **Zanirato, P. and Cerini, S.** (2005). On the utility of the azido transfer protocol: synthesis of 2- and 5-azido N-methylimidazoles, 1,3-thiazoles and N-methylpyrazole and their conversion to triazole-azole bisheteroaryls. *Org Biomol Chem*, *3*(8), 1508-1513.

[72] **Feldman, A. K., Colasson, B. and Fokin, V. V.** (2004). One-pot synthesis of 1,4-disubstituted 1,2,3-triazoles from in situ generated azides. *Org Lett*, *6*(22), 3897-3899.

[73] **Kacprzak, Karol.** (2005). Efficient One-Pot Synthesis of 1,2,3-Triazoles from Benzyl and Alkyl Halides. *Synlett*, 6), 0943-0946.

[74] **Chittaboina, Srinivas, Xie, Fang and Wang, Qian.** (2005). One-pot synthesis of triazole-linked glycoconjugates. *Tetrahedron Letters*, *46*(13), 2331-2336.

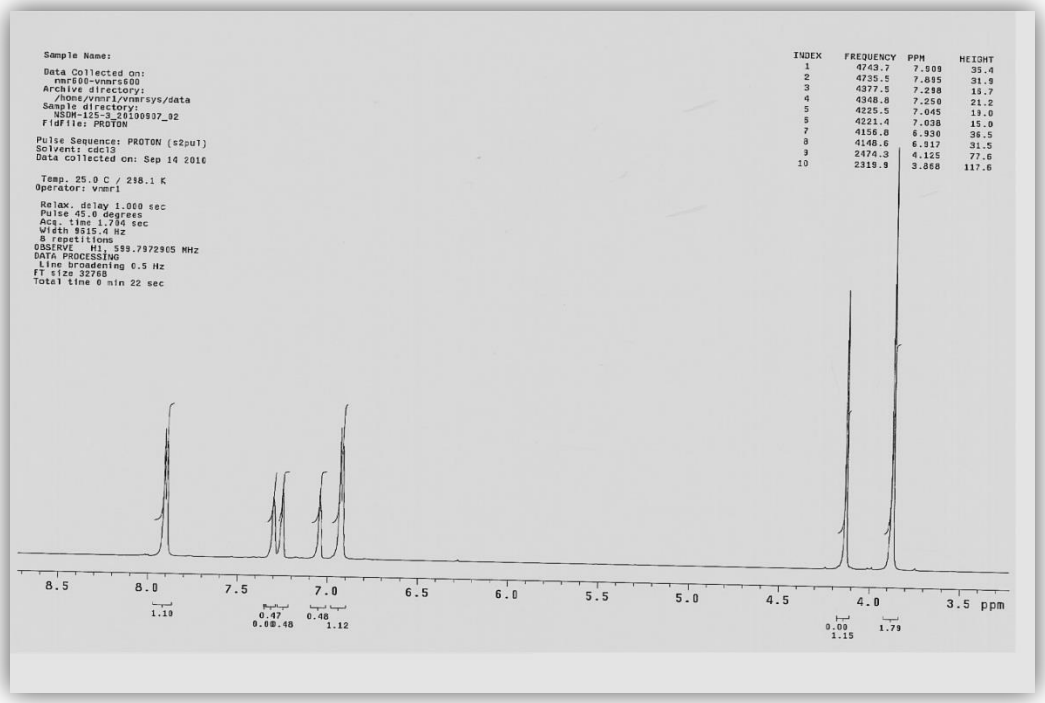
[75] **Gunes, S., Neugebauer, H. and Sariciftci, N. S.** (2007). Conjugated polymer-based organic solar cells. *Chem Rev*, *107*(4), 1324-1338.

[76] **Grimsdale, A. C., Chan, K. L., Martin, R. E., Jokisz, P. G. and Holmes, A. B.** (2009). Synthesis of light-emitting conjugated polymers for applications in electroluminescent devices. *Chem Rev*, *109*(3), 897-1091

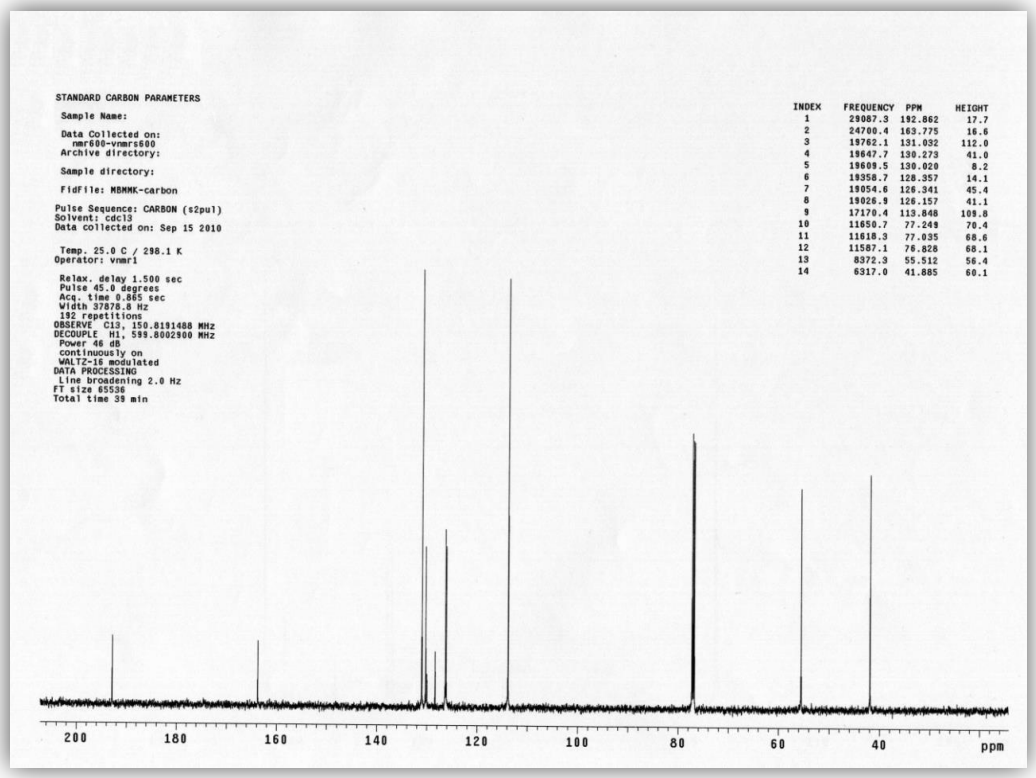
[77] **Araki, K., Endo, H., Masuda, G. and Ogawa, T.** (2004). Bridging nanogap electrodes by in situ electropolymerization of a bis(terthiophenylphenanthroline)ruthenium complex. *Chemistry*, *10*(13), 3331-3340.

EKLER

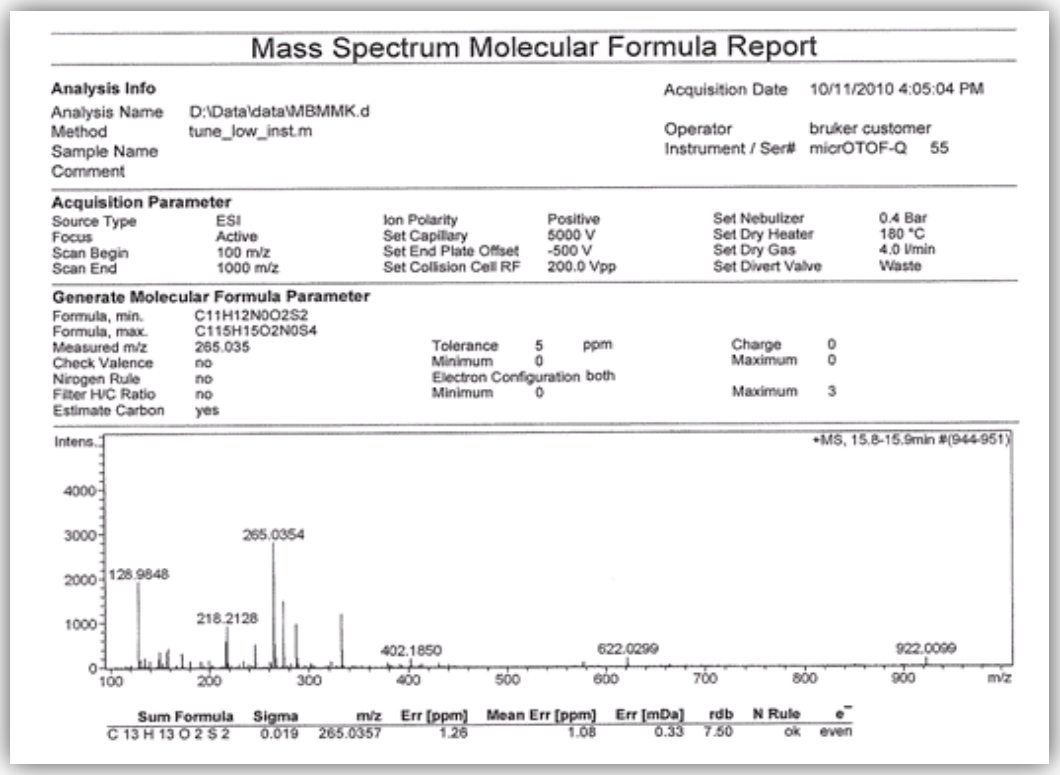
EK A.1 : Karakterizasyon verileri.



Şekil A.1 : 18 ^{1}H-NMR.



Şekil A.2 : 18 ^{13}C-NMR.



Mass Spectrum Molecular Formula Report

Analysis Info

Analysis Name	D:\Data\data\MBMMK.d	Acquisition Date	10/11/2010 4:05:04 PM
Method	tune_low_inst.m	Operator	bruker customer
Sample Name		Instrument / Ser#	micrOTOF-Q 55
Comment			

Acquisition Parameter

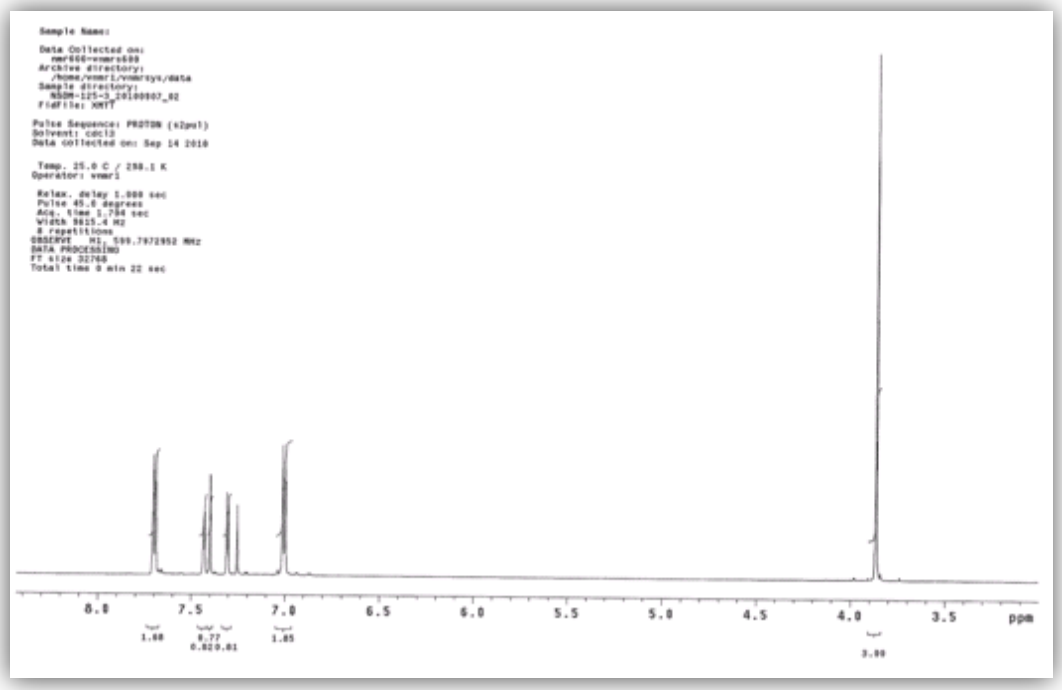
Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.4 Bar
Focus	Active	Set Capillary	5000 V	Set Dry Heater	180 °C
Scan Begin	100 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	1000 m/z	Set Collision Cell RF	200.0 Vpp	Set Divert Valve	Waste

Generate Molecular Formula Parameter

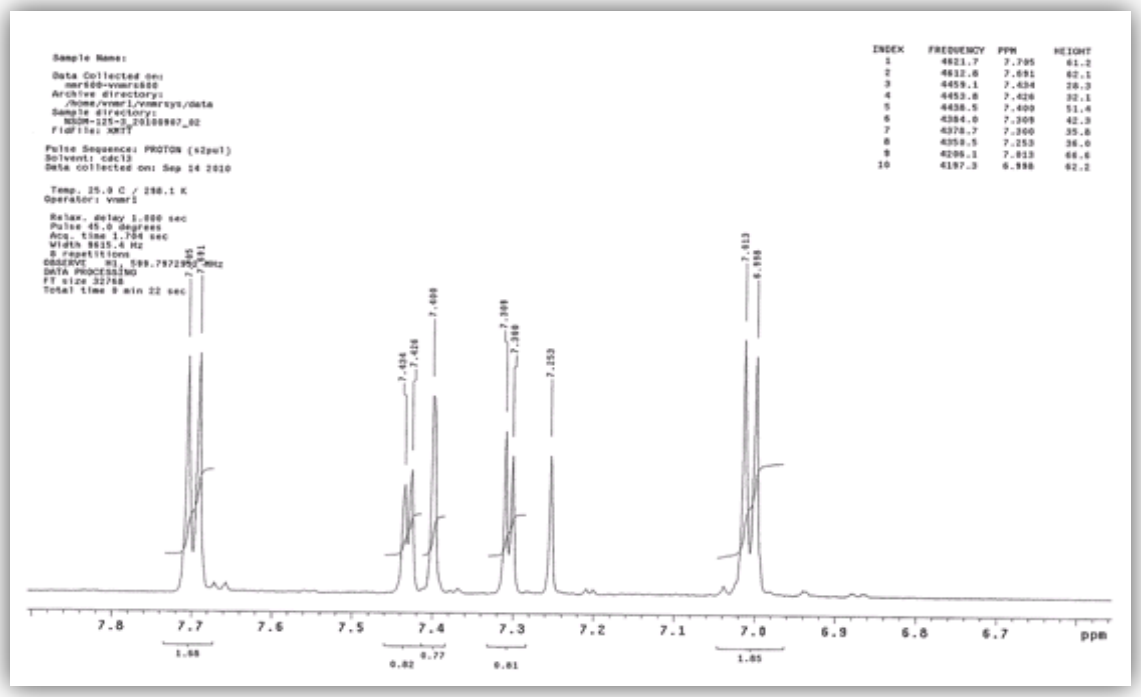
Formula, min.	C11H12N0O2S2						
Formula, max.	C115H15O2N0S4						
Measured m/z	265.035	Tolerance	5	ppm	Charge	0	
Check Valence	no	Minimum	0		Maximum	0	
Nirogen Rule	no	Electron Configuration	both				
Filter H/C Ratio	no	Minimum	0		Maximum	3	
Estimate Carbon	yes						

Sum Formula	Sigma	m/z	Err [ppm]	Mean Err [ppm]	Err [mDa]	rdb	N Rule	e⁻
C 13 H 13 O 2 S 2	0.019	265.0357	1.26	1.08	0.33	7.50	ok	even

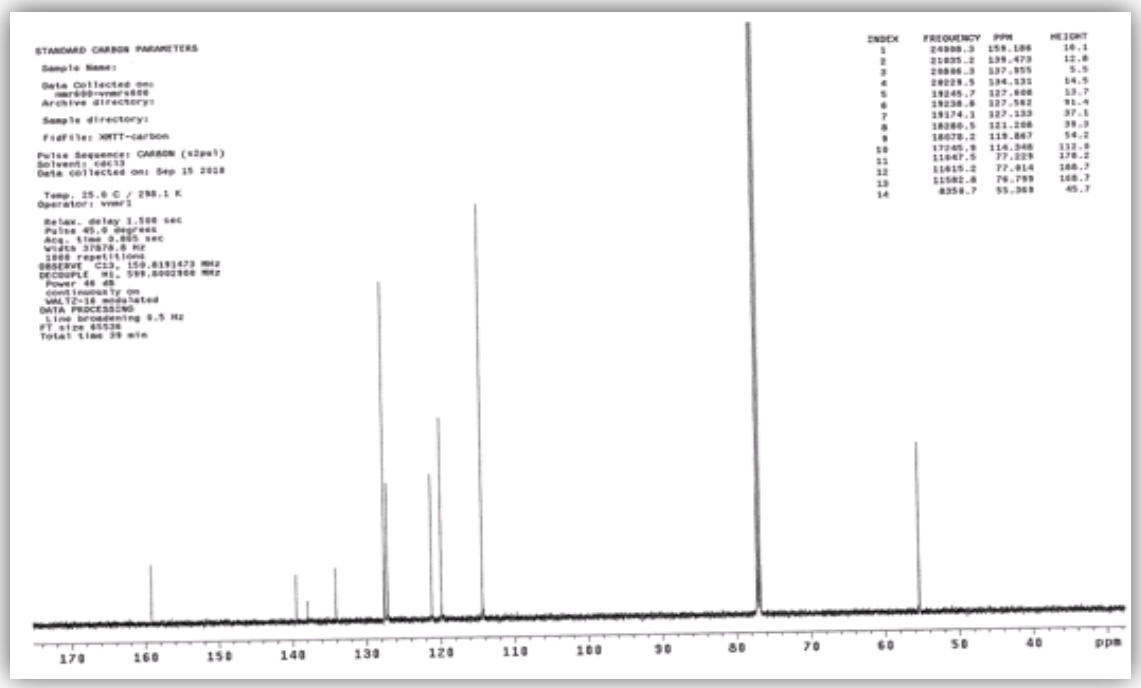
Şekil A.3 : 18 HRMS



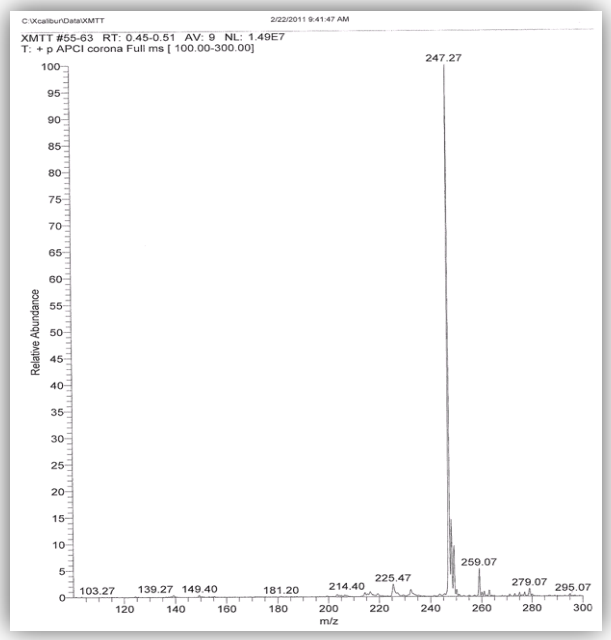
Şekil A.4 : 19 ^{1}H-NMR-1.



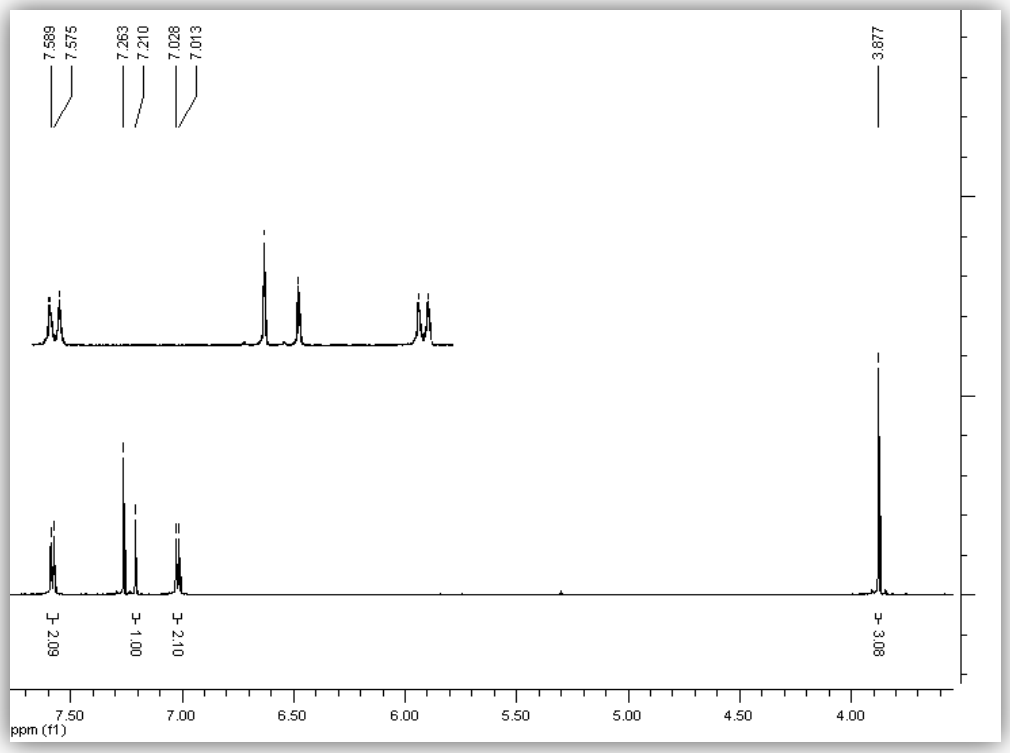
Şekil A.5 : 19 ^{1}H-NMR-2



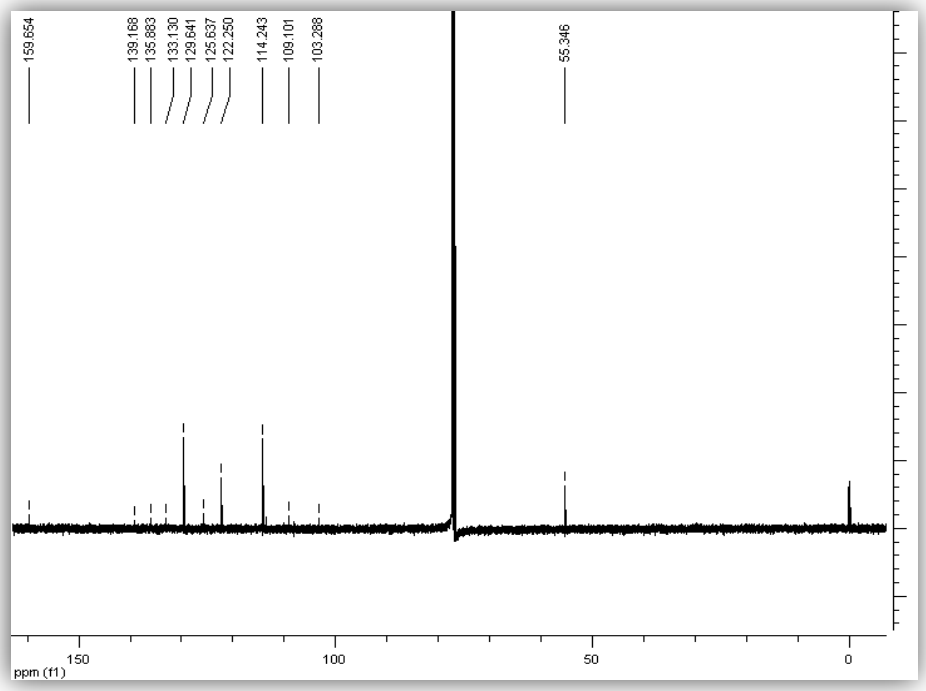
Şekil A.6 : 19 ^{13}C-NMR.



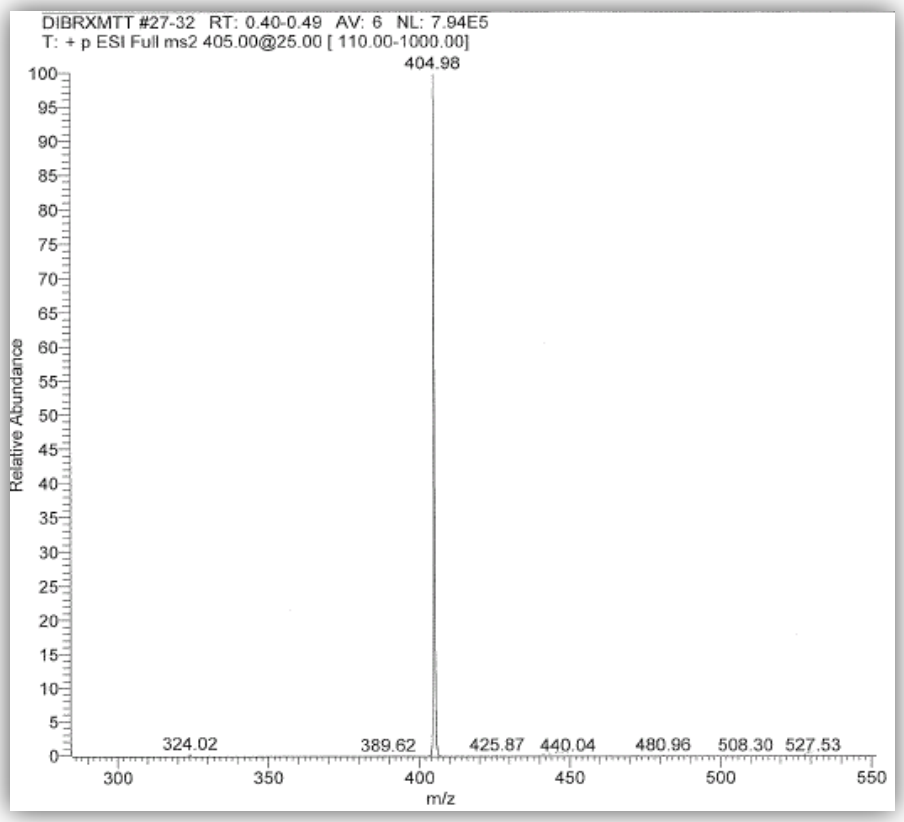
Şekil A.7 : 19 MS.



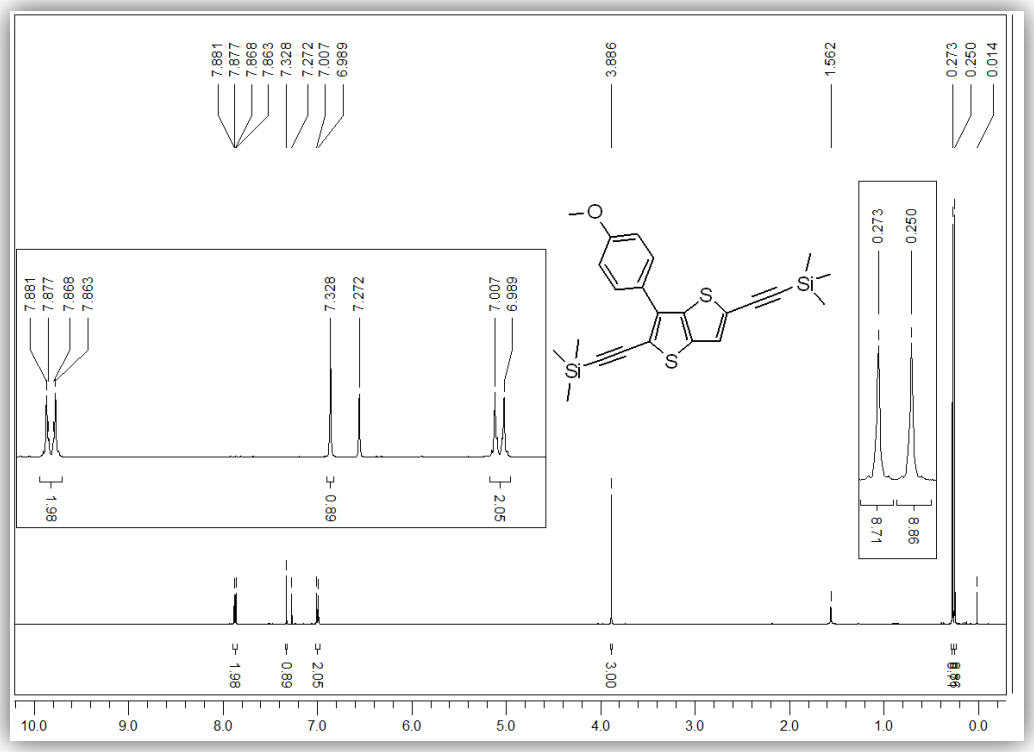
Şekil A.8 : 20 ^{1}H-NMR.



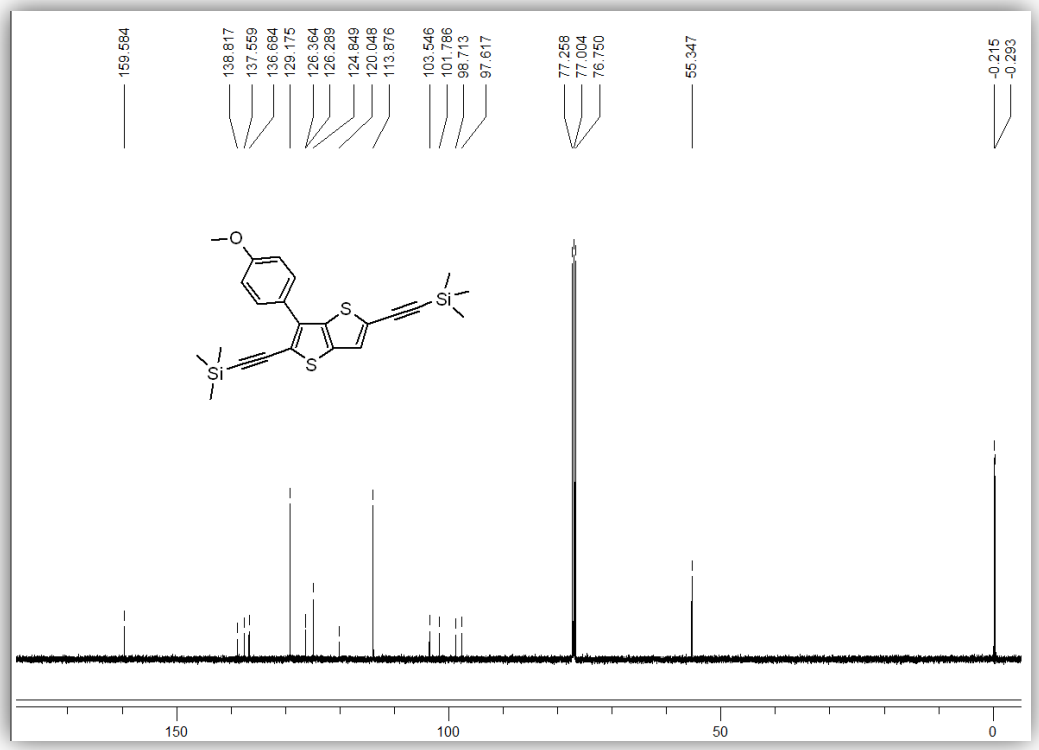
Şekil A.9 : 20 ^{13}C-NMR.



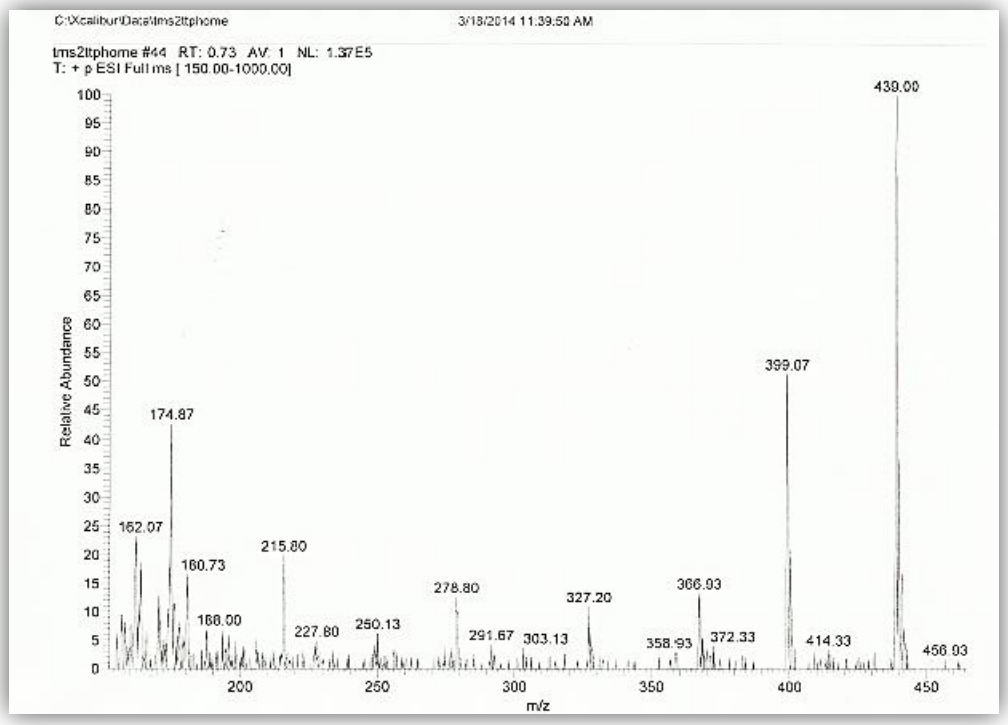
Şekil A.10 : 20 MS.



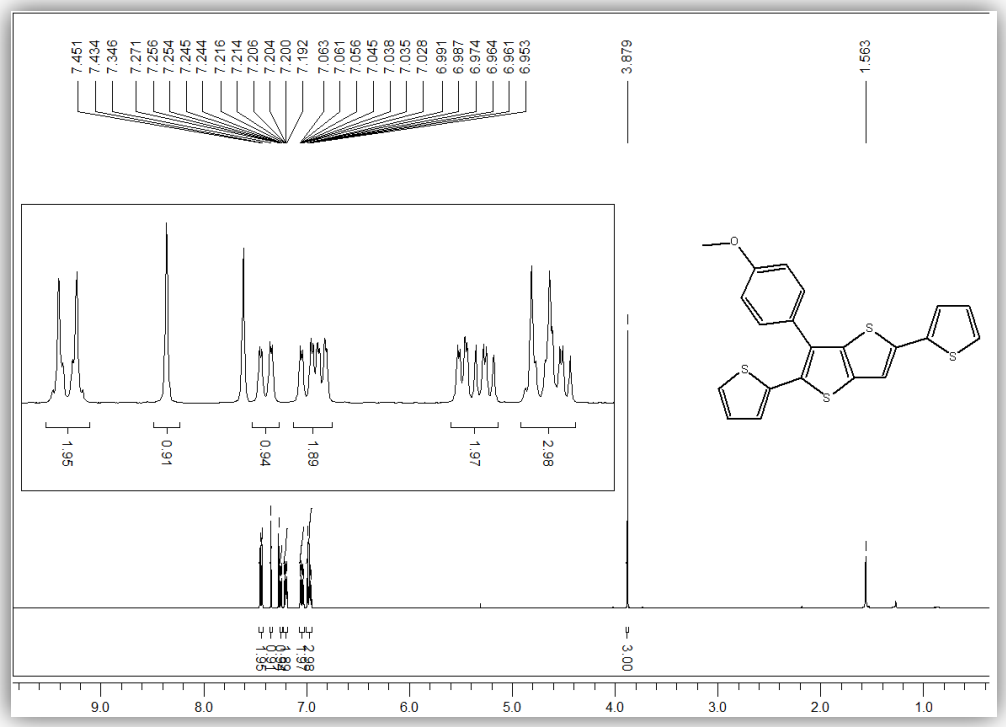
Şekil A.11 : 22 ^{1}H-NMR



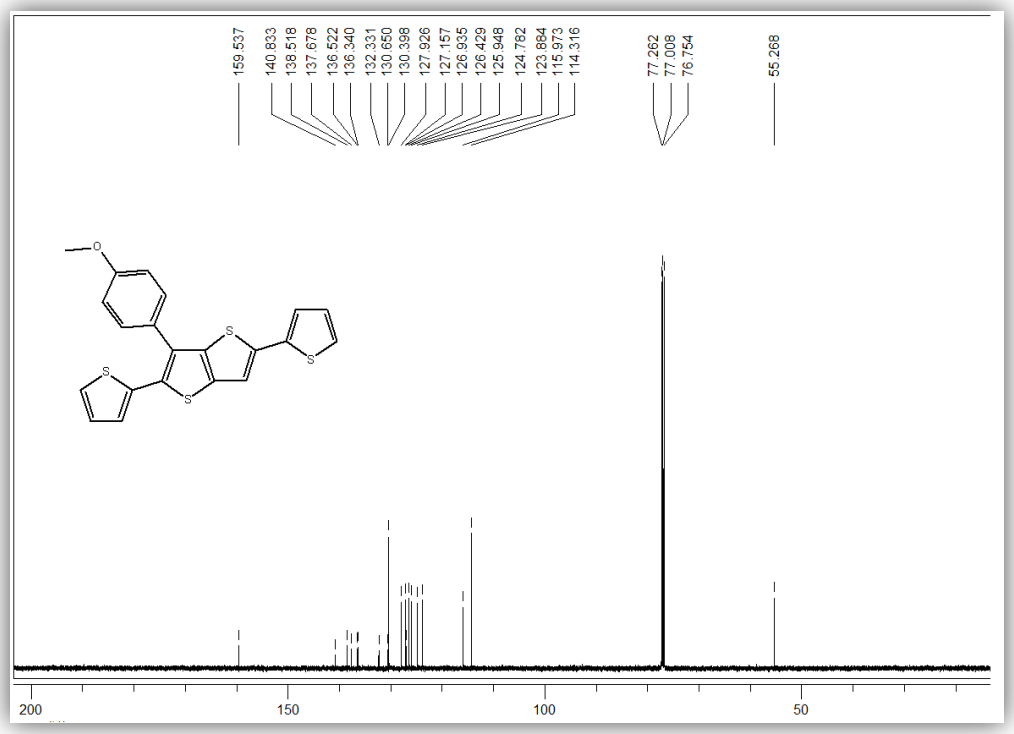
Şekil A.12 : 22 ^{13}C-NMR



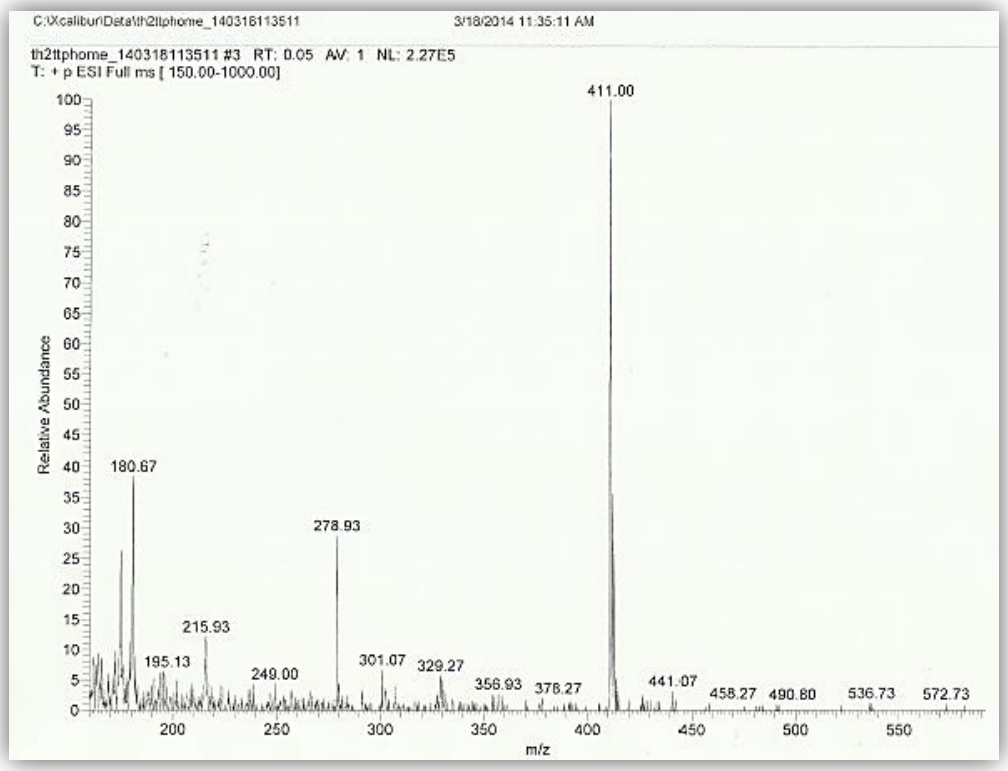
Şekil A.13 : 22 MS



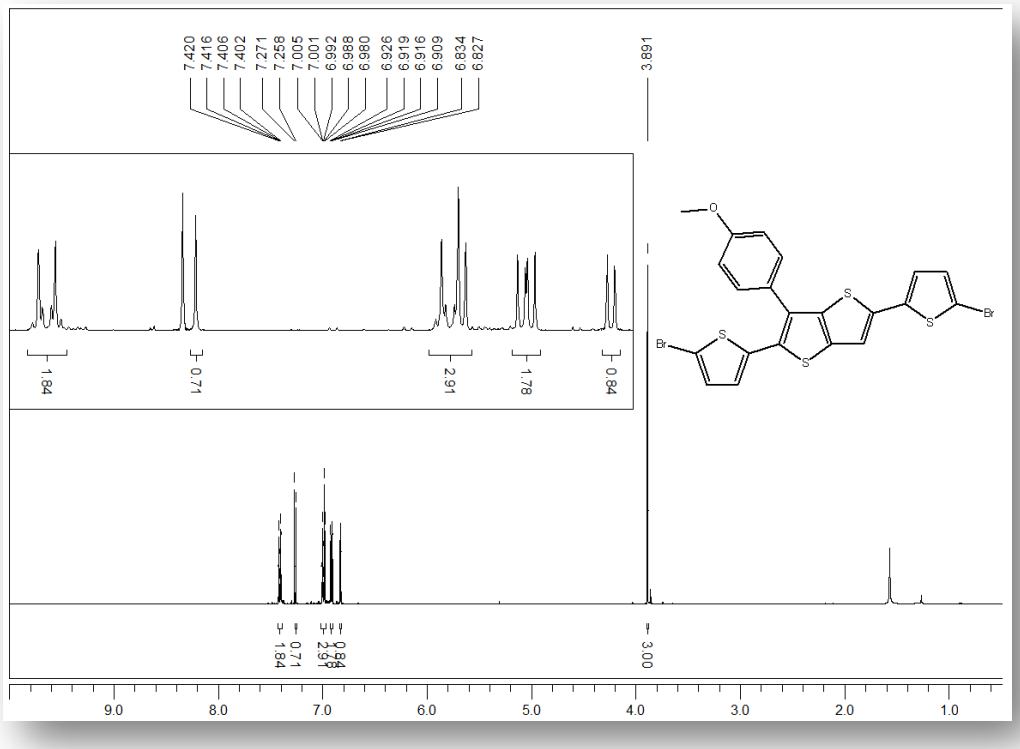
Şekil A.14 : 24 ^{1}H-NMR



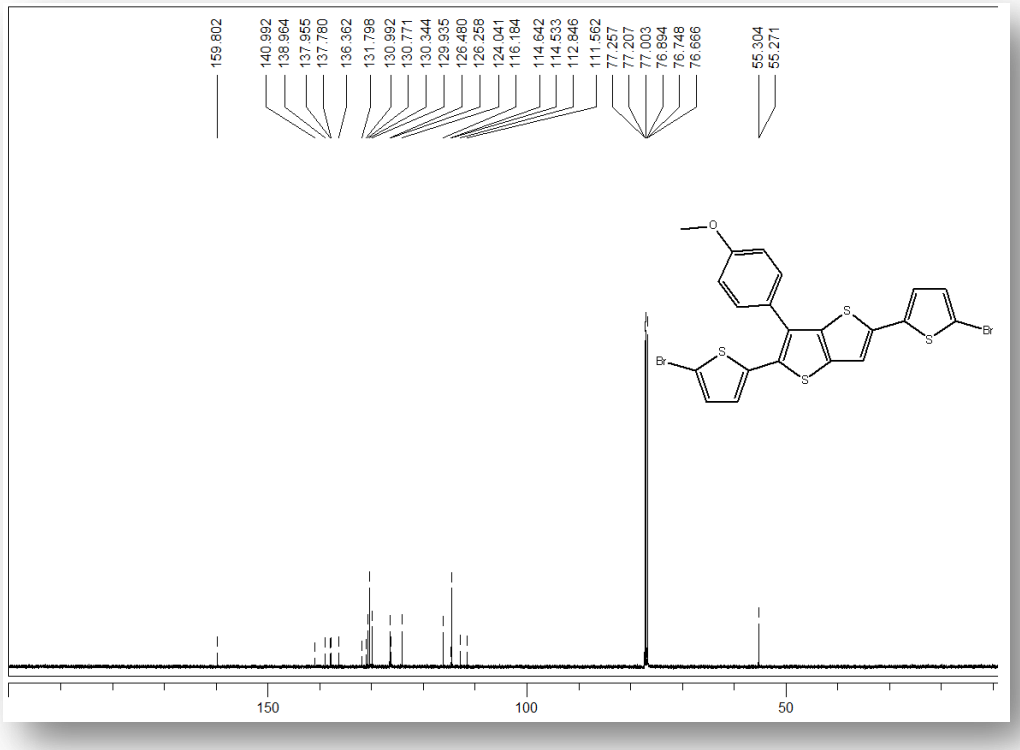
Şekil A.15 : 24 ^{13}C-NMR



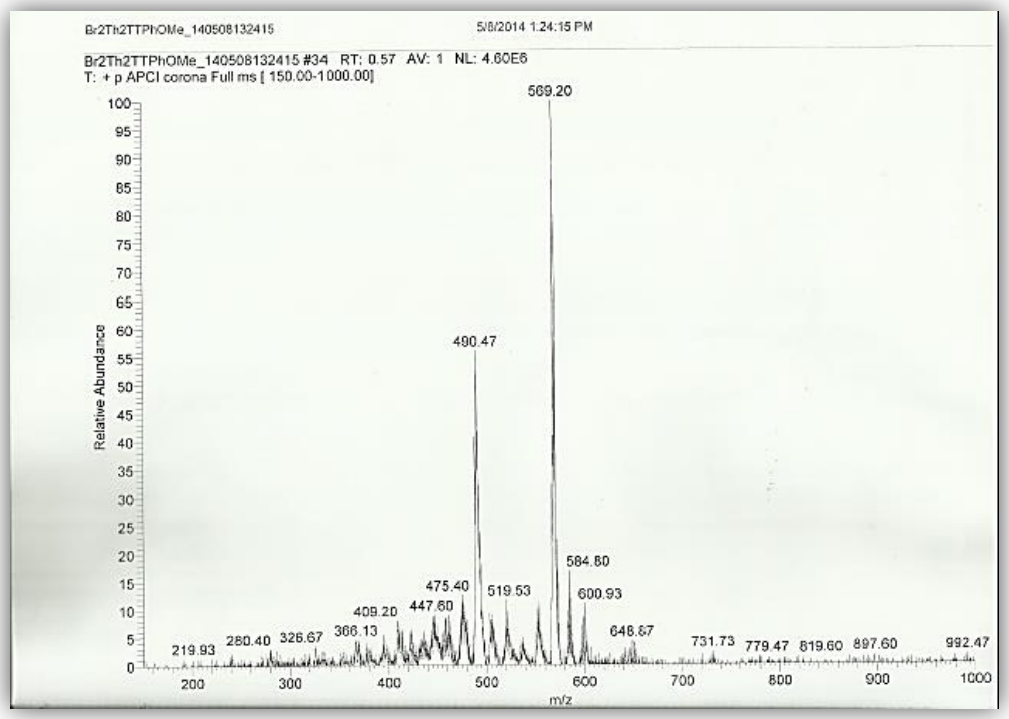
Şekil A.16 : 24 MS



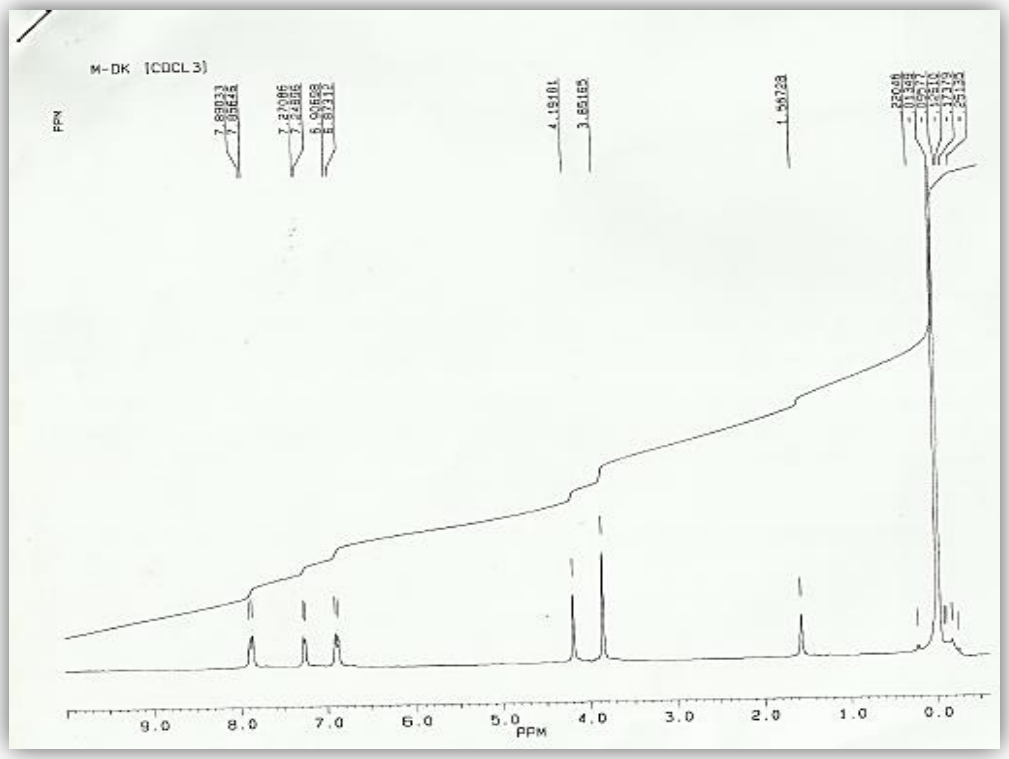
Şekil A.17 : 25 ^{1}H-NMR



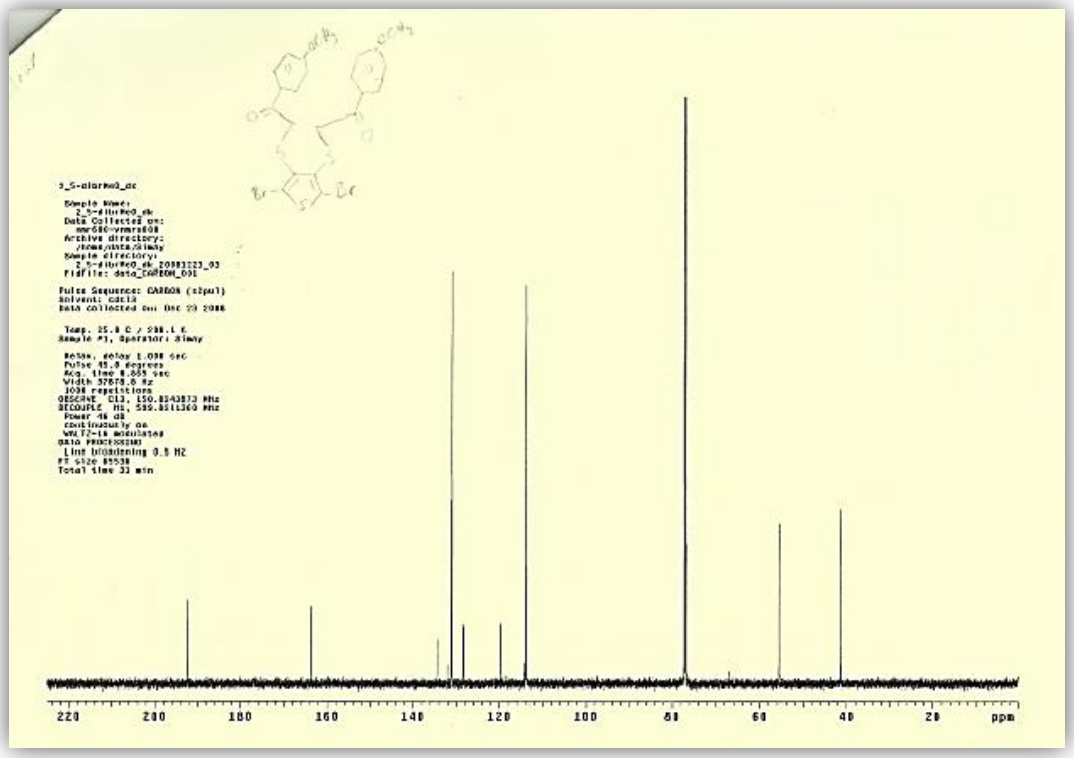
Şekil A.18 : 25 ^{13}C-NMR



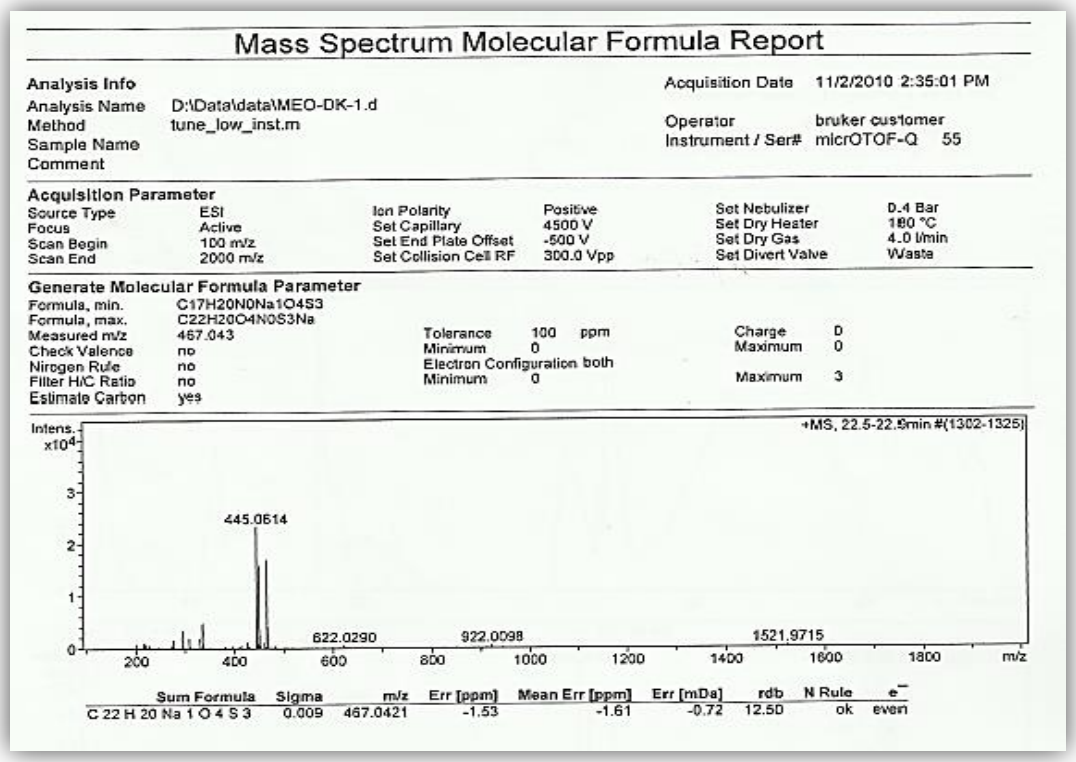
Şekil A.19 : 25 MS



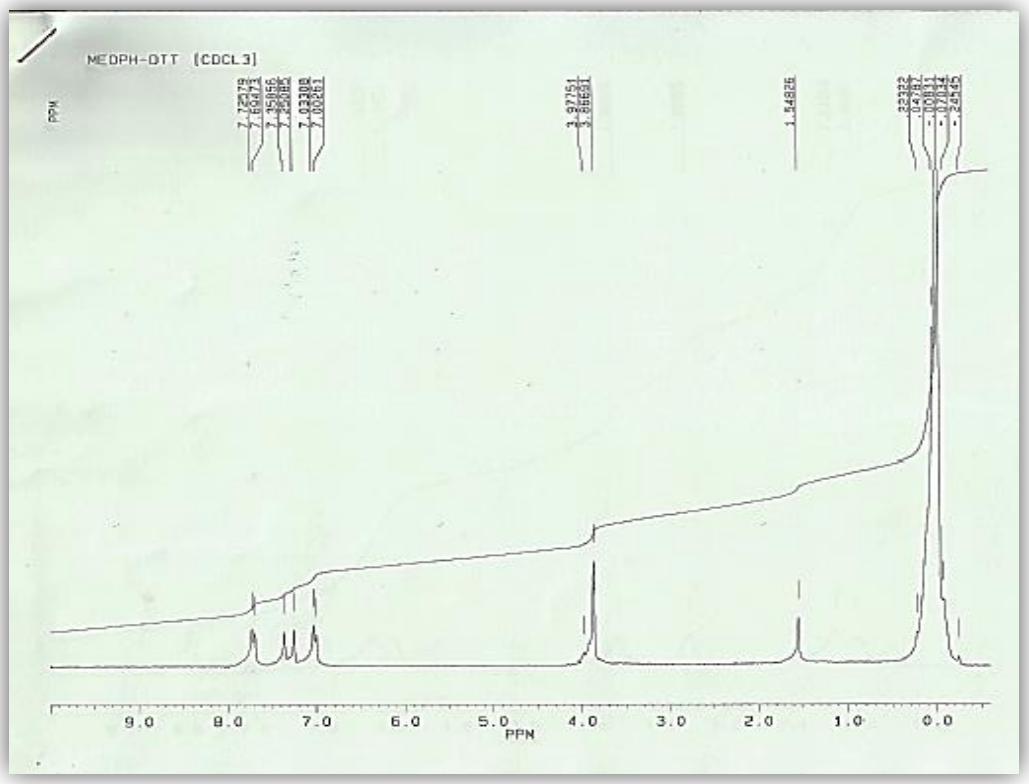
Şekil A.20 : 31 ^{1}H-NMR



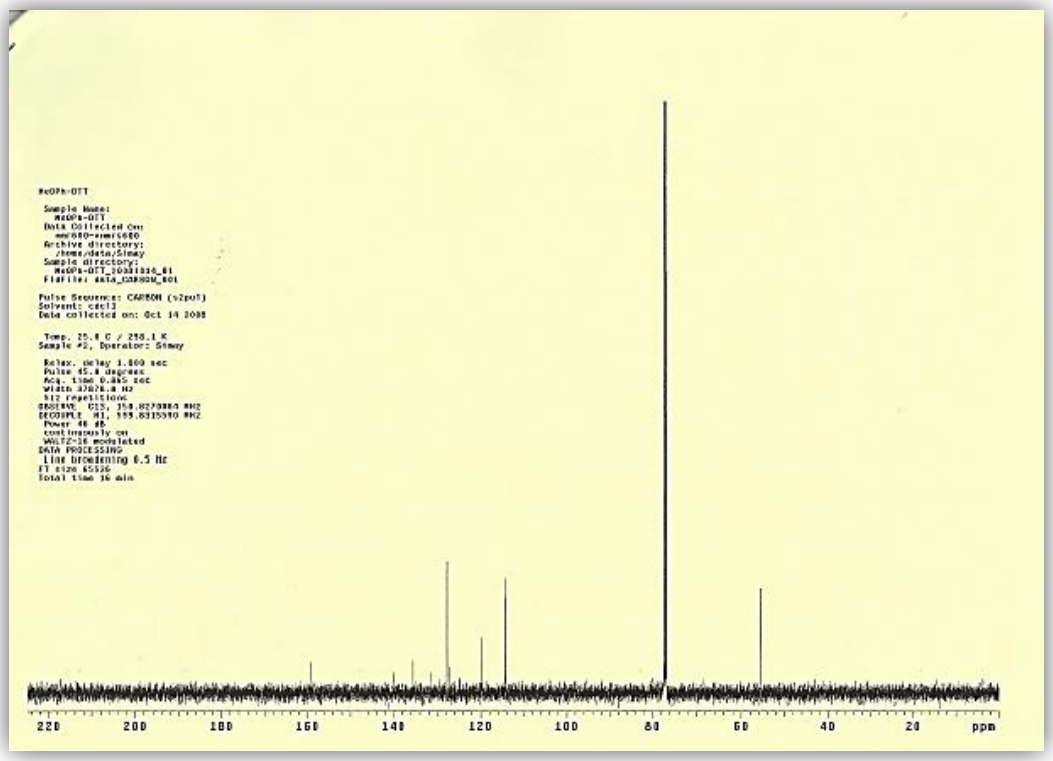
Şekil A.21 : 31 ^{13}C-NMR



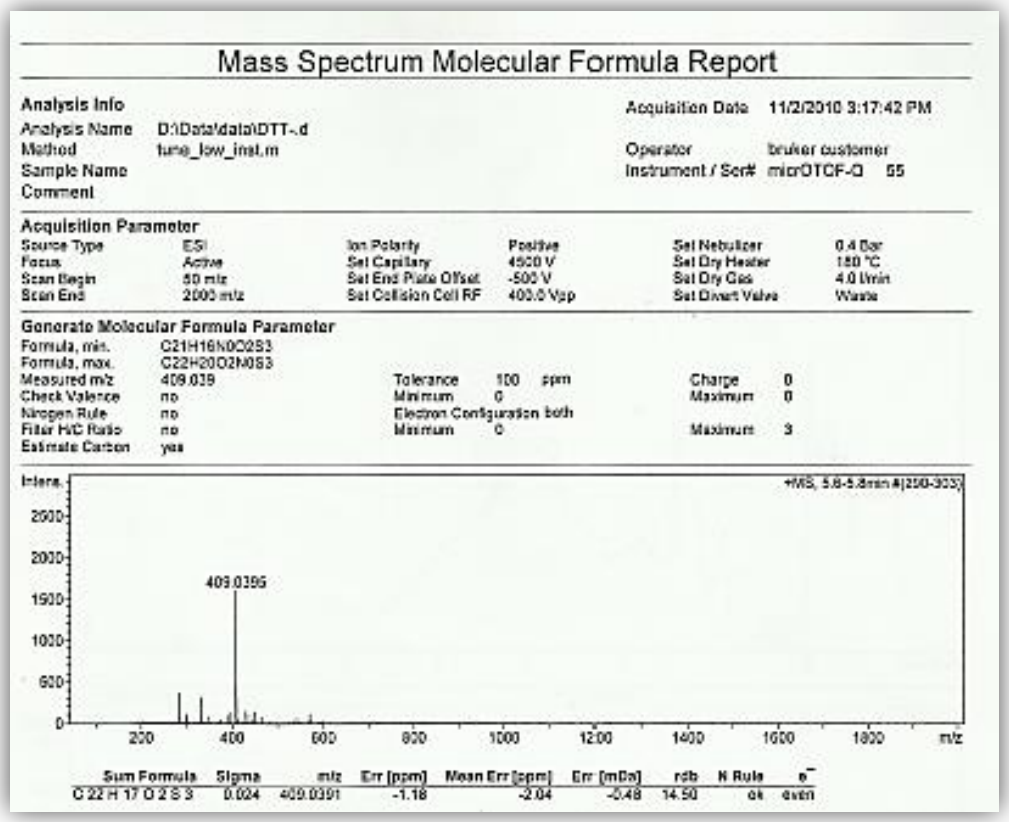
Şekil A.22 : 31 HRMS



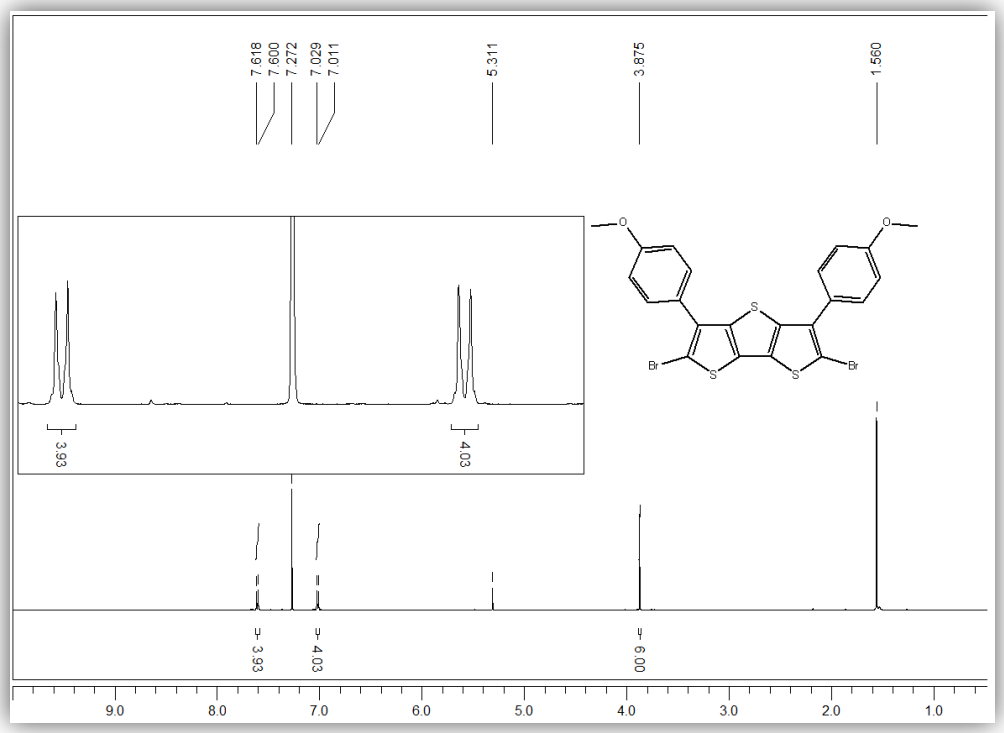
Şekil A.23 : 32 ^{1}H-NMR



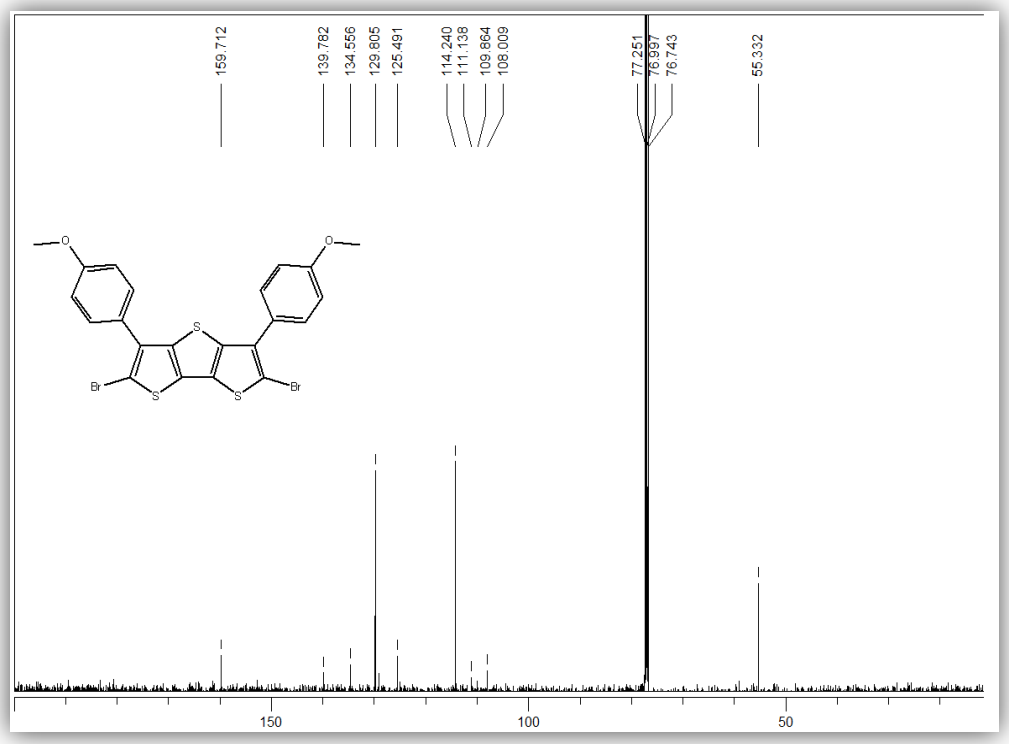
Şekil A.24 : 32 ^{13}C-NMR



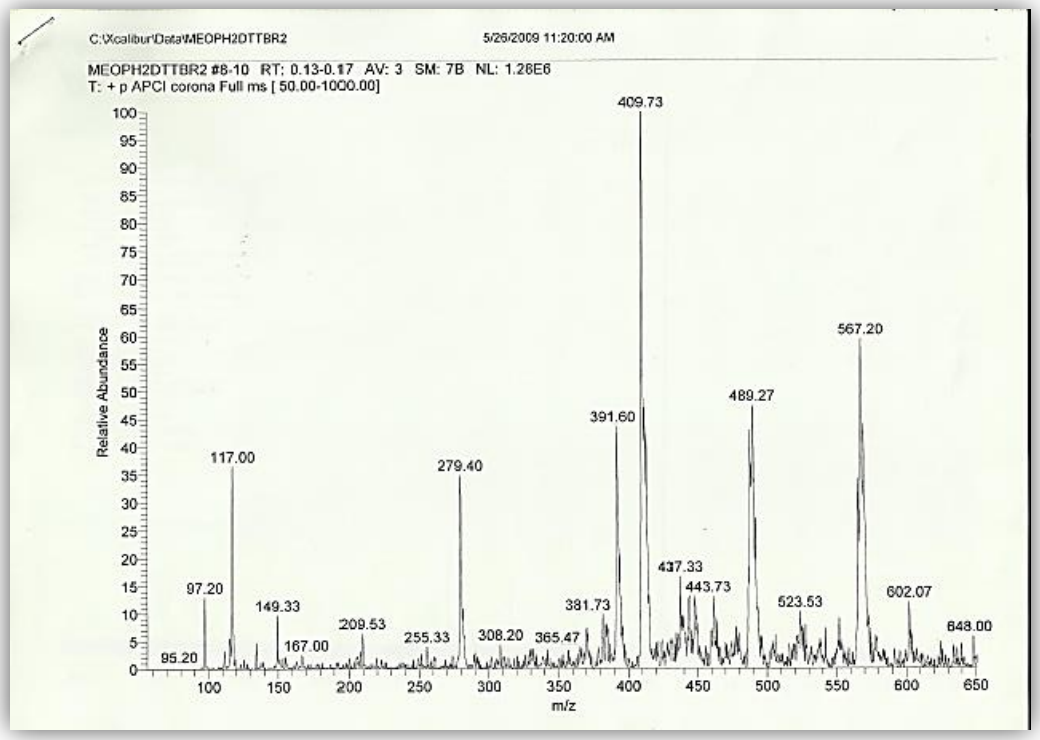
Şekil A.25 : 32 HRMS



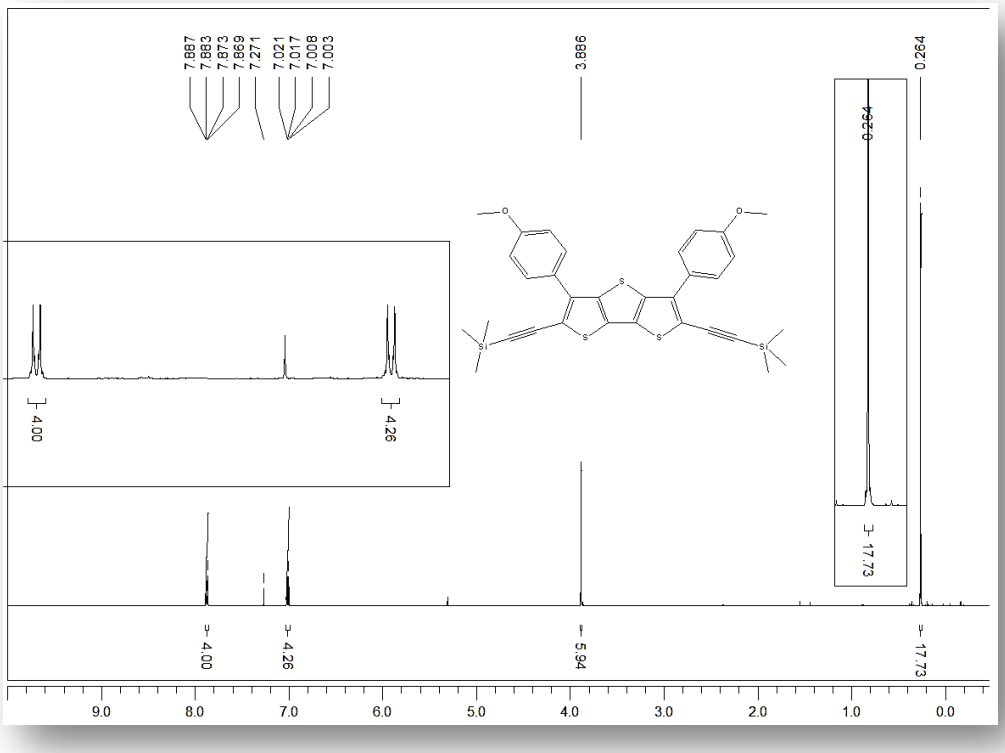
Şekil A.26 : 33 ^{1}H-NMR



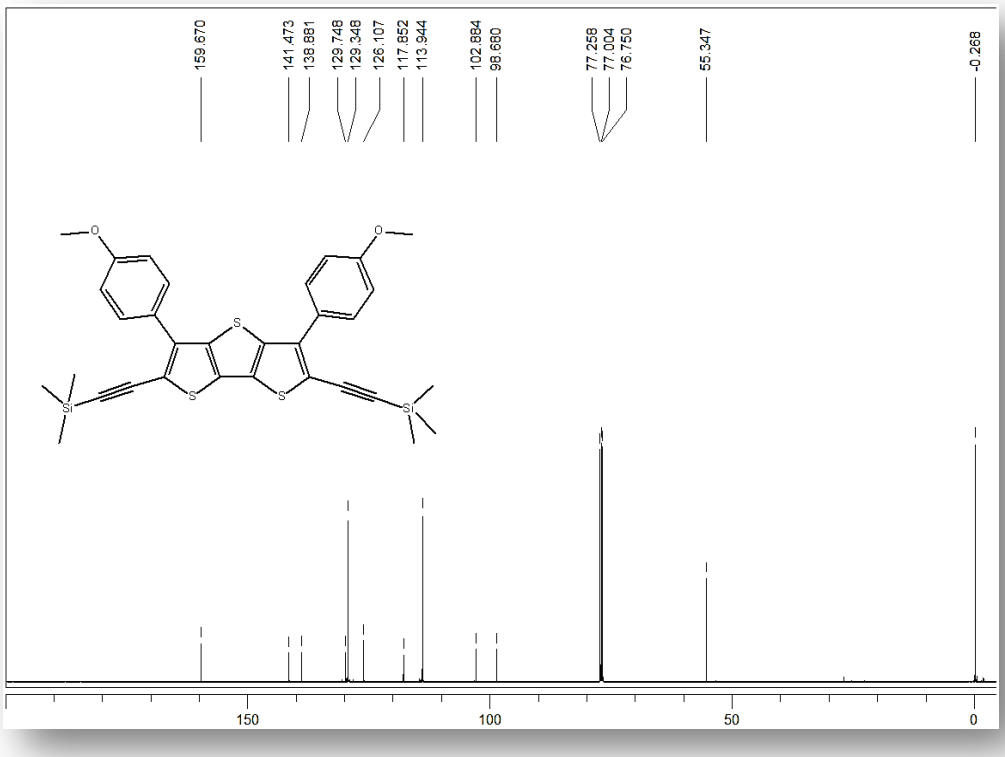
Şekil A.27 : 33 ^{13}C-NMR



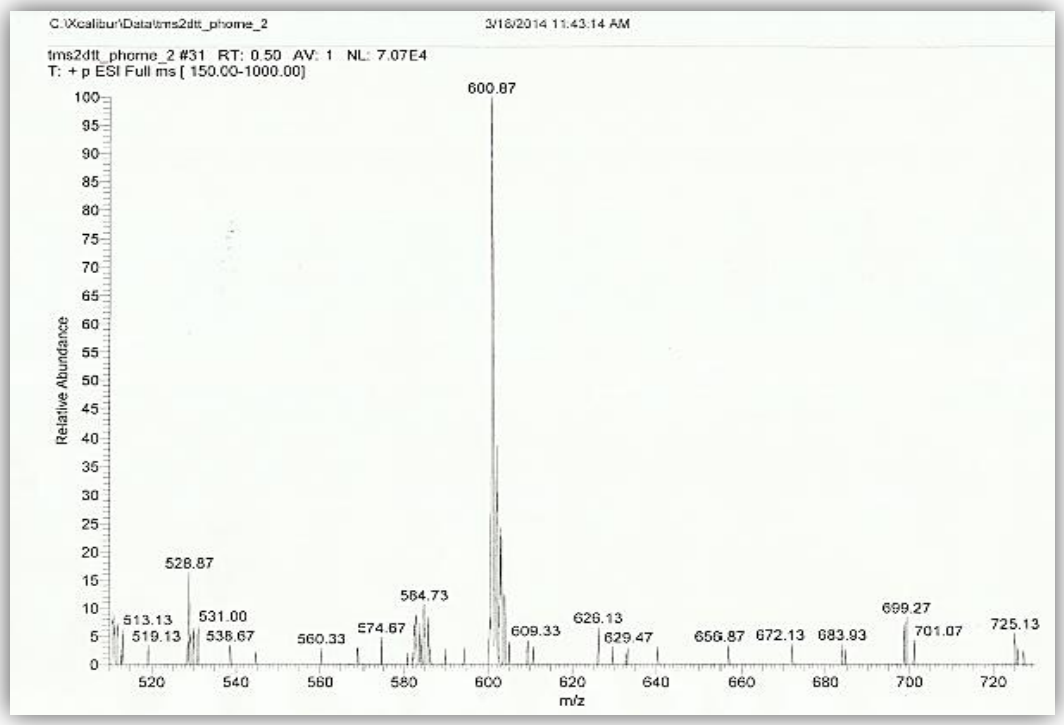
Şekil A.28 : 33 MS



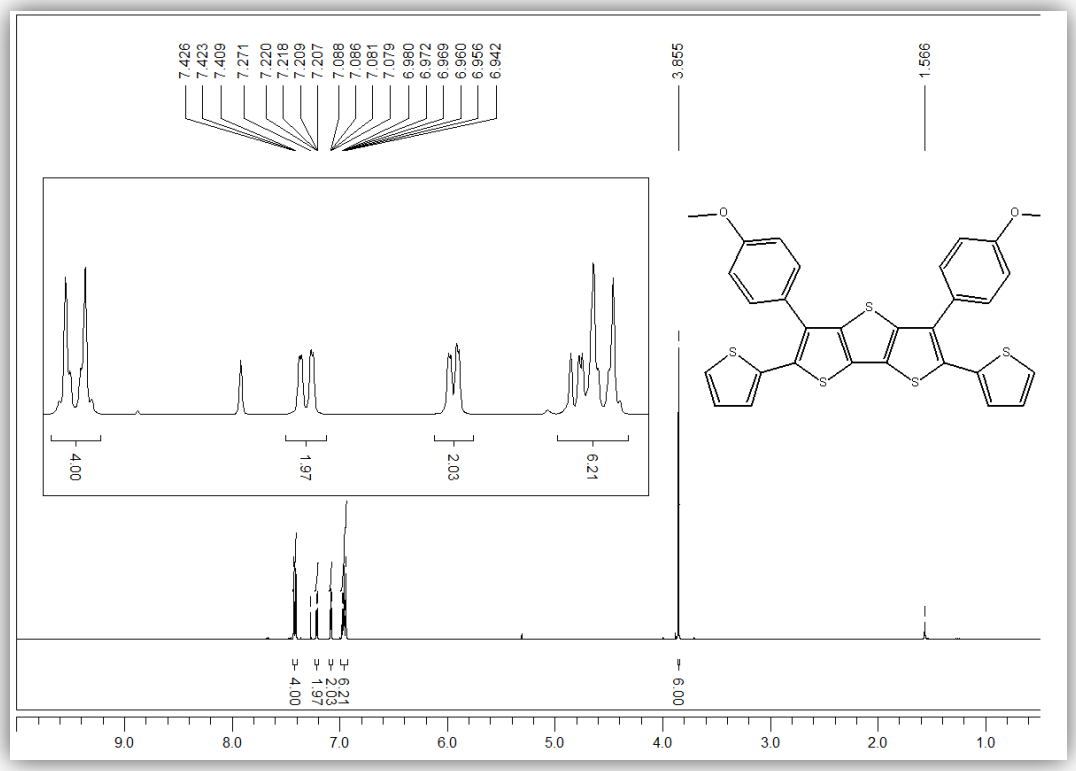
Şekil A.29 : 34 ^{1}H-NMR



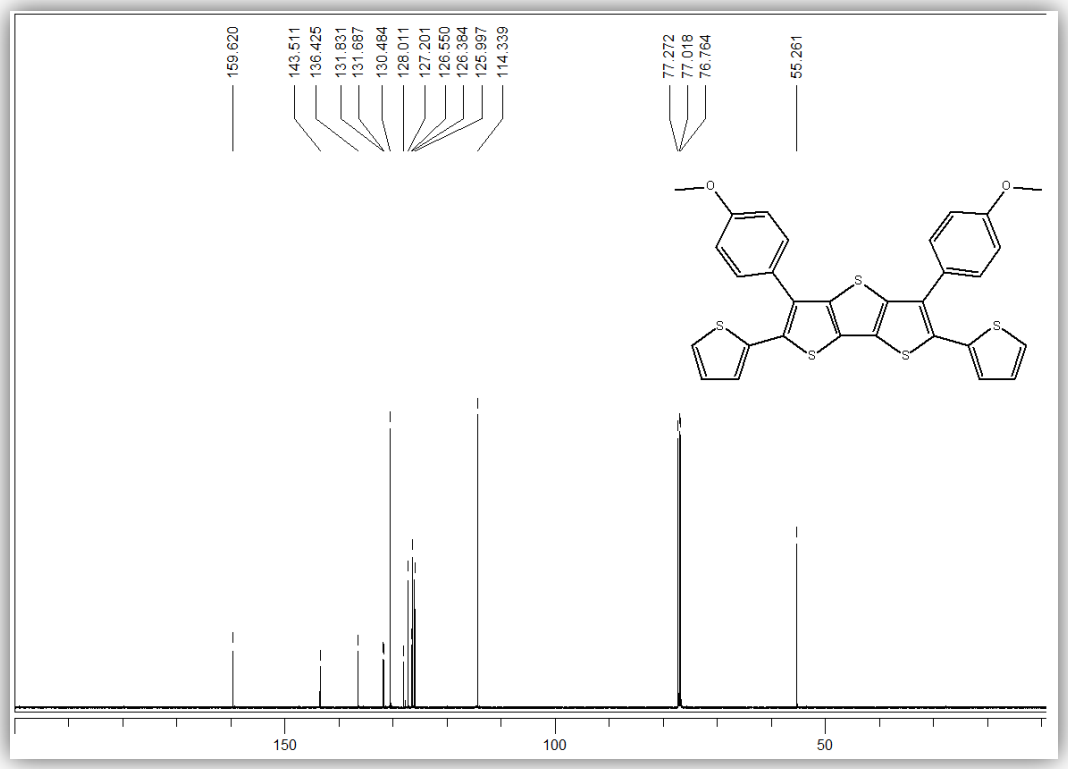
Şekil A.30 : 34 ^{13}C-NMR



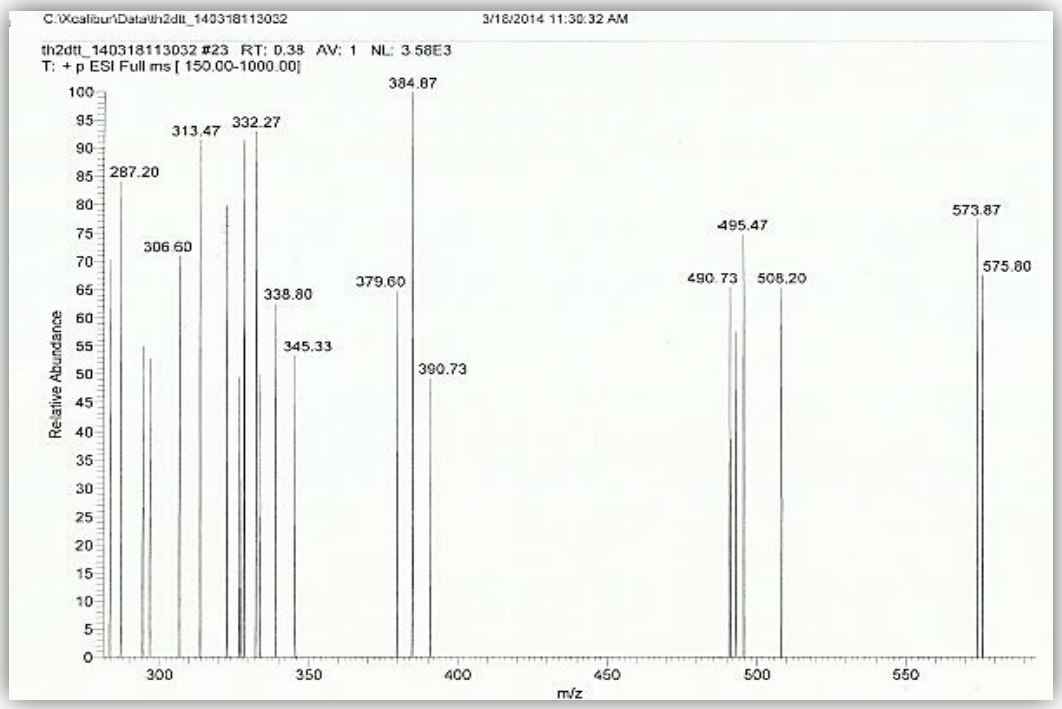
Şekil A.31 : 34 MS



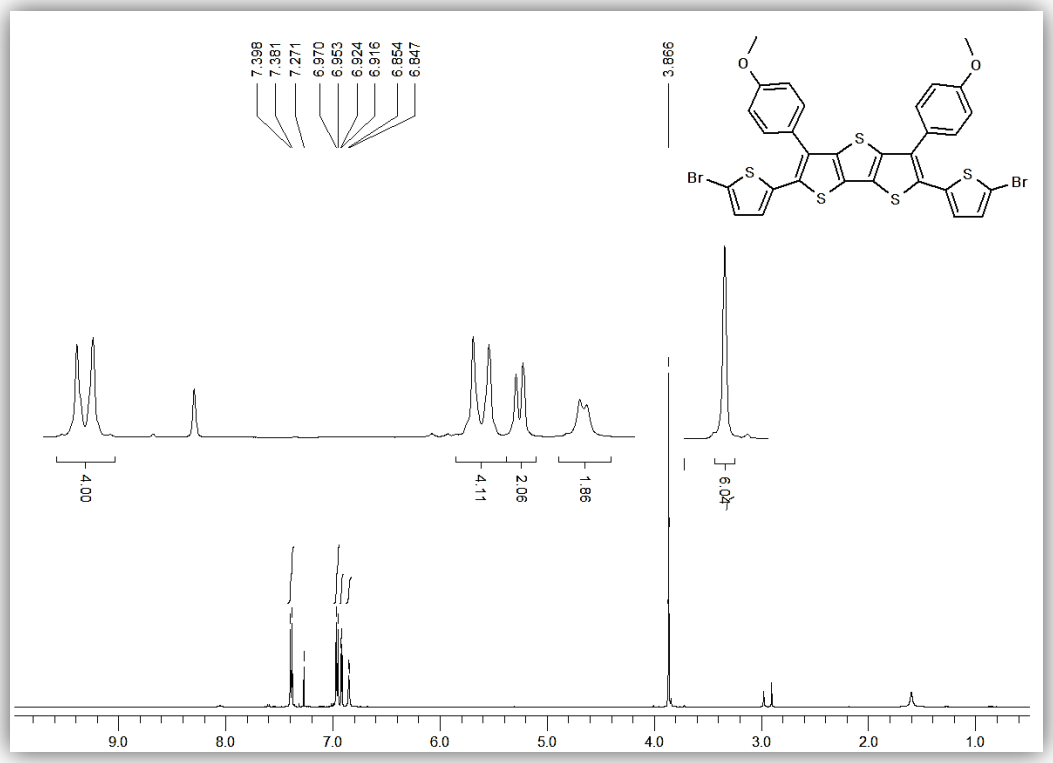
Şekil A.32 : 35 ^{1}H-NMR



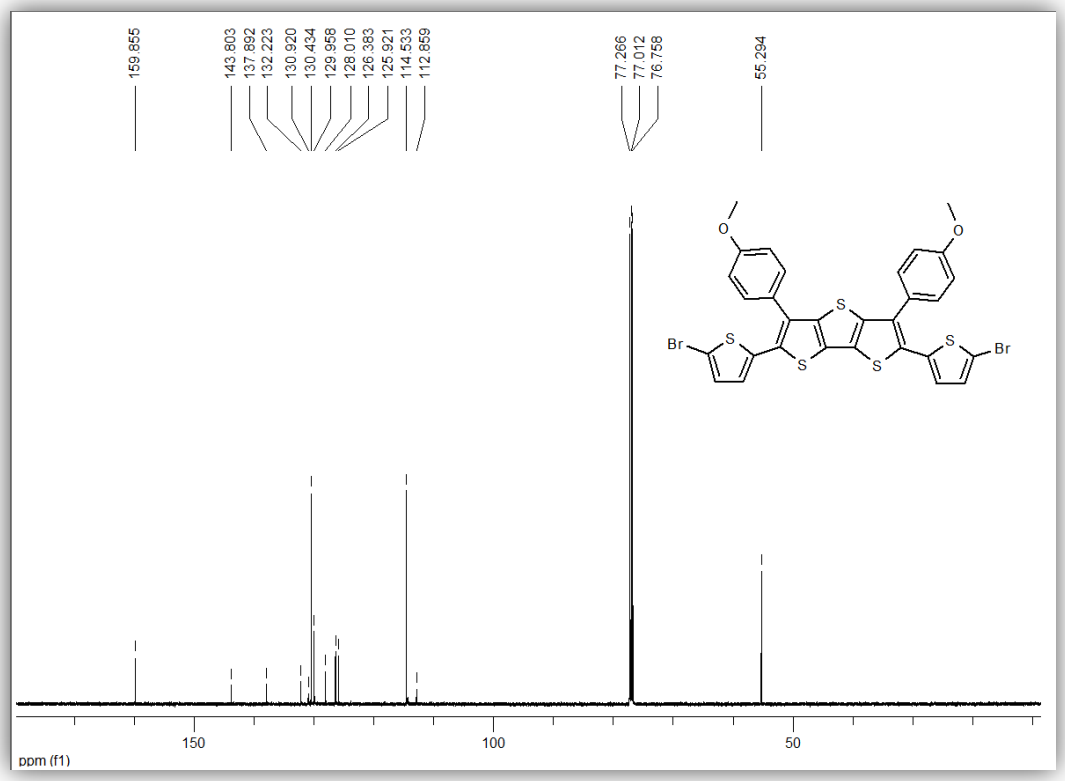
Şekil A.33 : 35 ^{13}C-NMR



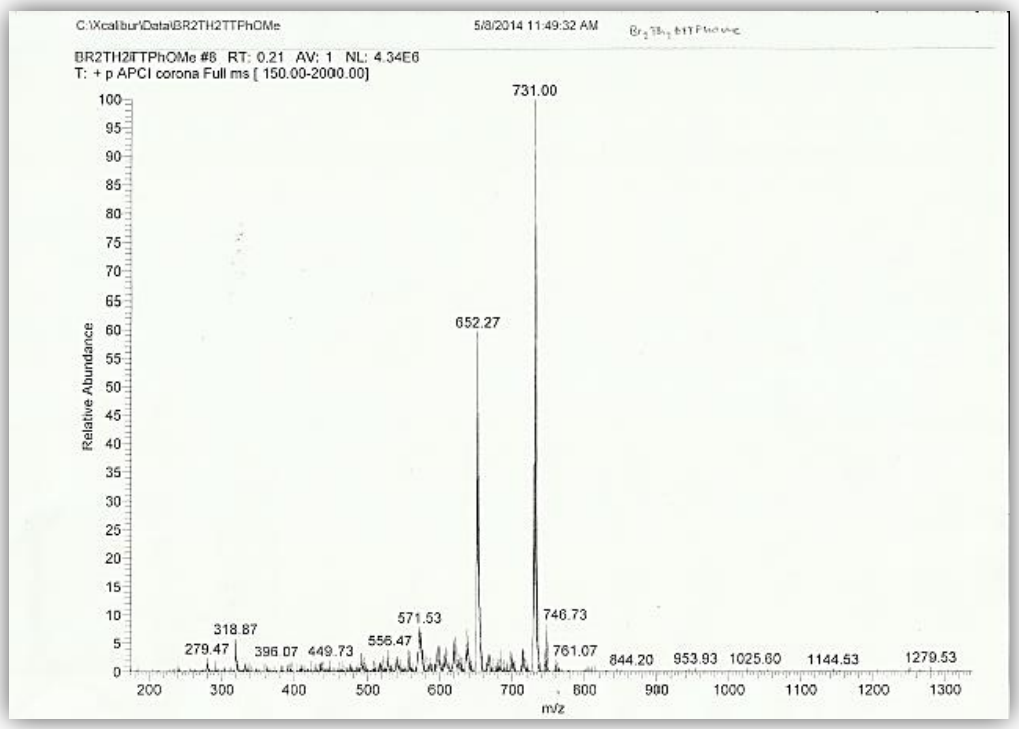
Şekil A.34 : 35 MS



Şekil A.35 : 36 ^{1}H-NMR



Şekil A.36 : 36 ^{13}C-NMR



Şekil A.37 : 36 MS

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad:	**Ali BUYRUK**
Doğum Yeri ve Tarihi:	**İstanbul / 06.04.1988**
Adres:	**Girne Mah. Filiz Sok. No: 10 / 1**
	Maltepe / İSTANBUL
E-Posta:	**alibuyruk@hotmail.com.tr**
Lisans:	**Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi**
	Kimya Bölümü (2011)