İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TİYENOTİYOFEN VE BOR İÇEREN FLORESANS MATERYALLERİN SENTEZ VE KARAKTERİZASYONLARI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sebahat TOPAL

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Haziran 2016

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TİYENOTİYOFEN VE BOR İÇEREN FLORESANS MATERYALLERİN SENTEZ VE KARAKTERİZASYONLARI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sebahat TOPAL
(509121075)

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Turan ÖZTÜRK

Haziran 2016

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509121075 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Sebahat TOPAL, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "TİYENOTİYOFEN VE BOR ICEREN FLORESANS MATERYALLERİN SENTEZ VE KARAKTERİZASYONLARI" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

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

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

Prof. Dr. Esma SEZER .....
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Mehmet EROĞLU .....
Marmara Üniversitesi

Teslim Tarihi : 2 Mayıs 2016
Savunma Tarihi : 10 Haziran 2016

Aileme,

ÖNSÖZ

Çalışmalarım boyunca maddi manevi desteğini esirgemeyen, bilgi ve deneyimleri ile yanımda olan sayın hocam Prof. Dr. Turan ÖZTÜRK'e bu kadar verimli bir laboratuvarda çalışma fırsatı verdiği için teşekkürü bir borç bilirim.

Hayatım boyunca kazandığım en değerli insanlar arasında yerini hep koruyacak olan hocam, manevi ablam Dr. İpek ÖSKEN'e tüm kalbimle teşekkür ederim. Engin tecrübesiyle her zaman yanımda oldu. Deneyimlerini benimle paylaştıkça yolumu aydınlattı, keyifli ve dolu dolu geçen bu süreçte emeği sonsuzdur.

Ayrıca tüm sorularıma istekle, güler yüzlülükle cevap veren ve yardımlarını esirgemeyen sayın Prof. Dr. Esma SEZER'e çok teşekkür ederim.

İnsan yaptığı işi sevdiği sürece hayattan keyif alabiliyor. Bu süreçte yanımda olan arkadaşlarım Erhan DEMİREL, Ceyda ŞİMŞEK, Cansu KOZBEKÇİ, Ece TÜKENMEZ, Sinem DOĞAL'a teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışma arkadaşlarım Garen SUNA, Özgecan ŞAVLUĞ, İlknur DEMİRTAŞ, Koray T. İLHAN, Recep İŞÇİ, Gözde AYDIN, Mertcan ÖZEL, Pelin ULUKAN, Rengin B. ÖZEK, Erdem ENGÜR'e ve Hesaplamalı Kimya (Gaussian) çalışmalarında bana yardım eden sayın Dr. Emin ÇINAR ve Okan DEMİREL'e katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Bütün yaşamım boyunca ''Sen nasıl istersen öyle olsun kızım'' diyen sevgili annem Sevim ve babam Osman TOPAL tüm teşekkürlerden fazlasını hak ediyorsunuz. Maddi manevi desteğini esirgemeyen her zaman kalbimde yaşayan sevgili ananem Gülsüm SEVGİ ve biricik dedem Ömer SEVGİ'ye sonsuz şükranlarımı sunarım. Son olarak her zaman yanımda olan canım kardeşim Sema TOPAL iyi ki varsın.

Mayıs 2016

Sebahat TOPAL
(Kimyager)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **vii**
İÇİNDEKİLER ..... **ix**
KISALTMALAR ..... **xi**
SEMBOLLER ..... **xiii**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xv**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xvii**
1. GİRİŞ **1**
1.1 Amaç ve Kapsam 1
2. TEORİK **3**
2.1 İletken Polimerler 3
2.1.1 Elektrokimyasal özelliklerin incelenmesi 5
2.2 Tiyenotiyofenler 5
2.3 Bor Bileşikleri 7
2.4 Organik Bileşiklerin Materyal Kimyasında Kullanım Alanları 8
2.4.1 Organik light emminting diode (OLED) 8
2.4.2 FET (Alan etkili trasistörler) 10
2.4.3 ECD (Elektrokromik cihazlar) 10
2.4.3.1 Elektrokromik cihazlarda kontrast 11
2.4.3.2 Elektrokromik cihazlarda kararlılık 11
2.4.3.3 Elektrokromik materyallerde optik hafıza (açık devre hafıza) 11
2.4.3.4 Elektrokromik materyallerde dönüşüm hızı 11
2.4.4 Kapasitörler 11
2.4.4.1 Kapasitör genel tasarımı 12
2.4.4.2 Kapasitör çeşitleri 12
2.4.4.3 Kapasitör ve modelleme sisteminde etkileyen parametreler 12
2.4.5 Organik güneş pili 12
2.4.5.1 Tek tabakalı organik fotovoltaik hücreler 14
2.4.5.2 Iki tabakalı organik fotovoltaik hücreler 14
2.4.5.3 Bulk heterojunction (BHJ) güneş hücreleri 15
2.4.5.4 Basamaklı bulkheterojunction (BHJ) güneş hücreleri 15
2.5 Kenetlenme Reaksiyonları 16
2.5.1 Suzuki kenetlenme reaksiyonu 16
2.6 Stille Kenetlenme Reaksiyonu 17
3. DENEYSEL KISIM **19**
3.1 Deneyin Amacı 19
3.2 Kulanılan Kimyasallar 19
3.3 KullanılanCihazlar 19
3.4 Saflaştırmalar Sırasında Kullanılan Yöntemler 20
3.4.1 Kromotografik yöntemler 20
3.4.1.1 İnce tabaka kromotografisi (TLC) 20
3.4.1.2 Kolon kromotografisi 21

3.4.1.3 Preperatif ince tabaka kromatografisi 21
3.4.2 Kurutma yöntemleri 22
3.5 Sentezler 23
3.5.1 1-(4-bromofenil)- 2-(tiyofen-3-iltiyo)etanon (15a) 23
3.5.2 1-fenil-2-(tiyofen-3-iltiyo)etanon (15b) 24
3.5.3 3-(4-bromofenil)tiyeno[3,2-*b*]tiyofen (16a) 24
3.5.4 3-feniltiyeno[3,2-*b*]tiyofen (16b) 24
3.5.5 2-bromo-3-(4-bromofenil)tieno[3,2-*b*]tiyofen (17a) 25
3.5.6 2-bromo-3-fenilthieno[3,2-*b*]thiofen (17b) 25
3.5.7 *N*,*N*-difenil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)anilin (18) 25
3.5.8 4'-(2-(4-(difenilamino)fenil)tieno[3,2-*b*]tiyofen-3-yl)-*N*,*N*-difenil-[1,1'-bifenil]-4-amin (19) 26
3.5.9 *N*, *N*-difenil-4'-(tieno[3,2-*b*]tiyofen-3-il)-[1,1'-bifenil]-4-amin (20) 27
3.5.10 *N*,*N*-difenil-4-(3-feniltieno[3,2-*b*]tiyofen-2-yl)anilin (21) 27
3.5.11 *N*,*N*-difenil-4-(3-feniltiyeno[3,2-*b*]tiyofen-2-yl)anilin (22) 28
3.5.12 *N*,*N*-difenil-4-(3-fenil-5-(tribütilkalay)tiyeno[3,2-*b*]tiyofen-2-il)anilin (23) 28
3.5.13 Dimesitilbor florür(24) 29
3.5.14 Dimesitil(6-feniltieno[3,2-*b*]tiyofen-2-il)boran (25) 30
3.5.15 (5-bromo-3-feniltieno[3,2-*b*]tiyofen-2-il)dimesitilboran (26) 31
3.5.16 (5-bromo-6-feniltieno[3,2-*b*]tiyofen-2-il)dimesitilboran (27) 31
3.5.17 2-(5-(dimesitilboranil)-3-fenyltieno[3,2-*b*]tiyofen-2-il)-4,4,5,5-tetrametil 1,3,2-dioksaborolan (28) 32
3.5.18 (3,3'-difenil-[2,2'-bitieno[3,2-*b*]tiyofen]-5,5'-diil)bis(dimesitil boran)(29) 32
3.5.19 2,5-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-diokzaborolan-2-il)tiyofen (30) 33
3.5.20 2,5-bis(5-(dimesitilboranil)-3-feniltieno[3,2-*b*]tiyofen-2-yl)tiyofen (31) 33
3.5.21 4-(5'-(dimesitilboranil)-3,3'-difenil-[2,2'-bitieno[3,2-*b*]tiyofen]-5-yl)-*N*,*N*-difenilanilin (32) 34
3.5.22 4,4'-(6,6'-difenil-[2,2'-bitieno[3,2-*b*]tiyofen]-5,5'-diil)bis(*N*,*N*-difenilanilin) sentezi (33) 35
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 37
4.1 Mekanizmalar 37
4.1.1 Keton oluşumu 37
4.1.2 Halka kapama (TT oluşumu) 38
4.1.3 Mono bromlama mekanizması 39
4.1.4 Dipinakolboriltiyofen mekanizması 39
4.1.5 Donor-akseptör bağlanması 40
4.1.6 Suzuki kenetlenme mekanizması 40
4.1.7 Stille kenetlenme mekanizması 42
4.2 OLED ve ECD İçin Tasarlanmış Olan Moleküllere Ait Bulgular 43
4.2.1 OLED için tasarlanan molekül 43
4.2.2 ECD için tasarlanan molekül ve kapasitans özellikleri 46
4.3 Güneş Hücresi İçin Tasarlanan Moleküllere Ait Bulgular 54
4.4 Hesaplamalı Kimya 59
4.5 Sonuç 68
4.6 Tartışma 70
KAYNAKLAR……..73
EKLER……..79

KISALTMALAR

İTO : İndiyum Tin(kalay) Oksit
CV : Cyclic Voltametri (Döngülü Voltametri)
HOMO : En yüksek enerjili dolu orbital
LUMO : En düşük enerjili boş orbital
TT : Tiyenotiyofen
DTT : Ditiyenotiyofen
OLED : Organik ışık saçan diot
ECD : Elekrokromik cihaz
NMR : Nükleer manyetik Rezonans
MS : Kütle spektroskopisi
NBS : N-Bromosüksinimid
OPV : Organik fotovoltaic
EDOT : 3,4-etilendioksitiyofen
PEDOT : poli(3,4-etilendioksitiyofen)
EIS : Elektrokimyasal ımpedans spektroskopisi
LED : Işık saçan diot
AIE : (Aggregation Induced Emmision)Topaklanmaya bağlı ışıma
TPA : Trifenilamin
LED : Işık saçan diot
***t*-BuLi** : Tersiyerbütil lityum
THF : Tetrahidrofuran
QY : Quantum Yield (Kuantum verimi)
Eg : Bant aralığı
***n*-BuLi** : n-Butil lityum
PPA : Polifosforik asit
DCM : Diklorometan
DMF : *N*,*N*-Dimetilformamid
pTSA : *p*-toluen sulfanik asit
Th : Tiyofen
DCM : Diklorometan
DMF : *N*,*N*-Dimetilformamid
UV : Ultraviyole
QY : Quantum Yield (Kuantum verimi)
HTL : Hole taşıyıcı katman
eV : Elektron Volt
QY : Quantum Yield (Kuantum verimi)

SEMBOLLER

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

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4.1 : Gaussian09 DFT method ile hesaplanan bant aralıkları..... **68**
Çizelge 4.2 : Moleküllere ait data tablosu **70**
Çizelge 4.3 : Yeni tasarım uzun konjugasyona sahip molekül için hesaplama çalışması sonuçları **72**

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Poliasetilenin Yapısı. **3**
Şekil 2.1 : İletken, yarı iletken ve yalıtkan maddelerin bant aralığı. **4**
Şekil 2.2 : Tiyofen üzerinden elektropolimerleşme mekanizması. **4**
Şekil 2.3 : Tiyenotiyofenin dört yapı izomeri. **6**
Şekil 2.4 : Tiyeno[3,4-b]tiyofen sentezi. **6**
Şekil 2.5 : Sübstitüe olmayan tiyeno[3,2-b]tiyofen sentezi. **6**
Şekil 2.6 : Tiyeno[2,3-b]tiyofen sentezi. **7**
Şekil 2.7 : P_4S_{10} Kullanılarak halka kapama reksiyonu sonucu elde edilen 3-feniltiyeno[3,2-b]tiyofen sentezi. **7**
Şekil 2.8 : Literatürde en çok kullanılan organoboranlar. **8**
Şekil 2.9 : OLED yapısı. **9**
Şekil 2.10 : TPE içeren moleküllerin soldan sağa a) THF içerisinde, b)topaklanma çalışması THF: Su karışımı, c)Kaplama sonrası katı hali, d) Cihaz uygulaması. **9**
Şekil 2.11 : Güneş hücresi çalışma prensibinde eksiton oluşumu ve hareketi. **13**
Şekil 2.12 : İki katmanlı güneş hücresi yapısı. **15**
Şekil 2.13 : BHJ güneş hücresi yapısı. **15**
Şekil 2.14 : İdeal BHJ güneş hücresi yapısı. **16**
Şekil 2.15 : Suzuki kenetlenme reaksiyonu genel reaksiyon prosedürü. **16**
Şekil 2.16 : Suzuki kenetlenme reaksiyonu döngüsü. **17**
Şekil 2.17 : Şekil Stille kenetlenme reaksiyonu genel şeması. **17**
Şekil 2.1 : Stille kenetlenme reaksiyon mekanizması. **18**
Şekil 3.1 : TLC ile reaksiyon takibi örneği. **20**
Şekil 3.2 : Flash kolon kromotografisi. **21**
Şekil 3.3 : Preparatif TLC uygulaması. **21**
Şekil 3.4 : THF ve Eter kurutma sistemi **22**
Şekil 3.5 : Tiyenotiyofen türevlerinin sentezi ve bromlama prosedürü. **23**
Şekil 3.6 : *N*,*N*-difenil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)anilin (18) sentezi. **25**
Şekil 3.7 : 4'-(2-(4-(difenilamino)fenil)tiyeno[3,2-*b*]tiyofen-3-yl)-*N*,*N*-difenil-[1,1'-bifenil]-4-amin (19) sentez denemesi. **26**
Şekil 3.8 : *N*, *N*-difenil-4'-(tiyeno[3,2-*b*]tiyofen-3-il)-[1,1'-bifenil]-4-amin (20) Sentezi. **27**
Şekil 3.9 : *N*,*N*-difenil-4-(3-feniltiyeno[3,2-b]tiyofen-2-yl)anilin sentezi. **28**
Şekil 3.10 : 4-(5-bromo-3-feniltieno[3,2-*b*]tiyofen-2-il)-*N*,*N*-difenilanilin (22) sentez denemesi. **28**
Şekil 3.11 : *N*,*N*-difenil-4-(3-fenil-5-(tribütilkalay)tiyeno[3,2-*b*]tiyofen-2-il)anilin (23) sentezi. **29**
Şekil 3.12 : Dimesitilbor florür sentezi. **29**
Şekil 3.13 : Dimesitil bor florür reaksiyon düzeneği. **30**

Şekil 3.14 : Dimesitil(6-feniltieno[3,2-*b*]tiyofen-2-il)boran sentezi. **30**
Şekil 3.15 : (5-bromo-3-feniltieno[3,2-*b*]tiyofen-2-il)dimesitilboran (26) molekülün bromlama denemesi..... **30**
Şekil 3.16 : 27 ve 28 molekülleri için sentez prosedürü. **31**
Şekil 3.17 : (3,3'-difenil-[2,2'-bitieno[3,2-*b*]tiyofen]-5,5'-diil)bis(dimesitil boran) (29) sentezi. **32**
Şekil 3.18 : 2,5-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)tiyofen sentezi. **33**
Şekil 3.19 : 2,5-bis(5-(dimesitilboranil)-3-feniltieno[3,2-*b*]tiyofen-2-yl)tiyofen sentezi. **34**
Şekil 3.20 : 4-(5'-(dimesitilboranil)-3,3'-difenil-[2,2'-bitiyeno[3,2-*b*]tiyofen]-5-yl)-*N*,*N*-difenilanilin (32) sentezi. **34**
Şekil 3.21 : 4,4'-(6,6'-difenil-[2,2'-bitieno[3,2-*b*]tiyofen]-5,5'-diil)bis(*N*,*N*-difenilanilin) (33) sentezi. **35**
Şekil 4.1 : Keton oluşum mekanizması **37**
Şekil 4.2 : TT oluşum mekanizması **38**
Şekil 4.3 : TT'nin mono bromlama mekanizması..... 39
Şekil 4.4 : Dipinakolboriltiyofen sentez mekanizması **39**
Şekil 4.5 : (5-bromo-6-phenylthieno[3,2-b]thiophen-2-yl)dimesitylborane Sentez mekanizması. **40**
Şekil 4.6 : 21 nolu molekül üzerinden Suzuki kenetlenme reaksiyon mekanizması. **41**
Şekil 4.7 : 32 nolu molekül için Stille kenetlenme reaksiyon mekanizması. **42**
Şekil 4.8 : OLED için tasarlanan molekül. **43**
Şekil 4.9 : Sentezlenen 20 nolu molekül..... **43**
Şekil 4.10 : 20 nolu bileşiğin sıvı, İTO yüzeyine kaplaması ve katı halinin UV lamba altında ki görüntüsü. **44**
Şekil 4.11 : 20 nolu bileşiğin UV ve Floresans grafiği. **44**
Şekil 4.12 : 20 nolu bileşiğin İTO yüzeyine kaplamasının UV ve floresans grafiği. **45**
Şekil 4.13 : 20 nolu bileşik için QY hesabında Uv-Vis ölçümle optik konsantrasyon eşitliğinin örneği (C1 için). **45**
Şekil 4.14 : QY hesaplaması için kullanılan Ansorbans-Floresans alan grafiği..... **46**
Şekil 4.15 : ECD için tasarlanmış olan molekül. **47**
Şekil 4.16 : 20 nolu bileşiğin elektropolimerleşmesine ait bulgular..... **47**
Şekil 4.17 : Polimer davranışlarına ait bulgular. **48**
Şekil 4.18 : Elektropolimerin İTO üzerindeki kaplaması ve elektrokromik görüntüsü. **49**
Şekil 4.19 : Elektro polimerin CV-UV ölçüm ve transmitans grafiği. **49**
Şekil 4.20 : Farklı potansiyeller için bode phase grafiği. **50**
Şekil 4.21 : Farklı potansiyeller için bode magnitute grafiği. **51**
Şekil 4.22 : Polimerin farklı potansiyellerde kapasitif davranışının incelenmesi Nyquist grafikleri. **51**
Şekil 4.23 : Örnek yayından devre modellemesi **52**
Şekil 4.24 : Elektropolimer filmin 1.12V için alınan impedans sonuçlarına göre düşünülmüş devre modeli..... **52**
Şekil 4.25 : Güneş hücresi için tasarlanmış moleküller ve başlangıç materyalleri.... **54**
Şekil 4.26 : 29 nolu molekülün UV spektrum yardımı ile λ_{onset} hesaplaması..... **55**
Şekil 4.27 : Kenetlenme reaksiyonu 29 ve başlangıç molekülleri UV-Vis spektrum kıyaslaması. **56**
Şekil 4.28 : Kenetlenme reaksiyon ürünü 31 ve başlangıç 27 'nin Uv spektrumları. **56**
Şekil 4.29 : Kenetlenme reaksiyon ürünü 32 ve başlangıç materyallerin Uv-Vis spektrumları. **57**

Şekil 4.30 : Elektronik band aralığı hesabında kullanılmak üzere CV (n-p doping) grafiği üzerinde oksidasyon ve redüksiyon onsetlerin bulunması. **58**
Şekil 4.31 : 29,31,32 ve 33 nolu moleküllerin döngülü voltametre grafikleri..... **59**
Şekil 4.32 : 20 nolu bileşik için a) geometri optimizasyonu b)HOMO c)LUMO görünümleri **60**
Şekil 4.33 : Proje başlangıç aşamasında yapılan hesaplamalar **61**
Şekil 4.34 : 29 nolu molekülün Gaussian09 ile hesaplanmış a)optimizasyonu b)HOMO c)LUMO görünümü. **62**
Şekil 4.35 : 31 nolu molekülün Gaussian09 ile hesaplanmış a)optimizasyonu b)HOMO c)LUMO görünümü. **63**
Şekil 4.36 : 32 nolu molekülün Gaussian09 ile hesaplanmış a)optimizasyonu b)HOMO c) LUMO görünümü. **64**
Şekil 4.37 : 33 nolu molekülün Gaussian09 ile hesaplanmış a)optimizasyonu b)HOMO c) LUMO görünümü **65**
Şekil 4.38 : 29 nolu molekül TD hesaplama sonucu UV grafiği. **66**
Şekil 4.39 : 31 nolu molekül TD hesaplama sonucu UV grafiği. **66**
Şekil 4.40 : 32 nolu molekül TD hesaplama sonucu UV grafiği. **67**
Şekil 4.41 : 33 nolu molekül TD hesaplama sonucu UV grafiği. **67**
Şekil 4.42 : 21,23,27,28 nolu bileşiklerin THF içersisinde UV-Vis ve Floresans grafikleri. **69**
Şekil 4.43 : Sentezlenen 29,31,32,33 nolu bileşiklerin THF içerisinde UV-Vis ve Floresans grafikleri **69**
Şekil 4.44 : Yeni tasarlanan uzun konjugasyona sahip hedef molekül **721**
Şekil 4.45 : Yeni tasarlanan molekül için hesaplama sonucu UV spektrum **712**
Şekil A.1 : 15a ^{1}H NMR **80**
Şekil A.2 : 15a ^{13}C NMR **81**
Şekil A.3 : 15b ^{1}H NMR **82**
Şekil A.4 : 15b ^{13}C NMR **83**
Şekil A.5 : 16a ^{1}H NMR **84**
Şekil A.6 : 16a ^{13}C NMR **85**
Şekil A.7 : 16b ^{1}H NMR **86**
Şekil A.8 : 16b ^{13}C NMR **87**
Şekil A.9 : 17a ^{1}H NMR **88**
Şekil A.10 : 17b ^{1}H NMR **89**
Şekil A.11 : 18 ^{1}H NMR **90**
Şekil A.12 : 20 ^{1}H NMR **91**
Şekil A.13 : 20 ^{13}C NMR **92**
Şekil A.14 : 21 ^{1}H NMR **93**
Şekil A.15 : 24 ^{1}H NMR **94**
Şekil A.16 : 27 ^{1}H NMR **95**
Şekil A.17 : 28 ^{1}H NMR **96**
Şekil A.18 : 29 ^{1}H NMR **97**
Şekil A.19 : 30 ^{1}H NMR **98**
Şekil A.20 : 30 ^{13}C NMR **99**
Şekil A.21 : 32 ^{1}H NMR **100**
Şekil A.22 : 33 ^{1}H NMR **101**

TİYENOTİYOFEN VE BOR İÇEREN FLORESANS MATERYALLERİN SENTEZ VE KARAKTERİZASYONLARI

ÖZET

Son yılarda iletken polimerlerin gelişen teknoloji üzerindeki önemi daha da artmaktadır. Birçok cihaz farklı fonksiyonel gruplar içeren organik yapılardan yapılmaktadır. Bu fonksiyonel gruplar absorpsiyon, emisyon ya da kapasitor davranışlarını değiştirerek materyalin kullanım alanını belirlemektedir. Organik moleküllerin biosensör, OPV (organik fotovoltaik), OLED, kapasitör, elektrokromik cihazlarda kullanımına ilişkin yeni bir araştırma alanı oluşturmaktadır.

Materyal kimyasında TT (tiyenotiyofen) ve DTT (Ditiyenotiyofen) sıklıkla kullanılmaktadır. Bunun başlıca nedeni uzun π konjugasyonuna sahip olması ve esnek olmayan , dayanıklı, düzlemsel yapısıdır. Tiyofen halkasında bulunan kükürt üzerinde ki ortaklaşmamış elektronların sayesinde iyi bir donor görevi gömektedir. Bu sayede konjuge sistemlerde moleküler arası iletişim yüksek olmakta ve düşük band aralığı için yararlı olmaktadır.

Teknolojinin gelişmesiyle birlikte moleküllerin sentez ve karakterizasyonu kolaylaşmış bu sayede küçük moleküller üzerinde de donor akseptör sistemler birlikte kullanılarak fonksiyonlandırma çalışmaları başlamıştır. Bu durum cihaz yapım prosesinde büyük kolaylıklar sağlamaktadır. Polimerik malzemelerin çoğu zaman çözünürlük sıkıntısı olması cihaz yapım sürecinde çeşitli zorluklar oluşturmaktadır. Bu nedenle küçük yapıda oligomerik materyallerin kullanımı yaygınlaşmaktadır. Ancak elbetteki HOMO-LUMO seviyelerinin ve bant aralıklarının uygun olması koşulu bu işlemdede kısıtlamalara neden olmaktadır. Bu kapsamda kullanılacak iyi donor ve iyi akseptör bileşiklerine duyulan ihtiyaç artmaktadır.

Bu projede amacımız OLED ve güneş hücresi olabilecek, elektronca zengin tiyofen türevleri içeren donör molekülerle, elektronca fakir olan bor atomu ile oluşturulacak, donör-akseptör (D-A) sistemine sahip organik materyaller geliştirilecektir. Tiyofen türevleri olan DTT ve TT moleküllerinin grubumuzca geliştirilmiş olmaları ve borun ilk defa organik güneş pillerinde akseptör olarak kullanılması projenin özgün değerini oluşturmaktadır.

Tüm bu bilgilerle OLED ve güneş hücresi olabilecek moleküllerin sentezine başlanmıştır. Ne yazık ki OLED için tasarlanan moleküllerde reaksiyon prosedürü ile ilgili sıkıntı meydana gelmiş ve sentez başarısız olmuştur. Ancak çalışmalar sırasında elde edilmiş olan 20 nolu molekül elektropolimerleştirilerek ECD ve kapasitör özellikleri incelenmiştir. Malzeme CV ile Pt elektrot üzerinde polimerleştirilmiştir. Sistemde Ag tel referans elektrot olarak kullanılmış, elektrolit 0.1M $TBAPF_6$ (tetrabütilamonyum hekzafloro fosfat)'ın DCM-ACN karışımında hazırlanmasıyla elde edilmiştir. Monomer konsantrasyonu $1x10^{-3}$ M olacak şekilde ayarlanmıştır. Polimerleşme olduğu görüldüğünde benzer sistem ile İTO üzerine kaplama gerçekleştirilmiş ve CV-UV çalışması ile ECD özellikleri incelenmiştir. Daha sonra Pt

disk üzerine kaplamalar alınarak farklı potansiyeller için kapasitif davranışlarına bakılmıştır.

Güneş hücresi olarak tasarlanan malzemeler ise Suzuki , Stille kenetlenme reaksiyonları yardımı ile sentezlenmiş ve ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ile karakterizasyonları yapılmıştır. Optik ve elektronik özellikleri incelenmiş ve Gaussian09 hesaplamalı kimya programı kullanılarak DFT metodu ile moleküllerin yapılarının optimizasyonu hesaplanmıştır. Molekül sisteminde HOMO-LUMO dağılımlarına bakılmıştır. Optik, elektronik ve hesaplamalı bant aralıkları bulunmuştur.

Optik ölçümlerde moleküllerin THF içerisi de alınan UV-Vis spektrumlarında pik 500nm'ye kadar uzamakta olan geniş absorpsiyonu güneş hücresinde donor molekül olarak kullanılabilecek olduğunu göstermektedir. Ayrıca UV-Vis spektrum üzerinden hesaplanmış olan optik bant aralıkları 2.41 ile 2.61 eV arasında bulunmuştur. Döngülü voltametre yardımı ile p-n doping uygulanmış ve moleküllerin oksidayon, redüksiyon noktaları tespit edilerek, elektronik bant aralıkları 1.83-2.98eV aralığında bulunmuştur.

Tüm bu sonuçlarla görülmektedir ki 31 nolu molekülün UV-Vis spektrumu güneş hücresi olabilecek en yakın moleküldür. Bu durum arada bulunan tiyofen halkasının konjugasyona katılması yardımı ile olmaktadır. Projenin bir sonraki adımı aradaki tiyofen sayısını 2 ve 3 olarak artırmak olacaktır. Böylelikle UV spektrumda 500-600nm aralığında yakalanacağı ve güneş hücreleri için ideal dalgaboyuna erişilebileceği düşünülmektedir. Bu sistemi destekleyebilecek olan hesaplamalı kimya çalışmaları yapılmış TD metodu ile tahmini UV-Vis spekturumu elde edilmiş ve burada 700-800nm'ye kadar uzanan geniş bir absorpsiyon aralığı elde edilmiştir.

THIENOTHIOPHENE AND BORON CONTAINING FLUORESCENCE MATERIALS SYNTESIS AND CHARACTERIZATION

SUMMARY

In recent years, conducting polymers have an important role for the development of the technology. Many devices made by organic compounds, which are different in properties which depends on the their functional groups. Each functional groups with their ability absorption, emmision or capacitive behaviour will conclude as a material for the compounds applications. This is a new area, in which the organic coumpounds are used in biosensors, OPVs (Organic Photovoltaics), OLEDs (Organic Light Emmiting Diodes), capasitors, ECDs (Elktrocromic Devices) etc.

In material chemistry, TT (thienothiophene) and DTT (Dithienothiophene) are used often because of their unique properties, their long π conjugation and rigid, unflexible structures. These fused tiophene ring systems to have nonbonding electrons on the sulfurs so they have donor character on the polymers. These significant features results in low band gap and high intromolecular interactions.

Synthesis and characterization of organic molecules are easier by the new technological developments so small organic molecules which include donor and acceptor group on their structure can have low band gap as polymers. This stituation is very big advantage for prosesing steps of making devices.

The proposed project aims to design and synthesize materials for OLED and solar cell applications posessing thiophene derivatives as donors and, electron deficient boron atom as acceptor. Design and syntheses of the thiophen derivatives, DTTs and TTs, have been developed by our group and the boron atom will be used in solar cell materials for the first time, which make the project original.

In this work different TT derivatives were synthesized contain TPA (triphenylamine) and dimesityl borane.

- Synthesis of 2-bromo-3-(4-bromophenyl)thieno[3,2-*b*]thiophene (17a) To a solution of 4-bromophenyl)thieno[3,2-*b*]thiophene (0.39g) in DMF (3-5ml) was added NBS (0.25 g) protected from light at 0 ^{0}C. After the reaction extracted with DCM-%10 $NaHCO_3$. Organic layer dried by Na_2SO_4, filtered and solvent evaporeted. Then product was purified by coloumn chromatography over silica gel using hexane. %60-70 yield as a white solid.
- Synthesis of 2-bromo-3-phenylthieno[3,2-*b*]thiophene (17b). following the similarly reaction . Reaction mixture was poured cold water to precipitate. %80-90 yield as a white solid.
- Synthesis of *N*,*N*-diphenyl-4'-(thieno[3,2-*b*]thiophene-3-il)-[1,1'-biphenyl]-4-amine (20). In a reactor mixture of 17a (0.5g) and *N*,*N*-diphenyl-4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane-2-yl)aniline (18) (0.76g) solved in THF and

added K_2CO_3(2M) , $Pd(PPh_3)_4$ was degassed with N_2 for 15-20 minutes.Then the mixture stirred at 70-80^{0}C for 2 days. It was filtered through celite and evoporated. Reaction mixture precipiteted in methanol. %70-80 yield.

- Synthesis of *N*,*N*-diphenyl-4-(3-phenylthieno[3,2-*b*]thiophene-2-yl)aniline (21). following the similarty reaction prosedure 20. %60 yield.
- Synthesis of *N*,*N*-diphenyl-4-(3-phenyl-5-(tributilkalay)thieno[3,2-*b*]thiophene-2-yl)aniline (23) *t*-BuLi (0.63ml, 1.7M) was added dropwise to THF of 25g 21. The reaction stirred at -78 ºC for 40 minnutes. 0.23 ml tributhyl tin chloride was added to reaction medium. After the 2 hours reaction was warmed room temperature and stired overnight. The product used without further purification.
- Synthesis of (5-bromo-6-phenylthieno[3,2-*b*]thiophene-2-yl)dimesitilborane (27) 0.5 g 17b was solved in THF (15 ml) and LDA (0.93ml, 2M) added dropwise at -78 ºC under N_2. 1 hours later 0.48g dimesithyl boron floride was added. After 2 hours reaction was warm to room temperature slowly and strired overnight. Purification by preparatif tin layer chromotography for characterization.
- Synthesis of (5-(dimesitilboranil)-3-phenylthieno[3,2-*b*]thiophene-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (28) *n*-BuLi was added by dropwise to 0.4g 27in THF at -78 ºC under N_2. After 45 minutes, 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxoborolane(0.15 ml). Then the reaction medium was warmed to room temperature slowly and stired overnight. Saturated brine added to reaction mixture and extracted with DCM-water. Organic layer dried by Na_2SO_4. Purification by tin layer chromotography for characterization. Note: this product could decomposition at high teperature(40^{0}C and more).
- Synthesis of (3,3'-diphenyl-[2,2'-bithieno[3,2-*b*]thiophene]-5,5'-diyl)bis (dimesitil borane)(29). 27 and 28 was solved in THF and added 2ml K_2CO_3 (2M), $Pd(II)(OAc)_2$ to reactor. Then reaction dagased with N_2 for 30 minutes and stired at room temperature for 2 days. It was filtered through Celite and solvent extracted with DCM-water, organic layer dried over Na_2SO_4, filtered and solvent evaporated under pressure. The product was purification by column chromatography over the silica gel with DCM-Hexane mixture.
- Synthesis of 2,5-bis(5-(dimesitilboranil)-3-phenylthieno[3,2-*b*]thiophene-2-yl)thiophene (31). In a reactor, 0.02 g of 27 , 2,5-dipinacolborylthiophene (30)(0.07 g), K_2CO_3 and $Pd(PPh_3)_4$ in THF was degassed with N_2 for 20minutes. Then the mixture was stired at 70 ºC for 3 days. It was filtered through celite and solvent evaporated under reduced pressure. It was extracted DCM-water and organic layer dried with Na_2SO_4, filtered and the solvent evaporated. Product purification by tin layer chromatography for characterization.
- Synthesis of 4-(5'-(dimesitylboranil)-3,3'-difenil-[2,2'-bithieno[3,2-*b*]tiyofen]-5-yl)-*N*,*N*-diphenylaniline (32). 0.15g 27 and 23 was solved in THF. It was degased with N_2 for 30 minutes after adding the catalayst $Pd(PPh_3)_4$. The reactor stired at 70 ºC for 2 days. It was filtered through celite and solvent evoporated under reduced pressure. The crude product extracted with DCM-water, organic layer dried by Na_2SO_4. Then product prification with thin layer chromotography for characterization.

- Synthesis of 4,4'-(6,6'-diphenyl-[2,2'-bithieno[3,2-*b*]thiophene]-5,5'-diil)bis(*N*,*N*-diphenylaniline) (33) dried 0.2 g 21 solved in THF and strired at -78 °C and added 0.24ml *t*-BuLi (1.7M) drop by drop. After 50 minutes 0.058g $CuCl_2$, then the reaction refluxed for 6 hours. It was ended with asidic water and exracted with DCM-water. Organic layer dried with Na_2SO_4 and evoporated under reduced pressure. Then the product purification by tin layer chromotography for characterization.

With all the information obtained by the literature search we focused on the synthesis of molecules that can be used in OLED and solar cell in future. Unfortunatly some prosedures were failed because of the problems occured during the reactions. Then we decided not to use this compound for OLED applications, on the other hand, this monomer (20) is used to prepare an electropolymer. This monomers quantum efficiency (QY) in solvent is higher than solid state, but its electropolymer have ECD and capasitive behaviours. Compound 20 was electropolymerized on Pt electrode by CV (cyclic voltametry). In these experiments Ag wire used as reference electrode and electroytes were chosen 0.1M $TBAPF_6$ (tetrabuthylammonium hexaflorophosphate) in DCM-ACN mixture. Monomer concentrations were adjusted $1x10^{-3}$M and scan rate 0.1V/s. After the successful polymerization on Pt wire, polimerization on ITO (Indium Tin Oxide) were with using the same conditions. Polymer coated ITO was used for ECD measurements for spectro-electrchemistry (CV-UV experiments). Then Pt disc electrode coated with these methode and determined its capasitive behaviours for different potantials.

The materials that are used for the design of solar cells are synthesized and investigated in this thesis. Molecules were characterized by ^{1}H NMR and ^{13}C NMR. Their optical and electronical behaviours were examined after synthesis and their optimized structure calculated with Gaussian09. All band gaps, namely Eg^{opt}, Eg^{CV}, $Eg^{calculation}$ are determined by relevant methods.

Optical measurement show that their UV-vis spectrum peaks were between 400-500 nm and optical band gaps 2.41-2.61 eV. Electronic band gaps were found between 1.83-2.98 eV by using cyclic voltametry.

As a result of the UV-Vis spectrum, 31 molecule is the best molecule for making solar cell because its conjugation is longer than others. Because of that, it ispossible to designe new molecules which include 2 or 3 thiophene ring between the two TT-$BorMes_2$. It is believed the new molecules that are synthesized according to proposed method will support the solar cell condition which is the photon absorption between 500-600 nm wave length.

1. GİRİŞ

Her geçen gün değişen teknoloji sayesinde materyal kimya alanında organik sentez ve cihaz uygulamaları üzerine yapılan araştırmalarda ilgi çekmekte olduğu bu alanda çıkarılan makale sayısındaki artıştan anlaşılabilmektedir. Özellikle heterohalkalılar içerisinde popülerliği olan tiyofen temelli bileşiklerin sentezi ve karakterizasyonunu içeren yayınların sayısındaki belirgin artış gözlemlenmektedir.

Düşük bant aralığına sahip polimerlerin eldesi kadar bünyesinde donör ve akseptör karakterlerini taşıyan büyük moleküllerde materyal kimyasında ön plana çıkmaya başlamaktadır. Yine bunlarda da tiyofen ana iskeleti oluşturmaktadır. Bunun en temel nedeni birleşik halkalı tiyofenlerin iyi konjugasyona ve esnek olmayan yapıya sahip olmalarıdır. Bu iki özellikle bant aralığı düşük moleküller arası etkileşimi ayarlanabilecek olan ve materyal kimyasında uygulama çeşitliliğine sahip malzemelerin yapılabilmesidir.

Özellikle donör karakterine sahip olan tiyenotiyofen temelli polimer ya da büyük moleküllerin manyetik ve fotosensitif reseptörler, elektrokromik cihazlar (ECD), organik ışık saçan diyotlar (OLED), elektronik devre parçaları, transistörler (FET), güneş pilleri gibi birçok kullanım alanı mevcuttur.

1.1 Amaç ve Kapsam

Bu tez kapsamında grubumuz tarafından geliştirilen bir yöntem olan tiyenotiyofen türevlerinin trifenilamin (TPA) ve dimesitil bor üniteleri ile fonksiyonlandırılması ile elde edilecek olan moleküllerin özellikleri incelenecektir. Günümüzde polimerik yapılar kadar donor-akseptör gruplarını içinde bulundurarak uygun bant aralıklarına küçük yapıda moleküllerllede ulaşılmaya çalışılmaktadır.

Çalışma kapsamında hedeflenen moleküller hacimli grup (bulky) ünitesi yardımı ile topaklanmaya bağlı ışıma (Aggregation Induced Emmision-AIE) yoluyla katı halde parlaması hedeflenmektedir. Böylelikle WOLED (beyaz ışık) elde edilmesi planlanmaktadır.

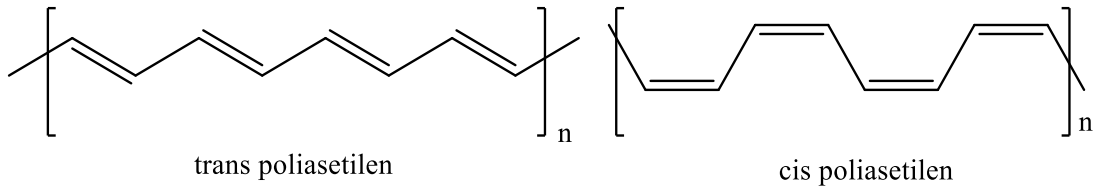
Ayrıca küçük yapıda TT türevlerinin farklı donor ve akseptor gruplarla Suzuki ve Stille kenetlenme reaksiyonları yardımı ile modifikasyonları yapılarak konjugasyonlarının artırılması, geniş spektrumda absorpsiyon yapmaları ve bu sayede güneşten gelen yararlı fotonları kullanarak ‘’Güneş Hücresi’’ olabilecek yetide materyaller tasarlanmıştır.

Yüksek lisans tezi kapsamında OLED, ECD ve Güneş Hücresi olabilecek moleküllerin sentezlenmesi ve karakterizasyonları yapılacaktır. Elde edilecek olan bileşiklerin iletkenlik, floresans spektroskopi, UV-Vis spektroskopi, CV (döngülü voltametre) ile optik ve elektronik özellikleri incelenecektir. Bu kapsamda TT, TPA ve Bor bileşiklerinin materyal kimyasında kullanımı hakkında çalışma yapılacak ve uygulama alanları detaylandırılacaktır.

2. TEORİK

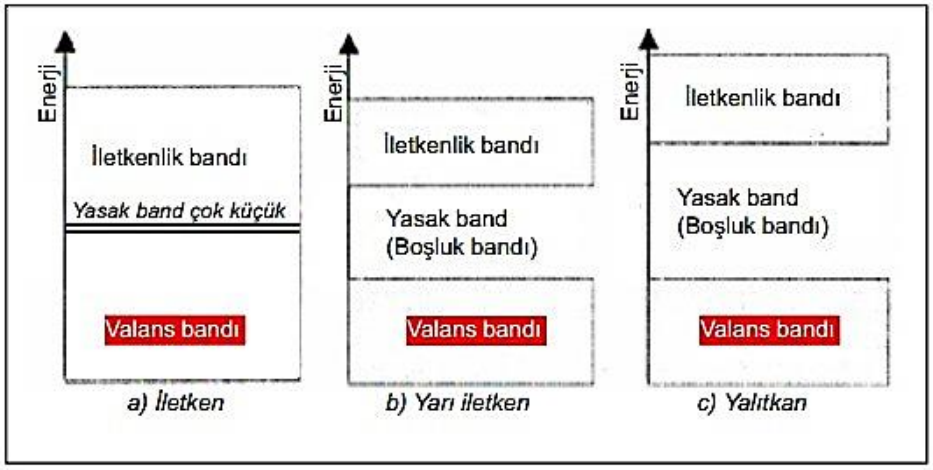
2.1 İletken Polimerler

İlk iletken polimerler Letheby tarafından anilinin seyreltilerek H_2SO_4 ile muamele edilmesiyle elde edilmiştir. 1977'de ise Heeger ve grubu tarafından poliasetilenin (PA) doplanması sonrası polimerin iletkenliğinin 10 kat arttığı keşfetilmiştir [1]. Doplama kavramı polimer iskelet üzerinde yük taşıma sisteminin oluşturulması anlamına gelmektedir. Bu işlem sistemden elektron kopartılarak (p doplama) ya da sisteme elektron verilerek (n doplama) yapılmaktadır. 2000 yılında ise bu çığır açan çalışmaların neticesinde iletken polimerlere artan ilgiyle birlikte Heeger, MacDiarmid ve Shirakawa Nobel Kimya Ödülünü kazanmışlardır [2, 3].



Şekil 2.1 : Poliasetilen Yapısı.

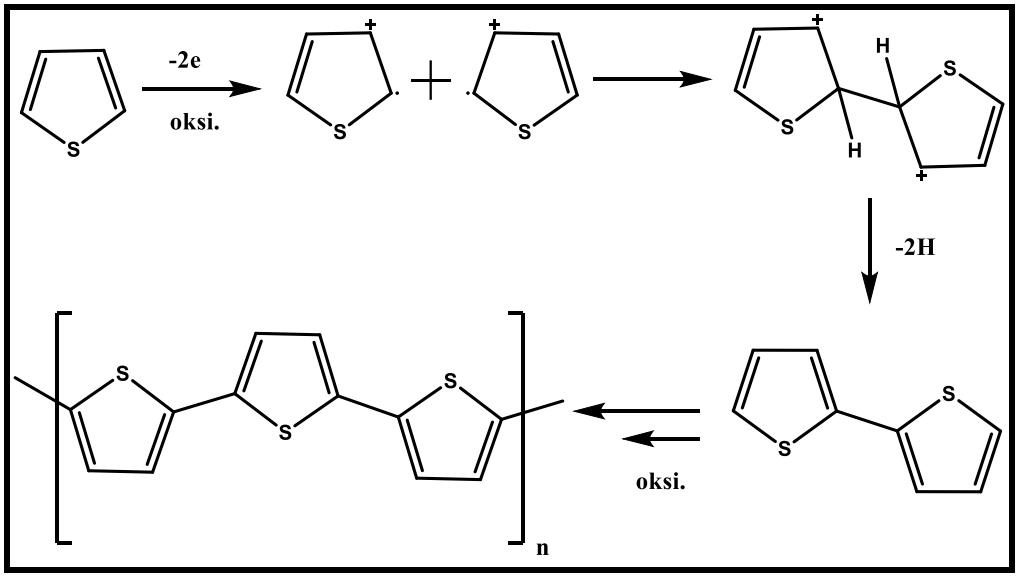
İletken polimerler üzerinde yapılan araştırmalar doğrultusunda band aralığı teorisi önemli bir yere sahip olduğu görülmektedir [4]. Bu teoriye göre maddeler iletken, yalıtkan ve yarı iletken olmak üzere üç grupta toplanmaktadır. Yoğun π konjugasyonuna sahip olan iletken polimerler diğer molekül ve polimerlerden ayıran en önemli özellik HOMO (Valens bant) ve LUMO (İletkenlik bandı) arası mesafenin daha kısa olmasıdır [4]. Yarı iletkenlerde valens bandı ile iletkenlik bandı arasında yalıtkanların aksine aşılabilecek küçük bir enerji farkı bulunmaktadır [5]. Nötr iletken polimerler yarı iletken sınıfında yer almaktadırlar [5].Polimer iskeletinin yük taşıma sistemine sahip olması için elektron verilmesi ya da sistemden elektron koparılması gerekmektedir. Bu işlem doplama adını almaktadır**.**



Şekil 2.1 : İletken, yarı iletken ve yalıtkan maddelerin bant aralığı.

Poliaesetilenin iletkenliğinin buluşundan sonra konjuge polimerlerin eldesi için araştırmalar devam etmiş ve günümüzde kimyasal ya da elektro polimer oluşturacak birçok monomer keşfedilmiştir [6].

Elektropolimerizasyon diğer polimerleşme yöntemlerinden farklı bir şekilde gerçekleşmektedir. Monomerin anodik oksidasyonu kullanılarak sisteme verilen bir miktar tetikleyici elektrik yardımı ile elektrot yüzeyinde polimerin kaplanması prosedürü en tercih edilen yöntemlerdendir. Elektropolimerizasyon aşamaları iyi takip edilmeli ve iyi yorumlanabilmelidir [7, 8]. Elektropolimer mekanizmasında ilk basamakta nötr haldeki monomer radikal katyona yükseltgenmektedir.



Şekil 2.2 : Tiyofen üzerinden elektropolimerleşme mekanizması.

Sentez polimerlerde ise son zamanlarda popüler hale gelen ve çoğunlukla tercih edilen Suzuki, Kumada veya Stille kenetlenme reaksiyonları kullanılmaktadır.

2.1.1 Elektrokimyasal özelliklerin incelenmesi

Elektronik iletken polimer zinciri üstünde ve zincirler arası yük taşıyıcıların mobilitesine bağlıdır. Tekrarlanan üniteler arasında orbital örtüşmesi ve kusur sayısına bağlı olan konjugasyon ile ilgili ve polimer yığınlarının (π-dimerlerinin oluşumu), kenetlenme için köprü olan dopantların varlığında zincirler arası orbital örtüşmesi bu mobiliteyi etkilemektedir. Ayrıca solvent sisteminin hidrofobik/hidrofilik oluşu da polimer matrisini etkileyen faktörlerin başında gelmektedir.

EIS (Elektrokimyasal empedans spektroskopisi) yardımıyla iletken polimerlerin yük trasferi hakkında karakterizasyonun yapıldığı, anyon oluşumunu etkileyen başlıca parametreleri analiz eden etkili bir araçtır [9].

Düşük bant aralığına sahip polimerler ya da organik moleküller ekran teknolojilerinde, yük depolama cihazlarında oldukça sık kullanım görmektedir. Burada CV ile oksidasyon ve redüksiyon arası fark üzerinden hesaplanan bant aralığı doğru şekilde hesaplanabilmektedir. Düşük bant aralığına sahip malzemelerin çoğunun tiyofen içerdiği ve politiyofenin bant aralığının 2,3V olduğu bilinmektedir [10, 11].

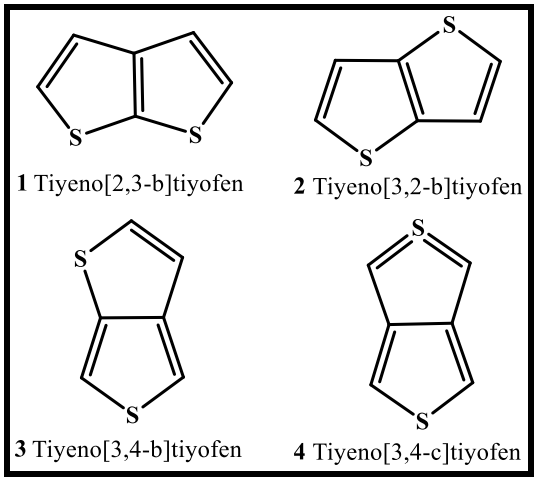
Birlişik halkalı tiyofen yapılarının (tiyenotiyofen, ditiyenotiyofen vb.) aromatik yapıya sahip olmasının yanında esnek olmayan yapıları sayesinde düzlemsel oluşu ve donör karakterinin etkisi ile valens band seviyesini artırmaktadır.

Bant aralığının düşmesi için kullanılan yöntemlerin içerisinde en önemlisi olan elektron verici (donör) ve elektron alıcı (akseptör) özelliğindeki yapıların uygun kombinasyon ile bir araya getirilerek donor-akseptör yapıların elde edilmesidir [12].

2.2 Tiyenotiyofenler

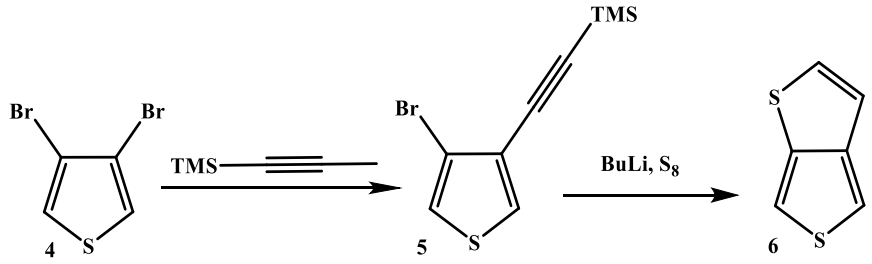
Tiyenotiyofenler birleşik halka yapısında, esnek olmayan, 4 yapı izomerine sahip olan oligotiyofenlerdir. Bu dört izomer arasında kararlılığı tiyeno ≈ tiyeno[3,2-*b*]tiyofen>tiyeno[3,4-*b*]tiyofen>tiyeno[3,4-*c*]tiyofen şeklinde sıralanmaktadır. En kararsız olan izomer 3,4 bağının paylaşımından oluşmaktadır dar bir HOMO-LUMO aralığına sahiptir ve kararsızdır. Sübstitüe olmamış hali izole edilememiştir [5, 13]. Diğer üç bileşik ise kararlıdır ve uzun yıllardır araştırma konularına dahil olmuştur.

1967 yılında ilk kez Wynberg ve Zwanneburg tarafından bulunmuş olan tiyeno[3,4-*b*]tiyofen'in sentezi [14],

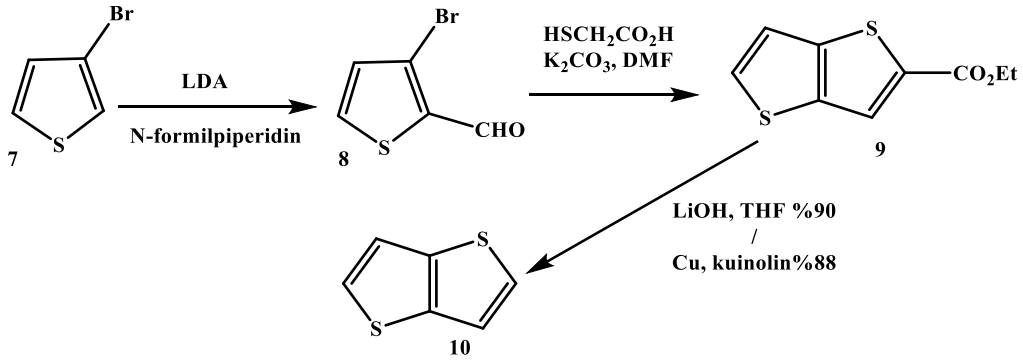


Şekil 2.3 : Tiyenotiyofenin dört yapı izomeri.

Brandsma ve Verkrujsse tarafından geliştirilen sübstitüe grubu olmayan bileşiğin sentez prosedürü tercih edilmektedir [15]. Sentezde önce 3,4-dibromotiyofen, Pd(II) ve Cu(I) varlığında TMS ile reaksiyona sokulur ve ardından Br-Li değişiminden sonra elementel kükürt ilavesi ile tiyolleme yapılır ve halka kapama işlemi sulu ortamda gerçekleştirilir [16].

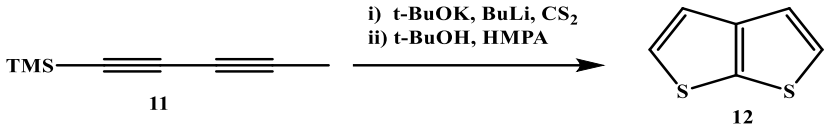


Şekil 2.4 : Tiyeno[3,4-*b*]tiyofen sentezi.



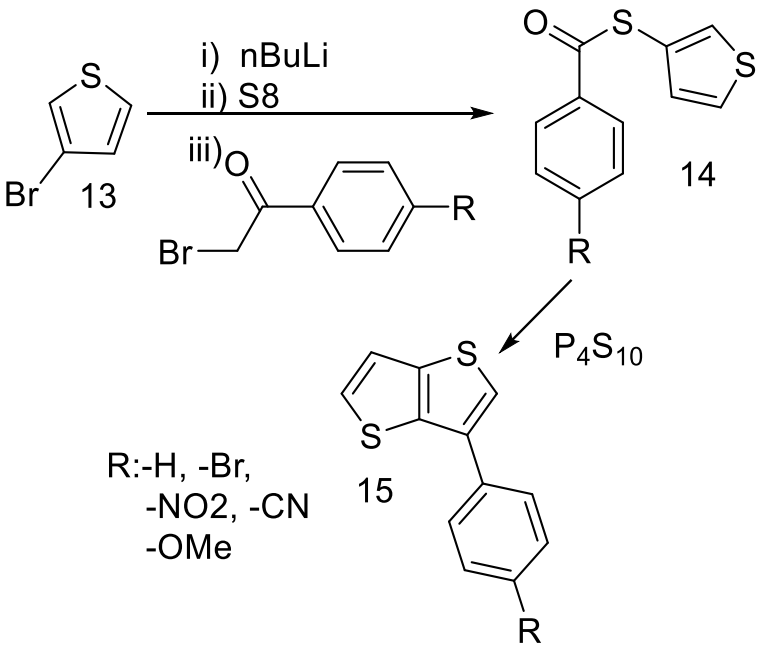
Şekil 2.5 : Sübstitüe olmayan tiyeno[3,2-*b*]tiyofen sentezi.

1 nolu kükürtlerin aynı yönde olduğu tiyenotiyofen sentezinde ise trimetilsilil-1,3-pentadin'den başlanmaktadır [19].



Şekil 2.6 : Tiyeno[2,3-*b*]tiyofen sentezi.

Son yıllarda grubumuz tarafından oldukça yoğun çalışmalarla literatürde tiyolleme ajanı olarak kullanılan P_4S_{10} yardımı ile halka kapama reakiyonu reçetesi hazırlanmış ve farklı sübstitüe gruplar içeren DTT ve TT türevleride literatüre kazandırılmıştır [20-22].

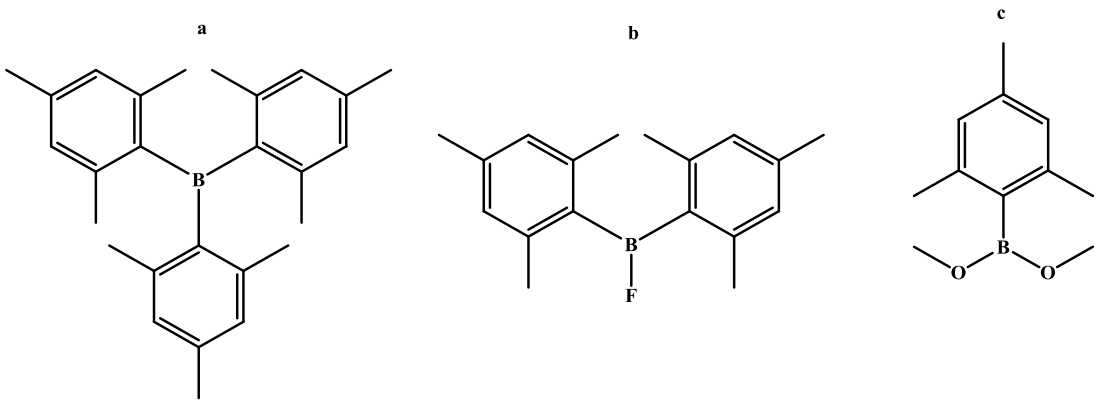


Şekil 2.7 : P_4S_{10} Kullanılarak halka kapama reksiyonu sonucu elde edilen 3-feniltiyeno[3,2-*b*]tiyofen sentezi.

2.3 Bor Bileşikleri

Son p orbitali boş olan borun elektron alabilme yeteneği bulunmaktadır. Konjuge sistem içerisinde bulunan bor molekülü π konjugasyonuna katılarak delokolizasyona destek olmaktadır [23]. Literatürde kullanılan diğer akseptörlere göre borun karbondan daha düşük elektronegatif olması π akseptör özelliğinin yanında δ donör olarakta konjugasyona katkı sağlamaktadır [24]. Borun boş orbitalleri bulunduğundan su gibi

nükleofilik ataklara açıktır. Ancak mesitil gibi kullanılacak olan hacimli grupların yardımı ile moleküllere kararlılık vermek mümkün olmaktadır [24].



Şekil 2.8 : Literatürde en çok kullanılan organoboranlar.

Şekilde gösterilmekte olan organoboranlardan a kararlı ve reaktif olmayan bir çeşittir [23]. İkinci komponent tez sırasında da kullanılan akseptör özellikği bulunan ve oynak F grubu ayrılarak moleküle bağlanmaktadır. Üçüncü ise polimer sistemler için tasarlanmış olan ve kolay ayrılan metoksi grupları içeren sistemdir[25].

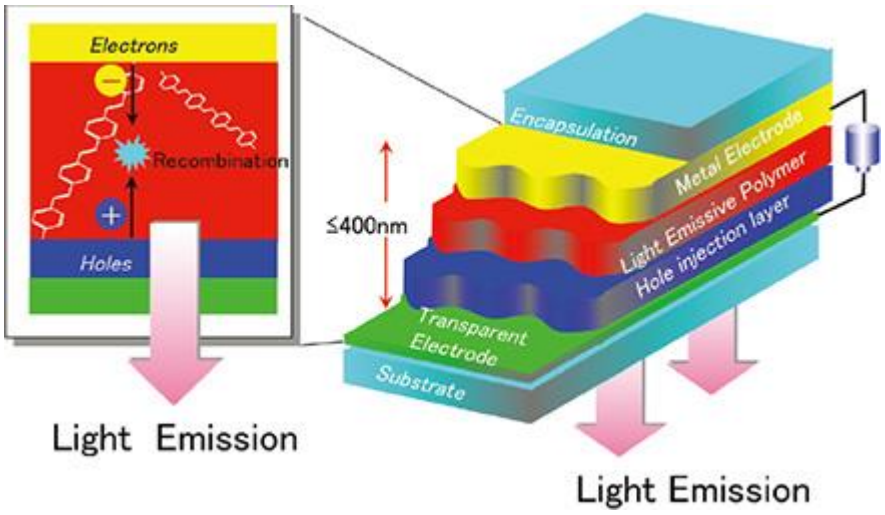
2.4 Organik Bileşiklerin Materyal Kimyasında Kullanım Alanları

Materyal kimyası son yıllarda kazandığı önemle kendini göstermektedir. Organik malzemelerden yapılan OLED-TV ekranları, farklı potansiyel uygulanması ile renk değiştiren pencere sistemleri, istenilen yüzeye, esnekliğe sahip bir çok cihaz piyasaya çıkmış ve çıkacaktır.

Materyal alanında çalışan araştırmacılar bu organik komponentlerin bir araya getirilerek kaliteli, kolay uygulanabilen, maliyeti düşük ve tasarruflu cihazlar elde etmenin yollarını aramaktadırlar.

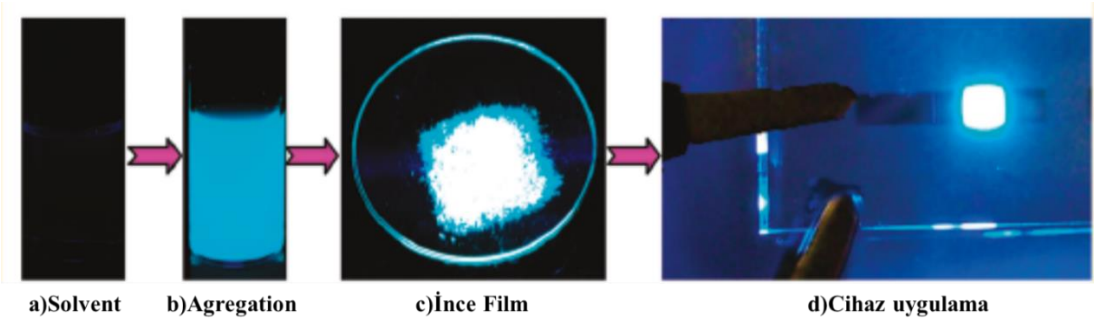
2.4.1 Organik light emminting diode (OLED)

Işık yayan diyotların kullanıldığı LED ekranların yerini günümüzde çevreye duyarlı ve daha esnek yapıda olmaları sebebiyle organik malzemelerin kullanıldığı OLED ekranlar almaya başlamıştır. Bu alanda ilk çalışma alternatif akım kullanılarak 1953 yılında Bernanose tarafından gerçekleştirilmiştir [26]. Daha sonra doğru akımla çalışan hücre bundan 10 yıl sonra Pope ve grubu tarafından geliştirilmiştir [27]. Çalışma prensibi ve cihaz yapısı şekilde gösterilmektedir.



Şekil 2.9 : OLED yapısı.

İlk katman şeffaf iletken olan anottur, genellikle İTO (indiyum kalay oksit kaplı yüzey) kullanılmaktadır. Esnek yapıda olacaksa şeffaf organik yapıların plastik yüzey üzerine kaplanması yoluyla yapılır, PEDOT:PSS ya da doplanmış anilin gibi. İki katmanlı OLED yapısında organik moleküller anot üzerine biriktirilir ve bu katman ‘’hole trasport layer (HTL)’’ boşluk iletim materyali olarak kullanılır. Katotta ise elektron iletim tabakası(ETL) olarak bulunur. Katot ile anot üzerinde bir potansiyel fark oluşturulduğunda boşluk oluşumları anottan HTL’ye doğru olurken elektron hareketi katottan ETL’ye doğru gerçekleşir. Bu hareket sonucu bir araya gelen iki tür açığa çıkan enerji ile ışık yayılır [28].



Şekil 2.10 : TPE içeren moleküllerin soldan sağa a) THF içerisinde, b)topaklanma çalışması THF: Su karışımı, c)Kaplama sonrası katı hali, d) Cihaz uygulaması.

Topaklanmaya bağlı ışıma (Aggregation-Induced Emmision, AIE) son yıllarda OLED uygulamasına tasarlanan moleküller için önemli konu başlıklarından biri olmaktadır. Özellikle beyaz ışık eldesi için araştırma konularının başında gelmektedir. Bu konu hakkında en belirgin moleküllerden olan TPA(trifenilamin) ve TPE (tetrafenil etilen)

bu alanda ençok tercih edilen komponenlerdir [29]. Bunun temel nedeni solvent içerisinde ışıma (floresans) yeteneğine sahip olmayan TPE molekülünün katı halde şiddetli bir değişimle ışıma karakterine sahip oluşudur. Bu durum cihazlarda kaplama yapılıp katı halde parlama istendiği için TPE'nin OLED yapısına uygunluğunu göstermektedir.

2.4.2 FET (Alan etkili trasistörler)

Yük taşıma cihazları olan FET'ler yüksek giriş empedansına sahiptirler ve gerilim kontrol elemanlarıdır. Elektrik alan prensibine göre çalıştıkları için alan etkili transistörler olarak isimlendirilirler.

Alan Etkili transistörler iki ana gruba ayrılırlar 3terminali bulunan JFET'ler ve MOSFET'ler [30].

2.4.3 ECD (Elektrokromik cihazlar)

Elektrokromizm uygulanan voltaja karşılık materyalin renk değiştirebilme kabiliyetidir. Burada renk dönüşümü tersinir ve stabil olmalıdır. 1970'lerin ortalarında ortaya atılmış olan bu terim renk değişimi özelliğine sahip küçük molekül ve polimerlerin yaygın kullanılmasının temellerini oluşturmaktadır [31] .

Organik yapıdaki malzemelerin ECD için önemi farklı renkler arasında geçiş yaparken performansında azalma olmadan homojen özellik gösterebilmesidir [32].

ECD optik görüntüleme sistemleri, akıllı telefonlar, elektrokromik akıllı pencereler, uzay araçlarında ısı kontrolünde, kamuflaj materyallarinde, güneş gözlükleri, aynalarda kullanılabilmekte ve organik yapıdaki malzemeler için 2V'tan az potansiyelle çalışma özelliğine sahiptir. Aynı zamanda organik malzemelerde birden çoklu renk değişimi görülebilmektedir.

Çoklu renk değişimi gösterebilme yeteneğine polielektrokromizm denilmektedir [33]. Yapılan çalışmalarla farklı özellikte olan monomerler farklı oranlarla bir araya getirilerek kopolimerlerin farklı türlerinden yeni polimerler elde edilebilmektedir. Çok renkli ECD elde etmek için ise değişik renk bölgelerini kapsayan iki farklı polimeri kullanmak seçenekler arasında en çok tercih edilen yöntemdir [34]. Son yıllarda materyal kimyası tarafından çalışılmakta olan bu cihazlar özellikle dekorasyon amaçlı birçok alanda kullanılmaktadır.

2.4.3.1 Elektrokromik cihazlarda kontrast

Elektrokromik materyalin en yüksek optik kontrastlığa sahip olduğu dalga boyundaki geçirgelik (%T) ile tanımlanan terimdir [34].

2.4.3.2 Elektrokromik cihazlarda kararlılık

Cihazın performansını etkileyen birçok parametre bulunmaktadır. Bunların başında aşırı potansiyel uygulamalarında aktif redoks çiftinin tersinmez indirgenme veya yükseltgenmesi sebebiyle oluşan bozunmalar, elektrot veya eloktrolitin potansiyel kaybı, hücrede su ya da oksijen bulunması sebebiyle gerçekleşen zararlı reaksiyonlardır. Ayrıca sistemde dirençli parçalar sebebiyle ısı açığa çıkabilmekte ve birçok potansiyel problem nedeniyle elektrokromik materyalde kontrasta ve işlevde kayıplar olabilmektedir.

Kimyasal döngü kararlılığını korumak için etkili bir yol olan heterosiklik bileşiklerin elektrokimyası çalışılırken boron florür etil eter(BFEE) kullanmaktır [35].

2.4.3.3 Elektrokromik materyallerde optik hafıza (açık devre hafıza)

Uygulanan voltajın kesildiği halde bir süre absorbsiyon halini koruması optik hafıza olarak tanımlanmaktadır. Bu durum çözelti halindeki sistemde katı haldekine göre daha hızlı bir şekilde renksizleşmektedir [34].

2.4.3.4 Elektrokromik materyallerde dönüşüm hızı

Elektrokromik cihazlarda çok önemli bir kriter olan renk dönüşümü ve renk stabilliğine ulaşım için gerekli olan süre ‘’switching speed’’ (dönüşüm hızı) olarak adlandırılmaktadır. Elektrolitin iyonik iletkenliği, uygulanan potansiyelin miktarı filmin morfolojisi, film kalınlığı gibi birçok etmene bağlıdır [36].

2.4.4 Kapasitörler

Gelişen yeni teknoloji yardımı ile temiz, yenilenebilir enerji kaynakları bulmanın önemli olduğu kadar elde edilen enerjinin korunumu depolanması içinde araştırmalar literatürde önemli bir yer bulmuştur. İnsan hayatının devam edebilmesi için enerji ihtiyacı bulunmaktadır. Enerji tüketimi her geçen gün artmakta ve bu durumu korumak adına enerji depolayıcı cihaz arayışları sürmektedir. Günümüzde metal içeren bataryaların yerine polimer filmlerden elde edilmiş kapasitörler üzerine özel çalışmalar bulunmaktadır. Kapasitörlerin mekanik pillere göre birçok avantajı

bulunmaktadır [37].Özellikle yüksek performanslı enerji depolama için tasarlanmış olan superkapasitörler hakkında önemli gelişmeler planlanmaktadır.

2.4.4.1 Kapasitör genel tasarımı

Elektrokimyasal kapasitörler iki elektrot arası iyon geçirici membran ile ayrılmış ve iki elektrotu bağlamadan oluşmaktadır. Oluşan gerilim ile elektrotlar polarize olduğu için elektrot/elekrolit arası negatif ya da pozitif iyon tabakası bulunur.

2.4.4.2 Kapasitör çeşitleri

Çift katmanlı kapasitörler, Pseudokapasitorler ve hibrit kapasitörler olarak üç ana başlık altında toplanabilirler. Çift katmanlı kapasitörler (EDLCs) çok daha yüksekelektrostatik aktif karbon elektrotlar ya da türevleri içindir. Pseudo kapasitör ise geçiş metal oksit ya da elektrokimyasal iletken polimer elektrotlar yardımı ile elde edilir [38]. İletken polimerler yardımı ile elde edilen kapasitörler diğer yapılara göre daha dayanıklı olarak bilinmektedir [39]. Hibrit sistem kapasitör de ise en iyi koşullar ile birleştirilmiş olan EDLCs ve pseudo kapasitör birlikte kullanımı söz konusudur.

2.4.4.3 Kapasitör ve modelleme sisteminde etkileyen parametreler

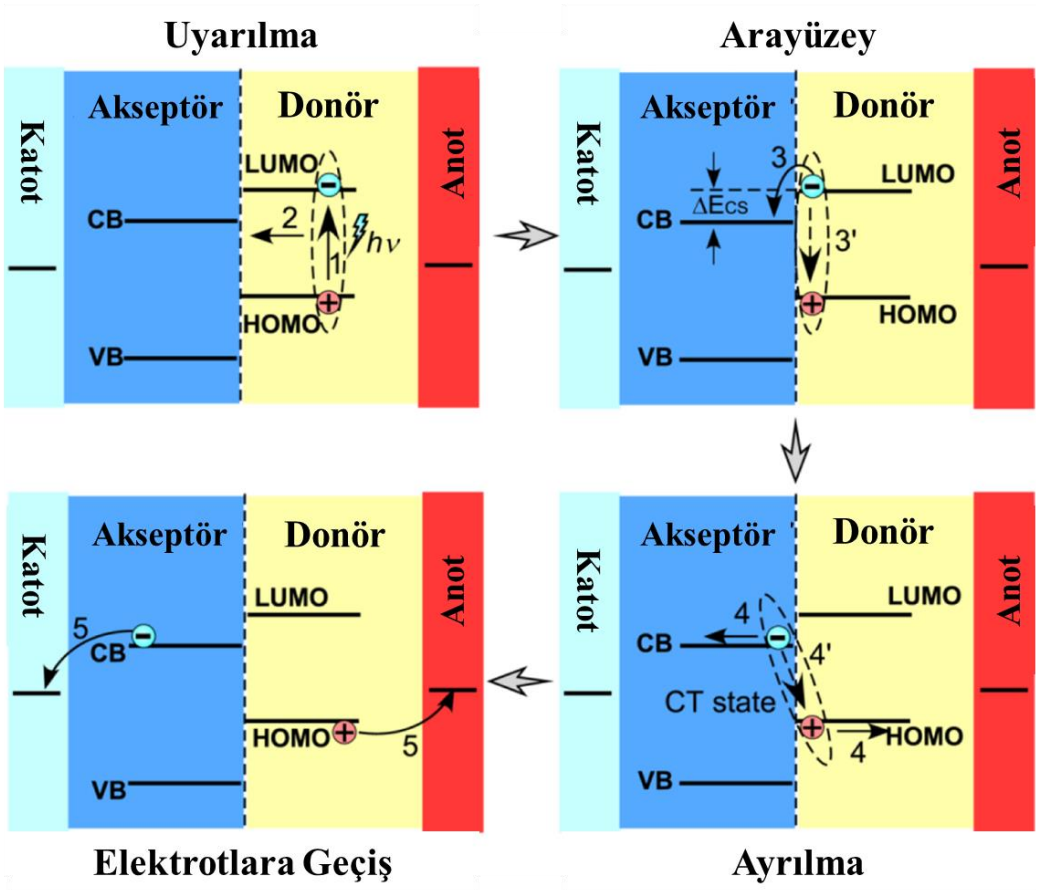
Kapasitör olabilecek materyaller çeşitlilik göstemekle birlikte devre elemanları tasarlanırken birçok parametre düşünülmelidir. Super kapasitörlerin geliştirilebilmeleri için en önemli odak noktalarından biri elektrot yüzeyindeki por büyüklükleridir [40]. Diğer bir önemli parametre ise yüzey alanıdır [41].

2.4.5 Organik güneş pili

Güneş ışığını direk elektrik akımına çeviren fotovoltaik araçlara ‘’solar cell’’ (güneş pili denmektedir. Güneş enerjisi her zaman devamlılığı olan kıymetli bir kaynaktır [42]. Güneşten gelen fotonların aktif polimer tabakası ile absorbe edilip doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren bu sistemlerde organik yapıda olmaları istenilenerek her yüzeye kaplanabilmeleri sağlamaktadır [43]. OPV(Organic photovoltaic) üretimi kolay uygulanabildiği için maliyeti de düşük sistemlerdir [44]. Genel olarak güneş hücreleri elektron-donor(p tipi) ve elektron-akseptör (n tipi) materyaller içermektedir. Aktif tabakanın ışığı absorbe ederek boşluk (hole)-elektron çiftleri (exiton) oluşur ve bu yükler ayrışarak holler anot, elektronlar katota doğru hareket ederler.

Cihaz prensibinde ilk olarak donor ve akseptör materyal arasında foton absorbe edilir ve uyarılma gerçekleşir. Elektrostatik Coulom kuvvetlerince boşluk(hole)-elektron arası bağ oluşumu olarak nitelendirilen exciton oluşumu meydana gelir [45]. Eksiton varlığında enerji taşınımı gerçekleşir [46]. Bu aşamada ekzitonun yaşam süresi en önemli parametrelerden birdir [45]. Süre uzun olduğunda enerji içeride harcanacak, kısa bir ömürde ise enerji hemen kaybolacaktır. Ekziton yaşam süresi donor ve akseptör sistemlerin LUMO ve HOMO seviyelerinede bağlıdır. Uygun donor ve akseptör seçimi bu noktada önemli olmaktadır [47]. Donor ve akseptörün LUMO seviyeleri arasındaki fark ne çok küçük olmalı nede çok büyük olmalıdır. Ancak eksitonun bağlanma enerji seviyesinden büyük olması gerekmektedir [47].

$$\Delta\left(LUMO_{Donör} - LUMO_{Akseptör}\right) > Eksiton\ bağlanma\ enerjisi$$



Şekil 2.11 : Güneş hücresi çalışma prensibinde eksiton oluşumu ve hareketi.

Güneş hücresinde kullanılan her materyalin bant aralığı önemli olduğu gibi donorün LUMO seviyesi ve akseptörün HOMO seviyeleride uygun aralıkta olmalıdır. Aynı zamanda elektronun tekrar akseptörün HOMO seviyesinden donorün HOMO seviyesine transfer olmması için aradaki fark önemli parametrelerden biridir. Bu

nedenle cihaz yapımı için seçilecek olan donor ve akseptör grupların seçiminde çeşitli hesaplama yöntemleri ile HOMO-LUMO seviyeleri incelenmektedir.

Literatürde farklı katmanlar ile oluşturulan farklı yapım tiplerinde güneş pilleri bulunmaktadır. Bunlar tek tabakalı organik fotovoltaik hücreler, iki tabakalı fotovoltaikler, bulk heterojunction tipi fotovoltaic hücreler, basamaklı heterojuncion fotovoltaic hücrelerdir [42, 48].

2.4.5.1 Tek tabakalı organik fotovoltaik hücreler

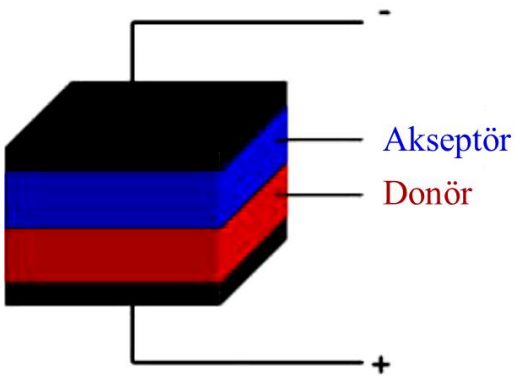
Oluşturulan ilk güneş pilli şeması olan metal-iletken sistemi uygulanmıştır. Tek başına polimer içeren sistemde eksiton ayırmanın en önemli adımı elektrik alan kullanmaktır. Çalışma prensibi olarak metal ve p-tipi organik tabaka kullanılmakta olup bu tür hazırlanan organik güneş hücrelerinde verim düşük olması sebebiyle kısıtlı bir alanda kulanım gerçekleşmektedir [49].

2.4.5.2 Iki tabakalı organik fotovoltaik hücreler

İlk yapılan sistemde tek katmanlı güneş pilleri üzerinde görülen eksiklikler giderilmek için geliştirilmiş olan iki tabakalı hücrelerde donor yapının yanında akseptörlerde kullanılmak istenmiştir [42]. Yapıda donor ve akseptör iki katman olarak üstüste preslenerek hazırlanmaktadır. Donor ve akseptör arasındaki etkileşim ikisinin birbirine temas ettiği arayüzeyde gerçekleşmektedir. Donor olarak konjuge polimerlerin kullanıldığı bu sistemlerde akseptör olarak genellikle fulleren yapıları kullanılmaktadır.

Bu cihaz tipinde eksiton ayrılması sırasında holler p-tipi donor molekülün bulunduğu katmana, elektronlar ise n-tipi akseptör yapısına doğru hareket ederler. Bu sebeple holler ve elektronlar ayrılarak yeniden birleşme olasılığıda azalmış olur [50].

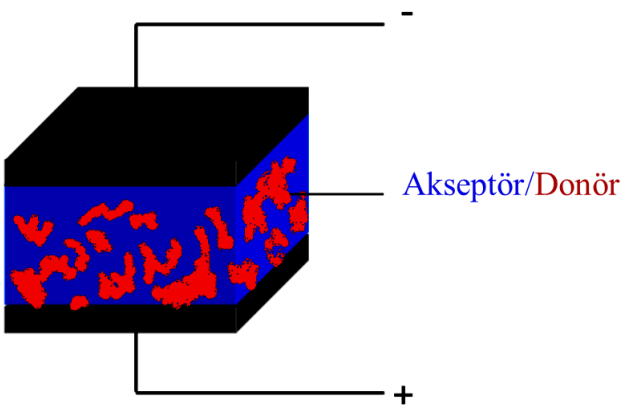
Ancak yinede bu tip hücreler yeterli olmadığı düşünülerek bulk yapıda piller tasarlanmıştır.



Şekil 2.12 : İki katmanlı güneş hücresi yapısı.

2.4.5.3 Bulk heterojunction (BHJ) güneş hücreleri

Bu yöntemde p (boşluk iletici) ve n (elektron iletici) tipi olmak üzere iki sistem homojen olarak karıştırılarak hazırlanmaktadır. Organik güneş hücrelerinin yanında bulk sistemin daha çok tercih edilmesinin sebebi p tipi polimerin ve n tipinin carbon nano parçacıkların homojen dağılması sayesinde yüksek verime sahip olmasıdır.



Şekil 2.13 : BHJ güneş hücresi yapısı.

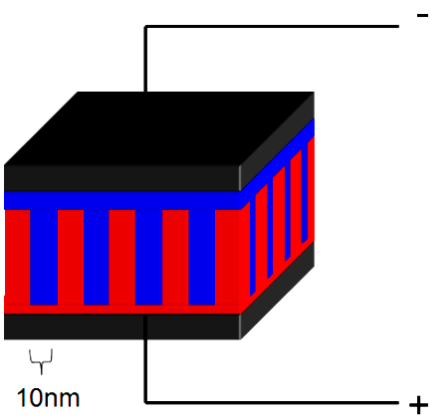
Bu yapıda hazırlanmasının en önemli nedeni basit yapıda hazırlanmış olan hücrede parçacıkların arayüze ulaşamadan yüklerini kaybetmesidir. Bulk sistemde arayüz büyük olduğu için parçacıklar yüklerini kaybetmeden ayrışarak güvenli elektrik iletimini sağlarlar [51, 52].

2.4.5.4 Basamaklı bulkheterojunction (BHJ) güneş hücreleri

İdeal olarak tasarlanmış olan sistemde donor ve akseptör materyaller arasında 10nm'lik ideal bir mesafe ayarlanması hesaplanmaktadır. Bu mesafe yardımı ile yüksek hareketlilik ''high mobility'' düzenlenebilmektedir. Ayrıca donor ve akseptör

sistem optimizasyonu ile düfüzyon bariyer sisteminde kayıplar minimalize edilmektedir. Ancak bu sistemin hazırlanışı oldukça zor bir tekniktir nano boyutta hazırlanması için farklı teknikler kullanılmaktadır.

Hücre yapısının yanında uygulama yapılırken kullanılacak olan solvent sistemi, sıcaklık parametreleri, katkı maddeleri ve morfoloji en önemli parametrelerdendir [53].

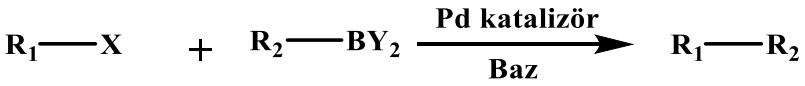


Şekil 2.14 : İdeal BHJ güneş hücresi yapısı.

2.5 Kenetlenme Reaksiyonları

2.5.1 Suzuki kenetlenme reaksiyonu

Aril Alkenil gruplarının halojenli ve boralan içeren yapılarının Pd katalizörü varlığında ve baz desteği ile gerçekleşen bir reaksiyondur [54].

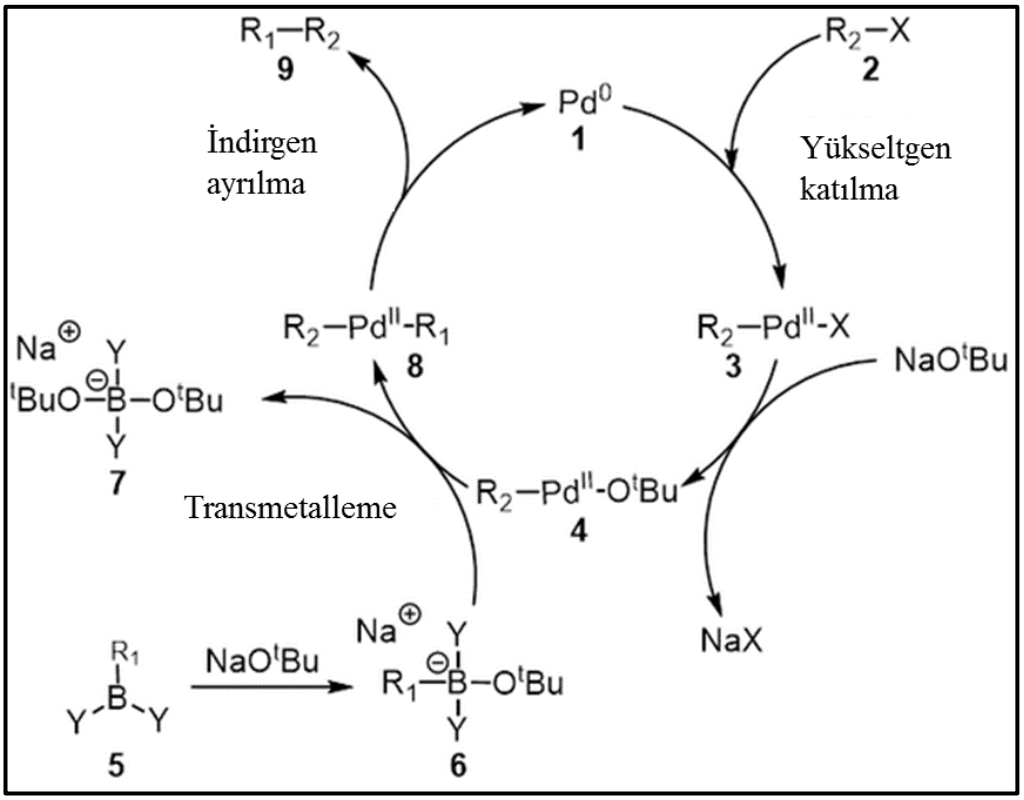


Şekil 2.15 : Suzuki kenetlenme reaksiyonu genel reaksiyon prosedürü.

Suzuki kenetlenme reaksiyonları sudan etkilenmemeleri, toksik olması, regio ve sterio selektif olması gibi pek çok avantajından dolayı sıklıkla kullanılan kenetlenme reaksiyonları arasında yer almaktadır [55,56].

Suzuki çapraz kenetlenme reaksiyon mekanizmasında dört ana basamak mevcuttur. Bunlar sırasıyla yükseltgen katılma, metatez, transmetalleme ve indirgen ayrılma basamaklarıdır [57, 58]. Yükseltgen katılma basamağında Pd(0) halajenür bağlı organik varlığında Pd(II)'ye yükseltgenmektedir. Bu aynı zamanda reaksiyonun hız belirleyici basamağı olarak tanımlanmaktadır. Sonra Pd bağlı anyon eklenen bazın

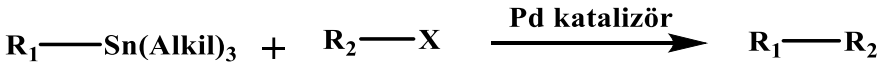
anyonu ile değişir (metatez). Daha sonra ki adım ise Pd(II) ile bor organik molekülü komplesi arasında transmetalleşme işleminin gerçekleşmesidir. Son olarak Carbon-Carbon sigma bağının indirgen ayrılması yardımı ile yeniden Pd(0) elde edilir [59].



Şekil 2.16 : Suzuki kenetlenme reaksiyonu döngüsü.

2.6 Stille Kenetlenme Reaksiyonu

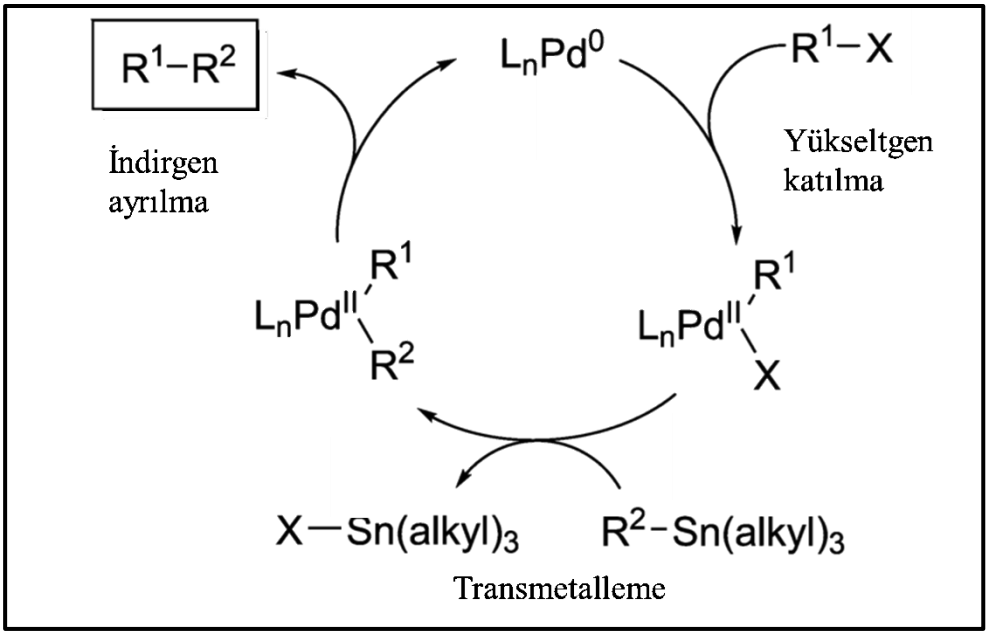
1976 yılında kalay içeren organik bileşiklerin palladyum varlığında katalizli reaksiyonu C. Eaborn tarafından yapılmıştır. Daha sonra bu çalışmaları takiben bir çok araştırma yapılmış ve 1978 yılında John Stille ve David Milstein reaksiyon prosedürü geliştirmişlerdir [60].



Şekil 2.17 : Şekil Stille kenetlenme reaksiyonu genel şeması.

Reaksiyonda bulunan X genellikle halojen (Br, I, Cl) olarak kullanılmakta ama fosfat, sulfonatlarında kullanıldığı örnekler bulunmaktadır[61]. Stille reaksiyon için gerekli olan kalaylı organik komponentlerin çoğu rahatlıkla hazırlandığı için oldukça avantajlı bir reaksiyondur. Ancak kalayın toksik etkisi yüksek olduğu için bu materyaller oldukça zararlıdır.

Mekanizması diğer kenetlenme reaksiyonları ile benzerdir[62]. Kalaylı organik yapılar oldukça yaygınlaşmış ve ticari olarak satılmaktadır. Alkil gruplarla hazırlanan kalay (organotin reagents) sentez prosedürlerinde oldukça kolay kullanıma sahiptir. Ancak kısa zincirli alkiller ile hazırlamış olan kalay oldukça toksik etkiye sahiptir [63].



Şekil 2.1 : Stille kenetlenme reaksiyon mekanizması.

Reaksiyon verimi seçilen solvet çeşidine ve miktarına bağlı olarak değişmektedir. Kenetlenme reaksiyonlarında geniş bir çözücü listesi bulunmaktadır [64].

3. DENEYSEL KISIM

3.1 Deneyin Amacı

Tezin amacı grubumuz tarafından sentez prosedürü oturtulmuş olan tiyenotiyofenin, donor karakterdeki trifenilamin ve akseptör özelliği yüksek olan dimesitil bor ile türevlendirilmesidir. Hazırlanmış olan moleküllerin Suzuki, Stille kenetlenme reaksiyonları ile OLED, ECD ve güneş hücresi için kullanılabilecek küçük moleküllerin sentezlenmesi hedeflenmektedir..

Elde edilecek olan tüm ürünler spektroskopik (UV, floresans) ve elektronik özellikleri incelemiştir. Ayrıca Gaussian09 yardımı ile moleküllerin optimizasyonları yapılmış ve bandgap, tahmini UV spektrumları hesaplanmıştır.

3.2 Kulanılan Kimyasallar

N-bromosüksinimid (NBS), 3-bromotiyofen, diklorometan (DCM) ve *N*,*N*-dimetilformamid (DMF), tetrahidrofuran (THF), dietileter, sodyum bikarbonat, sodyum sülfat, polifosforik asit (PPA) Merck'ten, 2-isopropoksi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaboralan, 2-bromoasetofenon, 2,4'-dibromoasetofenon, t-butillityum, n-butillityum, klorobenzen Sigma Aldrich'ten alınmıştır. Dietileter ve Tetrahidrofuran (THF) kullanılmadan önce metalik sodyum üzerinden distillernerek kullanılmıştır.

3.3 KullanılanCihazlar

Reaksiyonlarda -78 ºC'ye inmek için Cooler Thermo/ Haake EK90 Kriostatı kullanılmıştır. (Farklı sıcaklıklarda çalışılması gerektiğinde, etanol-sıvı azot karışımı üzerinden termometre kontrolü ile gereken sıcaklık ayarlanmıştır.)

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

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

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

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

3.4 Saflaştırmalar Sırasında Kullanılan Yöntemler

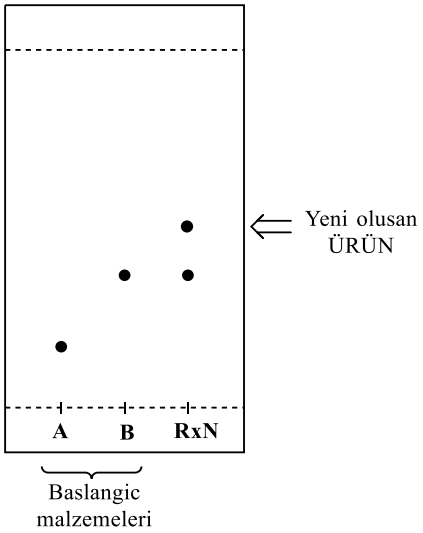
3.4.1 Kromotografik yöntemler

Maddelerin karışımlarının bir hareketli faz yardımı ile sabit faz üzerinden geçirilerek bileşenlerine ayrılması işlemine kromotografi denir. Kromotografi ilk kez Rus botanikçi Mikhail Tsvett tarafından 1903 yılında bitki pigmentlerinin renkli bileşenlerine ayırma işleminde kullanılmasıyla geliştirilen bir yöntemdir.

Bileşenlerin sabit faza tutunma ve hareketli fazda sürüklenme özelliklerinin farklı olasından yararlanılarak uygulanan bir yöntemdir. Bu sayede farklı hızlarda ilerleyen bileşenler birbirinden ayrılırlar [65, 66].

3.4.1.1 İnce tabaka kromotografisi (TLC)

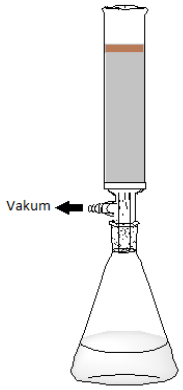
Sabit fazın alüminyum plakalar üzerine kaplanması ile elde edilir. Sabit faz genellikle silikadır. Malzemeleri saflaştırmak için değil genellikle reaksiyon takibi ve bir sonraki bölümde anlatılacak olan kolon kromotografisi için uygun solvent şartlarının belirlenmesinde kullanılmaktadır.



Şekil 3.1 : TLC ile reaksiyon takibi örneği.

3.4.1.2 Kolon kromotografisi

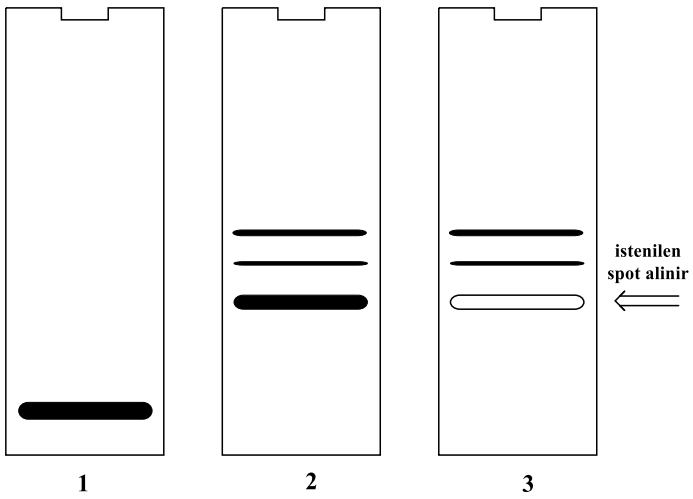
Ana ürünü yan ürünlerden ayırmak için kullanılan sistemlerdir. Sabit faz olarak kullanılan silikagel cam bir boru içerisine doldurulur ve saflaştırma uygulanacak reaksiyon ürünü silika üzerine yerleştirilir. TLC ile belirlenmiş olan solvent seçimi ile hareketli faz hazırlanır ve sistem üzerinden geçirilir. Bu işlem uygulanırken sistemi hızlandırmak için vakum uygulanır. Toplanan fraksiyonlar TLC takibi ile kontrol edilir ve malzeme bileşenleri incelenir.



Şekil 3.2 : Flash kolon kromotografisi.

3.4.1.3 Preperatif ince tabaka kromatografisi

Malzeme miktarının az olduğu durumlarda analiz için saflaştırma işlemi kolon kromotografi ile yapılamayabilmektedir. Bu durumda cam üzerine sabit faz (çoğunlukla silika jel) kaplanarak plakalar hazırlanır.

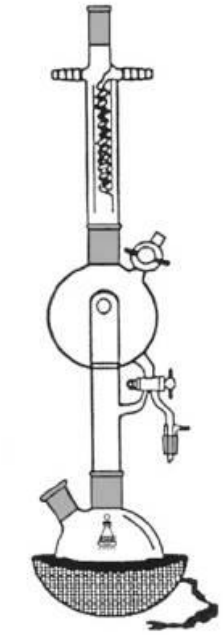


Şekil 3.3 : Preparatif TLC uygulaması.

Uçucu bir solvent ile çözünen saflaştırılacak olan ürün plaka üzerinde belirlenen başlangıç çizgisi üzerine homojen ve mümkün olduğu kadar ince bir şerit halinde ekilir (1). Daha sonra belirlenmiş olan solvent koşulunda tank içerisinde yürütülür (2). Bileşenlerine ayrılmış olan malzeme plaka üzerinden kazınarak alınır (3) ve ön analizler için kullanılır.

3.4.2 Kurutma yöntemleri

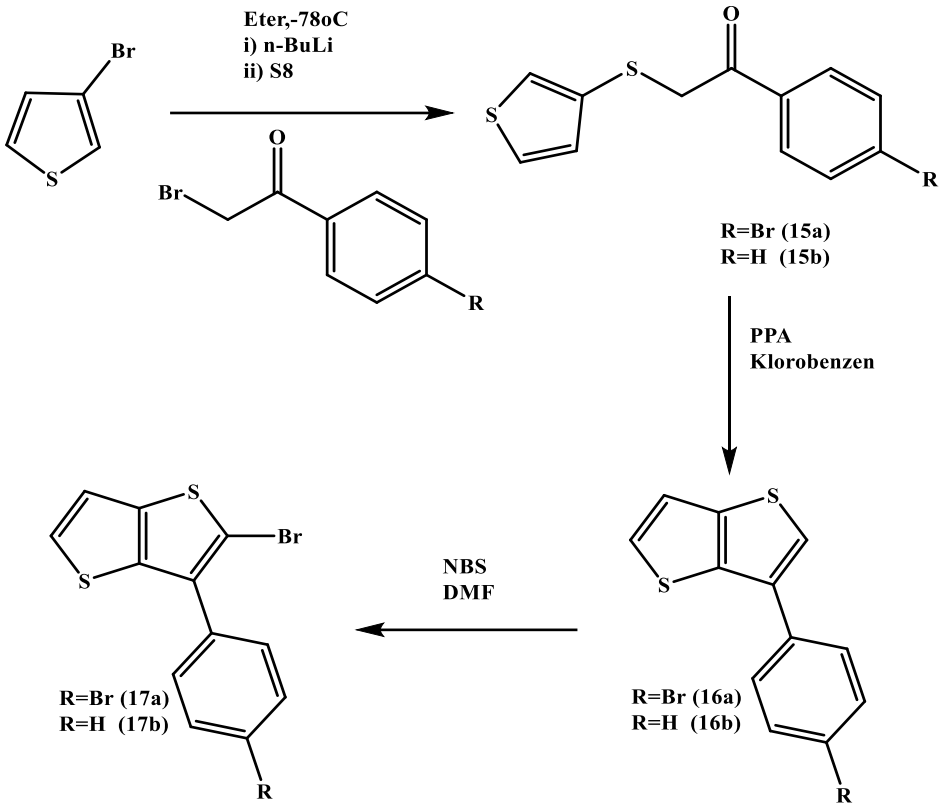
Reaksiyonlar sırasında kullanılmakta olan n-BuLi ve t-BuLi çok reaktif oldukları için kullanılacak olan solventlerin kuru olması gerekmektedir. Bu nedenle özellikler -78°C reaksiyonlarında donma noktaları düşük olduğu için sıklıkla kullanılan THF ve Dietileter belirteç olarak kullanılan benzofenon ile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



Şekil 3.4 : THF ve Eter kurutma sistemi

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

3.5 Sentezler



Şekil 3.5 : Tiyenotiyofen türevlerinin sentezi ve bromlama prosedürü.

3.5.1 1-(4-bromofenil)- 2-(tiyofen-3-iltiyo)etanon (15a)

2 gram 3-bromotiyofen 30 ml kuru dietileterde çözüldükten sonra azot altında olan reaksiyon balonu -78ºC 'de dengeye geldiğinde 5.18ml n-BuLi (2.5M'lık) ilave edilmiştir.30 dk sonra 0.415g elementel kükürt ilavesi yapılmış ve 30 dk sonra cihaz kapatılarak -30ºC'ye geldiğinde 3.748g 2,4'-dibromoasetofenon iki parça halinde eklenmiştir.ertesi gün su ilave edilerek reaksiyon sonlandırılmıştır. DCM ve su ile ekstraksiyon yapıldıktan sonra derişik hale getirilip heksan içerisinde çöktürme işlemi uygulanmıştır.%75-80 verim ile sarı katı 15a elde edilmiştir. EN. 79-82 °C. IR (ATR, diamond) 3096, 2888, 1672, 1581, 1395, 1193, 856, 812 cm-1; 1H NMR (600 MHz, (CD3)2CO, TMS/ppm) 7.94 (d, J= 8.2 Hz, 2H), 7.71 (d, J=8.2 Hz, 2H), 7.50 (dd, J=5.3 Hz, 3 Hz, 1H), 7.37 (dd, J=3 Hz, 1,2 Hz, 1H), 7.09 (dd, J= 5.3 Hz, 1.2 Hz, 1H), 4.41 (s, 2H); 13C NMR (150MHz, CDCl3, TMS/ppm) 193.2, 134.0, 132.0, 130.3, 130.2, 129.2, 128.7, 126.5, 41.9. MS: m/z = 314.87 (M+1); C12H9BrOS2 C: 46.0, H, 2.90; bulunan: C: 46.20, H: 2.82.

3.5.2 1-fenil-2-(tiyofen-3-iltiyo)etanon (15b)

3 gram 3-bromotiyofen 50 ml dietileterde çözülerek azot atmosferi altında 8.097ml n-BuLi (2.5M'lık) ilave edildi. 30 dk sonra 0.618g elementel kükürt ilave edildi ve 30 dk sonra cihaz kapatılarak -40°C 'de 3.85g 2-bromoasetofenon ilavesi yapıldı. Reaksiyon ertesi gün su ile sonlandırılmış DCM-Su ile ekstraksiyon edildikten sonra rotaryde solventi uçurulmuştur. 15 ml metanol ilave edilip ısıtıldıktan sonra buzlukta soğutulmuş ve soğukken içerisine 5ml heksan ilave edilerek çöktürülmüş taşlı krozeden süzülerek sarı-beyaz katı %75-80 verim ile 15b elde edilmiştir. ^{1}H NMR (CD3)2CO, TMS/ppm) 8.02 (d, J=8.2 Hz, 2H), 7.63 (t, J=8.2 Hz, 1H), 7.52 (t, 8.2 Hz, 2H), 7.49 (dd, J=5.3, 2.9 Hz, 1H), 7.36 (dd, J=2.9, 1.2Hz, 1H), 7.08 (dd, J=5.3, 1.2Hz, 1H), 4.43 (s, 2H) ; 13C NMR (CDCl3, TMS/ppm) 194.2, 135.3, 133.4, 130.3, 129.7, 128.6, 126.4, 126.4, 42.1.

3.5.3 3-(4-bromofenil)tiyeno[3,2-*b*]tiyofen (16a)

3.13g polifosforikasit (PPA) 5 ml klorobenzen ilave edilerek 2 boyunlu balonla 135°C'ye ısıtıldı. 10ml klorobenzede çözünmüş ve ısıtılmış olan 0.5g 15a PPA üzerine sisteme ilave edildi. Reaksiyonda TLC takibi ile keton kalıp kalmadığına bakıldı, yaklaşık 5 saat sonra sistem sökülerek reaksiyon kristalizuara alındı ve çeker altında birgün bekletilerek klorobenzen uzaklaştırıldı. DCM ve doygun sodyumbikarbonat çözeltisi ile ekstraksiyon yapıldı. Çözücü rotaryde uçurulur ve malzeme silikaya emdirilerek flash kolon kromotografi için hazırlanır. Heksan kolonu yapılarak %90 verim ile beyaz katı 16a elde edildi. ^{1}H NMR (600 MHz, CDCl3, TMS/ppm) 7.62 (d, *J*= 8.5 Hz, 2H), 7.59 (d, *J*=8.5Hz, 2H), 7.49 (s, 1H), 7.45 (d, *J*=5.3 Hz, 1H), 7.31 (d, *J*=5.3 Hz, 1H); 13C NMR (150MHz, CDCl3, TMS/ppm) 139.7, 133.7, 133.2, 132.0, 129.8, 127.8, 127.4, 122.9, 121.49, 119.9.

3.5.4 3-feniltiyeno[3,2-*b*]tiyofen (16b)

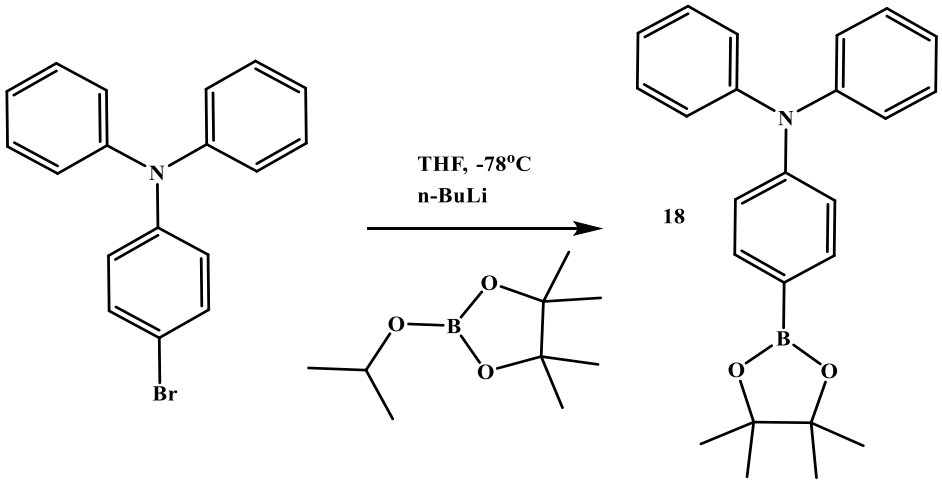
16a ile aynı prosedürle reaksiyon gerçekleştirilmiş ve %90 verim ile beyaz katı 16b elde edilmiştir. EN. 47-49 °C. IR (ATR, diamond) 3095, 3028, 1601, 1509, 1446, 1355, 840, 753, 688, 654 cm^{-1}; ^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$, TMS/ppm) 7.76 (d, *J*= 7.3 Hz, 2H), 7.5 (s, 1H), 7.46 (t, *J*=7.3 Hz, 2H), 7.42 (d, *J*=5.3 Hz, 1H), 7.34 (t, *J*=7.3 Hz, 1H), 7.29 (d, *J*=5.3 Hz, 1H); ^{13}C NMR (150MHz, $CDCl_3$, TMS/ppm) 139.5, 137.9, 134.7, 134.4, 128.9, 127.6, 127.2, 126.3, 122.5, 119,7; HRMS m/z $C_{12}H_8N_1O_3S_2$: 217.0146 bulunan: 217.015.

3.5.5 2-bromo-3-(4-bromofenil)tieno[3,2-*b*]tiyofen (17a)

0.39 g 16a minimum miktarda (~3-5ml) dimetilformamid (DMF) ile çözülerek tuz-buz banyosuna alındı.10 dk sonra karanlık ortamda katı olarak 0.25g NBS ilave edildi. Reaksiyon su ile sonlandırıldı. Çöken 17a taşlı krozeden süzüldükten sonra üzerinden bol miktarda karbonatlı su ve su geçirildi. Son olarak heksan geçirildi ve etüvde kurutuldu. %97 verimle beyaz katı elde edildi. ^{1}H NMR (500 MHz, cdcl$_3$) δ 7.66 – 7.63 (m, 2H), 7.60 – 7.58 (m, 2H), 7.45 (d, *J* = 5.2 Hz, 1H), 7.23 (d, 1H).

3.5.6 2-bromo-3-fenilthieno[3,2-*b*]thiofen (17b)

0.4 g 16b 5ml DMF ile çözüldü ve buz banyosuna alındı. Karanlık ortamda 0.34 g NBS ilavesi yapıldı. Reaksiyon su ile sonlandırıldı. DCM ve boltuzlu su ile ekstraksiyon yapıldı. Organik faz Na_2SO_4 ile kurutuldu ve vakum altında solvent uçuruldu. Silikaya emdirilen malzeme, heksan ile flash kollon kromotografi yapıldı. İçerisinde DMF kaldığı için bir miktar metanol damlatılarak çöken 17b taşlı krozeden süzüldü. İşlem çökme devam edene kadar tekrarlandı. %55-60 verim ile beyaz katı 17 b elde edilmiştir. ^{1}H NMR (500 MHz, dmso) δ 7.80 (d, 1H), 7.67 (d, 2H), 7.56 (t, 2H), 7.48 (m, 2H).

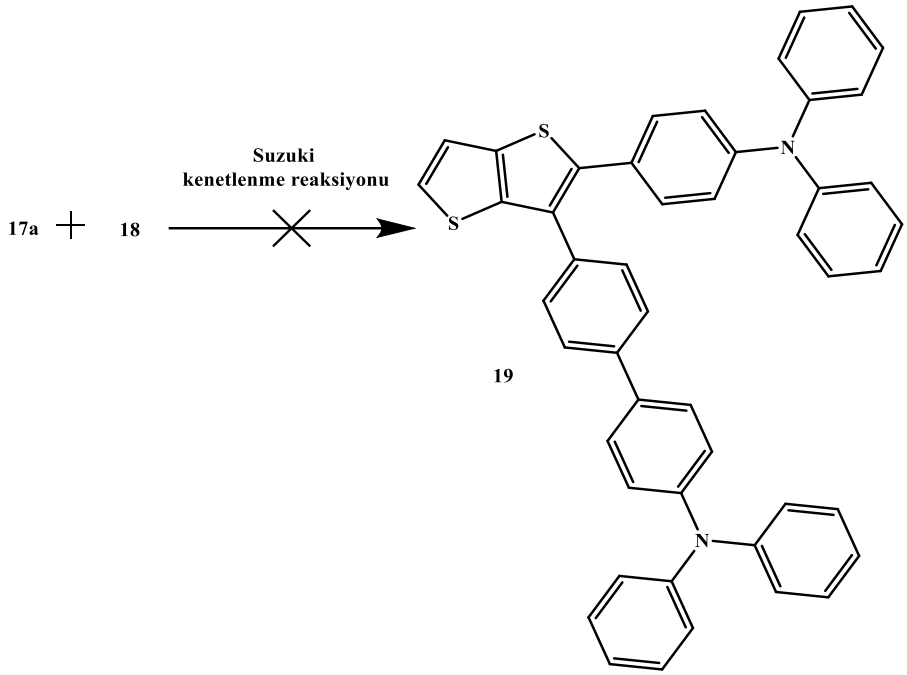


Şekil 3.6 : *N*,*N*-difenil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)anilin (18) sentezi.

3.5.7 *N*,*N*-difenil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)anilin (18)

3.43g (10.48 mmol) 4-bromo-*N*,*N*-difenilanilin 60 ml THF içerisinde 3 boyunlu balonda çözülerek azot altında -78^{0}C 'de 7.93ml (12.68mmol, 1.6M) n-BuLi damla damla ilave edilir. 1 saat sonra 3.01 ml 2-isopropoksi- 4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-

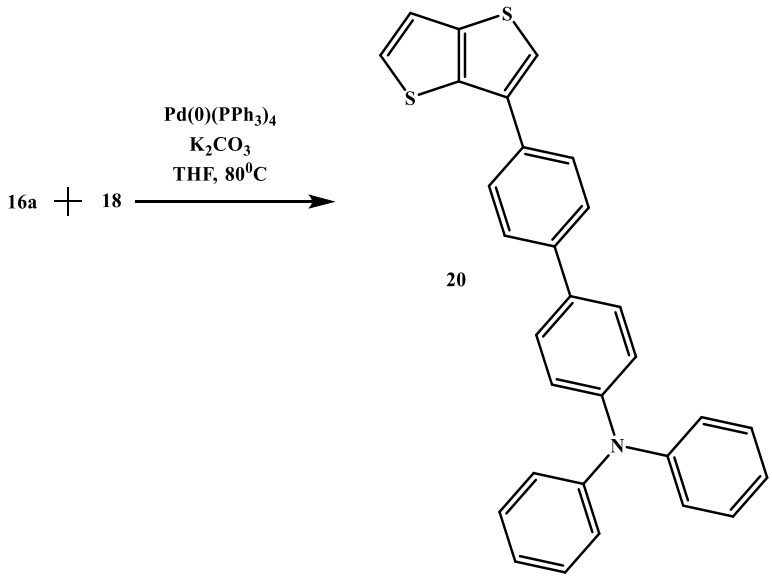
dioksoboralan eklenir ve 1 saat -78^{0}C'de karıştıktan sonra yavaş yavaş oda sıcaklığına alınır. Reaksiyon ertesi gün tuzlu su ile sonlandırılır. DCM ve doygun tuzlu su ile ekstraksiyon yapılır. Organik faz Na_2SO_4 ile kurutulur ve çözücü vakum altında uzaklaştırılır. Metanolde çöktürülen ürün taşlı krozeden süzülür %70-75 verimle beyaz katı elde edilir. ^{1}H NMR (500 MHz, dmso) δ 7.53 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.32 (t, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.09 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H), 7.04 (d, 2H), 6.88 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 1.26 (s, 1H).



Şekil 3.7 : 4'-(2-(4-(difenilamino)fenil)tieno[3,2-*b*]tiyofen-3-yl)-*N*,*N*-difenil-[1,1'-bifenil]-4-amin (19) sentez denemesi.

3.5.8 4'-(2-(4-(difenilamino)fenil)tieno[3,2-*b*]tiyofen-3-yl)-*N*,*N*-difenil-[1,1'-bifenil]-4-amin (19)

Suzuki kenetlenme reaksiyonu olarak planlanmış olan 19 reaksiyon koşullarında solvent değişimleri (THF, toluen, toluen:dioksan karışımı, DMF vb.), katalizör değişimleri (Pd(0) , Pd(II) çeşitleri) ve baz değişimleri uygulanmasına rağmen ürün elde edilememiştir. Faz transfer katalizörleri ilaveleri ile reaksiyon denemeleri konulmuş ancak sonuç başarısız olmuş, ürün elde edilememiştir.



Şekil 3.8 : *N*, *N*-difenil-4'-(tieno[3,2-*b*]tiyofen-3-il)-[1,1'-bifenil]-4-amin (20) Sentezi.

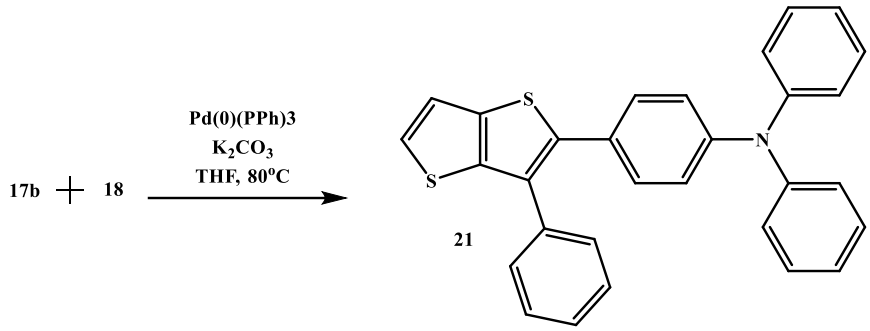
3.5.9 *N, N*-difenil-4'-(tieno[3,2-*b*]tiyofen-3-il)-[1,1'-bifenil]-4-amin (20)

0.5g 16a ve 0.76 g 18 vidalı kapak sistemine sahip musluklu reaktöre alındı , vakum uygulanarak iyi şekilde kurutuldu, azot altında THF (100ml) ile çözüldü. 2M'lık K_2CO_3 ilave edildi ve son aşamada $Pd(0)(PPh_3)_4$ eklenerek 15 dk azota doyurulduktan sonra sistem izole edilerek 80°C 'de yağ banyosuna alındı. Reaksiyon selitten süzüldükten sonra rotaryde çözücüden uzaklaştırılarak derişik hale getirildi ve metanolde çöktürüldü. Taşlı kroze yardımı ile süzülerek üzerinden heksan geçirildi ve vakum etüvde kurutuldu. %75 verimile gri-bej katı 20 elde edilmiştir. ^{1}H NMR (500 MHz, dmso) δ 8.08 (d, *J* = 1.4 Hz, 1H), 7.87 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.79 (dd, *J* = 10.5, 5.0 Hz, 3H), 7.68 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.55 (d, *J* = 5.3 Hz, 1H), 7.34 (t, *J* = 7.9 Hz, 4H), 7.10 – 7.03 (m, 7H) ^{13}C NMR (126 MHz, cdcl$_3$) δ 147.63, 147.37, 139.84, 139.62, 137.86, 134.29, 134.08, 133.19, 129.31, 129.28, 129.25, 127.60, 127.56, 127.29, 127.07, 126.69, 124.52, 124.41, 124.30, 123.80, 123.03, 122.40, 119.84.

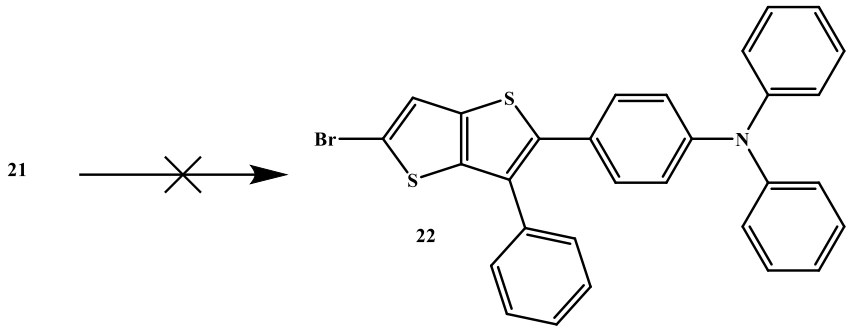
3.5.10 *N,N*-difenil-4-(3-feniltieno[3,2-*b*]tiyofen-2-yl)anilin (21)

2-bromo-3-fenilthieno[3,2-*b*]thiofen (3) (0.2 g 0.68mmol) ve (0.30g ,0.81 mmol) 4 THF(20ml) ile çözülerek 2M K_2CO_3 ve $Pd(PPh_3)_4$ ilave edilerek 20 dk azot altında dagas edildi. Sistem iyi izole edildikten sonra 80^{0}C'de yağ banyosunda 2 gün karıştırıldı. Reaksiyon celitten süzüldükten sonra rotaryde çözücü uçurularak metanolde çökrürüldü. Taşlı krozeden süzüldükten sonra vakum etüvde kurutuldu.

%60-65 verimle sarımsı katı elde edildi.^{1}H NMR (500 MHz, dmso) δ 7.68 (d, *J* = 5.2 Hz, 1H), 7.50 (d, *J* = 5.2 Hz, 1H), 7.45 – 7.40 (m, 4H), 7.36 – 7.29 (m, 5H), 7.20 – 7.17 (d, 2H), 7.09 – 7.02 (m, 6H), 6.87 – 6.84 (d, 2H).



Şekil 3.9 : N,N-difenil-4-(3-fenilthieno[3,2-b]tiyofen-2-yl)anilin sentezi.



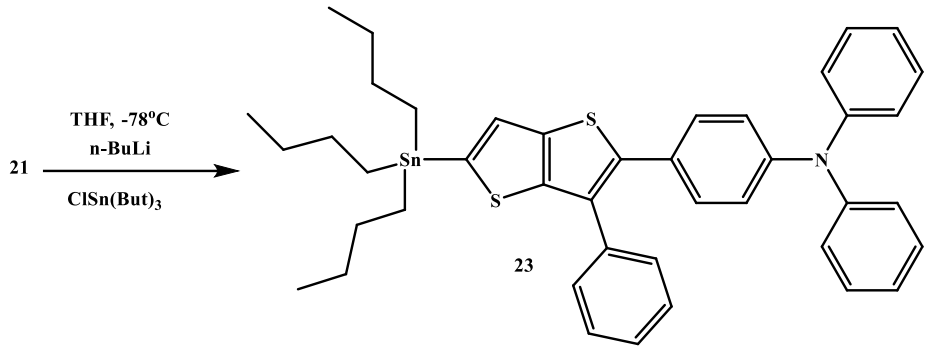
Şekil 3.10 : 4-(5-bromo-3-feniltieno[3,2-*b*]tiyofen-2-il)-N,N-difenilanilin (22) sentez denemesi.

3.5.11 *N*,*N*-difenil-4-(3-feniltiyeno[3,2-*b*]tiyofen-2-yl)anilin (22)

NBS ile farklı solvent koşullarında ve farklı sıcaklıklarda denenmiştir. Ayrıca n-BuLi kullanılarak da reaksiyon denemeleri yapılmıştır. Ancak ürün TPA (trifenil amin) ünitesininde bromlanması nedeniyle elde edilemedi.

3.5.12 *N*,*N*-difenil-4-(3-fenil-5-(tribütilkalay)tiyeno[3,2-*b*]tiyofen-2-il)anilin (23)

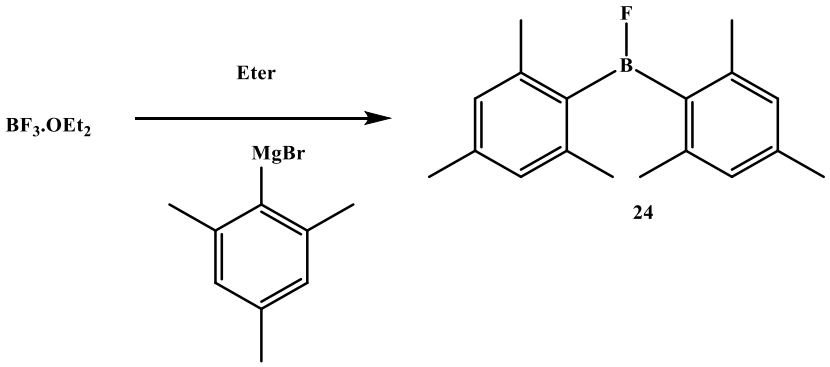
N,*N*-difenil-4-(3-feniltieno[3,2-*b*]tiyofen-2-yl)anilin (5) (0.25 g ,0.54mmol) kuru THF (15ml) ile üç boyunlu balon içerisinde çözüldü. -78^{0}C'de dengeye geldikten sonra damla damla t-BuLi (0.79ml, 1.35mmol, 1.7M) eklenir. 45 dk sonra tribütilkalay klorür (0.36ml, 1.35mmol) damla damla ilave edildi. Reaksiyon su ile sonlandırılarak DCM:tuzlu su ile ekstraksiyon yapıldı. Organik faz Na_2SO_4 ile kurutuldu. Çözücü vakum altında uçuruldu. Malzeme saflaştırılmadan bir sonraki basamakta kullanıldı.



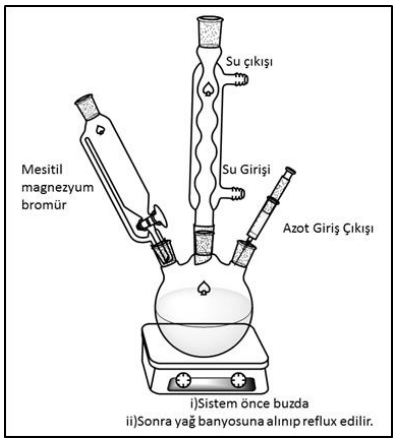
Şekil 3.11 : *N*,*N*-difenil-4-(3-fenil-5-(tributilkalay)tieno[3,2-*b*]tiyofen-2-il)anilin (23) sentezi.

3.5.13 Dimesitilbor florür(24)

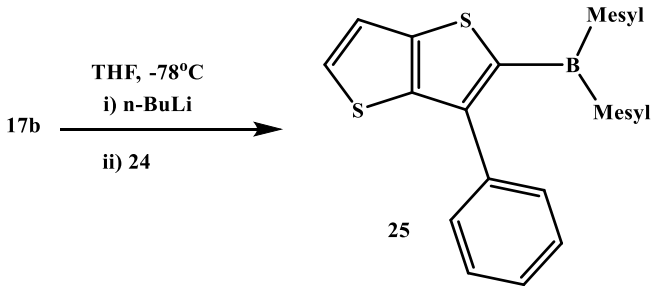
Başlangıç malzemeleri ve ürün havaya karşı çok hassas oldukları için sistem çok iyi izole edilmiştir.3 boyunlu balona önce ~50ml kuru dietileter alınarak üzerine 6.23ml borontriflorür dietileterat eklendi. 50 ml Mesitil magnezyumbromür damlatma hunisine alınıp buz banyosundaki reaksiyon sistemine 1.5 saatte damla damla eklendi. Oda sıcaklığına geldikten sonra 3 saat refluks edildi. Tekrar oda sıcaklığına alındı. Sistem iyi izole edilip parafilm ile sarılıp -20^{0}C'de bir gece bekletildi. Koyu siyah katı çökenler dipte kalacak şekilde üst kısımdaki sıvı enjektör yardımı ile çekilerek önceden kurutulup temizlenmiş olan balona alındı ve vakum altında çözücü uzaklaştırıldı. Heksan ile yıkama yapılıp taşlı kolondan azot altında süzülüp siyah katılardan ayrıldı. Heksan ile yıkama işlemi tekrarlandı ve elverişsiz koşullar nedeniyle %5 verimle beyaz katı ürün elde edildi. Proton NMR ile karakterize edildi. Verimin çok düşük olması sebebiyle ticari olarak alınması planlandı. ^{1}H NMR (500 MHz, cdcl$_3$) δ 6.81 (s, 1H), 2.29 (s, 3H).



Şekil 3.12 : Dimesitilbor florür sentezi.



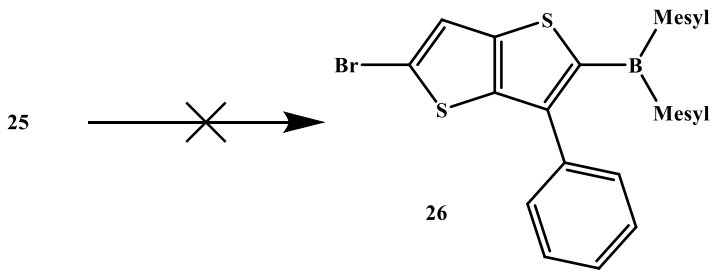
Şekil 3.13 : Dimesitil bor florür reaksiyon düzeneği.



Şekil 3.14 : Dimesitil(6-feniltieno[3,2-*b*]tiyofen-2-il)boran sentezi.

3.5.14 Dimesitil(6-feniltieno[3,2-*b*]tiyofen-2-il)boran (25)

0.47 g 17b 30 ml THF ile çözüldü ve -78°C'de 1.49ml n-BuLi (1.6M'lık) eklendi ve 1 saat karıştı. Oda sıcaklığına alındı 1saat sonra tekrar -78°C'ye konularak dimesitilboron flurür ilave edildi. 4 saat sonra cihaz kapatıldı. Tuzlu su ile reaksiyon sonlandırıldı ve DCM-tuzlu su ekstraksiyonu yapıldı. Organik faz Na_2SO_4 ile kurutuldu. Rotary ile derişik hale getirildi ve metanolde çöktürülerek sarı katı elde edildi.



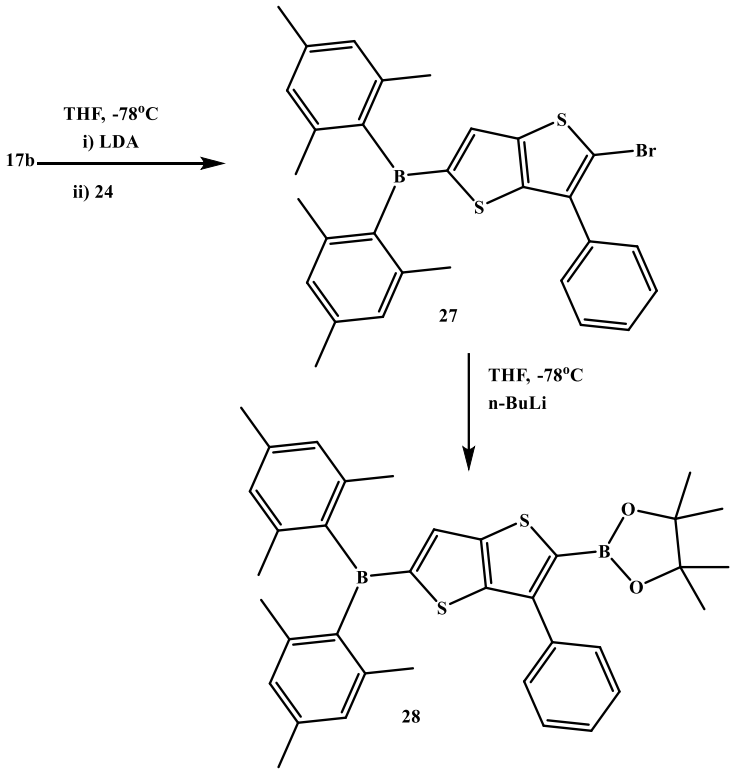
Şekil 3.15 : (5-bromo-3-feniltieno[3,2-*b*]tiyofen-2-il)dimesitilboran (26) molekülün bromlama denemesi.

3.5.15 (5-bromo-3-feniltieno[3,2-*b*]tiyofen-2-il)dimesitilboran (26)

Reaksiyon farklı koşullarla denenmiş olsa da ürün elde edilememiştir. Farklı sıcaklık ve solventler kullanılarak (DMF, kloroform, diklorometan vb.) NBS yardımı ile bromlama çalışmaları denenerek 26 nolu molekül hedeflenmiş ancak başarısız olmuştur. n-BuLi, t-BuLi ve LDA ile proton kopartılmaya çalışılmış ve NBS ilavesi yapılmış ancak 26 nolu ürün elde edilememiştir.

3.5.16 (5-bromo-6-feniltieno[3,2-*b*]tiyofen-2-il)dimesitilboran (27)

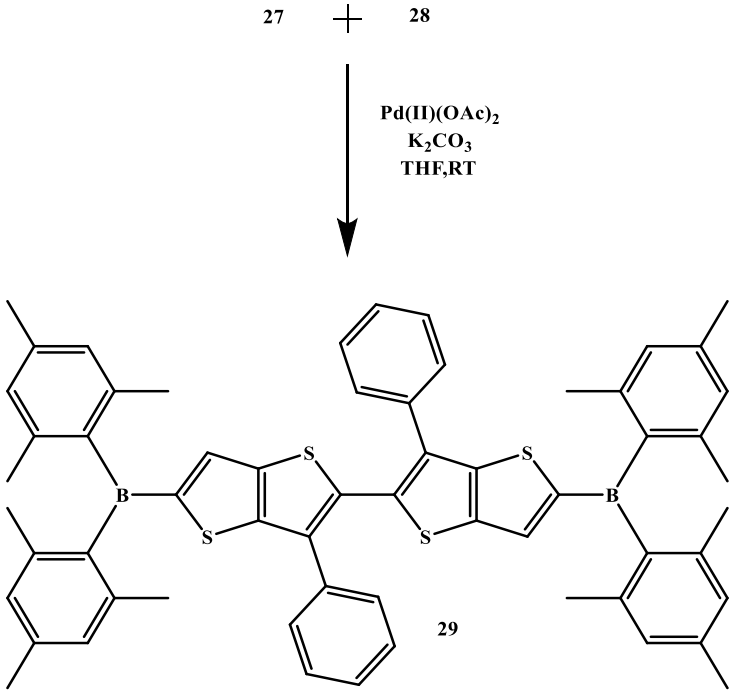
2-bromo-3-fenilthieno[3,2-*b*]thiofen (3) (0.5g, 1.69 mmol) kuru THF (30ml) içerisinde çözülmüş ve azot altında -78^{0}C'de LDA (0.93ml, 1.85mmol, 2M'lık) damla damla ilave edildi. 1 saat sonra dimesitilboron flurür (0.53g, 1.79mmol) eklendi ve 2 saat sonra cihaz kapatılarak reaksiyon yavaş yavaş oda sıcaklığına indi. Ertesi gün tuzlu su ile sonlandırıldı.DCM ve tuzlusu ile ekstraksiyonu yapıldı. Organik faz Na_2SO_4 ile kurutularak, çözücü uzaklaştırıldı derişik hale getirildi ve metanole damlatılarak çöktürüldü. Sarı katı ürün Krozeden süzüldü vakum etüvde kurutuldu. ^{1}H NMR (500 MHz, cdcl$_3$) δ 7.32 – 7.29 (m, 2H), 7.28 (s, 1H), 7.08 – 7.04 (m, 3H), 6.78 (s, 4H), 2.14 (s, 18H). ^{13}C NMR (126 MHz, cdcl$_3$) δ 146.38, 144.31, 143.47, 141.00, 138.59, 135.63, 128.59, 128.24, 128.10, 127.64, 127.54, 123.00, 118.12, 22.44, 21.36.



Şekil 3.16 : 27 ve 28 molekülleri için sentez prosedürü.

3.5.17 2-(5-(dimesitilboranil)-3-fenyltieno[3,2-*b*]tiyofen-2-il)-4,4,5,5-tetrametil 1,3,2-dioksaborolan (28)

(5-bromo-6-feniltieno[3,2-*b*]tiyofen-2-il)dimesitilboran (9) (0.4g, 0.73 mmol) kuru THF (15ml) 'te çözüldü ve -78^{0}C'de n-BuLi (0.7ml ,1.09 mmol, 1.6M) damla damla ilave edildi.45 dk sonra (0.29 ml, 1.46mmol) 2-isopropoksi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksoboralan eklendive sistem yavaş yavaş oda sıcaklığına gelmesi için bırakıldı. Ertesi gün tuzlu su ile sonlandırıldı ve DCM-tuzlu su ekstraksiyonu yapıldı. Organik faz Na_2SO_4 ile kurutuldu. Solvent vakum altında uçuruldu. Malzeme sıcakta bozulduğu için saflaştırma sadece karakterizasyon için preparatif ince tabaka kromotografi yapıldı. Kirli olarak bir sonraki adımlarda kullanıldı. 1H NMR (500 MHz, cdcl3) δ 7.75 (s, 1H), 7.40 (d, 2H), 7.04 (m, 3H), 6.83 (s, 4H), 2.13 (s, 18H), 1.36 (s, 12H). ^{13}C NMR (126 MHz, $cdcl_3$) δ 148.87, 148.18, 144.32, 135.83, 129.28, 129.22, 128.65, 128.18, 127.98, 127.95, 127.29, 127.18, 84.47, 29.65, 24.73, 24.58.

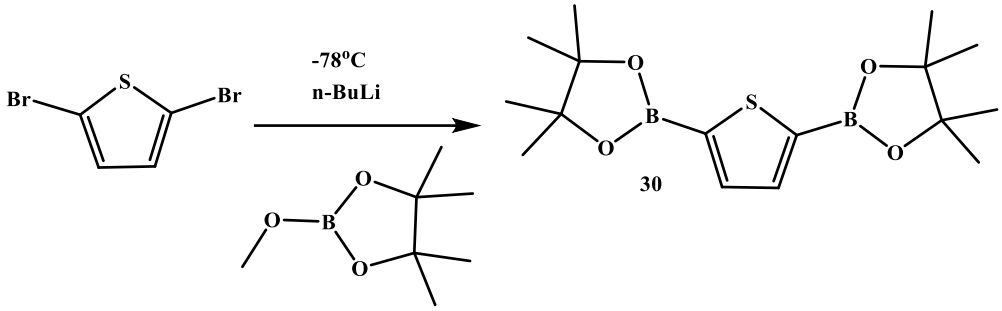


Şekil 3.17 : (3,3'-difenil-[2,2'-bitieno[3,2-*b*]tiyofen]-5,5'-diil)bis(dimesitil boran) (29) sentezi.

3.5.18 (3,3'-difenil-[2,2'-bitieno[3,2-*b*]tiyofen]-5,5'-diil)bis(dimesitil boran)(29)

(5-bromo-6-feniltieno[3,2-*b*]tiyofen-2-il)dimesitilboran (9) (0.1g, 0.18 mmol) ve 2-(5-(dimesitilboranil)-3-fenyltieno[3,2-*b*]tiyofen-2-il)-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksa borolan (10) (0.2 g, 0.34mmol) 10 ml THF'te çözüldü ve azot altında 20 dk beklerken

2 ml K_2CO_3 (2M'lık) ilave edildi. Son olarak Pd(II)$(OAc)_2$ ilave edilip reaktör kapağı kapatılarak iyi şekilde izole edildi. Reaksiyon 10 nolu molekül sıcakta bozunduğu için oda sıcaklığında konuldu. DCM:Heksan kolon (silika jel) yapılarak saflaştırıldı turuncu-sarı katı elde edildi. ^{1}H NMR (500 MHz, cdcl3) δ 7.38 (s, 2H), 7.35 (dd, *J* = 6.6, 2.9 Hz, 4H), 7.07 (dd, *J* = 4.9, 1.6 Hz, 6H), 6.82 (s, 8H), 2.15 (s, 36H). ^{13}C NMR (126 MHz, $cdcl_3$) δ 148.77, 147.93, 144.68, 142.62, 142.27, 135.62, 128.49, 128.01, 127.93, 127.89, 127.45, 127.34, 116.91, 23.14, 21.07.



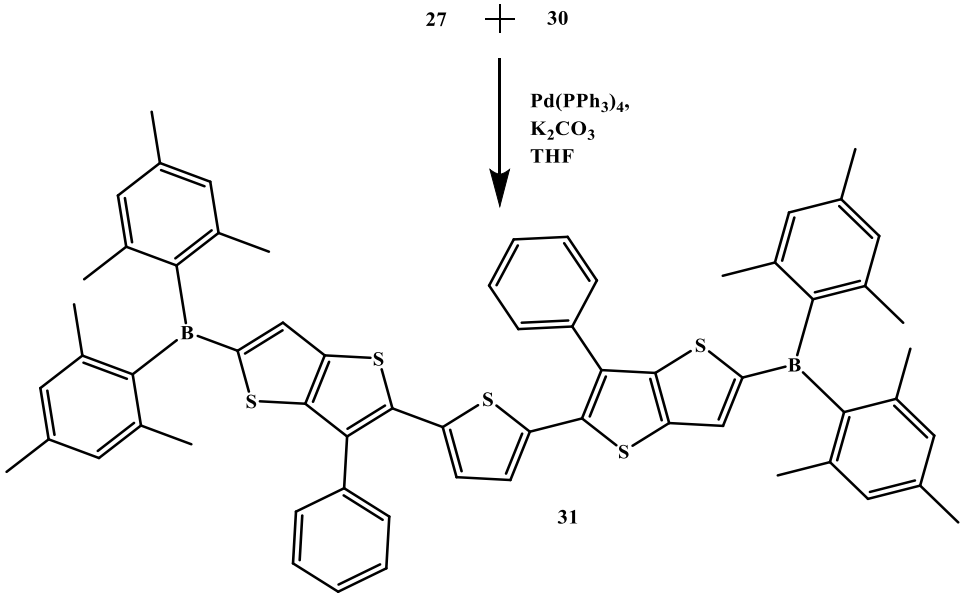
Şekil 3.18 : 2,5-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)tiyofen sentezi.

3.5.19 2,5-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-diokzaborolan-2-il)tiyofen (30)

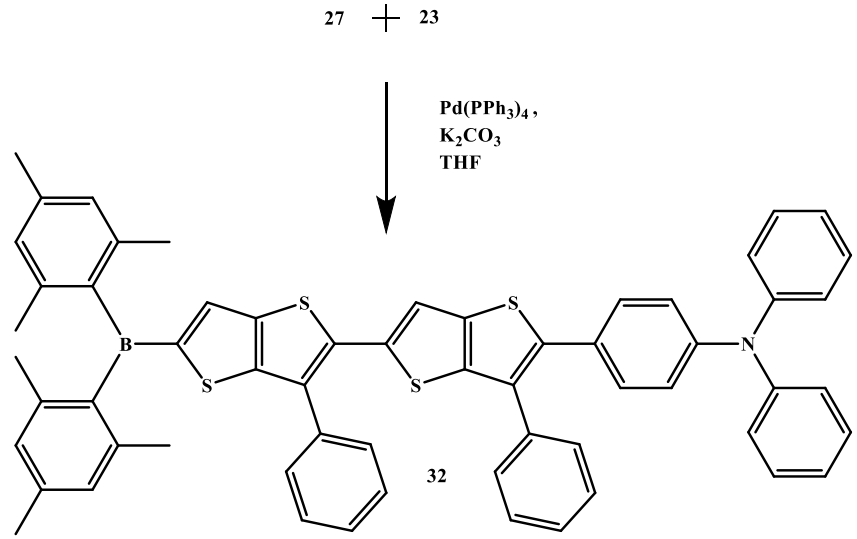
2g 2,5-dibromotiyofen 60ml THF'te çözülüp -78ºC'de 7.28 ml n-BuLi (2.5M) ilavesi yapıldı. 1saat sonra 8.44ml 2-isopropoksi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksoboralan damla damla ilave edildi ve cihaz kapatıldı. Tuzlu su ile reaksiyon sonlandırıldı.DCM-tuzlu su ile ekstraksiyon yapıldı. Vakum altında çözücüsü uçuruldu. Heksan ve kloroform(az miktarda) sıcakta çözüldü ve soğutuldu çöken katılar süzüldü.%90 verimle beyaz katı elde edildi. 1H NMR (600 MHz, CDCl3) ä (ppm) 7.66 (s, 2H), 1.34 (s, 24H) ; 13C NMR (150 MHz, CDCl3) ä (ppm) 137.6, 84.1, 24.7.

3.5.20 2,5-bis(5-(dimesitilboranil)-3-feniltieno[3,2-*b*]tiyofen-2-yl)tiyofen (31)

(5-bromo-6-feniltieno[3,2-*b*]tiyofen-2-il)dimesitilboran (9) (0.2g, 0.37 mmol) ve 2,5-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)thiophene (0.062g , 0.10 mmol) azot altonda THF ile çözülür. 2M K_2CO_3 ve Pd$(PPh_3)_4$ ilave edilir. Sistem iyice azot ile degas edildikte sonra izole edilip 80ºC 'de yağ banyosunda 3 gün karışır. Reaksiyon celitten geçirilerek katalizörden uzaklaştırılır. DCM ve su ile ekstraksiyon yapılır. Metanolde çöktürülür preparatif tabaka kromotografi ile karakterize edilir.



Şekil 3.19 : 2,5-bis(5-(dimesitilboranil)-3-feniltieno[3,2-*b*]tiyofen-2-yl)tiyofen sentezi.

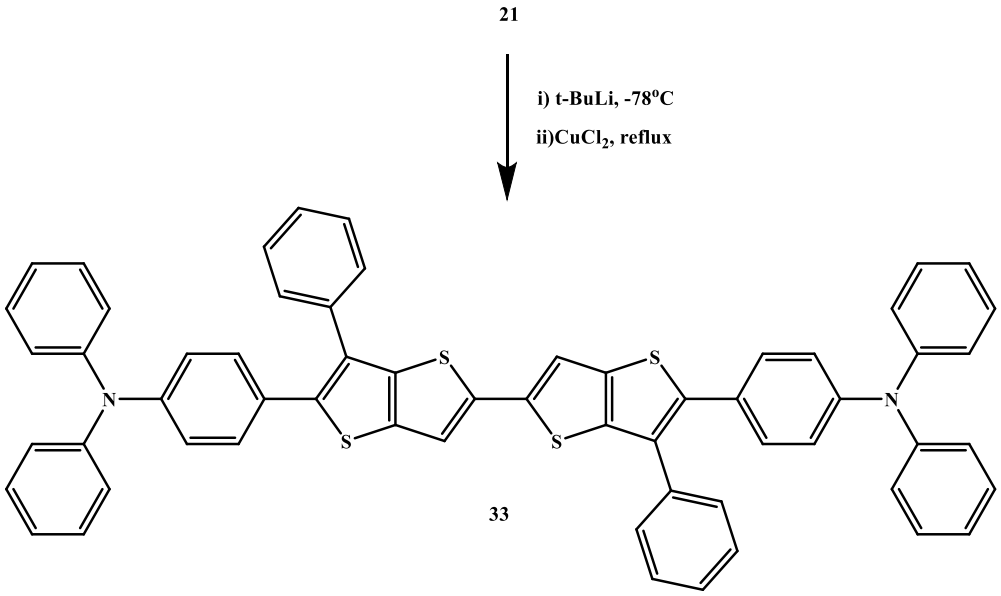


Şekil 3.20 : 4-(5'-(dimesitilboranil)-3,3'-difenil-[2,2'-bitieno[3,2-*b*]tiyofen]-5-yl)-N,N-difenilanilin (32) sentezi.

3.5.21 4-(5'-(dimesitilboranil)-3,3'-difenil-[2,2'-bitieno[3,2-*b*]tiyofen]-5-yl)-*N*,*N*-difenilanilin (32)

0.15g 27 ve 23 15 ml THF ilave edilip azota altında bekletilir son aşamada 2M K2CO3 ve $Pd(PPh_3)_4$ (molce %5) ilave edililir ve sistem izole edildi. Yağ banyosunda 80ºC'de birgün karıştıktan sonra TLC kontrolü yapıldığında başlangıç malzemelerinin kalmadığı görüldü ve reaksiyon sonlandırıldı. Celite üzerinden geçirilerek

katalizörden uzaklaştırıdı. DCM-Su ekstraksiyonu yapıldı ve Heksan:DCM (9:1) prepreperatif uygulama yapılarak karakterizasyon için ürün sarı-turuncu katı elde edildi. ^{1}H NMR (500 MHz, dmso) δ 7.88 (s, 1H), 7.78 (s, 1H), 7.44 (dd, *J* = 9.3, 6.9 Hz, 3H), 7.37 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.34 – 7.28 (m, 5H), 7.19 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.10 – 6.99 (m, 9H), 6.85 (d, *J* = 8.8 Hz, 3H)



Şekil 3.21 : 4,4'-(6,6'-difenil-[2,2'-bitieno[3,2-*b*]tiyofen]-5,5'-diil)bis(N,N-difenilanilin) (33) sentezi.

3.5.22 4,4'-(6,6'-difenil-[2,2'-bitieno[3,2-*b*]tiyofen]-5,5'-diil)bis(*N*,*N*-difenilanilin) sentezi (33)

0.1g 21 10 ml THF ie çözülerek sistem azot altında -78°C de reaksiyon dengeye geldiğinde 0.12 ml t-BuLi (1.7M) ilave edildi. 45dk sonra 0.029g $CuCl_2$ eklenir ve sistem yağ banyosunda refluxa alınır. Ertesi gün sistem hafif asidik su ile sonlandırıldı. DCM-Su ekstraksiyonu yapıldr. Organik solvent Na_2SO_4 ile kurutularak, Heksan:DCM (7:1) preperatif tabaka kromotografisi uygulanarak karakterizasyon için saflaştırıldı sarı katı elde edildi. ^{1}H NMR (500 MHz, $cdcl_3$) δ 7.51 – 7.49 (s, 2H), 7.49 – 7.47 (m, 4H), 7.42 – 7.36 (m, 8H), 7.35 – 7.33 (d, 4H), 7.20 – 7.17 (d, 4H), 7.14 – 7.10 (m, 8H), 7.07 – 7.02 (m, 6H), 6.96 – 6.92 (d, 4H).

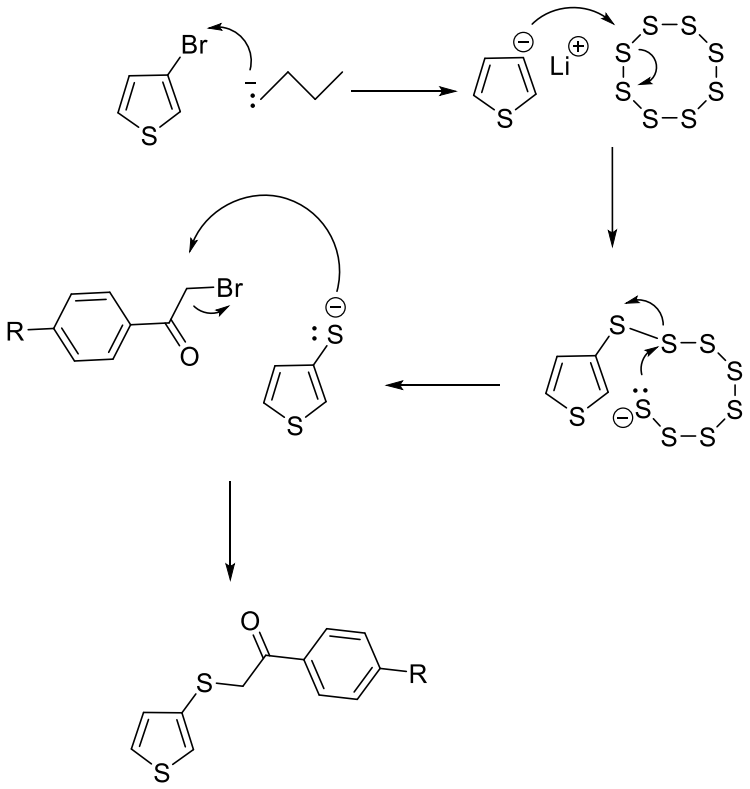
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Sentezlenen moleküllerin ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ile karakterizasyonları yapıldı. Optoelektronik özelliklerinin incelenmesi için UV ve Floresans spektroskopileri alındı. Dögüsel voltometri (CV) kullanılarak elektronik verileri hesaplandı ve elde edilen veriler tablo haline hazırlandı. Ayrıca Gaussian 03 kullanılarak moleküller optimize edilerek HOMO-LUMO band aralıklarına bakıldı.

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

4.1 Mekanizmalar

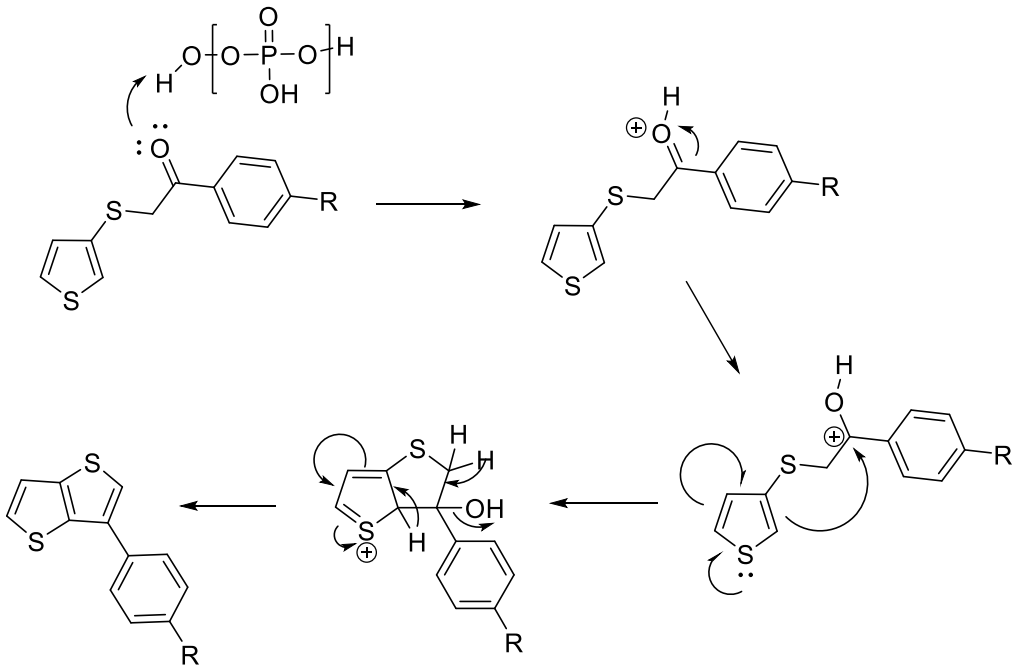
4.1.1 Keton oluşumu



Şekil 4.1 : Keton oluşum mekanizması

3-bromotiyofen 1.1eq n-BuLi ile reaksiyona sokulur. Burada karbanyon tiyofendeki broma atak eden n-BuLi C-Br bağı üzerindeki elektronları karbon üzerine yerleşir ve Li karşıt iyon olarak karbanyona yanaşır. Daha sonra ilave edilen S_8'e karbanyon atağı gerçekleşir ve halka yapısından bir kükürtü karbona bağlanır ve elektronlar kükürt üzerine yerleşir. Son olarak α-bromoasetofenon ilave edilir ve anyonik yapıdaki kükürt broma atak edererk LiBr tuzları ayrılarak keton oluşumu tamamlanır.

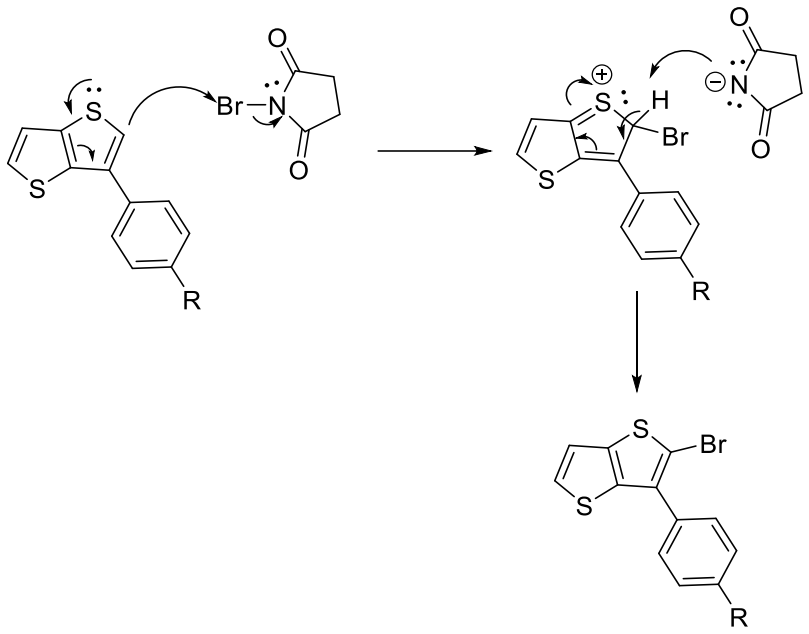
4.1.2 Halka kapama (TT oluşumu)



Şekil 4.2 : TT oluşum mekanizması

Polifosforik asit (PPA) asit varlığında reaksiyon başlangıç ürünü olan keton ıstıldığında asitin protonunu kopartır ve molekül içi düzenleme ile halka kapanarak tiyenotiyofen oluşumu tamamlanır.

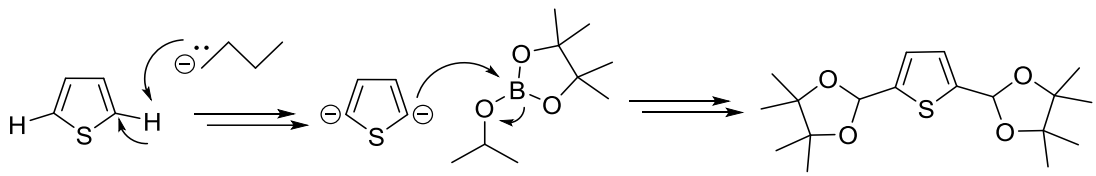
4.1.3 Mono bromlama mekanizması



Şekil 4.3 : TT'nin mono bromlama mekanizması

Karanlık ortamda buz banyosu içerisinde gerçekleşen reaksiyonda DMF solvent olarak kullanılmaktadır. TT üzerinde 2 pozisyonu diğer karbonlara göre daha aktif olduğu için NBS üzerinde azot kısmi negatif ve brom kısmi pozitif olduğundan N-Br bağı kısmi polardır.Burada ki Br elektrofiliktir. TT üzerindeki aktif karbonun Br'a atağı ile reaksiyon başlar ve azot üzerine elektronlar yerleşir. Eksi yüklü haldeki azor C-Br bagının bulunduğu H 'ne atak eder ve C-H bağı kırılır. Elektronlar halka yapısı üzerinde dağılarak mono bromlanmış ürün elde edilir. Bu reaksiyonda NBS miktarı çok önemlidir. Fazla kullanıldığında di bromlanmış ürün oluşmaktadır. Bu nedenle başlangıç ürünün tartımı hasas yapılmalı ve saf, kuru olduğundan emin olunmalıdır.

4.1.4 Dipinakolboriltiyofen mekanizması

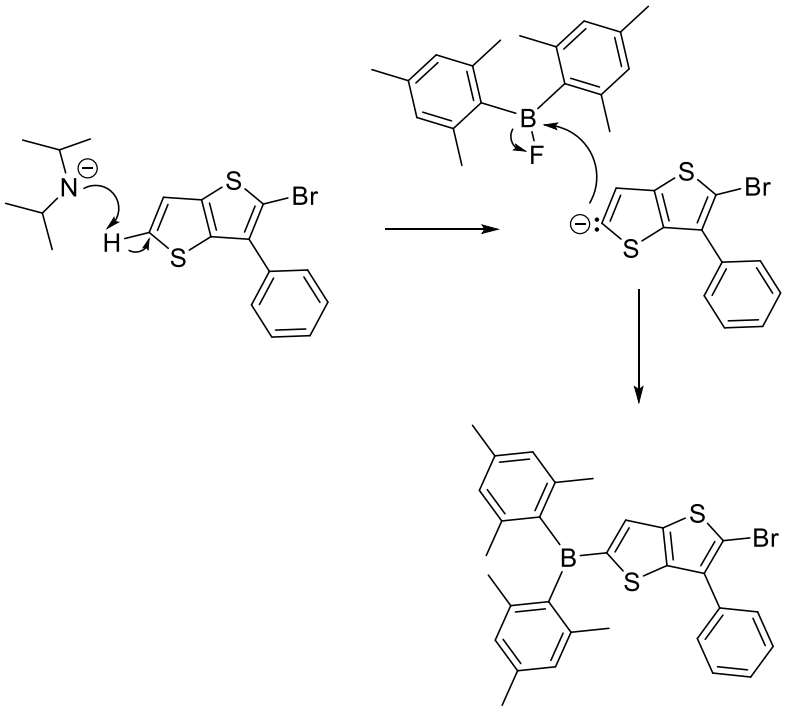


Şekil 4.4 : Dipinakolboriltiyofen sentez mekanizması

-78ºC'de gerçekleştirilen reaksiyonda 2.2eq n-BuLi ilave edilir ve tiyofen üzerinde 2, 5 pozisyonlarındaki H'e atak eder. C-H bağı üzerindeki elektronlar karbonların üzerine yerleşirler. Daha sonra 2-izopropoksi-4,4',5,5'-tetrametil-1,3,2-dioksoboralan eklenir.

Burada oksijen üzerinde kısmi negatif yük, bor üzerinde ise kısmi pozitif yük vardır. Kısmi polariteye sahip olan B-O bağı polar özellik göstermektedir. Karbanyonlar kısmi pozitif durumdaki bora atak gerçekleştirir ve ürün oluşur.

4.1.5 Donor-akseptör bağlanması

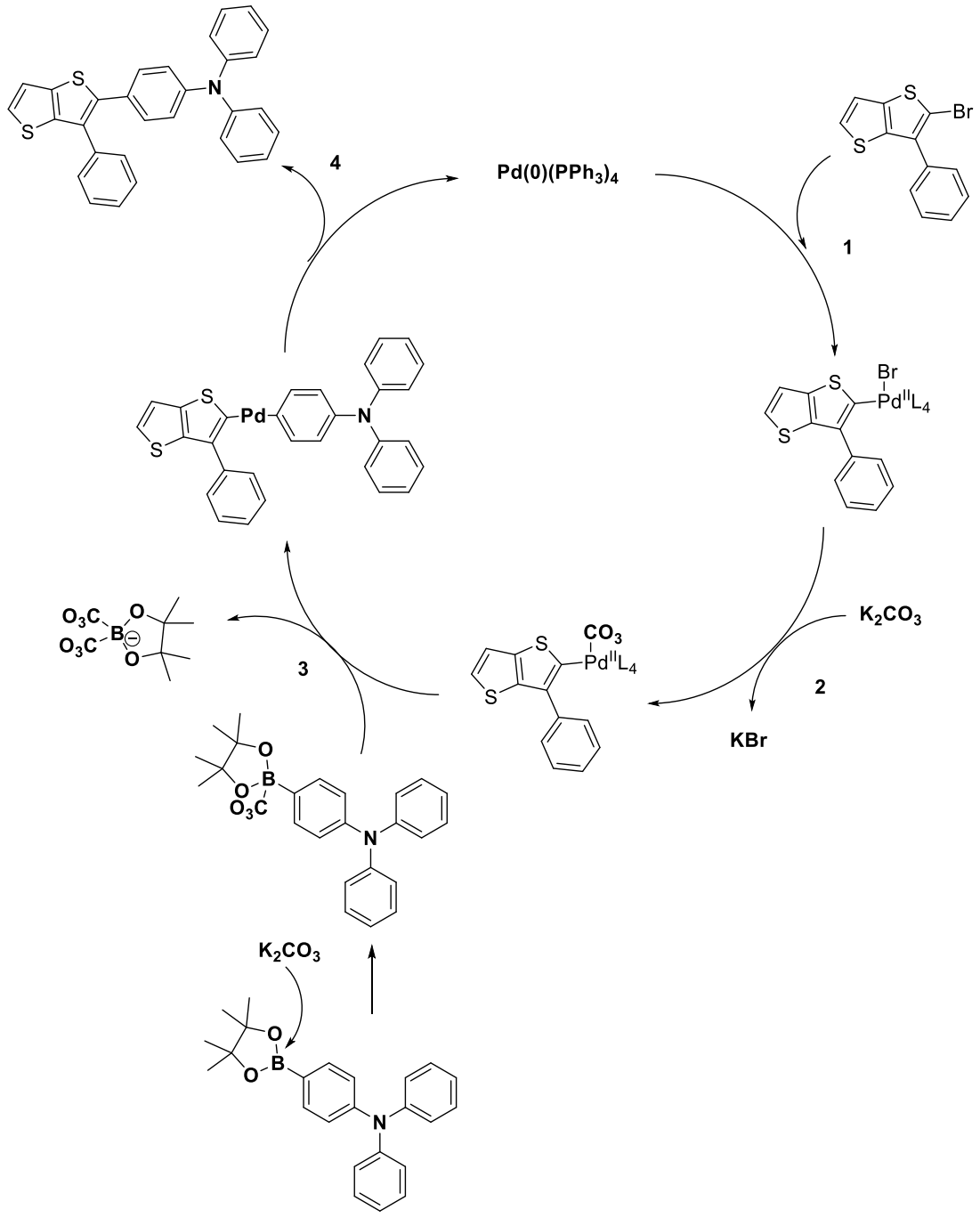


Şekil 4.5 : (5-bromo-6-fenilltiyeno[3,2-*b*]tiyofen-2-il)dimesitilboran Sentez mekanizması.

Monobromlanmış olan donor karakterdeki TT LDA ilavesi ile asidik karakterdeki H kopartılır ve karbanyon oluşumunun hemen ardından ortama akseptör yeteneğindeki dimesitil boron florür ilave edilir. Burada kısmi pozitif yüke sahip olan bora karbanyon atak eder ve oynak grup olan flor grubu ayrılır. Bu sistemde hem kullanılan n-BuLi hassasiyeti hemde dimesitil boron floride bozunmasını önlemek için reaksiyon azot altında gerçekleştirilmelidir.

4.1.6 Suzuki kenetlenme mekanizması

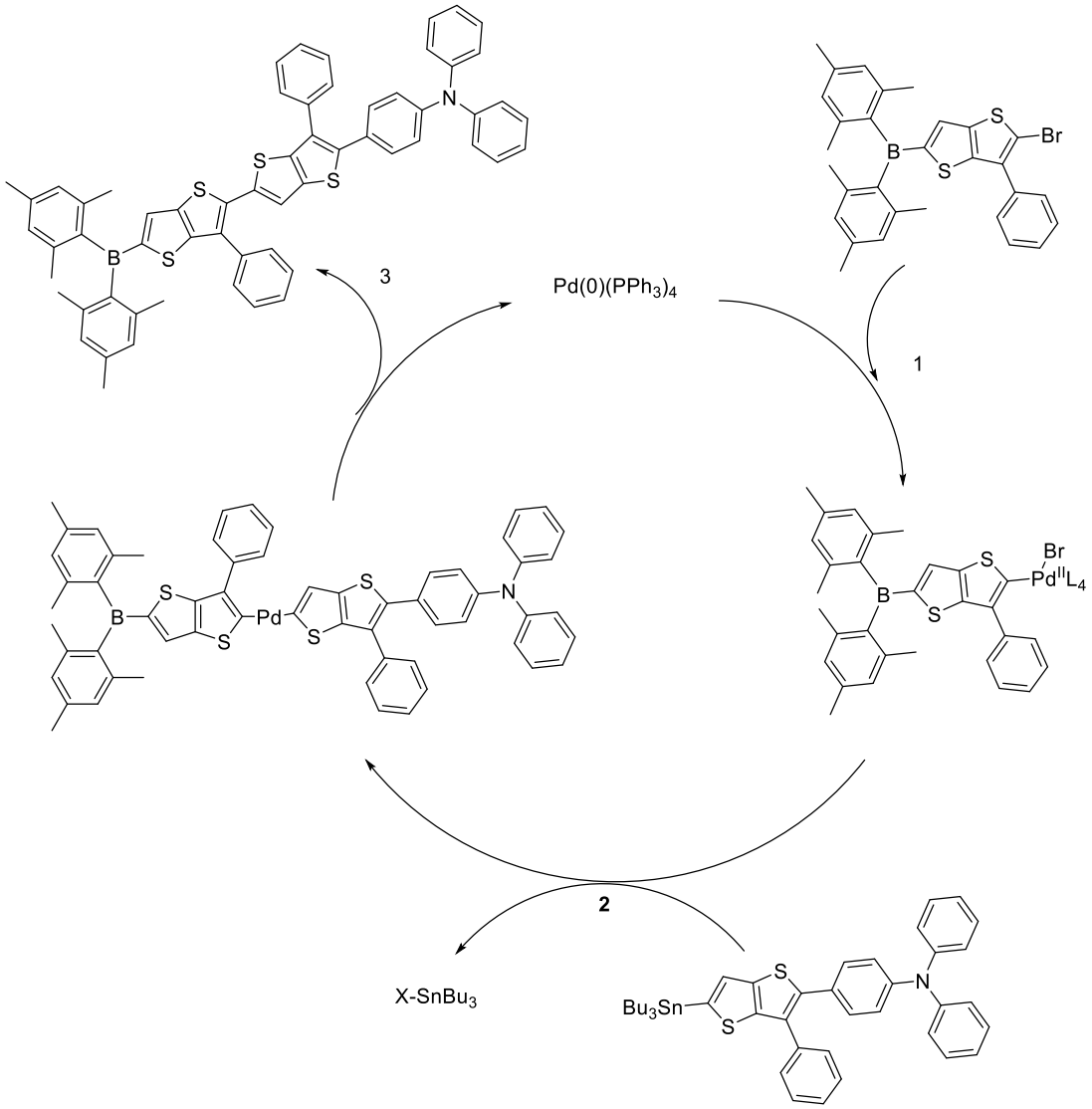
Suzuki kenetlenme reaksiyonlarında ortamda bulunan baz (K_2CO_3), katalizör olarak ise sıcak reaksiyonlarda $Pd^0(PPh_3)_4$, oda sıcaklığında gerçekleşen reaksiyonlar için $Pd^2(OAc)_2$ kullanılmıştır. Halojenlenmiş ve boralan ünitesi içeren reaktantlar bulunmaktadır. Reaksiyon mekanizması 21 nolu ürün üzerinden anlatılmıştır. 20, 29,31 nolu ürünlerin sentez mekanizmasıda benzer şekilde gerçekleşmektedir.



Şekil 4.6 : 21 nolu molekül üzerinden Suzuki kenetlenme reaksiyon mekanizması.

Suzuki kenetlenme mekanizmasında 1 nolu bölüm yükseltgen katılması, 3 nolu kısım transmetalleme ve 4 nolu bölüm ise indirgen ayrılma olarak isimlendirilir.

4.1.7 Stille kenetlenme mekanizması

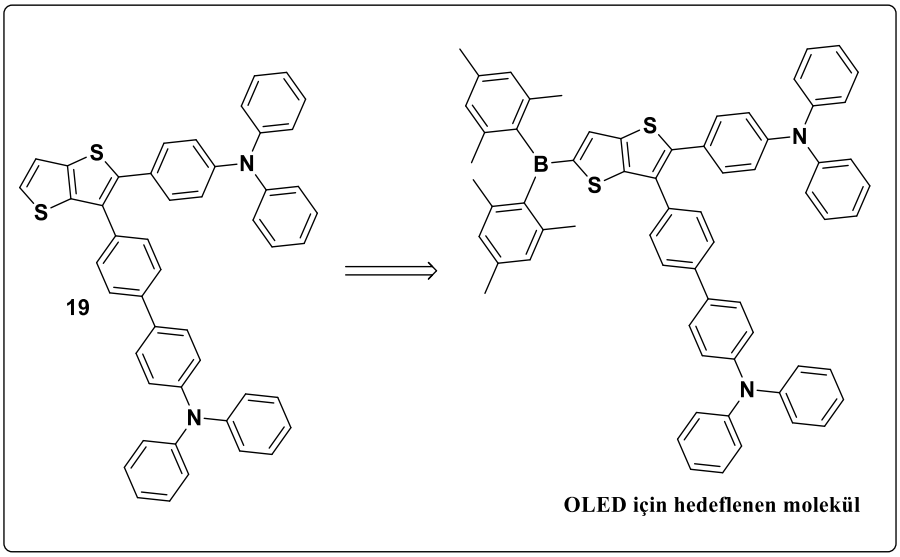


Şekil 4.7 : 32 nolu molekül için Stille kenetlenme reaksiyon mekanizması.

Stille kenetlenme reaksiyon mekanizmasında katalizör olarak $Pd(0)(PPh_3)_4$ kullanılmıştır. Reaksiyon mekanizması üzerinde numaralandırılan kısımlar bu reaksiyonun önemli parçalarındandır. 1 nolu kısım yükseltgen katılma, 2 nolu kısım transmetalleme, 3 nolu kısım ise indirgen ayrılma olarak adlandırılmaktadır. Stille reaksiyonu Suzuki kenetlenme mekanizmasına benzemektedir. Önemli fark ise baz kullanılmıyor oluşudur.

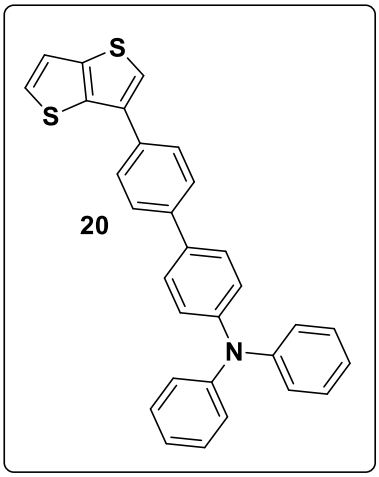
4.2 OLED ve ECD İçin Tasarlanmış Olan Moleküllere Ait Bulgular

4.2.1 OLED için tasarlanan molekül

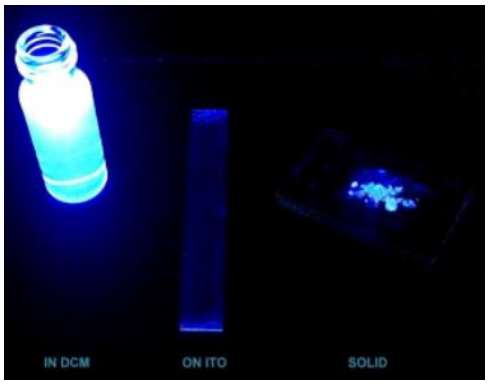


Şekil 4.8 : OLED için tasarlanan molekül.

3-bromotiyofenden başlanılarak elde edilen 17a (2-bromo-3-(4-bromofenil)tiyeno[3,2-*b*]tiyofen) bileşiğinin TPA ile suzuki kenetlenme reaksiyonu gerçekleştirildi ancak 19 nolu molekül elde edilemedi. Reaksiyon koşullarında katalizör, solvent, sıcaklık gibi birçok parametrede değişiklik yapılmasına rağmen ürün oluşumu gerçekleşmedi. ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde, TPA molekülünün sterik etkisi nedeni ile aynı anda iki noktaya bağlanamadığı düşünüldü. Bu sebeple OLED projesi yön değiştirdi ve elde edilen 20 nolu bileşik üzerinden çalışma yapıldı.

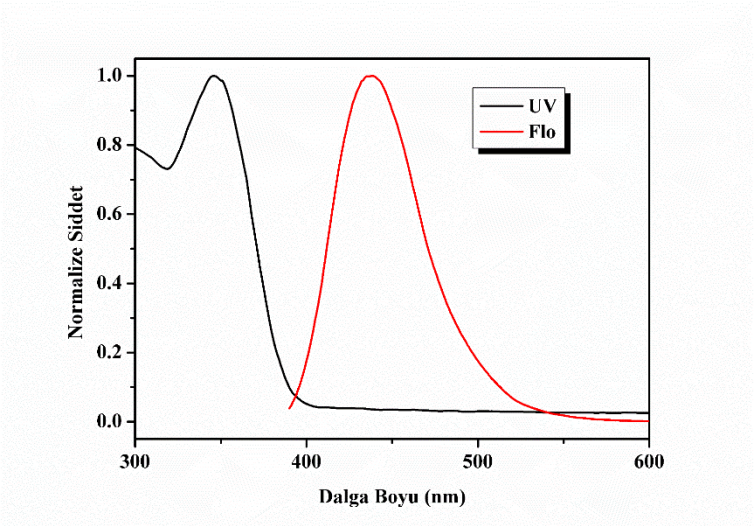


Şekil 4.9 : Sentezlenen 20 nolu molekül

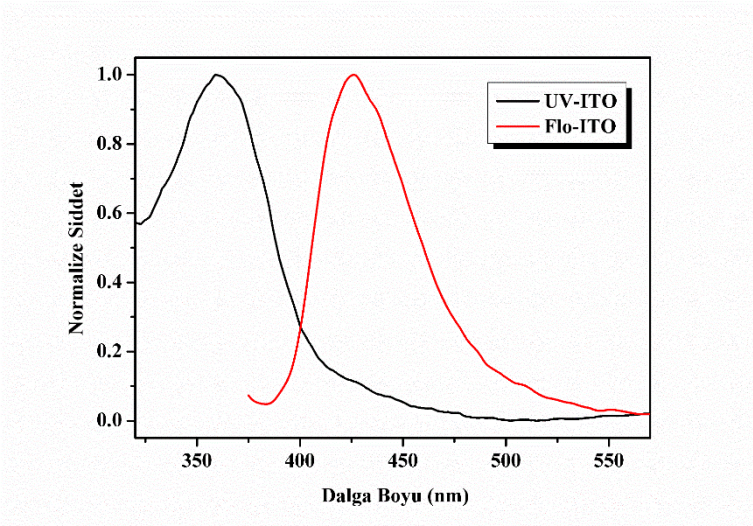


Şekil 4.10 : 20 nolu bileşiğin sıvı, İTO yüzeyine kaplaması ve katı halinin UV lamba altında ki görüntüsü.

3-(4-bromofenil)tiyeno[3,2-*b*]tiyofen (16a)'nın TPA ile Suzuki Kenetlenme reaksiyonu sonucu elde edilen 20 nolu bileşik için yapılan incelemelerde Şekil 4.10 görüldüğü gibi sıvı halde katısına göre oldukça yüksek parlama yetisine sahiptir. UV-Floresans grafiğine bakıldığında da sıvı halde ışıma gücünün yüksek olduğu anlaşılırken, materyal İTO yüzeyine ''Spin coating'' yöntemi ile kaplandıktan sonra alınan UV ve floresans ölçümlerinde ışıma gücünün oldukça düşük olduğu görülmüştür. İTO yüzeyine kaplı sistem üzerinden bakıldığında materyalin ışıma yaptığı dalga boyunda aynı zamanda absorbsiyon yapıyor olması ışıma gücünün düşüklüğünü ispatlamaktadır.

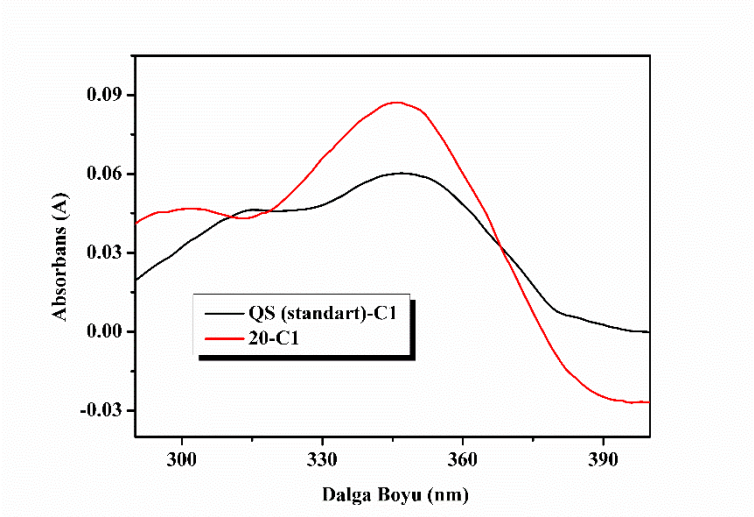


Şekil 4.11 : 20 nolu bileşiğin UV ve Floresans grafiği.

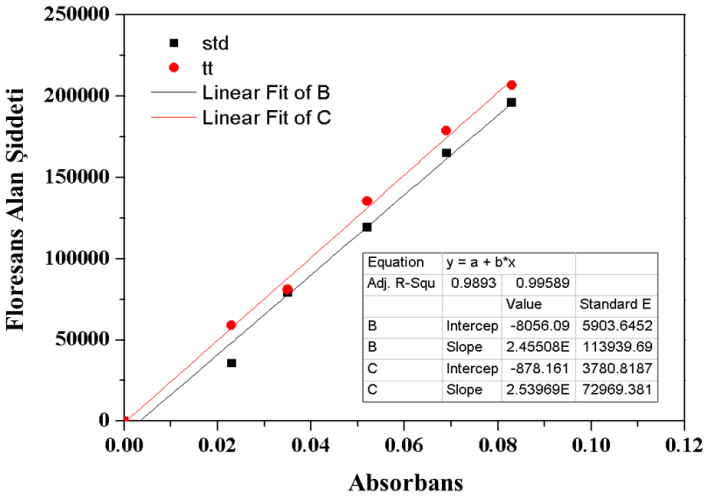


Şekil 4.12 : 20 nolu bileşiğin İTO yüzeyine kaplamasının UV ve floresans grafiği.

Solvent halinde yüksek ışıma gücüne sahip olan 20'nin kuantum verimi hesaplandı. Çalışmalarda uyarılma dalga boyu yakın olduğu için kuinin sulfat monohidrat standart olarak kullanıldı. Standart sülfürik asit çözeltisi içerisinde hazırlandı. Hem standart hem 20 için 5 konsantrasyon hazırlanarak. Şekil4.13'te gösterildiği gibi her bir konsantrasyon (5 farklı konsantrasyon için de maksimum absorbans 0.1'den az olacak şekilde) için 310 nm'de optik konsatrasyon eşitlemesi yapıldı. Optik konsatrasyonları eşitlenen 20 ve QY standardı (kuinin sulfat monohidrat) floresans ölçümleri alınarak Absorbansa karşı çizilen floresans alanları ile doğruluk hesabı yapıldı (Şekil4.14).Daha sonra bu grafik üzerinden alınan değerler yardımı ile 4.1 eşitliğindeki formül kullanılarak 20 nolu molekül için sıvı QY 0.59 olarak bulundu.



Şekil 4.13 : 20 nolu bileşik için QY hesabında Uv-Vis ölçümle optik konsantrasyon eşitliğinin örneği (C1 için).



Şekil 4.14 : QY hesaplaması için kullanılan Ansorbans-Floresans alan grafiği.

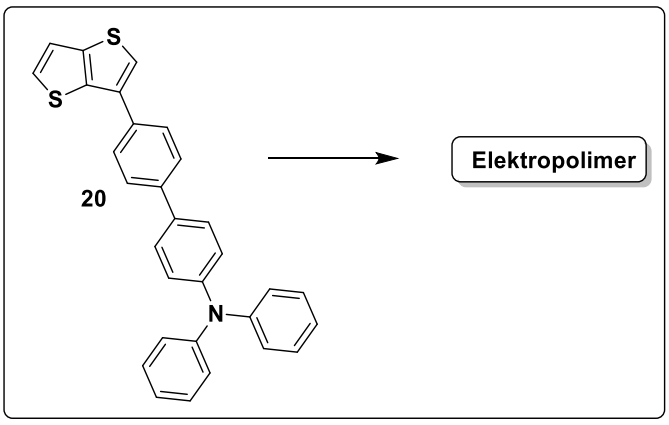
$$\varphi = \varphi_{std} \cdot \frac{A.Abs_{std}.\eta^2}{A_{std}.Abs.\eta_{std}^2} \qquad (4.1)$$

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

‘’Spincoating’’ yöntemi ile İTO yüzeyine kaplanan 20’nin UV lambası altındaki görüntüsünden de anlaşılacağı gibi bileşiğin katı halde parlama gücü düşüktür. Bu nedenle OLED için uygun bulunmamıştır.

4.2.2 ECD için tasarlanan molekül ve kapasitans özellikleri

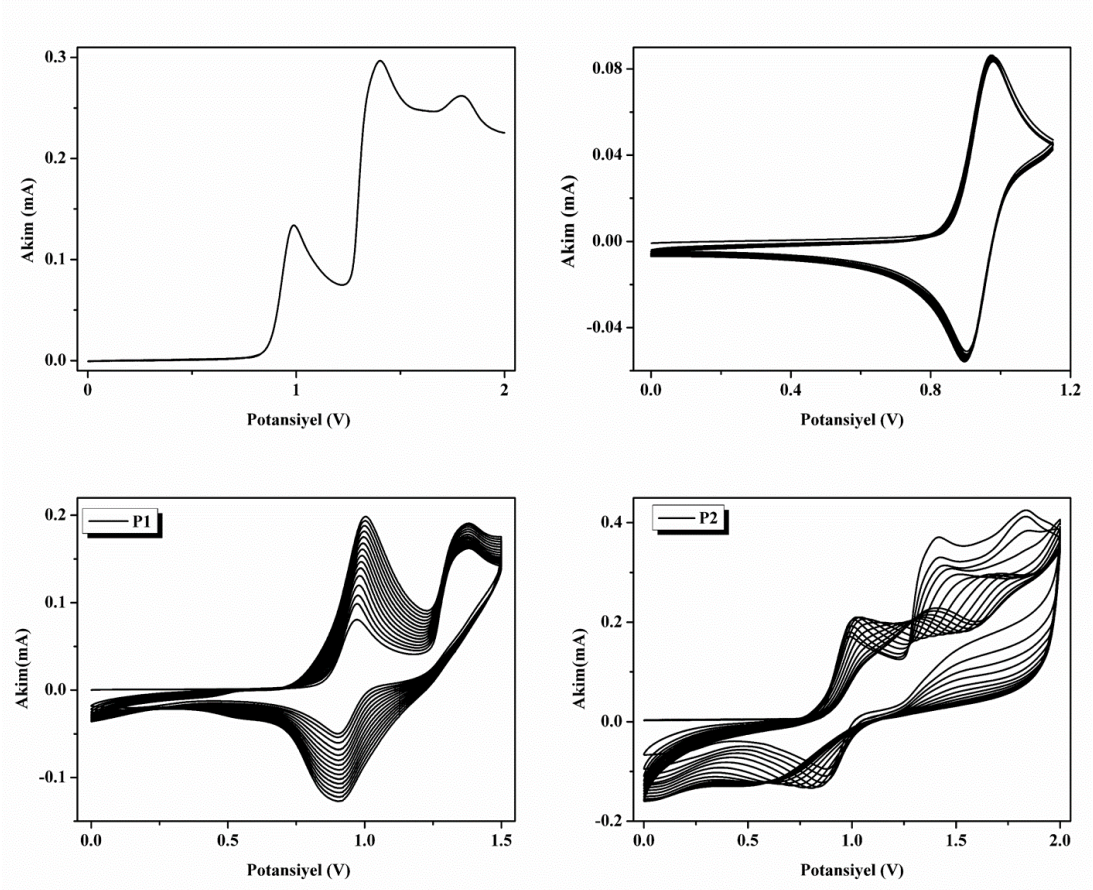
Bu aşamada 20 nolu bileşik CV (döngülü voltametre) ile elektropolimerleştirildi ve elektrokromik, kapasitans davranışları incelendi. .



Şekil 4.15 : ECD için tasarlanmış olan molekül.

ECD için TT ve DTT moleküllerinin kullanıldığı görülmektedir. 20 nolu molekül içinde aktif uçlara sahip olduğundan elektropolimerleşme denemeleri yapıldı.

Elektropolimerleşme 0.1M $TBAPF_6$, $1x10^{-3}$M monomer(20) içeren DCM:ACN (4:1) çözeltisi içerisinde gerçekleştirildi. Referans elektrot olarak Ag tel, karşıt elektrode olarak Pt tel kullanıldı. Çalışmalara başlanmadan önce tüm elektrot sistemleri temizlendi. Pt teller hamlaç yardımı ile yakılarak, İTO yüzeyleri THF ile silindikten sonra 5'er dk ile sırasıyla su, aseton ve ortam koşulu (DCM,ACN) içerisinde ultrasonik banyoda bekletilerek temizlenmişlerdir.

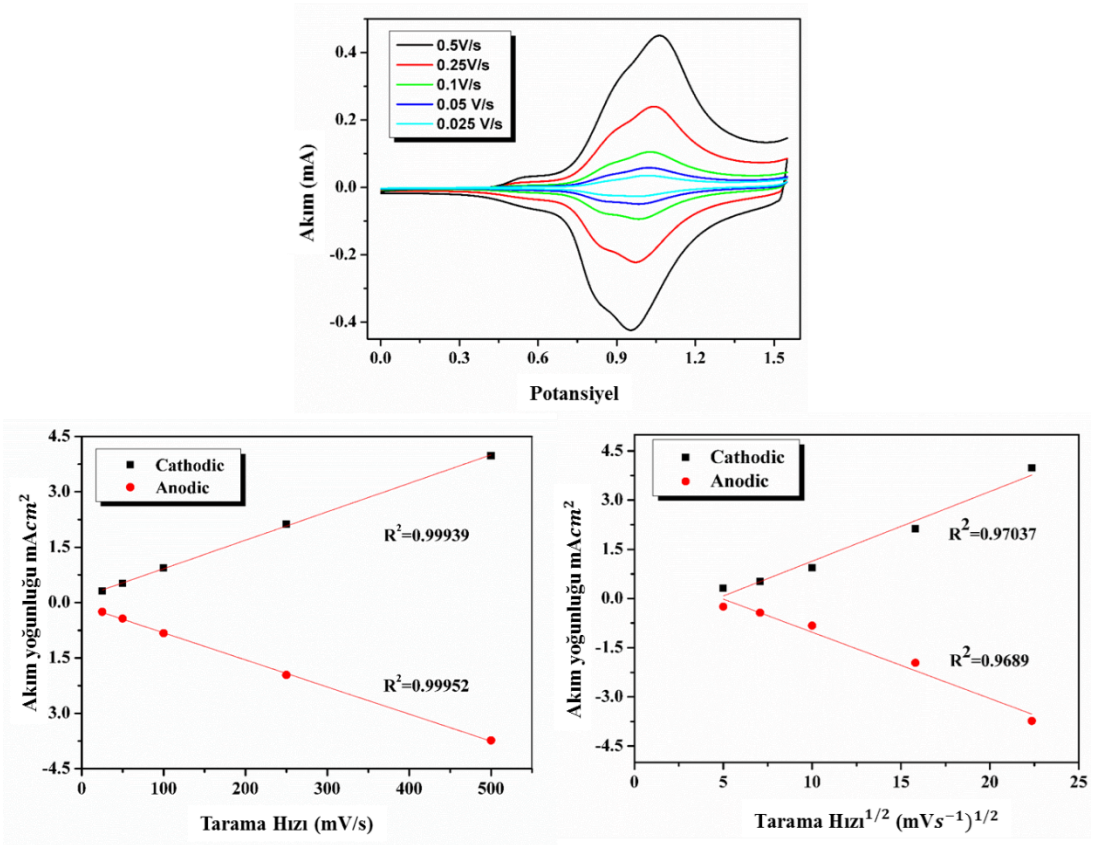


Şekil 4.16 : 20 nolu bileşiğin elektropolimerleşmesine ait bulgular.

CV hücresine yerleştirilen monomer çözeltisine lineer sweep (0-2V arası) uygulanadığında üç oksidasyon noktasına sahip olduğu görüldü. İlk oksidasyon noktası için döngülü voltometri uygulandı ancak akım cevabında değişme olmadığı görüldü ve polimerleşme olmadığı anlaşıldı. İkinci oksidasyon noktasında (1.65V) uygulanandığında ise polimerleşme olduğu görüldü ve elde edilen elektropolimer üzerinde çalışmalara başlandı. Diğer oksidayon piki için ise 0-2V arası döngülü

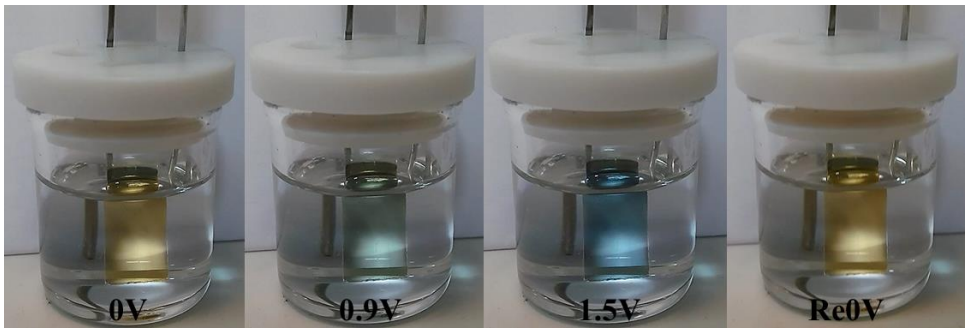
voltametre uygulanmış ancak burada grafik üzerinde polimerleşme olurken aynı zamanda degrede olduğu görülmüştür. Bu noktada oluşan kaplama içinde çalışmalar yapılarak birebir ilk polimerle aynı davranışı göstermiştir.

Elde edilen ilk polimerin (P1) davranışı ise monomer içermeyen elektrolitte (0.1M $TBAPF_6$ içeren DCM:ACN) farklı tarama hızları (0.5, 0.25, 0.1, 0.05 ve 0.025V/s) kullanılarak döngülü voltametri yardımı ile ölçüldü. Elde edilmiş olan garfik üzerinden oksidasyon ve redüksiyon noktaları seçilerek tarama hızları için polimerin ince film ya da kalın film özellikleri incelendi. Burada tarama hızına karşı akım cevabı ince film davranışı, tarama hızının karekökü ile elde edilen grafik kalın film davranışı hakkında bilgi vermektedir. Çalışma sonunda elektropolimer filmin doğruluk değeri karşılaştırıldığında ince film davranışına daha yatkın olduğu görülmektedir.



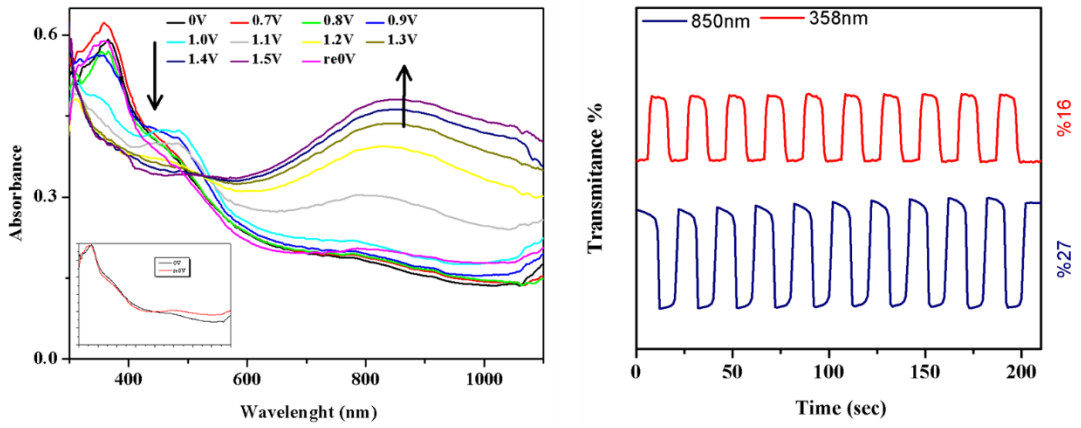
Şekil 4.17 : Polimer davranışlarına ait bulgular.

Daha sonra elektropolimer oluştuğu gözlemlenmiş olan materyal için İTO çalışma elektrodu olarak kullanılmış ve kaplanan elektropolimerin spektroelektrokimyası incelenerek Şekil4.18'te görülmekte olan sarı-turuncu renkte görülen polimer film elde edilerek, filmlerin CV-UV ölçümleri (Şekil4.19) alındı.



Şekil 4.18 : Elektropolimerin İTO üzerindeki kaplaması ve elektrokromik görüntüsü.

Spektroelektro çalışmalarında İTO yüzeyine elektropolimerleştirilen monomer ACN içerisinde bekletilerek üzerinde kalan monomerlerin atılması sağlandıktan sonra çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır. Çalışmalarda monomer içermeyen elektrolit çözeltisi UV küvetine konulmuş yine Ag tel referans elektrot, Pt tel ise karşıt elktrot olarak kullanılmıştır.0-1.55V arasında potansiyel uygulanırken düzenli aralıklarla UV ölçümü alınmıştır. Şekil 4.19'te bulunan UV grafikleriyle fotograftaki renk değişimleri desteklenmiştir.



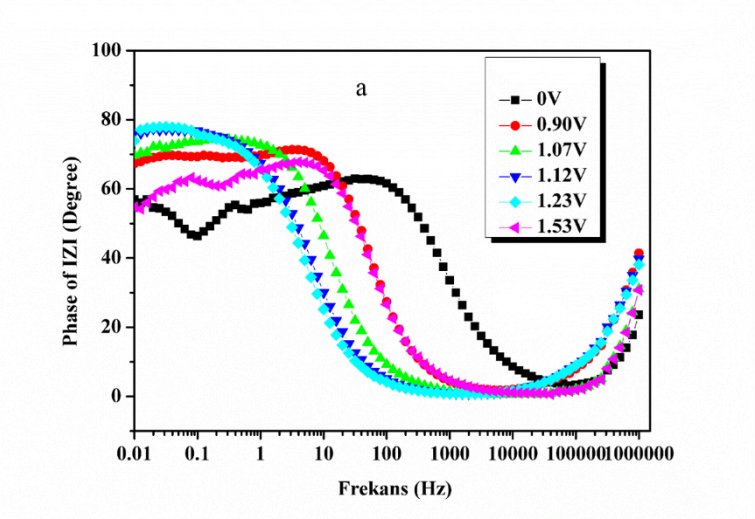
Şekil 4.19 : Elektro polimerin CV-UV ölçüm ve transmitans grafiği.

Daha sonraki çalışma ise elde edilen filmin kararlılığı (dayanıklılığı) ve ''switch on time'' olarak isimlendirilen cevap verme zamanı hakkındadır. Çalışmalar sırasında chronocoulometry yöntemi ile potansiyel uygulanarak, transmitans ölçümü alındı. Deneyler sırasında CV-UV koşulları aynen kullanıldı. UV-vis spektrumda maksimum değişme görülen dalga boyları (358 ve 850 nm) için transmitans ölçümleri alınarak 3, 5 ve 10 sn olarak farklı zamanlar için denemeler yapıldı en iyi sürenin 10 sn olduğuna karar verildi. Burada da her ölçüm için İTO yüzeyine aynı koşullarda kaplama yapılarak yeni elektropolimer filmler kullanıldı. Ölçümlerde hata olmaması için her

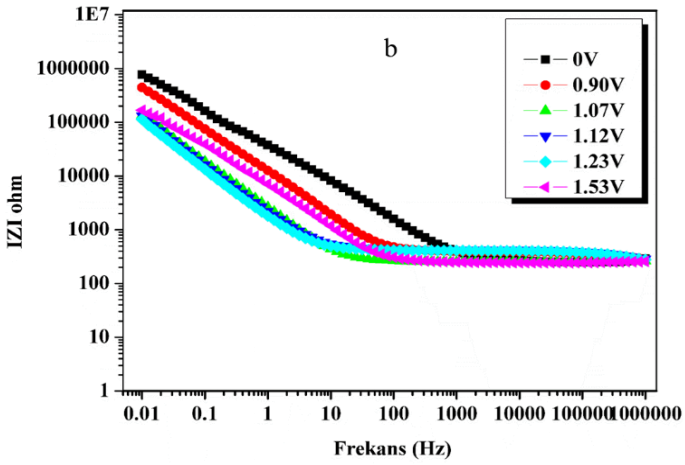
ölçüm (3,5 ve 10 sn) için yapılan denemeler üçer kez tekrar edildi. Filmin kayıp olmadan en doğru cevabı verdiği süre 10 sn olarak tespit edildi.

Polimerin monomer free içerisinde bakılan davranışını takiben kapasitif özellik gösterebileceği düşünülerek oksidasyon çıkış-iniş noktaları üzerinden bulunan farklı potansiyellerde (0, 0.9, 1.07, 1.12,1.23 ve 1.53V için) kapasitif davranışı incelendi. Çalışma sırasında Pt disk elektrot çalışma elektrotu, Ag tel referans, Pt tel ise karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. Kaplama koşulları aynı şekilde elektrot değişimi olduğu için lineer sweep voltamogramı alınmış ve uygun potansiyeller belirlenerek kaplamalar yapılmıştır. Her ölçüm için ayrı kaplama alınmış, kullanılmış kaplamalar temizlenerek aynı koşullarda tekrar yenilenmiştir. Pt disk elektrot yüzeyinde ki kaplama önce THF ile silinerek temizlenmiş daha sonra alümina ile mekanik olarak temizleme işlemi uygulanmıştır. Son olarak su, aseton ve ortam koşulu içerisinde 5'er dk ultrasonik banyo içerisinde bekletilmiştir.

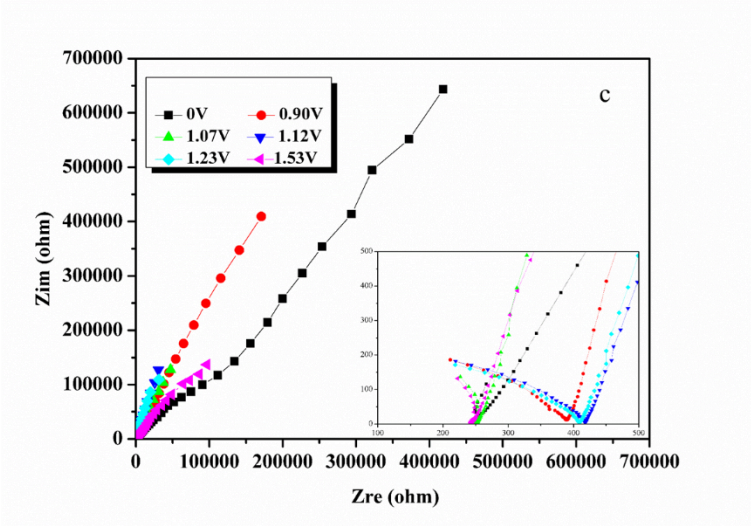
Burada en belirgin grafikler üzerinden Şekil4.21 c (Nyquist) grafiğinden anlaşıldığı üzere uygulamada en iyi sonucu veren 1.12V, 1.23V kapasitör için umut vadetmektedir. Bir sonraki aşamada devre modellemeleri yapılacaktır. Öncelikle 1.12V ve 1.23V'da iyi sonuç verdiği için devre modellemeleri yapılacak olup tüm datalar için işlemler tekrar edilecektir.



Şekil 4.20 : Farklı potansiyeller için bode phase grafiği.

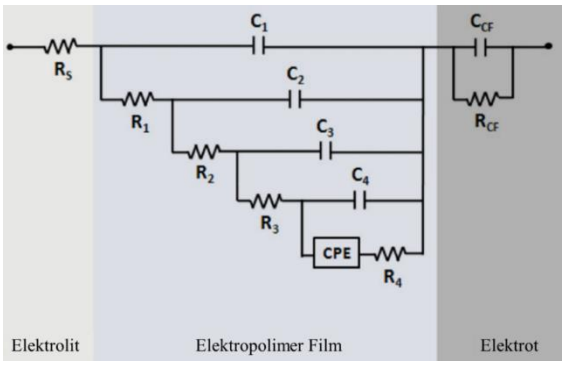


Şekil 4.21 : Farklı potansiyeller için bode magnitute grafiği.



Şekil 4.22 : Polimerin farklı potansiyellerde kapasitif davranışının incelenmesi Nyquist grafikleri.

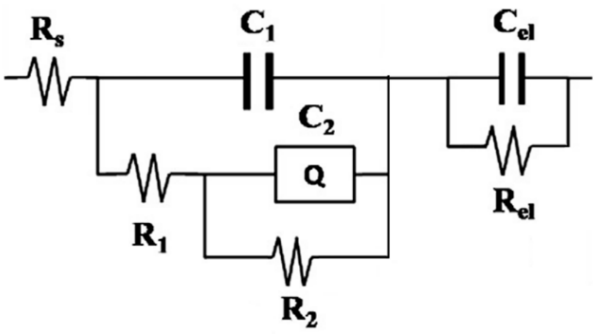
Burada en belirgin grafikler üzerinden Şekil4.22 (Nyquist) grafiğinden anlaşıldığı ve faz açısı şekil 4.20 olarak 90^{o}'ye en yakın olmak üzere uygulamada en iyi sonucu veren 1.12V, 1.23V kapasitör için umut vadetmektedir. Bir sonraki aşamada devre modellemeleri yapılacaktır. Öncelikle 1.12V ve 1.23V'da iyi sonuç verdiği için devre modellemeleri yapılacak olup tüm datalar için işlemler tekrar edilecektir.



Şekil 4.23 : Örnek yayından devre modellemesi

Zsimpwin3.10 Programı kullanılarak yapılan devre modellemelerinde çalışmalar devam etmekle birlikte 1.12V ve 1.23V için literatürde bulunan benzer devre modelleri incelenmiştir. Elektropolimerfilmler üzerine yapılan çalışmalarda devre elemanları incelendiğinde şekilde görülen sistemdeki gibi ilk parçanın solventten kaynaklanan R (direnç elemanı olduğu) ikinci parçanın polimerfilm davranışına ait olduğu son parçanın ise film karakterinden farklı olarak kendi davranışını gösteren elektrot etkisinden kaynaklanan kapasitans (C) ile direnç (R) elemanları olduğu söylenmektedir [67].

1.12V için yapılan çalışmalarda en düşük ChiSq değeri aşağıda gösterilmekte olan devre modeli için elde edilmiştir. Bu değer yapılan çalışma sonucu elde edilmiş olan gerçek devrenin-bilgisayar modül üzerinden hesaplanan sanal devre modeli ile olan uyumunu ifade etmektedir. Literatürde yapılan çalışmalar kapsamında 10^{-4} ve altı olan değerler kabul görmektedir [68].

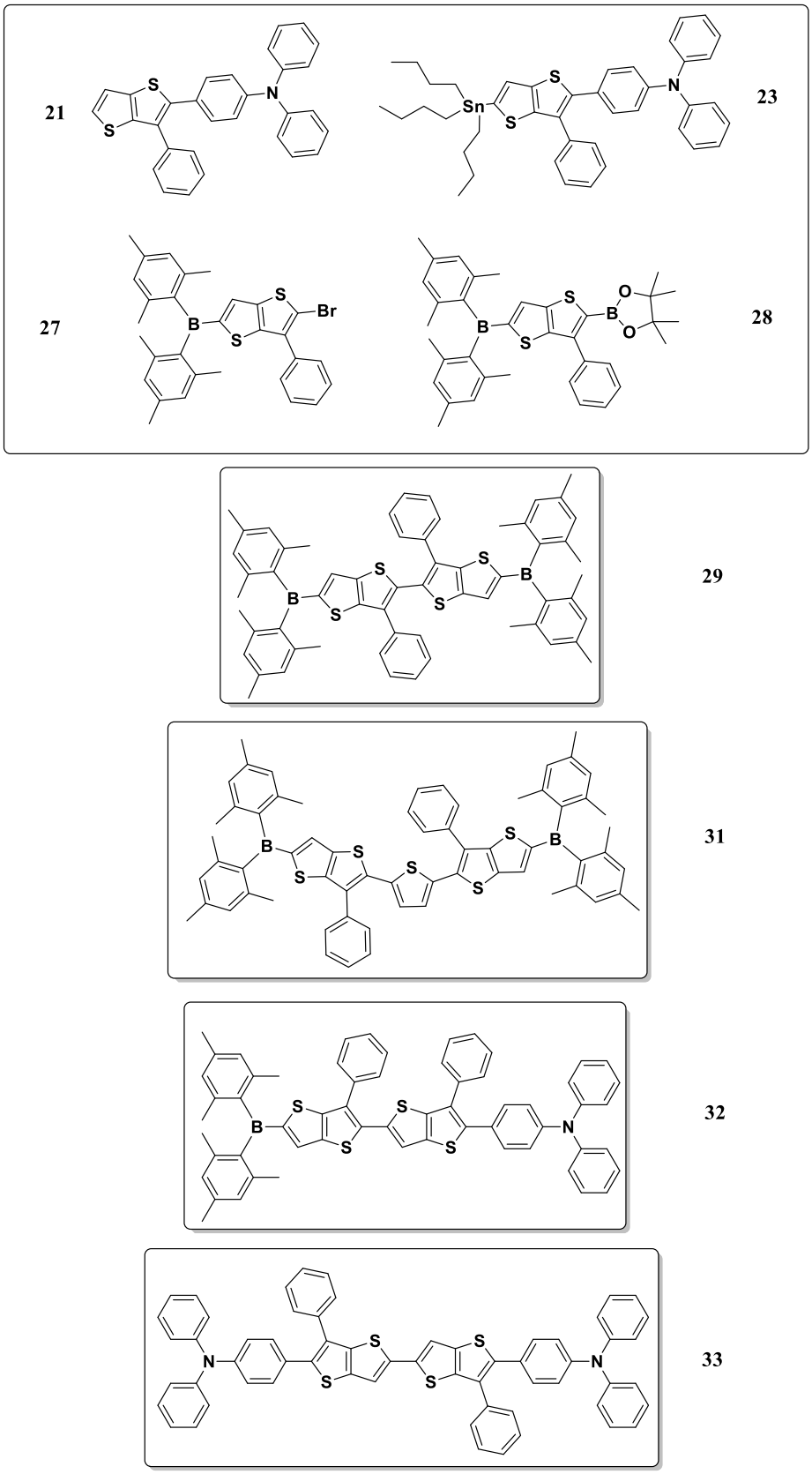


Şekil 4.24 : Elektropolimer filmin 1.12V için alınan impedans sonuçlarına göre düşünülmüş devre modeli.

Yapılan çalışma sonucu devre modelleme programına yüklenen impedans ölçüm dataları (Zre, Zim ve Freq) kullanılarak, literatür bilgileri ışığında şekildeki devre modülü üzerinde yoğunlaşılmıştır. ChiSq değeri $6.6x10^{-3}$ olarak bulunmuştur. Ancak

çalışmalara devam edilerek daha uygun devre modülü için tasarım yapılacaktır. Burada R_s elektrolit (solvent, tuz vb) etkilerinden kaynaklı direnç elemanı, R_{el} ve C_{el} ise elektrolit kaynaklı devre elemanlarıdır. Çalışmalar içerisinde elektrot ile polimer arası yüzey etkileşimleri düşünülerek elektrot kaynaklı elemanlar orta kısımda bulunan polimer davranışı kaynaklı elemanların içerisine yerleştirilmiş ancak Chisq değerinde sapmalar görüldüğü için devre elemanları ayrı olarak değerlendirilmiştir. Bu durum bize elektrot yüzeyi ile polimerfilm tabakasının iç içe geçmediği ayrı davranışlarını sergilediğini göstermektedir. Devre elemanlarından C_1, C_2, R_1 ve R_2 ise polimerin davranışı ve polimeroluşum sırasında meydana gelen porlardan kaynaklı olabileceği düşünülmektedir.

4.3 Güneş Hücresi İçin Tasarlanan Moleküllere Ait Bulgular



Şekil 4.25 : Güneş hücresi için tasarlanmış moleküller ve başlangıç materyalleri.

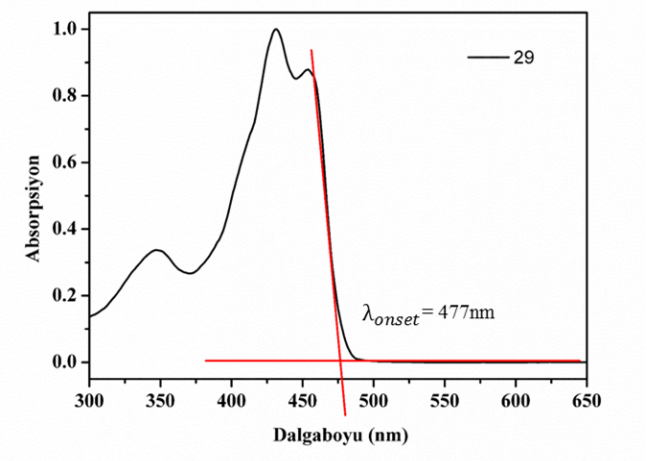
Güneş hücresi olabileceği düşünülerek tasarlanan moleküllerin sentezine geçilmiş, ara basamakta gerekmekte olan 21 ve 25 başarıyla sentezlenmiştir. Ancak burada 21 ve 25'in bromlama çalışmaları başarısız olmuştur. Bromlama aşaması başarısız olduğu için Suzuki ve Stille kenetlenme reaksiyonları gerçekleştirilemeyeceğinden projeye yeni bir yön verilip ve 27 nolu bileşiğin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu sentez üzerinden ilerleme gerçekleşerek ve kenetlenme reaksiyonları için gerekli olan 23, 28 nolu bileşiklerin de sentezlendi. Ayrıca 30 nolu bileşik hazır edildi.

Suzuki ve Stille kenetlenme reaksiyonları yardımı ile 29, 31, 32 nolu ürünler elde edildi. 33 nolu bileşik için ise farklı bir reaksiyon prosedürü oluşturuldu.

Optik bant aralığı hesaplamaları güneş hücreleri tasarımı için oldukça önemli olduğundan aşağıda gösterilen methodla hesaplamalar yapılmıştır.

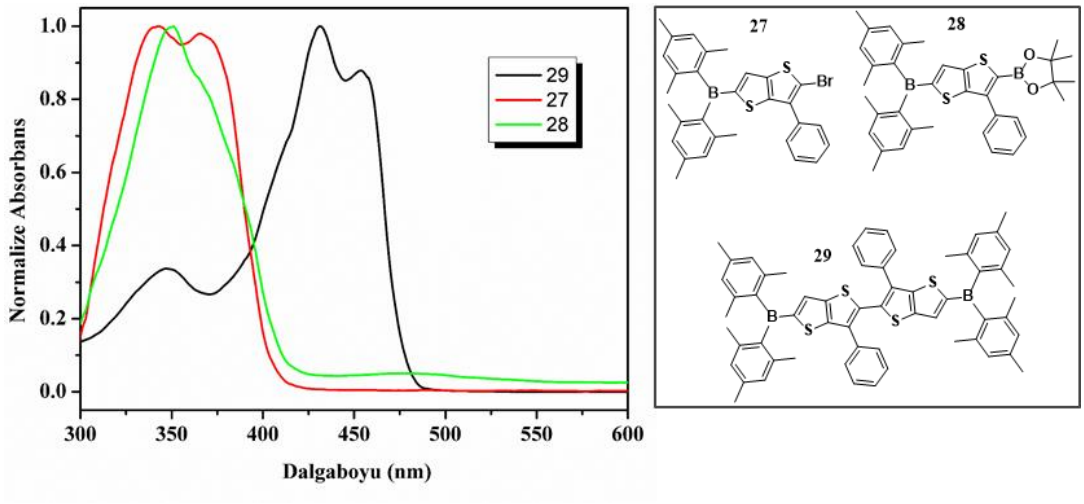
$$E = \frac{h.c}{\lambda_{onset}} \qquad (4.2)$$

Uv spektrum yardımı ile hesaplanmış olan λ_{onset} (4.2) eşitliğinde yerine yazılarak 29 nolu ürün için optik band aralığı 2.59eV olarak hesaplandı. Bu eşitlikte ışık hızı (c:3x10^{8}m/s), Plank sabiti (h=6.6x10^{-34}j.s) olarak alınır.

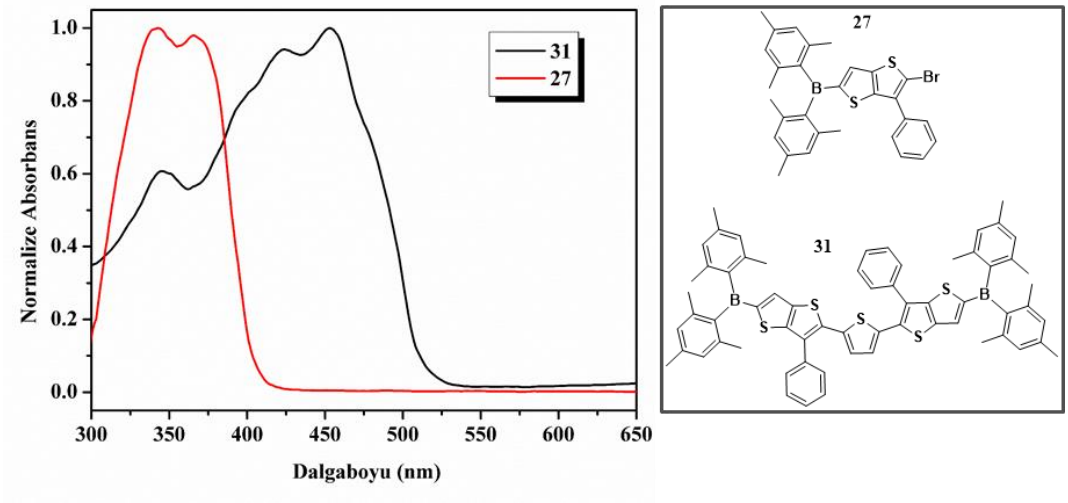


Şekil 4.26 : 29 nolu molekülün UV spektrum yardımı ile λ_{onset} hesaplaması.

27 ve 28 nolu moleküllerin suzuki kenetlenme reaksiyonu ile 29 nolu ürün elde edildi. Şekil 4.27'de görüldüğü gibi THF içerisinde alınan Uv-vis spektrumda TT-TT bağlanması sonucu konjugasyon artmış ve batakromik kayma meydana gelmiştir. 27 ve 28 nolu bileşiklerin UV maksimumları 350 ve 362 iken 29 nolu ürünün maksimumu 430-452nm'dir. Pik bacağının ise 500 nm'ye kadar uzayarak başlangıç moleküllere göre yaklaşık 100 nm gibi geniş bir batakromik kayma söz konusu olmuştur.

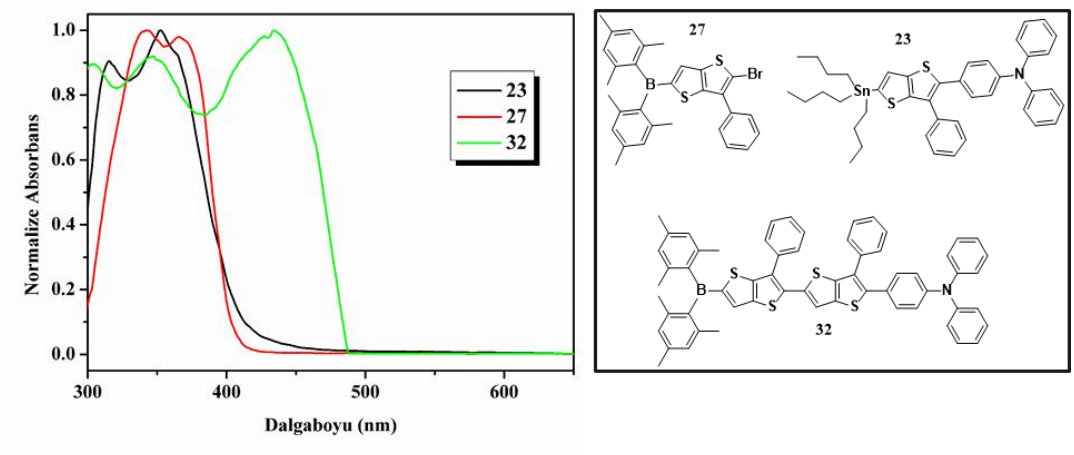


Şekil 4.27 : Kenetlenme reaksiyonu 29 ve başlangıç molekülleri UV-Vis spektrum kıyaslaması.



Şekil 4.28 : Kenetlenme reaksiyon ürünü 31 ve başlangıç 27 'nin Uv spektrumları.

27 ve 30 (diboralantiyofen) Suzuki kenetlenme reaksiyonu sonucu olarak 31 nolu ürün elde edildi. THF içerisinde UV-Vis spektrumuna bakıldığında TT-Th-TT konjugasyonun artması ile üründe 29 nolu moleküle kıyasla 100nm 'den fazla batakromik kayma olduğu görülmektedir.Burada 27'nin 341 ve 360'larda olan maksimum dalgaboyunun 31 nolu sonuç ürün için 454 nm'lere kaydığı görülmektedir. Ayrıca 31 nolu bileşiğin 533nm'ye kadar uzanan pik bacağının güneş hücresi için uygun foton aralığınada olduğu düşünülmektedir. (Güneş hücreleri için en verimli foton absorpsiyonunun 500-600nm aralığında olduğu bilinmektedir.) 31'in optik bant aralığı (4.2) eşitliğinden faydalanarak 2.41eV olarak bulunmuştur.

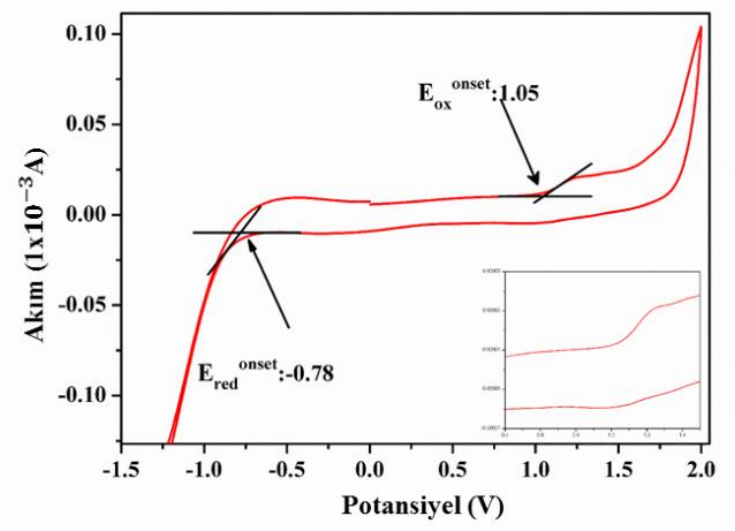


Şekil 4.29 : Kenetlenme reaksiyon ürünü 32 ve başlangıç materyallerin Uv-Vis spektrumları.

Ayrı ayrı sentezlenen 23 ve 27 nolu bileşikler Stille kenetlenme reaksiyonu ile 32 nolu ürün elde edildi. Yine TT-TT bağlanması sonucu konjugasyonun uzaması yardımı ile batakromik kayma görülmektedir.23 nolu başlangıç materyali için 314 ve 352 nm'de maksimum absorpsiyon görülürken 27 nolu bileşik 340 ve 367 nm'de maksimum vermektedir. Buna karşılık uzayan konjugasyonun yardımı ile sonuç ürünümüz 32 için 433 nm'de λ_{max} görülmektedir. 4.2 eşitliği yardımı ile hesaplanan bant aralığı 32 için 2.55eV'tur. Bu molekül için TPA molekülü de donor grubu destekleyerek daha 29 nolu moleküle göre daha düşük bant aralığına sahip olduğu görülmektedir.

33 nolu son ürün ise anyonik kenetlenme reaksiyonu olarak bilinen -78°C koşullarında t-BuLi kullanılarak anyon oluşumu meydana geldikten sonra $CuCl_2$ yardımı ile kenetlenme işlemi gerçekleşmektedir. Yine UV spektrumuna bakıldığında 33 nolu molekülümüzün 416nm 'de maksimum absorpsiyon gösterdiği görülmektedir. Hesaplanan optik bant aralığı ise 2.61 eV'tur. Sentezlenen ürünler arasında en düşük dalgaboyuna sahiptir bu durum en yüksek bant aralığına neden olmuştur. Yapılacak çalışmalarda iki tarafta donör (TPA) kullanılmasının sistemin bant aralığını arttırdığı düşünülmektedir. Diğer tasarım moleküller ile kıyaslanıldığında bant aralığının düşmesi için akseptör gereksinimi olduğu deneysel sonuçlarlada görülmektedir.

Ürünlerin elektrokimyasal ölçümleri alınmış olup, çizilen grafikler üzerinden elektronik band gap hesaplamaları yapılarak materyallerin elektronik özellikleri hesaplanmıştır. Yapılan çalışmada 0.1M $TBAPF_6$ içeren DCM içerisinde ölçümler alındı. Referans elektrot olarak Ag tel, karşıt ve çalışma elektrot olarak platin kullanıldı.



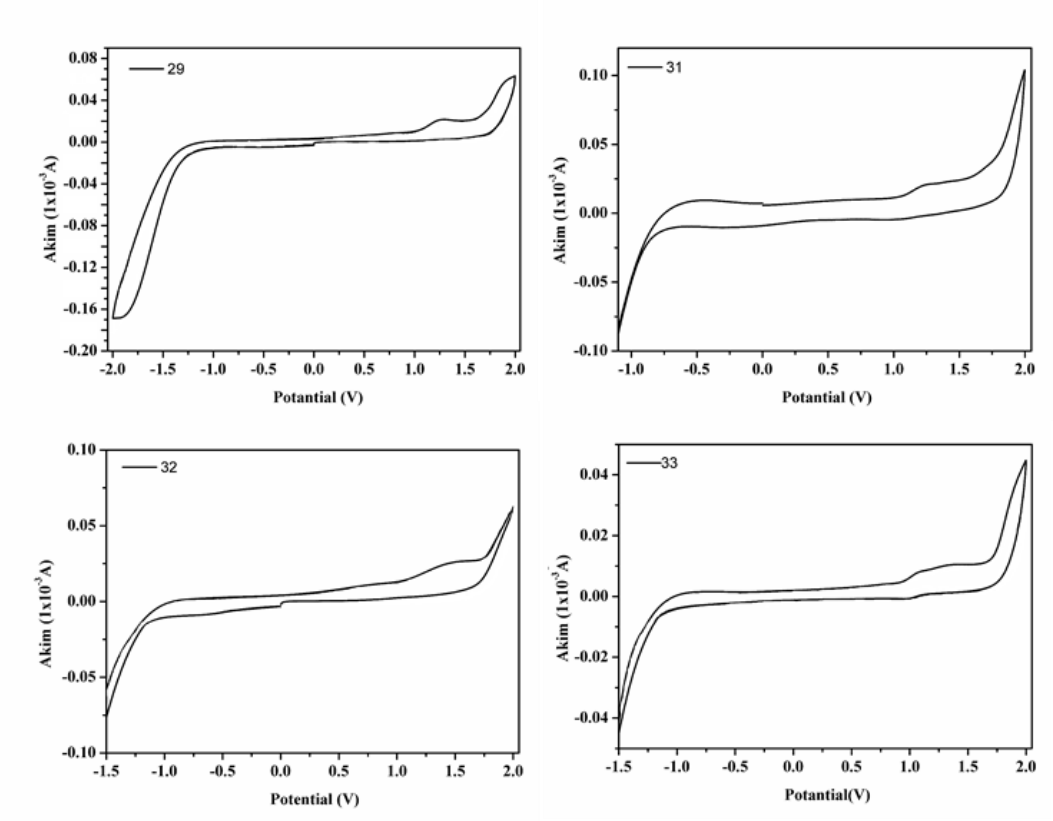
Şekil 4.30 : Elektronik band aralığı hesabında kullanılmak üzere CV (n-p doping) grafiği üzerinde oksidasyon ve redüksiyon onsetlerin bulunması.

$$E_g^{elektronik} = V_{onset}^{HOMO} - V_{onset}^{LUMO} \quad (4.3)$$

$$E_g^{CV} = V_{ox}^{onset} - V_{red}^{onset} \quad (4.4)$$

Şekil 4.29 'da gösterilmekte olan 31 nolu ürün üzerinden anlatılarak CV ile n ve p doping yöntemi uygulanarak HOMO ve LUMO hesabında da kullanılmak üzere bulunan oksidasyon ve redüksiyon onsetlerinin bulunuşunu ifade etmektedir. Grafikte oksidasyon onset p doping bölgesinde ilk çıkış noktası, redüksiyon onset ise n doping bölgesinde ilk iniş potansiyeli üzerinden bulunmaktadır. Daha sonra eşitlik 4.4'te yerine yerleştirilerek elektronik band aralığı (E^{CV}) hesaplanır. Yukarıda verilen eşitlik 4.3 ve 4.4 aynı işlevi görmektedir. Ancak literatürde E^{HOMO} ve E^{LUMO} değerleri hesaplanırken kullanılan katsayılar ile ilgili farklı görüşler bulunduğundan eşitlik 4.4 daha çok tercih edilmektedir.

29, 31, 32 ve 33 nolu sonuç ürünleri için elektrokimyasal incelemelerde döngülü voltametre ile yapılan hesaplamalarda 29 nolu ürün için $E_{ox}^{onset} = 1.01$, $E_{red}^{onset} = -1.14$ olarak bulunmuş ve band aralığı 1.83 ollarak hesaplanmıştır



Şekil 4.31 : 29,31,32 ve 33 nolu moleküllerin döngülü voltametre grafikleri.

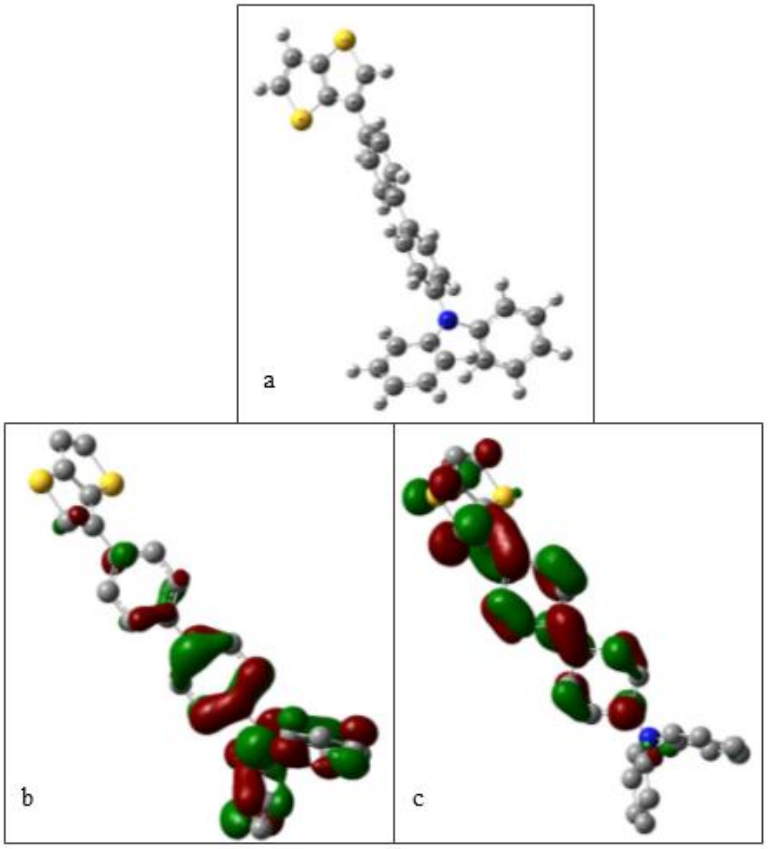
Aynı şekilde tüm ürünler için oksidayon onset ve redüksiyon onset potansiyelleri CV'den elde edilen voltamogram yardımı ile bulunmuş ve band aralıkları 31 için 1.83eV, 32 nolu ürün için 1.95eV, 33 nolu ürün için ise 2.98 eV olarak hesaplanmıştır. Bu durum bize 31 nolu sonuç molekülün elektronik band aralığının diğerlerine göre daha düşük olduğunu göstermektedir.

4.4 Hesaplamalı Kimya

Hesaplamalı kimya son yıllarda oldukça popüler hale gelmiştir. Birçok kimyager özelikle materyal alanında çalışanlar, sentezlerini gerçekleştirmeden önce moleküller üzerinde optimizasyon yaparak band aralıkları, tahmini UV spektrumlarına bakmaktadır. Hesaplama çalışmaları sayesinde, sentezlenen ürünün istenilen özellikleri olup olmadığına bakılarak uygun olmayan moleküller için gerekli modifikasyon tahminleri yapılabilmektedir. Elbetteki yapılan hesaplamalar uzmanlık alanı gerektirmektedir. Bu çalışma kapsamında elde edilecek bazı ürünler için ön çalışma yapılmış olup, elde edilen sonuç ürünler için optimizasyon yapılarak bant aralıkları değerlendirilmiştir.

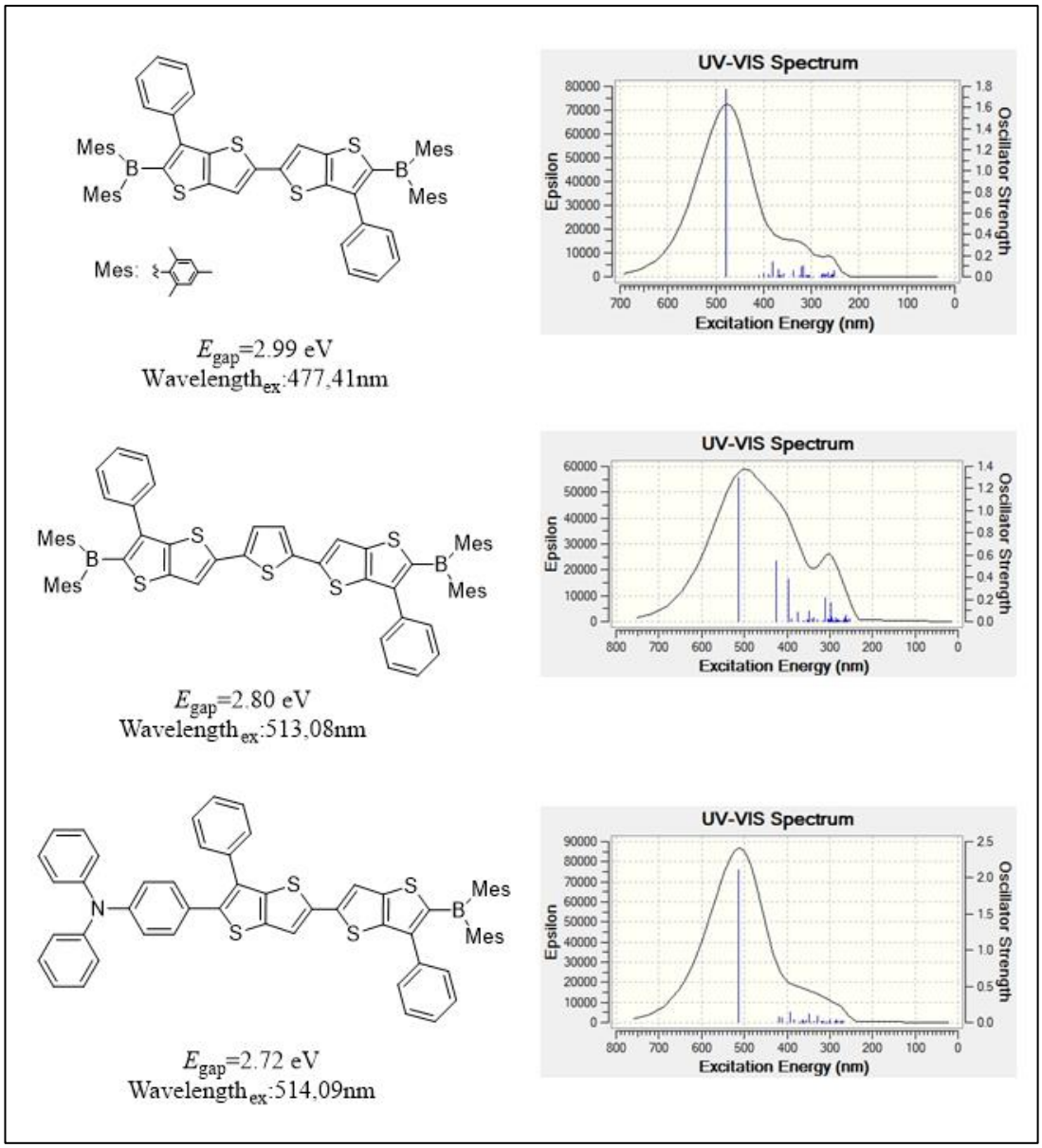
Gaussian09 kullanılarak yapılmış olan hesaplamalarda geometri optimizasyonu DFT methodu ile B3LYP/6-31G basis seti kullanılarak yapıldı.

20 nolu bileşik için yapılmış olan optimizasyon Şekil 4.31'de görülmektedir. Şekilde b HOMO, c ise LUMO görüntüsüne aittir. Program üzerinden hesaplanan bant aralığı 3.98'dir.



Şekil 4.32 : 20 nolu bileşik için a) geometri optimizasyonu b)HOMO c)LUMO görünümleri

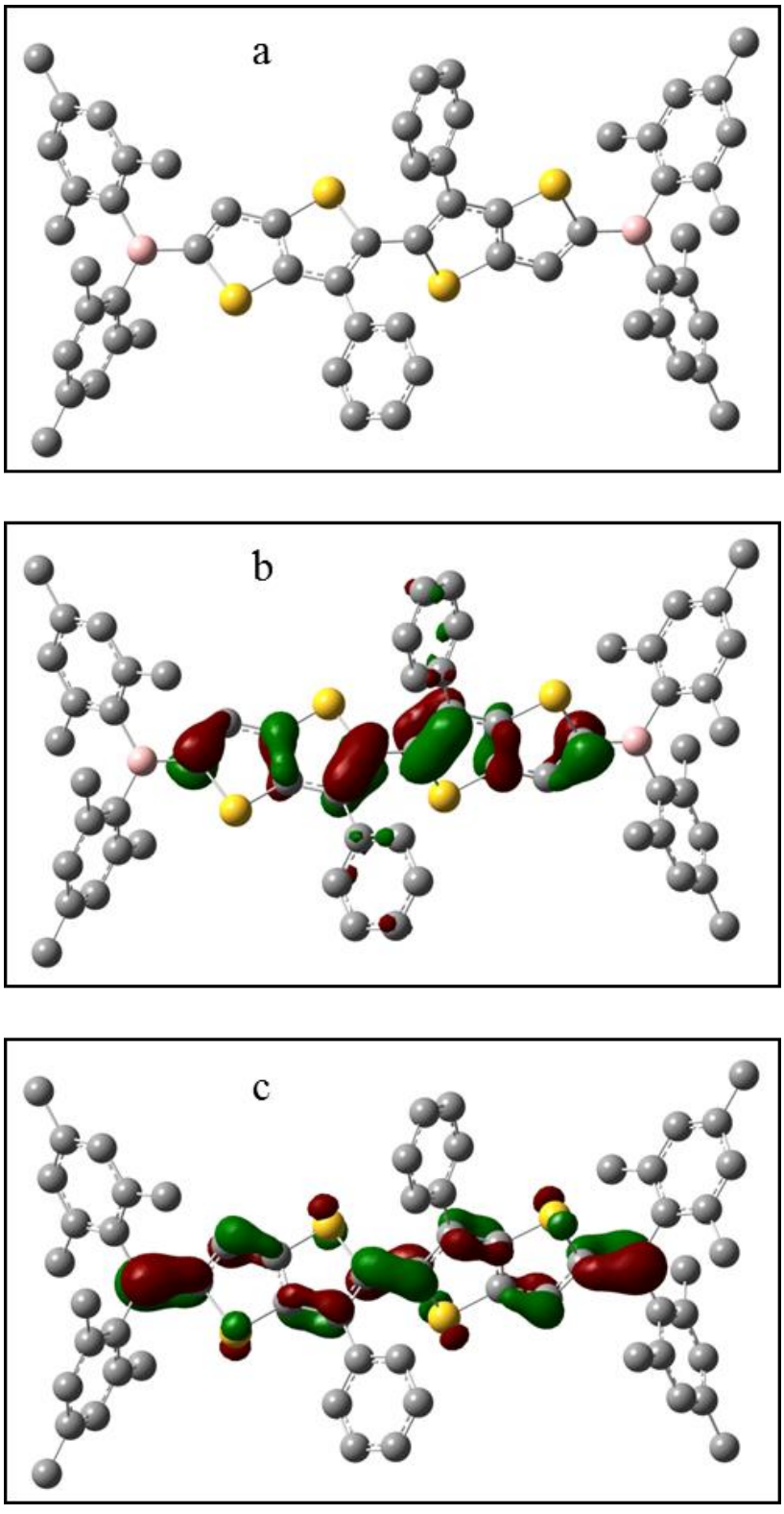
Güneş hücresi olarak proje başında tasarlanmış ancak sentezi gerçekleştirilememiş olan moleküller ve daha önceden yapılmış olan bant aralıkları , tahmini UV-Vis spektrumları aşağıdaki şekilde verilmiştir.



Şekil 4.33 : Proje başlangıç aşamasında yapılan hesaplamalar

Yapılan hesaplamalar göstermektedir ki donor ve akseptör sistemlerin birlikte kullanıldığı durumda bant aralığı daha düşük olmaktadır. Aynı zamanda aradaki tiyofen köprü sistemi ile (31 nolu moleküle benzemekte olan) konjugasyon artışı yardımı ile 513 nm'ye uzanan bir dalgaboyu sözkonusu olmaktadır.

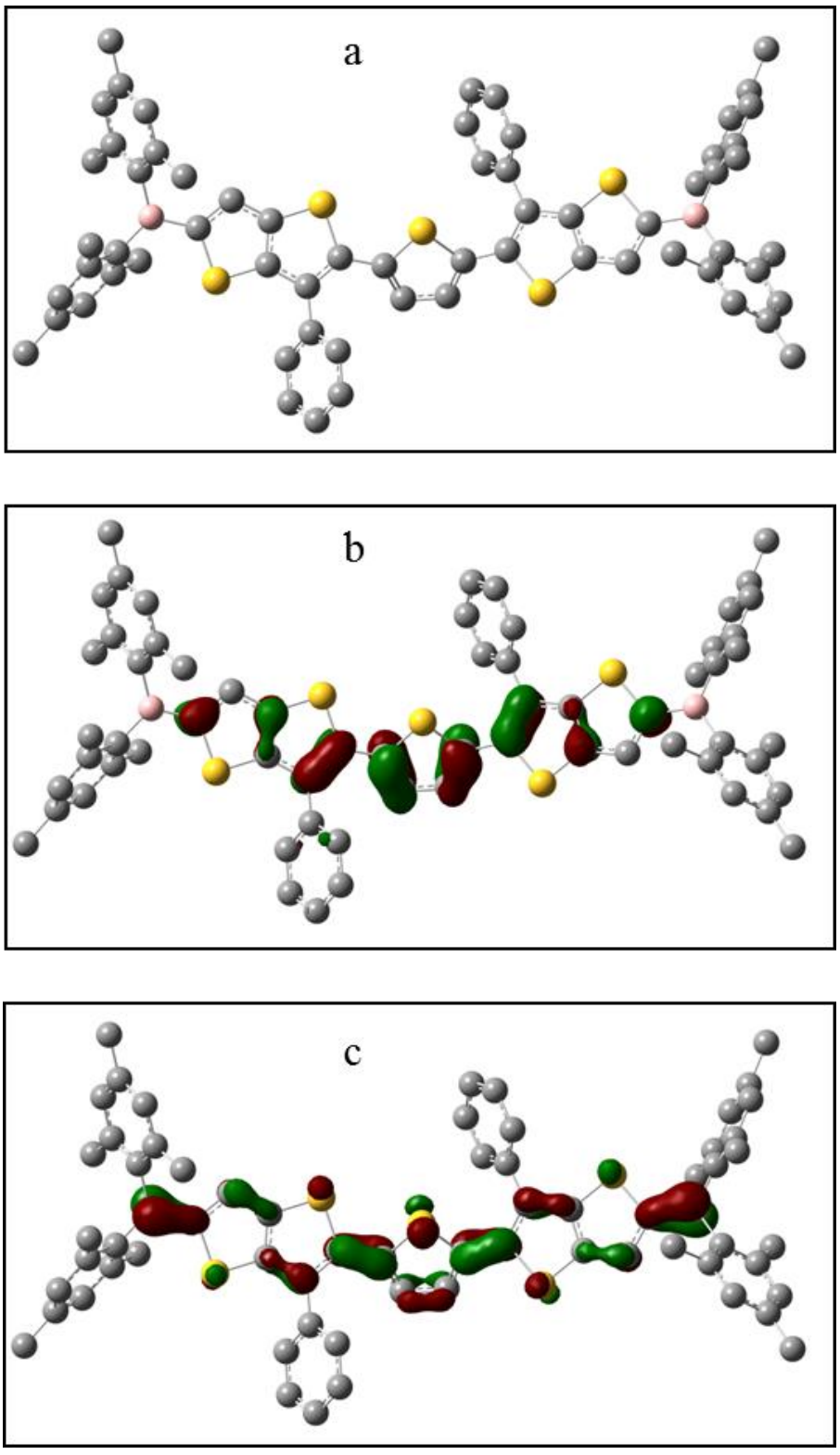
Yapılan bu hesaplama çalışması için hedef moleküller sentezedilemediği için, projeye farklı bir yön verilerek elde edilmiş olan moleküller için yeniden heaplamalar yapılmıştır.



Şekil 4.34 : 29 nolu molekülün Gaussian09 ile hesaplanmış a)optimizasyonu b)HOMO c)LUMO görünümü.

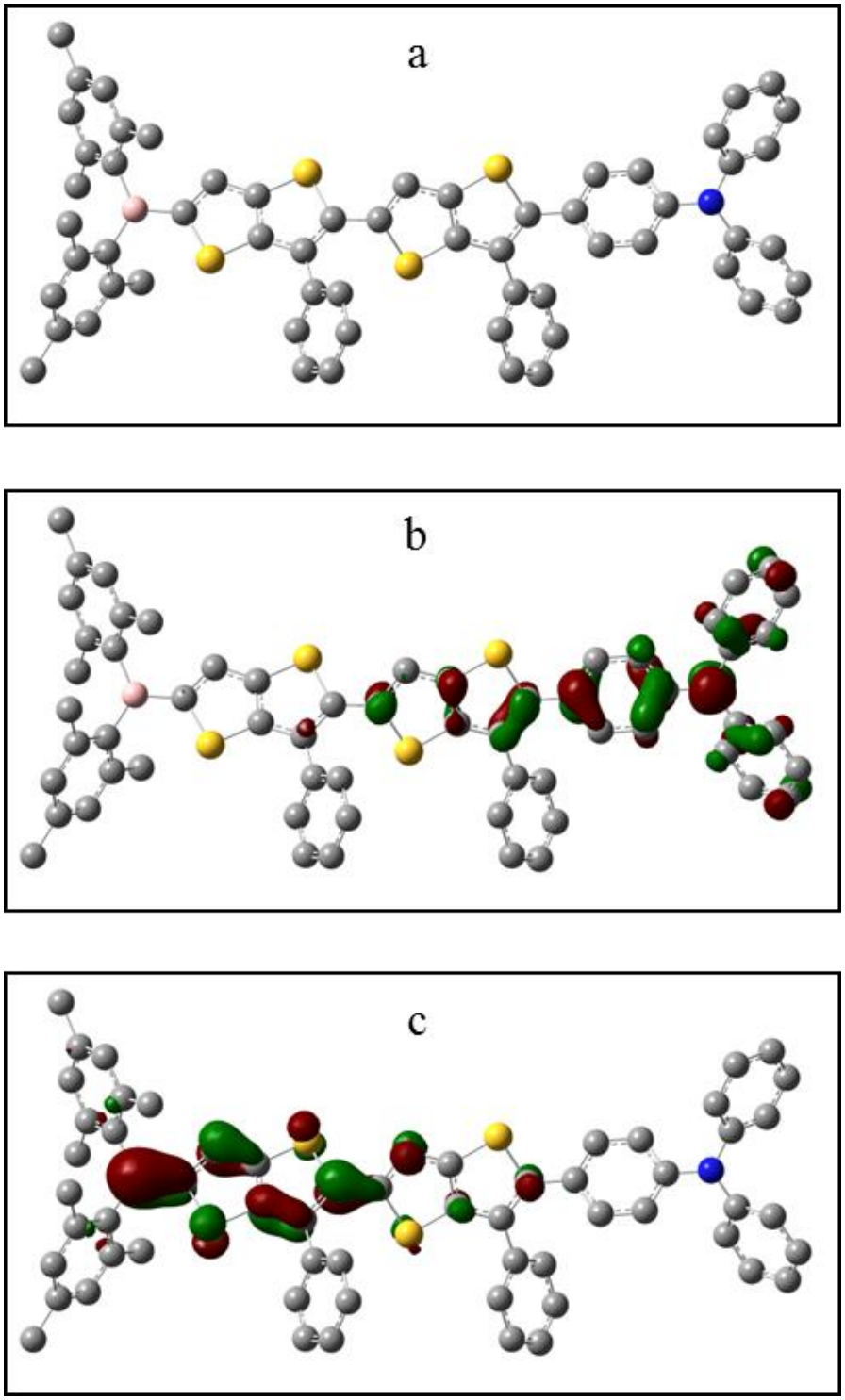
29 nolu molekül için yapılan DFT methodu B3LYP/6-31G(d) basis setleri kullanılarak optimizasyonu yapılmıştır.Şekilde 4.34'te görüldüğü gibi HOMO orbital seviyeleri TT sistemi üzerinde yoğunlaşmaktayken LUMO görüntüleri bor üzerinden sisteme

dağılmaktadır. Yapılan hesaplama sonucu HOMO seviyesi 5.49 eV LUMO seviyesi 2.17eV olarak saptanmış ve bant aralığı 3.32 eV olarak hesaplanmıştır.



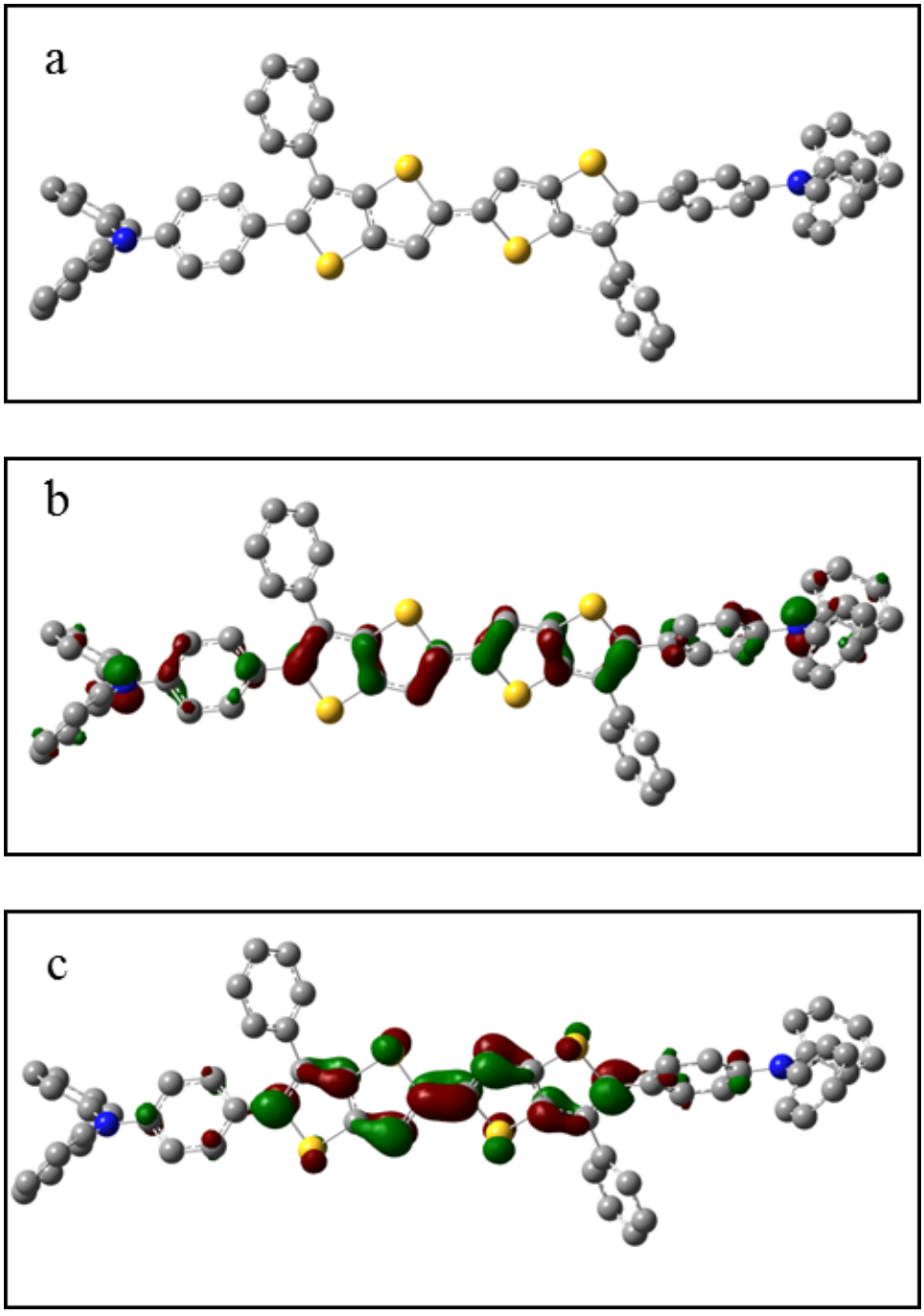
Şekil 4.35 : 31 nolu molekülün Gaussian09 ile hesaplanmış a)optimizasyonu b)HOMO c)LUMO görünümü.

31 nolu molekül içinde aynı method DFT-B3LTP/6-31G kullanıllanılarak hesaplaması sonucu HOMO-5.22eV ve LUMO-2.27 değerleri bulunmuştur. Bant aralığı 2.94eV olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.35'da a) optimize hal b) HOMO c) ise LUMO görünümlerini ifade etmektedir.



Şekil 4.36 : 32 nolu molekülün Gaussian09 ile hesaplanmış a)optimizasyonu b)HOMO c) LUMO görünümü.

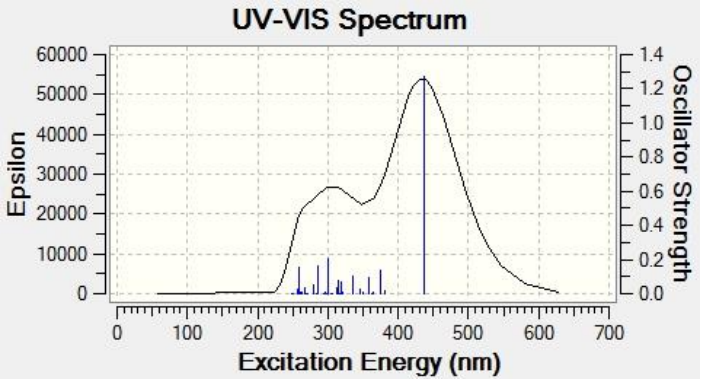
Şekil 4.36'de görülen 32 nolu bileşiğinde hesaplama methodu aynıdır. Sitemde görüldiği üzere HOMO elektron yoğunluğu donor olan sistem TPA üzerinden sisteme dağılmaktayken, LUMO 'da elektron yoğunluğu bor üzerindedir. Hesaplanan bant aralığı 2.98eV'tur. Donor ve akseptör sistemin birlikte kullanıldığı bu molekül için 29 nolu molekül ile kıyaslanacak olursa daha düşük bant aralığına sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.37 : 33 nolu molekülün Gaussian09 ile hesaplanmış a)optimizasyonu b)HOMO c) LUMO görünümü

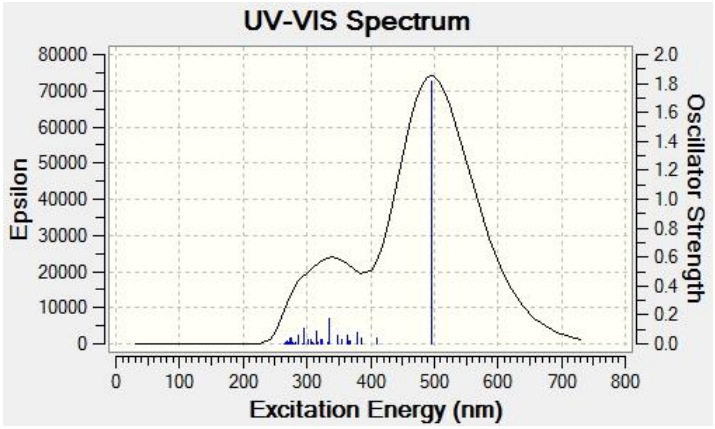
33 nolu son molekül için yapılmış olan hesaplamada tamamen donor sistemlerden oluşmuş olan bileşikte HOMO tüm sisteme yayılmış durumdadır. TPA ‘nın güçlü donor etkisi görülmektedir. Çalışma sonucu HOMO-LUMO üzerinden hesaplanan bant aralığı 2.94 eV olarak bulunmuştur. Burada HOMO seviyesin oldukça yüksek olduğu görülmektedir.

TD metodu [td=(nstate=50) B31LYP/6-31G (d)] hesaplaması sonucunda elde edilmiş olan tahmini UV-Vis sperktrumlarına bakıldığı zaman 29 nolu molekül için excitation enerji (EE):437.52 nm’dir. Pik 200-600nm gibi geniş bir alanda absorpsiyon yapmaktadır.



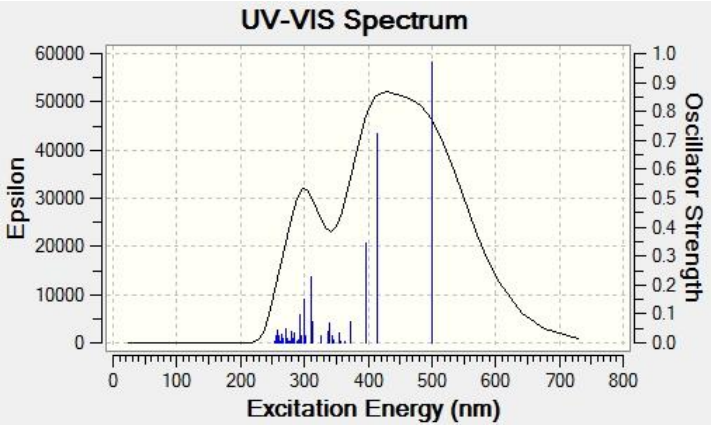
Şekil 4.38 : 29 nolu molekül TD hesaplama sonucu UV grafiği.

31 nolu molekül için yapılan TD hesaplamada ise 29 ile kıyaslandığında absorpsiyon yaptığı bölgenin 700nm’ye kadar uzadığı görülmektedir. Bu durum tiyofen halkasının araya girmes ile konjugasyonun artması olarak açıklanabilmektedir. EE:496 nm.



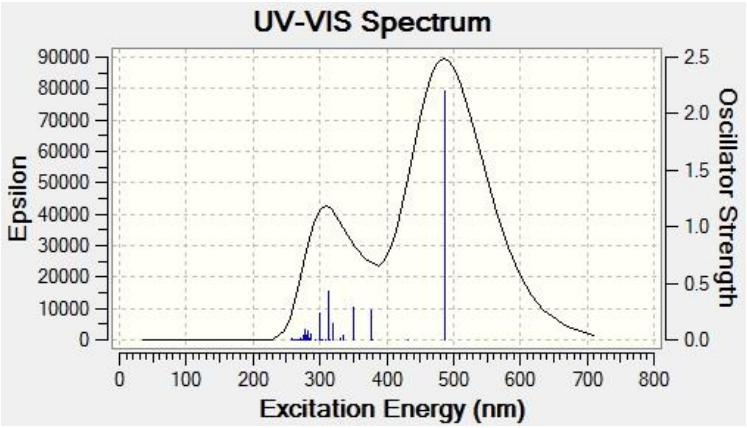
Şekil 4.39 : 31 nolu molekül TD hesaplama sonucu UV grafiği.

32 nolu molekül içinde aynı methodla yapılmış olan hesaplama sonucu elde edilmiş olan Şekil4.40’ta ki UV-Vis spekturumunda 31 nolu moleküle benzer bir durum görülmektedir. Yine 200-700 nm arasında absorpsiyon yapabilmektedir. EE:500.7 nm



Şekil 4.40 : 32 nolu molekül TD hesaplama sonucu UV grafiği.

Son olarak yapılan hesaplamalarda 33 nolu molekül içinde 700 nm 'ye kadar uzayan bir konjugasyon karşımıza çıkmış olsana bu alan çok geniş bir absorpsiyon görülememektedir. EE:486 nm.



Şekil 4.41 : 33 nolu molekül TD hesaplama sonucu UV grafiği.

Yapılan hesaplamalarda da görüldüğü gibi 31 ve 32 nolu moleküllerin bant aralıkları daha düşük bulunmuş ve bu çalışma deneysel olarak hesaplanmış olan elektronik, optik bant aralıkları ile uyumlu sonuç vermiştir. Gerçek ve hesaplanan değerler arasında ki fark hesaplama sırasında kullanılan DFT methodu ve kullanılan basis set B3LTP/6-31G(d) sisteminde optimizasyon yapılmış olup üzerinde daha detayla çalışma yapılarak gerçek değerlere yakınlık bulunabilecektir.

Çizelge 4.1 : Gaussian09 DFT method ile hesaplanan bant aralıkları.

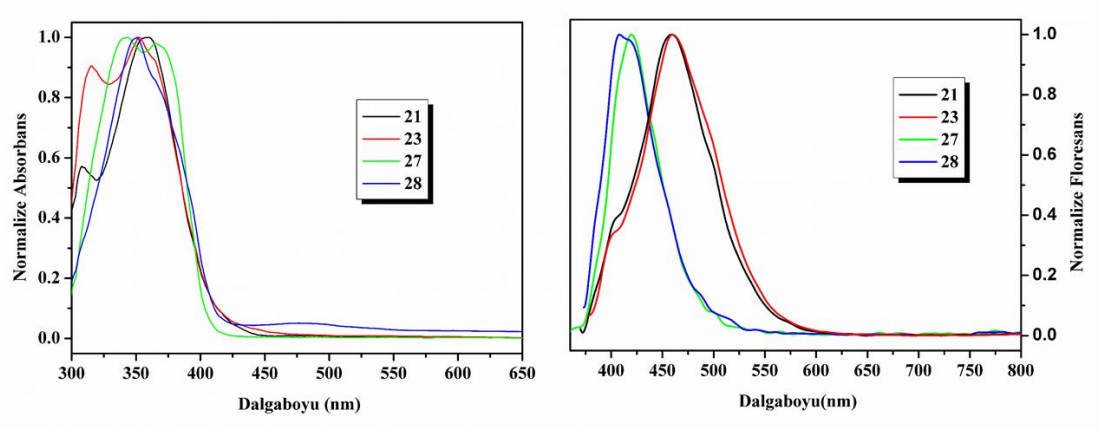
	HOMO (Hartree)	LUMO (Hartree)	BAND ARALIĞI (Hartree)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	BANT ARALIĞI (eV)
29	-0.20742	-0.08535	0.12207	-5.64	-2.32	3.32
31	-0.19655	-0.08873	-0.10782	-5.34	-2.41	2.93
32	-0.18370	-0.08087	-0.10283	-5.00	-2.20	2.80
33	-0.17820	-0.07002	-0.10818	-4.85	-1.91	2.94

4.5 Sonuç

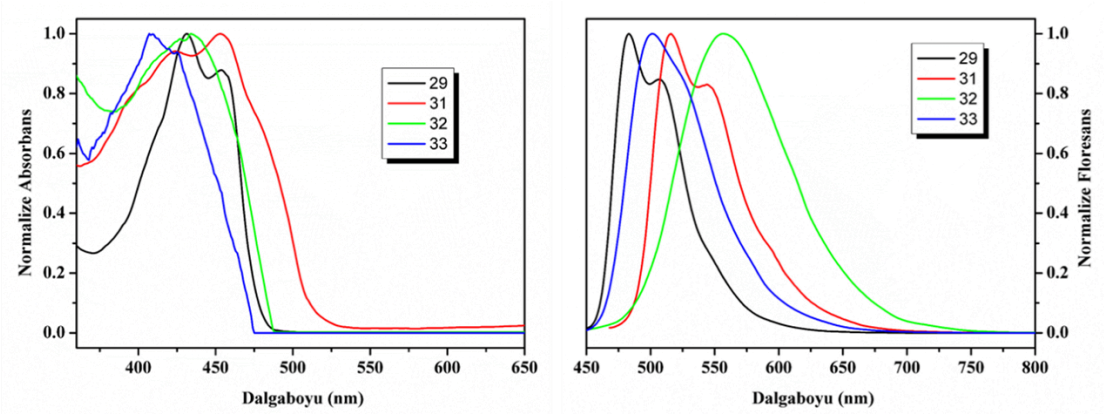
Bu tez kapsamında OLED ve güneş hücresi olabilecek moleküller tasarlanmış olup, sentezlenmiş olan ürünlerin optik ve elektronik özellikleri incelenmiştir. Ayrıca Gaussian09 hesaplama programı kullanılarak moleküllerin bant aralıkları ve tahmini UV-Vis spektrumları hazırlanmıştır.

Tez içerisinde OLED için tasarlanmış olan hedef molekül sentezlenememiş ancak daha sonra sentezlenen 20 nolu molekül için elektrokromik özellik gösterebileceği düşünülerek İTO üzerine elektropolimerleşmesi gerçekleştirildi. Yapılan çalışma sonucu elde edilen polimer filmin turuncu-yeşil-mavi olmak üzere 3 renk geçişine sahip olduğu görüldü. Pt disk üzerine kaplanan ve monomer içermeyen çözelti içerisinde polimer filmin davranışı incelendiğinde kapasitör özellik gösterebileceği düşünülmüş ve impedans spekroskopisi yöntemi ile farklı potansiyellerde incelemeleri tamamlanmıştır. Yapılan çalışma sonucunda 1.12V ve 1.23V için bulunan değerler kapasitör için uygun bulunmuştur.İmpedans sonuçları yardımı ile devre modellemeleri yapıldı.

Güneş hücresi için tasarlanan moleküllerde ise sentez sırasında oluşmuş olan aksilikler nedeni ile hedef moleküller üzerinde modifikasyonlar yapılarak ve yeni materyaller Suzuki ve Stille kenetlenme reaksiyonları yardımı ile sentezlendi. Ürünlerin optik ve elektronik özellikleri incelendi.



Şekil 4.42 : 21,23,27,28 nolu bileşiklerin THF içersisinde UV-Vis ve Floresans grafikleri.



Şekil 4.43 : Sentezlenen 29,31,32,33 nolu bileşiklerin THF içerisinde UV-Vis ve Floresans grafikleri.

Yapılan çalışmalarda başlangıç materyalleri ile sonuç ürünlerin UV-vis spektrumları karşılaştırıldığında konjugasyonun uzamasıyla birlikte batakromik kaymalar görüldü. Bu durum materyallerin THF içerisinde UV lambası altında çekilen fotografları ile de desteklenmektedir. En uzun dalga boyuna sahip sonuç ürün 31 nolu molekül olarak tespit edildi. Bunun sebebinin donor ve akseptör yapılarını içermesi, aynı zamanda bu yapıların arada tiyofen yardımı ile birleştirilerek konjugasyonun daha uzun olmasıdır. Bu uzun dalga boyu üzerinden optik band gap hesaplandığında en düşük band aralığı elde edilmiştir. Güneş hücreleri için tasarlanan moleküllerin 500-600 nm arası dalgaboyunda foton absorplaması istenmektedir. Sentezlenen moleküller için cihaz

çalışmasına en uygun yapı 31 olarak düşünülmektedir. Ancak devam eden proje kapsamında aradaki tiyofen sayısının arttırılarak daha iyi sonuçlar alınacağı düşünülmektedir.

Yapılan çalışmalar sonucu elde edilen garfikler yardımı ile band gap hesaplamaları yapıldı (Eg^{optik}, $Eg^{CV)}$ ve aşağıdaki tabloda sonuçlar listelendi.

Elde edilen sonuçlarda 29 ve 31 nolu moleküller kıyaslanacak olursa aralarında sadece bir tiyofen bulunmaktadır. Bu fark 31nolu bileşiğin yüksek dalga boyuna kayma göstererek güneş hüceresinde optimum koşul olarak belirtilen 500-600nm şartına yaklaşmaktadır. Bu görüş altında aradaki tiyofen sayısının artırılarak 2 ve 3 tiyofen ile bağlanmış moleküllerin sentezi planlanmıştır. Ayrıca donor TPA ve akseptör dimesitilbor gruplarının birlikte kullanılarak konjugasyonun uzamasıda projede desteklenebilecek ürünler arasında yer almaktadır.

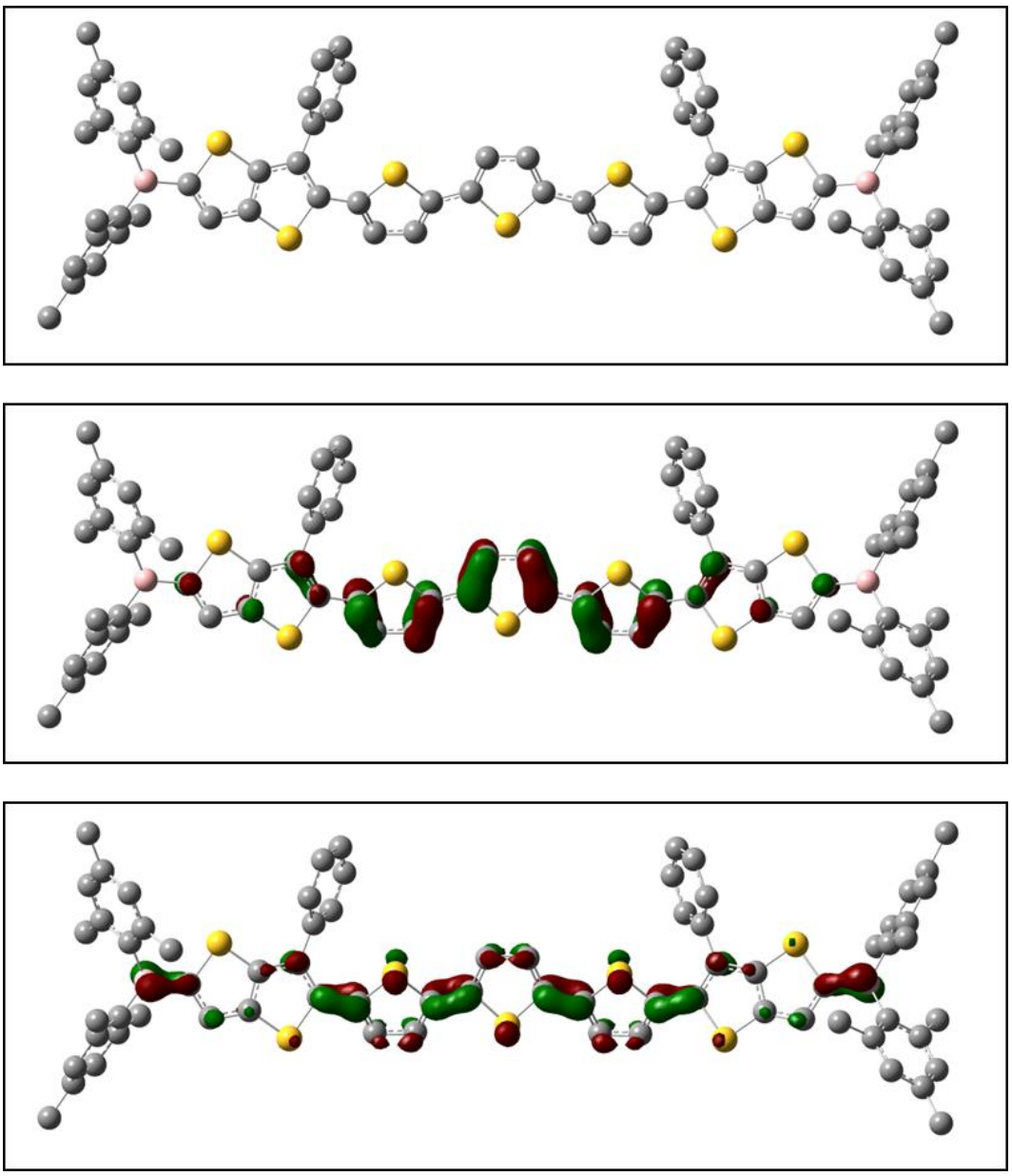
Çizelge 4.2 : Moleküllere ait data tablosu

	$\mathbf{Abs_{max}}$	$\boldsymbol{\lambda_{abs}^{onset}}$	$\boldsymbol{Eg^{opt}}$	$\boldsymbol{E_{ox}^{onset}}$	$\boldsymbol{E_{red}^{onset}}$	$\boldsymbol{Eg^{CV}}$
29	431 454	477	2.59	1.01	-1.14	2.15
31	424 452	513	2.41	1.05	-0.78	1.83
32	433	486	2.55	0.91	-1.04	1.95
33	407	475	2.61	0.84	-1.14	2.98

4.6 Tartışma

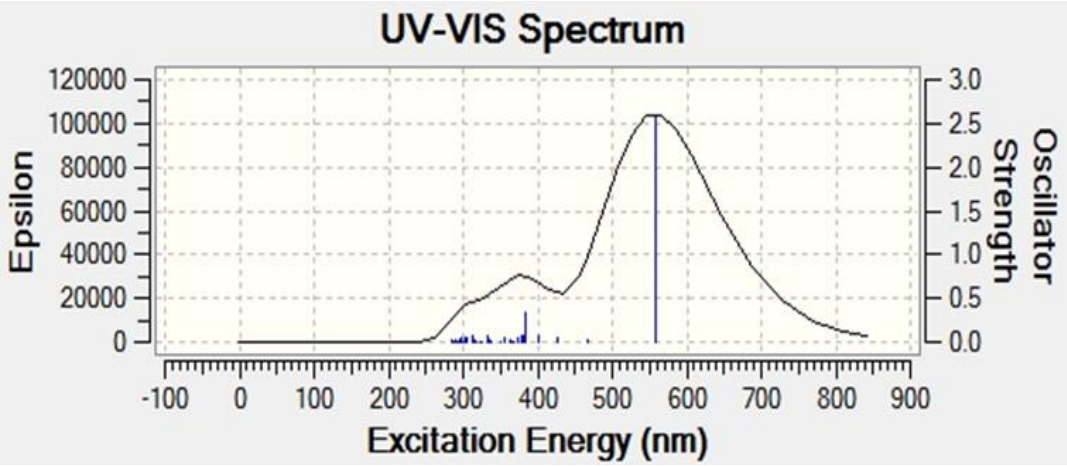
Yapılan bu çalışmalar sonucu elde edilmiş olan ürünlerin 500 nm civarı absorbsiyon yapabilme yetenekleri güneş hücresi olabileceklerini göstermektedir. Çalışmanın devamında güneş pili yapımı için materyaller olarak kullanılacaklardır. Ancak UV'de 600nm'de absorpsiyonun artırılması için konjugasyonun artırılarak üç tiyofenli sistemler oluşturularak bant aralığının düşerek UV spektrumunda 600nm civarı foton absorplayabileceği düşünülmektedir. Bu nedenle sentez öncesi hesaplamalı kimya

yardımı ile arada üç tiyofen bulunan yapılar hakkında ön bilgi amacı ile bant aralığı ve UV spektrum tahmini yapılmıştır.



Şekil 4.44 : Yeni tasarlanan uzun konjugasyona sahip hedef molekül

Elde edilen optimizasyona bakıldığında HOMO görünümünde orbital seviyelerinin donor görevinde ki TT ve tiyofen üzerinde yoğunlaştığı görülürken LUMO seviyesi beklenildiği gibi akseptör bor üzerinden sisteme geçmektedir. Ayrıca TD yöntemi ile yapılan hesaplamada UV-vis tahmini spektrumu alınmıştır. Burada pik maksimum değerinin 557nm'de olduğu ve pikin 800nm'ye uzanan bir alanda absorpsiyon yaptığı



Şekil 4.45 : Yeni tasarlanan molekül için hesaplama sonucu UV spektrum

görülmektedir. Elbetteki bu tahmini bir spekturumdur. Ancak daha önce hesaplanmış olan spektrumlar kıyaslandığı zaman yinede konjugasyon artışı ile absorpsiyon yaptığı bölgenin doğru orantıda arttığı görülmektedir.Ayrıca bant aralığınında daha önce hesaplanmış olan moleküllerle kıyaslandığında (Çizelge 4.1) daha düşüktür.

Çizelge 4.3 : Yeni tasarım uzun konjugasyona sahip molekül için hesaplama çalışması sonuçları

HOMO (eV)	**LUMO (eV)**	**BANT ARALIĞI (eV)**	**EE**
-5.09eV	-2.45eV	2.63eV	557nm

KAYNAKLAR

[1] Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K., Heeger, A., (1977). Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)x. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communication*, 578-580.

[2] Chiang, C., C. Fincher, Y. Park, A.Heeger, H. Shirakawa, E. Louis, S.Gau, MacDiarmid. (1977). Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Physical Review Letters*, 39(17), 1098-1101.

[3] MacDiarmid, A.G. (2001) Anvanced in Conductive Polymers (Nobel Structure). *Angewante Chemie International Edition*, 40(14),2581-2590.

[4] Sönmez, G. (2002). Characterization of Pyrole and Thiophene Containing Polymers and Their Copolymers, in *Fen Bilimleri Enstitüsü*., İTÜ.

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

[6] Heinze (2004) J.(2004), Encyclopedia of Electrochemistry. In A. J. Bard & M. Stratmann (Eds.), Conducting Polymers,WILEY-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA., 8, 605-638.

[7] Diaz, A.F., Castillo, J. I., Logan, J. A., Lee, W.-Y. (1981). Electrochemistry of conducting polypyrrole films. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 129, 115-132.

[8] Genies, E.M., Bidan, G., Diaz, A. F. (1983). Spectroelectrochemical study of polypyrrole films. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 149, 101-113.

[9] Randriamahazaka, H., Noel, V., Chevrot, C. (2003). Anomalous diffusion on the active zone of p-doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) modified electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 556, 35-42.

[10] Roncali, J.(1997). Synthetic principles for bandgap control in Linear pi-conjugated systems. Chemical Reviews. 91(1): p. 173-206.

[11] Salzner, U.(2002) Does the donor-acceptor concept work for designing synthetic metals 1. Theoretical investigation of poly(3-cyano-3'-hydroxybithiophene). *The Journal of Physical Chemistry B.* 106(36), 9214-9221.

[12] Gregory L. Gibson, T.M.M., and Dwight Seferos S. (2012). Atomistic Band Gap Engineering in Donor–Acceptor Polymers. *J. Am. Chem. Soc*, 134(1), 539-547.

[13] Cinar, E.M., Ozturk, T. (2015) Thienothiophenes, Dithienothiophenes, and Thienoacenes: Syntheses, Oligomers, Polymers, and Properties. *Chem. Rev*, 115, 3036 – 3140.

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

[15] Brandsma, L., Verkruijsse, H. D. (1990). An alternative synthysis of thieno[3,4-b]thiophene. *Synthetic Communications*. 20(15), 2275-2277.

[16] Sotzing, G.A., Lee, K. (2002). Poly(thieno[3,4-b]thiophene): A p- and n-dopable polythiophene exhibiting high optical transparency in the semiconducting state. *Macromolecules.* 35(19), 7281-7286.

[17] Fuller, L.S., Iddon, B., 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, Chemical Communication,*. 1(22), 3465-3470.

[18] Rutherford, D.R., Stille, J. K., Elliott, C. M., Reichert, V. 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.

[19] Otsubo, T., Kono, Y., Hozo, N., Miyamoto, H., Aso, Y., Ogura, F., Tanaka, T., Sawada, M. (1993). Syntheses, structures and properties of 2,3,6,7-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.

[20] Capan, A., Veisi, H., Goren, A.C., Ozturk, T. (2012) Concise Syntheses, Polymers, and Properties of 3-Arylthieno[3,2-b]thiophenes. *Macromolecules.* 45, 8228-8236.

[21] Osken, I., Gundogan, A.S., Tekin, E., Eroglu, M.S., Ozturk, T. (2013). Fluorene Dithienothiophene- S,S -dioxide Copolymers. Fine-Tuning for OLED Applications. *Macromolecules*. 46(23), 9202-9210.

[22] Taskiran, S., Capan, A., Cinar, E.M., Akin, E., Topal, S., Ozturk, T. (2013) Syntheses and properties of 3,4-diaryldithieno [2,3-b;3 ,2 -d]thiophenes. *Journal of Sulfur Chemistry*, 34(6), 638-645.

[23] Entwistle, C.D., Marder, T.B. (2004). Application of Three Cordinate Organoboron Compounds and Polymers in Optoelectronics. *Chemistry of Materials.* 16, 4574-4585.

[24] Glogowski, M., Williams, J. (1981). Boron Chemistry: 15. Determination of the Hammett Substituent Constant for the p-Dimesityboryl Group. *Journal of Organometalic Chemistry. 2*18, 137-146.

[25] Matsumi, N., Umeyama, T., Chujo, Y. (2000). Novel pi conjugated organoboron polymers: Poly(ethylene-phenylene-ethylene-borane)s. *Polymer Bulletin*, 44, 431-436.

[26] Shinar, (2003) *J., Organic Light Emitting Devices*. 2003, Springer.

[27] Pope, M., Kalmann, H.P., Magnante, P. (1963). Electroluminescence in OrganicCrystals. *The Journal of Chemical Physics*. 38(8), 2042-2043.

[28] Karzazi, Y. (2014)**.** Organic Light Emitting Diodes: Devices and Applications. *J. Mater. Envirn. Sci.* 5(1), 1-12.

[29] Chen, L., Jiang, Y., Nie, H., Hu, R., Kwok, H.S., Huang, F., Qin, A., Zhao, Z., Tang, B. (2014). Rational Design of Aggregation-Induced Emission Luminogen with Weak Electron Donor−Acceptor Interaction to Achieve Highly Efficient Undoped Bilayer OLEDs. *ACS Appl. Mater*. 6, 17215−17225.

[30] Othman, D., Berkani, M., Lefebvre, S., Ibrahim, A., Khatir, A., Bouzourene, A. (2002). Comparison study on performances and robustness between SiC MOSFET & JFET devices – Abilities for aeronautics application. *Microelectronics Reliability*. 52, 1859-1864.

[31] Rende, E., Kilic, E.C., Arslan,Y., Udum, A., Toffoli, D., Toppare, L.(2014). Electrochromic properties of multicolored novel polymer synthesized via combination of benzotriazole and N-functionalized 2,5-di(2-thienyl)-1H-pyrrole units. *Electrochimica Acta.* 138, 454-463.

[32] Wen, R.T., Arvizu, M.A., Niklasson, G.A., Granqvist, C.G. (2016). Electrochromics for energy efficient buildings: Towards long-term durability and materials rejuvenation. *Surface and Coatings Technology*. 278(25), 121-125.

[33] Yildiz, U.H., et al. (2006). A new soluble conducting polymer and its electrochromic devices. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 44(7), 2215-2225.

[34] Argun, A.A., Aubert, P. H., Thompson, B. C., Schwendeman, I., Gaupp, C. L., Hwang, J., Pinto, N. J., Tanner, D. B., MacDiarmid, A. G., Reynolds, Jr. (2004). Multicolored electrochromism polymers: Structures and devices. *Chemistry of Materials.* 16(23), 4401-4412.

[35] Cheng, H., Zhang, Z., Zhang, K., Tao, Y. (2016) Novel electrochromic copolymers based on thiophene-anthracene derivatives via electrochemical polymerization in boron trifluoride diethyl etherate. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 769, 80-88.

[36] Fanga, F.Y., Choua, T., Linb, C., Chianga, Y.T., Chenc, S.F. and C. Yanga, Changd, S., Line C. (2008) A novel electrochromic device with high optical switching speed. *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* 69, 734-737.

[37] Wang, F., Wang, Y. (2013) Development ant utilization of integral thin film capasitors. *Procedia Environmental Sciences.* 18, 871-874.

[38] Halper, M.S., Ellenbogen, J.C. (2006). Supercapacitors:A Brief Overview.

[39] Mastragostino, M.e.a. (2001). New trendsin elektrochemical supercapacitors. *Journal of Power Sources*. 74, 99.

[40] Gamby, J., Taberna, P.L. (2001)**.** Studies and chracterisation of various activated carbons used for carbon/carbon super capacitors. *J. of Power Sources.* 101, 109-117.

[41] Fritts, D.H. (1997). An analaysis of electrochemical capasitors. Journal of *Electrochemical Society*. 146(10), 3639-3643.

[42] Tang, C.W. (1986). Two-Layer Organic PhotovoltaicCell. *Applied Physics Letters*, 48(2), 183-185.

[43] Walduf, C., Schilinsky, P., Hauch,J., Brabec, C. (2005)**.** Material and device concepts for organic photovoltaics:towards competitive efficiencies. *Thin Solid Film*, 451-452.

[44] Gunes, S., Neugebauer, H., Saricifci, N.S. (2007). Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. *Chem.Rev.* 107(4), 1324-1338.

[45] Gregg, B.A. (2003)**.** Excitonic Solar Cells. *J. Phys. Chem. B*, 107(20), 4688-4698.

[46] Yoo, S.e.a. (2007). Analysis of improved photovoltaic properties of pentacene/C60 organic solar cells: Effects of exciton blocking layer thickness and thermal annealing. *Solid-State Electronics.* 51, 1367-1375.

[47] Vivek, K.A., Agrawal, G.D. (2014) Organic Solar Cells: Principles, mechanism and Recent Developments. *International Journal of Research in Engeenering and Technology*. 3(9), 338-341.

[48] Scharber, M.C., Sariciftci, N.S. (2013). Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells. *Progress in Polymer Science*. 38, 1929-1940.

[49] Dreschsel, J., Mannig, B., Kozlowski, F., Gebeyehu, D., Werner, A., Koch, M., Leo, K., Pfeiffer, M. (2004)**.** High efficiency organic solar cells based on single or multiple PIN structures. *Thin Solid Films.* 451, 515-517.

[50] Rostalski, J., Meissner, D. (2000). Photocurrent spectroscopy for the investigation of charge carrier generation and transport mechanisms in organic p/n-junction solar cells. Solar Energy Materials & Solar Cells. 63, 37-47.

[51] Yu, G., Heeger, A.J., J. Appl. Phys., 1995. 78, 4509.

[52] Halls, J.M., Walsh, C.A, Greenham,N., Marseglia, E.A., Moratti, S.C., Holmes, A.B. (1995). Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks. *Nature*. 376(498-500).

[53] Chen, L., Hong, Z., Li, G., Yang, Y. (2009)**.** Recent Progress in Polymer Solar Cells: Manipulation of Polymer:Fullerene Morphology and the Formation of Efficient Inverted Polymer Solar Cells. *Advances Materials.* 21(14-15),. 1434-1449.

[54] Suzuki, A. (2005)**.** Carbon-Carbon Bonding Made Easy. *Chem. Com.* 38, 4759-63.

[55] Kotha, S.L., K. Kashiniath, D. (2002)**.** Recent Applications of the Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reaction in Organic Synthesis. *Tetrahedron.* 58, 9633.

[56] Casalnuovo, A.L., Calabrese, J.C. (1990). Palladium-catalyzed alkylations in aqueous media. *Journal of the American Chemical Society*. 112, 4324-4330.

[57] Matos, K.S., J.A. (1998). Alkylboranes in the Suzuki−Miyaura Coupling: Stereochemical and Mechanistic Studies. *J. Org. Chem.* 63(3), 461-470.

[58] Smith, G.B., Dezeny, G.C., Hughes, D.L., King, A.O., Verhoeven, T.R. (1994). Mechanistic Studies of the Suzuki Cross-Coupling Reaction. *J. Org. Chem.,* 59(26), 8151-8156.

[59] Ridgway, B.H., Woerpel, K.A. (1998). Transmetalation of Alkylboranes to Palladium in the Suzuki Coupling Reaction Proceeds with Retention of Stereochemistry. *J. Org. Chem*. 63(3), 458-460.

[60] Kurti, L., Czako, B. (2005). Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis, 1st Edition, Burlington: Elsevier.

[61] Milstein, D., Stille, K. (1978). A general, selective, and facile method for ketone synthesis from acid chlorides and organotin compounds catalyzed by palladium. *J. Am. Chem. Soc.* 100(11), 3636-3638.

[62] Casado, A.L., Espinet, P., Gallego, A.M. (2000). Mechanism of the Stille Reaction. 2. Couplings of Aryl Triflates with Vinyltributyltin. Observation of Intermediates. A More Comprehensive Scheme. *J. Am. Chem. Soc.* 122(48), 11771-11782.

[63] Farina, V., Krisnamurthy, V., Scott, W.J. (2004). The Stille Reaction. Organic Reaction, *John Wiley & Sons.*

[64] Genet, J.P. (1999). Savignag, M., Recent Developments of Palladium(0) Catalyzed Reaction in Aqueous Medium. *Journal of Organometalic Chemistry.* 576, 305-317.

[65] Skoog, D.A., West, D.M. (1981). Principles of Instrumental Analaysis.

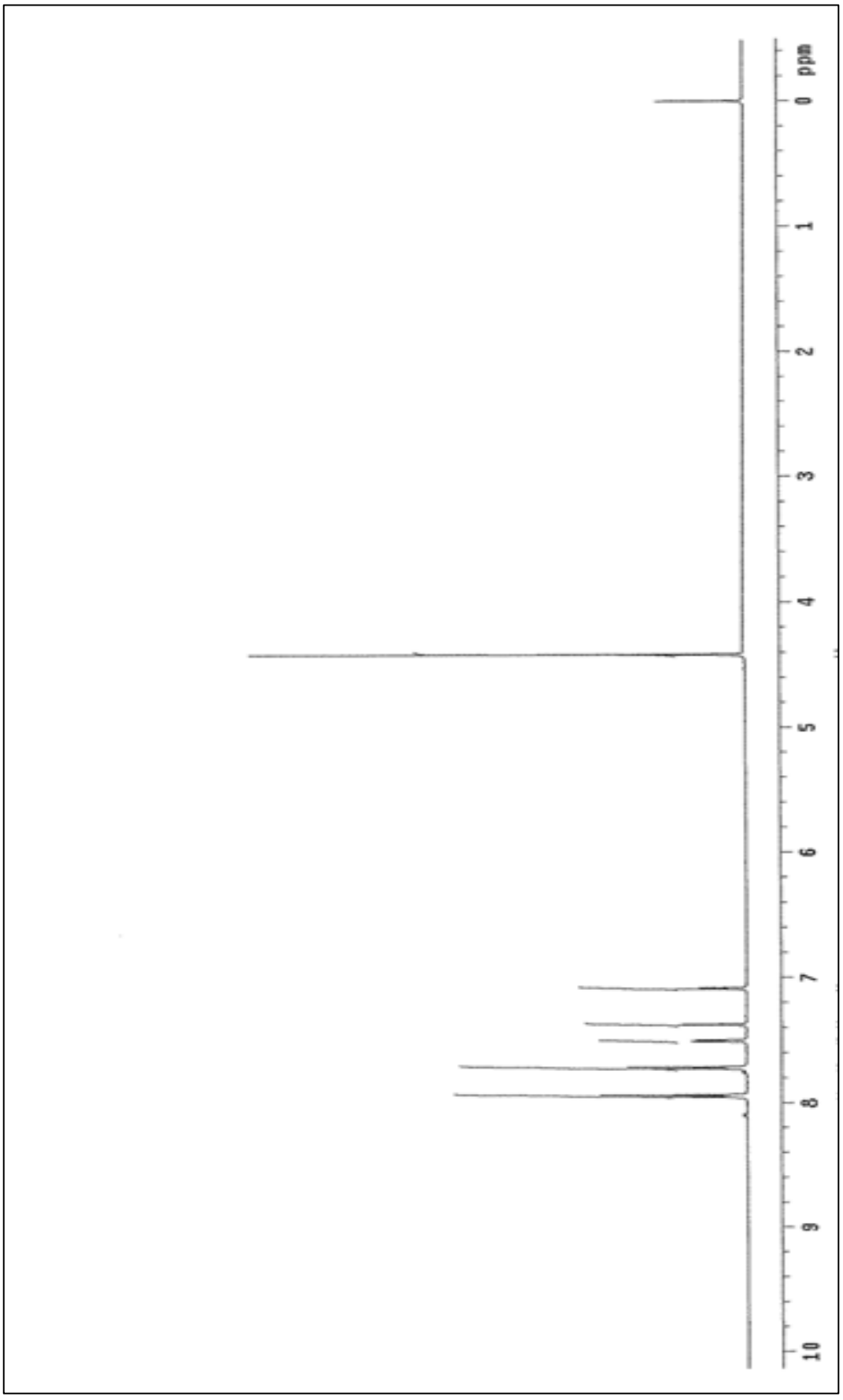
[66] Sevinis, E.B. (2014). Ditiyeno[3,-b;3',2'-d]tiyofen-Bor içeren Donor Akseptör Sistemlerin Sentezleri ve Özellikleri. Kimya. İstanbul Teknik Üniversitesi: Fen Bilimleri Enstitüsü.

[67] Sarac, A.S., Ozgul, S.E., Gencturk, A., Schulz,B., Gilsing, H.D., Faltz, H. (2010)**.** Morphological and impedance studies on electropolymerized 3,4-(2,2-dibenzylpropylenedioxy)thiophene nanostructures on micron szed single carbon fiber. *Progress in Organic Coatings*. 69, 527-533.

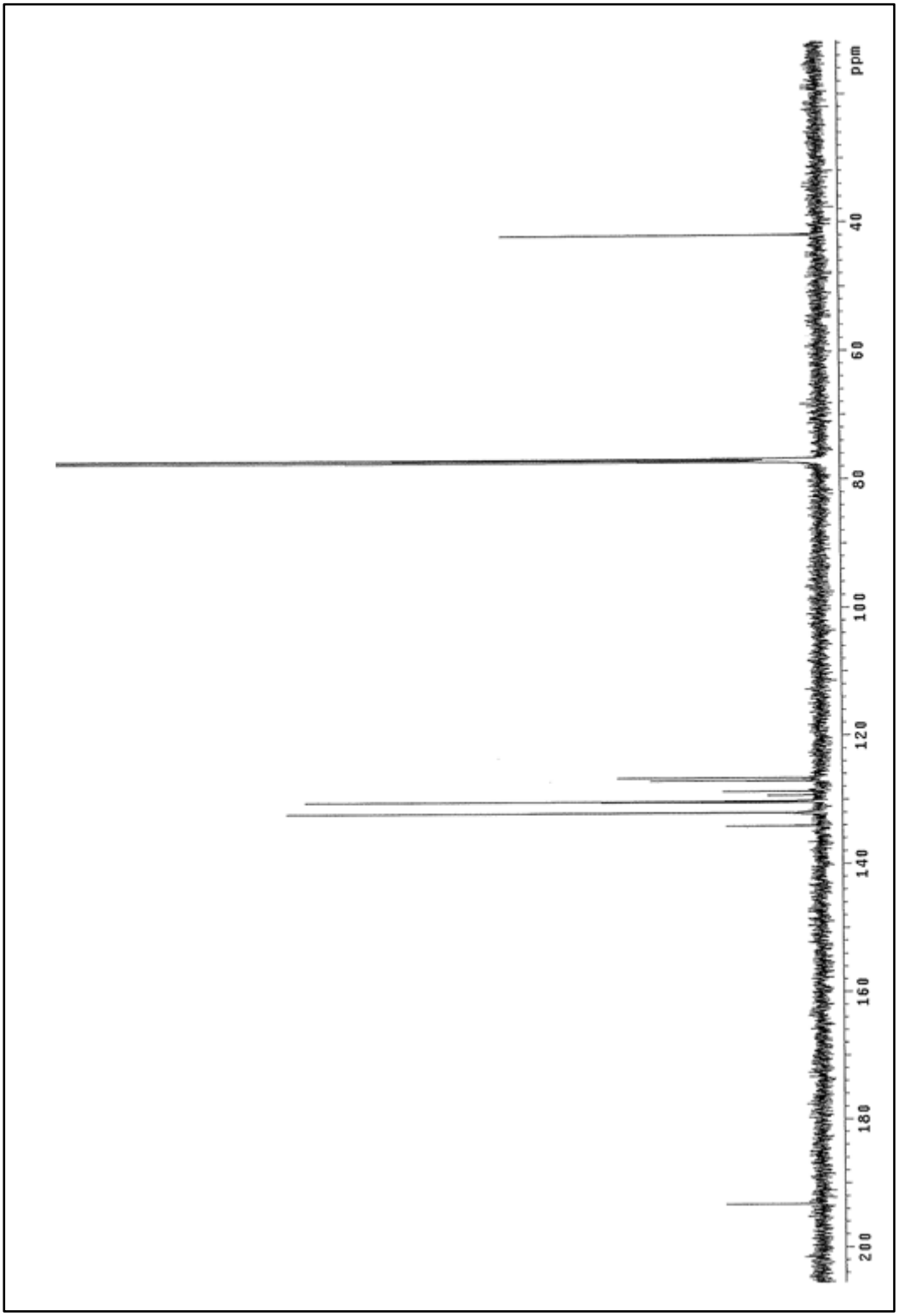
[68] Osken, I., Sezer, E., Ertas, E., Ozturk, T. (2014). Electrochemical impedance spectroscopy study of poly[3,5-dithiophene-2-yldithieno[3,2-b;20,30-d]thiophene] P(Th2DTT). *Fournal of Electroanalylitical Chemistry*. 726, 36-43.

EKLER

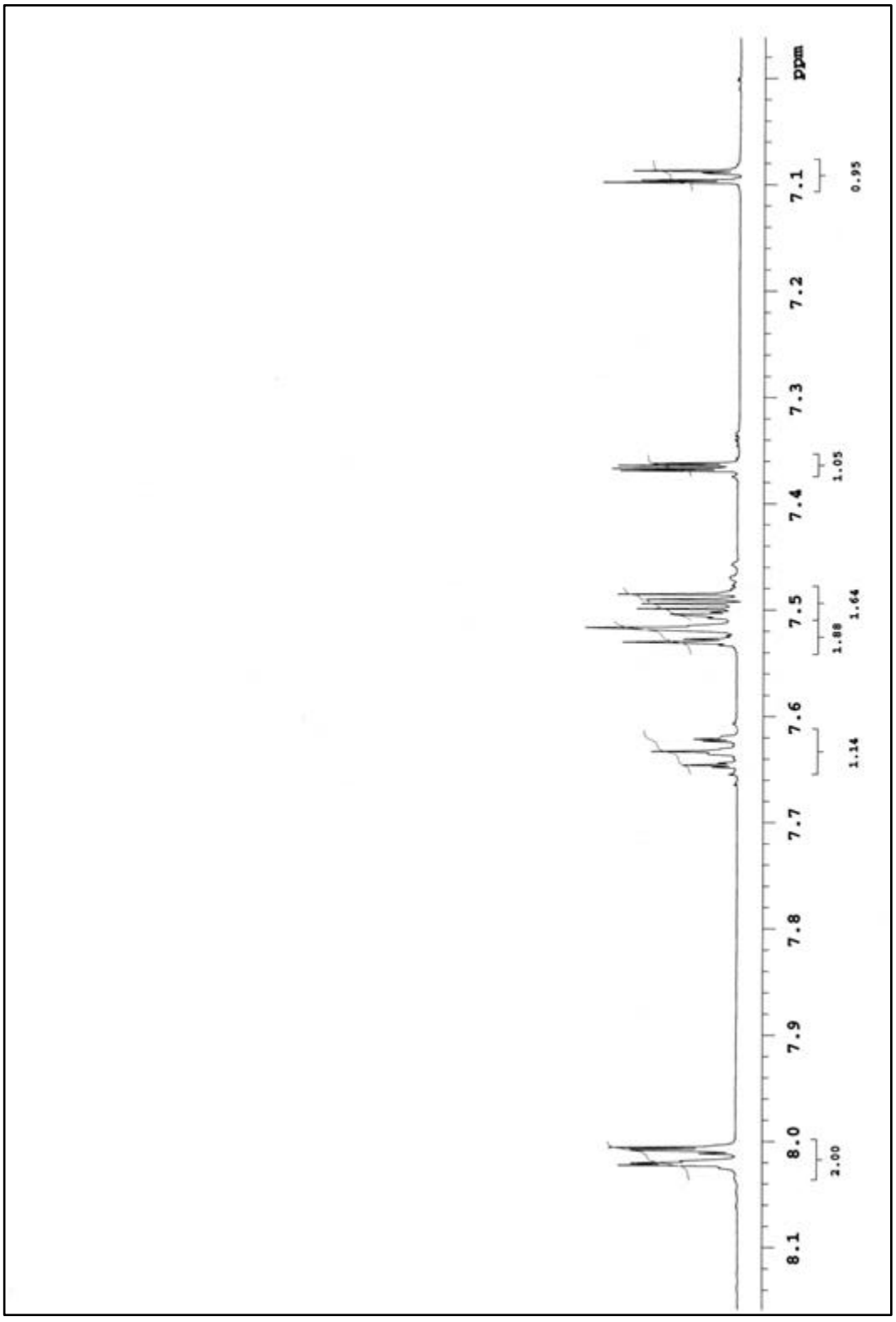
EK A: Sentezlenen Bileşiklerin ^{1}H, ^{13}C NMR Spektrumları



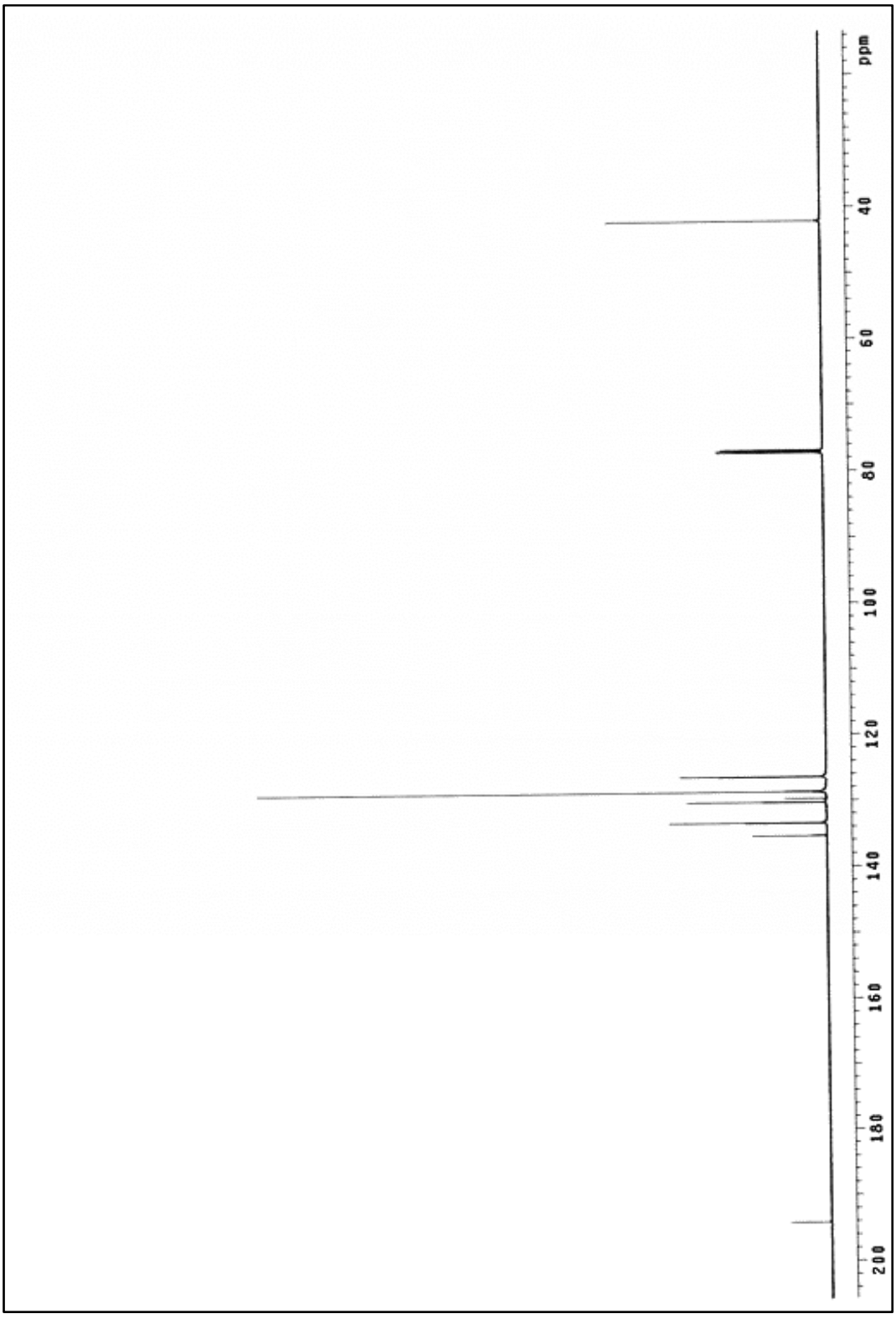
Şekil A.1 : 15a ^{1}H NMR



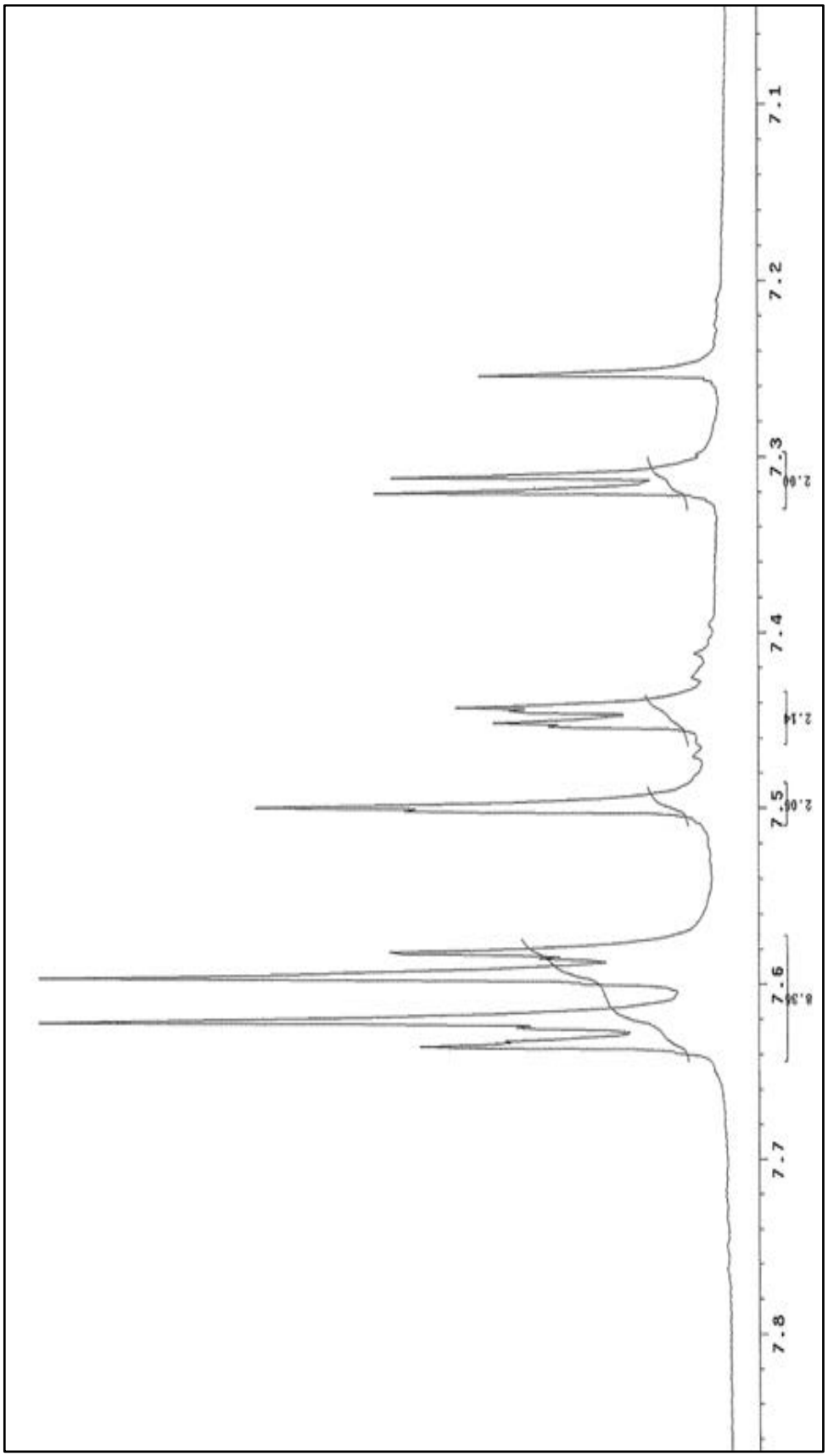
Şekil A.2 : 15a ^{13}C NMR



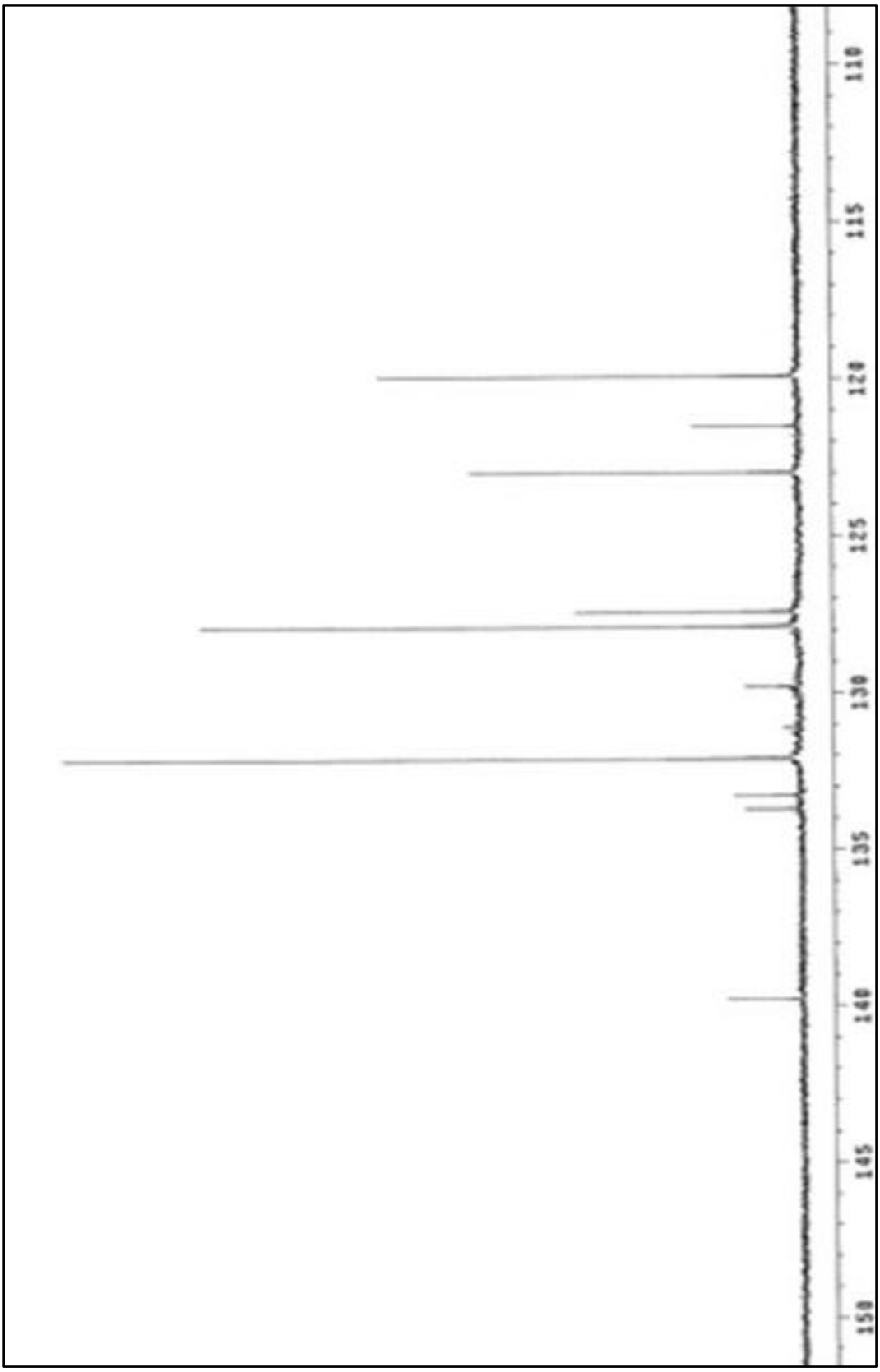
Şekil A.3 : 15b ^{1}H NMR



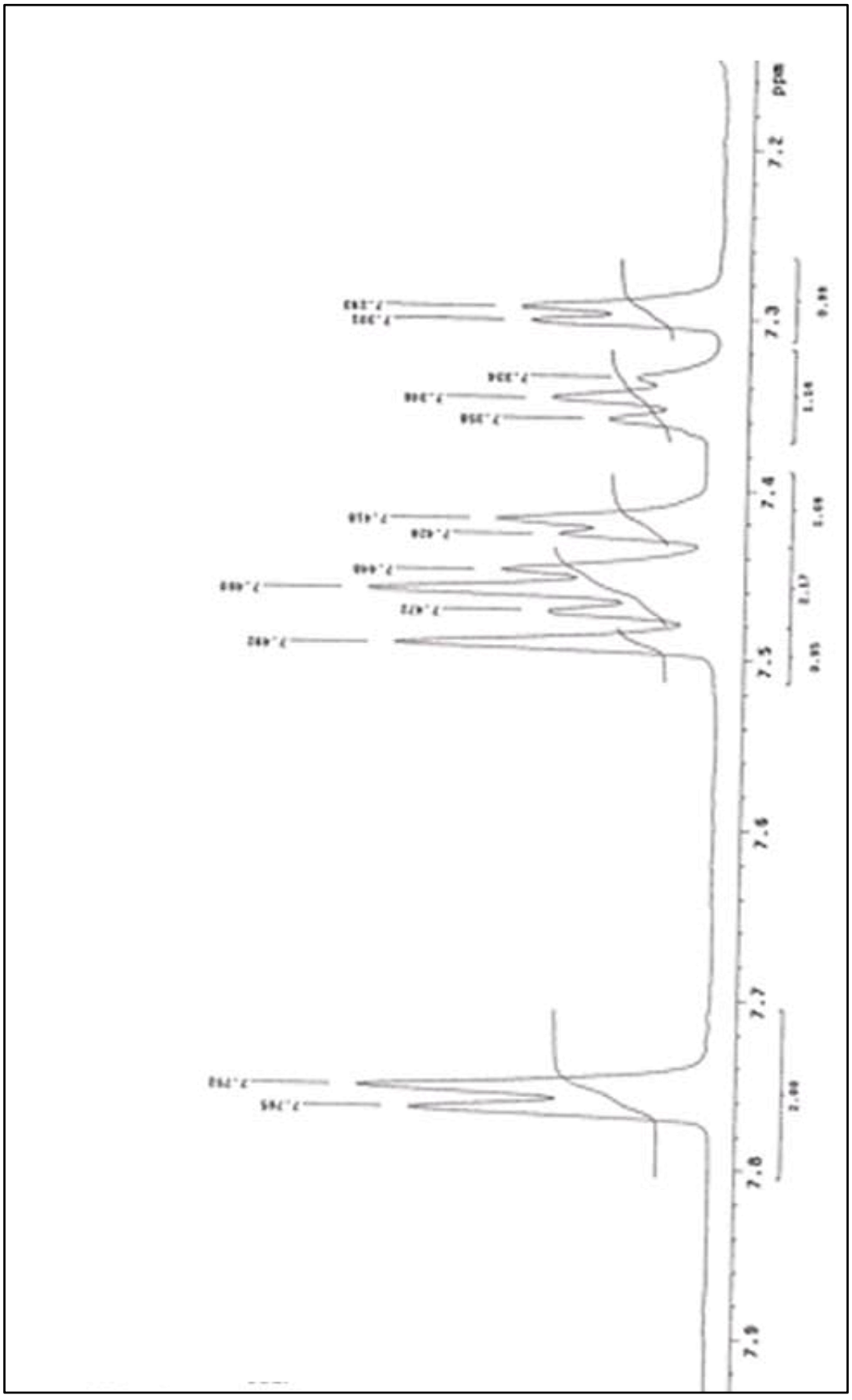
Şekil A.4 : 15b ^{13}C NMR



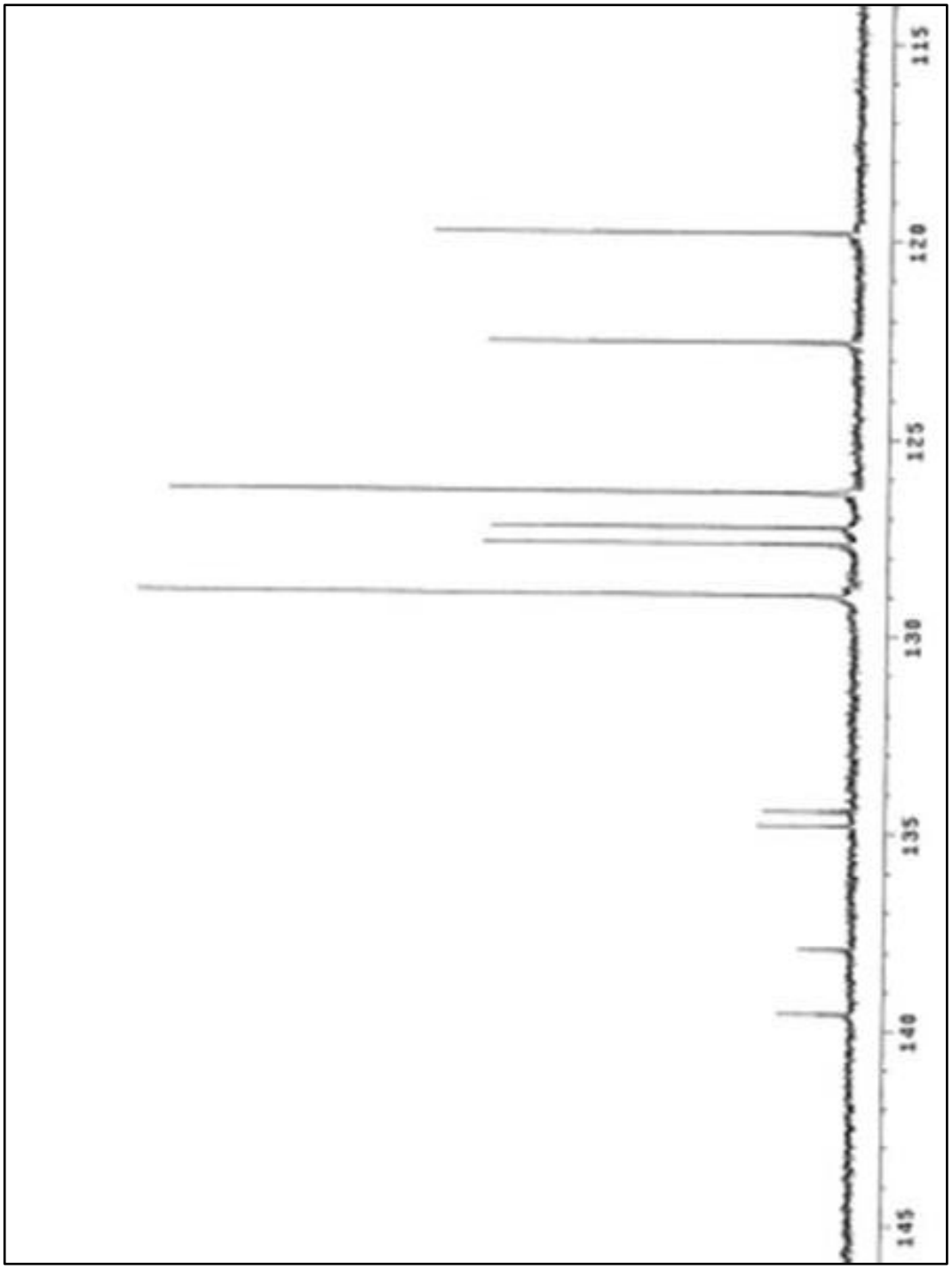
Şekil A.5 : 16a ^{1}H NMR



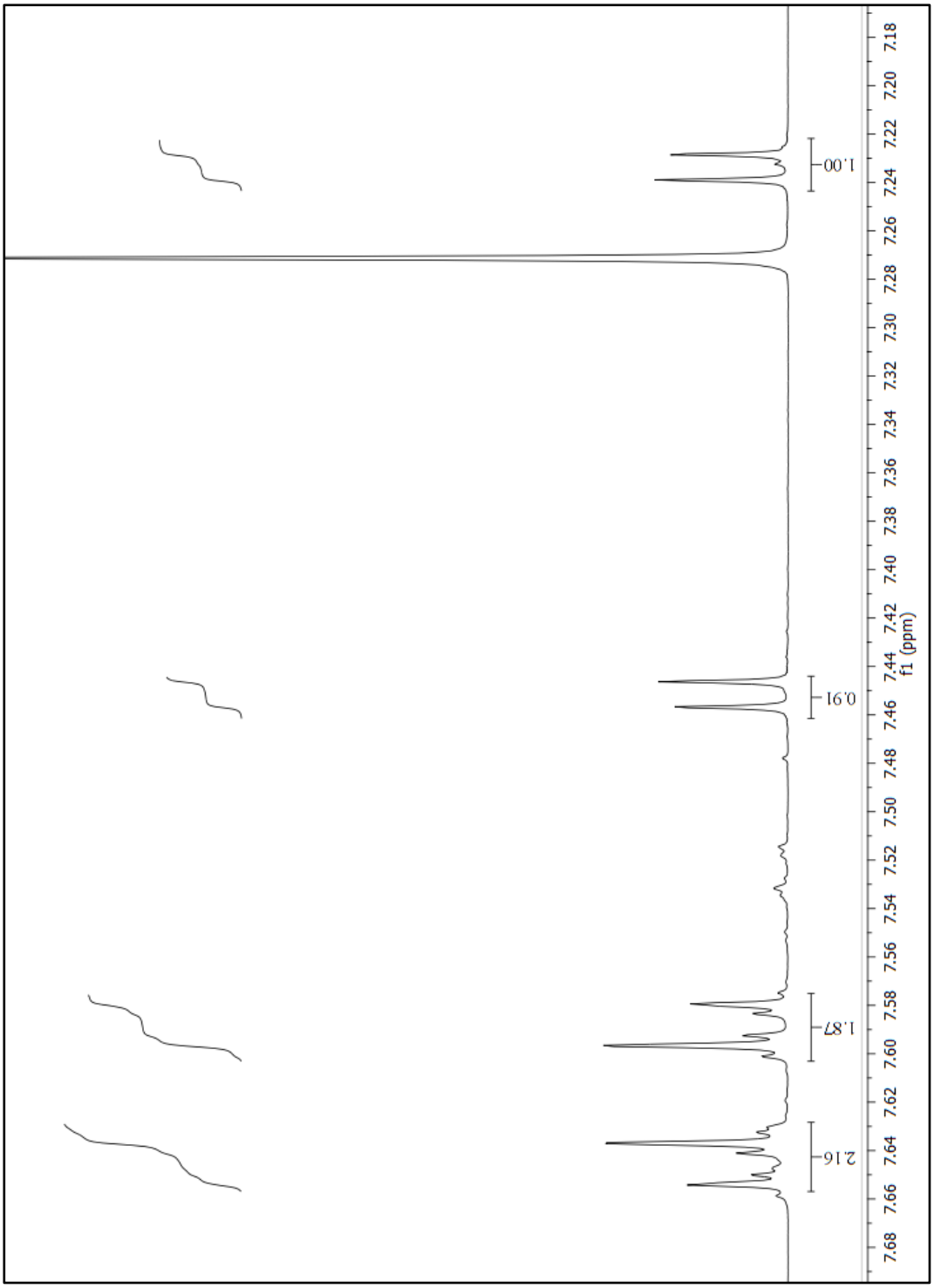
Şekil A.6 : 16a ^{13}C NMR



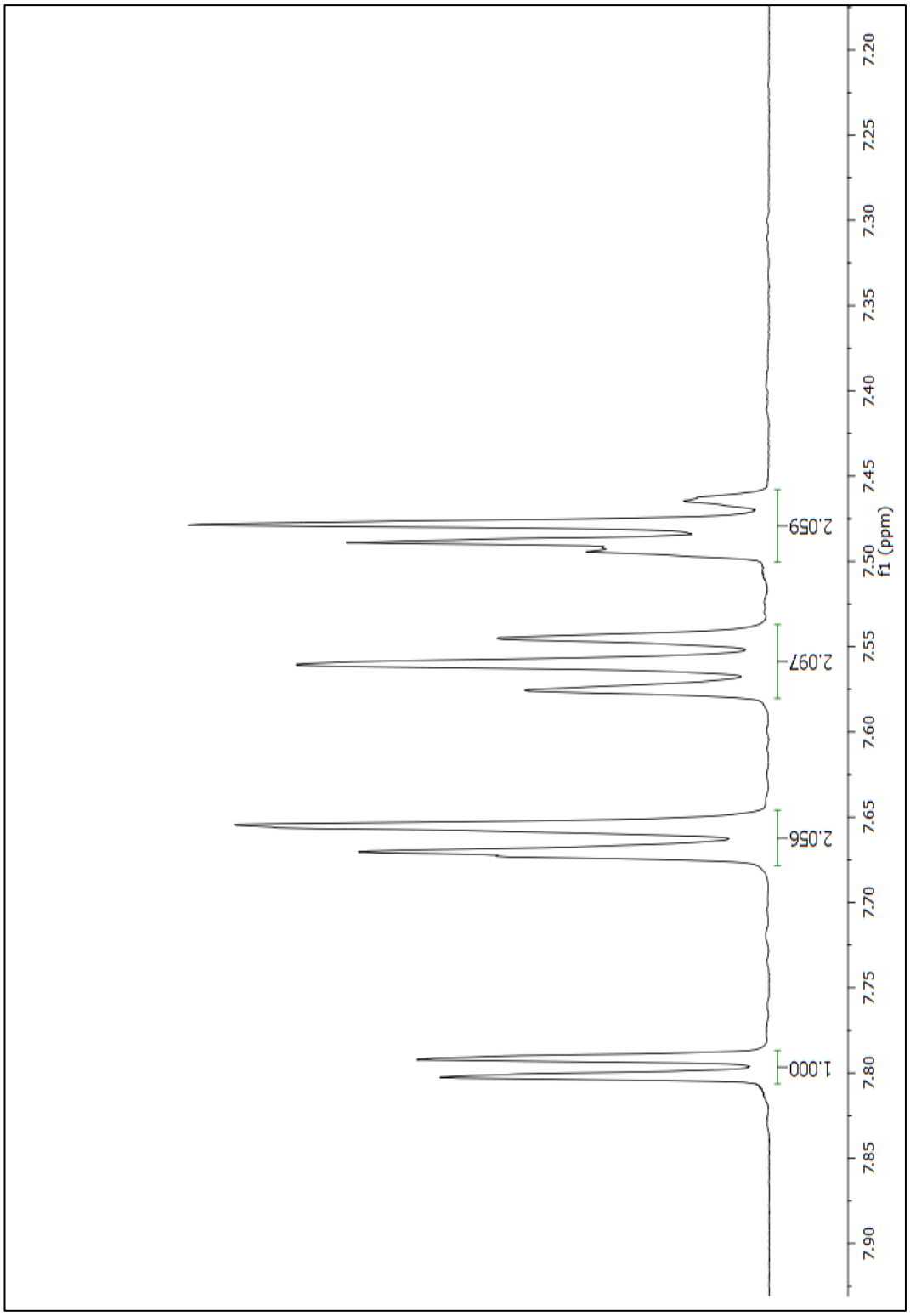
Şekil A.7 : 16b ^{1}H NMR



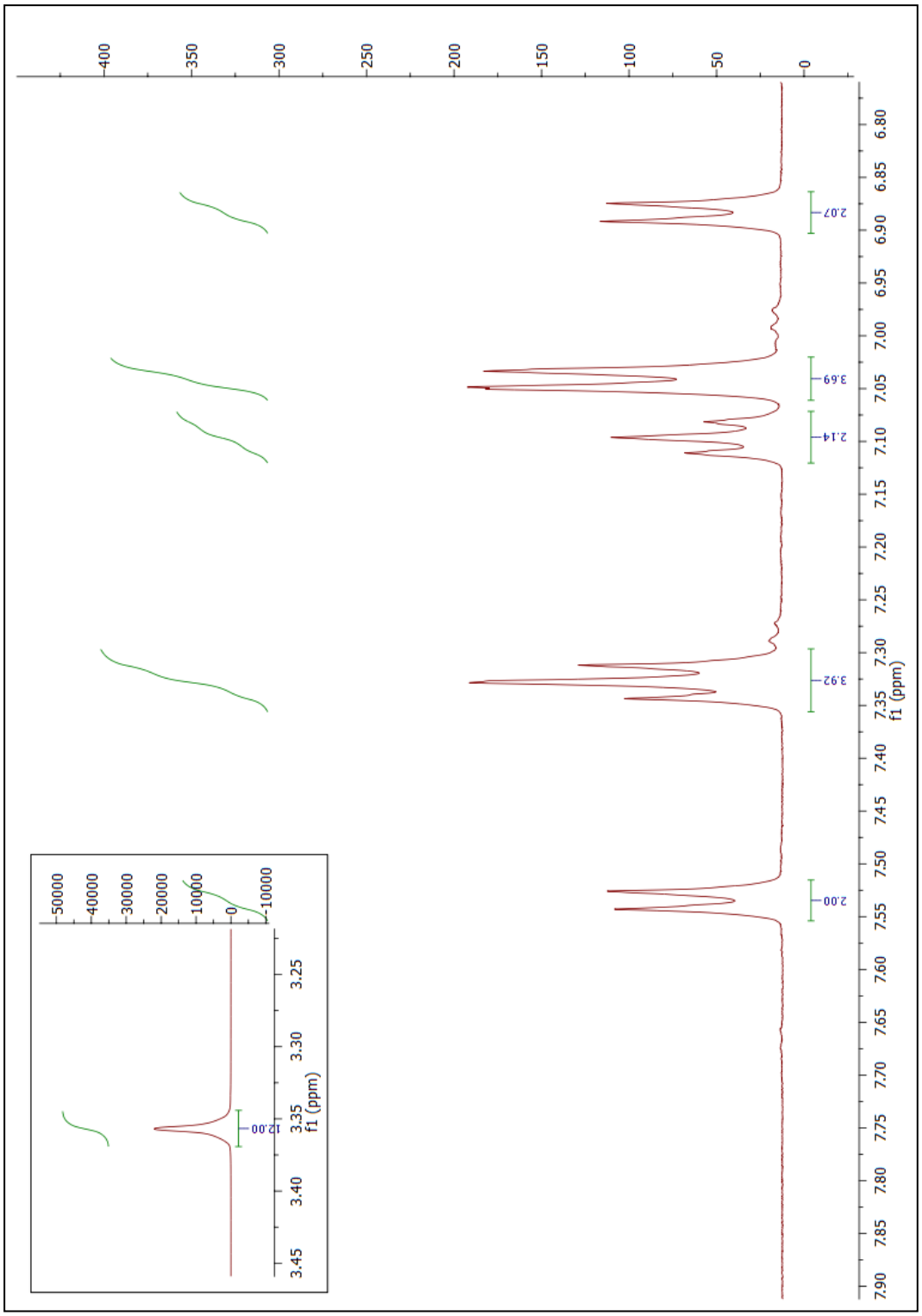
Şekil A.8 : 16b ^{13}C NMR



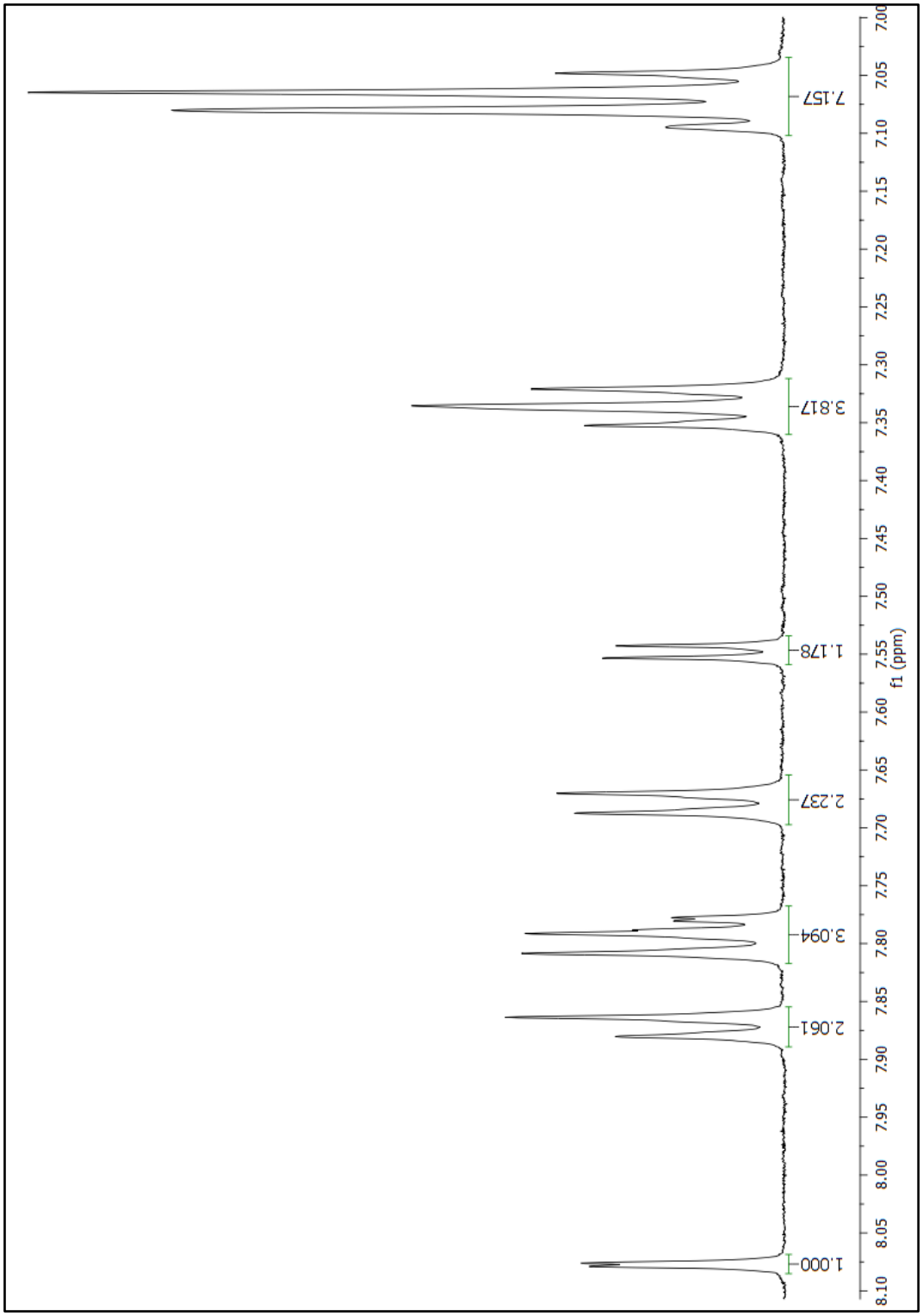
Şekil A.9 : 17a ^{1}H NMR



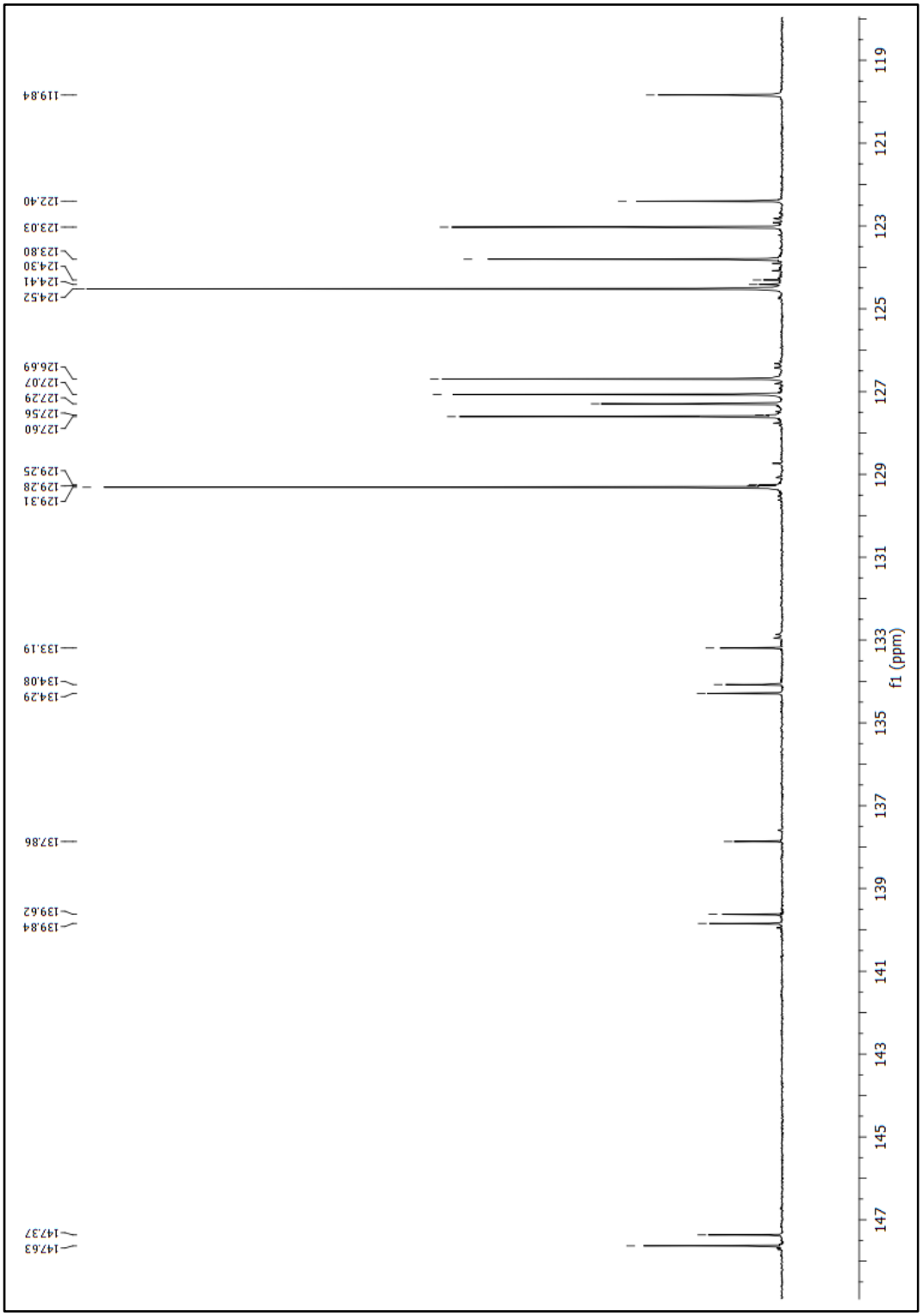
Şekil A.10 : 17b ^{1}H NMR



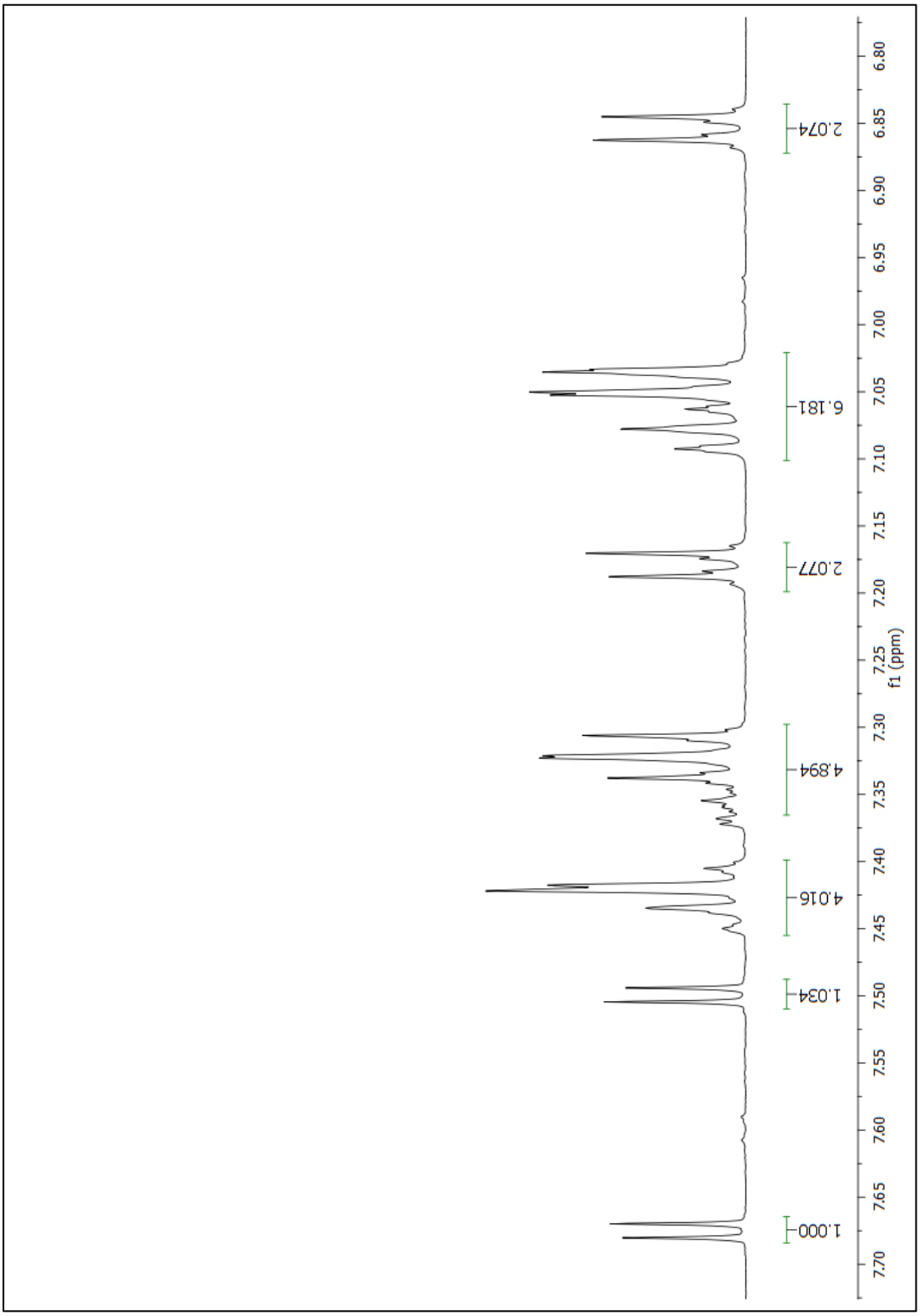
Şekil A.11 : 18 ^{1}H NMR



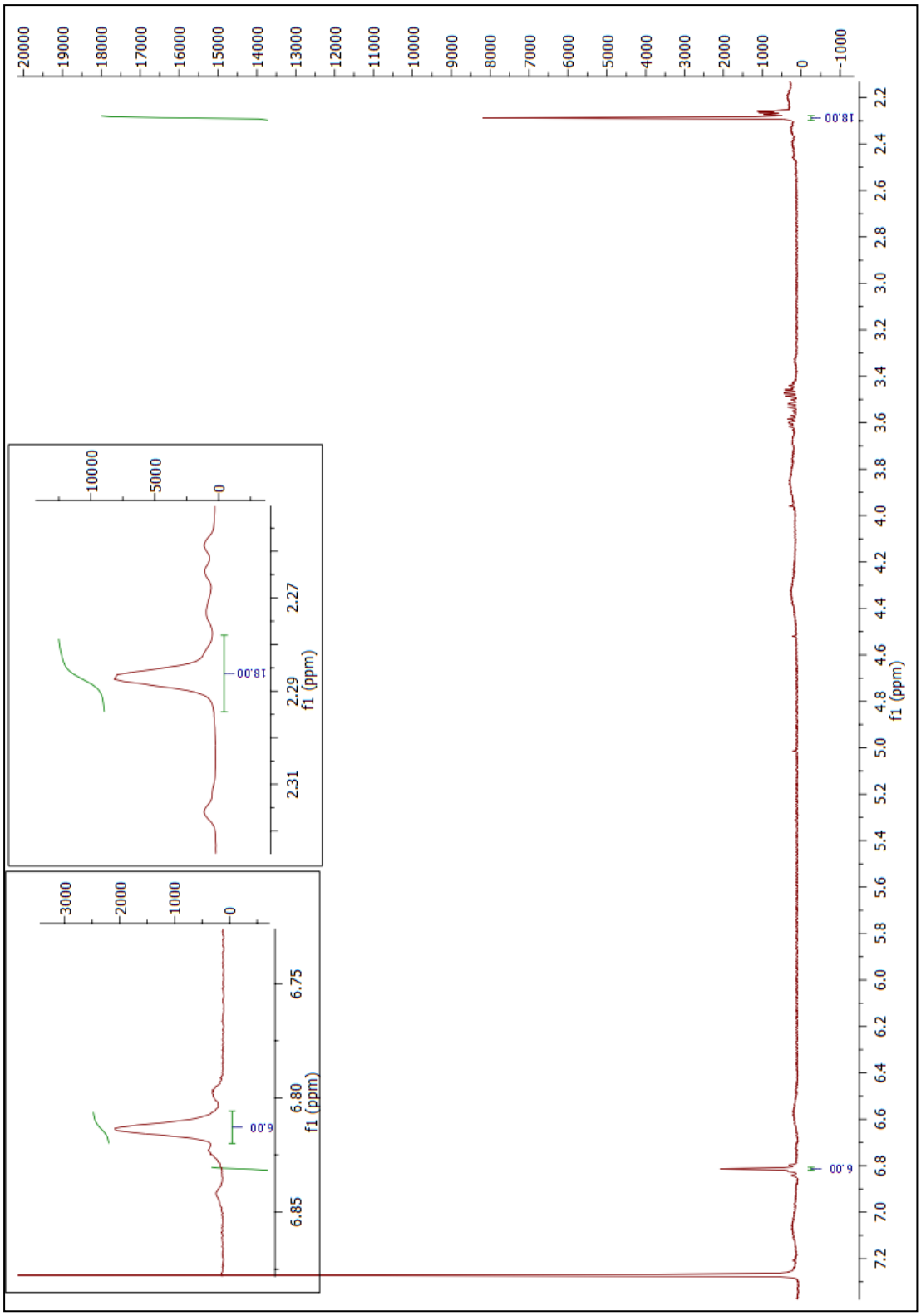
Şekil A.12 : 20 ^{1}H NMR



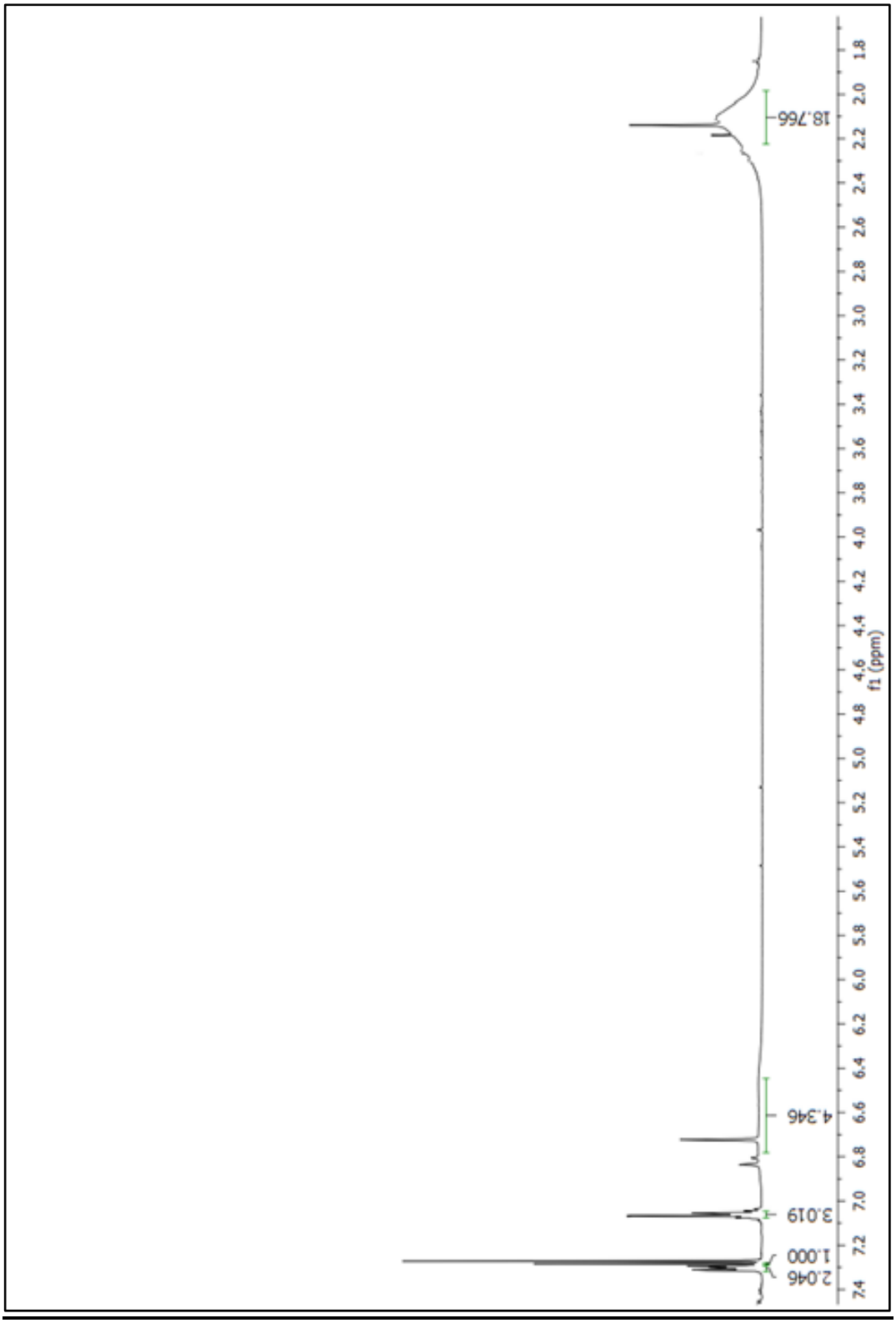
Şekil A.13 : 20 ^{13}C NMR



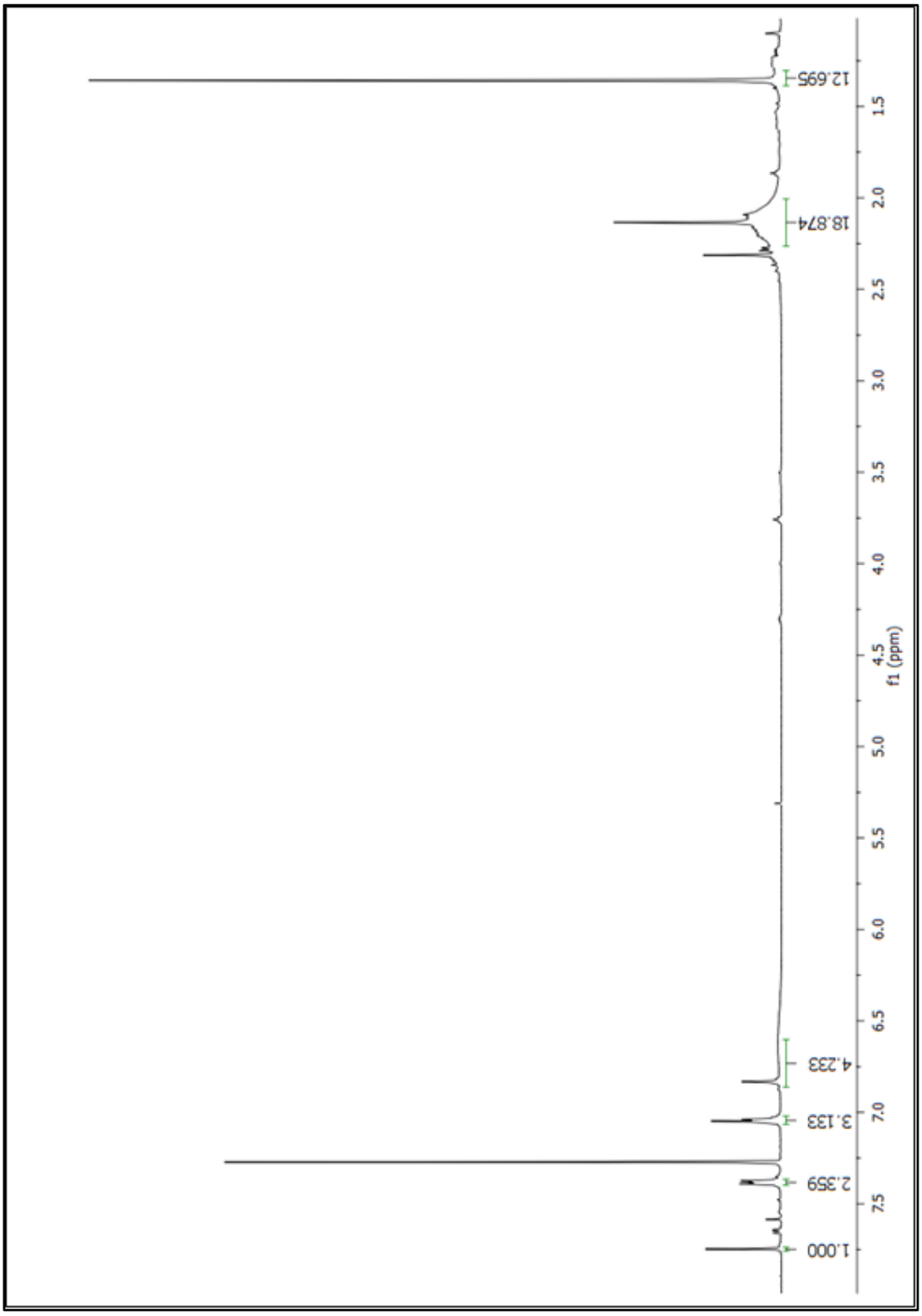
Şekil A.14 : 21 ^{1}H NMR



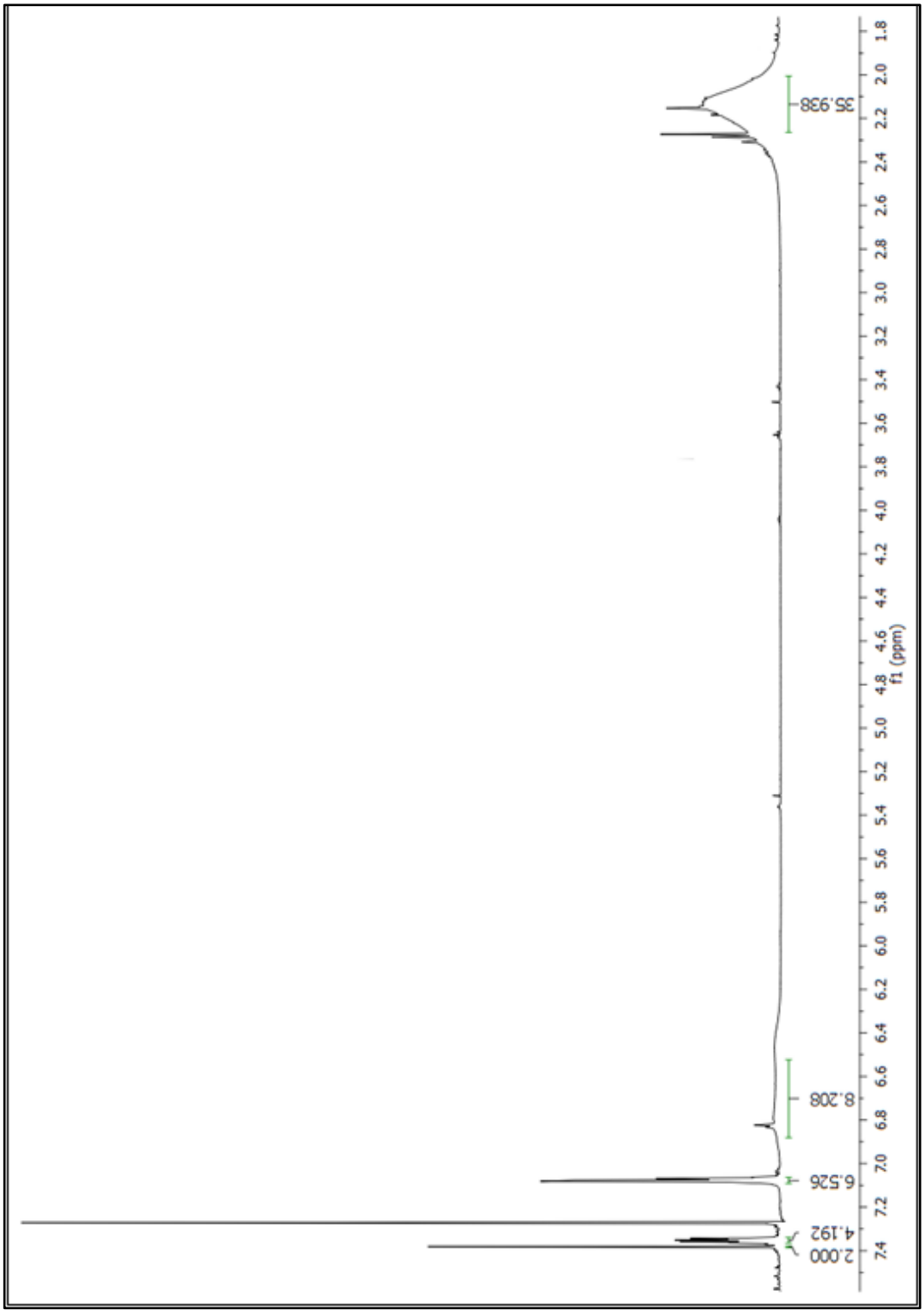
Şekil A.15 : 24 ^{1}H NMR



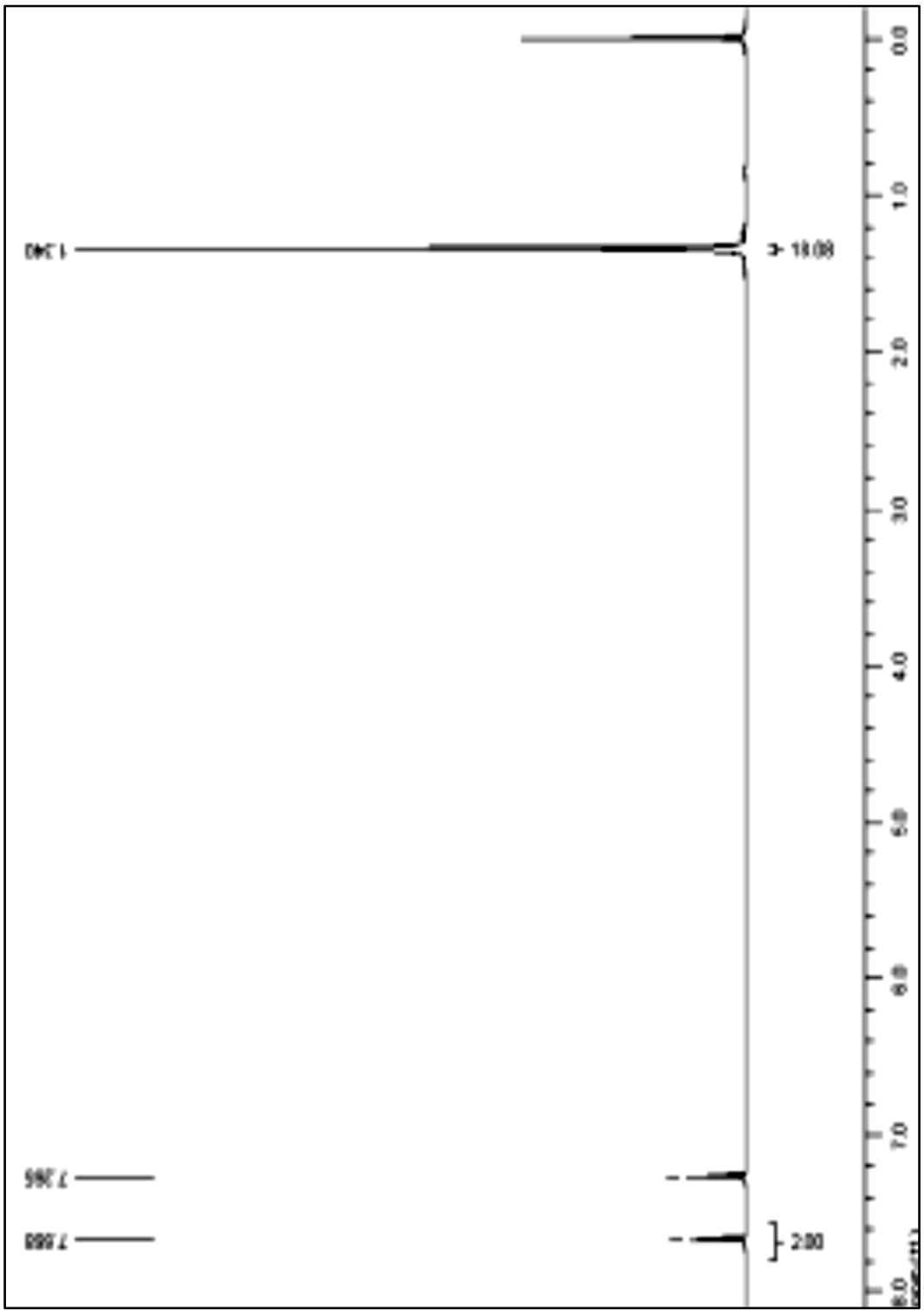
Şekil A.16 : 27 ^{1}H NMR



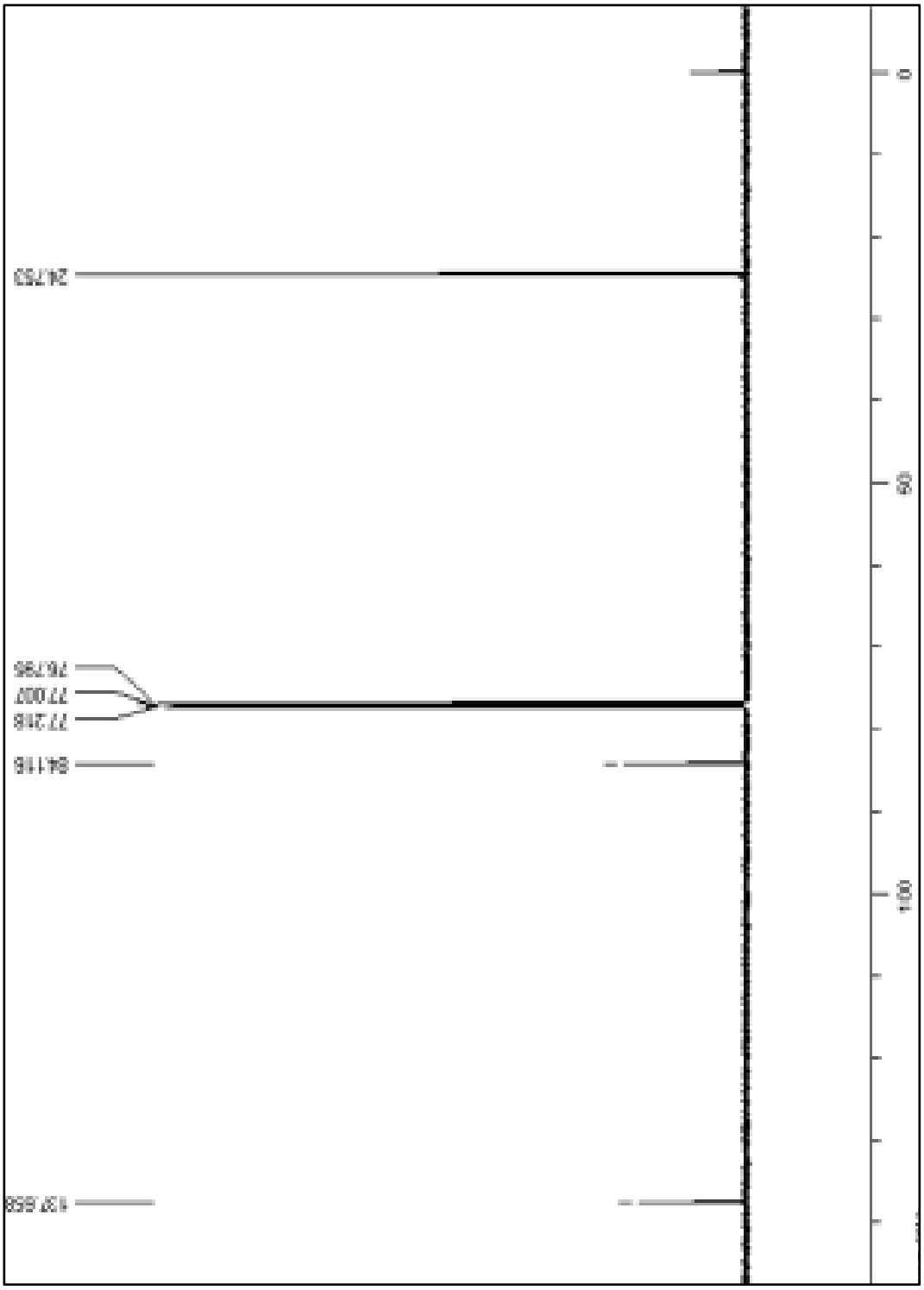
Şekil A.17 : 28 ^{1}H NMR



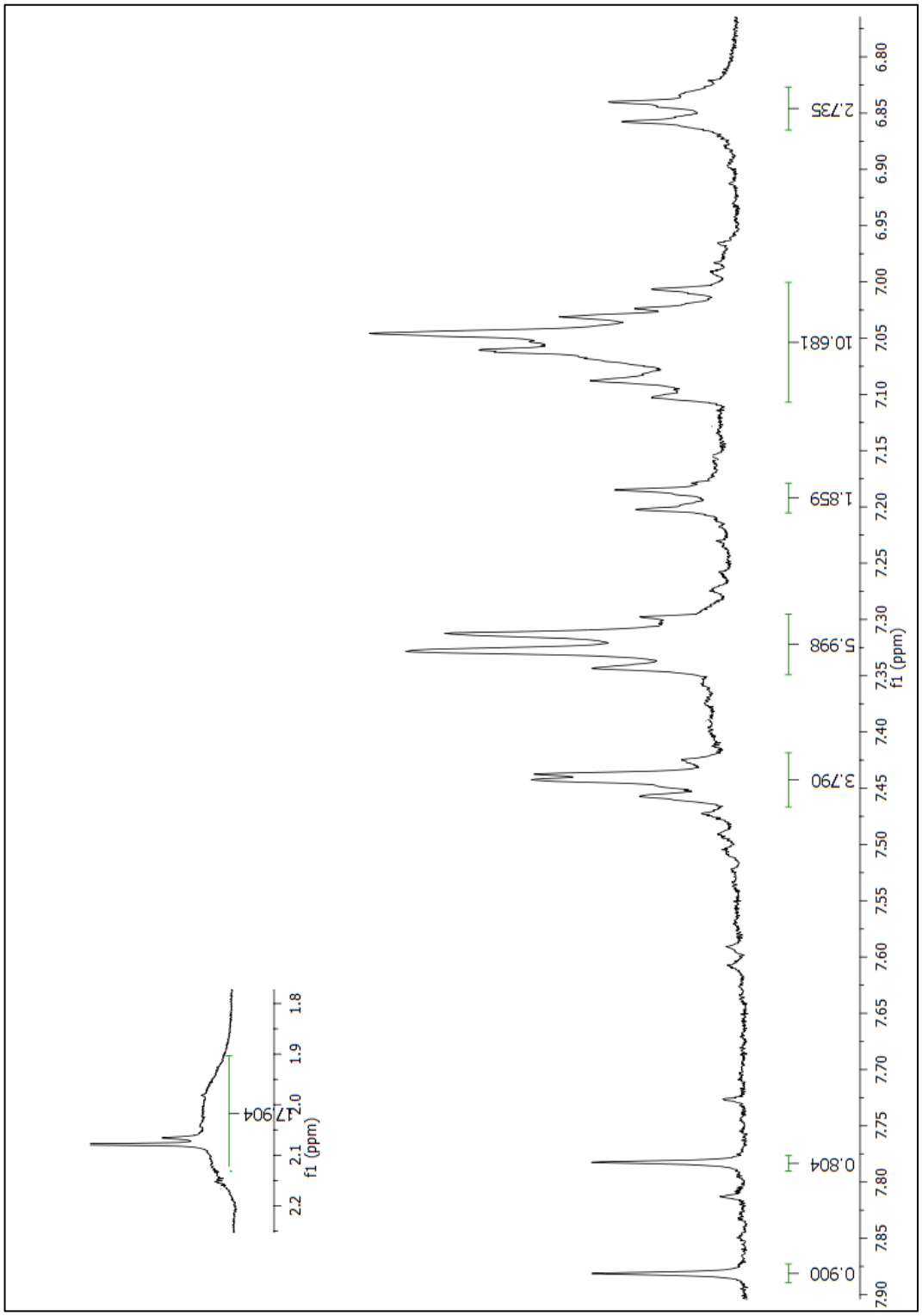
Şekil A.18 : 29 ^{1}H NMR



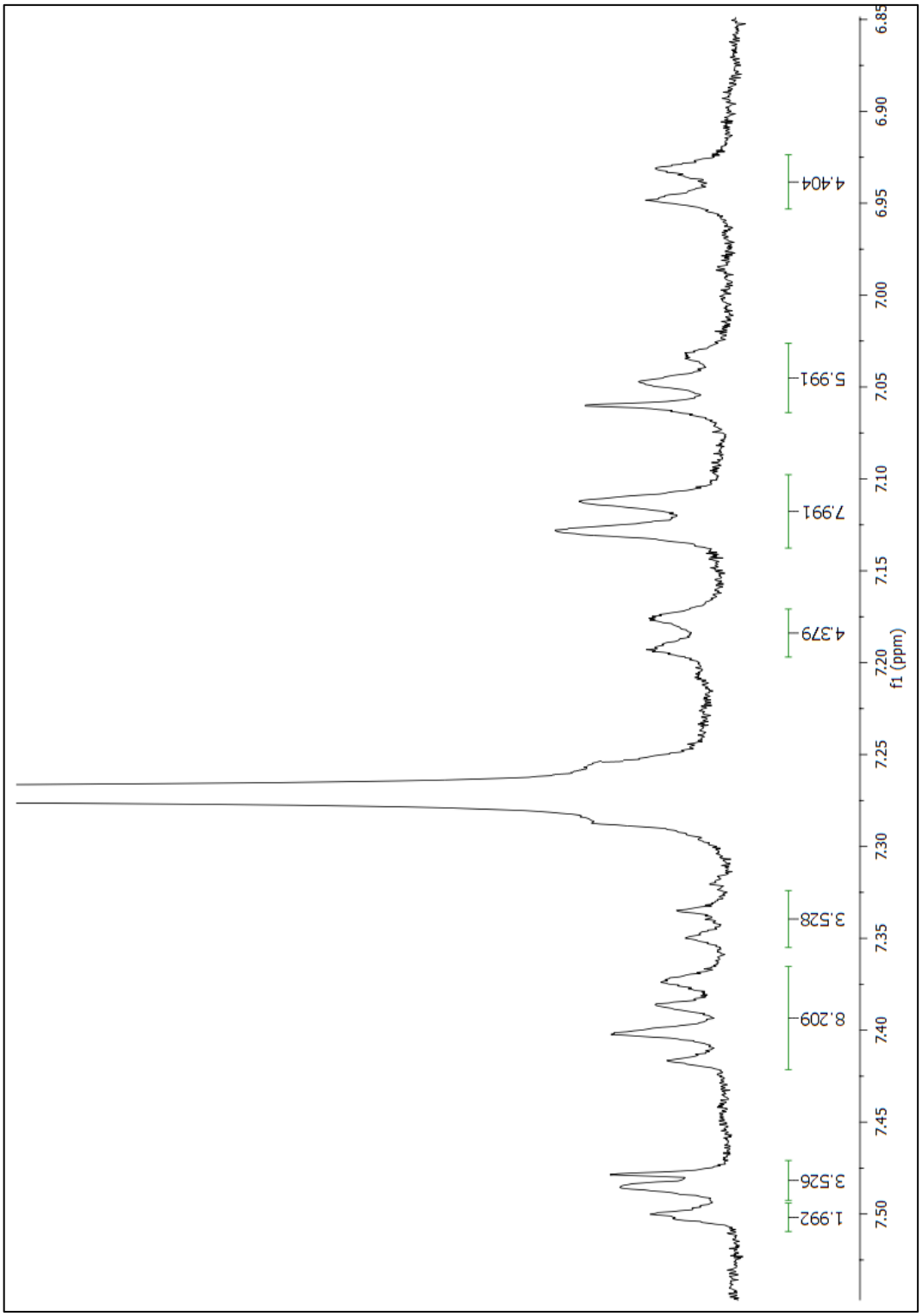
Şekil A.19 : 30 ^{1}H NMR



Şekil A.20 : 30 ^{13}C NMR



Şekil A.21 : 32 ^{1}H NMR



Şekil A.22 : 33 ^{1}H NMR

ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : **Sebahat Topal**
Doğum Tarihi ve Yeri : **21 Eylül 1989-İstanbul**
E-posta : **topal.sebahat@gmail.com**

ÖĞRENİM DURUMU:

Lisans **:** 2012, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi,

Yüksek lisans **: İstanbul** Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri, Kimya Anabilim dalı Programı

YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

Proje

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

Yayın

- Syntheses and properties of 3,4-diaryldithieno[2,3-b;3_,2_-d]thiophenes, Journal of Sulfur Chemistry, 2013, Vol. 34, No. 6, 638–645

Poster sunumu

- Syntheses and Properties of 3,4-diaryldithieno [2,3-b;3′,2′]thiophenes, International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur, 2014
- Synthesis And Properties Of Thienothiophene Based Organic Material, Trans Mediterrannean Colloquium on Heterocyclic Chemistry (TRAMECH VIII), 2014
- Synthesis And Optical & Electronic Properties Of Organic Molecules For Solar Cell, International Workshop on Advanced Materials and Processes for Energy Applications, 2016