İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DİTİYENO[3,2-*b*;3′,2′-*d*]TİYOFEN (DTT) – BOR İÇEREN DONÖR AKSEPTÖR SİSTEMLERİN SENTEZLERİ VE ÖZELLİKLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Emine Billur SEVİNİŞ

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Turan ÖZTÜRK

OCAK 2014

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DİTİYENO[3,2-*b*;3′,2′-*d*]TİYOFEN (DTT) – BOR İÇEREN DONÖR AKSEPTÖR SİSTEMLERİN SENTEZLERİ VE ÖZELLİKLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Emine Billur SEVİNİŞ
(509121010)

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Turan ÖZTÜRK

OCAK 2014

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509121010 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Emine Billur SEVİNİŞ**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"DİTİYENO[3,2-*b*;3′,2′-*d*]TİYOFEN (DTT) – BOR İÇEREN DONÖR AKSEPTÖR SİSTEMLERİN SENTEZLERİ VE ÖZELLİKLERİ"** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	**Prof. Dr. Turan ÖZTÜRK**	.....
	İstanbul Teknik Üniversitesi	
Jüri Üyeleri :	**Prof. Dr. Esma Sezer**	.....
	İstanbul Teknik Üniversitesi	
	Prof. Dr. Nüket Öcal	.....
	Yıldız Teknik Üniversitesi	

Teslim Tarihi : **16 Aralık 2013**

Savunma Tarihi : **24 Ocak 2014**

Aileme,

ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tezinde, grubumuzca geliştirilen sentez yöntemi ile elde edilen ditiyenotiyofen (DTT) ve ditiyenotiyofen-*S*,*S*-dioksit (DTT-*S*,*S*-dioksit) türevleri arildimetoksiboran ile reaksiyona sokulup, organoboran polimerleri hazırlanmıştır. Organik elektronik, optoelektronik ve sensör alanında yüksek teknolojik öneme sahip bor içeren materyallerin hazırlanması ve özellikleri (iletkenlik, floresans, döngülü voltmetre (CV), ultraviyole (UV), sensör) incelenmiştir. Bu malzemelerin hazırlanması sentez kimyası ve polimer kimyasını yakından ilgilendirmektedir. Bu açıdan tezin kapsamı borun materyal kimyasında kullanımından OLED teknolojisine, sensör ve iletkenliğe kadar uzanmaktadır.

Bu tez çalışmasına beni yönlendiren ve bana yardımcı olan değerli hocam Prof. Dr. Turan Öztürk'e,

Deneyimleri ve bilgileriyle çalışmalarıma desteğini esirgemeyen İpek Ösken ve Dr. Emin Çınar'a,

Her daim yanımda olan çalışma arkadaşlarım, Canan Şahin, Suzan Başlılar, Büşra Köroğlu ve Nevin Yılmaz'a,

Laboratuarda beraber çalışma fırsatı bulduğum Dr. Aslı Çapan ve Dr. Gülşen Türkoğlu'na,

Çalıştığım projeyi (111TO75) destekleyen TÜBİTAK ve İTÜ'ye,

Çok değerli arkadaşlarım Burak Kaynar, Buket Alkan, İrem Balkeser, Oral Hurhun, Efe Subaşı, Övünç Patır, Gülzade Şerifoğlu, Şükriye Çavdar, Selimcan Yılmaz'a,

Bugüne kadar maddi ve manevi desteklerini hiç esirgemeyen annem Ülkü Seviniş, babam Mustafa Halit Seviniş, kardeşlerim Burcu ve Mert Seviniş'e, teyzem ve eşi Taciser ve Orhan Düvencioğlu'na

Artık yanımda olamayan Emine Seviniş, Şükriye Birgin ve Saim Malkoç'a

ve adını buraya sığdıramadığım bütün dostlarıma yürekten teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Aralık 2013 Emine Billur SEVİNİŞ

(Kimyager)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **vii**
İÇİNDEKİLER ..... **ix**
KISALTMALAR ..... **xi**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xiii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xv**
ÖZET ..... **xix**
SUMMARY ..... **xxi**
1. GİRİŞ **1**
1.1 Amaç ve Kapsam 2
2. GENEL BİLGİ **5**
2.1 (Beyaz)-Organik Işık Saçan Diyotlar, (W)OLED′ler 5
2.1.1 (W)OLED'lerin avantajları ve dezavantajları 6
2.1.2 (W)OLED için organik materyaller 7
2.1.3 (W)OLED'lerin basit yapısı ve işleyişi 8
2.1.4 (W)OLED'ler için uygun π-konjuge sistemlerin band-gap aralığı 11
2.1.5 (W)OLED'ler için uygun π-konjuge sistemlerin kuantum verimleri 14
2.2 Tiyofen 16
2.2.1 Tiyofenin genel reaksiyonları 18
2.2.1.1 Elektrofilik yer değiştirme reaksiyonları 18
2.2.1.2 Metalasyon reaksiyonu 19
2.2.1.3 Katılma reaksiyonları 19
2.2.1.4 Halka açılma reaksiyonları 20
2.2.1.5 Oksidasyon reaksiyonu 20
2.2.2 Politiyofenler 20
2.3 Ditiyenotiyofen 23
2.3.1 Ditiyeno[3,2-*b*;3′,2′-*d*]tiyofen (1) için çeşitli sentez yöntemleri 23
2.3.2 Ditiyeno[3,2-*b*;3′,2′-*d*]tiyofen (1)'in verdiği reaksiyonlar 26
2.3.3 Poliditiyenotiyofenler 27
2.4 Bor 28
2.4.1 Mesitildimetoksiboran içeren polimerler 29
3. DENEYSEL KISIM **33**
3.1 Genel Saflaştırma ve Ön Analiz Teknikleri 33
3.1.1 Kromatografik yöntemler 33
3.1.1.1 Kolon kromatografisi 34
3.1.1.2 İnce tabaka kromatografisi (İTK) 34
3.1.2 Nemden uzaklaştırma ve kurutma teknikleri 34
3.2 Kullanılan Cihazlar 35
3.3 Kullanılan Kimyasallar 35
3.4 Deney Prosedürü 36
3.4.1 Donörlerin sentezi 36
3.4.1.1 Tetrabromotiyofen sentezi 36
3.4.1.2 3,4-Dibromotiyofen sentezi 37

3.4.1.3 1,8-Diketon tiyofen sentezi 38
3.4.1.4 Ph_2DTT sentezi 39
3.4.1.5 Br_2Ph_2DTT sentezi 40
3.4.1.6 2-Pinakolboriltiyofen sentezi 41
3.4.1.7 Br_2Ph_2DTT-*S,S*-dioksit sentezi 41
3.4.1.8 Th_2Ph_2DTT sentezi 42
3.4.1.9 Th_2Ph_2DTT-*S,S*-dioksit sentezi 43
3.4.1.10 $Br_2Th_2Ph_2$DTT sentezi 44
3.4.1.11 $Br_2Th_2Ph_2$DTT-*S,S*-dioksit sentezi 45
3.4.2 Akseptör sentezi 46
3.4.2.1 2,4,6-Trimetilfenildimetoksiboran sentezi 46
3.4.3 Donör – akseptör polimer sentezleri 47
3.4.3.1 Ph_2DTT-Bor polimerinin sentezi 47
3.4.3.2 Ph_2DTT-*S,S*-dioksit-Bor polimerinin sentezi 48
3.4.3.3 Th_2Ph_2DTT-Bor polimerinin sentezi 49
3.4.3.4 Th_2Ph_2DTT-*S,S*- dioksit-Bor polimerinin sentezi 50
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 51
4.1 Mekanizmalar 51
4.1.1 Tetrabromotiyofen oluşumu 51
4.1.2 3,4-Dibromotiyofen oluşumu 51
4.1.3 1,8-diketon oluşumu 52
4.1.4 Ph_2DTT oluşumu 53
4.1.5 Bromlama mekanizması 54
4.1.6 2-pinakolboriltiyofen oluşumu 54
4.1.7 Ph_2DTT-*S,S*-dioksit oluşumu 55
4.1.8 Th_2Ph_2DTT oluşumu (Suzuki cross coupling mekanizması) 56
4.1.9 2,4,6-trimetilfenildimetoksiboran oluşumu 56
4.1.10 Donör-akseptör polimerlerinin oluşum mekanizması 57
4.2 Donör-Akseptör Polimerlerin Karakterizasyonu 59
4.2.1 Polimer (1): Ph_2DTT-Bor 59
4.2.2 Polimer (2): Ph_2DTT-*S,S*-dioksit-Bor 65
4.2.3 Polimer (3): Th_2Ph_2DTT-Bor 70
4.2.4 Polimer (4): Th_2Ph_2DTT-*S,S*-dioksit-Bor 75
4.3 Sonuç 80
KAYNAKLAR 83
EKLER 91
ÖZGEÇMİŞ 109

KISALTMALAR

OLED : Organik Işık Saçan Diyot
D-A : Donör-Akseptör
DTT : Ditiyenotiyofen
UV : Ultraviyole
VIS : Görünür Bölge
FL : Floresans
THF : Tetrahidrofuran
TGA : Termo Gravimetrik Analiz
CV : Döngülü Voltametri
EL : Elektrolüminesans
LED : Işık Saçan Cihaz
PPV : Poli(*p*-fenilenvinilen)
WOLED : Beyaz Organik Işık Saçan Diyot
CIE : Uluslararası Aydınlatma Komisyonu
İTO : İndiyum Tin Oksit
HIL : Hole Enjeksiyon Katmanı
HTL : Hole Taşıyıcı Katmanı
EBL : Elektron Bloke Eden Katman
EML : Emisif Katman
HBL : Hole Bloke Eden Katman
ETL : Elektron Taşıyıcı Katman
EIL : Elektron Enjeksiyon Katmanı
LUMO : En Düşük Enerjili Boş Moleküler Orbital
HOMO : En Yüksek Enerjili Dolu Moleküler Orbital
BLA : Bağ Uzunluğu Dönüşümü
ACQ : Çökmenin Sebep Olduğu Sönümlenme
AIE : Çökme ile Artan Emisyon
Φ_y : Kuantum Verimi
E.N. : Erime Noktası
K.N. : Kaynama Noktası
BuLi : Bütil Lityum
***m*-CPBA** : *m*-kloroperbenzoik Asit
pT : Politiyofen
LR : Lawesson Reaktifi
DMF : Dimetilformamid
TCNEO : Tetrasiyanoetilen Oksit
pDTT : Poliditiyenotiyofen
pTT : Politiyenotiyofen
İTK : İnce Tabaka Kromatografisi
DCM : Diklorometan
HPLC : Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
NMR : Nükleer Manyetik Rezonans
***p*-TSA** : *p*-toluensülfonik Asit

λ **:** Dalga Boyu (nm)
eV **:** Elektron Volt
J **:** Joule

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: EDOT temelli konjuge floroforların elektrokimyasal ve optik özellikleri **14**
Çizelge 4.1: Sentezlenen polimerlerin elektrokimyasal, optik ve elektronik özellikleri **82**

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: A. Donör-akseptör tek aktif materyalin yapısı; B. Hazırlanan WOLED'in emisyonunun CIE koordinatlarındaki yeri **8**
Şekil 2.2: İki katmanlı OLED **9**
Şekil 2.3: Çoklu katman içeren OLED **10**
Şekil 2.4: Katılardaki excitonların genel sınıflandırılması **10**
Şekil 2.5: Monomerin, exciplexin ve excimerin emisyonlarının birleşimi **11**
Şekil 2.6: Band-gap enerjisini etkileyen faktörler **12**
Şekil 2.7: Polien ve politiyofenin rezonans sınır yapıları **13**
Şekil 2.8: Tiyofen-*S*,S-dioksit içeren oligotiyofenlerin kimyasal yapısı ve potansiyelleri **14**
Şekil 2.9: Tertiyofen, EDOT/benzotiyofen, EDOT/benzotiyadiazol yapıları **14**
Şekil 2.10: Piren ve hekzafenilsilol yapısı **16**
Şekil 2.11: Hekzafenilsilolün kimyasal ve optik özellikleri **17**
Şekil 2.12: Pirol, furan, tiyofen ve benzenin bağ açıları ve dipol momentleri **18**
Şekil 2.13: Tiyofenin rezonans sınır yapıları **18**
Şekil 2.14: Elektrofilik yer değiştirme reaksiyon mekanizması **19**
Şekil 2.15: Tiyofenin bazı elektrofilik yer değiştirme reaksiyonları **20**
Şekil 2.16: Tiyofenin metalasyonu ve alkillenmesi **20**
Şekil 2.17: [4+2] katılma reaksiyonları **20**
Şekil 2.18: Nickel katalizörü ve Grignard reaktifi ile halka açılması **21**
Şekil 2.19: Raney Nikeli ile halka açılma reaksiyonu **21**
Şekil 2.20: Tiyofenin oksitlenme reaksiyonu **21**
Şekil 2.21: Regioirregular ve regioregular poli(3-hekziltiyofen) yapıları **23**
Şekil 2.22: DTT izomerleri **24**
Şekil 2.23: Ditiyeno[3,2-*b*;3′,2′-*d*]tiyofen (1)'in sentez yöntemi **25**
Şekil 2.24: Tetrametil-DTT'nin sentez yöntemi **25**
Şekil 2.25: Ditiyeno[3,2-*b*;3′,2′-*d*]tiyofen (1)'in sentez yöntemi **26**
Şekil 2.26: Ditiyeno[3,2-*b*;3′,2′-*d*]tiyofen (1)'in sentez yöntemi **26**
Şekil 2.27: Ditiyeno[3,2-*b*;3′,2′-*d*]tiyofen (1)'in sentez yöntemi **27**
Şekil 2.28: P_4S_{10} veya LR kullanarak DTT türevi sentezi **27**
Şekil 2.29: DTT türevlerinin sentezi **28**
Şekil 2.30: Elektrokimyasal polimerleştirilmiş DTT **28**
Şekil 2.31: Trimesitilbor bileşiği **30**
Şekil 2.32: 3-koordineli-borun polimere bağlanma şekilleri **30**
Şekil 2.33: Chujo ve grubunun 1998'de geliştirdikleri sentez yöntemi **31**
Şekil 2.34: Chujo ve grubunun 2000'de geliştirdikleri organolityum tabanlı organoboran polimeri **31**
Şekil 2.35: Chujo ve grubunun 2000'de geliştirdikleri organolityum tabanlı organoboran polimerinin ^{11}Bor NMR'ı **32**

Şekil 3.1: Tetrabromotiyofen sentezi **36**
Şekil 3.2: Tetrabromotiyofen reaksiyon düzeneği **37**
Şekil 3.3: 3,4-dibromotiyofen sentezi **37**
Şekil 3.4: 1,8-diketon tiyofen sentezi **38**
Şekil 3.5: Ph_2DTT sentezi **39**
Şekil 3.6: Br_2Ph_2DTT sentezi **40**
Şekil 3.7: 2-Pinakolboriltiyofen sentezi **41**
Şekil 3.8: Br_2Ph_2DTT-*S*,*S*-dioksit sentezi **41**
Şekil 3.9: Th_2Ph_2DTT sentezi **42**
Şekil 3.10: Th_2Ph_2DTT-*S*,*S*-dioksit sentezi **43**
Şekil 3.11: $Br_2Th_2Ph_2DTT$ sentezi **44**
Şekil 3.12: $Br_2Th_2Ph_2DTT$-*S*,*S*-dioksit sentezi **45**
Şekil 3.13: 2,4,6-trimetilfenildimetoksiboran sentezi **46**
Şekil 3.14: Ph_2DTT-Bor Polimerinin sentezi **47**
Şekil 3.15: Ph_2DTT-*S*,*S*-dioksit-Bor Polimerinin sentezi **48**
Şekil 3.16: Th_2Ph_2DTT-Bor polimerinin sentezi **49**
Şekil 3.17: Th_2Ph_2DTT-*S*,*S*-dioksit-Bor polimerinin sentezi **50**
Şekil 4.1: Tetrabromotiyofen oluşumu **51**
Şekil 4.2: 3,4-dibromotiyofen oluşumu **51**
Şekil 4.3: 1,8-diketon oluşumu **52**
Şekil 4.4: Ph_2DTT oluşumu **53**
Şekil 4.5: Bromlama mekanizması **54**
Şekil 4.6: 2-pinakolboriltiyofen oluşum mekanizması **54**
Şekil 4.7: Oksidasyon mekanizması **55**
Şekil 4.8: Suzuki Cross Coupling Mekanizması **56**
Şekil 4.9: 2,4,6-timetilfenildimetoksiboran oluşumu **56**
Şekil 4.10: 2,4,6-timetilfenildimetoksiboranın bozunması **57**
Şekil 4.11: Donör-Akseptör polimer oluşumu **57**
Şekil 4.12: Donörler ve polimerler **58**
Şekil 4.13: A. Donör (1)-Polimer (1) UV spektrumu; B. Donör (1)-Polimer (1) FL spektrumu **59**
Şekil 4.14: UV lambası altındaki Donör (1)-Polimer (1) floresansları **60**
Şekil 4.15: Polimer (1) UV spektrumu **60**
Şekil 4.16: Polimer (1) UV-FL spektrumu **61**
Şekil 4.17: UV lambası atındaki Polimer (1)'in THF-Su oranlarının değişimine bağlı floresansları **62**
Şekil 4.18: Polimer (1)'in THF içindeki ve katı filmdeki floresanslarını spektrumu **63**
Şekil 4.19: Polimer (1)'in döngülü voltammogramı **64**
Şekil 4.20: Polimer (1)'in TG ve DTG grafikleri **64**
Şekil 4.21: A. Donör (2)-Polimer (2) UV spektrumu; B. Donör (2)-Polimer (2) FL spektrumu **65**
Şekil 4.22: UV lambası altındaki Donör (2)-Polimer (2) floresansları **66**
Şekil 4.23: Polimer (2) UV-FL Spektrumu **67**
Şekil 4.24: UV lambası altındaki Polimer (2)'nin THF-Su oranlarının değişimine bağlı floresansları **68**
Şekil 4.25: Polimer (2)'nin THF içindeki ve katı filmdeki floresanslarını spektrumu **68**
Şekil 4.26: Polimer (2)'nin döngülü voltammogramı **69**
Şekil 4.27: Polimer (2)'nin TG ve DTG grafikleri **70**

Şekil 4.28: A. Donör (3)-Polimer (3) UV spektrumu; B. Donör (3)-Polimer (3) FL spektrumu **70**
Şekil 4.29: UV lambası altındaki Donör (3)-Polimer (3) floresansları **71**
Şekil 4.30: Polimer (3) UV-FL Spektrumu **72**
Şekil 4.31: UV lambası altındaki Polimer (3)'ün THF-Su oranlarının değişimine bağlı floresansları **73**
Şekil 4.32: Polimer (3)'ün THF içindeki ve katı filmdeki floresanslarını spektrumu **74**
Şekil 4.33: Polimer (3)'ün döngülü voltammogramı **75**
Şekil 4.34: Polimer (3)'ün TG ve DTG grafikleri **75**
Şekil 4.35: A. Donör (4)-Polimer (4) UV spektrumu; B. Donör (4)-Polimer (4) FL spektrumu **76**
Şekil 4.36: UV lambası altındaki Donör (4)-Polimer (4) floresansları **76**
Şekil 4.37: Polimer (4) UV-FL Spektrumu **77**
Şekil 4.38: UV lambası altındaki Polimer (4)'ün THF-Su oranlarının değişimine bağlı floresansları **78**
Şekil 4.39: Polimer (4)'ün THF içindeki ve katı filmdeki floresanslarını spektrumu **79**
Şekil 4.40: Polimer (4)'ün döngülü voltammogramı **80**
Şekil 4.41: Polimer (4)'ün TG ve DTG grafikleri **80**
Şekil 4.42: Sentezlenen tüm polimerlerin UV lambası altındaki görüntüsü **81**
Şekil A.1: Tetrabromotiyofen ^{13}C NMR Spektrumu **92**
Şekil A.2: 3,4-dibromotiyofen ^{1}H NMR Spektrumu **93**
Şekil A.3: 3,4-dibromotiyofen ^{13}C NMR Spektrumu **93**
Şekil A.4: 1,8-diketon tiyofen ^{1}H NMR Spektrumu **94**
Şekil A.5: 1,8-diketon tiyofen ^{13}C NMR Spektrumu **94**
Şekil A.6: Ph_2DTT ^{1}H NMR Spektrumu **95**
Şekil A.7: Ph_2DTT ^{13}C NMR Spektrumu **95**
Şekil A.8: Br_2Ph_2DTT ^{1}H NMR Spektrumu **96**
Şekil A.9: Br_2Ph_2DTT ^{13}C NMR Spektrumu **96**
Şekil A.10: 2-pinakolboriltiyofen ^{1}H NMR Spektrumu **97**
Şekil A.11: 2-pinakolboriltiyofen ^{13}C NMR Spektrumu **97**
Şekil A.12: Br_2Ph_2DTT-*S,S*-dioksit ^{1}H NMR Spektrumu **98**
Şekil A.13: Br_2Ph_2DTT-*S,S*-dioksit ^{13}C NMR Spektrumu **98**
Şekil A.14: Th_2Ph_2DTT ^{1}H NMR Spektrumu **99**
Şekil A.15: Th_2Ph_2DTT ^{13}C NMR Spektrumu **99**
Şekil A.16: Th_2Ph_2DTT-*S,S*-dioksit ^{1}H NMR Spektrumu **100**
Şekil A.17: Th_2Ph_2DTT-*S,S*-dioksit ^{13}C NMR Spektrumu **100**
Şekil A.18: $Br_2Th_2Ph_2DTT$ ^{1}H NMR Spektrumu **101**
Şekil A.19: $Br_2Th_2Ph_2DTT$ ^{13}C NMR Spektrumu **101**
Şekil A.20: $Br_2Th_2Ph_2DTT$-*S,S*-dioksit ^{1}H NMR Spektrumu **102**
Şekil A.21: $Br_2Th_2Ph_2DTT$-*S,S*-dioksit ^{13}C NMR Spektrumu **102**
Şekil A.22: 2,4,6-trimetilfenildimetoksiboran ^{1}H NMR Spektrumu **103**
Şekil A.23: 2,4,6-trimetilfenildimetoksiboran ^{13}C NMR Spektrumu **103**
Şekil A.24: 2,4,6-trimetilfenildimetoksiboran ^{11}Bor NMR Spektrumu **104**
Şekil A.25: Polimer (3) ^{11}Bor NMR Spektrumu **104**
Şekil B.1: Br_2Ph_2DTT Mass Spektrumu **105**
Şekil B.2: Br_2Ph_2DTT-*S,S*-dioksit Mass Spektrumu **105**
Şekil B.3: Th_2Ph_2DTT Mass Spektrumu **106**
Şekil B.4: Th_2Ph_2DTT-*S,S*-dioksit Mass Spektrumu **106**
Şekil B.5: $Br_2Th_2Ph_2DTT$-*S,S*-dioksit Mass Spektrumu **107**

DİTİYENO[3,2-*b*;3′,2′-*d*]TİYOFEN (DTT) – BOR İÇEREN DONÖR AKSEPTÖR SİSTEMLERİN SENTEZLERİ VE ÖZELLİKLERİ

ÖZET

Günümüzde π- konjuge sistemler materyal kimyasında önemli bir yer almaktadırlar. Yarı-iletkenliklerinden dolayı elektronik ve optoelektronik uygulamalar için uygun özelliklere sahiptirler. Bunun sebebi organik materyallerin yapıları kolayca değiştirilebilir ve tasarlanabilir. Yapısı değiştirilen organik π-konjuge sistemlerin özellikleri değişir ve uygulama alanlarıda çeşitlilik gösterebilir. Organik ışık saçan diyotlar (OLED), transistörler, güneş hücreleri, organik lazerler gibi uygulamalarda π-konjuge sistemler kullanılır.

30 yılı aşkın süredir OLED'ler için organik materyaller tasarlanıyor. Bunların temel özellikleri elektroda yük taşıyabilmeleri, elektrolüminesans ve floresans yapabilmeleridir. Bu özelliklere sahip birçok materyal tasarlanmış ve yüksek verimlilikte, iyi renk stabilizasyona sahip kırmızı, mavi, yeşil renklerde OLED'ler yapılmıştır. Fakat beyaz organik ışık veren diyotlar (WOLED) hala ilgi çekici durumdadırlar. Çünkü cihaz verimlilikleri ve cihazın yaşam ömrü OLED'lerde elde edilen seviyelere ulaşamamıştır. Cihazın verimini arttırmak için birçok yöntem geliştirilmiştir. Donör-akseptör (D-A) sistemlerin kullanılması bu yöntemlere önemli bir örnek niteliğindedir. Bu sistemlerde en yüksek enerjili dolu orbital (HOMO) ve en düşük enerjili boş orbital (LUMO) arasındaki enerji farkı (band-gap) azalır, böylece iletkenlik yani cihaz verimliliği arttırılmış olur. Akseptörün ve donörün kullanılışı yöntem bakımından çeşitlilik gösterebilir. Örneğin cihazda ayrı ayrı katmanlar olarak bulanabilirler, D-A veya A-D-A gibi tasarlanmış bir π-konjuge molekül ile tek bir katman olarak kullanılabilirler ya da D-A sistemleri içeren oligomerler, polimerler kullanılabilir.

Donör olarak seçilecek molekülün π-elektron yoğunluğunun fazla olması gerekir. Ditiyeno[3,2-*b*;3′,2′-*d*]tiyofen (DTT), 3 kükürt atomu içerdiğinden dolayı elektronca zengindir ve aromatik yapıdadır. DTT'ler *S*,*S*-dioksitlerine dönüştürüldüklerinde aromatiklikleri bozunmasına rağmen floresanslarında büyük bir artış meydana gelmektedir. DTT ve DTT-*S*,*S*-dioksitlerinin literatürde birçok elektronik ve optoelektronik uygulamaları mevcuttur.

Akseptör olarak seçilecek materyalin ise π-elektron yoğunluğu düşük olmalıdır. 3-koordineli-bor, p_z orbitalinin boş olmasından dolayı iyi akseptör özellik gösterir. Fakat 3-koordineli-borun boş orbitali su ve havadan çok çabuk etkilenir ve 4-koordineli-bora dönüşür. Bundan dolayı borlu materyallerin gelişimi yavaş olmuştur. Büyük geniş sübstitüentler kullanarak boş p_z orbitalinin ataklara karşı sterik olarak korunması sağlanmıştır.

Grubumuz tarafından 2004 yılında DTT sentezinde yeni bir metot geliştirmiştir. Bu metot kullanılarak donör karakterdeki DTT ve DTT-*S*,*S*-dioksit türevleri sentezlenmiştir. Bunun yanı sıra bor içeren 2,4,6-timetilfenildimetoksiboran,

literartürdeki sentez yöntemi modifiye edilerek sentezlenmiş ve akseptör olarak kullanılmıştır.

D-A polimer sistemi, bromlanmış 4 farklı donörün *n*-BuLi ile reaksiyona girerek karbanyon oluşturmasının ardından tek basamakta akseptör olan 2,4,6-timetilfenildimetoksiboran ortama ilave edilmesi ile sentezlenmiştir. Oluşan D-A polimerlerinin ilk olarak elektronik ve optik özellikleri incelenmiştir. Döngülü Voltametri (Cyclic Voltammetry) ile oksidasyon ve indirgeme potansiyelleri ölçülmüş, elektronik band-gapleri hesaplanmıştır. UV-VIS ve FL spektrofotometre cihazları ile polimer filmi kaplanmış İTO'ların ve tetrahidrofuran (THF) içindeki polimerlerin absorpsiyonları ve floresansları ölçülmüştür, ele geçen verilerden kuantum verimleri ve optik band-gapleri hesaplanmıştır. Ayrıca OLED uygulamaları katı halde yapıldıklarında çökmeye bağlı emisyon artışı (aggregation induced emission) olup olmadığını görmek için THF-SU karışımlarında UV-VIS ve FL spektrofotometri ölçümleri alınmıştır. Bu analizlerden farklı olarak ^{11}Bor-Nükleer Manyetik Rezonans (NMR), termogravimetrik analiz (TGA), Light Scattering ölçümleri alınarak yapısal incelemeleri tamamlanmıştır.

D-A polimerlerin incelenmesi sonucunda dört polimerinde band-gap aralıkları OLED uygulamaları için uygun bulunmuştur. Hepsinin TGA sonuçlarında termal kararlılıkları iyi çıkmıştır. Fakat çökmeye bağlı sönümlenme (aggregation caused quenching) olduğu gözlenmiştir. Buna bağlı olarak dört D-A polimerin de kuantum verimleri %10'nun altında elde edilmiştir. Cihaz çalışmaları kuantum verimlerinin düşük olmasından dolayı yapılmamıştır. Sönümlenmenin engellenmesi için yapısal değişikliklerin yapılması gerekmektedir.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF DONOR – ACCEPTOR SYSTEMS POSSESSING DITHIENO[3,2-*b*;3′,2′-*d*]THIOPHEN (DTT) – BORON

SUMMARY

Organic electronics have been the focus of growing number of the researchers particularly in the fields of chemistry for more than 50 years. The main attraction of this field comes from the ability to modify the chemical structures of the organic compounds in a way that the properties of the materials could directly be affected. Until the mid-1980s, their stability and performance fell short of those devices based on materials such as silicon or gallium arsenide. This situation was changed since then with the demonstration of a low voltage and efficient thin film light emitting diode, which opened the door of the possibility of using organic thin films for a new generation of optoelectronics devices. It has now been proven that organic thin films are useful in a number of applications. Among them, organic light emitting device (OLED) is the most successful one, which is used now in color displays. Organic thin film transistors and low cost and efficient organic solar cells are not far behind OLEDs. Moreover, devices such as organic lasers and memories might be seen eventually.

In general, two groups of organic materials, namely small molecules and polymers, are used in electronic and optoelectronic devices. Understanding of their electronic structure is the key to the design of high performance optical and electronic organic devices, and some important tunings in structure or composition of an organic material can markedly alter its bulk properties. Currently, modification of the molecular structures of the conjugated materials to tune their optoelectronic properties is a challenging topic. Thiophene-based organic materials are among the most promising compounds with tuneable functional properties by proper molecular engineering. For example, tiophenes; their oligomers and polymers are not proper materials for applications in light emitting devices as they have low electron affinities and low solid-state photoluminescence efficiencies. On the other hand, converting oligothophenes into the corresponding oligothiophene-*S,S*-dioxides has been shown to be useful for increasing both thin film photoluminescence efficiencies and molecular energy levels.

The use of boron to alter the properties of organic electronics and optoelectronics materials has started recently and given interesting results. The reason for that is the presence of empty p_z orbital of boron which behaves as a strong electron withdrawing atom when it makes three bonds. It delocalizes electrons strongly when integrated to "π" systems. In organic material chemistry, conjugated organoborane polymers are now considered as a new class of organic materials with their widespread applications in electronics, optoelectronics and sensors.

The method developed by our group for the synthesis of ditihenothiophene (DTT) having aromatic groups is among the best methods available in the literature. DTTs are the heterocyclic rings, formed by fusing three thiophene rings. In this work, polymers of DTTs and DTT-*S,S*-dioxides, prepared by this methods, consisting of

boron atoms will be prepared. Cyclic voltammetry (CV), ultra-violet (UV) and fluorescent (FL) properties of the materials will be studied to understand their sensor, electronics and optoelectronics properties.

The aim of this study is to enhance the use of boron in new developing organoborane material chemistry and to develop new organic electronics, optoelectronics and sensor materials as our country is rich in boron element.

In this work, four DTT and DTT-*S*,*S*-dioxide derivatives were synthesized as a donor.

- Synthesis of 2,6-Dibromo-3,5-diphenyldithieno[3,2-*b*;2′,3′-*d*]thiophene (Donor 1): To a solution of 3,5-diphenyldithieno[3,2-*b*;2′,3′-*d*]thiophene (500 mg, 1.43 mmol) in DMF (60 mL) was added NBS (560 mg, 3.20 mmol) protected from light portionwise at 0 °C. After 4 h, the reaction mixture was poured into cold water to precipitate the crude product, which was purified by column chromatography over silica gel using a mixture of *n*-hexane/DCM (3:1) as eluent to give the Donor 1 (581 mg, 1.14 mmol) in 80% yield as a white crystal.
- Synthesis of 2,6-Dibromo-3,5-diphenyldithieno[3,2-*b*;2′,3′-*d*]thiophene-*S*,*S*-dioxide (Donor 2): To a solution of 2,6-dibromo-3,5-diphenyldithieno[3,2-*b*;2′,3′-*d*]thiophene (400 mg, 790 μmol), dissolved in DCM (60 mL), was added *m*-CPBA (680 mg, 2.76 mmol, 70%) at ambient temperature. The reaction was then left stirring overnight at room temperature for 2 days. The solution was extracted with 10% KOH, 10% $NaHCO_3$ and brine. Organic layer was dried over Na_2SO_4, filtered and the solvent was evaporated under atmospheric pressure. The crude product was purified by column chromatography over silica gel using a mixture of hexane/DCM (4:1) as eluent to give the Donor 2 (332 mg, 0.62 μmol) in 78% yield as a yellow powder.
- Synthesis of 2,6-Bis(5-bromothiophen-2-yl)-3,5-diphenyldithieno[3,2-*b*;2′,3′-*d*]thiophene (Donor 3): In a reactor, a mixture of 2,6-dibromo-3,5-diphenyldithieno[3,2-*b*;2′,3′-*d*]thiophene (500 mg, 987 μmol), 2-pinacolborylthiophene (518 mg, 987 μmol), $Pd^0(PPh_3)_4$ (56.9 mg, 49 μmol), and K_2CO_3 (1 mL, 2 M) in THF (50 mL) was degassed with N_2 for 20 minutes. Then, the mixture was sealed and stirred at 66 °C for 2 days. It was filtered through Celite and the solution was extracted with water. Organic layer was dried over Na_2SO_4, filtered and the solvent was evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography over silica gel, eluting with *n*-hexane. The product was subsequently dissolved in DMF and reacted with NBS. After 4 h, the reaction mixture was poured into cold water to precipitate the crude product, which was purified by column chromatography over silica gel, eluting with *n*-hexane to give Donor 3 (423 mg, 0.63 μmol) in 64% yield as a yellow powder.
- Synthesis of 2,6-Bis(5-bromothiophen-2-yl)-3,5-diphenyldithieno[3,2-*b*;2′,3′-*d*]thiophene-*S*,*S*-dioxide (Donor 4): In a reactor, a mixture of 2,6-dibromo-3,5-diphenyldithieno[3,2-*b*;2′,3′-*d*]thiophene-*S*,*S*-dioxide (500 mg, 929 μmol), 2-pinacolborylthiophene (488 mg, 2.32 mmol), $Pd^0(PPh_3)_4$ (53.6 mg, 46.0 μmol), and K_2CO_3 (1 mL, 2 M) in THF (50 mL) was degassed with N_2 for 20 minutes. Then, the mixture was sealed and stirred at 66 °C for 2 days. It was filtered through Celite and the solvent was evaporated under reduced pressure. The crude product was dissolved in DCM and the solution was extracted with water. Organic layer was dried over Na_2SO_4, filtered and the solvent was evaporated under atmospheric pressure. The crude product was purified by

column chromatography over silica gel, eluting with a mixture of *n*-hexane/DCM (3:1). The product was subsequently dissolved in DMF and reacted with NBS. After 4 h, the reaction mixture was poured into cold water to precipitate the crude product, which was purified by column chromatography over silica gel, eluting with a mixture of hexane/DCM (3:1) to give Donor 4 (329 mg, 0.47 μmol) in 50% yield as a orange powder.

In addition, a boron derivatives was synthesized as an acceptor in this work.

- Synthesis of 2,4,6-trimethylphenyldimethoxyborane: Trimethoxyborane was distilled over CaH_2 to avoid water unwatering. Later, 2-mesitylmagnesium bromide (15 mL, 1M) was added dropwise to an diethyl ether solution (80 mL) containing trimethoxyborane (6.44 mL, 57.7 mmol) at -78°C under N_2 atmosphere. After the reaction was stirred at -78° C for 3 hours, it was allowed to warmup to room temperature and left to stir overnight. The solution was then filtered under N_2 and the precipitated salts were washed off with dry *n*-pentane (20 mL). The filtrates were combined, concentrated and distilled under vacuum (1 mmHg, 72 ^oC) to give dimethoxymesitylborane (11.1 g, 57.79 mmol) in 57% yield as colorless viscous liquid.

Furthermore, four donor-acceptor (D-A) polymers were synthesized using one pot synthesis for WOLED application.

- *n*-BuLi (2.05 eq.) was added dropwise to a THF solution (40 mL) of donors (1 eq), which were all brominated, at -78°C under N_2. The reaction was stirred at -78° C for an hour. Then 2,4,6-trimethylphenyldimethoxyborane in THF (20 mL) was added dropwise to the reaction medium. The reaction was warmed up to room temperature, and left to stir overnight. The solvent was evaporated under reduced pressure. The crude product was adsorbed on silica gel and then purified by removing donors and oligomers by column chromatography over silica gel, eluting with a mixture of *n*-hexane/DCM (2:1). D-A polymers were extracted from silica gel using THF. The THF solutions were concentrated under reduced condition. The D-A polymers were precipitated into cold *n*-hexane to give the long chain polymer.

The all D-A were analyzed with Cyclic voltammetry (CV), ultra-violet (UV) and fluorescent (FL) to understand their sensor, electronics and optoelectronics properties. Apart from these measurements, their TGA, LS, ^{11}Boron NMR analyses were carried out. Based on TGA analysis, they were thermally stable up to app. 350^oC. Their molecular weight were approximate 30000.

Their calculated optical and electronical band gap energies were suitable for WOLED applications, but aggregation-caused quenching was observed for all D-A polymers. Therefore, they had small quantum efficiencies of < 0.10. Due to low quantum yields, none of them were designes to be used for diod applications. In the future work, our efforts will be devoted to getting rid of aggregation-caused quenching (AQC) and improving the quantum yields through aggregation induced emission (AIE).

1. GİRİŞ

Organik elektronik, elli yıl içinde özellikle fizik ve kimya alanında bilimsel araştırmacıların artan bir eğilimle ilgi odağı olmuştur [1,2]. Bu artan ilginin ana nedeni organik moleküllerin yapılarının kolay değiştirilebilmesi ve bu değişikliğe bağlı olarak organik materyalin özelliklerinin direkt olarak değişmesidir. 1980 yıllarının ortalarına kadar, organik materyallerin kararlılığı ve performansı, silikon ve galyum arsenik temelli materyallerin gerisinde kalmasına rağmen, düşük voltaj ve etkin ince film ışık saçan organik diyotların optoelektronik alanında kullanılabileceğinin gösterilmesi ile yeni bir pencere açılmış oldu [3]. Günümüzde organik ince filmlerin pek çok uygulamada kullanılabileceği bilinmektedir. Bunlar arasında, renkli ekranlarda kullanılan organik materyallerle organik ışık saçan cihazlar (organic light emitting devices, OLED) en başarılı durumda olanlardır. Bunun yanında, organik ince film transistörler ve düşük maliyetli ve etkin güneş hücreleri (solar cells), yapılmakta olan yoğun araştırmalarla OLED'ler gibi uygulamaya geçilmeye yakın durumdadırlar. Organik lazerler ve hafızalar konusunda yoğun araştırmalar devam etmekle birlikte, kısa zamanda diğer uygulamaları yakalayacağı beklemektedir.

Genel anlamda küçük organik moleküller ve polimerler olmak üzere iki grup organik materyaller elektronik ve optoelektronik cihaz yapımında kullanılmaktadır. Bu materyallerde anahtar sorun organik materyalin elektronik yapısını anlayarak yeni yüksek performansa sahip optik ve elektronik materyallerin tasarlanmasıdır. Organik molekülün yapısında yapılacak ufak gözükebilen bazı eklemeler, molekülün uygulamadaki özelliğini büyük oranda değiştirebilmektedir. Günümüzde moleküler düzeyde organik moleküllerin yapısında değişiklikler yaparak elektronik ve optoelektronik özelliklerini değiştirmek son derece zor ve önemli bir konudur [1]. Tiyofen temelli organik materyaller, moleküler mühendislikle, fonksiyonel özelliklerinin kaba ve ince ayar yapılarak değiştirilebilmesinden dolayı ümit vadeden moleküller arasında en üstlerde yer almaktadır [4,5]. Bir örnek olarak, tiyofenler, oligomerleri ve polimerleri ışık saçan materyaller olarak, düşük elektron afiniti ve düşük katı-hal fotolüminesans özelliklerinden dolayı uygun olmamalarına

rağmen [6,7], *S,S*-dioksit'e çevrildiklerinde, özellikle oligomerleri, ince film fotolüminesans ve moleküler enerji seviyelerinde büyük etkinlik kazanarak uygun olmaları verilebilir [8].

Organik elektronik ve optoelektronik materyallerin özelliklerini geliştirmede bor kullanımı son zamanlarda gelişme göstermekte ve önemli sonuçlar vermektedir [9,10]. Bunun başlıca nedeni, p_z orbitali boş olan bor atomu üçlü bağ yaptığında güçlü elektron çekici karakter kazanmaktadır ve organik "π" konjuge sistemine entegre olduğunda güçlü elektron delokalize edebilmesidir. Organik materyal kimyasında konjuge organoboran polimerler, geniş uygulama alanları ile yeni organik materyal sınıfını oluşturarak yeni ve etkili elektronik, optoektronik ve sensör materyallerin geliştirilmesinde yer almaktadırlar [9,10].

Grubumuzca geliştirilen, yeni bir yöntemle aromatik halkalar taşıyan ditiyenotiyofen (DTT) sentezi, literatürde bilinen en iyi yöntemi oluşturmaktadır [11,12]. DTT'ler üç tiyofen halkasının yan yana gelmesiyle oluşan heterosiklik bileşiklerdir. Bu çalışmada geliştirdiğimiz yöntemle elde edeceğimiz DTT ve DTT-*S,S*-dioksit moleküllerin bor içeren polimerleri hazırlanacaktır. Hazırlanan materyallerin döngülü voltmetre (cyclic voltammetry), ultra-viyole (UV) ve floresans çalışmaları yapılarak sensör, elektronik ve optoelektronik özellikleri açıklanacaktır.

1.1 Amaç ve Kapsam

Bu yüksek lisans tezinde, grubumuzca geliştirilen yöntem ile elde edilen ditiyenotiyofen (DTT) ve ditiyenotiyofen-*S,S*-dioksit (DTT-*S,S*-dioksit) türevleri arildimetoksiboran ile reaksiyona sokulup organoboran polimerleri sentezlenecektir. DTT ve DTT-*S,S*-dioksit türü organik maddeler elektronik ve optoelektronik özellikler göstermeleri açısından teknolojik öneme sahip materyallerdir. Bor içeren elektronik ve optoelektronik özellikler gösteren polimerik malzemelerin önemi son zamanlarda anlaşılmaya başlamıştır. Bu çalışma ile grubumuzun tamamen özgün olan maddelerinin bor içeren polimerleri hazırlanarak elektronik, optoelektronik ve sensör özellikleri ile teknolojik öneme sahip malzemeler hazırlanacak ve iletkenlik, floresans, döngülü voltmetre (CV), ultraviyole (UV), sensör gibi özellikleri incelenecektir.

Projenin konusunu; organik elektronik, optoelektronik ve sensör alanında yüksek teknolojik öneme sahip bor içeren materyallerin hazırlanması ve özelliklerinin (iletkenlik, floresans, döngülü voltmetre (CV), ultraviyole (UV), sensör) incelenmesi

oluşturmaktadır. Bu malzemelerin hazırlanması sentez kimyası ve polimer kimyasını yakından ilgilendirmektedir. Bu açıdan tezin kapsamı borun materyal kimyasında kullanımından OLED teknolojisine, sensör ve iletkenliğe kadar uzanmaktadır. Organik ışık saçan cihazlar, OLED (televizyonlar, ışıklı göstergeler, aydınlatma vs.), fotovoltaik hücreler (güneş enerjisi pilleri ve panelleri), rechargable piller, diyotlar (elektronik devreler), optik sensörler, elektrokromik cihazlar (renk değiştiren oto camları vs) geniş uygulama kapsamını göstermektedir. Diğer bir açıdan, kapsam bor kimyası, organik kimya, polimer kimya, materyal kimya, nanoteknoloji ve nanoelektronik gibi geniş bir yelpazeyi içermektedir.

2. GENEL BİLGİ

2.1 (Beyaz)-Organik Işık Saçan Diyotlar, (W)OLED'ler

Optikçe aktif bir maddenin optik absorpsiyon yapması sonucu ışık yayması ve uyarılmış seviyeden başlangıç seviyesine ışıma yaparak geçişine fotolümünesans denir. Elektrolümünesans (EL) fotolüminesanstan farklı olarak substrata uygulanan elektrik alan sonucunda ısı üretimi olmayan bir ışıktır [13]. Bu durumda uyarılma dış bir elektrik devresinden zıt yüklü (elektron ve hole) parçacıkların tekrar bir araya gelip inorganik veya organik yarı-iletkene enjekte edilmesi ile meydana gelir [14].

1936 yılında *Destriau ve grubu* tarafından ilk defa yüksek alan elektrolüminesans yapan inorganik materyal keşfedildi. Yüksek alan elektrolüminesans, ZnS fosfor tozunun iki elektrodun arasındaki yalıtkan bir malzemenin içine dağılmış iken elde edildi [15]. 1960'ların başında General Elektrik tarafından ticari olarak erişilebilen ilk GaAsP yarı-iletkenini içeren ışık yayan cihaz (LED) yapıldı [16]. Yayılan ışığın enerjisi aynı zamanda LED'in aktif bölgesindeki yarı-iletkenin enerji-gapidir. Bu enerji diyotun rengini belirler. İlk LED'ler sadece kırmızı ışık yayıyorlardı. Daha sonra geliştirilen materyallerde kırmızı ışık dışında turuncu, sarı, yeşil ve kızılötesi ışın yayan diyotlarda elde edildi [17]. İnorganik LED'lerde kullanılan bileşiklere ait elementlerin çoğu periyodik tabloda III ve IV gruplarda bulunuyorlardı. Bu bileşiklere örnek olarak GaAs, GaP, AlGaAs, InGaP, GaAsP, GaAsInP ve AlInGaP verilebilir.

Mavi LED'lerin elde edilmeleri kırmızılara göre daha zordur çünkü yarı-iletkenlerin daha geniş enerji-gap'lere sahip olmaları gerekir. Yine de SiC, ZnSe veya GaN içeren mavi LED'ler geliştirilmiştir. Fakat diğer diodlara göre daha düşük verim göstermişlerdir [17]. 1963 yılında ilk defa organik kristal olan antrasenden elektrolüminesans elde edilmiştir [18]. Fakat verimleri ve yaşam ömrü inorganiklerden daha düşük olduğundan araştırmalar bu dönemde inorganik materyallere odaklanmıştır. 1980'lerin sonuna doğru *Tang ve VanSlyke*'in [3] yanı sıra *Saito ve Tsutsui*'de [19] organik floresan boyar bir maddeler kullanarak ışık yayan diyotlarının

yeni jenerasyonunu geliştirdiler ve organik bileşiklerin elektrolüminesansını yeniden dirilttiler.

Organik ışık saçan diyotların (OLED) gelişimi üzerine başka bir temel çalışma da *Friend ve grubu* tarafından 1990 yılında yayınlandı [20]. Tek-katman OLED içinde aktif materyal olan ve iyi floresansa sahip konjuge polimer poli(*p*-fenilenvinilen) (PPV) kullanarak pahalı üretim ve teknolojik olarak buharla bozunma gibi bazı dezavantajların üstesinden gelinmiştir. Fakat PPV çözünmeyen ve zor işlenen bir materyal olduğu için *Friend ve grubu* işlenebilir kısa zincirli polimerin termal dönüşümü ile PPV-OLED yapımına bir yol buldular. Onların bulduğu bu başarı ilk defa basit kaplama tekniği kullanılarak daha geniş alan görüntüler elde etme olasılığını gösterdi. 1998 yılında *Baldo ve grubu*, fosforesans yapabilen boyalar kullanarak OLED'lerin verimlerini arttırmayı başardılar [21]. Bu yeni gelişme ile OLED'lerin iç kuantum verimleri yaklaşık %100 oldu. 2006 yılında ise *Sun ve grubu* kırmızı ve yeşil fosfor dopantlarını bir araya getirerek mavi floresans veren farklı bir cihaz tasarladılar [22]. İç kuantum veriminin devamlılığını görmek için potansiyel uygulandığında, istikrarlı renk dengesi ve yüksek güç verimi elde edildi. Farklı renklerde ve iyi verimlerle OLED'ler geliştirilmiş olsa dahi beyaz OLED'ler (WOLED) hala özel öneme sahiptirler.

İlk WOLED çalışması *Kido ve grubu* tarafından yayınlanmıştır [23]. Bu cihazda kırmızı, yeşil ve mavi ışık yayan bileşiklerin bir araya gelmesi ile beyaz ışık üretilmiştir. Fakat cihazın verimi 1 lm/W'den düşük olduğundan daha yüksek voltaj ile çalışması gerekiyordu bu durum da cihazın hızla yanmasına sebep oluyordu. Yaşam ömrü bir günden kısaydı. Beyaz ışık elde etmek için geliştirilen diğer teknikleri şu şekilde sıralayabiliriz: ardışık enerji transferi içeren çok katmanlı yapılar kullanarak [24], kırmızı-mavi-yeşil floresans veya fosforesans dopantlarının uygun bir oranını içeren çok bileşenli emisif katmanlar kullanarak [25], polimer ile karıştırılmış kırmızı-yeşil-mavi ışık yayan türler kullanarak [26], exciplex veya excimer yük transferi yapılarak geniş emisyon bandı elde etme tekniği ile [27], son olarak da tek tür veya bir polimer katmanı ile geniş emisyon bandı elde edilerek yapılabilir [28].

2.1.1 (W)OLED'lerin avantajları ve dezavantajları

Organik materyallerin geniş alan ekran üreme olasılıklarının yanı sıra inorganiklere göre birçok avantajı vardır [29]. Öncelikle daha ucuza üretilebilirler ve 100 nm

civarında ince film halinde işlenebilirler [14]. Böylece esneyebilir hatta katlanabilir ekranların yapılmasına olanak sağlanır. OLED'ler düşük DC voltajı ile çalışabilirler. Bu durum LED'lerden veya arkadan aydınlatmaya sahip likit kristal ekranlardan (LCD) daha düşük enerji harcamasına sebep olur. OLED'lerin, geniş bir alanda eşit şekilde aydınlatma ve basit baskı süreçlerinin karmaşık karakterlerde desenler yapabilmesi başka bir ilerlemesidir. Bu standart baskılama veya rulodan rulaya üretim tekniklerini garantiler. Organik materyal kullanımının en büyük avantajı emisyon renk tonunun ayarlanabilir oluşudur [14]. Bu durum yapısal değişikliklerle ayarlanır. İnorganik materyallerle bu çok nadir yapılabilmiştir. Ayrıca OLED'lerin polarize ışık verenleri geliştirilmiştir [30]. Pahalı ve uygun olmayan inorganik yarı iletken teknolojileri yerini basit kaplama veya buhar çöktürme tekniklerine bırakmıştır. Bunlardan farklı olarak, OLED'ler neme duyarlıdır ve OLED'lerin cihaz ömürleri düşüktür.

2.1.2 (W)OLED için organik materyaller

Organik elektrolüminesans materyallerin temel gereksinimleri elektroda doğru yükü geçirme özelliği, yük taşıma yeteneği ve verimli floresans yapmaktır [14]. OLED performansını arttırmak için günümüze kadar birçok organik materyal sentezlenmiştir. Bu materyaller kısaca dört gruba ayrılır. Bunlar, Avrupa'nın ve Amerika'nın en çok kullandığı konjuge polimerler, Japonların odaklandığı şelatlar gibi düşük molekül ağırlıklı materyaller, konjuge oligomerler ve ana polimer zincirine izole edilmiş kromofor grup veya yan zincir polimerine izole edilmiş kromofor gruplardır [14].

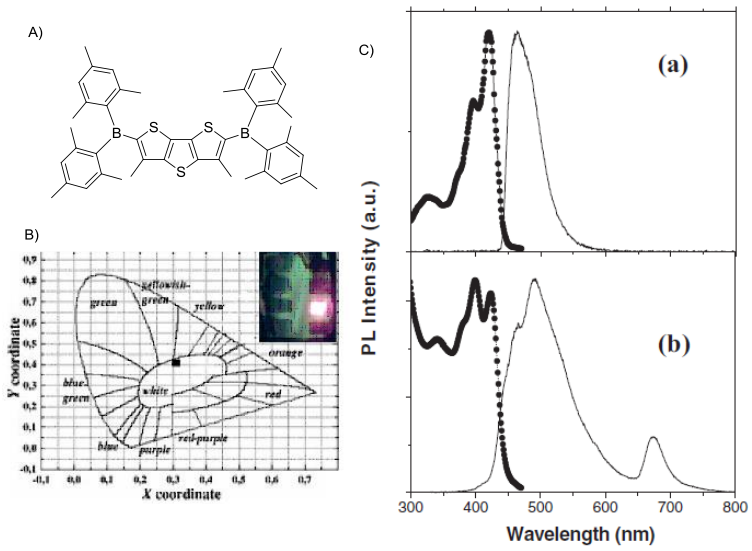
Diğerlerinden farklı olarak WOLED için materyal üretiminde sıklıkla donör-akseptör yapısı kullanılıyor [31]. Bu yapıda yüksek enerji yayan donör materyal, düşük enerji yayan akseptör materyal ile doplanıyor. Böylece donörden akseptöre enerji transferi gerçekleşiyor. Doplayan bölge, taşınan yükleri yakalayarak veya donörden akseptöre geçen enerjiyi alarak uyarılmış konuma geçiyor. Bunun sonucu olarak hem akseptör hem de donör temel hale geçişte ışık yayıyorlar. Bu kombine etki beyaz ışık yayılmasına sebep oluyor ve buna eksik enerji transferi deniyor [31].

Donör materyal için π-elektron yoğunluğu fazla materyaller seçilmelidir. Tiyofenler ve tiyofen temelli moleküller elektron yoğunluğu fazla olduğunda donör karakterdedirler. Ayrıca tiyofenler üzerine birçok araştırma yapılmıştır. Yarı-iletken olarak, lüminesans ve sensör uygulamalarında kullanılmışlardır. Bunların dışında

oligo- ve politiyofenlerin floresans özelliklerinden dolayı OLED uygulamaları için önemlidirler [4]. Akseptörlerle birlikte kullanıldıklarında beyaz ışık verebilirler.

2005 yılında *Barbarella ve grubu* tarafından ditiyenotiyofen-bor türevi donör-akseptör materyaller kullanılarak parlak beyaz ışık veren cihazlar tasarlandı [32]. Şekil 2.1'de sentezlenen donör-akseptör molekülü ve WOLED'i verilmiştir. Çözücü içindeki ve katı haldeki spektrumlarına bakılacak olursa malzemenin katı hale geçişte daha geniş emisyon yaptığı görülür. Bunun sebebi ise katı halde molekül içindeki ve moleküller arasındaki etkileşimin artmasıdır.

Dimesitilboril kısmının iyi bir elektron akseptör oluşu ve spin-coating ile kaplamanın getirdiği ayrıcalıklı morfolojisi ile 3,5-dimetil-2,6-bis(dimesitilboril)-ditiyeno[3,2-*b*;3′,2′-*d*]tiyofen molekülü beyaz ışık-elektrolüminesansı (EL) yapabiliyor. 18 V uygulandığında maksimum 3800 cd/m^2 lüminesanslı ve dış kuantum verimi 0.35 olan tek aktif materyalli WOLED elde ediliyor.

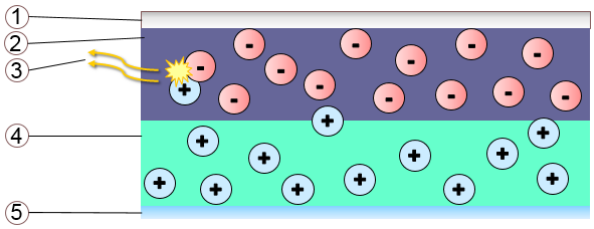


Şekil 2.1: A. Donör-akseptör tek aktif materyalin yapısı; B. Hazırlanan WOLED'in emisyonunun CIE koordinatlarındaki yeri; C. a) THF içinde çözünmüş molekülün absorpsiyon (noktalı çizgi) ve floresansı (düz çizgi), b) katı haldeki spektrumu [32].

2.1.3 (W)OLED'lerin basit yapısı ve işleyişi

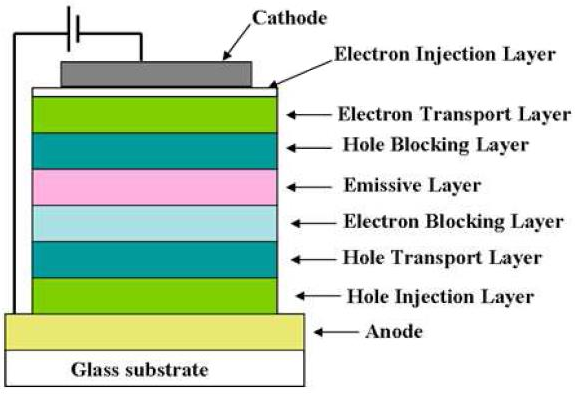
En basit haliyle OLED, bir organik materyal katmanı, bu katmanla temas halinde olan metal bir katot ve optikçe saydam bir anot içerir [33]. Anot için genellikle doplanmış indiyum tin oksit (ITO) kullanılır. Katotlar düşük çalışma işlevi olan metaller arasından seçilir; Ca, Mg, Al veya onların alaşımları olan Mg:Ag, Li:Al

kullanılırlar [31]. Organik katman, iyi elektron transferi yapabilen, hole geçirmeyen özellikte olmalıdır ve tipik bir cihazda katot ve emisif katman arasında yer alır. Pozitif gerilim uygulanması üzerine elektron ve hole organik katmandan geçerek sırası ile katoda ve anoda enjekte olur. Yük taşıyıcılar cihazın merkezine doğru yönelir ve burada yeniden birleşip exciton formunu alırlar. Başka bir değiş ile elektron-hole çifti olarak birleşirler. Genellikle organik materyalde oluşan excitonlar Frenkel tiptedirler, yani elektronların ve holelerin güçlü cloumb etkileşimi aynı molekül üzerinde yer almaktadır. Excitonlar molekülün temel haline doğru relaksasyon yaparlar ve bu işlem sırasında ışık yayarlar. Şekil 2.1'de iki katmanlı OLED örneği verilmiştir.



Şekil 2.2: İki katmanlı OLED: 1. Katot (-), 2. Emisif Katman, 3. Işık yayılması, 4. İletken katman, 5. Anot (+).

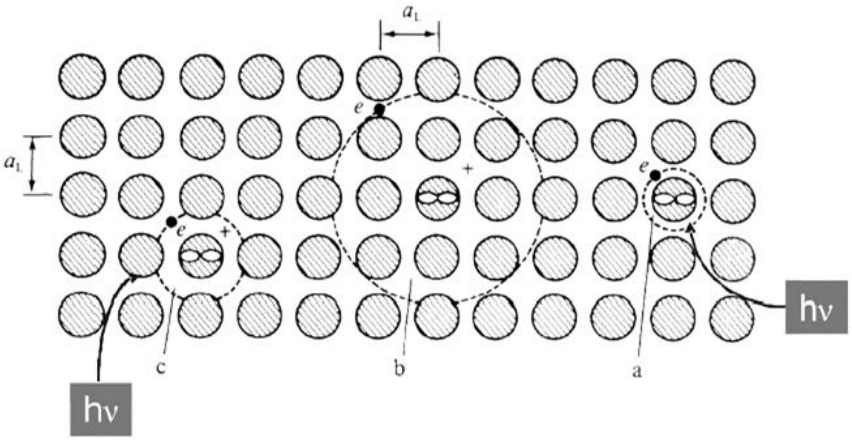
Hala gelişmekte olan yüksek verimli OLED'ler farklı işlevlere sahip birçok katman içerebilirler. Örnek olarak hole enjeksiyon katmanı (HIL), hole taşıyıcı katman (HTL), elektron bloke eden katman (EBL), emisif katman (EML), hole bloke eden katman (HBL), elektron transport layer (ETL), elektron enjeksiyon katmanı (EIL) verilebilir (Şekil 2.2).



Şekil 2.3: Çoklu katman içeren OLED [31]

OLED içerisinde organik materyaller katı formda bulunurlar. Elektrik alan uygulanıp uyarılan katı haldeki materyal, temel hal özelliklerinin bir kısmını taşır. Fakat moleküller arasındaki zayıf enerjili Van der Waals etkileşimi yoğunlaştırılmış

moleküler fazın davranışında kayda değer ortak bir cevap verilmesine sebep olur [34]. Bu ortak cevap *exciton* adı verilen bir oluşumu yaratır. Şekil 2.3'de genel exciton türleri gösterilmiştir [35].

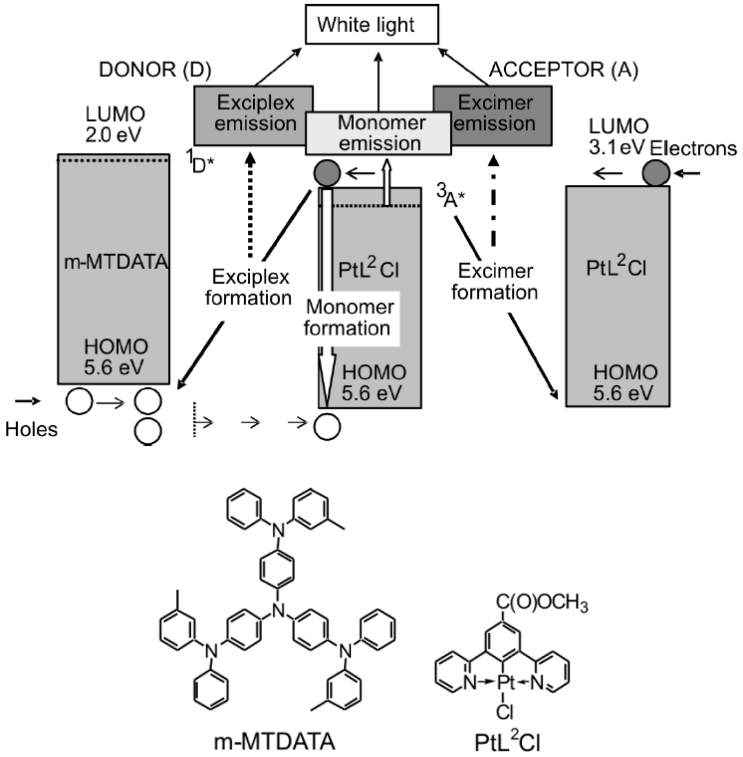


Şekil 2.4: Katılardaki excitonların genel sınıflandırılması:
a. Lokal uyarılmış seviye: Frenkel veya küçük çaplı exciton; b. Mott-Wannier veya geniş çaplı exciton; c. Yük-transfer exciton. Uyarılmalar ışık ile yapılmıştır [34].

Kimyasal olarak aynı olan, tek bir bileşenden oluşan ve temel halde çökme yapmayan organik katılar, komşu uyarılmamış moleküllerle moleküler exciton rezonans etkileşimleri yaparak bimoleküler uyarılmış seviyeler oluşabilir ve bunlar *excimer* olarak adlandırılır [36]. Exciton ve yük transfer rezonansı, singlet veya triplet uyarılmış enerjinin molekül içi değişimi olarak tanımlanabilir. İlk işlem *lokal excimer*lerin, ikicisi ise *yük-transfer excimer* oluşumudur. Genel olarak oluşan excimerler lokal ve yük-transfer excimerlerinin karışımıdır [34].

İki veya çok bileşenli moleküler katılarda özellikle elektron donör ve elektron akseptör moleküllerde, tek bileşenli sistemlere benzer şekilde, donörden akseptöre elektron transferi ile uyarılmış bimoleküler yapılar kolaylıkla oluşabilir. Oluşan bimoleküler uyarılmış yapılar *exciplex* olarak adlandırılırlar [37]. Moleküler ve bimoleküler yarılmış seviyeler hem fotolüminesansda hem de elektrolüminesansda gözlenebilir. Bu iki emisyonun birleşimi son zamanlarda gözlendi ve bu olaya elektrofotolüminesans adı verildi [38]. Şekil 2.4'de tek dopant yayıcıda monomer, excimer ve exciplex emisyonlarının birleşimi sonucu beyaz ışık yayan diyotların nasıl geliştirileceği gösterilmiştir [35]. Platin kompleks burada dopant olarak seçilmiştir. Ayrıca akseptör rolü oynayarak donör (*m*-MTDATA) matriksi ile etkileşimdedir. Bu sistemde, Pt kompleks dopantı moleküler fosforesans, excimer fosforesans ve exciplex fosforesans

yapabilir. Exciplex fosforesansı triplet exciplex yapıdan veya donör-akseptör etkileşimlerinden kaynaklanabilir [35].

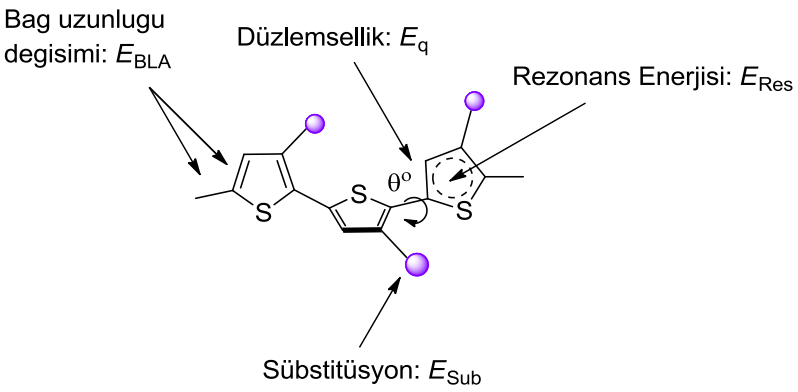


Şekil 2.5: Monomerin, exciplexin ve excimerin emisyonlarının birleşimi ile beyaz ışık veren LED performansını arttırması [35].
m-MTDATA donör, PtL^2Cl akseptör olarak kullanılmıştır.

Elektrolüminesansda, elektronlar ve holeler uygun elektrotlar varlığında birbirlerine yaklaşırlar ve böylece excimer, exciplex ve moleküler emisif hal oluşur. Fakat tanım gereği kulombik-korelasyon elektron-hole çifti, bir ara aşamaya geçmek zorundadır. Yakın aralıklı fakat farklı türlerdeki moleküller arasında çapraz geçişli ışımalar gözlenebilir. Bu ışımalar etkin bir şekilde elektrolüminesansı değiştirebilirler. Bu tür hazır emisif elektron-hole çifti sırası ile *electromer* ve *electroplex* olarak adlandırılır.

2.1.4 (W)OLED'ler için uygun π-konjuge sistemlerin band-gap aralığı (E_g)

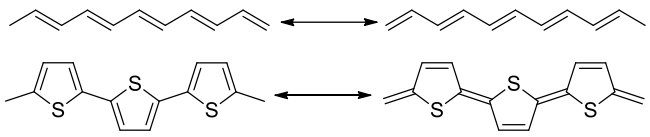
20 yılı aşkın süredir, fonksiyonel π-konjuge sistemler için en düşük enerjili boş orbital (LUMO) ile en yüksek enerjili dolu orbital (HOMO) arasındaki enerji farkının kontrolü sentetik kimyanın merkezinde yer alıyor [39]. Bu enerji farkı band-gap olarak adlandırılıyor. Band-gap enerjisi birçok faktöre göre azalıp artabiliyor.



Şekil 2.6: Band-gap enerjisini etkileyen faktörler [40]

Konjuge sistemlerde sınırlı band-gap enerjinin olmasının altında tek ve çift bağların dönüşümü yatar. Tek boyutlu konjuge sistemler kararsızdırlar. Elektron-fonon bağlanması ve elektro-elektron korelasyonunun kombine etkisi, π-elektronlarının lokalizasyonuna öncülük eder. Basit polienik bir sistemde en az 1.5 eV'luk band-gap açıklığı olur. Bağ uzunluğu dönüşümünün (BLA) band-gap enerjisine (ΔE) katkısı E_{BLA} ile gösterilir. Yapısal modifikasyonlar tasarlanırken bağ uzunluğu dönüşüm en aza indirilmesi ile HOMO-LUMO arasındaki enerji farkını (band-gap) azalması beklenir [41].

Polienlerin aksine, politiyofen gibi aromatik sistemler dejenere olmayan temel hali mevcuttur. Böylece polienle karşılaştırıldığında, çift bağların çevrilmesine göre enerjileri eşit olmayan iki mezomerik sınır yapısı vardır (Şekil 2.7). Politiyofenin aromatik formu enerji bakımından daha kararlı iken, quinoid yapısının daha yüksek enerjisi ve daha düşük band-gap enerjisi vardır [42].



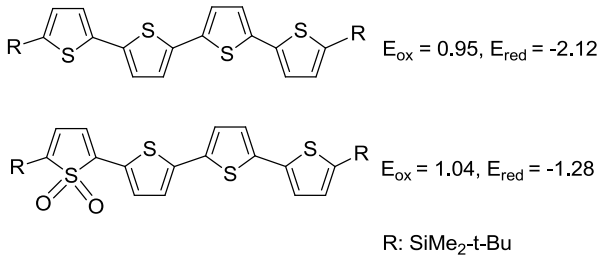
Şekil 2.7: Polien ve politiyofenin rezonans sınır yapıları [40]

Aromatik yapıdan quinoid yapıya geçiş için aromatik birimin aromatik kararlılık rezonans enerjisine bağlı olarak enerjiye ihtiyaç vardır. Bu rezonans etkisi, aromatik halka içinde π-elektronlarını sınırlandırmak ve bundan dolayı tüm konjuge zincirde delokalizasyonu engellemek eğilimindedir [40]. Bu etkinin ΔE'ye katkısı E_{Res} olarak gösterilir. Başka bir aromatiklikle ilgili durum ise halkalar arası tek bağ etrafında dönme ile oluşan bozulmadır. Birbirini takip eden birimler arasındaki ortalama

dihedral açısı θ, konjuge yapının π-elektronlarını delokalize olmasına katkıda bulunur [40]. Dihedral açısı θ, büyüdükçe Δ*E*'de büyür ve band-gap enerjisine katkısı E_θ olarak gösterilir. Elektron çekici veya elektron verici sübstitüentler doğrudan HOMO-LUMO seviyelerini ve konjuge sistemi değiştirirler [40]. Sübstitüntlerin ΔE'ye katkısı E_{Sub} olarak gösterilir. Bunlara ek olarak molekül içi etkileşimlerinde band-gape katkısı vardır ve E_{Int} olarak ifade edilir. Lineer π-konjuge sistemlerin band-gapini etkileyen 5 faktörün tüm katkıları **2.1** eşitliğinde verilmiştir.

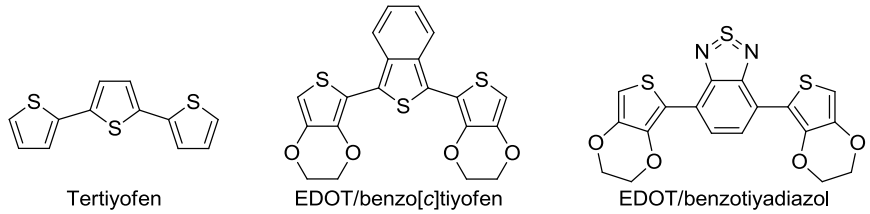
$$\mathbf{\Delta E = E_g = E_{BLA} + E_{Res} + E_\theta + E_{Sub} + E_{Int}} \qquad \mathbf{(2.1)}$$

Emisyon spektrumu yayılan ışığın rengini, fotolüminesans kuantum verimini, HOMO-LUMO seviyelerini belirler. HOMO-LUMO seviyeleri direkt olarak yük enjeksiyon verimini yani cihaz verimini etkiler [40]. Yukarıda anlatıldığı gibi band-gap enerjisini etkileyen bir kaç faktör vardır. *Barbarella ve grubu* tarafından tiyofen-*S,S*-dioksit içeren oligotiyofenler tasarlanmıştır [43]. Bazı tiyofen halkalarının oksitlenmesi ile aromatik olmayan *S,S*-dioksit birimler oluşur, aynı zamanda fotolüminesans veriminde güçlü bir artış meydana gelir. Bu durum oksidasyon potansiyelinin artmasına ve indirgeme potansiyelinin pozitif yönde kaymasına sebep olur. Oksitli ve oksitsiz oligotiyofenlerin arasında yaklaşık 0.7 V'luk bir fark meydana gelir (Şekil 2.8) [43].



Şekil 2.8: Tiyofen-*S,*S-dioksit içeren oligotiyofenlerin kimyasal yapısı ve potansiyelleri

Proquinoid akseptörlerle EDOT'un birleşimi oksidasyon potansiyelleri, yüksek indirgeme potansiyeli ve fotolüminesans veriminin önemli ölçüde artışı ile konjuge floroforların tasarımı için güçlü yaklaşım sunar (Şekil 2.9) [40]. Çizelge 2.1'deki verilerin gösterdiği üzere sinerjik etkiler, OLED'ler için tasarlanmış lumineforlar ve düşük band-gap sistemlerinin sentezi için ilginç bir perspektif sunar.



Şekil 2.9: Tertiyofen, EDOT/benzo[*c*]tiyofen, EDOT/benzotiyadiazol yapıları [40]

Çizelge 2.1: EDOT temelli konjuge floroforların elektrokimyasal ve optik Özellikleri [40]

Molekül	E_{ox} (V)	E_{red} (V)	λ_{max} (nm)	λ_{em} (nm)	Φ_{em} (%)
Tertiyofen	1.10	-2.00	350	430	6.6
EDOT/benzo[*c*]tiyofen	0.56	-1.80	450	613	92
EDOT/benzotiyadiazol	0.92	-1.40	481	630	75

1992 yılında *Havinga ve grubu* tarafından donör-akseptör kullanımının band-gap enerjisini düşüreceği önerildi [44]. Temel fikir, donör ve akseptör gruplarının düzenli olduğu konjuge sistemlerin değerlik ve iletkenlik bantlarının genişlemesi yani band-gap'te azalmanın meydana gelmesi yönündedir. Bu fikir üzerine *Havinga ve grubu* dördül veya krokonik asit ile çeşitli donör grupların kombinasyonu yaparak, en düşük optik band-gap enerjisi yaklaşık 0.5 eV olarak bulunmuştur [44]. Bu çalışma donör-akseptör kullanımının band-gapi düşürdüğünü göstermiş ve diğer birçok çalışmanın önünü açmıştır.

2.1.5 (W)OLED'ler için uygun π-konjuge sistemlerin kuantum verimleri (Φ_y)

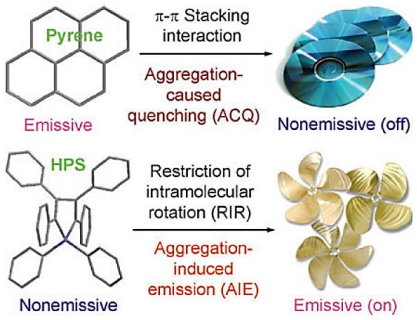
OLED'ler için hazırlanan materyaller, genellikle çözünür durumda iken özellikleri incelenir fakat OLED uygulaması materyal katı haldeyken yapılır. Katı haldeki moleküller-arası etkileşimler çoğu zaman çözünmüş hallerine göre farklılık gösterir.

Birçok lüminefor, seyreltik çözelti içinde güçlü fotolüminesansa sahip iken derişik çözeltide veya katı halde lümineforun emisyonunda azalma hatta tamamen sönme (quenching) gözlenir [45]. Konsantrasyon arttıkça komşu floroforların aromatik halkaları, lüminojenik moleküllerin hemen çevresinde yer alır. Diske benzeyen şekillerinden dolayı güçlü π-π etkileşimde bulunabilirler. Bu durum, emisyona zarar veren türlerin artmasına sebep olur. Uyarılmış çöküntü çoğunlukla ışımasız

relaksasyon yolları ile sönümlenir, buna çökmenin sebep olduğu sönümlenme (aggregation-caused quenching, ACQ) denir. ACQ etkisi katı haldeki boyar maddelerin kristalizasyonu ile yakından ilgilidir. Boyar maddelerin lüminesans spektrası genellikle kırmızı bölgeye kayar, emisyonları zayıflar ve floresans kuantum verimleri Φ_y düşer [46].

ACQ etkisini azaltmak için birçok kimyasal, fiziksel ve mühendislik çözümleri öne sürülmüştür. Büyük halkalı yapılar, rijit ve büyük dallandırılmış yapılar, amfilik yüzey aktif madde ile kapsülleme, transparan polimerlerin doplanması agrega oluşumunu engellemek için yaygın olarak kullanılan yöntemlerdir [46]. Fakat bu yaklaşımlar sınırlı bir başarı ve ciddi yan etkileri beraberinde getirir.

Düzlemsel lüminojen olan piren, güçlü π-π etkileşimden dolayı disk gibi çökme eğilimindedir (Şekil 2.10). Bu da emisyonun yok olmasına sebep oluyor. Pirenin aksine yine bir lüminojen olan hekzafenilsilol, düzlemsel olmayan pervane şeklindeki yapısı agrage olduğunda emisyon yapabiliyor [47]. Çünkü molkül içi rotasyon çökme ile engelleniyor. Bu durum 2001'de *Tang ve grubu* tarafından gözlenmiştir [47] ve çökmeye bağlı emisyon artışı (aggregation-induced emission, AIE) olarak adlandırılır.



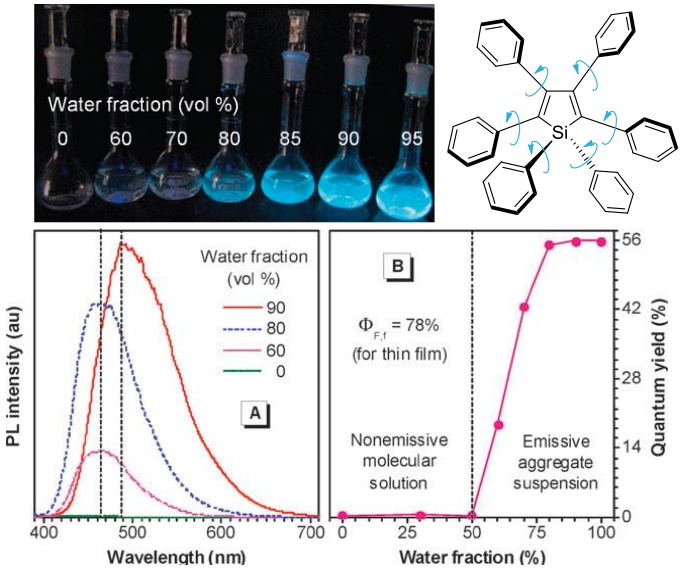
Şekil 2.10: Piren ve hekzafenilsilol yapısı [47]

Silol moleküllerinin çökelti yapısı sönümlenme yerine, baygın florofor halinden daha güçlü emisyon yapan bir forma dönüyor ve Φ_y'de büyük bir artış meydana geliyor [48]. AIE'ye sebep olabilecek mekanik oluşumlar olarak konformasyonun düzlemselliği, molekül içi yük-transferinde bozulma, *J*-agregasyon yapısı verilebilir [46]. Fakat deneysel ve teorik hesaplamalarla elde edilen verileri bu oluşumların karşılamadığı görülmüştür.

Tang ve grubu tarafından bu etkinin açıklanmasına yeni bir çözüm yolu bulunmuştur. Bilindiği üzere tüm moleküler hareketler için enerji harcanır. Çözelti içinde, uyarılmış halden temel hale dönüşte moleküllerin sahip olduğu aktif molekül içi rotasyonlar

(IMR) sönümlenme için kanal görevi görür. Çökelti durumunda ise IMR işleyişi, ışımasız sönümlenme ve ışıyabilen exciton popülasyonu ile engellenir. Bu şekilde katı hal emisyonunda artış meydana gelir.

Asetonitrilde iyi çözünen hekzafenilsilol molekülü emisyon yapmayan durumda iken içine yüksek miktarda su konulduğunda çökme meydana gelir ve emisyon yapmaya başlar [47]. AIE olayı spektroskopik yöntemlerle doğrulanır. Şekil 2.11'de hekzafnilsilolün çeşitli asetonitril/su karışımları içindeki floresans spektrumu, kuantum verimleri ve UV lambası altındaki görüntüleri verilmiştir. Su oranı arttıkça emisyon artıyor ve buna bağlı olarak kuantum verimleri büyüyor.



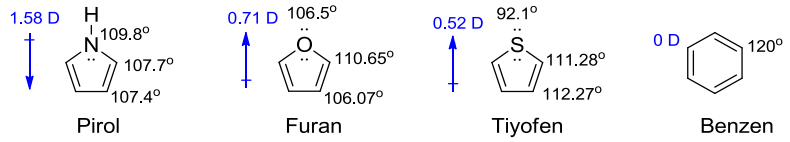
Şekil 2.11: Hekzafenilsilolun kimyasal yapısı. Farklı su oranlarına ait asetonitril/su karışımı içindeki hekzafenilsiloun UV lambası altındaki floresansı. Bu çözeltilerin floresans spektrumu ve Φ_y'leri [47].

2.2 Tiyofen

Tiyofen; şeffaf, su ile karışmayan ve kokusu benzeni andıran bir sıvıdır. Erime noktası (E.N.) -38 ^oC, kaynama noktası (K.N.) 84 ^oC'dir ve yoğun olarak kömür katranının içinde bulunur [49]. Kömür katranının damıtılmasıyla elde edilen benzen (K.N. 80 ^oC) fraksiyonu tiyofen içerir ve tiyofen benzenden soğuk derişik sülfürik asit ile ekstrakte edilerek ayrılır. Tiyofen türevleri, ayrıca doğada bazı mantarlardan ve gelişmiş bitkilerden izole edilebilir [50]. İzole edilen tiyofenler, bazı ilaçların yapımında kullanılıyorlar. Örnek olarak antihistamin metafenilen ve antienflamatuvar tiaprofenic acid verilebilir [50]. Tiyofenler kullanım alanı olarak farmakolojide yer bulurken, politiyofenler elektrik iletken polimerler olarak kullanılırlar [50]. Çünkü tiyofenler

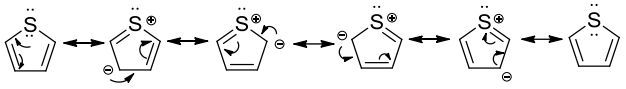
elektronca zengin materyallerdir ve genellikle polimer halindeyken band-gapleri iletkenlik için uygun olur.

Tiyofen, beş üyeli heterosiklik bir moleküldür. Halka üyelerinden biri kükürt atomudur. Molekül yapısı düzlemsel, beşgen ve aromatiktir. Halka içinde 2 π bağı ve kükürt üzerindeki bir ortaklaşmamış elektron çifti vardır yani 6 elektron rezonansa katkıda bulunur. Böylece Hückel Kuralı'na [4*n*+2] uyar. Halka üyelerinin π elektron yoğunluğu 1'den büyüktür. Tiyofenin ampirik rezonans enerjisi 120 kJ/mol kadardır. Aromatiklik bakımından benzenden (150 kJ/mol) daha düşük iken, kendisi gibi beş üyeli heterosiklik olan pirol (100 kJ/mol) ve furandan (96.2 kJ/mol) daha iyi aromatiklik gösterir [50]. Pirolün furan ve tiyofenden farkı, pirolün üzerinde ortaklaşmamış bir elektron çifti vardır. Furan ve tiyofende ise ortaklaşmamış elektron çifti iki tanedir. Bu yüzden pirolde azot üzerindeki elektronlar halkaya sunulur ve dipol momenti elektronların halkaya akış yönündedir [50]. Furan ve tiyofende rezonansa katılmayan ortaklaşmamış elektron çifti vardır ve bu yüzden dipol momentleri elektronun halkaya akış yönüne terstir (Şekil 2.12). Pirolün aromatikliği furandan büyüktür çünkü elektron çiftinin delokalizasyon genişliği aromatikliği etkiler. Halka gerginliği furanda daha fazladır.



Şekil 2.12: Pirol, furan, tiyofen ve benzenin bağ açıları ve dipol momentleri

Paulinin elektronegativite skalasına göre oksijen (3.5), azot (3.0) ve kükürt (2.5) değerine sahiptir. Kükürdün oksijene göre daha düşük elektronegativitesinin olması, ortaklaşmamış elektron çiftinin konjuge sistem ile daha iyi etkileştiğini gösterir. Bu etkileşim, daha büyük delokalizasyon enerjisi yaratır. Bu varsayım dipol momenti destekler niteliktedir. Bundan dolayı tiyofen furandan daha aromatik yapıdadır. Ayrıca tiyofen pirolden de daha aromatiktir. Çünkü kükürt periyodik cetvelde 2. sırada yer alır, 3d orbitalleri ile oktetini genişletebilir hatta 3d orbitalleri konjuge sistem ile etkileşebilir [50]. Yani elektron delokalizasyonu pirolünkinden daha geniş alana yayılır. Ayrıca tiyofenin oksijenden olduğu gibi azottan da daha düşük elektronegativitesi vardır. Tiyofenin rezonans sınır yapıları Şekil 2.13'de gösterilmiştir.



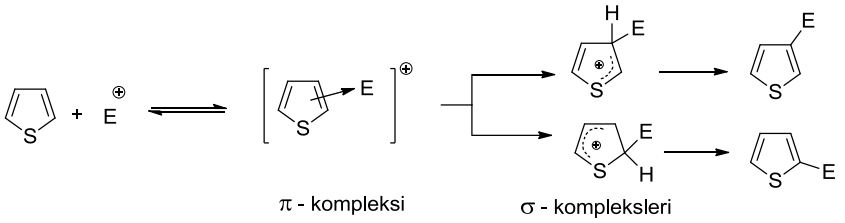
Şekil 2.13: Tiyofenin rezonans sınır yapıları

2.2.1 Tiyofenin genel reaksiyonları

Tiyofenler, elektrofilik yer değiştirme, metalasyon, katılma, halka açılma, oksidasyon gibi reaksiyonlar verebilirler. Yaygın olarak elektrofilik yer değiştirme reaksiyonlarını tercih ederler.

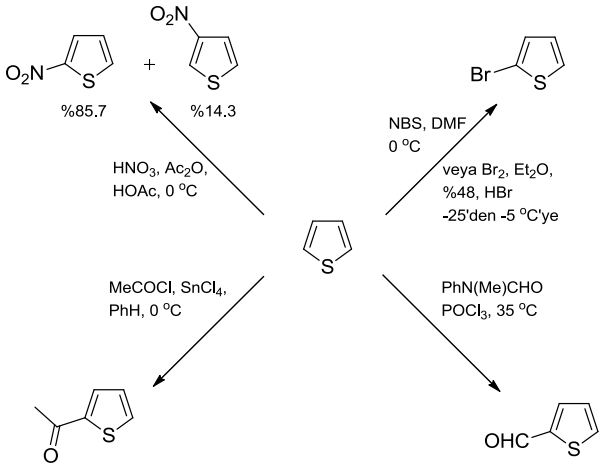
2.2.1.1 Elektrofilik yer değiştirme reaksiyonları

Tiyofen, furana göre daha yavaş benzene göre daha hızlı yer değiştirme reaksiyonları verir. Sübstitüsyon regio-selektif olarak 2 konumu veya 2,5 konumlarından gerçekleşir. Şekil 2.14'de elektrofilik yer değiştirme reaksiyonları için bir mekanizma örneği verilmiştir.



Şekil 2.14: Elektrofilik yer değiştirme reaksiyon mekanizması [50]

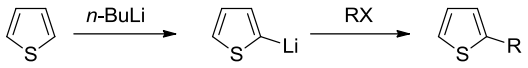
Tiyofen, susuz asetik asit ve asetik anhidrid içinde derişik nitrik asit varlığında 2 ve 3 pozisyonları nitrolanmış bir karışım verir. Tiyofen ayrıca bromlama reaksiyonu verir. Dietileter içindeki bromür çözeltisi ve %48'lik hidrobromik asit varlığında -25 ve -5°C arasında 2-bromotiyofen ürünü verir. Sıcaklık arttıkça bromlama 5 pozisyonundan da gerçekleşip 2,5-dibromotiyofen ürünü elde edilir [49]. Bromlama ayrıca DMF içinde NBS ile de gerçekleştirilir. Vilsmeier-Haack koşulları altında 2-formiltiyofen sentezlenir. Bunların dışında tiyofen, asetilklorür ve kalay(IV)klorür varlığında asetilleme reaksiyonu verir (Şekil 2.15).



Şekil 2.15: Tiyofenin bazı elektrofilik yer değiştirme reaksiyonları [49]

2.2.1.2 Metalasyon reaksiyonu

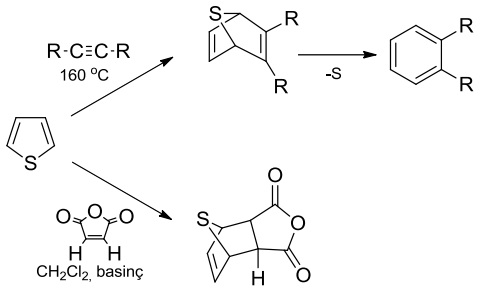
Tiyofen 2 pozisyonundan *n*-BuLi varlığında metalasyon reaksiyonu verir. 2-alkiltiyofenler metalasyon ürününden sentezlenir (Şekil 2.16).



Şekil 2.16: Tiyofenin metalasyonu ve alkillenmesi [50]

2.2.1.3 Katılma reaksiyonları

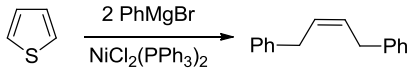
Paladyum katalizörü varlığında hidrojenleme reaksiyonları ile tiyofenden tetrahidratiyofen elde edilir. Katılma reaksiyonlarındaki aktivitelerinin az olması nedeni ile tiyofen, Diels-Alder reaksiyonlarını, ancak yüksek aktiviteye sahip reaktiflerle verebilir (Şekil 2.17). Örneğin halka-katılma reaksiyonu, arin ve alkin gibi reaktivitesi yüksek bileşikler ile gerçekleşebilir. Halka-katılma sonrası oluşan bileşikler 100 ºC sıcaklıkta kükürt eliminasyonu yapar ve benzen türevlerini oluşturur. Ayrıca yüksek basınç altında da [4+2] katılma gerçekleşir [50].



Şekil 2.17: [4+2] katılma reaksiyonları

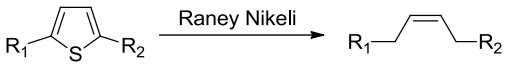
2.2.1.4 Halka açılma reaksiyonları

Tiyofenler özel reaktantlar varlığında halka açılma reaksiyonu verirler. Diklorobis(trifenilfosfan)nikel(II) ve fenilmagnezyum bromür varlığında Şekil 2.18'deki reaksiyon gerçekleşir.



Şekil 2.18: Nickel katalizörü ve Grignard reaktifi ile halka açılması [49]

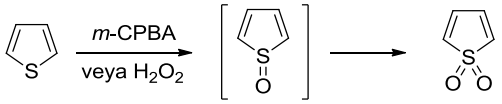
Halka açılma reaksiyonu ayrıca Raney Nikeli varlığında da gerçekleşir (Şekil 2.19).



Şekil 2.19: Raney Nikeli ile halka açılma reaksiyonu [49]

2.2.1.5 Oksidasyon reaksiyonu

Tiyofen, 3-kloroperbenzoikasit (*m*-CPBA) veya hidrojen peroksit varlığında oksitlenerek tiyofen-1-okstiti, reaksiyona devam edildikçe de tiyofen-1,1-dioksiti oluşturur (Şekil 2.20) [49].



Şekil 2.20: Tiyofenin oksitlenme reaksiyonu [49]

2.2.2 Politiyofenler

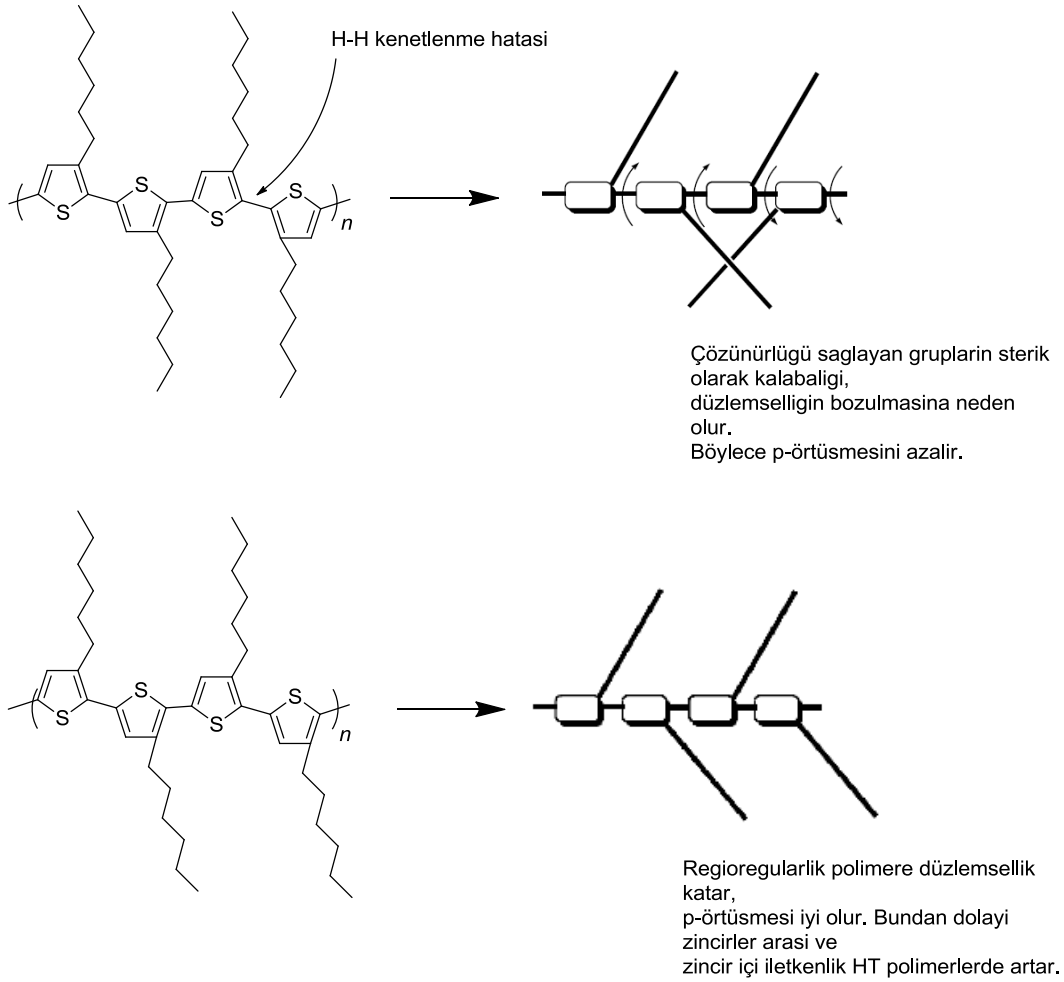
1977 yılında *MacDiarmid ve Shirakawa* tarafından sentezlenen yüksek iletkenliğe sahip olan poliastetilen, diğer π-konjuge sisteme sahip olan polimer sentezlerinin önünü açmıştır [51]. Politiyofen (pT) ilk olarak 1980'lerin başlarında kimyasal yolla sentezlenmiştir [52,53]. Sentezde, 2,5-dibromotiyofenin mono-Grignardının magnezyum metali muamele edilmesi ile metal katalizörlü polikondenzasyon polimerleşmesi yapılmıştır. Bu metot büyük olasılıkla 2 ve 5 pozisyonlarından kenetlenmiş politiyofen veriyor fakat çözünürlük problemi olduğundan dolayı yapı belirlenemiyor. İletken polimerlerin fiziksel özelliklerini belirlemek için düzgün bir yapı elde etmek önemlidir [54]. Polimerik yapıda düzen ve sıranın kontrol edilebilmesi elektronik ve fotonik özelliklerin iyileştirilmesini beraberinde getirir.

İlk yöntemin yanı sıra pT başka yollardan da elde edilir. Örneğin 2,5-diiyodotiyofenin metal katalizli polikondenzasyon polimerleşmesi [55], 2,5-dilityotiyofenin Wurtz kenetlemesi [56], elektrokimyasal polimerleşme gibi farklı yöntemler kullanılır. Wurtz kenetleme ve elektrokimyasal polimerleşme radikal kenetleme mekanizması ile çalışır ve tiyofenin 3 ve 4 pozisyonlarından da reaksiyon verme olasılığını arttırdığı için meydana gelen polimerin elektriksel performansı düşük olur. Fakat hangi metot kullanılırsa kullanılsın pT'ler kolay çözülmezler. Yine de pT'in, mükemmel termal kararlılığı (900 ºC'de %42 kütle kaybı), iyot ile doplandığı zaman iyi iletkenliği ($3.4 \times 10^{-4} - 1.0 \times 10^{-1}$ S/cm) vardır [57]. İşlenebilirliğinin zor olmasına rağmen, çevresel kararlılığı, termal kararlılığı ve iyi elektrik iletkenliğinden dolayı pT filmleri hala ilgi çekici durumdadır.

PT'deki çözünürlük problemi, aromatik halkanın güçlü π-stacking etkileşiminden kaynaklanıyor [58]. Bunu önlemek için ilk defa 1985 yılında *Elsenbaumer* tarafından nikel katalizli çapraz kenetleme (cross coupling) ile poli(3-alkiltiyofen) (P3AT) sentezleniyor. Çözünürlüğü olmayan polimer iskeletine bağlı esnek yan zincirlerin çözünürlüğü büyük ölçüde arttırdığı gözleniyor [58]. Bu polimer %50 – %80 arası regioregular şekilde sentezleniyor [59]. Bütil gibi kısa yan zincir kullanıldığında molekül ağırlığı 5000, polimer dağılım indeksi (PDI) 2 oluyor. Yine aynı zamanlarda *Yoshino ve arkadaşları* $FeCl_3$ ile oksidatif polimerizasyon yöntemi ile P3AT sentezliyorlar [60]. Bu yöntemle sentezlenen polimerin molekül ağırlığı 30000 ile 300000 arası değişirken PDI değeri 1.3'e kadar düşüyor. Bütilden büyük yan gruplara sahip P3AT filmlerinin oksidasyon sonrası elektrik iletkenliği 40 ± 5 S/cm'e kadar çıkabiliyor [61]. Polimerin regioregular oluşu iletkenliği etkileyen bir faktördür. Örneğin %80 regioregular poli(3-hexyltiyofen)'in iletkenliği 6 S/cm'dir.

2 ve 4 pozisyonlarındaki bağlantıyı azaltan veya ortadan kaldıran bütün bu yöntemlere rağmen, bitişik tiyofen halkaları arasındaki head-to-tail (HT) kenetlenmenin regiokimyasal kontrolü sağlanamamıştır. Çünkü 3-alkiltiyofen asimetrik bir moleküldür. 2 ve 5 pozisyonlarından kenetlenme reaksiyonu veren iki 3-alkiltiyofen halkasının kenetlenme sırasında 3 farklı yönelimi olabilir. Şu durumlar ortaya çıkabilir: 2,5′ HT kenetlenmesi, 5,5′ tail-to-tail (TT) kenetlenmesi ve 2,2′ head-to-head (HH) [57]. Halka sayısı arttıkça bu yönelimler daha da kompleks hale gelecekler. Regiokimyasal kontrolü olmadan sentezlenen polimer farklı türlerde kenetleme ürünleri içerecektir. Yapısal olarak irregular olan bu polimerler regioirreular veya non-

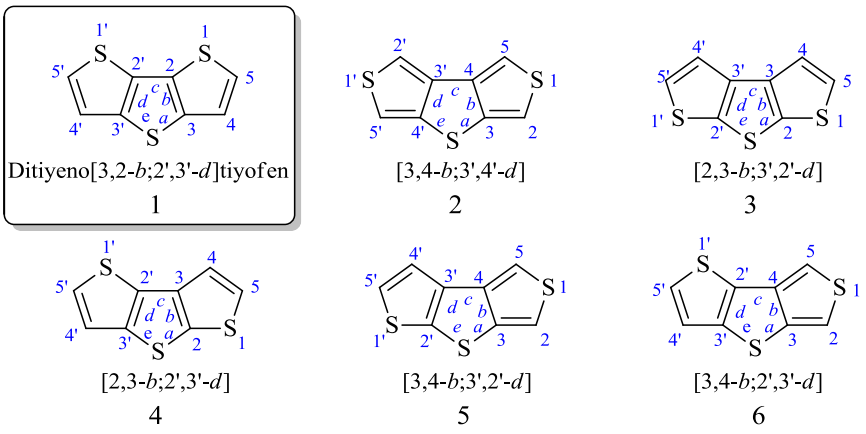
HT olarak adlandırılırlar. İrregular P3AT′ler içinde en istenmeyen tür HH kenetlenmelerdir. Çünkü bu polimerlerde halkaların arasındaki açı sterik yapılardan dolayı bozulur ve π-konjugasyonda azalma olur. Halkalar arası açının büyümesi band-gapin artmasına bundan dolayı da elektrik iletkenliğinin azalmasına ve istenmeyen başka özelliklerin ortaya çıkmasına sebep olur. Regiokimyasal kontrol sadece HT kenetleme ile yapılabilir. Bu regiregularlık düzlemsel bir polimer omurgası sağlar. Bu da zincirler arası ve zincir içinde iletken yolların artmasını sağlar ve yüksek iletkenliğe sahip polimerler elde edilir (Şekil 2.21) [57].



Şekil 2.21: Regioirregular ve regioregular poli(3-hekziltiyofen) yapıları [57]

2.3 Ditiyenotiyofen

Ditiyenotiyofenler (DTT) kaynaşmış üç tiyofen halkasına sahiptir. Dışta kalan tiyofen halkalarındaki kükürt atomlarının konumlarına göre DTT'nin 6 farklı izomeri vardır (Şekil 2.22) [12].

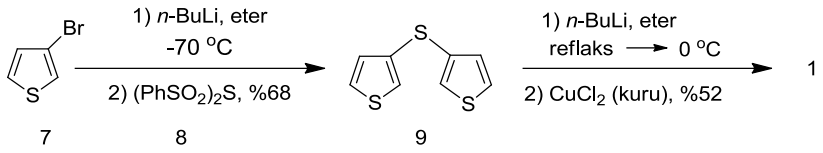


Şekil 2.22: DTT izomerleri [12]

DTT'ler, kükürt bakımından zengin moleküller oldukları için elektron yoğunlukları fazladır. Bu da onları iyi bir elektron donör yapar. DTT'lerin bu donör karakteri, çeşitli elektronik ve optik uygulamalarda kullanım alanı sağlar. Bu kullanım alanlarına örnek olarak elektoluminesans, iki-foton absorpsiyon, uyarılmış floresans, fotokromizm, lineer olmayan kromoforlar, yüksek akışkanlı açık kapama oranına sahip transistörler, iletken polimerler ve yük-transfer kompleksleri verilebilir [12]. Ayrıca ortadaki halkaya ait kükürdün kolayca oksitlenmesi ile floresans yapabilen bir molekül elde ediliyor. Bu da, DTT'yi biyolojik uygulamalardaki işaretleme tekniğine uygun bir aday yapıyor [12].

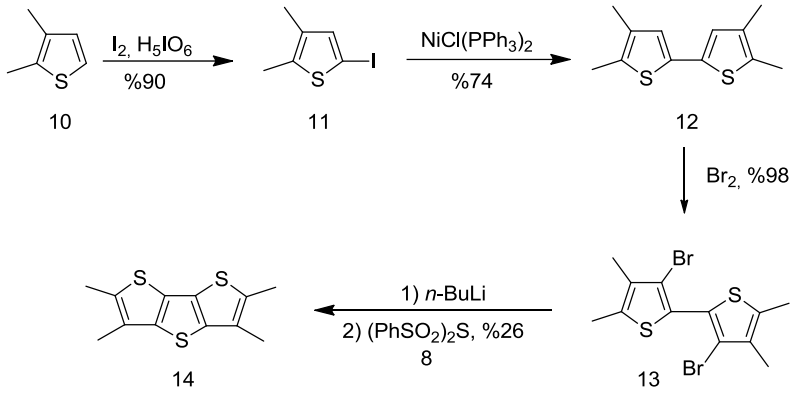
2.3.1 Ditiyeno[3,2-*b*;3′,2′-*d*]tiyofen (1) için çeşitli sentez yöntemleri

1971 yılında *Jong ve Jansen* tarafından ilk defa bir spektroskopik veri ile ditiyeno[3,2-b;3′,2′-d]tiyofen **1**'in sentezi yayınlanmıştır [62,63]. Sentez 3-bromotiyofenin *n*-BuLi ile -70 ºC'de lityumlanması ile başlar. Ardından bis(fenilsulfonil)sülfidin ilavesi ile 3,3′-ditiyenilsülfit **9** elde edilir ve bu bileşik *n*-BuLi ile tekrardan dilityumlanır. $CuCl_2$ ile oksidatif halka kapama gerçekleşip **1** elde edilir (Şekil 2.23).



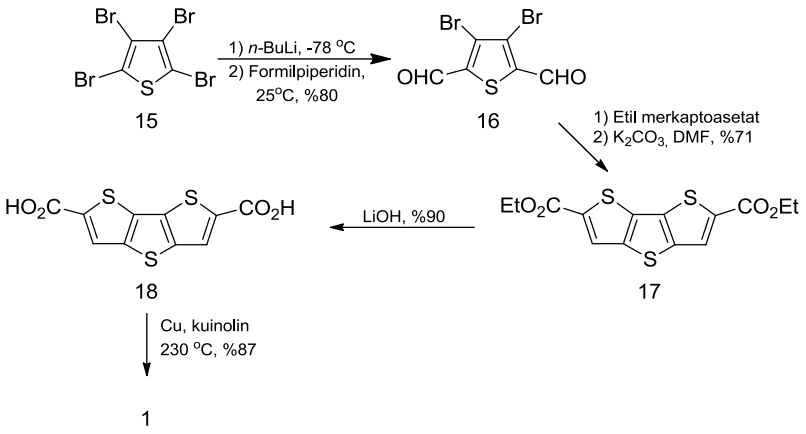
Şekil 2.23: Ditiyeno[3,2-*b*;3′,2′-*d*]tiyofen (1)'in sentez yöntemi [62,63]

1995 yılında *Helberg ve Remonen* tarafından tetrametillenmiş DTT halkası sentezlenmiştir [64]. 2,3-dimetiltiyofenin iyotlanması ile başlayan sentez 4 basamaktan oluşuyor. Oluşan monoiyot dimetiltiyofen'den nikel katalizörü varlığında dimer sentezlenir. Bromür çözeltisi ile reaksiyona girip bromlanan ürün *n*-BuLi ile reaksiyona girerek dilityumlanır. Ardından bis(fenilsulfonil)sulfid kullanılarak ortadaki halkanın kükürtlenmesi sağlanır. Son reaksiyonda %26 verimle tetrametil-DTT **14** sentezlenmiş olur (Şekil 2.24).



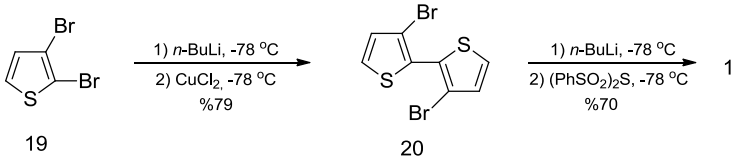
Şekil 2.24: Tetrametil-DTT'nin sentez yöntemi [64]

2002 yılında DTT **1**'in sentez yönteminde iki farklı gelişme oldu. İlki *Frey ve Bond* tarafından yayınlandı [65]. Sentez tetrabromotiyofenin *n*-BuLi ile dilityumlanması ile başlar. Ardından 1-formilpiperin ile reaksiyona sokulur ve 3,4-dibromo-2,5-diformiltiyofen oluşur. Etil merkaptoasetat ile reaksiyona girip diester oluşturur. Ardından LiOH ile diester dikarboksilik asite indirgenir ve oluşan karboksilik asit türevi bakır ve kuinolin ile reaksiyona girerek **1** elde edilir (Şekil 2.25).



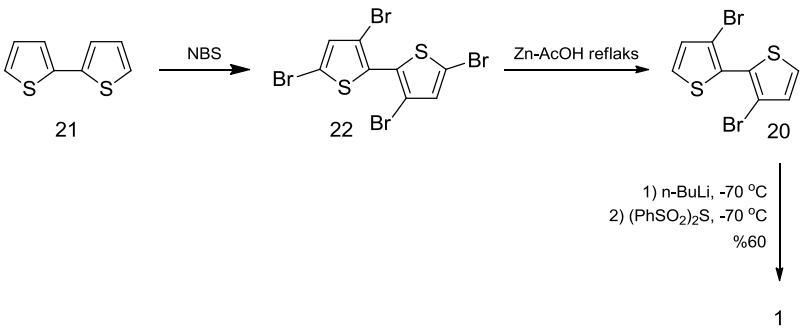
Şekil 2.25: Ditiyeno[3,2-*b*;3′,2′-*d*]tiyofen (1)'in sentez yöntemi [65]

2002 yılındaki ikinci gelişme ise *Allared ve Hellberg* tarafından yapıldı [66]. 2,3-dibromotiyofenin lityumlanması ile başlayan reaksiyon $CuCl_2$ ile oksidatif coupling reaksiyonu veriyor. Oluşan ürün 3,3′-dibromo-2,2′-bitiyofen DTT **1**'e iki basamakta dönüşüyor. Önce lityumlanıyor ardından ortama kükürt kaynağı olarak bis(fenilsülfonil)sülfit **8** ilave ediliyor (Şekil 2.26).



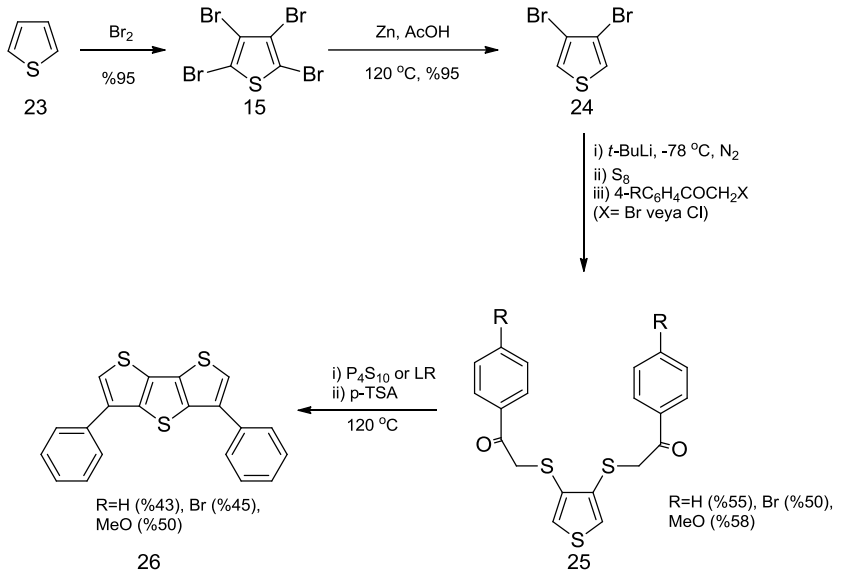
Şekil 2.26: Ditiyeno[3,2-*b*;3′,2′-*d*]tiyofen (1)'in sentez yöntemi [66]

2003 yılında ise Ditiyeno[3,2-*b*;3′,2′-*d*]tiyofen (**1**) için daha önce bahsedilenlerden çok farklı olmayan bir sentez yöntemi *Leriche ve Raimundo* tarafından yayınlandı [67]. Bitiyofenin NBS ile bromlanmasının ardından 3 ve 3′ konumlarındaki bromlar asetik asit içinde çinko ile reflaks edilerek koparılıyor. Bir sonraki basamakta -78°C'de *n*-BuLi ile bileşik dilityumlanıyor ve ortama bis(fenilsülfonil)sülfit **8** ilavesi ile halka kapatılıp **1** elde ediliyor (Şekil 2.27).



Şekil 2.27: Ditiyeno[3,2-*b*;3′,2′-*d*]tiyofen (**1**)'in sentez yöntemi [67]

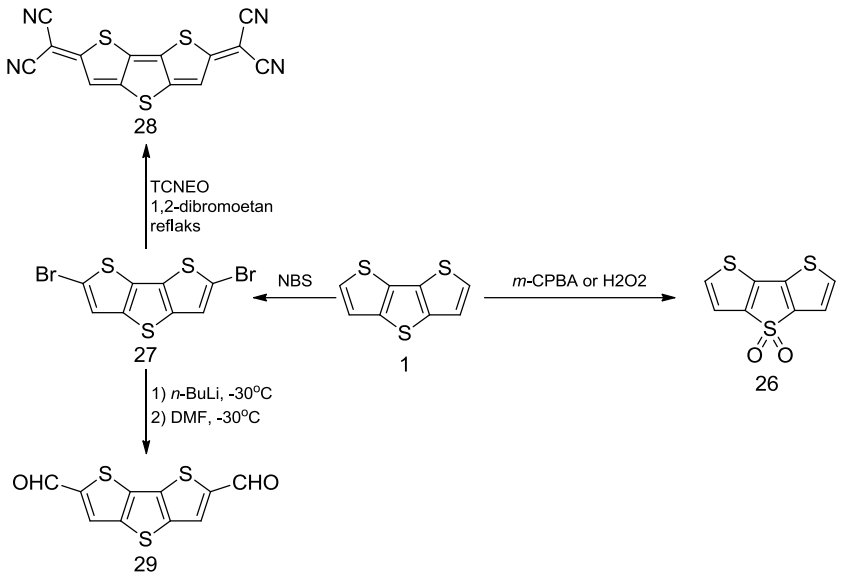
2004 yılında ise yeni bir yöntem geliştiren *Ertaş ve Öztürk*, DTT **1**'in 3 ve 5 konumlarını işlevli hale getirebildiklerini ve tek basamakta iki halkayı birden kapatabildiklerini yayınladılar [11]. Bu yöntem, 3 ve 4 pozisyonlarında α-diketon bulunan tiyofenin P_4S_{10} veya Lawesson reaktifi (LR) ile reaksiyona girip iki halka kapanmasına dayandırılıyor (Şekil 2.28). 'Deneysel Kısım - Donörlerin Sentezi' başlığı altında reaksiyonlar açık bir şekilde anlatılmıştır.



Şekil 2.28: P_4S_{10} veya LR kullanarak DTT türevi sentezi [11]

2.3.2 Ditiyeno[3,2-*b*;3′,2′-*d*]tiyofen (1)'in verdiği reaksiyonlar

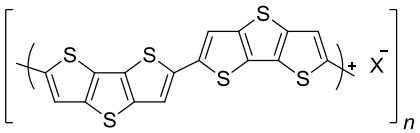
DTT'lerin 3 kükürt atomuna sahip olmaları onları elektronca zengin yapar bundan dolayı elektrofilik reaksiyonlara yatkınlıkları vardır (Şekil 2.29) [68]. Ortadaki halkaya ait kükürdün oksitlenmesi **26** moleküle floresans özellik katıyor [62,63]. DTT NBS ile bromlanarak 2,6-dibromo-DTT elde edilir [12]. 2,6-Dibromo-DTT çeşitli reaktantlarla reaksiyonlar vererek **28** ve **29**'da olduğu gibi farklı fonksiyonel gruplara sahip olabilir ayrıca Stille veya Suzuki gibi kenetleme reaksiyonu verebilir.



Şekil 2.29: DTT türevlerinin sentezi [12]

2.3.3 Poliditiyenotiyofenler

DTT **1,** tiyofene benzeyen doğal yapısı sayesinde elektrokimyasal olarak polimerleşebilir. 1985 yılında *Mastragostino ve arkadaşları* DTT 1'in ilk elektrokimyasal polimerleşmesini yayınladı [69,70]. Bu polimer $(ClO_4)^-$ ve PF_6 ile doplandığında katot aktif materyal **30** oluyor (Şekil 2.30). Doplanmış poliditiyenotiyofen (pDTT) **1** batarya teknolojisi için bazı önemli özelliklere sahip oluyor. Diğer yandan kendi kendine hızla deşarj olması gibi bir dezavantajı vardır. Fakat bunun sebebi pDTT'nin degredasyonu değildir çünkü yeniden şarj edilip ilk voltajına ve siklik (cyclic) kapasitesine sahip olabilir [71]. Buna sebep olan ise polimerin sürekli doplanmamış haline geri dönmesidir.



30

X= ClO_4^-, PF_6^-, $CF_3SO_3^-$, Br^-

Şekil 2.30: Elektrokimyasal polimerleştirilmiş DTT [69,70]

DTT **1**, tiyofen ve pDTT ile karşılaştırıldığında daha düşük ve tersinmez bir oksidasyon potansiyele sahip olduğunu gösteren çalışmalar vardır [72-75]. Bu çalışmalar ayrıca politiyenotiyofen (pTT) polimer elektrodun, katot-aktif materyal olarak kullanımının pDTT ile karşılaştırıldığında rakip bir materyal olmadığını göstermiştir. Çünkü pTT'lerin doplanmış halden doplanmamış hale geçiş için kinetik

olarak hızlı ve yüksek özgül kapasiteye sahip olması gerekir. Politiyofen (pT) ve pTT, p-doplanmış tiyofen tabanlı polimerlerdeki genel problemler ve kendi kendilerine deşarj olmaları açısından benzer özellik gösterirler.

PDTT'nin kırmızı nötral durumu (absorpsiyon katsayısı 480 nm de $\approx 3.5 \times 10^4$ cm^{-1}) ve mavi-siyah yükseltgenme durumu arasındaki renklerde yüksek kontrast ile tersinir elektrokromik davranış gösterdiğini kanıtlamıştır [74,76]. "Switching time", bir saniyenin altındadır. Tekrarlanan "switching" ve 11000 kere test edilmiş "cyclic" pike kadar çıkabilen optik bellek özellikleriyle uygun stabilitesi, elektrokromik materyal olarak ümit vaat ettiğini gösteriyor.

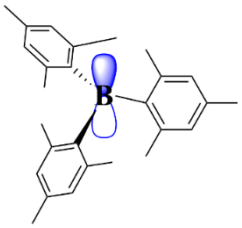
Ek olarak *Fujitsuka ve Sato*, dinitrobenzen veya CCl_4 gibi elektron akseptör varlığında, DTT **1**'in fotokimyasal polimerleşme [77] ve foto-uyarılmış elektron-transfer reaksiyonlarını lazer flaş fotolizinde [78] kullanılabileceğini yayınlamışlar.

Son olarak 2002 yılında fotovoltaik uygulamalar için DTT ve DTT-*S,S*-dioksitin tiyofen ile kopolimerleri sentezlemiştir ve polimerler buckminsterfloren C_{60} ve TiO_2 hazırlanmıştır [79].

2.4 Bor

P_z orbitali boş olan üç-koordineli-borun doğası gereği elektron eksikliği vardır ve bu yüzden güçlü π-elektron akseptörüdür. Üç-koordineli-bor, komşusunda π-sisteme sahip organik bir molekül varsa ve konjuge durumdaysa, iyi bir delokalizasyon meydana gelir [80]. Diğer güçlü π-akseptörlerin aksine, borun karbondan daha düşük elektronegativitesi olması onun ayrıca δ-donör işlevi yapmasına da olanak sağlıyor [81]. Su gibi bir nükleofilin borun boş p_z orbitaline atağı ile bağ yarılması veya 4-koordineli-bor türlerine geçiş söz konusu olabilir ki bu durumda borun hali hazırda konjuge olduğu π-sistemlerle daha fazla etkileşmesini engeller [80]. Diğer birçok düşük koordineli sistemlerde olduğu gibi, üç-koordineli bor içeren yapıların sentezinde, nükleofilik ataklara karşı sterik engel oluşturmak için hacimli gruplar sübstitüye edilerek bora kinetik kararlılık vermek mümkündür. Bu hacimli gruplara örnek olarak mesitil (2,4,6-trimetilfenil), floromesitil (2,4,6-tris(triflorometil)phenil) veya tripil (2,4,6-triisopropilfenil) grupları verilebilir [80]. Bu gruplar, aril ligandların orto pozisyonlarından bağlı borun boş p_z orbitali etrafında kafese benzeyen ve pervane gibi dönen sterik bir kalabalık oluştururlar. Bu şekilde boru nükleofilik ataklardan ve

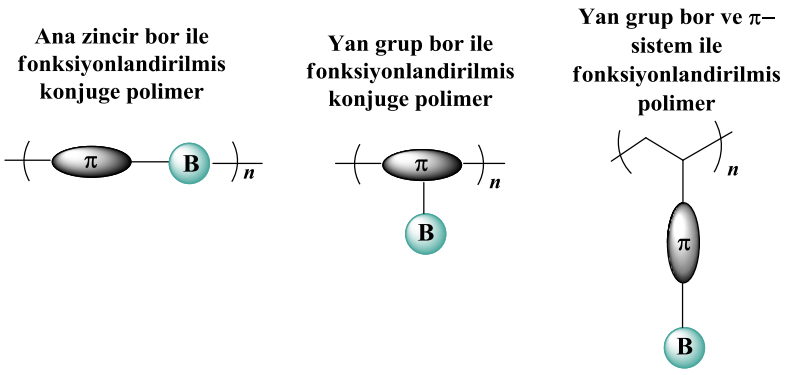
oksijen gibi oksitleyici moleküllere karşı korurlar. Şekil 2.31'de reaktif olmayan 3-koordineli-bor molekülü olan trimesitilbor verilmiştir.



Şekil 2.31: Trimesitilbor bileşiği [80]

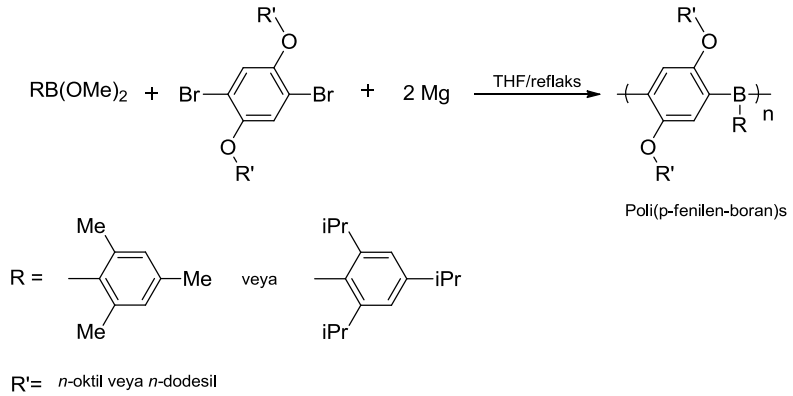
2.4.1 Mesitildimetoksiboran içeren polimerler

Poimerlerin bor ile fonksiyonlandırılmaları bir kaç şekilde olmaktadır. Fonksiyonlandırmalara örnek olarak konjuge polimer zinciri içine bor atomunun yerleştirilmesi, konjuge polimere yan grup olarak borun yerleştirilmesi, başka bir örnek olaraktan poliolefin zincirine yan grup olarak π-konjuge sistem ve bor yerleştirilmesi verilebilir (Şekil 2.32) [82]. Konjuge polimer zincirine borun yerleştirilmesi organik elektronik ve optoelektronik uygulamalarda daha çok kullanılan bir yöntemdir.



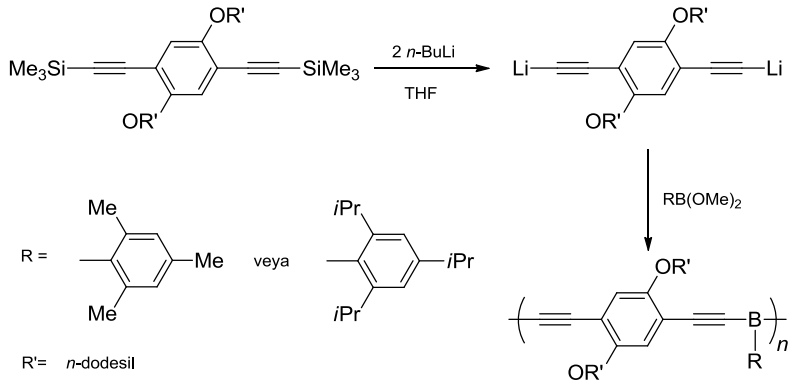
Şekil 2.32: 3-koordineli-borun polimere bağlanma şekilleri [82]

Konjuge ana zincirde polimerlerin bor ile fonksiyonlandırılmasında ilk çalışmalar *Chujo ve grubu* tarafından yapılmıştır (Şekil 2.33) ve ilk π-konjuge vinil, alkinil ve arilboran polimerler 1998 yılında yayınlanmıştır [83-86]. Hidroborasyon, haloborasyon ve fenilborasyon polimerleştirme teknikleri kullanılarak üçlü koordine olmuş bor konjuge polimer zincirine konmuştur.

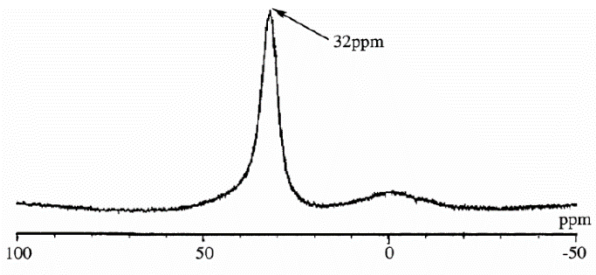


Şekil 2.33: Chujo ve grubunun 1998'de geliştirdikleri sentez yöntemi [83]

Hidroborasyon yönteminin yanı sıra; Grignard [83], organolityum [87] (Şekil 2.34 ve 2.35) ve organotin [88] bileşikleri ile organometalik kondenzasyon reaksiyonları yapılarak konjuge organoboran polimerleri hazırlanması ilgi çeken yöntemlerdir. Bu yöntemler özellikle hidroborasyon tekniğinin kullanılamadığı yerlerde son derece önem taşımaktadır.



Şekil 2.34: Chujo ve grubunun 2000'de geliştirdikleri organolityum tabanlı organoboran polimeri [87]



Şekil 2.35: Chujo ve grubunun 2000'de geliştirdikleri organolityum tabanlı organoboran polimerinin ^{11}Bor NMR'ı [87]

Son zamanlarda geçiş metal katalizörlü kenetlenme yöntemi ile konjuge organoboran polimerlerin elde edilmesi ayrıca geliştirilmiş bulunmaktadır [10,89,90]. Bu yöntem özellikle dört-koordineli-bor monomerinin halkalı sistemler içinde bulunduğu durumlarda çok kullanışlı olduğu bilinmektedir [91]. Oligotiyofenlerin elektropolimerizasyonla polimerleştirilmeleri [92], gerilimli bor köprüsü içeren ferrosenofanların halka açılma polimerizasyonu [93] ve devamında geliştirilen ditopik arilboranların (HXB)-Ar-(BXH) (X = H, Br; Ar = arilen) kondenzasyonu ile polimerlerin (-Ar-B(X)-)$_n$ oluşturulması [94] özellikle spesifik polimerizasyonlarda kullanılan yöntemlerdir.

Özellikle çeşitli sentez yöntemlerinin geliştirilmesi ve bu yöntemlerle kararlı polimerlerin elde edilebilmesi ile elektronik ve optoelektronik özelliklerinin incelenebilmesi mümkün olmuştur. Konjuge zincirde bor içeren polimerler, diğer organik materyallerle kıyaslandığında yeni olmalarına rağmen materyal kimyasında son derece önemli ve ilgi çekici elektronik ve optoelektronik (OLED, FET, fotovoltaik vs) özellikler göstermektedirler [80]. Bunun nedeni olarak, konjuge polimer zincirindeki dolu p_x orbitali ile elektron eksikliği olan bor sayesinde, polimer konjugasyonun genişlemiş olması görülmektedir.

3. DENEYSEL KISIM

3.1 Genel Saflaştırma ve Ön Analiz Teknikleri

Bu bölümde kullanılan saflaştırma yöntemlerinden ve ön analiz tekniklerinden bahsedilecektir.

3.1.1 Kromatografik yöntemler

Az miktarda ele geçen kimyasal ve fiziksel özellikleri birbirine yakın olan maddelerin fraksiyonlu damıtma, fraksiyonlu kristallendirme, seçici ekstraksiyon gibi yöntemlerle bileşenlerine ayrılıp saflaştırılması genellikle mümkün olmaz [95]. Bu durumlarda kromatografik yöntemlere başvurulur.

Maddeler karışımının bir hareketli faz yardımıyla bir sabit faz üzerinden geçirilerek bileşenlerine ayırma işlemine kromatografi denir. Kromatografik ayrım karışımı oluşturan bileşiklerden her birinin sabit fazda tutunma ve hareketli faz ile sürüklenme eğilimlerinin birbirinden farklı olması ilkesine dayanır [95]. Böylece farklı hızda ilerleyen bileşenler birbirinden ayrılır.

Kromatografik ayrım:

- Bir örneğin kaç bileşikten oluştuğunu bulmak;
- Bu bileşiklerin her birinin ne olduğunu ve bu karışımda hangi oranda bulunduğunu saptamak;
- Herhangi bir bileşiğin örnek içinde olup olmadığını saptamak;
- Reaksiyon takibinde başlangıç materyalinin sonlanıp sonlanmadığını anlamak;
- Maddeler karışımının her bir bileşiğini saf bir şekilde ayırmak için kullanılır [95].

Sentezlenen maddelerin kromatografik saflaştırılma yöntemi ‘Kolon Kromatografisi’ başlığı altında, kromatografik ön analiz metodu ise ‘İnce Tabaka Kromatografisi’ başlığı altında verilecektir.

3.1.1.1 Kolon kromatografisi

Kolon kromatografisi fiziksel olarak ayırma ve saflaştırma yöntemidir. Bu yöntem ile ana ürün yan ürünlerden ayrılarak saflaştırılır. Kolon kromatografisi adsorpsiyon ilkesine uyar. Sentezlenen materyallerin hızlı bir şekilde ayrılıp saflaştırılması için vakum kolon uygulaması yapılmıştır. Adsorban olarak Silica Gel 60 kullanılmıştır. Saflaştırılacak karışım adsorbana emdirilerek kolona yukarıdan verilmiştir. Çözücü sistemi önceden ince tabaka kromatografisinde belirlenmiş ona göre sabit veya gradient elüsyonlar kolondan geçirilerek fraksiyonlar toplanmıştır.

3.1.1.2 İnce tabaka kromatografisi (İTK)

Laboratuarda en çok başvurulan kromatografi tekniğidir. İnce tabaka kromatografisinde (İTK) dağılım ilkesinin yanı sıra kolon kromatografide olduğu gibi adsorpsiyon ilkesi de işler. Bu teknikte sabit faz alüminyum plaka üzerine kaplanmıştır. Piyasada satılan 250 μm kalınlığındaki organik floresan indikatör (F_{254}) materyal içeren tabakalar kullanılır. Sabit faz genellikle Silica Gel'dir. İTK, reaksiyon takibi yapmak, kolon kromatografi için elüsyon sistemini belirlemek, kolon fraksiyonlarının ön analizini yapmak için kullanılmıştır.

3.1.2 Nemden uzaklaştırma ve kurutma teknikleri

Kullanılacak solventlerin su içermemesi için bir kaç kurutma teknik uygulanmıştır. *n*-BuLi, *t*-BuLi gibi çok reaktif olan materyallerin kullanıldığı reaksiyonlarda -78 ºC gibi düşük sıcaklıklara inilmesi gerekir. Dietileter ve tetrahidrofuran (THF) solventleri donma noktalarının düşük olması sebebi ile bu tür reaksiyonlarda çözücü olarak kullanılırlar. HPLC seviyesindeki saflıklarına rağmen neme karşı çok duyarlı olan bu reaksiyonlar için Na metali ve benzofenon (belirteç) üzerinden destillenerek kullanılırlar.

Toluen, asetonitril, CH_2Cl_2 (DCM) gibi reaksiyonlarda veya hassas ölçümlerde kullanılacak solventler CaH_2 üzerinden destillenerek veya bekletilerek nemlerinden uzaklaştırılmış olurlar. Kolon kromatografi ve ekstraksiyon yöntemlerinde kullanılan *n*-hekzan, DCM, etilasetat gibi solventler Stille destilasyonu ile destillendikten sonra Na_2SO_4 ile kurutulurlar.

Reaksiyon sonucunda elde edilen karışım ekstraksiyon yöntemi kullanılarak organik ve inorganik fazlarına ayrılır. Burada organik faz bir sonraki işleme geçmeden önce

Na_2SO_4 ile kurutulur. Bunların dışında katılar, vakum etüvünde 40 ºC bekletilerek kurutulurlar. Reaksiyonda veya hassas ölçümlerde kullanılacak azot gazı ise sırası ile $CaCl_2$ ve Cobalt(II)-chlorid ($CoCl_2$) içeren mavi gel nem tutucu absorbandan geçirilerek neminden uzaklaştırılır.

3.2 Kullanılan Cihazlar

Karakterizasyon ve yapı tayinleri için ^{1}H, ^{13}C, ^{11}Bor-NMR spektroskopisi, kütle spektroskopisi, UV-VIS ve FL spektrofotometresi, Döngülü (Cyclic) Voltametri (CV), termogravimetrik analiz (TGA) yöntemi kullanılmıştır.

Cihaz modelleri:

- ^{1}H-NMR: 600 MHz Varian NMR Spektrometresi ve Agilant VNMRS 500 MHz;
- ^{13}C-NMR: 150 MHz Varian NMR Spektrometresi ve Agilant VNMRS 125 MHz:
- ^{11}Bor-NMR: 600 MHz Varian NMR Spektrometresi ve Agilant VNMRS 500 MHz;
- Kütle Spektroskopisi: APCI Corona Kütle Spektrometresi;
- UV-VIS Spektrofotometresi: HITACHI U-0080D;
- FL Spektrofotometresi: HITACHI f-4500;
- Döngülü Voltametre: CH Instruments, Electrochemical Analyzer;
- TGA: Perkin Elmer Pyris 1 Termogravimetrik Analiz (TGA).

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

-78 ºC'ye inmek için Immersion Cooler Thermo / Haake EK 90 kriostatı kullanılmıştır.

Mikro destilasyon için Buchi Glass Oven B-585 cihazı kullanılmıştır.

3.3 Kullanılan Kimyasallar

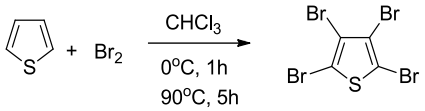
Reaksiyonlar, saflaştırma ve karakterizasyon basamaklarında kullanılan başlangıç maddeleri, tuzlar, elektrolitler ve solventler Acros, Aldrich ve Merck firmalarından temin edilmiştir Başlangıç maddeleri, tuzlar ve elektrolitler ekstra saflaştırma yapılmadan kullanılmadan.

3.4 Deney Prosedürü

Bu bölümde deney prosedürleri üç farklı başlık altında verilmiştir. π-elektron yoğunluğu fazla olan tiyofen türevi materyallerin sentezi 'Donörlerin Sentezi' kısmında, π-elektron yoğunluğu az olan bor türevi materyal ise 'Akseptörün Sentezi' başlığı altında verilmiştir. Sentezlenen donörlerin ve akseptörün polimerleştirilmesi ise 'Donör-Akseptör Polimerlerinin Sentezi' bölümünde verilmiştir.

3.4.1 Donörlerin sentezi

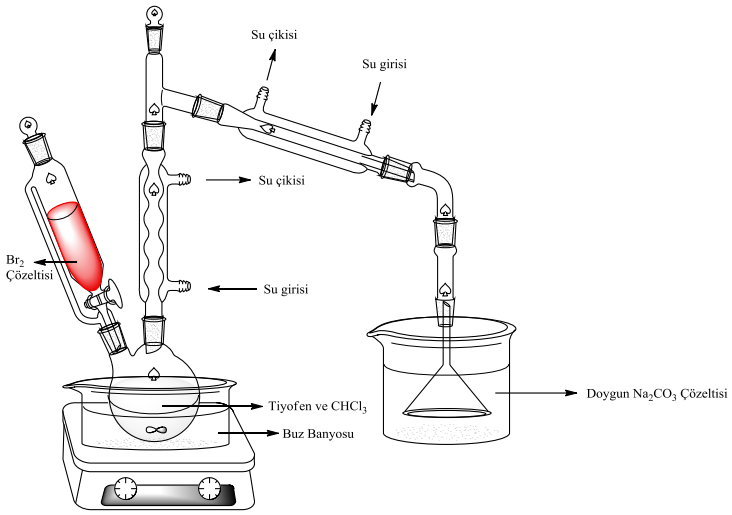
3.4.1.1 Tetrabromotiyofen sentezi



Şekil 3.1: Tetrabromotiyofen sentezi

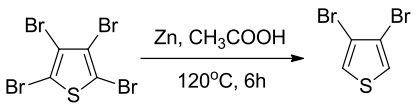
Şekil 3.1'de tetrabromotiyofen reaksiyon denklemi gösterilmiştir. Reaksiyon sistemi Şekil 3.2'deki gibi kurulur. İki boyunlu 250 mL'lik reaksiyon balonuna 20 g (240 mol) tiyofen alınır ve 70 mL $CHCl_3$ üzerine ilave edilir. 150 mL'lik damlatma hunisine 60 mL Br_2 (1.02 mol) çözeltisi ve 40 mL $CHCl_3$ alınır. Balon buz banyosuna oturtulur ve ısısal dengeye gelmesi beklenir. Isısal dengenin sağlanmasının ardından 0 ºC'de 1 saat boyunca içerik balona damlatılır. Bu sırada açığa çıkan HBr gazı, doygun Na_2CO_3 tuzağının içine gönderilir. Damlatma işleminin bitmesinin ardından buz banyosu alınıp yerine yağ banyosu yerleştirilir. Reaksiyon 5 saat boyunca 65 ºC'de geri soğutucu altında ısıtılır. 5 saat karıştıktan sonra reaksiyon içeriğine metanol dökülerek beyaz kristallerin çökmesi sağlanır. Beyaz kristalleri içeren karışım, su trompu ile süzülür ve uygulanan vakum ile fazla brom reaksiyon karışımdan uzaklaştırılır. Soğuk metanol ile yıkama ve kristallendirme yapılır. Saf ürün beyaz kristal yapıdadır. **Verim:** %75

- **C_4Br_4S**, **M_w:** 399.72 g/mol, **E.N.:** 116-118 ºC
- **^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ** (ppm) 116.94, 110.28.



Şekil 3.2: Tetrabromotiyofen reaksiyon düzeneği

3.4.1.2 3,4-Dibromotiyofen sentezi



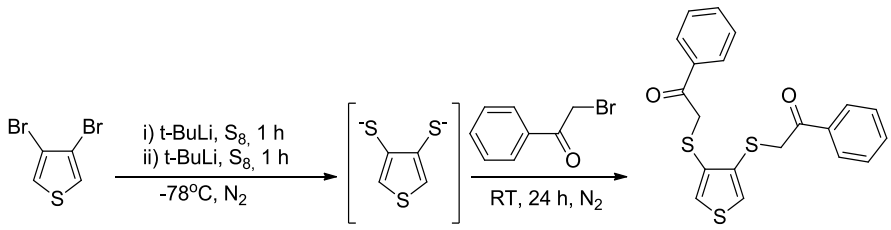
Şekil 3.3: 3,4-Dibromotiyofen sentezi

Şekil 3.3'de 3,4-dibromotiyofen reaksiyon denklemi verilmiştir. 7 g (17.5 mmol) tetrabromotiyofen, 392 mg (60.0 mmol) çinko metali tozu ve 14 mL asetik asit iki boyunlu balona konulur. 120 ºC'de 6 saat karıştırılır. Sistem 40 ° C'nin altına soğutulduktan sonra içerisine 50 mL DCM ilave edilir ve 45 ºC'de 30 dakika reflaks edilir. Balon içeriği oda sıcaklığına soğuduktan sonra bir kristalizuara alınır. Üzerine doygun Na_2CO_3 çözeltisi ilave edilir. Gaz çıkışı sonlanana kadar nötürleştirme işlemine devam edilir. Nötürleşme bittikten sonra kristalizuar içeriği ekstraksiyon balonuna alınır ve DCM/Su ile ekstrakte edilir. DCM fazı Na_2SO_4 ile kurutulur ve DCM dönel buharlaştırıcıda uçurulur. Elde edilen viskoz sıvıya hekzan çözücü sistemi ile kolon kromatografi yapılır. Çözücü dönel buharlaştırıcıda uçurulur. Vakum uygulanarak kurutulur. Saf ürün şeffaf viskoz bir sıvıdır. Ürün zaman ile bozunduğu için karanlıkta, azot gazı altında ve serin yerde saklanmalıdır. **Verim:** %70

- **$C_4H_2Br_2S$, M_w:** 241.93 g/mol, **E.N.:** 4-5 ºC
- **^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ** (ppm) 7.37 (s, 2H).
- **^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ** (ppm) 123.77 (2C), 113.96 (2C).

3.4.1.3 1,8-Diketon tiyofen sentezi

(4,5-bis(benzoylmethylthio)thiophene)



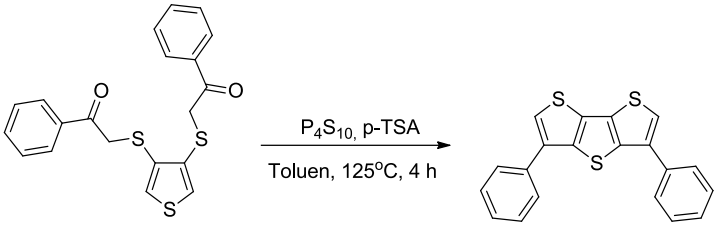
Şekil 3.4: 1,8-Diketon tiyofen sentezi

2.18 g (1 mL, 9.00 mmol) 3,4-dibromotiyofen 3 boyunlu 250 mL'lik bir balona alınır. 100 mL kuru dietileter azot gazı altında balona septumdan ilave edilir. Kullanılan bütün cam malzemelerin kuru olmasına dikkat edilmelidir. Balon -78 º C'deki aseton banyosuna oturtulur ve ısısal dengeye gelmesi beklenir. Isısal denge sağlandıktan sonra N_2 altında şartlanmış 10 mL'lik bir şırınga ile 5.3 mL (9.00 mmol) *t*-BuLi ilavesi yapılır. 30 dakika karıştıktan sonra içine 320 mg (1.00 mmol) elementel kükürt (S_8) ilavesi yapılır. Tekrar 30 dakika kadar beklenir ve ardından ikinci 5.3 mL (9.00 mmol) *t*-BuLi ilavesi yapılır. 30 dakika sonunda ikinci 320 mg (1.00 mmol) S_8 ilavesi yapılır. 30 dakika daha -78 º C'de karıştıktan sonra reaksiyonun yavaşça 0 º C'ye gelmesi sağlanır. İçine 3.94 g (19.8 mmol) 2-bromoasetofenon ilavesi yapılmasının ardından 24 saat oda sıcaklığında N_2 gazı altında karışmaya bırakılır. Ertesi gün balon içeriğinden dietileter uzaklaştırıldıktan sonra DCM/Su ile esktrakte edilir. DCM fazı Na_2SO_4 ile kurutulur. Dönel buharlaştırıcıda DCM uçurulur. Hacimce beşe bir *n*-hekzan DCM çözücü sisteminde kolon kromatografi uygulanır. Toplanan saf maddenin çözücüsü dönel buharlaştırıcıda uçurulur. Vakum etüvünde 40 ºC kurutulur. Saf ürün beyaz katı yapıdadır. **Verim:** %55

- **$C_{20}H_{16}O_2S_3$, m/z** = 384 (M^++1), **E.N.:** 133.3-135 ºC
- **^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ** (ppm) 7.91 (dd, *J*=8.4 ve 1.2 Hz, 4H), 7.60–7.56 (m, 2H), 7.48-7.43 (m, 4H), 7.30 (s, 2H), 4.26 (s, 4H).
- **^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ** (ppm)194.07, 135.44, 133.48, 131.79, 128.65, 127.76, 126.46, 41.15.

3.4.1.4 Ph_2DTT sentezi

(3,5-diphenyldithieno[3,2-*b*:2′,3′-*d*]thiophene)



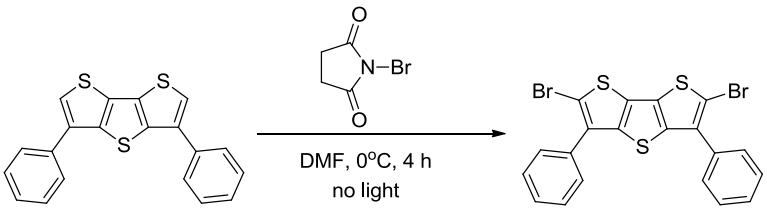
Şekil 3.5: Ph_2DTT sentezi

Şekil 3.5'de Ph_2DTT reaksiyon denklemi verilmiştir. İki boyunlu 250 mL'lik balona 178 mg (4.00 mmol) P_4S_{10} ve 280 mg (15.0 mmol) *p*-TSA tartılır, üzerine 100 mL toluen ilave edilir. Balon 125 ºC'lik yağ banyosuna oturtulur ve geri soğutucu altında 30 dakika boyunca sistem reflaks edilir. P_4S_{10}'nun ısı ile parçalanması sağlanır. Ardından sisteme 50 mL kuru toluende çözülmüş 700 mg (18.0 mmol) 1,8-diketon ilave edilir ve yaklaşık 4 saat beklenir. İTK ile reaksiyon takibi yapılır. 1,8-diketon bittiğinde reaksiyon durdurulur. Balon içeriği bir kristalizuara alınarak çeker ocak altında tolueni uçurulur. Toluen uçtuktan sonra kalan katılar DCM ile çözülür ve doygun $NaHCO_3$ çözeltisi ile nötürleştirilir. DCM/Su fazları ile ekstrakte edilir. DCM fazı Na_2SO_4 ile kurutulur ve çözücü dönel buharlaştırıcıda uçurulur. Ürün kolon kromatografisi uygulanarak *n*-hekzan ile saflaştırılır. Çözücü dönel buharlaştırıcıda uçurulduktan sonra vakum etüvünde bekletilir. Saf ürün beyaz kristal yapıdadır. **Verim:** %60

- **$C_{20}H_{12}S_3$**, ***m/z*** **=** 349 (M^++1), **E.N.:** 130-132 ºC
- **^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ** (ppm) 7.80 (dd, *J*=7.5 ve 1.2 Hz, 4H), 7.53 - 7.50 (m, 4H), 7.49 (s, 2H), 7.42-7.39 (m, 2H).
- **^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ** (ppm)135.95, 135.88, 134.50, 131.44, 129.06, 127.92, 126.57, 121.26.

3.4.1.5 Br_2Ph_2DTT sentezi

(2,6-dibromo-3,5-diphenyldithieno[3,2-*b*;2′,3′-*d*]thiophene)



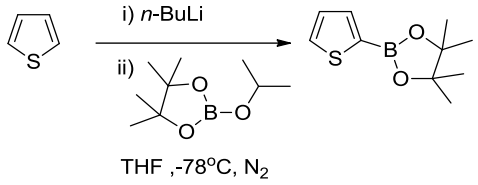
Şekil 3.6: Br_2Ph_2DTT sentezi

Br_2Ph_2DTT için reaksiyon denklemi Şekil 3.6'da verilmiştir. 250 mL'lik tek boyunlu balona 500 mg (1.40 mmol) Ph_2DTT 60 mL dimetilformamid (DMF) içinde çözülerek alınır. Balonun etrafı alüminyum folyo ile sarıldıktan sonra buz banyosuna oturtulur. Isısal denge sağlandıktan sonra içine hızlıca 560 mg (3.20 mmol) *N*-bromosüksinimid (NBS) ilave edilir. Reaksiyon 4 saat sonra sonlandırılır. Balonun içine 50 mL saf su alınır ve çökme gözlenir. Su trompu ile nuçe erleninden çökelti süzülür. Su ile yıkanır. Böylece DMF uzaklaştırılmış olur. Çökelti DCM ile çözülür ve DCM/Su ile ekstrakte edilir. DCM fazı Na_2SO_4 ile kurutulur ve çözücü dönel buharlaştırıcıda uçurulur. Ürün kolon kromatografisi uygulanarak üçe bir *n*-hekzan DCM çözücü sistemi ile saflaştırılır. Çözücü dönel buharlaştırıcıda uçurulduktan sonra vakum etüvünde bekletilir. Saf ürün beyaz kristal yapıdadır. Ürün zaman ile bozunduğu için karanlıkta, azot gazı altında ve serin yerde saklanmalıdır. **Verim:** %80

- **$C_{20}Br_2H_{10}S_3$, m/z** = 506.4 (M^++1), **E.N.:** 241-242 ºC
- **^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ** (ppm) 7.66 (d, *J*= 7.5 Hz, 4H), 7.51-7.48 (m, 4H), 7.45-7.42 (m, *J*= 7.5 Hz, 2H).
- **^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ** (ppm)139.8, 134.9, 133.2, 129.3, 128.9, 128.7, 128.6, 108.8.

3.4.1.6 2-Pinakolboriltiyofen sentezi

(4,4,5,5-tetramethyl-2-(thiophen-2-yl)-1,3,2-dioxaborolan)



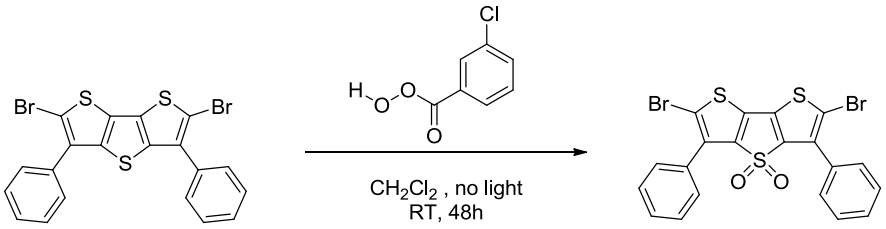
Şekil 3.7: 2-Pinakolboriltiyofen sentezi [96]

Şekil 3.7'de 2-pinakolboriltiyofen reaksiyon denklemi verilmiştir. 900 mg (10.7 mmol) tiyofen 50 mL kuru THF'te çözülerek 2 boyunlu 100 mL'lik balona alınır. Sistem N_2 gazı altında, -78 ºC'deki aseton banyosuna oturtulur. Isısal denge sağlandıktan sonra 470 µL (11.8 mmol) *n*-BuLi eklenir. Reaksiyon ortamına 30 dakika sonra 2.19 g (11.8 mmol) 2-izopropoksi-4,4′,5,5′-tetrametil-1,3,2-dioksoborolan eklenir ve -78 ºC'de 30 dakika daha karışmaya bırakılır. Ardından sistem gece boyu oda sıcaklığında karışmaya bırakılır. Reaksiyon bittikten sonra THF döner buharlaştırıcıda uçurulur. Kalan kısım ekstraksiyon ile DCM ve su fazına ayrılır. DCM fazı Na_2SO_4 ile kurutulur ve çözücü dönel buharlaştırıcıda uçurulur. Kalan kısım metanolden kristallendirilir. 2-pinakolboril tiyofen beyaz kristal yapıdadır. **Verim:** %85

- **$C_{10}H_{15}BO_2S$, EIMS (*m/z*)** 211 (M^++1), **E.N.:** 69.8-70.5 ºC
- **^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ** (ppm) 7.65 (d, *J* = 4.4 Hz, 1H), 7.63 (d, *J*= 4.4 Hz, 1H), 7.20-7.19 (m, 1H), 1.35 (s, 12H).
- **^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ** (ppm) 137.14, 132.35, 128.20, 84.06, 24.75.

3.4.1.7 Br_2Ph_2DTT-*S*,*S*-dioksit sentezi

(2,6-dibromo-3,5-diphenyldithieno[3,2-*b*;2′,3′-*d*]thiophene-*S*,*S*-dioxide)



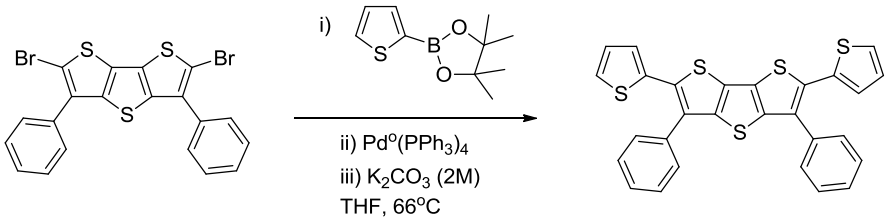
Şekil 3.8: Br_2Ph_2DTT-*S*,*S*-dioksit sentezi

400 mg (790 µmol) Br_2Ph_2DTT 250 mL'lik tek boyunlu balona alınıp 60 mL DCM içinde çözülür. Reaksiyon oda sıcaklığında ve ışıksız ortamda gerçekleşmesi için balonun etrafı alüminyum folyo ile sarılır. Metakloroperbenzoikasit (*m*-CPBA) 680 mg (2.76 mmol, %70) balon içeriğine ilave edilir. Reaksiyon iki gece karışmaya bırakılır. Ardından reaksiyon karışımı sırasıyla doygun KOH, Na_2CO_3 ve NaCl çözeltileri ile ekstraksiyon yapılır, sodyum sülfatla kurutulup dönel buharlaştırıcıda çözücü uçurulur. Ardından malzeme kolon kromatografi yöntemini kullanarak dörde bir hekzan DCM çözücü sistemi ile saflaştırılır. Çözücü dönel buharlaştırıcıda uçurulduktan sonra madde vakum etüvünde kurutulur. Ele geçen saf ürün açık sarı renkli katıdır. Şekil 3.8'de Br_2Ph_2DTT-*S*,*S*-dioksit reaksiyon denklemi verilmiştir. Ürün zaman ile bozunduğu için karanlıkta, azot gazı altında ve serin yerde saklanmalıdır. **Verim:** %78

- **$C_{20}H_{10}Br_2O_2S_3$, m/z** = 539 (M^++1), **E.N. :** 220-222 ^oC
- **^{1}H NMR(600 MHz, $CDCl_3$) δ** (ppm) 7.68 (dd, *J*= 7.8 Hz ve 1.2 Hz, 4H), 7.48 - 7.46 (m, 4H), 7.44-7.43 (m, 2H).
- **^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ** (ppm) 140.31, 137.33, 134.09, 129.91, 129.45, 129.37, 128.78, 113.10.

3.4.1.8 Th_2Ph_2DTT sentezi

(3,5-diphenyl-2,6-dithiophen-2-yl-dithieno[3,2-*b*:2′,3′-*d*]thiophene)



Şekil 3.9: Th_2Ph_2DTT sentezi

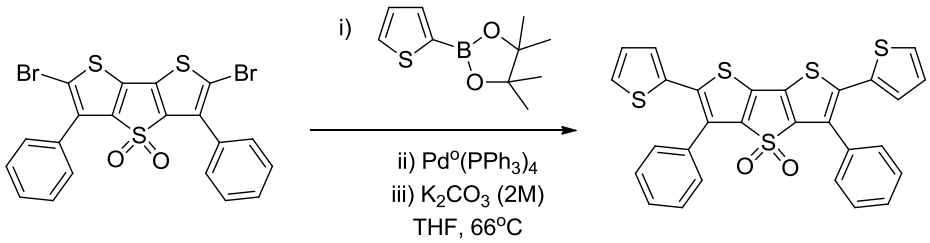
Şekil 3.9'da verilmiş sentezin şartları, Suzuki Cross Coupling reaksiyonundan modifiye edilmiştir. 500 mg (987 µmol) Br_2Ph_2DTT, 56.9 mg (49.0 µmol, molce %5) $Pd^0(PPh_3)_4$ ve 518 mg (2.47 mmol) 2-pinakolboriltiyofen 100 mL'lik bir reaktöre alınır. Reaktör vakum altında 20 dk tutularak içeride hiç oksijen kalmadığına emin olunur. Ardından reaktör azot gazı altına alınır. Reaktörün içine azot ile doyurulmuş 50 mL THF ve 2 mL (2M) K_2CO_3 ilave edilir. Reaktör sıkıca kapatıldıktan sonra yavaşça 66 ºC ısıtılır ve 48 saat bu sıcaklıkta karıştırılır. Reaksiyon bittikten sonra oda

sıcaklığına gelmesi beklenir ve celiteden süzülerek paladyum(0) uzaklaştırılır. Süzüntünün THF'i uçurulur. DCM/Su sistemiyle ekstrakte edilir. Organik faz Na_2SO_4 ile kurutulur ve çözücü dönel buharlaştırıcıda uçurulur. *n*-Hekzan çözücü sistemi ile kolon kromatografisi ile saflaştırılır. Elde edilen saf ürün sarı renkli katıdır. **Verim:** %80

- **$C_{28}H_{16}S_5$, *m/z* =** 513 (M^++1), **E.N. :** 265 ºC
- **^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ** (ppm) 7.49 (dd, *J* = 8.0 ve 1.6 Hz, 4H), 7.43-7.40 (m, 4H), 7.40-7.37 (m, 2H), 7.22 (dd, *J* = 5.1 ve 1.2 Hz, 2H), 7.07 (dd, *J* = 3.6 ve 1.2 Hz, 2H), 6.97 (dd, *J*=5.1 ve 3.6 Hz, 2H).
- **^{13}C-NMR (125 MHz,$CDCl_3$) δ** (ppm) 143.36, 136.17, 134.37, 132.24, 132.11, 129.26, 128.90, 128.33, 128.18, 127.26, 126.59, 126.16.

3.4.1.9 Th_2Ph_2DTT-*S,S*-dioksit sentezi

(3,5-diphenyl-2,6-dithiophen-2-yl-dithieno[3,2-*b*:2′,3′-*d*]thiophene-S,S-dioxide)



Şekil 3.10: Th_2Ph_2DTT-*S,S*-dioksit sentezi

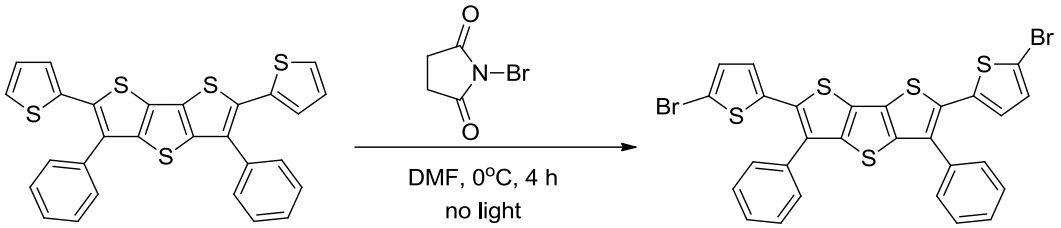
Şekil 3.10'da verilmiş olan sentezin şartları, Suzuki Cross Coupling reaksiyonundan modifiye edilmiştir. 500 mg (929 µmol) $Br_2Ph_2O_2$DTT, 53.6 mg (46.0 µmol, molce %5) $Pd^0(PPh_3)_4$ ve 488 mg (2.32 mmol) 2-pinakolboriltiyofen 100 mL'lik bir reaktöre alınır. Reaktör vakum altında 20 dk tutularak içeride hiç oksijen kalmadığına emin olunur. Ardından reaktör azot gazı altına alınır. Reaktörün içine azot ile doyurulmuş 50 mL THF ve 2 mL (2M) K_2CO_3 ilave edilir. Reaktör sıkıca kapatıldıktan sonra yavaşça 66 ºC ısıtılır ve 48 saat bu sıcaklıkta karıştırılır. Reaksiyon bittikten sonra oda sıcaklığına getirilir ve celiteden süzülerek paladyum(0) uzaklaştırılır. Süzüntünün THF'i uçurulur. DCM/Su sisteminde ekstrakte edilir. Organik faz Na_2SO_4 ile kurutulur ve çözücü dönel buharlaştırıcıda uçurulur. Üçe bir *n*-Hekzan/DCM çözücü sistemi ile kolon kromatografisinde saflaştırılır. Elde edilen saf ürün turuncu renkli katıdır. **Verim:** %67

- **$C_{28}H_{16}O_2S_5$, m/z** = 545 (M^++1), **E.N. :** 282- 285 ºC

- **^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ** (ppm) 7.50 (dd, *J*= 7.6 ve 1.2 Hz, 4H), 7.36 - 7.33(m, 6H), 7.02 (dd, *J*= 4.4 ve 1.2 Hz, 4H), 6.96-6.93 (m, 2H).
- **^{13}C-NMR (150 MHz,$CDCl_3$) δ** (ppm) 136.45, 134.00, 133.81, 132.61, 130.88, 129.84, 129.47, 128.96, 128.75, 127.66, 127.49, 127.39.

3.4.1.10 $Br_2Th_2Ph_2DTT$ sentezi

(2,6-bis(5-bromothiophen-2-yl)-3,5-diphenyldithieno[3,2-*b*:2′,3′-*d*]thiophene)



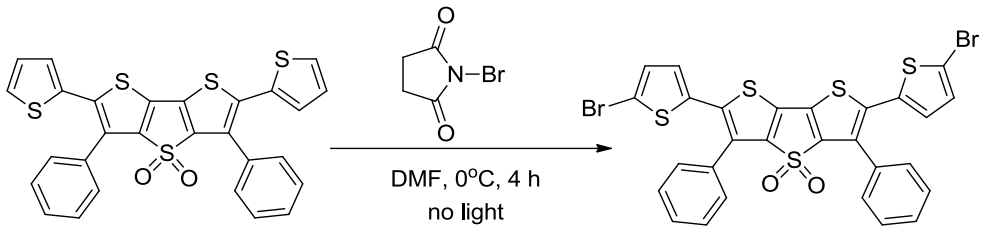
Şekil 3.11: $Br_2Th_2Ph_2DTT$ sentezi

$Br_2Th_2Ph_2DTT$ için reaksiyon denklemi Şekil 3.11'de verilmiştir. 250 mL'lik tek boyunlu balona 400 mg (780 μmol) Th_2Ph_2DTT 60 mL DMF içinde çözülerek alınır. Balonun etrafı alüminyum folyo ile sarıldıktan sonra buz banyosuna oturtulur. Isısal denge sağlandıktan sonra içine hızlıca 716 mg (1.72 mmol) *N*-bromosüksinimid (NBS) ilave edilir. Reaksiyon 4 saat sonra sonlandırılır. Balonun içine 50 mL saf su alınır ve çökme gözlenir. Su trompu ile nuçe erleninden çökelti süzülür. Su ile yıkanır. Böylece DMF uzaklaştırılmış olur. Çökelti DCM ile çözülür ve DCM/Su ile ekstrakte edilir. DCM fazı Na_2SO_4 ile kurutulur ve çözücü dönel buharlaştırıcıda uçurulur. Ürün kolon kromatografisi uygulanarak üçe bir *n*-hekzan DCM çözücü sistemi ile saflaştırılır. Çözücü dönel buharlaştırıcıda uçurulduktan sonra vakum etüvünde bekletilir. Saf ürün parlak turuncu kristal yapıdadır. Ürün zaman ile bozunduğu için karanlıkta, azot gazı altında ve serin yerde saklanmalıdır. **Verim:** %80

- **$C_{28}H_{14}Br_2S_5$, M_w=, E.N.:** 287.3 - 288.7 ºC
- **^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ** (ppm) 7.46 (dd, *J* = 7.6 ve 1.8 Hz, 4H), 7.44-7.40 (m, 6H), 6.91 (d, *J* = 4.1 Hz, 2H), 6.83 (d, *J* = 4.1 Hz, 2H).
- **^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ** (ppm) 137.64, 133.81, 132.51, 132.44, 132.16, 131.41, 130.50, 130.06, 129.18, 129.10, 128.68, 126.67.

3.4.1.11 $Br_2Th_2Ph_2DTT$-*S*,*S*-dioksit sentezi

(2,6-bis(5-bromothiophen-2-yl)-3,5-diphenyldithieno[3,2-*b*:2′,3′-*d*]thiophene-*S*,*S*-dioxide)



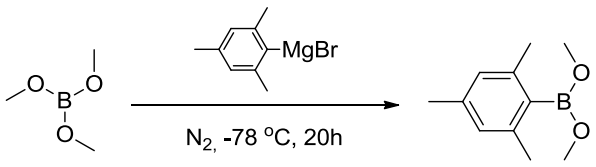
Şekil 3.12: $Br_2Th_2Ph_2DTT$-*S*,*S*-dioksit sentezi

$Br_2Th_2O_2Ph_2DTT$ için reaksiyon denklemi Şekil 3.11'de verilmiştir. 250 mL'lik tek boyunlu balona 300 mg (550 µmol) $Th_2O_2Ph_2DTT$ 50 mL DMF içinde çözülerek alınır. Balonun etrafı alüminyum folyo ile sarıldıktan sonra buz banyosuna oturtulur. Isısal denge sağlandıktan sonra içine hızlıca 215 mg (1.21 mmol) NBS ilave edilir. Reaksiyon 4 saat sonra sonlandırılır. Balonun içine 50 mL saf su alınır ve çökme gözlenir. Su trompu ile nuçe erleninden çökelti süzülür. Su ile yıkanır. Böylece DMF uzaklaştırılmış olur. Çökelti DCM ile çözülür ve DCM/Su ile ekstrakte edilir. DCM fazı Na_2SO_4 ile kurutulur ve çözücü dönel buharlaştırıcıda uçurulur. Ürün kolon kromatografisi uygulanarak üçe bir *n*-hekzan DCM çözücü sistemi ile saflaştırılır. Çözücü dönel buharlaştırıcıda uçurulduktan sonra vakum etüvünde bekletilir. Saf ürün parlak turuncu kristal yapıdadır. Ürün zaman ile bozunduğu için karanlıkta, azot gazı altında ve serin yerde saklanmalıdır. **Verim:** %75

- **$C_{28}H_{14}Br_2O_2S_5$, m/z** = 703 (M^++1), **E.N.:** 300-303 ºC
- **^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ** (ppm) 7.52 (d, *J*= 7.4 Hz, 4H), 7.42-7.38 (m, 6H), 6.92 (d, *J*= 3.6 Hz, 2H), 6.81 (d, *J*= 3.6 Hz, 2H).
- **^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ** (ppm) 143.0, 135.5, 135.4, 134.2, 132.6, 130.3, 130.2, 129.7, 129.3, 129.0, 127.8, 114.6.

3.4.2 Akseptör sentezi

3.4.2.1 2,4,6-Trimetilfenildimetoksiboran sentezi



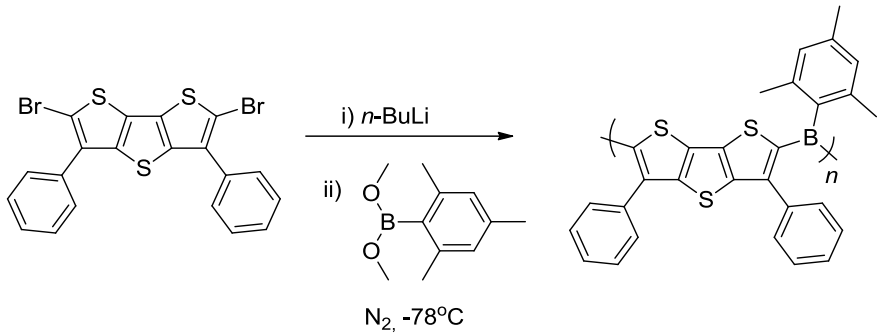
Şekil 3.13 : 2,4,6-Trimetilfenildimetoksiboran sentezi

2,4,6-Trimetilfenildimetoksiboran sentezi literatürde verilen yöntem modifiye edilerek tek aşamada sentezlenir (Şekil 3.13) [97,98]. Trimetilborat CaH_2 üzerinden 67 – 69 ºC arasında destillenir. Ardından 3 boyunlu 250 mL balonda azot gazı altında 6.00 g (57.7 mmol) trimetilborat 80 mL kuru dietileter içerisinde çözülür ve -78 ºC aseton banyosunda ısısal dengeye gelmesi beklenir. Azot gazı altındaki 100 mL'lik sifonlu damlatma hunisinin içine 15 mL (15.0 mmol) 2-mesitylmagnesium bromide alınır ve 50 mL kuru dietileter ile seyreltilir. Isısal denge sağlandıktan sonra damlatma hızı 1mL/min olacak şekilde 2-mesitylmagnesium bromide balona ilave edilir. -78 ºC'de 3 saat karıştıktan sonra oda sıcaklığına alınarak gece boyunca karışmaya bırakılır. Reaksiyon bitiminde azot gazı altında balon içeriği filtre edilip 20 mL *n*-pentan ile yıkanır ve 70 ºC 760 mmHg'da derişik hale getirilir. Mikrodestilasyon cihazını veya 100 mm K-destilasyon sistemini kullanarak 1 mmHg 72 ºC'de renksiz viskoz bir sıvı olan 2,4,6-trimetilfenildimetoksiboran elde edilir. Ürün hızlı bozunduğu için azot altında ve soğuk bir ortamda saklanmalıdır. **Verim:** %57

- **$C_{11}H_{17}BO_2$**
- **^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ** (ppm) 6.82 (s, 2H), 3.57 (s, 6H), 2.28 (s, 3H), 2.27 (s, 6H).
- **^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ** (ppm) 139.00, 137.96, 127.09, 126.94, 52.14, 21.86, 21.65.
- **^{11}Bor-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ** (ppm) 31.39.

3.4.3 Donör – akseptör polimer sentezleri

3.4.3.1 Ph_2DTT-Bor polimerinin sentezi

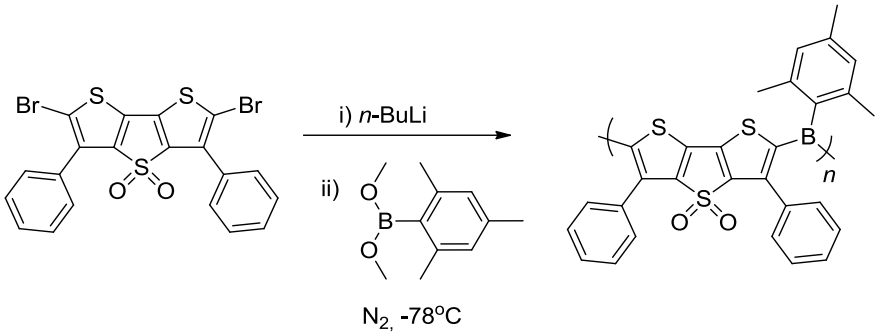


Şekil 3.14 : Ph_2DTT-Bor polimerinin sentezi

300 mg (592 µmol) Br_2Ph_2DTT**,** bir boyuna septum kapak ve diğerine bubbler takılmış iki boyunlu 100 mL'lik balonda 50 mL kuru THF içinde çözülerek; azot atmosferi altında 10 dakika karıştırılır. Daha sonra reaksiyon balonu aseton banyosuna yerleştirilerek -78 ºC'ye soğutulur. 770 µL (1.24 mmol, 1.6 M) *n*-BuLi şırınga ile septumdan balon içeriğine yavaşça eklenir. *n*-BuLi eklendikten sonra balon yarım saat -78 º C karıştırılır. Ardından yavaşça oda sıcaklığına alınarak balon içeriğine 125 mg (652 µmol) 2,4,6-trimetilfenildimetoksiboran ilave edilir ve bir gece karışmaya bırakılır. Reaksiyon bitiminde balondaki THF dönel buharlaştırıcıda uçurulur. Daha sonra 25 mL THF ile tekrar çözülür ve reaksiyon sırasında oluşmuş tuzlar filtre edilir. İTK ile içinde donör kalıp kalmadığı kontrol edilir. Eğer içinde donör kalmış ise kolon kromatografi ile donörler ve safsızlıklar polimerden uzaklaştırılır. Silikaya emdirilmiş olan polimer THF ile tekrar çözülüp dönel buharlaştırıcıda derişik edilir. 10:1 apolar polar *n*-hekzan/THF: sisteminde çöktürülür ve çökelti soğuk *n*-hekzan ile yıkanır. Vakum etüvünde kurutulur. Karanlık ve kuru bir yerde saklanmalıdır. Toluen içinde açık yeşil floresansı vardır.

- ***dn/dc*: 0.086; $\mathbf{M_w}$: 3.609 10^5 (% 0.4); $\mathbf{M_n}$: 3.004 10^5 (% 0.4); $\mathbf{M_w/M_n}$: 1.201 (THF, 25°C)**

3.4.3.2 Ph_2DTT-*S*,*S*-dioksit-Bor polimerinin sentezi

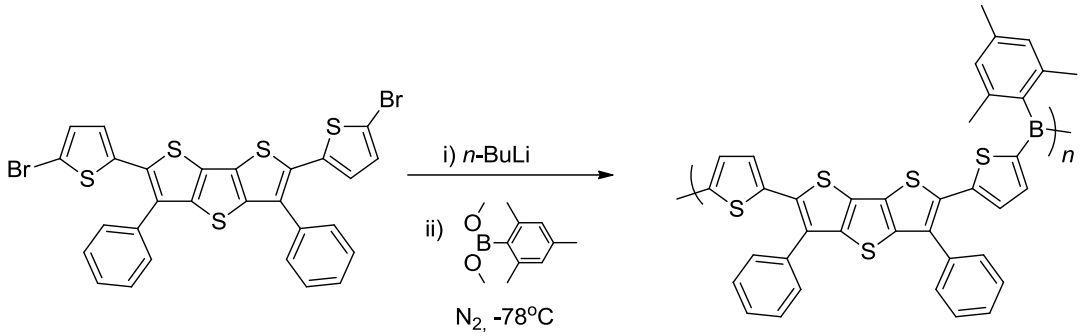


Şekil 3.15 : Ph_2DTT-*S*,*S*-dioksit-Bor polimerinin sentezi

400 mg (743 µmol) $Br_2Ph_2O_2$DTT**,** bir boyuna septum kapak ve diğerine bubbler takılmış iki boyunlu 100 mL'lik balonda 45 mL kuru THF içinde çözülerek; azot atmosferi altında 10 dakika karıştırılır. Daha sonra reaksiyon balonu aseton banyosuna yerleştirilerek -78 ºC'ye soğutulur. 975 µL (1.56 mmol, 1.6 M) *n*-BuLi şırınga ile septumdan balon içeriğine yavaşça eklenir. *n*-BuLi eklendikten sonra balon yarım saat -78 º C karıştırılır. Ardından yavaşça oda sıcaklığına alınarak balon içeriğine 156 mg (817 µmol) 2,4,6-trimetilfenildimetoksiboran ilave edilir ve bir gece karışmaya bırakılır. Reaksiyon bitiminde balondaki THF dönel buharlaştırıcıda uçurulur. Daha sonra 20 mL THF ile tekrar çözülür ve reaksiyon sırasında oluşmuş tuzlar filtre edilir. İTK ile balon içeriğinde donör kalıp kalmadığı kontrol edilir. Eğer içinde donör kalmış ise kolon kromatografi ile donörler ve safsızlıklar polimerden uzaklaştırılır. Silikaya emdirilmiş olan polimer THF ile tekrar çözülüp dönel buharlaştırıcıda derişik edilir. 10:1 polar apolar *n*-hekzan/THF sisteminde çöktürülür ve çökelti soğuk *n*-hekzan ile yıkanır. Vakum etüvünde kurutulur. Karanlık ve kuru bir yerde saklanmalıdır. Toluen içinde açık mavi floresansı vardır.

- ***dn/dc*:** 0.211; **M_w:** 4.918 10^5 (% 7); **M_n:** 3.827 10^5 (% 3); **M_w/ M_n:** 1.285 (THF, 25ºC)

3.4.3.3 Th_2Ph_2DTT-Bor polimerinin sentezi

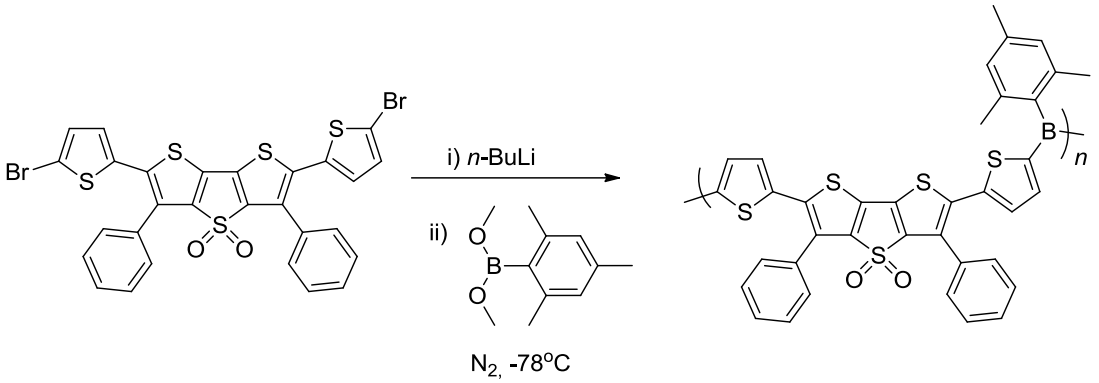


Şekil 3.16 : Th_2Ph_2DTT-Bor polimerinin sentezi

500 mg (745 µmol) $Br_2Th_2Ph_2DTT$**,** bir boyuna septum kapak ve diğerine bubbler takılmış iki boyunlu 100 mL'lik balonda 45 mL kuru THF içinde çözülerek; azot atmosferi altında 10 dakika karıştırılır. Daha sonra reaksiyon balonu aseton banyosuna yerleştirilerek -78 ºC'ye soğutulur. 978 µL (1.57 mmol, 1.6 M) *n*-BuLi şırınga ile septumdan balon içeriğine yavaşça eklenir. *n*-BuLi eklendikten sonra balon yarım saat -78 ºC karıştırılır. Ardından yavaşça oda sıcaklığına alınarak balon içeriğine 157 mg (820 µmol) 2,4,6-trimetilfenildimetoksiboran ilave edilir ve bir gece karışmaya bırakılır. Reaksiyon bitiminde balondaki THF dönel buharlaştırıcıda uçurulur. Daha sonra 30 mL THF ile tekrar çözülür ve reaksiyon sırasında oluşmuş tuzlar filtre edilir. İTK ile balon içeriğinde donör kalıp kalmadığı kontrol edilir. Eğer içinde donör kalmış ise kolon kromatografi ile donörler ve safsızlıklar polimerden uzaklaştırılır. Silikaya emdirilmiş olan polimer THF ile tekrar çözülüp dönel buharlaştırıcıda derişik edilir. 10:1 apolar polar *n*-hekzan/THF sisteminde çöktürülür ve çökelti soğuk *n*-hekzan ile yıkanır. Vakum etüvünde kurutulur. Karanlık ve kuru bir yerde saklanmalıdır. Toluen içinde açık yeşil-mavi floresansı vardır.

- ***dn/dc*: 0.3372; M_w: 2.464 10^5 (% 2); M_n: 2.335 10^5 (% 1); M_w/ M_n:** 1.055 (THF, 25ºC)
- **^{11}Bor-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ** (ppm) 31.58.

3.4.3.4 Th_2Ph_2DTT-*S*,*S*- dioksit-Bor polimerinin sentezi



Şekil 3.17 : Th_2Ph_2DTT-*S*,*S*-dioksit-Bor polimerinin sentezi

400 mg (566 µmol) $Br_2Th_2Ph_2DTT$-*S*,*S*-dioksit**,** bir boyuna septum kapak ve diğerine bubbler takılmış iki boyunlu 100 mL'lik balonda 45 mL kuru THF içinde çözülerek; azot atmosferi altında 10 dakika karıştırılır. Daha sonra reaksiyon balonu aseton banyosuna yerleştirilerek -78 ºC'ye soğutulur. 743 µL (1.19 mmol, 1.6 M) *n*-BuLi şırınga ile septumdan balon içeriğine yavaşça eklenir. *n*-BuLi eklendikten sonra balon yarım saat -78 ºC karıştırılır. Ardından yavaşça oda sıcaklığına alınarak balon içeriğine 119 mg (622 µmol) 2,4,6-trimetilfenildimetoksiboran ilave edilir ve bir gece karışmaya bırakılır. Reaksiyon bitiminde balondaki THF dönel buharlaştırıcıda uçurulur. Daha sonra 20 mL THF ile tekrar çözülür ve reaksiyon sırasında oluşmuş tuzlar filtre edilir. İTK ile balon içeriğinde donör kalıp kalmadığı kontrol edilir. Eğer içinde donör kalmış ise kolon kromatografi ile donörler ve safsızlıklar polimerden uzaklaştırılır. Silikaya emdirilmiş olan polimer THF ile tekrar çözülüp dönel buharlaştırıcıda derişik edilir. 10:1 apolar polar *n*-hekzan/THF sisteminde çöktürülür ve çökelti soğuk *n*-hekzan ile yıkanır. Vakum etüvünde kurutulur. Karanlık ve kuru bir yerde saklanmalıdır. Toluen içinde sarı-turuncu floresansı vardır.

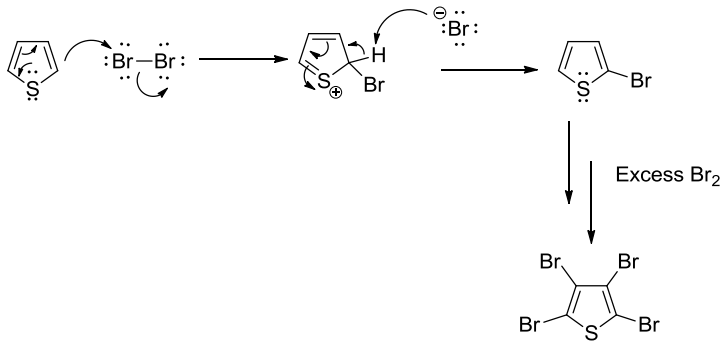
- ***dn/dc*:** 0.1924; **M_w:** 3.454 10^5 (% 0.4); **M_n:** 2.808 10^5 (% 0.4); **M_w/ M_n:** 1.23 (THF, 25ºC)

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu bölümde sentezlenen ürünlerin oluşum mekanizmaları ‘Mekanizmalar’ başlığı altında verilmiştir. Bunun yanı sıra sentezlenen donör-akseptör polimerlerin karakterizasyon analizleri ‘Donör-Akseptör Polimerlerin Karakterizasyonu’ başlığı ile elde edilen veriler üzerine yorum ise ‘Sonuç’ kısmında verilmiştir.

4.1 Mekanizmalar

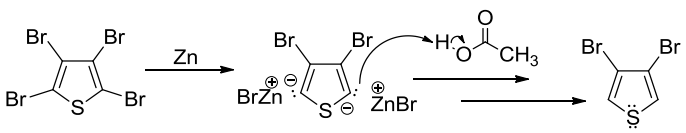
4.1.1 Tetrabromotiyofen oluşumu



Şekil 4.1 : Tetrabromotiyofen oluşumu

Tiyofen aromatik halkasına katkıda bulunan kükürdün serbest elektronları, 2 ve 5 pozisyonlarına, 3 ve 4 pozisyonlarından daha iyi bir nükleofilik özellik sağlar. Tetrabromotiyofen sentezinde, Br_2 çözeltisi ile reaksiyona giren tiyofenin önce 2 ve 5 pozisyonları bromlanır. Br_2 çözeltisinin aşırısı ile de 3 ve 4 pozisyonları bromlanır.

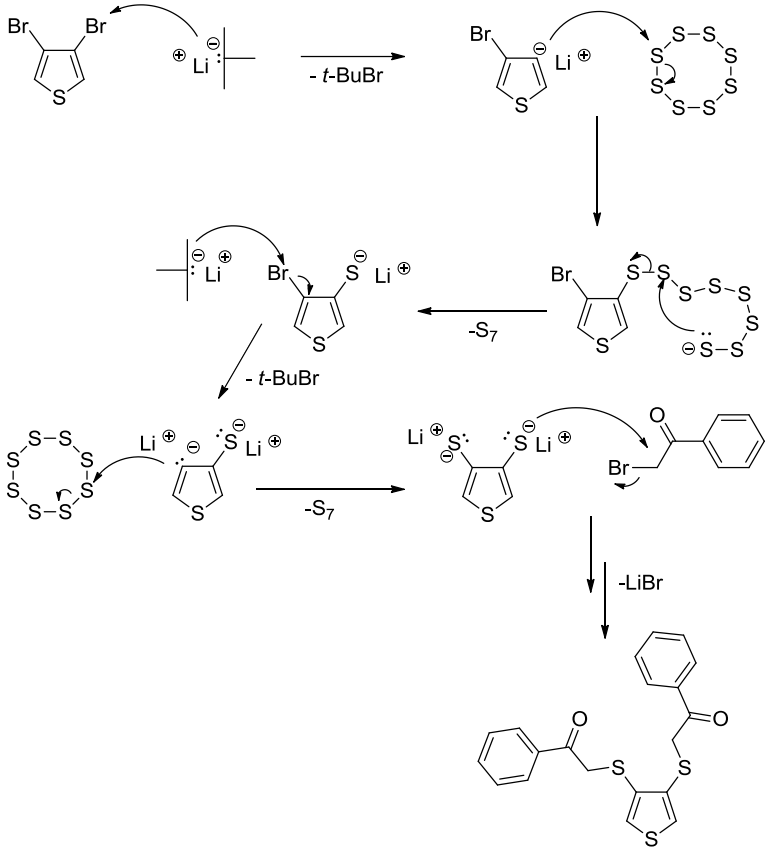
4.1.2 3,4-Dibromotiyofen oluşumu



Şekil 4.2 : 3,4-Dibromotiyofen oluşumu

Çinko, organik moleküllerin indirgenmesinde önemli bir metaldir [99]. Çinko tozu ve asetik asit ile dehalojenasyon reaksiyonu gerçekleşir. Reaksiyonda tiyofenin daha aktif olan 2 ve 5 pozisyonlarındaki karbon-brom bağı kopup, karbon-hidrojen bağı oluşur.

4.1.3 1,8-diketon oluşumu



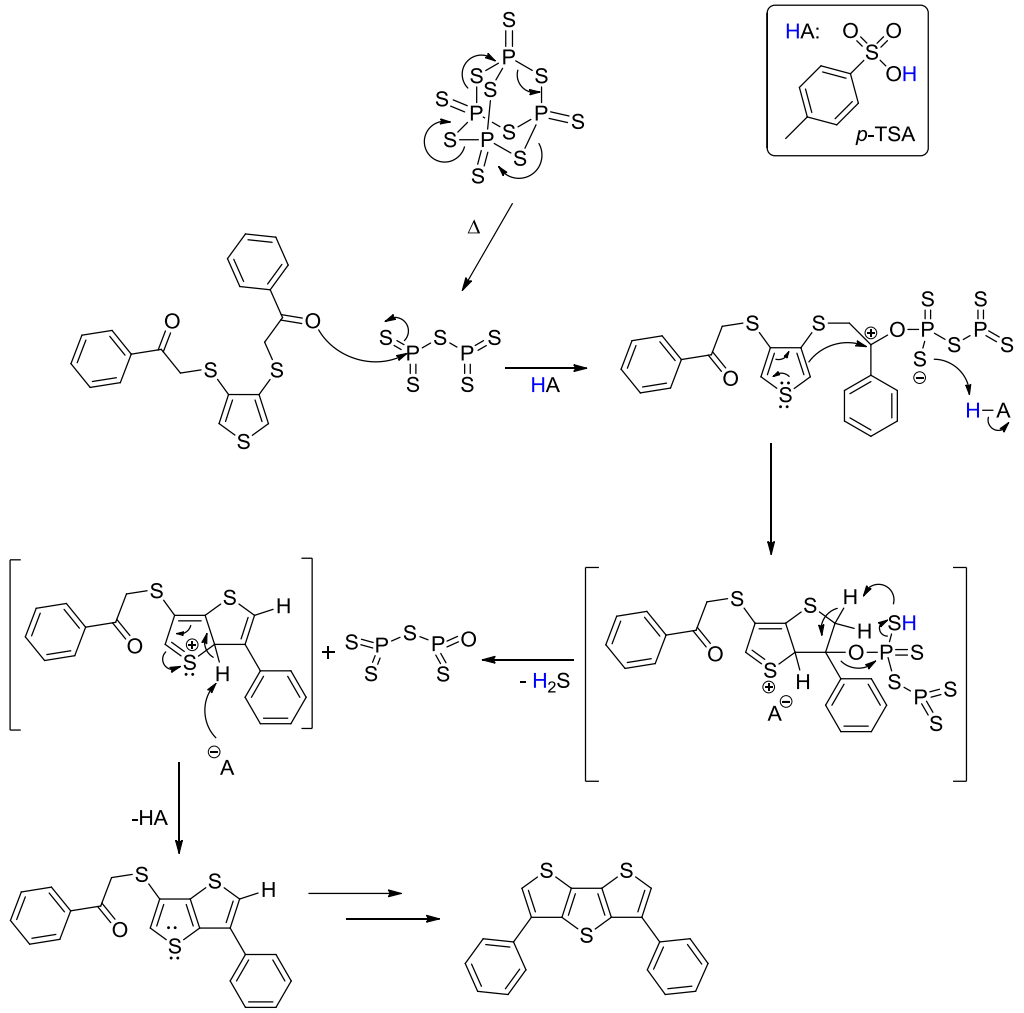
Şekil 4.3 : 1,8-Diketon oluşumu

1,8-Diketonu elde etmek için önce 3,4-dibromotiyofen, 1.1 eşdeğer *t*-BuLi ile reaksiyona sokulur. Burada *t*-BuLi'daki karbanyon tiyofendeki broma atak eder ve karbon-brom bağındaki elekteronlar karbon üzerine yerleşir. Oluşan karbanyona karşıt iyon olarak lityum yanaşır. Sentezde *n*-BuLi yerine, *t*-BuLi kullanılmasının sebebi oluşan karbanyonun sterik engelden dolayı *t*-BuBr ile S_{N2} reaksiyonu vermesini engellemektir. 1.1 eşdeğer elementel kükürt (S_8) ilavesi yapılır ve karbanyon S_8 halkasına atak eder. Açılmış durumdaki halka kükürt anyonu atağı ile S_7 halkası oluşturur ve yapıdan ayrılır. Sırası ile bir kez daha *t*-BuLi ve S_8 ilavesi yapılır ve dilityum 3,4-tiyofenditiyolat tuzu elde edilir. Dilityum 3,4-tiyofenditiyolat tuzu kararsız olduğundan izole edilemez, bu yüzden one pot sentez ile reaksiyona devam

edilir. α-bromoasetofenon ilave edilir. Anyonik kükürtler α pozisyonundaki broma atak ederler ve 1,8-diketon ile LiBr tuzları oluşur.

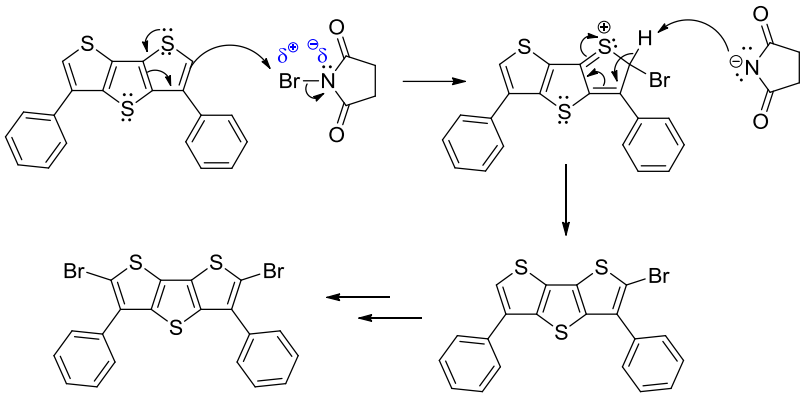
4.1.4 Ph_2DTT oluşumu

P_4S_{10} toluen içinde *p*-TSA katalizörlüğünde ısı ile parçaklanarak aktif fosforpentasülfit elde edilir. 1,8-diketondaki karbonil oksijeninin fosfora atak etmesiyle reaksiyon başlar (Şekil 4.4). Karbonilin bulunduğu karbonda karbokatyon oluşur. Fosforpentasülfitin gerçekleştirdiği klasik reaksiyonların tersine burada karbon-kükürt bağı oluşmaz. Onun yerine tiyofen halkasındaki nükleofilik 2 ve 5 pozisyonundan karbokatyona atak gerçekleşir. Böylece halka kapama meydana gelir. Çeşitli düzenlenmeler sonucunda aromatik Ph_2DTT oluşur [11]. Reaksiyonda kullanılan *p*-TSA, katalizör olmanın yanı sıra halkaların alttan kapanmasında da rol oynar.



Şekil 4.4 : Ph_2DTT oluşumu

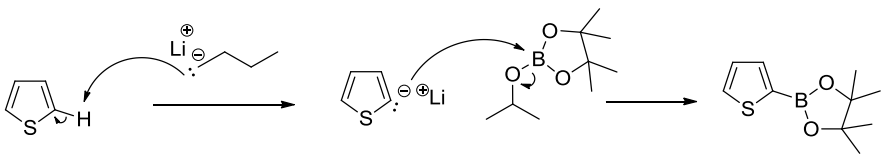
4.1.5 Bromlama mekanizması



Şekil 4.5 : Bromlama mekanizması

Reaksiyon karanlık bir ortamda ve dimetilformamid içerisinde gerçekleştirilir. Ph_2DTT'nin 2 ve 6 pozisyonlarındaki karbonlar konjugasyondan dolayı diğer karbonlara göre aktif ve nükleofiliklerdir. *N*-bromosüksinimidde (NBS) ise azot δ^- ve brom δ^+ olduğundan dolayı N-Br bağı kısmi polarlanmış durumdadır ve buradaki brom elektrofiliktir. Ph_2DTT üzerindeki aktif karbonların broma atağı ile reaksiyon başlar. N-Br bağı kopar ve bağ elektronları azotun üzerine yerleşir. Eksi yüklü azot, bromlanmış karbondaki hidrojene atak eder. C-H bağındaki elektronlar halka sistemine katılarak tekrardan aromatiklik sağlanmış olur. Şekil 4.5'de Ph_2DTT ve NBS arasındaki yerdeğiştirme reaksiyonun mekanizması verilmiştir. Aynı mekanizma Th_2Ph_2DTT ve Th_2Ph_2DTT-*S*,*S*-dioksit reaksiyonlarında da gözlenir.

4.1.6 2-pinakolboriltiyofen oluşumu

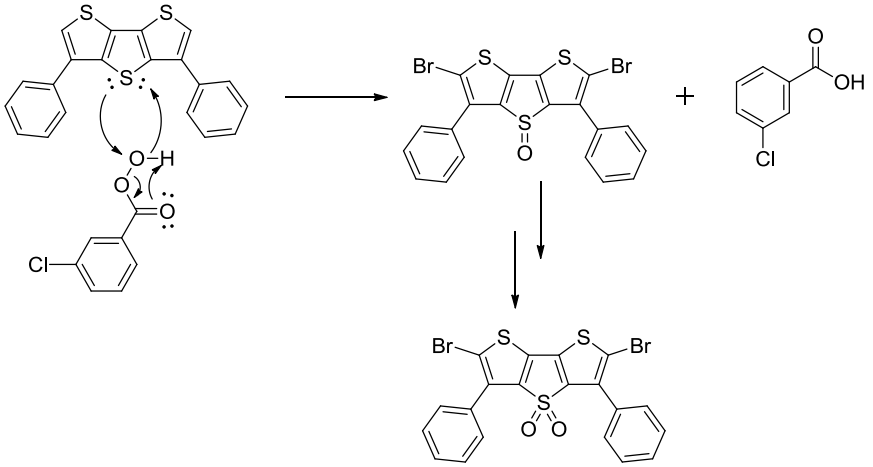


Şekil 4.6 : 2-Pinakolboriltiyofen oluşum mekanizması

Reaksiyon, -78 ºC'de THF içerisinde 1.1 eşdeğer *n*-BuLi ilavesiyle başlar. *n*-BuLi üzerindeki karbanyon tiyofenin 2 pozisyonundaki H'e atak eder. C-H bağındaki elektronlar karbon üzerine yerleşir ve karşıt iyon olarak lityum karbanyona yanaşır. Bu ara ürün izole edilemediği için one pot reaksiyon yapılır. 2-izopropoksi-4,4′,5,5′-tetrametil-1,3,2-dioksoborolan reaksiyon ortamına ilave edilir. Oksijen, bora göre daha elektronegatif olduğundan bor üzerinde δ^+, oksijen üzerinde δ^- yük vardır. Yani

B-O bağı kısmi polar özelliktedir. Tiyofendeki karbanyon, δ^+ olan bora atak eder ve 2-pinakolboriltiyofen oluşur.

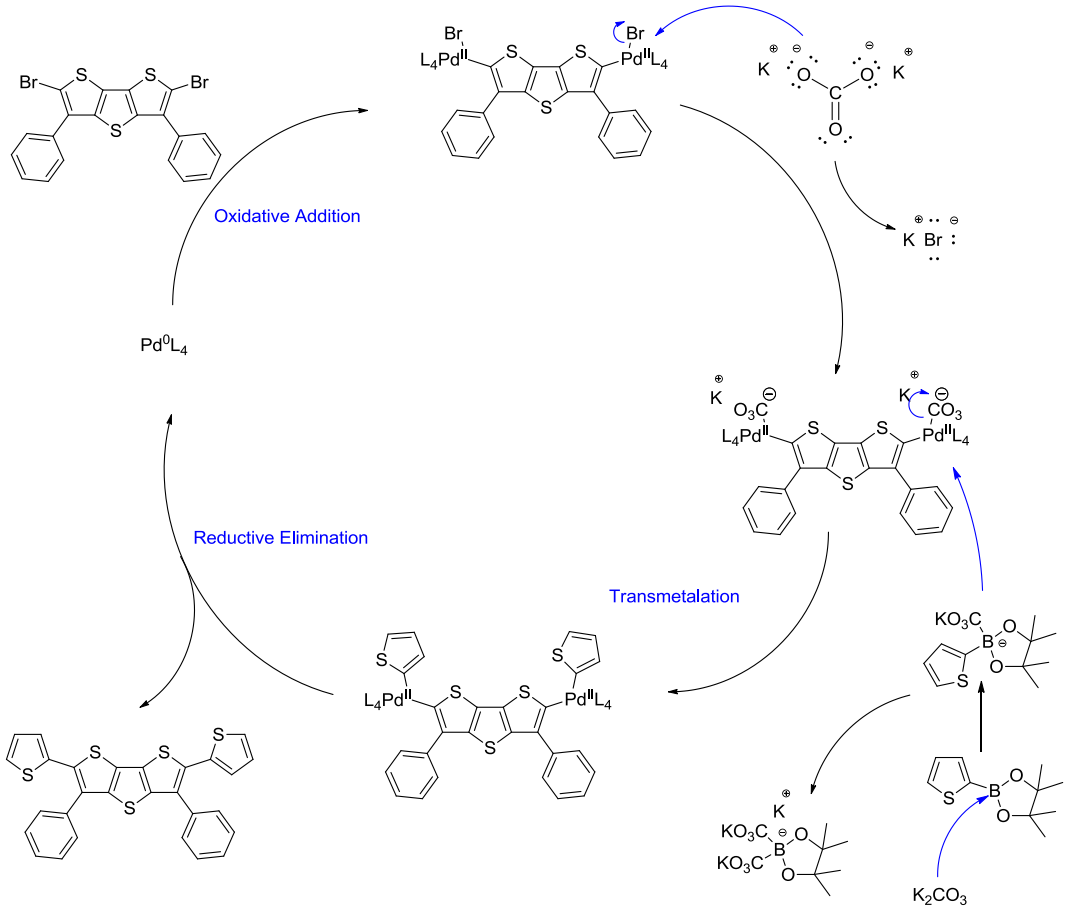
4.1.7 Ph_2DTT-*S*,*S*-dioksit oluşumu



Şekil 4.7: Oksidasyon mekanizması

Şekil 4.7'de Ph_2DTT'nin oksitlenme mekanizması verilmiştir. Ortadaki kükürdün oksitlenmesinin sebebi diğer iki kükürde oranla çiftleşmemiş elektronlarının daha az konjugasyona katılmasıdır. Bu yüzden ortadaki kükürt daha nükleofiliktir. Reaksiyon radikalik ilerlememesi için oda sıcaklığında ve ışıksız ortamda gerçekleşir.

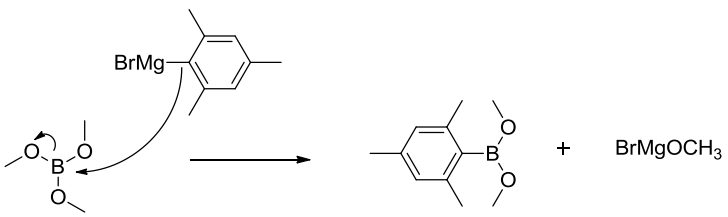
4.1.8 Th_2Ph_2DTT oluşumu (Suzuki cross coupling mekanizması)



Şekil 4.8 : Suzuki cross coupling mekanizması

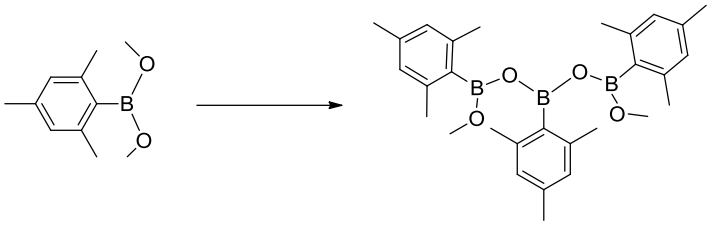
Suzuki Coupling reaksiyonlarında, ortamda baz (K_2CO_3), paladyum katalizörü ($Pd^0(PPh_3)_4$), halojenlenmiş reaktant (Br_2Ph_2DTT) ve boresteri (2-pinakolboriltiyofen) bulunur. Reaksiyon THF içinde ve reaktörde gerçekleşir. Katalizör olarak kullanılan $Pd^0(PPh_3)_4$ oksijen gazı ile bozunur. Bundan dolayı reaksiyon ortamı azot gazına doyurulur ve katalizör o şekilde ilave edilir. Şekil 4.7'de mekanizma ayrıntılı bir şekilde verilmiştir. $Th_2Ph2DTT$-*S*,*S*-dioksit sentezinde de aynı mekanizma işler.

4.1.9 2,4,6-trimetilfenildimetoksiboran oluşumu



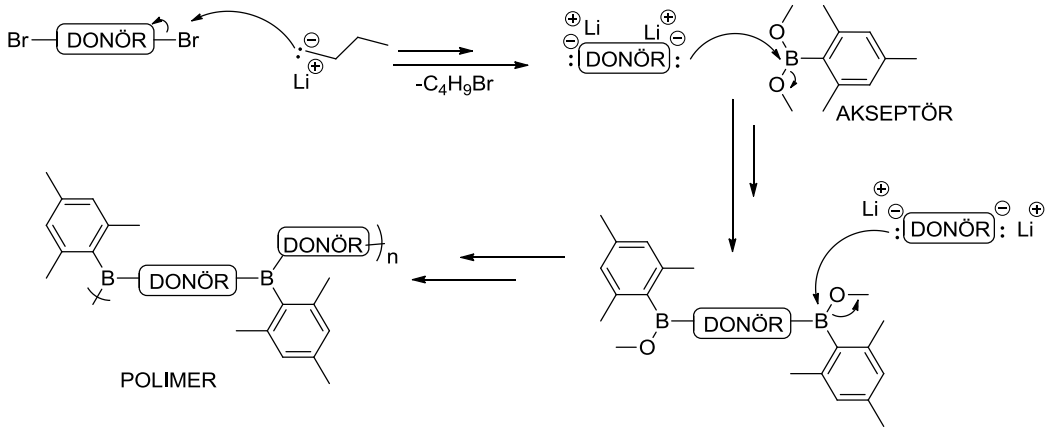
Şekil 4.9 : 2,4,6-timetilfenildimetoksiboran oluşumu

Trimetilborat molekülünde, oksijen atomunun bora göre daha elektronegatif olmasından dolayı bor atomu δ^+ bir yüke sahiptir. Grignard reaktifi olan mesitil magnezyumbromürün bora atağı ile reaksiyon başlar. Şekil 4.9'da reaksiyon mekanizması verilmiştir. Reaksiyon sonucunda oluşan ürün hızlı bozunur. Karanlıkta, azot gazı altında ve serin yerde saklanmalıdır. Zamanla kendi içinde reaksiyon vererek oligomer oluşturabilir (Şekil 4.10).



Şekil 4.10: 2,4,6-timetilfenildimetoksiboranın bozunması

4.1.10 Donör-akseptör polimerlerinin oluşum mekanizması

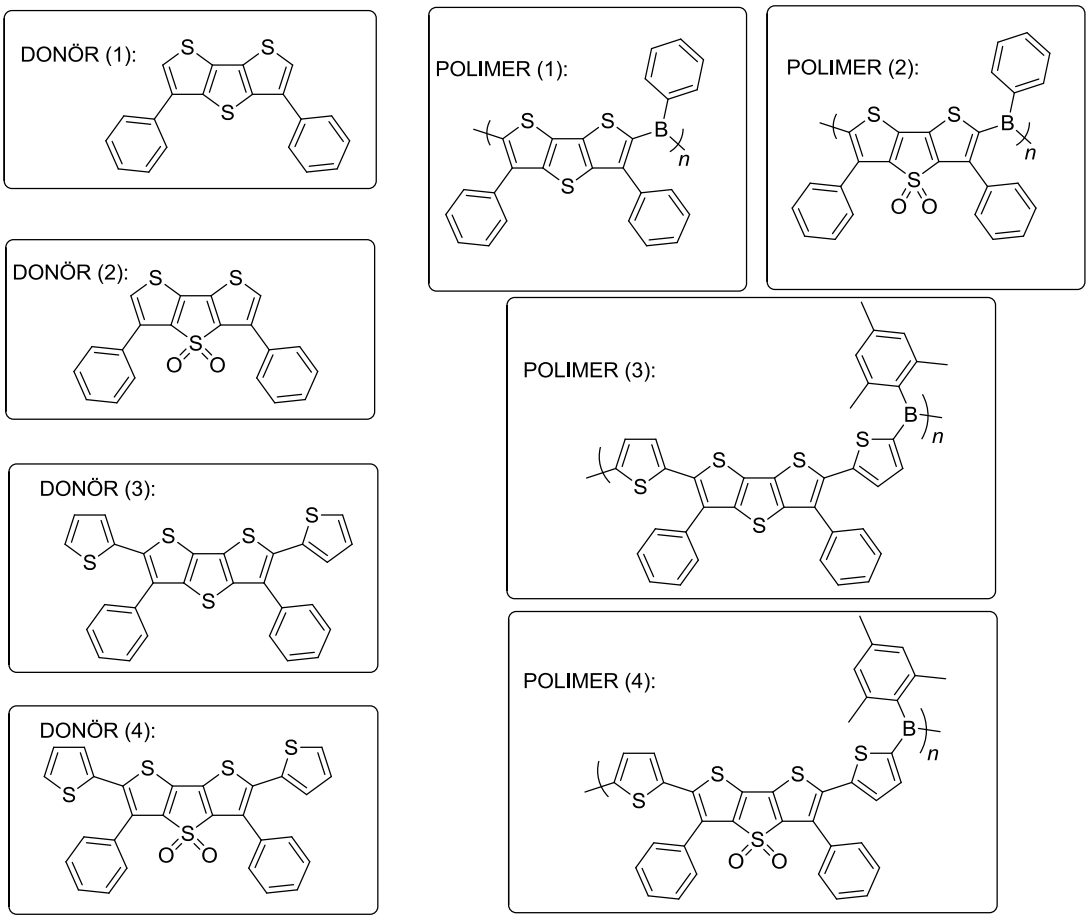


Şekil 4.11: Donör-Akseptör polimer oluşumu

Bromlanmış donörler -78 ºC'de *n*-BuLi ilavesi ile lityumlanır. Lityumlama sonucu oluşan karbanyonlar izole edilemezler, bu yüzden akseptör reaksiyon ortamına ilave edilir. Akseptördeki bor atomu δ^+ yüke sahiptir. Karbanyonun bor atomuna atak etmesiyle metoksi grubu ayrılır. Reaksiyon bu şekilde devam eder ve polimerizasyon reaksiyonu gerçekleştirilir.

Akseptör, *n*-BuLi fazlasıyla reaksiyona girebilir. Bundan dolayı *n*-BuLi'nin aşırısını kullanmamaya özen gösterilmelidir. Reaksiyon ortamı azot gazı altında ve iyi karışır durumda olmalıdır.

Kullanılan dönerler ve oluşan polimerler Şekil 4.12'de verilmiştir.

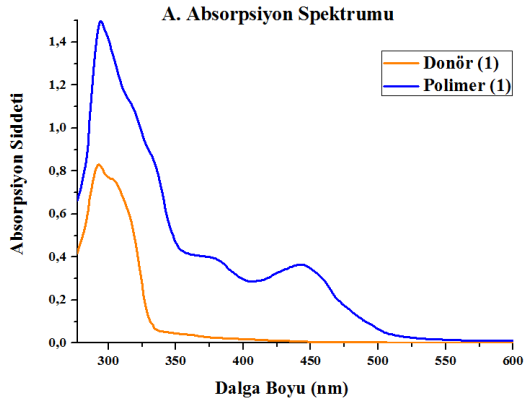


Şekil 4.12: Donörler ve polimerler

4.2 Donör-Akseptör Polimerlerin Karakterizasyonu

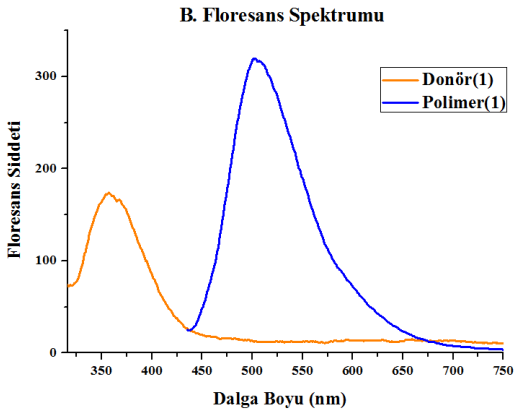
4.2.1 Polimer (1): Ph_2DTT-Bor

UV-FL Ölçümleri



Şekil 4.13.A: Donör (1)-Polimer (1) UV Spektrumu

Donör (1) λ_{max}: 260 nm, 303 nm;
Polimer (1) λ_{max}: 252 nm, 294 nm, 443 nm.



Şekil 4.13.B: Donör (1)-Polimer (1) FL Spektrumu

Donör (1) Ex 298 nm Em 356 nm;
Polimer (1) Ex 420 nm, Em 504 nm.
Solvent:THF

Şekil 4.13.A'da donör ve donörden sentezlenen polimerin absorpsiyon grafikleri verilmiştir. Polimerin ve donörün absorpsiyonları karşılaştırıldığında, polimerin dalga boyunda batokromik bir kayma söz konusudur. Bu kayma dalga boyunun büyümesine, o da enerjinin düşmesine sebep olur.

Şekil 4.13.B'de ise donör ve polimerin floresans spektrumu verilmiştir. Donör (1), 298 nm'de uyarıldığında yaydığı ışının maksimumu 356 nm'de gözlenir ve donörün emisyonu yaklaşık 480 nm'ye kadar devam eder. 420 nm'de uyarılan Polimer (1)'in emisyon maksimumu 504 nm'de gözlenir ve emisyon 725 nm'ye kadar devam eder. Bu durum konjugasyonun genişlediğini gösterir. Ayrıca polimerin donöre göre daha yüksek FL şiddeti vardır.

Donör ve polimerin UV ve FL ölçümleri arasında açıkça gözlenen bir fark vardır. Bu farkı donör ve polimerin UV kabininde uzun dalga boyu altındaki fotoğrafına baktığımızda da görebiliriz (Şekil 4.14).

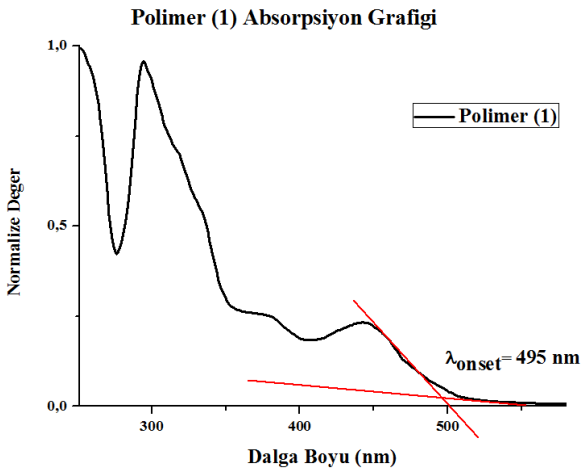


Şekil 4.14: UV lambası altındaki Donör (1)-Polimer (1) floresansları

Daha önce bahsedildiği üzere, sentezlenen polimerin OLED uygulaması yapılabilmesi için uygun band – gap enejisine (E_g) ve yüksek kuantum yielde sahip olması gerekir. Polimer (1)'in optik band-gap enerjisini ($E_{g(optik)}$) hesaplamak için Şekil 4.15'deki grafik üzerinden polimerin λ_{onset}'i bulunur (λ_{onset} = 495 nm) ve **(4.1)**'deki formül ile $E_{g(optik)}$ hesaplanır ($E_{g(optik)}$ = 2.498 eV). Polimer (1) için hesaplanan band-gap enerjisi, OLED uygulamaları için uygun aralıkta bulunuyor.

$$\mathbf{E_{g(optik)} = \frac{h.c}{\lambda onset}} \qquad \mathbf{(4.1)}$$

(Işık hızının (c = 3 × 10^8 m/s), λ_{onset}'ine (10^{-9} m) bölünmesi ile polimerin frekansı bulunur. Bulunan bu frekans ile Planck sabiti (h = 6.6 ×º10^{-34} J.s) çarpılır ve $E_{g(optik)}$ bulunur. $E_{g(optik)}$'nin birimi eV'tur. 1eV, 1.6 ×º10^{-19} J'a eşittir.)



Şekil 4.15 : Polimer (1) UV spektrumu

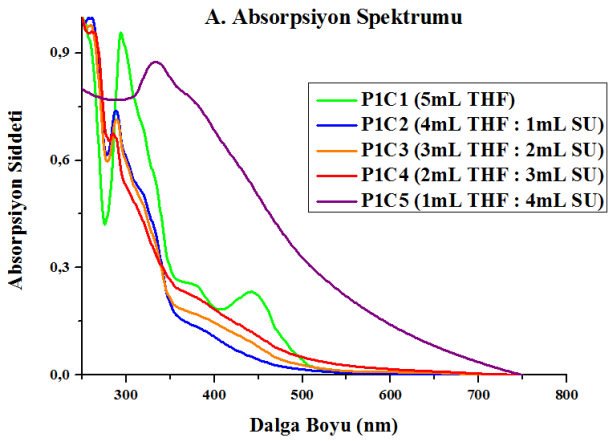
Polimer (1)'in kuantum verim (Φ_y) hesabı için kumarin 6 standart madde olarak seçilir. Çünkü UV'deki bant maksimumları birbirlerine yakındır. Etanol içindeki kumarin 6'nın 420 nm uyarılması ile hesaplanan Φ_y, 0.78'dir [100].

Polimerden ve standarttan elde edilen absorpsiyon değerleri ve 420 nm uyarılarak hesaplanan floresans alanları kaydedilir. Değerler, eşitlik **(4.2)**'de yerine konularak polimerin Φ_y, 0.054 olarak hesaplandı.

$$\mathbf{\Phi_{y(x)} = \Phi_{y(std)} \cdot \frac{A(x).Abs(std).\eta(x)^2}{A(std).Abs(x).\eta(std)^2}} \qquad \textbf{(4.2)}$$

$\Phi_{y(std)}$= 0.78; A(x): Numunenin alanı (S_3) = 19.976; A(std): Standardın alanı (S_3) = 875.714; Abs(x): Numunenin absorpsiyonu = 0.06A; Abs(std): Standardın absorpsiyonu = 0.06A; η(x): Numunenin kırılma indisi = 1.4969; η(std): Standardın kırılma indisi = 1.3610.

Şekil 4.16 A ve B'de alınan ölçümler; polimer (1) konsantrasyonu sabit tutulup, THF-Su oranları değiştirilerek yapılmıştır. Diyot yapımında ürün katı olarak kullanılacağı için burada amaç polimerin katı hale yaklaşırken emisyonunda, solventteki haline göre bir değişim olup olmayacağını görmektir.

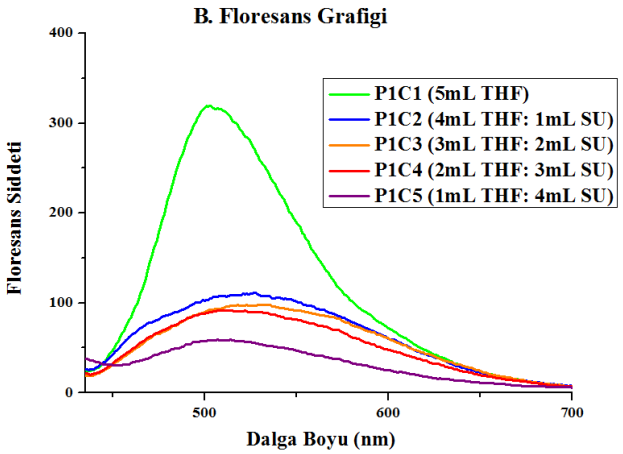


Şekil 4.16.A: Polimer (1) UV Spektrumu

Solvent: THF-Su

P1C1: λ_{max}: 252 nm, 294 nm,443 nm; P1C2: λ_{max}: 259 nm, 290 nm; P1C3: λ_{max}: 261 nm,291 nm; P1C4: λ_{max}: 266 nm, 286 nm; P1C5: λ_{max}: 337 nm.

Şekil 4.16.B'ye bakıldığında emisyon maksimumlarında farklılıkların en fazla 21 nm olan kırmızıya kayma gözlenir. Ayrıca tüm solvent oranlarında emisyon yaklaşık 700 nm'de sönümlenir. Bant maksimumları ve sönümlenme dalga boylarında çok büyük farklılıklar gözlenmediğinden polimer (1)'de çökmenin sebep olduğu emisyon (aggregate induce emission) çok etkin değildir. Aksine su oranı arttıkça emisyon şiddetinde azalma meydana geldiğinden çökmenin sebep olduğu sönümlenme (aggregation caused quenching) vardır.



Şekil 4.16.B: Polimer (1) FL spektrumu
Solvent: THF-Su

P1C1: Ex 420 nm, Em 504 nm; P1C2: Ex 420 nm, Em 523 nm; P1C3: Ex 420 nm, Em 525 nm; P1C4: Ex 420 nm, Em 515 nm; P1C5: Ex 420 nm, Em 509 nm.

Şekil 4.17'de THF-Su solvent oranları değiştirilmiş Polimer (1)'in, UV kabinindeki uzun dalga boyu altında fotoğrafı verilmiştir. 5 mL THF (C1) içindeki polimer yeşil floresansa sahip iken 4:1 oranındaki THF:Su (C2) beyaz floresansa sahip gözüküyor. Su oranı artmaya devam ettikçe floresansları yeşile dönüyor.

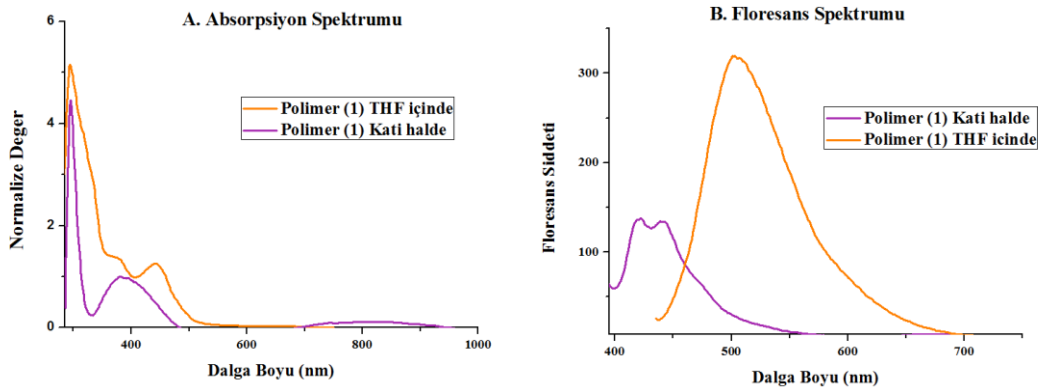


Şekil 4.17 : UV lambası atındaki Polimer (1)'in THF-Su oranlarının değişimine bağlı floresansları

Soldan sağa: C1, C2, C3, C4 ve C5

THF içinde konsantre edilmiş polimer (1)'i, spin-coating yöntemi ile İTO'nun iletken yüzeyine kaplayıp floresans ölçümü alınıyor. Buradaki amaç yine polimerin katı halini incelemektir. Şekil 4.18'e bakıldığında polimerin THF içindeki ve film halindeki floresanslarının karşılaştırıldığı bir grafik görülür. Katı haldeki polimer, 380 nm'de uyarıldığında emisyon bantlarındaki maksimumlar 422 ve 441 nm olduğu görülür. Emisyon bandının sönümlenmesi yaklaşık 580 nm'de gerçekleşir. THF'de çözülmüş polimer ise katı hale göre daha uzun dalga boyunda aralığında emisyon yapar. Bunun sebebi katı hale geçişte moleküller arası etkileşimin kendi kendini sönümleyici (self

quenching) yönde olmasıdır. Çözeltideki polimerde bu etkileşimin az olması sebebi ile daha düşük enerjili emisyon bandını görülür.



Şekil 4.18: Polimer (1)'in THF içindeki ve katı filmdeki floresanslarını Spektrumu

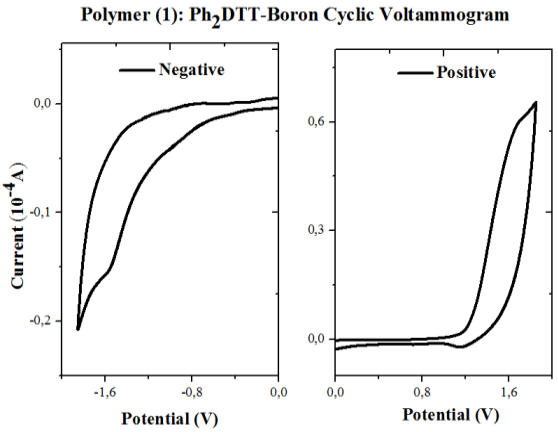
A: P1 (THF içinde) : λ_{max}: 294nm,443nm; P1 (Katı hal):λ_{max}: 295nm, 381nm.
B: P1 (THF içinde): Ex 420 nm, Em 504 nm; P1 (Katı hal): Ex 380nm, Em 422 ve 441 nm.

CV Ölçümleri

CV yöntemi kullanılarak polimerin yükseltgenme (oxidation) ve indirgenme (reduction) potansiyelleri bulunur ve buradan elektronik band-gap enerji ($E_{g(\text{elektronik})}$) hesabı yapılır.

CaH_2 üzerinden kurutulmuş asetonitril ile hazırlanan 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate (Bu_4NPF_6) çözeltisi elektrolit olarak kullanır. Çalışma elektrodu olan glassy carbon disk, toluende konsantre edilmiş polymer (1) ile kaplanır. Karşıt elektrot yani anot olarak platin tel kullanılır ve standart elektrot olarak gümüş tel seçilir. Çeşitli denemeler sonucunda 0 V – (-1.85 V) arasında indirgeme ve 0 V – 1.85 V yükseltgenme ölçümü alınır (Şekil 4.19). Negatif bölgede alınan voltammogramdan $V_{\text{onset}}^{(\text{LUMO})}$ -1.247 V olarak bulunur. Pozitif bölgede alınan voltammogramdan ise $V_{\text{onset}}^{(\text{HOMO})}$ 1.229 V olarak bulunur. $E_{g(\text{elektronik})}$ **(4.3)**'deki formülden 2.476 eV olarak hesaplanır.

$$E_{g(\text{elektronik})} = V_{\text{onset}}^{(\text{HOMO})} - V_{\text{onset}}^{(\text{LUMO})} \qquad \textbf{(4.3)}$$

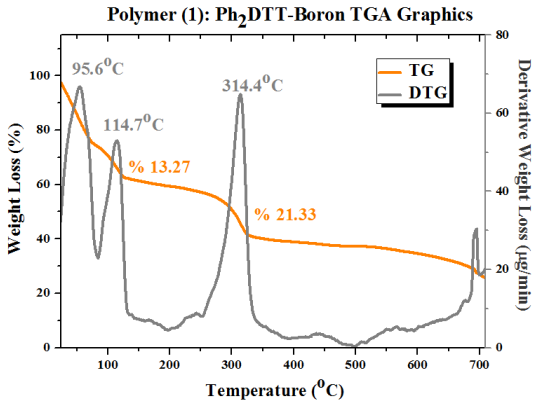


Şekil 4.19: Polimer (1)'in döngülü voltammogramı

Çalışma elektrodu: Glassy Carbon Disk; Standart elektrot: Ag; Anot: Platin; Solvent: asetonitril; Elektrolit: 0.1M Bu_4NPF_6; Tarama hızı: 400 mV/s.

TGA Analizi

Polimer (1)'in termogravimetrik analizi (TGA) Şekil 4.20'de verilmiştir. 1315 µg polimer (1) ölçüm için cihaza verilmiştir. 120ºC'ye kadar numune kütlesinde %30'luk bir kayıp olmuştur. Bu azalma malzemenin yüzeyine adsorplanmış solventlerden kaynaklanabilir. 314.4 ºC'deki pik, malzemede meydana gelen kütle kaybının en fazla olduğu sıcaklıktır. TG grafiğinde de bu sıcaklık civarında bozunmanın olduğunu görülebilir. Eğimdeki artış kütlece %21'lik kaybın göstergesidir. 350 ºC'den sonra kütlenin %50 kaybedilmiş olur.

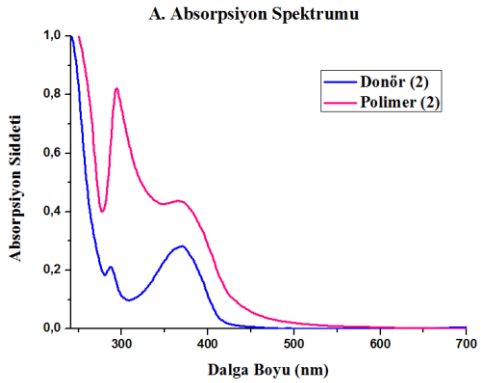


Şekil 4.20: Polimer (1)'in TG ve DTG grafikleri

Hava soğutmalı, TGA (10 ºC/min)

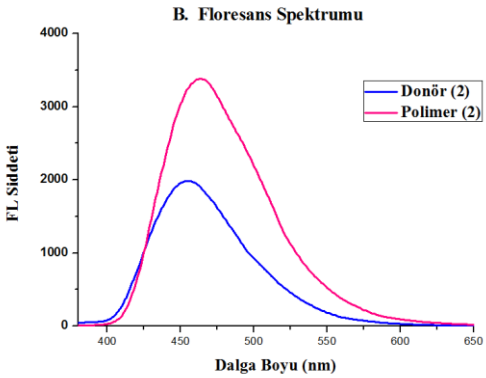
4.2.2 Polimer (2): Ph_2DTT-*S*,*S*-dioksit-Bor

UV-FL Ölçümleri



Şekil 4.21.A: Donör (2)-Polimer (2) UV Spektrumu

Donör (2) λ_{max}: 287 nm, 370 nm;
Polimer (2) λ_{max}:294 nm, 367 nm.



Şekil 4.21.B: Donör (2)-Polimer (2) FL Spektrumu

Donör (2) Ex 350 nm Em 456 nm;
Polimer (2) Ex 360 nm, Em 464 nm.
Solvent:THF

Grafik 4.21.A'da donör ve donörden sentezlenen polimerin absorpsiyon grafikleri verilmiştir. Polimerin ve donörün absorpsiyonları karşılaştırıldığında, polimerin absorpsiyonu 545 nm'ye kadar devam ederken donörünki 480 nm'de sönümlendiğini görüyoruz. Fakat bant maksimumlarında ciddi bir farklılık gözlenmiyor.

Grafik 4.21.B'de ise donör ve polimerin floresans spektrumu verilmiştir. Donör (2), 350 nm'de uyarıldığında yaydığı ışının maksimumu 456 nm'de gözlenir ve donörün emisyonu yaklaşık 618 nm'ye kadar devam eder. Polimer (2)'de ise 360 nm'de uyarıldığında emisyon maksimumu 464 nm'de gözlenir ve emisyon 637 nm'ye kadar devam eder. Donör ve polimerin UV ve FL ölçümleri arasında fark vardır. Fakat bu fark çok belirgin değildir. Donör ve polimerin UV lambası altındaki fotoğrafı Şekil 4.22'de verilmiştir.

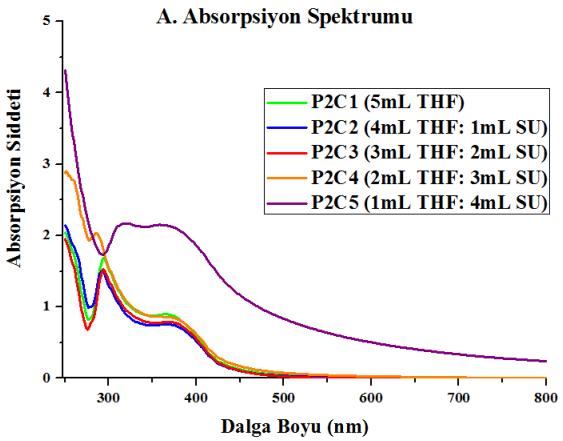


Şekil 4.22: UV lambası altındaki Donör (2)-Polimer (2) floresansları

Polimer (2)'in λ_{onset}'i Şekil 4.15'deki yöntem ile 435 nm olarak bulunur. Eşitlik **(4.1)**'deki formül kullanılarak Polimer (2)'nin optik E_g'i 2.843 eV olarak hesaplanır. Hesaplanan optik E_g diod yapımı için uygun aralıkta bulunmaktadır.

Polimer (2)'in kuantum verim (Φ_y) hesabı için kumarin 1 standart madde olarak seçilir. Çünkü UV'deki bant maksimumları birbirlerine yakındır. Etanol içindeki Kumarin 1'in 360 nm uyarılması ile hesaplanan Φ_y, 0.73'dür [100]. Polimerden ve standarttan elde edilen absorpsiyon değerleri not edildi ve her ikisinin 360 nm uyarılarak hesaplanan floresans alanları kaydedildi. Kaydedilen değerler, Eşitlik **(4.2)**'de yerine konularak polimerin Φ_y, 0.077 olarak hesaplandı.

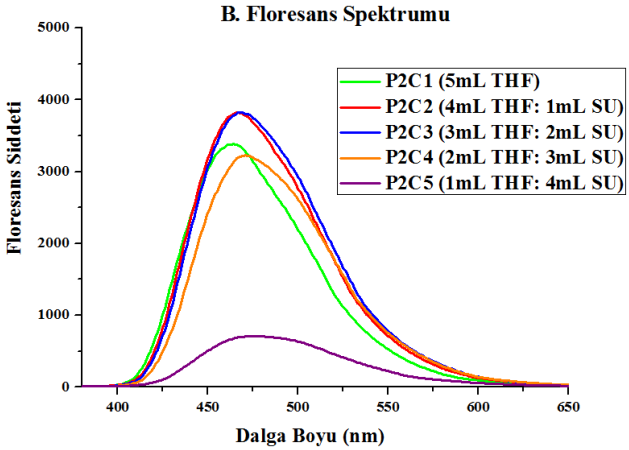
Şekil 4.23 A ve B'de alınan ölçümler; Polimer (2)'nin konsantrasyonu sabit tutulup, THF-Su oranları değiştirilerek yapılmıştır. Çözeltideki su oranı arttıkça moleküllerin solvent içinde daha az çözünmesi ve moleküllerin birbirine yaklaşması beklenir. Moleküllerin birbirine yaklaşması moleküller arası etkileşim arttıracak bir etki yapar bu da elektronik enerji seviyelerini etkiler. Diyot yapımında ürün katı olarak kullanılacağı için burada amaç polimerin katı hale yaklaşırken emisyonunda, solventteki haline göre bir değişim olup olmayacağını görmektir.



Şekil 4.23.A: Polimer (2) UV Spektrumu
Solvent: THF-SU
P2C1: λ_{max}: 294 nm, 367 nm; P2C2: λ_{max}: 294 nm, 371 nm; P2C3: λ_{max}: 294 nm, 372 nm; P2C4: λ_{max}: 286 nm, 372 nm; P2C5: λ_{max}: 318 nm, 366 nm.

Şekil 4.23.B'ye bakıldığında, emisyon maksimumlarındaki farklılıkların en fazla 11 nm kırmızıya kayma olduğu görülür. C2 ve C3 solvent oranlarında emisyonun başlangıca göre arttığı gözlenir. Fakat su oranı artmaya devam ettikçe emisyon şiddetinde azalma meydana gelir. Tüm solvent oranlarında emisyon yaklaşık 650

nm'de sönümlenir. Polimer (2)'de de çökmenin sebep olduğu emisyon (aggregate induce emission) etkin değildir.



Şekil 4.23.B: Polimer (2) FL Spektrumu

Solvent: THF-SU

P2C1: Ex: 360 nm; Em 465 nm; P2C2: Ex: 360 nm; Em 467 nm; P2C3: Ex: 360 nm; Em 468 nm; P2C4: Ex: 360 nm; Em 470 nm; P2C5: Ex: 360 nm; Em 476 nm.

Şekil 4.24'de THF-Su solvent oranları değiştirilmiş Polimer (2)'nin, UV lambası altında fotoğrafı verilmiştir. 5 mL THF (C1) içindeki polimer açık mavi floresansa sahiptir. C4 solvent oranına kadar, su oranı arttıkça mavi floresansın parlaklaştığı görülür. Fakat Şekil 4.23.B'dek, grafikte olduğu gibi floresanslarında göz ile görünen bir değişim yoktur.

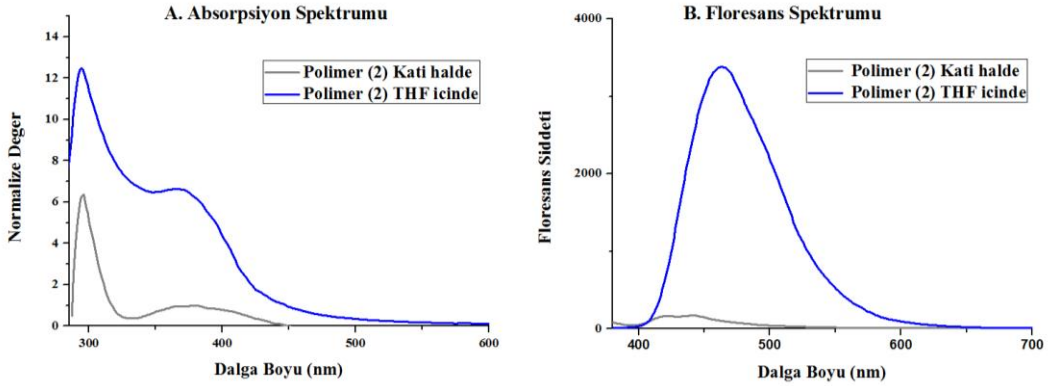


Şekil 4.24: UV lambası altındaki Polimer (2)'nin THF-Su oranlarının değişimine bağlı floresansları

Soldan sağa: C1, C2, C3, C4, C5

Polimerin katı halini incelemek için; THF içinde konsantre edilmiş polimer (2)'yi, spin-coating yöntemi ile İTO'nun iletken yüzeyine kaplayıp, floresans ölçümü alınıyor. Şekil 4.25'e bakıldığında polimerin THF içindeki ve film halindeki floresanslarının karşılaştırıldığı bir spektrum vardır. Katı haldeki polimer, 368 nm'de uyarıldığında emisyon bantlarındaki maksimumlar 421 ve 440 nm olduğu görülür. Emisyon bandının sönümlenmesi yaklaşık 629 nm'de gerçekleşir. THF'de çözülmüş

polimer ise katı hale göre daha uzun dalga boyunda aralığında emisyon yapar. Bunun sebebi katı hale geçişte moleküller arası etkileşimin kendi kendine sönümleyici (self quenching) yönde olmasıdır. Çözeltideki polimerde bu etkileşimin az olması sebebi ile daha düşük enerjili emisyon bandını görülür.



Şekil 4.25: Polimer (2)'nin THF içindeki ve katı filmdeki floresanslarını Spektrumu

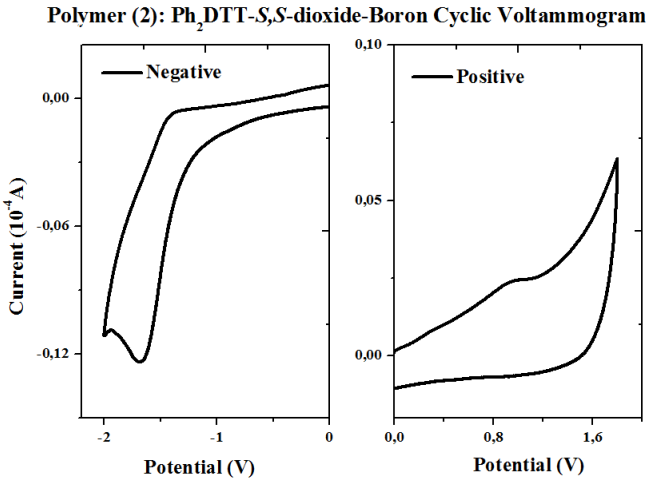
A: P2 (THF icinde) : λ_{max}: 294nm, 367nm; P2 (Katı hal):λ_{max}: 295 ve 380 nm.
B: P2 (THF icinde): Ex 360 nm, Em 465 nm; P2 (Katı hal): Ex 368nm, Em 421 ve 440 nm.

CV Ölçümleri

CV yöntemi kullanılarak polimerin yükseltgenme (oxidation) ve indirgenme (reduction) potansiyelleri bulunur ve buradan elektronik band-gap enerji ($E_{g(\text{elektronik})}$) hesabı yapılır.

CaH_2 üzerinden kurutulmuş asetonitril ile hazırlanan 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate (Bu_4NPF_6) çözeltisi elektrolit olarak kullanır. Anodik (negatif) bölgede çalışma elektrodu olarak platin disk, toluende konsantre edilmiş polimer (2) ile kaplanır. Karşıt elektrot yani anot olarak platin tel kullanılır ve standart elektrot olarak gümüş tel seçilir. Çeşitli denemeler sonucunda indirgenme için 0 V – (-2 V) arasında ölçüm alınır. Negatif bölgede alınan voltammogramdan $V_{\text{onset}}^{(\text{LUMO})}$ -1.250 V olarak bulunur (Şekil 4.19).

Katodik (pozitif) bölgede çalışma elektrodu olarak glassy carbon, toluende konsantre edilmiş polimer (2) ile kaplanır. Karşıt elektrot olarak platin tel kullanılır ve standart elektrot olarak gümüş tel seçilir. 0 V – 1.80 V arasında yükseltgenme ölçümü alınır (Şekil 4.19). Pozitif bölgede alınan voltammogramdan ise $V_{\text{onset}}^{(\text{HOMO})}$ 0.957 V olarak bulunur. $E_{g(\text{elektronik})}$ **(4.3)**'deki formülden 2.207 eV olarak hesaplanır.

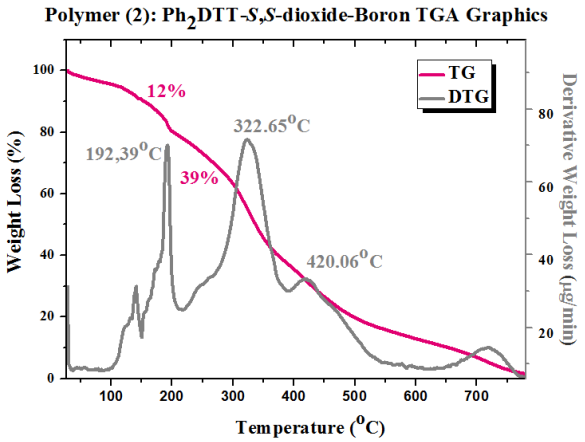


Şekil 4.26: Polimer (2)'nin döngülü voltammogramı

Negative için: Çalışma elektrodu: Platin Disk; Tarama hızı: 400 mV/s.
Positive için: Çalışma elektrodu: Glassy Carbon Disk Elektrot;Tarama hızı: 500 mV/s.
Standart elektrot: Ag; Anot: Platin; Solvent: asetonitril; Elektrolit: 0.1M Bu_4NPF_6.

TGA Analizi

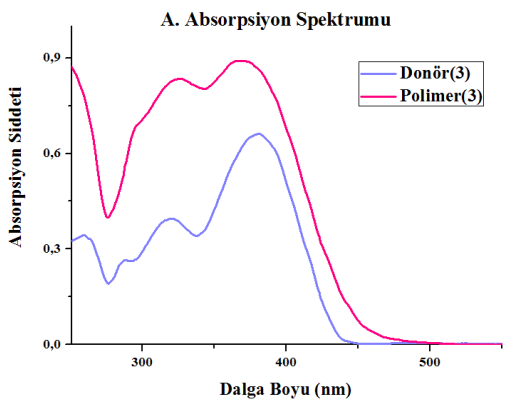
Polimer (2)'nin termogravimetrik analizi (TGA) Şekil 4.27'de verilmiştir. 2915 µg polimer (2) ölçüm için cihaza verilir. 190 ºC'ye kadar numune kütlesinde %20'lik bir kayıp olmuştur. 322.6 ºC'deki pik, malzemede meydana gelen kütle kaybının en fazla olduğu sıcaklıktır. TG grafiğinde de bu sıcaklık civarında bozunmanın olduğunu görülebilir. Eğimdeki artış kütlece %39'luk kaybın göstergesidir.



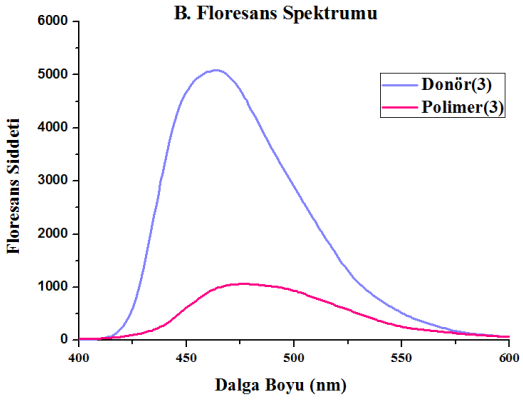
Şekil 4.27: Polimer (2)'nin TG ve DTG grafikleri

Hava soğutmalı, TGA (10ºC/min)

4.2.3 Polimer (3): Th_2Ph_2DTT-Bor



Şekil 4.28.A: Donör (3)-Polimer (3) UV Spektrumu
Donör (3) λ_{max}: 319 nm, 380 nm;
Polimer (3) λ_{max}:324 nm, 368 nm.



Şekil 4.28.B: Donör (3)-Polimer (3) FL Spektrumu
Donör (3) Ex 370 nm, Em 463 nm;
Polimer (3) Ex 310 nm, Em 477 nm.
Solvent:THF

Şekil 4.28.A'da donör ve donörden sentezlenen polimerin absorpsiyon grafikleri verilmiştir. Polimerin ve donörün absorpsiyonları karşılaştırıldığında, polimerin bant maksimumlarında hipsokromik kayma söz konusudur. Fakat donöre göre polimerin absorpsiyon yaptığı aralık genişlemiştir.

Şekil 4.28.B'de ise donör ve polimerin floresans spektrumu verilmiştir. Donör (3), 370 nm'de uyarıldığında yaydığı ışının maksimumu 463 nm'de gözlenir ve donörün emisyonu yaklaşık 608 nm'ye kadar devam eder. 310 nm'de uyarılan Polimer (3)'ün emisyon maksimumu 477 nm'de gözlenir ve emisyon 662 nm'ye kadar devam eder. Polimerin emisyon şiddeti donöre göre zayıflamıştır. Donör ve polimerin UV ve FL ölçümleri arasında fark vardır. Bu farkı donör ve polimerin UV lambası altındaki fotoğrafına baktığımızda da görebiliriz (Şekil 4.29).



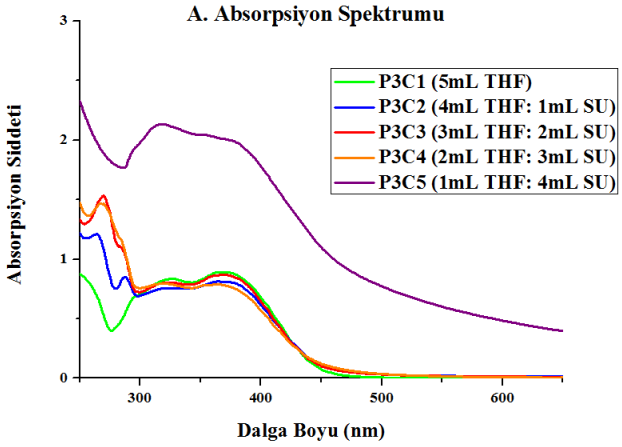
Şekil 4.29: UV lambası altındaki Donör (3)-Polimer (3) floresansları

Polimer (3)'ün λ_{onset}'i Şekil 4.15'deki yöntem ile 451 nm olarak bulunur. Eşitlik **(4.1)**'deki formül kullanılarak Polimer (3)'ün optik E_g'i 2.741 eV olarak hesaplanır. Hesaplanan optik E_g diyot yapımı için uygun aralıkta bulunmaktadır.

Polimer (3)'ün kuantum verim (Φ_y) hesabı için 0.05 M H_2SO_4 içerisinde çözünmüş kinin sülfat standart madde olarak seçilir. Çünkü UV'deki bant maksimumları birbirlerine yakındır. 0.05 M H_2SO_4 içindeki kinin sülfat'in 310 nm uyarılması ile hesaplanan Φ_y, 0.546'dır [100].

Polimerden ve standarttan elde edilen absorpsiyon değerleri not edilir ve her ikisinin 310 nm uyarılarak hesaplanan floresans alanları kaydedilir. Kaydedilen değerler, Eşitlik **(4.2)**'de yerine konularak polimerin Φ_y, 0.073 olarak hesaplanır.

Şekil 4.30 A ve B'de alınan ölçümler; Polimer (3)'ün konsantrasyonu sabit tutulup, THF-Su oranları değiştirilerek yapılmıştır. Çözeltideki su oranı arttıkça moleküllerin solvent içinde daha az çözünmesi ve moleküllerin birbirine yaklaşması beklenir. Moleküllerin birbirine yaklaşması moleküller arası etkileşim arttıracak bir etki yapar bu da elektronik eneji seviyelerini etkiler. Diyot yapımında ürün katı olarak kullanılacağı için burada amaç polimerin katı hale yaklaşırken emisyonunda, solventteki haline göre bir değişim olup olmayacağını görmektir.



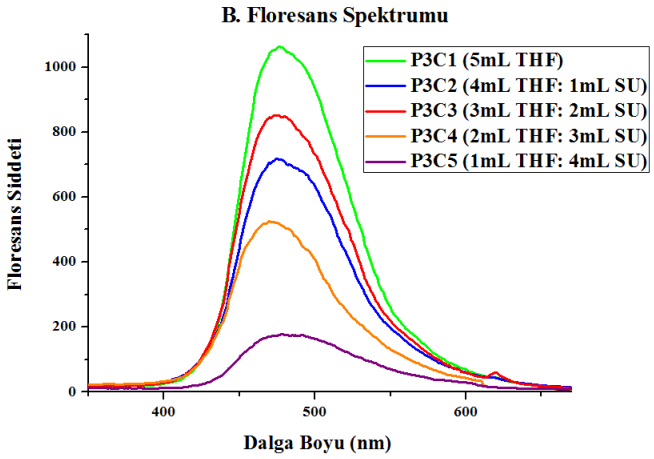
Şekil 4.30.A: Polimer (3) UV spektrumu

Solvent: THF-SU

P3C1: λ_{max}: 324 nm, 368 nm; P3C2: λ_{max}: 288 nm, 322 nm, 369 nm;
P3C3: λ_{max}: 324 nm, 369 nm; P3C4: λ_{max}: 320 nm, 365 nm; P3C5: λ_{max}: 315 nm, 374 nm.

Şekil 4.30.B'ye bakıldığında, emisyon maksimumlarındaki farklılıkların en fazla 13 nm olduğu görülür. Su oranındaki artış bant maksimumlarında çok fark yaratmamıştır.

Fakat emisyon şiddetleri çözeltide ki su oranı arttıkça azalır. Ayrıca tüm solvent oranlarında emisyon yaklaşık 650 nm'de sönümlenir. Polimer (3) içinde çökmenin sebep olduğu emisyon (aggregation induce emission) etkin değildir.



Şekil 4.30.B: Polimer (3) FL spektrumu

Solvent: THF-SU

P3C1: Ex: 310 nm, Em 480 nm; P3C2: Ex: 310 nm, Em 467 nm; P3C3: Ex: 310 nm, Em 468 nm; P3C4: Ex: 310 nm, Em 470 nm; P3C5: Ex: 310 nm, Em 476 nm.

Şekil 4.31'de THF-Su solvent oranları değiştirilmiş Polimer (3)'ün, UV lambası altında fotoğrafı verilmiştir. 5 mL THF (C1) içindeki polimer mavi-yeşil floresansa sahiptir. Şekil 4.30.B'de olduğu gibi diğer solvent oranlarının floresanslarında pek bir değişim yoktur.

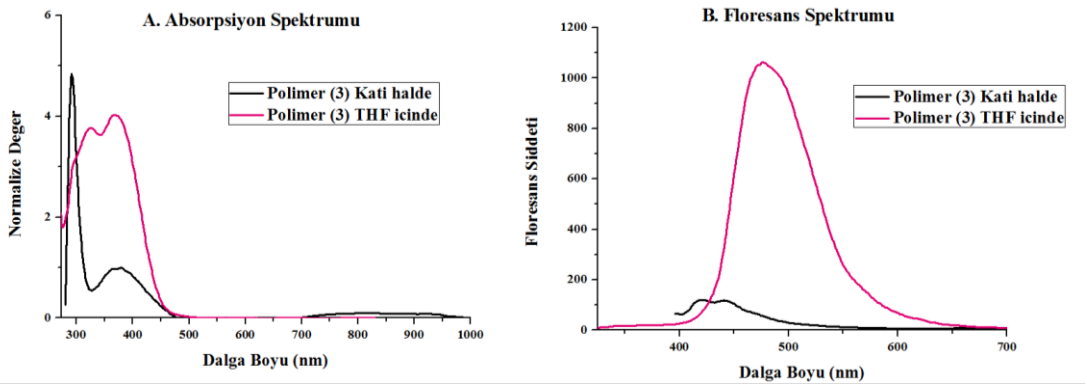


Şekil 4.31: UV lambası altındaki Polimer (3)'ün THF-Su oranlarının değişimine bağlı floresansları

Soldan sağa: C1, C2, C3, C4, C5

Polimerin katı halini incelemek için; THF içinde konsantre edilmiş polimer (3)'ü, spin-coating yöntemi ile İTO'nun iletken yüzeyine kaplayıp, floresans ölçümü alınıyor.

Şekil 4.32'ye bakıldığında polimerin THF içindeki ve film halindeki floresanslarının karşılaştırıldığı bir spektrum görülür. Katı haldeki polimer, 384 nm'de uyarıldığında emisyon bantlarındaki maksimumlar 420 ve 441 nm olduğu görülür. Emisyon bandının sönümlenmesi yaklaşık 604 nm'de gerçekleşir. THF'de çözülmüş polimer ise katı hale göre daha uzun dalga boyunda aralığında emisyon yapar. Bunun sebebi katı hale geçişte moleküller arası etkileşimin kendi kendine sönümleyici (self quenching) yönde olmasıdır. Katı halde çökmenin sebep olduğu sönümlenmeden dolayı çok düşük emisyon şiddeti gözlenir. Çözeltideki polimerde polimerlerin arasındaki mesafe arttığından sönümlenme etkileşimin az olur ve daha düşük enerjili emisyon bandını görülür.



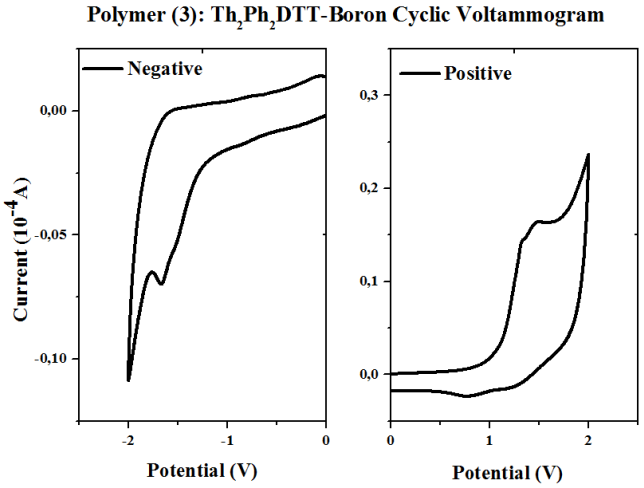
Şekil 4.32: Polimer (3)'ün THF içindeki ve katı filmdeki floresanslarını spektrumu

A: P3 (THF icinde) : λ_{max}: 324 nm, 368 nm; P3 (Katı hal):λ_{max}: 291 ve 380 nm.
B: P3 (THF icinde): Ex 310 nm, Em 480 nm; P3 (Katı hal): Ex 384nm, Em 420 ve 441 nm.

CV Ölçümleri

CV yöntemi kullanılarak polimerin yükseltgenme (oxidation) ve indirgenme (reduction) potansiyelleri bulunur ve buradan elektronik band-gap enerji ($E_{g(\text{elektronik})}$) hesabı yapılır.

CaH_2 üzerinden kurutulmuş asetonitril ile hazırlanan 0.1 M Bu_4NPF_6 çözeltisi elektrolit olarak kullanır. Çalışma elektrodu olan glassy carbon disk, toluende konsantre edilmiş polymer (3) ile kaplanır. Karşıt elektrot yani anot olarak platin tel kullanılır ve standart elektrot olarak Ag/AgCl seçilir. Çeşitli denemeler sonucunda 0 V – (-2 V) arasında indirgeme ve 0 V – 2 V yükseltgenme ölçümü alınır (Şekil 4.33). Negatif bölgede alınan voltammogramdan $V_{\text{onset}}^{(\text{LUMO})}$ -1.257 V olarak bulunur. Pozitif bölgede alınan voltammogramdan ise $V_{\text{onset}}^{(\text{HOMO})}$ 1.109 V olarak bulunur. $E_{g(\text{elektronik})}$ **(4.3)**'deki formülden 2.37 eV olarak hesaplanır.

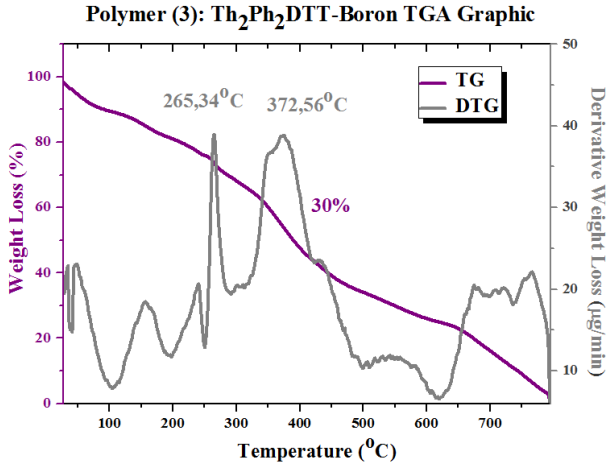


Şekil 4.33: Polimer (3)'ün döngülü voltammogramı

Çalışma elektrodu: Glassy Carbon Disk; Standart elektrot: Ag/AgCl; Anot: Platin; Solvent: asetonitril; Elektrolit: 0.1M Bu_4NPF_6; Tarama hızı:500 mV/s.

TGA Analizi

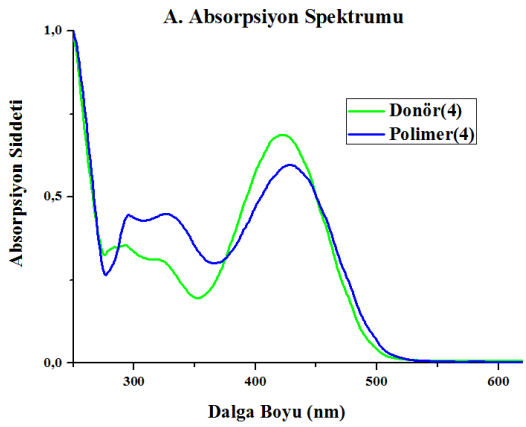
Polimer (3)'ün termogravimetrik analizi (TGA) Şekil 4.34'de DTG grafiği olarak verilmiştir. 100 ºC'ye kadar numune kütlesindeki azalma dakikada yaklaşık 20 µg olmuştur. Bu azalma malzemenin yüzeyine adsorplanmış solventlerden kaynaklanabilir. 267.28 ºC ve 372.56 ºC'de polimerin bozunma hızı dakikada 40 µg aşar.



Şekil 4.34: Polimer (3)'ün TG ve DTG grafiği

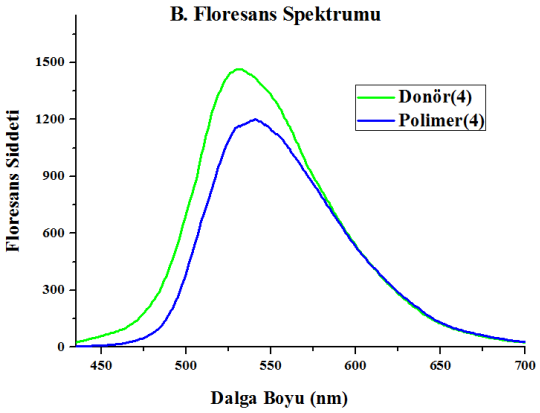
Hava soğutmalı, TGA (10ºC/min)

4.2.4 Polimer (4): Th_2Ph_2DTT-*S*,*S*-dioksit-Bor



Şekil 4.35.A: Donör (4)-Polimer (4) UV spektrumu

Donör (4) λ_{max}: 293 nm, 326 nm, 422 nm;
Polimer (4) λ_{max}:294 nm,328 nm, 428 nm.



Şekil 4.35.B: Donör (4)-Polimer (4) FL spektrumu

Donör (4) Ex 410nm, Em 532nm;
Polimer (4) Ex 420 nm, Em 542nm.
Solvent:THF

Şekil 4.35.A'da donör ve donörden sentezlenen polimerin absorpsiyon grafikleri verilmiştir. Polimerin ve donörün absorpsiyonları karşılaştırıldığında, polimerin bant maksimumlarında kırmızıya kayma söz konusudur.

Şekil 4.28.B'de ise donör ve polimerin floresans spektrumu verilmiştir. Donör (4), 410 nm'de uyarıldığında yaydığı ışının maksimumu 532 nm'de gözlenir ve donörün emisyonu yaklaşık 710 nm'ye kadar devam eder. 420 nm'de uyarılan Polimer (4)'ün emisyon maksimumu 542 nm'de gözlenir ve emisyon 740 nm'ye kadar devam eder. Donör ve polimerin UV ve FL ölçümleri arasında fark vardır. Bu farkı donör ve polimerin UV lambası altındaki fotoğrafına baktığımızda da görebiliriz (Şekil 4.36).



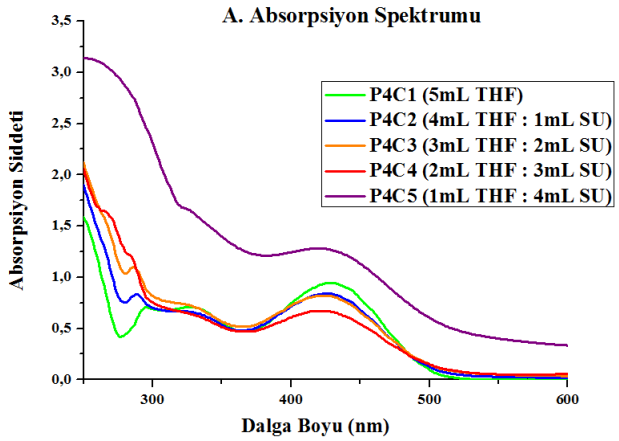
Şekil 4.36: UV lambası altındaki Donör (4)-Polimer (4) floresansları

Polimer (4)'ün λ_{onset}'i Şekil 4.15'deki yöntem ile 502 nm olarak bulunur. Eşitlik **(4.1)**'deki formül kullanılarak Polimer (4)'ün optik E_g'i 2.46 eV olarak hesaplanır. Hesaplanan optik E_g diod yapımı için uygun aralıkta bulunmaktadır.

Polimer (4)'ün kuantum verim (Φ_y) hesabı için etanol içerisinde çözünmüş kumarin 6 standart madde olarak seçilir. Çünkü UV'deki bant maksimumları birbirlerine yakındır. Etanolde çözünmüş kumarin 6'nın 420 nm uyarılması ile hesaplanan Φ_y, 0.73'dür [100].

Polimerden ve standarttan elde edilen absorpsiyon değerleri not edilir ve her ikisinin 420 nm uyarılarak hesaplanan floresans alanları kaydedilir. Kaydedilen değerler, Eşitlik **(4.2)**'de yerine konularak polimerin Φ_y, 0.084 olarak hesaplanır.

Şekil 4.37 A ve B'de alınan ölçümler; Polimer (4)'ün konsantrasyonu sabit tutulup, THF-Su oranları değiştirilerek yapılmıştır. Çözeltideki su oranı arttıkça moleküllerin solvent içinde daha az çözünmesi ve moleküllerin birbirine yaklaşması beklenir. Moleküllerin birbirine yaklaşması moleküller arası etkileşim arttıracak bir etki yapar, bu da elektronik enerji seviyelerini etkiler. Diyot yapımında ürün katı olarak kullanılacağı için burada amaç polimerin katı hale yaklaşırken emisyonunda, solventteki haline göre bir değişim olup olmayacağını görmektir.

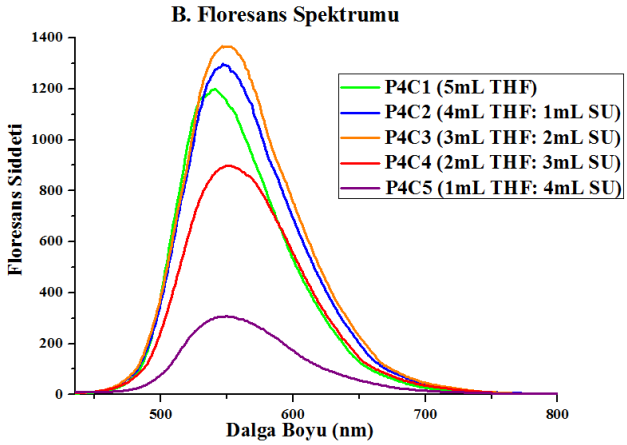


Şekil 4.37.A: Polimer (4) UV Spektrumu
Solvent: THF-Su

P4C1: λ_{max}: 294 nm, 328 nm, 428 nm; P4C2: λ_{max}: 288 nm, 325 nm, 428 nm;
P4C3: λ_{max}: 287 nm, 425 nm; P4C4: λ_{max}: 423 nm, 650 nm; P4C5: λ_{max}: 284 nm, 426 nm.

Şekil 4.37.B'ye bakıldığında, emisyon maksimumlarındaki farklılıkların en fazla 10 nm olduğu görülür. Ayrıca tüm solvent oranlarında emisyon yaklaşık 730 nm'de sönümlenir. C3 solvent oranına kadar su oranındaki artış emisyon şiddetinde artmaya

sebep olurken, su oranı artmaya devam ettikçe sönümlenme gerçekleşir. Polimer (4) için de çökmenin sebep olduğu emisyon (aggregation induce emission) etkin değildir.



Şekil 4.37.B: Polimer (4) FL Spektrumu
Solvent: THF-Su

P4C1: Ex: 420 nm, Em 542 nm; P4C2: Ex: 420 nm, Em 547 nm; P4C3: Ex: 420 nm, Em 551 nm; P4C4: Ex: 420 nm, Em 552 nm; P4C5: Ex: 420 nm, Em 550 nm.

Şekil 4.38'de THF-Su solvent oranları değiştirilmiş Polimer (4)'ün, UV lambası altında fotoğrafı verilmiştir. 5 mL THF (C1) içindeki polimer sarı-yeşil floresansa sahiptir. Su oranı arttıkça rengin sarıya doğru gittiği görülür.

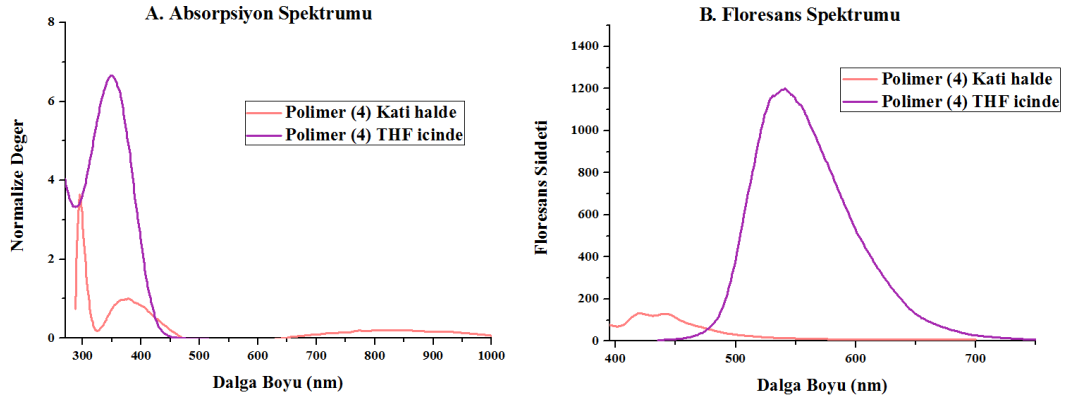


Şekil 4.38: UV lambası altındaki Polimer (4)'ün THF-Su oranlarının değişimine bağlı floresansları

Soldan sağa: C1, C2, C3, C4, C5

Polimerin katı halini incelemek için; THF içinde konsantre edilmiş polimer (4)'ü, spin-coating yöntemi ile İTO'nun iletken yüzeyine kaplayıp, floresans ölçümü alınıyor. Şekil 4.39'a bakıldığında polimerin THF içindeki ve film halindeki floresanslarının karşılaştırıldığı bir spektrum görülür. Katı haldeki polimer, 383 nm'de uyarıldığında emisyon bantlarındaki maksimumlar 420 ve 441 nm olduğu görülür. Emisyon bandının sönümlenmesi yaklaşık 600 nm'de gerçekleşir. THF'de çözülmüş polimer ise katı hale göre daha uzun dalga boyunda aralığında emisyon yapar. Bunun sebebi

katı hale geçişte moleküller arası etkileşimin kendi kendine sönümleyici (self quenching) yönde olmasıdır. Çözeltideki polimerde bu etkileşimin az olması sebebi ile daha düşük enerjili emisyon bandını görülür.



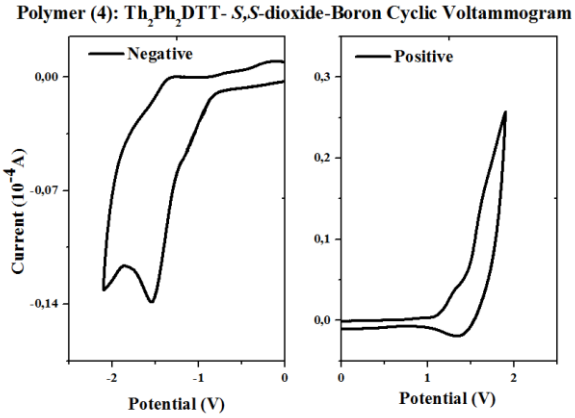
Şekil 4.39: Polimer (4)'ün THF içindeki ve katı filmdeki floresanslarını Spektrumu

A: P4 (THF icinde) : λ_{max}: 294 nm, 328 nm, 428 nm; P4 (Katı hal):λ_{max}: 293 ve 378 nm.
B: P4 (THF icinde): Ex 420 nm, Em 542 nm; P4 (Katı hal): Ex 383nm, Em 420 ve 441 nm.

CV Ölçümleri

CV yöntemi kullanılarak polimerin yükseltgenme (oxidation) ve indirgenme (reduction) potansiyelleri bulunur ve buradan elektronik band-gap enerji ($E_{g(elektronik)}$) hesabı yapılır.

CaH_2 üzerinden kurutulmuş asetonitril ile hazırlanan 0.1 M Bu_4NPF_6 çözeltisi elektrolit olarak kullanır. Çalışma elektrodu olan glassy carbon disk, toluende konsantre edilmiş polimer (4) ile kaplanır. Karşıt elektrot yani anot olarak platin tel kullanılır ve standart elektrot olarak Ag/AgCl seçilir. Çeşitli denemeler sonucunda 0 V – (-2 V) arasında indirgeme ve 0 V – 2 V yükseltgenme ölçümü alınır (Şekil 4.40). Negatif bölgede alınan voltammogramdan $V_{onset}^{(LUMO)}$ - 1.069 V olarak bulunur. Pozitif bölgede alınan voltammogramdan ise $V_{onset}^{(HOMO)}$ 1.108 V olarak bulunur. $E_{g(elektronik)}$ **(4.3)**'deki formülden 2.18 eV olarak hesaplanır.

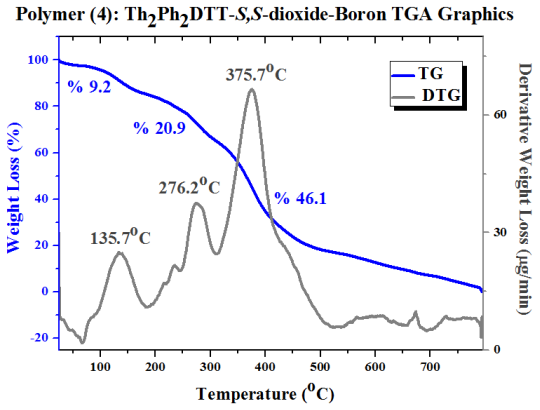


Şekil 4.40: Polimer (4)'ün döngülü voltammogramı

Çalışma elektrodu: Glassy Carbon Disk; Standart elektrot: Ag/AgCl; Anot: Platin; Solvent: asetonitril; Elektrolit: 0.1M Bu_4NPF_6; Tarama hızı:500 mV/s.

TGA Analizi

Polimer (4)'ün termogravimetrik analizi (TGA) Şekil 4.41'de verilmiştir. 2.056 mg polimer (4) ölçüm için cihaza verilmiştir. 150 ºC'ye kadar numune kütlesinde %10'luk bir kayıp olmuştur. Bu azalma malzemenin yüzeyine adsorplanmış solventlerden kaynaklanabilir. 276.2 ºC'de kütle kaybının hızı dakikada 35 µg kadar çıkmıştır. Bu sıcaklık civarında kütle kaybı %30'lara ulaşır. 375.7 ºC'deki pik, malzemede meydana gelen kütle kaybının en fazla olduğu sıcaklıktır. TG grafiğinde de bu sıcaklık civarında bozunma kütlece %46.1'dir. DTG grafiğine göre bu sıcaklıktaki bozunma hızı 66 µg bulmuştur.

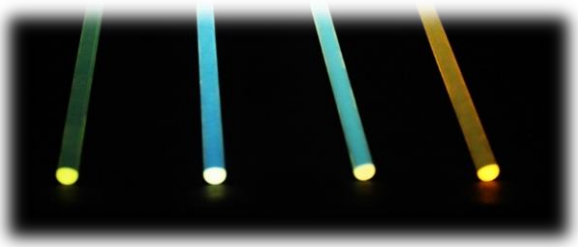


Şekil 4.41: Polimer (4)'ün TG ve DTG grafikleri

Hava soğutmalı, TGA (10ºC/min)

4.3 Sonuç

D-A polimer sistemi, bromlanmış 4 farklı donörün *n*-BuLi ile reaksiyona girerek karbanyon oluşturmasının ardından tek basamakta akseptör olan 2,4,6-timetilfenildimetoksiboran ortama ilave edilmesi ile sentezlenmiştir. Oluşan D–A polimerlerinin ilk olarak elektronik ve optik özellikleri incelenmiştir. Şekil 4.34'de polimerlerin UV lambası altındaki, görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.42: Sentezlenen tüm polimerlerin UV lambası altındaki görüntüsü
Soldan sağa: Polimer 1, 2, 3 ve 4

Döngülü Voltametri (Cyclic Voltammetry) ile oksidasyon ve indirgeme potansiyelleri ölçülmüş, elektronik band-gapleri hesaplanmıştır. UV-VIS ve FL spektrofotometre cihazları ile polimer filmi kaplanmış İTO'ların ve tetrahidrofuran (THF) içindeki polimerlerin absorpsiyonları ve floresansları ölçülmüştür, ele geçen verilerden kuantum verimleri ve optik band-gapleri hesaplanmıştır. Ayrıca OLED uygulamaları katı halde yapıldıklarında çökmeye bağlı emisyon artışı (aggregation induced emission) olup olmadığını görmek için THF-SU karışımlarında UV-VIS ve FL spektrofotometri ölçümleri alınmıştır. Çizelge 4.1'de alınan ölçümlerin ve yapılan hesaplamaların sonuçları verilmiştir. Bu analizlerden farklı olarak ^{11}Bor-Nükleer Manyetik Rezonans (NMR), termogravimetrik analiz (TGA), Light Scattering ölçümleri alınarak yapısal incelemeleri tamamlanmıştır.

D–A polimerlerin incelenmesi sonucunda dört polimerinde band-gap aralıkları OLED uygulamaları için uygun bulunmuştur. Hepsinin TGA sonuçlarında termal kararlılıkları iyi çıkmıştır. Fakat çökmeye bağlı sönümlenme (aggregation caused quenching) olduğu gözlenmiştir. Buna bağlı olarak dört D-A polimerin de kuantum verimleri %10'nun altında elde edilmiştir. Cihaz çalışmaları kuantum verimlerinin düşük olmasından dolayı yapılmamıştır. Sönümlenmenin engellenmesi için yapısal değişikliklerin yapılması gerekmektedir.

Çizelge 4.1: Sentezlenen polimerlerin elektrokimyasal, optik ve elektronik özellikleri

Polimer	λ_{onset} abs	E_g^{opt}	Abs. λ_{max}[a]	Emisyon λ_{max}[b]	Emisyon λ_{max}[c]	V_{onset}^{Ox} (HOMO)	V_{onset}^{Red} (LUMO)	E_g^{cv}	Φ_y
P(1)	495	2.50	443	504	422 441	1.229	-1.247	2.48	0.054[d]
P(2)	435	2.84	367	464	421 441	0.957	-1.250	2.21	0.077[e]
P(3)	451	2.74	324 368	477	420 441	1.109	-1.257	2.37	0.073[f]
P(4)	502	2.46	328 428	542	420 441	1.108	-1.069	2.18	0.084[d]

[a]THF içindeki absorpsiyonu. [b]THF içindeki emisyonu. [c]ITO yüzeyine kaplanmış filmin emisyonu. [d]Standart olarak etanolde çözülmüş kumarin 6 kullanılarak hesaplanmış Φ_y. [e]Standart olarak etanolde çözülmüş kumarin 1 kullanılarak hesaplanmış Φ_y . [f]Standart olarak 0.05 M H_2SO_4 çözülmüş kinin sülfat kullanılarak hesaplanmış Φ_y .

KAYNAKLAR

[1] Forrest, S. R. (1997). Ultrathin organic films grown by organic molecular beam deposition and related techniques, Chemical Reviews, 97, 1793-1896.

[2] Forrest, S. R. ve Thompson, M. E. (2007). *Introduction: Organic electronics and optoelectronics*, Chemical Reviews, 107, 923-925.

[3] Tang, C. ve VanSlyke, S. (1987). *Organic electroluminescent diodes*, Applied Physics Letters, 51, 913.

[4] Barbarella, G., Melucci, M. ve Sotgiu, G. (2005). *The Versatile Thiophene: An Overview of Recent Research on Thiophene-Based Materials*, Advanced Materials, 17, 1581-1593.

[5] Trivedi, D. ve Nalwa, H. (1997). *Handbook of organic conductive molecules and polymers*, Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, 2.

[6] Li, Z., Li, Z. R. ve Meng, H. (2010). *Organic light-emitting materials and devices*, CRC press.

[7] Barbarella, G., Favaretto, L., Sotgiu, G., Zambianchi, M., Bongini, A., Arbizzani, C., Mastragostino, M., Anni, M., Gigli, G. ve Cingolani, R. (2000). *Tuning solid-state photoluminescence frequencies and efficiencies of oligomers containing one central thiophene-S, S-dioxide unit*, Journal of the American Chemical Society, 122, 11971-11978.

[8] Perepichka, I. F., Perepichka, D. F., Meng, H. ve Wudl, F. (2005). *Light-emitting polythiophenes*, Advanced Materials, 17, 2281-2305.

[9] Li, H. ve Jakle, F. (2009). *Universal scaffold for fluorescent conjugated organoborane polymers*, Angew Chem Int Ed Engl, 48, 2313-2316.

[10] Bonifácio, V. D., Morgado, J. ve Scherf, U. (2008). *Polyfluorenes with on-chain dibenzoborole units—Synthesis and anion-induced photoluminescence quenching*, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 46, 2878-2883.

[11] Ertas, E. ve Ozturk, T. (2004). A new reaction of P_4S_{10} and Lawesson's reagent; a new method for the synthesis of dithieno [3, 2-b; 2′, 3′-d] thiophenes, Tetrahedron letters, 45, 3405-3407.

[12] Ozturk, T., Ertas, E. ve Mert, O. (2005). *Dithienothiophenes*, Tetrahedron, 61, 11055-11077.

[13] Ono, Y. A. (1993). *Electroluminescence*, Encyclopedia of Applied Physics.

[14] Mitschke, U. ve Bäuerle, P. (2000). *The electroluminescence of organic materials*, Journal of Materials Chemistry, 10, 1471-1507.

[15] Destriau, G. (1936). Experimental studies on the action of an electric field on phosphorescent sulfides, J. chem. Phys, 33, 620.

[16] Holonyak, N. ve Bevacqua, S. (1962). *Coherent (visible) light emission from Ga (As1− xPx) junctions*, Applied Physics Letters, 1, 82-83.

[17] Craford, M. ve Steranka, F. (1994). *Light-emitting diodes*, Encyclopedia of applied physics, 8, 485-514.

[18] Pope, M., Kallmann, H. ve Magnante, P. (1963). *Electroluminescence in organic crystals*, The Journal of Chemical Physics, 38, 2042-2043.

[19] Adachi, C., Tsutsui, T. ve Saito, S. (1990). *Blue light-emitting organic electroluminescent devices*, Applied Physics Letters, 56, 799-801.

[20] Burroughes, J., Bradley, D., Brown, A., Marks, R., Mackay, K., Friend, R., Burns, P. ve Holmes, A. (1990). *Light-emitting diodes based on conjugated polymers*, nature, 347, 539-541.

[21] Baldo, M., O'brien, D., You, Y., Shoustikov, A., Sibley, S., Thompson, M. ve Forrest, S. (1998). *Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices*, Nature, 395, 151-154.

[22] Sun, Y., Giebink, N. C., Kanno, H., Ma, B., Thompson, M. E. ve Forrest, S. R. (2006). *Management of singlet and triplet excitons for efficient white organic light-emitting devices*, Nature, 440, 908-912.

[23] Kido, J., Hongawa, K., Okuyama, K. ve Nagai, K. (1994). White light-emitting organic electroluminescent devices using the poly (N-vinylcarbazole) emitter layer doped with three fluorescent dyes, Applied physics letters, 64, 815-817.

[24] D'Andrade, B. W., Thompson, M. E. ve Forrest, S. R. (2002). *Controlling exciton diffusion in multilayer white phosphorescent organic light emitting devices*, Advanced Materials, 14, 147-151.

[25] Gong, X., Wang, S., Moses, D., Bazan, G. C. ve Heeger, A. J. (2005). *Multilayer Polymer Light-Emitting Diodes: White-Light Emission with High Efficiency*, Advanced Materials, 17, 2053-2058.

[26] Shih, P. I., Tseng, Y. H., Wu, F. I., Dixit, A. K. ve Shu, C. F. (2006). *Stable and efficient white electroluminescent devices based on a single emitting layer of polymer blends*, Advanced Functional Materials, 16, 1582-1589.

[27] Adamovich, V., Brooks, J., Tamayo, A., Alexander, A. M., Djurovich, P. I., D'Andrade, B. W., Adachi, C., Forrest, S. R. ve Thompson, M. E. (2002). *High efficiency single dopant white electrophosphorescent light emitting diodes*, New journal of chemistry, 26, 1171-1178.

[28] Luo, J., Li, X., Hou, Q., Peng, J., Yang, W. ve Cao, Y. (2007). High-Efficiency White-Light Emission from a Single Copolymer: Fluorescent Blue, Green, and Red Chromophores on a Conjugated Polymer Backbone, Advanced Materials, 19, 1113-1117.

[29] Chen, C. ve Shi, J. (1998). *Metal chelates as emitting materials for organic electroluminescence*, Coordination chemistry reviews, 171, 161-174.

[30] Grell, M. ve Bradley, D. D. (1999). *Polarized luminescence from oriented molecular materials*, Advanced Materials, 11, 895-905.

[31] Kamalasanan, M., Srivastava, R., Chauhan, G., Kumar, A., Tayagi, P. ve Kumar, A. *Organic Light Emitting Diode for White Light Emission*.

[32] Mazzeo, M., Vitale, V., Della Sala, F., Anni, M., Barbarella, G., Favaretto, L., Sotgiu, G., Cingolani, R. ve Gigli, G. (2005). *Bright White Organic Light-Emitting Devices from a Single Active Molecular Material*, Advanced Materials, 17, 34-39.

[33] Ostroverkhova, O. (2013). Handbook of organic materials for optical and (opto)electronic devices: Properties and applications, Woodhead, Cambridge.

[34] Kalinowski, J. (2009). *Excimers and exciplexes in organic electroluminescence*, Materials Science-Poland, 27, 735-756.

[35] Kalinowski, J., Cocchi, M., Virgili, D., Fattori, V. ve Williams, J. G. (2007). Mixing of excimer and exciplex emission: A new way to improve white light emitting organic electrophosphorescent diodes, Advanced Materials, 19, 4000-4005.

[36] Birks, J. B. (1970). *Photophysics of aromatic molecules*, Wiley, New York.

[37] Förster, T. (1975). in *Excimers and exciplexes, Vol.* Academic Press: New York, p. 1.

[38] Kalinowski, J., Cocchi, M., Virgili, D., Fattori, V. ve Williams, J. (2007). *Electro-photoluminescence in organics*, Chemical Physics Letters, 447, 279-283.

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

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

[41] Roncali, J. (1997). Synthetic principles for bandgap control in linear π-conjugated systems, Chemical reviews, 97, 173-206.

[42] Brédas, J. (1985). Relationship between band gap and bond length alternation in organic conjugated polymers, The Journal of chemical physics, 82, 3808.

[43] Barbarella, G., Favaretto, L., Zambianchi, M., Pudova, O., Arbizzani, C., Bongini, A. ve Mastragostino, M. (1998). *From Easily Oxidized to Easily Reduced Thiophene-Based Materials*, Advanced Materials, 10, 551-554.

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

[45] Förster, T. ve Kasper, K. (1954). *Ein Konzentrationsumschlag der Fluoreszenz*, Zeitschrift für Physikalische Chemie, 1, 275-277.

[46] Zhao, Z., Lam, J. W. ve Tang, B. Z. (2012). Tetraphenylethene: a versatile AIE building block for the construction of efficient luminescent materials for organic light-emitting diodes, Journal of Materials Chemistry, 22, 23726-23740.

[47] Jacky, W., SingáKwok, H. ve ZhongáTang, B. (2001). *Aggregation-induced emission of 1-methyl-1, 2, 3, 4, 5-pentaphenylsilole*, Chemical Communications, 1740-1741.

[48] Guo, Y. N., Xu, G. F., Gamez, P., Zhao, L., Lin, S. Y., Deng, R., Tang, J. ve Zhang, H. J. (2010). *Two-step relaxation in a linear tetranuclear dysprosium(III) aggregate showing single-molecule magnet behavior*, J Am Chem Soc, 132, 8538-8539.

[49] Sainsbury, M. (2001). *Heterocyclic chemistry*, Royal society of chemistry.

[50] Eicher, T., Hauptmann, S. ve Speicher, A. (2013). The Chemistry of Heterocycles: Structures, Reactions, Synthesis, and Applications Wiley-VCH.

[51] Chiang, C., Fincher, C., Park, Y., Heeger, A., Shirakawa, H., Louis, E., Gau, S. ve MacDiarmid, A. G. (1977). *Electrical conductivity in doped polyacetylene*, Physical Review Letters, 39, 1098-1101.

[52] Lin, J. W. P. ve Dudek, L. P. (1980). *Synthesis and properties of poly (2, 5-thienylene)*, Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 18, 2869-2873.

[53] Yamamoto, T., Sanechika, K. ve Yamamoto, A. (1980). *Preparation of thermostable and electric-conducting poly (2, 5-thienylene)*, Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition, 18, 9-12.

[54] Skotheim, T. A., Elsenbaumer, R. L. ve Reynolds, J. R. (1998). *Handbook of conducting polymers*, CRC press.

[55] Kobayashi, M., Chen, J., Chung, T.-C., Moraes, F., Heeger, A. ve Wudl, F. (1984). *Synthesis and properties of chemically coupled poly (thiophene)*, Synthetic metals, 9, 77-86.

[56] Berlin, A., Pagani, G. A. ve Sannicolo, F. (1986). *New Synthetic Routes to Electroconductive Polymers Containing Thiophene Units*, Journal of the Chemical Society-Chemical Communications, 1663-1664.

[57] Skotheim, T. A. ve Reynolds, J. (2006). *Conjugated polymers: processing and applications*, CRC press.

[58] Ballauff, M. (1989). *Stiff-chain polymers—structure, phase behavior, and properties*, Angewandte Chemie International Edition in English, 28, 253-267.

[59] Mao, H., Xu, B. ve Holdcroft, S. (1993). Synthesis and structure-property relationships of regioirregular poly (3-hexylthiophenes), Macromolecules, 26, 1163-1169.

[60] Sugimoto, R.-I., Takeda, S., Gu, H. ve Yoshino, K. (1986). Preparation of soluble polythiophene derivatives utilizing transition metal halides as catalysts and their property, Chem. Express, 1, 635-638.

[61] Elsenbaumer, R., Jen, K. Y. ve Oboodi, R. (1986). *Processible and environmentally stable conducting polymers*, Synthetic Metals, 15, 169-174.

[62] Janssen, M. J. ve De Jong, F. (1971). *Synthesis, oxidation, and electronic spectra of four dithienothiophenes*, The Journal of Organic Chemistry, 36, 1645-1648.

[63] Sotgiu, G., Zambianchi, M., Barbarella, G., Aruffo, F., Cipriani, F. ve Ventola, A. (2003). Rigid-core fluorescent oligothiophene-S, S-dioxide isothiocyanates. Synthesis, optical characterization, and conjugation to monoclonal antibodies, The Journal of Organic Chemistry, 68, 1512-1520.

[64] Hellberg, J. ve Remonen, T. (1995). *Tetramethyldithienothiophenes; new donors for cation radical salts*, Synthetic Metals, 70, 1137-1138.

[65] Bond, A., Frey, J. ve Holmes, A. (2002). Improved synthesis of dithieno [3, 2-b: 2′, 3′-d] thiophene (DTT) and derivatives for cross coupling, Chemical Communications, 2424-2425.

[66] Allared, F., Hellberg, J. ve Remonen, T. (2002). *A convenient and improved synthesis of dithieno[3, 2-b; 2′, 3′-d]thiophene*, Tetrahedron letters, 43, 1553-1554.

[67] Leriche, P., Raimundo, J., Turbiez, M., Monroche, V., Allain, M., Sauvage, F., Roncali, J., Frère, P. ve Skabara, P. (2003). *Linearly extended tetrathiafulvalene analogues with fused thiophene units as π-conjugated spacers*, Journal of Materials Chemistry, 13, 1324-1332.

[68] Archer, W. J. ve Taylor, R. (1982). Electrophilic aromatic substitution. Part 32. Partial rate factors for detritiation of dithieno[2,3-b:3′,2′-d] thiophen, dithieno[3,2-b:2′, 3′-d]thiophen, and dithieno[2,3-b: 2′,3′-d]thiophen, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 301-305.

[69] Biserni, M., Marinangeli, A. ve Mastragostino, M. (1985). *Doped Polydithienothiophene: A New Cathode-Active Material*, Journal of The Electrochemical Society, 132, 1597-1601.

[70] Marco, P. D., Mastragostino, M. ve Taliani, C. (1985). *Optical, electrical and electrochemical characterization of the doped polydithienothiophene*, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 118, 241-244.

[71] Buttol, P., Mastragostino, M., Panero, S. ve Scrosati, B. (1986). *The electrochemical characteristics of a polydithienothiophene electrode in lithium cells*, Electrochimica acta, 31, 783-788.

[72] Taliani, C., Danieli, R., Zamboni, R., Ostoja, P. ve Porzio, W. (1987). *Optical, electrical and structural comparative study of polycondensed thiophene based polymers*, Synthetic Metals, 18, 177-182.

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

[74] Arbizzani, C., Mastragostino, M., Panero, S., Prosperi, P. ve Scrosati, B. (1989). *Electrochemical characterization of a polymer/polymer rechargeable lithium solid-state cell*, Synthetic Metals, 28, 663-668.

[75] Pal, A., Ruani, G., Zamboni, R., Danieli, R. ve Taliani, C. (1991). *Photoinduced absorption in a series of thiophene based conjugated polymers*, Synthetic Metals, 41, 579-582.

[76] Corradini, A., Marinangeli, A., Mastragostino, M. ve Scrosati, B. (1988). *Polydithienothiophene: a conducting polymer as electrochromic material*, Solid State Ionics, 28, 1738-1742.

[77] Fujitsuka, M., Sato, T., Segawa, H. ve Shimidzu, T. (1995). *Photochemical polymerization of oligothiophene and dithienothiophene*, Synthetic Metals, 69, 309-310.

[78] Fujitsuka, M., Sato, T., Sezaki, F., Tanaka, K., Watanabe, A. ve Ito, O. (1998). *Laser flash photolysis study on the photoinduced reactions of 3, 3′-bridged bithiophenes*, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 94, 3331-3337.

[79] Luzzati, S., Basso, M., Catellani, M., Brabec, C., Gebeyehu, D. ve Sariciftci, N. (2002). *Photo-induced electron transfer from a dithieno thiophene-based polymer to TiO_2*, Thin Solid Films, 403, 52-56.

[80] Entwistle, C. D. ve Marder, T. B. (2004). Applications of three-coordinate organoboron compounds and polymers in optoelectronics, Chemistry of materials, 16, 4574-4585.

[81] Glogowski, M. ve Williams, J. (1981). Boron Photochemistry: XV. Determination of the Hammett Substituent Constant for the p-Dimesitylboryl Group, Journal of Organometallic Chemistry, 218, 137-146.

[82] Jäkle, F. (2010). Advances in the synthesis of organoborane polymers for optical, electronic, and sensory applications, Chemical reviews, 110, 3985-4022.

[83] Matsumi, N., Naka, K. ve Chujo, Y. (1998). *Poly (p-phenylene-borane) s. Novel Organoboron π-Conjugated Polymers via Grignard Reagent*, Journal of the American Chemical Society, 120, 10776-10777.

[84] Matsumi, N. ve Chujo, Y. (2007). π-Conjugated organoboron polymers via the vacant p-orbital of the boron atom, Polymer journal, 40, 77-89.

[85] Chujo, Y. *Macromolecular Symposia* 1997, pp. 111-116.

[86] Matsumi, N., Naka, K. ve Chujo, Y. (1998). Extension of π-conjugation length via the vacant p-orbital of the boron atom. Synthesis of novel electron deficient π-conjugated systems by hydroboration polymerization and their blue light emission, Journal of the American Chemical Society, 120, 5112-5113.

[87] Matsumi, N., Umeyama, T. ve Chujo, Y. (2000). Novel π-conjugated organoboron polymers: Poly (ethynylene-phenylene-ethynylene-borane) s, Polymer Bulletin, 44, 431-436.

[88] Sundararaman, A., Victor, M., Varughese, R. ve Jäkle, F. (2005). *A Family of main-chain polymeric lewis acids: synthesis and fluorescent sensing properties of boron-modified polythiophenes*, Journal of the American Chemical Society, 127, 13748-13749.

[89] Zhao, C.-H., Wakamiya, A. ve Yamaguchi, S. (2007). Highly emissive poly (aryleneethynylene) s containing 2, 5-diboryl-1, 4-phenylene as a building unit, Macromolecules, 40, 3898-3900.

[90] Reitzenstein, D. ve Lambert, C. (2009). Localized versus Backbone Fluorescence in N-p-(Diarylboryl)phenyl-Substituted 2,7- and 3,6-Linked Polycarbazoles, Macromolecules, 42, 773-782.

[91] Matsumi, N. ve Chujo, Y. (2000). Synthesis of π-conjugated poly (cyclodiborazane) s by organometallic polycondensation, Macromolecules, 33, 8146-8148.

[92] Liu, W., Pink, M. ve Lee, D. (2009). *Conjugated polymer sensors built on pi-extended borasiloxane cages*, J Am Chem Soc, 131, 8703-8707.

[93] Berenbaum, A., Braunschweig, H., Dirk, R., Englert, U., Green, J. C., Jäkle, F., Lough, A. J. ve Manners, I. (2000). *Synthesis, electronic structure, and novel reactivity of strained, boron-bridged [1] ferrocenophanes*, Journal of the American Chemical Society, 122, 5765-5774.

[94] Wagner, M. (2006). *A New Dimension in Multinuclear Metallocene Complexes*, Angewandte Chemie International Edition, 45, 5916-5918.

[95] Zweig, G. ve Sherma, J. (1972). *CRC handbook of chromatography, vol. II*, The Chemical Rubber Co, OH, 116.

[96] Dienes, Y., Durben, S., Kárpáti, T., Neumann, T., Englert, U., Nyulászi, L. ve Baumgartner, T. (2007). *Selective Tuning of the Band Gap of π-Conjugated Dithieno[3,2-b:2′,3′-d]phospholes toward Different Emission Colors*, Chemistry-A European Journal, 13, 7487-7500.

[97] Matsumi, N. ve Chujo, Y. (1997). Synthesis of novel organoboron polymers by hydroboration polymerization of bisallene compounds, Polymer bulletin, 38, 531-536.

[98] Luebben, S. D. ve Sapp, S. A. (2006). in Use of pi-conjugated organoboron polymers in thin-film organic polymer electronic devices, Vol. Google Patents.

[99] Hudlicky, M. (1984). *Reductions in organic chemistry*, Ellis Horwood Chichester.

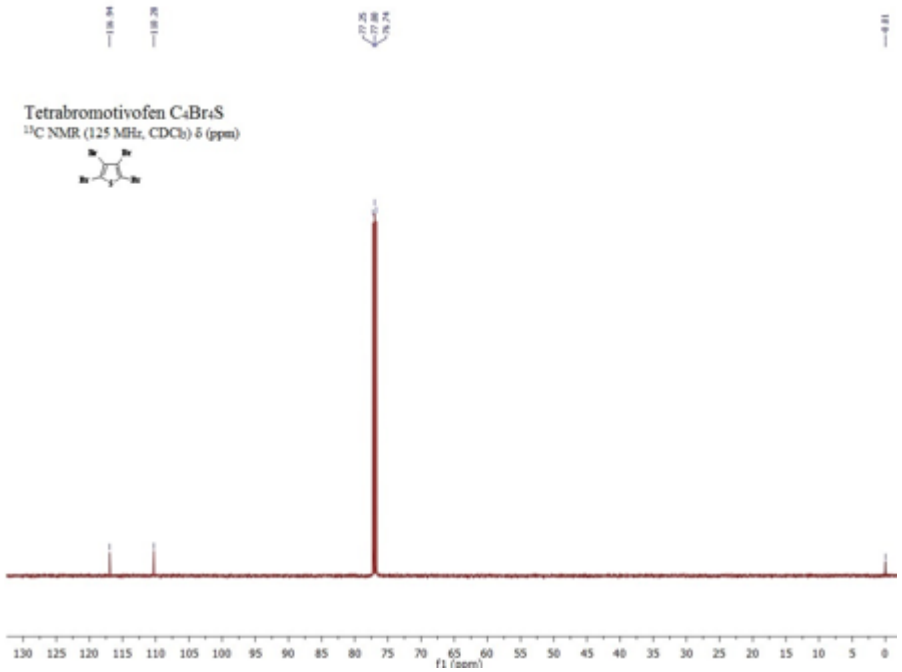
[100] Brouwer, A. M. (2011). Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report), Pure and Applied Chemistry, 83, 2213-2228.

EKLER

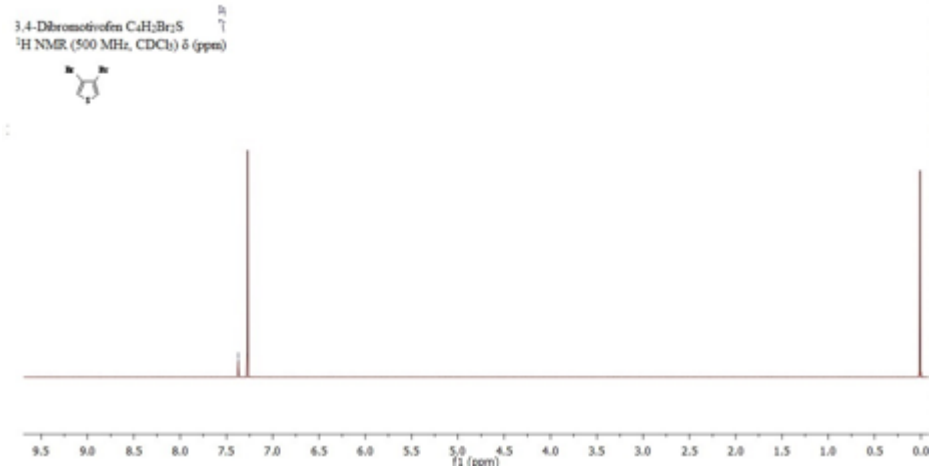
EK A: Sentezlenen Bileşiklerin ^{1}H, ^{13}C ve ^{11}Bor NMR Spektrumları

EK B: Sentezlenen Bileşiklerin Mass Spektrumları

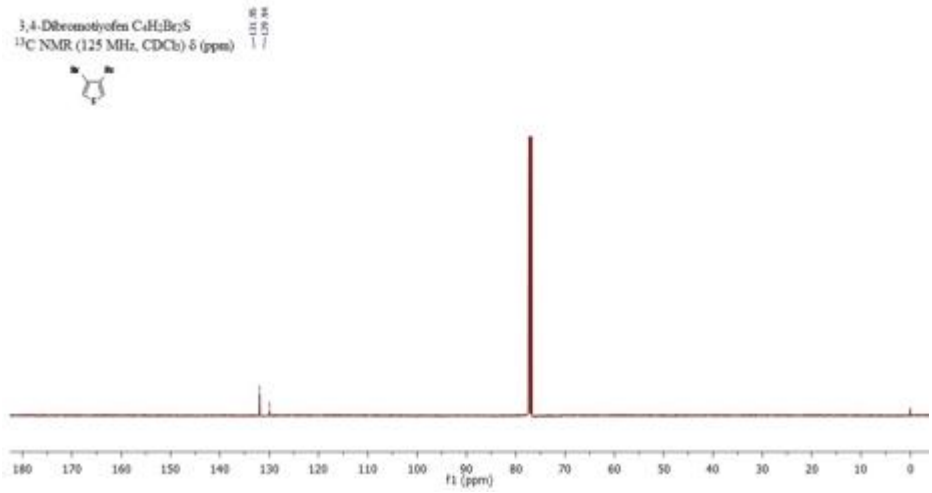
EK A



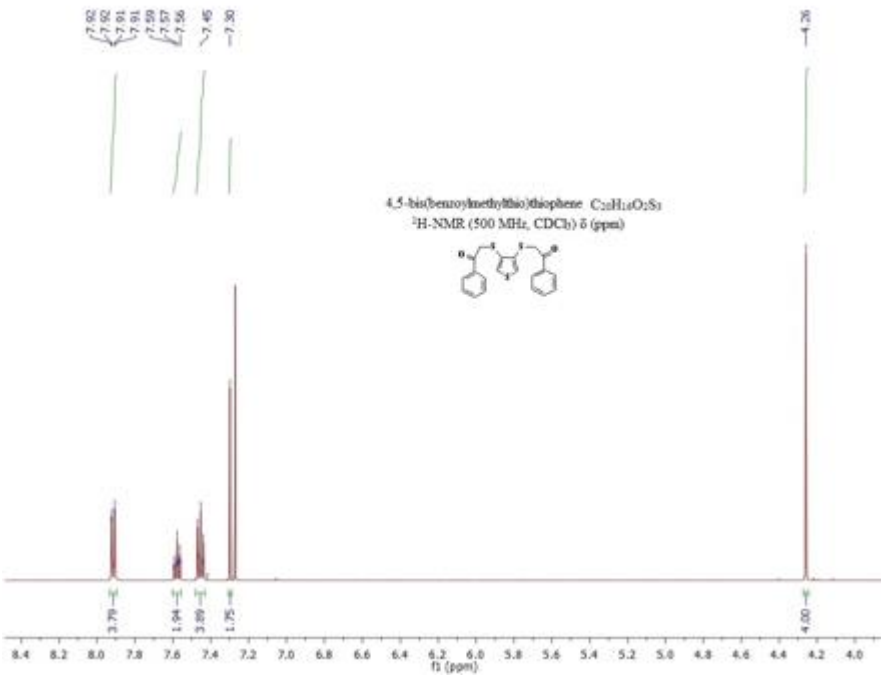
Şekil A.1: Tetrabromotiyofen ^{13}C NMR Spektrumu



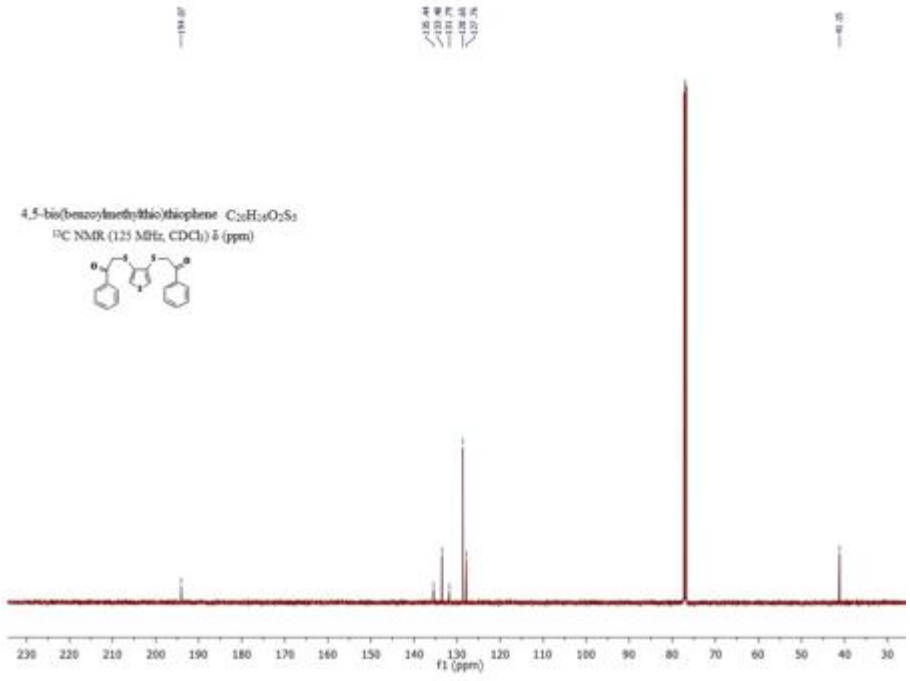
Şekil A.2: 3,4-dibromotiyofen ^{1}H NMR Spektrumu



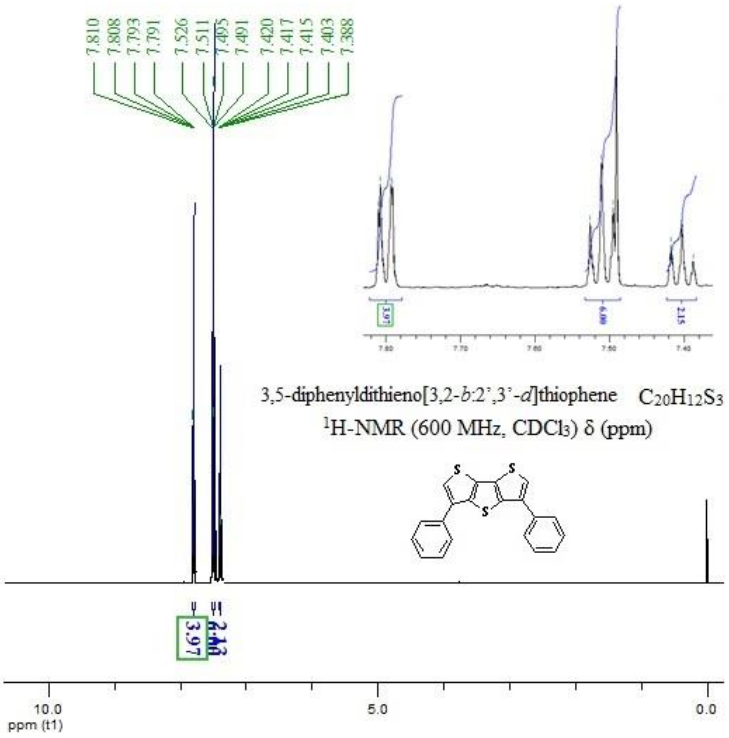
Şekil A.3: 3,4-dibromotiyofen ^{13}C NMR Spektrumu



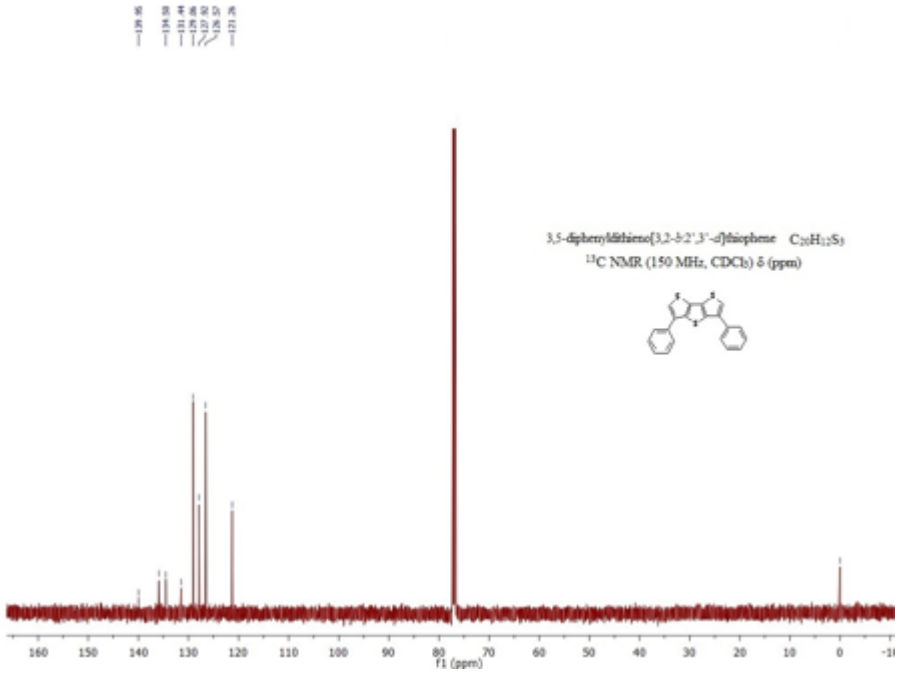
Şekil A.4: 1,8-diketon tiyofen ^{1}H NMR Spektrumu



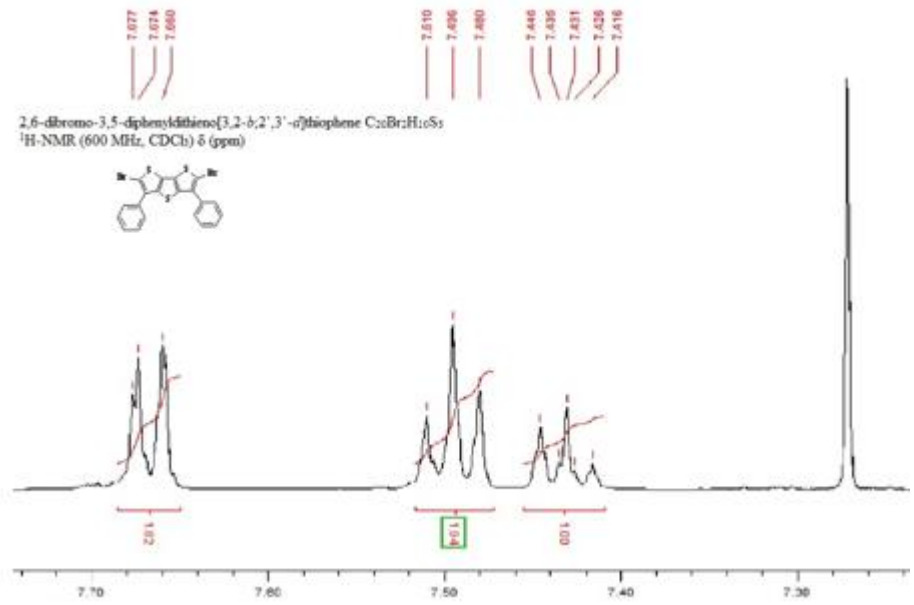
Şekil A.5: 1,8-diketon tiyofen ^{13}C NMR Spektrumu



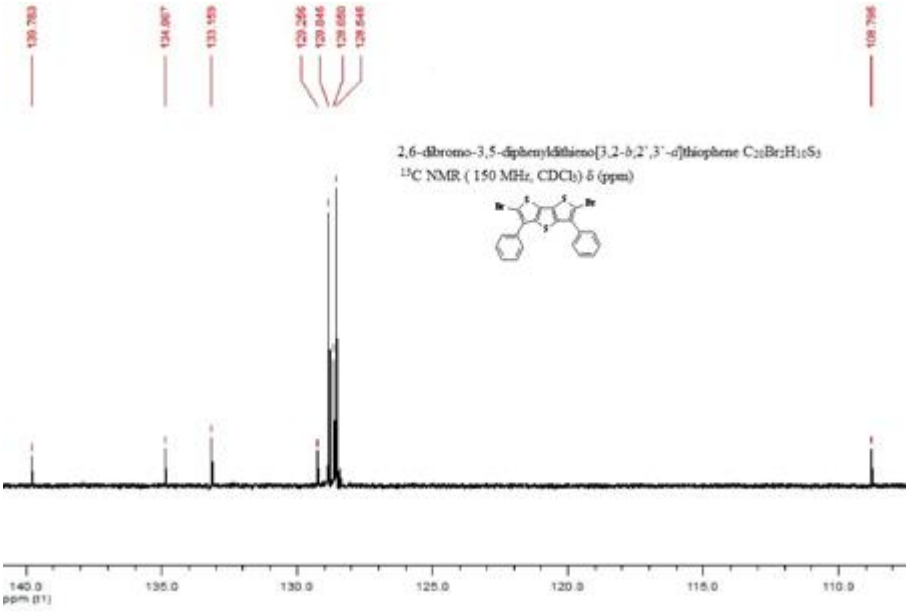
Şekil A.6: Ph_2DTT ^1H NMR Spektrumu



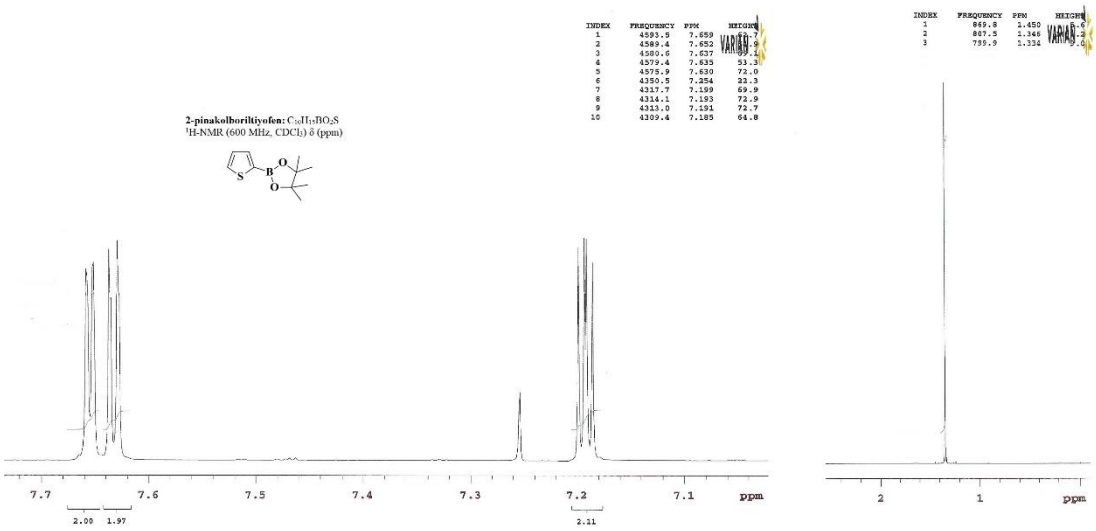
Şekil A.7: Ph_2DTT ^{13}C NMR Spektrumu



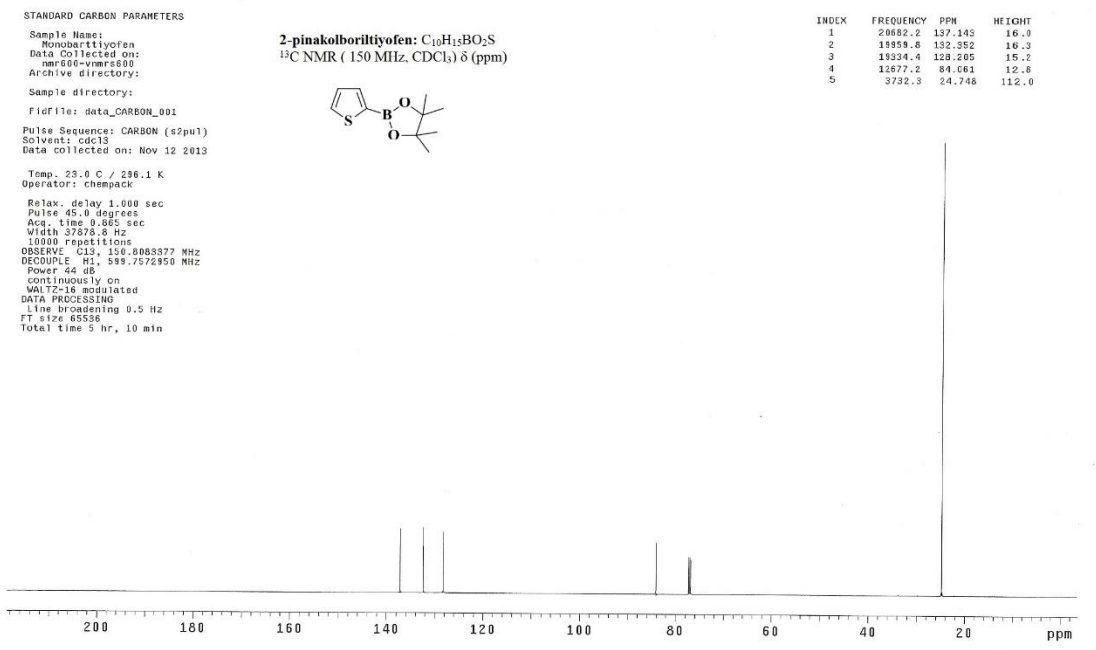
Şekil A.8: Br_2Ph_2DTT ^{1}H NMR Spektrumu



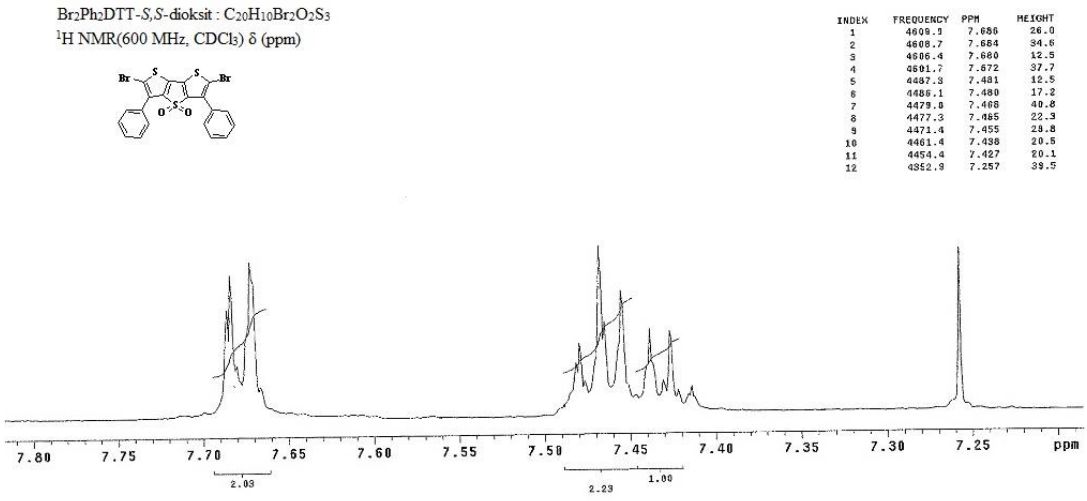
Şekil A.9: Br_2Ph_2DTT ^{13}C NMR Spektrumu



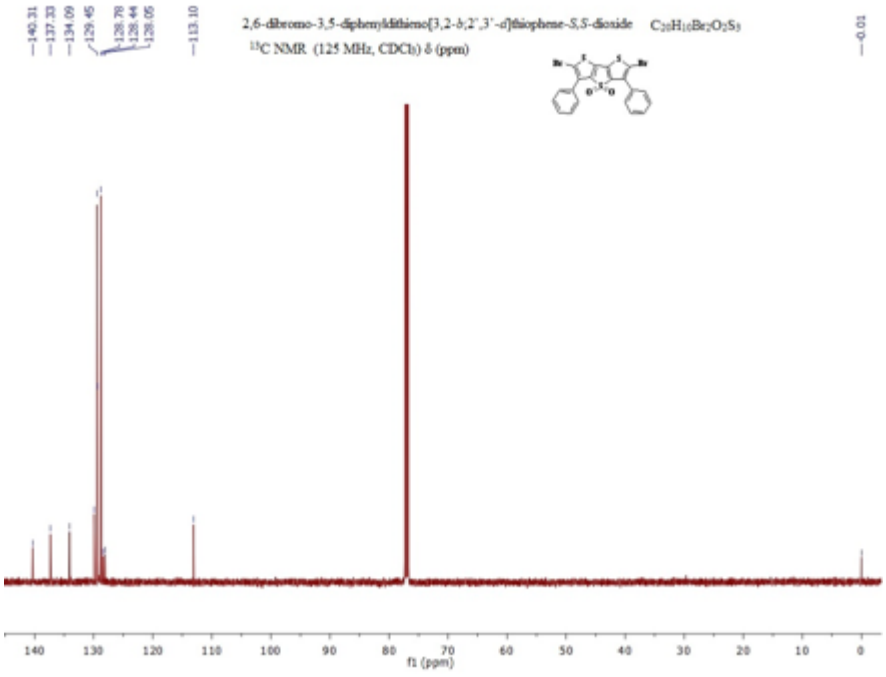
Şekil A.10: 2-pinakolboriltiyofen ^{1}H NMR Spektrumu



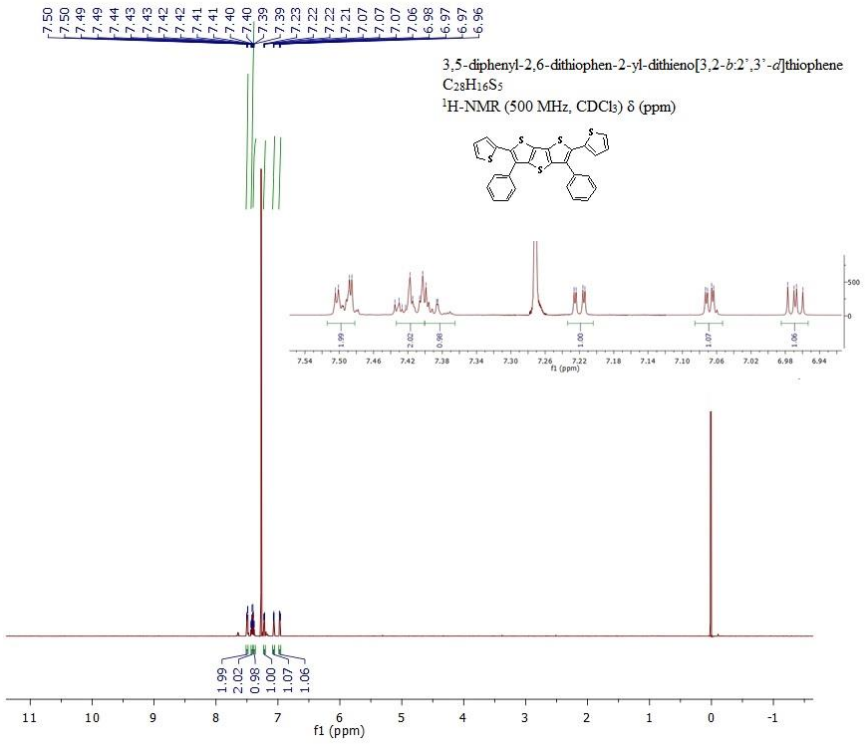
Şekil A.11: 2-pinakolboriltiyofen ^{13}C NMR Spektrumu



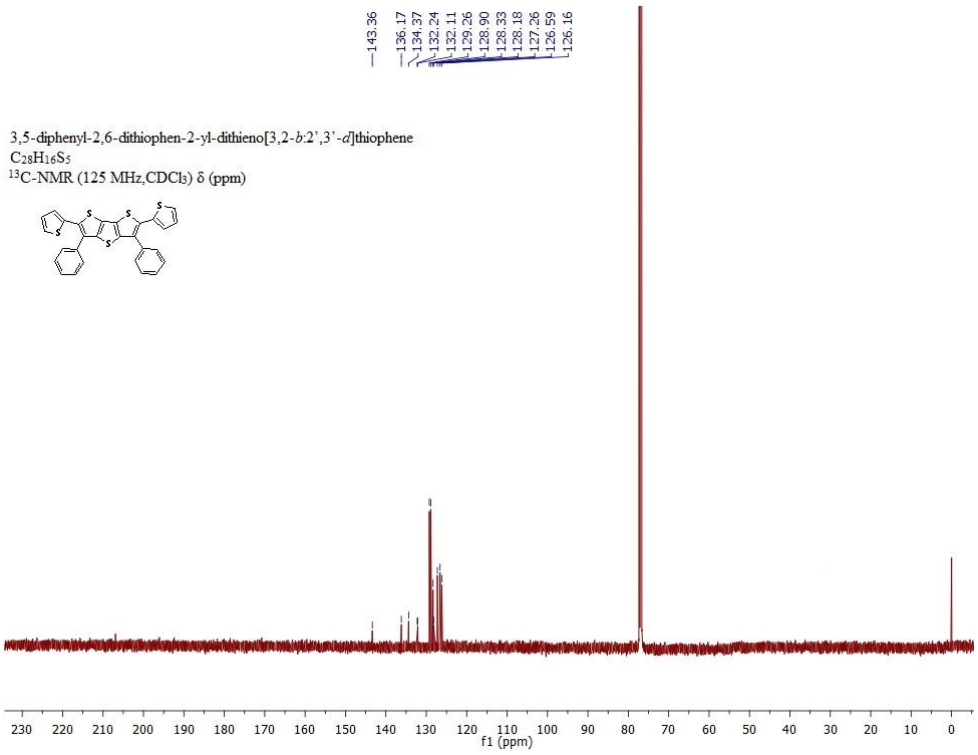
Şekil A.12: Br_2Ph_2DTT-*S*,*S*-dioksit ^1H NMR Spektrumu



Şekil A.13: Br_2Ph_2DTT-*S*,*S*-dioksit ^{13}C NMR Spektrumu



Şekil A.14: Th_2Ph_2DTT ^1H NMR Spektrumu

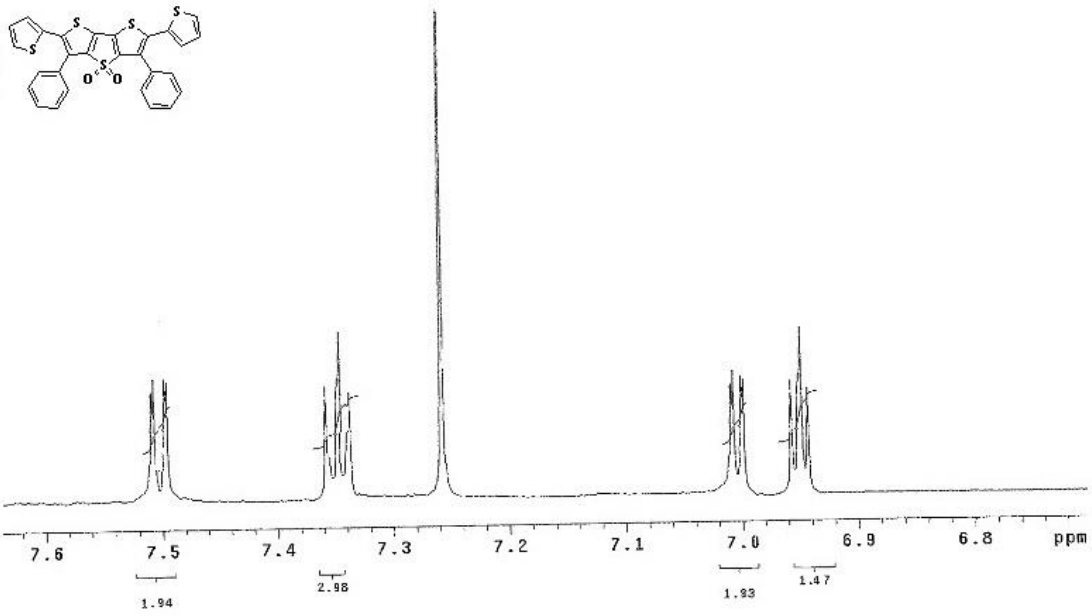


Şekil A.15: Th_2Ph_2DTT ^{13}C NMR Spektrumu

3,5-diphenyl-2,6-dithiophen-2-yl-dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]thiophene-S,S-dioxide

$C_{28}H_{16}O_2S_5$

^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm)



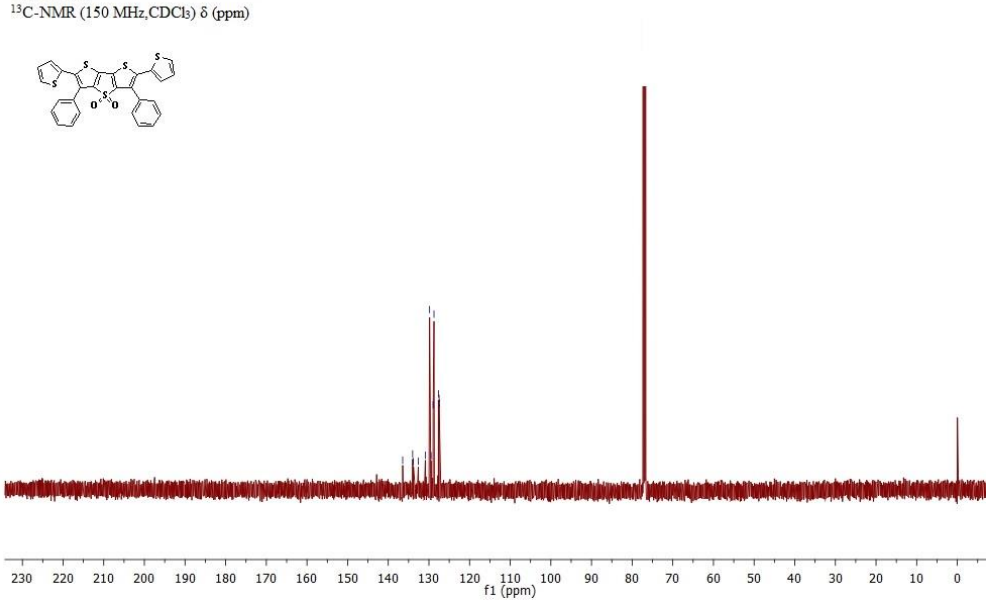
Şekil A.16: Th_2Ph_2DTT-*S*,*S*-dioksit ^{1}H NMR Spektrumu



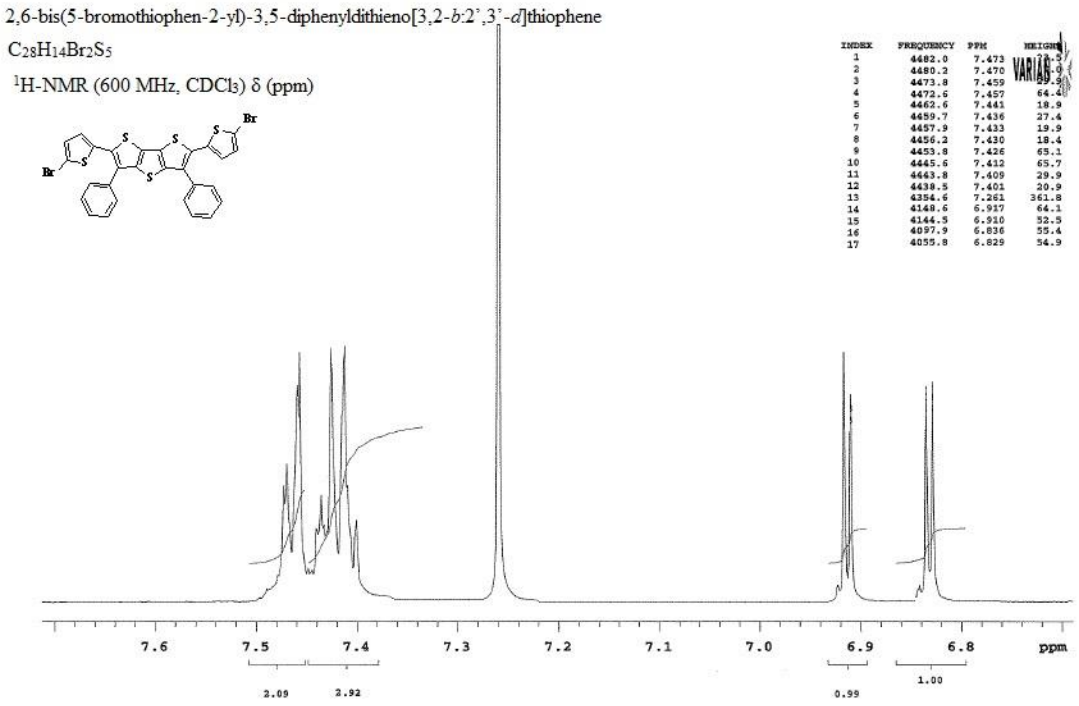
3,5-diphenyl-2,6-dithiophen-2-yl-dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]thiophene-S,S-dioxide

$C_{28}H_{16}O_2S_5$

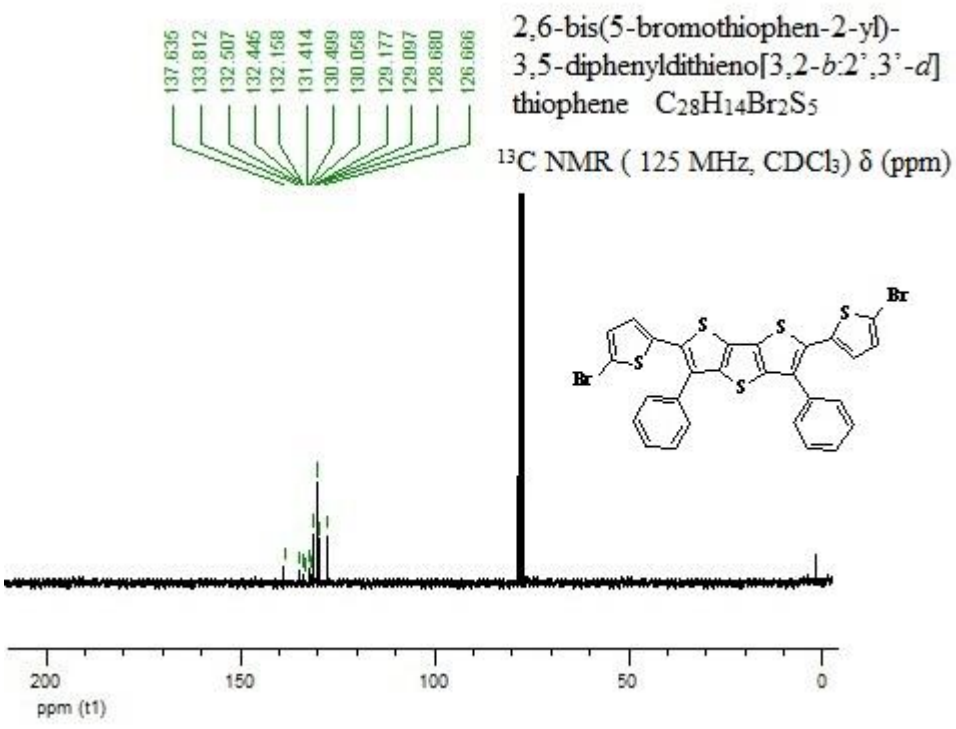
^{13}C-NMR (150 MHz,$CDCl_3$) δ (ppm)



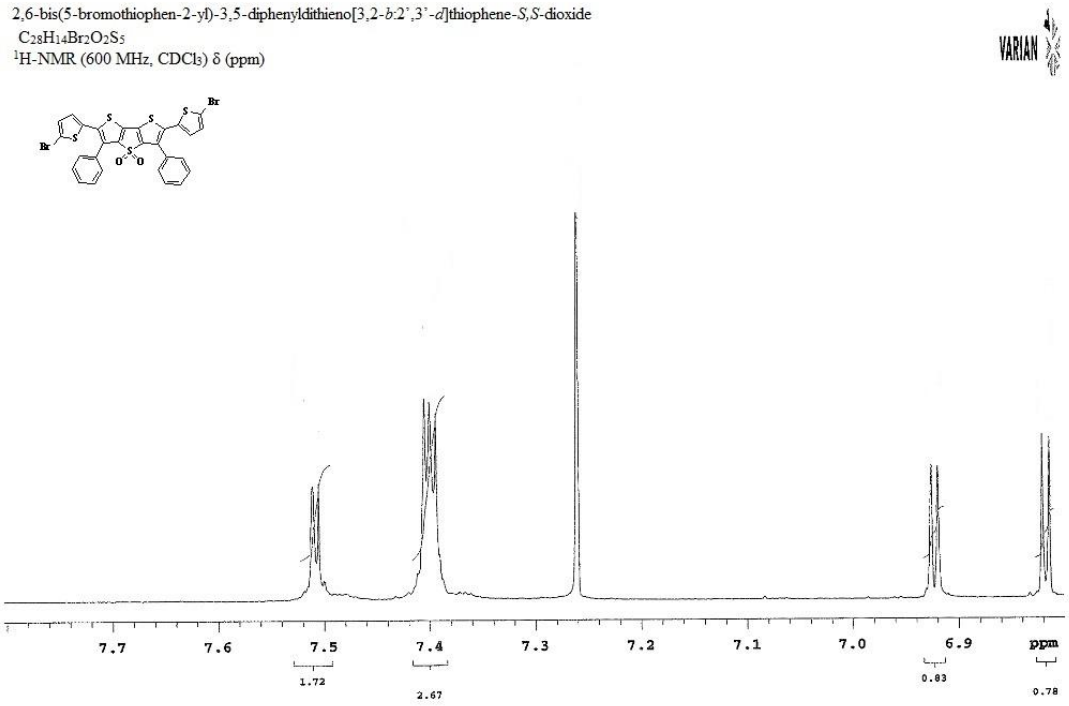
Şekil A.17: Th_2Ph_2DTT-*S*,*S*-dioksit ^{13}C NMR Spektrumu



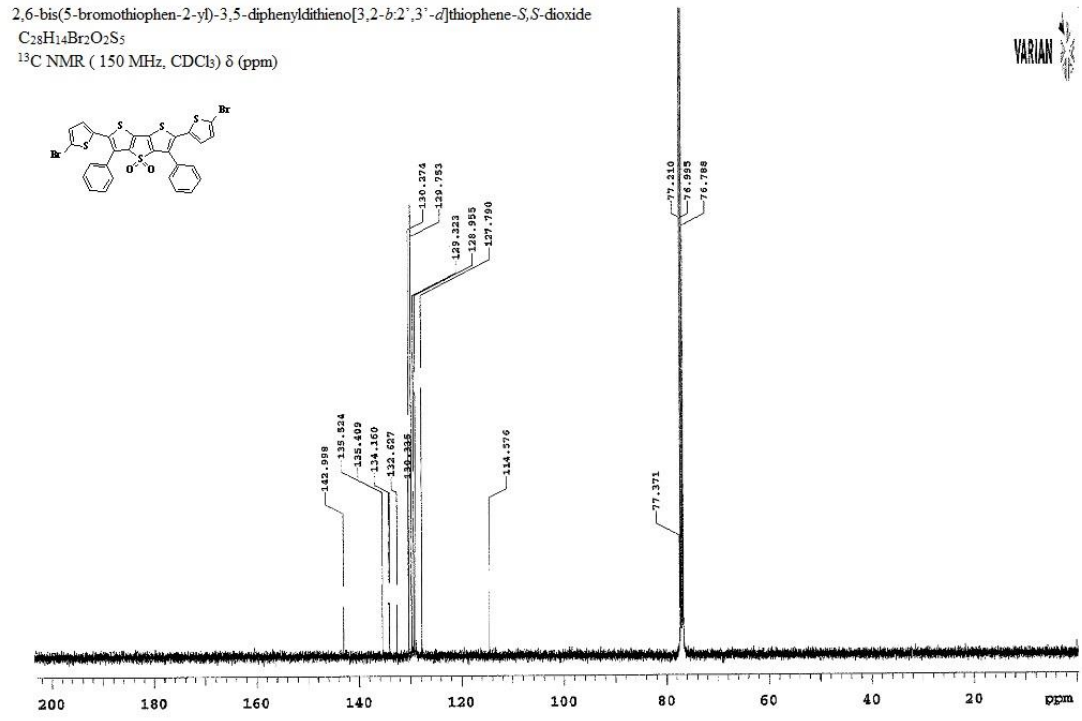
Şekil A.18: $Br_2Th_2Ph_2DTT$ ^1H NMR Spektrumu



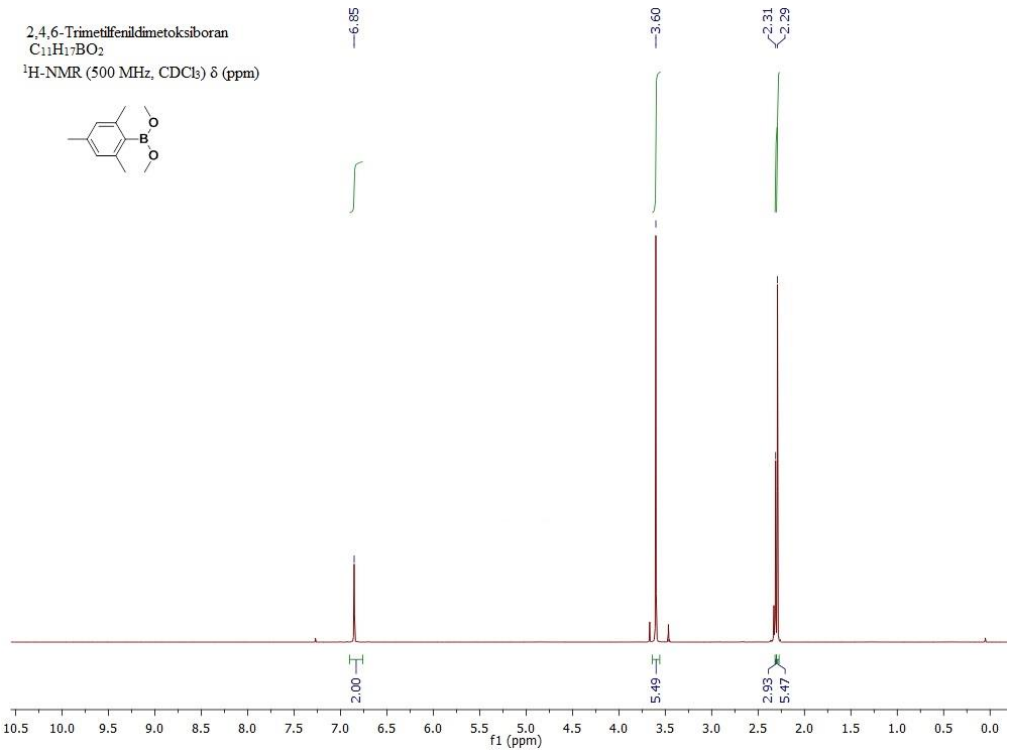
Şekil A.19: $Br_2Th_2Ph_2DTT$ ^{13}C NMR Spektrumu



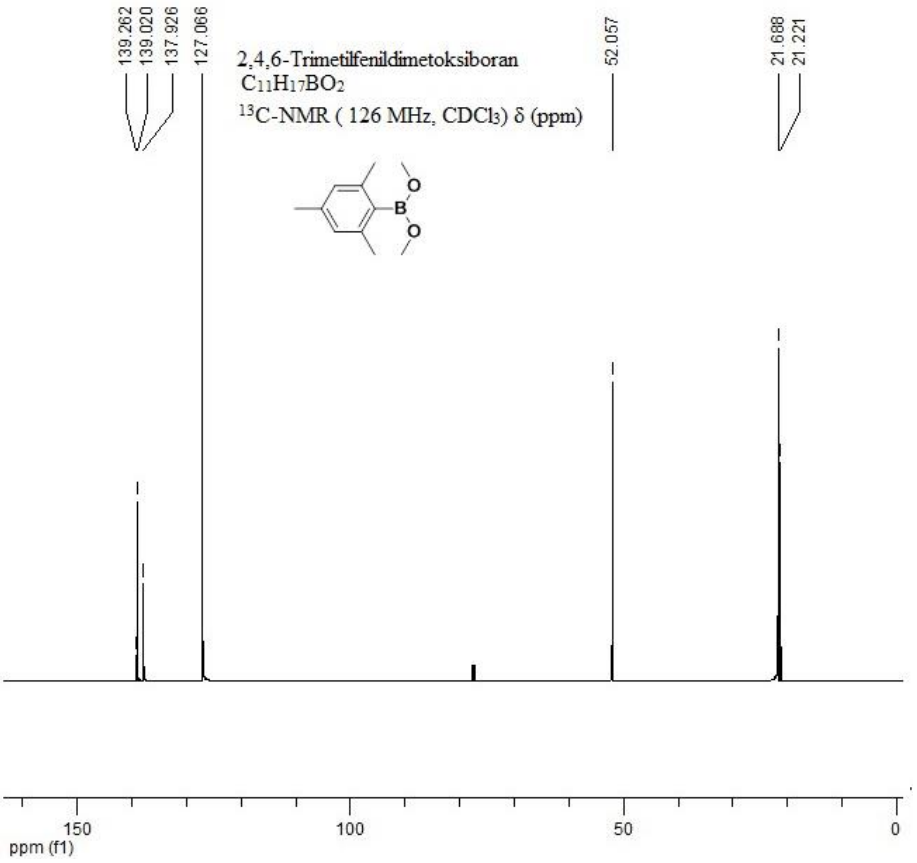
Şekil A.20: $Br_2Th_2Ph_2DTT$-*S*,*S*-dioksit ^1H NMR Spektrumu



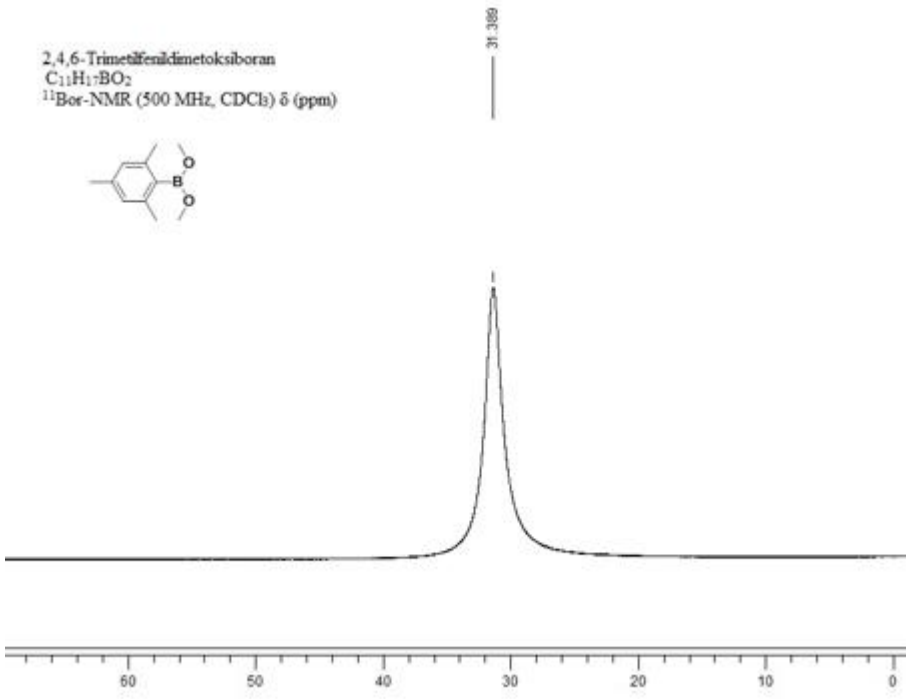
Şekil A.21: $Br_2Th_2Ph_2DTT$-*S*,*S*-dioksit ^{13}C NMR Spektrumu



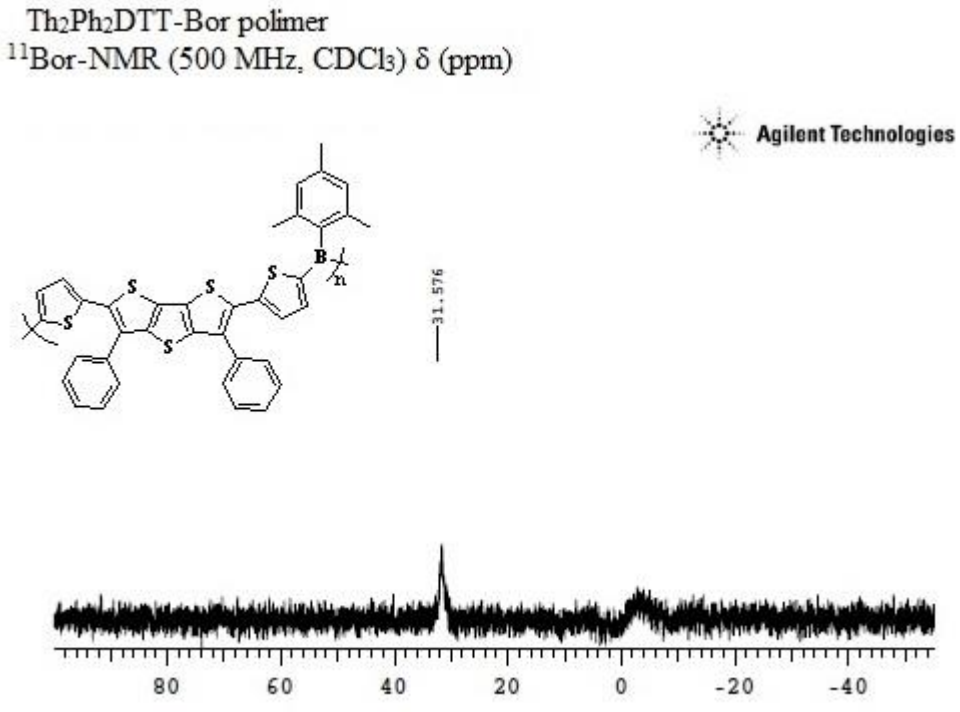
Şekil A.22: 2,4,6-trimetilfenildimetoksiboran ^{1}H NMR Spektrumu



Şekil A.23: 2,4,6-trimetilfenildimetoksiboran ^{13}C NMR Spektrumu

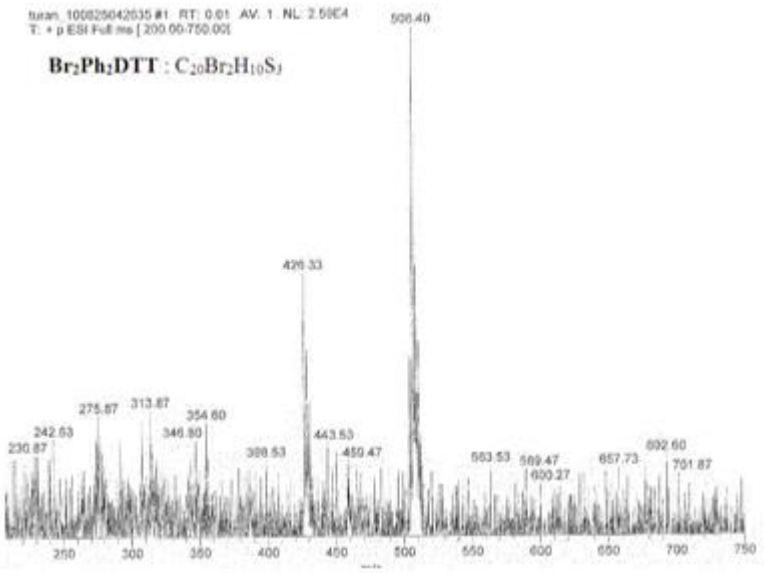


Şekil A.24: 2,4,6-trimetilfenildimetoksiboran ^{11}Bor NMR Spektrumu

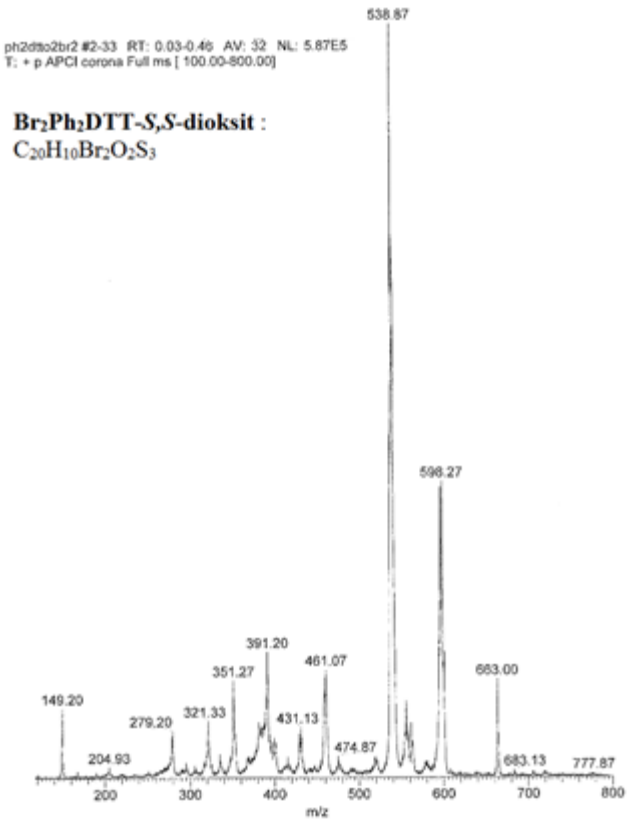


Şekil A.25: Polimer (3) ^{11}Bor NMR Spektrumu

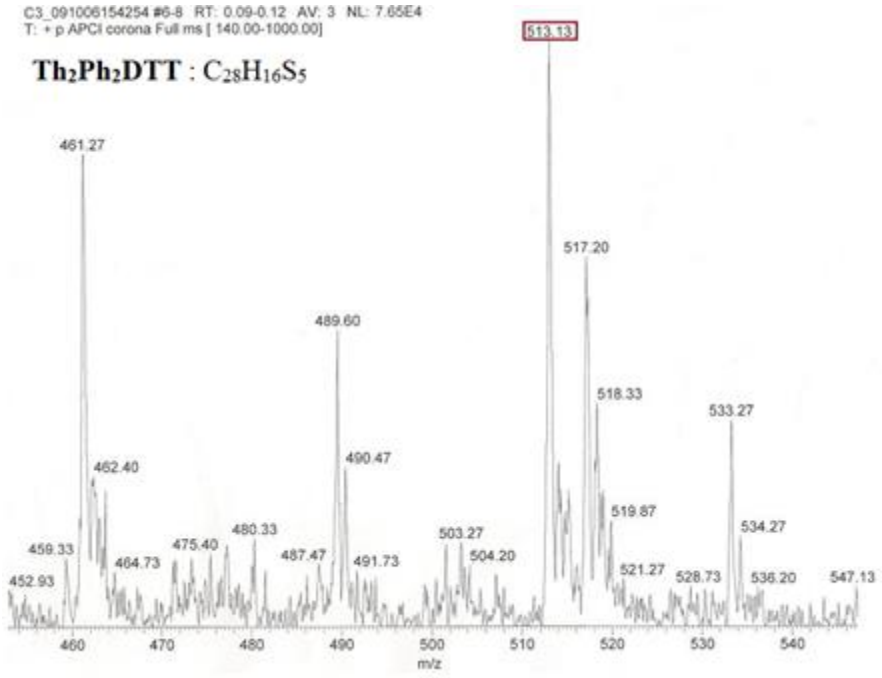
EK B



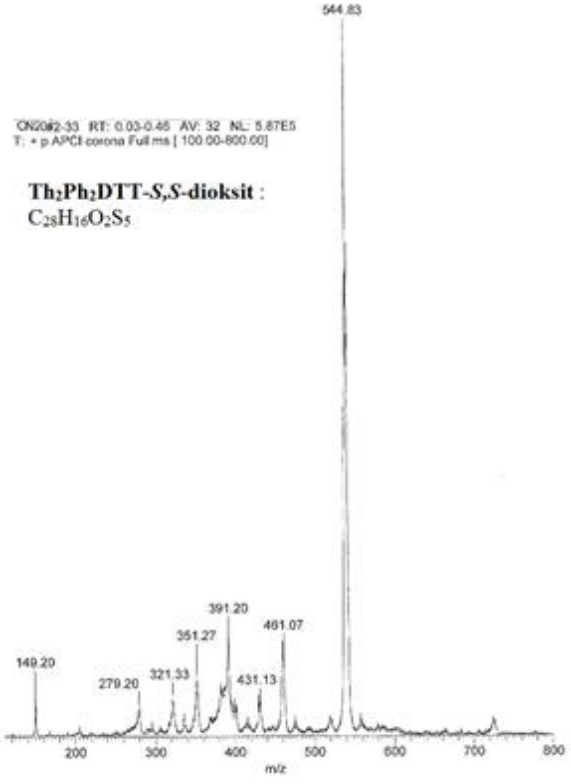
Şekil B.1: Br_2Ph_2DTT Mass Spektrumu



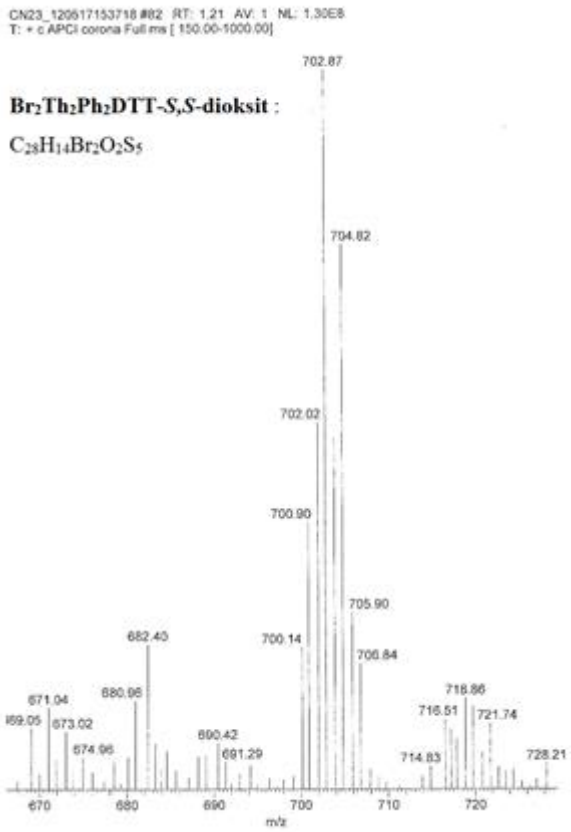
Şekil B.2: Br_2Ph_2DTT-*S*,*S*-dioksit Mass Spektrumu



Şekil B.3: Th_2Ph_2DTT Mass Spektrumu



Şekil B.4: Th_2Ph_2DTT-*S*,*S*-dioksit Mass Spektrumu



Şekil B.5: $Br_2Th_2Ph_2$DTT-*S*,*S*-dioksit Mass Spektrumu

ÖZGEÇMİŞ



KİŞİSEL BİLGİLER

İsim	Emine Billur Seviniş
Doğum Tarihi	16 Mart 1988
Doğum Yeri	Yalova
Adres	İstanbul
E-Mail	ebsevinis@hotmail.com

EĞİTİM

Eylül 2012 –	**İstanbul Teknik Üniveristesi, Fen Bilimleri Enstitüsü** • Kimya, Yüksek Lisans (3.94/4.00) III. Dönem
Eylül 2006 – Haziran 2012	**İstanbul Teknik Üniveristesi, Fen-Edebiyat Fakültesi** • Kimya, Lisans (3.15/ 4.00)
Şubat 2011 – Temmuz 2011	**TUWien-Viyana Teknik Üniversitesi, Teknik Kimya Fakültesi, Avusturya** • Teknik Kimya, Lisans (Erasmus Öğrenci Değişim Programı Dahilinde)
Eylül 2002 –Haziran 2006	**İstanbul Cağaloğlu Anadolu Lisesi** • Lise (4.29/5.00)

ARAŞTIRMA PROJESİ

TÜBİTAK Araştırma Projesi (Proje No: 111TO75), 2012-2013, İstanbul

- Proje Konusu : Elektronik, optoelektronik ve sensor uygulamaları için bor minerali içeren Yeni Organik Materyallerin Sentezleri ve Özelliklerinin İncelenmesi
- Pozisyon: Araştırmacı Bursiyer

POSTER SUNUMU

44. IUPAC Dünya Kimya Kongresi, 2013, İstanbul

- Donör ve akseptör grubu içeren yeni organik materyallerin elektronik ve optoelektronik uygulamaları için sentezleri ve özellikleri (Syntheses and properties of new organic materials having donor-acceptor (D-A) units for electronics and optoelectronics applications), Poster Sunumu, 12.08.2013

PATENT

Poly(thienothiophenylborane)s and poly(dithienothiophenylborane)s for white light emitting diodes, 05.09.2013

- PCT/IB2013/058311