

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**OLED UYGULAMALARI İÇİN DİTİYENO[3,2-*b*;2',3'-*d*]TİYOFEN (DTT)
TEMELLİ MOLEKÜLLERİN SENTEZLERİ VE ÖZELLİKLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Canan ŞAHİN

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

OCAK 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**OLED UYGULAMALARI İÇİN DİTİYENO[3,2-*b*;2',3'-*d*]TİYOFEN (DTT)
TEMELLİ MOLEKÜLLERİN SENTEZLERİ VE ÖZELLİKLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Canan ŞAHİN

(509121038)

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Turan ÖZTÜRK

OCAK 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509121038 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Canan ŞAHİN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **“OLED UYGULAMALARI İÇİN DİTİYENO[3,2-*b*;2',3'-*d*]TİYOFEN (DTT) TEMELLİ MOLEKÜLLERİN 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. Esmâ SEZER**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Mehmet EROĞLU

Marmara Üniversitesi

Teslim Tarihi : **12 Aralık 2014**

Savunma Tarihi : **19 Ocak 2015**

Aileme,

ÖNSÖZ

Hazırlanan bu yüksek lisans tez çalışmasında, Organik Materyal Kimya Araştırma Grubu'muzca geliştirilen sentez yöntemi ile elde edilen ditiyenotiyofen (DTT) ve ditiyenotiyofen-S,S-dioksit (DTT-S,S-dioksit) türevleri, arildimetoksiboran ile reaksiyona sokuldu ve Donör-Akseptör (D-A) sistemleri içeren organoboran polimerler hazırlandı. Bu polimerlerin elektronik ve optoelektronik özellikleri incelendi. Hazırlanan bu polimerler organik sentez kimyasını, materyal kimyasını ve polimer kimyasını oldukça yakından ilgilendirmektedir.

Çalışmalarında beni yönlendiren ve her aşamada yardımcı olan danışman hocam Prof. Dr. Turan ÖZTÜRK'e,

Çalışmalarım boyunca beraber çalışma fırsatı bulduğum, yardımlarını esirgemeyen ve deneyimleriyle yanımda olan Dr. M. Emin ÇINAR, Dr. İpek ÖSKEN, Dr. Aslı ÇAPAN, Dr. Gülşen TÜRKOĞLU, Emine Billur SEVİNİŞ, Suzan BAŞLILAR, Büşra SEVİM KÖROĞLU, Ali BUYRUK, Onur ŞAHİN başta olmak üzere bütün laboratuvar arkadaşlarıma,

Her zaman yanımda olup, bütün zor zamanlarımda bana destek olan sevgili arkadaşım Ergin ASLAN'a,

Bugüne kadar maddi ve manevi hiçbir desteğini esirgemeyen, hep arkamda duran canım aileme en içten duygularıyla sonsuz kez teşekkür ederim.

Aralık 2014

Canan ŞAHİN

Kimyager

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	2
2. TEORİK BİLGİ	5
2.1 Tiyofen Temelli Organik Materyaller	5
2.2 Tiyofen	6
2.2.1 Tiyofenin genel reaksiyonları	7
2.2.1.1 Elektrofilik yer değiştirme reaksiyonları	7
2.2.1.2 Katılma reaksiyonları	8
2.2.1.3 Metalasyon reaksiyonu	9
2.2.1.4 Oksidasyon reaksiyonu	9
2.2.1.5 Halka açılma reaksiyonları	9
2.2.2 Politiyofen	10
2.3 Ditiylenotiyofen	12
2.3.1 Ditiyeno[3,2-b;2',3'-d]tiyofen (1) için çeşitli sentez yöntemleri	13
2.3.2 Ditiyeno[3,2-b;2',3'-d]tiyofen (1)'in verdiği reaksiyonlar	16
2.3.3 Poliditiylenotiyofen	17
2.4 Bor	18
2.4.1 Mesitildimetoksiboran içeren polimerler	19
2.5 OLED (Organik Işık Yayan Diyot)	20
2.5.1 OLED yapısı ve işleyişi	22
2.5.2 OLED'lerde avantajlar ve dezavantajlar	23
2.6 Bant Aralığı	23
3. DENEYSEL KISIM	27
3.1 Genel Saflaştırma Teknikleri ve Ön Analizler	27
3.1.1 Kromatografik yöntemler	27
3.1.1.1 Kolon kromatografisi	28
3.1.1.2 İnce tabaka kromatografisi	28
3.1.2 Kurutma teknikleri ve nemden uzaklaştırma	28
3.2 Kullanılan Cihazlar	29
3.3 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözücüler	30
3.4 Sentezlenen Bileşikler	30
3.4.1 Donörlerin sentezi	31
3.4.1.1 Tetrabromotiyofen sentezi	31
3.4.1.2 3,4-Dibromotiyofen sentezi	32
3.4.1.3 1,8-Diketon sentezi	33
3.4.1.4 Ditiylenotiyofen sentezi	34
3.4.1.5 Ditiylenotiyofen-S,S-dioksit sentezi	35

3.4.2 Mesitylbor sentezi	35
3.4.3 Donör – Akseptör (D-A) içeren polimer sentezleri	36
3.4.3.1 <i>p</i> -Br Ph ₂ DTT Bor polimeri sentezi.....	36
3.4.3.2 <i>p</i> -Br Ph ₂ O ₂ DTT Bor polimeri sentezi	37
4. SONUÇLAR	39
4.1 Mekanizmalar	39
4.1.1 Tetrabromotiyofen oluşum mekanizması	39
4.1.2 Dibromotiyofen oluşum mekanizması	40
4.1.3 1,8-Diketon oluşum mekanizması	40
4.1.4 Ditiyenotiyofen (<i>p</i> -Br Ph ₂ DTT) oluşum mekanizması	41
4.1.5 Ditiyenotiyofen-S,S-dioksit (<i>p</i> -Br Ph ₂ O ₂ DTT) oluşum mekanizması.....	42
4.1.6 2,4,6-Trimetilfenildimetoksiboran oluşum mekanizması	43
4.1.6 Donör-Akseptör sistemleri içeren polimerlerin oluşum mekanizması.....	44
4.2 Donör-Akseptör Sistemleri içeren Polimerlerin Karakterizasyonu	47
4.2.1 Polimer 1: <i>p</i> -Br Ph ₂ DTT-Bor karakterizasyonu	47
UV ve FL Ölçümleri	47
CV Ölçümleri	51
TGA Ölçümleri	52
4.2.1 Polimer 2: <i>p</i> -Br Ph ₂ O ₂ DTT-Bor karakterizasyonu.....	53
UV ve FL Ölçümleri	53
CV Ölçümleri	56
TGA Ölçümleri	58
4.3 Sonuç	58
KAYNAKLAR.....	61
EKLER.....	65
ÖZGEÇMİŞ.....	77

KISALTMALAR

LED	: Light Emitting Diot (Işık saçan diyot)
OLED	: Organic Light Emitting Diot (Organik ışık saçan diyot)
D-A	: Donör-Akseptör
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
CV	: Döngülü voltametri
UV	: Ultraviyole
Vis	: Görünür bölge
LS	: Light scattering
Fl	: Floresans
MS	: Mass Spektrometri
HPLC	: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
İTK	: İnce tabaka kromatografisi
TGA	: Termo gravimetrik analiz
ITO	: İndiyum kalay oksit
Φ_Y	: Kuantum verimi
TT	: Tiyenotiyofen
DTT	: Ditiyenotiyofen
pT	: Politiyofen
pTT	: Politiyenotiyofen
pDTT	: Poliditiyenotiyofen
PV	: Photovoltaik
PPV	: Polifenilen vinilen
BLA	: Bağ uzunluğu dönüşümü
BuLi	: Bütilityum
THF	: Tetrahidrofuran
DMF	: Dimetilformamid
<i>m</i>-CPBA	: <i>m</i> -kloroperbenzoik asit
<i>p</i>-TSA	: <i>p</i> -toluensülfonik asit
E.N.	: Erime noktası
K.N.	: Kaynama noktası
λ	: Dalga boyu
HOMO	: En yüksek enerjili dolu moleküler orbital
LUMO	: En düşük enerjili boş moleküler orbital
eV	: Elektron volt
LR	: Lawesson reaktifi

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Furan, pürol ve tiyofen aromatik halka yapıları.....	7
Şekil 2.2: Elektrofilik yer değıştirme reaksiyonu mekanizması[15]	8
Şekil 2.3: Tiyofenin bazı elektrofilik yer değıştirme reaksiyonları[14]	8
Şekil 2.4: Tiyofenin katılma reaksiyonları[14].....	9
Şekil 2.5: Tiyofenin metalasyon reaksiyonu[17].....	9
Şekil 2.6: Tiyofenin oksitlenme reaksiyonu[14]	9
Şekil 2.7: Nickel katalizörü ve Grignard ile halka açılması[14]	10
Şekil 2.8: Raney nikeli ile halka açılma reaksiyonu[14]	10
Şekil 2.9: Yaygın iletken polimerler[18]	11
Şekil 2.10: Ditiyenotiyofen (DTT) izomerleri[23]	12
Şekil 2.11: Ditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen (1)'in sentez yöntemi[25].....	13
Şekil 2.12: Tetrametil-DTT'nin sentez yöntemi[26]	14
Şekil 2.13: Ditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen (1)'in sentez yöntemi[27].....	14
Şekil 2.14: Ditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen (1)'in sentez yöntemi[28].....	15
Şekil 2.15: Ditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen (1)'in sentez yöntemi[29].....	15
Şekil 2.16: P ₄ S ₁₀ veya LR kullanarak ditiyenotiyofen türevi sentezi[30].....	16
Şekil 2.17: Ditiyenotiyofen türevlerinin sentezi[31]	17
Şekil 2.18: Elektrokimyasal polimerleştirilmiş ditiyenotiyofen[32]	17
Şekil 2.19: Trimesitilbor bileşigi	19
Şekil 2.20: Borun polimere bağlanma şekilleri[35].....	19
Şekil 2.21: Organolityum tabanlı organoboran polimerinin ¹¹ B-NMR'ı [37].....	20
Şekil 2.22: Organik ışık yayan diyot katmanları	22
Şekil 2.23: Bant aralığına etki eden faktörler[12]	24
Şekil 2.24: Aromatik, quinoid ve polienik sistemler	25
Şekil 3.1: Tetrabromotiyofen sentezi.....	31
Şekil 3.2: Tetrabromotiyofen deney düzeneği.....	32
Şekil 3.3: 3,4-Dibromotiyofen sentezi.....	33
Şekil 3.4: 1,8-Diketon sentezi.....	33
Şekil 3.5: Ditiyenotiyofen (<i>p</i> -Br Ph ₂ DTT) sentezi	34
Şekil 3.6: Ditiyenotiyofen- <i>S,S</i> -dioksit (<i>p</i> -Br Ph ₂ O ₂ DTT) sentezi	35
Şekil 3.7: 2,4,6-Trimetilfenildimetoksiboran sentezi	36
Şekil 3.8: <i>p</i> -Br Ph ₂ DTT Bor polimeri sentezi.....	37
Şekil 3.9: <i>p</i> -Br Ph ₂ O ₂ DTT Bor polimeri sentezi	38
Şekil 4.1: Tetrabromotiyofen oluşum mekanizması.....	39
Şekil 4.2: Dibromotiyofen oluşumu	40
Şekil 4.3: 1,8-diketon oluşum mekanizması.....	41
Şekil 4.4: Ditiyenotiyofen (<i>p</i> -Br Ph ₂ DTT) oluşumu	42
Şekil 4.5: Ditiyenotiyofen- <i>S,S</i> -dioksit (<i>p</i> -Br Ph ₂ O ₂ DTT) oluşumu.....	43
Şekil 4.6: Akseptör (2,4,6-trimetilfenildimetoksiboran) oluşumu.....	43
Şekil 4.7: Akseptörün bozunması	44
Şekil 4.8: Donör-akseptör polimerlerinin oluşum mekanizması	44
Şekil 4.9: Akseptör, donörler ve polimerler	46
Şekil 4.10: Donör 1 ve Polimer 1'in UV-Vis spektrumlarının karşılaştırılması	47

Şekil 4.11: Donör 1 ve Polimer 1'in Floresans spektrumlarının karşılaştırılması.....	47
Şekil 4.12: Donör (sol) ve Polimerin (sağ) UV lamba (366 nm) altında fotoğrafı...	48
Şekil 4.13: Polimer 1'in λ_{onset} değeri bulunuşu.....	49
Şekil 4.14: Polimer 1'in katı ve THF içerisindeki UV-Vis spektrumları	50
Şekil 4.15: Polimer 1'in katı ve THF içerisindeki UV-Vis spektrumları	50
Şekil 4.16: Polimer 1'in Döngülü voltaqramı.....	52
Şekil 4.17: Polimer 1'in TGA diyagramı.....	52
Şekil 4.18: Donör 2 ve Polimer 2'nin UV-Vis spektrumları karşılaştırılması.....	53
Şekil 4.19: Donör 2 ve Polimer 2'nin Floresans spektrumu karşılaştırılması	54
Şekil 4.20: Donör (sol) ve Polimerin (sağ) UV lamba (366 nm) altında fotoğrafı...	54
Şekil 4.21: Polimer 2'nin katı ve THF içerisindeki UV-Vis spektrumu	55
Şekil 4.22: Polimer 2'nin katı ve THF içerisinde Floresans spektrumu	56
Şekil 4.23: Polimer 2'nin döngülü voltaqramı.....	57
Şekil 4.24: Polimer 2'nin TGA diyagramı.....	58
Şekil 4.25: Polimerlerin UV lamba (366 nm) altındaki fotoğrafları.....	59
Şekil A.1: Tetrabromotiyofenin ^{13}C NMR Spektrumu.....	67
Şekil A.2: 3,4-Dibromotiyofenin ^{13}C NMR Spektrumu	68
Şekil A.3: 3,4-Dibromotiyofenin ^1H NMR Spektrumu	68
Şekil A.4: 3,4-Dibromotiyofen'nin Mass Spektrumu.....	69
Şekil A.5: 1,8-Diketon'un ^{13}C NMR Spektrumu.....	69
Şekil A.6: 1,8-Diketon'un ^1H NMR Spektrumu.....	70
Şekil A.7: 1,8-Diketon'un Mass Spektrumu.....	70
Şekil A.8: <i>p</i> -Br Ph ₂ DTT ^{13}C NMR Spektrumu.....	71
Şekil A.9: <i>p</i> -Br Ph ₂ DTT ^1H NMR Spektrumu.....	71
Şekil A.10: <i>p</i> -Br Ph ₂ DTT Mass Spektrumu.....	72
Şekil A.11: <i>p</i> -Br Ph ₂ O ₂ DTT ^{13}C NMR Spektrumu	72
Şekil A.12: <i>p</i> -Br Ph ₂ O ₂ DTT ^1H NMR Spektrumu	73
Şekil A.13: <i>p</i> -Br Ph ₂ O ₂ DTT Mass Spektrumu	73
Şekil A.14: Akseptör'ün ^{13}C NMR Spektrumu	74
Şekil A.15: Akseptör'ün ^1H NMR Spektrumu	74
Şekil A.16: Akseptör'ün ^{11}B NMR Spektrumu	75
Şekil A.17: Polimer 1'in ^{11}B NMR Spektrumu	75

OLED UYGULAMALARI İÇİN DİTİYENO[3,2-*b*;2',3'-*d*]TİYOFEN (DTT) TEMELLİ MOLEKÜLLERİN SENTEZLERİ VE ÖZELLİKLERİ

ÖZET

Organik elektronik, elli yıl içinde özellikle fizik ve kimya alanında bilimsel araştırmacıların artan bir eğilimle ilgi odağı olmuştur. Bu artan ilginin ana nedeni organik molekülün yapısının kolay değiştirilebilmesi ve bu değişikliğe bağlı olarak organik materyalin özelliklerinin direk 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. Günümüzde organik ince filmlerin pek çok uygulamada kullanılabileceği bilinmektedir. Bunlar arasında, renkli ekranlarda kullanılan organik materyallerle organik ışık saçan cihazlar (organic light emitting diode, 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 beklenmektedir.

Genel anlamda küçük organik molekül 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 dizayn edilmesidir. Organik molekülün yapısında yapılacak ufak gözükebilen bazı eklemeler, molekülün uygulamadaki özelliğini büyük oranda değiştirebilmektedir. Günümüzde moleküler düzeyde organik molekülün yapısında değişiklikler yaparak elektronik ve optoelektronik özelliklerini değiştirmek son derece zor ve önemli bir konudur. Tiyofen temelli organik materyaller, moleküler mühendislikle, fonksiyonel özelliklerinin kaba ve ince ayar yapılarak değiştirilebilmesinden dolayı ümit vadeden moleküller arasında en üstlerde yer almaktadır. Bir örnek olarak, tiyofenler, oligomerleri ve polimerleri ışık saçan materyaller olarak, düşük elektron afinitisi ve düşük katı-hal fotoluminesans özelliklerinden dolayı uygun olmamalarına rağmen, S,S-dioksit'e çevrildiklerinde, özellikle oligomerleri, ince film fotoluminesans ve moleküler enerji seviyelerinde büyük etkinlik kazanarak uygun olmaları verilebilir.

Organik elektronik ve optoelektronik materyallerin özelliklerini geliştirmede bor kullanımı son zamanlarda gelişme göstermekte ve önemli sonuçlar vermektedir. 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 delokalizasyon edebilmektedir. Organik materyal kimyasında konjuge organoboran polimerler, geniş uygulama alanları ile yeni organik materyal sınıfını oluşturarak yeni ve etkili elektronik, optoelektronik ve sensör materyallerin geliştirilmesinde yer almaktadırlar.

Donör-Akseptör (D-A) polimer sistemi, bromlanmış iki farklı donörün *n*-BuLi ile reaksiyona girerek karbanyon oluşturmalarının 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. Bu analizlerden farklı olarak ¹¹Bor-Nükleer Manyetik Rezonans (NMR), termogravimetrik analiz (TGA), Light Scattering ölçümleri alınarak yapısal incelemeleri tamamlanmıştır.

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

Bu çalışma, ülkemizde son derece bol olan bor elementinin, yeni gelişmekte olan ve önemi son zamanlarda fark edilen organoboranın materyal kimyasında kullanımını artırmaya ve yeni organik elektronik, optoelektronik ve sensör materyalleri geliştirmeye yöneliktir.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF DITHIENO[3,2-*b*;2',3'-*d*]THIOPHENE (DTT) BASED MOLECULES FOR OLED APPLICATIONS

SUMMARY

Organic electronics has been the focus of growing number of the researchers particularly in the fields of physics and chemistry for more than 50 years. The main attraction of this field comes from the ability to modify the chemical structure 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 proven that organic thin films are useful in a number of applications. Among them, organic light emitting diodes (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, 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 structure 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, thiophenes and 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 oligothiophenes 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 electronic and optoelectronic 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 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 new class of organic materials with their widespread applications in electronics, optoelectronics and sensors.

The method developed by our group for the syntheses of dithienothiophene (DTT) and thienothiophene (TT) having aromatic groups is among the best methods available in the literature. DTTs and TTs are the heterocyclic rings, formed by fused

three and two thiophene rings, respectively. In this work, polymers of DTTs, DTT-S,S-dioxides and TTs, prepared by our methods, consisting of boron atoms will be prepared. Cyclic voltammetry (CV), capacitor, ultra-violet (UV), ultra-violet-cyclic voltammetry (CV-UV), sensor and fluorescent 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.

Synthesis of organic oligomers and polymers, having advanced electronic and optoelectronic properties, is important task in material chemistry. The main fascination of this field is adjusting the properties of the materials easily by modifying chemical structures of the organic compounds. Since the derivatives of thiophene-based compounds are easily prepared, and their physical properties emerged from high π -electron conjugation, they have a wide range of applications. Dithienothiophenes (DTT), constructed by three fused thiophene units, provides important electronic and optoelectronic properties for applications in material chemistry. Oxidation of thiophene with hydrogen peroxide or *m*-chloroperbenzoic acid (*m*CPBA) results in the formation of thiophenes with increased electron affinity and fluorescence quantum yield. Unlike an aromatic thiophene, thiophene-S,S-dioxide has diene properties. 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 portion wise 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 yellow-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 μ mol), dissolved in DCM (60 mL), was added *m*-CPBA (680 mg, 2.76 mmol, 70%) at ambient temperature. The reaction was then left stirring at room temperature for 2 days. The solution was extracted with 200 mL 10% KOH, 200 mL 10% NaHCO₃ and 100 mL of brine. Organic layer was dried over Na₂SO₄, filtered and the solvent was evaporated under atmospheric pressure. The crude product was purified by column chromatography over silica gel using a mixture of *n*-hexane/DCM (4:1) as eluent to give the Donor 2 (332 mg, 620 μ mol) in 78% yield as a yellow powder.

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

- Synthesis of 2,4,6-trimethylphenyldimethoxyborane: Trimethoxyborane was distilled over CaH₂ to avoid moisture. 2-mesitylmagnesium bromide (15.0 mL, 1M) was added dropwise to a solution of trimethoxyborane (6.44 mL, 57.7 mmol) in 80 mL of diethyl ether solution at -78°C under N₂ atmosphere. After the reaction was stirred at -78°C for 3 h, it was allowed to warm up to room temperature and left to stir overnight. The solution was then filtered under N₂ 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°C) 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 solution of brominated donors (1 eq) in 40 mL of THF at -78°C inert atmosphere. The reaction was stirred at -78°C for 1 h. Then, 2,4,6-trimethylphenyldimethoxyborane in 20 mL THF was added dropwise to the reaction medium. The reaction was warmed up to room temperature, and allowed 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 vacuum. The D-A polymers were precipitate into cold *n*-hexane to give the long chain polymer.
- Synthesis of *p*-Br Ph₂DTT-Boron Polymer (1): *n*-BuLi (518 µL, 1.24 mmol, 1.6 M) was added dropwise to a solution of donor (300 mg, 593 µmol) in 40 mL of THF at -78°C under N₂. The reaction was stirred at -78°C for an hour. Then acceptor (79,6 mg, 414 µmol) in 20 mL THF 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). Polymer 1 was extracted from silica gel using THF. The THF solution was concentrated under reduced condition. Polymer was precipitated into cold *n*-hexane to give the long chain polymer.
- Synthesis of *p*-Br Ph₂DTT-S, S-dioxide-Boron Polymer (2): *n*-BuLi (739 µL, 1.12 mmol, 1.6 M) was added dropwise to a solution of donor (302 mg, 531 µmol) in 40 mL of THF at -78°C under N₂. The reaction was stirred at -78°C for an hour. Then acceptor (107 mg, 558 µmol) in 20 mL of THF 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 monomers and oligomers by column chromatography over silica gel, eluting with a mixture of *n*-hexane/DCM (2:1). Polymer 2 was extracted from silica gel using THF. The THF solution was concentrated under vacuum. Polymer was precipitated into cold *n*-hexane to give the long chain polymer. (*dn/dc*: 0.246; *M_w*: 1.220 10⁵; *M_n*: 1.087 10⁵; *M_w*/*M_n*: 1.122 (THF, 25°C))

All D-As 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, ¹¹Boron NMR analyses were carried out. Based on TGA analysis, they were thermally stable up to 350°C. Their molecular weight were approximately 30000 Da.

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 less than %10. Due to low quantum yields, none of them were designed to be used for diod applications.

1. GİRİŞ

Dünyamızda enerji ihtiyacı her yıl yaklaşık % 4-5 oranında artmaktadır. Buna karşılık bu ihtiyacı karşılayan fosil-yakıt rezervi ise, çok daha hızlı bir şekilde azalmaktadır. En iyimser tahminler bile, en geç 2030-2050 yılları arasında petrol rezervlerinin büyük ölçüde tükeneceğini ve ihtiyacı karşılamayacağını göstermektedir. Kömür ve doğalgaz için de benzer bir durum söz konusudur.

Ayrıca fosil yakıtların kullanımı dünya ortalama sıcaklığını son bin yılın en yüksek değerlerine ulaştırmıştır. Bu durum ise, yoğun hava kirliliğinin yanı sıra milyonlarca dolar zarara yol açan sel, fırtına gibi doğal felaketlerin gözle görülür bir şekilde artmasına sebep olmuştur. Şimdiden dünyanın deniz seviyesinde bulunan bir çok yerleşim alanı, buzulların erimesi ve su seviyesinin yükselmesinden dolayı boşaltılmıştır. En kısa zamanda önlem alınmaması durumunda yakın gelecekte deniz kenarındaki birçok şehir sular altında kalacaktır. Bu nedenle insanoğlu fosil yakıtların bitmesini beklemeden temiz enerji kaynaklarına yönelmek zorundadır.

Türkiye, güneş ve rüzgar bakımından oldukça zengin bir ülkedir. Şimdiye kadar güneş enerjisi yalnızca güney yörelerimizde çok düşük verimle su ısıtma amaçlı kullanılmıştır. Bu zenginliği boşa harcamamak için tükenmeyen kaynaklar olan rüzgar ve güneş, önümüzdeki yıllarda enerji ve elektrik kaynağı olarak kullanılmalıdır.

Tüm yenilenebilir enerji türleri (gelgit enerjisi ve jeotermal hariç) ve fosil yakıt enerjisi güneşten kaynaklanır. Güneş yeryüzüne saatte 1×10^{14} kW enerji gönderir. Tükenmez bir güç kaynağı olan Güneş'ten bir saniyede Dünya'ya gelen enerji Türkiye'nin enerji üretiminin 1700 katıdır. Türkiye 110 gün gibi yüksek bir Güneş enerjisi potansiyeline sahip olmasına rağmen bu potansiyeli yeterince değerlendirememektedir.

Güneş'ten elektrik enerjisi üretimi ise, yenilenebilir enerji kaynakları arasında maliyeti belki de en yüksek olanıdır. Yerel amaçlı kullanım dışında ekonomik bir yöntem olmasa da maliyeti giderek düşmeye başlamıştır. Üstelik sistem bir kez

kurulduktan sonra enerji kaynağından bedava yararlanılmaktadır. Fotovoltaik (PV) hücreler yardımıyla gün ışığı doğrudan elektriğe çevrilir.

1980 yıllarının ortalarına kadar, organik materyallerin kararlılığı performansı, silikon ve galyum arsenik temelli materyallerin gerisinde kalmasına rağmen, düşük voltaj ve etkin ince film ışık saçan diyotların optoelektronik alanında kullanılabileceğinin gösterilmesi ile yeni bir pencere açılmış oldu. Günümüzde organik ince filmlerin pek çok uygulamada kullanılabileceği bilinmektedir. Bunlar arasında, renkli ekranlarda kullanılan organik materyallerle organik ışık saçan cihazlar (organic light emitting diodes, OLED) en başarılı durumda olanlardır. Bunun yanında organik ince film transistörler ve düşük maliyetli ve etkin güneş hücreleri (solar cells), yapılmakta olan yoğun araştırmalarda organik ışık saçan cihazlar gibi uygulamaya geçilmeye yakın durumdadırlar.

1.1 Tezin Amacı

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 detaylı ve kaba ayarlar yapılarak değiştirilebilmesinden dolayı ümit vadeden moleküller arasında en üst düzeyde bulunmaktadır. Bir örnek olarak, tiyofenler, oligomerleri ve polimerleri ışık saçan materyaller olarak, düşük elektron afinitisi ve düşük katı-hal fotoluminesans özelliklerinden dolayı uygun olmamalarına rağmen, S,S-dioksit'e çevrildiklerinde, özellikle oligomerleri, ince film fotoluminesans ve moleküler enerji seviyelerinde büyük etkinlik kazanarak uygun olmaları verilebilir.

Bu yüksek lisans tezi ile, grubumuz tarafından geliştirilen halka kapama yöntemi ile elde edilen DTT ve DTT-S,S-dioksit türevleri, arildimetoksiboran ile polimerleşme reaksiyonuna sokulup organoboran polimerleri sentezlenmiştir. Ditiyenyotiyoferen (DTT) ve ditiyenyotiyoferen-S,S-dioksit (DTT-S,S-dioksit) türevleri organik materyaller elektronik ve optoelektronik özellik gösterdikleri için teknolojik açıdan büyük öneme sahiptirler. Grubumuzun tamamen kendine özgü çalışmaları ile hazırlanan bu polimerlerin elektronik, optoelektronik ve sensör özellikleri ile iletkenlik, ultraviyole, floresans, döngülü voltametri özellikleri incelenmiştir.

Sentezlenen bu polimerlerin hazırlık aşamaları sentez çalışmaları, polimer kimyası ve materyal kimyası alanlarını yakından ilgilendirmektedir. Aynı zamanda tez çalışması olan borun materyal kimyası dahilinde kullanılması son zamanlarda gelişme göstermekte olan organik elektronik ve optoelektronik materyallerin özelliklerinin geliştirilmesinde önemli bir yere sahiptir. Borun bu kullanımı organik ışık saçan cihazlara, sensör ve iletkenliğe kadar ilerlemektedir.

Bu çalışma, ülkemizde son derece bol olan bor elementinin, yeni gelişmekte olan ve önemi son zamanlarda fark edilen organoboranın materyal kimyasında kullanımını arttırmayı ve yeni organik elektronik, optoelektronik ve sensör materyalleri geliştirmeyi amaçlamıştır.

2. TEORİK BİLGİ

2.1 Tiyofen Temelli Organik Materyaller

Poliasetilenin doplanmış halinin yüksek elektrik iletkenliğine sahip olmasının keşfedilmesiyle elektronik ve optoelektronikte çok yeni teknolojilerin gelişmesine imkan sağlayan disiplinlerarası araştırma alanlarının oluşmasında öncülük etmiştir. Bilime yapılan bu katkı, konjuge polimerlerin tasarımları için dönüm noktası olmuştur.[2] Konjuge polimerler korozyona karşı dirençli olma, işlenebilirlik ve hafif olmaları gibi özellikleriyle metaller ile oluşturulan iletkenlere çok önemli alternatifler oluşturmaktadırlar. Bu sayede kimya, elektrokimya ve fizik gibi bir çok alanda araştırmalara yön vermiştir.[3]

Politiyofenler kimyasal ve elektrokimyasal çalışmalardaki elektronik yapıları, rahat bir şekilde fonksiyonlandırılması ve kararlılıkları bakımından organik elektronik alanı incelendiğinde, bu alanda kullanılan yarı iletken materyaller arasında üzerinde en çok araştırma yapılan organik materyallerdendir.[4]

Günümüzde moleküler düzeyde organik moleküllerin yapısında değişiklikler yaparak elektronik ve optoelektronik özelliklerini değiştirmek son derece zor ve önemli bir konudur.[5] Tiyofen temelli organik materyaller, moleküler mühendislikle, fonksiyonel özelliklerinin kaba ve ince ayar yapılarak değiştirilebilmesinden dolayı ümit vadeden moleküller arasında en üstlerde yer almaktadır.[6, 7] Bir örnek olarak, tiyofenler, oligomerleri ve polimerleri ışık saçan materyaller olarak, düşük elektron afiniti ve düşük katı-hal fotoluminesans özelliklerinden dolayı uygun olmamalarına rağmen,[8, 9] S,S-dioksit'e çevrildiklerinde, özellikle oligomerleri,[10] ince film fotoluminesans ve moleküler enerji seviyelerinde büyük etkinlik kazanarak uygun olmaları verilebilir.[6, 8]

Elektronik ve fotonik uygulamalara yönelik sentezlenen aktif materyallerin alan etkilitransistörler, ışık yayan diyotlar, elektrokromik aygıtlar ve güneş pillerinde uygulama bulabilmesi için, aranan bazı kriterlere sahip olmalıdırlar. Örneğin katı hallerindeki absorpsiyon ve emisyon özellikleri, moleküler orbital enerji seviyeleri

ve bu enerjilerin farkları, yük transfer özellikleri gibi birçok özellik uygulama alanına geçildiğinde dikkat edilmesi gereken çok önemli hususlardır.[11] Moleküller dizayn edilirken bu özelliklere mutlaka dikkat edilmelidir. Elektronik bant seviyeleri ve aralığını iyi ayarlanması, materyallerin dizaynında ve sentezinde çok önemlidir.[12]

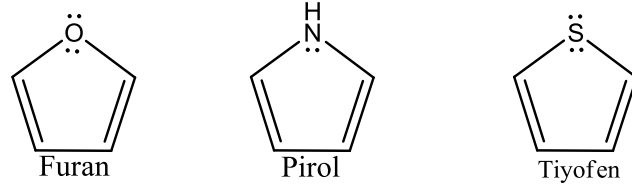
Uygulanan başka yöntemlerin yanında, konjuge polimerlerin ana iskeletinde, birleşik halka halinde tiyofenlerin kullanılması oldukça uygun bir yöntemdir.[13] Normal tiyofen üyeleri ile karşılaştırıldığında, birleşik halkalı ya da annule tiyofenler daha uzun π -konjugasyonuna ve esnek olmayan daha sağlam, daha sert bir yapıya sahiptirler. Bu özellikler yük transferinin artmasını, polimerin bant aralığının düşmesini ve katı halde oluşturulan filmler arasındaki moleküler etkileşimlerin artmasını sağlamaktadır.[9]

2.2 Tiyofen

Tiyofen kaynama noktası (K.N.) 84°C ve erime noktası (E.N.) -38°C olan aromatik yapıya sahip heterosiklik renksiz bir bileşiktir.[14] Tiyofenler kullanım alanı olarak izole edildiklerinde bazı ilaçların yapımında kullanılabilirler. Ayrıca birçok durumda tiyofenler, boya, plastik hammadde hazırlanması gibi kullanılabilir. Bunların yanı sıra tiyofen sıvı olduğu için çözücü olarak da kullanılabilir. Tiyofenler kullanım bakımından ilaç, boya gibi alanlarda kendine yer bulurken, politiyofenler olarak iletken polimerler olarak da kullanılmaktadırlar.[15]

Tiyofen 5 üyeli bir halka iki çift bağ ve 5. üye olarak da elektron çifti taşıyan kükürt atomu içermektedir. Halkadaki tüm atomların elektron yoğunluğu 1'den fazladır.[16] Çünkü bu yapıda 5 adet p atomik orbitali vardır ve bunlar 5 adet yeni molekül orbitali oluşturur. Yeni orbitallerin üçü bağ orbitali ikisi ise anti bağ orbitalidir. Bu orbitallerde 4 tanesi çift bağlardan ikisi ise bağ yapmamış elektron çiftlerinden kaynaklanan 6 adet elektron bulunur. Bu 6 elektronun bağ orbitallerinde yer alması ile aromatik sekstet sağlanmaktadır. Tiyofen hariç bu tür aromatiklik sağlayan bileşiklere örnek olarak furan ve pirol de verilebilir.[15] Furan ve tiyofende serbest elektron çiftlerinden birinin sp^2 hibrit orbitalinde, diğerinin karbon atomunun p orbitaline paralel olarak yerleşmiş olduğu görülür. Pirolde ise sp^2 hibrit orbitalindeki

elektron çifti hidrojen ile σ bağı yapmak üzere kullanılmıştır. Şekil 2.1’de yapıları gösterilmiştir.



Şekil 2.1: Furan, pirol ve tiyofen aromatik halka yapıları

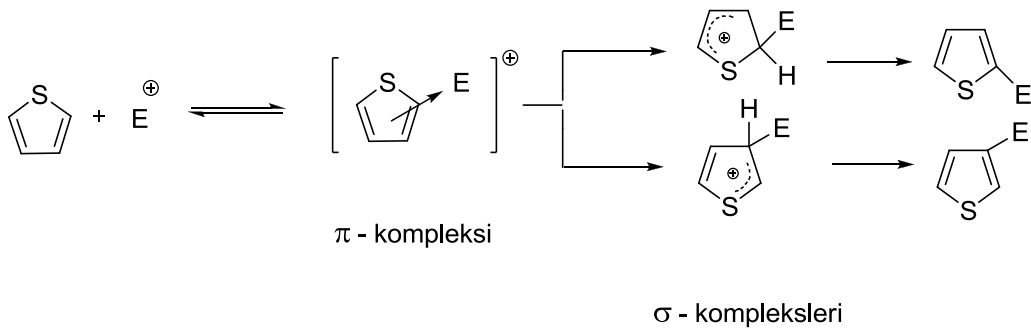
Pirol, furan ve tiyofenden en az aromatik karakter taşıyan furandır ve bu bileşiklerin rezonans enerjileri pirol; 21 kkal/mol, furan; 16 kkal/mol, tiyofen; 29 kkal/mol’dür. Kükürdün oksijene göre daha düşük elektronegativitesinin olması, ortaklaşmamış elektronlarını konjuge sisteme daha iyi sunmasını sağlar. Yani kükürt konjuge sistem ile daha iyi etkileşir. Bu etkileşim sonucunda daha yüksek delokalizasyon gücü sağlanır.[15]

2.2.1 Tiyofenin genel reaksiyonları

Tiyofenler en yaygın olarak elektrofilik yer değiştirme reaksiyonlarını tercih ederler. Oksidasyon reaksiyonları, halka açılma reaksiyonları, metalasyon reaksiyonları, katılma reaksiyonları da gerçekleştirirler. Ancak genellikle kullanım alanı en fazla olan reaksiyonu, elektrofilik yer değiştirme reaksiyonlarıdır. Diğer reaksiyonlar elektrofilik yer değiştirme reaksiyonu kadar kullanılmamaktadır.

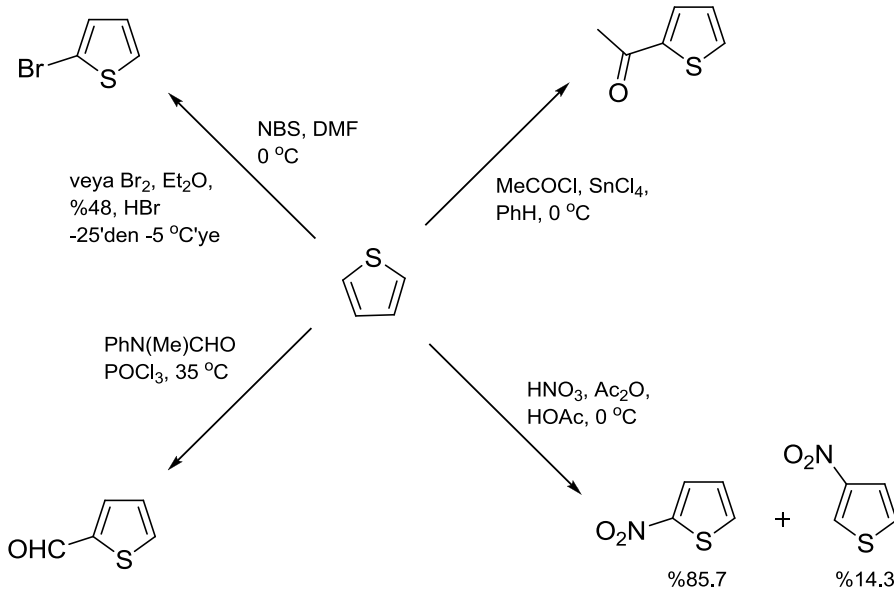
2.2.1.1 Elektrofilik yer değiştirme reaksiyonları

Tiyofen, benzenden daha hızla ama furandan daha yavaş gerçekleşecek şekilde elektrofilik yer değiştirme reaksiyonu verir. Aromatik özelliği ile bu hızı belirlenir. Sübstitüsyon regio-seçici olarak 2 konumunu veya 2,5 konumlarından gerçekleştirir. Şekil 2.2’de elektrofilik yer değiştirme reaksiyonları örnek bir mekanizma ile gösterilmiştir.[15] Tiyofen, asetik anhidrid ve susuz asetik asit içinde derişik nitrik asit varlığında 2 ve 3 pozisyonları nitrolanmış bir karışım verir. Tiyofen, klor ile klorlanabildiği gibi ayrıca bromlama reaksiyonu da verir. Dietileter içerisindeki bromür çözeltisi ve hidrobromik asit varlığında -25°C ve -5°C sıcaklıklar arasında 2-bromotiyofen ürünü verir.



Şekil 2.2: Elektrofilik yer değiştirme reaksiyonu mekanizması[15]

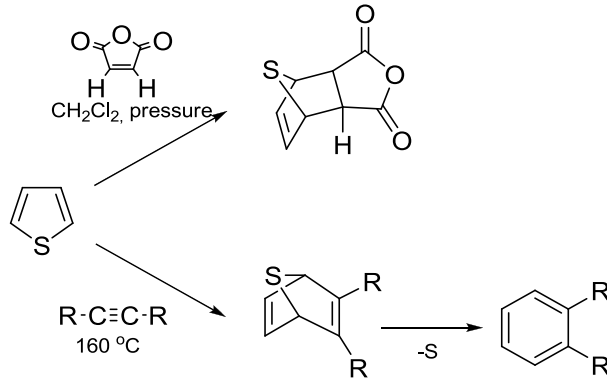
Sıcaklık giderek arttırıldığında bromlama 5 pozisyonundan da gerçekleşir ve 2,5-dibromotiyofen elde edilir.[14] Şekil 2.3’de tiyofenin bazı reaksiyonları gösterilmiştir.



Şekil 2.3: Tiyofenin bazı elektrofilik yer değiştirme reaksiyonları[14]

2.2.1.2 Katılma reaksiyonları

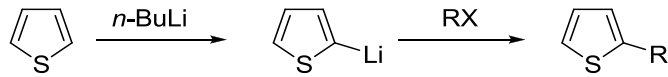
Hidrojenleme reaksiyonları, paladyum katalizörü varlığında tiyofenden tetrahidratiyofen elde edilir. Katılma reaksiyonlarındaki aktivitelerinin az olması nedeni ile tiyofen, Diels-Alder reaksiyonlarını, ancak yüksek aktiviteye sahip reaktiflerle verebilir. Örnek olarak halka-katılma reaksiyonu, arin ve alkin gibi reaktivitesi yüksek bileşikler ile gerçekleşebilir. Halka-katılma sonrası oluşan bileşikler 100 °C sıcaklıkta kükürt eliminasyonu yapar ve benzen türevlerini oluşturur. Ayrıca yüksek basınç altında da [4+2] katılma gerçekleşir.[14] Şekil 2.4’de tiyofenin katılma reaksiyonları gösterilmiştir.



Şekil 2.4: Tiyofenin katılma reaksiyonları[14]

2.2.1.3 Metalasyon reaksiyonu

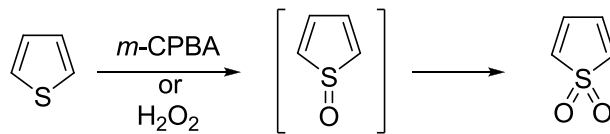
Tiyofenin 2 pozisyonunu $n\text{-BuLi}$ eklenmesi ile lityumlanır. Lityumlama ile tiyofen metalasyon reaksiyonu verir. Bu reaksiyon ile tiyofen 2 konumundan türevlendirilerek çeşitli tiyofenler sentezlenebilir.[17] Tiyofenin metalasyon reaksiyonu Şekil 2.5'te gösterilmiştir.



Şekil 2.5: Tiyofenin metalasyon reaksiyonu[17]

2.2.1.4 Oksidasyon reaksiyonu

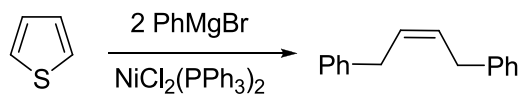
Tiyofen, 3-kloroperbenzoikasit ($m\text{-CPBA}$) veya hidrojen peroksit varlığında oksitlenerek tiyofen-1-oksiti, reaksiyona devam edildikçe de tiyofen-1,1-dioksiti oluşturur.[14] Şekil 2.6'da tiyofenin oksitlenme reaksiyonu gösterilmiştir.



Şekil 2.6: Tiyofenin oksitlenme reaksiyonu[14]

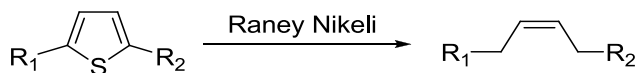
2.2.1.5 Halka açılma reaksiyonları

Tiyofenler özel reaktantlar varlığında halka açılma reaksiyonu verirler. Diklorobis(trifenilfosfan)nikel(II) ve fenilmagnezyum bromür varlığında şekildeki reaksiyon gerçekleşir.[14] Halka açılma reaksiyonları Şekil 2.7 ve 2.8'de belirtilmiştir.



Şekil 2.7: Nickel katalizörü ve Grignard ile halka açılması[14]

Halka açılma reaksiyonu ayrıca Raney Nikeli varlığında da gerçekleşir. Şekil 2.8’de halka açılma reaksiyonu gösterilmiştir.



Şekil 2.8: Raney nikeli ile halka açılma reaksiyonu[14]

2.2.2 Politiyofen

Polimer dünyasındaki en önemli gelişme yalıtkan maddeler olarak bilinen polimerin neredeyse bir metal kadar iyi bir elektriksel iletkenliğe sahip olabilmeleri ile ortaya çıkmıştır. 1970’lerin sonuna doğru Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid ve arkadaşları, Hideki Shirakawa ve meslektaşlarının sentez metodunu izleyerek oksitleyici veya indirgeyici reaktifler ile muamale edildiğinde oldukça iletken olan poliasetileni keşfetmişlerdir. Bu buluş ile iletken polimer alanının çıkış noktası olmuştur. Ayrıca iletken polimerler üzerine yapılan bu önemli çalışmaları sayesinde 2000 yılında Kimya alanında Nobel ödülünü kazanmışlardır.

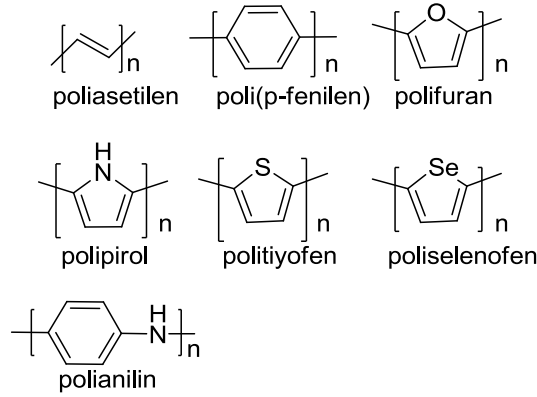
İletken polimerlerin önemli bir grubu olan organik polimerlerde elektriksel yük iyonlar tarafından taşınır. Bu çeşit iletken polimerler iyonik olarak iletken polimerler olarak adlandırılır. Bu materyaller batarya endüstrisinde oldukça önemli bir yere sahiptir.

Başka bir iletken polimer grubu ise bu tezin ana kaynaklarından olan iletken veya konjuge polimerlerdir. Bu yapılarda yük taşıyan gruplar elektronlardır. Polimer molekülünün konjuge yapısı dahilinde π elektronlarının hareketi sonucu iletkenlik sağlanır.

İlk olarak 1973 yılında inorganik polimer olan polisülfürnitrit (SN)_x polimerleri bir metal gibi elektrik ileten madde olarak kullanılmaya başlanmıştır. Polisülfürnitrit’in öz iletkenliği oda sıcaklığında yaklaşık 10^3 S/cm olarak ölçülmüştür. Ve kritik sıcaklığının altında bir süper iletken gibi davrandığı görülmüştür.

1982 yılında Tourillion ve Garnier tiyofenin anodik oksidasyonu ile politiyofeni hazırlamışlardır.[18]

Furan, indol, karbazol, azulen, benzen, fluorene, selenofen ve daha birçok monomer yeni iletken polimerlerin sentezinde kullanılmaktadır. Ve bu iletken polimerler geniş uygulama alanı bulmaktadırlar. Şekil 2.9’da bu polimerlere örnekler verilmiştir.



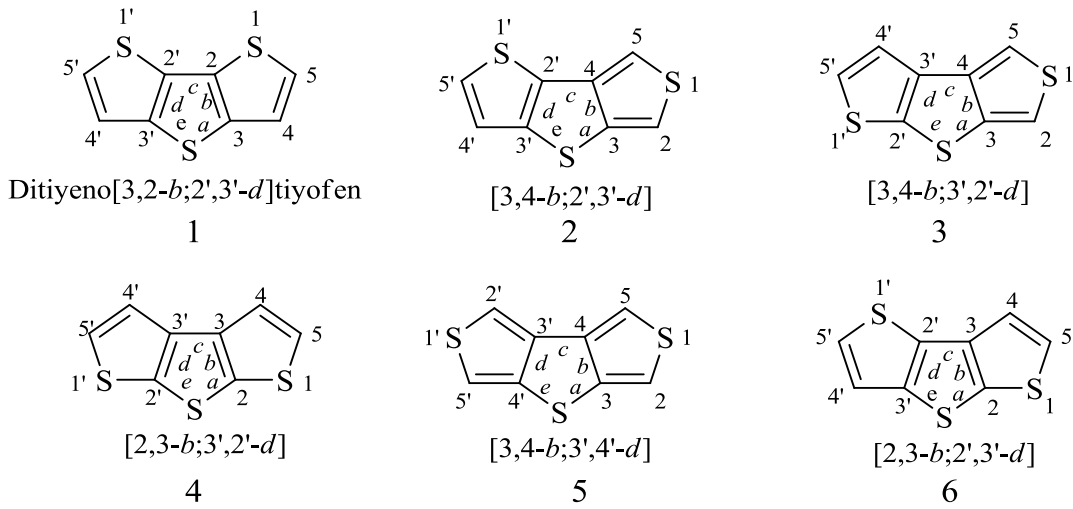
Şekil 2.9: Yaygın iletken polimerler[18]

İletken polimerlerin fiziksel özelliklerini belirlemek için düzgün bir yapının elde edilmesi gerekmektedir.[16] Polimerin yapısında sağlanacak düzenlenme ve sıralanmanın kontrolü, polimerin elde edeceği elektronik ve fotonik özelliklerin iyileştirilmesini öngörür. Bu fikirler ışığında politiyofen sentezi için birçok yöntem geliştirilmiştir. İlk olarak politiyofen 1980’lerin başında sentezlenmiştir.[19, 20] Sentezde 2,5-dibromotiyofenin mono grignardının magnezyum metali muamele edilmesi ile metal katalizörlü polikondenzasyon polimerleşmesi yapılmıştır. Bu yöntem yüksek ihtimalle 2 ve 5 pozisyonlarından birbirine kenetlenmiş politiyofen veriyor. Ancak polimerin çözünürlük problemi olduğu için yapı tam olarak belirlenemiyor. Farklı yöntemlerle bu sorun çözülmeye çalışılmıştır. Ancak nasıl bir yöntem kullanılırsa kullanılsın politiyofenler aromatik halkanın güçlü bir şekilde π -stacking etkileşmesine neden olduğundan dolayı kolay çözülmezler.[20] Buna rağmen politiyofenin çok iyi bir termal kararlılığı (900°C ’de %42 kütle kaybı), iyot ile doplandığı zaman iyi iletkenliği vardır. Bu değer 3.4×10^{-4} - $1.0 \times 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ olarak bulunmuştur.[21] İşlenebilirliği zor olmasına rağmen, çevresel kararlılığı ve iyi iletkenlik özelliği sebebiyle politiyofen filmleri hala ilgi odağı konumunu korumaktadırlar.

Politiyofende gözlenen çözünürlük problemi, aromatik halkanın güçlü bir şekilde π -stacking etkileşiminden kaynaklanmaktadır.[22]

2.3 Ditiyotiyofen

Ditiyotiyofen (DTT), birleşmiş halde bulunan üç tiyofen halkasından oluşmaktadır. Bu birleşik halkada bulunan kükürt atomlarının uzaydaki duruşları göz önüne alınarak 6 farklı izomeri bulunmuştur.[23] İç içe bulunan bu üç halkayı bünyesinde barındıran DTT, birleşik oligotiyofenler sınıfına dahil edilebilir. Bu izomerler Şekil 2.10'da gösterilmektedir.



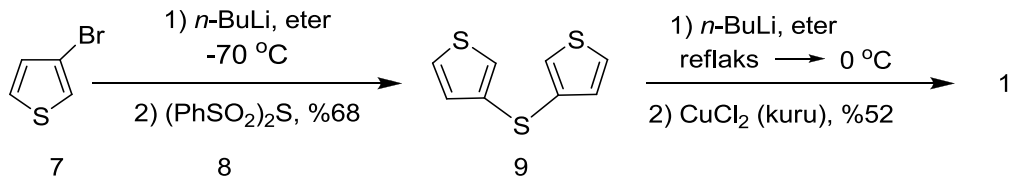
Şekil 2.10: Ditiyotiyofen (DTT) izomerleri[23]

DTT'ler, sahip oldukları elektronik ve optoelektronik özellikleri bakımından dolayı oldukça dikkat çekici moleküllerdir.[24] Kükürt bakımından zengin oldukları için elektron yoğunlukları fazladır ve dolayısıyla güçlü elektron verici gruplardır. Bu da D-A sistemlerinde kullanılmak üzere iyi birer donör oldukları anlamına gelir. DTT'lerin kullanım alanlarına yük-transfer kompleksleri, iki foton absorpsiyon, uyarılmış floresans, elektrolüminesans, fotokromizm, yüksek akışkanlı açılıp kapanma oranına sahip transistörler, iletken polimerler, doğrusal olmayan optik kromoforlar örnek olarak verilebilir.[23]

Ayrıca DTT'nin tam orta kısmında bulunan kükürt kolayca oksitlenebilir. Bu sayede floresans yapabilen bir molekül elde edilmiş olur. Bu elde yöntemi de ditiyotiyofenin biyolojik uygulamalarda kullanılan işaret tekniğine uygun bir molekül haline getirilmiş oluyor.[23]

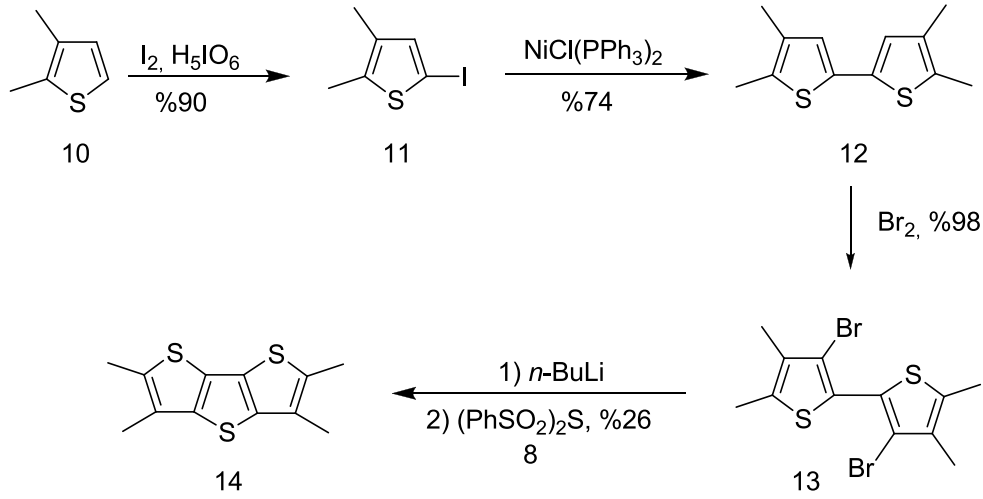
2.3.1 Ditiyeno[3,2-b;2',3'-d]tiyofen (1) için çeşitli sentez yöntemleri

1971 yılında *Jong ve Jansen* tarafından ilk defa bir spektroskopik veri ile ditiyeno[3,2-b;2',3'-d]tiyofen **1**'in sentezi yayınlanmıştır.[25] Sentez 3-bromotiyofenin *n*-BuLi ile -70°C'de lityumlanması ile başlar. Ardından bis(fenilsulfonyl)sülfid ilavesi ile 3,3'-ditiyenilsülfid **9** elde edilir ve bu bileşik *n*-BuLi ile tekrardan dilyumlanır. CuCl₂ ile oksidatif halka kapama gerçekleşip **1** elde edilir. DTT **1**'in eldesi Şekil 2.11'de gösterilmiştir.



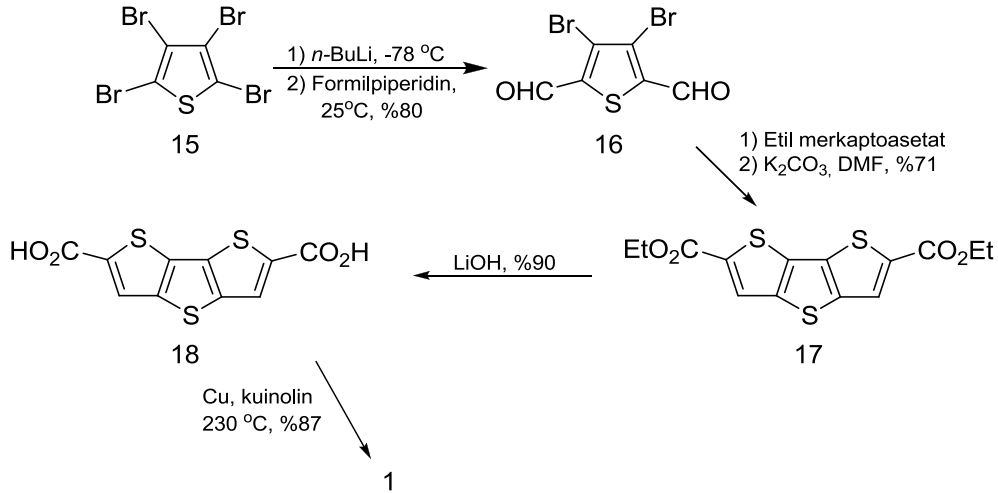
Şekil 2.11: Ditiyeno[3,2-b;2',3'-d]tiyofen (**1**)'in sentez yöntemi[25]

1995 yılında *Helberg ve Remonen* tarafından tetrametillenmiş DTT halkası sentezlenmiştir.[26] 2,3-dimetiltiyofenin iyotlanması ile başlayan sentez 4 basamaktan oluşuyor. Oluşan monoiyot dimetiltiyofen **11**'den nikel katalizörü varlığında dimer sentezlenir. Bromür çözeltisi ile reaksiyona girip bromlanan ürün *n*-BuLi ile reaksiyona girerek dilyumlanır. Ardından bis(fenilsulfonyl)sülfid kullanılarak ortadaki halkanın kükürtlenmesi sağlanır. Son reaksiyonda %26 verimle tetrametil-DTT **14** sentezlenmiş olur. Tetrametil DTT'nin sentez yöntemi Şekil 2.12'de belirtilmiştir. 2002 yılında DTT **1**'in sentez yönteminde iki farklı gelişme oldu. İlki *Frey ve Bond* tarafından yayınlandı.[27] Sentez tetrabromotiyofenin *n*-BuLi ile dilyumlanması ile başlar. Ardından 1-formilpiperin ile reaksiyona sokulur ve 3,4-dibromo-2,5-diformiltiyofen oluşur. Etil merkaptasetat 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.



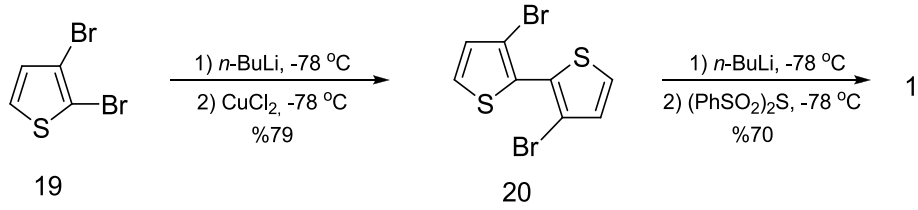
Şekil 2.12: Tetrametil-DDT'nin sentez yöntemi[26]

DTT 1'in bir başka sentez yöntemi Şekil 2.13'de gösterilmiştir.



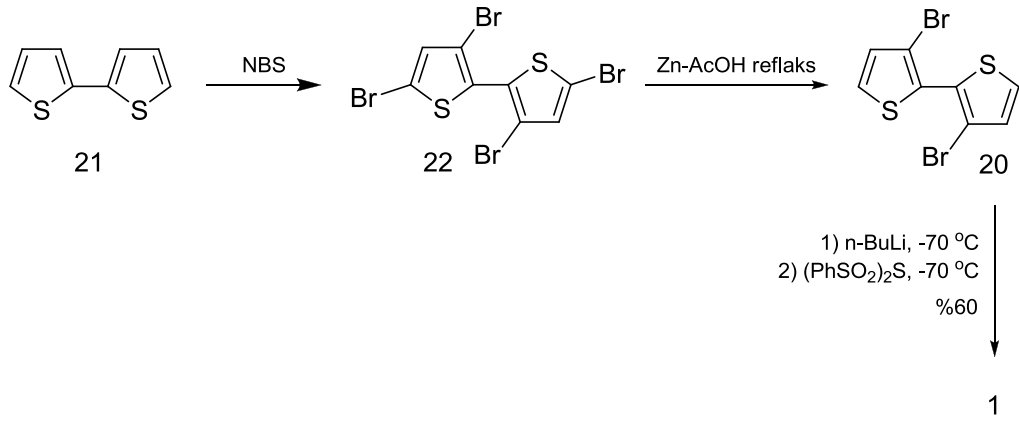
Şekil 2.13: Ditiyeno[3,2-b;2',3'-d]tiyofen (1)'in sentez yöntemi[27]

2002 yılındaki ikinci gelişme ise *Allared ve Hellberg* tarafından yapıldı.[28] 2,3-dibromotiyoferinin 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)sülfid 8 ilave ediliyor. Şekil 2.14'de DTT 1'in bu sentez yöntemi belirtilmiştir.



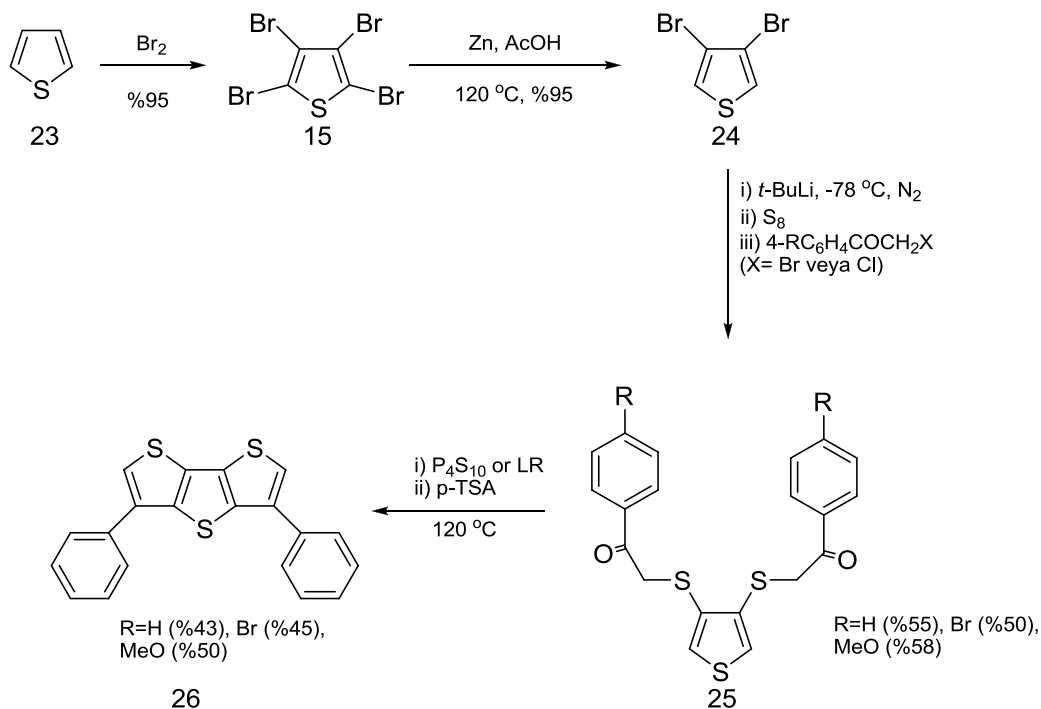
Şekil 2.14: Ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen (1)'in sentez yöntemi[28]

2003 yılında ise Ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen (1) için daha önce bahsedilenlerden çok farklı olmayan bir sentez yöntemi *Leriche ve Raimundo* tarafından yayınlandı.[29] Bitiyofenin NBS ile bromlanması ardından 3 ve 3' konumlarındaki bromlar asetik asit içinde çinko ile reflaks edilerek koparılıyor. Bir sonraki basamakta -78°C'de *n*-BuLi ile bileşik dilitiyumlanıyor ve ortama bis(fenilsülfonil)sülfid 8 ilavesi ile halka kapatılıp 1 elde ediliyor. Bu yöntem Şekil 2.15'de gösterilmiştir.



Şekil 2.15: Ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen (1)'in sentez yöntemi[29]

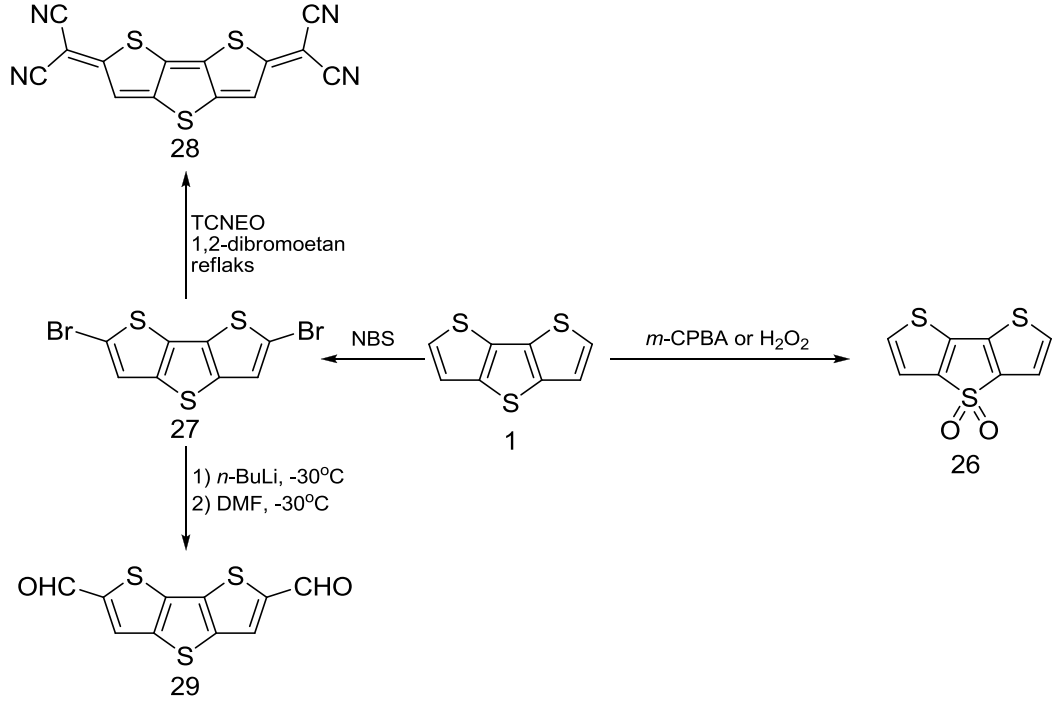
2004 yılında ise yeni bir yöntem geliştiren *Ertaş ve Öztürk*, DTT 1'in 3 ve 5 konumlarını işlevli hale getirebildiklerini ve tek basamakta iki halkayı birden kapatabildiklerini yayınladılar.[30] Bu yöntem, 3 ve 4 pozisyonlarında α-diketon bulunan tiyofenin P₄S₁₀ veya Lawesson reaktifi (LR) ile reaksiyona girip iki halka kapanmasına dayandırılıyor. Yöntem Şekil 2.16'da gösterilmiştir.



Şekil 2.16: P_4S_{10} veya LR kullanarak ditiyenotiyofen türevi sentezi[30]

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

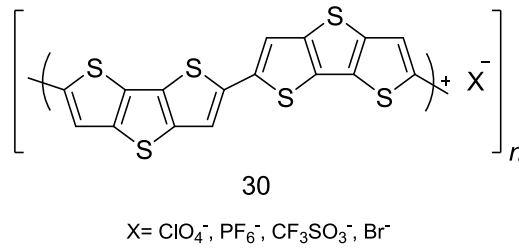
Ditiyenotiyofenlerin 3 kükürt atomuna sahip olmaları onları elektronca zengin yapar bundan dolayı elektrofilik reaksiyonlara yatkınlıkları vardır.[31] Ortadaki halkaya ait kükürdün oksitlenmesi 26 nolu moleküle floresans özellik katıyor. DTT, N-bromosüksinimid ile bromlanarak 2,6-dibromo-DTT elde edilir.[23] 2,6-Dibromo-DTT çeşitli reaktantlarla reaksiyonlar vererek 28 ve 29'da olduğu gibi farklı fonksiyonel gruplara sahip bileşikler oluştururlar ayrıca Stille veya Suzuki gibi kenetleme reaksiyonu verebilir. DTT türevlerinin sentezleri Şekil 2.17'de gösterilmiştir.



Şekil 2.17: Ditiyenotiyofen türevlerinin sentezi[31]

2.3.3 Poliditiyenotiyofen

Ditieno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen **1**, tiyofene benzeyen doğal yapısı sayesinde elektrokimyasal olarak polimerleşebilir. 1985 yılında *Mastragostino ve arkadaşları* DTT **1**'in ilk elektrokimyasal polimerleşmesini yayınladı.[32] Bu polimer (ClO₄)⁻ ve PF₆ ile doplandığında katot aktif materyal **30** oluyor. Doplanmış poliditiyenotiyofen (pDTT) **1** batarya teknolojisi için bazı önemli özelliklere sahiptir. Diğer yandan kendi kendine hızla deşarj olması gibi bir dezavantajı vardır. Fakat bunun sebebi pDTT'nin degradasyonu değildir çünkü yeniden şarj edilip ilk voltajına ve sıklık (cyclic) kapasitesine sahip olabilir. Buna sebep olan ise polimerin sürekli doplanmamış haline geri dönmesidir. Elektrokimyasal polimerleştirilmiş DTT Şekil 2.18'de gösterilmiştir.



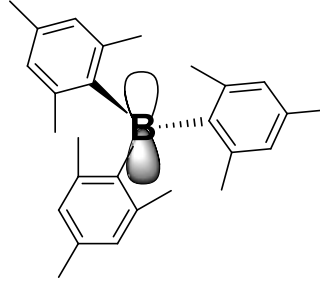
Şekil 2.18: Elektrokimyasal polimerleştirilmiş ditiyenotiyofen[32]

DTT 1, tiyofen ve pDTT ile karşılaştırıldığında daha düşük ve tersinmez bir oksidasyon potansiyele sahip olduğunu gösteren çalışmalar vardır. Bu çalışmalar ayrıca politiyotiyofen (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 $\approx 3.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$) ve mavi-siyah yükseltgenme durumu arasındaki renklerde yüksek kontrast ile tersinir elektrokromik davranış gösterdiğini kanıtlamıştır. "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.

2.4 Bor

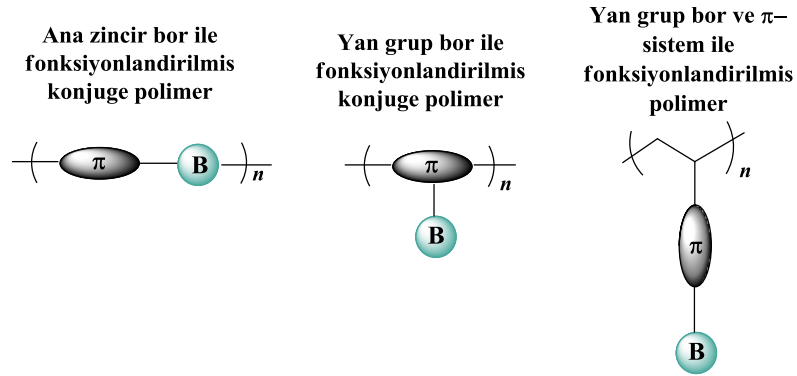
Bor elementi boş bir p_z orbitaline sahiptir. Bu nedenle elektronca fakirdir. Başka bir deyişle elektronca zengin olan moleküllere kolayca bağlanarak elektron ihtiyacını giderir.[33, 34] Diğer bir çok düşük koordineli sistemlerde olduğu gibi, üç-koordineli bor içeren yapıların sentezinde, nükleofilik ataklara karşı sterik engel oluşturmak için hacimli gruplar süstitüye 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. 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 2.19'da reaktif olmayan 3-koordineli-bor molekülü olan trimesitilbor verilmiştir.



Şekil 2.19: Trimesitilbor bileşiği

2.4.1 Mesitildimetoksiboran içeren polimerler

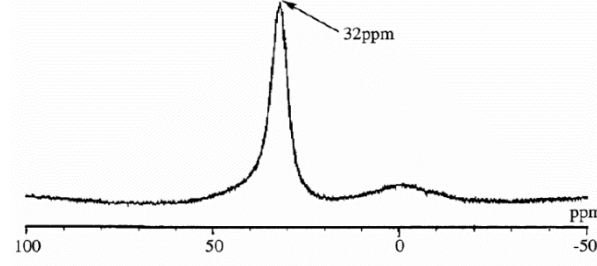
Polimerlerin bor ile fonksiyonlandırılmaları bir kaç şekilde olmaktadır. Fonksiyonlandırmalara örnek olarak konjuge polimer zinciri içine bor atomunun yerleştirilmesi, konjuge polimere yan grup olarak borun yerleştirilmesi, başka bir örnek olaraktan poliolefin zincirine yan grup olarak π -konjuge sistem ve bor yerleştirilmesi verilebilir.[35] Konjuge polimer zincirine borun yerleştirilmesi organik elektronik ve optoelektronik uygulamalarda daha çok kullanılan bir yöntemdir. Borun polimere bağlanma şekilleri Şekil 2.20’de yapısal olarak resmedilmiştir.



Şekil 2.20: Borun polimere bağlanma şekilleri[35]

Konjuge ana zincirde polimerlerin bor ile fonksiyonlandırılmasında ilk çalışmalar Chujo ve grubu tarafından yapılmıştır. Ve ilk π -konjuge vinil, alkinil ve arilboran polimerler 1998 yılında yayınlanmıştır.[36] Hidroborasyon, haloborasyon ve fenilborasyon polimerleştirme teknikleri kullanılarak üçlü koordine olmuş bor konjuge polimer zincirine konmuştur. Hidroborasyon yönteminin yanı sıra; Grignard[33], organolityum[37] ve organotin 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 2.21’de Organolityum tabanlı organoboran polimerinin ^{11}B -NMR’ı verilmiştir.



Şekil 2.21: Organolityum tabanlı organoboran polimerinin ^{11}B -NMR’ı [37]

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, fotovoltaiik vs) özellikler göstermektedirler. Bunun nedeni olarak, konjuge polimer zincirindeki dolu p_x orbitali ile elektron eksikliği olan bor sayesinde, polimer konjugasyonun genişlemiş olması görülmektedir.

2.5 OLED (Organik Işık Yayan Diyot)

LED (ışık yayan diyot) teknolojisi, LCD (Liquid Crystal Display yani Sıvı Kristal Ekran) teknolojisine alternatif olarak geliştirilmiştir. Düşük enerji tüketmesi, ince ve hafif olması sayesinde kullanımına talep oldukça artmıştır. Işık yayan diyot (LED) familyasının son türlerinde “Organic Light Emitting Device” ya da “Organic Light Emitting Diode” açılımına sahip bir akronimdir. LED’ler içerisinde ışımayı sağlayan kısmın ince film organik katmandan oluşması ile organik ışık saçan diyot adını almıştır. Tipik olarak elektriksel kontak arasında kalan ve ışık yayan bir dizi ince film katmandan oluşmuştur. OLED’ler molekül ağırlığı düşük organik malzemeler ya da polimer bazlı materyallerden oluşur. Farklı katmanlara sahip LCD’ler den farklı olarak OLED’ler tek katmanlıdır. Çünkü organik katman yapımı aşamasında

her katman diğeri üzerine kaplanarak yekpare olacak şekilde üretilir. LED gibi, OLED de katı bir yarıiletken cihazdır. 100-500 nm kalınlığındadır. OLED'lerin iki ya da üç organik katmanı vardır. Üç katmanlı tasarımda sonuncu katman, katottan ışık yayan tabakaya elektronların taşınmasına yardım eder. Yarıiletken gibi işleyebilmeleri için organik ışık yayan maddenin konjuge π bağları olmalıdır.

OLED'in dayandığı fikir, ilk kez 1965 yılında araştırmacılar tarafından, aromatik olan antrasenin iki elektrot arasına yerleştirildiğinde yaydığı mavi ışıkla başlamıştır.[38]

1980'lerin sonlarında Tang ve VanSlyke'in yanı sıra[39] Saito ve Tsutsui'de[38] organik floresan boyar maddelerle ışık yayan diyotlarının yeni versiyonlarını geliştirdiler.

Organik ışık yayan diyotların gelişimi üzerine başka bir temel çalışma da Friend vr grubu tarafından 1990 yılında yayınlandı. Tek katman OLED içinde aktif materyal olan ve iyi floresansa sahip konjuge polimer poli(*p*-fenilvinilen) (PPV) kullanılarak pahalı üretim ve teknolojik olarak buharla bozunma gibi bazı dezavantajların üzerinden gelmişlerdir. Fakat PPV çözünmeyen ve zor işlenen bir materyal olduğu için işlenebilir kısa zincirli polimerin termal dönüşümü ile PPV-OLED yapımına bir yol bulundu. Bu yöntem ilk defa basit kaplama tekniği kullanılarak daha geniş görüntüler elde etmeye yaradı. OLED'lerin verimi arttırılmış ve bu gelişme ile OLED'lerin kuantum verimleri yaklaşık %100 oldu.[40] Kuantum verimi basit olarak lüminesans yapan moleküllerin sayısının toplam uyarılmış molekül sayısına oranıdır. Floresans yapmayan kimyasal türler sıfıra yakın verimlere sahiptir.

İç kuantum veriminin devamlılığını görmek için potansiyel uygulandığında, istikrarlı renk dengesi ve yüksek güç verimi elde edildi. Farklı renklerde ve iyi verimlerle çeşitli OLEDler geliştirilmiş olsa da beyaz OLEDler ayrı bir öneme sahiptirler.

OLED performansını arttırmak için günümüzde birçok materyal sentezlenmiştir. Bu materyaller günümüzde dört gruba ayrılırlar. Bunlar, konjuge polimerler, düşük molekül ağırlıklı materyaller, konjuge oligomerler ve ana polimer zincirine izole edilmiş kromofor grup veya yan zincir polimerine izole edilmiş kromofor gruplardır.[41]

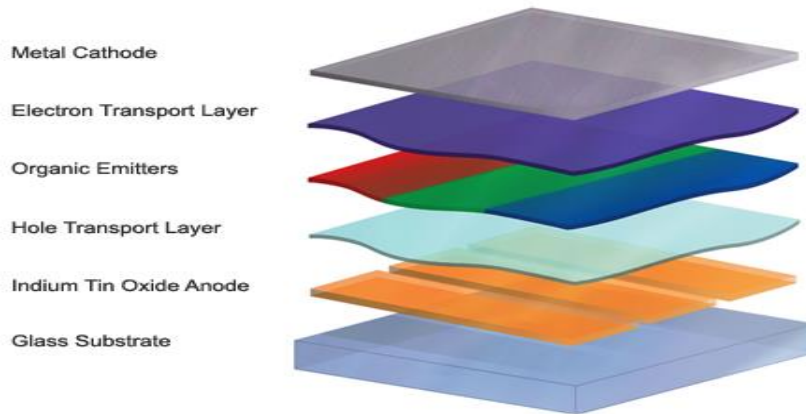
Sıradan OLED sentezleri dışında beyaz ışık yayan OLEDler (WOLED) için üretilen materyaller için genellikle donör-akseptör yapısı kullanılmaktadır.[42] Bu yapıda yüksek enerji yayan donör materyal, düşük enerji yayan akseptör materyal ile doplanıyor. Böylece donörden akseptöre enerji transferi gerçekleşiyor.

Donör materyal oluştururken, molekülün π elektron yoğunluğunun fazla olmasına dikkat edilmelidir. Böylece akseptör olan molekülün elektron ihtiyacı donör olarak seçilen molekül tarafından karşılanabilir. Bu amaç doğrultusunda tiyofenler ve tiyofen temelli moleküller elektron yoğunlukları fazla olduğundan donör karakter yaratma amacına oldukça uygun moleküllerdir. Ayrıca tiyofenler üzerine yapılan bir çok araştırma yarı-iletken olarak lüminesans ve sensör uygulamalarında kullanılmalarının uygun olduğunu göstermiştir. Bunların yanı sıra oligotiyofenler ve politiyofenlerin floresans özellikleri OLED uygulamaları için oldukça uygun olduğunu göstermiştir.

Donör-akseptör sisteminde kullanılmak üzere sentezlenen materyallerin katı haldeki spektrumları, çözücü içindeki spektrumlarından daha geniş emisyon yapmaktadır. Bunun sebebi ise katı halde molekül içerisinde ve moleküller arasındaki etkileşim artmaktadır. Böylece cihaz için kullanılacak olan moleküller katı film haldeyken daha iyi emisyon yaparak cihazın kalitesini arttırmış olurlar.

2.5.1 OLED yapısı ve işleyişi

OLED, birkaç katmanın bir arada bulunduğu bir yapıdır. Bu katmanlar, katot, elektron transfer tabaka, organik materyallerin bulunduğu katman, hole transfer tabaka, anot içerir. OLED katmanları Şekil 2.22'deki resimde adlandırılmıştır.



Şekil 2.22: Organik ışık yayan diyot katmanları

Anot için genellikle indiyum tin oksit (ITO) kullanılmaktadır. Katot için seçilecek metaller de düşük çalışma işlevi olan metaller arasından seçilmelidir; Ca, Mg, Al veya onların alaşımları olan Mg:Ag, Li:Al kullanılabilir. Tipik bir cihazda katot ve emisif katman arasında organik katman bulunur. Organik katman, elektron transferini iyi yapabilen, hole geçirmeyen özelliklere sahip olmalıdır. Pozitif gerilim uygulandığında üzerine elektron ve hole organik katmandan geçerek sırasıyla, katoda ve anoda enjekte olur. Yük taşıyıcılar cihazın merkezine doğru yönelir ve burada birleşirler. Bu birleşme ile elektron-hole çifti oluşur. Bu oluşan form molekülün temel haline doğru relaksasyon yaparlar ve bu işlem esnasında ışık yayarlar.

OLED içerisinde organik materyaller katı halde bulunurlar. Elektrik alan uygulanarak uyarılan katı haldeki materyal, temel hal özelliklerinin bir kısmını taşır. Ancak moleküller arasındaki zayıf enerjili van der Waals etkileşimi yoğunlaştırılmış moleküller fazın davranışında kayda değer bir ortak cevap verilmesini sağlar.

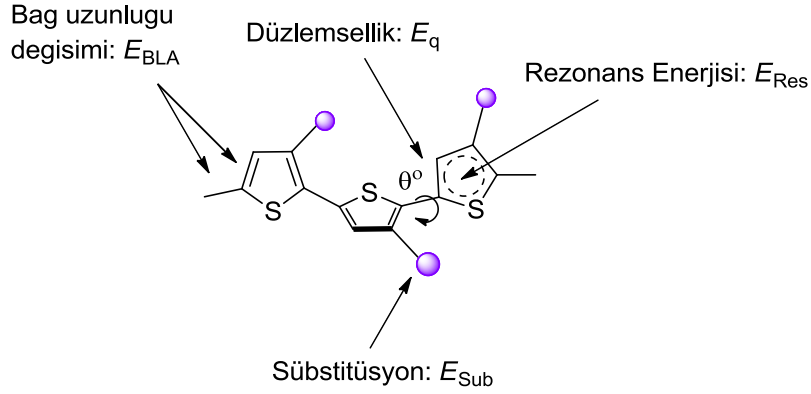
2.5.2 OLED’lerde avantajlar ve dezavantajlar

Organik olarak üretilen bu materyallerin inorganik türdeşlerine göre birçok avantajı vardır. Öncelikle çok daha ucuza üretilebilirler. 100-500 nm civarında çok ince bir film halinde işlenebilirler. Bu ince oluşları sayesinde de esneyebilir hatta katlanabilir ekranların üretilmesine olanak sağlarlar. OLED’ler düşük voltaj ile çalışabilirler. Bu özellikleri ile likit kristal ekranlardan (LCD) çok daha düşük enerji harcarlar. Organik materyallerin kullanılmalarının en büyük avantajı emisyon vereceği renk tonunun ayarlanabilmesidir. Bu durum yapısal değişikliklerle ayarlanabilir.[41] İnorganik materyallerde bu durum çok kısıtlıdır, çok az yapılmıştır. Pahalı ve uygun olmayan inorganik yarı iletken teknolojileri yerini basit kaplama veya buhar çöktürme tekniklerine bırakmıştır. Bunlardan farklı olarak, OLED’ler neme duyarlıdırlar. Ayrıca OLED’lerin cihaz ömrü düşüktür.

2.6 Bant Aralığı

Günümüz teknolojisinde ışık yayan diyotlar, alan etkili transistörler, ve güneş pilleri gibi cihazların üretiminde konjuge sistemlerin kullanımı, bu alan üzerine yapılan çalışmaları oldukça hızlandırmıştır. 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. Bu enerji farkı bant

aralığı olarak adlandırılıyor. Bant aralığı (band-gap) enerjisi birçok faktöre göre azalıp artabiliyor. π -konjuge sistemlerin HOMO-LUMO enerji seviyelerinin ayarlanması aygıt performansına önemli ölçüde etki ediyor.[12] Bu etkiler Şekil 2.23’de molekül üzerinde belirtilmiştir.



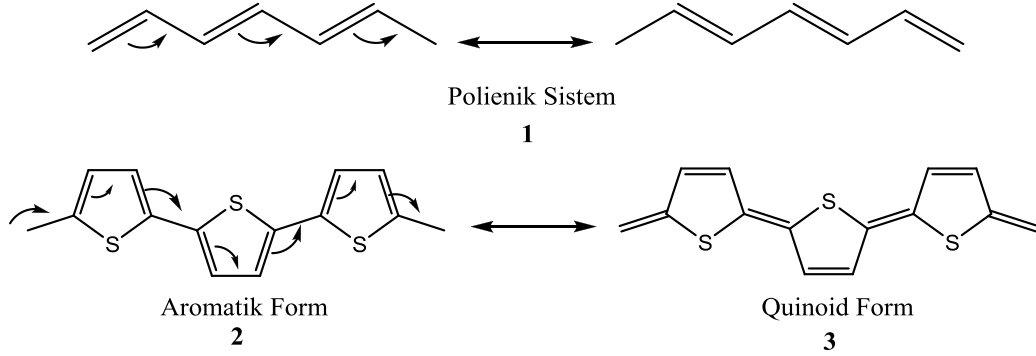
Şekil 2.23: Bant aralığına etki eden faktörler[12]

Şekilde gösterilen düzlemsellik, rezonans enerjisi, molekül içi etkileşim, bağ uzunluğu değişimi ve süstitüent faktörleri bir toplam halinde bant aralığına etki eder. Formülize edilecek olursa; $\Delta E = E_g = E_{BLA} + E_{Res} + E_{\theta} + E_{Sub} + E_{Int}$ şeklinde belirtilebilir. Bant aralığının ayarlanması π -konjuge sistemlerinin ayarlanması konusunda uygulanan önemli yaklaşımlardan biridir. Bir sistem üzerinde yapılacak değişiklikler ile bağın tek bağ-çift bağ uzunluğunun değişimi azaltılarak bant aralığında azalmalar meydana getirilebilir. Ancak bu değişim bant aralığının belirli bir yere kadar düşmesine izin verir. Çünkü elektron-elektron, elektron-fonon etkileşimi gibi etkenler mevcuttur.[43]

Aromatik bileşenlere sahip olan poli(*p*-fenilen) ya da politiyofen gibi π -konjuge sistemlerdeki mezomerik etkiler, polienik sistemlerin aksine enerji bakımından eşit değildirler.

Tiyofenlerin şekilde (2) formunda belirtilen yapıları daha kararlı olmasına rağmen (3) şekli ile belirtilen quinoid formu daha az kararlı ancak enerji bakımından daha yüksek enerjili bir yapıdır. Quinoid yapılarda halkalar arasında oluşan çift bağ, halkaların dönmesini engeller ve böylece sistemin düzlem halde kalmasını sağlar. Düzlem olan bu yapıda elektron delokalizasyonu artar. Elektron delokalizasyonunun artması bant aralığının düşmesini sağlar. Aromatik formda elektronları sistem kendi

üzerinde tutar ve delokalizasyon önlenir. Quinoid yapılar Şekil 2.24’de ifade edilmiştir.



Şekil 2.24: Aromatik, quinoid ve polienik sistemler

Çoklu aromatik yapıların oluşturduğu π -konjuge sistemlerde halkalar arasındaki dihedral açı büyüklüğü,[44] tüm sistemdeki delokalizasyonu etkiler. Eğer halkalar arasındaki açı büyürse, elektron delokalizasyonu düşer. Buna bağlı olarak bant aralığı artar.

HOMO-LUMO enerji seviyeleri ayarlanırken, π -konjuge sistem üzerine elektronca fakir (elektron çekici) gruplar yerleştirilebilir.[45] Çalışmalar göstermiştir ki, tiyofenlerin 3-konumlarına eklenen $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{CN}$ gibi gruplar elektron çekici oldukları için, akseptör olarak davranarak sistemin oksidasyon potansiyellerinde büyük artışlar sağlamıştır.[46] Dizayn edilen molekül üzerine elektronca zengin (elektron verici) gruplar eklenerek HOMO enerji seviyesindeki artışa bağlı olarak bant aralığında azalma görülebilir.[47] Alkoks (-OR) ya da alkilsülfür (-SR) gibi güçlü elektron verici gruplar sisteme HOMO enerji seviyesinde büyük artışlar sağlar. Bu şekilde bant aralığı düşürülmüş olur.

3. DENEYSEL KISIM

3.1 Genel Saflaştırma Teknikleri ve Ön Analizler

Bu kısım tez çalışması sırasında uygulanan tüm saflaştırma tekniklerini ve kullanılan ön analizlerin tamamını içermektedir.

3.1.1 Kromatografik yöntemler

Miktar olarak çok az elde edilmiş fiziksel ve kimyasal özellikleri birbirine yakın maddelerin fraksiyonlu kristallendirme, fraksiyonlu damıtma, ve seçici ekstraksiyon gibi yöntemlerle bileşenlerine ayrılması genellikle mümkün değildir. Bu gibi güçlükler karşısında kromatografik yöntemler ile çalışılır.

Karışım halindeki maddelerin bir hareketli faz (mobile phase) yardımıyla bir sabit faz (stationary phase) üzerinden geçirilerek bileşenlerine ayrılması işlemine kromatografi denir. Kromatografik ayırım, karışımı oluşturan bileşiklerdem her birinin sabit fazda tutunma ve hareketli faz ile sürüklenme eğilimlerinin birbirinden farklı olması ilkesine dayanır.[48] Bileşenlerin her biri kromatografik sistemde farklı hızlarla ilerlerler. Bu şekilde bileşenler birbirinden tamamen ayrılmış olurlar.

Kromatografi ile çalışıldığında:

- Elde var olan bir madde örneğinin kaç bileşikten oluştuğu saptanır.
- Bu bileşiklerin her birinin hangi bileşik olduğu ve bu karışımda hangi oranda bulunduğu belirlenir.
- Herhangi bir bileşiğin bir karışımın içinde olup olmadığı öğrenilir.
- Devam etmekte olan bir reaksiyonun bitip bitmediği anlaşılır.
- Maddeler karışımını oluşturan bileşiklerin hepsini teker teker saf halde edilir.[49]

Tez çalışması sırasında sentezlenen maddelerin kromatografik saflaştırma yöntemi Kolon Kromatografisi başlığı ile, kromatografik ön analiz tekniği İnce Tabaka Kromatografisi başlığı ile anlatılacaktır.

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 maddelerin hızlı bir şekilde ayrılıp saflaştırılması için vakum kolon uygulanmıştır, adsorban olarak Silica Gel 60 kullanılmıştır. Saflaştırılacak karışım halindeki madde adsorban olarak kullanılacak silikaya emdirilmiş ve kolona yukarıdan verilmiştir. Çözücü sistemi kolona başlamadan önce ince tabaka kromatografisi ile belirlenmiş ve sabit veya gradient elüsyonlar halinde kolondan geçirilerek fraksiyonlar halinde karışımın maddeleri teker teker toplanmıştır.

3.1.1.2 İnce tabaka kromatografisi

Laboratuar çalışmalarında en sıklıkla başvuru kromatografi tekniğidir. İnce tabaka kromatografisinde (İTK) dağılım ilkesinin yanı sıra tıpkı kolon kromatografideki gibi adsorpsiyon ilkesi de işler. Bu teknikte sabit faz alüminyum plaka üzerine kaplanmıştır. Piyasada satılan 250 µm kalınlığındaki organik floresan indikatör (F₂₅₄) materyal içeren tabakalar kullanılmaktadır. Sabit faz genellikle Silika Jel'dir. İnce tabaka kromatografisi, reaksiyon takibi yapmak, kolon kromatografide kullanmak üzere çözücü sistemi belirlemek ve kolon fraksiyonlarının ön analizini yapmak için kullanılmıştır.

3.1.2 Kurutma teknikleri ve nemden uzaklaştırma

Deneyisel yöntemlerde kullanılacak çözücülerin su içermemesi son derece önemlidir. Bu nedenle çözücülerin su içermemesi için bazı kurutma teknikleri kullanılmıştır. *n*-BuLi, *t*-BuLi gibi çok fazla reaktif olan materyallerin kullanıldığı reaksiyonlarda -78°C gibi çok düşük sıcaklıklara inilmesi gerekir. Dietileter ve tetrahidrofuran (THF) gibi solventler donma noktaları düşük olması sebebiyle bu tür reaksiyonlarda tercih sebebidir. HPLC seviyesindeki saflıklarına rağmen neme karşı çok fazla duyarlı olan bu reaksiyonlar için Na metali ve benzofenon (belirteç) üzerinden destillenerek kullanılırlar.

Toluen, asetonitril, diklorometan (DCM) gibi reaksiyonlarda veya hassas ölçümlerde kullanılacak solventler kalsiyumhidrür üzerinden destillenerek veya içerisinde bekletilerek nemden uzaklaştırılmış olurlar. Aynı şekilde 3A molecular sieve kullanılacak az miktarda solventi sudan uzaklaştırmak amacıyla içerisinde bekletilerek kullanılır. Kolon kromatografi ve ekstraksiyon yöntemlerinde kullanılan *n*-hekzan, diklorometan, etilasetat gibi solventler Stille destilasyonu ile destillendikten sonra Na₂SO₄ ile kurutulurlar.

Reaksiyon sonucunda elde edilen karışım ekstraksiyon yöntemi kullanılarak organik ve inorganik fazlarına ayrılır. Burada organik faz diğer işleme geçilmeden önce Na₂SO₄ ile kurutulur. Tüm bunlar haricinde katı olarak elde edilmiş malzemeler, tüm solventinden kurtulduktan sonra tamamen kurumak üzere vakum etüvünde 40°C'de bekletilerek tamamen kurutulurlar. Reaksiyonda veya hassas ölçümler için kullanılacak azot gazı ise sırası ile kalsiyumklorür (CaCl₂) ve Cobalt(II)-chlorid (CoCl₂) içeren mavi jel nem tutucu adsorban üzerinden geçirilerek sisteme verilir. Böylece sistem nemden uzak tutulur.

3.2 Kullanılan Cihazlar

Bu tez çalışmasında elde edilen maddelerin yapı tayinleri ve karakterizasyon işlemleri için ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ¹¹B-NMR spektroskopileri, Kütle Spektroskopisi, Ultraviyole-Görünür Bölge (UV-Vis) ve Floresans (FL) Spektrofotometreleri, Döngülü (Cyclic) Voltametri (CV), Termogravimetrik Analiz (TGA) yöntemleri kullanılmıştır.

Cihazların modelleri:

- ¹H-NMR: 600 MHz Varian NMR Spektrometresi ve Agilent VNMRS 500 MHz;
- ¹³C-NMR: 150 MHz Varian NMR Spektrometresi ve Agilent VNMRS 125 MHz;
- ¹¹Bor-NMR: 600 MHz Varian NMR Spektrometresi ve Agilent 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;
- Termogravimetrik Analiz: Perkin Elmer Pyris 1 Termogravimetrik Analiz (TGA).

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

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

Düşük sıcaklıklarda yapılması gereken deneyler için ise -78°C 'ye inmek üzere Immersion Cooler Thermo/Haake EK 90 kriyostatı kullanılmıştır.

3.3 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözücüler

Absorpsiyon ve floresans ölçümleri için kullanılan tüm çözücüler Aldrich, Across, Merck ve Fluka firmalarından alınmış olup spektroskopi için kullanılabilir saflıktadırlar.

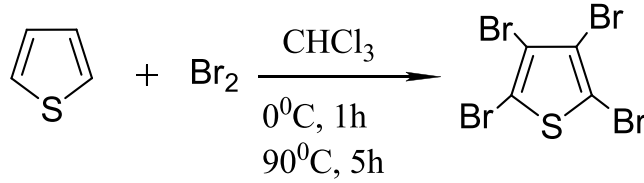
Reaksiyonlarda kullanılan başlangıç maddeleri, saflaştırma ve karakterizasyonda kullanılan tuzlar, elektrolitler ve çözücüler Across, Aldrich ve Merck firmalarından temin edilmiştir. Başlangıçta kullanılacak tuzlar, elektrolitler fazladan saflaştırma yapılmadan kullanılabilecek saflıktadırlar.

3.4 Sentezlenen Bileşikler

Tezin bu kısmında sentezlenen polimerlerin sentez aşamasına gelmeden önce ayrıldığı iki kısım ve polimerleştirme basamağının gerçekleştiği son kısım olarak üç ayrı başlık altında sentezler verilecektir. π -elektron yoğunluğu fazla olan tiyofen türevi materyallerin sentezini içeren Donörlerin Sentezleri, π -elektron yoğunluğu az olan bor türevi materyal sentezini içeren Akseptör Sentezi ve bu donör akseptör sistemlerinin bir araya getirilerek polimerleştirilmesinin anlatıldığı Donör-Akseptör Polimerlerinin sentezi şeklinde üç kısımda verilmiştir.

3.4.1 Donörlerin sentezi

3.4.1.1 Tetrabromotiyofen sentezi

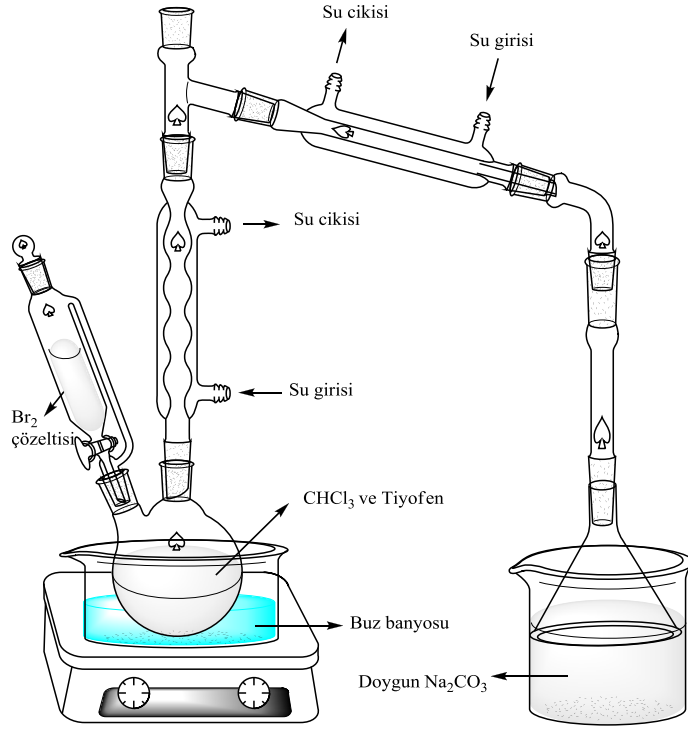


Şekil 3.1: Tetrabromotiyofen sentezi

İki boyunlu 250 ml'lik reaksiyon balonu içerisine 20.0 g (240 mol) tiyofen alınır. Tiyofen üzerine 70 ml CHCl₃ eklenir. 150 ml'lik damlatma hunisine 60 ml Brom (1,02 mol) çözeltisi alınır. Brom çözeltisi içerisine 40 ml CHCl₃ eklenir. Balon buz banyosuna oturtulur. Isısal denge sağlanması beklenir ve damlatma hunisi içerisindeki çözelti çok yavaş olacak şekilde balona eklenmeye başlanır. Bu işlemin başlaması itibariyle açığa HBr gazı çıkacağı için doygun Na₂CO₃ çözeltisi ile tuzak kurulur. Damlatma işleminin tamamlanmasıyla buz banyosu üzerinde bulunan sistem su banyosuna oturtulur. 5 saat boyunca 65°C'de geri soğutucu altında reflux edilir. Daha sonra reaksiyon tamamlanır. Safılaştırmak için reaksiyon içeriğine metanol eklenir ve beyaz kristaller halinde tetrabromotiyofenin çökmesi sağlanır. Beyaz kristalleri içeren kısım nuçe erleni ile vakum yapılarak süzülür. Uygulanan vakum sayesinde fazla brom reaksiyondan uzaklaştırılmış olur. Soğuk metanol ile yıkama ve kristallendirme yapılır. Saf ürün beyaz kristaller halindedir. Şekil 3.2'de bu reaksiyonun düzeneği resmedilmiştir.

C₄Br₄S, Mw:399.72 g.mol⁻¹, Verim: % 78, E.N.: 116-118°C

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 116.94, 110.28.



Şekil 3.2: Tetrabromotiyofen deney düzeneği

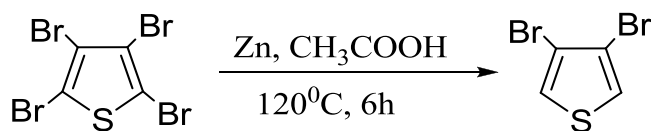
3.4.1.2 3,4-Dibromotiyofen sentezi

100 ml iki boyunlu balon içerisine 7.0 g dibromotiyofen, balık, 14 mL Asetik asit ve 3.9 g Zn tozu alınır. Balon üzerine reflux yaptırmak üzere geri soğutucu bağlanır ve 126°C'ye ayarlanmış yağ banyosu üzerine bu sistem oturtulur. 6 saat boyunca reflux edilir. Reflux işlemi sonucunda sistem oda sıcaklığına soğutulur. İçerisine 40mL kadar DCM eklenir. Bir saat kadar 40°C'de reflux edilir. Daha sonra sıcaklık kapatılıp oda sıcaklığına soğumaya bırakılır. Reaksiyon içeriği doymuş Na_2CO_3 çözeltisi ile nötrleştirilir. Su ve DCM ile ekstraksiyonu yapılır. Yürütücü solventi hekzan olan flash kolon sistemi ile tamamen saflaştırılır. TLC ile kontrol edilir. Şekil 3.3'de Dibromotiyofen reaksiyonunun sentezi gösterilmiştir.

$\text{C}_4\text{H}_2\text{Br}_2\text{S}$, Mw= 241.93 g.mol⁻¹, Verim: %74, E.N.: 4-5°C

¹HNMR(500 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.37 (s,2H)

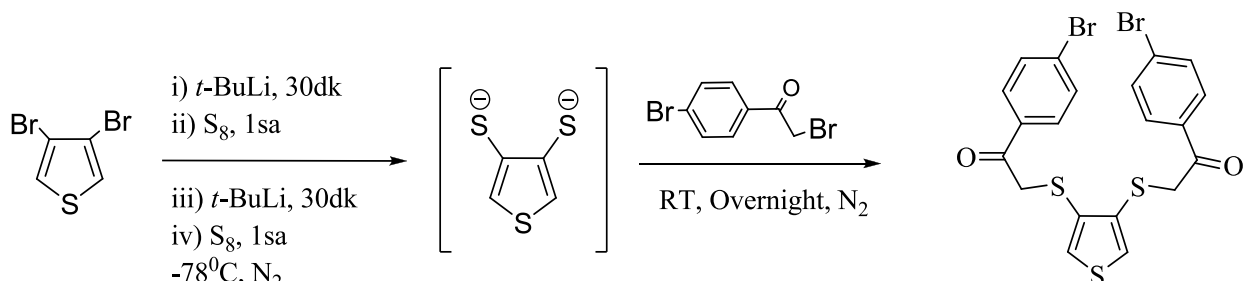
¹³CNMR(125 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 123.8 (2C), 114.0 (2C)



Şekil 3.3: 3,4-Dibromotiyofer sentezi

3.4.1.3 1,8-Diketon sentezi

100 ml'lik üç boyunlu balon içerisine 2.18g (1ml, 9.00 mmol) dibromotiyofer eklenir. Balonun bir ucu septum ile kapatılır. Diğer ucuna bubbler N₂ (g) geçişini ayarlamak üzere bağlanır. Sisteme destile edilmiş susuz eter ilave edilir ve bu sistem -78°C'ye kriyostat yardımı ile soğutulmak üzere ayarlanmış aseton banyosuna oturtulur. Sistem gerekli sıcaklığa düştüğünde ve ısısal denge sağlandıktan sonra *t*-BuLi ilave edilir. Ekleme işlemi tamamlandıktan 30 dakika sonra S₈ ilave edilir. Bu işlemin üzerinde 30 dakika geçtikten sonra yine *t*-BuLi ilavesi yapılır. Bu işlemin ardından tekrar ve son kez S₈ ilave edilir. Ardından kriyostat kapatılır ve sistem 40°C'ye yükseldiğinde keton ilavesi hızlı bir şekilde yapılır. Gece boyunca azot gazı altında oda sıcaklığında karışmaya bırakılır. Şekil 3.4'de Diketon reaksiyonu gösterilmiştir.



Şekil 3.4: 1,8-Diketon sentezi

Saflaştırma işleminde ilk başta balon içeriğindeki eterden kurtulunur. DCM ve su ile ekstraksiyon yapılır. Organik faz Na₂SO₄ ile kurutulur ve döner buharlaştırıcıda solventten uzaklaşılır. Solventin tamamı uzaklaşmadan balon içeriğine silika atılır ve tamamen kurutulur. Böylece kolon yapmak üzere hazırlanmış olur. Oldukça apolar bir sistem olan *n*-hekzan/DCM (7:1) çözücü karışımıyla yürütülmeye başlanır. Malzeme öncüleri toplanır. Ardından *n*-hekzan/DCM (1:2) çözücü karışımı ile ketonun kendisi alınır. Kolon fraksiyonları ince tabaka kromatografisi ile kontrol

edilir. Uygun olanlar birleştirilir. Na₂SO₄ ile kurutulur. Döner buharlaştırıcı ile solvent uçurulduktan sonra saf keton elde edilmiş olur.

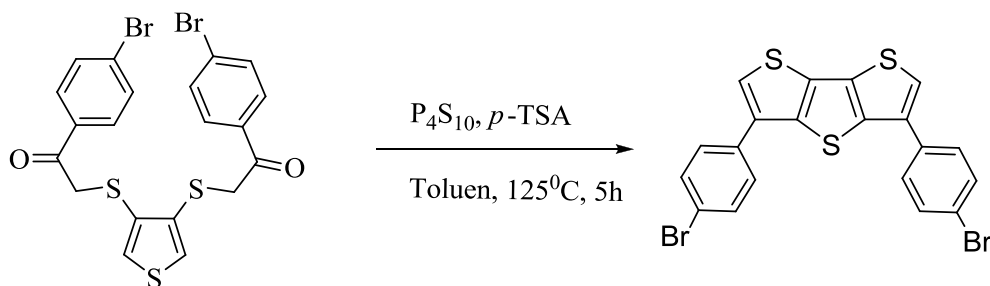
C₂₀H₁₄Br₂O₂S₃, m/z= 541.85(M⁺+1), E.N.: 127-129°C

¹H-NMR(600 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.75 (d, J=8.2 Hz, 4H), 7.58 (d, J=8.2 Hz, 4H), 7.28 (s,2H), 4.17 (s, 4H).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 192.7, 134.0, 132.0, 130.4, 128.2, 127.2, 126.4, 40.9.

3.4.1.4 Ditiyenotiyofen sentezi

Şekil 3.5’de Ditiyenotiyofen sentezi gösterilmiştir.



Şekil 3.5: Ditiyenotiyofen (*p*-Br Ph₂DTT) sentezi

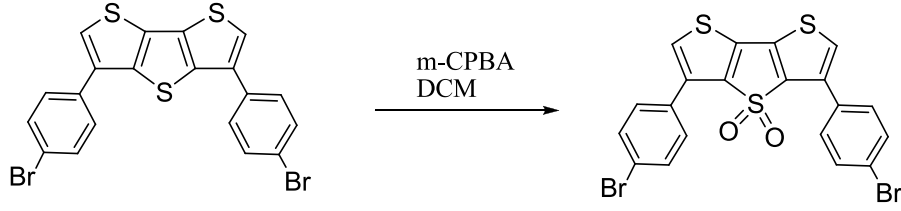
250ml’lik iki boyunu balon üzerine reflux sistemini kurmak üzere geri soğutucu bağlanır. Sistem yağ banyosuna oturtulur. Balon içerisine P₄S₁₀ ve *p*-TSA eklenir. Toluen içerisinde P₄S₁₀’un parçalanması için 128°C’de reflux başlatılır. Eş zamanlı olarak kullanılacak keton 60mL tolüen içerisinde ısıtılmaya başlanır. 1 saat kadar reflux olan deney sistemi içerisine tolüen içerisinde ısıtılmış olan keton eklenir. Reaksiyon takibi ince tabaka kromatografisi ile yapılır. Reaksiyon tamamlandığında balon içeriği büyük bir kristalizuara alınır ve çeker altında toluenin uçması için gece boyunca bırakılır. Reaksiyon içeriği ilk önce DCM ve su ile ekstraksiyon yapılır. Daha sonra organik faz toplanır ve döner buharlaştırıcıda uçurulur. Solvent tamamen tükenmeden önce içeriğe silika eklenir ve kolona hazırlanır. *n*-Hekzan çözücüsü ile kolondan alınan malzemenin fraksiyonları toplanır. Elüentler birleştirilir ve Na₂SO₄ ile kurutulur. Daha sonra tüm çözücüler döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırılır. C₂₀H₁₀Br₂S₃, Mw: 506.30 g.mol⁻¹, E.N. : 230-233°C Verim:%64

^1H NMR(600 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.48 (s,2H), 7.65 (d, $J=8.4$ Hz, 4H), 7.60(d, $J=8.4$ Hz, 4H)

^{13}C NMR(125 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 142.3, 135.5, 132, 129.8, 128.3, 124.5, 123.5, 121.8

3.4.1.5 Ditiyenotiyofen-S,S-dioksit sentezi

Şekil 3.6 ile Ditiyenotiyofenin oksitlenerek S,S-dioksit haline gelmesi gösterilmiştir.



Şekil 3.6: Ditiyenotiyofen-S,S-dioksit ($p\text{-Br Ph}_2\text{O}_2\text{DTT}$) sentezi

250ml'lik balona ditiyenotiyofen alınır ve Hplc grade DCM ile çözülür. Balon alüminyum folyo ile sarılır. Tam çözünmüş olan malzemenin içerisine *m*-CPBA eklenir. Reaksiyon iki gün boyunca oda sıcaklığında karışmaya bırakılır. Reaksiyon sonlandığında 200 mL %10 KOH, 200 mL %10 NaHCO_3 ve bir de 100 mL doymuş NaOH çözeltileri ile sırayla ekstraksiyon yapılır. Organik faz Na_2SO_4 ile kurutulur. Döner buharlaştırıcıda çözücü uçurulur. *n*-Hekzan/DCM (4:1) çözücü sistemi ile kolon uyulanır. TLC ile uygun fraksiyonlar belirlenir ve birleştirilir. Na_2SO_4 ile kurutulur. Döner buharlaştırıcıda çözücünün tamamı uçurulur. Sarı kristal katı halinde DTT-S,S-dioksit oluşur. $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}_2\text{S}_3$, Mw: 538.29 g.mol^{-1} E.N. : 232-234°C Verim: %75

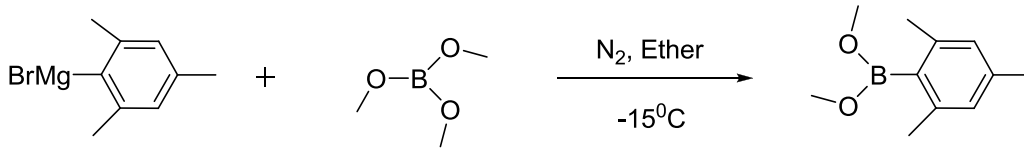
^1H NMR(600 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.68 (d, $J=8.2$ Hz, 4H), 7.60(d, $J=8.2$ Hz, 4H), 7.35(s,2H)

^{13}C NMR(150 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 140.0, 137.9, 137.1, 132.4, 130.1, 129.3, 124.7, 123.4

3.4.2 Mesitylbor sentezi

Deney kurulmadan bir gece önce trimetylborat CaH_2 ile kurutulur ve K destilasyon sistemi ile 67-69°C'de destillenir. Ardından 100 ml'lik 3 boyunlu balona alınır ve sistemden $\text{N}_2(\text{g})$ geçirilir. Ardından 6.0 g (57.7 mmol) trimetilborat, 80 mL kuru

dietileter içerisinde çözülür ve -78°C 'ye ayarlanan aseton banyosuna oturtulur. Isısal dengeye ulaşması sağlanır. $\text{N}_2(\text{g})$ altındaki damlatma hunisi içine 15mL (15mmol) 2-mesitylmagnezyumbromide alınır. Kuru dietileter ile 2-mesitylmagnezyumbromide seyreltilir. Sistemin bu durumda ısısal dengeye ulaşması sağlanır. Isısal denge ardından 1mL/dk hızı ile damlalar halinde trimetylborat üzerine 2-mesitylmagnezyumbromide eklenmeye başlanır. 3 saat yaklaşık 40°C 'de karıştırılır. Ardından kriyostat kapatılır ve gece boyunca azot altında karışmaya bırakılır. Şekil 3.7'de akseptör sentezi gösterilmiştir.



Şekil 3.7: 2,4,6-Trimetilfenildimetoksiboran sentezi

Reaksiyon bitiminde içerik azot altında taşlı huniden süzülür ve bolca kuru *n*-pentan ile yıkama yapılır. Balondaki eter tamamen uçmuş ise direk balona *n*-pentan ilavesi ile süzme işlemi yapılır. Süzüntü balona alınıp döner buharlaştırıcıda 70°C 'de vakum altında (560mmHg) konsantre hale getirilir. 100 mm'lik K-destilasyon sistemi ile 1 mmHg 72°C 'de renksiz viskoz bir sıvı olan 2,4,6-trimetilfenildimetoksiboran elde edilir. Ürün çok çabuk bozunduğu için azot altında saklanmalı ve çok çabuk bir zaman diliminde kullanılmalıdır. $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{BO}_2$, Mw: $192,06 \text{ g.mol}^{-1}$ Verim: %57

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 6.82 (s, 2H), 3.57 (s, 6H), 2,28 (s, 3H), 2.27 (s, 6H)

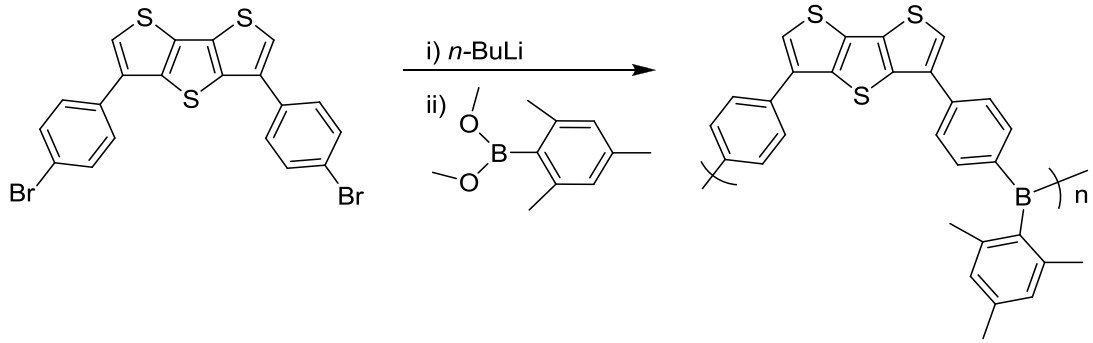
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 139.0, 138.0, 127.1, 126.9, 52.1, 21.86, 21.65

$^{11}\text{B-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 31.4

3.4.3 Donör – Akseptör (D-A) içeren polimer sentezleri

3.4.3.1 *p*-Br Ph₂DTT Bor polimeri sentezi

Polimer 1'in sentez basamakları Şekil 3.8 ile gösterilmiştir.

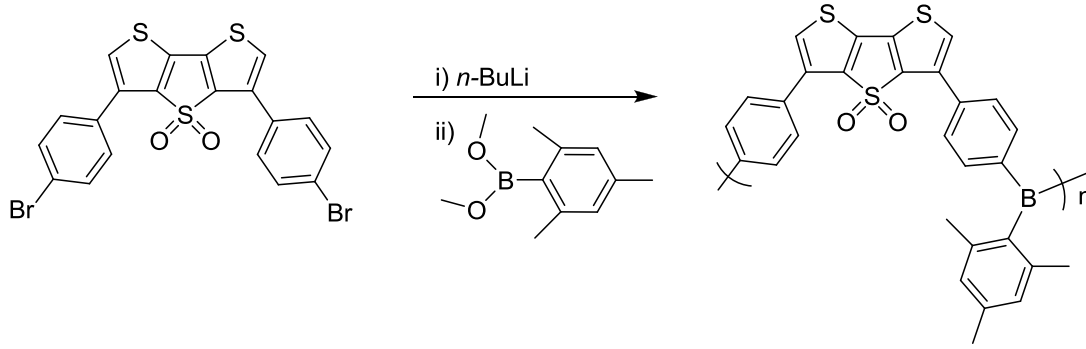


Şekil 3.8: *p*-Br Ph₂DTT Bor polimeri sentezi

Donör iki boyunlu 100ml’lik balona alınır. İçerisine malzeme tamamen çözünene dek destile edilmiş tamamen kuru yaklaşık 50 mL tetrahydrofuran eklenir. Azot geçişi ile birlikte sistem -78°C’ye ayarlanan aseton banyosuna oturtulur. Isıl denge sağlandıktan sonra *n*-BuLi balona iğne ile eklenir. Daha sonra 30-40 dakika ardından septumdan şırınga ile tartılan aseptör sisteme eklenir. Kriyostat kapatılır. Ardından reaksiyon gece boyunca karışmaya bırakılır. Balon içeriği tek boyunlu balona alınır ve çözücü tamamen uzaklaştırılarak kurutulur. Daha sonra balon içerisine THF eklenir ve oluşabilecek tuzlardan ayırmak amacıyla filtreden geçirilir. Filtreden geçirilen bu polimer TLC ile kontrol edilir. Eğer başlangıç malzemesi halen varsa içeriğe bir miktar silika atılır ve döner buharlaştırıcıda uçurulur. Yaklaşık 6-7cm yüksekliğe sahip silika flaş kolona doldurulur ve donör, elde edilen polimerden öncü olarak, kendi polar sistemi içerisinde yürütülerek alınır. Geriye kalan silika içerisinde THF geçirilir ve polimer silikadan kurtarılır. THF tamamen uçurulur ve *n*-hekzan/THF (1:10) çözücü sistemi ile çöktürülür. Por 4 size taşlı huniden süzülür. Polimer huniden alınır. Etüvde bekletilir.

3.4.3.2 *p*-Br Ph₂O₂DTT Bor polimeri sentezi

Polimer 2’nin sentez basamakları Şekil 3.9 ile gösterilmiştir.



Şekil 3.9: *p*-Br Ph₂O₂DTT Bor polimeri sentezi

Donör iki boyunlu 100ml'lik balona alınır. İçerisine malzeme tamamen çözünene dek destile edilmiş tamamen kuru yaklaşık 50ml tetrahydrofuran eklenir. Azot geçişi ile birlikte sistem -78°C'ye ayarlanan aseton banyosuna oturtulur. Isıl denge sağlanır. Ardından azot geçişi de kontrol edilir ve *n*-BuLi balona iğne ile eklenir. Ekleme tamamlandıktan sonra *n*-BuLi azot ile doyurulur parafilm sarılır. Daha sonra 30-40 dakika ardından septumdan şırınga ile tartılan aseptör sisteme eklenir. Kriyostat kapatılır. Ardından reaksiyon gece boyunca karışmaya bırakılır. Balon içeriği tek boyunlu balona alınır ve çözücü tamamen uzaklaştırılarak kurutulur. Daha sonra balon içerisine THF eklenir ve oluşabilecek tuzlardan ayırmak amacıyla filtreden geçirilir. Filtreden geçirilen bu polimer tlc ile kontrol edilir. Eğer başlangıç malzemesi halen varsa içeriğe bir miktar silika atılır ve döner buharlaştırıcıda uçurulur. Yaklaşık 6-7cm yüksekliğe sahip silika flaş kolona doldurulur ve donör, elde edilen polimerden öncü olarak, kendi polar sistemi içerisinde yürütülerek alınır. Geriye kalan silika içerisinde tetrahydrofuran geçirilir ve polimer silikadan kurtarılır. THF tamamen uçurulur ve *n*-hekzan/THF (10:1) çözücü sistemi ile çöktürülür. Por 4 size taşlı huniden süzülür. Polimer huniden alınır. Etüvde bekletilir.

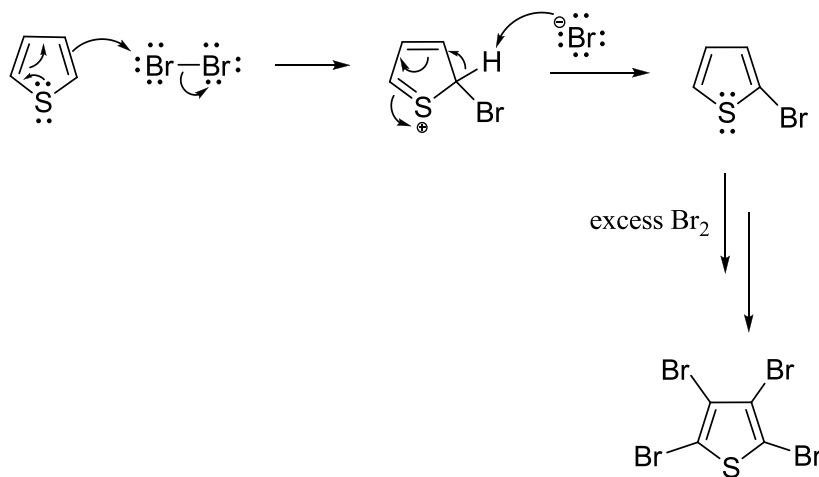
4. SONUÇLAR

Tezin bu kısmında sentezlenmiş olan ürünlerin oluşum mekanizmaları Mekanizmalar başlığı ile verilmiştir. Ayrıca sentezlenmiş olan donör akseptör sistemi (D-A) içeren polimerlerin karakterizasyon analizleri de yine sonuç kısmının Donör-Akseptör sistemi içeren polimerlerin karakterizasyonu alt başlığında verilmiştir. Bu bölümün son kısmında ise elde edilen sonuçlar üzerine yapılan yorumlara yer verilmiştir.

4.1 Mekanizmalar

4.1.1 Tetrabromotiyofen oluşum mekanizması

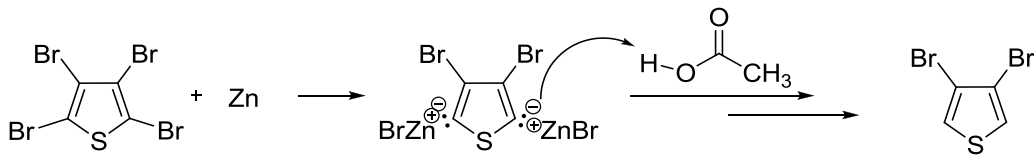
Aromatik olan tiyofen halkasına katkıda bulunan kükürdün serbest elektronları, 2 ve 5 pozisyonlarına iyi bir nükleofilik özellik kazandırır. Öyle ki 2 ve 5 pozisyonları, 3 ve 4 pozisyonlarından daha iyi nükleofilik özellik gösterir. Bu sebepten ötürü tetrabromotiyofen sentezinde, 2 ve 5 pozisyonları Br_2 çözeltisi ile 3 ve 4 pozisyonlarından daha önce bromlanır. Daha sonra Br_2 çözeltisinin aşırısı ile 3 ve 4 pozisyonları da bromlanır. Tetrabromotiyofenin oluşum mekanizması Şekil 4.1 ile gösterilmiştir.



Şekil 4.1: Tetrabromotiyofen oluşum mekanizması

4.1.2 Dibromotiyofen oluşum mekanizması

Çinko, organik moleküllerin indirgenme reaksiyonlarında kullanılan önemli bir metaldir. Çinko tozu ve asetik asit ile dehalojenasyon reaksiyonu gerçekleştirilir. Reaksiyonda tiyofenin daha aktif olan 2 ve 5 pozisyonlarındaki karbon-brom bağı kopar. Kopan bu karbon-brom bağının yerine karbon-hidrojen bağı oluşur. Bu reaksiyonun oluşum mekanizması Şekil 4.2’de gösterilmiştir.

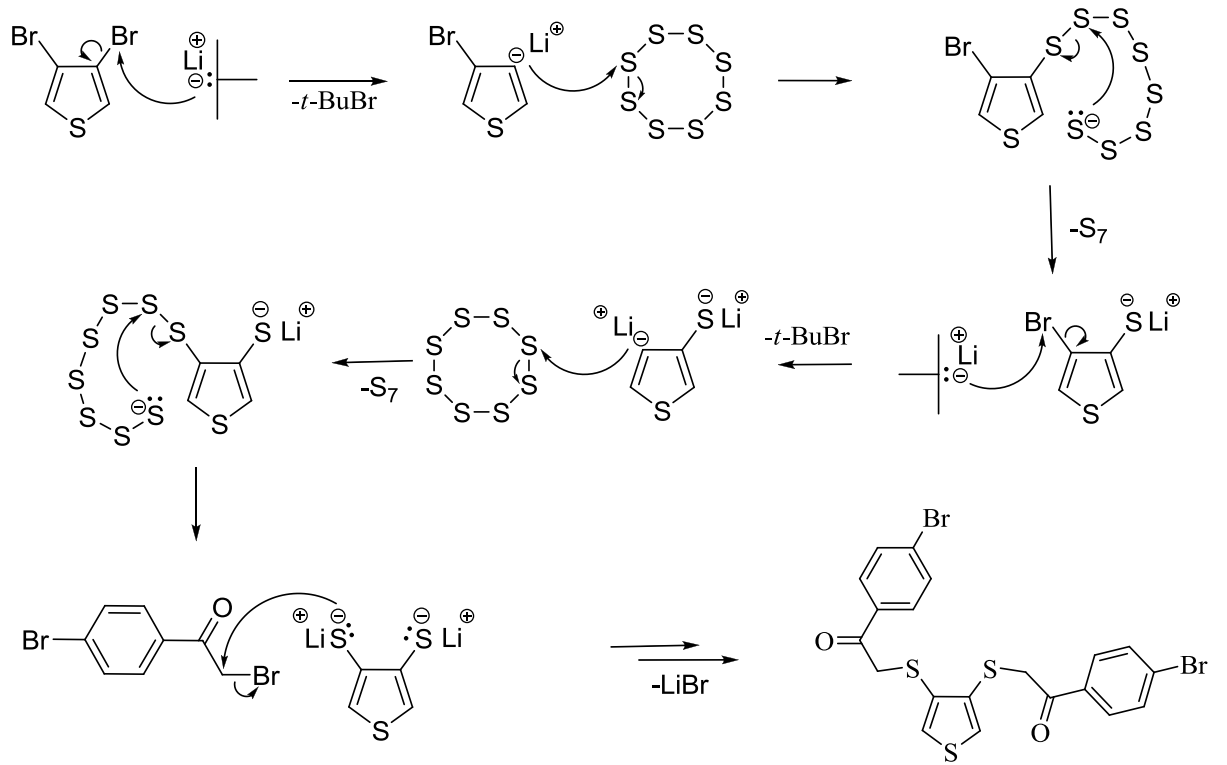


Şekil 4.2: Dibromotiyofen oluşumu

4.1.3 1,8-Diketon oluşum mekanizması

1,8-Diketonu elde etmek için öncelikle 3,4-dibromotiyofen, 1.1 equivalent *t*-BuLi ile reaksiyona sokulur. Burada *t*-BuLi’deki karbanyon tiyofendeki bromu atak eder ve karbon-brom bağındaki elektronlar üzerine yerleşir. Oluşan karbanyona karşıt olarak lityum sisteme yanaşır. Sentezde *n*-BuLi değil de, *t*-BuLi kullanılmasının sebebi oluşan karbanyonun sterik engelden dolayı *t*-BuBr ile S_N2 reaksiyonu vermesini engellemektir. 1.1 equivalent elementel kükürt (S₈) ilavesi yapılır ve karbanyon elementel kükürdün halka yapısına atak eder. Açılmış durumdaki halka kükürt anyonunun atağı ile S₇ halkasını oluşturur ve yapıdan ayrılır. Sıra ile birer kez daha *t*-BuLi ve S₈ ilavesi yapılır ve dilityum 3,4-tiyofenditiyolat tuzu elde edilir. Dilityum 3,4-tiyofenditiyolat tuzu kararsız olduğu için izole edilemez. Bu sebeple senteze herhangi bir değişiklik yapamadan buradan devam edilir. Daha sonra oda sıcaklığına gelmiş olan reaksiyon ortamına kullanılacak keton ilave edilir. Anyonik kükürtler α pozisyonundaki bromu atak ederler ve 1,8-diketon ile LiBr tuzları oluşur.

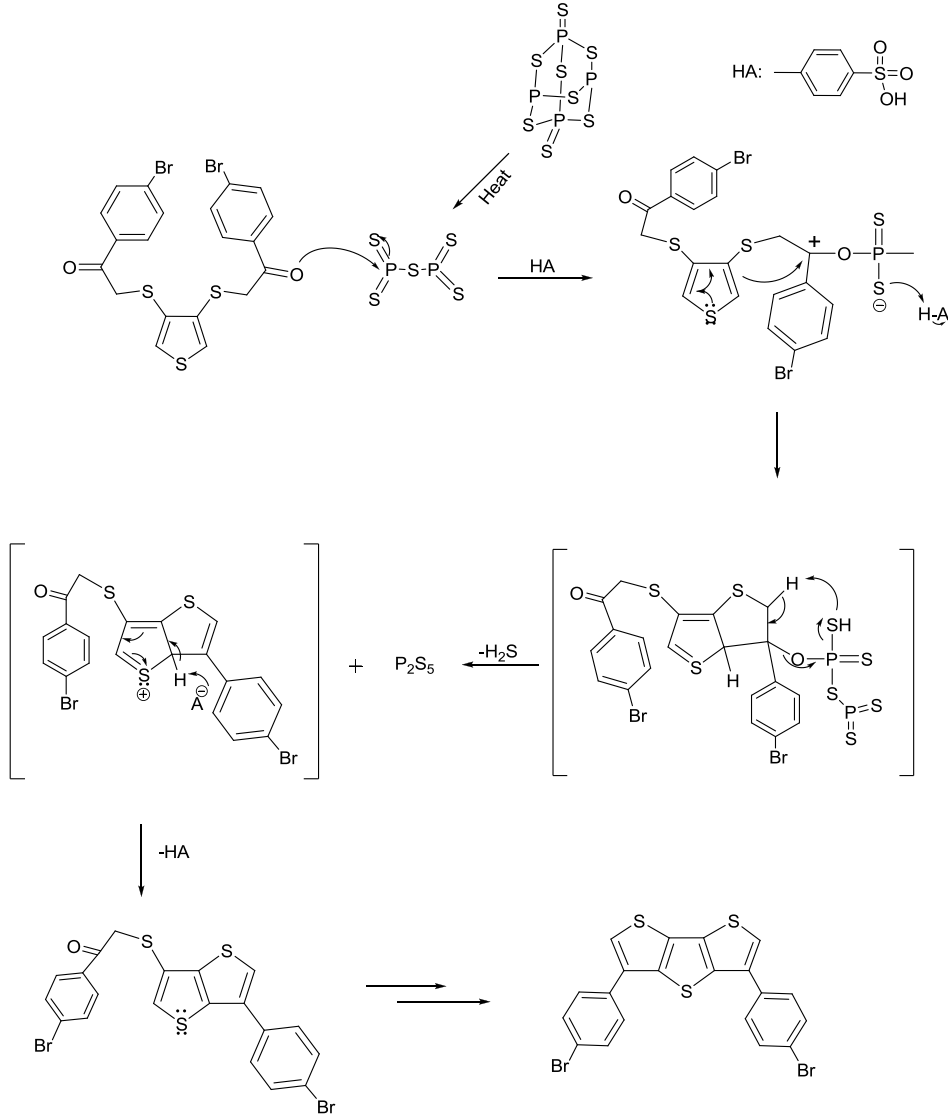
Tüm bu basamaklar teker teker Şekil 4.3’de belirtilmiştir.



Şekil 4.3: 1,8-diketon oluşum mekanizması

4.1.4 Ditiyenyotiyoferen ($p\text{-Br Ph}_2\text{DTT}$) oluşum mekanizması

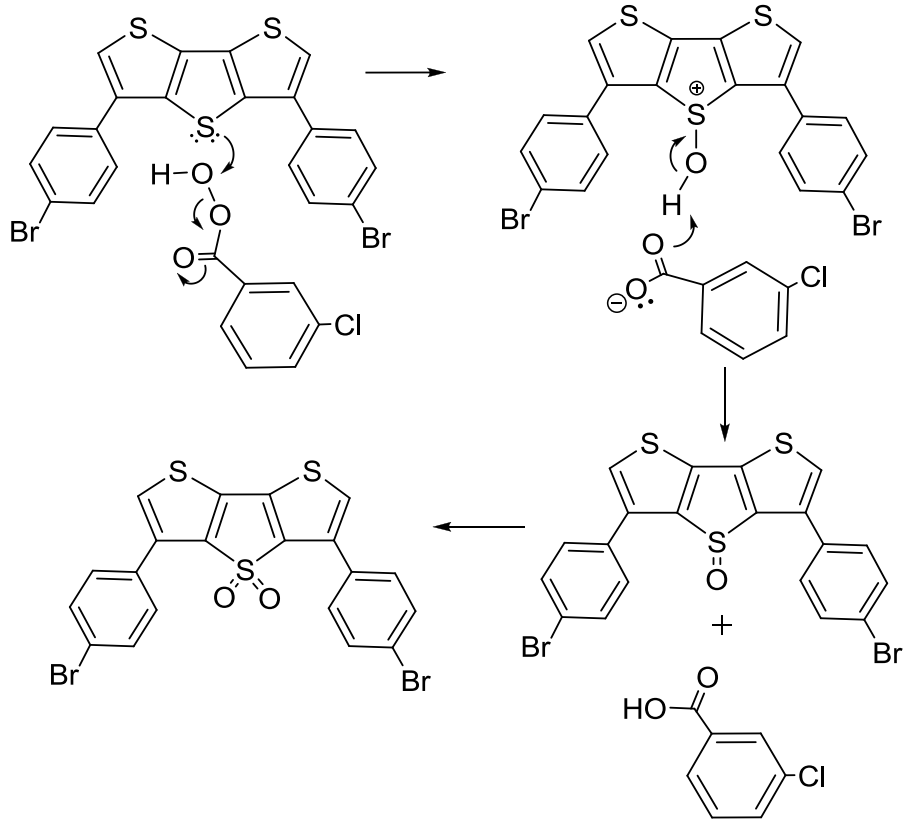
P_4S_{10} , toluen içerisinde $p\text{-TSA}$ katalizörlüğünde ısı ile parçalanarak aktif fosforpentadisülfid elde edilir. 1,8-diketon üzerindeki karbonil oksijeni fosfora atak eder ve reaksiyon başlar. Karbonilin bulunduğu karbon üzerinde karbokatyon oluşur. Fosforpentadisülfidin gerçekleştirdiği klasik reaksiyonların aksine burada karbon-kükürt bağı oluşmaz. Bunun yerine tiyofen halkasındaki nükleofilik 2 ve 5 pozisyonundan karbokatyona atak gerçekleşir. Böylece halka kapama gerçekleşir. Bir takım düzenlemeler ile aromatik olan $p\text{-Br Ph}_2\text{DTT}$ oluşur. Şekil 4.4'de DTT molekülünün oluşum mekanizması verilmiştir. Reaksiyonda kullanılan $p\text{-TSA}$, katalizör olmanın yanı sıra halkaların alttan kapanmasında önemli bir rol oynar.



Şekil 4.4: Ditiyenotiyofen (*p*-Br Ph₂DTT) oluşumu

4.1.5 Ditiyenotiyofen-*S,S*-dioksit (*p*-Br Ph₂O₂DTT) oluşum mekanizması

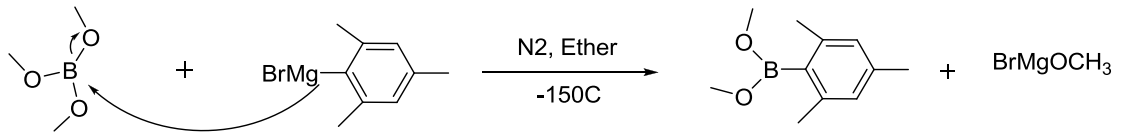
p-Br Ph₂DTT'nin oksitleme mekanizması şekilde verilmiştir. DTT'nin tam orta kısmında bulunan kükürdün oksitlenmesinin sebebi, diğer iki kükürde oranla çiftleşmemiş elektronlarının konjugasyona daha az katılmasından ileri gelir. Bu sebeple ortada bulunan kükürt daha nükleofildir. Reaksiyon, radikalik ilerlemenin engellenmesi sebebiyle oda sıcaklığında ve ışıksız ortamda gerçekleştirilir. Bu mekanizma Şekil 4.5'de gösterilmiştir.



Şekil 4.5: Ditiyeniyofofen-S,S-dioksit (*p*-Br Ph₂O₂DTT) oluşumu

4.1.6 2,4,6-Trimetilfenildimetoksiboran oluşum mekanizması

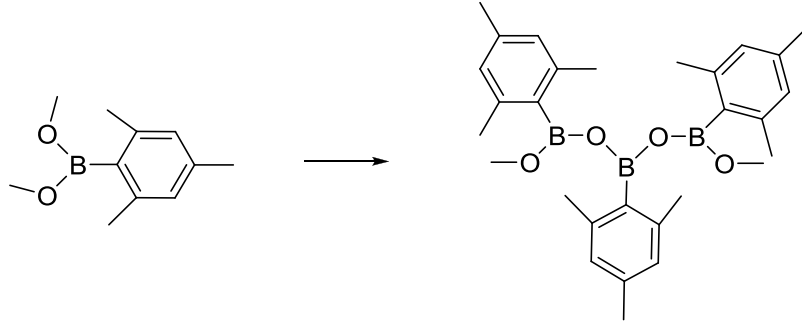
Trimetilborat molekülünde, bor atomunun oksijen atomuna kıyasla daha elektropozitif olması sebebiyle akseptör sisteminde bulunan bor atomu δ^+ bir yüke sahiptir. Grignard reaktifi olan mesitilmagnezyumbromürün bora atak etmesi ile reaksiyon başlamaktadır. Şekil 4.6'da oluşum mekanizması ile reaksiyonun ilerleyişi verilmiştir.



Şekil 4.6: Akseptör (2,4,6-trimetilfenildimetoksiboran) oluşumu

Ancak reaksiyon sonucu oluşan akseptör (2,4,6-trimetilfenildimetoksiboran) çabucak bozunmaya eğilimlidir. Ürün çok hızlı bozunur. Bu nedenle bir sonraki reaksiyona olabildiğince çabuk dahil edilmemelidir. Ancak bekletme durumu gerçekleşecekse bile karanlıkta, azot gazı altında ve serin yerde gerekirse buzdolabında bekletilmelidir.

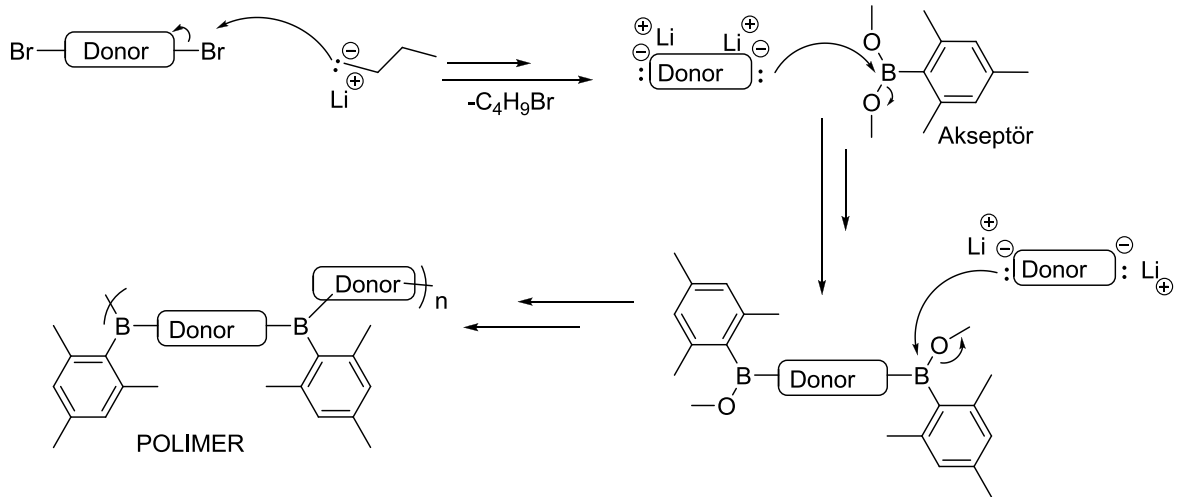
Zamanla ortamda nem olması nedeniyle esterleşme reaksiyonu vererek bozunabilir. Bu bozunma ürünü Şekil 4.7’de gösterilmiştir.



Şekil 4.7: Akseptörün bozunması

4.1.6 Donör-Akseptör sistemleri içeren polimerlerin oluşum mekanizması

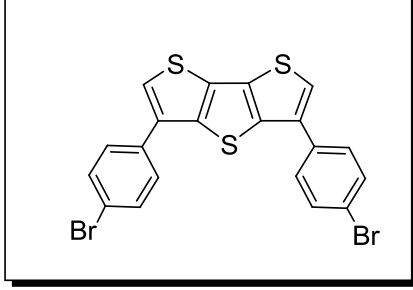
Donör-Akseptör sistemler içeren polimerlerin oluşum mekanizması Şekil 4.8’de gösterilmiştir.



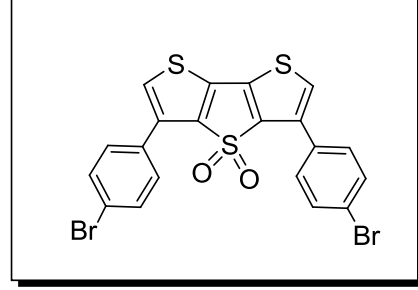
Şekil 4.8: Donör-akseptör polimerlerinin oluşum mekanizması

Sentezlenmiş olan donör molekülleri -78°C ’de $n\text{-BuLi}$ ilavesi ile lityumlanırlar. Lityumlama sonucunda oluşan karbanyonlar izole edilemezler. İzole etmek mümkün olmadığı için akseptör (2,4,6-trimetilfenildimetoksiboran) lityumlanmış donörlerin reaksiyon ortamına eklenir. Akseptördeki bor atomu δ^{+} bir yüke sahiptir. Ve bu sayede karbanyonun bor atomuna atak etmesi sağlanır. Bu atağın ardından metoksi grubu ayrılır. Bu şekilde reaksiyon ard arda devam eder ve polimerizasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiş olur.

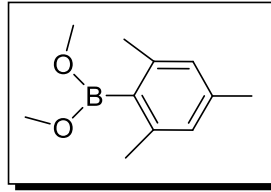
Eğer reaksiyon ortamına *n*-BuLi fazla ilave edilirse, akseptör onunla reaksiyona girebilir. Bu tür bir istenmeyen durumdan kaçınmak için lityumlama sırasında çok dikkatli olunmalı ve *n*-BuLi aşırısından kaçınılmalıdır. Reaksiyon ortamı çok iyi karışır durumda ve azot gazı altında devam ettirilir.



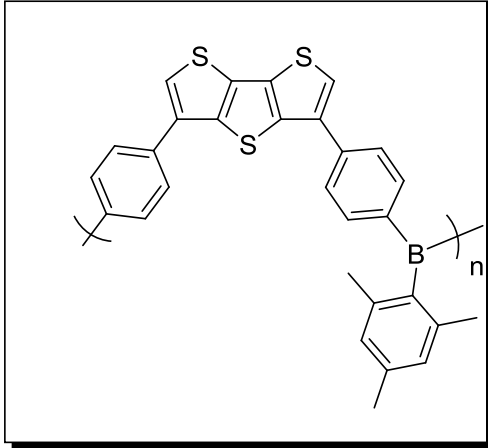
Donor 1



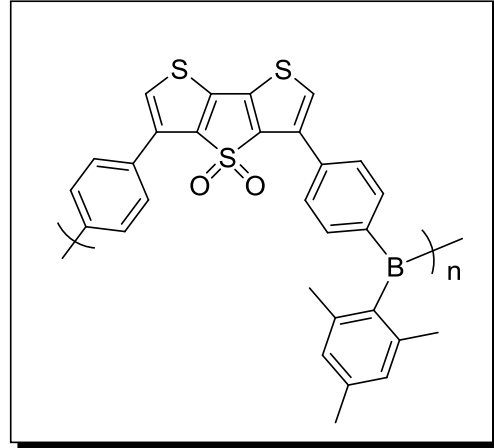
Donor 2



Akseptor



Polimer 1



Polimer 2

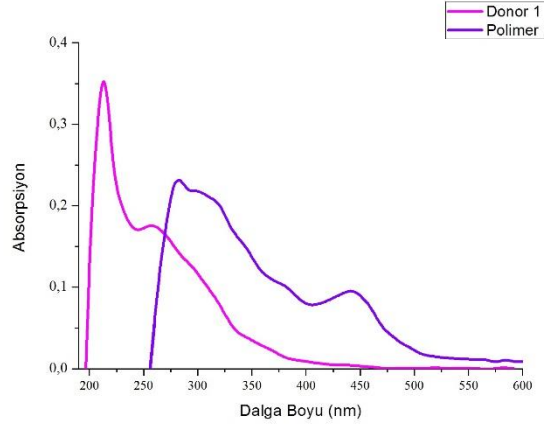
Şekil 4.9: Akseptör, donörler ve polimerler

4.2 Donör-Akseptör Sistemleri içeren Polimerlerin Karakterizasyonu

4.2.1 Polimer 1: *p*-Br Ph₂DTT-Bor karakterizasyonu

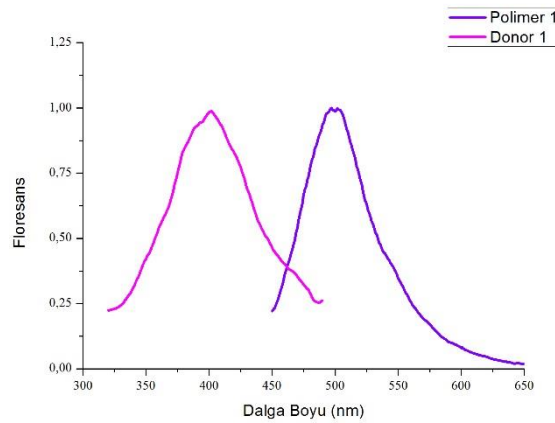
UV ve FL Ölçümleri

Şekil 4.10'da Donör 1 ve bu donör ile sentezlenen Polimer 1'in UV ölçümleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 4.10: Donör 1 ve Polimer 1'in UV-Vis spektrumlarının karşılaştırılması

Donör için; λ_{max} :213nm ve 257nm de, Polimer için; λ_{max} :282nm ve 443nm'de bulunmuştur. Polimerin ve donörün absorpsiyonları karşılaştırıldığında, polimerin dalga boyunda batokromik bir kayma (red shift) söz konusudur. Bu kayma dalga boyunun büyümesine yol açar. Dalga boyunun büyümesi de enerjinin düşmesine sebep olur. Floresans Spektrumları karşılaştırma grafiği Şekil 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.11: Donör 1 ve Polimer 1'in Floresans spektrumlarının karşılaştırılması

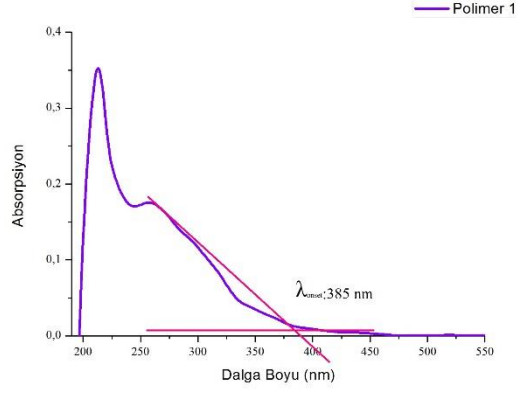
Donör 1, 438 nm’de uyarıldığında yaydığı ışının maksimum değeri 401 nm’de gözlenir. Ve donörün emisyonu 480 nm’lere kadar devam eder. Polimer 1, 260 nm’de uyarıldığında ise yaydığı ışının maksimum değeri 500 nm’de gözlenir. Ve bu ışına 650 nm’lere kadar devam eder. Bu durum ile konjugasyonun genişlediğini gözlemleyebiliriz.

Donör ve polimerin UV-Vis ve FL ölçümleri ile gözlemlendiği gibi polimer daha uzun dalga boyuna kaymış batokromik kayma göstermiş, daha uzun dalga boyunda emisyon yapmıştır. Bu farkı polimerlerin thf çözeltisi içerisinde, UV kabininde uzun dalga boyu altında çekilmiş fotoğrafa bakarak gözlemleyebiliriz. Şekil 4.12’de bu fotoğraf gösterilmiştir.



Şekil 4.12: Donör (sol) ve Polimerin (sağ) UV lamba (366 nm) altında fotoğrafı

Teorik olarak bahsedildiği üzere, sentezlenmiş olan polimerlerin OLED uygulaması yapılabilmesi için uygun bant aralığı (band-gap) enerjisine (E_g) ve yüksek bir değerde kuantum verimine sahip olmaları gerekir. Polimer 1’in optik bant gap enerjisini ($E_{g(optik)}$) hesaplamak için Şekil 4.13’de gösterilen grafik üzerinden polimerin λ_{onset} değeri bulunur.



Şekil 4.13: Polimer 1'in λ_{onset} değeri bulunuşu

$$E_{g(\text{optik})} = \frac{h.c}{\lambda_{\text{onset}}} \quad (4.1)$$

$E_{g(\text{optik})}$ değerinin hesaplanması eşitlik (4.1)'de gösterilen formül ile hesaplanır. Işık hızının ($c = 3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$), λ_{onset} 'ine (10^{-9} m) bölünmesi ile polimerin frekansı bulunur. Bulunan bu frekans ile Planck sabiti ($h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ J.s}$) çarpılır ve $E_{g(\text{optik})}$ bulunur. $E_{g(\text{optik})}$ 'nin birimi eV'tur. 1 eV , $1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$ 'a eşittir.

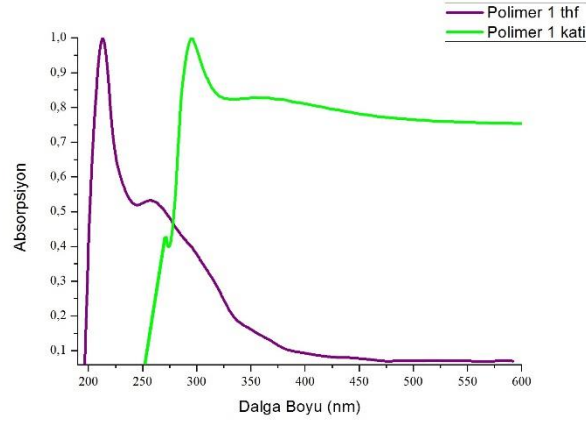
Bu hesaplamalar sonucunda $E_{g(\text{optik})} = 3.21 \text{ eV}$ bulunur. Polimer 1'in kuantum verim (Φ_y) hesabı için kumarin 6 standart madde olarak seçilir. Çünkü UV'deki bant maksimumları birbirlerine yakındır. Etanol içindeki kumarin 6'nın 420 nm uyarılması ile hesaplanan Φ_y , 0.78 'dir.[50] Kuantum verimi hesabı eşitlik (4.2) ile verilen formül ile hesaplanır.

$$\phi_y(x) = \phi_y(\text{std}) \frac{A(x).Abs(\text{std}).\eta(x)^2}{A(\text{std}).Abs(x).\eta(\text{std})^2} \quad (4.2)$$

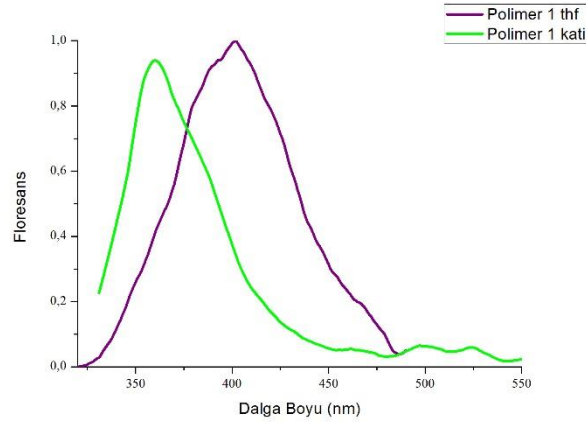
$\Phi_{y(\text{std})}$: Standartın kuantum verimi, $A(x)$: Numunenin alanı, $A(\text{std})$: Standartın alanı, $Abs(x)$: Numunenin absorpsiyonu, $Abs(\text{std})$: Standartın absorpsiyonu, $\eta(x)$: Numunenin kırılma indisi, $\eta(\text{std})$: Standartın kırılma indisi.

Polimer ve standarttan elde edilen absorpsiyon değerleri ve 420 nm uyarılarak hesaplanan floresans alanları kaydedilir. Değerler, aşağıdaki eşitlikte yerine konularak polimerin Φ_y , 0.0075 olarak bulundu.

Katı halde polimerlerin davranışlarını incelemek için THF içerisinde konsantre halde çözülmüş polimer spin coating yöntemi ile İTO'nun iletken yüzeyine kaplanır ve floresans ölçümü alınır. Böylece sentezlenen polimerin cihaz haline dönüştürüldüğünde yani katı formda hangi floresans ve absorpsiyon değerleri vereceği bulunur. Polimer 1'in katı ve THF içerisindeki UV spektrumları Şekil 4.14'de gösterilmiştir.



Şekil 4.14: Polimer 1'in katı ve THF içerisindeki UV-Vis spektrumları



Şekil 4.15: Polimer 1'in katı ve THF içerisindeki UV-Vis spektrumları

Şekil 4.14 ve 4.15'e bakıldığında polimer 1'in donörü ile THF içerisinde çözülmüş ve katı film halinin UV ve FL kıyaslamaları görülmektedir. Sıvı haldeki polimer 1, 320 nm'de uyarıldığında 402 nm'de emisyon bandının maksimumu gözlenirken, katı haldeki polimer 320 nm'de uyarıldığında 359 nm'de emisyon maksimumu verir. THF içerisinde çözülmüş polimer katı hale kıyasla daha uzun dalga boyunda emisyon yapar. 50 nm daha ileride görülen maksimum noktası gösteriyor ki katı halde çökmeden ileri gelen sönmelenme gözlenmektedir. Ve sıvı hal katıya göre

daha iyi emisyon yapmaktadır. Bunun sebebi katı hale geçişte moleküller arası etkileşimin kendi kendini sönmüleyici (self quenching) olmasıdır. Çözelti halde polimerlerin kendi aralarındaki mesafe arttığından sönmülenme etkileşimi az olur ve daha düşük enerjili emisyon bandı görülür.

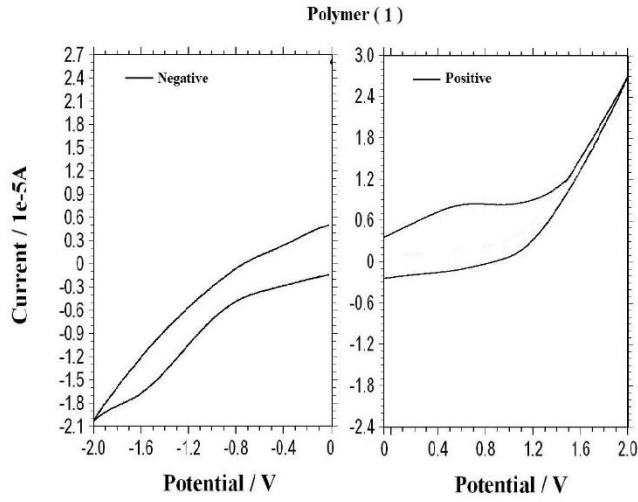
CV Ölçümleri

Döngülü voltametri (CV) yöntemi kullanılarak polimerin yükseltgenme (oxidation) ve indirgenme (reduction) potansiyelleri bulunmuştur. Bu ölçüm sonucunda polimerin elektronik bant aralığı (band-gap) enerji ($E_{g(\text{elektronik})}$) hesabı yapılmıştır.

CaH_2 ile kurutulmuş asetonitril ile hazırlanan 0.1 M tetrabütilamonyum hekzaflorofosfat (Bu_4NPF_6) çözeltisi elektrolit olarak kullanılır. Negatif bölgede çalışma elektrodu olarak glassy karbon disk kullanılmıştır. Toluende çözelti haline getirilmiş polimer disk üzerine film halinde kaplanır. İyice kurutulur. Karşıt elektrot yani anot olarak platin tel kullanılır. Standart elektrot gümüş tel seçilir. İndirgenme için 0-(-2.7) V arasında ölçüm alınır. Negatif bölgede alınan ölçüm sonucunda $V_{\text{onset}}^{(\text{LUMO})}$ -1.4709V olarak bulunmuştur. Şekil 4.16'da polimerin CV diyagramı verilmiştir.

Pozitif bölgede çalışma elektrodu olarak da glassy karbon disk kullanılmıştır. Toluende çözelti haline getirilmiş polimer, film halinde disk üzerine kaplanır. Karşıt elektrot yani anot olarak platin tel kullanılır. Standart elektrot gümüş tel seçilir. İndirgenme için 0-(-3) V arasında ölçüm alınır. Pozitif bölgede alınan ölçüm sonucunda $V_{\text{onset}}^{(\text{HOMO})}$ 1.4133V olarak bulunmuştur. $E_{g(\text{elektrokimyasal})}$ eşitlik (4.3)'de verilen formülden 2.884 eV olarak hesaplanır.

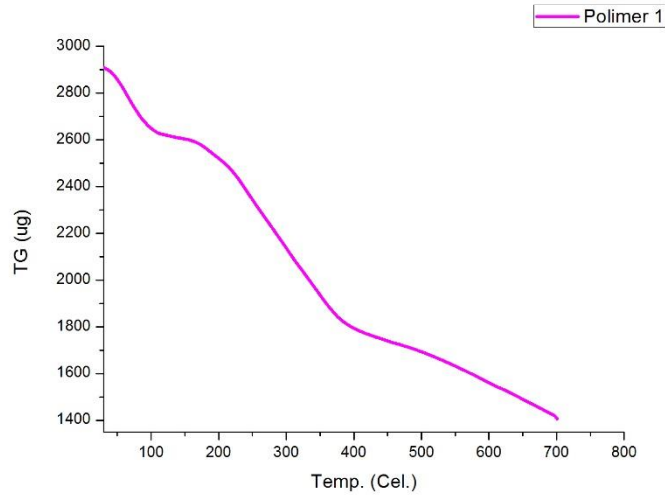
$$E_{g(\text{elektronik})} = V_{\text{onset}}^{(\text{HOMO})} - V_{\text{onset}}^{(\text{LUMO})} \quad (4.3)$$



Şekil 4.16: Polimer 1'in Döngülü voltagramı

TGA Ölçümleri

Polimer 1'in termogravimetrik analizi (TGA) şekil 4.17'de gösterilmiştir.



Şekil 4.17: Polimer 1'in TGA diyagramı

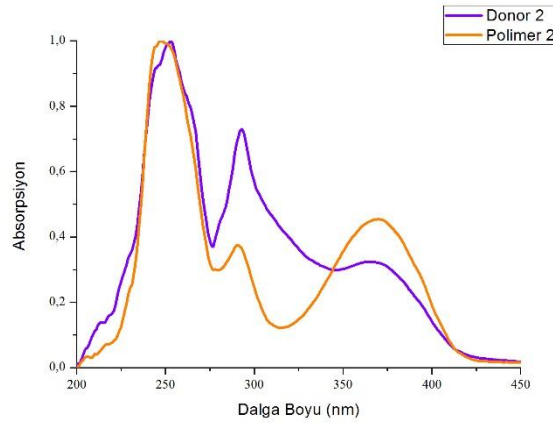
Polimerden 2,925 mg kadarı ölçüm için cihaza verilmiştir. 100°C'ye kadar numune kütlesindeki azalma dakikada yaklaşık 20 μg kadar olmuştur. Bunun sebebi malzemenin yüzeyine absorplanan çözücüler olabilir. 240 ve 352°C arasında büyük oranda bozunma görülmektedir. Ancak verilen maddenin hala bozunmadan bir

miktar kaldığı gözlenmektedir. 700°C'ye kadar ısıtılmasına rağmen yarısından biraz fazla malzemenin hala bozunmadan kaldığını görebiliyoruz.

4.2.1 Polimer 2: *p*-Br Ph₂O₂DTT-Bor karakterizasyonu

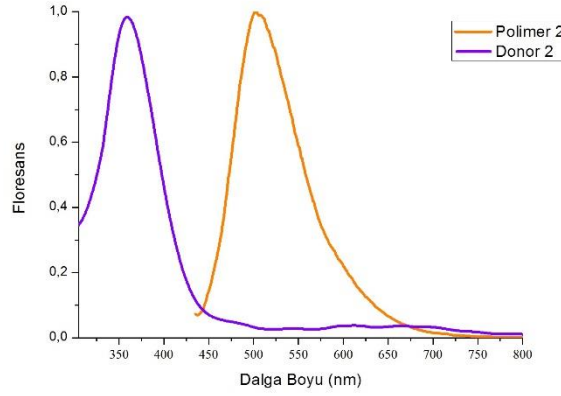
UV ve FL Ölçümleri

Şekil 4.18'de Donör 2 ve bu donör ile sentezlenen Polimer 2'nin UV ölçümleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 4.18: Donör 2 ve Polimer 2'nin UV-Vis spektrumları karşılaştırılması

Donör için; λ_{max} :253 nm, 293 nm ve 366 nm'de, Polimer için; λ_{max} : 247 nm,290 nm ve 377 nm'de bulunmuştur. Polimerin ve donörün absorpsiyonları karşılaştırıldığında, polimerin dalga boyunda son maksimum noktasında bir miktar batokromik bir kayma (red shift) söz konusudur. Bu kayma dalga boyunun büyümesine yol açar. Dalga boyunun büyümesi de enerjinin düşmesine sebep olur. Dalga boylarındaki farklılık göze alındığında çok fazla fark olmamasına rağmen, polimerin son maksimum noktasındaki emisyonunda şiddetin arttığı gözlenebiliyor.



Şekil 4.19: Donör 2 ve Polimer 2'nin Floresans spektrumu karşılaştırılması

Şekil 4.19'da Donör 2 ve Polimer 2'nin Floresans spektrumları verilmiştir. Donör 2, 284 nm'de uyarıldığında yaydığı ışının maksimum değeri 357 nm'de gözlenir. Ve donörün emisyonu 425 nm'lere kadar devam eder. Polimer 2, 356 nm'de uyarıldığında ise yaydığı ışının maksimum değeri 506 nm'de gözlenir. Ve bu ışına 625 nm'lere kadar devam eder. Bu durum ile konjugasyonun genişlediğini gözlemleyebiliriz.

Donör ve polimerin UV-Vis ve FL ölçümleri ile gözlemlendiği gibi polimer daha uzun dalga boyuna kaymış batokromik kayma göstermiş, daha uzun dalga boyunda emisyon yapmıştır. Bu farkı polimerlerin THF çözeltisi içerisinde, UV kabininde uzun dalga boyu altında çekilmiş fotoğrafını Şekil 4.20'deki fotoğrafa bakarak gözlemleyebiliriz.



Şekil 4.20: Donör (sol) ve Polimerin (sağ) UV lamba (366 nm) altında fotoğrafı

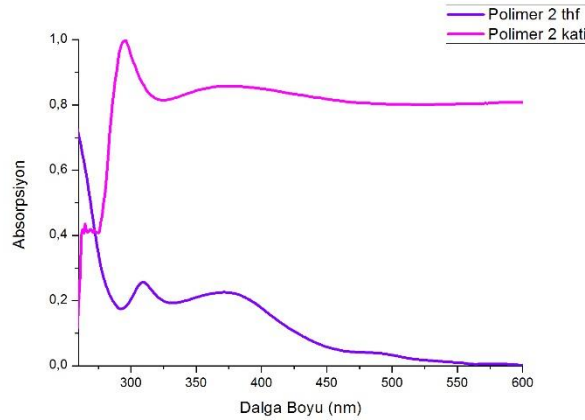
Teorik olarak bahsedildiği üzere, sentezlenmiş olan polimerlerin OLED uygulaması yapılabilmesi için uygun bant aralığı (band-gap) enerjisine (E_g) ve yüksek bir değerde kuantum verimine sahip olmaları gerektiğinden yukarıda bahsedilmiştir..

Polimer 2'nin optik bant aralık enerjisini ($E_{g(optik)}$) hesaplamak için Şekil 4.13'de gösterilen grafik üzerinden polimerin λ_{onset} değeri bulunur. Bu formül kullanıldığında polimer 2'nin $\lambda_{onset}=495$ nm bulunmuştur. E_g değeri 2.498 eV olarak hesaplanmıştır.

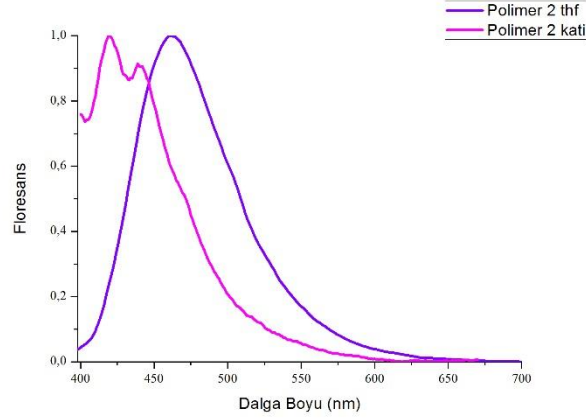
Polimer 2'nin kuantum verim (Φ_y) hesabı için kinin sülfatın 0,05 M H_2SO_4 içindeki çözeltisi standart madde olarak seçilir. Çünkü UV'deki bant maksimumları birbirlerine yakındır. Kinin sülfatın 0,05 M H_2SO_4 içindeki çözeltisinin 310 nm'de uyarılması ile hesaplanan Φ_y , 0.546'dır.

Polimer ve standarttan elde edilen absorpsiyon değerleri kaydedilir ve hem donör hem polimer 310 nm'de uyarılır. Ve elde edilen floresans spektrumunun alan değerleri kaydedilir. Kaydedilen değerler şekil 4.15'deki kuantum verimi hesabı formülünde yerleştirilir. Bu şekilde polimerin hesaplanan Φ_y , 0.029'dur.

Katı halde polimerlerin davranışlarını incelemek için THF içerisinde konsantre halde çözülmüş polimer spin coating yöntemi ile İTO'nun iletken yüzeyine kaplanır ve floresans ölçümü alınır. Böylece sentezlenen polimerin cihaz haline dönüştürüldüğünde yani katı formda hangi floresans ve absorbans değerleri vereceği bulunur. Polimer 2'nin katı ve THF içerisindeki UV spektrum kıyaslamasını Şekil 4.21'de görebiliriz.



Şekil 4.21: Polimer 2'nin katı ve THF içerisindeki UV-Vis spektrumu



Şekil 4.22: Polimer 2'nin katı ve THF içerisinde Floresans spektrumu

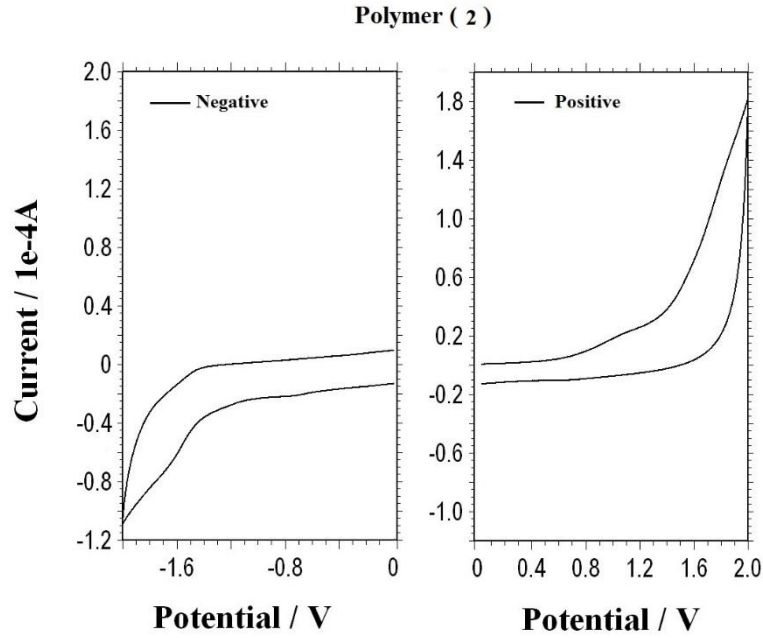
Şekil 4.21 ve 4.22'ye bakıldığında polimer 2'in donörü ile THF içerisinde çözülmüş ve katı film halinin UV ve FL kıyaslamaları görülmektedir. Sıvı haldeki polimer 2, 384 nm'de uyarıldığında 462 nm'de emisyon bandının maksimumu gözlenirken, katı haldeki polimer 384 nm'de uyarıldığında 339 nm ve 419 nm'de emisyon maksimumları verir. THF içerisinde çözülmüş polimer katı hale kıyasla daha uzun dalga boyunda emisyon yapar. 20 nm daha ileride görülen maksimum noktası gösteriyor ki katı kalde çökmeden ileri gelen sönmülenme gözlenmektedir. Sıvı hal katıya göre daha iyi emisyon yapmaktadır. Bunun sebebi katı hale geçişte moleküller arası etkileşimin kendi kendini sönmüleyici (self quenching) olmasıdır. Çözelti halde polimerlerin kendi aralarındaki mesafe arttığından sönmülenme etkileşimi az olur ve daha düşük enerjili emisyon bandı görülür.

CV Ölçümleri

Döngülü voltametri (CV) yöntemi kullanılarak polimerin yükseltgenme (oxidation) ve indirgenme (reduction) potansiyelleri bulunmuştur. Bu ölçüm sonucunda polimerin elektronik bant aralığı (band-gap) enerji ($E_{g(\text{elektronik})}$) hesabı yapılmıştır.

CaH_2 ile kurutulmuş asetonitril ile hazırlanan 0.1 M tetrabütilamonyum hekzaflorofosfat (Bu_4NPF_6) çözeltisi elektrolit olarak kullanılır. Negatif bölgede çalışma elektrodu olarak platin disk kullanılmıştır. Toluende çözelti haline getirilmiş polimer disk üzerine film halinde kaplanır. İyice kurutulur. Karşıt elektrot yani anot olarak platin tel kullanılır. Standart elektrot gümüş tel seçilir. İndirgenme için 0-(-2) V arasında ölçüm alınır.

Negatif bölgede alınan ölçüm sonucunda; $V_{\text{onset}}^{(\text{LUMO})}$ -1.247 eV olarak bulunmuştur. Polimer 2'nin CV diyagramı Şekil 4.23'de verilmiştir.

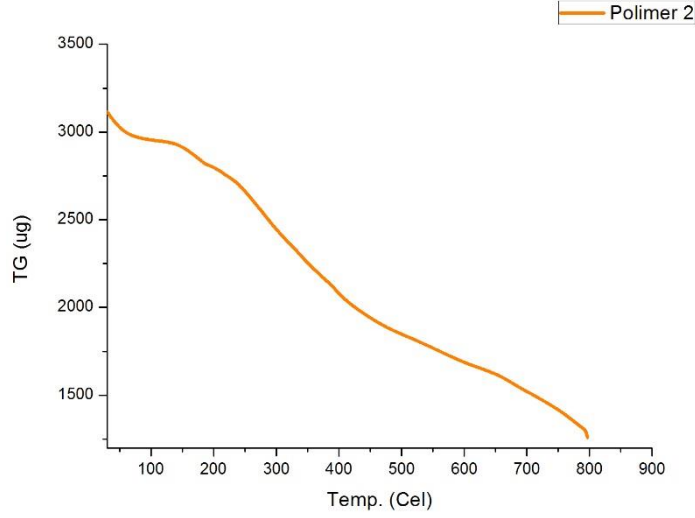


Şekil 4.23: Polimer 2'nin döngülü voltaqramı

Pozitif bölgede çalışma elektrodu olarak glassy karbon disk kullanılmıştır. Toluende çözelti haline getirilmiş polimer, film halinde disk üzerine kaplanır. Karşıt elektrot yani anot olarak platin tel kullanılır. Standart elektrot gümüş tel seçilir. İndirgenme için 0-(-2) V arasında ölçüm alınır. Pozitif bölgede alınan ölçüm sonucunda $V_{\text{onset}}^{(\text{HOMO})}$ 1.229V olarak bulunmuştur. $E_{\text{g(elektronik)}}$ formülünden 2.476 eV olarak hesaplanır.

TGA Ölçümleri

Polimer 2'nin termogravimetrik analizi (TGA) şekil 4.24'de gösterilmiştir.



Şekil 4.24: Polimer 2'nin TGA diyagramı

Polimerden 3,168 mg kadarı ölçüm için cihaza verilmiştir. 100°C'ye kadar numune kütlesindeki azalma dakikada yaklaşık 15 µg kadar olmuştur. Bunun sebebi malzemenin yüzeyine absorplanan çözücüler olabilir. 277 ve 394°C arasında büyük oranda bozunma görülmektedir. Ancak verilen maddenin hala bozunmadan bir miktar kaldığı gözlenmektedir. 800°C'ye kadar ısıtılmasına rağmen yarısından biraz fazla malzemenin hala bozunmadan kaldığını görebiliyoruz.

4.3 Sonuç

OLED uygulamaları için ditiyenyotiyofen türevli moleküllerin sentezleri ve özellikleri amacıyla başlanan bu tez çalışmasında, Donör-Akseptör (D-A) içeren polimerler sentezlenmiştir. Bu moleküller iki farklı donör sisteminin *n*-BuLi ile reaksiyona sokularak karbanyon oluşturması ve ardından akseptör olan 2,4,6-trimetilfenildimetoksiboran molekülünün ortama ilavesi ile sentezlenmiştir. Sentezlenen moleküllerin elektronik ve optik enerjileri incelenmiştir. Şekil 4.25'te sentezlenen polimerlerin UV lamba altındaki fotoğrafları verilmiştir.



Şekil 4.25: Polimerlerin UV lamba (366 nm) altındaki fotoğrafları

Sol tarafta polimer 1, sağ tarafta ise polimer 2 görülmektedir. UV-Vis ve FL spektrometreler ile polimerlerin absorpsiyon ve emisyon bantları bulunmuştur. Döngülü voltametri ile yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri ölçülerek elektronik bant aralıkları hesaplanmıştır. İTO üzerine film halinde spin coating ile kaplanan polimerlerin yine UV-Vis ve FL spektrometre ile ölçümleri alınmış, THF içerisindeki değerleri ile kıyaslanmıştır. Ele geçen bu veriler yardımıyla kuantum verileri ve optik bant aralıkları hesaplanmıştır. OLED uygulamaları gerçekleştirirken polimerler katı halde olacaklarından kendini sönmeye (self quenching) bağlı emisyon artışı veya azalışı olup olmadığı görülmeye çalışılmıştır. Bu analizler haricinde Light Scattering, Termogravimetrik (TGA) analizi, ^{11}B -NMR alınarak ölçümlerin yapısal incelemeleri gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen polimerlerin incelenmesi sonucunda bu iki polimerin de bant aralıkları OLED uygulamaları için uygun bulunmuştur. Polimer 1'in bant aralığı Polimer 2'ye kıyasla daha fazladır. Burada etkenin oksitli ditiyenyotiyofen oluşu özellikle dikkat çekmektedir.

Tiyofenler, oligomerleri ve polimerleri ışık saçan materyaller olarak, düşük elektron afiniti ve düşük katı-hal fotoluminesans özelliklerinden dolayı her zaman uygun olmamalarına rağmen, S,S-dioksit'e çevrildiklerinde, özellikle oligomerleri, ince film fotoluminesans ve moleküler enerji seviyelerinde büyük etkinlik kazanarak uygun olmaları verilebilir.

Her iki polimerinde termal karalılıklarının iyi olduğu termogravimetrik analiz sonucunda belirlenmiştir. Kuantum verimleri %10'un altında elde edilmiştir. Bu sebeple cihaz çalışmaları gerçekleştirilememiştir. Kendini sönmeye gibi etkenlerin ortadan kaldırılarak materyallerin bu amaca daha uygun biçimde dizayn edilmeleri

gerekmektedir. Bunu sentezler gerçekleştirmeden önce hesaplamalı kimyadan yararlanarak, molekülün HOMO-LUMO değerleri belirlenebilir. Polimerin yapısında sağlanacak düzenlenme ve sıralanmanın kontrolü, polimerin elde edeceği elektronik ve fotonik özelliklerin iyileştirilmesini öngörür.

KAYNAKLAR

- [1] S. R. Forrest, "Ultrathin organic films grown by organic molecular beam deposition and related techniques," *Chemical Reviews*, vol. 97, pp. 1793-1896, Sep-Oct 1997.
- [2] S. R. Forrest and M. E. Thompson, "Introduction: Organic electronics and optoelectronics," *Chemical Reviews*, vol. 107, pp. 923-925, Apr 2007.
- [3] J. Roncali, "Conjugated Poly(Thiophenes) - Synthesis, Functionalization, and Applications," *Chemical Reviews*, vol. 92, pp. 711-738, Jun 1992.
- [4] A. Mishra, C. Q. Ma, and P. Bauerle, "Functional Oligothiophenes: Molecular Design for Multidimensional Nanoarchitectures and Their Applications," *Chemical Reviews*, vol. 109, pp. 1141-1276, Mar 2009.
- [5] C. Taliani, R. Zamboni, R. Danieli, P. Ostoj, W. Porzio, R. Lazzaroni, *et al.*, "Influence of molecular architecture on electronic and transport properties in sulfur-containing heterocyclic conducting polymers," *Physica Scripta*, vol. 40, p. 781, 1989.
- [6] G. Barbarella, M. Melucci, and G. Sotgiu, "The versatile thiophene: An overview of recent research on thiophene-based materials," *Advanced Materials*, vol. 17, pp. 1581-1593, Jul 4 2005.
- [7] H. S. Nalwa, "Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Volume 4, Conductive Polymers: Transport, Photophysics and Applications," 1997.
- [8] I. F. Perepichka, D. F. Perepichka, H. Meng, and F. Wudl, "Light-emitting polythiophenes," *Advanced Materials*, vol. 17, pp. 2281-2305, Oct 4 2005.
- [9] I. F. Perepichka and D. F. Perepichka, *Handbook of thiophene-based materials: applications in organic electronics and photonics*: Wiley Online Library, 2009.
- [10] M. J. Janssen and F. De Jong, "Synthesis, oxidation, and electronic spectra of four dithienothiophenes," *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 36, pp. 1645-1648, 1971.
- [11] S. M. Zhang, Y. L. Guo, H. J. Fan, Y. Liu, H. Y. Chen, G. W. Yang, *et al.*, "Low Bandgap pi-Conjugated Copolymers Based on Fused Thiophenes and Benzothiadiazole: Synthesis and Structure-Property Relationship Study," *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, vol. 47, pp. 5498-5508, Oct 15 2009.
- [12] J. Roncali, "Molecular engineering of the band gap of pi-conjugated systems: Facing technological applications," *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 28, pp. 1761-1775, Sep 3 2007.
- [13] A. C. Grimsdale, K. Leok Chan, R. E. Martin, P. G. Jokisz, and A. B. Holmes, "Synthesis of light-emitting conjugated polymers for applications in electroluminescent devices," *Chemical reviews*, vol. 109, pp. 897-1091, 2009.
- [14] M. Sainsbury, *Heterocyclic chemistry* vol. 8: Royal society of chemistry, 2001.

- [15] T. Eicher, S. Hauptmann, and A. Speicher, *The Chemistry of Heterocycles: Structures, Reactions, Synthesis, and Applications 3rd*: John Wiley & Sons, 2013.
- [16] T. Skotheim, R. Elsenbaumer, and J. Reynolds, "Handbook of conducting polymers," 1998.
- [17] L. S. Fuller, B. Iddon, and K. A. Smith, "Thienothiophenes. Part 2. 1 Synthesis, metallation and bromine→ lithium exchange reactions of thieno [3, 2-b] thiophene and its polybromo derivatives," *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, pp. 3465-3470, 1997.
- [18] G. Tourillon and F. Garnier, "New electrochemically generated organic conducting polymers," *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 135, pp. 173-178, 1982.
- [19] J. W. P. Lin and L. P. Dudek, "Synthesis and Properties of Poly(2,5-Thienylene)," *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, vol. 18, pp. 2869-2873, 1980.
- [20] T. Yamamoto, K. Sanechika, and A. Yamamoto, "Preparation of Thermostable and Electric-Conducting Poly(2,5-Thienylene)," *Journal of Polymer Science Part C-Polymer Letters*, vol. 18, pp. 9-12, 1980.
- [21] T. A. Skotheim and J. Reynolds, *Conjugated polymers: processing and applications*: CRC press, 2006.
- [22] M. Ballauff, "Stiff-Chain Polymers - Structure, Phase-Behavior, and Properties," *Angewandte Chemie-International Edition in English*, vol. 28, pp. 253-267, Mar 1989.
- [23] T. Ozturk, E. Ertas, and O. Mert, "Dithienothiophenes," *Tetrahedron*, vol. 61, pp. 11055-11077, Nov 21 2005.
- [24] F. Di Maria, M. Gazzano, A. Zanelli, G. Gigli, A. Loiudice, A. Rizzo, *et al.*, "Synthesis and Photovoltaic Properties of Regioregular Head-to-Head Substituted Thiophene Hexadecamers," *Macromolecules*, vol. 45, pp. 8284-8291, Oct 23 2012.
- [25] F. D. Jong and M. J. Janssen, "Synthesis of Dithienothiophenes," *Journal of Organic Chemistry*, vol. 36, pp. 1998-&, 1971.
- [26] J. Hellberg and T. Remonen, "Tetramethyldithienothiophenes - New Donors for Cation-Radical Salts," *Synthetic Metals*, vol. 70, pp. 1137-1138, Mar 15 1995.
- [27] J. Frey, A. D. Bond, and A. B. Holmes, "Improved synthesis of dithieno [3, 2-b: 2', 3'-d] thiophene (DTT) and derivatives for cross coupling," *Chemical Communications*, pp. 2424-2425, 2002.
- [28] F. Allared, J. Hellberg, and T. Remonen, "A convenient and improved synthesis of dithieno[3,2-b : 2',3'-d]thiophene," *Tetrahedron Letters*, vol. 43, pp. 1553-1554, Feb 18 2002.
- [29] P. Leriche, J. M. Raimundo, M. Turbiez, V. Monroche, M. Allain, F. X. Sauvage, *et al.*, "Linearly extended tetrathiafulvalene analogues with fused thiophene units as pi-conjugated spacers," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 13, pp. 1324-1332, 2003.
- [30] E. Ertas and T. Ozturk, "A new reaction of P4S10 and Lawesson's reagent; a new method for the synthesis of dithieno[3,2-b;2',3'-d]thiophenes," *Tetrahedron Letters*, vol. 45, pp. 3405-3407, Apr 19 2004.
- [31] W. J. Archer and R. Taylor, "Electrophilic Aromatic-Substitution .32. Partial Rate Factors for Detritiation of Dithieno[2,3-B, 3',2'-D]Thiophen,

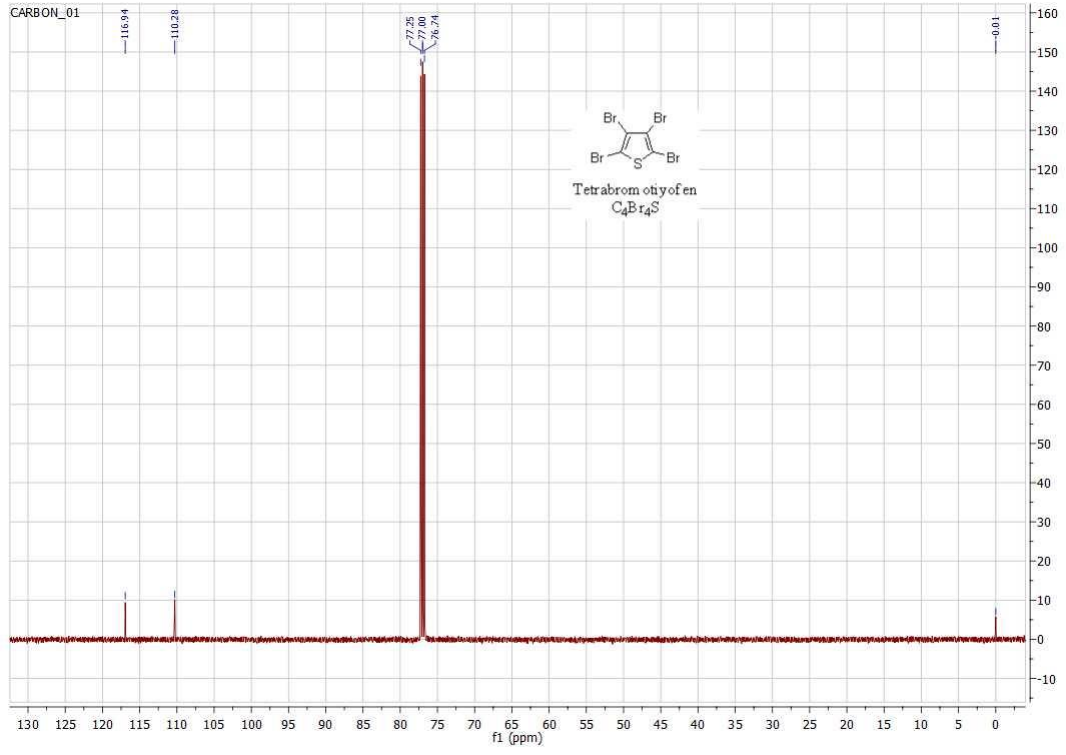
- Dithieno[3,2-B, 2',3'-D]-Thiophen, and Dithieno[2,3-B, 2',3'-D]Thiophen," *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, pp. 301-305, 1982.
- [32] M. Biserni, A. Marinangeli, and M. Mastragostino, "Doped Polydithienothiophene - a New Cathode-Active Material," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 132, pp. 1597-1601, 1985.
- [33] C. D. Entwistle and T. B. Marder, "Applications of three-coordinate organoboron compounds and polymers in optoelectronics," *Chemistry of Materials*, vol. 16, pp. 4574-4585, Nov 16 2004.
- [34] K. Parab, K. Venkatasubbaiah, and F. Jakle, "Luminescent triarylborane-functionalized polystyrene: Synthesis, photophysical characterization, and anion-binding studies," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, pp. 12879-12885, Oct 4 2006.
- [35] F. Jakle, "Advances in the Synthesis of Organoborane Polymers for Optical, Electronic, and Sensory Applications," *Chemical Reviews*, vol. 110, pp. 3985-4022, Jul 2010.
- [36] N. Matsumi, K. Naka, and Y. Chujo, "Poly(p-phenylene-borane)s. Novel organoboron pi-conjugated polymers via Grignard reagent," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 120, pp. 10776-10777, Oct 21 1998.
- [37] N. Matsumi, T. Umeyama, and Y. Chujo, "Novel pi-conjugated organoboron polymers: Poly(ethynylene-phenylene-ethynylene-borane)s," *Polymer Bulletin*, vol. 44, pp. 431-436, Jul 2000.
- [38] C. Adachi, T. Tsutsui, and S. Saito, "Blue Light-Emitting Organic Electroluminescent Devices," *Applied Physics Letters*, vol. 56, pp. 799-801, Feb 26 1990.
- [39] C. W. Tang and S. A. Vanslyke, "Organic Electroluminescent Diodes," *Applied Physics Letters*, vol. 51, pp. 913-915, Sep 21 1987.
- [40] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, *et al.*, "Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices," *Nature*, vol. 395, pp. 151-154, Sep 10 1998.
- [41] U. Mitschke and P. Bauerle, "The electroluminescence of organic materials," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 10, pp. 1471-1507, 2000.
- [42] A. Kumar, R. Srivastava, S. S. Bawa, D. Singh, K. Singh, G. Chauhan, *et al.*, "White organic light emitting diodes based on DCM dye sandwiched in 2-methyl-8-hydroxyquinolinolatolithium," *Journal of Luminescence*, vol. 130, pp. 1516-1520, Aug 2010.
- [43] J. Roncali, "Synthetic principles for bandgap control in linear pi-conjugated systems," *Chemical Reviews*, vol. 97, pp. 173-205, Jan-Feb 1997.
- [44] Y. Li and A. H. Flood, "Pure C $\square$ H Hydrogen Bonding to Chloride Ions: A Preorganized and Rigid Macrocyclic Receptor," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 47, pp. 2649-2652, 2008.
- [45] L. Biniek, B. C. Schroeder, C. B. Nielsen, and I. McCulloch, "Recent advances in high mobility donor-acceptor semiconducting polymers," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, pp. 14803-14813, 2012.
- [46] R. J. Waltman, J. Bargon, and A. F. Diaz, "Electrochemical Studies of Some Conducting Polythiophene Films," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 87, pp. 1459-1463, 1983.
- [47] E. Havinga, W. Ten Hoeve, and H. Wynberg, "Alternate donor-acceptor small-band-gap semiconducting polymers; Polysquaraines and polycroconaines," *Synthetic metals*, vol. 55, pp. 299-306, 1993.

- [48] G. Zweig and J. Sherma, "Chromatography," *Analytical Chemistry*, vol. 44, pp. R42-&, 1972.
- [49] R. C. Denney, "Dictionary of chromatography," 1976.
- [50] A. M. Brouwer, "Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report)," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 83, pp. 2213-2228, 2011.

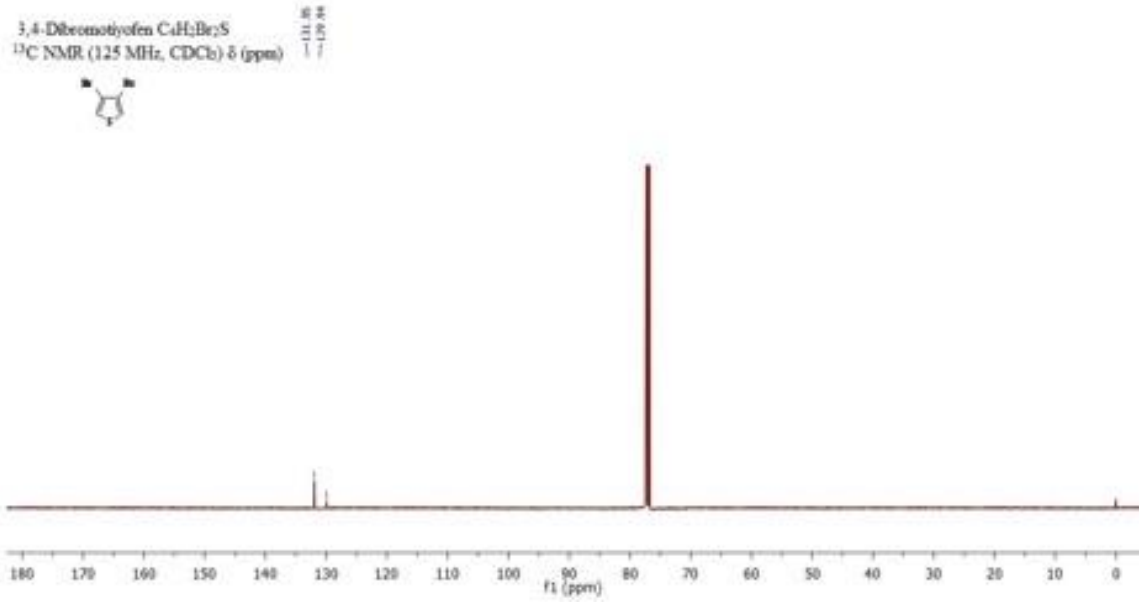
EKLER

EK A: Sentezlenen bileşiklerin ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{11}B NMR ve Mass Spektrumları

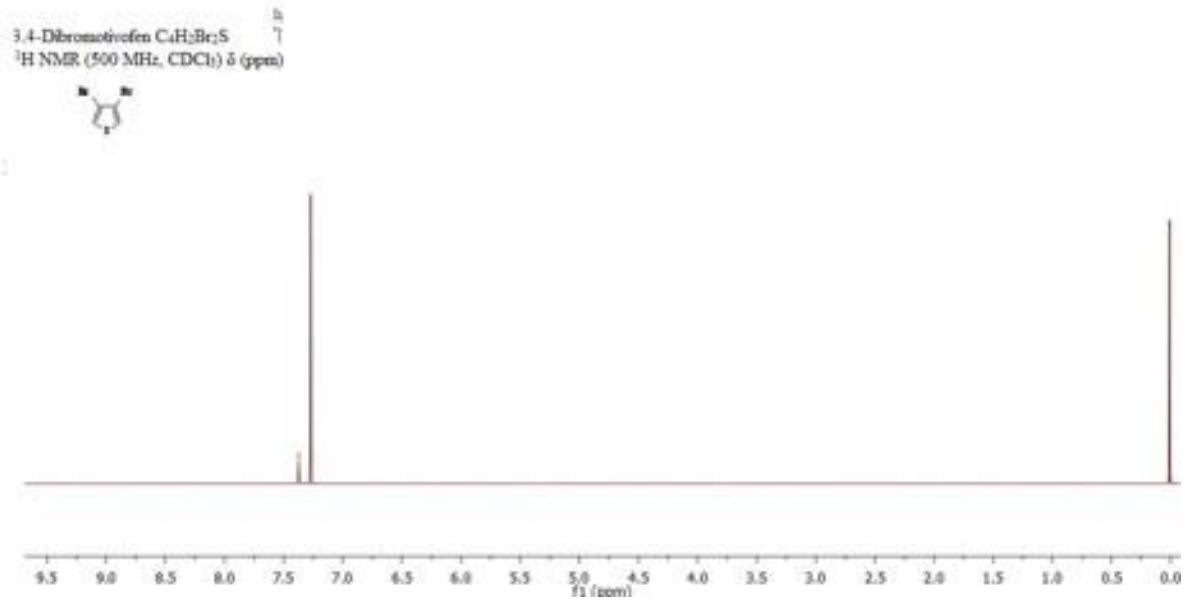
EK A



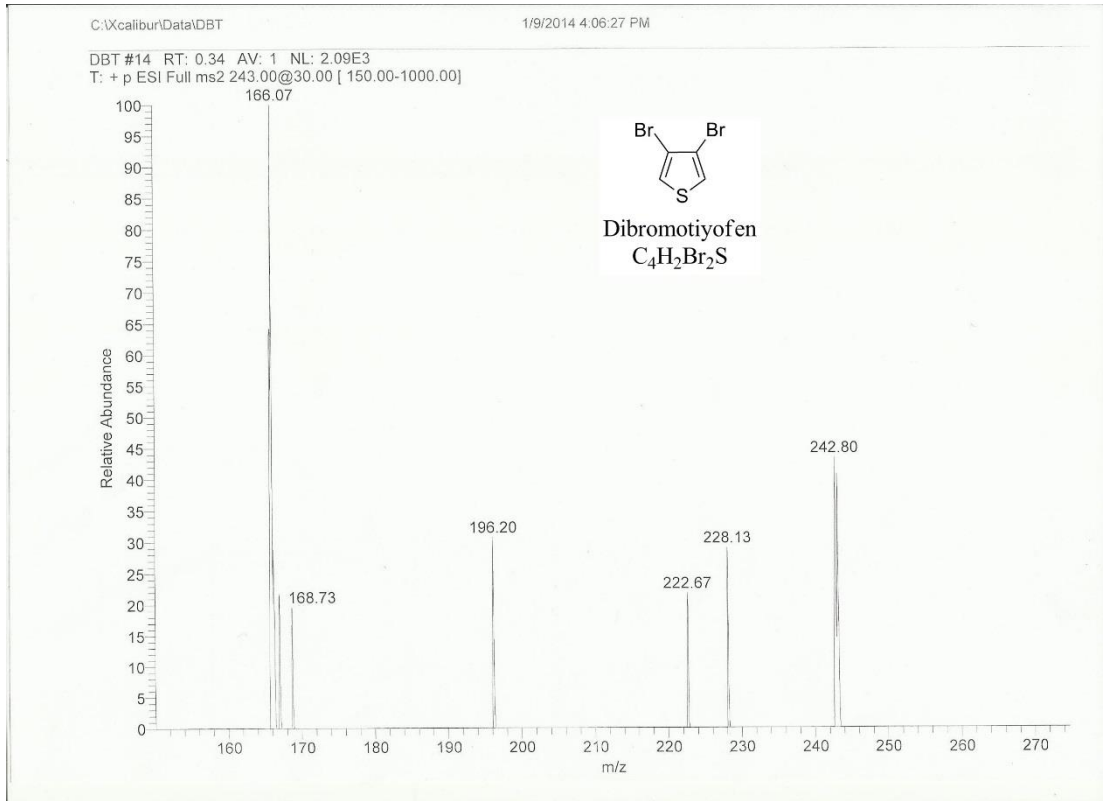
Şekil A.1: Tetrabromotiyofenin ^{13}C NMR Spektrumu



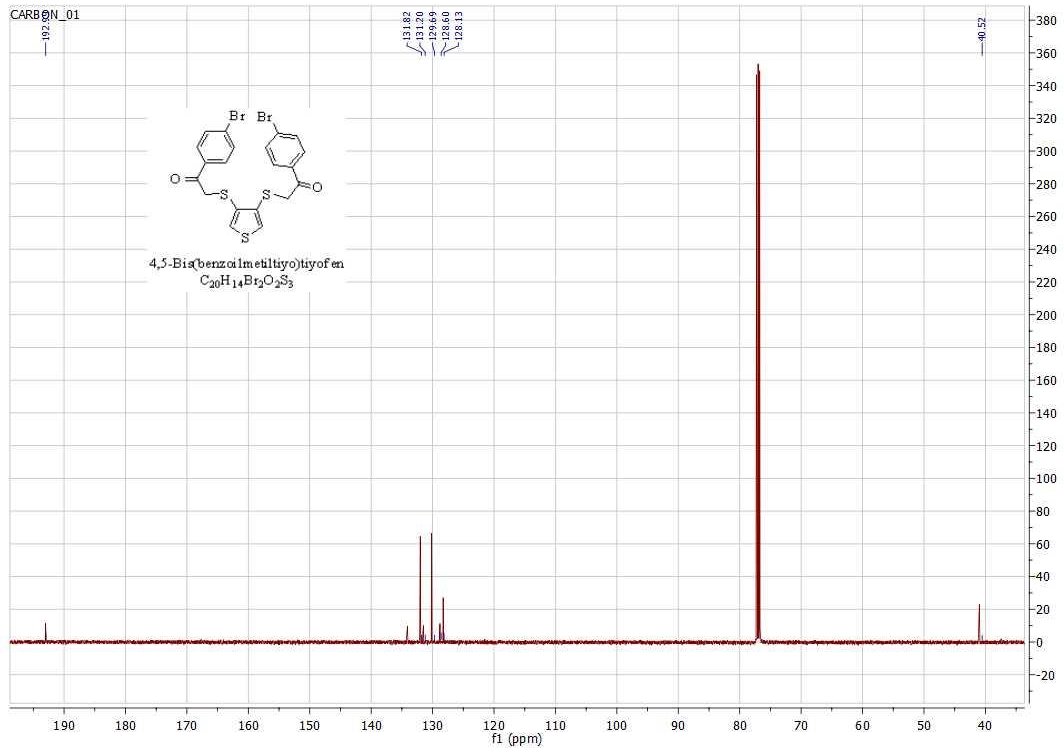
Şekil A.2: 3,4-Dibromotiyoferenin ^{13}C NMR Spektrumu



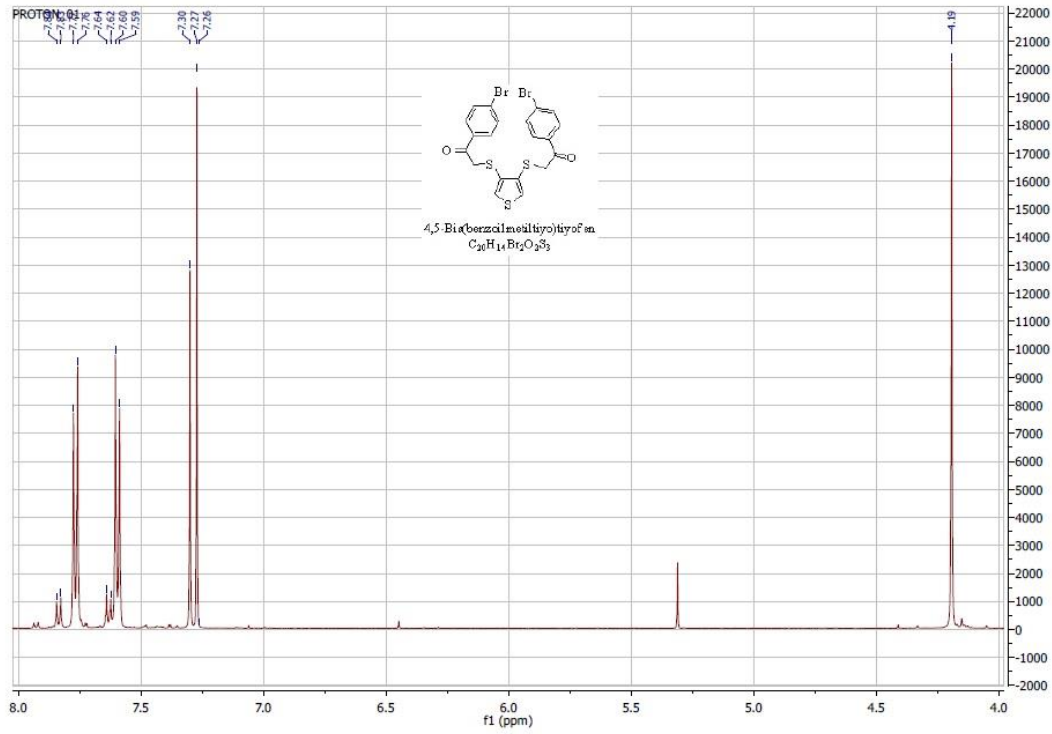
Şekil A.3: 3,4-Dibromotiyoferenin 1H NMR Spektrumu



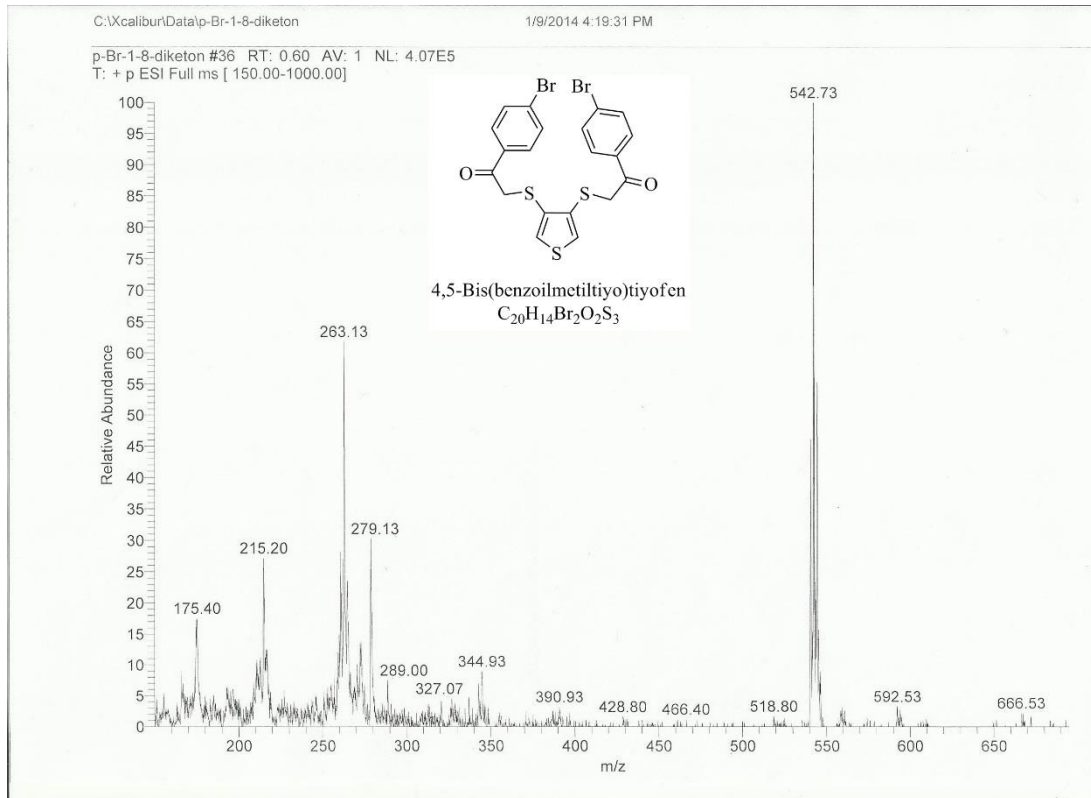
Şekil A.4: 3,4-Dibromotiyofen'nin Mass Spektrumu



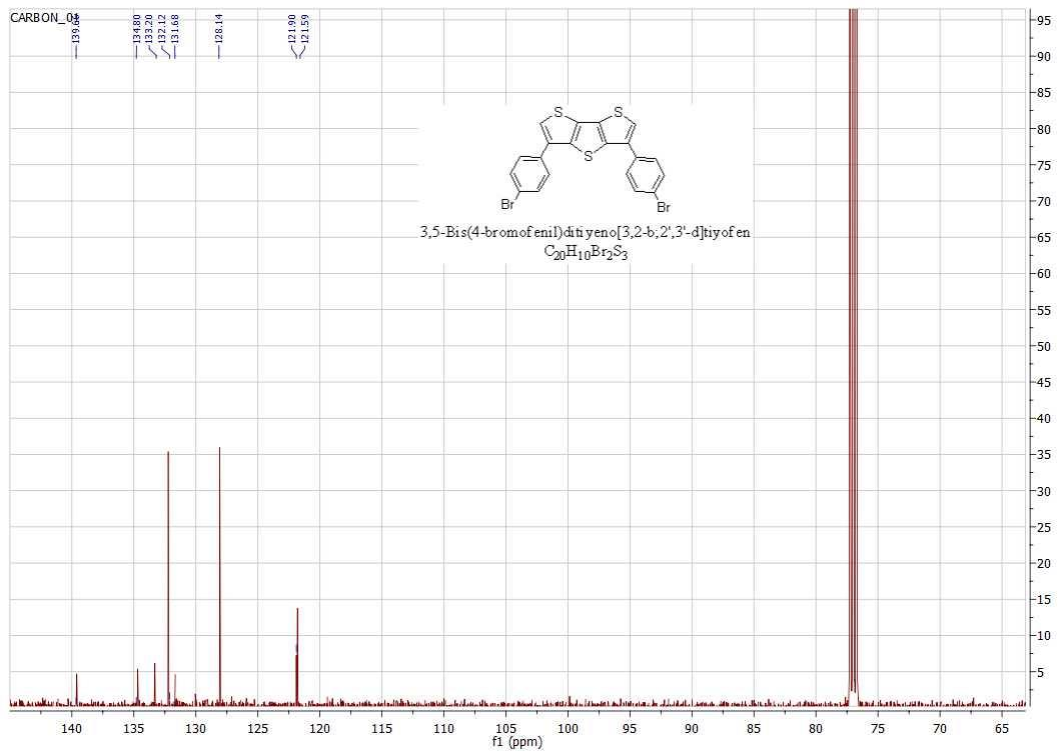
Şekil A.5: 1,8-Diketon'un ^{13}C NMR Spektrumu



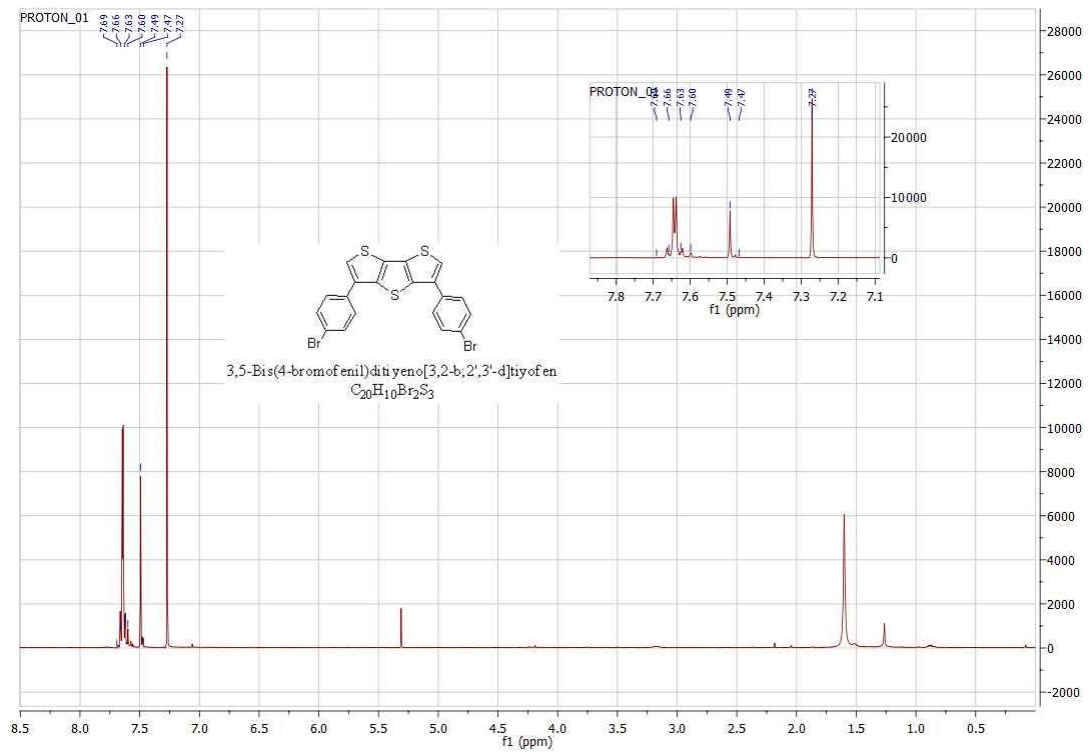
Şekil A.6: 1,8-Diketon'un 1H NMR Spektrumu



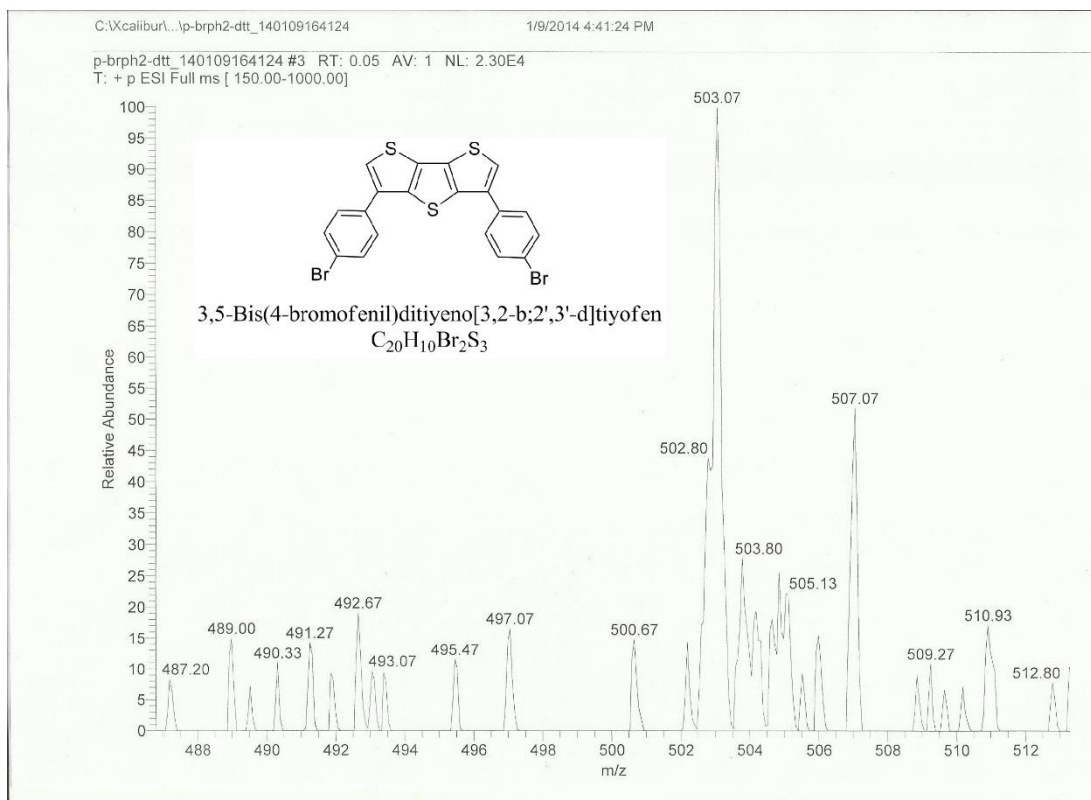
Şekil A.7: 1,8-Diketon'un Mass Spektrumu



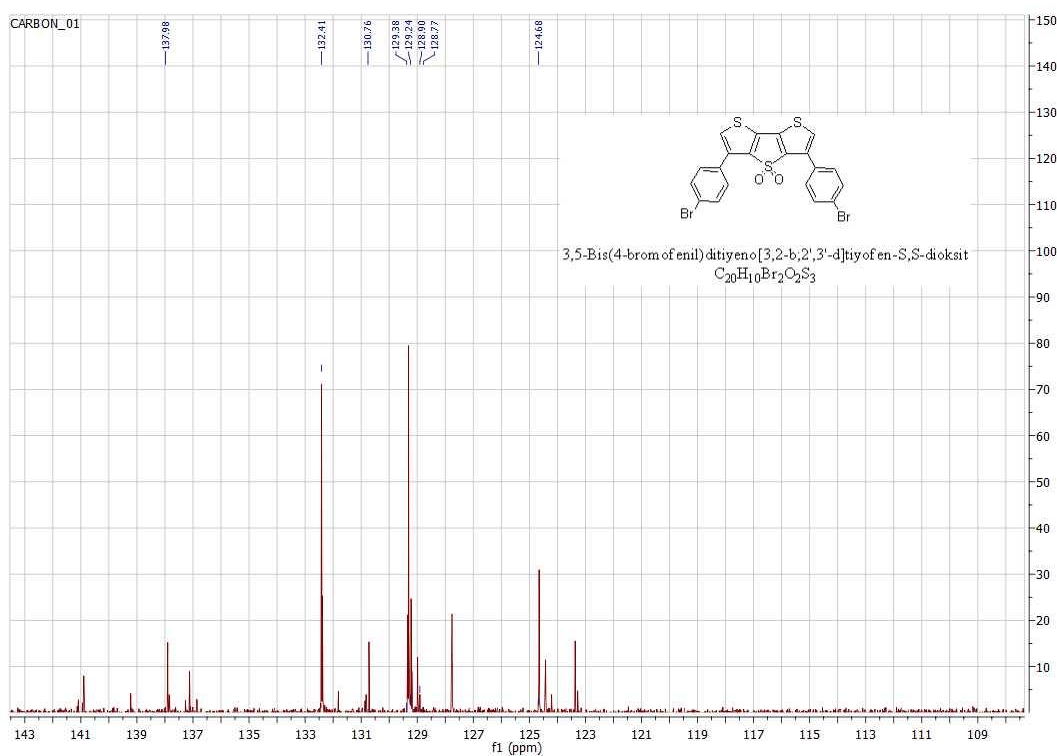
Şekil A.8: *p*-Br Ph₂DTT ¹³C NMR Spektrumu



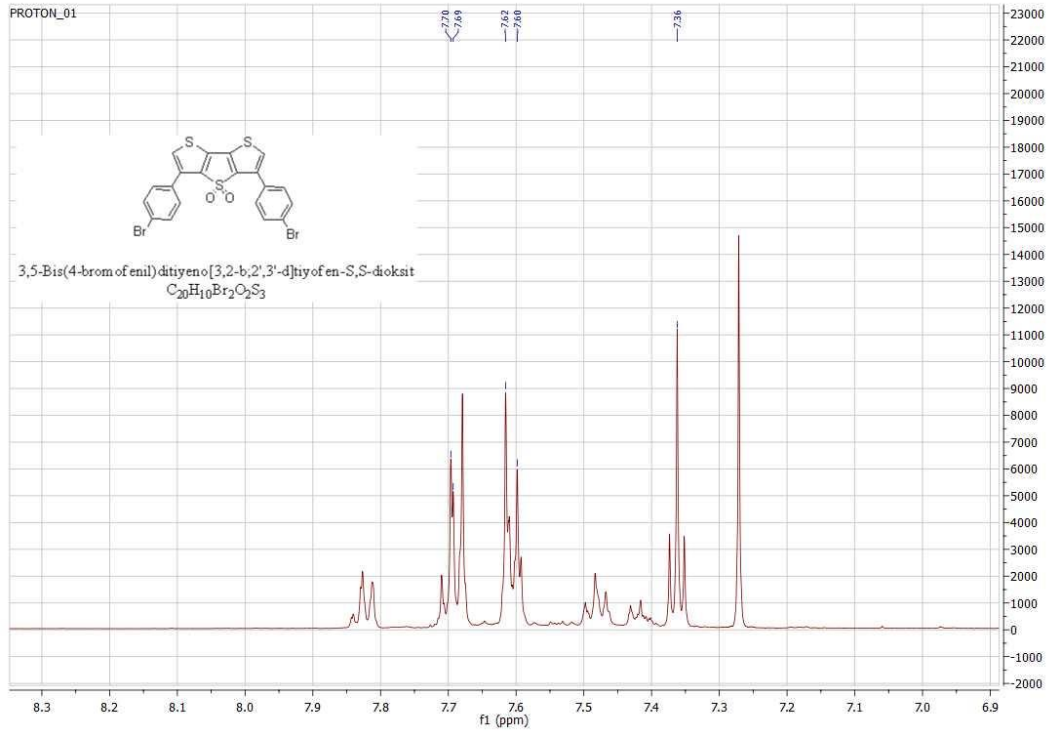
Şekil A.9: *p*-Br Ph₂DTT ¹H NMR Spektrumu



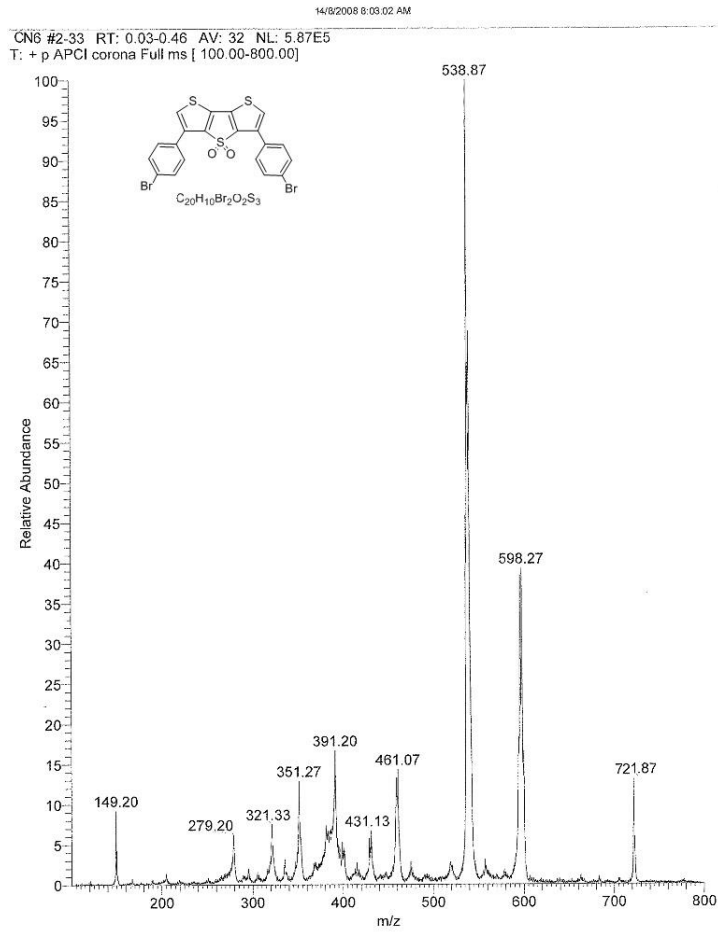
Şekil A.10: *p*-Br Ph₂DTT Mass Spektrumu



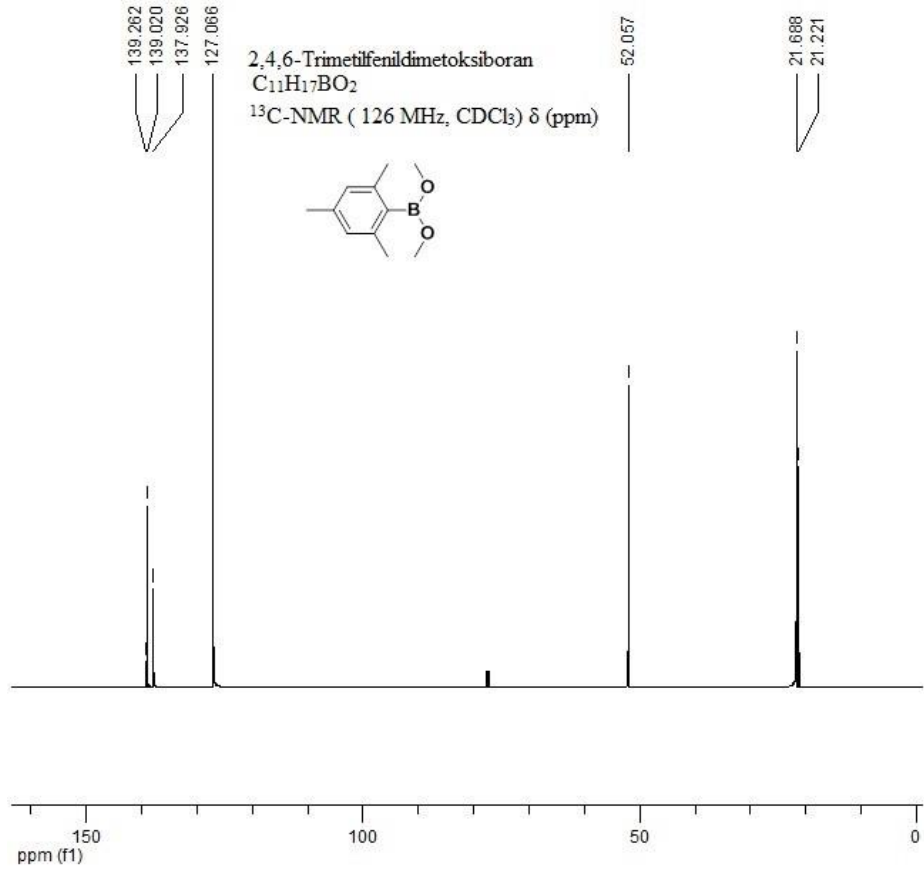
Şekil A.11: *p*-Br Ph₂O₂DTT ¹³C NMR Spektrumu



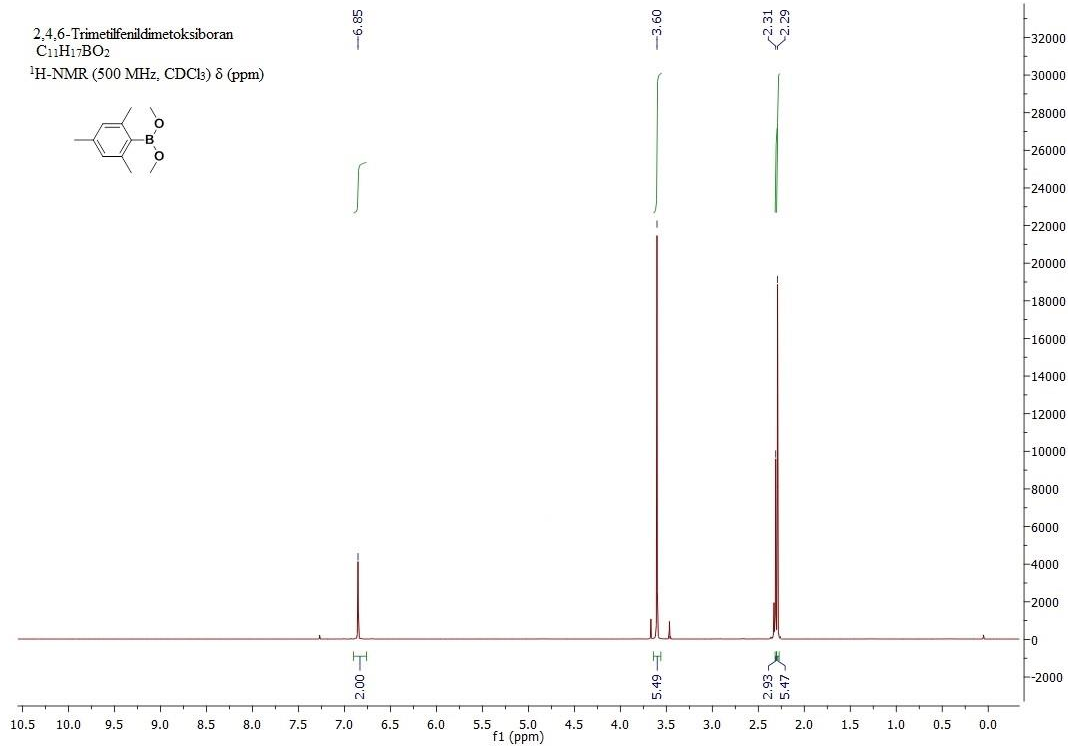
Şekil A.12: *p*-Br Ph₂O₂DTT ¹H NMR Spektrumu



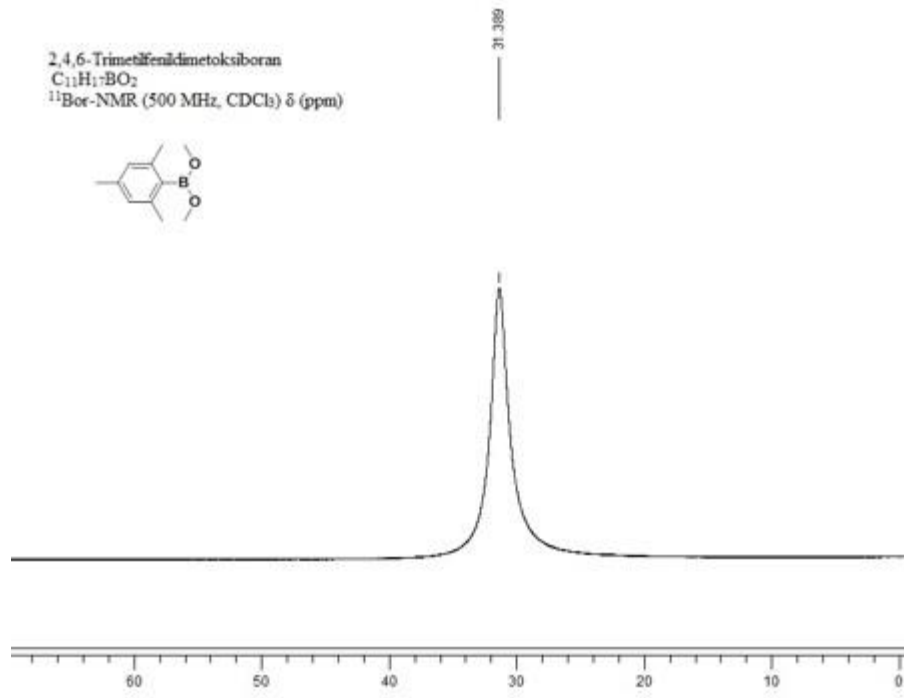
Şekil A.13: *p*-Br Ph₂O₂DTT Mass Spektrumu



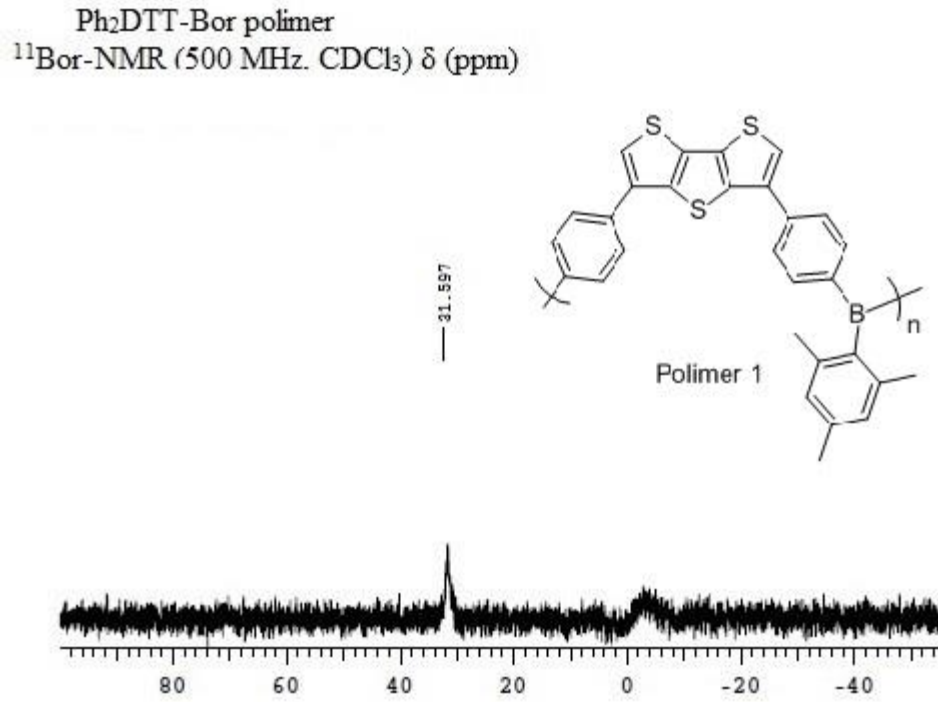
Şekil A.14: Akseptör'ün ^{13}C NMR Spektrumu



Şekil A.15: Akseptör'ün 1H NMR Spektrumu



Şekil A.16: Akseptör'ün ^{11}B NMR Spektrumu



Şekil A.17: Polimer 1'in ^{11}B NMR Spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Canan ŞAHİN

Doğum Yeri: Kadıköy/İSTANBUL

Doğum Tarihi: 13/08/1988

Lisans: Bülent Ecevit (Zonguldak Karaelmas) Üniversitesi

Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü



Yayın Listesi:

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

- **Proje konusu:** Elektronik, optoelektronik ve sensor uygulamaları için bor minerali içeren yeni organic materyallerin sentezleri ve özellikleri
- **Pozisyon:** Araştırmacı bursiyer

Patent: Poli(thienothiophenylborane)s and poly(dithienothiophenylborane)s for white light emitting diodes, 05/09/2013.

- PCT/B2013/058311

Poster Sunumu:

- **IUPAC, 44th World Chemistry Congress, 2013, İstanbul**

Optoelektronik uygulamaları için Donör-Akseptör grup içeren materyallerin sentezleri ve özellikleri, 15/08/2013.

- **ISOCS, 26th International Symposium on Organic Chemistry of Sulfur, 2014, İstanbul**

WOLED uygulamaları için D-A gruplara sahip materyaller, 25/08/2014.