

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BOR İÇEREN DONÖR-AKSEPTÖR (D-A) ORGANİK MATERYALLERİN
SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Onur ŞAHİN

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

AĞUSTOS 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BOR İÇEREN DONÖR-AKSEPTÖR (D-A) ORGANİK MATERYALLERİN
SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

**Onur ŞAHİN
(509092218)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Turan ÖZTÜRK

AĞUSTOS 2015

Öğretmenlerime ve aileme,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrencisi olarak başladığım sekiz yılı aşkın süreye, akademik, kimya içi kimya dışı pek çok tecrübeyi sığdırabildik. Elbette her anlamda yük olduğumuz-yordüğümüz da olmuştur, belki bizi yoranlar da olmuştur. Bunlar şüphesiz bu yolun doğası gereğiydi. Öncelikle yordüğümüz, yük olduğumuz varsa, lisanımızda bir sürçme olduysa dün ve bugün için affolsun demek isterim. Bizden yana bu yorucu yolda, herhangi bir nedenden gücendiğimizi, kırıldığımızı düşünen varsa cümlesi affolsun hakkımız helal olsun demek isterim.

Bu engebeli-düz ve çileli-şen yolda, emeği, irili ufaklı maddi-manevi yardımı desteği olan herkese elimden geldiğince teşekkür etmek isterim. Bana teşekkürü atlamış diyenlere ise şimdiden teşekkür ederim.

Doktora tez sürecinde ve öncesinde göstermiş olduğu anlayış, destek, sunduğu olanaklar, paylaşım, aktarım ve tüm yol göstermeleri için, kimyaya dair ya da kimya dışı bütün öğrendiklerim için değerli tez danışmanım, hocam Prof. Turan ÖZTÜRK'e teşekkür ederim.

Tez izleme komite üyelerim sayın Prof. Yusuf YAĞCI ve Prof. Mehmet S. EROĞLU'na da bu süreçte desteklerini esirgemedikleri için ayrıca teşekkür etmek isterim.

Analiz, karakterizasyon ve OLED uygulamalarında fedakar katkılarından dolayı Araş. Gör. Armağan ATSAY, Araş. Gör. Hakan DURMAZ, Araş. Gör. Ufuk Saim GÜNAY, Dr. Simay GÜNDÜZ, Yüksek Kimyager Seda Damla HATİPOĞLU, Doç. Dr. Erdal ERTAŞ, Dr. Emine TEKİN, Dr. İpek ÖSKEN, Dr. Müge Sennaroğlu BOSTAN'a gönülden teşekkür ederim.

Bu yolculukta her an kapılarını bizlere açan, paylaşım ve ödünçten geri kalmayan MACAR, Prof. Gürkan-Ümit, Prof. Niyazi BIÇAK araştırma laboratuvarlarına-çalışanlarına yine gönülden teşekkür ederim.

Prof. Turan ÖZTÜRK araştırma laboratuvarında emek vermiş olan, daha önce gelmiş ve hali hazırda devam eden stajyer, bitirme öğrencisi, lisansüstü öğrencisi, doktora sonrası ve ziyaretçi araştırmacıların cümlesine teşekkür ederim.

Çalışma arkadaşlarım, Dr. İpek ÖSKEN, Dr. Aslı ÇAPAN, Dr. Şule Taşkiran ÇANKAYA, Yüksek Kimyager Billur SEVİNİŞ, Neslin NALDÖĞEN, Canan ŞAHİN ve Ali BUYRUK'a paylaşım, dayanışma, tartışma ve kolaylaştırmalarından maddi ve manevi desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Çalışmalarında destek ve ilgilerini esirgemeyen babam Mehmet, annem Altın kardeşlerim Saygın ve Özge'ye de gönülden teşekkür ederim.

Bizi kimya bilimi ile buluşturan ilgili kılan, maddeden mana çıkarttıran yüce Yaradan'a da hamd ederim.

Ağustos 2015

Onur ŞAHİN
(Kimya Öğretmeni)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
KISALTMALAR.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY.....	xxi
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı.....	1
2. TEORİK KISIM	3
2.1 Bor Elementi	3
2.1.1 Uygulama alanlarında bor.....	4
2.1.2 Organik kenetlenme reaksiyonlarında bor	7
2.1.3 İyonik sıvılarda bor.....	8
2.1.4 Yapı tayininde bor	9
2.1.5 Sensör uygulamalarda bor.....	10
2.1.6 Organik ve materyal kimyada bor	12
2.2 Tiyofen Temelli Kojuge Kaynaşık Yapılar	14
2.2.1 Tiyofen ve konjugasyon.....	14
2.2.2 Tiyenotiyofenler ve materyal kimyasındaki yeri.....	15
2.3 Organik Işık Yayan Diyot (OLED) Materyaller	17
2.3.1 OLED tarihçe	17
2.3.2 OLED.....	18
2.3.3 OLED nasıl çalışır	19
2.3.4 OLED için organik materyaller	19
3. DENEYSEL KISIM.....	21
3.1 Kullanılan Cihazlar.....	22
3.2 Amaç.....	22
3.3 Sentezler.....	22
3.3.1 Tetrabromotiyofen (1) sentezi.....	22
3.3.2 3,4-dibromotiyofen (2) sentezi	23
3.3.3 3,4-Bis[(4-metoksibenzoil)metilsülfanil]tiyofen (3) sentezi	23
3.3.4 3,5-dimetoksifenil ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen sentezi (4)	24
3.3.5 3,5-Dimetoksifenil 2,6-dibromo ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen (5) sentezi	25
3.3.6 N-(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)fenil)-N-fenil benzenamin (6) sentezi.....	25
3.3.7 6-dimesitilboril-3,5-dimetoksifenil 2-brom ditiyeno[3,2-b:2',3'-d] tiyofen (7) sentezi	26
3.3.8 6-dimesitilboril-3,5-dimetoksifenil 2-brom ditiyeno[3,2-b:2',3'-d] tiyofen (8) sentezi	27

3.3.9 6-Trifenil amin-3,5-dimetoksifenil 2-brom ditiyeno[3,2-b:2',3'-d] tiyofen (9) sentezi.....	27
3.3.10 1-Fenil-2-(tiyofen-3-iltiyo)etanon (11) sentezi.....	28
3.3.11 1-(4-Bromofenil)-2-(tiyofen-3-iltiyo)etanon (12) sentezi	29
3.3.12 3-Feniltiyeno[3,2-b]tiyofen (13) sentezi	30
3.3.13 3-(4-Bromofenil)tiyeno[3,2-b]tiyofen (14) sentezi.....	30
3.3.14 2,5-Dibromo-3-feniltiyeno[3,2-b]tiyofen (PhTTBr ₂) (15) sentezi.....	31
3.3.15 2,5-dibromo-3-(4-bromofenil)tiyeno[3,2-b]tiyofen (PhTTBr ₃) (16) sentezi.....	31
3.3.16 3-phenyl-2,5-di(thiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene (PhTh2TT) (17) sentezi.....	32
3.3.17 2,5-Di(tiyofen-2-il)-3-(4-(tiyofen-2-il)fenil)tiyeno[3,2-b]tiyofen (PhTh3TT) (18) sentezi	33
3.3.18 4,4,5,5-tetrametil-2-(tiyofen-2-il)-1,3,2-dioksaboralan (19) sentezi.....	35
3.3.19 Dimetoksi mesitilboran (20) sentezi	35
3.3.20 P(PhTT-MsB) (21) sentezi	36
3.3.21 P(PhTh ₂ TT-MsB) (22) sentezi.....	36
3.3.22 P(PhTT-MsB ₂) (23) sentezi	37
3.3.23 P(PhTh ₂ TT-MsB ₂) (24) sentezi.....	37
3.4 OLED Hazırlanması ve Ölçümleri.....	38
3.4.1 Deneysel yöntem.....	38
3.4.1.1 ITO elektrodun temizlenmesi	39
3.4.1.2 Organik katmaların kaplanması	39
3.4.1.3 Katot elektrodun kaplanması	40
3.4.1.4 Akım- parlaklık-voltaj ve elektrolüminans ölçümleri	40
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	41
4.1 DTT-DMBF Sentezleri ile İlgili Sonuçlar.....	41
4.2 Tiyenotiyofen Donörlerin Sentezi İçin Yapılan Çalışmalar	42
4.3 Bor İçeren Donör-Akseptör Polimerlerin Sentezi İçin Yapılan Çalışmalar	43
4.4 TT Türevleri ve Polimerler için UV Ölçümleri.....	44
4.5 P1, P2, P3 ve P4 Floresans Ölçümleri.....	46
4.6 Polimerlerin molekül ağırlıkları ve termal analizi	47
4.7 Elektrokimyasal Sonuçlar.....	48
4.8 OLED ve Renk Sonuçları.....	49
4.1 NMR Sonuçlarının Değerlendirilmesi	53
4.2 IR Sonuçlarının Değerlendirilmesi	54
KAYNAKLAR.....	55
EKLER	65
ÖZGEÇMİŞ.....	81

KISALTMALAR

CV	: Dönüşümlü voltametri
DCM	: Diklorometan
THF	: Tetrahidrofuran
MeOPh-DTT	: 3,5-dimetoksifenil ditiyeno [3,2-b:2',3'-d]tiyofen
DTT	: Ditiyenotiyofen
TT	: Tiyenotiyofen
BNCT	: Boron Nötron Soğurma Terapisi
PEDOT	: Poli etilendioksitiyofen
ETL	: Electron transport layer
Et₂O	: Dietileter
GPC	: Gel permission chromatography
HTL	: Hole transport layer
ITO	: İndiyum-Tin-Oksid
LED	: Işık Yayan Diyot
OLED	: Organik Işık Yayan Diyot
ter-BuLi	: Tersiyer butil lityum
n-BuLi	: Butil lityum
TFS	: Thin film transistor
TLC	: Thin layer chromatography
DMBF	: Dimesitil boronflorür
TPBI	: 2,2',2''-(1,3,5-Benzinetril)-tris(1-fenil-1-H-benzimidazol)
PAMAM	: Poliamido amin
RTIL	: Oda sıcaklığı iyonik katılar
NBS	: <i>n</i> -Bromo Süksinimid
CIE	: International Commission on Illumination (Uluslararası Renk Belirleme Komisyonu)
E_g	: Bant Aralığı
FET	: Alan etkili transistör
Mes₂B	: Dimesitil bor
Mes	: 2,4,6-trimetil fenil
Tip	: 2,4,6-triizopropil fenil
D	: Donör
A	: Akseptör
D-A	: Donör-Akseptör
NLO	: Lineer olmayan optik
PPV	: Poli(p-fenilenvinilen)
OFET	: Organik alan etkili transistör
WOLED	: Organik Beyaz Işık Yayan Diyot
HOMO	: Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	: Lowest Unoccupied Molecular Orbital

H	: Hekzan
M_w	: Ağırlıkça Molekül Ağırlığı Ortalaması
M_n	: Sayıca Molekül Ağırlığı Ortalaması
PSS	: Polistiren sülfonat
TPA	: Trifenil amin
DMB	: Dimesitil bor
P1	: P(PhTT-MsB)
P2	: P(PhTh ₂ TT-MsB)
P3	: P(PhTT-MsB ₂)
P4	: P(PhTh ₂ TT-MsB ₂)
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
Bu₄NPF₆	: Tetrabutil amonyum hekzafloro fosfat
L	: Lüminesans
EL	: Elektrolüminesans
P	: Potansiyel
Akım Y	: Akım yoğunluğu
LE	: Lüminesans verimi
EQE	: External Quantum Efficiency, Dış Kuantum Verimi

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 : Bazı bor mineralleri	4
Çizelge 4.1 : Sentezler, saflaştırma koşulu ve deneysel verimler	43
Çizelge 4.2 : TT türevleri ve polimerlere ait UV verileri	45
Çizelge 4.3 : P1-4 polimerlere ait floresans verileri.....	46
Çizelge 4.4 : Polimer için Light Scattering verileri	47
Çizelge 4.5 : P1-4 için voltamogram verileri.....	49
Çizelge 4.6 : OLED materyallere ait renk koordinatları	50

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : ^{10}B izotopunun nötron soğurması	5
Şekil 2.2 : Magnetik nanokompozitlerin sentezi.....	7
Şekil 2.3 : Tamoksifen türevlerinin sentezi	7
Şekil 2.4 : Doğal olmayan amino asitlerin sentezi.....	7
Şekil 2.5 : İndol türevlerinin sentezi.....	8
Şekil 2.6 : Robustaflavon sentezi.....	8
Şekil 2.7 : İyonik sıvılarda tetrahedral bor örnekleri.....	9
Şekil 2.8 : Bromonyum ve boronyum katyonu içeren RTIL örnekleri.....	9
Şekil 2.9 : CN^- poli-fluorenilen boran titrasyonu ile foleresans değişimi.....	11
Şekil 2.10 : Sensör uygulamasında üçlü koordine organobor bileşikler.....	11
Şekil 2.11 : 2,1,3-benzotiazol ve dimesitil fenil kenetlenmesi.....	13
Şekil 2.13 : Amin-fluoren-mesitilbor içeren D-A sentezinin son adımı	13
Şekil 2.14 : Beyaz ışık emisyonu gözlenen D-A molekül	14
Şekil 2.15 : Polimer zincirlerinde olası π ve bor konumları	14
Şekil 2.15 : Tiyenotiyofen izomerleri	15
Şekil 2.16 : Farklı delokalizasyona sahip iki tiyenotiyofen türevi.....	16
Şekil 2.17 : OLED tabaka gösterimi	18
Şekil 3.1 : Tetrabromtiyofen sentezi.....	23
Şekil 3.2 : 3,4-Dibromtiyofen sentezi.....	23
Şekil 3.3 : 1,8-diketon sentezi.....	24
Şekil 3.4 : 3,5-Dimetoksifenil ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen sentezi.....	25
Şekil 3.5 : 3,5-Dimetoksifenil 2,6-dibromo ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen sentezi.....	25
Şekil 3.6 : (6) sentezi.....	26
Şekil 3.7 : (7) sentezi.....	26
Şekil 3.8 : (8) sentezi.....	27
Şekil 3.9 : TPA-3,5-dimetoksifenil 2-brom ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen sentezi.....	28
Şekil 3.10 : 1-Fenil-2-(tiyofen-3-il-tiyo)etanon (11) sentezi.....	29
Şekil 3.11 : 1-(4-Bromofenil)-2-(tiyofen-3-iltiyo)etanon (12) sentezi.....	29
Şekil 3.12 : 3-fenil tiyeno[3,2-b]tiyofen (13) sentezi.....	30
Şekil 3.13 : 3-(4-Bromofenil)tiyeno[3,2-b]tiyofen (14) sentezi.....	31
Şekil 3.14 : (PhTTBr_2) (15) sentezi.....	31
Şekil 3.15 : (PhTTBr_3) (16) sentezi.....	32
Şekil 3.16 : (PhTTTh_2) (17) sentezi.....	33
Şekil 3.17 : (PhTTTh_3) (18) sentezi.....	34
Şekil 3.18 : Fenil türevli donör sentezleri.....	34
Şekil 3.19 : Para-bromfenil türevli donör sentezleri	34
Şekil 3.20 : 4,4,5,5-tetrametil-2-(tiyofen-2-il)-1,3,2-dioksaborolan sentezi.....	35
Şekil 3.21 : Dimetoksi mesitilboran sentezi	35
Şekil 3.22 : $\text{P}(\text{PhTT-MsB})$ sentezi	36
Şekil 3.23 : $\text{P}(\text{PhTh}_2\text{TT-MsB})$ sentezi.....	37
Şekil 3.24 : $\text{P}(\text{PhTh}_2\text{TT-MsB}_2)$ sentezi.....	37
Şekil 3.25 : $\text{P}(\text{PhTT-MsB}_2)$ sentezi.....	38

Şekil 3.26 : Fabrikasyonu yapılan aygıtların yapısı.....	38
Şekil 3.27 : Organik katmanların saplanması.....	39
Şekil 3.28 : Metal katmanın kaplanması.....	40
Şekil 4.1 : DTT-TPA Suzuki kenetlenmesi.....	42
Şekil 4.2 : Donör-akseptör polimerler.....	43
Şekil 4.3 : D-A polimerlerin THF’de UV altında ışıması. Soldan sağa P1-4	44
Şekil 4.4 : TT türevlerine ait UV spektrumlar	45
Şekil 4.5 : P1-4 UV spektrumlar. THF’de (sol), ITO kaplı katı (sağ)	46
Şekil 4.6 : P1-4 floresans spektrumları. THF’de (sol), ITO kaplı katı (sağ).....	47
Şekil 4.7 : P1-4 TGA grafiği.	48
Şekil 4.8 : P1-4 anodik ve katodik voltamogramlar.....	49
Şekil 4.9 : P1-4 CIE koordinat [72]. P1: Siyah, P2: Mavi, P3: Kırmızı, P4: Yeşil. ..	50
Şekil 4.10 : OLED1. PEDOT/P1/TPBi/LiF/Al.....	51
Şekil 4.11 : OLED2. PEDOT/P2/TPBi/LiF/Al.....	51
Şekil 4.12 : OLED3. PEDOT/P3/TPBi/LiF/Al.....	52
Şekil 4.13 : OLED4. PEDOT/P4/TPBi/LiF/Al.....	52
Şekil 4.14 : 1,8-diketon ve DTT türevi	53
Şekil 4.15 : DTT-TPA kenetlenme sonuç ürünü	53
Şekil A.1 : Dimetoksi mesitil boran ¹ H-NMR spektrumu.....	66
Şekil A.2 : PhTTBr ₂ için ¹ H-NMR spektrumu	66
Şekil A.3 : PhTTBr ₂ için ¹³ C-NMR spektrumu.	67
Şekil A.4 : PhTT için Mass spektrumu.	67
Şekil A.5 : PhTTBr ₂ için Mass spektrumu.	68
Şekil A.6 : PhTT için IR spektrumu.	68
Şekil A.7 : P1 için ¹¹ B NMR spektrumu.	69
Şekil A.8 : P1 için IR spektrumu.	69
Şekil A.9 : PhTTTh ₂ için ¹ H-NMR spektrumu	70
Şekil A.10 : PhTTTh ₂ için ¹³ C-NMR spektrumu	70
Şekil A.11 : PhTTTh ₂ için mass spektrumu.....	71
Şekil A.12 : PhTTTh ₂ için IR spektrumu	71
Şekil A.13 : P2 için IR spektrumu.	72
Şekil A.14 : PhTTTh ₂ Br ₂ için mass spektrumu.....	72
Şekil A.15 : BrPhTT için ¹ H-NMR spektrumu.	73
Şekil A.16 : BrPhTT için ¹³ C-NMR spektrumu.....	73
Şekil A.17 : BrPhTT için Mass spektrumu.	74
Şekil A.18 : BrPhTT için IR spektrumu.....	74
Şekil A. 19 : P3 için IR spektrumu	75
Şekil A. 20 : PhTTBr ₃ için ¹ H-NMR spektrumu	75
Şekil A.21: PhTTBr ₃ için ¹³ C-NMR spektrumu	76
Şekil A.22 : PhTTBr ₃ için Mass spektrumu	76
Şekil A.23 : PhTTTh ₃ için ¹ H-NMR spektrumu	77
Şekil A.24 : PhTTTh ₃ için ¹³ C-NMR spektrumu.	77
Şekil A.25 : PhTTTh ₃ için Mass spektrumu.	78
Şekil A.26 : PhTTTh ₃ için IR spektrumu.	78
Şekil A.27 : P4 için IR spektrumu.	79

BOR İÇEREN DONÖR-AKSEPTÖR (D-A) ORGANİK MATERYALLERİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

20.yy'ın ortalarına kadar organik bileşikler yalıtkan olarak görülmüş ve öyle tanımlanmıştır. Zayıf bir iletkenliğe sahip olduklarının tespiti ile birlikte gelen sistematik çalışmalar, sonrasında özellikle konjuge yapıli hidrokarbonların veya heteroatom içeren yapıların “organik yarı iletken” adı almasına kapı aralamıştır. Aromatik hidrokarbonların halojenler ile doplanması (katkılama) ile birlikte iletken karakterinde olumlu yönde ciddi farklılıklar gözlemlenmiştir. Konjuge polimerlerin keşfi ve geliştirilmesiyle birlikte 1990'lara gelindiğinde organik materyal kimyası OLED "Organic Light-Emitting Device" materyallerle tanışmıştır. OLED materyallerin gelişimindeki hız, plastik elektronik, fotodiodlar, güneş pilleri, alan etkili transistörlerdeki gelişimle daha da artmıştır.

Metal içerkli inorganik iletkenlerin enerji dönüşümü açısından üstünlüğü bilinen bir gerçektir. Bununla birlikte, %20'ye varan OLED verimleri, bu alandaki yoğun ve umut vaadeder çalışmalar, LED haline göre uygulama kolaylığı ve çok daha çevre dostu olmak gibi bir dizi artı neden, OLED uygulamalarını, daha cazip göstermekte ve ilgi odağına dönüştürmektedir.

OLED'de hem iletken hem de ışın yayıcı tabakanın niteliğı OLED materyalin verimi ve etkinliğı açısından önemlidir. Bu nedenle, daha etkin iletken organik tabaka materyaller aranmakta ve tasarlanmaktadır. Artan enerji gereksinimi, enerjinin verimli ve ekonomik kullanımı ise OLED materyallerini günümüzde daha da avantajlı kılmaktadır.

Elektronca zengin ditiyenotiyofen (DTT) tiyenotiyofen (TT) gibi kaynaşık tiyofen halkaları içeren bileşikler elektronik ve optik alana giren elektrolümüne-sanlar, foton absorbanlar, floresanlar, fotokromizm, optiksel kromoforlar, ince film transistörler, radar absorblayıcılar, iletken polimerler gibi önemli uygulama alanlarında kullanılabilmektedirler.

DTT'ler gibi TT'lerin de pek farklı metotlarla sentezlendiğı bilinmektedir. Ancak kolay, etkin sentezler organik sentezlerde önemli bir uğraş alanını oluşturduğu gibi DTT ve TT sentezi için de aynı durum geçerlidir. Yakın zamanda, araştırma grubumuz tarafından geliştirilen ve hem DTT hem de TT sentezi için uygulama bulmuş olan 1,8-diketonların ve monoketonların P₄S₁₀ ile halka kapama reaksiyonu tiyofen temelli elektronca zengin donör sentezinde kullanılmış ve dahası reaksiyon koşulları da iyileştirilmeye çalışılmıştır.

Tez çalışmamızın iki yıla yakın süresinde, DTT türevi olan 3,5-Dimetoksifenil ditiyeno [3,2-b:2',3'-d]tiyofen (donör) bir trifeni amin (TPA) türevi olan N-(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)fenil)-N-fenil benzenamin sentezi ve uygun şekilde bu donörlerin dimesitilbor florür (DMBF) ile bir araya getirilip çeşitli donör-akseptör (D-A) sistemleri oluşturulmaya çalışılmıştır. Ancak DMBF'ün hava

ve neme olan aşırı hassasiyeti, kenetlenme rekaksiyonlarında simetrik DTT'nin tek taraf değil de iki taraftan kenetlenme ürünü verme eğilimi göstermesi ve elektron donörü DTT'nin muhtemel sterik engeli gibi sebepler neticesinde sentez sürecinin istenen hedefe ulaşmasını engellemiştir. Bunun üzerine, sterik olarak daha rahat olan yeni elektron donörü TT türevlerinin sentezlenmesine karar verilmiştir. Sentezlenen TT türevlerinin de dimetoksi mesitilboran ile reaksiyonundan yeni D-A polimerler sentezlenmesi planlanmıştır.

Monoketonların P_4S_{10} ile halka kapama reaksiyonunun geliştirmiş olduğumuz haliyle uygulayarak 3-Feniltiyeno[3,2-b]tiyofen (13) ve 3-(4-Bromofenil)tiyeno[3,2-b]tiyofen (14) sentezleri gerçekleştirilmiştir. Suzuki kenetlenme reaksiyonu ile iki TT türevinin doğrusal ve çapraz tiyofen kenetli hali sentezlenmiş ve böylelikle dört adet TT elektron donörü hazırlanmıştır. Hazırlanan donörler, mesitil bor (akseptör) yapısının da içinde bulunduğu D-A polimerler hazırlamak için önce lityumlama sonra da bir gün kadar sürecek yerdeğiştirme reaksiyonuna alınmıştır. Sonuç olarak, bu sentez sürecinde P1 (P(PhTT-MsB) (21), P2 P(PhTh₂TT-MsB) (22), P3 P(PhTT-MsB₂) (23) ve P4 P(PhTh₂TT-MsB₂) (24) olmak üzere toplamda dört adet D-A polimer sentezlenebilmiştir. Sentezlenen elektron zengini TT türevi donörler ve bor içeren donor-akseptör polimerlerin karakterizasyonu IR, ¹H, ¹³C ve ¹¹B NMR ve kütle spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. Hem TT türevleri hem de bor içeren polimerlere ait UV-Vis, floresans spektroskopisi analizleri gerçekleştirilmiş ve P1-4 için uygun standartlar eşliğinde kuantum verimleri hesaplanmıştır. Polimerlere ait CV'ler alınıp indirgenme-yükseltgenme potansiyelleri belirlenmiş, indirgenme yükseltgenme potansiyelleri yardımıyla E_g ve UV spektrumlarından da E_{opt} değerleri hesaplanmış ve birbirlerine göre kıyaslanmıştır. Donör-akseptör polimerler için hazırlanan OLED materyallerin özellikleri incelenmiş ve renk koordinatları kaydedilmiştir. Polimerlerin molekül ağırlıklarının yanı sıra termal gravimetrik analizleri de alınmıştır.

Elektron donör adaylarının halka kapama ve Suzuki kenetlenme reaksiyonu sonucu sentezlerine bakıldığında reaksiyon veriminde % 80'in altına düşmediği görülebilir. Polimer sentezlerinde verim durumu ise P1-4 için % 40-60 aralığında görülür.

Donör TT türevlerinin UV spektrumlarında, yaklaşık olarak 230-480 nm aralığında absorpsiyon yapabilme kabiliyetinde oldukları tespit edilmiştir. Buna ek olarak, P1, P2, P3 ve P4 donör-akseptör polimerleri için bu durum çözelti halinde 225-580 nm aralığını bulur. Ayrıca, dört polimer için ITO üzerine yapılan kaplamalar ile alınan katı UV spektrumlarında da görülmüştür ki absorpsiyon aralığı 300-600 nm'dir.

TT'den donör-akseptör polimerlere dönüşle birlikte optik bant aralığının dört polimerde de daraldığı hesaplanmıştır. PhTT'den P1'e 0.10, PhTTTh₂'den P2'ye 0.75, BrPhTT'den P3'e 1.40 ve PhTTTh₃'den P4'e 0.31 eV'luk düşüşler olduğu tespit edilmiştir.

Elektrokimyasal çalışmalarda, anodik ve katodik bölgelerde ölçümler azot ortamında alınmıştır. Glassy karbon üzerine tutturulan polimerler için indirgenme-yükseltgenme potansiyelleri belirlenmeye çalışıldığında uygun elektrolit Bu₄NPF₆ olarak belirlenmiş, dönüşümlü voltmetrede, destek elektrolit olarak THF'de 0.1 M Bu₄NPF₆ çözeltisi kullanılmıştır. Yapılan ölçümlerde, glassy karbon çalışma, Pt karşıt ve Ag/AgCl referans elektrotlar olarak kullanılmıştır. Polimerlerden P3 ve P4 için sadece yükseltgenme potansiyeli yakalanabilmiştir. P1 ve P2 için indirgenme-yükseltgenme potansiyeli, anodik ve katodik ayrı ayrı çalışılıp belirlenebilmiştir.

Polimerlere ait oksidasyon potansiyeli P1, P2, P3 ve P4 için sırasıyla 1.93, 1.40, 1.74, 1.36 V olarak kaydedilmiştir.

Polimerlere ait floresans ölçümleri, hem THF çözelti ortamında hem de ITO üzerine kaplı katı olarak alınmıştır. Polimerlerin emisyon yaptığı aralık hem çözelti hem de katı ortam için belirlenmiştir. Emisyon aralıklarına bakıldığında P1, P2 ve P3 için oldukça geniş aralıklara sahip olduğu göze çarpar. Bu durum, katı hal emisyonunda da yine kendini göstermiş geniş emisyon aralıkları kaydedilebilmiştir. Bununla birlikte, P2'deki emisyon aralığındaki daralma ve kırmızıya kayma çarpıcıdır. Kumarin1 ve kinin sülfat standartları eşliğinde yapılan kuantum verim hesaplarında 0.05-0.19 aralığında değişimler görülür.

Donör-akseptör polimerlerin Light Scattering'de alınan molekül ağırlıkları 110-550 bin arasında hesaplanmıştır. Polimerlere ait termal gravimetrik analiz (TGA) sonucunda polimerlerin termal kararlılığının iyi olduğu, yaklaşık 200°C'ye kadar kaydadeğer bir kütle değişiminin olmadığı dört polimerde de görülmüştür. Özellikle P2 ve P4'ün termal olarak nispeten daha dayanıklı olduğu söylenebilir.

Hazırlanan OLED'ler için tabaka şeması, ITO/PEDOT:PSS (50 nm)/P1-4 (70 nm)/TPBI (30 nm)/LiF (6 nm)/Al (120 nm) şeklindedir. Tabakaların kaplanması spin kaplama ve vakum altında buharlaştırma yöntemlerinden faydalanılmıştır. Dört OLED için elektrolüminesans-potansiyel, lüminesans verimi-akım yoğunluğu, dış kuantum verimi-akım yoğunluğu, akım yoğunluğu-potansiyel, renk koordinatları-potansiyel değişimleri kaydedilmiştir. Alınan sonuçlara göre, P1, P2 ve P3 ile hazırlanan OLED'ler beyaz ışığa vermiştir. Aygıtlardan alınan lüminesans verimleri OLED1, OLED2 ve OLED3 için sırasıyla 0.036, 0.036 ve 0.01 şeklinde olup oldukça düşüktür.

Sonuç olarak, sentez başarısı, OLED uygulanabilirliği ve beyaz ışık eldesi bu tez çalışmasının yüz güldüren sonuçları olarak görülebilir. Işıma verimlerinin iyileştirilmesi, yeni moleküler tasarım ve sentezlerle umut vadedicidir.

SYNTHESES OF BORON CONTAINING DONOR-ACCEPTOR (D-A) ORGANIC MATERIALS AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES

SUMMARY

Until middle of 20th century, organic compounds were assumed to be non-conducting, and described in the same way. By the detection of their weak conductivity, many systematic studies have been bloomed. Especially, the studies on conjugated hydrocarbons and the structures containing heteroatoms have paved the way to take the name of "organic semi conducting". Serious and positive alterations has been observed by doping aromatic hydrocarbons with halogens. When it came to 1990s, organic material chemistry has identified as OLED; "Organic Light-Emitting Device" materials with the discovery and development of the conjugated polymers. The acceleration in the progress of OLED has increased much with the improvement of plastic electronic, photodiodes, solar cells, and field effect transistors.

It is a known reality that inorganic conductors involving metal is superior in terms of energy conversion. However, OLED has been being the center of interest in comparison to LED with a series advantages; such as OLED efficiency up to 20 %, easy applicability, eco-friendly. Besides, it is possible to see that many intense and hopeful works in OLED fields.

In OLED the properties of both conductor and emissive layer are very crucial in terms of efficiency and activity. For this reason, more efficient organic conducting-layer materials have been designed and investigated. Recently, increasing energy demand, using energy effective and economics necessitate OLED materials.

Fused and cyclic compounds rich in electron such as dithienothiophene (DTT), thienothiophene (TT) has found many applications in the fields of electronic, electroluminescence, photon absorbent, fluorescents, photochromism, optic chromophores, thin film transistors, radar absorbent, and conducting polymers.

In the chemistry literature, it is well-known that TTs have many synthetic routes as DTTs have. But easy and effective synthesis of TTs is another important issue in this field. 1,8-diketone and mono-ketone ring closure reaction with P_4S_{10} , recently discovered by our research group, was utilized. This effective synthetic method is applicable for both DTTs and TTs. It was an effective route to synthesize our electron rich and thiophene-based donors, and the reaction conditions are tried to improve as well.

In the thesis study, syntheses of 3,5-dimethoxyphenyl dithieno[3,2-b: 2',3'-d]thiophene as DTT derivative (donor), N-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane-2-yl)phenyl)-N-phenyl benzenamine as triphenyl amine (TPA) derivative (donor) and their reactions with dimesityl boron fluoride (DMBF) (acceptor) and building several donor-acceptor (D-A) nearly took a biennial period. However, synthesis period failed due to the extreme sensitivity of DMBF to moisture and air,

tendency to obtainment of undesirable symmetric DTT product in coupling reactions, possible steric hindrance of electron donor DTT derivative. Upon those reasons, it was decided to synthesize sterically more comfortable new electron donor TT derivatives, so that TT derivatives would give reaction with dimethoxy mesityl borane and we would obtain new D-A polymers. Implementing mono-ketone ring closure reaction with P_4S_{10} , 3-phenylthieno[3,2-*b*]thiophene (13) and 3-(4-bromophenyl)thieno[3,2-*b*] thiophene (14) were successfully synthesized. By Suzuki coupling from two TT derivatives as linear and cross thiophene coupled and totally four TT derivatives were prepared. Prepared donors firstly lithiated and then replacement reaction performed for overnight in order to D-A polymers including mesityl borane (acceptor). As a result, in the duration of the synthesis P1 (P(PhTT-MsB) (21), P2 P(PhTh₂TT-MsB) (22), P3 P(PhTT-MsB₂) (23) ve P4 P(PhTh₂TT-MsB₂) (24) as four D-A polymers were synthesized. The characterization of the synthesized TT derivatives and boron containing D-A polymers was confirmed by IR, ¹H, ¹³C and ¹¹B NMR and mass spectrometer. UV-visible, fluorescence spectroscopy analyses were carried out for both TT donors and their D-A polymers. For P1-4 quantum yields were calculated in company with convenient standards. Cyclic voltammograms of the polymers were taken, and reduction-oxidation potentials were determined. By means of reduction-oxidation potentials and UV spectrum, E_g and E_{opt} values were calculated, respectively and compared with each other. Properties of OLED materials prepared by D-A polymers were investigated and color coordinates were recorded. Furthermore, molecular weights of the polymers and their thermal gravimetric analyses were completed.

When looking to the yields of ring closure reaction and Suzuki coupling reaction they are over 80 %. As for the polymers they are in the 40-60 % interval.

In the UV spectra of donor TT derivatives it was determined that they had an absorption between 230-480 nm interval. It found to be around 225-580 nm interval for P1, P2, P3 and P4 in solution. Besides, four polymers had an interval about 300-600 nm when they were coated on ITO substrates.

From TT to donor-acceptor polymers narrowing of optical band gap values were calculated for all polymers. Narrowing values were 0.10, 0.75, 1.40, 0.31 eV respectively when the donor TTs turned to P1, P2, P3 and P4.

In the electrochemical studies, measurements in the areas of anodic and cathodic were taken under nitrogen atmosphere. In the cyclic voltammetry measurements 0.1 M Bu₄NPF₆ in THF as a supporting electrolyte was used. Glassy carbon as working, Pt as counter and Ag/AgCl as reference electrodes were utilized. While taking measurements for polymers attached on glassy carbon, suitable electrolyte was determined as Bu₄NPF₆. Both oxidation and reduction potentials for P1 and P2 measured but for P3 and P4 were restricted with oxidation potential. Potentials were determined separately by working in both anodic and cathodic. The oxidation potentials for P1, P2, P3 and P4 were 1.93, 1.40, 1.74, 1.36 V, respectively.

Fluorescence measurement belonging to the four polymers were taken in both THF media and on ITO. Emission area of the polymers were determined for both solution and solid phase too. When we look into emission intervals, it is seen that they are highly broad for P1, P2, and P3. This issue repeated in solid phase emissions. However, in P2 the narrowing of emission interval and red shift were striking.

Quantum yield calculations in company with coumarin1 and quinine sulphate the changes in 0.05-0.19 interval was found. Molecular weights of the donor-acceptor polymers taking from Light Scattering were calculated in the interval of 110-500 kda. The results of thermal gravimetric analysis (TGA) belonging to the polymers showed that they are thermally resistant till to 200°C, it was proved that there was not significant change in four polymers in mass. Especially, it can be said that P2 and P4 are thermally more resistant.

Layer schemes for prepared OLEDs is ITO/PEDOT:PSS (50 nm)/P1-4 (70 nm)/TPBI (30 nm)/LiF (6 nm)/Al (120 nm) layer by layer. The layers were utilized with spin coating method and thermal evaporation under vacuum were utilized. For four OLED electroluminescence-potential, luminescence efficiency-current density, external quantum efficiency- current density, current density-potential, color coordinates-potential changes were recorded. According to the result obtained, OLEDs prepared from P1, P2, and P3 gave white light emission. However, efficiencies OLED1, OLED2 ve OLED3 were 0.036, 0.036 ve 0.01, respectively.

In conclusion the results such as successful syntheses, applicability of OLED and white light emission were good and promising ones in spite of low luminescence efficiencies. New molecular designs can improve and promise for better emission efficiencies.

1. GİRİŞ

Dünyada, temiz, sağlıklı, kolay erişilebilir su giderek yoğun çabalar ve ekonomiler gerektirmektedir. Bu durum, enerji edinimi açısından da benzerlikler göstermektedir.

Temiz, güvenli, ekonomik enerji gereksiniminin sağlanmasının bir ayağını tüketimdeki bilinçlenme ve israftan uzaklaşma olduğunu söylemek şüphesiz yanlış olmayacaktır. Buna yönelik çalışmalar, araştırmalar, konuşmalar ve nasihatler de şüphesiz devam edecektir. Meselenin diğer bir ayağının ise mevcut enerji kaynaklarının uygun şekilde dönüştürülmesi, depo edilmesi veya yeni yollar aranması oluşturmaktadır. Enerji gereksiniminin uygun şekilde edinimi, aktarılması ve depo edilmesi için organik-inorganik-polimer kimyası alanlarında disiplinler arası pek çok çalışma bu mesele üzerine ilgiyi harcayan zamanı ve yoğun çabayı gözler önüne sermektedir. Bu alanlarda, inorganik karakterde olan iletken malzemeler, pek çok artı nedenden dolayı yerini ciddi ölçüde organik karakterde olanlara bırakmaya başlamıştır. Bu durum, organik karakterle kısıtlı kalmayıp elektronik özelliklerinin öngörüsü ve iyileştirilmesi açısından önemli moleküler tasarım ve sentez penceresini de beraberinde aralamıştır. Tasarlanan organik iletken materyaller, aydınlatma ve ileri teknoloji görüntü sistemleri başta olmak üzere, OLED (Organik Işık Yayan Diyot), güneş pilleri (solar cells), alan etkili transistörler (OFETs) gibi pek çok elektronik ve optoelektronik sahada rol alabilecektir.

1.1 Tezin Amacı

Tezin amacı, önceki çalışmalarda, araştırma grubumuzca geliştirilen P_4S_{10} varlığında ketonlardan halka kapama reaksiyonunun tiyenotiyofen (TT) türevlerinin sentezlenmesinde uygulanması, ele geçen elektronca zengin (donör) ünitelerin elektron çekici (akseptör) bor içeren üniteler ile organik iletken materyallerin hazırlanması, hazırlanan bu organik iletken materyallerin OLED uygulamaları ve elektronik-optik özelliklerinin incelenmesi şeklinde özetlenebilir.

2. TEORİK KISIM

2.1 Bor Elementi

Bor elementi, elementlerin periyodik cetvelinde 13.grubun (3A) ilk elementi olup atom numarası 5 ve atom kütlesi 10.811'dir. İzotoplarının atom kütleleri 10 ve 11'dir, 8, 12 ve 13 atom kütleli olanları kısa ömürlüdür. Bor kristali, elmadan sonra elementlerin en sertidir. Yükseltgenme basamağı 3+ ve elektron dağılımı $1s^2 2s^2 2p^1$ olan bor elementinin elektronegatifliği, 2.04, yoğunluğu 2.47 g/cm^3 , erime noktası 2300°C kaynama noktası 2550°C ve 1.iyonlaşma enerjisi 800.6 kJ/mol 'dür. Doğada serbest halde bulunmayan bor, oksijenli bileşikleri halinde bulunur. Yüzden fazla minerali bilinir. Elementel bor, yüksek sıcaklıklarda oksijen ve azot ile kuvvetli reaksiyonlar vermesinden dolayı, oksijen ve gaz giderici olarak kullanılır. Metal endüstrisinde geniş kullanım alanları bulur. Ayrıca, bor bileşikleri yapıştırıcılar, çimento, dezenfektanlar, gübreler, yangın söndürücüler, cam, metalurji, tekstil gibi alanlarında uygulama bulur. Bazı bor mineralleri (Çizelge 2.1)'de verilmiştir [1]. Bor cevherleri, İtalya, Rusya, Tibet, Amerika ve Türkiye gibi birkaç bölgede yoğunlaşmıştır. Bor, ilk kez 1808 yılında Joseph Louis Gay Lussac ve Jacques Thenard tarafından B_2O_3 'ün potasyum ile indirgenmesi sonucu elementel olarak elde edilmiştir. Daha sonraki yıllarda, Humphry Davy, borik asidin elektrolizi ile elde edebilmiştir. Davy, yeni elemental karbon elementi arasında benzerlikleri gördü ve "boron" adını vermeyi uygun gördü.

Bor tarihçesine bakıldığında, bor tuzlarının 4000 yıl önce ilk kez Tibet'te kullanıldığı, Babiller tarafından altın işletmeciliğinde, Mısırlıların mumyalama, tıp ve metalurjide kullandıkları, eski Yunan ve Romalılar tarafından zemine serpilerek temizlik amacıyla kullandıkları belirtilmektedir. Arapların ilk kez bor tuzlarından ilaç yapımları 870'lere denk düşmektedir. Boraksın arapçası Al-Buraq 2000 yıl öncesine giden antik pers ve arap yazmalarında rastlanır [2,3].

Çizelge 2.1 : Bazı bor mineralleri.

Bor Minerali	Formülü	% B ₂ O ₃
Tinkal	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .10H ₂ O	36.6
Tinkalkonit	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .5H ₂ O	47.8
Kernit	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .4H ₂ O	51.0
Ulesit	Na ₂ O.2CaO.5B ₂ O ₃ .16H ₂ O	43.0
Kolemanit	2CaO.3B ₂ O ₃ .5H ₂ O	50.9
Meyerhoffernit	2CaO.3B ₂ O ₃ .7H ₂ O	46.7
İnyoit	2CaO.3B ₂ O ₃ .13H ₂ O	37.6
Pandermit	4CaO.5B ₂ O ₃ .7H ₂ O	50.0
Kurnakovit	2MgO.3B ₂ O ₃ .15H ₂ O	37.3
Borasit	6MgO.MgCl ₂ .8B ₂ O ₃	62.6
Datolit	CsBSiO ₄ (OH)	21.8
Sassolit	B(OH) ₃	56.3

2.1.1 Uygulama alanlarında bor

Bor kimyası çok yönlüdür. Bor bileşiklerinin farmakolojik kullanımı birkaç on yıldır bilinmektedir. Yakın zamanda amino asitlerin bazı bor içeren benzerleri ve türevlerinin hipolipidemik, iltihap sökücü, kanser önleyici, osteoporoz önleyici özellikleri bildirilmiştir [4].

Borun tıp ve biyoorganik kimyadaki gelişiminin esas nedeni bor elementinin nötron soğurucu kanser terapisinde (BNCT) ilgi görmesidir [5,6]. Polihedral bor bileşiklerinin keşfi ile BNCT uygulaması için yeni bor taşıyıcı arayışları karşılık bulmuştur [7]. Elektron fakiri bor kümeleri çalışması bu alanda disiplinlerarası çalışmalara da kapı aralamıştır. BNCT için sentezlenen pek çok bileşik arasında karboran içeren amino asitler, lipidler, karbonhidrat ve porfirinler sayılabilir [8,9]. BNCT için yakın zamanda hazırlanan bileşikler arasında bir ya da daha fazla karbonil kökü içeren biyopolimerler bulunmaktadır. Tabi BNCT'nin elverişli bir klinik teknoloji olmasına daha uzun zaman olduğu anlaşılmaktadır. Buna rağmen, bor içeren bileşiklerin zehirliliği ve farmokinetiğine dair temel bilgi BNCT için bor taşıyıcılar üzerine yapılmış olan yoğun çalışmalardan elde edilmiştir. Muhtemeldir ki bor bileşiklerinin biyolojik alan uygulamalarının gelişmesinde de yardımcı olacaktır. Bor kafes moleküllerin anti-HIV, anti-kanser ya da nükleik asit bileşenlerine bağlı şekildeki idrar reseptörü olarak aktivitesi de ortaya çıkarılmıştır [4].

Şimdiye kadar kötü huylu tümörlerin tedavisinde aşırı derecede yan etkiler çoğunlukla eşlik etmiştir. Tümör hücrelerinin seçici yıkımı için imkan dahilinde işe yarar yaklaşım boron nötron soğurma terapisi (BNCT). Tümör hücrelerine ^{10}B içeren bileşiklerin tercihli katılımını kapsayan radyoterapinin etkin bir biçimidir ve termal nötronların ışınlanması ile sürdürülür [10-12]. Bir nötron adsorpsiyonu üzerine şekillenen yüksek enerjili fisyon ürünleri seçimli tümör hücrelerini etrafındaki sağlıklı dokuya etki etmeden tümör hücrelerinin yıkımını sağlar. Bir BNCT etkeni için tümör hücrelerinde yüksek ve seçici birikim önemli bir gereksinimdir. Başarılı ve etkin tedavi için gram tümör başına 20-35 μg ^{10}B derişimi sağlanabilmelidir. Bu zamana dek, temel sorun, gerekli yüksek seçilim sergileyen bor bileşiklerinin uygunluğu, suda çözünürlük ve yüksek derişimde düşük zehirliliktir [13].

Fosfor elementi, fosfat olarak biyolojik proseslerde önemli bir rol oynar. Bu, pek çok biyolojik aşamada genetik bilgi aktarımı gibi proteinlerin fosforilasyonunu da kapsar. Ayrıca, fosfat, kemik iskeletinin bütünlüğünü ve dayanıklılığını sürdürmede de önemli rol alır. Yetişkinlerde kemik oluşumu ve yıkımına neden olan osteoblast ve osteoklast hücreleri arasında bir denge vardır [14,15]. Yeni kemik oluşumunda önemli bir adım kalsiyum fosfat ve kalsiyum karbonatın mineralleşmesidir, bu adım osteoblast hücreleri tarafından başlatılır. Bu iki oluşum ve yıkım süreci sıkı sıkıya düzenlenmiştir. Öyle ki, oluşan kemik miktarı yıkılan kemik miktarına eşittir. Bununla beraber, yıkıcı ve oluşturucu hücreler arası dengesizlikler, bir takım hastalıklara neden olur, osteoporoz, kemik iltihabı, eklem iltihabı gibi. Bifosfonatların kemik hücrelerine yüksek ilgisi nedeniyle teşhis ve kemik kanseri tedavisinde kullanılır [16-18]. Bu bulgulara dayanarak da fosfonatların BNCT'ye ilginç bor taşıyıcıları olabileceği anlaşılmıştır.

^{10}B izotopu nötron adsorpsiyonu sonrası yüksek enerjili α -taneciği ve ^7Li iyonu üreterek hızlı bir fisyon reaksiyonuna uğrayan uyarılmış bir ^{11}B çekirdeği meydana getirir. Ayrıca, düşük enerjili bir γ -ışını da verir. Bu dönüşüm, (Şekil 2.1)'de verilmiştir. Bu tanecikler bir hücre çekirdeği ile karşılaşabilir böylece bir tümörü yok edebilir [19].



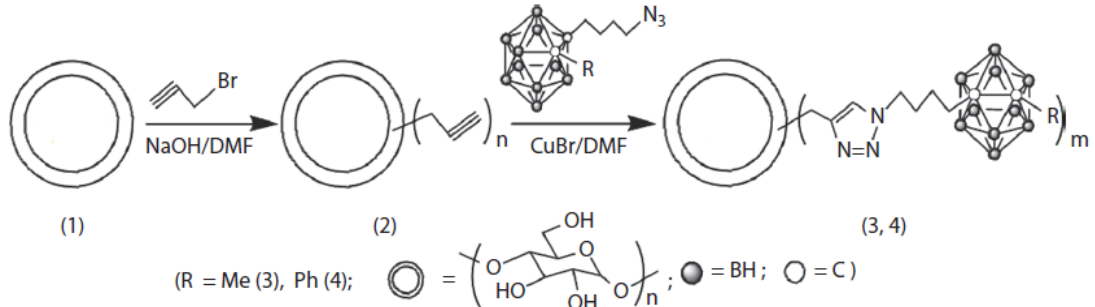
Şekil 2.1 : ^{10}B izotopunun nötron soğurması.

BNCT pek çok kanser terapisinde başarıyla uygulanmıştır. Örneğin, Finlandiya’da baş ve boyunda tekrar eden tümörü bulunan hastalar BNCT ile tedavi edilmiştir ve mükemmel sonuçlar alınmıştır [20].

BNCT nanomalzemeler çok sayıda bor atomu içerebilir. Böylelikle tümör hücrelerine gerekli bor miktarı dozu düşürülür. Bu nedenle, bor taşıyan malzemelerin sentezi ve değerlendirilmesi açısından BNCT tedavi edici ilaç salınım vasıtaları çok büyük ilgi görmüştür . BNCT araçlarının bor taşıyıcılar olarak roller daha fazla arttırılabilir. Bu durum, nanotaşıyıcıların bağışıklık sistemi tarafından temizlenmesi, saptanmasından kaçınmada başarılı olmasına bağlıdır. Nanotaşıyıcıların avantajları yanında, boyutları sorunlar doğurabilmektedir. Bu mesele, BNCT etkenleri için önemli bir araştırma alanı oluşturur [21].

Dentriimer polimer yapıli BNCT vasıtaları pek çok avantajlı özellikleri ile bildirilmiştir [22]. Poliamidoamin (PAMAM) suda çözünür dendrimeri fareler üzerinde test edilmiş ve umut vaadeder sonuçlar alınmıştır. Ayrıca, PAMAM dendrimerler, biyouyumlu suda çözünür ve fonksiyonlaştırılabilme olanaklarından dolayı sıklıkla tercih edilir [23].

İlaç keşfi ve kemoterapideki en büyük engellerden biri bileşiklerin çoğunlukla görece karakteristik olmayışıdır. Tedavi edici ilaçlar damar içi kaynaşma yapmadığında, ilaç genellikle hem tümörlü hem de sağlıklı hücrelerde dağılır ve saldırıda bulunur. Bu da olumsuz yan tesirlere neden olur. Magnetik hedefli terapide, ilaç biyouyumlu magnetik nanoparçacık taşıyıcıya tutturulur. Bu tanecikler kan sıvısına girdiği zaman yüksek magnetik alan vücutta belli bir hedef bölgede kompleksi yoğunlaştırmak üzere uygulanır. Ayrıca bunlar, magnetik rezonans görüntüleme karşıtı olarak da kullanılır. İlaç ya da taşıyıcı düzgün bir şekilde yoğunlaşır yoğunlaşmaz ilaç salınır ve tümör hücreleri tarafından alınabilir. Bu durum ya enzimatik aktivite ya da fizyolojik koşullardaki değişikliklerle meydana gelir [24]. Magnetik taşıyıcıların birikmesinden kaynaklı hedef bölgedeki kan damarlarındaki şişme olasılığı gibi sınırlamaların üstesinden gelmek olasıdır. Örneğin, klinik öncesi ve deneysel sonuçlar bunu göstermiştir [25]. O nedenle, bu magnetik esaslı tekniğin uygulaması BNCT tedavi kullanımı için olumlu bakılır ve üzerinde düşünülür. Bu uygulamada kullanılabilecek magnetik nanotanecik içeren bir örneğin hazırlanması (Şekil 2.2)’de verilmiştir [26].

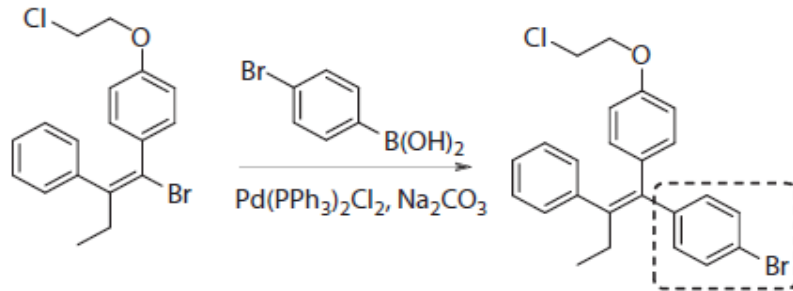


Şekil 2.2 : Magnetik nanokompozitlerin sentezi.

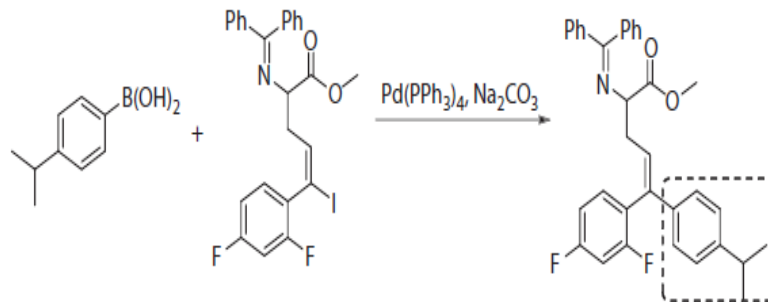
2.1.2 Organik kenetlenme reaksiyonlarında bor

Karbon-karbon bağ oluşumu sentetik organik kimya ve geçiş metali katalizörlüğündeki aril ve vinil halojenürler ile kenetlenme reaksiyonları oldukça önemli olup, C-C bağlarının inşası için oldukça etkindir [27]. Mevcut kenetlenme reaksiyonları arasında bor-temelli Suzuki Miyaura kenetlenme reaksiyonu en popüler olmayı başarmıştır. Bu reaksiyon, diğer kenetlenmelere kıyasla belirgin avantajlar sunar. Hava ve su varlığında kararlılık, göreceli olarak daha az zehirleyici, başlangıç materyalleri ve yan ürünleri (borat ve borik asit) ile çevresel açıdan zararsız [19].

Vinil halojenür ve aril boranlar ile gerçekleştirilen çapraz kenetlemeler karmaşık doğal ürün sentezlerinde geniş uygulama alanı bulmuştur. Tamoksifen türevleri ve doğal olmayan amino asitlerin sentezi (Şekil 2.3 ve Şekil 2.4) verilmiştir [28,29].

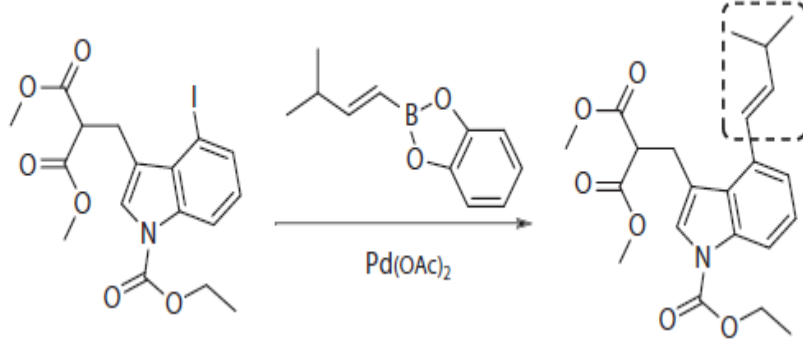


Şekil 2.3 : Tamoksifen türevlerinin sentezi.

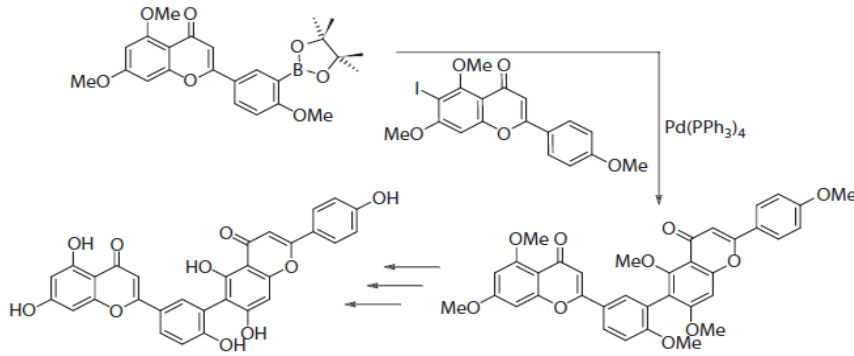


Şekil 2.4 : Doğal olmayan amino asitlerin sentezi.

Ayrıca, aril halojenür ve vinil boran arası kenetlemelerle de bu türden sentezler başarılabılmıştır (Şekil 2.5) ve aril halojenür-aril boranlar arasındaki kenetlenmeler de organik sentezlerde geniş yer bulmuştur (Şekil 2.6) [30,31].



Şekil 2.5 : İndol türevlerinin sentezi.



Şekil 2.6 : Robustaflavon sentezi.

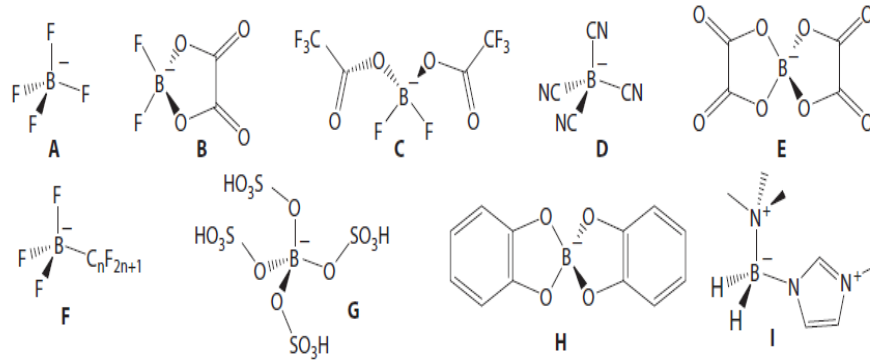
2.1.3 İyonik sıvılarda bor

İyonik sıvılar yeni bir solvent sınıfıdır. Erime noktaları 100°C'nin altında olan sıvılardır ve sadece iyonlardan oluşurlar. En az bir iyonu zayıf bir şekilde koordine eder. Oda sıcaklığında sıvı olanları “oda sıcaklığı iyonik sıvılar” (RTIL) olarak bilinir. Paul Walden tarafından keşfedilen bu yeni sınıf sıvılar bugün “Green Chemistry” olarak anılan bağlamda zararlı maddelerin kullanımı ve üretilmesinin önlenmesinde büyük önem taşır [19]. Çoğu iyonik sıvı, yüksek termal kararlılık ve kimyasal kararlılık, alev almama özelliği ve elektrik iletkenliğine sahiptir [32].

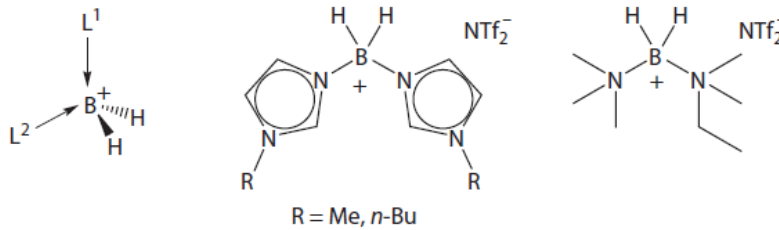
İyonik sıvılar 400°C'ye kadar çalışma sıcaklığının çıkabilmesi açısından da yaygın solventlere göre avantajlar sağlayabilmektedir [33]. Organik, inorganik ve polimerleri çözerek reaksiyona elverişli hale getirebilirler. Ürün verimi artımı,

ürünü geri kazanmada kolaylık, reaksiyon hızının artımı, seçicilikler ve defalarca kullanılma gibi üstünlüklerle üretim maliyetlerini de düşürürler.

Tetrahedral bor bileşiklerinin çoğu bor üzerinde bir negative yük taşır ve boratlar olarak bilinir. Tetrahedral bir borlu iyonik sıvıların çoğu tuz anyonunda bor içerir. Bol florlu yapıların viskoziteyi düşürmesinin yanı sıra Van der Waals etkileşimlerini de fazlasıyla düşürürler [34]. İyonik bileşiklerde, bazı tetrahedral bor içeren örnekler (Şekil 2.7) verilmiştir. Farklı bir tetrakoordine bor türü olarak borun +1 pozitif yük taşıdığı katyonlar boronyum adıyla bilinir. Boronyum katyonu temelli oda sıcaklığı iyonik sıvıları şarj edilebilir lityum bataryalar için yeni elektrolitler olarak tanımlanmıştır. 238-335°C arası kararlılığı, yeterli iletkenlik ve elektrokimyasal pencere özelliği sergilemesi, onların çeşitli elektrokimyasal uygulamada elektrolit olarak ilgi görmesini sağlamıştır. Bazı bromonyum örnekleri (Şekil 2.8) verilmiştir [35].



Şekil 2.7 : İyonik sıvılarda tetrahedral bor örnekleri.



Şekil 2.8 : Bromonyum ve boronyum katyonu içeren RTIL örnekleri.

2.1.4 Yapı tayininde bor

^{11}B NMR spektroskopisi, bor içerekl yapıların belirlenmesi için en ekonomik, hızlı ve güvenilir metod olarak görülür. ^{11}B kimyasal kayma değerinin bilgi verici niteliği yapının analiz edilmesinin yanı sıra bazı kısımlardaki bağ elektronlarının dağılımının

anlaşılması açısından, bir molekül ya da belli bir atomun hem fiziksel hem de kimyasal davranışını anlamak için bu önemlidir [36,37].

^{11}B NMR'ın spektroskopik başarısı birkaç faktörden kaynaklanır [38].

- a) ^{11}B çekirdeğinin kuvvetli sinyali.
- b) Görece yüksek frekansta rezonans.
- c) ^{11}B çekirdeğinin farklı bağ biçimlerine, substituent, heteroatom gibi durumlara görece daha duyarlı olması.
- d) Bor içeren yapılarda çoğu zaman yeterli bir spektrum açıklığı.
- e) Optimum B-H coupling.
- f) Kısa relaksasyon zamanları.

2.1.5 Sensör uygulamalarda bor

Trivalent organobor bileşiklerinin flor anyonuna olan seçiciliği ve hassasiyeti özellikle π -konjugasyonunda meydana getirebileceği kesinti açısından fotofiziksel özelliklerde değişimlere neden olmaktadır [39-41]. Üçlü koordine borun Lewis aside olarak davranması geniş bir şekilde ele alınmıştır. Buradan anyonlar için, nötral nükleofiller için ve biyolojik olarak ilgili türlerin algılanmasında sensör materyal olarak kullanılması da ele alınmıştır. Yeterince π -konjuge sistemler içinde yer alan borlu yapılar biyomedikal görüntüleme ve OLED materyallerde kullanılmıştır [42].

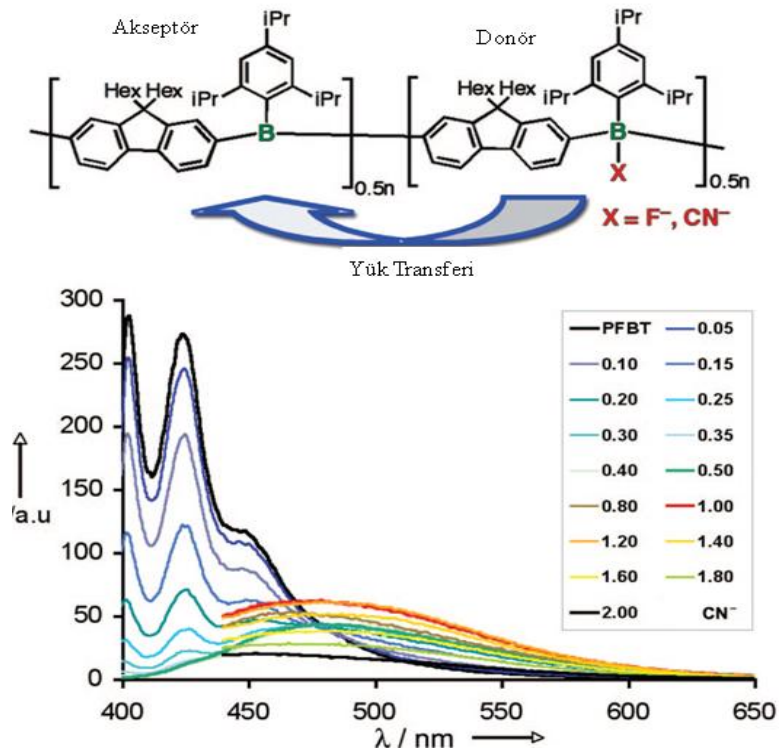
Dendrik yapılarda gerçekleştirilen florlu titrasyonların bir örneğinde, absorpsiyon bantlarındaki değişimlerden ayrı izobestik noktalar tespit edilebilmiştir [43].

Florür iyonunun yanı sıra siyanür anyonu (Şekil 2.9) ile yapılan fluoren bor türevi bir polimerde de bant şiddetinin değişmesi ile kırmızıya kayma absorpsiyon spektrumunda gözlenmiştir [40].

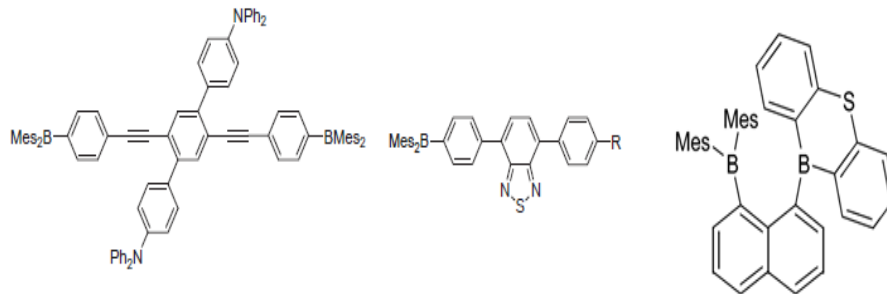
Hem siyanür hem de florür anyon sudaki seviyesi ve analizi kimi zaman çok hayati olabilmektedir. Siyanür iyonunun sitokrom-c oksidaz enziminin etkinliğini engellemesi, foton uyarımlı floresansta önemli değişimlere neden olur. Bu da biyolojik, tıbbi ve kimya süreç ve uygulamalarına kadar geniş bir yelpazeye ulaşmasını olanaklı hale getirir. Ayrıca, bu organobor bileşikleri bor atomu üzerindeki hacimli grupların kalabalıklığından dolayı diğer halojen iyonlarına göre florür iyonunu, bağlanma açısından seçicilik gösterir [48-51]. Bazı hacimli

organobor bileşikleri (Şekil 2.10) verilmiştir. Mevcut organobor bileşiklerinin floresans florür iyon sensörlüğü, ya floresans şiddetinde artma ya da azalma şeklinde kendini göstermektedir [52-53]. zehirleyici olması [44] ve florür iyonu seviyesinin özellikle dış sağlığı açısından durumu bunu önemli kılmaktadır. İşte bu nedenle analiz başarısı ve seçimliliği de daha önem kazanır. Bu yönde, triaril boron bileşiklerinin Lewis asid olarak görev aldıkları F^- ve CN^- ye olan yüksek seçimliliği açısından başarılı çalışmalar ve gözlemler mevcuttur [45-47].

Üçlü koordine bor bileşiklerinin florür iyonu ile kompleksleşmesi $p\pi-\pi^*$ konjugasyonunu kesintiye uğratır. Böylelikle, UV absorpsiyonunu, floresans ve iki



Şekil 2.9 : CN^- poli-fluorenilen boran titrasyonu ile floresans değişimi.



Şekil 2.10 : Sensör uygulamasında üçlü koordine organobor bileşikleri.

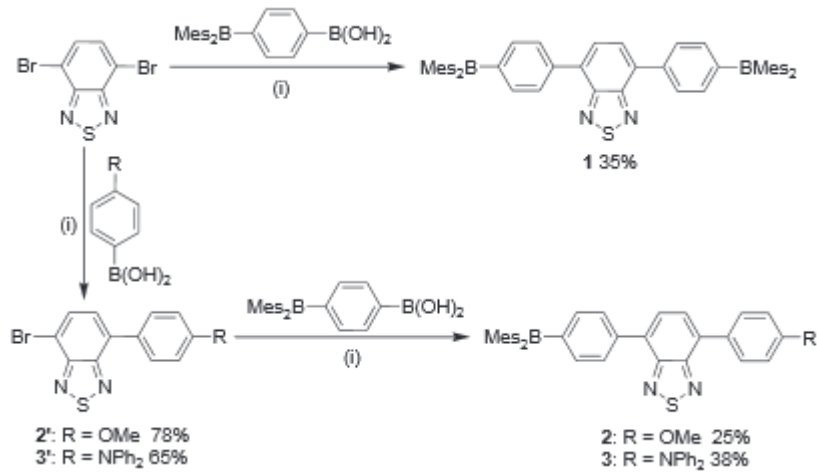
2.1.6 Organik ve materyal kimyada bor

İstenen optoelektronik özelliklerin yakalanmasında ana grup elementlerinin yerleştirildiği aromatik ve çoklu halkalı yapılar tercih edilmiştir, B, Si, P, S ve Se gibi [54]. Son zamanlarda ilgi gören borepin halkalarına eşlik eden π -elektronlu çok halka içeren bileşiklere [55] boron içeren tropilyum katyonu [56] heteroatom türevlerinde yeniden ortaya çıkmıştır. Borepinlerin kararlılıklarına bakıldığında ditiyenoborepinler için laboratuvar koşullarındaki kromatografik saflaştırma, sulu ekstraksiyon, silica jel, nem ve oksijene karşı mükemmel bir şekilde kararlılık gösterdiği rapor edilmiştir [57].

Üçlü koordine bor merkezli bileşikler doğal olarak oksijen, nem ve pek çok türden reaksiyon koşuluna da duyarlıdır. Bu yüzden, etkin sentezle hazırlama ve merak uyandırıcı moleküler özelliklere rağmen pek çok eşsiz ileri teknoloji π -kojuge organobor yapıları nihai hedefler olarak bildirilir [42].

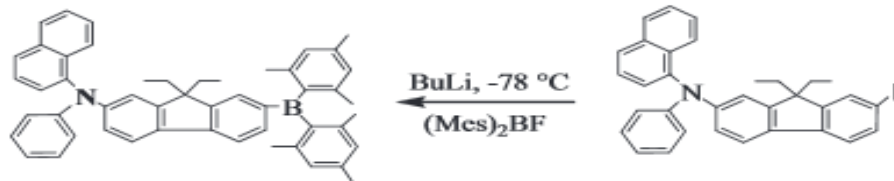
Hidroborasyon, haloborasyon ve fenil borasyon polimerleşme teknikleri, polimer ana zincirine üçlü koordine bor katılması çok yönlülüğü en fazla olan metotlardandır. Tetrakoordinasyonla ya da halkalı yapılarla polimerlere kararlılık sağlanabilmiştir [58-59].

Ana zincir türünden organobor polimerlerinin pek çoğu sensör uygulamalarının yanı sıra OLED, FET, fotovoltaiik gibi optoelektronik uygulamalar için de ilgi çekicidir. Shirota ve diğerleri 1998'de Mes₂B grupları içeren tiyofen türevlerinin etkin electron iletici ve OLED'de ışık yayan tabakada rol oynadığını gösterniş üçlü ve dörtlü koordine dir. Bu öncü çalışma sonrasında, pek çok üçlü ve dörtlü koordine organobor bileşikler OLED'lerde kullanılmıştır [63-64]. Boril gruplarının π -konjuge yapılara dahil edilmesi etkileyici elektronik ve fotofiziksel özelliklere neden olab ilmiştir. .Bu durum, şüphesiz bor merkezinin boş p orbital ile π -konjuge yapının π^* orbital arasındaki $p\pi-\pi^*$ konjugasyonundan ileri gelmekteydi [65-66]. Bor atomu üzerine 2,4,6-trimetilfenil (Mes) ve 2,4,6-triizopropilfenil (Tip) gibi hacimli grupların varlığı etkin bir biçimde moleküller arası etkileşimi önler [67]. 2,1,3-benzotiazol, dimesitilfenil druplarının farklı konumlardan bağlanması (Şekil 2.11) ile özellikle katı halde moleküller arası etkileşimin çok etkin bir şekilde önlendiğini gösterebilmiştir [68]. Bu durum, özellikle elektronik uygulamalarda yakalanmak istenen bir özelliktir.



Şekil 2.11 : 2,1,3-benzotiazol ve dimesitil fenil kenetlenmesi.

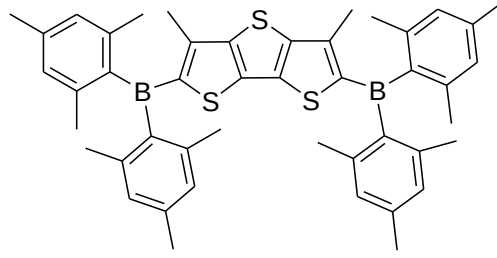
Mesitil ve tripil gruplarının dahil olduğu π -konjuge polimerlerin hazırlandığı ve bizim de araştırmalarımızda faydalandığımız bu çalışmada, polimerik yapılar Bor-NMR ve IR spektrumlarıyla da desteklenmiştir. Borlu yapıların hava, nem ve suya olan hassasiyeti de dikkate alınarak zaman içinde polimerlerin gösterdikleri kararlılıklar da ele alınmıştır [69]. Fluerenden yola çıkılarak yapılan bir sentezde, amin-flueren-dimesitilbor (donor-akseptör) yapıları başarıyla biraraya getirilebilmiştir (Şekil 2.12). Bu optoelektronik materyalin mavi ışık yayan “hole” ya da “elektron taşıyıcı” materyal olarak kullanılabileceği belirtilmiştir [70].



Şekil 2.12 : Amin-fluoren-mesitilbor içeren D-A sentezinin son adımı.

Akseptör olarak yine dimesitil bor seçilmiş ve donör olarak da tiyofen-fluoren ve aromatik aril aminin görev aldığı D-A konjuge yapılar hazırlanmış ve mavi-yeşil, yeşil yayınımlı yapabilen OLED materyallere dönüştürülmüştür [71].

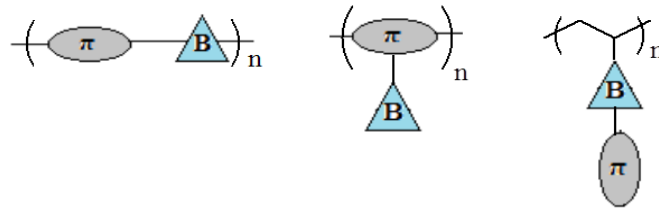
Kaynaşık tiyofen halkaları içeren ditiyofen (DTT) donör olmak üzere dimesitilboril akseptörünün eşlik etmesi ile hazırlanan D-A moleküllerle hazırlanan materyallerde beyaz ışık emisyonu gözlenmiştir (Şekil 2.13).



Şekil 2.13 : Beyaz ışık emisyonu gözlenen D-A molekül.

Hazırlanan OLED materyallerde 3800cd/m^2 'ye kadar lüminesans gözlenmiş ve 0.35'e varan kuantum verim hesaplanmıştır. Bu materyalin aydınlatma uygulamaları için umut vaadeder olduğu da vurgulanmıştır [72].

Önceki bir dizi çalışmada da belirtildiği gibi, bor elementine bağlı hacimli mesitil ve tripil gibi grupların varlığı molekül ya da polimerde havaya ve neme olan duyarlılığı oldukça tersine çevirmiştir. Ayrıca, halkalı ya da heterohalkalı yapılara bor elementinin dahil olması dikkate değer bir dengeleyicilik kazandırdığı gösterilmiştir. Alışılmadık ve ilgi çekici özelliklerin gerçekleşmesi belirgin bir biçimde moleküler yapıda bor varlığına dayanır. Trikoordine bor merkezleri halinde, boş p-orbitallerinin komşu organik π -sistemi ile ya da heteroatom ile örtüşmesi, π -konjugasyonunun genişlemesi ve güçlü bir π -akseptörüne neden olacaktır. Böylelikle, çok istenen elektronik ve fotofiziksel özellikler kuvvetli fotolüminesans, elektrolüminesans, NLO, n-tipi yarı iletkenlik gibi özellikler gözlenebilmiştir. Bu durum; hesapsal, elektrokimyasal ve fotofiziksel çalışmalarla da desteklenmiştir. Π -konjuge sistemler içinde yer alan borlu yapılar (Şekil 2.14) biyomedikal görüntüleme ve OLED materyallerde kullanılmış ve yer bulmaya devam etmektedir [42].



Şekil 2.14: Polimer zincirlerinde olası π ve bor konumları.

2.2 Tiyofen Temelli Kojuge Kaynaşık Yapılar

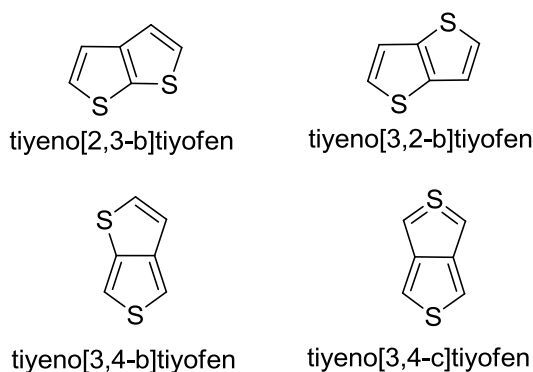
2.2.1 Tiyofen ve konjugasyon

Tiyofen, pirol ve furana kıyasla kimyasal kararlılığı açısından organik kimyacılar tarafından daha çok çalışılmış ve bilinmektedir. 1939'da Schomaker ve Pauling,

tiyofen molekülünün kararlılığında etkin olabilecek faktörün, sülfür oktedinin bir genişlemesi olabileceğini önerdi [73]. Daha sonra Longuet-Higgins, bu kavramı molekül orbital terimleri içinde geliştirdi [74]. Bu şekilde, sülfür heteroatomları, konjuge sistemlerde, yapısal olarak $-CH=CH-$ birimleri gibi davranabilirdi. Bu durum tiyofen ve diğer heteroatom içerikli heterohalkalı yapılarda da Hückel tipi hesaplamalarda ifade edilmiş ve kullanılmıştır [75].

2.2.2 Tiyenotiyofenler ve materyal kimyasındaki yeri

En küçük kaynaşık oligotiyofen, 2 tiyofen ünitesini içeren tiyenotiyofendir(TT). TT'ler için halkaların kaynaşıklığına göre 4 farklı yapısal izomer (Şekil 3.1) yazılabilir. Bu yapılardan nispeten en kararlısının ve üzerinde en çok çalışılanın tiyeno[3,2-b]tiyofen olduğu söylenebilir [76-77].



Şekil 2.15 : Tiyenotiyofen izomerleri.

Literatürde TT sentezi için bilinen yöntemlere [78-79] ek olarak bizim de TT sentezlerinde faydalandığımız halka kapama metodunun [80] başarılı birkaç uygulamasını da görmek mümkündür [81-82].

İzomerleri arasında bant aralığı ve iyonlaşma potansiyeli en düşük olan tiyeno[3,2-b]tiyofendir. Bu durum, kaynaşık halkaların yönlenmesi ve böylelikle TT'de daha iyi bir konjugasyona neden olunması ile açıklanır [83].

İlk zamanlar, TT'lerin uygulama alanlarına bakıldığında, antitumor, antidepresan etkenler, polimetin boyaları ve geçiş metal komplekslerinin hazırlanması ve böcek ilaçları ile sınırlı olduğu görülmektedir. Son yıllarda, farmakofor biyolojik olarak aktif yapıların hazırlanmasında kullanıldığı da görülmektedir. Optik ve elektriksel özelliklerinin keşfi ile birlikte modern teknoloji için yeni materyaller hazırlanmasını da olanaklı hale getirmiştir. Biyolojik aktivite gösteren örneklerden birinde, 5-süstitüe tiyeno[2,3-b] ve [3,2-b]tiyofen-2-sülfonamidler sentezlenmiş ve glokom ilacı

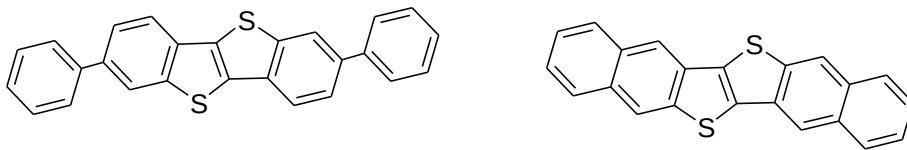
olarak önerilmiştir [84]. Farklı bir örnekte, bir seri tiyeno[2,3-b]tiyofen temelli HIV proteaz inhibitörleri hazırlanmış ve test edilmiştir. Düşük derişimde, bu inhibitörlerin HIV'e karşı etkin olduğu tespit edilmiştir[85-86].

Kükürt içeren heteroaromatik bileşikler içinde özellikle, kaynaşık olup geniş kojugasyona sahip olanlar organik iletken hazırlanmasında yapı taşı olarak kullanılabilirler, optoelektronikler için materyal olabilirler [87-89].

Yakın zamanda, TT'ler ve onların kaynaşık analoglarının fotokimyasal ve elektrokimyasal polimerleşmesi üzerine yapılan yayınların sayısı keskin bir biçimde artmıştır. TT'lerin dahil olduğu konjuge polimerlerin eşsiz özellikler sergilediği bu noktada öne çıkmaktadır [90-98].

Bir dizi silisyum içeren kopolimer, tiyofen ve tiyeno[3,2-b]tiyofen türevli disitirilsilan monomerlerinin Heck reaksiyonu ile sentezlendi. Hazırlanan bu materyallerin lüminesans özellikleri incelendi ve polimerlerin umut verici elektrolüminesans materyaller olduğu gösterildi [99-100].

Kaynaşık tiyenotiyofenlerin düzlemsel doğası, katı halde π - π diziliminin artması nedeniyle etkin yük taşınımının artmasına neden olur. Bu nedenle, TT içeren materyaller, organik alan etkili transistörler (OFET) için ideal adaylardır. Tek molekül genellikle polimere kıyasla daha iyi bir yük taşınımı gerçekleştirir. Bunun bir örneği olarak, dışta iki benzen halkasının kaynaşması ile elde edilmiş bileşik ile daha delokalize ve düzlemsel bir molekül ele geçmiştir (Şekil 3.2). Bu yapı, daha az konjugasyonda olan haline göre ($2.0 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) yük taşınımı daha yüksekti ($2.9 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) [101].



Şekil 2.16 : Farklı delokalizasyona sahip iki tiyenotiyofen türevi.

HOMO'nun düşürülmesi, transistör aygıtın çalışma koşulları altında hava ortamındaki kararlılığını arttırmanın bir yoludur. Tiyeno[3,2-b]tiyofen birimi, tiyofene kıyasla daha yüksek bir aromatik kararlılık enerjisine sahiptir. Bu da, aromatik geçişten kuinoid seviyeye polimerin bant aralığının daralmasına hizmet edecektir. Bu durumu destekleyecek bir uygulama fluoren birimleri yapıya dahil edilerek gösterilmiştir.

Sonuç olarak, poli(9,9-dioktilfluoren-alt-tiyeno[3,2-*b*]tiyofen)'den üretilen LED polifluoren homopolimeri ve fluoren-tiyofen temelli kopolimere kıyasla daha iyileşmiş bir elektrolüminesans performansı gösterdi [102].

2.3 Organik Işık Yayan Diyot (OLED) Materyaller

2.3.1 OLED tarihçe

OLED, ilk geliştirildiğinden beri, görüntüleme teknolojisindeki olası uygulamaları nedeniyle büyük ilgi uyandırmıştır. 1987'de Tang ve Vanslyke tesadüfen yeşil renk yayan ince film organik fotavoltaik keşfettiler. İlerki çalışmalar da organik materyal temelli OLED'i getirmiştir [103]. Organik yarı iletkenlerin çok düşük taşıma hızına ($10 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ den küçük) sahip oldukları bilinmesine rağmen, nano seviyede kalınlık ve pürüzsüz film kullanımı yagıtın düşük voltajda işletilmesini olanaklı hale getirir. Yüksek kalite ince film üretmek üzere, aygıt termal buharlaştırma kullanılarak geliştirilir (Yüksek vakumda, 10^{-5} Torr). Tang ve arkadaşlarının geliştirdiği OLED, küçük organik moleküllere dayanıyordu. Burroughes ve arkadaşları ilk polimer OLED'i 1990'da geliştirdi [104]. Burroughes'in kullandığı polimer poli(p-fenilenvinilen) (PPV) iken elektrot görevlerini ITO ve Al görmüştü. Ancak tek tabaka kullanımı ve Al elementinin zayıfça olan elektron vermesinden kaynaklı olmalı ki cihazın verimi çok düşüktü. Polimer temelli OLED verimini arttırmak üzere elektron taşıyıcı tabaka PPV ve katod arasına spin yöntemi ile kaplama yapıldı bu durum verimi bir hayli arttırdı [105]. Ayrıca, OLED anod ve katot tarafını geliştirmek için de çalışmalar yapılmıştır. Elektron taşıyıcı tabaka ve Al-katod arasına çok ince LiF tabakası kullanılarak aygıtın verimi arttırılabilmi ve işletim potansiyeli de düşürülmüştür [106].

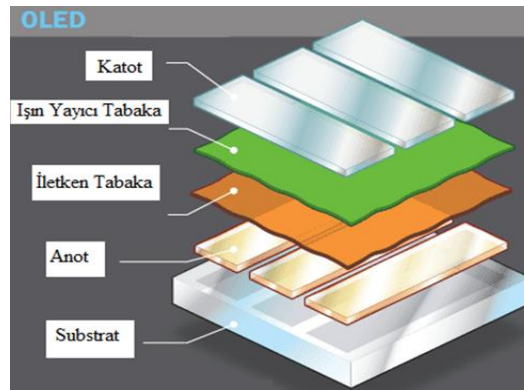
Sarı, yeşil, mavi renk ışımaya yapan OLED'lerin yanında önemli bir gelişim alanı şüphesiz beyaz OLED uygulamalarıdır (WOLED). WOLED, yüksek verimli ve yüzey ışınım doğasından dolayı, düz panel görüntüleme, geri aydınlatmaları ve katı hal aydınlatması için oldukça geniş bir potansiyele sahiptir [107]. WOLED uygulamaları için ilk yöntem çözelti sürecidir. Bu yöntemde, en basit haliyle çeşitli ışınım kabiliyeti olan kromoforlar ile polimerler karışımı ve küçük moleküller ITO üzerlerine spin kaplama ya da püskürtme yöntemiyle kaplanır. Bazı durumlarda, taşıyıcıların ve dengenin kurulması adına ilave olarak vakumda biriktirme yapılır [108]. Diğer bir yöntem ise çoklu ışın yayan tabakalar kullanarak ufak moleküllerle

aygıtın inşasıdır [109]. Düzgün bir beyaz ışık için iki ya da daha fazla ışın yayıcı tabaka uygulanır. Kırmızı, yeşil, mavi emisyonların uyarılmış tür difüzyonları, taşıyıcı kapanı ve taşıyıcıların yeniden birleşmesini kontrol ederek uygun şekilde istenen renk saflığı elde etmeye yaklaştırılabilir [110]. Renk kaymalarını önlemek için iki ya da üç dopant ile tek emisyon tabakalı aygıtlara katkılama yapıldığı bildirilmiştir. Kırmızı, yeşil, mavi emisyonları dengelemek için her bir dopant derişimi dikkatli bir biçimde kontrol edilir [111].

2.3.2 OLED

Organik ışık yayan diyot (OLED), düşük maliyetli yeni ışıma ve gelecek nesil esnek düz panel görsel teknolojisi için önemli bir platform olarak görülür. Bu organik iletkenlerin temel avantajı, plastik film, cam, metal şerit gibi düşük maliyetli substratların üstüne uygulanabilme kabiliyetidir.

OLED, çeşitli organik yarı iletken materyallerden faydalanarak elektrik gücünü ışığa dönüştüren bir aygıttır. Basit bir OLED yapısını (Şekil 4.1), substrat, anot, iletken tabaka, ışın yayıcı tabaka ve katot bileşenleri ile ifade etmek mümkündür. Tabakalar genellikle, indiyum kalay oksit (ITO) ile kaplı basit bir cam (ITO yaygınca kullanılan saydam iletken ve ışıktaki geçirgendir.) ile başlar. ITO anoda komşu bir boşluk taşıyıcı ya da boşluk verici bir tabaka birikmiş durumdadır. Bu tabaka bir organik molekül ya da polimer olabilir. Sonrasında ışık yayıcı olarak tasarlanmış kısım, organik moleküller ya da polimer kaplı olup hemen ardından bir katot elektron verici bir tabaka olarak birikmiştir. Katot görevini üstlenen metalin iyonlaşma enerjisinin düşük olması istenir. Yaygın katot seçimleri, Mg, Ca, Al arasından yapılır ve oksidasyonu önlemek üzere Ag ile karışım da kullanılabilir.



Şekil 2.17 : OLED tabaka gösterimi.

2.3.3 OLED nasıl çalışır

Bir OLED materyalde metal atomlarının organik tabakanın yakın yüzeyine yayıldığı bilinmektedir. Bu olayda metal atomu ile organik yapı arasında bir kovalent bağ oluşumuna ve böylece organik zincir boyunca konjugasyonda bir bozulmaya neden olur. Ya da diğer bir olası durum metalik merkezlerle konjuge zincirler arasında yük transferiyle de karşılaşılabilir. Metal ve organik tabaka arası bu türden etkileşimler etkin bir performans için, enerji uyumu, elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjisi gibi uyumları zorunlu kılar. Bu yönde, metal-organik arayüzündeki elektronik özellikleri incelemek üzere de fotoemisyon spektroskopisinden faydalanılır OLED materyale potansiyel gerilimi uygulandığında ITO anot üzerine kaplı organik tabakada “hole” adı verilen katyon ya da katyon radikalleri ve metal katod üzerine kaplı ETL organik tabaka tarafından da anyon ya da anyon radikalleri taşınır. Bu oluşan türlerin birleşmesi ile emisyon gerçekleşir [112]. Uyarılmış formların önde bulunanlarından sadece çeyreği (singlet) floresans ışınımsal biçimde yeniden birleşebilir. Buna rağmen, kalan dörtte üçlük kısım (triplet) spinlerin eşit olmama durumundan ışıınım olmayan kanalların içinde bozunur. Singlet uyarımların bir kısmı da ışıınım olmaksızın bozunacaktır. OLED gibi düzlemsel yapılarda neredeyse organik yarı üretilen ışığın %80’i katod-organik yüzey plazma hali tarafından absorplanır. Işığın sadece $0.5n^{-2}$ lik diliminin (n , ışın yayıcı tabakanın kırılma indisi olmak üzere) aygıt dışında birleştiği tahmin edilmektedir.

2.3.4 OLED için organik materyaller

Kullanılan materyaller çeşitli sınıflara ayrılır. Bunlar, boşluk nakledici “hole transporting”, boşluk engelleyici “hole transporting”, electron nakledici “electron transporting”, konukçu, misafir ya da katkılayıcı “dopant” materyaller olarak sıralanabilir.

Boşluk nakledici materyaller, elektron taşıyıcıdan ziyade bir boşluk transfer etme tercihine sahiptir. Çoğunlukla da yüksek olmayan-sığ bir HOMO seviyesi ve yüksek bir boşluk hızına sahiptirler. Böylelikle, hem boşluk verme hem de transfer etmeye hizmet ederler.

Boşluk engelleyici materyallerin ideal olanları yüksek-derin bir HUMO seviyesine sahiptirler. Böylelikle boşluk verme işini engellerler. Hız bakımından, bu tür materyallerden boşluk taşınırılığının düşük olması beklenir.

Elektron nakledici materyallerin görece derin bir LUMO seviyesine sahip olması gerekir. Derin LUMO seviyesi electron çıkışını kolaylaştırır.

Konukçu materyaller, elektron ve boşluğun yeniden birleşmesi için alan sağlar. Bu nedenle, konukçu materyallerin taşıyıcı naklinde çift kutuplu olması idealdir. Bant aralığının (E_g) görünür bölgede yayılım yapan konuk tarafından duyarlılığa da hizmet edecek büyüklükte olması gerekir.

Misafir ya da popant materyaller genellikle az miktarda konukçu materyalin içine dahil edilir. Işık yayımlayıcı olarak bir işlevi vardır. Bu materyalden beklenen kuantum veriminin yüksek olmasıdır. Taşınım hızı bu materyal için çok önemli değildir. Yayılım süreci, genellikle konukçudan konuk materyale Förster transferini içerir. Konukçu materyalin emisyon spektrumu ile konuk materyalin absorpsiyon spektrumunun örtüşmesi önemlidir [113].

3. DENEYSEL KISIM

3-bromotiyofen, 97 %, (Across), fosfordekasülfid (P_4S_{10}), 2-bromoasetofenon, 2-bromo-4'-metoksiasetofenon, 2-bromo-4'-nitroasetofenon, 2,4'-dibromoasetofenon, *t*-butillityum, diklorometan (Aldrich), toluen, sodyum bikarbonat ve sodyum sülfat (Merck) herhangi bir saflaştırma yapılmadan kullanıldı. Dietileter ve tetrahidrofuran (THF) (Merck) kullanılmadan önce metalik sodyum üzerinde kurutularak distillendi.

3.1 Kullanılan Cihazlar

^1H , ^{13}C , ^{11}B NMR spektrumları Varian NMR (500, 150 ve 160 MHz) cihazı ile kaydedildi. Kütle spektrumları Bruker MICROTOFQ ve Thermo LCQ-Deca ion trap cihazları ile kaydedildi. UV ölçüm çalışmalarında HITACHI U-0080D ve floresans çalışmalarında HITACHI F-4500 Fluorescence Spectrophotometer cihazlarından faydalanıldı. Dönüşümlü voltmetre sonuçları CH-Instruments Model 400A electrochemical analyzer üzerinden alındı. Elektrokimyasal çalışmada, glassy karbon çalışma, Pt karşıt ve Ag/AgCl referans elektrotlar olarak kullanılmıştır. Elektrolit olarak THF'de 0.1 M Bu_4NPF_6 seçilmiştir. Kuantum verim ölçümlerinde, polimerler THF'de çözülmüştür, kumarin1 (kuantum verim = 0.73, uyarım 360 nm'de, etanolde), and kinin sülfat (kuantum verim = 0.546, uyarım 310 nm'de, 0.5 M H_2SO_4 içinde). Erime noktası tayininde BÜCHI Melting point B-540 cihazından faydalanılmıştır. Polimerlerin termal analizleri, Pyris 6 model termogravimetri ve Jude Differential Scanning calorimetry (DSC) sistemleri ile donatılmış PerkineElmer Thermal Analyzer ile yürütülmüştür. Polimerlerin molekül ağırlıkları, Agilent 1200 model isokratik pompa, dörütlü Waters Styragel kolonlar (guard, HR 5E, HR 4, HR 3, ve HR 2) ve Viscotek TDA 302 üçlü dedektör (RI, dual laser light scattering ($\lambda = 670$ nm, 90° ve 7° 'de) ve diferansiyel basınç viskometresi) yardımı ile tespit edilmiştir.

ITO kaplı cam (120 nm) Visiontek Systems'den satın alındı. OLED hazırlığında kullanılan Poli(3,4-etilendioksi tiyofen ve poli(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) Heraeus Clevios GmbH'den edinildi. OLED uygulaması yapılan D-A kopolimerler

(P1-4) uygulama öncesi toluen/diklorobenzen karışımında çözülmek üzere 8 mg/mL derişimde hazırlanmıştır, 0.45 µm membran filtreden (Millipore, PTFE) geçirilmiştir. ITO camlar sırasıyla deiyonize su, aseton ve izopropil alkolde ultrasonik banyoda temizlenmiştir, sonrasında N₂ altında kurutulmuştur. Hole injection tabaka olarak, PEDOT:PSS, 30 saniye 3000 rpm’de kaplanmıştır Daha sonra 110 °C’de 10 dakika tavlama alınmıştır. Ardından, aktif tabakalar olarak, polimer filmler 1200 rpm’de kaplanmış ve 120 °C’de 5 dakika tavlama alınmıştır. Son olarak, Son olarak, termal buharlaştırma tekniği ile, LiF (6 nm) ve alüminyum (120 nm) vakum altında ($\sim 5 \times 10^{-6}$ mbar) kaplanmış oldu. OLED’ler için aktif emisyon alanı 9 mm² kadardır. Elektrolüminesans, parlaklık-potansiyel, lüminesans verimi ve dış kuantum verimi-akım yoğunluğu için alınan eğrilerde Hamamatsu PMA-12 C10027 fotonik çoklu kanal analizci ve dijital ölçer (2427-C 3A Keithley)’den faydalanılmıştır. Bütün aygıt ölçümleri, ortam ışığının etkisini kaldırmak üzere özel bir karanlık odada yapılmıştır. Organik tabakaların kalınlığını belirlemek için KLA Tencor P6 kullanılmıştır.

3.2 Amaç

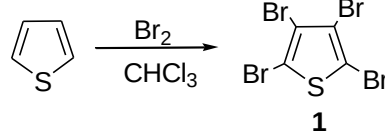
Tezin amacı, daha önce araştırma grubumuzca geliştirilen P₄S₁₀ varlığında ketonlardan halka kapama reaksiyonu ile elektronca zengin ve iletken karakterde tiyenotiyofen (TT) türevlerinin sentezi. Ele geçen elektronca zengin (donör) ünitelerin elektron çekici (akseptör) bor içeren üniteler ile organik iletken materyallerin hazırlanması, OLED uygulamaları ve bu materyallerin elektronik-optik özelliklerinin incelenmesi şeklinde özetlenebilir.

3.3 Sentezler

3.3.1 Tetrabromtiyofen (1) sentezi

İki boyunlu 250 ml’lik reaksiyon balonuna 20 g (0,24 mol) tiyofen alındı. 120 ml kloroform ile yaklaşık 54 ml brom (1,05 mol) mezür yardımı ile damlatma hunisine alındı ve geniş aralıklarla damlatma işlemi sürdürüldü. Açığa çıkan HBr gazı bir Na₂CO₃ tuzağı ile tutuldu. Damlatma işleminin bitmesinin ardından 1-2 saat kadar karışma işlemi devam etti ve buz banyosu alınarak reaksiyon kabı altına yağ banyosu yerleştirildi. Reaksiyon 5 saat 90°C de geri soğutucu altında ısıtıldı. 5 saat karıştırma

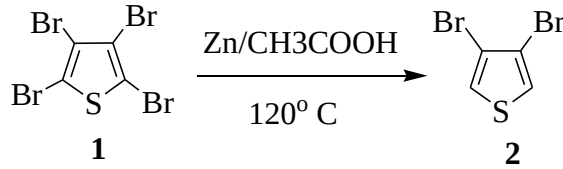
işleminde sonra reaksiyon içeriğine metanol dökülerek beyaz kristallerin çökmesi sağlandı. Beyaz kristalleri içeren karışıma su trompu ile vakum uygulanarak fazla bromun reaksiyon karışımından uzaklaştırılması sağlandı. Soğuk metanol ile yıkama gerçekleştirildi. Metanol ile kristallendirme yapıldı. % 95 verimle ürün (Şekil 3.1) elde edildi. Artan Br₂ sulu Na₂S₂O₃ ile giderildi.



Şekil 3.1 : Tetrabromtiyofen sentezi.

3.3.2 3, 4-Dibromtiyofen (2) sentezi

7 g (0,02 mol) **1**, 3,92 g (0,151 mol) toz şeklindeki çinko metali ve 14 ml asetik asit tek boyunlu reaksiyon balonuna konuldu. 120°C de 7 saat kaynatıldı. Karışım su ve DCM ile ekstrakte edildi. Organik faz Na₂CO₃ ile nötralize edildi ve Na₂SO₄ ile kurutmanın ardından süzgeç kağıdında süzüldü, DCM döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Ele geçen sarımsaklı viskoz sıvı kolon kromatografisinde yalnız hekzan kullanılarak saflaştırıldı. % 85 verimle saydam viskoz ürün **2** (Şekil 3.2) elde edildi. Desikatörde muhafaza edildi.

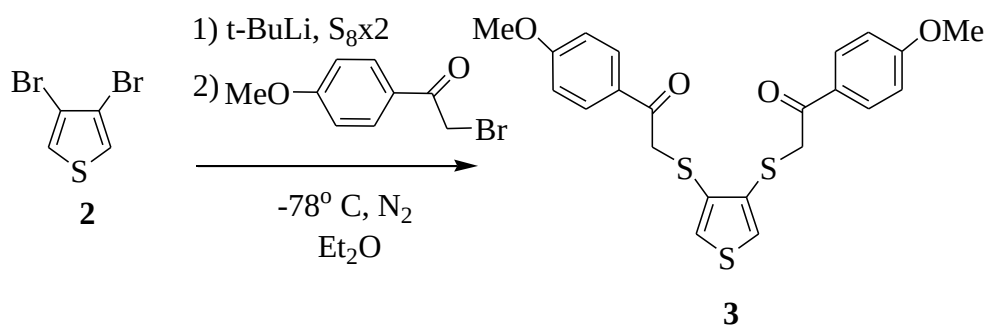


Şekil 3.2 : 3,4-Dibromtiyofen sentezi.

3.3.3 3,4-Bis[(4-metoksibenzoil) metilsülfanil] tiyofen (3) sentezi

2 g (8.26 mmol) **2** 50 ml kuru eter ile 100'lik üç boyunlu balona alındı. Septum kapak ve "bubbler" takılmış balonda oda sıcaklığında 10 dakika kadar bir sürede azot atmosferi oluşturuldu. Reaksiyon daha sonra, kuru eter içinde azot atmosferi altında 10 dakika karıştırıldı ve -78°C'ye soğutulmuş aseton banyosuna yerleştirilerek azot gazı altında, 10 ml'lik cam enjektör ile 5.6 ml (1.1ekv.) tert-BuLi (Pentan içerisinde %15'lik çözelti $d_{\text{çözelti}}=0.63\text{g/cm}^3$) alınarak damla damla reaksiyon ortamına aktarıldı. Damlatma bittikten sonra 40 dakika karıştırıldı ve 0,265 g (8.27 mmol) S₈ ilave edilerek 40 dakika daha -78°C'de azot atmosferinde karıştırıldı. İşlem 5.6 ml ter-BuLi ve 0.265 g S₈ ilavesi ile 40'ar dakika aralarla tekrarlandı.

Reaksiyon -78°C de 2 saat daha karıştırıldıktan sonra reaksiyon balonu aseton banyosundan çıkarılarak 40 dakika kadar da oda sıcaklığında karıştı. Bu sürenin ardında, hazırlanan su-buz banyosuna reaksiyon balonu yerleştirildi ve ısı denge kurulması için beklendi. Isıl dengenin ardından, 4.168 g (2.2ekv.) 2-bromu-4'-metoksiasetofenon, reaksiyon balonuna tek seferde ilave edildi. Reaksiyon, azot atmosferinde bir gece boyunca karışmaya devam etti. Karışıma su ilave edilerek DCM ile ekstrakte edildi. Organik faz, Na_2SO_4 ile kurutulup, süzülde ve solvent uzaklaştırıldı. Saflaştırma işlemi, 6DCM/1Hekzan ile kolon kromatografisinde gerçekleştirildi. % 60 verimle beyaz renkte ürün **3** (Şekil 3.3) elde edildi. [^1H -NMR(250MHz, CDCl_3) ;7.89(d, 4H; $J=8.8\text{Hz}$), 7.28(s, 2H), 6.9(d, 4H; $J=8.8\text{Hz}$), 4.2(s, 4H), 3.86(s, 6H) ^{13}C -NMR(250MHz, CDCl_3) ;192.7(C=O), 163.7(C-q), 132(C-q), 131.7(C-q), 128(C-q), 127.3, 113.8, 55.4(O-CH₃), 40.9(S-CH₂), EIMS(m/z) M^+ 445, EN:92°C].

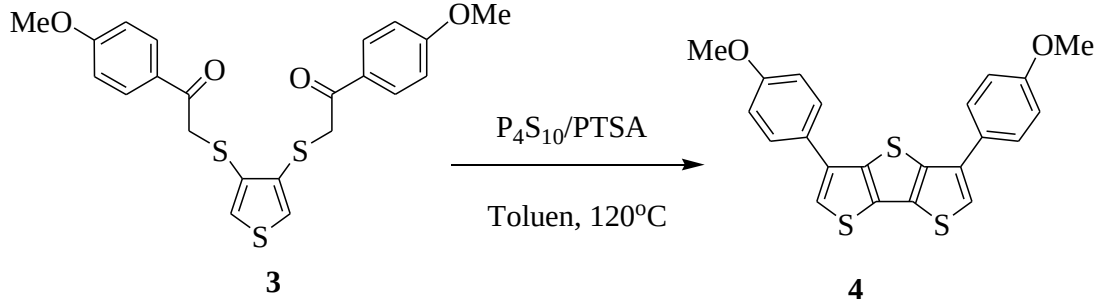


Şekil 3.3 : 1,8-diketon sentezi.

3.3.4 3,5-Dimetoksifenil ditiyeno [3,2-b:2',3'-d]tiyofen (**4**) sentezi

0.551 g P_4S_{10} (1.24 mmol) 100 ml'lik iki boyunlu balona 50 ml kuru Toluen ile alındı. Bir süre karışır halde bırakıldı, 0.856 g (4.52 mmol) p-Toluensülfonik asit ilave edilip 15 dakika kadar karışması sağlandı ve 0.500 g (1.13 mmol) **3** ilavesinin ardından oda sıcaklığındaki karışma işlemi 20 dakika daha devam etti. Daha sonra karışım 120°C lik yağ banyosuna alındı ve geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon TLC ile takip edildi. Reaksiyonun bitmesinin ardından karışım, NaHCO_3 ile nötralize edildi. Su ve DCM ile ekstrakte edilip, Na_2SO_4 ile kurutuldu ve süzülerek DCM ve toluenin uzaklaştırılmasının ardından, kalıntı, uzun ıslak kolonda, kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Saflaştırma aşamasında, kolon kromatografisinde, 3H/1DCM bileşim oranı kullanıldı. Tek ürün olarak DTT **4** (Şekil 3.4) elde edildi.

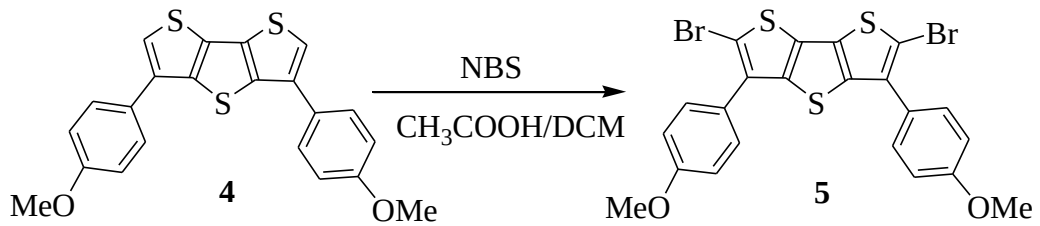
mp 181 °C ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) : 7.72 (d, J = 8.8 Hz, 4H), 7.37 (s, 2H), 7.03 (d, J = 8.8 Hz, 4H), 3.88 (s, 6H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) 159.8, 139.9, 132.5, 131, 128, 127.5, 120, 114, 54.5 (CH_3O) EIMS(m/z) M^{++1} 409; HRESIMS m/z M^{++} . $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{S}_3$ m/z 409.0395.



Şekil 3.4 : 3,5-Dimetoksifenil ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen sentezi.

3.3.5 3,5-Dimetoksifenil 2,6-dibromo ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen (5) sentezi

0.670 g (1.63 mmol) 4, 75 ml $\text{DCM}-\text{CH}_3\text{COOH}$ (4:1) karışımı ile tek boyunlu 100 ml lik balona alındı. Reaksiyon kabı alüminyum folyo ile sarılarak buz banyosuna alındı. Isıl denge kurulduktan sonra 0.675 g (3.77 mmol, 2.3ekv.) NBS tek seferde katı olarak eklendi. Beş saat sonra bakılan TLC'de (1H/1D) DTT gözlenmedi. Tamamlanan reaksiyon önce su ile ekstrakte edildi, ardından da sulu NaOH ve Na_2CO_3 çözeltileri ile nötralleştirildi. Organik faz, Na_2SO_4 üzerinde kurutulup filtre edildi. DCM uzaklaştırıldı, kalıntı hekzan-diklor metan karışımında soğukta çöktürülüp (kolon saflaştırması ciddi madde kaybına neden olabiliyor.) filtre edildi. Saf beyaz renkte ürün 5 % 95 verimle 0.88 g (Şekil 3.5) olarak elde edildi.

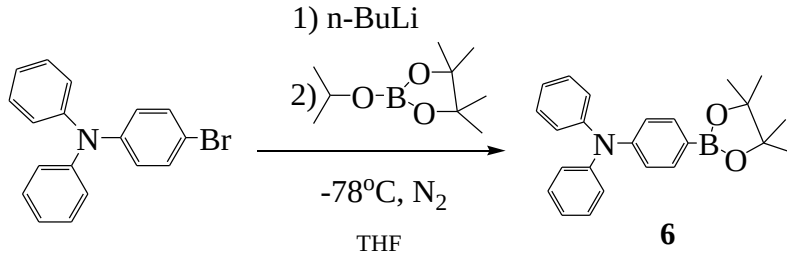


Şekil 3.5 : 3,5-Dimetoksifenil 2,6-dibromo ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen sentezi.

3.3.6 N-(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)fenil)-N-fenil benzenamin (6) sentezi

1 g (3.08 mmol) 4-bromtrifenilamin iki boyunlu bir balona 50 ml kuru THF ile azot altında alındı. Balon -78°C 'ye alındı, ısıl dengenin ardından 1.7 ml (4.3 mmol, 2.5 M) n-BuLi damla damla eklendi. 40 dk. karışmasının ardından yine aynı sıcaklıkta

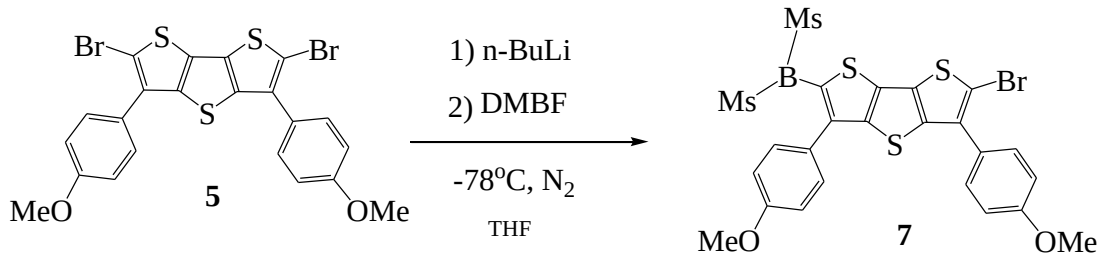
0.8 g (4.3 mmol, d=0.912 g/ml) 2-izopropoksi-4,4',5,5'-tetrametil 1,3,2-dioksiboran (ITDB) 20 ml kuru THF ile alınıp damla damla sisteme aktarıldı. Daha sonra soğutma kapatılıp sistem oda sıcaklığına g naşırı karışmaya bırakıldı. Ertesi gün karışım su-diklormetan karışımı ile ekstrakte edildi. Organik faz, Na₂SO₄ üzerinde kurutulup filtre edildi. DCM uzaklaştırıldı. Kalıntı hekzan-diklormetan (10:1) bileşiminde kısa kolonda saflaştırıldı. Beyaz katı **6** % 72 verimle 0.82 g (Şekil 3.6) olarak elde edildi.



Şekil 3.6 : (6) sentezi.

3.3.7 6-dimesitilboril-3,5-dimetoksifenil 2-brom ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen (7) sentezi

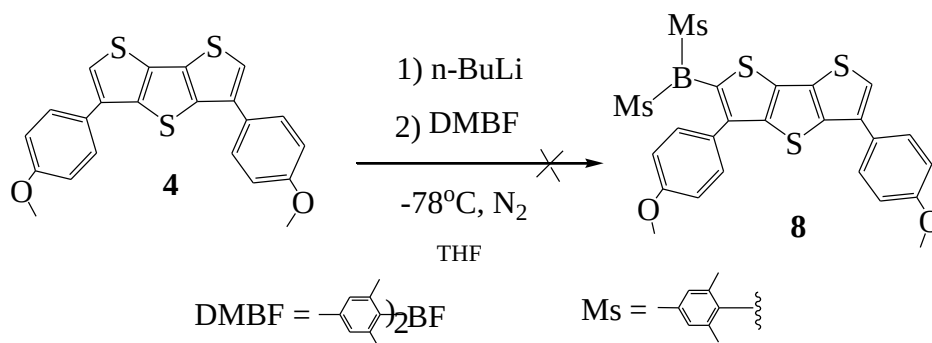
0.200 g (0.25 mmol) **5**, 20 ml kuru THF ile    boyunlu balona azot altında alındı. (    nme sorunundan kaynaklı farklı sıcaklıkta pek çok deneme yapıldı.) Balon -78 C'ye alındı, ısıl dengenin ardından 0.24 ml (0.39 mmol) t-BuLi damla damla ilave edildi. 40 dakika kadar karışmasının ardından 0.105 g (0.39 mmol) DMBF ilave edildi. Reaksiyon gün aşıırı karıştıktan sonra TLC'de (2H:1D) bakıldığında **4** ve **5**'e karşılık gelen iki spot ile çok   nde yürüyen bir spot daha gözlendi. Karışım filtre edilip diklor metan ile yıkandı. Na₂SO₄ üzerinde kurutulup tekrar filtre edildi ve organik     c  uzaklaştırıldı. Saflaştırma 4H/1DCM ile kısa kolonda gerçekleştirildi. Saflaştırma sonucunda da ürün niteliğinde bir bileşik (Şekil 3.7) ele geçmedi.



Şekil 3.7 : (7) sentezi.

3.3.8 6-dimesitilboril-3,5-dimetoksifenil 2-brom ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen (8) sentezi

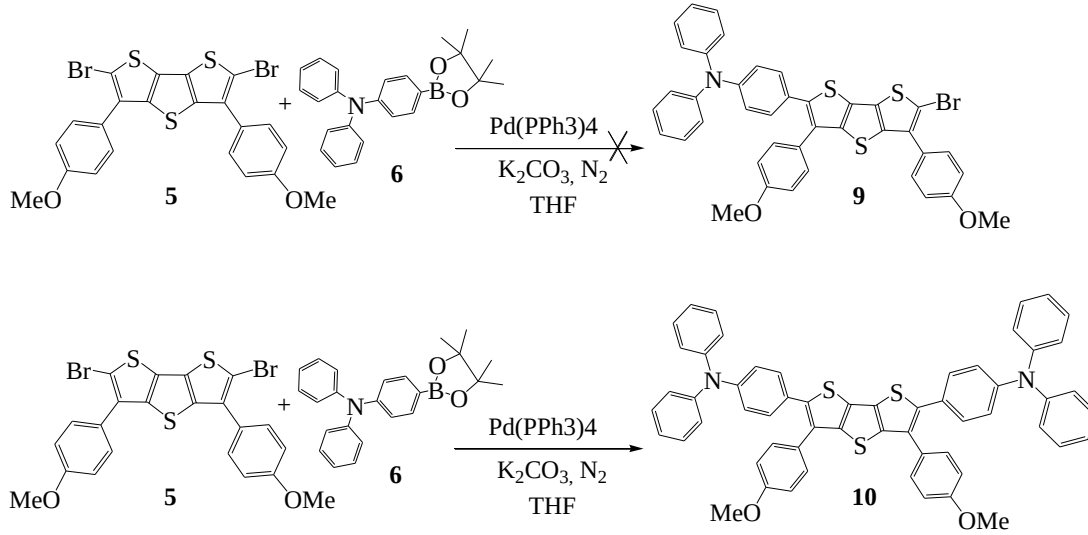
0.140 g (0.34 mmol) **4** 20 ml kuru THF ile üç boyunlu balona azot altında alındı. Balon -78°C 'ye alındı, ısıl dengenin ardından 0.1 ml (0.17 mmol) *t*-BuLi damla damla ilave edildi. 40 dakika kadar karışmasının ardından 0.07 g (0.17 mmol) DMBF ilave edildi. Reaksiyon gün aşırı karıştıktan sonra TLC'de (2H:1D) bakıldığında **4**'e karşılık gelen spot ile çok önde yürüyen bir spot daha gözlemlendi. Karışım filtre edilip diklor metan ile yıkandı, Na_2SO_4 üzerinde kurutulup tekrar filtre edildi, organik çözücü uzaklaştırıldı. Saflaştırma 4H/1DCM ile kısa kolonda gerçekleştirildi. Saflaştırma sonucunda da ürün niteliğinde bir bileşik (Şekil 3.8) ele geçmedi.



Şekil 3.8 : (8) sentezi.

3.3.9 6-Trifenil amin-3,5-dimetoksifenil 2-brom ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen (9) sentezi

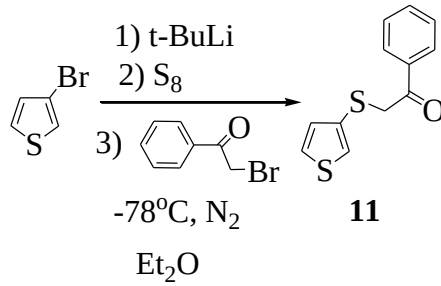
0.305 g (0.54 mmol) **5** 0.200 g (0.54 mmol) N-(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)fenil)-N-fenil benzanamin septumlu reaktöre alındı reaktör ortamı azota doyurulduktan sonra 30 ml iyi kalite THF eklendi ve azot ile degas işlemi 20 dk. daha sürdürüldü. 2 M K_2CO_3 çözeltisinden 2 ml kadar eklenip degas işlemine devam edildi, son olarak 62 mg (0.054 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ katalizörü eklenerek degas işlemi biraz daha devam ettikten sonra, reaksiyon, 80°C 'de yağ banyosunda ve azot altında başlatıldı. Reaksiyon 48 saat devam etti. Kolon kromatografisi ile saflaştırmada 10H/1DCM) **5**'in arttığı ve oluşan sarı renkli ürünün DTT'ye iki taraftan kenetlenen DiTPA-DTT **10** (Şekil 3.9) olduğu tespit edildi.



Şekil 3.9 : TPA-3,5-dimetoksifenil 2-brom ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen sentezi.

3.3.10 1-Fenil-2-(tiyofen-3-iltiyo)etanon (11) sentezi

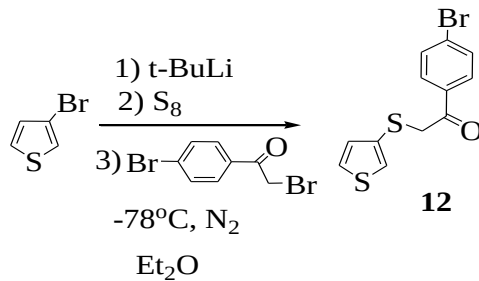
İki boyunlu reaksiyon balonuna 3-bromotiyofen (2 g, 12.3 mmol) oda sıcaklığında N_2 altında alındı, ardından sodyum üzerinde kurutulmuş dietil eter (60 mL) ilave edildi. Sıcaklık -78°C 'ye getirildi ve n-butillityum (8.05 ml, 12.92 mmol, 1.6 M) azot altında eklendi. Karışım aynı sıcaklıkta 1 saat karışmaya devam etti. Daha sonra S_8 (0.4 g, 12.3 mmol) eklendi, aynı sıcaklıkta 1 saat daha karıştı. Karışım buz banyosuna alındı, ısı dengenin ardından 2-bromoasetofenon (2.45 g, 12.3 mmol) karışıma tek seferde eklendi. 3 saat karışmanın ardından karışıma su eklendi, diklormetan ile ekstrakte edildi. Organik tabaka Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu, filtre edildi, çözücü düşük basınçta uzaklaştırıldı. Kalıntı kolon kromatografisi ile hekzan/ CH_2Cl_2 (3/1) saflaştırıldı, toz katı ürün 11 (2.25 g, % 78) (Şekil 3.10) ele geçti. mp $81-82^\circ\text{C}$. IR (ATR, diamond) 3096, 2898, 1672, 1580, 1592, 772, 682 cm^{-1} ; ^1H NMR (600 MHz, aseton- d_6) δ (ppm) 7.94 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.71 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.50 (dd, $J = 5.3$ Hz, $J = 3.0$ Hz, 1H), 7.37 (dd, $J = 3.0$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 1H), 7.09 (dd, $J = 5.3$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 1H), 4.41 (s, 2H).; ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 193.2, 134.1, 132.0, 130.4, 130.2, 129.3, 128.7, 127.0, 126.6, 41.9.; HRMS m/z $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{OS}_2 + \text{Na}$ için hesaplanan : 257.0065. Bulunan : 257.007.



Şekil 3.10 : 1-Fenil-2-(tiyofen-3-il-tiyo)etanon (11) sentezi.

3.3.11 1-(4-Bromofenil)-2-(tiyofen-3-iltiyo)etanon (12) sentezi

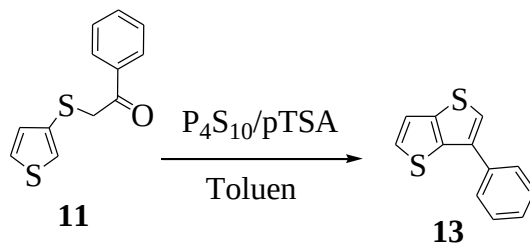
İki boyunlu reaksiyon balonuna 3-bromotiyoferen (1.6 g, 10 mmol) oda sıcaklığında N_2 altında alındı, ardından sodyum üzerinde kurutulmuş dietil eter (75 mL) ilave edildi. Sıcaklık -78°C 'ye getirildi ve n-butillityum (4.4 mL, 11 mmol, 2.5 M) azot altında eklendi. Karışım aynı sıcaklıkta 1 saat karışmaya devam etti. Daha sonra S_8 (S_8 (0.4 g, 12.3 mmol) eklendi, aynı sıcaklıkta 1 saat daha karıştı. Karışım buz banyosuna alındı, ısı dengelinin ardından 2-4'-dibromoasetofenon (3.06 g, 11 mmol) karışıma tek seferde eklendi. 3 saat karışmanın ardından karışıma su eklendi, diklormetan ile ekstrakte edildi. Organik tabaka Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu, filtre edildi, çözücü düşük basınçta uzaklaştırıldı. Kalıntı kolon kromatografisi ile hekzan/ CH_2Cl_2 (3/1) saflaştırıldı, toz katı ürün 12 (2.1 g, % 70) (Şekil 3.11) ele geçti. mp $64-66^\circ\text{C}$. IR (ATR, diamond) 3096, 2888, 1672, 1581, 1395, 1193, 856, 812 cm^{-1} ; ^1H NMR (600 MHz, aseton- d_6) δ (ppm) 7.94 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.71 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.50 (dd, $J = 5.3$ Hz, 3.0 Hz, 1H), 7.37 (dd, $J = 3.0$ Hz, 1.2 Hz, 1H), 7.09 (dd, $J = 5.3$ Hz, 1.2 Hz, 1H), 4.41 (s, 2H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 193.2, 134.1, 132.0, 130.4, 130.2, 129.3, 128.7, 127.0, 126.6, 41.9; MS $m/z = 314.87$ ($M + 1$). Anal. $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BrOS}_2$ için hesaplanan : C, 46.0; H, 2.90. Bulunan : C, 46.20; H, 2.82.



Şekil 3.11 : 1-(4-Bromofenil)-2-(tiyofen-3-iltiyo)etanon (12) sentezi.

3.3.12 3-Feniltiyeno[3,2-b]tiyofen (13) sentezi

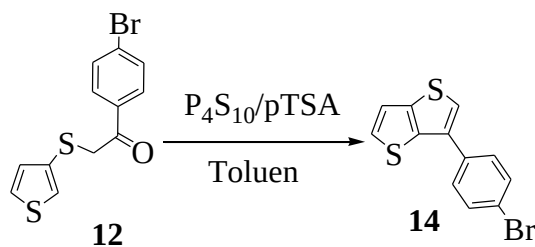
11 (0.7 g, 3 mmol), P_4S_{10} (3.33 g, 7.5 mmol), ve p-toluensulfonik asit (3.35 g, 17.6 mmol) toluende (90 mL) çözüldü ve 4 saat reflux edildi. Reflux ardında, toluen uzaklaştırıldı ve karışım diklormethan ile ekstrakte edildi, organik tabaka $NaHCO_3$ (% 10) ve su ile yıkandı, Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu, filtre edildi, çözücü düşük basınçta uzaklaştırıldı. Kalıntı kolon kromatografisi ile H/DCM (8/1) saflaştırıldı. Beyaz toz katı ürün **13** (0.55 g, % 85) (Şekil 3.12) ele geçti. mp 48–50 °C. IR (ATR, diamond) 3095, 3028, 1601, 1509, 1446, 1355, 840, 753, 688, 654 cm^{-1} ; ^1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 7.76 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 7.5 (s, 1H), 7.46 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 7.42 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H), 7.34 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 7.30 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 139.6, 137.9, 134.8, 134.4, 128.9, 127.6, 127.2, 126.4, 122.6, 119.8; $C_{12}H_8N_1O_3S_2$ MS $m/z = 217.0146$. ($M + 1$).



Şekil 3.12 : 3-Fenil tiyeno[3,2-b]tiyofen (13) sentezi.

3.3.13 3-(4-Bromofenil)tiyeno[3,2-b]tiyofen (14) sentezi

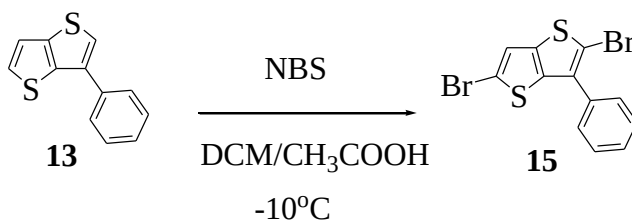
12 (0.9 g, 2.9 mmol), P_4S_{10} (3.35 g, 7.54 mmol), ve p-toluensulfonik asit (3.35 g, 17.6 mmol) toluende (90 mL) çözüldü ve 4 saat reflux edildi. Reflux ardından, toluen uzaklaştırıldı ve karışım diklormethan ile ekstrakte edildi, organik tabaka $NaHCO_3$ (% 10) ve su ile yıkandı, Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu, filtre edildi, çözücü düşük basınçta uzaklaştırıldı. Kalıntı kolon kromatografisi ile hekzan/ CH_2Cl_2 (8/1) saflaştırıldı. Beyaz toz katı ürün **14** (0.68 g, 80%) (Şekil 3.13) ele geçti. mp 100-102 °C. IR (ATR, diamond) 3096, 1508, 1480, 1345, 1218, 1075, 1006, 845, 824, 721, 653 cm^{-1} ; ^1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 7.62 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.59 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.49 (s, 1H), 7.45 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H), 7.31 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 139.8, 133.7, 133.3, 132.1, 129.8, 127.9, 127.4, 122.9, 121.5, 119.9; MS $m/z = 295.07$ ($M + 1$). Anal. $C_{12}H_7BrS_2$ için hesaplanan: C, 48.79; H, 2.35. Found: C, 48.66; H.



Şekil 3.13 : 3-(4-Bromofenil)tiyeno[3,2-*b*]tiyofen (14) sentezi.

3.3.14 2,5-Dibromo-3-fenil tiyeno[3,2-*b*]tiyofen (PhTTBr₂) (15) sentezi

Tek boyunlu bir balondan 72 ml'lik diklormetan-asetik asit (5:1) ile **13** (0.800 g, 3.7 mmol) çözüldü ve sıcaklık $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye getirildi. Alüminyum folyo ile sarılmış balona N-bromosüksinimid (1.45 g, 8.14 mmol) eklendi. Aynı sıcaklıkta 3 saat karışmanın ardından, reaksiyon karışımı üstüne 100 ml su eklendi. Karışım Na₂CO₃ ve diklormetan ile ekstrakte edildi. Nötralizasyonun ardından, organik faz Na₂SO₄ üzerinde kurutuldu, filtre edildi, çözücü düşük basınçta uzaklaştırıldı. Hekzan ile kolon kromatografisi sonucu beyaz-gri ürün **15** (1.37 g, 99 %) (Şekil 3.14) ele geçti. mp 102–103 $^{\circ}\text{C}$. IR (ATR, diamond): 3093, 3043, 2919, 2874, 1597, 1575, 1518, 1485, 1461, 1439, 1339, 1308, 1260, 1182, 1074, 1005, 871, 802, 759, 695, 575 cm⁻¹. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.64 (d, $J = 7.4\text{ Hz}$, 2H), 7.48 (t, $J = 7.4\text{ Hz}$, 2H), 7.42 (t, $J = 7.4\text{ Hz}$, 1H), 7.21 (s, 1H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 136.1, 133.3, 128.9, 128.8, 128.6, 128.5, 128.3, 128.2, 122.1, 113.7; MS: $m/z = 375.23$ (M+1).

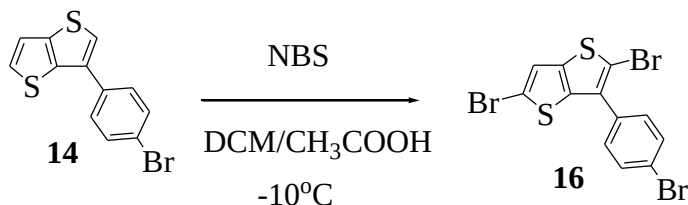


Şekil 3.14 : (PhTTBr₂) (15) sentezi.

3.3.15 2,5-dibromo-3-(4-bromofenil)tiyeno[3,2-*b*]tiyofen (PhTTBr₃) (16) sentezi

Tek boyunlu bir balondan 60 ml'lik diklormetan-asetik asit (5:1) ile **14** (0.300 g, 1.02 mmol) çözüldü ve sıcaklık $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye getirildi. Alüminyum folyo ile sarılmış balona N-bromosüksinimid (0.400 g, 2.24 mmol) eklendi. Aynı sıcaklıkta 4 saat karışmanın ardından, reaksiyon karışımı üstüne 100 ml su eklendi. Karışım Na₂CO₃ ve diklormetan ile ekstrakte edildi. Nötralizasyonun ardından, organik faz Na₂SO₄ üzerinde kurutuldu, filtre edildi, çözücü düşük basınçta uzaklaştırıldı. Hekzan ile

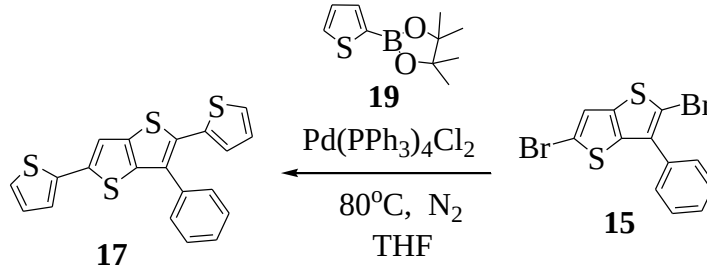
kolon kromatografisi sonucu beyaz-gri ürün **16** (0.392 g, % 85) (Şekil 3.15) ele geçti. mp 173–175°C. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.63 (d, *J* = 8.5 Hz 2H); 7.51 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H); 7.21 (s, 1H). ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ 138.6, 136.3, 132.3, 132.2, 132.1, 130, 122.7, 122.3, 113.9, 110.2; MS: *m/z* =454.07 (M+1).



Şekil 3.15 : (PhTTBr₃) (**16**) sentezi.

3.3.16 3-fenil-2,5-di(tiyofen-2-il)tiyeno[3,2-b]tiyofen (PhTTTh2) (**17**) sentezi

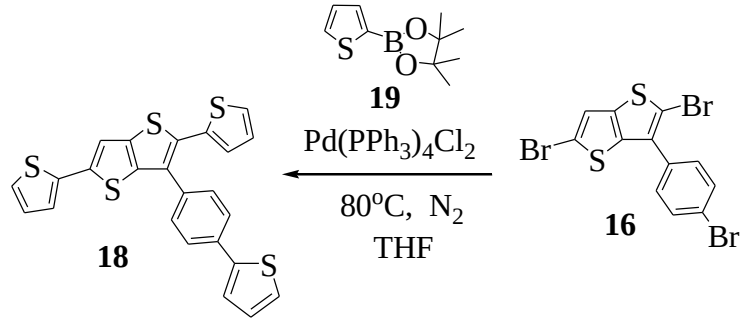
15 (0.400 g, 1.07 mmol), 4,4,5,5-Tetrametil-2-(tiyofen-2-il)-1,3,2-dioksaboralan (0.600 g, 2.57 mmol) ve K₂CO₃ (0.400 g, 2.9 mmol) azot altında shelenk tüpe alındı. Daha sonra THF (40 ml) eklenerek azot altında degas edildi ve bis(trifenilfosfin)paladyum(II)klorür Pd(PPh₃)₂Cl₂ (38 mg, 0.054 mmol) sisteme eklendi. Reaksiyon 80 °C'de yağ banyosunda ve N₂ altında 2 gün devam etti. Reaksiyon balonunun soğumasının ardından, karışım Celite den geçirildi, THF ile yıkandı. Daha sonra diklormetan ve su ile ekstrakte edildi. Organik faz Na₂SO₄ üzerinde kurutuldu, filtre edildi, çözücü düşük basınçta uzaklaştırıldı. Kalıntı, hekzan ile kolon kromatografisine alındı sarı katı **17** (0.35 g, % 86) (Şekil 3.16) ele geçti. mp 102–103 °C. IR (ATR, diamond): 3063, 2954, 2921, 2853, 1897, 1785, 1600, 1216, 1070, 958 (H-C-S), 840, 825, 817, 732, 699, 613 (C-S) 596 cm⁻¹. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 7.51 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H), 7.43 (t, *J* = 7.1 Hz 2H), 7.40 (d, *J* = 7.0 Hz, 1H), 7.35 (s, 1H) 7.24 (d, *J* = 5.1 Hz, 1H), 7.20 (d, *J* = 5.1 Hz, 1H), 7.18 (m, 2H), 7.02 (m, 2H), 6.94 (dd, *J* = 3.6 Hz, *J* = 3.6 Hz, 1H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 140.6, 138.6, 137.6, 136.6, 136.3, 134.7, 132.8, 130.9, 129.2, 128.8, 128.2, 127.9, 127.2, 126.6, 126.1, 124.8, 123.9, 115.9; MS: *m/z* =381.22 (M+1).



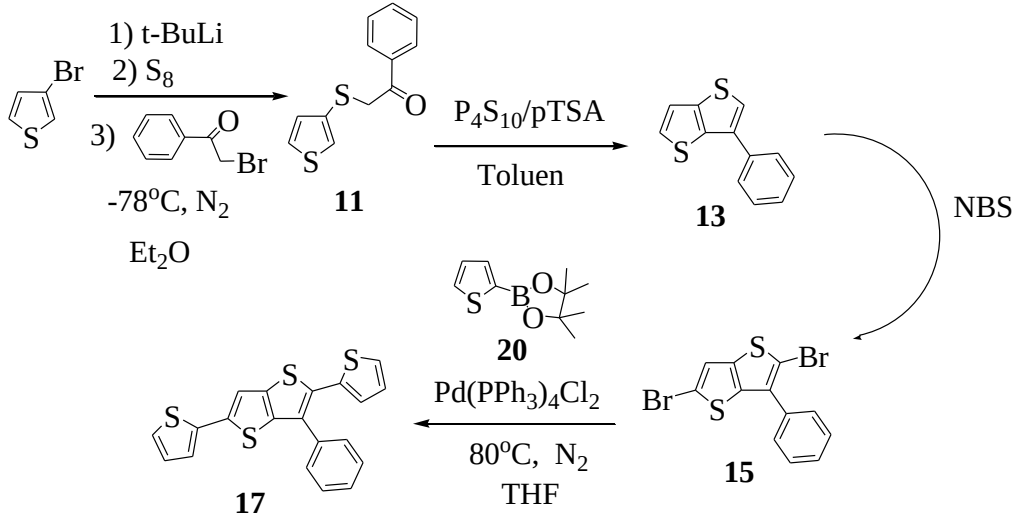
Şekil 3.16 : (PhTTTh2) (17) sentezi.

3.3.17 2,5-Di(tiyofen-2-il)-3-(4-(tiyofen-2-il)fenil)tiyeno[3,2-*b*]tiyofen (PhTTTh3) (18) sentezi

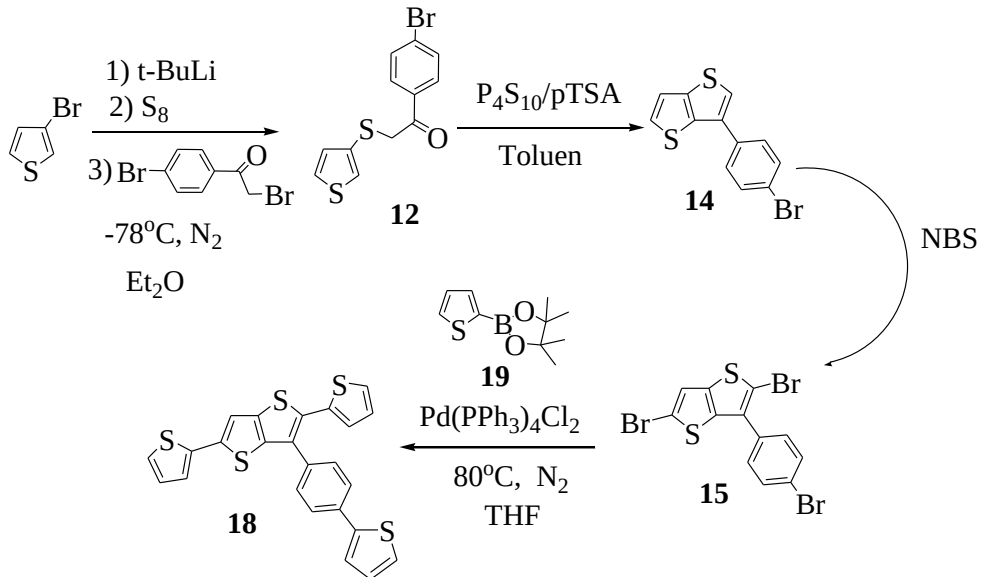
16 (0.400 g, 0.88 mmol), 4,4,5,5-Tetrametil-2-(tiyofen-2-il)-1,3,2-dioksaboralan (0.670 g, 3.18 mmol) ve K_2CO_3 (0.400 g, 2.9 mmol) azot altında shelenk tüpe alındı. Daha sonra THF (40 ml) eklenerek azot altında degas edildi ve bis(trifenilfosfin)paladyum(II)klorür $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (62 mg, 0.088 mmol) sisteme eklendi. Reaksiyon 80 °C’de yağ banyosunda ve N_2 altında 3 gün devam etti. Reaksiyon balonunun soğumasının ardından, karışım Celite den geçirildi, THF ile yıkandı. Daha sonra diklormetan ve su ile ekstrakte edildi. Organik faz Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu, filtre edildi, çözücü düşük basınçta uzaklaştırıldı. Kalıntı, hekzan ile kolon kromatografisine alındı sarı katı **18** (0.32 g, % 78) (Şekil 3.17) ele geçti. Fenil ve parabrom fenil uç gruplu TT türevlerinin özet şeması (Şekil 3.18 ve 3.19) da verilmiştir. mp 222–224 °C. IR (ATR, diamond): 3096, 2952, 2924, 1914, 1790, 1606, 1261, 1220, 1080, 852, 817, 757, 694, 630 (C-S), 595 cm^{-1} . ^1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 7.68 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.53 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.38 (d, J = 3.7 Hz, 2H); 7.35 (s, 1H); 7.31 (d, J = 3.7 Hz, 1H), 7.24–7.22 (m, 2H); 7.20 (d, J = 3.4 Hz, 1H), 7.10 (t, J = 8.7 Hz, 1H); 7.07 (d, J = 3.4 Hz, 1H); 7.03 (t, J = 8.7 Hz, 1H); 6.97 (t, J = 8.7 Hz, 1H). ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 141.7, 140.3, 138.7, 138.1, 137.6, 136.4, 136.2, 133.8, 132.9, 129.6, 128.1, 127.9, 127.3, 126.8, 126.3, 126.2, 125.1, 124.9, 124, 123.4, 115.9; MS: m/z =463.45 (M+1).



Şekil 3.17 : (PhTTTh3) (18) sentezi.



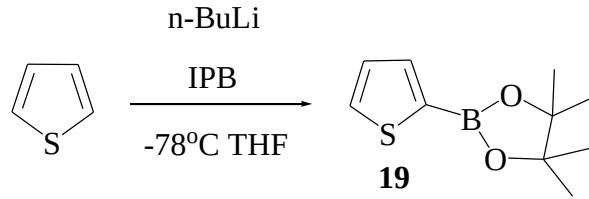
Şekil 3.18 : Fenil türevli donör sentezleri.



Şekil 3.19 : Para-bromfenil türevli donör sentezleri.

3.3.18 4,4,5,5-tetrametil-2-(tiyofen-2-il)-1,3,2-dioksaborolan (19) sentezi

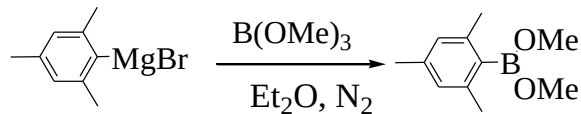
Azot atmosferinde tiyofen (2.5 g, 30 mmol) 50 ml sodyum üzerinde kurutulmuş THF’de çözüldü. Sıcaklık -78°C ’ye getirildi. Daha sonra, sisteme n-butillityum (20 ml, 33 mmol) eklendi. 30 dakika karışmasının ardından 2-isopropoksi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan (IPB) (6.7 ml, 33 mmol) ilave edildi. Sistem oda sıcaklığına alındı ve reaksiyon azot altında gün aşırı devam etti. Çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Kalıntı diklormetanda çözüldü ve HCl çözeltisi (5 N) ile yıkandı. Ekstraksiyon su ve diklormetan ile tekrarlandı. Organik faz Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu, filtre edildi, çözücü düşük basınçta uzaklaştırıldı. Kalıntı, hekzan/diklormetan (3/1) ile kolon kromatografisine saflaştırıldı beyaz katı **19** (4.7 g, % 75) (Şekil 3.20) ele geçti. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.66 (dd, $J = 3.9$ Hz, $J = 1.1$ Hz, 1H), 7.64 (dd, $J = 4.8$ Hz, $J = 1.1$ Hz, 1H), 7.19 (dd, $J = 4.8$ Hz, $J = 3.9$ Hz, 1H), 1.35 (s, 12H) ; ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 137.1, 132.3, 128.2, 84.1, 24.7. MS $m/z = 211.07$ (M + 1).



Şekil 3.20 : 4,4,5,5-tetrametil-2-(tiyofen-2-il)-1,3,2-dioksaborolan sentezi.

3.3.19 Dimetoksi mesitilboran (20) sentezi

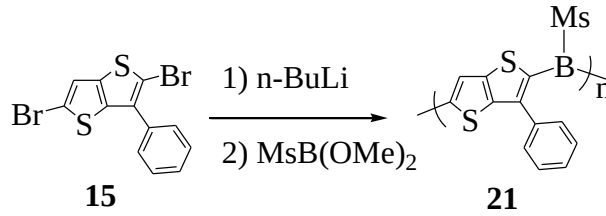
Üç boyunlu balona trimetoksiborat (6 g, 0.06 mmol) kuru dietil eter (70 mL) ile azot altında alındı. Çözelti sıcaklığı, tuz-buz banyosunda -15°C ’ye getirildi. Daha sonra, 1 M mesitil magnezyum bromür çözeltisi (15 ml, 0.06 mmol) damla damla sisteme eklendi. 12 saat karışımın ardından, yoğun tuzlu beyaz karışım filtre edildi ve pentan ile yıkandı. Düşük sıcaklık ve basınçta solventin uzaklaştırılmasının ardından, sıvı, $75-85^{\circ}\text{C}$ ’de çok düşük basınçta mikrodistilasyon yardımı ile distile edildi. Renksiz, havaya ve neme duyarlı sıvı (2.5 g, % 50) ele geçti (Şekil 3.21). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) (δ ppm) 6.80 (s, 2H); 3.56 (s, 6H); 2.30 (s, 3H), 2.25 (s, 6H).



Şekil 3.21 : Dimetoksi mesitilboran sentezi.

3.3.20 (P(PhTT-MsB) (21) sentezi

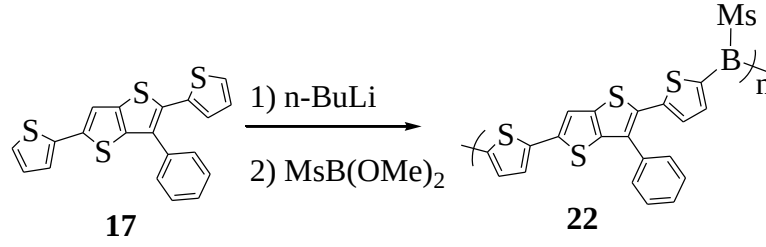
İki boyunlu balona azot altında, **15** (300 mg, 0.8 mmol) kuru THF (30 ml) ile alındı. Daha sonra, n-BuLi (0.8 ml, 1.93 mmol, 2.5 M) damla damla -78 °C'daki sisteme eklendi. Bir buçuk karışmasının ardından sistem oda sıcaklığına alındı. 20 dakika sonra, dimetoksimesitil boran MsB(OMe)₂ (169 mg, 0.88 mmol) kuru THF (5 ml) ile azot altında yavaş yavaş sisteme eklendi. Reaksiyon gün aşırı karışmaya devam etti. Reaksiyonun ardından çözücü düşük basınçta uzaklaştırıldı. Kalıntı, çözebilecek en az diklormetan ile çözüldü ve metanolde çöktürüldü. Çökelti defalarca metanolle yıkandı. **21** P(PhTT-MsB) (150 mg, % 50) olarak ele geçti (Şekil 3.22). THF'de λ_{ex} = 356 nm. IR (ATR, diamond): 3088, 3022, 2914, 2860, 1605, 1446, 1318, 1140, 1029, 845, 774, 739, 693, 661, 622, 587, 567 cm⁻¹. ¹¹B NMR (160 MHz, CDCl₃) (δ ppm) 31.8.



Şekil 3.22 : P(PhTT-MsB) sentezi.

3.3.21 P(PhTh₂TT-MsB) (22) sentezi

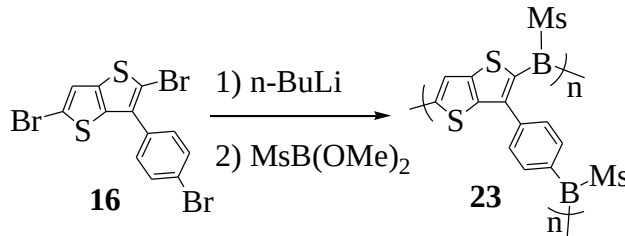
İki boyunlu balona azot altında, **18** (0.250 g, 0.66 mmol) kuru THF (30 ml) ile alındı. Daha sonra, n-BuLi (0.9 ml, 1.45 mmol, 1.6 M) damla damla -78 °C'daki sisteme eklendi. Bir buçuk karışmasının ardından sistem oda sıcaklığına alındı. 20 dakika sonra, dimetoksimesitil boran MsB(OMe)₂ (0.14 g, 0.73 mmol) kuru THF (5 ml) ile azot altında yavaş yavaş sisteme eklendi. Reaksiyon gün aşırı karışmaya devam etti. Reaksiyonun ardından çözücü düşük basınçta uzaklaştırıldı. Kalıntı, çözebilecek en az diklormetan ile çözüldü ve metanolde çöktürüldü. Çökelti defalarca metanolle yıkandı. **22** P(PhTh₂TT-MsB) (150 mg, % 60) olarak ele geçti (Şekil 3.23). THF'de λ_{ex} = 351 nm. IR (ATR, diamond): 3056, 2961, 2904, 2851, 1606, 1470, 1405, 1322, 1255, 1157, 1016, 797, 729, 693, 662, 575 cm⁻¹.



Şekil 3.23 : P(PhTh₂TT-MsB) sentezi.

3.3.22 P(PhTT-MsB₂) (23) sentezi

İki boyunlu balona azot altında, **16** (0.200 g, 0.68 mmol) kuru THF (30 ml) ile alındı. Daha sonra, n-BuLi (1.4 ml, 2.25 mmol, 1.6 M) damla damla -78 °C'daki sisteme eklendi. Bir buçuk karışmasının ardından sistem oda sıcaklığına alındı. 20 dakika sonra, dimetoksimesitil boran MsB(OMe)₂ (0.29 g, 1.5 mmol) kuru THF (5 ml) ile azot altında yavaş yavaş sisteme eklendi. Reaksiyon gün aşırı karışmaya devam etti. Reaksiyonun ardından çözücü düşük basınçta uzaklaştırıldı. Kalıntı, çözebilecek en az diklormetan ile çözüldü ve metanolde çöktürüldü. Çökelti defalarca metanolle yıkandı. **23** P(PhTT-MsB₂) (80 mg, % 40) olarak ele geçti (Şekil 3.24). THF'de λ_{ex} = 368 nm. IR (ATR, diamond): 2920, 2852, 1606, 1455, 1316, 1243, 1155, 1018, 947, 844, 722, 695, 681, 659 cm⁻¹.

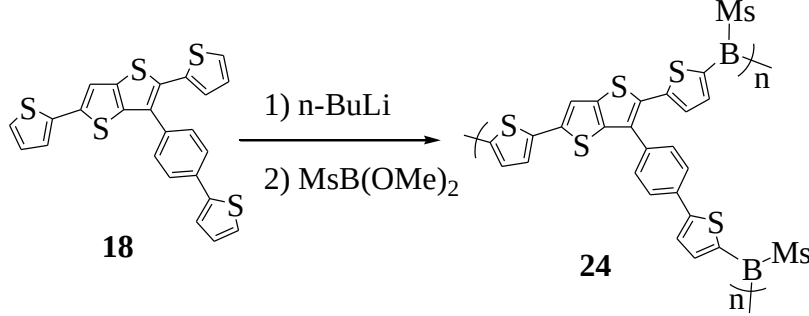


Şekil 3.24 : P(PhTT-MsB₂) sentezi.

3.3.23 P(PhTh₂TT-MsB₂) (24) sentezi

İki boyunlu balona azot altında, **18** (0.200 g, 0.432 mmol) kuru THF (30 ml) ile alındı. Daha sonra, n-BuLi (0.67 mL 1.68 mmol, 2.5 M) damla damla -78 °C'daki sisteme eklendi. Bir buçuk karışmasının ardından sistem oda sıcaklığına alındı. 20 dakika sonra, dimetoksimesitil boran MsB(OMe)₂ (0.082 g, 0.44 mmol) kuru THF (5 ml) ile azot altında yavaş yavaş sisteme eklendi. Reaksiyon gün aşırı karışmaya devam etti. Reaksiyonun ardından çözücü düşük basınçta uzaklaştırıldı. Kalıntı, çözebilecek en az diklormetan ile çözüldü ve metanolde çöktürüldü.

Çökelti defalarca metanolle yıkandı. **24** P(PhTh₂TT-MsB₂) (110 mg, % 55) olarak ele geçti (Şekil 3.25). THF’de $\lambda_{\text{ex}} = 473$ nm. IR (ATR, diamond): 3066, 2913, 2848, 1607, 1432, 1320, 1257, 1163, 1014, 958, 848, 803, 692, 671, 588 cm⁻¹.

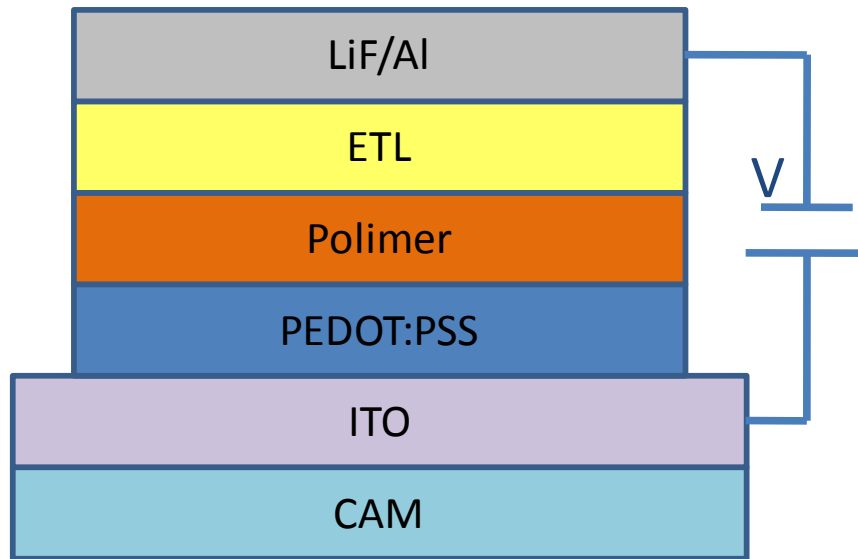


Şekil 3.25 : P(PhTh₂TT-MsB₂) sentezi.

3.4 OLED Hazırlanması ve Ölçümleri

3.4.1 Deneysel Yöntem

Deneylerde aygıtın üretilmesi aşamasında kullanılan yapı (Şekil 3.26) gösterilmiştir. Organik ışık yayıcı diyot üretimi genel olarak üç ana başlık altında incelenebilir. Öncelikle alt taban olarak kullanılan ITO kaplı camın aygıt üretim aşaması için temizlenmesi gerekir. Daha sonra, temizlenen ITO kaplı camlar döndürerek organik katman ile kaplanır. Elektron transfer tabakası (ETL) olarak kullanılan TPBi ise vakumda buharlaştırma tekniği ile kaplanmıştır. Son olarak, katot elektrodu olarak LiF ve Al vakum buharlaştırma sistemi ile kaplanır.



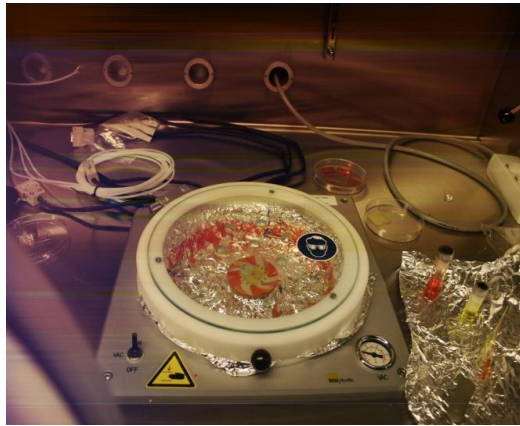
Şekil 3.26 : Fabrikasyonu yapılan aygıtların yapısı.

3.4.1.1 ITO elektrodun temizlenmesi

ITO kaplı camların temizliğinde, camlar öncelikle ayrı ayrı beherlere konur. Beherlere aseton alınır, camlar ultrasonik banyoda 4 dakika yıkanır. Daha sonra, asetondan alınan ITO kaplı camlar deterjanlı su ile 4 dakika yıkanır. Deterjanlı sudan alınan ITO kaplı camlar da 4 dakika saf su içerisinde kalır, son olarak 4 dakika izopropil alkolde (IPA) temizlenen camlar, azot tabancası ile kurutulup, aygıt üretimine hazır hale gelir.

3.4.1.2 Organik katmanların kaplanması

Döndürerek kaplama (Şekil 3.27) yöntemi ile kaplanacak olan organik malzemelerden ışık yayan katman olan polimer öncelikle belli miktarlar alınır ve toluen, diklor benzen vb. çözücülerde çözülerek bu organik malzemelerin çözeltileri hazırlanır. Deneylerde kullanılan polimer 8 mg/ml olacak şekilde toluen/diklorbenzen çözücü karışımında hazırlanmıştır. Çözeltisi hazırlanan organik malzemelerle elde edilecek filmin kalınlığı, döndürme sırasındaki hıza ve çözelti konsantrasyonuna bağlıdır. Uygun döndürme hızı ve en ideal sürenin bulunması yani deneyler için en optimum şartların oluşması için bir dizi denemeler yapılır. Boşluk ileten yani PEDOT:PSS tabakası atmosfer ortamında kaplanır. Bu işlemin ardından filmin yüzeyinin homojen ve pürüzsüz hale gelmesi için 100 °C yaklaşık 15 dakika tavllanır. Daha sonra ışık yayan organik katmanın daha önce tespit edilen optimum şartlarda kaplanması, ince filmin oksijen ve nemden etkilenmesini engellemek amacıyla O₂ ve H₂O seviyesi 0.1 ppm altındaki eldivenli kutu içerisinde azot ortamında yapılır.

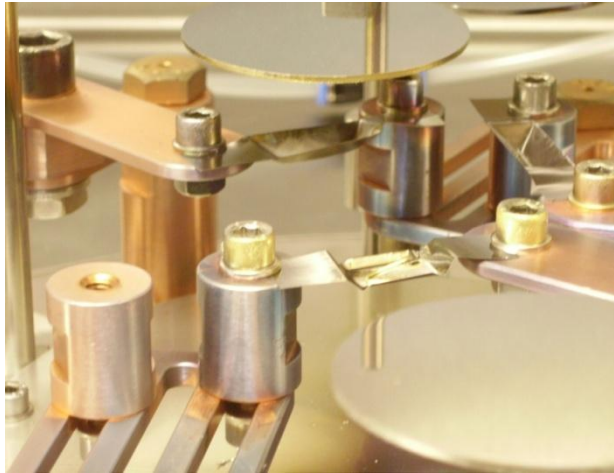


Şekil 3.27 : Organik katmanların kaplanması.

Bu katmanın kaplanması ardından tekrar, filmin yapısının daha düzgün hale gelmesi ve organik katman içinde kalan çözücünün buharlaşması için yaklaşık 120 °C’de 15 dakika boyunca tavlama işlemi gerçekleştirilir. Filmin yapısını etkileyen en önemli işlem tavlama sıcaklığı ve tavlama süresi olduğu için bu iki parametreye dikkat edilmesi gerekmektedir. Daha sonra ETL olarak kullanılan organik molekül vakumda buharlaştırma tekniği ile kaplanır.

3.4.1.3 Katot elektrodun kaplanması

OLED’in yapım aşamasının son kısmı olan üst elektrot (katot) kaplama işlemi bir vakum altında bulunan termal buharlaştırma sistemi ile yapılır. Bu kaplama işlemi sırasında en iyi vakum düzeyine inilmesi gerekmektedir. Ayrıca kullanılan metalin saflığı da önem taşımaktadır. Bu kaplama işlemi için, mekanik ve turbo moleküler pompa barındıran bir vakum sistemi kullanılmıştır. Vakum çemberi içerisinde ise birden çok malzemenin aynı anda kaplanabileceği en az iki potası bulunan bir termal buharlaştırma sistemi kullanılmıştır. Kaplama işlemi sırasında sistemin dışındaki bir kaplama kontrol paneli ile kalınlıklar istenilen şekilde ayarlanmıştır (Şekil 3.28).



Şekil 3.28 : Metal katmanın kaplanması.

3.4.1.4 Akım- parlaklık-voltaj ve elektrolüminans ölçümleri

Fabrikasyonu yapılan organik ışık yayıcı diyotların voltaj, dalga boyu, lüminans, renk koordinatları ölçümleri yapılmaktadır. Ölçüm sistemimiz, Hamamatsu, (Şekil 3.29) gösterilmiştir. Üretilen aygıtların paketleme işlemi yapıp yaklaşık olarak 24 saat boyunca glovebox ortamında bekletilmesinden sonra, atmosfere çıkarılıp, I-V ve verim ölçümleri 2 ile 20 Volt arası gerilim uygulanarak lüminans, renk koordinatları, akım yoğunluğu ve dalga boyu açısından karakterize edilir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Sentezlenen elektron zengini TT türevi donörler ve bor içeren donör-akseptör polimerlerin karakterizasyonu IR, ^1H , ^{13}C ve ^{11}B NMR ve kütle spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. Erime noktaları herbir donör ve türevleri için tespit edilmiştir. Hem TT türevleri hem de bor içeren polimerlere ait UV-Vis, floresans spektroskopi analizleri gerçekleştirilmiş ve P1-4 için uygun standartlar eşliğinde kuantum verimleri hesaplanabilmiştir. Polimerlere ait CV'ler alınıp indirgenme-yükseltgenme potansiyelleri belirlenmiştir. İndirgenme yükseltgenme potansiyelleri yardımıyla E_g ve UV spektrumlarından da E_{opt} değerleri hesaplanmış ve kıyaslanmıştır. Donör-akseptör polimerler için hazırlanan OLED materyallerin özellikleri incelenmiş ve renk koordinatları kaydedilmiştir. Polimerlerin molekül ağırlıklarının yanı sıra termal gravimetrik analizleri de alınmıştır.

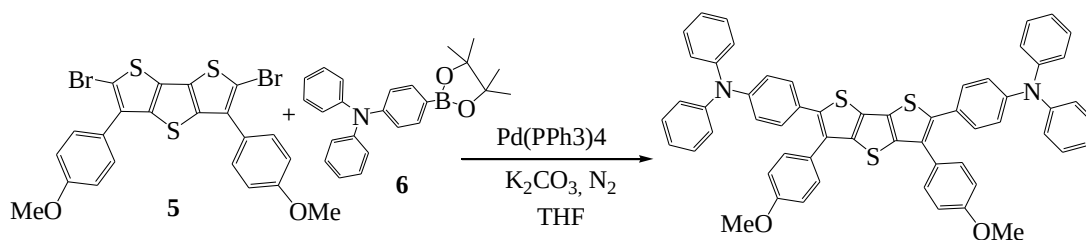
4.1 DTT-DMBF Sentezleri ile İlgili Sonuçlar

İlk aşamada, MeOPhDTT üzerinden oluşturulmaya çalışılan bor içeren sentezlerde istenilen sentezler başarıyla sonuçlandırılmamıştır. Bu sentezlerde, DTT türevi bir donör olurken dimesitil bor ünitesi akseptör olarak düşünülmektedir. Yine bu sentezlerde bir donör olarak trifenil amin (TPA) ünitesinin de yer alması planlanmıştır. Örneğin, yapılacak bir sentezde DMB-DTT-DMB, akseptör-donör-akseptör oligomeri, TPA-DTT-DMB ise donör-donör-akseptör oligomeri oluşturabilmekteydi.

Sentezler sırasında bor içerikli DMBF'nin hava ve neme duyarlı olması reaksiyon şartlarını daha da güçleştirmesinin önüne geçmek üzere kullanılacak solventlerin sodyum üzerinde kurutulması, transferi, tartımların daha seri yapılması gibi önlemler alınmıştır. Azot altında yapılan her deneme defalarca tekrarlanmış olup ve reaksiyon koşulları 25°C , -15°C , -78°C başta olmak üzere değiştirilmiştir. Ancak Bor-karbon bağı oluşumu gerçekleşmemiştir. Bu durum, solvent değişimi ile de aşılmaya çalışılmıştır. Dietil eter, THF, hekzan bu amaçla farklı denemelerde kullanılmıştır. Ancak yine de DMB-DTT oluşumu maalesef gözlenmemiştir. Reaksiyon sonrası

başlangıç DTT türevinin arttığı TLC’de net olarak görülmüştür. Polar karakterde, TLC’de başlangıca göre çok geride beliren bir spot izole edilip NMR analizine verildiğinde DMBF reaksiyon artığı ve türevleri olduğu görülmüştür. Bu durum, literatürdeki DMB türevli sentezlere bakılıp yorumlanmaya çalışılmıştır. Literatürdeki pek az sayıdaki DTT-DMB sentezlerinin sterik engeli olmayan sade DTT ve tiyofen türevleri üzerinden olduğu düşünülecek olursa, bizim hazırladığımız DTT türevinin sterik açıdan reaksiyona yanaşmayacağı düşünülebilecektir. TPA suzuki kenetlenmelerinde (Şekil 4.1) ise simetrik DTT türevimizin her seferinde stokiyometrik hesaplamalara karşın her iki taraftan da TPA ile kenetlendiği gözlenmiştir. O nedenle, tek taraflı kenetlenme planları da böylelikle olumlu sonuçlanmamıştır.

Bu noktada, DTT ile yapılan sentezler durdurulmuştur. TT türevleri ile bor içeren donör-akseptör materyallerin hazırlanmasına karar verilmiştir.



Şekil 4.1 : DTT-TPA Suzuki kenetlenmesi.

4.2 Tiyenotiyofen Donörlerin Sentezi İçin Yapılan Çalışmalar

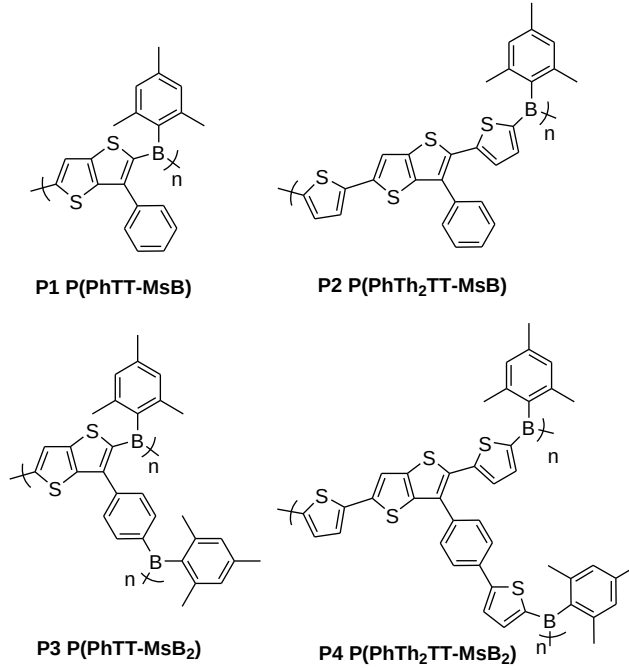
Tiyenotiyofen türevlerinin tümü daha önce araştırma grubumuz tarafından geliştirilen P₄S₁₀ varlığında halka kapama reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Halka kapama ürünlerinin verim açısından % 80-85 aralığında değiştiği gözlenmiştir. Tiyofen ile gerçekleştirilen kenetlenme reaksiyonu Suzuki kenetlenmeleri ile gerçekleştirilerek konjugasyon arttırılmaya çalışılmıştır. Kenetlenme reaksiyonlarında da verim % 80 altına düşmemiştir (Çizelge 4.1). Mono keton başlangıç ürünleri de dahil olmak üzere bütün konjuge TT türevlerinde verimin iyi bir noktada tutulması için deneyler tekrarlanmış ve en iyi koşullar elde edilmeye çalışılmıştır.

Çizelge 4.1: Sentezler, saflaştırma koşulu ve deneysel verimler.

Bileşik	Saflaştırma Koşulu (H:DCM)	İdeal Verim (%)
PhK	3:1	78
BrPhK	3:1	70
PhTT	8:1	85
BrPhTT	8:1	80
PhTTBr2	Çöktürme	99
PhTTBr3	Çöktürme	85
PhTTTh2	H	86
PhTTTh3	H	78

4.3 Bor İçeren Donör-Akseptör Polimerlerin Sentezi İçin Yapılan Çalışmalar

(P(PhTT-MsB) **P1**, P(PhTh₂TT-MsB) **P2**, P(PhTT-MsB₂) **P3**, ve P(PhTh₂TT-MsB₂) **P4** polimerleri (Şekil 4.2) için çöktürme ve kurutma işlemleri sonucunda reaksiyon verimlerinin % 40-60 arasında olduğu gözlenmiştir. Sentezlenen polimerlerin UV altında THF çözücüsü içinde ışımaları fotoğraflanmıştır (Şekil 4.3).



Şekil 4.2 : Donör-akseptör polimerler.



Şekil 4.3 : D-Apolimerlerin THF’de UV altında ışıması. Soldan sağa P1-4.

4.4 TT Türevleri ve Polimerler için UV Ölçümleri

TT türevleri ve donör-akseptör polimerlere ait THF’de ve ITO yüzeye kaplı katı UV spektrumları alınmıştır (Şekil 4.4 ve 4.5). TT türevlerinin ve polimerlere ait THF içerisinde UV spektrumlarından hesaplanan optik bant (E_{opt}) aralıkları tablo olarak verilmiştir (Çizelge 4.2).

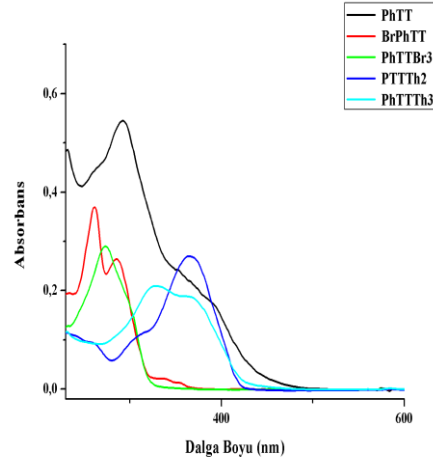
Donör TT türevlerinin UV spektrumlarında, yaklaşık olarak 230-480 nm aralığında absorpsiyon yapabilme kabiliyetinde oldukları görülür. Buna ek olarak, P1, P2, P3 ve P4 donör-akseptör polimerleri için bu durum çözelti halinde 225-580 nm aralığını bulur. Bu durum da donör TT hallerine göre polimerlerin daha geniş bir aralıkta absorpsiyon yapabildiğini gösterir. Ayrıca, dört polimer için ITO üzerine yapılan kaplamalar ile alınan katı UV spektrumlarında da görülmüştür ki 300-600 nm aralığında bir absorpsiyon aralığına rastlanır (Çizelge 4.2). Bu da, uzun dalga boyuna önemli bir kaymayı ifade eder. Polimerlerin moleküler yapısı dikkate alınır, katı halde hareket kabiliyetlerinin çok fazla kısıtlanacağı çok açıktır. Böylesi önemli bir değişikliği izah edebilecek en önemli nedenin bu olduğu sanılmaktadır.

TT’den donör-akseptör polimerlere dönüşle birlikte optik bant aralığının dört polimerde de düştüğü hesaplanmıştır. PhTT’den **P1**’e 0.10, PhTTTh2’den **P2**’ye 0.75, BrPhTT’den **P3**’e 1.40 ve PhTTTh3’den **P4**’e 0.31 eV’luk düşüşler olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 4.2) (^aBant aralığı hesabında kullanılan dalga boyu.

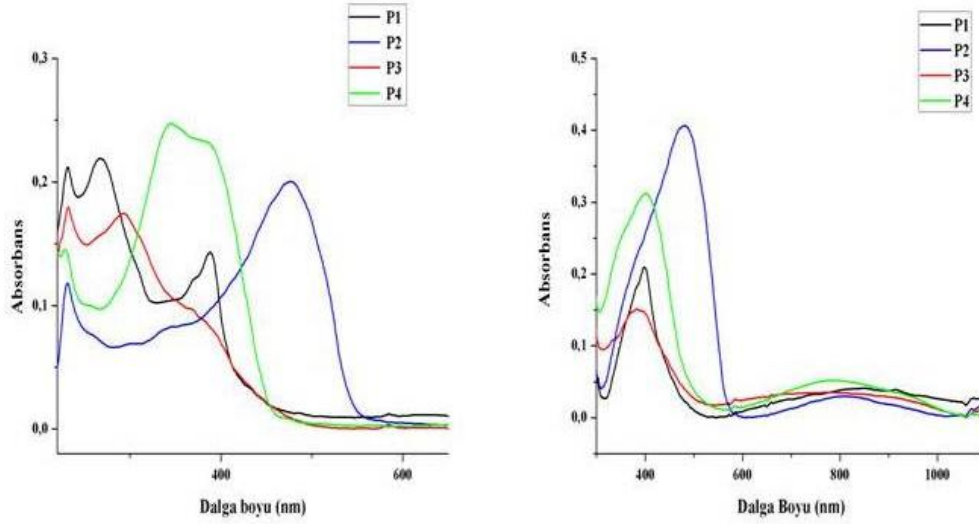
^bTHF içinde. ^cITO kaplı. ^dTHF içinde çözelti. ^eITO kaplı polimerler.). Optik bant aralığındaki değişimleri kıyasladığımızda, tiyofen kenetlenmesi ile elektronca zenginleşen donörlerden gidilen, bor içeren donör-akseptör polimerlerdeki düşüşün çok daha fazla olduğu göze çarpmaktadır.

Çizelge 4.2: TT türevleri ve polimerlere ait UV verileri.

TT/Polimer	λ^a	λ_{max}^b	λ_{max}^c	E_g	Absorbans Aralığı ^d (nm)	Absorbans Aralığı ^e (nm)
PhTT	438	292	-	2.83	230-475	-
BrPhTT	322	262	-	3.85	240-360	-
PhTTTh2	419	364	-	2.95	235-440	-
PhTTTh3	427	328	-	2.90	235-455	-
P1	453	267	398	2.74	220-520	312-540
P2	562	476	482	2.20	220-580	304-604
P3	506	295	384	2.45	228-490	313-542
P4	479	346	480	2.59	225-470	304-567



Şekil 4.4 : TT türevlerine ait UV spektrumları.



Şekil 4.5 : P1-4 UV spektrumlar. THF’de (sol), ITO kaplı katı (sağ).

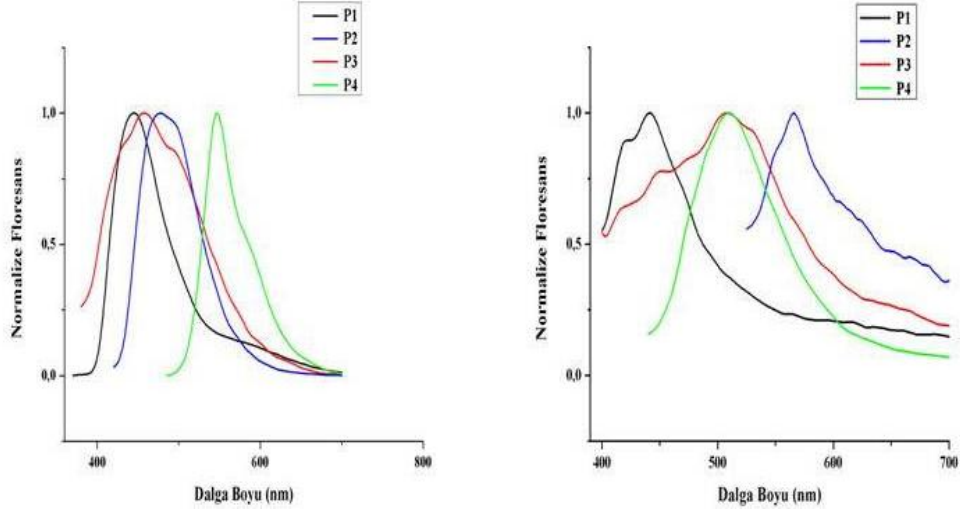
4.5 P1, P2, P3 ve P4 Floresans Ölçümleri

Polimerlere ait floresans ölçümleri, hem THF çözelti ortamında hem de ITO üzerine kaplı katı olarak alınmıştır (Şekil 4.6). Polimerlerin emisyon yaptığı aralık da çözelti ve katı ortam için belirlenmiştir (Çizelge 4.3) (^aTHF içinde. ^bITO kaplı. ^cÇözelti ortamında emisyon aralığı. ^dKatı hal emisyon aralığı ^eEtanolde Kumarin1 standart. ^f0.5 M H₂SO₄ Kinin sülfat standart.). Emisyon aralıklarına bakıldığında P1, P2 ve P3 için oldukça geniş aralıklara sahip olduğu göze çarpar. Bu durum, katı hal emisyonunda da yine kendini göstermiş geniş emisyon aralıkları kaydedilebilmiştir. Bununla birlikte, P2’deki emisyon aralığındaki daralma ve kırmızıya kayma çarpıcıdır. Kırmızıya kayma, çözeltideki serbest dönmelerin katı ortamda ITO üzerinde ciddi fark oluşturması ile açıklanabilir.

Çizelge 4.3 : P1-4 polimerlere ait floresans verileri.

Polimer	λ_{max}^a	λ_{max}^b	Emisyon Aralığı ^c (nm)	Emisyon Aralığı ^d (nm)	λ_{ex}	Kuantum Verim
P1	445	441	390-681	402-670	356	0.13 ^e
P2	478	566	420-640	524-695	351	0.15 ^f
P3	460	509	381-680	404-690	368	0.05 ^e
P4	548	510	490-686	441-682	473	0.19 ^e

Kumarin1 ve kinin sülfat standartları eşliğinde yapılan kuantum verim hesaplarında 0.05-0.19 aralığında değişimler görülür. Kuantum verimlerin düşük olması daha sonra hazırlanmış olan OLED materyallerin performansında bir dezavantaj olarak karşımıza çıkmıştır.



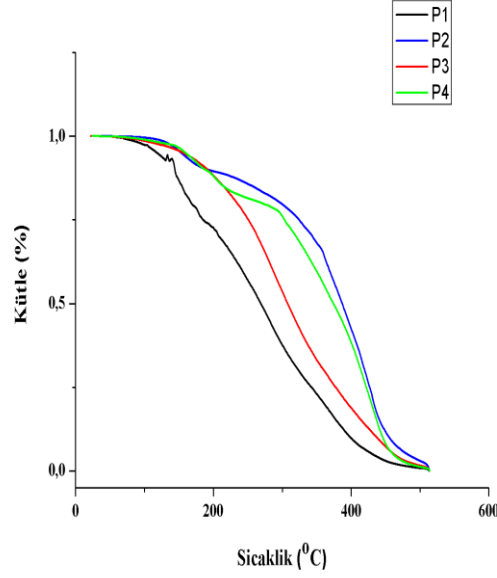
Şekil 4.6 : P1-4 floresans spektrumları. THF’de (sol), ITO kaplı katı (sağ).

4.6 Polimerlerin Molekül Ağırlıkları ve Termal analizi

Donör-akseptör polimerlerin Light Scattering’de alınan molekül ağırlıkları 110-550 bin arasında hesaplanmıştır (Çizelge 4.4). Polimerlere ait termal gravimatrik analiz (TGA) sonucunda polimerlerin termal kararlılığının iyi olduğu, yaklaşık 200°C’ye kadar kaydadeğer bir kütle değişiminin olmadığı dört polimerde de görülmüştür. Özellikle P2 ve P4’ün termal olarak daha dayanıklı olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.4 : Polimer için Light Scattering verileri.

Polimer	dn/dc	M _w	M _n	M _w /M _n
P1	0.187	112800	96090	1.174
P2	0.165	146600	102800	1.427
P3	0.242	366200	292200	1.253
P4	0.215	510200	140700	3.627

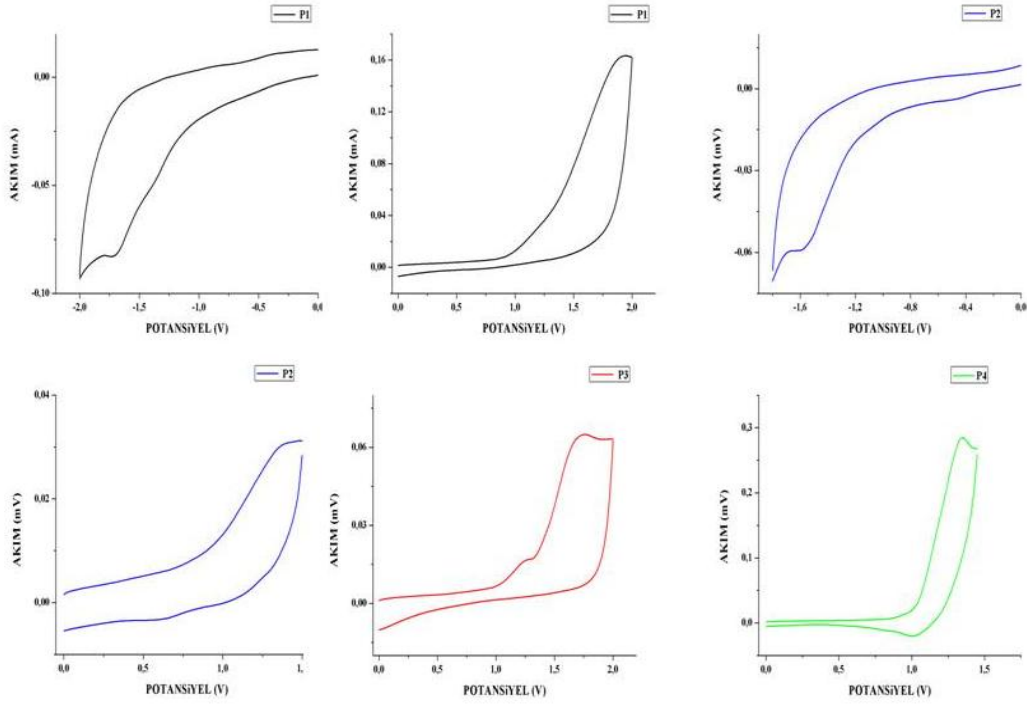


Şekil 4.7 : P1-4 TGA grafiği.

4.7 Elektrokimyasal Sonuçlar

Elektrokimyasal çalışmalarda anodik ve katodik bölgelerde ölçümler azot ortamında alınmıştır. Dönüşümlü voltmetrede çözelti ortamında destek elektrolit olarak THF’de 0.1 M Bu₄NPF₆ kullanılmıştır. Yapılan ölçümlerde, glassy karbon çalışma, Pt karşıt ve Ag/AgCl referans elektrotlar olarak kullanılmıştır (Şekil 4.8).

Glassy karbon üzerine tutturulan polimerler için indirgenme-yükseltgenme potansiyelleri belirlenmeye çalışıldığında uygun elektrolit Bu₄NPF₆ olarak belirlenmiştir. Polimerlerden P3 ve P4 için sadece yükseltgenme potansiyeli yakalanabilmiştir. Diğer ikisi P1 ve P2 için indirgenme-yükseltgenme potansiyeli, anodik ve katodik ayrı ayrı çalışılıp belirlenebilmiştir (Çizelge 4.5). Polimerlere ait oksidasyon potansiyeli P1, P2, P3 ve P4 için sırasıyla 1.93, 1.40, 1.74, 1.36 V olarak kaydedilmiştir. Bu durumda, bir elektronun en kolay koparılabildiği yapı P4 ken en zor olduğu yapı P1’dir. Konjugasyonun fazla olduğu tiyofen kenetli polimerlerde oksidasyon potansiyellerinin düştüğü de ayrıca göze çarpmaktadır.



Şekil 4.8 : P1-4 anodik ve katodik voltamogramları.

Çizelge 4.5 : P1-4 için voltamogram verileri.

Polimer	E_{ox}	E_{red}	E_g^e
P1	1.93	-1.70	3.63
P2	1.40	-1.60	3.0
P3	1.74	-	-
P4	1.36	-	-

4.8 OLED ve Renk Sonuçları

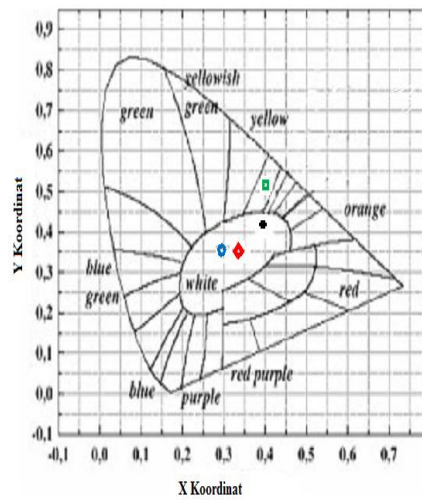
Hazırlanan OLED materyallerdeki tabaka şeması şu şekilde verilebilir: ITO/PEDOT:PSS (50 nm)/P1-4 (70 nm) /TPBİ (30 nm)/LiF (6 nm)/Al (120 nm). PEDOT:PSS kaplaması 3000 rpm 30 saniye olmak üzere spin coating ile gerçekleştirilmiştir. Tabakanın optimize edilmesi için 110°C'ta 10 dk tavlama da gerçekleştirilmiştir. Aktif tabaka da diyebileceğimiz hazırlanan donör-akseptör polimerin (P1-4) 8 miligramının 1ml toluen-diklorbenzendeki çözeltisi membran filtreden geçirildikten sonra PEDOT kaplı yüzeye (1200 rpm) uygulanmıştır. 120°C'ta 5 dk kadar tavlama yapılmıştır. Ardından TPBİ (2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriil)-tris(1-fenil-1-H-benzimidazol)) kaplaması tamamlanmıştır. Daha sonra yapılan LiF ve Al

kaplamaları ise termal buharlaştırma tekniği ile vakum altında gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan dört OLED materyal için elektrolüminesans-potansiyel, lüminesans verimi-akım yoğunluğu, dış kuantum verimi-akım yoğunluğu, akım yoğunluğu-potansiyel, renk koordinatları-potansiyel değişimleri (Şekil 4.10, 6.11, 6.12, 6.13) kaydedilmiştir.

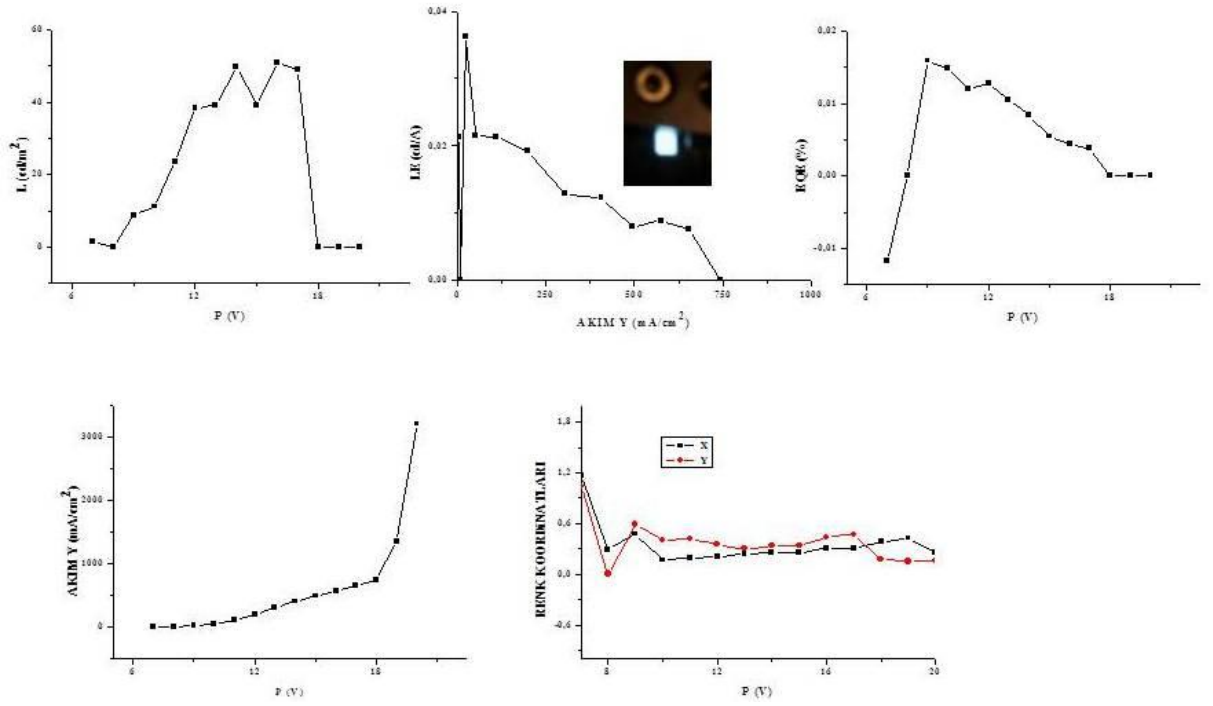
Alınan sonuçlara göre, OLED1, OLED2 ve OLED3 beyaz ışığa (Şekil 4.9) vermiştir. Işıma açısından beyaz rengin yakalanması, aydınlatma uygulamaları açısından önemli bir gelişme olduğu söylenebilir. Bununla birlikte, aygıtlardan alınan lüminesans verimleri OLED1, OLED2 ve OLED3 için sırasıyla 0.036, 0.036 ve 0.01 şeklinde olup oldukça düşüktür. OLED1, OLED2, OLED3 ve OLED4 için renk koordintları bilgisi (Çizelge 4.6) verilmiştir. Çalışmamızda, tabaka kalınlıklarını değiştirerek ve LiF tabakası ekleyerek ışığa verimini iyileştirmeye çalışmış olsak da bunu çok ileri taşıyabildiğimiz söylenemez. Böylelikle, yakalanan bir iyi bir de iyileştirilmesi gereken iki sonuç, ilerisi için yine beyaz ışık alacak şekilde ancak çok daha iyi bir lüminesans verimi için yeni TT-bor tasarımlarını motive etmektedir.

Çizelge 4.6 : OLED materyallere ait renk koordinatları.

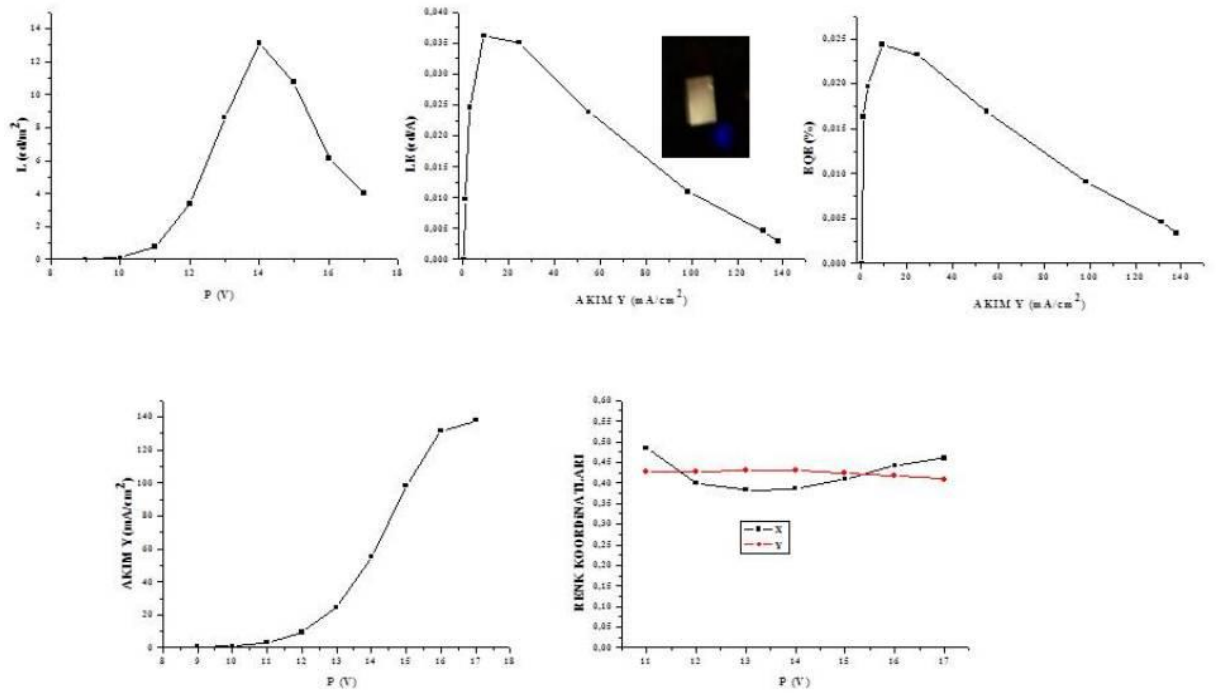
OLED	X-koordinat	Y-koordinat	Renk
1	0.30	0.35	Beyaz
2	0.38	0.43	Beyaz
3	0.32	0.35	Beyaz
4	0.38	0.51	Yeşil



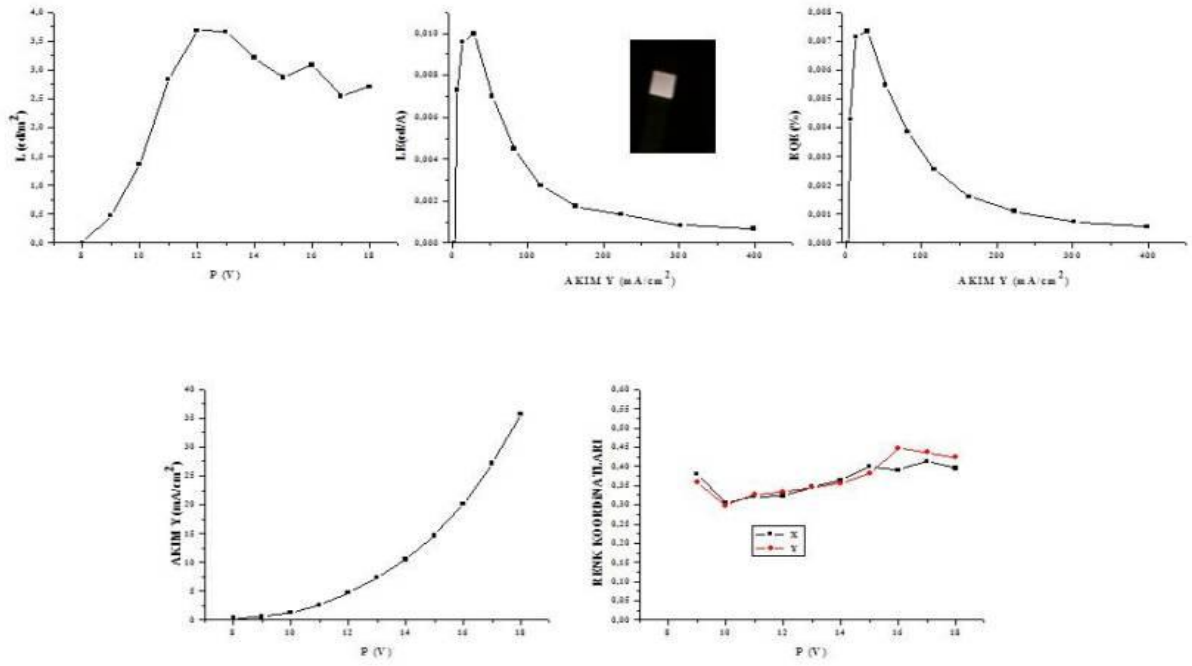
Şekil 4.9 : P1-4 CIE koordinat [72]. P1: Siyah, P2: Mavi, P3: Kırmızı, P4: Yeşil.



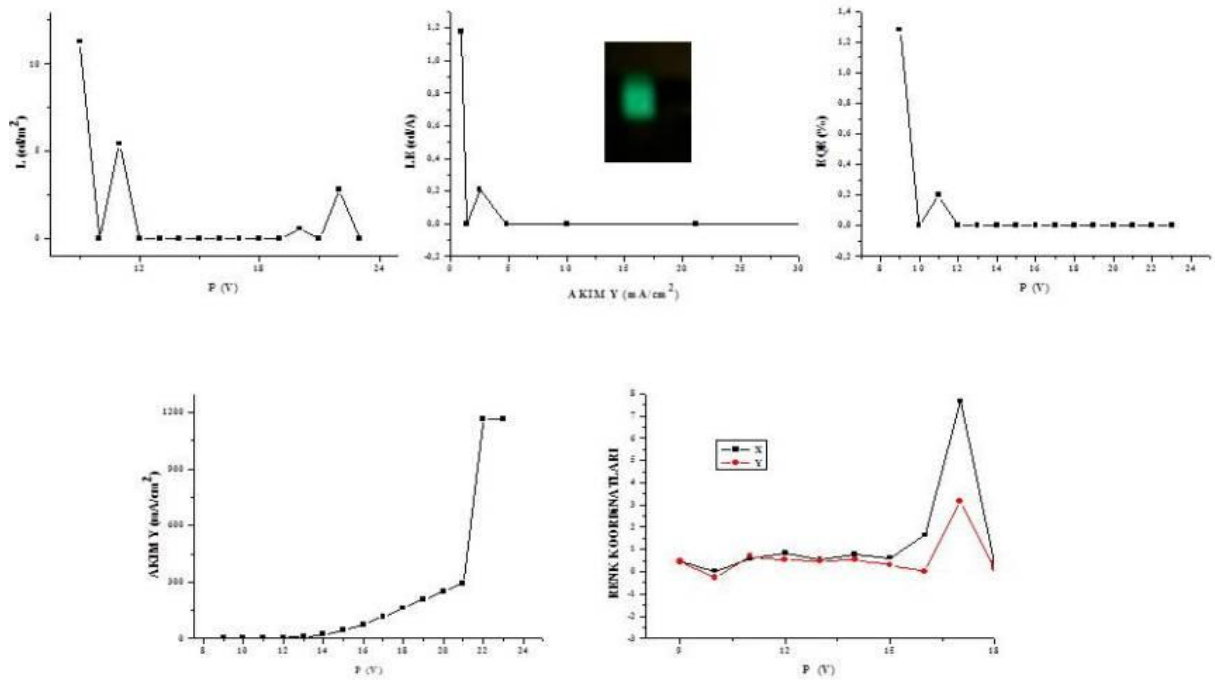
Şekil 4.10 : OLED1. PEDOT/P1/TPBi/LiF/Al.



Şekil 4.11 : OLED2. PEDOT/P2/TPBi/LiF/Al.



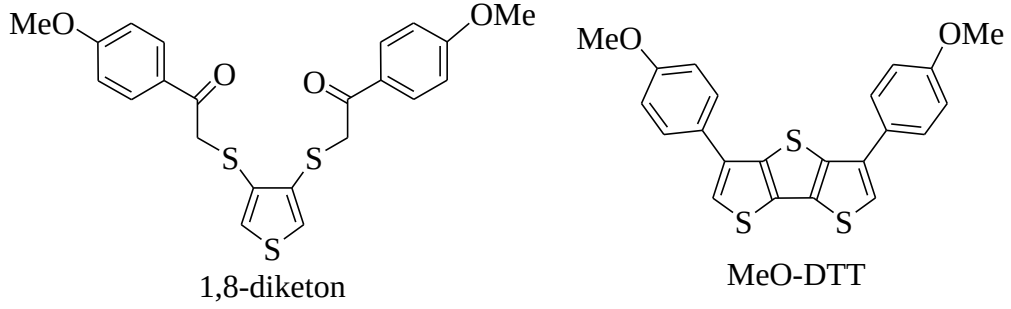
Şekil 4.12 : OLED3. PEDOT/P3/TPBi/LiF/Al.



Şekil 4.13 : OLED4. PEDOT/P4/TPBi/LiF/Al.

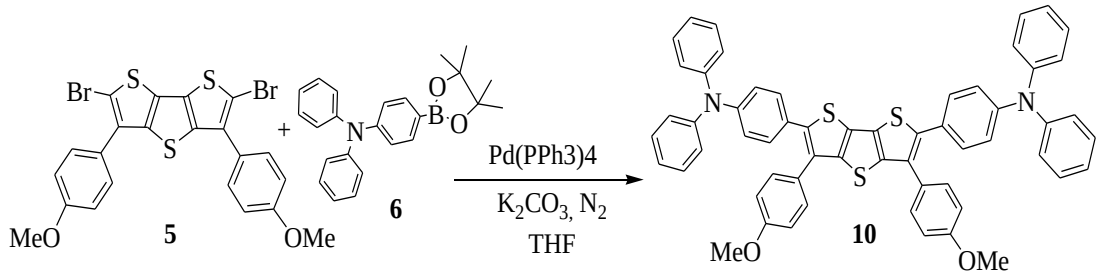
4.9 NMR Sonuçlarının Değerlendirilmesi

DTT sentezine giden yolda, 1,8-diketon varlığını gösterir iki önemli delil: kükürte bağlı CH₂ hidrojenlerini gösterir 4.2 ppm'deki dört hidrojenlik singlet ve 3.86 ppm'deki MeO-grubuna ait altı hidrojenlik singletlerdir. MeO-DTT için tanımlayıcı bir NMR bulgusu ise, kaynaşık tiyofenler üzerinde bulunan ve iki hidrojene karşılık gelen 7.37 ppm'deki singlettir (Şekil 4.14).



Şekil 4.14 : 1,8-diketon ve DTT türevi.

Hidrojen NMR sonuçlarına bakıldığında, 2- ve 6-konumlarında bulunan bromlardan sadece birisi ile TPA Suzuki kenetlenmesi istenmiş olsa da deneyler sonucunda iki taraftan TPA kenetlenmesi gerçekleştiği görülmüştür. NMR sonuçlarında TPA hidrojenlerinin beklenen tekli kenetlenmeye göre iki katına çıkması ve NMR sonucunun simetrik bir yapıyı hatırlatması iki taraftan TPA ile Suzuki kenetlenmesi olduğunu kanıtlamıştır. Esas amacın tek taraftan kenetlenme yapılması ve sonrasında bor içeren akseptör yapının da dahil edilmesi olduğundan, bu noktada hedeflenen yapıya ulaşılmasının önü kesilmişti. Deney tek taraflı TPA kenetlenmesi için farklı koşullarda ele alında da sonuç olarak her seferinde artan halojenli DTT ve iki taraftan TPA kenetli DTT ile karşılaşmıştır (Şekil 4.15). Bu durum, sentez yolunun DTT'den TT türevlerine geçmesinin de önünü açmıştır.



Şekil 4.15 : DTT-TPA kenetlenme sonuç ürünü.

PhTT, BrPhTT, PhTTBr₃, PhTTTh₂, PhTTTh₂Br₂, PhTTTh₃ yapıları için alınan hidrojen ve karbon NMR spektrumlarının elektron donörü yapılarla örtüştüğü

gözlenmiştir. Bu yapılarda özellikle hidrojen NMR sonuçlarında senteze dair en önemli bulgu bir protona karşılık singletin gözlenmesi ve yerdeğiştirmesi olmuştur. Söz konusu singlet 7.0-7.5 ppm aralığında gözlenmiştir.

Bu proton, yapıların bromlanması ve tiyofen kenetlenmesi sonucu 0.10-0.30 ppm'lik kaymalar şeklinde yine belirginliğini koruyabilmiş ve sentez adımlarında önemli bir analiz verisi olmuştur. Örneğin, PhTT'de 7.5 ppm iken PhTTBr₂'ye dönüştüğünde 7.21 ppm'e düşmüştür. Aynı şekilde, PhTTTh₂ için ise singlet 7.35 ppm'de gözlenmiştir.

4.10 IR Sonuçlarının Değerlendirilmesi

IR spektrumları, TT türevi elektron zengini yapılar ve “D-A” P1, P2, P3 ve P4 için kıyaslanıp bor içeren polimerleri destekler nitelikte gösterilebilir. P1, P2, P3 ve P4 için IR'de öne çıkan pikler şu şekilde verilebilir :

P1: 3088, 3022, 2914, 2860, 1605, 1446, 1318, 1140, 1029, 845, 774, 739, 693, 661, 622, 587, 567 cm⁻¹. **P2:** 3056, 2961, 2904, 2851, 1606, 1470, 1405, 1322, 1255, 1157, 1016, 797, 729, 693, 662, 575 cm⁻¹. **P3:** 2920, 2852, 1606, 1455, 1316, 1243, 1155, 1018, 947, 844, 722, 695, 681, 659 cm⁻¹. **P4:** 3066, 2913, 2848, 1607, 1432, 1320, 1257, 1163, 1014, 958, 848, 803, 692, 671, 588 cm⁻¹.

Bu verilerden B-C gerilme piki olarak, P1'de 1029, P2'de 1016, P3'de 1018 ve P4'de 1014 cm⁻¹ gösterilebilir. Bu pikler TT yapılarında gözlenmezken D-A polimerlerde gözlenir ve kuvvetlidir. Ayrıca, literatürde B-O gerilimi 1380-1310 cm⁻¹ olduğu dikkate alındığında P1'den P4'e sırasıyla 1318, 1322, 1316, 1320 cm⁻¹ olduğu söylenebilir. Buna ek olarak, literatürde 2200-1540 cm⁻¹ aralığında gözlendiği belirtilen B-H...B pikinin, 1600 cm⁻¹ sonrası dört polimerde de gözlenen kuvvetli pike karşılık geldiği söylenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Taşcıoğlu, S.** (1992). Bor ve Silisyum Kimyası. Marmara Üniversitesi Yayınları, No:5/5, İstanbul.
- [2] **Habashi, F.** (2009). Boron:Its History and Its Position in the Periodic Table. Boron Symposium, IV. Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, 15-17 Ekim.
- [3] **Komisyon.** (2012). Ortaöğretim Kimya Ders Kitabı. MEB Yayınları , Ed. Doç. Dr. Okan Zafer Yeşilel, 2. *Baskı*, Ankara.
- [4] **Lesnikowski, Z. J.** (2012). New Opportunities in Boron Chemistry for Medical Applications. *Boron Science, New Technologies and Applications*, Ed. Narayan S. Hosmane, CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton .
- [5] **Barth, R. F., Coderre, J. A., Vicente, M. G., Blue, H. T. E.** (2005). Boron Neutron Capture Therapy of Cancer: Current status and future prospects, *Clin. Cancer Res.*, 11, 3987–4002.
- [6] **Hawthorne, M. F.** (1998). New horizons for therapy based on the boron neutron capture reaction, *Mol. Med. Today*, , 4, 174–181.
- [7] **Casanova, J.** (1998) . The Borane, Carborane, Carbocation Continuum, John Wiley and Sons, Inc., New York.
- [8] **Armstrong, A. F. ve Valiant, J. F.** (2007). The bioorganic and medicinal chemistry of carboranes: From new drug discovery to molecular imaging and therapy, *Dalton Trans.*, 4240–4251.
- [9] **Valliant, J. F., Guenther, K. J., King, A. S., Morel, P., Schaffer, P., Sogbein, O. O. ve Stephenson, K. A.** (2002). The medicinal chemistry of carboranes, *Coordin. Chem. Rev.*, 232, 173–230.
- [10] **Hawthorne, M. F.** (1993). The role of chemistry in the development of boron neutron capture therapy of cancer, *Angew. Chem. Int. Ed.* 32, 950-984.
- [11] **Soloway, A. H., Tjarks, W., Barnum, B. A., Rong, F.G., Barth, R. F., Codogni, I. M. ve Wilson, J. G.** (1998). The chemistry of neutron capture therapy. *Chem. Rev.* 98, 1515–1562.
- [12] **Valliant, J. F., Guenther, K. J., King, A. S., Morel, P., Schaffer, P., Sogbein, O. O. ve Stephenson, K. A.** (2002). The medicinal chemistry of carboranes. *Coord. Chem. Rev.* 232, 173–230.
- [13] **Hawthorne, M. F. ve Lee, M. W.** (2003). A critical assessment of boron target compounds for boron neutron capture therapy. *J. Neurooncol.*, 62, 33-45.

- [14] **Henriksen, K., Neutzsky-Wulff, A. V., Bonewald, L. F. ve Karsdal, M. A.** (2009). Local communication on and within bone controls bone remodeling. *Bone*, 44, 1026–1033.
- [15] **Narducci, P., Bareggi, R. ve Nicolin V.** (2009). Receptor activator for nuclear factor kappa B ligand (RANKL) as an osteoimmune key regulator in bone physiology and pathology. *Acta Histochem.*, 113, 73-81.
- [16] **Hassfjell, S. P., Bruland, O. S. ve Hoff, P.** (1997). ²¹²Bi-DOTMP: An alpha particle emitting bone-seeking agent for targeted radiotherapy. *Nuc. Med. Biol.* 24, 231-237.
- [17] **Sparidans, R. W., Twiss, I. M. ve Talbot, S.** (1998). Bisphosphonates in bone diseases. *Pharm. World Sci.* 20, 206–213.
- [18] **Stresing, V., Daubin , F., Benzaid, I., M nkk nen, H. ve Cl zardin, P.** (2007). Bisphosphonates in cancer therapy. *Cancer Lett.* 257, 16–35.
- [19] **Yinghuai, Z., Maguire, J. A. ve Hosmane, N.S.** (2012). Recent Developments in Boron Neutron Capture Therapy Driven by Nanotechnology. *Boron Science, New Technologies and Applications*, Ed. Narayan S. Hosmane, CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton.
- [20] **Kouri, M., Kankaanranta, L., Sepp l , T., Tervo, L., Rasilainen, M., Minn, H. ve diğ.** (2004). Undifferentiated sinonasal carcinoma may respond to single-fraction boron neutron capture therapy. *Radiother. Oncol.*, 72, 83–85.
- [21] **Yih, T. C. ve Al-Fandi, M.** (2006). Engineered Nanoparticles as Precise Drug Delivery Systems. *J. Cell Biochem*, 97, 1184–1190.
- [22] **Newkome, G. R., Moorefield, C. N. ve Vogtle, F.** (1996). *Dendritic Macromolecules: Concepts, Synthesis, Perspectives*. VCH: Weinheim, Germany.
- [23] **Gillies, E. R. ve Frechet, J.** (2005). Dendrimers and dendritic polymers in drug delivery. *Drug Discov. Today*, 10, 35–43.
- [24] **Alexiou, C., Arnold, W., Klein, R. J. ve diğ.** (2000). Locoregional Cancer Treatment with Magnetic Drug Targeting. *Cancer Res.*, 60, 6641–6648.
- [25] **Gallo, J. M. ve Hafeli, U.** (1996). Preclinical Experiences with Magnetic Drug Targeting: Tolerance and Efficacy. *Cancer Res.*, 56: 4694–4701.
- [26] **Zhu, Y., Lin, Y., Shen, S. ve diğ.** (2009). Encapsulated Magnetic Nanocomposites: High Effective Boron Drug Delivery Vehicle in Cancer Treatment, *11th Pacific Polymer Conference, P387*, Cairns, Australia, 6–10, Decembre.
- [27] **Tsuji, J.** (2004). *Palladium Reagents and Catalysts*. 2nd ed., Wiley, Chichester.

- [28] **Potter, G. A. ve McCague, R.** (1990). Highly stereoselective access to an (E)-vinyl bromide from an aryl ketone leads to short syntheses of (2)-tamoxifen and important substituted derivatives. *J. Org. Chem.* 55, 6184–6187.
- [29] **Isaac, M., Slassi, A., DaSilva, K. ve Xin, T.** (2001). Synthesis of chiral and geometrically defined 5,5-diaryl-2-amino-4-pentenoates: Novel amino acid derivatives. *Tetrahedron Lett.*, 42, 2957–2960.
- [30] **Tidwell, J. H., Peat, A. J. ve Buchwald, S. L.** (1994). Synthesis and reactions of 3- (bromomethyl)-1-carbethoxy-4-iodoindole: The preparation of 3,4-differentially substituted indoles. *J. Org. Chem.* 59, 7164–7168.
- [31] **Zembower, D. E., Zhang, H.** (1998). Total synthesis of robustaflavone, a potential anti-hepatitis B agent. *J. Org. Chem.*, 63, 9300–9305.
- [32] **Ignatév, N. V., Welz-Biermann, U., Kucheryna, A., Bissky, G. ve Willner, H.** (2005). New ionic liquids with tris(perfluoroalkyl)trifluorophosphate (FAP) anions. *J. Fluor. Chem.*, 126, 1150.
- [33] **Bonhôte, P., Dias, A.P., Papageorgiou, N., Kalyanasundaram, K. ve Grätzel, M.** (1996). Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. *Inorg. Chem.*, 35, 1168.
- [34] **Zhou, Z. B., Matsumoto, H. ve Tatsumi, K.** (2005) Low-melting, low-viscous, hydrophobic ionic liquids: aliphatic quaternary ammonium salts with perfluoroalkyltrifluoroborates. *Chem. Eur. J.*, 11, 752.
- [35] **Rüther, T., Huynh, T. D., Huang, J. A., Hollenkamp, F., Salter, E. A. ve diğ.** (2010). Stable Cycling of Lithium Batteries Using Novel Boronium-Cation-Based Ionic Liquid Electrolytes. *Chem. Mater.*, 22, 1038.
- [36] **Eaton, G. R. ve Lipscomb, W. N.** (1969). *NMR Studies of Boron Hydrides and Related Compounds*, Benjamin, New York.
- [37] **Siedle, A. R.** (1982). Boron-11 NMR Spectroscopy. *Annu. Rep. NMR Spectrosc.*, 12, 177-261.
- [38] **Hermanek, S.** (1992). B NMR Spectra of Boranes, Main-Group Heteroboranes, and Substituted Derivatives. Factors Influencing Chemical Shifts of Skeletal Atoms. *Chemical Reviews*, 92, No. 2.

- [39] **Zhou, G., Baumgarten, M., Müllen, K.** (2008). Mesitylboron-Substituted Ladder-Type Pentaphenylenes: Charge-Transfer, Electronic Communication, and Sensing Properties. *J. Am. Chem. Soc.*, *130*, 12477–12484.
- [40] **Li, H. ve Jäkle, F.** (2009). Universal scaffold for fluorescent conjugated organoborane polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.*, *48*, 2313–2316.
- [41] **Agou, T., Sekine, M., Kobayashi, J. ve Kawashima, T.** (2009). Synthesis and reactivity of a bis(dimesitylboryl)azaborine and its fluoride sensing ability. *Chem. Commun.*, 1894-6.
- [42] **Jäkle, F.** (2010). Advances in the Synthesis of Organoborane Polymers for Optical, Electronic, and Sensory Applications. *Chem. Rev.*, *110*, 3985–4022.
- [43] **Yamaguchi, S., Akiyama, S. ve Tamao, K.** (2001). Colorimetric Fluoride Ion Sensing by Boron-Containing π -Electron Systems. *J. Am. Chem. Soc.*, *123*, 11372–11375.
- [44] **Holland, M. A. ve Kozlowski, L. M.** (1986). Clinical features and management of cyanide poisoning. *Clinical pharmacy*, *5*, 737.
- [45] **Hudnall, T. W. ve Gabbai, F. P.** (2007). Ammonium Boranes for the Selective Complexation of Cyanide or Fluoride Ions in Water. *J. Am. Chem. Soc.*, *129*, 11978-11986.
- [46] **Zhao, Y. H., Pan, H., Fu, G. L., Lin, J. M. ve Zhao, C. H.** (2011). A highly emissive cruciform triarylborane as a ratiometric and solid state fluorescence sensor for fluoride ions. *Tetrahedron Lett.*, *52*, 3832-3835.
- [47] **Todd, W., Hudnall, M. M. ve Gabbai, F. P.** (2006). Hybrid Lewis acid /hydrogen-bond donor receptor for fluoride. *Org. Lett.*, *8*, 2747-2749.
- [48] **Kubo, Y., Yamamoto, M., Ikeda, M., Takeuchi, M., Shinkai, S. ve diğ.** (2003). A colorimetric and ratiometric fluorescent chemosensor with three emission changes. Fluoride ion sensing by a triarylborane-porphyrin conjugate. *Angew. Chem., Int. Ed.*, *42*, 2036–2040.
- [49] **Sundararaman, A., Venkatasubbaiah, K., Victor, M., Zakharov, L. N., Rheingold, A. L. ve diğ.** (2006). Electronic communication and negative binding cooperativity in diborylated bithiophenes. *J. Am. Chem. Soc.*, *128*, 16554–16565.
- [50] **Zhao, S.B., McCormick, T. ve Wang, S.** (2007). Ambient- Temperature Metal-to-Ligand Charge-Transfer Phosphorescence Facilitated by Triarylboron: Bnpa and Its Metal Complexes. *Inorg. Chem.*, *46*, 10965–10967.

- [51] **Zhao, C.H., Sakuda, E., Wakamiya, A. ve Yamaguchi, S.** (2009). Highly Emissive Diborylphenylene-Containing Bis(phenylethynyl)benzenes: Structure-Photophysical Property Correlations and Fluoride Ion Sensing. *Chem. Eur. J.*, 15, 10603–10612.
- [52] **Bai, D.R., Liu, X.Y. ve Wang, S.** (2007). Charge- transfer emission involving three-coordinate organoboron: V-shape versus U-shape and impact of the spacer on dual emission and fluorescent sensing. *Chem. Eur. J.*, 13, 5713–5723.
- [53] **Lee, M. H.; Agou, T.; Kobayashi, J.; Kawashima, T.; Gabbaï, F. P.** (2007). Fluoride ion complexation by a cationic borane in aqueous solution. *Chem. Commun.*, 1133–1135.
- [54] **Fukazawa, A. ve Yamaguchi, S.** (2009). Ladder π -Conjugated Materials Containing Main-Group Elements. *Chem. Asian J.*, 4, 1386–1400.
- [55] **Caruso, A. ve Tovar, J. D.** (2011). Conjugated "B-Entacenes": Polycyclic Aromatics Containing Two Borepin Rings. *Org. Lett.*, 13, 3106–3109.
- [56] **Ashe, A. J., Kampf, J. W., Nakadaira, Y. ve Pace, J. M.** (1992). Aromatic boron heterocycles: generation of 1H-borepin and structure of tricarbonyl(1-phenyborepin)molybdenum. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 31, 1255–1258.
- [57] **Levine, D.R., Siegler, M. A. ve Tovar, J. D.** (2014). Thiophene-Fused Borepins As Directly Functionalizable Boron-Containing π -Electron Systems. *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 7132–7139.
- [58] **Matsumi, N. ve Chujo, Y.** (2000). Synthesis of π -Conjugated Poly(cyclodiborazane)s by Organometallic Polycondensation. *Macromolecules*, 33, 8146–8148.
- [59] **Nagai, A., Miyake, J., Kokado, K., Nagata, Y. ve Chujo, Y.** (2008). Highly Luminescent BODIPY-Based Organoboron Polymer Exhibiting Supramolecular Self-Assemble Structure. *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 15276–15278.
- [60] **Entwistle, C. D. ve Marder, T. B.** (2004). Applications of Three-Coordinate Organoboron Compounds and Polymers in Optoelectronics. *Chem. Mater.*, 16, 4574–4585.
- [61] **Noda, T., Shirota, Y.** (1998). 5, 5'-Bis(dimesitylboryl)-2,2'-bithiophene and 5, 5''-Bis(dimesitylboryl)-2,2':5',2''-terthiophene as a Novel Family of Electron-Transporting Amorphous Molecular Materials. *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 9714–9715.
- [62] **Noda, T., Ogawa, H. ve Shirota, Y.** (1999). A blue-emitting organic electroluminescent device using a novel emitting amorphous molecular material, 5,5'-bis(dimesitylboryl)-2,2'-bithiophene. *Adv. Mater.*, 11, 283–285.
- [63] **Wu, Q., Esteghamatian, M., Hu, N.X., Popovic, Z., Enright, G.** ve diğ. (1999). Isomerism and blue electroluminescence of a novel organoboron compound: B₂III(O)(7-azain)2Ph₂. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 38, 985–988.

- [64] **Wang, S.** (2001). Luminescence and electroluminescence of Al(III), B(III), Be(II) and Zn(II) complexes with nitrogen donors. *Coord. Chem. Rev.*, 215, 79–98.
- [65] **Yamaguchi, S., Shirasaka, T., Akiyama, S. ve Tamao, K.** (2002). Dibenzoborole-Containing π -Electron Systems: Remarkable Fluorescence Change Based on the “On/Off” Control of the $p\pi-\pi^*$ Conjugation. *J. Am. Chem. Soc.*, 124(30), 8816–8817.
- [66] **Huang, F. Hou, L., Wu, H., Wang, X., Shen, S. ve diğ.** (2004). High-Efficiency, Environment-Friendly Electroluminescent Polymers with Stable High Work Function Metal as a Cathode: Green- and Yellow-Emitting Conjugated Polyfluorene Polyelectrolytes and Their Neutral Precursors. *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (31), 9845–9853.
- [67] **Pan, H., Fu, G. L., Zhao, Y. H. ve Zhao, C. H.** (2011). Through-Space Charge-Transfer Emitting Biphenyls Containing a Boryl and an Amino Group at the o,o'-Positions. *Org. Lett.*, 13, 4830–4833.
- [68] **Wang, B., Pan, H., Jia, J., Ge, Y.Q., Cai, W.Q. ve diğ.** (2014). Highly emissive dimesitylboryl-substituted 2,1,3-benzothiadiazole derivatives: photophysical properties and efficient fluorescent sensor for fluoride anions. *Tetrahedron*, 70, 5488–5493.
- [69] **Matsumi, N., Umeyama, T. ve Chujo, Y.** (2000). Novel π -conjugated organoboron polymers: poly(ethynylene-phenylene-ethynylene-borane)s. *Polymer Bulletin*, 44, 431–436.
- [70] **Zhang, W., He, Z., Wang, Y. ve Zhao, S.** (2011). Multifunctional electroluminescent material based on dimesitylboron and α -naphthylamino fluorene bridge. *Synthetic Metals*, 161, 2323–2328.
- [71] **Shirota, Y., Kinoshita, M., Noda, T., Okumato, K. ve Ohara, T.** (2000). A Novel Class of Emitting Amorphous Molecular Materials as Bipolar Radical Formants: 2-{4-[Bis(4-methylphenyl)amino]phenyl}-5-(dimesitylboryl) thiophene and 2-{4-[Bis(9,9-dimethylfluorenyl)amino]phenyl}-5-(dimesitylboryl)thiophene. *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 11021–11022.
- [72] **Mazzeo, M., Vitale, V., Sala, F.D., Anni, M. Barbarella, G. ve diğ.** (2005). Bright white organic light-emitting devices from a single active molecular material. *Advanced Materials*, 17, 34–38.
- [73] **Schomaker, V. ve Pauling, L.** (1939). The electron diffraction investigation of the structure of benzene, pyridine, pyrazine, 1,3-butadiene, cyclopentadiene, furan, pyrrole and thiophene. *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 1769.
- [74] **Longuet-Higgins, H. C.** (1949). Electronic structure of thiophene and related molecules. *Trans. Faraday Soc.*, 45, 173.
- [75] **Streitwieser, A.** (1961). *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*. Wiley, New York, N.Y.
- [76] **Subramanian, G. P., Schleyer, V. R. ve Jiao, H.** (1996). Are the most stable fused heterobicycles the most aromatic? *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 35, 2638–2641

- [77] **Krygowski, T. M. ve Cyranski, M. K.** (2001). Structural aspects of aromaticity, *Chem. Rev.*, *101*, 1385–1419.
- [78] **Fuller, L. S., Iddon, B. ve Smith, K. A.** (1997). Thienothiophenes. 2. Synthesis, metallation and bromine→lithium exchange reactions of thieno[3,2-*b*]thiophene and its polybromo derivatives. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 3465–3470.
- [79] **Rutherford, D. R., Stille, J. K., Elliott, C. M. ve Reichert, V. R.** (1992). Poly(2,5-ethynylene-thiophenediylethynylenes), related heteroaromatic analogs and poly(thieno[3,2-*b*]thiophenes) – synthesis and thermal and electrical properties, *Macromolecules*, *25*, 2294–2306.
- [80] **Ertas, E. ve Ozturk, T.** (2004). A new reaction of P4S10 and Lawesson's reagent; a new method for the synthesis of dithieno[3,2-*b*;2',3'-*d*]thiophenes *Tetrahedron. Lett.*, *45*, 3405–3407.
- [81] **Osken, I., Sahin, O., Gundogan, A. S., Bildirir, H., Capan, A.** ve diğ. (2012). Selective syntheses of vinylenedithiathiophenes (VDTTs) and dithieno[2,3-*b*;2',3'-*d*]thiophenes (DTTs); building blocks for π -conjugated systems. *Tetrahedron*, *68*, 1216–1222.
- [82] **Capan, A., Veisi, H., Goren, A. C. ve Ozturk, T.** (2012). Concise Syntheses, Polymers, and Properties of 3-Arylthieno[3,2-*b*]thiophenes. *Macromolecules*, *45* (20), 8228–8236.
- [83] **McCulloch, I., Heeney, M., Chabinyc, M., DeLongchamp, D., Kline, R. J.** ve diğ. (2009). Semiconducting thienothiophene copolymers: design, synthesis, morphology, and performance in thin-film organic transistors. *Adv. Mater.*, *21*, 1091–1109.
- [84] **Litvinov, L. P.** (2005). The latest achievements in thienothiophene chemistry. *Russian Chemical Reviews*, *74*(3), 217.
- [85] **Dorsey, F. D., McDaniel, S. L., Levin, R. B., Vacca, J. P., Darke, P. L.** ve diğ. (1994). Synthesis and evaluation of pyridyl analogs of L-735,524: potent HIV-1 protease inhibitors. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, *4*, 2769.
- [86] **Kim, B. M., Guare, J. P., Vacca, J. P., Michelson, S. R., Darke, P. L.** ve diğ. (1995). Thiophene derivatives as extremely high affinity P3' ligands for the hydroxyethylpiperazine class of HIV-1 protease inhibitors. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, *5*, 185.
- [87] **Kobayashi, K.** (1989). Sulfur heterocycles for organic conductors and superconductors. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Element.*, *43*, 187.
- [88] **Tour, J. M., Wu, R. ve Schum, J. S.** (1991). Extended orthogonally fused conducting oligomers for molecular electronic devices. *J. Am. Chem. Soc.*, *113*, 7064
- [89] **Martina, S., Enkelmann, V., Schluter, A. D. ve Wegner, G.** (1991). Polypyrrole: towards the development of a chemical synthesis. *Synth. Met.*, *403*, 41–43.
- [90] **Ham, R. A. ve Bloor, D.** (1991). *Organic Materials for Non-linear Optics*. The Royal Society of Chemistry, No. 91, Special Publication, Cambridge.

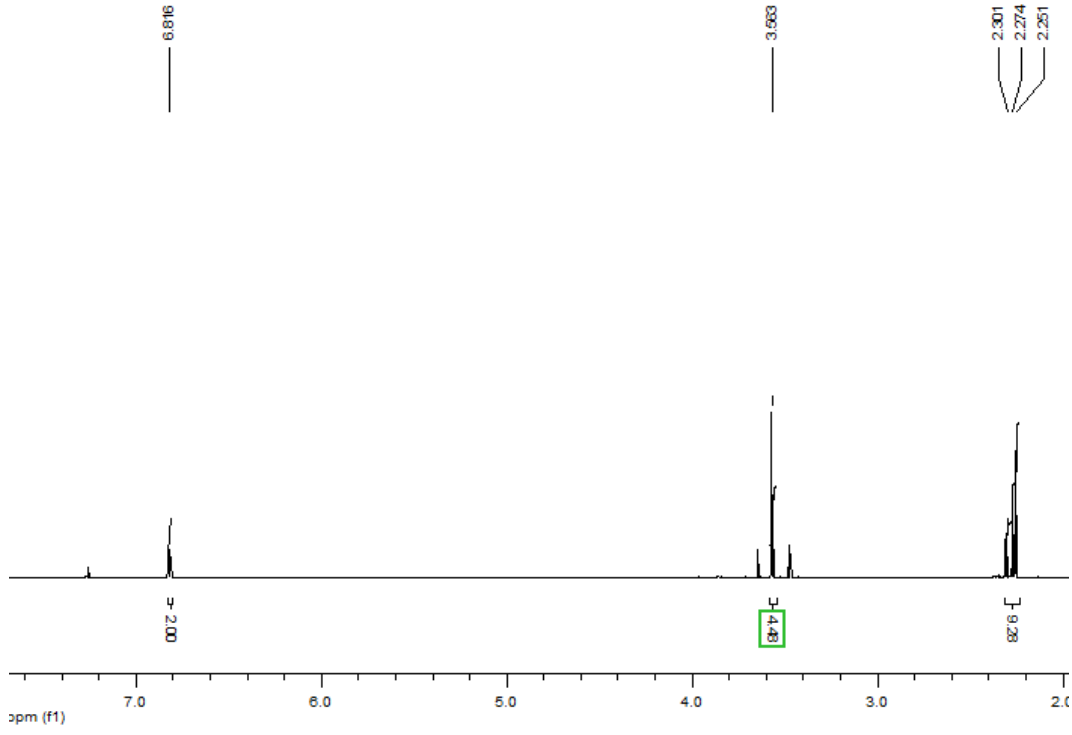
- [91] **Kossmehl, G., Beimling, P. ve Manecke, G.** (1982). Poly(arylenealkenylene)s and poly(heteroarylenealkenylene)s. 12. Syntheses and characterization of poly(thieno[2,3-*b*]thiophene-2,5-diylvinylenearylenevinylene)s, poly(thieno[3,2-*b*]thiophene-2,5-diylvinylenearylenevinylene)s and some model compounds. *Makromol. Chem.*, 183, 2747.
- [92] **Jong, R. L. ve Brandsma, L.** (1983). Synthesis of condensed bicyclic thiophene derivatives from diyne systems. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1056.
- [93] **Colaneri, N., Kobayashi, M., Heeger, A. J. ve Wudl, F.** (1986). Electrochemical and opto-electrochemical properties of poly(isothianaphthene). *Synth. Met.*, 14, 45.
- [94] **Danieli, R. C., Taliani, R., Zamboni, G., Giro, M., Biserni, M. ve diğ.** (1986). Optical, electrical, and electrochemical characterization of electrosynthesized polythieno(3,2-*b*)thiophene. *Synth. Met.*, 13, 325.
- [95] **Sickerski, M., Przyluski, J. ve Plocharski, J.** (1993). Electrochemical properties of polydithienothiophene. *Synth. Met.*, 61, 217.
- [96] **Zotti, G., Berlin, A., Pagani, G., Schiavon, G. and Zecchin, S.** (1995). Conductivity in redox modified conducting polymers. In-situ conductivity of poly(cyclopentadithiophenes) bearing p-nitrophenyl and 4-N-methylpyridinium groups. *Adv. Mater.*, 7, 48.
- [97] **Arbizzani, C., Catellani, M., Mastragostino, M. ve Cerroni, M. G.** (1997). A spectroelectrochemical study of poly(dithienothiophenes). *J. Electroanal. Chem.*, 423, 23-28.
- [98] **Morrison, J. J., Murray, M. M., Li, X. C., Holmes, A. B., Morratti, S. C. ve diğ.** Preparation of bis(dithienothiophene) derivatives for organic thin film transistors. (1999). *Synth. Met.*, 102, 987.
- [99] **Beak, N. S., Jung, S. H., Oh, D. J., Kim, H. K., Hwang, G. T. ve diğ.** (2001). Direct synthesis and luminescent properties of new silicon-based alternating copolymers. *Synth. Met.*, 121, 1743.
- [100] **Paik, K. L., Baek, N. S., Kim, H. K., Lee, Y. ve Lee, K. J.** (2002). Synthesis and luminescent properties of novel silicon-based poly(p-phenylene) related polymers containing oxadiazole units for PLED. *Thin Solid Films*, 417, 132.
- [101] **Yamamoto, T. ve Takimiya, K.** (2007). Facile synthesis of highly pi-extended heteroarenes, dinaphtho[2,3-*b*:2',3'-f]chalcogenopheno[3,2-*b*]chalcogenophenes and their application to field-effect transistors. *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 2224–2225.
- [102] **Lim, E., Jung, B. J. ve Shim, H. K.** (2003). Synthesis and characterization of a new light-emitting fluorene-thieno[3,2-*b*]thiophene-based conjugated copolymer. *Macromolecules*, 36, 4288–4293.
- [103] **Tang, C. W. ve VanSlyke, S.** (1987). Organic electroluminescent diodes. *Applied Physics Letters*, 51(12), 913-15.

- [104] **Burroughes, J. H., Bradley, D. D. C., Brown, A. R., Marks, R. N., Mackay, K.** ve diğ. (1990). Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 347(6293), 539-41.
- [105] **Brown, A. R., Bradley, D. D. C., Burroughes, J. H., Friend, R. H., Greenham, N. C.** ve diğ. (1992). Poly(p-phenylenevinylene) light-emitting diodes: enhanced electroluminescent efficiency through charge carrier confinement. *Applied Physics Letters*, 61(23), 2793-5.
- [107] **D'Andrade, B. W., Holmes, R. J. ve Forrest, S. R.** (2004). Efficient Organic Electrophosphorescent White-Light-Emitting Device with a Triple Doped Emissive Layer. *Advanced Materials*, 16(7), 624–628.
- [108] **Lo, S.C., Male, N.A.H., Markham, J.P.J., Magennis, S.W., Burn, P.L.** ve diğ. (2002). Green Phosphorescent Dendrimer for Light-Emitting Diodes. *Advanced Materials*, 14, 975–979.
- [109] **Zugang, L. ve Nazare, H.** (2000). White organic light-emitting diodes emitting from both hole and electron transport layers. *Synthetic Metals*, 111, 47.
- [110] **Salaneck, W. R., Seki, K., Kahn, A. ve Pireaux, J.J.** (2002). *Conjugated Polymers and Molecular Interfaces*, Marcel Dekker, New York.
- [111] **Chu, T.Y., Chen, J. F., Chen, S.Y., Chen, C.J. ve Chen, C. H.** (2006). Highly efficient and stable inverted bottom-emission organic light emitting devices. *Applied Physics Letters*, 89, 113502.
- [112] **Sahin, O.** (2009). *Ditiyenotiyofen temelli optoelektroaktif materyallerin hazırlanması ve özelliklerinin incelenmesi*, (yüksek lisans tezi), İTÜ, İstanbul.
- [113] **Divayana, Y. ve Sun, X. W.** (2009). *Electroluminescence in Organic Light-Emitting Diodes Basics, Processes, and Optimizations*, VDM Verlag Dr. Müllern Aktiengesellschaft, Saarbrücken, Germany.

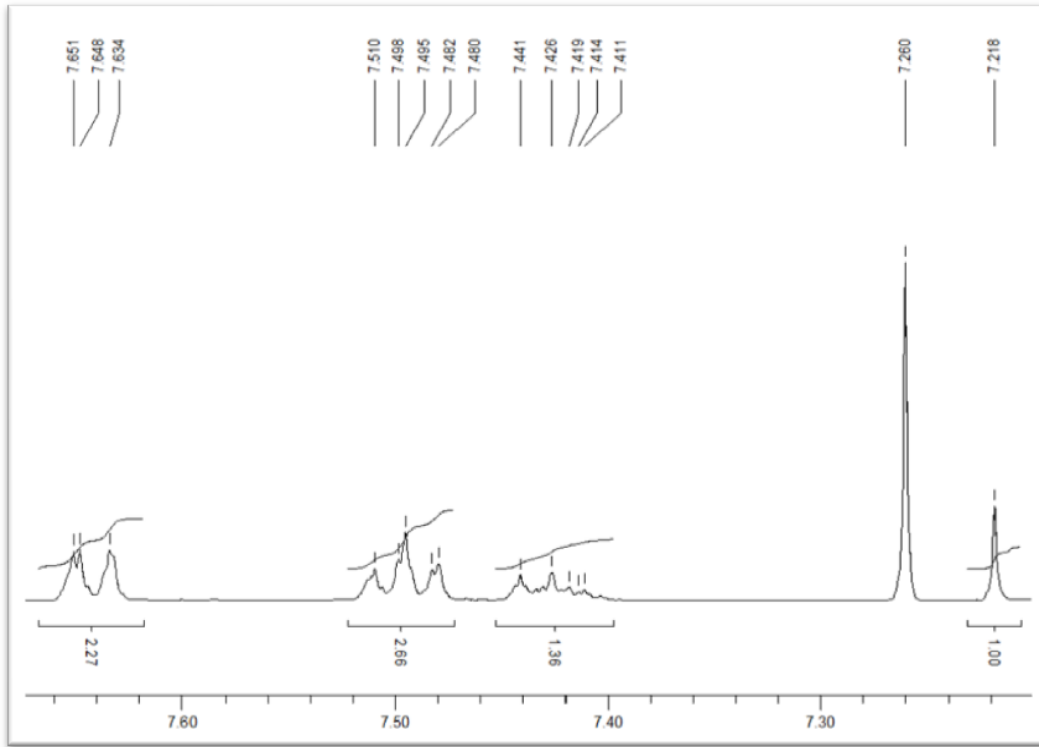
EKLER

EK A: NMR, MASS ve IR Spektrumları.

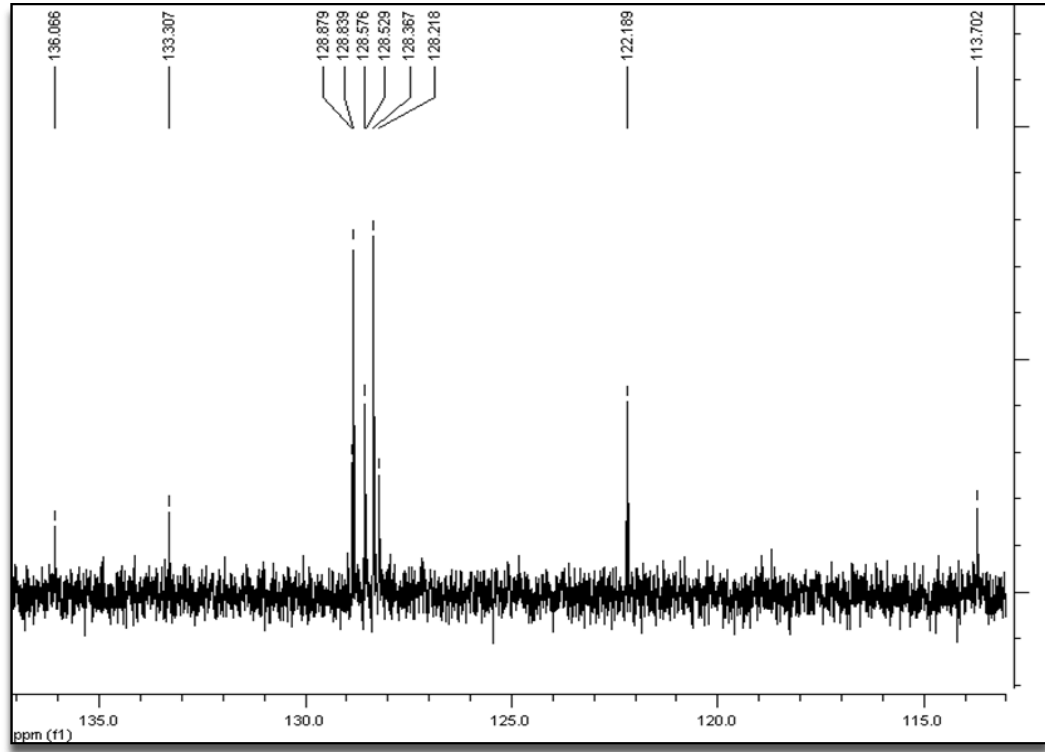
EK A: NMR, MASS ve IR Spektrumları.



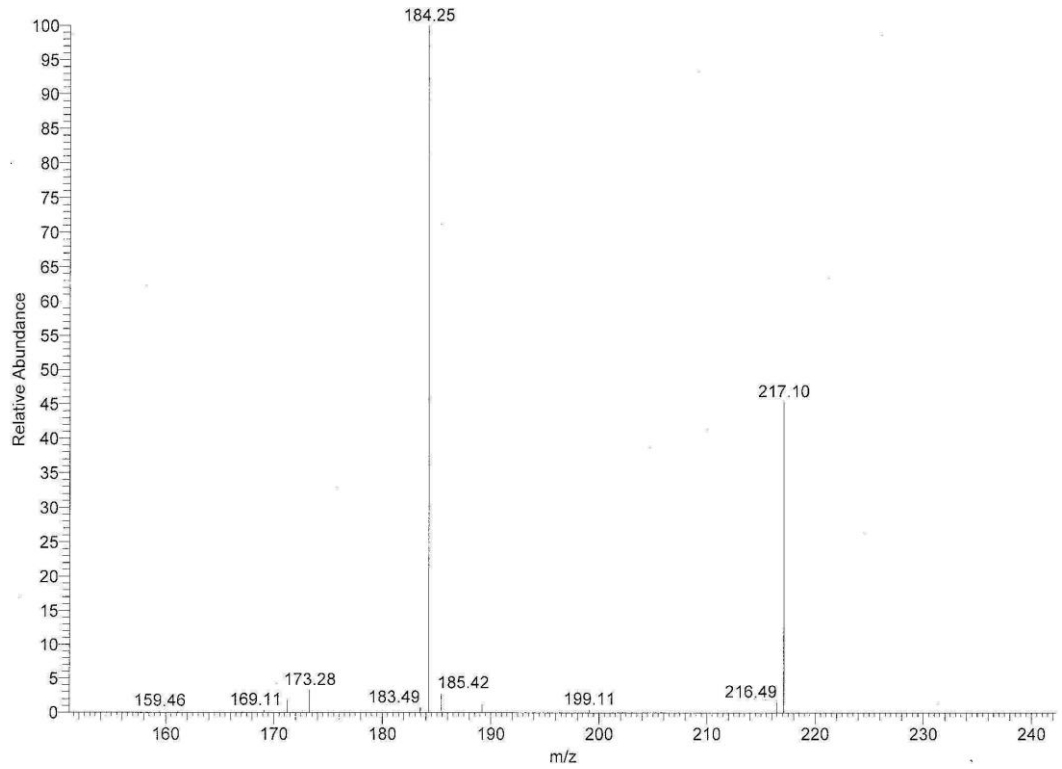
Şekil A.1 : Dimetoksi mesitil boran ^1H -NMR spektrumu.



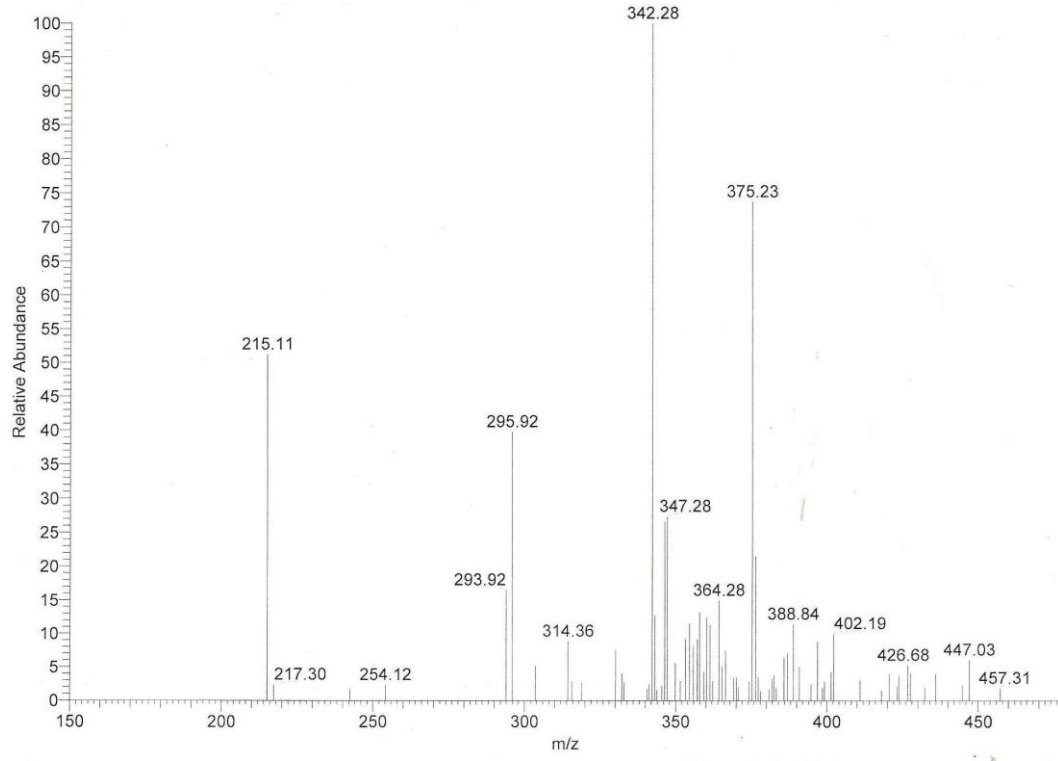
Şekil A.2 : PhTTBr₂ için ^1H -NMR spektrumu.



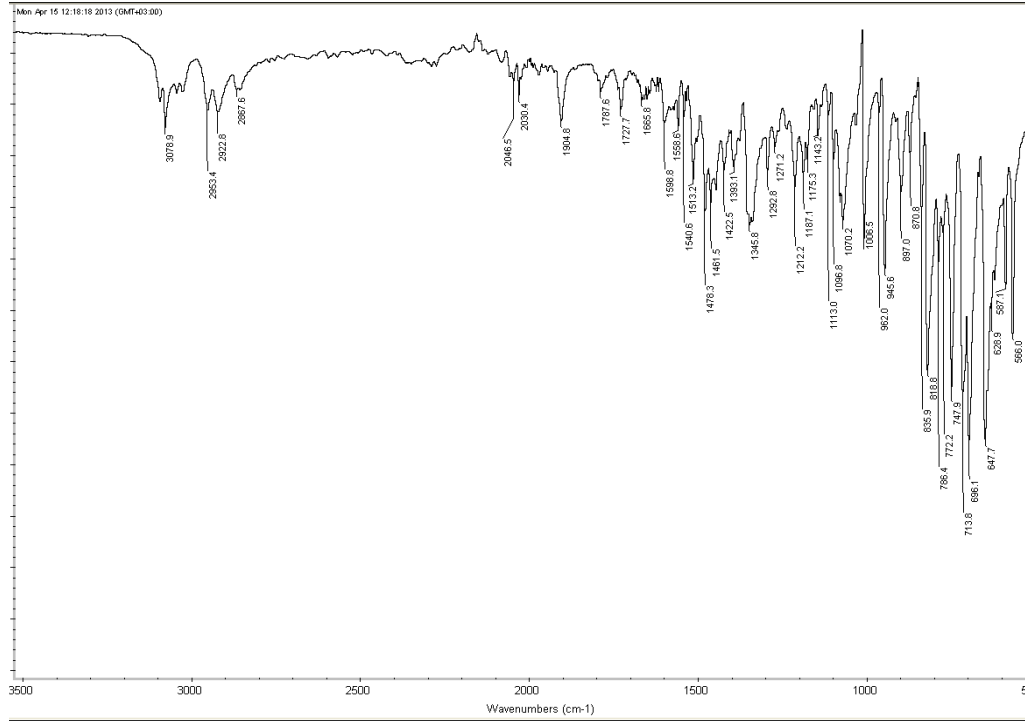
Şekil A.3 : PhTTBr₂ için ¹³C-NMR spektrumu.



Şekil A.4 : PhTT için Mass spektrumu.

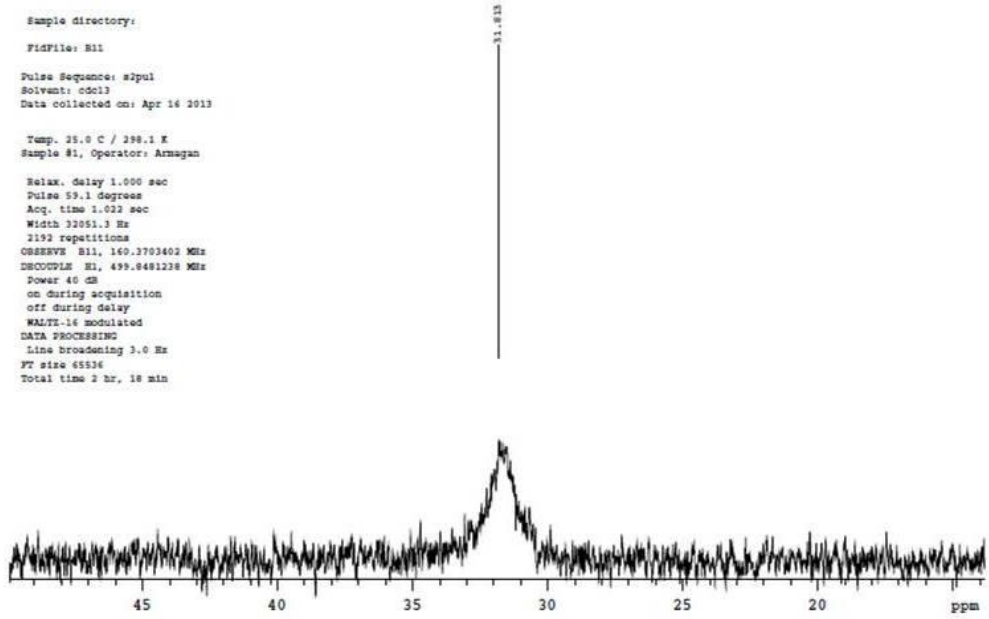


Şekil A.5 : PhTTBr₂ için Mass spektrumu.

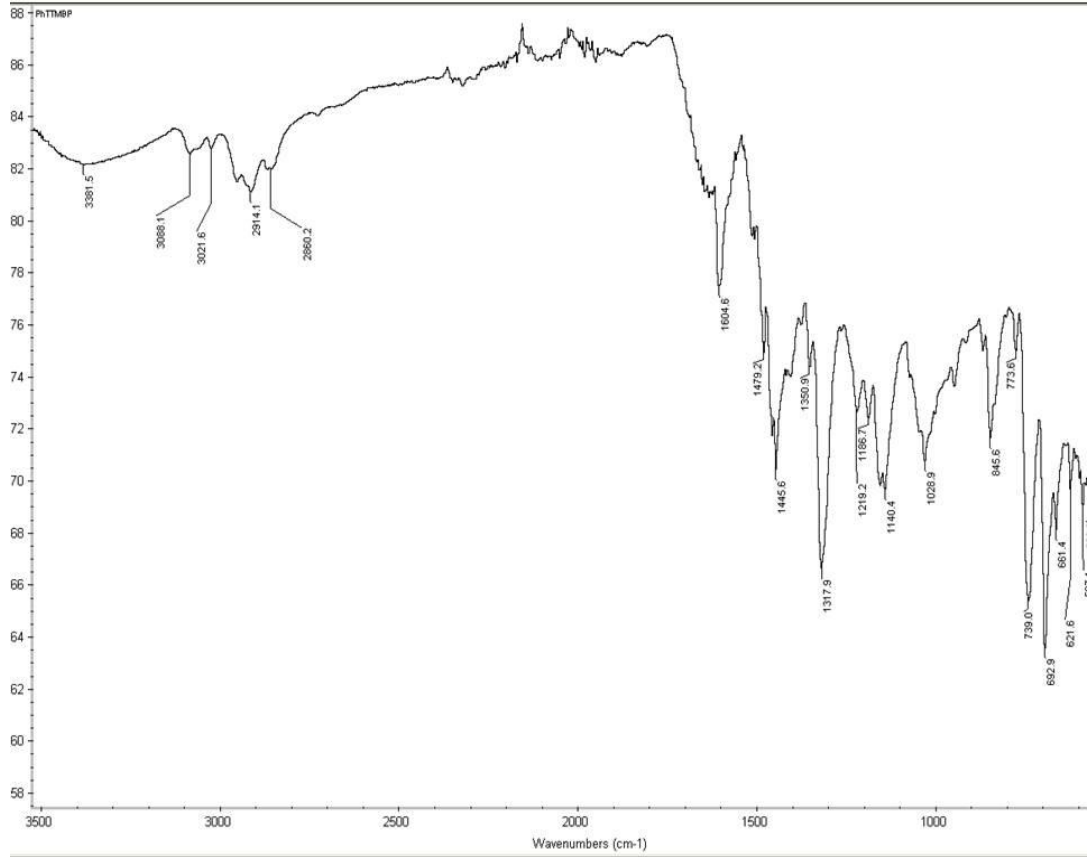


Şekil A.6 : PhTT için IR spektrumu.

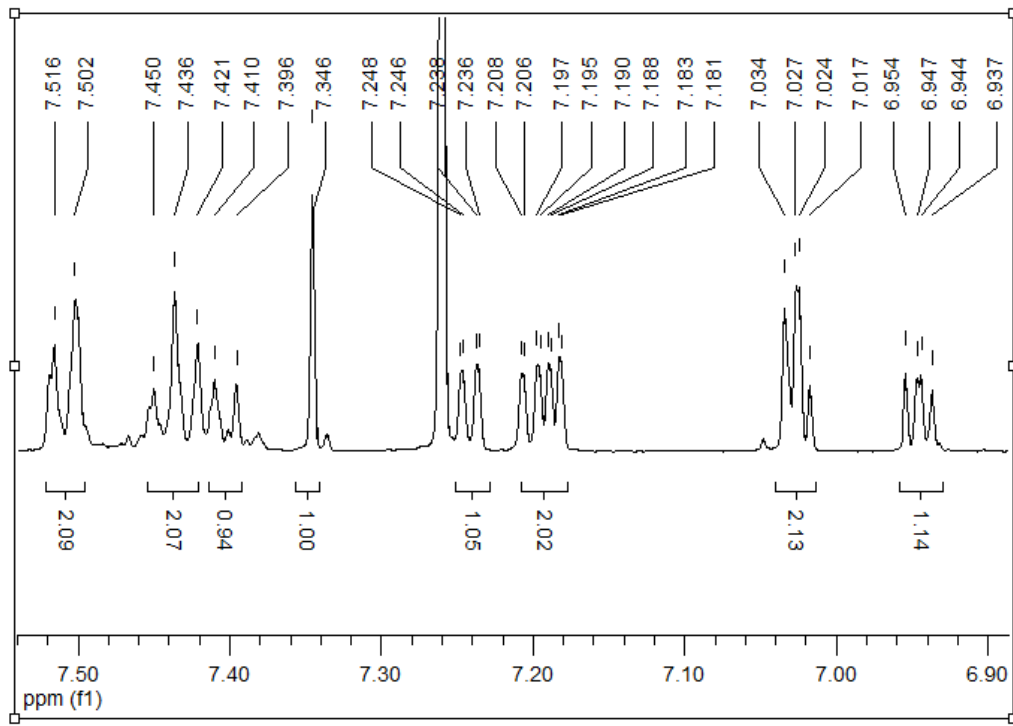
Sample Name:
 Data Collected on:
 vmr500-vmr500
 Archive directory:
 Sample directory:
 FidFile: B11
 Pulse Sequence: s2pul
 Solvent: cdcl3
 Data collected on: Apr 16 2013
 Temp. 25.0 C / 298.1 K
 Sample #1, Operator: Armagan
 Relax. delay 1.000 sec
 Pulse 59.1 degrees
 Acq. time 1.022 sec
 Width 32051.3 Hz
 2192 repetitions
 OBSERVE B11, 160.3703402 MHz
 DECOUPLE B1, 499.8481228 MHz
 Power 40 dB
 on during acquisition
 off during delay
 WALTZ-16 modulated
 DATA PROCESSING
 Line broadening 3.0 Hz
 FT size 65536
 Total time 2 hr, 18 min



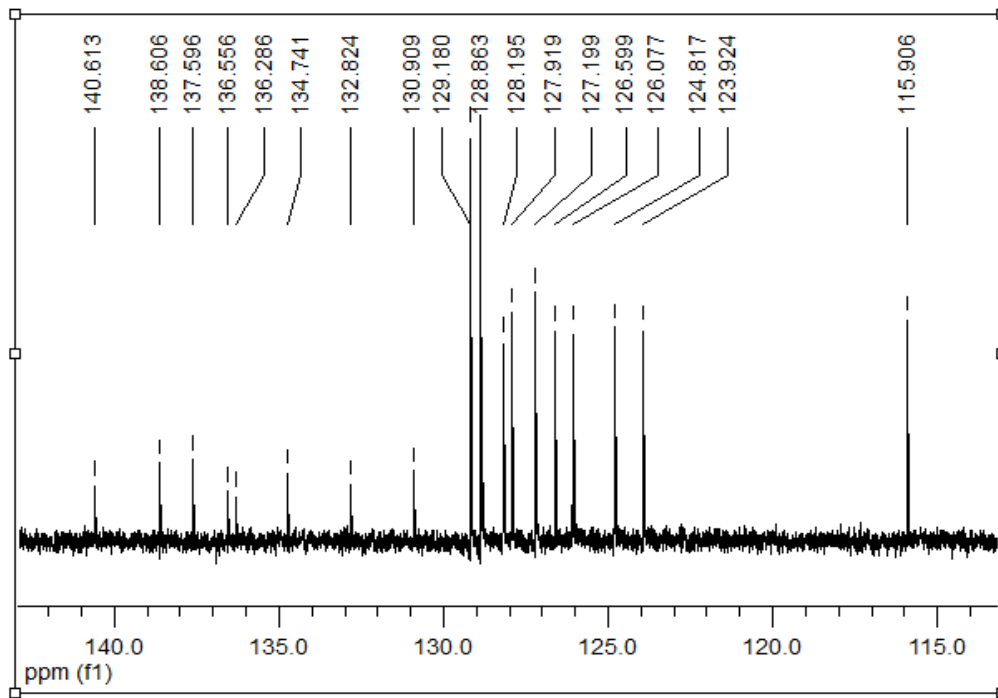
Şekil A.7 : P1 için ^{11}B NMR spektrumu.



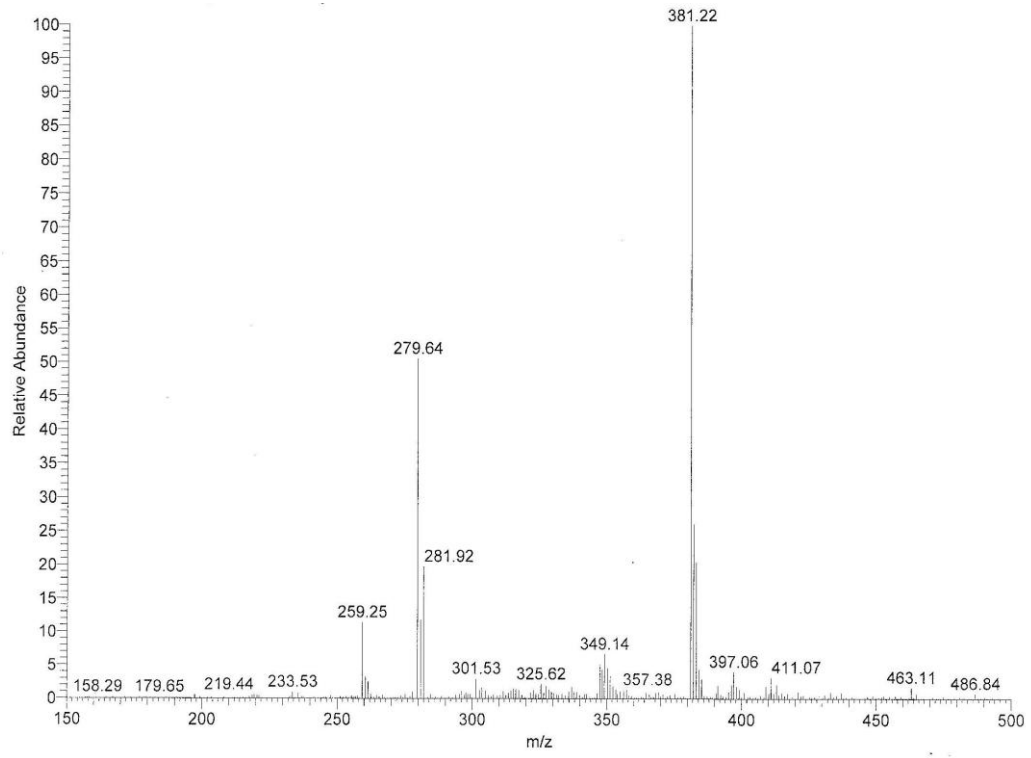
Şekil A.8 : P1 için IR spektrumu.



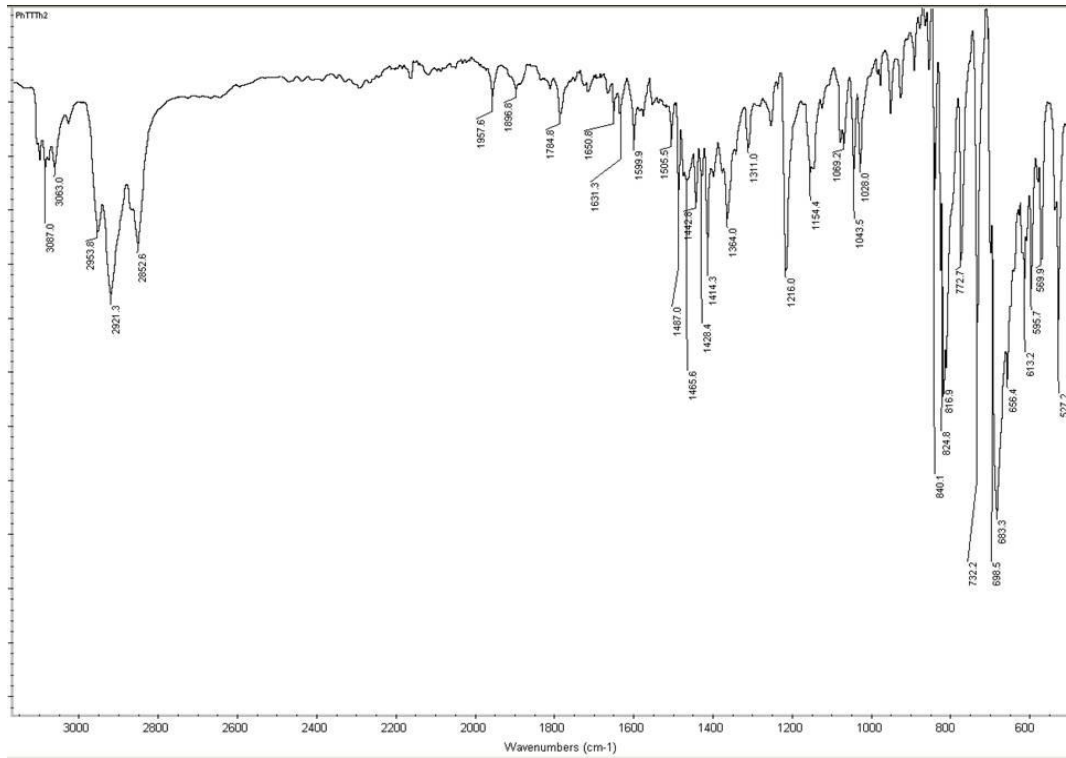
Şekil A.9 : PhTTTh2 için ¹H-NMR spektrumu.



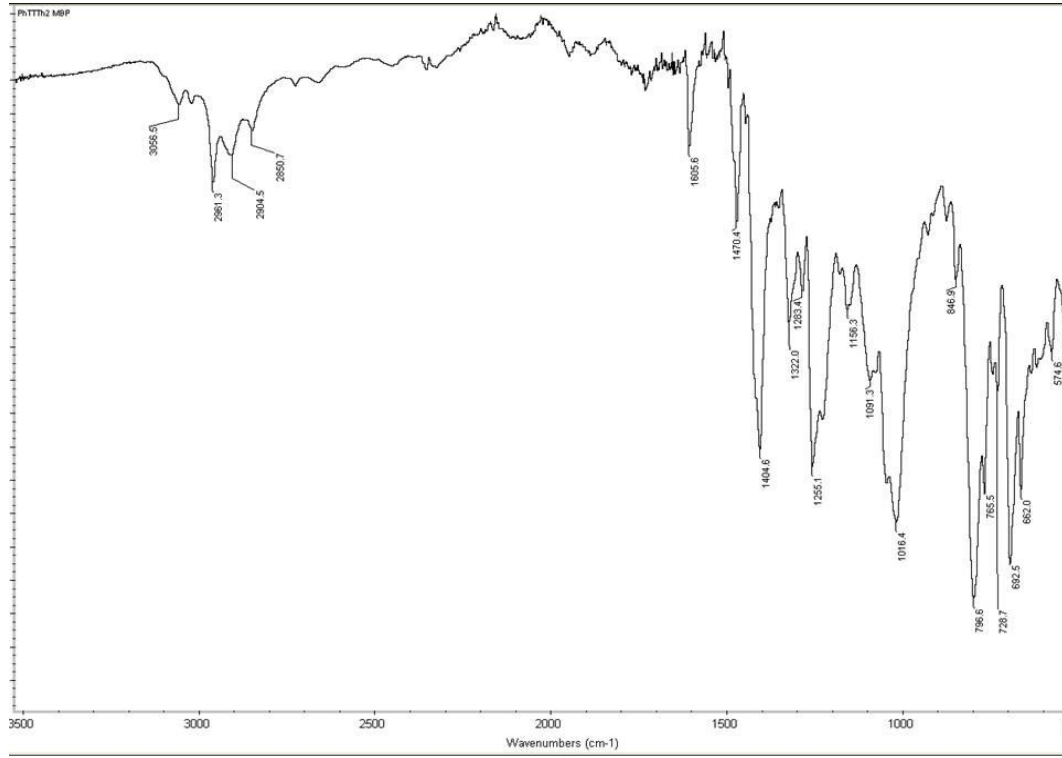
Şekil A.10 : PhTTTh2 için ¹³C-NMR spektrumu.



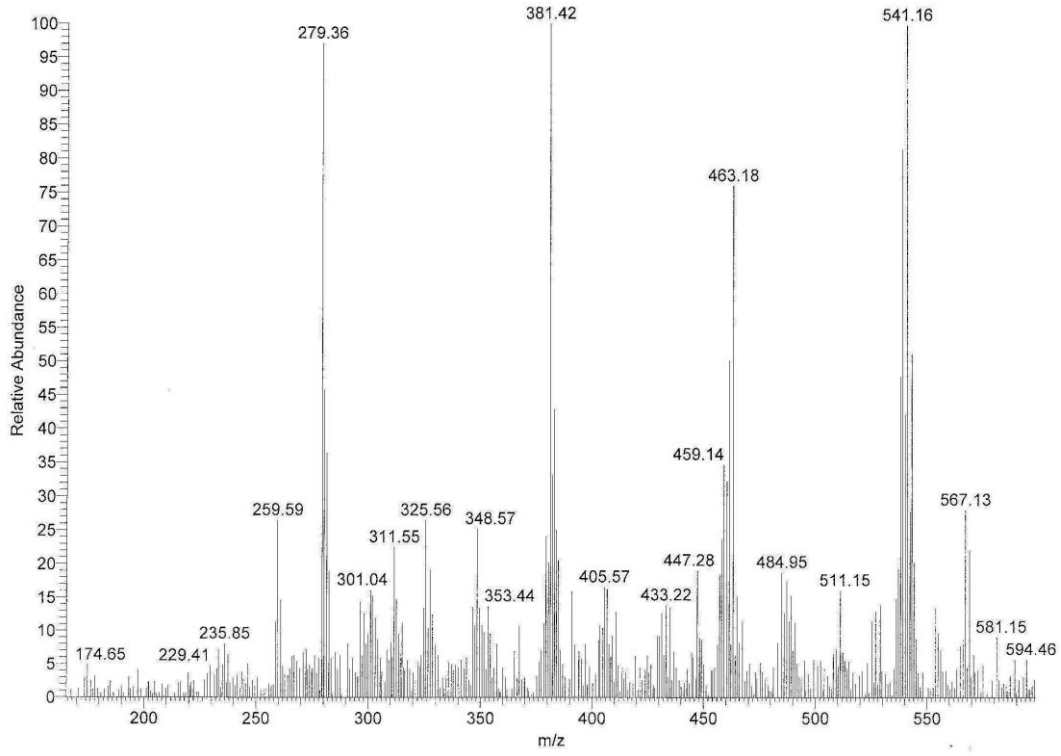
Şekil A.11 : PhTTTh2 için mass spektrumu.



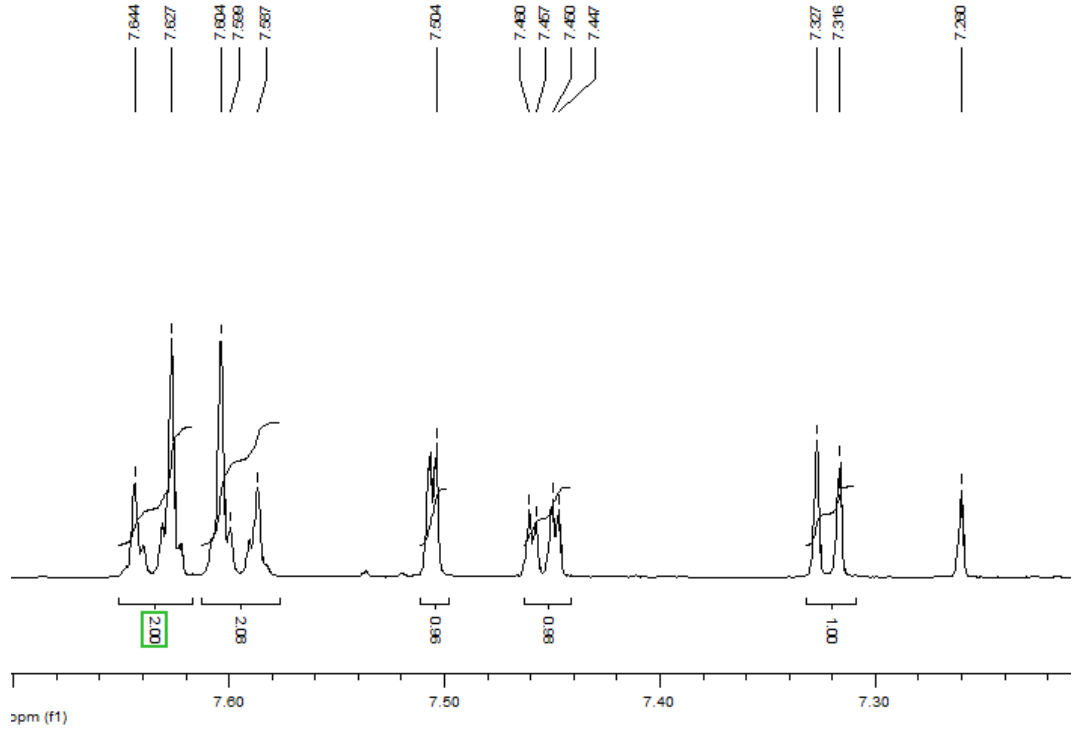
Şekil A.12 : PhTTTh2 için IR spektrumu.



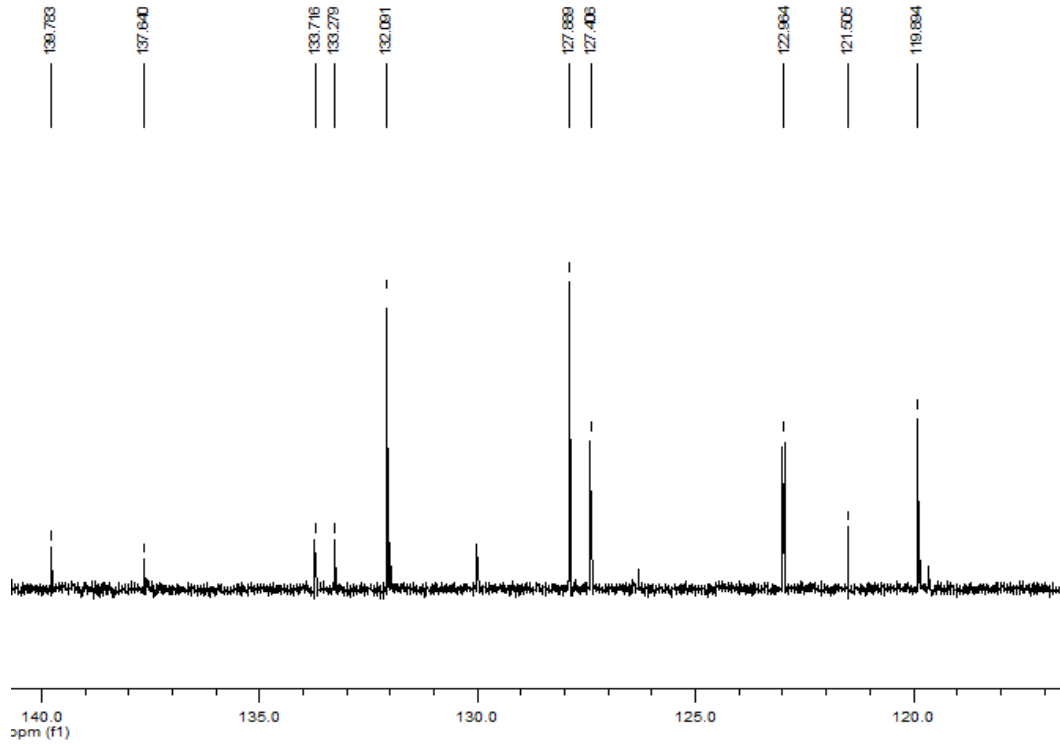
Şekil A.13 : P2 için IR spektrumu.



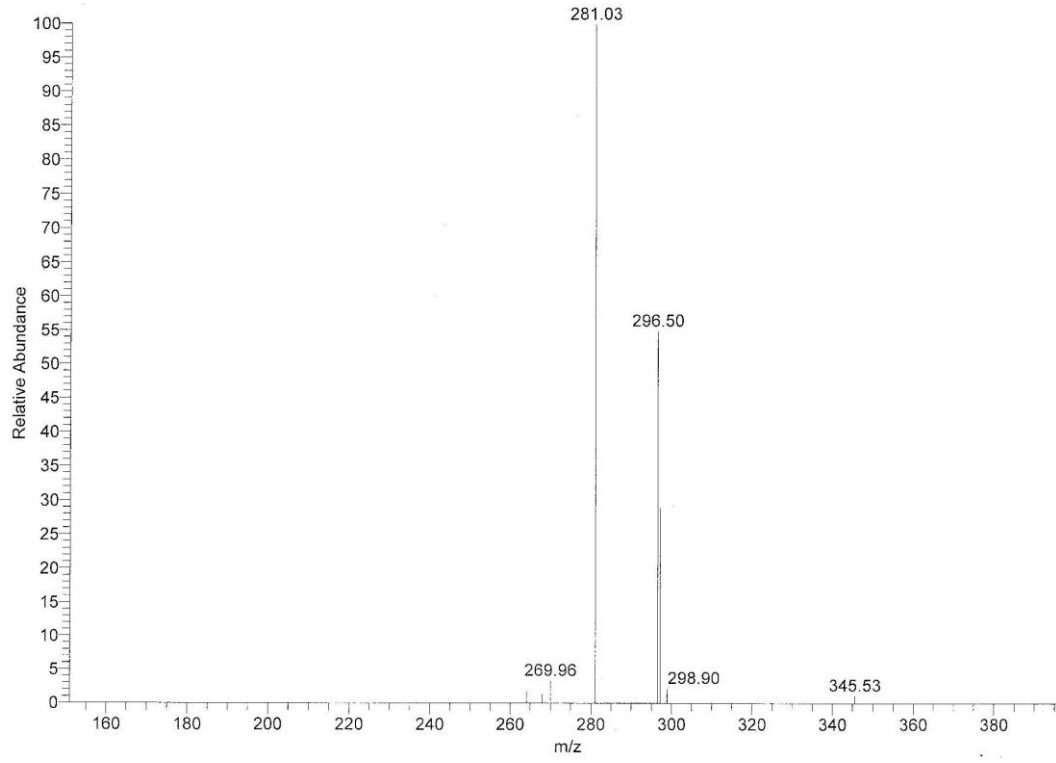
Şekil A.14 : PhTTTh2Br2 için mass spektrumu.



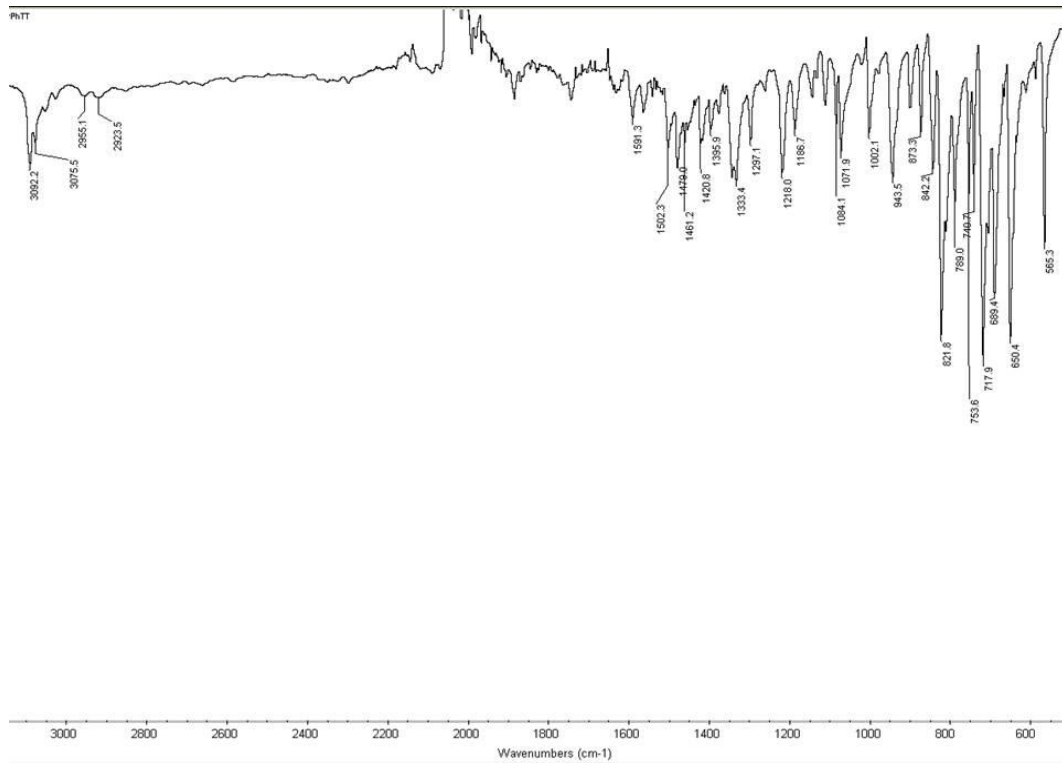
Şekil A.15 : BrPhTT için ¹H-NMR spektrumu.



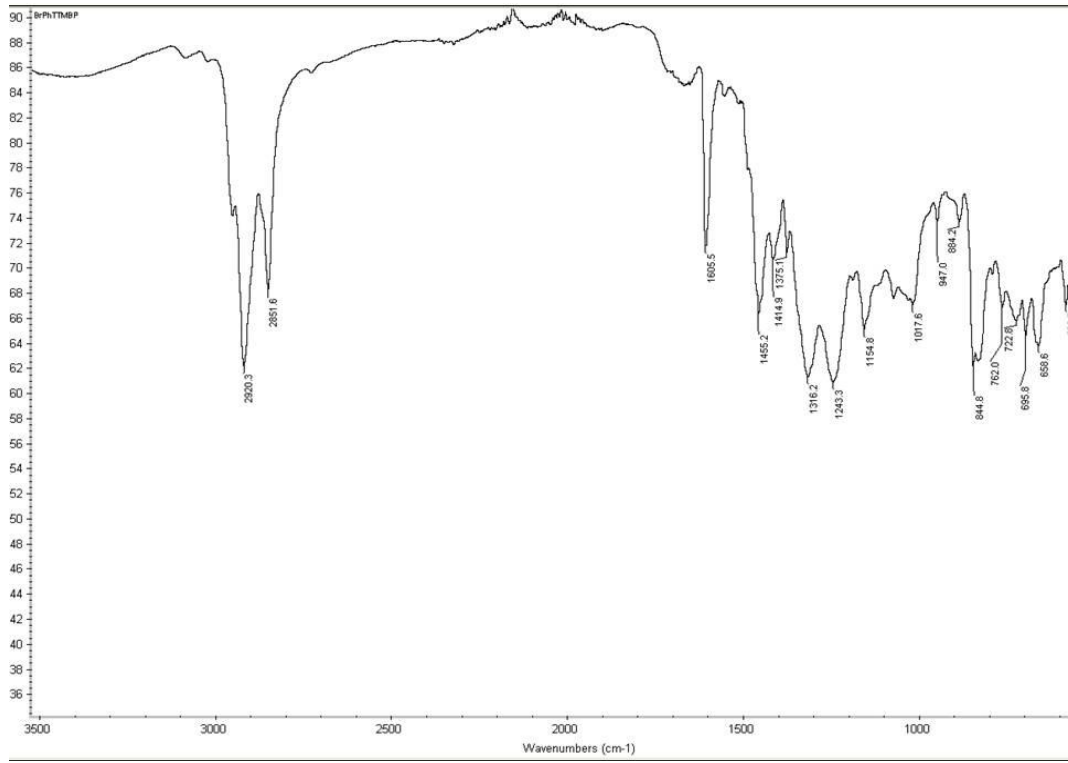
Şekil A.16 : BrPhTT için ¹³C-NMR spektrumu.



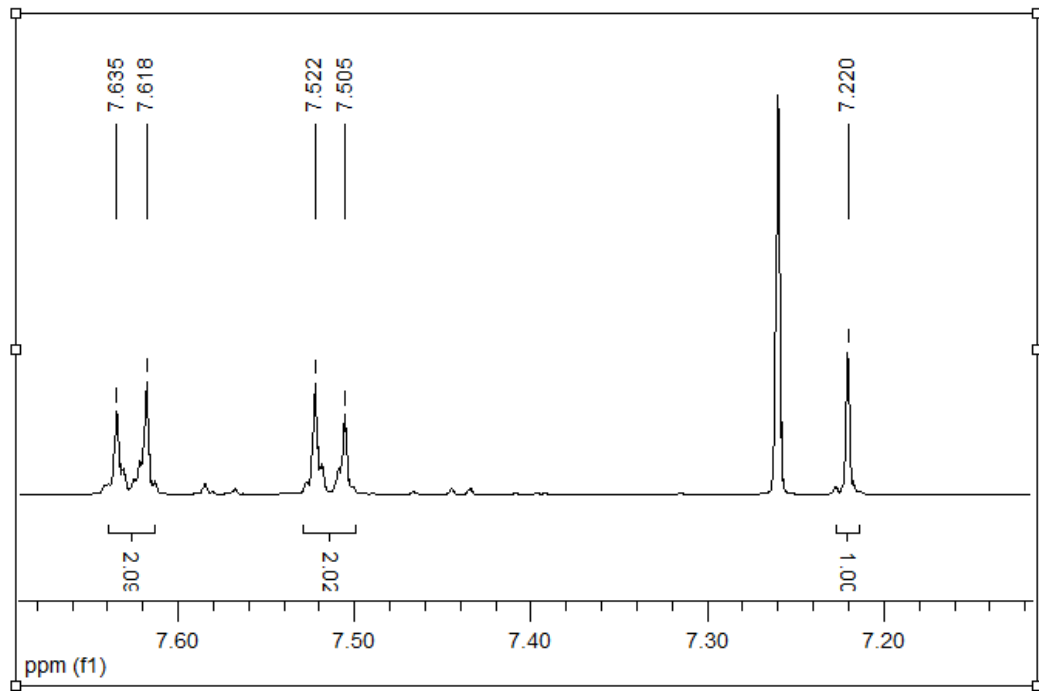
Şekil A.17 : BrPhTT için Mass spektrumu.



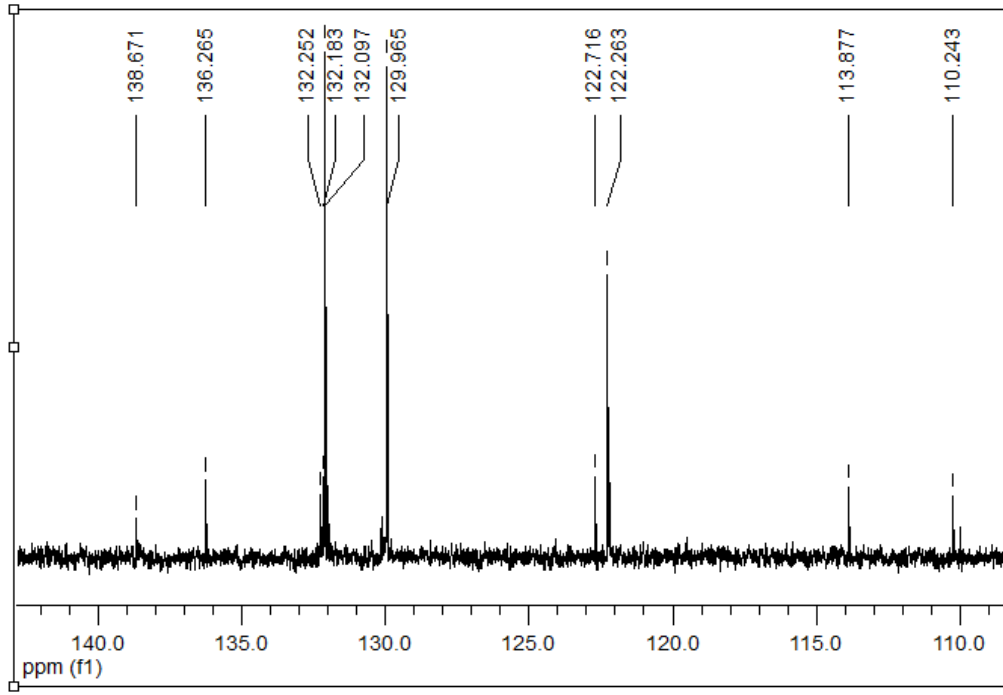
Şekil A.18 : BrPhTT için IR spektrumu.



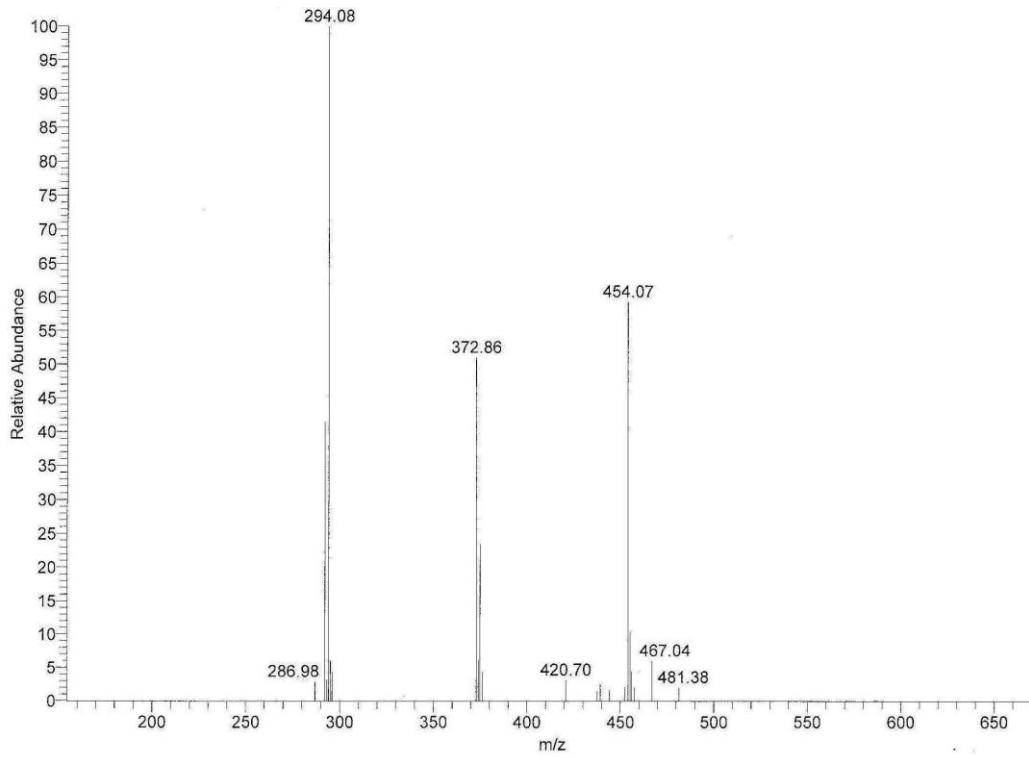
Şekil A.19 : P3 için IR spektrumu.



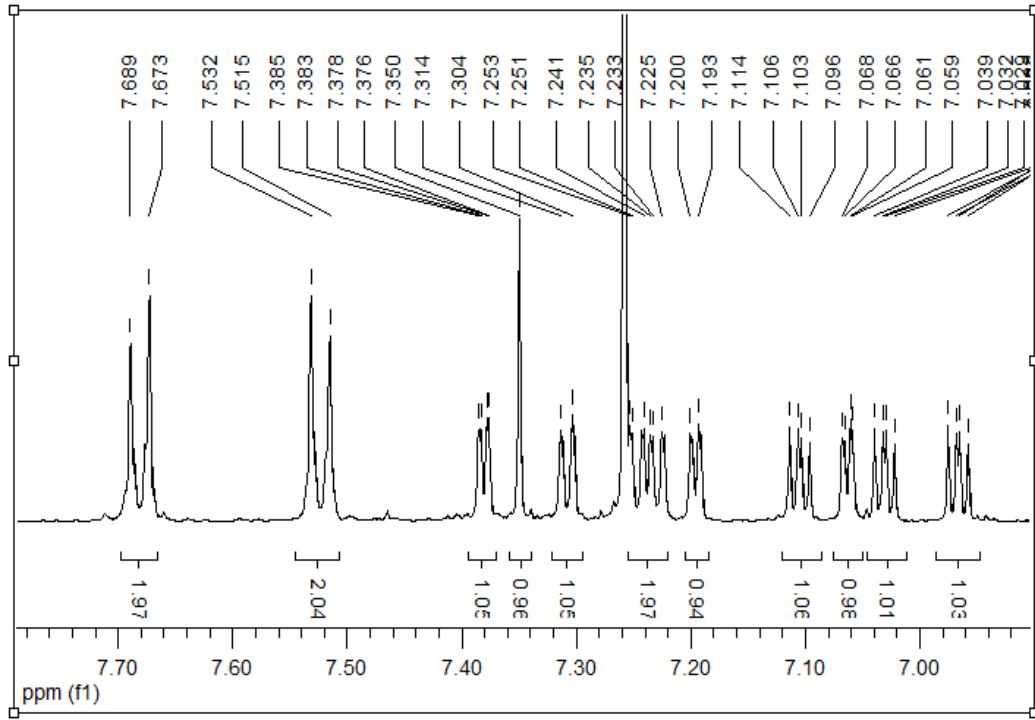
Şekil A.20 : PhTTBr₃ için ¹H-NMR spektrumu.



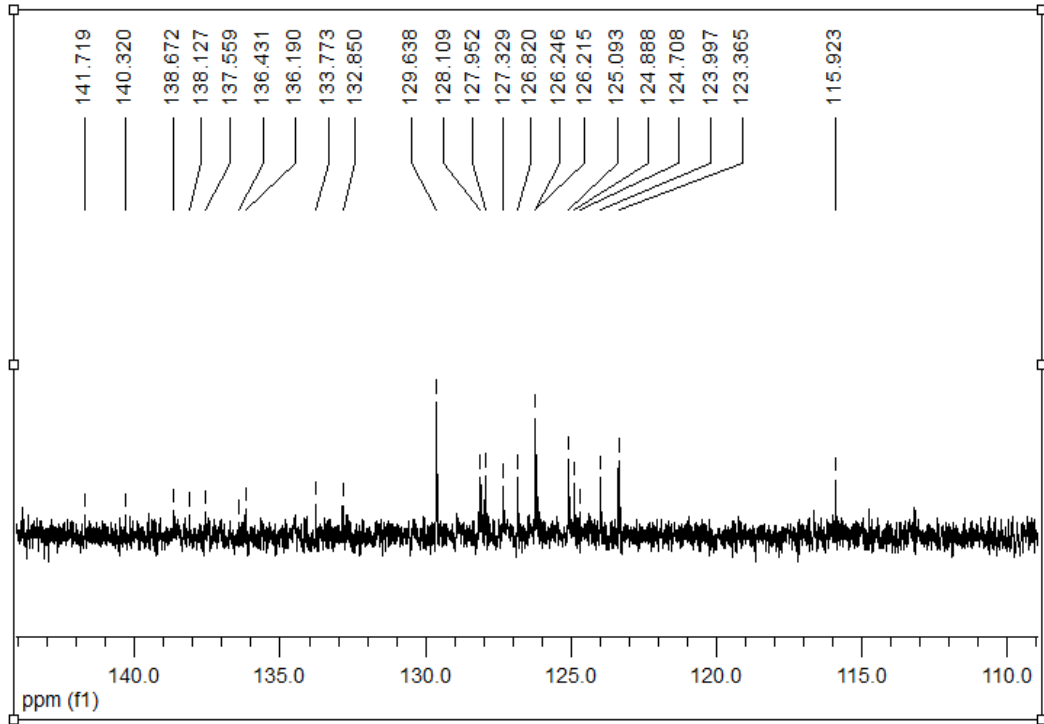
Şekil A.21 : PhTTBr₃ için ¹³C-NMR spektrumu.



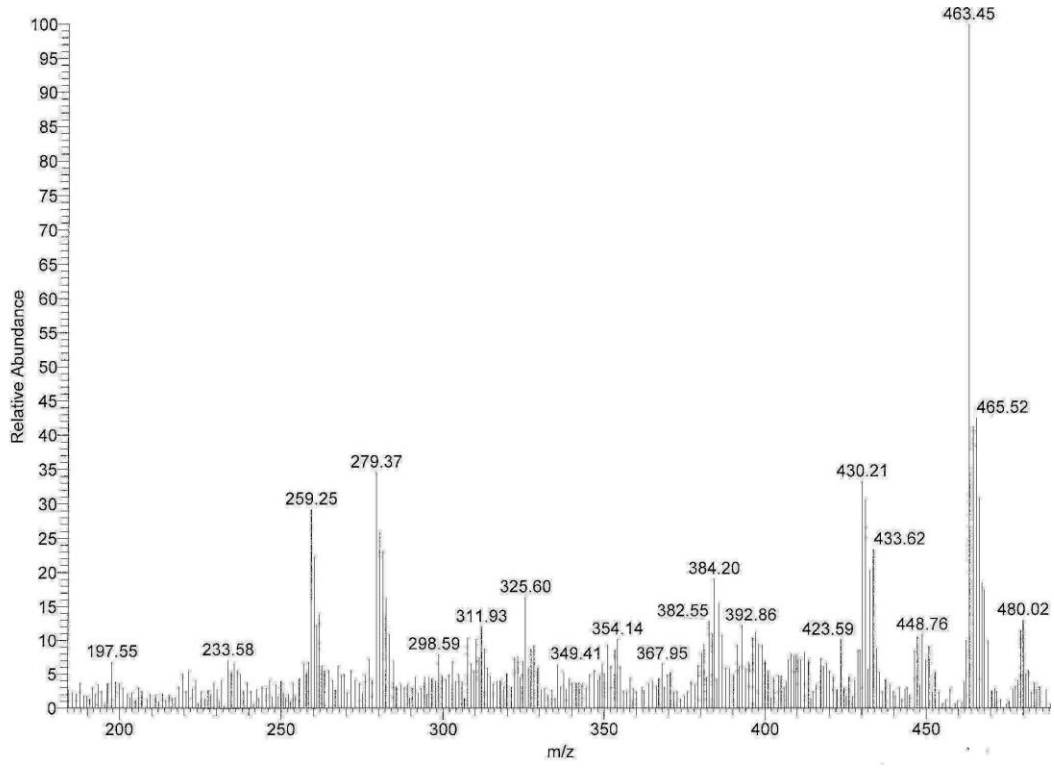
Şekil A.22 : PhTTBr₃ için Mass spektrumu.



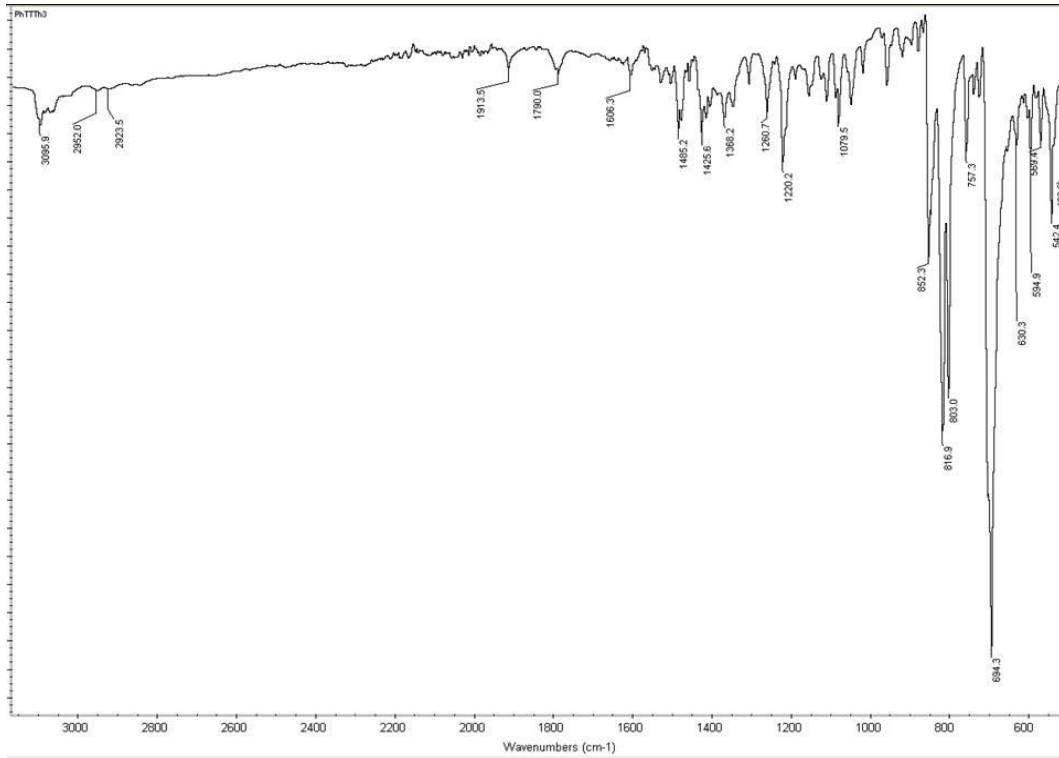
Şekil A.23 : PhTTTh3 için ¹H-NMR spektrumu.



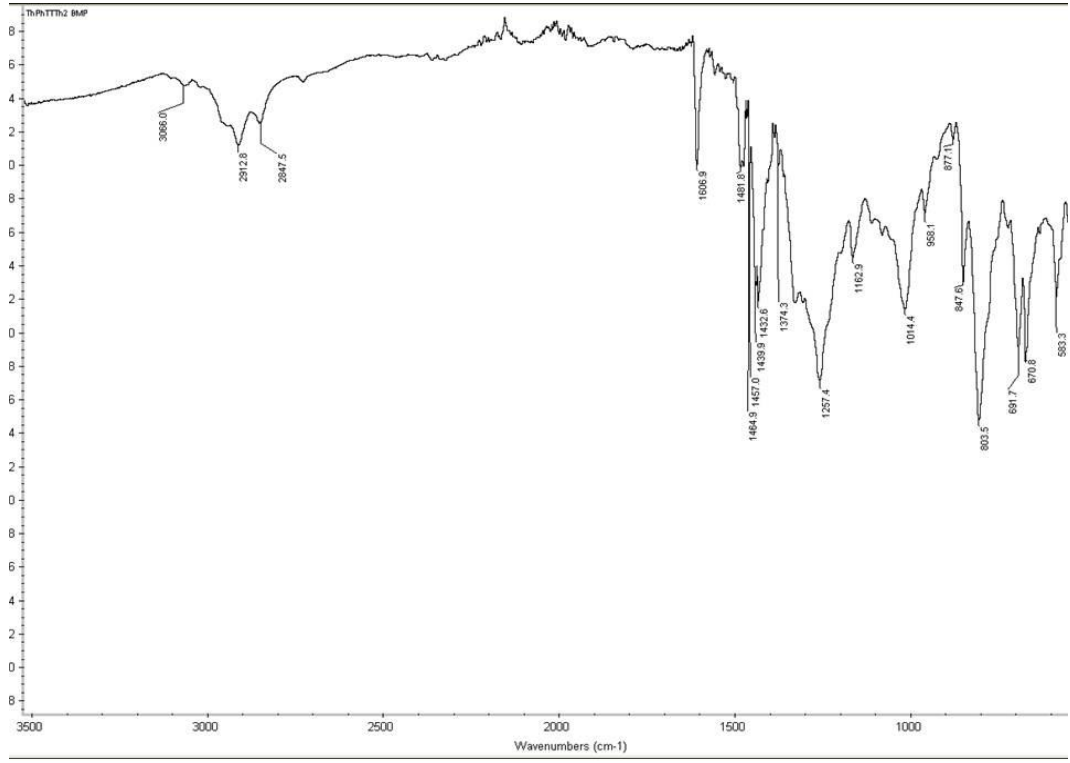
Şekil A.24 : PhTTTh3 için ¹³C-NMR spektrumu.



Şekil A.25 : PhTTTh3 için Mass spektrumu.



Şekil A.26 : PhTTTh3 için IR spektrumu.



Şekil A.27 : P4 için IR spektrumu.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad : ONUR ŞAHİN
Doğum Yeri ve Tarihi : ŞİŞLİ-14.09.1984
E-Posta : shnonur@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : (2006) MÜ, Atatürk Eğitim Fakültesi, Kimya Öğretmenliği
- **Yükseklisans** : (2009) İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya

TEZDEN TÜRETİLEN SUNUMLAR

- **Sahin, O.**, Ozturk, T., 2012. Thienothiophene containing organoboron donor (d)-acceptor (a) systems. *International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur (ISOCS-25)*, June 24-29, 2012 Czestochowa-Poland. (Poster)
- **Sahin, O.**, Ozturk, T., 2012. Preparation of Thienothiophene Based and Mesitylboron Containing Donor-Acceptor Polymer and Investigation its Properties. *XXVI. Uluslararası Katılımlı Ulusal Kimya Kongresi*, October 1-6, 2012 Muğla, Türkiye. (Sözlü)
- **Sahin, O.**, Ozturk, T., 2013. Synthesis of Donor and Acceptor (boron) Containing Polymers for OLED Applications. *44th. World Chemistry Congress (IUPAC 2013)*, August 11-16, 2013 İstanbul, Turkey. (Poster)
- **Sahin, O.**, Tekin, E., Mucur, S.P., Eroglu, M.S., Ozturk, T., 2015. Thienothiophene-Boron Containing Polymers for White Light Emitting Applications. *3rd International Congress on Nanoscience and Nanotechnology (ICNT 2015)*, July 2-3, 2015 İstanbul-Türkiye. (Sözlü)
- **Sahin, O.**, Tekin, E., Mucur, S.P., Eroglu, M.S., Ozturk, T., 2015. Tiyenotiyofen-Bor İçeren Pi-Konjuge Materyallerin Sentezi ve OLED Uygulamaları. *27. Ulusal Kimya Kongresi*, Ağustos 23-28, 2015 Çanakkale-Türkiye. (Sözlü)

TEZDEN TÜRETİLEN YAYIN

- Yagci, Y. , **Sahin, O.**, Ozturk, T., Marchi, S., Grassini, S., Sangermano, M., 2011. Synthesis of silver/epoxy nanocomposites by visible light sensitization using highly conjugated thiophene derivatives, *Reactive and Functional Polymers*, 71, 857-862.
- **Sahin, O.**, Sevinis, E.B., Sahin, C., Tekin, E., Mucur, S.P., Eroglu, M.S., Ozturk, T., 2015. White Light Emitting Polymers Possessing Thienothiophene, Dithienothiophene and Boron Units, *Macromolecules*, Sunuldu.

TEZDEN TÜRETİLEN PATENT

- Ozturk, T., Tekin, E., **Sahin, O.**, Sevinis, B.E., Eroglu, M.S., Goren, A.C., Cinar, M.E., Turkoglu, G., 2015. New Poly(thienothiophenylborane)s and Poly(dithienothiophenylborane)s, Useful as Organic Light Emitting Materials, i.e. Organic Light Emitting Diodes (OLED), for emitting particularly white light. Patent Numarası : WO2015033187-A1.