

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**OLED UYGULAMALARI İÇİN DİTİYENOTİYOFEN (DTT) TEMELLİ
FLORESANS MOLEKÜLLERİN HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

İpek ÖSKEN

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

OCAK 2014

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**OLED UYGULAMALARI İÇİN DİTİYENOTİYOFEN (DTT) TEMELLİ
FLORESANS MOLEKÜLLERİN HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

**İpek ÖSKEN
(509092211)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Turan ÖZTÜRK

OCAK 2014

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509092211 numaralı Doktora Öğrencisi **İpek ÖSKEN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**OLED Uygulamaları için Ditiyenoitiyofen (DTT) Temelli Floresans Moleküllerin Hazırlanması ve Özelliklerinin İncelenmesi**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

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

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Esmâ SEZER**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Mehmet S. EROĞLU
Marmara Üniversitesi

Prof. Dr. Belkıs USTAMEHMETOĞLU
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Nüket ÖCAL
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **13 Aralık 2013**
Savunma Tarihi : **31 Ocak 2014**

Tüm Sevdiklerime,

ÖNSÖZ

Bitirme öğrencisi olarak başladığım akademik hayatımın uzun soluklu olmasının en önemli sebebi çalışma konuma duyduğum heyecan ve sürekli öğrenme arzusudur. O günden bugüne geçen uzun zamanda bu yolda bana destek, sabır ve anlayış gösteren değerli hocam Prof. Turan ÖZTÜRK'e teşekkürü bir borç bilirim. Engin tecrübesi ve mütevazı yol göstericiliği olmasaydı, bu yolculuk kötü bir hayat tecrübesi olabilirdi.

Tez izleme komitesi üyelerim sayın Prof. Esmâ SEZER ve Prof. Mehmet S. EROĞLU'na da ihtiyaç duyduğum her an sonsuz ilgi ve tecrübeleri ile bana yardımcı oldukları için, içten teşekkürlerimi sunarım.

Tezin amacı olan OLED diyotlarının hazırlanması ve diyot performanslarının değerlendirilmesindeki emeği için Dr. Emine TEKİN'e teşekkür ederim.

Tezimin sonuçlanması için yardımcı olan Doç. Dr. Ahmet Ceyhan GÖREN, Dr. Erdal ERTAŞ, Yüksek Kimyager Simay GÜNDÜZ, Yüksek Kimyager Müge Sennaroğlu BOSTAN'a katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Yaptığın işi sevmek yine de her anının keyifli geçmesini sağlamasa da herşeye rağmen orada olan dostlarla mutlu sona ulaşmanın tadı bir başka; bu süreci beraber geçirdiğim dostlarım Yrd. Doç. Dr. Aydan DAĞ, Yrd. Doç. Dr. Deniz TUNCABOYLU, Doç. Dr. Hakan DURMAZ, Dr. Bünyamin KARAGÖZ, Dr. Yasemin DURMAZ, Dr. Şebnem İNCEOĞLU, Dr. Abdullah AYDOĞAN, Doç. Dr. M. Atilla TAŞDELEN, Doç. Dr. Gökhan TEMEL, Yrd. Doç. Dr. Binnur TEMEL, Dr. Volkan CAN, Yrd. Doç. Dr. Muhammet U. KAHVECİ, Dr. Aslı ÇAPAN, Şule TAŞKIRAN, Araş. Gör. Ufuk Saim GÜNAY, Beril GÜNAY, Araş. Gör. Neşe ÇAKIR, Hakan BİLDİRİR, Atılay TUZER, C. Erdinç TAŞ, Deniz KOPAN, Mehmet BAŞDAL, Dilek TERZİ, Sinem OMURTAG, Eti LEVİ, Pınar KARACAN, Aslıhan ARGÜN, Gizem AKAY, Feti ŞAHİN, Tülay ERGUN ve Sinem ÖNCEL'e teşekkür ederim.

Çalışma arkadaşlarım Zübeyde YEL, Billur SEVİNİŞ, Onur ŞAHİN, Canan ŞAHİN, Neslin NALDÖĞEN, Mertcan ÖZEL, Nevin YILMAZ, Ali BUYRUK ve gelmiş geçmiş bütün ÖZTÜRK laboratuvar çalışanlarına teşekkür ederim.

Bütün bu yaşadıklarımın heranına şahit ve destek olan sevgili ailem; bütün teşekkürlerden daha fazlasını hak ediyorsunuz; babam Cavit, annem Jale, ablalarım Sibel, Şebnem ve Çiğdem ÖSKEN, teyzem Füsün AYKANAT ve sevgili kuzenlerim varlığınız için müteşekkirim.

Aralık 2013

İpek ÖSKEN
(Yüksek Kimyager)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xxiii
SUMMARY	xxv
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK.....	3
2.1 İletken Polimerler ve Genel Özellikleri.....	3
2.1.1 Bant Aralığı Teorisi	4
2.1.2 Doplama	6
2.1.3 İletken polimerlerin kullanım alanları.....	8
2.1.3.1 OLED	8
2.2 Ditiylenotiyofenler (DTT).....	16
2.2.1 Ditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen (1) ve türevlerinin sentezleri.....	17
2.2.2 Ditiyeno[3,4- <i>b</i> ;3',4'- <i>d</i>]tiyofen (2) sentezleri	21
2.2.3 Ditiyeno[2,3- <i>b</i> ;3',2'- <i>d</i>]tiyofen (3) sentezleri	22
2.2.4 Ditiyeno[2,3- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen (4) sentezi	24
2.2.5 Ditiyeno[3,4- <i>b</i> ;3',2'- <i>d</i>]tiyofen (5) sentezi	25
2.2.6 Ditiyeno[3,4- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen (6) sentezi	26
2.2.7 Ditiylenotiyofen-S,S-dioksit türevi sentezleri ve kullanım alanları	26
2.3 Fosfor dekasülfid (P ₄ S ₁₀ , 53).....	30
3. DENEYSEL KISIM.....	33
3.1 3,5-difenilditiyeno[3,2- <i>b</i> ;3',2'- <i>d</i>]tiyofen (54)	34
3.2 3,5-bis(4-bromofenil)ditieno[3,2- <i>b</i> ;3',2'- <i>d</i>] (55).....	35
3.3 3,5-Difenilditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen-S,S-dioksit (99).....	36
3.4 3,5-Bis(4-bromofenil)ditieno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen-S,S-dioksit (100).....	36
3.5 2,6-Dibromo-3,5-difenilditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen (101)	37
3.6 2,6-Dibromo-3,5-bis(4-bromofenil)ditieno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen (102)	37
3.7 2,6-Dibromo-3,5-difenilditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen-S,S-dioksit (103)	38
3.8 2,6-Dibromo-3,5-bis(4-bromofenil)ditieno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen-S,S- dioksit (104).....	38
3.9 2-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)-9,9-dioktilfluoren (105).....	39
3.10 2,6-Bis(9,9-dioktil-9 <i>H</i> -fluoren-2-il)-3,5-difenilditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>] tiyofen (106)	40
3.11 3,5-Bis(4-(9,9-dioktil-9 <i>H</i> -fluoren-2-il)fenil)ditieno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>] tiyofen (107)	41
3.12 2,6-Bis(9,9-dioktil-9 <i>H</i> -fluoren-2-il)-3,5-bis(4-(9,9-dioktil-9 <i>H</i> -fluoren-2- il)fenil) ditieno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen (108)	42

3.13 4,4,5,5-tetrametil-2-(tiyofen-2-il)[1,3,2]dioksaborolan (109).....	42
3.14 3,5-difenil-2,6-di(tiyofen-2-il)ditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen (110).....	43
3.15 3,5-Bis(4-(tiyofen-2-il)fenil)ditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen (111)	43
3.16 2,6-Di(tiyofen-2-il)-3,5-bis(4-(tiyofen-2-il)fenil)ditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>] tiyofen (112).....	44
3.17 2,6-Bis(9,9-dioktil-9 <i>H</i> -fluoren-2-il)-3,5-difenilditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>] tiyofen- <i>S,S</i> -dioksit (113)	45
3.18 3,5-Bis(4-(9,9-dioktil-9 <i>H</i> -fluoren-2-il)fenil)ditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen - <i>S,S</i> -dioksit (114)	46
3.19 2,6-Bis(9,9-dioktil-9 <i>H</i> -fluoren-2-il)-3,5-bis(4-(9,9-dioktil-9 <i>H</i> -fluoren-2- il)fenil)ditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen- <i>S,S</i> -dioksit (115)	47
3.20 3,5-Difenil-2,6-di(tiyofen-2-il)ditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen- <i>S,S</i> -dioksit (116)	47
3.21 3,5-Bis(4-(tiyofen-2-il)fenil)ditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen- <i>S,S</i> -dioksit (117)	48
3.22 2,6-Di(tiyofen-2-il)-3,5-bis(4-(tiyofen-2-il)fenil)ditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen- <i>S,S</i> -dioksit (118)	49
3.23 2,6-Bis(5-bromotiyofen-2-il)-3,5-difenilditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen - <i>S,S</i> -dioksit (119)	49
3.24 2-Bromo-9,9-dioktil-9 <i>H</i> -fluoren (120).....	50
3.25 2,7-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)-9,9-dioktilfluoren (121)	50
3.26 2,7-dibromo-9,9-dioktil-9 <i>H</i> -fluoren (122)	50
3.27 P1 polimerlerinin sentezi	52
3.28 P2 polimerlerinin sentezi	53
3.29 P3 polimerlerinin sentezi	54
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	57
4.1 Monomerlere ait bulgular	57
4.2 Polimerlere ait bulgular	65
4.3 Diyot Uygulamaları ve Karakterizasyonu	75
KAYNAKLAR.....	87
EKLER.....	93
ÖZGEÇMİŞ.....	181

KISALTMALAR

Alq₃	: tris-(8-hidroksi quinolin) Aliminyum
BCP	: Batokuproin
<i>n</i>-BuLi	: <i>n</i> -Butil Lityum
<i>t</i>-BuLi	: <i>t</i> -Butil Lityum
CIE	: International Commission on Illumination (Uluslararası Renk Belirleme Komisyonu)
<i>m</i>CPBA	: <i>meta</i> -Kloroperbenzoik Asit
DCM	: Diklorometan
DMF	: <i>N,N</i> -Dimetilformamid
DTT	: Ditiyenyotiyofen
ECD	: Electro Chromic Devices (Elektrokromik Cihazlar)
Eg	: Bant Aralığı
EIL	: Electron Injection Layer (Elektron İnjesiyon Materyali)
EL	: Elektroluminesans
EML	: Emissive Layer (Emisyon Tabakası)
En	: Erime Noktası
EQE	: External Quantum Efficiency (Dış Kuantum Verimi)
ETL	: Electron Transport Layer (Elektron İletim Materyali)
F	: Fluoren Homopolimer
FIrpic	: Bis(3,5-difloro-2-(2-piridil)fenil- (2-karboksipiridil))iridyum(III)
Gaq₃	: tris- (8-hidroksi quinolato) Galyum
HIL	: Hole Injection Layer (Boşluk İnjesiyon Materyali)
HOMO	: Highest Occupied Molecular Orbital (Valens Bant)
HTL	: Hole Transport Layer (Boşluk İletim Materyali)
Inq₃	: tris-(8-hidroksi quinolin) İndiyum
ITO	: İndiyum Tin Oksit
KV	: Kuantum Verimi
LED	: Light Emitting Diodes (Işık Yayan Diyotlar)
LUMO	: Lowest Unoccupied Molecular Orbital (İletkenlik Bandı)
Mn	: Sayıca Molekül Ağırlığı Ortalaması
Mw	: Ağırlıkça Molekül Ağırlığı Ortalaması
NBS	: <i>n</i> -Bromo Süksinimid
NPB	: 4,4'-bis(<i>N</i> -1-naftil- <i>N</i> -fenilamino)bifenil
OFET	: Organic Field Effect Transistors (Organik Saha Etkili Transistörler)
OLED	: Organic Light Emitting Diodes (Organik Işık Yayan Diyotlar)
PA	: Poliasetilen
PAn	: Polianilin
PEDOT	: Poli(3,4-etilendioksitiyofen)
PPA	: Polifosforik Asit
PPP	: Poli(p-fenilen)
PPV	: Poli(p-fenilenvinilen)
PSS	: Polistiren Sülfonat

PTh	: Politiyofen
PVK	: Polivinil Karbazol
P₄S₁₀	: Fosfor Dekasülfid
SC	: Spin Coating (Dönümsel Kaplama Tekniği)
TCNQ	: Tetrasiyanoquinodimetan
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
Th	: Tiyofen
THF	: Tetrahidrofuran
TPD	: 4,4'-bis(fenil- <i>m</i> -tolilamino)bifenil
<i>p</i>TSA	: <i>p</i> -Toluen Sülfonik Asit
Φ_p	: Fotoluminesans Kuantum Verimi

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Soliton, polaron ve bipolaronların özellikleri.....	7
Çizelge 3.1 : P1 polimerleri eldesi için gereken reaktant miktarları.	53
Çizelge 3.2: P2 polimerleri eldesi için gereken reaktant miktarları.	54
Çizelge 3.3 : P3 polimerleri eldesi için gereken reaktant miktarları.	55
Çizelge 4.1 : Monomerlere ait UV-Vis ve floresans bulguları.....	64
Çizelge 4.2 : Polimerlere ait data tablosu	75
Çizelge 4.3 : P1 diyotlarına ait bulgular.	79
Çizelge 4.4 : P2 diyotlarına ait bulgular	81
Çizelge 4.5 : P3 diyotlarına ait bulgular	84

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Poliasetilenin (PA) yapısı.	3
Şekil 2.2 : İletken polimerlere örnekler.	4
Şekil 2.3 : Yalıtkan, yarı iletken ve iletken maddelerin band seviyeleri ve elektron dağılımları.	5
Şekil 2.4 : π bağına sahip bileşiklerin moleküler orbital diyagramı.	5
Şekil 2.5 : p-doplanabilen malzemelere örnekler.	6
Şekil 2.6 : n-doplanabilen malzemelere örnekler.	6
Şekil 2.7 : Hem p-doplanabilen hem de n-doplanabilen malzemelere örnekler.	6
Şekil 2.8 : PA üzerinde oluşabilecek yük merkezlerinin gösterimi [20].	7
Şekil 2.9 : a) dejenere PA b) non-dejenere pirol.	8
Şekil 2.10 : OLED'in yapı ve işleyişi.	9
Şekil 2.11 : Çoklu katman OLED işleyişinin gösterimi.	10
Şekil 2.12 : Boşluk iletim materyallerine örnekler.	12
Şekil 2.13 : OLED'lerde kullanılan ETL ve EML materyallerine örnekler.	13
Şekil 2.14 : OLED'lerde kullanılan ETL materyallerine örnekler.	14
Şekil 2.15 : Beq_2 ve $Almq$ gösterimi.	14
Şekil 2.16 : OLED'lerde floresans, fosforesans verimleri ve cihaz içindeki kayıplar.	16
Şekil 2.17 : DTT izomerlerinin gösterimi.	16
Şekil 2.18 : DTT (1)'in ilk sentezi.	17
Şekil 2.19 : DTT (1) türevinin sentezi.	17
Şekil 2.20 : DTT (1) türevinin sentezi.	18
Şekil 2.21 : DTT (1) türevinin sentezi.	18
Şekil 2.22 : DTT (1) türevinin sentezi.	19
Şekil 2.23 : DTT (1) sentezi.	19
Şekil 2.24 : DTT (1) sentezi.	20
Şekil 2.25 : DTT (1) sentezi.	20
Şekil 2.26 : 1,8-diketon üzerinden DTT (1) türevinin sentezi.	21
Şekil 2.27 : DTT (2) sentezi.	22
Şekil 2.28 : DTT (2) sentezi.	22
Şekil 2.29 : DTT (2) sentezi.	22
Şekil 2.30 : DTT (3) sentezi.	23
Şekil 2.31 : DTT (3) sentezi.	23
Şekil 2.32 : DTT (3) sentezi.	23
Şekil 2.33 : DTT (3) sentezi.	24
Şekil 2.34 : DTT (4) sentezi.	25
Şekil 2.35 : DTT (5) sentezi.	25
Şekil 2.36 : DTT (6) sentezi.	26
Şekil 2.37 : DTT-S,S-dioksit sentezi.	26
Şekil 2.38 : DTT-S,S-dioksit türevlerinin sentezi.	27
Şekil 2.39 : DTT-S,S-dioksit türevlerinin sentezi.	27

Şekil 2.40 : DTT ve DTT-S,S-dioksit türevlerinin tiyofen kopolimerlerinin sentezi.....	28
Şekil 2.41 : DTT5S, DTT5SO, DTT5SO ₂ , DTT7S ve DTT7SO ₂ sentezi.....	29
Şekil 2.42 : DTT5S, DTT5SO, DTT5SO ₂ , DTT7S ve DTT7SO ₂ bileşiklerinin optik mikroskop görüntüleri [74].	30
Şekil 2.43 : Fosfor dekasülfid (P ₄ S ₁₀).....	31
Şekil 2.44 : Fosfor dekasülfitin (P ₄ S ₁₀) ısısal parçalanması.	31
Şekil 2.45 : P ₄ S ₁₀ ile karbonil gruplarının tiyonil grubuna dönüşümü.	31
Şekil 2.46 : P ₄ S ₁₀ ile tiyofen türevi sentezi.	31
Şekil 3.1 : Ditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen türevleri genel sentezi.....	34
Şekil 3.2 : 3,5-difenilditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen (54) sentezi.	34
Şekil 3.3 : 3,5-bis(4-bromofenil)diyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>] (55) sentezi.....	35
Şekil 3.4 : DTT-S,S-dioksit ve Br ₂ -DTT-S,S-dioksit türevi sentezleri.	35
Şekil 3.5 : 3,5-Difenilditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen-S,S-dioksit (99) sentezi.	36
Şekil 3.6 : 3,5-Bis(4-bromofenil)diyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen-S,S-dioksit (100) sentezi.	36
Şekil 3.7 : 2,6-Dibromo-3,5-difenilditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen (101) sentezi.	37
Şekil 3.8 : 2,6-Dibromo-3,5-bis(4-bromofenil)diyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen (102) sentezi.	37
Şekil 3.9 : 2,6-Dibromo-3,5-difenilditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen-S,S-dioksit (103) sentezi.	38
Şekil 3.10 : 2,6-Dibromo-3,5-bis(4-bromofenil)diyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen -S,S-dioksit (104) sentezi.....	38
Şekil 3.11 : 2-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)-9,9-dioktilfluoren (105).	39
Şekil 3.12 : Suzuki kenetleme reaksiyonu ile oligomer sentezinin genel gösterimi.	39
Şekil 3.13 : 2,6- Bis(9,9-dioktil-9 <i>H</i> -fluoren-2-il)-3,5-difenilditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen (106) sentezi.	40
Şekil 3.14 : 3,5-Bis(4-(9,9-dioktil-9 <i>H</i> -fluoren-2-il)fenil)diyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen (107) sentezi.	41
Şekil 3.15 : 2,6-Bis(9,9-dioktil-9 <i>H</i> -fluoren-2-il)-3,5-bis(4-(9,9-dioktil-9 <i>H</i> -fluoren -2-il)fenil) diyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen (108) sentezi.	42
Şekil 3.16 : 4,4,5,5-tetrametil-2-(tiyofen-2-il)[1,3,2]dioksaborolan (109).	42
Şekil 3.17 : 3,5-difenil-2,6-di(tiyofen-2-il)diyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen (110) sentezi.	43
Şekil 3.18 : 3,5-Bis(4-(tiyofen-2-il)fenil)diyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen (111) sentezi.	43
Şekil 3.19 : 2,6-Di(tiyofen-2-il)-3,5-bis(4-(tiyofen-2-il)fenil)diyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen (112) sentezi.	44
Şekil 3.20 : DTT-S,S-dioksit oligomerlerinin genel sentezi.	45
Şekil 3.21 : 2,6-Bis(9,9-dioktil-9 <i>H</i> -fluoren-2-il)-3,5-difenilditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen-S,S-dioksit (113) sentezi.	45
Şekil 3.22 : 3,5-Bis(4-(9,9-dioktil-9 <i>H</i> -fluoren-2-il)fenil)diyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen-S,S-dioksit (114) sentezi.	46
Şekil 3.23 : 2,6-Bis(9,9-dioktil-9 <i>H</i> -fluoren-2-il)-3,5-bis(4-(9,9-dioktil-9 <i>H</i> -fluoren-2-il)fenil)diyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen-S,S-dioksit (115) sentezi.	47

Şekil 3.24 : 3,5-Difenil-2,6-di(tiyofen-2-il)ditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen-S,S-dioksit (116) sentezi.	47
Şekil 3.25 : 3,5-Bis(4-(tiyofen-2-il)fenil)ditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen-S,S-dioksit (117) sentezi.	48
Şekil 3.26 : 2,6-Di(tiyofen-2-il)-3,5-bis(4-(tiyofen-2-il)fenil)ditiyeno [3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen-S,S-dioksit (118) sentezi.	49
Şekil 3.27 : 2,6-Bis(5-bromotiyofen-2-il)-3,5-difenilditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>] tiyofen-S,S-dioksit (119) sentezi.	49
Şekil 3.28 : 2-Bromo-9,9-dioktil-9 <i>H</i> -fluoren (120).....	50
Şekil 3.29 : 2,7-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)-9,9-dioktil fluoren (121).....	50
Şekil 3.30 : 2,7-dibromo-9,9-dioktil-9 <i>H</i> -fluoren (122).	50
Şekil 3.31 : PX polimerlerinin genel sentezi.	51
Şekil 3.32 : P1 polimerlerinin sentezi.....	52
Şekil 3.33 : P2 polimerlerinin sentezi.....	53
Şekil 3.34 : P3 polimerlerinin sentezi.....	54
Şekil 4.1 : 54 – 55 nolu bileşiklerin UV-Vis ve floresans grafikleri.	57
Şekil 4.2 : 99 – 100 nolu bileşiklerin UV lambası altındaki görünümü.	58
Şekil 4.3 : 99 – 100 nolu bileşiklerin UV-Vis ve floresans grafikleri.	58
Şekil 4.4 : 101 – 102 nolu bileşiklerin UV-Vis ve floresans spektrumları.....	59
Şekil 4.5 : 103 – 104 nolu bileşiklerin UV lambası altındaki görünümü.	59
Şekil 4.6 : 103 – 104 nolu bileşiklerin UV-Vis ve floresans spektrumları.....	60
Şekil 4.7 : Fluoren türevli DTT ve DTT-S,S-dioksit türevlerinin UV-Vis spektrumu.....	60
Şekil 4.8 : 113 – 115 nolu bileşiklerin UV lambası altındaki görünümü.	61
Şekil 4.9 : Fluoren türevli DTT ve DTT-S,S-dioksit türevlerinin floresans spektrumu.....	61
Şekil 4.10 : Tiyofen türevli DTT ve DTT-S,S-dioksit türevlerinin UV-Vis spektrumu.....	62
Şekil 4.11 : 116 – 118 nolu bileşiklerin UV lambası altındaki görünümü.	62
Şekil 4.12 : Tiyofen türevli DTT ve DTT-S,S-dioksit türevlerinin floresans spektrumu.....	63
Şekil 4.13 : 108 ve 112 nolu bileşiklerin UV lambası altındaki görünümü.	63
Şekil 4.14 : F ve P1'lerin THF çözeltilerinin UV lambası altındaki görünümü.....	65
Şekil 4.15 : P1'lerin THF içerisindeki a) UV-Vis ve b) floresans spektrumları.	66
Şekil 4.16 : ITO yüzeyine kaplanmış P1 filmlerinin floresans spektrumları.	66
Şekil 4.17 : P1'lerin termal gravimetrik analizleri.	67
Şekil 4.18 : P1 polimerlerinin THF çözeltilerinden damlatma tekniği ile karbon disk elektrot üzerine kaplanan filmlerinin, asetonitril çözücüsünde TBAPF ₆ tuzu varlığında 500 mV/s tarama hızında elde edilen döngülü voltametri sonuçları.....	67
Şekil 4.19 : F ve P2'lerin THF çözeltilerinin UV lambası altındaki görünümü.	68
Şekil 4.20 : P2'lerin THF içerisindeki a) UV-Vis ve b) floresans spektrumları.	68
Şekil 4.21 : ITO yüzeyine kaplanmış P2 filmlerinin floresans spektrumları.	69
Şekil 4.22 : P2'lerin termal gravimetrik analizleri.	69
Şekil 4.23 : P2 polimerlerinin THF çözeltilerinden damlatma tekniği ile karbon disk elektrot üzerine kaplanan filmlerinin, asetonitril çözücüsünde TBAPF ₆ tuzu varlığında 500 mV/s tarama hızında elde edilen döngülü voltametri sonuçları.....	70

Şekil 4.24 : F ve P3'lerin UV lambası altındaki görünümü.....	71
Şekil 4.25 : P3'lerin THF içerisindeki a) UV-Vis ve b) floresans spektrumları.	71
Şekil 4.26 : ITO yüzeyine kaplanmış P3 filmlerinin floresans spektrumları.....	72
Şekil 4.27 : P3'lerin termal gravimetrik analizleri.	72
Şekil 4.28 : P3 polimerlerinin THF çözeltilerinden damlatma tekniği ile karbon disk elektrot üzerine kaplanan filmlerinin, asetonitril çözücüsünde TBAPF ₆ tuzu varlığında 500 mV/s tarama hızında elde edilen döngülü voltametri sonuçları.	73
Şekil 4.29 : Hazırlanan diyotların konfigürasyon gösterimi.	75
Şekil 4.30 : P1 diyotlarına ait Parlaklık – Potansiyel grafiği.	76
Şekil 4.31 : P1 diyotlarına ait Etkinlik – Akım yoğunluğu grafiği.	76
Şekil 4.32 : P1 diyotlarının EQE – Akım yoğunluğu grafiği.	77
Şekil 4.33 : P1 diyotlarına ait Elektrolüminesansa karşılık Dalga boyu grafiği.	77
Şekil 4.34 : P1 diyotlarının potansiyel altındaki görünümleri.	77
Şekil 4.35 : P2 diyotlarına ait Parlaklık – Potansiyel grafiği.	78
Şekil 4.36 : P2 diyotlarına ait Etkinlik – Akım yoğunluğu grafiği.	79
Şekil 4.37 : P2 diyotlarının EQE – Akım yoğunluğu grafikleri.	79
Şekil 4.38 : P2 diyotlarına ait Elektrolüminesansa karşılık Dalga Boyu grafiği.	80
Şekil 4.39 : P2 diyotlarının potansiyel altındaki görünümleri.	80
Şekil 4.40 : P3 diyotlarına ait Parlaklık – Potansiyel grafiği.	81
Şekil 4.41 : P3 diyotlarına ait Etkinlik – Akım yoğunluğu grafiği.	81
Şekil 4.42 : P3 diyotlarının EQE – Akım yoğunluğu grafiği.	82
Şekil 4.43 : P3 diyotlarına ait Elektrolüminesansa karşılık dalga boyu grafiği.	82
Şekil 4.44 : P3 diyotlarının potansiyel altındaki görünümleri.	83
Şekil 4.45 : PX kopolimerlerinin CIE koordinatlarının gösterimi.	84
Şekil A.1 : 3,5-Difenilditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen-S,S-dioksit 99 ¹ H-NMR.....	95
Şekil A.2 : 3,5-Difenilditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen-S,S-dioksit 99 ¹³ C-NMR.....	96
Şekil A.3 : 3,5-Difenilditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen-S,S-dioksit 99 Kütle spektrumu	97
Şekil A.4 : 3,5-Bis(4-bromofenil)diyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen-S,S-dioksit 100 ¹ H-NMR	98
Şekil A.5 : 3,5-Bis(4-bromofenil)diyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen-S,S-dioksit 100 ¹³ C-NMR	99
Şekil A.6 : 3,5-Bis(4-bromofenil)diyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen-S,S-dioksit 100 Kütle Spektrumu	100
Şekil A.7 : 2,6-Dibromo-3,5-difenilditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen 101 ¹ H-NMR ...	101
Şekil A.8 : 2,6-Dibromo-3,5-difenilditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen 101 ¹³ C-NMR ..	102
Şekil A.9 : 2,6-Dibromo-3,5-difenilditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen 101 Kütle Spektrumu	103
Şekil A.10 : 2,6-Dibromo-3,5-bis(4-bromofenil)diyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen 102 ¹ H-NMR	104
Şekil A.11 : 2,6-Dibromo-3,5-bis(4-bromofenil)diyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen 102 ¹³ C-NMR	105
Şekil A.12 : 2,6-Dibromo-3,5-bis(4-bromofenil)diyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen 102 Kütle Spektrumu	106
Şekil A.13 : 2,6-Dibromo-3,5-difenilditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen-S,S-dioksit 103 ¹ H-NMR	107
Şekil A.14 : 2,6-Dibromo-3,5-difenilditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen-S,S-dioksit 103 ¹³ C-NMR	108

Şekil A.15 : 2,6-Dibromo-3,5-difenilditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen-S,S-dioksit 103 Kütle Spektrumu	109
Şekil A.16 : 2,6-Dibromo-3,5-bis(4-bromofenil)ditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen -S,S-dioksit 104 ¹ H-NMR.....	110
Şekil A.17 : 2,6-Dibromo-3,5-bis(4-bromofenil)ditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen -S,S-dioksit 104 ¹³ C-NMR	111
Şekil A.18 : 2,6-Dibromo-3,5-bis(4-bromofenil)ditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen -S,S-dioksit 104 Kütle Spektrumu.....	112
Şekil A.19 : 2,6-Bis(9,9-dioktil-9 <i>H</i> -fluoren-2-il)-3,5-difenilditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen 106 ¹ H-NMR-1	113
Şekil A.20 : 2,6-Bis(9,9-dioktil-9 <i>H</i> -fluoren-2-il)-3,5-difenilditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen 106 ¹ H-NMR-2	114
Şekil A.21 : 2,6-Bis(9,9-dioktil-9 <i>H</i> -fluoren-2-il)-3,5-difenilditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen 106 ¹³ C-NMR-1	115
Şekil A.22 : 2,6-Bis(9,9-dioktil-9 <i>H</i> -fluoren-2-il)-3,5-difenilditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen 106 ¹³ C-NMR-2	116
Şekil A.23 : 2,6-Bis(9,9-dioktil-9 <i>H</i> -fluoren-2-il)-3,5-difenilditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen 106 Kütle Spektrumu.....	117
Şekil A.24 : 3,5-Bis(4-(9,9-dioktil-9 <i>H</i> -fluoren-2-il)fenil)ditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen 107 ¹ H-NMR-1	118
Şekil A.25 : 3,5-Bis(4-(9,9-dioktil-9 <i>H</i> -fluoren-2-il)fenil)ditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen 107 ¹ H-NMR-2	119
Şekil A.26 : 3,5-Bis(4-(9,9-dioktil-9 <i>H</i> -fluoren-2-il)fenil)ditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen 107 ¹³ C-NMR	120
Şekil A.27 : 3,5-Bis(4-(9,9-dioktil-9 <i>H</i> -fluoren-2-il)fenil)ditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen 107 Kütle Spektrumu.....	121
Şekil A.28 : 2,6-Bis(9,9-dioktil-9 <i>H</i> -fluoren-2-il)-3,5-bis(4-(9,9-dioktil-9 <i>H</i> - fluoren-2-il)fenil)ditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen 108 ¹ H-NMR-1	122
Şekil A.29 : 2,6-Bis(9,9-dioktil-9 <i>H</i> -fluoren-2-il)-3,5-bis(4-(9,9-dioktil-9 <i>H</i> - fluoren-2-il)fenil)ditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen 108 ¹ H-NMR-2	123
Şekil A.30 : 2,6-Bis(9,9-dioktil-9 <i>H</i> -fluoren-2-il)-3,5-bis(4-(9,9-dioktil-9 <i>H</i> - fluoren-2-il)fenil)ditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen 108 ¹³ C-NMR	124
Şekil A.31 : 2,6-Bis(9,9-dioktil-9 <i>H</i> -fluoren-2-il)-3,5-bis(4-(9,9-dioktil-9 <i>H</i> - fluoren-2-il)fenil)ditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen 108 Kütle Spektrumu	125
Şekil A.32 : 3,5-Bis(4-(tiyofen-2-il)fenil)ditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen 111 ¹ H-NMR	126
Şekil A.33 : 3,5-Bis(4-(tiyofen-2-il)fenil)ditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen 111 ¹³ C-NMR	127
Şekil A.34 : 3,5-Bis(4-(tiyofen-2-il)fenil)ditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen 111 Kütle Spektrumu	128
Şekil A.35 : 2,6-Di(tiyofen-2-il)-3,5-bis(4-(tiyofen-2-il)fenil)ditiyeno[3,2- <i>b</i> ; 2',3'- <i>d</i>]tiyofen 112 ¹ H-NMR.....	129
Şekil A.36 : 2,6-Di(tiyofen-2-il)-3,5-bis(4-(tiyofen-2-il)fenil)ditiyeno[3,2- <i>b</i> ; 2',3'- <i>d</i>]tiyofen 112 ¹³ C-NMR.....	130
Şekil A.37 : 2,6-Di(tiyofen-2-il)-3,5-bis(4-(tiyofen-2-il)fenil)ditiyeno[3,2- <i>b</i> ; 2',3'- <i>d</i>]tiyofen 112 Kütle Spektrumu	131
Şekil A.38 : 2,6-Bis(9,9-dioktil-9 <i>H</i> -fluoren-2-il)-3,5-difenilditiyeno[3,2- <i>b</i> ; 2',3'- <i>d</i>]tiyofen-S,S-dioksit 113 ¹ H-NMR-1	132

Şekil A.39 : 2,6-Bis(9,9-dioktil-9 <i>H</i> -fluoren-2-il)-3,5-difenilditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen- <i>S,S</i> -dioksit 113 ¹ H-NMR-2.....	133
Şekil A.40 : 2,6-Bis(9,9-dioktil-9 <i>H</i> -fluoren-2-il)-3,5-difenilditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen- <i>S,S</i> -dioksit 113 ¹³ C-NMR-1.....	134
Şekil A.41 : 2,6-Bis(9,9-dioktil-9 <i>H</i> -fluoren-2-il)-3,5-difenilditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen- <i>S,S</i> -dioksit 113 ¹³ C-NMR-2.....	135
Şekil A.42 : 2,6-Bis(9,9-dioktil-9 <i>H</i> -fluoren-2-il)-3,5-difenilditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen- <i>S,S</i> -dioksit 113 Kütle Spektrumu	136
Şekil A.43 : 3,5-Bis(4-(9,9-dioktil-9 <i>H</i> -fluoren-2-il)fenil)diyiyo[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen- <i>S,S</i> -dioksit 114 ¹ H-NMR-1.....	137
Şekil A.44 : 3,5-Bis(4-(9,9-dioktil-9 <i>H</i> -fluoren-2-il)fenil)diyiyo[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen- <i>S,S</i> -dioksit 114 ¹ H-NMR-2.....	138
Şekil A.45 : 3,5-Bis(4-(9,9-dioktil-9 <i>H</i> -fluoren-2-il)fenil)diyiyo[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen- <i>S,S</i> -dioksit 114 ¹³ C-NMR.....	139
Şekil A.46 : 3,5-Bis(4-(9,9-dioktil-9 <i>H</i> -fluoren-2-il)fenil)diyiyo[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen- <i>S,S</i> -dioksit 114 Kütle Spektrumu	140
Şekil A.47 : 2,6-Bis(9,9-dioktil-9 <i>H</i> -fluoren-2-il)-3,5-bis(4-(9,9-dioktil-9 <i>H</i> -fluoren-2-il)fenil)diyiyo[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen- <i>S,S</i> -dioksit 115 ¹ H-NMR	141
Şekil A.48 : 2,6-Bis(9,9-dioktil-9 <i>H</i> -fluoren-2-il)-3,5-bis(4-(9,9-dioktil-9 <i>H</i> -fluoren-2-il)fenil)diyiyo[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen- <i>S,S</i> -dioksit 115 ¹³ C-NMR	142
Şekil A.49 : 2,6-Bis(9,9-dioktil-9 <i>H</i> -fluoren-2-il)-3,5-bis(4-(9,9-dioktil-9 <i>H</i> -fluoren-2-il)fenil)diyiyo[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen- <i>S,S</i> -dioksit 115 Kütle Spektrumu	143
Şekil A.50 : 3,5-Difenil-2,6-di(tiyofen-2-il)diyiyo[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen- <i>S,S</i> -dioksit 116 ¹ H-NMR.....	144
Şekil A.51 : 3,5-Difenil-2,6-di(tiyofen-2-il)diyiyo[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen- <i>S,S</i> -dioksit 116 ¹³ C-NMR.....	145
Şekil A.52 : 3,5-Difenil-2,6-di(tiyofen-2-il)diyiyo[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen- <i>S,S</i> -dioksit 116 Kütle Spektrumu	146
Şekil A.53 : 3,5-Bis(4-(tiyofen-2-il)fenil)diyiyo[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen- <i>S,S</i> -dioksit 117 ¹ H-NMR.....	147
Şekil A.54 : 3,5-Bis(4-(tiyofen-2-il)fenil)diyiyo[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen- <i>S,S</i> -dioksit 117 ¹³ C-NMR.....	148
Şekil A.55 : 3,5-Bis(4-(tiyofen-2-il)fenil)diyiyo[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen- <i>S,S</i> -dioksit 117 Kütle Spektrumu	149
Şekil A.56 : 2,6-Di(tiyofen-2-il)-3,5-bis(4-(tiyofen-2-il)fenil)diyiyo[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen- <i>S,S</i> -dioksit 118 sentezi ¹ H-NMR	150
Şekil A.57 : 2,6-Di(tiyofen-2-il)-3,5-bis(4-(tiyofen-2-il)fenil)diyiyo[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen- <i>S,S</i> -dioksit 118 sentezi ¹³ C-NMR	151
Şekil A.58 : 2,6-Di(tiyofen-2-il)-3,5-bis(4-(tiyofen-2-il)fenil)diyiyo[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen- <i>S,S</i> -dioksit 118 sentezi Kütle Spektrumu	152
Şekil A.59 : 2,6-Bis(5-bromotiyofen-2-il)-3,5-difenilditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen- <i>S,S</i> -dioksit 119 ¹ H-NMR	153
Şekil A.60 : 2,6-Bis(5-bromotiyofen-2-il)-3,5-difenilditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen- <i>S,S</i> -dioksit 119 ¹³ C-NMR	154
Şekil A.61 : 2,6-Bis(5-bromotiyofen-2-il)-3,5-difenilditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen- <i>S,S</i> -dioksit 119 Kütle Spektrumu.....	155
Şekil A.62 : P1-5 ¹ H-NMR-1.....	156

Şekil A.63 : P1-5 ^1H -NMR-2	157
Şekil A.64 : P1-15 ^1H -NMR-1	158
Şekil A.65 : P1-15 ^1H -NMR-2	159
Şekil A.66 : P1-25 ^1H -NMR-1	160
Şekil A.67 : P1-25 ^1H -NMR-2	161
Şekil A.68 : P1-50 ^1H -NMR-1	162
Şekil A.69 : P1-50 ^1H -NMR-2	163
Şekil A.70 : P2-5 ^1H -NMR-1	164
Şekil A.71 : P2-5 ^1H -NMR-2	165
Şekil A.72 : P2-15 ^1H -NMR-1	166
Şekil A.73 : P2-15 ^1H -NMR-2	167
Şekil A.74 : P2-25 ^1H -NMR-1	168
Şekil A.75 : P2-25 ^1H -NMR-2	169
Şekil A.76 : P2-50 ^1H -NMR-1	170
Şekil A.77 : P2-50 ^1H -NMR-2	171
Şekil A.78 : P3-5 ^1H -NMR-1	172
Şekil A.79 : P3-5 ^1H -NMR-2	173
Şekil A.80 : P3-15 ^1H -NMR-1	174
Şekil A.81 : P3-15 ^1H -NMR-2	175
Şekil A.82 : P3-25 ^1H -NMR-1	176
Şekil A.83 : P3-25 ^1H -NMR-2	177
Şekil A.84 : P3-50 ^1H -NMR-1	178
Şekil A.85 : P3-50 ^1H -NMR-2	179

OLED UYGULAMALARI İÇİN DİTİYENOTİYOFEN (DTT) TEMELLİ FLORESANS MOLEKÜLLERİN HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Organik moleküllerin sahip oldukları fonksiyonel gruplar ya da bu grupların birbiri ile etkileşimi sonucunda gösterdikleri farklı özellikler onların günlük hayattaki uygulamalarda kullanılmasında esas önemin bir parçasıdır. Ne var ki uzun zaman bu moleküllerin metaller ya da yarı iletkenler gibi nasıl kullanılabileceği merak konusu olmuşsa da, 2000 yılı Nobel Kimya Ödülü bu yolda bir çığır açmış ve bu moleküllerin kullanılabileceği yeni bir sınıf, iletken polimerler, ortaya çıkmıştır. Böylece başlayan serüven, günümüzde birçok farklı alanda etkisini göstermeye devam etmektedir. İletken polimerler, kapasitörlerden biosensörlere, güneş pillerinden LED'lere birçok alanda kullanılmakta hatta özelliklerinin geliştirilmesi için hala yoğun araştırmalar yapılmaktadır.

Günümüz teknolojisinin ilerlemesi ile arzu edilen özelliklere sahip monomerleri sentezlemek, karakterize etmek ve alternatif uygulamalarını hazırlamak daha kolaylaşmıştır. Her geçen gün yeni birçok yöntem ve bu yöntemlerin iyileştirilmesi ve geliştirilmesine ait araştırmalar yapılmaktadır. Organik moleküllerin içinde kolay sentezlenebilen ve türevlendirilebilen bileşikler ve uygulamaları giderek daha da önem kazanmakta ve ilgi çekmektedir. Bu konuda ditiyenotiyofenler (DTT) geleceğin uygulamaları için kullanılan bir bileşik olup, fonksiyonlandırılmış bir sentez yöntemi de grubumuz tarafından geliştirilmiştir. Elektrokromik cihaz uygulamaları, biosensörler, güneş pilleri, floresans etiketleme bileşikler olarak kullanımları giderek artmakta ve bu bileşiklerin önemi her geçen gün ortaya çıkmaktadır.

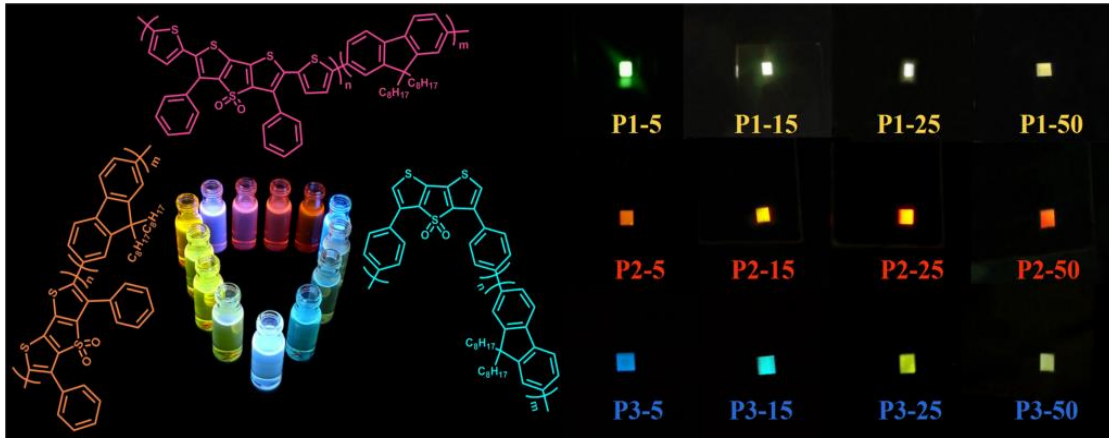
Tüm bu bilgiler ışığında bu tez kapsamında DTT ve DTT-S,S-dioksit türevli bileşikler ve bunların fluoren ile farklı yüzdelerdeki kopolimerleri sentezlenmiştir. Sentezlenen monomerlere ait $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, kütle spektroskopisi ve erime noktası tayinleri ile karakterizasyon yapılmıştır. Ayrıca monomerlerin optik özellikleri de incelenmiştir. Bu bileşiklerin kuantum verimleri 0.58 ile 0.03 arasında değişirken, optik bant aralıkları da 2.44 ile 3.57 eV arasında bulunmuştur.

Fluoren ile kenetleme reaksiyonları kullanılarak farklı yüzdelerde ve farklı DTT çekirdeklerine sahip 3 alternatif kopolimer grubu, P1, P2 ve P3 hazırlanmıştır. Polimerlerin molekül ağırlıkları ışık saçınım cihazı ile tayin edilmiştir ve değerler 9500 ile 860000 arasında değişmektedir. Bu kopolimerlere ait optik ve elektronik bant aralıkları hesaplanmış ve değerlerin 2.17 eV ile 3.57 eV arasında olduğu tespit edilmiştir. Bu kopolimerlerin kuantum verimleri de standartlar aracılığıyla hesaplanmış, 0.66 ile 0.03 arasında sonuçlar elde edilmiştir. Döngülü voltametri yardımı ile kopolimerlerin elektriksel davranışları da incelenmiş HOMO ve LUMO bant değerleri hesaplanmıştır (Şekil A).

Hazırlanan materyallerin diyot uygulamaları da ITO/ PEDOT:PSS/PX (60 nm)/Ca/Al diyot konfigürasyonu temel alınarak yapılmış, etkinlik, parlaklık, elektroluminesans ve dış kuantum verimleri hesaplanmış, ayrıca CIE renk koordinatları belirlenmiştir (Şekil A).

Elde edilen diyotlar içinde P1-25 en yüksek etkinlik 0.129 (Cd/A), en yüksek parlaklık (Cd/m^2) ve en yüksek dış kuantum verimine %0.042 sahip olarak bulunmuştur. Hazırlanan diyotlar içerisinde beyaz sınırda olan türevler gözlenmiş, bunların geliştirilmesi için farklı film kalınlıklarından diyot hazırlanması, kopolimerlerin “blend” halinde filmlerinin hazırlanması ve farklı diyot konfigürasyonlarının denenmesi gibi yöntemler kullanılmıştır.

Böylece DTT-S,S-dioksit çekirdeğine sahip birçok kopolimerin özellikleri incelenmiş, yüksek verim ve ışımaya gücüne sahip alternatif diyot uygulamaları için geniş ve detaylı bir çalışma gerçekleştirilmiştir.



Şekil A: Tez boyunca sentezlenen polimerlerin THF içinde çözünmüş halleri ile ITO/ PEDOT:PSS/PX (60 nm)/Ca/Al konformasyonunda hazırlanmış diyotları.

SYNTHESES AND INVESTIGATION OF FLUORESCENCE DITHIENOTHIOPHENE (DTT) BASED MATERIALS FOR OLED APPLICATIONS

SUMMARY

One of the important aim of chemistry is the synthesis and purification of new compounds. After the discovery of atoms and their relations in between, many synthetic approach was developed to achieve compounds with different atoms attached together or atoms attached together with different order. This difference between the coherence of atoms that are attached to each other leads these compounds, reveal different properties such as boiling points, vapour and osmotic pressure. Many alternative applications are based on these distinctive characteristics.

The properties of organic molecules can vary by dependence on their functional groups, which are obtained by altered binding of atoms. Functional groups are specific groups of atoms or bonds that are responsible for the characteristic behaviour in reactions. Each functional group with their ability of absorption, emission or capacitive behaviour will conclude as a material for daily applications. Depending on the characteristics, these materials can be classified as capacitors, transistors, solar cells, etc. Synthesis of monomers with functional groups was the issue in earlier progress of chemistry. Over time functionalization of monomers and their purification was not a triumph but a general pathway to obtain new materials. The new era was the usage of these monomers and polymers where many efforts have been done, but none was quite the solution. However, after the 2000 Nobel Prize in Chemistry announced, a new area of materials, conducting polymers, was arisen. This new class was the solution of how to use organic compounds in technological applications. This new class of materials had conjugated double bond where electrons can flow on a backbone. Comparing to their undoped form, their doped behaviour, with iodine, bromine etc., revealed a higher conductivity. Conducting polymers can be used in capacitors, biosensors, photovoltaics or LED's, which there is still an extensive research based on their improvement.

By the development of technology it has been easier to synthesise and characterize new compounds with additional groups attached to extend their usage. Also, improvement of the technology provided us to achieve devices with alternative configurations, as a result, effective and practical usage in daily life.

Many monomers such as thiophenes, carbazoles, phenyl rings, conjugated double bonds and their co-monomers are new eras of the earlier century. Their synthesis led many groups to investigate their characteristics in multi-disciplinary areas. Each monomers or their coupled dimers revealed great attention. Beyond other significant and applicable monomers, dithienothiophenes (DTT) are now being used extensively in many device techniques. DTT's are three fused thiophene rings which are similarly having donor character such as thiophene. Our group have been focused on a different synthetic procedure which concludes with extended conjugations. This new synthetic approach was first published in literature in 2004 by our group and

since then our main topic was to increase the yield and so, the usage of these monomers in technological applications. Electrochromic device applications, biosensors, photovoltaics and fluorescence biolabeling are some of the examples that these class of compounds can be used in. Nowadays, because of their donor character they are mainly used in Donor-Acceptor type copolymer or oligomer synthesis. By changing the acceptor group or oxidation of the central sulfur atom, the features of the compounds obtained differs. As an example, if the resulting monomer or polymer absorbs a broad band of su light then they are used in solar cell fabrication, if the compounds emit light with a high quantum yield especially in solid state, they become candidates for organic light emitting diode (OLED) applications.

OLEDs are electroluminescent display devices made out of stacked organic thin films sandwiched between two metal electrodes. The total thickness of an OLED is less than 500 nm (for a typical OLED architecture) making it the most compact flatpanel display on the market. Unlike LCD displays, OLED displays do not require any back lighting and can operate in broader temperature ranges. OLED displays are lighter, brighter, have wider viewing angles (160°), faster response time, and low turn on voltages compared to the LCD displays. The operation of OLEDs relies on molecular excitation and radiative relaxation (or decay) of conjugated organic molecules (chromophores). When a voltage is applied across the OLED, the luminescent (fluorescent or phosphorescent chromophores) within the emissive layer get promoted to the excited state of the specific chromophore by recombination of opposite charge carriers. Radiative relaxation of the excited chromophore back to the ground state results in the generation of photons with energies defined by the chromophores electronic structure. An efficient pathway of obtaining pure colored emission in OLEDs, is accomplished by choosing the correct host – dopant system, where a proper energy match between the host and dopant allows for energy transfer to the emissive species thus allowing for pure RGB, white or IR emission.

Hole injection occurs when one electron is removed from the HOMO of hole-transporters, resulting in a positively charged radical cation. Similarly, the electron transport layer is expected to transport electrons from the cathode. The electron transport process adds one electron into the LUMO of electron transporters, making the ETL molecule a negatively charged radical anion. The emission from this OLED device comes from the green emitter, Alq₃. This is due to the fact that Alq₃ has a smaller HOMO-LUMO energy gap compared with diammine, resulting in preferential energy transfer from diammine to Alq₃. Additionally, diammine transports holes faster than Alq₃ transports electrons, so the excitons (a loosely bound hole and electron pair) are generated within the Alq₃ layer, near the diammine/Alq₃ interface. One of the drawbacks of using Alq₃ neat film as emissive layer, is the severe self-quenching of excitons in the neat film. This problem can be overcome by doping an emissive dye into the ETL, thus creating a new layer called the light emitting layer (EML). Inside of the EML, energy will transfer readily from the host to a dopant with a smaller optical gap resulting in efficient emission from the dopant. The self-quenching of excitons is also suppressed by lowering the concentration of excitons and thus device efficiency is improved. An additional benefit of doping is to control emission colors of OLEDs by doping different emissive dyes.

With all the information obtained by the literature research and the synthetic experience that we have focused on, some DTT and DTT-S,S-dioxide monomers, oligomers and their alternative copolymers varying different amount of DTT cores

with fluorene have been synthesized and investigated in this thesis. Monomers and oligomers were characterised by $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, mass spectroscopy and their melting points were found. Their optic behaviours were examined and quantum yields varied in between 0.58 and 0.03 where their optical band gaps were found to be 2.44 and 3.57 eV (Figure A).

There were three different types of alternative copolymers depending on their geometry and difference DTT cores, P1, P2 and P3. The molecular weight distributions were examined by light scattering instrumentation and the average molecular weights were found to be in between 9500 ile 860000. Their optical and electronical band gaps were investigated and varied from 2.17 and 3.57 eV. Copolymers quantum yields were also measured via standarda and varied in between 0.66 – 0.03. To obtain the electronic properties, cyclic voltammetry was carried out and HOMO, LUMO and electrical band gaps were calculated.

Diode applications of the copolymers were maintained by ITO/ PEDOT:PSS/PX (60 nm)/Ca/Al diode configuration, efficiency, luminous, electroluminesans and external quantum efficiencies were measured (Figure A).

Comparing within all the diodes, P1-25 has the most efficient value 0.129 (Cd/A), most lumionus 697 (Cd/m²) and best external quantum efficiency 0.042%. Here are some promising materials found for white OLED applications so further investigations were carried out such as preparing “blend” of copolymers or performing different diode configuration.

As a result, an extensive research based on synthesis of DTT-S,S-dioxide containing copolymers and their diode applications were carried out to perform high efficiency, luminous and external quantum efficiencies.

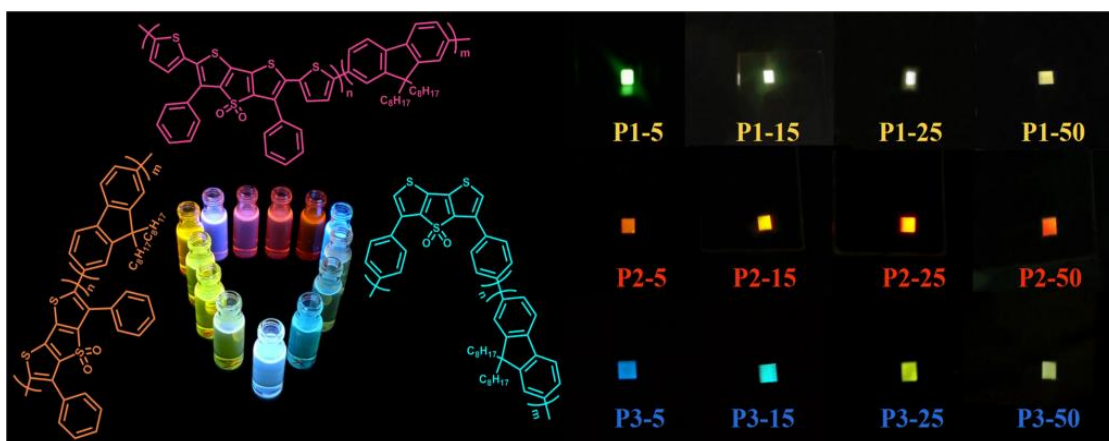


Figure A: Polymers that have been synthesized through the thesis, their THF solutions and their diodes with ITO/ PEDOT:PSS/PX (60 nm)/Ca/Al configurations.

1. GİRİŞ

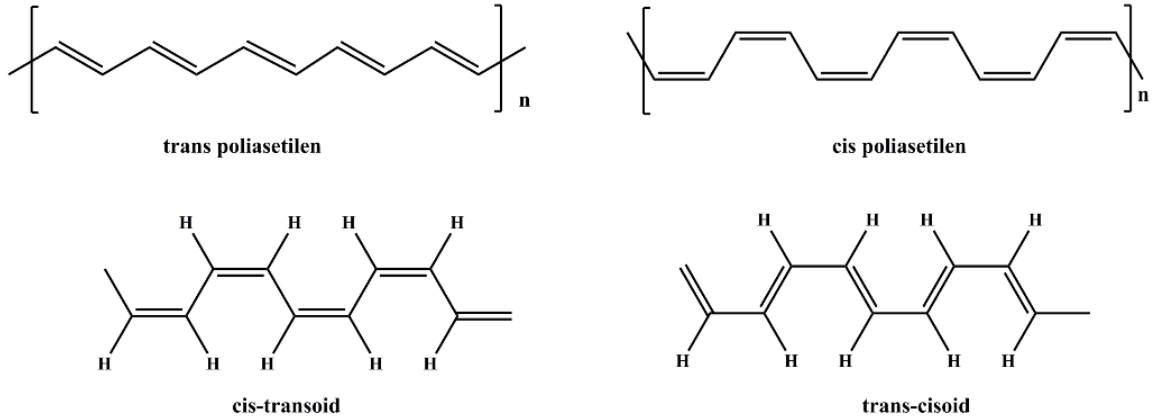
Organik materyallerin farklı kullanım alanlarındaki önemi keşfedildikçe organik sentez ve bu sentezler sonucu elde edilebilecek farklı fonksiyonalitelere sahip bileşiklerin incelenmesi geniş bir araştırma sahası yaratmaktadır. İnsan hayatının her alanında farklı işlevlere sahip organik moleküllerin önemi son yüzyılda daha belirginleşmiş olup, iletken polimer türevleri bu alanda kendilerine belirgin bir yer edinmişlerdir.

İletken polimerlerin yapı taşlarına ya da yan zincir üzerinde bulunan fonksiyonel gruplarının özelliklerine göre kullanılabilecekleri uygulama alanları değişiklik göstermektedir. Örneğin; floresans özellik gösteren bir iletken polimer ışık yayan diyotlarda (OLED) kullanılabilirken, güneş ışığının geniş bir bandını soğuran kromofor gruplar taşıyan polimerler fotovoltaiik hücrelerde kullanılabilmektedirler. Bu yüzden, iletken polimerlerin keşfinden günümüze kadar birçok yeni uygulama alanı oluşmuşsa da, bu uygulama alanları için istenilen özellikleri tam anlamı ile gösteren malzemelerin sentezi henüz mümkün olmamıştır. Varolan sistemlerin zaman ve teknoloji ilerledikçe üstün özellikleri ortaya çıkmış olsa da, beraberinde aşılması gereken yeni sorunlar da doğmuştur.

2. TEORİK

2.1 İletken Polimerler ve Genel Özellikleri

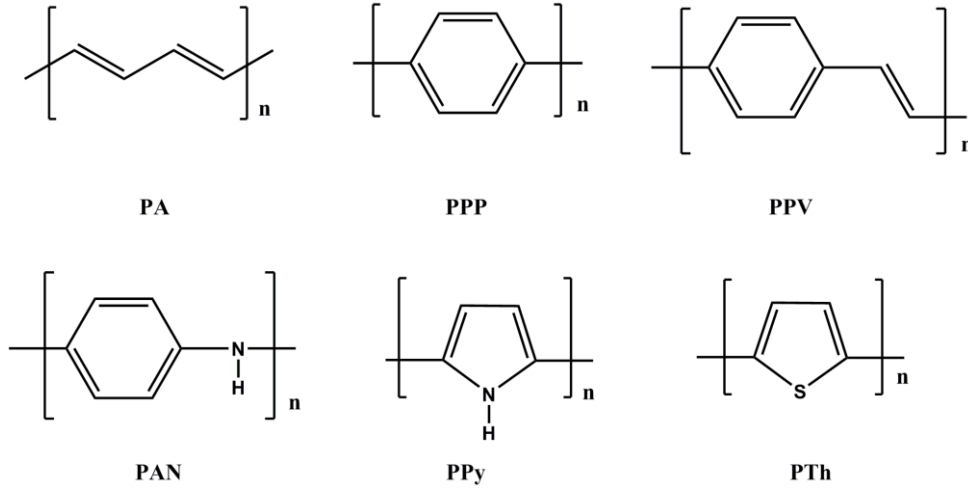
İlk iletken polimerler 19. yüzyılda Letheby tarafından anilinin seyreltik sülfürik asit içinde elektrolitik oksidasyonu ile elde edilmiştir [1]. Daha sonraları ise iletken polimerlere olan yoğun ilgi artmıştır [2-4]. Son yıllarda ise, Hideki Shirakawa, Alan Heeger ve Alan MacDiarmid asetilen monomerinin Ziegler Natta katalizörü varlığında brom, klor ya da iyot buharıyla muamelesi yöntemiyle yüksek iletkenliğe sahip gümüş renkli trans poliasetilen (PA) (Şekil 2.1) elde ederek 2000 yılı Nobel Kimya Ödülü'nü kazanmışlardır [5-7].



Şekil 2.1 : Poliasetilenin (PA) yapısı.

PA nin iletkenliğinin keşfinden sonra farklı konjuge polimerlerin iletkenlikleri üzerine yoğunlaşan çalışmalar sonucunda iletken polimerler adı altında yeni bir malzeme sınıfı oluşmuştur. Bu sınıfa ait diğer polimerler poli(p-fenilen) (PPP) [8-9], poli(p-fenilenvinilen) (PPV) [10], politiyofen (PTh) [11-12] ve polianilin (PAn) [13] olarak örneklendirilebilir (Şekil 2.2). Ne var ki, bu yeni nesil malzemelerin uygulama alanlarını kısıtlayan en önemli etken düşük çözünürlüğe sahip olmalarıydı. Bilim adamlarının bu temel soruna çözüm bulması ise gecikmedi. Örneğin, bu konjuge polimerlerin ana zincirine çözünürlüğü artırıcı alkil zincirleri eklemek ya da çözünür başka polimerler ile kompleks oluşturmak soruna alternatif çözümlerdi. Bu alternatif çözümlerin ikincisini kullanarak Bayer AG 1988 yılında piyasaya Baytron P [14] adı

altında bir ürün sundu. Bu ürün, poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) ile polistiren sülfonatın (PSS) sudaki kompleksi idi. Bu kompleks daha sonraları birçok uygulama alanının vazgeçilmez bir parçası olmuştur.

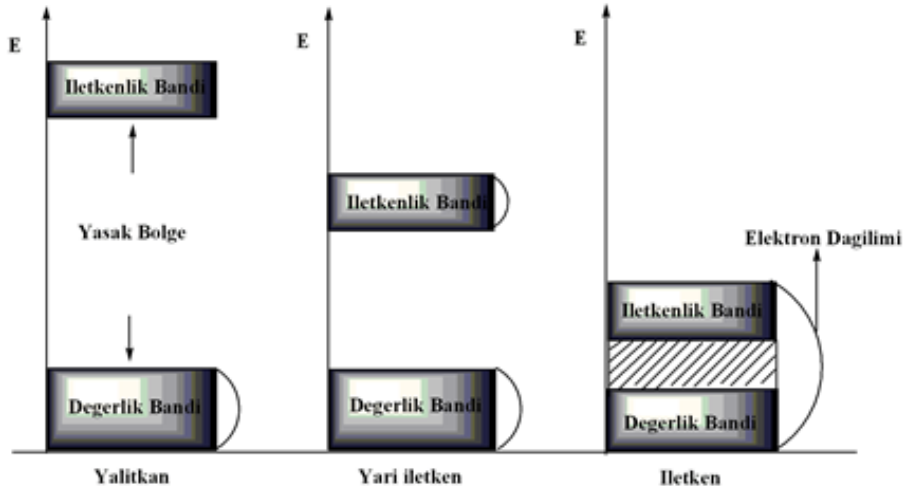


Şekil 2.2 : İletken polimerlere örnekler.

İletken polimerler kısmen amorf ve kısmen de kristalin yapıda olduklarından delokalize ve lokalize kısımlar içerirler [15]. π -elektronlarının delokalizasyonu, düzensizliğin boyutuna ve zincirler arası etkileşimler gibi etkenlere bağlıdır. İletken polimerlerdeki taşıma ve metal-yalıtkan (M-I) geçişlerine en büyük etken, düzensizliğin sebep olduğu lokalizasyonlardır. Üstelik, polikonjuge zincirin yapısı, zincirler arası etkileşim, düzensizlik ve doplama seviyesi (polaronlar, bipolaronlar ve iletken polimerdeki serbest taşıyıcılar) sistemin kararlılığını belirler. Bundan dolayı hem lokalize hem de delokalize kısımların ve bunların yanı sıra çeşit yük taşıyıcılarının birarada bulunuşu, polimerler metalikten yalıtkana birçok farklı özelliğin gözlenmesine sebep olur [15].

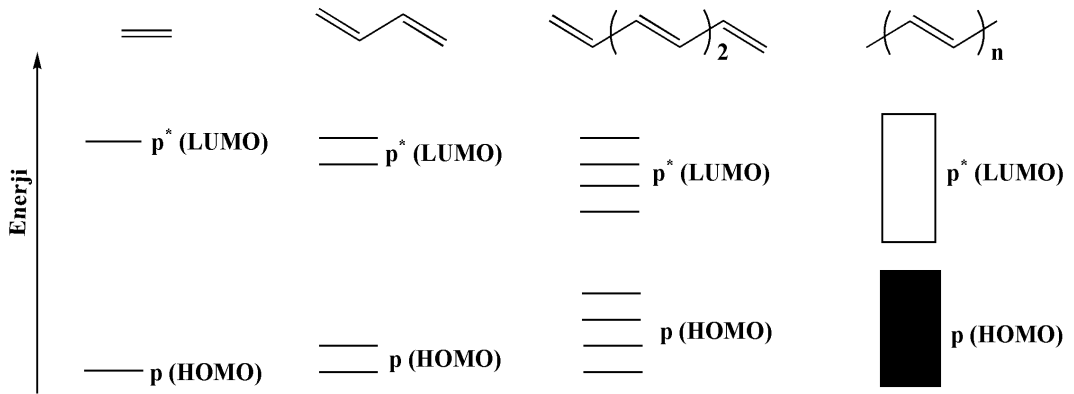
2.1.1 Bant Aralığı Teorisi

İletken polimerlerin sp^2 hibritli iskeletleri ile sahip oldukları π -konjugasyonu, onları diğer organik malzemeler ve polimerlerden ayırır; çünkü molekül orbitallerinde çok sayıda π ve π^* enerji seviyelerinin bulunması, bu seviyelerin birbirinden ayrılmamasına sebep olur. Dolayısıyla, HOMO (Valens Bant) ile LUMO (İletkenlik Bandı) seviyeleri arasındaki fark normal π sistemlerine göre daha azdır [16]. Bu fark Şekil 2.3'te gösterilmiştir.



Şekil 2.3 : Yalıtkan, yarı iletken ve iletken maddelerin band seviyeleri ve elektron dağılımları.

Bant aralığı teorisine göre maddeler: iletken, yarı iletken ve yalıtkan olmak üzere 3 sınıfa ayrılır. Metaller aralarında düşük enerji seviyesi bulunan tam dolu bantlara sahip olduklarından iletken özellik gösterirler. Yarı iletken malzemelerin ise valens bantları ile iletkenlik bantları arasında “bant aralığı” adı verilen küçük bir enerji farkı vardır [17]. Yalıtkanların da yarı iletkenlere benzer birbirinden ayrılmış enerji bantları vardır; fakat bu tip malzemelerin sahip oldukları bant aralığı termal ya da fotokimyasal yollarla aşılamaz [17]. İşte bu yüzden de yalıtkan olarak sınıflandırılmışlardır.

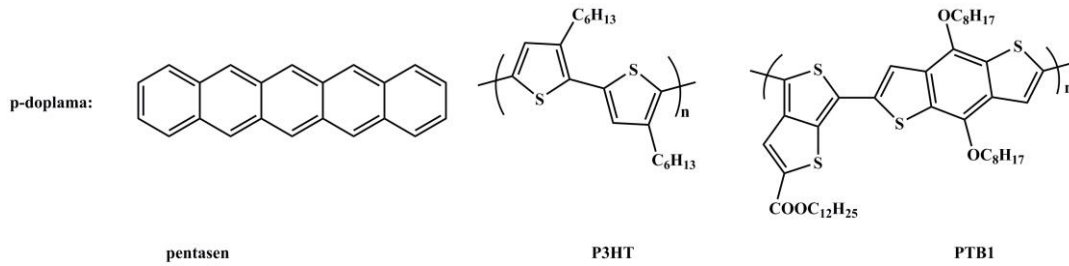


Şekil 2.4 : π bağına sahip bileşiklerin moleküler orbital diyagramı.

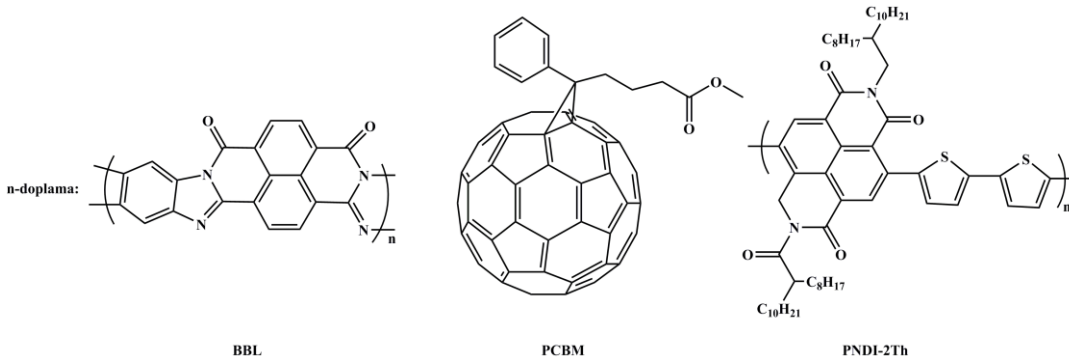
Nötr iletken polimerler, yarı iletken sınıfına girerler ve enerji seviyeleri bant teori ile açıklanır [18]. Şekil 2.4’te bant seviyelerinin etilenden poliasetilene doğru nasıl değiştiği gösterilmiştir.

2.1.2 Doplama

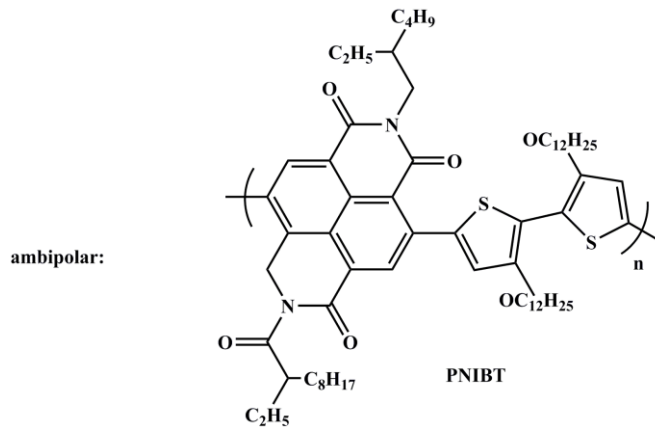
Poliasetilenin elektrik iletkenliğinin artmasının sebebini açıklamak için, kullanılan yükseltgeme ajanları ile polimer iskeleti arasında gerçekleşen işlemin ne olduğunu anlamak gerekmektedir. Doplama, polimer iskeletinde yük taşıyıcıların oluşturulması işlemine denir ve bu işlem tersinir bir süreçtir. Yük taşıyıcılarının oluşabilmesi için ya sisteme elektron verilir ya da sistemden elektron koparılır. Bu işlem sırasında sistemden elektron kopararak daha yüksek bir yük oluşturulmasına p-doplama; elektron vererek daha düşük bir yük oluşturulmasına ise n-doplama denir.



Şekil 2.5 : p-doplanabilen malzemelere örnekler.

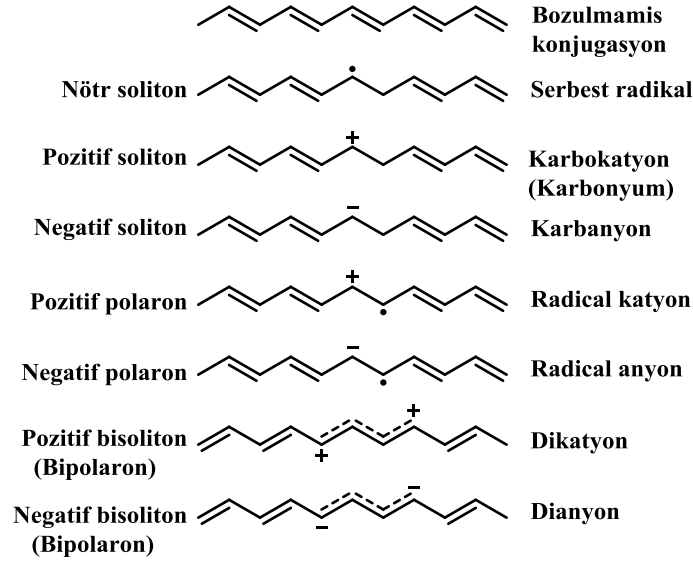


Şekil 2.6 : n-doplanabilen malzemelere örnekler.



Şekil 2.7 : Hem p-doplanabilen hem de n-doplanabilen malzemelere örnekler.

p-Doplama işlemi ile konjuge π bağlarına sahip polimer zinciri üzerinde pozitif yüklü bir radikal oluşur. Zincir üzerindeki bu yük taşıyıcılarına, polaron ya da radikal kation adı verilir ve her bir polaronun (radikal kationun) birleşmesi ile yeni bir π bağı yani bipolaronlar oluşur [19]. Oluşan yeni π bağının enerjisi, iki radikal katyondan daha kararlıdır. İletken polimerlerde zincirden zincire yük geçişi gerçekleşirken, polimer zinciri üzerinde bazı yük merkezleri oluşur. PA üzerinde oluşabilecek bazı yük merkezleri Şekil 2.8’de gösterilmiştir [20].



Şekil 2.8 : PA üzerinde oluşabilecek yük merkezlerinin gösterimi [20].

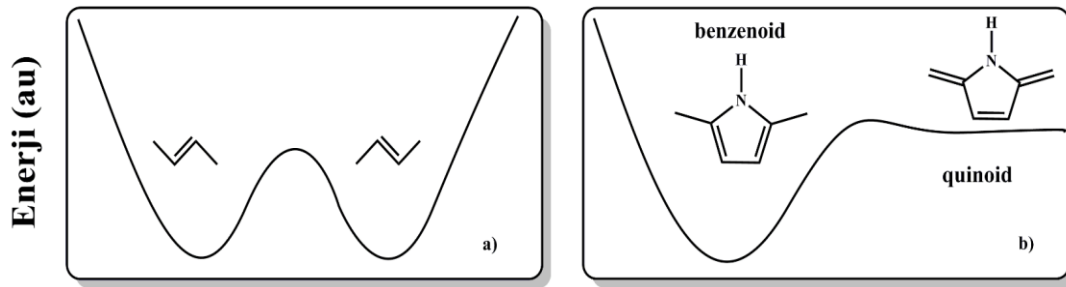
Zincir üzerinde oluşan ara yapılara sahip oldukları spin ve yüklere bağlı olarak soliton, polaron ya da bipolaron adı verilmiştir ve Çizelge 2.1’de açıklanmıştır.

Çizelge 2.1 : Soliton, polaron ve bipolaronların özellikleri.

Yapı	Spin	Yük
Soliton	Nötral 1/2	0
Soliton	Yüklü 0	+e veya -e
Polaron	Yüklü 1/2	+e veya -e
Bipolaron	Yüklü 0	+2e veya -2e

trans- PA’de gözlendiği gibi dejenere temel hal, iki isoenerjetik yapı içerir (Şekil 2.9). Nötr zincir üzerindeki soliton, sp^2 hibritleşmiş karbon atomunun hibritleşmeye katılmamış $2p_z$ orbitalinde bulunan bağa katılmamış tek elektron olarak düşünülebilir. Bu uyarım $\frac{1}{2}$ spinli, 0 yüke sahiptir ve zincir üzerindeki hareketi sırasında herhangi bir bozulma veya biçimsizliğe sebep olmaz [18]. Sistemden bir elektron koparıldığında ya da eklendiğinde nötr halde pozitif ya da negatif spinli soliton oluşumu gözlenir. Bununla birlikte, katkılama ile oluşan kanyonlar birbirleri

ile herhangi bir etkileşimde bulunmazlar ve zincir üzerinde serbestçe kendi başlarına hareket ederler [21]. Polipirol örneğinde gözlenen ise, polimer iskeletinin π sisteminden bir elektron uzaklaştırıldığında ana zincir üzerinde kalan eşleşmemiş elektron sebebiyle $\frac{1}{2}$ spinli (radikal) ve pozitif yük (katyon) oluşturur. Oluşan radikal ve katyon birbiriyle eşleşir ve bağlarda yeniden düzenlenmeyle polimerin nötr benzenoid halinden quinoid haline geçişi gözlenir (Şekil 2.9). Böylece polimere ait valens ve iletkenlik bantları arasında oluşan iki farklı elektronik hal ortaya çıkmış olur. Bu polaron yapının karakterizasyonu elektron spin rezonans sinyalleri veya absorpsiyon farkları ile gözlenebilir [22].



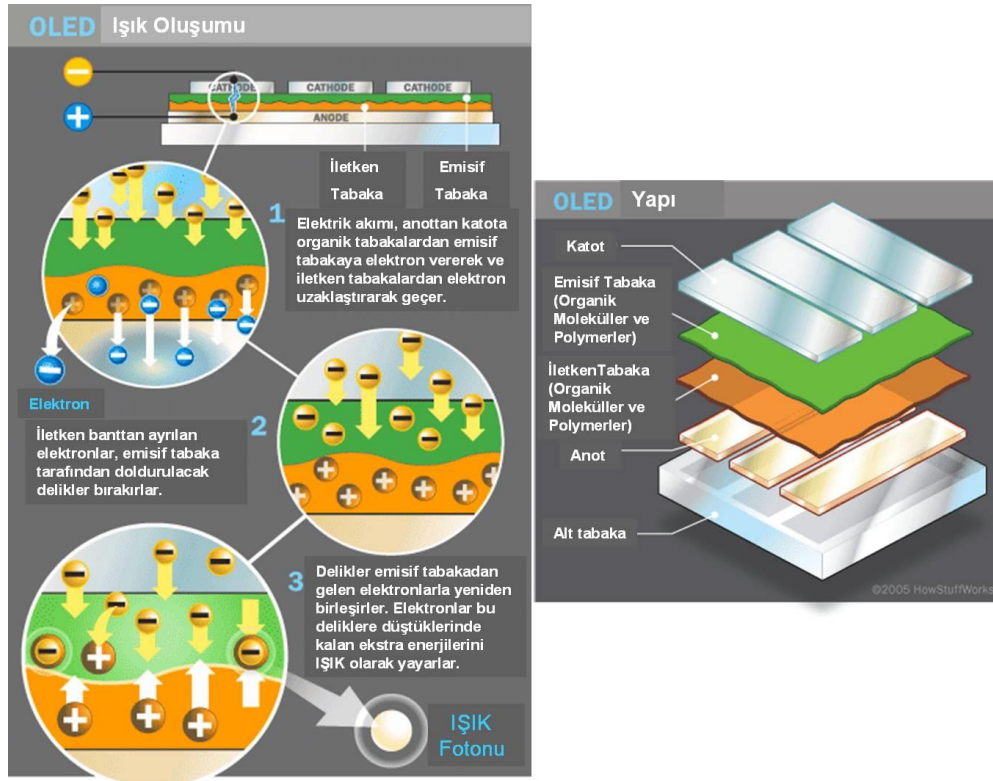
Şekil 2.9 : a) dejenere PA b) non-dejenere pirol.

2.1.3 İletken polimerlerin kullanım alanları

İletken polimerler, elektrokimyasal veya kimyasal yollarla elde edilebilir ve birçok farklı alanda kullanılabilirler. Bu alanlara örnek olarak; organik alan etkili transistörler (OFET), güneş pilleri, elektrokromik cihazlar (ECD), kapasitörler, biosensörler ve organik ışık yayan diyotlar (OLED) gösterilebilir.

2.1.3.1 OLED

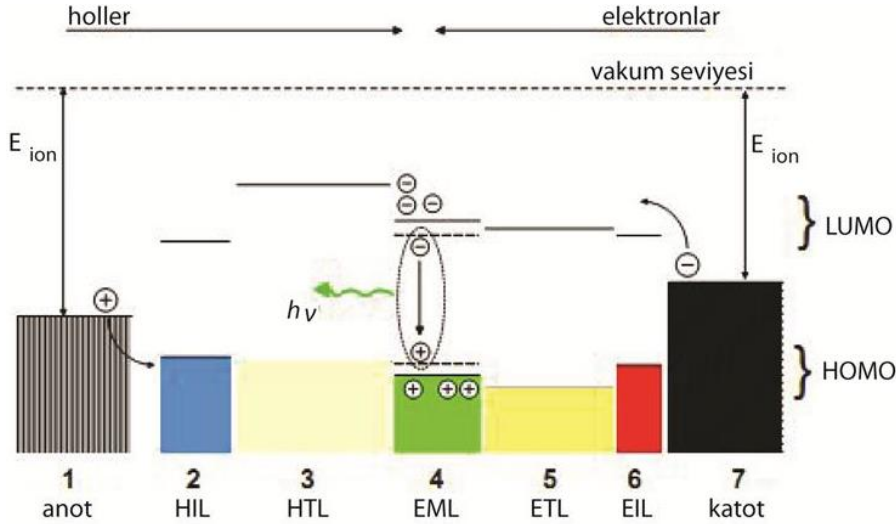
Işık yayan diyotlarda (LED) organik malzemelerin kullanılması, geniş çeşitlilikleri ve farklı kompozisyonlarla istenilen özelliklere kimyasal vesilelerle ulaşılmasındaki kolaylık sebebiyle hayranlık uyandırıcıdır [23]. Bu anlamda imal edilen ilk organik elektrolüminesans (EL) hücre, alternatif akım kullanılarak 1953'te Bernanose tarafından çalıştırılmıştır [24] ve bundan 10 yıl sonra 1963'te Pope ve çalışma arkadaşları [25], doğru akımla çalışan hücreyi geliştirmişlerdir. Kısa bir süre sonra da EL, emissif polimerler kullanılarak elde edilmiştir [26].



Şekil 2.10 : OLED'in yapı ve işleyişi.

İki katmanlı tipik doğru akım eğilimli OLED'in basit yapısı Şekil 2.10'da gösterilmiştir. İlk katman cam yüzey üzerine kaplanmış şeffaf ve iletken anottur; çoğunlukla “indium tin oksit” (ITO) kullanılır. Esnek OLED'lerde ise anot, şeffaf organik bir bileşiktir; örneğin, PEDOT-PSS [27] veya doplanmış anilin [28] uygun bir şeffaf plastik yüzey üzerine biriktirilerek elde edilir.

İki katmanlı diyot hazırlanması sırasında, organik moleküller veya polimerler anot yüzeyine biriktirilirler ve bu katman boşluk iletim materyali “hole transport layer” olarak kullanılır (HTL, h^+). Katot kontağına uygulanan tabaka ise elektron iletim materyalidir (elektron transport layer, ETL). Katot ile anot üzerinde bir potansiyel farkı oluşturulduğunda, anot katoda göre daha pozitif potansiyele sahip olacağından boşluk oluşumları anottan HTL'ye doğru gerçekleşirken; elektronlar da katottan ETL'ye doğru harekete geçerler. Boşluk ve elektronların hareketi elektrotlara zıt yönlü ve birbirlerine doğru gerçekleşirken, bu iki türün biraraya gelmesi de luminesans ETL'nin sınırında olur. Bu buluşma sırasında açığa çıkan enerji de ışık olarak yayılır [29].



Şekil 2.11 : Çoklu katman OLED işleyişinin gösterimi.

Çok tabakalı OLED cihazının çalışma prensibini ve EL oluşumunu gösteren enerji seviyeleri diyagramı Şekil 2.11’de verilmiştir [20]. OLED aygıtına gerilim uygulandığında, h^+ ler anodun HOMO düzeyinden radikal katyonlar halinde, elektronlar katodun LUMO düzeyinden radikal anyonlar halinde transfer olurlar. Bu transfer ne kadar kayıpsız gerçekleşirse OLED aygıtının verimi de o kadar yüksek olur. Bunun için boşluk injeksiyon tabakası (HIL, 2) anodun (1) Fermi enerji düzeyinden HTL’ye (3) çok kolay bir şekilde h^+ ler injekte etmelidir. Bunun için HIL materyalinin HOMO enerji düzeyini, HTL materyalinin HOMO enerji düzeyi ile anodun Fermi enerji düzeyi arasında seçmek gerekmektedir. Elektronlar çalışma potansiyeli anota göre daha düşük materyal olan katottan (7) elektron injeksiyon tabakasına (EIL, 6) geçerler. Benzer şekilde sağlıklı bir yük transferi için EIL materyalinin HOMO enerji düzeyi katotun Fermi enerji düzeyi ile ETL materyalinin (5) LUMO enerji düzeyi arasında olmalıdır. Elektrik alan etkisi ile her iki elektrottan hareket eden elektron ve h^+ ler emisyon tabakasının (EML, 4) herhangi bir yerinde karşılaştıkları zaman elektronlar ile h^+ ler birleşerek (electron-hole recombination) ışık emisyonu meydana getirirler. Yukarıda bahsedildiği gibi OLEDlerin veriminin artırılmasında elektron- h^+ çiftinin kontrolü önemli bir yer teşkil eder. h^+ ve elektronlar emisyon tabakasında eşit oranlarda karşılaşmalıdırlar [23].

OLED uygulamasında kullanılacak katmanların oluşturulabilmesi için uygulanan teknikler 2 genel başlıkta toplanabilirler.

Termal Vakum Buharlaştırması

Bu yöntem çoğunlukla küçük moleküllü OLED'lerin yapımında kullanılırlar ve bu küçük moleküllerin vakum altındaki termal buharlaştırılması $\sim 10^{-6}$ torr'dur. Bu tekniğin en önemli sakıncası, hazne içerisinde açığa çıkan atık gazların cihazın performansını etkilemesidir [30].

Islak Kaplama Teknikleri

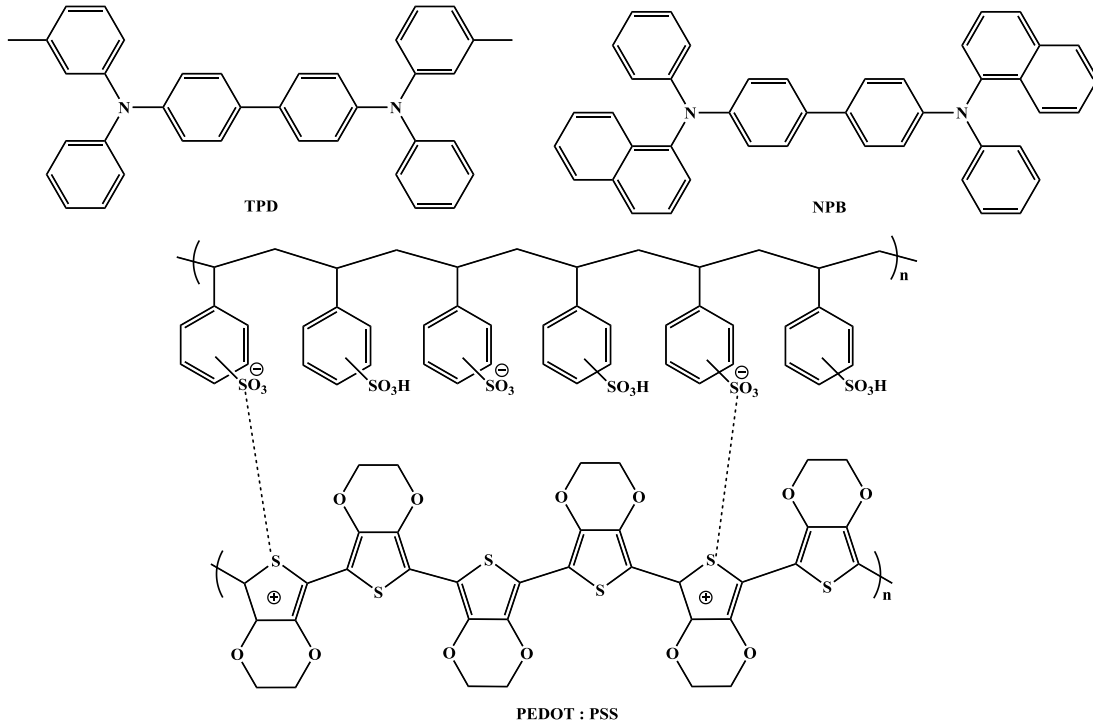
Bu tarz kaplama tekniklerinin en önemlisi "spin-coating" dönüşel kaplama (SC) tekniğidir ve bu teknik çoğunlukla polimer katmanları hazırlamakta kullanılır. Bu yöntemin kullanılabilmesi için homojen bir polimer çözeltisi hazırlanmalı ve anot üzerine kaplanan film polimerin dekompoze olmayacağı bir sıcaklık aralığında (genellikle $150 \leq T \leq 250$ °C) çözücüsünden uzaklaştırmak için kurutulmalıdır [31-33]. Böylece hazırlanan tabaka üzerine yeni katmanlar da SC ile oluşturulabilir [33]. Bu yöntemin sakıncası ise çoklu katmanlı OLED hazırlayabilmek için birbiri üzerine kaplanarak oluşturulacak katmanların çözücülerinin birbirini çözmemesi gerekliliğidir [28]. SC yöntemi kullanılarak oluşturulacak katmanların kalınlığı; çözeltideki polimer konsantrasyonu, döndürme hızı ve döndürme sıcaklığı gibi parametrelerle değiştirilebilir.

Anot Materyalleri

Birçok OLED uygulamasının ortak yönü cam üzerine ön-kaplama yapılmış ITO kullanılmasıdır. Hazırlanma, dağıtım ve kullanım kolaylığı açısından görüntüleme endüstrisinde çokça kullanılan bu malzeme günümüze kadar geliştirilmiştir. Fakat şu belirtilmelidir ki ITO, stokiyometrik olmayan In, In₂O, InO, In₂O₃, Sn, SnO ve Sn₂O₂ karışımlarıdır. İçerdiği O miktarına göre ITO filmlerinin çalışma potansiyeli "work function" (WF), 4.5 eV'tan 5.1 eV'a kadar değişmektedir ve bu da OLED cihazının parlaklık, etkinlik gibi değerlerini arttırmaktadır [23]. Bu yüzden ITO'nun O oranını arttırmak için birçok yöntem geliştirilmiştir, bu yöntemlerin en önemlisi UV-ozon uygulaması yapılmış ITO'nun UV lambası altında bekletilmesidir [34].

ITO dışında OLED'lerde anot olarak PEDOT:PSS ve ZnO da saydam olmaları dolayısıyla kullanılmaktadır. Platinin çalışma potansiyelinin -5.6 eV olması h^+ iletimini kolaylaştırabilir ve ITO yüzeyine çok ince bir tabaka halinde ve saydam bir film oluşturacak şekilde kaplanarak kullanılabilir [23].

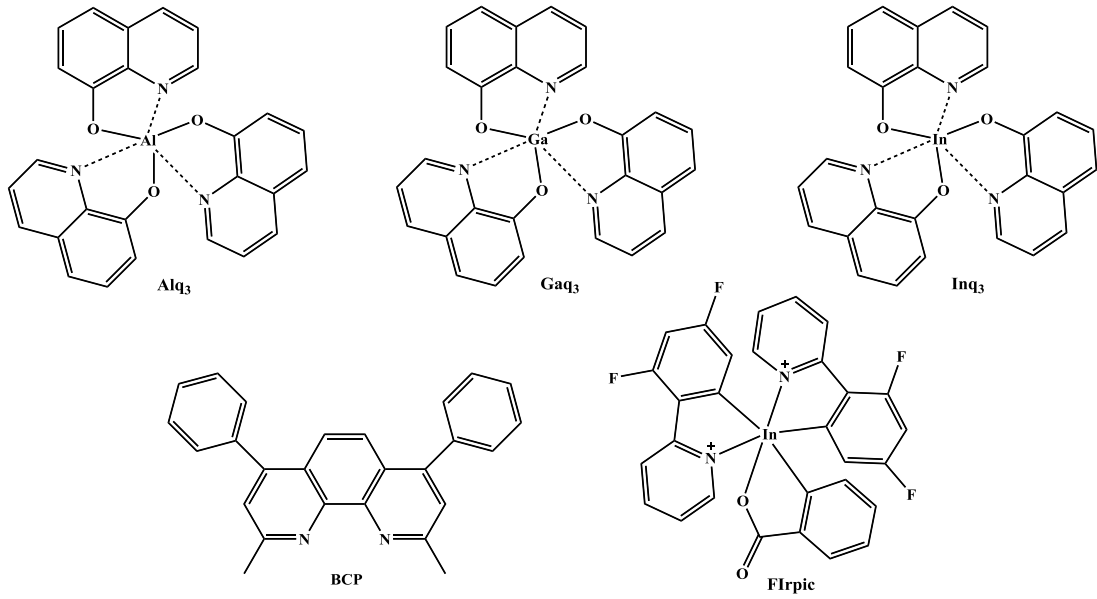
Boşluk iletim materyalleri (HTL)



Şekil 2.12 : Boşluk iletim materyallerine örnekler.

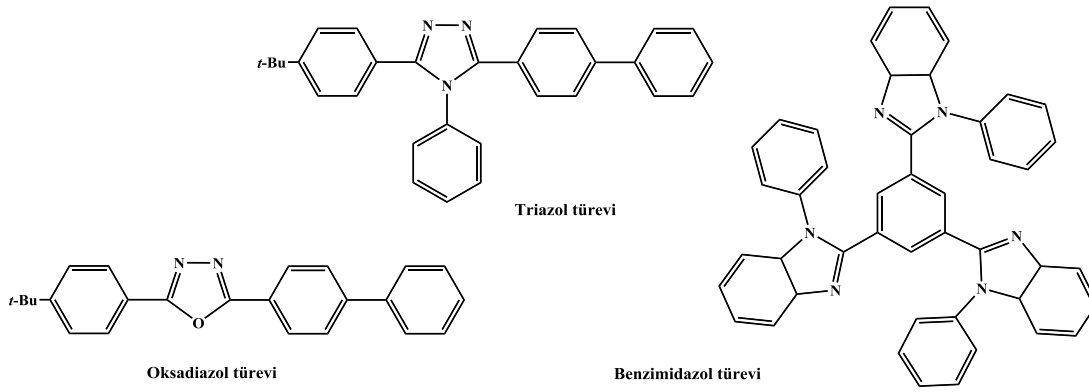
PEDOT:PSS iletken olmasından dolayı hem anot olarak hem de ITO üzerine kaplanarak HTL olarak özellikle polimer LED'lerde sıklıkla kullanılmaktadır (Şekil 2.12). 4,4'-bis(fenil-m-tolilamino)bifenil (TPD), 4,4'-bis(N-1-naftil-N-fenilamino)bifenil (NPB) OLED cihazlarında yaygın olarak kullanılan HTL materyalleridir. TPD ve NPB bileşiklerinin camı geçiş sıcaklıkları (T_g) oldukça düşük olması dolayısıyla OLED cihazının çalışması sırasında ve zamanla amorf özelliklerini kaybederek kristallenirler. Bu problemin üstesinden gelmek için TPD gibi düşük T_g değerine sahip moleküller bir dopant materyal ile doplanarak OLED aygıtının dayanıklılığı artırılabilir [35].

Elektron iletim (ETL) ve emisyon materyalleri (EML)



Şekil 2.13 : OLED’lerde kullanılan ETL ve EML materyallerine örnekler.

Organometalik bileşiklerin hem elektron transferi yapabilmeleri hem de emisyon materyali olmaları organik elektronikte sıklıkla kullanılmalarını sağlamıştır. Örneğin tris-(8-hidroksiquinolin) alüminyum (Alq₃), tris-(8- hidroksiquinolinolato) galyum (Gaq₃), tris-(8-hidroksiquinolin) indiyum (Inq₃), batokuproin (BCP) [36] ve bis(3,5-difluoro-2-(2-piridil)fenil-(2-karboksipiridil))iridyum(III) (FIrpic) [37] materyalleri ETL tabakası ve EML tabakası olarak OLED’lerde kullanılmıştır (Şekil 2. 13) [20]. Alq₃ yüksek elektron ilgisi (3.0 eV) ve iyonlaşma potansiyeline sahiptir (5.95 eV). ETL materyalleri aynı zamanda h^+ iletimini bloke ederek, bunların EML tabakasından kaçışını engeller. ETL materyalleri tersinir katodik indirgenmeyle kararlı anyon radikalleri oluşturmalı ve yüksek elektron taşıma hızına sahip olmalıdır. Alq₃ en çok bilinen ve yeşil renkte emisyon yapan iyi bir ETL materyali olup, ayrıca birçok boyanın renginin yeşilden kırmızıya kaydırmak için dopant materyal olarak da kullanılır. Rapor edilen diğer ETL materyallerine örnek olarak oksadiazol [38], dendrimerik oksadiazol [38], triazol [39] ve benzimidazol [40] türevleri verilebilir (Şekil 2. 14).

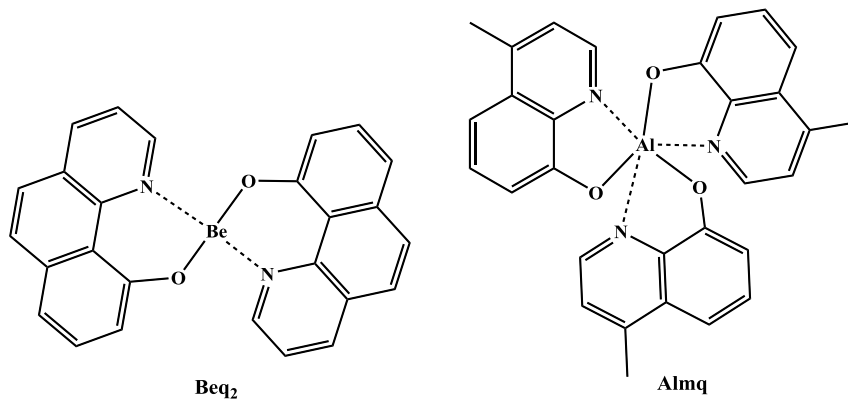


Şekil 2.14 : OLED’lerde kullanılan ETL materyallerine örnekler.

ETL materyallerinin iyi elektron transferi yapabilmeleri için LUMO enerji düzeylerinin, katotun Fermi enerji düzeyi ile EL materyalinin LUMO enerji düzeyi arasında olmalıdır. Ayrıca organik materyallerde elektron mobilitesi h^+ mobilitesine göre düşük olmasından dolayı enerji düzeylerinin kendisinden önceki ve sonraki katmanların enerji düzeyleriyle uyumlu olması gerekmektedir [41]. Bu materyaller h^+ engelleyici olarak da kullanılabilirler.

EML materyalleri yüksek floresans özelliğe sahiptirler. HTL veya ETL materyalleri yük transfer karakteristiği ve yüksek floresans özellikleri varsa bu moleküller OLED’lerde EML materyali olarak kullanılabilirler. ETL-EML materyalini oluşturan moleküller, Alq₃ türevleri gibi fazla miktarda elektron, az miktarda h^+ taşıyan moleküllerdir [23].

Beq₂ (berilyum kinolin) [42] ve Almq (4-metil-8- hidroksikinolin) [43] molekülleri de ETL-EML olarak kullanılmış ve Alq₃ bileşiğinden daha yüksek performans göstermiştir (Şekil 2.15).



Şekil 2.15 : Beq₂ ve Almq gösterimi.

Katot Materyalleri

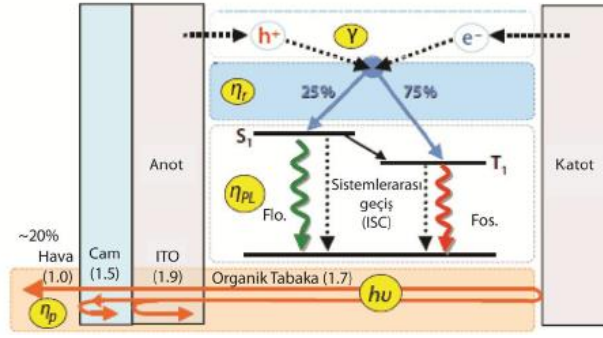
Katot materyallerindeki elektronların kolayca katotun Fermi enerji düzeyinden ETL materyalinin LUMO enerji düzeyine injeksiyonun gerçekleşmesi için kullanılan katot materyalinin çalışma potansiyelinin düşük ve ETL materyalinin LUMO enerji düzeyi ile uyumlu olması gerekir. Katot materyali olarak düşük çalışma fonksiyonuna sahip, Ca (-2.87 eV), Al (-4.3 eV), Mg (-3.66 eV) gibi metaller kullanılır ve genellikle vakumda buharlaştırma yöntemi ile kaplanırlar [23]. Katot kaplanmadan önce ~1 nm lityum florür (LiF) kaplanarak katot ve organik tabaka ayrılabilir [44]. Al katotun, LiF ya da CsF ile kullanılmasıyla cihazın performansında önemli iyileşmeler gözlenmiştir [45]. Bu iyileşme, Al ile organik tabakadaki materyalin kimyasal bağ yapmasının flor atomları tarafından önlenmesi ve alkali atomlarının organik tabakayı donör gibi doplaması ile açıklanmaktadır.

OLED aygıtında kuantum verimi ve hesabı

External quantum efficiency (EQE) ya da dış kuantum verimi OLED cihazlarının karakterizasyonunda sıklıkla kullanılan bir kavramdır. EQE genel olarak aygıttan elde edilen foton sayısının injekte edilen elektron- h^+ çifti sayısına oranı olarak tanımlanır. Cihazın iç kuantum verimi η_{int} (cihaz içinde oluşan toplam foton sayısının injekte edilen toplam elektron- h^+ çiftine oranı) foton oluşum verimi (*outcoupling efficiency* η_{ph}) ile çarpımı dış kuantum (η_{ext}) verimini verir [46]. Burada η_{int} aygıtın yapısına ve kullanılan malzemelerin özelliklerine bağlıdır.

$$\eta_{\text{ext}} = \eta_{\text{int}} \eta_{\text{ph}} \quad 2.1$$

Burada elektron- h^+ yük dengesini ya da Langiven rekombinasyonunu faktörünü, uyarılmış elektronik durumların oluşum yoğunluğunu ve Φ_p fotoluminesans kuantum verimi ifade eder. Φ_p malzemedeki ışınlı geçişlerin, uyarılmış düzeyden temel düzeye olan toplam geçişlere oranı olarak bilinir. Polimer olmayan organik malzemelerde, dört uyarılmış durumdan sadece bir tanesi singlet uyarılmış durum olması nedeniyle maksimum %25 ile sınırlıdır [47]. Fakat fosforesans cihazlarda tüm farklı uyarılmış durumların triplet geçiş katkı sağlaması ve ışınlım oluşturmamasından dolayı %100 olarak elde edilebilir (Şekil 2.16) [46].

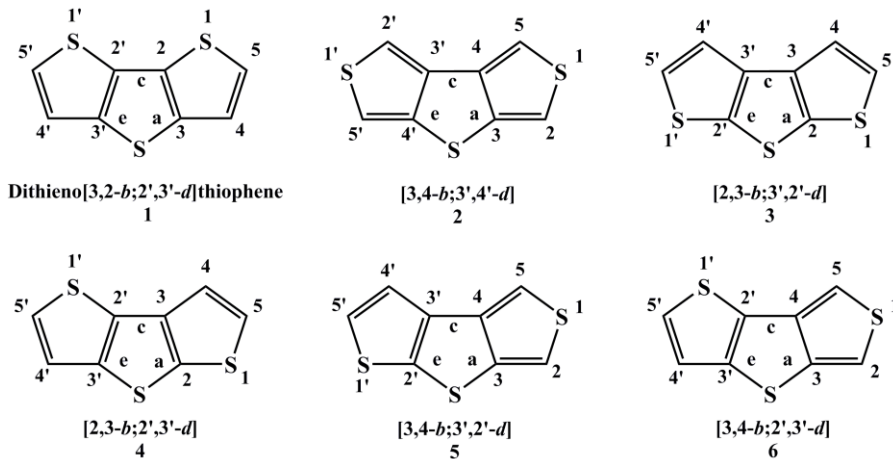


Şekil 2.16 : OLED’lerde floresans, fosforesans verimleri ve cihaz içindeki kayıplar.

Floresans EL verimi sadece singlet düzeyden geçişler olması sebebiyle injekte edilen elektronun elde edilen fotona oranı %25 iken floresans PL’te bu durum teorik olarak %100’e çıkabilmektedir [47]. Özellikle fosforesans materyallerin içindeki ağır metal iyonlarının spin-orbit eşleşmesi nedeniyle emisyon triplet düzeyden daha çok yapılır [48]. Bu sayede hem triplet hem de singlet düzeyden yapılan emisyon, floresans veriminin artmasını sağlar [49].

2.2 Ditiyenyotiyofenler (DTT)

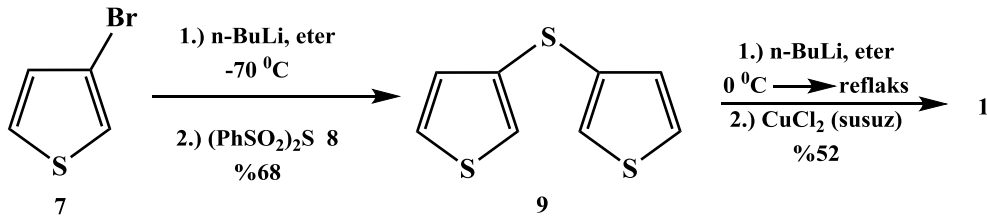
Birleşik üç tiyofen (Th) halkasından oluşan Ditiyenyotiyofenlerin (DTT) içerdikleri kükürt atomlarının birbirlerine göre konum farklılığı gösteren 6 izomerleri bulunmaktadır (Şekil 2.17) [50]. DTT’ler, sahip oldukları kükürtlerin elektronca zengin olmalarından dolayı iyi birer donör özellik gösterirler ve bu sebeple birçok iletken polimerin uygulamasında yapıtaşı görevi görürler.



Şekil 2.17 : DTT izomerlerinin gösterimi.

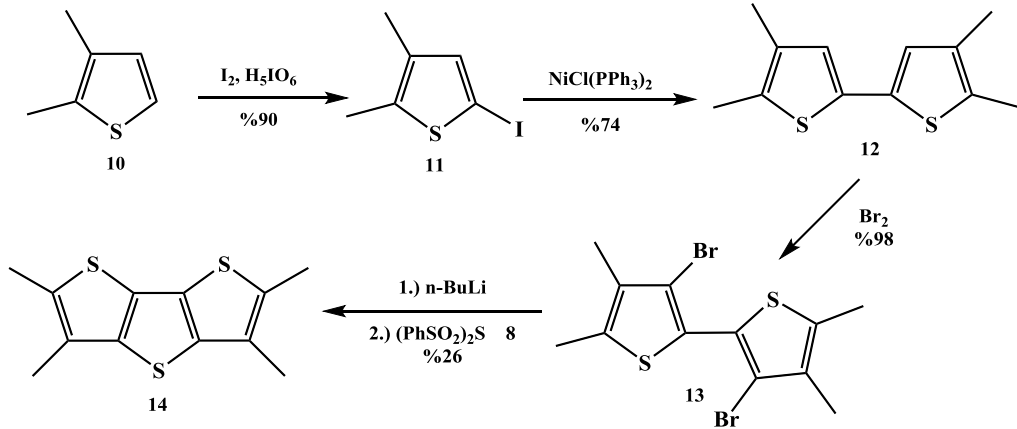
2.2.1 Ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen (1) ve türevlerinin sentezleri

Ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofenin (1) daha önceleri sentezlendiği iddia edilse de spektroskopik data bulunmadığından, varolan ilk karakterizasyon Jong ve Janssen tarafından, 3-bromotiyoferin *n*-BuLi ile lityumlanıp daha sonra bis(fenilsülfonil)sülfid ilavesinden sonra tekrar *n*-BuLi katılıp CuCl₂ ilavesiyle oksidatif halka kapaması sonucu elde edilmiştir (Şekil 2.18) [51]. Daha sonra ise bileşiğin kristal yapısı ve tetraşianoquinodimetan (TCNQ) ile yük transfer kompleksi elde edilmiştir [52-53].



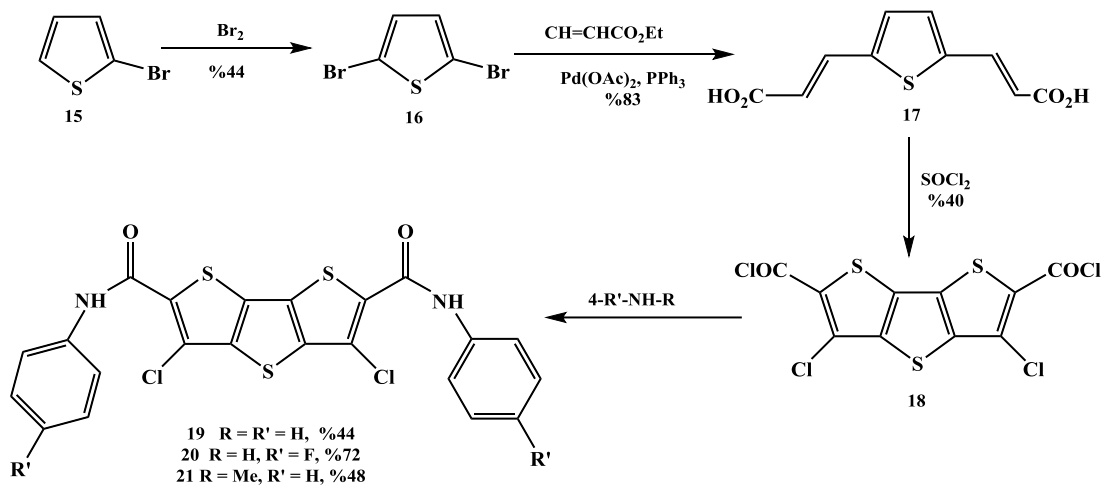
Şekil 2.18 : DTT (1)'in ilk sentezi.

1995'te geliştirilen bir diğer yöntemde ise başlangıç materyali 2,3-dimetiltiyoferin olup, bileşik dört basamak üzerinden elde ediliyordu [54]. Böylece elde edilen sonuç bileşik DTT (1)'in tetrametil türevi idi (Şekil 2.19).



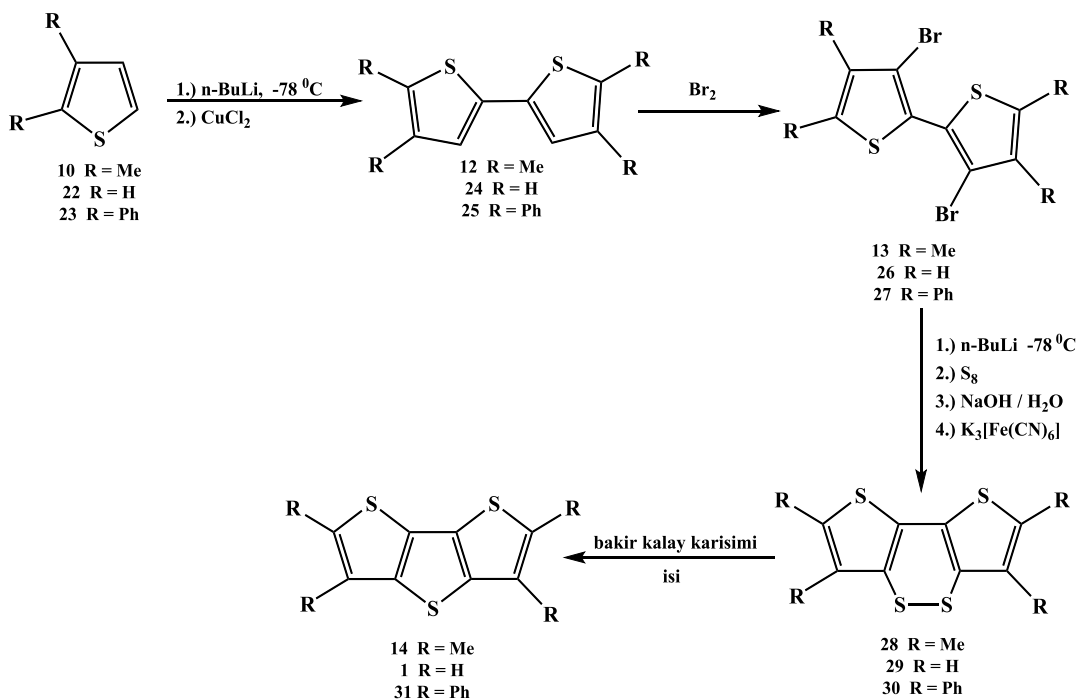
Şekil 2.19 : DTT (1) türevinin sentezi.

Aynı yıl, daha farklı bir metod kullanılarak DTT (1)'in dikarbonil klorür ve dikarboksanilid türevleri sentezlenmiştir [55-56]. Sentez Şekil 2.20'de gösterildiği gibi 2-bromotiyoferin (15) bromlanarak 2,5-dibromotiyoferin (16) sentezi eldesi ile başlar. Daha sonra etil akrilat ve Pd katalizörü varlığında 17 elde edilir ve SOCl₂ varlığında 2 ve 5 pozisyonları etenil karboksilik asit içeren DTT (1) türevi elde edilir.



Şekil 2.20 : DTT (1) türevinin sentezi.

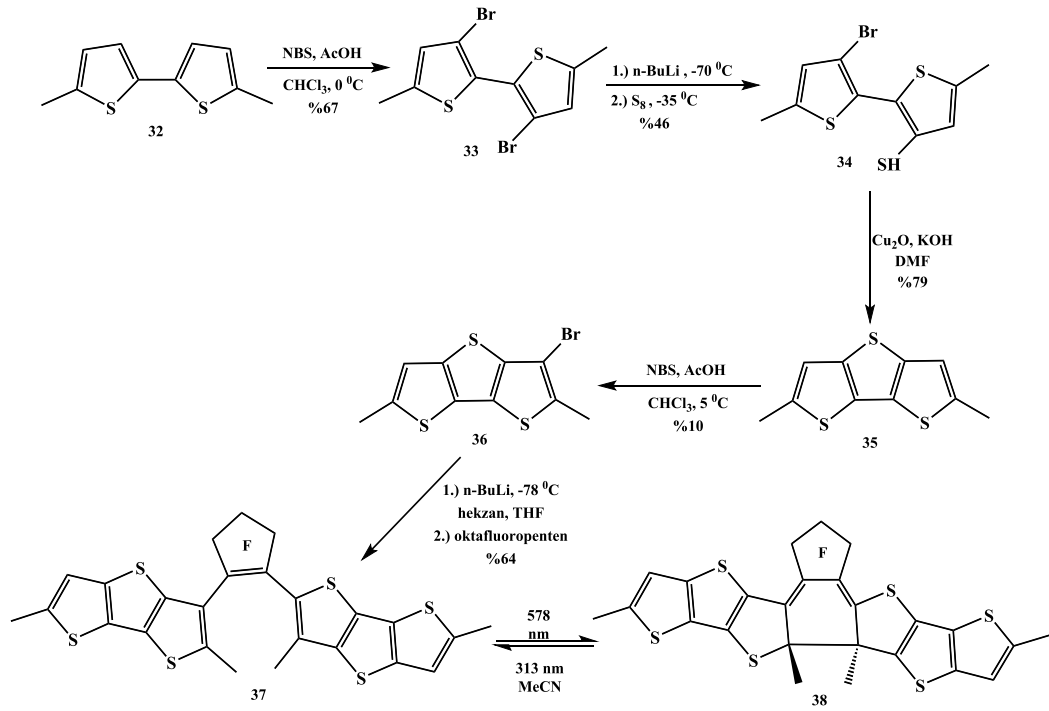
1997’de ise uzun bir yöntem kullanılarak DTT (1) türevi olan bileşikler (1,14,31) elde edildiyse de asıl hedeflenen başka moleküller (28-30) ve bunların reaksiyonlarıydı (Şekil 2.21) [57].



Şekil 2.21 : DTT (1) türevinin sentezi.

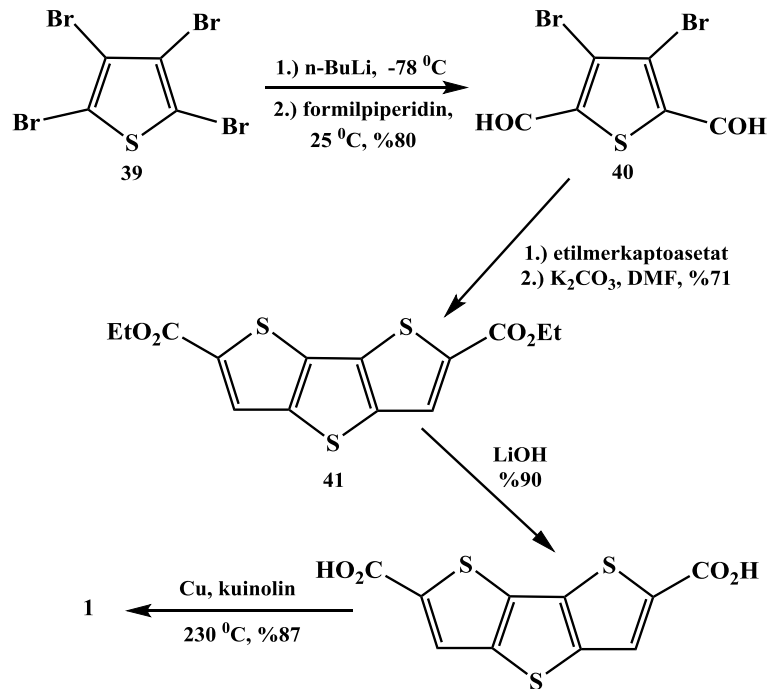
2001 yılında sülfür kaynağı olarak bis(fenilsülfonil)sülfid 8 yerine tiyoniklorür kullanılarak ilk senteze çok benzer bir metodla DTT (1) sentezi gerçekleştirilmiştir [58-59].

2002 yılında yeni bir sentez yöntemi kullanılarak iki DTT halkası arasında perfluoro siklopenten köprüsü bulunmaktaydı ve bu fotokromik bileşik uyarıldığında yeni bir halka oluşturmuyordu (Şekil 2.22) [60].



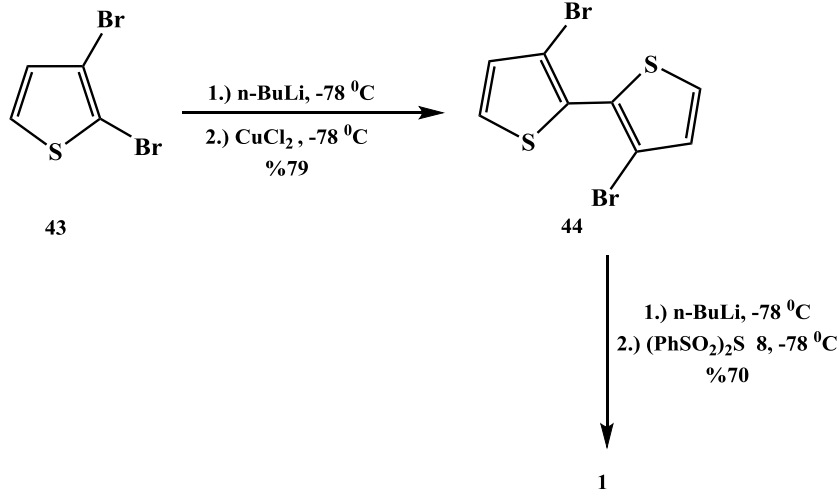
Şekil 2.22 : DTT (1) türevinin sentezi.

2002’de geliştirilen bir diğer sentez yöntemi tetrabromotiyofen üzerinden DTT (1) eldesiydi [61]. Tetrabromotiyofen ile başlanılan reaksiyonda Şekil 2.23’de gösterildiği gibi dialdehitli bileşikten diester ve etilmerkaptasetat kullanılarak da dikarboksilli asit türevi sentezlenmiştir.



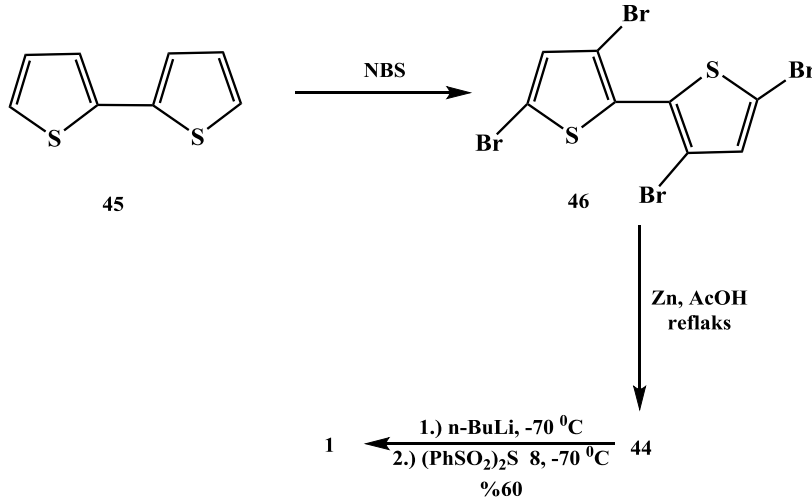
Şekil 2.23 : DTT (1) sentezi.

Diğer geliştirilmiş sentez yönteminde, 2,3-dibromotiyofen 43 başlangıç maddesi olarak kullanılmaktaydı (Şekil 2.24) [62]. Lityumlama reaksiyonu yapılmış ve CuCl_2 ile oksidatif birleşme gerçekleştirilmiş, 3,3'-dibromo-2,2'-bitiyofen 44 elde edilmiştir. Lityumlama ve ardından sülfür kaynağı olarak bis(fenilsülfonil)sülfid 8 ile muamele aşamaları da gerçekleştirildiğinde DTT (1) elde edilmiştir.



Şekil 2.24 : DTT (1) sentezi.

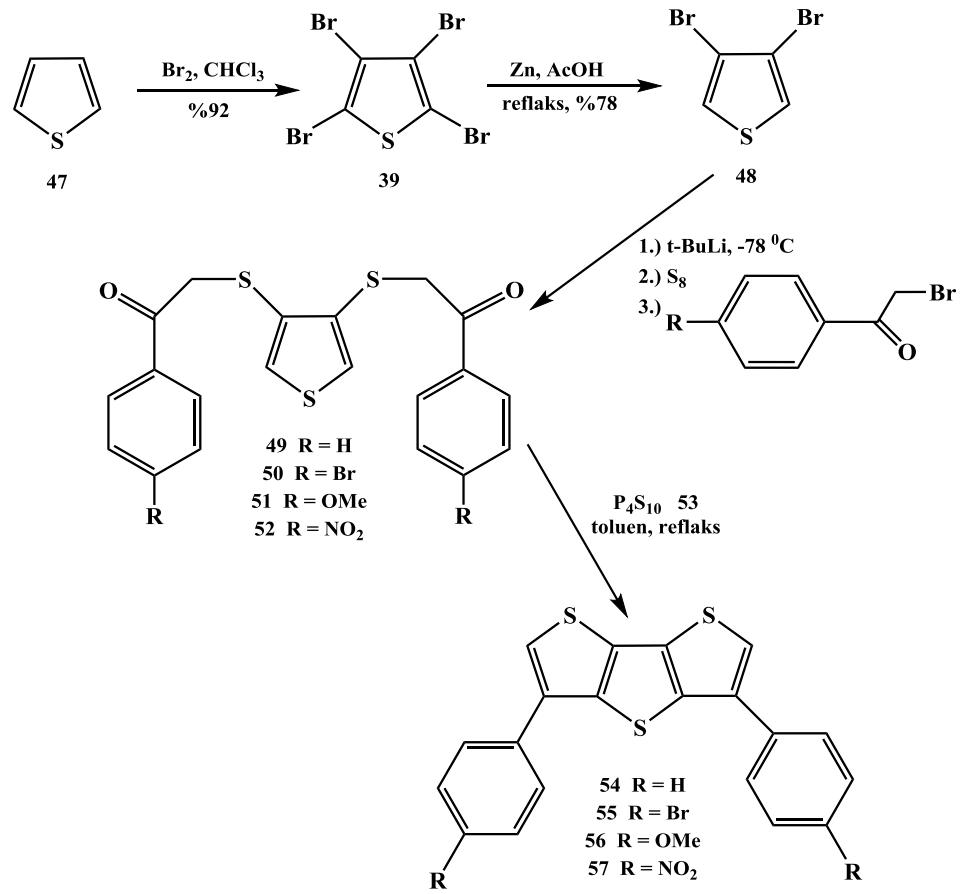
Benzer bir sentez yöntemi bitiyofenin NBS ile bromlanarak 3,3',5,5'-tetrabromo-2,2'-bitiyofen ara ürünü kullanılarak 2003 yılında gerçekleştirilmişti (Şekil 2.25) [63].



Şekil 2.25 : DTT (1) sentezi.

DTT (1)'in geliştirilen sentez yöntemleri içerisinde giderek önemi artan bir diğer yöntem, varolan dönor sisteme ekstra konjugasyon sağlayabilecek fonksiyonel gruplar katabilen 1,8-diketon sistemi üzerinden halka kapama yöntemidir [64]. Şekil 2.26'da gösterilen yöntemde ilk basamak, tiyofenin bromlanması ile tetrabromotiyofen (39) eldesi ve daha sonrasında çinko ve asetik asit varlığında

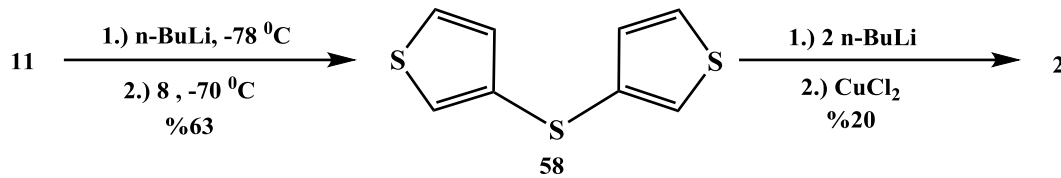
indirgenme ile 3,4-dibromotiyofen (48) sentezidir. Her iki basamak da literatürde sıkça kullanılan ve yüksek verimli basamaklardır. 1,8-diketonun eldesi için, kuru eter içerisindeki 48, -78 °C'ye soğutulur ve sisteme yavaş yavaş t-BuLi ilavesi yapılır. Yarım saat sonra sisteme elementel kükürt ilave edilir ve her 2 basamak tekrarlandıktan 1 saat sonra, karışım oda sıcaklığında karıştırılıp daha sonra da buz banyosuna alınır. Sistem termal dengeye geldikten sonra α -halo keton ilavesi yapılarak tüm gece karışmaya bırakılır. Son basamakta ise fosfor dekasülfid (P_4S_{10} , 53) kullanılarak halka kapatılır ve DTT (1) türevi elde edilir.



Şekil 2.26 : 1,8-diketon üzerinden DTT (1) türevinin sentezi.

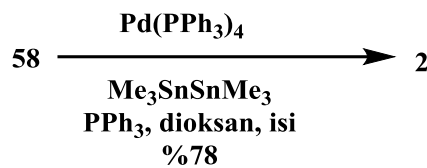
2.2.2 Ditiyeno[3,4-*b*;3',4'-*d*]tiyofen (2) sentezleri

DTT (2)'nin ilk sentezi de tıpkı 1,3 ve 5 izomerleri gibi 1971 yılına dayanmaktadır [51]. Reaksiyonun ilk basamağı 3,4-dibromotiyofenin (48) lityumlanıp, bis(fenilsülfonil)sülfid (8) ile reaksiyona sokulmasıdır. Daha sonra yine lityumlama ve sonra CuCl₂ ile muamele edilip istenilen izomer sentezlenmiştir (Şekil 2.27).



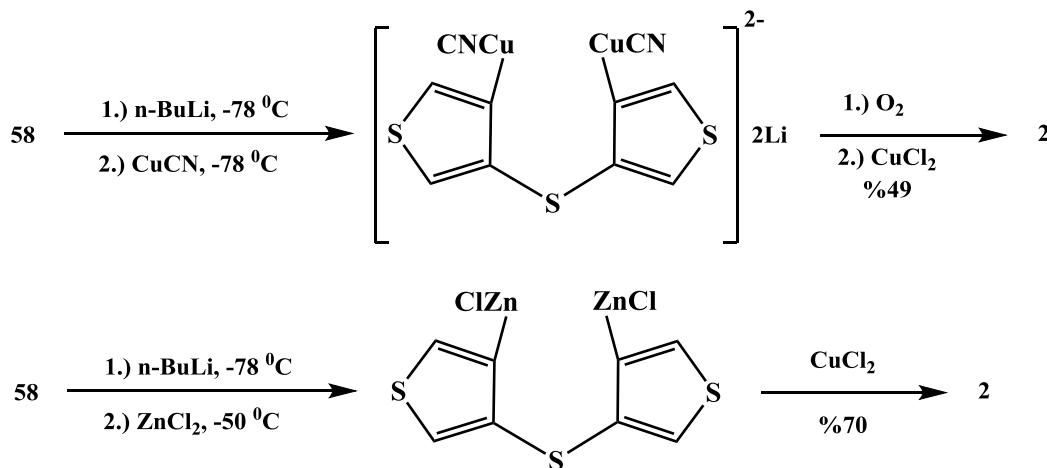
Şekil 2.27 : DTT (2) sentezi.

1997’de geliştirilen bir diğer yöntemde ise, ilk sentezde elde edilen 58 Pd katalizörlüğünde $\text{Me}_3\text{SnSnMe}_3$ ile ısıtılıp halkalaştırılarak %78 verimle 2 elde edilmektedir (Şekil 2.28) [65-66].



Şekil 2.28 : DTT (2) sentezi.

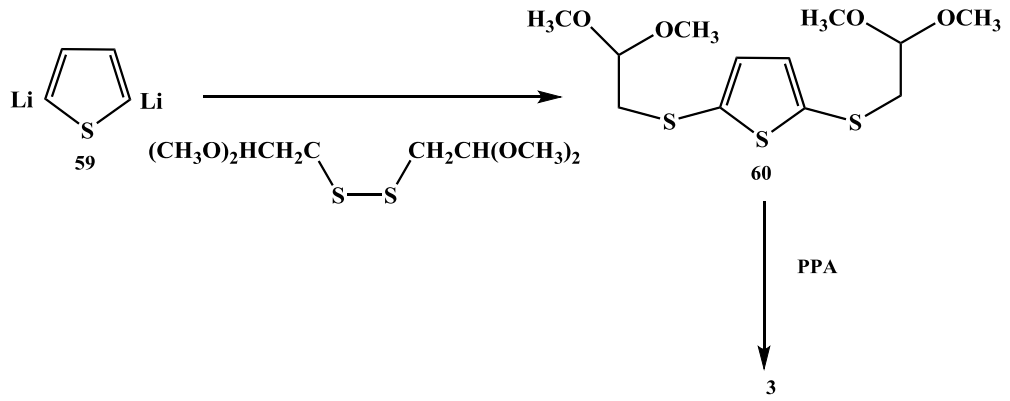
Yine aynı çalışma grubu tarafından ve 58’in organo-çinko bileşikleri ile halkalaştırılması ile de 2 elde edilmiştir (Şekil 2.29) [66].



Şekil 2.29 : DTT (2) sentezi.

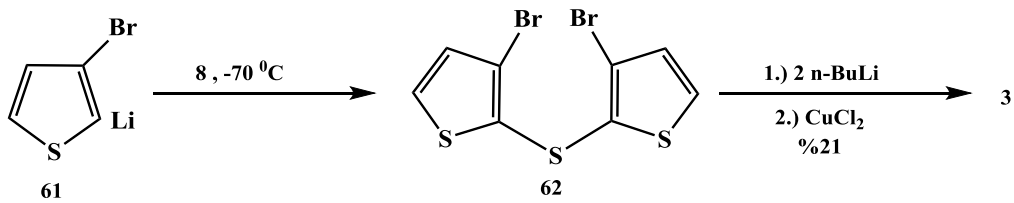
2.2.3 Ditiyeno[2,3-b;3',2'-d]tiyofen (3) sentezleri

İlk DTT (3) sentezi 1958’de gerçekleştirilmişse de spektroskopik datası bulunmamaktadır [67]. Bu yöntemde, dilitiyumlanmış tiyofen 59 disulfit ile reaksiyona sokulduktan sonra, polifosforik asit (PPA) yardımı ile halkalaştırma gerçekleştirilmiş ve 3 elde edilmiştir (Şekil 2.30).



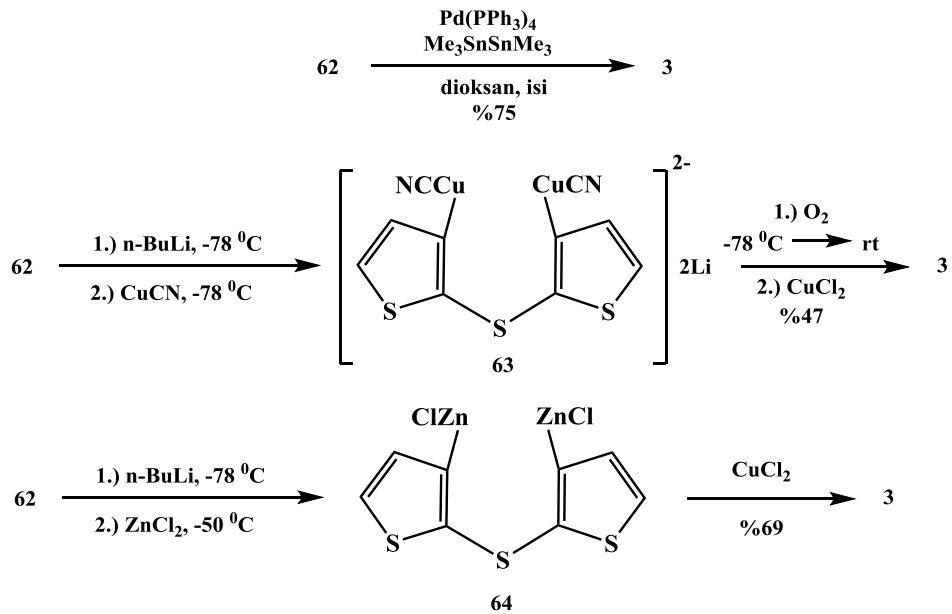
Şekil 2.30 : DTT (3) sentezi.

İkinci sentez ve spektroskopik data 1971’de elde edilmiştir [51]. Sentez 1 ve 2 analaoglarının eldesine benzemektedir; ilk olarak, 3-bromo-2-lityumtiyofenin bis(fenilsülfonil)sülfid 8 ile reaksiyona girmesiyle başlar ve sonra tekrar lityumlanıp CuCl_2 ile oksidatif kenetleme sonucu 3 elde edilir (Şekil 2.31).



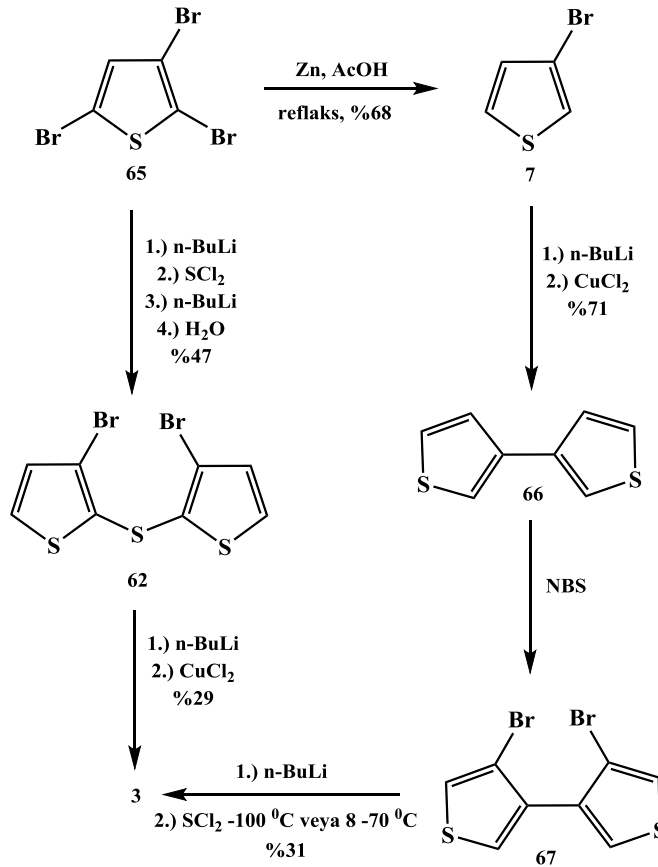
Şekil 2.31 : DTT (3) sentezi.

Bir diğer sentez yöntemi ise 62’nin palladyum katalizörü veya bakır/çinko kompleksleri üzerinden 3 eldesidir (Şekil 2.32)[65-66].



Şekil 2.32 : DTT (3) sentezi.

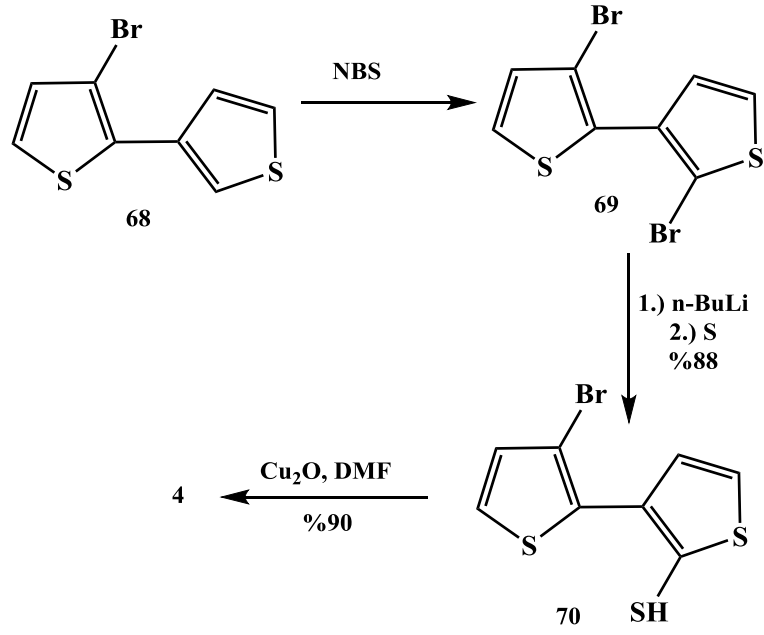
İki benzer sentez yöntemi de 2003'te ortaya çıkmıştır [68]. Her iki metod da 2,3,5-tribromotiyofen 65 kullanımı ile başlar. Ya bu bileşik lityumlanıp SCl_2 üzerinden 62 elde edilip tekrar lityumlanarak CuCl_2 katalizi ile %29 verimle 3 elde edilir, ya da çinko ve asetik ait varlığında 3-bromotiyofene (7) indirgenip lityumlama ve CuCl_2 varlığında reaksiyona sokulup 66, daha sonra NBS ile 67 ve sonrasında da lityumlama ve $\text{SCl}_2 / (\text{PhSO}_2)_2\text{S}$ 8 ile 3 elde edilir (Şekil 2.33).



Şekil 2.33 : DTT (3) sentezi.

2.2.4 Ditiyeno[2,3-*b*;2',3'-*d*]tiyofen (4) sentezi

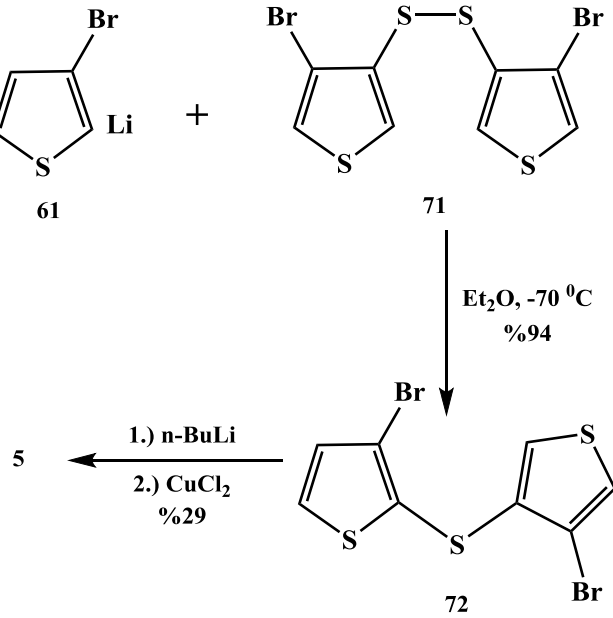
Bu türe ve ait tek sentez yöntemi 1971'de verilmiş olup, sentez 3-bromo-2-(tiyofen-3-il)tiyofen 68 in bromlanması ile başlamaktadır [69]. Daha sonra lityumlanıp tiyol türevi elde edilen bileşik son olarak da bakır(I)oksit ile halka kapatılarak DTT (4) elde edilmektedir (Şekil 2.34).



Şekil 2.34 : DTT (4) sentezi.

2.2.5 Ditiyeno[3,4-*b*;3',2'-*d*]tiyofen (5) sentezi

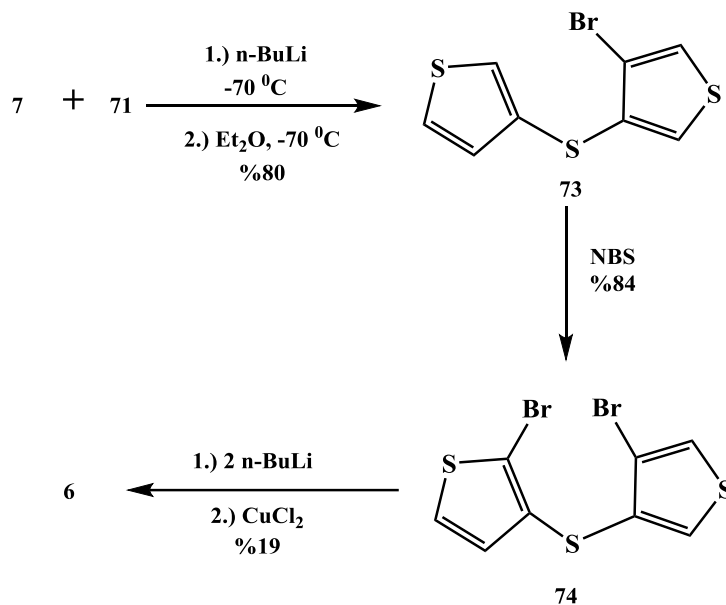
Tıpkı 3 türevinin sentezi gibi 5 sentezi de 3-bromo-2-lityum tiyofen 61 üzerinden başlamaktadır [51]. Bileşik, disülfid 71 ile reaksiyona sokulup 72 elde edildikten sonra dilitiyumlama ve CuCl₂ ile halka kapama 5'i verir (Şekil 2.35).



Şekil 2.35 : DTT (5) sentezi.

2.2.6 Ditiyeno[3,4-*b*;2',3'-*d*]tiyofen (6) sentezi

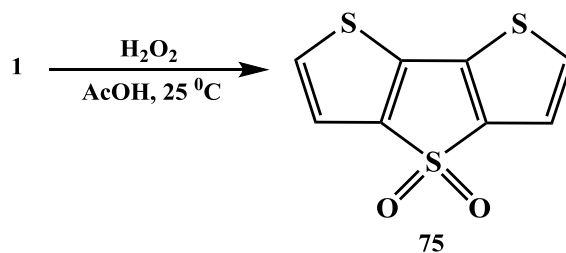
Tıpkı 5 gibi 6'nın da tek sentez verisi 1971'e ait olup sentezde de çok ufak farklılıklar bulunmaktadır [69]. 3-bromotiyofenin (7) lityumlanmasıyla sonra disülfid 71 ile reaksiyona sokulup, bromotiyenil sülfid 73 elde edilir (Şekil 2.36).



Şekil 2.36 : DTT (6) sentezi.

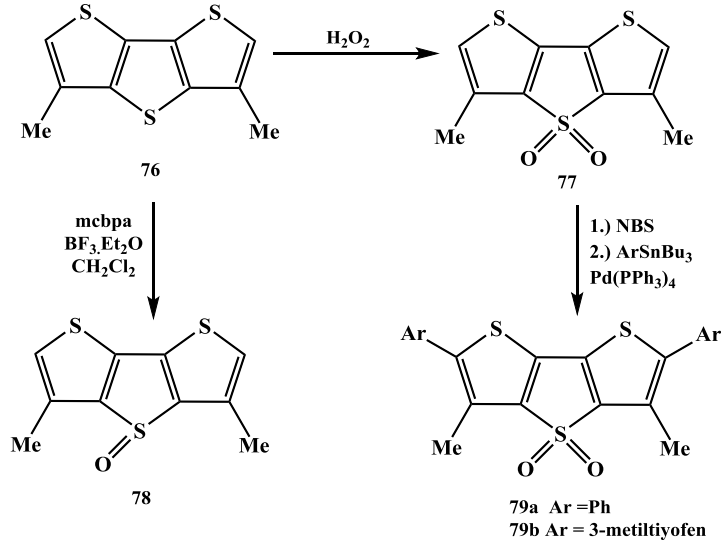
2.2.7 Ditiyeno[3,4-*b*;2',3'-*d*]tiyofen-S,S-dioksit türevi sentezleri ve kullanım alanları

DTT türevlerinin H_2O_2 veya *m*CPBA ile S,S-dioksit'lerine çevrilmesi mümkündür, bu tür bileşikler çoğunlukla LED ve bio işaretleyiciler olarak kullanılmaktadır (Şekil 2.37) [70].



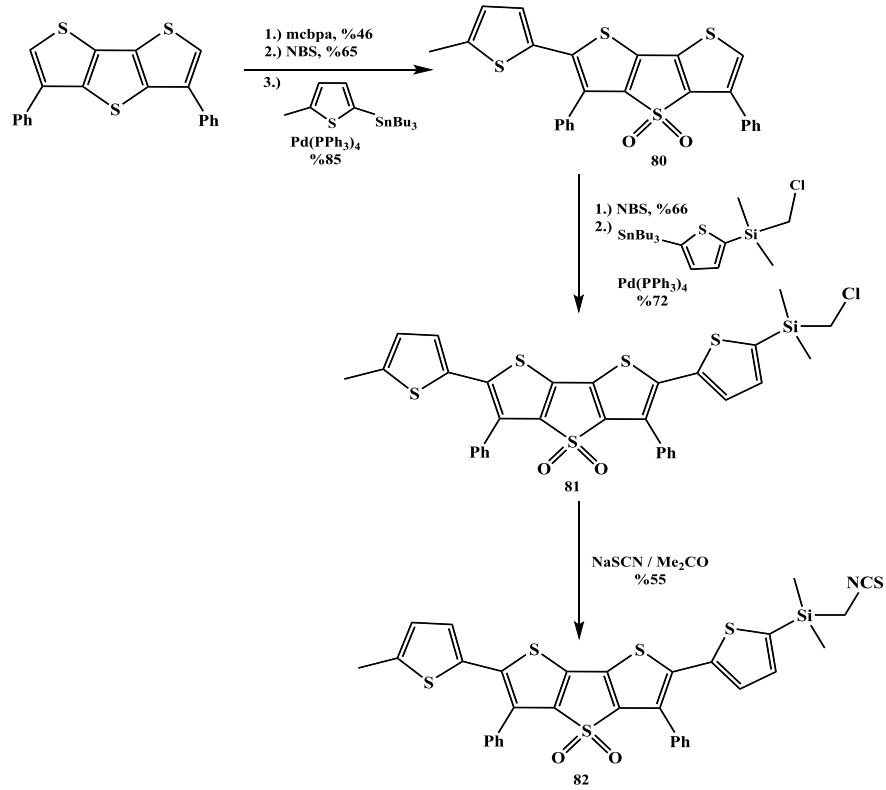
Şekil 2.37 : DTT-S,S-dioksit sentezi.

Bu tür uygulamalara ilk örnek olarak 3,5-dimetil DTT 76'nın *m*CPBA veya peroksit varlığında elde edilen türevlerdir [71]. Elde edilen dioksit türevi daha sonra palladyum katalizörü varlığında kalay uçlu aril grupları ile kenetlenerek 79 sentezlenmiştir (Şekil 2.38).



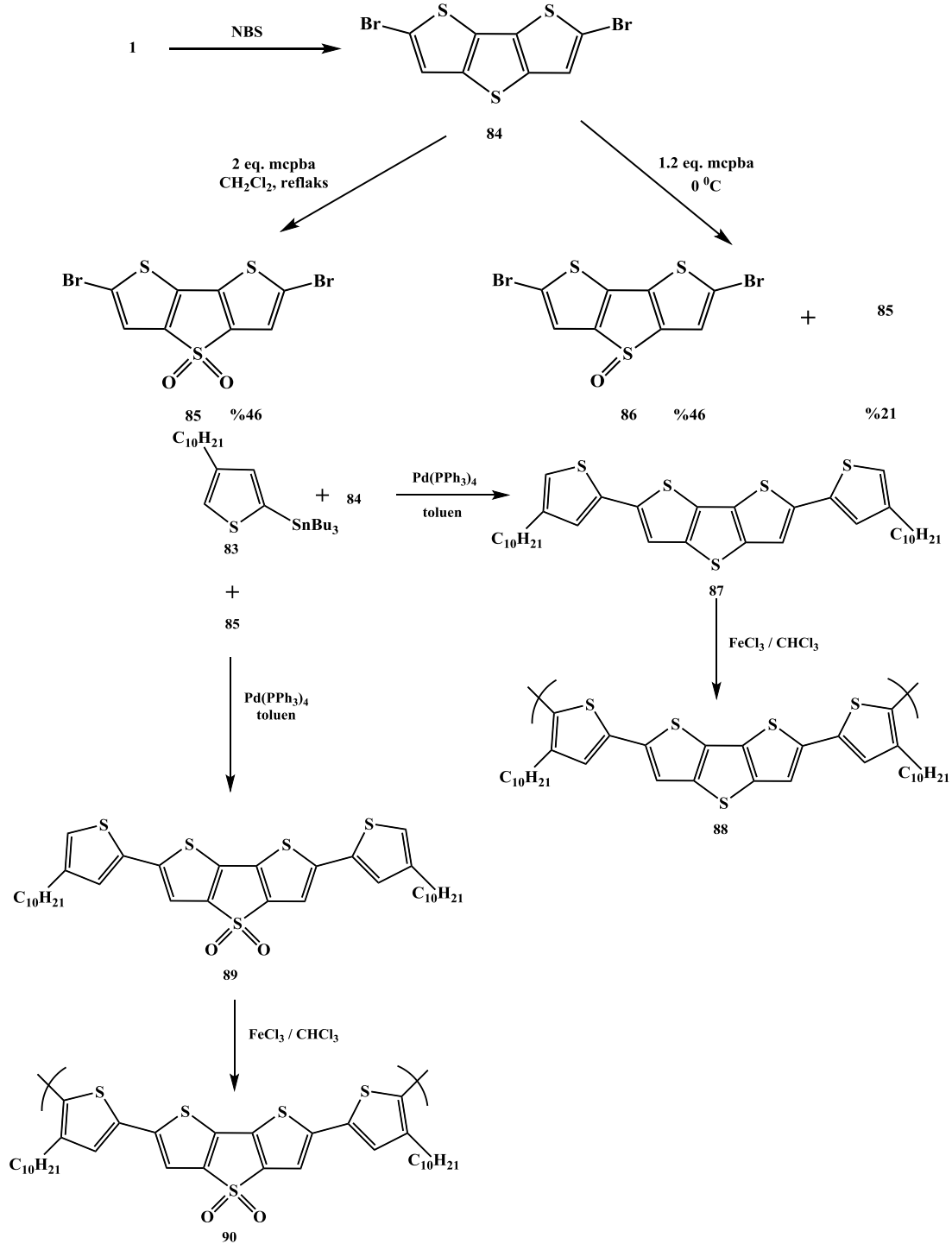
Şekil 2.38 : DTT-S,S-dioksit türevlerinin sentezi.

Birçok S,S-dioksit ve isosiyonat türevi floresans belirteçler, biyolojik sistemlerde etiketleyici olarak kullanılmaktadırlar [70]. İsosiyonat uçları, albumin serumu ve monoklonal antikorlar ile kararlı bağlar kurarlar. Böyle bir yaklaşım ile isosiyonat uçlu, floresans malzeme sentezi için 3,5-difenil DTT 54 türevinden yola çıkarak sentezlenen 80-82 bileşiklerinin yapısı Şekil 2.39’da gösterilmiştir.



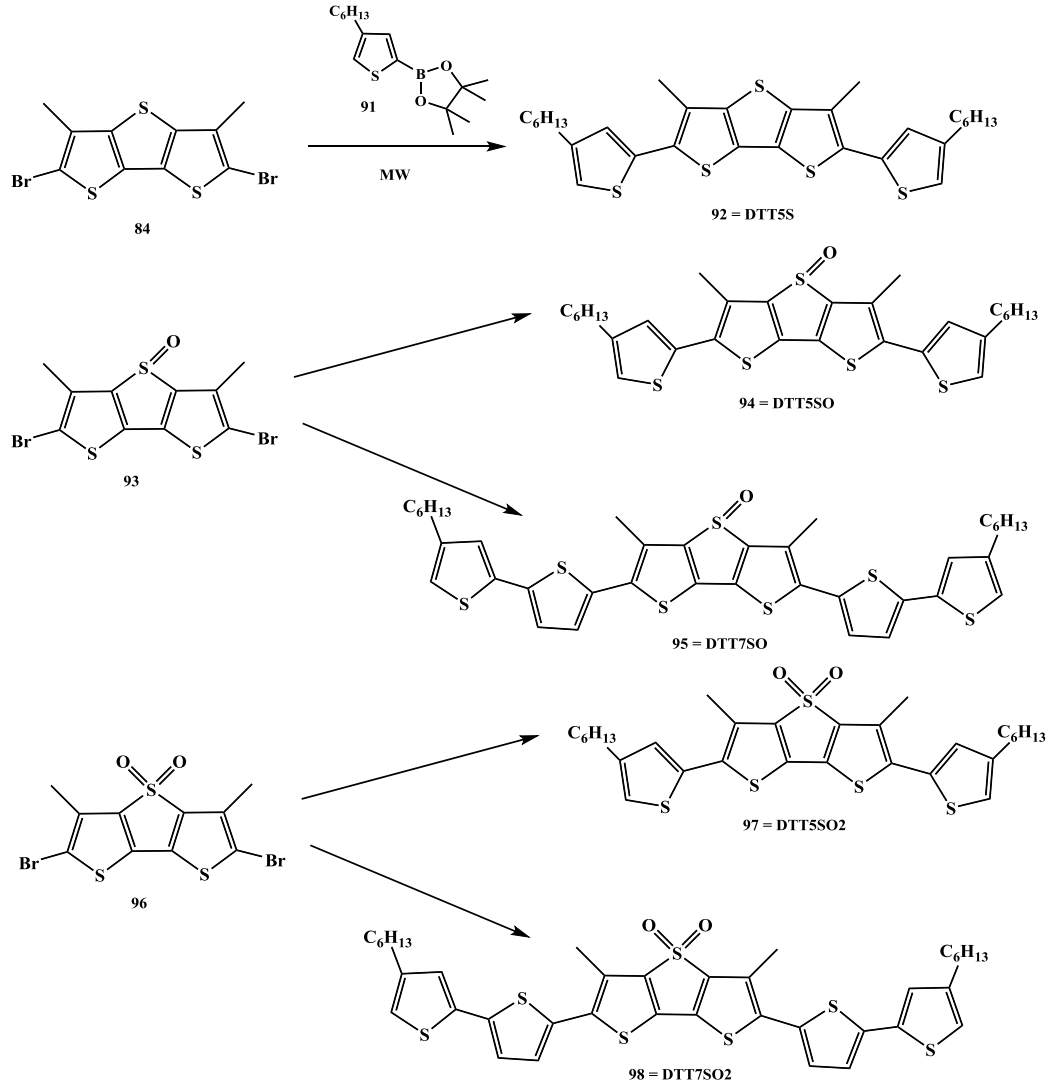
Şekil 2.39 : DTT-S,S-dioksit türevlerinin sentezi.

Bir diğ er DTT ve DTT-S,S-dioksit türevi ve uygulaması da 2002’de gerçekleştirilmiş ve bileşiklerin tiyofen kopolimerleri C₆₀ ve TiO₂ kullanılarak fotovoltai  h uc erlerde kullanılmıştır (şekil 2.40) [72-73].



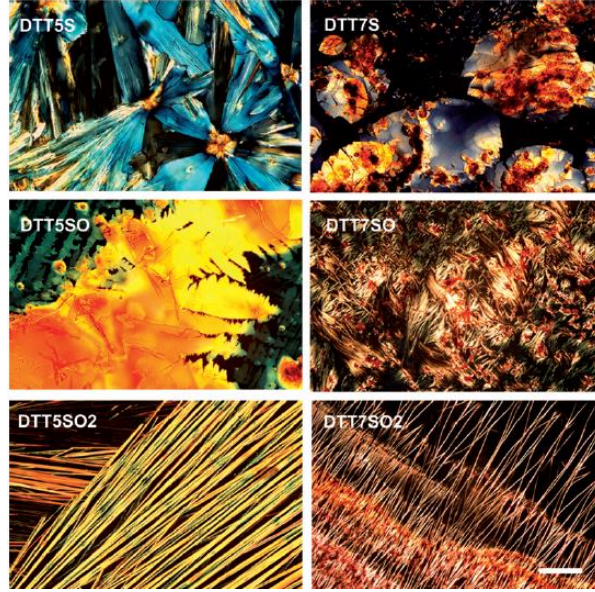
şekil 2.40 : DTT ve DTT-S,S-dioksit türevlerinin tiyofen kopolimerlerinin sentezi.

2010 yılında gerçekleştirilen başka bir çalışmada da DTT'nin mono- ve di-oksit türevleri sentezlenmiş, film oluşturma eğilimleri çalışılmış ve alışılmış metodların dışında bir yöntemle de transistörleri yapılmıştır [74].



Şekil 2.41 : DTT5S, DTT5SO, DTT5SO2, DTT7S ve DTT7SO2 sentezi.

Şekil 2.42’de damla tekniği ile elde edilen filmlerin polarize optik mikroskop altındaki görüntüleri mevcuttur. Bileşik türevlerine göre farklı yapılar edilmiştir, örneğin DTT5SO en büyük kristalin yapıya sahipken, DTT5SO2 ve DTT7SO2 türevlerinin uzun ince kristal yapılar gösterdiği gözlenmiştir [74].

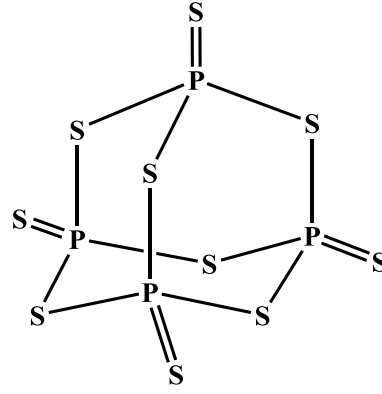


Şekil 2.42 : DTT5S, DTT5SO, DTT5SO₂, DTT7S ve DTT7SO₂ bileşiklerinin optik mikroskop görüntüleri [74].

2.3 Fosfor dekasülfid (P₄S₁₀, 53)

Fosfor ile sülfürün reaksiyonun yaklaşık 300 yıl önce gerçekleştiği iddia ediliyorsa da, muhtemelen bu reaksiyon çok daha önce gerçekleşmişti fakat bilinmiyordu [75-76]. Diğer yandan P₄S₁₀ un ilk sentezi 1843 yılında J. Berzelius tarafından gerçekleştirilmiştir [77-78]. İsveçli bilim adamı Jóns Jacob Berzelius (1779-1848) modern kimyanın kurucuları arasında sayılmaktadır. Buluşlarından bazıları silikon, selenyum, toryum ve seryumun keşfidir. Ayrıca karbon içeren organik ve inorganik kimya arasında ilk ayırımı yapan kişidir. Berzelius'un kimyasal formül notasyonu ve isomerler üzerine de geniş çalışmaları bulunmaktadır.

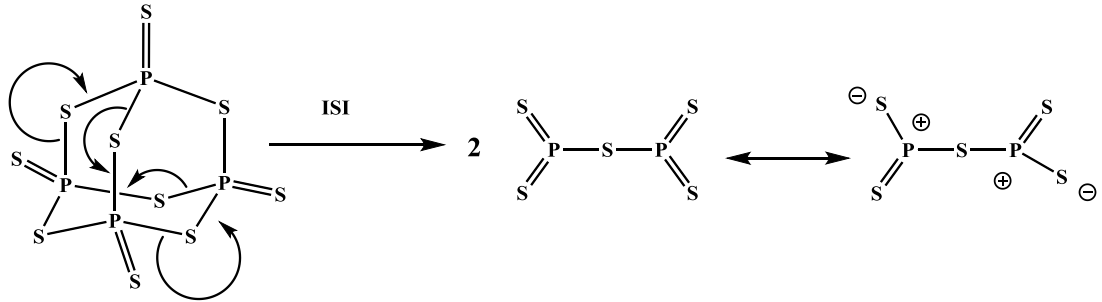
P₄S₁₀ hemen hemen sentezlendiği zamandan günümüze kadar organik sentezlerde özellikle tiyonlama ajanı ve organik bileşiklerin sentezlerinde kullanılmaktadır [79]. Organik bileşikler arasında tiyofen, tiazin, tiazol, tiazolin, imidazolin, pirimidin, imid, ditiazol, tiadiazol ve ditiin gibi heterohalkalı bileşikler bulunmaktadır. Ayrıca, peptidlerin, nükleosidlerin, purinlerin ve pirimidinlerin tiyonlanmasında ve sülfoksitlerin sülfütlere indirgenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.



P₄S₁₀ 53

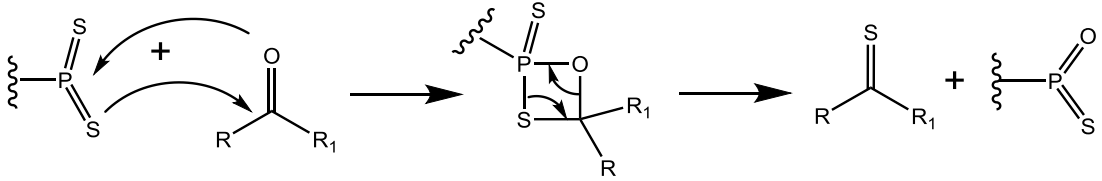
Şekil 2.43 : Fosfor dekasülfid (P₄S₁₀).

Fosfor dekasülfidin, ısıtıldığında parçalanarak reaktif P₂S₅'i oluşturduğu genel olarak kabul görmektedir. Parçalanma mekanizması Şekil 2.44'deki gibidir.



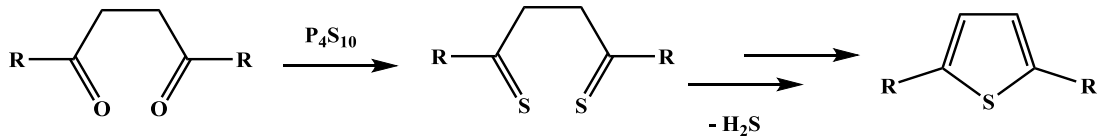
Şekil 2.44 : Fosfor dekasülfidin (P₄S₁₀) ısısal parçalanması.

P₄S₁₀'un en bilinen reaksiyonu ketonların karbonil grubunun tiyonil grubuna dönüşmesidir. Reaksiyon mekanizması Şekil 2.45'te verilmiştir.



Şekil 2.45 : P₄S₁₀ ile karbonil gruplarının tiyonil grubuna dönüşümü.

P₄S₁₀'un diğer yaygın olarak kullanılan reaksiyonu ise 1,4-diketonlardan tiyofen sentezidir. Sentez mekanizması Şekil 2.46'daki gibidir.



Şekil 2.46 : P₄S₁₀ ile tiyofen türevi sentezi.

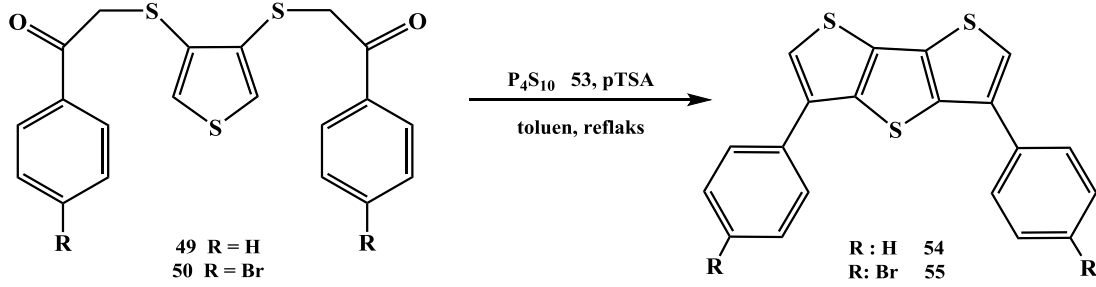
3. DENEYSEL KISIM

N-bromosüksinimid (NBS), tiyofen (Th), diklorometan (DCM) ve *N,N*-dimetilformamid (DMF), toluen, sodyum bikarbonat ve sodyum sülfat Merck'ten, *meta*-kloroperbenzoik asit (*m*CPBA), 2-isopropoksi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan, 2-bromoasetofenon, 2,4'-dibromoasetofenon, *t*-butillityum, *para*-toluen sülfonikası (*p*TSA) ve fosfor dekasülfid (P_4S_{10}) Sigma Aldrich'ten alınmıştır. Aksi belirtilmediği takdirde bütün kimyasallar saflaştırmaksızın kullanılmıştır. Dietileter ve tetrahidrofuran (THF) (Merck) kullanılmadan önce metalik sodyum üzerinden kurutularak distillenmiştir.

2-Bromo-9,9-dioktil-9*H*-fluoren (120), 2,7-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)-9,9-dioktilfluoren (121), 2,7-dibromo-9,9-dioktil-9*H*-fluoren (122), 2-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)-9,9-dioktilfluoren (105), 4,4,5,5-tetrametil-2-(tiyofen-2-il)[1,3,2]dioksaborolan (109) [80], poli[2,7-(9,9-dioktilfluoren)] (F) [81] literatür örneklerine göre sentezlenmiştir.

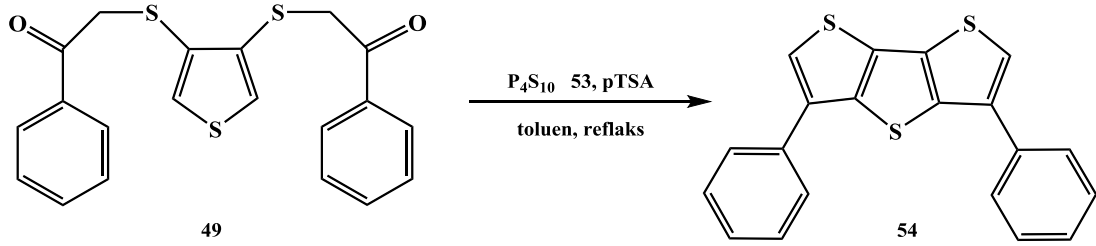
CV çalışmaları için potansiyostat olarak CH-Instruments 400A kullanıldı. UV-Vis ölçümleri için HITACHI U-0080D ve floresans spektroskopisi için de HITACHI F-4500 Spektrofotometrisi kullanıldı. ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları 600 MHz Varian NMR cihazın kullanılarak, proton ve karbon kimyasal kaymaları ppm olarak TMS referansına karşı kaydedildi. Kütle spektrumları için Bruker MICROTOFQ ve Thermo LCQ-Deca ion trap mass cihazları kullanıldı. Polimerlerin molekül ağırlığı tayini için Perkin Elmer 200 GPC yüksek basınçlı pompa, enjektör, seri halde bağlanmış THF kolonları (Guard kolon+Styragel HR2+Styragel HR 3+ Styragel HR 4E+Styragel HR 5E), Wyatt Optilab diferansiyel refraktif indeks dedektörü (RI) 654 nm ve Dawn Heleos çoklu açılı ışık saçınım (LS) dedektörü kullanılmıştır. Mobil faz olarak kullanılan THF, 0.7 ml/dak. akış hızına ayarlanmış ve tüm ölçümler 25 °C'de gerçekleştirilmiştir. Polimer konsantrasyonları 0.5 ile 2.0 mg/ml olacak şekilde hazırlanmış ve enjeksiyon öncesinde 0.2 mikronluk filtrelerden geçirilmiştir. Polimerlerin termal analizleri için Perkin Elmer Termal Analiz Sistemi ile donatılmış Pyris 6 model termogravimetri ve Jude Diferansiyel Taramalı Kalorimetri sistemleri kullanılmıştır.

Deneyisel kısımda senteze tiyofenin tetrabromlanması ve ardından Zn ve asetik asit ile 3,4-dibromo tiyofene 48 indirgenmesi ile başlanır. Daha sonra kuru eter içerisinde *t*-BuLi, S₈ ve α -halo keton ilavesi ile 1,8-diketon elde edilir. Elde edilen bu diketonlar kullanılarak, polimerlerin DTT çekirdekleri sentezlenmiştir. Halka kapama adı verilen bu basamak, 2004'te ilk sentezlendiği zamandan bu yana geliştirilmiş ve reaksiyon şartlarında meydana getirilen değişimler sayesinde verimler yükseltilmiştir [82].



Şekil 3.1 : Ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen türevleri genel sentezi.

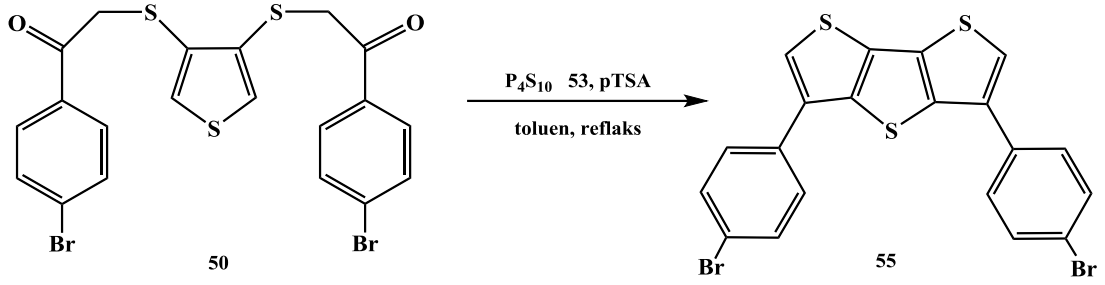
3.1 3,5-difenilditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen (54)



Şekil 3.2 : 3,5-difenilditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen (54) sentezi.

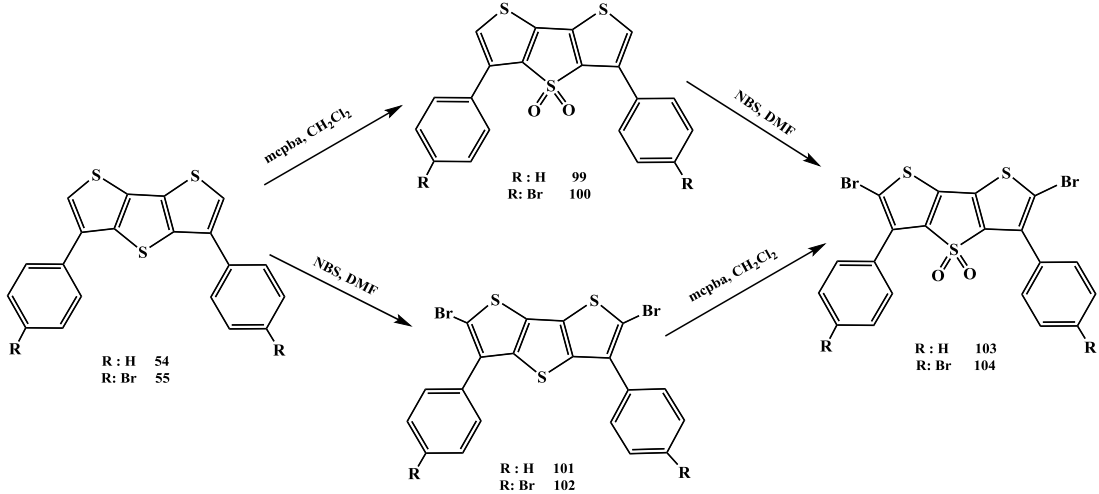
1.27 g (2.86 mmol) 53, 1.27 g (7.37 mmol) *p*-toluen sülfonik asit (pTSA) 200 ml toluen içerisinde yarım saat reflaks edildi, bu sırada 0.5 g (1.30 mmol) 49 da 70 ml toluene içerisinde 70 - 75 °C'ye ısıtıldı ve sisteme sıcak sıcak ilave edildi. 4 saatin sonunda sistemin ısısı kapatıldı ve toluen uzaklaştırıldı, reaksiyon karışımı diklorometan (DCM) ilave edilerek çözüldü. NaHCO₃'lü su ile ekstrakte edilen karışım, Na₂SO₄ üzerinden kurutulup hekzan ile kolon yapılarak saflaştırıldı, %78 verimle 0.45 g beyaz katı 54 elde edildi. En 200-205 °C. ¹H-NMR (600MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.48 (s, 2H), 7.63 (d, 4H, *J* = 8.2 Hz), 7.55 (m, 6H) ; ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 139.3, 139.1, 137.3, 132.8, 129.9, 128.5, 127.3, 124.1 *m/z* =348 (M⁺).

3.2 3,5-bis(4-bromofenil)ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*] (55)



Şekil 3.3 : 3,5-bis(4-bromofenil)ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*] (55) sentezi.

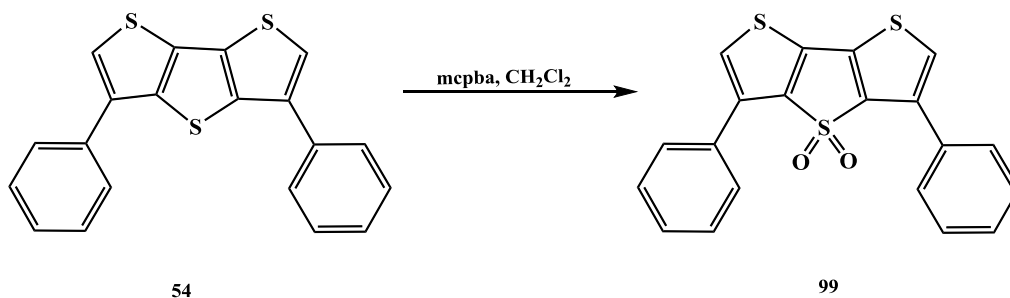
Sentez 54'e benzer şekilde gerçekleştirildi ve %72 verimle 0.47 g beyaz katı 55 elde edildi. En 199-203 °C. ^1H -NMR (600MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 7.48 (s, 2H), 7.63 (d, 4H, $J = 8.2$ Hz), 7.55 (d, 4H, $J = 8.2$ Hz); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 140.8, 139.6, 137.3, 131.5, 129.4, 128.6, 127.7, 124.2 $m/z = 506$ (M^+).



Şekil 3.4 : DTT-S,S-dioksit ve Br₂-DTT-S,S-dioksit türevi sentezleri.

Bromlanma ve oksitleme ürünlerinin genel gösterimi Şekil 3.4'te belirtilmiştir. Aşağıda reaksiyonlar detayları ile anlatılmış olup, yukarıdaki gösterim kenetleme reaksiyonlarında kullanılacak DTT çekirdelerine ait şemadır.

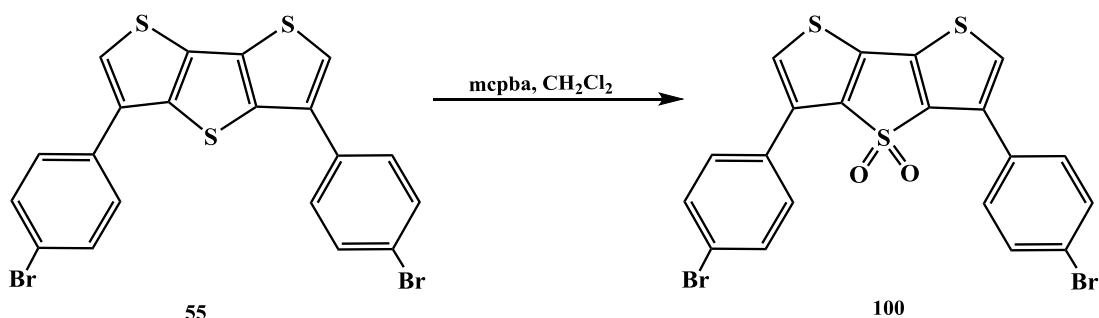
3.3 3,5-Difenilditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen-*S,S*-dioksit (99)



Şekil 3.5 : 3,5-Difenilditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen-*S,S*-dioksit (99) sentezi.

0.2 g (0.57 mmol) 54, 30 ml DCM içerisinde çözülerek ışıktan korunmuş bir balon içerisinde oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra buz banyosuna yerleştirildi, 15 ml DCM içerisinde çözülmüş 0.51 g (2.3 mmol) *m*CPBA reaksiyon karışımına damla damla ilave edildi. Yavaş yavaş ısınan karışım oda sıcaklığında 2 gün karışmaya bırakıldı. Reaksiyon bitiminde sırası ile %10'luk KOH, %10'luk NaHCO₃ ve doygun tuz çözeltisi ile ekstrakte edildi, Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Kolon kromatografisi ile saflaştırılan bileşik için kullanılan çözücü sistemi hekzan / DCM (3:1)'di ve %72 verimle 0.16 g sarı, toz haldeki 99 elde edildi. En 187-190 °C. ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.83 (dd, *J* = 7.6 Hz, 1.2 Hz, 4H), 7.47 (t, *J* = 7.6 Hz, 4H), 7.40 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.36 (s, 2H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 141.1, 139.2, 137.0, 131.9, 129.2, 128.9, 127.8, 124.2; *m/z* = 381.00 (*M*+1).

3.4 3,5-Bis(4-bromofenil)ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen-*S,S*-dioksit (100)

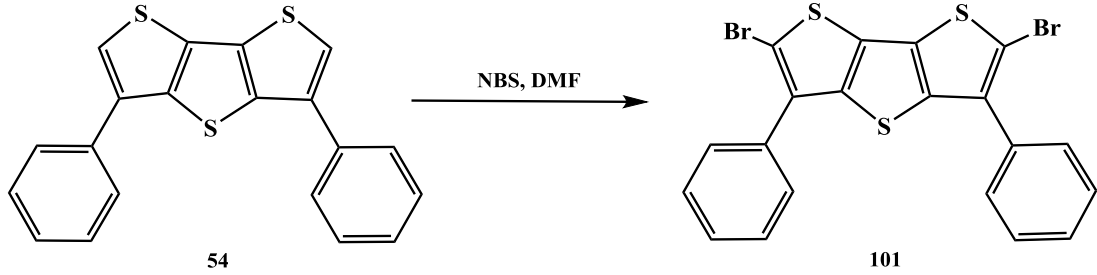


Şekil 3.6 : 3,5-Bis(4-bromofenil)ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen-*S,S*-dioksit (100) sentezi.

Sentez 99 ile aynı olup, reaksiyon sonunda kolon çözücüsü olarak hekzan / DCM (1:1) karışımı kullanıldı. % 34 verimle 0.07 g sarı toz 100 elde edildi. En 273-275 °C. ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.68 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H), 7.60 (d, *J* = 8.2 Hz,

4H), 7.35 (s, 2H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 140.0, 137.9, 137.1, 132.4, 130.1, 129.3, 124.7, 123.4; $m/z = 539$ ($\text{M}^+ + 1$).

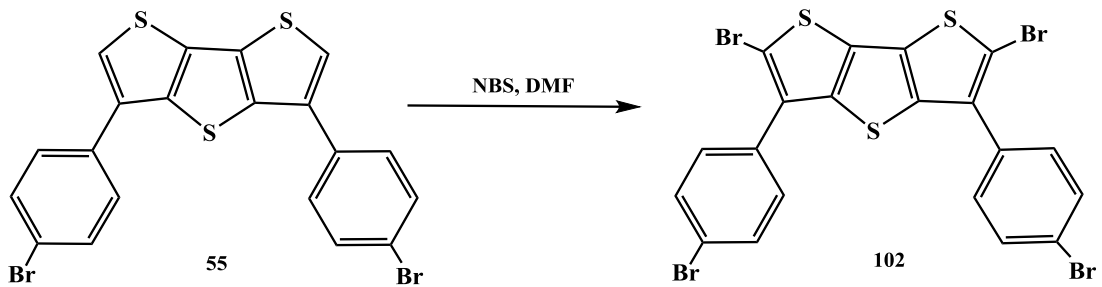
3.5 2,6-Dibromo-3,5-difenilditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen (101)



Şekil 3.7 : 2,6-Dibromo-3,5-difenilditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen (101) sentezi.

0.2 g (0.57 mmol) 54 20 ml DMF içerisinde çözülüp ışıktan korundu, daha sonra sisteme 0.22 g (1.26 mmol) NBS 0 °C'de kısım kısım ilave edildi. 7 saatin sonunda, reaksiyon karışımı soğuk suya dökülerek katı süzüldü, toluenden kristallendirilen ürün %83 verimle 0.24 g 101 elde edildi. En 241-242 °C. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.67 (d, $J = 7.5$ Hz, 4H), 7.50 (t, $J = 7.5$ Hz, 4H), 7.43 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 139.8, 134.9, 133.2, 129.3, 128.9, 128.7, 128.6, 108.8; $m/z = 506$ (M^+).

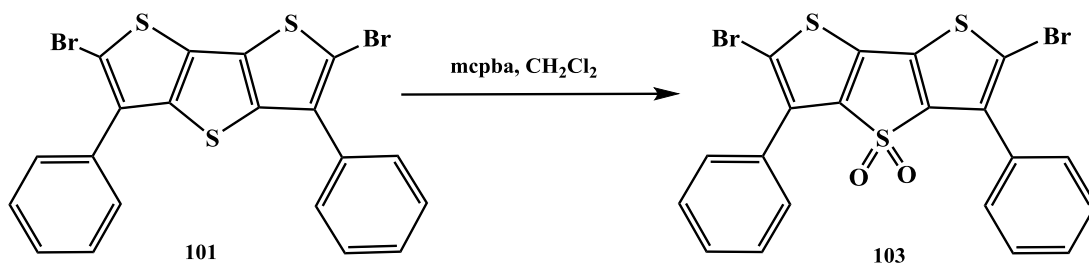
3.6 2,6-Dibromo-3,5-bis(4-bromofenil)ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen (102)



Şekil 3.8 : 2,6-Dibromo-3,5-bis(4-bromofenil)ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen (102) sentezi.

Sentez 101 ile aynı olup, %87 verimle 0.23 g, beyaz katı 102 elde edildi. En 309-312 °C. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.62 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H), 7.53 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 139.7, 136.1, 132.5, 132.1, 131.0, 128.7, 124.0, 113.6; $m/z = 667$ ($\text{M}^+ + 1$).

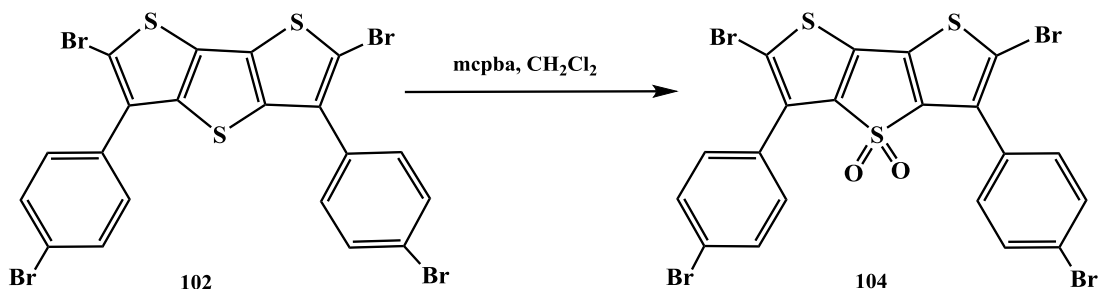
3.7 2,6-Dibromo-3,5-difenilditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen-*S,S*-dioksit (103)



Şekil 3.9 : 2,6-Dibromo-3,5-difenilditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen-*S,S*-dioksit (103) sentezi.

99'un bromlanması ile de elde edilebilecekken, daha yüksek verimle 101'in *m*CPBA ile oksitlenmesi ile eldesi tercih edildi. 99'un eldesine benzeyen reaksiyon sonunda malzeme 1:1 hekzan / DCM karışımı kullanarak kolon saflaştırması ile saflaştırıldı, molekül % 90 verimle 0.19 g sarı toz halinde 103 elde edildi. En 220-222 °C. ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.68 (dd, *J*= 7.8 Hz, 1.2 Hz, 4H), 7.47 (t, *J*= 7.8 Hz, 4H), 7.44 (t, *J*= 7.8 Hz, 2H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 140.3, 137.3, 134.1, 129.9, 129.4, 129.3, 128.8, 113.1; *m/z* = 539 (*M*⁺+1).

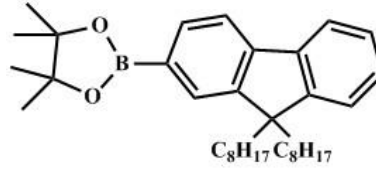
3.8 2,6-Dibromo-3,5-bis(4-bromofenil)ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen-*S,S*-dioksit (104)



Şekil 3.10 : 2,6-Dibromo-3,5-bis(4-bromofenil)ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen-*S,S*-dioksit (104) sentezi.

Benzer oksidasyon reaksiyonu elde edilen bileşik, kolon kromatografisinde 2:1 hekzan / DCM karışımı kullanılarak saflaştırıldı ve %83 verimle 0.17 g, turuncu-sarı toz halinde 104 elde edildi. En 284-287 °C. ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.53 (d, *J*= 9 Hz, 4H), 7.48 (d, *J*= 9 Hz, 4H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 140.0, 136.1, 134.2, 132.1, 131.0, 128.7, 124.0, 113.6; *m/z* = 697 (*M*⁺+1).

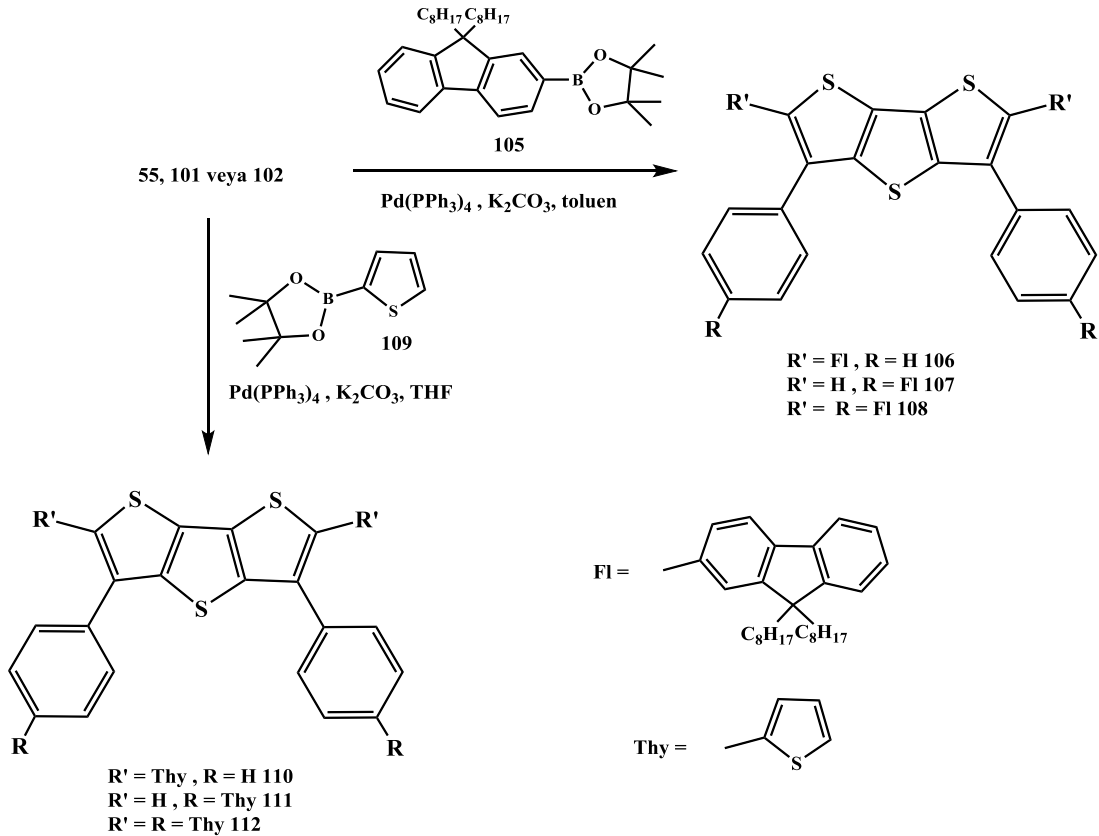
3.9 2-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)-9,9-dioktilfluoren (105)



Şekil 3.11 : 2-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)-9,9-dioktilfluoren (105).

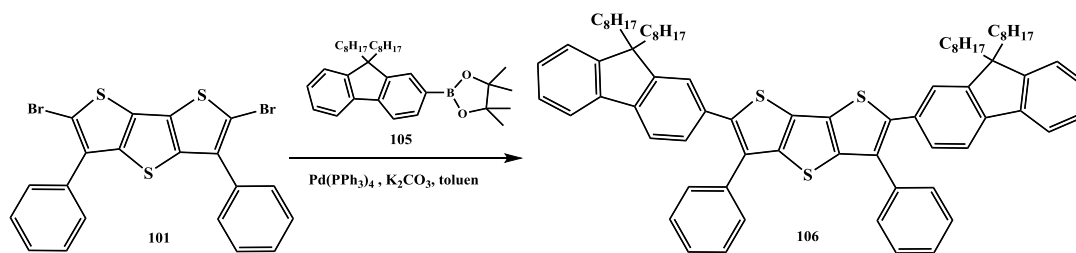
Suzuki kenetleme reaksiyonlarında kullanılacak bileşik, literatürde kullanılmış metodlarla sentezlenmiş ve saflaştırılmıştır [80]. Reaksiyona 2-bromofluorenden başlanmış önce oktilleme yapılmış daha sonra boralan takılarak 2 aşamalı reaksiyon sonucu malzeme elde edilmiştir.

Halojenür içeren uçlar ile Suzuki kenetleme reaksiyonları gereği boralan uçlu gruplar da literatüre göre sentezlenip saflaştırılmıştır. Oligomer sentezleri için genel reaksiyon şeması aşağıda Şekil 3.12’de gösterilmiştir.



Şekil 3.12 : Suzuki kenetleme reaksiyonu ile oligomer sentezinin genel gösterimi.

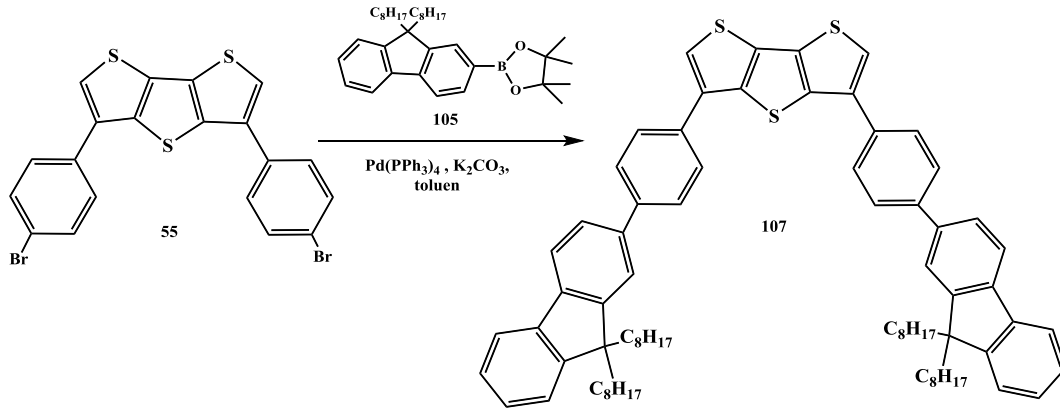
3.10 2,6-Bis(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il)-3,5-difenilditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen (106)



Şekil 3.13 : 2,6- Bis(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il)-3,5-difenilditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen (106) sentezi.

0.2 g (0.39 mmol) 101, 0.51 g 105 (0.99 mmol), 0.02g Pd(PPh₃)₄ (0) (0.02 mmol) ve 1ml K₂CO₃ (2M) çözeltisi 75 ml toluen içerisinde yarım saat N₂ altında karıştırıldı, daha sonra hava girişine engel olacak şekilde sıkıca kapatılarak 120 °C'de 2 gün karışmaya bırakıldı. Reaksiyon bitiminde selite'ten süzülen karışım hekzan kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. %73 verimle 0.32 g kahverengi katı malzeme 106 elde edildi. En 165-167 °C. ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.80 (d, *J*= 7.6 Hz, 4H), 7.77 (t, *J*= 7.6 Hz, 4H), 7.70 (t, *J*= 7.6 Hz, 2H), 7.64 (d, *J*= 7.2 Hz, 2H), 7.60 (s, 2H), 7.55 (d, *J*= 7.2 Hz, 2H), 7.42 (dd, *J*= 7.2 Hz, 1.2 Hz, 4H) 7.38 – 7.33 (m, 4H), 1.84 – 1.78 (m, 8H), 1.63 – 1.62 (m, 8H) 1.23 – 1.18 (m, 16H), 1.17 – 1.07 (m, 8H), 1.06 – 0.92 (m, 16H), 0.83 (t, *J*= 7.2 Hz, 12H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 151.5, 151.0, 141.2, 140.7, 140.6, 140.1, 139.2, 135.5, 133.2, 131.5, 127.7, 127.1, 126.9, 126.8, 125.8, 122.9, 121.3, 121.2, 120.0, 119.8, 55.2, 40.4, 31.8, 30.0, 29.2, 29.1, 23.8, 22.6, 14.1; *m/z* = 1126 (M⁺+2).

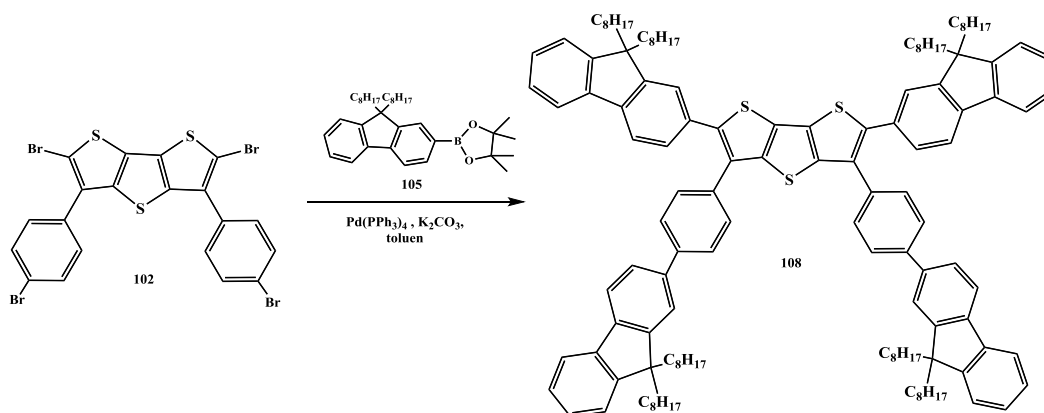
3.11 3,5-Bis(4-(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il)fenil)ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen (107)



Şekil 3.14 : 3,5-Bis(4-(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il)fenil)ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen (107) sentezi.

106 ile benzer şekilde, 55 ile 105'in kenetleme reaksiyonu sonucunda sentezlenen bileşik, yine hekzan kullanılarak kolonda saflaştırıldı ve %68 verimle 0.3 g kahverengi katı 107 elde edildi. En 172-174 °C. ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.91 (d, J= 8.2 Hz, 4H), 7.81 (d, J= 8.2 Hz, 4H), 7.78 (d, J= 7.2 Hz, 2H), 7.73 (d, J= 7.2 Hz, 2H), 7.64 (dd, J= 7.8 Hz, 1.8 Hz, 2H), 7.62 (s, 2H), 7.55 (s, 2H), 7.37 – 7.30 (m, 6H), 1.75 – 1.66 (m, 8H), 1.58 – 1.48 (m, 8H), 1.22 – 1.12 (m, 16H), 1.07 – 1.00 (m, 8H), 0.94 – 0.82 (m, 16H), 0.73 (t, J= 7.2 Hz, 12H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 151.5, 151.0, 141.2, 140.7, 140.6, 139.9, 139.2, 135.5, 133.2, 131.5, 127.8, 127.1, 126.9, 126.8, 125.8, 122.9, 121.3, 121.2, 120.0, 119.8, 55.2, 40.4, 31.8, 30.0, 29.2, 29.1, 23.8, 22.6, 14.1; m/z = 1126 (M++2).

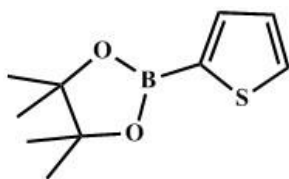
3.12 2,6-Bis(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il)-3,5-bis(4-(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il)fenil) ditiyeno[3,2-b;2',3'-d]tiyofen (108)



Şekil 3.15 : 2,6-Bis(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il)-3,5-bis(4-(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il)fenil) ditiyeno[3,2-b;2',3'-d]tiyofen (108) sentezi.

106 ile benzer kenetleme koşullarında sentezlenen molekülün saflaştırılması THF içerisinde konsantre hale getirilip, dietil eterde çöktürülmesi ile oldu. Malzemenin saflık derecesini arttırmak için bu işlem 2 kez tekrarlandı ve %63 verimle 0.36 g kahverengi 108 elde edildi. En 118-121 °C. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.84 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 7.72 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 7.68 (d, J = 8.2 Hz, 4H), 7.60 (dd, J = 8 Hz, 1.2 Hz, 4H), 7.55 (d, J = 8.2 Hz, 4H), 7.48 (dd, J = 8 Hz, 1.2 Hz, 4H), 7.42 (s, 4H), 7.32 – 7.28 (m, 8H), 1.86 – 1.78 (m, 16H), 1.66 – 1.60 (m, 16H), 1.25 – 1.15 (m, 32H), 1.13 - 1.01 (m, 16H), 1.00 – 0.91 (m, 32H), 0.88 – 0.85 (m, 24H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 151.5, 151.4, 151.3, 151.1, 148.9, 148.5, 146.9, 145.8, 145.3, 143.7, 141.5, 141.1, 140.8, 140.6, 138.8, 138.2, 136.4, 135.7, 133.1, 132.9, 132.5, 130.5, 129.6, 127.3, 126.7, 126.4, 125.5, 123.2, 122.7, 121.9, 120.1, 119.8, 55.2, 40.6, 32.1, 30.1, 29.3, 24.9, 23.6, 22.5, 14.1; m/z = 1904 (M^+ +2).

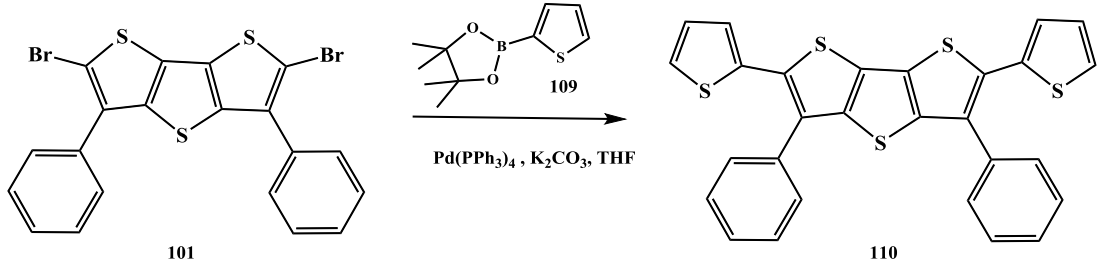
3.13 4,4,5,5-tetrametil-2-(tiyofen-2-il)[1,3,2]dioksaborolan (109)



Şekil 3.16 : 4,4,5,5-tetrametil-2-(tiyofen-2-il)[1,3,2]dioksaborolan (109).

Suzuki kenetleme reaksiyonunun boralan içeren uçlarından biri olarak fluorenin yanısıra, tiyofen (Th) de literatüre göre modifiye edilmiştir [80]. Bileşik, DTT çekirdeklerinin ekstra konjugasyon kazanarak polimerleştirilmesinde ya da oligomer sentezinde kullanılmıştır.

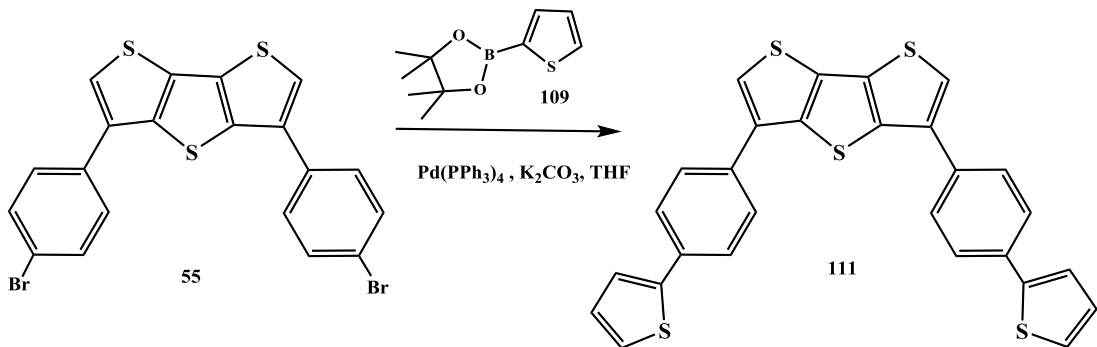
3.14 3,5-difenil-2,6-di(tiyofen-2-il)ditiyeno[3,2-b;2',3'-d]tiyofen (110)



Şekil 3.17 : 3,5-difenil-2,6-di(tiyofen-2-il)ditiyeno[3,2-b;2',3'-d]tiyofen (110) sentezi.

0.2 g (0.39 mmol) 101, 0.21 g 109 (0.99 mmol), 0.02g Pd(PPh₃)₄ (0) (0.02 mmol) ve 1ml K₂CO₃ (2M) çözeltisi 75 ml THF içerisinde yarım saat N₂ altında karıştırıldı, daha sonra hava girişine engel olacak şekilde sıkıca kapatılarak 65 °C'de 2 gün karışmaya bırakıldı. Reaksiyon bitiminde selite'ten süzülen karışım hekzan kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırıldı [83]. %58 verimle 0.2 g sarı toz malzeme 110 elde edildi. En 255 - 258 °C. ¹H-NMR(600 MHz, CDCl₃) 7.48 (dd, J = 8.2 Hz, J = 1.1 Hz, 4 H), 7.39 (m, 6 H), 7.20 (bs, 2 H), 7.05 (bs, 2 H), 6.95 (dd, J = 5.0 Hz, J = 3.6 Hz, 2 H); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) 143.4, 136.2, 134.4, 132.3, 132.1, 129.3, 128.9, 128.4, 128.2, 127.3, 126.6, 126.2; (m/z) = 513 (M+1).

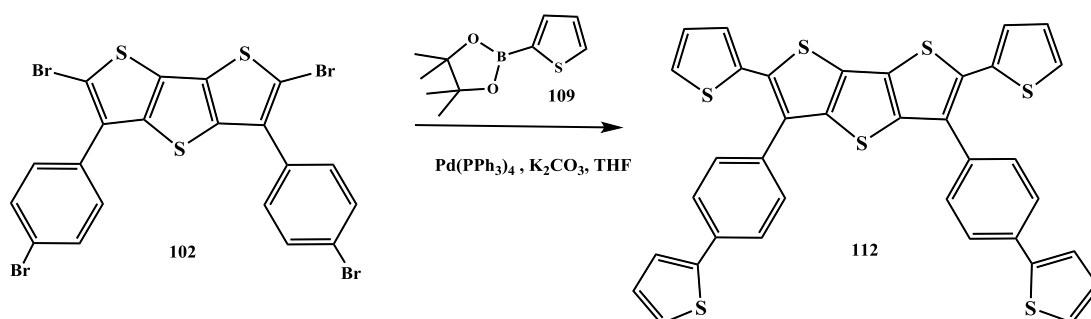
3.15 3,5-Bis(4-(tiyofen-2-il)fenil)ditiyeno[3,2-b;2',3'-d]tiyofen (111)



Şekil 3.18 : 3,5-Bis(4-(tiyofen-2-il)fenil)ditiyeno[3,2-b;2',3'-d]tiyofen (111) sentezi.

Yine THF içerisinde yapılan kenetleme reaksiyonu sonrası, bileşik hekzan ile yürütülen kolon kromatografisi sonucunda %79 verimle 0.16 g kahverengimsi katı halde 111 elde edildi. En 291-293 °C. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.82 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 7.75 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 7.53 (s, 2H), 7.39 (dd, J = 4.6 Hz, 1.2 Hz, 2H), 7.33 (dd, J = 4.6 Hz, 1.2 Hz, 2H), 7.12 (t, J = 4.6 Hz, 2H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 143.8, 139.8, 135.3, 134.0, 133.4, 131.5, 128.2, 127.0, 126.5, 125.1, 123.3, 121.3; m/z = 512 (M^+).

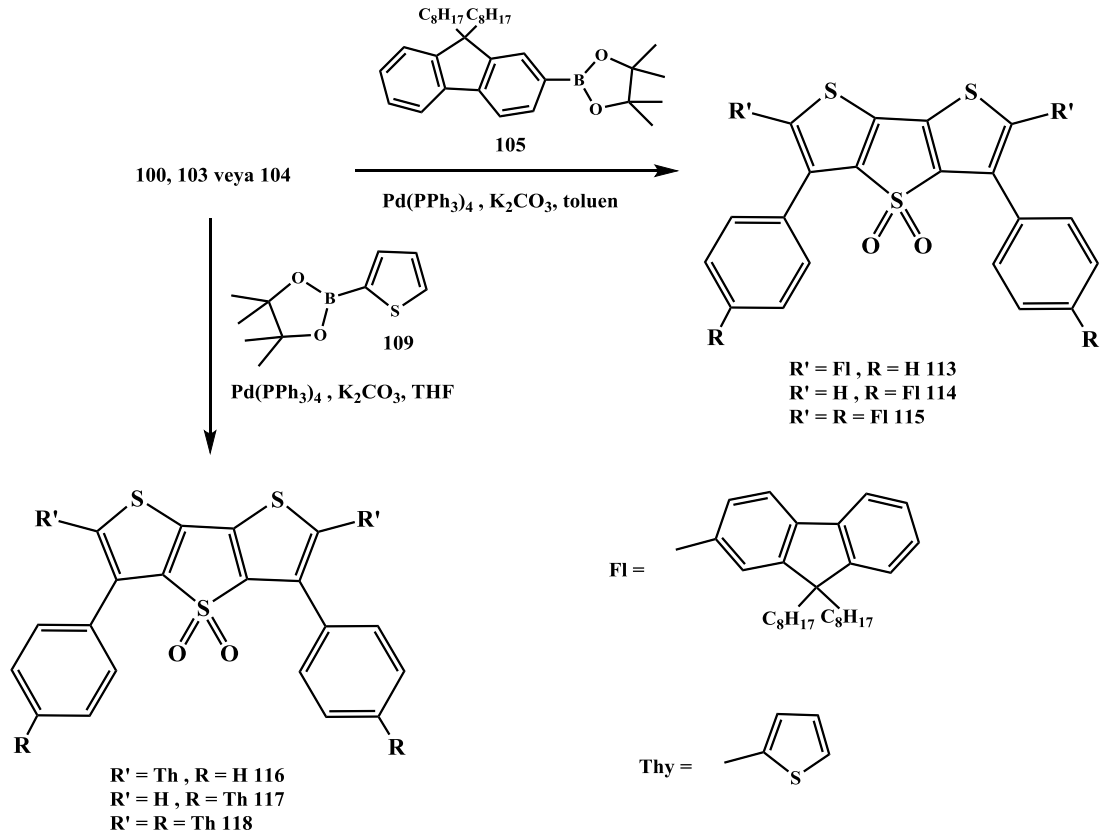
3.16 2,6-Di(tiyofen-2-il)-3,5-bis(4-(tiyofen-2-il)fenil)ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen (112)



Şekil 3.19 : 2,6-Di(tiyofen-2-il)-3,5-bis(4-(tiyofen-2-il)fenil)ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen (112) sentezi.

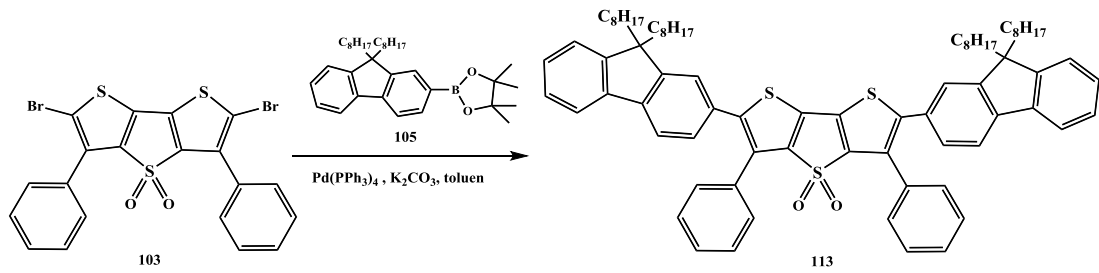
Kenetleme reaksiyonu sonucunda elde edilen reaksiyon karışımı selite'ten süzildükten sonra, THF vakum altında uçuruldu ve kalan katı birkaç defa az miktardaki etanol ile yıkandı %87 verimle 0.18 g kahverengi katı 112 elde edildi. En 284-287 °C. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.65 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 7.51 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 7.35 (d, J = 3.6 Hz, 2H), 7.29 (dd, J = 5.4 Hz, 1.2 Hz, 2H), 7.24 (dd, J = 5.4 Hz, 1.2 Hz, 2H), 7.09 – 7.08 (m, 4H), 6.98 (t, J = 4.2 Hz, 2H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 143.8, 143.1, 136.0, 134.3, 133.3, 132.3, 131.6, 129.7, 128.3, 128.1, 127.4, 126.8, 126.3, 126.2, 125.1, 123.4; m/z = 677 ($\text{M}^+ + 1$).

Şekil 3.20'de yine oligomer sentezlerinin genel gösterimi bulunmaktadır. Buna göre oksitli DTT çekirdekleri fluoren ya da tiyofen ile Suzuki kenetleme reaksiyonları kullanılarak, oksitsiz türevlere benzer şekilde sentezlenmiştir.



Şekil 3.20 : DTT-S,S-dioksit oligomerlerinin genel sentezi.

3.17 2,6-Bis(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il)-3,5-difenilditiyeno[3,2-b;2',3'-d]tiyofen-S,S-dioksit (113)

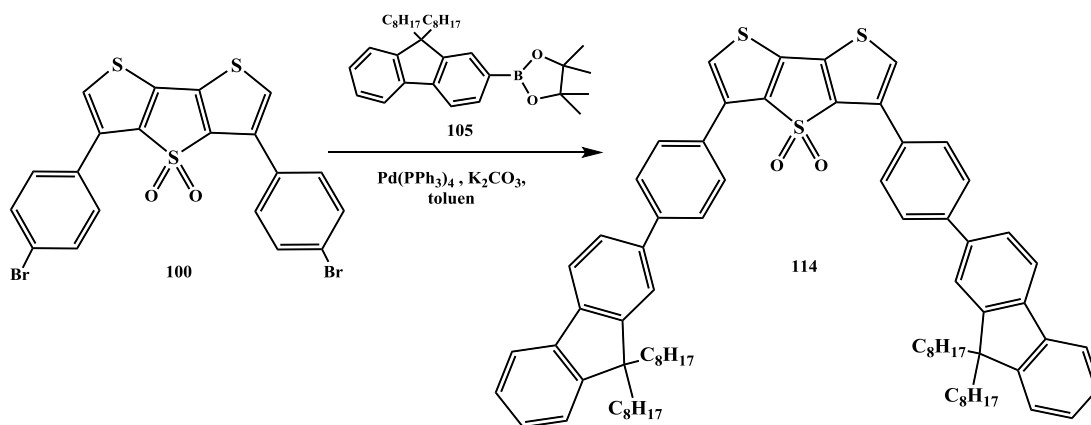


Şekil 3.21 : 2,6-Bis(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il)-3,5-difenilditiyeno[3,2-b;2',3'-d]tiyofen-S,S-dioksit (113) sentezi.

106'ya benzer şekilde sentezlenen bileşiğin başlangıç malzemesi 103'tür. Reaksiyon karışımı hekzan kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırıldı ve %84 verimle 0.36 g sarımsı-kahve renkli katı 113 elde edildi. En 171-173 °C. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.68 (t, $J = 8$ Hz, 4H), 7.52 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 7.51 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 7.37 (dd, $J = 7.8$ Hz, 1.2 Hz, 2H), 7.33 – 7.28 (m, 12H), 7.07 (d, $J = 1.2$ Hz, 2H), 1.86 – 1.79 (m, 8H), 1.69 - 1.62 (m, 8H), 1.24 – 1.18 (m, 16H), 1.17 – 1.06 (m, 8H), 1.06 – 0.92 (m, 16H), 0.82 (t, $J = 7.2$ Hz, 12H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ

(ppm) 151.2, 151.0, 144.1, 142.6, 141.7, 140.1, 133.4, 133.2, 131.8, 131.2, 129.8, 128.7, 128.4, 127.8, 127.6, 126.9, 123.8, 122.9, 120.1, 120.0, 55.0, 40.2, 31.8, 30.0, 29.3, 29.2, 23.7, 22.6, 14.1; $m/z = 1157 (M^+)$.

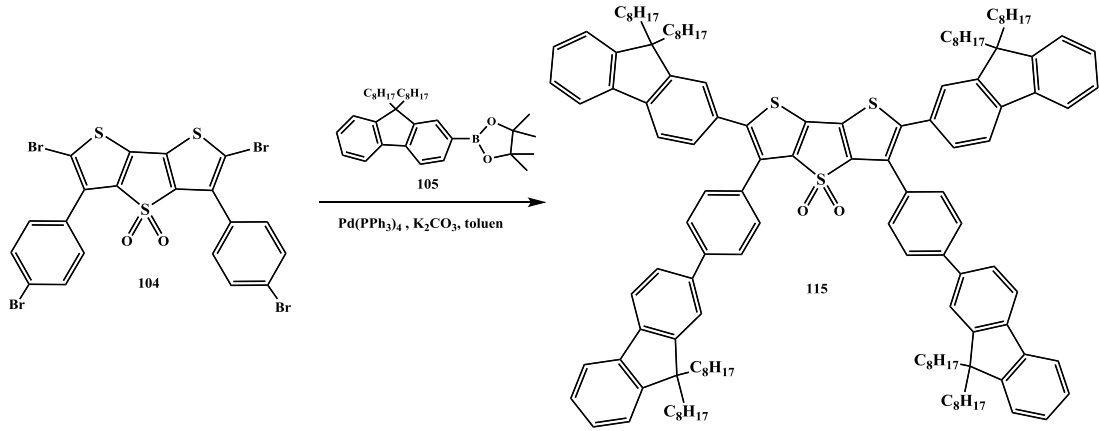
3.18 3,5-Bis(4-(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il)fenil)ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen-*S,S*-dioksit (114)



Şekil 3.22 : 3,5-Bis(4-(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il)fenil)ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen-*S,S*-dioksit (114) sentezi.

113 sentezine benzer şekilde gerçekleştirilen kenetleme reaksiyonunda başlangıç malzemesi 100'dü. Reaksiyon karışımı kolon kromatografisinde hekzan çözücüsü kullanılarak saflştırıldı, %64 verimle 0.28 g kahverengimsi katı 114 elde edildi. En 180-182 °C. ^1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 7.87 (d, $J = 9$ Hz, 4H), 7.70 (d, $J = 9$ Hz, 4H), 7.69 (d, $J = 9$ Hz, 2H), 7.65 (d, $J = 9$ Hz, 2H), 7.53 (d, $J = 9$ Hz, 2H), 7.52 (s, 2H), 7.32 (s, 2H), 7.30 – 7.22 (m, 6H), 1.95 – 1.88 (m, 8H), 1.15 – 1.08 (m, 8H), 1.07 – 0.94 (m, 24H), 0.72 (t, $J = 7.2$ Hz, 12H), 0.64 – 0.56 (m, 8H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 151.5, 151.1, 142.2, 141.2, 140.8, 140.7, 139.1, 138.9, 137.1, 130.6, 128.2, 127.9, 127.1, 126.8, 125.8, 124.0, 122.9, 121.5, 120.0, 119.8, 55.2, 40.4, 31.8, 30.0, 29.2, 24.9, 23.8, 22.6, 14.1; $m/z = 1159 (M^+ + 1)$.

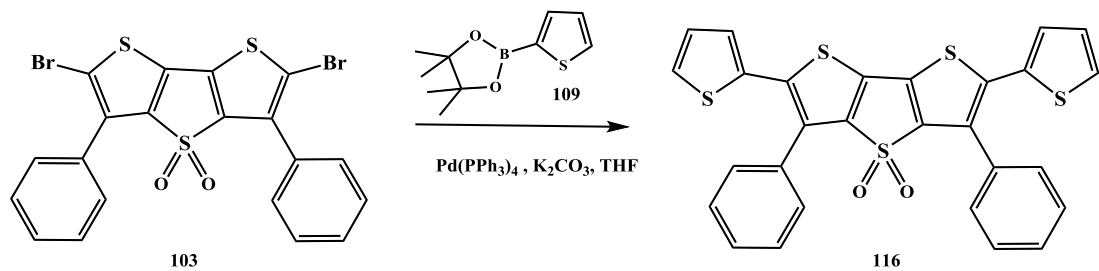
3.19 2,6-Bis(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il)-3,5-bis(4-(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il)fenil)ditiyeno[3,2-b;2',3'-d]tiyofen-S,S-dioksit (115)



Şekil 3.23 : 2,6-Bis(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il)-3,5-bis(4-(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il)fenil)ditiyeno[3,2-b;2',3'-d]tiyofen-S,S-dioksit (115) sentezi.

Benzer şekilde elde edilen bileşik, hekzan:DCM (10:1) çözücü sistemi uygulanan kolon ile saflaştırıldı. %79 verimle 0.44 g sarımsı-kahve katı 115 elde edildi. En 177-180 °C. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.82 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 7.73 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 7.65 (d, J = 9 Hz, 4H), 7.58 (dd, J = 8.4 Hz, 1.2 Hz, 4H), 7.50 (d, J = 9 Hz, 4H), 7.43 (dd, J = 8.4 Hz, 1.2 Hz, 4H), 7.39 (s, 4H), 7.34 – 7.29 (m, 8H), 1.86 – 1.80 (m, 16H), 1.68 – 1.62 (m, 16H) 1.25 – 1.05 (m, 48H), 1.01 – 0.91 (m, 32H), 0.88 – 0.85 (m, 24H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 151.5, 151.4, 151.3, 151.1, 148.9, 148.5, 143.7, 141.5, 141.1, 140.8, 140.6, 138.5, 136.4, 134.9, 134.2, 133.1, 132.9, 132.6, 132.5, 130.5, 129.6, 128.7, 127.3, 126.7, 126.4, 125.5, 123.2, 122.9, 122.6, 121.9, 120.1, 119.8, 55.2, 41.0, 34.2, 30.8, 29.6, 24.5, 23.2, 22.8, 14.1; m/z = 1935 (M^+ +1).

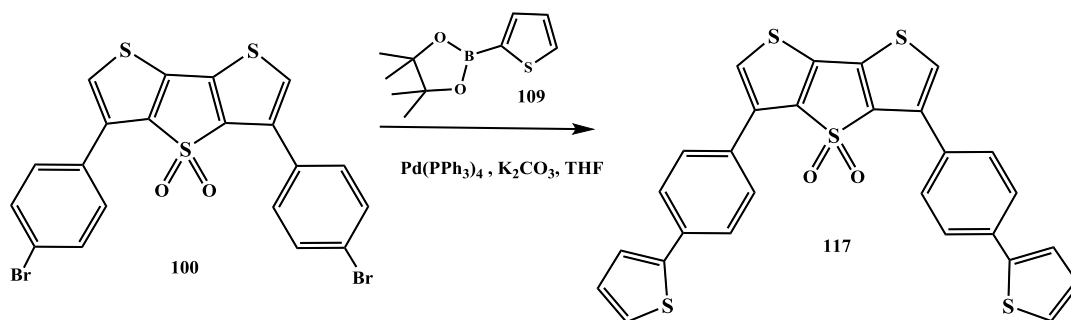
3.20 3,5-Difenil-2,6-di(tiyofen-2-il)ditiyeno[3,2-b;2',3'-d]tiyofen-S,S-dioksit (116)



Şekil 3.24 : 3,5-Difenil-2,6-di(tiyofen-2-il)ditiyeno[3,2-b;2',3'-d]tiyofen-S,S-dioksit (116) sentezi.

THF içerisinde gerçekleştirilen kenetleme reaksiyonu sonucu hekzan:DCM (2:1) kolon çözücüsü ile saflaştırılan malzeme %88 verimle 0.18 g sarımsı katı halde 116 elde edildi. En 282- 285 °C. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.50 (dd, J = 8.4 Hz, 1.2 Hz, 4H), 7.36 (t, J = 8.4 Hz, 6H), 7.02 (dd, J = 7.2 Hz, 1.2 Hz, 4H), 6.95 (t, J = 7.2 Hz, 2H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 143.4, 136.2, 134.4, 132.3, 132.1, 129.3, 128.9, 128.4, 128.2, 127.3, 126.6, 126.2; m/z = 545 (M^+ +1).

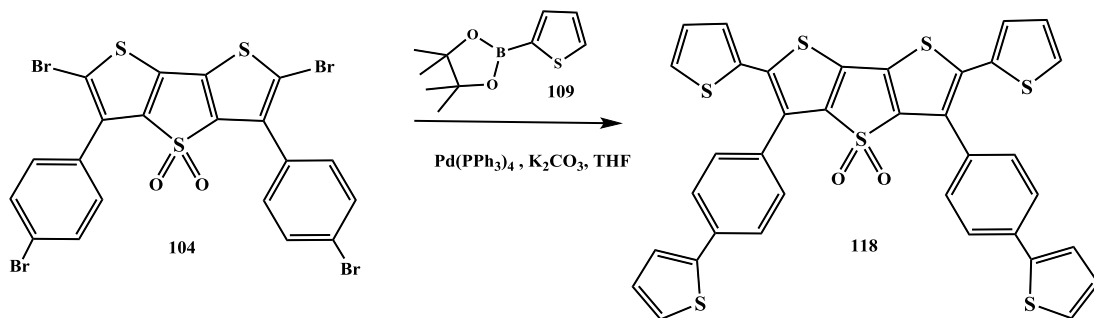
3.21 3,5-Bis(4-(tiyofen-2-il)fenil)ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen-*S,S*-dioksit (117)



Şekil 3.25 : 3,5-Bis(4-(tiyofen-2-il)fenil)ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen-*S,S*- dioksit (117) sentezi.

Selite'ten süzülen reaksiyon karışımı, THF'i uçurulduktan sonra hekzan:DCM (1:1) çözücü sistemi kullanılarak %83 verimle 0.17 g kahverengimsi katı halde 117 elde edildi. En 274- 276 °C. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.84 (d, J = 9 Hz, 4H), 7.72 (d, J = 9 Hz, 4H), 7.47 (s, 2H), 7.42 (d, J = 5 Hz, 2H), 7.36 (d, J = 5 Hz, 2H), 7.28 (t, J = 5 Hz, 2H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 143.8, 139.6, 135.2, 134.3, 133.9, 132.4, 128.5, 127.1, 126.5, 125.2, 123.3, 121.3; m/z = 545 (M^+ +1).

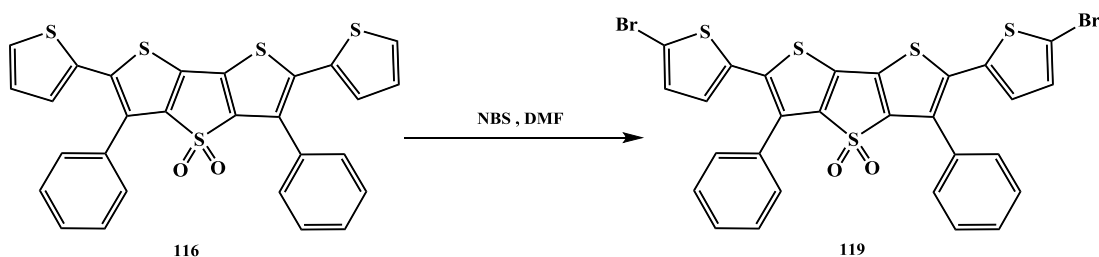
3.22 2,6-Di(tiyofen-2-il)-3,5-bis(4-(tiyofen-2-il)fenil)ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen-*S,S*-dioksit (118)



Şekil 3.26 : 2,6-Di(tiyofen-2-il)-3,5-bis(4-(tiyofen-2-il)fenil)ditiyeno[3,2- *b*;2',3'-*d*]tiyofen-*S,S*-dioksit (118) sentezi.

Kolon kromatografisinde hekzan:DCM (7:1) çözücüsü ile saflaştırılan bileşik %73 verimle 0.15 g kahverengi katı halde 118 elde edildi. En 267-269 °C. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.87 (d, J = 9 Hz, 4H), 7.70 (d, J = 9 Hz, 4H), 7.48 (dd, J = 7.2 Hz, 1.2 Hz, 2H), 7.36 (dd, J = 7.2 Hz, 1.2 Hz, 2H), 7.32 – 7.28 (m, 4H), 7.14 (t, J = 7.2 Hz, 4H) ; ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 144.1, 135.4, 134.2, 133.8, 132.7, 131.1, 130.1, 128.7, 128.2, 127.4, 126.4, 126.2, 126.0, 124.7, 123.0, 119.8; m/z = 710 (M^+).

3.23 2,6-Bis(5-bromotiyofen-2-il)-3,5-difenilditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen-*S,S*-dioksit (119)

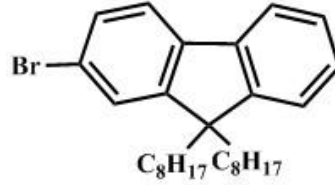


Şekil 3.27 : 2,6-Bis(5-bromotiyofen-2-il)-3,5-difenilditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen-*S,S*-dioksit (119) sentezi.

0.2 g (0.37 mmol) 116 20 ml DMF içerisinde çözülüp (20 ml) ışıktan korundu, daha sonra sisteme 0.14g (0.81 mmol) NBS 0 °C'de kısım kısım ilave edildi. 7 saatin sonunda, reaksiyon karışımı soğuk suya dökülerek katı süzüldü, etanol yıkaması ile saflaştırılan ürün %91 verimle 0.24 g 119 elde edildi. En 300-303 °C. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.52 (d, J = 4 Hz, 4H), 7.40 (t, J = 4 Hz, 6H), 6.92 (d, J = 3.6

Hz, 2H), 6.81 (d, $J = 3.6$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 143.0, 135.5, 135.4, 134.2, 132.6, 130.3, 130.2, 129.7, 129.3, 129.0, 127.8, 114.6; $m/z = 703$ ($\text{M}^+ + 1$).

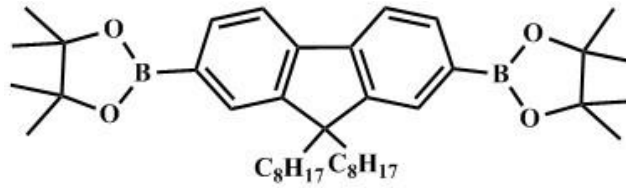
3.24 2-Bromo-9,9-dioktil-9H-fluoren (120)



Şekil 3.28 : 2-Bromo-9,9-dioktil-9H-fluoren (120).

Oligomer sentezlerinden sonra polimer sentezlerinde kullanılmak üzere yine literatürde kullanılan yöntemlerle 120 sentezlenmiştir [80].

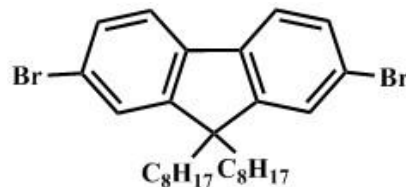
3.25 2,7-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)-9,9-dioktilfluoren (121)



Şekil 3.29 : 2,7-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)-9,9-dioktilfluoren (121).

Suzuki kenetleme reaksiyonları kullanılarak polimer eldesi için, oligomer sentezinden farklı olarak diborolan uçlu polimer zincirini uzatacak fluoren bileşikleri yine aynı yöntemleri kullanılarak sentezlenmiştir [80].

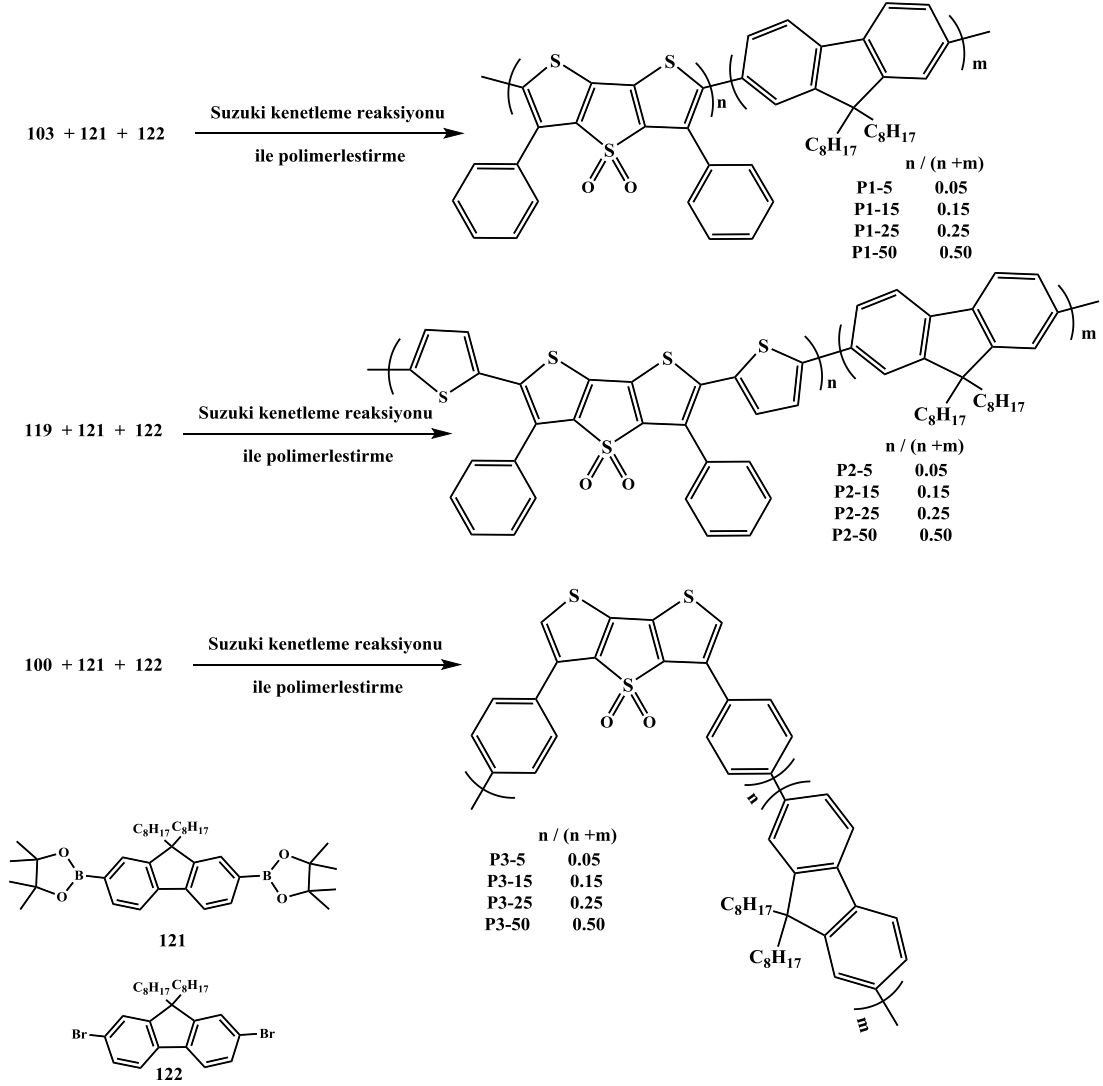
3.26 2,7-dibromo-9,9-dioktil-9H-fluoren (122)



Şekil 3.30 : 2,7-dibromo-9,9-dioktil-9H-fluoren (122).

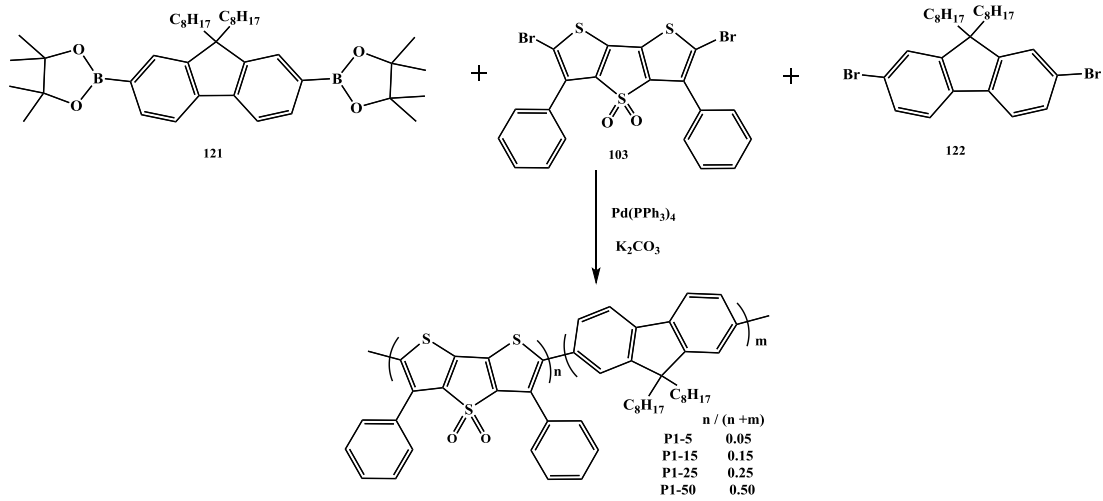
Yine polimerizasyonda DTT çekirdeklerinin farklı yüzdelerde bulunabilmesi için zinciri ilerletecek di halojen içeren uçların bulunduğu fluoren türevi literatüre göre sentezlenmiştir [80].

Şekil 3.31’de genel olarak PX polimerlerinin sentezi verilmişse de her polimerizasyona ait monomer miktarları, reaksiyon koşulları ve saflaştırma işlemleri daha sonra tek tek incelenmiştir.



Şekil 3.31 : PX polimerlerinin genel sentezi.

3.27 P1 polimerlerinin sentezi



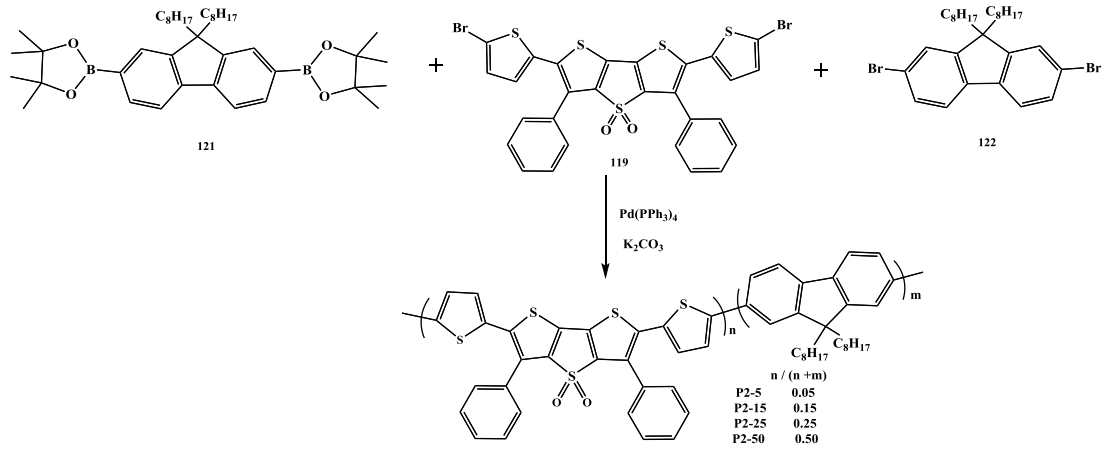
Şekil 3.32 : P1 polimerlerinin sentezi.

103, 121, 122, K_2CO_3 ve $Pd(PPh_3)_4$ şlenk tüpü içerisinde Çizelge 3.1’de detaylandırılmış malzeme miktarları ile toluen:dioksan (9:1, 5 ml) çözücü sistemi içerisinde N_2 altında karıştırıldı, daha sonra hava almayacak şekilde kapatıldı. Reaksiyon karışımı 2 gün karıştıktan sonra 105 eklenip, reaksiyon tekrar karışmaya bırakıldı. Bir sonraki gün 120 de eklenerek bir gün daha karışmaya bırakılan polimerizasyon reaksiyonu sonlandırıldıktan sonra, soğutulup selite üzerinden süzüldü. Çözücü sistemi vakum altında uçurulup, minimum THF içerisinde çözülen polimer karışımı metanolde çöktürüldü, bu işlem birkaç kez tekrarlandı. Polimerlerin molekül ağırlıkları tayini RI ve LS dedektörü ile dn/dc hesaplanmasının ardından GPC ile belirlenmiştir. P1-5 Mw: 313900, Mn: 83640, Mw/Mn: 3.75, dn/dc : 0.13 mL/g; P1-15 Mw: 69840, Mn: 27330, Mw/Mn: 2.55, dn/dc : 0.17 mL/g; P1-25 Mw: 40110, Mn: 23620, Mw/Mn: 1.70, dn/dc : 0.20 mL/g; P1-50 Mw: 859100, Mn: 699600, Mw/Mn: 1.23, dn/dc : 0.14 mL/g.

Çizelge 3.1 : P1 polimeri eldesi için gereken reaktant miktarları.

Bileşik	P1-5	P1-15	P1-25	P1-50
103	0.023 mmol (12.4 mg)	0.063 mmol (34 mg)	0.116 mmol (62.4 mg)	0.232 mmol (124.9 mg)
121	0.232 mmol (150mg)	0.232 mmol (150mg)	0.232 mmol (150mg)	0.232 mmol (150mg)
122	0.209 mmol (114.4 mg)	0.169 mmol (92.7 mg)	0.116mmol (63.6 mg)	-----
K ₂ CO ₃ (2 M)	1 ml	1 ml	1 ml	1 ml
Pd(PPh ₃) ₄	15 mg	15 mg	15 mg	15 mg
105	35 mg	35 mg	35 mg	35 mg
120	35 mg	35 mg	35 mg	35 mg

3.28 P2 polimerlerinin sentezi



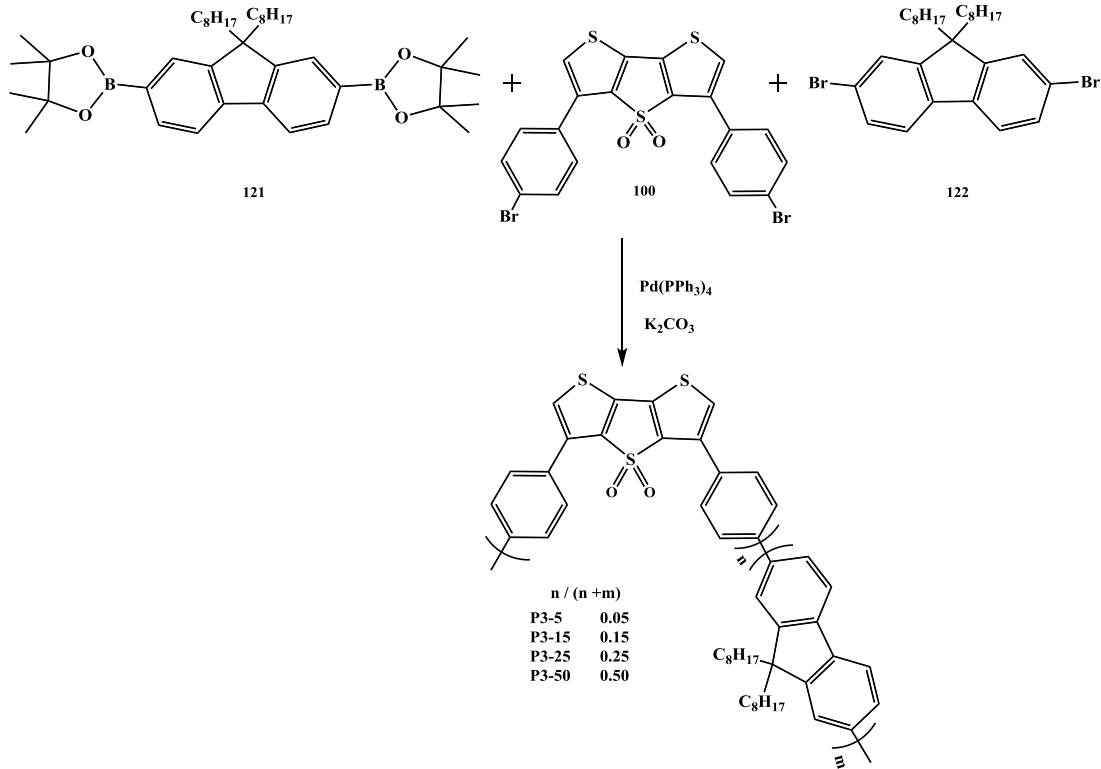
Şekil 3.33 : P2 polimerlerinin sentezi.

Polimerleştirme koşulları P1 ile birebir aynı olup saflaştırma sırasında yine önce selite üzerinden süzülen reaksiyon karışımının solventi tamamen uzaklaştırılmış, daha sonra THF’te konsantre hale getirilerek metanolde ikişer kez çöktürülmüştür. Polimerlerin molekül ağırlıkları tayini RI ve LS dedektörü ile dn/dc hesaplanmasının ardından GPC ile belirlenmiştir. P2-5 Mw: 37060, Mn: 27760, Mw/Mn: 1.33, dn/dc : 0.11 mL/g; P2-15 Mw: 501200, Mn: 219200, Mw/Mn: 2.29, dn/dc : 0.16 mL/g; P2-25 Mw: 102200, Mn: 76210, Mw/Mn: 1.34, dn/dc : 0.19 mL/g; P2-50 Mw: 60630, Mn: 43680, Mw/Mn: 1.39, dn/dc : 0.21 mL/g.

Çizelge 3.2 : P2 polimeri eldesi için gereken reaktant miktarları.

Bileşik	P2-5	P2-15	P2-25	P2-50
119	0.023 mmol (16.1 mg)	0.063 mmol (44.3 mg)	0.116 mmol (81.5 mg)	0.232 mmol (163 mg)
121	0.232 mmol (150mg)	0.232 mmol (150mg)	0.232 mmol (150mg)	0.232 mmol (150mg)
122	0.209 mmol (114.4 mg)	0.169 mmol (92.7 mg)	0.116mmol (63.6 mg)	-----
K ₂ CO ₃ (2 M)	1 ml	1 ml	1 ml	1 ml
Pd(PPh ₃) ₄	15 mg	15 mg	15 mg	15 mg
105	35 mg	35 mg	35 mg	35 mg
120	35 mg	35 mg	35 mg	35 mg

3.29 P3 polimerlerinin sentezi



Şekil 3.34 : P3 polimerlerinin sentezi.

Sentez ve saflaştırma basamakları daha önce sentezlenen polimerler ile aynı olan P3'ün reaktant miktarları Çizelge 3.3'te verilmiştir. Elde edilen polimerlerin molekül ağırlıkları tayini RI ve LS dedektörü ile dn/dc hesaplanmasının ardından GPC ile belirlenmiştir. P3-5 Mw: 9567, Mn: 8261, Mw/Mn: 1.16, dn/dc : 0.149 mL/g; P3-15 Mw: 71200, Mn: 47180, Mw/Mn: 1.51, dn/dc : 0.1691 mL/g; P3-25 Mw: 24710, Mn: 6863, Mw/Mn: 3.60, dn/dc : 0.80 mL/g; P3-50 Mw: 16310, Mn: 7694, Mw/Mn: 2.12, dn/dc : 0.26 mL/g.

Çizelge 3.3 : P3 polimeri eldesi için gereken reaktant miktarları.

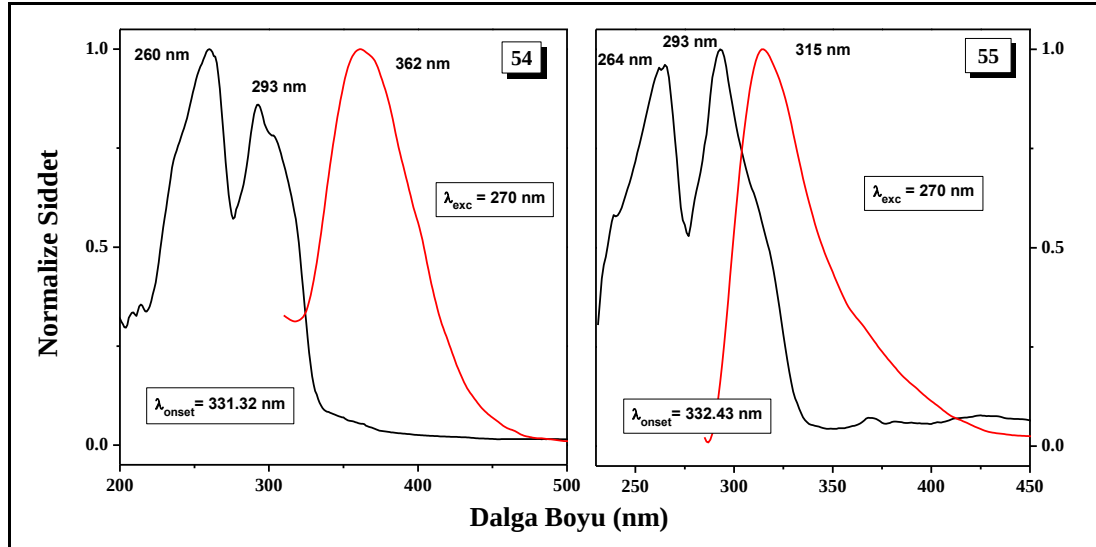
Bileşik	P3-5	P3-15	P3-25	P3-50
100	0.023 mmol (12.4 mg)	0.063 mmol (34 mg)	0.116 mmol (62.4 mg)	0.232 mmol (124.9 mg)
121	0.232 mmol (150mg)	0.232 mmol (150mg)	0.232 mmol (150mg)	0.232 mmol (150mg)
122	0.209 mmol (114.4 mg)	0.169 mmol (92.7 mg)	0.116mmol (63.6 mg)	-----
K ₂ CO ₃ (2 M)	1 ml	1 ml	1 ml	1 ml
Pd(PPh ₃) ₄	15 mg	15 mg	15 mg	15 mg
105	35 mg	35 mg	35 mg	35 mg
120	35 mg	35 mg	35 mg	35 mg

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Sentezlenen monomer ve oligomerlerin ^1H NMR, ^{13}C NMR ve kütle spektrometrisi ile karakterizasyonları yapıldı; optoelektronik özelliklerinin incelenmesi açısından UV-Vis, floresans spektroskopileri alındı ve döngüsel voltametri kullanılarak elektronik verileri hesaplandı.

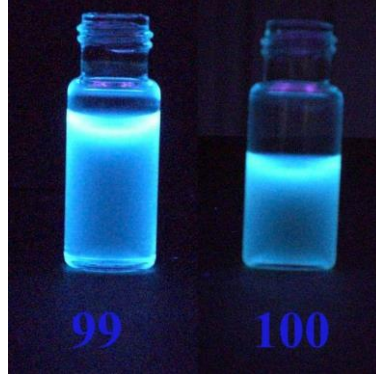
4.1 Monomerlere ait bulgular

1,8-diketon bileşikleri kullanılarak elde edilmiş 54 ve 55'e ait UV-Vis ve floresans spektrumları Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Her iki bileşiğe ait UV-Vis spektrumları hemen hemen aynı iken, 55'e ait floresans spektrumu yaklaşık 50 nm düşük dalga boyuna kaymıştır. Elde edilen onset dalga boyları kullanılarak bant aralıkları sırasıyla 3.74 ve 3.73 eV olarak bulunmuştur.



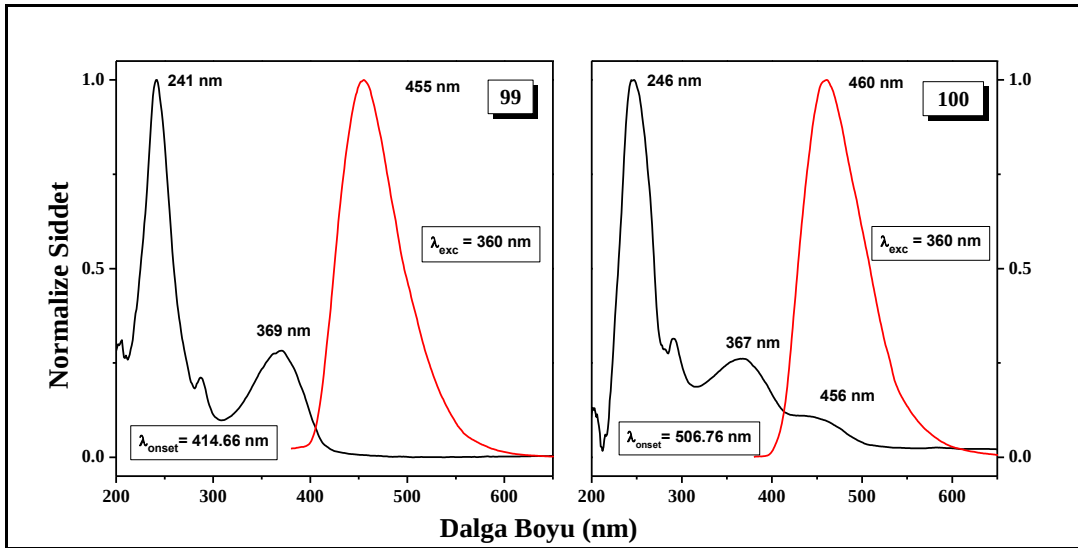
Şekil 4.1 : 54 – 55 nolu bileşiklerin UV-Vis ve floresans grafikleri.

DTT'ler de tıpkı Th'ler gibi oksitlendiklerinde aromatikliklerini kaybederek floresans özellik kazanırlar. Seçici olarak sadece ortadaki kükürt atomunun oksidasyonu gerçekleşir. *m*CPBA kullanılarak elde edilmiş 99 ve 100 bileşiklerinin DCM çözeltilerinin UV lambası altındaki görünümü Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



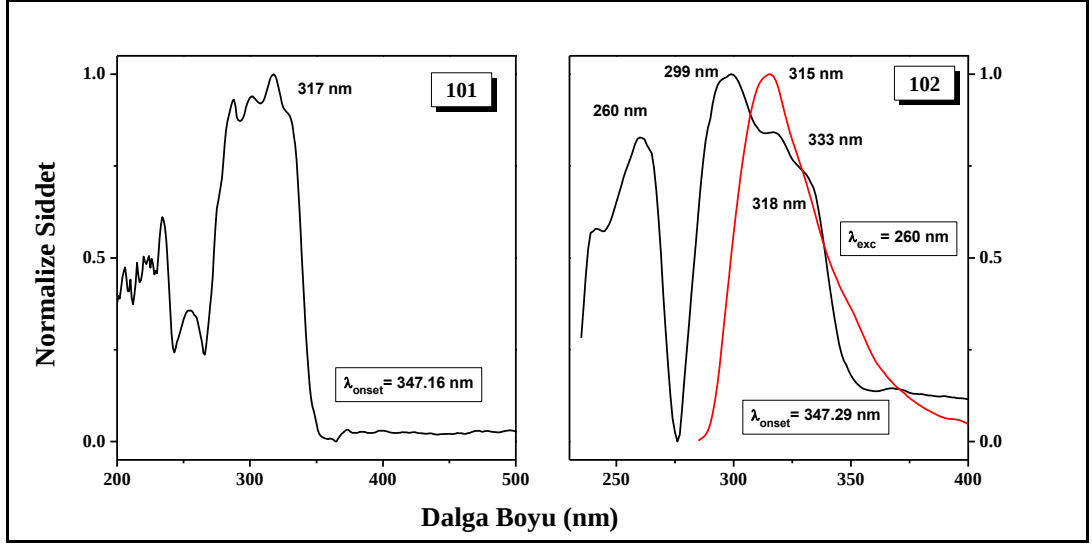
Şekil 4.2 : 99 – 100 nolu bileşiklerin UV lambası altındaki görünümü.

Şekil 4.3’de gösterilen UV-Vis ve floresans grafiklerinde 99’un absorpsiyonuna kıyasla, 100’ün p-BrPh fonksiyonu sebebiyle 456 nm’de yeni bir absorpsiyon piki belirginleşmeye başlamıştır. Bu pik 100’ün bant aralığında istenilen düşüşe sebep olduysa da, uyarma ve emisyon spektrumlarının iç içe girmesi ile meydana gelen sönümlenme sebebiyle kuantum verimi de düşmektedir. Onset dalga boyu kullanılarak 99’un bant aralığı 2.98, 100’ün bant aralığı 2.44 eV bulunmuştur. Emisyon spektrumlarının altında kalan alan yardımı ile bulunan kuantum verimleri de sırası ile 0.3 ve 0.178 olarak bulunmuştur (Çizelge 4.1).



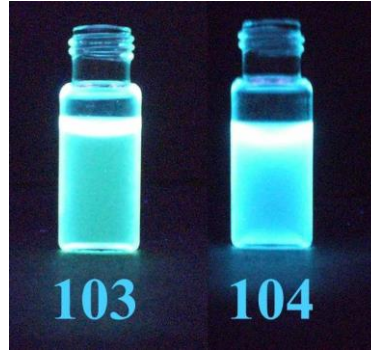
Şekil 4.3 : 99 – 100 nolu bileşiklerin UV-Vis ve floresans grafikleri.

Fenil konjugasyonuna sahip DTT türevinin bromlanması ile elde edilen bileşiğe, 101 UV maksimumu 317 nm’de olup bu malzemeye ait emisyon piki bulunmamaktadır. Onset dalga boyuna göre hesaplanan optik bant aralığı 3.57 eV bulunmuştur. Dört tarafında da brom bulunan 102’nin UV spektrumunda 299 nm’deki maksimumun yanı sıra 333 nm’de de bir omuz bulunmaktadır. Bileşiğin emisyon maksimumu 315 nm’de olup, optik bant aralığı yine 3.57 eV bulunmuştur (Çizelge 4.1).



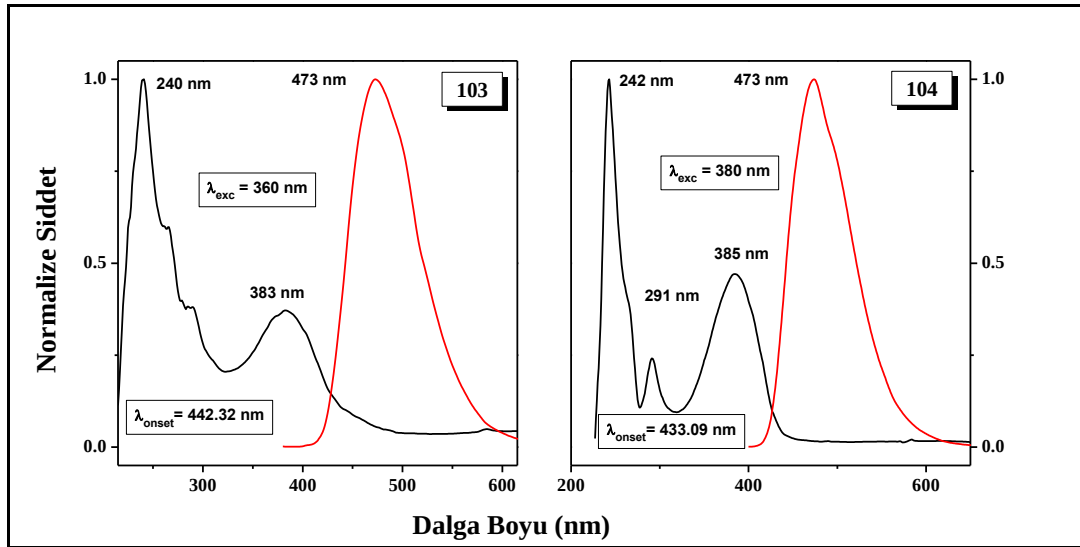
Şekil 4.4 : 101 – 102 nolu bileşiklerin UV-Vis ve floresans spektrumları.

Oksitlenmiş bileşiklerin bromlanmış hallerinin UV lambası altındaki görünümü Şekil 4.5'te gösterilmektedir, bileşiklerin rengi maviden buz mavisine doğru değişmiştir.



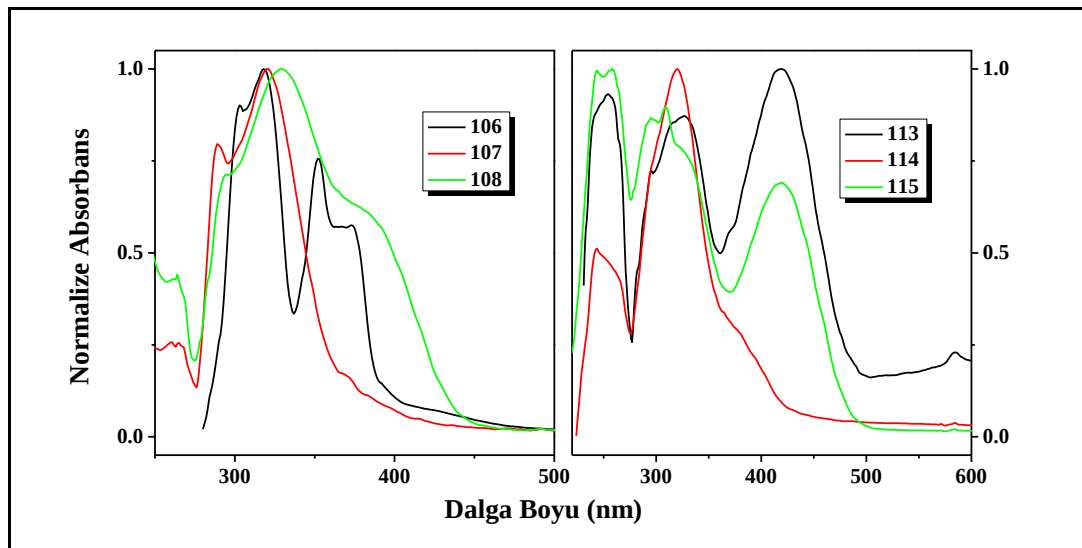
Şekil 4.5 : 103 – 104 nolu bileşiklerin UV lambası altındaki görünümü.

103 – 104 nolu bileşiklerin UV-Vis ve floresans spektrumları birbirine oldukça benzemektedir (Şekil 4.6). Bant aralıkları 2.80 ve 2.86 eV, kuantum verimleri de sırasıyla 0.57 ve 0.58 bulunmuştur. Böylece bromlanmamış türevleri ile kıyaslanacak olursa kuantum verimleri oldukça artmıştır (Çizelge 4.1).



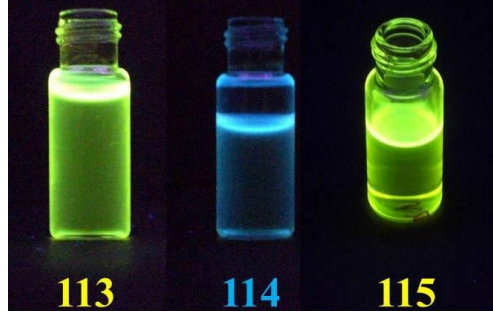
Şekil 4.6 : 103 – 104 nolu bileşiklerin UV-Vis ve floresans spektrumları.

Şekil 4.7’de sentezlenmiş bileşiklerden 106-108 ve 113-115 numaralıların absorpsiyon spektrumları görülmektedir. İlk grafikteki bileşikler DTT çekirdeklerinin fluoren ile kenetlenmiş türevleri, ikinci grafik ise DTT-S,S-dioksit çekirdeklerinin fluoren türevleridir. Şekilden de anlaşılacağı gibi fenil üzerinden bağlanan fluoren bileşikler batokromik kayma göstermiyorken, konjugasyona lineer olarak bağlanan ya da dört tarafına birden fluoren bağlanan türevler batokromik kayma göstermektedir. Ayrıca, ikinci grafikte DTT-S,S-dioksit türevlerinin SO₂ içeriğine ait absorpsiyon piki de 420 nm civarında, yine lineer konjugasyon içeren türevlerde gözlenmektedir (Çizelge 4.1).



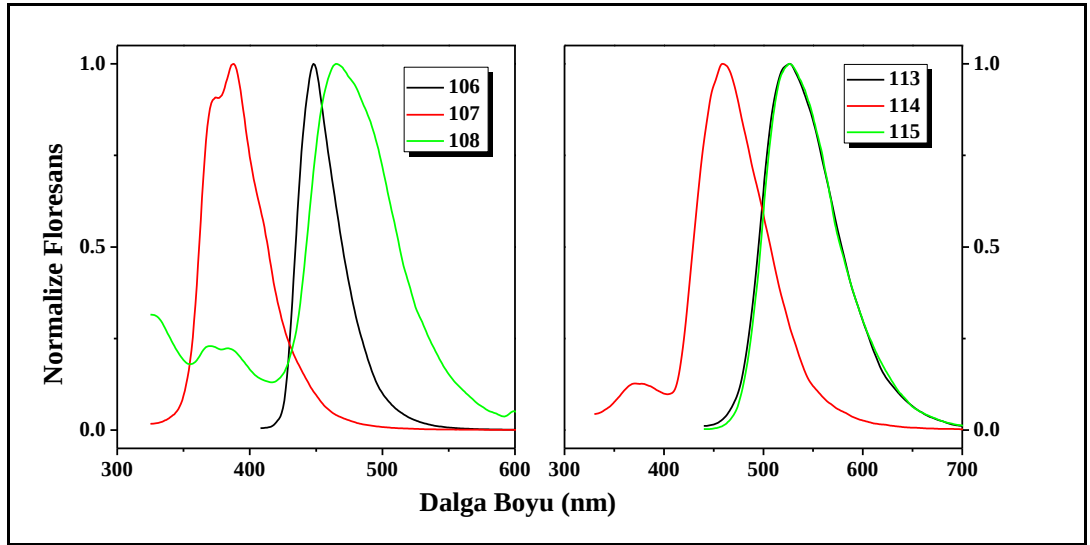
Şekil 4.7 : Fluoren türevli DTT ve DTT-S,S-dioksit türevlerinin UV-Vis spektrumu.

Şekil 4.8, DTT-S,S-dioksit çekirdeklerine fluoren bağlanan türevlerin UV lambası altındaki görünümünü vermektedir. Açıkça görülmektedir ki, lineer konjugasyon içeren türevler, 113 ve 115, batokromik kayma gösterirken sarı emisyonu sahip olurlar; hipsokromik kaymaya sahip 114 bileşiği de mavi emisyon göstermektedir (Çizelge 4.1).



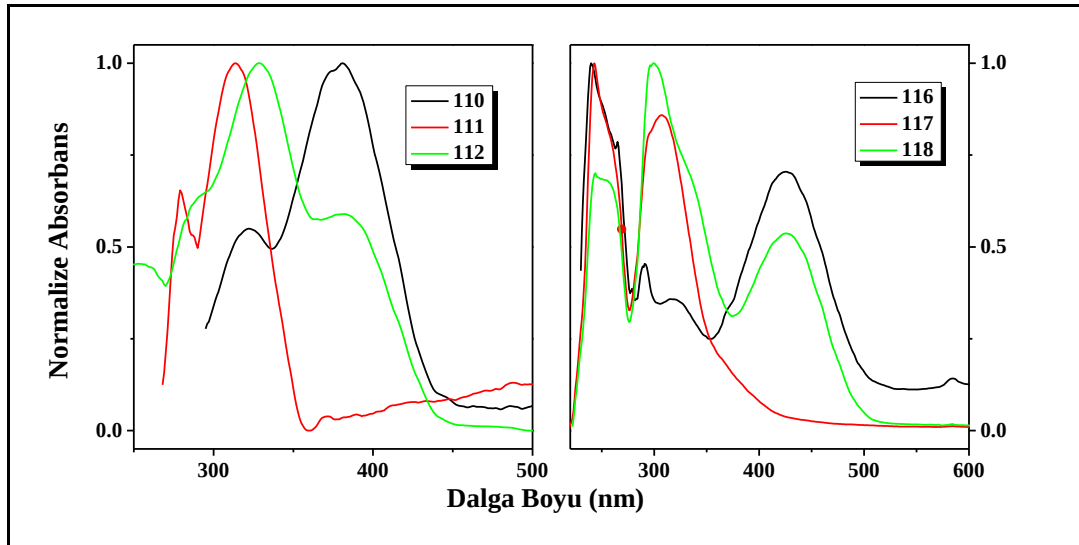
Şekil 4.8 : 113 – 115 nolu bileşiklerin UV lambası altındaki görünümü.

Aynı bileşiklere ait emisyon spektrumları da Şekil 4.9’da gösterilmiştir. Tıpkı absorpsiyon ve emisyon renklerindeki benzerlik gibi lineer konjugasyona sahip türevlerin emisyonu birbirine benzemekten, konjugasyonun devamlılığının sağlanmadığı türevler farklılık gösterir (Çizelge 4.1).



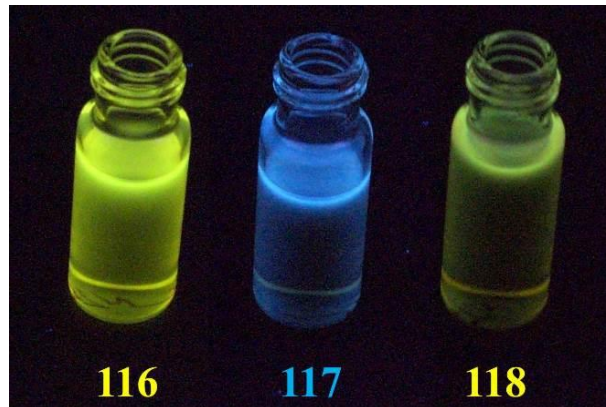
Şekil 4.9 : Fluoren türevli DTT ve DTT-S,S-dioksit türevlerinin floresans spektrumu.

Şekil 4.10’da gösterilen monomer türevleri ise DTT veya DTT-S,S-dioksit çekirdeklerine Th kenetlenmiş bileşiklerin absorpsiyonudur. Tıpkı fluoren içeren türevler gibi konjugasyonun devamlılığını sağlayan türevler benzer spektrumlar verirken, devamlılık gösteremeyenler farklı davranışlar sergilerler (Çizelge 4.1).



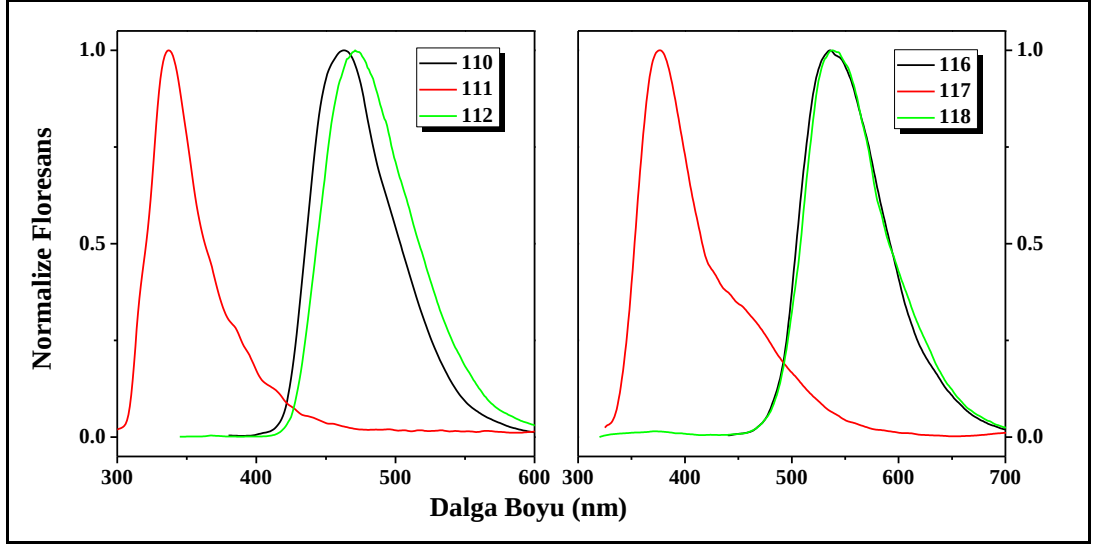
Şekil 4.10 : Tiyofen türevli DTT ve DTT-S,S-dioksit türevlerinin UV-Vis spektrumu.

Th ile türevlendirilmiş bileşiklerin emisyon renkleri de fluoren türevlerine benzerlik göstermektedir (Çizelge 4.1).



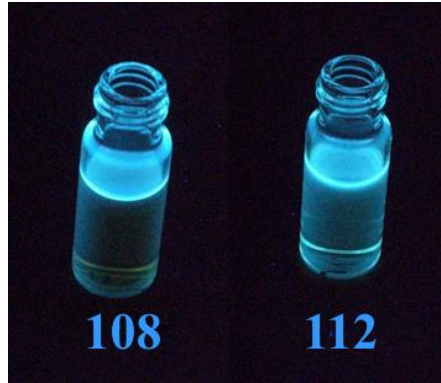
Şekil 4.11 : 116 – 118 nolu bileşiklerin UV lambası altındaki görünümü.

Şekil 4.12’de elde edilmiş emisyon spektrumları da tamamen aynı bulguları desteklemekte, lineer konjugasyona sahip türevler neredeyse birbirlerinin aynı spektrumlara sahip bulunmaktadır (Çizelge 4.1).



Şekil 4.12 : Tiyofen türevli DTT ve DTT-S,S-dioksit türevlerinin floresans spektrumu.

Yukarıda görüldüğü gibi UV lambası altında emisyon rengi belirli yani floresans olan malzemeler, SO_2 ünitesine sahip bileşiklerse de dört tarafı da türevlendirilmiş bileşikler de mavi emisyonu sahiptirler ve Şekil 4.13'te emisyon renkleri gösterilmiştir.



Şekil 4.13 : 108 ve 112 nolu bileşiklerin UV lambası altındaki görünümü.

Çizelge 4.1 : Monomerlere ait UV-Vis ve floresans bulguları.

Bileşik	Eg^{opt} (eV)	$\lambda_{\max}^{\text{uv}}$ (nm)	$\lambda_{\max}^{\text{flu}}$ (nm)	KV	En (°C)
99	2.98	241,370	455	0.32 ^a	187-191
100	2.44	246, 367, 456	460	0.18 ^a	273-277
101	3.57	317	--	--	241-243
102	3.57	299, 333	315	--	309-312
103	2.80	240, 383	473	0.57 ^a	220-223
104	2.86	242, 385	473	0.58 ^a	284-286
106	3.18	318	448	--	165-167
107	3.39	320	387	--	172-176
108	2.83	329	466	0.36 ^c	118-121
110	2.86	381	463	--	263-267
111	3.52	314	337	--	291-293
112	2.82	328	472	0.25 ^c	284-287
113	2.58	419	525	0.12 ^b	171-174
114	2.89	320	460	0.19 ^c	180-184
115	2.56	256	526	0.09 ^c	177-181
116	2.48	240	536	0.07 ^c	282-284
117	3.41	242	376	0.15 ^c	274-278
118	2.51	299	538	0.05 ^c	267-270
119	2.46	431	539	0.03 ^b	300-303

a: Etanolde çözünmüş Coumarin1 standardına göre ölçülmüştür. b: Etanolde çözünmüş Coumarin6 standardına göre ölçülmüştür. c: Sikloheksanda çözünmüş POPOP standardına göre ölçülmüştür.

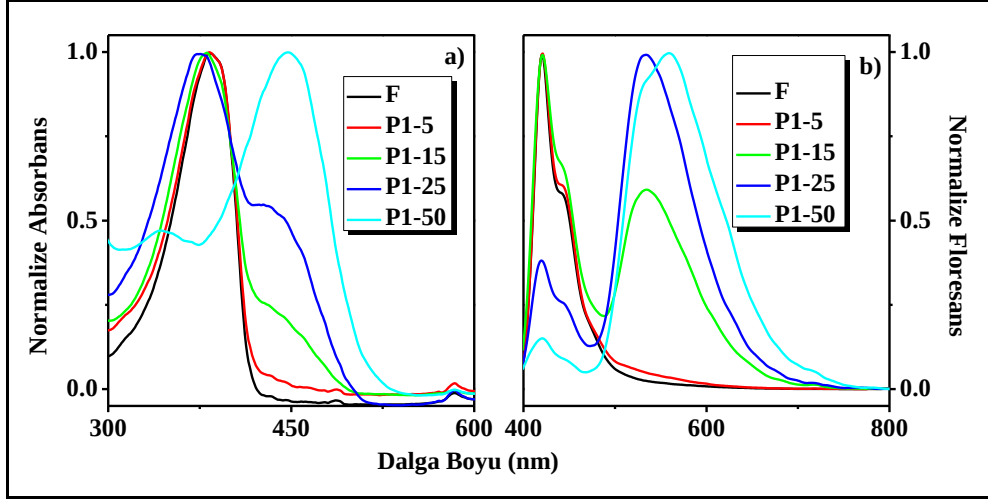
4.2 Polimerlere ait bulgular

Şekil 4.14'te F ve P1 polimerlerinin UV lambası altındaki görüntüleri görülmektedir. DTT-S,S-dioksit miktarı arttıkça polimerlerin renginin yeşilimsi-sarıdan turuncuya döndüğü gözlenmektedir. Çizelge 4.2'de de görüldüğü gibi renk değişimi, absorpsiyon ve dolayısıyla emisyon bantlarında batokromik kaymayla birlikte gerçekleşmektedir. Bir diğer önemli husus da, artan DTT çekirdeği oranı ile kuantum verimlerinin fluoren homopolimerine kıyasla şiddetle düşmesidir.



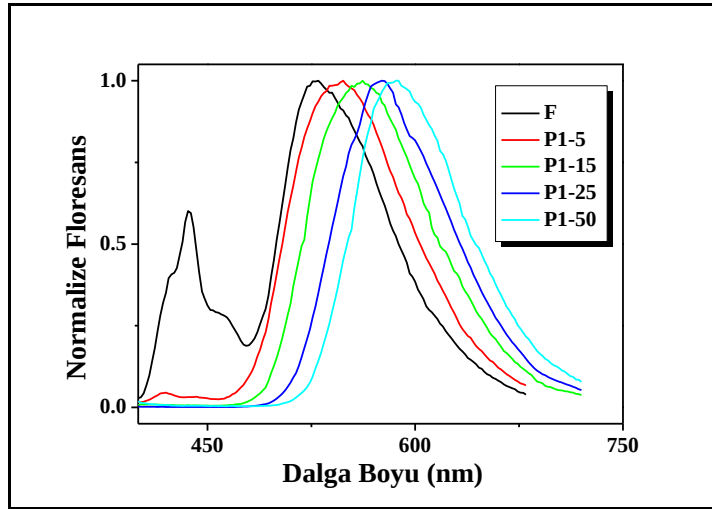
Şekil 4.14 : F ve P1'lerin THF çözeltilerinin UV lambası altındaki görünümü.

Şekil 4.15'te F ve P1 polimerlerinin THF içerisindeki absorpsiyon ve emisyon grafikleri görülmektedir. Absorpsiyon grafiğinde açıkça görülen DTT-S,S-dioksit oranı arttıkça 380 nm'deki pikin yanısıra 430 nm civarında yeni bir pik gözlemlenmiştir. Böylece optik bant aralıkları sırasıyla 2.98, 2.95, 2.48, 2.47 ve 2.47 eV olarak bulunmuştur. Absorpsiyondaki batokromik kayma, bant aralığında arzu edilen düşüşü de beraberinde getirmiştir. Emisyon pikleri ise 420 nm'deki bandın yerine 530 nm civarında yeni bir pikin oluştuğunu göstermektedir. Artan yüzdelere sahip kopolimerlerde her bir kopolimerin oluşan yeni absorpsiyon bandı ile ilk emisyon bandının iç içe girmesi sebebiyle sönmüleme gerçekleşmekte ve kuantum verimleri 0.78'den 0.08'e kadar düşmektedir (Çizelge 4.2).



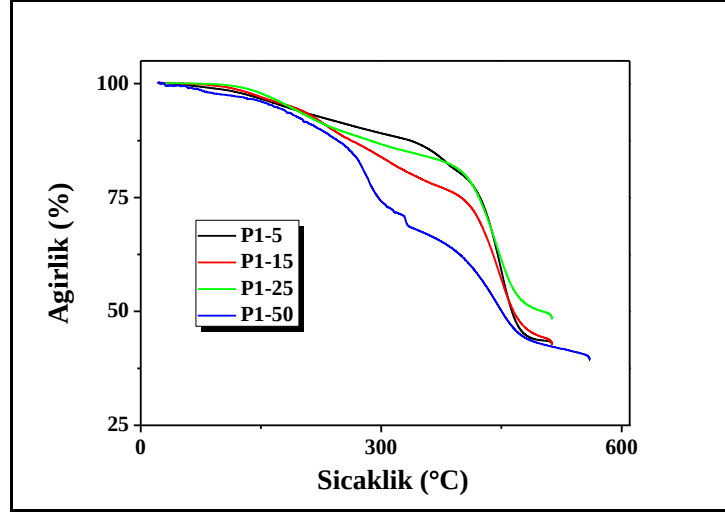
Şekil 4.15 : P1'lerin THF içerisindeki a) UV-Vis ve b) floresans spektrumları.

Şekil 4.16'daki ITO üzerine THF çözeltisinden SC ile hazırlanmış ve kurutulmuş filmlerin emisyonları gösterilmektedir. Katı haldeki emisyon bantları da polimerlerin içeriğinde DTT-S,S-dioksit miktarı arttıkça bir batokromik kayma görüldüğünü net bir şekilde ortaya koymaktadır. Emisyon bandı 528 nm'den 585 nm'ye kadar kaymıştır (Çizelge 4.2).



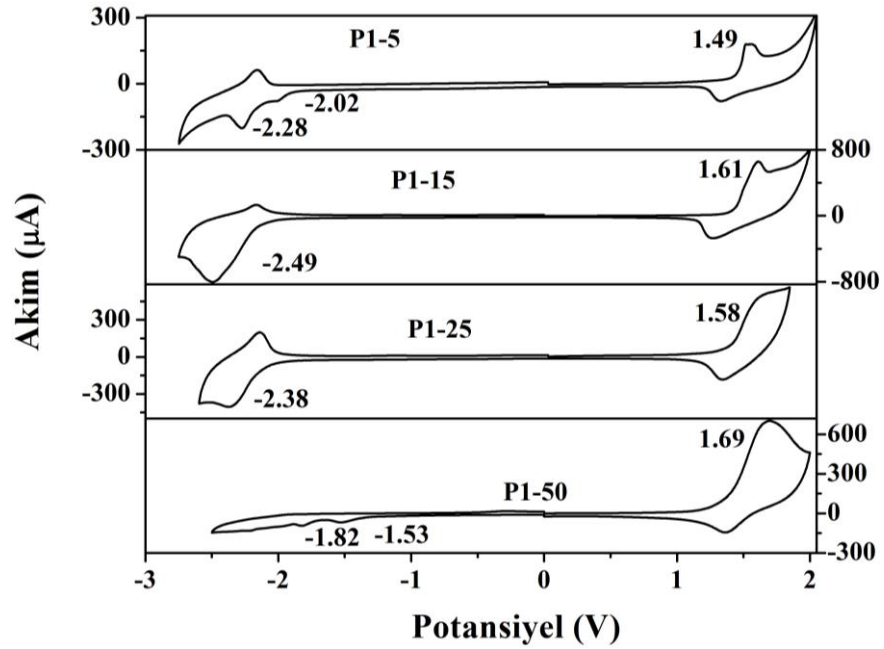
Şekil 4.16 : ITO yüzeyine kaplanmış P1 filmlerinin floresans spektrumları.

Şekil 4.17, P1'lerin termal gravimetrik analiz sonuçlarını göstermektedir. Bu grafikten de anlaşılacağı gibi P1-5, P1-15 ve P1-25 yaklaşık 430 °C'ye kadar ağırlığının %75'ini korurken, P1-50 aynı sıcaklıkta neredeyse ağırlığının yarısını kaybetmektedir.



Şekil 4.17 : P1'lerin termal gravimetrik analizleri.

Şekil 4.18, karbon disk elektrot (çalışma elektrodu) üzerine damlatma yöntemi ile oluşturulan P1 polimerlerinin asetonitril içinde 0.1 M tetra-*n*-butilamonyum hekzafluorofosfat tuzu kullanılarak 500 mV/s tarama hızı, Pt tel karşıt elektrot ve Ag/AgCl referans elektrot sistemi kullanılarak elde edilmiş döngülü voltametrilerini göstermektedir. Grafikteki en belirgin sonuç, en yüksek yüzdeye sahip kopolimerin *n*-doplama bölgesinin belirginliğini kaybetse de sıfıra en yakın değere sahip olması ve böylece de elektronik bant aralığı söz konusu olduğunda diğer kopolimerlere kıyasla çok daha düşük bir değere, 2.68 eV, sahip olmasıdır (Çizelge 4.2).



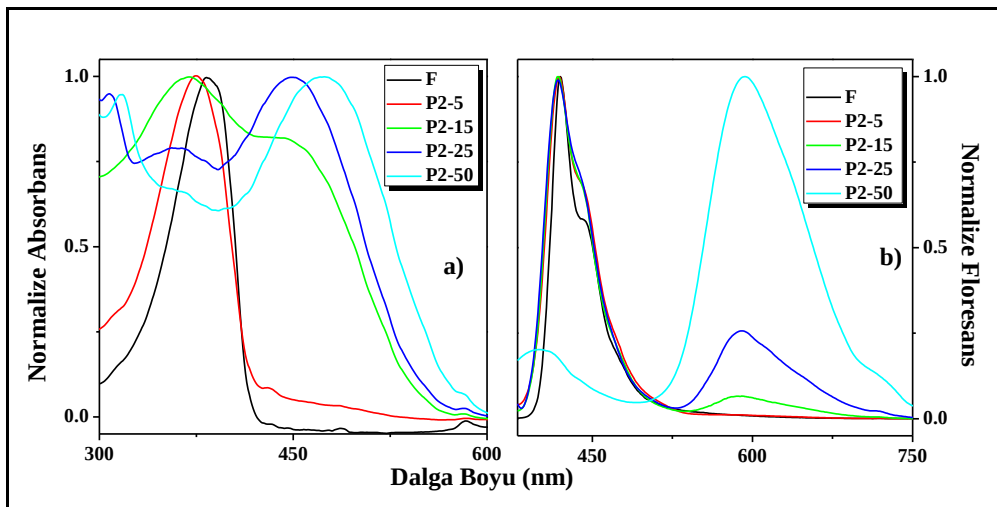
Şekil 4.18 : P1 polimerlerinin THF çözeltilerinden damlatma tekniği ile karbon disk elektrot üzerine kaplanan filmlerinin, asetonitril çözücüsünde TBAPF₆ tuzu varlığında 500 mV/s tarama hızında elde edilen döngülü voltametri sonuçları.

Şekil 4.19’da F ve P2 polimerlerinin UV lambası altındaki görüntüsü gösterilmiştir. Görüldüğü gibi P1’e benzeyen yapıya eklenen Th konjugasyonu rengin morumsu-maviden kırmızıya kaymasına sebep olmuştur. P2-5 sentezlenen kopolimerler içerisinde kuantum verimi en yüksek olan, 0.66, üründür (Çizelge 4.2).



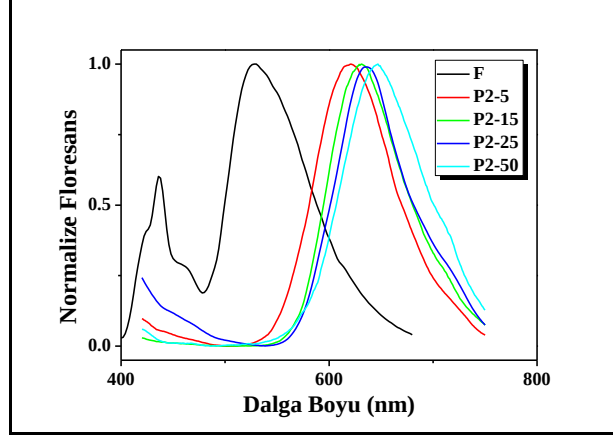
Şekil 4.19 : F ve P2’lerin THF çözeltilerinin UV lambası altındaki görünümü.

Şekil 4.20, F ve P2 polimerlerinin THF içerisindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumlarını göstermektedir. Absorpsiyon spektrumu P1 kopolimerlerine benzese de burada yeni oluşan bantın etkisi daha %15’lik kopolimerde bile oldukça güçlü bir şekilde belli olmaktadır. DTT-S,S-dioksit çekirdeğine her iki taraftan Th eklenerek sağlanan ekstra konjugasyon beraberinde yaklaşık 60 nm’lik absorpsiyon kayması meydana getirmiştir. Böylece elde edilen optik bant aralıkları incelenecek olursa, P2-5 2.95 eV ile F’ye en yakın değere sahiptir. P2-15 ve P2-25 belirginleşen yeni absorpsiyon pikinin varlığı ile 2.26 eV’a düşerken, P2-50 hem bu gruba hem de sentezlenen diğer kopolimerler içerisinde en düşük bant aralığı olan 2.17 eV’a sahip bulunmuştur (Çizelge 4.2).



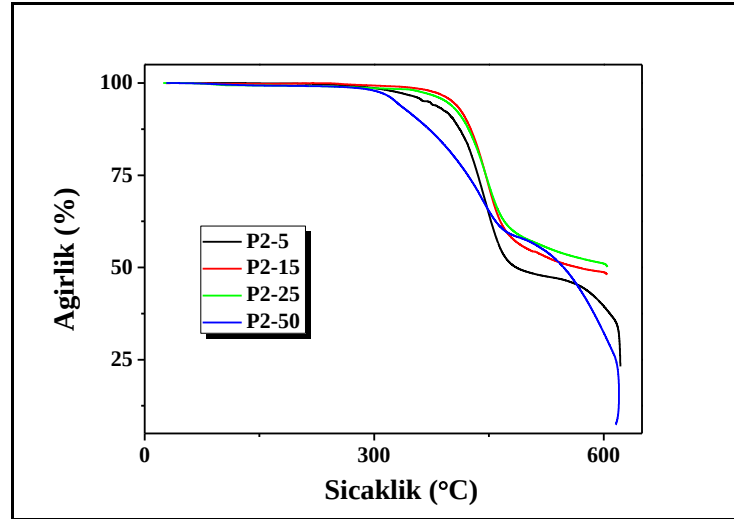
Şekil 4.20 : P2’lerin THF içerisindeki a) UV-Vis ve b) floresans spektrumları.

Şekil 4.21’de kopolimerlerin THF çözeltilerinden SC yöntemi kullanılarak ITO üzerine kaplanan filmlerin emisyon spektrumları görülmektedir. Daha en düşük yüzdeye sahip DTT-S,S-dioksit oranında bile emisyon bandı yaklaşık 100 nm ötelenmiştir. F’ye ait emisyon maksimumu 528 nm elde edilmişken, ötelenme sebebi ile P2-50’nin katı haldeki emisyon bandı 646 nm’ye kadar kaymıştır (Çizelge 4.2).



Şekil 4.21 : ITO yüzeyine kaplanmış P2 filmlerinin floresans spektrumları.

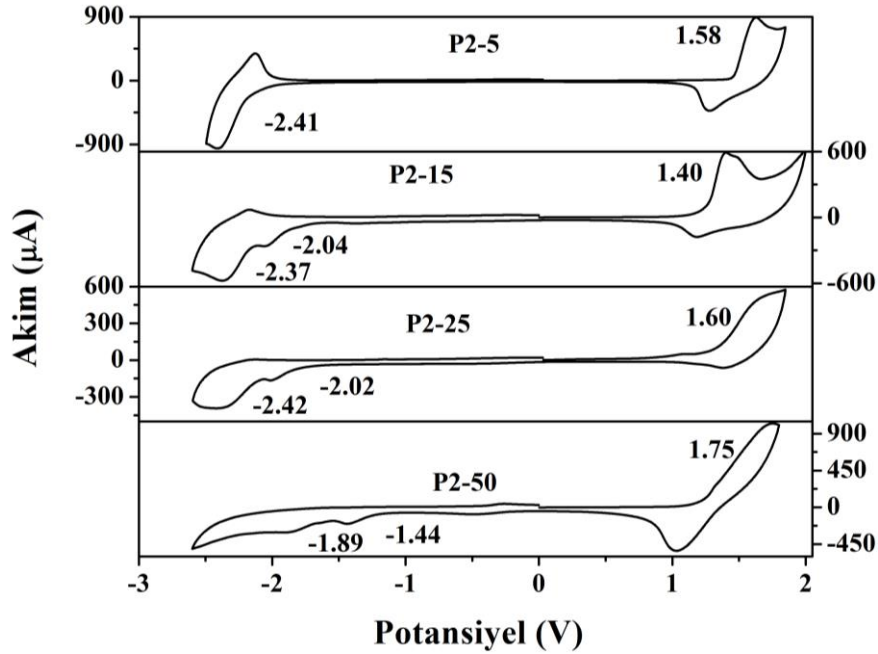
Şekil 4.22’de P2 kopolimerlerine ait termal gravimetrik analiz grafikleri görülmektedir. Görüldüğü gibi her bir kopolimer yaklaşık 450 °C’de ağırlığının %50 sini kaybederek, 2 kopolimer, P2-15 ve P2-25, 600 °C’ye kadar bu kararlılıklarını korumaktadırlar.



Şekil 4.22 : P2’lerin termal gravimetrik analizleri.

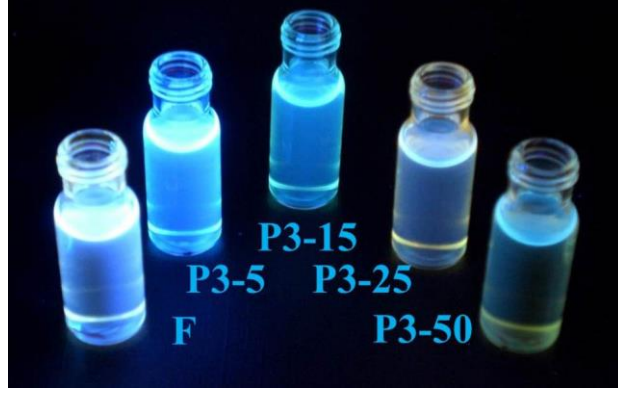
Şekil 4.23’te P1 ile aynı şartlarda döngüsel voltametri çalışması yapılan P2 kopolimerlerinin spektrumları görülmektedir. Yine benzer şekilde grafikte en yüksek yüzdeye sahip kopolimerin n-doplama bölgesinin belirginliğini yitirse de sıfıra en

yakın değere sahip olması ile elektriksel bant aralığı değerinin 2.38 eV olarak bulunmasına sebep olmuştur. Böylece P2-50 hem optik hem de elektriksel bant aralığı değeri olarak, sentezlenen kopolimerler içerisinde en düşük değere sahip olarak bulunmuştur (Çizelge 4.2).



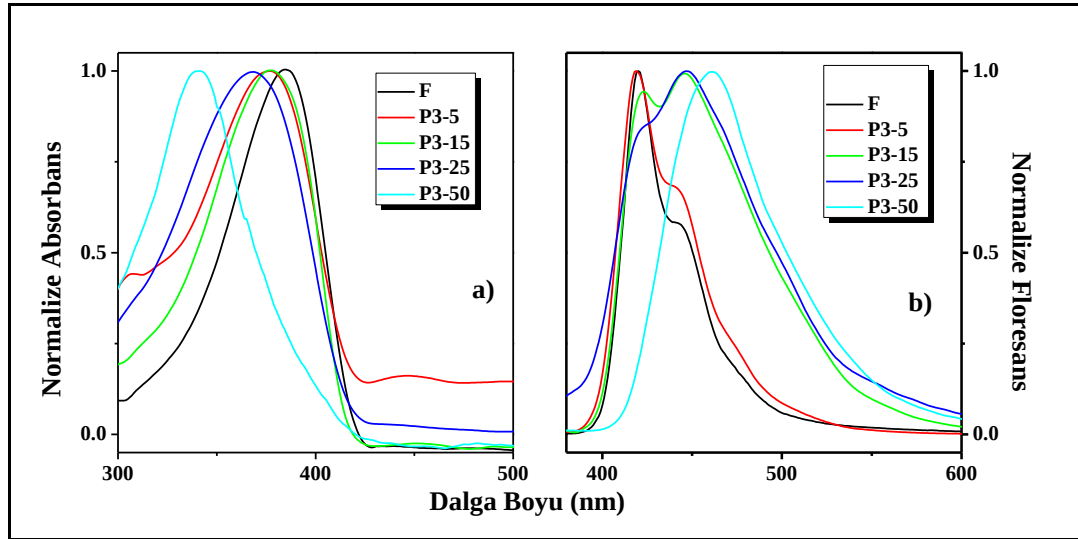
Şekil 4.23 : P2 polimerlerinin THF çözeltilerinden damlatma tekniği ile karbon disk elektrot üzerine kaplanan filmlerinin, asetonitril çözücüsünde TBAPF₆ tuzu varlığında 500 mV/s tarama hızında elde edilen döngülü voltametri sonuçları.

Şekil 4.24'te F ve P3 polimerlerinin UV lambası altındaki görünümü gösterilmektedir. Bağlanma şekli ile diğer kopolimerlerden farklı olan P3'ün bu yapısı renk, absorpsiyon ve emisyon gibi birçok karakteristikte kendini göstermektedir. Fenil üzerinden konjugasyona dahil edilen fluoren, artık sistemde batokromik bir etki yaratmazken aksine DTT'ye dik bağlanma geometrisi yüzünden hipsokromik bir etki gözlenmekte ve renkler mavinin tonları olarak elde edilmektedir.



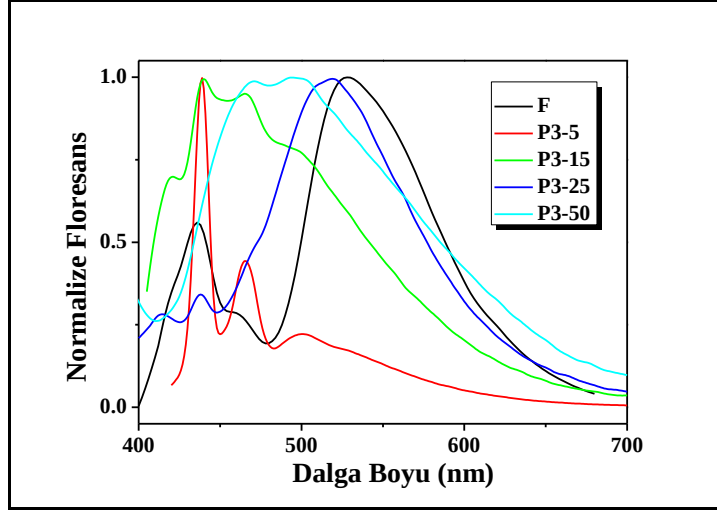
Şekil 4.24 : F ve P3'lerin UV lambası altındaki görünümü.

Şekil 4.25, THF çözeltisi içindeki F ve P3 polimerlerinin absorpsiyon ve emisyon spektrumlarını göstermektedir. Absorbsiyon spektrumlarında hipsokromik etki net bir şekilde gözlenmekte ve absorpsiyon maksimumu 380 nm'den 340 nm'ye kadar kaymaktadır. Düşük dalga boyuna doğru kayan absorpsiyon spektrumu 340 nm'ye kadar genişliğini koruduğundan optik bant aralıklarında bir değişim gözlenmemektedir (Çizelge 4.2).



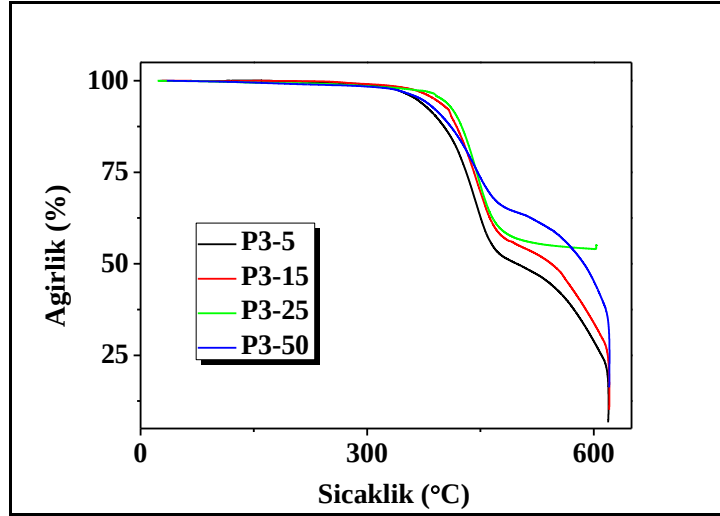
Şekil 4.25 : P3'lerin THF içerisindeki a) UV-Vis ve b) floresans spektrumları.

ITO üzerine kaplanmış filmelerin emisyon spektrumu ise Şekil 4.26'da verilmiştir. Diğer kopolimerlerden çok farklılık gösteren spektrumda, en yüksek yüzdeye sahip kopolimer, P3-50, en geniş emisyonu göstermektedir. Bu katı hal davranışı, diyot optimizasyonu ile beyaz OLED elde edilebileceğini öngörmekteyse de bu öngörüye ait sonuçlar ilerleyen bölümde açıklanmıştır.



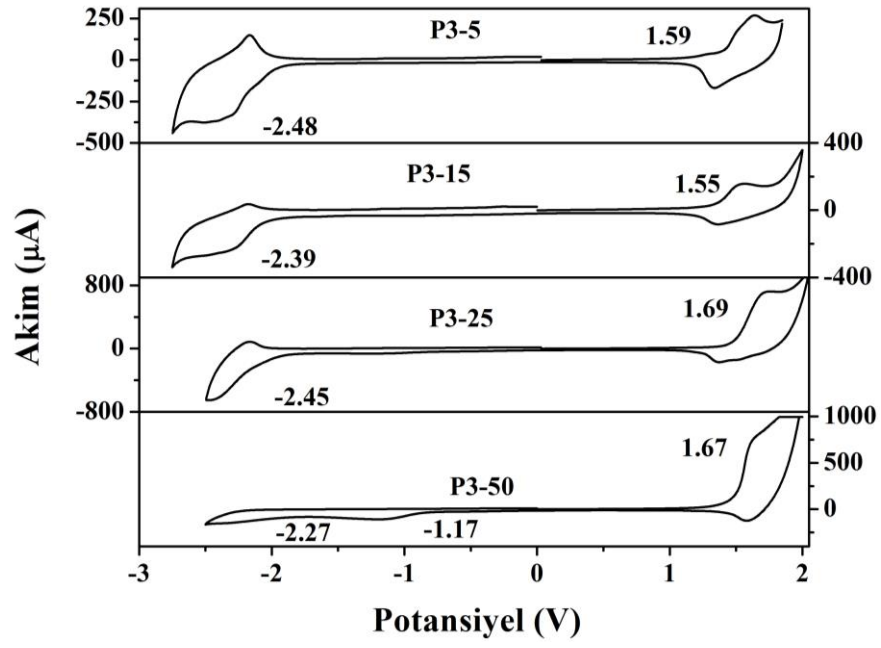
Şekil 4.26 : ITO yüzeyine kaplanmış P3 filmlerinin floresans spektrumları.

Termal gravimetrik analiz spektrumu P2'ye benzerlik gösterse de bu sefer sadece P3-25'in yüksek sıcaklığa kadar dekompoze olmadan dayanabildiği gözlenmiştir (Şekil 4.27).



Şekil 4.27 : P3'lerin termal gravimetrik analizleri.

P3 kopolimerlerin elektrokimyasal davranışları daha önce sentezlenen diğer iki kopolimerden pek farklı değildir. Yine n-doplama bölgesinin belirginliği artan DTT-S,S-dioksit yüzdesi ile azalmaktadır (Şekil 4.28).



Şekil 4.28 : P3 polimerlerinin THF çözeltilerinden damlatma tekniği ile karbon disk elektrot üzerine kaplanan filmlerinin, asetonitril çözücüsünde TBAPF₆ tuzu varlığında 500 mV/s tarama hızında elde edilen döngülü voltametri sonuçları.

Çizelge 4.2 : Polimerlere ait data tablosu.

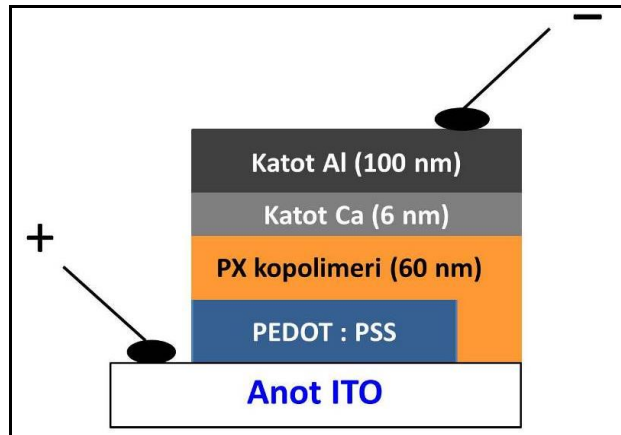
Örnek	$\lambda_{\text{onset abs}}$	E_g^{opt}	Abs. λ_{max}^a	Emis. λ_{max}^b	Emis. λ_{max}^c	$E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ (HOMO)	$E_{\text{onset}}^{\text{red}}$ (LUMO)	E_g^{cv}	KV	% (NMR) g
F	416	2.98	383	420, 443 ^{sh}	422 ^{sh} , 436, 463 ^{sh} , 528	-5.74	-2.26	3.48	0.78 ^d	--
P1-5	419	2.95	382	421, 444 ^{sh}	545	-5.81	-2.49	3.32	0.38 ^d	4.5
P1-15	499	2.48	380	421, 445, 534	561	-5.81	-2.27	3.54	0.15 ^d	9
P1-25	500	2.47	374, 430 ^{sh}	419, 436 ^{sh} , 535	575	-5.74	-2.30	3.44	0.12 ^d	26
P1-50	510	2.47	343, 447	420, 448 ^{sh} , 558	585	-5.78	-3.10	2.68	0.08 ^e	49.9
P2-5	419	2.95	375	419, 442 ^{sh}	620	-5.81	-2.24	3.57	0.66 ^d	9
P2-15	546	2.26	369, 445	418, 440 ^{sh} , 589	631	-5.65	-2.57	3.08	0.30 ^d	16.5
P2-25	547	2.26	307, 360, 449	418, 440 ^{sh} , 589	636	-5.66	-2.61	3.05	0.12 ^d	19.2
P2-50	571	2.17	318, 361 ^{sh} , 472	400, 592, 719 ^{sh}	646	-5.60	-3.22	2.38	0.03 ^d	55.9
P3-5	413	2.99	377	418, 442 ^{sh}	439, 465, 500	-5.72	-2.44	3.28	0.56 ^d	3.5
P3-15	416	2.97	376	423, 446	420, 440, 465, 498	-5.73	-2.36	3.37	0.17 ^d	16.1
P3-25	416	2.97	368	420, 447	413, 438, 518	-5.82	-2.34	3.48	0.12 ^f	27
P3-50	415	2.97	340	461	470, 496	-5.89	-2.83	3.06	0.09 ^f	49.8

^aTHF içinde çözeltilerin absorpsiyonu. ^bTHF içinde çözeltilerin emisyonu. ^cITO yüzeyine kaplanmış polimerlerin emisyon maksimum değeri. ^dEtanol içinde çözünmüş Coumarin I standardına karşılık ölçülmüş kuantum verimi.

^eEtanol içinde çözünmüş Coumarin 6 standardına karşılık ölçülmüş kuantum verimi. ^f0.5 M H₂SO₄ içinde çözünmüş kinin sülfata karşılık ölçülmüş kuantum verimi. ^g¹H-NMR kullanılarak, alifatik bölge ile aromatik bölge oranlarına göre hesaplanmış monomer yüzdeleri.

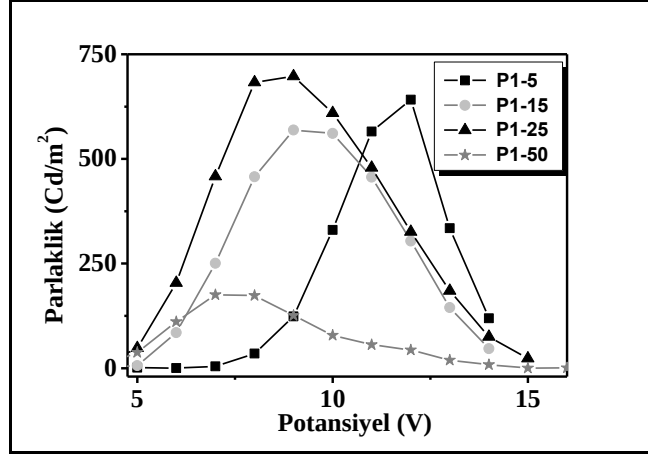
4.3 Diyot Uygulamaları ve Karakterizasyonu

Diyot uygulamaları, en basit haldeki iki katmanlı OLED yapısı olarak belirlenmiş ve katmanlar Şekil 4.28’de belirtilmiştir. ITO kaplanmış camlar (ITO, kalınlık 120 nm, 15ohms/sq) Visiontek Systems’den satın alınmıştır. Poli(3,4-etilendioksitiyofen) poli(stirensülfonat) (PEDOT:PSS) Heraeus Clevios GmbH’ten satın alınmıştır. Bütün kopolimerler 8 mg/ml konsantrasyonunda toluen/diklorobenzen içinde çözülerek hazırlanmış, 0.45 µm membran filtreler ile filtrelenmiştir (Millipore, PTFE). ITO yüzeylerinin temizliğinde sulu çözelti (3:1:3/HCl:HNO₃:H₂O) kullanılmış 2 dakika ultrasonik banyoda bekletilen malzemeler daha sonra sırasıyla deiyonize su, aseton ve isopropil alkolle yeniden ultrasonik banyoda bekletilmişlerdir. Son olarak altında N₂ kurutulmuşlardır. PEDOT:PSS katmanı hazırlanırken SC yöntemi ile 3000 rpm döndürme hızında 30 saniyede film oluşturulmuş, daha sonra 110 °C 10 dakika kurutulmuştur. Ardından, polimer filmler yine SC ile 1200 rpm’de kaplanmış ve 120 °C’de 5 dakika solvent karışımından uzaklaştırılmıştır. Son olarak, kalsiyum (Ca, 6 nm) ve aliminyum (Al, 100 nm) katmanları termal buharlaştırma tekniği kullanılarak vakum altında ($\sim 5 \cdot 10^{-6}$ bar) katot tabakası olarak hazırlanmıştır. Aktif emisyon alanları 9 mm²’dir. OLED’lere ait elektrolüminesans, parlaklık, EQE ölçümleri OLEDs Hamamatsu PMA-12 C10027 Fotonik çok kanallı analizör ve dijital multimetre (2427-C 3A Keithley) ile ölçülmüştür. Bütün ölçümler karanlıkta, herhangi bir ortam ışığı olmaksızın gerçekleştirilmiştir. Organik katmanların kalınlığını belirlemek için KLA Tencor P-6 kullanılmıştır.



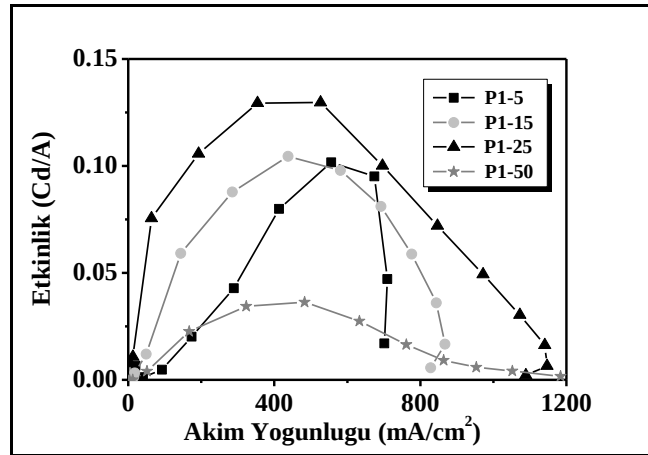
Şekil 4.29 : Hazırlanan diyotların konfigurasyon gösterimi.

Şekil 4.30, yukarıda açıklanan diyot katmanlarına sahip P1 polimerlerinin potansiyele karşılık parlaklık grafiklerini göstermektedir. P1-25 diyodu, kendi grubu içinde de diğer kopolimerler içinde de en yüksek parlaklık değerine sahip bulunmuştur 697 Cd/m^2 . P1-5 kopolimeri de 640 Cd/m^2 ile en yüksek 2. değere sahipse de bu diyodun çalışma potansiyeli P1-25 göre daha yüksektir. Parlaklık açısından kıyaslandıklarında tüm kopolimer diyotları içinde en parlak diyotlar P1 diyotlarıdır.



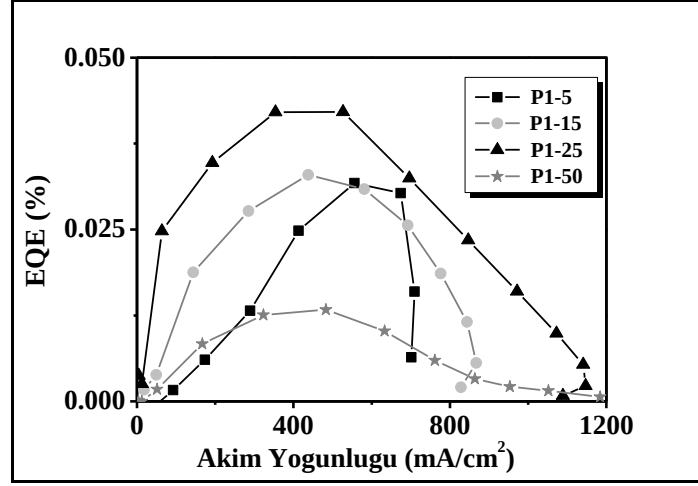
Şekil 4.30 : P1 diyotlarına ait Parlaklık – Potansiyel grafiği.

Etkinliğe (Cd/A) karşı akım yoğunluğu (mA/cm^2) grafiği çizildiğinde de yine parlaklığa benzer şekilde en etkin değer P1-25 kopolimerine ait bulunmuştur, 0.129 Cd/A (Şekil 4.31).



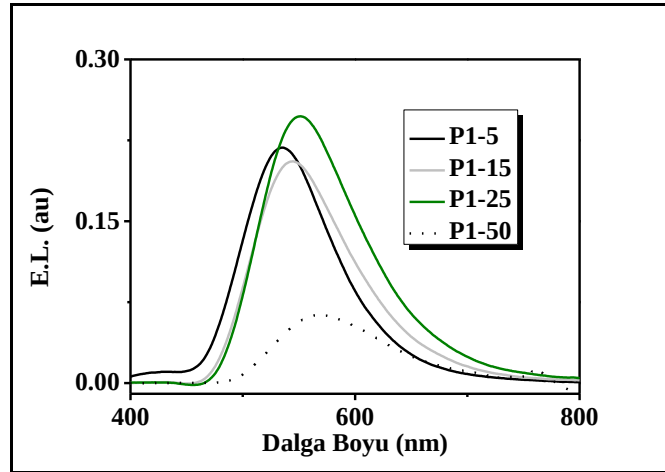
Şekil 4.31 : P1 diyotlarına ait Etkinlik – Akım yoğunluğu grafiği.

Diyot içerisinde salınan ışığın diğer katmanlar tarafından tekrar absorblanması ya da farklı enerji dönüşümleri ile dışarıya aktarılamaması EQE'nin düşük olmasının başlıca sebepleridir. Şekil 4.32'de görülen EQE – Akım yoğunluğu grafiğine göre P1-25 alınan ışığı en yüksek düzeyde yayan diyottur, % 0.042 (Çizelge 4.3).



Şekil 4.32 : P1 diyotlarının EQE – Akım yoğunluğu grafiği.

Şekil 4.33’de de dalga boyuna karşılık elektroluminesans grafiği verilmiştir. Elektroluminesans değerlerinde de en yüksek değer P1-25 diyoduna ait olup, en düşük değer en yüksek yüzdeli kopolimere aittir. P1 kopolimerlere ait diyot dataıları Çizelge 4.3’te özetlenmiştir.



Şekil 4.33 : P1 diyotlarına ait Elektroluminesansa karşılık Dalga boyu grafiği.

Şekil 4.34’te hazırlanan diyotların potansiyel altındaki emisyonları ve renkleri görülmektedir. Renk koordinatları ve detaylar Çizelge 4.3’te verilmiştir. CIE koordinatlarının renk skalasındaki yerleri de Şekil 4.45’te gösterilmiştir.

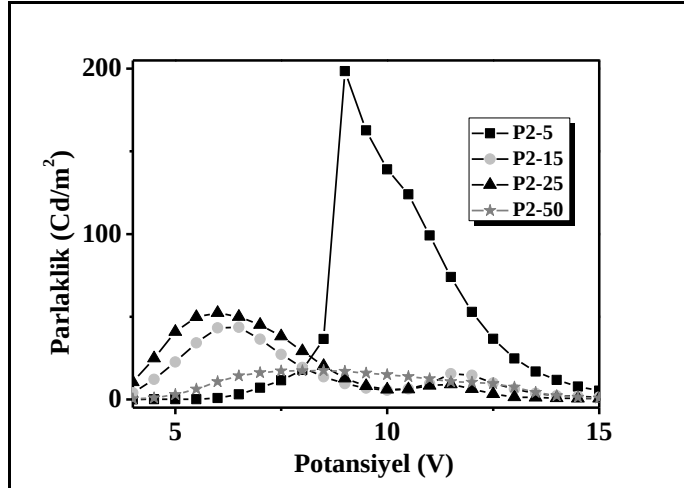


Şekil 4.34 : P1 diyotlarının potansiyel altındaki görünümüleri.

Çizelge 4.3 : P1 diyotlarına ait bulgular.

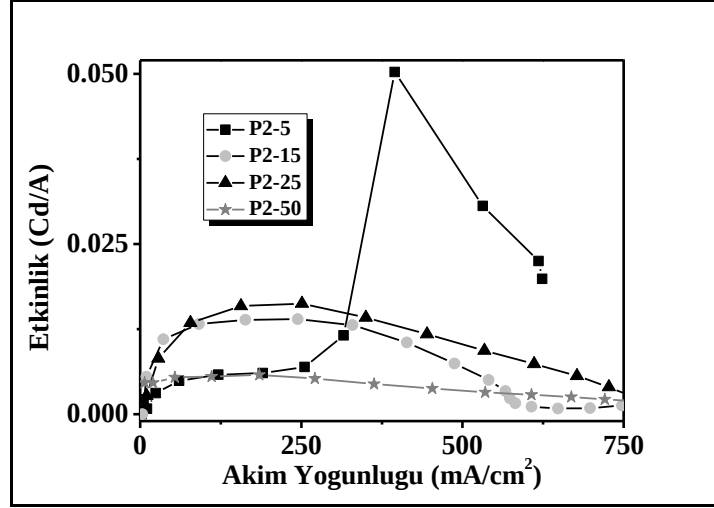
P1-X	λ_{El} (nm)	Parlaklık (Cd/m ²)	Etkinlik (Cd/A)	V_{onset}	CIE Koor. (x,y)	EQE (%)
P1-5	530	640	0.100	6.2	0.34 – 0.56	0.032
P1-15	540	568	0.104	4.0	0.39 – 0.56	0.033
P1-25	545	697	0.129	3.6	0.42 – 0.55	0.042
P1-50	565	176	0.036	3.4	0.47 – 0.52	0.013

Şekil 4.35'te parlaklığa karşı potansiyel grafiğinde görüldüğü gibi P2 kopolimerlerinden P2-5 198 Cd/m² ile en yüksek parlaklık değerine sahipken, DTT-S,S-dioksit yüzdesinin artması ile parlaklık 16 Cd/m²'ye kadar düşmüştür (Çizelge 4.4).



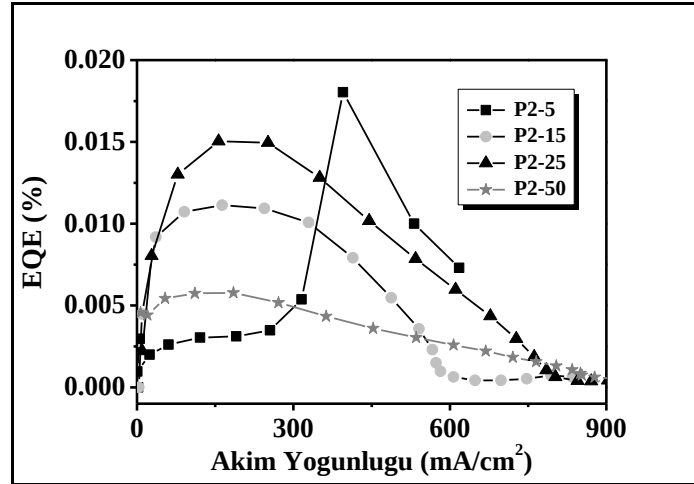
Şekil 4.35 : P2 diyotlarına ait Parlaklık – Potansiyel grafiği.

Etkinliğe karşı akım yoğunluğu grafiği de (Şekil 4.36) parlaklık grafiğine benzer sonuçlar göstermiş ve P2-5 en yüksek değere sahip olarak bulunmuştur.



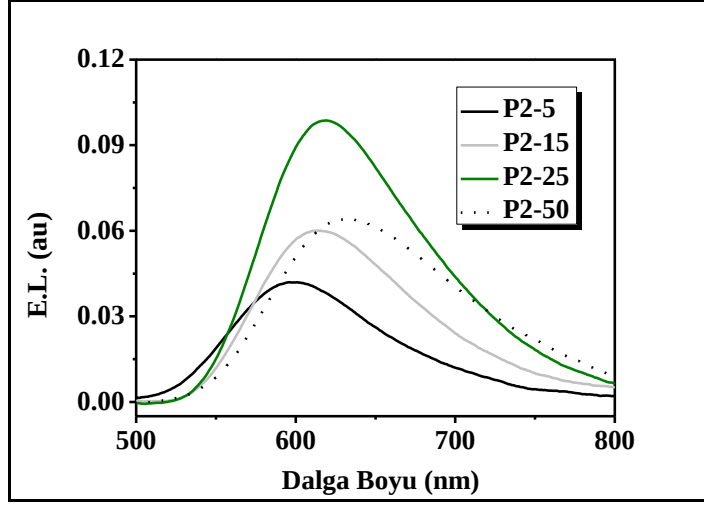
Şekil 4.36 : P2 diyotlarına ait Etkinlik – Akım yoğunluğu grafiği.

Dış kuantum verimlerine karşılık (EQE) akım yoğunluğu grafiği çizildiğinde P2 kopolimerlerinin genel olarak düşük değerlere sahip olduğu ve DTT-S,S-dioksit miktarı arttıkça verimin daha da düştüğü gözlenmektedir (Şekil 4.37, Çizelge 4.4).



Şekil 4.37 : P2 diyotlarının EQE – Akım yoğunluğu grafikleri.

Birim unite başına elde edilen elektrolüminesans değerlerinin dalga boyuna karşılık çizildiği grafikte (Şekil 4.38), P2-25'e kadar artan yüzdelerle bir artış gözlenirse de kopolimer oranı %50'yi bulduğunda tekrar elektrolüminesans değeri düşmektedir. P1 kopolimerleri ile kıyaslandığında P2'lerin elektrolüminesans değerleri daha düşüktür (Çizelge 4.4).



Şekil 4.38 : P2 diyotlarına ait Elektroluminesansa karşılık Dalga Boyu grafiği.

P2 kopolimerlerinin potansiyel uygulandıkları zaman yaydıkları emisyon görünüşleri Şekil 4.39’da görülmektedir. Diyotların CIE koordinat değerleri Çizelge 4.4’te özetlenmekte olup, skala üzerindeki gösterimleri de Şekil 4.45’te detaylandırılmıştır.



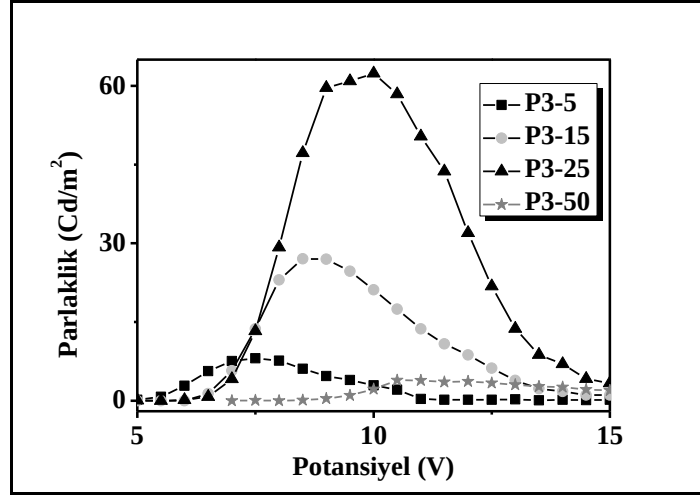
Şekil 4.39 : P2 diyotlarının potansiyel altındaki görünüşleri.

Çizelge 4.4 : P2 diyotlarına ait bulgular.

<i>P2-X</i>	λ_{El} (nm)	Parlaklık (Cd/m ²)	Etkinlik (Cd/A)	V_{onset}	CIE Koor. (x,y)	EQE (%)
P2-5	594	198	0.050	6.1	0.54 – 0.43	0.018
P2-15	612	43	0.014	3.6	0.60 – 0.39	0.011
P2-25	616	52	0.016	3.2	0.62 – 0.38	0.015
P2-50	630	16	0.006	4.5	0.61 – 0.38	0.006

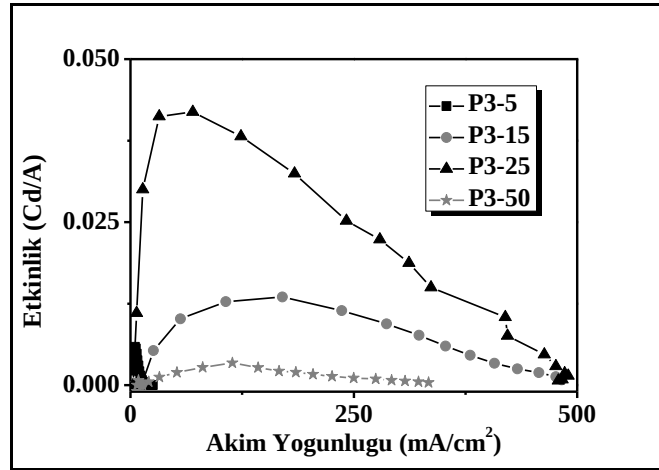
P3 kopolimerleri ile elde edilen diyot performansları incelenecek olursa; P1 ve P2 serilerine kıyasla en düşük parlaklık değerlerine sahip tür P3 kopolimerleridir. Kopolimer içerisindeki DTT-S,S-dioksit oranı %25’e kadar artarken, parlaklık da beraberinde artsa da %50’lik kopolimerin parlaklık gücü bütün kopolimerler içinde

en düşük olandır (Şekil 4.40). Üstelik kopolimere ait çalışma potansiyeli de 9.4 V olarak bulunmuştur ve bu değer bütün türevler içindeki en yüksek potansiyel cevabıdır (Çizelge 4.5).



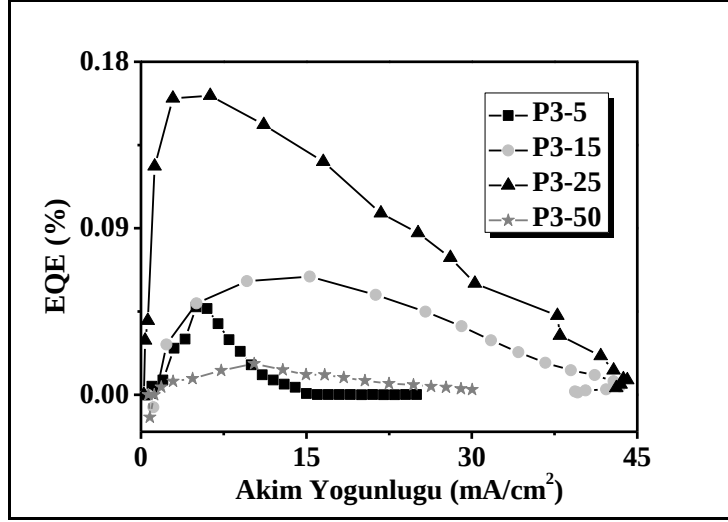
Şekil 4.40 : P3 diyotlarına ait Parlaklık – Potansiyel grafiği.

Etkinlik grafiğinin (Şekil 4.41) incelenmesi sonrası gözlenen yine P3-25'e doğru devam eden artışın P3-50'de ciddi bir düşüş yaşamasıdır (Çizelge 4.5). P2'lere göre daha yüksek etkinliğe sahip olan P3 diyotları, P1'lerle karşılaştırıldıklarında etkinlikleri çok daha düşüktür.



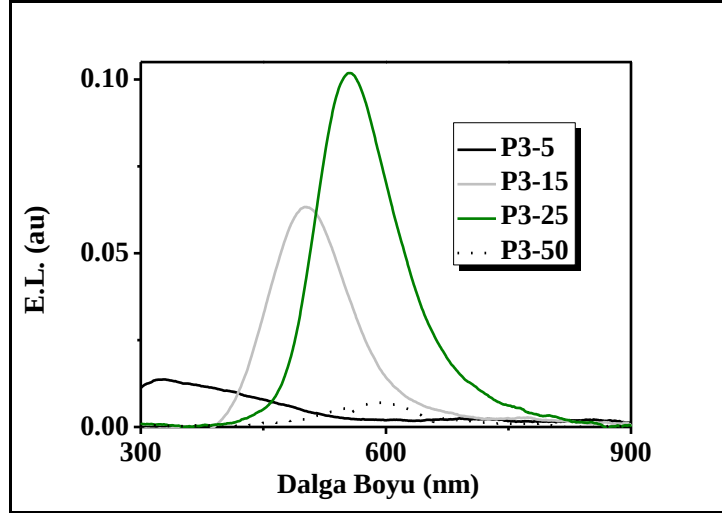
Şekil 4.41 : P3 diyotlarına ait Etkinlik – Akım yoğunluğu grafiği.

Dış kuantum verimleri için de yapılan genelleme aynıdır (Şekil 4.42), P3-25'e kadar devam eden artış P3-50'de yerini sert bir düşüşe bırakır (Çizelge 4.5). Bu serinin diyotları P2'lere yakın fakat P1'lerden düşük EQE değerlerine sahiptirler.



Şekil 4.42 : P3 diyotlarının EQE – Akım yoğunluğu grafiği.

Elektroluminesans değerleri incelendiğinde P3 serisinin kendi içindeki davranışı diğer datalar gibi davranış gösterir; yani birim EL P3-25'e kadar artış gösterirken, P3-50 EL değerinde sert bir düşüş gösterir (Şekil 4.43, Çizelge 4.5).



Şekil 4.43 : P3 diyotlarına ait Elektroluminesansa karşılık dalga boyu grafiği.

Potansiyel altındaki davranışları incelendiğinde P3 kopolimerlerinin renkleri Şekil 4.44'teki gibidir. CIE koordinatları Çizelge 4.5'te verilen kopolimerlerin rengi maviden yeşilin tonlarına kaymaktadır.



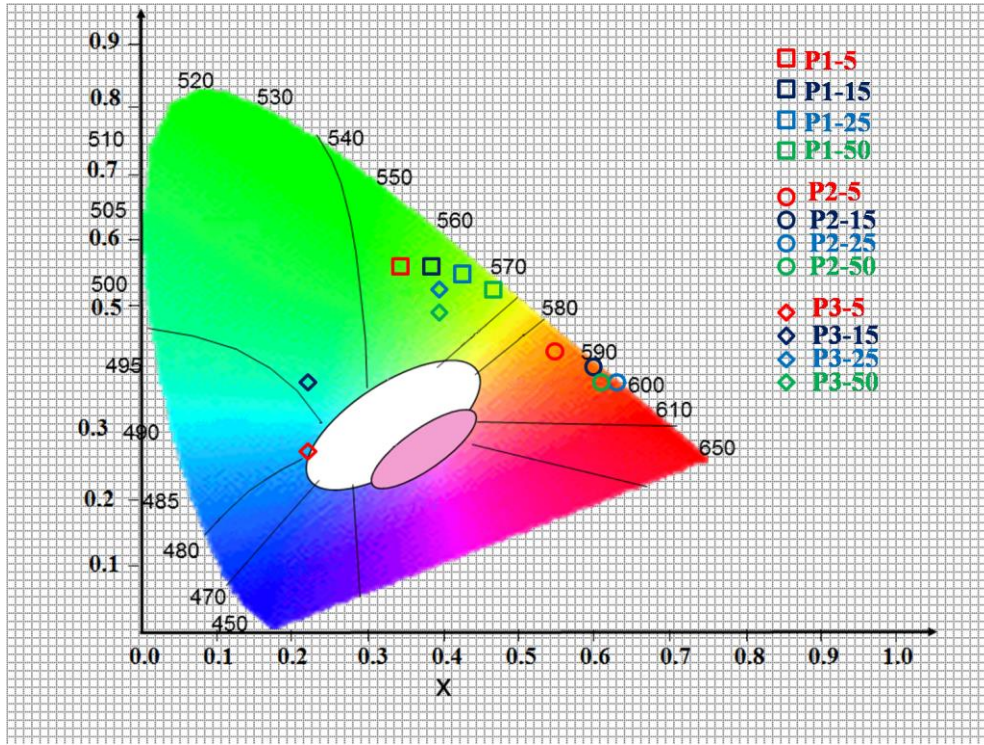
Şekil 4.44 : P3 diyotlarının potansiyel altındaki görünüşleri.

Yukarıdaki resimde görülen P3-50 kopolimerine ait diyodun çalışmaya başlama potansiyeli 9.4 V olup, 11 volta kadar beyaz ışık bölgesinde ışık vermekteyse de kararlı olduğu aralık 12-14 V aralığıdır ve bu bölgedeki rengi yeşil bölgesindedir (Şekil 4.45).

Çizelge 4.5 : P3 diyotlarına ait bulgular.

P3-X	λ_{El} (nm)	Parlaklık (Cd/m ²)	Etkinlik (Cd/A)	V_{onset}	CIE Koor. (x,y)	EQE (%)
P3-5	441	8	0.006	5.5	0.22 - 0.25	0.004
P3-15	502	27	0.013	6.3	0.22 – 0.38	0.006
P3-25	556	62	0.042	6.5	0.40 – 0.52	0.015
P3-50	596	4	0.032	9.4	0.40 – 0.46	0.002

Şekil 4.45'te tüm kopolimerler ile hazırlanan diyotların CIE skalasındaki yerleri gösterilmektedir. Parlaklık, etkinlik veya dış kuantum verimlerinden bağımsız düşünülecek olursa birçok farklı renk ve ton aynı DTT-S,S-dioksit çekirdeğinin farklı oranlarda kullanılması ya da farklı geometriler ile bağlanması ile elde edilmiştir.



Şekil 4.45 : PX kopolimerlerinin CIE koordinatlarının gösterimi.

Tüm bu sonuçlar ışığında daha iyi bir diyot performansı / beyaz ışık veren diyotlar elde edebilmek için farklı seçenekler denenmiştir. Bunlar şöyle sıralanabilir:

- P3-50 diyoduna ait farklı film kalınlıklarında 2 alternatif diyot daha denenmiştir. 1. Diyot daha ince P3-50 filmi ile (48 nm) oluşturulmuş, 2. diyot da daha kalın bir film ile (80 nm) hazırlanmış; fakat diyot konfigürasyonu korunmuştur. Elde edilen diyotların CIE koordinatları sırasıyla 0.36, 0.39 ve 0.37, 0.43 olarak bulunmuştur. Yukarıdaki skalada da eşleştirilebileceği gibi özellikle ince filmle elde edilen diyot, beyaz ışık alanının hemen üst sınırında bulunmaktadır. Ancak, elde edilen diyoda ait luminesans, etkinlik, parlaklık ve özellikle EQE değerleri çok düşük bulunduğundan diyot performansının etkinleştirilmesi gerektiğine karar verilmiştir. Bunun için en uygun yol boşluk injeksiyon veya elektron injeksiyon tabakaları eklemek olacaktır. Bu sırada da dikkate alınması gereken en önemli husus, eklenecek tabakalarında renk katkılarının hesaba katılmasıdır, zira daha etkin bir diyot elde edilirken beyaz ışıktan uzaklaşmamak esas hedeftir.
- Beyaz ve etkin ışık veren diyot elde edebilmek için denenmiş diğer bir yol ise kopolimer çözeltilerinin karıştırılması ile film elde edilmesi yöntemine dayanan “blend” tekniğidir. Bu yöntemle iki ayrı çözelti karışımı

hazırlanırken (B1 – B2) gözönüne alınan en önemli husus, karıştırılacak her iki kopolimerin diyoduna ait CIE renk datalarının skala üzerinde bir doğru oluşturacak şekilde birleştirildiğinde bu doğrunun büyük kısmının beyaz bölgesinden geçmesi ilkesiydi. Bu öngörü ile B1: P3-5 ile P2-15, B2: P3-15 ile P2-25 %50’lik karışımlarından hazırlanmış ve diyot performansları aynı konfigürasyon ile test edilmiştir. Ne yazık ki, B1 ve B2 lerin sonuçları P2’lerden pek farklı olmazken, EQE ve etkinlik değerleri de düşmüştür. Ayrıca CIE koordinatları da yine kırmızı bölge de kalmıştır. Buradaki alternatif çözüm, eşit çözelti yüzdeleri yerine P3 oranlarının artırılması olabilir; fakat bu da beraberinde artan P3 karakteri ile beraber daha düşük EQE ve etkinlik anlamına gelebilir.

- Yapılan bir diğer iyileştirme yöntemi de ekstra katmanlar ve ilave katot materyali kullanmaktı, bunun için daha önce de literatürde fluoren kopolimerlerinin diyot performansını arttırmakta sıkça kullanılmış polivinil karbazol (PVK) kullanıldı. Anot üzerine kaplanan PEDOT:PSS’in üstüne PVK filmi kaplanıp daha sonra PX kopolimerlerinin filmi kaplanarak diyoda bir katman daha eklenmiş oldu. Diğer bir değişiklik de kullanılan katot için yapıldı Al’dan önce kaplanan Ca yerine ince LiF katmanı kaplandı. Bu yeni diyot konfigürasyonu kopolimerler içinden etkinliği ve EQE değeri en yüksek P1-25 için gerçekleştirildi. Ne yazık ki, elde edilen sonuçlar P1-25’e ait ilk diyot konfigürasyonun sonuçları ile aynı olup, hiçbir değişiklik gözlenmemiştir.

Bunların dışında, sentezlenmiş monomerlere ait (103 ve 108) diyotlar da aynı konfigürasyon ile çalışılmış, fakat bu diyot konfigürasyonunun bu tür monomerler için uygun olmadığı sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] **Letheby, H.** (1862). On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline, *Journal of the Chemical Society*, 15161.
- [2] **Facchetti, A.** (2011). π -Conjugated Polymers for Organic Electronics and Photovoltaic Cell Applications†, *Chemistry of Materials*, 23(3), 733-758.
- [3] **Moliton, A. and Hiorns, R.C.** (2004). Review of electronic and optical properties of semiconducting π -conjugated polymers: applications in optoelectronics, *Polymer International*, 53(10), 1397-1412.
- [4] **Kumar, D. and Sharma, C.** (1998). Advances in Conductive Polymers, *Eur. Polym. J.*, 341053-1060.
- [5] **MacDiarmid, A.G.** (2001). “Synthetic Metals”: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture), *Angewandte Chemie International Edition*, 40(14), 2581-2590.
- [6] **Shirakawa, H., Louis, E.J., MacDiarmid, A.G., Chiang, C.K., and Heeger, A.J.** (1977). Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)_x, *J.C.S. Chem. Comm.*, 578-580.
- [7] **Chiang, C., Fincher, C., Park, Y., Heeger, A., Shirakawa, H., Louis, E., . . . MacDiarmid, A.** (1977). Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene, *Physical Review Letters*, 39(17), 1098-1101.
- [8] **Yamamoto, T., Morita, A., Miyazaki, Y., Maruyama, T., Wakayama, H., Zhou, Z.H., . . . Kubota, K.** (1992). Preparation of π -conjugated poly(thiophene-2,5-diyl), poly(p-phenylene), and related polymers using zerovalent nickel complexes. Linear structure and properties of the π -conjugated polymers, *Macromolecules*, 25(4), 1214-1223.
- [9] **Kovacic, P. and Kyriakis, A.** (1962). Polymerization of benzene to p-polyphenyl, *Tetrahedron Letters*, 3(11), 467-469.
- [10] **Kraft, A., Grimsdale, A.C., and Holmes, A.B.** (1998). Electroluminescent Conjugated Polymers—Seeing Polymers in a New Light, *Angewandte Chemie International Edition*, 37(4), 402-428.
- [11] **Yamamoto, T., Sanechika, K., and Yamamoto, A.** (1980). Preparation of thermostable and electric-conducting poly(2,5-thienylene), *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, 18(1), 9-12.
- [12] **Lin, J.W.P. and Dudek, L.P.** (1980). Synthesis and properties of poly(2,5-thienylene), *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 18(9), 2869-2873.
- [13] **Geniès, E.M., Boyle, A., Lapkowski, M., and Tsintavis, C.** (1990). Polyaniline: A historical survey, *Synthetic Metals*, 36(2), 139-182.
- [14] **Bayer, A.G., E.P.** 339340, 1988.
- [15] **Nalwa, H.S.** (2001). *Handbook of Advanced Electronics and Photonic Materials and Devices*. Academic Press.
- [16] **Sönmez, G.** (2002) *Characterization of Pyrrole and Thiophene Containing Polymers and Their Copolymers* İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü,

- [17] **Cebeci, F.Ç.** (2006) *Electropolymerization and Characterization of Synthesized Thiophene and Nonylbithiazole Based Comonomers* İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü,
- [18] **Çamurlu, P.** (2006) *Syntheses of Conducting Polymers of 3-Ester Substituted Thiophenes and Characterization of Their Electrochromic Properties* Middle East Technical University,
- [19] **Bredas, J.L. and Street, G.B.** (1985). Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers, *Accounts of Chemical Research*, 18(10), 309-315.
- [20] **Havare, A.K.** (2011) *Kendiliğinden Organize Tek Katman Tekniği (KOT) Kullanılarak Organik LED (OLED) Veriminin Arttırılması ve Karakterizasyonu* (Doktora Tezi). Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [21] **Sexena, V. and Malhotra, B.D.** (2002). *Hanbook of Polymers in Electronics*. Rapra Technology.
- [22] **Tourillon, G., Gourier, D., Garnier, F., and Vivien, D.** (1984). Electron spin resonance study of electrochemically generated polythiophene and derivatives, *The Journal of Physical Chemistry*, 88(6), 1049-1051.
- [23] **Shinar, J.** (2003). *Organic Light Emitting Devices*. Springer.
- [24] **Bernanose, A., Comte, M., and Vouaux, P.** (1953). *J. Chim. Phys.*, 5065.
- [25] **Pope, M., Kallmann, H.P., and Magnante, P.** (1963). Electroluminescence in Organic Crystals, *The Journal of Chemical Physics*, 38(8), 2042-2043.
- [26] **Hartman, W.A. and armstrong, H.L.** (1967). Electroluminescence in Organic Polymers, *Journal of Applied Physics*, 38(5), 2393-2395.
- [27] **Cao, Y., Yu, G., Zhang, C., Menon, R., and Heeger, A.J.** (1997). Polymer light-emitting diodes with polyethylene dioxythiophene–polystyrene sulfonate as the transparent anode, *Synthetic Metals*, 87(2), 171-174.
- [28] **Gustafsson, G., Cao, Y., Treacy, G.M., Klavetter, F., Colaneri, N., and Heeger, A.J.** (1992). Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers, *Nature*, 357477-479.
- [29] **Hung, L.S. and Chen, C.H.** (2002). Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices, *Materials Science & Engineering R-Reports*, 39(5-6), 143-222.
- [30] **Bröms, P., Birgersson, J., Johansson, N., Lögdlund, M., and Salaneck, W.R.** (1995). Calcium electrodes in polymer LEDs, *Synthetic Metals*, 74(2), 179-181.
- [31] **Burroughes, J.H., Bradley, D.D.C., Brown, A.R., Marks, R.N., Mackay, K., Friend, R.H., . . . Holmes, A.B.** (1990). Light-emitting diodes based on conjugated polymers, *Nature* 347539-541.
- [32] **Friend, R.H., Gymer, R.W., Holmes, A.B., Burroughes, J.H., Marks, R.N., Taliani, C., . . . Salaneck, W.R.** (1999). Electroluminescence in conjugated polymers, *Nature*, 397121-128.
- [33] **Greenham, N.C., Moratti, S.C., Bradley, D.D.C., Friend, R.H., and Holmes, A.B.** (1993). Efficient light-emitting diodes based on polymers with high electron affinities, *Nature*, 365628-630.
- [34] **Sugiyama, K., Ishii, H., Ouchi, Y., and Seki, K.** (2000). Dependence of indium–tin–oxide work function on surface cleaning method as studied by ultraviolet and x-ray photoemission spectroscopies, *Journal of Applied Physics*, 87(1), 295-298.

- [35] **Murata, H., Merritt, C.D., and Kafafi, Z.H.** (1998). Emission mechanism in rubrene-doped molecular organic light-emitting diodes: direct carrier recombination at luminescent centers, *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 4(1), 119-124.
- [36] **Kijima, Y., Asai, N., and Tamura, S.-i.** (1999). A Blue Organic Light Emitting Diode, *Japanese Journal of Applied Physics*, 38(Part 1, No. 9A), 5274-5277.
- [37] **Adamovich, V.I., Cordero, S.R., Djurovich, P.I., Tamayo, A., Thompson, M.E., D'Andrade, B.W., and Forrest, S.R.** (2003). New charge-carrier blocking materials for high efficiency OLEDs, *Organic Electronics*, 4(2-3), 77-87.
- [38] **Adachi, C., Tsutsui, T., and Saito, S.** (1989). Organic electroluminescent device having a hole conductor as an emitting layer, *Applied Physics Letters*, 55(15), 1489-1491.
- [39] **Kido, J., Ohtaki, C., Hongawa, K., Okuyama, K., and Nagai, K.** (1993). 1,2,4-Triazole Derivative as an Electron Transport Layer in Organic Electroluminescent Devices, *Japanese Journal of Applied Physics*, 32(Part 2, No. 7A), L917-L920.
- [40] **Rogers, J.A. and Case, C.** (1999). Acoustic waveguide properties of a thin film of nanoporous silica on silicon, *Applied Physics Letters*, 75(6), 865-867.
- [41] **Kulkarni, A.P., Tonzola, C.J., Babel, A., and Jenekhe, S.A.** (2004). Electron Transport Materials for Organic Light-Emitting Diodes, *Chemistry of Materials*, 16(23), 4556-4573.
- [42] **Hamada, Y., Sano, T., Fujita, M., Fujii, T., Nishio, Y., and Shibata, K.** (1993). High Luminance in Organic Electroluminescent Devices with Bis(10-hydroxybenzo[h]quinolinato)beryllium as an Emitter, *Chemistry Letters*, 22(5), 905-906.
- [43] **Kido, J. and Iizumi, Y.** (1997). Efficient Electroluminescence from Tris(4-methyl-8-quinolinolato)aluminum(III), *Chemistry Letters*, 26(10), 963-964.
- [44] **Hung, L.S., Tang, C.W., and Mason, M.G.** (1997). Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode, *Applied Physics Letters*, 70(2), 152-154.
- [45] **Jabbour, G.E., Kippelen, B., Armstrong, N.R., and Peyghambarian, N.** (1998). Aluminum based cathode structure for enhanced electron injection in electroluminescent organic devices, *Applied Physics Letters*, 73(9), 1185-1187.
- [46] **Adachi, C., Baldo, M.A., Thompson, M.E., and Forrest, S.R.** (2001). Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device, *Journal of Applied Physics*, 90(10), 5048-5051.
- [47] **Baldo, M.A., O'Brien, D.F., Thompson, M.E., and Forrest, S.R.** (1999). Excitonic singlet-triplet ratio in a semiconducting organic thin film, *Physical Review B*, 60(20), 14422-14428.
- [48] **Baldo, M.A., O'Brien, D.F., You, Y., Shoustikov, A., Sibley, S., Thompson, M.E., and Forrest, S.R.** (1998). Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices, *Nature*, 365(6698), 151-152.
- [49] **Thompson, M.E., Lamansky, S., Djurovich, P., Murphy, D., Abdel-Razaq, F., Forrest, S.R., . . . Brown, J.J.** (2001). High-efficiency organic electrophosphorescent devices, *Organic Light-Emitting Materials and Devices IV*, 4105119-124.

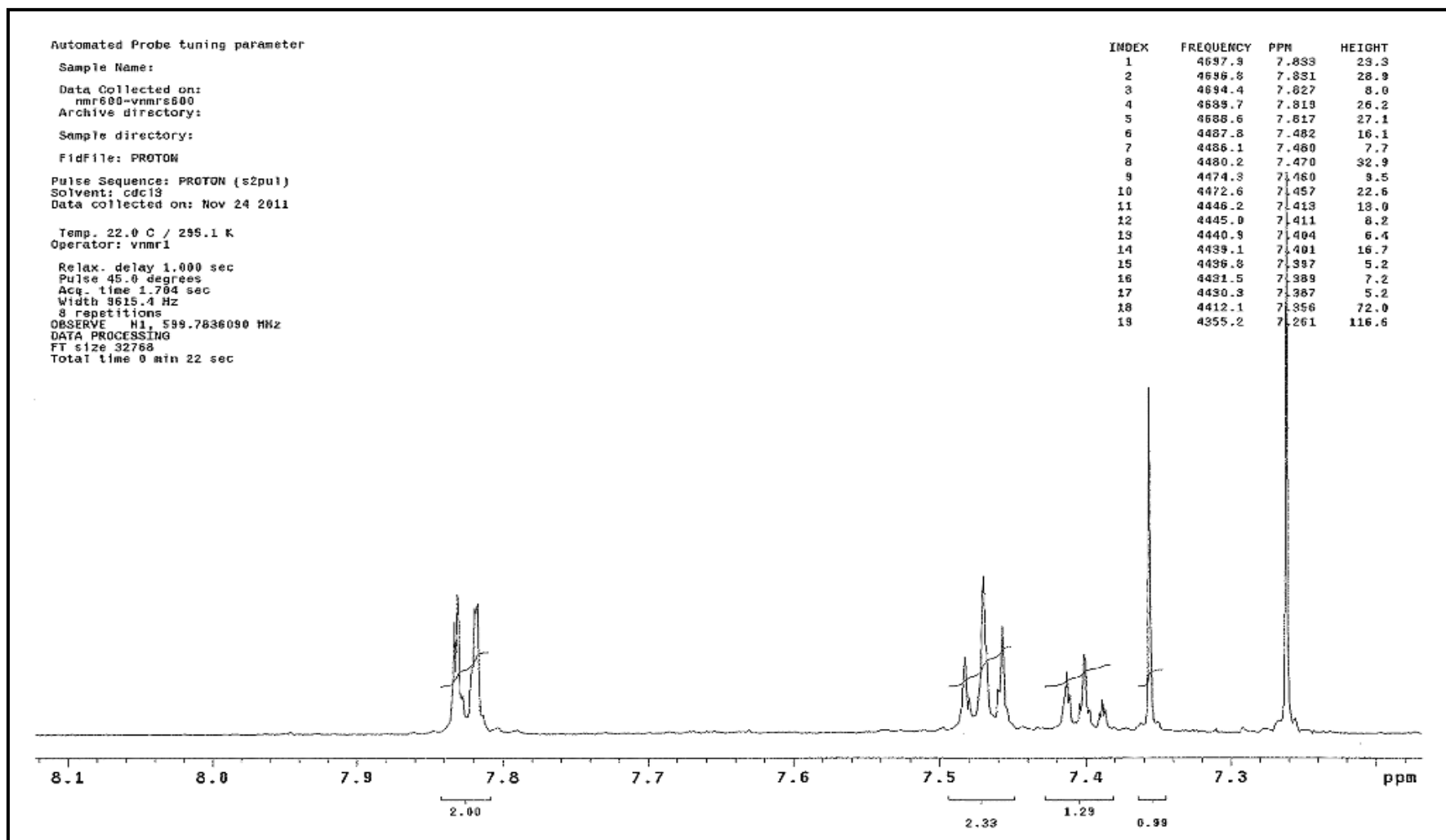
- [50] **Ozturk, T., Ertas, E., and Mert, O.** (2005). Dithienothiophenes, *Tetrahedron*, 61(47), 11055-11077.
- [51] **Jong, F.D. and Janssen, J.M.** (1971). The Synthesis, Oxidation, and Electronic Spectra of Four Dithienothiophenes, *J. Org. Chem.*, 361645-1648.
- [52] **Zobel, D. and Ruban, G.** (1983). The structures of some charge-transfer complexes containing TCNQ as acceptor and their electrical anisotropy, *Acta Crystallographica Section B*, 39(5), 638-645.
- [53] **Bertinelli, F., Palmieri, P., Stremmenos, C., Pelizzi, G., and Taliani, C.** (1983). Crystal structure and electronic states of dithieno[3,2-b:2',3'-d]thiophene, *The Journal of Physical Chemistry*, 87(13), 2317-2322.
- [54] **Hellberg, J. and Remomen, T.** (1995). Tetramethyldithienothiophenes; a new donor for cation radical salts, *Synthetic Metals*, 701137-1138.
- [55] **Malešević, M., Karminski-Zamola, G., Bajić, M., and Boykin, D.W.** (1995). Photosynthesis of Heteropolycyclic Diquinolones Twofold Photodehydrohalogenation Reaction of Benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene- and Dithieno[3,2-b:2',3'-d]thiophenedicarboxanilides, *Heterocycles*, 41(12), 2691-2699.
- [56] **Karminski-Zamola, G., Malešević, M., Blažević, N., Bajić, M., and Boykin, D.W.** (1995). Mass spectral fragmentation patterns of some new 3,7-dichloro-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-dicarboxylic acid dianilides and 3,5-dichloro-dithieno[3,2-b:2',3'-d]thiophene-2,6-dicarboxylic acid dianilides, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 9400-404.
- [57] **Schroth, W., Hintzsche, E., Jordan, H., Jende, T., Spitzner, R., and Thondorf, I.** (1997). 1,2-Dithiins and Precursors, XVII: Synthesis and Properties of Thieno Anellated 1,2-Dithiins, Structural Influence on Colour, *Tetrahedron*, 537509-7528.
- [58] **Landman, M., Görls, H., and Lotz, S.** (2002). Synthesis of Molybdenum Carbene Complexes of Thiophene Derivatives, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 6282037-2043.
- [59] **Landman, M., Görls, H., and Lotz, S.** (2001). Synthesis and crystal structures of carbene complexes with conjugated thiophene units, *Journal of Organometallic Chemistry*, 617-618280-287.
- [60] **Krayushkin, M.M., Stoyanovich, F.M., Zolotarskaya, O.Y., Yarovenko, V.N., Bulgakova, V.N., Zavarzin, I.V., and Martynkin, A.Y.** (2002). Photochromic dihetarylethenes. 18. New approach to the synthesis of dithienothiophene and preparation of its photochromic derivative, *Russian Chemical Bulletin*, 51(11), 2097-2099.
- [61] **Frey, J., Bond, A.D., and Holmes, A.B.** (2002). Improved synthesis of dithieno[3,2-b:2',3'-d]thiophene (DTT) and derivatives for cross coupling, *Chemical Communications*, (20), 2424-2425.
- [62] **Allared, F., Hellberg, J., and Remomen, T.** (2002). A convenient and improved synthesis of dithieno[3,2-b:2',3'-d]thiophene, *Tetrahedron Letters*, 431553-1554.
- [63] **Leriche, P., Raimundo, J.-M., Turbiez, M., Monroche, V., Allain, M., Sauvage, F.-X., . . . Skabara, P.J.** (2003). Linearly extended tetrathiafulvalene analogues with fused thiophene units as π -conjugated spacers, *Journal of Materials Chemistry*, 13(6), 1324-1332.
- [64] **Ertas, E. and 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 Letters*, 45(17), 3405-3407.

- [65] **Kabir, S.M.H., Miura, M., Sasaki, S., Harada, G., Kuwatani, Y., Yoshida, M., and Iyoda, M.** (2000). New Syntheses of Tricyclic Thiophenes and Cyclic Tetrathiophenes Using Transition-Metal-catalyzed Cyclization, *Heterocycles*, 52761-774.
- [66] **Iyoda, M., Miura, M., Sasaki, S., Kabir, S.M.H., Kuwatani, Y., and Yoshida, M.** (1997). Synthesis of Dithienothiophenes, Cyclopentadithiophene and Silacyclopentadithiophenes Using Palladium-Catalyzed Cyclization, *Tetrahedron Letters*, 384581-4582.
- [67] **Pandya, J.L. and Tilak, B.D.** (1958). *Chem. Ind.*, 981-982.
- [68] **Nenajdenko, V.G., Gribkov, D.V., Sumerih, V.V., and Balenkova, E.S.** (2003). *Synthesis*, 1124-128.
- [69] **De Jong, F. and Janssen, M.J.** (1971). Synthesis of dithienothiophenes, *The Journal of Organic Chemistry*, 36(14), 1998-2000.
- [70] **Sotgiu, G., Zambianchi, M., Barbarella, G., Aruffo, F., Cipriani, F., and Ventola, A.** (2003). Rigid-Core Fluorescent Oligothiophene-S,S-dioxide Isothiocyanates. Synthesis, Optical Characterization, and Conjugation to Monoclonal Antibodies, *J. Org. Chem.*, 681512-1520.
- [71] **Barbarella, G., Favaretto, L., Sotgiu, G., Antolini, L., Gigli, G., Cingolani, R., and Bongini, A.** (2001). Rigid-Core Oligothiophene-S,S-dioxides with High Photoluminescence Efficiencies Both in Solution and in the Solid State, *Chemistry of Materials*, 13(11), 4112-4122.
- [72] **Luzatti, S., Basso, M., Catellani, M., Brabec, C.J., Gebeyehu, D., and Sariciftci, N.S.** (2002). Photo-induced electron transfer from a dithienothiophene-based polymer to TiO₂, *Thin Solid Films*, 403-40452-56.
- [73] **Catellani, M., Boselli, B., Luzatti, S., and Tripodi, C.** (2002). Dithienothiophene and dithienothiophene-S,S-dioxide copolymers for photovoltaics, *Thin Solid Films*, 403-40466-70.
- [74] **Santato, C., Favaretto, L., Melucci, M., Zanelli, A., Gazzano, M., Monari, M., . . . Ciccoira, F.** (2010). Influence of the oxidation level on the electronic, morphological and charge transport properties of novel dithienothiophene S-oxide and S,S-dioxide inner core oligomers, *Journal of Materials Chemistry*, 20(4), 669-676.
- [75] **Cowley, A.H.** (1964). The structures and reactions of the phosphorus sulfides, *Journal of Chemical Education*, 41(10), 530.
- [76] **Marggraf, A.S.** (1740). *Miscell Berolin*, 654.
- [77] **Berzelius, J.** (1843). *Poggendorffs Ann. Phys. Chem.*, 59539.
- [78] **Berzelius, J.** (1843). *Liebigs Ann. Chem.*, 46251.
- [79] **Ozturk, T., Ertas, E., and Mert, O.** (2010). A Berzelius Reagent, Phosphorus Decasulfide (P₄S₁₀), in Organic Synthesis, *Chem. Rev.*, 1103419-3478.
- [80] **Lo, C.-N. and Hsu, C.-S.** (2011). Synthesis and electroluminescence properties of white-light single polyfluorenes with high-molecular weight by click reaction, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 49(15), 3355-3365.
- [81] **Ranger, M., Rondeau, D., and Leclerc, M.** (1997). New Well-Defined Poly(2,7-fluorene) Derivatives: Photoluminescence and Base Doping, *Macromolecules*, 30(25), 7686-7691.
- [82] **Oskan, I., Sahin, O., Gundogan, A.S., Bildirir, H., Capan, A., Ertas, E., . . . Ozturk, T.** (2012). Selective syntheses of vinylenedithiathiophenes (VDTTs) and dithieno [2,3-b;2',3'-d]thiophenes (DTTs); building blocks for pi-conjugated systems, *Tetrahedron*, 68(4), 1216-1222.

- [83] **Dundar, P., Oskan, I., Sahin, O., and Ozturk, T.** (2012). Synthesis and electrochromic properties of 3,5-diphenyl-2,6-dithiophene-2-ylidithieno[3,2-b;2',3'-d]thiophene, *Synthetic Metals*, 162(11-12), 1010-1015.

EKLER

EK-A: Monomer ve polimerlere ait karakterizasyon verileri

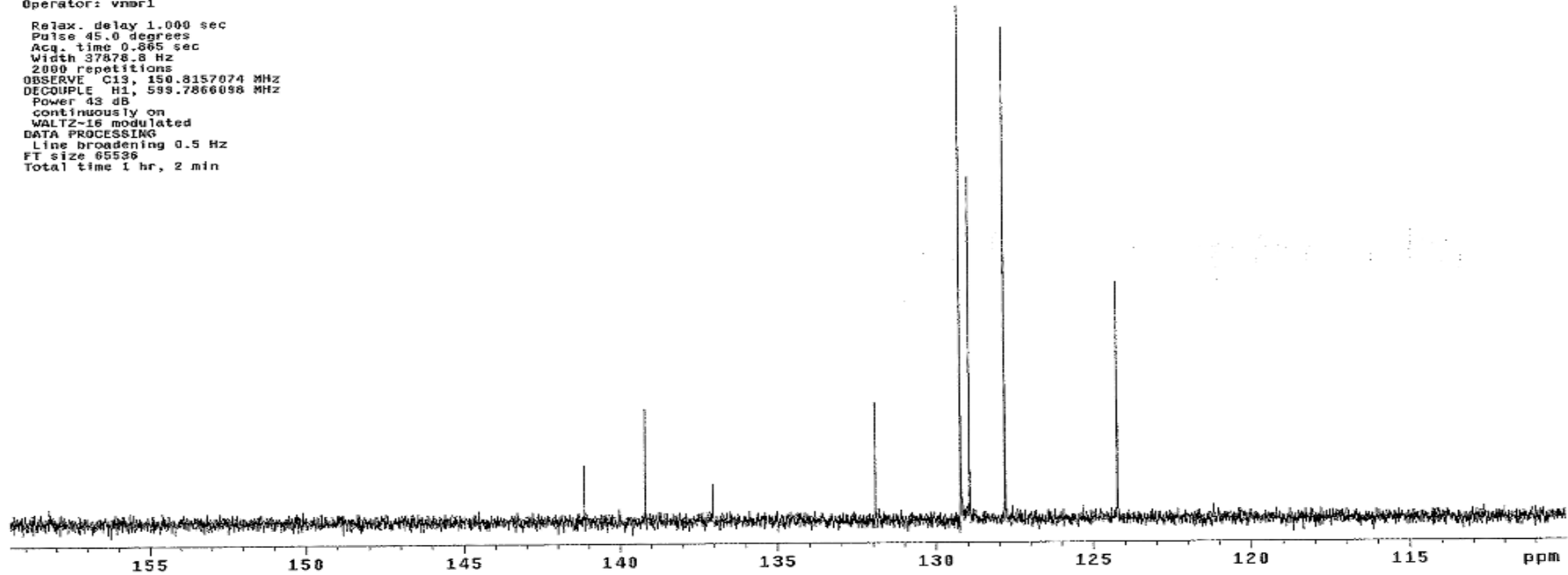


Şekil A.1 : 3,5-Difenilditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen-S,S-dioksit 99 ¹H-NMR

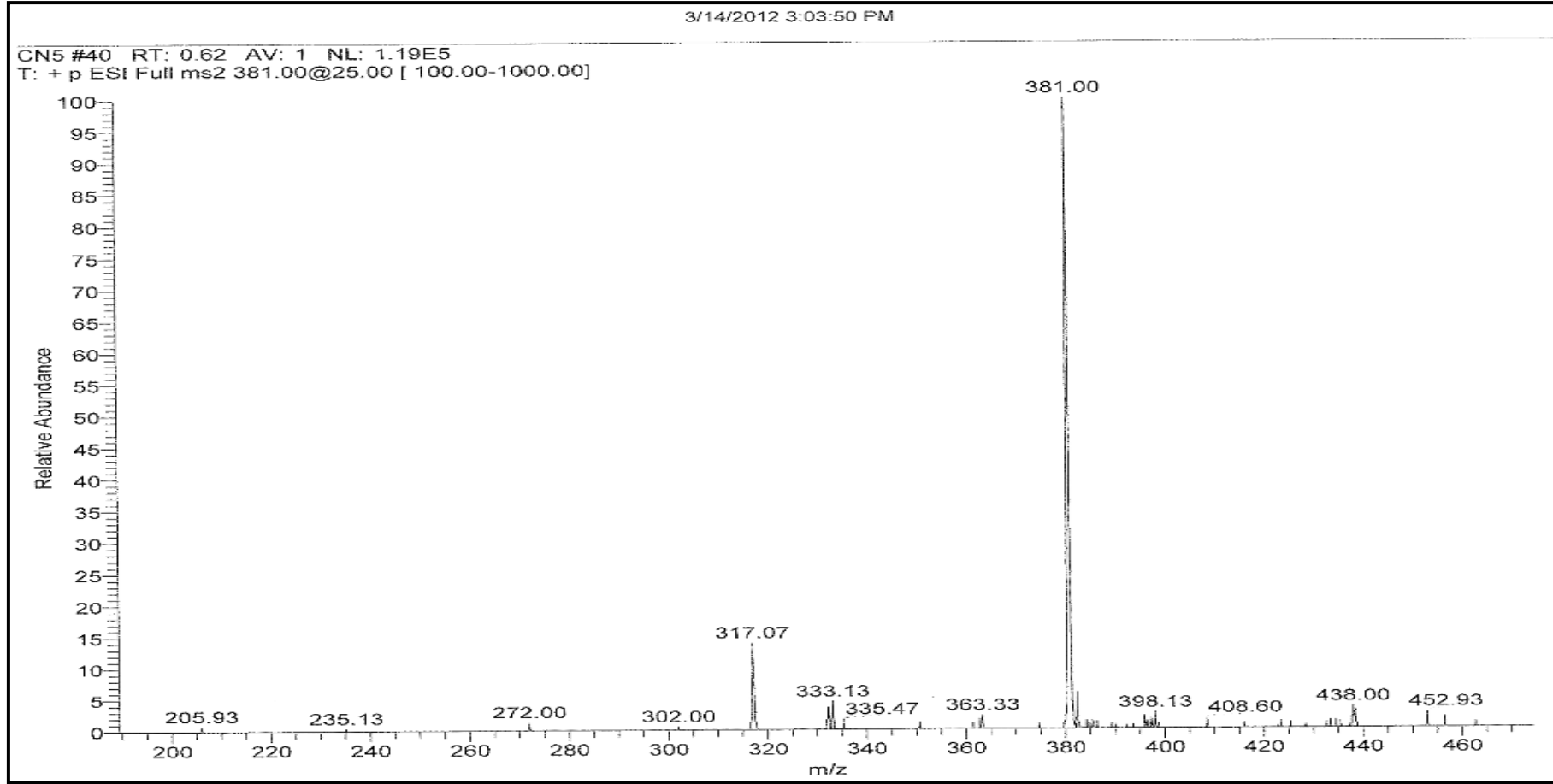
Sample Name:
Data Collected on: nmr600-vnmr500
Archive directory:
Sample directory:
FidFile: CN-5-I-C13
Pulse Sequence: CARBON (s2pul)
Solvent: cdcl3
Data collected on: Nov 22 2011

Temp. 22.9 C / 295.1 K
Operator: vnmr1
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 0.865 sec
Width 37878.8 Hz
2000 repetitions
OBSERVE C13, 150.8157074 MHz
DECOUPLE H1, 599.7866098 MHz
Power 43 dB
continuously on
WALTZ-16 modulated
DATA PROCESSING
Line broadening 0.5 Hz
FT size 65536
Total time 1 hr, 2 min

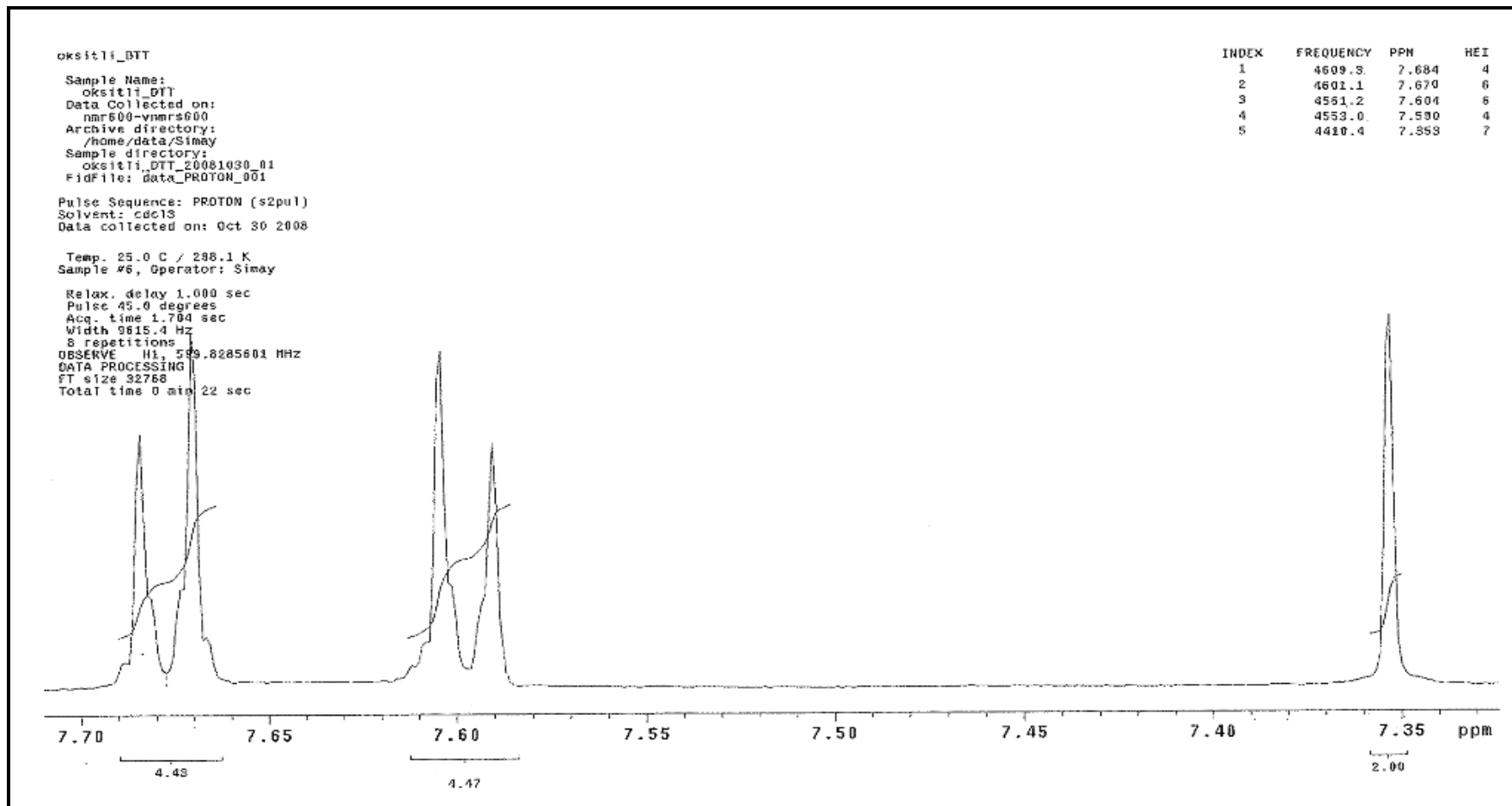
INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT
1	21284.9	141.132	12.3
2	20991.2	139.185	24.4
3	20667.6	137.039	8.1
4	19696.5	131.926	25.7
5	19487.3	129.213	112.0
6	19444.6	128.929	74.6
7	19274.6	127.809	107.2
8	18795.9	124.231	51.5



Şekil A.2 : 3,5-Difenilditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen-*S,S*-dioksit 99 ¹³C-NMR



Şekil A.3 : 3,5-Difenilditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen-*S,S*-dioksit 99 Kütlespektrumu



Şekil A.4 : 3,5-Bis(4-bromofenil)ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen-S,S-dioksit 100 ^1H -NMR

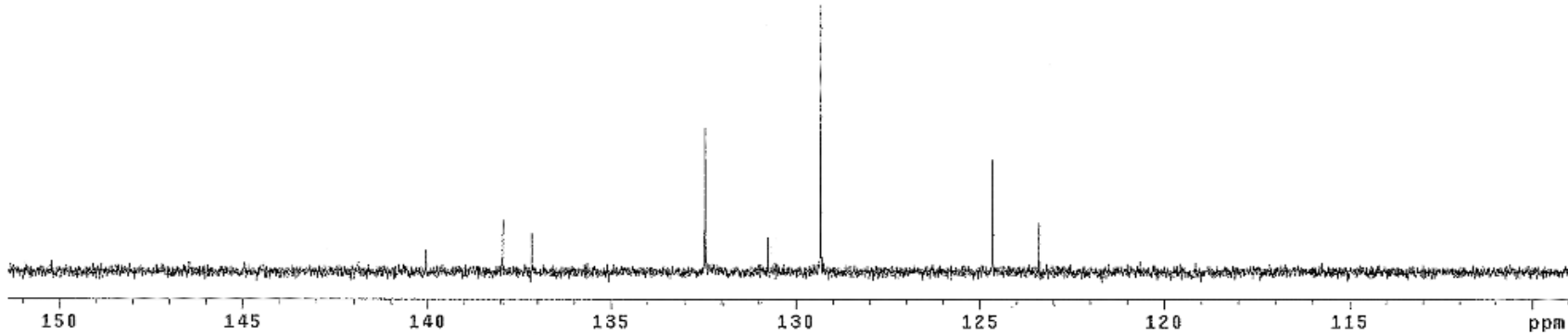
oksiti11D1T

Sample Name:
oksiti11D1T
Data Collected on:
nmr600-vnmrs600
Archive directory:
/home/data/Simay
Sample directory:
oksiti11D1T_20081030_01
FidFile: data_CARBON_001
Pulse Sequence: CARBON (s2pul)
Solvent: cdcl3
Data collected on: Oct 30 2008

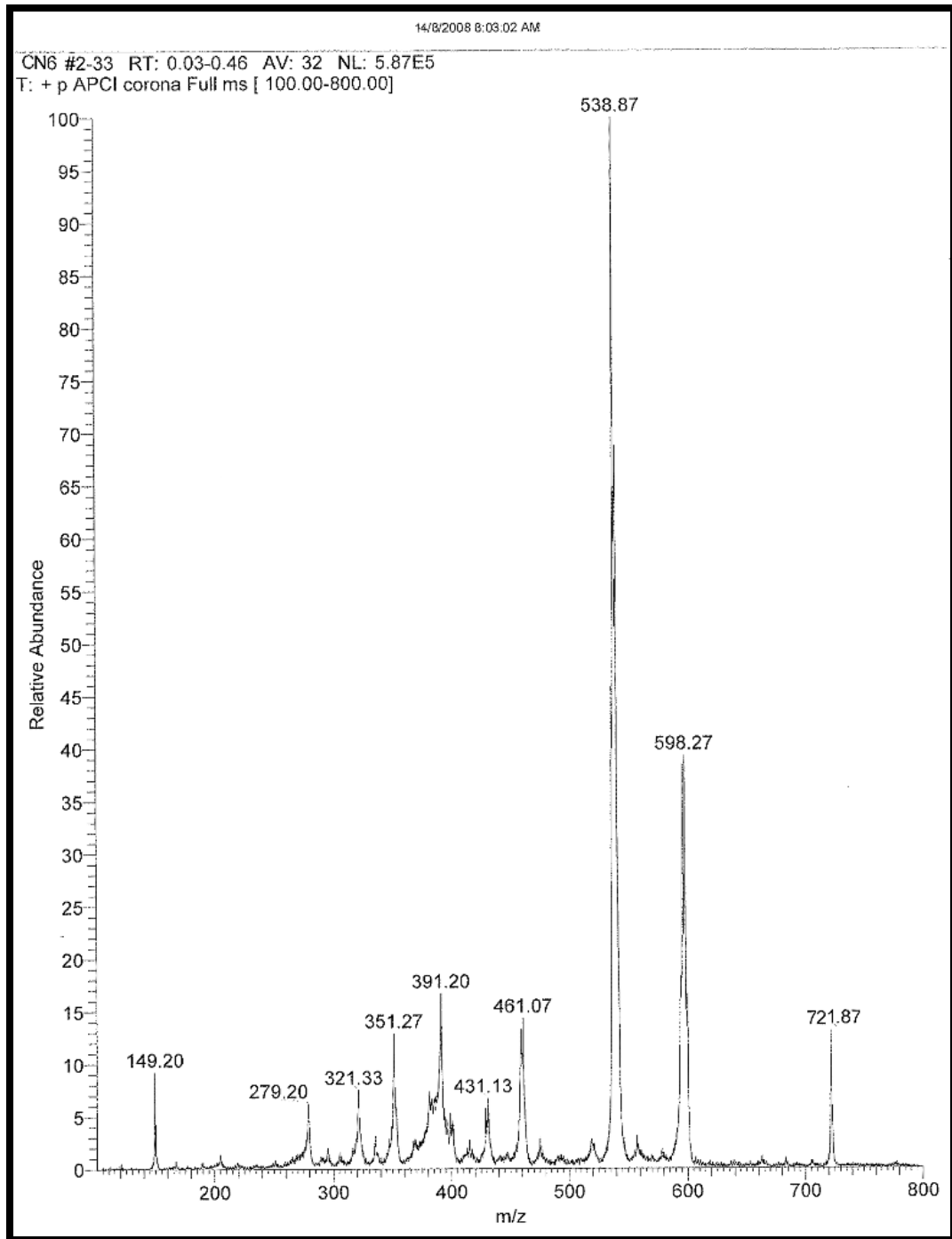
Temp. 25.0 C / 298.1 K
Sample #6, Operator: Simay

Relax. delay 1.000 sec
Pulse 95.0 degrees
Acq. time 0.865 sec
Width 37876.8 Hz
1000 repetitions
OBSERVE C13, 150.8270024 MHz
DECOUPLE H1, 500.135090 MHz
Power 46 dB
continuously on
WALTZ-16 modulated
DATA PROCESSING
Line broadening 0.5 Hz
FT size 65536
Total time 31 min

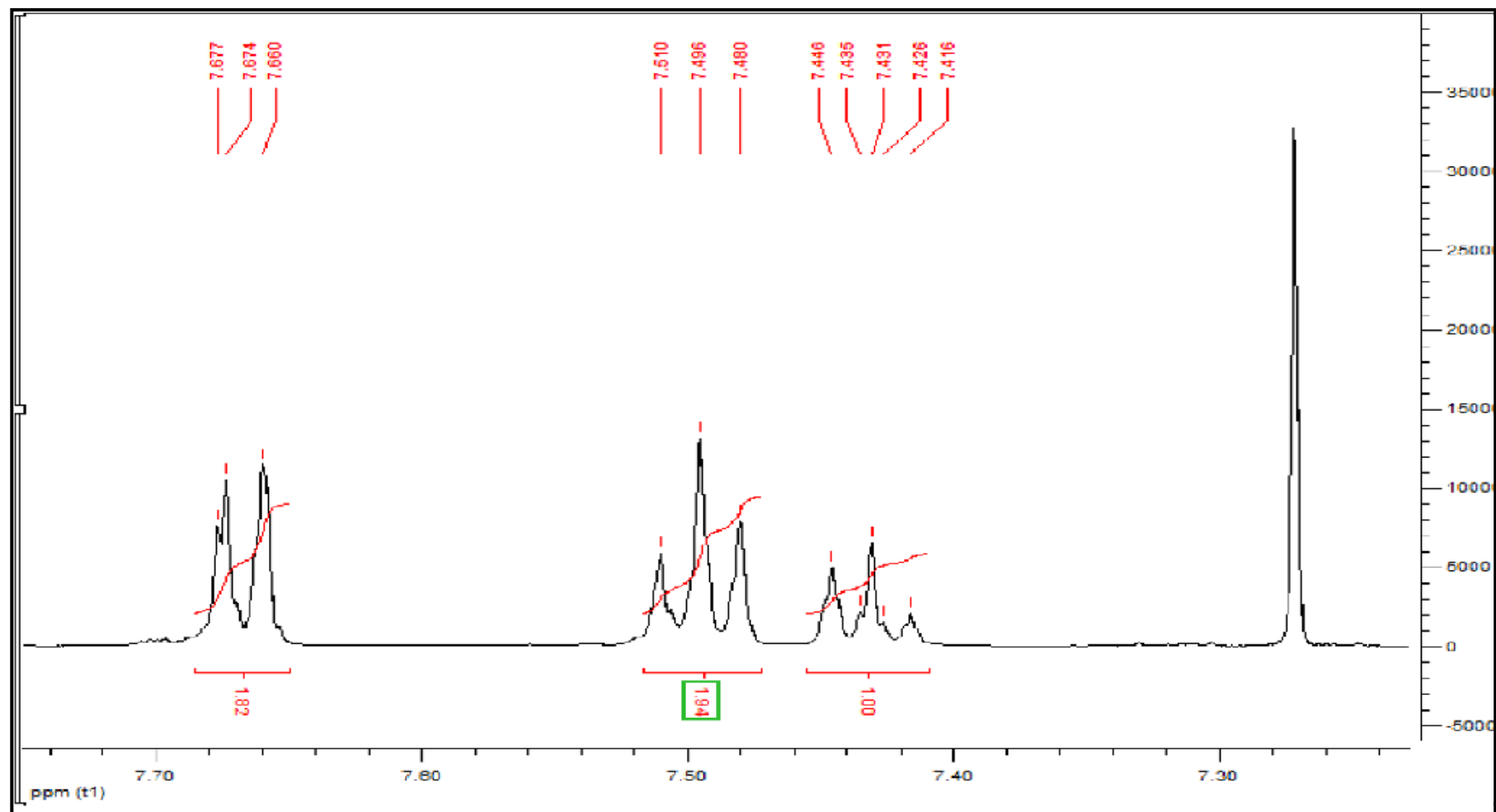
INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT
1	21135.3	140.002	1
2	20715.5	137.903	2
3	20583.8	137.125	2
4	19881.0	132.440	4
5	19771.1	130.087	1
6	19399.2	129.328	6
7	18717.3	124.722	3
8	18511.2	123.408	2



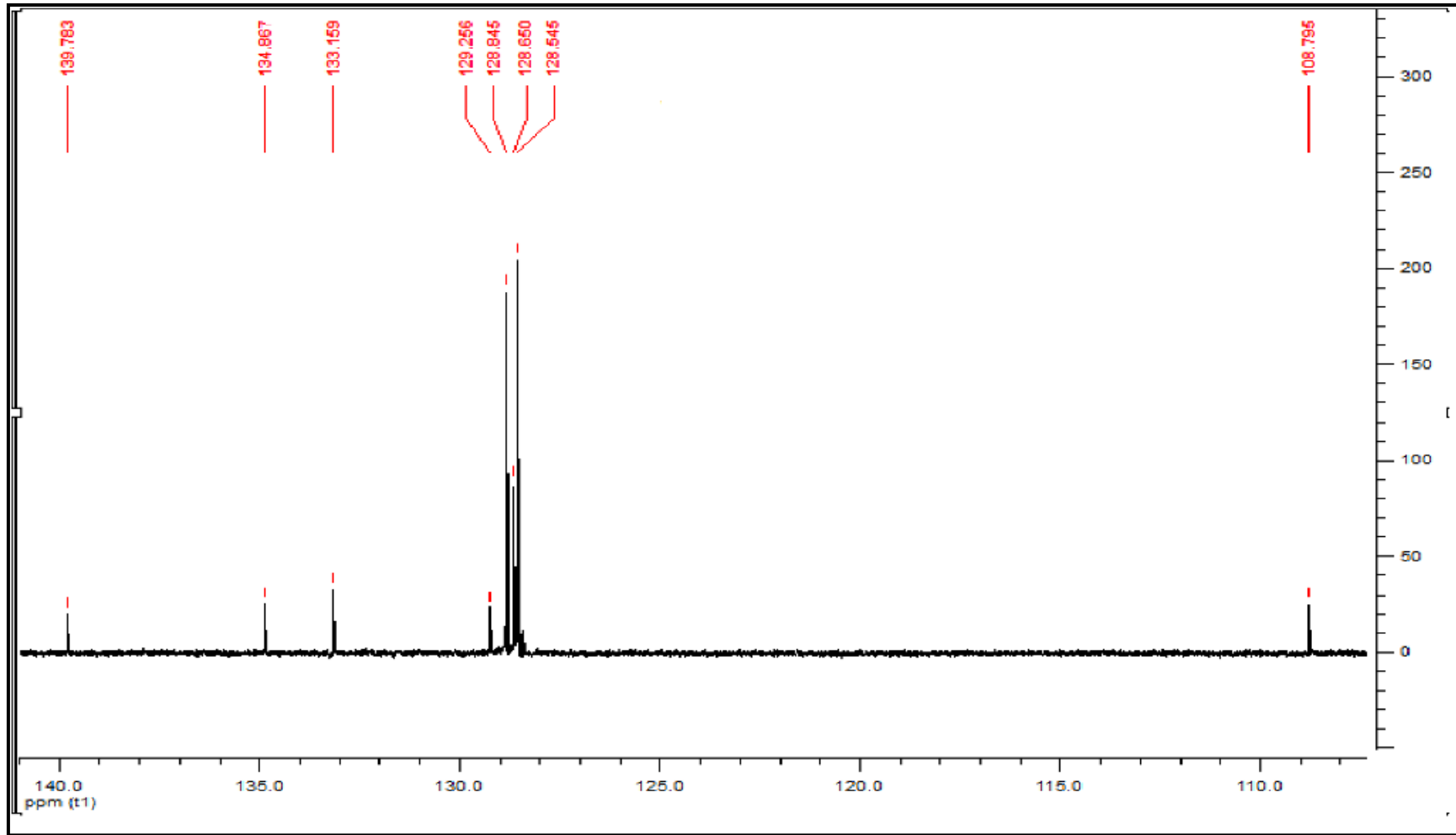
Şekil A.5 : 3,5-Bis(4-bromofenil)ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen-*S,S*-dioksit 100 ¹³C-NMR



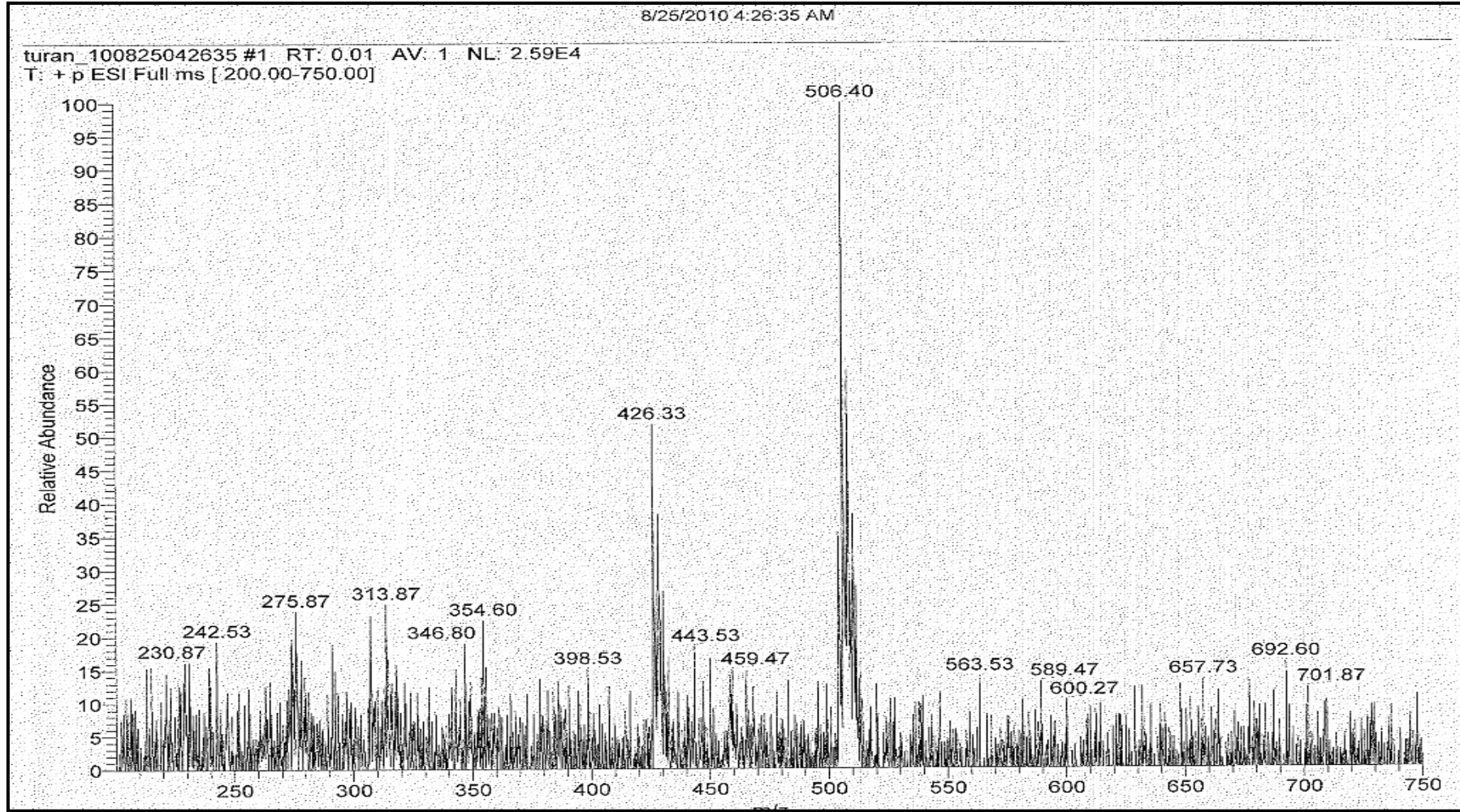
Şekil A.6 : 3,5-Bis(4-bromofenil)ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen-*S,S*-dioksit 100
Kütle Spektrumu



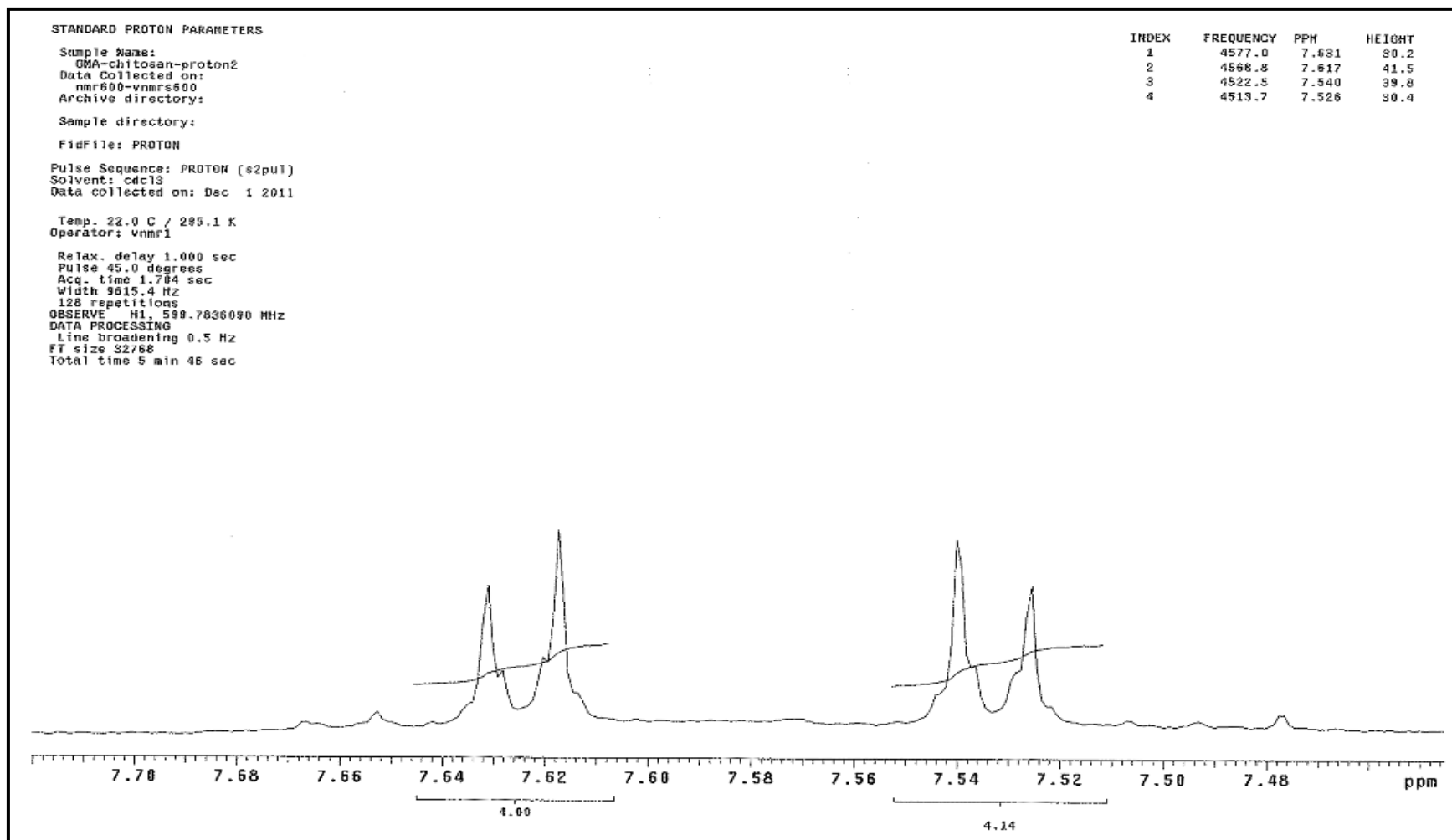
Şekil A.7 : 2,6-Dibromo-3,5-difenilditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen 101 ^1H -NMR



Şekil A.8 : 2,6-Dibromo-3,5-difenilditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen 101 ^{13}C -NMR



Şekil A.9 : 2,6-Dibromo-3,5-difenilditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen 101 Kütle Spektrumu



Şekil A.10 : 2,6-Dibromo-3,5-bis(4-bromofenil)ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen 102 ^1H -NMR

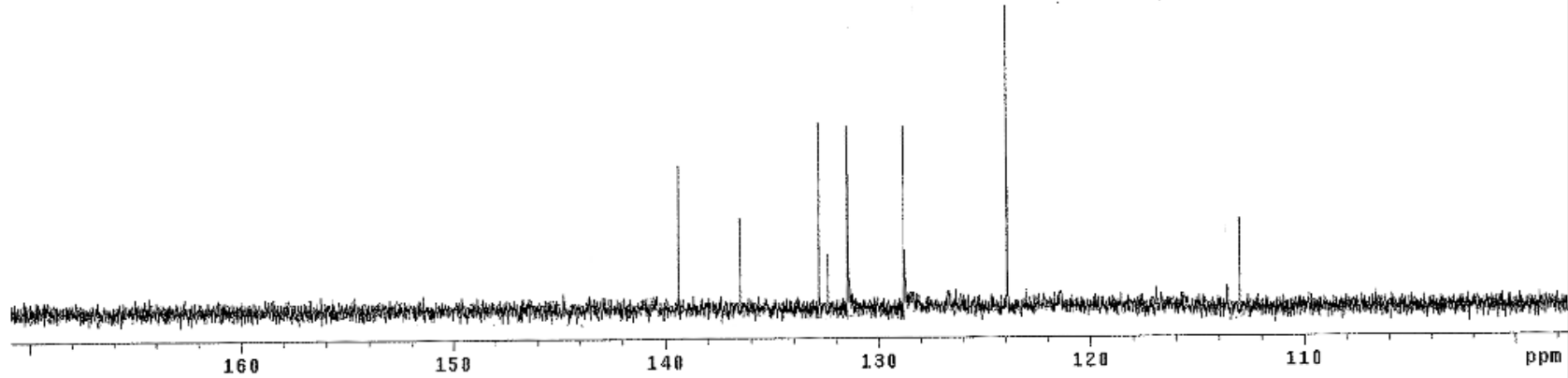
Sample Name:
 Br4DTT
 Data Collected on:
 nmr600-vnmr600
 Archive directory:
 /home/data/Simay
 Sample directory:
 BrDTToksit_20090319_01
 Fidfile: data_CARBON_001

Pulse Sequence: CARBON {s2pul}
 Solvent: cdcl3
 Data collected on: Mar 19 2009

Temp. 25.0 C / 298.1 K
 Sample #2, Operator: Simay

Relax. delay 1.000 sec
 Pulse 45.0 degrees
 Acq. time 0.865 sec
 Width 37878.8 Hz
 256 repetitions
 OBSERVE C13, 150.8243905 MHz
 DECOUPLE H1, 599.8211360 MHz
 Power 46 dB
 continuously on
 WALTZ-16 modulated
 DATA PROCESSING
 Line broadening 0.5 Hz
 FT size 65536
 Total time 8 min 0 sec

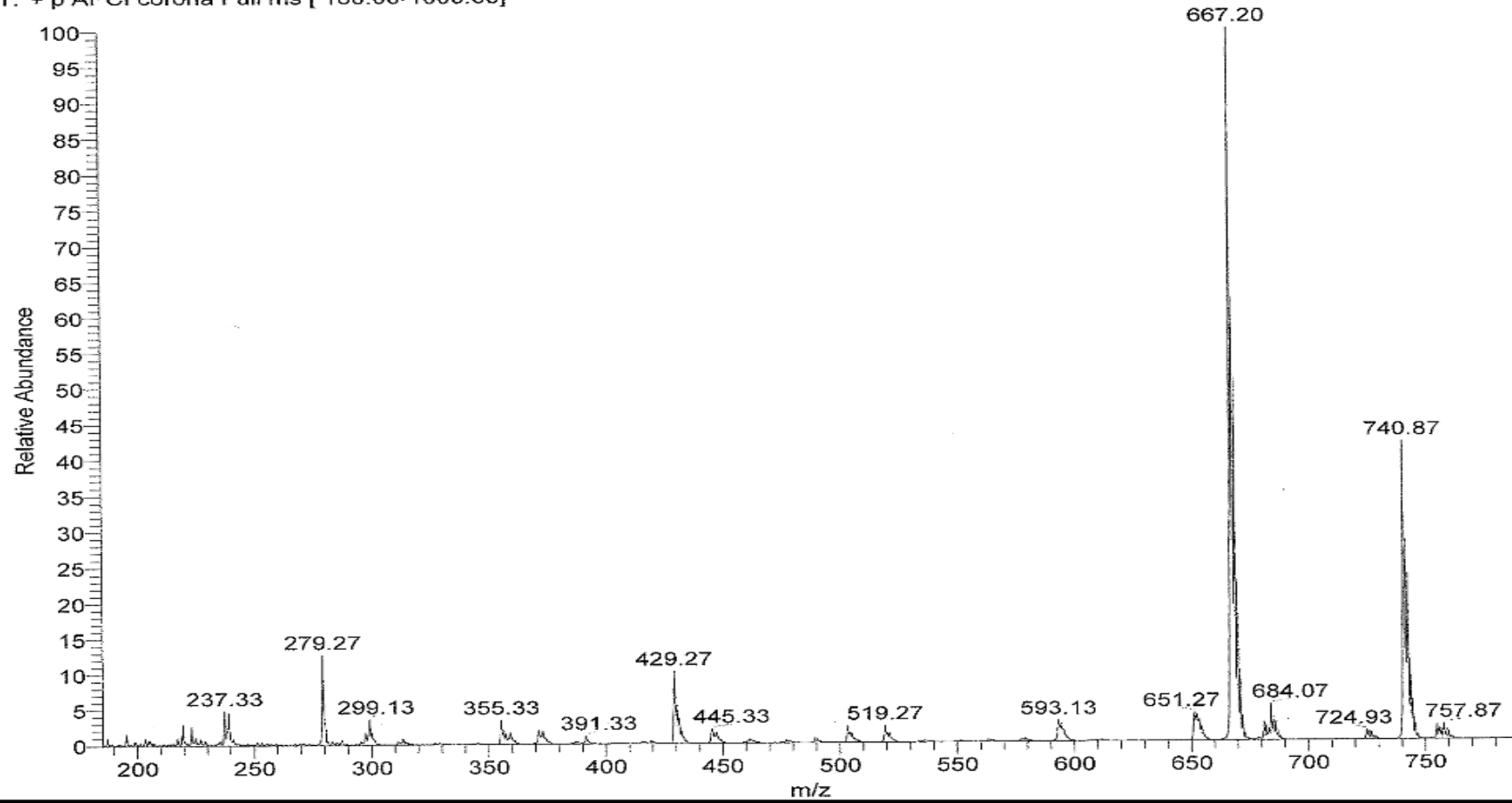
INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT
1	21135.3	139.732	3
2	20715.5	136.093	2
3	20583.8	132.525	3
4	19881.0	132.141	1
5	19771.1	130.877	3
6	19399.2	128.732	3
7	18717.3	124.022	6
8	18511.2	113.588	2



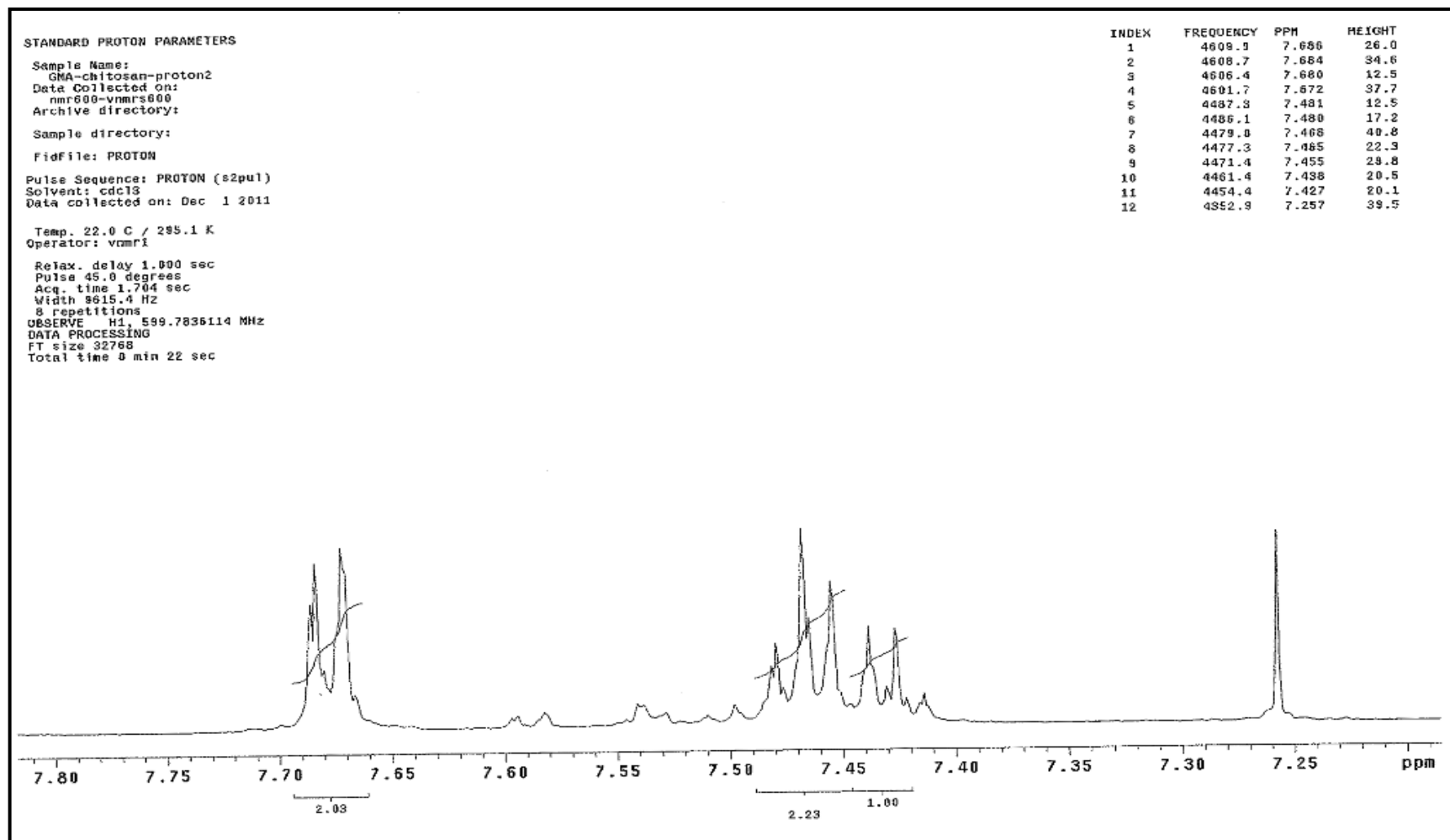
Şekil A.11 : 2,6-Dibromo-3,5-bis(4-bromofenil)ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen 102 ¹³C-NMR

7/3/2007 1:37:17 PM

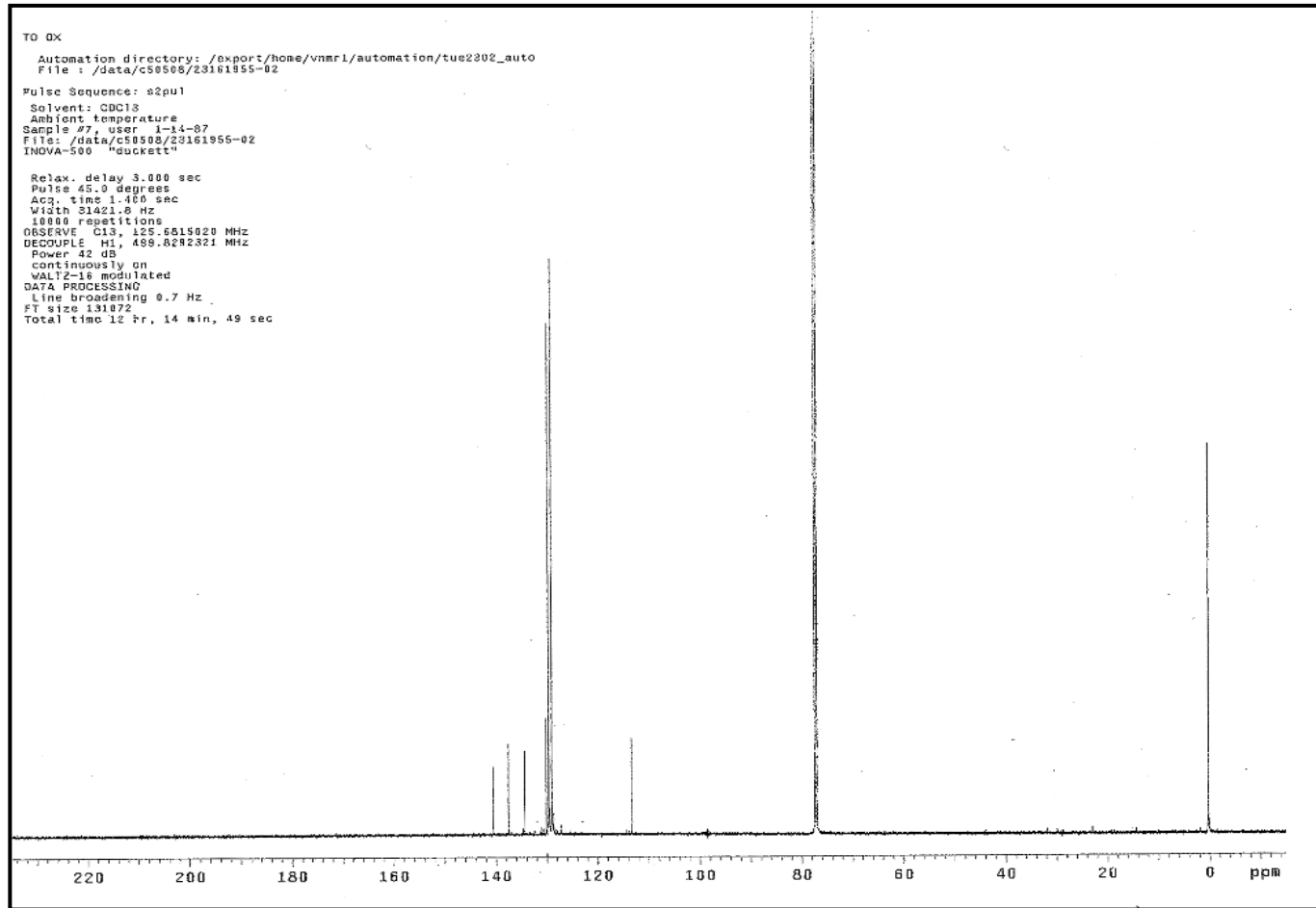
ipek2 #5-25 RT: 0.05-0.27 AV: 21 NL: 3.50E6
T: + p APCI corona Full ms [180.00-1000.00]



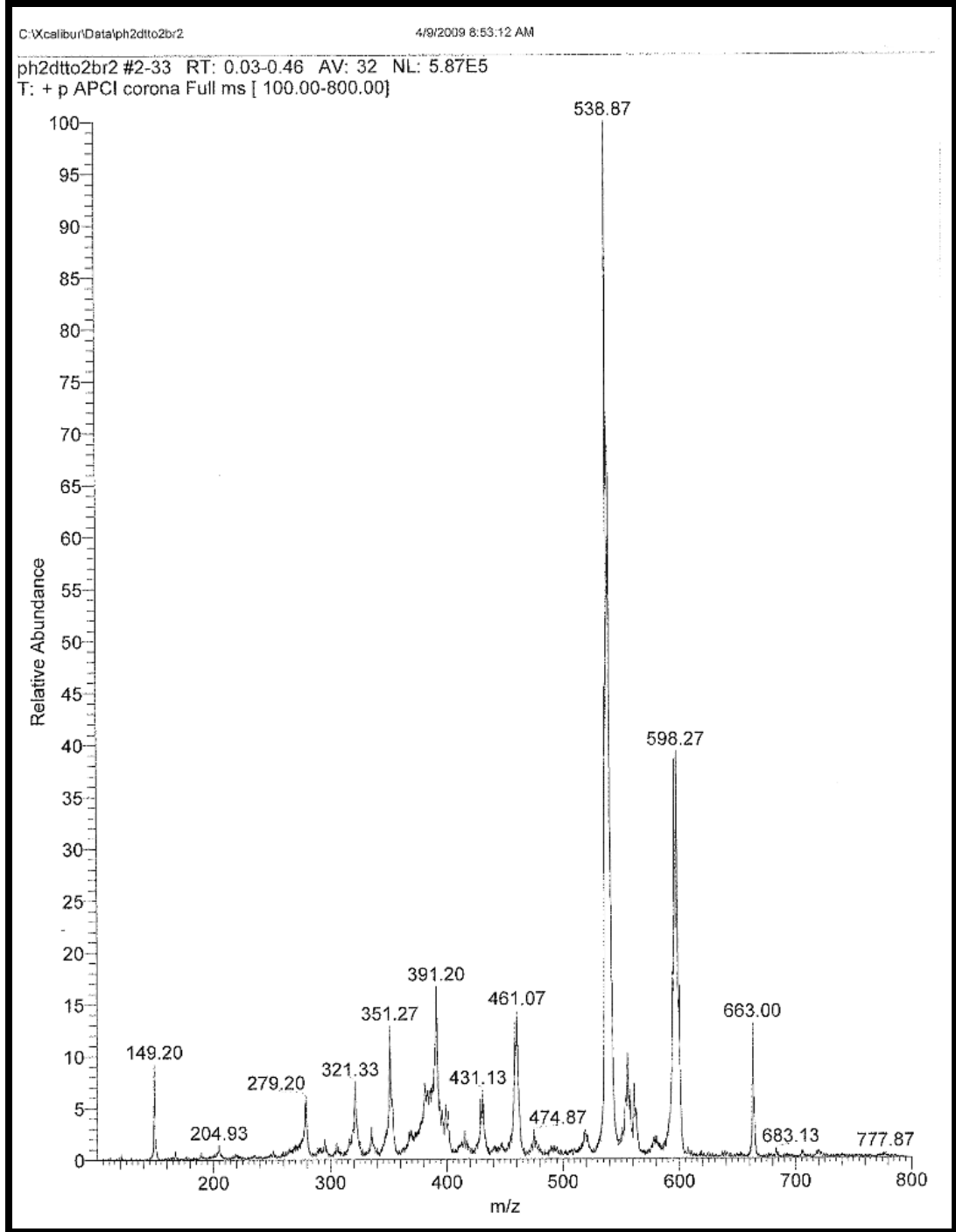
Şekil A.12 : 2,6-Dibromo-3,5-bis(4-bromofenil)ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen 102 Kütle Spektrumu



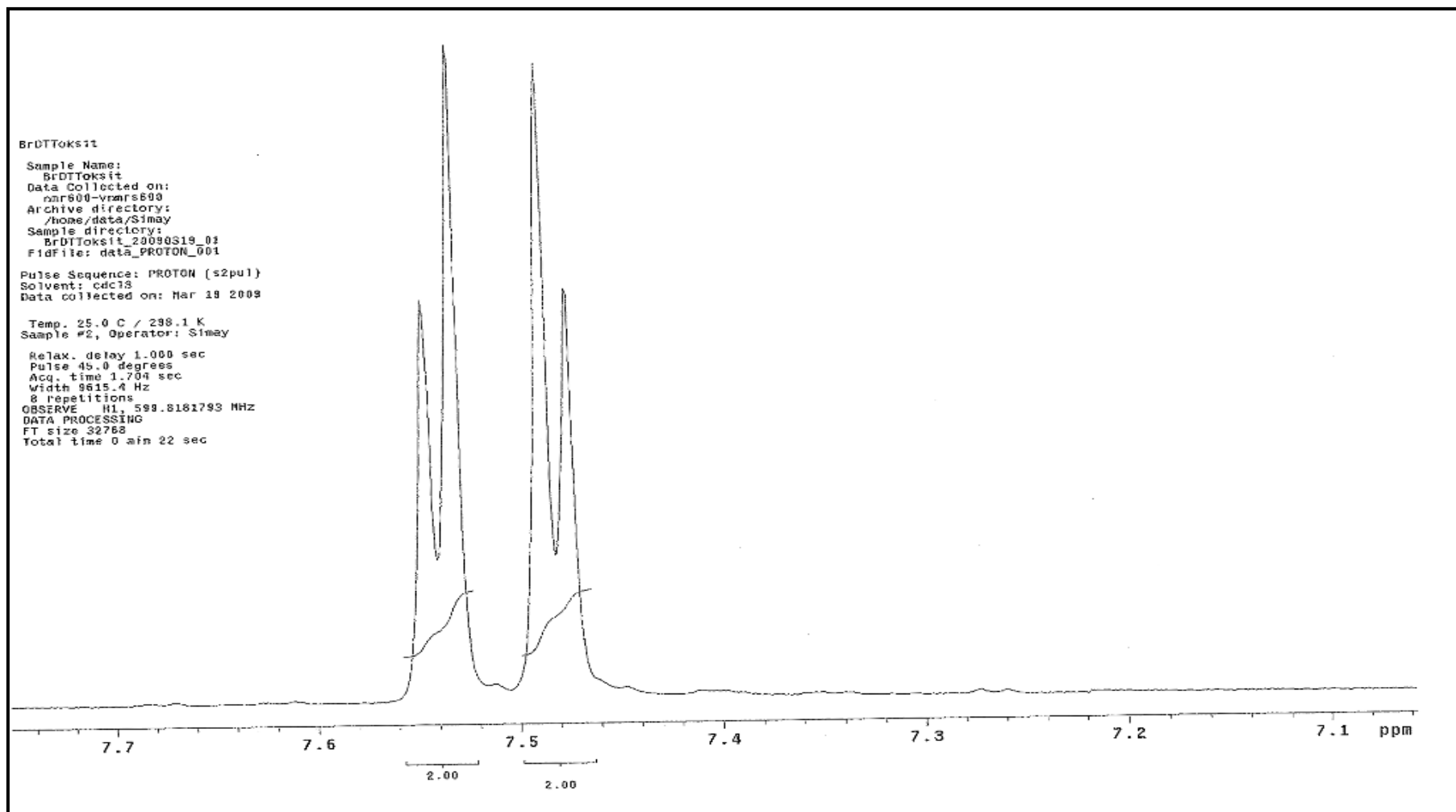
Şekil A.13 : 2,6-Dibromo-3,5-difenilditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen-*S,S*-dioksit 103 ¹H-NMR



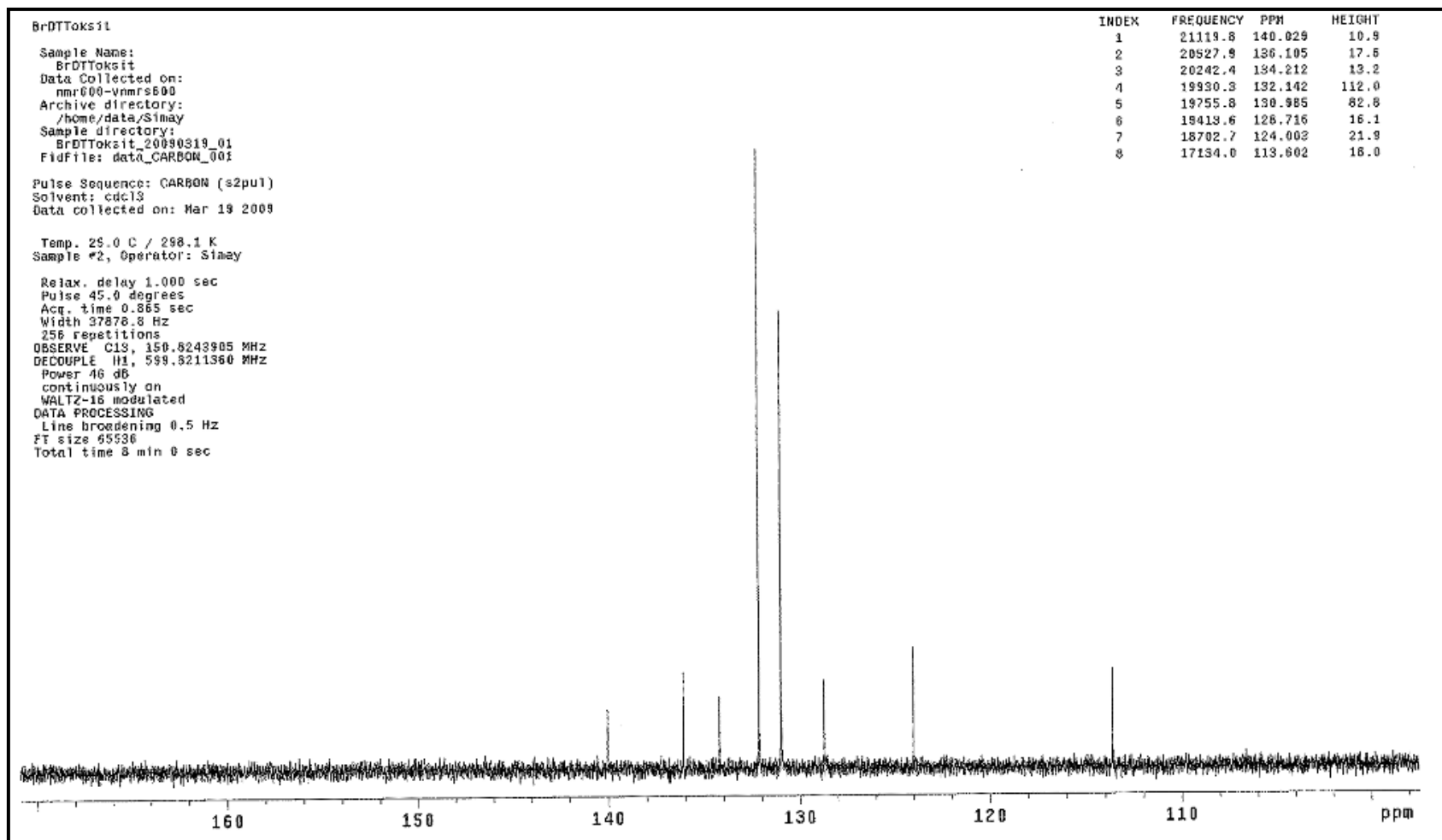
Şekil A.14 : 2,6-Dibromo-3,5-difenilditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen-S,S-dioksit ^{13}C -NMR



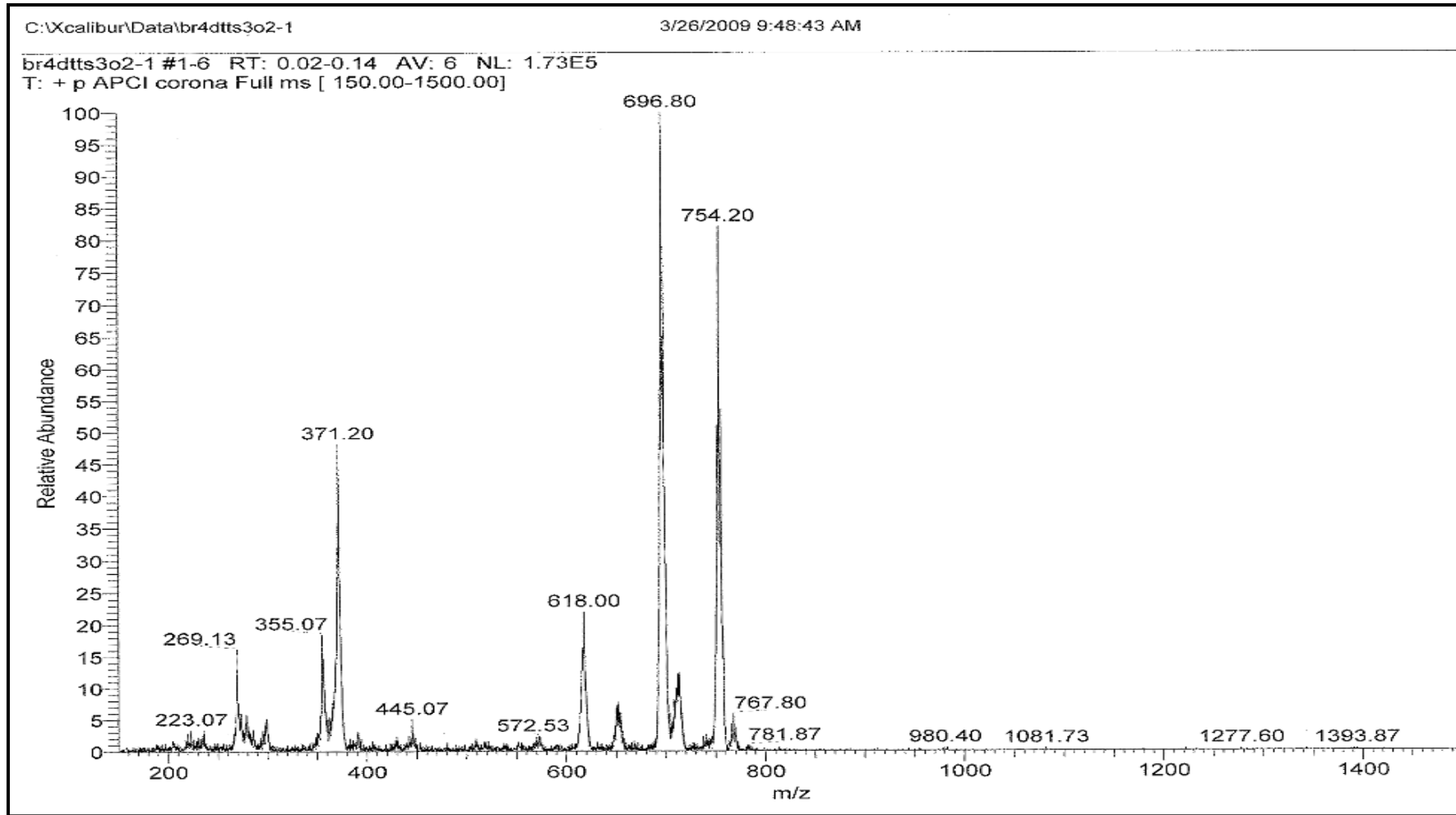
Şekil A.15 : 2,6-Dibromo-3,5-difenilditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen-*S,S*-dioksit
103 Kütle Spektrumu



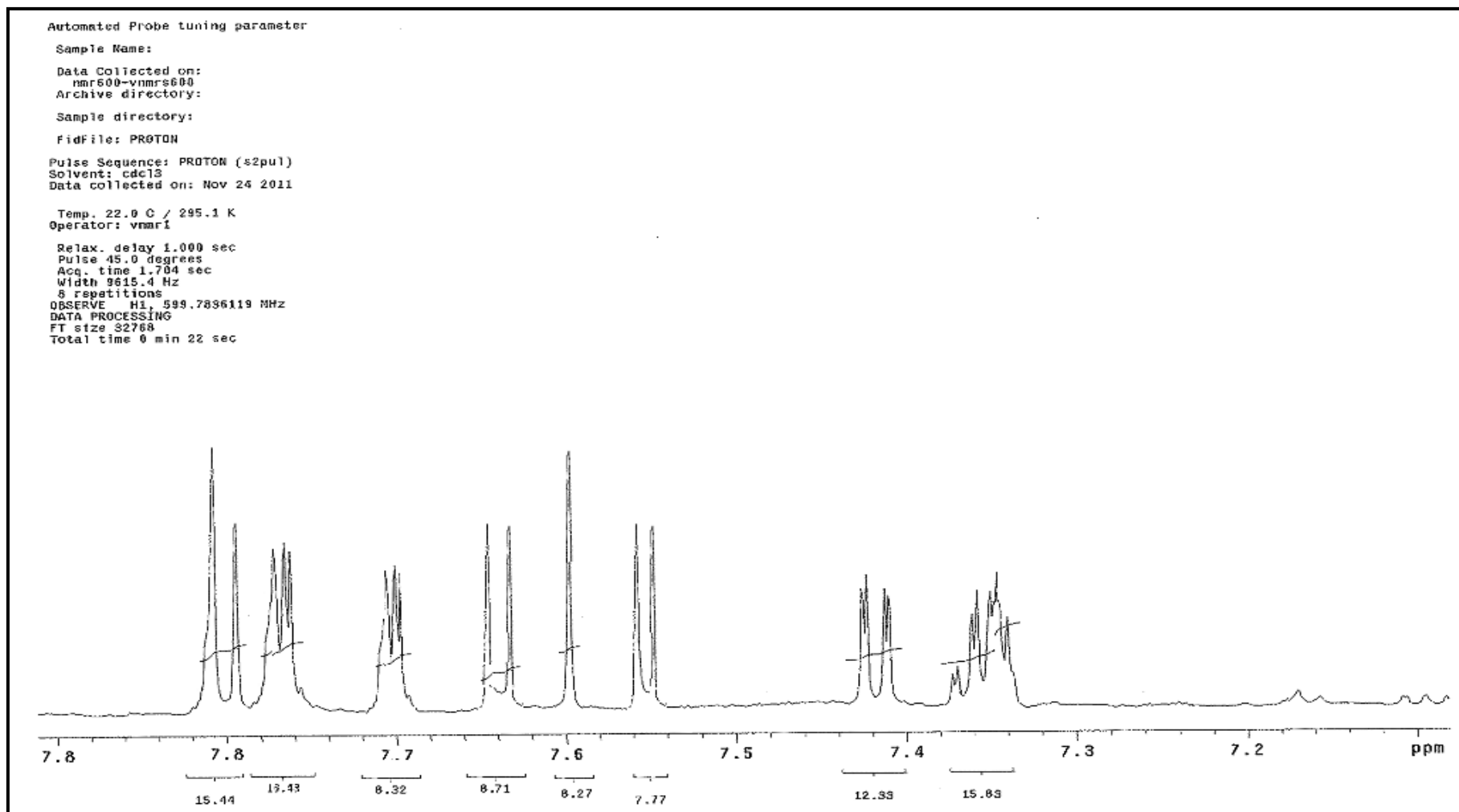
Şekil A.16 : 2,6-Dibromo-3,5-bis(4-bromofenil)ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen-*S,S*-dioksit 104 ^1H -NMR



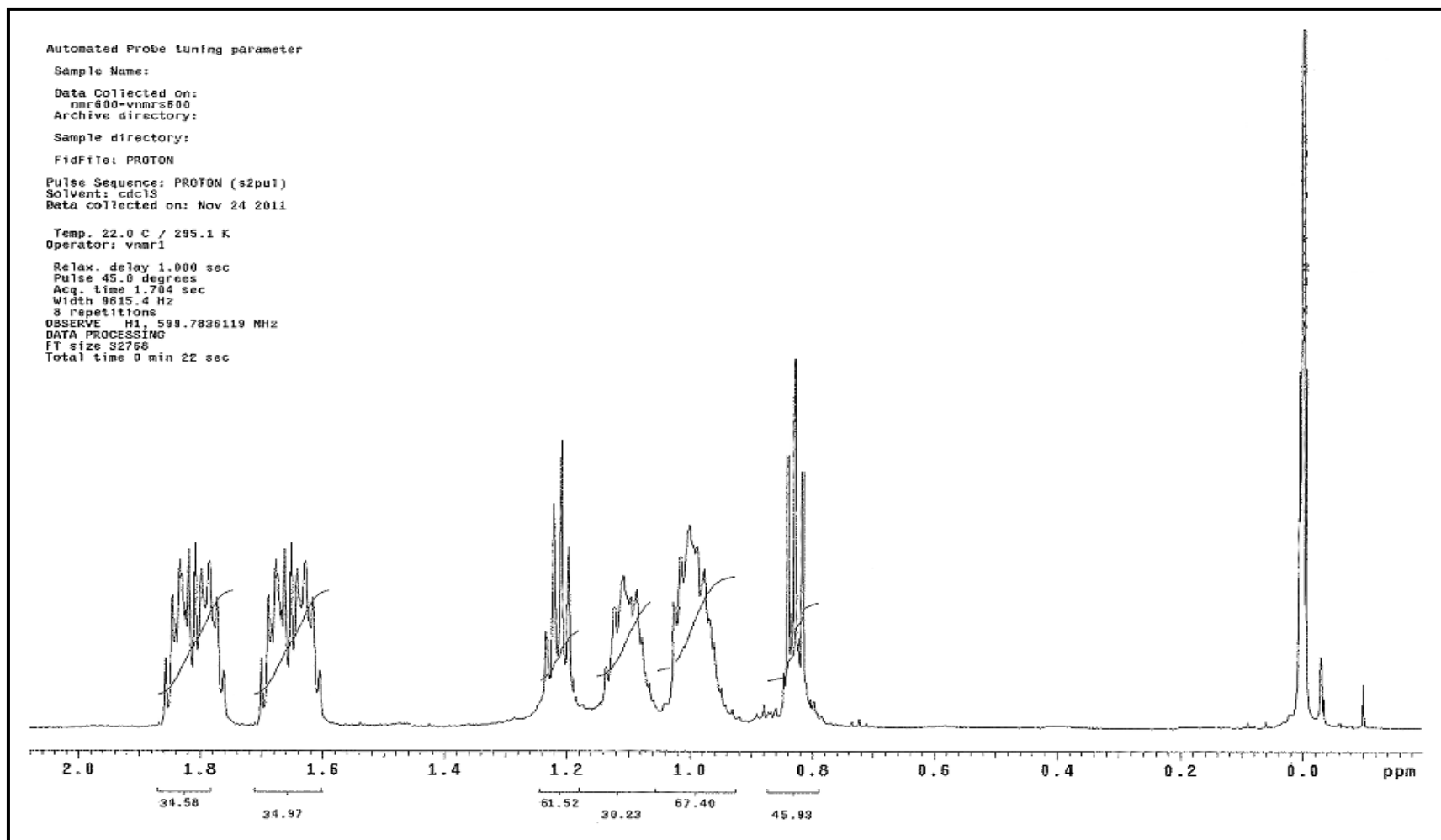
Şekil A.17 : 2,6-Dibromo-3,5-bis(4-bromofenil)ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen-*S,S*-dioksit 104 ¹³C-NMR



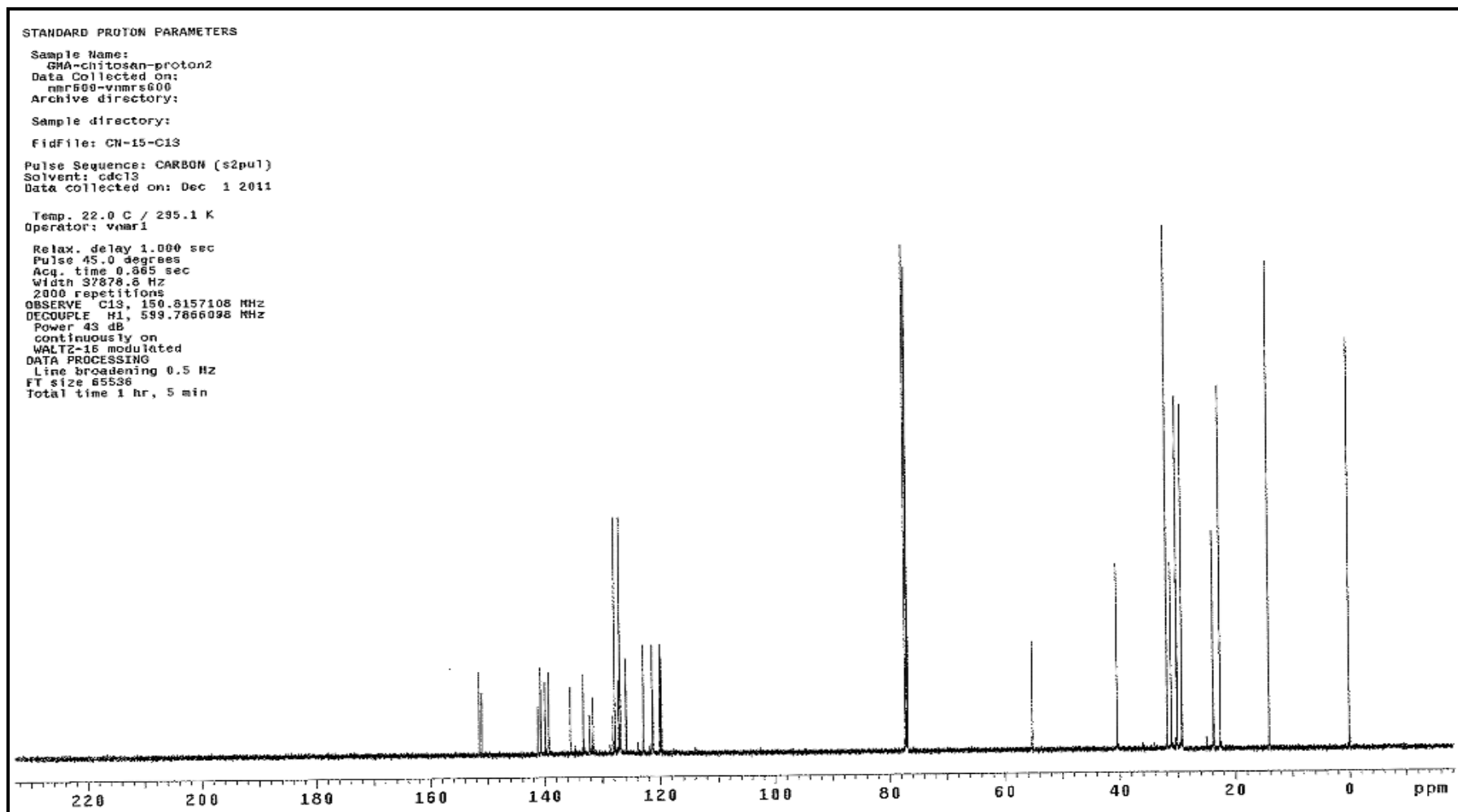
Şekil A.18 : 2,6-Dibromo-3,5-bis(4-bromofenil)ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen-*S,S*-dioksit 104 Kütle Spektrumu



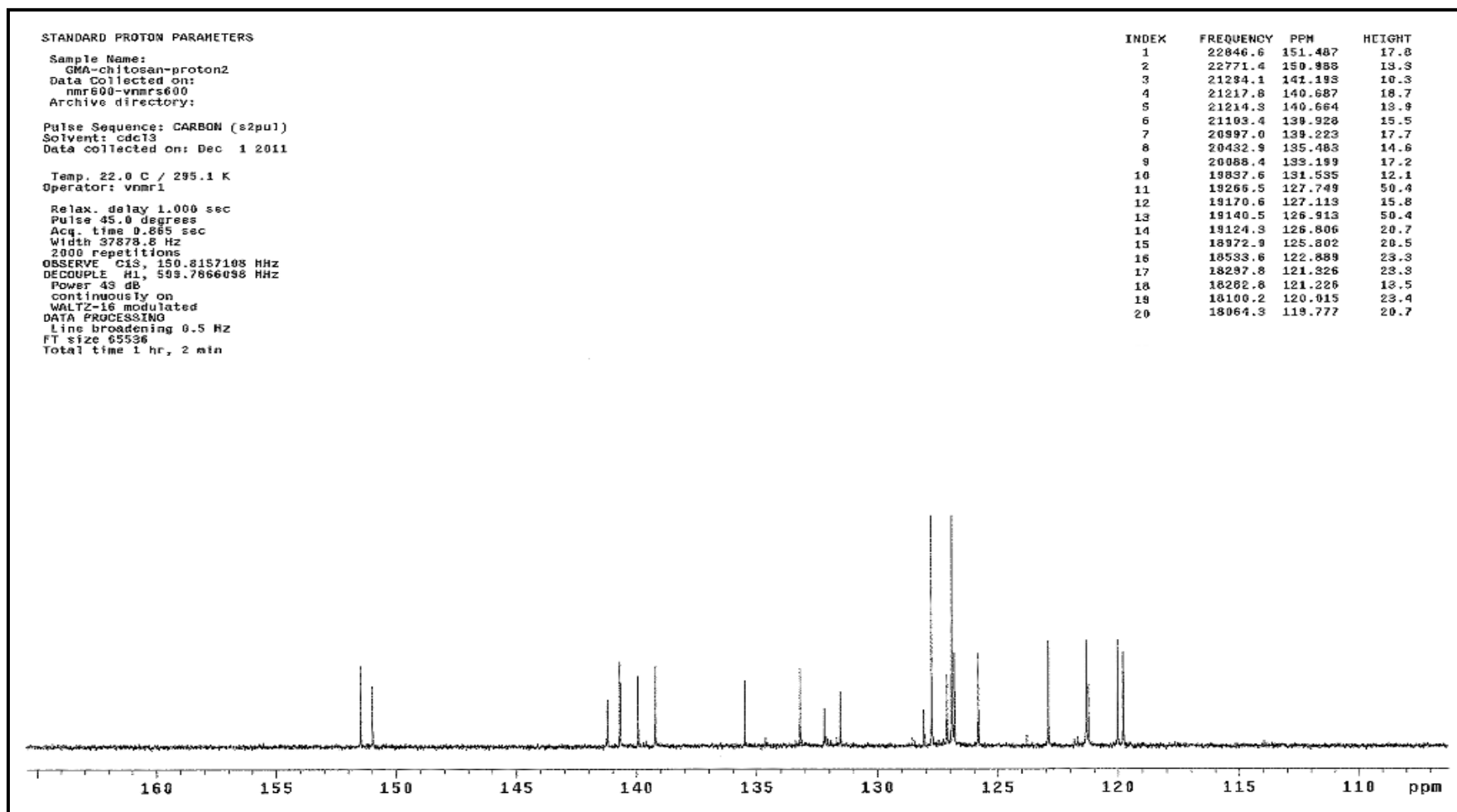
Şekil A.19 : 2,6-Bis(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il)-3,5-difenilditiyeno[3,2-b;2',3'-d]tiyofen 106 ^1H -NMR-1



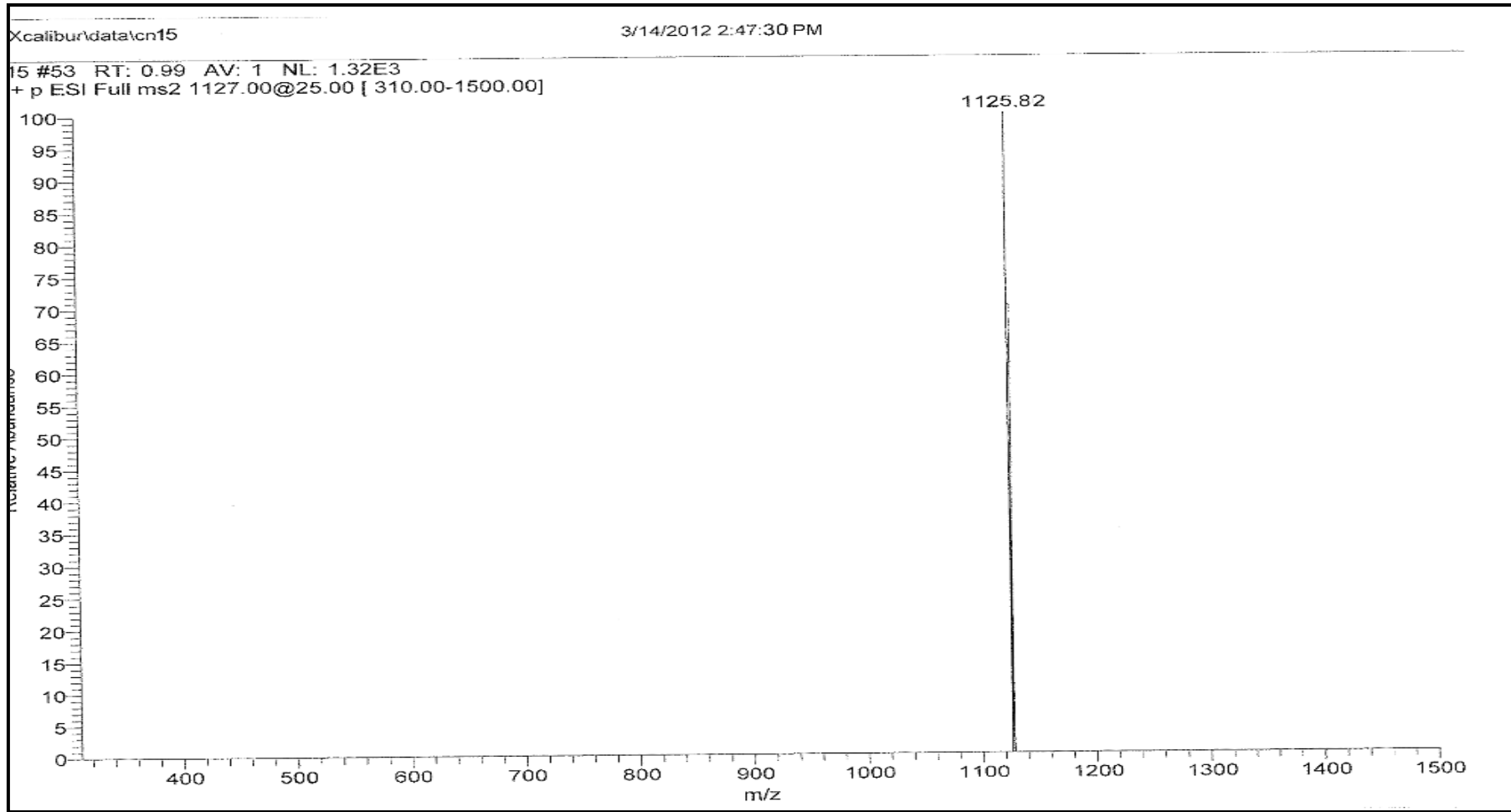
Şekil A.20 : 2,6-Bis(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il)-3,5-difenilditiyeno[3,2-b;2',3'-d]tiyofen 106 ^1H -NMR-2



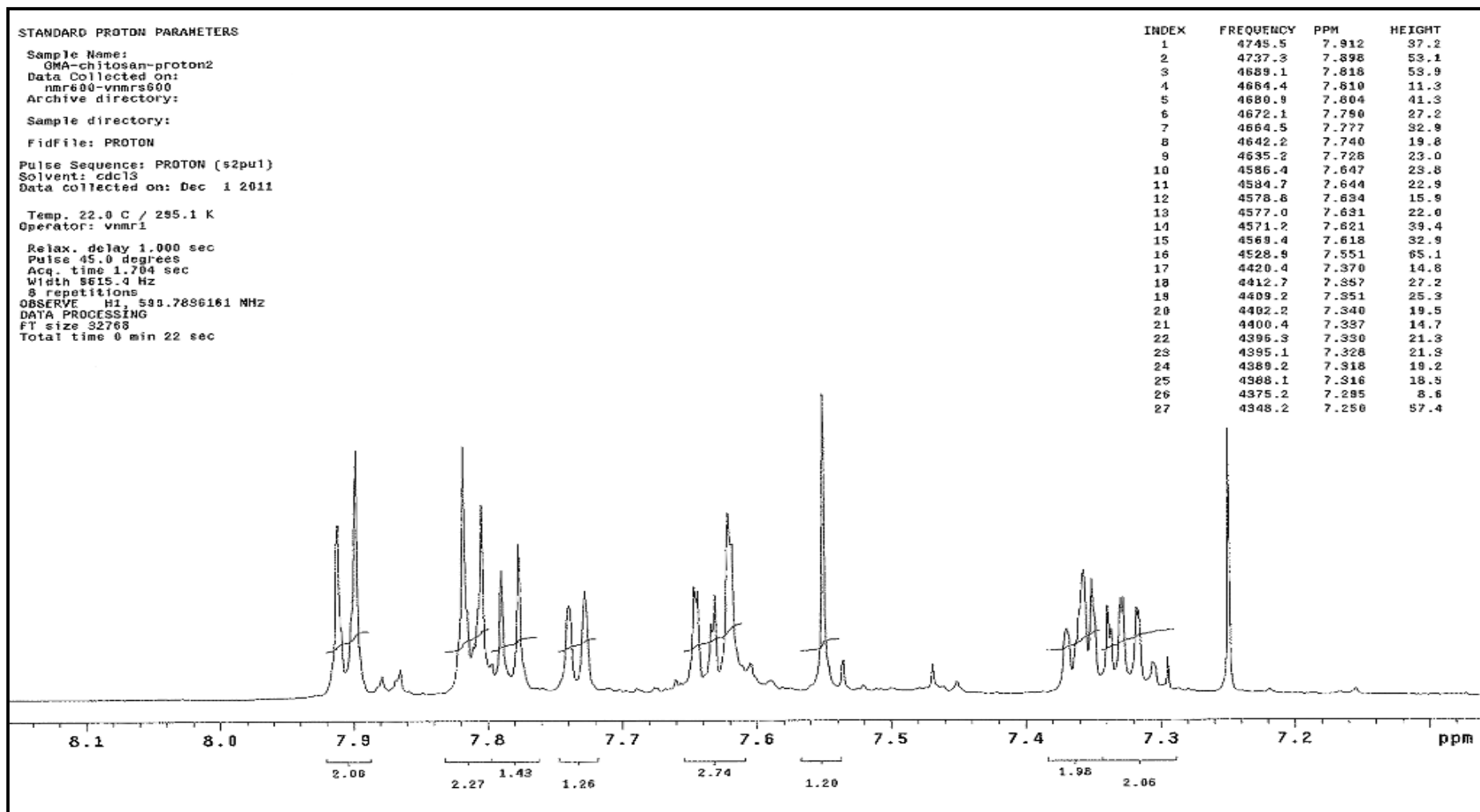
Şekil A.21 : 2,6-Bis(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il)-3,5-difenilditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen ^{13}C -NMR-1



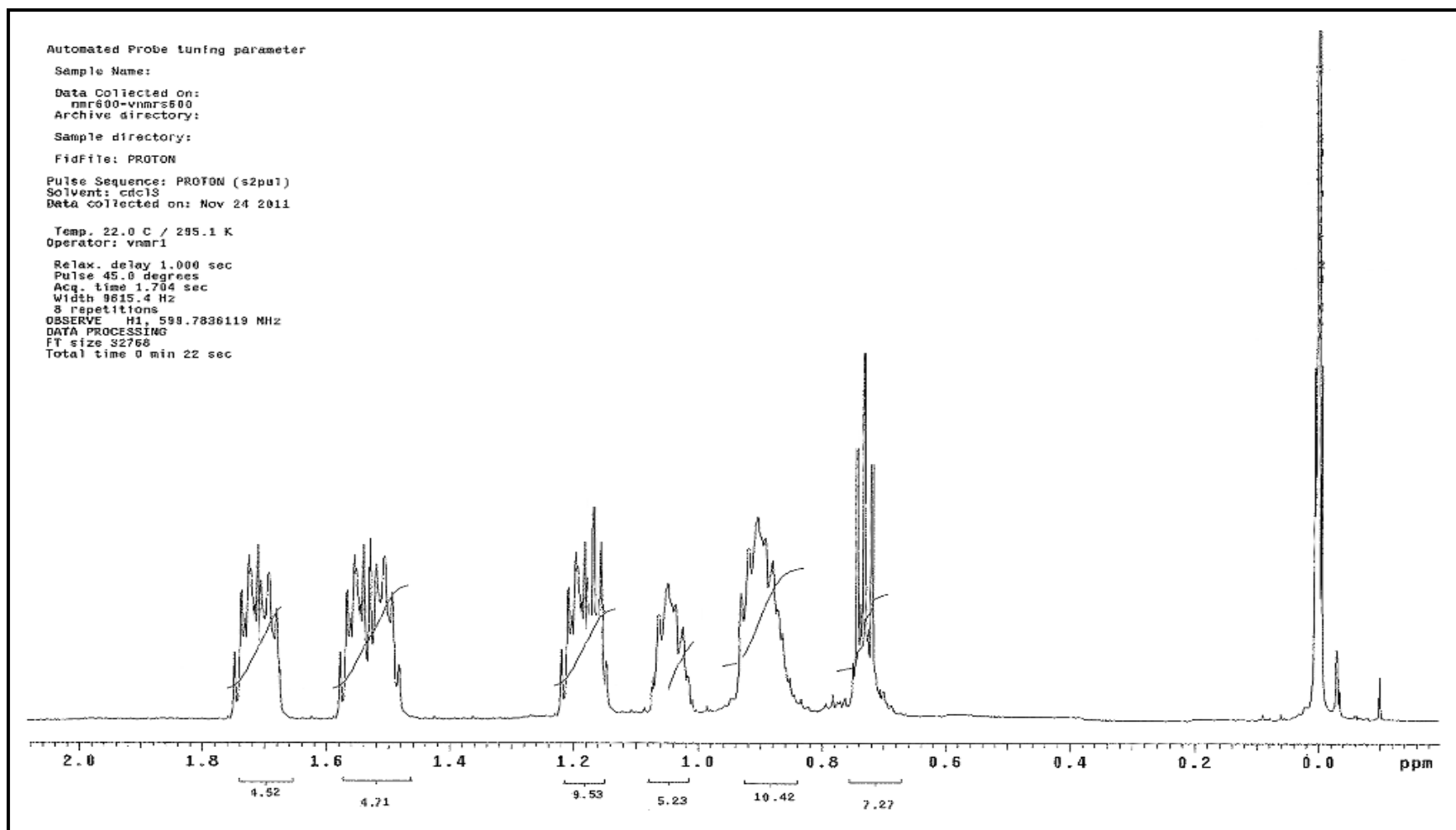
Şekil A.22 : 2,6-Bis(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il)-3,5-difenilditiyeno[3,2-b;2',3'-d]tiyofen ^{13}C -NMR-2



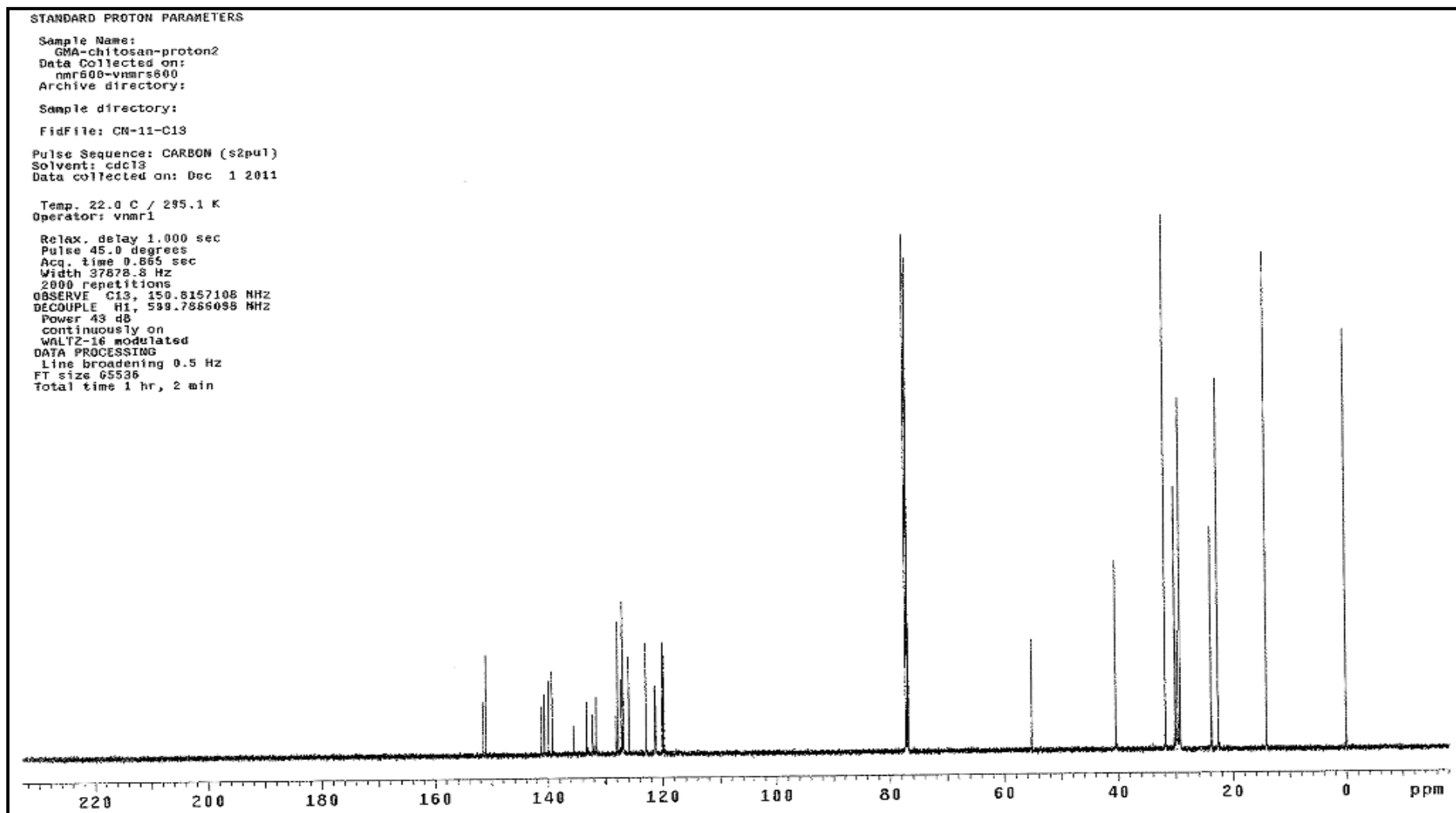
Şekil A.23 : 2,6-Bis(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il)-3,5-difenilditiyeno[3,2-b;2',3'-d]tiyofen 106 Kütlev Spektromu



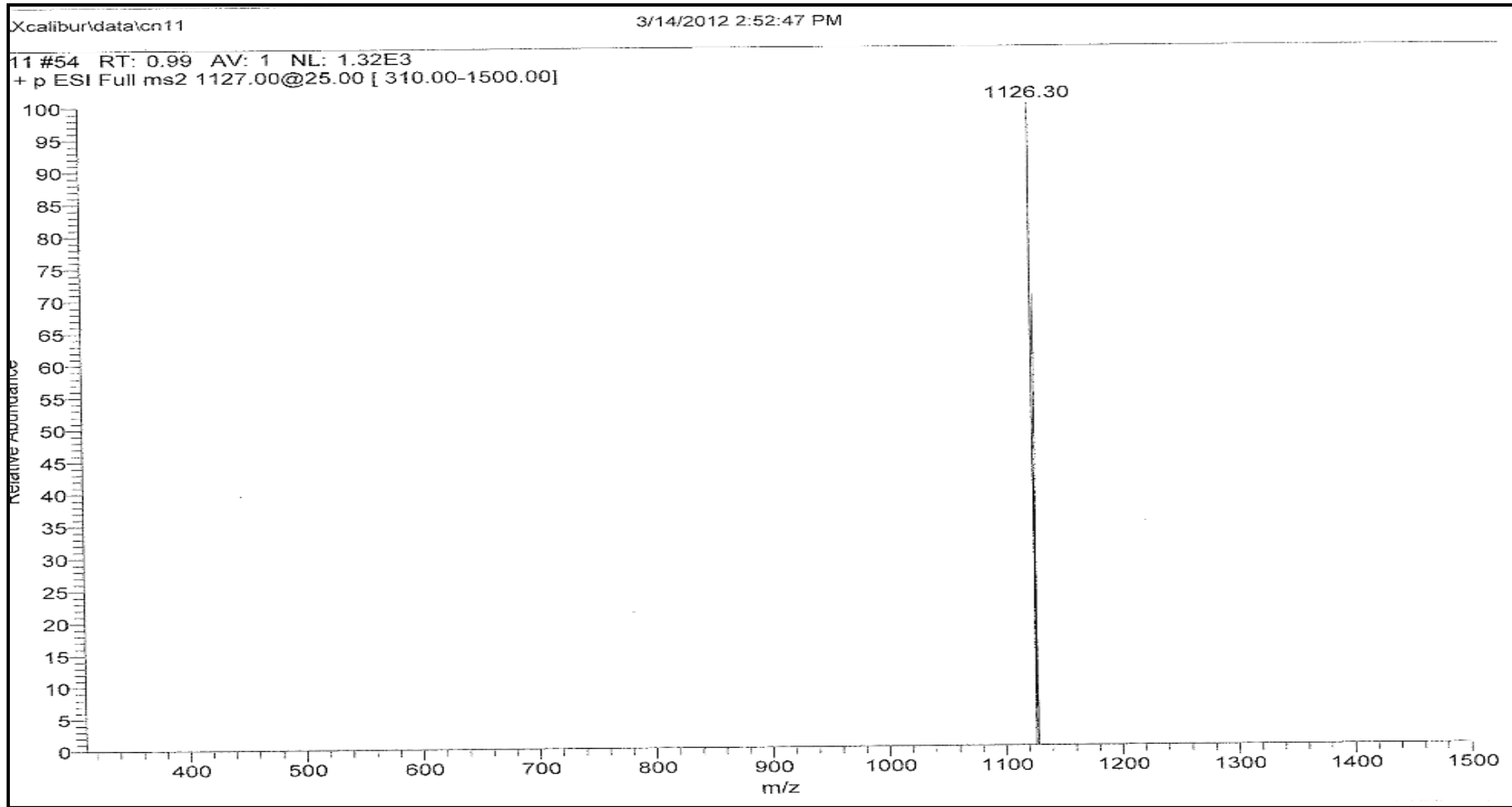
Şekil A.24 : 3,5-Bis(4-(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-yl)fenil)ditiyeno[3,2-b;2',3'-d]tiyofen 107 ¹H-NMR-1



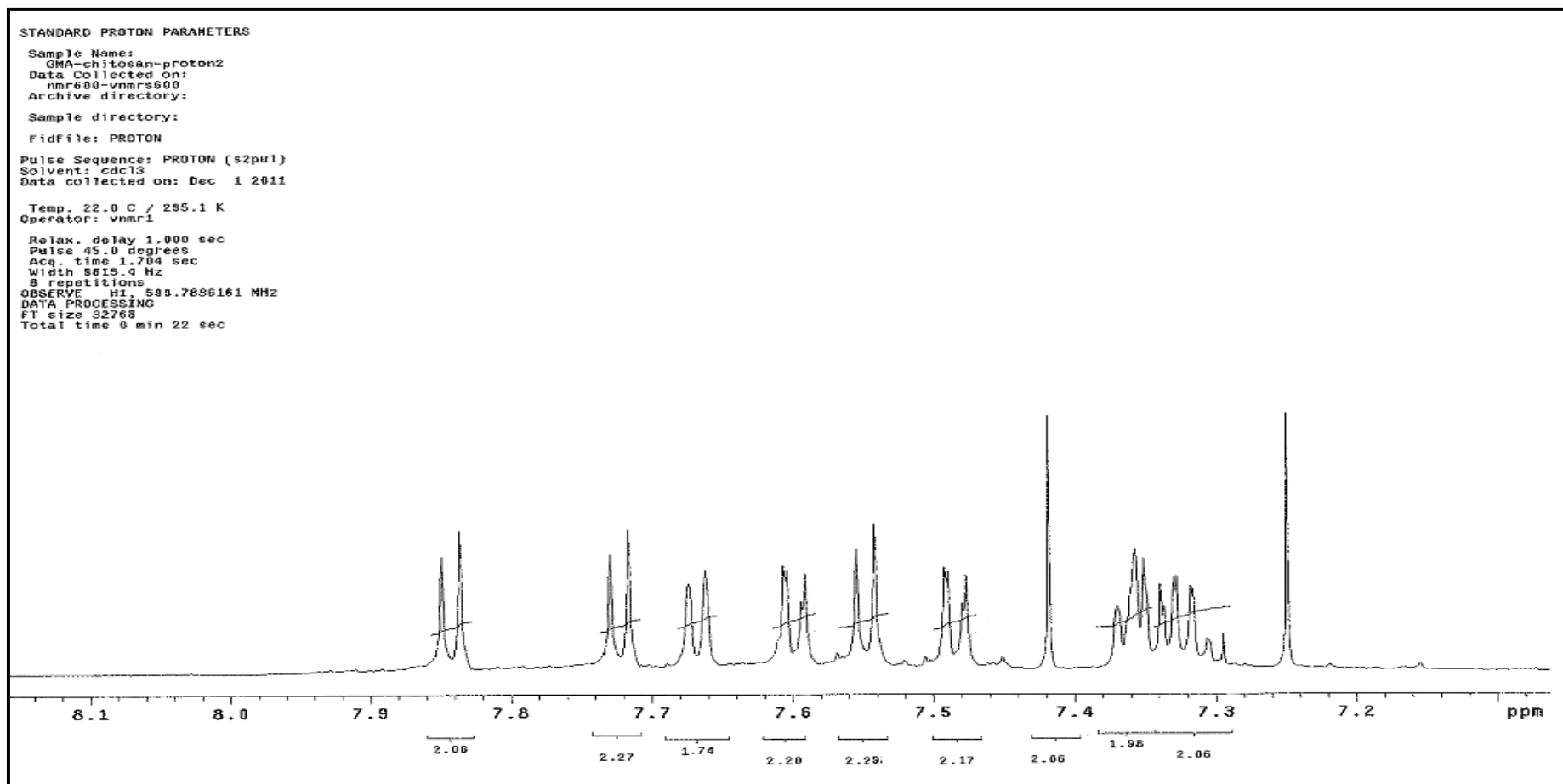
Şekil A.25 : 3,5-Bis(4-(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il)fenil)ditiyeno[3,2-b;2',3'-d]tiyofen ^{1}H -NMR-2



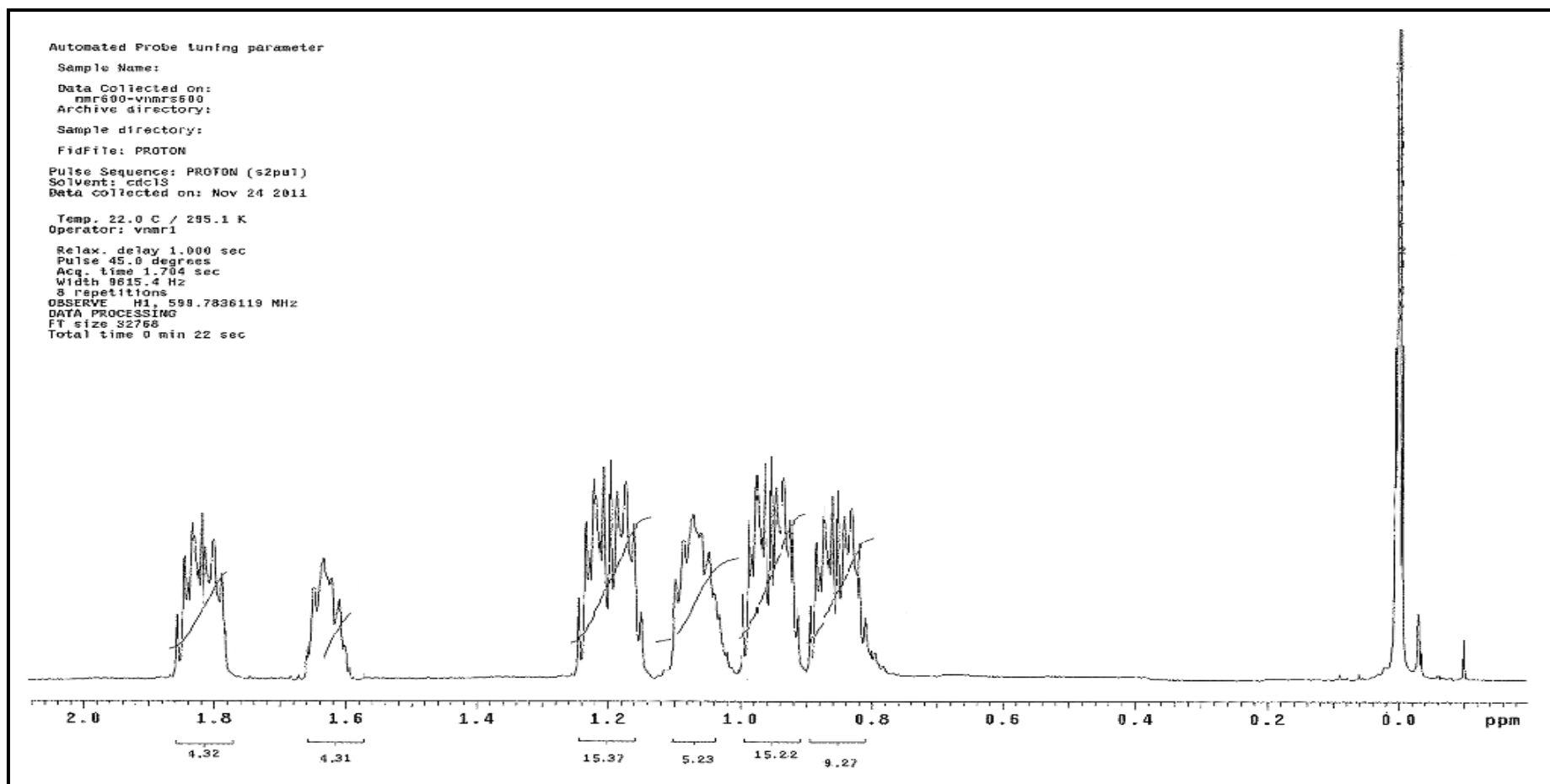
Şekil A.26 : 3,5-Bis(4-(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il)fenil)ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen ^{13}C -NMR



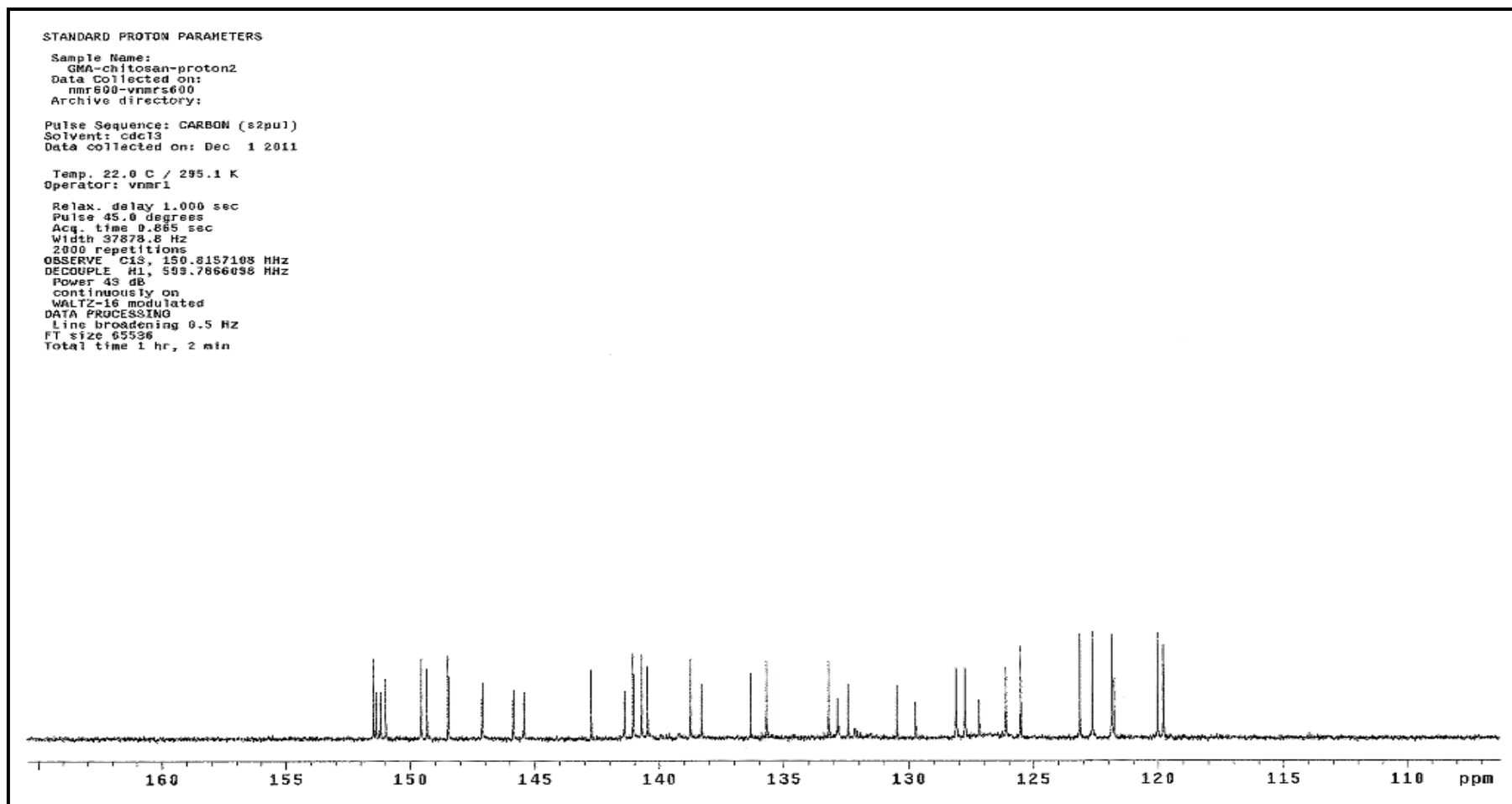
Şekil A.27 : 3,5-Bis(4-(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il)fenil)ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen 107 Kütlesi Spektrumu



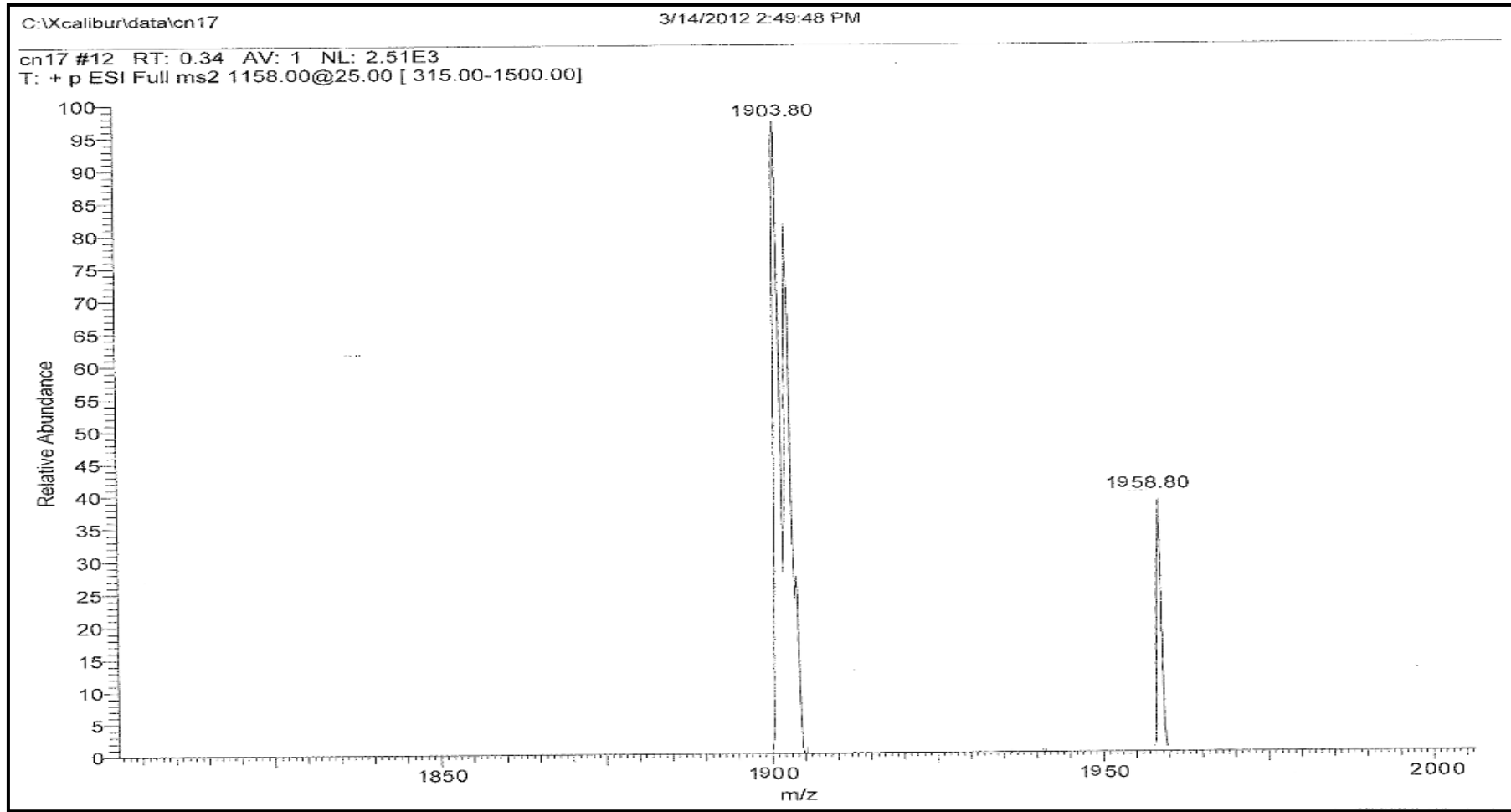
Şekil A.28 : 2,6-Bis(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il)-3,5-bis(4-(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il)fenil)ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen 108 ¹H-NMR-1



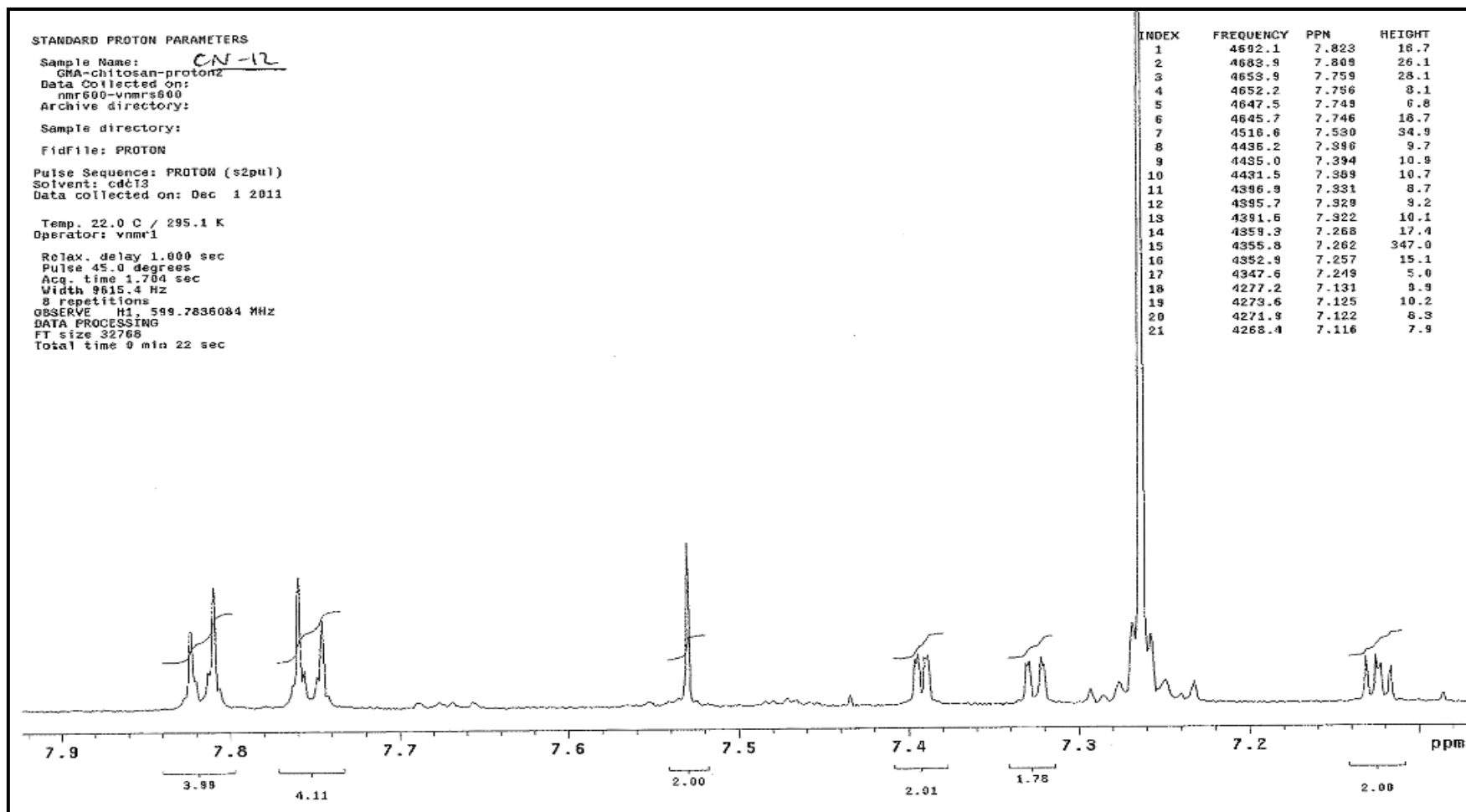
Şekil A.29 : 2,6-Bis(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il)-3,5-bis(4-(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il)fenil)ditiyeno[3,2-b;2',3'-d]tiyofen 108 ^1H -NMR-2



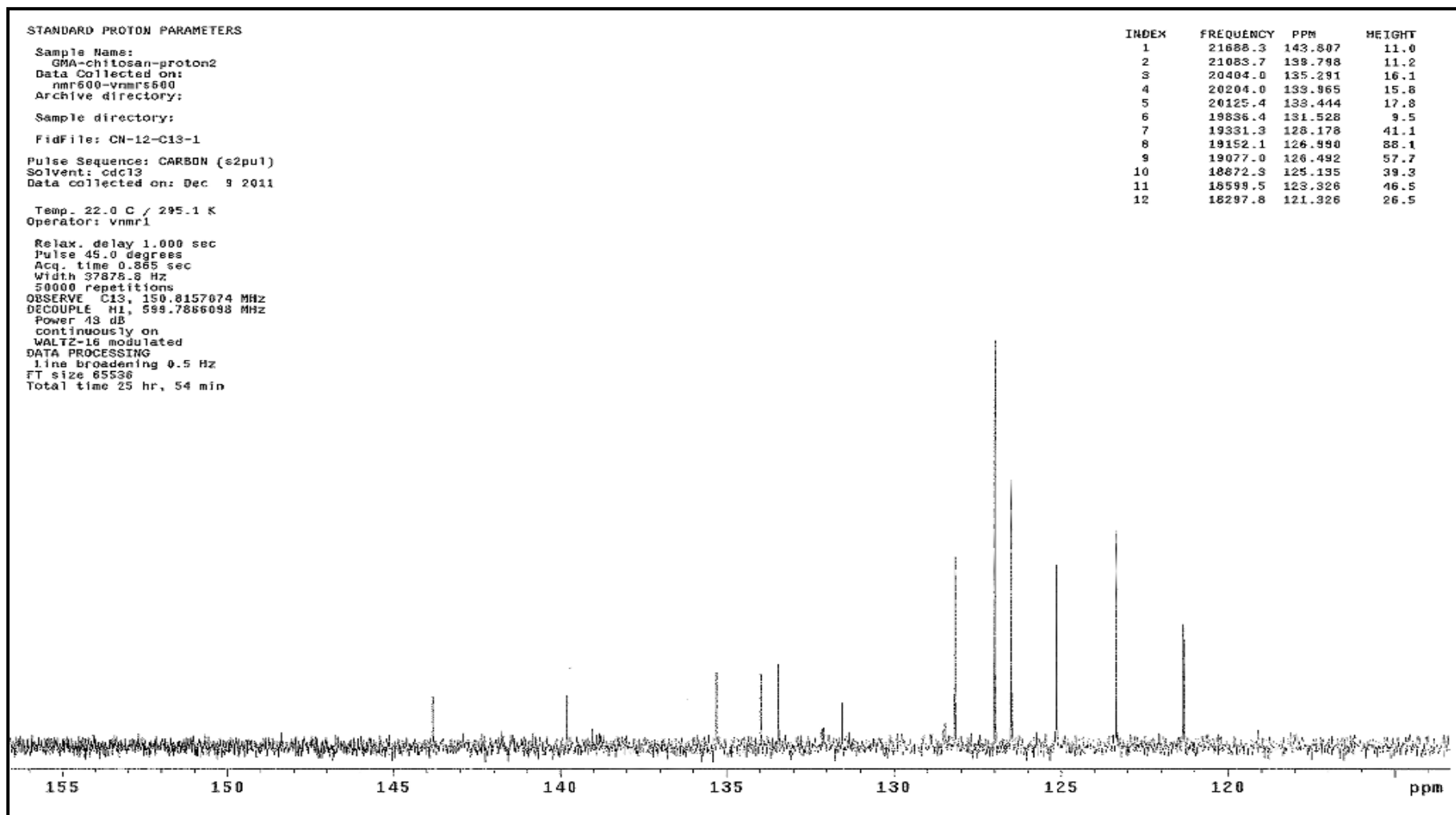
Şekil A.30 : 2,6-Bis(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il)-3,5-bis(4-(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il)fenil)ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen ^{13}C -NMR



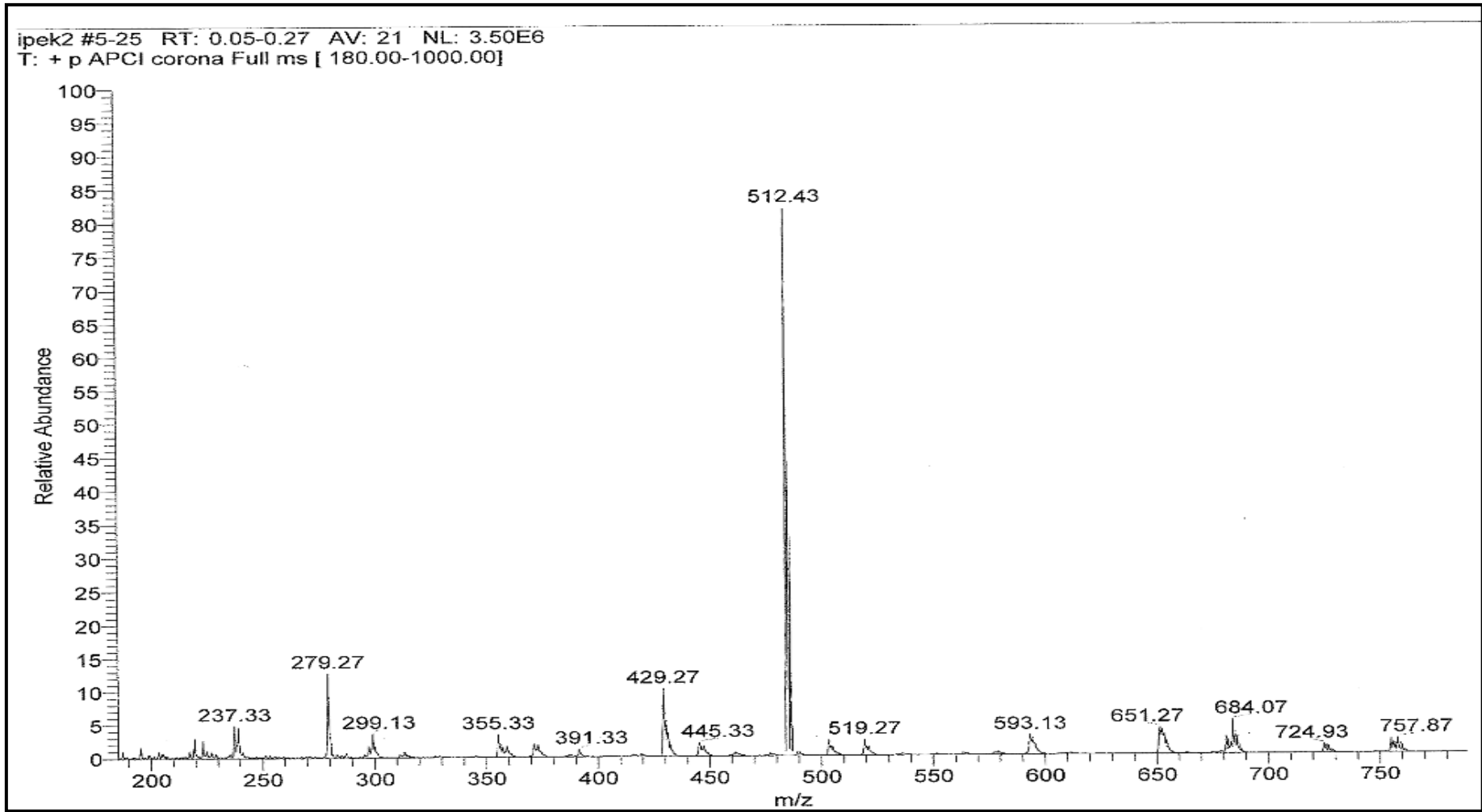
Şekil A.31 : 2,6-Bis(9,9-dioktil-9*H*-fluoren-2-il)-3,5-bis(4-(9,9-dioktil-9*H*-fluoren-2-il)fenil)ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen 108 Küt­le Spektrumu



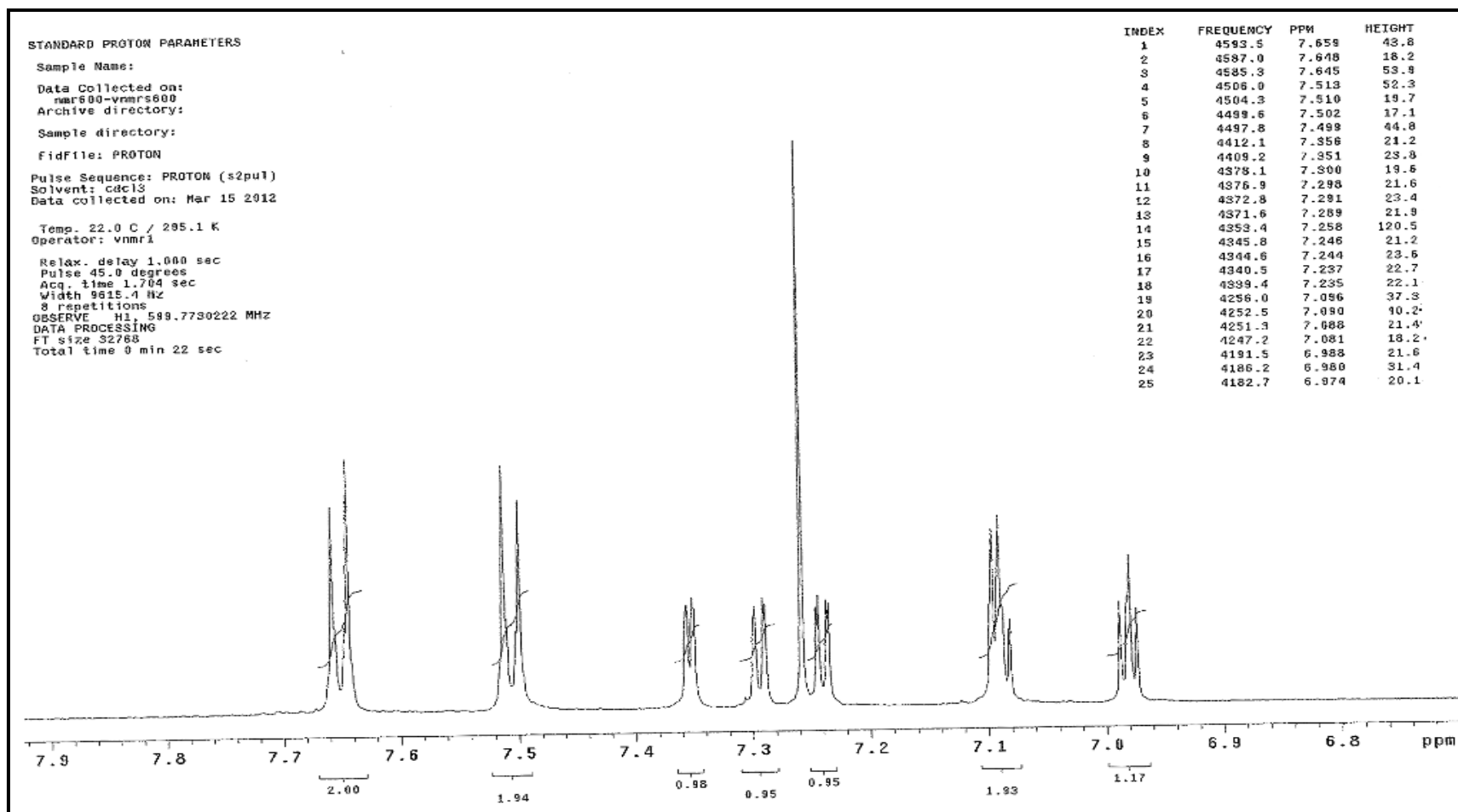
Şekil A.32 : 3,5-Bis(4-(tiyofen-2-il)fenil)ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen 111 ^1H -NMR



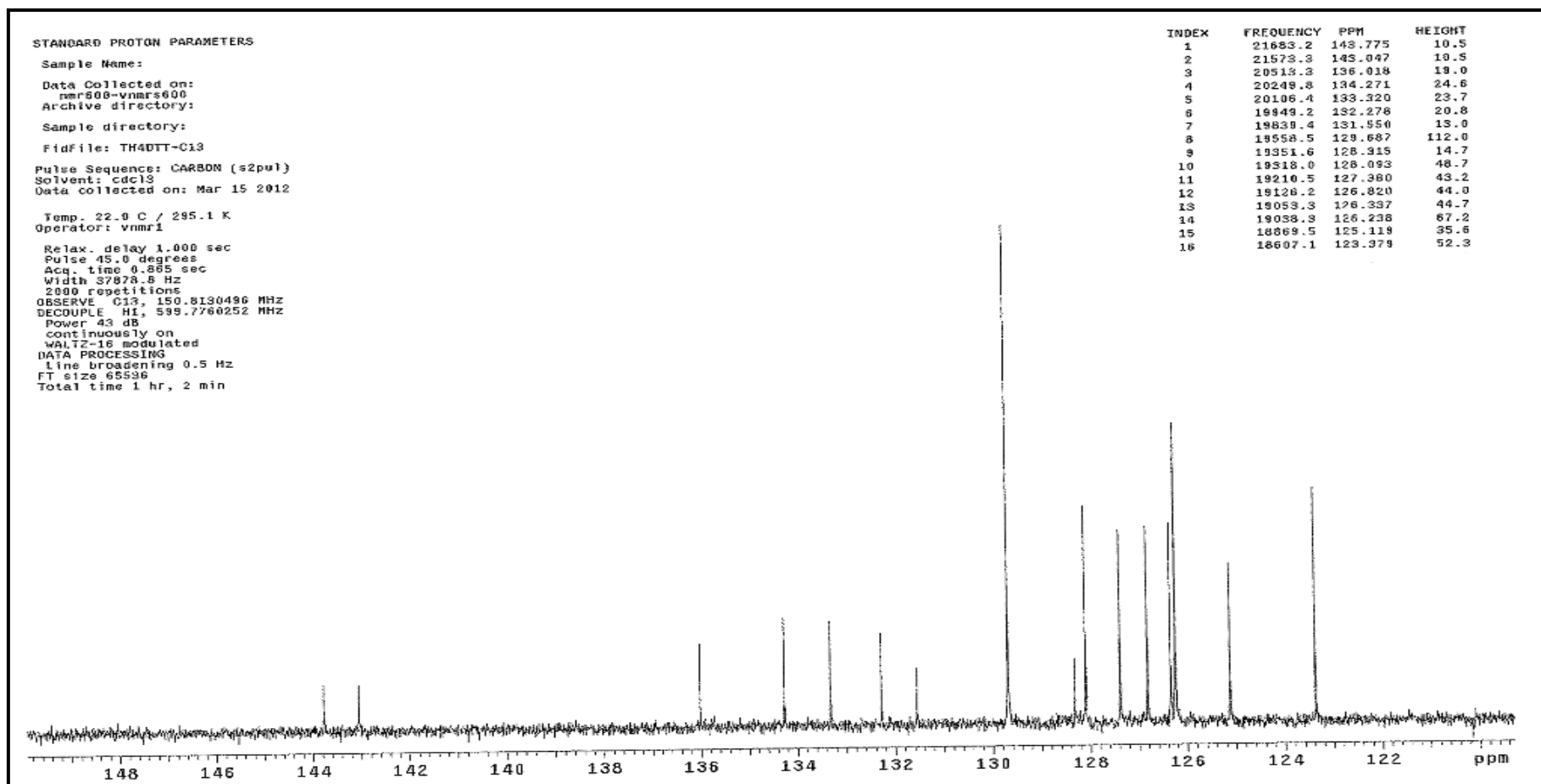
Şekil A.33 : 3,5-Bis(4-(tiyofen-2-il)fenil)ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen ^{13}C -NMR



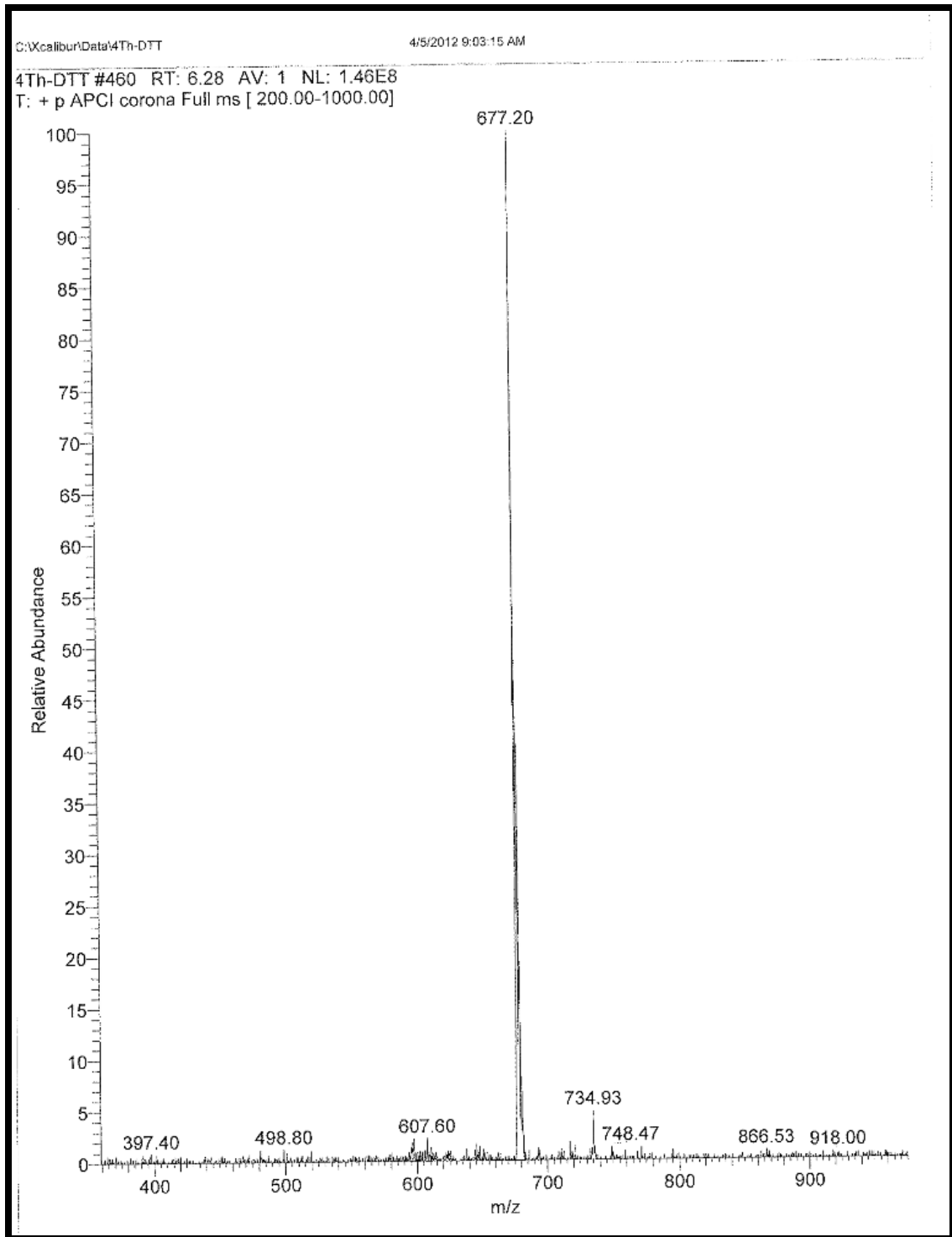
Şekil A.34 : 3,5-Bis(4-(tiyofen-2-il)fenil)ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen 111 Kütle Spektrumu



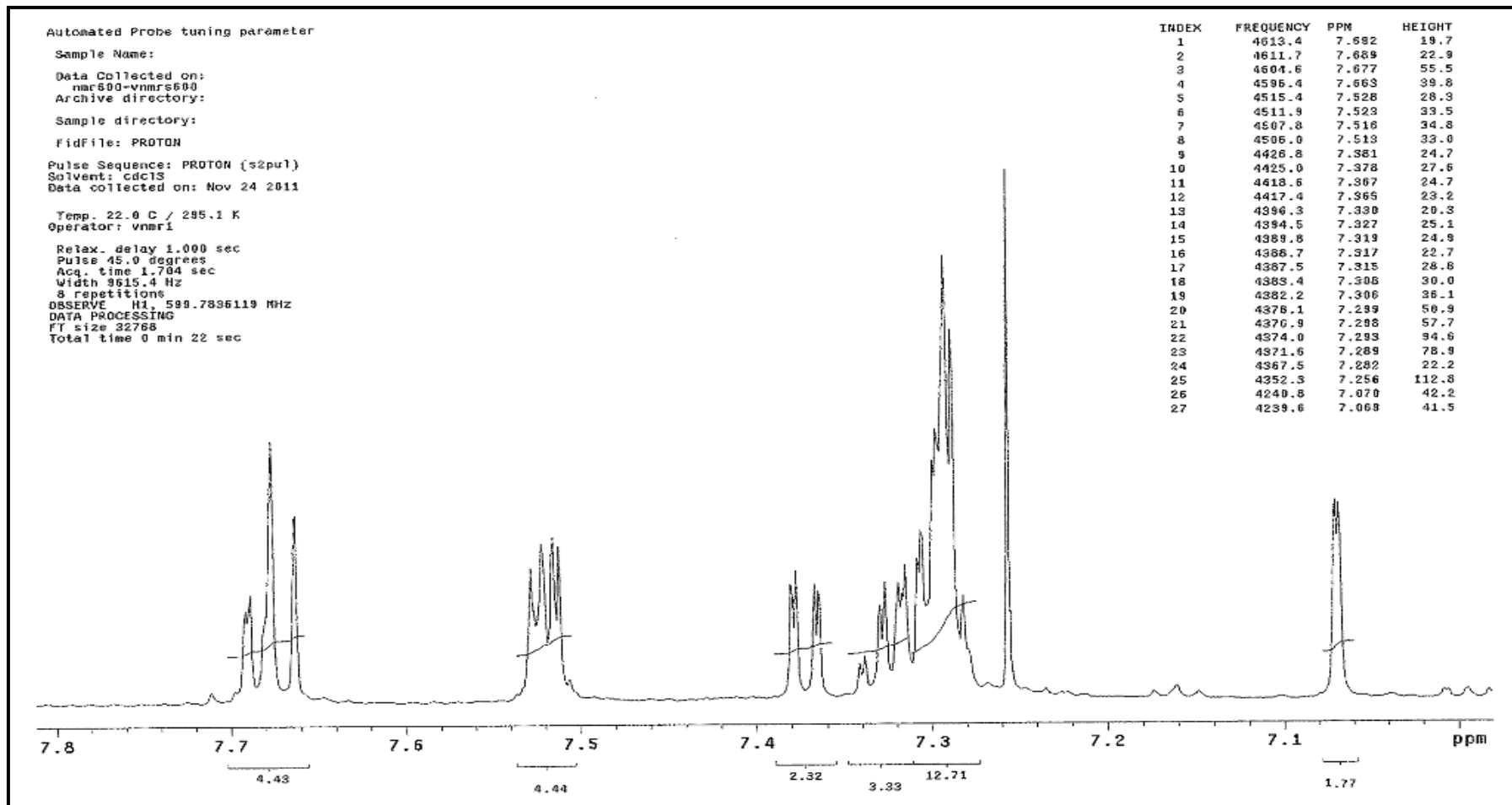
Şekil A.35 : 2,6-Di(tiyofen-2-il)-3,5-bis(4-(tiyofen-2-il)fenil)ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen 112 ¹H-NMR



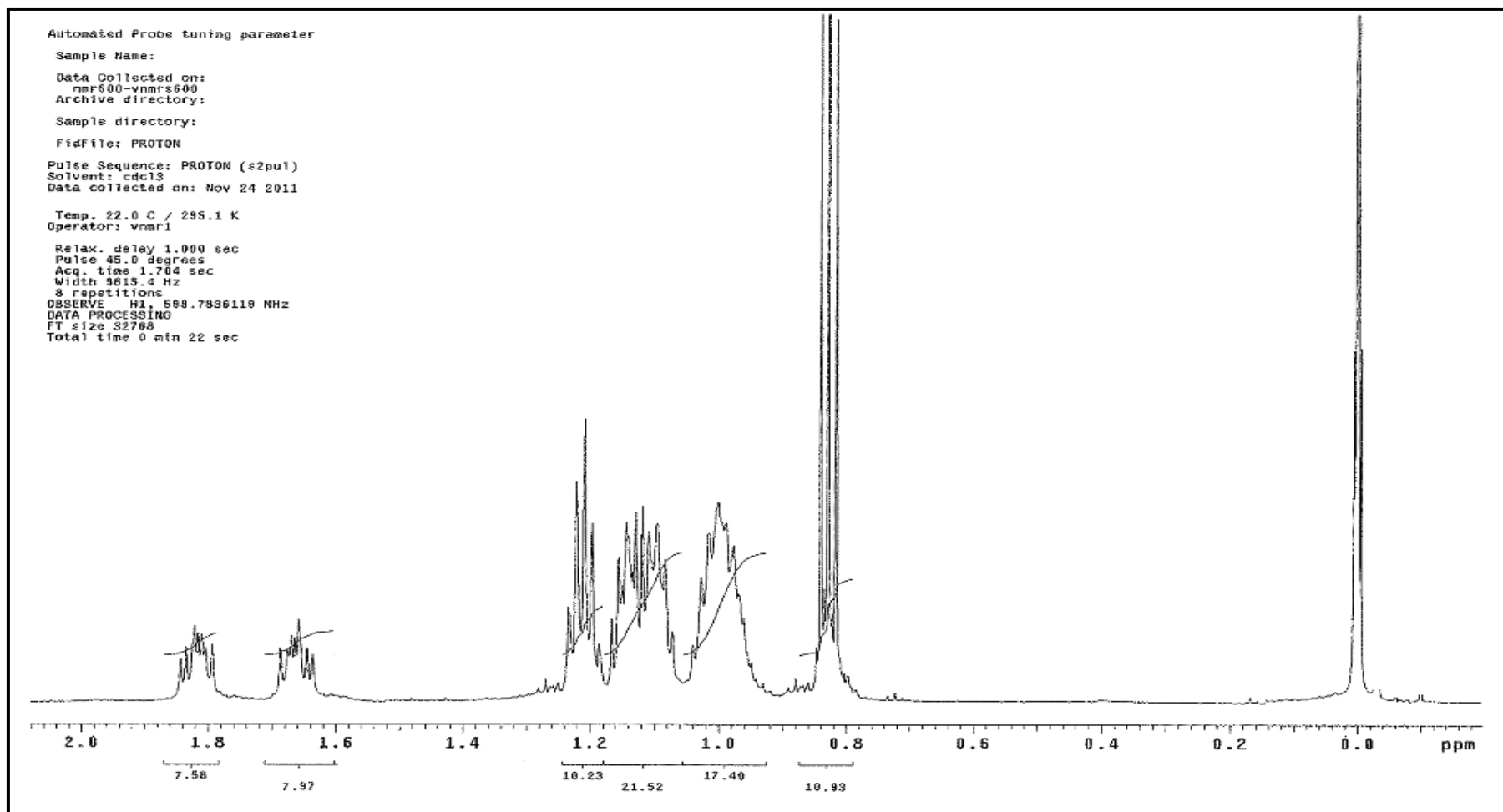
Şekil A.36 : 2,6-Di(tiyofen-2-il)-3,5-bis(4-(tiyofen-2-il)fenil)ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen 112 ¹³C-NMR



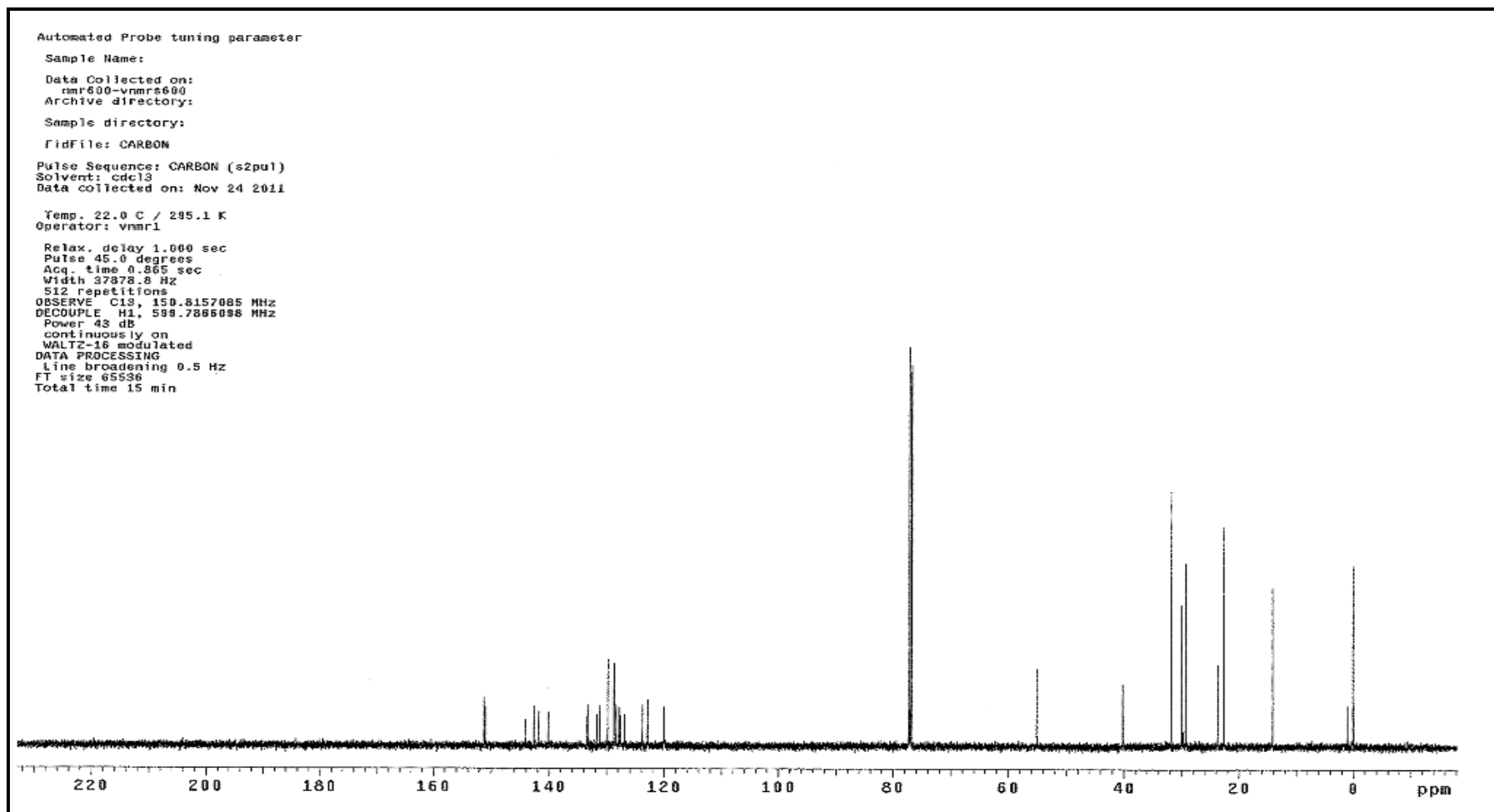
Şekil A.37 : 2,6-Di(tiyofen-2-il)-3,5-bis(4-(tiyofen-2-il)fenil)ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen 112 Kütle Spektrumu



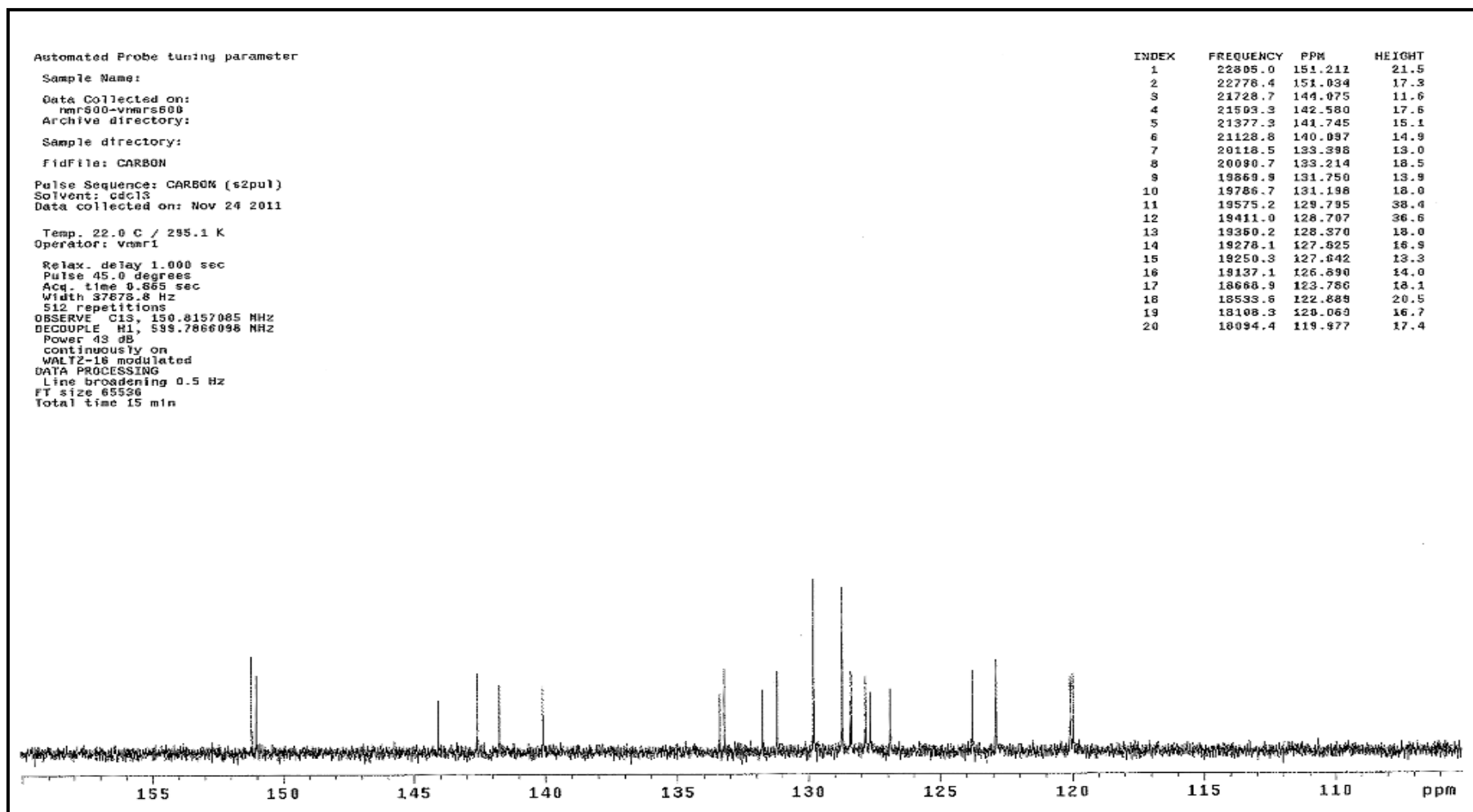
Şekil A.38 : 2,6-Bis(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il)-3,5-difenilditiyeno[3,2-b;2',3'-d]tiyofen-S,S-dioksit ^1H -NMR-1



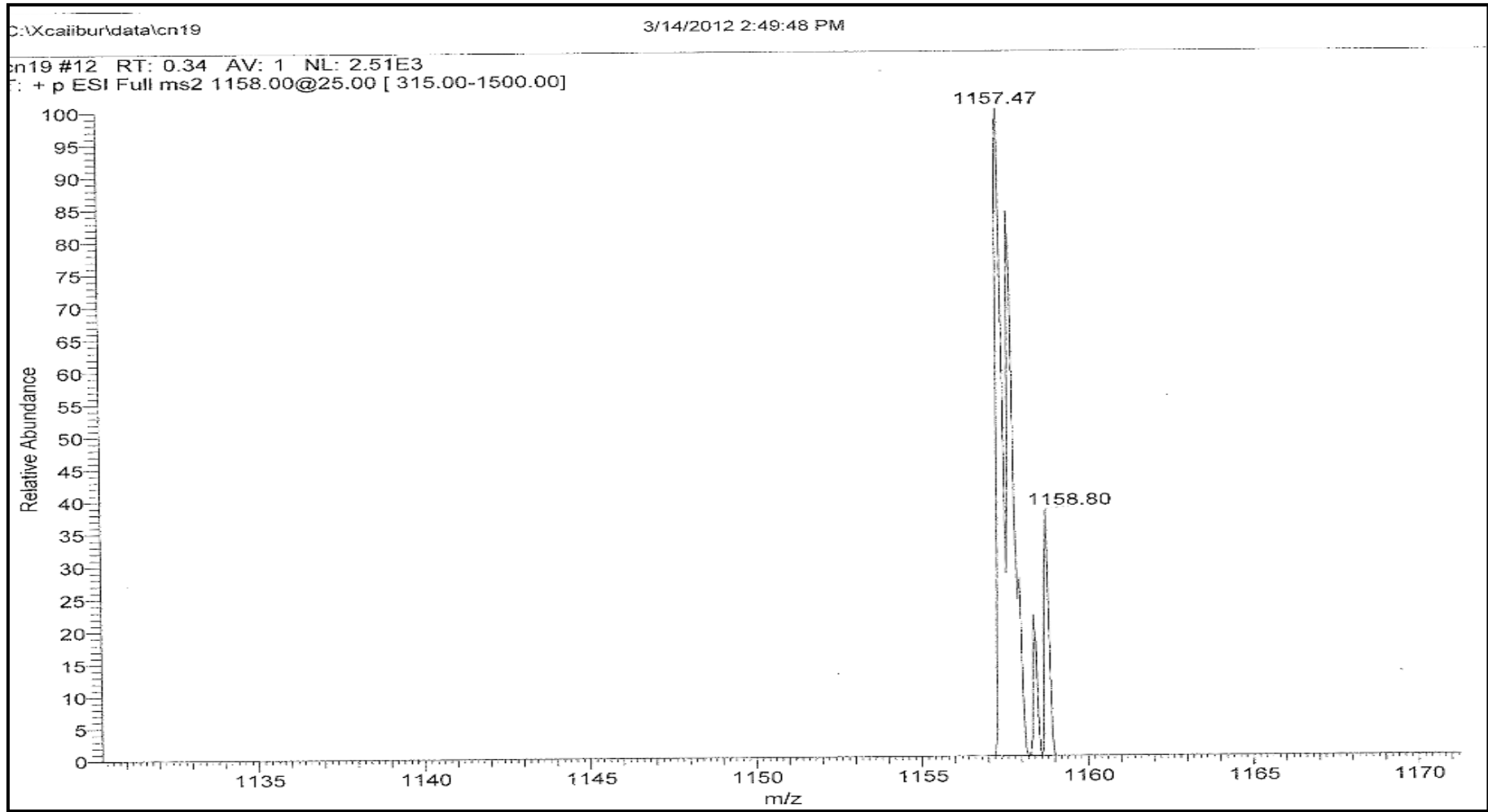
Şekil A.39 : 2,6-Bis(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il)-3,5-difenilditiyeno[3,2-b;2',3'-d]tiyofen-S,S-dioksit ^1H -NMR-2



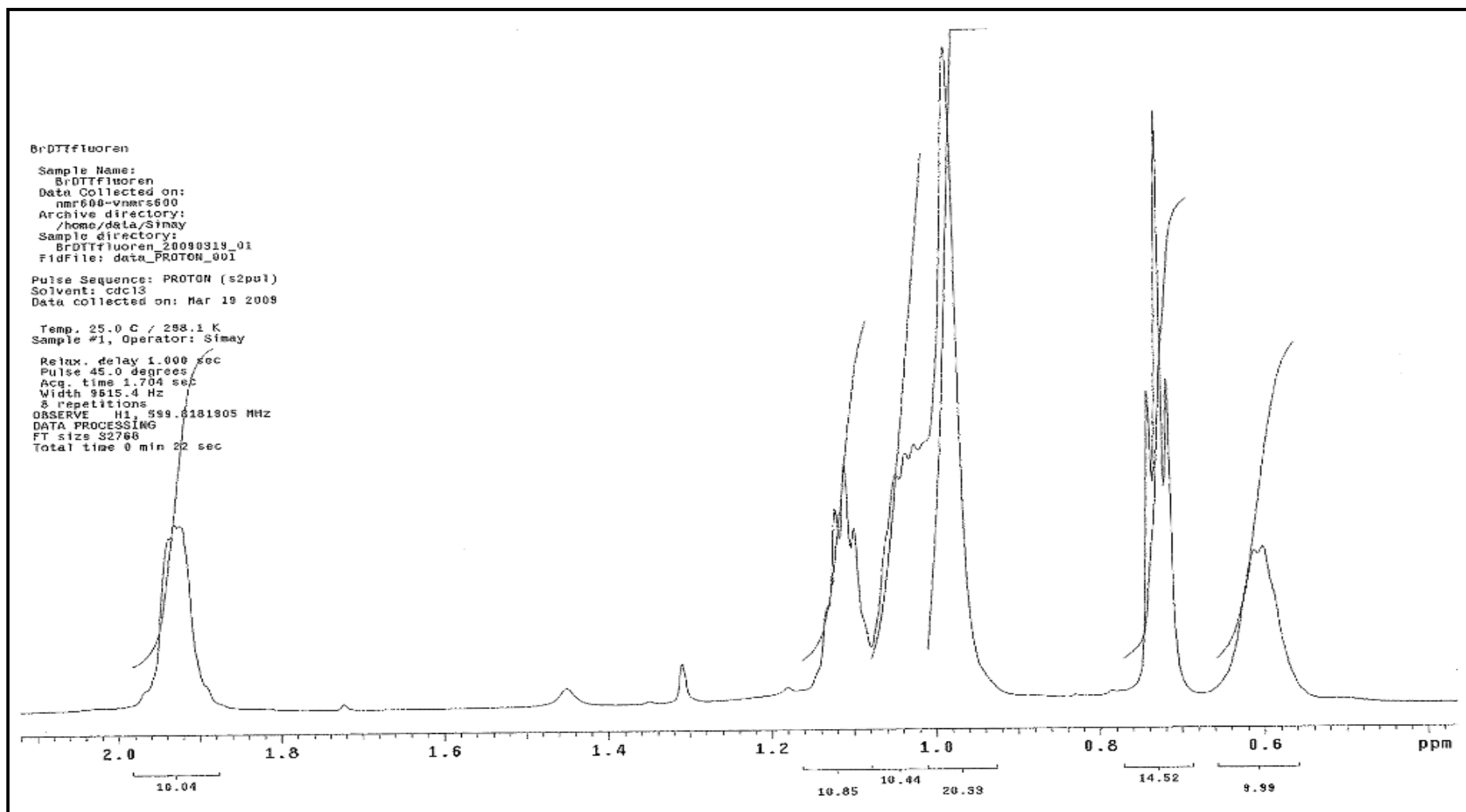
Şekil A.40 : 2,6-Bis(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il)-3,5-difenilditiyeno[3,2-b;2',3'-d]tiyofen-S,S-dioksit ^{13}C -NMR-1



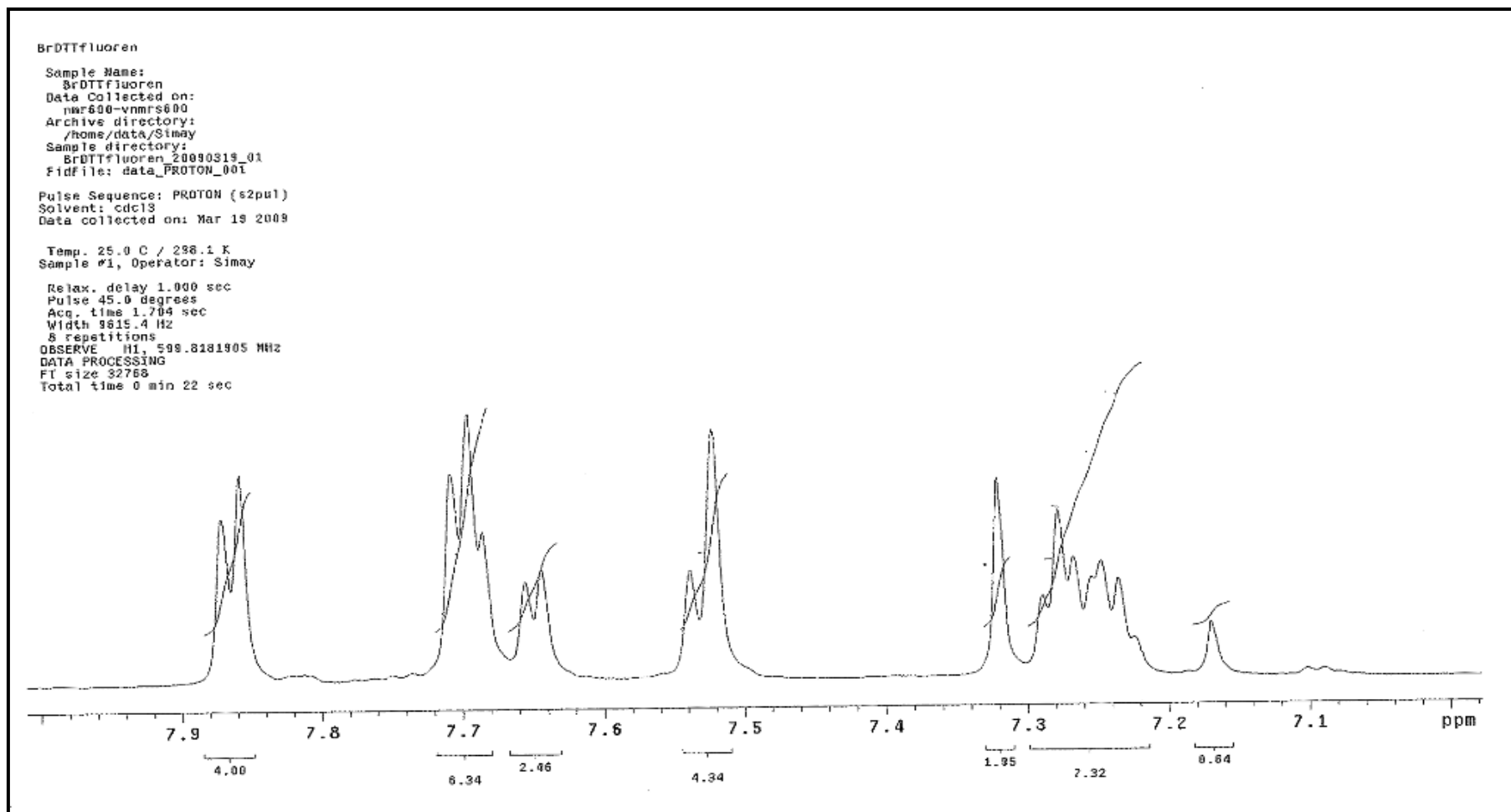
Şekil A.41 : 2,6-Bis(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il)-3,5-difenilditiyeno[3,2-b;2',3'-d]tiyofen-S,S-dioksit ^{13}C -NMR-2



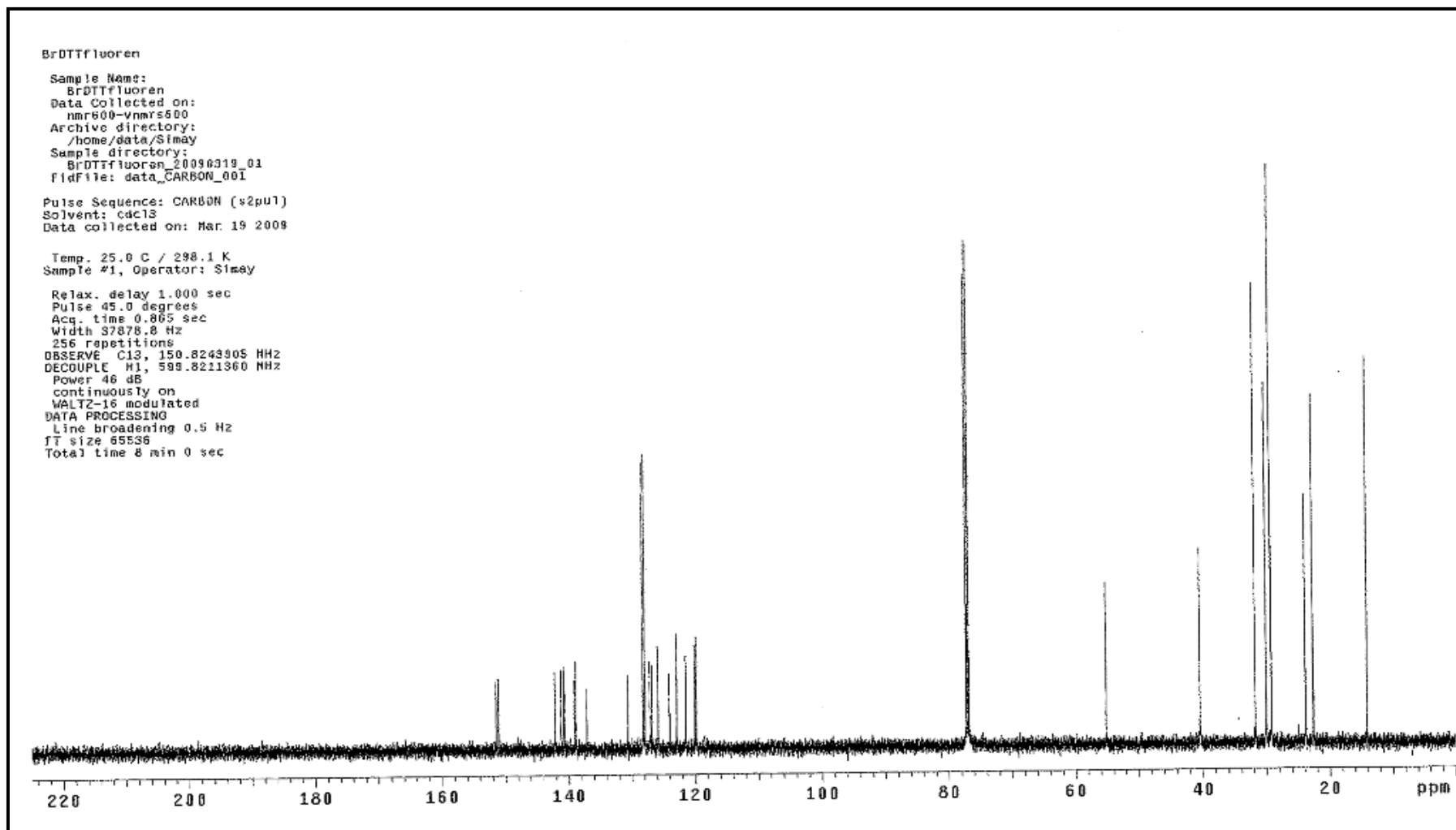
Şekil A.42 : 2,6-Bis(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il)-3,5-difenilditiyeno[3,2-b;2',3'-d]tiyofen-S,S-dioksit 113 Kütle Spektrumu



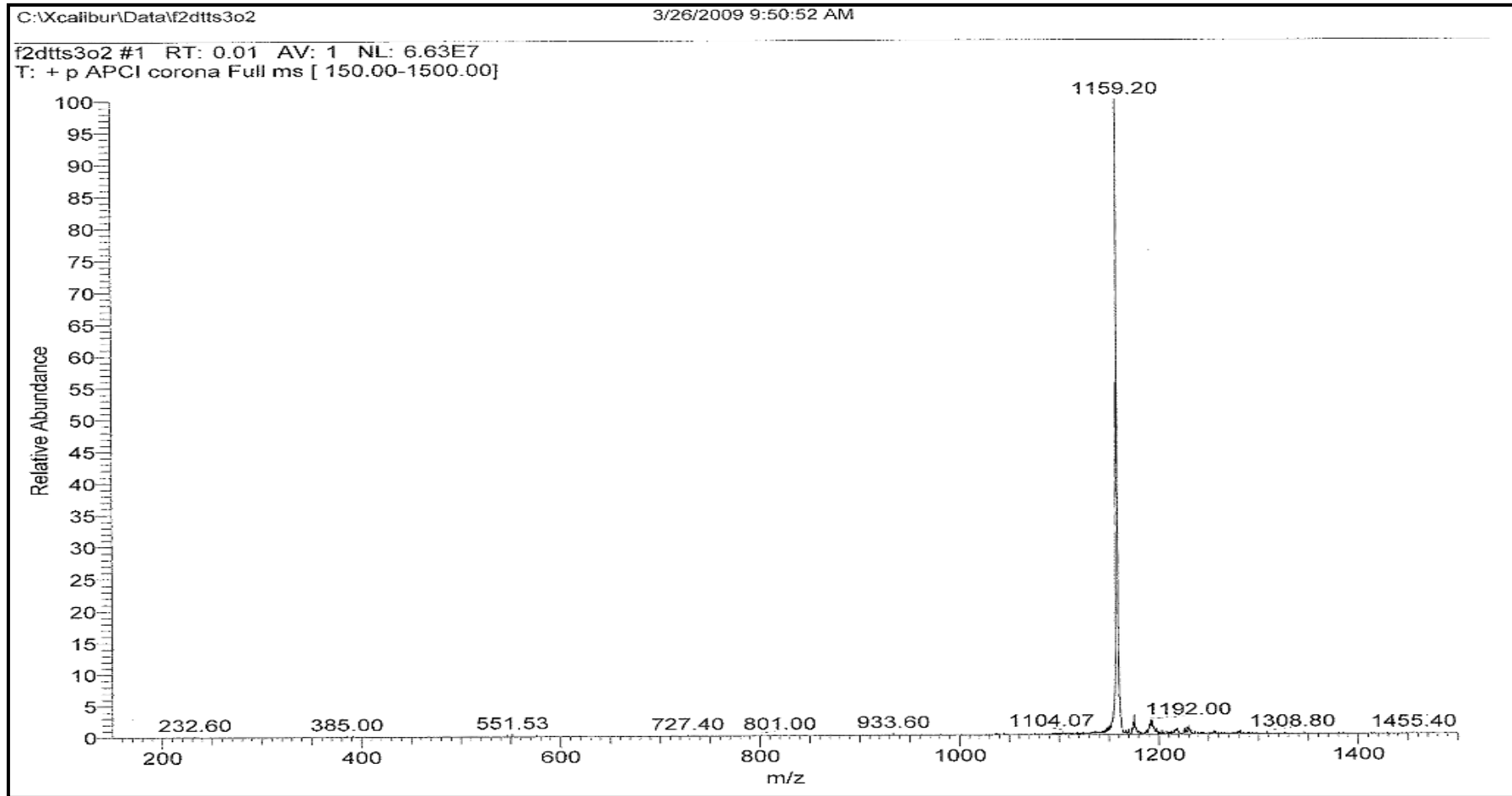
Şekil A.43 : 3,5-Bis(4-(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il)fenil)ditiyeno[3,2-b;2',3'-d]tiyofen-S,S-dioksit 114 ^1H -NMR-1



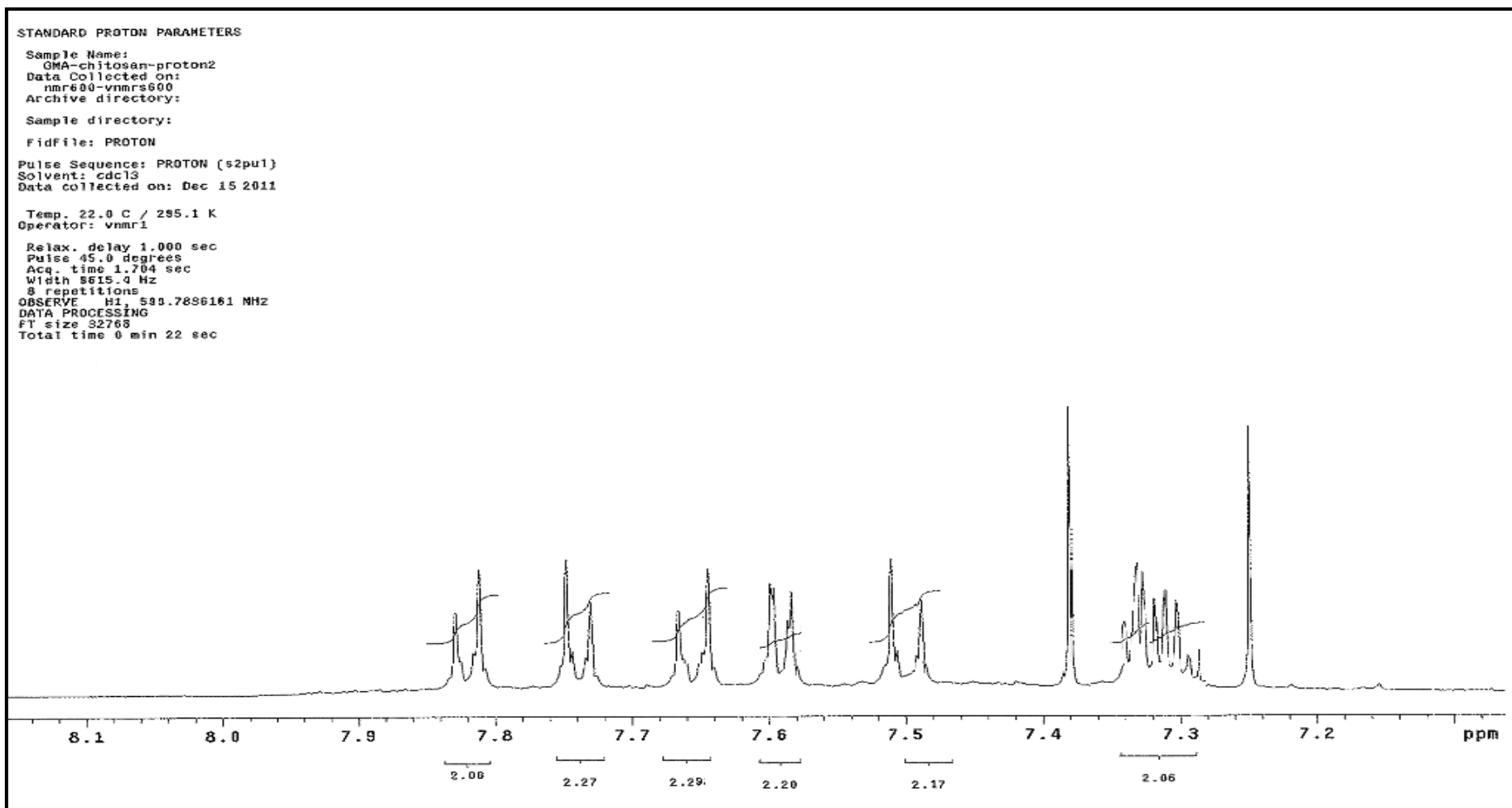
Şekil A.44 : 3,5-Bis(4-(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il)fenil)ditiyeno[3,2-b;2',3'-d]tiyofen-S,S-dioksit 114 ^1H -NMR-2



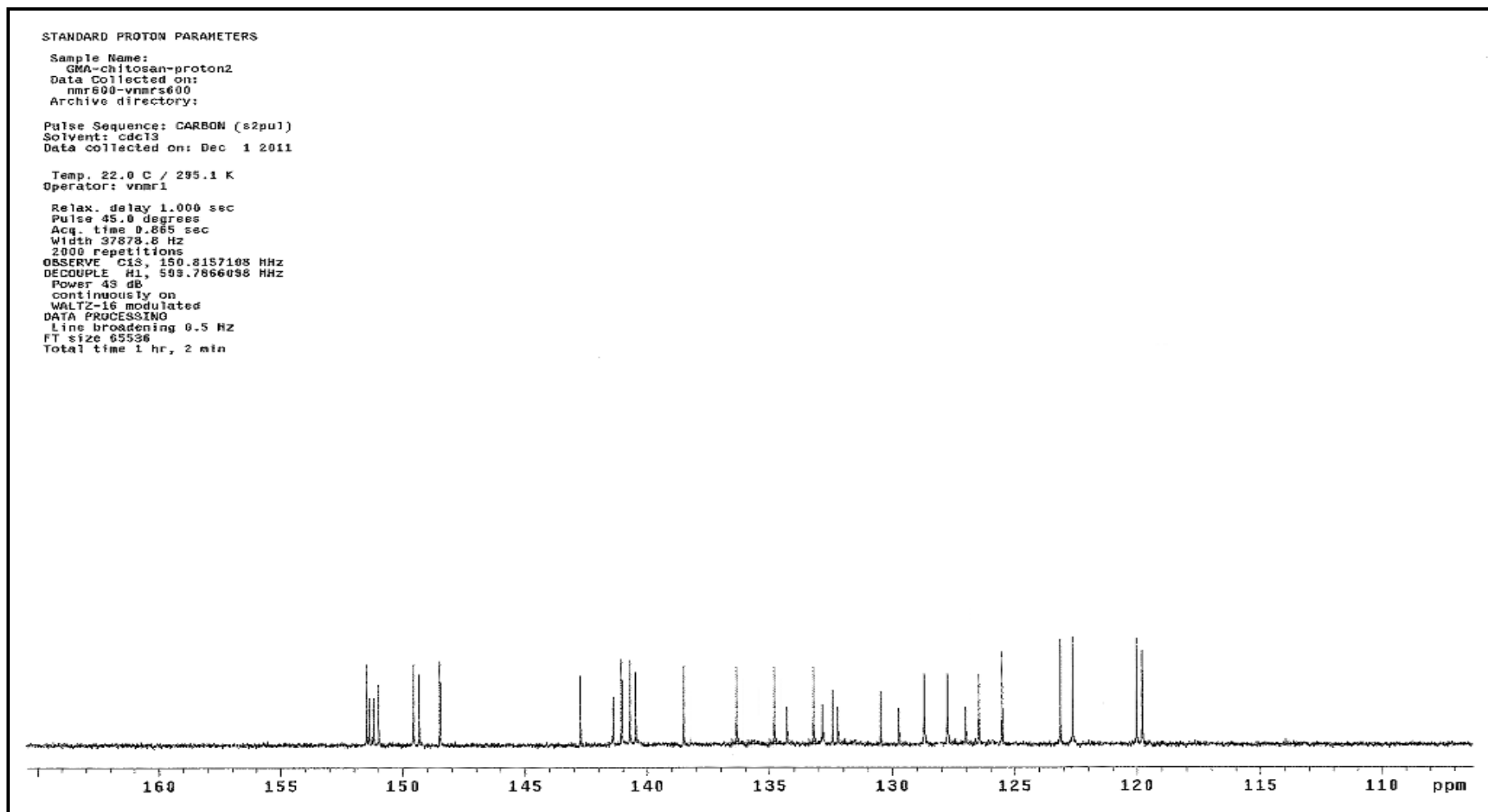
Şekil A.45 : 3,5-Bis(4-(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il)fenil)ditiyeno[3,2-b;2',3'-d]tiyofen-S,S-dioksit 114 ^{13}C -NMR



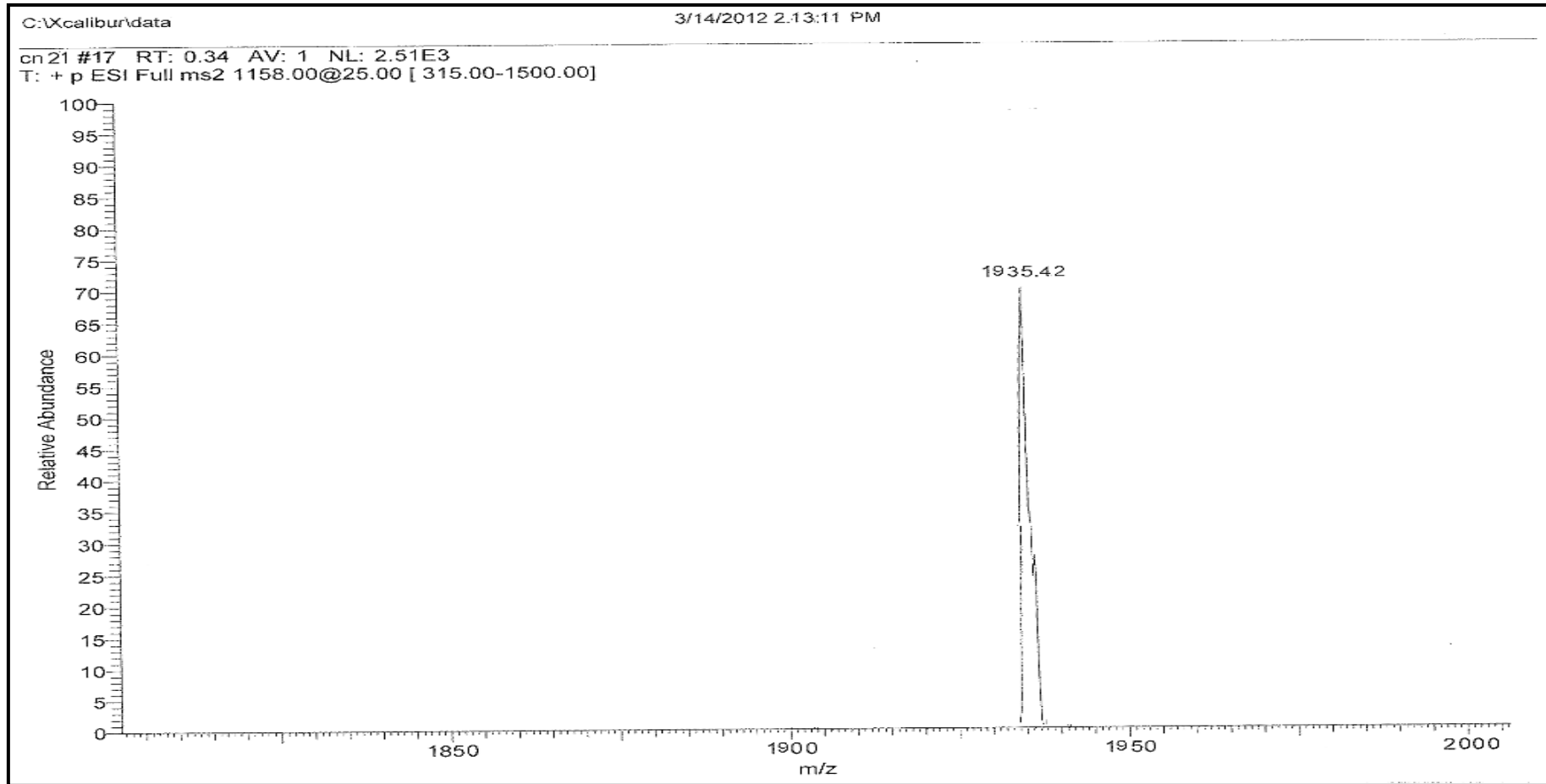
Şekil A.46 : 3,5-Bis(4-(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il)fenil)ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen-S,S-dioksit 114 Kütle Spektrumu



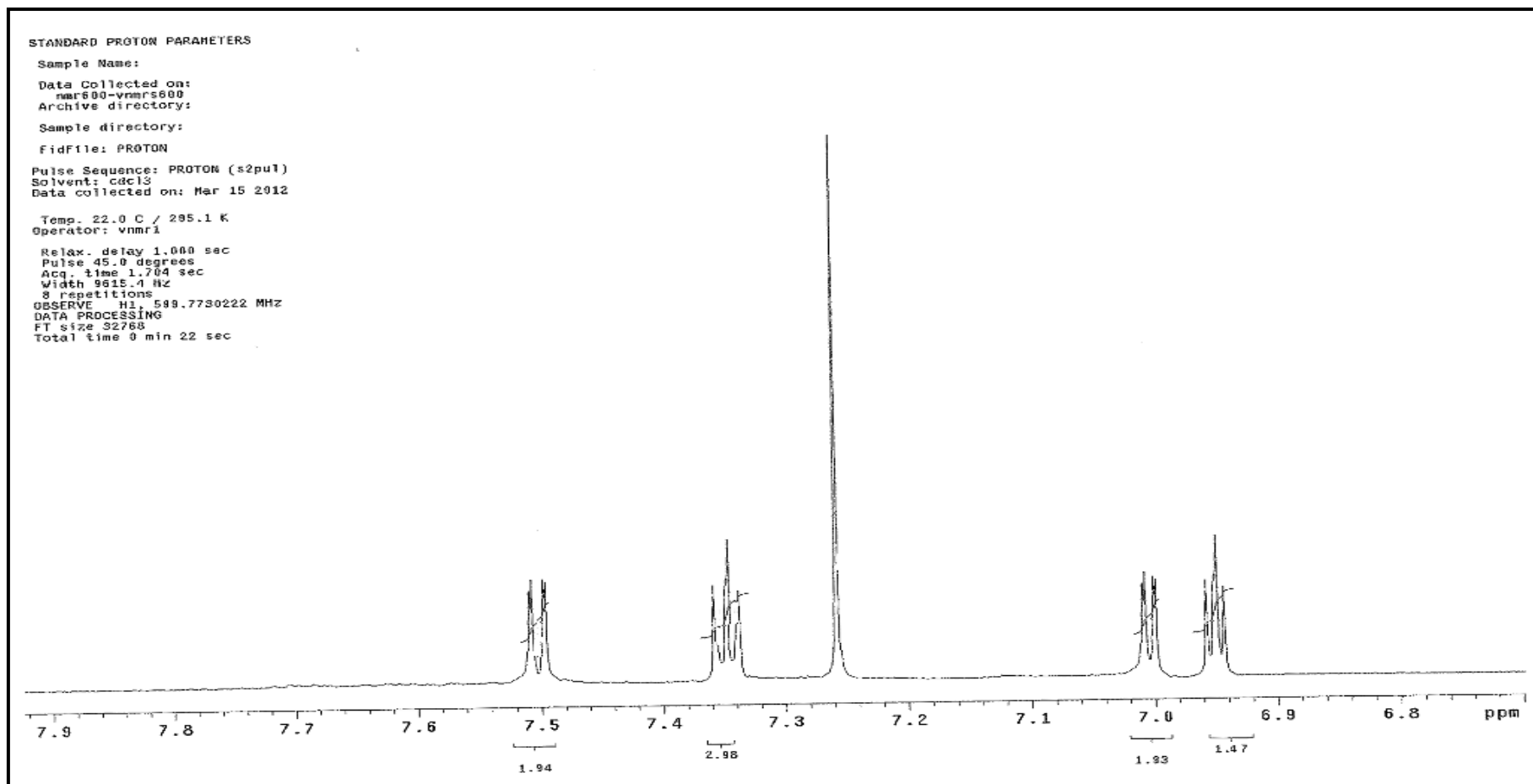
Şekil A.47 : 2,6-Bis(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il)-3,5-bis(4-(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il)fenil)ditiyeno[3,2-b;2',3'-d]tiyofen-S,S-dioksit 115 ¹H-NMR



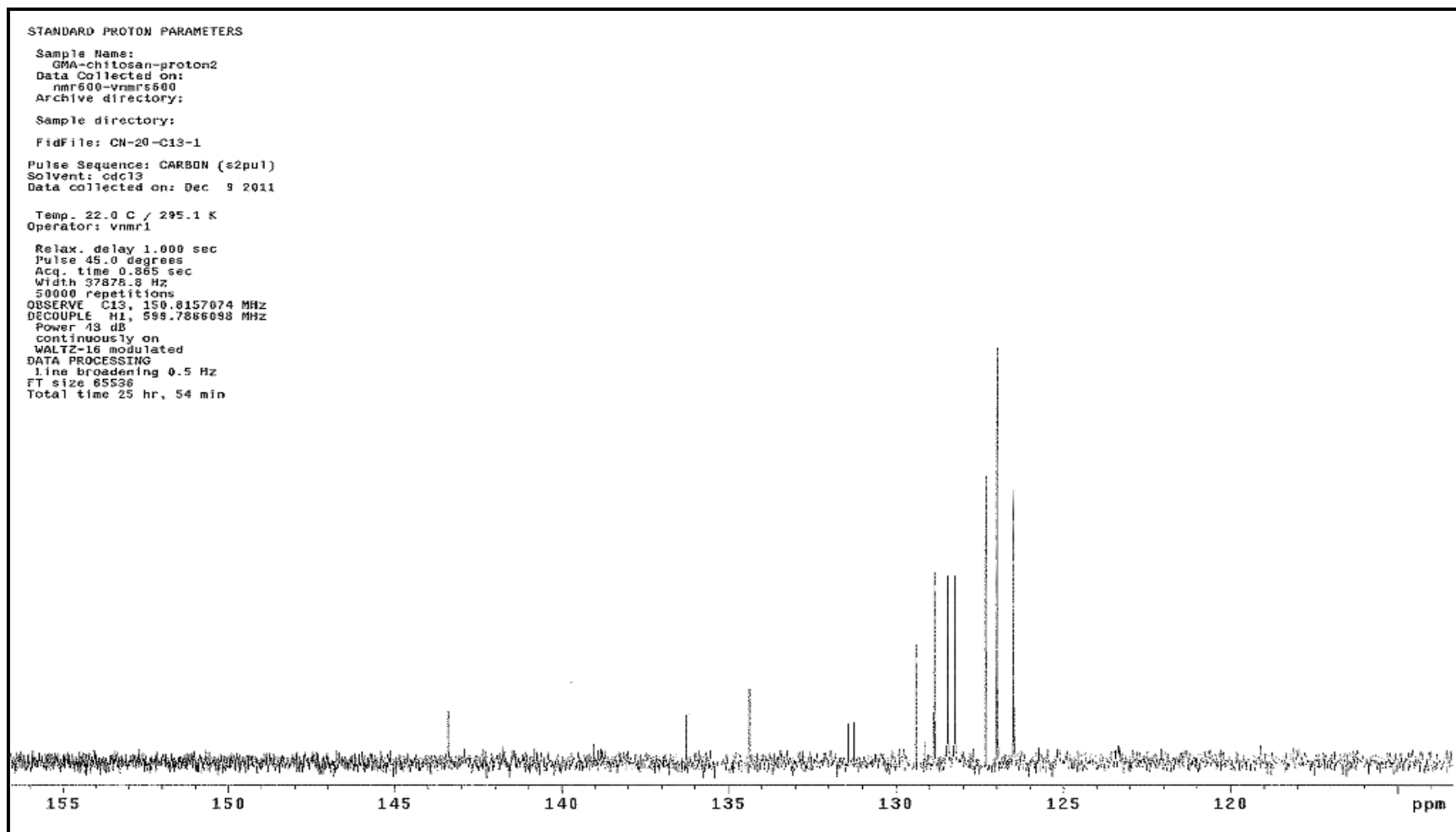
Şekil A.48 : 2,6-Bis(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il)-3,5-bis(4-(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il)fenil)ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen-S,S-dioksit 115
¹³C-NMR



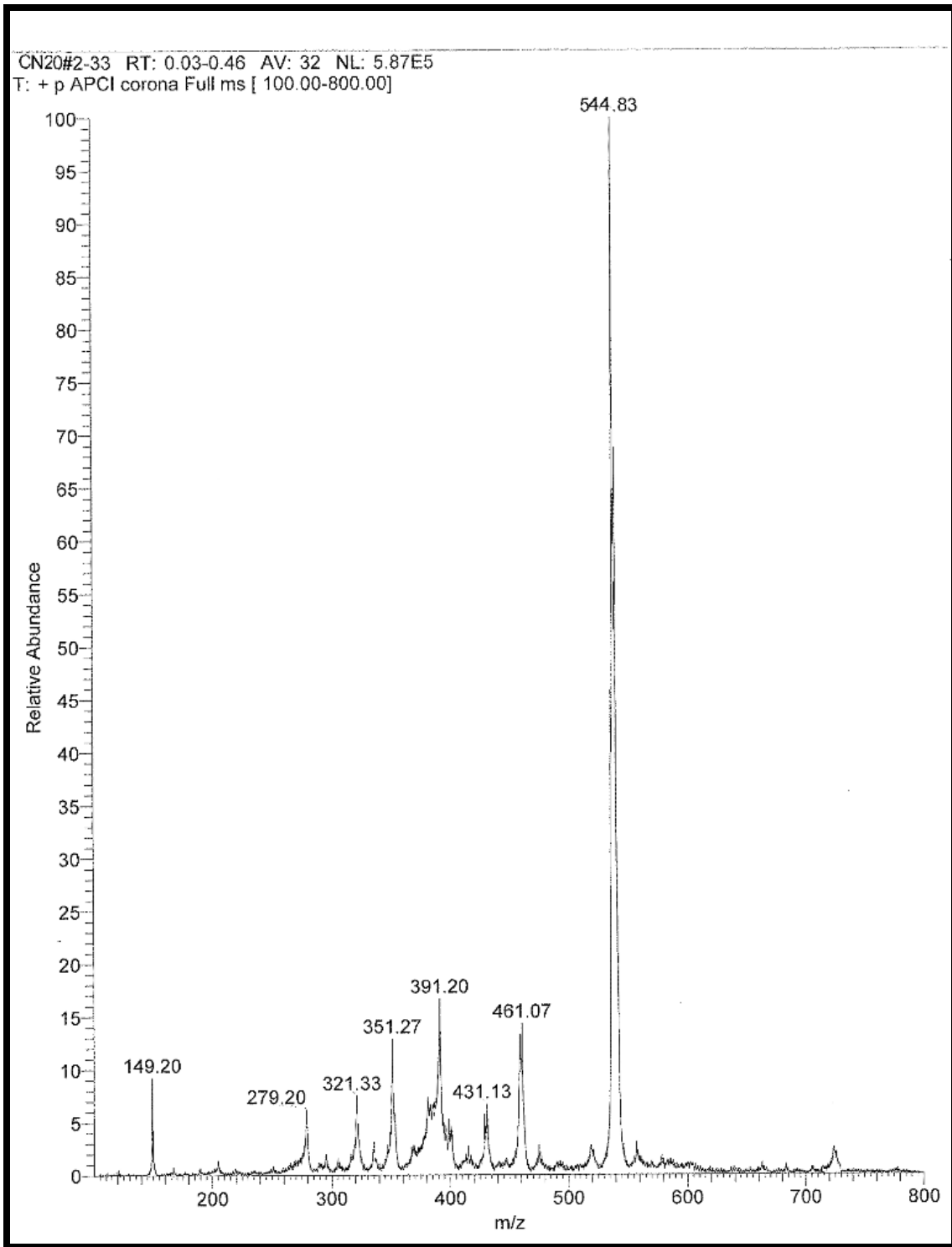
Şekil A.49 : 2,6-Bis(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il)-3,5-bis(4-(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il)fenil)ditiyeno[3,2-b;2',3'-d]tiyofen-S,S-dioksit 115
Kütle Spektrumu



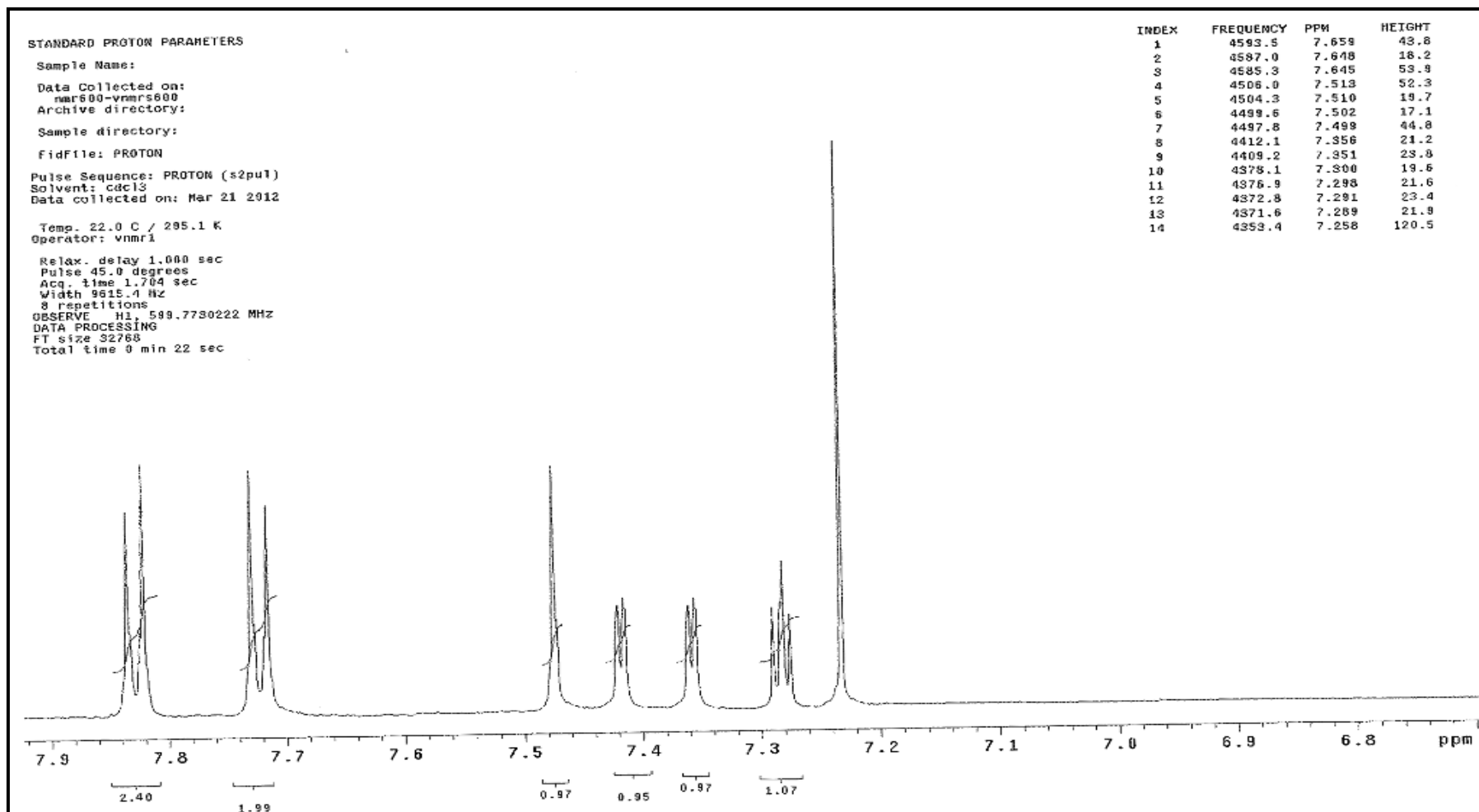
Şekil A.50 : 3,5-Difenil-2,6-di(tiyofen-2-il)ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen-S,S-dioksit 116 ^1H -NMR



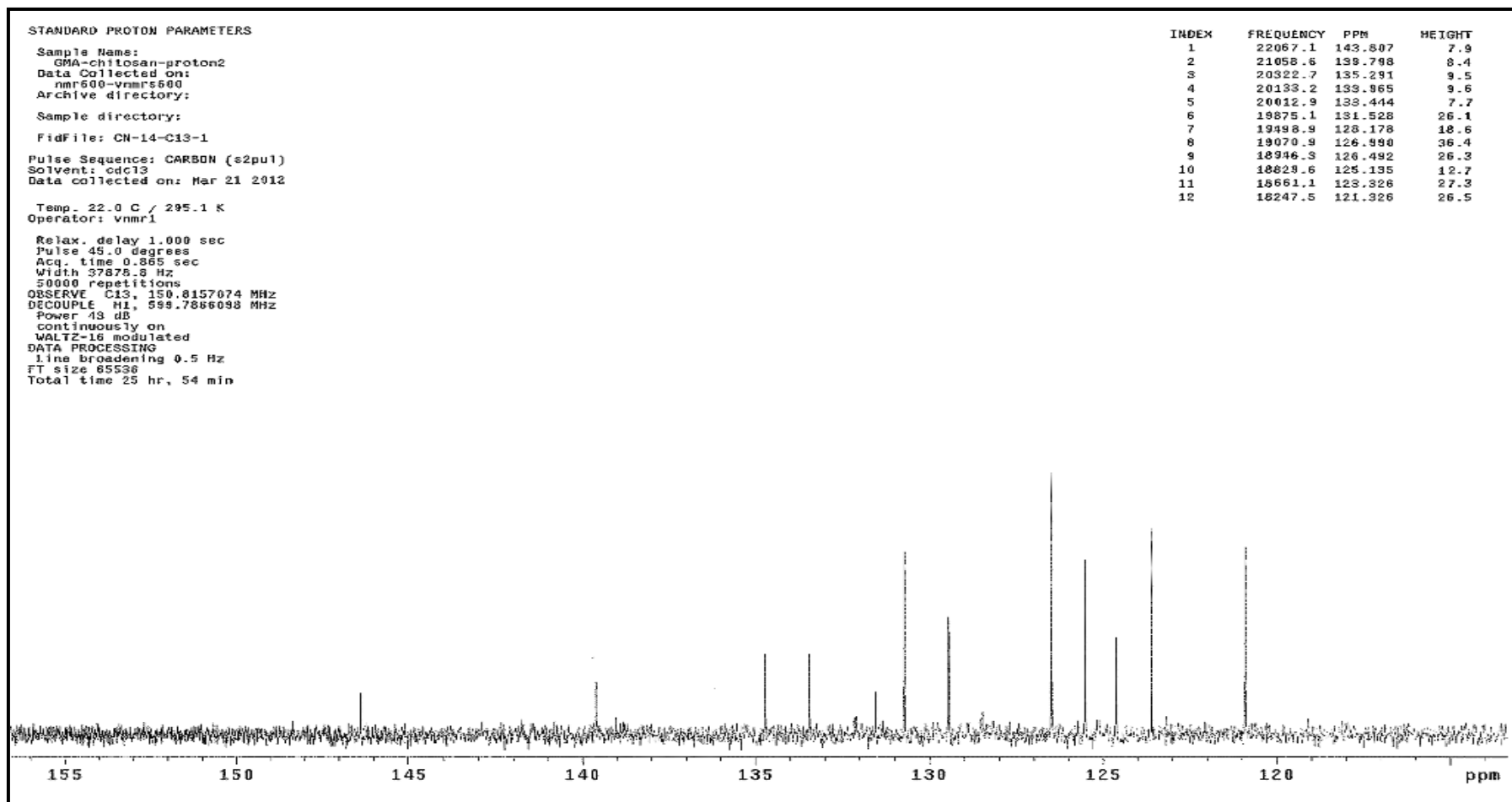
Şekil A.51 : 3,5-Difenil-2,6-di(tiyofen-2-il)ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen-*S,S*-dioksit 116 ¹³C-NMR



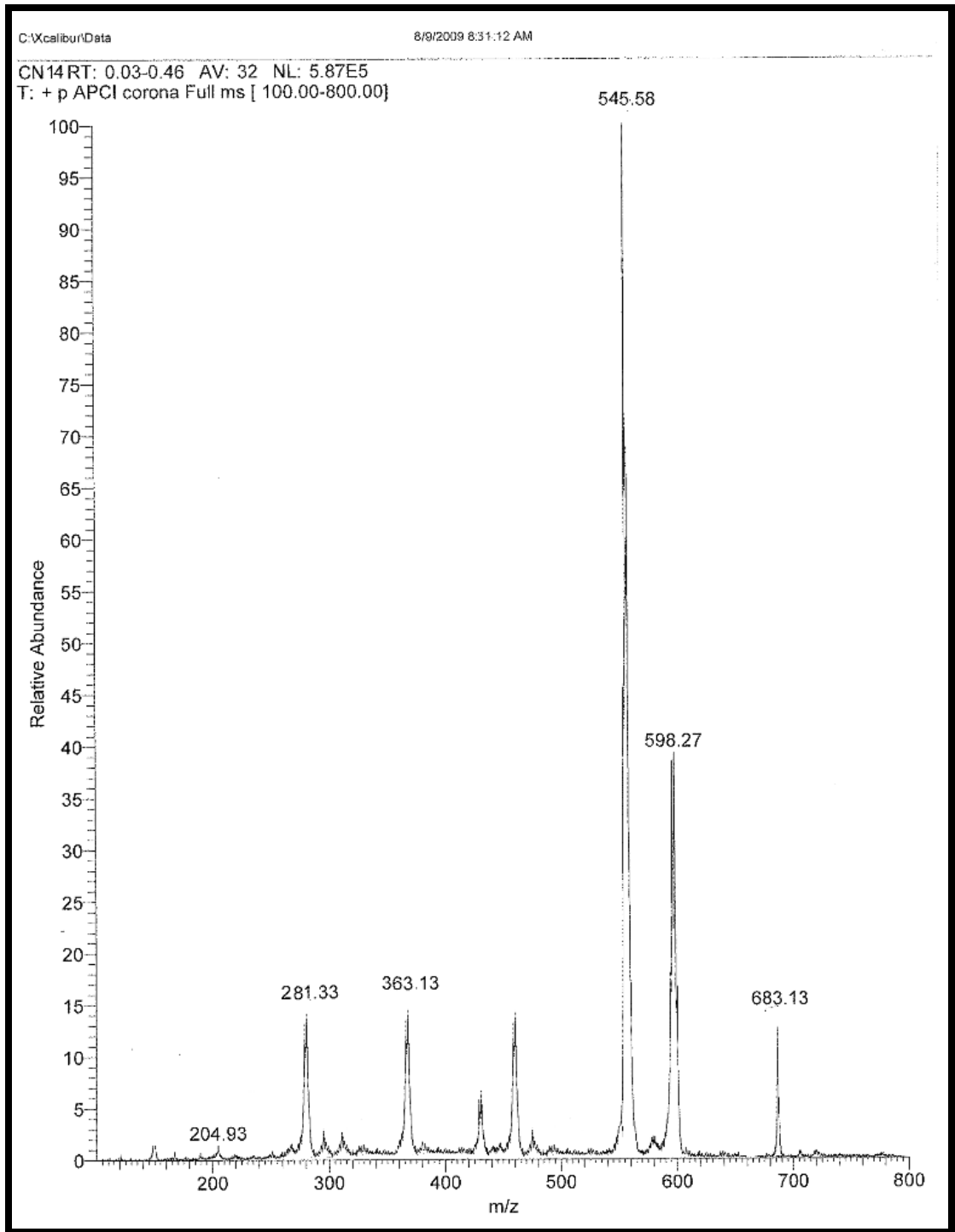
Şekil A.52 : 3,5-Difenil-2,6-di(tiyofen-2-il)ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen-*S,S*-dioksit 116 Kütle Spektrumu



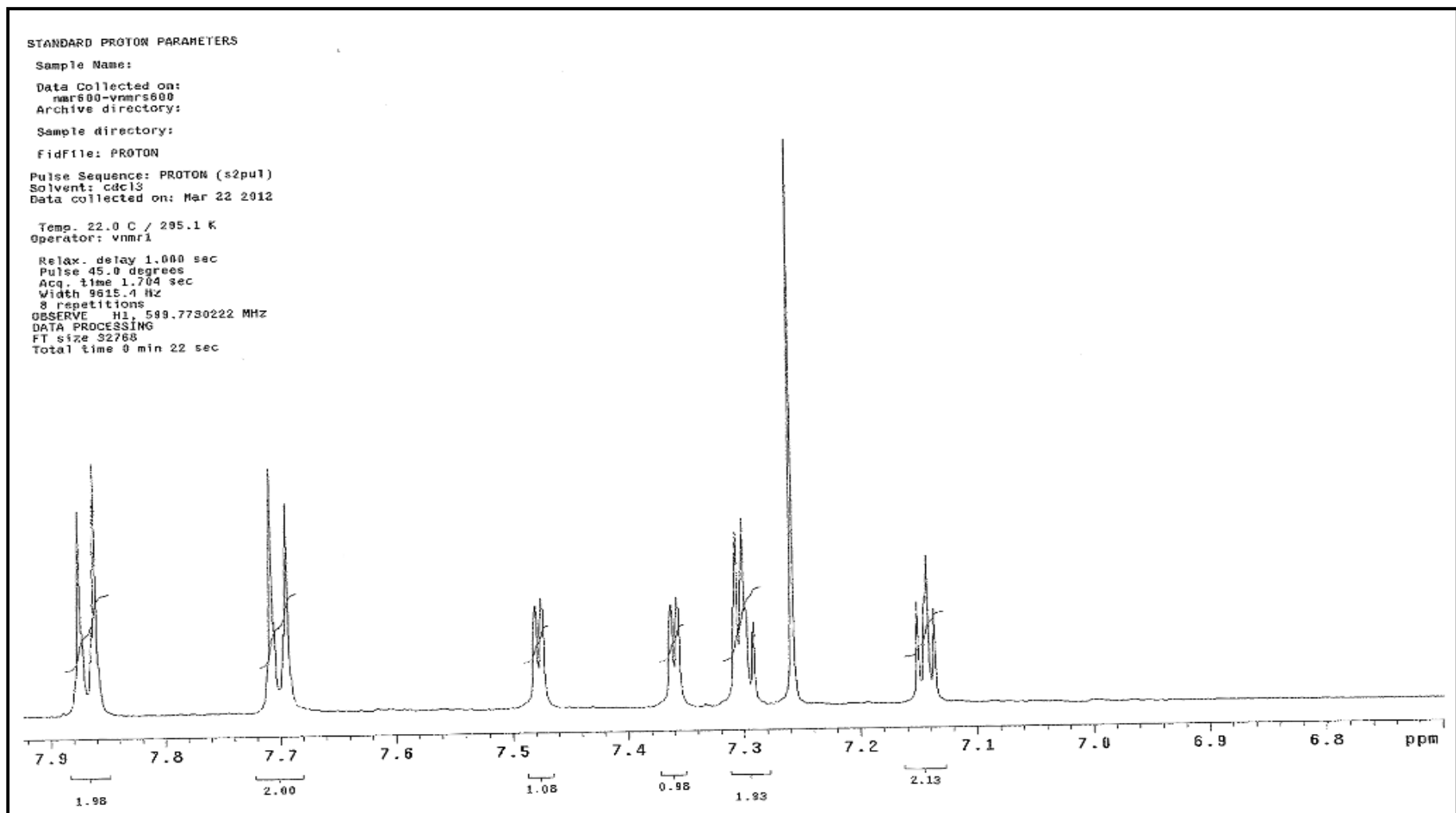
Şekil A.53 : 3,5-Bis(4-(tiyofen-2-il)fenil)ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen-S,S-dioksit 117 ^1H -NMR



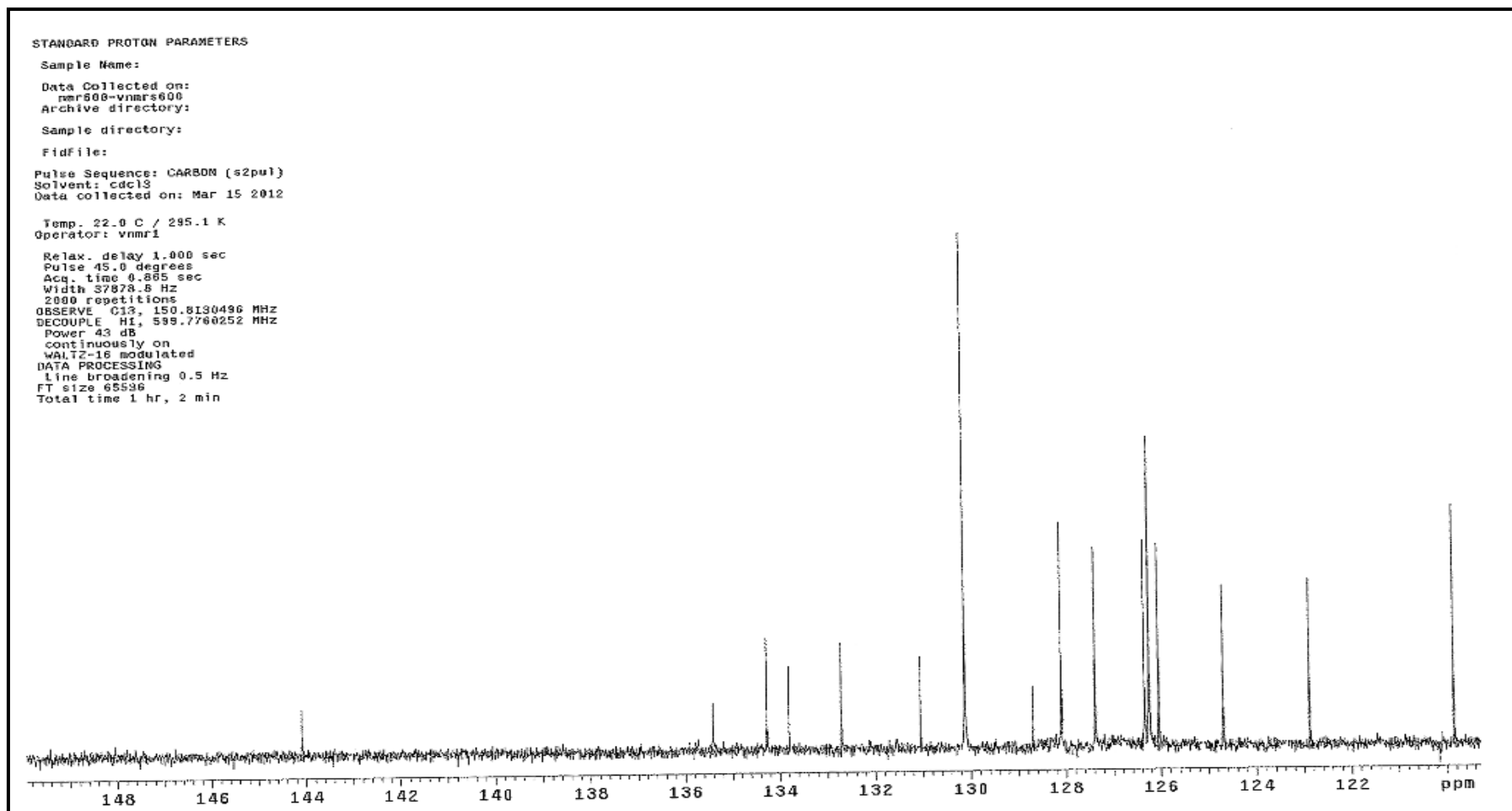
Şekil A.54 : 3,5-Bis(4-(tiyofen-2-il)fenil)ditiyeno[3,2-b;2',3'-d]tiyofen-S,S-dioksit 117 ¹³C-NMR



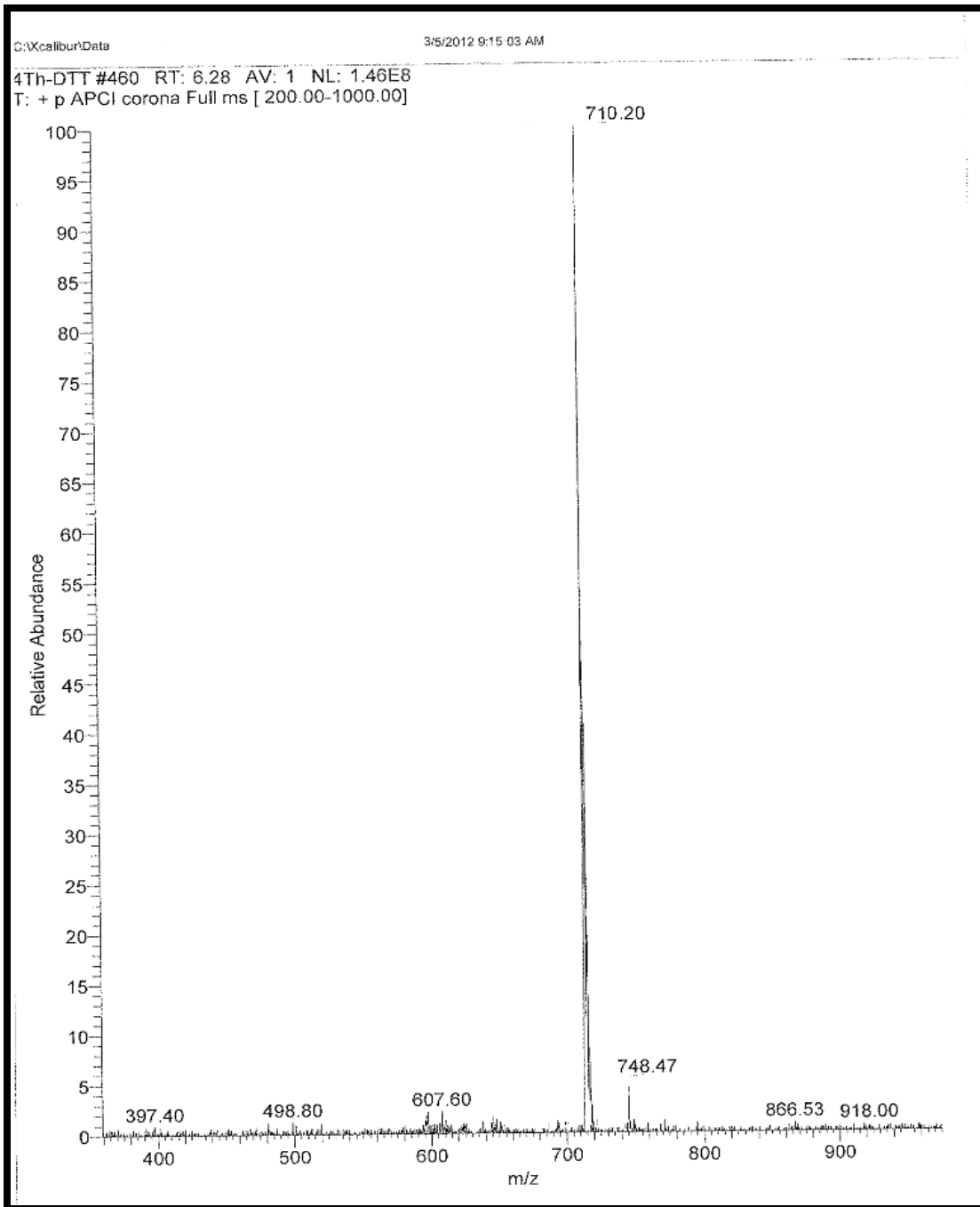
Şekil A.55 : 3,5-Bis(4-(tiyofen-2-il)fenil)ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen-S,S-dioksit 117 Kütle Spektrumu



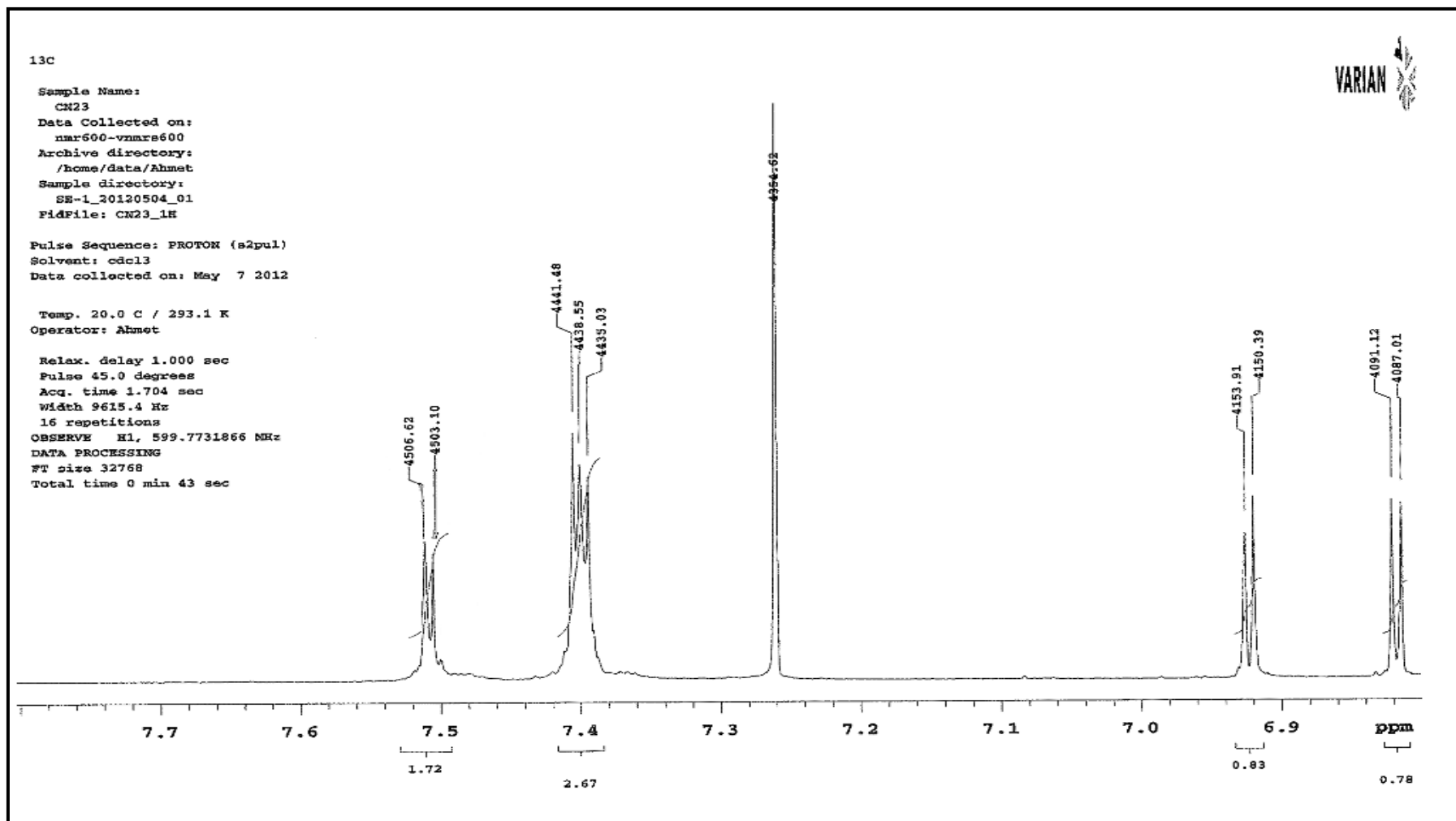
Şekil A.56 : 2,6-Di(tiyofen-2-il)-3,5-bis(4-(tiyofen-2-il)fenil)ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen-*S,S*-dioksit 118 sentezi ^1H -NMR



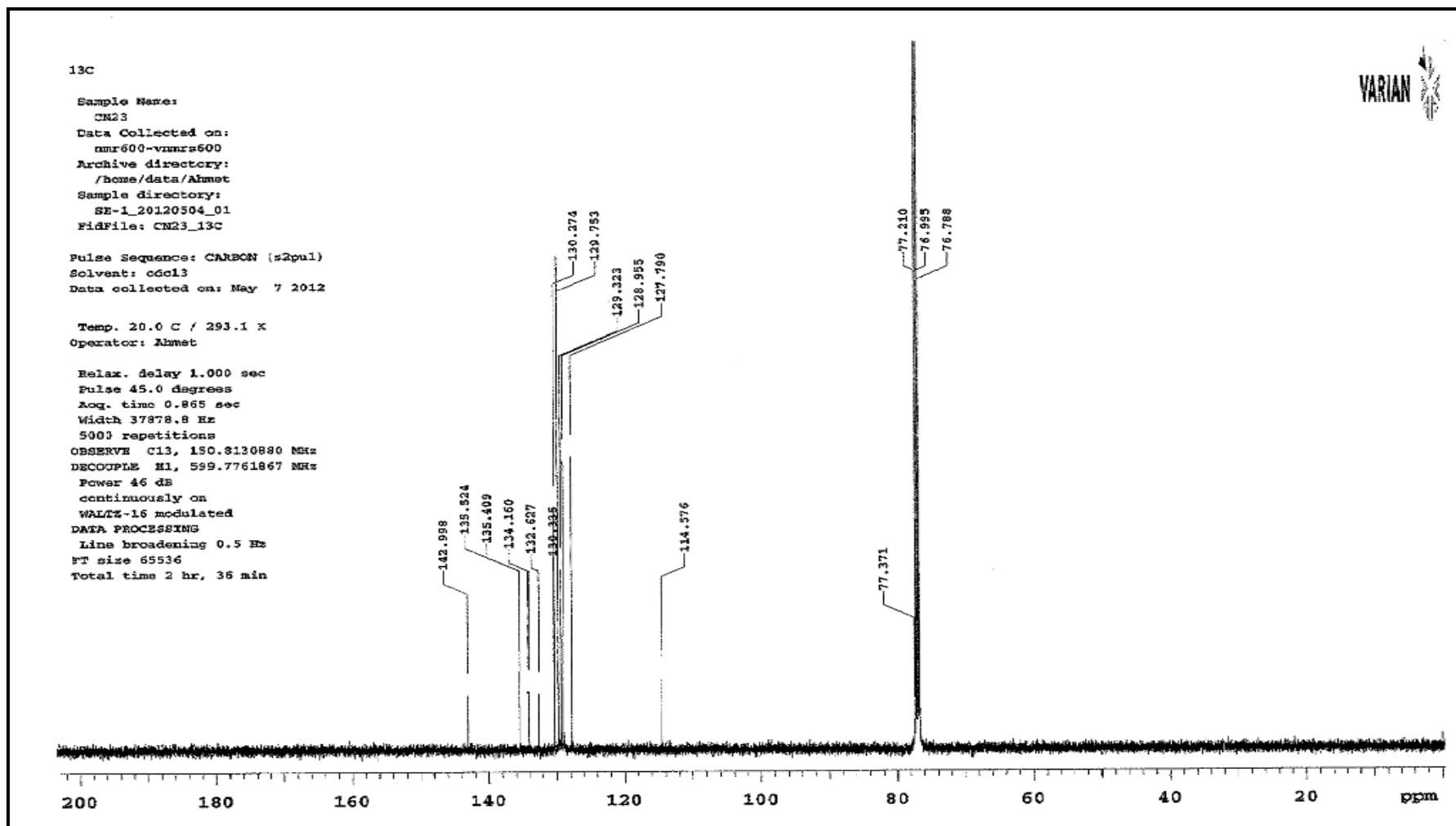
Şekil A.57 : 2,6-Di(tiyofen-2-il)-3,5-bis(4-(tiyofen-2-il)fenil)ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen-*S,S*-dioksit 118 sentezi ¹³C-NMR



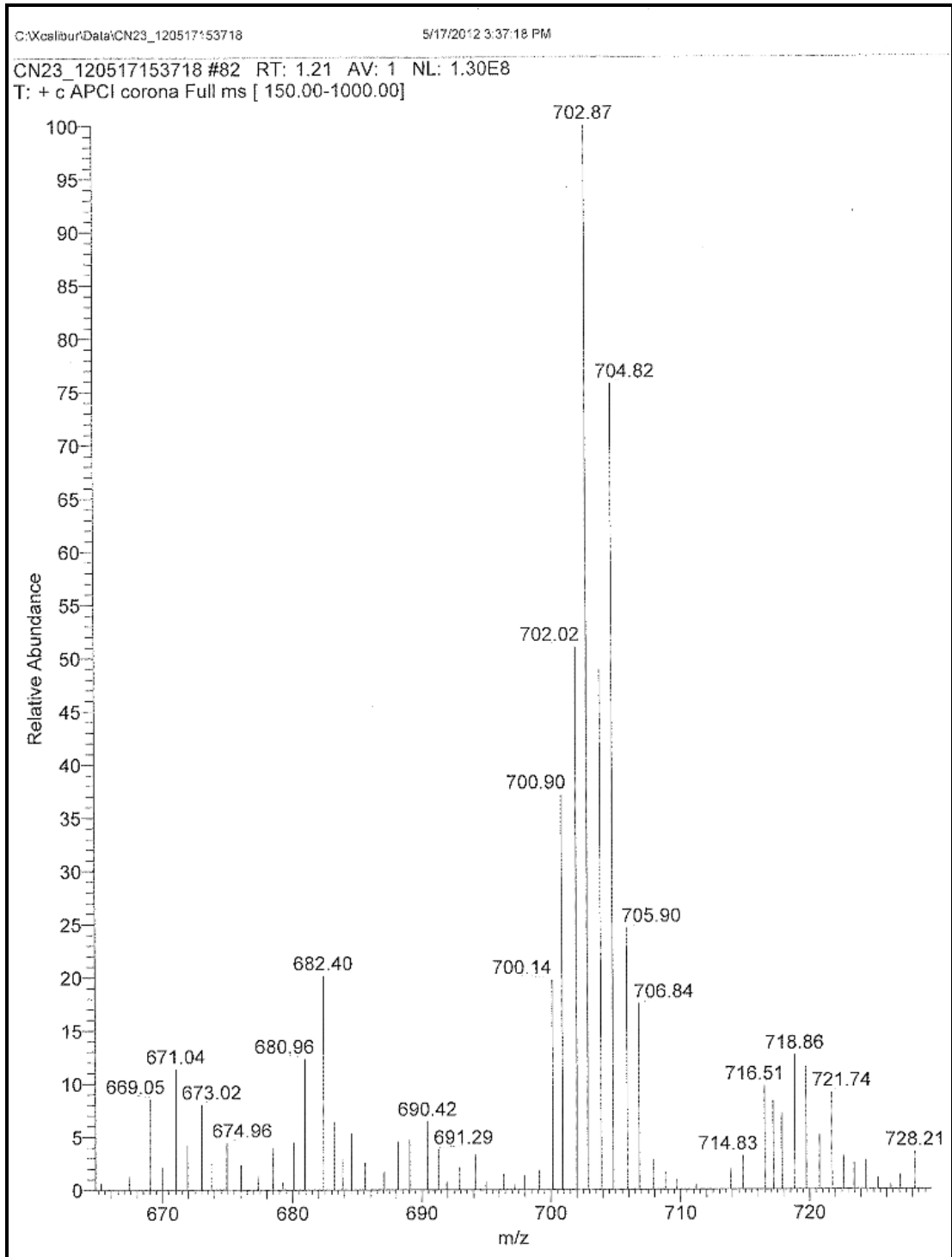
Şekil A.58 : 2,6-Di(tiyofen-2-il)-3,5-bis(4-(tiyofen-2-il)fenil)ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen-*S,S*-dioksit 118 sentezi Kütle Spektrumu



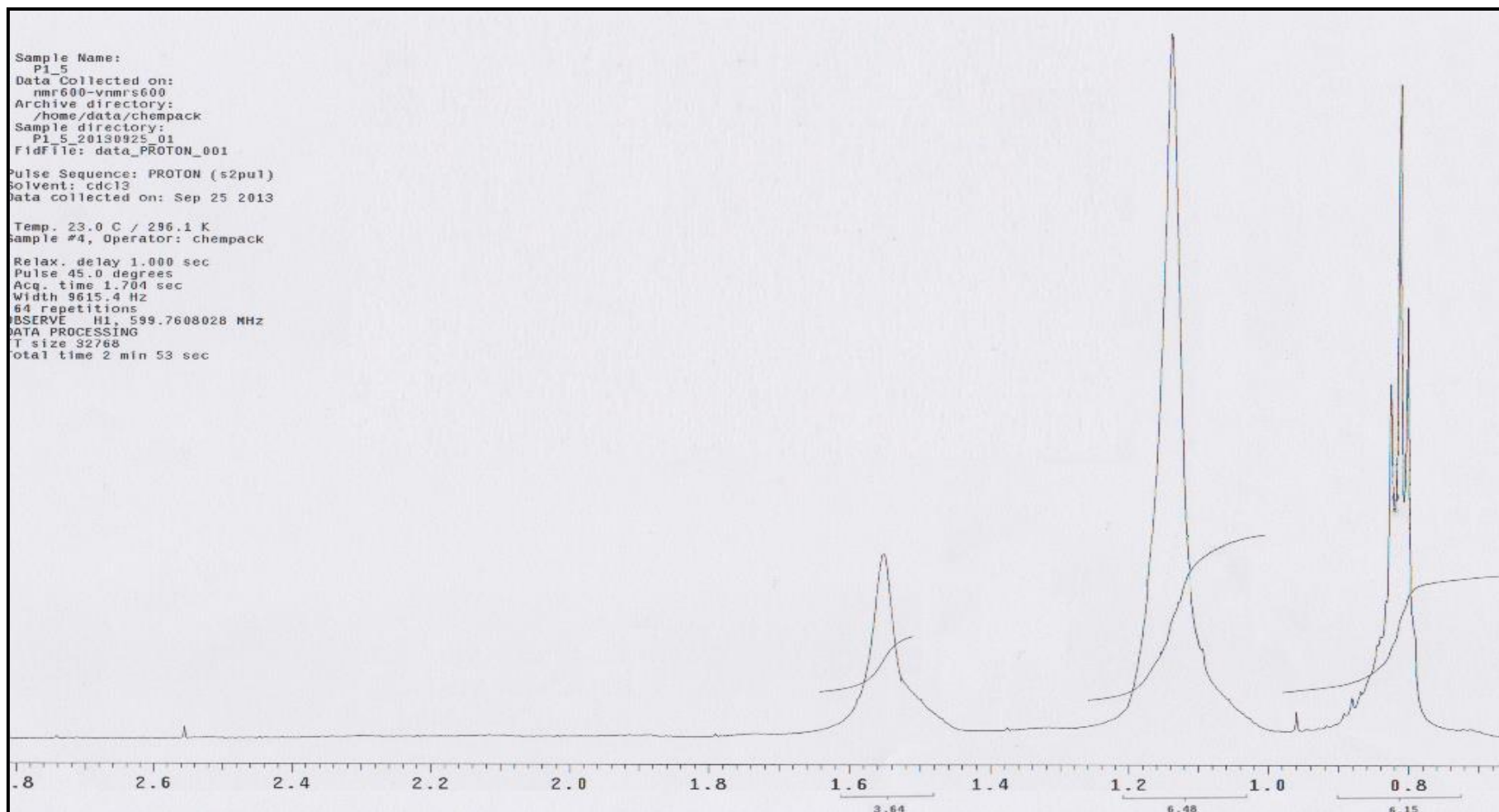
Şekil A.59 : 2,6-Bis(5-bromotiyofen-2-il)-3,5-difenilditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen-*S,S*-dioksit 119 ¹H-NMR



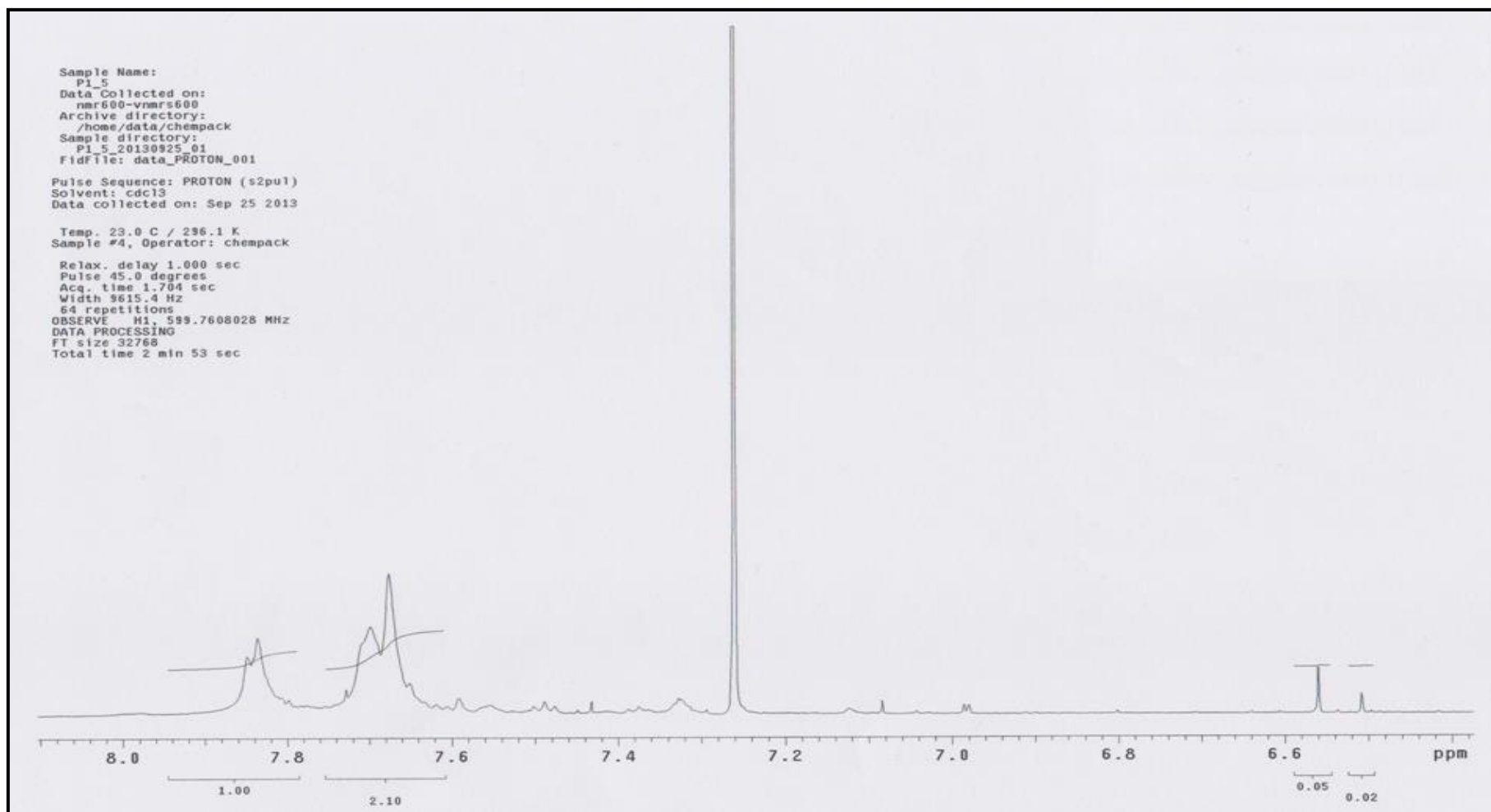
Şekil A.60 : 2,6-Bis(5-bromotiyoferen-2-il)-3,5-difenilditiyeno[3,2-b;2',3'-d]tiyofen-S,S-dioksit 119 ^{13}C -NMR



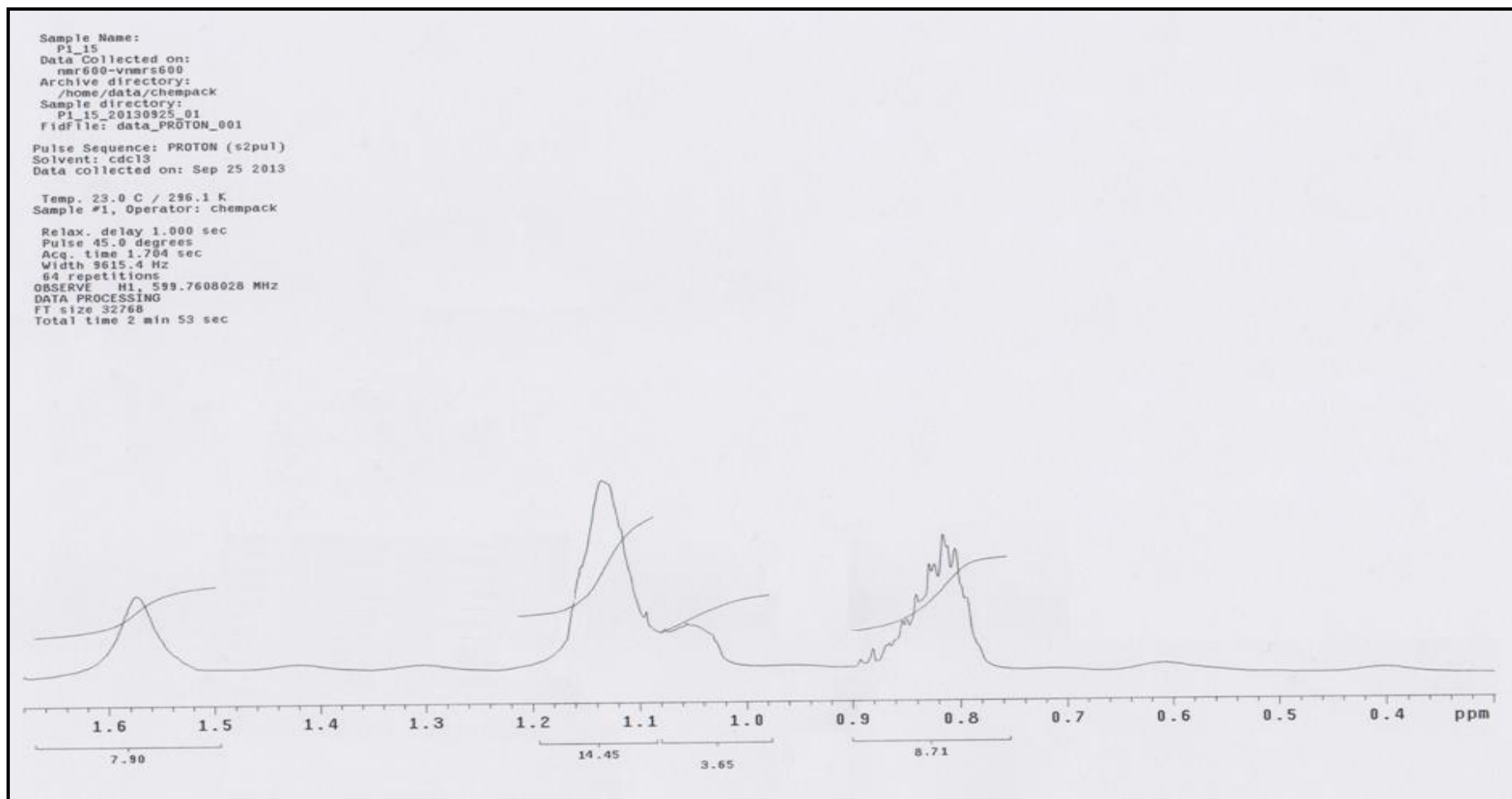
Şekil A.61 : 2,6-Bis(5-bromotiyofen-2-il)-3,5-difenilditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen-*S,S*-dioksit 119 Kütle Spektrumu



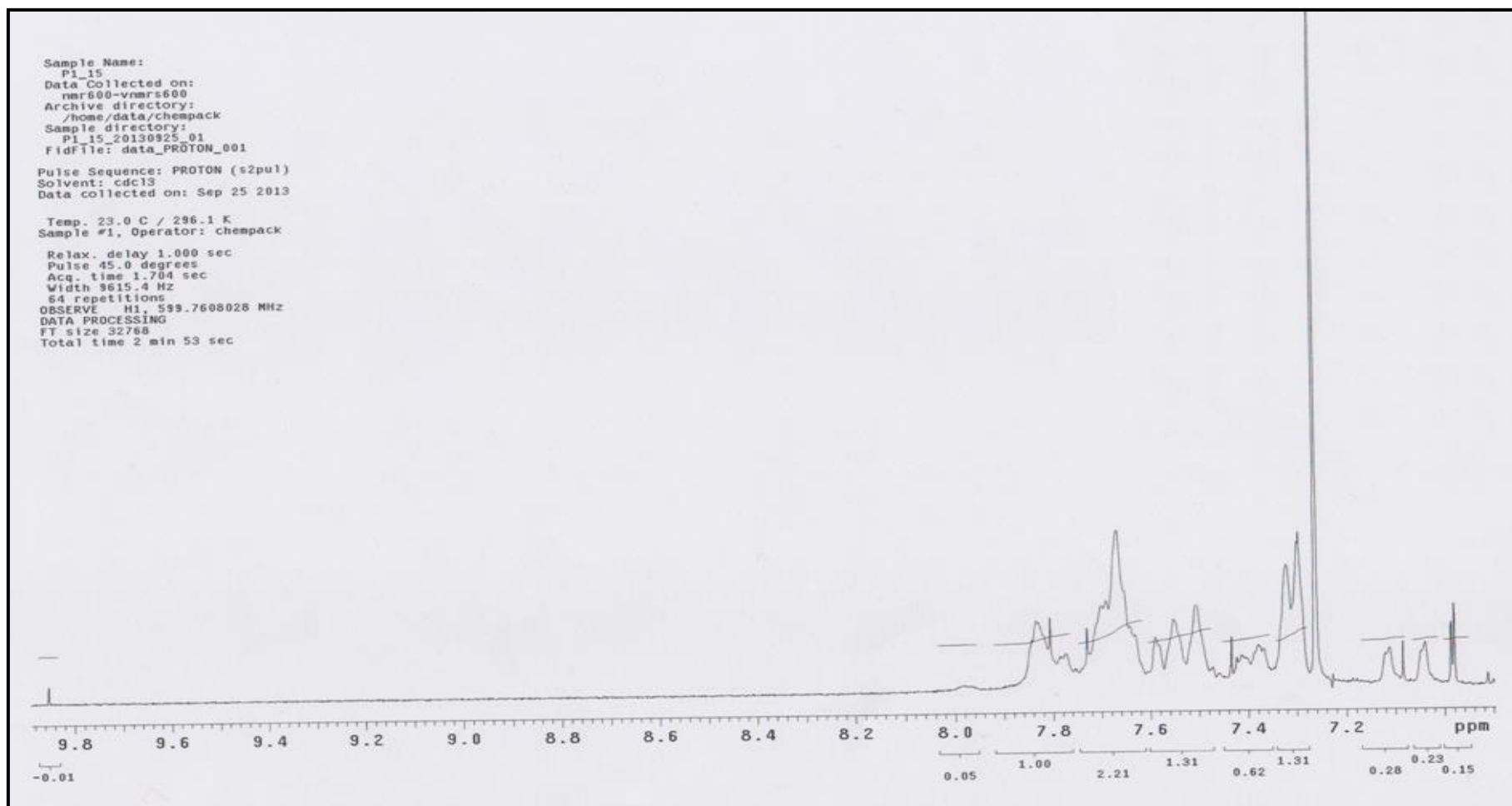
Şekil A.62 : P1-5 ^1H -NMR-1



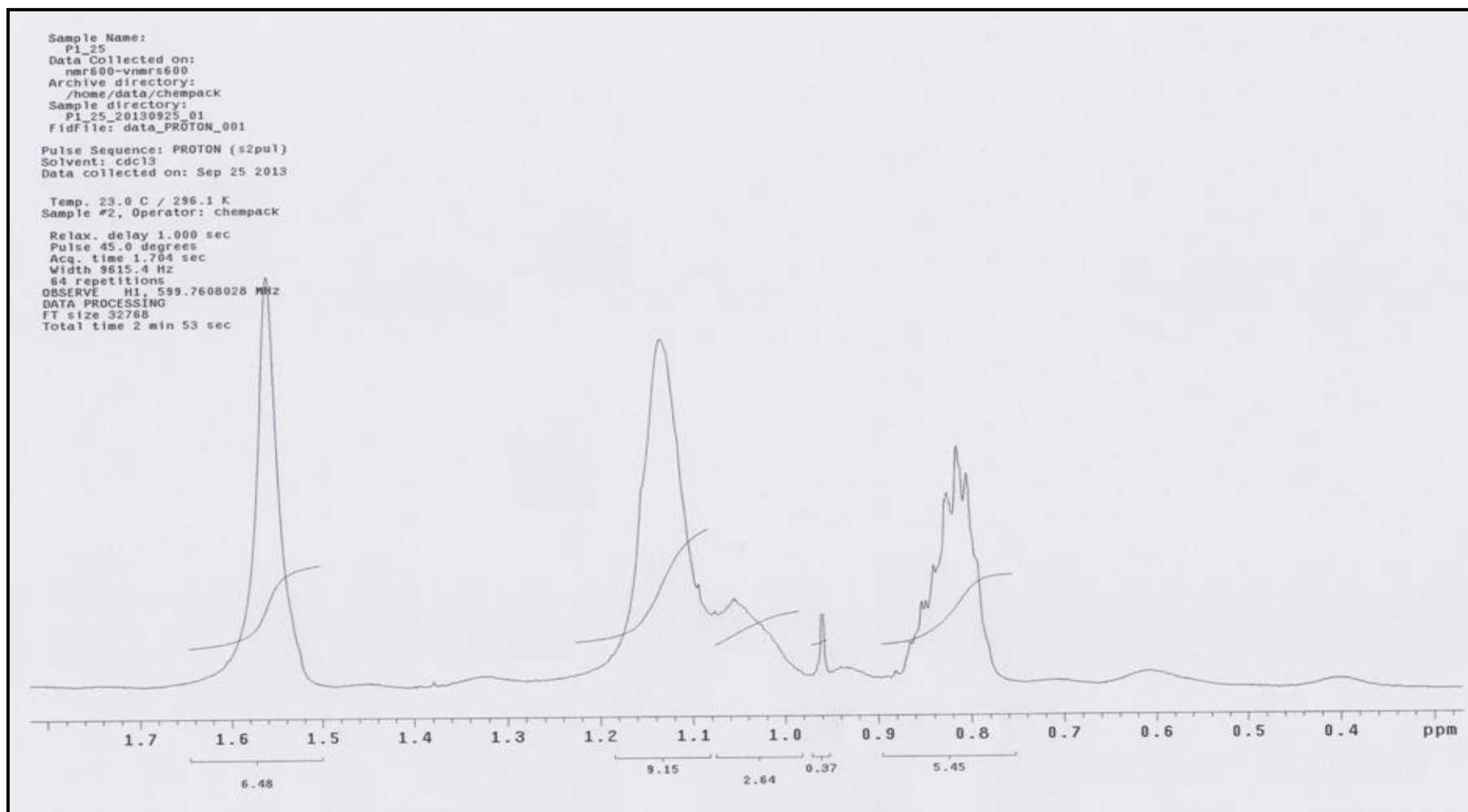
Şekil A.63 : P1-5 ^1H -NMR-2



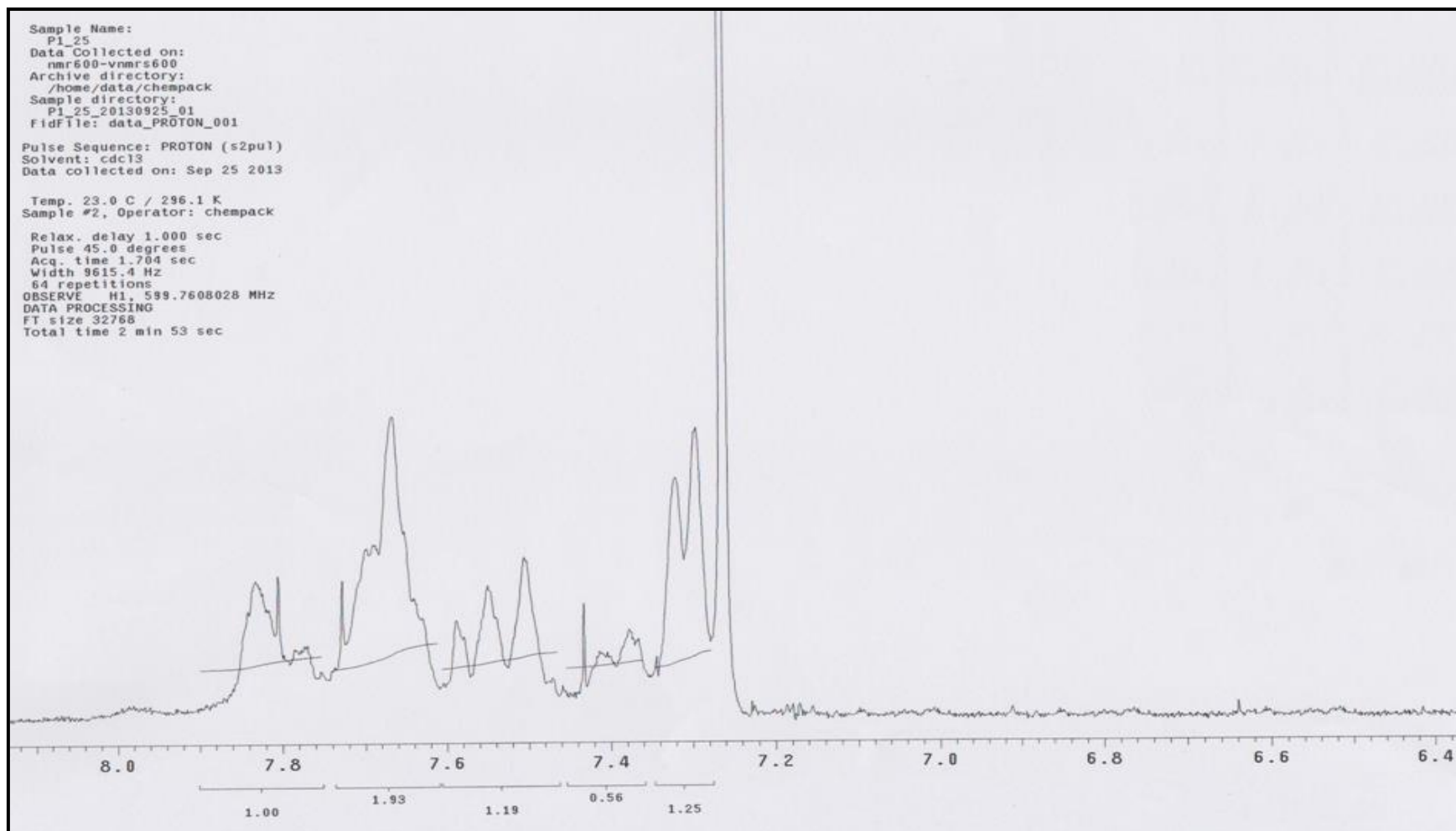
Şekil A.64 : P1-15 ^1H -NMR-1



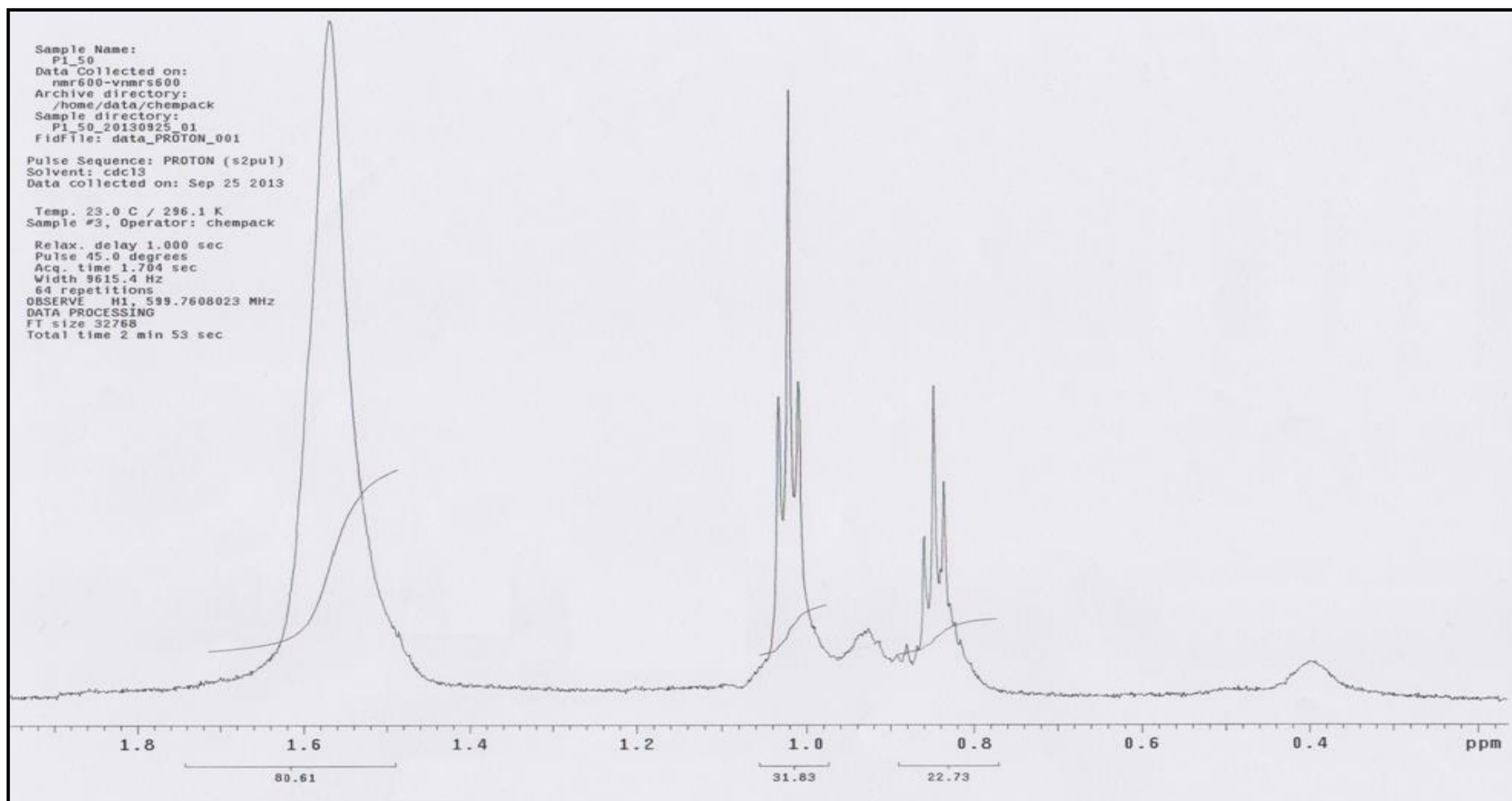
Şekil A.65 : P1-15 ^1H -NMR-2



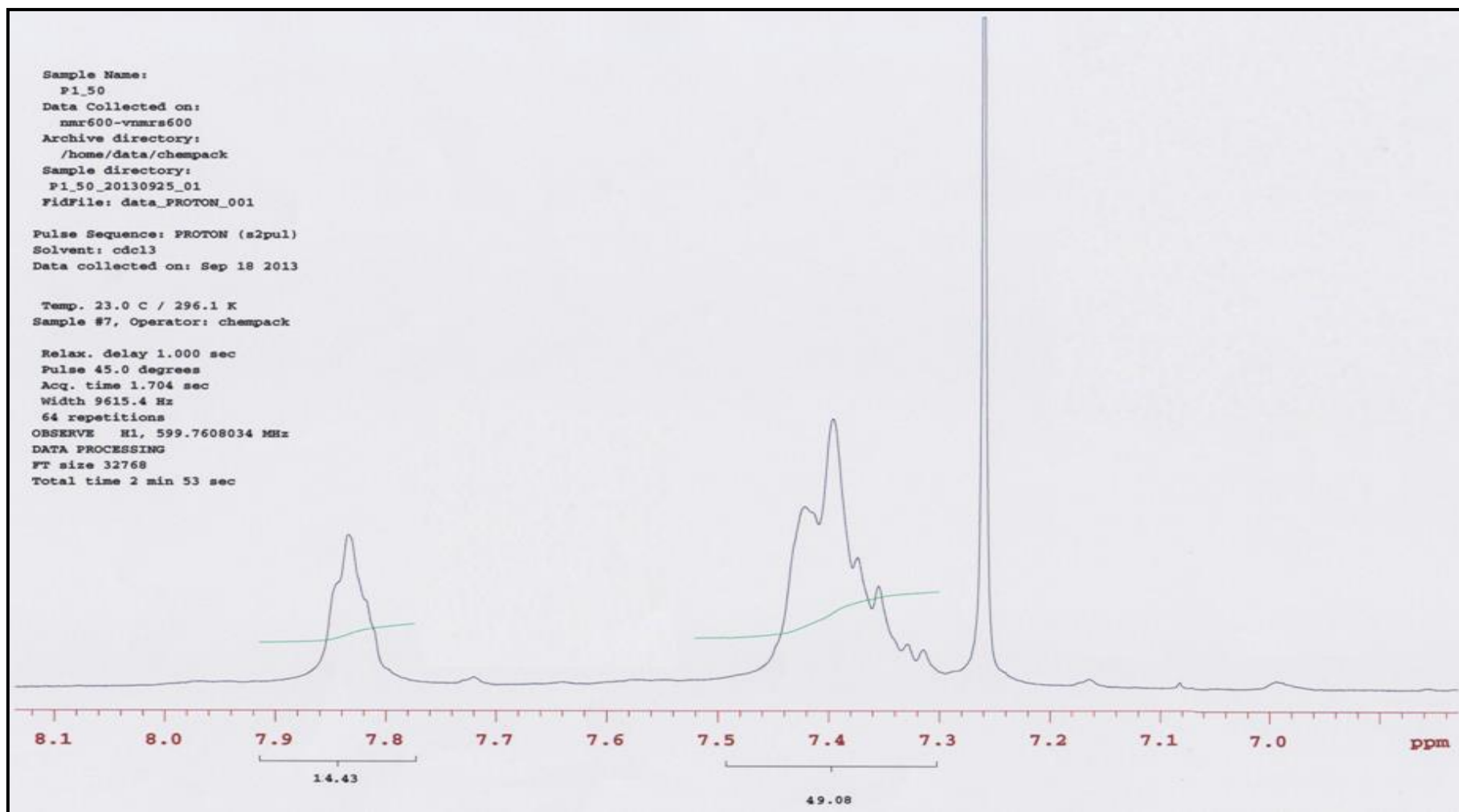
Şekil A.66 : P1-25 ^1H -NMR-1



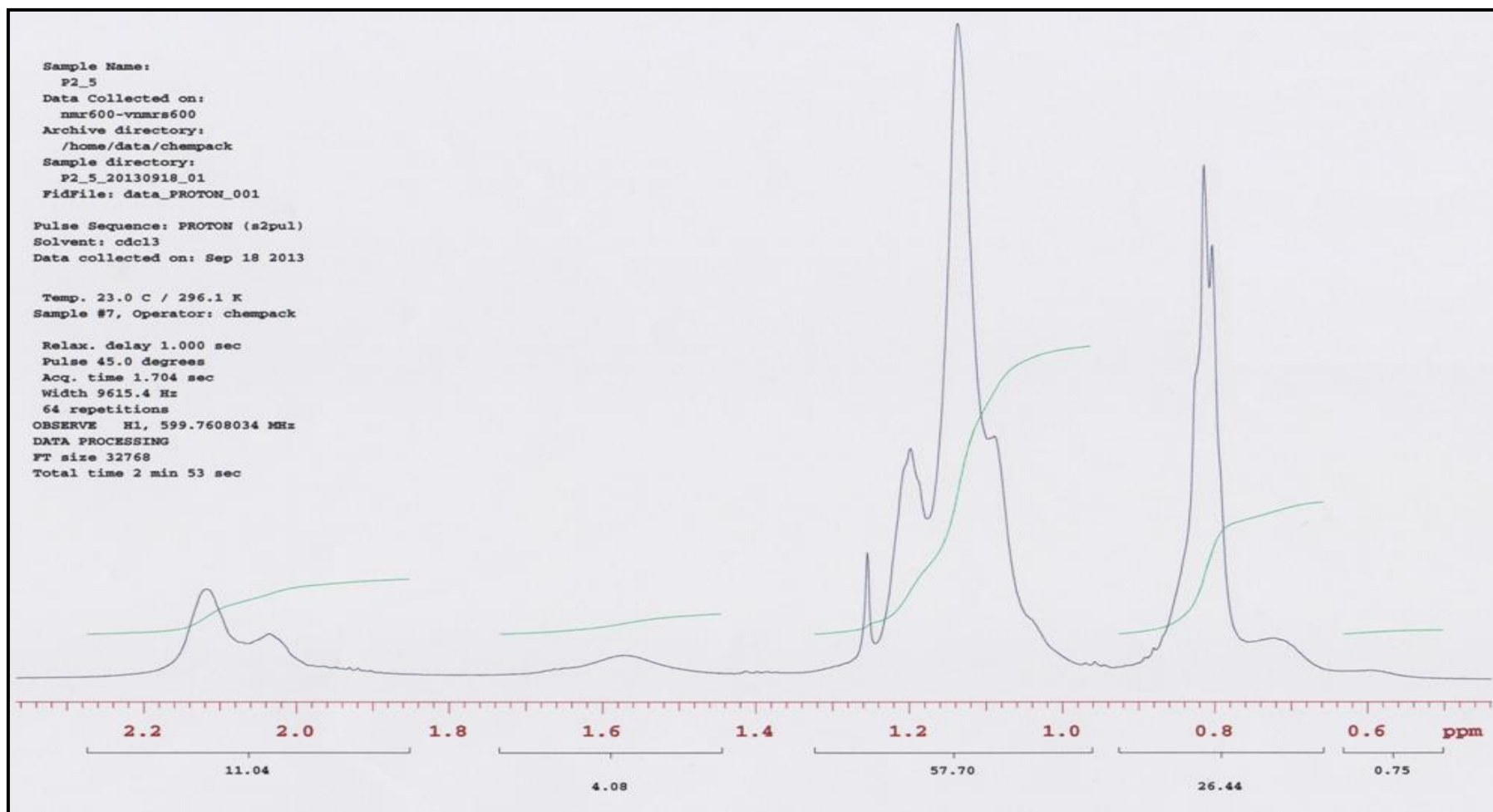
Şekil A.67 : P1-25 ^1H -NMR-2



Şekil A.68 : P1-50 ^1H -NMR-1



Şekil A.69 : P1-50 ^1H -NMR-2



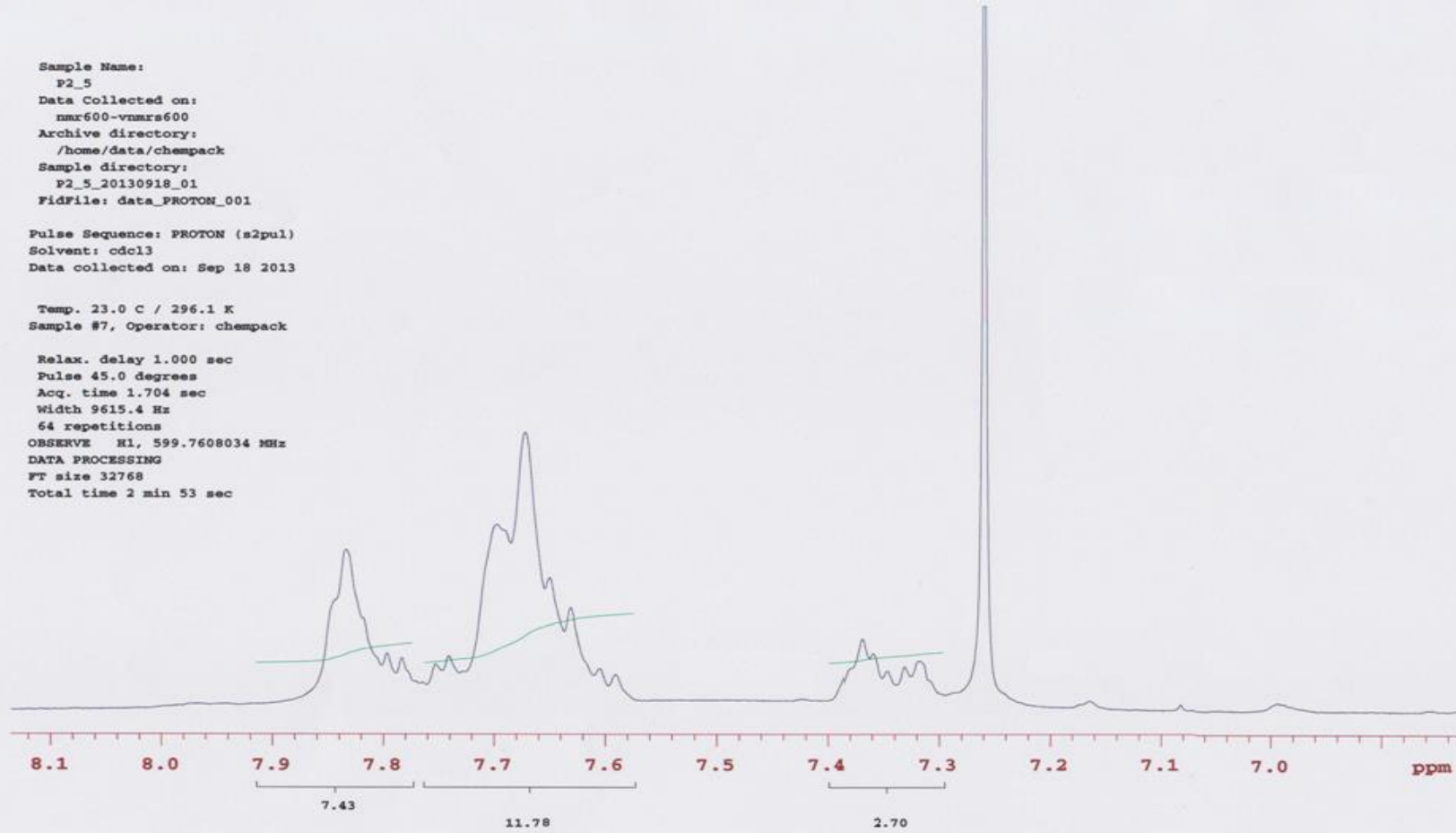
Şekil A.70 : P2-5 ^1H -NMR-1

Sample Name:
P2_5
Data Collected on:
nmr600-vnmrs600
Archive directory:
/home/data/chempack
Sample directory:
P2_5_20130918_01
FidFile: data_PROTON_001

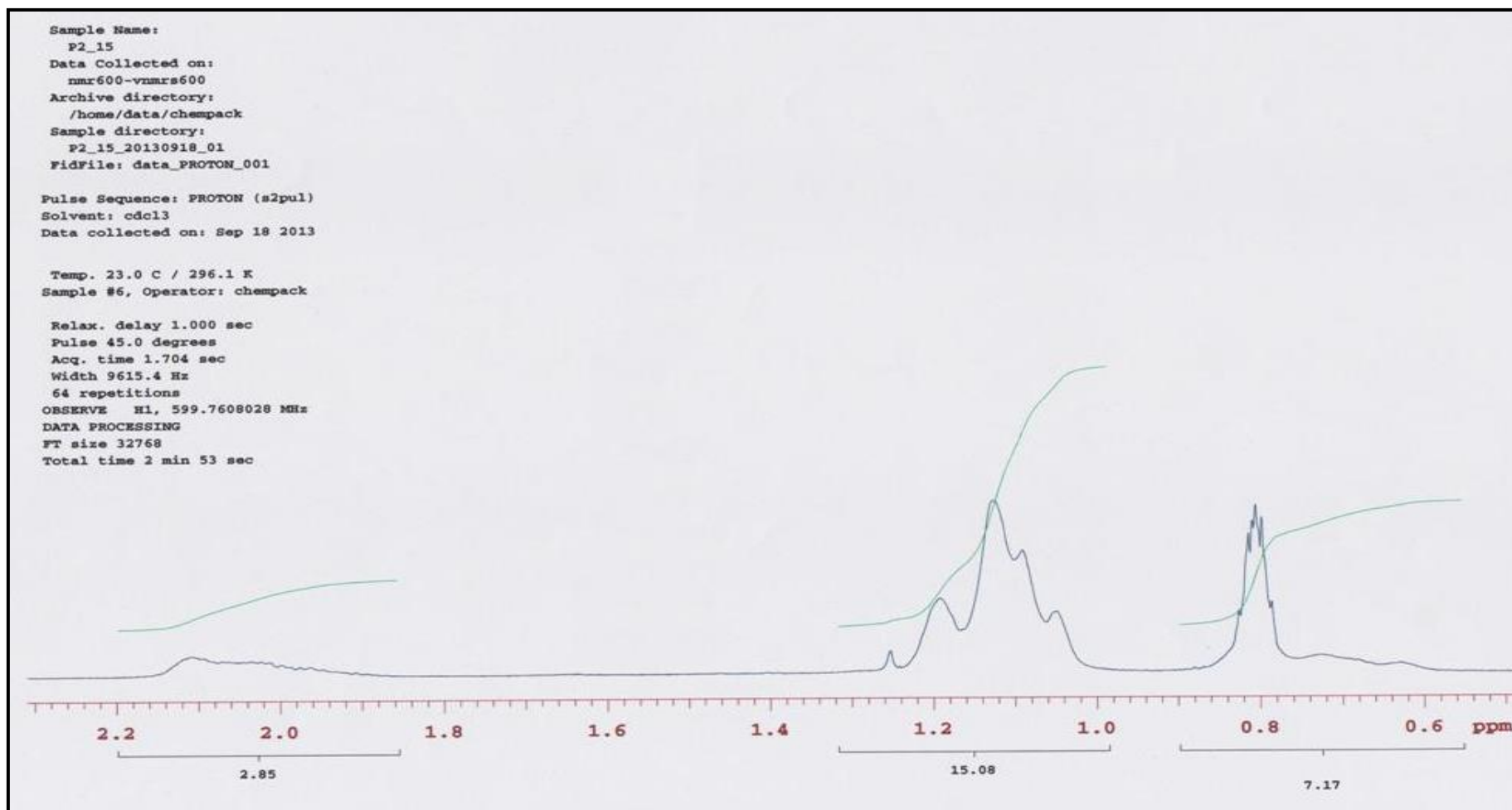
Pulse Sequence: PROTON (s2pul)
Solvent: cdcl3
Data collected on: Sep 18 2013

Temp. 23.0 C / 296.1 K
Sample #7, Operator: chempack

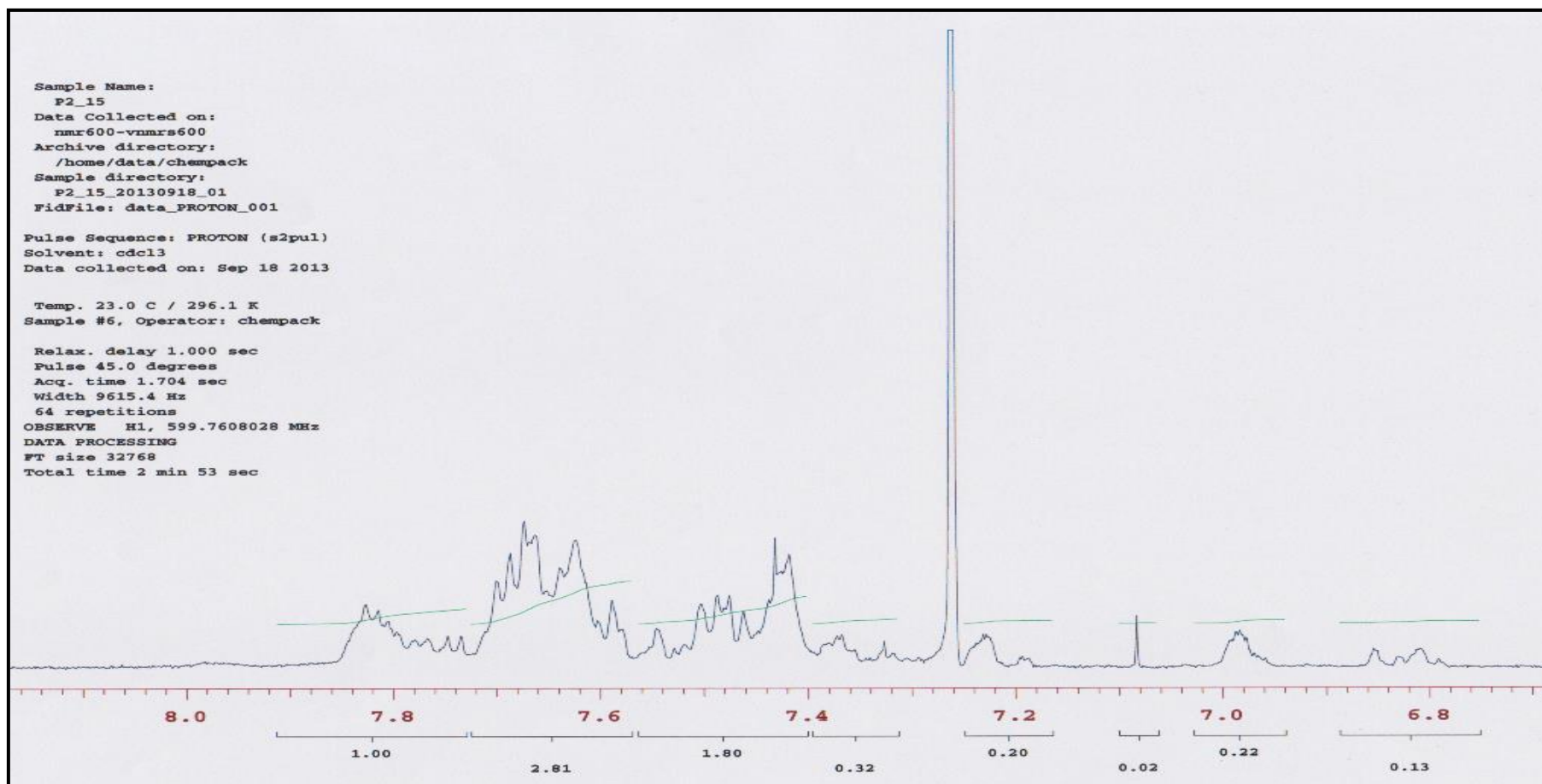
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 1.704 sec
Width 9615.4 Hz
64 repetitions
OBSERVE H1, 599.7608034 MHz
DATA PROCESSING
FT size 32768
Total time 2 min 53 sec



Şekil A.71 : P2-5 ^1H -NMR-2



Şekil A.72 : P2-15 ^1H -NMR-1



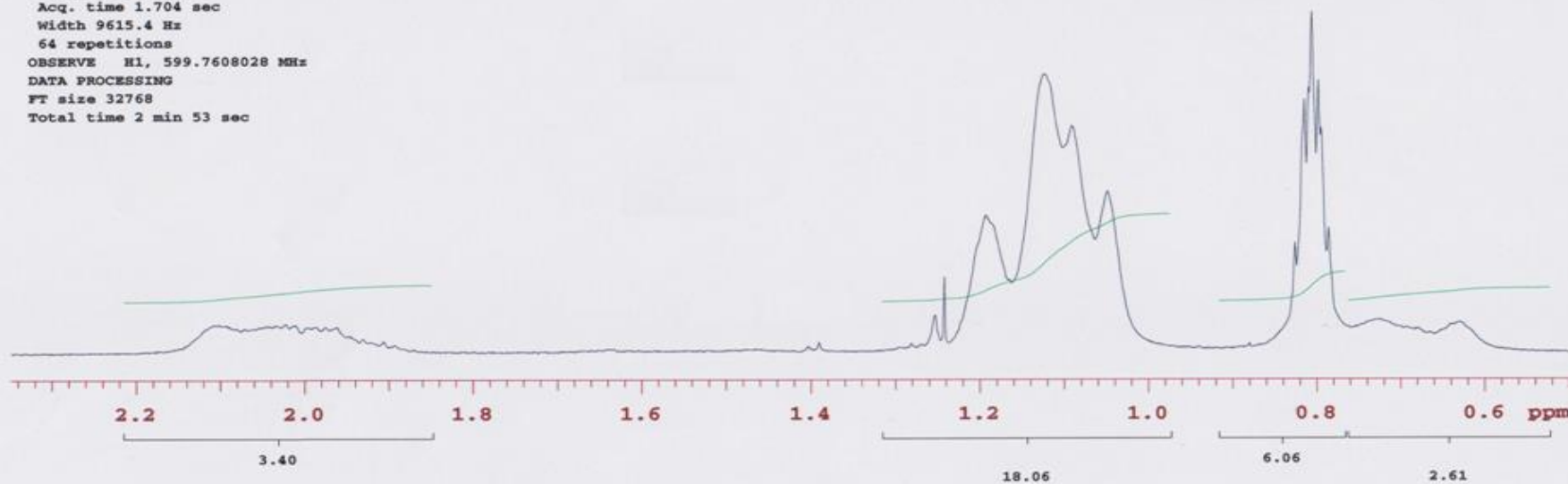
Şekil A.73 : P2-15 ^1H -NMR-2

Sample Name:
P2_25
Data Collected on:
nmr600-vnmrs600
Archive directory:
/home/data/chempack
Sample directory:
P2_25_20130918_01
FidFile: data_PROTON_001

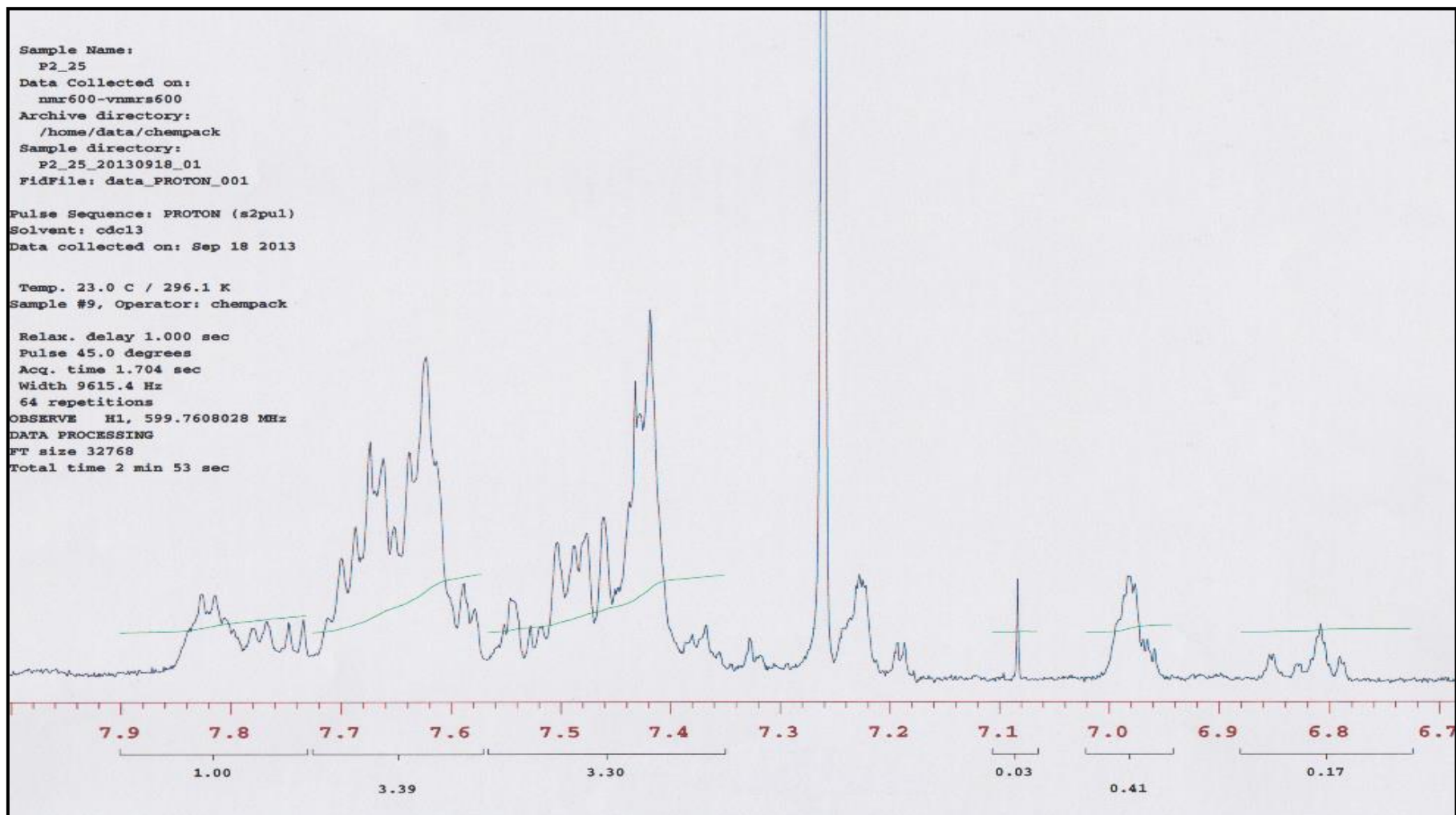
Pulse Sequence: PROTON (s2pul)
Solvent: cdcl3
Data collected on: Sep 18 2013

Temp. 23.0 C / 296.1 K
Sample #9, Operator: chempack

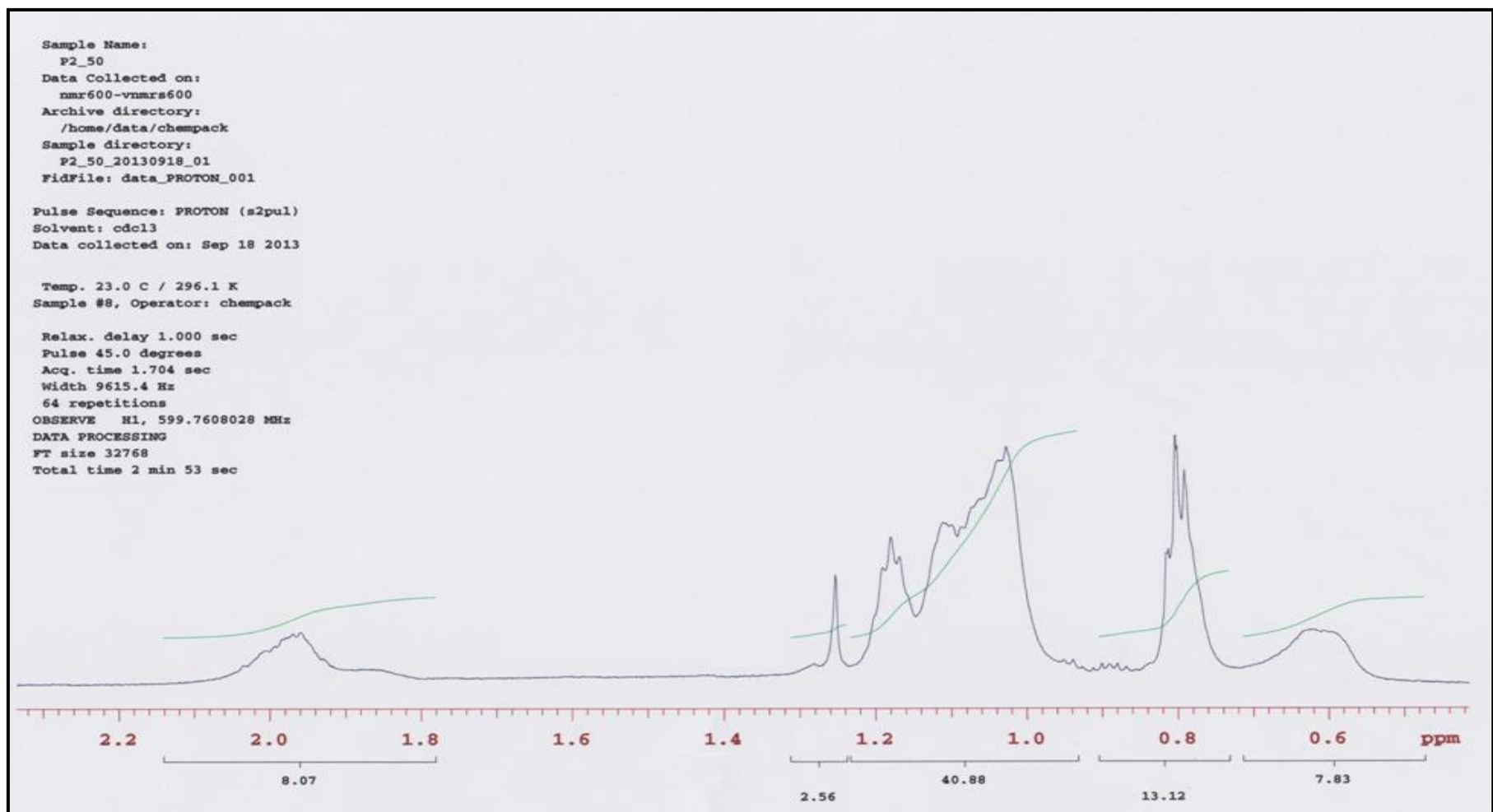
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 1.704 sec
Width 9615.4 Hz
64 repetitions
OBSERVE H1, 599.7608028 MHz
DATA PROCESSING
FT size 32768
Total time 2 min 53 sec



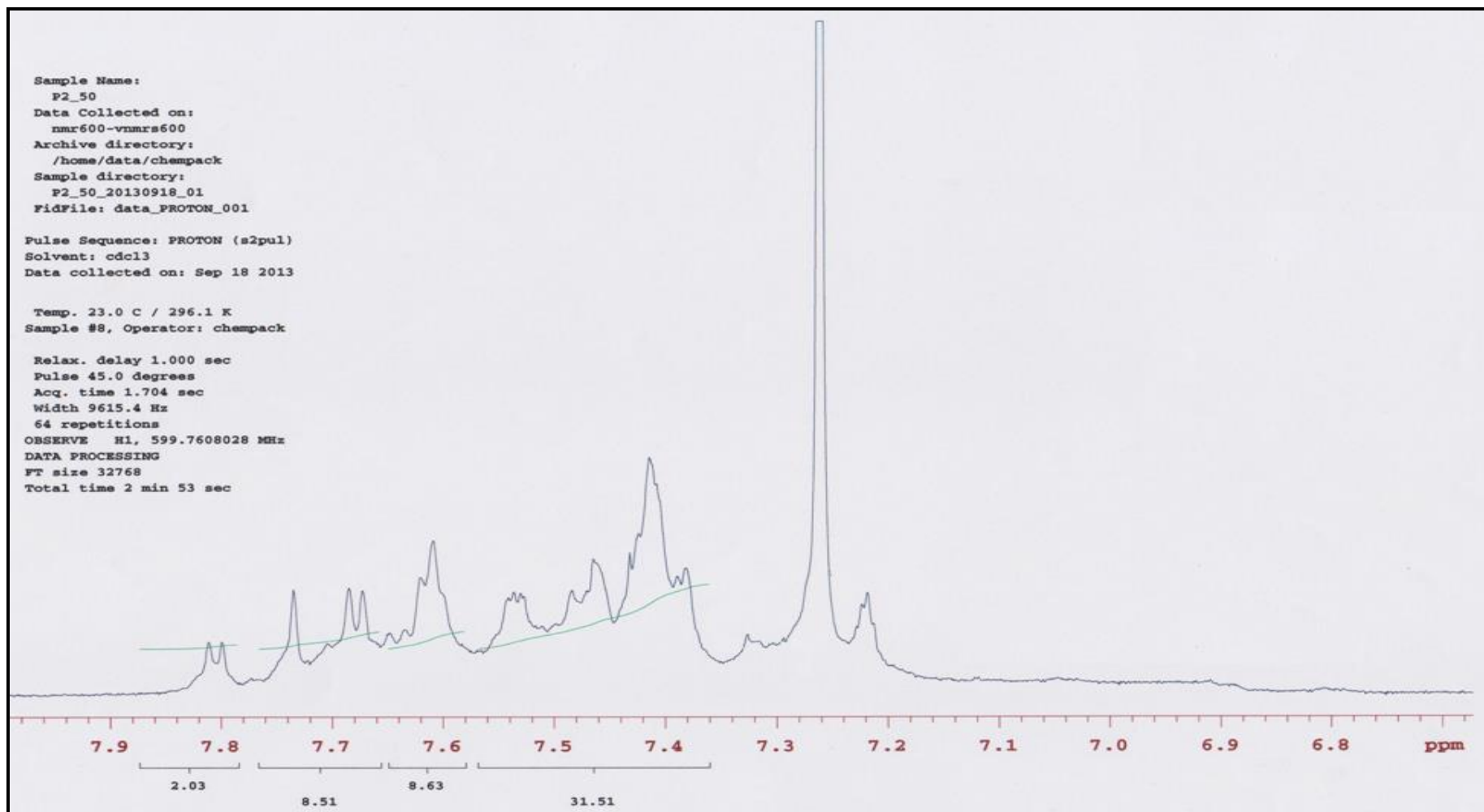
Şekil A.74 : P2-25 ^1H -NMR-1



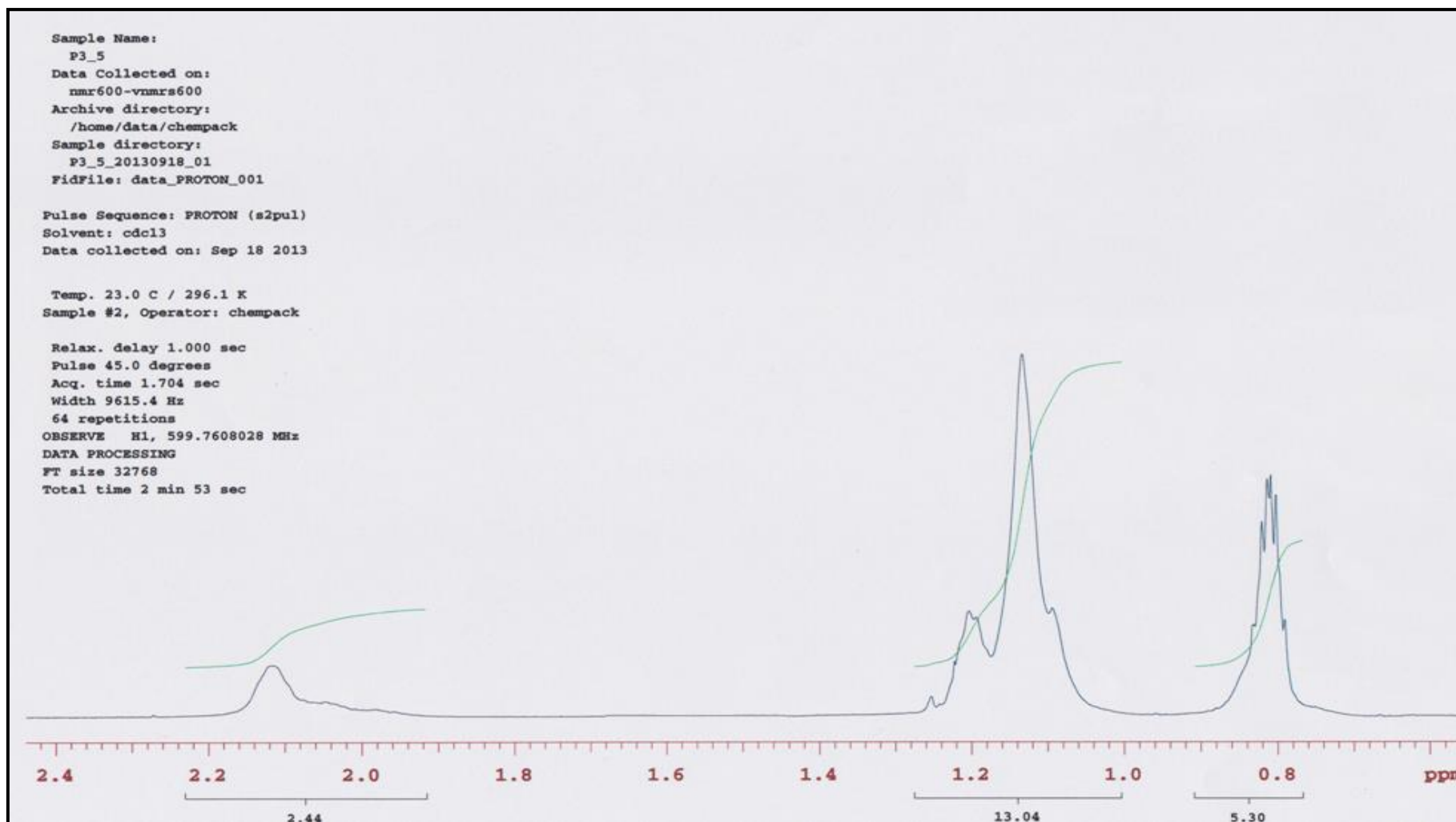
Şekil A.75 : P2-25 ^1H -NMR-2



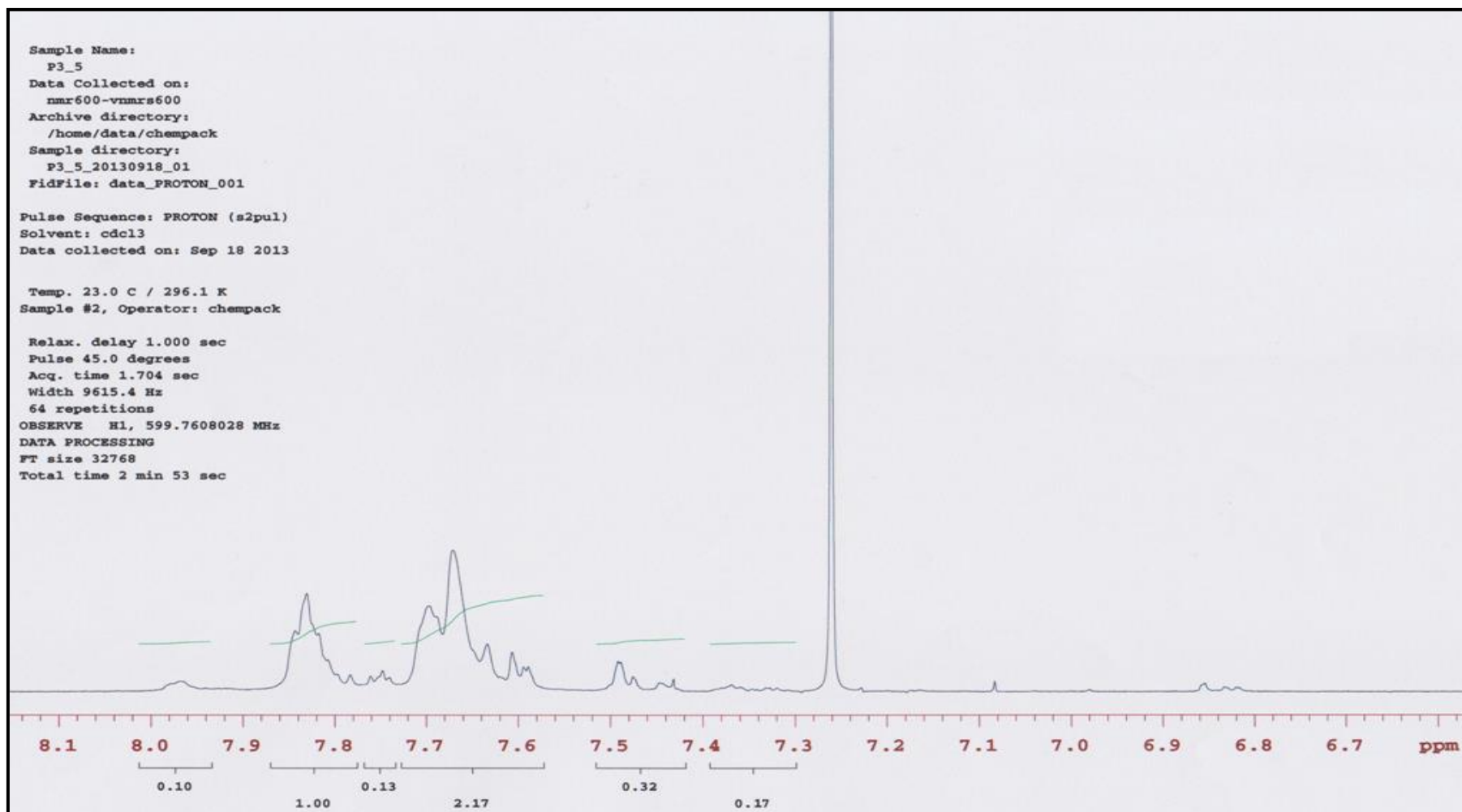
Şekil A.76 : P2-50 ^1H -NMR-1



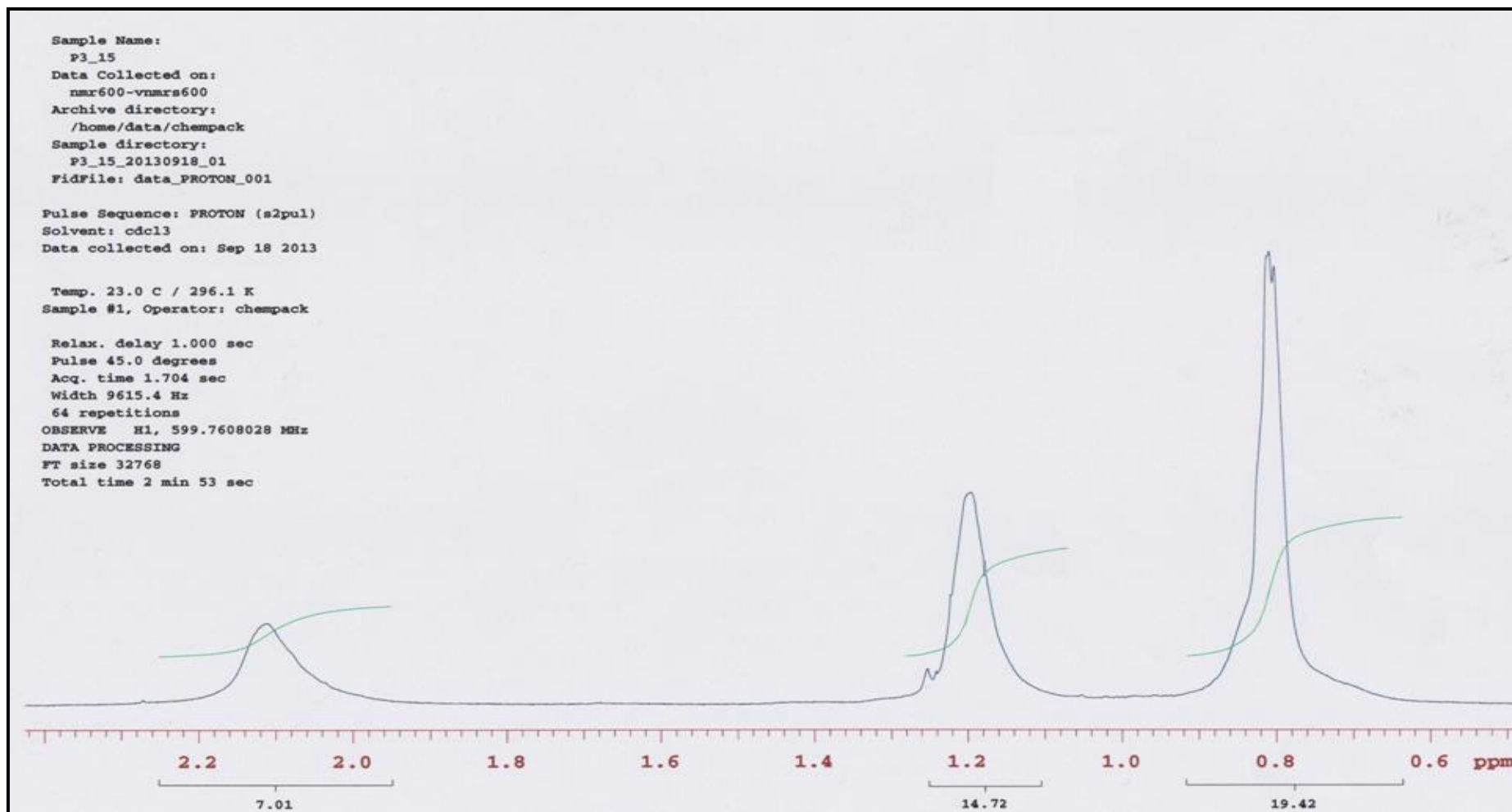
Şekil A.77 : P2-50 ^1H -NMR-2



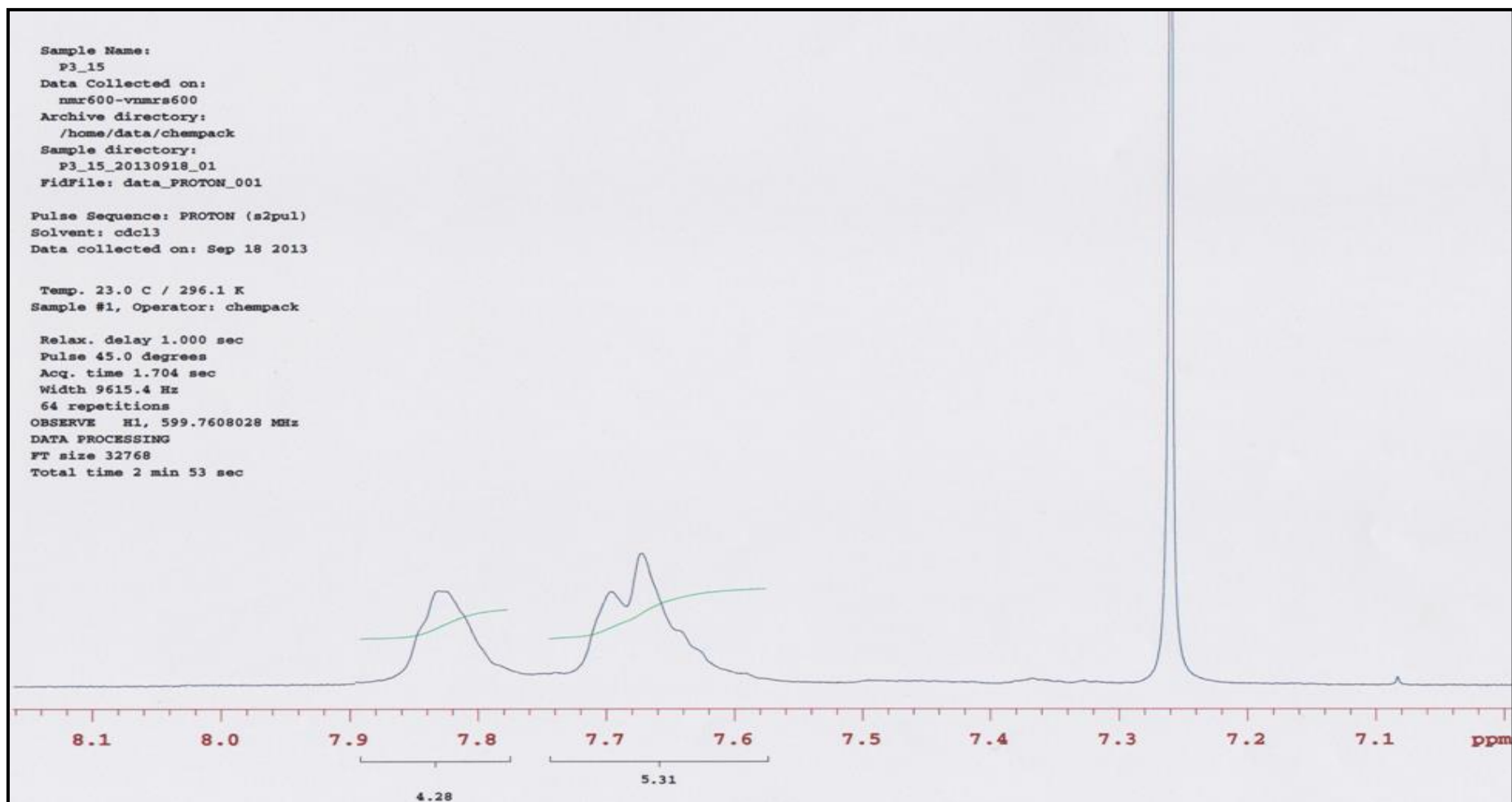
Şekil A.78 : P3-5 ^1H -NMR-1



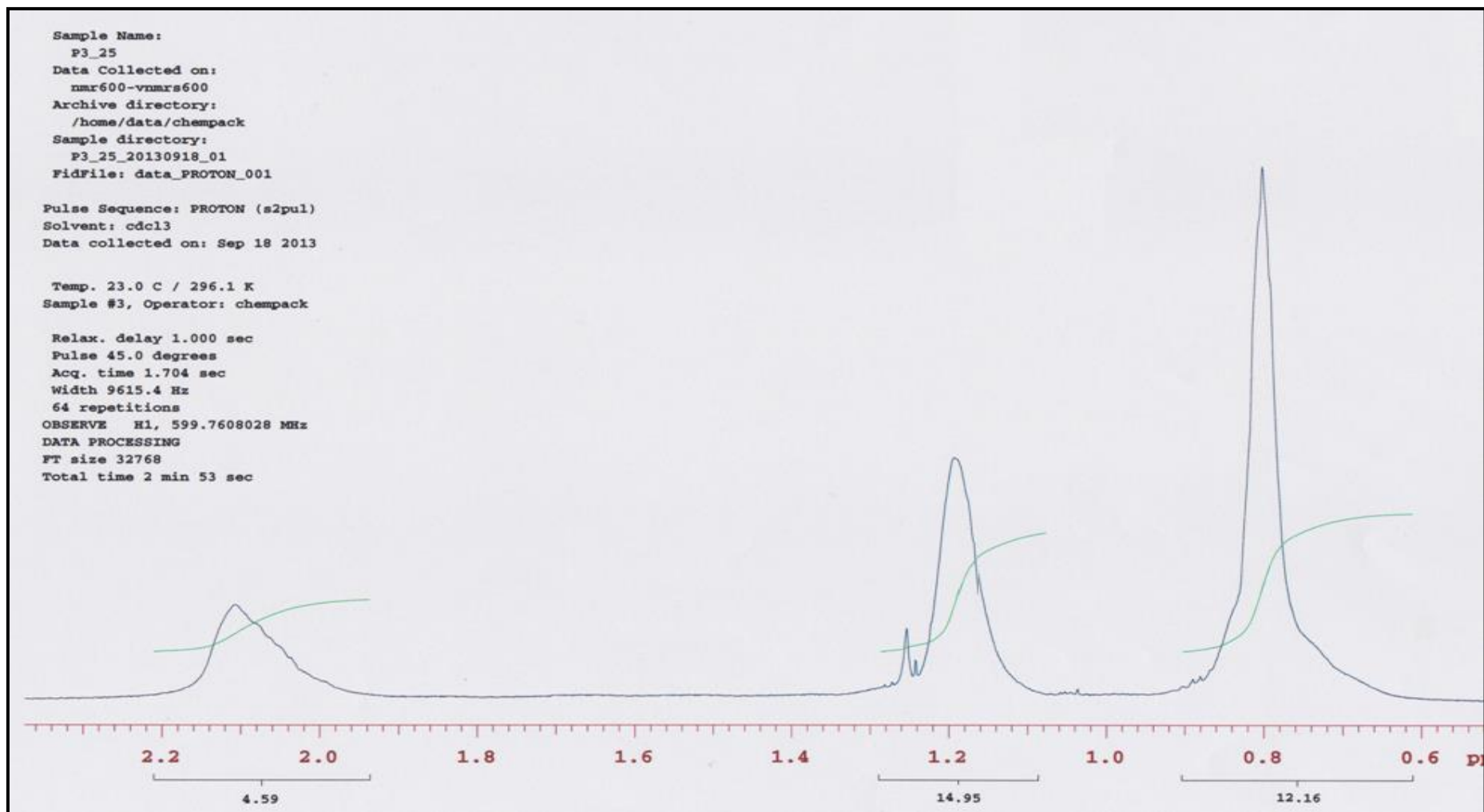
Şekil A.79 : P3-5 ^1H -NMR-2



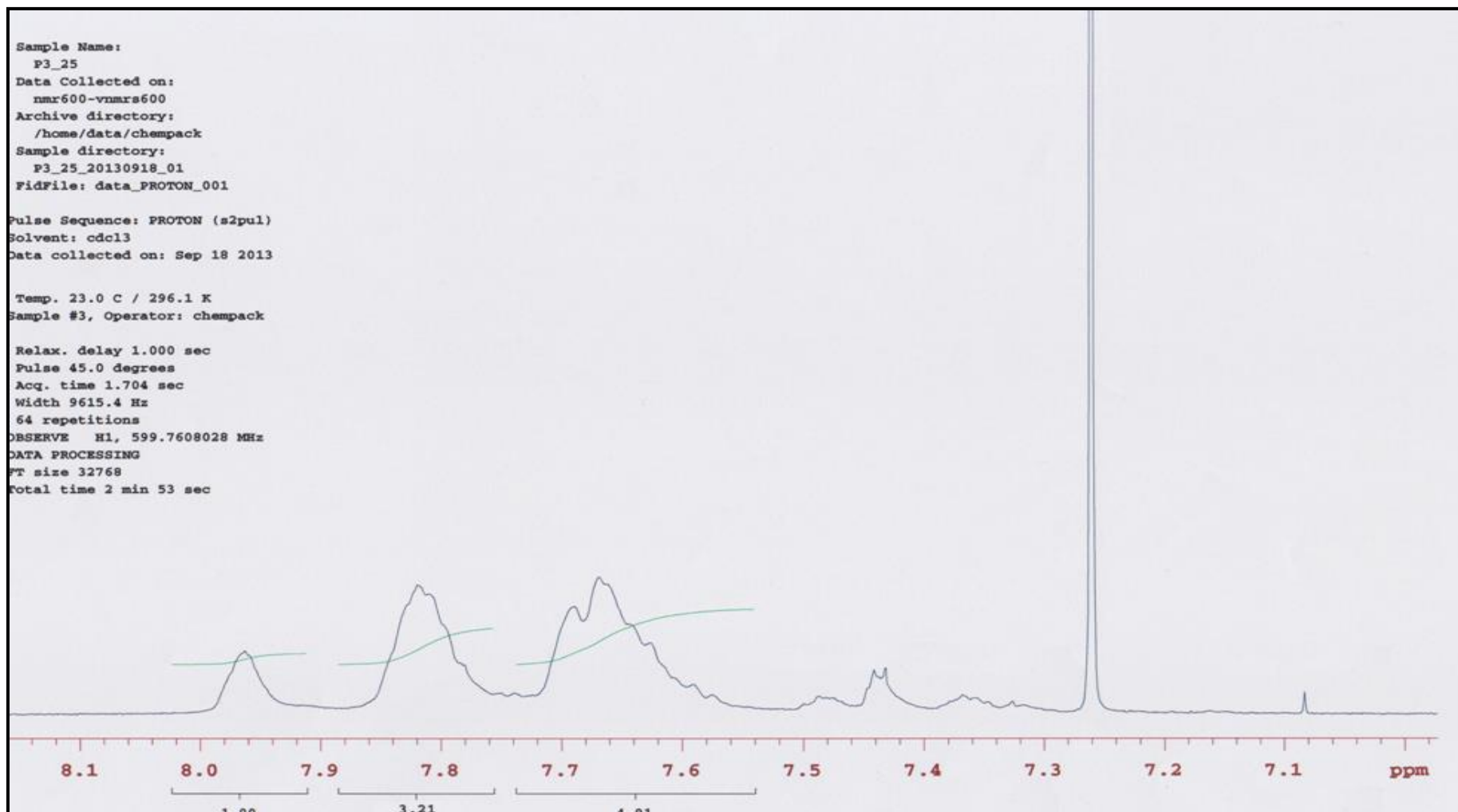
Şekil A.80 : P3-15 ^1H -NMR-1



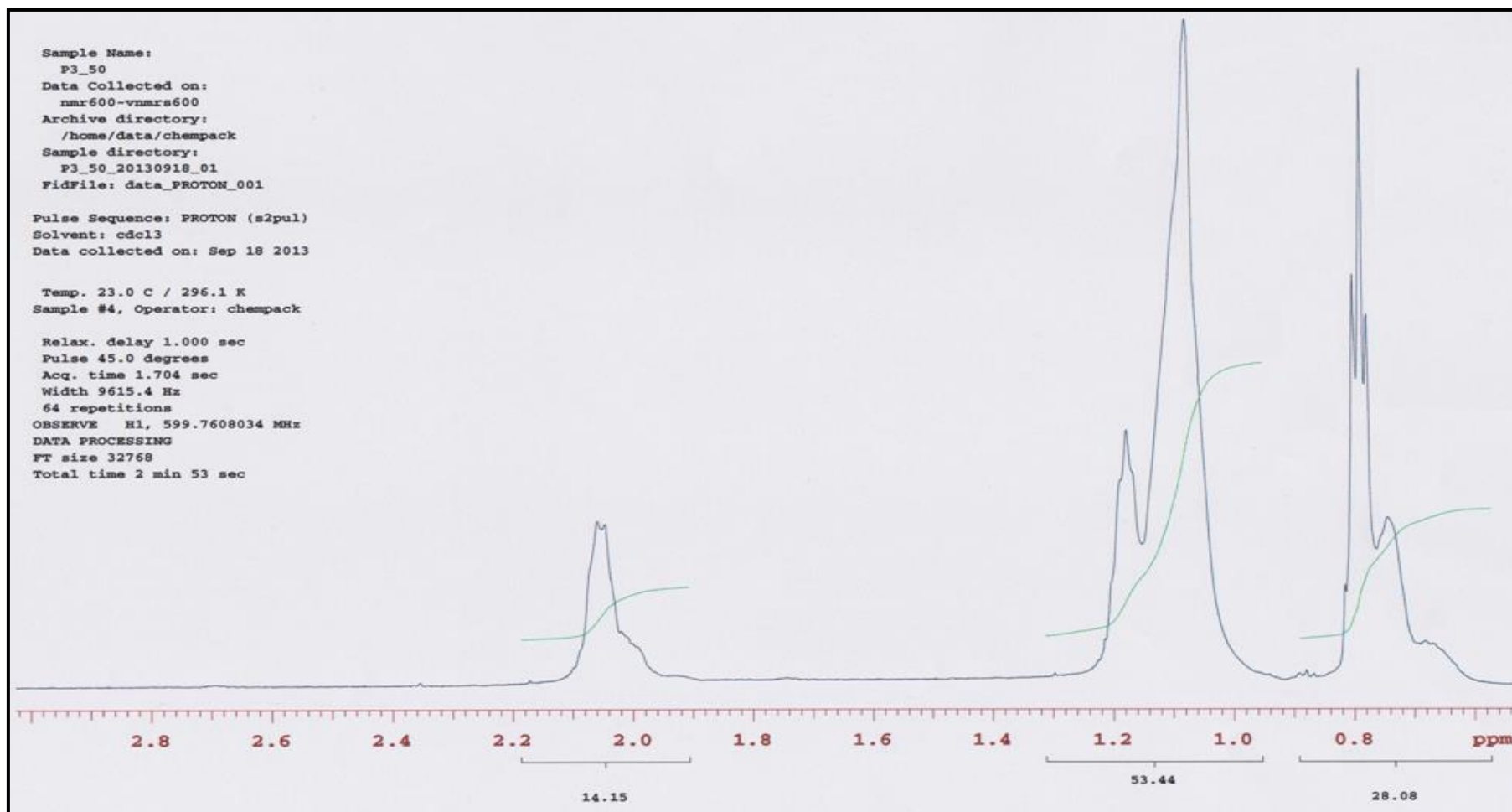
Şekil A.81 : P3-15 ^1H -NMR-2



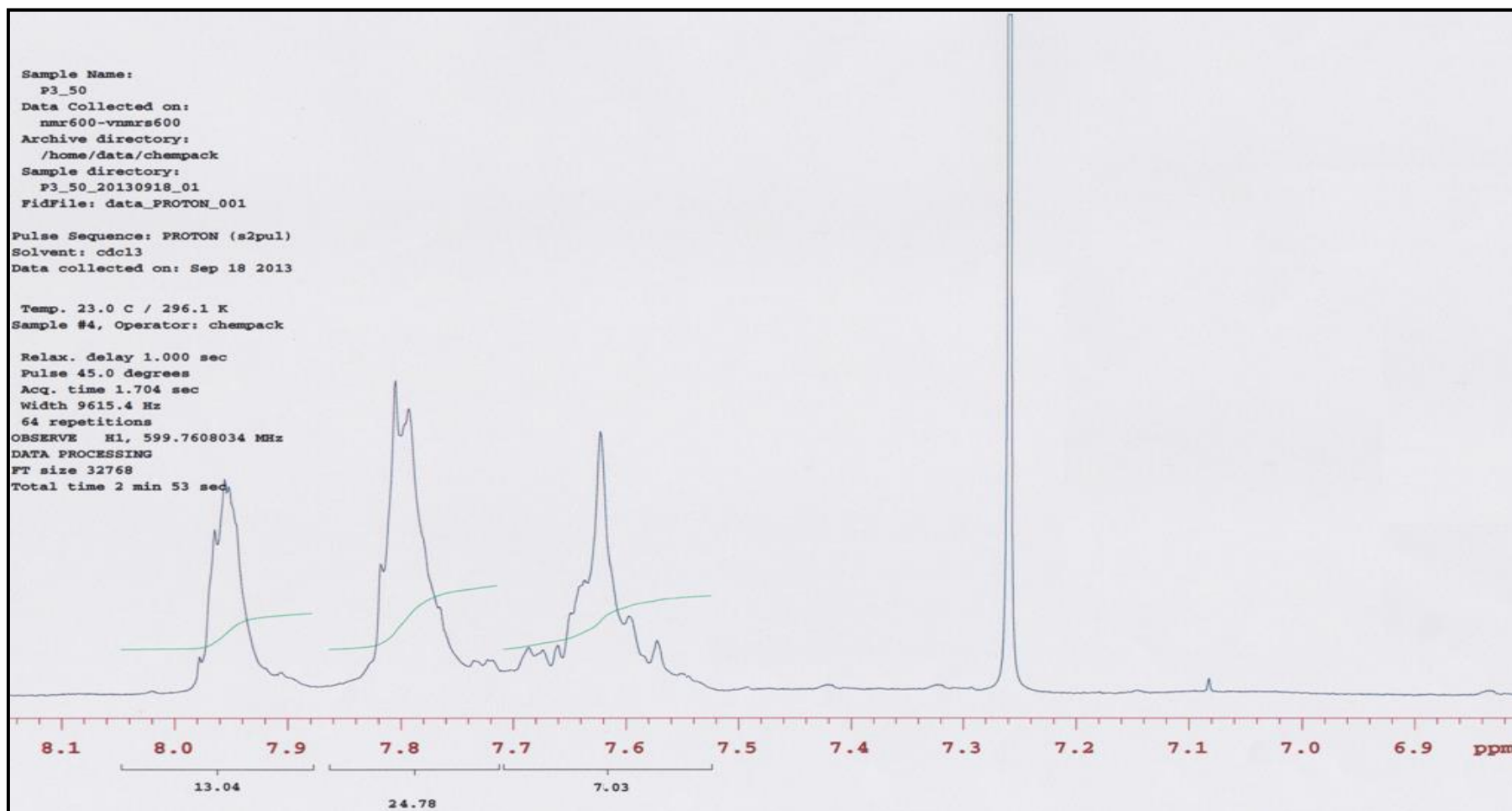
Şekil A.82 : P3-25 ^1H -NMR-1



Şekil A.83 : P3-25 ^1H -NMR-2



Şekil A.84 : P3-50 ^1H -NMR-1



Şekil A.85 : P3-50 ^1H -NMR-2

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: İpek ÖSKEN
Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul 1978
E-Posta: oskenipek@gmail.com
Lisans: İTÜ Kimya Bölümü
Yüksek Lisans: İÜ Organik Kimya Anabilim Dalı

TEZDEN TÜRETİLEN YAYIN

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

Yayın Listesi:

- *Synthesis of highly functionalized BEDT-TTF analogues incorporating 1,4-dithiin rings from 1,8-diketones.* E. Ertas, F. B. Kaynak, S. Ozbey, **I. Osken**, T. Ozturk, *Tetrahedron*, 2008, 64, 10581-10589.
- *Investigation of electrochromic properties of poly(3,5-bis(4-ethoxyphenyl)dithieno[3,2-b;2',3'-d]thiophene).* O. Sahin, **I. Osken**, T.Ozturk, *Synthetic Metals*, 2011, 161, 1-2, 183-187.
- *Electrochromic behaviors of poly(3,5-bis(4-bromophenyl)dithieno[3,2-b;2',3'-d]thiophene).* **I. Osken**, H. Bildirir, T. Ozturk, *Thin Solid Films*, 2011, 519, 22, 7707-7711.
- *Long wavelength photoinitiated free radical polymerization using conjugated thiophene derivatives in the presence of onium salts.* S. Beyazit, B. Aydogan, **I. Osken**, T. Ozturk, Y. Yagci, *Polym. Chem.*, 2011, 2, 1185.
- *Poly(3,5-dithiophene-2-yl)dithieno[3,2-b;2,3-d]thiophene-co-Ethylenedioxythiophene)/Glassy Carbon Electrode Formation and Electrochemical Impedance Spectroscopic Study.* M. Ates, **I. Osken**, T. Ozturk, *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, 159, 6, E115-E121.

- *Selective syntheses of vinylenedithiathiophenes (VDTTs) and dithieno[2,3-b;2',3'-d]thiophenes (DTTs); building blocks for π -conjugated systems* **I. Osken**, O. Sahin, A. S. Gundogan, H. Bildirir, A. Capan, E. Ertas, M.S. Eroglu, J.D. Wallis, K. Topal, T. Ozturk, *Tetrahedron*, 2012, 68, 4, 1216-1222.
- *Synthesis and electrochromic properties of 3,5-diphenyl-2,6-dithiophene-2-yl dithieno[3,2-b;2',3'-d]thiophene* P. Dundar, **I. Osken**, O. Sahin, T. Ozturk, *Synthetic Metals*, 2012, 162, 1010-1015.
- *Poly(2,6-di(thiophene-2-yl)-3,5bis(4-(thiophene-2-yl)phenyl)dithieno [3,2-b;2',3'-d]thiophene)/carbon nanotube composite for capacitor applications* M. Ates, N. Eren, **I. Osken**, S. Baslilar, T. Ozturk, *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 131, 40061.