

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DİTİYENO[2,3-*b*;3',2'-*d*]TİYOFEN ve TİYENO[2,3-*b*]TİYOFEN TEMELLİ
ORGANİK ELEKTRONİK VE OPTOELEKTRONİK MALZEMELERİN
SENTEZLERİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Şule TAŞKIRAN ÇANKAYA

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

OCAK 2014

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DİTİYENO[2,3-*b*;3',2'-*d*]TİYOFEN ve TİYENO[2,3-*b*]TİYOFEN TEMELLİ
ORGANİK ELEKTRONİK VE OPTOELEKTRONİK MALZEMELERİN
SENTEZLERİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

**Şule TAŞKIRAN ÇANKAYA
(509052210)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Turan ÖZTÜRK

OCAK 2014

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509052210 Doktora Öğrencisi **Şule TAŞKIRAN ÇANKAYA**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **“DİTİYENO[2,3-*b*;3',2'-*d*]TİYOFEN ve TİYENO[2,3-*b*]TİYOFEN TEMELLİ ORGANİK ELEKTRONİK VE OPTOELEKTRONİK MALZEMELERİN SENTEZLERİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ”** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

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

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Ahmet Ceyhan GÖREN**
TÜBİTAK-Ulusal Metroloji Enstitüsü

Yrd. Doç. Dr. Barış YÜCEL
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Mehmet EROĞLU
Marmara Üniversitesi

Prof. Dr. Esma SEZER
İstanbul Teknik Üniversitesi

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

Aileme ve Oğlum'a,

ÖNSÖZ

Çalışmalarım süresince bilimsel katkıları ile bana yardımcı olan, ilgisini, desteğini hiç esirgemeyen, insani değerleri ile örnek aldığım ve yanında çalışmaktan onur duyduğum danışman hocam sayın Prof. Dr. Turan ÖZTÜRK'e,

Bilimsel katkılarından dolayı, tez ilerleme jürimde bulunan hocalarım Doç. Dr. Ahmet Ceyhan GÖREN ve Yrd.Doç.Dr. Barış YÜCEL'e,

Yardımları için Prof. Dr. Mehmet S. Eroğlu'na, Doç. Dr. Erdal Ertaş, Dr.Simay Gündüz ve Müge Sennaroğlu Bostan'a,

Birlikte çalışmaktan zevk aldığım, yalnızca yardım ve desteklerinden dolayı değil candan dostluğu için İpek ÖSKEN'e ve de laboratuvar çalışma arkadaşlarım Aslı ÇAPAN ve Onur ŞAHİN'e,

Ömür boyu bitmeyen destek ve sabırları için babam Adnan TAŞKIRAN ve annem Sema TAŞKIRAN'a,

Varlıkları bana güç veren ailem, Nebahat TAŞKIRAN, Lale TAŞKIRAN, Şerifenur TAŞKIRAN, Ali DURMUŞ ve özellikle abim Altan TAŞKIRAN'a,

Son olarak eşim Hüseyin ÇANKAYA ve canım oğlum Ahmet'e sevginiz ve anlayışınız için teşekkür ederim.

Ocak 2014

Şule TAŞKIRAN ÇANKAYA
(Yüksek Kimyager)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK.....	3
2.1 Tiyofenler (Th).....	3
2.1.1 Tiyofenlerin Genel Sentezi	3
2.1.1.1 Paal Sentezi ile Halka Kondenzasyonu.....	3
2.1.1.2 Alkan ve Alkinlerden Th Sentezi	4
2.1.1.3 Fiesselmann Sentezi	4
2.1.1.4 Gewald Aminotiyofen Sentezi	5
2.1.1.5 Hinsberg Sentezi	6
2.1.2 Tiyofenlerin Genel Reaksiyonları	7
2.1.2.1 Tiyofenin Elektrofilik Yerdeğiştirme Reaksiyonları	7
2.1.2.2 Katılma Reaksiyonları.....	8
2.1.2.3 Oksidasyon Reaksiyonları.....	8
2.1.2.4 Halka Açılma Reaksiyonları	8
2.2 Tiyenotiyofenler (TT)	9
2.2.1 Tiyenotiyofenlerin Genel Sentezi	9
2.2.2 Tiyenotiyofenlerin uygulama alanları	12
2.2.2.1 Biyolojik aktivitesi	12
2.2.2.2 Elektronik ve diğer uygulama alanları	13
2.3 Ditiyenotiyofenler (DTT).....	14
2.3.1 Ditiyenotiyofen ve türevlerinin sentezi.....	14
2.3.2 DTT-S,S-dioksit sentezi ve kullanım alanları	21
2.4 Halka Kapama Reaktifi Olarak Fosfor Dekasülfit (61, P ₄ S ₁₀)	24
2.5 Moleküler Floresans Spektroskopisi	26
2.5.1 Floresans Spektroskopisinin Teorisi	26
2.5.2 Floresans Oluşumunun Prensipleri	26
2.5.2.1 Titreşimsel Dinlenme	28
2.5.2.2 İç Dönüşüm	28
2.5.2.3 Sistemler Arası Geçiş	28
2.5.2.4 Enerji Nakli	28
2.5.3 Floreansı Etkileyen Faktörler	29
2.5.3.1 Yapısal Faktörler	29
2.5.3.2 Moleküler Katılık	29
2.5.3.3 Sıcaklık ve Viskozite.....	30

2.5.3.4 Çözücü.....	30
2.5.3.5 pH.....	30
2.5.3.6 Çözünmüş Oksijen, Paramanyetikler ve Ağır atomlar	31
2.5.4 Işık Soğurumu	31
2.5.5 Floresans Yayılım Grafiği	32
2.5.6 Floresans Uygulamaları	32
2.5.6.1 Anorganik Maddelerin Analizi.....	33
2.5.6.2 Organik Maddelerin Analizi.....	33
2.6 İletken Polimerler	33
2.7 Elektrokimyasal Polimerizasyon	34
2.7.1 Elektrokimyasal Polimerizasyonu Etkileyen Faktörler.....	36
2.7.1.1 Elektrolit (Tuz) Etkisi.....	36
2.7.1.2 Monomer Konsantrasyonunun Etkisi.....	37
2.8 OLED (Organik Işık Yayan Diyotlar)	37
2.9 Elektrokromik cihaz (ECD).....	39
2.10 FET (Alan etkili tranzistör)	40
3. DENEYSEL KISIM	43
3.1 Amaç.....	43
3.2 TT Türevlerinin Genel Sentez Yöntemi	43
3.2.1 1-fenil-2-(tiyofen-2-iltiyo)etanon (64)	44
3.2.2 1-(4-metoksifenil)-2-(tiyofen-2-iltiyo)etanon (65)	45
3.2.3 1-(4-bromofenil)-2-(tiyofen-2-iltiyo)etanon (66).....	46
3.2.4 1-(4-nitrofenil)-2-(tiyofen-2-iltiyo)etanon (67).....	46
3.2.5 3-feniltiyeno[2,3- <i>b</i>]tiyofen (68)	47
3.2.6 3-(4-metoksifenil)tiyeno[2,3- <i>b</i>]tiyofen (69).....	47
3.2.7 3-(4-bromofenil)tiyeno[2,3- <i>b</i>]tiyofen (70).....	48
3.2.8 3-(4-nitrofenil)tiyeno[2,3- <i>b</i>]tiyofen (71).....	48
3.3 DTT Türevlerinin Genel Sentezi	49
3.3.1 2,2'-(tiyofen-2,5-diilbis(sülfandiil))bis(1-feniletanon) (40).....	50
3.3.2 2,2'-(tiyofen-2,5-diilbis(sülfandiil))bis(1-(4-metoksifenil)etanon) (41).....	51
3.3.3 2,2'-(tiyofen-2,5-diilbis(sülfandiil))bis(1-(4-bromofenil)etanon) (42).....	51
3.3.4 2,2'-(tiyofen-2,5-diilbis(sülfandiil))bis(1-(4-nitrofenil)etanon) (43)	52
3.3.5 3,4-Bisfenilditiyeno[2,3- <i>b</i> ;3',2'- <i>d</i>]tiyofen (44).....	52
3.3.6 3,4-Bis(4'-metoksifenil)ditiyeno[2,3- <i>b</i> ;3',2'- <i>d</i>]tiyofen (45)	53
3.3.7 3,4-Bis(4'-bromofenil)ditiyeno[2,3- <i>b</i> ;3',2'- <i>d</i>]tiyofen (46).....	53
3.3.8 3,4-Bis(4'-nitrofenil)ditiyeno[2,3- <i>b</i> ;3',2'- <i>d</i>]tiyofen (47).....	54
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	55
4.1 Tiyeno[2,3- <i>b</i>]tiyofen (TT) Monomerlerine ait Bulgular	55
4.1.1 Tiyeno[2,3- <i>b</i>]tiyofen (TT) Monomerlerinin (68-71) Absorpsiyon Spektrumları ve Floresans Ölçümleri.....	55
4.2 Ditiyeno[2,3- <i>b</i> ;3',2'- <i>d</i>]tiyofen (DTT) Monomerlerine ait bulgular	60
4.2.1 Ditiyeno[2,3- <i>b</i> ;3',2'- <i>d</i>]tiyofen (DTT) Monomerlerinin (44-47) Absorpsiyon Spektrumları ve Floresans Ölçümleri	60
4.3 Ditiyeno[2,3- <i>b</i> ;3',2'- <i>d</i>]tiyofen (DTT) Monomerlerine (44-47) ait Elektrokimyasal Çalışmalar.....	65
4.4 Ditiyeno[2,3- <i>b</i> ;3',2'- <i>d</i>]tiyofen (DTT) (44-47) Monomerlerine ait Hesaplamalı Kimya Uygulamaları	67
KAYNAKLAR.....	73
EKLER.....	79
ÖZGEÇMİŞ.....	131

KISALTMALAR

DTT	: Diyetotiyofen
TT	: Tiyenotiyofen
Th	: Tiyofen
CV	: Döngülü voltametri
OLED	: Organik ışık saçan materyal
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
FT-IR	: Fourier transform infrared
MS	: Kütle spektroskopisi
DFT	: Yoğunluk fonksiyonel teorisi
NBS	: N-bromosüksinmid
mCPBA	: <i>m</i> -kloroperoksibenzoikasit
HMPA	: Hegzametil fosforik triamid
ECD	: Elektrokromik cihaz
OFET	: Organik alan etkili tranzistör
HIV	: İnsan bağışıklık yetmezlik virüsü
PA	: Poliasetilen
ITO	: İndiyum kalay oksit
JFET	: Eklem alan etkili tranzistör
MOSFET	: Metal oksit yarı iletken alan etkili tranzistör

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4.1 : TT Monomerlerinin (62-65) Absorbans ve Floresans Değerleri.....	58
Çizelge 4.2 : DTT Monomerlerinin (38-41) Absorbans ve Floresans Değerleri.....	63

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Tiyofenin rezonans yapıları ve bağları.	3
Şekil 2.2 : Paal sentezi ile halka kondenzasyonu kullanılarak Th sentezi.	4
Şekil 2.3 : Alkan ve alkin kullanılarak Th eldesi.	4
Şekil 2.4 : Fiessellmann sentezi kullanılarak Th türevleri sentezi.	5
Şekil 2.5 : Gewald sentezi ile 2-amino Th türevleri sentezi.	6
Şekil 2.6 : Hinsberg sentezi ile Th türevleri sentezi.	6
Şekil 2.7 : Th'nin elektrofilik yerdeğiştirme reaksiyonu.	7
Şekil 2.8 : Tiyofenin elektrofilik yerdeğiştirme reaksiyonlarına örnekler.	7
Şekil 2.9 : Th'nin alkinlerle katılma reaksiyonu.	8
Şekil 2.10 : Th'nin oksidasyon reaksiyonu.	8
Şekil 2.11 : Th'nin halka açılma reaksiyonu.	8
Şekil 2.12 : TT'nin yapı izomerleri.	9
Şekil 2.13 : Sübstitüe olmayan tiyeno[3,2- <i>b</i>]tiyofen sentezi.	9
Şekil 2.14 : Tiyeno[3,4- <i>b</i>]tiyofen sentezi.	10
Şekil 2.15 : Sübstitüe olmayan tiyeno[2,3- <i>b</i>]tiyofen sentezi.	10
Şekil 2.16 : Tiyeno[3,2- <i>b</i>]tiyofen türevlerinin polimerleri.	11
Şekil 2.17 : 3,6-dimetoksitiyeno[3,2- <i>b</i>]tiyofen ve dimerinin sentezi.	11
Şekil 2.18 : Poli(2,5-bis(2-tiyenil)-3,6- dipentadesiltiyeno[3,2- <i>b</i>]tiyofen) ve poli(2,5-bis(3-alkiltiyofen-2-il)tiyeno[3,2- <i>b</i>]tiyofen) sentezi.	11
Şekil 2.19 : Poli(2,5-bis(3-alkiltiyofen-2-il)tiyeno[2,3- <i>b</i>]tiyofen) (18).	12
Şekil 2.20 : DTT'lerin yapı izomerleri ve adlandırılması.	14
Şekil 2.21 : Ditiyeno[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>d</i>]tiyofen (23) bileşiğinin ilk sentezi.	15
Şekil 2.22 : Sübstitüe olmamış 23 sentezine örnekler.	15
Şekil 2.23 : 3,6-disübstitüe 23 sentezi.	16
Şekil 2.24 : 24 sentezi.	17
Şekil 2.25 : Pd kullanılarak 24 sentezi.	17
Şekil 2.26 : Sübstitüe olmamış 25 sentezi.	18
Şekil 2.27 : Sübstitüe olmamış 26 sentezi.	18
Şekil 2.28 : Sübstitüe olmamış 27 sentezi.	19
Şekil 2.29 : Sübstitüe olmamış 28 sentezi.	19
Şekil 2.30 : Sübstitüe olmamış 28 sentezine örnekler.	20
Şekil 2.31 : 44-47 türevlerinin sentezi.	21
Şekil 2.32 : 48 sentezi.	21
Şekil 2.33 : 50-52 türevleri sentezi.	22
Şekil 2.34 : 55-56 sentezi.	23
Şekil 2.35 : 59-60 kopolimerlerinin sentezi.	24
Şekil 2.36 : Fosfor Dekasülfid (P_4S_{10} , 61).	25
Şekil 2.37 : 61 'in ısısal parçalanmasıyla 62 oluşumu.	25
Şekil 2.38 : P_4S_{10} ile karbonil gruplarının tiyonil grubuna dönüştürülmesi.	25
Şekil 2.39 : P_4S_{10} ile Th türevi sentezi.	26
Şekil 2.40 : Jablonski Diyagramı.	27

Şekil 2.41 : Floresein ve fenolftalein molekülleri.....	29
Şekil 2.42 : Pontakrom BBR ve Pontakrom BBR'nin alüminyum şelâtı.	30
Şekil 2.43 : Anilinyum iyonu ve anilinin bazı rezonans şekilleri.	31
Şekil 2.44 : İletken polimer örnekleri.	34
Şekil 2.45 : OLED'in yapısı.	38
Şekil 2.46 : N ve p kanallı JFET yapısı	40
Şekil 2.47 : MOSFET'in yapısı.	41
Şekil 3.1 : 64-71 genel sentezi.	44
Şekil 3.2 : 64 sentezi.	44
Şekil 3.3 : 65 sentezi.	45
Şekil 3.4 : 66 sentezi.	46
Şekil 3.5 : 67 sentezi.	46
Şekil 3.6 : 68 sentezi.	47
Şekil 3.7 : 69 sentezi.	47
Şekil 3.8 : 70 sentezi.	48
Şekil 3.9 : 71 sentezi.	48
Şekil 3.10 : 40-47'nin genel sentezi.....	49
Şekil 3.11 : 40 sentezi.	50
Şekil 3.12 : 41 sentezi.	51
Şekil 3.13 : 42 sentezi.	51
Şekil 3.14 : 43 sentezi.	52
Şekil 3.15 : 44 sentezi.	52
Şekil 3.16 : 45 sentezi.	53
Şekil 3.17 : 46 sentezi.	53
Şekil 3.18 : 47 sentezi.	54
Şekil 4.1 : 68-71 türevleri.	55
Şekil 4.2 : 68'in diklorometan çözeltisi içinde alınmış absorpsiyon spektrumları ve floresans ölçümü.	56
Şekil 4.3 : 69'un diklorometan çözeltisi içinde alınmış absorpsiyon spektrumları ve floresans ölçümü.	57
Şekil 4.4 : 70'in diklorometan çözeltisi içinde alınmış absorpsiyon spektrumları ve floresans ölçümü.	57
Şekil 4.5 : 71'in diklorometan çözeltisi içinde alınmış absorpsiyon spektrumları ve floresans ölçümü.	58
Şekil 4.6 : 68-71'in absorpsiyonlarının karşılaştırılması.	59
Şekil 4.7 : 68-71'in floresans spektrumlarının karşılaştırılması.	60
Şekil 4.8 : 44-47 türevleri.	61
Şekil 4.9 : 44'ün absorpsiyon spektrumu ve floresans ölçümü.	61
Şekil 4.10 : 45'in absorpsiyon spektrumu ve floresans ölçümü.	62
Şekil 4.11 : 46'nın absorpsiyon spektrumu ve floresans ölçümü.	62
Şekil 4.12 : 47'nin absorpsiyon spektrumu ve floresans ölçümü.	63
Şekil 4.13 : 44-47 absorpsiyon spektrumlarının karşılaştırılması.....	64
Şekil 4.14 : 44-47'in floresans spektrumlarının karşılaştırılması.	65
Şekil 4.15 : 44-47'nin döngülü voltogramları.	66
Şekil 4.16 : 45'in elektropolimerizasyon çalışması.	67
Şekil 4.17 : 44 radikal katyonuna ait spin yoğunluğu ve spin yüzey ölçümleri.	68
Şekil 4.18 : 45 radikal katyonuna ait spin yoğunluğu ve spin yüzey ölçümleri.	68
Şekil 4.19 : 46 radikal katyonuna ait spin yoğunluğu ve spin yüzey ölçümleri.	69
Şekil 4.20 : 47 radikal katyonuna ait spin yoğunluğu ve spin yüzey ölçümleri.	69
Şekil 4.21 : 44'ün dimer radikal katyonuna ait spin yoğunluğu değerleri.	70

Şekil A.1 : 64 ^1H -NMR.	80
Şekil A.2 : 64 ^{13}C -NMR	81
Şekil A.3 : 64 HRMS.....	82
Şekil A.4 : 65 ^1H -NMR.	83
Şekil A.5 : 65 ^{13}C -NMR.	84
Şekil A.6 : 65 MS.	85
Şekil A.7 : 66 ^1H -NMR-1.	86
Şekil A.8 : 66 ^1H -NMR-2.	87
Şekil A.9 : 66 ^{13}C -NMR.	88
Şekil A.10 : 66 MS.	89
Şekil A.11 : 67 ^1H -NMR-1.	90
Şekil A.12 : 67 ^1H -NMR-2.	91
Şekil A.13 : 67 ^{13}C -NMR.	92
Şekil A.14 : 67 MS.	93
Şekil A.15 : 68 ^1H -NMR-1.	94
Şekil A.16 : 68 ^1H -NMR-2.	95
Şekil A.17 : 68 MS.	96
Şekil A.18 : 69 ^1H -NMR-1.	97
Şekil A.19 : 69 ^1H -NMR-2.	98
Şekil A.20 : 69 ^{13}C -NMR.	99
Şekil A.21 : 69 MS.	100
Şekil A.22 : 70 ^1H -NMR.	101
Şekil A.23 : 70 ^{13}C -NMR.	102
Şekil A.24 : 70 MS	103
Şekil A.25 : 71 ^1H -NMR.	104
Şekil A.26 : 71 ^{13}C -NMR.	105
Şekil A.27 : 40 ^1H -NMR.	106
Şekil A.28 : 40 ^{13}C -NMR.	107
Şekil A.29 : 40 Mass.....	108
Şekil A.30 : 41 ^1H -NMR-1.	109
Şekil A.31 : 41 ^1H -NMR-2.	110
Şekil A.32 : 41 ^{13}C -NMR1.	111
Şekil A.33 : 41 ^{13}C -NMR-2.	112
Şekil A.34 : 41 Mass.....	113
Şekil A.35 : 42 ^1H -NMR.	114
Şekil A.36 : 42 ^{13}C -NMR.	115
Şekil A.37 : 43 ^1H -NMR.	116
Şekil A.38 : 43 ^{13}C -NMR.	117
Şekil A.39 : 43 Mass.....	118
Şekil A.40 : 44 ^1H -NMR.	119
Şekil A.41 : 44 ^{13}C -NMR.	120
Şekil A.42 : 44 Mass.....	121
Şekil A.43 : 45 ^1H -NMR-1.	122
Şekil A.44 : 45 ^1H -NMR-2.	123
Şekil A.45 : 45 ^{13}C -NMR.	124
Şekil A.46 : 45 Mass.....	125
Şekil A.47 : 46 ^1H -NMR.	126
Şekil A.48 : 46 ^{13}C -NMR.	127
Şekil A.49 : 47 ^1H -NMR.	128

Şekil A.50 : 47^{13}C-NMR.	129
---	-----

DİTİYENO[2,3-*b*;3',2'-*d*]TİYOFEN ve TİYENO[2,3-*b*]TİYOFEN TEMELLİ ORGANİK ELEKTRONİK VE OPTOELEKTRONİK MALZEMELERİN SENTEZLERİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Ditiyenyotiyofen türevli bileşikler elektronik ve optiksel alana giren elektrolümüne sanlar, foton absorbanlar, flörosanlar, fotokronizm, optiksel kromoforlar, ince film transistorler, radar absorblayıcılar, iletken polimerler gibi önemli uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Organik iletken teknolojisinde yakın zamanda büyük ilgi gören OLED “Organic Light Emitting Device” materyaller; genel olarak, bir alt tabaka “substrate”, anot, iletken tabaka, ışın yayıcı tabaka ve katotdan ibarettir. OLED materyalin bir parçası olan ışın yayıcı tabaka organik molekül ya da polimerler olabilmektedir. Bu aşamada ışın yayıcı tabakanın “band gap” karakteri büyük önem taşımaktadır ve materyal kimyasında düşük “band gap” değerine sahip ışın yayıcı tabakalar aranmakta ve tasarlanmaktadır.

Bu çalışmada sentezlenen bileşikler, grubumuz tarafından geliştirilen tiyofenden yola çıkılarak oluşturulan 1,8-diketon tiyofen bileşiklerinin LR (Lawesson Reaktanı) ve P_4S_{10} ile reaksiyonundan elde edilmektedir. Ditiyenyotiyofen “DTT” türevleri ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen, Ditiyeno[3,4-*b*;3',4'-*d*]tiyofen, Ditiyeno[2,3-*b*;3',4'-*d*]tiyofen, Ditiyeno[3,2-*b*;3',4'-*d*]tiyofen, Ditiyeno[2,3-*b*;2',3'-*d*]tiyofen, Ditiyeno[2,3-*b*;3',2'-*d*]tiyofen konjuge politiyofen sistemlerinde mevcut olan ve materyal kimyası açısından önemli olan elektrokimyasal ve optik özellikler göstermektedirler.

DTT türevleri üç adet sülfür atomunu yapısında barındırmasından ileri gelen elektronca zengin ve ileri konjuge yapısından dolayı organik elektronik ve optoelektronik teknolojisinde, politiyofenlerde olduğu gibi geniş bir uygulama alanı bulurlar. Elektronca zengin ditiyenyotiyofen (DTT) temelli bileşikler elektrolümüne sanlar, foton absorbanlar, floresanlar, fotokromizm, optiksel kromoforlar, ince film transistörler, radar absorblayıcılar, iletken polimerler gibi önemli uygulama alanlarında kullanılabilmektedirler.

Bu bilgiler ışığında iletken polimer teknolojisine katkı sağlamak amacıyla elektronca zengin, düşük bant aralıklı iletken polimerler oluşturmaya yatkın materyaller sentezlemek için grubumuzca geliştirilen 1,8-diketondan P_4S_{10} ile halka kapama yöntemi temel alınarak sentezler yapıldı. Hedef Ditiyeno[2,3-*b*;3',2'-*d*]tiyofen türevlerine ulaşmak için 2,5-disüstitüe tiyofen, 1,8-diketon sentezi için kullanıldı. Sentezlenen 1,8-diketon türevi P_4S_{10} ile halka kapama reaksiyonuna tabi tutularak DTT türevleri elde edildi.

Türevlerin oksidasyon ve redüksiyon potansiyel ölçümlerini kapsayan çalışma döngülü voltmetre ile gerçekleştirilmiştir. Moleküllere ait floresans ölçümleri alınarak optoelektronik çalışmalar yapılmıştır. Türevlerin elektropolimerizasyon yöntemi ile polimerleştirme çalışmaları başarılı olmadı. Çalışmanın devamında türevlerinin spin yoğunlukları Gaussian 03 paket programı kullanılarak DFT metodu ile (PCM(ACN)-UB3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31+ G(d)) de C2 simetrisi göz önüne alınarak hesaplandı. Sonuçlar tiyofen α -karbonunda spin yoğunluğu 0.20 olan

fenil sübstütiye monomerinin elektropolimerizasyon için en iyi aday olduğunu göstermiştir. Bunun üzerine hesaplama çalışmaları geliştirilerek, fenil sübstitüye monomerin dimer molekülleri üzerine çalışmalar yapıldı ve spin yoğunluğu hesaplandı. Karbon atomları spin yoğunluğunun neredeyse sıfır olmasından dolayı dimer molekülleri daha fazla polimerizasyona uğramamaktadır sonucuna varıldı.

Tiyenotiyofen (TT) türevleri iki adet sülfür atomunu yapısında barındırmasından ileri gelen elektronca zengin ve ileri konjuge yapısından dolayı organik elektronik ve optoelektronik teknolojisinde, ditiyenotiyofenler gibi geniş bir uygulama alanı bulurlar. Çalışma kapsamında tiyenotiyofen (TT) temelli bileşikler de sentezlendi. 2-bromotiyofenden yola çıkılarak elde edilen monoketonlardan 6- pozisyonlarında fenil ve parasübstitüefenil grubu içeren tiyeno[3,2-*b*]tiyofen türevleri elde edildi. Elektronik ve optoelektronik özellikleri incelenerek çalışma tamamlandı.

PREPARATION AND INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF ELECTRO AND OPTOELECTRO ACTIVE MATERIALS BASED ON DITHIENO[2,3-*b*;3',2'-*d*]THIOPHENE AND THIENO[2,3-*b*]THIOPHENE

SUMMARY

OLEDs “Organic Light Emitting Device”, which have recently attracted the attention of the research groups, in general, consist of a substrate, anode, conducting layer, emissive layer and a cathode. Polyheteroaromatic compounds are important because of their availabilities in holding conjugated conductive polymers. Synthesis of materials or polymers with low band gaps and investigation of their properties are very popular today as in the recent past. As a consequence of having a long π -conjugation and a rigid, non-flexible structure, successful results were obtained by introducing fused-thiophene ring systems in polymer backbone. These two important features result in low band gaps and high intramolecular interactions in solid films.

The emissive layer which is a part of OLED material can be an organic molecule or a polymer having a long π -conjugation and a rigid, non-flexible structure, successful results were obtained by introducing fused-thiophene ring systems in polymer backbone. The low band gap character of the emissive layer has a critical role. Therefore, there has been a great deal of search in material chemistry to obtain an emissive layer having low band gap value.

With this technology, low-energy-powered flexible display screens and obtaining a lighter and smaller circuit elements is possible. Thus, the construction of space age technology products as stealth aircraft invisible to radar or low-energy-powered touchscreen smart windows are not science-fiction anymore.

Beside the electronic properties, biological activities of some thienothiophenes were also examined and effectiveness on HIV, hepatitis B and some nervous system diseases are reported.

Due to the above-mentioned features dithienothiophenes, thienothiophenes and conducting polymers derived from them are used in the design and construction of magnetic and photosensitive receptors, some sensors, electrochromic devices (ECD), organic light emitting diodes (OLED), field effect transistors (FET) which are basic components of electronic circuits, solar cells which directly transform electrical current into light (photovoltaic).

By the development of technology it has been easier to synthesize 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. Beyond other significant and applicable monomers, dithienothiophenes (DTT) are now being used extensively in many device techniques. Our group have been focused on a different synthetic procedure which concludes with extended conjugations. Electrochromic device applications, biosensors, photovoltaics and fluorescence biolabeling are some of the examples that these class of compounds can be used in.

With all the information obtained by the literature research and the synthetic experience that we have focused on, some DTT and TT monomers have been synthesized and investigated in this thesis. Monomers were characterised by ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, mass spectroscopy and their melting points were found. Their optic behaviours were examined.

In the frame of the project, synthesis and investigation of the physical properties (CV, CV-UV, fluorescence etc) of the highly conjugated dithienothiophene and thienothiophene based materials are planned.

Dithienothiophenes (DTT) are formed by three fused thiophenes, which have six isomers, depending on the orientations of the thiophenes. They have been increasingly attractive due to their interesting properties in organic electronic materials. Presence of three sulfur atoms makes DTTs rich in electrons and good electron donor molecules, which are important properties for building blocks of wide variety of organic materials, having electronic and optical applications such as conducting polymers, electrochromic displays, electroluminescence, excited fluorescence, photochromism, nonlinear optical chromophores, transistors with high mobilities of on/off ratios, charge-transfer complexes and labeling for biological systems.

Among the six isomers of DTT is the most studied one as the orientation of the fused three thiophene rings leads to a better conjugation. Considering its suitability for constructing π -conjugated systems, various synthetic methods have appeared in the literature including the method developed by our group, which led to the development of some interesting materials. It involves ring closure reactions of thiophenes containing 3-mono or 3,4-diketones to form thiophenes or dithiins with the use of Lawesson's reagent (11) or phosphorus decasulfide (P_4S_{10}). In this study, as a continuation of our research line, the ring closure reaction was performed on thiophene containing 2,5-diketone to obtain 3,4-diaryldithieno[2,3-*b*;3',2'-*d*]thiophenes (DTT) 2.

Synthesis of Dithienothiophene functionalized with different substituents are carried out with the reaction of 1,8-diketone ring closure with P_4S_{10} , which is the pathway developed by our research group.

Treatment of 2,5-dibromothiophene with two moles of *n*-BuLi at -78°C was followed by addition of two moles of elemental sulfur and then two moles of desired α -bromoketone to obtain the corresponding 2,5-diketones. The ring closure reaction of diketones was performed using P_4S_{10} in refluxing toluene to obtain the DTTs monomers between 10% and 16%. It is important to note that when an impure P_4S_{10} was used no product was obtained. The easiest way of identifying pure and impure P_4S_{10} is that while the impure P_4S_{10} has yellow color and bad smell, the pure one has very light yellow color and almost none or very slight smell. However, the lower yields of the DTTs is not related to the purity of P_4S_{10} , as the same P_4S_{10} was used for the syntheses of the DTTs (dithieno[2,3-*b*;2',3'-*d*]thiophenes), which gave higher yields up to 95%. It is known that carbons 3- and 4- of a thiophene ring are less nucleophilic compared with the carbons 2- and 5-, which could be the possible explanation for the lower yields of the ring closure reactions of diketones.

The oxidation reduction behaviors of the DTT monomers were investigated by cyclic voltammetry (CV). The voltammograms were recorded in acetonitrile/tetrabutylammonium hexafluorophosphate (0.1 M) solvent-electrolyte couple, using a CV cell consisting of Pt wire as working and counter electrodes and Ag/AgCl as a reference electrode. Solutions were prepared as 1×10^{-3} M, monomer concentrations and the experiments were conducted at room temperature. The monomers DTT, having R groups "H," "MeO," "Br" and "NO₂," respectively, displayed oxidation potentials between 1.19 and 1.70V. Regarding the nature of the "R" groups on the phenyl moiety, the oxidation potentials followed the order of NO₂ substituted DTT monomer (1.70V) > Br substituted DTT monomer (1.51V) > H substituted DTT monomer (1.47V) > MeO substituted DTT monomer (1.19 V). While NO₂ substituted DTT monomer having strong electron withdrawing nitro group had the highest oxidation potential, the MeO substituted DTT monomer having strong electron donating methoxy group had the lowest oxidation potential. As a next step, their electropolymerizations were attempted. However, in spite of all the efforts, including different scan rates, altering the solvent-electrolyte couple, applying constant potential, etc., it was not successful. Rather than obtaining an increase at wave intensities of the CV curves, a decrease was obtained. In order to understand the behaviors of the monomers during the electropolymerization, a computational study was conducted.

Many efforts were spent for the electropolymerization of DTT monomers. Although the studies using different scan rates or altering the solvent-electrolyte couple, neither with CV nor by applying constant potential, electropolymerization of DTT monomers couldn't be achieved. Computational calculations displayed positive radical spin densities at C2 positions for DTTs and almost zero for dimers. Results were proved that the steric hindrance and the negative spin densities at C2 positions of the dimer prevent electropolymerization.

Summury, 3,4-Diaryl substituted DTT were synthesized, applying the diketone ring closure reaction, using P₄S₁₀. All attempts for their electrochemical polymerizations were failed. Computational chemistry studies revealed that although the DTTs had enough spin densities for electropolymerization at carbon 2- of the peripheral thiophenes, their dimers had spin densities less than zero, which prevented further chain elongation leading to their polymers.

Same procedures were conducted for 3,4-dibromothiophene to achieve thieno[2,3-b]thiophenes containing bromine at 3-position and para-substituted phenyl ring on 6-position. Similiar to DTT prosedure, ring closure from monoketothiophene gives thienothiophene fused ring. 2-bromothiophene was lithiated with n-buthyllithium, treated with elemental sulfur than reacted with 2-bromoacetophenone and its derivatives containing methoxy, nitro and bromo substituents on the *para*-position of the phenyl ring. Obtained monoketothiophenes were reacted with P₄S₁₀ to give thieno[2,3-b]thiophenes with phenyl ring (*para*-H, MeO, NO₂, Br) on 6-position.

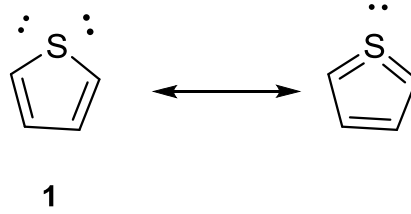
1. GİRİŞ

Organik ışık saçı (OLED) materyaller artan enerji gereksinimi, sebebiyle günümüzde daha da zorunlu ve cazip hale gelmiştir. Bu nedenle, amaca yönelik organik iletken materyaller tasarlanıp sentezlenmekte; ışık yayan diyotlar, fotovoltaiik cihazlar alan-etki transistörleri gibi pek çok organik elektronik ve optoelektronik uygulamalarda yerlerini alabilmektedir. İletken polimerlerin keşfinden sonra bu alanda yapılan çalışmalar büyük bir ivme kazanmıştır. İletken polimerlerin eldesinde kullanılabilirlikleri açısından konjuge poliheteroaromatik bileşikler öne çıkmaktadırlar. Düşük bant aralıklarına sahip materyaller ile polimerlerin sentezlenmesi ve özelliklerinin incelenmesi çalışmaları yakın geçmişte olduğu gibi günümüzde de oldukça popülerdir. Bu konuda yapılan çok çeşitli çalışmalarda sentezlenen yapılarda ve polimerlerin ana iskeletinde, halka-birleşik tiyofen birimlerinin kullanılması ile başarılı sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Bu bileşiklerin çoğu materyal kimyasalları olarak kullanılmıştır. Özellikle elektrokimyasal olarak polimerleşebilmeleri nedeni ile iletken polimerlerin monomerleri olarak kullanılmaktadırlar. Bu bileşiklerin sülfür atomları nedeni ile elektronca zengin olmaları elektrolümünesans, floresans, fotokromizm, optiksel kromoforlar, transistörler, iletken polimerler, elektrokromofor, radar absorblayıcıları, yük transferleri, biyolojik sistemler gibi değişik elektriksel ve optiksel özellikli alanlarda kullanılmalarını sağlamaktadır.

2. TEORİK

2.1 Tiyofenler (Th)

Beş üyeli heterosiklik aromatik halkalı bileşiklerden kükürt içeren türeve tiyofen (Th) **(1)** denir. Tiyofen, renksiz ve -38 °C erime noktası, 80 °C kaynama noktasına sahip bir bileşiktir [1]. Aromatik ve düzlemsel olan yapı Şekil 2.1'deki rezonans yapılarına sahiptir.



Şekil 2.1 : Tiyofenin rezonans yapıları ve bağları.

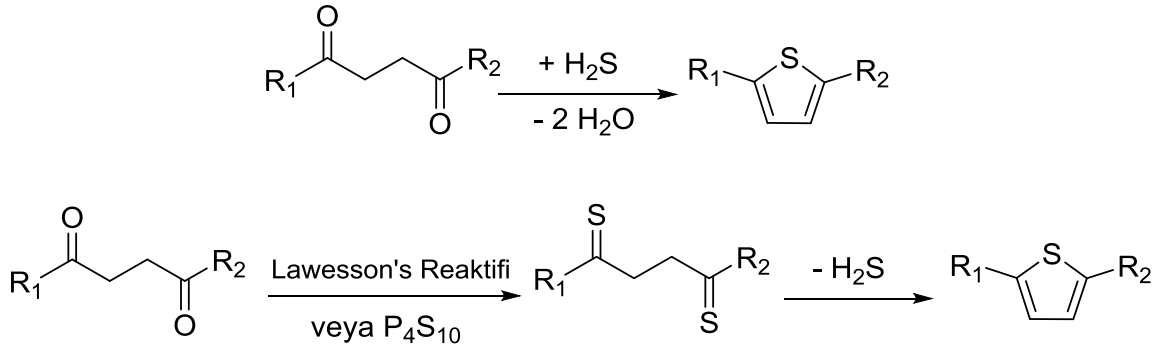
Doğada, *Junipal bileşiği* ve *Daedelia juniperina* isimli mantardan, 2,2'-bitiyenil türevleri *Echinops spaerocephalus* bitkisinin köklerinden izole edilen tiyofen, bazı ilaç sentezlerinde kullanılmaktadır [2].

Sahip oldukları 6 π elektronu, halkalı yapıları ve tüm atomlarının sp^2 hibritleşmiş olması nedeni ile tiyofenler aromatikler; fakat aromatiklikleri benzenden azdır. Oksijen analogu furan ile kıyaslandıklarında ise, sahip oldukları kükürt atomunun elektronegativitesinin oksijenden daha düşük olmasından dolayı, daha aromatikler [2]. Kükürt, üçüncü yörüngesinde bulunan elektronları sisteme daha fazla sunmaktadır.

2.1.1 Tiyofenlerin Genel Sentezi

2.1.1.1 Paal Sentezi ile Halka Kondenzasyonu

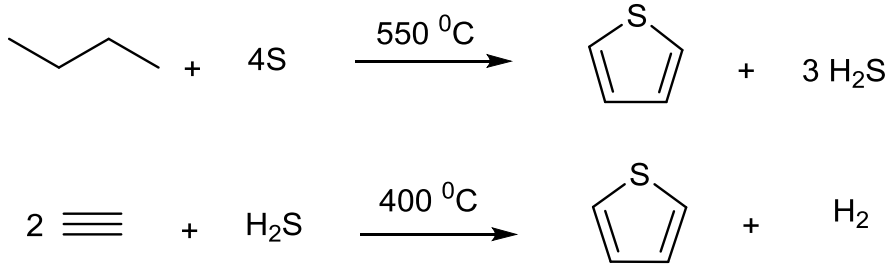
Paal sentezi kullanılarak halka kondenzasyonunun gerçekleştirilebilmesi için sırasıyla, 1,4-dikarbonil bileşiklerinin dehidrasyonu, sülfürlenme ve halka kapama reaksiyonlarının gerçekleşmesi gereklidir [1, 2]. Bu sırada sülfürleme basamağı için, P_4S_{10} veya Lawesson's reaktifi kullanılabilir, Şekil 2.2.



Şekil 2.2 : Paal sentezi ile halka kondenzasyonu kullanılarak Th sentezi.

2.1.1.2 Alkan ve Alkinlerden Th Sentezi

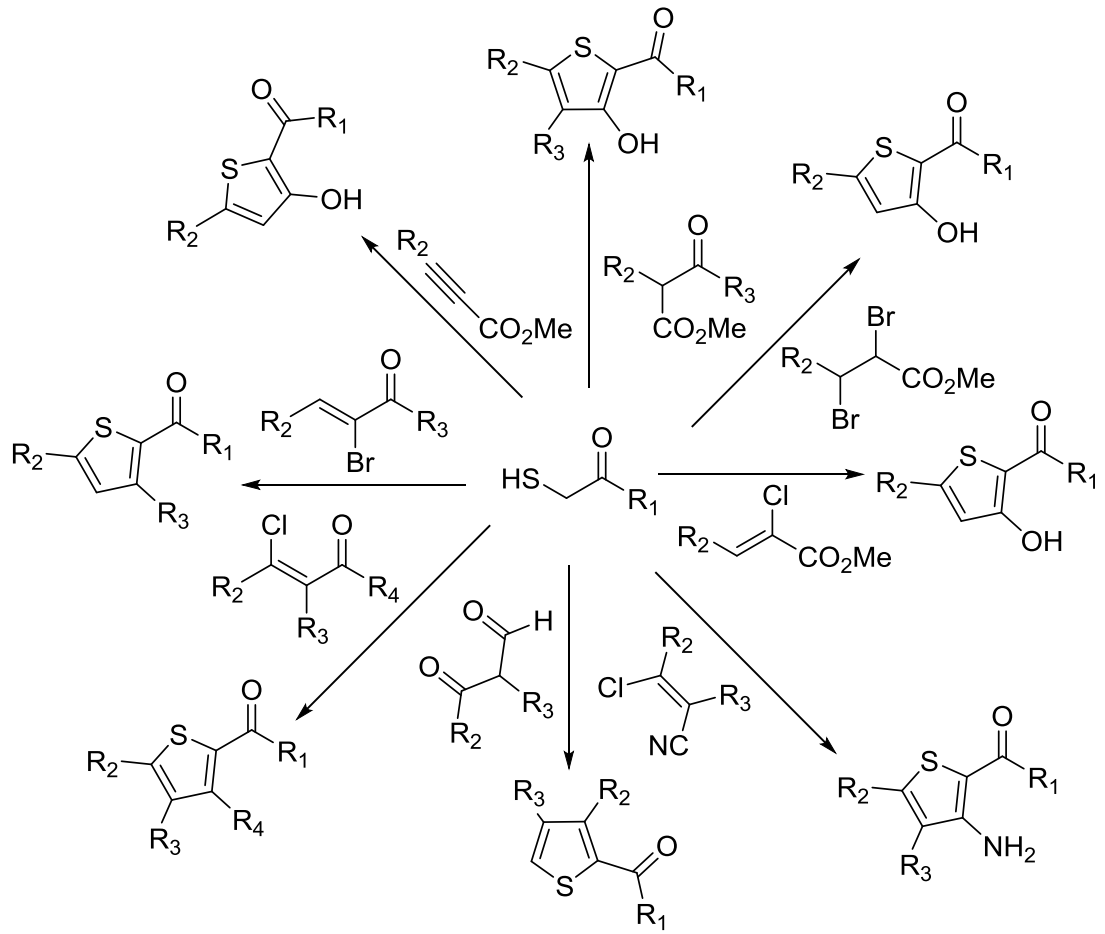
Yüksek sıcaklık altında alkan ve alkinler kullanılarak tiyofen sentezlenebilmektedir, Şekil 2.3 [2]. Th sentezi sırasında gaz fazındaki kükürt ile alkanlar muamele edilirken, asetilen molekülü ise H_2S ile reaksiyon vererek yine Th sentezlenmiş olur [2].



Şekil 2.3 : Alkan ve alkin kullanılarak Th eldesi.

2.1.1.3 Fiesselmann Sentezi

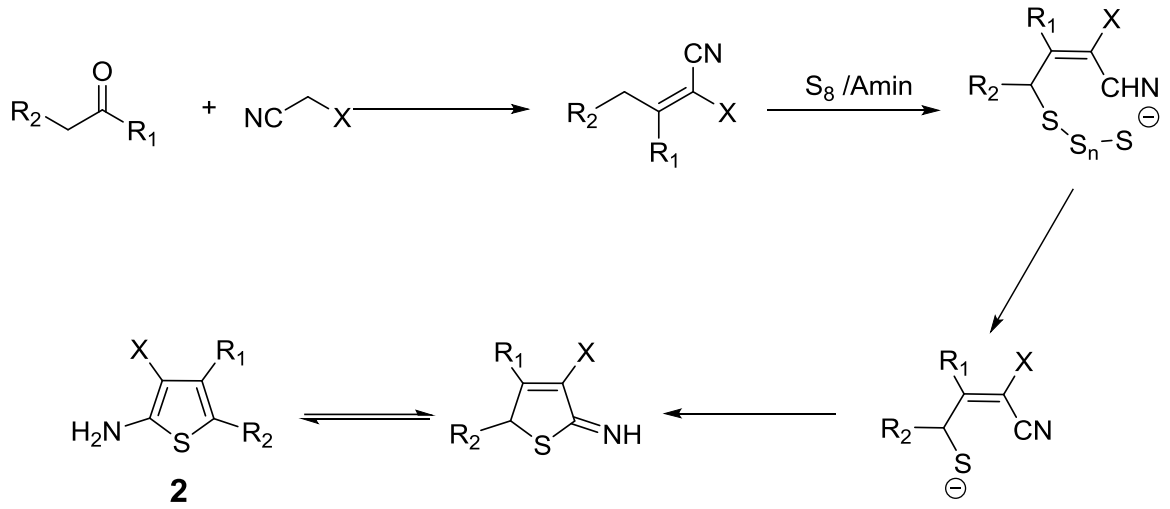
Tiyoglikolik asit esterinin α , β -asetilenik esterler ile bazik ortamdaki kondenzasyon reaksiyonu sonucu 3-hidroksi Th ve β -keto Th türevleri sentezlenir, Şekil 2.4 [1, 2].



Şekil 2.4 : Fieser sentezi kullanılarak Th türevleri sentezi.

2.1.1.4 Gewald Aminotiyofen Sentezi

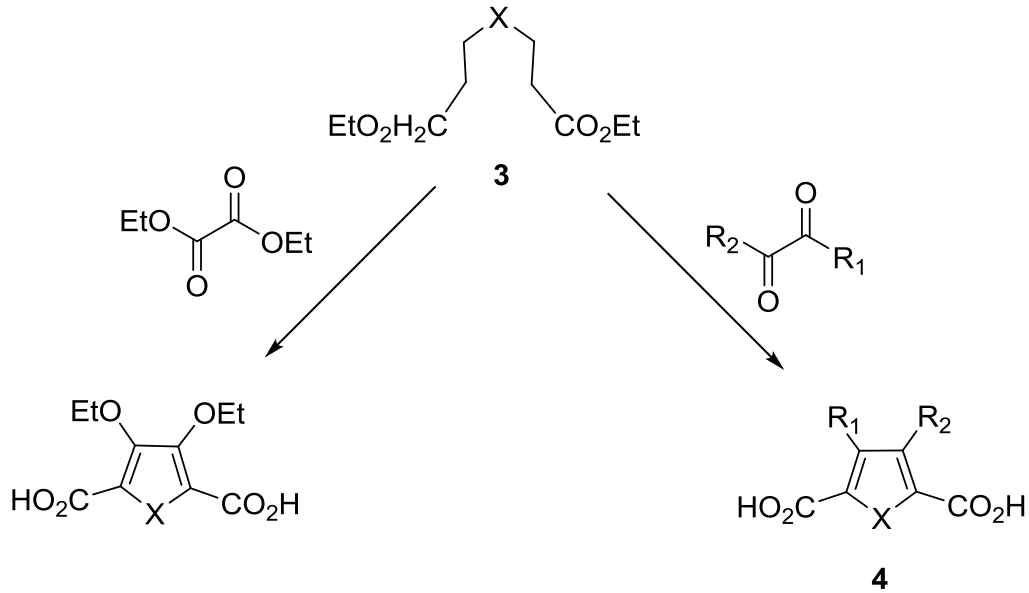
α -metilen karbonil bileşikleri, morfolin ve etanol varlığında, siyanoasetik esteri veya malononitril ve kükürt ile halka kondenzasyonu yaparak, Şekil 2.5'te gösterildiği gibi 2-aminotiyofenler (**2**) sentezlenmesine olanak tanır [2].



Şekil 2.5 : Gewald sentezi ile 2-amino Th türevleri sentezi.

2.1.1.5 Hinsberg Sentezi

3,4-disubstitüe tiyofenleri yüksek verimde sentezlemenin yollarından biri Hinsberg Sentezi'dir. 1,2-dikarbonil bileşikleri, 3-tiyapentadioik asit esterleri ile baz katalizörü varlığında halkalaşma reaksiyonu vererek tiyofen esterlerini (3) oluştururlar [2]. Bu reaksiyon çift aldol kondenzasyonu ile gerçekleşir. Oluşan esterlerin hidrolizi ve dekarboksilasyonu ile 3,4-disübstitüe tiyofenler (4) elde edilir [3, 4].



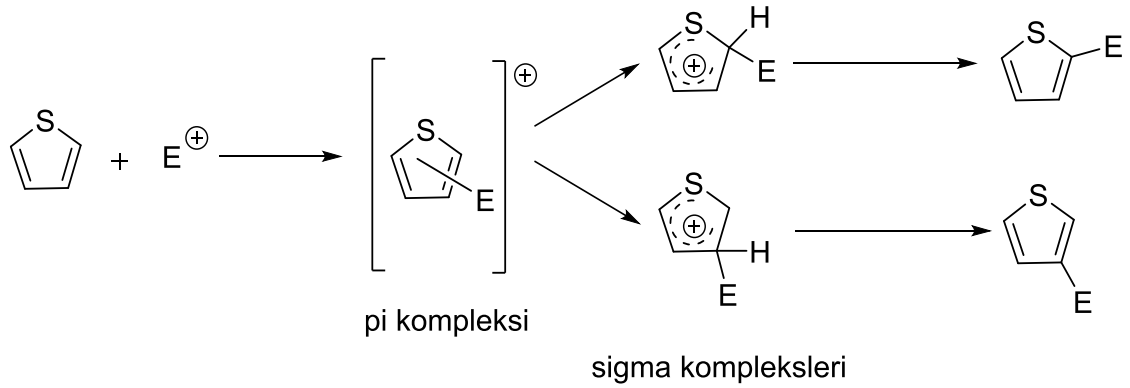
Şekil 2.6 : Hinsberg sentezi ile Th türevleri sentezi.

2.1.2 Tiyofenlerin Genel Reaksiyonları

Tiyofen bileşiklerinde katılma ve halka açılma reaksiyonları da görülmesine rağmen elektrofilik yerdeğiştirme reaksiyonları diğer reaksiyonlara göre oldukça baskındır [2].

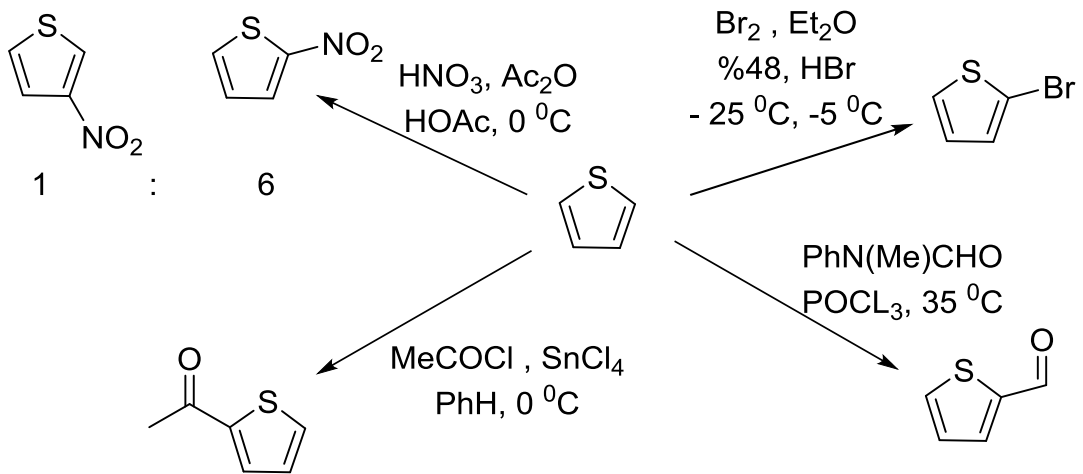
2.1.2.1 Tiyofenin Elektrofilik Yerdeğiştirme Reaksiyonları

Tiyofenin elektrofilik yerdeğiştirme tepkimesi aşağıdaki şekilde yürür.



Şekil 2.7 : Th'nin elektrofilik yerdeğiştirme reaksiyonu.

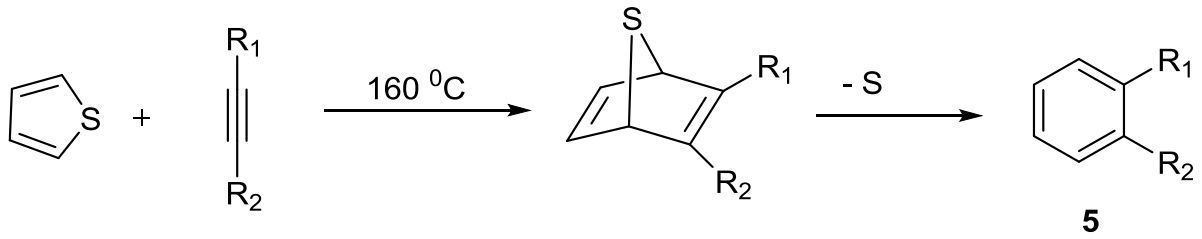
Tiyofenin sülfolama reaksiyonu, sülfürik asit ile 30°C'de kısa bir sürede kolayca gerçekleşmektedir. Alkilme reaksiyonları oldukça zor gerçekleşmektedir. Vilsmeier-Haack metodu ile açıl klorür kullanılarak açılme gerçekleştirilmektedir. [2]. Tiyofen, Cl₂ veya SOCl₂ ile klorlanabilirken, bromlama asetik asit çözücüsü ile Br₂ veya NBS ile gerçekleştirilebilir [2]. Şekil 2.8'de yerdeğiştirme reaksiyonları ile elde edilebilecek bazı tiyofen türevleri gösterilmiştir.



Şekil 2.8 : Tiyofenin elektrofilik yerdeğiştirme reaksiyonlarına örnekler.

2.1.2.2 Katılma Reaksiyonları

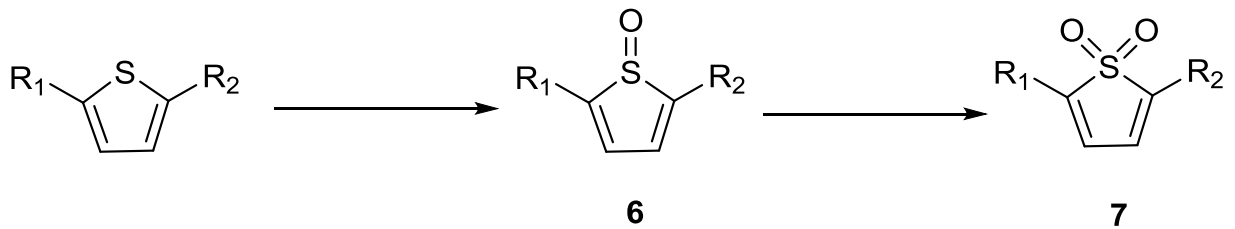
Tiyofenler, Diels-Alder reaksiyonlarını, ancak yüksek aktiviteye sahip reaktiflerle verebilir. Örneğin [4+2] siklo-katılma reaksiyonu, arin ve alkin gibi reaktivitesi yüksek bileşikler ile gerçekleşir ve katılma sonucu oluşan bileşikler 100 °C sıcaklıkta kükürt eliminasyonu yapar ve benzen türevlerini oluşturur [1, 2]. Bu reaksiyon kullanılarak 1,2-disubstituye benzen (**5**) bileşikleri sentezlenebilir. Bunlara ek olarak tiyofenler, [2+1] ve [2+2] reaksiyonları da verebilir [2].



Şekil 2.9 : Th'nin alkinlerle katılma reaksiyonu.

2.1.2.3 Oksidasyon Reaksiyonları

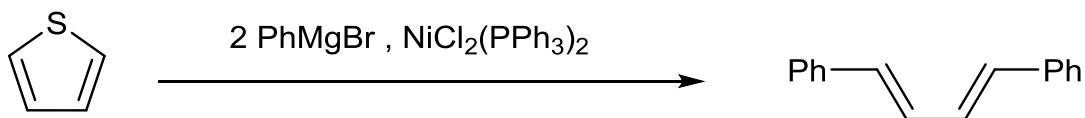
Tiyofenler, peroksi asitler ile oksitlenerek tiyofen-1-oksitleri (**6**) ve tiyofen-1,1-dioksitleri (**7**) oluştururlar [2].



Şekil 2.10 : Th'nin oksidasyon reaksiyonu.

2.1.2.4 Halka Açılma Reaksiyonları

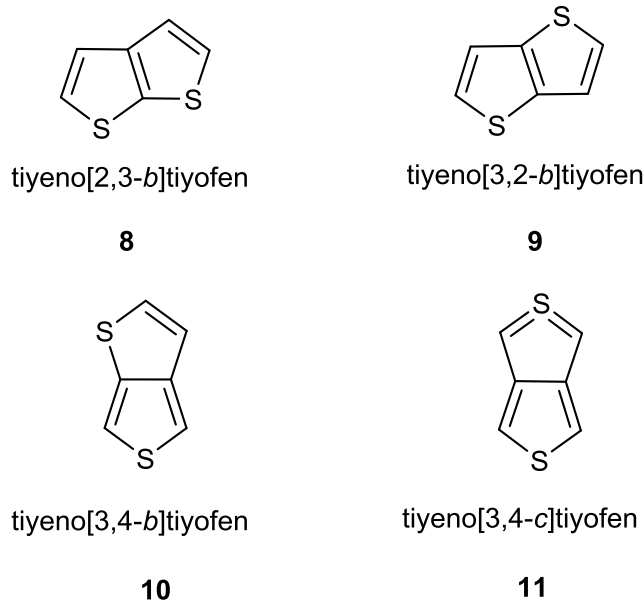
Fenilmagnezyumbromür ile diklorobis(trifenilfosfin)nikel(II) varlığında tiyofenlerde halka açılma reaksiyonu gerçekleşmektedir [2].



Şekil 2.11 : Th'nin halka açılma reaksiyonu.

2.2 Tiyenotiyofenler (TT)

En küçük birleşik halkalı oligotiyofen, iki tiyofen ünitesi içeren ve 4 yapı izomeri olan tiyenotiyofendir (Şekil 2.12). En az kararlı izomer, tiyeno[3,4-*c*]tiyofen (**11**), eşdeğer iki tiyofen halkasının 3,4-bağını paylaşmasıyla oluşmuştur ve singlet biradikal tür olarak tanımlanmaktadır [5, 6].

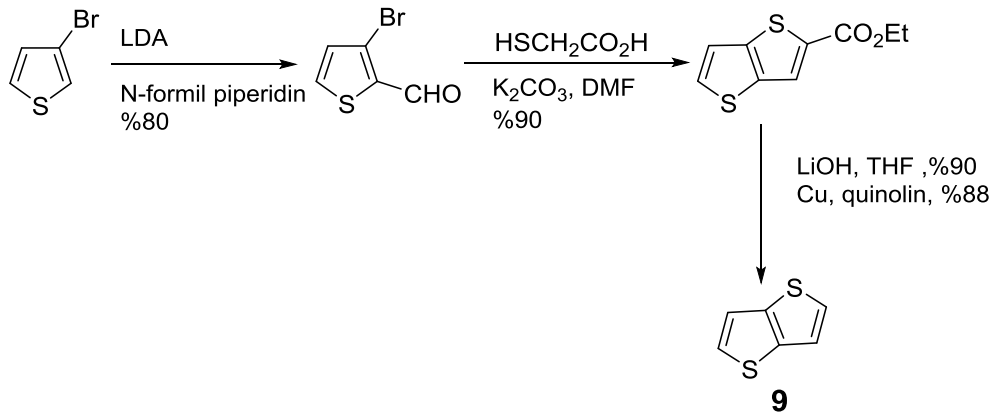


Şekil 2.12 : TT'nin yapı izomerleri.

Diğer üç izomer kararlı bileşiklerdir ve bu bileşiklerin kimyası uzun yıllardır çalışılmaktadır.

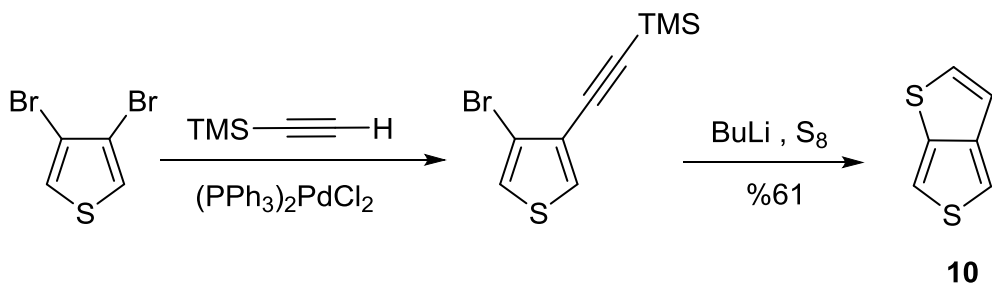
2.2.1 Tiyenotiyofenlerin Genel Sentezi

Süstitüe olmayan thieno[3,2-*b*]tiyofen (**9**) sentezi Şekil 2.13'te gösterilmiştir [7, 8].



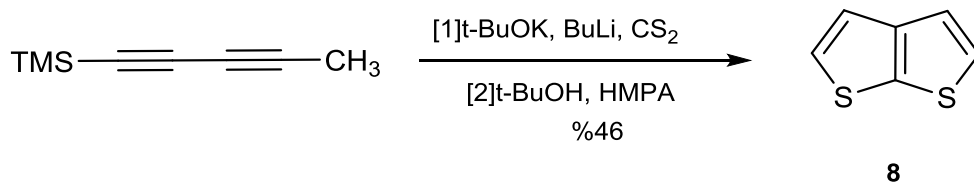
Şekil 2.13 : Süstitüe olmayan tiyeno[3,2-*b*]tiyofen sentezi.

Süstitüe olmamış tiyeno[3,4-*b*]tiyofen (**10**)'in sentezi için tercih edilen yöntem Brandsma ve Verkruijsse tarafından geliştirilmiştir [9]. Sentez Şekil 2.14'te özetlenmiştir. Tiyeno[3,4-*b*]tiyofen'in ilk sentezi Wynberg ve Zwanenburg tarafından 1967'de yayınlanmıştır [10].



Şekil 2.14 : Tiyeno[3,4-*b*]tiyofen sentezi.

Süstitüe olmayan thieno[2,3-*b*]tiyofen (**8**) sentezi için gerçekleşen reaksiyonda, trimetilsilil-1,3-pentadin'in potasyum t-butoksit, butillityum ve karbondisülfid ile tepkimesinden sonra HMPA (hegzametil fosforik triamid)'nın t-butanoldeki çözeltisi ilave edilmiştir (Şekil 2.15) [11].

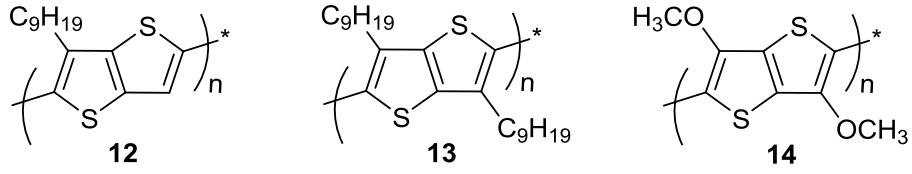


Şekil 2.15 : Süstitüe olmayan tiyeno[2,3-*b*]tiyofen sentezi.

Tiyeno[3,4-*b*]tiyofenin (**10**) elektropolimerizasyonu Sotzing ve Lee tarafından yapılmıştır [12, 13]. Monomerde üç farklı bağlanma grubu bulunduğu için polimer çapraz bağlı yapıda ve çözünmezdir. Pomerantz ve Ferraris, 2-pozisyonundan fenil ve desil yan grupları bağlayarak, elektrokimyasal kenetlenmenin 4- ve 6-pozisyonlarından olmasını sağlamışlardır [14, 15].

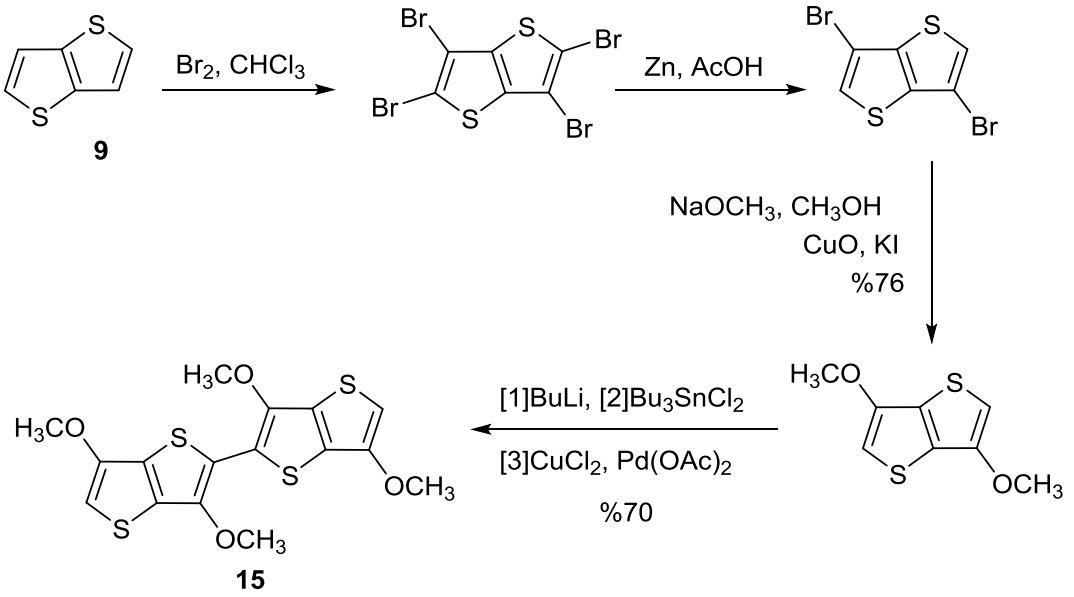
β-alkil süstitüe tiyeno[3,2-*b*]tiyofen (**9**) polimerleri kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyon yöntemleriyle elde edilmiştir. Zhang ve diğ. alkilenmiş polimerlerini (**12 ve 13**) hazırlayıp karakterize etmişlerdir [16].

Poli(3,6-dimetoksitiyeno[3,2-*b*]tiyofen) (**14**) elektrokimyasal oksitleme yöntemi ile Turbiez ve diğerleri tarafından hazırlanmıştır [17]. Yapılan incelemelerde bu türevin, nonil analoguyla karşılaştırıldığında önemli değişik özellikler gösterdiği saptanmıştır (Şekil 2.16).



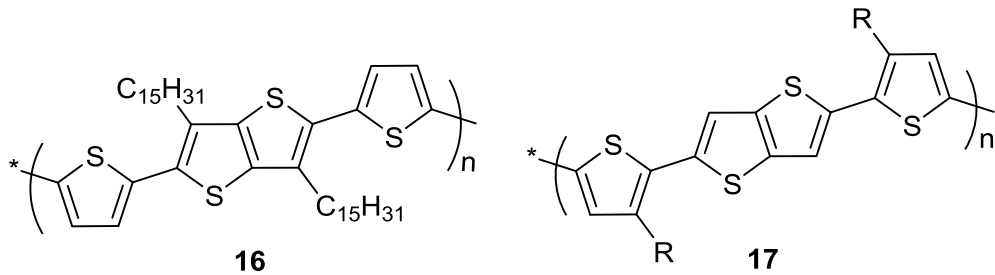
Şekil 2.16 : Tiyeno[3,2-*b*]tiyofen türevlerinin polimerleri.

Monomer (**15**), tiyeno[3,2-*b*]tiyofenden toplamda %55 verimle üç basamakta elde edilmiştir (Şekil 2.17).



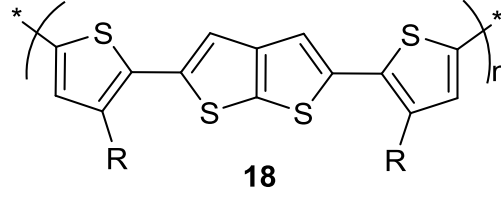
Şekil 2.17 : 3,6-dimetoksitiyeno[3,2-*b*]tiyofen ve dimerinin sentezi.

Tiyeno[3,2-*b*]tiyofen ve tiyofenin çözülebilir kopolimerleri, komonomerlerden birinin alkillenmesi yöntemiyle elde edilmektedir. Poli(2,5-bis(2-tiyenil)-3,6-dipentadesiltiyeno[3,2-*b*]tiyofen) (**16**) ve poli(2,5-bis(3-alkiltiyofen-2-il)tiyeno[3,2-*b*]tiyofen)'ler (**17**) desil, dodesil ve tetradesil yan zincirleri ile sentezlenmişlerdir, Şekil 2.18 [18, 19].



Şekil 2.18 : Poli(2,5-bis(2-tiyenil)-3,6- dipentadesiltiyeno[3,2-*b*]tiyofen) ve poli(2,5-bis(3-alkiltiyofen-2-il)tiyeno[3,2-*b*]tiyofen) sentezi.

Yapısında tiyeno[2,3-*b*]tiyofen (**8**) içeren konjuge polimerle alakalı çalışma sayısı, [3,2-*b*] (**9**) izomerine göre daha azdır. Bunun en belirgin sebebi, bileşiğin iki birleşik tiyofen halkasındaki 2,5-pozisyonlarından konjugasyona izin vermemesidir. Bu durum, materyalin organik yarı iletken olarak kullanılmasını sınırlamaktadır. Oktil, desil ve dodesil grupları içeren poli(2,5-bis(3-alkiltiyofen-2-il)tiyeno[2,3-*b*]tiyofen)'ler (**18**) tiyeno[3,2-*b*]tiyofen izomerine benzer bir yöntemle sentezlenmiştir [20].



Şekil 2.19 : Poli(2,5-bis(3-alkiltiyofen-2-il)tiyeno[2,3-*b*]tiyofen) (**18**).

Yine absorpsiyon maksimumları tiyeno[3,2-*b*]tiyofen analoglarıyla karşılaştırıldığında tiyeno[2,3-*b*]tiyofen polimerlerin spektrumlarında yaklaşık 80 nm kadar maviye kayma görülmüştür. Bu ise iki polimer arasında konjugasyondaki azalmayı işaret eder.

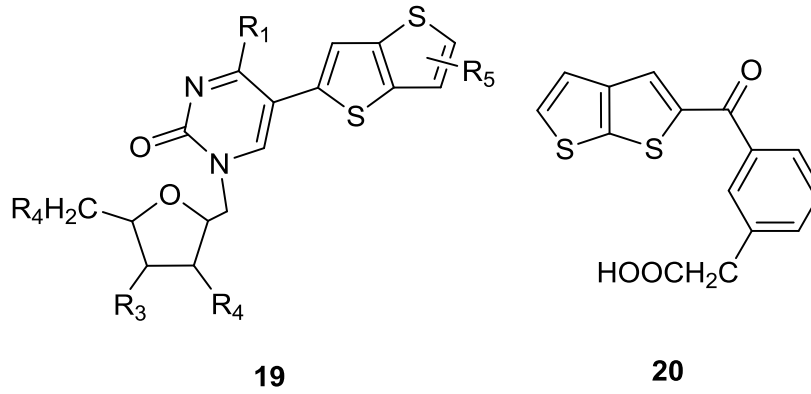
2.2.2 Tiyenotiyofenlerin uygulama alanları

Son yıllarda yapılan yeni sentezler sayesinde biyolojik aktivitelerinin yanı sıra optik, elektriksel ve kompleksleşme özelliklerinde de yeni bulgular elde edilip, modern teknolojide kullanılabilir hale gelmiştir [21].

2.2.2.1 Biyolojik aktivitesi

Düşük konsantrasyonlarda HIV virüsüne karşı etkili tiyeno[2,3-*b*]tiyofen temelli HIV proteaz intibitörleri sentezlenip test edilmiştir [22].

Yine tiyeno[3,2-*b*]tiyofen süstitüenti içeren pirimidin nükleozidlerinin (**19**) HIV ve hepatit B tedavisinde umut vaadedici olduklarına dair çalışmalar mevcuttur. Bunların dışında antibakteriyel özellik gösteren, merkez sinir sistemi bozuklukları, tedavisinde yararlı olan TT türevleri mevcuttur. Tiyeno[2,3-*b*]tiyenil içeren karboksilik asitler (**20**) ağrı kesici, pıhtılaşma ve iltihaplanma inhibitörü olarak kullanılmıştır [21].

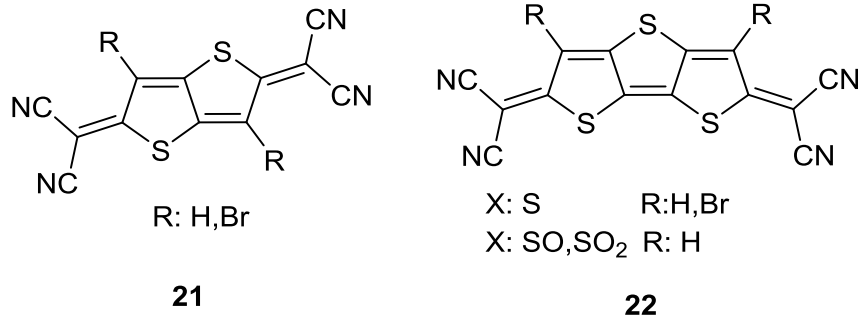


2.2.2.2 Elektronik ve diğer uygulama alanları

Tiyeno ve ditiyenotiyofenlerin yakın zamanda keşfedilmiş fiziksel ve kimyasal özellikleri, bu bileşiklerin optik materyaller olarak kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Örneğin 2-(1,3-ditian-2-ylidenmetil)-5-(trisiyanovinil)tiyeno[3,2-b]tiyofen lineer olmayan optik polimerlerin hazırlanmasında kullanılmıştır [21].

İzomerik tiyenotiyofenler ve bunların türevleri yeni yük transfer kompleksleri ve metal iyonları ile koordine olan ligantların geliştirilmesi için elektron donör ve akseptörü olarak ilgi çekmektedir.

2,5-bis(disianometilen)-2,5-dihidrotiyeno[3,2-b]tiyofen ve -2,6-dihidrotiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofenler (**21** ve **22**) elektron akseptörleri olarak bildirilmiş ve oluşan yük-transfer kompleksleri çok yüksek iletkenlik göstermişlerdir [23].



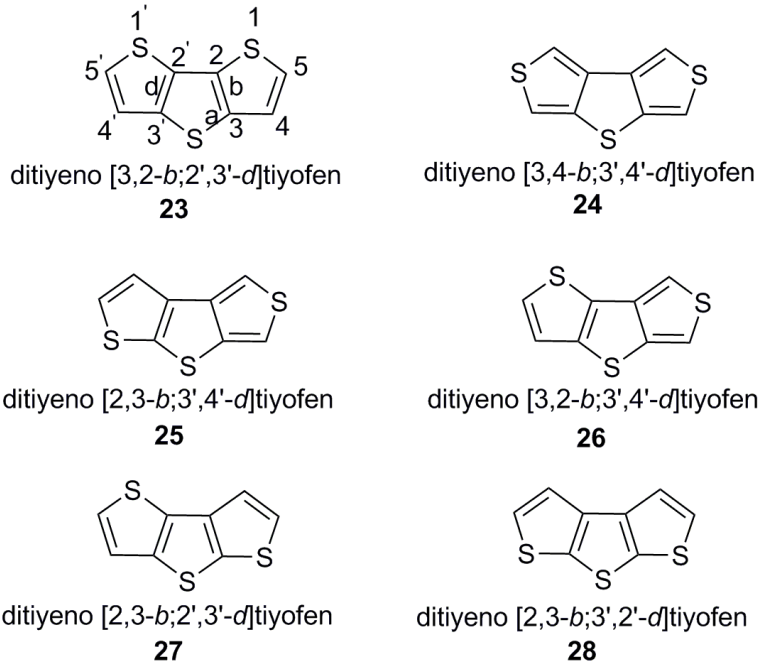
Tiyenotiyofenlerin fotokimyasal ve kimyasal yöntemlerle polimerleştirilmesi ile konjuge polimerler oluşturmaktadırlar.

Özellikle dikkat çeken poli(tiyeno[3,4-b]tiyofen)'ler kararlı iletken polimerlerdir. Tiyeno[3,4-b]tiyofenin ve türevlerinin elektropolimerizasyonu ile elde edilmişlerdir ve elektrokromik cihazlar için umut vaadedicilerdir. Tiyenotiyofenlerden elde edilmiş

iletken polimerler genel olarak OLED, FET, güneş pili ve ECD yapısında kullanıma elverişlidirler [24].

2.3 Ditiylenotiyofenler (DTT)

Ditiylenotiyofen bileşikler (DTT) üç bitişik tiyofen halkası içerirler. Tiyofen halkalarının farklı yönelmelerine ve moleküllerin 2- ve 5- karbonlarındaki fonksiyonel gruplarına bağlı olarak değişik türevleri sentez edilmiştir [25, 26]. Önemli altı ditiylenotiyofen temel yapısını içeren ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen (**23**), ditiyeno[3,4-*b*;3',4'-*d*]tiyofen (**24**), ditiyeno[2,3-*b*;3',4'-*d*]tiyofen (**25**), ditiyeno[3,2-*b*;3',4'-*d*]tiyofen (**26**), ditiyeno[2,3-*b*;2',3'-*d*]tiyofen (**27**) ve ditiyeno[2,3-*b*;2',3'-*d*]tiyofen (**28**) bileşikler literatürlerde belirtilmiştir (Şekil 2.20).



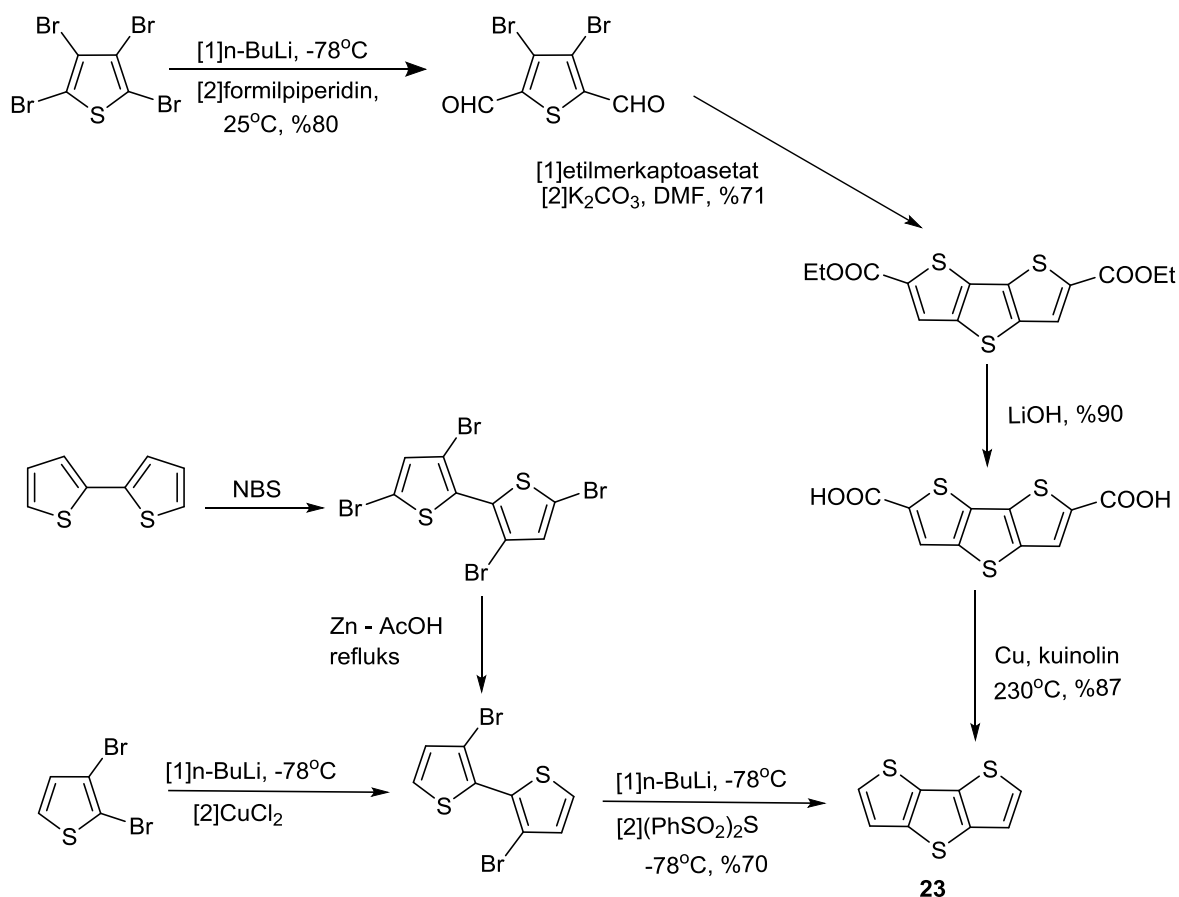
Şekil 2.20 : DTT'lerin yapı izomerleri ve adlandırılması.

2.3.1 Ditiylenotiyofen ve türevlerinin sentezi

Ditiylenotiyofen bileşikler sentezi için literatürde pek çok yöntem yer almaktadır. Spektroskopik verileri de içeren ilk ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen (**23**) sentezi Jong ve Janssen tarafından 1971 yılında yayınlandı [27]. Yöntemde, 3-bromotiyofene *n*-BuLi ile -70°C de bis(fenilsülfonil)sülfid ilave edilerek 3,3'-ditiyeni sülfid elde edilir. Daha sonra tekrar *n*-BuLi 0°C'de eterde karıştırıldıktan sonra bakır klorür ilave edilerek ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen (**23**) bileşiği, elde edilir (Şekil 2.21).



Diğer süstitüe olmamış **23** (ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen) sentezleri Şekil 2.22'de özetlenmiştir.

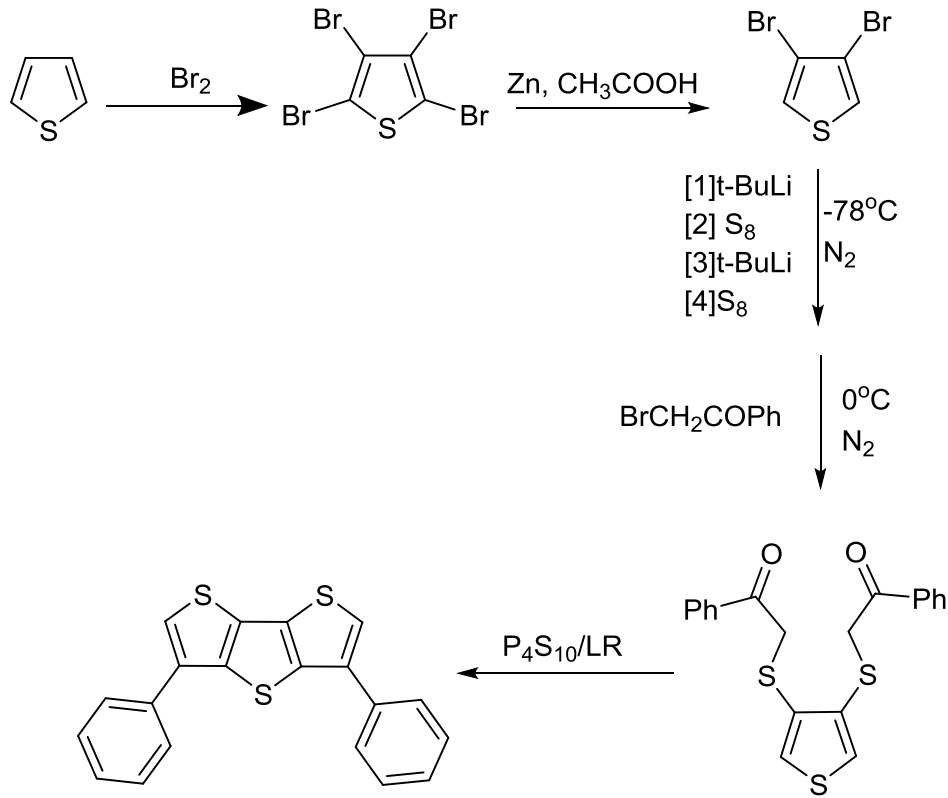


Şekil 2.22 : Sübstitüe olmamış **23** sentezine örnekler.

23 daha geniş bant aralığına sahip olmasına rağmen, özellikleri en çok incelenen izomerdir. Bunun sebebi büyük miktartlı ve yüksek verimli sentezinin yapılabilmesidir. Bu grubun dikkat çekici bir diğer özelliği de katı hal istiflenmesinde sıralamada tiyofen – tiyeno[3,2-*b*]tiyofen – **23** şeklinde önde gelmesidir [28].

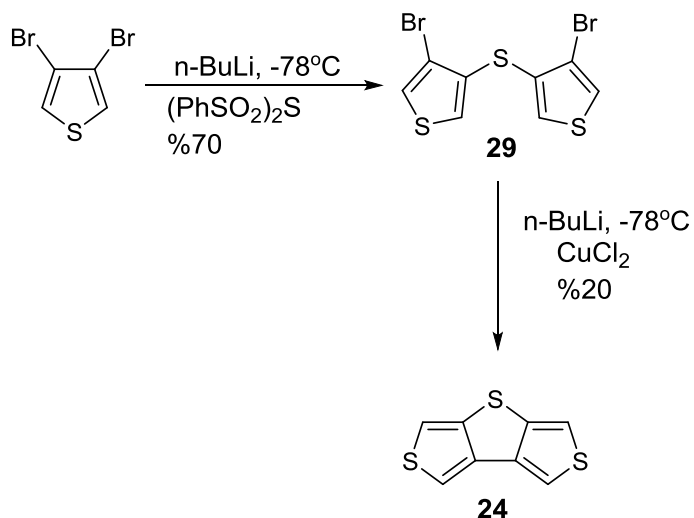
Ditiyotiyofen bileşiğinin sentez edilmesinde geliştirilen önemli reaksiyonlardan biri tetrabromotiyofen başlangıç maddesinden başlayarak 1,8-diketon eldesi sonrası

P_4S_{10} ya da Lawesson Reaktantı ile halka kapama yöntemidir [29]. Bilindiği üzere ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen' de 2- ve 6- pozisyonları aktif olduğu için, buralardan süstitüsyon kolaylıkla yapılabilir. Ancak 3- ve 5- pozisyonlarından süstitüsyon yapabilmek için bu özel yöntem gereksinim duyulmaktadır. Yöntemde tetrabromotiyofen maddesinden asetik asitte çinko ile indirgeme yapılarak 3,4-dibromo tiyofen elde edilir. Bu ürün -78°C ' de azot atmosferinde ikişer defa sırayla t-butillityum ve elementer kükürt ile reaksiyona sokulur. Daha sonra 0°C 'de α -bromoketon eklenerek 1,8-diketon elde edilir. Diketon P_4S_{10} veya Lawesson Reaktantı ile toluende reflüks edildiğinde ürün olarak 3,6-süstitüe **23** (ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen) elde edilir (Şekil 2.23).



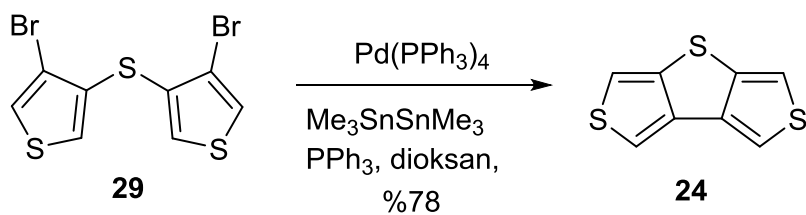
Şekil 2.23 : 3,6-disüstitüe **23** sentezi.

Ditiyeno[3,4-*b*;3',4'-*d*]tiyofen (**24**) için ilk sentez yöntemi 1971'de yayınlanmıştır [27]. Yöntemde 3,4-dibromotiyofen $n\text{-BuLi}$ ile lityumlandıktan sonra bis(fenilsülfonyl)sülfid ile reaksiyona sokulup, sonuç ürün dilityumlandıktan sonra CuCl_2 ile oksidatif halka kapama reaksiyonu neticesinde DTT türevi (ditiyeno[3,4-*b*;3',4'-*d*]tiyofen) (**24**) elde edilmiştir (Şekil 2.24).



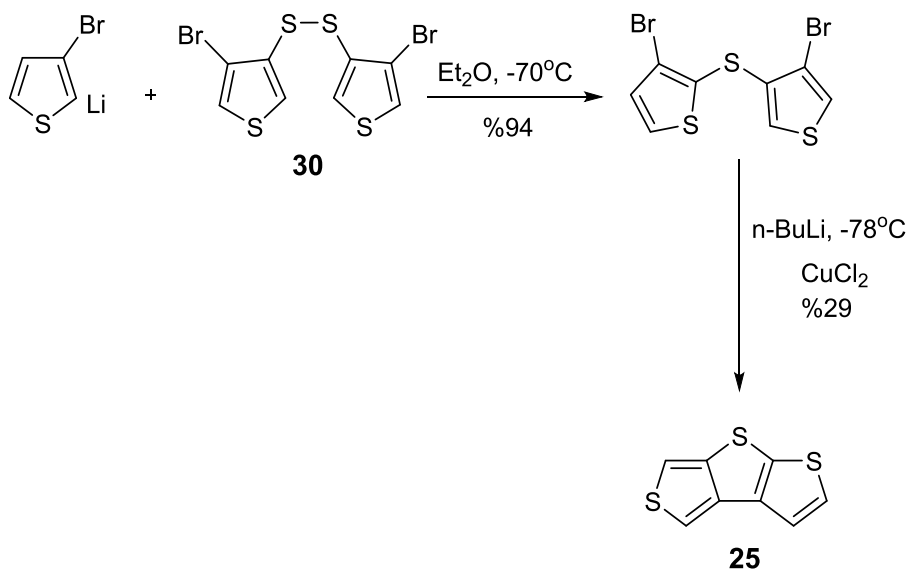
Şekil 2.24 : 24 sentezi

Ditiyeno[3,4-*b*;3',4'-*d*]tiyofen için 1997' de **(29)**'un paladyum kenetlenme reaksiyonuyla halkalaşması sonucu %78 verimle sentez yöntemi yayımlanmıştır. (Şekil 2.25) [30, 31].



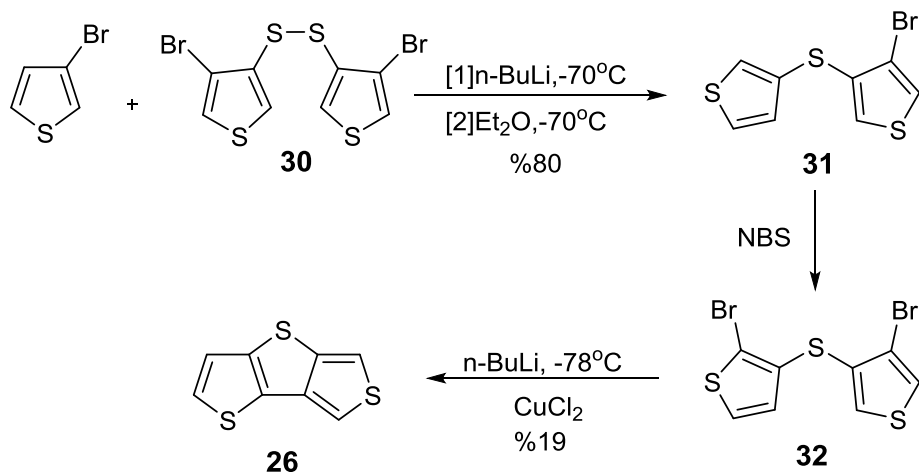
Şekil 2.25 : Pd kullanılarak 24 sentezi.

Süstitüe olmamış ditiyeno[2,3-*b*;3',4'-*d*]tiyofen'in **(25)** sentezi 3-bromo-2-litiotiyofen ile disülfid **(30)**'un reaksiyonu sonucu elde edilen dibromotiyenil sülfid'in dilityumlanması sonrası CuCl_2 ile oksidatif halka kapamanması neticesinde elde edilmektedir (Şekil 2.26) [27].



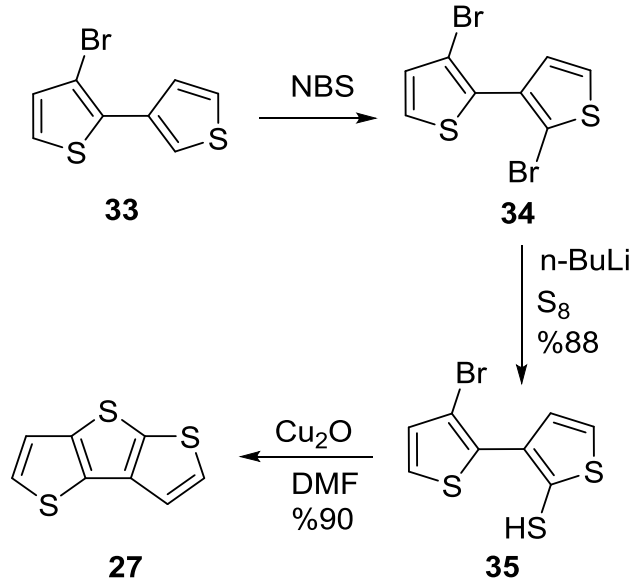
Şekil 2.26 : Sübstitüe olmamış **25** sentezi.

Ditiyeno[3,2-*b*;3',4'-*d*]tiyofen (**21**) için tek sentez yöntemi 1971 de yayımlanmıştır [27]. 3-Bromotiyofen lityumlanıp disülfid (**30**) eklendiğinde bromoditiyenil sülfidi (**31**) oluşturur. Bu ürünün NBS ile bromlanması sonucu elde edilen dibromotiyenil sülfid (**32**)'nin dilitiyumlanması sonrası CuCl_2 ile oksidatif halka kapanması neticesinde **26** türevi elde edilir (Şekil 2.27).



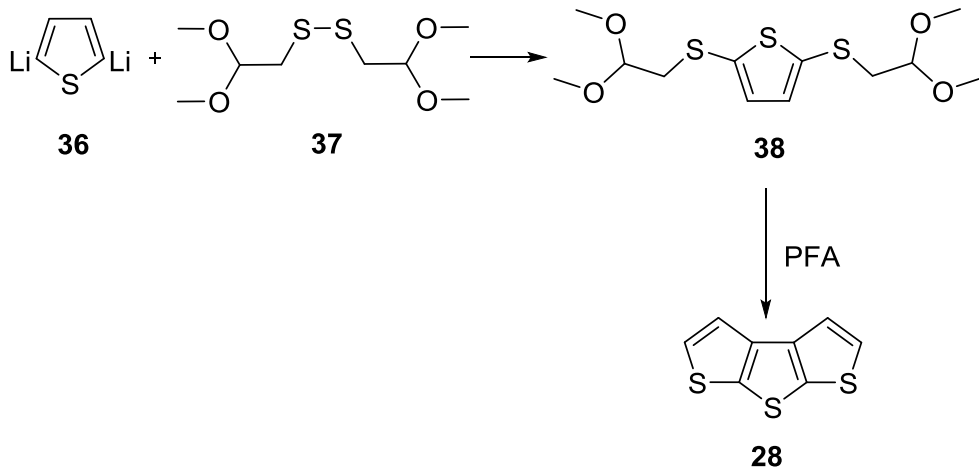
Şekil 2.27 : Sübstitüe olmamış **26** sentezi.

Ditiyeno[2,3-*b*;2',3'-*d*]tiyofenin (**27**) de tek sentezi 1971 de yayınlanmıştır [27]. 3-Bromo-2-(tiyofen-3-il)tiyofen (**33**) NBS ile bromlanarak elde edilen (**34**) n-BuLi ile monolityumlanıp elementer kükürt ile reaksiyona sokularak (**35**) elde edilmiştir. Elde edilmiş olan bu termal kararsız tiyol bakır(I)oksit ile muamele edilerek **27** sentezlenmiştir (Şekil 2.28).



Şekil 2.28 : Sübstitüe olmamış **27** sentezi.

28'in sentezi ilk olarak 1958'de yapılmış gözükmesine rağmen, herhangi bir spektroskopik veri gösterilmemiştir. Dilyumlanmış tiyofenin (**36**) disülfitle (**37**) reaksiyonu sonucu disübstitüe tiyofen elde edilmiş (**38**), bu ürün de polifosforik asit ile halkalaşma reaksiyonu vererek **28** elde edilmiştir (Şekil 2.29) [32].

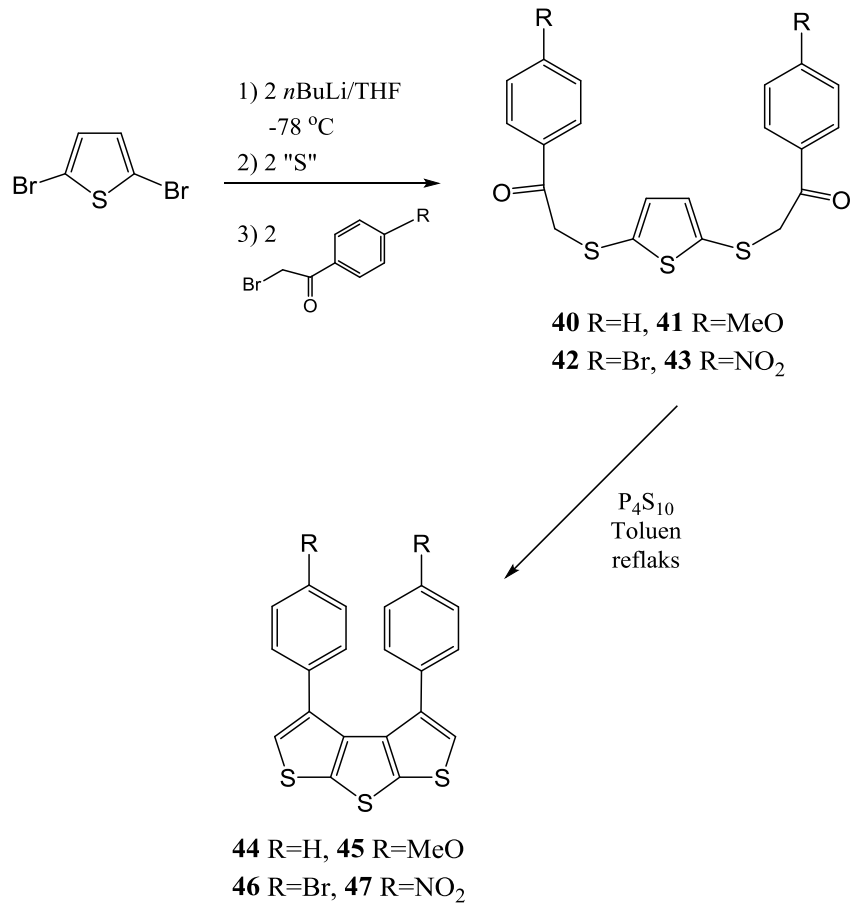


Şekil 2.29 : Sübstitüe olmamış **28** sentezi.

1971'den sonra **28** sentezleri için spektroskopik verileri de içeren yeni sentez yöntemleri geliştirilmiştir (Şekil 2.30) [32].



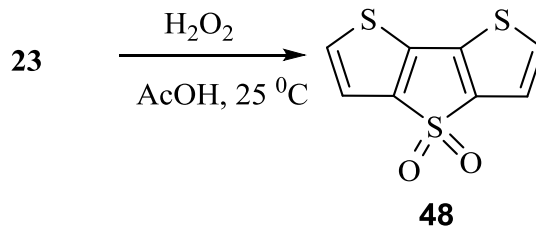
28 sentezlerine ek olarak en güncel sentez metodu, 1,8-diketonun halka kapaması ile 18 sentezinin benzeridir. Bu metoda göre, 2,5-dibromotiyofen dietileter içinde -78 °C’de çözülür. Reaksiyon karışımına damla damla n-BuLi ilave edilip, yarım saat sonra S₈ ilave edilir. Bu iki basamak tekrarlandıktan sonra istenen α-halo keton oda sıcaklığında reaksiyon karışımına ilave edilerek diketon türevi elde edilir. Daha sonra diketon ile P₄S₁₀ varlığında halka kapama basamağı sonucu **28** türevleri elde edilir (Şekil 2.31) [38].



Şekil 2.31 : 44-47 türevlerinin sentezi.

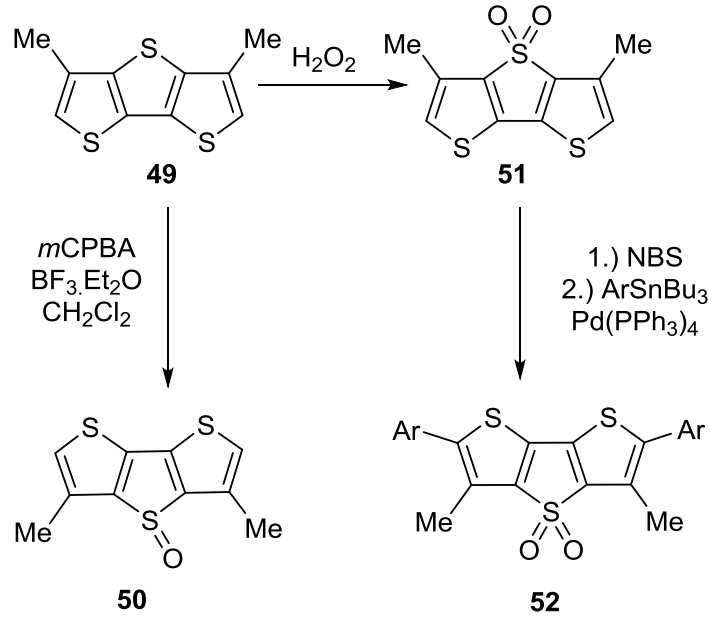
2.3.2 DTT-S,S-dioksit sentezi ve kullanım alanları

DTT türevlerinin S,S-dioksitleri çoğunlukla LED ve bio işaretleyiciler olarak kullanılmaktadır [39]. H₂O₂ veya *m*CPBA ile gerçekleştirilen tepkimeler sonucu DTT S,S-dioksit'leri (**48**) elde edilir (Şekil 2.32).



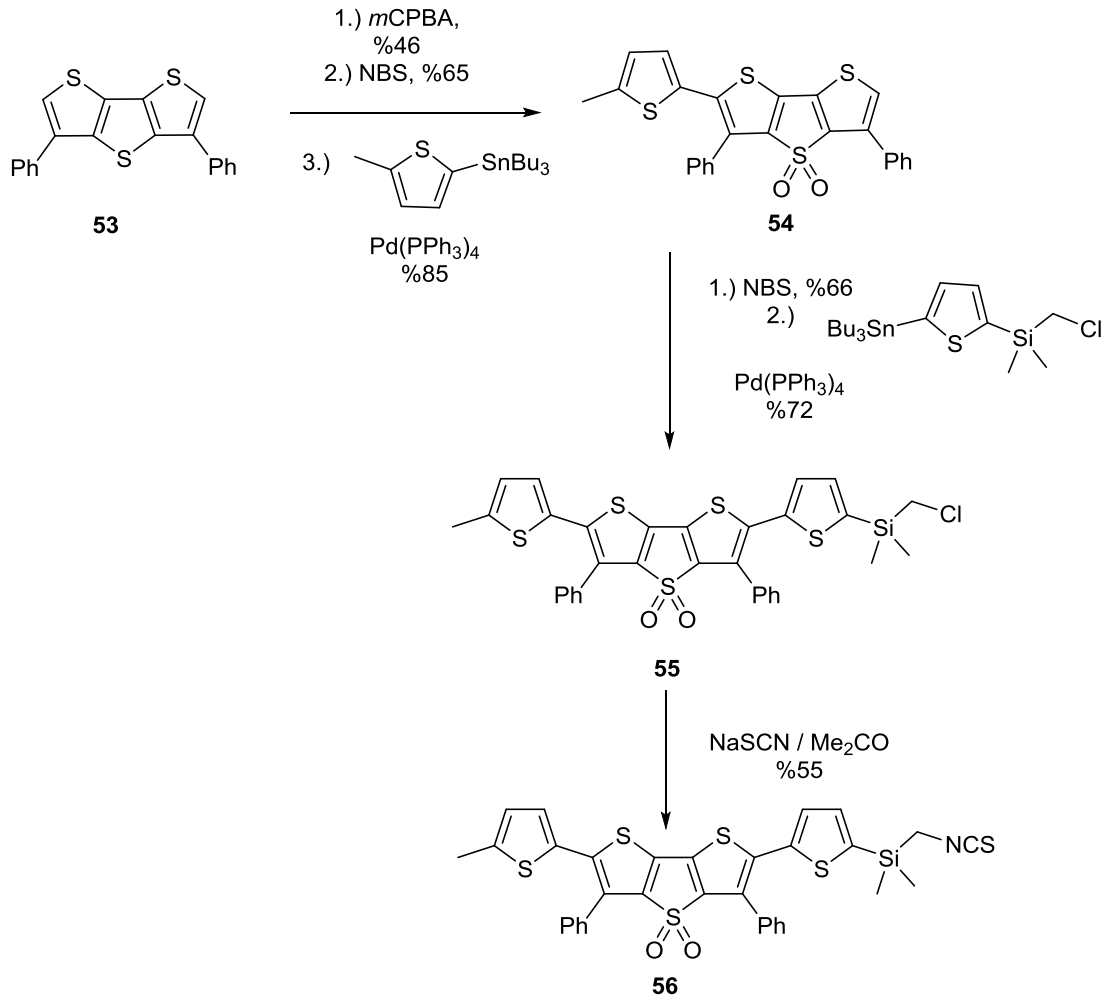
Şekil 2.32 : 48 sentezi.

İlk DTT S,S-dioksit türevleri 3,5-dimetil DTT (**49**) *m*CPBA veya peroksit varlığında elde edilen türevlerdir (**50-51**) [40]. Elde edilen dioksit türevi daha sonra palladyum katalizörü varlığında kalay uçlu aril grupları ile kenetlenerek (**52**) sentezlenmiştir (Şekil 2.33).



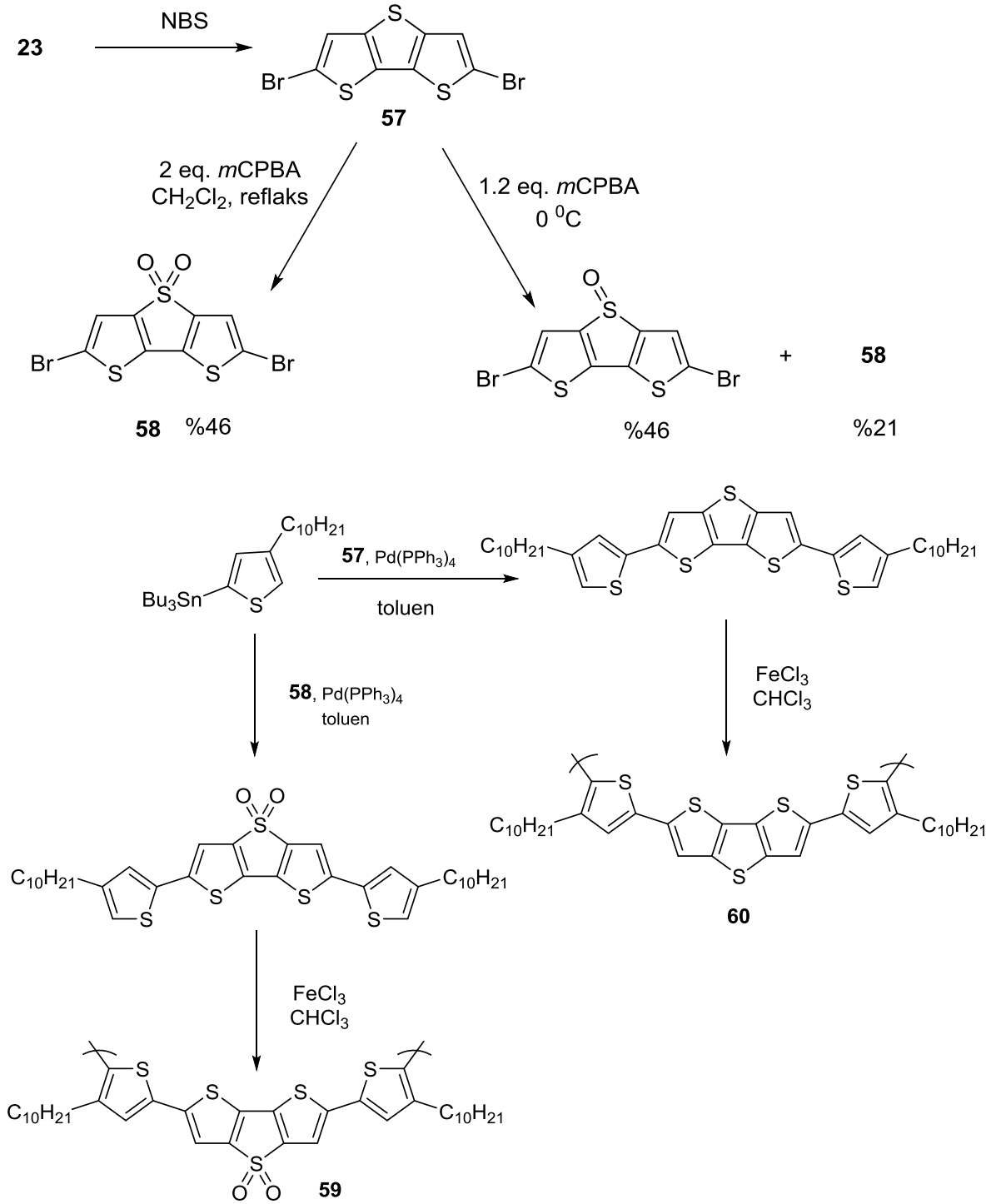
Şekil 2.33 : 50-52 türevleri sentezi.

İsosiyonat uçlu, fluoresans malzeme sentezi için 3,5-difenil DTT (**53**) türevinden yola çıkarak sentezlenen (**55-56**) bileşiklerinin yapısı Şekil 2.34'te gösterilmiştir [39].



Şekil 2.34 : 55-56 sentezi.

2002 yılında gerçekleştirilen bir diğer DTT ve DTT-S,S-dioksit türevi ve uygulaması da bileşiklerin tiyofen kopolimerlerinin (**59-60**) C₆₀ ve TiO₂ kullanılarak fotovoltaiik hücrelerde kullanılması için öncelikle dibromo (**57**) ve dibromo-dioksit (**58**) ürünleri sentezlenmiştir [41, 42] (Şekil 2.35).

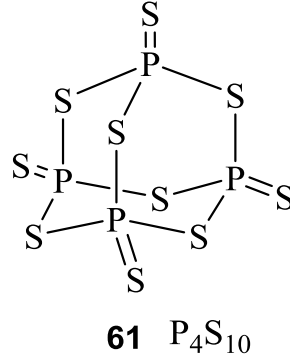


Şekil 2.35 : 59-60 kopolimerlerinin sentezi.

2.4 Halka Kapama Reaktifi Olarak Fosfor Dekasülfid (61, P₄S₁₀)

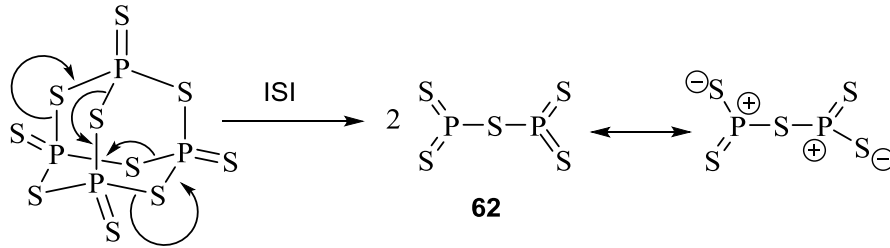
P₄S₁₀'un (**61**) (Şekil 2.36) ilk sentezi 1843 yılında J. Berzelius tarafından gerçekleştirilmiştir [43, 44]. **61** hemen hemen sentezlendiği zamandan günümüze kadar organik sentezlerde özellikle tiyonlama ajanı ve organik bileşiklerin

sentezlerinde kullanılmaktadır [45]. Organik bileşikler arasında tiyofen, tiazine, tiazole, tiazoline, imidazoline, pirimidine, imide, ditiazole, tiadiazole ve ditiin gibi heterohalkalı bileşikler bulunmaktadır. Ayrıca, peptidlerin, nukleosidlerin, purinlerin ve pirimidinlerin tiyonlanması ve sülfoksitlerin sülfütlere indirgenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.



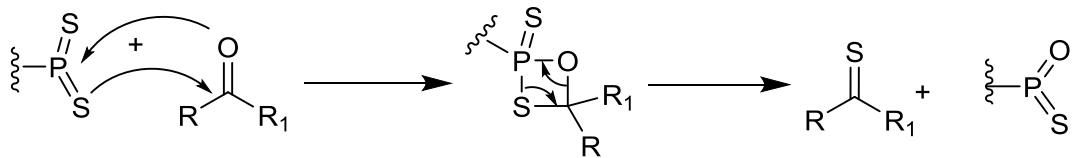
Şekil 2.36 : Fosfor Dekasülfid (P_4S_{10} , **61**)

Fosfor dekasülfid ısıtıldığında parçalanarak reaktif P_2S_5 'i (**62**) oluşturduğu genel olarak kabul görmektedir (Şekil 2.37).



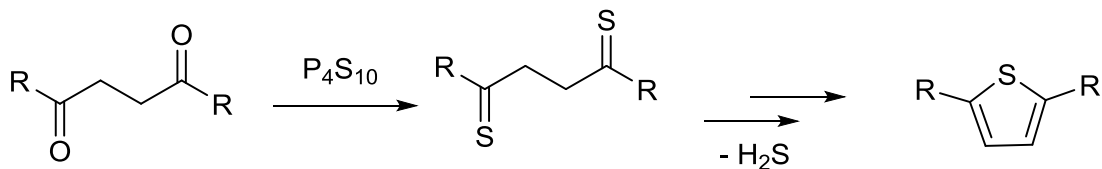
Şekil 2.37 : **61**'in ısısal parçalanmasıyla **62** oluşumu.

61'in en bilinen reaksiyonu ketonların karbonil grubunun tiyonil grubuna dönüşmesidir (Şekil 2.38).



Şekil 2.38 : P_4S_{10} ile karbonil gruplarının tiyonil grubuna dönüştürülmesi.

61'in diğer yaygın olarak kullanılan reaksiyonu ise 1,4-diketonlardan tiyofen sentezidir. Sentez mekanizması aşağıdaki gibidir (Şekil 2.39).



Şekil 2.39 : P_4S_{10} ile Th türevi sentezi.

2.5 Moleküler Floresans Spektroskopisi

Optik yöntemlerden biri olan moleküler floresans spektroskopisi, spektrofotometri ile yakından ilgili bir analitik yöntemdir.

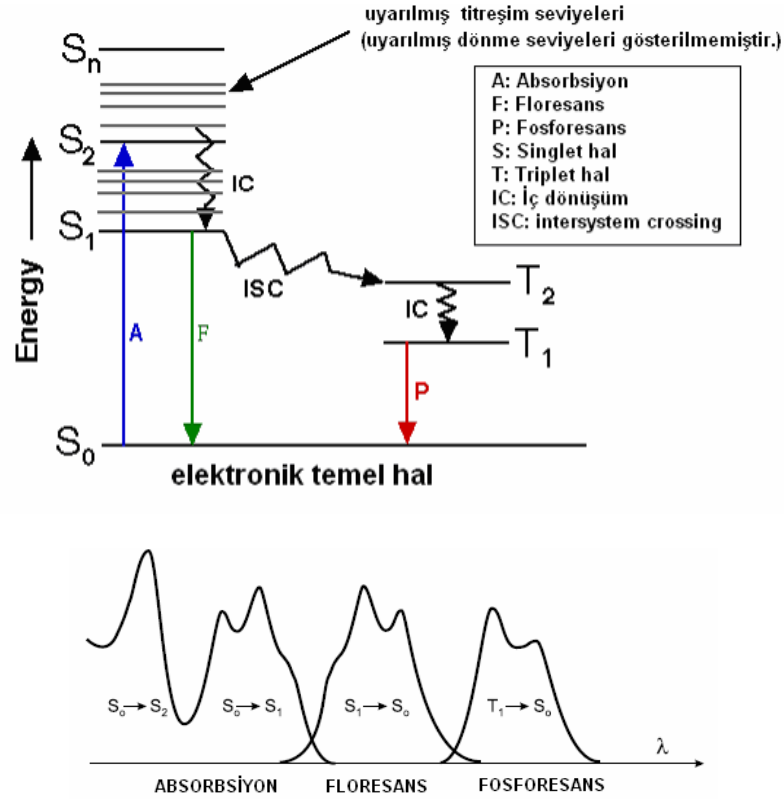
2.5.1 Floresans Spektroskopisinin Teorisi

Fotonların bir molekül tarafından sömürülmesi olarak tanımlanan ısı absorpsiyonu sonucu, molekül temel enerji durumundan uyarılmış duruma geçer. Bu durumda yaklaşık 10^{-9} saniye kalan molekül enerjisini radyasyon (ısı ile) ya da radyasyonsuz olarak ortama aktararak tekrar kararlı durum olan temel duruma döner. Radyasyon ile uyarma sonucu molekülün enerjisini ortama radyasyon olarak yayması olayı fotoluminesans ya da lüminesans olarak adlandırılır. Lüminesans, uyarılmış enerji seviyesinin durumuna göre iki şekilde olabilir: Floresans veya fosforesans [46].

Yöntemin en önemli üstünlüğü absorpsiyon yöntemine kıyasla daha az miktarlardaki maddelerin analizinin yapılabilmesi yani duyarlılığıdır. Ayrıca floresans gösteren maddelerin çok fazla sayıda olmaması yöntemin seçiciliğini diğerlerine kıyasla artırmaktadır. Fakat diğer taraftan bu son özellik yöntemin uygulama alanını sınırlı tutmaktadır.

2.5.2 Floresans Oluşumunun Prensipleri

Temel seviyedeki bir organik molekül, S_0 olarak adlandırılan singlet temel elektronik durumda bulunur. Uyarılmış singlet durumda, yüksek enerji orbitalindeki bir elektron ile düşük enerji orbitalindeki ikinci bir elektron zıt spin yönelimlerine sahiptirler. Singlet durumu belirleyen zıt spin yönelimli bu elektronlara “çiftlenmiştir” denir. Floresans ışık ile uyarılan aromatik bir molekülün, birinci uyarılmış singlet uyarılmış durumdan ışıma yapması olayıdır [47].



Şekil 2.40 : Jablonski Diyagramı.

Şekil 2.40'da temel, 1. ve 2. uyarılmış elektronik seviyeler S_0 , S_1 ve S_2 ile gösterilmiştir. Floresans özellik gösteren molekülü tanımlayan florofor, uyarıldığı herhangi bir elektronik enerji seviyesinin 0., 1., 2.,...vs titreşim enerji seviyelerinden birinde bulunur. Singlet uyarılmış durumdan singlet temel duruma dönüş, zıt yönelimli elektronların yönelimlerini değiştirmelerini gerektirmezken, triplet durumda bu zorunludur. Uyarılmış triplet durumda elektronlardan birinin spini yön değiştirir. Aynı kuantum sayılı (aynı spin yönelimine sahip) iki elektron bir orbitalde bulunamayacağından yeni bir orbitale yükselir. Uyarılmış triplet durumda elektronların spinleri çiftleşmemiştir yani aynı spin yönelimine sahiptirler. Triplet seviyedeki elektronlar yaklaşık 10-13 saniyede uyarılmış singlet durumun en düşük enerjili vibrasyonel seviyesine inerler. Molekülün ve dış koşulların durumuna bağlı olarak temel duruma dönme radyasyonsuz ya da bir radyasyon yayarak olabilir. Radyasyon yayma da floresans veya fosforesans yayma olmak üzere iki farklı şekilde olabilir.

Molekülün temel hale geçişte seçtiği yol uyarılmış halin en kısa süreli olduğu yoldur. Yani eğer floresans yayma deaktivasyon işlemi radyasyonsuz yola kıyasla daha

abuk oluyorsa molekül floresans yayar. Radyasyonsuz yol daha hızlı ise ışın yayma ya çok azdır veya yoktur. Eğer uyarılmış singlet hal nispeten dayanıksız ise molekül temel duruma genellikle radyasyon yaymaksızın döner [46].

Radyasyon yaymaksızın ortaya çıkan başlıca enerji kaybı işlemleri şunlardır:

- Titreşimsel dinlenme (vibrational relaxation = VR)
- İ dönüşüm (international conversion = IC)
- Sistemler arası geçiş (intersystem crossing=ISC)
- Enerji nakli (energy transfer)

2.5.2.1 Titreşimsel Dinlenme

Uyarılma işlemi ile herhengi bir vibrasyonel seviyeye yükselme olabilir. Çözeltide uyarılmış haldeki moleküller ile çözücü moleküllerinin çarpışması sonucu vibrasyonel enerjinin fazlası derhal kaybedilir ve uyarılmış halin en düşük enerji seviyesine geçiş olur.

2.5.2.2 İ Dönüşüm

İki elektronik durumun vibrasyonel seviyelerinin aynı olması halinde iki uyarılmış halin potansiyel enerjileri aynıdır. Bu durumda aynı enerjili vibrasyonel seviyeler arasında bir geçiş olur.

2.5.2.3 Sistemler Arası Geçiş

Uyarılmış singlet durumdan triplet duruma geçişlerdir. Bu işlem sırasında elektronun spini döner. İ dönüşümde olduğu gibi iki durumun vibrasyonel enerjilerinin aynı olması halinde gerçekleşir. Genellikle iyot, brom gibi ağır atomlu moleküllerde bu geçiş görülmektedir. Oksijen gibi paramagnetik türlerin varlığı da sistemler arası geçisi arttırmakta, floresans olusumunu azaltmaktadır.

2.5.2.4 Enerji Nakli

Bu işlem uyarılmış durumdaki bir molekülün fazla enerjisini bir alıcı moleküle doğrudan doğruya ve ışınsız bir şekilde aktararak normal duruma dönmesidir. Enerji nakli aynı zamanda bir molekülde birbirinden uzaktaki iki kromofor grup arasında da ortaya çıkabilir.

2.5.3 Floreansı Etkileyen Faktörler

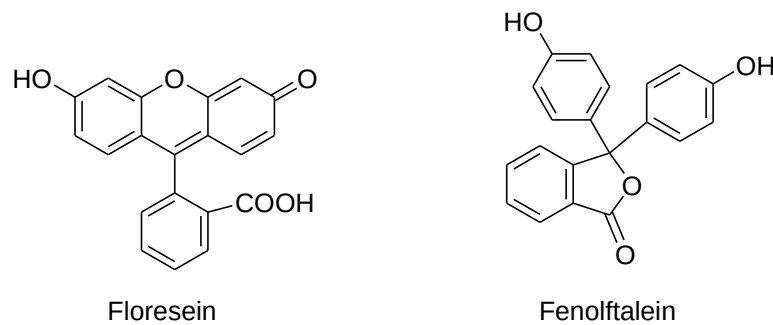
Bir bileşiğin floresans gösterip göstermemesi ve floresans ışının şiddeti hem molekül yapısı hem de kimyasal çevreye bağlı olmaktadır.

2.5.3.1 Yapısal Faktörler

Bir molekülün floresans gösterebilmesi için ilk koşul UV veya görünür alandaki radyasyonun absorblanmasıdır. En düşük enerjili elektronik geçişleri $\pi \rightarrow \pi^*$ olan moleküllerin hem epsilon değerleri hem de floresans etkinlikleri yüksek olmaktadır. Polienler ve aromatikler ile bunların türevleri floresans gösteren bileşiklerdir. Özellikle bunlardan düzlemsel ve katı yapıda olanların floresans etkinliği en yüksektir. Ketonlar, aldehitler, karboksilli asitler, amidler, esterler gibi Π bağlı heteroatom içeren ve en düşük enerjili geçişleri $n \rightarrow \pi^*$ olan bileşikler genellikle absorbladıkları enerjiyi iç dönüşüm şeklinde harcarlar ve az floresans gösterirler. Basit alifatik yapılu bileşikler ise floresans göstermezler [46].

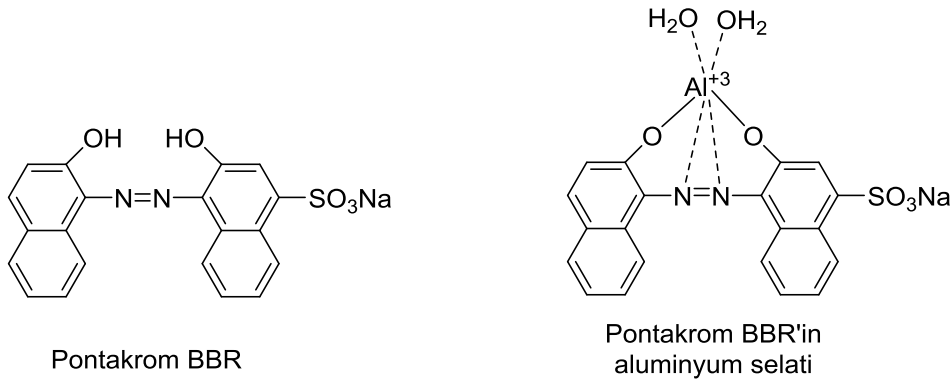
2.5.3.2 Moleküler Katılık

Moleküler katılık hareket serbestliğini azalttığından, triplet duruma sistemler arası geçişler ve moleküller arası çarpışmalar gibi ısı yaymadan geçiş olasılıkları azalır. Örneğin, benzer yapıda olan floresin ve fenolftalein bileşiklerinden fluorescein çözelti halinde kuvvetli floresans göstermesine karşılık moleküler katılık göstermeyen fenolftaleinin böyle bir özelliği yoktur (Şekil 2.41).



Şekil 2.41 : Floresein ve fenolftalein molekülleri.

Metal iyonları ile şelat oluşturma da titresimleri azaltan moleküler katılık sağladığından floresansı artırır. Örneğin, pontakrom BBR alüminyum ile şelat oluşturmada önce naftalen grupları azo grubu etrafında serbestçe dönebilmektedir ve floresans göstermez. Şelat oluşumundan sonra molekül düzlemsel ve katı bir duruma kavuşur ve kuvvetli floresans gösterir (Şekil 2.42).



Şekil 2.42 : Pontakrom BBR ve Pontakrom BBR'nin alüminyum şelati.

2.5.3.3 Sıcaklık ve Viskozite

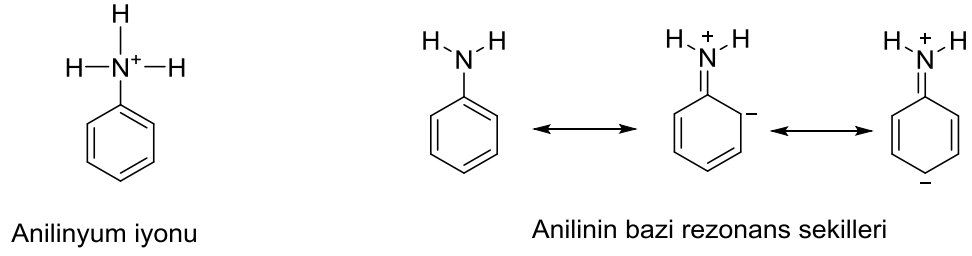
Birçok molekülün floresansı sıcaklığın artması ile azalır. Düşük sıcaklıkta ve yüksek viskoziteli ortamda ise dinlenme zamanı uyarılmış durumun ömründen daha uzun olmakta ve floresans artmaktadır.

2.5.3.4 Çözücü

Çözücünün uyarılmış durumdaki moleküller ile hidrojen bağı oluşturmaması temel hale radyasyonsuz dönüş isleminin hızını artırdığından floresansın şiddetinde azalma olur. Bir veya daha çok sayıda ağır atom içeren çözücüler, sistemler arası geçiş olasılığını arttırdıklarından floresansı azaltırlar. Ayrıca polaritenin artması ile floresans emisyonunun maksimumu daha uzun dalga boyuna kayar [46].

2.5.3.5 pH

Asidik ve bazik grup içeren bir bileşiğin floresansı ortamın pH'ına bağlıdır. Örneğin, nötr ortamda hem fenol hem metoksibenzen floresans gösterir. Bazik ortamda fenol, floresans göstermeyen anyonuna dönüşürken, metoksibenzen değişiklik göstermeden kalır. Anilin çözeltisi nötr ve bazik ortamda iken görünür alanda floresans gösterir. Çözelti asitlendirildiğinde bu floresans kaybolur. Diğer taraftan anilin pH'a bağlı olmaksızın UV alanda floresans göstermektedir. Asidik çözeltide azot atomu pozitif yük ile yüklenerek anilinyum iyonu oluşturur. Bu durumda amin grubu halka ile rezonansa girememekte ve bu nedenle anilinyum iyonunun rezonansı benzeninkiyle aynı olmaktadır (Şekil 2.43).



Şekil 2.43 : Anilinyum iyonu ve anilinin bazı rezonans şekilleri.

2.5.3.6 Çözünmüş Oksijen, Paramanyetikler ve Ağır atomlar

Floresans gösteren bir çözeltinin floresans şiddeti çözünmüş halde bulunan oksijenin etkisi ile azalır. Bu etki organik maddenin fotokimyasal yolla oksidasyonu sonucu olabileceği gibi oksijenin paramanyetik yapısı da bu duruma neden olabilir. Oksijenden başka Fe^{+3} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} gibi paramanyetik ve dış d orbitalleri dolmamış geçiş elementleri de floresansı söndürmektedir. Paramanyetik yapı, uyarılmış durumdaki moleküllerin sistemler arası geçişler ile triplet duruma geçmelerine neden olur ve bunun sonucunda floresans azalır veya temel hale geçiş radyasyon yaymaksızın çarpışmalar ile olur. Hg^{+2} , Au^{+} , Tl^{+3} gibi diyamanyetik ağır atomlar sistemler arası geçişi hızlandırmakta ve floresansı azaltmaktadır. Na^{+} , K^{+} , Ca^{+2} , Mg^{+2} gibi diyamanyetik hafif metaller floresansı değiştirmezler.

2.5.4 Işık Soğurumu

Moleküllerin ısı ışığı soğurma özellikleri, absorpsiyon (soğurum) spektrometresinin esasını oluşturur. Absorpsiyon spektrometresi moleküllerin yapıları ve çevrelerine ilişkin önemli bilgiler verir. Absorpsiyon (A), Bouger-Lambert-Beer yasasıyla:

$$A = \log (I_0 / I) = \epsilon \cdot C \cdot D \quad (2.1)$$

şeklinde ifade edilmiştir. Burada ϵ , molar soğurum (ekstinksiyon) katsayısı ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) C, derişim ve d, ışığın küvet boyunca geçtiği yol (cm)'dur. Bu eşitlik kullanılarak ϵ değeri bilinen ve absorpsiyonu ölçülen bir çözeltinin derişimi hesaplanır.

Floresans kuantum verimi (q), yayılan ışığın yüzdesini gösteren bir ifadedir ve floresans boyaların kalitesini belirleyen bir tanımdır (2.2). Deneysel olarak q, kuantum verimi belirli bir standartla kıyaslanarak belirlenir.

$$q = \text{yayılan fotonların sayısı} / \text{absorblanan fotonların sayısı} \quad (2.2)$$

Belli bir dalgaboyunda floresans emisyon veren fotonların ışık şiddetlerinin uyarma dalgaboylarına göre dağılımı floresans uyarma grafiğidir ve bu, absorpsiyon grafiğinin bir analogudur.

2.5.5 Floresans Yayılım Grafiği

Floresans yayılım spektrumu, floroforun kimyasal yapısı ve içinde bulunduğu çözücü ortamına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Uyarılmış seviyedeki molekülün temel elektronik seviyeye geçmeden önce geçirdiği zaman, floresans yaşam süresi (lifetime) olarak tanımlanır ve τ ile gösterilir.

Işık kaynağını şiddeti zaman zaman değişebileceğinden floresans sinyalleri mutlak değerler olarak değil, bazı standartlara karşı alınmış bağıl değerlerle ifade edilir. Bu amaçla en çok kullanılan standart maddeler kininsülfat, diklorfluorescein, rhodamin B gibi maddeler veya cam referanslardır. Floresansın şiddeti molar absorbtivite ile orantılıdır. Bu nedenle uyarıcı ışının dalga boyunun maksimum absorpsiyonunun dalga boyunda olması gerekir.

Yayılan floresans ışının çözeltideki bileşenler tarafından absorbe edilmesi nedeniyle şiddetinin azalması olayına söndürme (quenching) denir. Yüksek konsantrasyonlarda maddenin kendi kendini söndürmesi (self quenching) de söz konusu olabilir.

Floresansın şiddeti ile floresans yayan maddendin konsantrasyonu arasında çizilecek grafik düşük konsantrasyonlar için doğrusaldır. Absorbansın 0.05'ten fazla olduğu konsantrasyonlarda doğrusallık bozulur [47]. Uyarılmış durumdaki moleküllerin safsızlık olan moleküller ile çarpışması sonucu ışınsız enerji kaybı ile oluşan sönmeye safsızlık söndürmesi (impurity quenching) denir. Ayrıca ortamda bulunan çözülmüş haldeki oksijen, ağır metaller veya paramanyetikler sistemler arası geçiş hızını etkilediklerinden sönmeye neden olabilirler. Ayrıca maddenin uzun süre UV ışığına maruz bırakılması sonucu fotokimyasal reaksiyon olabileceğinden floresans azalır.

2.5.6 Floresans Uygulamaları

Floresans gösteren bir maddenin yaydığı ışının maksimum dalga boyundan yararlanarak kalitatif, belli bir konsantrasyon aralığında floresans şiddeti ile konsantrasyon arasındaki ilişkinin doğrusal olmasından yararlanılarak da kantitatif ölçümler yapılmaktadır.

2.5.6.1 Anorganik Maddelerin Analizi

Çözeltisi halindeyken floresans gösteren az sayıda anorganik iyondan en iyi bilineni uranil iyonudur. Bundan başka krom (III), seryum (III), talyum (I) iyonları da floresans göstermektedirler. Ayrıca çok sayıda anorganik iyon bazı aromatik yapıda maddeler ile şelat oluşturarak floresans yayan bileşikler oluştururlar. Siyanür ve florür gibi bazı anyonlar floresans söndürme özelliklerinden yararlanılarak analiz edilebilirler.

2.5.6.2 Organik Maddelerin Analizi

Biyokimya, farmasötik kimya ve çevre kirliliğinden pek çok maddenin analizi florometrik olarak yapılmaktadır. Çok sayıda aminoasit ve protein direk olarak ya da uygun maddeler ile türevlendirilerek floresans gösteren bileşiklerine dönüştürüldükten sonra analiz edilebilirler. Aminoasitler için, dansilklorür, NBD klorür, o-ftaldialdehit, feniltiohidantoin; amin grubu içeren maddeler için floreskamin, kinolin-8-sülfonil klorür, asetilbenzaldehit; alkol grubu içeren maddeler için 3-kloroformil-7-metoksikumarin türevlendirme için kullanılmaktadır.

Vitaminler, steroidler, sedatifler, tranklizanlar, analjezikler, antihistaminikler gibi bir çok ilaç maddesi florometrik yöntem ile tayin edilebilmektedir. Hem hava hem de su kirliliğine neden olan bazı maddelerin analizi de florometrik yöntem ile yapılabilmektedir.

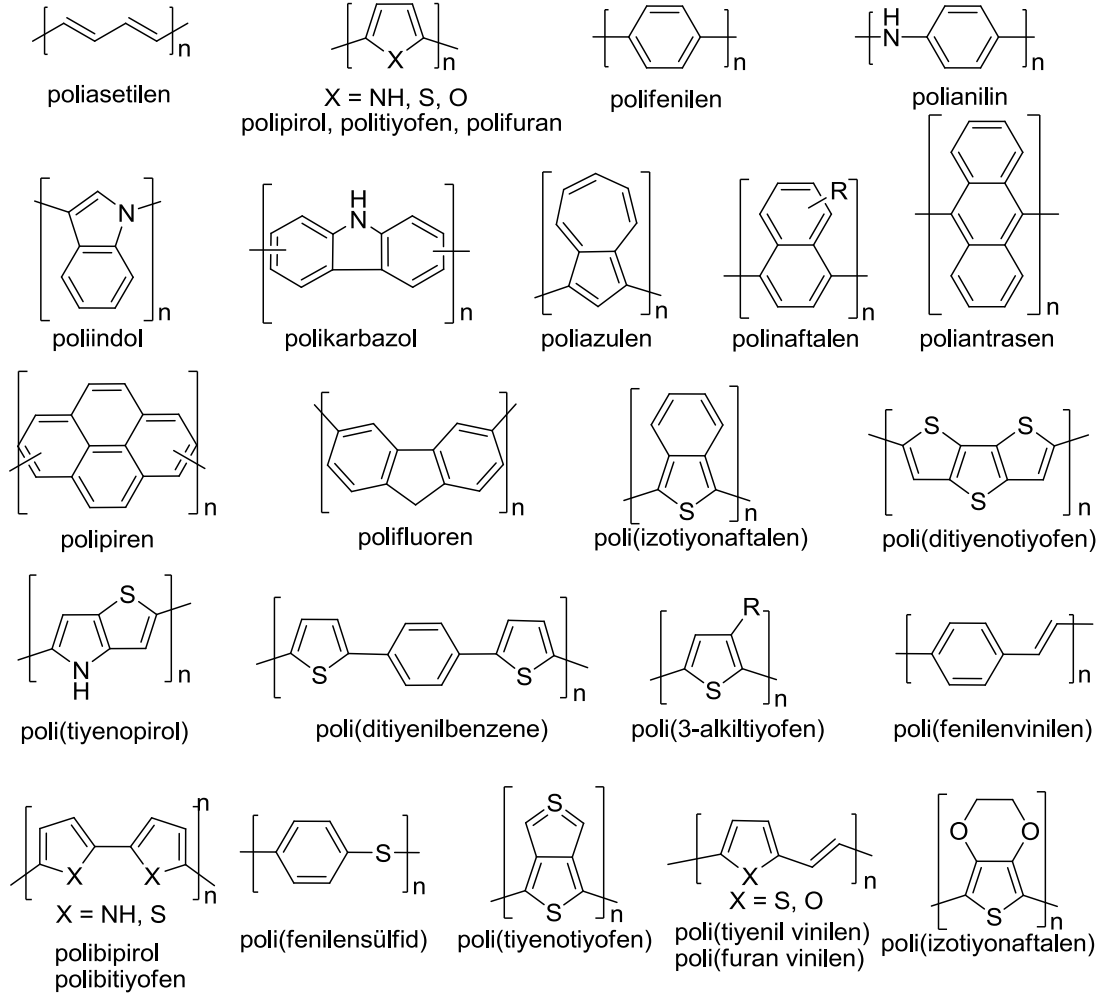
Birçok organik madde yüksek basınçlı sıvı kromatografisi, kağıt ve ince tabaka kromatografisi gibi tekniklerle ayrılmalarından sonra floresans ölçümleri ile tanınmakta veya tayin edilmektedir [47].

2.6 İletken Polimerler

İlk defa 1977’de Heeger, MacDiarmid ve Shirakawa poliasetilenin (PA) iyot ile doplanması sonucu polimerin metalik özellik kazandığını keşfettiler [48].

Sonraki çalışmalarda PA ile benzer iletkenlik özelliği gösteren polimerler bulundu. Bunlar arasında polifenilen (PP), polifenilenvinilen, polipirol (PPy), politiyofen (PTh) ve polianilin (PANI) önemli yer tutmaktadır. Günümüzde, kimyasal ya da elektrokimyasal tekniklerle iletken polimer oluşturan çok sayıda monomer

bilinmektedir (Şekil 2.44). Bütün iletken polimerlerin temel özelliği, zincir halinde dizili elektroaktif monomer üniteleri arasında konjugasyon olmasıdır.



Şekil 2.44 : İletken polimer örnekleri.

2.7 Elektrokimyasal Polimerizasyon

Elektrokimyasal polimerizasyon sırasında, monomer, uygun anyonik doplayıcı tuz içeren çözücü içerisinde çözülür ve uygulanan anodik (oksidasyon) potansiyel ile elektrot yüzeyinde oksitlenir. Bu işlem sırasında kullanılacak çözücünün ve elektrolitin seçimi büyük önem taşır; çünkü bu ikili uygulanacak oksidasyon potansiyeli altında kararlı olmalı ve iyonik iletken ortamı oluşturmalıdır. Organik solventler içerisinde asetonitril veya propilen karbonatın çok geniş bir uygulama alanı vardır, bunun sebebi sahip oldukları yüksek dielektrik sabitleri yüzünden elektrolit çözünürlüklerinin fazla olması, dolayısıyla sağladıkları iyi iyonik iletkenliktir [49]. Başlangıçta gerçekleşen oksidasyon sebebiyle monomere ait

radikal katyon oluşur ve bu radikal katyon çözeltide bulunan diğer monomerler ile reaksiyona girerek oligomerleri daha sonra da polimeri oluşturur. Polimerin sahip olduğu genişletilmiş konjugasyon nedeniyle monomere kıyasla oksidasyon potansiyeli daha düşüktür. Bu yüzden, polimerin senteziyle doplanması eş zamanlı gerçekleşir. Karşıt anyon, oluşan filmin nötr olabilmesi için polimerin içinde onunla birleşmiş haldedir, reaksiyon sonunda anot üzerinde kalınlığı belirlenebilen bir polimer filmi elde edilir. Anot olarak birçok materyal kullanılabilir, bunlara gösterilebilecek en iyi örnekler platin, karbon fiber, altın, camsı karbon, kalay veya indiyum tin oksit kaplanmış camdır [50].

Elektrokimyasal polimerizasyon genelde potansiyostatik (sabit potansiyel) veya galvanostatik (sabit akım) metodları kullanılarak gerçekleştirilir. Bu teknikler, nicel olarak kolay açıklanabilir ve çoğunlukla çekirdek oluşumu ve makroskopik büyümeyi açıklamak açısından sıkça kullanılırlar. Döngülü voltametri (CV) gibi potansiyodinamik teknikler elektrot yüzeyine uygulanan üçgen tipli dalgasal sık tekrarlanır metodlardır. Bu ikinci tip metodlar daha çok, polimerizasyon reaksiyonun başlangıç aşamalarını ve elektrodepozisyon ile oluşan polimer filminin elektrokimyasal davranışlarını niteler [50]. Döngülü voltametri (CV) çoğunlukla iletken polimer filmin davranışını incelemek için kullanılır. Bu metod ile akım – potansiyel grafiği kullanılarak yükseltgenme ve indirgeme işleminin tersinirliği incelenir [51]. Oluşan ara ürünlerin çok kısa olan ömürleri bile mikro-elektrotlar ve yüksek tarama hızı ile belirlenebilir [52]. Bu ara ürünler (radikal katyonlar) polimerizasyon mekanizmasının anlanabilmesi için büyük önem taşımaktadırlar.

Bir diğer elektrokimyasal teknik, kulometri, yükseltgenme işlemi sırasında gereken elektrik ihtiyacını ölçer. Başlangıçtaki yük miktarının bilinmesi ve doplama işlemi için gereken elektron sayısı, elde edilen iletken polimer filmin doplama seviyesinin bulunmasını sağlar.

Kronoamperometri, zamana karşı akımın ölçülmesi metodu, polimerizasyon kinetiğinin ve özellikle de başlangıç basamaklarının anlaşılabilmesi için tercih edilen bir yöntemdir [50]. Elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleşmesini sağlayacak kadar bir potansiyelin elektroda uygulanması, zamanla akımda bir değişiklik yaratır. Değişen bu akımın zamanın bir fonksiyonu olarak verdiği cevabın kullanıldığı bu tekniğe kronoamperometri (CA) denir. CA, difüzyon katsayılarının bulunmasına,

kinetik ve mekanistik incelemelerin yapılmasına olanak verir. CV yönteminin aksine, CA ile tüm bu bilgilere tek deney ile ulaşılabilir.

2.7.1 Elektrokimyasal Polimerizasyonu Etkileyen Faktörler

2.7.1.1 Elektrolit (Tuz) Etkisi

Polipirolün fiziksel karakteristiğini ve morfolojisini belirleyen en önemli parametre, polimer filminin %30'unu oluşturan dopantın yapısı ve konsantrasyonudur. Elektrolitin belirlenmesindeki en önemli etken, çözünürlüğü ve nükleofillidir. Ayrıca, anyonun yükseltgenme potansiyelinin monomerden daha yüksek olması gerekir. Doplama ajanı, organik veya inorganik ve farklı büyüklüklerde olabilir (klorürden polistirensülfonatlara kadar). Anyonun büyüklüğü, polimerin mikro- ve gözenekli yapısını belirler. Gerçekten de, bu yapı indirgenme işlemi sırasındaki kolaylığa yön verir [53]. Dopantın doğası, sahip olduğu hidrofobik karakteri ve oluşan film ile dopantın etkileşimi polimerin kalitesi üzerinde oldukça etkilidir. Örneğin, Kassim ve diğ. [54], sulu çözeltelerde kullanılan büyük aromatik sülfate anyonlarının (doğadaki surfaktantların) perklorat anyonlarına kıyasla mekanik özellikleri daha iyi kararlı polimer oluşturduğunu göstermiştir. Suyla hidrofobik etkileşimleri sayesinde bu organik anyonlar, polimer zincirinin elektrot yüzeyine paralel yönelmelerini sağlarlar.

Zincirin düzgün yönlenmesi, polimerin yapısal düzenliliğini artırır [55]. Yapılan bir araştırmada bir seri karboksilat anyonu ile çalışarak, anyonun bazikliğinin polimerin büyümesi üzerindeki etkisini göstermişlerdir [56]. Baziklik arttıkça polimerin iletkenliğinin düştüğü görülmüştür. Bu olay, polimerdeki pozitif yüklerle anyonlar arasındaki etkileşimler sebebiyle açıklanabilir. Tam tersine, anyonun asitliği arttıkça PPy'nin iletkenliğinin arttığı görülmüştür [55]. Diğer yandan, anyonun nükleofillliği de çözünür ürünler yarattığından reaksiyonu etkiler. Tam olarak açıklanamadıysa da elektrolit miktarı da önemli bir rol oynar. Yüksek iletkenliğe sahip polimerler, yüksek elektrolit konsantrasyonu varlığında elde edilmişlerdir. Örneğin, elektrolit miktarı 0.2 ile 1 M arasında değiştirilerek hazırlanan nitrat doplanan PPy filmlerinin iletkenlik ve gerilim gücü yaklaşık %50-70 civarında artmıştır. 1 M'ın üzerinde PPy filmleri üzerinde belirgin bir değişiklik gözlenmemiştir. Anyon ile birlikte bulunan katyonun etkisinin ihmal edilebilir olmadığı göz ardı edilmemelidir. Hatta, katyonun büyüklüğü (örneğin tetraalkilamonyum) polimerin iletkenliğini direk olarak

etkileyebilir. Katyon büyüklüğü arttıkça, polimerin iletkenliğinin arttığı da gözlenmiştir [57].

2.7.1.2 Monomer Konsantrasyonunun Etkisi

Olağan bir elektropolimerizasyon sırasında, elektrot yüzeyinde polimer filmi oluştuğu sırada monomerin yükseltgenmesi devam eder. Monomerin yükseltgenmesi, polimerin indirgenmesinden daha yüksek bir potansiyel gerektirdiğinden bu sırada başka yan reaksiyonlar, çapraz bağlanmalar gözlenebilir. Pirol gibi malzemeler kenetlenme için uygun β pozisyonlarına sahip oldukları için dezavantajlılardır. Teorik hesaplamalar, polimerizasyona katılan β pozisyonlarının α pozisyonuna kıyasla konjugasyondaki iletimi düşürdüklerini ispatlamıştır [58].

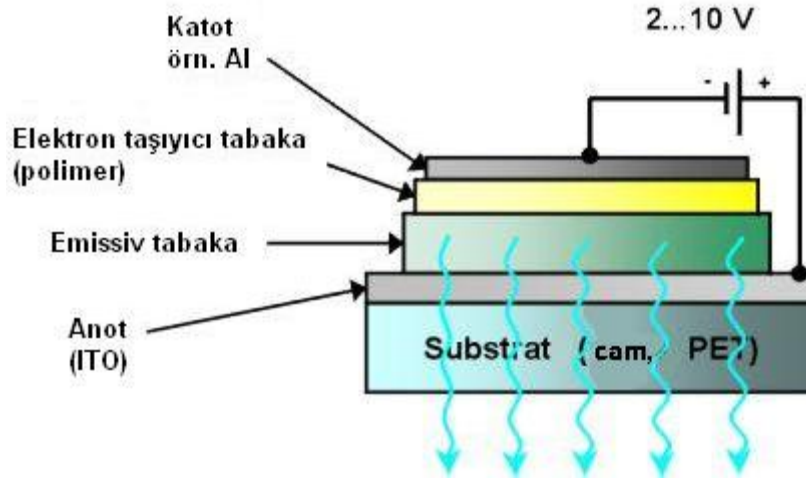
Dolayısıyla π kenetlenmesi konjugasyonda bir kırılmaya sonuç olarak da bant aralığında bir artış ve iletkenlikte bir düşüşe sebep olmaktadır. Cross, α disüstitüe monomerlerin elektropolimerizasyonu ile çözünebilir ürünler verirken α monosüstitüe monomerlerin β bağlanması yüzünden daha düşük molekül ağırlıklı polimerler verdiğini gözlemlemiştir [59]. Eğer monomerin β pozisyonu süstitüye edilirse polimerin kristalin yapısında artış gözlenir. Bu durum sırasında β pozisyonuna bağlanacak grupların yaratacağı sterik etkiyi gözardı etmemek gerekir. Örneğin, 3,4-dimetilpirolün polimeri PPh'e kıyasla düşük iletkenlik ve düşük konjugasyona sahiptirler [60]. Pirol gibi 5 üyeli heteroatomlu bir aromatik yapının 3 veya 4 konumundan süstitüye edilmesi aktif uçların elektron yoğunluğunu değiştirebilir. Bu sebeple, Merz, 3,4-dimetoksipiolün polimerizasyonunu incelemiş ve metoksinin elektron verici etkisi nedeni ile monomerin yükseltgenme potansiyelinin 350 mV düştüğünü gözlemlemiştir [61]. Bu yüzden, polimerizasyon çapraz bağlanma ve bozunma gerçekleşmeden daha düşük bir potansiyelde gerçekleşir ve iletkenlik artar.

2.8 OLED (Organik Işık Yayan Diyotlar)

1948'de organik materyallerin zayıf da olsa elektrik iletme kabiliyeti gözlenmiştir. Sistemik çalışmalarla, Akamatu ve Inokuchi bir dizi kaynaşık halkalar içeren aromatik hidrokarbonların zayıf iletkenliğe sahip olduğunu bulmuş ve bu türden organik materyalleri "organik yarı iletken" olarak adlandırmışlardır [62]. Onların öncü çalışmalarından sonra iletken polimerler ve süper iletkenlerin yanı sıra, çeşitli

yarı iletken, iletken organik materyaller incelenmiştir [63, 64]. Konjuge polimerlerin keşfi ve gelişimi ile birlikte organik materyal kimyası OLED "Organik Işık Yayan Diyot" lerle tanışmıştır.

OLED materyaller, biri ışın yayıcı diğeri iletken tabaka olmak üzere genel olarak iki organik tabakadan, bir katot ve anot bileşenlerden oluşur (Şekil 2.45) [65, 66].



Şekil 2.45 : OLED'in yapısı.

ITO (İndiyum-Tin-Oksid) Oled bileşenleri arasında anot olarak yerini alır. İyi bir iletken olması, farklı yüzeylere uygulanabilme özelliği, şeffaf oluşu ITO elektrotun tercih nedenleri arasında gösterilebilir [67].

Alkali ve toprak alkali metaller ya da bu türden metallerin gümüş gibi metallerle alaşımları uygun katod materyal olarak kullanılabilir. Çok sık karşılaşılan metaller; Ca, Mg, Al ve onların Ag alaşımları olarak sıralanabilir. Ayrıca, son zamanlarda, LiF ve Li₂O den oluşan aşırı ince yalıtıcı filmin OLED katoduna kaplanması elektron salınımını ve emisyon verimini önemli ölçüde arttırdığı ispatlanmıştır [66].

OLED'lerin ışık yayması bir güç kaynağından uygulanan gerilimle başlar. Böylece katottan anoda organik tabakaların içinden geçerek elektron akışı olur. Katot, ışık yayıcı organik tabakaya elektronları verir. Anot iletim katmanından elektronları çeker, yani pozitif yüklü boşluklara verir. Emisif ve iletken katmanlar arasındaki elektronlar, boşlukları doldurarak devre tamamlanır. Bir elektron, boşluğa yerleştiği zaman, elektron, ışık (foton) şeklinde enerji salar. Yayınlanan ışığın rengi, emisif katmandaki organik molekülün tipine bağlıdır. Akım arttıkça, parlaklık da artar

2.9 Elektrokromik cihaz (ECD)

1970'lerin ortalarından itibaren, elektrokimyasal veya kimyasal uyarıcılarla renk değişimi gösteren küçük moleküller ve polimerler için elektrokromik materyaller teriminin kullanımı yaygınlaştı [68].

Elektrokromizm, uygulanan voltaja karşı materyalin tersinir renk değişimi göstermesi olarak tanımlanır. Bu proses, materyalin redoks özelliği sebebiyle gerçekleşir. Organik elektrokromik polimerler, viyolojenler ve inorganik elektrokromikler gibi elektrokromik materyallerin bir alt kümesidir ve bu teknolojinin uygulamalarında, özellikle de elektrokromik cihazlar (ECD) için önemlidir. ECD' ler optik görüntüleme ekranlarında, akıllı elektrokromik pencerelerde, uzay araçlarının ısı kontrolünde, optik dönüşüm cihazlarında ve kamuflaj materyallerinde kullanılmaktadır. Düşük güç sarfıyatı (2 V' tan az), inorganik elektrokromik benzerleri ile karşılaştırıldığında düşük maliyetli olmaları, yüksek renklendirme etkinliği ve açık devre şartlarında hafıza etkisi gibi ilgi çekici özellikleri bulunmaktadır [69].

Bir elektrokromik materyalin elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenmesi, yansıtılan ışııkta tersinir bir değişikliğe sebep olur. Bunun sonucunda renk değişimi gözlenir. Bir materyalin çoklu renk değişimi özelliği gösterebilmesi özelliğine polielektrokromizm denmektedir [70].

ECD' ler tüm elektrokromik cihazlar gibi iki elektrot ve iyon içeren bir elektrolitten meydana gelirler. Kullanım esnasında renk ve optik şiddette meydana gelen değişimler çalışma alanının aydınlatılması ile görülebilir şekilde olmalıdır. Pratikte görünürlük, hücrede bir veya daha fazla optikçe transparan elektrot (OTE) kullanılmasıyla elde edilir. ECD' nin elektrokromik işlevi gerçekleştirebilmesi için dışarıdan akım veya potansiyel gibi bir güç uygulanması gerekmektedir. Sabit potansiyel uygulamasına potansiyostaik renklendirme, sabit akım uygulamasına da galvanostatik renklendirme denmektedir. Galvanostatik renklendirme 2 elektrot gerektirirken gerçek potansiyostatik renklendirme için 3 elektrot gerekmektedir [71].

Bütün ECD' ler en az bir transparan elektroda gereksinim duyarlar. Gözlükler, vizörler ve pencereler gibi geçirgen modda çalışan cihazlar ikincil elektrot olarak da bir OTE ile çalışmak zorundadırlar. Ancak bilgilendirme ekranları gibi yansıtıcı modda çalışan cihazlar böyle değildir. Parlatılmış platinin reflektif ECD' lerde hem

ayna hem de destek elektrot olarak kullanımı yaygın ama pahalı bir metottur. Bunun dışında dolgu maddesi yöntemi kullanılmaktadır.

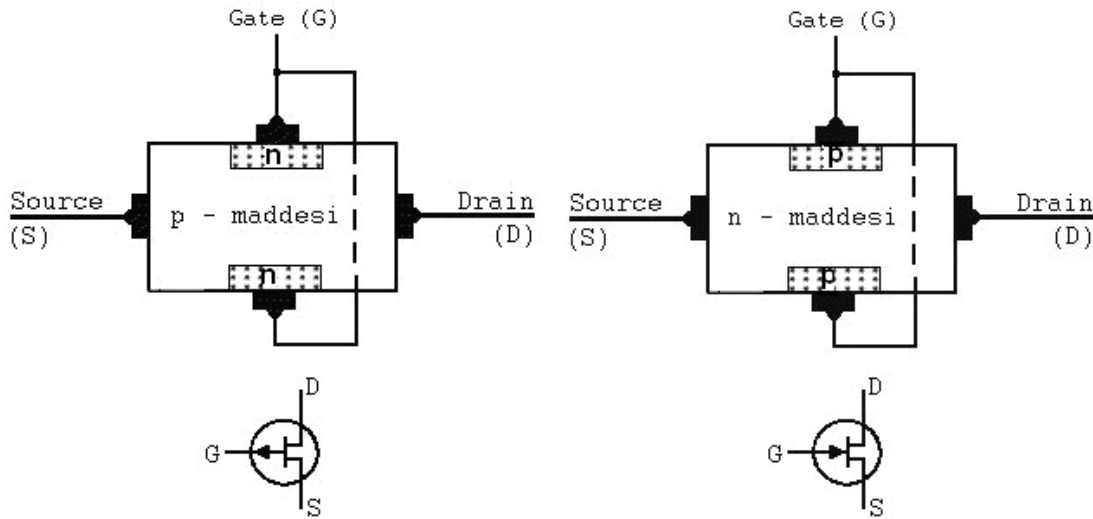
Transparan iletkenlerde en yaygın seçim ITO (indiyum kalay oksit) kaplı camdır. Diğer bir yaygın seçim ise flor doplu kalay oksittir (FTO).

2.10 FET (Alan etkili tranzistör)

FETler yük taşıma cihazlarıdır. FET (Field Effect Transistör - Alan Etkili Transistör) yüksek giriş empedansına sahip, tek kutuplu, gerilim kontrollü bir elemandır. Elektrik alanı prensiplerine göre çalıştığından alan etkili transistörler olarak bilinir. FET 'ler, transistörlerin kullanıldığı yerlerde rahatlıkla kullanılabilir.

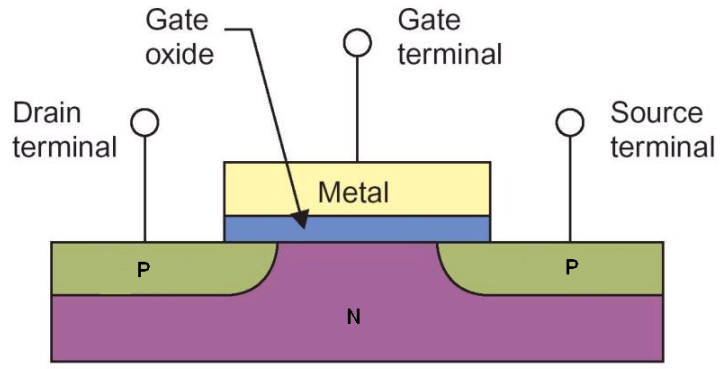
Alan etkili transistörler (FET) iki ana gruba ayrılır. JFET (Junction Field Effect Transistor, Eklem Alan Etkili Transistör) ve MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistör, Metal Oksit Yarı İletken Alan Etkili Transistör).

JFET 'lerde de 3 terminal vardır. Bunlar; drain (kolektör), source (kaynak) ve gate (geçit)'dir. JFET 'ler n - kanallı ve p - kanallı JFET olmak üzere iki tipte imal edilirler (Şekil 2.46).



Şekil 2.46 : N ve p kanallı JFET yapısı

MOSFET'in yapısı da JFET'e benzemekle birlikte burada drain ile source arasındaki bölge üzerine silikon dioksit ve onun üzerine de gate elektrodu (metal plaka) konulmaktadır.



Şekil 2.47 : MOSFET'in yapısı.

3. DENEYSEL KISIM

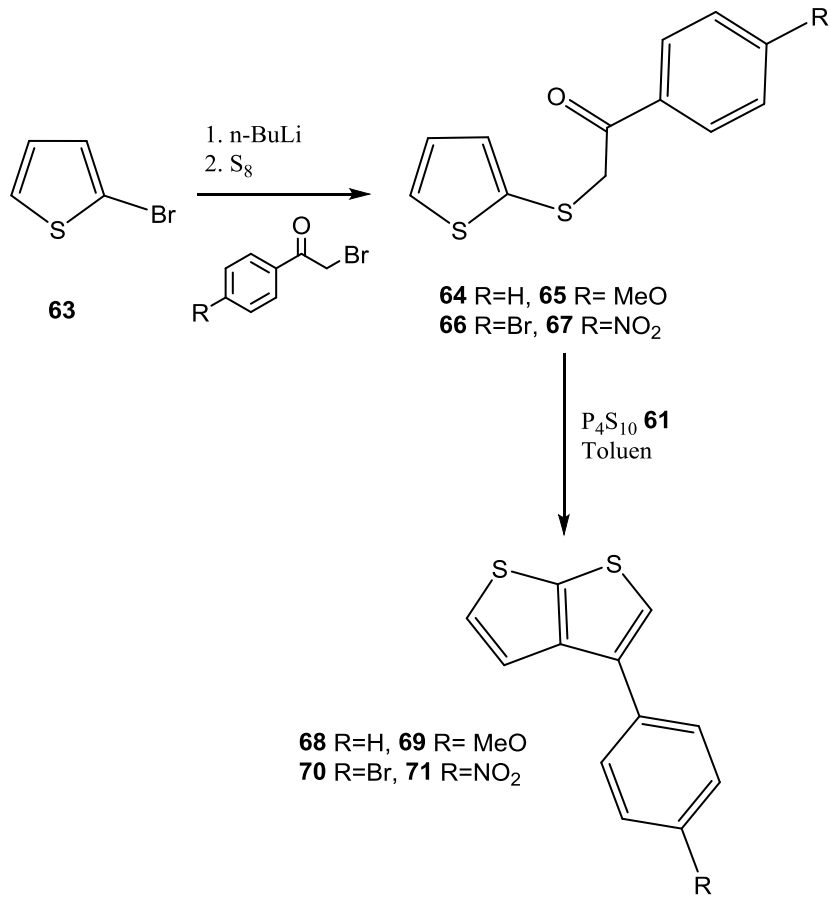
2,5-dibromotiyofen, 97 %, (Across), fosfordekasülfid (P_4S_{10}), 2-bromoasetofenon, 2-bromo-4'-metoksiasetofenon, 2-bromo-4'-nitroasetofenon, 2,4'-dibromoasetofenon, *t*-butillityum, diklorometan (Aldrich), toluen, sodyum bikarbonat ve sodyum sülfat (Merck) herhangi bir saflaştırma yapılmadan kullanıldı. Dietileter ve tetrahidrofuran (THF) (Merck) kullanılmadan önce metalik sodyum üzerinde kurutularak distillendi. CV çalışmaları için potansiyostat olarak CH-Instruments 400A kullanıldı. FT-IR spektrumları Thermo Nicolet 6700 FT-IR spektrometresinde kaydedildi. UV ölçümleri için HITACHI U-0080D 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.

3.1 Amaç

Tezin amacı grubumuzca kullanılan 1,8-diketondan, P_4S_{10} halka kapama yöntemi kullanılarak, elektronca zengin, düşük bant aralıklı iletken polimerler oluşturmaya yatkın materyaller sentezlemek ve optoelektronik özelliklerini incelemektir. Bu amaçla 3,4-diarilditiyeno[2,3-*b*;3',2'-*d*]tiyofen (23) monomerleri ve 3-ariltiyeno[2,3-*b*]tiyofen monomerleri sentezlenmiş ve elektronik ve optoelektronik özellikleri incelenmiştir.

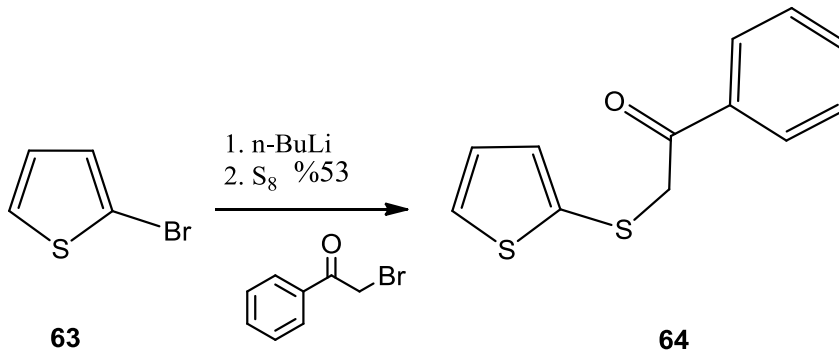
3.2 TT Türevlerinin Genel Sentez Yöntemi

Tiyenotiyofen (TT) sentezi için takip edilen yol Şekil 3.1'de özetlenmiştir. 2-bromotiyofenden (63) yola çıkarak monoketon türevleri elde edildikten sonra P_4S_{10} (61) ile halka kapama reaksiyonu gerçekleştirilip tiyenotiyofen (TT) türevleri elde etmek amacıyla reaksiyonlar denenmiştir.



Şekil 3.1 : 64-71 genel sentezi.

3.2.1 1-fenil-2-(tiyofen-2-iltiyo)etanon (64)



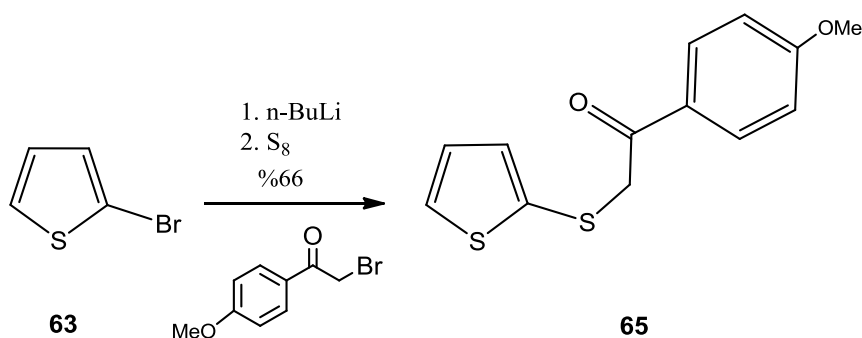
Şekil 3.2 : 64 sentezi.

2.03 gram 12.5 mmol 2-bromotiyoferen (**63**) kuru dietil eterde (50 ml) çözüldü. -78 °C de azot atmosferde *n*-butillityum (5.5 ml 13.76 mmol 2.5 M) eklendi. Aynı sıcaklıkta karışım 1 saat karıştırıldı. S₈ (0.4 gram 12.5) karışıma eklendikten sonra 1 saat daha karıştırma devam etti. Buz banyosuna alınan karışıma 2-bromoasetofenon (13.76 mmol 2.74 gram) kısım kısım eklendi (Şekil 3.2). 3 saatlik karıştırmanın ardından reaksiyon su (10 ml) ile sonlandırıldı. Karışım dietileter ile ekstraksiyon yapıldı.

Organik faz NaHCO_3 (10%) ve su ile yıkandı ve Na_2SO_4 ile kurutuldu. Çözücü vakum altında uzaklaştırılıp kolon kromatografisi ile hekzan/ CH_2Cl_2 : 3/1 ile saflaştırma işlemi gerçekleştirildi. Erime noktası $75-77^\circ\text{C}$ olan ürün **64** (1.54 gram, %53) açık kahve renkli viskoz sıvı olarak elde edildi. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.89 (d, $J=7.9$ Hz, 2H), 7.57 (t, $J=7.4$ Hz, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.45 (t, $J=7.9$ Hz, $J=7.4$ Hz, 2H), 7.36 (d, $J=5.3$ Hz, 1H), 7.12 (d, $J=3.6$ Hz, 1H), 6.95 (dd, $J=5.3$ Hz, $J=3.6$ Hz, 1H), 4.16 (s, 2H). ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 193.8, 135.3, 135.2, 133.4, 132.1, 130.5, 128.6, 128.5, 127.6, 45.2. HRMS m/z $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_1\text{S}_2$: 235.0246 hesaplandı, 235.025 bulundu.

Aşağıdakiler de benzer şekilde sentezlenmiştir.

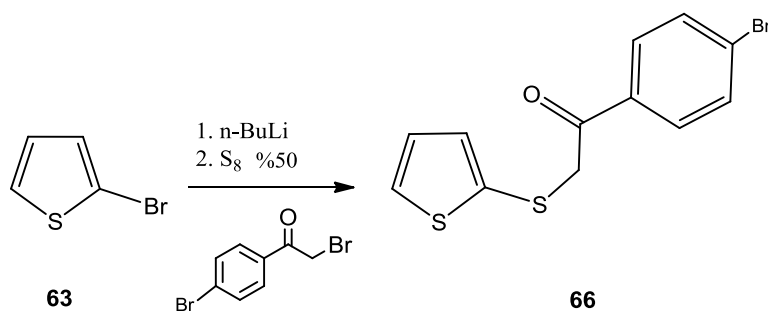
3.2.2 1-(4-metoksifenil)-2-(tiyofen-2-iltiyo)etanon (**65**)



Şekil 3.3 : **65** sentezi.

(2.0 gram (12.26 mmol) 2-bromotiyofen (**63**), 50 ml dietileter, 5.8 ml (14.72 mmol) 2.5 M n-BuLi, 0.392 gram (12.26 mmol) S_8 , 3.37 gram (14.72 mmol) 2-bromo-4'-metoksiasetofenon) ürün (**65**) kolon kromatografisi ile hekzan/ CH_2Cl_2 : 3/1 ile saflaştırıldı. Erime noktası $41-43^\circ\text{C}$ olan **65** (2.14 gram, 66%) beyaz renkte toz olarak elde edildi (Şekil 3.3). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.86 (d, $J=8.9$ Hz, 2H), 7.33 (d, $J=5.3$ Hz, 1H), 7.10 (d, $J=3.6$ Hz, 1H), 6.91 (dd, $J=5.3$ Hz, $J=3.6$ Hz, 1H), 6.89 (d, $J=8.9$ Hz, 2H), 4.10 (s, 2H), 3.83 (s, 3H). ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 192.3, 163.6, 134.9, 132.2, 130.8, 130.2, 128.2, 127.5, 113.6, 55.3, 44.9. HRMS m/z $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{S}_2$: 265.0351 hesaplandı, 265.034 bulundu.

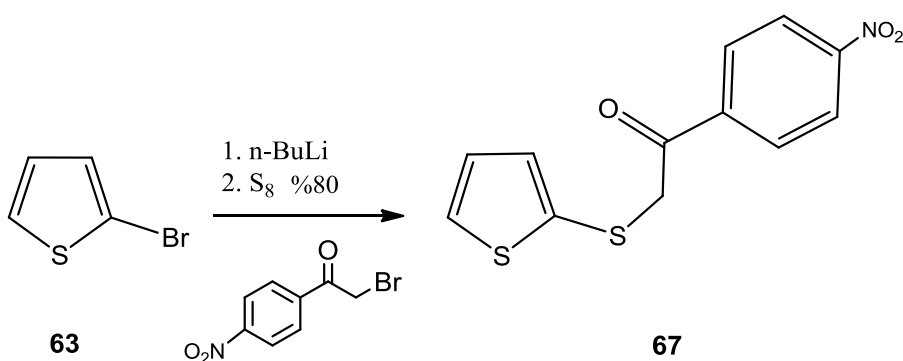
3.2.3 1-(4-bromofenil)-2-(tiyofen-2-iltiyo)etanon (66)



Şekil 3.4 : **66** sentezi.

(2.03 gram 12.5 mmol 2-bromotiyoferen (**63**), 50 ml dietileter, 5.5 ml 13.76 mmol 2.5 M, n-BuLi 0.4 gram 12.5 mmol S₈, 14.94 mmol 4.152 gram 2,4-dibromoasetofenon) Ürün (**66**) kolon kromatografisi ile hekzan/CH₂Cl₂: 3/1 ile saflaştırıldı. Erime noktası 41-43° C olan **66** (2.14 gram, %50) açık kahve renkli viskoz sıvı olarak elde edildi (Şekil 3.4). ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.76 (d, *J*=8.6 Hz, 2H), 7.60 (d, *J*=8.6 Hz, 2H), 7.38 (d, *J*=5.3 Hz, 1H), 7.09 (d, *J*=3.6Hz, 1H), 6.95 (dd, *J*=5.3Hz, *J*=3.6, 1H), 4.09 (s, 2H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 192.9, 135.5, 134.1, 132.0, 131.7, 130.8, 130.2, 128.7, 127.7, 44.9; HRMS *m/z* C₁₂H₉BrO₁S₂: 313.23 hesaplandı, 313.93 bulundu.

3.2.4 1-(4-nitrofenil)-2-(tiyofen-2-iltiyo)etanon (67)

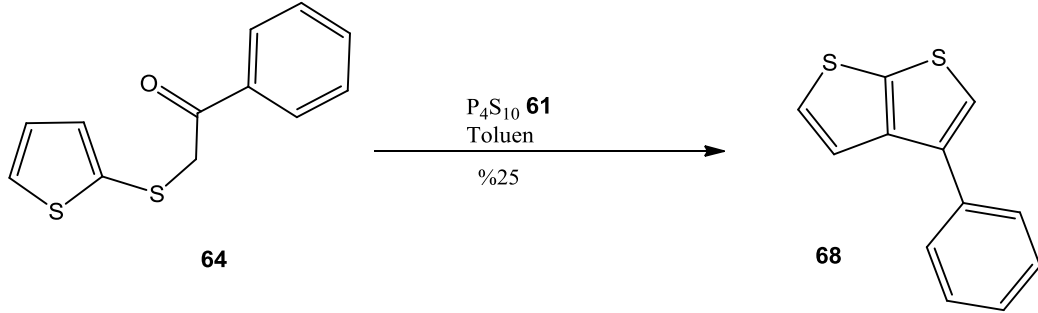


Şekil 3.5 : **67** sentezi.

(2.67 gram (16.3 mmol) 2-bromotiyoferen (**63**), 50 ml dietileter, 7.16 ml (17.9 mmol) 2.5 M n-BuLi, 0.521 gram (16.3 mmol) S₈, 17.9 mmol 4.37 gram 2-bromo-4-nitroasetofenon) ürün (**67**) kolon kromatografisi ile hekzan/CH₂Cl₂: 3/1 ile saflaştırıldı. Erime noktası 86-87° C olan **67** (3.4 gram, 80%) açık sarı renkli toz halde elde edildi (Şekil 3.5). ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.30 (d, *J*=8.8 Hz, 2H), 8.05 (d, *J*=8.8 Hz, 2H), 7.40 (d, *J*=5.3 Hz, 1H), 7.08 (d, *J*=3.5Hz, 1H), 6.95 (dd,

$J=5.3\text{Hz}$, $J=3.5\text{Hz}$, 1H), 4.13 (s, 2H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 192.3, 150.4, 139.9, 135.8, 131.2, 130.9, 129.7, 127.9, 123.8, 45.0; HRMS m/z $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_1\text{O}_3\text{S}_2$: 279.34 hesaplandı, 287.3 bulundu.

3.2.5 3-feniltiyeno[2,3-*b*]tiyofen (68)

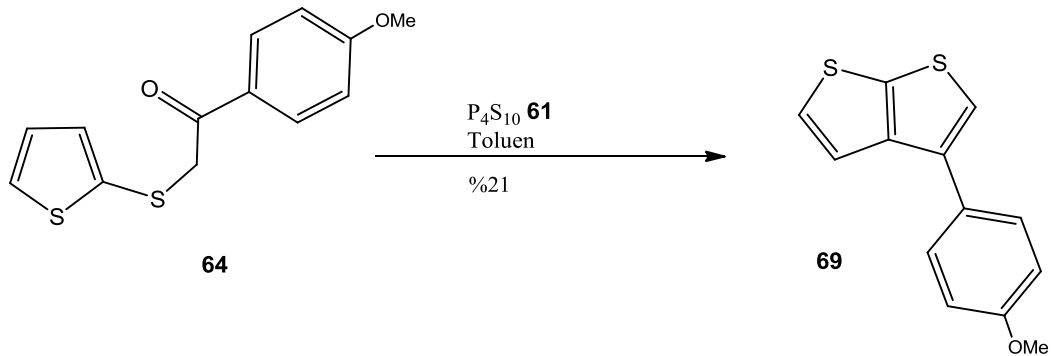


Şekil 3.6 : 68 sentezi.

P_4S_{10} (**61**) (1.65 g, 3.7 mmol), **1** (0.4 g, 1.85 mmol) and *p*-toluensülfonik asit (1.76 g, 9.25 mmol) karışımı toluende (80 mL) çözüldü ve 3 saat reflaks edildi. Karışım diklorometanla ekstraksiyon edildikten sonra organik faz NaHCO_3 (10%) ve doymuş tuz çözeltisi ile yıkanıp Na_2SO_4 ile kurutuldu. Çözücü vakum altında uzaklaştırılıp kolon kromatografisi ile hekzan ile saflaştırma işlemi gerçekleştirildi. Erime noktası $105\text{-}108^\circ\text{C}$ olan ürün (**68**) (0.1 g, 25%) beyaz renkli toz olarak elde edildi (Şekil 3.6). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.65 (d, $J=7.4\text{Hz}$, 2H), 7.46 (t, $J=7.7\text{Hz}$, $J=7.4\text{Hz}$, 2H), 7.42 (d, $J=5.3\text{Hz}$, 1H), 7.40 (d, $J=5.3\text{Hz}$, 1H), 7.37 (m, 2H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 145.4, 137.9, 136.0, 135.1, 128.8, 128.5, 127.5, 127.3, 124.1, 119.9; MS m/z = 219.00 ($M + 1$).

Aşağıdakiler de benzer şekilde sentezlenmiştir.

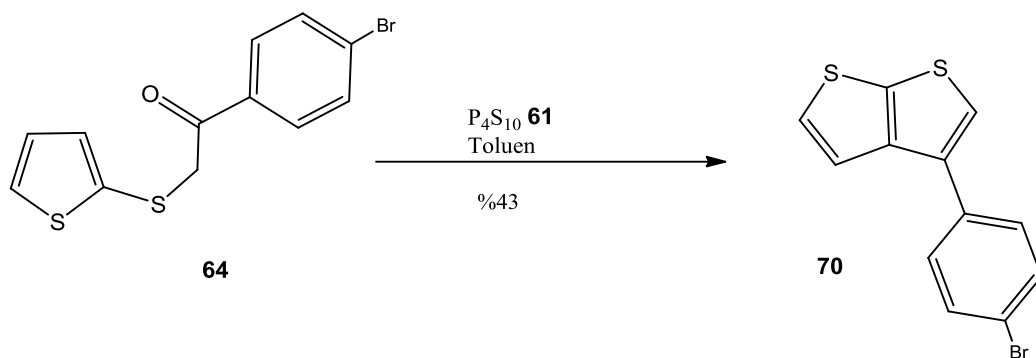
3.2.6 3-(4-metoksifenil)tiyeno[2,3-*b*]tiyofen (69)



Şekil 3.7 : 69 sentezi.

Ürün (**69**) kolon kromatografisinde hekzan ile saflaştırıldı. Erime noktası 81-83° C olan **69** (0.02 gram, %21) beyaz renkli toz halde elde edildi (Şekil 3.7). ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.57 (d, *J*=8.8Hz, 2H), 7.40 (d, *J*=5.2Hz, 1H), 7.37 (d, *J*=5.2Hz, 1H), 7.27 (s, 1H), 7.00 (d, *J*=8.8Hz, 2H), 3.86 (s, 3H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 159.1, 145.6, 134.8, 128.5, 128.3, 127.6, 122.9, 119.9, 114.3, 114.2, 55.4; HRMS *m/z* C₁₃H₁₁O₁S₂: 247.0246 hesaplandı, 247.025 bulundu.

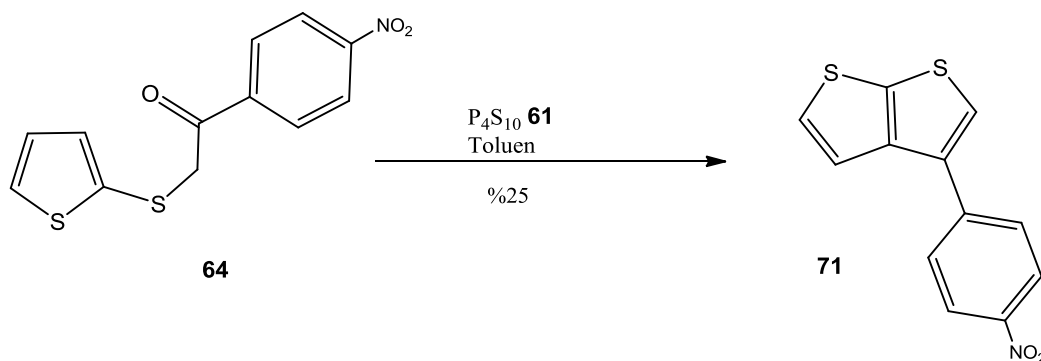
3.2.7 3-(4-bromofenil)tiyeno[2,3-*b*]tiyofen (**70**)



Şekil 3.8 : **70** sentezi.

Ürün (**70**) kolon kromatografisi ile hekzan ile saflaştırıldı. Erime noktası 81-83° C olan **70** (0.1 gram, %43) sarı renkte viskoz sıvı elde edildi (Şekil 3.8). ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.58 (d, *J*=8.5Hz, 2H), 7.51 (d, *J*=8.5Hz, 2H), 7.43 (d, *J*=5.3Hz, 1H), 7.36 (s, 1H), 7.35 (d, *J*=5.3, 1H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 145.1, 138.1, 134.9, 133.9, 132.0, 128.9, 128.8, 124.4, 121.4, 119.6; HRMS *m/z* 295.2.

3.2.8 3-(4-nitrofenil)tiyeno[2,3-*b*]tiyofen (**71**)

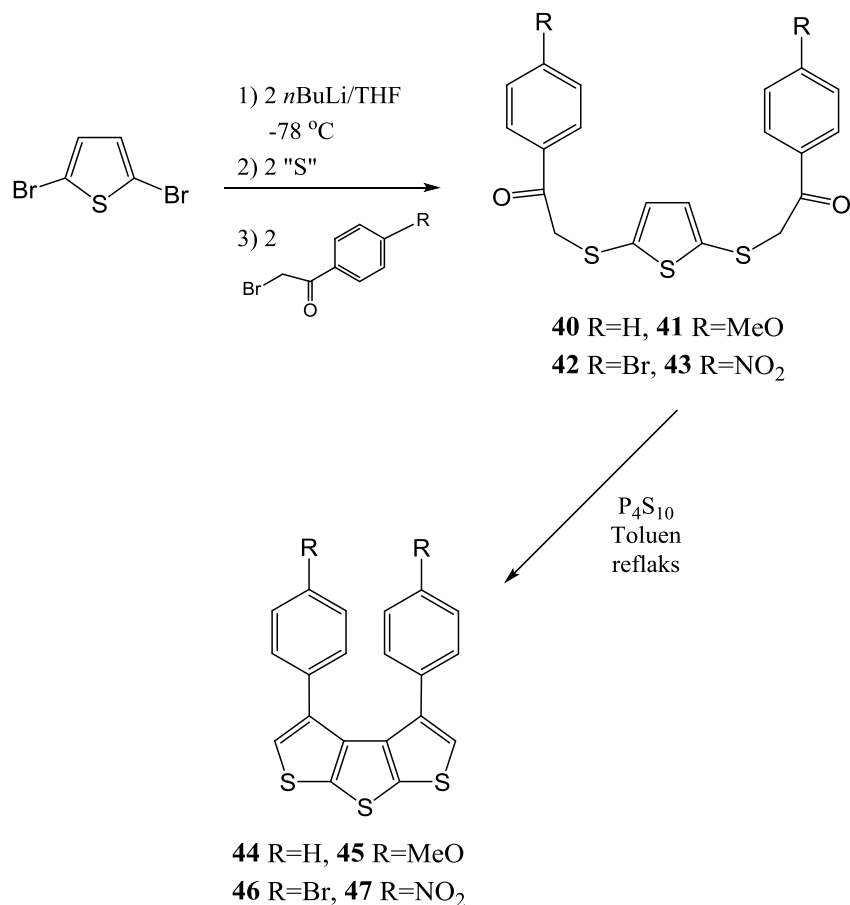


Şekil 3.9 : **71** sentezi.

Ürün (**71**) kolon kromatografisi ile hekzan/CH₂Cl₂: 3/1 ile saflaştırıldı. Erime noktası 105-107° C olan **71** (0.12 gram, %25) beyaz renkte toz olarak elde edildi (Şekil 3.9). ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.31 (d, *J*=8.9, 2H), 7.79 (d, *J*=8.9, 2H), 7.54 (s, 1H), 7.48 (d, *J*=5.3, 1H), 7.39 (d, *J*=5.3, 1H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 149.5, 147.3, 144.9, 141.3, 135.4, 132.1, 130.4, 129.4, 126.9, 121.9; HRMS *m/z* 261.3.

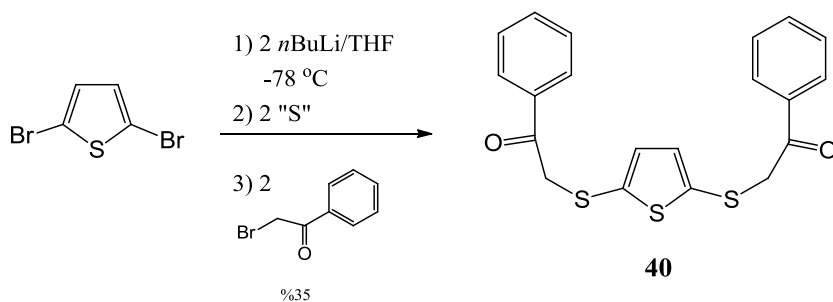
3.3 DTT Türevlerinin Genel Sentezi

Ditiyenyotiyofen (DTT) sentezi için takip edilen yol Şekil 3.10'da özetlenmiştir. 2,5-dibromotiyofenden yola çıkarak 1,8-diketon türevleri (**40-43**) sentezlendi ve P₄S₁₀ (**61**) ile halka kapama yöntemiyle ditiyeno[2,3-*b*;3',2'-*d*]tiyofen türevleri (**44-47**) elde edildi.



Şekil 3.10 : **40-47**'nin genel sentezi.

3.3.1 2,2'-(tiyofen-2,5-diilbis(sülfandiil))bis(1-feniletanon) (40)

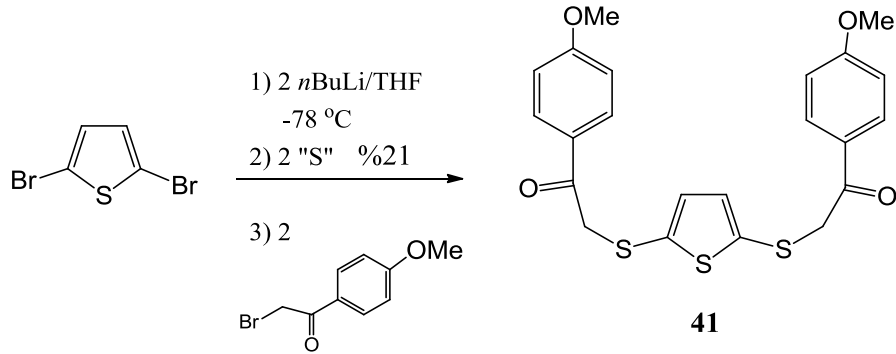


Şekil 3.11 : 40 sentezi.

2,5-dibromotiyofen (5.4 mmol, 1.3 g) kuru dietil eterde (50 mL) çözüldü. Azot atmosferinde ve -78 °C' de *tert*-butillityum (5.9 mmol, 3.1 mL, 1.9 M) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Ardından S₈ (5.4 mmol, 0.173 g) eklendi ve 1 saat daha karıştırıldı. Bu işlem aynı miktarda *tert*-bütillityum ile tekrar edildi ve aynı koşullarda S₈ ilave edildi. Karışım buz banyosuna alındı ve 2-bromoasetofenon (10.8 mmol, 2.1 g) karışıma eklendi. Azot atmosferinde bir gece karıştırma işleminin ardından diklorometanla ekstraksiyon yapıldı. Organik faz Na₂SO₄ ile kurutuldu. Çözücü vakum altında uzaklaştırılıp kolon kromatografisi ile hekzan/CH₂Cl₂: 3/1 ile saflaştırma işlemi gerçekleştirildi. Erime noktası 75-77 °C olan ürün (**40**) (0.73 g, %35) açık sarı renkte toz olarak elde edildi (Şekil 3.11). IR (ATR, diamond) 3084, 3060, 2948, 2904, 1906, 1814, 1673, 1595, 1578, 1498, 1404, 1319, 1182, 1159, 1075, 1012, 964, 882, 749, 686, 521 cm⁻¹; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.90 (dd, *J* = 7.4 Hz, 1.2 Hz, 4H), 7.58 (tt, *J* = 7.4 Hz, 1.2 Hz, 2H), 7.46 (t, *J* = 7.4 Hz, 4H), 6.95 (s, 2H), 4.19 (s, 2H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 193.6, 136.9, 135.3, 135.1, 133.6, 128.7, 128.6, 45.1; *m/z* = 385.07 (M⁺).

Aşağıdakiler de benzer şekilde sentezlenmiştir.

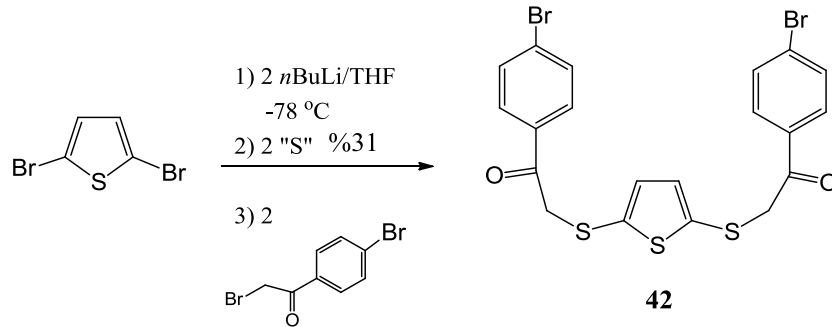
3.3.2 2,2'-(tiyofen-2,5-diilbis(sülfandiil))bis(1-(4-metoksifenil)etanon) (41)



Şekil 3.12 : 41 sentezi.

Ürün karışımı *n*-hekzan/CH₂Cl₂: 2/1 kolon çözücü sistemi ile saflaştırılmış olup (41) (0.558 g, %21) açık kahverenkli katı elde edilmiştir (Şekil 3.12). EN 75-79 °C. IR (ATR, diamond) 3075, 3004, 2965, 2934, 2838, 1669, 1597, 1573, 1509, 1420, 1310, 1282, 1170, 1026, 993, 829, 772, 602, 557 cm⁻¹; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.87 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 6.94 (s, 2H), 6.33 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 4.14 (s, 4H), 3.87 (s, 6H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 192.3, 163.8, 137.0, 134.9, 130.0, 128.3, 113.9, 55.5, 44.8; *m/z* = 448.83 (M⁺).

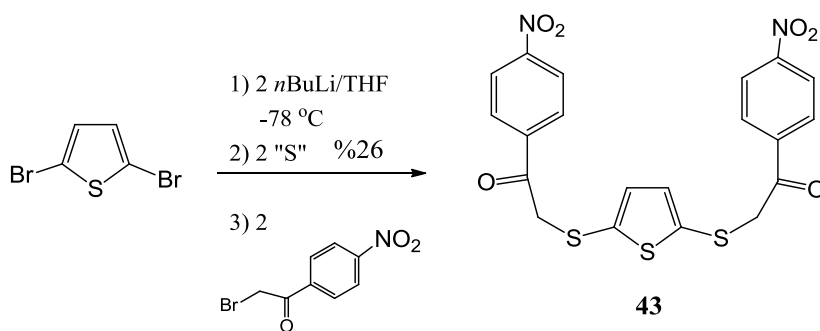
3.3.3 2,2'-(tiyofen-2,5-diilbis(sülfandiil))bis(1-(4-bromofenil)etanon) (42)



Şekil 3.13 : 42 sentezi.

Ürün (42) kolon kromatografisi ile hekzan/CH₂Cl₂: 2/1 ile saflaştırıldı. Erime noktası 102-105° C olan 42 (1 g, %31) açık kahve renkte elde edildi (Şekil 3.13). IR (ATR, diamond) 3099, 3056, 2935, 2897, 1922, 1666, 1582, 1482, 1396, 1288, 1191, 1102, 1008, 992, 809, 795, 667, 562, 488 cm⁻¹; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.76 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H), 7.61 (d, *J*=8.6 Hz, 4H), 6.92 (s, 2H), 4.12 (s, 4H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 192.6, 136.7, 135.4, 133.9, 132.1, 130.1, 128.9, 44.7; *m/z* = 542.22 (M⁺).

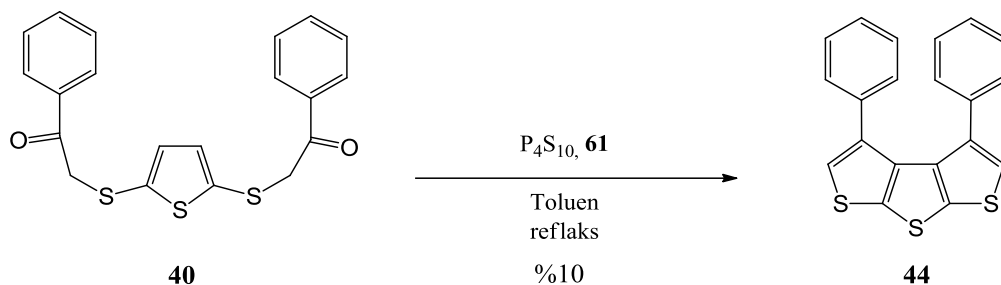
3.3.4 2,2'-(tiyofen-2,5-diilbis(sülfandiil))bis(1-(4-nitrofenil)etanon) (43)



Şekil 3.14 : 43 sentezi.

Ürün (**43**) kolon kromatografisi ile hekzan/CH₂Cl₂: 2/1 ile saflaştırıldı. Erime noktası 162-165° C olan **43** (0.84g, %26) kahve renkte elde edildi (Şekil 3.14). IR (ATR, diamond) 3357, 3109, 3075, 2918, 2860, 2781, 2701, 2451, 2290, 1681, 1602, 1514, 1342, 1268, 1185, 1110, 998, 853, 758, 683, 541, 435 cm⁻¹; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.30 (d, *J*=9.0 Hz, 4H); 7.90 (d, *J*=9.0, 4H); 7.03 (2H, s); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 194.6, 153.2, 142.3, 139.1, 138.5, 132.4, 126.6, 47.2; *m/z* = 474.16 (M⁺).

3.3.5 3,4-Bisfenilditiyeno[2,3-*b*;3',2'-*d*]tiyofen (44)



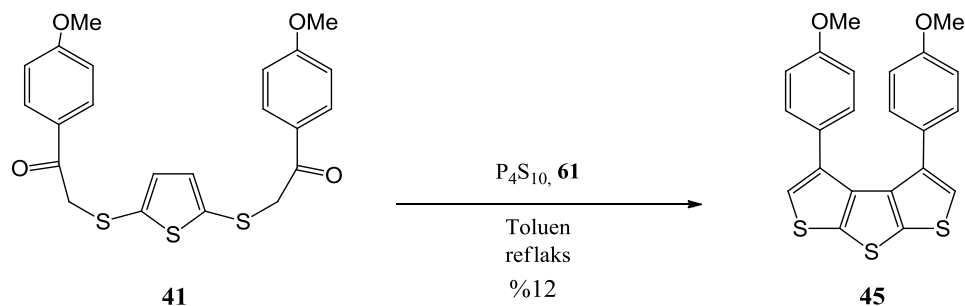
Şekil 3.15 : 44 sentezi.

P₄S₁₀ (**61**) (1 g, 2.25 mmol) ve (**40**) (0.29 g, 0.75 mmol) karışımı tolüenle (70 mL) 4 saat reflaks edildi. Diklormetan ve su ile karışım ekstraksiyon yapıldı. Organik faz Na₂SO₄ ile kurutuldu. Çözücü vakum altında uzaklaştırılıp kolon kromatografisi ile hekzan/CH₂Cl₂: 8/1 ile saflaştırma işlemi gerçekleştirildi. Erime noktası 108-109° C olan ürün (**44**) (26 mg, %10) sarı renkte toz olarak elde edildi (Şekil 3.15). IR (ATR, diamond) 3024, 2957, 2920, 2850, 1938, 1884, 1678, 1596, 1540, 1486, 1443, 1369, 1327, 1275, 1206, 1183, 1156, 1076, 1029, 903, 804, 748, 687 cm⁻¹; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.64 (d, *J* = 8.0 Hz, 4H), 7.39 (t, *J* = 8.0 Hz, 4H), 7.29 (m,

4H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 143.6, 134.3, 128.8, 127.5, 125.6, 123.9; APCIMS: m/z = 348 (M^+); Yapılan analizde: $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{S}_3$ (348): C, 69.90; H, %3.46; bulunan C, 69.58; H, %3.72.

Aşağıdakiler de benzer şekilde sentezlenmiştir.

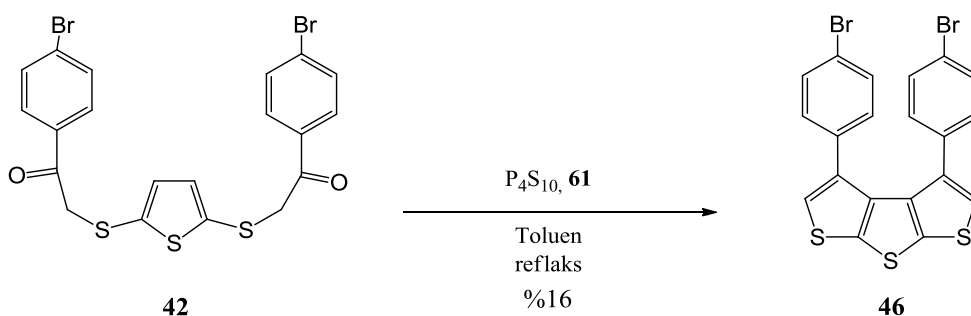
3.3.6 3,4-Bis(4'-metoksifenil)ditiyeno[2,3-b;3',2'-d]tiyofen (45)



Şekil 3.16 : 45 sentezi.

Ürün (**45**) kolon kromatografisi ile n -hekzan/ CH_2Cl_2 : 6/1 ile saflaştırıldı. Erime noktası $126\text{--}128^\circ\text{C}$ olan ürün (**45**) (38 mg, %12) sarı renkte toz olarak elde edildi (Şekil 3.16). IR (ATR, diamond) 3090, 2997, 2956, 2834, 1891, 1673, 1604, 1519, 1501, 1456, 1291, 1174, 1026, 827, 795, 575 cm^{-1} ; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.23 (s, 2H), 7.12 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 6.80 (d, J = 8.7, 4H), 3.79 (s, 6H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 158.5, 141.3, 130.1, 129.1, 126.8, 123.0, 114.2, 113.5, 55.2; APCIMS: m/z = 409 ($\text{M}^+ + 1$); Yapılan analizde: $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_3$ (408): C, 64.66; H, %3.96; bulunan C, 64.20; H, %4.28.

3.3.7 3,4-Bis(4'-bromofenil)ditiyeno[2,3-b;3',2'-d]tiyofen (46)

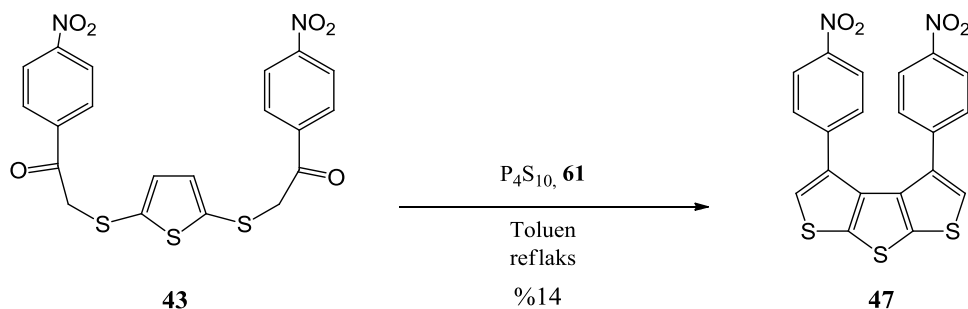


Şekil 3.17 : 46 sentezi.

Ürün (**46**) kolon kromatografisi ile n -hekzan/ CH_2Cl_2 : 6/1 ile saflaştırıldı. Erime noktası $193\text{--}195^\circ\text{C}$ olan **46** (28 mg, %16) sarı renkte toz olarak elde edildi (Şekil

3.17). IR (ATR, diamond) 3077, 3037, 3018, 2970, 1902, 1770, 1650, 1587, 1555, 1479, 1447, 1333, 1273, 1207, 1117, 1103, 1006, 935, 825, 794, 627, 560, 466 cm^{-1} ; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.51 (d, $J = 8.8$ Hz, 4H), 7.48 (d, $J = 8.8$ Hz, 4H), 7.27 (s, 2H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 142.7, 133.0, 132.0, 127.0, 124.5, 122.6, 121.5; APCIMS: $m/z = 507$ ($\text{M}^+ + 1$); Yapılan analizde: $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{S}_3$ (506): C, 47.46; H, %1.98; bulunan: C, 47.14; H, %2.46.

3.3.8 3,4-Bis(4'-nitrofenil)ditiyeno[2,3-b;3',2'-d]tiyofen (47)



Şekil 3.18 : 47 sentezi.

Ürün (**47**) kolon kromatografisi ile *n*-hexane/ CH_2Cl_2 : 8/1 ile saflaştırıldı. Erime noktası 195-197° C olan **47** (24 mg, %14) sarı renkte toz olarak elde edildi (Şekil 3.18). IR (ATR, diamond) 3077, 3037, 3018, 2970, 1902, 1770, 1650, 1587, 1479, 1447, 1333, 1273, 1117, 1075, 1006, 935, 825, 794, 627, 560, 466 cm^{-1} ; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.51 (d, $J = 8.8$ Hz, 4H), 7.48 (d, $J = 8.8$ Hz, 4H), 7.27 (s, 2H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 152.9, 146.9, 135.5, 129.8, 126.0, 124.5, 124.3, 111.5; APCIMS: $m/z = 439$ ($\text{M}^+ + 1$); Yapılan analizde: $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_3$ (438): C, 54.77; H, 2.30%; bulunan C, 54.12; H, 2.78%.

TT'lerden sonra elde edilen diketon ve DTT'lerin elektronik özellikleri ve hesaplamaları detaylı olarak incelenmiştir [38].

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

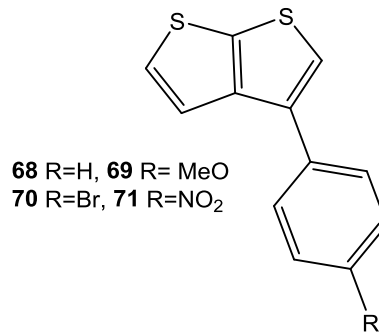
Sentezlenen TT ve DTT monomerlerin ve polimerin ^1H NMR, ^{13}C NMR, kütle spektrometrisi ile karakterizasyonları yapılmış; elektronik özelliklerinin incelenmesi açısından da döngüsel voltametri ölçümleri alınmıştır. Monomerlerin optoelektronik özelliklerinin incelenmesi açısından floresans spektrumları alınmıştır.

4.1 Tiyeno[2,3-*b*]tiyofen (TT) Monomerlerine ait Bulgular

4.1.1 Tiyeno[2,3-*b*]tiyofen (TT) Monomerlerinin (68-71) Absorpsiyon Spektrumları ve Floresans Ölçümleri

Tüm monomerlerin diklorometanda çözeltileri hazırlandı ve UV spektrofotometrede absorbans ölçümleri yapıldı. Monomerlerin bant aralıkları (4.1) formülüne göre hesaplandı.

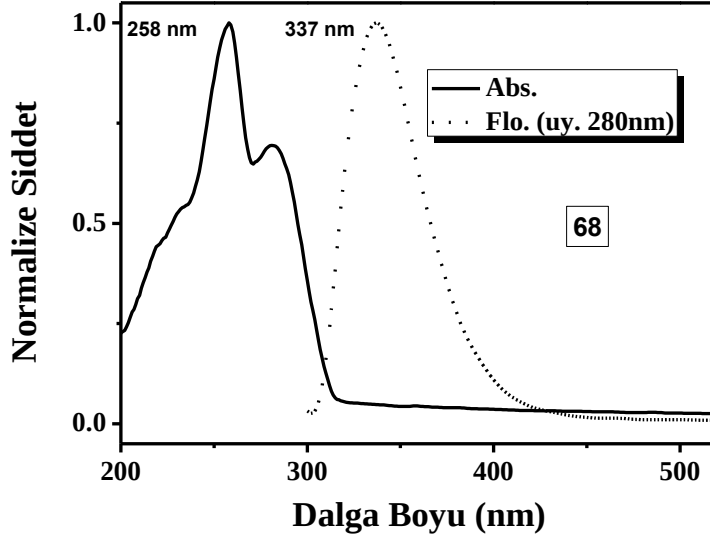
$$E = \frac{h.c}{\lambda} = \frac{(4.13566733 \times 10^{-15} \text{ eV.s})(2.99 \times 10^8 \text{ m/s})}{\lambda(\text{nm}) \times 10^{-9}} \quad (4.1)$$



Şekil 4.1 : 68-71 türevleri.

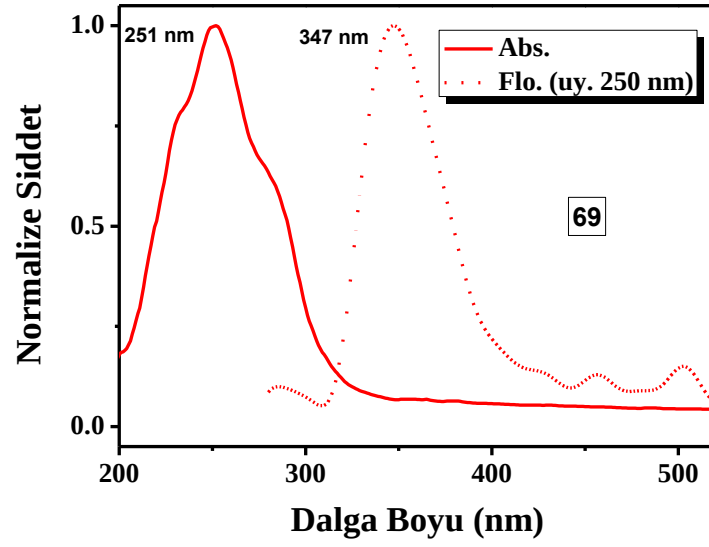
258 ve 282 nm’de iki UV maksimumuna sahip olan **68**’nin, 280 nm dalga boyunda ışık ile uyarılması ile elde edilen floresans spektrumunda maksimum dalga boyu 337 nm olarak gözlenmiştir (Şekil 4.2). Elde edilen UV spektrumundan λ_{onset} değeri

311.75 nm olarak bulunmuştur. Bu değer kullanılarak hesaplanan optik bant aralığı ise 3.98 eV dir (Çizelge 4.1).



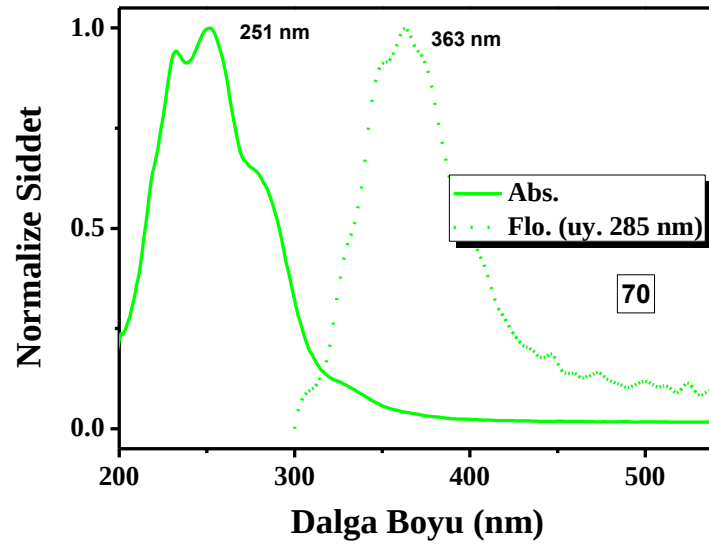
Şekil 4.2 : **68**'in diklorometan çözeltisi içinde alınmış absorpsiyon spektrumları ve floresans ölçümü.

252 nm de bir UV maksimumuna ve 282 nm'de bir omuza sahip olan **69**'un, 250 nm dalga boyunda ışık ile uyarılması ile elde edilen floresans spektrumunda maksimum dalga boyu 348 nm olarak gözlenmiştir (Şekil 4.3). Elde edilen UV spektrumundan λ_{onset} değeri 308.79 nm olarak bulunmuştur. Bu değer kullanılarak hesaplanan optik bant aralığı ise 4.01 eV dir (Çizelge 4.1).



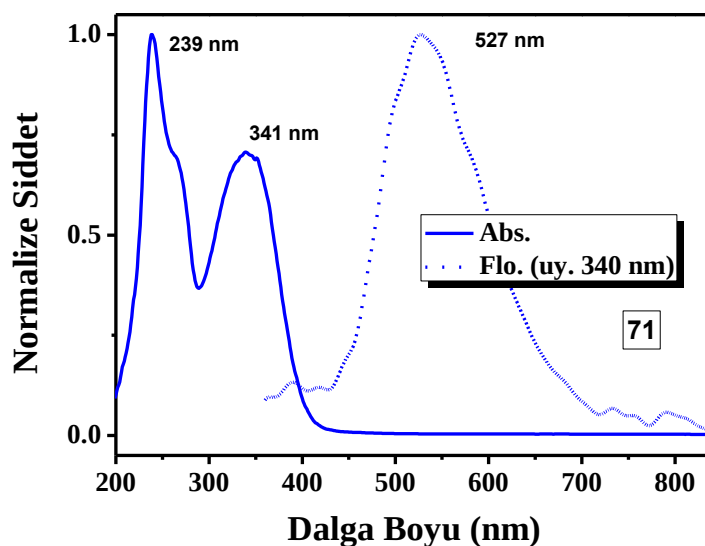
Şekil 4.3 : 69'un diklorometan çözeltisi içinde alınmış absorpsiyon spektrumları ve floresans ölçümü.

232 ve 251 nm de iki UV maksimumuna ve 282 nm'de bir omuza sahip olan 70'in, 285 nm dalga boyunda ışık ile uyarılması ile elde edilen floresans spektrumunda maksimum dalga boyu 363 nm olarak gözlenmiştir (Şekil 4.4). Elde edilen UV spektrumundan λ_{onset} değeri 313.94 nm olarak bulunmuştur. Bu değer kullanılarak hesaplanan optik bant aralığı ise 3.95 eV dir (Çizelge 4.1).



Şekil 4.4 : 70'in diklorometan çözeltisi içinde alınmış absorpsiyon spektrumları ve floresans ölçümü.

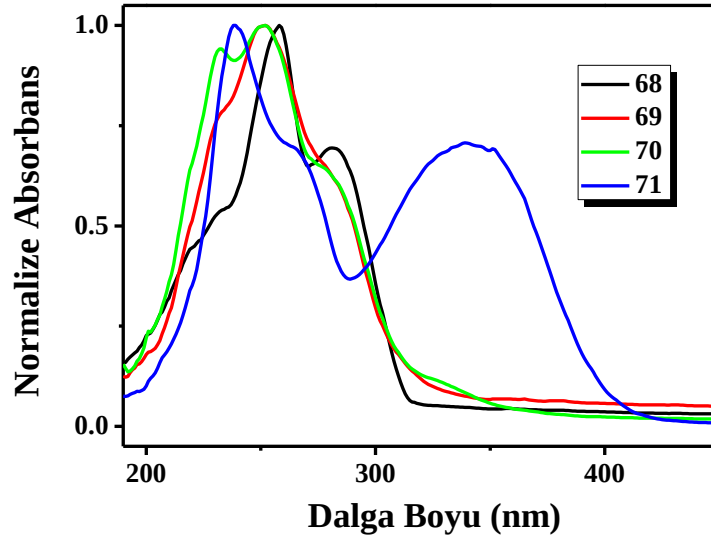
238 nm de bir UV maksimumuna ve 266 nm’de bir omuza sahip olan **71**’in, 340 nm dalga boyunda ışık ile uyarılması ile elde edilen floresans spektrumunda maksimum dalga boyu 527 nm olarak gözlenmiştir (Şekil 4.5). Elde edilen UV spektrumundan λ_{onset} değeri 399.97 nm olarak bulunmuştur. Bu değer kullanılarak hesaplanan optik bant aralığı ise 3.10 eV dir (Çizelge 4.1).



Şekil 4.5 : **71**’in diklorometan çözeltisi içinde alınmış absorpsiyon spektrumları ve floresans ölçümü.

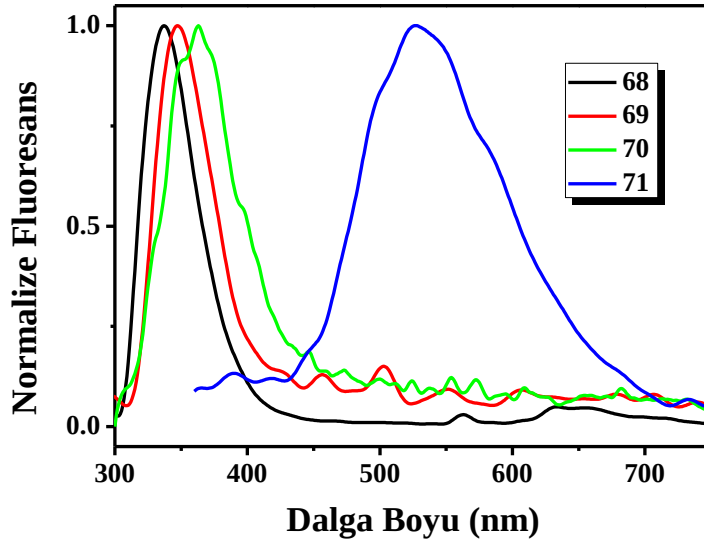
Çizelge 4.1 : TT Monomerlerinin (**68-71**) Absorbans ve Floresans Değerleri

Monomer	$\lambda_{\text{max}}^{\text{uv}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{fluo}}(\text{nm})$	$E_g^{\text{opt}}(\text{eV})$	$\lambda_{\text{onset}}(\text{nm})$
68	258, 282	337	3.98	311.75
69	252, 282 ^{sh}	348	4.01	308.79
70	232, 251, 282 ^{sh}	363	3.95	313.94
71	238, 266 ^{sh} , 340	527	3.10	399.97



Şekil 4.6 : 68-71'in absorpsiyonlarının karşılaştırılması.

Monomerlerin diklorometandaki çözeltilerinde yapılan UV ölçümleri sonucu fenil, *para*-bromofenil, *para*-metoksifenil TT'ler (**68-71**) 230-250 nm civarında absorpsiyon maksimumları vermişlerdir (Şekil 4.6). *Para*-nitrofenil süstitüe TT'nin (**71**) UV maksimumu ise nitro grubunun kendine ait absorpsiyonu sebebiyle görülen batokromik shift etkisiyle 340 nm'ye kadar kaymıştır. Bunlarla bağlantılı olarak optik bant aralığı hesaplamaları sonucu elde edilen değerler fenil, *para*-bromofenil, *para*-metoksifenil TT'ler (**68-70**) numaralı monomerler için 3.95-4.01 eV arasındadır. Nitro grubu içeren **71** ise 3.10 eV' luk bant aralığına sahiptir. Sonuç olarak nitro grubu dışındaki elektron verici ve çekici süstitüye grupların etkisi UV üzerinde net bir şekilde gözlemlenmemiştir.



Şekil 4.7 : 68-71'in floresans spektrumlarının karşılaştırılması.

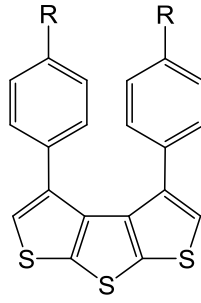
Monomerlerin diklorometandaki çözeltilerinde yapılan floresans ölçümleri sonucu fenil, para-bromofenil, para-metoksifenil TT'ler için (68-70) 330-360 nm aralığında maksimum floresans piki gözlenmiştir. Nitro grubu içeren TT monomerinin (71) ise daha yüksek dalga boyunda ve daha geniş floresans spektrumuna sahip olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.7).

4.2 Ditiyeno[2,3-*b*;3',2'-*d*]tiyofen (DTT) Monomerlerine ait bulgular

4.2.1 Ditiyeno[2,3-*b*;3',2'-*d*]tiyofen (DTT) Monomerlerinin (44-47) Absorpsiyon Spektrumları ve Floresans Ölçümleri

Tüm monomerlerin diklorometanda çözeltileri hazırlandı ve UV spektrofotometrede absorpsiyon ölçümleri yapıldı. Monomerlerin bant aralıkları (4.1) formülüne göre hesaplandı.

$$E = \frac{h.c}{\lambda} = \frac{(4.13566733 \times 10^{-15} \text{ eV.s})(2.99 \times 10^8 \text{ m/s})}{\lambda(\text{nm}) \times 10^{-9}} \quad (4.1)$$

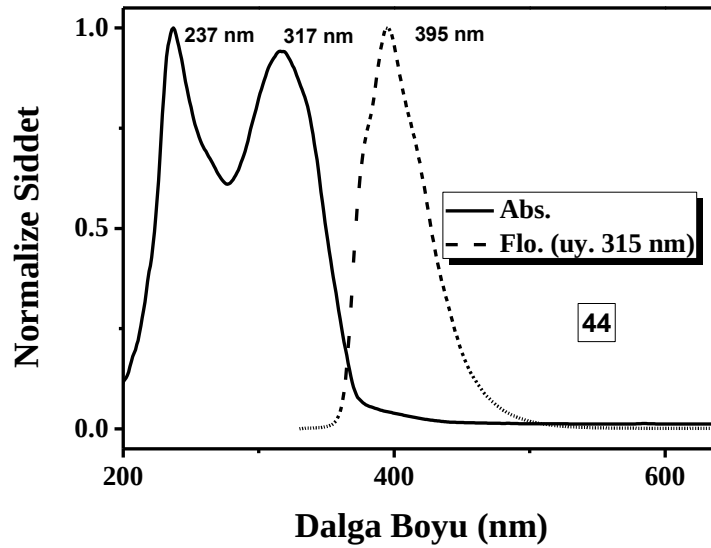


44 R=H, **45** R=MeO

46 R=Br, **47** R=NO₂

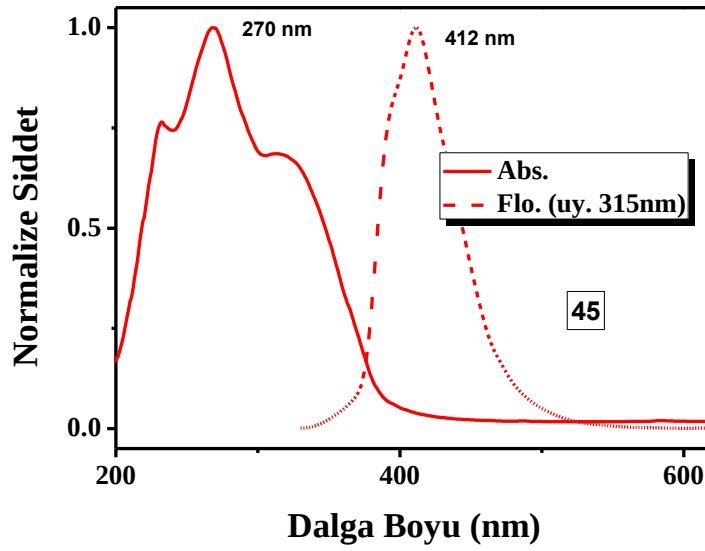
Şekil 4.8 : 44-47 türevleri.

237 ve 317 nm’de iki UV maksimumuna sahip olan **44**’ün, 315 nm dalga boyunda ışık ile uyarılması ile elde edilen floresans spektrumunda maksimum dalga boyu 395 nm olarak gözlenmiştir (Şekil 4.9). Elde edilen UV spektrumundan λ_{onset} değeri 368.27 nm olarak bulunmuştur. Bu değer kullanılarak hesaplanan optik bant aralığı ise 3.37 eV dir (Çizelge 4.2).



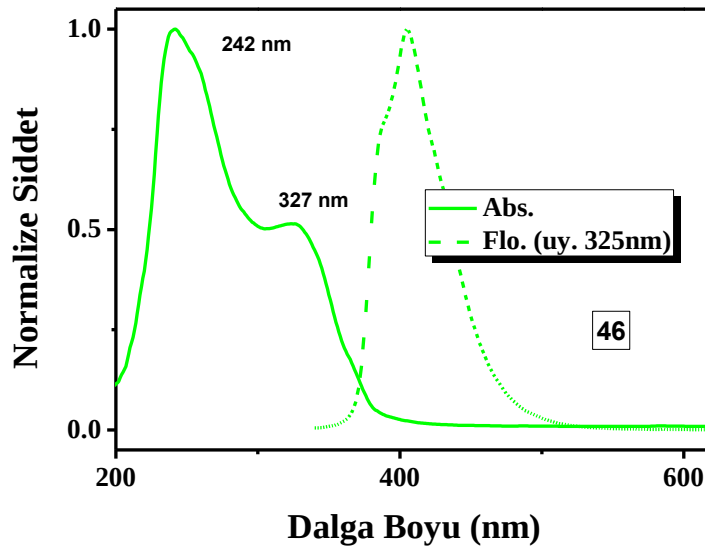
Şekil 4.9 : 44’ün absorpsiyon spektrumu ve floresans ölçümü.

269 ve 319 nm’de iki UV maksimumuna sahip olan **45**’in, 315 nm dalga boyunda ışık ile uyarılması ile elde edilen floresans spektrumunda maksimum dalga boyu 411 nm olarak gözlenmiştir (Şekil 4.10). Elde edilen UV spektrumundan λ_{onset} değeri 389.15 nm olarak bulunmuştur. Bu değer kullanılarak hesaplanan optik bant aralığı ise 3.19 eV’ur (Çizelge 4.2).



Şekil 4.10 : 45'in absorpsiyon spektrumu ve floresans ölçümü.

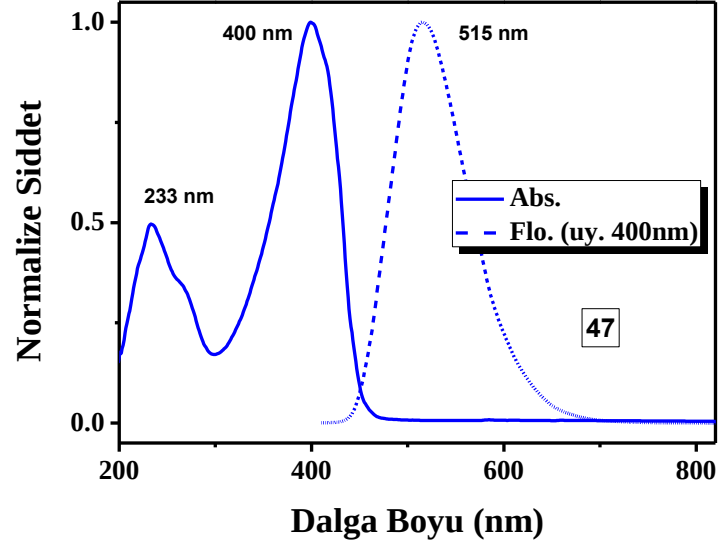
241 ve 327 nm'de iki UV maksimumuna sahip olan 46'nın, 325 nm dalga boyunda ışık ile uyarılması ile elde edilen floresans spektrumunda maksimum dalga boyu 406 nm olarak gözlenmiştir (Şekil 4.11). Elde edilen UV spektrumundan λ_{onset} değeri 377.10 nm olarak bulunmuştur. Bu değer kullanılarak hesaplanan optik bant aralığı ise 3.29 eV'tur (Çizelge 4.2).



Şekil 4.11 : 46'nın absorpsiyon spektrumu ve floresans ölçümü.

234 ve 400 nm'de iki UV maksimumuna sahip olan 47'nin, 400 nm dalga boyunda ışık ile uyarılması ile elde edilen floresans spektrumunda maksimum dalga boyu 515

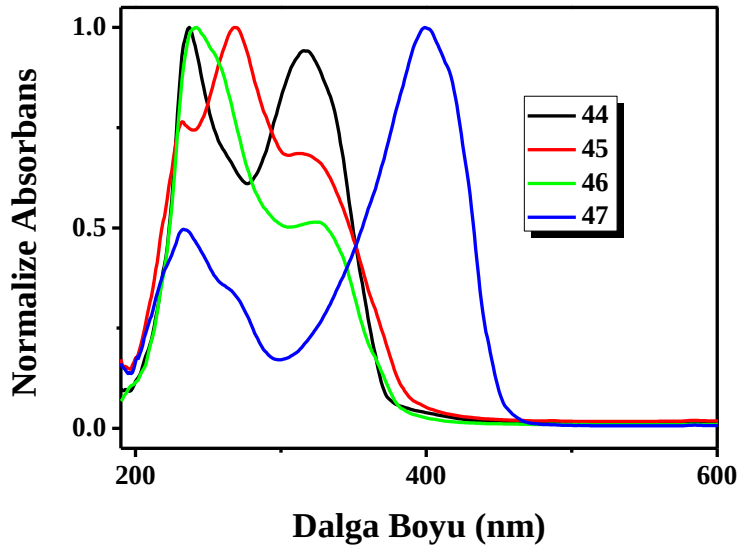
nm olarak gözlenmiştir (Şekil 4.12). Elde edilen UV spektrumundan λ_{onset} değeri 449.88 nm olarak bulunmuştur. Bu değer kullanılarak hesaplanan optik bant aralığı ise 2.76 eV'tur (Çizelge 4.2).



Şekil 4.12 : 47'nin absorpsiyon spektrumu ve floresans ölçümü.

Çizelge 4.2 : DTT Monomerlerinin (44-47) UV ve Floresans Değerleri

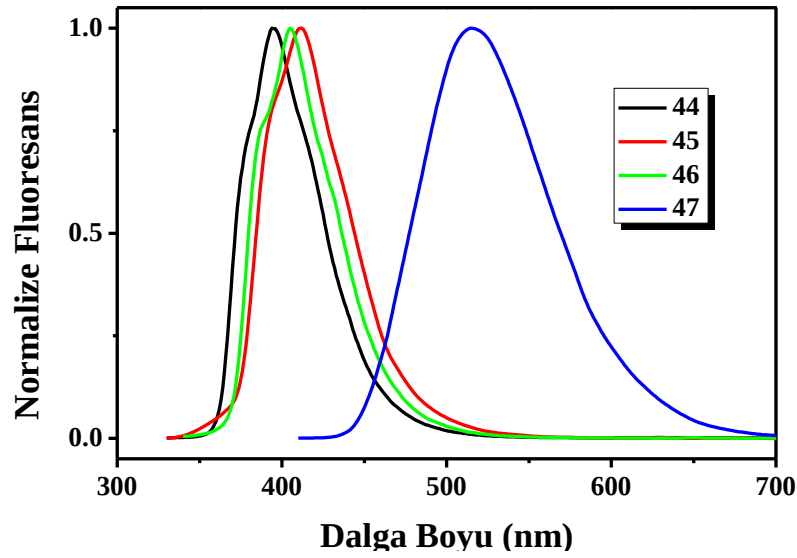
Monomer	$\lambda_{max}^{uv}(nm)$	$\lambda_{max}^{fluo}(nm)$	$Eg^{opt}(eV)$	$\lambda_{onset}(nm)$
44	237, 317	395	3.37	368.27
45	269, 319	411	3.19	389.15
46	241, 327	406	3.29	377.10
47	234, 400	515	2.76	449.88



Şekil 4.13 : 44-47 absorpsiyon spektrumlarının karşılaştırılması.

Monomerlerin diklorometandaki çözeltilerinde yapılan UV ölçümleri sonucu fenil, *para*-bromofenil, *para*-metoksifenil DTT'ler (**44-46**) 230-330 nm aralığında absorpsiyon maksimumları vermişlerdir (Şekil 4.13). *Para*-nitrofenil süstitüe DTT (**47**)'nin UV maksimumu ise nitro grubunun DTT ile etkileşimi sebebiyle gözlenen batokromik shift etkisiyle 400 nm' ye kadar kaymıştır. Bunlarla bağlantılı olarak optik bant aralığı hesaplamaları sonucu elde edilen değerler fenil, *para*-bromofenil, *para*-metoksifenil DTT'ler (**44-46**) numaralı monomerler için 3.19-3.37 eV arasındadır. Nitro grubu içeren (**47**) ise 2.76 eV' luk bant aralığına sahiptir. Sonuç olarak nitro grubu dışındaki elektron verici ve çekici süstitüye grupların etkisi UV üzerinde net bir şekilde gözlemlenmemiştir.

DTT monomerlerinde TT monomerlerine kıyasla batokromik shiftin daha fazla olması sebebiyle bant aralığı değerleri daha düşük elde edilmiştir.

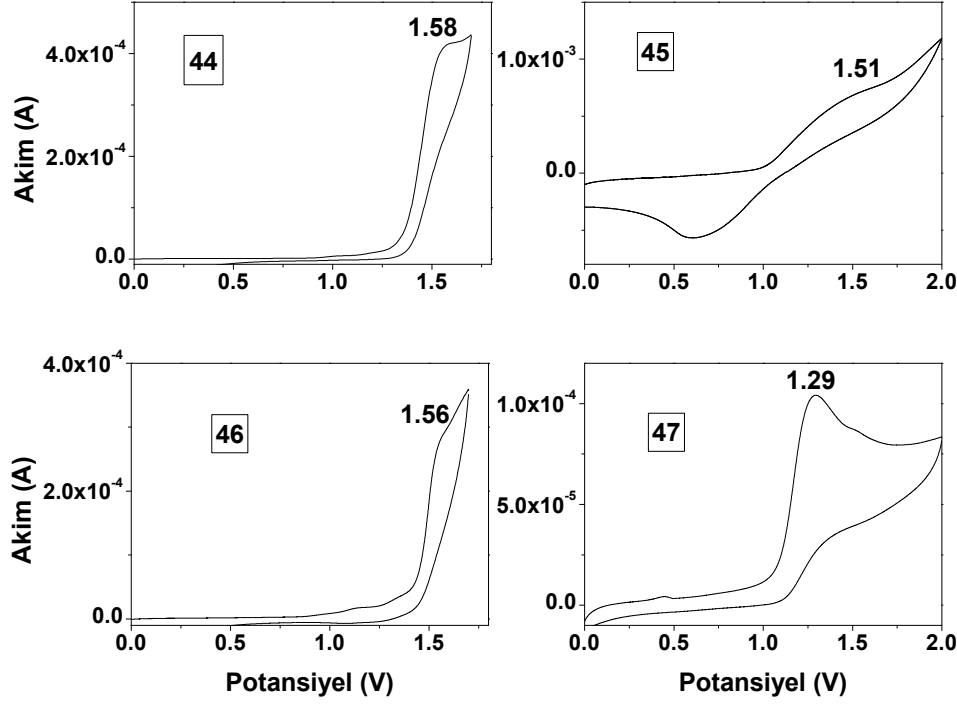


Şekil 4.14 : 44-47'in floresans spektrumlarının karşılaştırılması.

Monomerlerin diklorometandaki çözeltilerinde yapılan floresans ölçümleri sonucu fenil, *para*-bromofenil, *para*-metoksifenil DTT'ler için (44-46) 395-515 nm aralığında maksimum floresans pikleri gözlenmiştir. Nitro grubu içeren DTT monomerinin (47) ise daha yüksek dalga boyunda ve daha geniş floresans spektrumuna sahip olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.14). Fakat nitro grubu içeren TT monomerin floresans maksimumuyla kıyaslandığında düşüş gözlemlenmiştir.

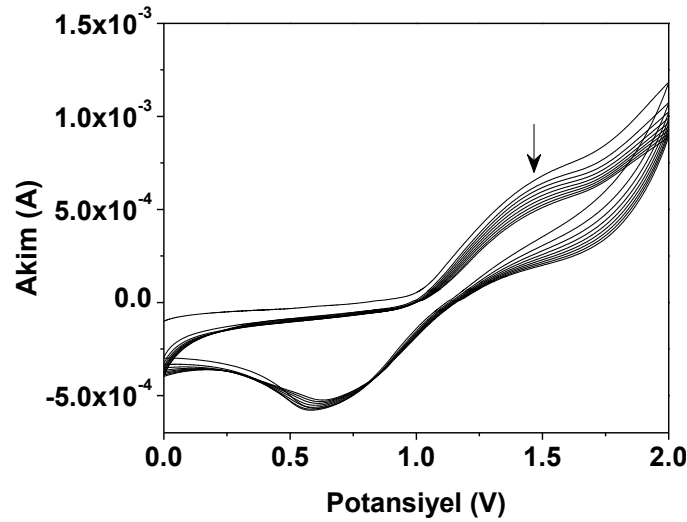
4.3 Ditiyeno[2,3-*b*;3',2'-*d*]tiyofen (DTT) Monomerlerine (44-47) ait Elektrokimyasal Çalışmalar

44-47'nin elektrokimyasal çalışmaları döngülü voltametri ile yapıldı. Çalışma elektrodu ve karşıt elektrot olarak Pt tel, referans elektrot olarak da Ag tel kullanıldı. Çalışmalar yapılırken solvent olarak asetonitril, elektrolit olarak tetrabutylamonyum hekzaflorofosfat (TBAPF₆) kullanıldı. Monomer konsantrasyonları 1×10^{-3} M ve tarama hızları 100 mV/s olarak ayarlandı. Elektrokimyasal çalışmalar oda sıcaklığında gerçekleştirildi.



Şekil 4.15 : 44-47'nin döngülü voltogramları.

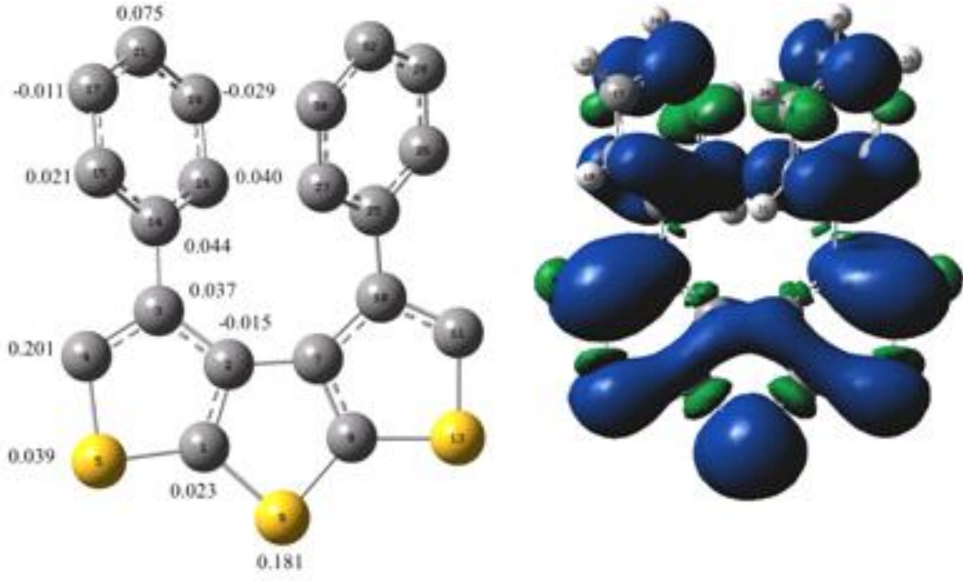
Diarilsübstütiye DTT monomerin döngülü voltogramlarında çalışma elektrodu ve karşıt elektrot olarak Pt tel, referans elektrot olarak da Ag tel kullanıldı. Çalışmalar yapılırken solvent olarak asetronitril, elektrolit olarak tetrabütülamonyum heksaflorofosfat (TBAPF₆) kullanıldı. Monomerlerin (44-47) konsantrasyonları 1×10^{-3} M ve tarama hızı 100 mV/s olarak ayarlandı. Fenil, *para*-bromofenil, *para*-metoksifenil, *para*-nitrofenil sübstütiye DTT monomerlerinin (44-47) oksidasyon potansiyelleri sırası ile 1.58 V, 1.51 V, 1.56 V ve 1.29 V olarak ölçülmüştür (Şekil 4.15). Uygulanan oksidasyon potansiyeline karşılık elde edilen akım cevapları kıyaslandığında *para*-metoksifenil sübstütiye monomerin (45) tersinir, *para*-nitrofenil sübstütiye monomerin (47) yarı tersinir, fenil ve *para*-bromofenil sübstütiye monomerlerin (44-46) tersinir olmayan davranış sergilediği gözlemlenmiştir. DTT monomerlerin elektropolimerizasyonu için pek çok çalışma yapıldı. Farklı tarama hızları, alternatif çözücü-tuz çiftleri kullanılması, sabit potansiyel ve CV uygulamaları monomerlerin elektropolimerizasyonunu sağlamadı. *Para*-metoksifenil (45) sübstütiye monomere ait çoklu döngüsel voltametre çalışması Şekil 4.16'de gösterilmiştir.



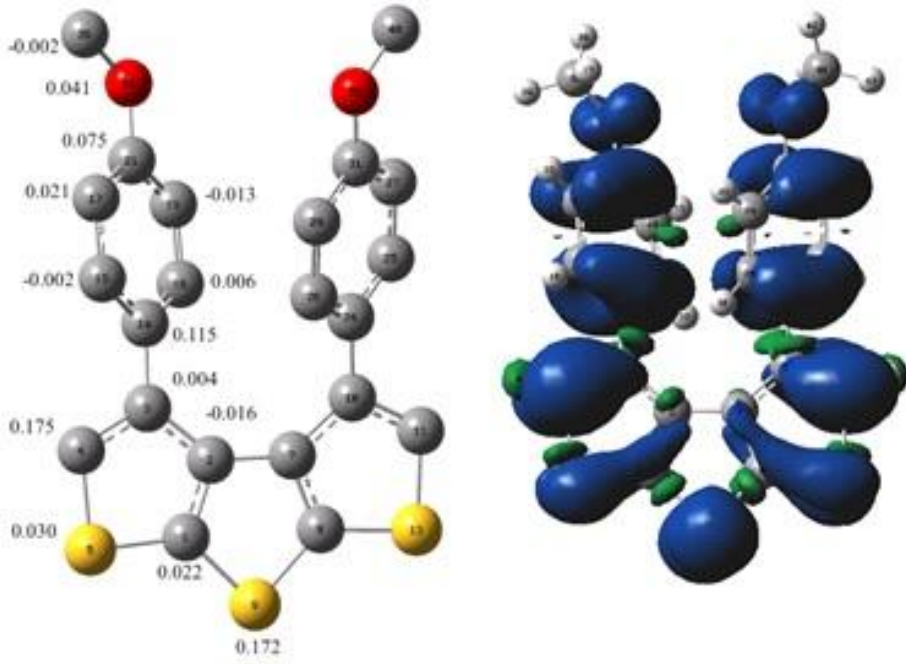
Şekil 4.16 : 45'in elektropolimerizasyon çalışması.

4.4 Ditiyeno[2,3-*b*;3',2'-*d*]tiyofen (DTT) (44-47) Monomerlerine ait Hesaplamalı Kimya Uygulamaları

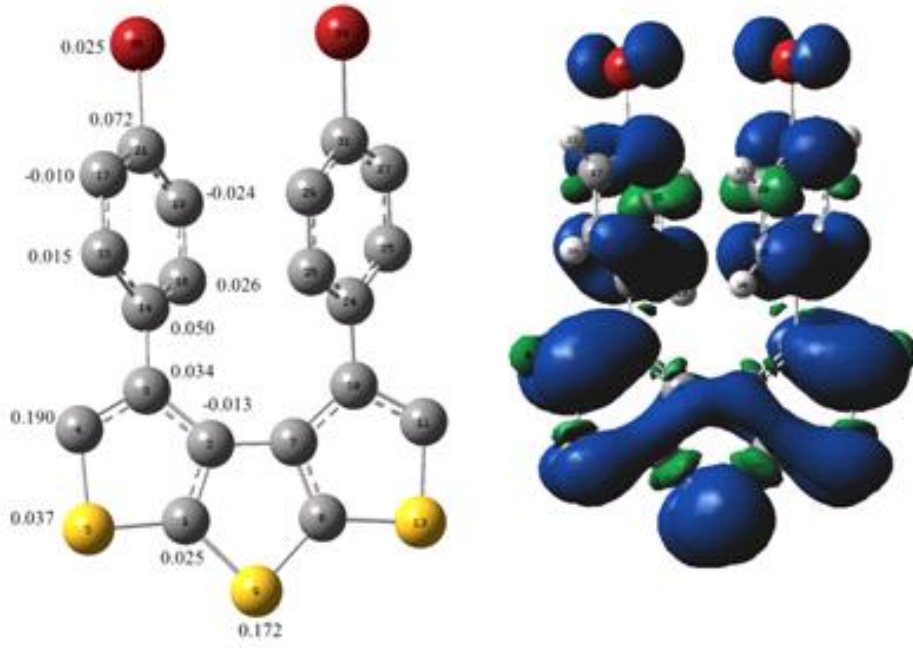
Simetrik DTT moleküllerinin spin yoğunlukları Gaussian 03 paket programı kullanılarak DFT metodu ile (PCM(ACN)-UB3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31+ G(d)) de C2 simetrisi göz önüne alınarak hesaplandı [72]. Hesaba dayalı sonuçlar tiyofen α -karbonunda spin yoğunluğu 0.20 olan fenil sübstütiye DTT monomerinin (44) elektropolimerizasyon için en iyi aday olduğunu göstermiştir (Şekil 4.17). Para pozisyonundaki fenil halkasının hidrojeninin Br, NO₂ ve MeO ile yerdeğiştirmesi ile elde edilen DTT türevlerinin (45-47) spin yoğunlukları sırası ile 0.190, 0.187 and 0.175 olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.18-20) [38]. Yapılan hesaplama çalışmaları sonucu DTT monomerlerinin elektropolimerizasyon potansiyelinin olduğunun bulunmasına karşılık, DTT monomerlerinin (44-47) elektropolimerizasyonu gerçekleştirilemedi.



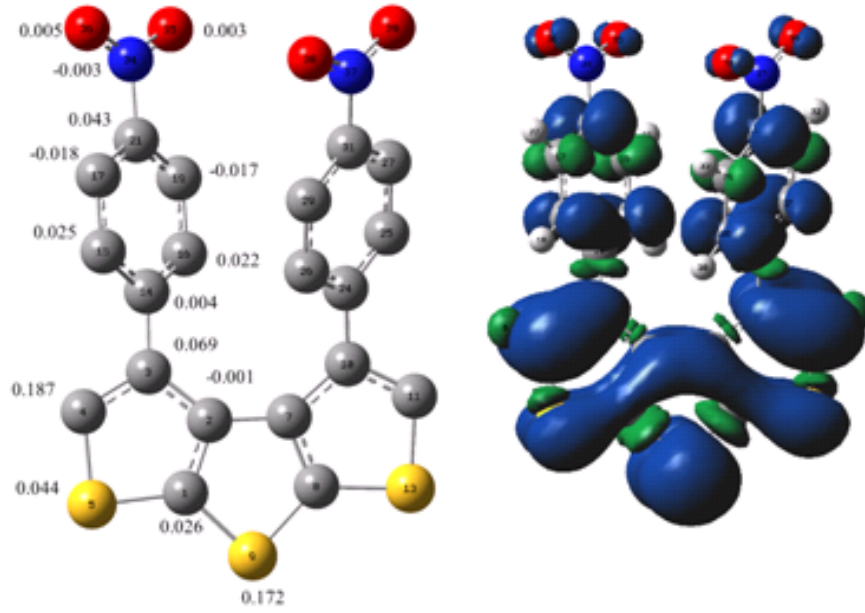
Şekil 4.17 : 44 radikal katyonuna ait spin yoğunluğu ve spin yüzey ölçümleri.



Şekil 4.18 : 45 radikal katyonuna ait spin yoğunluğu ve spin yüzey ölçümleri.



Şekil 4.19 : 46 radikal katyonuna ait spin yoğunluğu ve spin yüzey ölçümleri.

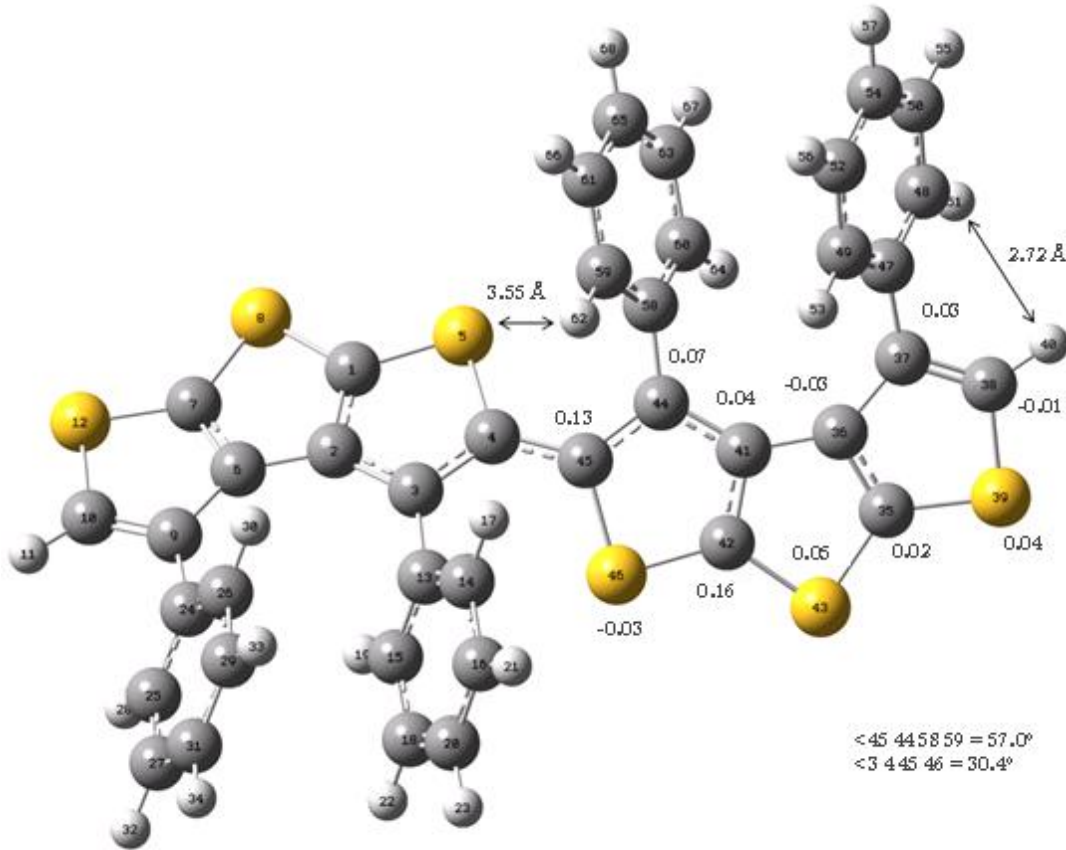


Şekil 4.20 : 47 radikal katyonuna ait spin yoğunluğu ve spin yüzey ölçümleri.

Bunun üzerine hesaplama çalışmaları geliştirilerek, DTT dimer molekülleri üzerine çalışmalar yapıldı ve spin yoğunluğu hesaplandı. Karbon atomları (10 ve 38) (Şekil 4.17, 4.18, 4.19, 4.20) spin yoğunluğunun neredeyse sıfır olmasından dolayı dimer

molekülleri daha fazla polimerizasyona uğramamaktadır. Dimer molekülleri incelendiğinde 1-4-45-42 numaralı atomlara doğru eletron yoğunluğu birikmesi gözlenmektedir (Şekil 4.21). Bu da iki tiyofen halkası iyi bir konjugasyona sahipken DTT molekülündeki ortadaki tiyofenin konjugasyonu bozduğunu göstermektedir. orto pozisyonundaki fenilin hidrojenlerinin 38 sülfür atomuna 39 en yakın H ile etkileşimi sonucu oluşan sterik etki de polimerizasyonu etkilemektedir.

Sülfür (5) ve hidrojen (62) arasındaki bağ uzunluğu $3.55\text{\AA}$ olarak tahmin edilmektedir (Şekil 4.19). Bu bağ uzunluğu H-bağı oluşumu için olması gerekenden çok uzundur. Literatürde $\text{C-H} \cdots \text{S}$ hidrojen bağ uzunluğu yaklaşık $2.7\text{\AA}$ (18) olarak verilmektedir. Dahası Van der Waals etkileşimi ($\sim 3.0\text{\AA}$) de gözlenmemiştir. Sonuç olarak DTT monomerlerinde (44-47) tiyofenlerin çevresel karbon atomlarının polimerizasyon için yeterli spin yoğunluğuna sahip olmasına rağmen dimerlerinin spin yoğunluğuna rastlanmamıştır. Bu durum dimerlerde zincir uzamasını engellemektedir.



Şekil 4.21 : 44'ün dimer radikal katyonuna ait spin yoğunluğu değerleri.

Sonuç olarak, grubumuz tarafında geliştirilmiş halka kapama metodu kullanılarak genişletilmiş fenil konjugasyonuna sahip TT türevleri sentezlenmiş, elde edilen TT türevlerinde, *para*- pozisyonundaki farklı R gruplarının (Ph **682**, *para*-MeOPh **69**, *para*-BrPh **70**, *para*-NO₂Ph **71**) optoelektronik özelliklere katkısı incelenmiştir. Absorpsiyon spektrumlarında **68-70**'in 230-250 nm civarında UV maksimumları gözlenirken, **71**'in sahip olduğu NO₂ grubu nedeniyle UV maksimumunun 340 nm'ye kadar kaydığı gözlenmiştir. Spektrumlardan elde edilen bir diğer veri de optik bant aralıklarıdır. Çizelge 4.1'de özetlendiği gibi en düşük optik bant aralığı **71**'in iken diğer türevlere ait değerler birbirlerine çok yakındır. Floresans spektrumunda sırasıyla **68**, **69**, **70** ve **71**'in dalga boyu maksimumları 337, 348, 363 ve 527 nm olarak bulunmuştur.

Aynı sentez yöntemi kullanılarak 1,8-diketonların P₄S₁₀ ile halka kapama reaksiyonları gerçekleştirilerek DTT türevleri (**44-47**) sentezlenmiştir. Elde edilen türevlere ait elektronik ve optoelektronik özellikler incelenmiştir. TT türevlerinde olduğu gibi **44-46**'nın absorpsiyon spektrumları birbirlerine benzerlik gösterirken NO₂ süstitüye **47**'ye ait yeni bir absorpsiyon piki gözlenmiştir. Sırasıyla absorpsiyon maksimumları 317, 319, 327 ve 400 nm'de gözlenmiştir. Bu spektruma dayanarak elde edilen optik bant aralığı değerleri de Çizelge 4.2'de özetlenmiş ve 2.76 ile 3.37 eV arasında bulunmuştur. Floresans spektrumlarına bakıldığında, maksimum 395 nm'den 515 nm'ye kadar kaymıştır (Çizelge 4.2)

Sentezlenen DTT türevleri (**44-47**) için elektropolimerizasyon çalışmaları yapılmıştır. Yapılan elektronik incelemelerde oksidasyon potansiyelleri **44-47** için sırasıyla 1.58, 1.51, 1.56 ve 1.29 V olarak bulunmuş, **45** ait voltamogramın tersinir, **47**'nin yarı tersinir ve **44** ile **46**'nın tersinir olmayan davranış gösterdiği gözlenmiştir. Döngülü voltametri, sabit potansiyel, farklı elektrolit çözeltileri denenerek elektropolimerler elde edilmeye çalışılmışsa da **44-47**'nin elektropolimerizasyona uğramadığı gözlenmiştir. Elektropolimerizasyonun gerçekleşmeme sebebini araştırmak üzere teorik hesaplamalar Gaussian programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hesaplamalarda önce monomerlerin (**44-47**) radikal katyonlara ait spin yoğunluğu değerleri incelenmiş, radikal oluşumu ve kararlılığı gözlenmiştir. Spin yoğunluğu en yüksek türev olarak bulunan **44**'ün, dimer katyonuna ait spin yoğunluğu ve spin yüzey alanları incelenmiştir. Bu hesaplama sonucunda dimerin

elektropolimerizasyona yol açacak spin yoğunluğu değerine sahip olmadığı gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Sainsbury, M., Abel, E. W., Phillips, D., Woollins, J.D. ve Davies, A.G. (2001). *Heterocyclic Chemistry*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
- [2] Eicher, T. ve Hauptmann, S. (2003). *The Chemistry of Heterocycles*. WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA.
- [3] Miyahara, Y. (1979). Facile synthesis of 2,5-diacylthiophenes. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, **16**(6), 1147-1151.
- [4] Backer, H. J. (1953). Sulfones DI- α -Olefiniques: (Propriétés du groupe sulfonyle XXXII). *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, **72**(2), 119-124.
- [5] Aihara, J. (2005). Aromaticity and stability of furofurans and thienothiophenes. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **18**(3), 235-239.
- [6] Nakayama, Ishii, J., Kobayashi, A. ve Hoshino, M. (1988). Generation and characterization of the parent 2[small lambda]4[small delta]2-thieno[3,4-c]thiophene. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **(14)**, 959-960.
- [7] Fuller, S., Iddon, B. ve Smith, K. A. (1997). Thienothiophenes. Part 2.1 Synthesis, metallation and bromine[math>\rightarrow]lithium exchange reactions of thieno[3,2-b]thiophene and its polybromo derivatives. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*(22), 3465-3470.
- [8] Rutherford, D. R., Stille, J. K., Elliott, C. M. ve Reichert, V. R. (1992). Poly(2,5-ethynylthiophenediylethynylenes), related heteroaromatic analogs, and poly(thieno[3,2-b]thiophenes): synthesis and thermal and electrical properties. *Macromolecules*, **25**(9), 2294-2306.
- [9] Brandsma, L. ve Verkruijsse, H. D. (1990). An Alternative Synthesis of Thieno[3,4-b]Thiophene. *Synthetic Communications*, **20**(15), 2275-2277.
- [10] Wynberg, H. ve Zwanenburg, D. J. (1967). Thieno[3,4-b]thiophene. The third thiophene. *Tetrahedron Letters*, **8**(9), 761-764.
- [11] Otsubo, T., Kono, Y., Hozo, N., Miyamoto, H., Aso, Y., Ogura, F., Tanaka, T. ve Sawada, M. (1993). Syntheses, Structures, and Properties of 2,3,6,7-Tetrathiabenz[1,3-cd:4,6-c'd']dipentalene and Its Methyl, Ethyl, Methylthio, and Ethylthio Derivatives: Novel Fused Polynuclear Heteroarenes. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **66**(7), 2033-2041.

- [12] **Sotzing, G.A. ve Lee, K.** (2002). Poly(thieno[3,4-b]thiophene): A p- and n-Dopable Polythiophene Exhibiting High Optical Transparency in the Semiconducting State. *Macromolecules*, **35**(19), 7281-7286.
- [13] **Lee, K. ve Sotzing, G. A.** (2001). Poly(thieno[3,4-b]thiophene). A New Stable Low Band Gap Conducting Polymer. *Macromolecules*, **34**(17), 5746-5747.
- [14] **Pomerantz, M., Gu, X. ve Zhang, S. X.** (2001). Poly(2-decylthieno[3,4-b]thiophene-4,6-diyl). A New Low Band Gap Conducting Polymer. *Macromolecules*, **34**(6), 1817-1822.
- [15] **Neef, C.J., Brotherston, I. D. ve Ferraris, J. P.** (1999). Synthesis and Electronic Properties of Poly(2-phenylthieno[3,4-b]thiophene): A New Low Band Gap Polymer. *Chemistry of Materials*, **11**(8), 1957-1958.
- [16] **Zhang, X., Köhler, M., ve Matzger, A. J.** (2004). Alkyl-Substituted Thieno[3,2-b]thiophene Polymers and Their Dimeric Subunits. *Macromolecules*, **37**(17), 6306-6315.
- [17] **Turbiez, M., Frere, P., Leriche, P., Mercier, N. ve Roncali, J.** (2005). Poly(3,6-dimethoxy-thieno[3,2-b]thiophene): a possible alternative to poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT). *Chemical Communications*, (9), 1161-1163.
- [18] **Li, Y., Wu, Y., Liu, P., Birau, M., Pan, H. ve Ong, B.S.** (2006). Poly(2,5-bis(2-thienyl)-3,6-dialkylthieno [3,2-b]thiophene)s—High-Mobility Semiconductors for Thin-Film Transistors. *Advanced Materials*, **18**(22), 3029-3032.
- [19] **McCulloch, I., Heeney, M., Bailey, C., Genevicius, K., MacDonald, I., Shkunov, M.,Toney, M. F.** (2005). Liquid-crystalline semiconducting polymers with high charge-carrier mobility. *Natural Materials*, **5**(4), 328-333.
- [20] **Heeney, M., Bailey, C., Genevicius, K., Shkunov, M., Sparrowe, D., Tierney, S. ve McCulloch, I.** (2005). Stable Polythiophene Semiconductors Incorporating Thieno[2,3-b]thiophene. *Journal of the American Chemical Society*, **127**(4), 1078-1079.
- [21] **Litvinov, V.P.** (2005). The latest achievements in thienothiophene chemistry. *Russian Chemical Reviews*, **74**(3), 217.
- [22] **Dorsey, B.D., McDaniel, S. L., Levin, R. B., Vacca, J. P., Darke, P. L., Zuga, J. Huff, J. R.** (1994). Synthesis and evaluation of pyridyl analogs of L-735,524: Potent HIV-1 protease inhibitors. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **4**(23), 2769-2774.
- [23] **Fuller, S., Iddon, L. B. ve Smith, K. A.** (1999). Thienothiophenes. Part 3.1,2 On the ring-opening reactions of 3-lithiated and 3,6-dilithiated

- thieno[3,2-b]thiophenes; new routes to polyfunctionalized thiophenes and enediynes. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions*, **1**(10), 1273-1278.
- [24] **Boldt, P., Bourhill, G., Brauchle, C., Jim, Y., Kammler, R., Muller, C., Rase, J. ve Wichern, J.** (1996). Tricyanoquinodimethane derivatives with extremely large second-order optical nonlinearities. *Chemical Communications*, (6), 793-795.
- [25] **Della Sala, F., Raganato, M. F., Anni, M., Cingolani, R., Weimer, M., Görling, A., Favaretto, L., Barbarella, G. ve Gigli, G.** (2003). Optical properties of functionalized thiophenes: a theoretical and experimental study. *Synthetic Metals*, **139**(3), 897-899.
- [26] **Barbarella, G.** (2002). Oligothiophene Isothiocyanates as Fluorescent Markers. *Chemistry – A European Journal*, **8**(22), 5072-5077.
- [27] **De Jong, F. ve Janssen, M. J.** (1971). Synthesis of dithienothiophenes. *The Journal of Organic Chemistry*, **36**(14), 1998-2000.
- [28] **Taliani, C., Zamboni, R., Danieli, R., Ostoja, P., Porzio, W., Lazzaroni, R. ve Bredas, J. L.** (1989). Influence of molecular architecture on electronic and transport properties in sulfur-containing heterocyclic conducting polymers. *Physica Scripta*, **40**(6), 781.
- [29] **Ertas, E. ve Ozturk, T.** (2004). A new reaction of P4S10 and Lawesson's reagent; a new method for the synthesis of dithieno[3,2-b;2',3'-d]thiophenes. *Tetrahedron Letters*, **45**(17), 3405-3407.
- [30] **Kabir, S.M.H., Miura, M., Sasaki, S., Harada, G., Kuwatani, Y., Yoshida, M. ve Iyoda, M.** (2000). New Syntheses of Tricyclic Thiophenes and Cyclic Tetrathiophenes Using Transition-Metal-catalyzed Cyclization. *Heterocycles*, (52), 761-774.
- [31] **Iyoda, M., Miura, M., Sasaki, S., Kabir, S. M. H., Kuwatani, Y. ve Yoshida, M.** (1997). Synthesis of Dithienothiophenes, Cyclopentadithiophene and Silacyclopentadithiophenes Using Palladium-Catalyzed Cyclization. *Tetrahedron Letters*, **38**, 4581-4582.
- [32] **Pandya, J.L. ve Tilak, B. D.** (1958). Synthesis of aryl dimethoxyethyl sulfides and synthesis of thieno[2,3-b:5,4-b']dithiophene and thieno[3,4-b]pyrene. *Chem. Ind.*, 981-982.
- [33] **Fujitsuka, M., Sato, T., Segawa, H. ve Shimidzu, T.** (1995). Photochemical polymerization of oligothiophene and dithienothiophene. *Synthetic Metals*, **69**(1-3), 309-310.
- [34] **Fujitsuka, M., Sato, T., Watanabe, A., Ito, O. ve Shimidzu, T.** (1996). Photochemical Polymerization of Dithienothiophenes. *Chemistry Letters*, **25**(4), 285-286.

- [35] **Biserni, M., Marinangeli, A. ve Mastragostino, M.** (1985). Doped Polydithienothiophene: A New Cathode-Active Material. *Journal of The Electrochemical Society*, **132**(7), 1597-1601.
- [36] **Arbizzani, C., Catellani, M., Mastragostino, M. ve Cerroni, M. G.** (1997). A spectroelectrochemical study of poly(dithienothiophenes). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **423**(1-2), 23-28.
- [37] **Marco, P.D., Mastragostino, M. ve Taliani, C.** (1985). Optical, Electrical and Electrochemical Characterization of The Doped Polydithienothiophene. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **118**(1), 241-244.
- [38] **Cankaya, S.T., Capan, A., Cinar, M. E., Akin, E., Topal, S. ve Ozturk, T.** (2013). Syntheses and properties of 3,4-diaryldithieno [2,3-b;3',2'-d]thiophenes. *Journal of Sulfur Chemistry*, **34**(6), 638-645.
- [39] **Sotgiu, G., Zambianchi, M., Barbarella, G., Aruffo, F., Cipriani, F. ve Ventola, A.** (2003). Rigid-Core Fluorescent Oligothiophene-S,S-dioxide Isothiocyanates. Synthesis, Optical Characterization, and Conjugation to Monoclonal Antibodies. *J. Org. Chem.*, **68**, 1512-1520.
- [40] **Barbarella, G., Favaretto, L., Sotgiu, G., Antolini, L., Gigli, G., Cingolani, R. ve 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.
- [41] **Luzatti, S., Basso, M., Catellani, M., Brabec, C. J., Gebeyehu, D. ve Sariciftci, N. S.** (2002). Photo-induced electron transfer from a dithienothiophene-based polymer to TiO₂. *Thin Solid Films*, **403-404**, 52-56.
- [42] **Catellani, M., Boselli, B., Luzatti, S. ve Tripodi, C.** (2002). Dithienothiophene and dithienothiophene-S,S-dioxide copolymers for photovoltaics. *Thin Solid Films*, **403-404**, 66-70.
- [43] **Berzelius, J.** (1843). Ueber die Verbindungen des Phosphors mit Schwefel. *Poggendorffs Ann. Phys. Chem.*, **46**(2), 129-154.
- [44] **Berzelius, J.** (1843). Ueber die Verbindungen des Phosphors mit Schwefel. *Poggendorffs Ann. Phys. Chem.*, **46**(3), 251-281.
- [45] **Ozturk, T., Ertas, E. ve Mert, O.** (2010). A Berzelius Reagent, Phosphorus Decasulfide (P₄S₁₀), in Organic Synthesis. *Chem. Rev.*, **110**, 3419-3478.
- [46] **Rendell, D.** (1987). *Fluorescence and phosphorescence spectroscopy*, ed. D.M.o.b.o. ACOL. : London by Wiley.
- [47] **Lakowicz, J.R.** (2006). *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Springer.
- [48] **Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K. ve Heeger, A. J.** (1977). Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers:

Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)_x. *J.C.S. Chem. Comm.*, 578-580.

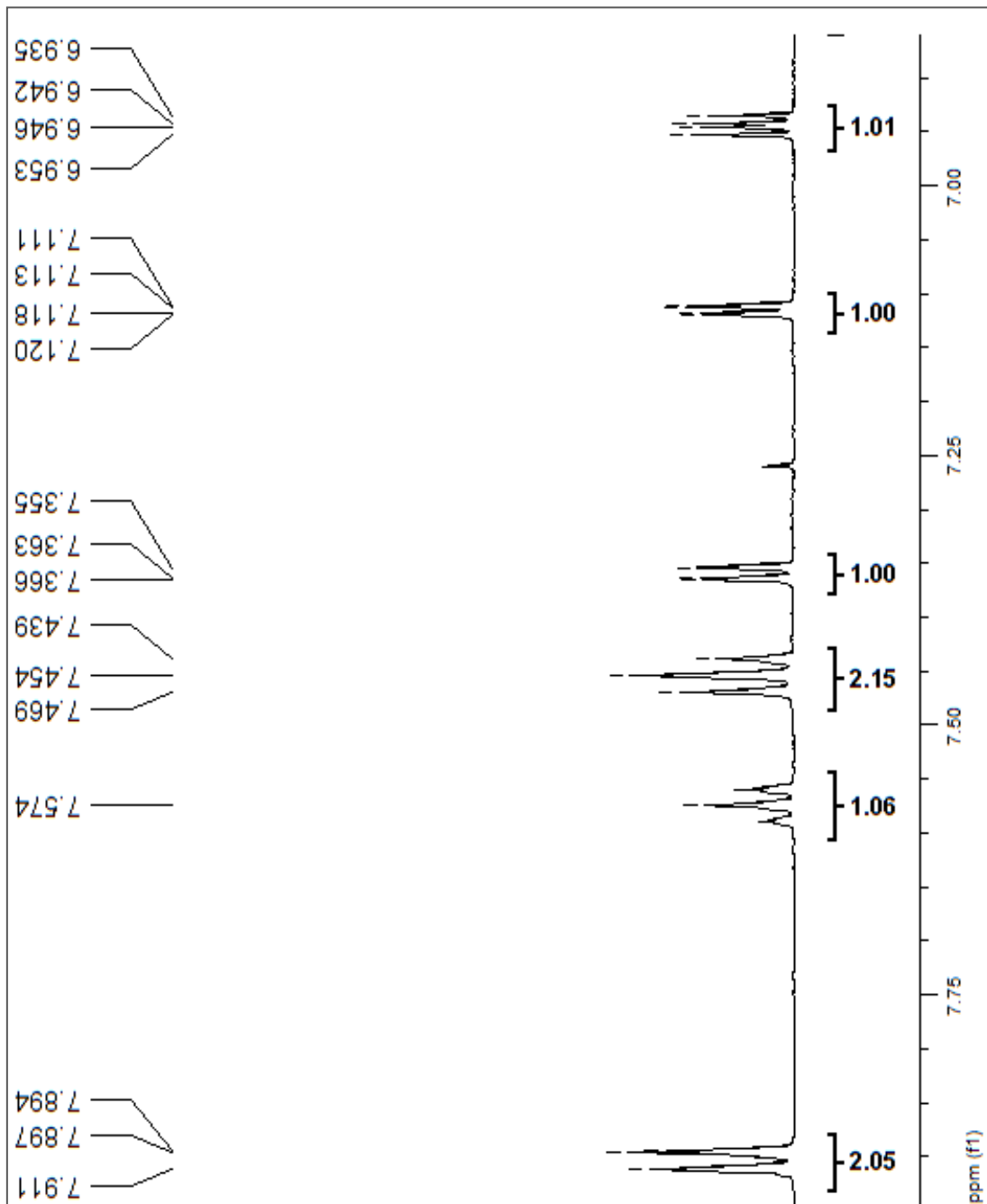
- [49] **Bard, A.J. ve Faulkner, L. R.** (2001). *Electrochemical Methods :Fundamentals And Applications*. New York: John Wiley.
- [50] **Lyons, M.E.G.** (1997). *Advances in Chemical Physics, Polymeric Systems*. New York: John Wiley & Sons.
- [51] **Levi, M.D., Lopez, C., Vieil, E. ve Vorotyntsev, M. A.** (1997). Influence of ionic size on the mechanism of electrochemical doping of polypyrrole films studied by cyclic voltammetry. *Electrochimica Acta*, **42**(5), 757-769.
- [52] **Andrieux, C.P., Audebert, P., Hapiot, P. ve Savéant, J. M.** (1991). Observation of some reactive pyrrolic radical-cations by use of fast voltammetry at ultramicroelectrodes. *Synthetic Metals*, **43**(1-2): p. 2877-2880.
- [53] **Beelen, E., Riga, J. ve Verbist, J.J.** (1991). Electrochemical doping of polypyrrole: XPS study. *Synthetic Metals*, **41**(1-2), 449-454.
- [54] **Kassim, A., Davis, F. J. ve Mitchell, G. R.** (1994). The role of the counter-ion during electropolymerization of polypyrrole-camphor sulfonate films. *Synthetic Metals*, **62**(1), 41-47.
- [55] **Warren, L.F. ve Anderson, D. P.** (1987). Polypyrrole Films from Aqueous Electrolytes: The Effect of Anions upon Order. *Journal of The Electrochemical Society*, **134**(1), 101-105.
- [56] **Kuwabata, S., Nakamura, J. ve Yoneyama, H.** (1988). The effect of basicity of dopant anions on the conductivity of polypyrrole films. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (12), 779-780.
- [57] **Imanishi, K., Satoh, M., Yasuda, Y., Tsushima, R. ve Aoki, S.** (1988). Solvent effect on electrochemical polymerization of aromatic compounds. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **242**(1-2), 203-208.
- [58] **Waltman, R.J., Diaz, A. F. ve Bargon, J.** (1984). Electroactive Properties of Polyaromatic Molecules. *Journal of The Electrochemical Society*, **131**(6), 1452-1456.
- [59] **Cross, M.G., Walton, D., Morse, N. J., Mortimer, R. J., Rosseinsky, D. R. ve Simmonds, D. J.** (1985). A voltammetric survey of steric and β -linkage effects in the electropolymerisation of some substituted pyrroles. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **189**(2), 389-396.

- [60] **Diaz, A.F., Castillo, J. I., Logan, J. A. ve Lee, W. Y.** (1981). Electrochemistry of conducting polypyrrole films. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **129**(1–2), 115-132.
- [61] **Merz, A., Schwarz, R. ve Schropp, R.** (1992). 3,4-Dimethoxypyrrole: Monomer synthesis and conducting polymer formation. *Advanced Materials*, **4**(6), 409-411.
- [62] **Akamatsu, H. ve Inokuchi, H.** (1950). On the Electrical Conductivity of Violanthrone, Iso-Violanthrone, and Pyranthrone. *The Journal of Chemical Physics*, **18**(6), 810-811.
- [63] **M., P. ve Swenger, C.** (1999). *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers* 2nd ed., Oxford: Oxford University Press.
- [64] **Saito, G. ve Kagoshima, S.** (1990). *The Physics and Chemistry of Organic Superconductors*. Berlin: Springer-Verlag.
- [65] **Tang, C.W. ve VanSlyke, S. A.** (1987). Organic electroluminescent diodes. *Applied Physics Letters*, **51**(12), 913-915.
- [66] **Adachi, C., Tokito, S., Tsutsui, T. ve Saito, S.** (1988). Organic Electroluminescent Device with a Three-Layer Structure. *Japanese Journal of Applied Physics*, **27**, 713-715.
- [67] **Salaneck, W.R., Seki, K., Kahn, A. ve Pireaux, J. J.** (2002). *Conjugated Polymers and Molecular Interfaces*. New York: Marcel Dekker.
- [68] **Perepichka, I.F. ve Perepichka, D. F.** (2009). *Handbook of Thiophene-based Materials: Applications in Organic Electronics and Photonics*. New York: WILEY.
- [69] **Sapp, S.A., Sotzing, G. A. ve Reynolds, J. R.** (1998). High Contrast Ratio and Fast-Switching Dual Polymer Electrochromic Devices. *Chemistry of Materials*, **10**(8), 2101-2108.
- [70] **Yildiz, U.H., Sahin, E., Akhmedov, I. M., Tanyeli, C. ve Toppare, L.** (2006). A new soluble conducting polymer and its electrochromic devices. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **44**(7), 2215-2225.
- [71] **Monk, P.M.S., Mortimer, R. J. ve Rosseinsky, D. R.** (2007). *Electrochromism and Electrochromic Devices*, New York: Cambridge University Press.
- [72] **Frisch, M.J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R. Pople, J. A.** (2004). Gaussian, Inc., Wallingford CT.

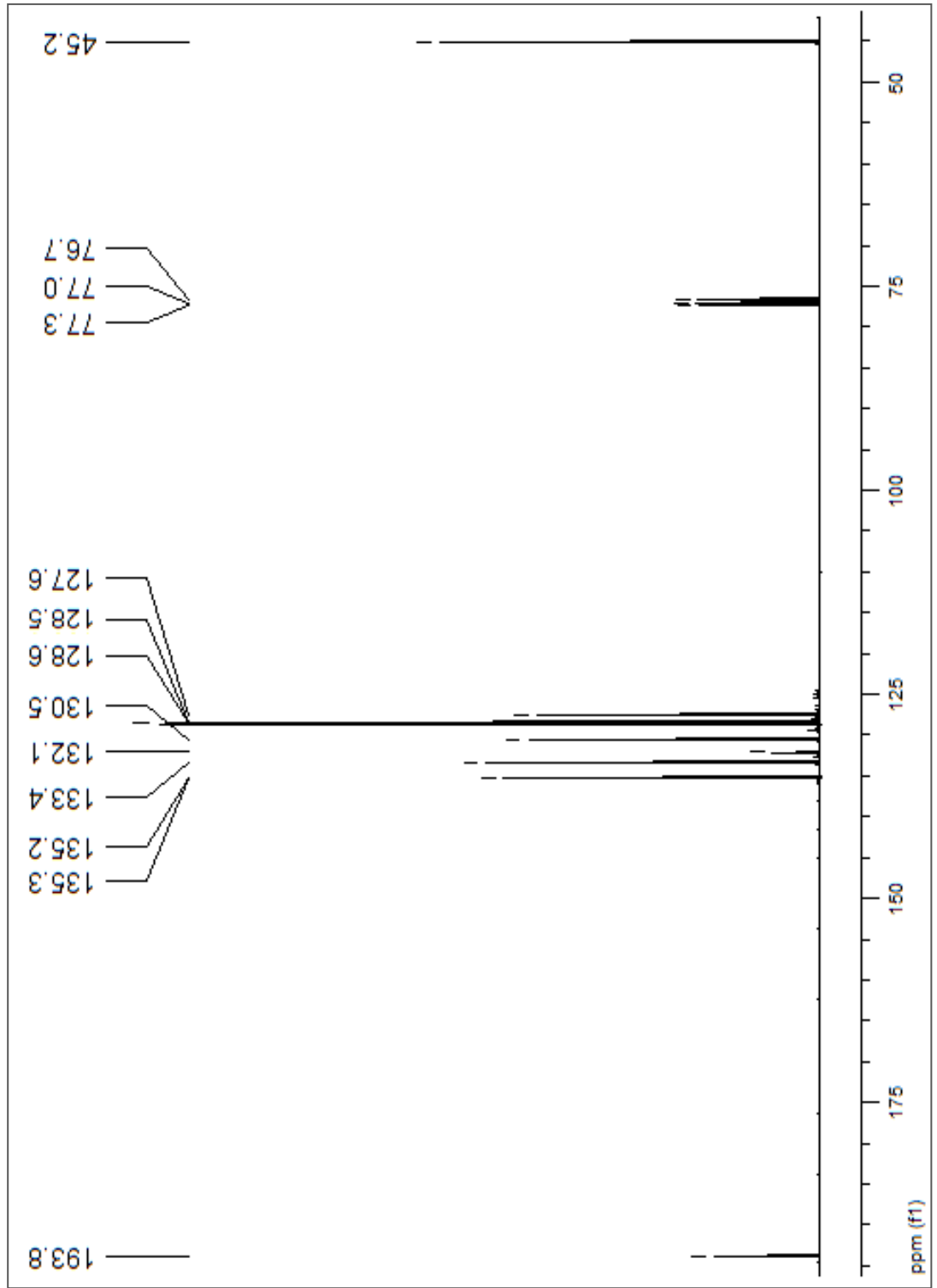
EKLER

EK A: Karakterizasyon verileri.

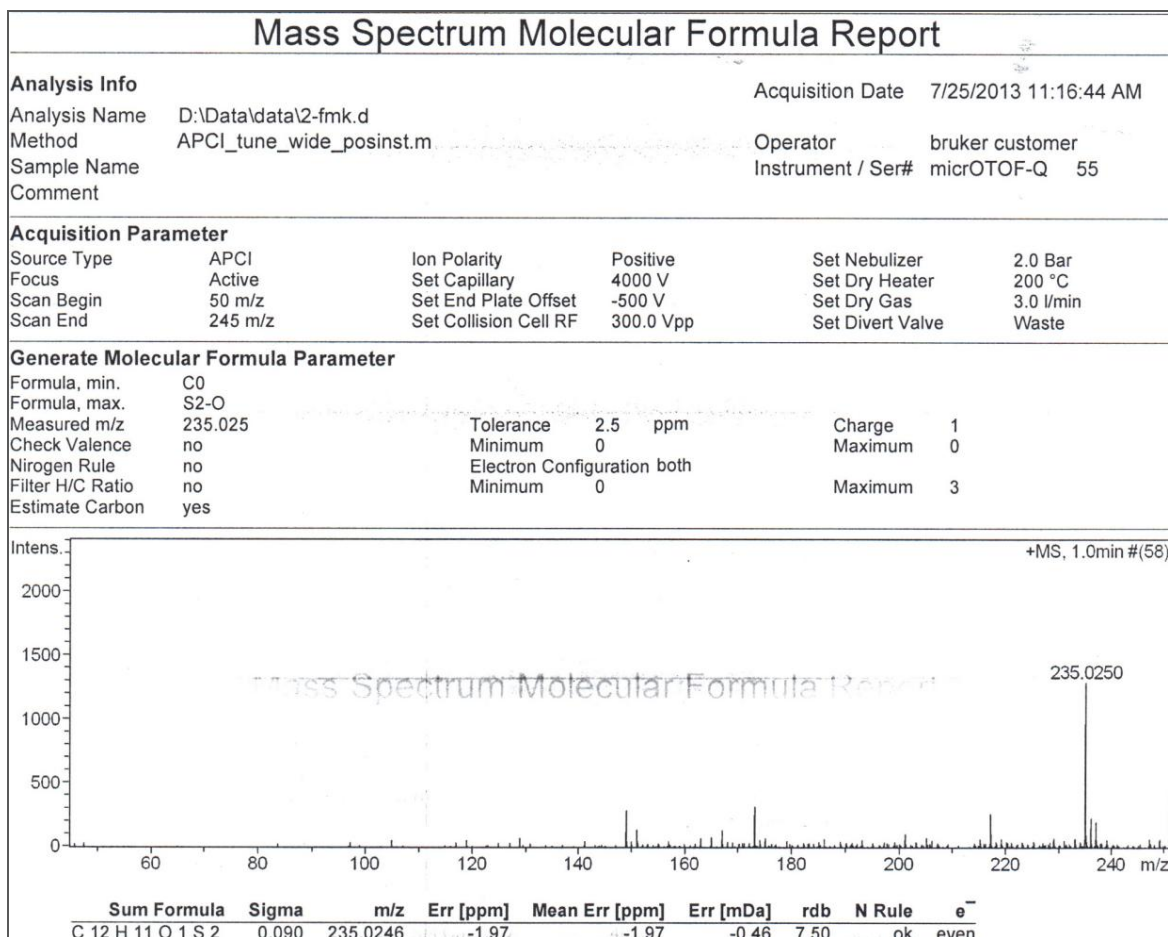
EK A.



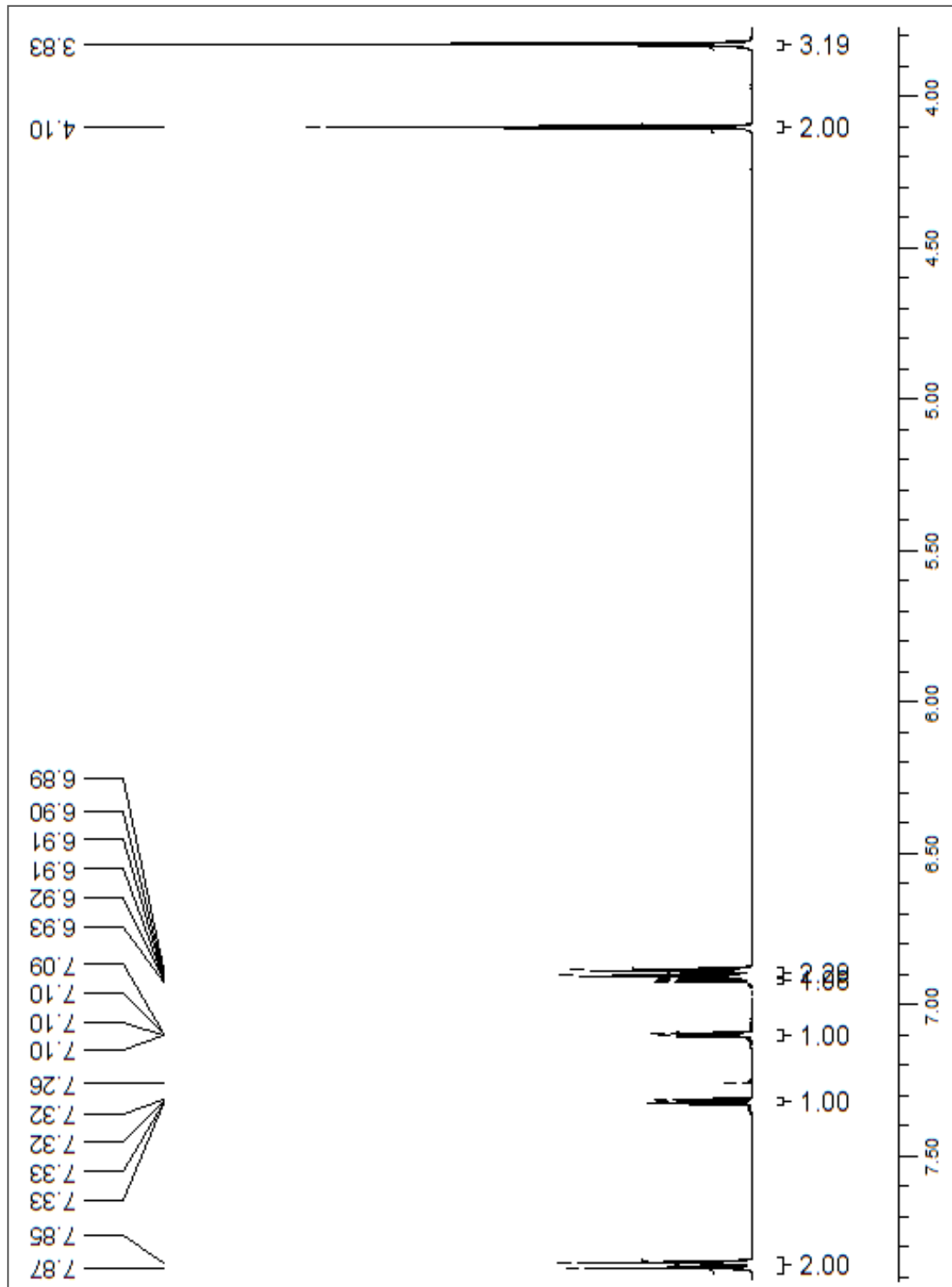
Şekil A.1 : 64 ^1H -NMR.



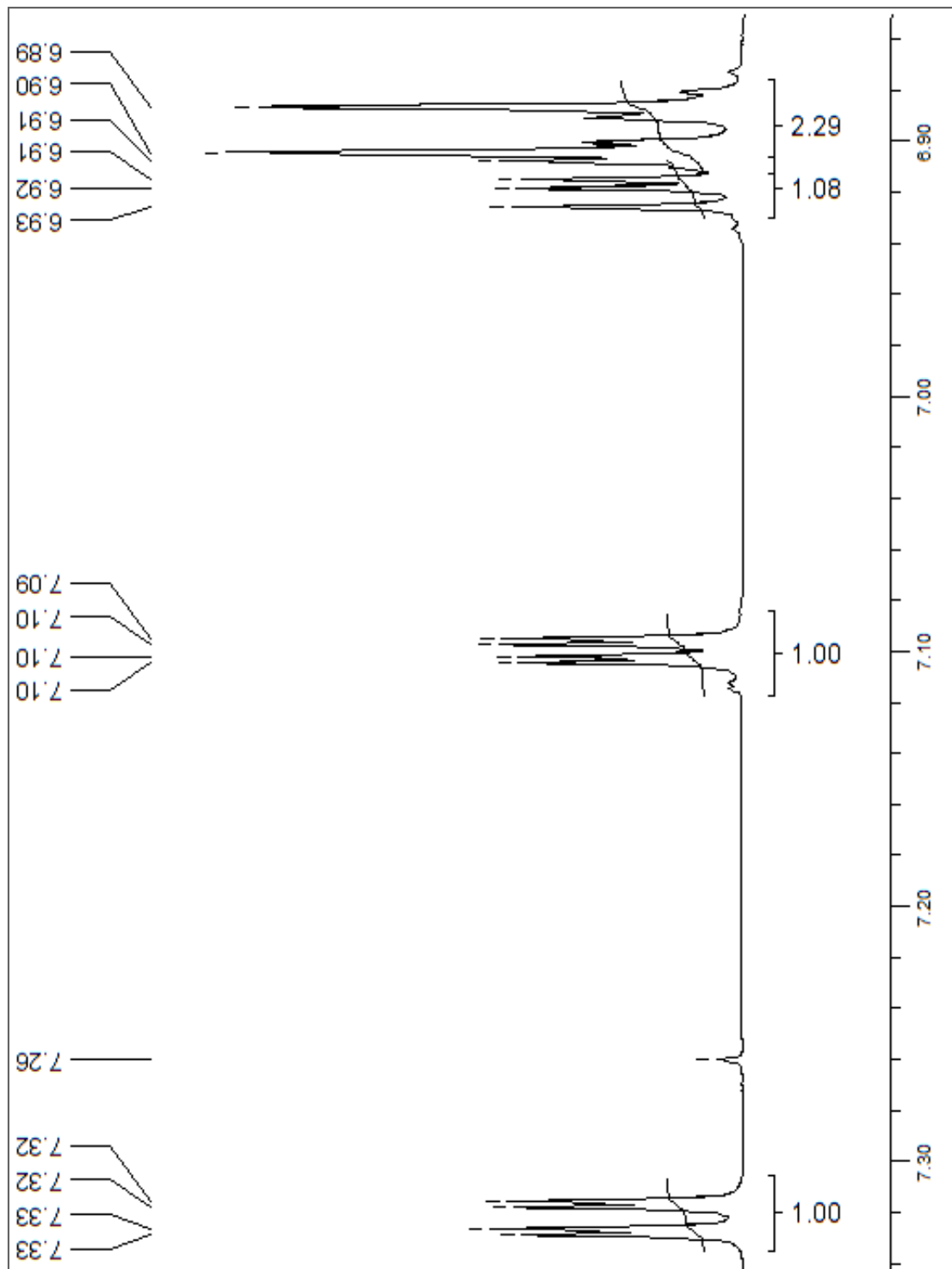
Şekil A.2 : ^{13}C -NMR



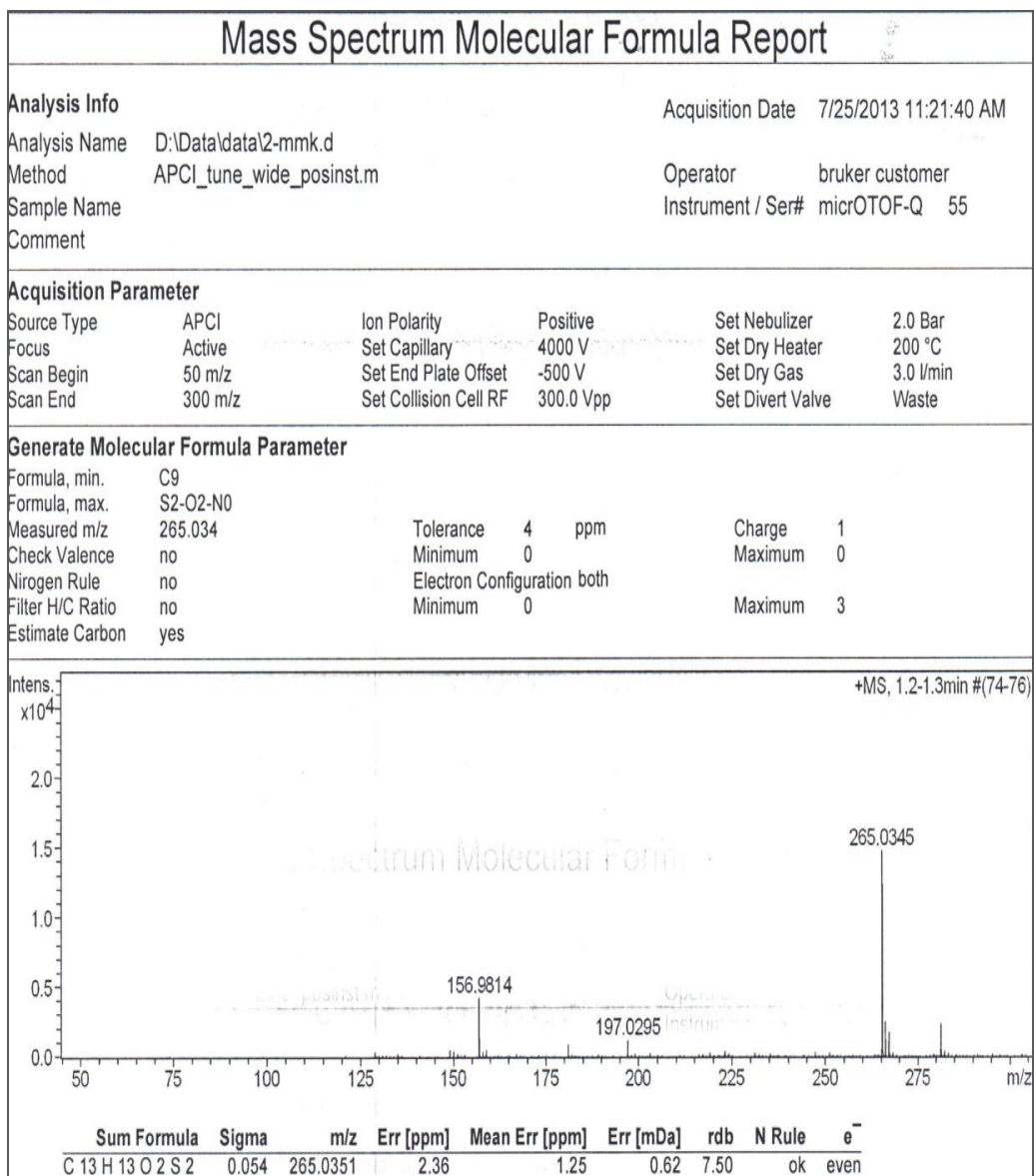
Şekil A.3 : 64 HRMS.



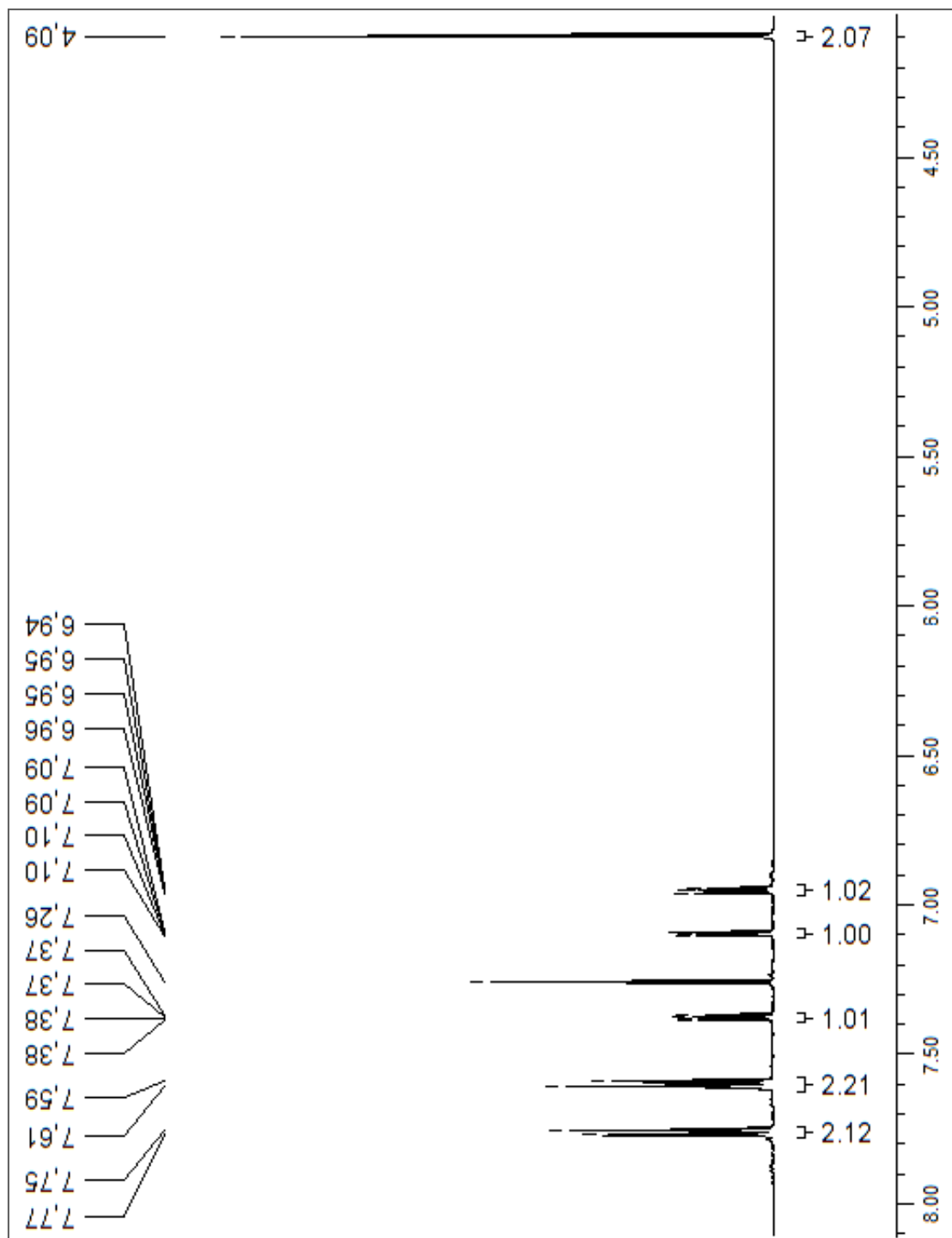
Şekil A.4 : $65\text{ }^1\text{H}$ -NMR.



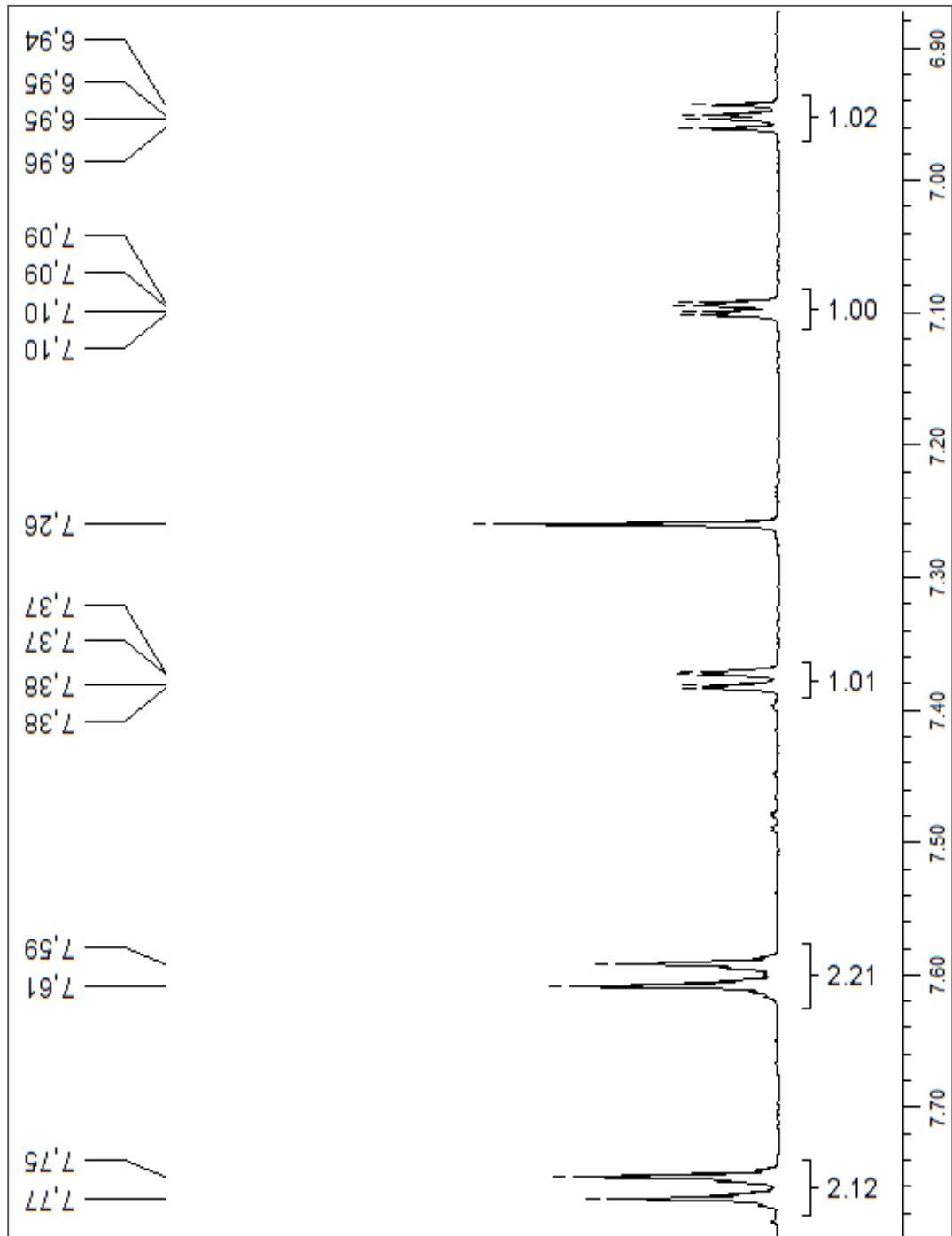
Şekil A.5 : ^{13}C -NMR.



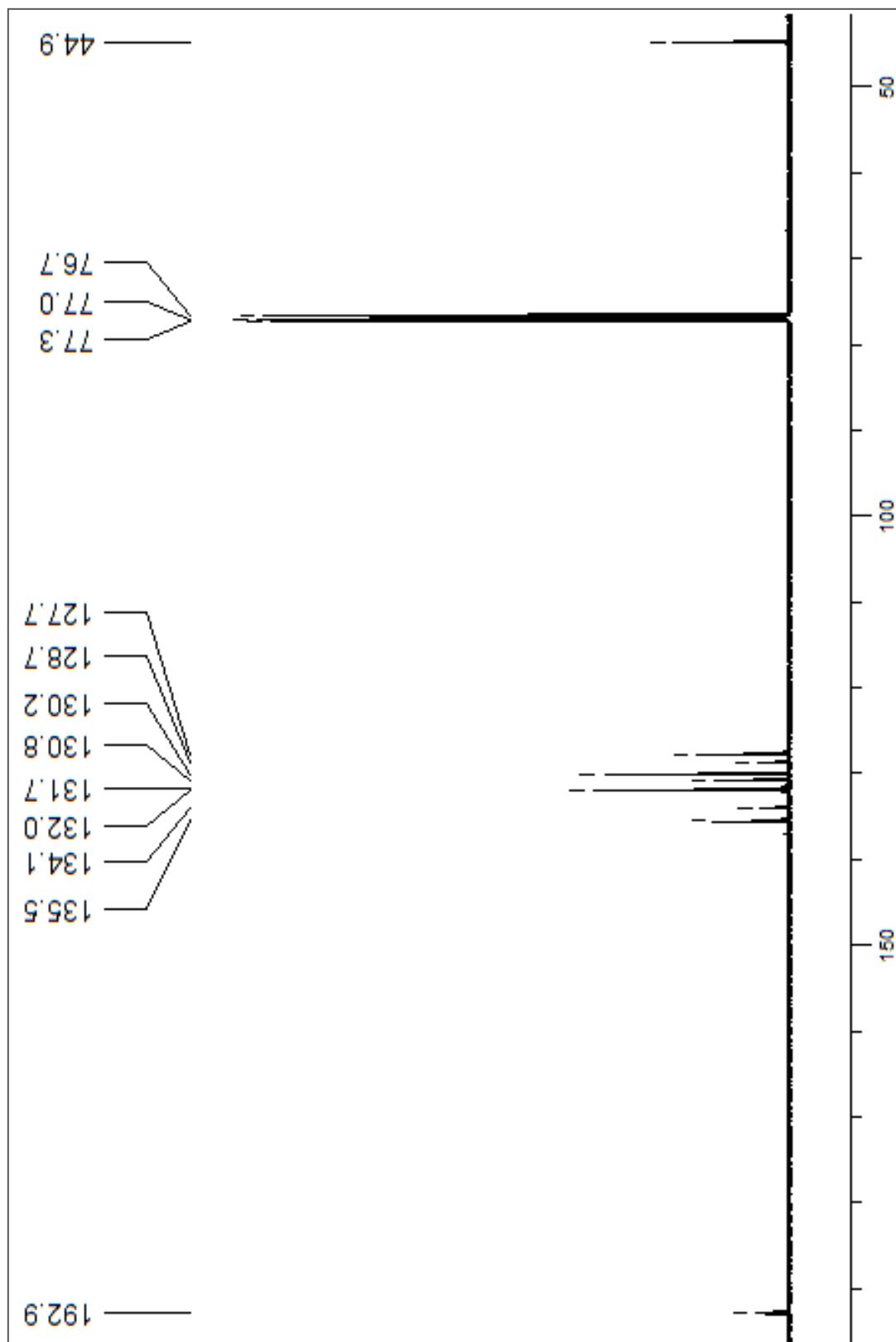
Şekil A.6 : 65 MS.



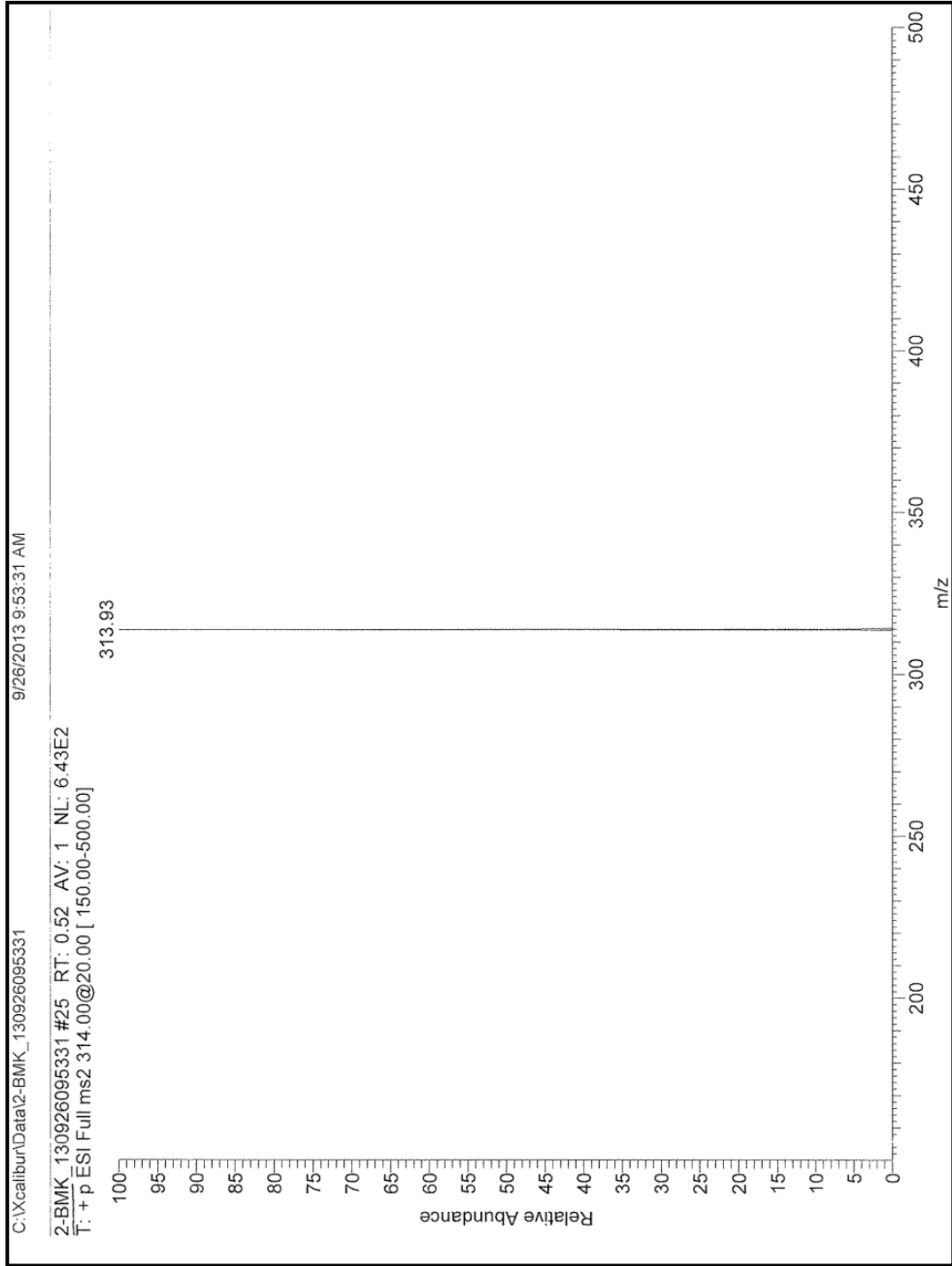
Şekil A.7 : 66 ¹H-NMR-1.



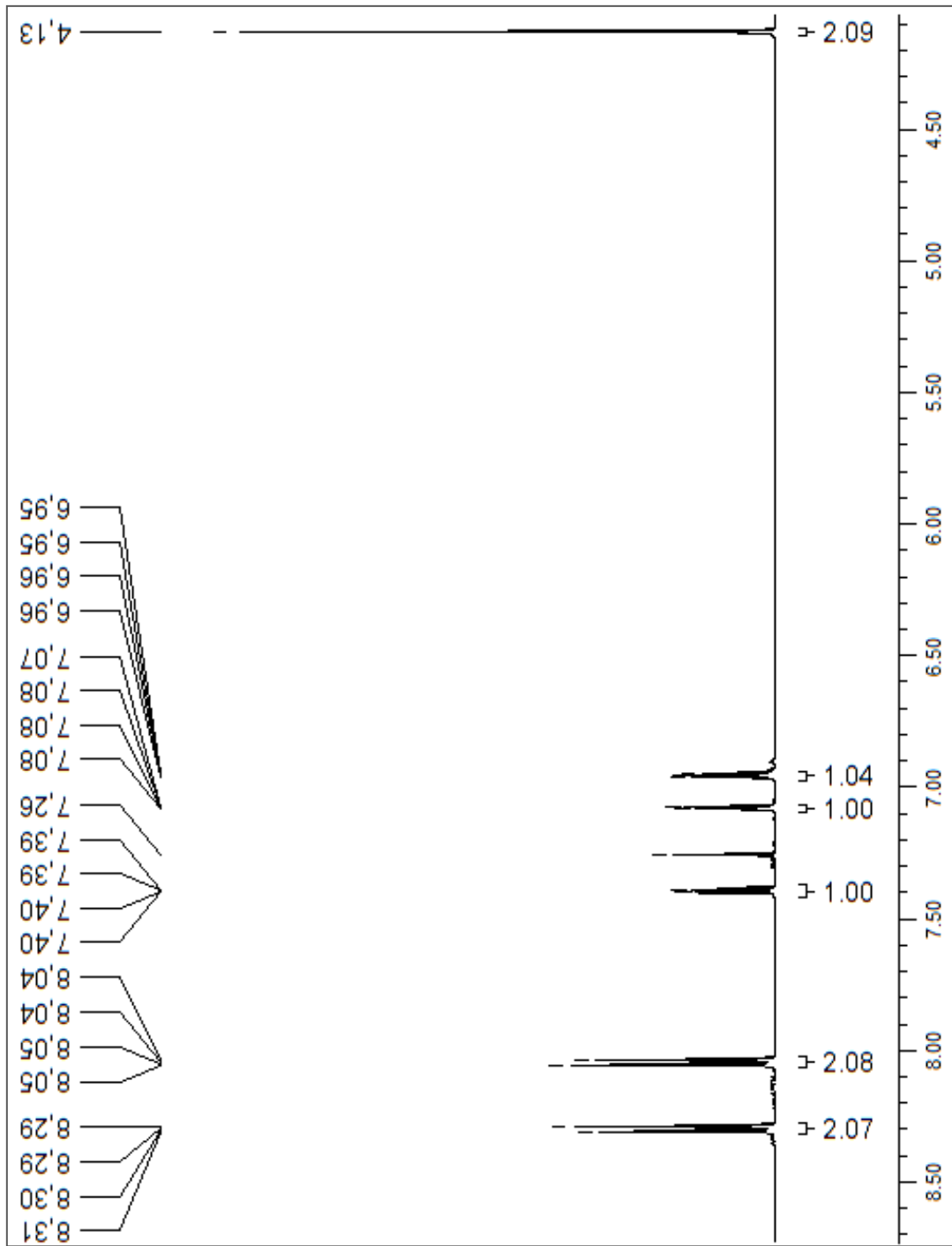
Şekil A.8 : ${}^{66}\text{H-NMR}$ -2.



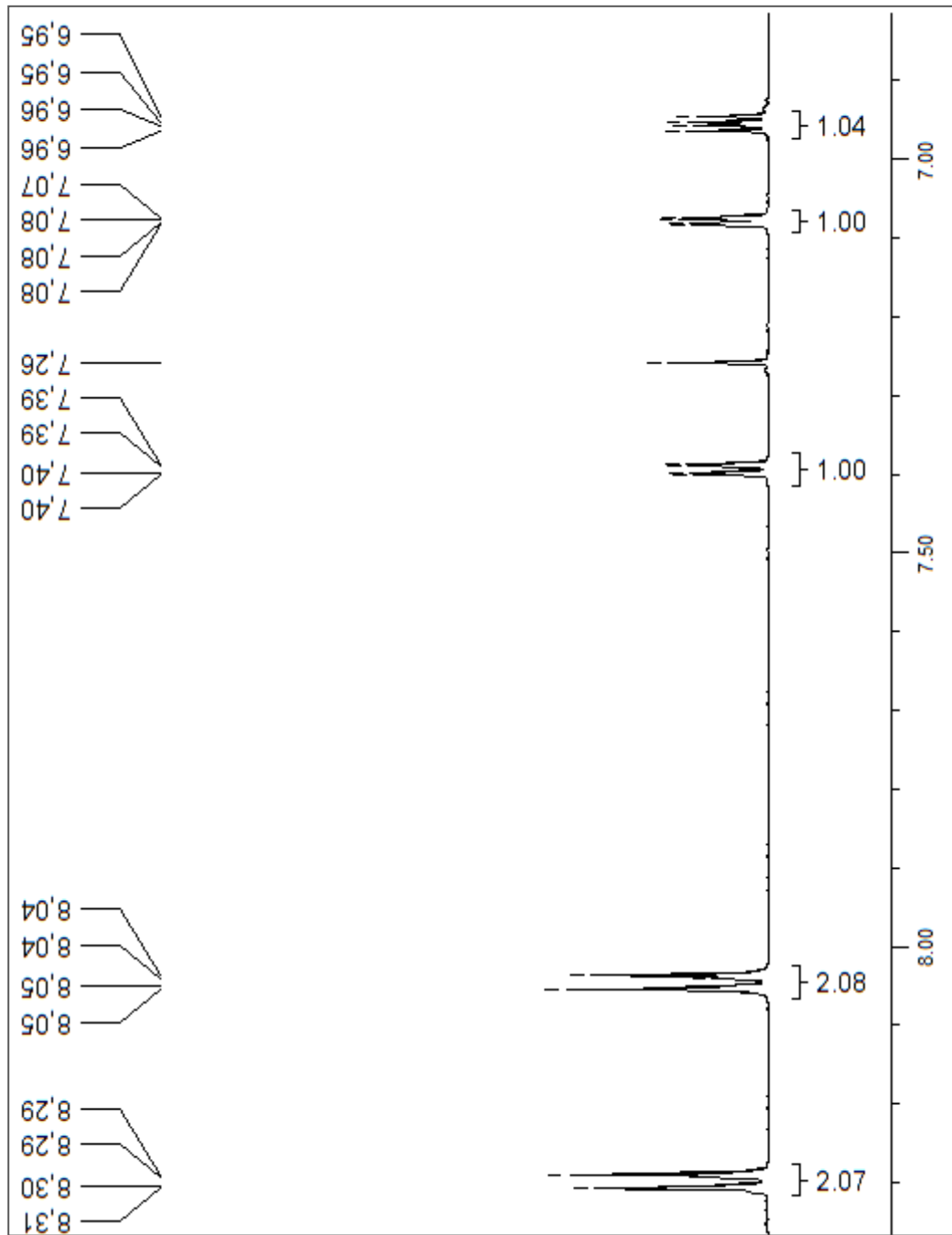
Şekil A.9 : ^{13}C -NMR.



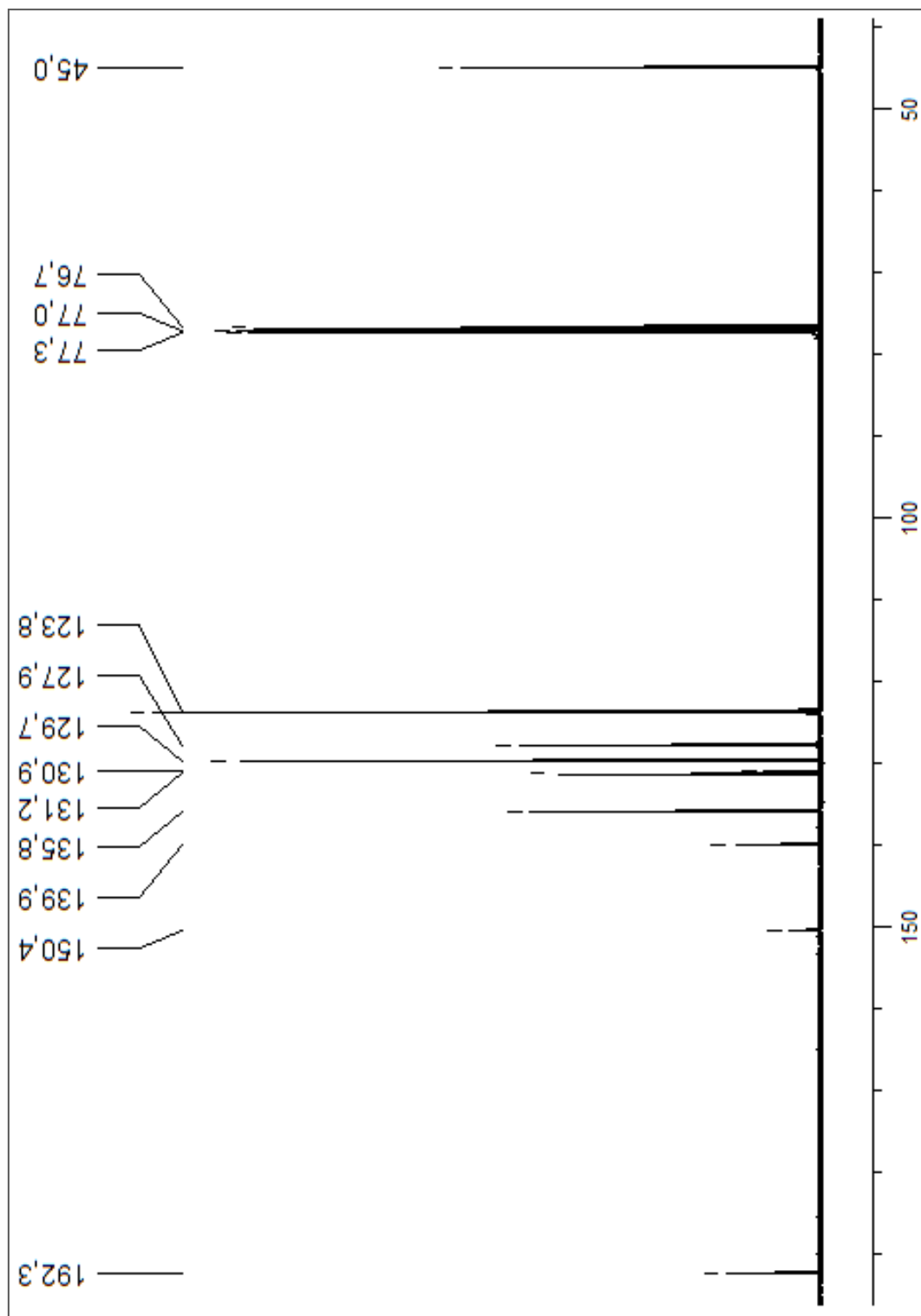
Şekil A.10 : 66 MS.



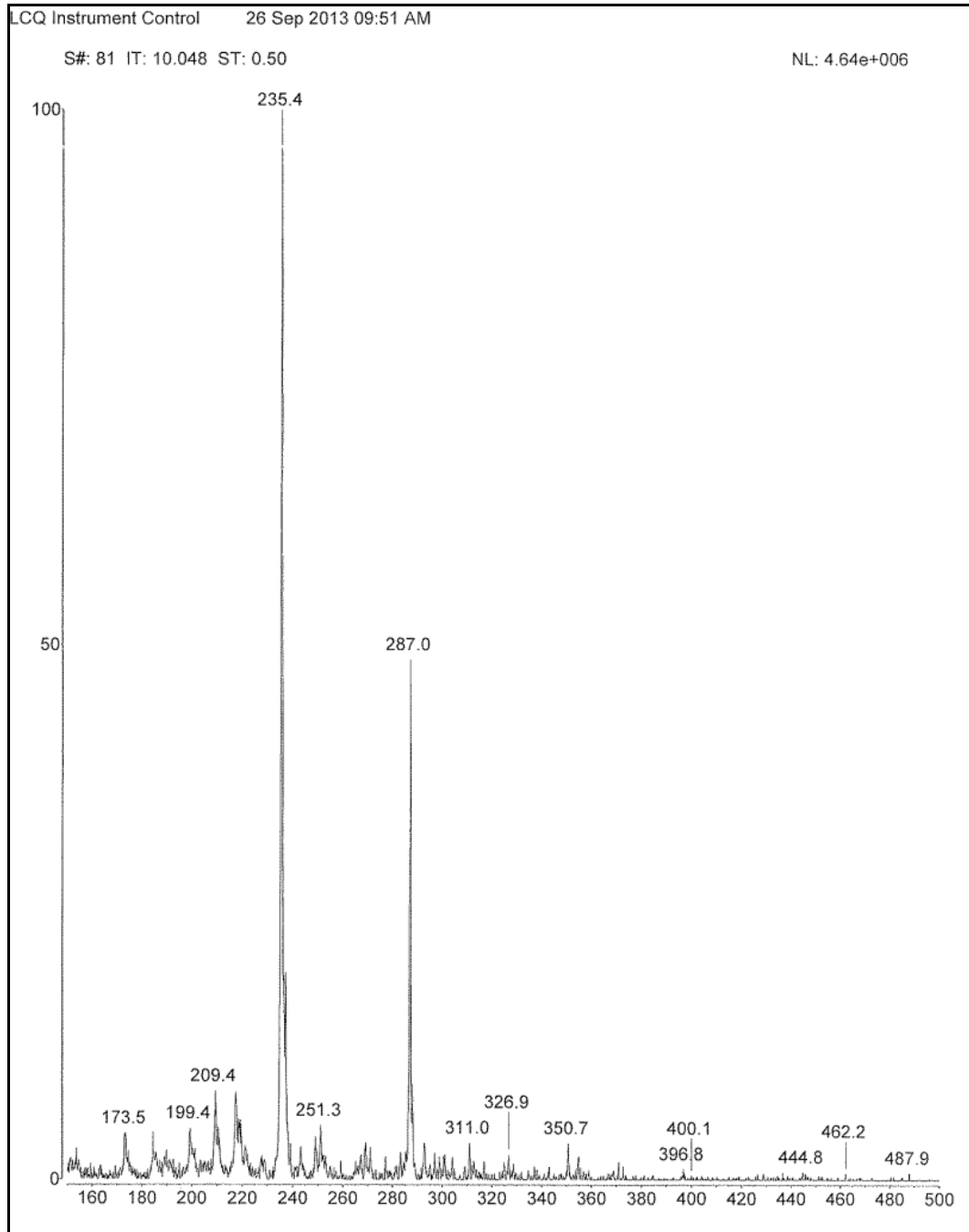
Şekil A.11 : ^1H -NMR-1.



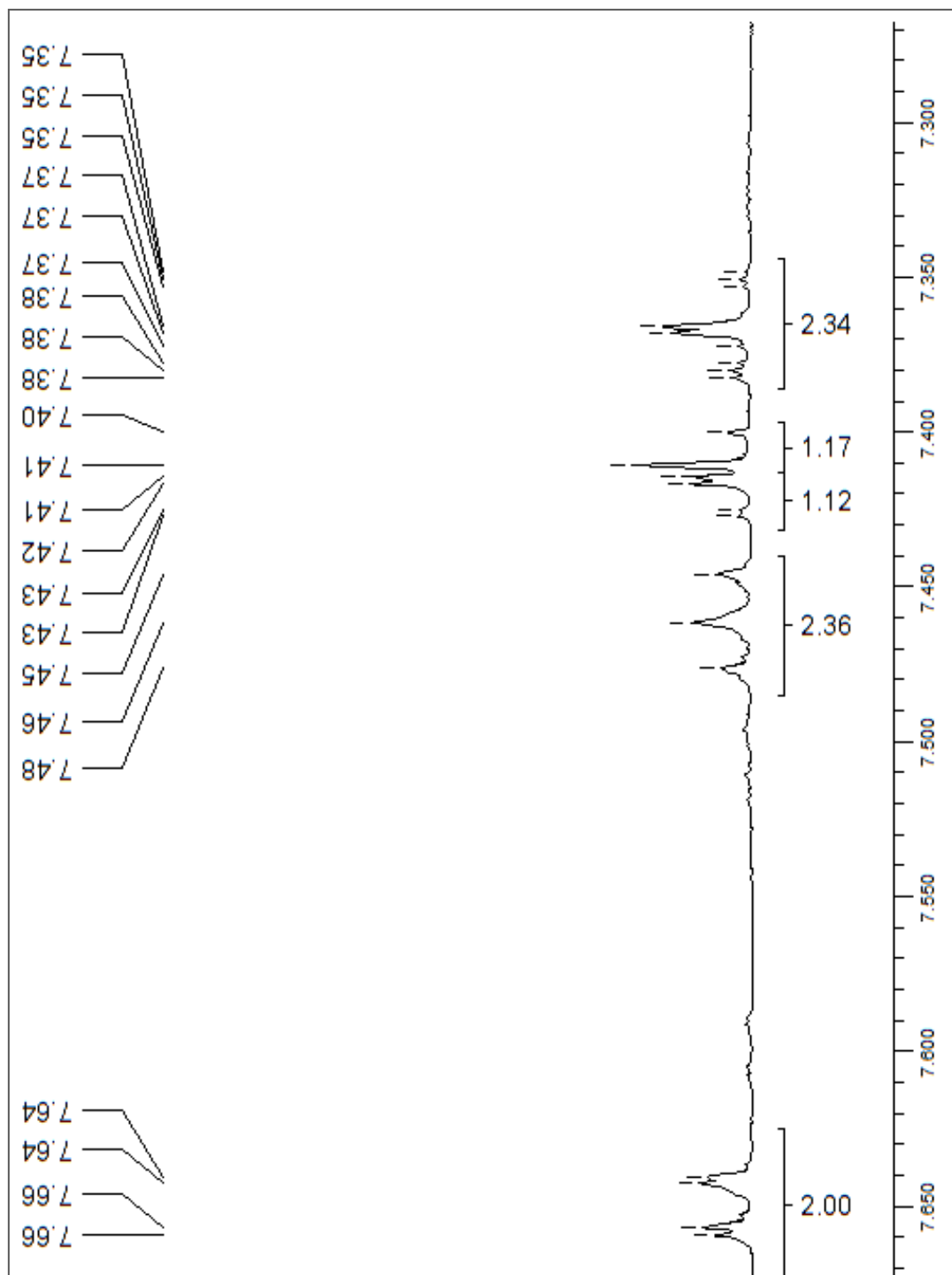
Şekil A.12 : ${}^{67}\text{H}$ -NMR-2.



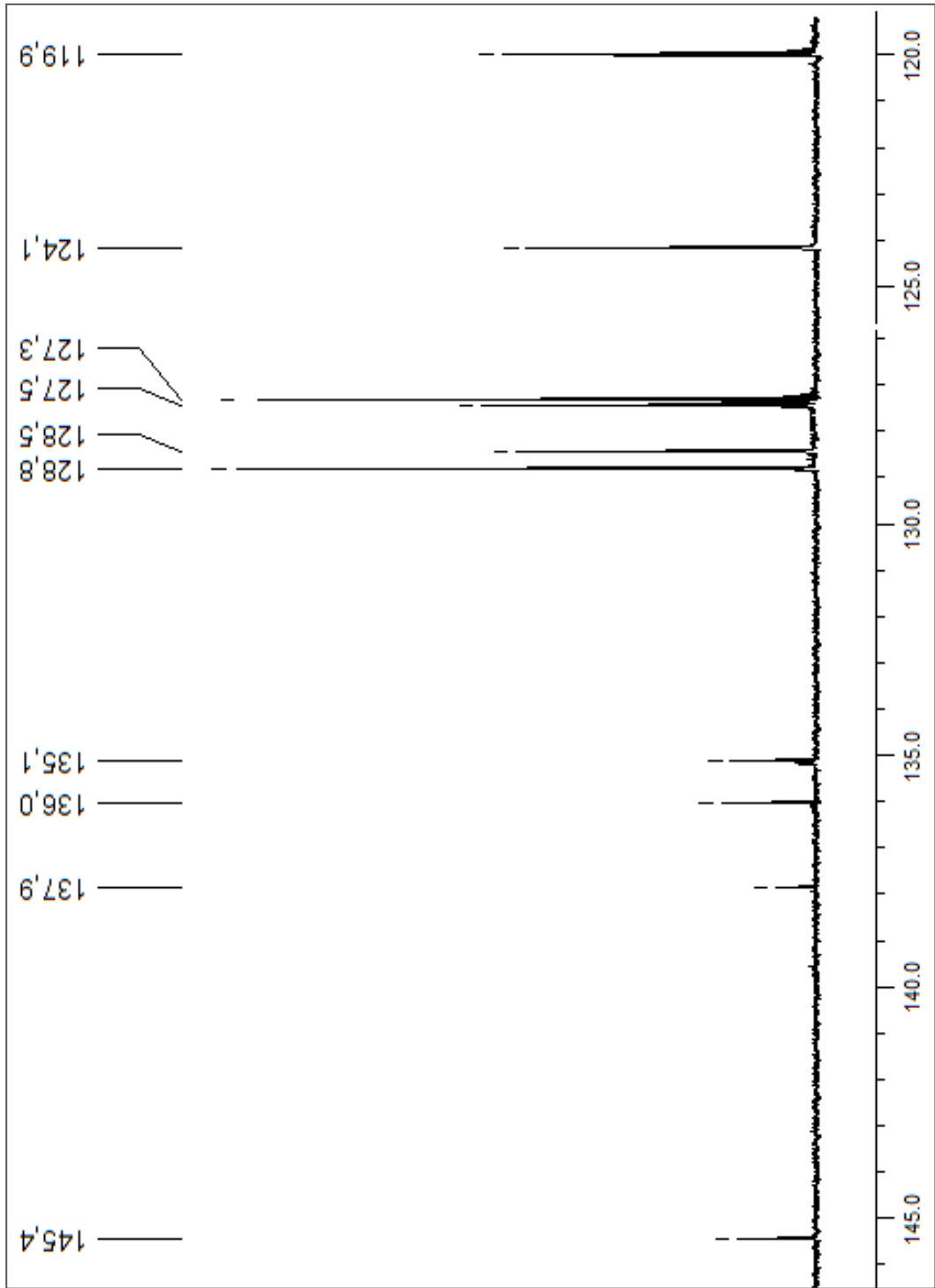
Şekil A.13 : $67\ ^{13}\text{C}$ -NMR.



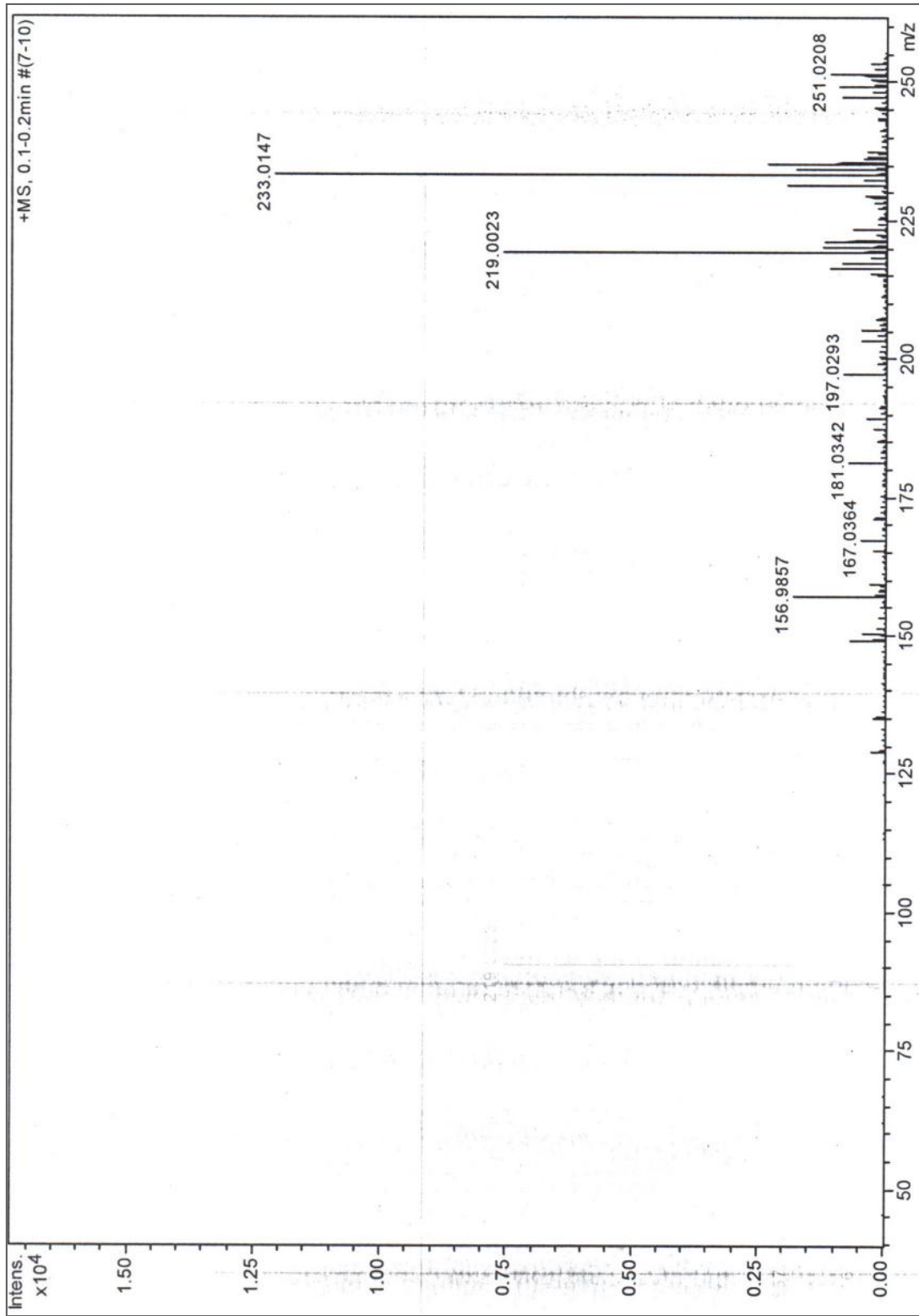
Şekil A.14 : 67 MS.



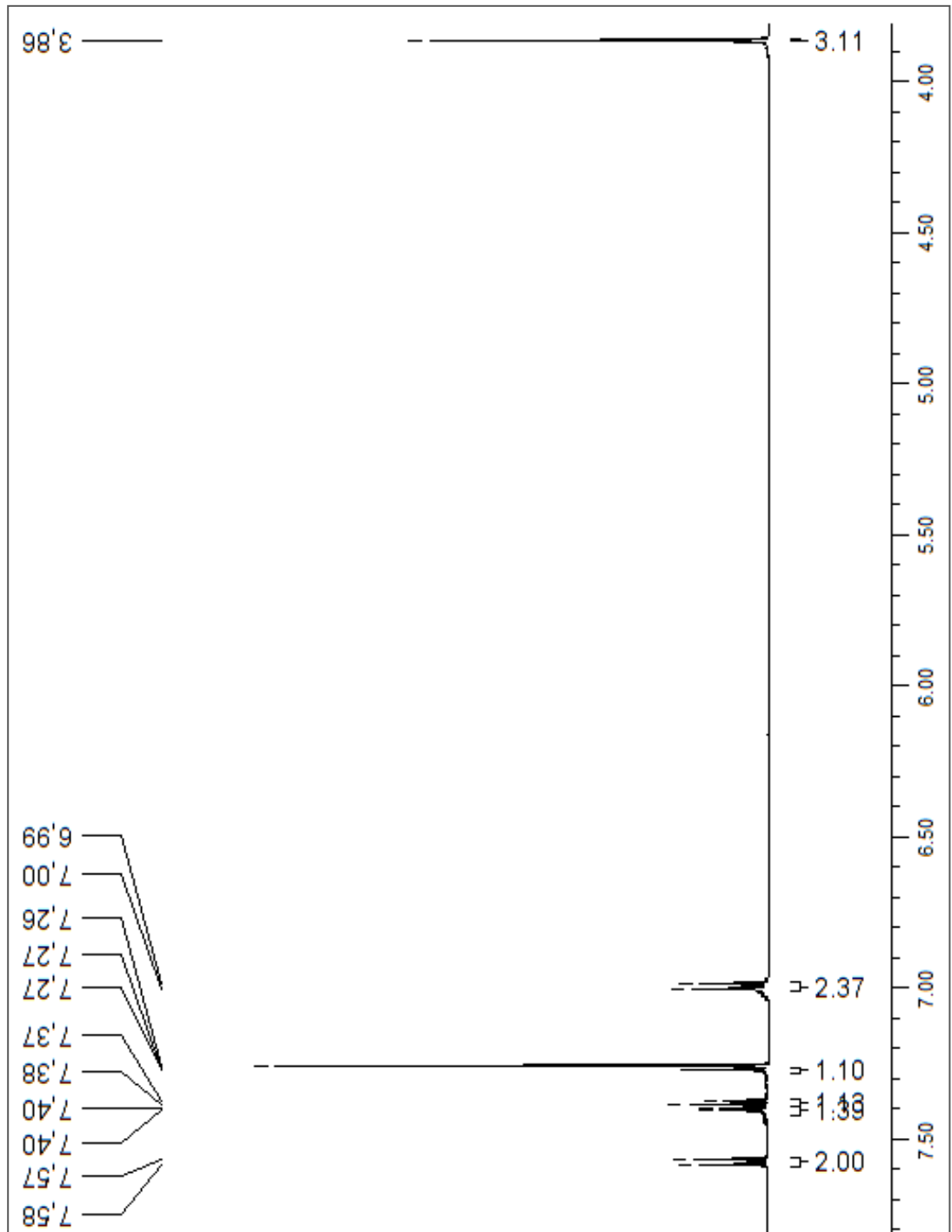
Şekil A.15 : $68\ ^1\text{H}$ -NMR-1.



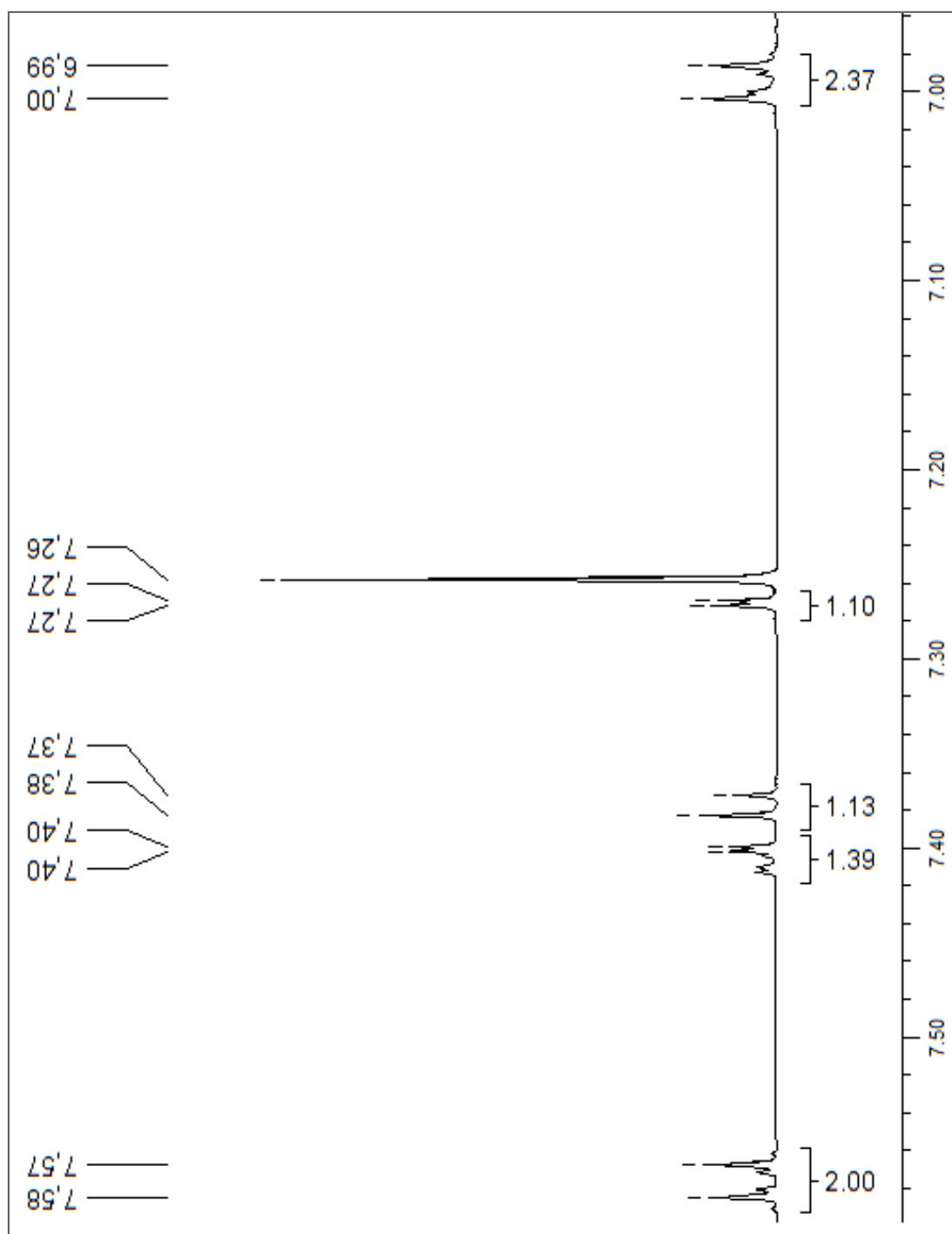
Şekil A.16 : ^{13}C -NMR-2.



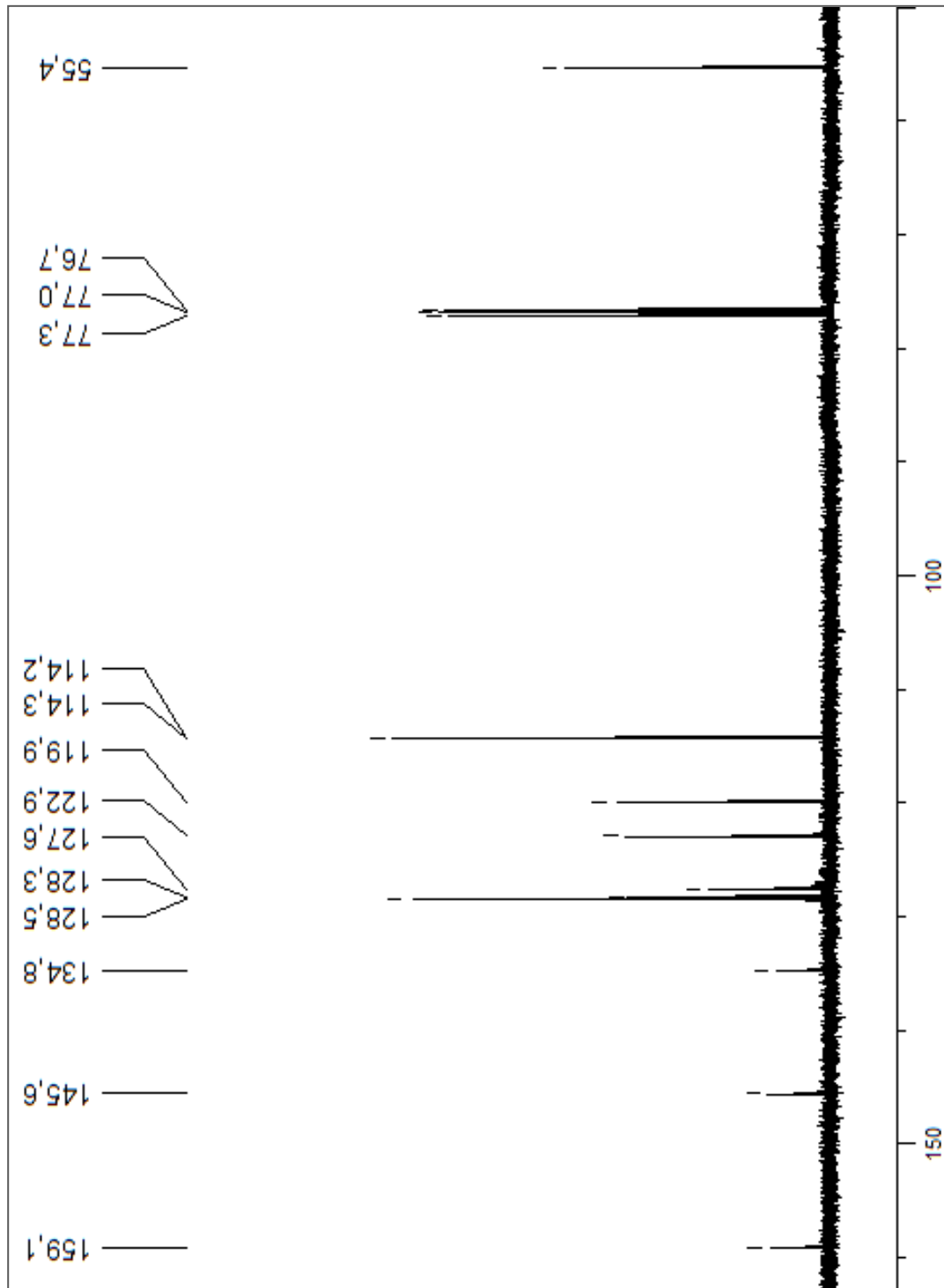
Şekil A.17 : 68 MS.



Şekil A.18 : ${}^{69}\text{H}$ -NMR-1.



Şekil A.19 : $69\text{ }^1\text{H}$ -NMR-2.



Şekil A.20 : ^{13}C -NMR.

Mass Spectrum Molecular Formula Report

Analysis Info

Analysis Name D:\Data\data2-mtp--.d
Method APCI_tune_wide_posinst.m
Sample Name
Comment

Acquisition Date 7/25/2013 11:53:06 AM

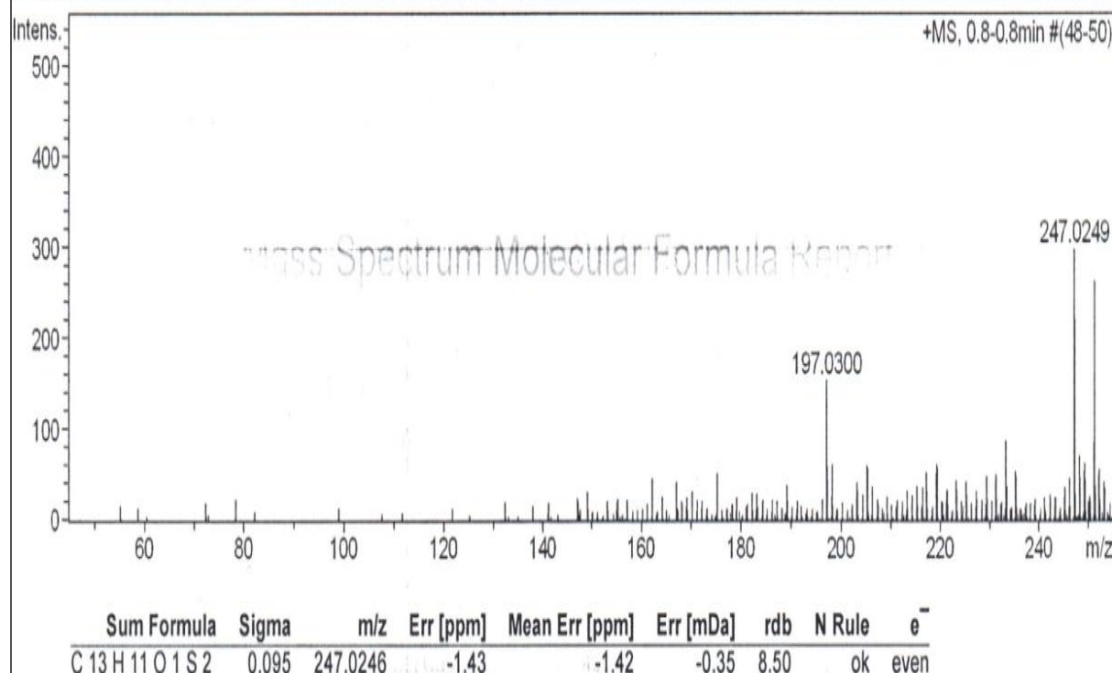
Operator bruker customer
Instrument / Ser# micrOTOF-Q 55

Acquisition Parameter

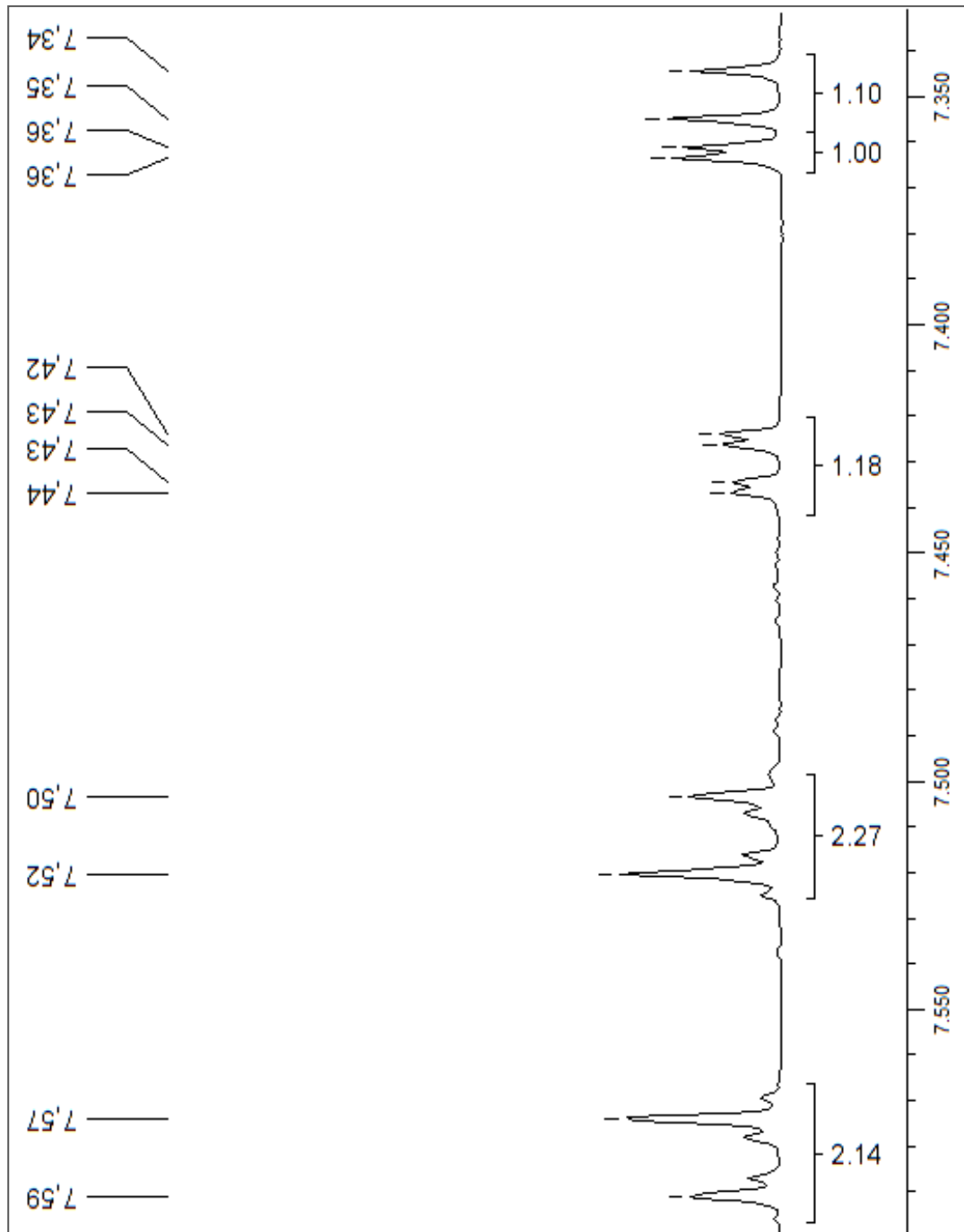
Source Type	APCI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	2.0 Bar
Focus	Active	Set Capillary	4000 V	Set Dry Heater	200 °C
Scan Begin	50 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Dry Gas	3.0 l/min
Scan End	250 m/z	Set Collision Cell RF	300.0 Vpp	Set Divert Valve	Waste

Generate Molecular Formula Parameter

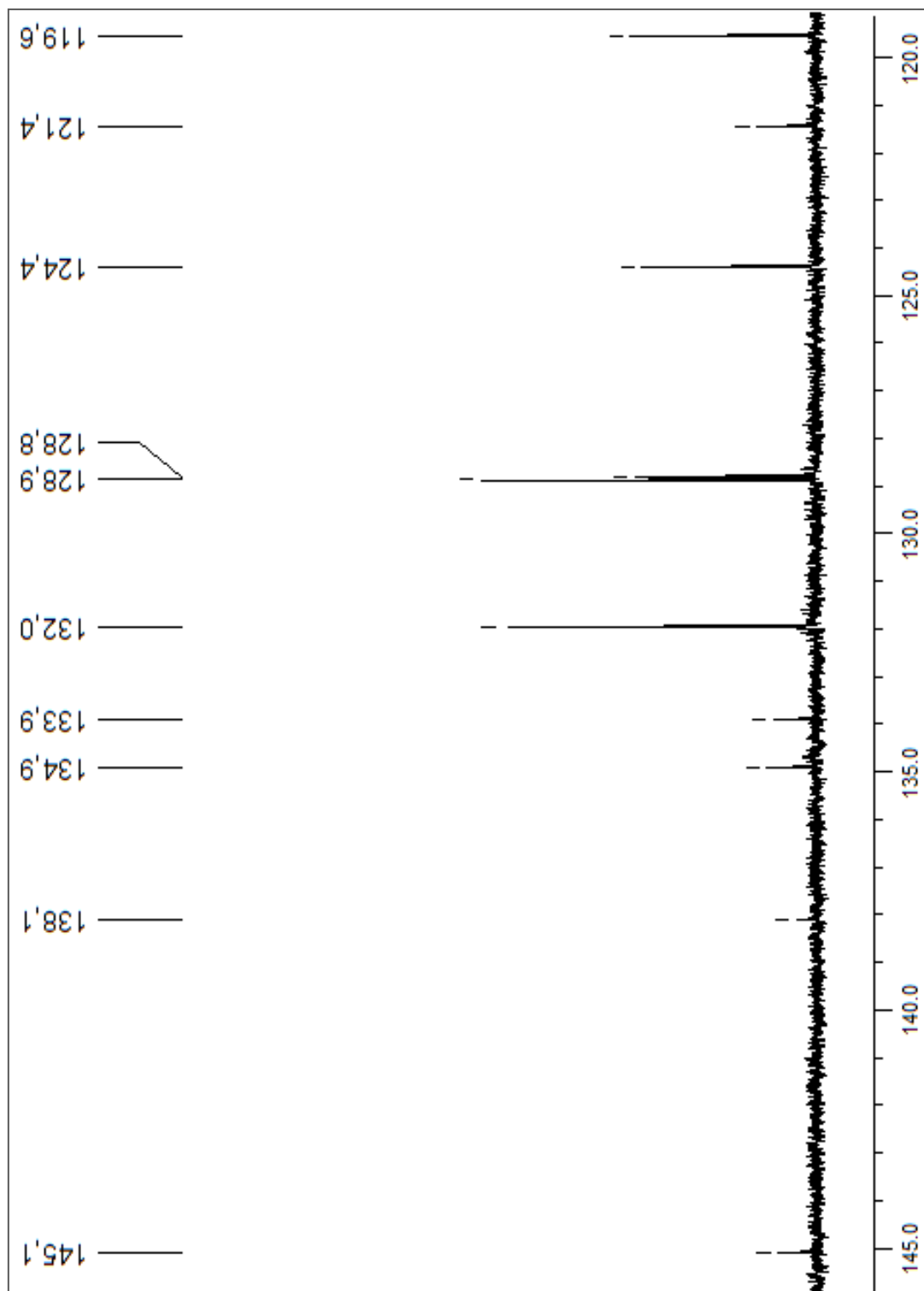
Formula, min.	C0				
Formula, max.	S2-O-N0				
Measured m/z	247.025	Tolerance	4 ppm	Charge	1
Check Valence	no	Minimum	0	Maximum	0
Nitrogen Rule	no	Electron Configuration both			
Filter H/C Ratio	no	Minimum	0	Maximum	3
Estimate Carbon	yes				



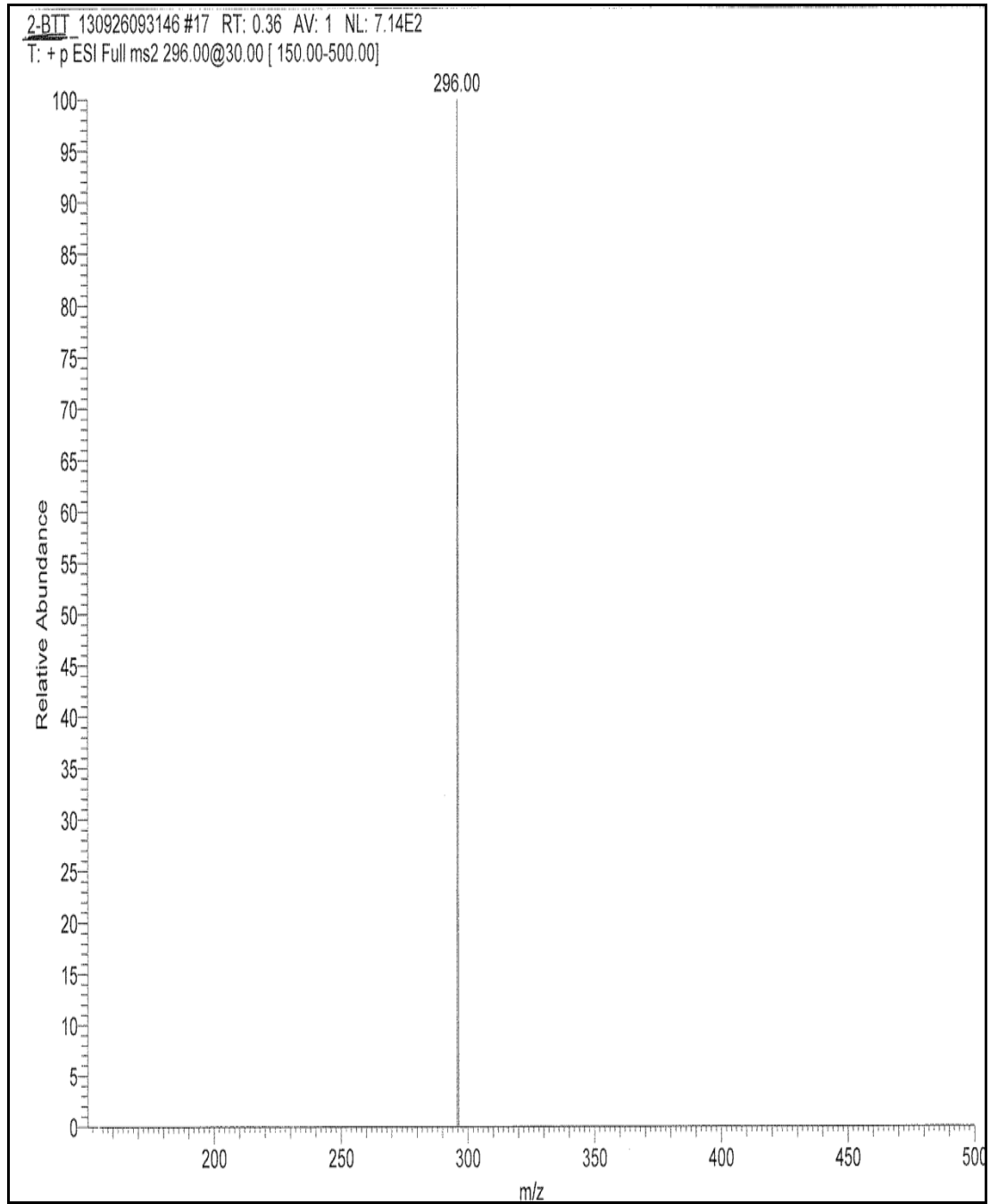
Şekil A.21 : 69 MS.



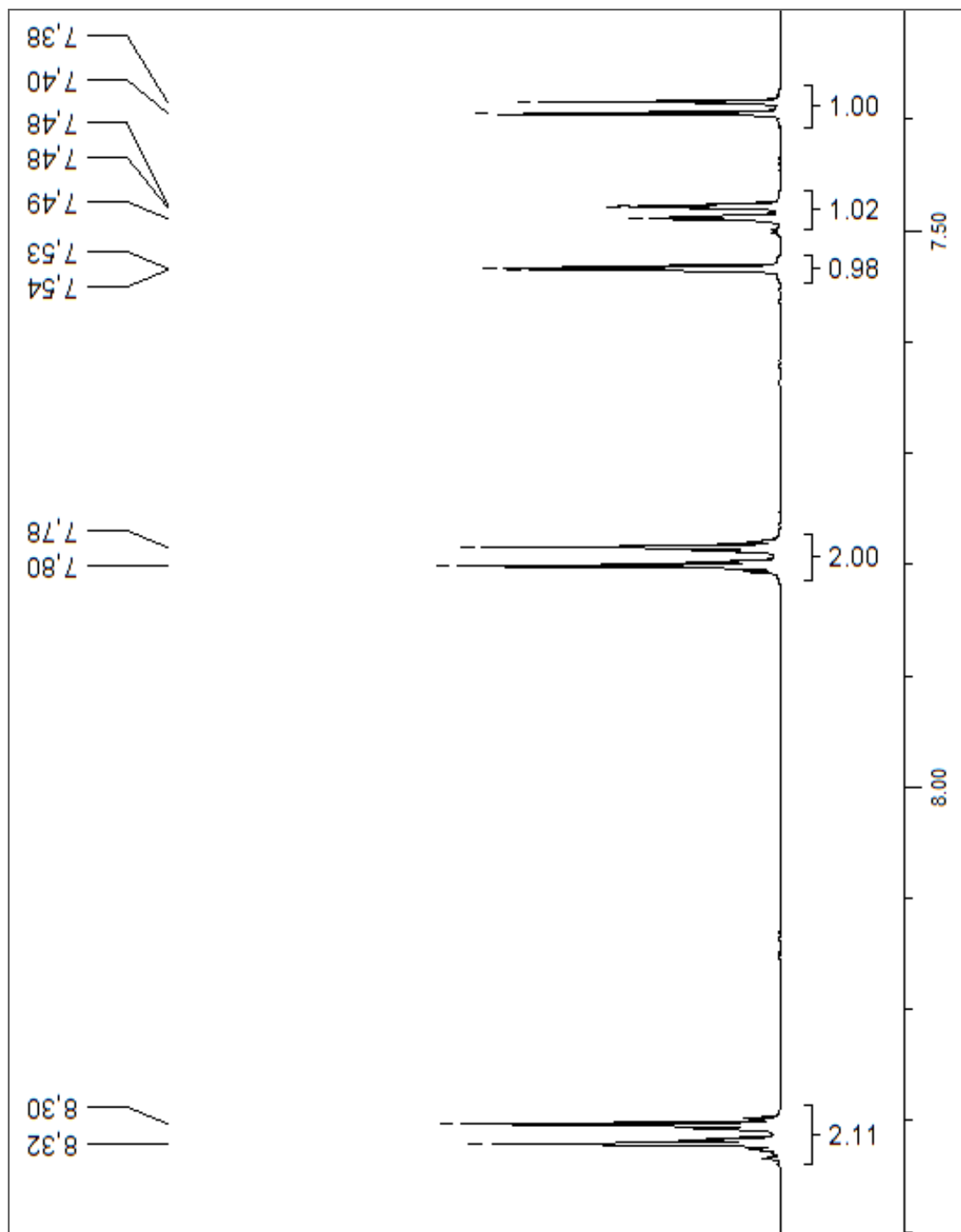
Şekil A.22 : $70\text{ }^1\text{H}$ -NMR.



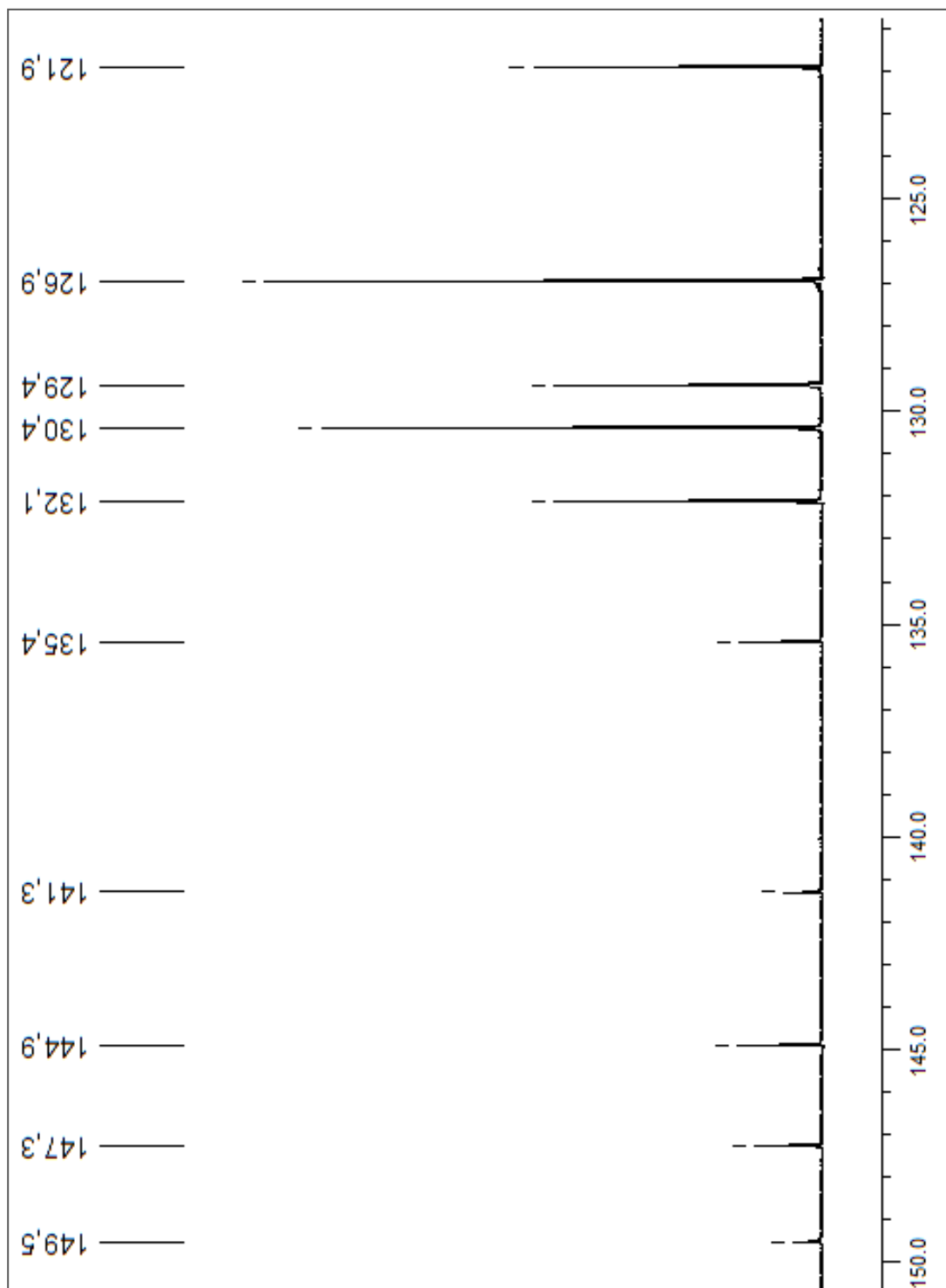
Şekil A.23 : 70 ^{13}C -NMR.



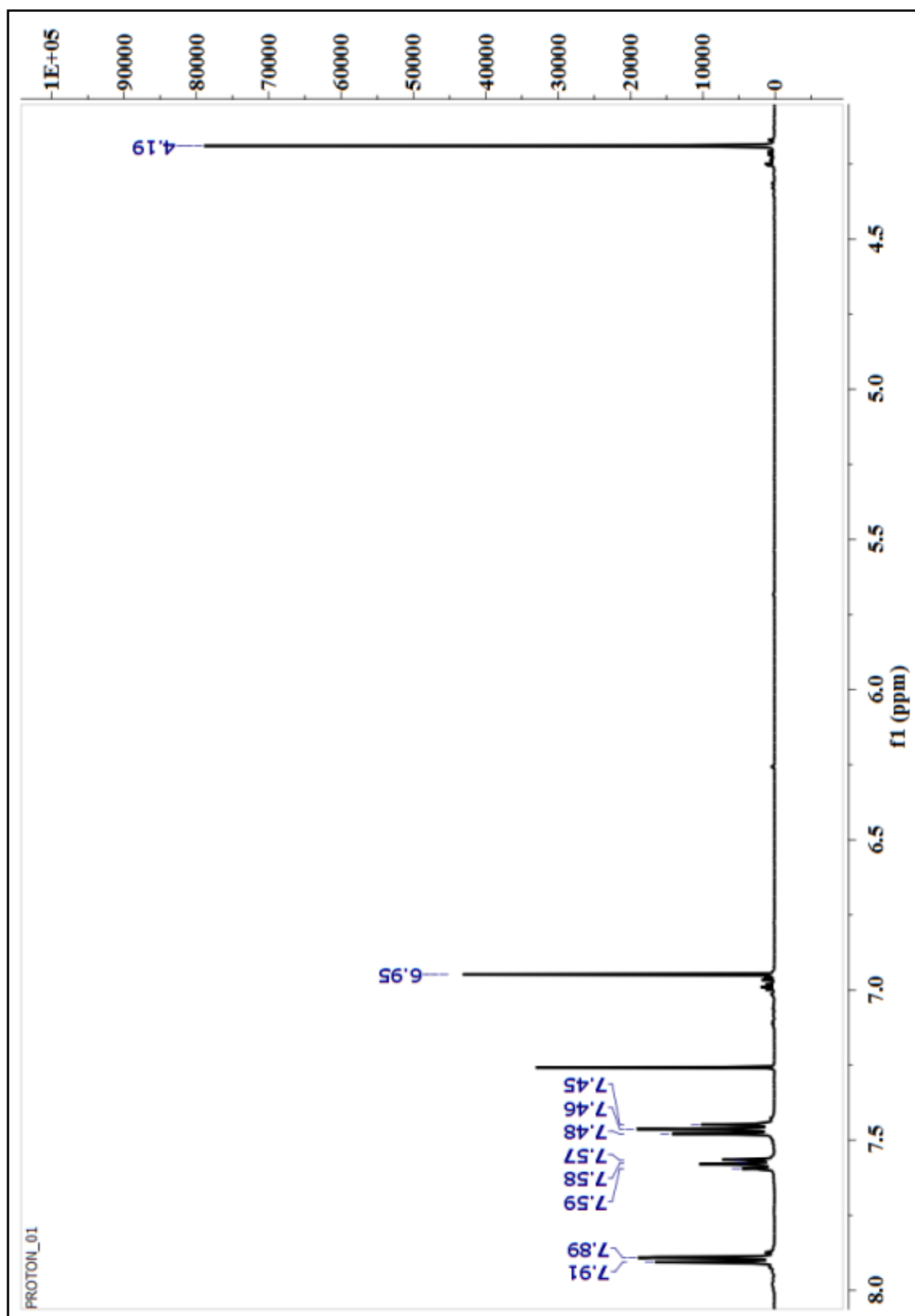
Şekil A.24 : 70 MS



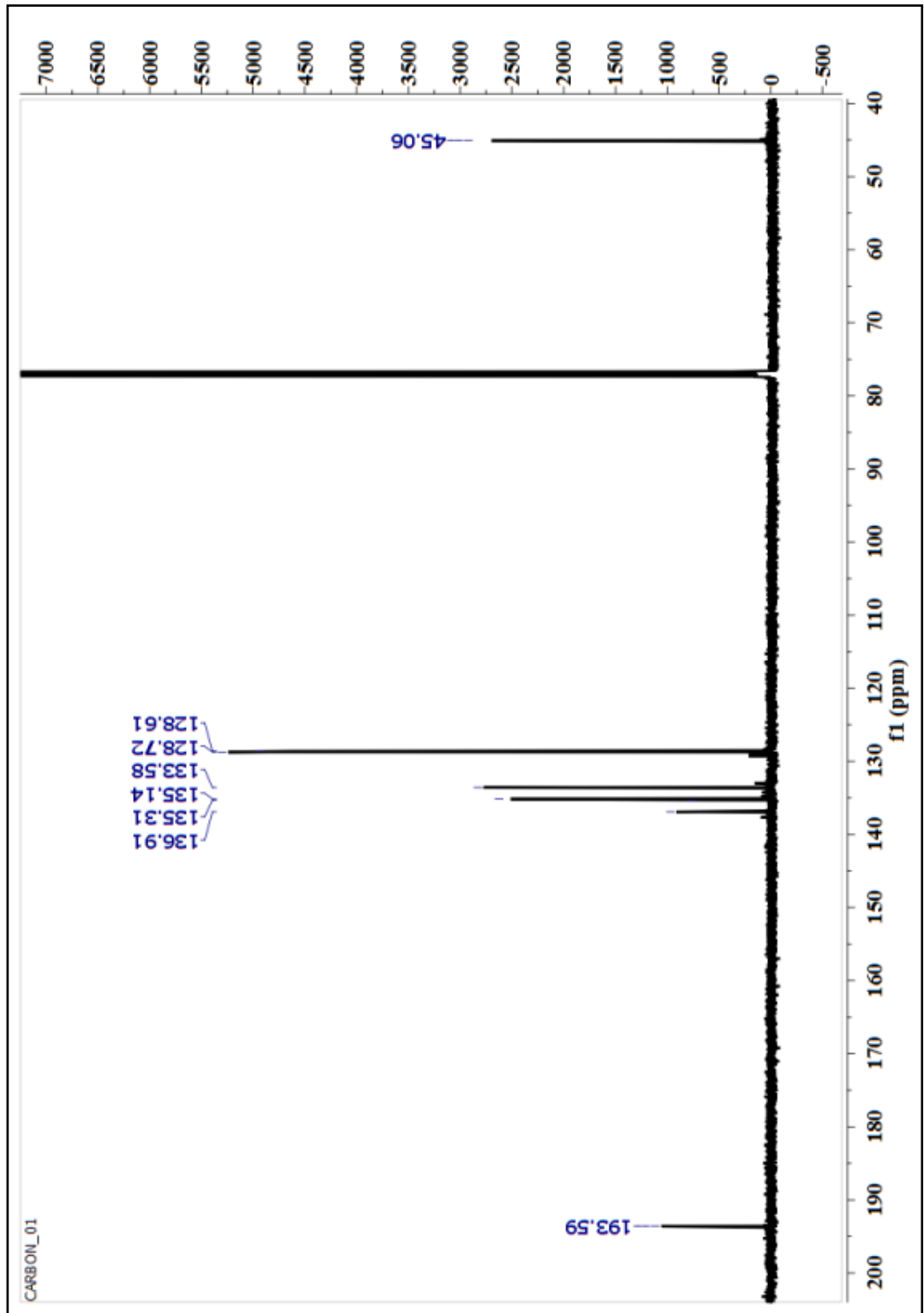
Şekil A.25 : ${}^1\text{H}$ -NMR.



Şekil A.26 : ^{13}C -NMR.



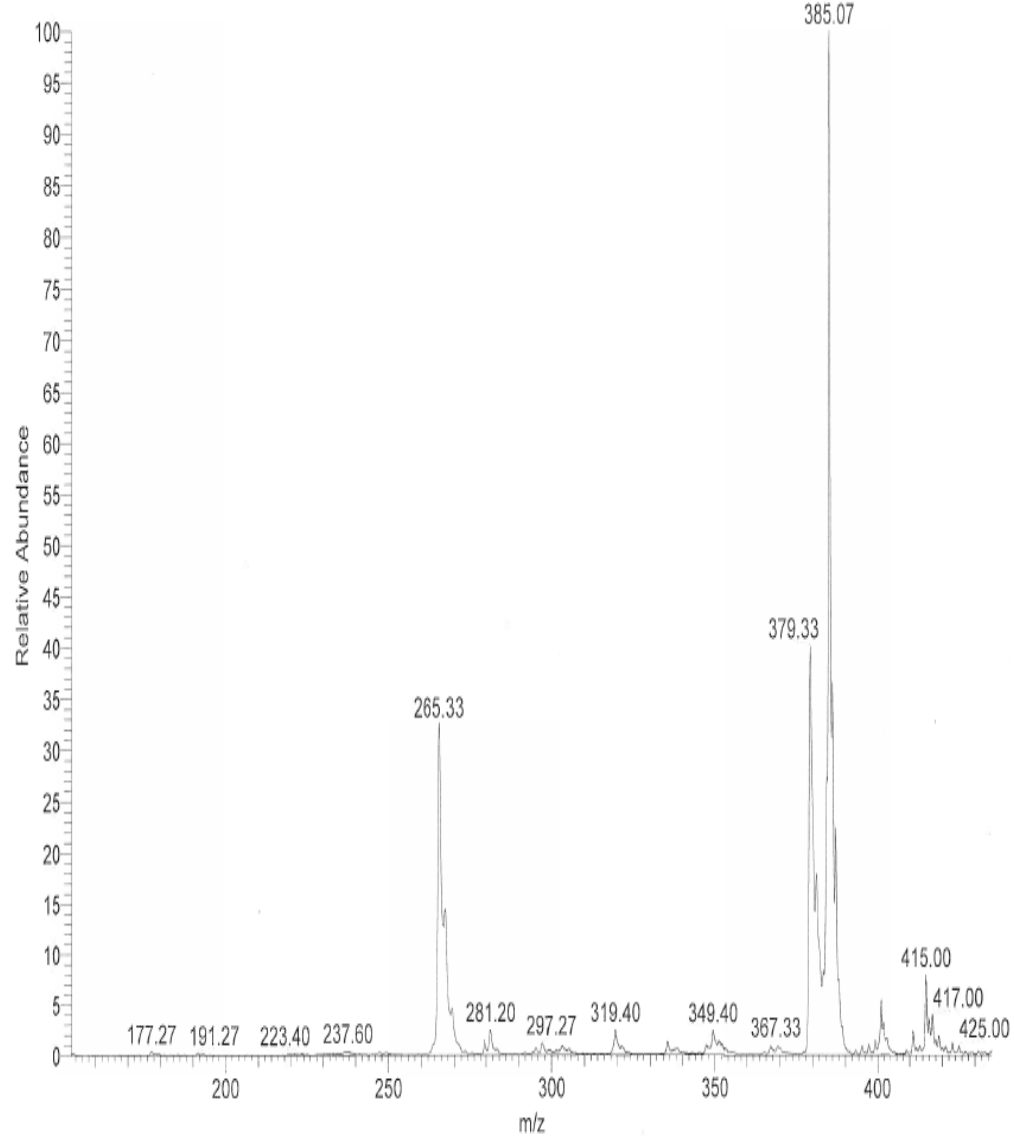
Şekil A.27 : $40\ ^1\text{H}$ -NMR.

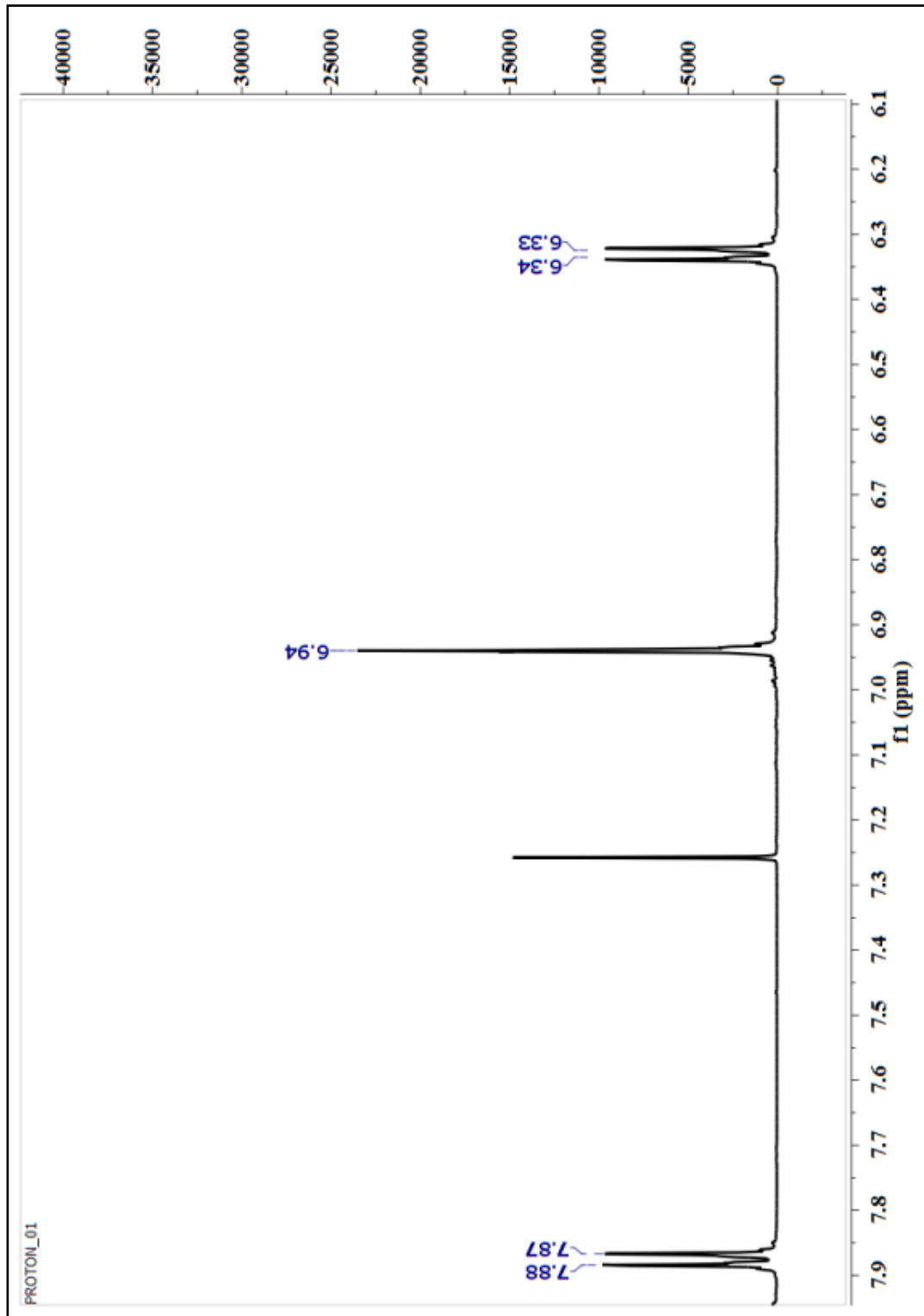


Şekil A.28 : ^{13}C -NMR.

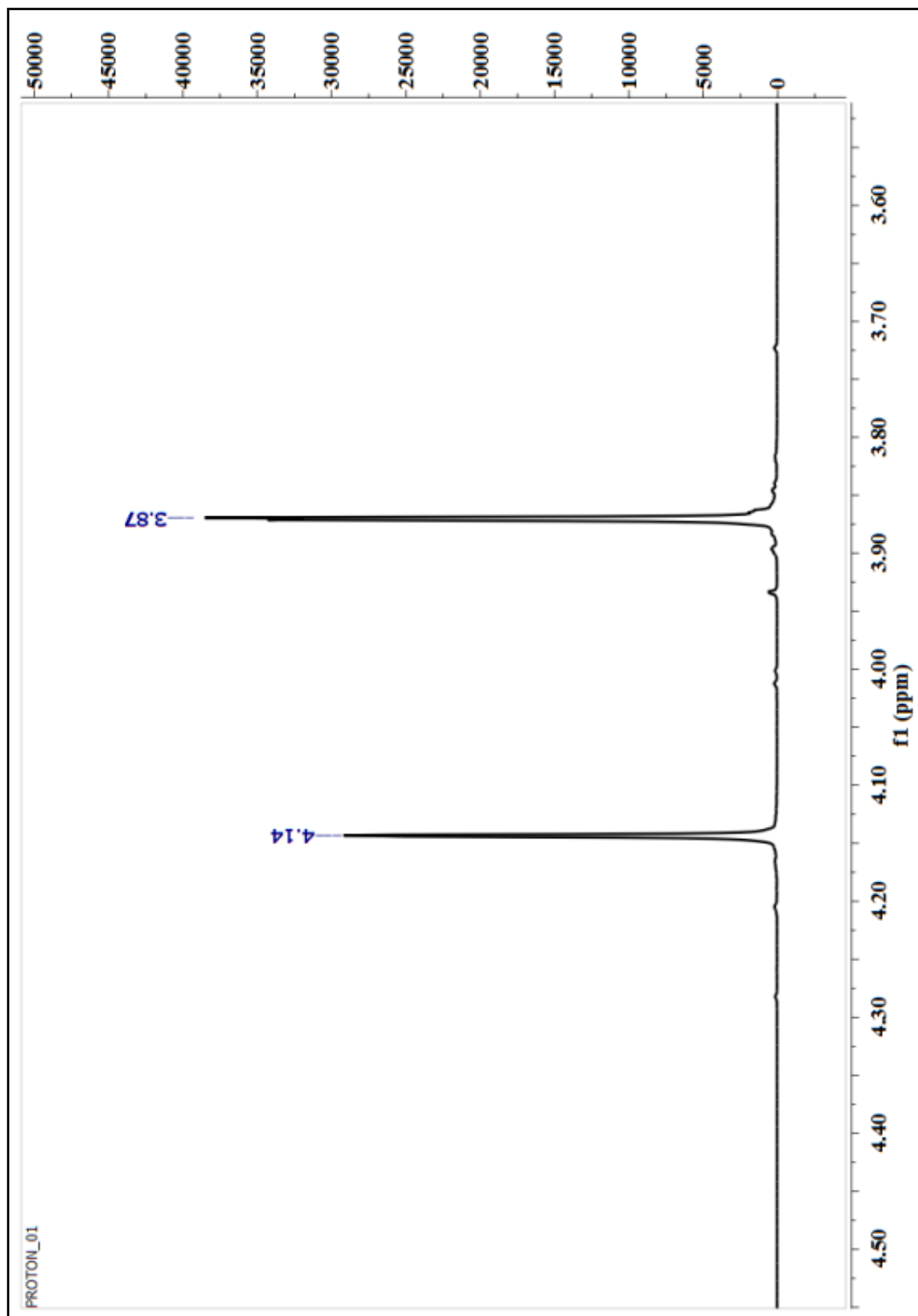
PhDK #7-75 RT: 0.05-0.61 AV: 69 NL: 5.48E7

T: + p APCI corona Full ms [150.00-500.00]

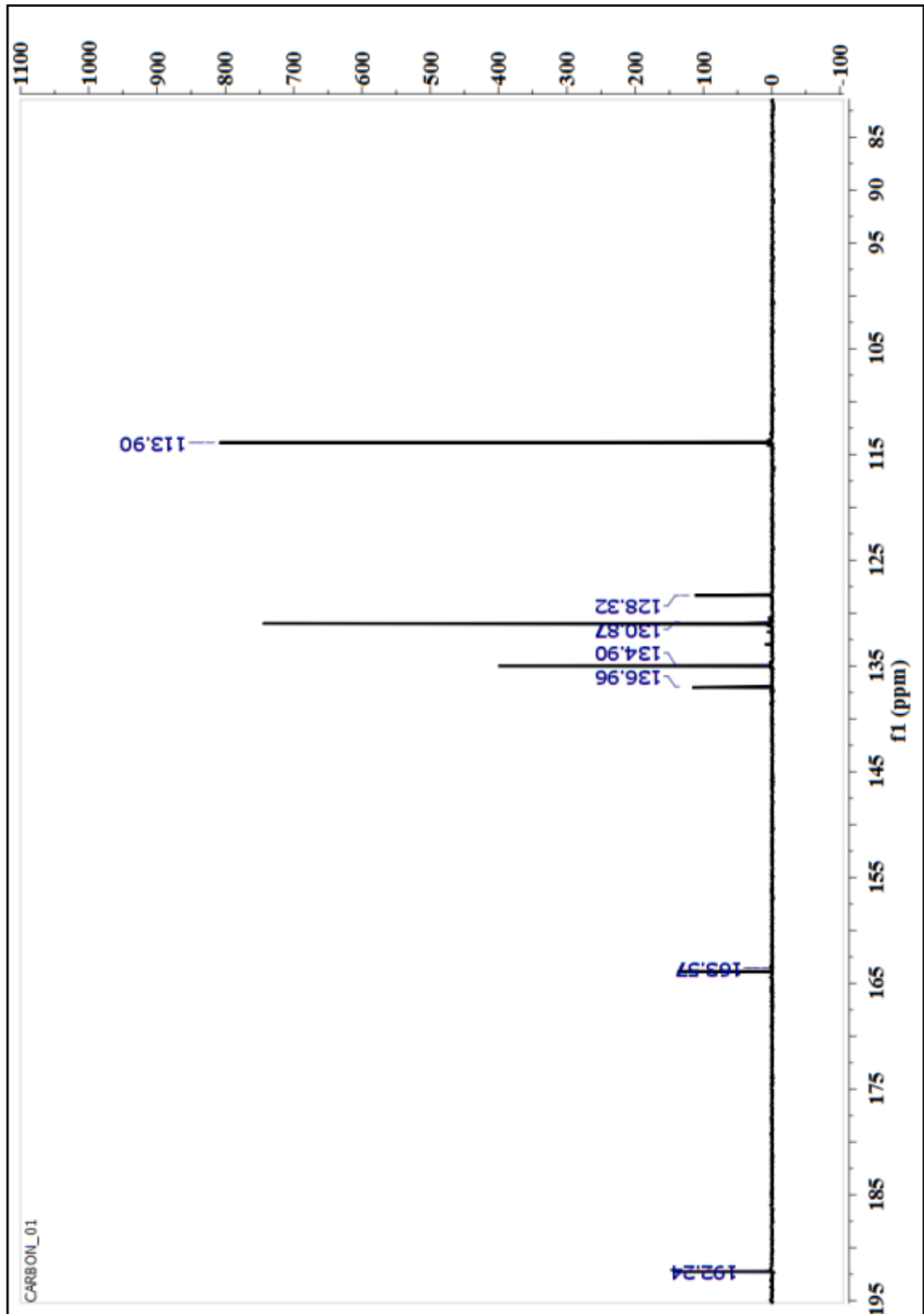
**Şekil A.29 : 40 Mass.**



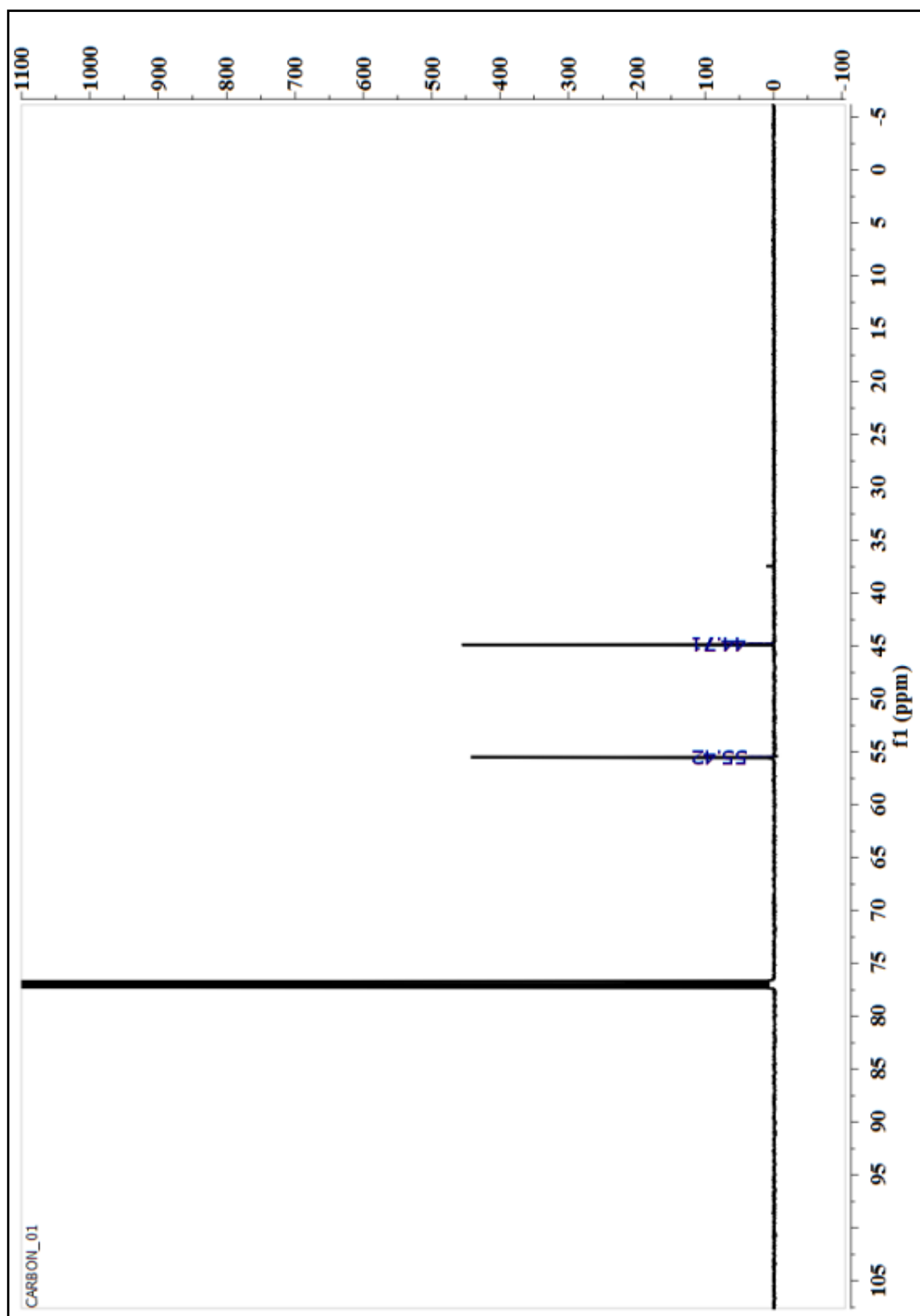
Şekil A.30 : $41\ ^1\text{H}$ -NMR-1.



Şekil A.31 : $41\ ^1\text{H}$ -NMR-2.



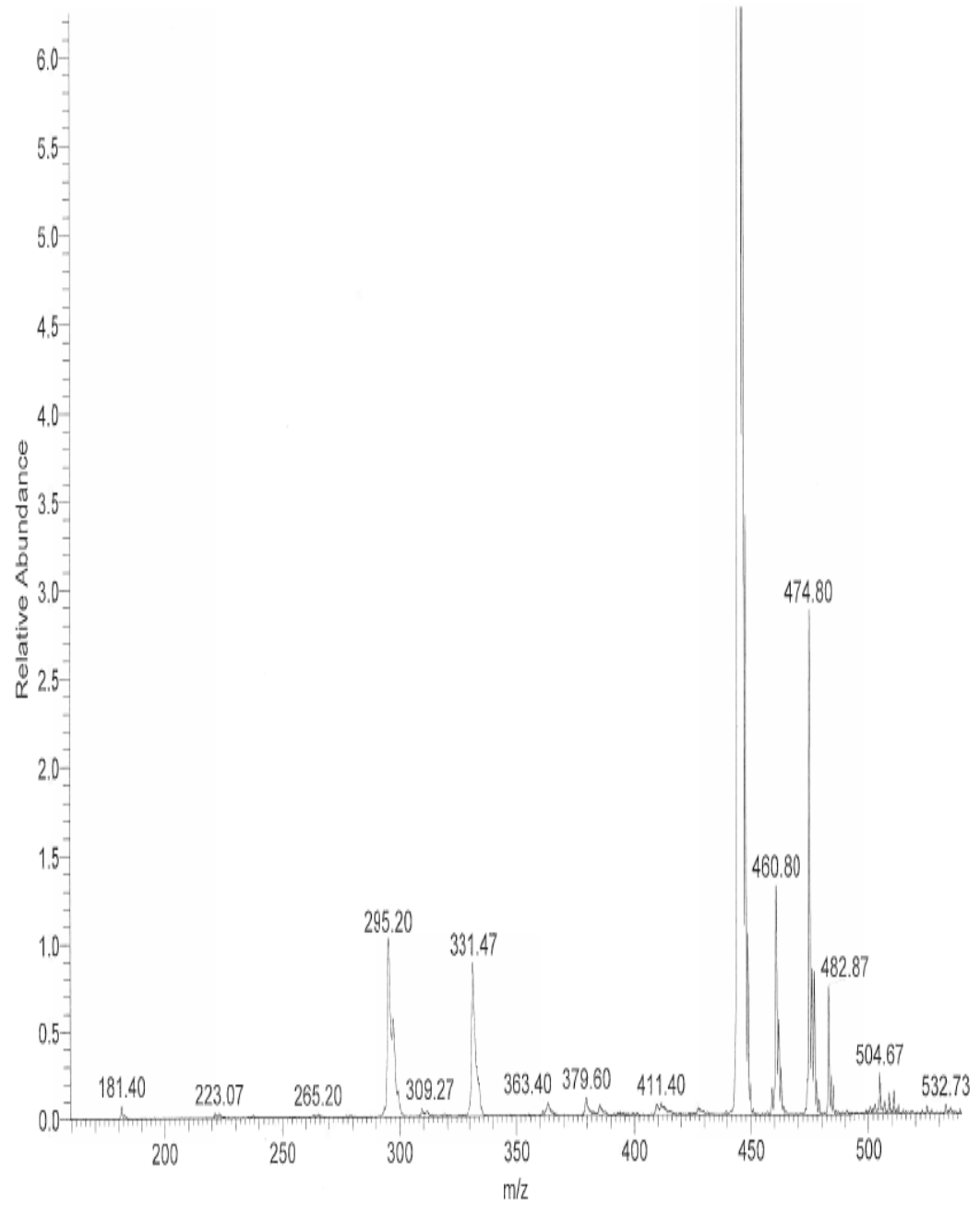
Şekil A.32 : 41 ¹³C-NMR1.

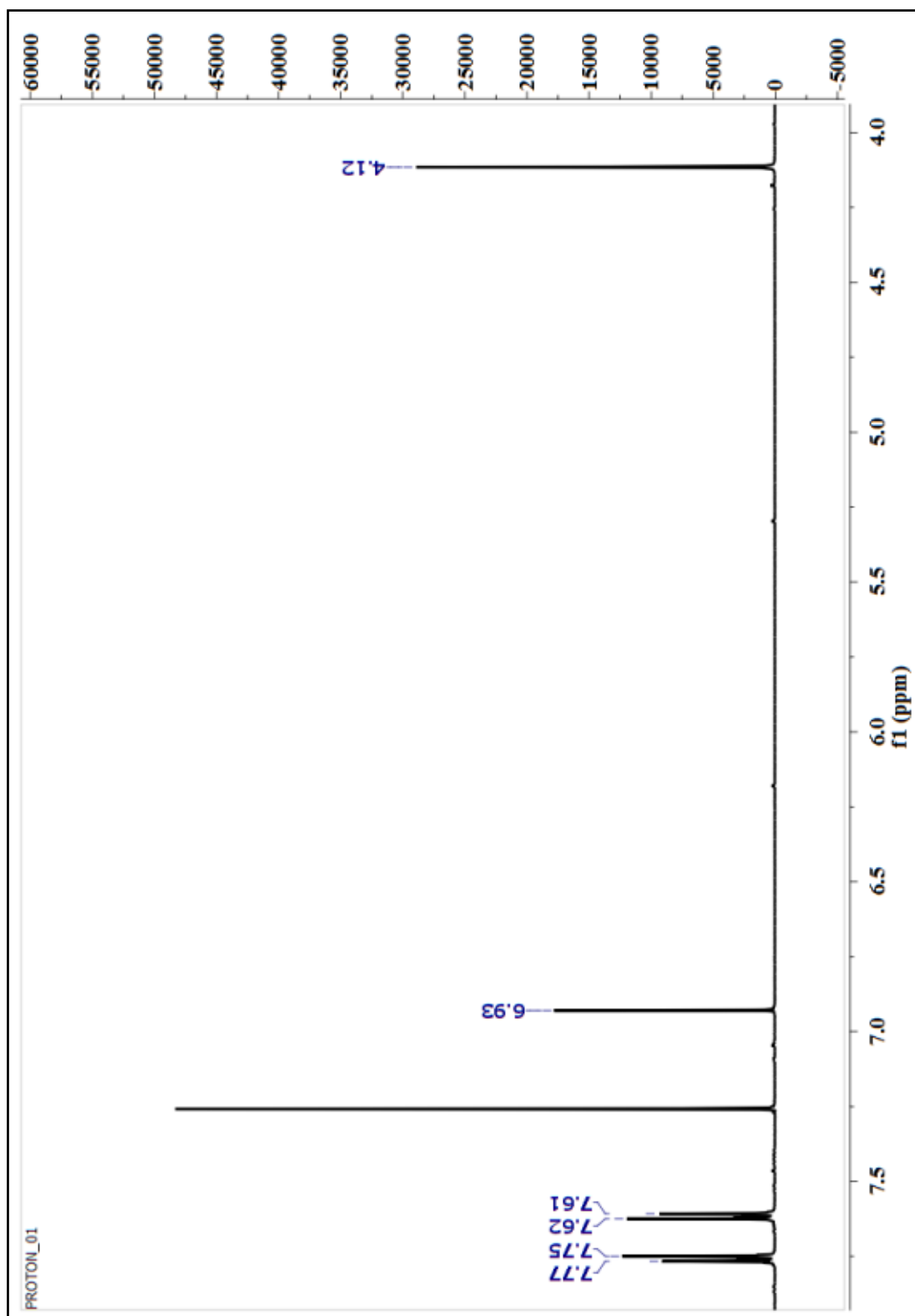


Şekil A.33 : 41 ^{13}C -NMR-2.

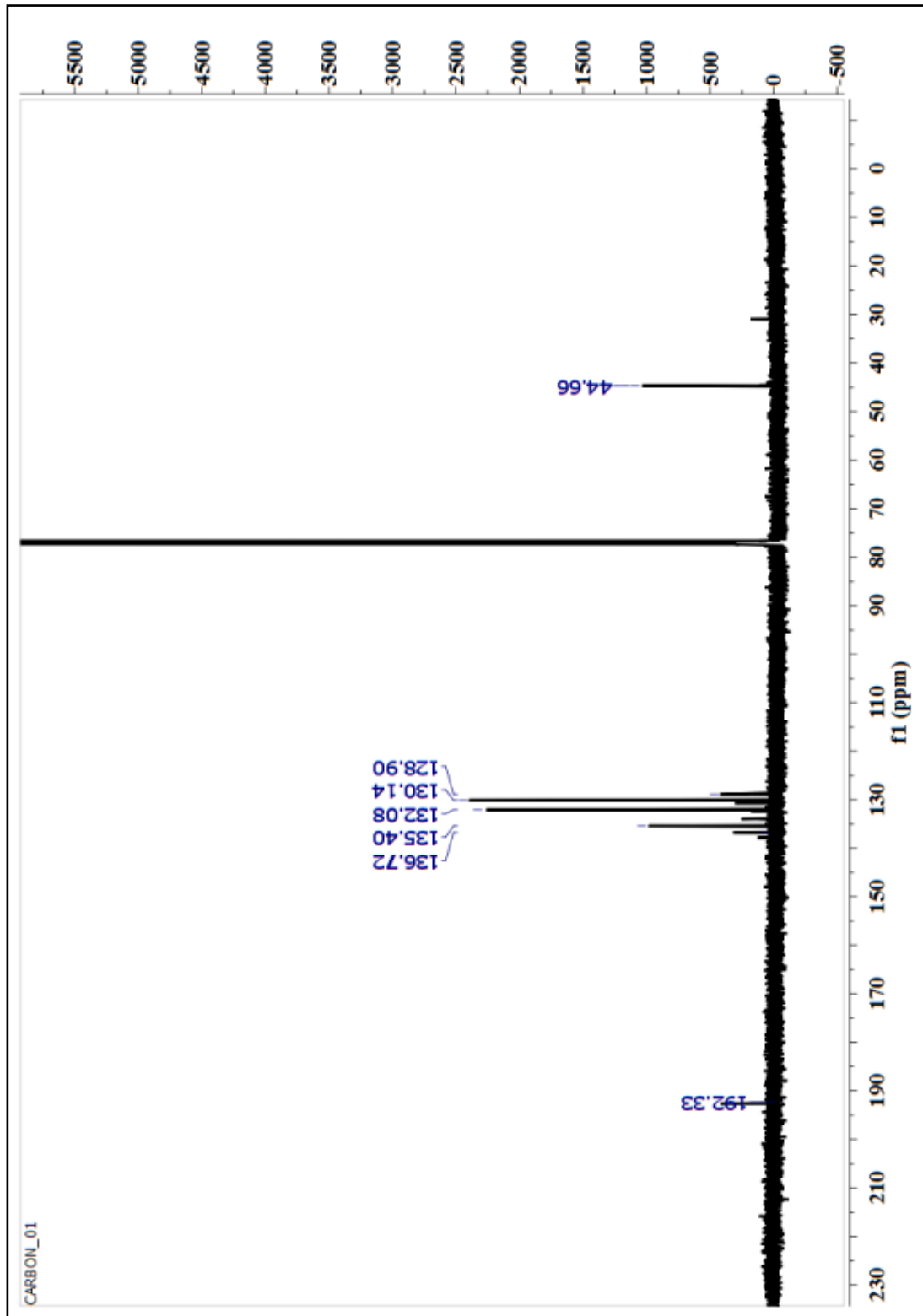
MeODK_121224113809 #2-57 RT: 0.01-0.52 AV: 56 NL: 4.41E8

T: + p APCI corona Full ms [150.00-600.00]

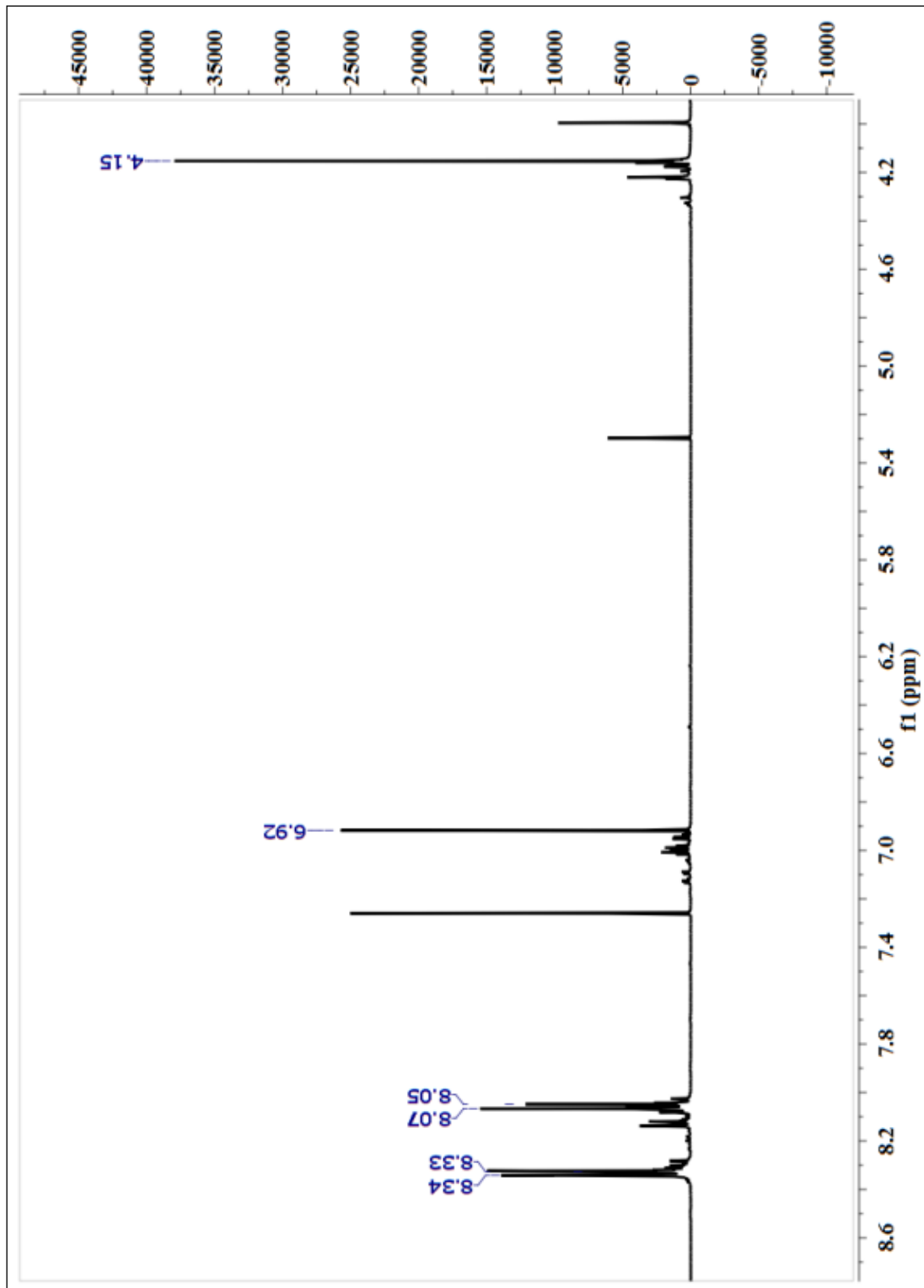
**Şekil A.34 : 41 Mass.**



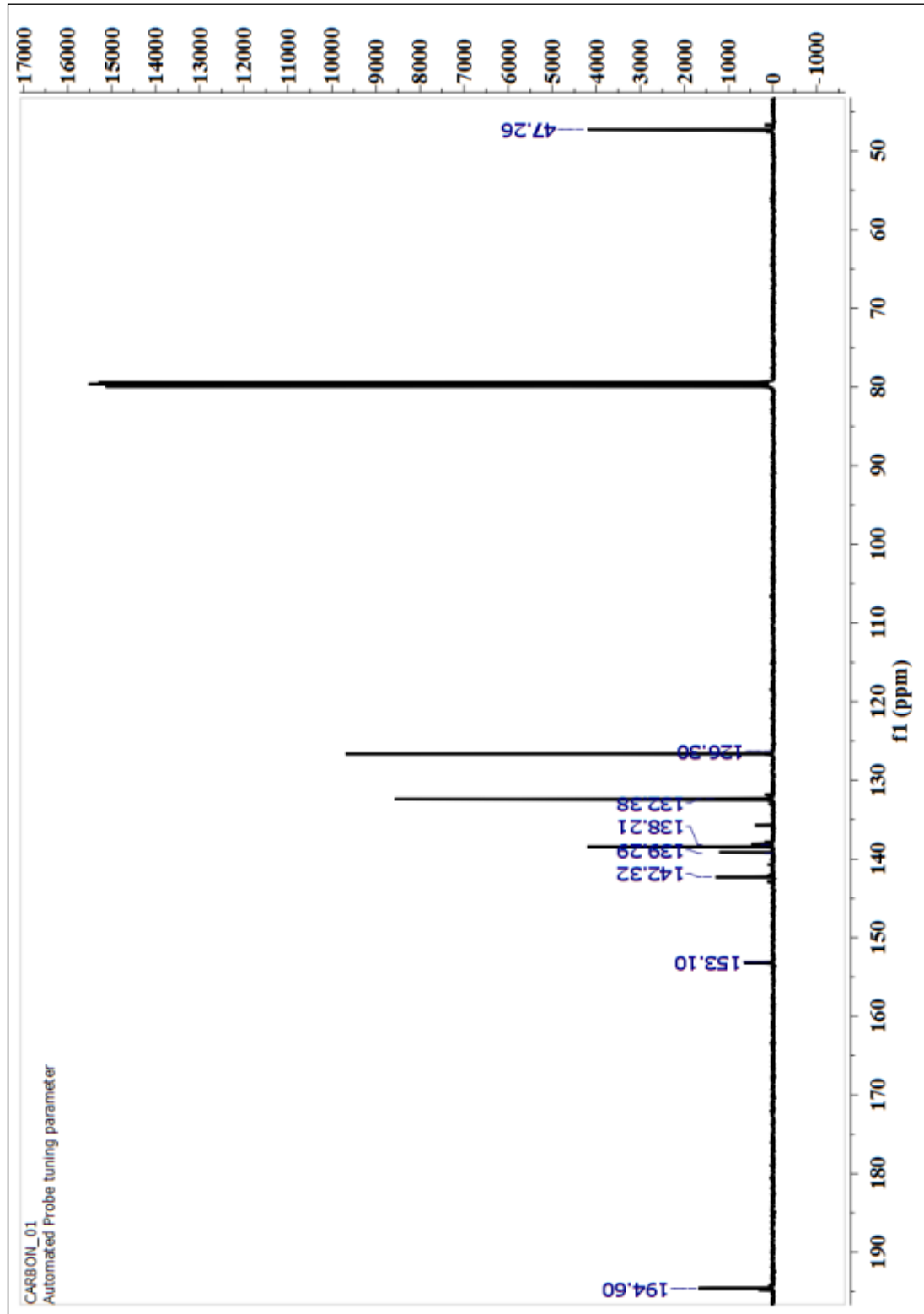
Şekil A.35 : 42 ^1H -NMR.



Şekil A.36 : 42 ¹³C-NMR.



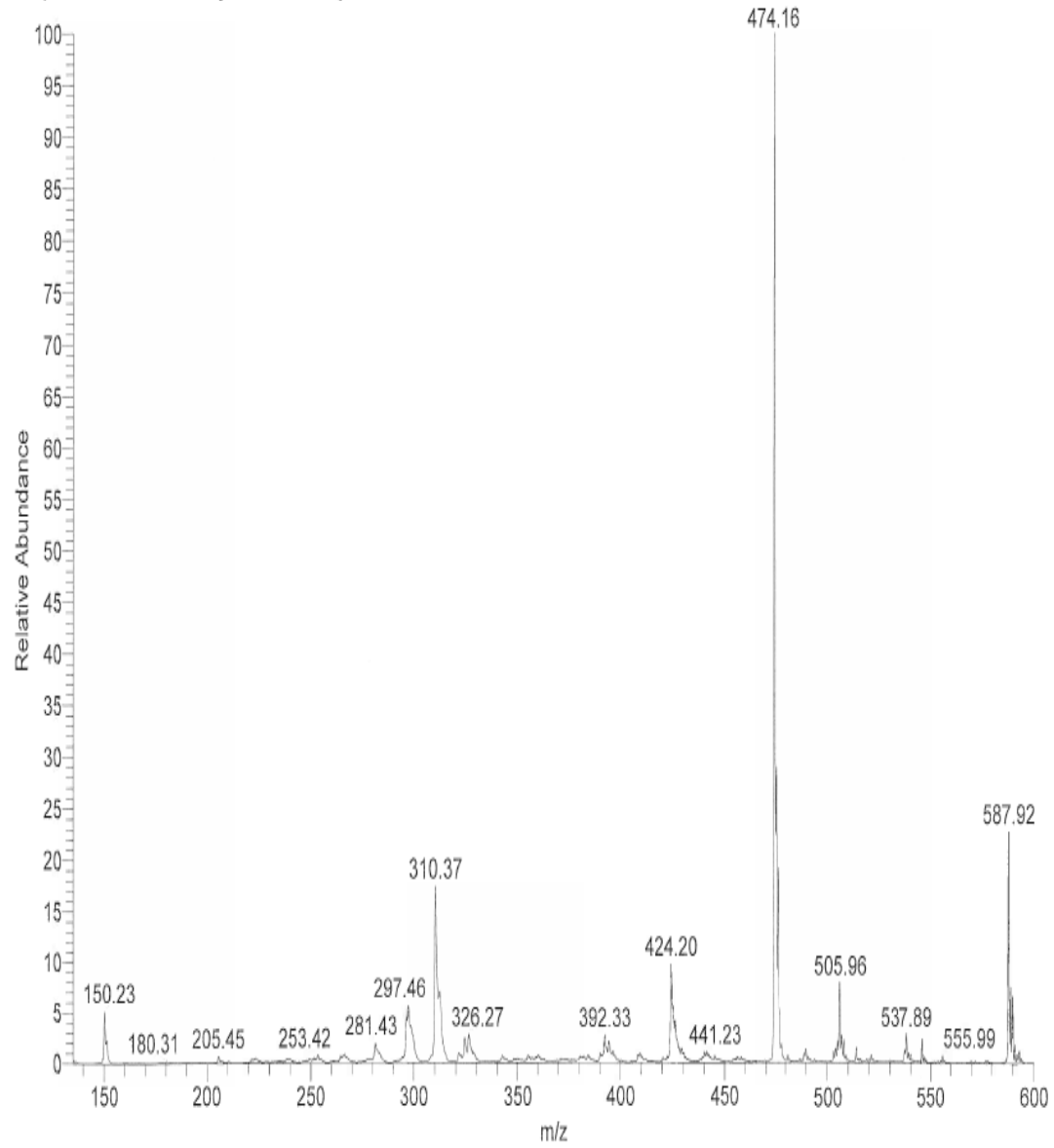
Şekil A.37 : ^{43}H -NMR.

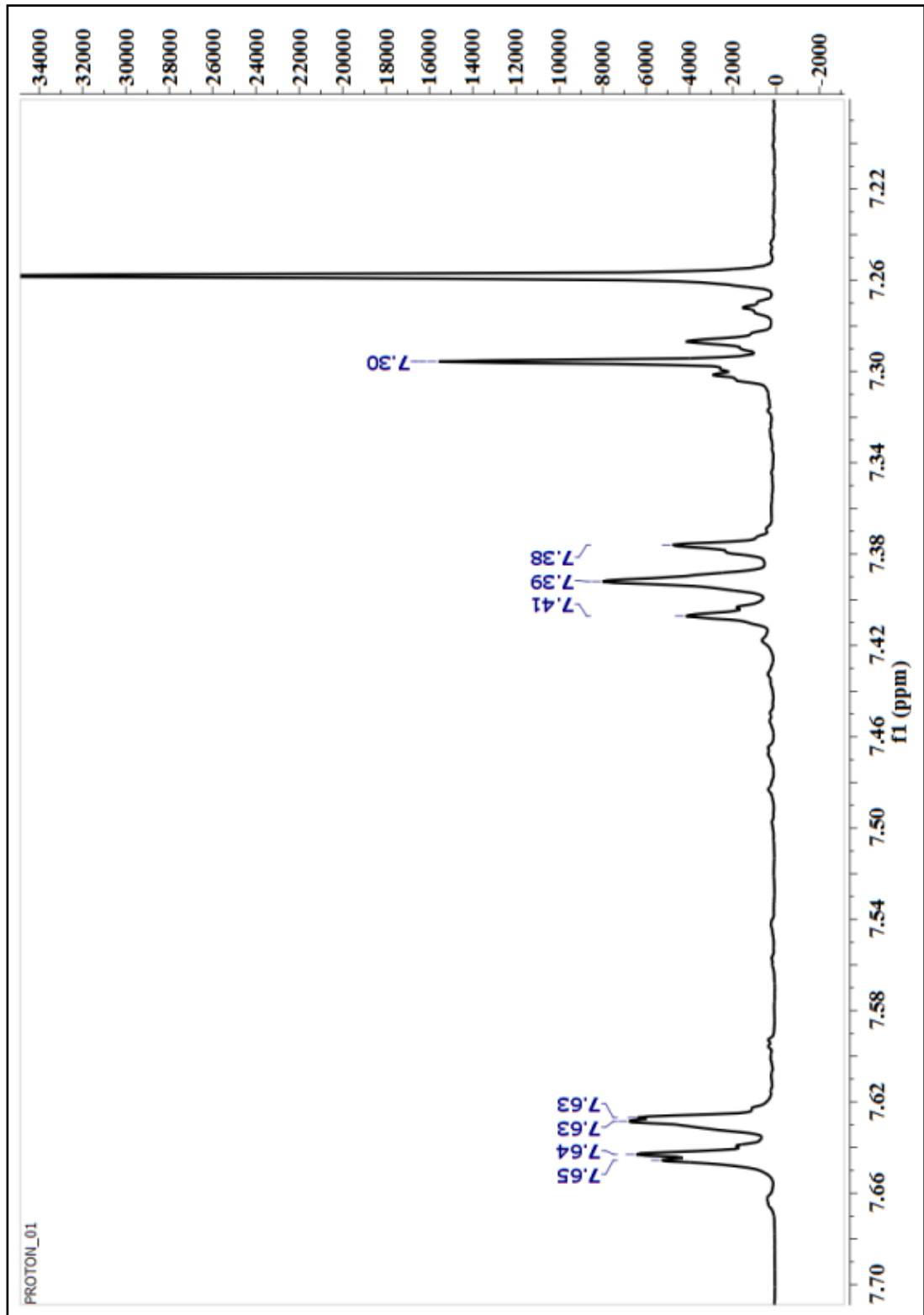


Şekil A.38 : ^{13}C -NMR.

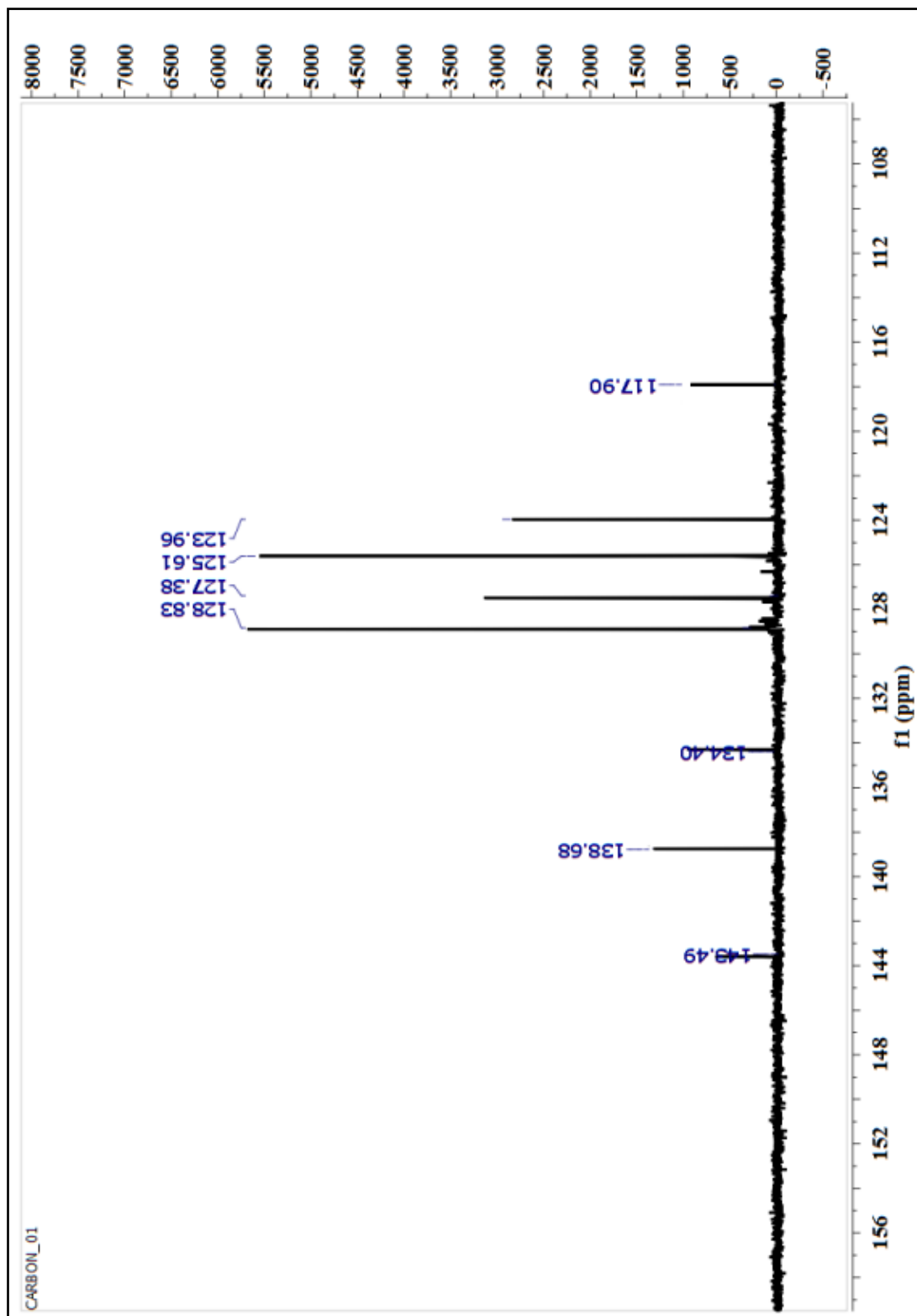
NO2DKSule #8-101 RT: 0.07-0.97 AV: 94 NL: 1.39E7

T: + p APCI corona Full ms [135.00-600.00]

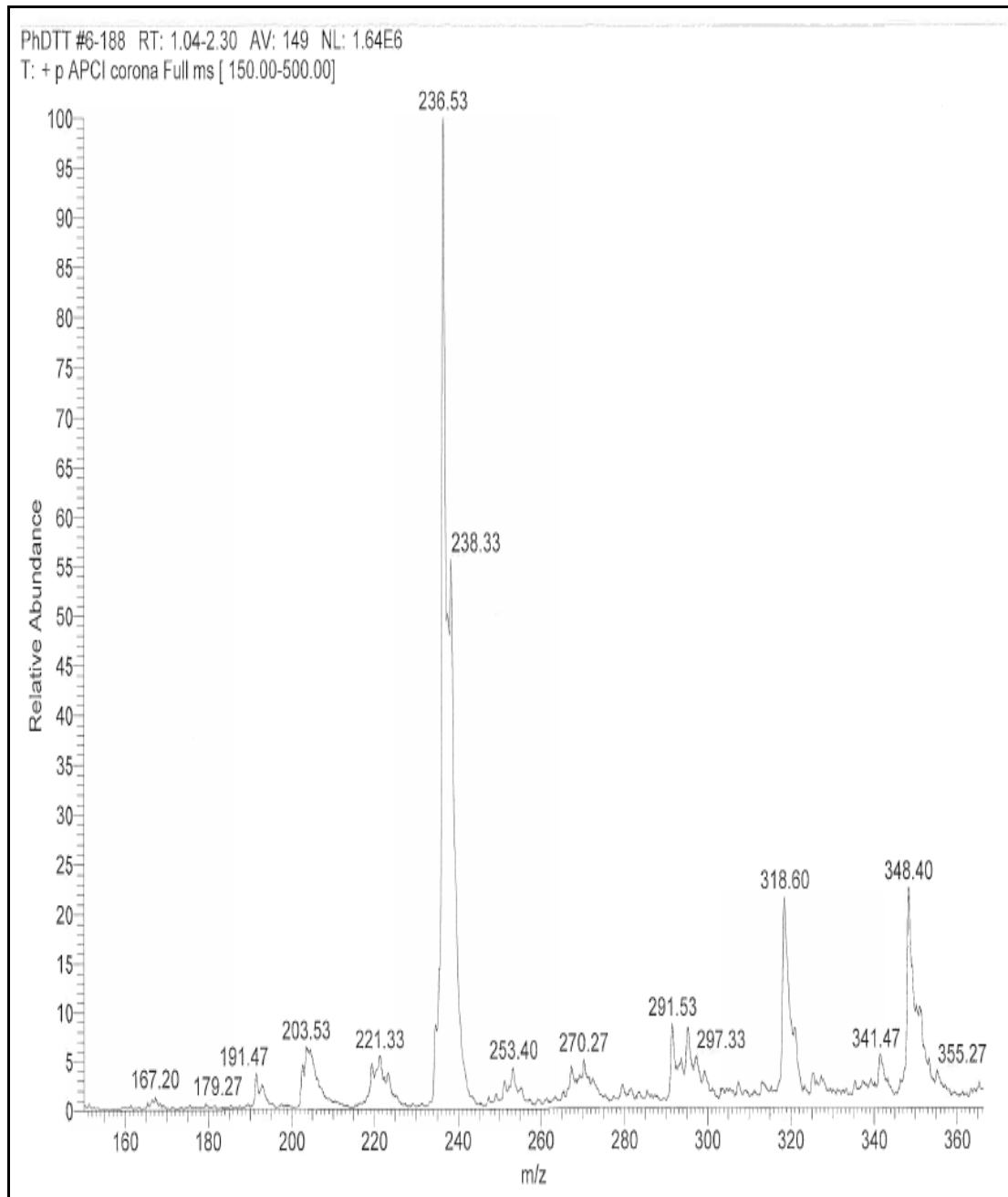
**Şekil A.39 : 43 Mass.**



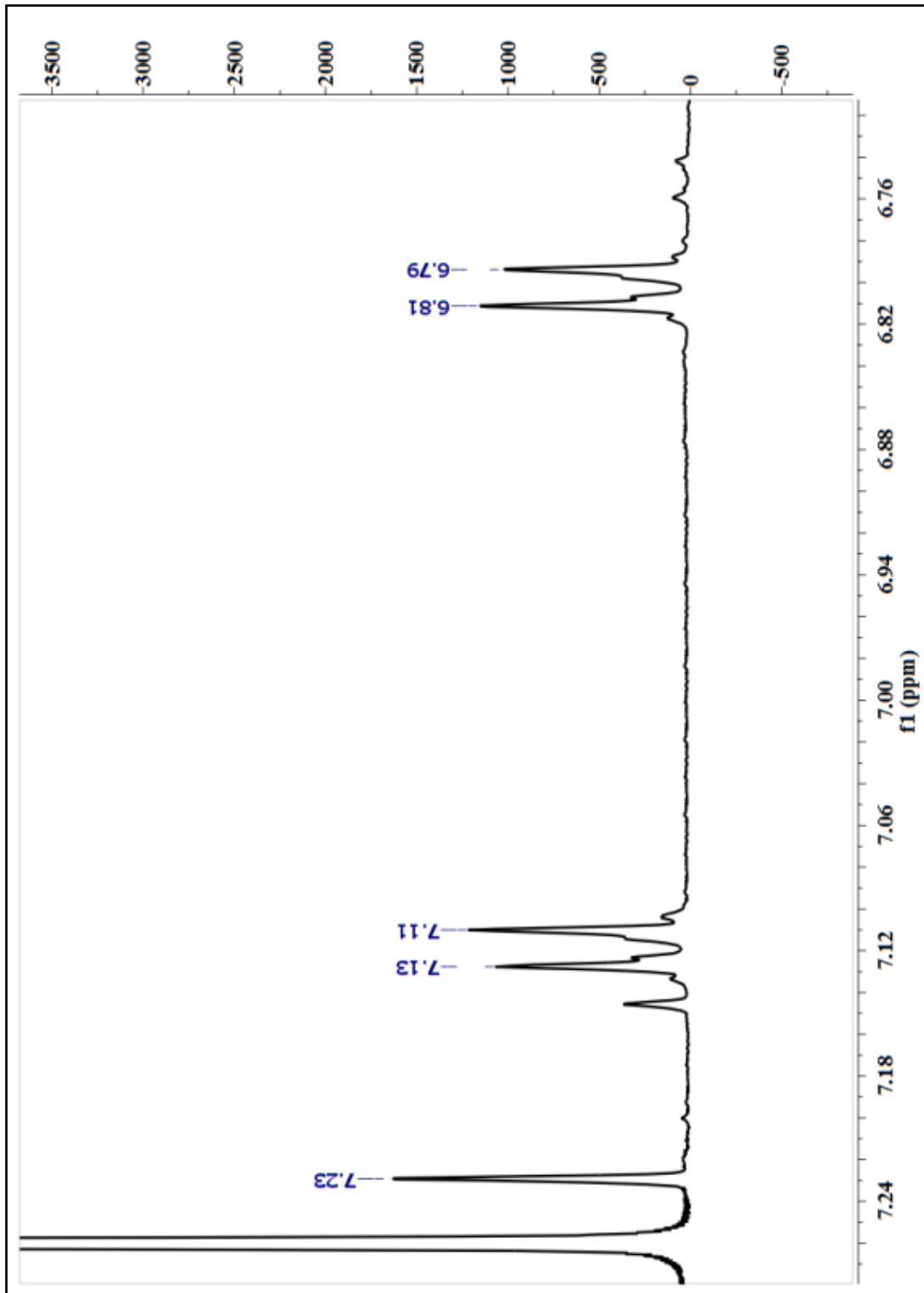
Şekil A.40 : 44 ^1H -NMR.



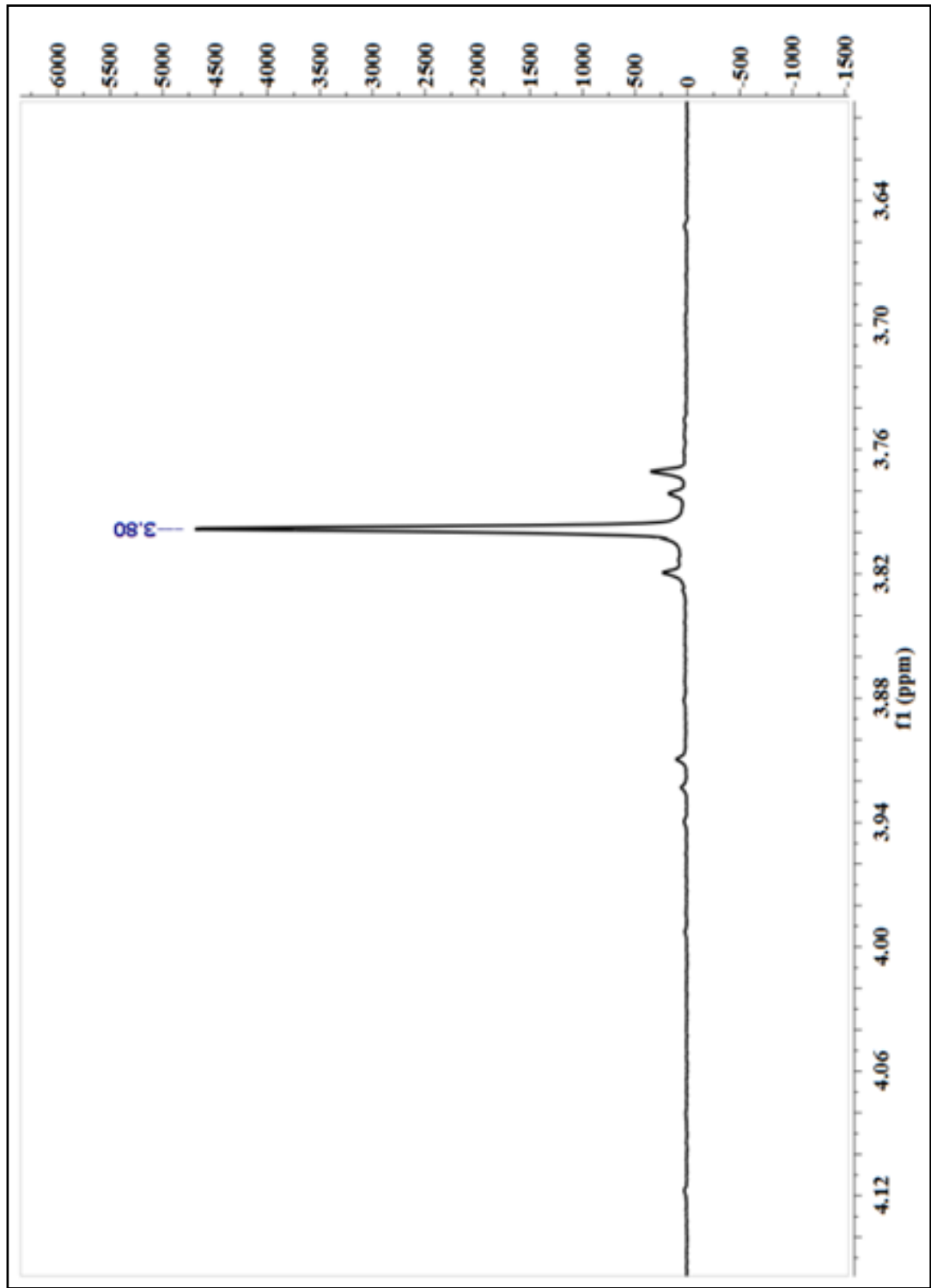
Şekil A.41 : 44 ^{13}C -NMR.



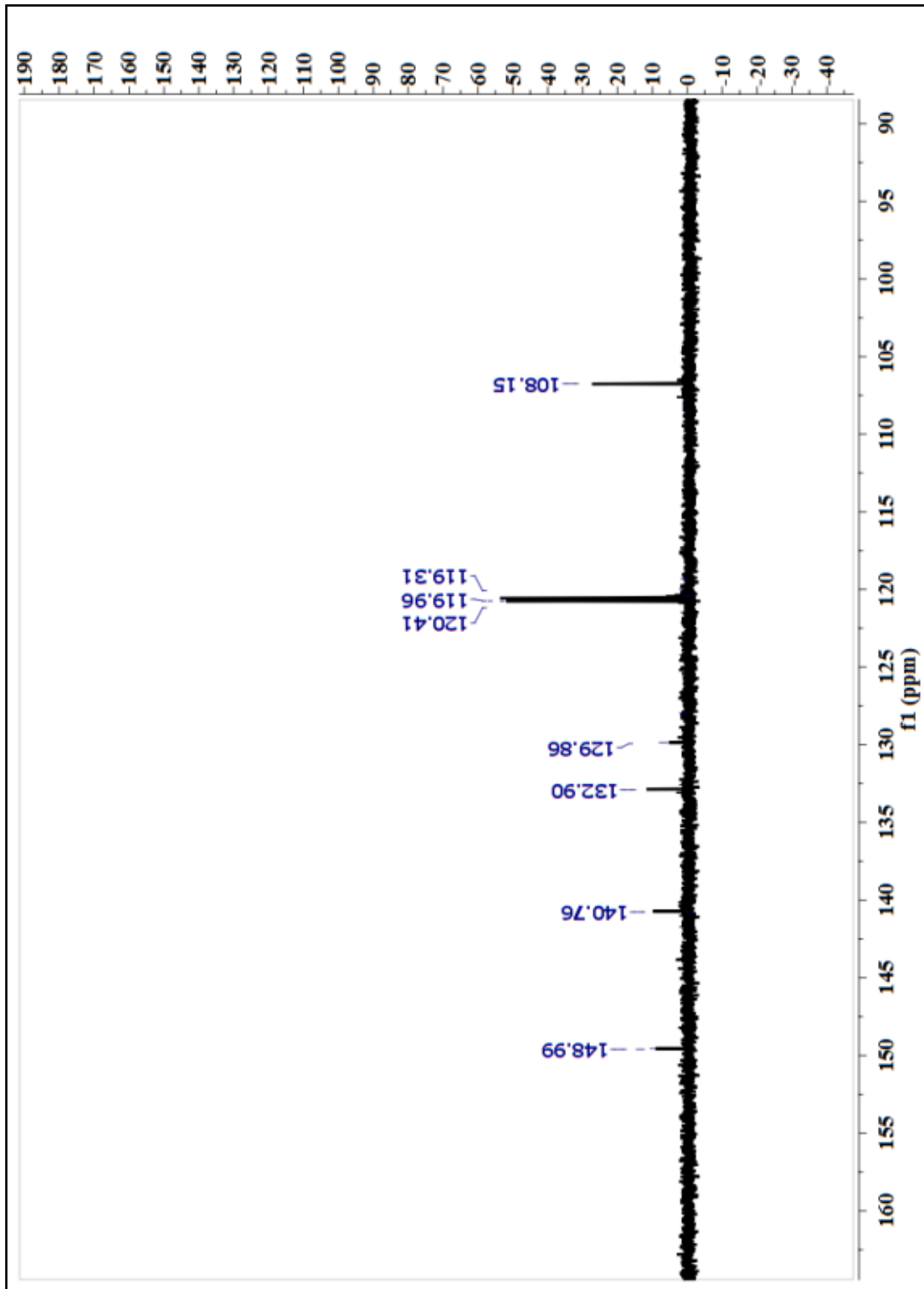
Şekil A.42 : 44 Mass.



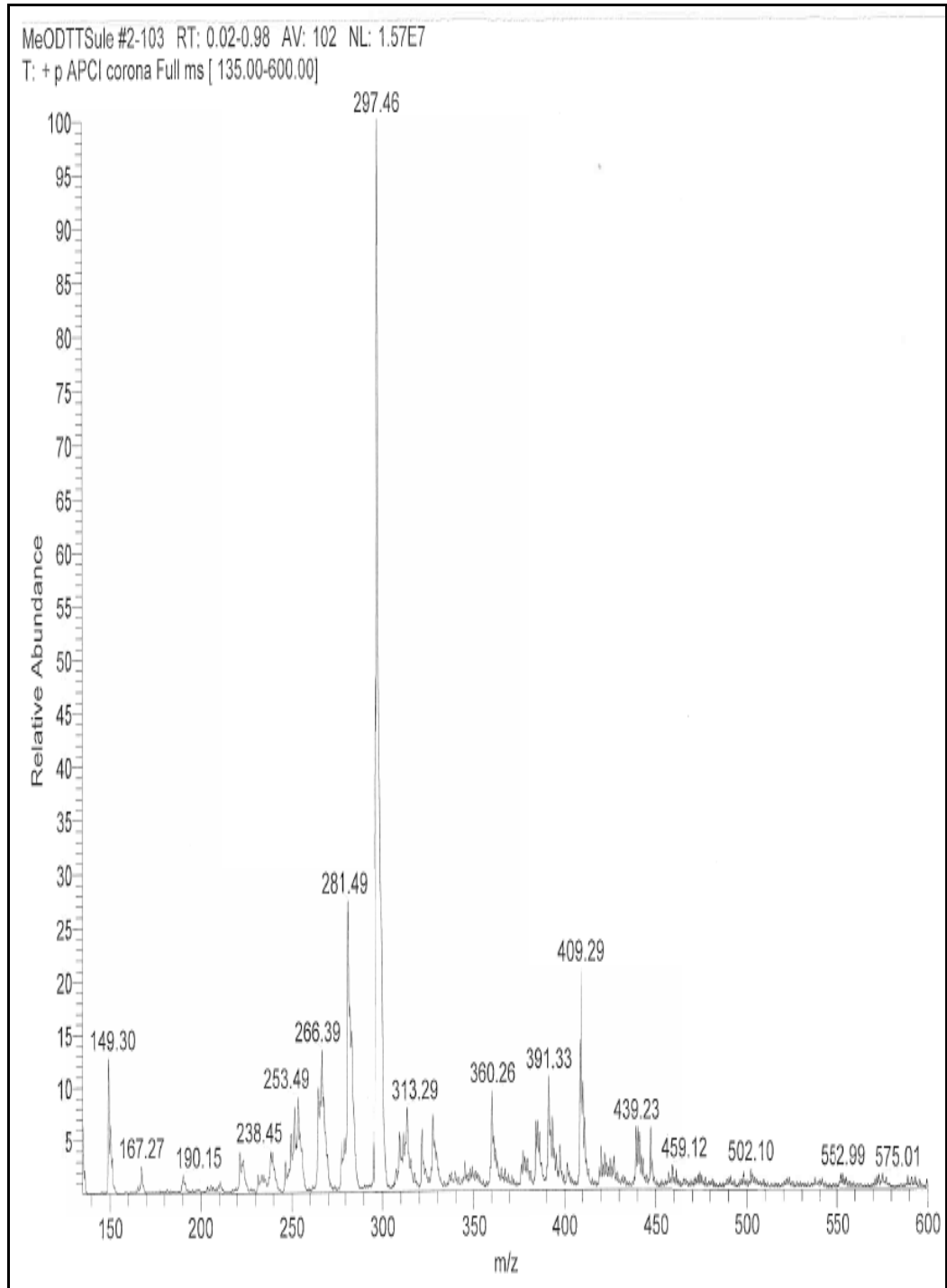
Şekil A.43 : 45 ^1H -NMR-1.



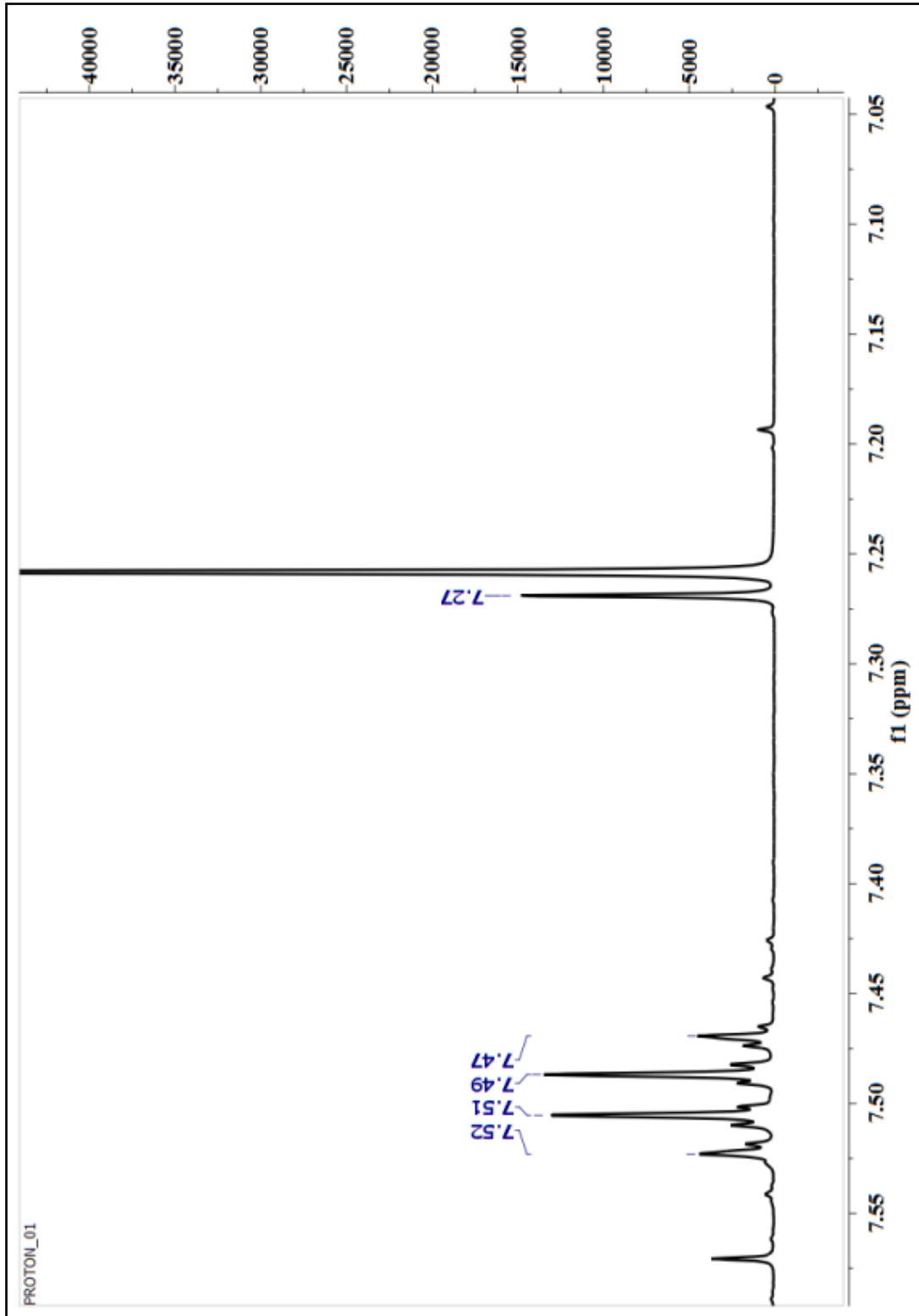
Şekil A.44 : $45\ ^1\text{H}$ -NMR-2.



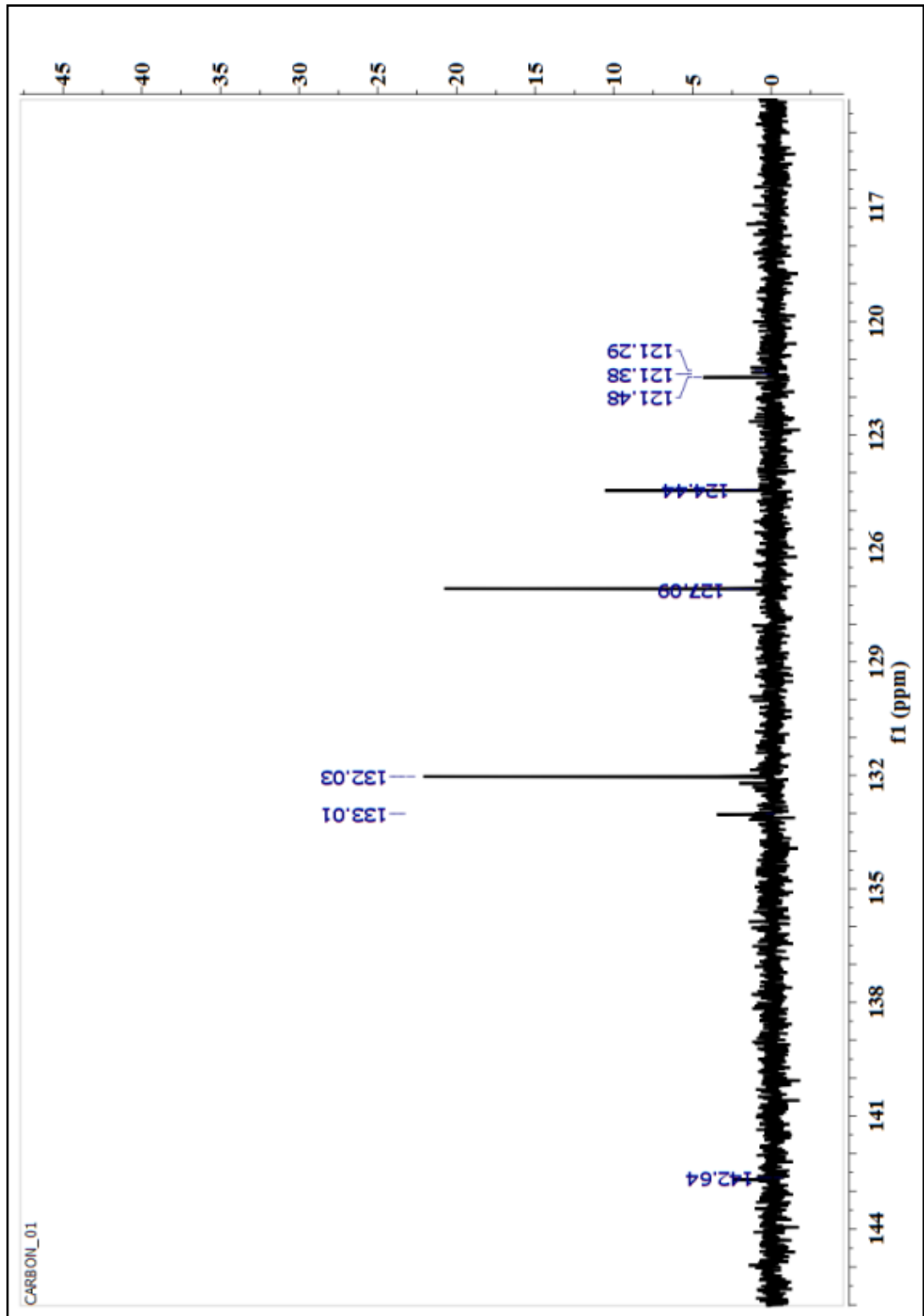
Şekil A.45 : ^{13}C -NMR.



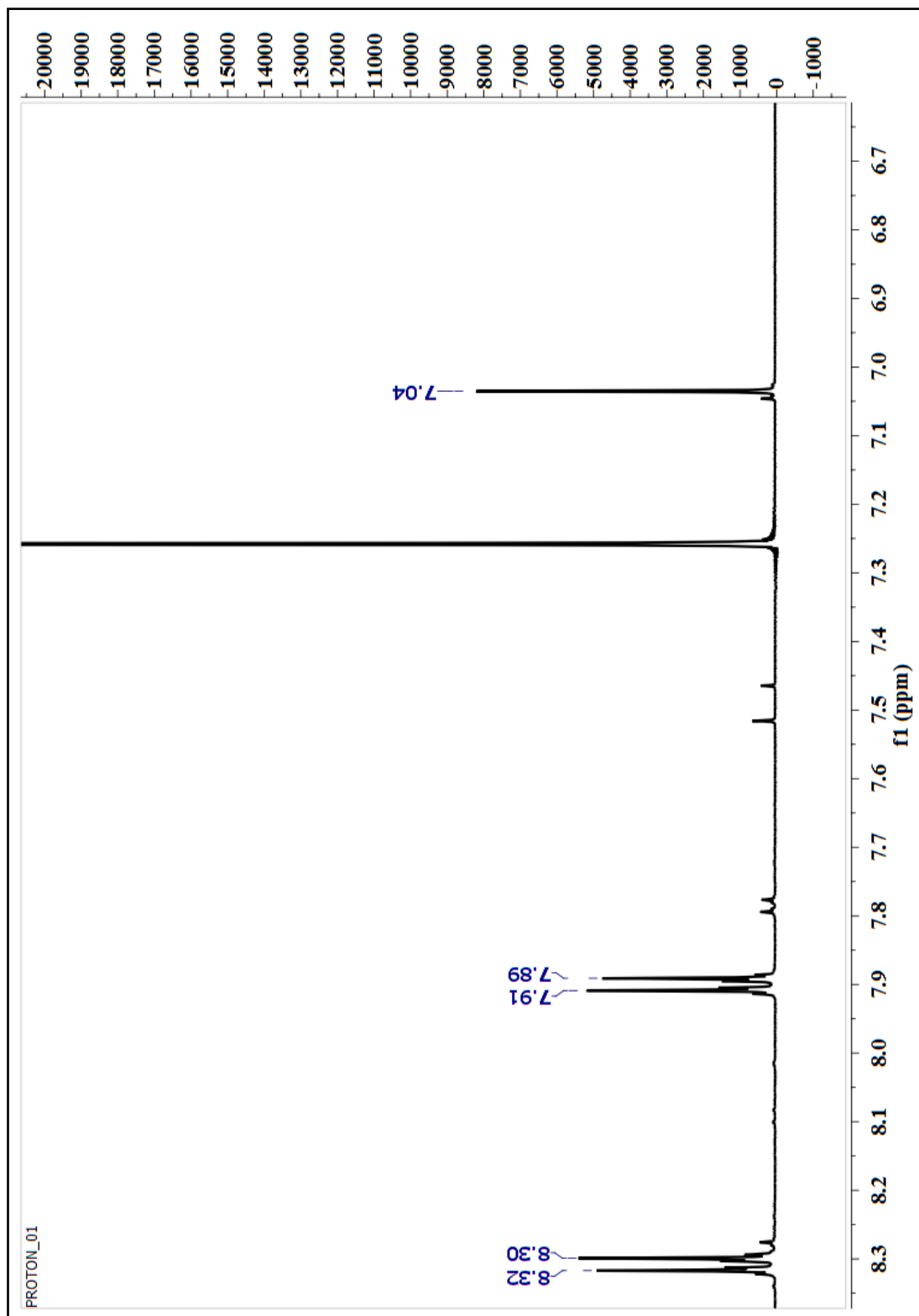
Şekil A.46 : 45 Mass.



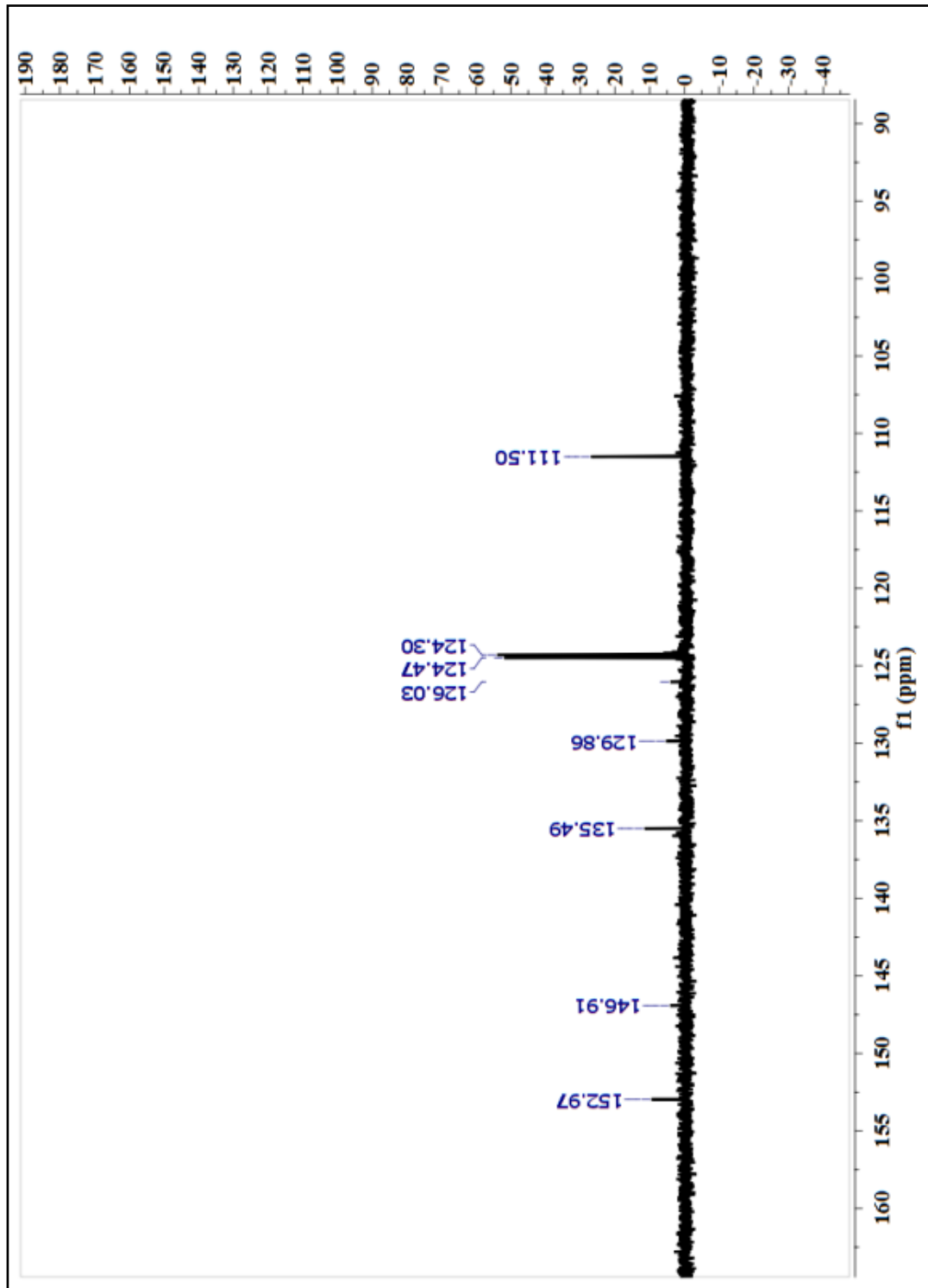
Şekil A.47 : 46 ^1H -NMR.



Şekil A.48 : 46 ^{13}C -NMR.



Şekil A.49 : 47 ^1H -NMR.



Şekil A.50 : 47 ¹³C-NMR.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Şule TAŞKIRAN ÇANKAYA
Doğum Yeri ve Tarihi: Erzurum 02.05.1980
E-Posta: suletaskiran@hotmail.com
Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü (2003)
Yüksek Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimyagerlik Programı (2005)

TEZDEN TÜRETİLEN YAYIN:

- **Taskiran Cankaya, S.,** Çapan A., Cinar M. ve Ozturk T. (2013). Syntheses and properties of 3,4-diaryldithieno[2,3-b;3',2'-d]thiophenes. *Journal of sulfur Chemistry*, 34, 638-645.

Yayın Listesi:

- “Syntheses and Electrochromic Behaviours of Aryl substituted Thienothiophenes”, *Organic Electronics*, hazırlanmakta.
- Ozturk, T., Klymchenko, A. S., **Taskiran, S.**, et al. (2007). New 3-hydroxyflavone derivatives for probing hydrophobic sites in microheterogeneous systems. *Tetrahedron*, 63, 10290-10299.

