

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DİTİYENOTİYOFEN TEMELLİ OPTOELEKTROAKTİF  
MATERYALLERİN HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Onur ŞAHİN**

**Anabilim Dalı : Kimya**

**Programı : Kimya**

**HAZİRAN 2009**



**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DİTİYENOTİYOFEN TEMELLİ OPTOELEKTROAKTİF  
MATERYALLERİN HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Onur ŞAHİN  
(509061230)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 29 Nisan 2009**

**Tezin Savunulduğu Tarih : 4 Haziran 2009**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Turan ÖZTÜRK (İTÜ)  
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ümit TUNCA (İTÜ)  
Prof. Dr. Mehmet EROĞLU (MÜ)**

**HAZİRAN 2009**



*Aileme ve öğretmenlerime,*



## ÖNSÖZ

Bu çalışmada; organik iletken karaktere sahip ditiyenyotiyofenin, gelecekte, hem organik iletken hem de OLED materyaller içinde daha fazla yer alabileceği düşünülerek, ditiyenyotiyofen türevleri üzerine oksidasyon-redüksiyon potansiyel ölçümlerini de kapsayan fiziksel bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmanın yanı sıra, iyi bir organik iletkenin monomeri olan EDOT'a analog metoksifenil etendithiotiyofen "MeOPh-EDTT" bileşiği sentezlenmiştir. Ayrıca, yakın zamanda göze çarpan 1,8-diketonların  $P_4S_{10}$  ile halka kapama reaksiyonu üzerine de detaylı bir deneysel çalışma yürütülmüştür.

Kimi zaman keşfedegör, kimi zaman rutin, kimi zaman problemlili, kimi zaman akıcı ve daha önemlisi sürekli birikim sağlayan bu çalışma sürecinde, bana eşlik eden, destek olan herkese; çalışma arkadaşlarım; İpek ÖSKEN, Aslı ÇAPAN, Ali Şenol GÜNDOĞAN ve Hakan BİLDİRİR'e, gerçekleştirdiği analizlerle; Prof. Dr. Mehmet EROĞLU ve Simay ÇIKRIKÇI'ya, tez süreci boyunca sürekli deneyimlerine başvurduğum; Dr. Erdal ERTAŞ'a, öncelikle kendisiyle çalışma olanağı sağladığı ve sonrasında her türlü bilgi, deneyim ve heyecanını paylaştığı için hocam Prof. Dr. Turan ÖZTÜRK'e,

Her zaman yanımda olan anneme, babama ve kardeşlerim Saygın ve Özge'ye, içten dileklerle teşekkür ederim.

Haziran 2009

Onur ŞAHİN





## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
KISALTMALAR.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY.....	xix
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1 Tezin Amacı.....	1
<b>2. KONJUGE YAPILARDA İLETKENLİK.....</b>	<b>3</b>
2.1 İletken Polimerler.....	3
2.1.1 Poliasetilen polimeri.....	6
2.1.2 İletken polimerlerde doplama.....	8
2.1.3 Doplama mekanizalarının çözülmesi ve doplamanın geliştirilmesi.....	9
2.1.4 Heterosiklik polimerler.....	12
2.1.4.1 Politiyofenlerin sentezi.....	13
2.1.4.2 Politiyofenlerin elektrokimyasal olarak sentezi.....	13
2.1.4.3 Politiyofenlerin kimyasal olarak sentezi.....	14
2.1.5 Düşük band seviyeli politiyofen türevli bileşiklerin sentezleri.....	16
2.1.6 Polimerlerin uygulama alanları.....	18
<b>3. OLED MATERYALLER.....</b>	<b>21</b>
3.1 Organik İletkenler ve OLED Gelişimi.....	21
3.2 Uygulama Alanları ve Avantajları.....	21
3.3 OLED Bileşenleri.....	22
3.3.1 Anot-ITO (İndiyum-Tin-Oksid).....	22
3.3.2 Katot.....	22
3.3.3 Işın Yayıncı "Emissive " Tabaka.....	23
3.3.4 İletken Tabaka "Hole Transport Layer" (HTL).....	23
3.4 OLED Materyallerde Arayüz Etkileşimleri.....	24
3.5 OLED Çalışma İlkesi.....	26
<b>4. HALKA KAPAMA REAKTİFLERİ VE DİTİYENOTİYOFENLER.....</b>	<b>27</b>
4.1 Lawesson Reaktifi.....	27
4.2 Lawesson Reaktifin Reaksiyonları.....	28
4.2.1 Karbonil bileşikleri ile reaksiyonları.....	28
4.3 Lawesson Reaktifin Reaksiyon Mekanizması.....	29
4.4 Fosforpentasülfit (P <sub>4</sub> S <sub>10</sub> ).....	30
4.5 LR ve P <sub>4</sub> S <sub>10</sub> ile Halka Kapanma Reaksiyonları ve Mekanizmaları.....	31
4.6 Ditiyenyotiyofen Bileşikleri.....	32
4.7 Ditiyenyotiyofen ve Türevlerinin Sentezlenmesi.....	33
<b>5. DENYESEL BÖLÜM.....</b>	<b>37</b>

5.1 Genel Saflaştırma ve Ön Analiz teknikleri .....	37
5.1.1 Kromatografi.....	37
5.1.1.1 Kolon kromatografisi.....	37
5.1.1.2 İnce tabaka kromatografisi.....	37
5.1.2 Kullanılan solvent ve katıların kurutulması .....	37
5.2 Kullanılan Cihazlar .....	38
5.3 Kullanılan Çözücü ve Kimyasal Maddeler .....	38
5.4 Sentezlenen Bileşikler.....	38
5.4.1 Tetrabromotiyofen sentezi.....	38
5.4.2 3,4-dibromotiyofen sentezi .....	39
5.4.3 3,4-Bis[(4-metoksibenzoil)metilsülfanil]tiyofen(1,8-diketon) sentezi .....	39
5.4.4 3,5-dimetoksifenil ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen sentezi .....	40
5.4.5 2-(4-metoksifenil)tiyeno[3,4-b][1,4]ditiin(MeOPh-EDTT) sentezi .....	41
5.4.6 3,5-dimetoksifenil ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen sentezi .....	41
5.4.7 2-(4-metoksifenil)tiyeno[3,4-b][1,4]ditiin(MeOPh-EDTT) sentezi .....	42
5.4.8 2-(4-metoksifenil)tiyeno[3,4-b][1,4]ditiin(MeOPh-EDTT) sentezi .....	43
5.4.9 2-(4-metoksifenil)tiyeno[3,4-b][1,4]ditiin(MeOPh-EDTT) sentezi .....	43
5.4.10 3,5-Dimetoksifenil ditiyeno [3,2-b:2',3'-d]tiyofen-4,4-dioksit sentezi ..	44
5.4.11 MeOPh-EDTT kimyasal polimerizasyonu .....	44
5.5 Materyal Hazırlanması ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi .....	45
5.5.1 Poli-(3,5-Dimetoksifenil ditiyeno [3,2-b:2',3'-d]tiyofen).....	45
5.5.1.1 Poli-(3,5-Dimetoksifenil ditiyeno [3,2-b:2',3'-d]tiyofen) ile voltmetre. ....	45
5.5.1.2 ITO üzerine poli-DTT materyalin kaplanması ve elektrokromik değişimin takibi .....	46
5.5.1.3 ITO üzerine kaplı materyal ile CV-UV çalışması.....	46
5.5.2 Poli(3,5-Dimetoksifenil ditiyeno [3,2-b:2',3'-d]tiyofen-4,4-dioksit) .....	47
5.5.2.1 Poli-(3,5-Dimetoksifenil ditiyeno [3,2-b:2',3'-d] tiyofen-4,4-dioksit) ile voltmetre.....	47
5.5.2.2 ITO üzerine poli-DTT-dioksit materyalin kaplanması ve elektrokromik değişimin takibi.....	48
5.5.2.3 DiMeOPh-DTT-dioksit ve poli- DiMeOPh-DTT-dioksit UV spektra alımı .....	48
<b>6. SONUÇ VE TARTIŞMA .....</b>	<b>49</b>
6.1 Deneysel Sonuçlar ve Mekanizma Tartışmaları.....	49
6.1.1 TBT, DBT ve 1,8-diketon .....	49
6.1.2 3,5-Dimetoksifenil ditiyeno [3,2-b:2',3'-d]tiyofen.....	49
6.1.3 2-(4-metoksifenil)tiyeno[3,4-b][1,4]ditiin (MeOPh-EDTT) .....	51
6.1.4 MeOPh-EDTT kimyasal polimerizasyonu .....	52
6.1.5 3,5-Dimetoksifenil ditiyeno [3,2-b:2',3'-d]tiyofen-4,4-dioksit.....	53
6.2 Materyal Hazırlanması ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi .....	53
6.2.1 Poli-(3,5-Dimetoksifenil ditiyeno [3,2-b:2',3'-d]tiyofen).....	53
6.2.1.1 ITO üzerine poli-DTT materyalin kaplanması ve elektrokromik değişimin takibi .....	54
6.2.1.2 Poli-(3,5-Dimetoksifenil ditiyeno [3,2-b:2',3'-d]tiyofen) CV-UV çalışması .....	55
6.2.2 Poli-(3,5-Dimetoksifenil ditiyeno [3,2-b:2',3'-d]tiyofen-4,4-dioksit).....	55
6.2.2.1 ITO üzerine poli-DTT-dioksit materyalin kaplanması ve elektrokromik değişimin takibi.....	56
6.2.2.2 Poli-DTT-dioksit ve DTT-dioksit UV-bant değişimleri.....	57

<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>59</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>63</b>



## KISALTMALAR

<b>CV</b>	: Cyclic voltammetry
<b>DCM</b>	: Diklorometan
<b>DiMeOph-DTT</b>	: 3,5-dimetoksifenil ditiyeno [3,2-b:2',3'-d]tiyofen
<b>DTT</b>	: Ditiyotiyofen
<b>EA</b>	: Etilasetat
<b>ECD</b>	: Electrostatic discharge
<b>EDOT</b>	: Etilendioksitiyofen
<b>EDTT</b>	: Etendithiotiyofen
<b>Ekv</b>	: Ekivalent
<b>EL</b>	: Emissive layer
<b>ETL</b>	: Electron transport layer
<b>Et<sub>2</sub>O</b>	: Dietiler
<b>GPC</b>	: Gel permission chromatography
<b>HTL</b>	: Hole transport layer
<b>ICP</b>	: Intrinsically conductive polymer
<b>ITO</b>	: İndiyum-Tin-Oksid
<b>LED</b>	: Light emitting device
<b>m-CPBA</b>	: Meta-Chloroperbenzoic acid
<b>MeOph-EDTT</b>	: 2-(4-metoksifenil)tiyeno[3,4-b][1,4]ditiin
<b>OLED</b>	: Organic light emitting device
<b>PEDOT</b>	: Polietilendioksitiyofen
<b>Ph</b>	: Fenil
<b>PTSA</b>	: Para-toluen sülfonik asit
<b>TCNQ</b>	: Tetrasiyanoquinodimetan
<b>ter-BuLi</b>	: Tersiyer butil lityum
<b>TFS</b>	: Thin film transistor
<b>THF</b>	: Tetrahidrofuran
<b>TLC</b>	: Thin layer chromatography
<b>TMS</b>	: Tetrametil silan
<b>WL</b>	: Dalgaboyu



## ÇİZELGE LİSTESİ

	<b><u>Sayfa</u></b>
<b>Çizelge 2.2 :</b> Bazı iletken polimerlerin uygun dopantları ile elde edilen iletkenlikler.....	11
<b>Çizelge 6.1 :</b> DTT ve EDTT reaksiyon koşullandırması sonuçları.....	51





## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1 : Konjuge polimer yapıları, (a) trans-, (b) cis-poliasetilen ve (c) politiyofen, polipyrol vb .....	4
Şekil 2.2 : İletken, yarı iletken, ve yalıtkan maddelerin enerji band seviyeleri ve elektron dağılımları. ....	4
Şekil 2.3 : Doplanmamış ve oksidasyonla doplanmış (bipolaran) iletken polimerlerdeki optiksel geçişler .....	5
Şekil 2.4 : Tiyofen türevli polimerlerin çözünürlük ve kararlılıklarının değişimi.....	7
Şekil 2.5 : Poliasetilenin doplama ile oluşturulan polaran yapısı .....	9
Şekil 2.6 : Poliasetilenin yüksek derecede doplanması ile oluşturulan bipolaran yapı ve bunlarının pi bağları aracılığı ile elektron akışı.....	10
Şekil 2.7 : Poliasetilen iletkenliğinin doplamaya bağlı olarak değişimi .....	10
Şekil 2.8 : Politiyofenlerdeki farklı regioizomerler .....	13
Şekil 2.9 : Tiyofenin elektrokimyasal polimerizasyonu.....	14
Şekil 2.10 : 3-(4-oktifenil)-tiyofenin kimyasal ve regioselektif polimerizasyonu.....	15
Şekil.2.11 : Organometaller ile tiyofen türevli monomerlerin polimerleştirilmesi.....	16
Şekil 2.12 : Poliizotiyonafalin polimerinin sentezi .....	17
Şekil 2.13 : Yalıtkanlar, yarı iletkenler, metaller ve iletken materyallerin iletkenliklerinin kıyaslanması .....	18
Şekil 3.1 : İki organik tabakadan oluşan bir EL yapı .....	22
Şekil 3.2 : Birden fazla organik tabaka içeren bir EL materyalde ışın yayıcı tabaka oluşumu.....	23
Şekil 3.3 : Yaygın olarak kullanılan HTL materyaller .....	24
Şekil 3.4 : Tabakalar arası enerji seviyeleri.....	25
Şekil 4.1 : Anisolden Lawesson reaktif eldesi .....	28
Şekil 4.2 : LR ile ketonlardan tiyon elde edilmesi reaksiyonu .....	28
Şekil 4.3 : LR'nin heterosiklik bir bileşik ile reaksiyonu .....	28
Şekil 4.4 : LR ile Organofosforbetaine bileşiklerinin eldesi .....	29
Şekil 4.5 : LR'nin ısı ile parçalanması ve oluşan ürünün rezonans yapıları.....	29
Şekil 4.6 : Fosforpentasülfid bileşiği.....	30
Şekil 4.7 : Fosforpentasülfid bileşiğinin ısı ile parçalanma mekanizması .....	30
Şekil 4.8 : Karboksilik asitlerin $P_4S_{10}$ varlığında tiyol ve alkollerle reaksiyonu .....	30
Şekil 4.9 : 1,4-Diketon bileşiğinden tiyofen elde edilmesi.....	31
Şekil 4.10 : Thiin ve dithiin halkalarının oluşum mekanizması .....	31
Şekil 4.11 : Ditiyenyotiyofen bileşiklerin kimyasal yapıları ve adlandırılması .....	32
Şekil 4.12 : Ditiyeno[3,2-b;2',3'-d]tiyofen bileşiğinin ilk sentezi.....	33
Şekil 4.13 : Ditiyenyotiyofenin oksitlenmesi .....	33
Şekil 4.14 : Ditiyenyotiyofen maddesinin sentezi .....	34
Şekil 4.15 : Ditiyenyotiyofen maddesinin sentezi .....	34
Şekil 4.16 : Ditiyenyotiyofen maddesinin sentezi .....	35

<b>Şekil 5.1</b> : Tetrabromtiyofen sentezi .....	38
<b>Şekil 5.2</b> : Tetrabromtiyofen sentez düzeneği .....	39
<b>Şekil 5.3</b> : 3,4-Dibromtiyofen sentezi .....	39
<b>Şekil 5.4</b> : 1,8-diketon sentezi .....	40
<b>Şekil 5.5</b> : 3,5-Dimetoksifenil ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen sentezi .....	41
<b>Şekil 5.6</b> : 2-(4-metoksifenil)tiyeno[3,4-b][1,4]dithiin(MeOPh-EDTT) sentezi.....	41
<b>Şekil 5.7</b> : 3,5-Dimetoksifenil ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen sentezi .....	42
<b>Şekil 5.8</b> : 2-(4-metoksifenil)tiyeno[3,4-b][1,4]dithiin(MeOPh-EDTT) sentezi.....	42
<b>Şekil 5.9</b> : 2-(4-metoksifenil)tiyeno[3,4-b][1,4]dithiin(MeOPh-EDTT) sentezi.....	43
<b>Şekil 5.10</b> : 2-(4-metoksifenil)tiyeno[3,4-b][1,4]dithiin(MeOPh-EDTT) sentezi.....	44
<b>Şekil 5.11</b> : 3,5-Dimetoksifenil ditiyeno [3,2-b:2',3'-d]tiyofen-4,4-dioksit sentezi.	44
<b>Şekil 5.12</b> : MeOPh-EDTT'nin kimyasal yolla polimerizasyonu .....	45
<b>Şekil 6.1</b> : Dilyum 3,4-tiyofenditiyolat eldesi reaksiyon mekanizması .....	49
<b>Şekil 6.2</b> : En verimli DTT sentez-koşul reaksiyonu.....	50
<b>Şekil 6.3</b> : P <sub>4</sub> S <sub>10</sub> parçalanma ürünü ile halka kapanma reaksiyon mekanizması .....	50
<b>Şekil 6.4</b> : MeOPh-EDTT için en verimli reaksiyon koşulu .....	51
<b>Şekil 6.5</b> : Önerilen MeOPh-EDTT oluşum mekanizması.....	52
<b>Şekil 6.6</b> : MeOPh-EDTT'ye ait X-ray görünümü .....	52
<b>Şekil 6.7</b> : Poli-MeOPh-EDTT zimm-plot dağılımı .....	53
<b>Şekil 6.8</b> : Ditiyeno[tiyofenin m-CPBA ile oksitlenme mekanizması .....	53
<b>Şekil 6.9</b> : Poli-DiMeOPh-DTT'ye ait voltamogram .....	54
<b>Şekil 6.10</b> : Poli-DiMeOPh-DTT'ye ait elektrokromik değişimler .....	54
<b>Şekil 6.11</b> : ITO üzerine kaplı Poli-DiMeOPh-DTT materyale ait UV bant değişimleri .....	55
<b>Şekil 6.12</b> : Poli-DiMeOPh-DTT-4,4-dioksit'e ait voltamogram.....	56
<b>Şekil 6.13</b> : Poli-DiMeOPh-DTT-dioksit'e ait elektrokromik değişimler .....	56
<b>Şekil 6.14</b> : Poli-DTT-dioksit ve DTT-dioksit UV-bant değişimleri.....	57

# DİTİYENOTİYOFEN TEMELLİ OPTOELEKTROAKTİF MATERYALLERİN HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

## ÖZET

Organik iletken teknolojisinde yaygın olarak kullanılan OLED “Organic Light Emitting Device” materyaller; genel olarak, bir alt tabaka “substrate”, anot, iletken tabaka, ışın yayıcı tabaka ve katotdan ibarettir. OLED materyallerde, hem iletken hem de ışın yayıcı tabakanın niteliği OLED materyalin verimi ve etkinliği açısından önemlidir. Bu nedenle, daha etkin iletken organik tabaka materyaller aranmakta ve tasarlanmaktadır. Sentezlenen ve tasarlanan materyaller de, ışık yayan diyotlar, fotovoltaj cihazlar, alan-etki transistörler, düz ekran görüntüleme sistemleri gibi pek çok optoelektronik uygulamada yerini alabilmektedir.

Elektronca zengin ditiyenotiyofen(DTT) temelli bileşikler elektronik ve optiksel alana giren elektrolüminesanslar, foton absorbanlar, floresanlar, fotokromizm, optiksel kromoforlar, ince film transistörler, radar absorblayıcılar, iletken polimerler gibi önemli uygulama alanlarında kullanılabilirler. DTT’ler pek çok yoldan sentezlene bilince birlikte, bu çalışmada, yakın zamanda geliştirilen 1,8-diketonların  $P_4S_{10}$  ile halka kapama reaksiyonundan faydalanılmıştır. Bilinen bu sentez yöntemi üzerine, detaylı bir deneysel çalışma da yürütülmüştür. Böylece, bu halka kapama reaksiyonunun davranışı anlaşılmaya çalışılmıştır. Bu çerçevede, metoksifenil etendithiotiyofen “MeOPh-EDTT” bileşiği, ki bu bileşik etilendioksitiyofen “EDOT” a bir analogdur, sentezlenmiş ve bu yapı X-ray single kristal metod yöntemi ile açıklanmıştır. iletken ve Organik Işık Yayan Device materyaller arasında yer alabileceği düşünülerek, bir ditiyenotiyofen “DTT” türevi 3,5-dimetoksifenil ditiyeno [3,2-b:2',3'-d] tiyofen ve onun oksitli formu 3,5-dimetoksifenil ditiyeno [3,2-b:2',3'-d] tiyofen-4,4-dioksit sentezlenmiş ve özellikleri incelenmiştir. Bu iki oksitli ve oksitsiz yapıdan hazırlanan materyaller üzerine, oksidasyon ve redüksiyon potansiyel ölçümünü de kapsayan fiziksel bir çalışma döngülü voltmetre ile gerçekleştirilmiştir.



## **PREPARATION AND INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF DITHIENOTHIOPHENE BASED OPTOELECTROACTIVE MATERIALS**

### **SUMMARY**

OLED “Organic Light Emitting Device” materials which are widely used in organic conducting technology, in general, consist of an under layer “substrate” , anode, conducting layer, emissive layer and cathode. In OLED materials, the quality of both conducting layer and emissive layer is important for the efficiency and effectiveness of OLED materials. For this reason, more efficient organic conducting-layer materials have been looking for and designed. Synthesized and designed materials find a place in many optoelectronic applications like light-emitting diodes, photovoltaic devices, field-effect transistors, flat-display monitoring system.

Dithienothiophene “DTT” based compounds rich in electrons can be used in various electronic and optic applications like electroluminescence, photon absorbent, fluorescent, photochromism, optic, chromophor, thin-film transistor, and conducting polymers. For DTTs, many synthesis methods are known. In this study, 1,8-diketone ring closure with  $P_4S_{10}$ , recently discovered, was made use of. On this known ring closure reaction, a detailed experimental study was performed. Thus, it was tried to understand the behavior of this ring closure reaction. In this frame, methoxyphenyl ethenedithiothiophene “MeOPh-EDTT” compound which is an analogue of ethylenedioxythiophene “EDOT” was synthesized. The structure of MeOPh-EDTT was explained by X-ray single crystal method. Besides, a dithienothiophene “DTT” derivative 3,5-dimethoxyphenyl dithieno [3,2-b: 2',3'-d] thiophene and its oxidized form 3,5-dimethoxyphenyl dithieno [3,2-b: 2',3'-d] thiophene-4,4-dioxide were synthesized, and their properties were investigated, considering that they could have an application among organic conducting and Organic Light Emitting Device “OLED” materials. On the materials prepared from these two species, a physical study which is an oxidation-reduction potential measurement was carried out by cyclic voltammetry.



# 1. GİRİŞ

## 1.1 Tezin Amacı

Artan enerji gereksinimi, enerjinin verimli ve ekonomik kullanımı OLED materyalleri günümüzde daha da zorunlu kılmaktadır. Bu nedenle, amaca yönelik organik iletken materyaller tasarlanıp sentezlenmekte; ışık yayan diyotlar, fotovoltaiik cihazlar alan-etki transistörleri gibi pek çok optoelektronik uygulamalarda yerlerini alabilmektedir.

Bu tez çalışmasında, DTT'ler için bilinen bir sentez yöntemi [1] olan yöntemin geliştirilmesi ve reaksiyon davranışının anlaşılması, OLED materyallere yönelik ışın yayıcı organik tabaka olabilecek 3,5-Dimetoksifenil ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen ve onun oksitli formu 3,5-Dimetoksifenil ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen-4,4-dioksitin elektrokromik polimer materyalleri elektrokimyasal yolla hazırlanması ve oksidasyon-redüksiyon potansiyellerinin de içinde bulunduğu bir takım özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

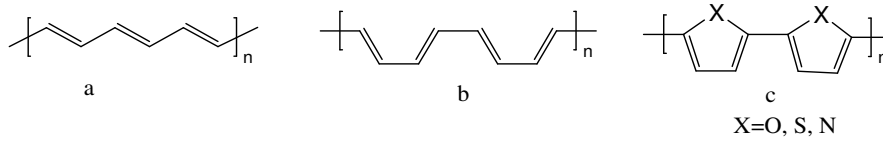




## 2. KONJUGE YAPILARDA İLETKENLİK

### 2.1 İletken Polimerler

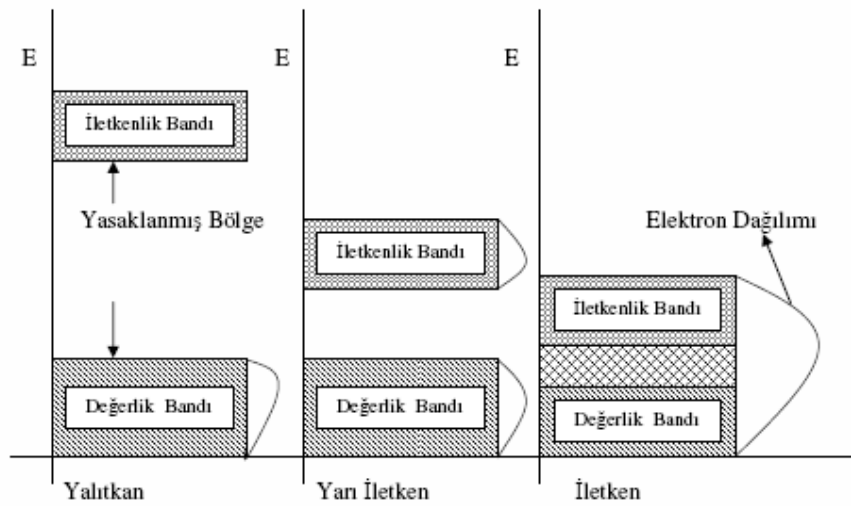
Elektrik akımını oluşturan serbest elektronların çarpışma sayısındaki artma metaldeki iletkenliği düşürüp direnci artırmaktadır. Bu yüzden sıcaklık artarken çarpışma sayısı da artacağından, yük akışı engellenir ve iletkenlik azalır. Buna paralel olarak direnç de artar. Bahsi edilen bu kavramlar iletken polimerler içinde geçerlidir. Özellikle polimerlerde, polimer zinciri boyunca gerçekleşen yük akışı iletkenlik için çok önemlidir. Maddedeki iletkenlik madde boyunca hareket eden elektronların veya deliklerin çokluğu ve bunların hızlarına bağlıdır. Bunun yanı sıra maddenin kristalitesi de çok önemlidir. Çünkü yüklerin hızlarının büyük olması yüksek kristaliteden gelmektedir. Yani yapı ne kadar düzenli ise yük hareketi o kadar kolaydır. Daha önceleri polimerler denince genelde akla ambalaj malzemeleri, yalıtkan materyaller gelirdi. Bu düşünce, ilk olarak Almanya'daki BASF'ın araştırma laboratuvarında tesadüfen aromatik bileşikler oksitlediklerinde çok düşük bir iletkenlik gösterdikleri ana kadar devam etti. Daha sonra 1970'li yıllarda gerçek anlamda iletken özellik sergileyen poliasetilen polimeri elde edildi. İletken polimerler kristal yapıda düzenli bir şekilde  $\pi$ - ve n- elektronlarının konjugasyonunu sağlayan doymamış bağlardan oluşmaktadır. Bu konjugasyon sadece doymamış bağlar aracılığı ile sağlanmamakta, ayrıca polimerin yapısında bulunan hetero atomların serbest elektronları ya da fonksiyonel grupların katkıları ile de sağlanabilir. Poliasetilen, politiyofen, polipirol gibi polimerler iletken polimerlere örnek olarak verilebilir . Konjugasyon aracılığı ile elektronun polimer zinciri boyunca hareketi sağlanarak polimerin iletken olması sağlanır. En basit konjuge sisteme sahip olan poliasetilen konjuge sistemi politiyofen, polipirol, poliizonaftalin gibi sistemlerde korunmaktadır. Poliasetilen, politiyofen ve polipirol türevli polimerlerdeki tiyofen veya pirol birimlerinin üzerindeki konjugasyon (Şekil 2.1) ile esas iletkenlik sağlanmaktadır. Bu yapılarda poliasetilenin cis-konjugasyonu bulunmaktadır.



**Şekil 2.1 :** Konjuge polimerler yapıları, (a) trans-, (b) cis-poliasetilen ve (c) polityofen, polipyrol vb.

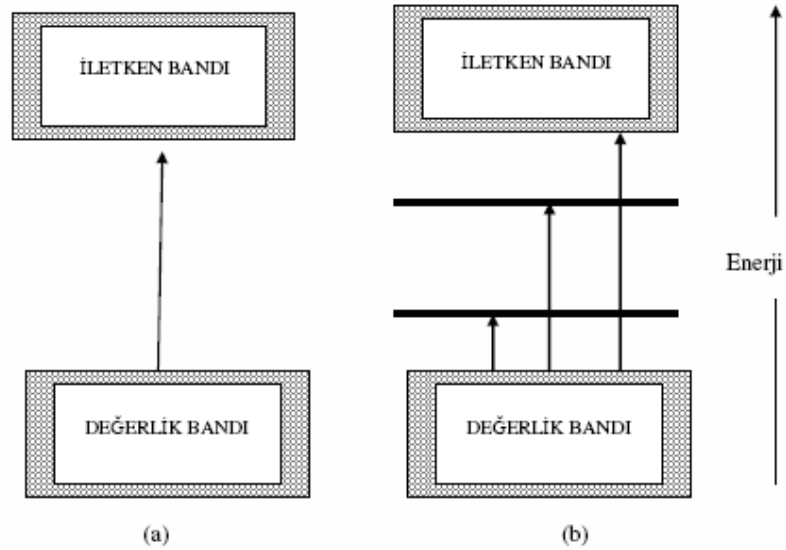
Bunun yanı sıra bu tür fonksiyonel etkiler, polimerin iletkenlik özelliğini önemli ölçüde değiştirmektedir. Bu tür özelliklerin olmasına rağmen polimerler çok iyi iletken özellik sergileyememektedirler. Araştırma grupları iletkenliği artırmak için çeşitli çalışmalar yapmaktadırlar. Bunlardan özellikle poliasetilenin “dope” lanması ile polimerlerin iletkenliğini önemli derecede arttırmışlardır. Polimerlerdeki konjugasyonun sağladığı iletkenlik, polimerlerin enerji seviyeleri ile daha anlaşılır bir şekilde açıklanabilir. Çünkü polimerin iletkenliği için polimerlerdeki değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki seviye önemlidir. İletken, yarı iletken ve yalıtkan materyallerin enerji seviyeleri (Şekil 2.2) gösterilmiştir. İletkenlikte değerlik bandındaki elektronun iletkenlik bandına ne kadar kolay geçebildiğine bağlıdır.

Bunun için elektronun değerlik bandından iletkenlik bandına kolay geçmesi çok önemlidir. Bu kolaylığı sağlamak için enerji seviyeleri arasında yeni bir enerji seviyesi oluşturmak gerekir. Bu molekülün konjugasyonunu artırarak, uygun fonksiyonel guruplar takarak veya polimeri doplayarak sağlanabilir. Metallerde değerlik bandı ile iletkenlik bandı çakışık durumda, iletken polimerlerde ise bu kısmen çakışık durumdadır.



**Şekil 2.2:** İletken, yarı iletken ve yalıtkan maddelerin enerji band seviyeleri ve elektron dağılımları.

(Şekil 2.2)'de de görüldüğü gibi yalıtkan polimerlerin iletken bandında elektron dağılımı bulunmamaktadır. Yarı iletken polimerlerde ise iletken bandında elektronların olmasına rağmen değerlik bandındaki elektronların iletkenlik bandına geçiş yoğunluğu iletken polimerlere göre çok daha azdır. İletken polimerler de ise iletkenlik bandı ile değerlik bandı kısmen çakışık durumdadır. Dolayısı ile değerlik bandındaki elektronların iletkenlik bandına geçişleri daha kolay olmaktadır. Şekilden de anlaşıldığı gibi iletkenlik ve yalıtkanlık da band seviyelerinin çok önemli olduğu görülmektedir. Ayrıca iletkenlerin iletkenlik bandında elektron dağılımı olduğu halde, yalıtkanların iletkenlik bandında elektron dağılımı olmadığı görülmektedir. Bilim adamları daha önceki çalışmalarında, eğer polimerler metaller gibi iletken özellik sergileyebiliyor ise enerji seviyelerinin birbirleri ile çakışık durumda olması gerektiğini ve bunun da doplama ile yapılabileceğini vurgulamışlardır. Bu çalışmalar doğrultusunda, daha sonra konjuge bir polimer doplandığında polimerde polaran veya bipolaran yapılar (Şekil 2.6) ve (şekil 2.5) oluşurken polimerin iletkenlik bandı ile değerlik bantları arasında yeni bantlar oluşarak, değerlik bandı ile iletkenlik bandının birbirine yaklaşmasını ya da çakışık olmasını sağladığı (Şekil 2.3) belirlenmiştir. Oluşan bu enerji seviyeleri ile polaran yapısındaki elektronların geçiş yoğunluğu, temel yapıya olandan daha fazla olmaktadır.



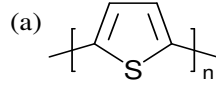
**Şekil 2.3:** Doplanmamış ve oksidasyonla doplanmış (bipolaran) iletken polimerlerdeki optiksel geçişler.

Doplama ile oluşturulan yeni enerji seviyeleri elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına geçişini kolaylaştırmaktadır. Bu olayı molekül zincirinde

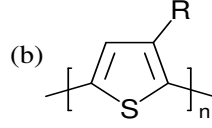
oluşturulan serbest elektronların polimer zinciri boyunca kolay hareket etmeleri ile de ifade edilebilir [2].

### **2.1.1 Poliasetilen polimeri**

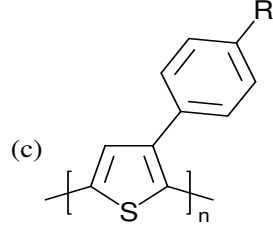
Poliasetilen konjuge polimerlerin en basit yapılı ve üzerinde en çok çalışılan organik polimerlerdir. 1970'li yıllardan önce, değişik yöntemler ile poliasetilen polimeri sentez edilmiştir. Bu dönemlerde sentez edilen poliasetilen siyah toz halinde ve kararsız polimerdi. Fakat bu polimerin 1970'li yıllarında, Shirakawa ve arkadaşlarının poliasetilen polimer filmlerini sentezleyerek, konjuge polimerlerin gelişmesine öncülük etmiştir. Bu polimerin daha önceki araştırmacı guruplar tarafından sentez edilen polimer gibi kararsız ve çözünürlük problemi vardı. 1970 yıllarının ortalarına kadar, bu polimerin iletkenliği üzerinde çalışılmamıştır. 1970 yıllarının ortalarında, poliasetilenin katalizörünün 1000 kat artırıldığında, reaksiyon kabında gümüş renginde polimer filmi oluşturdukları zaman, metal gibi parlayan bu polimerin iletkenlik ölçümü yapılanaya kadar, kayda değer bir iletkenlik sergilenememişti. Daha sonra bu konu üzerindeki yoğun çalışmada, polimer iyot buharları ile doplandığında, iletkenliğin  $10^6$  kat artışı gözlenmiştir. Bu gelişme metalik özellikte polimerin eldesinde umut kaynağı oldu. Daha sonra poliasetilenin çeşitli “dope”lama metotları uygulanarak polimerin iletkenliğini daha çok artırılmaya çalışıldı. Ama poliasetilen polimerinin kararsız bir polimer ve çözünürlük probleminin olmasından dolayı, fazla başarı sağlanamadı. Bu tür nedenlerden dolayı, cis-poliasetilen zinciri içeren hetero atomlar ile kararlı değişik türevli heterosiklik yapılı polimerlerin sentezine yönlenildi. Bu çalışmalar sonucunda çok değişik türevli polimerler sentez edildi. Elde edilen bu tür monomerlerin bazılarının çözünürlük ve kararlılıkları (Şekil 2.4) belirtilmiştir. Bunların içinde özellikle PEDOT hem kararlılığı ile hem de düşük enerji seviyeli olmasından dolayı kullanımı yaygındır.



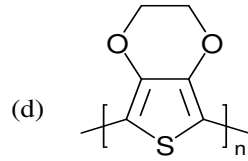
Çözünmez polimer



Bilinen organik çözücülerde çözünebilirler.



Termal kararlılık ile çözünebilirlik artıyor.



Yüksek kararlı, Düşük band seviyeli yüksek transparen

PEDOT

**Şekil 2.4:** Tiyofen türevli polimerlerin çözünebilirlik ve kararlılıklarının değişimi.

Bunlar içinde özellikle ticari alan bulan EDOT polimeri hem kararlılığı ile hem de çok düşük enerji seviyeli ve iletken olmayan durumlarda şeffaf olmasından dolayı çok umut beklenen polimer olmuştur. Polimerin iletkenliğinde band seviyeleri de çok önemli rol oynamaktadır. Özellikle polimerlerin iletkenliğini artırmak için polimer zincirinin konjugasyonu sağlamak yanında band seviyelerinin azalması için çalışmalar yapılmıştır. Polimerin band seviyelerinin azaltılmasındaki önemli çalışmalar, polimere fonksiyonel grupların takılması ve “dope”lama yapılması ile sağlanmıştır. Özellikle “dope”lama ile polimerin band seviyeleri arasında polaran veya bipolaran olarak adlandırılan yeni band seviyeleri oluşturularak polimerin iletkenliği önemli derecede değiştirmiştir Poliasetilenin çevre koşullarında kararsız bir materyal olmasına rağmen halen iletken polimerlerin deneysel çalışmalarında teorik olarak faydalanılmaktadır [2].

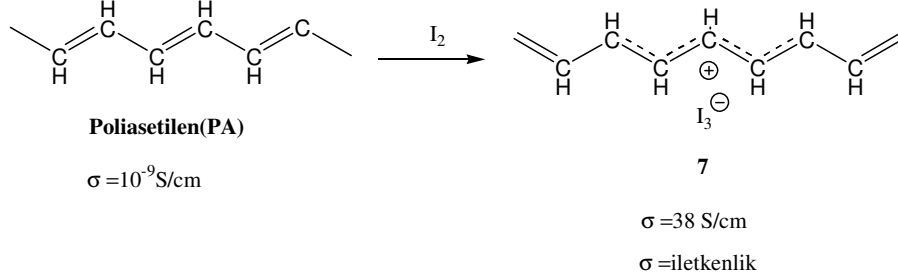
### 2.1.2 İletken polimerlerde doplama

*Doplama:* Konjuge yapılı polimerlere,  $AsF_5$ ,  $I_2$ ,  $Br_2$ ,  $BF_3$ ,  $HF$  ve  $HClSO_3$  gibi yükseltgeyiciler (p-doping) veya  $Li$ ,  $K$ ,  $Na$  gibi indirgeyiciler (n-doping) ile yük transfer reaksiyonları sonucu, polimerde polaran yükler ve serbest elektronlar oluşturulması doplamadır. Polimere yapılan “dope”lamaya bağlı olarak polaran veya bipolaran yapılar ile polimer zincirinde oluşturulan serbest elektronlar, metaldeki elektron akımı oluşturan serbest elektronlara benzemektedir. Polimer zincirinde oluşturulan bipolaranlar birbirlerine yakın oldukları zaman “coulombic” itmeden dolayı yapıyı kararsızlaştırır ve aynı zamanda iletkenliği düşürür. Bunun için bipolaran yapılar oluştururken oluşan serbest elektronlar veya yükler birbirlerine çok yakın olmamalıdır. Polimer zincirinde polaran sayısı arttıkça iletkenlikte buna bağlı olarak değişmektedir. Oluşan elektronların akışı rezonans ile sağlandığından metallerdeki elektronların çarpışma olasılığı polimerde daha az olmaktadır.

İletken polimerler çok uzun süre önce bilinmesine rağmen, 1960 yılına kadar yapılan çalışmalara da ilgi çok değildi. Çalışmaların devamı süresince elde edilen ilginç sonuçlar, bu konuda çalışmaların 1970 yılına kadar gelmesini sağlamıştır. Daha sonra 1970’li yıllarda sentez edilen poliasetilen polimerinin çok iyi bir iletken özellik göstermesi, bu konuya olan ilginin artmasına ve bu alanda pek çok çalışma alanı oluşmasına neden oldu. İletken polimerlerdeki temel problemler kararlılık, değişkenlik, iletkenlik ve oluşumdur. Bu tür problemler zamanla çözülmeye çalışılmıştır. Günümüzde, halen iletken polimerlerin problemlerinden dolayı uygulama alanları sınırlı kalmıştır. Metallerin çok iyi iletken özellik göstermesine rağmen iletken polimerlere olan ilgi niçin artmıştır? İletken polimerlerin iletkenlik mekanizmalarının inorganik metallerden farklı olması, daha hafif daha ucuz olması, esnek olması, sentezlenebilir olmaları ve metallerin giremedikleri yerlere uygulanabilir olmalarındandır. Bunun yanında iletken polimerlerin doplama ile iletkenliklerinin artması ya da değişik türevli çok sayıda monomerlerinin sentez edilebilmesi bu materyalleri daha zengin kılmaktadır. İletkenlik değişiminin yönündeki çalışmaların daha fazla olması nedeni ile iletken polimerlere ilgi artmıştır. Fakat buna rağmen ticari iletken polimerler henüz geliştirilememiştir. Bu konuda iletken özelliklerin hızlı artması ve metallerden farklı ilgi alanları oluşturması, iletken polimerlere ilgiyi artırmıştır. Diğer avantajlı tarafı ise uygulanabilirliklerinin kolay olmasıdır [2].

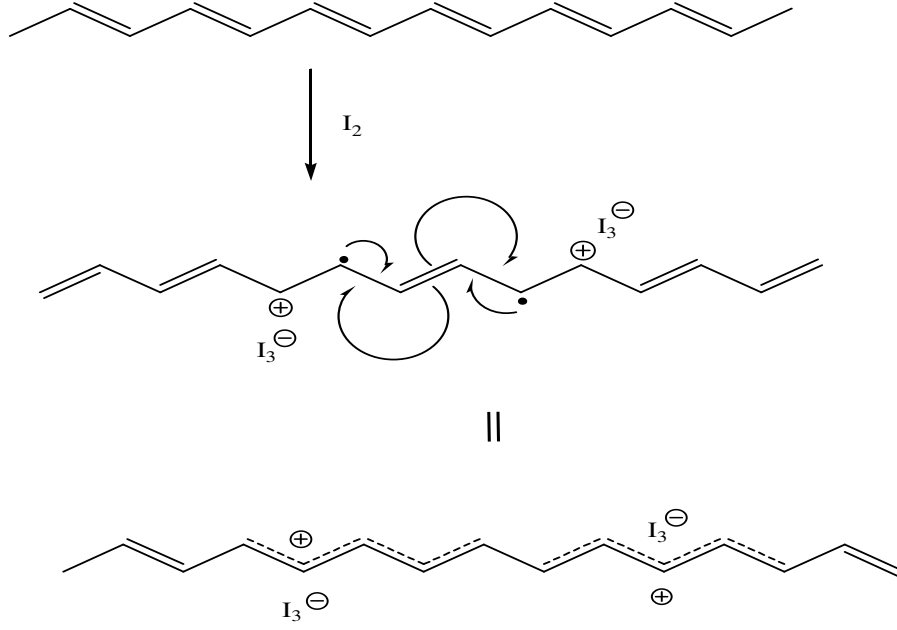
### 2.1.3 Doplama mekanizalarının çözülmesi ve doplamanın geliştirilmesi

1977 yılında H.Shirakawa ve arkadaşları, ilk olarak poliasetilen polimerini iyot buharı ile dopladıklarında, polimerin iletkenliği  $\sigma = 10^{-9}$  S/cm den  $\sigma = 38$  S/cm'e arttığını gözlemişlerdir. Doplama ile oluşan polaran yapı (Şekil 2.5) gösterilmiştir.



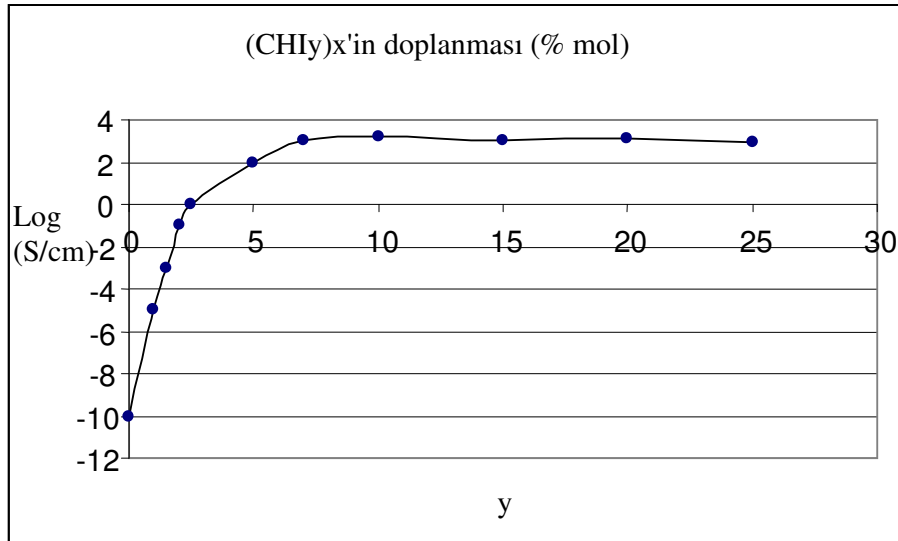
**Şekil 2.5:** Poliasetilenin doplama ile oluşturulan polaran yapısı.

Aynı yılda doplama üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda iyot buharının yoğunluğunu artırarak oluşturulan polaran ve bipolaran yapılar iletkenliği önemli derecede artmıştır. Oluşan bipolaran yapının elektronun rezonans ve polimerin konjuge sistemi ile zincir boyunca hareketi (Şekil 2.6) gösterilmiştir. Doplama ile yük transferi polimerden akseptörlere (yükseltgeyicilere) doğru oluyor ise polimer zinciri polikasyon olarak etkileşir ve acceptor  $A^-$  olarak polimer zincirinde yer alır. Donor (n-doppingler) için polimer zinciri polianyon olarak etkileştiğinde, polimer zincirinde  $D^+$  olarak yer alırlar. Polimer zincirindeki serbest elektronlar veya yükler, doplamanın miktarına göre artmaktadır. İletkenlik buna bağlı olarak değişir. Dopantın yüzdesinin belli bir miktarından sonra poliasetilen polimerinin iletkenliğinde bir değişme olmadığı gözlenmiştir. En iyi doplama, 2000 yılında Cu veya Ag'ün iletkenliğine yakın olan bir değerde ( $10^5$  S/cm) iletken polimerler ile elde etmişlerdir. Poliasetilen polimerinin iletkenliğini artırmak için geliştirilen doplama (Çizelge 1.1) gösterilmiştir.



**Şekil 2.6:** Poliasetilenin yüksek derecede doplanması ile oluşturulan bipolaran yapı ve bunların pi bağları aracılığı ile elektron akışı.

Yapıda oluşturulan polaran ve elektronların birbirlerine yakın olmaları durumunda, birbirlerini iteceklerinden ve yapıda kararsızlık oluşturacaklarından, iletkenlik etkilenmektedir. Bunun için artı (p-doping) veya eksi (n-doping) ile oluşturulan yükler ve serbest elektronların birbirlerine yakın olmaması gerekir. 2000 yılında yapılan doplama ile her 5 karbonda bir oluşturulan yükler ile en iyi iletken poliasetilen elde edilmiştir. oliasetilenin iyot buharının yüzdesi ile iletkenliğin değişimi (Şekil 2.7) gösterilmiştir.

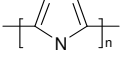
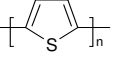
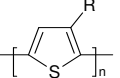
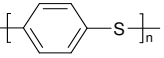
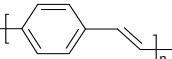
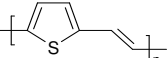
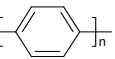
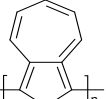

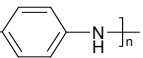


**Şekil 2.7:** Poliasetilen iletkenliğinin doplamaya bağlı olarak değişimi.



İyodun belli yüzdeden sonra iletkenliği etkilemediği görülmektedir. Bu noktaya en yüksek doplama noktası denilebilir. Bu tür polimerin bu doyma noktasını, polimerin değişik türevlerini sentezleyerek veya başka bir metot ile aşılma yolları aranmaktadır. Poliasetilenin  $\sigma = 10^5$  gibi, bakırın iletkenliği ile kıyaslanacak düzeyde, çok yüksekte iletken özellik göstermesine rağmen, çevre koşullarındaki kararsızlıklardan dolayı kendisine uygulama alanı bulamamıştır. Fakat bu polimerin iletkenliklerinin artırılması, konjugasyon sistemleri gibi, özellikle hetroosiklik yapı ve diğer konjuge polimerlerin iletkenliklerinin geliştirilmesinde ana kaynak olarak kullanılmıştır. Bazı önemli monomerlerin uygun dopantları ile elde edilen iletkenlikleri (Çizelge 1.2) gösterilmiştir [2].

**Çizelge 2.2:** Bazı iletken polimerlerin uygun dopantları ile elde edilen iletkenlikler.

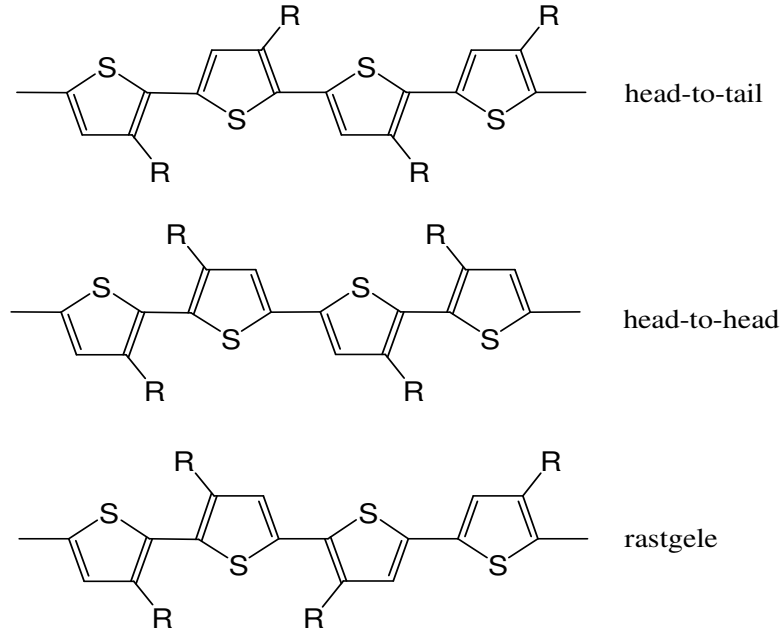
Polimer	Moleküler yapı	Dopantlar	Yaklaşık iletkenlik (S/cm)
Poliasetilen	(CH) <sub>n</sub>	I <sub>2</sub> , Br <sub>2</sub> , Li, Na, AsF <sub>5</sub>	10,000 <sup>a</sup>
Polipirol		BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , tosilat <sup>b</sup>	500-7,500
Politiyofen		BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , tosilat <sup>b</sup> , FeCl <sub>4</sub>	1,000
Poli(3-alkiltiyofen)		BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , FeCl <sub>4</sub>	1,000-10,000 <sup>a</sup>
Polifenilensülfid		AsF <sub>5</sub>	500
Polifenilenvinilen		AsF <sub>5</sub>	10,000 <sup>a</sup>
Politiyenilenvinilen		AsF <sub>5</sub>	2,700 <sup>a</sup>
Polifenilen		AsF <sub>5</sub> , Li, K	1,000
Polizulen		BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1
Polifuran		BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	100
Polianilin		HCl	200 <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Yönlendirilen polimerin iletkenliği

<sup>b</sup>p-Metilfenilsülfonat

#### 2.1.4 Heterosiklik polimerlerler

Heterosiklik yapı olarak en çok bilinen ve üzerinde çok çalışılan polimerler polipirol, politiyofen, polifuran ve bunların türevleridir. Bu polimerlerden politiyofen türevli polimerlerin çok yüksek kararlılıkları ve yapılarındaki sülfür gibi atomların serbest elektronlarını konjugasyona katmalarındaki kolaylıkları ile en çok ilgi çeken bileşikler olmuşlardır. Bu polimerlerinde doğal hallerinde çözünürlük problemleri bulunmaktadır. Fakat çeşitli gruplara sahip türevleri sentezlenebildikleri için çözünürlük problemi giderilebilmektedir. Politiyofen ve türevlerinin çevresel kararlılıkları, yüklerinin dağılımlarını sağlayabilmeleri ve çeşitli sentetik tiyofenler oluşturabilmesi nedeni ile önemli bir konum oluşturmaktadırlar. Politiyofenler daha çok elektro-optiksel potansiyel özelliği ile bilinmektedirler. Tiyofen halkasındaki sülfür atomunun serbest elektronları konjugasyona katkılarının yüksek olması ve ayrıca 2 ve 5 konumundaki karbonlarının kimyasal ve elektro kimyasal olarak reaktif olmaları nedeni ile polimerleri kolay sentez edilebilmektedir. Politiyofen polimerlerin diğer birçok lineer poliaromatik bileşikler gibi sert yapılarından dolayı organik çözücülerde çözünememeleri nedeni ile karakterizasyon ve prosesinde önemli eksiklikler oluşturmaktaydı. Bu problemler doğrultusunda, tiyofen halkasının 3- ve/ veya 4- pozisyonlarına esnek uzun zincirler bağlanmıştır. Bu zincir ile polimerlerin uygun organik çözücülerde çözülmesi sağlanmıştır. 3- veya 4- pozisyonda uzun zincir bulunan monomerlerin polimerleştirilmesi sonucu head-to-tail (HT), head-to head (HH) gibi bir çok regioisomerler elde edilmektedir. Bunlar (Şekil 2.8) gösterilmiştir. Head-to-teail de konjugasyon kaybı oluşmaktadır. Daha sonra 3,4- pozisyonlu polimerin gelişmesini sağlandı. Bu konu ile ilgili detaylı açıklamalar düşük band seviyeli polimerlerde ele alınmıştır [2].



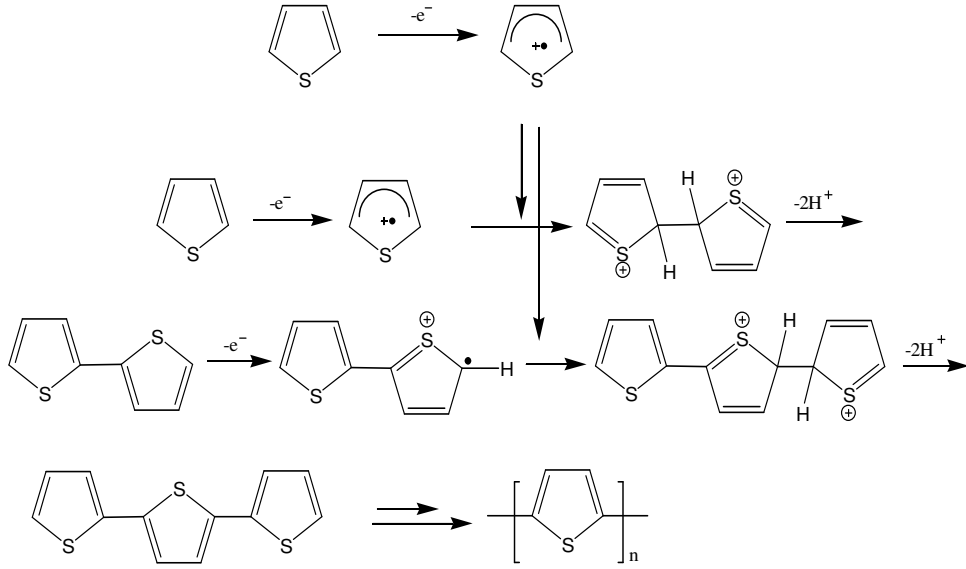
**Şekil 2.8:** Politiyofenlerdeki farklı regioizomerler

#### 2.1.4.1 Politiyofenlerin sentezi

Tiyofen türevli bileşikler esas olarak kimyasal ve elektrokimyasal olarak iki ana metod ile polimerleştirilmiştir. Bunların içinde en yaygın kullanılan elektrokimyasal polimerizasyondur.

#### 2.1.4.2 Politiyofenlerin elektrokimyasal olarak sentezi

İlk olarak Diaz tarafından bahsedilen elektrokimyasal oksidasyon yöntemi, kolaylığı açısından, günümüzdeki polimerlerin eldesinde çok sık olarak kullanılmaktadır. Elektropolimerizasyon mekanizması tam olarak halen anlaşılamamaktadır. Fakat üzerinde çalışılan birçok mekanizmalardan önerilen en uygun mekanizma (Şekil 2.9) gösterilmiştir.



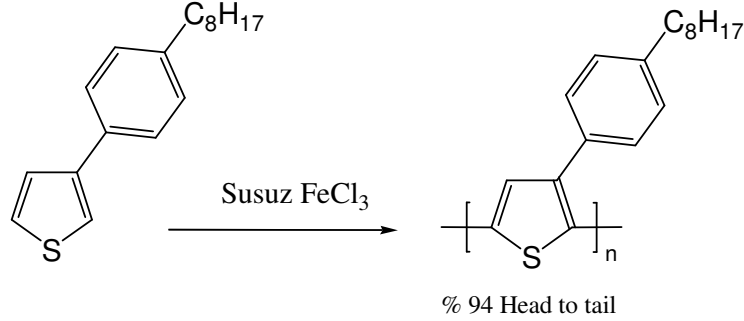
**Şekil 2.9:** Tiyofenin elektrokimyasal polimerizasyonu.

Şekilden de anlaşıldığı gibi elektropolimerizasyon ile tiyofen molekülünden elektronun uzaklaştırılması sonucu radikal kation oluşur. Oluşan bu katoryadikaller birleri ile birleşerek monomerden daha düşük oksidasyon potansiyeli sahip dimerleri oluşturur. Bu dimerlerin potansiyeli daha düşük olduğundan polimerizasyon hızlanır. İkili ve üçlü gibi oligomerler, tiyofenden daha düşük oksidasyon potansiyeline sahip olduğundan, fazla oksitlenme riskinde artırmaktadır. Oligomerlerde tekrarlanan ünite sayısı artarken oksidasyon potansiyeli azaldığından polimer eldesi hızlı olmaktadır. Tiyofenlerin 2 ve 5 karbonlarının reaktif olmaları ve protonlarının kolay uzaklaşmasından dolayı, elektro polimerizasyon bu karbon atomları üzerinde ilerlemektedir. Ayrıca bu karbonların üzerinde hidrojen atomu yerine silil gurubunun olmasıyla da polimerizasyon olayı gerçekleşmektedir. Sililli gurup da hidrojen atomu gibi ayrılmaktadır. Hatta ayrılan gurubun karbokasyon kararlılıklarından dolayı daha kolay polimerleşmektedir. Elektropolimerizasyon metodunda polimerin yükseltgenme veya indirgeme potansiyeli polimerizasyon esnasında ölçülebilmektedir. Bu değerler ile polimerin iletkenlikleri hakkında ön bilgi edinebilir. Elde edilen bu polimer filmi optiksel ve elektrokimyasal metot ile karakterize edilebilir.

#### 2.1.4.3 Politiyofenlerin kimyasal olarak sentezi

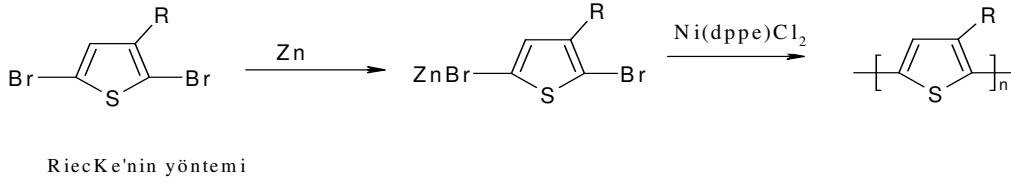
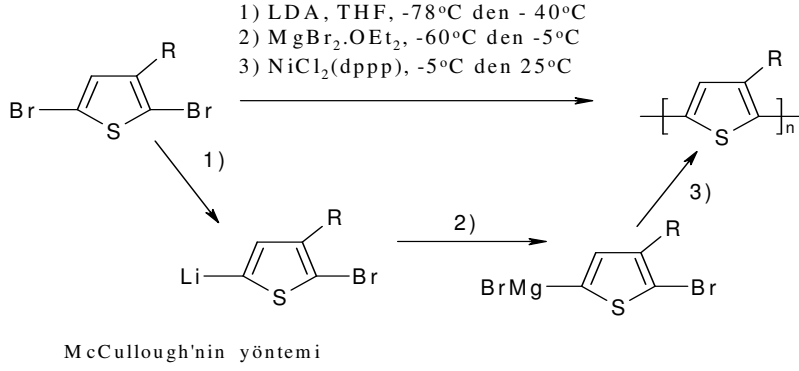
İletken polimerler, tiyofenin oksidasyonundan veya 2,2'-bitiyofenlerin arsenikpentasülfid ( $AsF_5$ ) ile reaksiyonu sonucu oluşturuluyordu. Fakat arsenik

pentasülfidin zehirli olmasından dolayı bu metod uzun süre kullanılmadı. Daha sonra Yoshia ve diğerleri tarafından daha kullanışlı bir metod olan  $\text{FeCl}_3$ 'ün susuz kloroformda yükseltgeyici olarak kullanılması ile yüksek verimli polimer elde edilmektedir. Son zamanlarda bilim adamları  $\text{FeCl}_3$  ile regioselektif polimerler sentez etmektedirler. Örneğin (Şekil 2.10)'da görüldüğü gibi 3-(4-oktilfenil)-tiyofen monomeri,  $\text{FeCl}_3$ 'ün yavaş yavaş ilavesi ile % 94 gibi yüksek head to tail ürün elde edilmektedir.



**Şekil 2.10:** 3-(4-oktilfenil)-tiyofenin kimyasal ve regioselektive polimerizasyonu.

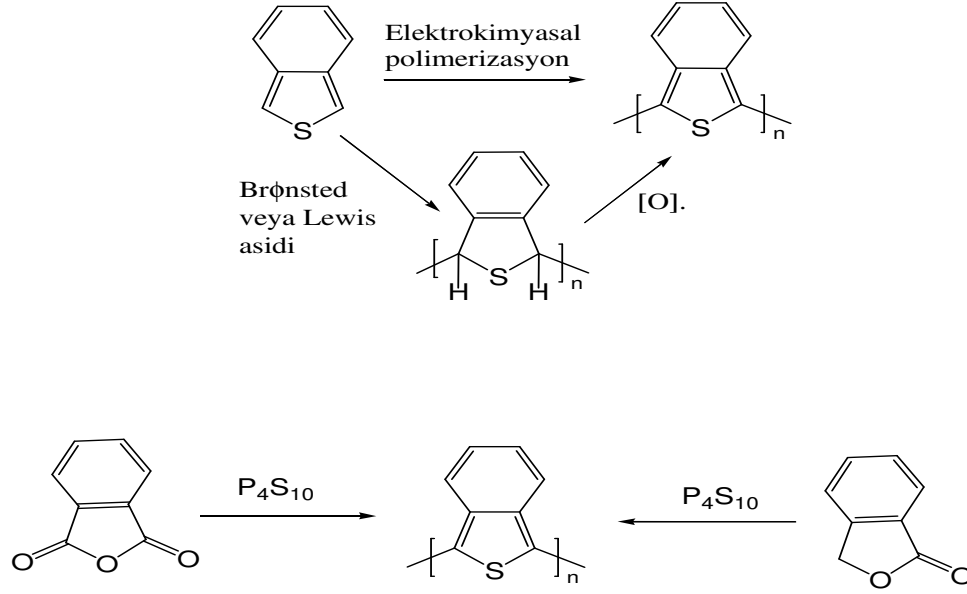
Diğer bir polimerizasyon yönteminde organometaller aracılığı ile politiyofenlerin sentez edilmesidir. Nikel ve palladyum katalizleri ile oligoheterosiklik bileşiklerin sentezi çok iyi bilinmekteydi. Politiyofen sentezinde organomagnezyum türevleri çok geniş olarak kullanılmaktadır. Organomagnezyumun çok çeşitli türevlerinin olmasına rağmen, özellikle 2,5-dibromotiyofen bileşiğinin nikel katalizörü ile politiyofen sentezi önceleri yaygın olarak kullanılıyordu. Ürün verimi % 40-60 arasında olmaktadır. Daha sonra katalizör değiştirilerek yerine  $\text{Ni(dppp)Cl}_2$  kullanılması sonucu verimin % 90'a kadar çıkarılmayı başarmıştır. Head to tail polimerizasyonu bu yöntem ile de çok başarılı bir şekilde gerçekleştirilmektedir. Buna rağmen elektropolimerizasyon yöntemi daha uygun bir yöntemdir. Organometaller ile politiyofenlerin sentezine örnek (Şekil 2.11) verilmiştir. Günümüzde birçok fonksiyonel guruplu polimerler, organometaller kullanılarak sentezleri yapılmaktadır.



**Şekil.2.11:** Organometaller ile tiyofen türevli monomerlerin polimerleştirilmesi.

### 2.1.5 Düşük band seviyeli politiyofen türevli bileşiklerin sentezi

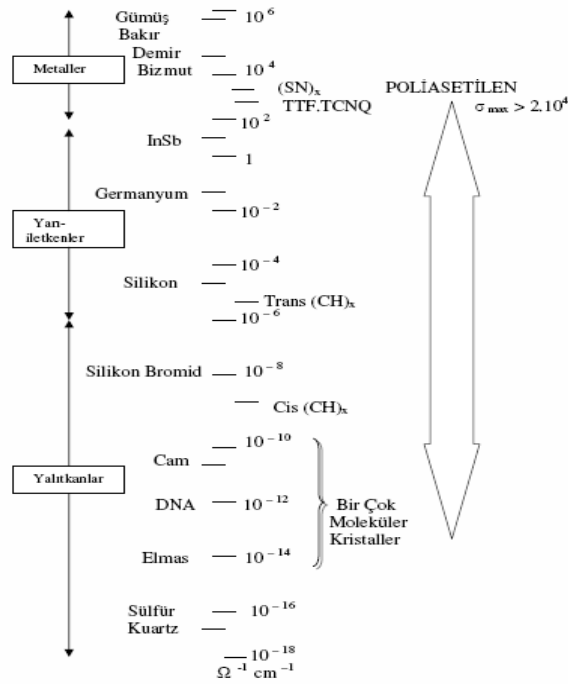
İletken polimerlerin karakterizasyonları sınıflandırmaları üzerinde çok geniş çalışmalar yapılmış ve çok değişik band seviyeli polimerler belirlenmiştir. Bunlardan band seviyeleri 2 eV'den daha büyük olan bir çok iletken polimer bulunmaktadır. Örneğin, poli(p-fenilen) 2.7 eV, poli(p-fenilenvinilen) 2.4 eV, polithiyofen 2.0–2.1 eV, polipyrrol 3.2 eV'dir. Daha düşük enerji seviyeli olan poliasetilen 1.5–1.7 eV'dir. 1.5 eV'den düşük band seviyeli polimerler, düşük band seviyeli polimerler olarak kabul edilmektedirler. Düşük band seviyeli materyallerdeki en önemli problem, kısmen değerlik bandındaki yüksek enerjili elektron veya elektronlardan gelmektedir. Diğer bir problem ise, bazı düşük band seviyeli polimerlerin havanın oksijeni ile kolay oksitlenmeleridir. Bunun için polimerizasyon inert ortamda yapılmalıdır. Düşük enerji seviyeli polimerler üzerinde ilk olarak, 1984 yılında, Wudl ve Heeger grubu tarafından poliizotiyanaftalin ile çalışılmıştır. Bu polimer, farklı guruplar tarafından değişik metodlar ile değişik başlangıç maddelerinden çıkararak sentez edilmiştir (Şekil 2.12). Polimer, ftalicanhidrit başlangıç maddesi ve fosfor pentasülfid (P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>) ile 120°C üzerinde ısıtılarak elde edilmiş ve filmi NO<sup>+</sup>SbF<sub>6</sub><sup>-</sup> ile doplanarak, en yüksek iletkenlik değeri elde edilmiştir ( $\sigma = 10$  S/cm).



**Şekil 2.12:** Poliizotiyonaftalin polimerinin sentezi.

Daha sonraki çalışmalar yeni düşük band seviyeli bileşiklerin sentez edilmesi ve iletkenliklerinin geliştirilmesi yönünde olmuştur. Bunların içinde tiyofenalkoksi guruplarının bağlaması ile elde edilen etilendioksitiyofen (EDOT) temelli çok düşük band seviyeli iletken polimer, bu alanda en çok ilgi gören materyal olmuştur. Bunların içinde özellikle düşük band seviyeli polimeri oluşturan EDOT bileşiği, çok önemli bir yer teşkil etmektedir. İletken polimerlerin gelişimine hız vermek için düşük band seviyeli monomerlerin sentez edilmesi yönünde önemli bilimsel çalışmalar yapılmaktadır. Bu sınıftaki bileşiklerin undoped hallerinde, antistatik materyal gibi kullanım alanları da mümkündür. Örneğin Almanya'da 1995 yılından beri Agfa fotoğraf filminde PEDOT (poli-EDOT) antistatik olarak kullanılmaktadır. 3,4-pozisyonunda fonksiyonel guruba sahip tiyofen ve bitişik heterohalkalı bileşikler bu sınıfa giren önemli bileşik türlerdir. Bu bileşiklerin tiyofen halkasına kazandırılan genişletilmiş konjugasyonları sayesinde önemli derecede düşük potansiyele sahip bileşikler elde edilmiştir. Diğer önemli avantajları da düşük oksidasyon potansiyele sahip monomerlerinin polimerizasyonları sırasında aşırı oksitlenme gözlenmemesidir. Bu da polimerin kararlı olmasını ve çalışma ortamını kısıtlamamaktadır. Düşük band seviyeli polimerler sınıfına giren bitişik halkalı ditiyenotiyofen önemli türevlerindedir. Bu tür polimerlerin çevresel kararlılıkları olduğundan uygulama alanlarında kısıtlama bulunmamaktadır. Bu monomerlerde tiyofende olduğu gibi elektro polimerizasyon veya kimyasal olarak

polimerleşmektedirler. Genel olarak yalıtkan, yarı iletkenler, metaller ve iletken materyallerin özellik aralıkları (Şekil 2.13) gösterilmiştir.



**Şekil 2.13:** Yalıtkanlar, yarı iletkenler, metaller ve iletken materyallerin iletkenliklerinin kıyaslanması.

### 2.1.6 Polimerlerin uygulama alanları

İletken polimerler kullanım alanlarına göre doplu veya dopsuz hallerinde kullanılabilirler. Tiyofen türevli polimerlere olan ilgi yüksek termal ve kararlı iletken özelliklerinin olmasındandır. Buna rağmen bu polimerlerde de diğer polimerler gibi substitüe olmamış politiyofenlerin çözünme problemi ve üretim problemleri bulunmaktadır. Bu tür polimerlerin çözünürlük ve esneklik problemleri doğru organik süstitüentlerin seçilmesi ile giderilebilir. Muhtemelen ilk politiyofen polimerin çözünürlüğü, tiyofen halkası üzerine alkil süstitüentlerin takılması ile çözülmüştür. Substitüe zincirin uzunluğu artırılarak, çözünürlük artırılmıştır. Butil gurubundan daha uzun substitüe zincir bulduran polimerlerin çözünürlüğü organik çözücülerde çok iyi olduğu gösterilmiştir. Bununla birlikte alkiltiyofenler, özellikle poli(3-hekziltiyofen), ve poli(3-oktiltiyofen) gibi uzun zincirli polimerler doplanmamış yapılarda kararsızdırlar. Alkil zincirler dışında halkaya hidroksil, amin vs. gibi fonksiyonlu guruplar ile çözünürlük kazandırılır. Ayrıca hidroksiamin gibi fonksiyonel guruplar, polimerin daha düşük band seviyeli olmasını sağlar ve band



seviyelerine bağlı olarak polimer daha fazla transparen olur. Elektrokromik Materyal de uygulanabilirliği artırır. Polialkiletiledioksitiyofen (PEDOT) yüksek kararlılık ve düşük band seviyeli olarak bilinen yeni bir iletken polimer sınıfıdır. Buna rağmen bu polimerler her iki durumda (doplu ve dopsuz ) çözünlükleri yoktur.

Daha önceleri polimerlerin kararsızlıkları ve üretimlerinin yetersizliklerinden dolayı iletken polimerlerin ticarileştirilmeleri mümkün olmamıştır.

Poliasetilen en çok üzerinde çalışılan polimer olmuştur. Poliasetilenin bakır ile eşdeğer iletkenlik göstermesine rağmen laboratuvar bazında kalmıştır. Bu polimer oda koşullarında kararsız ve halen üretim problemi vardır. Uygulama daha çok polimerin kendisi ile olan iletkenliği üzerine odaklanılmıştır. (Intrinsically Conducting Polymers, ICP). Yüksek iletkenlik özelliğinden dolayı enerji depolama sistemleri, elektromagnetik interference shielding, lightning protection gibi havacılık alanında kullanımları sağlanabilir.

Son zamanlarda üretim ile ilgili çözümler, ICP kaplamalar ile endüstriyel uygulamalarda geniş bir kullanım alanı oluşturulabilecek gibi gözükmektedir. Polianilin temelli polimerler antistatik kaplamalarda ticari olarak uygulanabilirlikleri vardır. Bu tür kaplamaların ESD (elektrostatik discharge) uygulamaları için daha baskın olduğu gösterilmiştir. Su bazlı polianilinler litografide uygulama alanına sahipler. Polietiledioksi ve poliisotiyonaften türevli polimerlerin sahip olduğu şeffaflık ve antistatik özellikleri ile fotoğrafçılık filmi için uygulama alanları vardır. Günümüzde, elektrostatik discharge koruyucular endüstriyel gelişim için büyük bir potansiyel sağlamaktadır. Elektrostatik dissipation ve elektromagnetik shielding gibi uygulamalarda polimerlerin iletken yapılarından faydalanılmaktadır. İletkenliğin şimdiki konumu ESD uygulamaları için yeterli düzeydedir. Küçük bir kısmı ticari olarak EMI için ilgi alanı oluşturmuştur. Oldukça büyük bir kesim “Shielding” endüstriyel uygulamaya ihtiyaç duyulmaktadır. Politiyofen ve türevleri yukarda belirtilen uygulama alanlarının çoğunda kullanıma açıktır. Elektrokromik pencereler, displaylar, sensörler, ve elektromekanik malzemeler gibi uygulamalar, iletken polimerlere ve elektrokimyasal olarak kullanılan polimerlerin doplaması veya dedoping polimerlere tabidir. Polimerin doplaması veya dedoplaması ile renk değişimlerinin olması elektrokromik materyaller veya smart pencerelerde kullanılırlar.



### **3. OLED MATERYALLER**

#### **3.1 Organik İletkenler ve OLED Gelişimi**

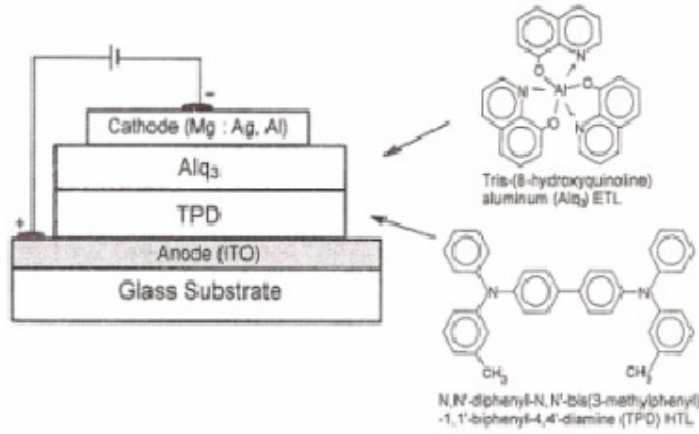
1950'lere kadar organik materyallerin zayıf da olsa elektrik iletme kabiliyeti ilk defa 1948'de gözlemlenmiş [3] ve bu zamana kadar organik materyaller yalıtkan olarak tanınmıştır. Sistematik çalışmalarla, Akamatu ve Inokuchi bir dizi kaynaşık halkalar içeren aromatik hidrokarbonların zayıf iletkenliğe sahip olduğunu bulmuş ve bu türden organik materyalleri "organik yarı iletken" olarak adlandırmışlardır [4]. Matsunaga ile birlikte de, aromatik hidrokarbonlara halojen katkılamanın(doping) hayli yüksek iletkenliğe sahip organik materyaller verdiğini bulmuşlardır [5]. Onların öncü çalışmalarından sonra iletken polimerler ve süper iletkenlerin yanı sıra, çeşitli yarı iletken, iletken organik materyaller incelenmiştir [6-8]. Konjuge polimerlerin keşfi ve gelişimi [9] ile birlikte de 1990'lara gelindiğinde organik materyal kimyası OLED "Organic Light-Emitting Device" materyallerle tanışmıştır. Oled materyallerin gelişimindeki ivme; plastik elektronik, fotodiodlar, fotovoltatik piller, ince-film transistörler ve lazer gelişimi ile daha da artmıştır [10].

#### **3.2 Uygulama Alanları ve Avantajları**

OLED materyallerin, kendi kendine ışık yayılımı, yüksek lüminesans verimi, bütün renkleri verebilme, geniş görüş alanı, yüksek contrast, düşük enerji kullanımı, potansiyel geniş alanlı ekranlar, esneklik ve parlaklık üzerinden geçirilen voltajla doğru orantılı olması gibi özellik ve avantajlarla ilerde pek çok alanda uygulama bulması beklenmektedir. Gelişen OLED uygulamalarının düz panel görüntüleme pazarında yoğunlaşacağı tahmin edilmektedir ve yakın zamanda otomobil ve telefon sektöründe ticarileştiği de bilinmektedir.

### 3.3 OLED Bileşenleri

OLED materyallerin, genel olarak, iki ya da daha fazla organik tabaka, ki bunlardan biri ışın yayıcı diğeri iletken tabaka olarak anılır, bir katot ve anot bileşenlerden oluştuğu söylenebilir [11,12]. Ancak daha fazla bileşenin bir araya getirilmesi ile daha karmaşık ve yüksek etkinlikli OLED materyaller tasarlamak da mümkündür. Aşağıdaki (Şekil 3.1)'de yalnız iki organik tabakadan oluşmuş bir OLED materyal şematize edilmiştir.



Şekil 3.1: İki organik tabakadan oluşan bir EL yapısı.

#### 3.3.1 Anot-ITO(İndiyum-Tin-Oksid)

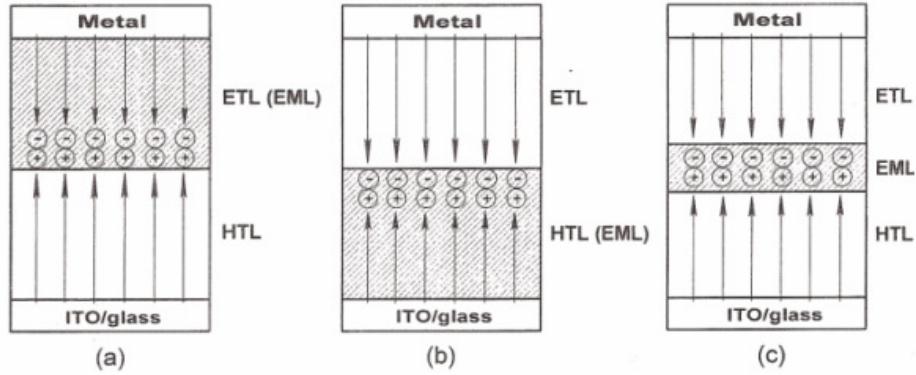
Oled bileşenleri arasında anot olarak yerini alır. İyi bir iletken olması, farklı yüzeylere uygulanabilme özelliği, şeffaf oluşu ITO elektrotun tercih nedenleri arasında gösterilebilir [10].

#### 3.3.2 Katot

Alkali ve toprak alkali metaller ya da bu türden metallerin gümüş gibi metallerle alaşımları uygun katod materyal olarak kullanılabilir [12-14]. Çok sık karşılaşılan metaller; Ca, Mg, Al ve onların Ag alaşımları olarak sıralanabilir. Ayrıca, son zamanlarda, LiF ve Li<sub>2</sub>O den oluşan aşırı ince yalıtıcı filmin OLED katoduna kaplanması elektron salınımını ve emisyon verimini önemli ölçüde arttırdığı ispatlanmıştır[15-17].

### 3.3.3 Işın Yayıcı "Emissive" Tabaka

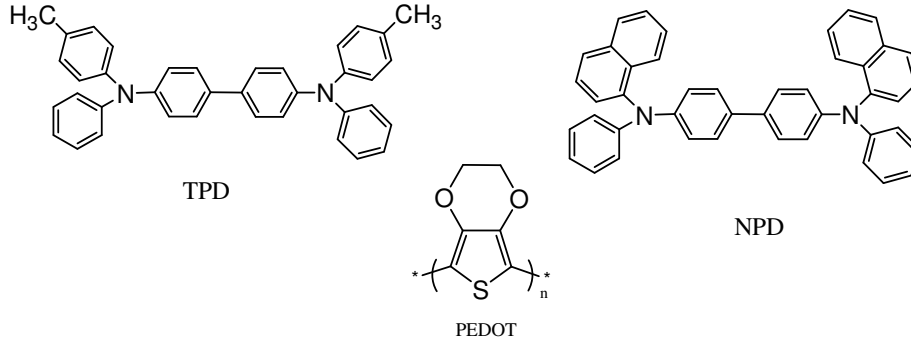
Bu amaçla kullanılan en yaygın ve bilindik materyal  $Alq_3$  (tris(8-hydroxyquinolinolato) alüminyum) tür [18,19]. Bu materyal bir organik tabaka oluşturmakla birlikte OLED içinde elektron taşıyıcı ve ışın yayıcı görevi üstlenir. Tang ve VanSlyke tarafından  $Alq_3$  ün de ışın yayıcı-elektron taşıyıcı olarak kullanıldığı EL materyalde  $Alq_3$  tabakası tarafından yeşil ışık yaydığı gözlenmiştir [20]. İki organik tabakadan oluşan ITO/HTL/ETL/M şeklinde bir OLED materyalde, ya HTL [21] tabakası ya da ETL tabakası tarafına daha yakın arayüzde emisyon gerçekleşerek EM tabakası oluşabilmektedir. Bu oluşum (Şekil 3.2) ifade edilmiştir.



Şekil 3.2: Birden fazla organik tabaka içeren bir EL materyalde ışın yayıcı tabaka oluşumu.

### 3.3.4 İletken Tabaka "Hole Transport Layer" (HTL)

N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (alfa-NPD), 4,4'-bis(m-tolyphenyl-amino)biphenyl (TPD), poly (3,4-ethylene dioxythiophene (PEDOT) gibi organik materyaller sahip oldukları iletkenlikle birer iletken tabaka olarak kullanılabilir. Yaygın kullanılan HTL materyaller (Şekil 3.3) verilmiştir.



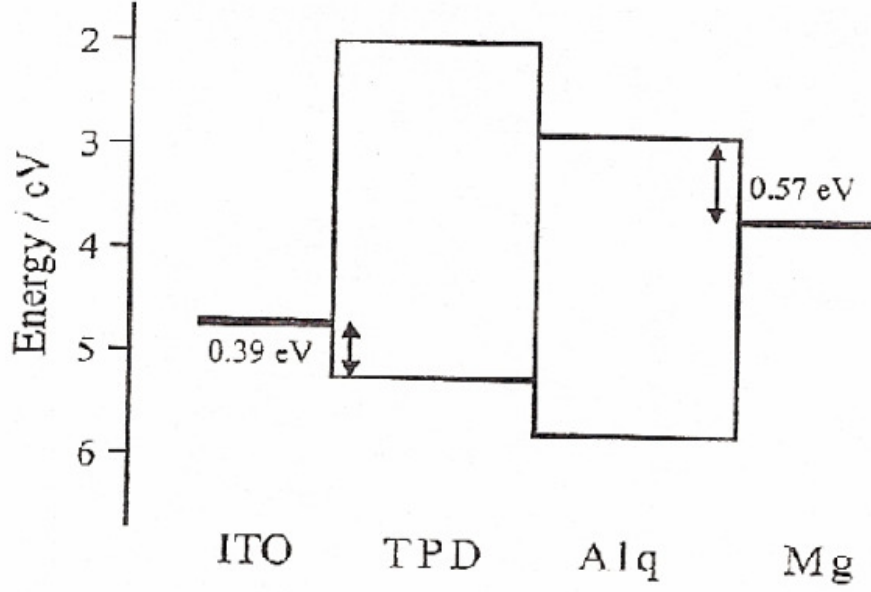
**Şekil 3.3:** Yaygın kullanılan HTL materyaller.

Bu tabakalar ITO üzerine kaplanırlar ve n-tipi iletkenlik sergileyerek, ITO elektrotndan başlayarak iletken tabakaya doğru "hole" taşıyıcı olarak görev alır. Burada "hole" diye bahsedilen bir katyon ya da katyon radikal türlerinden biridir [10].

### 3.4 OLED Materyallerde Arayüz Etkileşimleri

TPD ve Alq<sub>3</sub> organik tabakaları, temel olarak sırası ile Hole Transporting Layer (HTL) ve Elektron Transporting Layer (ETL) olarak çalışırlar ve kimyasal bakımdan "hole" leri katyon ya da katyon radikalleri temsil ederken elektronları da anyon ya da anyon radikalli temsil eder. TPD ve Alq<sub>3</sub> iletken özelliğinden dolayı, TPD/Alq<sub>3</sub> arayüzü fonksiyonel olarak p/n tipi yarı iletken arayüne benzetilebilir. ITO-TPD-Alq<sub>3</sub>-Katottan ibaret bir OLED yapısı şekil 1 de görüldüğü gibi anot ve katod arasında gerilim uygulandığında ITO elektrottan TPD'ye "hole" aktarımı ve katod üzerinden Alq<sub>3</sub>'e elektron aktarımı gerçekleşir. Alq<sub>3</sub> moleküllerinin burada uyarılabilmesi için hole-elektron yaklaşması ve birleşmesi Alq<sub>3</sub> tabakadan yana olmalıdır. Bu da "hole"lerin TPD üzerinden Alq<sub>3</sub>'e aktarılması ile mümkündür.

Yüksek verimle lüminesans elde etmek için, Alq<sub>3</sub>'e aktarılan "hole" lerin Alq<sub>3</sub> tabakayı bir uçtan diğer uca geçmeden önce elektronlarla birleşmesi gerekmektedir [10]. Bu noktada, sağlanması gereken uyumluluk gereksinimleri devreye girer ve bunlardan biri iki tabaka arası enerji boşluğudur, ilgili enerji diyagramı (Şekil 3.4)'de gösterilmiştir.



**Şekil 3.4:** Tabakalar arası enerji seviyeleri.

Alq<sub>3</sub> ve TPD kesişiminin OLED materyallerdeki önemini anlamak için bir diğer konu elektron ve hole mobilite farkıdır. İstenen gereksinim, Alq<sub>3</sub> tabakasındaki "hole"lerin mobilitelerinin elektronlarınkinden küçük olmasıdır ve yaklaşık olarak "hole"ler için  $2,8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ , elektronlar için  $1,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V.s}$  olarak belirtilmiştir [22]. Bu mobilite farkı Alq<sub>3</sub>/TPD arayüzüne yakın yerde türlerin birleşmesine olanak sağlar. TPD'deki "hole"ler için uygun görülen mobilite ise yaklaşık  $3,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V.s}$  dir [23]. TPD'dedeki bu yüksek mobilite Alq<sub>3</sub>/TPD yakınındaki birleşme bölgesini sınırlamada da etkilidir. Bütün bu detayların yanında, genellikle OLED'lerde elektron taşınım süreci hole taşınım sürecinden daha önemlidir. Buna neden olarak, Alq<sub>3</sub> ve katod ar yüzündeki enerji engelini, genellikle ITO/TPD arayüzüne kıyasla daha yüksek olması gösterilir. Bununla birlikte, hole aktarım süreci, Alq<sub>3</sub>/katod ara yüzündeki enerji engelini düşürmesi ile etkili olur [10].

### 3.5 OLED Çalışma İlkesi

Bir oled materyalde metal atomlarının organik tabakanın yakın yüzeyine yayıldığı bilinmektedir. Bu olayda metal atomu ile organik yapı arasında bir kovalent bağ oluşumuna ve böylece organik zincir boyunca konjugasyonda bir bozulmaya neden olur. Ya da diğer bir olası durum metalik merkezlerle konjuge zincirler arasında yük transferiyle de karşılaşılabilir [10]. Metal ve organik tabaka arası bu türden etkileşimler etkin bir performans için, enerji uyumu, elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjisi gibi uyumları zorunlu kılar. Bu yönde, metal-organik arayüzündeki elektronik özellikleri incelemek üzere de fotoemisyon spektroskopisinden faydalanılır [10]. Oled materyale potansiyel gerilimi uygulandığında ITO anot üzerine kaplı organik tabakada “hole” adı verilen katyon ya da katyon radikalleri ve metal katod üzerine kaplı ETL organik tabaka tarafından da anyon ya da anyon radikalleri taşınır. Ve bu oluşan türlerin birleşmesi ile emisyon gerçekleşir [10].



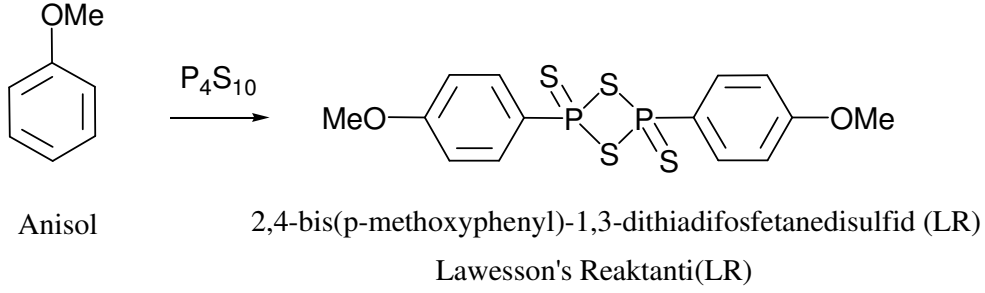
## 4. HALKA KAPAMA REAKTİFLERİ VE DİTİYENOTİYOFENLER

### 4.1 Lawesson Reaktifi

Lawesson's reaktifi(LR) ve fosforpentasülfit( $P_4S_{10}$ ) gibi fosforlu bileşikler dışında, eskiden de fosforlu bileşikler organik bileşiklerin sentezinde çok yaygın olarak kullanılıyordu. Bu tür bileşikler, halen pekçok reaksiyonlarda kullanılmaktadır. Bunlara, karbonil bileşiklerinden alkenlerin eldesi için kullanılan fosfonyum ylide (witting reaktifi) örnek olarak verilebilir. İnorganik fosforlu bileşikler genelde halojenleme koşulu sağlama, tiyolanma ve diğer amaçlar için kullanılmaktadır. Karbonil gurubu bulunduran bileşiklerin tiyolanmasında yaygın olarak kullanılan inorganik bileşik fosforpentasülfittir ( $P_4S_{10}$ ). Son zamanlarda organofosforlu bileşikler, organik sentezlerin yeni alanlarında kullanımı yaygınlaşmıştır. Organotiyofosforlu bileşikler sadece organik yapıya sülfür atomu kazandırmak amacı ile kullanılmayıp, daha birçok organik sentezlerde de kullanılmaktadır [24]. Organik sentezlerde tiyolanma ve fonksiyonel grup oluşturmada kullanılan reaktantları üç farklı başlık altında guruplandırılabilir: i) tiyo- ve ditiyoasitfosfor türevleri, ii) trifenilfosfintiyosiyanojen, iii) p-metoksifeniltiyofosfinsülfit dimeri LR ve fosforpentasülfit [24]. Organik fosforlu bileşik olarak karbonil gurubunun tiyolanmasında, LR en çok kullanılan fosforlu bileşiktir. Bunların yanı sıra fosfortiyositler de değişik tiyokarbonil bileşiklerin sentezinde kullanılmaktadır. Bu asitler belirgin pH aralıklarında olup ( $pK_a= 2-4$ ), nükleofilik özelliğe sahiptirler. Bundan dolayı keton ve aldehitlerin karbonil guruplarına kolaylıkla atak ederler. Açıklanan bu karbon oksijen değişimi aşağıdaki örnek ile gösterilmiştir. Fosfortiyositlerin diğer ilgi çekici tepkimesi, fosfortiyositin epoksi ile reaksiyonundan tiyoepoksilerin oluşmasıdır. Bu reaksiyonda önce asit epoksi grubuna atak ederek epoksi halkasını açar, daha sonra açılan halkanın baz ( $Na_2CO_3$ ,  $NaHCO_3$ ,  $KOH$ ,  $Et_3N$ ) ile etkileşmesi sonucu tiyoepoksi bileşiği oluşur [25].

## 4.2 Lawesson Reaktifin Reaksiyonları

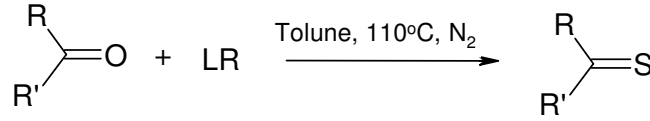
LR, Lawesson ve arkadaşları tarafından 1978 yılında ilk olarak tiyoketon, tiyoamid, tiyoester, ditiyokarboksilikasit ve tiyopeptit sentezlerinde kullanılarak geliştirildi [24]. LR bileşiğinin elde edilmesinde iki temel yöntem geliştirilmiştir. Bunlardan biri, anisolun  $P_4S_{10}$  ile ( $150^\circ\text{C}$ , 6 saat) diğeri ise, anisolun kırmızı fosfor ile etkileşiminden elde edilmiştir [26]. Anisolden LR eldesi (Şekil 4.1)'de verilmiştir.



Şekil 4.1: Anisolden Lawesson reaktifinin eldesi.

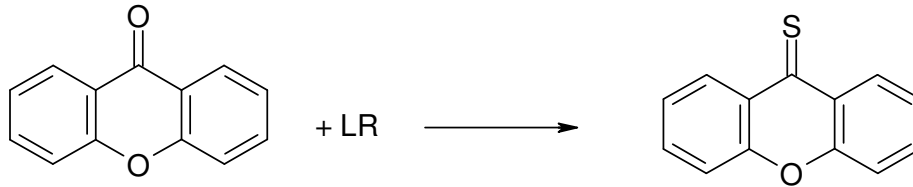
### 4.2.1 Karbonil bileşikleri ile reaksiyonları

LR hafifce ısıtıldığında fosfat halkası kolaylıkla parçalanır. Halkanın parçalanması sonucunda oluşan ürün, ketonlar ile reaksiyona girerek tiyoketonlara dönüşür. Bu reaksiyon (Şekil 4.2)'de gösterilmiştir.



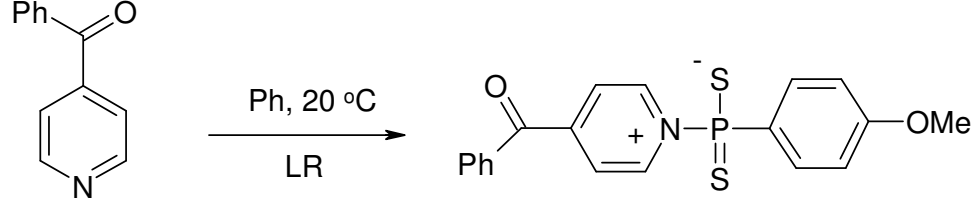
Şekil 4.2: LR ile ketonlardan tiyon elde edilmesi reaksiyonu.

Aşağıda belirtildiği gibi heterosiklik ketonlar da kolaylıkla LR ile tiyoketonlara dönüşürler [27]. Heterosiklik ketonların tiyoketonlara dönüşümü aşağıda (Şekil 4.3)'de verilmiştir.



Şekil 4.3: LR'nin heterosiklik bir bileşik ile reaksiyonu.

Ketonlar, her zaman LR ile reaksiyonunda tiyoketon ürünü vermezler. Örneğin 3-benzoilpiridin kolaylıkla 3-tiyobenzoilpiridine dönüştüğü halde, 2- ve 4-benzoilpiridin tiyoketon yapısını oluşturmaz. Bu durumda LR piridin halkası ile kolaylıkla reaksiyona girerek organofosforbetain türevleri elde edilir[27].

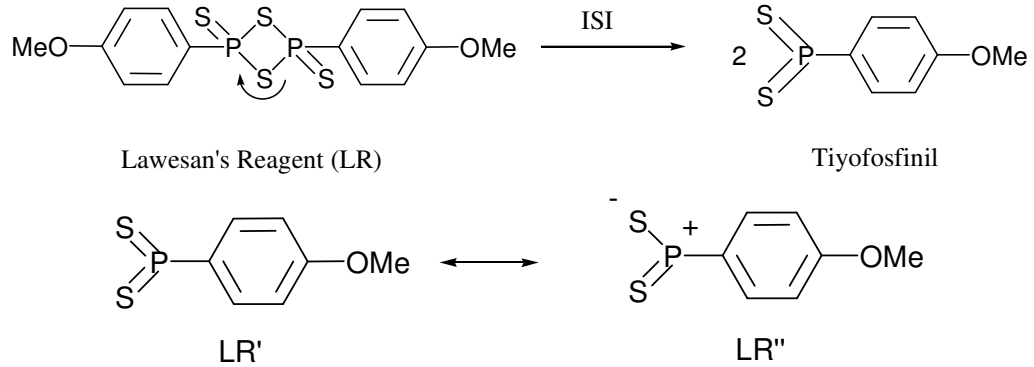


Şekil 4.4: LR ile Organofosforbetain bileşiklerinin eldesi.

### 4.3 Lawesson Reaktif Reaksiyon Mekanizması

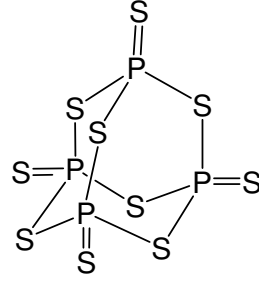
LR'nin mekanizması hakkında literatürde çok çalışma bulunmamaktadır. Fakat bu mekanizmalar reaksiyonlar sonucunda elde edilen ürün ve yan ürünlerin karakterizasyonuna bağlı olarak farklılıklar gösterir.

Tiyofosfonil sülfidlerin en çok bilinen özelliği, nükleofillere karşı çok iyi reaktif olmalarıdır. LR hafifce ısıtıldığında (Şekil 4.5)'de görüldüğü gibi tiyofosfinil yapısını oluşturmaktadır. Bu yapıda nükleofillere karşı daha fazla reaktiftir. LR için önerilen iki önemli reaksiyon mekanizmaları aşağıda belirtilmiştir. LR<sup>I</sup> ve LR<sup>II</sup> rezonans yapılarındaki fosfor atomu elektrofil yapıdadır. Sonuç olarak, nükleofiller fosfor atomuna saldırarak reaksiyon verirler [28].



Şekil 4.5: LR'nin ısı ile parçalanması ve oluşan ürünün rezonans yapıları.

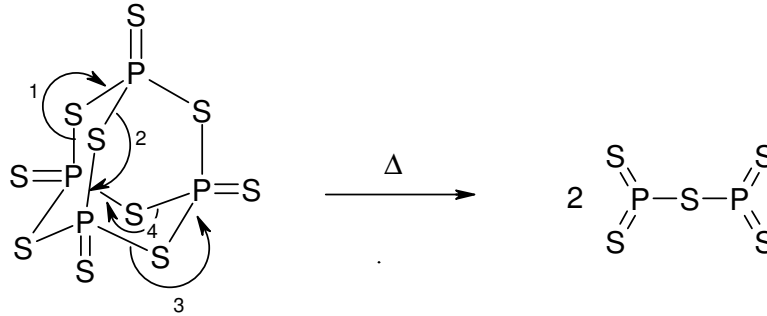
#### 4.4 Fosforpentasülfit ( P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>)



P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> (Fosforpentasülfit)

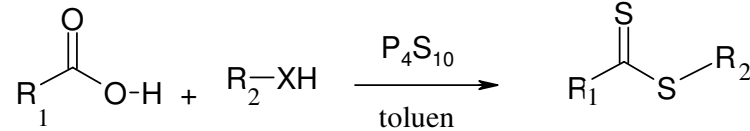
Şekil 4.6: Fosforpentasülfit bileşiği.

Fosforpentasülfit de LR gibi ısıtıldığında parçalanarak reaktif fosfosülfidleri oluşturur. Parçalanma mekanizması aşağıda (Şekil 4.7)'deki gibidir. Ayrıca literatürde fosfor pentasülfit halkasının parçalanmadan reaksiyona girdiğini gösteren mekanizmalarda bulunmaktadır [29].



Şekil 4.7: Fosforpentasülfit bileşiğinin ısı ile parçalanma mekanizması.

Fosforpentasülfit de LR gibi genellikle ketonların karbonil gurubunun tiyonyl gurubuna dönüşmesini sağlar. Buna rağmen aralarında reaksiyon farklılıkları da bulunmaktadır . Örneğin, bilinen laktonların LR ile reaksiyonu ile tiyokarbonil oluşurken, bunun tersine P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> ile tiyolo-, thiono- ve ditiyolakton karışımı oluşmaktadır.Karboksilik asitler P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> varlığında tiyoller veya alkoller ile reaksiyona girerek ditiyoesterleri oluştururlar. Bu oluşum (Şekil 4.8)'da verilmiştir.



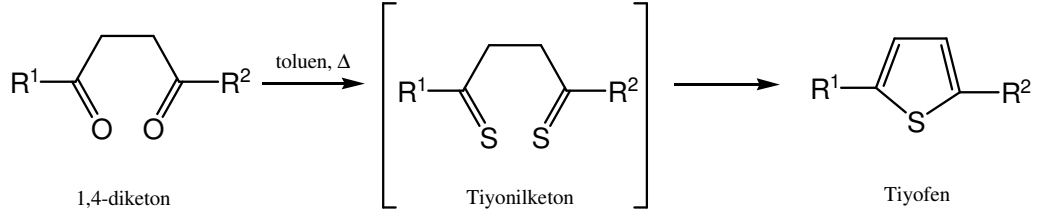
R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>= alkil, aril

X= O, S

Şekil 4.8: Karboksilik asitlerin P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> varlığında tiyol ve alkollerle reaksiyonu.

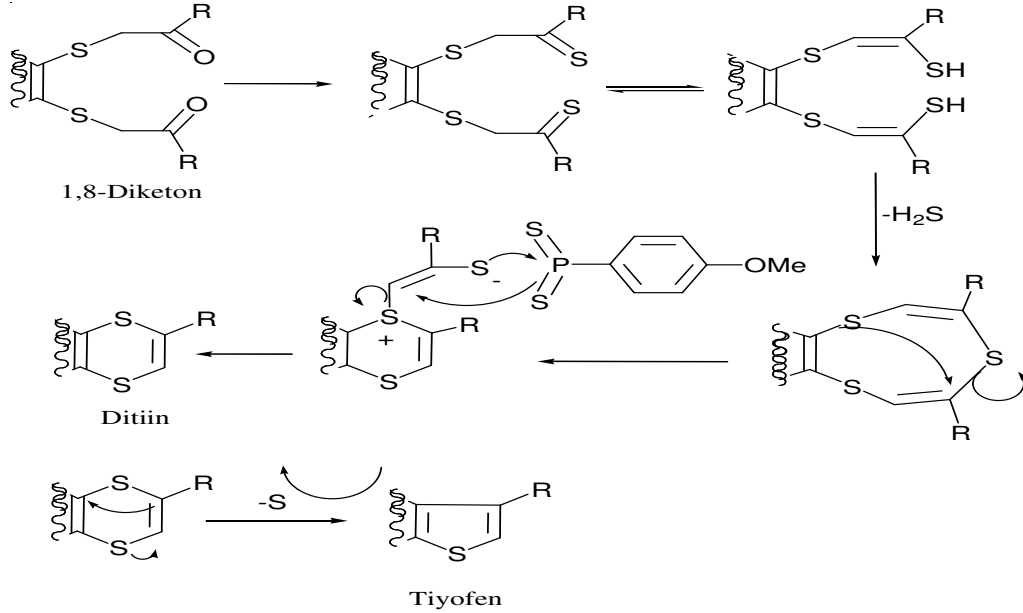
#### 4.5 LR ve P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> ile Halka Kapanma Reaksiyonları ve Mekanizmaları

LR ve P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> bileşikleri 1,4-diketon 1,8-diketon gibi ketonların karbonil guruplarını tiyonilketonlara dönüştürerek halka kapanma reaksiyonları verirler. Bu tür reaksiyonlarda tiyonlanma ve halka kapanma aynı anda oluşmaktadır [30]. LR ve P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> bileşiklerin en önemli uygulama alanlarından biri 1,4-diketon bileşiğinden tiyofen sentez edilmesidir. Bu sentez (Şekil 4.9)'de verilmiştir.



Şekil 4.9: 1,4-diketon bileşiğinden tiyofen elde edilmesi.

1,8-diketonların LR veya P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> ile reaksiyonu sonucunda ditiin ve tiyofen halkaları oluşmaktadır. Bu ürünlerin oluşum mekanizmaları (Şekil 4.10)'de açıklanmıştır [31].

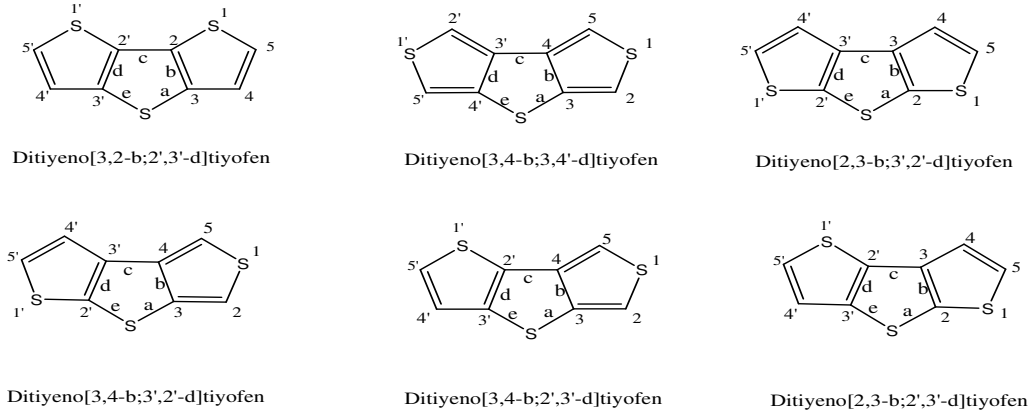


Şekil 4.10: Thiin ve ditiin halkalarının oluşum mekanizması.

Şekilde gösterildiği gibi H<sub>2</sub>S in çıkması sonucu oluşan kararsız dokuzlu halkadaki sülfürlerden biri, alkil gurubun bağlı bulunduğu alken karbona yakın olmasından dolayı, bu karbona atak eder. Kararsız dokuzlu halkanın kararlı altılı halkaya dönüşmesini sağlar. Burdan da bir kısmen altılı halka sülfür kaybederek beşli halkaya dönüşür ve tiyofeni oluşturur.

## 4.6 Ditiyotiyofen Bileşikleri

Ditiyotiyofen bileşikleri üç bitişik tiyofen halkası içeren bileşiklerdir. Bu bileşiklerin 2, 5 karbonlarındaki fonksiyonel gruplarına ve tiyofen halkalarının farklı yönelmelerine bağlı olarak değişik türevleri sentez edilmiştir [32,33]. Önemli altı ditiyotiyofen temel yapısını içeren bileşiklerin adlandırılmaları ile birlikte kimyasal yapıları (Şekil 4.13)'de belirtilmiştir. Ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen, ditiyeno[3,4-*b*;3',4'-*d*]tiyofen, ditiyeno[2,3-*b*;3',2'-*d*]tiyofen, ditiyeno[3,4-*b*;3',2'-*d*]tiyofen, ditiyeno[3,4-*b*;2',3'-*d*]tiyofen ve ditiyeno[2,3-*b*;2',3'-*d*]tiyofen bileşikleri literatürlerde belirtilmiştir.



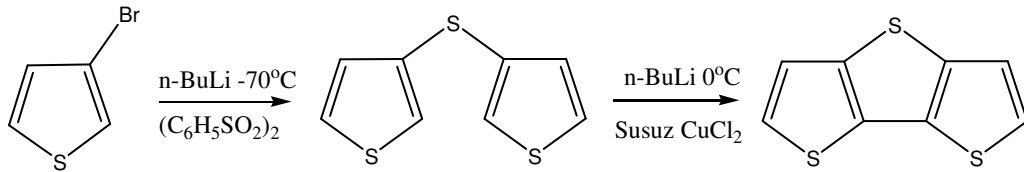
**Şekil 4.11:** Ditiyotiyofen bileşiklerin kimyasal yapıları ve adlandırılması.

Ditiyotiyofen türevli bileşiklerin önemli elektrokimyasal ve optiksel özelliklerinden dolayı çok sayıda literatür çalışmaları bulunmaktadır. Bu bileşiklerin çoğu materyal kimyasallar olarak kullanılmıştır. Özellikle elektrokimyasal olarak polimerleşebilmeleri nedeni ile iletken polimerlerin monomerleri olarak kullanılmaktadırlar. Bu bileşiklerin sülfür atomları nedeni ile elektronca zengin olmaları elektrolüminesans, floresans, fotokromizm, optiksel kromoforlar, transistörler, iletken polimerler, elektrokromofor, radar absorblayıcıları, yük transferleri, biyolojik sistemler gibi değişik elektriksel ve optiksel özellikli alanlarda kullanılmalarını sağlamaktadır. Ditiyotiyofen bileşiklerin sentez edilmesinde birçok yöntem kullanılmaktadır. Bizim tarafımızdan uygulanan sentez yöntemi uygulanan yöntemlerden tamamen farklı bir yöntem olması ve ilk kez uygulanması bu tür bileşiklerin sentez edilmesinde önemli bir yol sağlayabilir. Bu yöntemin en önemli özelliği ise 3-, 5- konumunda değişik fonksiyonel grupların oluşturmasıdır. Buda ditiyotiyofen bileşiklerindeki kısıtlamayı ortadan kaldırabilir. Bu yöntem

sadece tiyofenler ile sınırlı kalmayıp, pirol, furfural gibi 5 li hetero halkalı bileşiklere de uygulanabilmektedir.

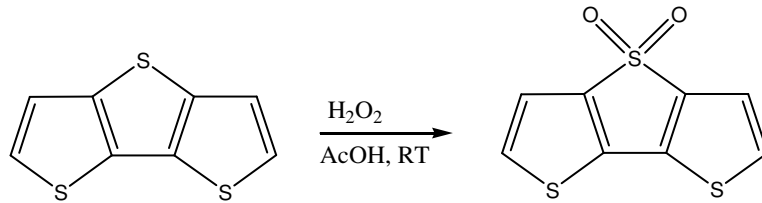
#### 4.7 Ditiyenotiyofen ve türevlerinin sentezlenmesi

Ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen bileşiğinin 1971 yılında ilgili sentez dataları yayınlandı [34]. Bu yapının TCNQ ile oluşturulan yük transfer tuzu kristalik yapısının dataları 1983'de yayımlanmıştı. Ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen bileşiği, 3-bromotiyofenin  $n\text{-BuLi}$  ile  $-70^\circ\text{C}$  de bis(fenilsülfol)sülfid ilave edilerek 3,3'-ditiyenil sülfid elde edilir. Daha sonra tekrar  $n\text{-BuLi}$   $0^\circ\text{C}$ 'de eterde karıştırıldıktan sonra bakır klorür ilave edilerek elde edilir (Şekil 4.12).



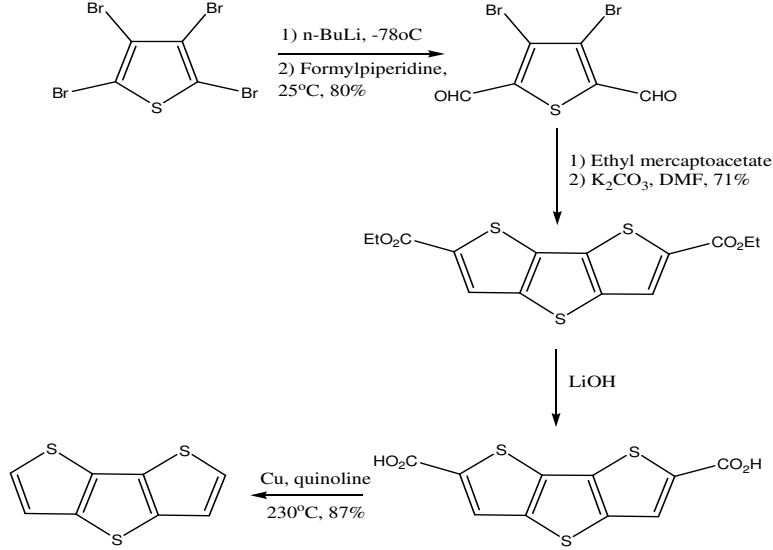
Şekil 4.12: Ditiyeno[3,2-*b*;2',3'-*d*]tiyofen bileşiğinin ilk sentezi.

Ditiyenotiyofen bileşiğinin orta kısmında tiyofenin sülfürü hidrojen peroksit ile kolay bir şekilde oksitlenmektedir (Şekil 4.13). Özellikle bu teknik maddenin kristallendirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.



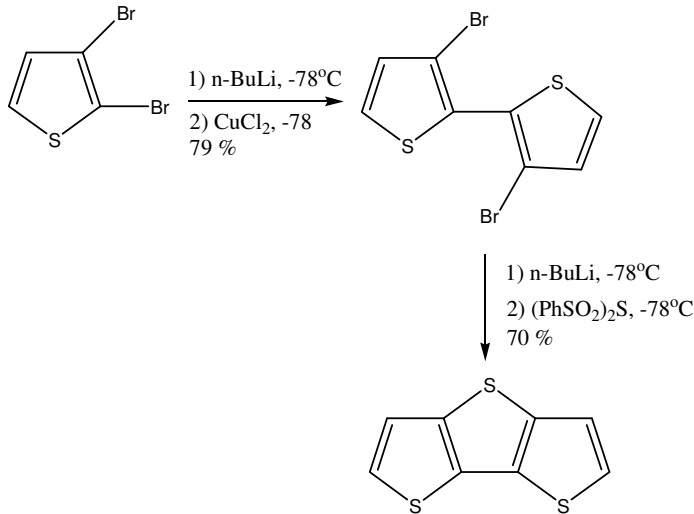
Şekil 4.13: Ditiyenotiyofenin oksitlenmesi.

2003 yılında ditiyenotiyofen bileşiğinin sentez edilmesinde geliştirilen önemli reaksiyonlardan biri tetrabromotiyofen başlangıç maddesinden başlayarak elde edilmiştir [35]. Tetrabromotiyofen maddesinden formillation reaksiyonu ile elde edilen 3,4-dibromo-2,5-diformaldehit bileşiği etilmerkaptto asetat ve potasyum karbonat ile olan reaksiyondan diesterditiyenotiyofen bileşiği sentez edildi. Daha sonra bu bileşik  $\text{LiOH}$  ve daha sonra bakır ile etkileştirerek ditiyenotiyofen bileşiği sentez edilir (Şekil 4.14).



**Şekil 4.14:** Ditiyenotiyofen maddesinin sentezi.

Ditiyenotiyofen bileşiği sentezi için geliştirilen diğer bir yöntem 2,3-dibromotiyofen başlangıç maddesinden yola çıkılarak sentez edilmiştir. 2,5-dibromotiyofen maddesi n-BuLi ile oluşturulan lityum bileşiği CuCl<sub>2</sub> ile “couple” edilmiş oluşan üründen iki reaksiyon aşamasında ditiyenotiyofen elde edilir. Bu reaksiyon aşamaları (i) lityumlama, (ii) bis(fenilsülfonil)sülfid bileşiğinin ilave edilmesidir (Şekil 4.15).

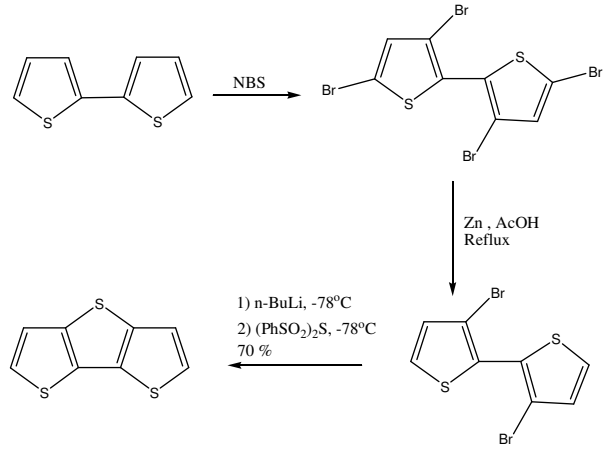


**Şekil 4.15:** Ditiyenotiyofen maddesinin sentezi.

2002 yılında ditiyenotiyofen türevli bileşiğin sentez edilmesi yöntemi geliştirildi. biditiyofen bileşikleri NBS ile bromlayarak sentez edilen 5-dibromo-2,2'-bitiyofen bileşiğinin α-bromları asetik asit de çinko ile uzaklaştırılır. Dahasonraki



basamaklarda n-BuLi ve bis(fenilsülfol)ülfit ile reaksiyona girerek ditiyenotiyofen bileşiği sentez edilir (Şekil 4.16) [36].



**Şekil 4.16:** Ditiyenotiyofen maddesinin sentezi.



## **5. DENEYSEL BÖLÜM**

### **5.1 Genel Saflaştırma ve Ön Analiz Teknikleri**

#### **5.1.1 Kromatografi**

##### **5.1.1.1 Kolon kromatografisi**

Fiziksel bir ayırma ve saflaştırma yöntemi olan kolon kromatografisi, hem ana ve yan ürünlerin ayrılmasında hem de onların saflaştırılmasında kullanılmıştır. Adsorban olarak Silika Gel'den faydalanılmıştır. Kolon Kromatografisi, sentezlenen maddelerin ayırma kolaylığına göre “vakumda flash kolon” ve “ıslak kolon” olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleştirilmiştir. Adsorbana emdirilen saflaştırılacak karışımlar kuru ve katı olarak kolona özenli bir şekilde aktarılmıştır. Tespit edilen uygun çözücü sistemleri “sabit elusyon” ve “gradient elusyon” metodları ile kolondan geçirilmiş ve sabit/değişen hacimler halinde fraksiyonlar olarak toplanmıştır.

##### **5.1.1.2 İnce tabaka kromatografisi(İTK)**

Deneysel süreçte İnce Tabaka Kromatografisi'nden şu amaçlarla faydalanılmıştır: reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığını tespit etmek, oluşan ürünlerin göreceli yoğunluklarını tespit etmek, kolon kromatografisi için uygun elusyon sistemini belirlemek ve toplanan fraksiyonların ön analizini gerçekleştirmek. Bu analizler sırasında hazır silika plakalarından faydalanılmıştır.

##### **5.1.2 Kullanılan solvent ve katıların kurutulması**

Deneylerde kullanılacak solventlerin su barındırmaması istendiğinde çeşitli kurutma işlemleri uygulanmıştır. Eter ve THF sodyum tel üzerinden, Toluene, CaH<sub>2</sub> üzerinden, Kloroform önce kireç ile muamele edilip ardından CaCl<sub>2</sub> üzerinden distillenerek kurutmaya tabi tutulmuştur. Katılarda ise vakum etüvünün yanı sıra, vakum altında P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> üzerinden kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir.

## 5.2 Kullanılan Cihazlar

Karakterizasyon ve yapı tayini için Mass,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR, X-ray, UV, CV, FTIR, Light Scattering cihazlarından faydalanılmıştır. Voltmetre ölçümlerinde kullanılan Potansiyostat, CH-Instruments Model 400A Series Electrochemical Quartz Crystal Microbalance. UV ölçümlerinin gerçekleştirdiği fotometre, diyode Array Bio Photometer U-0080D.

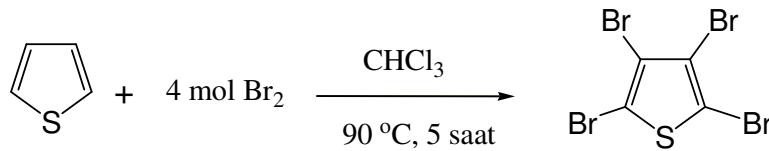
## 5.3 Kullanılan Çözücü ve Kimyasal Maddeler

Reaksiyonlarda kullanılan başlangıç maddeleri ve çözücüler Merck, Aldrich ve Acros firmasından temin edilmiştir.

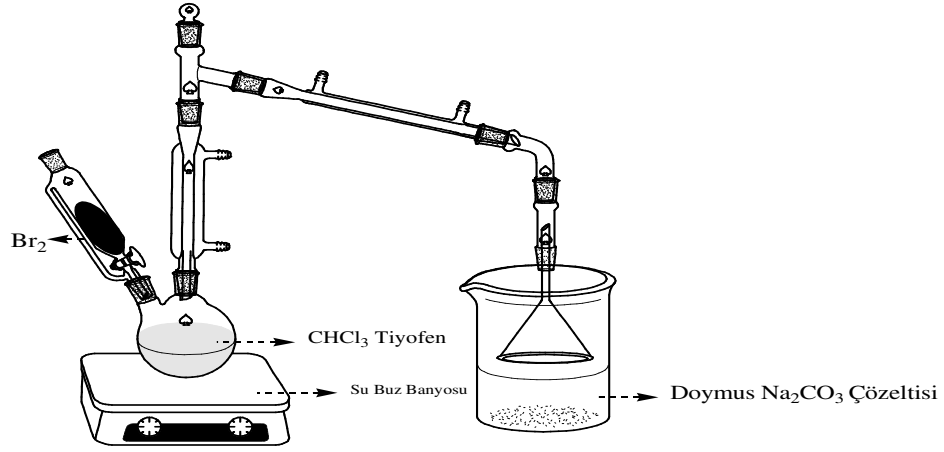
## 5.4 Sentezlenen Bileşikler

### 5.4.1 Tetrabromtiyofen sentezi

Reaksiyon sistemi (Şekil 5.2)'deki gibi kuruldu ve iki boyunlu 250ml'lik reaksiyon balonuna 20 g (0,24 mol) tiyofen alındı. 120 ml kloroform ile yaklaşık 54 ml brom (1,05mol) mezür yardımı ile damlatma hunisine alındı ve geniş aralıklarla damlatma işlemi sürdürüldü. Açığa çıkan HBr gazı bir  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  tuzağı ile tutuldu. Damlatma işleminin bitmesinin ardından 1-2 saat kadar karışma işlemi devam etti ve buz banyosu alınarak reaksiyon kabı altına yağ banyosu yerleştirildi. Reaksiyon 5 saat  $90^\circ\text{C}$  de geri soğutucu altında ısıtıldı. 5 saat karıştırma işleminden sonra reaksiyon içeriğine metanol dökülerek beyaz kristallerin çökmesi sağlandı. Beyaz kristalleri içeren karışıma su trompu ile vakum uygulanarak fazla bromun reaksiyon karışımından uzaklaştırılması sağlandı. Soğuk metanol ile yıkama gerçekleştirildi. Metanol ile kristallendirme yapıldı. % 95 verimle ürün (Şekil 5.1) elde edildi. Artan  $\text{Br}_2$  sulu  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ile giderildi.



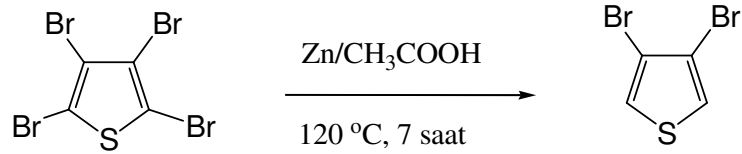
Şekil 5.1: Tetrabromtiyofen Sentezi.



Şekil 5.2: Tetrabromtiyofen sentez düzeneği.

### 5.4.2 3, 4-Dibromtiyofen sentezi

7 gr (0,02 mol) tetrabromtiyofen, 3,92 gr (0,151 mol) toz şeklindeki çinko metali ve 14 ml asetik asit tek boyunlu reaksiyon balonuna konuldu. 120°C de 7 saat kaynatıldı. Karışım su ve DCM ile ekstrakte edildi. Organik faz  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ile nötrale edildi ve  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile kurutmanın ardından süzgeç kağıdında süzüldü, DCM döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Ele geçen sarımtırak viskoz sıvı kolon kromatografisinde yalnız hekzan kullanılarak saflaştırıldı. % 85 verimle saydam viskoz ürün (Şekil 5.3) elde edildi. Desikatörde muhafaza edildi.

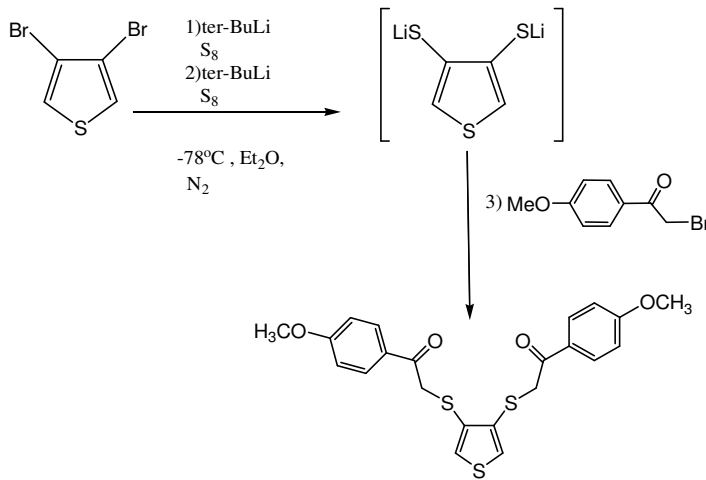


Şekil 5.3: 3,4-Dibromtiyofen Sentezi.

### 5.4.3 3,4-Bis[(4-metoksibenzoil) metilsülfanil] tiyofen(1,8-diketon) sentezi

2 gr (8.26mmol) 3,4-dibromtiyofen 50ml kuru eter ile 100'lik üç boyunlu balona alındı. Septum kapak ve "bubler" takılmış balonda oda sıcaklığında 10 dakika kadar bir sürede azot atmosferi oluşturuldu. Reaksiyon daha sonra, kuru eter içinde azot atmosferi altında 10 dakika karıştırıldı ve -78°C'ye soğutulmuş aseton banyosuna yerleştirilerek azot gazı altında, 10ml'lik cam enjektör ile 5.6ml (1.1ekv.) tert-BuLi (Pentan içerisinde %15'lik çözelti  $d_{\text{çözelti}}=0.63\text{g/cm}^3$ ) alınarak damla damla reaksiyon ortamına aktarıldı. Damlatma bittikten sonra 40 dakika karıştırıldı ve 0,265 gr (8.27 mmol)  $\text{S}_8$  ilave edilerek 40 dakika daha -78°C'de azot atmosferinde karıştırıldı. İşlem 5.6ml ter-BuLi ve 0.265gr  $\text{S}_8$  ilavesi ile 40'ar dakika aralarla

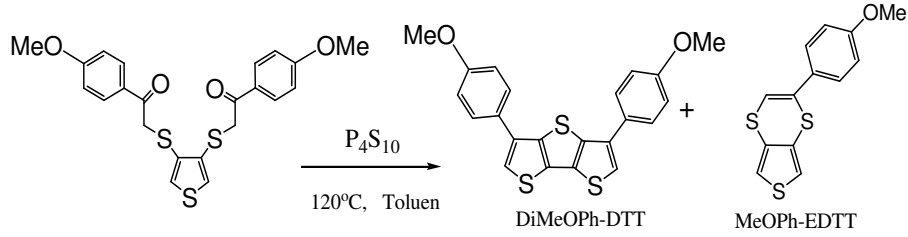
tekrarlandı. Reaksiyon  $-78^{\circ}\text{C}$  de 2 saat daha karıştırıldıktan sonra reaksiyon balonu aseton banyosundan çıkarılarak 40 dakika kadar oda sıcaklığında karıştı. Bu sürenin ardında, hazırlanan su-buz banyosuna reaksiyon balonu yerleştirildi ve ısı dengenin kurulması için beklendi. Isıl dengenin hemen ardından 4.168gr (2.2ekv.) 2-bromu-4'-metoksiasetofenon, reaksiyon balonuna tek seferde ilave edildi. Reaksiyon, azot atmosferinde bir gece boyunca karışmaya devam etti. Karışıma su ilave edilerek DCM ile ekstrakte edildi. Organik faz,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile kurutulup, süzülde ve solvent uzaklaştırıldı. Saflaştırma işlemi, 6DCM/1Hekzan ile kolon kromatografisinde gerçekleştirildi. %60 verimle beyaz renkte ürün (Şekil 5.4) elde edildi.



Şekil 5.4: 1,8-diketone sentezi.

#### 5.4.4 3,5-Dimetoksifenil ditiyeno [3,2-b:2',3'-d]tiyofen sentezi

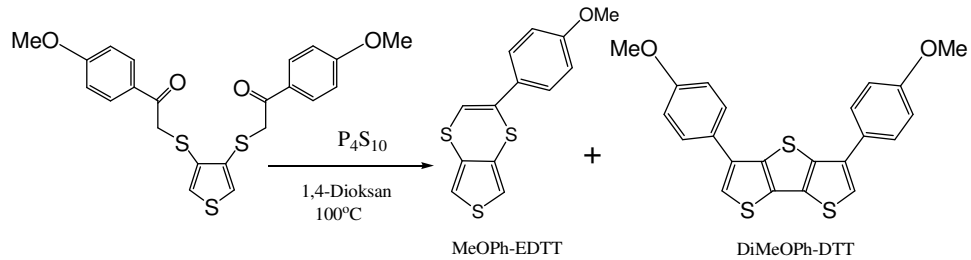
0.551gr  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  (1.24mmol) 100ml'lik iki boyunlu balona 50ml kuru Toluen ile alındı. Bir süre karışır halde bırakıldı ve 0.500gr (1.13mmol) MeO-dk ilave edildi ve oda sıcaklığında 20 dakika kadar karışmasına izin verildi. Daha sonra karışım  $120^{\circ}\text{C}$  lik yağ banyosuna alındı ve geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon TLC ile takip edildi. Reaksiyonun bitmesinin ardından karışım su ve DCM ile ekstrakte edildi,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile kurutuldu ve süzülerek DCM ve toluenin uzaklaştırılmasının ardından, kalıntı, uzun ıslak kolonda, kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Saflaştırma aşamasında, kolon kromatografisinde 3H/1DCM bileşim oranı kullanıldı. Hem DTT hem de EDTT ürünü (Şekil 5.5) elde edilmiştir.



**Şekil 5.5:** 3,5-Dimetoksifenil ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen sentezi.

#### 5.4.5 2-(4-metoksifenil)tiyeno[3,4-b][1,4]dithiin (MeOPh-EDTT) sentezi

0.551gr P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> (1.24mmol) 100ml'lik iki boyunlu balona 50ml HPLC ölçekte 1,4-dioksan ile alındı. Bir süre karışır halde bırakıldı ve 0.500gr (1.13mmol) diketon ilave edildi ve oda sıcaklığında 20 dakika kadar karışmasına izin verildi. Daha sonra karışım 100°C lik yağ banyosuna alındı ve geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon TLC ile takip edildi. Reaksiyonun bitmesinin ardından karışım su ve DCM ile ekstrakte edildi, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kurutuldu ve süzülerek solventler uzaklaştırıldı. Kalıntı, uzun ıslak kolonda, kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Saflaştırma aşamasında, kolon kromatografisinde, 3H/1DCM bileşim oranı kullanıldı. Hem DTT hem de EDTT ürünü (Şekil 5.6) elde edilmiştir.

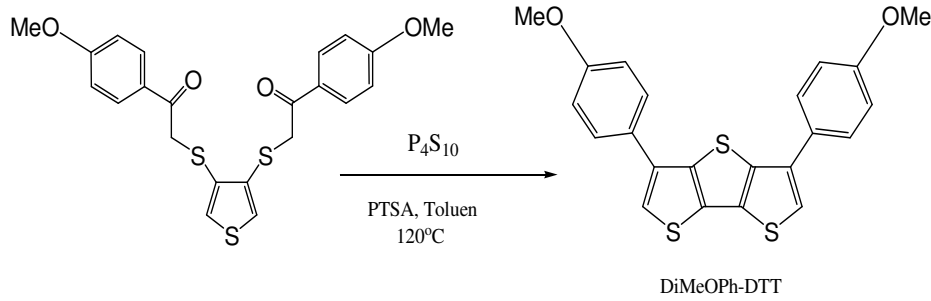


**Şekil 5.6:** 2-(4-metoksifenil)tiyeno[3,4-b][1,4]dithiin(MeOPh-EDTT) sentezi.

#### 5.4.6 3,5-Dimetoksifenil ditiyeno [3,2-b:2',3'-d]tiyofen sentezi

0.551gr P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> (1.24mmol) 100ml'lik iki boyunlu balona 50ml kuru Toluen ile alındı. Bir süre karışır halde bırakıldı, 0.856gr (4.52mmol) p-Toluensülfonik asit ilave edilip 15 dakika kadar karışması sağlandı ve 0.500gr (1.13mmol) MeO-dk ilavesinin ardından oda sıcaklığındaki karışma işlemi 20 dakika daha devam etti. Daha sonra karışım 120°C lik yağ banyosuna alındı ve geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon TLC ile takip edildi. Reaksiyonun bitmesinin

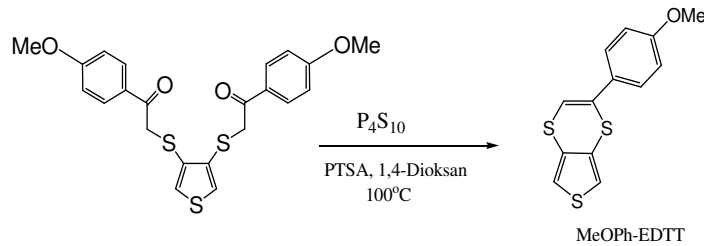
ardından karışım, NaHCO<sub>3</sub> ile nötralize edildi. Su ve DCM ile ekstrakte edilip, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kurutuldu ve süzülerek DCM ve toluenin uzaklaştırılmasının ardından, kalıntı, uzun ıslak kolonda, kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Saflaştırma aşamasında, kolon kromatografisinde, 3H/1DCM bileşim oranı kullanıldı. Tek ürün olarak DTT (Şekil 5.7) elde edildi.



**Şekil 5.7:** 3,5-Dimetoksifenil ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen sentezi.

#### 5.4.7 2-(4-metoksifenil)tiyeno[3,4-b][1,4]dithiin (MeOPh-EDTT) sentezi

0.551gr P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> (1.24mmol) 100ml'lik iki boyunlu balona 50ml HPLC ölçekte 1,4-Dioksan ile alındı. Bir süre karışır halde bırakıldı. 0.856gr (4.52mmol) p-Toluensülfonik asit ilave edilip 15 dakika kadar karışması sağlandı ve 0.500gr (1.13mmol) MeO-dk ilave edilip oda sıcaklığında yirmi dakika kadar karışmasına izin verildi. Daha sonra karışım 100°C lik yağ banyosuna alındı ve geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon TLC'de takip edildi. Reaksiyonun bitmesinin ardından karışım su ve DCM ile ekstrakte edildi, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kurutuldu ve süzülerek DCM ve 1,4-Dioksanın uzaklaştırılmasının ardından, kalıntı, uzun ıslak kolonda, kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Saflaştırma aşamasında, kolon kromatografisinde 3H/1DCM bileşim oranı kullanıldı. Tek ürün olarak MeOPh-EDTT (Şekil 5.8) elde edildi.

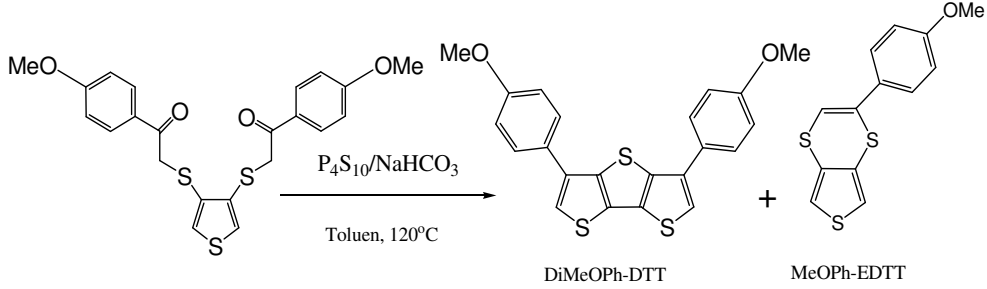


**Şekil 5.8:** 2-(4-metoksifenil)tiyeno[3,4-b][1,4]dithiin (MeOPh-EDTT) sentezi.



#### 5.4.8 2-(4-metoksifenil)tiyeno[3,4-b][1,4]dithiin (MeOPh-EDTT) sentezi

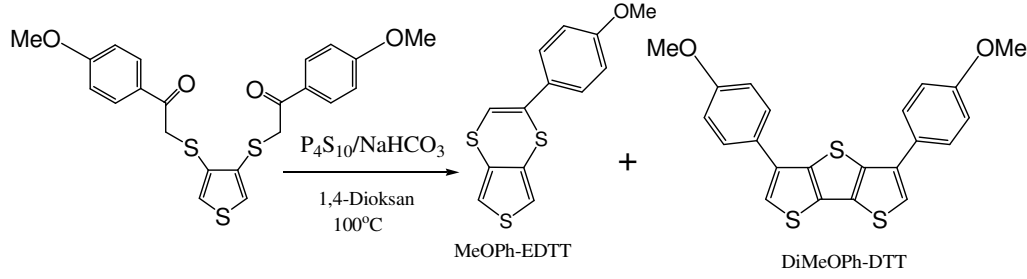
0.44gr  $P_4S_{10}$  (0.99mmol) 100ml'lik iki boyunlu balona 50ml kuru Toluen ile alındı, bir süre karıştır halde bırakıldı. 1.51gr  $NaHCO_3$  ilave edilip 20 dakika kadar karışması sağlandı ve 0.400gr (0.9mmol) MeO-dk ilavesinin ardından oda sıcaklığındaki karışma işlemi 20 dakika daha devam etti. Daha sonra karışım  $120^\circ C$  lik yağ banyosuna alındı ve geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon TLC'de takip edildi. Reaksiyonun bitmesinin ardından, karışım, su ve DCM ile ekstrakte edilip,  $Na_2SO_4$  ile kurutuldu ve süzülerek DCM ve toluenin uzaklaştırılmasının ardından, kalıntı, uzun ıslak kolonda, kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Saflaştırma aşamasında, kolon kromatografisinde 3H/1DCM bileşim oranı kullanıldı. Baskın ürün olarak MeOPh-EDTT (Şekil 5.9) elde edildi.



Şekil 5.9: 2-(4-metoksifenil)tiyeno[3,4-b][1,4]dithiin (MeOPh-EDTT) sentezi.

#### 5.4.9 2-(4-metoksifenil)tiyeno[3,4-b][1,4]dithiin (MeOPh-EDTT) sentezi

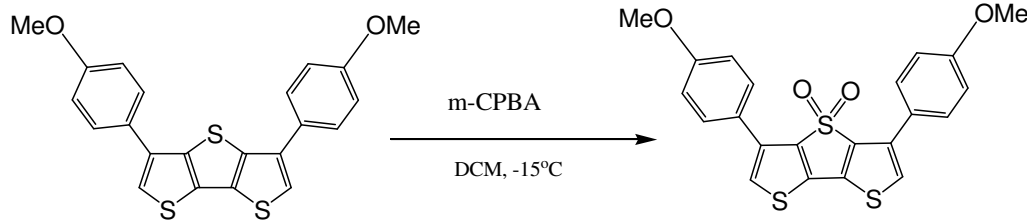
0.44gr  $P_4S_{10}$  (0.99mmol) 100ml'lik iki boyunlu balona 50ml HPLC ölçek 1,4-Dioksan ile alındı, bir süre karıştır halde bırakıldı. 1.51gr  $NaHCO_3$  ilave edilip 20 dakika kadar karışması sağlandı ve 0.400gr (0.9mmol) MeO-dk ilavesinin ardından oda sıcaklığındaki karışma işlemi 20 dakika daha devam etti. Daha sonra karışım  $100^\circ C$  lik yağ banyosuna alındı ve geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon TLC ile takip edildi. Reaksiyonun bitmesinin ardından, karışım, su ve DCM ile ekstrakte edilip,  $Na_2SO_4$  ile kurutuldu ve süzülerek DCM ve toluenin uzaklaştırılmasının ardından, kalıntı, uzun ıslak kolonda, kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Saflaştırma aşamasında, kolon kromatografisinde 3H/1DCM bileşim oranı kullanıldı. Hem DTT hem de EDTT ürünü (Şekil 5.10) elde edilmiştir.



**Şekil 5.10:** 2-(4-metoksifenil)tiyeno[3,4-b][1,4]ditiin (MeOPh-EDTT) sentezi.

#### 5.4.10 3,5-Dimetoksifenil ditiyeno [3,2-b:2',3'-d]tiyofen-4,4-dioksit sentezi

0.200gr (0.49mmol) 3,5-dimetoksifenil ditiyeno [3,2-b:2',3'-d]tiyofen 10ml HPLC ölçek DCM ile 50 ml'lik iki boyunlu balona alındı. İyice çözünmesinin ardından, 10ml  $CH_3COOH$  ve 1-2ml DCM ile çözünen 0.483gr (1.96mmol) m-CPBA (Accros %70-75 saflıkta) cam enjektörle alınıp reaktöre damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında bir gün boyunca sürdürüldü. Safılaştırma işlemi kolon kromatografisi ile; Hekzan, 5H/1D, 3H/1D, 1H/1D, D, EA "gradient elusyon" bileşimleri sırası ile kullanılmıştır. Safılaştırma sonunda UV ışık altında mavi flouresans ürün (Şekil 5.11) elde edilmiştir

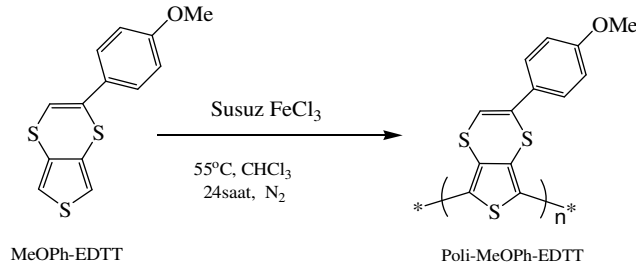


**Şekil 5.11:** 3,5-Dimetoksifenil ditiyeno [3,2-b:2',3'-d]tiyofen-4,4-dioksit sentezi.

#### 5.4.11 MeOPh-EDTT kimyasal polimerizasyonu

0.550gr (3.4mmol) susuz  $FeCl_3$  30ml kurutulmuş  $CHCl_3$  ile 100ml'lik iki boyunlu balona alındı, yirmi dakika kadar karıştırılır halde iken  $N_2$  geçişi sağlandı. Azot atmosferinin oluşması ile 0.200gr (0.72mmol) MeOPh-EDTT 25ml kadar  $CHCl_3$  ile çözünüp, enjektöre alındı ve oda sıcaklığında damla damla reaksiyon balonuna ilave edildi. İlavenin bitmesinin ardından oda sıcaklığındaki karışma on dakika kadar daha devam etti ve reaksiyon balonu  $55^\circ C$  lik yağ banyosuna alındı. Reaksiyon azot altında gün aşırı devam etti. Ertesi gün azot geçişi durduruldu. Reaksiyon balonunun soğuması ile birlikte karışım 100ml'lik balona alınıp, çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Ele geçen kalını az miktar THF ile alınıp metanolde çöktürüldü, çöken

kısım adı süzgeç kağıdında süzülüp metanol ile yıkandı. Kalıntı üzerindeki solventin uzaklaşması ve kuruması ile birlikte dibi düz 250ml balon ile önce metanol, ardından da aseton ile Soxhlet ekstraksiyonuna alındı. Her bir ekstraksiyon süresi yirmi dört saat olarak gerçekleştirildi. Renkli metanol ve aseton ekstraktlarının, GPC analizi sonucu, monomer ve küçük molekül ağırlıklı kalıntılara karşılık geldiği anlaşılmıştır. Kalıntı iyice kuruması için bir gün boyunca vakum etüvünde bekletilmiştir ve kahverengi toz halinde poli-2-(4-metoksifenil)tiyeno[3,4-b][1,4]ditiin (poli-MeOPh-EDTT) (Şekil 5.12) elde edilmiştir.



**Şekil 5.12:** MeOPh-EDTT'nin kimyasal yolla polimerizasyonu.

## 5.5 Materyal Hazırlanması ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

### 5.5.1 Poli-(3,5-Dimetoksifenil ditiyeno [3,2-b:2',3'-d]tiyofen)

İlk olarak gerçekleştirilen çalışma döngülü voltmetre ile poli-DTT materyalin oksidasyon-redüksiyon potansiyellerinin de içinde olduğu çalışma aralığının tespiti olmuştur. Oksidasyon potansiyelinin belirlenmesi için Linear Sweep metottan faydalanıldı. Daha sonra, belirlenen oksidasyon potansiyelini de içine alacak şekilde Cyclic Voltammetry metot ile Pt-tel üzerine kaplanan materyalin voltamogramı alındı. Benzeri şekilde belli derişimdeki elektrolit ve DTT'den hazırlanan çalışma çözeltisi ile yine elektrokimyasal yolla ITO üzerine poli-DTT kaplanmış ve elektrokromik özellikleri incelenmiştir. Son olarak da ITO üzerine kaplanarak hazırlanan elektrokromik materyalin uygulanan potansiyel değişimi ile UV'de band değişimleri gözlenmiştir.

#### 5.5.1.1 Poli-(3,5-dimetoksifenil ditiyeno [3,2-b:2',3'-d]tiyofen) ile voltmetre

$5 \times 10^{-3}$  M MeOPh-DTT ve 0.2 M  $\text{LiClO}_4\text{-NaClO}_4$  elektrolit çözeltilerinden beşer ml alınarak elektrokimyasal çözelti stoku hazırlandı. Her iki çözelti de

CH<sub>3</sub>CN/DCM=9/1 solvent karışımı ile hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti stoku iyice karıştırıldıktan sonra voltmetre çalışmasının yapılacağı kapaklı cam hücreye alındı. Bu elektrokimyasal ölçümler sırasında kullanılan, Pt-çalışma elektrodu, Ag/AgCl(0.01M) referans elektrodu ve Pt-karşıit elektrodu elektrokimyasal hücreye uygun ve temas etmeyecek şekilde yerleştirildi. Cyclic Voltammetry metot ile 0-1.3Volt aralığında potansiyel uygulanan materyale ait voltamogram alındı. Döngülü voltamogram alımında tarama hızı 0.1Volt/s ve hassasiyet 10<sup>-3</sup>A/V seviyesindeydi. Bu çalışma ile hem çalışma aralığı hem de oksidasyon redüksiyon potansiyeli belirlenmiştir. Elektrokimyasal reaksiyon sonucunda oluşan nötral polimer Pt-çalışma elektrot üzerinde toplanmıştır.

#### **5.5.1.2 ITO üzerine Poli-DTT Materyalin Kaplanması ve Elektrokromik Değişimin Takibi**

5ml 5x10<sup>-3</sup>M MeOPh-DTT, 5ml Asetonitril/Diklorometan(9:1) karışımı ile seyreltilmiş ve üzerine 10ml 0.2M LiClO<sub>4</sub>-NaClO<sub>4</sub> elektrolit çözeltisi ilave edilerek ITO üzerine kaplanacak elektrokimyasal çözelti stoku hazırlandı. Uzun temiz ITO üzerine gerçekleştirilen kaplama işleminde, ITO-çalışma elektrot, Pt-Karşıit elektrot, Ag-Referans elektrot olarak görev almıştır. Elektrokimyasal çözelti kaplamanın yapılacağı cam hücreye alındıktan sonra teflon bölmeli kapak kapatılmış ve özenli bir şekilde elektrotlar bu bölmelere yerleştirilmiştir. Tarama hızı Cyclic Voltammetry metotta 0.1Volt/s olarak girilip, 20 segmentlik kaplama 10<sup>-3</sup>A/V hassasiyetle 0-1.4Volt arasında gerçekleştirilmiştir. Ele geçen kaplama, monomer free adı verilen yalnız elektrolit çözeltisi içeren karışımla yıkanarak monomer ve olası oligomerlerinden arındırıldı. Nötral kaplamanın sarı-turuncu renge sahip olduğu gözlemlendi. Uzun ITO üzerine gerçekleştirilen kaplama, daha sonra, içinde yalnızca 0.1M elektrolit karışımı içeren hücreye alınarak, Ag-Referans ve Pt-Karşıit elektrot eşliğinde potansiyel uygulandı ve oksidasyon redüksiyon boyunca elektrokromik değişimler gözlemlenip fotoğraflandı.

#### **5.5.1.3 ITO üzerine kaplı materyal ile CV-UV çalışması**

Uzun ITO üzerine elektrokimyasal yolla hazırlanan sarı-turuncu nötral materyal, kaplı ITO çalışma elektrot, Pt karşıit elektrot ve Ag referans elektrot olmak üzere sadece elektrolit çözeltisi içeren UV-küvete alındı. Linear Sweep metotta 900 saniyelik ölçümü karşılayacak şekilde, 0.002Volt/s tarama hızı, 10<sup>-3</sup>A/V hassasiyetle

0-1.8Volt arası potansiyel uygulandı. Bu potansiyel değişimi esnasında, UV'de absorbans değişimi her 40 saniyede eş zamanlı olarak kaydedildi ve ölçüm sonuna kadar aynı zaman aralıklarında UV-ölçüm tekrarlandı. UV-bant değişim ve oluşumları gözlemlendi. Bu ölçüm, sadece oksidasyon yönünde Linear Sweep metot ile alınmıştır.

### **5.5.2 Poli(3,5-Dimetoksifenil ditiyeno [3,2-b:2',3'-d]tiyofen-4,4-dioksit)**

İlk olarak gerçekleştirilen çalışma döngülü voltmetre ile poli-DTT-4.4-dioksit materyalin oksidasyon-redüksiyon potansiyellerinin de içinde olduğu çalışma aralığının tespiti olmuştur. Oksidasyon potansiyelinin belirlenmesi için Linear Sweep metottan faydalanıldı. Daha sonra, belirlenen oksidasyon potansiyelini de içine alacak şekilde Cyclic Voltammetry metot ile Pt-tel üzerine kaplanan materyalin voltamogramı alındı. Benzeri şekilde belli derişimdeki elektrolit ve DTT'den hazırlanan çalışma çözeltisi ile yine elektrokimyasal yolla ITO üzerine poli-DTT-4,4-dioksit kaplanıp elektrokromik özellikleri incelenmiştir. Hem polimer hem de monomere ait UV spektra alınarak kıyaslanmıştır.

#### **5.5.2.1 Poli-(3,5-Dimetoksifenil ditiyeno [3,2-b:2',3'-d]tiyofen-4,4-dioksit) ile voltmetre**

10ml 0.01M DiMeOPh-DTT-dioksit ana stok çözeltisi hazırlandı.  $2.5 \times 10^{-3}$ M olacak şekilde 3ml ana stok 9:1 karışım oranındaki Asetonitril-Diklorometan ile seyreltildi. Yeni oluşan seyreltik stoktan 3ml alınarak üzerine 0.2M LiClO<sub>4</sub>-NaClO<sub>4</sub> elektrolit çözeltilerinden üç ml ilave edilerek elektrokimyasal çözelti stoku hazırlandı. Hazırlanan çözelti stoku iyice karıştırıldıktan sonra voltmetre çalışmasının yapılacağı kapaklı cam hücreye alındı. Bu elektrokimyasal ölçümler sırasında kullanılan, Pt-çalışma elektrodu, Ag/AgCl(0.01M) referans elektrodu ve Pt-karşıit elektrodu elektrokimyasal hücreye uygun ve temas etmeyecek şekilde yerleştirildi. Cyclic Voltammetry metot ile 0-1.6Volt aralığında potansiyel uygulanan materyale ait voltamogram alındı. Döngülü voltamogram alımında tarama hızı 0.1Volt/s ve hassasiyet  $10^{-3}$ A/V seviyesindeydi. Bu çalışma ile hem çalışma aralığı hem de oksidasyon redüksiyon potansiyeli belirlenmiştir. Elektrokimyasal reaksiyon sonucunda oluşan nötral polimer Pt-çalışma elektrot üzerinde toplanmıştır.

### **5.5.2.2 ITO üzerine poli-DTT-dioksit materyalin kaplanması ve elektrokromik değişimin takibi**

5ml  $2.5 \times 10^{-3}$ M DiMeOPh-DTT-dioksit üzerine 5ml 0.2M LiClO<sub>4</sub>-NaClO<sub>4</sub> elektrolit çözeltisi ilave edilerek ITO üzerine kaplanacak elektrokimyasal çözelti stoku hazırlandı. Uzun temiz ITO üzerine gerçekleştirilen kaplama işleminde, ITO-çalışma elektrot, Pt-Karşıit elektrot, Ag-Referans elektrot olarak görev almıştır. Elektrokimyasal çözelti kaplamanın yapılacağı cam hücreye alındıktan sonra teflon bölmeli kapak kapatılmış ve özenli bir şekilde elektrotlar bu bölmelere yerleştirilmiştir. Tarama hızı Cyclic Voltammetry metotta 0.1Volt/s olarak girilip, 20 segmentlik kaplama  $10^{-3}$ A/V hassasiyetle 0-1.6Volt arasında gerçekleştirilmiştir. Ele geçen kaplama, monomer free adı verilen yalnız elektrolit çözeltisi içeren karışımla yıkanarak monomer ve olası oligomerlerinden arındırıldı. Nötral kaplamanın bordo-kırmızı renge sahip olduğu gözlemlendi. Uzun ITO üzerine gerçekleştirilen kaplama, daha sonra, içinde yalnızca 0.1M elektrolit karışımı içeren hücreye alınarak, Ag-Referans ve Pt-Karşıit elektrot eşliğinde 0-1.6Volt aralığı potansiyel uygulandı ve oksidasyon redüksiyon boyunca elektrokromik değişimler gözlemlenip fotoğraflandı.

### **5.5.2.3 DiMeOPh-DTT-dioksit ve poli- DiMeOPh-DTT-dioksit UV spektra alımı**

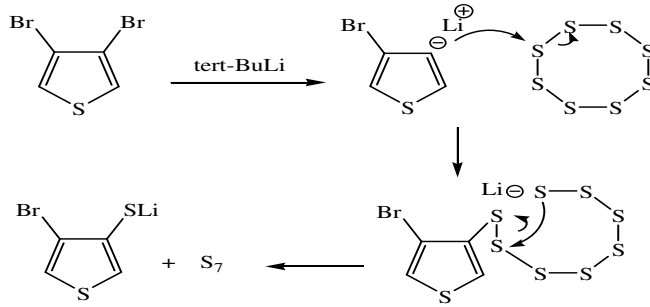
Mavi floresans gösteren DiMeOPh-DTT-dioksit ve onun elektrokimyasal yolla sentezlenmiş olan polimerinden çok az miktarda alınarak hazırlanmış oldukça seyreltik ölçüm numunelerinin UV-spektroskopide bant kaymaları gözlemlendi. İlgili sonuçlar sonuç bölümünde kıyaslanıp yorumlanmıştır.

## 6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 6.1 Deneysel Sonuçlar ve Mekanizma Tartışmaları

#### 6.1.1 TBT, DBT ve 1,8-diketon

Tetrabromotiyofen(TBT) sentezinde, tiyofenin sahip olduğu kükürt atomunun serbest elektronlarını konjugasyona katmasındaki kolaylık sayesinde çift bağlar brom molekülüne atak edebilirler. Bu mekanizmanın devamında ele geçen TBT, Zn/CH<sub>3</sub>COOH ile 3,4-Dibromotiyofene(DBT) indirgenir. Ele geçen DBT dianyon (Şekil 6.1) ara bileşiğine ulaşmada kullanılmıştır.



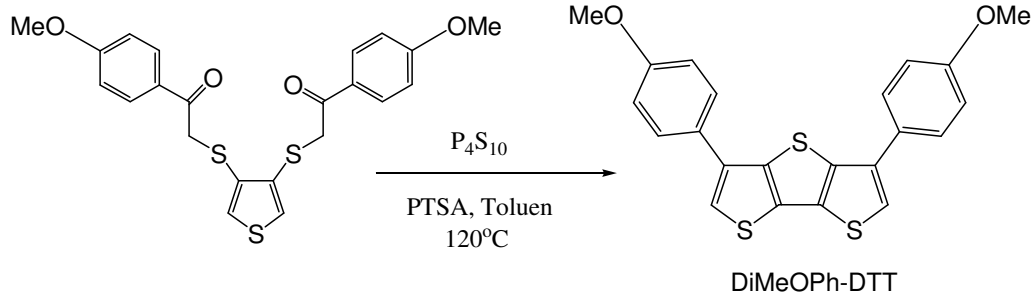
**Şekil 6.1:** Dilyum 3,4-tiyofenditiyolat eldesi reaksiyon mekanizması.

Dianyon tuzu, ile reaksiyona girerek 1,8-diketonu vermiştir. Dianyon tuzu ile 2-bromo-4'-metoksiasetofenonun aralarındaki tepkime de S<sub>N</sub>2 türünde bir yerdeğiştirme değildir. 1,8-diketona ait NMR, mass ve erime noktası verileri aşağıda verilmiştir. [<sup>1</sup>H-NMR(250MHz, CDCl<sub>3</sub>) ;7.89(d, 4H; J=8.8Hz), 7.28(s, 2H), 6.9(d, 4H; J=8.8Hz), 4.2(s, 4H), 3.86(s, 6H) <sup>13</sup>C-NMR(250MHz, CDCl<sub>3</sub>) ;192.7(C=O), 163.7(C-q), 132(C-q), 131.7(C-q), 128(C-q), 127.3, 113.8, 55.4(O-CH<sub>3</sub>), 40.9(S-CH<sub>2</sub>), EIMS(m/z) M+ 445, EN:92°C]

#### 6.1.2 3,5-Dimetoksifenil ditiyeno [3,2-b:2',3'-d]tiyofen

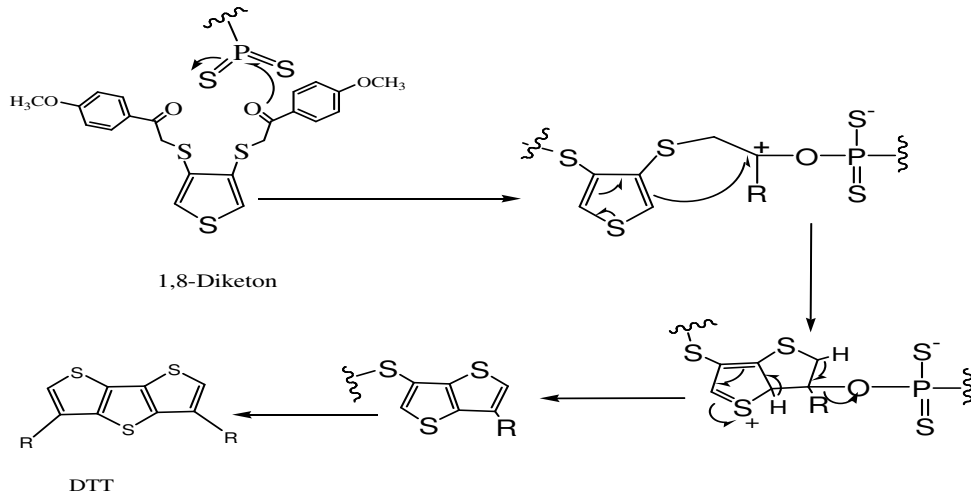
DTT sentezi farklı koşullandırmalar denenerek gerçekleştirilmiştir. Bu koşullandırmalar, solvent bakımından; toluen ve 1,4-dioksan ile, ortam olarak ise; yalnız P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>, P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>-NaHCO<sub>3</sub> ve P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>-PTSA'yı kapsamaktadır. Koşullandırmalar

sonucunda verim olarak en iyi sonucun toluen solventli ortamda PTSA ile alındığı ispatlanmıştır. En verimli DTT koşul reaksiyonu (Şekil 6.2) gösterilmiştir.



**Şekil 6.2:** En verimli DTT sentez-koşul reaksiyonu.

Toluene kıyasla daha yüksek bir polariteye sahip 1,4-dioksan solventinin her üç koşulda da DTT oluşum oranını düşürdüğü gözlenmiştir. DiMeOPh-DTT bileşiğine ait NMR, mass ve erime noktası verileri ise aşağıdaki gibidir. 1,8-diketonun kapanarak DiMeOPh-DTT vermesi (Şekil 6.3)'de ifade edilmiştir. [<sup>1</sup>H-NMR(250MHz, CDCl<sub>3</sub>) ; 7.89(d, 4H; J=8.8Hz), 7.28(s, 2H), 6.9(d, 4H; J=8.8Hz), 4.2(s, 4H), 3.86(s, 6H) <sup>13</sup>C-NMR(250MHz, CDCl<sub>3</sub>) ; 192.7(C=O), 163.7(C-q), 132(C-q), 131.7(C-q), 128(C-q), 127.3, 113.8, 55.4(O-CH<sub>3</sub>), 40.9(S-CH<sub>2</sub>), EIMS(m/z) M+ 445, EN: 181°C]



**Şekil 6.3:** P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> parçalanma ürünü ile halka kapanma reaksiyon mekanizması.

Mekanizmasında oksijen-fosfor ve karbon-kükürt bağı oluşumları reaksiyonun başından sonuna kadar göze çarpan etkileşimler olmakla birlikte, bu reaksiyonda tiyofen halkalarının kaynaşması sonucu asit çıkışları gerçekleşmektedir. Dolayısıyla ortamda H<sup>+</sup> sağlayıcı bir türün varlığı bu oluşuma katkıda bulunabilir.



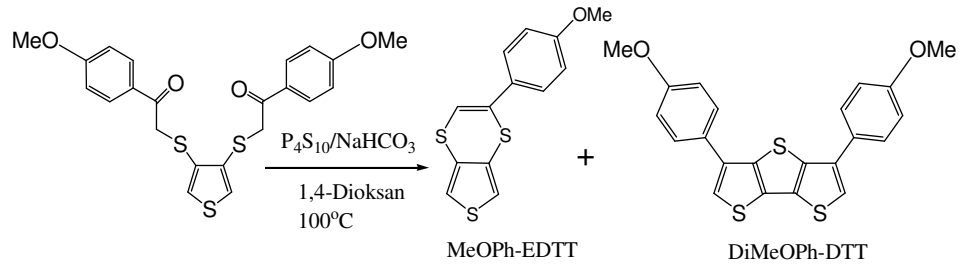
### 6.1.3 2-(4-metoksifenil)tiyeno[3,4-b][1,4]ditiin (MeOPh-EDTT)

EDTT sentezinde gerçekleştirilen koşullandırmalar, solvent bakımından; toluen ve 1,4-dioksan ile, ortam olarak ise; yalnız  $P_4S_{10}$ ,  $P_4S_{10}$ - $NaHCO_3$  ve  $P_4S_{10}$ -PTSA'yı kapsamaktadır. Bu koşullandırmalar sonucunda verim olarak en iyi sonuç, 1,4-dioksan solventli ortamda  $NaHCO_3$  eşliğinde alınmıştır. Hem EDTT hem de DTT'ye ait koşullandırma ile ilgili detaylı bilgi (Çizelge 6.1)'de toplanmıştır. Böylece, bu sonuçlardan, 1,4-dioksanın toluene kıyasla daha polar ve 1,4-dioksan molekülünün EDTT ye benzemesi nedeniyle dipol etkileşimler sonucu kullanılan 1,8-diketonu EDTT'ye yönlendirdiği tahmin edilmektedir.

**Çizelge 6.1:** DTT ve EDTT reaksiyon koşullandırması sonuçları.

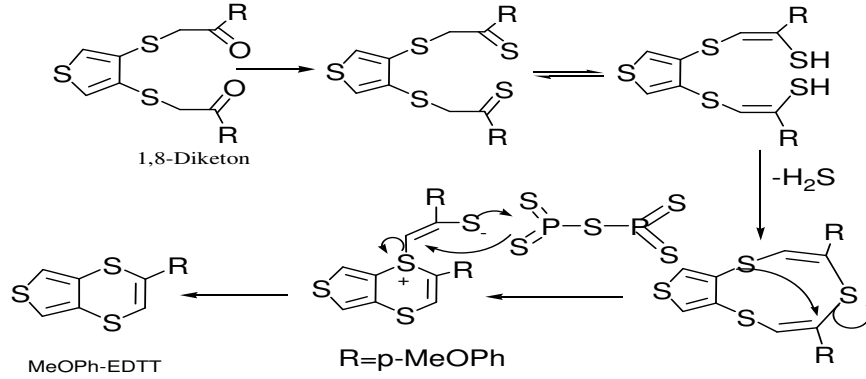
No	KOŞUL	ÇÖZÜCÜ	SICAKLIK	MeOPh- DTT(%)	MeOPh- EDTT(%)
1	$P_4S_{10}$	Toluen	120	27	24
2	$P_4S_{10}$	1,4-Dioksan	100	10	35
3	$P_4S_{10}/ NaHCO_3$	Toluen	120	12	26
4	$P_4S_{10}/ NaHCO_3$	1,4-Dioksan	100	10	55
5	$P_4S_{10}/ PTSA$	Toluen	120	65	Eser
6	$P_4S_{10}/ PTSA$	1,4-Dioksan	100	Eser	30

Hekzan ve diklorometan içeren EDTT'li örnekten kristaller elde edilmiş ve X-ray ölçümü alınmıştır. Bu iskeletin orta kısmında sülfür atomlarına bağlı karbonlar arası bağ uzunluğunun kısa oluşu bu bağın bir ikili bağ olduğuna da işaretir. MeOPh-EDTT sentezi için en verimli koşul (Şekil 6.4) gösterilmiştir.

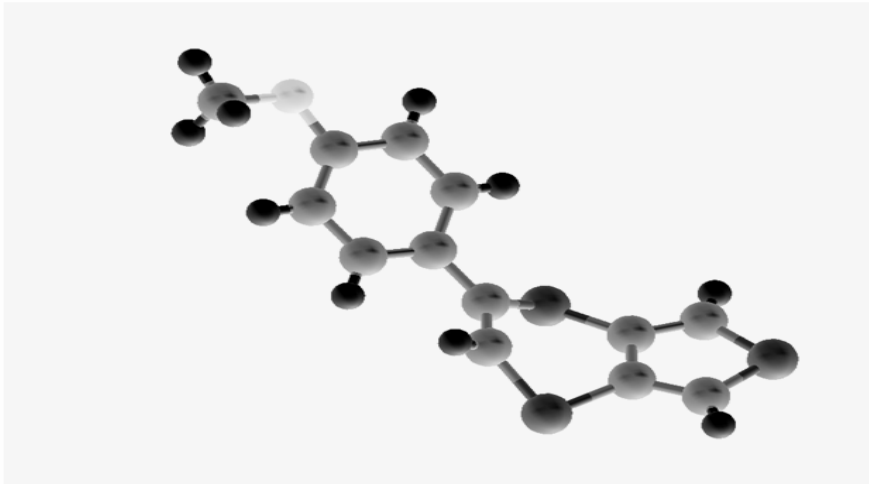


**Şekil 6.4:** MeOPh-EDTT için en verimli reaksiyon koşulu.

EDTT oluşumu için (Şekil 6.5)'daki mekanizma önerilebilir. MeOPh-EDTT bileşiğine ait NMR, mass ve erime noktası verileri ise aşağıdaki gibidir. Yapıya ait X-ray görünümü (Şekil 6.6)'da verilmiştir. [ $^1\text{H-NMR}(250\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$  ;7.47(d, 2H; J=8.8Hz), 7.04(d, 1H;3.2Hz), 6.96(d, 1H; J=3.2Hz), 6.87(d, 2H; J=8.8Hz), 6.45(s, 1H), 3.82(s, 3H)  $^{13}\text{C-NMR}(250\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$  ;160(C-q), 138.5(C-q), 130.2(C-q), 130(C-q), 127.9, 119.5, 119, 114.1, 114, 113.9(C-q), 54.5(O-CH<sub>3</sub>), EIMS(m/z) M+ 279, EN:135°C].



Şekil 6.5: Önerilen MeOPh-EDTT oluşum mekanizması.

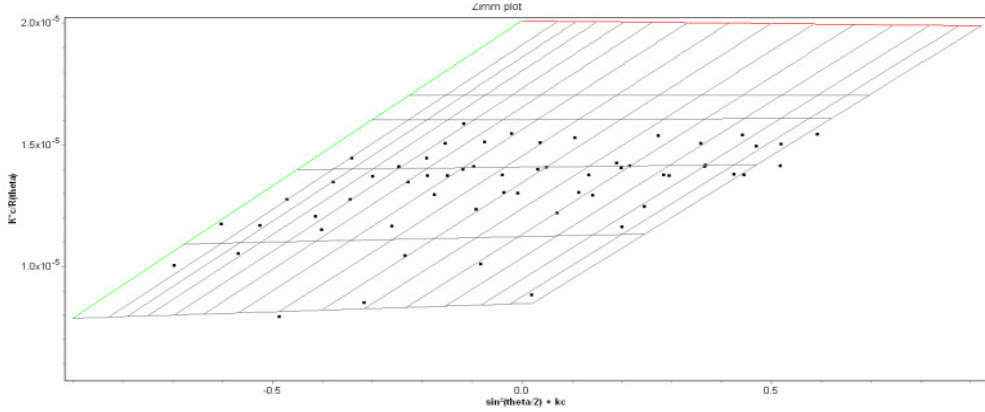


Şekil 6.6: MeOPh-EDTT'ye ait X-ray görünümü.

### 6.1. MeOPh-EDTT Kimyasal Polimerizasyonu

MeOPh-EDTT'ye ait ele geçen polimerin ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M<sub>w</sub>) değerleri Wyatt marka Dawn H Heleos ışık saçılımı cihazı ile tayin edilmiştir. Burada kullanılan örneklerin spesifik refraktif indeks artışı değerleri (dn/dc) ise Wyatt

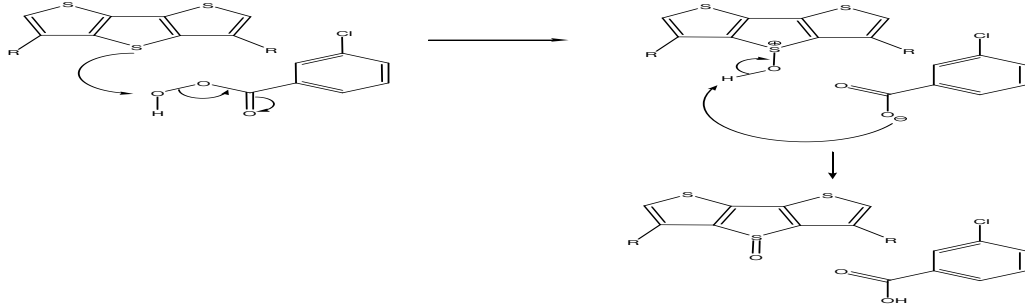
OptiLab REX model refraktometre ile tayin edilmiştir. Ölçümler THF içinde 25° C de yapılmıştır. Polimere ait zimm-plot (Şekil 6.7) verilmiştir.



Şekil 6.7: Poli-MeOPh-EDTT zimm-plot dağılımı.

### 6.1.5 3,5-Dimetoksifenil ditiyeno [3,2-b:2',3'-d]tiyofen-4,4-dioksit

DTT'nin ortadaki tiyofen halkasındaki sülfürün oksitlenmesinde, mCPBA asit kullanılmıştır. Oksitlenmiş ditiyeno tiyofenin oluşum mekanizması (Şekil 6.8)'deki gibi gösterilebilir.



Şekil 6.8: Ditiyeno tiyofenin m-CPBA ile oksitlenme mekanizması.

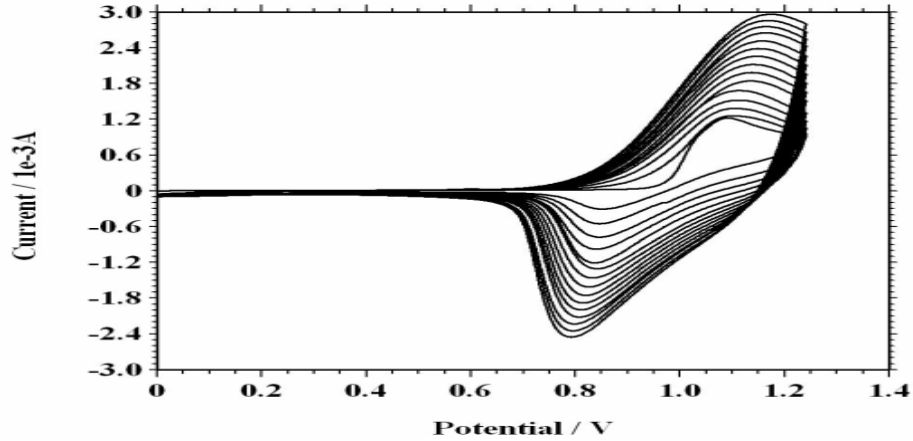
DTT'nin ortadaki sülfürünün oksitlenip sülfona dönüşmesi yapının daha düzgün bir konjugasyona ulaşması ve ortadaki tiyofen halkasının aromatik karakterinin daha düşük olması şeklinde yorumlanabilir. Ayrıca ele geçen oksitli formun UV ışık altında mavi floresans karakter kazandığı da gözlenmiştir.

## 6.2 Materyal Hazırlanması ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

### 6.2.1 Poli-(3,5-Dimetoksifenil ditiyeno [3,2-b:2',3'-d]tiyofen)

$2.5 \times 10^{-3} \text{M}$  DiMeOPh-DTT içeren elektrolitli çözelti ile alınan döngülü voltamogram ile DTT türüne ait oksidasyon potansiyeli 1.09Volt ve redüksiyon potansiyeli 0.84Volt olarak belirlenmiştir. Pt-tel üzerine kaplanan poli- MeOPh-DTT'ye ait

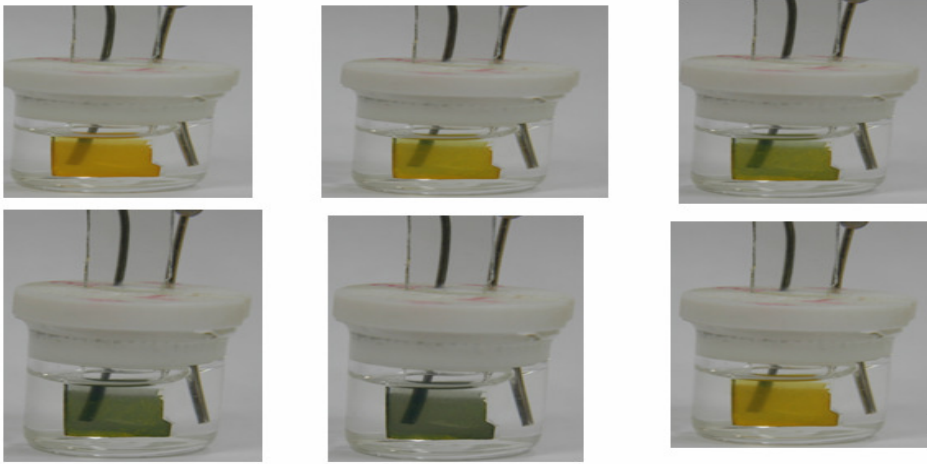
voltamogram (Şekil 6.9) gösterilmiş ve uygulanan gerilim 0-1.3Volttur. Pt-tele kaplı polimerinin oksidasyon ve redüksiyon dönüşümlerini düzenli ve tersinir olarak tekrarlayabildiği gözlemlenmiştir.



Şekil 6.9: Poli-DiMeOPh-DTT'ye ait voltamogram.

#### 6.2.1.1 ITO üzerine Poli-DTT materyalin kaplanması ve elektrokromik değişimin takibi

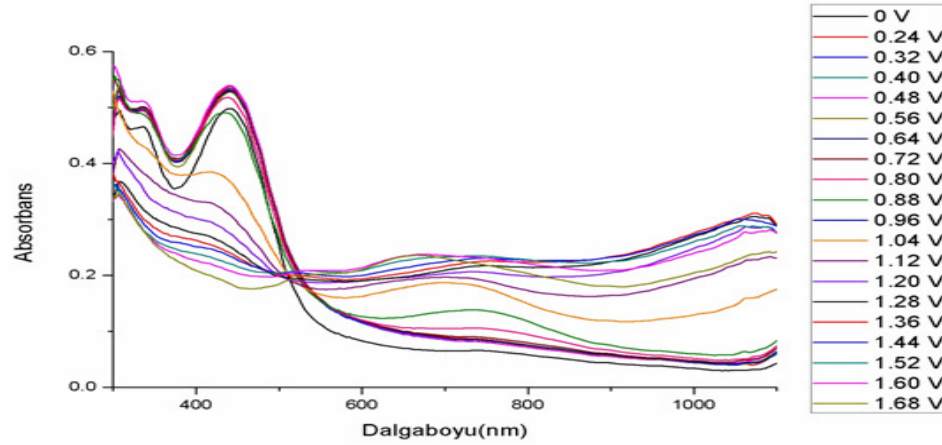
$2.5 \times 10^{-3} \text{M}$  MeOPh-DTT içeren elektrolitli çözelti ile ITO üzerine 20 segmentlik kaplama yapıldığında nötral polimerin sarı-turuncu renge sahip olduğu gözlenmiştir. ITO'ya kaplı elektrokromik materyale 0-1.4Volt arası dönüşümlü gerilim uygulandığında elektrokromik özellikteki materyalin sarı-turuncu, sarı, yeşil mavi şeklinde renk değiştirdiği ve redüksiyonun bitiminden sonra eski nötral rengi olan sarı-turuncuya tekrar döndüğü gözlemlenmiştir (Şekil 6.10) ve bu tersinir elektrokromik davranışı potansiyel uygulandığı sürece sergilediği takip edilmiştir.



Şekil 6.10: Poli-DiMeOPh-DTT'ye ait elektrokromik değişimler.

### 6.2.1.2 Poli-(3,5-Dimetoksifenil ditiyeno [3,2-b:2',3'-d]tiyofen) CV-UV Çalışması

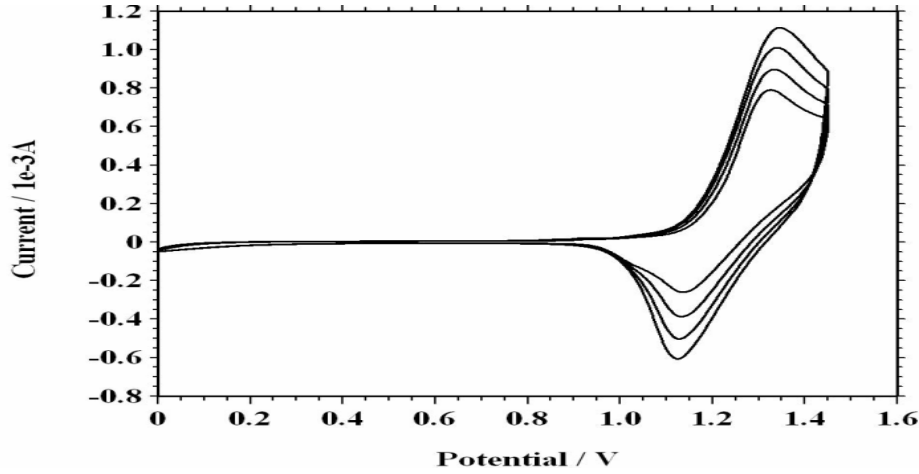
Döngülü voltmetrede Linear Sweep metod ve UV'de WL modda çalışılmıştır. Döngülü voltmetredeki 0-1.8Voltluk aralık, yalnız oksidasyon yönünde, 0.002Volt/s tarama hızı ile alınmış olup, potansiyelin ilerlemesiyle her 40 saniyede bir UV'de absorpsiyon ölçümü alınarak tamamlanmıştır. Belli potansiyellerde alınan bu ölçümlerin Absorpsiyon- $\lambda$  eğrilerinin üst üste çakışması ile UV-band değişim ve oluşumları (Şekil 6.11) gözlemlendi. Bu sonuca göre, poli-DiMeOPh-DTT ye ait iki adet UV bant maksimumu sırası ile 340 ve 442nm'de gözlemlendi ve potansiyelin uygulanması ile bu bantlara ait absorpsiyon şiddetlerinde azalma göze çarptı. Diğer taraftan 700 ve 1000 nm sonrası daha önce mevcut olmayan yeni bantlar, şiddetleri potansiyel uygulanması ile artar halde gözlemlendi. Bu oluşumların, oksidasyon sırasında oluşabilecek polaran ve bipolaran yüklü yapılara karşılık geldiği tahmin edilmekle birlikte 1000nm sonrası absorpsiyon artışının daha fazla oluşu materyalin oksidasyon sırasında çift artı yüklü bipolaran yapıyı tercih ettiğini kuvvetlendirmektedir.



Şekil 6.11: ITO üzerine kaplı Poli-DiMeOPh-DTT materyale ait UV bant değişimleri.

### 6.2.2 Poli-(3,5-Dimetoksifenil ditiyeno [3,2-b:2',3'-d]tiyofen-4,4-dioksit)

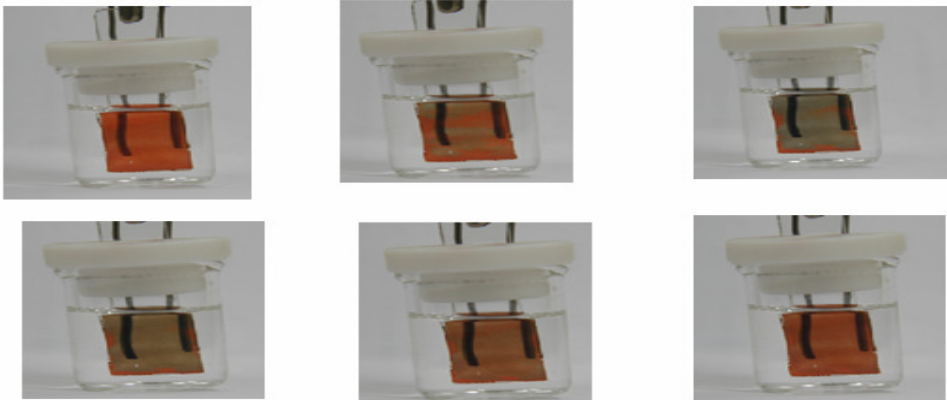
$1.25 \times 10^{-3}$  M DiMeOPh-DTT-4,4-dioksit içeren elektrolitli çözelti ile alınan döngülü voltamogram ile oksitli-DTT türüne ait oksidasyon potansiyeli 1.32Volt ve redüksiyon potansiyeli 1.13Volt olarak belirlenmiştir. Pt-tel üzerine kaplanan poli-MeOPh-DTT-4,4-dioksit'e ait voltamogram (Şekil 6.12) gösterilmiş uygulanan gerilim 0-1.6Volttur. Pt-tele kaplı polimerinin oksidasyon ve redüksiyon dönüşümlerini düzenli ve tersinir olarak tekrarlayabildiği gözlemlenmiştir.



Şekil 6.12: Poli-DiMeOPh-DTT-4,4-dioksit'e ait voltamogram.

### 6.2.2.1 ITO üzerine Poli-DTT-dioksit materyalin kaplanması ve elektrokromik değişimin takibi

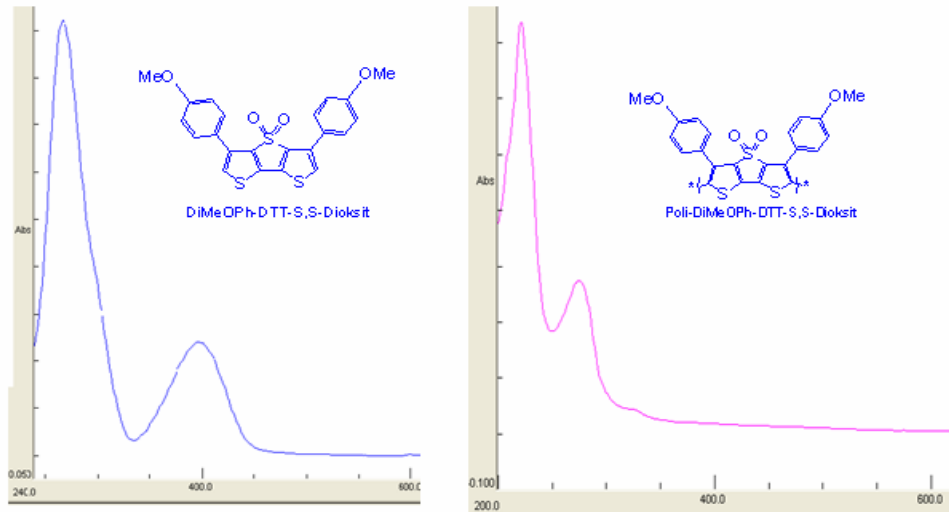
$1.25 \times 10^{-3} \text{ M}$  DiMeOPh-DTT-4,4-dioksit içeren elektrolitli çözelti ile ITO üzerine 20 segmentlik kaplama yapıldığında nötral polimerin bordo-kırmızı renge sahip olduğu gözlenmiştir. ITO'ya kaplı elektrokromik materyale 0-1.6Volt arası dönüşümlü gerilim uygulandığında elektrokromik özellikteki materyalin bordo-kırmızı rengi potansiyelle birlikte yerini gri renge bırakmaya başlamıştır redüksiyonun bitiminden sonra eski nötral rengi olan bordo-kırmızıya tekrar döndüğü gözlemlenmiş (Şekil 6.13) ve bu tersinir elektrokromik davranışı potansiyel uygulandığı sürece aynı şekilde sergilediği takip edilmiştir.



Şekil 6.13: Poli-DiMeOPh-DTT-dioksit'e ait elektrokromik değişimler.

### 6.2.2.2 Poli-DTT-dioksit ve DTT-dioksit UV-bant değişimleri

Mavi floresans gösteren DiMeOPh-DTT-dioksit ve onun elektrokimyasal yolla sentezlenmiş olan polimerinden çok az miktarda alınarak hazırlanmış oldukça seyreltik ölçüm numunelerinin UV-spektroskopide bant kaymaları gözlemlendi. Bu bant değişimlerine bakıldığında oksitli yapının polimer halinde ciddi derecede maviye kayma gözlenmiştir. Oksitli monomer yapıda maksimumlar sırasıyla 268 ve 398nm iken, yapının polimerleşmesi ile birlikte bu değerlerin 221 ve 274 olarak değiştii ortaya çıkmıştır. Bu duruma neden olarak, polimerleşme halinde geometrik-sterik engeller sonucu konjugasyonda düşüşe neden olduğu ileri sürülebilir. İlgili UV spektrumları (Şekil 6.14) verilmiştir. Bu UV spektrumlarına ek olarak, DiMeOPh-DTT'nin UV bant maksimumlarının 232 ve 274nm'lerde olduğunu düşünürsek, DiMeOPh-DTT-4,4-dioksit 268 ve 398nm'lerdeki absorpsiyonlarla daha az enerjiye ihtiyaç duymaktadır. Buradan da oksitli yapının daha başarılı bir konjugasyonla enerjisini düşürebildiği sonucu çıkarılabilir.



Şekil 6.14: Poli-DTT-dioksit ve DTT-dioksit UV-bant değişimleri.





## KAYNAKLAR

- [1] **Ertas, E. And Ozturk, T.**, 2004: A new reaction of  $P_4S_{10}$  and Lawesson's reagent; a new method for the synthesis of dithieno[3,2-b;2',3'-d]thiophenes, *Tetrahedron Letters*, **45**, 3405-3407.
- [2] **Gündoğan, A.Ş.**, 2008. 3,5-Difenil ditiyeno[3,2-b;2'3'-d]tiyofen-S,S-dioksit bileşiğinin ve kopolimerlerinin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, İstanbul.
- [3] **Eley, D.D.**, 1948: Phthalocyanines as Semiconductors, *Nature*, **162**, 819.
- [4] **Akamatu, H. and Inokuchi, H.**, 1950: On the Electrical Conductivity of Violanthrone, Iso- Violanthrone, and Pyranthrone, *The Journal of Chemical Physics*, **18**, 810.
- [5] **Akamatu, H., Inokuchi, H., and Matsunaga, Y.**, 1954: Electrical Conductivity of the Perylene-Bromine Complex, *Nature*, **173**, 168.
- [6] **Pope, M., and Swenberg, C.**, 1999: Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers 2nd ed., Oxford University Press, Oxford.
- [7] **Skotheim, T.A. ed.**, 1996: Handbook of Conducting Polymers, Marcel Dekker, New York.
- [8] **Saito, G., and Kagoshima, S.**, 1990: The Physics and Chemistry of Organic Superconductors, Springer-Verlag, Berlin.
- [9] **Sheats, J.R., Antoniadis, H., Hueschen, M., Leonard, W., Miller, J., Moon, R., Roitman, D., and Stocking, A.**, 1996: Organic Electroluminescent Devices, *Science*, **273**, 884-888.
- [10] **Salaneck, W. R., Seki, K., Kahn, A., and Pireaux, J.J.**, 2002: Conjugated Polymers and Molecular Interfaces, Marcel Dekker, New York.
- [11] **Tang, C.W., and Vanslyke, S.A.**, 1987: Organic electroluminescent diodes, *Apply. Phys. Lett.*, **51**, 913-915.
- [12] **Adachi, C., Tokito, S., Tsutsui, T., and Saito, S.**, 1988: Organic electroluminescent device with a three-layer structure, *The Japan Society of Applied Physics*, **27**, pp. 713-715.
- [13] **Murayama, R., Kawani, S., Wakimoto, T., Sato, H., Nakada, H., Namiki, T., Imai, K., and Nomura, M.**, 1993: Organic EL devices doped with a quinacridone derivatie showing higher brightness and luminescent efficiency, Extended Abstracts (The 54th Autumn Meeting), *The Japan Society of Applied Physics*, p 1127.
- [14] **Hamada, Y., Sano, T., Fujita, M., Fujii, T., Nishino, Y., and Shibata, K.**, 1993: Organic electroluminescent devices with 8-hydroxyquinoline derivative-metal complex as an emitter, *The Japan Society of Applied Physics*, **32**, L514-515.

- [15] **Hung, L.S., Tang, C.W., and Mason, M.G.**, 1997: Enhanced electron injection in organic electroluminescent devices using an Al/LiF electrode, *Applied Physics Letters*, **70**, pp. 152-154.
- [16] **Wakimoto, T., Fukuda, Y., Nagayama, K., Yokoi, A., Nakada, H., and Tsuchida, M.**, 1997: Organic EL cells using alkaline metal compounds as electron injection materials, *IEEE Transaction on Electron Device*, **44**, pp. 1245-1248.
- [17] **Jabbour, G.E., Kipplen, B., Armstrong, N.R., and Peyghambarian, N.**, 1997: Aluminum base cathode structure for enhanced electron injection in organic electroluminescent devices, *Applied Physics Letters*, **73**, pp. 1185-1187.
- [18] **Choong, V.E., Mason, M.G., Tang, C.W., and Gao, Y.**, 1998: Investigation of the interface formation between calcium and tris(8-hydroxyquinoline) aluminum, *Applied Physics Letters*, **72**, 2689.
- [19] **Zhang, R.Q., Hou, X.Y., and Lee, S.T.**, 1999: Theory of magnesium/Alq3 interaction in organic light-emitting devices, *Applied Physics Letters*, **74**, 1612.
- [20] **Tang, C.W., and VanSlyke, S.A.**, 1987: Organic Electroluminescent diodes, *Applied Physics Letters*, **51**, 913.
- [21] **Adachi, C., Tsutsui, T., and Saito, S.**, 1990: Confinement of charge carriers and molecular excitons within 5-nm-thick emitter layer in organic electroluminescent devices with a double heterostructure, *Applied Physics Letters*, **57**, 531.
- [22] **Kepler, R.G., Beeson, P.M., Jacobs, S.J., Anderson, R.A., Sinclair, M.B., Valencia, V.S., and Cahil, P.A.**, 1995: Electron and hole mobility in tris(8-hydroxyquinolinolate-N1,08) aluminum, *Applied Physics Letters*, **66**, 3618.
- [23] **Borsenbenger, P.M., and Fitzgerald, J.J.**, 1993: Effects of the dipole moment on charge transport in disordered molecular solids, *The Journal of Physical Chemistry*, **97**, pp. 4815-4819.
- [24] **Cherkasov, R.A., Kuttyrev, G.A., and Pudovik, A.N.**, 1985: Organophosphorus Reagent in Organic Synthesis, *Tetrahedron*, **41**, No.13, pp 2567-2624.
- [25] **Gay, D.C., and Hamer, N.K.**, 1970: The base solvolysis of some S-phosphorylated derivatives of 2-mercaptoethanol, *Journal of the Chemical Society B*, pp. 1123-1127.
- [26] **Mark, R., Foreman, J., Alexandra, M., Slawin, Z., and Woollins, J.D.**, 1996: 2,4-Diferrocenyl-1,3-dithiadiphosphetane 2,4-disulfide; structure and reactions with catechols and  $[\text{PtCl}_2(\text{PR}_3)_2](\text{R} = \text{Et or Bu}^n)$ , *The Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, pp. 3653-3657.
- [27] **Scheibye, S., Shabana, R., Lawesson, S.O.**, 1982: Studies on organophosphorus compounds—XL : Reactions of ketones with 2,4-bis(4-methoxyphenyl)-1,3,2,4-dithiadiphosphetane 2,4-disulfide, *Tetrahedron*, **38**, pp. 993-1001.
- [28] **Bertrand, G., and Baceiredo, A.**, 1980: Photolytic rearrangement of phosphorus azide, *Tetrahedron Letters*, **21**, pp. 5015-5018.

- [29] **Sudalai, A., Kanagasabapathy, S., and Beniewicz, B.C.**, 2000: Phosphorus Pentasulfide: A Mild and Versatile Catalyst/Reagent for the Preparation of Dithiocarboxylic Esters, *Organic Letters*, **2**, No.20, pp. 3213-3216.
- [30] **Cava, M.P., and Levinson, M.I.**, 1985: Thionation reactions of lawesson's reagents, *Tetrahedron*, **41**, 5061-5087.
- [31] **Ozturk, T.**, 1996: An unusual reaction of Lawesson's reagent with 1,8-diketones: A synthesis of fused 1,4-dithiins and thiophenes, *Tetrahedron Letters*, **37**, pp. 2821-2824.
- [32] **Barbarella, G.**, 2002: Oligothiophene Isothiocyanates as Fluorescent Markers *Chemistry European Journal*, **8**, pp. 5072-5077.
- [33] **Della Sala, F., Raqanato, M.F., Anni, M., Cingolani, R., Weimer, M., Görling, A., Favareto, L., Barbarella, G., and Gigli, G.**, 2003: Optical properties of functionalized thiophenes: a theoretical and experimental study, *Synthetic Metals*, **139**, 897-899.
- [34] **De Jong, F., Janssen, M.J.**, 1971: Synthesis, oxidation, and electronic spectra of four dithienothiophenes, *The Journal of Organic Chemistry*, **36**, pp.1645-1648.
- [35] **Frey, J., Bond, A.D., Holmes, A.B.**, 2002: Improved synthesis of dithieno[3,2-b:2',3'-d]thiophene (DTT) and derivatives for cross coupling, *Chemical Communications*, **54**, pp. 2424-2425.
- [36] **Allared, F., Hellberg, J., Remonen, T.**, 2002: A convenient and improved synthesis of dithieno[3,2-b;2',3'-d]thiophene, *Tetrahedron Letters*, **43**, pp. 1553-1554.



## ÖZGEÇMİŞ



**Ad Soyad:** Onur ŞAHİN

**Doğum Yeri ve Tarihi:** ŞİŞLİ-1984

**Adres:**

**Lisans Üniversitesi:** Marmara Üniversitesi