

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TİYOKZANTON ANTRASEN BAZLI OLİGOTİYOFENLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

EMİN İSTİF

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
FİZİKOKİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. NERGİS ARSU**

İSTANBUL, 2014

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TİYOKZANTON ANTRASEN BAZLI OLİGOTİYOFENLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

Emin İSTİF tarafından hazırlanan tez çalışması 01.10.2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Nergis ARSU
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Nergis ARSU
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Yusuf YAĞCI
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Meral AYDIN
Yıldız Teknik Üniversitesi



Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)' ın 110T767 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Tezimi ve çalışmalarımı özen ve özveri ile takip eden, imkanlarını, sevgisini, desteğini, bilgilerini esirgemeyen, çok değerli tez danışmanım Prof. Dr. Nergis ARSU' ya sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunmak isterim.

Bilimsel ve manevi açıdan her zaman yanımda hissettiğim, güler yüzlü sevgili hocam Doç. Dr. Demet Karaca BALTA' ya sonsuz kez teşekkür ederim.

Öğrenimim boyunca maddi manevi desteklerini esirgemeyen değerli hocalarım Doç. Dr. Meral AYDIN ve Prof. Dr. Sabiha Manav Yalçın' a teşekkürlerimi sunarım.

Araştırmaya olan şevki ile örnek aldığım ve her konuda sohbet edebildiğimiz değerli hocam Doç. Dr. Gökhan TEMEL'e çok teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında değerli ve derin bilgi birikimleriyle yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Nüket ÖCAL' a çok teşekkür ederim.

Sentezlediğim maddelerin elektrokimyasal özelliklerini incelenmesinde yardımcı olan değerli hocamız Prof. Dr. Turan ÖZTÜRK' e ve sabrını, güler yüzünü ve hoş sohbetini bizden esirgemeyen Dr. İpek ÖSKEN' e çok teşekkür ederim.

Yardımlarıyla yanımda olan ve projenin başarıyla tamamlanmasında çok emeği olan değerli çalışma arkadaşım Emel KARABOĞA' ya teşekkür ederim.

Kendisinden çok değerli bilgiler öğrendiğim ve yardımını hep hissettiğim sevgili hocam Dr. Duygu Sevinç ESEN' e teşekkür ederim.

Maddi ve manevi desteklerini her zaman hissettiğim, sevgili annem Aysel İSTİF, babam Ahmet İSTİF, abim Mehmet İSTİF ve kız kardeşim Hülya İSTİF' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Sevgisini her an hissettiğim, her zaman yanımda olan, en çıkmaza girdiğim zamanlarda birlikte yol alıp herşeyi aşmamızı sağlayan, yardımları ve destekleri için, en önemlisi hayatımda ve benimle birlikte olduğu için Beste ORHAN' a sonsuz teşekkür ederim.

Ekim, 2014

Emin İSTİF

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	İX
KISALTMA LİSTESİ	X
ŞEKİL LİSTESİ.....	Xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xiv
ÖZET.....	XV
ABSTRACT	XVII
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	4
1.3 Hipotez	4
BÖLÜM 2	
GENEL BİLGİ	5
2.1 Işık	5
2.2 Elektromanyetik Spektrum.....	6
2.3 Moleküler Organik Fotokimya	7
2.4 Elektronik Uyarılma, Singlet ve Triplet Haller	9
2.5 Beer Lambert Yasası.....	10
2.6 Moleküler Orbital Kuramı.....	11
2.7 Elektronik Olarak Uyarılmış Hallerin Oluşumu	13
2.7.1 Floresans ve Fosforesans.....	15
2.8 Floresans Kuantum Verimi	15

2.8.1 Floresans Kuantum Verimine Etki Eden Faktörler	16
2.9 Ayna Görüntüsü Kuralı ve Franck Condon Prensibi	20
2.10 Fotobaşlatılmış Polimerizasyon	22
2.11 Fotobaşlatılmış Serbest Radikal Polimerizasyonu	23
2.11.1 Başlama	24
2.11.2 Çoğalma	24
2.11.3 Sonlanma	25
2.12 Fotobaşlatıcı Sistemler	25
2.12.1 I.Tip Fotobaşlatıcılar	26
2.12.2 II.Tip Fotobaşlatıcılar	28
2.12.3 Tek Bileşenli II. Tip Fotobaşlatıcıları	31
2.13 Oksijenin Geciktirici Etkisi	35
2.14 Organik Sentezlerde Paladyum Metalinin Kullanımı	38
2.14.1 Geçiş Metali Olarak Paladyum	38
2.14.2 Organopaladyum Bileşiklerinin Koordinasyon Geometrisi	38
2.14.3 Katalizör olarak paladyum	39
2.15 Paladyum Katalizörlü Çapraz Kenetlenme Reaksiyonları.....	39
2.15.1 Suzuki Çapraz Kenetlenme Reaksiyonu.....	41
2.16 İletken Polimerler	43
2.17 Polimerlerde Elektriksel İletim	45
2.17.1 Band Teorisi	46
2.17.2 İletken Polimerlerde Doplama İşlemi.....	47
2.17.3 İletken Polimerlerde Hopping İşlemi.....	49
2.18 İletken Polimerlerin Uygulamaları	50
2.18.1 OLED (Organik Işık Yayan Diyotlar)	50
2.18.2 Organik İnce Film Transistörler(OTFT)	51
2.18.3 Organik Güneş Pilleri.....	52
2.19 Oligotiyofenler	53
2.19.1 Oligotiyofenlerin Sentez Metodları.....	54
2.19.2 Oligotiyofenlerde Zincir Uzunluğu	56
2.20 Döngüsel Voltametri	56
BÖLÜM 3	
MATERYAL VE YÖNTEMLER	60

3.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler	60
3.2	Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler.....	60
3.3	Susuz Tetrahidrofuran Hazırlanması.....	61
3.4	Kolon kromatografisi.....	61
3.5	İnce tabaka kromatografisi (İTK = TLC)	62
BÖLÜM 4		
DENEYSEL SONUÇLAR		
4.1	6-bromo-6H-6,11-[1,2]benzenodibenzo[b,f]tiyosin-12(11H)-on (TXABr) Molekülünün Sentezi, Karakterizasyonu, Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi	63
4.1.1	6-bromo-6H-6,11-[1,2]benzenodibenzo[b,f]tiyosin-12(11H)-on (TXA- Br) Molekülünün Sentezi ve Karakterizasyonu.....	63
4.1.2	TXA-Br' nin Absorpsiyon Spektrumu.....	66
4.1.3	TXABr Fotobaşlatıcısının Aminli ve Aminsiz Ortamdaki Fotolizi	66
4.1.4	TXA-Br Fotobaşlatıcısının Floresans Spektrumu ve Kuantum Verimi	68
4.1.5	TXA-Br' nin Fotobaşlatılmış Polimerizasyonu	69
4.2	Tiyofen-2,5-Diboronik Asit Sentezi ve Karakterizasyonu	71
4.3	5,5'-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)-2,2'-bitiyofen (Diborolan-DiTh) Sentezi ve Karakterizasyonu.....	73
4.4	5,5''-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)-2,2':5',2''-tertiyofen (DiBorolan-TerTh) Sentezi ve Karakterizasyonu	75
4.5	Oligotiyofen Türevlerinin Karakterizasyonu ve Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi.....	77
4.5.1	6,6'-(tiyofen-2,5-diil)bis(6H-6,11-[1,2]benzenodibenzo[b,f]tiyosin- 12(11H)-on) (DiTXA-Th)' nin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	77
4.5.2	DiTXA-Th' nin UV Absorpsiyon Spektrumu.....	78
4.5.3	DiTXA-Th' nin Floresans ve Fosforesans Özellikleri	79
4.5.4	6,6'-([2,2'-bitiyofen]-5,5'-diil)bis(6H-6,11- [1,2]benzenodibenzo[b,f]tiyosin-12(11H)-on) (DiTXA-DiTh)' nin Sentezi ve Karakterizasyonu	80
4.5.5	DiTXA-DiTh' nin UV Absorpsiyon Spektrumu	82
4.5.6	DiTXA-DiTh'nin Floresans ve Fosforesans Ölçümleri	83
4.5.7	6,6'-([2,2':5',2''-tertiyofen]-5,5''-diil)bis(6H-6,11- [1,2]benzenodibenzo[b,f]tiyosin-12(11H)-one) (DiTXA-TerTh)' nin Sentezi	84

4.5.8	6,6'-([2,2':5',2''-tertiyofen]-5,5''-diil)bis(6H-6,11-[1,2]benzenodibenzo[b,f]tiyosin-12(11H)-on) (DiTXA-TerTh)' nin Absorpsiyon Spektrumu	86
4.5.9	6,6'-([2,2':5',2''-tertiyofen]-5,5''-diyl)bis(6H-6,11-[1,2]benzenodibenzo[b,f]tiyosin-12(11H)-on) (DiTXA-TerTh)' nin Floresans Emisyon Spektrumu.....	86
4.6	Dönüşümlü Siklik Voltametri (CV) Ölçümleri	88
BÖLÜM 5		
SONUÇ VE TARTIŞMA		91
KAYNAKLAR		95
ÖZGEÇMİŞ		101

SİMGE LİSTESİ

A	Absorbans
c	Işık hızı
C	Konsantrasyon
E	Fotonların enerjisi
eV	Enerji ve potansiyel birimi
h	Planck sabiti
I	Elektrik akımı
I	Işık yoğunluğu
k	Hız sabiti
L	Işık etkisinde bırakılan ortamın kalınlığı
S/cm	İletkenlik birimi
S ₀	Temel singlet hal
S ₁	1. Singlet hal
S ₂	2. Singlet hal
T	Geçirgenlik (Transmitans)
T ₁	Triplet hal
V	Potansiyel
u	Işığın frekansı
λ	Dalgaboyu
σ	İletkenlik
Φ	Kuantum verimi
ε	Molar absorbtivite katsayısı

KISALTMA LİSTESİ

CHCl ₂	Diklorometan
CHCl ₃	Kloroform
¹³ C-NMR	Karbon NMR'ı
DMF	N,N-Dimetil formamid
FT-IR	Fourier dönüşümlü kızılaltı
¹ H-NMR	Proton MNR'ı
HOMO	En yüksek enerjili dolu orbital
IC	İç dönüşüm
ISC	Sistemlerarası geçiş
IR	Kızılötesi
LC-MS	Sıvı-kütle Kromatografisi
LUMO	En düşük enerjili boş orbital
MMA	Metilmetakrilat
NMDEA	N-Metilen dietanolamin
PI	Fotobaşlatıcı
PMMA	Poli(metilmetakrilat)
TEA	Trietilamin
THF	Tetrahidrofur
TLC	İnce tabaka kromatografisi
TX	Tiyokzanton
TX-A	Tiyokzanton-antresen
TXSCH ₂ COOH	2-Tiyokzanton-tiyoasetik asit
TX-SH	2-Merkapto tiyokzanton
UV	Ultraviyole
Vis	Görünür

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1 Elektromanyetik dalga	6
Şekil 2. 2 Elektromanyetik Spektrum	7
Şekil 2. 3 Fotokimyasal reaksiyonlar için genel olan üç temel örneklem	8
Şekil 2. 4 a) Norrish 1.tip (ketonların α -bölünme) reaksiyonu (RP, radical çifti) b) Norrish 2.tip (Alkil yan grubuna sahip ketonların molekül içi hidrojen ayrılması reaksiyonu) (BR, biradikal)	9
Şekil 2. 5 Uyarılmış singlet ve triplet hallerinin spin yönlendirmeleri	10
Şekil 2. 6 Lambert-Beer yasasının şematik gösterimi	11
Şekil 2. 7 Moleküler orbitaller ve foton absorpsiyonu sonucu gerçekleşen elektronik geçişler	12
Şekil 2. 8 Uyarılmış bir organik molekülün fotofiziksel sürecini gösteren Jablonski Diyagramı	14
Şekil 2. 8 Uyarılma ve yayılım arasındaki ayna görüntüsünü gösteren uyarılma ve emisyon spektrumu	21
Şekil 2. 9 Franck – Condon geçişi.	22
Şekil 2. 10 Fotobaşlatılmış polimerizasyon	23
Şekil 2. 11 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun başlama aşaması.	24
Şekil 2. 12 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun çoğalma aşaması.	24
Şekil 2. 13 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun birleşme ile sonlanma aşaması.	25
Şekil 2. 14 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun orantısız sonlanma aşaması.	25
Şekil 2. 15 Birinci tip fotobaşlatıcıların fotobaşlatma mekanizması	27
Şekil 2. 16 Bazı I. Tip fotobaşlatıcı molekülleri ve radikal oluşturma mekanizmaları.	28
Şekil 2. 17 İkinci tip fotobaşlatıcıların fotobaşlatma mekanizması	29
Şekil 2. 18 Benzofenonun N- metildietanolamin varlığında fotobaşlatma mekanizması	30
Şekil 2. 19 Ticari tiyokzanton türevleri.	30
Şekil 2.20 TX-SH fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması	32
Şekil 2. 21 Tiyokzanton asetik asit türevlerinin fotobaşlatma mekanizması	33
Şekil 2. 22 Tiyokzanton-Antrasen (TX-A) DMF' deki absorpsiyon spektrumu	34

Şekil 2. 23 Antrasen molekülünün UV ışık ve oksijen varlığında endoperoksi oluşturması.	34
Şekil 2. 24 TX-A fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması.	35
Şekil 2. 25 Oksijenin aminler tarafından yok edilmesi.	37
Şekil 2. 26 Oksijenin olumsuz etkisini engelleyen bir fotobaşlatıcı türü.....	38
Şekil 2. 27 Paladyum katalizörlü çapraz kenetlenme reaksiyonları	41
Şekil 2. 28 Suzuki reaksiyonunun genel gösterimi	41
Şekil 2. 29 Suzuki çapraz kenetlenme reaksiyonunun katalitik döngüsü	42
Şekil 2. 30 Bazı iletken polimerlerin yapıları	44
Şekil 2. 31 π bağına sahip bileşiklerin moleküler orbital diyagramı.....	45
Şekil 2. 32 OLED düzeneği.....	51
Şekil 2. 33 Geçit ve savak/kaynak kontaklarının altta olduğu OTFT düzeneği.....	52
Şekil 2. 34 P3HT, PCBM güneş pili düzeneği	53
Şekil 2. 35 Literatürde bulunan bazı oligotiyofen türevleri	54
Şekil 2. 36 C-H kenetlenmesi ile oligotiyofen oluşum mekanizması.	55
Şekil 2. 37 Döngüsel Voltametri Düzeneği.....	58
Şekil 4. 1 TXA-Br Molekülünün Sentezi	64
Şekil 4. 2 TXA-Br Molekülünün $CDCl_3$ ' te alınan 1H -NMR Spektrumu	64
Şekil 4. 3 TXA-Br Molekülünün $CDCl_3$ ' te alınan COSY-NMR Spektrumu	65
Şekil 4. 4 TXA-Br Molekülünün LC-MS Spektrumu.....	65
Şekil 4. 5. TXABr Molekülünün $CHCl_3$ ' deki UV Absorpsiyon Spektrumu	66
Şekil 4. 6 TXA-Br fotobaşlatıcısının aminsiz ortamdaki fotoağarması (1×10^{-3} M).	67
Şekil 4. 7 a)TXA-Br'nin [$1,3 \times 10^{-3}$ M]' nin NMDEA [$1,3 \times 10^{-2}$ M] varlığındaki fotoağarması, b)TXA-Br'nin kuyruk absorpsiyonunun fotolizi.....	67
Şekil 4. 8 TXA-Br' nin $CHCl_3$ 'deki oda sıcaklığında alınan emisyon spektrumu($\lambda_{exc}=380$ ve 500 nm)	68
Şekil 4. 9 TXA-Br' nin EtOH'deki 77^0K ' de lüminesans spektrumu ($\lambda_{exc}=380$ nm)	69
Şekil 4. 10 Tiyofen-2,5-diboronik asit sentezi	71
Şekil 4. 11 2,5-Tiyofen diboronik asit' in 1H -NMR spektrumu	72
Şekil 4. 12 2,5-Tiyofen diboronik asit'in CH_2Cl_2 ' deki absorpsiyon spektrumu.....	72
Şekil 4. 13 Diborolan-DiTh sentezi	73
Şekil 4. 14 Diborolan-DiTh in $CDCl_3$ ' de alınan 1H -NMR spektrumu.	74
Şekil 4. 15 Diborolan-DiTh'in [5×10^{-5} M] CH_2Cl_2 ' deki absorpsiyon spektrumu.	74
Şekil 4. 16 DiBorolan-TerTh sentezi	75
Şekil 4. 17 DiBorolan-TerTh'in $CDCl_3$ ' de alınan 1H -NMR spektrumu.....	76
Şekil 4. 18 DiBorolan-TerTh' in CH_2Cl_2 ' deki absorpsiyon spektrumu.	76
Şekil 4. 19 DiTXA-Th' nin sentezi	77
Şekil 4. 20 DiTXA-Th' nin $CDCl_3$ ' teki 1H -NMR Spektrumu	78
Şekil 4. 21 DiTXA-Th'nin ($1,7 \times 10^{-3}$ M) CH_2Cl_2 ' deki UV Spektrumu.	78
Şekil 4. 22 DiTXA-Th'nin CH_2Cl_2 ' deki floresans uyarılma ve yayılım spektrumu ($\lambda_{exc}=380$).	79
Şekil 4. 23 DiTXA-Th'nin 2-Me-THF' teki fosforesans spektrumu ve fosforesans ömrü (77^0K ' de).....	80
Şekil 4. 24 DiTXA-DiTh' nin sentezi.....	81
Şekil 4. 25 DiTXA-DiTh' nin $CHCl_3$ ' deki kolon kromatografisi	81
Şekil 4. 26 DiTXA-DiTh' nin $CDCl_3$ ' deki 1H -NMR spektrumu	82

Şekil 4. 27 DiTXA-DiTh' nin Absorpsiyon Spektrumu	83
Şekil 4. 28 DiTXA-DiTh' nin etanol çözeltisindeki oda sıcaklığında elde edilen floresans emisyon spektrumu.....	83
Şekil 4.29 DiTXA-DiTh' nin 77 K' deki lüminesans spektrumu	84
Şekil 4. 30 DiTXA-TerTh' nin sentezi.....	85
Şekil 4. 31 DiTXA-TerTh'nin CHCl ₃ ' deki absorpsiyon spektrumu	86
Şekil 4. 31 DiTXA-TerTh'nin 325 nm' deki floresans uyarılma spektrumu	87
Şekil 4. 32 DiTXA-TerTh'nin 550 nm' deki floresans uyarılma spektrumu	87
Şekil 4. 34 DiTXA-Th n bölgesi redüksiyonu.....	88
Şekil 4. 35 DiTXA-Th p bölgesi oksidasyonu.....	89
Şekil 4. 36 DiTXA-DiTh' nin p bölgesi oksidasyonu.....	89
Şekil 4. 37 DiTXA-TerTh'nin p bölgesi oksidasyonu.....	90
Şekil 5. 1 TXA-Br fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması	92
Şekil 5. 2 TXA-Br fotobaşlatıcısının amin varlığında fotobaşlatma mekanizması	93

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2. 1 $\pi \longrightarrow \pi^*$ ve $n \longrightarrow \pi^*$ elektronik geçişlerine sahip moleküllerdeki absorpsiyonların karşılaştırılması.....	13
Çizelge 2. 2 Oda sıcaklığında ve çözelti içerisindeki bazı bileşiklerin floresans özellikleri.....	17
Çizelge 2. 3 Moleküler rijitliğin floresans kuvantum verimine etkisi	18
Çizelge 2. 4 Substitüye grupların floresans kuvantum verimine etkisi	19
Çizelge 2. 5 Molekül içi ağır atom etkisinin kuvantum verimi üzerindeki etkisi (Floresans kuvantum verimleri 77 ⁰ K' de hesaplanmıştır)	20
Çizelge 2. 6 Molekül dışı ağır atom etkisinin kuvantum verimi üzerindeki etkisi (Floresans kuvantum verimleri 77 ⁰ K' de hesaplanmıştır)	20
Çizelge 2. 7 Organopaladyum bileşiklerinin molekül geometrileri	39
Çizelge 2. 8 Bazı iletken polimerlerin iletkenlik değeri ve kararlılıkları	44
Çizelge 2. 9 Doping yapılmış bazı konjuge polimerlerin yapısı ve iletkenliği	49
Çizelge 4. 1 MMA [4,68 mol L ⁻¹]’ nın TXA-Br fotobaşlatıcısı ile CHCl ₃ ’ deki fotobaşlatılmış polimerizasyonu	70
Çizelge 5. 1 TXA-Br’ nin fotofiziksel özellikleri	91
Çizelge 5. 2 Oligotiyofen türevlerinin fotofiziksel özellikleri.	94
Çizelge 5. 3 Oligotiyofen türevlerinin siklik voltametreden elde edilen , HOMO, LUMO ve E _g ^{el} verileri ve UV Spektrumlarından hesaplanan E _g ^{opt} değerleri.	94

**TİYOKZANTON ANTRASEN BAZLI OLİGOTİYOFENLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Emin İSTİF

Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nergis ARSU

Günümüzde enerji gereksiminin artması ve ekolojik dengenin çevre kirlenmesi ile birlikte değişmesi, hem enerji gereksimini azaltacak hemde çevre ile uyumlu olacak maddelerin sentezini önemli kılmaktadır. Bu çalışmanın temelini oluşturan iki konu hem fotopolimerizasyon, hemde organik elektronik materyaller enerji tüketimi ve çevre açısından büyük önem taşımaktadır.

Özellikle IR bölgesinde absorpsiyon yapabilen malzemelerin gelişimi, fotopolimerizasyonun sürecinin daha az enerji kullanımı ile gerçekleşmesini sağlamaktadır.

Organik elektronik malzemelerin gelişimi, özellikle bu malzemelerin alan etkili transistörler (FET), organik ışık yayan diyotlar (OLED), organik güneş pilleri (OCS), sensörler gibi uygulama alanları olması hem akademik hemde sanayi açısından giderek artan bir ilgi oluşturmaktadır.

Oligotiyofenler yüksek elektrokimyasal ve fotofiziksel özelliklerinin yanı sıra çözünme kolaylığı, yüksek verimle sentezlenmeleri ve moleküler yapıya eklenecek gruplar ile istenilen özelliklerin yakalanması bu malzemelerin gelişimi açısından önemlidir.

Bu çalışmada, brom uçlu Tiyokzanton Bromo Antrasen (TXA-Br) fotobaşlatıcısı sentezlendi. Bir sonraki aşamada sentezleri gerçekleştirilen farklı sayıda tiyofen grupları içeren bileşiklere, sentezlenen TXA-Br fotobaşlatıcısı paladyum katalizörlüğünde Suzuki kenetlenme reaksiyonları kullanılarak bağlanmıştır.

Sentezlenen fotobaşlatıcının ve oligotiyofenlerin karakterizasyonları spektrofotometrik yöntemlerle (UV, ¹HNMR, ¹³CNMR, LC-MS gibi) gerçekleştirildi. Fotofiziksel özellikleri floresans yayınım spektrumları, fosforesans emisyon spektrumları incelendi. Ayrıca elektrokimyasal özellikleri döngüsel voltametre kullanılarak gerçekleştirildi.

Anahtar Kelimeler: Fotobaşlatıcı, Fotopolimerizasyon, Oligotiyofenler, Suzuki Kenetlenme Reaksiyonları, Döngüsel voltametre

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THIOXANTHONE ANTHRACENE BASED OLIGOTHIOPHENES

Emin İSTİF

Department of Chemistry

MSc. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Nergis ARSU

Nowadays, increasing energy requirement and ecological pollution lead to invention of new improved materials for reducing of energy consumption and ecological pollution. Two main research area for this study which photopolymerization and organic electronic materials, matter both energy and environment. Especially materials which has absorption about IR region reduce the energy requirement during photopolymerization process.

Organic electronic materials have applications such as field effect transistors (FET), organic light emitting diodes (OLED), organic solar cells (OCS) and sensors. Due to these applications, organic electronic materials have an increasing attention for academic and industrial research.

Oligothiophenes have great photophysical and electrochemical properties. Besides, oligothiophenes easily soluble, synthesis with high yield and for obtain the desired results structure can be modified easily.

In this study, first of all chromophoric parts of oligothiophenes were synthesized as thioxanthone bromo anthracene and this compound also used as a photoinitiator. Suzuki coupling reactions were performed in the presence of palladium catalyst with varying chain length of thiophene compounds to synthesize oligothiophenes. The photoinitiators and oligothiophenes characterized by UV, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, LC-MS.

Photophysical properties of compounds, such as fluorescence emission spectra, fluorescence quantum yields and phosphorescence emission spectra were determined. Beside of all photophysical studies, electrochemical properties such as HOMO, LUMO and electrochemical band energies were calculated from voltammogram using cyclic voltammetry.

Keywords: Photoinitiator, Photopolymerization, Oligothiophenes, Suzuki Coupling Reactions, Cyclic Voltmeter

1.1 Literatür Özeti

Fotopolimerizasyon, polimerleşebilen bir sistemin UV veya görünür bölgedeki ışığın absorpsiyonu ile aktif bir merkez oluşturarak zincirleme reaksiyonlarla sentezi anlamına gelir. Aktif bir merkezin oluşabilmesi için üretilecek radikal genellikle sisteme eklenen fotobaşlatıcı ile sağlanır. Işık ise başlatıcı bir araç olarak süreçte yer alır. Radikalin oluşması, fotobaşlatıcının fotonu absorplaması ile gerçekleşmektedir. Fotobaşlatıcının foton absorplayabilme kapasitesi molar absorptivite katsayısı (ϵ), absorplanan fotonun bir reaksiyona yol açması ise kuvantum verimi ile ilişkilidir (ϕ).

Fotopolimerizasyon fotolitografi, elektronik aygıtlar, kaplamalar ve diş dolguları gibi birçok endüstriyel uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır [1]. Fotopolimerizasyon reaksiyonlarının düşük aktivasyon enerjisi, hızlı reaksiyon derecesi, yüksek monomer dönüşümü, düşük sıcaklıkta veya oda sıcaklığında maddelerin reaksiyona girme kabiliyeti, yanıcı veya toksik olmayan çözücülerin kullanılabilmesi gibi pek çok avantajları vardır. Ayrıca fotopolimerizasyon sistemlerinde genelde çözücü kullanılmaması ve daha düşük enerji tüketimi dolayısıyla doğa ile uyumlu bir süreç olduğunu söyleyebiliriz.

İki gruba ayrılan fotobaşlatıcı sistemlerin ilk grubunu I.Tip Fotobaşlatıcılar olarak ifade edilen ve ışık absorpsiyonu ile alfa bölünmesine uğrayarak serbest radikaller üreten moleküller oluşturur. İkinci grup ise II.Tip fotobaşlatıcılardan oluşmaktadır ve bu tip fotobaşlatıcılar yardımcı bir başlatıcı ile birlikte kullanılırlar.

I. Tip fotobaşlatıcıların çoğu aromatik karbonil bileşikleridir. UV ışığın absorpsiyonu ile benzoin ve türevleri, benzil ketaller, aseton fenonlar, O-açıl- α -okzimino ketonlar, α -hidroksialkil ketonlar ve açifosfin oksitlerin hepsi kendiliğinden alfa bölünmesi sonucu serbest radikaller üretirler.

II. Tip fotobaşlatıcılarda ise başlama olayı bimoleküler reaksiyon temelli olduğundan dolayı serbest başlatıcı radikallerinin oluşumu I. Tip fotobaşlatıcılarda olduğundan daha yavaştır. Bunun sebebi ise I. Tip fotobaşlatıcıların serbest radikallerinin tek moleküllü reaksiyonlar sonucu meydana gelmesidir. Bu yüzden bu sistemler fotobaşlatıcının triplet hallerinin sönmelenmesine karşı daha hassastırlar. Bu yüzden oksijen veya monomerlerden dolayı sönmleme bu tip fotobaşlatıcıların reaksiyonlarında çok fazla görülmekte ve düşük sertleşme oranlarına neden olmaktadır. Benzofenon, tiyokzantonlar, benzil ve kinonlar gibi aromatik ketonların hidrojen vericilerin varlığında fotolizi sonucu karbonil bileşiğinden ketil radikalleri oluşurken bir diğer radikal de hidrojen verici üzerinde oluşur [2], [3], [4].

Tiyokzantonlar benzofenona göre, tersiyer aminlerle kullanıldıklarında sübstitüsyonlarına göre 380-420 nm ($\epsilon=10^4$ L.Mol⁻¹.cm⁻¹) aralığında iyi bir absorpsiyon özelliğine sahip oldukça etkili fotobaşlatıcılardır [5]. Özellikle; TX ve türevleri vinil polimerizasyonunda yaygın olarak kullanılan bimoleküler fotobaşlatıcılardandır. Bu bileşiklerin fotobaşlatma etkinliği üçüncül aminler varlığında incelenir. Ancak üçüncül aminlerin kötü kokulu, zehirli, kolay uçucu olması, göçme gibi olumsuzlukları reaksiyonlarda büyük dezavantaj oluşturmaktadır. Kaplamalarda, bu olumsuz etkiyi gidermenin en etkin yolarından biri tersiyer aminlere ihtiyaç duymayan ve kendi üzerinde hidrojen verici bir grup bulunduran II. tip tek bileşenli fotobaşlatıcılarla çalışmaktır. Üçüncül bir aminin varlığına ihtiyaç duymadan kendi üzerindeki gruplardan protonu alarak reaksiyonu başlatabilen yeni II. Tip görünür bölge tek bileşenli fotobaşlatıcılar son yıllarda Arsu ve grubu tarafından sentezlenmektedir. Tiyokzantonun asit türevleri, dekarboksilasyona uğrayarak molekül içi ve moleküller arası hidrojen abstarsiyonu gerçekleştirerek polimerizasyon işlemini başlatacak radikaller üretirler [6].

Yeni organik materyallerin sentezinde, doymamış karbon atomları arasındaki regio ve stereo seçici C-C bağ reaksiyonlarına bağlı sentetik yöntemlerin geliştirilmesinde veya uygulama yöntemlerinin arttırılmasında yeni C-C bağ oluşum reaksiyonlarında çok önemli rol oynamaktadır.

Paladyum katalizörlü reaksiyonların keşfinden sonra, birçok organometalik nükleofilik C-C bağ oluşum reaksiyonlarının yüksek verimle gerçekleştiği ispatlanmıştır. Örneğin Murahashi tarafından geliştirilen organolityum reaksiyonları, Hiyama tarafından geliştirilen organosilikon reaksiyonları, Stille tarafından geliştirilen organokalay reaksiyonları veya Suzuki tarafından geliştirilen organoboronik asit reaksiyonları belirli paladyum katalizörlü reaksiyonlardır.

Paladyum katalizörü ile gerçekleşen Suzuki reaksiyonlarının birçok avantajı bulunmaktadır. Fonksiyonel grupların geniş bant aralığına sahip olmaları, yüksek regio ve stereo spesifik reaksiyonların oluşumu, anorganik bor bileşiklerinin kolay ayrılması, çok fazla katalizör ihtiyacı olmaması, uygun reaksiyon koşulları, toksik olmayışı ve sterik engelin önemsiz olması bu avantajlardan bazılarıdır.

Uzun yıllar boyunca tüm karbon kaynaklı polimerler yalıtkan malzeme olarak düşünülmekteydi. Ancak geçtiğimiz son 20 yıl içerisinde polimerlerin elektriği iletme kabiliyeti hızla ve geniş bir ölçüde ilerleme kaydeterek geniş bir araştırma konusu oldu. Alan Heeger, Alan MacDiarmid ve Hideki Shirakawa 2000 yılında iletken polimerler üzerine yaptıkları çalışmalar ile Nobel Kimya ödülüne layık görülmüştür. İletken polimerler kristalik yapıda düzenli bir şekilde π - ve n- elektronlarının konjugasyonunu sağlayan doymamış bağlardan oluşmaktadır. Bu konjugasyon sadece doymamış bağlar aracılığı ile sağlanmamakta, ayrıca polimerin yapısında bulunan heteroatomların serbest elektronları ya da fonksiyonel grupların katkıları ile de sağlanabilmektedir. Poliasetilen, politiyofen, polipirol gibi polimerler iletken polimerlere örnek olarak verilebilir.

Oligotiyofenler, OFET' ler ve OLED'ler gibi yüksek performanslı elektronik aygıtlarda kullanılan organik yarı iletkenlerin en çok incelenen sınıfını oluşturmaktadırlar. Bu bileşikler özellikle inert koşullarda olağanüstü yük taşıma özellikleri ve ince filmlerde kendi kendini birleştirme özelliklerinin tersine, nem ve oksijene karşı yüksek duyarlılığa

sahiptirler [7]. Oligotiyofenlerin absorpsiyon karakteristiklerinin arttırılması güneş pili uygulamalarında büyük önem taşımaktadır.

1.2 Tezin Amacı

IR bölgesinde absorpsiyon yapabilen yeni bir tiyokzanton türevi fotobaşlatıcının sentezlenip fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin incelenmesi ve bu başlatıcı ile sentezlenen oligotiyofen türevlerinin, fotofiziksel, elektrokimyasal özelliklerinin değişen zincir uzunluğuna göre kıyaslanması tezin amacını oluşturmaktadır.

1.3 Hipotez

Oligotiyofenlerde kromoforik grup içeren uç grubun Suzuki kenetleme reaksiyonları ile farklı uzunluktaki tiyofen zincirlerine takılarak absorpsiyon karakteristiklerinin, floresans kuvantum verimlerini iyileşeceği ve tiyofen halka uzunluğundaki değişimin sentezlenen maddelerin iletkenlik ve elektrokimyasal özelliklerinde önemli değişimlere yol açacağı varsayılmıştır.

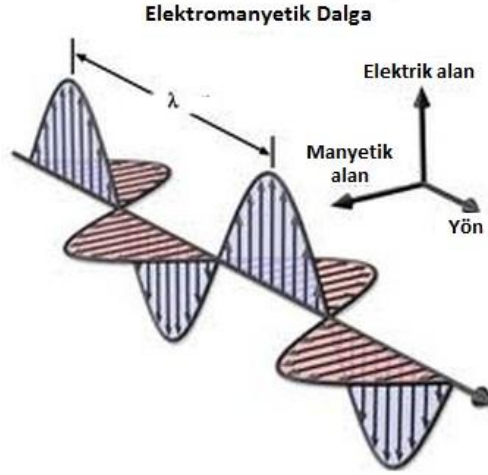
BÖLÜM 2

GENEL BİLGİ

2.1 Işık

Işık, çok eski çağlardan günümüz modern zamanına kadar her zaman geniş bir araştırma konusu olmuş ve günümüzde de ışık ile ilgili araştırmalar büyük boyutlara varmıştır. Işığın gizemli yapısına göz attığımızda iki temel kuram ışığı en iyi şekilde anlamamıza yardımcı olacaktır. Newton ile başlayan ışığın bilimsel incelenmesinde, ışık bir parçacık olarak tanımlanmaktaydı. Bilimin gelişmesi ve ışığın incelenmesinin önemli boyutlara ulaşması ile ışığın diğer bir modeli olan dalga modeli ortaya atıldı. 19. yüzyılın sonlarında ise Einstein ve Planck' ın çalışmaları, ışığın parçacık modelini tekrar gündeme getirmiştir. Planck' a göre enerjinin bir türü olan ışığın yapısı tanecikli idi ve Einstein bu tanecikleri foton olarak adlandırdı. Modern fiziğin gelişimi ile birlikte De Broglie ve Schrödinger farklı bir bakış açısı ile ışığın tek bir modelle açıklanamayacağı, hem parçacık hem de dalga modeli ile açıklanması gerektiğini söylediler. Böylelikle ışık hakkındaki bugün kabul edilen görüş bu teoriye dayanmaktadır. Işığı genel olarak bir ifade ile açıklamak istersek, ışığın elektromanyetik bir dalga olduğunu söyleyebiliriz.

Elektromanyetik dalga, uzayda ya da maddesel bir ortamda yayılan elektrik alan ile manyetik alan dalgalarının ortak adıdır. Elektromanyetik dalga, dalganın hareket yönüne ve birbirlerine dik, bir elektrik bir de manyetik alana sahiptir [8]. (Şekil 2.1)



Şekil 2. 1 Elektromanyetik dalga

Bir dalga için iki temel tanımdan biri olan dalgaboyu, birbirine komşu iki dalganın tepe noktaları arasındaki mesafedir ve λ ile gösterilirken, bir diğer tanım olan frekans ise belli bir noktadan belli bir zaman birimi içinde geçen dalga sayısıdır ve 'u' ile gösterilir. Dalgaboyu ile frekansın çarpımı ışığın 'yayıma hızını' verir. Işığın dalgaboyu, mavi ışık için yaklaşık 380 nm, kırmızı ışık için 760 nm' ye kadar uzanır [9].

2.2 Elektromanyetik Spektrum

Elektromanyetik radyasyon yani ışık fotonlardan oluşmaktadır ve her bir fotonu Planck' ın eşitliğine göre belirli bir enerjiye sahiptir. Işık bu enerji kadar absorbe edilebilir ve yayılabilir.

$$E = hu = hc/\lambda = hcú \text{ J.foton}^{-1} \quad (2. 1)$$

$E = \text{Fotonların her birinin enerjisi}$

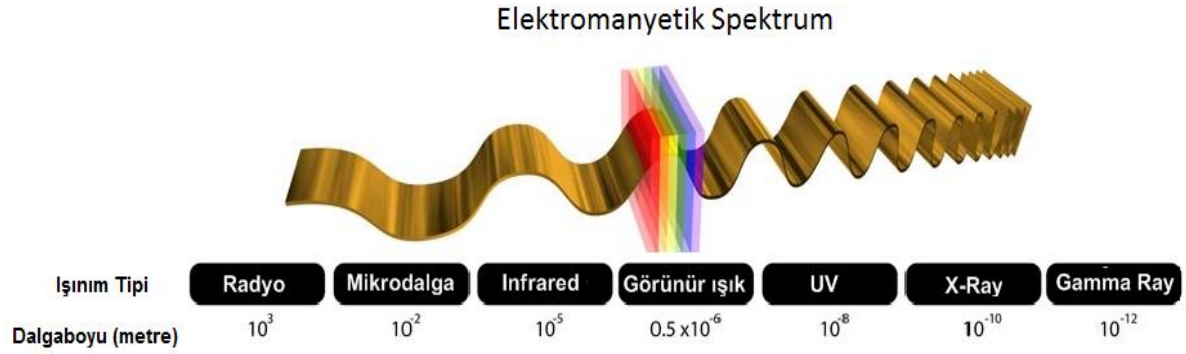
$h = \text{Planck sabiti } (6,6256 \times 10^{-34} \text{ J.s.foton}^{-1})$

$u = \text{Işığın frekansı } (s^{-1})$

$c = \text{Işık hızı } (2,9979 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1})$

$\lambda = \text{Işığın dalgaboyu } (m)$

$ú = \text{Dalga sayısı } (m^{-1})$



Şekil 2. 2 Elektromanyetik Spektrum

Ultraviyole ışık dalgaboyuna göre 3 sınıfa ayrılır;

- UVA 315-380 nm
- UVB 315-280 nm
- UVC 280-100 nm

Fotonun bir molekül tarafında absorplanabilmesi için iki durum söz konusudur

- 1- Eşitlik 2.2' e göre uyarılmış enerjiye sahip olabilen bir molekül, kromoforik gruplara sahip olmalıdır [10]. *Kromofor*, ışığı absorplayabilen bir atom veya atomlar grubu olarak tanımlanabilir

$$h\nu = E_n - E_0 \quad (2.2)$$

E_n : Uyarılmış hal enerjisi

E_0 : Temel hal enerjisi

- 2- İki enerji seviyesi arasındaki geçiş, molekülün yük dağılımında bir değişikliğe neden olmalıdır (örneğin, dipol momentinde) [10].

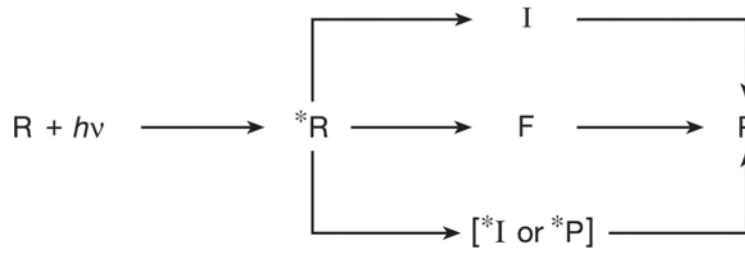
2.3 Moleküler Organik Fotokimya

Moleküler organik fotokimya, organik moleküllerin ışık ile etkileşiminin sonucundaki yapı, dinamik proses ve mekanizma ile ilgilenen bir bilimdir. Moleküler organik fotokimya, rahatlıkla organik bileşiklerin fotofiziği (ışık ile madde arasındaki etkileşim

sonucunda oluşan net fiziksel değişimler) ve organik bileşiklerin fotokimyası (ışık ve madde etkileşimi sonucu oluşan net kimyasal değişimler) olarak sınıflandırılabilir.

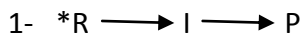
Organik moleküllerin fotokimyası epeyce geniş, disiplinler arası konuları kapsayan geniş bir araştırma konusudur. Bu disiplinler arasında, fiziksel kimya, moleküler spektroskopi, fiziksel inorganik kimya, sentetik organik kimya, hesaplamalı organik kimya ve supramoleküler organik kimyayı sayabiliriz.

En basit tanımla organik fotokimya $R+h\nu \longrightarrow *R \longrightarrow P$, prosesini ihtiva eder. Burada R, bir foton absorplayan organik molekülü gösterirken, u , R tarafından absorplanacak ışığın frekansını, *R ise elektronik olarak uyarılmış molekülü gösterir. P ise ürün veya ürünleri temsil eder. Diğer bir yandan ise fotofiziksel $R+h\nu \longrightarrow *R \longrightarrow R$ süreci içerir ki, burada uyarılma gerçekleştikten sonra herhangi bir kimyasal değişim olmadan uyarılmış molekül temel hale döner ve herhangi bir kimyasal değişime neden olmaz.



Şekil 2.3 Fotokimyasal reaksiyonlar için genel olan üç temel örneklem [11].

Şekil 2.3' da verilen üç temel fotokimyasal süreci şu şekilde açıklayabiliriz,



Bu yol araürün olan I üzerinden devam eden bir fotokimyasal reaksiyonu gösterir. Burada I radikal çifti (RP), biradikal (BR) ve zwitter iyon (Z) araürünlerinden birisi olabilir.

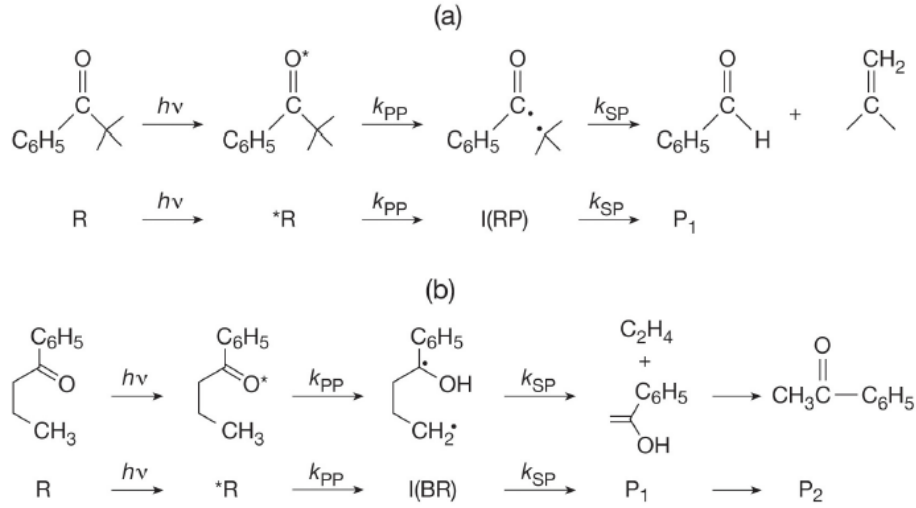


Bu 2.yol herhangi bir araürün üzerinden yürümez. Onun yerine bir koniden (F) devam ettiğini gösterir. F ayrıca "konik yüzey kesişimi" olarak da ifade edilebilir.



bu üçüncü yol elektronik olarak uyarılmış ara ürün (*I) veya elektronik olarak uyarılmış (*P) üzerinden ürüne giden yolu gösterir.

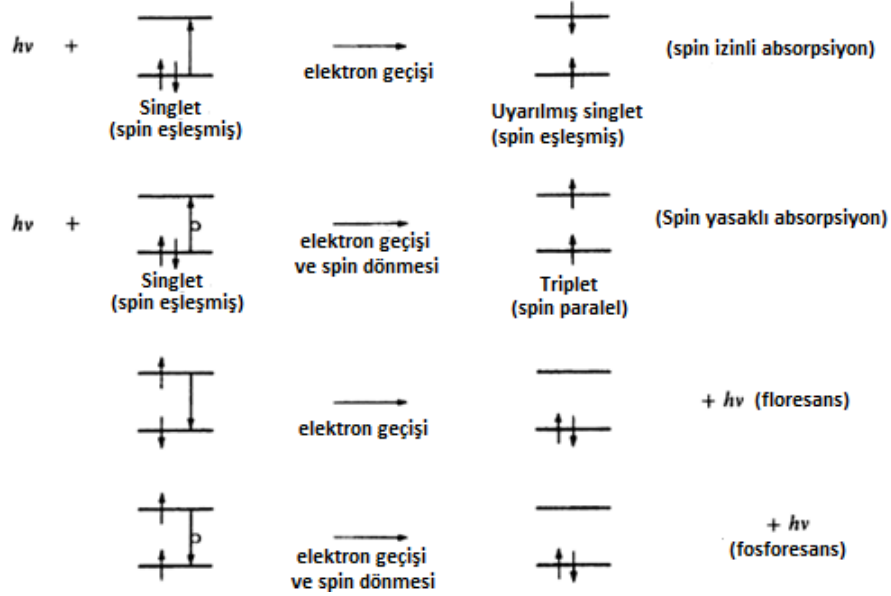
Tüm bu fotokimyasal reaksiyon yolları içerisinde en çok ortak olarak incelenen yol ilk yol olan, $*R \longrightarrow I \longrightarrow P$ (RP, BR, Z) organik fotokimyasal reaksiyonudur. Bu yola örnek olarak verilebilecek uygun bir fotokimyasal reaksiyon şekil 2.4 ' da Norrish 1. tür ve 2. Tür reaksiyonları olarak verilmiştir [11].



Şekil 2.4 a) Norrish 1.tip (ketonların α -bölünme) reaksiyonu (RP, radikal çifti) b) Norrish 2.tip (Alkil yan grubuna sahip ketonların molekül içi hidrojen ayrılması reaksiyonu) (BR, biradikal) [11].

2.4 Elektronik Uyarılma, Singlet ve Triplet Haller

Bir organik molekül tarafından absorplanan UV veya görünür ışık, molekülün bir elektronunun uyarılarak dolu olan düşük enerjili orbitalden, yüksek enerjili boş orbitale geçmesine neden olur. Bu proses şekil 2.5' te basitçe gösterilmeye çalışılmıştır. Absorplanacak olan fotonun enerjisi bir elektronu harekete geçirerek onun yüksek enerjili orbitale sıçramasına neden olur. Şekilde iki uyarılmış elektronik hal, ışık absorpsiyonu tarafından gerçekleştirilen elektronik orbital konfigürasyonundan elde edilmiştir. Bu durumda, elektron spinleri eşleşmiş (antiparalel) iken, diğer durumda ise bu spinler eşleşmemiş (paralel)' dir. Eşleşmiş haldeki spinlerin manyetik bir momenti yokken, eşleşmemiş halde bulunan elektronlar bir manyetik momente sahiptir [12].



Şekil 2. 5 Uyarılmış singlet ve triplet hallerinin spin yönlenmeleri [12].

Bir atom veya molekülün en kararlı elektron yapısı, elektronların en düşük enerjili orbitallere 'Hund' kuralıyla yerleşimiyle ortaya çıkar. Bu durum, atomun veya molekülün temel enerji seviyesini veya temel halini oluşturur. İçindeki elektronları çiftleşmiş halde bulunan molekülün elektronik haline 'temel singlet hal' (S_0) denir.

Temel hali singlet olan molekül uyarıldığında 'uyarılmış singlet hal' (S_1) şekline geçer. Uyarılmış singlet hale geçen bazı moleküllerde molekülün yapısı gereği uyarılmış elektron spin değiştirir. Molekülün içinde spinleri paralel iki elektron olursa, içinde ortaklanmamış elektron içeren atom veya molekülün bu haline 'triplet hal' (T_1) denir. Uyarılmış her singlet hale karşılık gelen bir triplet hal vardır. Ayrıca triplet halin enerjisi singlet halden daha azdır, çünkü triplet halde en dıştaki iki elektron aynı spine sahip olduklarından 'Pauli prensibi' uyarınca birbirlerine fazla yaklaşamazlar. Elektronlar birbirinden uzakta olduğu için de elektronik itmede azalma ve sistemin enerjisinde düşüş meydana gelir [13]

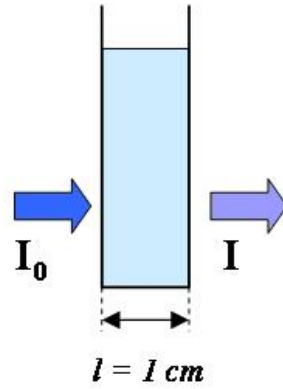
2.5 Beer Lambert Yasası

Homojen sistemlerin monokromatik ışığı absorpsiyonu genellikle Lambert - Beer kanunu ile açıklanır [9].

Işık absorpsiyonun ölçüsü, bir maddeden diğer bir maddeye göre değişkenlik gösterir ve maddenin absorpalayabileceği mümkün olan bu özgün değer molar absorpsiyon katsayısı ϵ ile ifade edilir [14].

Lambert-Beer yasasında molar absorpsiyon katsayısı, ışığın dalga boyu ile değişip, tüp kalınlığı, konsantrasyon ve ışık şiddeti ile değişmez [15].

Bu kanun bize homojen sistemlerde, örneğin içinden geçen ışık şiddetinin (I_t), yol uzunluğu (l) ve örnek konsantrasyonunun (c) artması ile azalacağını gösterir. Ortamdan geçen ışık şiddeti Lambert-Beer yasası ile verilmektedir (Şekil 2. 6).



Şekil 2. 6 Lambert-Beer yasasının şematik gösterimi

$$\log (I_0/I_t) = \epsilon.c.l = A$$

I_t = Geçen ışık yoğunluğu

I_0 = Gelen ışık yoğunluğu

ϵ = Molar absorpsiyon katsayısı

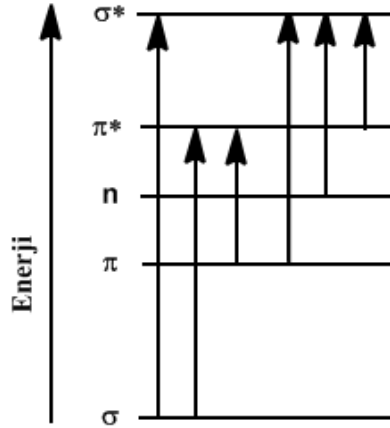
$[c]$ = Molar konsantrasyon (mol.L^{-1})

l = cm olarak uzunluk (ışık etkisinde bırakılan ortamın kalınlığı).

2.6 Moleküler Orbital Kuramı

Organik moleküllerin absorpsiyon bandı moleküler orbitaller arasındaki geçişlerden kaynaklanmaktadır. Moleküler orbitaller, atomların molekülleri oluşturmak için bir

araya gelirken, değerlik kabuğu orbitallerinin doğrusal birleşimi sonucu meydana gelmektedir. Şekil 2. 7' de bazı moleküler orbitaller gösterilmiş ve bu orbitaller arasındaki elektronik geçişler şematize edilmiştir.



Şekil 2. 7 Moleküler orbitaller ve foton absorpsiyonu sonucu gerçekleşen elektronik geçişler

Şekilde bağ yapan σ ve π orbitalleri, bağ yapmayan n orbitalleri ve anti bağ veya bağa karşı σ^* ve π^* orbitalleri olmak üzere 5 tür moleküler orbitali ve bu orbitaller arasında gerçekleşen 6 tür elektronik geçiş ($\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\sigma \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi^* \rightarrow \sigma^*$) gösterilmektedir.

Bu geçişlerden $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişi uzak ultraviyoleet bölgesine denk gelmektedir.

$\sigma \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \sigma^*$ geçişlerini her ikisinde daha güçlü olan $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi tarafından perdelenmektedir. Bu geçişlerin yanısıra organik fotokimya bizi en fazla ilgilendiren iki önemli geçiş $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleridir.

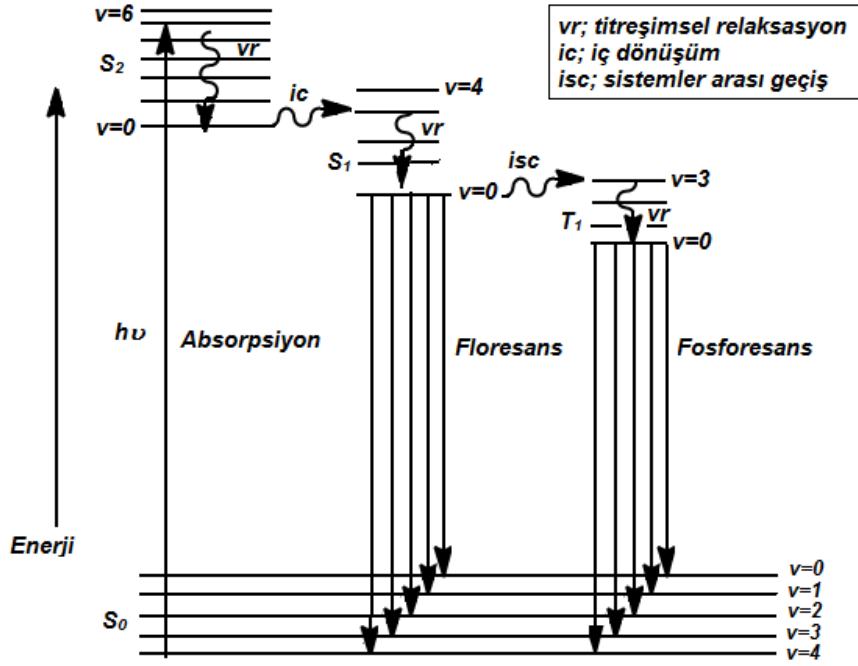
$\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden oluşan absorpsiyon	$n \rightarrow \pi^*$ geçişinden oluşan absorpsiyon
$n \rightarrow \pi^*$ geçişine göre daha düşük dalga boyunda soğurma yapar.	$\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine göre daha yüksek dalgaboyunda soğurma yapar.
Substitüsyon etkisi ile daha uzun dalga boyunda soğurma yapar.	Substitüsyon etkisi ile daha düşük dalga boyunda soğurma yapar.
ϵ_{\max} değeri 10^3 ve 10^5 l.mol ⁻¹ cm ⁻¹ olduğu zamanlarda nispeten daha güçlü soğurma yapar.	ϵ_{\max} değeri 1 ve 10^2 l.mol ⁻¹ cm ⁻¹ olduğu zamanlarda nispeten daha düşük soğurma yapar.
Polar çözücülerde, apolar çözücülere göre daha uzun dalga boyunda absorpsiyon gerçekleşir (Batokromik kayma).	Polar çözücülerde, apolar çözücülere göre daha kısa dalga boyunda absorpsiyon gerçekleşir (Hipsokromik kayma).

Çizelge 2. $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişlerine sahip moleküllerdeki absorpsiyonların karşılaştırılması [14].

Organik moleküllerin ışık absorpsiyonun tartışılmasında elektronik geçişler temel olarak alındığında, bizim için iki önemli molekül orbital; en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ile en düşük boş moleküler orbital (LUMO)'dur. Bir organik moleküldeki en düşük elektronik geçiş HOMO ile LUMO arasında olacaktır [14]. Işık ile uyarılma sonucu molekülde HOMO' dan LUMO' ya elektron transferi olacaktır.

2.7 Elektronik Olarak Uyarılmış Hallerin Oluşumu

Organik moleküler fotokimya, temel hal $R(S_0)$, uyarılmış singlet hal $*R(S_1)$ ve uyarılmış triplet hal $*R(T_1)$ olmak üzere üç önemli moleküler hal içerir. Bir organik molekülün fotokimyasal reaksiyonunun analizinde bu üç temel hal büyük önem taşır. Şekil 2. 8' de gösterilen enerji hal diyagramı ise bize bu hallerin enerji düzeyleri ve bir halden diğer bir hale geçişleri hakkında bilgi vermektedir. Enerji diyagramı aynı zamanda Polonyalı fizikçi Aleksander Jablonski' nin adıyla anılmaktadır [11].



Şekil 2. 8 Uyarılmış bir organik molekülün fotofiziksel sürecini gösteren Jablonski Diyagramı [14].

Temel halden uyarılmış hale geçen bir atom veya molekül tekrar düşük enerjili temel haline dönmek ister. Bu temel hale geçiş sırasında atom veya moleküller fazla enerjisinin bir kısmını veya tamamını ışık olarak yaymaktadır. böylece sistemden bir ışık yayılması (ışık emisyonu) gözlenir. Bu ışık yayılması olayı da genel olarak “lüminesans” adını almaktadır. Floresans ve fosforesans birer ışımalı geçiştir ve lüminesans olarak değerlendirilirler.

Lüminesans için gerekli olan uyarılma enerjisi eğer bir kimyasal reaksiyondan sağlanıyorsa buna “kemilüminesans”, bir elektrot tepkimesinden sağlanıyor ise “elektrolüminesans” adını almaktadır. Biyolojik sistemlerde görünen lüminesans olayı ise “biyolüminesans” olarak bilinir. Uyarılma olayı eğer atom veya molekülün fotonu absorplaması sonucu gerçekleşir ise bu “fotolüminesans” adını alır.

Elektronik uyarılma diyagramı incelendiğinde, bir molekül (S_0) temel halde iken ışıkla uyarılması sonucunda uyarılmış singlet hal (S_1)’ e geçer. Uyarılmış halde bulunan molekül ise temel hal (S_0)’ a geri döner veya triplet enerji seviyesine (T_1) geçer. Triplet hal, her zaman karşılık gelen singlet halden daha düşük enerjiye sahiptir. Bir molekülün

doğrudan triplet uyarılmış hale geçmesi çok düşük bir olasılıktır ve “yasaklanmış” geçiş olarak bilinir.

Molekülün bir foton ile etkileşip uyarılmış singlet halden, temel singlet hale geri dönmesi sırasında yayılan ışığa “floresans” denir. Uyarılmış triplet halden, singlet temel hale geçiş sırasında gözlemlenen ışımali geçiş ise “fosforesans” adını alır. Ayrıca şekilde görülen, aynı spinli eşit enerjili iki elektronik hal arasındaki ışımsız geçiş, spin izinli geçişlerdir ve sistemiçi geçiş IC adını alır($S_i \rightarrow S_1$). Farklı spinli eşit enerjili iki elektronik hal arasındaki ışımsız geçiş, spin yasaklı geçişlerdir ve sistemlerarası geçiş, ISC olarak tanımlanır. ($S_i \rightarrow T_1$ veya $T_i \rightarrow S_0$).

2.7.1 Floresans ve Fosforesans

Floresans ve fosforesans ışımali geçişlerinin her ikisinde molekülün fotonu absorplaması sonucu gerçekleşen uyarılma ile ilgilidir. Fakat enerji aktarımı sonucu elektronun spininde gerçekleşen değişimler floresans ile fosforesans arasında farklılık oluşturmaktadır.

Bunun neticesinde; uyarılma ortadan kalkınca floresans olayı, 10^{-10} - 10^{-6} s sürerken, fosforesans 10^{-6} – 10^2 s sürer. Buna karşılık fosforesans emisyonları ile ilişkili elektron spinindeki bir değişme, ışınlamanın bitmesinden sonra kolayca tespit edilebilir, genellikle birkaç saniye veya daha uzun süre ışımaya sebep olur. Bir çok durumda, floresans veya fosforesans olarak fotoluminesans emisyonu, onu uyarmak için kullanılan ışımankinden daha uzun dalga boyundadır.

2.8 Floresans Kuantum Verimi

Moleküllerin ışığı absorplamasından sonra çeşitli sayıda kimyasal ve fiziksel olaylar oluşabilir. Bir fotokimyasal reaksiyonda, reaksiyona giren veya oluşan bir sayı molekül arasındaki kantitatif ilişki ve birim zamanda absorplanan foton sayısı “*kuantum verimi*” olarak tanımlanır ve “ Φ ” ile gösterilir (Eşitlik 2. 3).

$$\Phi = \frac{\text{Reaksiyona giren veya oluşan molekül sayısı}}{\text{Sistem tarafından absorplanan molekül sayısı}} \quad (2. 3)$$

Kuantum verimi değeri (Φ), bize bir fotokimyasal reaksiyonun oluşumu hakkında bilgi verir. Kuantum verimi değeri;

$\Phi = 1$ ise, absorplanan her foton bir fotokimyasal reaksiyona yol açar.

$\Phi < 1$ ise, diğer reaksiyonlar da ana reaksiyonla yarış halindedir.

$\Phi > 1$ ise, bir zincir reaksiyonu gerçekleşmektedir [16].

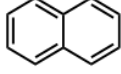
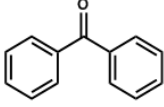
Enerjinin korunumu kanununa göre $\Phi_{\text{toplam}} = \sum \Phi_i = 1'$ dir. Tüm işlemlerin başlangıç kuantum verimlerinin toplamı 1' e eşittir [8], [9], [13].

2.8.1 Floresans Kuantum Verimine Etki Eden Faktörler

Bir organik molekülün floresans kuantum veriminin artmasına veya azalmasına etki eden çeşitli durumlar bulunmaktadır. Bu durumlar gerek molekül geometrisi, gerekse dış faktörlerden kaynaklanabilmektedir. Bir organik molekülün floresans kuantum verimine etki eden faktörleri şu şekilde sıralayabiliriz.

1. Molekülün Singlet S_1 Hal Cinsi

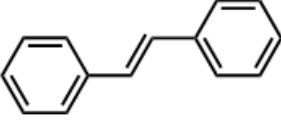
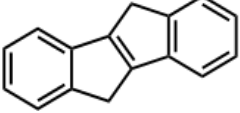
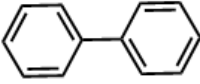
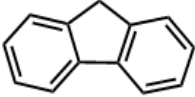
S_1 hali (π, π^*) geçişine eğimli olan moleküller yüksek kuantum verimine sahiptir. Genelde π, π^* geçişleri (yaklaşık olarak ns civarında) n, π^* geçişlerine (yaklaşık olarak μs civarında) göre daha düşük ömre sahiptir. Bu durumda π, π^* geçişlerinin sistemler arası geçişe uğramadan floresans emisyonu yapmasına olanak sağlar. Bu durumda S_1 hali n, π^* geçişine uğrayan organik moleküllerin π, π^* geçişine uğrayan organik moleküllere göre daha düşük singlet-triplet enerji bandına sahip olduğunu gösterir. Sonuç olarak çizelge 2. 2' de gösterildiği üzere S_1 hali π, π^* geçişine uğrayan moleküllerin floresans kuantum verimi daha yüksek iken, S_1 hali n, π^* geçişine uğrayan organik moleküllerin fosforesans verimleri daha yüksektir [14].

Bileşik	Yapı	Elektronik Geçiş	E(S-T)/ kJ.mol ⁻¹	Φ_f
Naftalen		(π, π^*)	132	0,19
Benzofenon		(n, π^*)	21	1×10^{-6}

Çizelge 2. 2 Oda sıcaklığında ve çözelti içerisindeki bazı bileşiklerin floresans özellikleri [14].

2. Moleküler Rijitlik

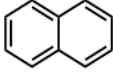
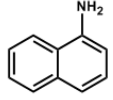
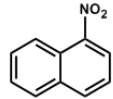
Moleküler rijitlik molekül yapısındaki bağ esnemelerinin veya dönme kuvvetlerinin engellenmesi ile veya ortam şartlarının değiştirilmesi ile örneğin, moleküllerin sıvı çözücü içerisinde çözünüp dondurulması gibi etkilerle sağlanabilmektedir. Molekülün rijit olması floresans kuvantum veriminde artışa neden olmaktadır. Bu duruma örnek olarak tablo... ' da bazı örnekler verilmiştir. Tabloda ayrıca oda şartlarında bulunan trans-stilben' in kuvantum verimi 0,05 iken 77 K' de trans- stilben' in floresans kuvantum verimi 0,75 bulunmuştur [14].

Bileşik	Yapı	Φ_f
Trans- stilben		0,05
5, 10- dihidroindeno[2,1-a] inden		1,00
Bifenil		0,15
Floren		0,66

Çizelge 2. 3 Moleküler rijitliğin floresans kuvantum verimine etkisi [14].

3. Sübstitüye Grupların Etkisi

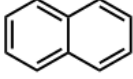
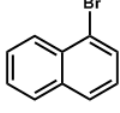
Molekül yapısında bulunan sübstitüye gruplar floresans kuvantum verimi açısından çok büyük öneme sahiptir. Molekül yapısında bulunan elektron verici gruplar (-OH, -NH₂, -NR₂ vb.) molekülün floresans veriminde artışa neden olmaktadır. Bunun aksine -CHO, -CO₂, -NO₂ gibi elektron çekici gruplar ise floresans kuvantum verimini düşürmektedir. Bu durum ile ilgili örnek olarak çizelge 2. 4' de naftalenin çeşitli türevleri gösterilmiştir [14].

Bileşik	Φ_f
	0,19
	0,38
	0,0001

Çizelge 2. 4 Substitüye grupların floresans kuvantum verimine etkisi [14].

4. Ağır Atom Etkisi

Ağır atom etkisinin floresans verimine olan değişikliğini molekül içi ağır atom etkisi ve molekül dışı ağır atom etkisi olarak iki durum ile açıklayabiliriz. Molekül yapısında bulunan iyot veya brom gibi gruplar sistemler arası geçiş olasılığını arttırdığından molekülün floresans kuvantum veriminde düşüşe yol açmaktadır. Molekül dışı ağır atom etkisi ise çözücüde bulunan ağır atomlardan kaynaklanmaktadır. Bu durumda aynı şekilde singlet-triplet geçiş olasılığını arttırmasından dolayı floresans kuvantum veriminde düşüşe neden olabilir. Çizelge 2. 5 ve 2. 6' da bir seri ağır atom içeren moleküllerin ve floresans kuvantum verimindeki değişiklik ve naftalenin molekül dışı etki sonucu (çözücü etkisi ile) ortaya çıkan floresans kuvantum verimleri gösterilmiştir [14].

Bileşik	Φ_f
	0,55
	0,0016
	0,0005

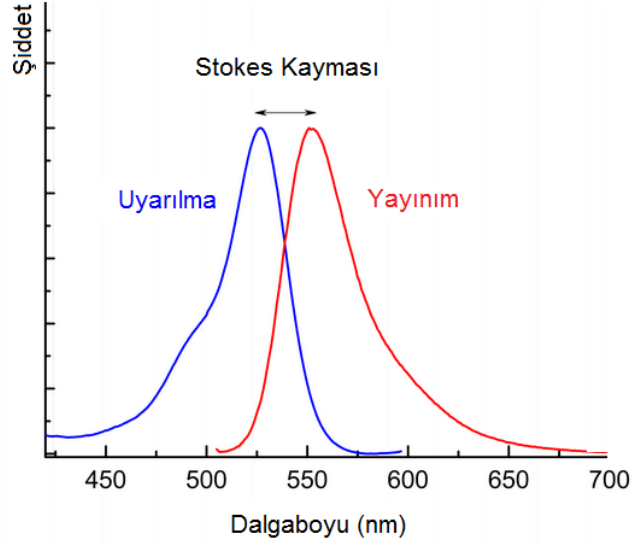
Çizelge 2.5 Molekül içi ağır atom etkisinin kuvantum verimi üzerindeki etkisi (Floresans kuvantum verimleri 77⁰K' de hesaplanmıştır) [14].

Çözücü	Φ_f
Ethanol/Methanol	0,55
1-Bromopropan	0,13
1-İyodopropan	0,03

Çizelge 2. 6 Molekül dışı ağır atom etkisinin kuvantum verimi üzerindeki etkisi (Floresans kuvantum verimleri 77⁰K' de hesaplanmıştır) [14].

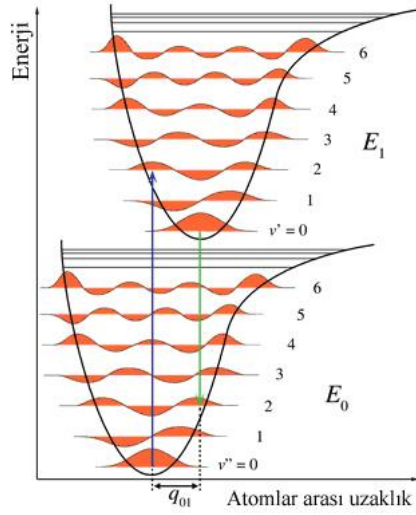
2.9 Ayna Görüntüsü Kuralı ve Franck Condon Prensibi

Floresans emisyon spektrumu, absorpsiyon spektrumunun özellikle S_0 ve S_1 geçişlerini temsil eden absorpsiyonun aynadaki aksi görünümündedir (Şekil 2. 8).



Şekil 2. 8 Uyarılma ve yayınım arasındaki ayna görüntüsünü gösteren uyarılma ve emisyon spektrumu.

Bu spektrumların genelde simetrik olan yapıları, aynı geçişlerin hem yayınım (emisyon) hem absorpsiyonda görülmesinden ve S_0 ile S_1 vibrasyonel enerji seviyelerinin arasındaki benzerliklerden kaynaklanır. Çoğu molekülde bu enerji seviyeleri S_0 ve S_1' in değişik elektron dağılımlarından fazlaca etkilenmez. Franck-Condon prensibine göre, bütün elektron geçişleri dikeydir; yani, çekirdeklerin konumunda değişiklik olmadan ya da minimum seviyede meydana gelirler. Bunun sonucunda, eğer 0. ve 2. titreşim seviyeleri arasındaki bir geçiş ihtimali absorpsiyonda en büyükse, emisyonunda da ona karşılık gelen geçiş en muhtemel geçiştir (Şekil 2. 9) [17].



Şekil 2. 9 Franck – Condon geçişi.

2.10 Fotobaşlatılmış Polimerizasyon

Farklı tip ve özellikteki polimerlerin sentezlenmesi için kullanılacak proseslerden birisi de ışık ile indüklenmiş kimyasal proseslerdir. Bu proses fotopolimerizasyon adını alır. Fotopolimerizasyon işleminde ışık prosesi başlatma aracı olarak kullanılır. Polimerleşecek olan formülasyona belirli konsantrasyonda fotobaşlatıcı eklenir. Fotobaşlatıcılar UV veya görünür bölge aralığındaki ışığı absorplayarak radikal üretip zincir reaksiyonunu başlatan ve termal kararlılığa sahip bileşiklerdir. Moleküllerin yapıları üzerinde eklenecek gruplar ve yapılacak değişiklikler ile yüksek verimliliğe sahip çeşitli fotobaşlatıcılar sentezlenebilir. Serbest radikal ve ya iyonik fotopolimerizasyonların her ikisi de yalnızca belirli tipte monomer kullanılarak gerçekleştirilebilir. Birçok olefinik ve akrilik monomerler serbest radikal polimerizasyonu ile gerçekleştirilirken, epoksitler ve vinil eterler katyonik mekanizmayla polimerleştirilirler. Fotopolimerizasyon işlemi oda sıcaklığında, hatta düşük sıcaklıklarda bile gerçekleştirilebilir. Daha fazlası, çözücü içermeyen formülasyonlar kullanılabilir. Bu nedenle, kürlenebilen kaplamalar ve mürekkepler gibi birçok alanda kullanılır [18].



Şekil 2. 10 Fotobaşlatılmış polimerizasyon [19].

2.11 Fotobaşlatılmış Serbest Radikal Polimerizasyonu

Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonu, fotokimyasal bir reaksiyon sonucu başlangıç adımının meydana gelmesiyle gerçekleşen zincir reaksiyonu olarak kabul edilir. Yüksek molekül ağırlıklı polimerler ve kopolimerler serbest radikal polimerizasyonu yardımıyla kolayca üretilirler [20].

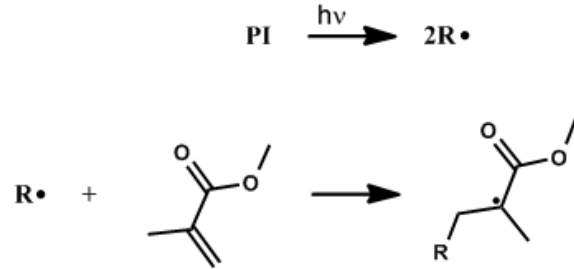
Reaksiyon, bir fotobaşlatıcı ve reaktif monomerler kullanılarak gerçekleştirilir. Işık ile serbest radikal üretmek için fotobaşlatıcıların kullanılması gerekmektedir. Bu fotobaşlatıcılar zincir reaksiyonunu başlatırlar. Aktive edilmiş başlatıcının oksijen tarafından söndürümü ya da deaktivasyonu mümkündür. Ayrıca büyüyen polimer radikalleri oksijenle reaksiyon oluşturabilirler. Bu oksijen inhibasyonu kısa polimer zincirlerinin oluşumuna neden olur. Bu da kalitesiz yüzeylerin oluşmasına veya kaplamanın zayıf fiziksel özelliklerinin ortaya çıkmasına neden olur. Birçok başlatıcı sisteminde çoğalma hızı yüksektir ve oksijen söndürümü ile yarışmalı reaksiyonlar çok azdır.

Serbest radikal polimerizasyonu olarak da ifade edilen fotobaşlatılmış radikalik polimerizasyon reaksiyonunun en önemli özelliği temel adım olarak bir radikalın çifte bağa katılmasıyla beraber meydana gelen monomerik radikalik merkezin başka bir çifte bağla reaksiyona girerek zincir reaksiyonları meydana getirmesidir. Bu reaksiyonlar için üç ayrı adım vardır;

1. Başlama
2. Çoğalma
3. Sonlanma

2.11.1 Başlama

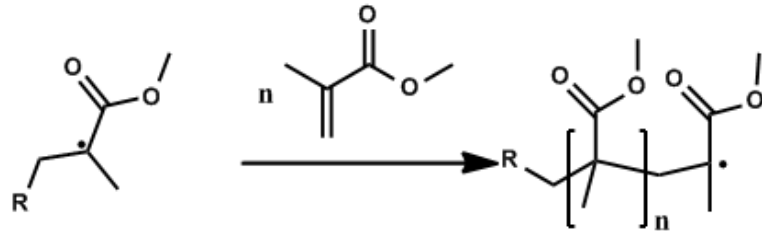
Başlama aşaması, başlatıcıdan bir birincil radikal üretilmesi ve bu radikalin monomerin çifte bağına katılarak bir başlatıcı radikal (birincil radikal) oluşturmasını sağlayan bir seri reaksiyon olarak tanımlanır. İyi bir başlatıcı demek aydınlatıldığı veya kimyasal bir tepkimeye girdiği zaman homolitik parçalanmaya uğrayan ve aynı zamanda monomerlerden daha fazla aktif olan radikaller veren bir bileşik demektir. Radikallerin monomerlerle tepkimeye girmeleri ve aktif radikalik merkez oluşturmalarına yetecek kadar gerekli süre içerisinde kararlı olmaları gerekmektedir. Başlama aşamasının ikinci reaksiyonu da radikalin birinci monomere katılması ile oluşur ve zincir taşıyıcı meydana gelir. (Şekil 2. 11)



Şekil 2. 11 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun başlama aşaması.

2.11.2 Çoğalma

Serbest radikal polimerizasyonunun bu basamağında monomerler aktif radikalik merkeze katılarak polimer zincirinin büyümesini sağlarlar. (Şekil 2. 12)



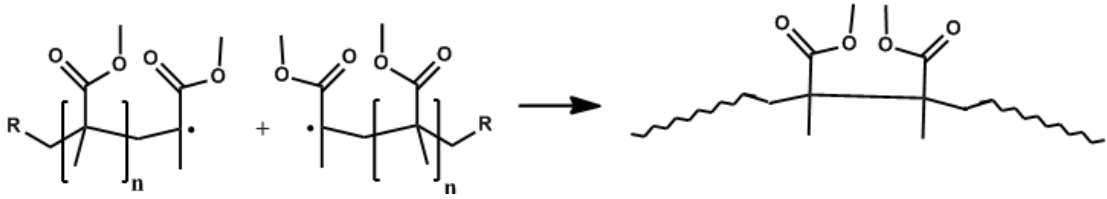
Şekil 2. 12 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun çoğalma aşaması.

2.11.3 Sonlanma

Büyümekte olan polimer zincirinin çoğalmasi, radikallerin ortamda bulunan herhangi bir molekülle etkileşerek aktifliğini kaybetmeleri nedeniyle bir noktada durur. İki tür sonlanma adımı reaksiyonu vardır;

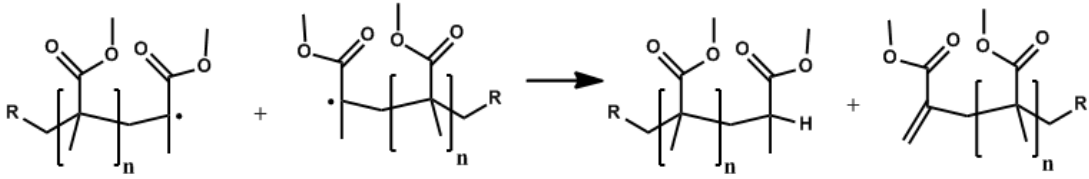
- Birleşme ile sonlanma (Şekil 2. 13)
- Orantısız sonlanma (Şekil 2. 14)

Birleşme ile sonlanmada bir polimer zinciri oluşturmak için iki radikal çiftin birleşmeleriyle baş-baş düzeninde yapılar meydana gelir.



Şekil 2. 13 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun birleşme ile sonlanma aşaması.

Orantısız sonlanmada bir radikal zincirinin sonundaki radikalın ortamda bulunan ikinci bir radikal zincirindeki karbon atomunun yanındaki karbon atomuyla etkileşmesiyle hidrojen abstrakte eder. İki radikalik polimer zincirinde de ayrı ayrı sonlanma gerçekleşir.



Şekil 2. 14 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun orantısız sonlanma aşaması.

2.12 Fotobaşlatıcı Sistemler

Fotopolimerizasyon işleminde, polimerizasyon reaksiyonun başlaması için ortamda başlatıcı radikallerini oluşturacak fotobaşlatıcıların bulunması gerekir. Fotobaşlatıcılar, ışık enerjisini absorplayan ve bu enerjiyi kimyasal enerjiye çevirerek başlatıcı radikalleri

oluşturan moleküllerdir. Işığın absorplanıp verimli bir şekilde kimyasal enerjiye çevrilip radikal oluşumu için bazı aşamaların gerçekleşmesi gerekir.

İlk olarak ,molekül istenilen dalga boyunda absorpsiyon yapabilecek bir kromoforik gruba sahip olmalıdır. Absorpsiyondan sonra, enerji transferi ile molekül uyarılmış hale geçebilmelidir. Bu olay, sadece belirtilen dalga boylarında gerçekleşmelidir.

Formülasyondaki diğer bileşenler absorpsiyon işlemine katılmamalıdır. Bu yüzden formülasyonlara, diğer bileşenlerin absorpsiyon yapmadığı dalga boylarında ışığı absorplayan fotobaşlatıcılar ilave edilmelidir [21]. Yaygın olarak kullanılan başlatıcılar, fotosensitizerler ve ışığa duyarlı gruplar için, bağ moleküler orbitalleri genellikle π orbitalleri , nonbonding orbitalleriyse n orbitalleridir. Genellikle, elektronlar bu orbitallerden π^* antibonding orbitaline yükselir. Işığın absorpsiyonu, elektronun π veya n-bonding orbitalinden, π^* orbitaline yükselmesine neden olabilir [13].

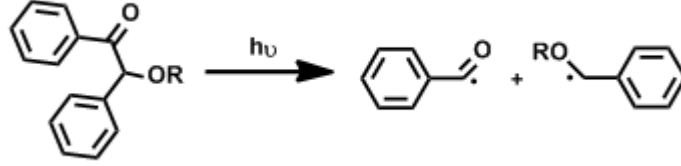
Serbest radikallerle başlatılan polimerizasyonda başlıca iki tip fotobaşlatıcı kullanılmaktadır. Bunlardan birincisinde, fotobaşlatıcı gelen ışığı absorplayarak uyarılmış duruma geçmekte ve molekül içi parçalanma ile serbest radikalleri oluşturmaktadır. Karbonil grubuna komşu bağda bölünme gerçekleşiyorsa α -bölünmesi, eğer bağ β pozisyonunda ise β -bölünmesi gerçekleşir. Fotobaşlatıcı moleküllerindeki en önemli bölünme, karbonil grubu ile alkil aril ketonun karbon-karbon bağının α -bölünmesidir ki bu birinci tip Norrish reaksiyonu olarak adlandırılır. Bazı moleküllerin uyarılmış halleri I.tip bölünme reaksiyonu vermez, çünkü uyarılma enerjileri bağın kırılması için yeterli değildir. Bu durumda uyarılmış molekül (fotobaşlatıcı), diğer bir moleküle (sinerjist veya yardımcı başlatıcı) bimoleküler reaksiyon vererek radikalleri oluşturur ve II. tip fotobaşlatıcı olarak adlandırılır.

2.12.1 I.Tip Fotobaşlatıcılar

I. Tip fotobaşlatıcılar aydınlatılma ile birlikte homolitik bağ bölünmesine uğrarlar. Bu tip bir bölünmenin gerçekleşebilmesi için ise uyarılma enerjisinin bağ kırılma enerjisinden büyük olması gerekir [22].

Bu tip başlatıcılar çoğunlukla üzerinde uygun substitientlere sahip olan aromatik karbonil bileşikleridir. Karbonil grubuna komşu bağda bölünme gerçekleşiyorsa α

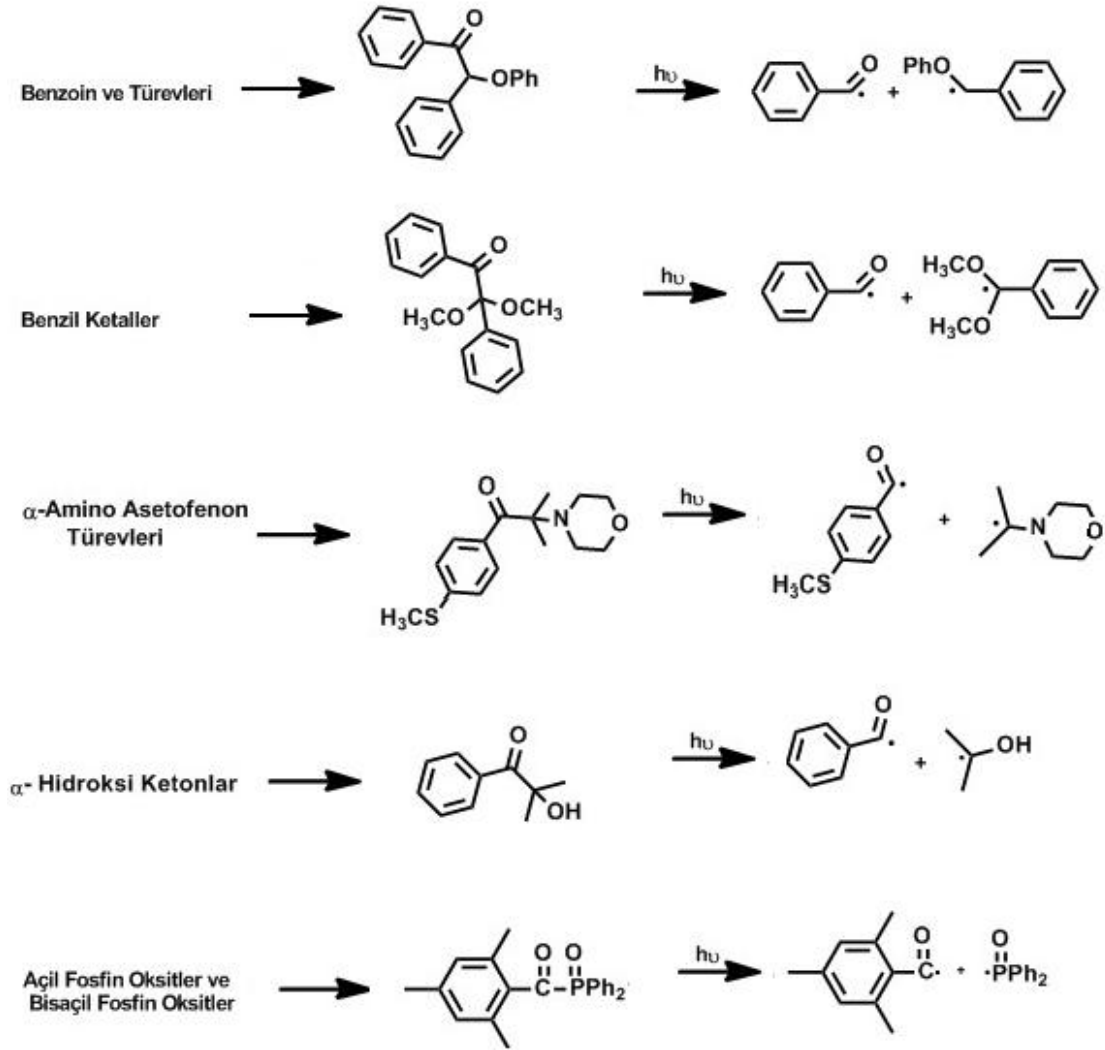
bölünmesi, eğer bağ β pozisyonunda ise β bölünmesi gerçekleşir (Şekil 2. 15). Fotobaşlatıcı moleküllerindeki en önemli bölünme, karbonil grubu ile alkil aril ketonun karbon-karbon bağının α -bölünmesidir ki bu *I. Tip Norrish Reaksiyonu* olarak adlandırılır.



Şekil 2. 15 Birinci tip fotobaşlatıcıların fotobaşlatma mekanizması

α -Bölünme reaksiyonu sonucu oluşan iki radikal parçacığından genellikle birisi etkin radikaldir ve polimerizasyonu başlatır. Bölünme reaksiyonu, ketonun sistemler arası geçiş (ISC) ile oluşmuş uyarılmış triplet halinden çok hızlı bir şekilde oluşur. Bu nedenle, I. tip fotobaşlatıcılar göreceli olarak daha kısa triplet ömre sahiptirler ($\sim 1-50 \text{ s}^{-1}$) ve bunun sonucunda bölünme reaksiyonu oksijenin olumsuz etkisinden etkilenmez [23].

Şekil 2. 16' da bir seri I. tip fotobaşlatıcı molekülü ve radikal oluşturma mekanizmaları verilmiştir.



Şekil 2. 16 Bazı I. Tip fotobaşlatıcı molekülleri ve radikal oluşturma mekanizmaları [21], [24].

2.12.2 II. Tip Fotobaşlatıcılar

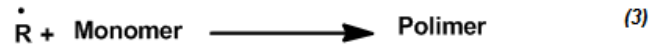
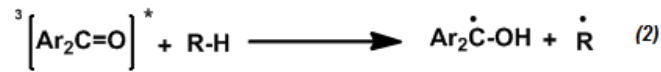
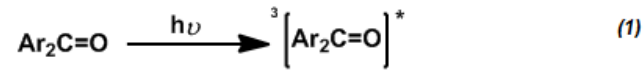
II. tip fotobaşlatıcı moleküller genellikle karbonil kromoforuna sahip ve foton absorpsiyonu ile α bölünme reaksiyonu vermeyerek uzun süreli triplet haller oluştururlar. Bu tip fotobaşlatıcıların, triplet enerjileri bağ ayrışma enerjilerinden daha düşük seviyededir [18]. II. Tip başlatıcılar genel olarak bir yardımcı başlatıcı ile kullanılarak fotopolimerizasyonda daha etkin bir proses sağlarlar.

Benzofenon gibi diaril ketonların fotoindirgenmesinin pinakol tipi ürünler verdiği uzun zamandır bilinmektedir. Zayıf C-C bağlarının bulunmamasından dolayı diaril ketonlar uzun triplet hallerine sahiptirler ve diğer bileşiklerle bimoleküler reaksiyon verirler.

Birçok bimoleküler fotobaşlatıcının aromatik ketonların fotoindirgenmesine dayandığı bilinmektedir. Bu başlatıcılar birçok tipte hidrojen vericilerle reaksiyona girerler ve karbonil grubunun alkole indirgendiği ürünler verir. Radyasyonu absorplayan bileşiklere 'uyarıcı (sensitizer)' denir. Bununla beraber uyarıcı kelimesi sadece uyarılmış durumdan enerjisini diğer moleküllere bir kimyasal reaksiyon olmadan aktaran bileşikler için de kullanılabilir. Ürünlerin indirgenmesi için iki değişik reaksiyon yolu mümkündür:

1. Hidrojen verici bileşikten uyarılmış ketona hidrojen alınımı.
2. Uyarılmış ketona uygun bir elektron vericiden elektron transferi, daha sonra proton transferi.

Başlatıcı ve yardımcı başlatıcının tipine göre reaksiyon bu iki yoldan birini takip eder. Fotoindirgenmede birçok bileşik (alkol, eter, tiyol ve aminler) uyarılmış ketonlar ile reaksiyona girerler.



Şekil 2. 17 İkinci tip fotobaşlatıcıların fotobaşlatma mekanizması [25].

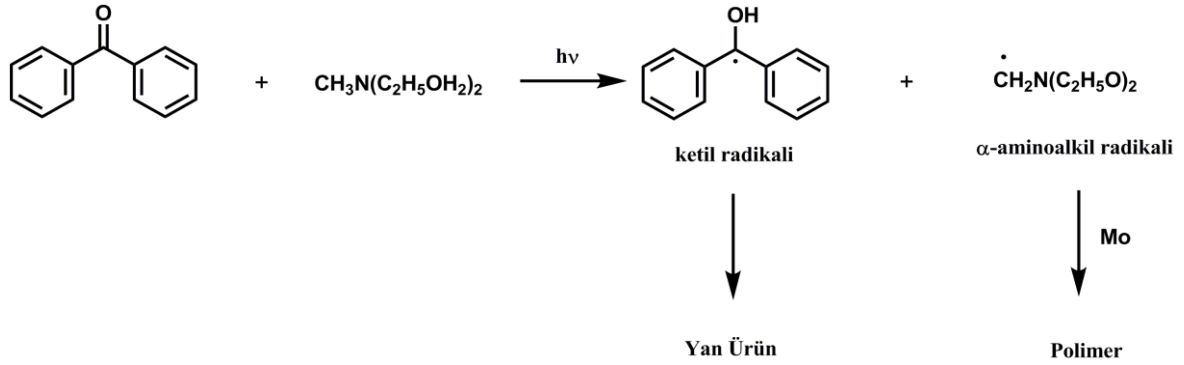
2.12.2.1 Benzofenon / Amin Sistemleri

Diaril ketonların triplet halleri, azota komşu α -hidrojen atomuna sahip sekonder ve tersiyer aminler tarafından etkin bir şekilde söndürülür. Burada öncelikle uyarılmış keton ve amin arasında bir yük transfer eksipleksi oluşur. Uyarılmış triplete elektron transferi bir radikal iyon çifti oluşturur, daha sonra azotun α -karbonundan ketil radikal anyonun oksijenine proton transferi gerçekleşir.

Yardımcı başlatıcı olarak aminlerin etkinliği birçok faktöre bağlıdır. Diğer yandan aminin iyonizasyon potansiyeli bileşiğin indirgeme gücüne bağlılığı açısından önemlidir, ayrıca β' daki gruplar da önemli rol oynar. Trialkilaminler, dimetilanilinden daha etkindir

(yüksek iyonizasyon potansiyeli), trietanolamin de trimetilaminden daha etkindir (β -gruplar).

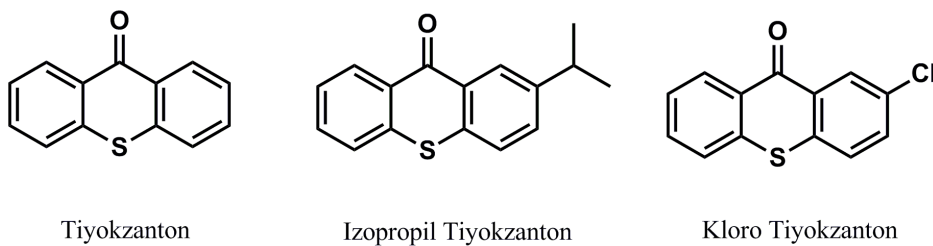
Ketil radikali rezonans kararlılığından ve sterik nedenlerden dolayı nadiren çifte bağa katılır. Bunun yerine sonlanma reaksiyonlarını verir (Şekil 2. 18) [26], [23].



Şekil 2. 18 Benzofenonun N- metildietanolamin varlığında fotobaşlatma mekanizması

2.12.2.2 Tiyokzantonlar

Tiyokzantonlar yardımcı başlatıcı olarak tersiyer aminlerle kullanıldıklarında etkili fotobaşlatıcılardır. Takılan gruplara bağlı olarak absorpsiyon aralığı 380 ile 420 nm arasında değişir. Reaksiyon mekanizması spektroskopik ve lazer flaş fotoliz yöntemleriyle açıklanmıştır. Tersiyer aminlerle kullanıldığında benzofenon-amin sistemleriyle benzer reaksiyonu verirler [22]. Çözünürlüğünün artırılması için aromatik halkalara çeşitli gruplar bağlanmış tiyokzanton türevleri ticari olarak bulunmaktadır (Şekil 2. 19).



Şekil 2. 19 Ticari tiyokzanton türevleri.

Bunun yanı sıra sulu sistemlerin polimerizasyonu için iyonik yapıda tuz haline getirilmiş tiyokzanton türevleri de sentezlenmiştir. Tiyokzantonların UV görünür bölgeye yakın olan

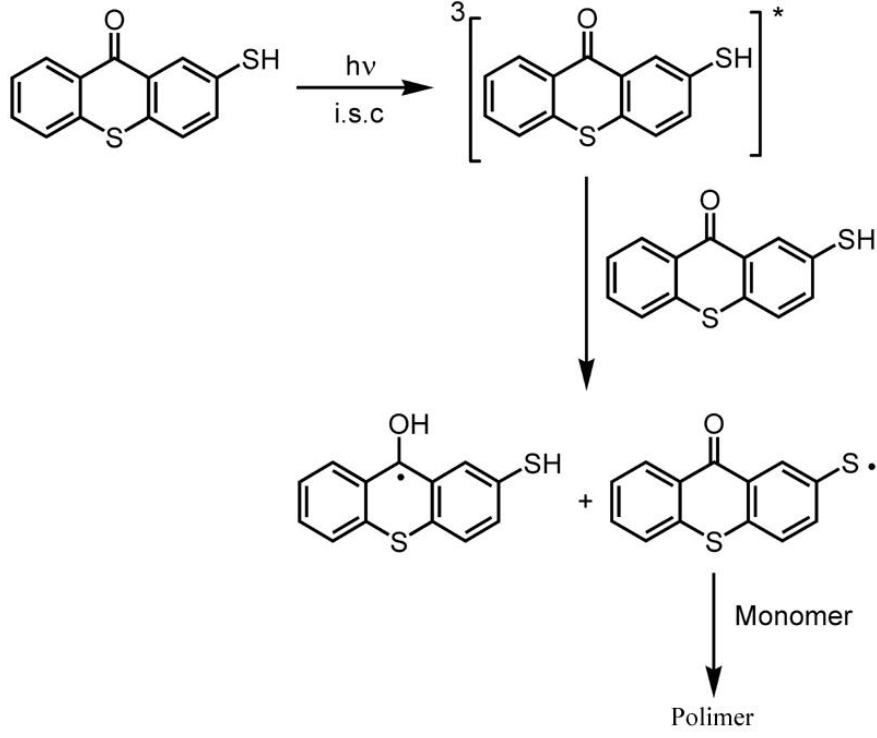
absorpsiyonları ve fotobozunma sonunda renklerini kaybetmeleri kaplama işlemlerinde büyük avantaj sağlamaktadır. Ancak II. tip karakterine sahip oldukları için mutlaka bir yardımcı başlatıcı beraberinde reaksiyon vermektedirler. Bu yüzden tek bileşenli başlatıcılar UV ile sertleştirme yöntemlerinde daha da önem kazanmaktadırlar.

2.12.3 Tek Bileşenli II. Tip Fotobaşlatıcıları

Tek bileşenli sistemlerde , fotobaşlatıcı olan sinerjist grup ve hidrojen verici olan yardımcı başlatıcı molekül aynı yapı üzerinde bulunmaktadır. Fotobaşlatıcının üzerinde hidrojen verici bir grup olduğundan, uyarılma sonrası hidrojen abstraksiyonu fotobaşlatıcı molekül üzerinden molekül içi yada moleküler arası olarak gerçekleşmektedir. Molekül içi veya moleküler arası olabilecek bu transfer kromofor gruba ve hidrojen verici gruba göre değişkenlik gösterir.

2.12.3.1 2-Merkaptotiyokzanton

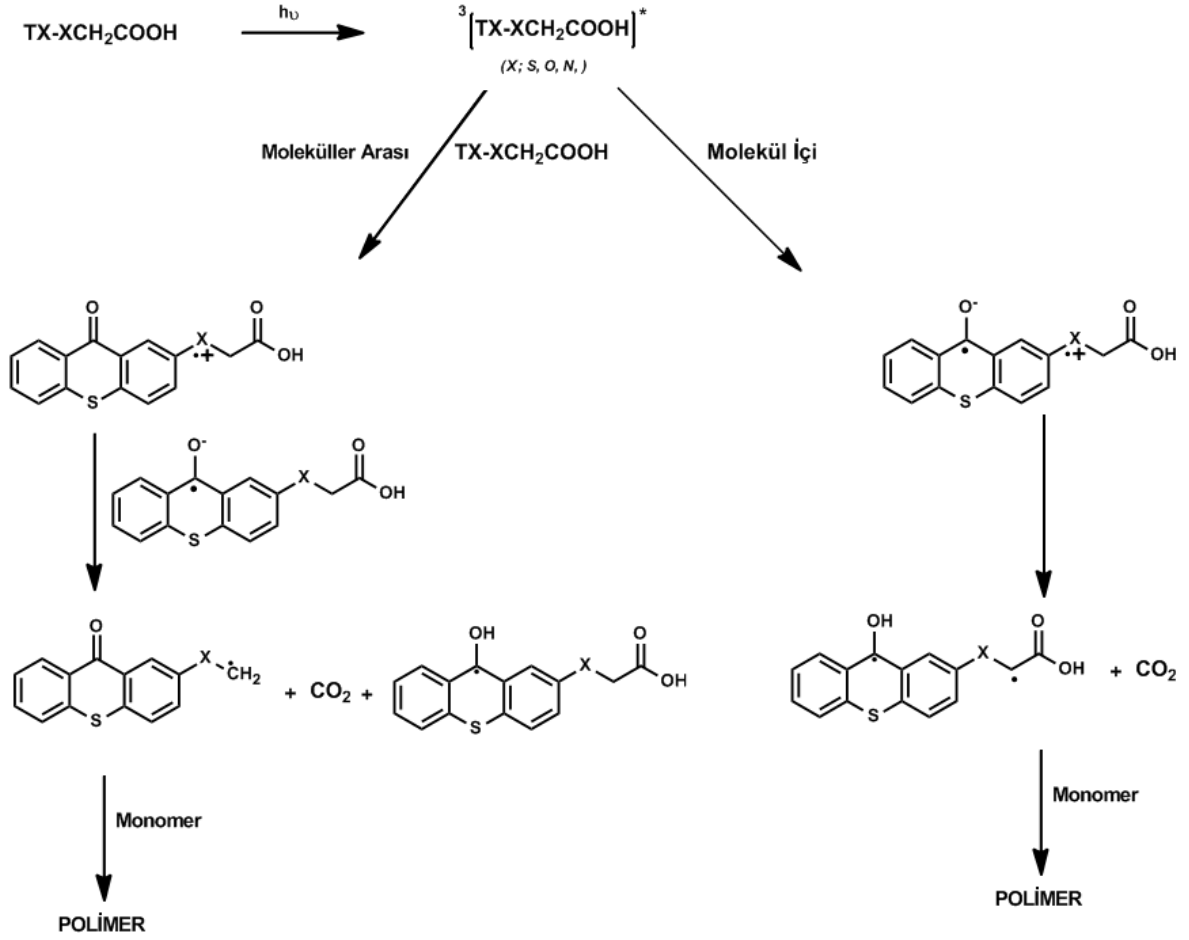
TX-SH fotobaşlatıcısı bir II. Tip tek bileşenli fotobaşlatıcı olarak sentezlenip mono ve çoklu akrilat sistemlerinde etkin bir başlatıcı olduğu görülmüştür. Bu fotobaşlatıcının tek bileşenli doğası, TX-SH' in hem triplet foto hassaslaştırıcısı hem de hidrojen verici olarak kullanılmasına olanak tanır. Molekülün yapısında bulunan hidrojen verici molekül sayesinde başka herhangi bir yardımcı başlatıcıya ihtiyaç duymaksızın polimerizasyonu başlatabilmektedir. Yapılan fotofiziksel ölçümler sonucunda TX-SH molekülünün fotobaşlatma mekanizması aydınlatılmış ve hidrojen abstraksiyonunun moleküllerarası olduğu belirlenmiştir (Şekil 2. 20) [25].



Şekil 2.20 TX-SH fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması

2.12.3.2 Tiyokzanton Asetik Asit Türevleri

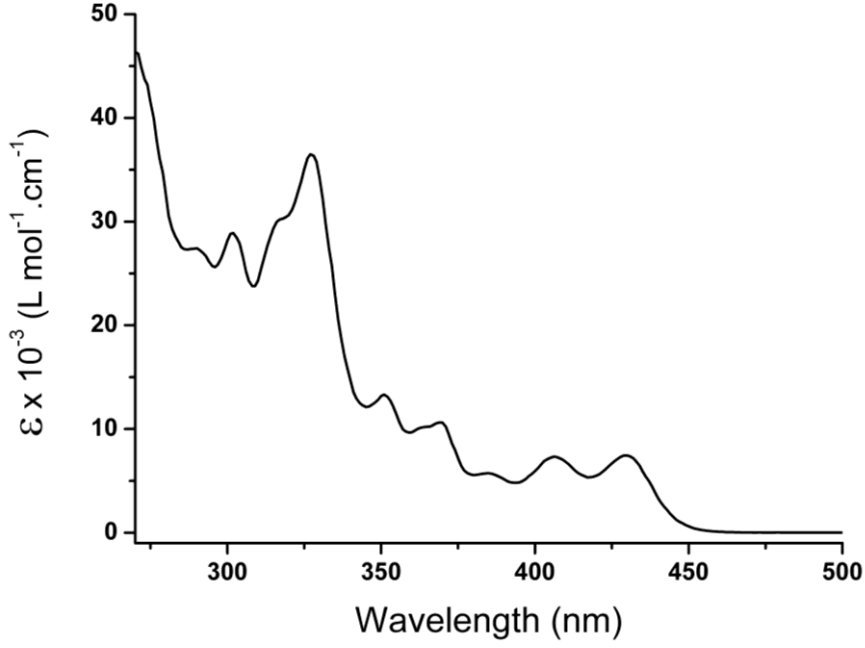
Bir seri tiyokzanton asetik asit türevi (TXSCH₂COOH, TXOCH₂COOH, TXNCH₂COOH) tek bileşenli II. tip bir fotobaşlatıcı olarak sentezlenmiş ve mono ve çoklu akrilat sistemlerini ile fotobaşlatıcıların etkin bir fotobaşlatma kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Moleküllerin yapısında bulunan karboksilli asit grubu triplet uyarılmış hale geçtikten sonra karbondioksit salınımı yaparak polimerizasyon için aktif radikaller oluşturmaktadır. Yapılan fotofiziksel çalışmalar sonucunda bir seri tiyokzanton asetik asit türevlerinin fotobaşlatma mekanizması aydınlatılmış ve hidrojen abstraksiyonunun baskın olarak molekül içi olduğu belirlenmiştir (Şekil 2. 21) [27], [28], [29].



Şekil 2. 21 Tiyokzanton asetik asit türevlerinin fotobaşlatma mekanizması.

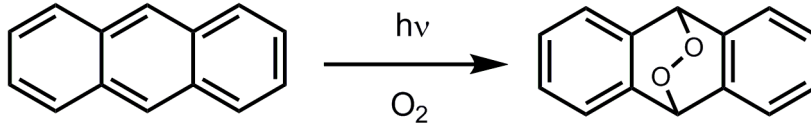
2.12.3.3 Tiyokzanton Antrasen

Poliaromatik fotobaşlatıcıların en önemli özellikleri görünür bölgede absorpsiyon gerçekleştirmeleridir. Özellikle şekil 2. 22' da görüldüğü gibi tiyokzanton antrasen fotobaşlatıcısının absorpsiyon spektrumu 450 nm civarına kadar kaymaktadır. Daha önceki yıllarda sentezlenen 5-Tiya-pentasen-14-on (TX-A) [30] ve 5-Tiya-naftasen-12-on (TX-Np) tiyokzanton türevi poliaromatik fotobaşlatıcılara tipik örneklerdir [31].



Şekil 2. 22 Tiyokzanton-Antrasen (TX-A)' in $[4,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}]$ DMF' deki absorpsiyon spektrumu ($\epsilon_{327\text{nm}} = 36485 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) [30].

Poliaromatik bir birleşik olan antrasenin triplet halinin singlet haline göre daha uzun ömürlü olduğu bilinmektedir [13]. Hava ortamında veya oksijen ile doyurulmuş antrasen çözeltisinde endoperoksit oluşumu saptanmıştır (Şekil 2. 23). Elde edilen endoperoksit miktarı çözücü ve antrasen konsantrasyonuna bağlıdır.



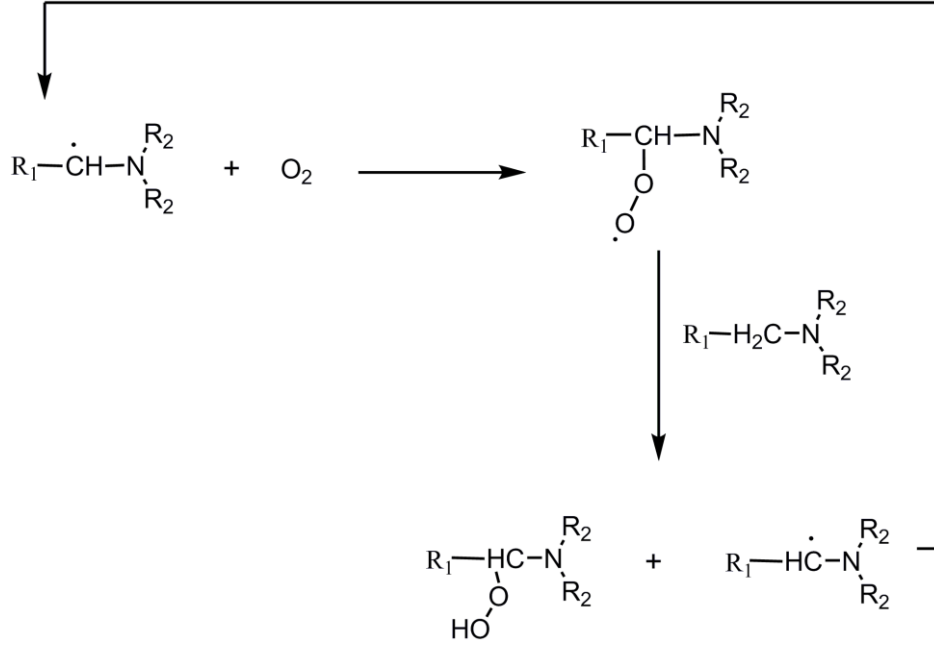
Şekil 2. 23 Antrasen molekülünün UV ışık ve oksijen varlığında endoperoksit oluşturması.

Tiyokzanton antrasen serbest radikal polimerizasyonu için etkili bir fotobaşlatıcıdır. Radikal oluşturmak için fazladan hidrojen vericiye gereksinim duymaz ve hava ortamında hem akrilat hem de stiren monomerlerinin polimerizasyonlarını başarıyla gerçekleştirir. TX-A fotobaşlatıcısı da, antrasene benzer şekilde oksijen ortamında aydınlatıldığında aşağıdaki mekanizmaya uygun olarak bir diradikal ara ürün verir ve bu ara ürün monomer varlığında polimer oluşturur (Şekil 2. 24) [30].

Birçok ticari I. tip fotobaşlatıcı oldukça kısa ömürlü triplet seviyelerine sahiptir, bu durumda bimoleküler triplet söndürmesi ihmal edilebilir değerdedir. Ancak birçok I. tip fotobaşlatıcı parçalanması yüksek hızlarda yürür ($>10^9 \text{ s}^{-1}$). Böylece triplet halin moleküler oksijen tarafından söndürülmesi oksijen konsantrasyonunun $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ den küçük olduğu durumda ihmal edilebilir.

Oksijenin I. tip fotobaşlatıcılara olan geciktirici etkisi söndürme işlemi ile değil, etkin radikallerin veya büyüyen polimer zincirindeki radikallerin yok olması şeklinde gözlenir. II. tip fotobaşlatıcıların ise alkol ve eterler ile beraber kullanımı onları oksijene daha duyarlı hale getirir, çünkü bu ketonlar uzun ömürlü triplet seviyelerine sahiptir. Eğer yardımcı başlatıcı olarak aminler kullanılırsa primer radikaller bir eksipleks şeklinde oluşur. Eksipleks yapısı oksijenden etkilenmemektedir.

Işıkla sertleştirme işlemlerinde oksijenin olumsuz etkisini gidermek amacı ile birçok fiziksel ve kimyasal yöntem kullanılmaktadır. Fiziksel yöntemler; parafin yağları gibi oksijen bariyerlerinin kullanılması veya yüksek ışık şiddeti ile film yüzeyinde başlatıcı radikallerinin yüksek konsantrasyonda oluşturulmasıdır. Böylece yüzeyde yüksek oranda bulunan radikaller oksijenin formülasyona difüze olmasını engeller. Kimyasal yöntemler ise; değişik oksijen bariyerleri geliştirmek, kimyasal reaksiyonlar ile ortamdaki oksijen miktarını azaltmak veya peroksi radikallerinin daha etkin başlatıcı parçacıklara dönüşümünü sağlamaktır. Burada en çok kullanılan yöntem formülasyona tiyol ve amin bileşikleri ilave etmektir. Tersiyer aminlerin I. tip fotobaşlatıcıları oksijenin etkisinden koruma mekanizması; aydınlatmanın başlangıcında oksidasyonla veya radikallerden hidrojen alınımı ile α -aminoalkil radikallerinin oluşumu şeklindedir. Şekil 2. 25' de gösterildiği gibi, oluşan peroksi radikali ortamdaki aminden hidrojen alarak yeni bir α -aminoalkil radikalini oluşturur. Oluşan parçacıklar yeni radikalleri oluşturmak üzere daha fazla oksijenle reaksiyona girerler. Böylece çevrim şeklinde yürüyen süreç, tersiyer aminlerin oksijenin geciktirici etkisini engellemede ne kadar etkin olduğunu kanıtlamaktadır [21].

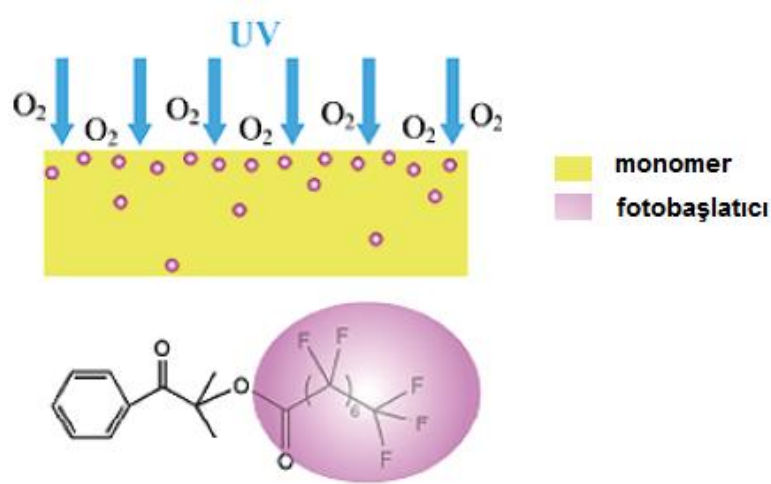


Şekil 2. 25 Oksijenin aminler tarafından yok edilmesi (Davidson [16]).

Aminin etkinliği ve oksijenin geciktirici etkisini gidermedeki yeteneği onun α -C-H bağının reaktivitesiyle ilgilidir [23].

Literatürde yer alan bazı fotobaşlatıcılar ise oksijenin olumsuz etkisini gidermektedir. Tiyokzanton antrasen molekülü oksijen varlığında endoperoksit oluşturarak, endoperoksit üzerinden fotobaşlatma prosesini gerçekleştirmektedir.

Ayrıca Xu vd. [33] tarafından sentezlenen şekil 2. 26' daki fotobaşlatıcı molekülü oksijenin yüzeyden iç kısımlara migrasyonunu engelleyerek oluşacak olumsuz etkiyi ortadan kaldırmaktadır.



Şekil 2. 26 Oksijenin olumsuz etkisini engelleyen bir fotobaşlatıcı türevi [33].

2.14 Organik Sentezlerde Paladyum Metalinin Kullanımı

2.14.1 Geçiş Metali Olarak Paladyum

Paladyum, periyodik tabloda 8. Grupta bulunan dokuz elementten birisidir. 1803 yılında William Hyde Wollaston tarafından keşfedilen paladyum metal, 1960 yılında wacker prosesi olarak bilinen, $PdCl_2$ katalizörlüğünde etilenen havanın oksidasyonu ile asetaldehitin endüstriyel üretimi sonucu modern paladyum kimyasına geçişmiş oldu [34].

Paladyum metalinin katalizör olarak kullanılmasının yanında, elektronikte, hidrojen depolamada, beyaz altın eldesi gibi birçok endüstriyel alanda da mevcut uygulaması vardır.

2.14.2 Organopaladyum Bileşiklerinin Koordinasyon Geometrisi

Organopaladyum bileşiklerinin geometrisi, paladyumun yükseltgenme basamağına bağlıdır. Organopaladyum bileşiklerinden mümkün yükseltgenme basamakları 0, +2, +3 ve +4 şeklindedir. Paladyum bileşiğinin yükseltgenme basamakları ve bunlara karşı gelen geometrileri çizelge 2. 7' de verilmiştir.

Yükseltgenme Basamakları	Elektronik Dizilim	Geometri
0	d^{10}	Tetrahedral
+2	d^8	Kare Düzlem
+4 (nadiren)	d^6	Oktahedral

Çizelge 2. 7 Organopaladyum bileşiklerinin molekül geometrileri

2.14.3 Katalizör olarak paladyum

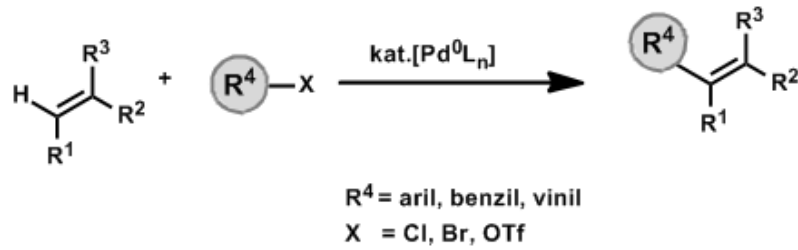
Organik kimyada karbon-karbon bağ oluşumunu gerektiren reaksiyonlar kuşkusuz oldukça önemlidir. Bu bağ oluşumu, basit yapılardan çok daha kompleks molekül yapılarına geçişte kilit rol oynamaktadır. Karbon-karbon bağ oluşumu yoluyla olan reaksiyonlarda kullanılan birkaç metalden biri de paladyumdur.

Paladyum metali, sentez aşamalarında grubun diğer üyeleri nikel ve platine göre ölçülü kararlılık ve reaktivite göstermesi, yükseltgenme basamağının (0) ve (+2) değerlikli olması ve istenmeyen yan reaksiyonları minimuma indirmesi açısından geniş kullanım alanı bulmaktadır. Kolaylıkla hazırlanabilen paladyum kompleksleri, toksik olmayıp havanın oksijenine ve neme karşı çok da hassas değildirler [35].

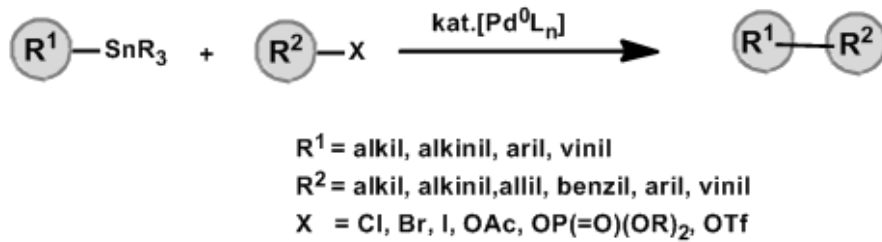
2.15 Paladyum Katalizörlü Çapraz Kenetlenme Reaksiyonları

Organik kimyada yer alan bir seri paladyum katalizörlü kenetlenme reaksiyonları şekil 2. 27' de gösterilmiştir.

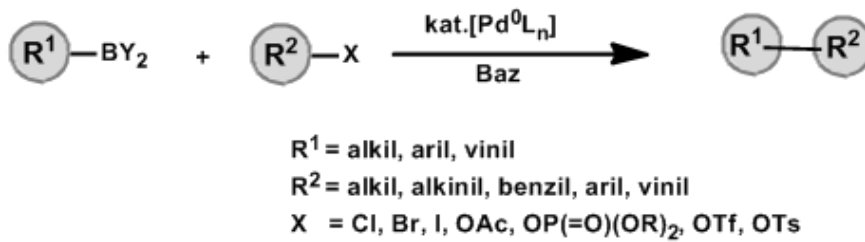
1. Heck Reaksiyonu:



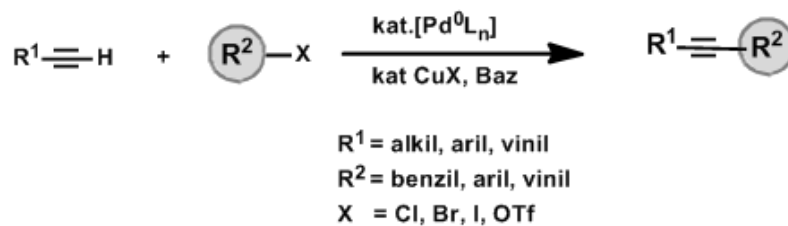
2. Stille Reaksiyonu:



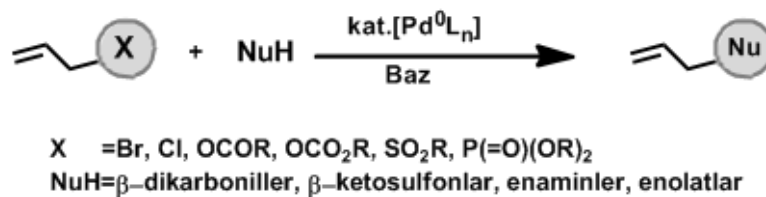
3. Suzuki Reaksiyonu:



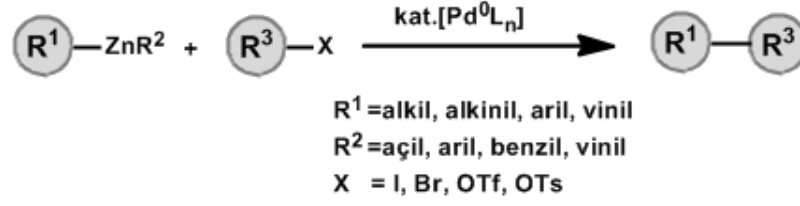
4. Sonogashira Reaksiyonu:



5. Tsuji-Trost Reaksiyonu:



6. Negishi Reaksiyonu:

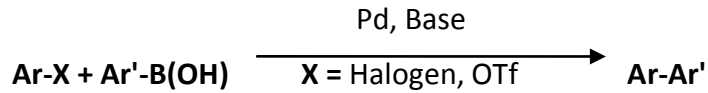


Şekil 2. 27 Paladyum katalizörlü çapraz kenetlenme reaksiyonları [36].

Tüm bu paladyum katalizörlü reaksiyonlar içinde başlıca Suzuki reaksiyonu, Negishi reaksiyonu ve Stille reaksiyonu, özellikle gelişmiş organik materyallerde, sıvı kristallerde, polimer sentezlerinde ve ilaç kimyası alanında biaryl sentezini mümkün kılmalarından dolayı hem akademik araştırmalarda hemde sanayi açısından yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle Suzuki kenetlenme reaksiyonu birçok avantajından dolayı bu reaksiyonlar içinde büyük önem taşımaktadır.

2.15.1 Suzuki Çapraz Kenetlenme Reaksiyonu

Aril, alkenil ve alkenil halojenürler ile organoboran içeren bileşiklerin kenetlenme reaksiyonu Suzuki-Miyaura reaksiyonu olarak adlandırılır. Akira Suzuki 2010 yılında bu buluşu ile Richard F. Heck ve Ei-ichi Negishi ile birlikte Nobel Kimya ödülünü almışlardır. İlk olarak Suzuki ve Miyaura' nın uyguladığı bu yöntemde, 1- alkenilboronik ester ile 1-bromo veya 1-iyodo alkenin çapraz kenetlenme reaksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Daha sonra bu metod biaryl moleküllerin sentezi için geniş bir çalışma alanı oluşturmuştur.



Şekil 2. 28 Suzuki reaksiyonunun genel gösterimi

Suzuki reaksiyonlarının diğer kenetlenme reaksiyonlarına göre bazı avantajları vardır [37], [38], [39]. Bunlar;

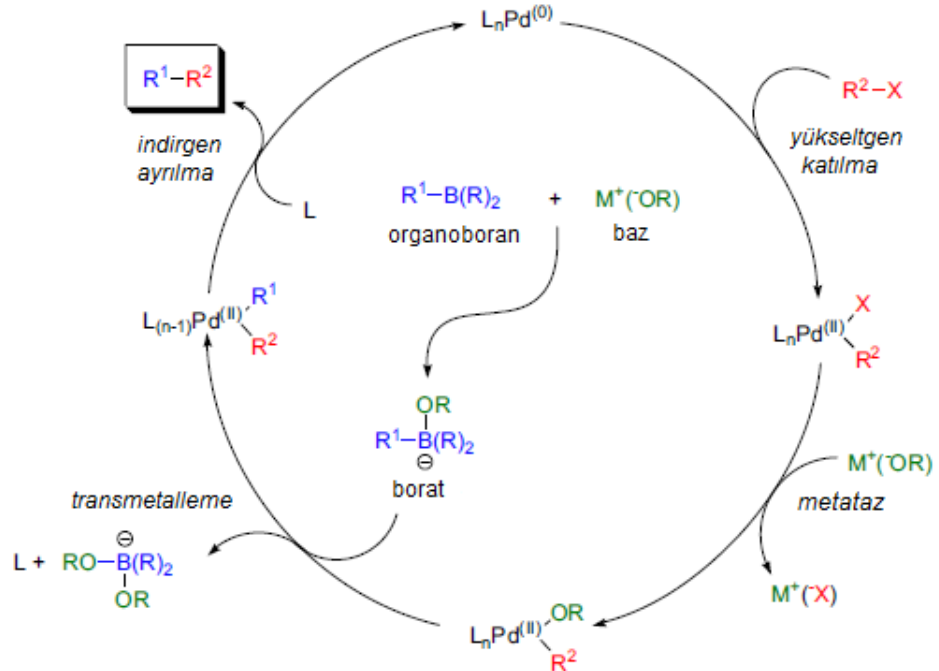
- Reaksiyon genellikle ortamda bulunan sudan etkilenmemektedir.

- Organoboron içeren ara ürünler, diğer kenetlenme reaksiyonlarında kullanılan organometalik ara ürünler ile karşılaştırıldığında çevrede toksik etki oluşturmamakta ve reaksiyon sonunda kolaylıkla uzaklaştırılabilmektedir.
- Reaksiyon daha hafif ve ılımlı koşullarda rahatça ve yüksek verimde gerçekleştirilebilmektedir.
- Suzuki reaksiyonlarının en önemli özelliği ise yüksek regio ve stereo spesifik reaksiyonların oluşumu ve sterik engelin önemsiz olmasıdır.

2.15.1.1 Suzuki Kenetlenme Reaksiyonu Mekanizması

Suzuki çapraz kenetlenme reaksiyonunun mekanizması diğer çapraz kenetlenme tepkimelerinin katalitik döngüsüne benzer ve dört belirgin basamaktan oluşur. Bunlar;

1. Yükseltgen katılma,
2. Metatez,
3. Transmetalleme
4. İndirgen ayrılma basamaklarıdır.



Şekil 2. 29 Suzuki çapraz kenetlenme reaksiyonunun katalitik döngüsü [40].

Yükseltgen katılma basamağında Pd⁽⁰⁾ türleri organik halojenür ile Pd^(II) oluşturacak şekilde yükseltgenir. Bu aynı zamanda reaksiyonun hız belirleyici basamağıdır. Sonra Paladyuma bağlı anyon eklenen bazın anyonu ile değişir (metatez). Daha sonra Pd^(II) ile alkilborat kompleksi arasında transmetalleme gerçekleşir. Son olarak da C-C sigma bağının indirgen ayrılmasıyla yeniden Pd⁽⁰⁾ elde edilir. Transmetalleme basamağında kullanılan bazın kesin rolü ve etkisi belirsizliğini koruması karşın, transmetallemenin baz vasıtasıyla elde edilen ve serbest boronik asitten daha elektrofilik olan dört koordinasyonlu borat anyonu ile kolaylaştığı düşünülmektedir [40].

2.16 İletken Polimerler

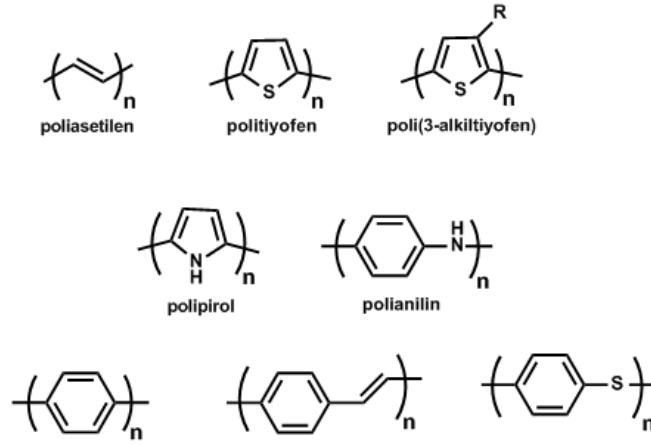
30 yıl öncesine kadar tüm karbon kaynaklı polimerler yalıtkan malzeme olarak düşünülmekteydi. Plastiklerin elektriği iletme fikri olanaksız olarak görünüyordu. Ancak geçtiğimiz son 20 yıl içerisinde polimerlerin elektriği iletme kabiliyeti hızla ve geniş bir ölçüde ilerleme kaydetti. Alan Heeger, Alan MacDiarmid ve Hideki Shirakawa 2000 yılında iletken polimerler üzerine yaptıkları çalışmalar ile Nobel Kimya ödülüne layık görülmüştür.

Bu üç bilim adamı polimerlerin elektriği iletmesini karbon atomlarının tekli ve çiftli bağlarında, elektronların yükseltgenme yoluyla veya indirgenme yoluyla taşınması ile tanımlarlar. Polimerlerin elektronik iletkenlik gösterebilmesi için, polimer örgüsünde elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan yerler bulunması gerekir. Bu koşul konjuge çift bağ bulunan polimerlerde sağlanmış olur.

Bağlardaki lokalize olmuş ve elektriği tamamen iletmeyen elektronlar, bu üç bilim adamının maddeleri iyodin gibi güçlü elektron alıcılarıyla uygun yöntemlerle elektron verme veya elektron uzaklaştırması sonucu polimerler, metaller gibi davranmaya başladı ve saf poliasetilen göre yaklaşık 10¹¹ kat daha fazla iletkenliğe sahip oldu [41], [42]. Fakat poliasetilenin yüksek iletkenliğe sahip doplanmış formu, oksijen veya nem karşısında kararsızdır. Poliasetilenin daha kararlı olması ve daha kolay çözünebilmesi için daha sonraları çeşitli çalışmalar yapılmıştır [43].

Yüksek kararlılığa sahip ve çok yönlü aromatik ve heteroaromatik bazı iletken polimerler yaklaşık 25 yıl öncesine kadar geliştirilmeye başlanmış ve dikkat

çekmişlerdir. Bunlar polianilin, polipirol ve politiyofen gibi rezonans kararlı aromatik ve heteroaromatik bileşiklerdir [44].



Şekil 2. 30 Bazı iletken polimerlerin yapıları

Çizelge 2. 8' de ise bu iletken polimerlerin iletkenliği, kararlılığı ve işlenebilirliği gösterilmiştir. Poliasetilen bu tabloda en yüksek iletkenliğe sahip olsa da, tiyofen ve pirol gibi gruplar yapısında yapılacak değişiklikler ile yeni monomerler üretilip, daha kararlı ve çözünebilir olmaktadır.

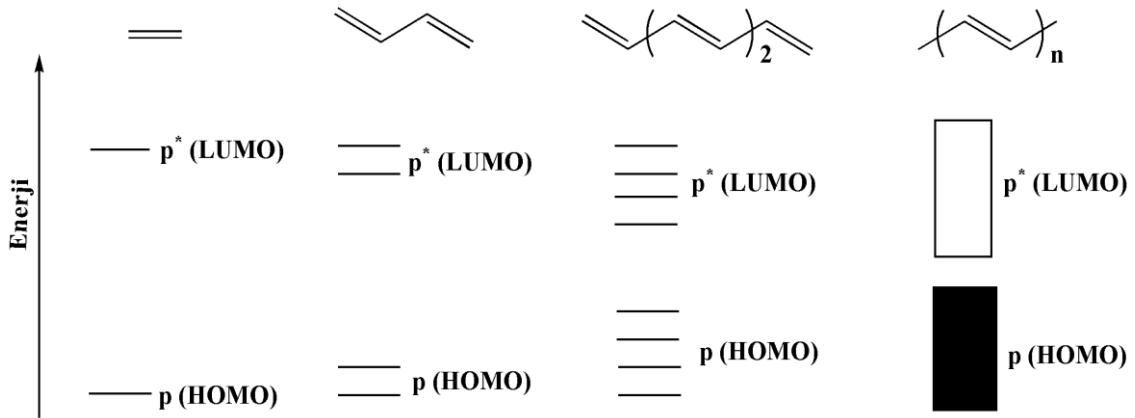
Polimerler	İletkenlik (S/cm)	Kararlılık (Doplanmış Hal)	İşlenebilirlik
Poliasetilen	10^3-10^5	Zayıf	Sınırlı
Polipirol	100	İyi	İyi
Politiyofen	100	İyi	Çok İyi
Polianilin	10	İyi	İyi
Polifenilen	1000	Zayıf	Sınırlı

Çizelge 2. 8 Bazı iletken polimerlerin iletkenlik değeri ve kararlılıkları

2.17 Polimerlerde Elektriksel İletim

İletken polimerler kristalik yapıda düzenli bir şekilde π - ve n- elektronlarının konjugasyonunu sağlayan doymamış bağlardan oluşmaktadır. Bu konjugasyon sadece doymamış bağlar aracılığı ile sağlanmamakta, ayrıca polimerin yapısında bulunan heteroatomların serbest elektronları ya da fonksiyonel grupların katkıları ile de sağlanabilmektedir. Heteroatomların sağladığı konjugasyon genişletilmiş konjugasyon olarak bilinir [45].

İletken polimerlerin en önemli ortak özellikleri karbon atomlarında sp^2 hibriti gösteren iskelete sahip olmalarıdır [46]. İletken polimerlerin sahip olduğu bu yapısal özellik, onlara π konjugasyonunun oluşmasını sağlar ve onları diğer polimerlerden ayırır. Yani, iletken polimerleri iletkenlik yönünden diğer organik maddelerden ve polimerlerden ayıran en önemli özellikleri sahip oldukları delokalize olmuş elektronlardır. İletken polimerler moleküler orbitallerinde sahip oldukları çok sayıdaki π ve π^* enerji seviyeleri ile de küçük moleküllü çift bağa sahip bileşiklerden ayrılırlar. Konjuge polimerlerin moleküler orbital diyagramında enerji seviyeleri band oluşturularak birbirinden ayrılmaz ve normal π sistemlerine göre HOMO ile LUMO seviyeleri arasındaki fark daha azdır [46]. Küçük moleküllü π sistemleri ile konjuge polimerlerin moleküler orbital diyagramları arasındaki fark şekil 2. 31' de gösterilmiştir.



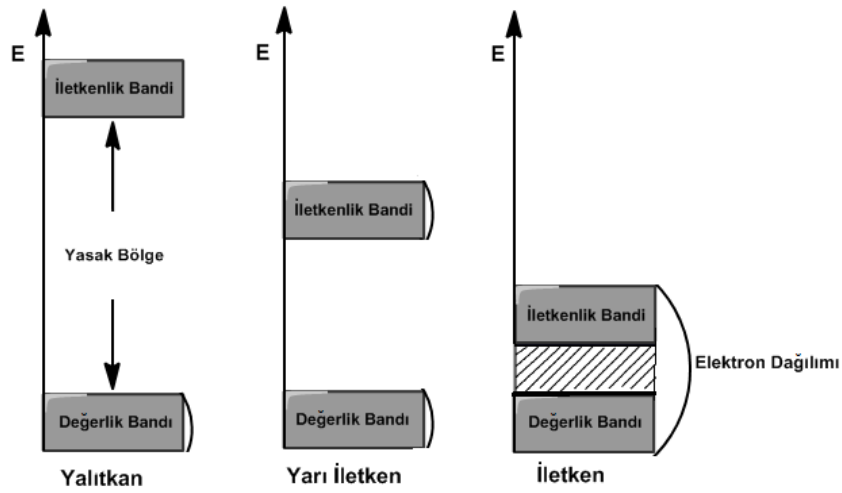
Şekil 2. 31 π bağına sahip bileşiklerin moleküler orbital diyagramı

Böyle özelliklere sahip olmalarına rağmen polimerler çok iyi iletken özellik sergileyememektedirler. Araştırma grupları iletkenliği artırmak için çeşitli çalışmalar

yapmaktadırlar. Bunlardan özellikle poliasetilenin “dop” lanması ile polimerlerin iletkenliğini önemli derecede arttırmışlardır [41]. Doplama ile polimerin iletkenlik bandı ve değerlik bandı arasında yeni bandlar oluşturulur. Konjuge polimerlerin elektronik özelliklerinin ve iletkenliklerinin daha iyi anlaşılması için band teorisinin incelenmesi gerekir.

2.17.1 Band Teorisi

Maddeler iletkenlik özelliklerine göre iletkenler, yarı iletkenler ve yalıtkanlar olmak üzere üç sınıfa ayrılırlar. Oldukça iletken olan metaller, kısmi dolu bandlara sahiptir. Diğer taraftan yarı iletkenler ise dolu değerlik bandına ve boş iletkenlik bandına sahiptir. Yarı iletkenlerde bu iki band arasındaki yasaklanmış enerji aralığı “band gap” elektronlar tarafından kolayca aşılamaz. Ancak, fotokimyasal veya termal olarak uyarılma ile elektronlar ‘band gap’i aşarak iletkenlik bandına geçebilir [46]. Böylece maddenin iletkenliği sağlanır. Yalıtkanlardaki durum yarı iletken maddelerdekine benzer, ancak yalıtkanlardaki yasaklanmış enerji aralığı çok daha büyüktür ve termal veya fotokimyasal yolla bu ‘band gap’ aşılamaz. Yalıtkan, yarı iletken ve iletken maddelerin elektronik davranışları şekil 2. 31’ de özetlenmiştir.



Şekil 2. 31 Yalıtkan, yarı iletken ve iletken maddelerin band seviyeleri ve elektron dağılımları

Konjuge polimerik materyaller ise yarı iletken materyaller olarak düşünülmektedir. Band teorisine göre, konjuge polimerler iki kesikli enerji bandı oluşturur. En yüksek dolu elektronik seviye (HOMO) değerlik bandı oluştururken, en düşük boş elektronik

seviye (LUMO) ise iletim bandını oluşturur. Değerlik band ile iletim bandı arasındaki fark (bandgap, E_g) materyalin esas elektriksel potansiyelini belirler [47]. Zincir uzunluğu, düzlemsellik, elektron verici veya elektron alıcı süstitüiyentler aromatik halkadaki rezonans kararlılığı π konjuge bir sistemde HOMO-LUMO enerji düzeylerine etki eder [48]. Bir polimerin band gap değeri π - π^* geçişinin başlangıç enerjisini gösterir. Polimerin band gap aralığı, π - π^* absorpsiyonunu UV-Vis spekturumundan saptayarak rahatlıkla hesaplanabilir.

2.17.2 İletken Polimerlerde Doplama İşlemi

Uygun yöntemlerle bir polimere elektron verilmesine veya elektron uzaklaştırılmasına doplama veya dop etme denir. Doplama amacı ile de kullanılan kimyasal malzemelere dopant adı verilir [49]. Sentezlendiği ilk aşamada yarı iletken veya yalıtkan bir profile sahip olan polimer, doping işlemi sonucunda daha büyük bir iletkenliğe ulaşır. Konjuge polimerlerdeki (polipirol gibi) doplama işlemi ise aslında polimerlerin kısmen yükseltgenmesiyle (nadiren indirgenmesiyle) meydana gelen bir yük değişim reaksiyonudur. Yani, polimerde değerlik kabuğundaki elektronlar ya bir yükseltgen reaktif ile koparılabilir ve değerlik kabuğu pozitif hale gelir ya da indirgen bir reaktif ile boş iletkenlik bandına elektron verebilir. Bu işlemler sırasıyla yükseltgenmeye karşılık olmak üzere n-tipi doplama olarak isimlendirilir. Polimerik bir maddeye verici (donör) veya alıcı (akseptör) bir maddenin ilave edilmesi de doplama yapmanın başka bir tanımıdır.

Polimerlerin yükseltgenmesi sonucunda meydana gelen pozitif yüklere eşlenik olarak, negatif yüklü anyon polimer zincirine doğru hareket eder. Polimerin tek başına yüklü kalması mümkün olmadığından meydana gelen bu hareket difüzyon şeklinde gerçekleşir ve bu olay "doplama" hadisesidir. Bunun tersi olayda, polimer pozitif yük kaybettiğinde, negatif yüklü iyonlar da polimer zincirinin yapısından uzaklaşmaktadır. Anyonun yapıdan ayrılması olayı "undoping" olarak adlandırılır.

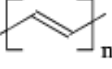
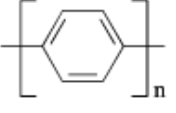
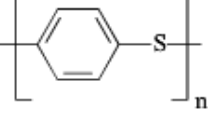
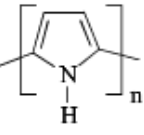
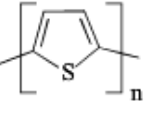
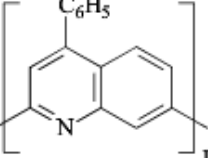
Doplama olayı sonucunda polimerin iletkenliği artar. Yük taşıma mekanizması teorilerine göre bunun nedeni, bir çizgi boyunca delokalize haldeki yüklerdir. Yükseltgenmiş haldeki polimer pozitif yük kazanmıştır ve bu durumda monomer

birimleri arasındaki yük taşınımı (elektron hareketi) çok daha kolay olmaktadır. Doplama sonrası kendine yer edinmiş negatif yüklü iyonlar, zincirler arası yük taşınmasına da yardım etmektedir.

Polimerlerde doping işlemi aşağıdaki teknikleri ile uygulanabilir.

- Gaz fazında doplama
- Çözelti ortamında doplama
- Elektrokimyasal doplama
- Radyasyon kaynaklı doplama
- İyon değişimi doplama

Bu tekniklerden ilk 3'ünün maliyeti daha az olduğundan çokça tercih edilmektedir. Gaz fazında doplama işleminde polimerler vakum altında dopantın buharına maruz bırakılır. Çözelti ortamında doplama işleminde ise; doplama maddesinin çözünebildiği bir çözücünün kullanılması ile gerçekleştirilebilir.

Polimer	Yapısı	Doping Yöntemi	İletkenlik (S cm ⁻¹)
Poliasetilen		Kimyasal Elektrokimyasal (AsF ₅ , I ₂ , Li, K)	500-1,5x10 ⁵
Poli (p-fenilen)		Kimyasal (AsF ₅ , Li, K)	500
Poli (p-fenilen sülfür)		Kimyasal (AsF ₅)	1
Polipirol		Elektrokimyasal	600
Politiyofen		Elektrokimyasal	100
Poli(fenil-kinolin)		Elektrokimyasal Kimyasal (Sodyum naftalür)	50

Çizelge 2. 9 Doping yapılmış bazı konjuge polimerlerin yapısı ve iletkenliği

2.17.3 İletken Polimerlerde Hopping İşlemi

İletken polimerlerde iletkenlik işlemi, doplama işlemi dışında hopping adı verilen bir başka önemli işlem ile de açıklanabilir. İletken polimerlerde iletkenliğin yalnızca uzun konjuge zincirler sayesinde oluşmadığı, bunun dışında polimer zincirinde elektronik yükün hareketini açıklayan başka bir faktör daha belirlenmiştir [50]. Buna hopping (atlama) denilmektedir. Polimer zincirde elektronik yük, kristal bir yapıda zincir üzerinde, kristal bir yapıda zincirden zincire ve amorf bölgede zincirden zincire olmak üzere üç şekilde gerçekleşmektedir.

Hopping işleminin geliştirilmesiyle son yıllarda konjuge polimer sistemlerin dışındaki polimerlerin ele alınması sağlanmıştır.

2.18 İletken Polimerlerin Uygulamaları

İletken polimerler malzeme biliminde önemli bir yer edinmiş ve sadece metallere alternatif olarak elektriği iletmesinin yanı sıra, bu polimerlerin mekanik özellikleri ve proses özellikleride geniş bir araştırma konusu olmuştur.

Bu tip materyaller günümüzde ticari olarak bulunup fotografik antistatik kaplama, kapasitörlerde elektrot materyaller gibi çeşitli uygulama alanları mevcuttur. Bu uygulamaların yanı sıra ise superkapsitörler, elektrolitik kapasitörler, akümülatörler ve yakıt pillerinde [51], sensörlerde (biyosensör ve kimyasal sensörlerde), iyon seçici membranlarda, korozyon önleyiciler olarak, elektrokromik ekranlarda, anti-statik filmlerde, iletken kumaşlarda elektronik aygıtlarda da mevcut ve potansiyel uygulamaları vardır [52], [53].

İletken polimerlerin kimyasal yapıları üzerinde, yeni tip monomer üniteleri sentezleyerek yapılacak çalışmalar ile renk çeşitliliğinin sağlanması, iletken organik materyallerin özellikle ekran teknolojisinde önemli bir yer tutmasını sağlamaktadır.

2.18.1 OLED (Organik Işık Yayan Diyotlar)

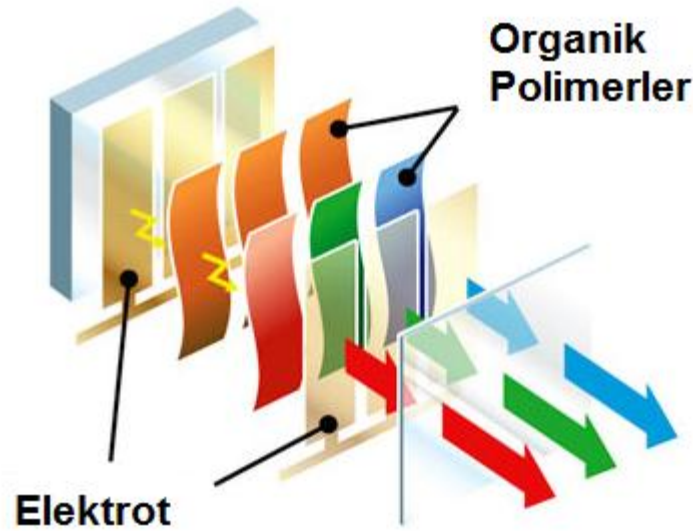
Yarı iletken malzemelerle üretilen cihazlar içerisinde en fazla araştırma yapılan aygıtların başında OLED (Organik Işık Yayan Diyot'lar) gelmektedir. Bu aygıtlarda yarı-iletken malzeme olarak eğer organik polimer kullanılır ise bunlara LED (PLED), eğer küçük molekül kullanılırsa OLED denilmektedir. PLED' lerde polimerler sıvı içinde yüzeye uygulanabildiklerinden üretimleri daha kolaydır. Küçük molekülleri yüzeye kaplamak için ise daha pahalı bir proses olan vakumda buharlaştırma işlemini yapmak gerekir [54].

OLED' lerin üretimibirbirinden farklı özelliklere sahip organik materyallerin cam veya esnek plastik yüzeyler üzerine belirli aşamalarla ince film oluşturacak şekilde kaplanmasıyla gerçekleştirilmektedir. Bir OLED' in elektrotlarına elektriksel gerilim

uygulandığında aygıt, yapısındaki aktif organik polimerlerin enerji bant aralığına bağlı olarak belirli bir renkte ışık saçar.

III-V grubu inorganik yarı-iletken LED'lerde karşılaşılan beyaz ışık elde etme sorunu OLED'ler için geçerli değildir, çünkü organik yarı-iletkenlerin enerji bant aralıkları kimyasal sentezleri sırasında belirli sınırlar dahilinde kontrol edilebilmektedir. Bu sayede görünür bölgedeki tüm renklerin elde edilebilmesi mümkün olmaktadır [54].

OLED materyallerin, genel olarak bir anot, bir katot ve organik tabaka olmak üzere üç tabakadan oluştuğu söylenebilir. Organik tabaka biri ışın yayıcı diğeri iletken tabaka olmak üzere iki ya da daha fazla tabakadan oluşabilmektedir. Ancak daha fazla bileşenin bir araya getirilmesi ile daha karmaşık ve yüksek etkinlikli OLED materyaller tasarlamak da mümkündür. Şekilde basit bir OLED düzeneği şematize edilmiştir.



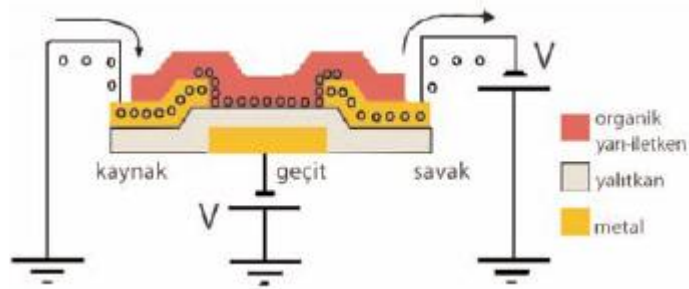
Şekil 2. 32 OLED düzeneği

2.18.2 Organik İnce Film Transistörler(OTFT)

Organik ince-film transistörler (OTFT - *organic thin film transistor*) en az organik LED'ler kadar gelecek vaat eden aygıtlardır.

Üretim prensibi OLED'lerde olduğu gibi malzemelerin ince filmler halinde plastik veya cam yüzeyde biriktirilmesi esasına dayanan OTFT'lerin değişik topolojileri bulunmakla beraber, en çok tercih edilen yapı alt kapı, alt kontak yapısıdır. Bu yöntemin

seçilmesindeki en büyük etken, oldukça hassas olan yarı-iletken polimerin yüzeye kaplanma işleminin üretim sürecinin en son adımında yapılmasıdır. Böylece üretimden doğabilecek riskler minimuma indirilmektedir. Diğer alan etkili transistörlerle benzer çalışma esaslarına sahip olan OTFT'lerin geçit elektroduna uygulanan gerilim belirli bir eşik değerinin üzerine çıktığında, aktif polimerin geçit yalıtkanı sınırında çoğunluk taşıyıcılarından (genellikle deliklerden) oluşan 5- 10 nm kalınlığında bir kanal meydana gelir. Savak ve kaynak arasına uygulanan gerilimle de bu iki elektrot arasında oluşturulan kanal üzerinden akımın akması sağlanır. OTFT'lerin tasarımında ve analizinde dikkat edilen en önemli performans kriterleri ise; taşıyıcı hareket kabiliyeti (mobilité), eşik ve besleme gerilimleri, sızıntı akımı ve maksimum çalışma frekansıdır. OTFT çalışmalarında şu ana kadar alınan en iyi sonuçlar, yarı-iletken malzeme olarak pentasen (*pentacene*) isimli küçük molekülün kullanılmasıyla elde edilmiştir [54].



Şekil 2. 33 Geçit ve savak/kaynak kontaktlarının altta olduğu OTFT düzeneği(Mert vd. [47])

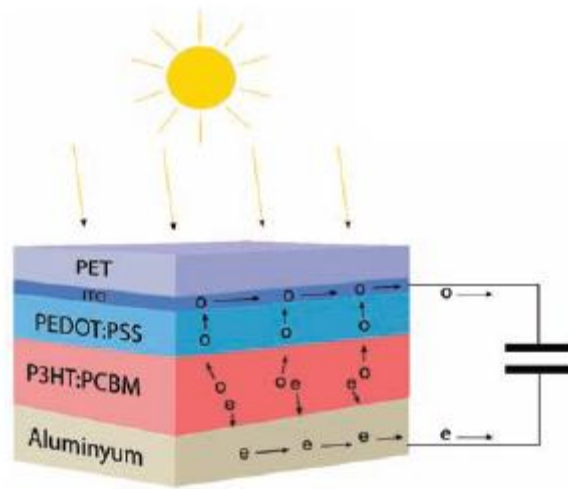
2.18.3 Organik Güneş Pilleri

Organik güneş pilleri temel olarak, güneşten gelen ışığı aktif bir polimer tabakası ile absorbe ederek doğrudan elektrik enerjisine çeviren bir aygıttır. İnorganik güneş hücrelerinden farklı olan özellikleri, geniş yüzeylere kaplanabilmesi, düşük maliyetli olması ve kolay üretilebilmesi olarak sayılabilir. Bu özelliklerin yanı sıra organik kimyadaki gelişmeler ile birlikte, hücredeki polimer tabakalara daha farklı özellikler kazandırılabilir olması bu teknolojinin en önemli özelliklerindedir [55].

Diğer organik yarı-iletken aygıtlar gibi ince filmlerden oluşan güneş pillerinde farklı film biriktirme yöntemleri, pek çok polimer ve bunların karışımı denenmiştir.

Şu ana kadar en önemli güç çevrimi verimlerinden biri P3HT yarı-iletken polimeri ve bir karbon-60 türevi olan PCBM'nin homojen karışımı halinde yüzeye kaplandığı yöntemin sağladığı görülmüştür.

İki elektrodun arasına P3HT: PCBM karışımının sandviç edilmesiyle meydana gelen bir polimer güneş pilinin detaylı gösterimi şekil 2. 34' daki gibidir. Esnek ve saydam ITO kaplı PET yüzey üzerine sırasıyla delik-taşıyıcı katman olarak bilinen PEDOT: PSS, aktif karışım P3HT:PCBM ve son olarak alüminyum kaplanarak güneş hücresinin üretimi gerçekleşir [54].



Şekil 2. 34 P3HT, PCBM güneş pili düzeneği(Mert vd. [47])

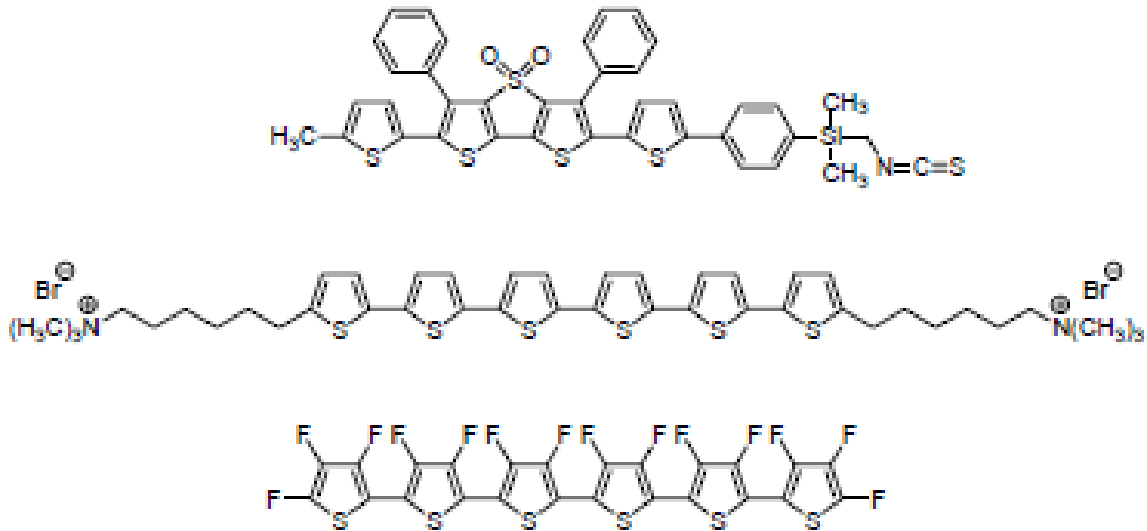
2.19 Oligotiyofenler

Oligotiyofenler veya politiyofen türevleri, fotoaktif ve elektroaktif materyaller sınıfında önemli bir yer tutmaktadır. Oligotiyofenler veya politiyofenler özellikle yapı üzerinde yapılacak kimyasal modifikasyon ile çözünebilirliği, optik özellikleri ve elektriksel özelliklerinde rahatlıkla iyileştirmeler yapılabilmektedir.

İlk olarak oligotiyofenler, benzer politiyofenlere model bileşikler olarak sentezlendi. [56]. Daha sonraları ise oligotiyofenlerin sentezlerinin daha zor olmasına rağmen, zincir uzunluğunun kontrol edilebilmesi ve regio seçiciliği gibi özelliklerinden dolayı kimyasal ve fiziksel karakterizasyonu daha kolay gerçekleştirilmesi oligotiyofenlere olan ilgiyi arttırmıştır. Ayrıca oligotiyofenlerin çözünebilirliğinin politiyofenlere göre daha iyi

olması uygulama açısından çok önemli avantaj sağlamaktadır. Oligomer zincir uzunluğu yapıya bağlı olan tiyofen grubu sayısını belirtir. Oligomerin zincir uzunluğu, aynı yapının polimerik haline göre benzer özelliklerde göstermektedir [57].

Oligotiyofen türevleri bir çok konuda özellikle elektrokimyasal ve optik açıdan geniş araştırma konusu olmuştur. Örnek olarak, Barbarella vd. [58] floresans özellik kazandırmak amacıyla izotiyosiyanat türevleri sentezlemişlerdir. Bu çalışmanın sonucunda ise oligotiyofen türevinin elektriksel özellikten çok optik özelliklerinden faydalanılmıştır ve kimyasal tanımlama açısından bu bileşiklerin önemli olduklarını saptamışlardır. Diğer bir çalışmada ise Advincula vd. [59] ilk kez suda çözünebilen α -sexitiyofenleri sentezlemişlerdir. Suzuki vd. [60] ise n-tipi yarı iletken olarak florlanmış α -sexitiyofenleri çalışmıştır.



Şekil 2. 35 Literatürde bulunan bazı oligotiyofen türevleri

2.19.1 Oligotiyofenlerin Sentez Metodları

Politiyofenlerin sentezlenebilmesi için geçerli olan metodların bir çoğu oligotiyofenlerin sentezlenmesinde de kullanılmaktadır. Fakat bu metodlar 8 tiyofen ünitesinden daha az tiyofen grubuna sahip moleküllerde uygulanabilmektedir. Son yıllarda etkili katalizörlerin bulunması ve sentez metodlarının geliştirilmesi ile çeşitli yan gruplara

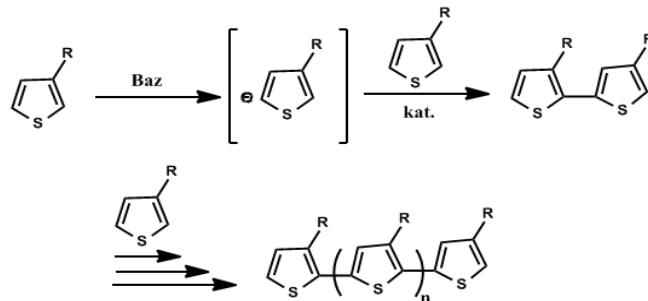
sahip, daha uzun tiyofen zincirine sahip oligotiyofenlerin sentezi gerçekleştirilebilmiştir.

2.19.1.1 Oksidatif Kenetlenme

Tiyofen türevleri demir klorür gibi yükseltgeyici ajanlar ile kolayca yükseltgenebilmekte veya CuCl_2 varlığında molekülden bir proton ayrılması ile dimerleşebilmektedir. Bu metod ile molekül üzerindeki en yüksek elektron yoğunluğuna sahip pozisyonlardan kenetlenme gerçekleşmektedir. Fakat bu metodun kullanılmasında oluşabilecek problemlerden birisi arzu edilmeyen pozisyonlardan grupların bağlanması sonucu düşük oligomer zincirlerinin oluşması iken, bir diğeri ise saflaştırma aşamasındaki zorluklardır. Saflaştırma sırasında, kullanılan metal bileşiklerinin kalıntılarının ürün içerisine bulaşması saflaştırmadaki en büyük sorunu oluşturmaktadır [61].

2.19.1.2 Karbon-Hidrojen Kenetlenme Reaksiyonu

Politiyofenlerin sentezlenmesinde geçiş metalleri katalizörlüğünde kenetlenme reaksiyonları sıkça kullanılmaktadır. Bu reaksiyonların mekanizmasının tiyofen zincirinin uzamasıyla gerçekleştiği saptanmış fakat, aynı zincir uzunluğuna sahip oligomerlerin ve belirli bir molekül ağırlığına sahip oligomerlerin sentezlenmesi bu yöntem ile zor gerçekleşmektedir. Fakat 6-7 tiyofen üniteli oligomer zinciri sentezlenmesi doğrultusunda bu sentez yöntemi sıkça kullanılmaktadır. Şekil 2. 36' da 3-alkil tiyofenin Nikel katalizörlüğünde bitiyofen ve aynı metodun devamı ile daha uzun zincir sayısına sahip oligomerin oluşumu gösterilmiştir [62].



Şekil 2. 36 C-H kenetlenmesi ile oligotiyofen oluşum mekanizması

2.19.1.3 Paladyum Katalizörlü Çapraz Kenetlenme Reaksiyonları

Oligotiyofenlerde hem istenilen uzunlukta zincir uzunluğunun elde edilmesi hemde saflaştırma sırasındaki kolaylık açısından paladyum katalizörlü kenetlenme reaksiyonları en önemli sentez metodunu oluşturmaktadır. Özellikle, uzun oligomer zincirleri boronik asit, brom ve kalayın tiyofen üzerine bağlanması ile Suzuki ve Stille kenetlenme reaksiyonları ile elde edilmektedir. Ayrıca Barbarella vd. paladyum katalizörlü Stille kenetlenme reaksiyonunu mikrodalga ile gerçekleştirilmiş ve aynı düzenle sıralanmış oligotiyofen zincirleri elde etmiştir [63].

2.19.2 Oligotiyofenlerde Zincir Uzunluğu

Moleküler düzeyde organik yarı iletkenlerde optoelektronik özellikler konjugasyonun derecesiyle önemli ölçüde ilgilidir. Uzun orbital konjugasyonu π - π^* geçişinin HOMO-LUMO arası farkını düşürür ve absorpsiyonun daha uzun dalgaboyuna kaymasını sağlar. Oligotiyofenlerde de zincirdeki tiyofen ünitelerinin sayısının artması bant aralığını azaltarak hem iletkenliğin artmasını hemde molekülün UV absorpsiyonunun daha uzun dalgaboyuna kaymasını sağlar. Wang vd. Yaptıkları çalışmada bir seri naftalen uç gruplarına sahip oligotiyofen sentezi gerçekleştirmiş ve zincir uzunluğunun maksimum absorpsiyon ve bant aralığına nasıl etki ettiğini incelemişlerdir. Sonuç olarak ise tiyofen ünitesinin artması ile bant aralığının azalıp maksimum absorpsiyonun ise arttığını gözlemlemişlerdir [64].

Özellikle alkil yan gruplarına sahip oligotiyofen ve politiyofenlerde çözünme özelliği iyileşirken, ana zincirde molekülün dönme hareketini kısıtlamaktadır. Bu durum ise elektronların molekül üzerindeki akışını kısıtlamakta ve bant aralığının yükselmesine neden olmaktadır [61].

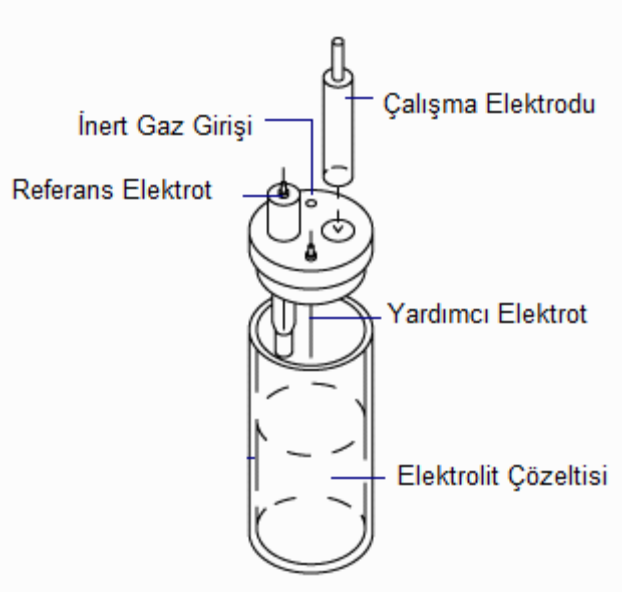
2.20 Döngüsel Voltametri

20. yüzyılın ilk çeyrek yılında elektrokimyacılar için, elektroanaliz, potansiyometri ve kondüktometri genel olarak araştırma konusu olmuş ve temel ilkeleri saptanmıştır. Polografi ve özellikle voltametri son zamanlarda üzerinde çok çalışılan elektrokimyasal yöntemlerdir. Bu iki yöntemde de analiz koşullarına uyan akım şiddeti-gerilim

eğrilerinin çizilmesi temel koşuldur. Elde edilen eğrilerin değerlendirilmesi ile özellikle fizikokimya başta olmak üzere, analitik, inorganik, organik ve biyokimyada da kullanılmaktadır [65].

Döngüsel voltametrimin (CV) temeli, karıştırılmayan bir çözeltiliye daldırılmış olan elektrot potansiyelinin taranması ve bunun sonucunda ölçülen akımı içerir. CV'de potansiyel; ilk olarak ileri yönde taranan, istenen potansiyelde duran ve sonra ters yönde taranan üçgensel bir dalga şeklinde uygulanır. Siklik voltametriye elektrot reaksiyonlarının oluşabileceği potansiyel sınırlarını belirlemek çok önemlidir. Bunun için önce belirlenen potansiyelden itibaren taramaya başlayarak, oksidasyon ve redüksiyon bölgeleri belirlenir. Taramalar yapılırken yalnızca 1. tarama kinetik parametrelerin ölçülmesinde kullanılır (1. tarama için başlangıç şartlarını tanımlamak mümkündür), n. taramaya doğru elektrot yüzeyinde ürün birikmeleri olduğundan piklerde genişlemeler görülür. Bu yüzden potansiyel sınırları ve tarama hızı önemlidir, ayrıca tepkenlerin derişimleri, pH ve sıcaklık gibi değişimleri de takip etmek gerekir.

Döngüsel voltametriye dönüşümün gözlenmesi için uygulanan potansiyel aralığında indirgenme ve yükseltgenme elektrolit çözeltisinde olmalıdır. Organik bileşikler için döngüsel voltametri kullanılırken, elektron verme veya alma kolaylığına sahip kimyasal maddelerin elektrolitte çözülmesi sağlanır ve üç elektrot, çözeltiliye sırası ile yerleştirilir (Şekil 2. 37). Daha sonra çalışma elektrotuna zamana bağlı olarak değişen akım ve potansiyel uygulanır. Referans elektrot doğrultusunda meydana gelen akım, potansiyelin fonksiyonu olarak ölçülür. Dönüşümlü voltametri, bileşiklerin yükseltgeme ve indirgeme potansiyellerinin ölçülmeleri yanısıra, bileşiklerin elektro aktivite özelliklerinin belirlenmesi ve çalışılması, indirgeme ve yükseltgeme reaksiyonlarının yapılması, elektrotlarının yüzey kaplaması gibi çalışmalarda da kullanılmaktadır.



Şekil 2. 37 Döngüsel Voltametri Düzenegi

Döngüsel voltametri çalışmada çalışma, referans ve yardımcı (iletken) elektrot olmak üzere üç tip elektrot kullanılır. Bu elektrotlardan referans elektrot, genellikle gümüş /gümüş klorür (Ag/AgCl) veya doymuş kalomel (SCE) den yapılan, sabit ve bilinen bir potansiyele sahiptir. Dönüşüm, referans elektrot ile çalışma elektrotu arasındaki potansiyel farkından oluşan potansiyel ile gerçekleşmektedir.

Bir diğer elektrot çeşidi olan yardımcı (iletken) elektrotun görevi, belli bir kaynaktan çözelti ortamına akım sağlamak ve bu akımı doğru bir şekilde sürdürmektir.

Çalışma elektrotu ise dönüşümlü voltametri çalışmasında kullanılan en önemli elektrotur. Platin, gümüş, altın, cam karbon, nikel ve paladyum gibi değişik materyallerden yapılabilmektedir. Analitin (elektrolit çözeltisinde çözünen madde) yükseltgeme ve indirgeme aşamaları burada gerçekleşmektedir [66].

Voltaj (E) sıfırdan başlayarak artırıldığında akımda (I) sıfırdan başlayarak artmaktadır. Bu olay donör bir maddenin (D) katyon radikal donöre (D^+) yükselmesine neden olur. Oksidasyon ve indirgeme potansiyelleri arasındaki fark yarı dalga potansiyel ($E_{1/2}$) olarak adlandırılır. Bu potansiyel, donörün ne kadar kolay okside olduğu hakkında bilgi vermektedir. Bir donör ne kadar kolay okside olursa o derece iyi bir iletken olabilir.

Döngüsel voltametri yönteminde zamanla artan potansiyel programı uygulanır ve istenilen gerilim değerine ulaşınca uygulanan gerilimi zamanla doğrusal olarak azalacak şekilde ters çevrilir. Kütle aktarımı sadece difüzyon ile aktarılır. Bu yüzden pik şeklinde eğriler elde edilir ve bu eğrilere dönüşümlü voltamogram adı verilir. Gerilim tarama yönü ters çevrildiğinde başlangıçta indirgenen tür yükseltgenir ve buna ait yükseltgenme piki gözlenir. Anodik ve katodik pik gerilimlerinin tam ortası o sistemin E_0 (formal gerilim) değerine eşittir. Tersinir sistemler için ileri yöndeki pik akımı geri yöndeki pik akımına eşit olmalıdır. Döngüsel voltamogramların ayrıntılı bir şekilde incelenmesi ile bir sistemin kaç adımda ve hangi gerilimlerde indirgenip yükseltgenebileceğini, elektrot tepkimesinin tersinir olup olmadığını, tepkime ürünlerinin kararlı olup olmadığını, elektrot tepkimesinin bir çözeltili tepkimesi ile elele gidip gitmediğini, yüzeye tutunma olup olmadığını anlamak mümkündür.

MATERYAL VE YÖNTEMLER

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

9-Bromoantrasen (%94, Aldrich), 2,5-dibromotiyofen (96%, Alfa Aesar), 5,5'-dibromo-2,2'-bitiyofen (99%, Aldrich), tetrakis(trifenilfosfin) paladyum(0) (99%, Aldrich), trietilborat (99%, Sigma-Aldrich), 2-izopropoksi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksoborolan (98%, Aldrich), 1,6M' lık hekzan içerisinde saklanmış n-Bütil lityum çözeltisi (99%, Alfa Aesar), tiyosalisilik asit (98%, ABCR), sülfürikasit (H_2SO_4 , %98, Merck), hekzan (99,5%, Merck), etilasetat (99%, Merck), tetrahidrofuran (THF, $\geq 99,9\%$, Merck), *N,N'*-dimetilformamid (DMF, 99,5%, Merck), etanol ($\geq 99\%$, Merck), 2-metiltetrahidrofuran ($\geq 98\%$, Merck), dietileter (99,7%, Merck), diklorometan (DCM, 99%, Merck), kloroform ($CHCl_3$, 99%, Merck), trietilamin (99%, Merck), sodyum sülfat (99%, Merck), benzofenon (99%, Merck), katı sodyum (99%, Merck) herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanıldı,

3.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler

Bileşiklerin elde edilmesi ve kolondan ayırma işlemleri sırasında çözücülerin geri kazanılmasında, "Heidolph" marka "Laborota 4000" model döner buharlaştırıcı kullanıldı.

UV-görünür bölge absorpsiyon ve geçirgenlik spektrumları Varian Cary 50 Conc spektrofotometresi ile gerçekleştirilmiştir.

İnfrared spektrum ölçümleri Nicolet 6700 FT-IR spektrofotometresi kullanılarak elde edildi.

Kütle spektrumları Yıldız Teknik Üniversitesi Enstrümantel Analiz Laboratuvarı'nda, Agilent 6890N GC-System-5973 IMSD cihazı ile ölçüldü.

Polimerlerin molekül ağırlığı ve heterojenlik indeksi, THF bazlı (Agilent 1100) pompa ve refraktif indeks dedektörü (Agilent 1100s) olan Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile ölçüldü.

Nükleer magnetik rezonans spektrumları (¹H NMR, ¹³C-APT NMR, COSY NMR) Yıldız Teknik Üniversitesi'nde "Bruker-250 MHz NMR" cihazıyla CDCl₃'de alındı.

Floresans ve fosforesans spektrumları Jobin Yvon-Horiba Fluoromax-P cihazı kullanılarak elde edildi.

Fotoliz işlemi, Macam Flexicure cihazı ile iki ucu kuvarz ile kapatılmış fiber-optik bir kablo ve orta basınçlı civa lambası içeren aydınlatma ünitesinde yapılmıştır.

Gerçekleştirilen reaksiyonlar için tartımlar Ohaus terazi ile alındı.

Reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığını tespit etmek, oluşan ürünlerin göreceli yoğunluklarını tespit etmek, yan ürünleri belirleyebilmek amacıyla deneysel süreçte TLC plakalara Camag UV-Kabin ile bakılmıştır.

Ürünlerin kurutulmasında Binder marka vakum etüvü kullanılmıştır.

Tiyofen gruplarını borolanlama işlemi esnasında gereken soğutma işlemi yapmak için Julabo FT902 marka daldırmalı soğutucu kullanılmıştır.

3.3 Susuz Tetrahidrofuran Hazırlanması

Tetrahidrofuran, azot atmosferi altında ve Na metali ile benzofenon varlığında yaklaşık 4 saat kaynatıldıktan sonra destillenerek taze olarak kullanıldı.

3.4 Kolon kromatografisi

Kolon kromatografisi fiziksel bir ayırma ve saflaştırma yöntemidir. Bu yöntemle ana ve yan ürünlerin ayrılmasında hem de onların saflaştırılması sağlanır. Adsorban olarak

Silika Gel'den faydalanılmıştır. Safılaştırılacak karışımlar uygun çözücü sistemi seçildikten sonra hazırlanan kolona özenli bir şekilde aktarılmıştır.

3.5 İnce tabaka kromatografisi (İTK = TLC)

Reaksiyonun hangi aşamada olduğunu, yeni ürünlerin oluşup oluşmadığını tespit etmek ve kolon çözücü sistemi için önceden bilgi edinmek amacıyla deneysel süreçte İnce Tabaka Kromatografisi kullanılmıştır.

BÖLÜM 4

DENEYSEL SONUÇLAR

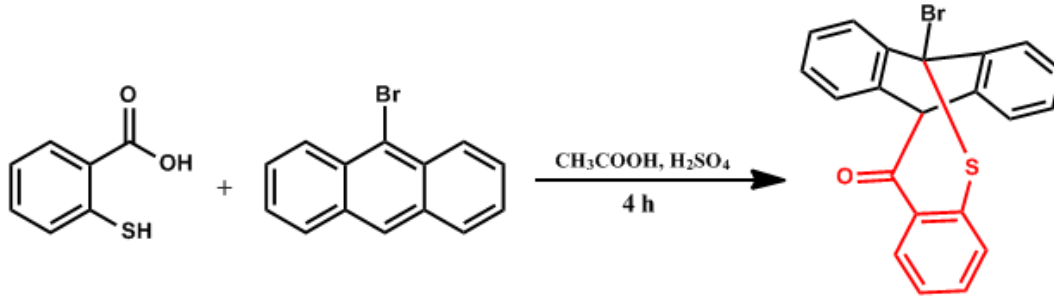
4.1 6-bromo-6H-6,11-[1,2]benzenodibenzo[b,f]tiyosin-12(11H)-on (TXABr) Molekülünün Sentezi, Karakterizasyonu, Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

4.1.1 6-bromo-6H-6,11-[1,2]benzenodibenzo[b,f]tiyosin-12(11H)-on (TXA-Br) Molekülünün Sentezi ve Karakterizasyonu

0,51 g (2×10^{-3} mol) 9-bromoantrasen, 15 mL asetik asit ilavesiyle 120°C ' de reflüks sıcaklığında çözüldü. İçerisine 0,31 g (2×10^{-3} mol) tiyosalisilik asit ve 5 mL derişik sülfürik asit eklenen karışım 4 saat boyunca ışıktan korunarak 120°C ' de 500 W' da mikrodalga içerisinde reflüks edildi. Reaksiyon karışımı 4 saatin sonunda hacimce daha fazla kaynar suya dökülerek, süzgeç kağıdından süzöldü. Saf su ile yıkanan ürün vakum etüvünde kurumaya bırakıldı. Ham ürün, kloroform kolon sisteminde saflaştırıldı. (Verim % 45) (Şekil 4. 1).

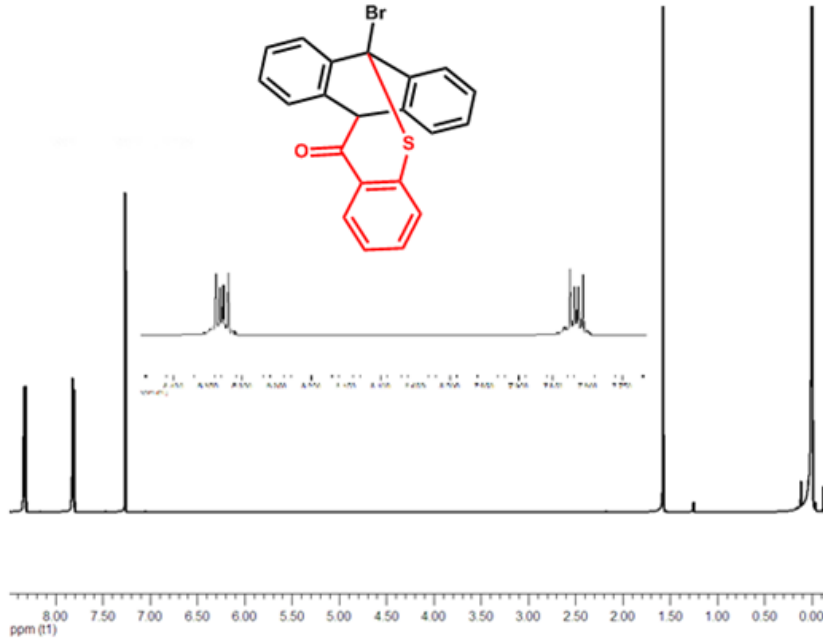
MA ($\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{BrOS}$): 392 g mol⁻¹, LC-MS, m/z (%): 391 (M+).

IR (ATR): 3070 (aromatik), 1625 (C=O), 1560 (C=C) cm⁻¹.

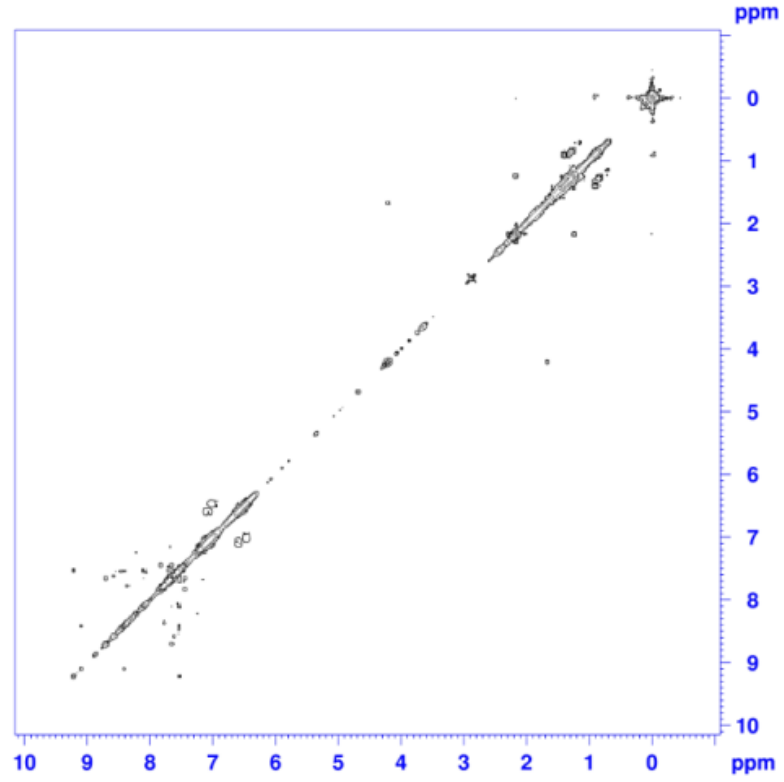


Şekil4. 1 TXA-Br Molekülünün Sentezi

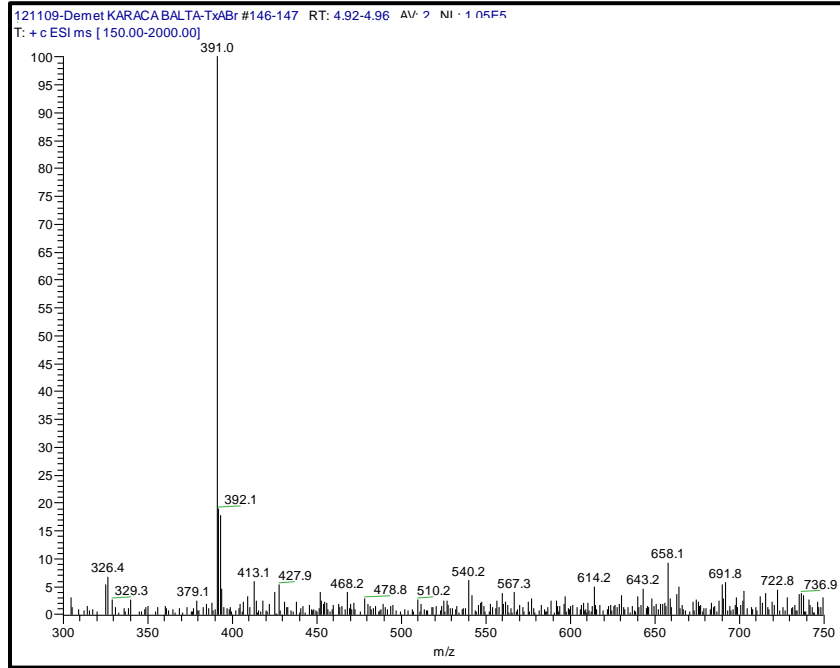
Elde edilen saf ürünün yapısı $^1\text{H-NMR}$ ve COSY-NMR spektrumları ile karakterize edilip, 9-Bromo antrasen ile tiyosalisilik asitin antrasenin 9,10 konumlarından halka kapanmasını gerçekleştirdiği saptanmıştır.



Şekil 4. 2 TXA-Br Molekülünün CDCl_3 ' te alınan H-NMR Spektrumu



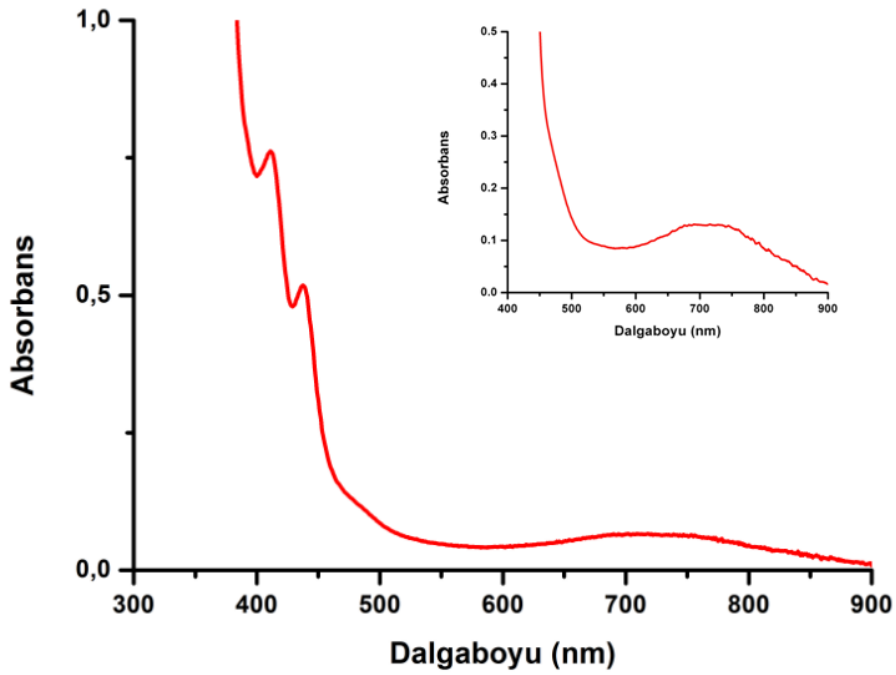
Şekil 4. 3 TXA-Br Molekülünün $CDCl_3$ ' te alınan COSY-NMR Spektrumu



Şekil 4. 4 TXA-Br Molekülünün LC-MS Spektrumu

4.1.2 TXA-Br' nin Absorpsiyon Spektrumu

TXA-Br fotobaşlatıcısının CHCl_3 çözücüsü içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu şekil 4. 5' de verilmiştir. Molekülün UV absorpsiyon spektrumu diğer tiyokzanton türevi fotobaşlatıcılardan farklı olarak görünür bölgedeki absorpsiyonunun dışında IR bölgesinde de bir absorpsiyona sahip olduğu görülmüştür. Molekülün UV absorpsiyon spektrumlarından molar absorptivite katsayıları dalga boylarına göre ϵ_{379} : $1159 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, ϵ_{409} : $749 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, ϵ_{437} : $513 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, ϵ_{726} : $65 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ olarak hesaplandı.

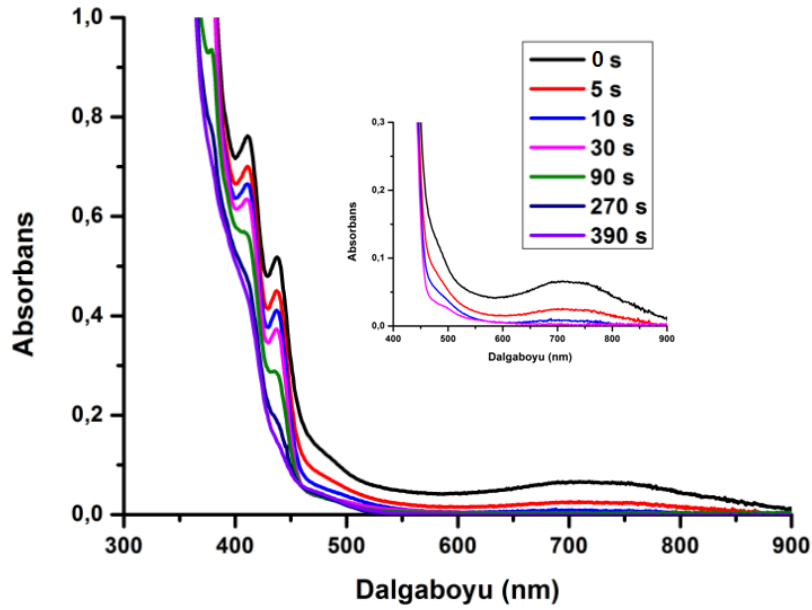


Şekil 4. 5. TXA-Br Molekülünün CHCl_3 ' deki UV Absorpsiyon Spektrumu

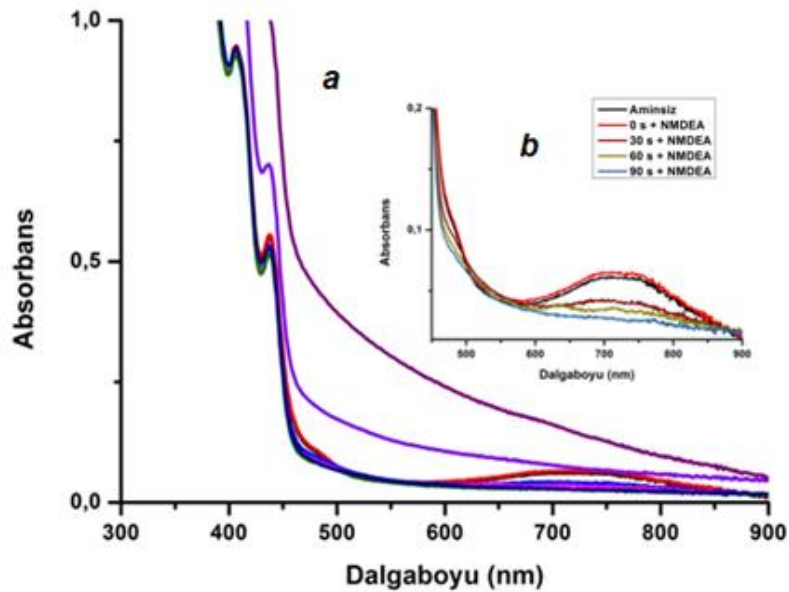
4.1.3 TXABr Fotobaşlatıcısının Aminli ve Aminsiz Ortamdaki Fotolizi

TX-ABr fotobaşlatıcısının CHCl_3 ' deki fotolizi sonucunda zamana bağlı olarak UV absorpsiyonundaki değişim izlendi. Aydınlatma, 400 W' lık orta basınçlı civa lambası içeren Fleksi-kür spot aydınlatma cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. 30 s' lik aydınlatma süresi sonunda, kuyruk bölgesindeki absorpsiyonun kaybolduğu gözlemlendi. 390 saniye sonunda da başlatıcıya ait absorpsiyonun yok olduğu görüldü (Şekil 4. 6). TX-ABr' nin kloroformdaki çözeltisine $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ N-metildietanolamin (NMDEA) ilave

edilerek aydınlatma zamanına karşı, fotobaşlatıcının absorpsiyon spektrumundaki değişim izlendi. 90 s' lik aydınlatmanın ardından kuyruk bölgesindeki absorpsiyonun dekompoze olduğu gözlenirken, fotobaşlatıcının UV-Vis bölgedeki absorpsiyonunda bir değişme gözlemlenmemiştir (Şekil 4. 7).



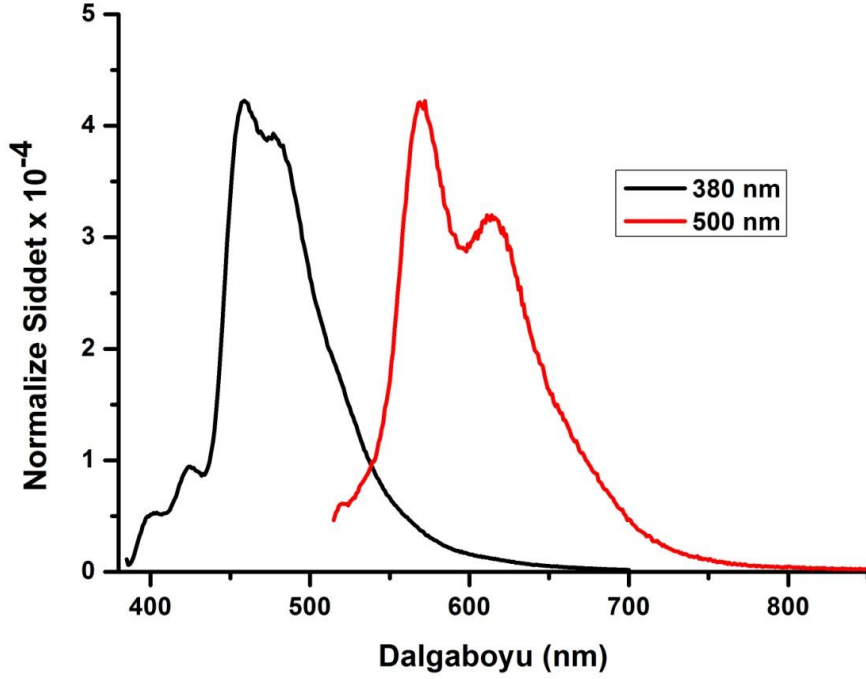
Şekil 4. 6 TXA-Br fotobaşlatıcısının aminsiz ortamdaki fotoğarması (1×10^{-3} M).



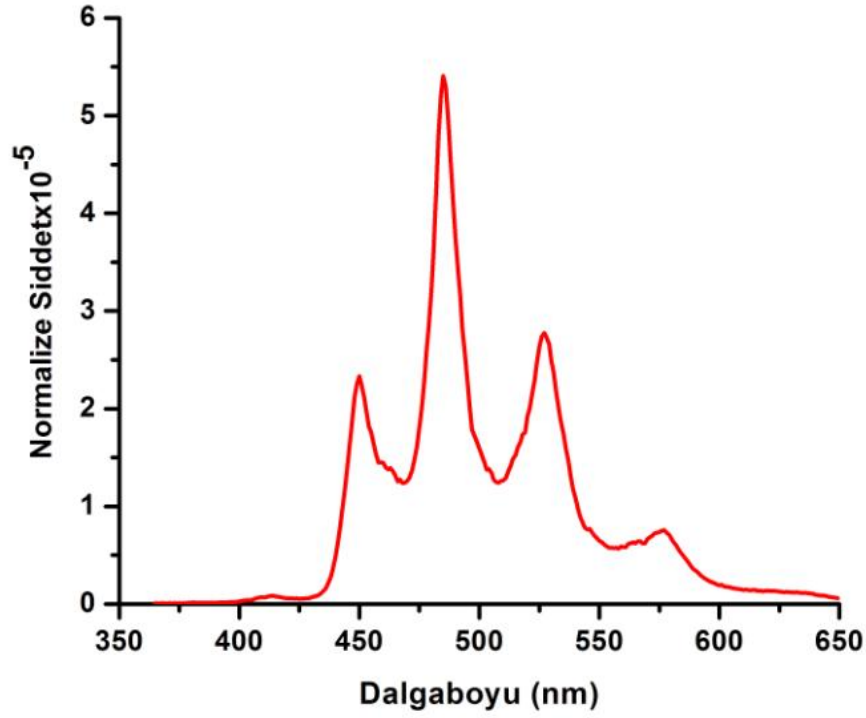
Şekil 4. 7 a)TXA-Br'nin [$1,3 \times 10^{-3}$ M]' nin NMDEA [$1,3 \times 10^{-2}$ M] varlığındaki fotoğarması, b)TXA-Br'nin kuyruk absorpsiyonunun fotolizi.

4.1.4 TXA-Br Fotobaşlatıcısının Floresans Spektrumu ve Kuantum Verimi

Sentezlenen TXA-Br fotobaşlatıcısının kloroformda hazırlanmış çözeltisinin oda sıcaklığında 380 nm ve 500 nm’ de uyarılması ile yayınım spektrumu incelenmiştir. Ayrıca TXA-Br fotobaşlatıcısının oda koşullarındaki yayınımının düşük olması nedeniyle, 77°K’ de etanol içerisinde 360 nm’ de uyarılarak yayınım spektrumu incelenmiştir.



Şekil 4. 8 TXA-Br’ nin CHCl₃’deki oda sıcaklığında alınan emisyon spektrumu (λ_{exc} =380 ve 500 nm)



Şekil 4. 9 TXA-Br' nin EtOH'deki 77⁰K' de lüminesans spektrumu ($\lambda_{exc}=380$ nm)

4.1.5 TXA-Br' nin Fotobaşlatılmış Polimerizasyonu

Uygun konsantrasyonlarda hazırlanan başlatıcı, yardımcı başlatıcı, çözücü ve monomer karışımları homojen halde pyreks tüplerde hazırlandıktan sonra 350 nm dalgaboyunda ışık yayan 8 adet 11 W' lık mor lamba bulunan hava soğutmalı fotoreaktör içinde aydınlatıldı. Polimerizasyon reaksiyonundan sonra örnekler, metanol içerisinde çöktürülerek krozelere süzüldü. Elde edilen polimerler sabit tartıma gelinceye kadar vakum etüvünde kurutuldu ve gravimetrik olarak dönüşüm yüzdeleri eşitlik 4. 2' ye göre hesaplandı. Metil metakrilatın (MMA), TXA-Br beraberindeki polimerizasyonu sonucunda elde edilen veriler çizelge 4. 1' de verildi.

$$\text{Dönüşüm \%} = \frac{\text{Elde edilen polimer ağırlığı}}{\text{Monomer ağırlığı}} \times 100 \quad (4.2)$$

Çizelge 4. 1 MMA [4,68 mol L⁻¹]'nın TXA-Br fotobaşlatıcısı ile CHCl₃'deki fotobaşlatılmış polimerizasyonu

İşlem ^a	[TXA-Br] (mol L ⁻¹)	N ₂	[NMDEA] (mol L ⁻¹)	Dönüşüm %	M _n x10 ⁻³	D
1	5x10 ⁻³	-	-	1.49	34.9	1.97
2	5x10 ⁻³	-	1x10 ⁻²	0.56	16.4	1.23
3	5x10 ⁻³	+	1x10 ⁻²	0.78	16.2	1,30
4	5x10 ⁻⁴	-	-	1.86	49.9	1.86
5	5x10 ⁻⁴	-	1x10 ⁻²	7.24	15.4	1.26
6	5x10 ⁻⁴	+	1x10 ⁻²	6	16.1	1.30
7	5x10 ⁻⁵	-	-	0	-	-
8	5x10 ⁻⁵	-	1x10 ⁻²	7.96	30.1	1.67
9	5x10 ⁻⁵	+	1x10 ⁻²	7.25	29.7	1.78
10	5x10 ⁻⁶	-	-	0	-	-
11	5x10 ⁻⁶	-	1x10 ⁻²	3.41	60.3	1.88
12	5x10 ⁻⁶	+	1x10 ⁻²	3.99	52.7	3.51

t_{aydınlatma}: 60 dakika

[MMA]: 4.68 M, Işık yoğunluğu : 13 W/m²

Fotopolimerizasyon mekanizmasının daha iyi anlaşılabilmesi için, polimerizasyon reaksiyonları hava ve azot atmosferinde gerçekleştirildi. Başlatıcının, yardımcı başlatıcı olarak kullanılan amin varlığında düşük konsantrasyonlarda daha verimli bir şekilde

polimerizasyonu gerçekleştirdiği görülmektedir. Fotobaşlatıcının amin ilave edilmediği deneylerde etkinliğinin çok düşük olduğu saptanmıştır.

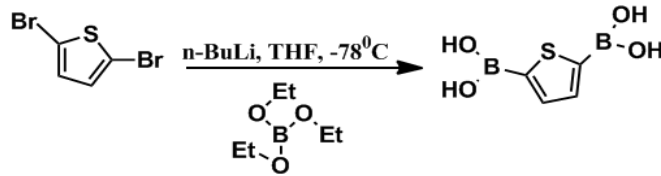
4.2 Tiyofen-2,5-Diboronik Asit Sentezi ve Karakterizasyonu

2,5 dibromotiyofen (10 mmol) 40 ml kuru THF içerisinde çözüldü. Sistem -78°C ' de aseton banyosu içerisinde oturtularak dengeye gelmesi sağlandı. Hekzan içerisinde saklanmış olan 1.6 M n-BuLi (8.6 mL, 20 mmol), azot atmosferinde, damla damla ilave edildi ve daha sonra beyaz çökelti oluşumu gözlemlendi. -78°C ' de reaksiyon karışımı bir saat karıştırıldıktan sonra üzerine trietil borat (4.28 mL, 21 mmol) ilave edildi. 4 saat sonra oda sıcaklığına alınan reaksiyon karışımı azot atmosferinde 1 gece boyunca karışmaya bırakıldı.

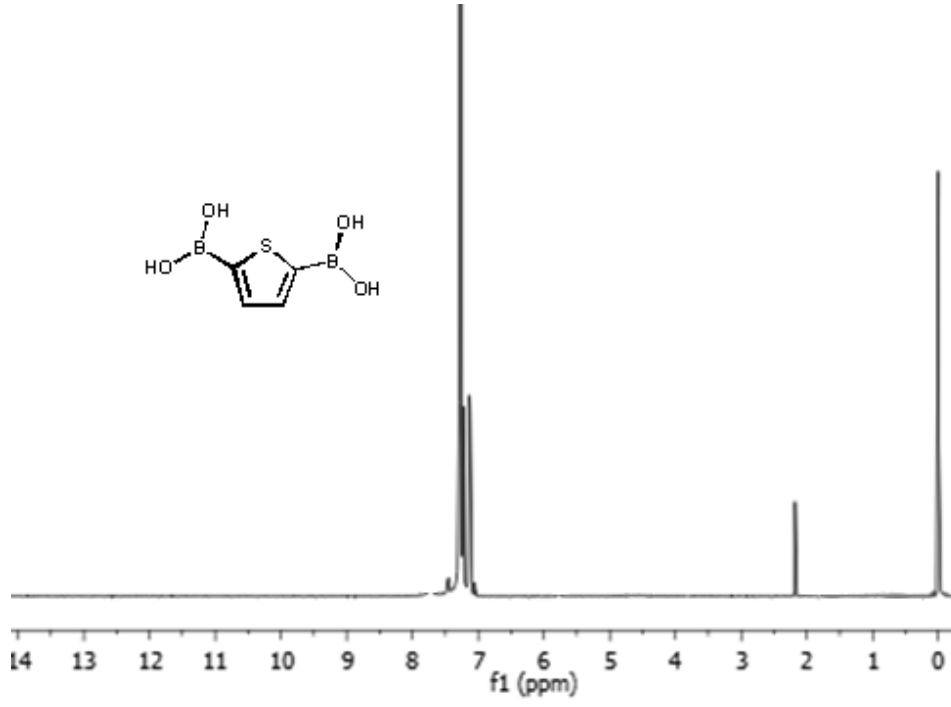
Elde edilen ürün karışımı 2 M'lık HCl çözeltisi ile muamele edildi. CH_2Cl_2 ile ekstrakte edilen ürün organik faza alındı. Su ile yıkanan organik fazın pH'ının su ile aynı duruma gelmesi sağlandı. Ayrılan organik faz Na_2SO_4 ile kurutulduktan sonra süzüldü. CH_2Cl_2 'nin döner buharlaştırıcı ile uçurulmasından sonra elde edilen ürün hekzan ile yıkanıp sudan kristallendirilerek beyaz renkli kristaller elde edildi. (Verim % 70)

M_A ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{SB}_2$): 170 g mol⁻¹, GC-MS m/z (%): 170 (M⁺).

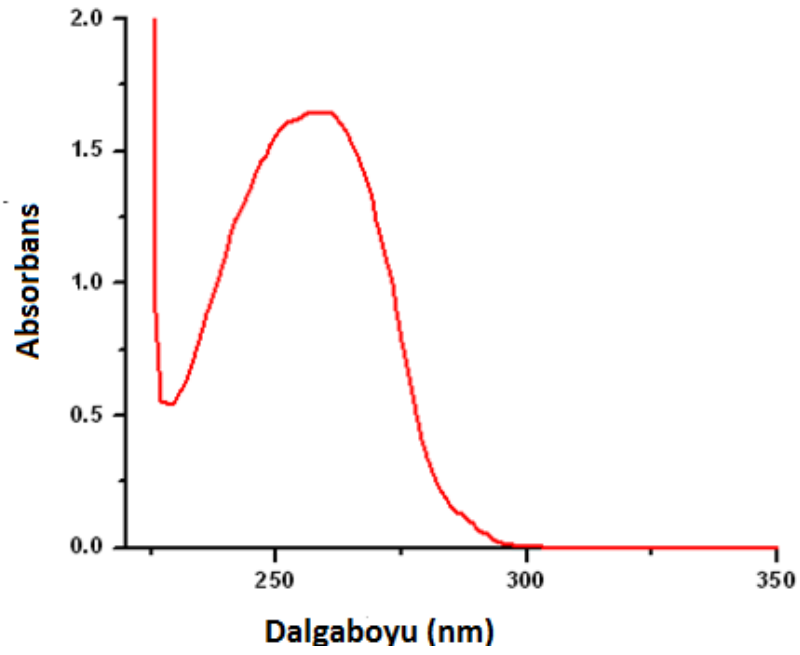
IR (ATR): 3300 (-OH), 3007 (aromatik), 1476(C-H), 1580 (C=C) cm^{-1} .



Şekil 4. 10 Tiyofen-2,5-diboronik asit sentezi



Şekil 4. 11 2,5-Tiyofen diboronik asit' in ^1H -NMR spektrumu



Şekil 4. 12 2,5-Tiyofen diboronik asit'in CH_2Cl_2 ' deki absorpsiyon spektrumu

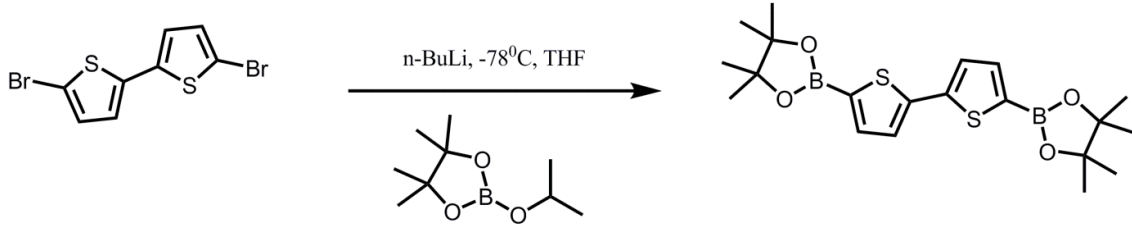
4.3 5,5'-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)-2,2'-bitiyofen (Diborolan-DiTh) Sentezi ve Karakterizasyonu

1.6 M n-BuLi (12.8 mL, 20.5 mmol) 40 mL THF içerisindeki 5,5'-dibromo-2,2'-bitiyofen (10 mmol) üzerine -78°C ' de karıştırılarak damla damla ilave edildi ve sonra çökelti oluşumu gözlemlendi. -78°C ' de reaksiyon karışımı yarım saat karıştırıldıktan sonra üzerine 2-isopropoksi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan (4.28 mL, 21 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı -78°C ' de 3 saat boyunca karıştırıldı. Daha sonra oda sıcaklığına getirilen reaksiyon karışımı azot atmosferinde 1 gece boyunca karışmaya bırakıldı.

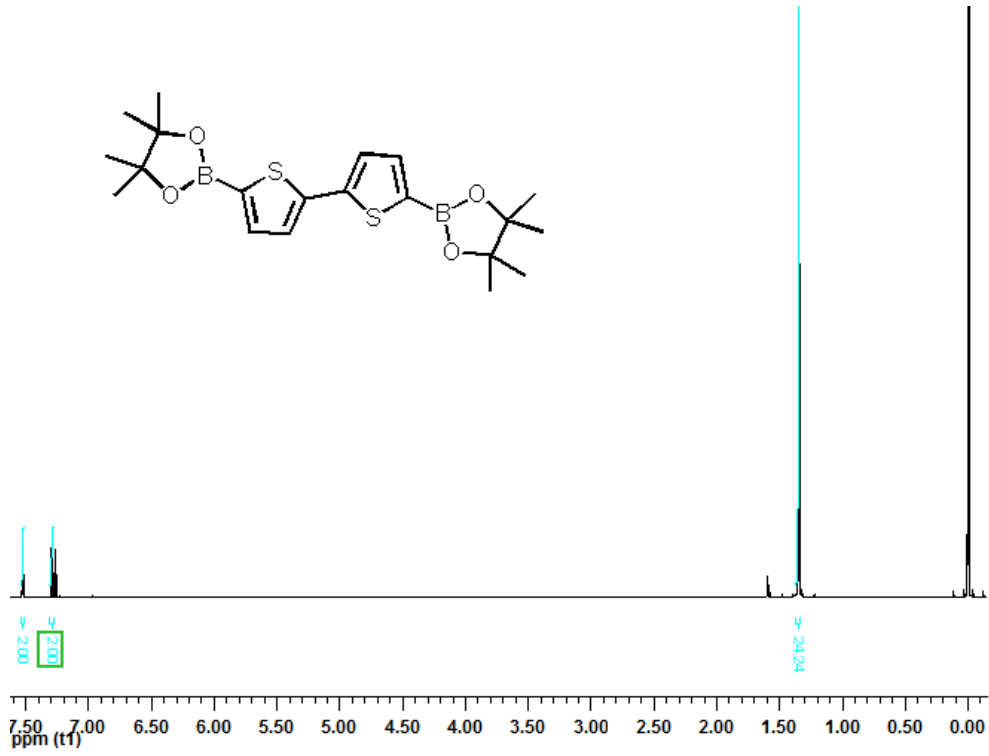
Elde edilen ürün karışımı 5 N' lik HCl çözeltisi ile muamele edilerek CH_2Cl_2 ile ekstrakte edildi. Ayrılan organik faz Na_2SO_4 ile kurutulduktan sonra süzüldü ve çözücü uçurularak elden edilen ürün etanol ile yıkandı. Beyaz reklı saf katı ürün karakterize edildi (Şekil 4. 13). (Verim % 80)

M_A ($\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{S}_2\text{B}_2$): 416 g mol⁻¹, GC-MS m/z (%): 416 (M⁺).

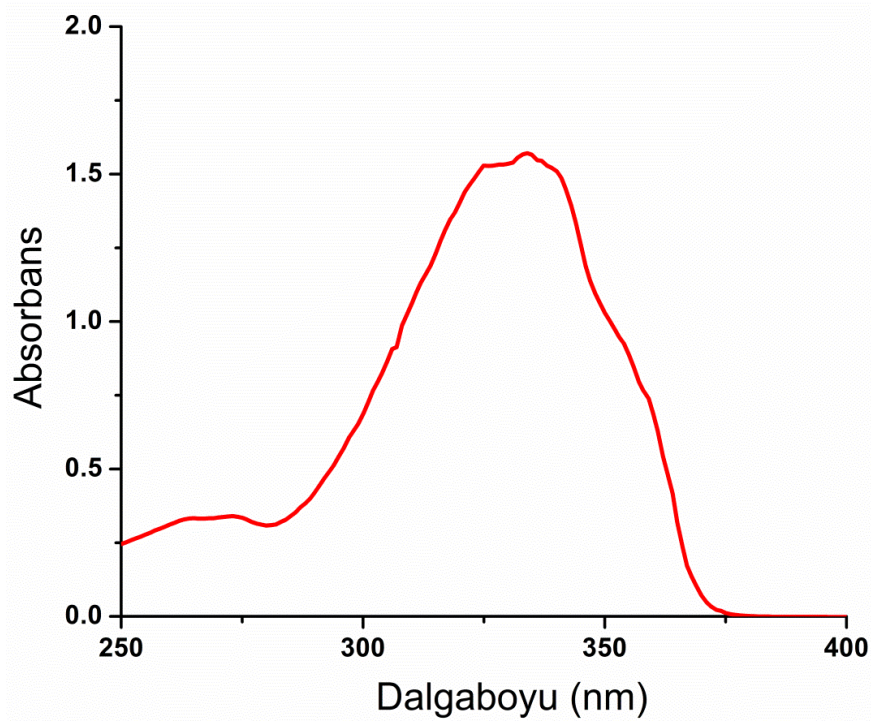
IR (ATR): 3043 (aromatik), 2976 (alifatik), 1476(C-H), 1578 (C=C) cm^{-1} .



Şekil 4. 13 Diborolan-DiTh sentezi



Şekil 4. 14 Diborolan-DiTh in CDCl₃' de alınan ¹H-NMR spektrumu.



Şekil 4. 15 Diborolan-DiTh'in [5×10^{-5} M] CH₂Cl₂' deki absorpsiyon spektrumu.

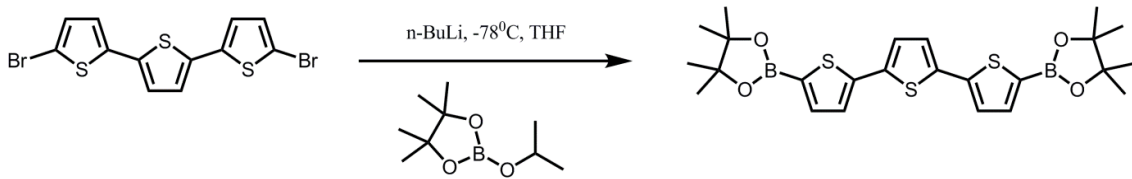
4.4 5,5''-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)-2,2':5',2''-tertiyofen

(DiBorolan-TerTh) Sentezi ve Karakterizasyonu

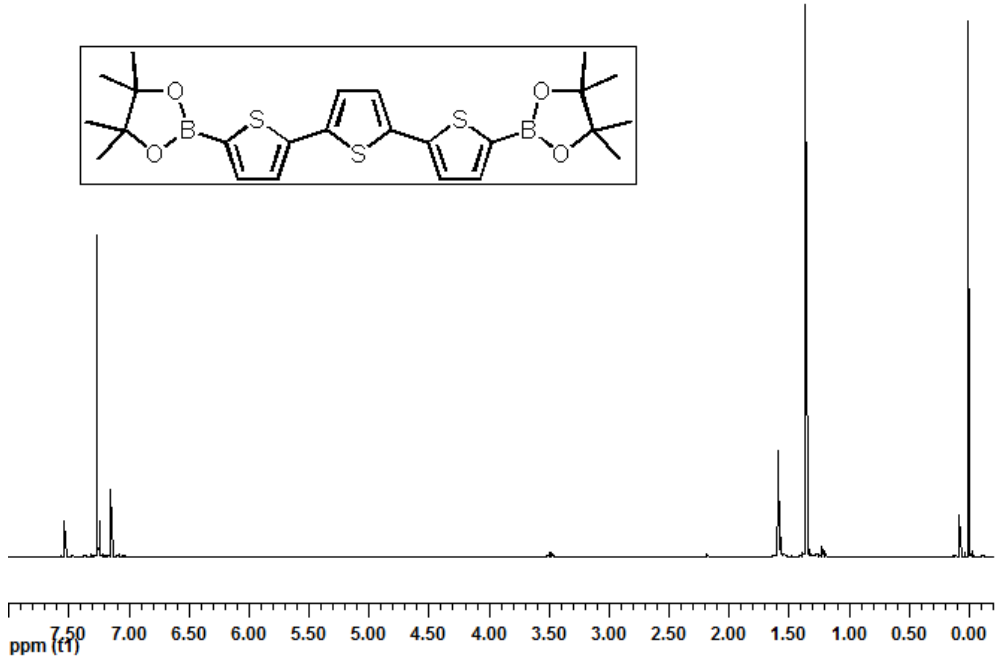
1.6 M n-BuLi (12.8 mL, 20.5 mmol) 40 mL THF içerisindeki 5,5''-dibromo-2,2':5',2''-tertiyofen (10 mmol) üzerine -78⁰C' de karıştırılarak damla damla ilave edildi ve sonra çökelti oluşumu gözlemlendi. -78⁰C' de yarım saat karışan reaksiyon karışımı üzerine 2-isopropoksi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan (4.28 mL, 21 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı -78⁰C' de 3 saat boyunca karıştırıldı. Daha sonra oda sıcaklığına getirilen reaksiyon karışımı azot atmosferinde 1 gece boyunca karıştırıldı (Wei, 1996). Elde edilen ürün karışımı 5 N' lik HCl çözeltisi ile muamele edilerek CH₂Cl₂ ile ekstrakte edildi. Ayrılan organik faz Na₂SO₄ ile kurutulduktan sonra süzüldü ve çözücü uçurularak elden edilen ürün metanol ile yıkandı. Saf ürün karakterize edildi (Şekil 4. 16).

M_A(C₂₄H₃₀O₄S₃B₂): 496 g mol⁻¹, GC-MS m/z (%): 496 (M+).

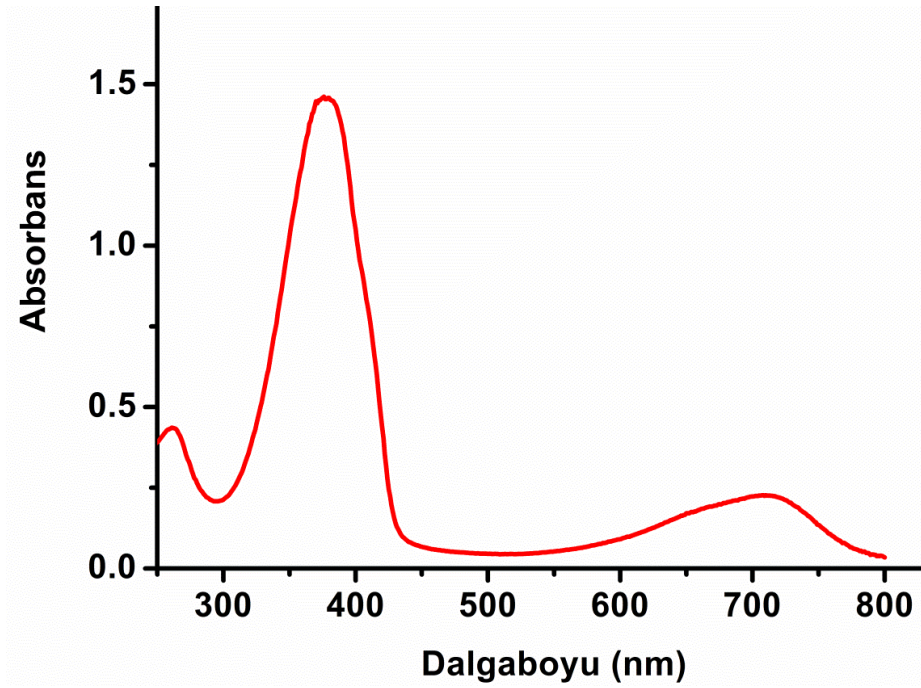
IR (ATR): 3050 (aromatik), 2979 (alifatik), 1430 (C-H) 1555 (aromatik C=C) cm⁻¹.



Şekil 4. 16 DiBorolan-TerTh sentezi



Şekil 4. 17 DiBorolan-TerTh'in CDCl_3 ' de alınan ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 4. 18 DiBorolan-TerTh' in CH_2Cl_2 ' deki absorpsiyon spektrumu.

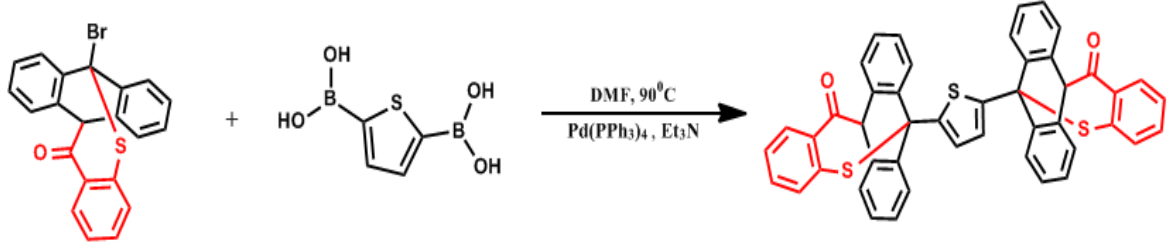
4.5 Oligotiyofen Türevlerinin Karakterizasyonu ve Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

4.5.1 6,6'-(tiyofen-2,5-diil)bis(6H-6,11-[1,2]benzenodibenzo[b,f]tiyosin-12(11H)-on) (DiTXA-Th)' nin Sentezi ve Karakterizasyonu

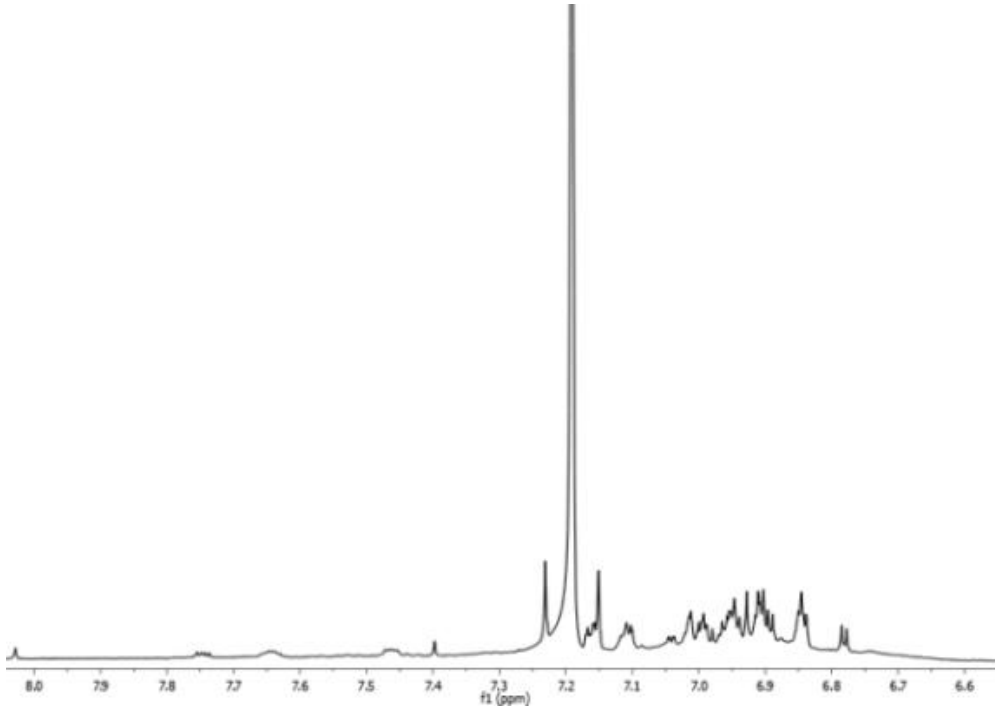
Yandan vanalı balon içerisinde, 2×10^{-3} mol TX-ABr, 1×10^{-3} mol tiyofen 2,5- diboronik asit ve 2×10^{-5} mol $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 30 ml DMF' te çözüldü. Ortama 2 mL trietilamin ilavesi ile reaksiyon karışımı argon atmosferinde 90°C ' de 1 gün boyunca karıştırıldı (Şekil 4. 19).

Bir gün sonunda yapılan TLC kontrolülerinde yeşil renkte bir spot gözlemlendi.

Reaksiyon yaklaşık 250 mL tuzlu su üzerine dökülerek sonlandırıldı. CH_2Cl_2 ile ekstrakte edilerek, organik faza alınan ürün, daha sonra 2 kez distile su ile yıkandı. Son olarak ürün Na_2SO_4 ile kurutulup süzülerek, CH_2Cl_2 döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün CH_2Cl_2 ile kolon yapılarak saflaştırıldı ve yeşil renkte kristaller elde edildi. (Verim %20)



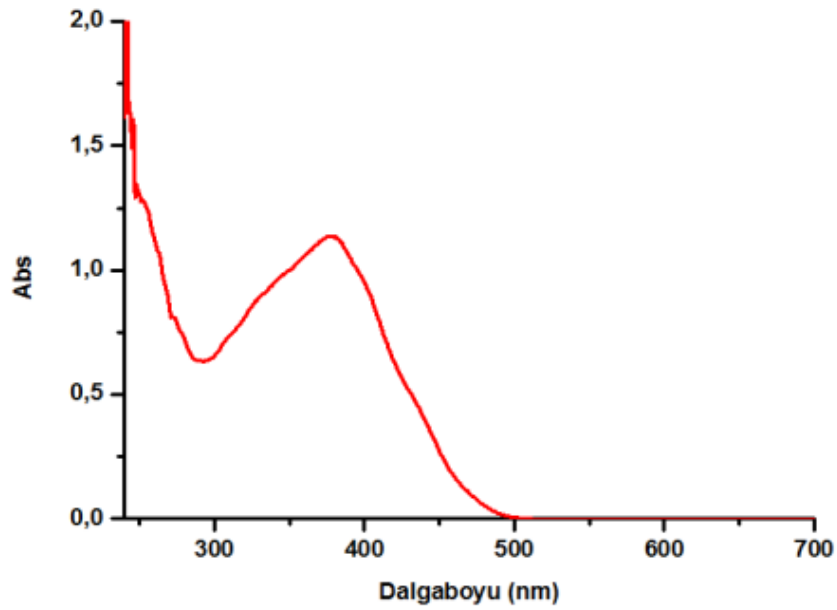
Şekil 4. 19 DiTXA-Th' nin sentezi



Şekil 4. 20 DiTXA-Th' nin CDCl_3 ' teki ^1H -NMR Spektrumu

4.5.2 DiTXA-Th' nin UV Absorpsiyon Spektrumu

DiTXA-Th' nin CH_2Cl_2 içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu şekil 4. 21 ' de verildi. 390 nm' de maksimum absorpsiyon veren oligotiyofen türevinin absorpsiyonunda 500 nm' ye ulaşan kayma saptanmıştır. $\epsilon_{390} = 2823 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$



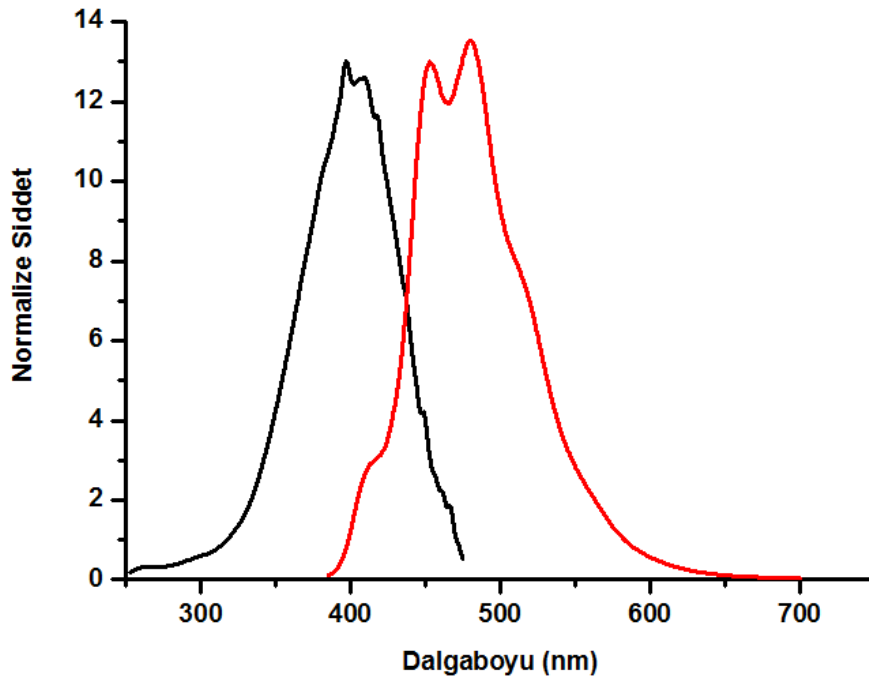
Şekil 4. 21 DiTXA-Th'nin ($1,7 \times 10^{-3} \text{ M}$) CH_2Cl_2 ' deki UV Spektrumu.

4.5.3 DiTXA-Th' nin Floresans ve Fosforesans Özellikleri

DiTXA-Th'nin CH₂Cl₂ çözücüsünde floresans uyarılma ve yayılım spektrumları alındı (Şekil 4. 22). CH₂Cl₂ içerisinde 380 nm' de uyarılan molekülün floresans uyarılma ve yayılım spektrumlarının ayna görüntüsüne sahip olduğu görülmektedir.

$$\Phi_{f(\text{örnek})} = \Phi_{f(\text{standart})} \times \frac{\text{Alan}_{\text{örnek}}}{\text{Alan}_{\text{standart}}} \quad \text{Eşitlik 4. 1}$$

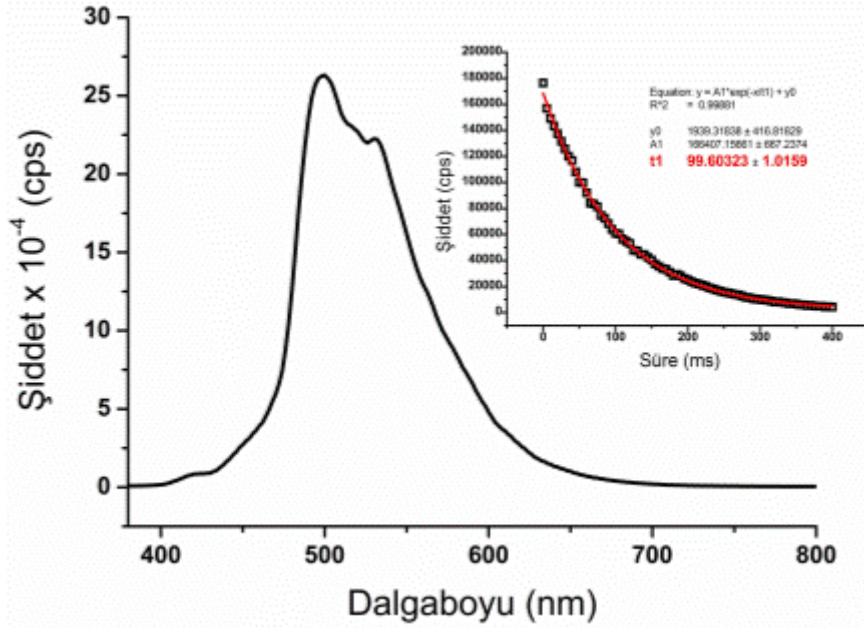
Aynı zamanda 9,10-difenil antrasen standart olarak kullanılarak eşitlik 4. 1' e göre molekülün floresans kuvantum verimi $\phi_f = 0,128$ olarak bulundu.



Şekil 4. 22 DiTXA-Th'nin CH₂Cl₂' deki floresans uyarılma ve yayılım spektrumu ($\lambda_{\text{exc}}=380$).

DiTXA-Th' nin uyarılmış singlet hal enerjisi floresans uyarılma ve yayılım spektrumlarının 445 nm' deki kesişim noktasından yararlanılarak 269 kJ.mol⁻¹ olarak bulundu.

DiTXA-Th'nin triplet konfigürasyonları hakkında bilgi sahibi olmak amacıyla etanol çözeltisi içerisinde 77⁰K' de fosforesans ölçümleri gerçekleştirildi (Şekil 4.23).

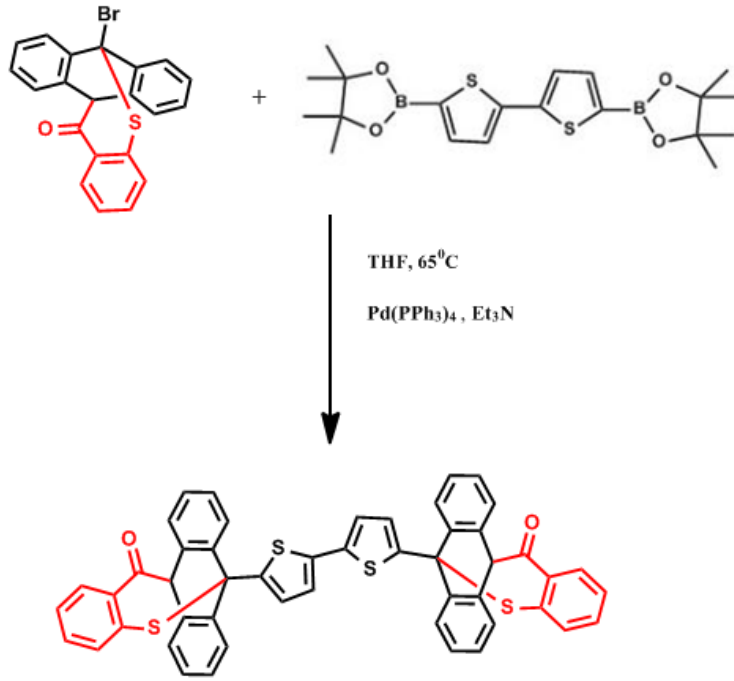


Şekil 4. 23 DiTXA-Th'nin 2-Me-THF' teki fosforesans spektrumu ve fosforesans ömrü (77⁰K' de).

Fosforesans yayılım spektrumunun (0,0) maksimum pikine ($\lambda_{maks}= 504$ nm) karşı gelen triplet enerjisi $E_T= 237$ kJ/mol olarak ve 504 nm' deki fosforesans ömrü, sönüm grafiğinden yaklaşık olarak 99 ms olarak hesaplandı. Fosforesans ömrü triplet hal konfigürasyonunun $\pi \rightarrow \pi^*$ olduğunu işaret etmektedir.

4.5.4 6,6'-([2,2'-bitiyofen]-5,5'-diil)bis(6H-6,11-[1,2]benzenodibenzo[b,f]tiyosin-12(11H)-on) (DiTXA-DiTh)' nin Sentezi ve Karakterizasyonu

Yandan vanalı reaksiyon balonu içerisinde gerçekleştirilen reaksiyonda, 2.0×10^{-3} mol TXABr ve 1.0×10^{-3} mol 5,5'-bis (4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)-2,2'-bitiyofen, 2.0×10^{-5} mol Pd(PPh₃)₄ varlığında THF içerisinde çözülerek 2 mL trietilamin ilavesi ile argon atmosferinde 65 °C' de 2 gün boyunca karıştırıldı (Şekil 4. 24). (Verim %36)

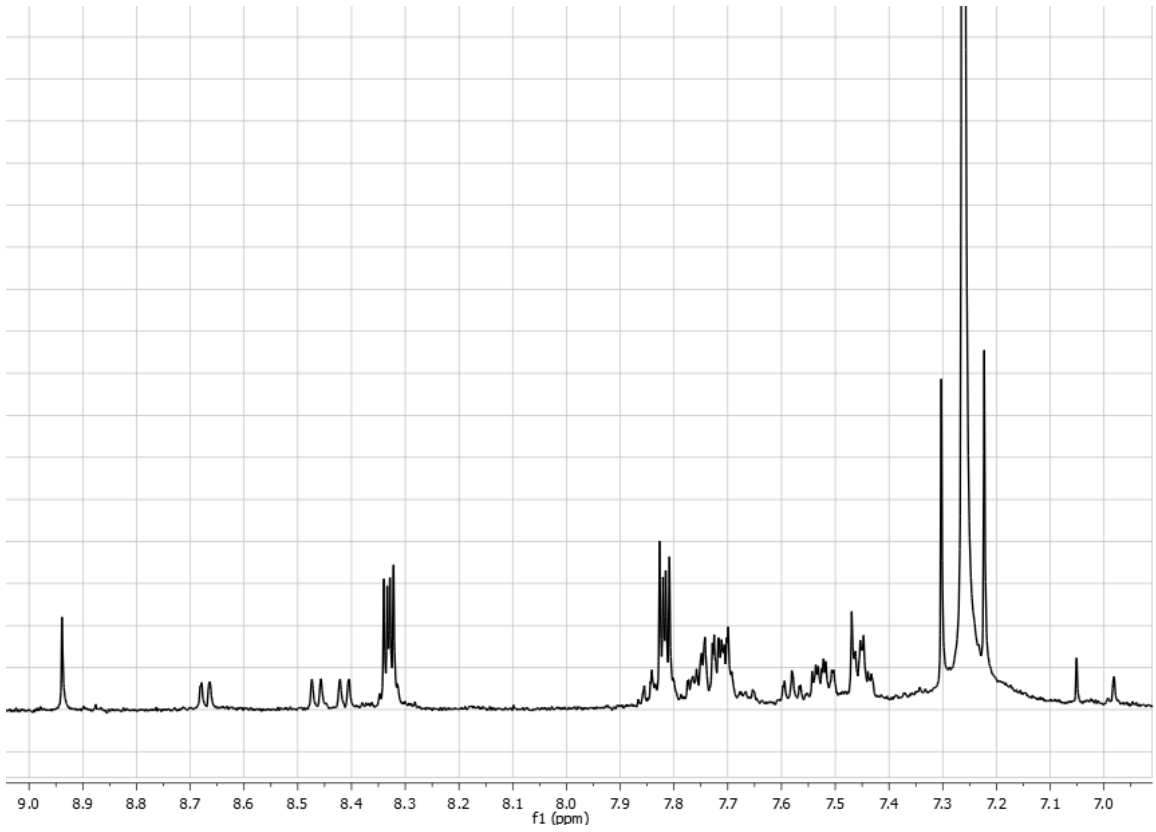


Şekil 4. 24 DiTXA-DiTh' nin sentezi

Reaksiyon doygun sodyumbikarbonat çözeltisi içerisinde sonlandırılarak, CH₂Cl₂ ile ekstraksiyon yapıldı. Kloroform kolonu kullanılarak saflaştırılan ürün sonucu, pembe renkte katı ürün elde edildi. (Şekil 4.25).



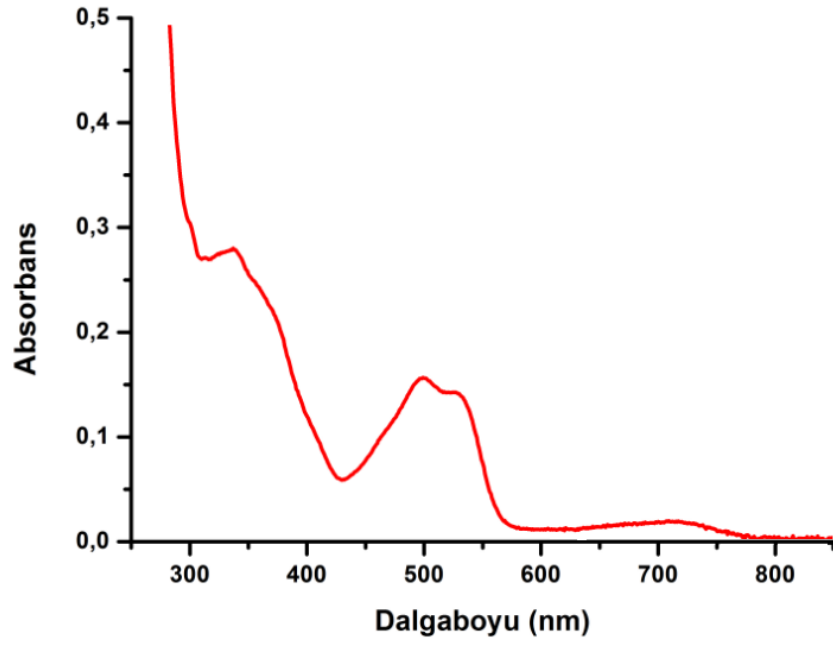
Şekil 4. 25 DiTXA-DiTh' nin CHCl₃' deki kolon kromatografisi



Şekil 4. 26 DiTXA-DiTh' nin $CDCl_3$ ' deki 1H -NMR Spektrumu

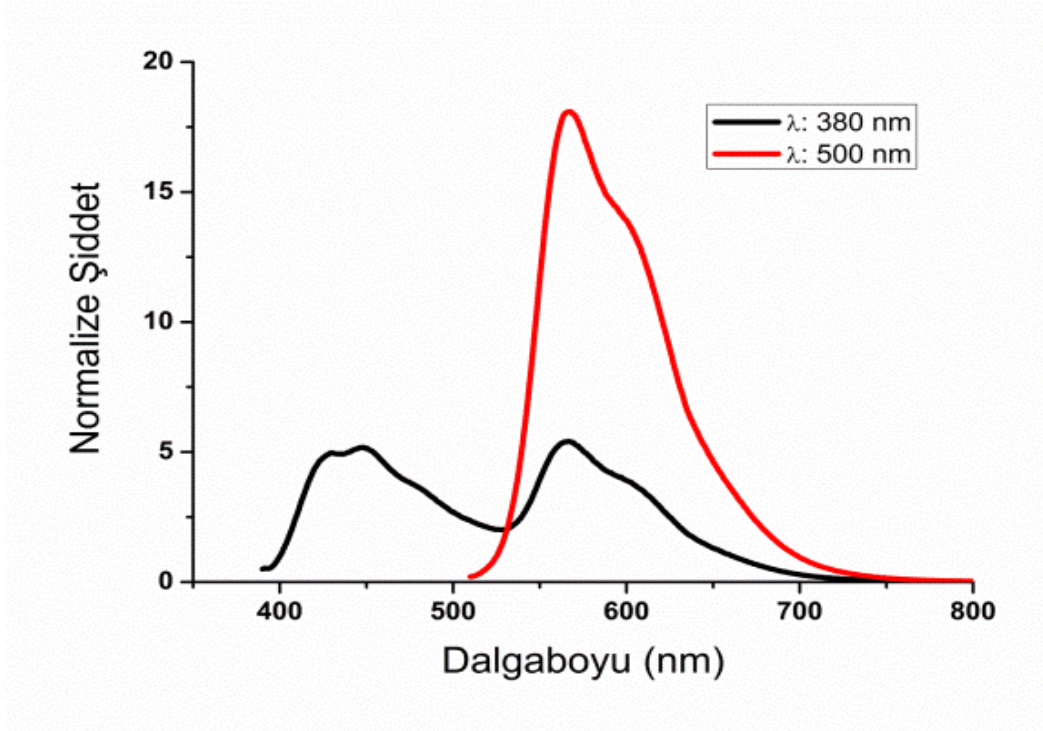
4.5.5 DiTXA-DiTh' nin UV Absorpsiyon Spektrumu

Şekil 4. 27' de gözlemlenen DiTXADiTh' nin absorpsiyon spektrumu tek tiyofen zincir uzunluğuna sahip olan bileşiğe göre, daha yüksek dalgalılarına kadar absorpsiyon yaptığı gözükmemektedir. Artan konjugasyon burada UV absorpsiyonunu neredeyse yakın IR bölgesine kadar kaydırmıştır.



Şekil 4. 27 DiTXADiTh' nin Absorpsiyon Spektrumu

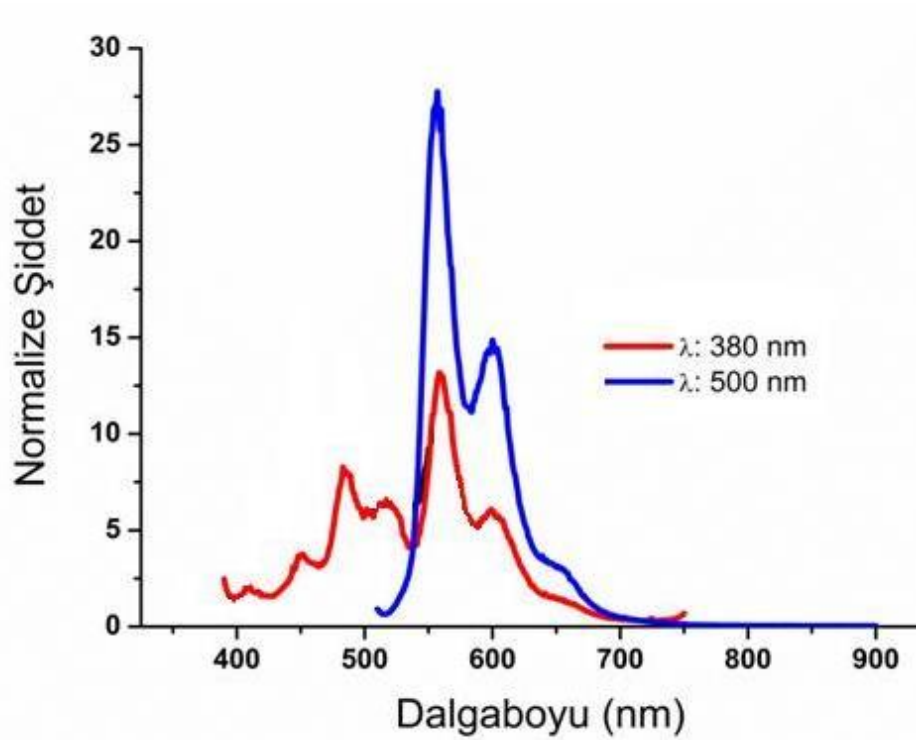
4.5.6 DiTXA-DiTh' nin Floresans ve Fosforesans Ölçümleri



Şekil 4. 28 DiTXA-DiTh' nin etanol çözeltilisindeki oda sıcaklığında elde edilen floresans emisyon spektrumu.

DiTXA-DiTh'nin CHCl₃ çözücüsünde 380 nm ve 500 nm' de uyarılarak floresans yayılım spektrumları alındı (Şekil 4.28). Aynı zamanda 9,10-difenil antrasen standart olarak kullanılarak eşitlik 4.1' e göre molekülün floresans kuvantum verimi $\phi_f = 0,013$ olarak bulundu.

Sentezlenen bileşiğin ayrıca TX-ABr fotobaşlatıcısına benzer olarak 77 K' de aynı dalga boylarında uyarılmasıyla floresans yayılım spektrumu edildi (Şekil 4.29).



Şekil 4.29 DiTXA-DiTh' nin 77 K' deki lüminesans spektrumu

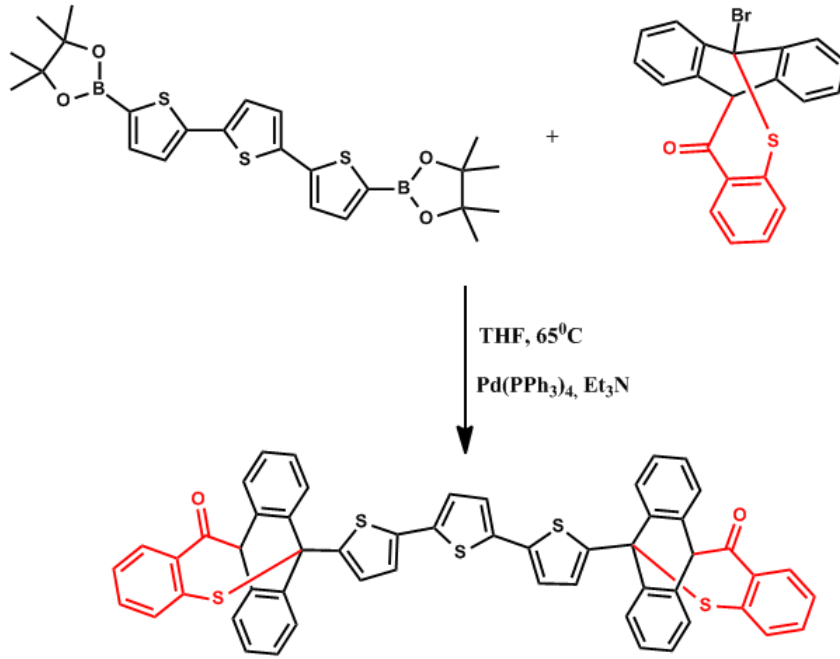
4.5.7 6,6'-([2,2':5',2''-tertiyofen]-5,5''-diil)bis(6H-6,11-

[1,2]benzenodibenzo[b,f]tiyosin-12(11H)-one) (DiTXA-TerTh)' nin Sentezi

Bileşiğin sentezi yandan vanalı reaksiyon balonu içerisinde ve argon atmosferinde gerçekleştirildi. 2.0×10^{-3} mol TxAntBr ve 1.0×10^{-3} mol 5,5''-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)-2,2':5',2''-tertiyofen, 2.0×10^{-5} mol Pd(PPh₃)₄ varlığında THF içerisinde çözülerek 2 mL trietilamin ilavesi ile argon atmosferinde 65 °C' de 3 gün boyunca karıştırıldı (Şekil 4.30).

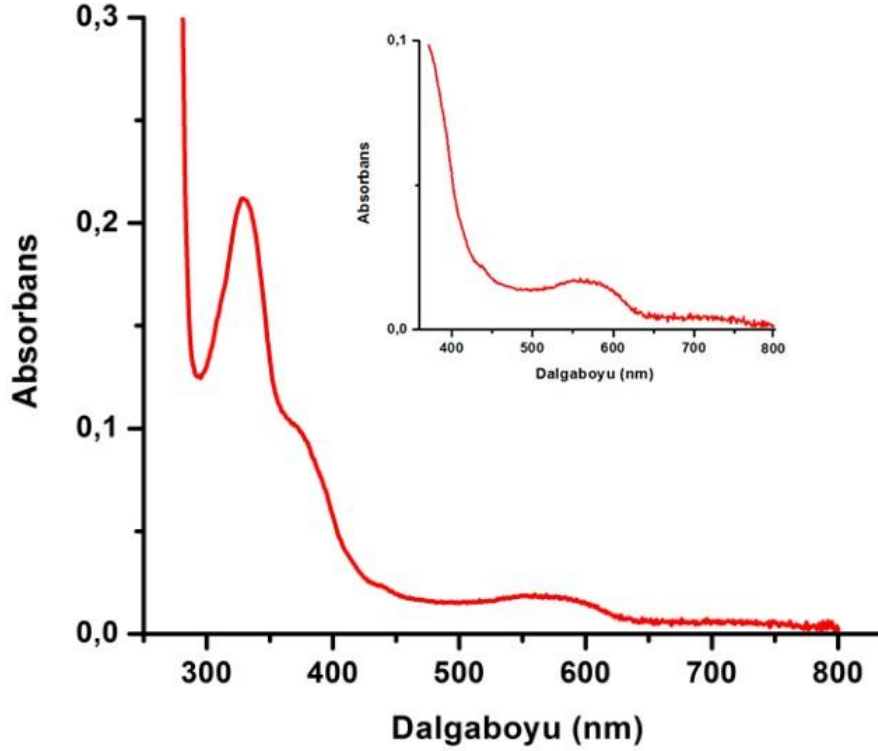
4 günün sonunda reaksiyon karışımı doygun sodyumbikarbonat çözeltisi ile çalkalandı ve sonrasında sentezlenen ürün kloroform fazına alındı. Preparatif tabaka kullanılarak (etil asetat:hekzan; 1:3) saflaştırıldı. (Verim %7)

Ürün saflaştırması sırasında karşılaşılan en büyük sorun UV ışığı altında TLC üzerinde görünen pembe spotun yaklaşık 5 dakika sonunda kaybolarak, TLC plakanın üzerinde siyah spot oluşturmasıydı.



Şekil 4. 30 DiTXA-TerTh' nin sentezi

4.5.8 6,6'-([2,2':5',2''-tertiyofen]-5,5''-diil)bis(6H-6,11-[1,2]benzenodibenzo[b,f]tiyosin-12(11H)-on) (DiTXA-TerTh)' nin Absorpsiyon Spektrumu

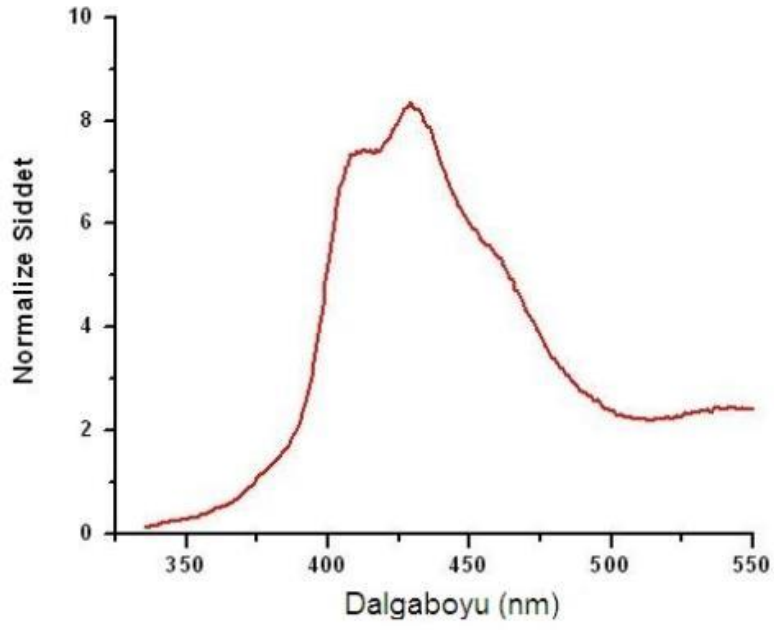


Şekil 4. 31 DiTXA-TerTh'nin CHCl_3 ' deki absorpsiyon spektrumu

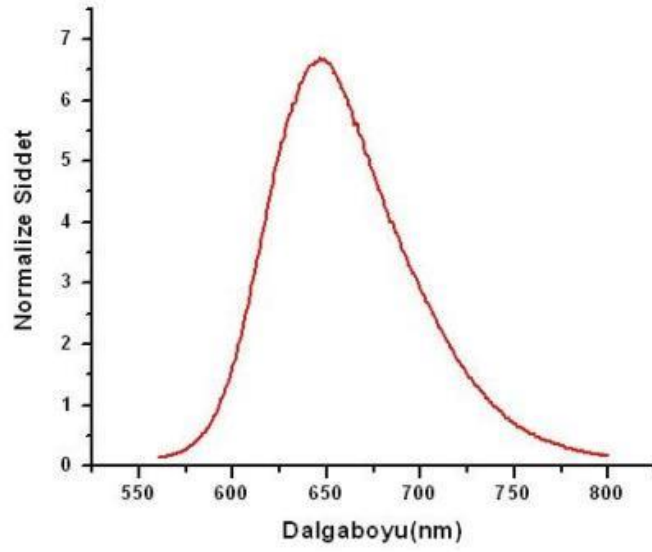
DiTXA-TerTh'nin CHCl_3 ' deki absorpsiyon spektrumunda (Şekil 4.31) tiyofen sayısına bağlı olarak konjugasyonun artması nedeniyle absorpsiyon daha yüksek dalgaboyuna kaydığı görülmektedir.

4.5.9 6,6'-([2,2':5',2''-terthiophene]-5,5''-diyl)bis(6H-6,11-[1,2]benzenodibenzo[b,f]thiocin-12(11H)-one) (DiTXA-TerTh)' nin Floresans Emisyon Spektrumu

Sentezlenen DiTXA-TerTh'nin floresans yayılım spektrumu CHCl_3 çözeltisinde iki farklı dalgaboyunda (325 ve 550 nm) çekildi (Şekil 4.31, Şekil 4.32).



Şekil 4. 31 DiTXA-TerTh'nin 325 nm' deki floresans uyarılma spektrumu

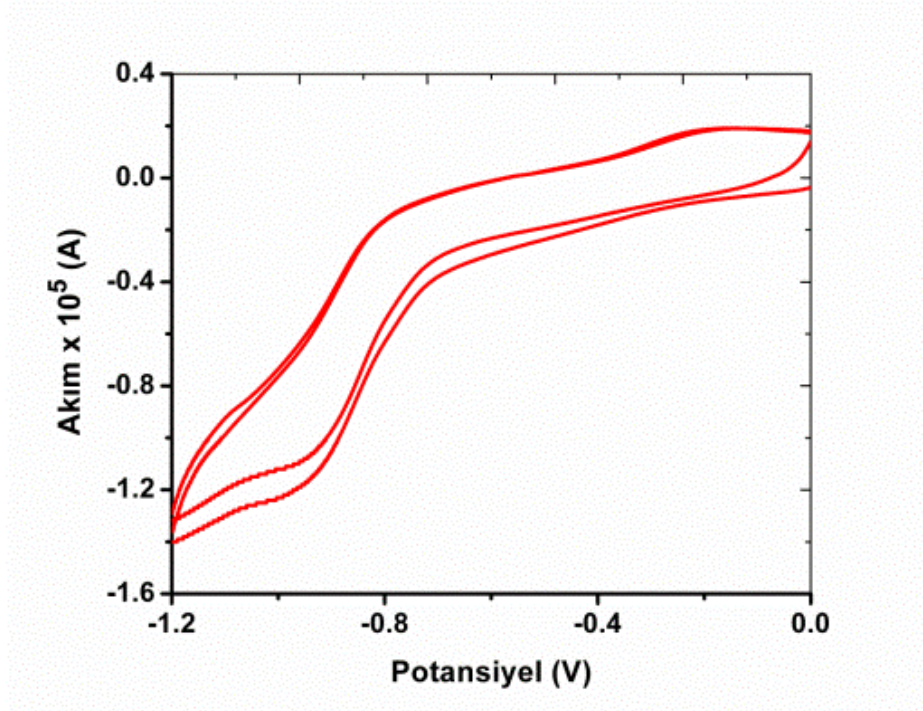


Şekil 4. 32 DiTXA-TerTh'nin 550 nm' deki floresans uyarılma spektrumu

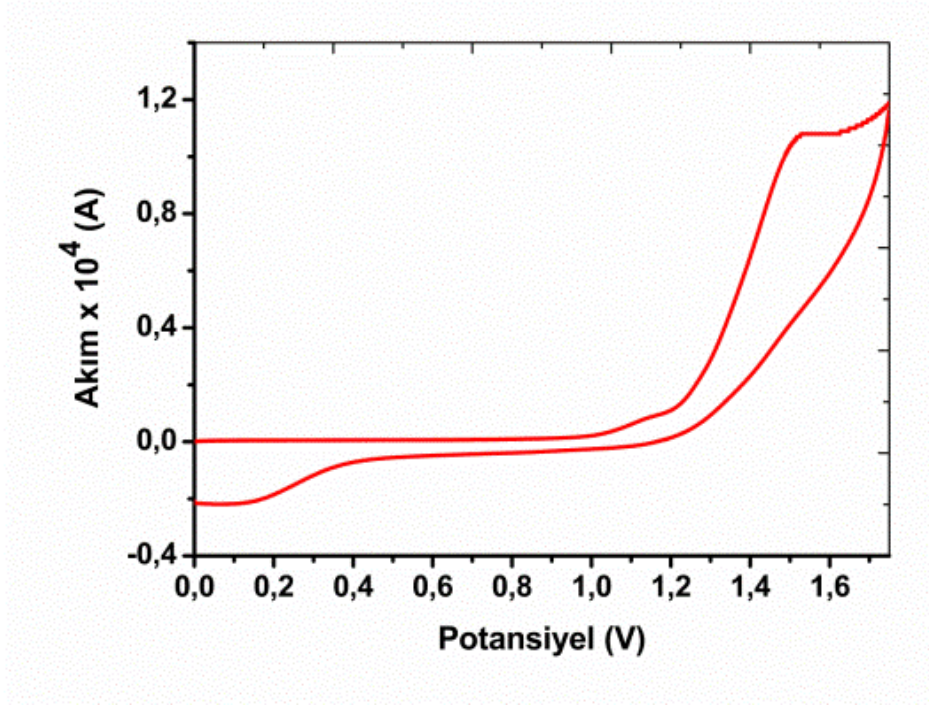
4.6 Dönüşümlü Siklik Voltametri (CV) Ölçümleri

Suzuki kenetlenme reaksiyonları sonucu elde edilen antresen türevli bileşiklerin iletkenlik özellikleri siklik voltametri yöntemi kullanılarak incelendi. Dönüşümlü voltametri de dönüşümün gözlenmesi için uygulanan potansiyel aralığında indirgenme ve yükseltgenme elektrolit çözeltisinde gerçekleşmelidir. Bu nedenle organik bileşikler için dönüşümlü voltametri kullanılırken, elektron verme veya alma kolaylığına sahip kimyasal maddelerin elektrolitte çözülmesi sağlanır ve üç elektrot, çözeltiye sırası ile yerleştirilir. Daha sonra çalışma elektrotuna zamana bağlı olarak değişen akım ve potansiyel uygulanır.

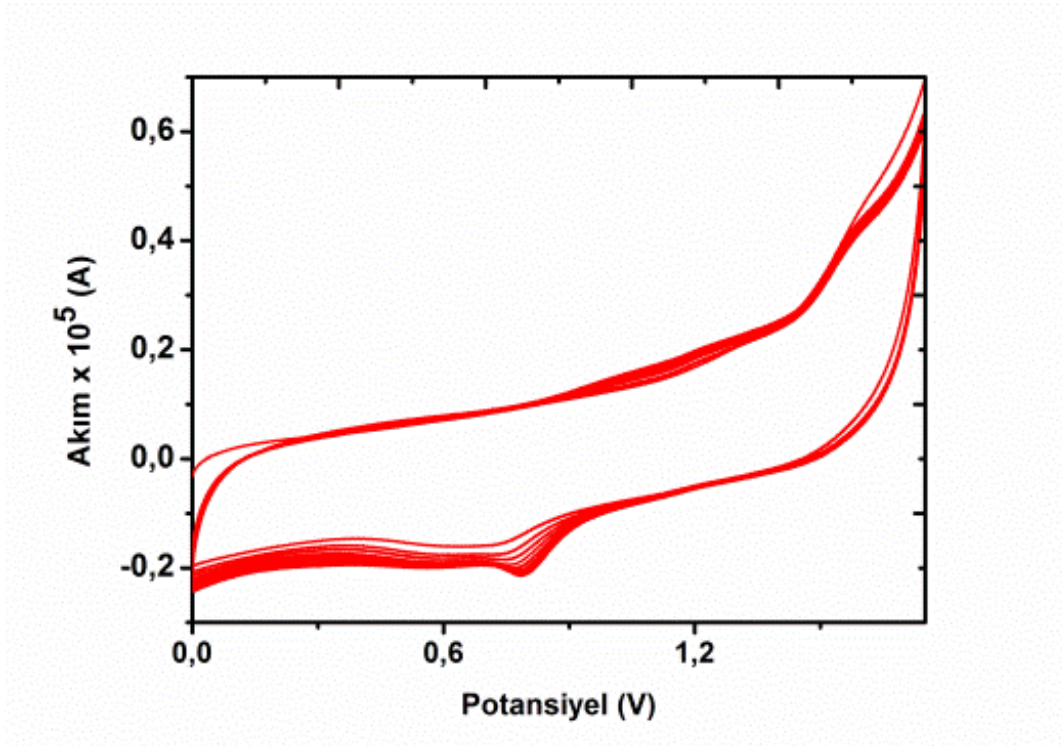
Bu çalışmalar esnasında $(C_4H_9)_4NClO_4$ tuzu CH_2Cl_2 çözeltisi hazırlandı ve örneklerin hepsi bu hazırlanan tuz çözeltisinde çözüldü. Elde edilen sonuçlar n bölgesi indirgenmesi ve p bölgesi yükseltgenme grafikleri şeklinde şekil 4. 34, 35, 36, 37' lerde verilmiştir.



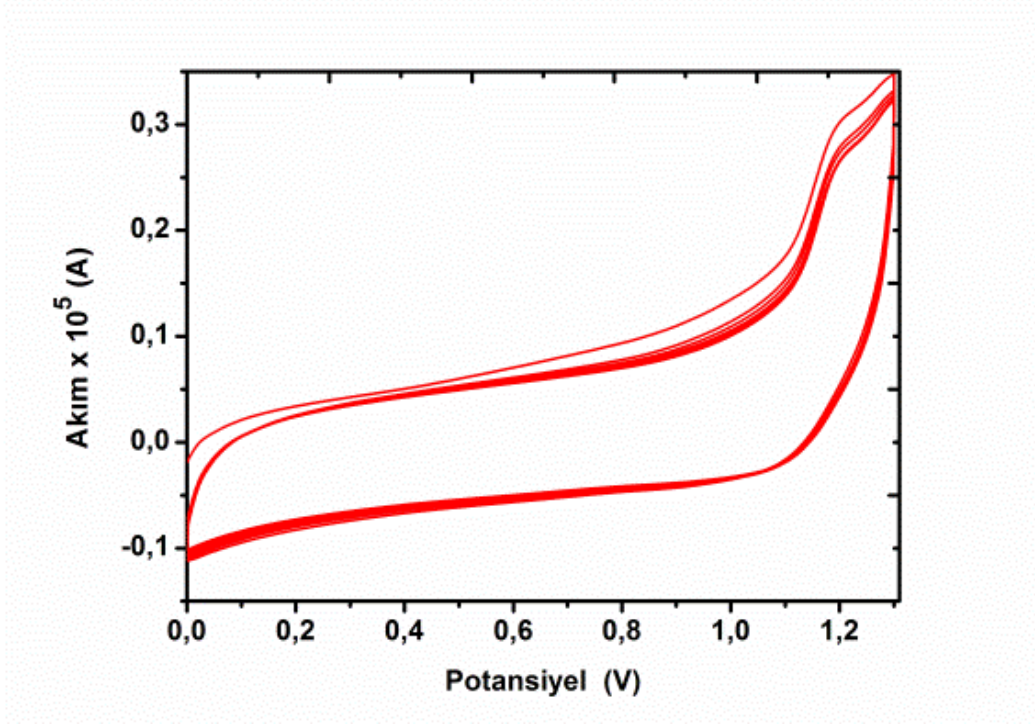
Şekil 4. 34 DiTXA-Th n bölgesi redüksiyonu



Şekil 4. 35 DiTXA-Th p bölgesi oksidasyonu



Şekil 4. 36 DiTXA-DiTh' nin p bölgesi oksidasyonu



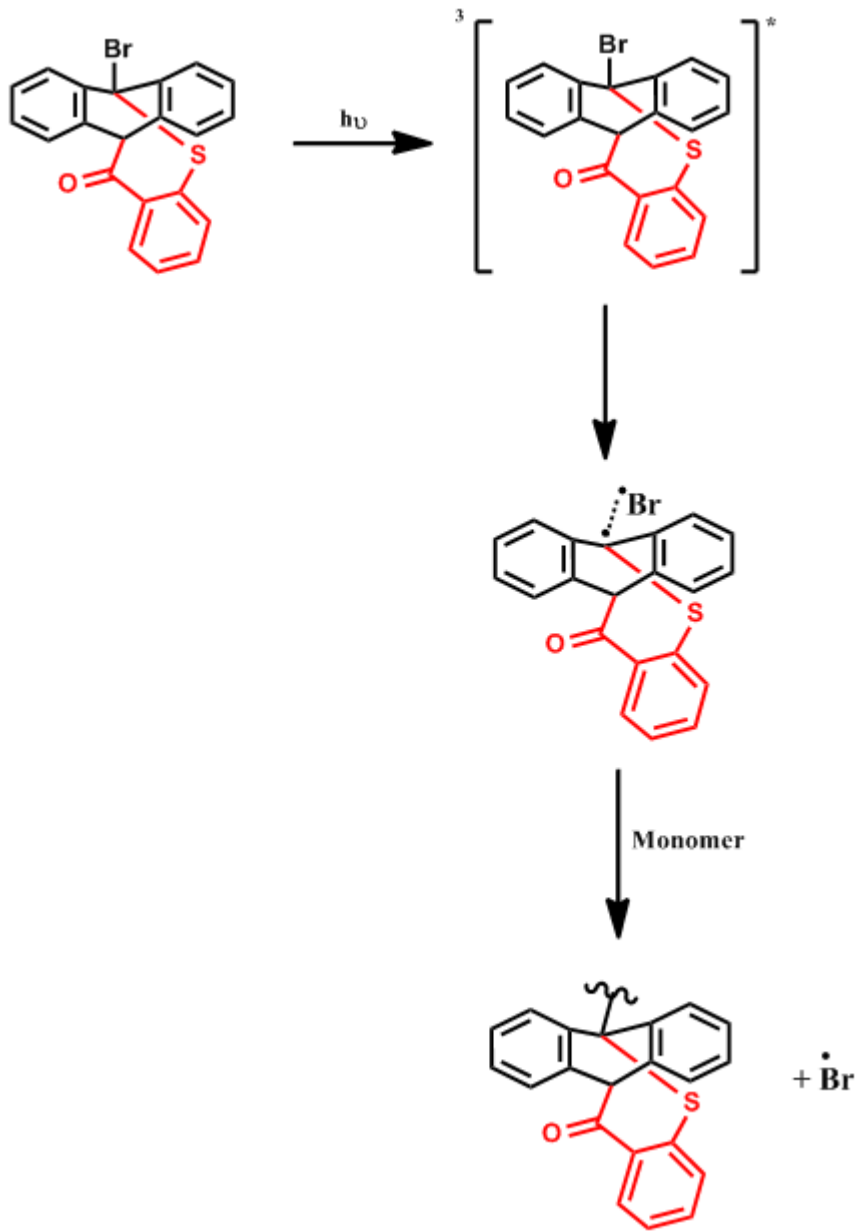
Şekil 4. 37 DiTXA-TerTh'nin p bölgesi oksidasyonu

SONUÇ VE TARTIŞMA

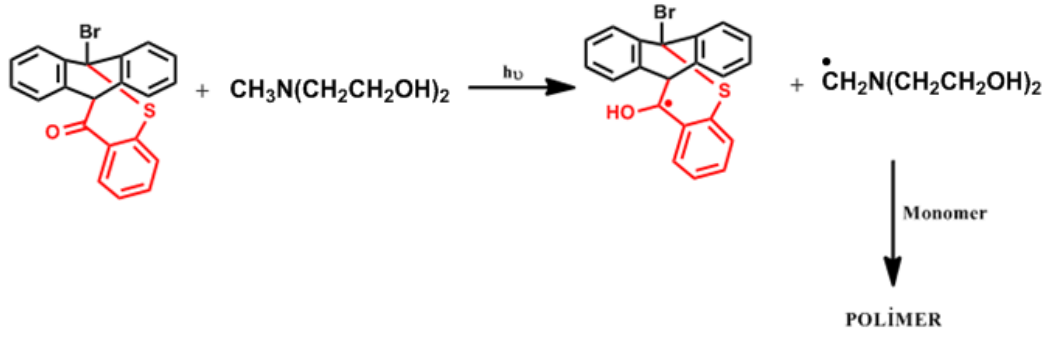
TXA-Br yeni bir fotobaşlatıcı olarak sentezlendi ve karakterize edildi. Yakın IR bölgesindeki absorpsiyonu, molar absorptivite katsayısı düşük olmasına karşın yakın IR fotobaşlatıcısı olarak kullanımına olanak sağlayacağı düşünülmektedir. TXA-Br' nin yardımcı başlatıcı olarak kullanılan N-metildietanolamin varlığında ve yokluğunda polimerizasyonda başlatıcı görevi görmüştür. Farklı konsantrasyonlarda fotobaşlatma etkinliğinin değişim gösterdiği bulunmuştur. TXA-Br' nin amin varlığında fotobaşlatma etkinliğinin II. Tip fotobaşlatma sistemine uyduğu görülmüştür ve başlatma mekanizmaları şekil 5.1 ve 5.2' de verilmiştir. Fotobaşlatıcıya ait fotofiziksel özellikler ise çizelge 5. 1' de özetlenmiştir.

Bileşik	λ_{\max} (nm)	ϵ ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$)
TXA-Br	379	1159
	409	749
	437	513
	726	65

Çizelge 5. 1 TXA-Br' nin fotofiziksel özellikleri



Şekil 5. 1 TXA-Br fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması



Şekil 5. 2 TXA-Br fotobaşlatıcısının amin varlığında fotobaşlatma mekanizması

Oligoasenler ve oligotiyofenler, OFET' ler gibi yüksek performanslı, elektronik aygıtlarda kullanılan organik yarı iletkenlerin en çok incelenen sınıfını oluşturmaktadırlar. Bu bileşikler özellikle inert koşullarda olağanüstü yük taşıma özellikleri ve ince filmlerde kendi kendini birleştirme özelliklerinin tersine, nem ve oksijene karşı yüksek duyarlılığa sahiptirler

Özellikle elektronik teknolojisinde, giderek değişik özelliklerde iletken yapılara gereksinim duyulması ve iletken malzemelerin stratejik önemlerinin yüksek olması, organik süper iletken materyaller ve iletken polimerler alanlarında araştırmaların yoğunlaşmasına neden olmaktadır.

Sentezlenen TXA-Br 'nin kullanılmasıyla gerçekleştirilen kenetleme reaksiyonları sonucunda her iki ucu kapatılmış oligotiyofenlerin fotofiziksel özellikleri çizelge 5.2 de özetlenmiştir.

Tiyofen zincir uzunluğunun artışına bağlı olarak Φ_f , floresans kuvantum verimleri tekli tiyofen içeren bileşiklerle kıyaslandığında 10 kat azalma gösterdiği saptanmıştır. TXA-Br bileşiğinin farklı uzunluktaki tiyofenlerle (1,2 ve 3) oluşturduğu kenetlenme reaksiyonu sonucunda yakın IR bölgesindeki absorpsiyon bandını yitirdiği gözlenirken, oligotiyofendeki tiyofen zincir uzunluğunun artışı ile absorpsiyon karakteristiğinde beklenen bir düzelme görülmüş ve DiTXA-TerTh'in kuyruk absorpsiyonu 600 nm'nin üzerinde kayma göstermiştir.

Sentezlenen oligotiyofenler	λ_{\max} (nm)	ϵ ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$)	Φ_f	E_S (kJ/mol)	E_T (kJ/mol)	t_p (ms)
DiTXA-Th	390	2823	0,128	269	237	99
DiTXA-DiTh	338 500 700	-	0,013	-	-	-
DiTXA-TerTh	340 570	-	-	-	-	-

Çizelge 5. 2 Oligotiyofen türevlerinin fotofiziksel özellikleri.

Çizelge 5.3' de ise her iki ucuda TXA ile kapatılmış oligotiyofenlerin E_g^{opt} değerleri 2.63, 2.21, 1.99 olarak hesaplanmıştır. İkili ve üçlü tiyofen halkası içeren oligotiyofenlerin LUMO değerleri ölçülemediği için HOMO (eV) değerleri kıyaslanmıştır. Bu örneklerin E_g^{opt} değerleri beklenildiği gibi, zincir sayısının artması ve UV absorpsiyonunun IR bölgesine kayması ile azaldığı görülmüştür.

Sentezlenen oligotiyofenler	E_g^{opt}	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g^{el} (eV)
DiTXA-Th	2.63	-5.64	-3.67	2
DiTXA-DiTh	2.21	-5.79	-	-
DiTXA-TerTh	1.99	-5.48	-	-

Çizelge 5. 3 Oligotiyofen türevlerinin siklik voltametreden elde edilen , HOMO, LUMO ve E_g^{el} verileri ve UV Spektrumlarından hesaplanan E_g^{opt} değerleri.

KAYNAKLAR

- [1] Cook, D., (1991). "Kinetics and Properties of Photopolymerized Dimethacrylate Oligomer", *Journal of Applied Polymer Science*, 42: 2209-2222.
- [2] Ledwith, A., Purbrick, M.D., (1973). "Polymer", 14:521-522.
- [3] Ledwith, A., Purbrick, M.D., Bosley J.A., (1978). "J. Oil Colour Chem. Assoc.", 61:95-104.
- [4] Davidson, R.S., (1983). "Adv. Phys. Org. Chem.", 19:1-130.
- [5] Arsu, N., Reetz, I., Yağci. Y., and Mishra, M.K., (2007). Handbook of Vinyl Polymers: Radical polymerization and Technology, "Photoinitiated Radical Vinyl Polimerization", 8:142-171.
- [6] Karasu, F., Arsu, N., Jockusch, S., and Turro, N.J., (2009). "Mechanistic Studies of Photoinitiated Free Radical Polymerization Using a Bifunctional Thioxantane Acetic Acid Derivative as Photoinitiator", *Macromolecules*, 42:7318-7323
- [7] Otsubo, T., Aso, Y. and Takimiya, K., (2002). "Functional oligothiophenes as advanced molecular electronic materials", *J. Mater. Chem.*, 12: 2565-2575.
- [8] Wayne, R.P., (1970). *Photochemistry, University Lectures, London.*,
- [9] Guillet, J., (1985). *Polymer Photophysics and Photochemistry*, Cambridge University Press, Cambridge.
- [10] Schnabel, W., (2007). *Polymers and Light, Fundamentals and Technical Applications*, Wiley –VCH Verlag GmbH&Co.KGAa, Weinheim.
- [11] Turro, N.J., Ramamurthy, V., Scaiano, J.C., (2009). *Principles of Molecular Photochemistry: An Introduction*, University Science Books, Sausalito, California

- [12] Turro, N.J., (1991). *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, Sausalito, CA.
- [13] Cowan, D.O. ve Drisko, R.L., (1976). *Elements of Organic Photochemistry*, Plenum Press, NewYork and London.
- [14] Wardle, B., (2009). *Principles and Applications of Photochemistry*, Wiley&Sons, Sussex.
- [15] Pappas, S.P., (1987). *UV Curing Science and Technology*, Technology Marketing Corporation, Standford, C.A.
- [16] Rabek, J.F., (1996). *Photodegradation of Polymers*, Springer, Berlin and NewYork.
- [17] Temel, İ.G., (2009). *Polimerik Fotobaşlatıcıların Sentezi, Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi*, Yıldız Teknik Üniversitesi, Doktora Tezi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [18] Schnabel, W., (2007). *Polymers and Light: Fundamentals and Technical Application*, Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA.
- [19] Yagci Y., Jockusch S., ve Turro N.J., (2010). "Photoinitiated Polymerization: Advances, Challenges, and Opportunities", *Macromolecules*, 43, 6245-6260.
- [20] Odian, G., (1981). *Principles of Polymerization*, Wiley-Interscience Press.
- [21] Dietliker, K., (1991). *Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coating, Inks and Paints*, Photoinitiator for Free Radical and Cationic Polimerization, Ed.P.T.Oldring, SITA.
- [22] Mishra, M.K., Yagci, Y., (1998). *Handbook of Radical Vinyl Polymerization*, New York.
- [23] Davidson, R.S., (1999). *Exploring the Science, Technology and Applications of U.V. and E.B. Curing*, SITA Technology Ltd., London.
- [24] Jockusch, S., ve Turro, N.J., (1998). "Phosphinoyl Radicals Structure and Reactivity. A Laser Flash Photolysis and Time Resolved ESR Investigation", *J.Am.Chem.Soc.*, 3120:11773-11777.
- [25] Cokbaglan, L., Arsu, N., Yagci, Y., Jockusch, S., ve Turro, N.J., (2003). "2-Mercaptothioxanthone as a Novel Photoinitiator for Free Radical Ploymerization", *Macromolecules*, 36:2649-2653

- [26] Fouassier, J.P., (1995). *Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring*, M \ddot{u} nh: Hanser Publishers.
- [27] Aydin M., Arsu N., ve Yagci Y., (2003). "Thioxanthone Acetic Acid Derivatives as Photoinitiators for Free Radical Polymerization", *Macromol.Rapid Commun.*, 24:718-723.
- [28] Aydin, M., Arsu, N., Yagci, Y., (2005). "Mechanistic Study of Photoinitiated Free Radical Polymerization Using Thioxanthone thioacetic acid as One-component type II Photoinitiator", *Macromolecules*, 38:4133-4138.
- [29] Tar, H., Esen, D.S., Aydin, M., Ley, C., Arsu, N., ve Allonas, X., (2013). "Panchromatic Type II Photoinitiator for Free Radical Polymerization Based on Thioxanthone Derivative", *Macromolecules*, 46: 3266-3272
- [30] Balta, D.K., Arsu, N., Yagci, Y, Jockusch, S, Turro N.J., (2007). "Thioxanthone-anthracene: A New Photoinitiator for Free Radical Polymerization in the Presence of Oxygen" *Macromolecules* 40:4138-4141.
- [31] Balta, D.K., Cetiner, N., Temel, G., Turgut, Z., Arsu, N, (2008). "An annelated thioxanthone as a new Type II initiator", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 199(2-3): 316-32.
- [32] Lee, T.Y., Guymon, C.A., Jönsson, E.S. ve Hoyle, C.E., (2004). "The Effect of Monomer Structure on Oxygen Inhibition of (meth)acrylates Photopolymerization", *Polymer*, 45:6155-6162.
- [33] Xu, F., Yang, J.L., Gong, Y.S., Ma, G.P., ve Nie, J., (2012). "A Fluorinated Photoinitiator for Surface Oxygen Inhibition Resistance", *Macromolecules*, 45: 1158–1164.
- [34] Tsuji, J., (1995). *Palladium Reagents and Catalysts; Innovations in Organic Synthesis*, Wiley, Chichester, U.K.
- [35] Cornils, B., Herrmann, W. A., Schlogl, R., Wong, C., (2000). *Catalysis from A to Z, A Concise Encyclopedia*, Wiley-VCH, Weinheim.
- [36] Nicolaou, K.C., Bulger, P.G. and Sarlah, D., (2005). "Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions in Total Synthesis", *Angewandte Chemie International Edition*, 44: 4442-4489.
- [37] Suzuki, A., (1999). "Recent Advances in the Cross-Coupling Reactions of Organoboron Derivatives with Organic Electrophiles, 1995–1998", *Journal of Organometallic Chemistry*, 576: 147-168.

- [38] Suzuki, A., (2005). "Carbon–Carbon Bonding Made Easy", *Chemical Communications*, 38: 4759-4763.
- [39] Kotha, S., Lahiri, K. and Kashinath, D., (2002). "Recent Applications of the Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reaction in Organic Synthesis", *Tetrahedron*, 58:9633-9695.
- [40] Kurti, L. ve Czako, B., (2005). *Strategic Applications of Named Organic Synthesis; Background and Detailed Mechanism*, Elsevier Academic Press, USA.
- [41] Shirakawa, H., Louis, E.J., MacDiarmid, A.G., Chiang, C.K., Heeger, A.J., (1977). "Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, $(CH)_x$ ", *J.Chem. Soc. Chem. Commun*, 16: 578-580.
- [42] Chiang, C.K., Fincher, Jr.C.R., Park, W.Y., Heeger, A.J., Shirakawa, H., Louis, E.J., Gau, S.C., ve MacDiarmid, A.G., (1977). "Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene" *Phys. Rev. Lett.* 39: 1098.
- [43] Skotheim, T.A., Elsenbaumer, R.L., Reynolds, J.R., (1998). "Handbook of Conducting Polymers, 2nd ed", Marcel Dekker, New York.
- [44] Groenendaal, L., Jonas, F., Freitag, D., Pielartzik, H., Reynolds, J.R., (2000). "Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present and Future", *Advanced Materials*, 12,7: 481-494.
- [45] Cen, L., Neoh, K.G., Kang, E.T., (2003). "Surface functionalization of polypyrrole film with glucose oxidase and viologen", *Biosensors and Bioelectronics*, 18: 363.
- [46] Sönmez, G., (2002). *Characterization of Pyrrole and Thiophene Containing Polymers and Their Copolymers*, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [47] Bredas J.L., Street G.B., (1985). "Polarons, Bipolarons and Solitons in Conducting Polymers", *Acc. Chem. Res.*, 18: 309-315.
- [48] Roncali, J., Blanchard., Frere P., (2005). "3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) as a versatile building block for advanced functional π - conjugated systems", *Journal of Materials Chemistry*, 16: 1589-1610.
- [49] Saçak M., (2002). *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi , Ankara.
- [50] Wang, Z.H., Scherr, E.M., Mac Diarmid, A.G., and Epstein, A.J., (1992). "Transport and EPR Studies of Polyaniline: A Quasi-One-Dimensional Conductor with Three-Dimensional 'Metallic' States", *Phys.Rev. B.*, 45(8): 4190.

- [51] Ryu, R.S., Lee, Y., Han, K.S., Kim, M.G., (2004). "The electrochemical performance of polythiophene synthesized by chemical method as the polymer battery electrode" *Mater Chem and Phys*, 84: 380-384.
- [52] De Paoli, M.A., Casalbore-Miceli, G., Girotto, E.M., Gazotti, W.A., (1999). "All polymeric solid state electrochromic devices", *Electrochimica Acta*, 44(18): 2983-2991.
- [53] Gazotti, W.A., Casalbore-Miceli, G., Geri, A., Berlin, A., De Paoli, M.A., (1998). "An All-Plastic and Flexible Electrochromic Device Based on Elastomeric Blends", *Advanced Materials*, 10(18): 1522-1525.
- [54] Mert, O., Mutlu, Ş., "Organik Elektronik", Teori ve Uygulamalar, Boğaziçi Üniversitesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği, İstanbul.
- [55] Walduf, C., Schilinsky, P., Hauch, J. & Brabec, C. J., (2004). "Material and device concepts for organic photovoltaics: towards competitive efficiencies" *Thin Solid Films*, 451–452, 503–507
- [56] Mullen, K.; Wegner, G., (1998). *Electronic materials: The oligomer approach*, Wiley-VCH, Weinheim
- [57] Von Kieseritzky, F., (2004). *New Oligothiophenes*, Doktora Tezi, KTH Royal Institute of Technology, Chemistry.
- [58] Sotgiu, G., Zambianchi, M., Barbarella, G., Aruffo, F., Cipriani, F., Ventola, A., (2003). "Rigid-Core Fluorescent Oligothiophene-S,S-Dioxide Isothiocyanates. Synthesis, Optical Characterization and Conjugation to Monoclonal Antibodies", *J. Org. Chem.*, 68(4): 1512-1520.
- [59] Xia, C., Locklin, J., Youk, J.H., Fulghum, T., Advincula R.C., (2002). "Distinct Aggregation and Fluorescence Properties of a Water Soluble Oligothiophene (6TN) Bolaform Amphiphile", *Langmuir*, 18(3): 955-957.
- [60] Sakamoto, Y., Komatsu, S., Suzuki, T., (2001). "Tetradecafluorosexithiophene: The First Perfluorinated Oligothiophene", *J. Am. Chem. Soc.*, 123(19): 4643
- [61] Zhang, L., Colella, S.N., Cherniawski, P.B., Mannsfeld, C.B.S., Briseno, L.A., (2014). "Oligothiophene Semiconductors: Synthesis, Characterization and Applications for Organic Devices", *Applied Materials and Interfaces*, 6: 5327-5343
- [62] Tanaka, S., Tamba, S., Tanaka, D., Sugie, A., Mori, A., (2011). "Synthesis of Well-Defined Head-to-Tail-Type Oligothiophenes by Regioselective Deprotonation of

- 3-Substituted Thiophenes and Nickel-Catalyzed Cross-Coupling Reaction”, J. Am. Chem. Soc, 133, 16734–16737.
- [63] Di Maria, F., Olivelli, P., Gazzano, M., Zanelli, A., Biasiucci, G., Gigli, G., Gentili, D., D’Angelo, P., Cavallini, M., Barbarella, G., (2011). “A Successful Chemical Strategy To Induce Oligothiophene Self-Assembly into Fibers with Tunable Shape and Function”, J. Am. Chem. Soc., 133: 8654–8661.
- [64] Tian, H., Shi, J., He, B., Hu, N., Dong, S., Yan, D., Zhang, J., Geng, Y., Wang, F., (2007). “Naphthyl and Thionaphthyl End-Capped Oligothiophenes as Organic Semiconductors: Effect of Chain Length and End-Capping Groups”, Advanced Functional Materials, 17: 1940-1951
- [65] Aslıdağ, M., (2006). Laktik Asitin Fizikokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [66] Dündar, P., (2010). 3,5-Difenil-2,6-Dityofen-2-İl-Dityofen[3,2-b;2’3’-d] Tiyofen Temelli Elektrokromik materyallerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Emin İSTİF
Doğum Tarihi ve Yeri : 31.10.1988 / RİZE
Yabancı Dili : İngilizce, İtalyanca
E-posta : eministif@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2014
Lisans	Kimya	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi	2012
Lise	Fen	Ümraniye Lisesi	2006

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2012-2014	Yıldız Teknik Üniversitesi	Öğrenci Asistanı

Bildiri

1. Emin İSTİF, Emel KARABOĞA, Süreyya AYDIN YÜKSEL, Demet KARACA BALTA, Nergis ARSU, "The Synthesis of Oligothiophene Derivatives: Conductivity and Thermal Properties" Solar Energy for World Peace İstanbul (İstanbul-Türkiye), 13-19 Ağustos, 2013
2. Emel KARABOĞA, Emin İSTİF, Demet KARACA BALTA, Nergis ARSU, "Photophysical Properties of Oligothiophenes End-Capped With Thioxanthone Naphthalene" Solar Energy for World Peace İstanbul (İstanbul-Türkiye), 13-19 Ağustos, 2013
3. Emin İSTİF, Emel KARABOĞA, Demet KARACA BALTA, Nergis ARSU, "Heteroaromatik Grup İçeren Oligotiyofen Türevlerinin Sentezi ve Fotofiziksel ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi" ARGE Proje Pazarı İstanbul (İstanbul-Türkiye), 18-19 Eylül, 2012
4. Emin İSTİF, Emel KARABOĞA, İpek OSKEN, Demet KARACA BALTA, Nergis ARSU, "Oligotiyofenlerin Sentezi, Fotofiziksel ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi", 4. Fiziksel Kimya Günleri, (Denizli-Türkiye) 05-08 Haziran, 2014

Proje

1. Heteroaromatik Grup İçeren Oligotiyofen Türevlerinin Sentezi, Termal Ve Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi (110T767, Tübitak, 2012-2013)