



**TİYOFEN SÜBSTİTÜE TRİAZOL
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE ORGANİK
ELEKTRONİK UYGULAMALARININ
İNCELENMESİ**

Yüksek Lisans Tezi

Büşra DEMİR

Eskişehir 2019

**TİYOFEN SÜBSTİTÜE TRİAZOL BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE ORGANİK
ELEKTRONİK UYGULAMALARININ İNCELENMESİ**

BÜŞRA DEMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. İlhami ÇELİK




Anadolu Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Ağustos 2019

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Büşra DEMİR'in "Tiyofen Sübstitüe Triazol Bileşiklerinin Sentezi ve Organik Elektronik Uygulamalarının İncelenmesi" başlıklı tezi 21.08.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Kimya Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

<u>Jüri Üyeleri</u>	<u>Unvanı Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı) :	Doç. Dr. İlhami ÇELİK	
Üye :	Doç. Dr. Müjgan YAMAN	
Üye :	Dr. Öğr. Üyesi S. Funda GÖRKEM	

Prof. Dr. Murat TANIŞLI
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

ÖZET

TİYOFEN SÜBSTİTÜE TRİAZOL BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE ORGANİK ELEKTRONİK UYGULAMALARININ İNCELENMESİ

Büşra DEMİR

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Bilim Dalı

Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ağustos 2019

Danışman: Doç. Dr. İlhami Çelik

Bu tez çalışmasında elektronik uygulamalarda kullanılabilen ve konjuge yapıya sahip tiyofen sübstitüe triazol bileşikleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik teknikler kullanılarak aydınlatılmış ve solvatokromik özellikleri incelenmiştir. Çalışmanın birinci kısmında, Tiyofen-2-karbonil klorür ile hidrazin arasındaki reaksiyondan *N'*-(tiyofen-2-karbonil)tiyofene-2-karbohidrazit elde edilmiştir. Elde edilen *N'*-(tiyofen-2-karbonil)tiyofen-2-karbohidrazit, fosfor pentaklorür ile toluen içerisinde kaynatılarak *N*-(kloro(2-tiyofenil)metilen)tiyofen-2-karbohidrazonoil klorür elde edilmiştir. *N*-(kloro(2-tiyofenil)metilen)tiyofen-2-karbohidrazonoil klorürün sübstitüe anilin türevleri dimetilformamit (DMF) içerisinde kaynatılarak tiyofen sübstitüe triazol bileşikleri elde edilmiştir. Hem ara basamaklarda sentezlenen ürünlerin hem de sonuç ürünlerin yapıları Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) ve Fourier Transform İnfrared (FTIR) spektroskopileri kullanılarak aydınlatılmıştır. Çalışmanın ikinci aşamasında, sentezlenen tiyofen sübstitüe triazoller farklı çözücüler içerisindeki davranışları Ultraviyole-Görünür bölge spektroskopisi (UV-GB) ile incelenmiş ve değerlendirilmiştir. Son aşamada sentezlenen maddelerin HOMO-LUMO bant enerji aralıkları ile NMR değerleri teorik olarak hesaplanmış ve deneysel verilerle karşılaştırılmıştır.

Anahtar kelimeler: Tiyofen, 1,2,4 triazol, polimerler

ABSTRACT

SYNTHESIS AND ORGANIC THIOPHENE SUBSTITUTED TRIAZOLE COMPOUNDS INVESTIGATION OF ELECTRONIC APPLICATIONS

Büşra DEMİR

Department of Chemistry

Programme in Organic Chemistry

Eskisehir Technical University, Graduate School of Sciences, August 2019

Supervisor: Associate Prof. İlhami ÇELİK

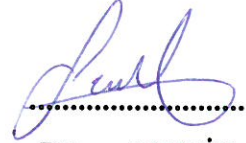
In this thesis, conjugated thiophene substituted triazole compounds which have a potential use in electronic applications were synthesized. The structures of the synthesized compounds were characterized by using spectroscopic techniques and their solvatochromic properties were investigated. In the first part of the study, *N'*- (thiophene-2-carbonyl) thiophene-2-carbohydrazide was obtained from the reaction thiophene-2-carbonyl chloride with hydrazine. The obtained *N'*- (thiophene-2-carbonyl) thiophene-2-carbohydrazide was refluxed with phosphorus pentachloride in toluene to give *N*- (chloro (2-thiophenyl) methylene) thiophene-2-carbohydrazonoyl chloride. Thiophene substituted triazole compounds were obtained by reaction of *N*- (chloro(2-thiophenyl) methylene) thiophene-2-carbohydrazonoyl chloride with the substituted aniline derivatives in dimethylformamide (DMF). The structures of both the products synthesized in the intermediate steps and the resultant products were characterized by using Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy. In the second stage of the study, the synthesized thiophene-substituted triazoles in different solvents were examined and evaluated by Ultraviolet-Visible Spectroscopy (UV-VIS). In the last stage, the HOMO-LUMO band gap energy and NMR values of these synthesized substances were calculated theoretically and compared with experimental datas.

Keywords: Thiophene, 1,2,4 triazole, polymers

21/08/2019

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmamın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programıyla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.



Büşra DEMİR

TEŞEKKÜR

Sahip olduğu bilgi birikimini her zaman paylaşan ve laboratuvar çalışmalarında tüm olanakları sağlayarak yardımlarını esirgemeyen çok değerli tez danışmanım Sayın Doç. Dr. İlhami ÇELİK'e,

Laboratuvarda bulunduğu süre içerisinde bana çalışmalarında hiçbir zaman geri çevirmeden yardımcı olan Sayın Dr. Öğr. Üyesi Sultan Funda GÖRKEM'ye,

Eğitim hayatım boyunca birçok anımı paylaştığım, yanımda olduklarımı her zaman hissettiğim desteklerini benden esirgemeyen Gizem EREVİK ve Saadet KARAHAN ASAN'a,

Üniversite hayatım boyunca yanımda olan, hayatımda manevi desteklerini her zaman hissettiğim benim için çok kıymetli olan değerli arkadaşlarım Serçin CEVİZLİDERE ve Nuray KUŐBUDU'ya,

Yüksek lisans eğitimim esnasında tanışmış olduğum güler yüzünü, dostluğunu ve güzel enerjisini benden esirgemeyen Leyla ÇALIKUŐU'na, Laboratuvar çalışmalarında bana yardımcı olan İlbilge Merve ŐENOL, İbrahim DEMİRCİ, Uğur NER ve Demokrat NUHA'ya

Eğitim hayatımı çok rahat ve başarılı bir Şekilde geçirmem için her türlü fedakarlıkta bulunup maddi ve manevi imkan sağlayan ve en okta sevgilerini ve desteklerini benden esirgemeyen CANIM AİLEM'e,

Sonsuz teşekkür ederim.

Büşra DEMİR

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	v
TEŞEKKÜR	vi
SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Konjuge Polimerler	1
1.1.1. Tiyofen içeren polimerler	2
1.1.2. Triazole içeren polimerler	4
2. ELEKTRONİK UYGULAMALAR.....	7
2.1. Organik Işık Yayan Diyotlar(OLED)	7
2.2. Güneş Pilleri	8
2.3. Organik Alan Etki Transistörleri (OFET)	9
3. SOLVATOKROMİZİM	11
4. HESAPLAMALI KİMYA	13
4.1. Moleküler Mekanik Yöntemler	13
4.2. Kuantum Kimyasal Hesaplamalar	14
4.3. Temel Setler (Baz Setleri)	14
4.4. Molekül Orbital Teorisi.....	14
4.4.1. HOMO-LUMO sınır orbitalleri.....	15
4.5. Kuantum Kimyasal Hesaplamalarda Çözücü Etkisi.....	15
4.6. Uyarılmış Enerji Hesaplamaları.....	15
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	16
5.1. Aletler ve Analizler	16
5.2. Bileşiklerin Sentez Yöntemleri.....	16
5.2.1. <i>N'</i> -(2-Tiyofen-2-karbonil)tiyofen-2-Karbohidrazitlerin Sentezi.....	16
5.2.2. <i>N</i> -(Kloro(2-tiyofenil)metilen)tiyofen-2-karbohidrazonoil klorür Sentezi.....	17
5.2.3. 4-(3,5-Di(2-tiyofenil)-4 <i>H</i> -1,2,4-triazol-4-il)anilin Sentezi	17

5.2.4. 4-Fenil-3,5-di(2-tiyofenil)-4 <i>H</i> -1,2,4-triazol Sentezi	18
5.2.5. 4-(4-Metoksifenil)-3,5-di(2-tiyofenil)-4 <i>H</i> -1,2,4-triazol Sentezi	19
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	20
6.1. Sentezlenen Maddelerin Sonuçlarının Tartışılması.....	20
6.1.1. <i>N'</i> -(Tiyofen-2-karbonil)tiyofen-2-karbohidrazit sentezi için önerilen reaksiyon mekanizması.....	20
6.1.2. <i>N</i> -(Kloro(2-tiyofenil) metilen)tiyofen-2-karbohidrazonoil klorür Reaksiyon Mekanizması	20
6.1.3. Tiyofen Substitüe Bileşiklerin Genel Reaksiyon Mekanizması	21
6.2. Sentezlenen Maddelerin Karakterizasyonu.....	22
6.2.1. <i>N'</i> -(Tiyofen-2-karbonil)tiyofen-2-Karbohidrazitin FTIR ve NMR Sonuçları	22
6.2.2. <i>N</i> -(Kloro(2-tiyofenil)metilen)tiyofen-2-karbohidrazonoil klorür bileşiğinin FTIR ve NMR Sonuçları	25
6.2.3. 4-(3,5-di(tiyofen-2-il)-4 <i>H</i> -1,2,4-triazol-4-il)anilin bileşiğinin FTIR ve NMR sonuçları.....	28
6.2.4. 4-fenil-3,5-di(tiyofen-2-il)-4 <i>H</i> -1,2,4-triazol Bileşiğinin FTIR ve NMR sonuçları	30
6.2.5. 4-(4-metoksifenil)-3,5-di(tiyofen-2-il)-4 <i>H</i> -1,2,4-triazol Bileşiğinin FTIR ve NMR Spektrumu	33
6.3. Solvatokromik Sonuçlarının Tartışılması.....	35
6.3.1. <i>N'</i> -(tiyofen-2-karbonil)tiyofen-2-Karbohidrazitlerin Solvatokromik Sonuçların Tartışılması.....	36
6.3.2. <i>N</i> -(Kloro(2-tiyofenil)metilen)tiyofen-2-karbohidrazonoil klorürün Solvatokromik Sonuçların Tartışılması.....	37
6.3.3. 4-(3,5-Di(tiyofen-2-il)-4 <i>H</i> -1,2,4-triazol-4-il)anilin Bileşiğinin Solvatokromik Sonuçların Tartışılması.....	38
6.3.4. 4-Fenil-3,5-di(tiyofen-2-il)-4 <i>H</i> -1,2,4-triazol Bileşiğinin Solvatokromik Sonuçların Tartışılması.....	39
6.3.5. 4-(4-Metoksifenil)-3,5-di(2tiyofen-2-il)-4 <i>H</i> -1,2,4-triazol Bileşiğinin Solvatokromik Sonuçların Tartışılması.....	40

7. DENEYSEL VE TEORİK SONUÇLARIN TARTIŞILMASI.....	41
7.1. 3a-5a Numaralı Bileşiklerin HOMO-LUMO Bant Enerji Aralıklarının	
Hesaplanması.....	41
7.2. 3a-5a Numaralı Bileşiklerin Teorik ve Deneysel NMR	
Değerlerinin Karşılaştırılması	43
8. SONUÇLAR	47
KAYNAKÇA	48
ÖZGEÇMİŞ	



ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1. Literatürde var olan bazı tiyofen içeren bileşikler.....	1
Şekil 1.2. sp^2 hibritleşmiş karbon atomları üzerinde elektron delokalizasyonu.....	2
Şekil 1.3. Tiyofenin yapısı.....	3
Şekil 1.4. Bazı optoelektronik çalışmalarda kullanılmış tiyofen halkası içeren yapılar	4
Şekil 1.5. Triazole Yapısı	4
Şekil 1.6. Triazole yapısı içeren bileşiğin yapısı	5
Şekil 1.7. OFET’lerde kullanılan triazol içeren bileşiğin yapısı	5
Şekil 2.1. OLED bileşenleri.....	7
Şekil 2.2. PEDOT:PSS yapısı.....	9
Şekil 2.3. P3HT’nin yapısı	9
Şekil 5.1. N' -(Tiyofen-2-karbonil)tiyofen-2 karbohidrazitlerin sentezi	16
Şekil 5.2. N -(Kloro(2-tiyofenil)metilen)tiyofen-2-karbohidrazonoil klorür sentez yöntemi.....	17
Şekil 5.3. 4-(3,5-Di(2-tiyofenil)-4 <i>H</i> -1,2,4-triazol-4-il) anilin sentez yöntemi	17
Şekil 5.4. 4-Fenil-3,5-di(2-tiyofenil)-4 <i>H</i> -1,2,4-triazolün sentez yöntemi.....	18
Şekil 5.5. 4-(4-Metoksifenil)-3,5-di(tiyofen-2-il)-4 <i>H</i> -1,2,4-triazolün sentez yöntemi	19
Şekil 6.1. N' -(Tiyofen-2-karbonil)tiyofen-2-karbohidrazit reaksiyon mekanizması.....	20
Şekil 6.2. N -(Kloro(2-tiyofenil)metilen)tiyofen-2-karbohidrazonoil reaksiyon mekanizması.....	21
Şekil 6.3. Tiyofen substitüe bileşiklerin genel sentez mekanizması	22
Şekil 6.4. N' -(tiyofen-2-karbonil)tiyofen-2-Karbohidrazitin molekül yapısı	22
Şekil 6.5. N' -(tiyofen-2-karbonil)tiyofen-2-Karbohidrazitin FTIR spektrumu	23
Şekil 6.6. N' -(Tiyofen-2-karbonil)tiyofene-2-karbohidrazit bileşiğinin 3D gösterimi..	23
Şekil 6.7. N' -(Tiyofen-2-karbonil)tiyofene-2-karbohidrazit molekülünün 1H -NMR ve ^{13}C -NMR.....	24
Şekil 6.8. N -(Kloro(2-tiyofenil)metilen)tiyofen-2-karbohidrazonoil klorürün molekül yapısı	25
Şekil 6.9. N -(Kloro(2-tiyofenil)metilen)tiyofen-2-karbohidrazonoil klorürün FTIR spektrumu	25

Şekil 6.10. <i>N</i> -(Kloro(2-tiyofenil)metilen)tiyofen-2-karbohidrazonoil klorürün bileşiğinin 3D görünümü.....	26
Şekil 6.11. <i>N</i> -(Kloro(2-tiyofenil)metilen)tiyofen-2-karbohidrazonoil klorürün ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR.....	27
Şekil 6.12. 4-(3,5-Di(tiyofen-2-il)-4 <i>H</i> -1,2,4-triazol-4-il)anilin bileşiğinin yapısı	28
Şekil 6.13. 4-(3,5-di(tiyofen-2-il)-4 <i>H</i> -1,2,4-triazol-4-il)anilin bileşiğinin FTIR spektrumu.....	28
Şekil 6.14. 4-(3,5-Di(tiyofen-2-il)-4 <i>H</i> -1,2,4-triazol-4-il)anilin bileşiğinin 3D gösterimi....	29
Şekil 6.15. 4-(3,5-Di(tiyofen-2-il)-4 <i>H</i> -1,2,4-triazol-4-il)anilin bileşiğinin ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR.....	30
Şekil 6.16. 4-Fenil-3,5-di(tiyofen-2-il)-4 <i>H</i> -1,2,4-triazol Bileşiğinin	30
Şekil 6.17. 4-Fenil-3,5-di(tiyofen-2-il)-4 <i>H</i> -1,2,4-triazol bileşiğinin FTIR spektrumu .	31
Şekil 6.18. 4-Fenil-3,5-di(tiyofen-2-il)-4 <i>H</i> -1,2,4-triazol bileşiğinin 3D görünümü	31
Şekil 6.19. 4-Fenil-3,5-di(2-tiyofenil)-4 <i>H</i> -1,2,4-triazolün ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrum.....	32
Şekil 6.20. 4-(4-Metoksifenil)-3,5-di(tiyofen-2-il)-4 <i>H</i> -1,2,4-triazol	33
Şekil 6.21. 4-(4-Metoksifenil)-3,5-di(tiyofen-2-il)-4 <i>H</i> -1,2,4-triazol Bileşiğinin FTIR spektrumu	33
Şekil 6.22. 4-(4-Metoksifenil)-3,5-di(2-tiyofenil)-4 <i>H</i> -1,2,4-triazol bileşiğinin 3D gösterimi	34
Şekil 6.23. 4-(4-Metoksifenil)-3,5-di(2-tiyofenil)-4 <i>H</i> -1,2,4-triazolün ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR Spektrumu	35
Şekil 6.24. 1a Bileşiğinin farklı çözücüler çözücülerle hazırlanmış 10 ⁻⁵ M çözelti içerisindeki UV spektrumu	36
Şekil 6.25. 2a Bileşiğinin farklı çözücüler çözücülerle hazırlanmış 10 ⁻⁵ M çözelti içerisindeki UV spektrumu	37
Şekil 6.26. 3a Bileşiğinin farklı çözücüler çözücülerle hazırlanmış 10 ⁻⁵ M çözelti	38
Şekil 6.27. 4a Bileşiğinin farklı çözücülerle hazırlanmış 10 ⁻⁵ M çözelti	39
Şekil 6.28. 5a bileşiğinin farklı çözücülerle hazırlanmış 10 ⁻⁵ M çözelti	40
Şekil 7.1. HOMO-LUMO bant enerji aralığının UV absorpsiyonundan yararlanarak....	41
Şekil 7.2. 3a-5a bileşiklerinin gaz fazında HOMO-LUMO band enerji aralığı	42

Şekil 7.3. 3a-4a bileşiklerinin diklorometan fazında HOMO-LUMO band aralığı.....	43
Şekil 7.4. 3a bileşiğinin hesaplanan teorik ve deneysel NMR verilerinin korelasyon grafiği	44
Şekil 7.5. 4a Bileşiğinin hesaplanan teorik ve deneysel NMR verilerinin korelasyon grafiği	45
Şekil 7.6. 3a Bileşiğinin hesaplanan teorik ve deneysel NMR verilerinin korelasyon grafiği..	46



TABLULAR DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 6.1. Solvatokromik çalışmalar için organik çözücüler	36
Tablo 7.1. 3a numaralı bileşiğin teorik hesaplanan NMR değerleri	44
Tablo 7.2. 4a Numaralı bileşiğin teorik hesaplanan NMR değerleri	45
Tablo 7.3. 5a Numaralı bileşiğin teorik hesaplanan NMR değerleri	46



SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	: Akseptör
C	: Karbon
D	: Donör
DCM	: Diklorometan
DMF	: Dimetilformamit
DMSO	: Dimetil sülfoksit
E.N	: Erime Noktası
Et ₃ N	: Trietilamin
FTIR	: Fourirer Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
Gr	: Gram
H	: Hidrojen
HCl	: Hidrojen klorür
Hz	: Hertz
IR	: İnfrared
KBr	: Potasyum bromür
LED	: Light Emitting Diode
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
OPV	: Organik Güneş Pilleri
OFET	: Organik Alan Etki Transistorleri
OLED	: Organik Işık Yayan Diyot
ppm	: Milyonda bir birim
PCl ₅	: Fosfor pentaklorür
PHOLED	: Fosforlu organik ışık yayan diyot
PEDOT	: Poli (3,4 etilendioksitiyofen)
PSS	: Poli(stirensülfonat)
s	: Singlet
t	: Triplet
TADF	: Thermally Activated Delayed Fluorescence
THF	: Tetrahidrofuran

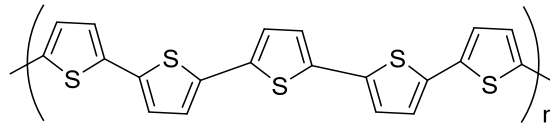
TLC : İnce Tabaka Kromatografisi
UV-GB : Ultraviole Görünür Bölge Spektroskopisi
 δ : Kimyasal Kayma Değeri



1. GİRİŞ

1.1. Konjuge Polimerler

1977'de Alan J. Heeger, Alan MacDiarmid ve Hideki Shirakawa, ince bir poliasetilen filminin, malzemeyi iletken haline getirerek iyot buharıyla oksitlenebileceğini keşfetti. Bu heyecan yaratan bulgu onlara Kimya'da 2000 yılında Nobel ödülü kazandı. Öncü keşifleri sayesinde, genişletilmiş konjuge omurgalı bir polimer olan bu çok yönlü plastik iletken, şimdi önemli akademik faaliyetlere sahip geniş bir uluslararası alanda araştırılmaktadır. 1980'lerde ticari gelişimdeki konjuge polimerler, katı hal aydınlatma için ekonomik olarak önemli kazançlar sağlayan ekranlar elde etme hedefine ulaşma potansiyelleri nedeniyle bilimsel ve endüstriyel olarak ilgiyi çekmiştir[1-9]. Özellikle ışık yayan cihazlara ümit veren konjuge polimerlerin, büyük doğrusal olmayan optik değerleri, elektronik yapı, enerji bant aralığı, yüksek optik hasar eşikleri, ultra hızlı optik tepkiler ve polimerlerin işleme avantajları ve mekanik özellikleri ile mimari esneklikleri önemli özellikler olarak bilinmektedir [10-14]. Temel olarak, konjuge polimerler, ardışık yapıdaki karbon-karbon bağları arasındaki tek ve çift bağ ile bağlanmış tekrarlanan birimlerden oluşmuş, uzun zincirli yapılardır. Konjuge polimerlerde tekli bağ sigma bağıdır, çift bağın ise biri σ -bağı (sigma) diğeri ise π -bağıdır (π).



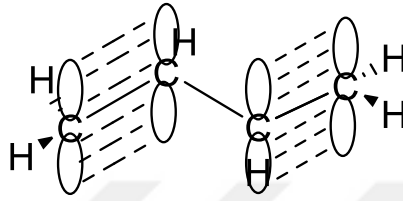
Şekil 1.1. Literatürde var olan bazı tiyofen içeren bileşikler

Elektronlar bu konjuge sistem üzerinde delokalize durumdadır. Yarı iletkenlik özelliklerini, π -elektrolarının polimer zinciri boyunca yoğun bir şekilde yayılmasını sağlayarak elde ederler ve bu delokalize elektron sistemi, güneş ışığını emme ve bu yük taşıyıcıları taşıma yeteneğine sahiptir.

Üstelik, fonksiyonel yan grupların dahil edilmesinin, iletken polimerlerin omurgasında bazı süstitüentlerin değiştirilmesiyle de bu özellikler değiştirilebilir [15-21].

Değişken tek ve çift bağlı karbonların meydana getirdiği lineer bir iskeletten oluşan konjuge polimerler doğrusal zincirde, karbon atomlarının üst üste binen sp^2 -hibritleşmiş orbitalleri σ -bağlarını oluştururken, her biri bir elektron tarafından işgal edilmiş düzlem dışı pz-orbitalleri komşu pz-orbitalleri ile üst üste binerek π -bağlarını verir [20].

Bu konjuge polimerlerin kimyasal yapısını değiştirebilen tek ve çift bağlar sunar ve π -bağlarını oluşturan izomerik etkiden dolayı komşu atomlar üzerinde ilerleyebilir.



Şekil 1.2. sp^2 hibritleşmiş karbon atomları üzerinde elektron delokalizasyonu

Aynı zamanda bu polimerlerin iletkenlik özellikleri moleküler orbital yaklaşımı ile açıklanabilir. İki π -atomik orbitalinin üst üste binmesi ile biri bağlayıcı π - orbitali ve diğeri anti-bağlayıcı π^* -orbitali olarak adlandırılan iki tane moleküler orbital oluşur. Düşük olan bağlayıcı π -orbitali yarı iletkenin valans bandı ve daha yüksek enerjili olan π^* -orbitali de iletim bandı olarak adlandırılır. Bu iki enerji seviyesi arasındaki farka “bant aralığı” denir. Bir malzemenin optik ve elektriksel özellikleri bu bant aralığına bağlıdır [20].

Valans bandındaki yük taşıyıcılarının genellikle boş durumlar (holler) olduğu anlamına gelir ve bu malzemeler “p-tipi” olarak adlandırılırken diğer yandan, iletim bandında yük taşıyıcı elektronlar olan malzemeler “n-tipi” diye adlandırılır [21].

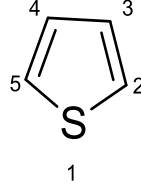
Son yirmi yılda bu malzemelerin elektriksel, fiziksel, yapısal ve optik özellikleri üzerine birçok deneysel ve teorik çalışma yapıldı. Bunun sonucu olarak, günümüzde biosensörler, LED’ler, güneş pilleri, fotodiyotlar ve transistörler gibi birçok uygulama mevcuttur.

1.1.1. Tiyofen içeren polimerler

Tiyofen, C_4H_4S genel formülü ile gösterilen ve beş üyeli bir halkada heteroatom olarak bir kükürt atomu bulunduran heterosiklik bileşiktir. Tiyofen ve türevleri, petrol veya kömür katranında bulunur. Oda sıcaklığında, tiyofen benzeni anımsatan hafif hoş bir kokuya sahip renksiz bir sıvıdır.

Tiyofenin kaynama noktası (84 °C) benzenin kaynama noktasına (80 °C) çok yakın olduğu için fraksiyonlu damıtma ile benzenden ayırmak çok zordur.

Ancak tiyofenin daha yüksek reaktivitesinden dolayı soğuk derişik sülfürik asit ile tiyofen-2-sülfonik asiti oluşturur. Benzen ise bu koşullarda reaksiyona girmez. Tiyofen-2-sülfonik asit suda çözüldüğünden dolayı benzenden ayrılabilir.

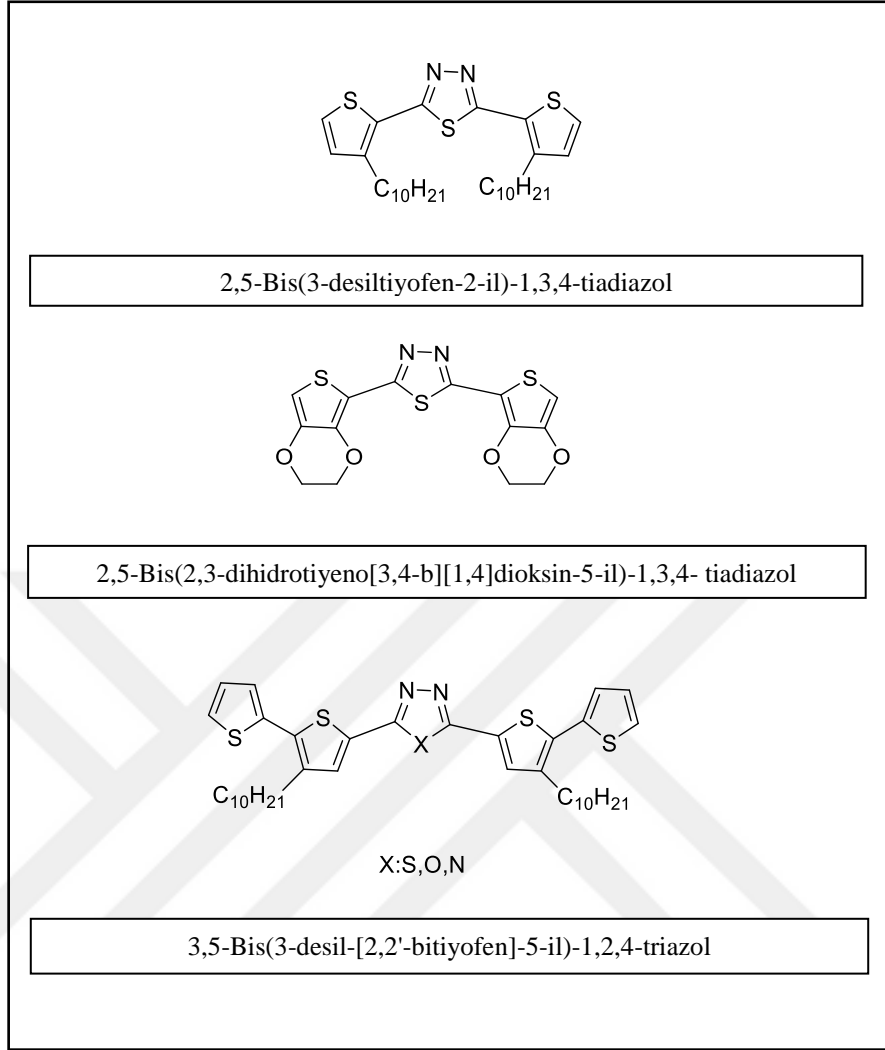


Şekil 1.3. *Tiyofenin yapısı*

Tiyofen, beş üyeli heteroaromatik bileşikler (tiyofen, furan ve pirol) içerisinde aromatik karakteri en yüksek ve reaktivitesi en düşük olan bileşiktir. Bu nedenle tiyofen halkası, konjuge polimerlerin yapımı için en yaygın kullanılan yapı taşlarından biri haline gelmiştir. Tiyofen içeren polimerler, organik elektronik cihazlarda aktif bileşenler olarak kapsamlı araştırma konusu olmuştur. Tiyofen kimyası uzun zamandır iyi bir şekilde kurulmuş ve geliştirilmiştir, elektronik özelliklerin yapıdaki muazzam ve çekici varyasyonlarla geniş bir aralıkta ayarlanmasına olanak tanır. Özellikle, tiyofen parçaları içeren polimerler, ilgi çekici elektronik, optik ve redoks özelliklerinin yanı sıra, katı yüzeylerde veya kütlede benzersiz kendi kendine monte etme yetenekleri sunar. Üstelik, tiyofenlerdeki kükürt atomlarının yüksek polarize edilebilirliği, konjuge zincirlerin stabilizasyonuna ve optoelektronik uygulamalar için çok önemli varlıklar olan mükemmel yük transferine yol açmaktadır [24].

Güçlü elektron veren doğası gereği, tiyofen ve bunun benzen ve tiyofen ile kaynaşmış türevleri, organik elektronikteki uygulamalar için D-A polimerleri oluşturmak için donör üniteleri olarak yaygın şekilde kullanılmıştır.

Homopolimerizasyon veya diğer elektron bakımından zengin birimlerle kopolimerizasyon yoluyla, ortaya çıkan konjuge polimerler, konjugasyon sistemlerinin genişlemesi nedeniyle ayarlanabilir optik ve elektronik özelliklere sahiptir. Çoğunlukla, bu tiyofen içeren polimerler delik taşıma özellikleri sergiler ve şu zamana kadar OFET'ler ve OPV için p-tipi yarı iletkenler olarak kullanılmıştır [25].

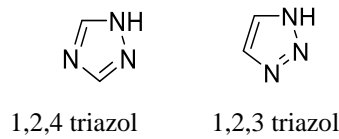


Şekil 1.4. Bazı optoelektronik çalışmalarda kullanılmış tiyofen halkası içeren yapılar

1.1.2. Triazole içeren polimerler

Triazoller, beşli halkada üç azot atomu içeren, $C_2H_3N_3$ kapalı formülüne sahip bileşiklerdir.

1,2,3-Triazol ve 1,2,4-triazol olmak üzere birbirinin izomeri olan iki triazol halkası vardır. 1*H*-1,2,3-Triazol ve 1*H*-1,2,4-triazoller indirgen ve yükseltgen maddelere karşı dayanıklı bileşiklerdir [26].

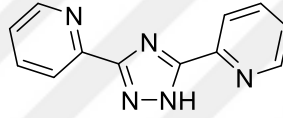


Şekil 1.5. Triazole Yapısı

Triazoller bazik özelliğe sahip olup, organik çözücülerin büyük çoğunluğunda çözülebilen aromatik bileşiklerdir. Triazol çekirdeği, en önemli heterosikllerden biridir ve birçok doğal ürün ve tıbbi ajanın içerisinde bulunmaktadır. Triazoller, içinde imidazolün karbon atomunun azot ile yer değiştirdiği imidazollerin izosterleridir [27-31].

1,2,4-Triazol ayrıca mavi fosforlu OLED'lerde (PHOLED'ler) etkin bir elektron taşıma ve boşluk engelleme katmanı olarak da yaygın olarak kullanılmıştır. Bu eksitonları sınırlayan yüksek enerji seviyesine bağlı özelliklerdir [32-33].

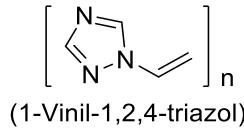
Fosforlu OLED üretimi için fenilkarbazol ve 3,5-bis (2-piridil)-1,2,4-triazol kısımlarını taşıyan iki bipolar konak malzemenin hazırlandığı çalışmalar bulunmaktadır [34].



2,2'-(1H-1,2,4-triazol-3,5-di-il)dipiridine

Şekil 1.6. Triazole yapısı içeren bileşiğin yapısı

1,2,4-Triazollerin dielektrik özelliklerinin araştırıldığı bazı çalışmalar bulunmaktadır. Organik alan için yeni bir dielektrik katman olarak suda çözünen (poli 1-vinil-1, 2,4-triazol), (özellikle ambipolar ve ışık yayan OFET'ler için) transistör aygıtları etkilemektedir. Alternatif olarak, asit katkılı (poli 1-vinil-1,2,4-triazol), proton değişim membranı yakıt hücrelerinde umut verici bir proton ileten polimer elektrolit olarak incelenmiştir [35].



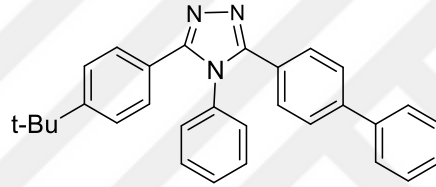
Şekil 1.7. OFET'lerde kullanılan triazol içeren bileşiğin yapısı

1,2,4-Triazol, oksadiazoller ve tiyadiazoller gibi diğer benzer heterosiklik sistemlerden çok daha az dikkat çektiği görülmüştür. Bununla birlikte, triazol sisteminin yüksek elektron afinitesi ve ısıl kararlılığı, elektron taşıma ve delik-bloklam üniteleri gibi yüksek elektron eksikliğinden dolayı, son on yılda araştırmacıları çeşitli uygulamalar için malzeme tasarlamaya yönlendirmiştir.

Ek olarak, 1,2,4-triazol sistemi konjugasyonun derecesini sınırlandırabilir veya bir türevin düzlemselliğini değiştirebilir, böylece elektronik özelliklerine müdahale edebilir.

Polimer omurgalarında ve / veya yan zincirlerinde 1,2,4-triazol kısmı içeren türevler ve polimerler, malzemelerdeki ilginç ve faydalı uygulamalarından dolayı son on yılda büyük ilgi görmüştür. Düşük ve orta ağırlıklı türevler, OLED'lerin ve PHOLED'lerin üretiminde veya TADF yayıcıları olarak mükemmel özellikler göstermiştir.

Polimerde triazol halkası elektron eksikliği olduğu gerçeğinden ötürü elektron alıcısı(akseptör) görevi görürken, aksine tiyofen bazlı malzemeler, elektron bakımından zengin yapıları nedeniyle polimerde elektron alıcısı(donör) görevi görebilmektedir [36-37].



3-([1,1'-Bifenil]-4-yl)-5-(4-(tert-butyl)fenil)-4-fenil-4H-1,2,4-triazol

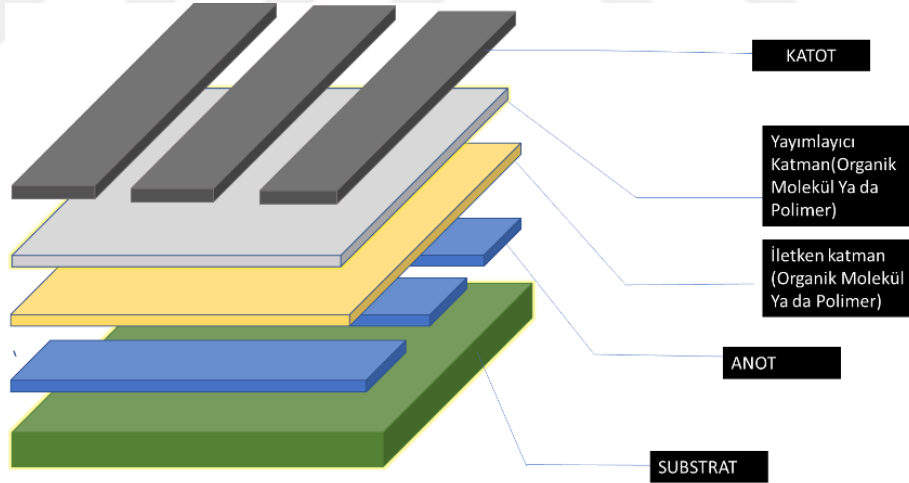
Şekil 1.8. Optoelektronik çalışmalarda kullanılmış 1,2,4-triazol halkası içeren yapı

2. ELEKTRONİK UYGULAMALAR

2.1. Organik Işık Yayan Diyotlar (OLED)

Organik ışık yayan diyot (OLED) teknolojisi 1980'lerin başında, Eastman Kodak ve diğer şirketlerle birlikte icat edilmiş olup, hızlı bir şekilde gelişmekte olan bir teknoloji olarak gözükmektedir. OLED gibi konjuge polimer bazlı cihazlar, LED'in yayan tabaka malzemesinin organik bir bileşik olduğu yeni bir ışık yayan ortam olup (OLED) olarak bilinir. OLED'ler, sıradan LED'lerle aynı şekilde ışık üretir, ancak pozitif ve negatif yükler kristal yarı iletkenlerden ziyade organik bileşiklerden kaynaklanır ve Görünür, ultraviyole ve kızıl ötesi dalga boylarında, çok yüksek parlaklıkta ışık yayar [38-40].

OLED 100 ile 500 nm (Nanometre: Metrenin milyarda biri.) kalınlığında LED gibi katı bir yarı iletken düzendir ya da yaklaşık olarak insan saçından 200 kat daha incedir. OLED'lerin iki ya da üç organik katmanı vardır, üç katmanlı tasarımda, sonuncu katman, katottan ışık yayan tabakaya elektronların taşınmasına aracılık eder. İki katmanlı tasarım düşünüldüğünde OLED şu parçalardan oluşur:



Şekil 2.1. OLED bileşenleri

OLED ekranlar çok ince sıkıştırılmış bir tabakadan meydana gelmektedir. OLED'lere elektrik akımı verildiğinde, katot tabakasındaki negatif yüklü elektronlar organik maddeler arasında hareket ederek pozitif yüklü anot tabakasına gelirler [41-52].

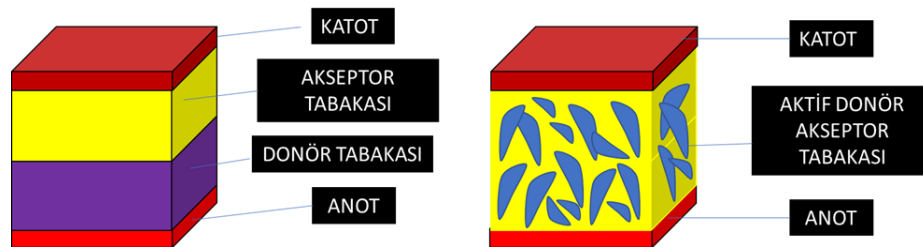
Pozitif yüklü elektron delikleri iletken malzemeye doğru dizilirler. Bu pozitif yüklü delikler elektronlarla rekombinasyona girmek için organik malzemeye atarlar ve elektrolüminesan ışık meydana getirirler. Organik maddenin kimyasal bileşeni sayesinde de ışık renkleri üretilir [53].

2.2. Güneş Pilleri

Güneş pili, güneş ışığını doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren araçtır. Organik, polimer temelli güneş pilleri ucuz olmaları ve kolay üretilebilmelerinden dolayı, silikon temelli (klasik, piyasada var olan) güneş pilleri ile yarışır hale gelmiştir. Son yıllarda π -konjuge sistemlerin kullanıldığı güneş pillerinde, çift katmanlı model yerine donör-akseptör bileşenlerin nano düzeyde karışımlarının sağlandığı model (hacim heteroeklem) tercih edilmektedir. Güneş pil modelleri, bu tip güneş pillerinde donör ve akseptör bileşenleri belli oranlarda karıştırılarak, 10-20 nm ölçekte donör-akseptör faz dağılımı sağlanır (Şekil 2.2).

Organik temelli bulk heterojunction güneş pillerinde:

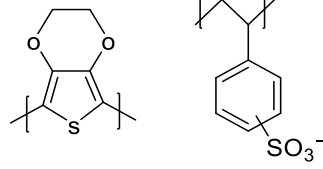
- 1) Görünür bölgede absorplanan foton ile donör bileşende eksiton (uyarılmış tür, elektron-boşluk çifti) oluşumu,
- 2) Oluşan eksiton türün yük ayrımının gerçekleşeceği yere (donör-akseptör ara yüzeyi) kadar difüzyonu,
- 3) Donör-akseptör ara yüzeyinde yük ayrımının gerçekleşmesi,
- 4) Oluşan bağımsız yüklerin (elektron -, boşluk +) organik yarı-iletkenler üzerinden karşıt elektrotlara ulaşması, süreçlerinden geçilerek devrede elektrik akımı oluşturulur [54].



Şekil 2.2. Güneş pilli bileşenleri

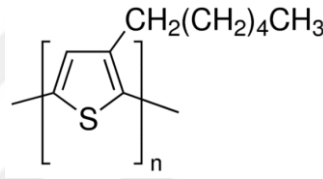
Güneş pillerinde kullanılan polimerlerden poli (3,4 etilendioksitiyofen) ya da PEDOT adlı konjuge polimerdir ve politiyofen pozitif yüklerin taşınmasında etkilidir.

PEDOT, PSS ile katkılanınca metalik derecede iletken hale gelir. PEDOT:PSS'in kararlı ve suda çözünebilir bir malzeme olması numuneler üzerine kolaylıkla işlenebilmesine olanak sağlar (Şekil 2.3.).



Şekil 2.2. PEDOT:PSS yapısı

Organik güneş pillerinde elektron verici olarak kullanılan diğer bir polimer ise P3HT'dir. Bu malzeme, bilinen en yüksek boşluk hareketliliğine sahip konjuge polimerden biridir (Şekil 2.4.).



Şekil 2.3. P₃HT'nin yapısı

2.3. Organik Alan Etki Transistörleri (OFET)

Transistörler, modern devrelerde temel yapı taşıdır ve sinyal amplifikatörleri veya açma / kapama anahtarları olarak kullanılır. Alan etkisi, bir yarı iletkenin yüzeyine normal bir elektrik alanının uygulanmasından dolayı değiştiği durumdur. Elektrik alanı cihazdaki metalik bir geçitten uygulanır. OFET'ler üç terminalden oluşur; kaynak, drenaj ve geçit, ayrıca yarı iletken bir tabaka ve yarı iletken ve geçit arasında yalıtkan bir tabaka OFET'lerin birçoğu, günümüzde kullanılan OSC'lerin çoğunun doğrusal yapısından dolayı yarı iletken tabakanın yaklaşık iki boyutlu olduğu organik ince film transistörleridir.

Akım akış miktarını kontrol etmek için geçide kaynak ve drenaj arasında bir voltaj uygulanır. OSC'lerde nispeten yüksek delik hareketliliğinden dolayı en yaygın OFET çeşidi olan p-tipi bir OFET'de, yarı iletken malzemenin eşik geriliminden daha büyük bir negatif gerilim geçit ve kaynak arasında uygulanır.

Bu voltaj, yarı iletken yalıtkan ara yüzünde bir p-tipi kanal oluşmasına neden olur. Drenaj ve kaynak arasına negatif bir voltaj uygulanır ve bu da delikten kaynaktan drenaja akmasını sağlar. Bu davranış, kanalizasyondan kaynağa akan negatif akıma eşdeğerdir. Drenaj kaynağı voltajının büyüklüğü arttıkça, drenaj kaynağı akımının büyüklüğü de "kısmı" olana kadar artar, bu noktada p-kanalı bir tarafta kapanır ve drenaj akımı maksimum değerinde doyurulur. Doyma akımının büyüklüğü, uygulanan geçit kaynağı voltajına bağlıdır.

P-tipi OFET'ler n-tipi OFET'lerden çok daha yaygın olmasına rağmen, bazı n-tipi OFET'ler araştırılmıştır. N-tipi OFET'lerde, akım-voltaj davranışı benzerdir, ancak elektron ve deliklerin zıt şarjı nedeniyle değerler üçüncü yerine birinci kadrandır [55].

OFET araştırması genellikle iki önemli değeri optimize etmeye çalışır; taşıyıcı hareketlilik ve açık / kapalı akım oranıdır. Taşıyıcı hareketliliği doğrudan yarı iletken iletkenliği ile orantılıdır, bu nedenle doğrudan cihazın performansı ile doğrudan ilgilidir. 0,1 ila 1,0 cm^2 / V aralığındaki mobilitelerin oldukça iyi olduğu kabul edilir, ancak bu değerler sadece delik hareketliliği için elde edilmiştir ve daha düşük değerler sıklıkla bildirilmektedir. Açma / kapama akımı oranı, v_{GS} sıfır olduğunda, v_{GS} kaçak akıma yüksek olduğunda doyma akımının oranıdır. Bu oranın artırılması, OFET'lerin anahtarlık davranışında önemlidir [56].

OFET'lerin aktif yarı iletken katmanında kullanılan moleküller, aromatik halkaların düzlemsel konformasyonundan dolayı genellikle doğrusal veya iki boyutlu yapılardır, ancak bazı 3D yapılar önerilmiştir. Yarı iletken bileşikler, küçük miktarlı moleküller veya çeşitli formlarda yapı sergileyen polimerler olabilir [57].

3. SOLVATOKROMİZİM

Bir molekülün farklı çözücüler içerisinde çözüldüğünde renginin değişmesi sayesinde absorpsiyon ve emisyon spektrumundaki değişim solvatokromizm olarak tanımlanır. Solvatokromik etkiyi UV-GB spektroskopisi ile gözlemlenebilmektedir. Absorpsiyon bandındaki artan çözücü polaritesiyle hipsokromik bir kayma, negatif solvatokromizm olarak adlandırılırken, artan çözücü polaritesine bağlı olarak batokromik kayma ise pozitif solvatokromizm olarak adlandırılır. Kimyasal bileşiklerin UV-GB ve yakın IR absorpsiyon spektrumları, bileşiklerin kendi çevrelerinden etkilendiğinden dolayı çözücüler, absorpsiyon bantlarının konumunu, şiddetini ve şeklini değiştirebilmektedir [57-58].

Solvatokromizm ışık absorplayan molekülün ya da kromoforun temel hal ve uyarılmış haldeki çözünme farklılığından kaynaklanmaktadır. Eğer artan çözücü polaritesiyle temel haldeki molekül uyarılmış haldekinden daha kararlı ise negatif solvatokromizm gerçekleşir. Ancak, artan çözücü polaritesiyle birinci uyarılmış haldeki hali temel haline göre daha iyi kararlılık gösteriyorsa pozitif solvatokromizme sebep olmaktadır. Bu durumda birinci uyarılmış enerji hali Franck-Condon olarak adlandırılmaktadır. Bir molekülün elektronik olarak uyarılması için gerekli zaman (10^{-15} s), molekülün titreşmesi ve dönmesi için gerekli zamandan (10^{-12} - 10^{-10} s) daha kısadır. Franck-Condon prensibine göre absorpsiyon yapan parçanın (molekül+çözünen) çekirdeği, elektronik geçiş esnasında konumlarını değiştirmeleri gözle görülememektedir [59-60].

Bu nedenle, çözelti içerisindeki molekülün birinci uyarılmış hali temel hali ile aynı çözünme özelliğini göstermesi nedeniyle buna Franck-Condon uyarılmış hali denir. Uyarılan molekülün ömrü yeterince fazla ise, yeni uyarılmış hale bağlı olarak çözücü moleküllerinin yeniden yönlenmeleri gerçekleşir.

Solvatokromizm, kromofor ve çözücü moleküllerin fiziksel özellikleri ve kimyasal yapısına bağlı olarak gözlenir ve dengedeki temel hal ve Franck-Condon uyarılmış haldeki moleküller arası çözünen-çözücü etkileşimini tanımlar. Uygun bir solvatokromik referans bileşik sadece geleneksel UV ve görünür bölgeyi kapsamaz bunun yanı sıra yakın IR bölgesinde de absorpsiyon verebilir. UV-GB yakın IR spektroskopik ölçümlerdeki sadelikten dolayı, çözücü polaritesini deneysel parametreleri tercihen solvatokromik bileşikler sayesinde tespit edilebilir.

Belirli çözücü etkisi araştırılırken, çözücüye bağılı süreçlerin çoğı için, UV-GB yakın IR absorpsiyon uygun bir model olarak görülebilir. Bu model süreçler, çözücü polaritelerinin deneysel skalaları spektroskopik olarak daha önce çalışılmış ve yayınlanmıştır. Solvatokromik bileşiklerin indikatör olarak kullanılmasıyla çözücü polaritelerini tespit etmek amacıyla çalışmalar yapılmıştır [60-63].



4. HESAPLAMALI KİMYA

Hesaplmalı kimya, bilgisayar programlarında teorik ve matematiksel bilgileri kullanılarak kimyasal problemleri araştırmak ve çözmek, kimyasal yapısı hakkında deney yapılmadan bilgi edinme amacıyla kullanılan bir tekniktir. Moleküller, atomlardan daha zor incelenmesinden dolayı molekül yapının incelenmesi için birçok farklı bilgisayar programı geliştirilmiştir. Bu teknik ile deneysel yollarla saf halde elde edilemeyen maddeler ile ilgili bilgi verir ve deneysel çalışmalara yardımcı olmaktadır. Geliştirilen programlarla kimyasal hesaplamalar sonucunda moleküllerin ya da reaksiyonların

- Moleküler enerjiler ve yapılar,
- Geçiş durumlarının enerjileri ve bunların yapıları,
- Bağ ve reaksiyon enerjileri,
- Moleküler orbitaller,
- Atomik yükler,
- Elektronik geçişler (UV-spektrumu),
- Titreşim frekansları (IR-Raman spektrumları),
- Magnetik perdeleme etkisi (NMR spektrumu) gibi birçok özellikleri teorik olarak hesaplanabilmektedir.

Kimyasal hesaplamalar için “Moleküler mekanik” ve “Elektronik yapı yöntemleri” olmak üzere iki ana yöntem vardır [64-65]. Bu yöntemler moleküllerin yapıları ve reaktiviteleri hakkında bilgi verir.

4.1. Moleküler Mekanik Yöntemler

Bu yöntemde atomlar arasındaki etkileşmeler klasik mekanik kurallar ile tanımlanır. Hesaplamalarda çekirdek etkileşmeleri esas alınırken, elektronik etkilerin baskın olduğu kimyasal problemler bu yöntemlerle incelenemez. Binlerce atom içeren protein, enzim, polimer gibi çok büyük yapılar incelenebilmektedir[66-67]. Moleküler mekanik yöntemlerde Amber, Hyperchem, Quanta, Charm, Alchemy gibi programlar kullanılarak hesaplama yapılabilir.

4.2. Kuantum Kimyasal Hesaplamalar

Bir diğerk adı elektronik yapı yöntemleri olan bu yöntemde kauntum mekaniksel yasaları kullanılır. Kuantum mekaniksel olarak bir molekülün enerjisi ve diğerk büyüklükleri,

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Schrödinger denklemi ile belirlenir.

Hidrojen atomunun belirli durumlarının çözümü için bu denklem geçerlidir. Bu nedenle çok atomlu sistemler için,

- Yarı deneysel (semi-empirical) yöntemler,
- Yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT yöntemleri)
- Ab-initio yöntemleri kullanılmaktadır.

Günümüzde en çok tercih edilen yöntemler ise Ab-initio ve DFT yöntemlerinin birleştirilmesiyle oluşan ve birçok kaynakta dördüncü yöntem olarak yer alan hibrit yöntemlerdir.

4.3. Temel Setler (Baz Setleri)

Orbitallerin matematiksel ifadesi olan temel setler, teorik hesaplamaları gerçekleştirmek amacıyla kullanılır. Bir temel set, bilinmeyen moleküler orbitallerini (MO) temsil etmek için kullanılır. Her bir MO, atomik orbital (AO) terimlerinin doğrusal toplamıyla ifade edilir. Bu setler orbitallerin şekline göre Gaussian-tip fonksiyonların lineer kombinasyonlarını kullanırlar.

4.4. Molekül Orbital Teorisi

Molekülleri oluşturmak için atomların birbirlerine nasıl bağlandığını açıklayan kuramdır. Atom orbitalleri etkileşerek molekül orbitallerini oluşturur ve bağıl enerjilerini hakkında bilgi verir. Atom orbitallerindeki elektronların başlangıçtaki toplam enerjisi ile molekül orbitallerindeki elektronların toplam enerjisi kıyaslanır. Eğer molekül orbitallerindeki elektronların toplam enerjisi atom orbitallerindekilerden daha yüksek ise molekül atomlara göre daha kararsızdır ve bileşik oluşmaz. Ancak aksi durumda daha kararlıdır ve bileşik oluşur [68].

4.4.1. HOMO-LUMO sınır orbitalleri

Sınır orbitalleri, en yüksek enerjili dolu molekül orbitali (HOMO-High Occupied Molecular orbital) ve en düşük enerjili boş molekül orbitali (LUMO-Lowest Unoccupied Molecular Orbital) en çok bilinen kuantum kimyasal parametrelerdir. Kimyasal reaksiyonlar yürütülmesinde sınır orbitalleri rol oynar. Genellikle elektron alış-verişiyle gerçekleştiğinden, molekülün kimyasal davranışlarına sınır orbitaller doğrudan etki eder. HOMO bir elektron verici orbital gibi davrandığından çünkü elektronları taşıyan en dıştaki (en yüksek enerjili) orbitaldir olarak adlandırılır. LUMO ise bir elektron alıcı orbital olarak çünkü elektronları alabileceği boşluklara sahip en içteki (en düşük enerjili) orbitaldir. Büyük bir HOMO-LUMO boşluğu, molekülün yüksek kararlılığını gösterirken kimyasal reaksiyonlarda düşük reaktiflik anlamına gelmektedir.

4.5. Kuantum Kimyasal Hesaplamalarda Çözücü Etkisi

Çözeltideki moleküllerin davranışlarını gözlemleyebilmek için gaz fazı yetersiz olduğundan farklı çözücülerin bulunduğu çözeltiler içerisinde hesaplamalar yapılmaktadır. Gaz fazı ile çözücüler içerisinde moleküllerin geçiş hallerinin özellikleri farklılık göstermektedir. Kullanılan çözücüye göre reaksiyon mekanizması ve elde edilen ürünlerde değişim gözlenmektedir. Çözücü içinde iyon mekanizmasına göre gerçekleşirken gaz fazında birçok ürün radikal mekanizmasına göre gerçekleşir [69].

4.6. Uyarılmış Enerji Hesaplamaları

Uyarılmış enerji hesaplamalar spektroskopik analizler, reaksiyon mekanizması için kullanılmasının yanında moleküllerin enerjiler ve özellikleri hakkında bilgi vermektedir. Uyarılmış enerji hesaplamalarını yürütebilmek için tek uyarılma konfigürasyon etkileşimi en çok kullanılan yol olmasına rağmen elektronik uyarılmış enerji hesaplamalarında yararlanılan yoğunluk fonksiyonu teorisi Time-dependent Density Functional Theory-TD-DFT) kuantum kimyasal hesaplama alanında büyük bir öneme sahiptir [70-72].

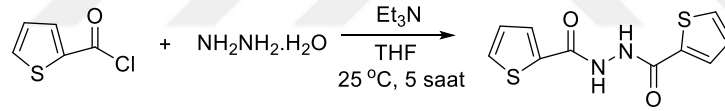
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Aletler ve Analizler

Sentezlenen ve saflaştırılan maddelerin erime noktaları bölümümüzde bulunan Mettler Toledo MP90 cihazı ile tayin edildi. Maddelerin yapı tayinleri için bazı spektroskopik yöntemlerden yararlanıldı. Kırmızı ötesi analizleri Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR spektrometre cihazı ile yapıldı. ^1H - ^{13}C NMR nükleer manyetik rezonans spektrumları Bruker 500 MHz Ultrashield Spektrometre ve Agilent DD2 spektrometresi ile 400 MHz'de CDCl_3 içinde TMS standardına göre kaydedilmiştir. UV-Vis spektrofotometre analizleri bölümümüzdeki SHIMADZU UV-3150 UV-Vis-NIR spektrofotometre cihazı ile yapıldı. Hedef bileşiklerin bilgisayar destekli kuantum kimyasal hesaplamaları, CS ChemBioDraw Ultra 12.0 for Microsoft Windows Gaussian09 [73] GaussView 5.0.9 [74] programları kullanıldı.

5.2. Bileşiklerin Sentez Yöntemleri

5.2.1. *N'*-(2-Tiyofen-2-karbonil)tiyofen-2-karbohidrazitlerin sentezi

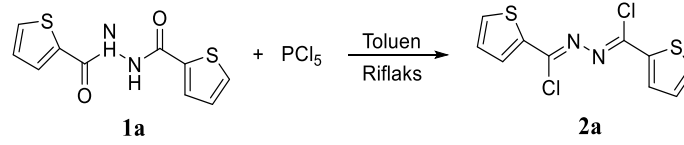


Şekil 5.1. *N'*-(Tiyofen-2-karbonil)tiyofen-2 karbohidrazitlerin sentezi

Tiyofen 2-karbonil klorür (5 mL, 0,046 mol) içerisine (1,3 mL-0,026 mol) hidrazin monohidrat buz banyosu içerisinde damlatıldı. Daha sonra yaklaşık 30 mL kuru THF eklendi. Reaksiyon bir süre karıştıktan sonra Et_3N (8,36 mL-0,06 mol) ilave edildi. Karışım 5 saat oda sıcaklığında ve N_2 atmosferi altında karıştırıldı. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile takip edildi ve 5 saat sonunda reaksiyon durduruldu. THF uçurulduktan sonra oluşan çökeleğe az miktarda DMSO eklendi ve ısıtma işlemi gerçekleştirildi. Isıtma işlemi ile madde DMSO içerisinde çözünmeye başladı. Madde tamamen çözüldükten sonra içerisine saf su eklendi ve çökme gerçekleşti. Ardından süzme işlemi yapılarak maddelerin kurutulması sağlandı. Ürün %63 verim ile elde edildi.

Beyaz katı (verim : %63); E.N. 261°C. FTIR ν_{\max} (KBr): 3192, 3000, 1650, 1618 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) 10,58 (s, 2H), 7,84 (t, $J = 2.8$ Hz, 4H), 7,19 (t, $J = 4.4$ Hz, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz DMSO- d_6): δ (ppm) 161,3 , 137,6 , 132,2 , 129,5 , 128,7.

5.2.2. N-(Kloro(2-tiyofenil)metilen)tiyofen-2-karbohidrazonoil klorür sentezi

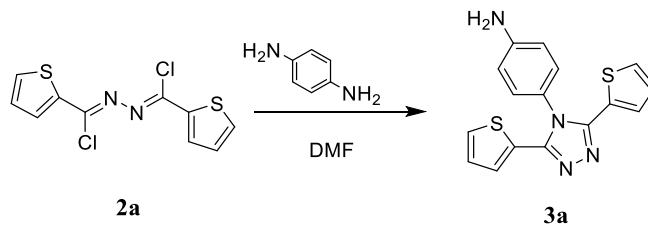


Şekil 5.2. N-(Kloro(2-tiyofenil)metilen)tiyofen-2-karbohidrazonoil klorür sentez yöntemi

Elde edilen N'-(tiyofen-2-karbonil)tiyofen-2-karbohidrazit (11 mmol, 3,314 gr) yaklaşık 30 mL kuru toluen içerisinde N₂ atmosferi altında çözüldü. İçerisine PCl₅ (25,3 mmol, 5,16 g) yavaş bir şekilde eklendi ve karışımın rengi sarıya döndü. Reaksiyon azot atmosferi altında gerçekleştirildi. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile takip edildikten 4 saat sonra durduruldu. Toluene uçuruldu ve saf su ile yıkama işlemi yapıldıktan sonra süzme işlemi gerçekleştirildi. Karışıma etil alkol eklendi, ısıtıldı ve süzüldü. Son olarak madde DCM içerisinde kristallendirildi. Ürün %86 verimle elde edildi.

Sarı katı (verim %86); E.N:127 °C. FTIR ν_{\max} (KBr): 3097, 1597, 1418, 610 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.77 (dd, $J = 3,6$ Hz, 1.2 Hz, 2H), 7,53 (dd, $J = 6.2$ Hz, 2.2Hz, 2H) , 7,09 (dd, $J = 4,8$ Hz, 4 Hz, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz CDCl₃): δ (ppm) 141,9 , 137,9 , 132,4 , 131,4 , 127,6

5.2.2. 4-(3,5-Di(2-tiyofenil)-4H-1,2,4-triazol-4-il)anilin sentezi

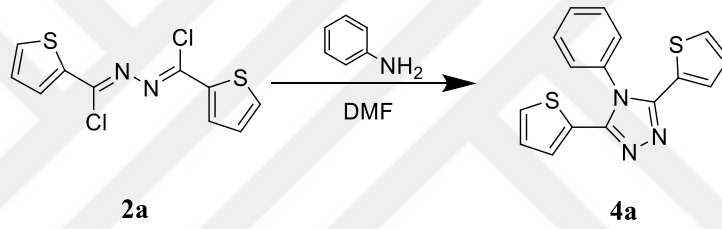


Şekil 5.3. 4-(3,5-Di(2-tiyofenil)-4H-1,2,4-triazol-4-il) anilin sentez yöntemi

1 eşdeğer gram **2a** numaralı madde ile eşdeğer gram olan p-fenildiamin 5 ml DMF içerisinde azot atmosferi altında kaynatıldı. Reaksiyon 5 saat sonra bozuldu ve soğutuldu. Reaksiyon karışımına 10 mL 2N HCl asit yavaşça eklendi ve yarım saat karıştırıldı. Oluşan katı süzüldü. Elde edilen katı etanol içerisinde kristallendirildi. Ürün %82 verimle elde edildi.

Rengi: açık pembe katı (verim %82); E.N: 298.6 °C. FTIR ν_{max} (KBr): 3406, 3339, 3233, 3075, 1650, 1550 cm^{-1} . 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) 7,01(d, $J = 3,6$ Hz, 2H), 6,88 (s, 2H), 6,69 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 5,73(s, 2H). ^{13}C -NMR (100 MHz DMSO- d_6): δ (ppm) 15,5 , 150,7 , 129,6 , 129,1 , 128,7, 128,1, 127,3, 121,v3.

5.2.3. 4-Fenil-3,5-di(2-tiyofenil)-4H-1,2,4-triazol sentezi

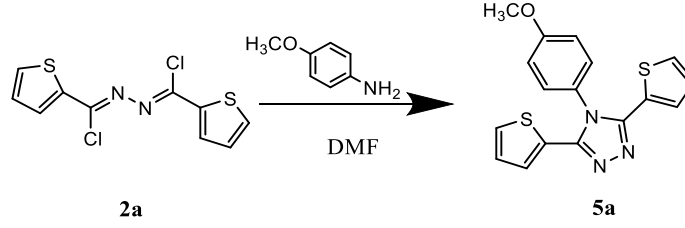


Şekil 5.4. 4-Fenil-3,5-di(2-tiyofenil)-4H-1,2,4-triazolün sentez yöntemi

1 Eşdeğer gram **2a** numaralı başlangıç maddesi DMF içerisinde çözüldü. Üzerine 2 eşdeğer gram olan aniline eklendikten sonra azot atmosferinde kaynatıldı. Reaksiyon 3 saat sonra durduruldu. 10 mL 2N HCl asit yavaş bir şekilde eklendi ve yarım saat karıştırıldıktan sonra katı oluşum gözlemlendi. Oluşan katı madde uygun çözücüde çözünerek TLC de bakıldı ve saf olduğu gözlemlendi. Süzme işlemi gerçekleştirildi. Süzüntü DCM ile ekstraksiyon yapıldı ve madde temiz bir şekilde elde edildi. Ürün %97 verimle elde edildi.

Rengi: Beyaz katı (verim %97); E.N: 232 °C. FTIR ν_{max} (KBr): 3066,1592, 1547, 1401 cm^{-1} . 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25° C): δ (ppm) , 7,68 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.62 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H), 7,42(d, $J = 7,2$ Hz, 2H), 7,31 (d, $J = 4,4$ Hz, 2H), 6,91 (t, $J = 4,8$ Hz, 4H). ^{13}C -NMR (100 MHz $CDCl_3$): δ (ppm) 150,3, 134,3, 131,2, 130,5, 128,8, 128,3, 128,0, 127,8, 127,4

5.2.4. 4-(4-Metoksifenil)-3,5-di(2-tiyofenil)-4H-1,2,4-triazol sentezi



Şekil 5.5. 4-(4-Metoksifenil)-3,5-di(tiyofen-2-il)-4H-1,2,4-triazolün sentez yöntemi

1 eşdeğer gram **2a** numaralı madde ile 2 eşdeğer gram olan *p*-anisidin 5 ml DMF içerisine çözünerek azot atmosferi altında kaynatıldı. Reaksiyon 5 saat sonra durdurulup ve soğutuldu. 10 mL 2N HCl asit yavaşça eklendi ve karıştırıldı. Katı oluşumu gözlemlendi ve süzüldü. Süzüntü DCM ile ekstraksiyon yapıldı. Elde edilen katılar etanol içerisinde kristallendirildi. Ürün %78 verimle elde edildi.

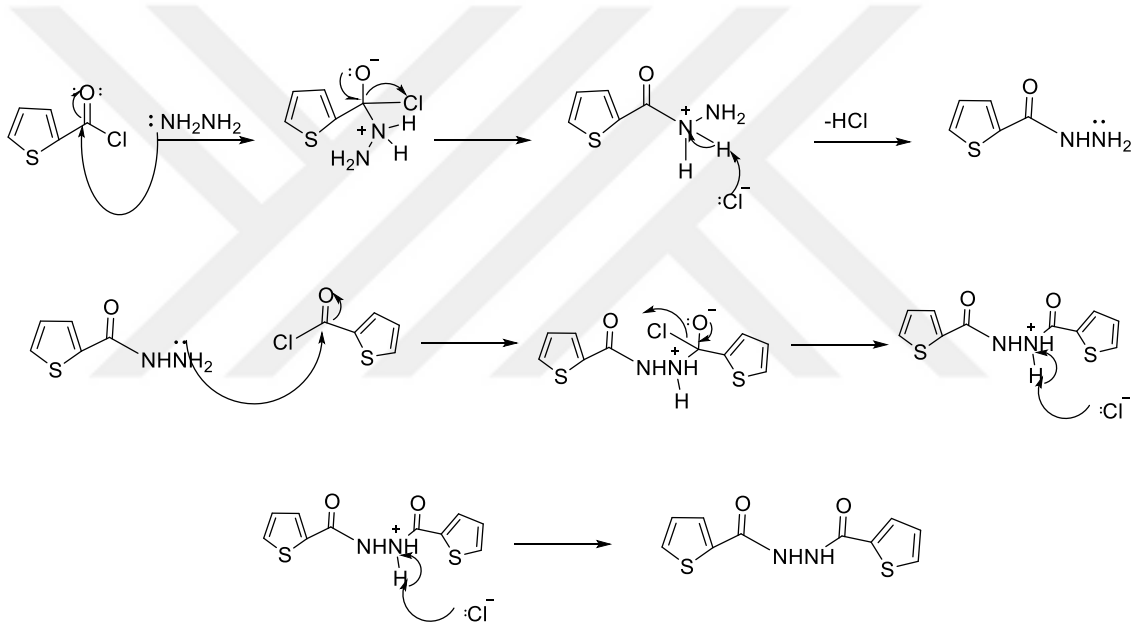
Rengi: Mor katı (verim %78); E.N:232 °C. FTIR ν_{max} (KBr): 3065,2975, 2840, 1611,1550,1440,1222 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25° C): δ (ppm) , 7,32(dd, $J = 5,2\text{Hz}$, 4H), 7,09 (dd, $J = 10\text{ Hz}$, 2H), 6,95 (dd, $J = 2\text{ Hz}$, 2H) $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz CDCl_3): δ (ppm) 168,7, 161,6, 150,4, 129,9, 128,7, 127,5, 125,1,115,6, 77,6, 55,7

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1. Sentezlenen Maddelerin Sonuçlarının Tartışılması

6.1.1. *N'*-(Tiyofen-2-karbonil)tiyofen-2-karbohidrazit sentezi için önerilen reaksiyon mekanizması

N'-(Tiyofen-2-karbonil)tiyofen-2-karbohidrazit, buz banyosunda, kuru THF içerisinde, tiyofen-2-karbonil klorür ve hidrazin monohidrat reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Sentezlenen madde DMSO içerisinde çözüldükten sonra saf su eklenmiştir. Elde edilen ürün saf, beyaz renkli katı ve %63 verimle elde edilmiştir. Başlangıç maddesinin (1) reaksiyonu Şekil 6.1'deki öngörülen mekanizma üzerinden gerçekleşmiştir. Yapıları çeşitli spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.

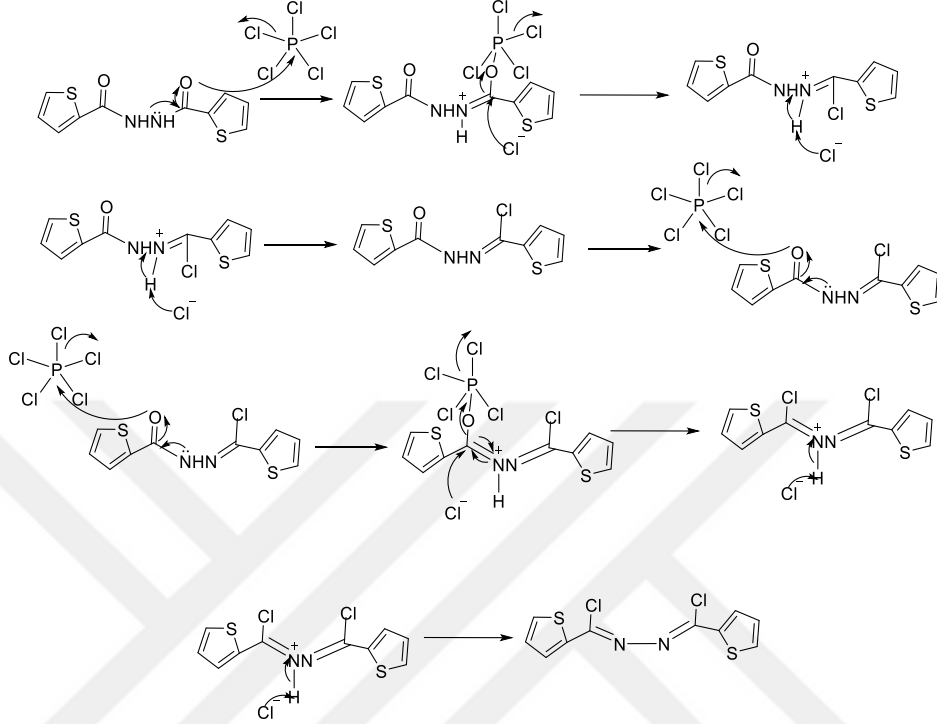


Şekil 6.1. *N'*-(Tiyofen-2-karbonil)tiyofen-2-karbohidrazit reaksiyon mekanizması

6.1.2. *N*-(Kloro(2-tiyofenil) metilen)tiyofen-2-karbohidrazonoil klorür reaksiyon mekanizması

N'-(Kloro(2-tiyofenil)metilen)tiyofen-2-karbohidrazonoil klorür, buz banyosunda kuru toluen içerisinde *N'*-(Tiyofen-2-karbonil)tiyofen-2-karbohidrazit ile PCl_5 'in verdiği reaksiyon sonucu gerçekleşmiştir. Reaksiyon bittikten sonra etanol ile ısıtıldı ve kristallenmesi için bekletildi. Beklenen kristallenme elde edilemediği için DCM içerisinde kristallenme gerçekleştirildi.

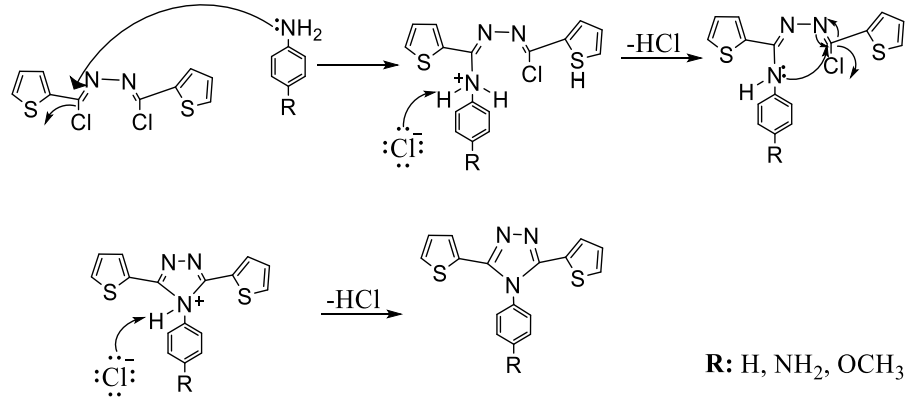
Sarı renkte, yüksek verimle(%86) saf halde elde edildi. Spektroskopik yöntemlerle yapıları aydınlatıldı. Başlangıç maddesinin (2) reaksiyonu Şekil 6.2’deki öngörülen mekanizma üzerinden gerçekleşmiştir.



Şekil 6.2. *N*-(Kloro(2-tiyofenil)metilen)tiyofen-2-karbohidrazonoil reaksiyon mekanizması

6.1.3. Tiyofen substitüe bileşiklerin genel reaksiyon mekanizması

N-(Kloro(2-tiyofenil)metilen)tiyofen-2-karbohidrazonoil benzen halkası içeren çeşitli aminler ile kuru DMF içerisinde reaksiyona girmiştir. Reaksiyon karışımlarına 2N HCl asit ilave edilerek bir süre karıştırılmıştır. Uygun çözücü içerisinde (etanol ya da DCM) kristallendirilerek yüksek verimde ve saf halde elde edilmiştir. Tiyofen substitüe bileşiklerin genel reaksiyonu Şekil 6.3’te öngörülen mekanizma üzerinden gerçekleşmiştir.



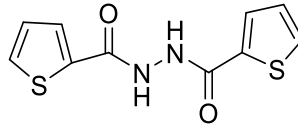
Şekil 6.3. Tiyofen substitüe bileşiklerin genel sentez mekanizması

6.2. Sentezlenen Maddelerin Karakterizasyonu

Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen maddelerin yapılarını aydınlatmak amacıyla FTIR ve NMR spektrumları elde edilmiştir. Beş farklı çözücü içerisinde 10^{-5} M çözelti hazırlanarak solvatokromik özellikleri incelendi. HOMO-LUMO band enerji aralıkları ve NMR değerleri teorik olarak hesaplanarak deneysel verilerle karşılaştırıldı.

6.2.1. N'-(Tiyofen-2-karbonil)tiyofen-2-karbohidrazitin FTIR ve NMR sonuçları

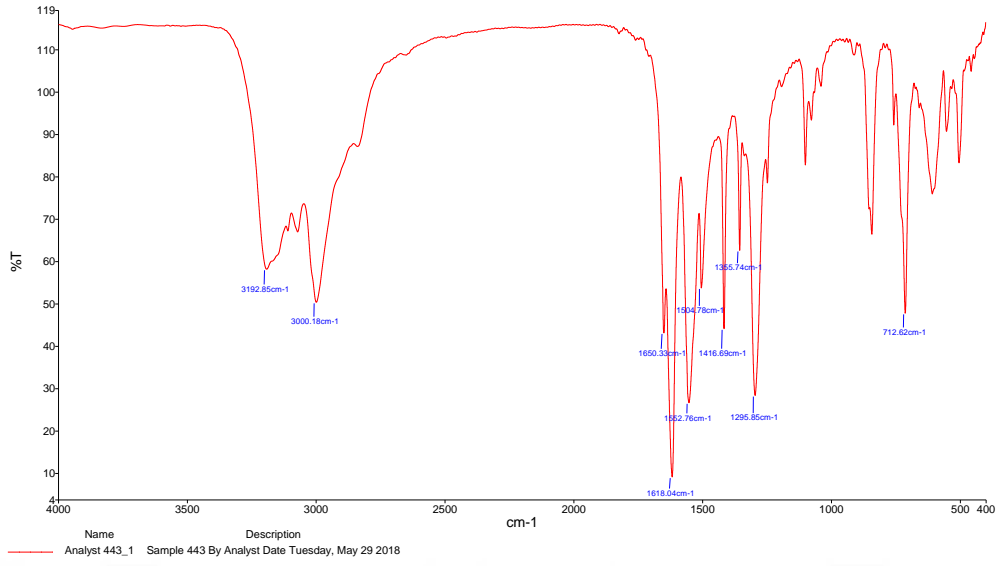
Sentezlenen bileşiklerinin FTIR spektrum verileri $400-4000\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde, KBr disk ile alınmıştır.



Şekil 6.4. N'-(tiyofen-2-karbonil)tiyofen-2-Karbohidrazitin molekül yapısı

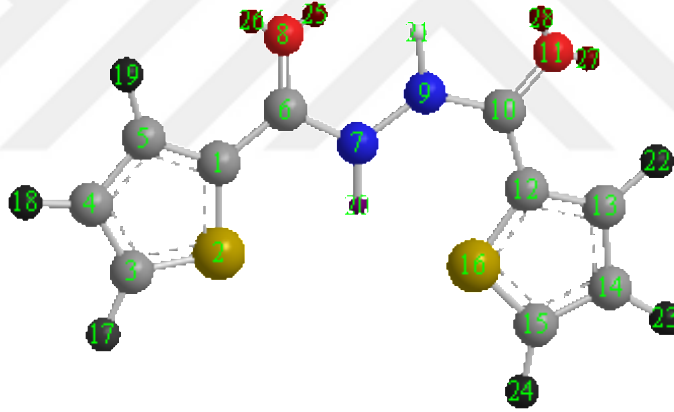
FTIR

Bileşik 1'in IR spektrumları incelendiğinde 3192 cm^{-1} de N-H, aromatik C-H gerilmeleri 3000 cm^{-1} 'de düşük şiddette, C=O karbonil grubu ise 1650 cm^{-1} aralığında düşük şiddette, Tiyofen halkası üzerinde bulunan -C=C- gerilme titreşim bandları $1504-1618\text{ cm}^{-1}$ aralığında orta şiddette çıkmıştır.



Şekil 6.5. *N'*-(tiyofen-2-karbonil)tiyofen-2-Karbohidrazitin FTIR spektrumu

NMR



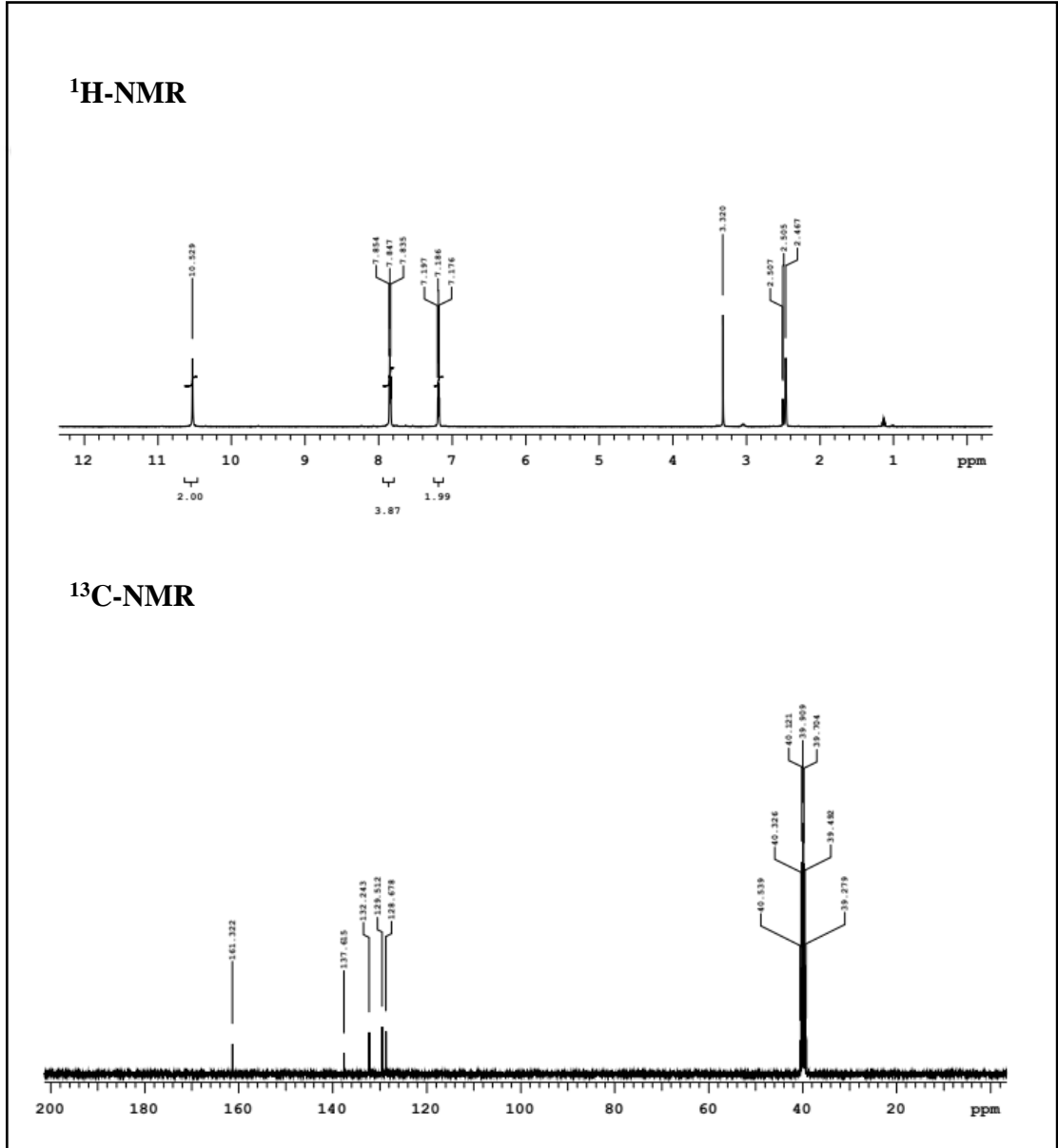
Şekil 6.6. *N'*-(Tiyofen-2-karbonil)tiyofene-2-karbohidrazit bileşiğinin 3D gösterimi

10,52 ppm'de gelen singlet pik 1 bileşiğinin yapısında bulunan NH grubundaki protona ait (H7 ve H9) piktir. 7,19 ppm de gözlenen 3 e yarılan pik ise (H18 ve H23) ile 7,84 ppm' de gelen triplet pik tiyofen halkasında bulunan protonunlara (H17, H19, H22, H24) aittir. Bu bileşik simetrik olduğu için tek pik halinde görülmektedir. NMR sonucu bileşiğin başarılı bir şekilde elde edildiğini göstermektedir.

Bu bileşiğin ¹³C-NMR spektrumuna incelendiğinde karbon sayıları uyumludur. 161.2 ppm de amide C-N grubunda bulunan karbon piki (C6 ve C10) gözlemlenmektedir.

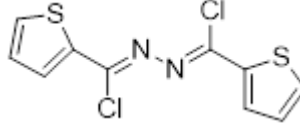
Yüksek ppm, düşük alanda olmalarının sebebi elektronegatif olan atomlara bağlı olmasından kaynaklanmaktadır. 137,62 ppm’de gözlenen -C=O grubuna bağlı tiyofen halkasındaki kükürte komşu olan C1 ve C12 piklerine aittir.

Tiyofen halkasında bulunan diğer karbon atomları incelendiğinde 132.4 ppm de bulunan pik C5 ve C13’e, 129,52 ppm de bulunan pik C3 ve C15’e ve 128,67 ppm de bulunan pik C4 ve C14’e ait olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 6.7. N'-(Tiyofen-2-karbonil)tiyofene-2-karbohidrazit molekülünün ¹H-NMR ve ¹³C-NMR

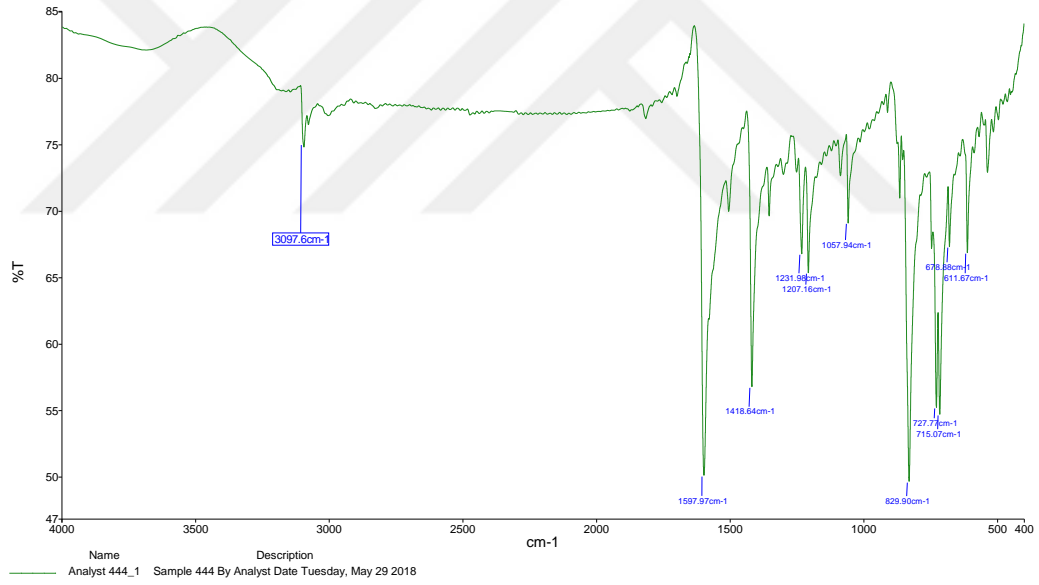
6.2.2. *N*-(Kloro(2-tiyofenil)metilen)tiyofen-2-karbohidrazonoil klorür bileşiğinin FTIR ve NMR sonuçları



Şekil 6.8. *N*-(Kloro(2-tiyofenil)metilen)tiyofen-2-karbohidrazonoil klorürün molekül yapısı

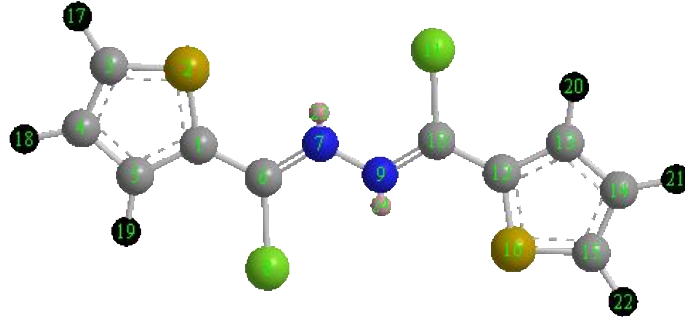
FTIR

Bileşik **2a**'nın IR spektrumları incelendiğinde 3097 cm⁻¹ de aromatik C-H gerilmeleri düşük şiddette, 1597 cm⁻¹ de -C=N- yüksek şiddette, 1418 cm⁻¹'de C=C gerilmeleri 610-850 cm⁻¹ aralığında C-Cl gerilmeleri gözlemlenmektedir.



Şekil 6.9. *N*-(Kloro(2-tiyofenil)metilen)tiyofen-2-karbohidrazonoil klorürün FTIR spektrumu

NMR

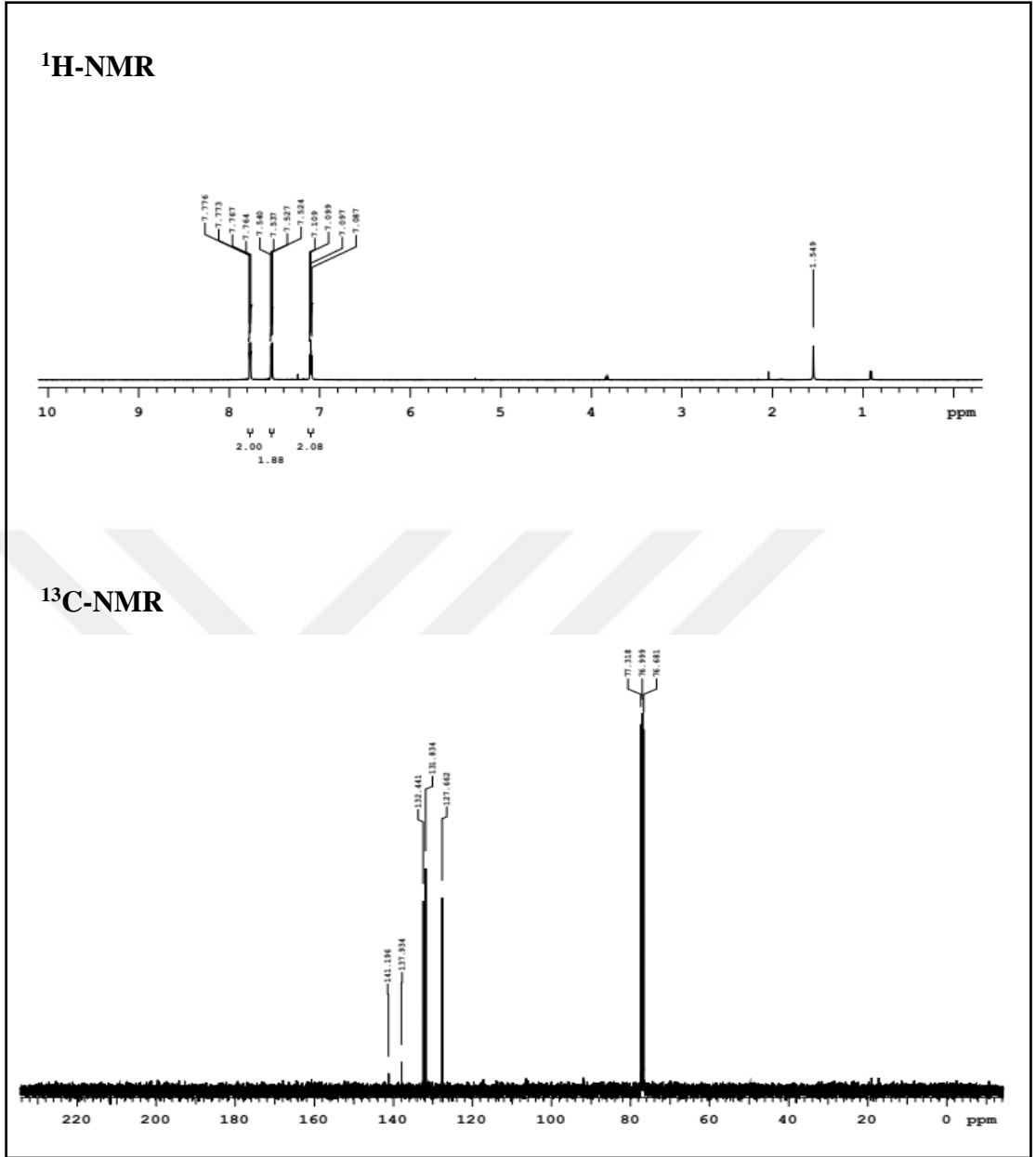


Şekil 6.10. *N*-(Kloro(2-tiyofenil)metilen)tiyofen-2-karbohidrazonoil klorürün bileşiğinin 3D

2a numaralı bileşik *N'*-(tiyofen-2-karbonil)tiyofene-2-karbohidrazit ile PCl_5 bileşiğinin verdiği reaksiyonu sonucu yüksek verimde elde edilmiştir. Uygun çözücünde kristallendirildikten sonra NMR sonucu incelenmiş ve maddenin saf olarak elde edildiği gözlemlenmiştir.

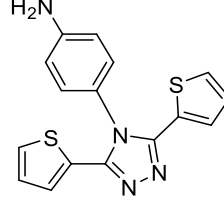
Tiyofen halkasında bulunan protonlar incelendiğinde 7,77 ppm de double dublete yarılan pik H17 ve H22 protonlarına, 7,53 ppm de double dublete yarılan pik H19 ve H20 protonlarına ve 7,09 ppm de double dublete yarılan pik H18 ve H21 protonlarına aittir.

^{13}C -NMR'ına bakıldığında spektrumdaki karbonların sayısı ile bileşikteki karbon sayısı uyumlu olduğu doğrulanmıştır. 141,9 ppm de bulunan azot atomuna bağlı karbonun düşük şiddetteki singlet piki C6 ve C10' a aittir. Bu karbonun azot atomuna çift bağ ile bağlı olmasından dolayı aşağı alanda gelmesi beklenir.



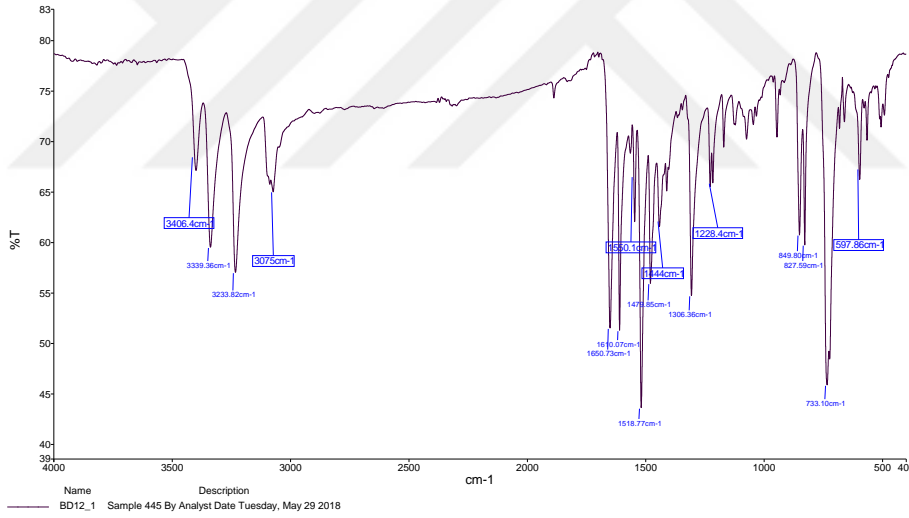
Şekil 6.11. *N*-(Kloro(2-tiyofenil)metilen)tiyofen-2-karbohidrazonoil klorürün $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$

6.2.3. 4-(3,5-di(tiyofen-2-il)-4H-1,2,4-triazol-4-il)anilin bileşiğinin FTIR ve NMR sonuçları



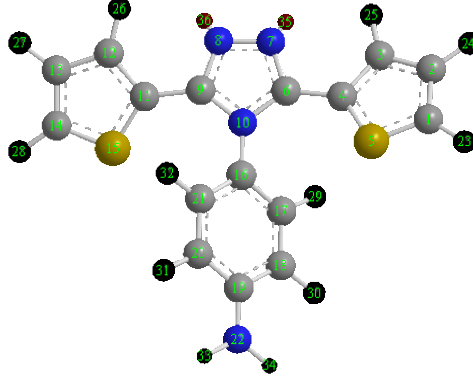
Şekil 6.12. 4-(3,5-Di(tiyofen-2-il)-4H-1,2,4-triazol-4-il)anilin bileşiğinin yapısı

Bileşik **3a**'nın IR spektrumları incelendiğinde 3339-3406 cm^{-1} 'de fenile bağlı NH_2 gerilme piki düşük şiddette, 3075-3233 cm^{-1} 'de aromatik gruplara ait C-H gerilme pikleri orta şiddette, triazole grubunda bulunan $-\text{C}=\text{N}-$ gerilmeleri 1610-1650 cm^{-1} 'de ve 1518-1550 cm^{-1} 'de aromatik halkalarda bulunan $-\text{C}=\text{C}-$ gerilme pikleri görülmüştür.



Şekil 6.13. 4-(3,5-di(tiyofen-2-il)-4H-1,2,4-triazol-4-il)anilin bileşiğinin FTIR spektrum

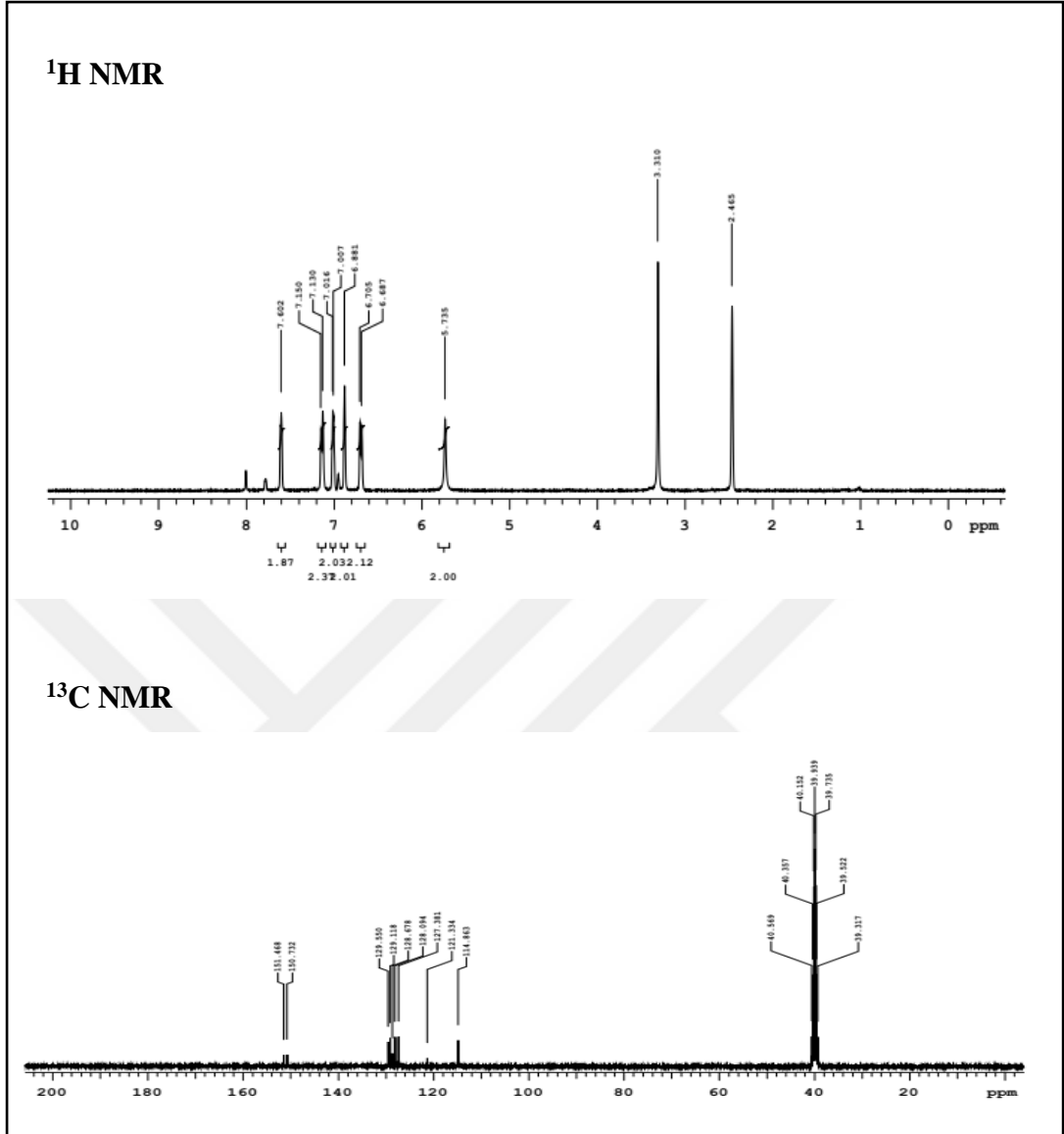
NMR



Şekil 6.14. 4-(3,5-Di(tiyofen-2-il)-4H-1,2,4-triazol-4-il)anilin bileşiğinin 3D gösterimi

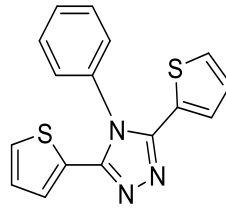
3a bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, spektrumdaki pikler ile proton sayıları uyuşmaktadır. Fenil grubuna bağlı NH_2 grubuna ait (H33 ve H34) 5,73 ppm de, Dublete yarılmış 1,2,4 triazole grubunda bulunan azota bağlı fenil grubuna ait olan pikler (H29 ve H32) 7,01 ppm de gözlenmiştir. Fenil bağlı grupta bulunan diğer proton pikleri (H30 ve H31) 6,69 ppm’de, Tiyofen halkasındaki kükürte komşu olan proton piki (H24 ve H27) 6,88 ppm’de, 7,14 ppm’ de (H23 ve H28) proton pikleri ile 7,60 ppm’de (H25 ve H26) pikleri tiyofen halkasına ait diğer piklerdir.

Bu bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ ’ında 8 adet pik beklenmekte olup 3 bileşiğinin karbon sayısı ile spektrumdaki pikler uyuşmaktadır. 1,2,4 triazol bileşiğinde bulunan azotlara komşu olan karbon pik (C6 ve C9) 151,5 ppm’de, Triazol bileşiğine bağlı tiyofen halkasına ait olan karbon piki (C1 ve C4) 129,6 ppm’de, Amin molekülünde bulunan azot atomuna bağlı Fenil grubunda bulunan karbon piki (C18 ve C20) 150,7 ppm’de gözlemlenmiştir. 121,3 ile 127,3 ppm deki karbon pikleri fenil grubunda bulunan diğer karbonların pikleridir. 129,1 , 128.7 , 128.1 ppmde bulunan pikler ise tiyofen bileşiğinde bulunan piklerdir.



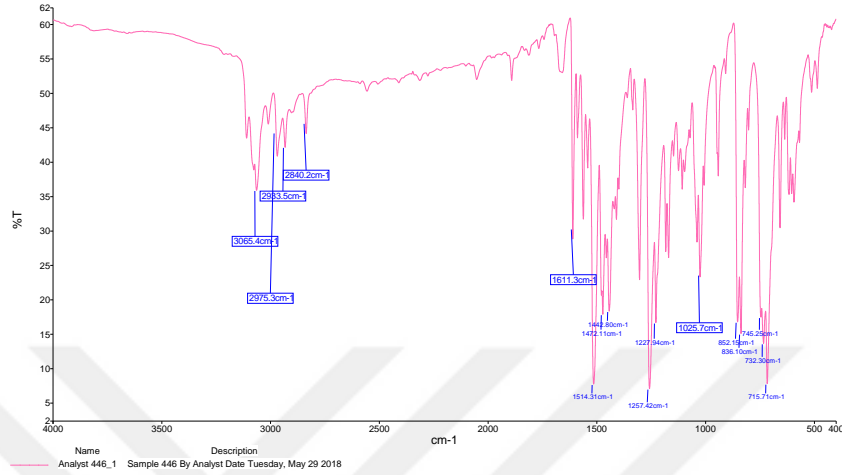
Şekil 6.15. 4-(3,5-Di(tiyofen-2-il)-4H-1,2,4-triazol-4-il)anilin bileşiğinin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR

6.2.4. 4-fenil-3,5-di(tiyofen-2-il)-4H-1,2,4-triazol bileşiğinin FTIR ve NMR sonuçları



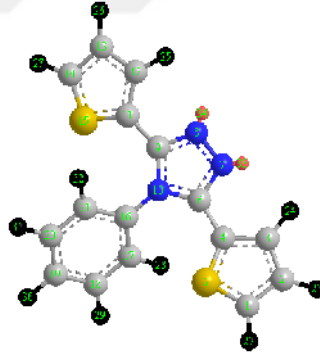
Şekil 6.16. 4-Fenil-3,5-di(tiyofen-2-il)-4H-1,2,4-triazol Bileşiğinin

Bileşik **4a**'nın IR spektrumları incelendiğinde 3066 cm⁻¹'de aromatik bölge C-H gerilmeleri orta şiddette, 1592 cm⁻¹'de -C=N- gerilme pikleri, 1401-1547 cm⁻¹'de aromatik bölge -C=C- gerilme titreşim bandları yüksek şiddette görülmüştür.



Şekil 6.17. 4-Fenil-3,5-di(tiyofen-2-il)-4H-1,2,4-triazol bileşiğinin FTIR spektrumu

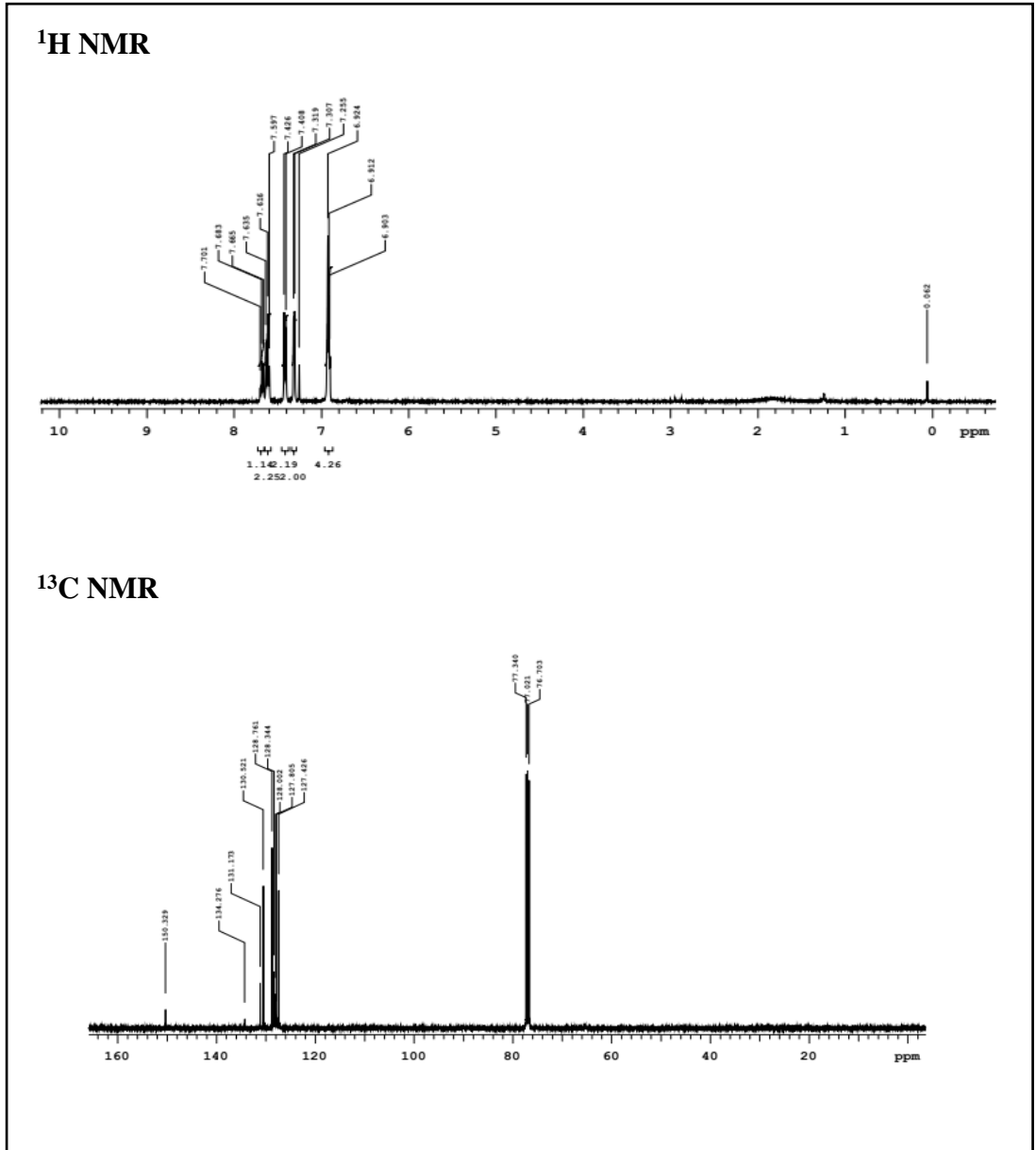
NMR



Şekil 6.18 4-Fenil-3,5-di(tiyofen-2-il)-4H-1,2,4-triazol bileşiğinin 3D görünümü

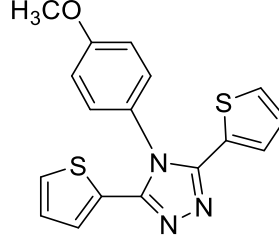
4a bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumunda 6,61 ppm'de bulunan triplete yarılmış olan protona ait pik H26 ve H23 te görülmektedir. 7,31 ppm'de tiyofen grubunda bulunan kükürde komşu olan protona (H27 ve H22) ait pik bulunmaktadır. 7,42 ppm'de bulunan pik (H25 ve H34) çevresinde bulunan 3 farklı bağdan etkilenerek düşük alanda gelmiştir. Fenil bileşiğinde bulunan H30 piki 1,2,4 triazole grubuna en çok elektron sağladığı için diğer protonlara göre daha düşük alanda 7,62 ppm'de gelmiştir.

^{13}C -NMR sonuçlarına bakıldığında 1,2,4 triazole grubunda bulunan karbonlar çevrelerinde elektronegatif atom bulduklarından dolayı düşük alanda karbon piki (C6 ve C9) 150,32 ppm'de görülmektedir. 134,3 ppm'de bulunan pik (C4 ve C11) triazole bileşiğine ve tiyofen de bulunan kükürde komşu olduğundan dolayı düşük alanda görülmektedir. 131,17 ppm'deki karbon pikleri triazole grubunda bulunan azota bağlı fenilin karbonuna ait pik (C16) gözlemlenmektedir. 128,0 ppm'de bulunan karbon piki (C14 ve C1) kendisinden daha elektronegatif atoma bağlı olduğundan diğerlerine göre düşük alana gelmiştir. 128,5 ppm'de bulunan pikler fenile ait karbon pikleridir.



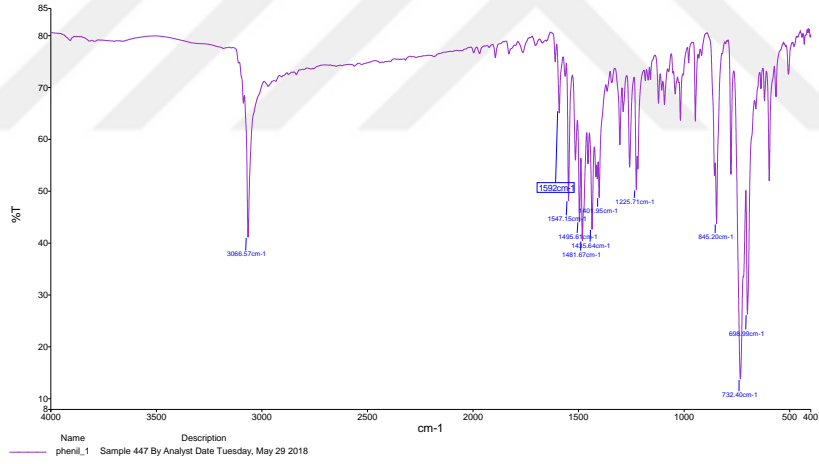
Şekil 6.19. 4-Fenil-3,5-di(2-tiyofenil)-4H-1,2,4-triazolün ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrum

6.2.5. 4-(4-metoksifenil)-3,5-di(tiyofen-2-il)-4H-1,2,4-triazol bileşğinin FTIR ve NMR spektrumu



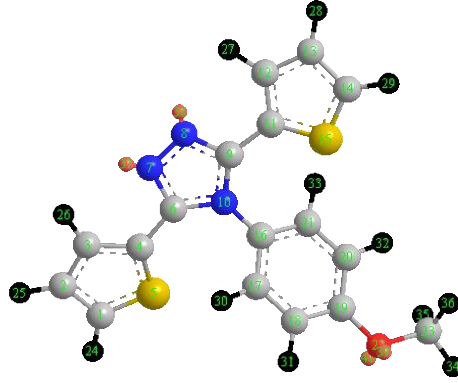
Şekil 6.20. 4-(4-Metoksifenil)-3,5-di(tiyofen-2-il)-4H-1,2,4-triazol

Bileşik 5a'nin IR spektrumları incelendiğinde 2975-3065 cm^{-1} aralığında aromatik halkalarda bulunan C-H gerilme pikleri düşük şiddette görülmüştür. 2840 cm^{-1} 'de O-CH₃ gerilme titreşim bandı, 1611 cm^{-1} 'de -C=N- gerilme pikleri orta şiddette, 1440-1550 cm^{-1} aralığında -C=C- gerilme pikleri gözlemlenmiştir.



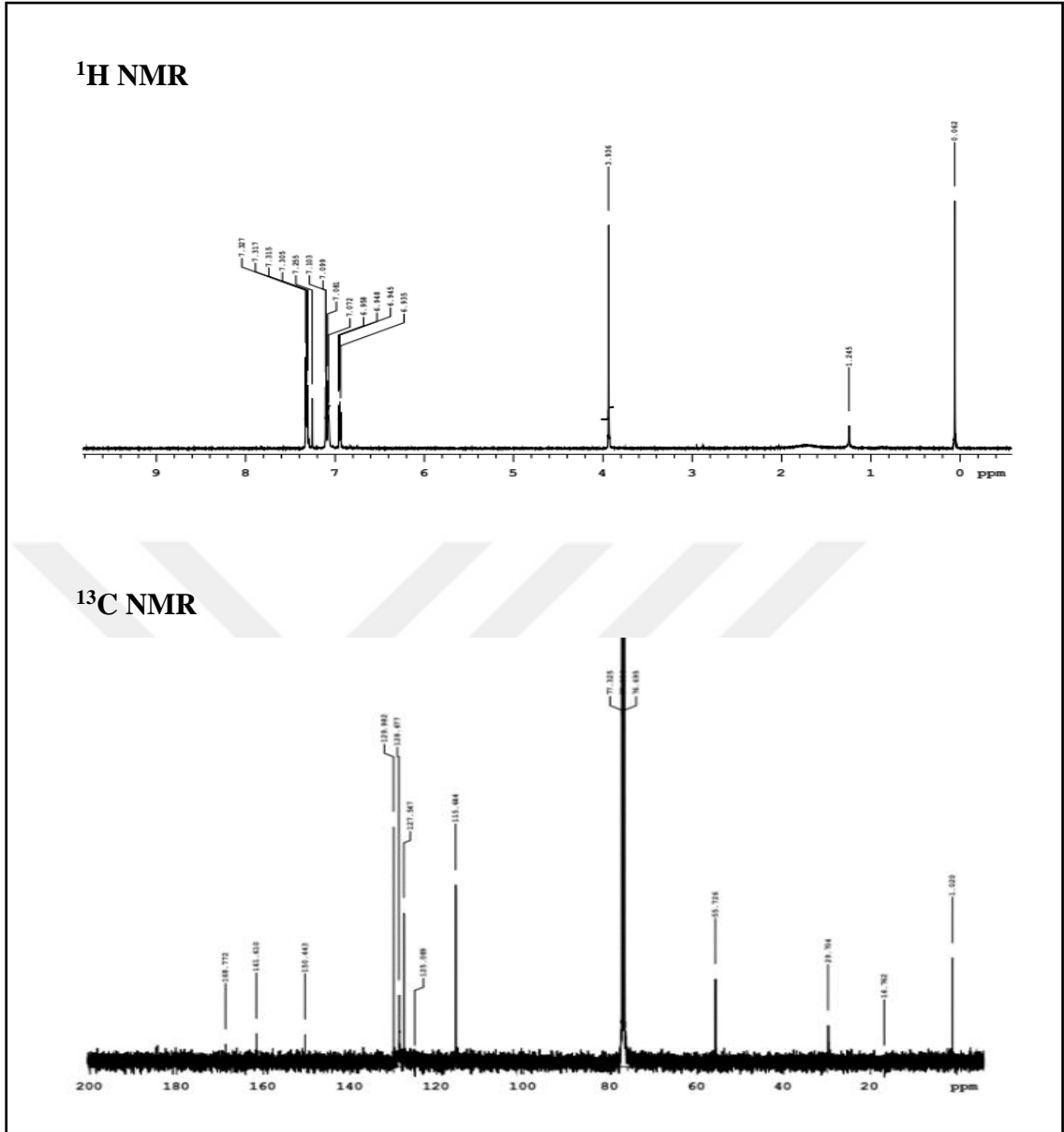
Şekil 6.21. 4-(4-Metoksifenil)-3,5-di(tiyofen-2-il)-4H-1,2,4-triazol Bileşğinin FTIR spektrumu

NMR



Şekil 6.22. 4-(4-Metoksifenil)-3,5-di(2-tiyofenil)-4H-1,2,4-triazol bileşiğinin 3D gösterimi

5a Bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 3,93 ppm'de bulunan proton singlet piki (H31, H35, H36) metoksiye aittir. Tiyofendeki protonlar önceki moleküllerle karşılaştırıldığında birbirlerine yakın bölgede geldikleri için doğrulanmıştır. 6,96 ppm'de bulunan pikler fenil yapıdaki double dublete yarılan protonları temsil etmektedir. 7,32 ppm triplet ve dublete yarılan pikler tiyofendeki protonlara ait olduğu düşünülmektedir. $^{13}\text{C-NMR}$ sonuçlarına bakıldığında metoksi grubunda bulunan karbon pikine ait pik (C23) 55,26 ppm'de gözlemlenmektedir. Triazole bileşiğinde bulunan karbon piki (C1 ve C6) düşük alanda 168,8 ppm'de gelmiştir. Diğer pikler önceki çalışmalarla karşılaştırıldığında benzer bölgelerde görülmüş ve maddenin karbon sayısı ile piklerin uyumlu olduğuna karar verilm



Şekil 6.23. 4-(4-Metoksifenil)-3,5-di(2-tiyofenil)-4H-1,2,4-triazolün ¹H-NMR ve ¹³C-NMR Spektrumu

6.3. Solvatokromik Sonuçlarının Tartışılması

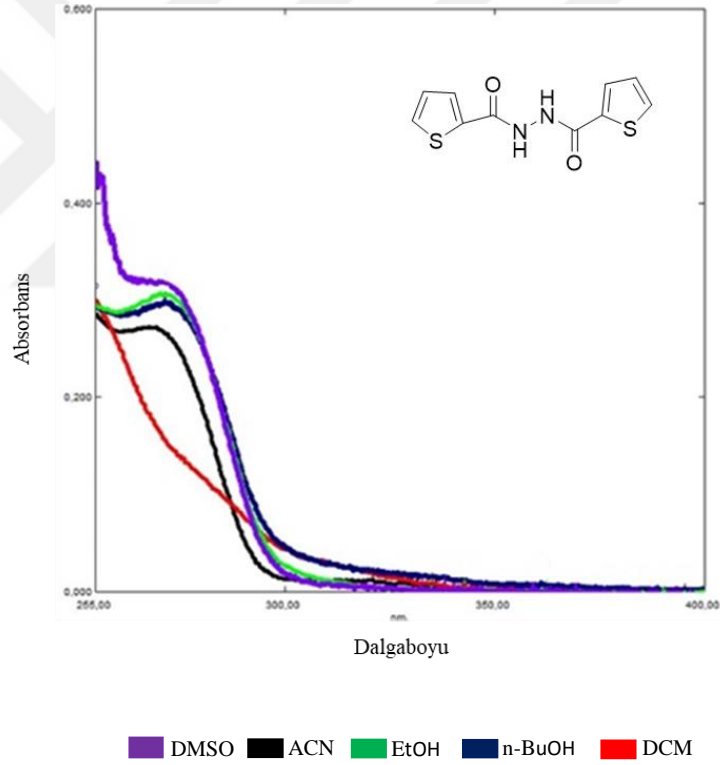
Sentezlenen bileşiklerin solvatokromik özelliklerini incelemek için uygun çözücüler seçilmiştir. Çözücü seçimi için öncelikle, bileşiklerin çözünürlüğünün yüksek olmasına dikkat edilmiştir. Çözücülerin yüksek polariteden düşük polariteye dielektrik sabitlerini sıralayarak bu bileşikleri çözebilen 5 farklı çözücü ile çalışılması uygun görülmüştür. Seçilen çözücüler ve bu çözücülere ait dielektrik sabitleri ve dipol momentleri ile ilgili bilgiler Tablo 6.1’de verilmiştir.

Sentezlenen her bir bileşiğin seçilen 5 farklı çözücü içerisinde 10^{-5} M’lık çözeltileri hazırlanmış ve UV-GB spektrumları kaydedilmiştir.

Tablo 6.1. Solvatokromik çalışmalar için organik çözücüler

Çözücüler	Dielektrik Sabiti	Dipol Moment (Debye)	λ max nm
Dimetilsülfoksit	46,6	3,96	<220
Asetonitril	37,5	3,2	190
Etanol	22,4	1,70	205
n-Bütanol	18,2	1,66	207
Diklorometan	9,08	1,8	220

6.3.1. N'-(tiyofen-2-karbonil)tiyofen-2-karbohidrazitlerin solvatokromi sonuçların tartışılması

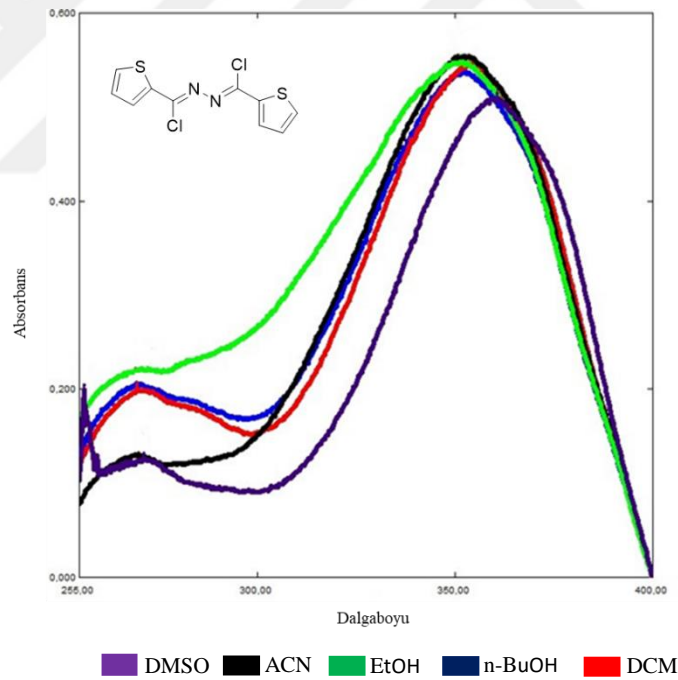


Şekil 6.24. 1a Bileşiğinin farklı çözücüler çözücülerle hazırlanmış 10^{-5} M çözelti içerisindeki UV spektrumu

Bileşik **1a**'nın UV spektrumuna bakıldığında bu bileşiğin asetonitril (ACN), dimetil sülfoksit (DMSO), n-bütanol (n-BuOH) ve etil alkol (EtOH) içerisindeki absorpsanları DCM'a göre pozitif solvatokromik etki (kırmızıya kayma) göstermektedir.

Aynı etki bileşiğin diklorometan (DCM) içerisinde kaydedilen absorpsan grafiğinden de beklenmiştir. Ancak DCM'de λ_{max} daha düşük dalga boyunda gözlenmiştir. Bu durum molekülün DCM'nin diğerlerine göre düşük çözücü polaritesinin olmasından dolayı daha düşük dalga boyunda görülmektedir. DCM, molekülün kararlı olacağı temel haldeki enerji düzeylerinin düşmesine sebep olduğu için molekülün daha kararlı olmasından ve HOMO-LUMO bant enerji aralığı artmasından dolayı maviye kayma gözlemlenmektedir.

6.3.2. N-(Kloro(2-tiyofenil)metilen)tiyofen-2-karbohidrazonoil klorür bileşiğinin solvatokromik sonuçlarının tartışılması



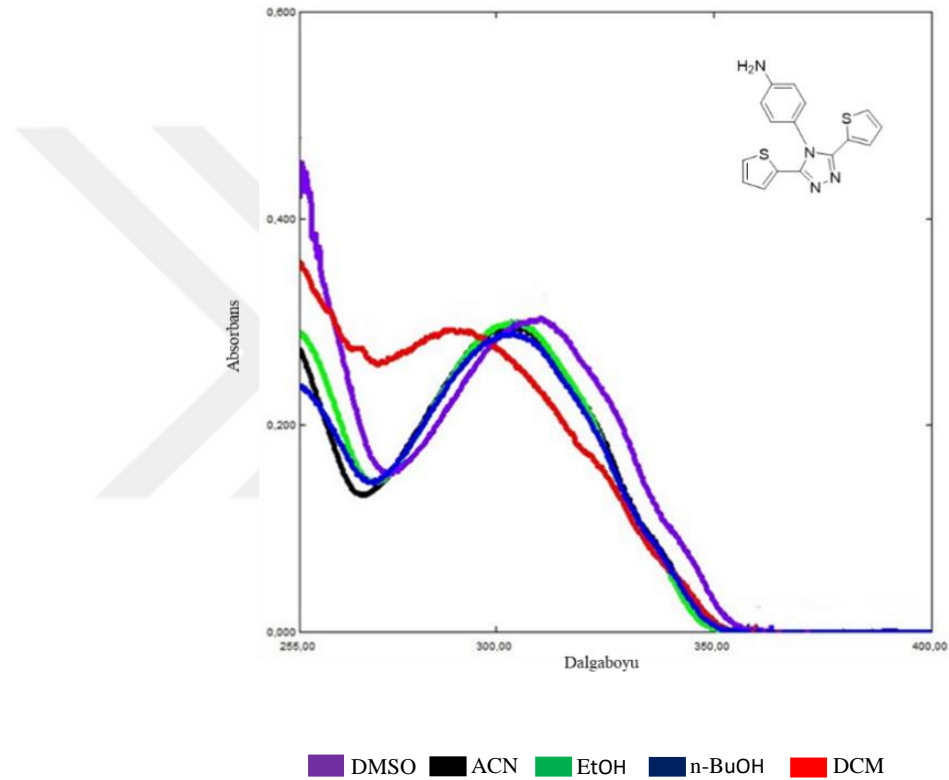
Şekil 6.25. **2a** Bileşiğinin farklı çözücüler çözücülerle hazırlanmış 10^{-5} M çözelti içerisindeki UV spektrumu

Bileşik **2a**'nın DMSO içerisinde alınan UV spektrumunda diğer çözücülerde kaydedilen absorpsanlara göre kırmızıya kayma görülmektedir. Çözücünün diğerlerine göre daha polar olması ve bu polar çözücü ile etkileşim sonucu π^* uyarılmış durumun enerjisi seviyesinin düşmesinden kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

Böylelikle elektronların geçişi için gerekli olan enerji aralığı da artmış olacaktır. Bu spektrumda ikinci bir omuz daha görülmektedir. Bunu sebebi ürün içerisinde klor ve azota ait çiftleşmemiş elektronların bulunmasından kaynaklanmaktadır.

Buna göre; $\pi - \pi^*$ geçişleri 260-280 nm, $n - \pi^*$ geçişleri ise 350-370 nm arasında değişim göstermektedir.

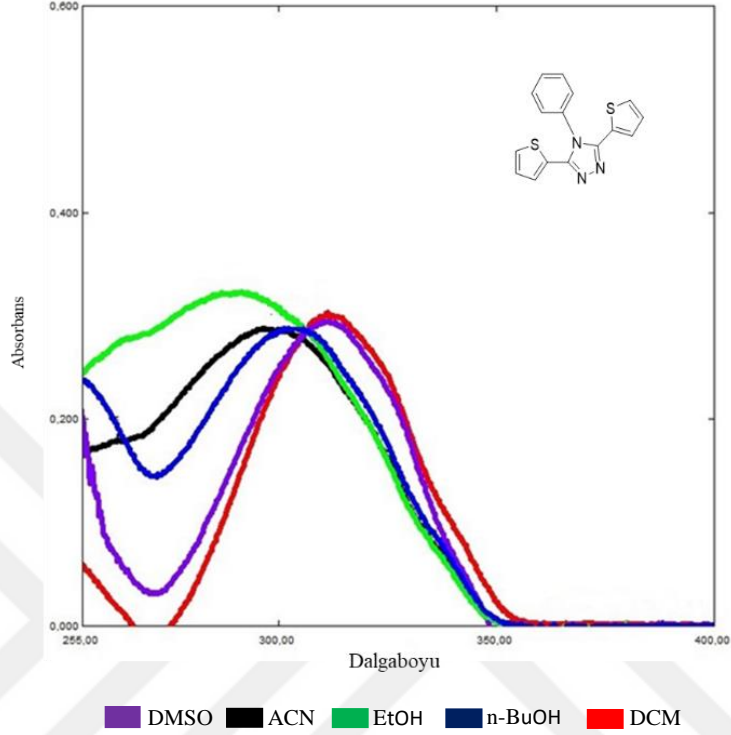
6.3.3. 4-(3,5-Di(tiyofen-2-il)-4H-1,2,4-triazol-4-il)anilin bileşiğinin solvatokromik sonuçların tartışılması



Şekil 6.26. 3a Bileşiğinin farklı çözücüler çözücülerle hazırlanmış $10^{-5} M$ çözelti

Bileşik 3a UV spektrumunda ACN, EtOH ve n-BuOH çözücülerinde aynı dalga boyları görülmektedir. DMSO diğerlerinden daha polar olduğu için pozitif solvotokromik özellik göstermesi beklenen durumdur. Diğer moleküllerle karşılaştırdığımızda DCM'de temel haldeki π enerji düzeyi molekülün daha kararlı olması için düşmüş ve geçiş için gerekli enerji aralığı artmıştır. Bu nedenle maviye kayma görülmüştür. DCM içerisinde $\lambda_{\max} = 291,934$ nm iken DMSO içerisinde $\lambda_{\max} = 310,269$ nm olarak kaydedilmiştir.

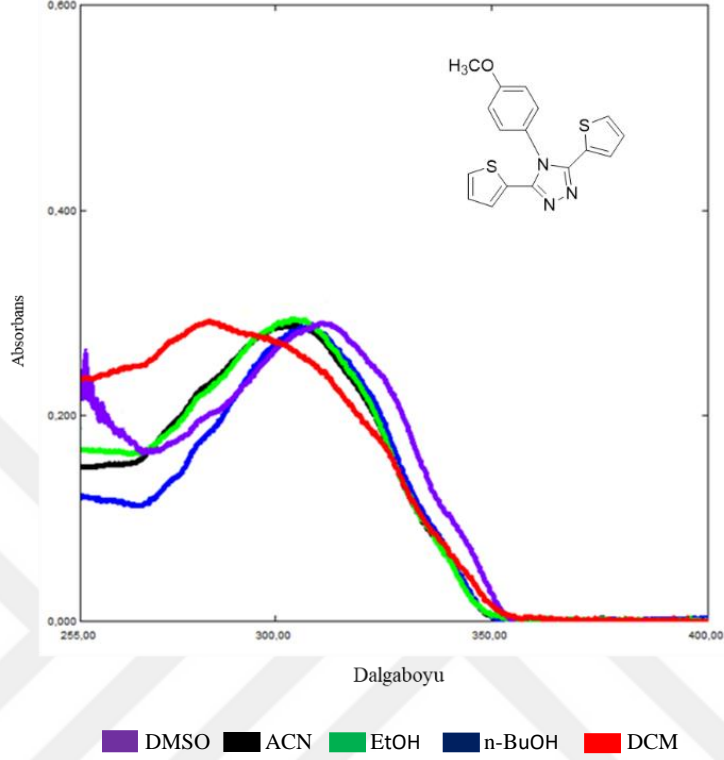
6.3.4. 4-Fenil-3,5-di(tiyofen-2-il)-4H-1,2,4-triazol bileşiminin solvatokromik sonuçların tartışılması



Şekil 6.27. 4a Bileşiminin farklı çözücülerle hazırlanmış 10^{-5} M çözelti

Bileşik **4a**'nın UV spektrumunda EtOH içerisinde diğer moleküllerden farklı olarak daha düşük dalga boyunda daha kararlı olabilmektedir. ve maksimum absorbans verdiği görülmektedir. DCM, DMSO'ya göre daha apolar çözücü olduğundan farklı dalga boylarında farklı absorbans değeri vermesi gerekir. Ancak her iki çözücü aynı dalga boyunda absorbans vermiştir. Bu durumun sebebi uyarılmış haldeki enerji seviyesinin düşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Özetle DMSO ve DCM içerisinde bileşik **4**'ün uyarılmış halinin enerji düzeyleri düştüğünde daha kararlı olabilmektedir. Bu sebeple kırmızıya kayma gözlemlenmiştir. Diğer bir sebep olarak bunun sebebi molekülde bulunan fenil grubuna bağlı elektron itici ya da çekici bir grubun olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. ACN ve n-bütanol içerisinde absorbans bandları yakın dalga boyu değerlerinde gelmiştir. EtOH içerisinde $\lambda_{\max} = 310,811$ nm, DCM içerisinde $\lambda_{\max} = 317,246$ nm ve DMSO içerisinde $\lambda_{\max} = 320,167$ nm olarak kaydedilmiştir.

6.3.5. 4-(4-Metoksifenil)-3,5-di(2tiyofen-2-il)-4H-1,2,4-triazol bileşiminin solvatokromik sonuçların tartışılması

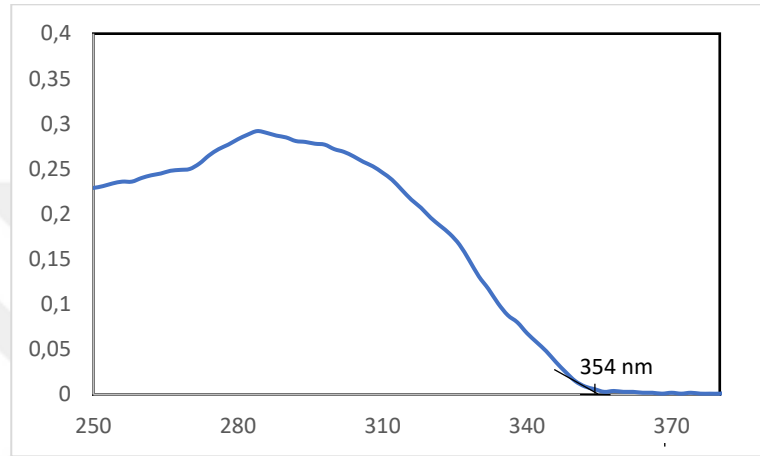


Şekil 6.28. 5a bileşiminin farklı çözücülerle hazırlanmış 10^{-5} M çözelti

Bileşik 5a'nın UV spektrumunda ACN, n-BuOH ve EtOH içerisinde aynı absorbans değerinde görülmektedir. DMSO içerisinde kırmızıya kayma ve DCM içerisinde ise maviye kayma görülmektedir. DCM temel haldeki π enerji seviyesi düştüğünden dolayı HOMO-LUMO bant enerji aralığı artmıştı ve sola kayma gözlemlenmiştir. DCM içerisinde $\lambda_{\max} = 287,844$ nm olarak gözlemlenirken DMSO içerisinde $\lambda_{\max} = 311,210$ nm olarak kaydedilmiştir.

7. DENEYSEL VE TEORİK SONUÇLARIN TARTIŞILMASI

UV-GB spektrumlarından yararlanılarak bileşiklerin optik bant aralığı tespit edilmiştir. X-eksenindeki sıfır noktası boyunca çizgi çizilir. Ardından eğrinin y ekseninde, absorbansın başladığı kısma teğet olacak şekilde çizgi çizildikten sonra bu iki çizgi kesiştirilir. Kesişen bu noktadan x- eksenine dikme indirilir. Elde edilen nm değeri 1240 bölünerek eV cinsinden bant aralığı bulunur ($E_{CT} = 1240 / \lambda_{max}$) [75].



Şekil 7.1. HOMO-LUMO bant enerji aralığının UV absorbansından yararlanarak

7.1. 3a-5a Numaralı Bileşiklerin HOMO-LUMO Bant Enerji Aralıklarının Hesaplanması

Hedef bileşikler olan **3a-5a** için bilgisayar destekli kimyasal hesaplamalar yapılmıştır. Bu hesaplar Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (Density Functional Theory-DFT) yöntemi kullanılarak B3LYP yöntemi 6-31 G (d,p) temel seti kullanılarak gerçekleştirilmiştir [76]. 1-3 için öncelikle Chem3D programında konformasyon analizleri yapılmış ve bu bileşikler enerjice minimize edilmiştir. Her bir molekül için Moleküler Mekanik (MM) ile en düşük enerjili konformasyon bulunup seçilmiş tüm hesaplar bu konformasyon üzerinden gerçekleştirilmiştir. Daha sonra Gauss View 5.0 ara yüz programı yardımıyla giriş dosyaları hazırlanmış ve bileşiklerin optimizasyon, frekans, uyarılmış enerji ve NMR hesapları Gaussian 09W ile tamamlanmıştır [77-79].

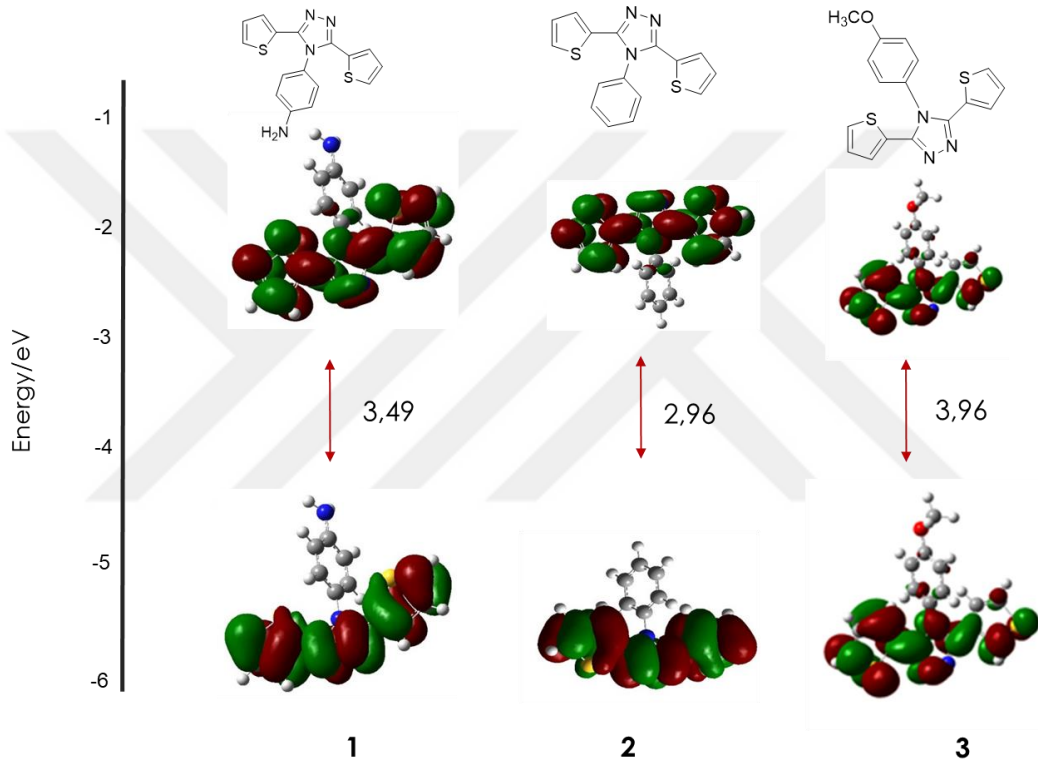
Konformasyon analizleri yapılan bileşiklerin geometri optimizasyonu için giriş (input) dosyasında aşağıdaki komut dizini kullanılmıştır.

```
# opt rb3lyp/6-31g (d,p) guess=save geom=connectivity
```

Optimizasyon hesaplaması biten moleküllerin çıkış (output) dosyalarından titreşim frekanslarını ve HOMO-LUMO bant enerji aralıklarını elde etmek için frekans hesaplaması yapmak üzere bir giriş dosyası oluşturulmuştur. Bu dosyada aşağıdaki komut dizini kullanılmıştır.

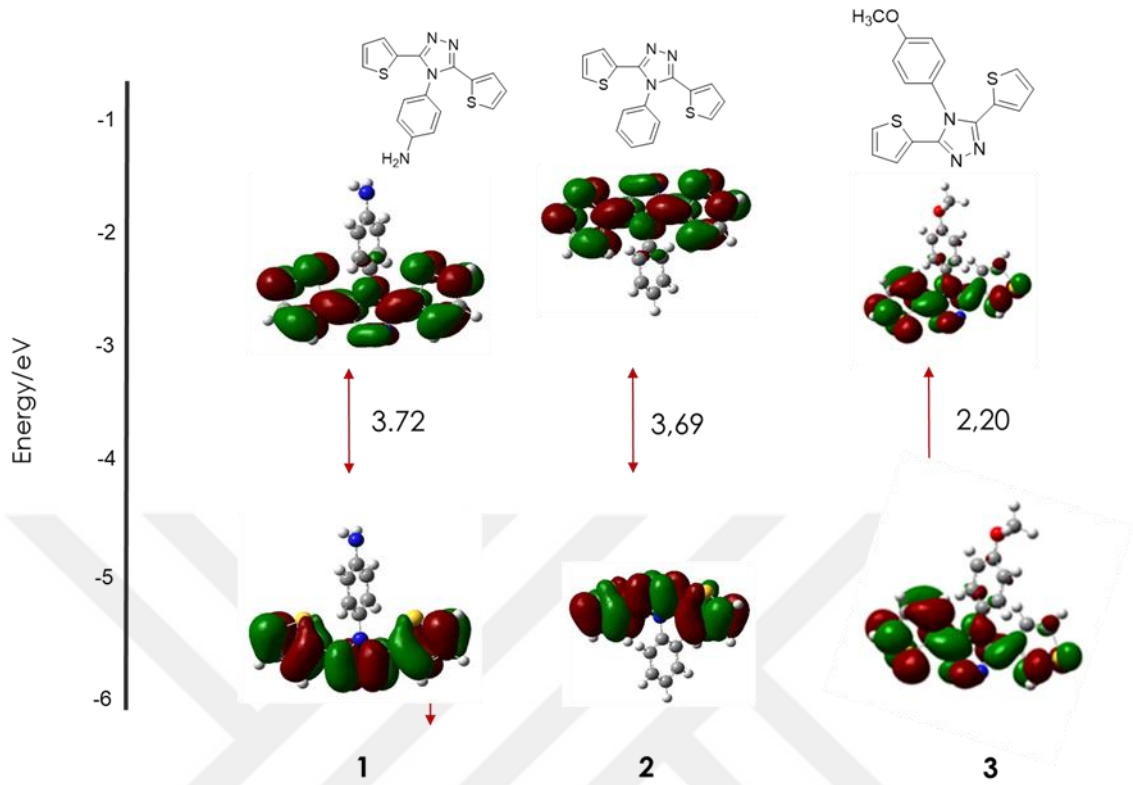
```
# freq rb3lyp/6-31g (d,p) guess=save geom=connectivity
```

3a-5a bileşiklerinin gaz fazında HOMO-LUMO bant enerji aralığı hesaplanmıştır.



Şekil 7.2. 3a-5a bileşiklerinin gaz fazında HOMO-LUMO bant enerji aralığı

3a-4a bileşiklerinin diklorometan fazında HOMO-LUMO bant enerji aralığı hesaplanmıştır.



Şekil 7.3. 3a-4a bileşiklerinin diklorometan fazında HOMO-LUMO band enerji aralığı

7.2. 3a-5a Numaralı Bileşiklerin Teorik ve Deneysel NMR değerlerinin karşılaştırılması

Frekans hesabı tamamlandıktan sonra biten her bir bileşiğin sanal frekans (imaginary frequency) değerlerinin sıfır olup olmadığı kontrol edildikten sonra frekans çıkış dosyasından uyarılmış enerji ve NMR hesaplarının giriş dosyaları oluşturulmuştur. Buna göre aşağıda sırasıyla verilen komu dizinleri kullanılmıştır.

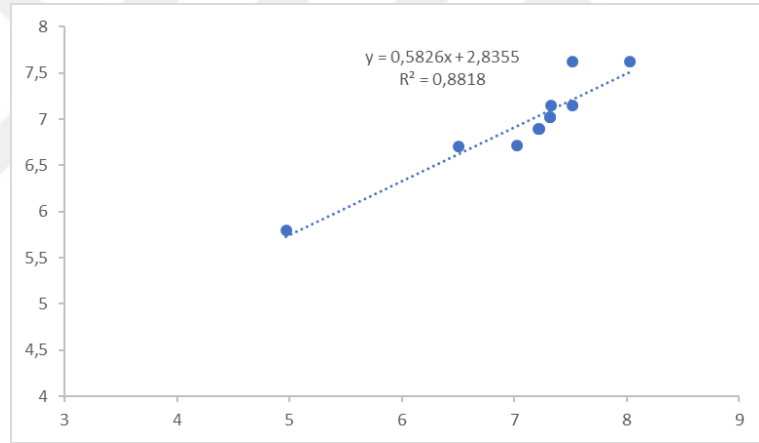
```
#p td rb3lyp/6-31g (d, p) guess=save geom=connectivity
```

```
# nmr= (giao, spin spin) rb3lyp/6-31g (d, p) geom=connectivity
```

3a-5a bileşiklerinin teorik ve deneysel hesaplanan NMR değerleri hesaplanmış ve karşılaştırıldığında değerlerin birkaç ppmlik farkın olduğu görülmüştür (Tablo 7.1, Tablo 7.2 ve Tablo 7.3).

Tablo 7.1. 3a numaralı bileşimin teorik hesaplanan NMR değerleri

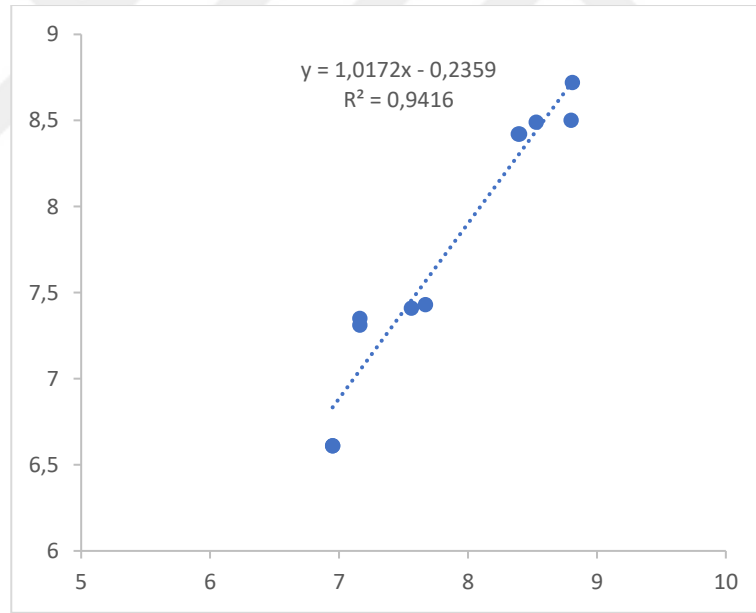
ATOM NO	Hesaplanan ¹ H NMR Kimyasal kayma değerleri	Analiz edilen ¹ H NMR Kimyasal kayma değerler
24	7,68	7,25
25	7,07	6,93
26	9,29	7,31
27	7,93	7,31
28	7,49	6,93
29	6,88	7,25
30	8,39	7,08
31	8,09	6,93
32	7,73	6,93
33	8,18	7,08
34	4,39	3,93



Şekil 7.4. 3a bileşiminin hesaplanan teorik ve deneysel NMR verilerinin korelasyon grafiği

Tablo 7.2. 4a Numaralı bileşiğin teorik hesaplanan NMR değerleri

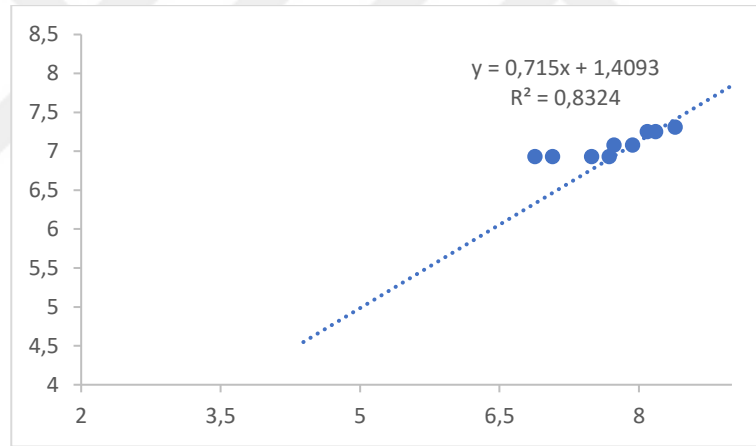
ATOM NO	Hesaplanan ¹ H NMR Kimyasal kayma değerleri	Analiz edilen ¹ H NMR Kimyasal kayma değerleri
22	7,56	7,31
23	6,95	6,61
24	7,16	7,42
25	7,67	7,42
26	6,95	6,61
27	7,16	7,31
28	8,4	7,42
29	8,8	7,41
30	8,81	7,63
31	8,53	7,41
32	8,39	7,42



Şekil 7.5. 4a Bileşiğinin hesaplanan teorik ve deneysel NMR verilerinin korelasyon grafiği

Tablo 7.3. 5a Numaralı bileşiğin teorik hesaplanan NMR değerleri

ATOM NO	Hesaplanan ¹ H NMR Kimyasal kayma değerleri	Analiz edilen ¹ H NMR Kimyasal kayma değerler
24	7,68	7,25
25	7,07	6,93
26	9,29	7,31
27	7,93	7,31
28	7,49	6,93
29	6,88	7,25
30	8,39	7,08
31	8,09	6,93
32	7,73	6,93
33	8,18	7,08
34	4,39	3,93



Şekil 7.6. 3a Bileşiğinin hesaplanan teorik ve deneysel NMR verilerinin korelasyon grafiği

8. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasının ilk aşamasında, başlangıç maddesi olarak kullanılmak amacıyla N'-(tiyofen-2-karbonil)tiyofen-2 karbohidrazitin fosfor pentaklorür ile reaksiyonundan N-(Kloro(2-tiyofenil)metilen)tiyofen-2-karbohidrazonoil klorür sentezlenmiştir.

2a bileşiği benzen halkası içeren çeşitli aminler ile reaksiyona sokularak 3 tane madde elde edilmiştir. Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları FTIR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopi yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Deneysel çalışmalarla eşzamanlı olarak bilgisayar destekli kimyasal hesaplamalar yürütülmüştür. Hesaplamalarda kullanılan yöntem (B3LYP) ve temel setlerin (6-31 G (d,p)) uygunluğu, sonuçların deneysel verilerle tutarlılığıyla değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, hesaplanan değerlerin artış ve azalışların uyumlu olduğu görülmüştür. Korelasyon grafiklerine incelediğimizde regresyon değerinin yüksek olması yapılan çalışma için oldukça olumlu sonuç olduğu düşünülmektedir (Şekil 7.4., Şekil 7.5, ve Şekil 7.6). İkinci aşamada **3a-5a** bileşiklerinin solvatokromik özelliklerini araştırmak üzere uygun çözücüler seçilmiştir. Solvatokromizm çalışmaları seçilen 5 farklı çözücü (DMSO, ACN, EtOH, n-BuOH, DCM) içerisinde gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar sonucunda **3a** bileşiğinin DMSO içerisindeki $\pi - \pi^*$ geçişine ilişkin absorpsiyon bandının DCM içerisindeki absorpsiyon bandına göre 18 nm (Şekil 6.23.), **4a** bileşiğinin DMSO içerisindeki $\pi - \pi^*$ geçişine ilişkin absorpsiyon bandının EtOH'dakine göre 19 nm (Şekil 6.24.), **5a** bileşiğinin DMSO içerisindeki $\pi - \pi^*$ geçişine ilişkin absorpsiyon bandının DCM'dakine göre 27 nm kırmızıya kayma gösterdiği gözlenmiştir (Şekil 6.25.). Bir molekülde konjügasyon arttırdıkça absorbansında 200 nm' ye kadar kırmızıya kayma gerçekleşebilir [80].

Yapılan çalışmalar DCM içerisinde olumlu sonuçlar vermiştir. **5a** bileşiğinin diklorometan içerisinde deneysel olarak elde edilen bant enerji aralığı 2,20 eV, teorik olarak elde edilen değeri ise 3,99 eV'tur. Hesaplamalar ve deneysel UV spektrumundan yapılan extrapolasyon DCM içerisinde yapılarak HOMO-LUMO bant enerji aralığının daha az olduğu düşünülmüştür. Gelecekteki çalışmalar için diğer çözücüler içerisinde UV spektrumundan yapılan extrapolasyon verileri incelenerek HOMO-LUMO bant enerji aralığı hesaplanarak elektronik cihazlar için uygunluğu incelenecektir.

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde HOMO-LUMO bant enerji aralığı düşük olan bileşikler ile OLED aygıtlarının üretimi için çalışmaların yapılacağı düşünülürken güneş pilleri ve OFET'ler için verimli olmadığı düşünülmektedir.

KAYNAKÇA

- [1] May, P. “ Polymer electronics.” *Physics World*, 8, pp. 52–57 , 1995.
- [2] Nakada, H.; Tohma, T. “Inorganic and Organic Electroluminescence” *Wissenschaft und-Technik: Berlin, Germany*, pp. 385–390, 1996.
- [3] Patil, A.O.; Heeger, A.J.; Wudl, “ F. Optical properties.” *Chemical Review.*, 88,pp. 183–200, 1988.
- [4] Burroughes, J.H.; Bradley, D.D.C.; Brown, A.R.; Marks, R.N.; Mackay, K.; Friend, R.H.; Burns, P.L.; Holmes, A.B. “Light-emitting-diodes based on conjugated polymers.” *Nature*, 347, pp. 539–541, 1990.
- [5] Bradley, D. “ Electroluminescent polymers. Curr. Opin. Solid State.” *Materyal Science*, 1,pp. 789–797, 1996.
- [6] Show, A.C.; Tzu, H.J.; Hsin, H.L. “A review on the emitting species in conjugated polymers for photo- and electro-luminescence.” *J. Chin. Chem. Soc.*, 57, pp. 439 458, 2010.
- [7] Fox, K.C. Light-emitting plastics. *New Sci.*, 141, pp. 3–37, 1994.
- [8] Baigent, D.R.; Greenham, N.C.; Grüner, J.; Marks, R.N.; Friend, R.H.; Moratti, S.C.; Holmes, A.B. “Conjugated polymer”*EL. Synth. Met.*, 67, 3–10, 1994.
- [9] Yam, P. “Polymer electronics.” *Sci. Am.*, 273, 74–79, 1995.
- [10] Greenham, N.C.; Friend, R.H. “Physics of conjugated polymers.” *Solid Stat Phys.*, 49,pp. 1–149,1995.
- [11] Gymer, R.W. “Organic EL displays.” *Endeavour*, 20,pp. 115–120,1996.
- [12] Rothberg, L.J.; Lovinger, A.J. “Organic EL”. *Mater. Res.*, 11,pp. 3174 3187,1996.
- [13] Salbeck, J.; Bunsenges, B. “EL with organic compounds.” *Phys. Chem.*, 100, pp.1666–1677,1996.
- [14] Salaneck, W.R.; Stafström, S.; Brédas, J.-L. “Conjugated polymer interfaces.In *Conjugated Polymer Surfaces and Interfaces;*” *Cambridge UniversityPress:Cambridge*, UK, 1996.
- [15] Sheats, J.R.; Antoniadis, H.; Hueschen, M.; Leonard, W.; Miller, J.; Moon, R.;Roitman, D.; Stocking, A. “Organic EL devices.” *Science*, 273, 884–888, 1996.

- [16] Lovinger, A.J.; Rothberg, L.J. “Organic transistors.” *Mater. Res.*, 11, pp. 1581–1592, 1996.
- [17] Feast, W.J.; Tsibouklis, J.; Pouwer, K.L.; Groenendaal, L.; Meijer, E.W. “Synthesis of conjugated polymers.” *Polymer*, 37, pp. 5017–5047, 1996.
- [18] Yang, Y. “Polymer EL and LECs”. *MRS Bull.*, 22, pp. 31–38, 1997.
- [19] Friend, R.H.; Denton, G.J.; Halls, J.J.M.; Harrison, N.T.; Holmes, A.B.; Köhler, A.; Lux, A.A.; Moratti, S.C.; Pichler, K.; Tessler, N.; Towns, C. “Polymer devices structures.” *Synth. Met.*, 84, pp. 463–470, 1997
- [20] Díaz-García, M.A.; Hide, F.; Schwartz, B.J.; Andersson, M.R.; Pei, Q.; Heeger, A.J. “García plastic lasers.” *Synth. Met.*, 84, pp. 455–462, 1997.
- [21] Deuûen, M.; Bäessler, H. Organic LEDs. Chem. Unserer
- [22] Strobl, G.R., *The Physics of Polymers Concepts for Understanding Their Structures and Behavior*, 3rd Edition, Springer Berlin Heidelberg, New York. (2007)
- [23] Kazmerski, I., *Introduction to Photovoltaics: “Physics, Materials and Technology, Photovoltaics Branch Solar Energy Research Institute Golden, Colorado.* (1980)
- [24] Mishra A, Ma CQ, Bäuerle P. “Functional oligothiophenes: molecular design for multidimensional nano architectures and their applications.” *Chem Rev* 109:pp.1141–276, 2009.
- [25] Xin Guo, Martin Baumgarten, Klaus Müllen. “Designing -conjugated polymers for organic electronics.” *Progress in Polymer Science* 38, pp. 1832–1908, 2013.
- [26] Klingele M.H, Brooker S. “Coordination Chemistry of 4-substituted 3,5-di(2-pyridyl)-4H-1,2,4-triazoles and related ligands.” *Coordination Chemistry Reviews*; 241: pp. 119-132, 2003.
- [27] Polya, J.B.; Katritzky, A.R.; Rees, C.W., Eds.; “In: *Comprehensive Heterocyclic Chemistry Pergamon Press” Oxford*,; Vol. 5, pp. 734, 1984.
- [28] Kumar, R.; Yar, M.S.; Chaturvedi, S.; Srivastava, A. “Triazole as pharmaceutical potentials.” *Int. J. Pharm. Tech. Res.*, , 5, pp. 1844-1869, 2013.
- [29] Al-Masoudi, I.A.; Al-Soud, Y.A.; Al-Salihi, N.J.; Al-Masoudi, N.A. “1,2,4 Triazoles: Synthetic approaches and pharmacological importance.” *Chem. Heterocycl. Chem.*, 42, pp. 1377-1403, 2006,.

- [30] Sharma, J.; Ahmad, S.; Alam, M.S. "Bioactive triazoles: A potential review." *J. Chem. Pharm. Res.*, , 4,pp. 5157-5164,2012.
- [31] Maddila, S.; Pagadala, R.; Jonnalagadda, S.B. "1,2,4-Triazoles: A review of synthetic approaches and the biological activity." *Lett. Org. Chem.*, , 10,pp. 693-714,2013.
- [32] Liu, F.; Bugaut, X.; Schedler, M.; Fröhlich, R.; Glorius, F. "Designing Nheterocyclic carbenes: Simultaneous enhancement of reactivity and enantioselectivity in the asymmetric hydroacylation of cyclopropenes." *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50,pp. 12626-12630, 2011.
- [33] Cocchi, M.; Kalinowski, J.; Fattori, V.; Williams, J.A.G.; Murphy, L. "Colorvariable highly efficient organic electrophosphorescent diodes manipulating molecular exciton and excimer emissions." *Appl. Phys. Lett.*, 94,pp. 073-309,2009.
- [34] Hung, W.Y.; Tu, G.M.; Chen, S.W.; Chi, Y. "Phenylcarbazole-dipyridyl triazole hybrid as bipolar host material for phosphorescent OLEDs." *J. Mater. Chem.*, 22,pp. 5410-5418, 2012.
- [35] Bulyshez, Y.S.; Kashirseii, M.; Sinitskii, V.; Myatohina, G.F.; Ermakova, T.G.; Lopyrev, V.A. "Trapping centres in poly-1-vinyl-1,2,4-triazole." *Phys. Stat. Sol. (A)*, , 70,pp. 139-143, 1982.
- [36] Applications of Metal-Free Angel Díaz-Ortiz*, Pilar Prieto, José R. "1,2,4-Triazole Derivatives in Materials Science." *Current Organic Chemistry*, 19,pp. 568-584, 2015.
- [37] Kostyuchenko, A.S.; Yurpalov, V.L.; Kurowska, A.; Domagala, W.; Pron, A.; Fisyuk, A.S. "Synthesis of new, highly luminescent bis(2,2'-bithiophen-5yl) substituted 1,3,4-oxadiazole, 1,3,4-thiadiazole and 1,2,4-triazole." *Beilstein J. Org. Chem*, 10, pp. 1596-1602, 2014.
- [38] <http://bilgifili.com/oled-organik-isik-yayan-diyot-nedir/>
- [39] Jacob, J.; Oldridge, L.; Zhang, J.; Gaal, M.; List, E. J. W.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K. "Progress towards stable blue light emitting polymers." *Curr. Appl. Phys.* 4, pp. 339–342, 2004.
- [40] Emil, J.W.L.; Günther, L. "Excitation energy migration assisted processes in conjugated polymers." *Synth. Met*, 141,pp. 211–218,2004.

- [41] Bradley, D.D.C. “Conjugated polymer electroluminescence.” *Synth. Met.*, 54, pp. 401–415, 1993.
- [42] Hertel, D.; Setayesh, S.; Nothofer, H.G.; Scherf, U.; Müllen, K.; Bässler H. “Phosphorescence in conjugated poly(para-phenylene)-derivatives.” *Adv. Mater.*, 13, pp. 65–70, 2001.
- [43] Francis, G. “Functionalized conducting polymers—Towards intelligent materials.” *Adv. Mater.*, 1, pp. 117–121, 1989.
- [44] Staring, E.G.J.; Demandt, R.C.J.E.; Braun, D.; Rikken, G.L.J.; Kessener, Y.A.R.R.; Venhuizen, T.H.J.; Wynberg, H.; Hoeve, W.T.; Spoelstra, K.J. “Photo- and electroluminescence efficiency in soluble poly (dialkyl-p-phenylenevinylene).” *Adv. Mater.*, 6, pp. 934–937, 1994.
- [45] Skotheim, T.A. Handbook of Conducting Polymers, 2nd ed.; *CRC Press: New York, NY, USA*,; pp. 343–351, 1997.
- [46] Do, H.H.; Jeong, I.L.; Nam, S.C.; Hong, K.S. “Light-emitting properties of a germyl-substituted PPV derivative synthesized via a soluble precursor.” *J. Mater. Chem.*, 14, pp. 1026–1030, 2004.
- [47] Andrew, C.G.; Khai, L.C.; Rainer, E.M.; Pawel, G.J.; Andrew, B.H. “Synthesis of light-emitting conjugated polymers for applications in electroluminescent devices.” *Chem. Rev.*, 109, pp. 897–1091, 2009.
- [48] Xiao, S.; Wang, S.; Fang, H.; Li, Y.; Shi, Z.; Du, C.; Zhu, D. “Synthesis and characterization of a novel class of PPV derivatives covalently linked to C60.” *Macromol. Rapid Commun.*, 22, pp. 1313–1318, 2001.
- [49] Chen, Z.-K.; Nancy, H.S.L.; Wei, H.; Xu, Y.-S.; Yong, C. “New phenyl-substituted PPV derivatives for polymer light-emitting diodes—synthesis, characterization and structure–property relationship study.” *Macromolecules*, 36, pp. 1009–1020, 2003.
- [50] Seung, W.K.; Byung, J.J.; Taek, A.; Hong, K.S. “Novel poly(p-phenylenevinylene)s with an electron-withdrawing cyanophenyl group.” *Macromolecules*, 35, pp. 6217–6223, 2002.
- [51] Neef C.J.; Ferraris, J.P. “MEH-PPV: Improved synthetic procedure and molecular weight control.” *Macromolecules*, 33, pp. 2311–2314, 2000.
- [52] <https://electronics.howstuffworks.com/oled1.htm>

- [53] Gunes, S., Neugebauer, H. and Sariciftci, N. S. "Conjugated polymerbased organic solar cells." *Chem Rev*, 107,pp. 1324-1338, 2007
- [54] Pierret, Robert F. "Semiconductor Device Fundamentals." *Reading, Massachusetts: Addison Wesley Longman*, , pp. 525-732,1996.
- [55] Jean Roncali, Philippe Leriche, and Antonio Cravino, "From One- to Three Dimensional Organic Semiconductors: In Search of the Organic Silicon?" *Adv. Mater.*, 19,pp. 2045-2060, 2007.
- [56] H. Sirringhaus, R. H. Friend, X. C. Li, S. C. Moratti, A. B. Holmes, and N. Feeder, "Bis(dithienothiophene) organic field-effect transistors with a high ON/OFF ratio," *Appl. Phys. Lett.*, 71, 26,1997.
- [57] C.Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry* (VCH,Weinheim, 1988),2nded.
- [58] J.E.Bradyand P.W.Carr,*J.Phys.Chem.* 89,pp. 5759,1985.
- [59] Franck, J., Dymond, E. G. , "Elementary processes of photochemical reactions, Trans." *Faraday Soc.*, 21, 536-542, 1926.
- [60] Reichardt C., "Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators," *Chemical Reviews*, , 94, 8,pp. 2319-2358,1994.
- [61] Hida, M.,; *Chem. Abstr, Kagaku to-kogyo-Osaka*,67,40-491993.
- [62] Fawcett, W. R., "Acidity and basicity scales for polar solvents." *J. Phys. Chem.*, 97,pp. 9540-9546,1993,
- [63] Marcus, Y. ve Sengupta, A. K. *Ion Exchange and Solvent Extraction*, ISBN 0-8247-5492-1,2005.
- [64] Reichardt, C. (2002), *Solvent and solvent effects in organic chemistry*, 3rd ed.; Wiley-VCH: Weinheim..
- [65] Foresman J.B. ve Frisch A. (1996), , *Exploring chemistry with electronic structure methods*, Second edition, Gaussian, Inc., Pittsburgh.
- [66] Parlak, C. (2009), 1-fenilpiperazin molekülünün titreşim bandlarının kimyasal hesaplamalarla belirlenmesi ve bu moleküle ait Hofmann tipi kompleks ve klatratların titreşim spektroskopisiyle incelenmesi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [67] Kaya, I., Vilayetoğlu A.R. ve Mart H. (2001), *The Synthesis and properties of oligosalicylaldehyde and its schiff base oligomers*, *Polymer*, 42, 4859-4865. Kaya,

- [68] M.F. (2013), Bazı pirolidin türevlerinin titreşim spektroskopisi ile deneysel ve teorik olarak incelenmesi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya
- [69] Güneş E. (2012), ,2-hidroksi-5-metoksibenzoik asitin yapısının titreşim spektroskopisi ile deneysel ve teorik olarak incelenmesi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.
- [70] Karaca S. (2008), Siyanin boyalarının temel hal ve uyarılmış hal özelliklerinin hesaplamalı kimya yöntemleriyle çalışılması, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, İzmir.
- [71] Levine, I.N. (2000), Quantum chemistry: Fifth Edition, Prentice-Hall Inc. Amerika Birleşik Devletleri
- [72] Young D., (2001), Computational chemistry: a practical guide for applying techniques to real world problems. John Wiley & Sons: Amerika Birleşik Devletleri
- [73] Marvin Beans, ChemAxon Kft.Záhony u. 7, Building HX1031Budapest, Hungary
- [74] Gaussian 09, 340 Quinnipiac St Bldg 40 Wallingford, CT 06492 USA
- [75] Berigleb, C. Ve Czekalla J. (1960), Angew. Chem.,72, 401
- [76] Foresman J.B. ve Frisch A. (1996), , Exploring chemistry with electronic structure methods, Second edition, Gaussian, Inc., Pittsburgh
- [77] Becke, A.D., 1993, Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, J.Chem.Phys., 98, 5648-5652p.
- [78] Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Peterson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B.,

Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J., 2009, Gaussian 09, Revision A.1, Gaussian Inc., Wallingford CT.

[79] Dennington R.D., Keith T.A., Millam J.M., 2008, GaussView 5.0.8, Gaussian Inc.

[80] Bolduc A., Al Ouahabi A., Mallet C., Skene W. G.(2013), Insight into the Isoelectronic Character of Azomethines and Vinylenes Using Representative Models: A Spectroscopic and Electrochemical Study, *J. Org. Chem.* 78, 9258–9269.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad Büşra Demir
Doğum Tarihi 1992
Doğum Yeri Bursa
E-posta busredem@gmail.com

Seminerler ve Kongreler

Demir B, Butun V, “Sülfobetain İçerikli Mikrojellerin Hazırlanması ve Nanometal Sentezinde Kullanılması” ESOGÜ Teknoloji Transfer Ofisi Uygulama ve Araştırma Merkezi tarafından organize edilen "ESOGÜ Project Fair 2016" poster sunumu

Demir B, Çelik İ, Ekti F, “Tiyofen Bazlı Triazol Bileşiklerinin Sentezi ve Organik Elektroniklerde Uygulamalarının İncelenmesi” Atatürk Üniversitesi tarafından organize edilen

"4 th Organic Chemistry Congress" poster sunumu

Eğitim Bilgileri

2016-2019 Anadolu Üniversitesi Kimya Bilim Dalı Organik Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Öğrencisi

2014 (Güz Dönemi Gdansk University of Politechnica in Poland (Erasmus Programı) Lisans, Kimya

2012-2016 Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir Lisans, Kimya
Akademik Başarı: 3,19 / 4,00 (Bolum ikinciligi)

2006-2010 Nuri Erbak Lisesi, Bursa Sayısal Bölümü