CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BEYAZ IŞIK YAYAN ORGANİK DİYOT ÜRETİMİNE YÖNELİK GELİŞTİRİLMİŞ YENİ BENZİMİDAZOL TÜREVLERİ SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Oğuzhan ÇİMEN

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Organik Kimya

MANİSA 2012

CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BEYAZ IŞIK YAYAN ORGANİK DİYOT ÜRETİMİNE YÖNELİK GELİŞTİRİLMİŞ YENİ BENZİMİDAZOL TÜREVLERİ SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Oğuzhan ÇİMEN

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 14/05/2012

Tezin Savunulduğu Tarih : 24/05/2012

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Haluk DİNÇALP
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. İnci DURUCASU
Doç. Dr. Canan VARLIKLI

MANİSA 2012

İÇİNDEKİLER

SAYFA

İÇİNDEKİLER III
SEMBOL LİSTESİ VII
ŞEKİL LİSTESİ IX
ÇİZELGE LİSTESİ XII
KISALTMALAR LİSTESİ XIIIII
TEŞEKKÜR XVI
ÖZET XVII
ABSTRACT XVIIIVIII
GİRİŞ 1
1. OLED KAVRAMI VE TARİHSEL GELİŞİM 1
2. IŞIK YAYAN ORGANİK DİYOTLAR (OLED) 3
2.1. OLED Çalışma Prensibi 3
3. BEYAZ IŞIK YAYAN ORGANİK DİYOTLAR (WOLED) 7
3.1. WOLED KARAKTERİZASYONU 7
3.2. OLED ten beyaz ışık elde etmek için yaklaşımlar 9
3.2.1. Konak-konuk Sistemi 9
3.2.2. Çok katmanlı yapılar 9
3.2.3. Ekzipleks ve Ekzimer emisyonuna dayalı WOLED' ler 10
3.2.4. Mikro-oyuk (microcavity) Yapılar 12
3.2.5. "Down –conversion" Fosfor sistemi ile OLED eldesi 13
3.2.6. Tek bir moleküllü emisyon tabakasından beyaz ışık emisyonu 13
4. MATERYAL VE YÖNTEM 17
4.1. Kullanılan cihazlar 17
4.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler 17
4.3. Çözgenlerin Kurutulma İşlemleri 18

4.3.1. THF'nın Kurutulması 18
4.3.2. DMF' in Kurutulması 18
4.3.3. Et-OH Kurutulması 18
5. DENEYSEL KISIM 19
5.1. GENEL SENTEZ ŞEMASI 19
5.2. Bileşiklerin Sentezi 21
5.2.1. 1,7-dibromo-perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik dianhidrid (**P1**) 21
5.2.2. N,N'-Bis(2,6-diizopropilfenil)-1,7-dibromoperilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik diimid (**P2**) 22
5.2.3. N,N'-Bis(2,6-diizopropilfenil)-1,7-bis-(4-bromofenoksi)perilen-3,4,9,10 tetrakarboksilik diimid (**P3**) 23
5.2.4. Fenil boronik asit sentezi 24
5.2.5. 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiyadiazol sentezi (**1**) 24
5.2.6. 4,7-difenil-2,1,3-benzotiyadiazol (**2a**) ve 4-Bromo-7-fenil-2,1,3-benzotiyadiazol (**2b**) 25
5.2.7. 1,1':4',1''-terfenil-2',3'-diamin (**3a**) ve 4-Bromobifenil-2,3-diamin (**3b**) 26
5.2.8. 2-(4,7-difenil-1H-benzimidazol-2-yil)fenol (**4a**) ve 2-(4-Bromo-7-fenil-1H-benzimidazol-2-yil)fenol (**4b**) 26
5.2.9. [2-(2-Hidroksifenil)-7-fenil-1H-benzimidazol-4-yil]boronik asit (**5**) 27
5.2.10. 2,2'-[2,1,3-benzotiyadiazol-4,7-diyilbis(7-fenil-1H-benzimidazol-4,2-diyil)]difenol (**BI-T**) 28
5.2.11. N,N'-Bis(2,6-diizopropilfenil)-1,7-bis[2-(2-hidroksifenil)-7-fenil-1H-benzimidazol-4-yil]perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik diimid (**BI-P4**) 29
5.2.12. N,N'-Bis(2,6-diizopropilfenil)-1,7-bis-{4-[2-(2-hidroksifenil)-7-fenil-1H-benzimidazol-4-yil]phenoxy}perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik diimid (**BI-P5**) 31
5.3. Spektroskopik Çalışmalar 32
5.3.1. Molekülsel Fotolüminesans 32
5.3.2. Sentezlenen Bileşikler İçin Fluoresans Kuantum Verimlerinin Hesaplanması 34
5.3.3. Döngüsel Voltametri Ölçümleri 34

SONUÇLAR VE ÖNERİLER 35

KAYNAKLAR 39

EKLER 43

1. EK:1 SENTEZLENEN MADDELERİN YAPISAL ANALİZ SPEKTRUMLARI 43

1. 1,7-dibromo-Perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik dianhidrid (**P1**) Maddesinin Yapısal Analiz Spektrumları 43

2. N,N'-Bis(2,6-diizopropilfenil)-1,7-dibromoperilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik diimid (**P2**) Maddesinin Yapısal Analiz Spektrumları 44

3. N,N'-Bis(2,6-diizopropilfenil)-1,7-bis-(4-bromofenoksi)perilen-3,4,9,10 tetrakarboksilik diimid (**P3**) Maddesinin Yapısal Analiz Spektrumları 46

4. Fenilboronik asit Maddesinin Yapısal Analiz Spektrumları 48

5. 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiyadiazol sentezi (**1**) Maddesinin Yapısal Analiz Spektrumları 50

6. 4,7-difenil-2,1,3-benzotiyadiazol (**2a**) Maddesinin Yapısal Analiz Spektrumları 52

7. 4-Bromobifenil-2,3-diamin (**3b**) Maddesinin Yapısal Analiz Spektrumları 53

8. 2-(4,7-difenil-1H-benzimidazol-2-yil)fenol (**4a**) Maddesinin Yapısal Analiz Spektrumları 54

9. 2-(4-Bromo-7-fenil-1H-benzimidazol-2-yil)fenol (**4b**) Maddesinin Yapısal Analiz Spektrumları 56

10. [2-(2-Hidroksifenil)-7-fenil-1H-benzimidazol-4-yil]boronik asit (**5**) Maddesinin Yapısal Analiz Spektrumları 58

11. 2,2'-[2,1,3-benzotiyadiazol-4,7-diyilbis(7-fenil-1H-benzimidazol-4,2-diyil)]difenol (**BI-T**) Maddesinin Yapısal Analiz Spektrumları 59

12. N,N'-Bis(2,6-diizopropilfenil)-1,7-bis[2-(2-hidroksifenil)-7-fenil-1H-benzimidazol-4-yil]perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik diimid (**BI-P4**) Maddesinin Yapısal Analiz Spektrumları 61

2. EK:2 SENTEZLENEN MADDELERİN UV-VIS ABSORPSİYON SPEKTRUMLARI 64

1. 4,7-difenil-2,1,3-benzotiyadiazol (**2a**) Maddesinin UV-vis Absorpsiyon Spektrumları 64

2. 2,2'-[2,1,3-benzotiyadiazol-4,7-diyilbis(7-fenil-1H-benzimidazol-4,2-diyil)]difenol (**BI-T**) Maddesinin UV-vis Absorpsiyon Spektrumları 66

3. EK:3 SENTEZLENEN MADDELERİN EMİSYON SPEKTRUMLARI……..68
1. 4,7-difenil-2,1,3-benzotiyadiazol (**2a**) Maddesinin Emisyon Spektrumları……68
2. 2,2'-[2,1,3-benzotiyadiazol-4,7-diyilbis(7-fenil-1H-benzimidazol-4,2-diyil)]difenol (**BI-T**) Maddesinin Emisyon Spektrumları……68
ÖZGEÇMİŞ 70

SEMBOL LİSTESİ

A	Absorbans
cd/m^2	Kandela/metrekare; Lüminans
cm^2/Vs	Santimetrekare/volt saniye; yük hareketliliği
eV	Elektronvolt
Fc	Ferrosen
HCl	Hidroklorik asit
KOH	Potasyum hidroksit
lm	Lümen
lm/W	Lümen/watt; güç verimliliği
M	Molar
ml	Mililitre
mg	Miligram
nm	Nanometre
$NaBH_4$	Sodyum bor hidrür
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
V	Volt
W	Watt
W_A	Anot materyali iş fonksiyonu
W_K	Katot materyali iş fonksiyonu
λ	Dalga boyu

λ_{exc}	Uyarma dalga boyu
Ω	Ohm
μl	Mikrolitre

ŞEKİL LİSTESİ

SAYFA

Şekil 1.1. İlk OLED çalışmalarında kullanılan organik moleküllerin kimyasal yapıları: (a) Antrasen, (b) TPD (N,N′-diphenyl-bis(3-methylphenyl)-biphenyl-4,4′-diamine), (c)Alq3 (tris(8-hidroksikuinolinato)aluminyum), (d) PPV (poli(fenilenvinilen))..... 2
Şekil 2.1. Elektrolüminesansın temel süreçlerini gösteren TK-OLED enerji bant diagramı, (1) yük taşıyıcı enjeksiyonu, (2) yük taşıyıcıların taşınması, (3) eksiton oluşması, (4) ışımalı temel hale dönüş. (WA: anot iş fonksiyonu, WK: katot iş fonksiyonu) (Saygili, 2012)..... 4
Şekil 2.2. (a) İki katmanlı, (b) üç katmanlı, (c) Multi katmalı OLED cihazlarında gerçekleşen elektrolüminesans süreci. (Saygili, 2012)..... 5
Şekil 3.1.CIE renk diyagramı. Şemadaki eğri CCT' nin en üst değeri olan 1000 K' e göre siyah cisim ışımasının renklerini temsil etmektedir.(Farinola, Ragni, 2010). 8
Şekil 3.2. (a) donör grubun emisyon spektrumu ile akseptör grubun absorbsiyon spektrumunun üst üste spektral grafiği (b) Förster ve Dexter mekanizmasının şematik gösterimi. 10
Şekil 3.3. Yük transfer kompleksinin temsili ışınımsal emisyon şeması..... 11
Şekil 3.4. Şemada uyarılmış hal molekül içi elektron transfer reaksiyonunun (ESIPT) döngüsü görülmektedir. Ayrıca mavi, turuncu ve beyaz ışık veren ESIPT molekülleri gösterilmiştir. (a) ESIPT prosesinin karakteristik 4 aşamalı fotodöngüsü. (b) HPI, HPNI ve HPNIC'nin moleküler yapıları. (c) Beyaz ışık oluşturan W1 ve W2 moleküllerinin yapısı. Ayrıca referans olarak kullanılan HPI-DCM molekülünün yapısı görülmektedir. (Park et al, 2009)..... 14
Şekil 3.5. Tek molekülden beyaz renk elde edilmesine yönelik olarak yapılan diğer materyaller. 15
Şekil 5.1. BI-T maddesinin döngüsel voltammetri spektrumu…..**……..**38
Şekil E1.1.1. 1,7-dibromo-Perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik dianhidrid (**P1**) maddesinin FT-IR spektrumu (KBr disk)……43
Şekil E1.1.2. 1,7-dibromo-Perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik dianhidrid (**P1**) maddesinin ^{1}H-NMR spektrumu ($CDCl_3$)……44
Şekil E1.2.1. N,N'-Bis(2,6-diizopropilfenil)-1,7-dibromoperilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik diimid **(P2)** maddesinin FT-IR spektrumu (KBr disk)……45
Şekil E1.2.2. N,N'-Bis(2,6-diizopropilfenil)-1,7-dibromoperilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik diimid **(P2)** maddesinin ^{1}H-NMR spektrumu ($CDCl_3$)……45
Şekil E1.2.3. N,N'-Bis(2,6-diizopropilfenil)-1,7-dibromoperilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik diimid **(P2)** maddesinin ^{13}C-NMR spektrumu ($CDCl_3$)……...46
Şekil E1.3.1. N,N'-Bis(2,6-diizopropilfenil)-1,7-bis-(4-bromofenoksi)perilen-3,4,9,10 tetrakarboksilik diimid **(P3)** maddesinin FT-IR spektrumu (KBr disk)……...47

Şekil E1.3.2. N,N'-Bis(2,6-diizopropilfenil)-1,7-bis-(4-bromofenoksi)perilen-3,4,9,10 tetrakarboksilik diimid **(P3)** maddesinin ^{1}H-NMR spektrumu ($CDCl_3$) ……47
Şekil E1.3.3. N,N'-Bis(2,6-diizopropilfenil)-1,7-bis-(4-bromofenoksi)perilen-3,4,9,10 tetrakarboksilik diimid **(P3)** maddesinin ^{13}C-NMR spektrumu ($CDCl_3$) ……48
Şekil E1.4.1. Fenilboronik asit maddesinin FT-IR spektrumu (KBr disk)……48
Şekil E1.4.2. Fenilboronik asit maddesinin ^{1}H-NMR spektrumu ($CDCl_3$)……49
Şekil E1.4.3. Fenilboronik asit maddesinin ^{13}C-NMR spektrumu ($CDCl_3$)……..49
Şekil E1.5.1. 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiyadiazol maddesinin (**1**) FT-IR spektrumu (KBr disk)..50
Şekil E1.5.2. 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiyadiazol (**1**) maddesinin ^{1}H-NMR spektrumu (DMSO-d)……..51
Şekil E1.5.3. 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiyadiazol (**1**) maddesinin ^{13}C-NMR spektrumu (DMSO-d)……..51
Şekil E1.6.1. 4,7-difenil-2,1,3-benzotiyadiazol **(2a)** maddesinin FT-IR spektrumu (KBr disk)...52
Şekil E1.6.2. 4,7-difenil-2,1,3-benzotiyadiazol **(2a)** maddesinin ^{1}H-NMR spektrumu ($CDCl_3$)…52
Şekil E1.6.3. 4,7-difenil-2,1,3-benzotiyadiazol **(2a)** maddesinin ^{13}C-NMR spektrumu ($CDCl_3$)..53
Şekil E1.7.1. 4-Bromobifenil-2,3-diamin (**3b**) maddesinin FT-IR spektrumu (KBr disk)……..54
Şekil E1.8.1. 2-(4,7-difenil-1H-benzimidazol-2-yil)fenol (**4a**) maddesinin FT-IR spektrumu (KBr disk)……55
Şekil E1.8.2. 2-(4,7-difenil-1H-benzimidazol-2-yil)fenol (**4a**) maddesinin ^{1}H-NMR spektrumu (DMSO-d)……..……55
Şekil E1.8.3. 2-(4,7-difenil-1H-benzimidazol-2-yil)fenol (**4a**) maddesinin ^{13}C-NMR spektrumu (DMSO-d)……..……56
Şekil E1.9.1. 2-(4-Bromo-7-fenil-1H-benzimidazol-2-yil)fenol (**4b**) maddesinin FT-IR spektrumu (KBr disk)……57
Şekil E1.9.2. 2-(4-Bromo-7-fenil-1H-benzimidazol-2-yil)fenol (**4b**) maddesinin ^{1}H-NMR spektrumu (DMSO-d)……..…57
Şekil E1.9.3. 2-(4-Bromo-7-fenil-1H-benzimidazol-2-yil)fenol (**4b**) maddesinin ^{13}C-NMR spektrumu (DMSO-d)……..…58
Şekil E1.10.1. [2-(2-Hidroksifenil)-7-fenil-1H-benzimidazol-4-yil]boronik asit (**5**) maddesinin FT-IR spektrumu (KBr disk)……..59
Şekil E1.11.1. 2,2'-[2,1,3-benzotiyadiazol-4,7-diyilbis(7-fenil-1H-benzimidazol-4,2-diyil)]difenol (**BI-T**) maddesinin FT-IR spektrumu (KBr disk)……..60
Şekil E1.11.2. 2,2'-[2,1,3-benzotiyadiazol-4,7-diyilbis(7-fenil-1H-benzimidazol-4,2-diyil)]difenol (**BI-T**) maddesinin ^{1}H-NMR spektrumu (MeOD)……..60
Şekil E1.11.3. 2,2'-[2,1,3-benzotiyadiazol-4,7-diyilbis(7-fenil-1H-benzimidazol-4,2-diyil)]difenol (**BI-T**) maddesinin ^{13}C-NMR spektrumu (MeOD)……...61

Şekil E1.12.1. N,N'-Bis(2,6-diizopropilfenil)-1,7-bis[2-(2-hidroksifenil)-7-fenil-1H-benzimidazol-4-yil]perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik diimid (**BI-P4**) maddesinin FT-IR spektrumu (KBr disk)…62
Şekil E1.12.2. N,N'-Bis(2,6-diizopropilfenil)-1,7-bis[2-(2-hidroksifenil)-7-fenil-1H-benzimidazol-4-yil]perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik diimid (**BI-P4**) maddesinin ^{1}H-NMR spektrumu ($CDCl_3$)…62
Şekil E1.12.3. N,N'-Bis(2,6-diizopropilfenil)-1,7-bis[2-(2-hidroksifenil)-7-fenil-1H-benzimidazol-4-yil]perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik diimid (**BI-P4**) maddesinin ^{13}C-NMR spektrumu ($CDCl_3$)..63
Şekil E2.1.1. 4,7-difenil-2,1,3-benzotiyadiazol (**2a**) maddesinin Ph-Cl içerisinde, farklı konsantrasyonlarındaki UV-vis absorpsiyon spektrumları…….64
Şekil E2.1.2. 4,7-difenil-2,1,3-benzotiyadiazol (**2a**) maddesinin Ph-CN içerisinde, farklı konsantrasyonlarındaki UV-vis absorpsiyon spektrumları……....64
Şekil E2.1.3. 4,7-difenil-2,1,3-benzotiyadiazol (**2a**) maddesinin $CHCl_3$ içerisinde, farklı konsantrasyonlarındaki UV-vis absorpsiyon spektrumları…….65
Şekil E2.1.4. 4,7-difenil-2,1,3-benzotiyadiazol (**2a**) maddesinin EtOH içerisinde, farklı konsantrasyonlarındaki UV-vis absorpsiyon spektrumları…….65
Şekil E2.2.1. 2,2'-[2,1,3-benzotiyadiazol-4,7-diyilbis(7-fenil-1H-benzimidazol-4,2-diyil)]difenol (**BI-T**) maddesinin Ph-Cl içerisinde, farklı konsantrasyonlarındaki UV-vis absorpsiyon spektrumları……...66
Şekil E2.2.2. 2,2'-[2,1,3-benzotiyadiazol-4,7-diyilbis(7-fenil-1H-benzimidazol-4,2-diyil)]difenol (**BI-T**) maddesinin Ph-CN içerisinde, farklı konsantrasyonlarındaki UV-vis absorpsiyon spektrumları……66
Şekil E2.2.3. 2,2'-[2,1,3-benzotiyadiazol-4,7-diyilbis(7-fenil-1H-benzimidazol-4,2-diyil)]difenol (**BI-T**) maddesinin $CHCl_3$ içerisinde, farklı konsantrasyonlarındaki UV-vis absorpsiyon spektrumları……..67
Şekil E2.2.4. 2,2'-[2,1,3-benzotiyadiazol-4,7-diyilbis(7-fenil-1H-benzimidazol-4,2-diyil)]difenol (**BI-T**) maddesinin EtOH içerisinde, farklı konsantrasyonlarındaki UV-vis absorpsiyon spektrumları……..…67
Şekil E3.1.1. 4,7-difenil-2,1,3-benzotiyadiazol (**2a**) maddesinin farklı çözgenler içerisindeki emisyon spektrumlarının kıyası (λ_{exc} = 350 nm)……..68
Şekil E3.2.1. 2,2'-[2,1,3-benzotiyadiazol-4,7-diyilbis(7-fenil-1H-benzimidazol-4,2-diyil)]difenol (**BI-T**) maddesinin farklı çözgenler içerisindeki emisyon spektrumlarının kıyası (λ_{exc} = 350 nm)……..…69
Şekil E3.2.2. BI-T, 4a-b ve **2** no'lu maddelerin EtOH içerisindeki emisyon spektrumlarının kıyası (λ_{exc} = 350 nm)……..69

ÇİZELGE LİSTESİ

SAYFA

Tablo 3.1. Beyaz veya beyaza yakın elektrolüminesans yapan moleküllerin listesi 11

Tablo 3.2. Tek molekülden beyaz renk elde edilmesine yönelik olarak yapılan diğer çalışmalar ve bu çalışmalardaki materyallerin karakteristik özellikleri..... ……..16

Tablo 5.1. 2a, 4a-**b** ve **BI-T** boyalarının farklı polaritedeki çözgenler içerisindeki UV-vis absorpsiyon dalga boyları (λ/nm), emisyon maksimumları (λ_{em}/nm) ve fluoresans kuantum verimleri (λ_{exc} = 350 nm). (*a* Fluoresans kuantum verimleri, kinin sülfat dihidrat kullanılarak hesaplandı (λ_{exc} = 350 nm, Φ_F = 0.577, 0.1 N H_2SO_4 ayrıca *b* işareti, boyaların en yüksek molar absorplama katsayısı değerindeki dalga boyunu gösterir)……36

Tablo 1.1. Sentezlenen maddelerin (**2a, 4a-b, BI-T**) 0,1 M NBu_4PF_6-MeCN içerisinde döngüsel voltammetri ölçümleri……...37

KISALTMALAR LİSTESİ

AcOH	Asetik asit
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
Alq3	*Tris*(8-hidroksikuinolinato) aluminyum
Bphen	4,7-difenil-1,10-fenantrolin
CDT	Cambridge Ekran Teknoloji
$CHCl_3$	Kloroform
CIE	Uluslararası Aydınlatma Komitesi
CRI	Renksel geri verim indeksleri
ÇK-OLED	Çift katmanlı organik ışık yayan diyot
DCM	Diklorometan
DMF	N,N-dimetil formamid
DKV	Dış kuantum verimi
EIM	Elektron enjeksiyon materyali
EL	Elektrolüminesans
EM	Emisyon katmanı
ESIPT	Uyarılmış hal molekül içi proton transferi
ETM	Elektron taşıyıcı materyal

EtAc	Etil asetat
HIM	Boşluk enjeksiyon materyali
HOMO	En yüksek enerjili dolu moleküler orbital
HTM	Boşluk taşıyıcı materyal
IR	Kızılötesi ışınım
ITO	Indiyum katkılı kalay oksit
LED	Işık yayan diyot
LUMO	En düşük enerjili boş moleküler orbital
MeOH	Metanol
MK-OLED	Multi katmanlı organik ışık yayan diyot
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
OLED	Işık yayan organik diyot
PEDOT:PSS	Poli(etilendioksitiyofen):poli(stiren sulfonat)
PHOLED	Fosforesans ışık yayan organik diyot
PL	Fotolüminesans
PLED	Işık yayan polimer diyot
PPV	Poli(fenilenvinilen)
SM	Düşük molekül ağırlıklı molekül

SM-OLED	Küçük molekül ağırlıklı, ışık yayan organik diyot
$TBAPF_6$	Tetrabütilamonyum hekzaflorofosfat
THF	Tetrahidrofuran
TK-OLED	Tek katmanlı organik ışık yayan diyot
TLC	İnce tabaka kromatografisi
TPBi	1,3,5-*tris*(1-fenil-1H-benzimidazol-2-yil)benzen
TPD	N,N′-difenil-bis(3-metilfenil)-bifenil-4,4′-diamin
UDC	Uluslararası Ekran Ortaklığı
UV-Vis	Ultraviyole-görünür bölge
WOLED	Beyaz ışık yayan organik diyot

TEŞEKKÜR

Beni bugünlere getiren, hayatım boyunca her türlü maddi ve manevi desteklerini bir an olsun esirgemeyen, sıkıntılarımı ve mutluluklarımı paylaşan, yüksek lisans çalışmalarım boyunca bana sabır gösteren ve beni motive eden, her zaman varlıklarından güç aldığım aileme tüm kalbimle sonsuz teşekkür ederim.

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca, değerli bilgi ve deneyimlerini benden esirgemeyen, hoşgörüsü ve yapıcı yaklaşımıyla beni motive eden saygıdeğer danışman hocam Doç. Dr. Haluk DİNÇALP'e sonsuz teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca tecrübelerinden yararlandığım sayın hocam Doç. Dr. Canan VARLIKLI'ya, laboratuvar çalışmalarımda desteklerini esirgemeyen Arş. Gör. İlker ÖNER'e, Doktora Öğrencisi Saliha ÖZDEMİR ve Uzman Salih GÜNNAZ' a teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca maddi desteklerinden dolayı Celal Bayar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonuna (CBU 2011 056 no'lu proje) ve ayrıca EAE Elektrik A.Ş'ne teşekkürü borç bilirim.

Oğuzhan ÇİMEN

MANİSA 2012

ÖZET

Bu tez çalışmasında, beyaz ışık yayan organik diyotlara (WOLED) yönelik, 2,1,3-benzotiyadiazol molekülünden çıkılarak; 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiyadiazol, 4,7-difenil-2,1,3-benzotiyadiazol 4-bromo-7-fenil-2,1,3-benzotiyadiazol, 1,1':4',1''-terfenil-2',3'-diamin, 4-Bromobifenil-2,3-diamin, 2-(4,7-difenil-1H-benzimidazol-2-yil)fenol, 2-(4-Bromo-7-fenil-1H-benzimidazol-2-yil)fenol, [2-(2-Hidroksifenil)-7-fenil-1H-benzimidazol-4-yil]boronik asit, 2,2'-[2,1,3-benzotiyadiazol-4,7-diyilbis(7-fenil-1H-benzimidazol-4,2-diyil)]difenol bileşikleri sentezlenmiştir. Diğer taraftan aynı hedefe yönelik olarak perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik dianhidrit molekülünden çıkılarak; sırasıyla sentezlenen N,N'-Bis(2,6-diizopropilfenil)-1,7-dibromoperilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik diimid ve N,N'-Bis(2,6-diizopropilfenil)-1,7-bis-(4-bromofenoksi)perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik diimid boyaları ile 2,1,3-benzotiyadiazol molekülünden sentezlenen [2-(2-Hidroksifenil)-7-fenil-1H-benzimidazol-4-yil]boronik asit yapısı ile reaksiyona sokularak sırasıyla; N,N'-Bis(2,6-diizopropilfenil)-1,7-bis[2-(2-hidroksifenil)-7-fenil-1H-benzimidazol-4-yil]perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik diimid ve N,N'-Bis(2,6-diizopropilfenil)-1,7-bis-{4-[2-(2-hidroksifenil)-7-fenil-1H-benzimidazol-4-yil]phenoxy}perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik diimid yapıları sentezlenmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları UV-Vis, FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Fluorimetre ile emisyon değerleri tespit edilerek fotofiziksel özellikleri incelenmiştir. Döngüsel voltammetri ile elektrokimyasal özellikleri ortaya konmuştur.

Anahtar Kelimeler: Benzotiyadiazol, perilen diimid, WOLED, benzimidazol

ABSTRACT

In this thesis, in order to be used in white organic light emitting diodes (WOLED), starting from 2,1,3-benzothiadiazole molecule, 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole, 4,7-diphenyl-2,1,3-benzothiadiazole, 4-bromo-7-phenyl-2.1.3-benzothiadiazole, 1,1':4',1''-terphenyl-2',3'-diamine, 4-Bromobiphenyl-2,3-diamine, 2-(4,7-diphenyl-1H-benzimidazole-2-yl)phenol, 2-(4-Bromo-7-phenyl-1H-benzimidazole-2-yl)phenol, [2-(2-Hidroxyphenyl)-7-phenyl-1H-benzimidazole-4-yl]boronic acid, 2,2'-[2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diylbis(7-phenyl-1H-benzimidazole-4,2-diyl)]diphenol molecules were synthesized. On the other hand, starting from perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride dye, N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,7-dibromoperylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide and N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,7-bis-(4-bromophenoxy)perylene-3,4,9,10 tetracarboxylic diimide dyes were synthesized, respectively. These dyes were reacted with [2-(2-Hidroxyphenyl)-7-phenyl-1H-benzimidazole-4-yl]boronic acid molecule generated from 2,1,3-benzothiadiazole to give N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,7-bis[2-(2-hydroxyphenyl)-7-phenyl-1H-benzimidazole-4-yl]perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide and N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,7-bis{4-[2-(2-hidroxyphenyl)-7-phenyl-1H-benzimidazole-4-yl]phenoxy}perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide molecules for white organic light emitting diodes.

Structures of all synthesized compounds have been identified by UV-Vis, fluorescence, FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR spectroscopic methods. Photophysical properties were investigated by fluorimeter measuring the emissions. Also, electrochemical properties were determined with cyclic voltammetry.

Key Words: Benzothiadiazole, perylene diimide, WOLED, benzimidazole

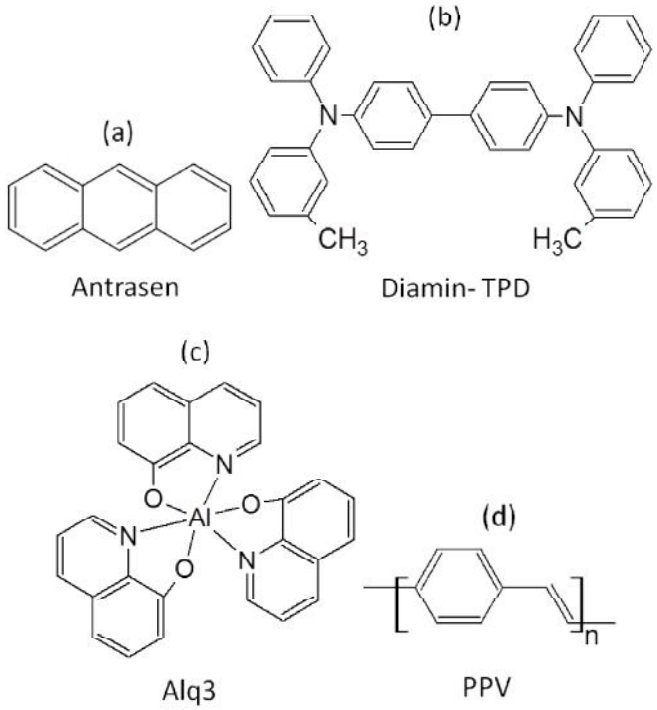
GİRİŞ

1. OLED KAVRAMI VE TARİHSEL GELİŞİM

Işık yayan organik diyotlar (OLED), iki elektrot arasına sandviç yapılmış bir dizi organik ince filmden oluşan cihazlardır. Her bir organik katmanın cihaz içerisinde bir fonksiyonu olmasıyla birlikte, bu cihazlar, dışarıdan bir gerilim uygulanması halinde ışık yayarlar. Elektrolüminesans (EL) olarak adlandırılan bu olay, elektrotlardan pompalanan boşluk ve elektron yük taşıyıcıların, elektrik alan altında ilerleyerek organik yarı iletken içerisinde, boşluk-elektron çiftlerini (exciton) oluşturması ve bu çiftlerin birleşmesi sonucu açığa çıkan ışıma, şeklinde tanımlanır.

Konjuge π sistemine sahip organik yarı iletkenlerin EL'ları üzerine yapılan araştırmalar yaklaşık 50 yıl öncesine dayanmaktadır. İlk olarak parlak mavi EL, iki gümüş pasta elektrot arasına sandviç yapılmış tek kristal antrasen (Şekil 1.1.(a)) (5 mm) içerikli cihaza gerilim uygulanması sonucu gözlenmiştir (Pope et al, 1963). Aktif katmanın kalın olmasından dolayı uygulanan gerilimin oldukça yüksek olması (400-2000 V) ve kristallerin yüksek saflık gereksinimleri, bu cihazları ticari uygulamalar için elverişsiz duruma sokmuştur. 1982 yıllarında, antrasenin buhar-kaplama tekniği ile ince film olarak kaplanması, uygulanan gerilimin düşmesini ve OLED cihaz veriminin artmasını sağlayarak bu alanda yapılacak ilerlemeler adına basamak oluşturmuştur (Vincett et al, 1982). Ancak tek katmanlı OLED (TK-OLED) cihazının, dış kuantum verimi (DKV) ancak % 0.1'lere ulaşabilmiştir.

Cihaz performansını iyileştirmeye yönelik büyük ilerleme, bir cihaz da gerçekleşen ışıma ve yük taşınımı fonksiyonlarının ayrı olması yaklaşımıyla, Kodak çalışanları Tang ve Van Slyke tarafından elde edilmiştir (Tang & VanSlyke, 1987). Bu yaklaşıma göre, çift katmanlı OLED'ler (ÇK-OLED), cihaz içerisinde yük injeksiyonu, yük taşınması ve emisyon için sırasıyla anot, boşluk taşıma (HTM), elektron taşıma (ETM) ve katot materyallerinin ayrı katmanlarını içerecek şekilde tasarlanmıştır. Anot olarak kullanılan indiyum katkılı kalay oksit-cam (ITO-cam) üzerine sırasıyla, aromatik diamin türevi (TPD) (Şekil 1.1.(b)) HTM, *tris*(8-hidroksikuinolinato) aluminyum (Alq3) (Şekil 1.1 (c)) ışık yayan ve ETM, Mg:Ag/Ag ise katot materyalleri olarak vakum-termal buharlaştırma yöntemiyle kaplanmıştır. Çalışma gerilimi 10 V'lara kadar düşürülmüş, % 1'in üzerinde verimlere ulaşılmıştır (Saygılı, 2012).



Şekil 1.1. İlk OLED çalışmalarında kullanılan organik moleküllerin kimyasal yapıları: (a) Antrasen, (b) TPD (N,N′-difenil-bis(3-metilfenil)-bifenil-4,4′-diamin), (c) Alq3 *tris*(8-hidroksikuinolinato)aluminyum), (d) PPV (poli(fenilenvinilen))

Küçük molekül ağırlıklı organik materyal (SM) içerikli bu tür OLED'lerin (SM-OLED) yanı sıra, 1990 yıllarında, diğer bir OLED türü olan polimer içerikli elektrolüminesant cihazlar (PLED) üzerine ilk çalışma Cambridge Üniversitesi'nden Richard Friend ve arkadaşları tarafından ortaya konulmuştur. Bu çalışmada, spektrumun yeşil-sarı bölgesinde ışık emisyonu yapan poli(*p*-fenilen vinilen) (PPV) polimeri (Şekil 1.1 (d)) aktif katman olarak kullanılmıştır. Polimerin ince filmi iki elektrot arasına ıslak kaplama teknikleriyle elde edilmiş, tek katmanlı PLED (TK-PLED) cihazının verimi % 0.05 olarak bulunmuştur. Bunun yanı sıra, kullanılan materyal ve tekniğe bağlı olarak, PLED'in kolay üretilebilirliği, az materyal tüketimi, geniş alan-esnek tasarım uygulanabilirliği ve polimerlerin sahip olduğu ilgi çekici optiksel, elektriksel ve yapısal özellikleri bu çalışmada rapor edilmiştir. SM-OLED ve PLED'ler, ekran ve katı hal aydınlatma teknolojilerindeki potansiyel uygulama alanları nedeniyle son yirmi yılda üzerine çok fazla Ar-Ge faaliyetleri yapılan bir alan haline gelmiştir (Akcelrud, 2003). Bu cihazların, ince, hafif ve kolay üretilebilir olmaları, geniş görüş açısına ve hızlı cevap verme sürelerine sahip olmaları ve düşük güç tüketmeleri, OLED teknolojisinin gerek ekran gerekse aydınlatma teknolojileri alanında mevcut teknolojilerin yerine geçmesini mümkün kılmaktadır.

Aydınlatma alanında ilk ticari, renk ayarlanabilir **OLED** aydınlatma panelleri 2011 yılı itibariyle, Milan'da *Fuori Salone* sergisinde, Mitsubishi Chemical Holding Grubu tarafından geliştirilen özgün malzeme teknolojisi üzerine kurulan *Verbatim* şirketi tarafından sunulmuştur. Yaklaşık 14 cm x 14 cm boyutlarındaki bu panellerin günümüzde ulaşılabilen en büyük paneller olduğu sanılmaktadır. Tehlikeli madde içermeyen paneller, renksel geri verim indekslerinin (CRI) ayarlanabilir oluşu ve 1000 cd/m^2'de 28 lm/W'lık verimleriyle dikkat çekmektedir. Paneller beyaz ton ve renk ayarlanabilir özelliği ile genel aydınlatma, mobilya aydınlatma ve diğer uygulamalar için tasarlanmıştır. Eylül 2011 de, Philips ve Novaled AG şirketleri, tasarladıkları sırasıyla "*Lumiblade*" ve "*Victory*" olarak isimlendirilen OLED aydınlatma cihazlarını ticarileştirmiştir (Saygılı, 2012)

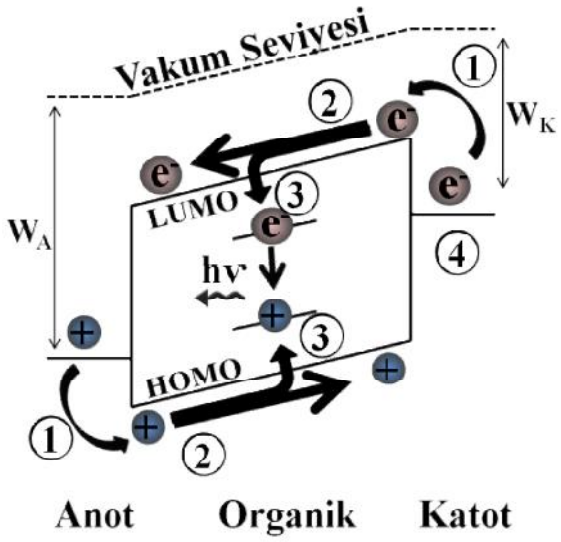
Ekran teknolojinde ise, Samsung, Motorola, LG, Sony Ericsson ve Nokia gibi büyük firmalar tarafından, OLED teknolojisi günümüze kadar taşınabilir telefon, MP3 çalar, dijital kamera gibi birçok ticari üründe küçük ekran olarak kullanılmıştır. 2005 yılından günümüze dek, Samsung, Sony, LG gibi firmalar farklı incelikte ve boyutta üretmiş oldukları OLED televizyon (TV) prototipleri rapor etmişlerdir. İlk OLED TV ise 2007 yıllarında, 11" boyutunda ve 3 mm inceliğinde Sony tarafından piyasaya sürülmüştür. 2010 yılına Sony 24.5" OLED 3D TV prototipini sunmuş ve LG tarafından 55" OLED 3D TV prototipi 2012 yılı içerisinde üretilmesi hedeflenmiştir. Ancak, OLED teknolojisinin Ar-Ge'si hem endüstriyel hem de akademik alanda devam etmekte, Elektrik Elektronik Mühendisleri, Fizikçiler ve Kimyacılar tarafından, termal ve renk kararlılığı yüksek yeni organik materyallerin tasarımı ve cihaz performansını arttırmaya yönelik parametreler üzerine araştırmalar sürdürülmektedir (Saygılı, 2012).

2. IŞIK YAYAN ORGANİK DİYOTLAR (OLED)

2.1. OLED Çalışma Prensibi

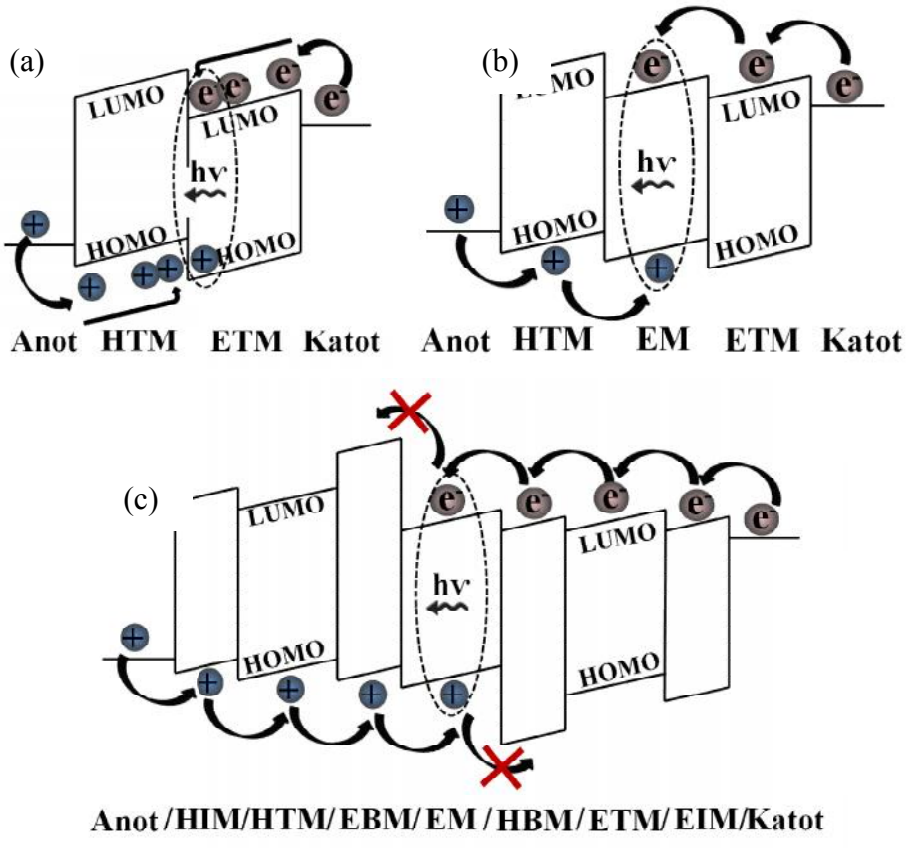
OLED'lerin çalışma prensibi, uygulanan gerilimin ışık kaynağına dönmesine dayanır. En temel OLED yapısı iki elektrot arasına ince filmi yapılmış tek katman organik materyalden oluşmaktadır. Bu tek katmanlı OLED (TK-OLED) cihazına ileri gerilim uygulandığında, elektronlar katottan ışık yayan organik materyalin (EM), en düşük boş moleküler orbitaline (LUMO), boşluklar ise anottan EM'nin en yüksek dolu moleküler orbitaline (HOMO) enjekte edilir. Organik katman içerisindeki boşluk veya elektronun hareketi, yük taşıyıcıların uygulanan elektrik alan altında molekülden moleküle atlaması ile gerçekleşir. Bu yük taşıyıcıların bazıları

organik katman içerisinde eksiton olarak adlandırılan boşluk-elektron çiftlerini oluştururlar ve bu çiftlerin birleşmesiyle ışık açığa çıkar. Şekil 2.1'de EL süreci basit bir şema halinde verilmiştir.



Şekil 2.1. Elektrolüminesansın temel süreçlerini gösteren TK-OLED enerji bant diagramı, (1) yük taşıyıcı enjeksiyonu, (2) yük taşıyıcıların taşınması, (3) eksiton oluşması, (4) ışımalı temel hale dönüş. (WA: anot iş fonksiyonu, WK: katot iş fonksiyonu) (Saygili, 2012)

Ancak, TK-OLED'lerde, organik/katot ara yüzeyinde elektron enjeksiyon engelinin yüksek ve çoğu organik molekülde baskın yük taşıyıcıların boşluklar olması nedeniyle, elektron enjeksiyonu ve taşınımı, boşluk enjeksiyon ve taşınımından çok daha zordur. (Zheng et al., 2005). Bu nedenle, cihaz içerisinde meydana gelen fazlalık boşluklar, organik/katot ara yüzeyinde henüz organik LUMO enerji seviyesine ulaşmamış elektronlar ile ışımasız birleşerek sönümlenir ve oldukça düşük cihaz verimlerine neden olur. Uygun organik materyallerin kullanılmasıyla katman sayısının arttırılması cihaz performansını önemli ölçüde iyileştirmektedir. Şekil 2.2'de iki, üç ve multi katmanlı cihazların genel yapıları, kullanılan materyallerin enerji seviyeleriyle birlikte EL süreci gösterilmektedir.



Şekil 2.2. (a) İki katmanlı, (b) üç katmanlı, (c) Multi katmalı OLED cihazlarında gerçekleşen elektrolüminesans süreci (Saygili, 2012).

Çift katmanlı OLED (ÇK-OLED) yapısı, anot/HTM/ETM/katot olarak tasarlanmıştır. OLED'in çalışma prensibi bu cihazlarda da benzer şekildedir. Elektrotlardan enjekte edilen yük taşıyıcılar, elektrik alan altında HTM/ETM ara yüzeyine ulaşır ve ara yüzdeki enerji seviyeleri farkından dolayı burada birikirler. Karşı yük taşıma katmanına geçebilen boşluk veya elektron yük taşıyıcıları, birbirine kuvvetlice bağlı eksitonları oluştururlar.

Bu eksitonlar, enerji transferi ile bir organik materyalden diğerine nüfus edebileceği gibi, bulunduğu organik materyalde kalarak, gevşeyebilir ve enerjisini ışık veya ısı yoluyla kaybedebilir. Eksitonların ışımalı gevşemeleri, üzerinde bulundukları organik molekülün optik band aralığının renk özelliğini taşıyan ışık emisyonu ile sonuçlanır. Anot/HTM/EM/ETM/katot şeklinde üç katmanlı cihaz yapılarında, eksitonların birleşmesi EM içerisinde gerçekleşir ve band aralığına bağlı olarak farklı renklerde ışık emisyonu elde edilebilir (Saygılı, 2012).

Multi katmanlı OLED (MK-OLED) yapılarında ise, anot tarafında, HTM öncesi ve sonrası sırasıyla boşluk enjeksiyon materyali ve elektron engelleme materyali kaplanabilir. Buradaki amaç, boşluk enjeksiyon yüksekliğini olabildiğince azaltmak ve katot tarafından enjekte edilmiş, EM'ın LUMO'suna ulaşmış elektronları, EM içerisinde hapsetmektir. Katot tarafında ise, ETM ile katot arasında elektron enjeksiyon materyalleri kullanmak mümkündür. Buna ek olarak, anottan enjekte edilen boşluklar, EM ve ETM arasına kaplanacak boşluk engelleyici materyal sayesinde EM içerisinde hapis olmaları sağlanır. Böylelikle, EM içerisinde eksiton oluşma verimi arttırılabilir ve dolayısıyla cihaz performansı önemli derecede iyileştirilebilir.

3. BEYAZ IŞIK YAYAN ORGANİK DİYOTLAR (WOLED)

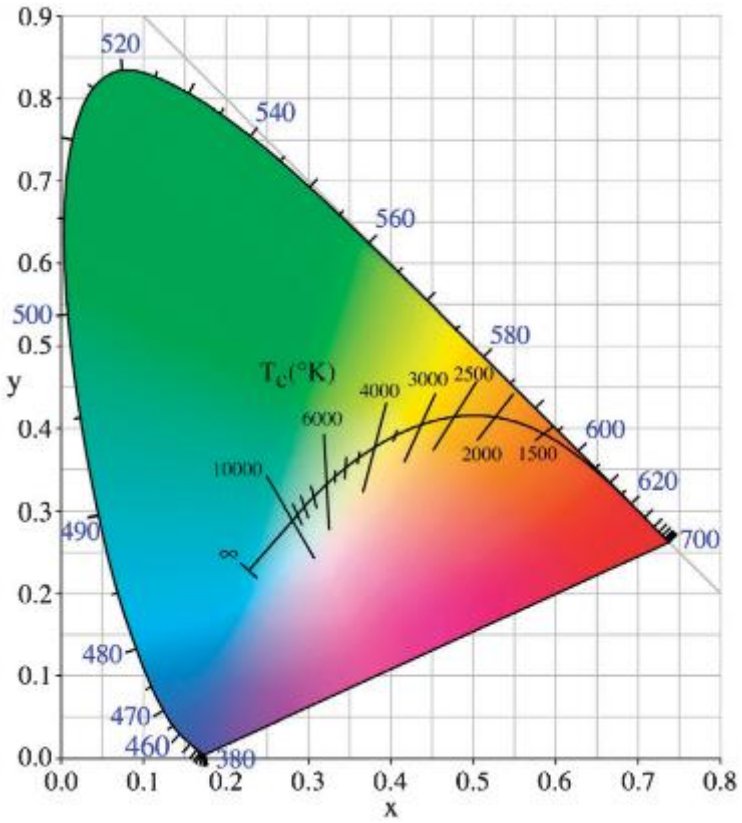
Polimerler veya küçük moleküller kullanılarak yapılmış olan organik ışık yayan diyotlar (OLED) son on yılda sağladıkları üretim kolaylığı, düşük maliyet, düşük enerji gereksinimi, geniş görüş açısı sağlaması, hızlı cevap verebilme süreleri, kıvrılabilir malzeme olması ve kolayca geniş alan yaratabilme açılarından dikkat çekmektedirler. Etkinliği ve parlak olmaları açısından farklı renklerde geliştirilen OLED ler, daha sonraları düz ekranlarda kullanılmak üzere yaşama geçirildi. Beyaz ışık yayan organik diyotlar (WOLED) aydınlatma kaynağı olduğu gibi, arka aydınlatma olarak da kullanılmaktadırlar. WOLED lerin bu uygulamalarının arasında, çoğunlukla ışığın nereden yayıldığıyla ilgilenilmektedir. Geleneksel ışık kaynağı olarak kullanılan akkor lamba ve floresanlarda aydınlık verimi sırasıyla 15 lm/W ve 90 lm/W dır. WOLED lerde rapor 2006 yılına kadar rapor edilmiş en yüksek değer 12.2 lm/W dır (Gupta, et al., 2006). Günümüzde bu değer 120 lm/W' a ulaşmıştır (Reineke et al., 2009). Ayrıca akkor lambanın parlaklığı floresans lambaya oranla 7 kat daha azdır. Diğer bir parametre ise yaşam süresidir. Akkor lambalarda ve floresanda yaşam ömrü sırasıyla 750 saat ve 10.000 saat iken; WOLED lerde 1000-2000 saat' tir. Renkli OLED lerde bu rakam 5000 saati bulmaktadır. Bu bilgiler ışığında WOLED lerin'in yaşam ömrünü uzatmak için çeşitli araştırmalar yapılmaktadır. Bu problemin aşılamayacak bir problem olmadığı düşünülmektedir. Diğer bir konu renksel geri verim indeksidir (CRI). CRI, ışık kaynağı (Akkor, floresans, LED, OLED vb.) tarafından aydınlatıldığında objelerin renklerinin gerçek renklerine (güneş ışığı altındaki renkleri) ne kadar yakın olduğunu gösteren, 0-100 arasında değişen bir değerdir. Bu değerler akkor, floresans lambalar için, sırasıyla 80 ve 90' dır. OLED' lerde beyaz ışığın eldesinde genellikle üç ana rengin (mavi+yeşil+kırmızı) veya iki birbirini tamamlayıcı rengin (mavi+sarı, mavi+turuncu) kullanılması nedeniyle CRI değerleri floresans lambalarla yarışmakta veya üzerine çıkmaktadır.

Yukarıda da bahsedildiği gibi OLED' lerde beyaz ışık görünür bölgede yaygın olan iki veya üç farklı dalga boyundaki ışınınım birleşmesinden oluşmaktadır. Genel olarak bu renkler mavi, sarı, yeşil ve kırmızıdır. Bu nedenle WOLED' lerde beyaz ışık eldesine yönelik olarak iki veya üç farklı emisyon rengine sahip olan materyaller bir arada kullanılmaktadır (Gupta et al., 2006).

3.1. WOLED KARAKTERİZASYONU

Beyaz ışığın karakterizasyonu için temel parametreler CIE Uluslararası Aydınlatma Komisyonu (*Commission Internationale de l'Eclairage*) renk koordinatı, renksel geri verim indeksi (CRI) ve benzer renk sıcaklığı (CCT)' dir. (Farinola & Ragni, 2011). Bu parametreler aşağıda detaylı bir şekilde açıklanmıştır.

- CIE (Uluslararası Aydınlatma Komisyonu renk koordinatları): Şekil 3.1 de gösterilen CIE renk diyagramı gösterilmiştir. Işık kaynaklarının rengini tanımlayan CIE'de renk koordinatları beyaz ışık için x,y = 0.33, 0.33 ile tanımlanmaktadır. Bununla birlikte bu CIE renk diyagramında x,y = 0.33, 0.33 noktasının yakın çevresinde kalan büyük bir bölge de beyaz ışık olarak kabul edilmektedir.



Şekil 3.1.CIE renk diyagramı. Şemadaki eğri CCT' nin en üst değeri olan 1000 K' e göre siyah cisim ışımasının renklerini temsil etmektedir.(Farinola, Ragni, 2010).

- CRI (Renksel geri verim indeksi): herhangi bir nesnenin ilgili ışık kaynağı altında gerçek rengini ne kadar yansıttığının bir ölçüsüdür. Bu değer 0-100 arasında değişmektedir. CRI değeri 100 olan bir ışık kaynağı işle aydınlatılan bir nesnenin rengi onun güneş ışığı ile aydınlatılmış gerçek rengidir.

- CCT (Benzer renk sıcaklığı): ışık kaynağı ile aynı renkte ışıma yapan kara cismin sıcaklığıdır.

3.2. OLED ten beyaz ışık elde etmek için yaklaşımlar

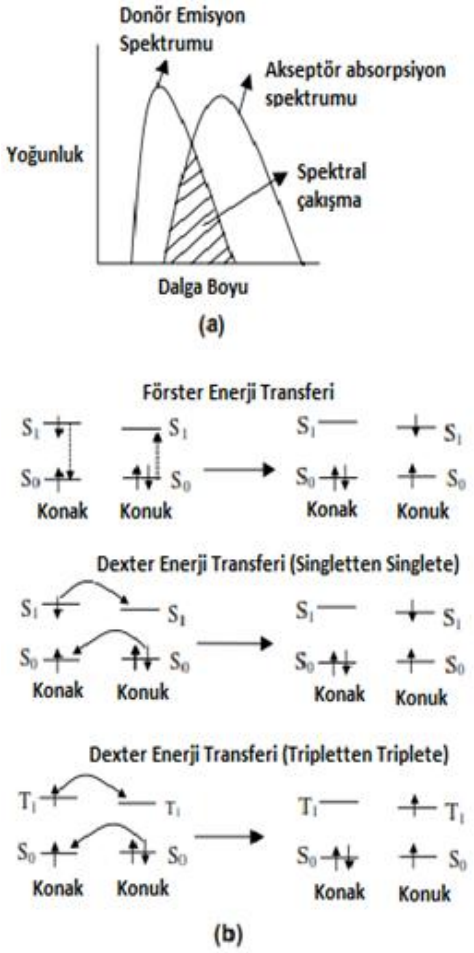
Yukarıda da değinildiği gibi beyaz ışığı elde etmek için üç temel renk veya iki birbirini tamamlayıcı renk aynı anda kullanılmak zorundadır. Tek bir molekülden temel tüm temel emisyonları elde etmek zor olduğundan, genelde birden fazla organik türün uyarılması gerekmektedir. Beyaz ışığın eldesindeki temel yöntemler: (i) konak-konuk sistemi, (ii) çok tabakalı yapılar, (iii) ekzipleks emisyon yapısı, (iv) microoyuk (microcavity) yapılar, (v) "*down-conversion*" fosfor sistemi ve (vi) tek moleküllü yapılardır. Bu sistemler aktif katmana (emisyon katmanı) dayanır.

3.2.1. Konak-konuk Sistemi

Beyaz ışığı elde etmek için çoğu zaman yüksek enerji yayan konak (donör) materyal, düşük enerji yayan misafir (akseptör boya) materyal ile birlikte doplanır. Burada donör'den akseptöre enerji transferi meydana gelir. Doplanan madde yük taşıyıcılarının tutulmasıyla ya da donör'den akseptöre enerji transferiyle uyarılır. Sonuçta hem donör hem de akseptörden ışık emisyonu elde edilir. Böylelikle bu etkilerin bileşimiyle beyaz ışık elde edilir. İletken bir polimer/küçük molekül konağa, temel ya da tamamlayıcı renkleri yayan boyaların doplanmasıyla, tek emisyon katmanlı en basit cihaz elde edilir. Konak-konuk sistemlerinin önemli yönü materyal seçimidir. Enerji transferi konuktan konağa Förster yada Dexter enerji transferi ile gerçekleşir. Bu tür enerji transferleri için temel koşul Şekil 3.2. (a) da görüldüğü gibi konuk ve konak materyallerin absorpsiyon eğrilerinin üst üste çakışmasıdır. Förster ve Dexter enerji transferleri arasındaki fark; Förster enerji transferi konak ve konuk arasındaki dipol-dipol etkileşimler sonucu oluşurken, Dexter enerji transferi konak ve konuk arasında elektron değişimi ile oluşur. Bu iki enerji transferi Şekil 3.2. (b) de görülmektedir. (Gupta et al., 2004).

3.2.2. Çok katmanlı yapılar

Çok katmanlı yapılar ile ekziton-yeniden birleşme bölgesi ayarlanarak spektral özellik kontrol altına alınmaktadır. Bu yapılarda, farklı katmanlardaki temel ve tamamlayıcı renklerin emisyonlarının aynı anda karışmasıyla beyaz ışık elde edilir. Komşu tabakaların HOMO ve LUMO enerji seviyeleri birbirleriyle iyice etkileşecek şekilde çok tabakalı yapıya, emisyon katmanları yerleştirilir. Böylelikle bir tabakadan diğerine yük enjeksiyon bariyeri minimuma indirgenmiş olur (Gupta et al., 2004).



Şekil 3.2. (a) donör grubun emisyon spektrumu ile akseptör grubun absorpsiyon spektrumunun üst üste spektral grafiği (b) Förster ve Dexter mekanizmasının şematik gösterimi.

3.2.3. Ekzipleks ve Ekzimer emisyonuna dayalı WOLED' ler

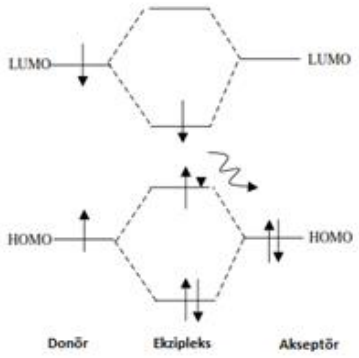
Yukarıdaki farklı cihaz yapıları hakkında verilen tanımlardan da anlaşılacağı gibi; beyaz OLED lerin üretim süreci ve cihazın çalıştırılması oldukça karışıktır. Lüminesans verimini artırmak için çoğu parametrelerin optimizasyonu gereklidir. Bu nedenle, tek bir bileşenin emisyon tabakası olarak kullanılması sayesinde, bu problemler kolaylıkla aşılabilmektedir. Teorik olarak organik materyalin, görünür bölgenin farklı alanlarında emisyon veren kromoforlar taşıması gerekir. Fakat tek molekül kullanılarak hazırlanmış beyaz OLED cihazlarının çoğu tüm görünür bölgeyi kapsayan fotolüminesans veremezler. Genelde yüksek enerjili mavi alanda pik verirler. Buna karşın bu moleküllerin elektrolüminesansları beyaz veya beyaza yakın renklerdedir. Bu da OLED' in çalışması sırasında elde edilen beyaz rengin, kümeleşme veya moleküller arası yük transfer kompleksinin (ekzimer) oluşması neticesinde mavi rengin yanında

daha yüksek dalga boylarında ek bir emisyonun gerçekleşmesi sonucunda ortaya çıktığını göstermektedir. Bununla birlikte, daha yüksek dalga boyundaki emisyon şiddeti uygulanan gerilime oldukça bağlıdır. Ayrıca, yüksek dalga boylarındaki emisyon kümeleşmeden kaynaklanıyorsa, bu emisyonun şiddeti de dönü kaplama (spin coating) sırasında kullanılan çözgene ve film morfolojisine oldukça bağlıdır (Gupta et al., 2004). (Gupta et al., 2004). Tablo 3.1.' de beyaz veya beyaza yakın renklerin elde edildiği WOLED' lerde kullanılan moleküller yer almaktadır.

Tablo 3.1. Beyaz veya beyaza yakın elektrolüminesans yapan moleküllerin listesi

Molekül	Kaynak
Antrasen türevleri	(Tsaiet al, 2003)
Polifloren	(Lo & Hsu, 2011)
Karbazol ve okzadiazol parçaları içeren silikon tabanlı alternatif kopolimerler	(Paiket al, 2002)
Naftalen türevli konjuge polimerler	(Chang et al, 2011)
1,4-Bis-(9-antrillvinil)-benzen polimeri	(Romdhane et al., 2003)

Ekzipleks/ekzimer, uyarılmış halde bulunan bir molekül ile temel halde bulunan diğer bir molekülün etkileşimi sonucu oluşan geçici bir yük transfer kompleksidir. Sonuçta oluşan elektron-boşluk çifti kompleksi ışınımsal olarak bozunur ve kırmızıya kayan bir emisyon ile kompleks yapmadan önceki haline göre daha yayvan bir pik verir. Şekil 3.3.'de ekzipleks oluşumunun grafiksel gösterimi yer almaktadır.



Şekil 3.3. Yük transfer kompleksinin temsili ışınımsal emisyon şeması (Gupta et al., 2004).

Yang ve arkadaşları, 1,1-bis((di-4-tollilamino)fenil) siklohekzan (TAPC) bazlı OLED' ten ekzipleks emisyonu sayesinde beyaz ışık elde ettiklerini raporlamışlardır. Bu çalışmada, 1,1-bis((di-4-tollilamino)fenil) siklohekzan (TAPC) ve 2,9-dimetil-4,7-di(fenil)-1,10-fenantrolin (BCP) materyalleri ayrı katmanlar halinde bir OLED' te kullanılmışlardır. Bu OLED'in elektrolüminesans spektrumu incelendiğinde, TAPC/BCP ara yüzeyinden kaynaklanan 480 nm'de yeni bir emisyon maksimumunun olduğu görülmektedir. Bu emisyonun [TAPC*BCP]' ye ait eksipleks emisyonundan kaynaklandığı raporlanmaktadır. Ayrıca bu çalışmada Yang ve arkadaşları, BCP' nin kalınlığının artmasıyla birlikte ekzipleks emisyonunun şiddetinin de arttığını gözlemişlerdir. Sonuç olarak bu çalışmada, hem ekzimer emisyonu hem de TAPC' nin kendisinden kaynaklanan elektromer emisyonu sayesinde beyaz ışık elde edilmiştir (Yang & Jiang, 2009).

Minghang ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada yeni bir fosforesant platinyum(II)piridil triazolat kompleksi olan bis[3,5-bis(2-piridil)-1,2,4-triazolato]platinyum(II) ($Pt(ptp)_2$) materyali sentezlenmiş ve elektrofosforesant konuk materyal olarak OLED' teki kullanımı incelenmiştir. Tek kristal X-ışını kırınımı çalışmaları bu kompleksin moleküler arası güçlü Pt(II).....Pt(II) etkileşimleri (3.289 Å) sonucunda ekzimer oluşumunu tetikleyen silindirik yapıda kümeler olduğunu göstermiştir. Bu platinyum kompleksinin hem tek başına ince filminin hem de 4,4'-bis(karbazol-9-yil)trifenilamin (CBP) içine katkılandırılmış ince filminden 3 tip fosforesans emisyon gözlenmiştir. Bunlar; mavi-yeşil bölgedeki ($\lambda_{max}\approx$480 nm) monomer emisyonu, sarı bölgedeki ($\lambda_{max}\approx$550nm) ekzimer emisyonu ve turuncu-kırmızı bölgedeki ($\lambda_{max}\approx$600 nm) yayılmış geniş ekzimer emisyonudur. Monomer ve ekzimer emisyonları sonucunda ortaya çıkan beyaz ışığın renk koordinatlarının ve elektrolüminesans veriminin optimum olduğu nokta hacimce yaklaşık 5-10% doplama sonucunda elde edilmiştir. OLED' ten elde edilen dış kuantum verimi % 6.6 iken; elde edilen en yüksek etkinlik faktörü ve parlaklık performansı sırasıyla 9.8 lm/W ve 14 cd/A olarak belirlenmiştir (Li et al, 2009).

3.2.4. Mikro-oyuk (microcavity) Yapılar

Emisyon materyali iki metalik ayna ya da bir metalik ayna ile yarı saydam Bragg reflektörü arasına konduğunda, rezonant bir mikrooluk yapısı oluşur. Cihazın çalışması sırasında, oluğun uzunluğuna ve kırılma indeksine bağlı olarak dalga boyları oluşur. Beyaz emisyon ise, mikrooluk yapısının Fabry-Perot rezonatörü ile modifikasyonundan elde edilebilir (Gupta et al., 2004).

3.2.5. "*Down –conversion*" Fosfor sistemi ile OLED eldesi

Bu teknikte tek katmanlı mavi emisyon veren OLED, perylene adı verilen turuncu ve kırmızı organik fosfor ile Y(Gd)AG:Ce adı verilen ışık saçan inorganik bir fosforun birleştirilmesiyle elde edilir. Fosfor katmanları, mavi OLED den gelen emisyonu absorplar ve kendi içsel özelliğine göre yayar. Mavi OLED den gelen absorplanmamış emisyon ve fosforlardan gelen emisyonların karışımı beyaz ışığı ortaya çıkarır (Gupta et al., 2004).

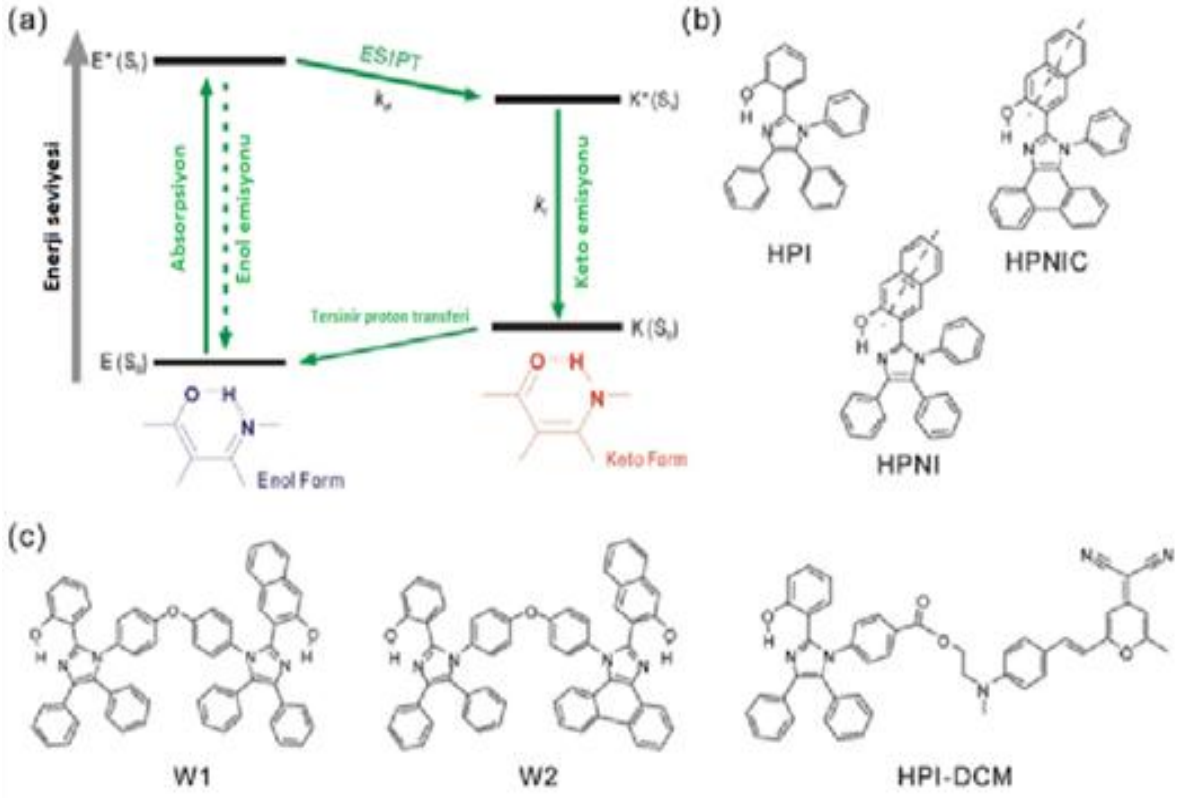
3.2.6. Tek bir moleküllü emisyon tabakasından beyaz ışık emisyonu

Beyaz ışık emisyonuna sahip tek moleküller mükemmel derecede tekrarlanabilir renk eldesi ve kolay üretime olanak vermeleri nedeniyle yeni nesil ekran ve aydınlatma alanında oldukça ilgi çekmektedirler. Beyaz ışık eldesine yönelik olarak genellikle kullanılan yöntemler daha önce de söz edildiği gibi üç ana rengi veya iki birbirini tamamlayıcı renkleri birleştirmektir. Ancak, materyalleri bir arada karışım halinde kullanılması, ışığın renginin sabit olarak elde edilebilmesini oldukça zorlaştırmaktadır. Bu durumda düşük enerji bant boşluğuna sahip materyal çok küçük oranlarda kullanılsa bile enerji transferinin rol oynaması neticesinde bu materyalin emisyon şiddeti diğerlerine göre daha fazla olmaktadır. Bu enerji transferi, elektron verici materyal ile elektron çekici materyal arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, kararlı rengin elde edilebilmesi için elektron verici ve çekici materyaller arasındaki enerji transferinin engellenmesi büyük önem taşımaktadır (Gupta et al., 2004).

Tek bir molekülden beyaz ışık elde edilebilmesi için geniş bant boşluğuna sahip grup ile daha küçük bant boşluğuna sahip grup arasındaki enerji transferinin engellenmesi gerekmektedir (Park et al.,2010). Günümüze kadar bu konuda birçok alanda araştırma gerçekleştirilmiştir. Bu alanlar ekzimer, yaklaşımı, ligandlar arası enerji transferi ve molekül içi proton transfer sistemleridir.

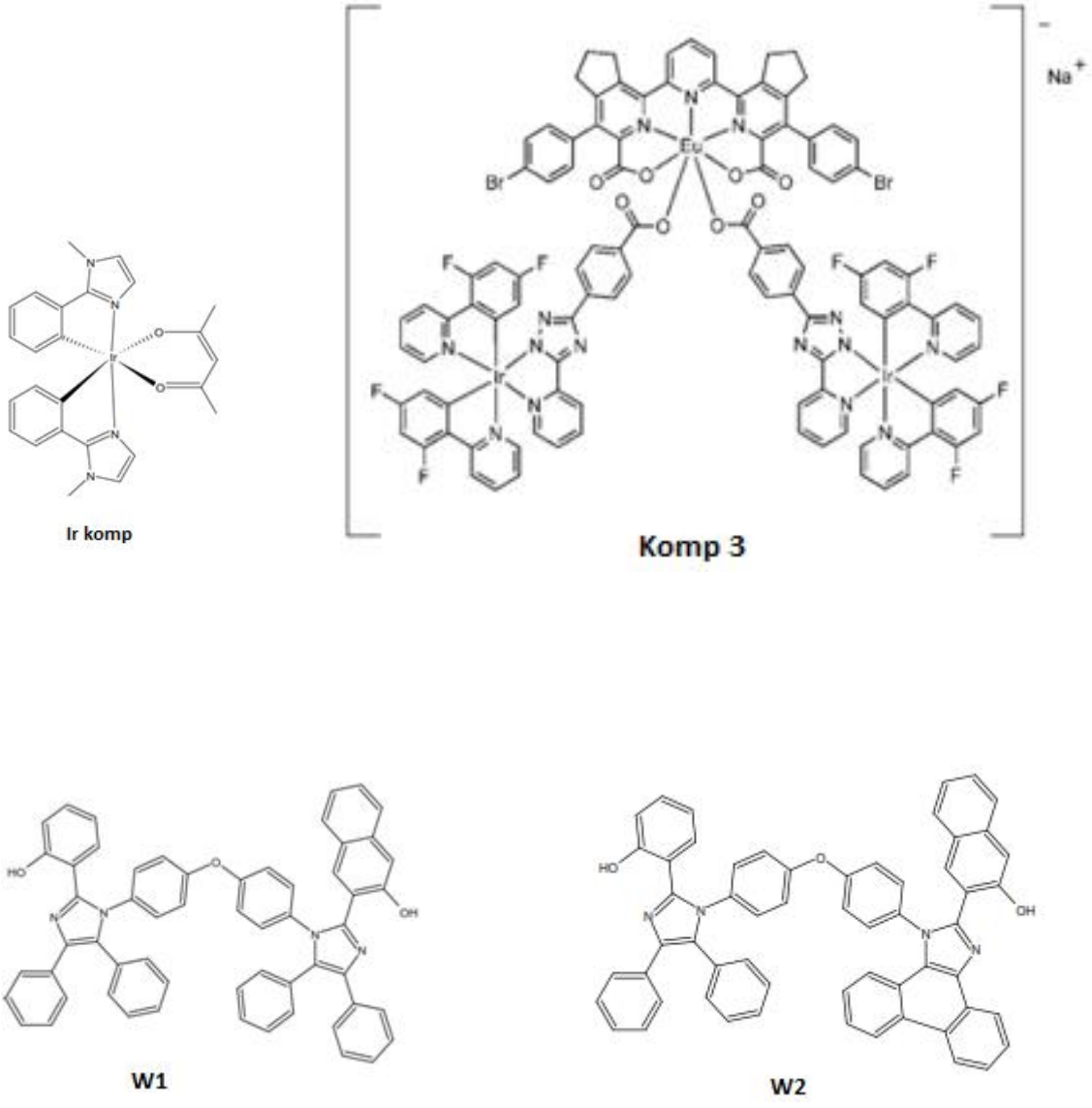
Sanghyuk ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmayla birlikte ilk defa uyarılmış hal molekül içi proton transfer reaksiyonunun kullanıldığı, beyaz ışık emisyonu veren moleküler yapıdan söz edilmektedir. Bahsedilen molekülde turuncu ve mavi emisyon yapan birimler kovalent olarak bağlanmış olup, aralarında herhangi bir enerji transferi söz konusu değildir. Bu da kararlı beyaz renkli foto ve elektrolüminesansı ortaya çıkarmaktadır. Şekil 3.4.' de bu çalışmada kullanılan materyallerin kimyasal yapılarıyla birlikte uyarılmış hal molekül içi elektron transfer reaksiyonunun (ESIPT) döngüsü görülmektedir. Şekil 3.4.' de de özetlendiği gibi, ESIPT' ne sahip olan materyaller temel halde enol formda (E) iken, fotouyarılma ile birlikte tautomerleşerek keto forma (E* → K*), oldukça hızlı (pikosaniye mertebesindeki zaman süreci

içerisinde) ve geri dönüşümü olmayan ESIPT süreci sayesinde geçer. Elektronun uyarılmış keto formdan (K*) aradüzey enerji seviyesine ışımalı geçiş yaparak (K) inmesinden sonra ise, başlangıçtaki enol form yeniden kazanılır (Park et al., 2009).



Şekil 3.4. Şemada uyarılmış hal molekül içi elektron transfer reaksiyonunun (ESIPT) döngüsü görülmektedir. Ayrıca mavi, turuncu ve beyaz ışık veren ESIPT molekülleri gösterilmiştir. (a) ESIPT prosesinin karakteristik 4 aşamalı fotodöngüsü. (b) HPI, HPNI ve HPNIC'nin moleküler yapıları. (c) Beyaz ışık oluşturan W1 ve W2 moleküllerinin yapısı. Ayrıca referans olarak kullanılan HPI-DCM molekülünün yapısı görülmektedir (Park et al, 2009).

Bu çalışma sonucu elde edilen OLED' ten hiçbir optimizasyon (kalınlık, tavlama sıcaklığı vb.) yapılmamasına rağmen 0.98 cd/A lik parlaklık performansı ve %0.76 dış kuantum verimi elde edilmiştir. Bu çalışmanın en önemli heyecan yaratıcı özelliği tek molekülün kullanılması ile beyaz OLED elde edilmiş olmasıdır. Tek molekülden beyaz renk elde edilmesine yönelik olarak yapılan diğer çalışmalar ve bu çalışmalardaki materyaller Şekil 3.5 de karakteristik özellikleri Tablo 3.2' de yer almaktadır.



Şekil 3.5. Tek molekülden beyaz renk elde edilmesine yönelik olarak yapılan diğer materyaller (Boling et al., 2009; Coppo et al., 2005; Park et al., 2009).

Bu tez çalışmasında WOLED cihazlarda beyaz ışık eldesine yönelik olarak şu anda uygulanan yöntemlerden diğerlerine göre daha yeni ve daha az çalışma raporlanan tek molekülden WOLED eldesine yönelik emisyon tabakası geliştirilmeye çalışılmıştır.

Tablo 3.2. Tek molekülden beyaz renk elde edilmesine yönelik olarak yapılan diğer çalışmalar ve bu çalışmalardaki materyallerin karakteristik özellikleri

Materyal	**HOMO-LUMO (V)**	**λ_{abs} (nm)**	**λ_{em} (nm)**	**τ (ns)**	**ϕ_{PL}**	**T_g (^oC)**	**OLED Yapısı**	**Turn On (V)**	**Parlaklık (cd/m^2)**	**CIE (x,y)**	**Aydınlatma Verimi (cd/A)**	**ε (L/mol.cm)**	**Kaynak**
W1	-	320, 332	472, 564	2.5, 6.5	0.27	143	ITO/NPD(20nm)/EML(W1, 40nm)/Bphen(20nm)/LiF(1 nm)/Al(100nm)	6.7	1092	(0.34, 0.39)	0.98	$1.59x10^4$	(Park et al., 2009)
W2	-	320, 333	473, 586	3.4, 2.7	0.22	153	-	-	-	(0.33, 0.35)	-	$1.59x10^4$	(Park et al., 2009)
Ir komp	0.17, -3.3	260	570	1960	0.015	-	ITO/PEDOT:PSS/TCTA:N966/TPBI/Ba/Ag	3.1	1000	(0.28, 0.36)	1	-	(Bolink et al., 2009)
Komp 3	-	380, 335	460, 491, 615	$1.9x10^6$	0.07	-	-	-	-	(0.28, 0.30)*	-	-	(Coppo, et al., 2005)

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Kullanılan cihazlar

Deneyde kullanılan maddeler, modeli Sartorius GC803S-0CE olan hassas terazide tartılmıştır. Çözgenleri uzaklaştırmak için kullanılan döner buharlaştırıcının modeli IKA-WERKE HB4 basic, kullanılan pompanın modeli ise Vacuubrand PC 3001dir. Reaksiyonları izlemek amacıyla İnce Tabaka Kromatografisi (TLC) kullanılmıştır. İnce Tabaka Kromatografisindeki spotların gözlenebilmesi için modeli Model UVGL–58 olan UV lambası kullanılmıştır ve ayrıca $KMnO_4$ ile renklendirme yönteminden yararlanılmıştır. Maddelerin kurutulması için Memmert model etüv kullanılmıştır. Elde edilen ürünleri saflaştırmada kolon kromatografisi, kristalizasyon ve preparatif ayırma yöntemlerinden yararlanılmıştır. Kızılötesi spektrumları için Perkin Elmer Spectrum BXFTIR spektrofotometre cihazı kullanılmış ve örneklerin tamamı KBr içerisinde pelet haline getirilerek alınmıştır. UV-vis, emisyon ve lifetime ölçümleri kuvartz küvetler içerisinde Analytik JENA S 600 UV-vis spektrofotometre ve FLSP 920 Edinburg floresans fosforesans spektrofotometre cihazları kullanılarak yapılmıştır. ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumlarının ölçümleri için Bruker 400 MHz spektrometre kullanılmış ve rapor edilen kimyasal kayma değerleri TMS' a göre alınmıştır. Elektrokimyasal çalışmalarda ise CH Instrument CHI660B model döngüsel voltammetri cihazı kullanılmıştır.

4.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneyler sırasında kullanılan ana reaktiflerden 2,1,3-benzotiyadiazol, sodyum bor hidrür, *Tetrakis*(trifenilfosfin)paladyum(0)(%99), palladyum asetat, bromobenzen, *n*-bütillityum (1.6 M hekzan solüsyonu, d=0.680 g/ml), Hidroklorik asit (%37) Sigma Adrich markalıdır.

Trimetil borat, perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilikdianhidrit, kobalt klorür hekzahidrat ve brom (>99) Merck markalıdır.

Kullanılan reaktiflerden 2,6-diizopropilanilin (%92, d=0.94g/ml) Acros Organics, iyot (%99,9) Ferak Berlin, 4-bromofenol ise Fluka markalıdır.

Reaksiyonlarda kullanılan çözgenlerden saflıkları >%99 olmak üzere; benzen, etanol, propiyonik asit (%99.5 d=0.99 g/ml), tetrahidrofuran, N,N-dimetil formamid, asetonitril, Sigma Aldrich; sülfirik Asit (%95-98, d=1.849 g/ml) Tekkim; Oleum (H_2SO_4+SO_3), %65 SO_3, d=1.99 g/ml) Merck; hidrojen bromür (%33) Riedel-de Haen markalıdır.

Ana reaktifler dışında kullanılan katı maddelerden sodyum piro sülfit, Sigma Aldrich; NaOH, Riedel-de-Haen; $MgSO_4$, silika jel 60, Merck; Potasyum Hidroksit, Iron Kimya; Sodyum Karbonat, Horosan Kimya markalıdır.

İnce tabaka kromatografisi (TLC) ve saflaştırma işlemleri için kullanılan çözgenlerden metanol, amonyum hidroksit, DCM, kloroform, *n*-hekzan, petrol eteri, etil asetat, toluen, asetik asit, aseton >%99 saflıkta ve Sigma Aldrich markalıdır.

4.3. Çözgenlerin Kurutulma İşlemleri

4.3.1. THF'nın Kurutulması

500 ml lik balona 250 ml THF ilave edilir. Daha sonra sodyum teli çekilip balonun içine atılır ve sodyum teli üzerinden THF destile edilir. Geride kalan sodyum tel, izopropil alkol eklenerek sodyum aktivitesini kaybeder.

4.3.2. DMF' in Kurutulması

100 ml kuru DMF hazırlamak için DMF behere alınır, silika jel ilave edilir. 2 saat bekledikten sonra süzülür. Süzülen kısma sodyum karbonat eklenir ve tekrar süzülür.

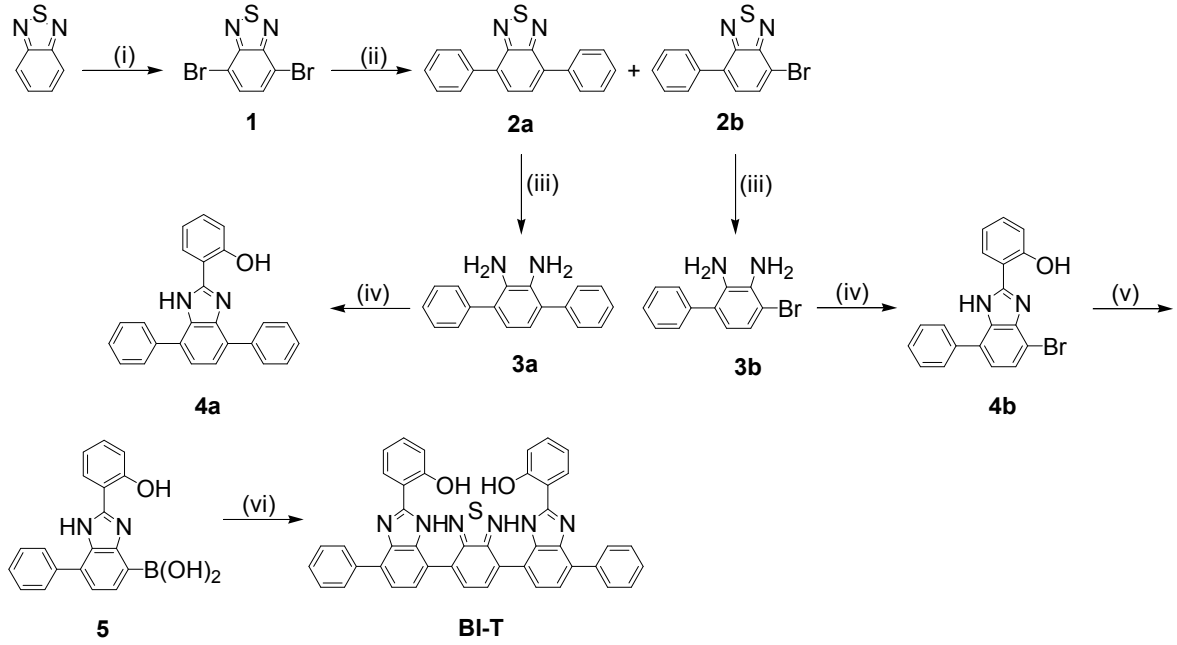
4.3.3. Et-OH Kurutulması

100 ml kuru EtOH hazırlamak için yeterince Moleküler Sieve yüksek fırında 300 ^{0}C ye ısıtılarak aktif hale getirilir ve ağzı kapalı kap içinde bulunan çözgenin içine atılarak 1 gece bekletildikten sonra çözgen destile edilir

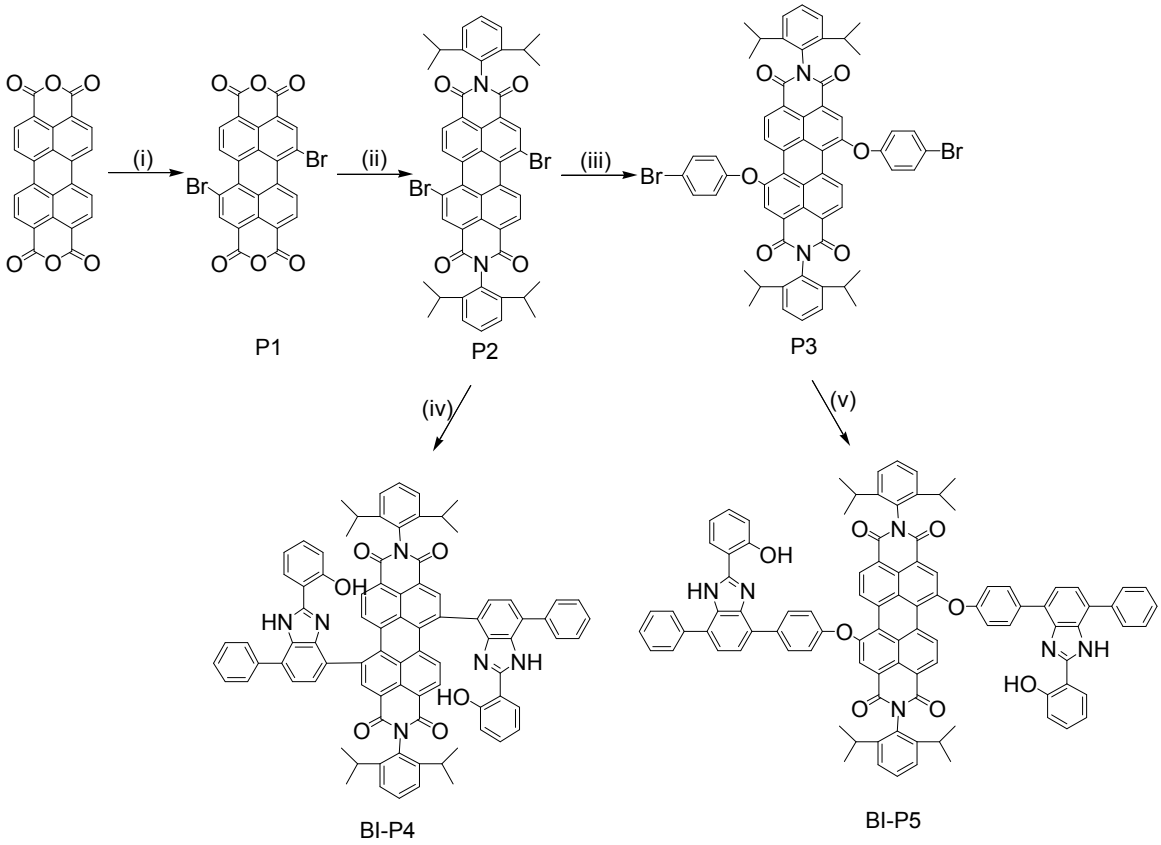
.

5. DENEYSEL KISIM

5.1. GENEL SENTEZ ŞEMASI



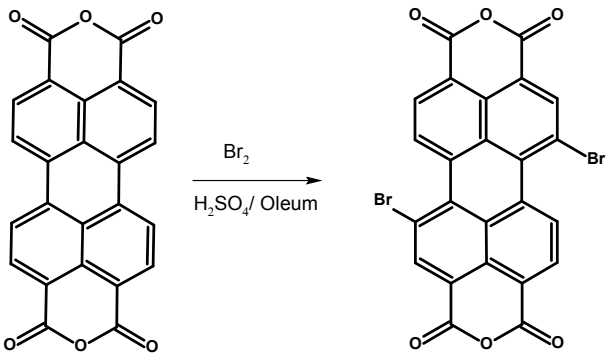
(i) 2,1,3-Benzotiyadiazol, Br_2/HBr, 120 °C, 93%; (ii) fenilboronik asid, Na_2C0_3, benzen, $Pd(PPh_3)_4$, 80 °C, 10% (2b için); (iii) EtOH/THF, $NaBH_4$, $CoCl_2$•$6H_2O$, 80 °C; (iv) Salisil adehit, Me-CN, $CoCl_2$•$6H_2O$, oda sıcaklığı., 95% (**4b** için); (v) *n*-BuLi, THF, -78 °C, $B(OMe)_3$, 75%; (vi) Bileşik 1, Na_2C0_3, benzen, $Pd(OAc)_2$, 80 °C, 65%.



(i) Perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik dianhidrid, H_2SO_4/Oleum, Br_2, 85 ºC, %84; (ii) 2,6-diizopropilanilin, propiyonik asit, 130 ºC, %72; (iii) 4-bromofenol, DMF, K_2CO_3, 150 ºC, %58 (iv) 2-(4-Bromo-7-fenil-1H-benzimidazol-2-yil)fenol, Na_2CO_3, Ar, $Pd(OAc)_2$, 80 ^{0}C, %30; (v) 2-(4-Bromo-7-fenil-1H-benzimidazol-2-yil)fenol, Na_2CO_3, $Pd(PPh_3)_4$, 80 ºC, %30

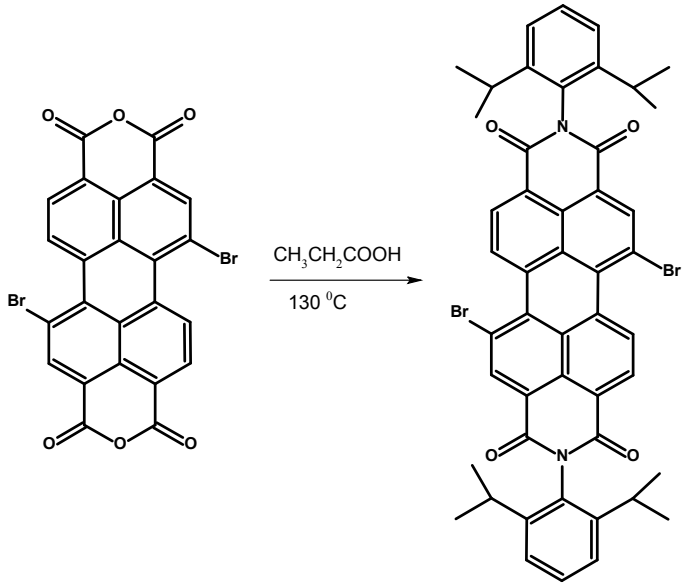
5.2. Bileşiklerin Sentezi

5.2.1. 1,7-dibromo-perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik dianhidrid (P1)



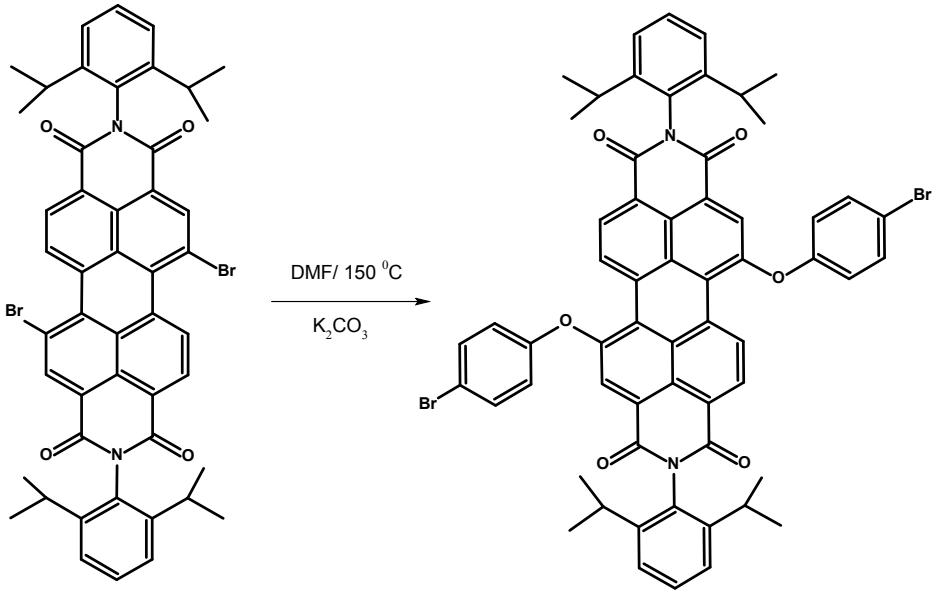
1,7-dibromo-perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik dianhidrid (**P1**) molekülü (Dinçalp ve diğerleri 2010) referansı uyarlanarak sentezlendi. 500 mg (1.28 mmol) perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik dianhidrid asit içerisinde H_2SO_4:Oleum (v/v: 8/2) ile 16 saat karıştırılır. Daha sonra reaksiyon ortamının sıcaklığı 85 ^{0}C ye ayarlanır ve 12 mg (0.048 mmol) I_2 ilave edilir. 15 dakika bekledikten sonra 145 μL (2.83 mmol) Br_2 15 dakika arayla 3 parça halinde ilave edilir. 85 ^{0}C de 10 saat karıştırılır. Karışım oda sıcaklığına getirildikten sonra 50 ml su eklenir ve süzülür. Elde edilen kırmızı renkteki malzeme pH:6 olana kadar yıkanır. Katı madde kolon kromatografisi ile silika jel kullanılarak $CHCl_3$:CH_3COOH (48:2) çözgen sistemi ile saflandırılır. Verim: %84 FTIR (KBr cm^{-1}): 3119, 1770, 1594, 1507, 1406, 1301, 1235, 1122, 1024, 860, 808, 733, 570, 436 cm^{-1} ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 9.58 (d), 8.98 (s), 8.78 (d) ppm.

5.2.2. N,N'-Bis(2,6-diizopropilfenil)-1,7-dibromoperilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik diimid (P2)



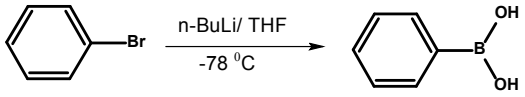
N,N'-Bis(2,6-diizopropilfenil)-1,7-dibromoperilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik diimid (**P2**) molekülü (Dinçalp et al., 2010) referansı uyarlanarak sentezlendi. 400 mg (0.72 mmol) **P1** çift boyunlu balonda 30 ml propiyonik asit içerisinde çözülür ve 600 μL (2.96 mmol) 2,6-diizopropilanilin ilave edilir. Reaksiyon 130 ^{0}C de 26 saat karıştırılır. 26 saat sonunda elde edilen çözelti sıcak iken süzülür. Süzüntüye 30 ml su ilave edilerek döner buharlaştırıcı ile çözgen uzaklaştırılır. Katı madde kolon kromatografisi ile silika jel kullanılarak *n*-hekzan:etil asetat:asetik asit (41:8:1) çözgen sistemi ile saflandırılır. Verim:%72 FTIR (KBr cm^{-1}): 2962, 2925, 2854, 1705, 1667, 1593, 1514, 1490, 1415, 1341, 1263, 1204, 1068, 1010, 911, 838, 754, 581 cm^{-1} ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 9.57 (d), 9.02 (s), 8.81 (d), 7.51 (t), 7.37 (d), 2.74 (m), 1.20 (d) ppm. ^{13}C NMR [100 MHz, $CDCl_3$]: δ= 162.6, 145.8, 138.6, 133.4, 130.8, 130.3, 130.0, 129.8, 128.9, 124.4, 123.4, 121.4, 121.2, 77.5, 77.2, 76.8, 29.5, 24.2 ppm.

5.2.3. N,N'-Bis(2,6-diizopropilfenil)-1,7-bis-(4-bromofenoksi)perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik diimid (P3)



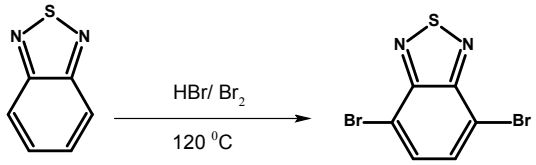
N,N'-Bis(2,6-diizopropilfenil)-1,7-bis-(4-bromofenoksi)perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik diimid (**P3**) molekülü (Dinçalp et al., 2010) referansı uyarlanarak sentezlendi. 170 mg (0.196 mmol) **P2**, 282 mg (1.63 mmol) 4-bromofenol ve 300 mg (2.17 mmol) K_2CO_3 15 ml kuru DMF içinde çözülür. Çözelti 150 ^{0}C de geri soğutucu altında 2 saat karıştırılır. Karışım oda sıcaklığına soğutulur ve 15 ml su ilave edilip 5 dakika çalkalandıktan sonra çökelme hat safhada olana kadar buzdolabında soğutulur. Elde edilen karışım süzülerek, metanol-su karışımı ile yıkanır. Katı mor madde kolon kromatografisi ile silika jel kullanılarak *n*-hekzan:etil asetat:asetik asit (41:8:1) çözgen sistemiyle saflandırılır. Verim : %58 FTIR (KBr cm^{-1}): 2925, 1704, 1667, 1591, 1482, 1414, 1339, 1266, 1203, 839, 739 cm^{-1} ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ= 9.64 (d), 9.52 (d), 8.77 (t), 8.41 (s), 7.57 (t), 7.51 (d), 7.39 (q), 7.25 (s), 7.02 (d), 2.79 (q), 2.72 (t), 1.25 (s), 1.18 (s) ppm. ^{13}C NMR [100 MHz, $CDCl_3$]: δ= 164.7, 163.9, 156.2, 154.7, 153.9, 145.8, 133.6, 132.5, 131.4, 130.6, 130.1, 129.9, 126.6, 124.3, 122.3, 121.5, 120.5, 117.4, 77.5, 77.2, 76.9, 29.9, 24.3 ppm.

5.2.4. Fenil boronik asit sentezi



Fenil boronik asit molekülü (Liu et al., 2008) referansı uyarlanarak sentezlendi. (3 g, 2 ml, 0.02 mol) brombenzen 10 ml THF ile 100 ml lik çift boyunlu balonda karıştırılır ve sıcaklık -78 ^{0}C ye ayarlanır. Daha sonra (1.6 M hekzan içinde, 13.1 ml, 0.042 mol) *n*-bütillityum damla damla reaksiyon ortamına eklenir. Karışım 1 saat -78^{0}C de karıştırıldıktan sonra (4.94 g, 5.3 ml, 0.048 mol) trimetil borat ortama yavaş yavaş ilave edilir. Daha sonra reaksiyon yavaş yavaş (3 saat) oda sıcaklığına getirilir ve 1 gece oda sıcaklığında karıştırılır, sıcaklık 0 ^{0}C ye getirilir ve ortam pH'ı: 2-3 olana kadar 2M HCl çözeltisi ile asitlendirilir. Karışım ayırma hunisine alınır ve organik faz atılır. Su fazı 3 kez 20 ml Et_2O ile ekstrakte edilir. Et_2O uçurulur, krem renkteki katılar soğuk *n*-hekzan çözgeni ile yıkanarak saf beyaz ürün elde edilir. Verim : %60 FTIR (KBr cm^{-1}): 3368, 3078, 3053, 3026, 1604, 1442, 1368, 1348, 1308, 1179, 1087, 1025, 700, 579 cm^{-1} ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ= 8.22 (d), 7.67 (t), 7.48 (t) ppm. ^{13}C NMR [100 MHz, $CDCl_3$]: δ= 136.8, 132.9, 128.2, 77.6, 77.2, 76.9 ppm.

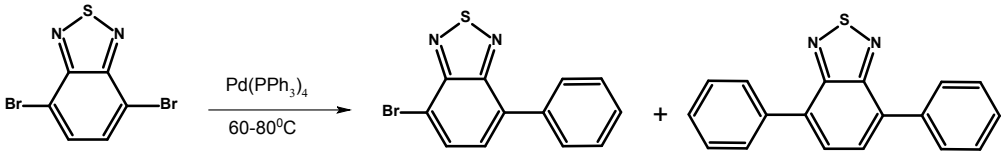
5.2.5. 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiyadiazol sentezi (1)



4,7-dibrom-2,1,3-benzotiyadiazol molekülü (Mancilha et al., 2006) referansı uyarlanarak sentezlendi. 250 ml çift boyunlu balonda 3 g (22.02 mmol) 2,1,3-benzotiadiazol (65 ml, %33) HBr içerisinde çözülür. Ayrı bir balonda 3.5 ml (0.068 mmol) Br_2 (45 ml, %33) HBr ile seyreltildikten sonra damla damla diğer balona eklenir. Bu eklemeden sonra 30 ml HBr reaksiyon ortamına ilave edilip, 15 saat boyunca 120 ^{0}C geri soğutucu altında karıştırılır. 15 saat sonunda karışım oda sıcaklığına soğutulur. Karışım üzerine, fazla bromu uzaklaştırmak için 30 ml doygun $NaHSO_3$ çözeltisi ilave edildikten sonra süzülerek su ve soğuk Et_2O ile yıkanır. Sarı katı madde kolon kromatografisi ile silika jel kullanılarak diklorometan:*n*-hekzan (3:2) çözgen sistemiyle saflandırılır.

Verim:%93 FTIR (KBr cm^{-1}): 3078, 3045, 1574, 1498, 1476, 1310, 1273, 1184, 937, 875, 826, 587, 488 cm^{-1} ^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d): δ= 7.92 (s), 3.32 (s), 2.48 (s) ppm. ^{13}C NMR [100 MHz, DMSO-d]: δ= 162.9, 133.4, 113.7, 40.2 ppm.

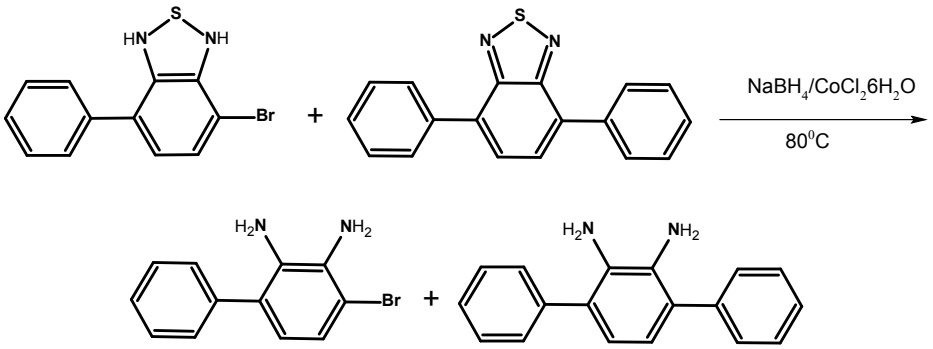
5.2.6. 4,7-difenil-2,1,3-benzotiyadiazol (2a) ve 4-Bromo-7-fenil-2,1,3-benzotiyadiazol (2b)



4-bromo-7-fenil-2,1,3 benzotiyadiazol ve 4,7-difenil-2,1,3-benzotiyadiazol molekülleri (Sandanayaka et al., 2004) referansı uyarlanarak sentezlendi. 250 ml çift boyunlu balonda 1 g (3.40 mmol) **1** maddesi, 32 ml benzen içerisinde çözülüp üzerine 2 M 21 ml Na_2CO_3 eklenir. Ayrı bir kapta 415 mg (3.40 mmol) fenilboronik asit etanolde çözülür ve 60 ^{0}C de diğer balona eklenerek, Ar atmosferinde 10 dakika karıştırılıp, 118 mg (0.102 mmol) *tetrakis*(trifenilfosfin)palladyum (0) eklenir. Sıcaklık 80 ^{0}C ye çıkarılır ve 15 saat geri soğutucu altında karıştırılır. 15 saat sonunda reaksiyon durdurulur ve oda sıcaklığına getirilir. Karışıma su eklenir ve kloroform ile ekstrakte edilir, kloroform uçurulur. Katı parlak yeşil madde kolon kromatografisi ile silika jel kullanılarak diklorometan:*n*-hekzan (3:2) çözgen sistemiyle saflandırılır. Ayrılmayan **2a** ve **2b** maddeleri ilerleyen basamaklarda ayrılır. Verim: %80

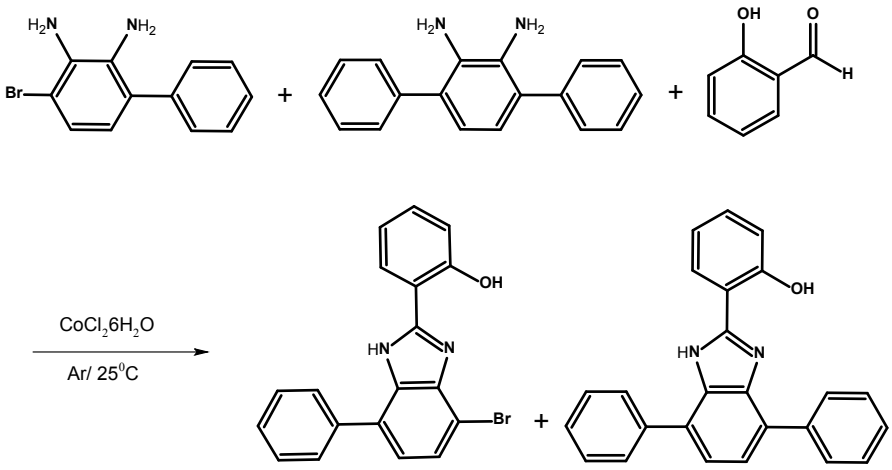
2a için; FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3448, 3056, 3033, 2957, 2925, 2869, 2852, 1571, 1527, 1478, 1447, 1328, 1200, 1164, 1154, 1075, 1031, 939, 862, 843, 757, 694, 616, 554, 517, 502, 458 cm^{-1}. ^{1}H-NMR (400 MHz, $CHCl_3$): δ= 7.96 (d), 7.76 (s), 7.63 (t), 7.44 (t) ppm. ^{13}C NMR [100 MHz, $CDCl_3$]: δ= 154.3, 137.6, 133.6, 129.4, 128.8, 128.5, 128.3, 76.9 ppm.

5.2.7. 1,1':4',1''-terfenil-2',3'-diamin (3a) ve 4-Bromobifenil-2,3-diamin (3b)



3a ve **3b** molekülleri (Neto et al., 2005) referansı uyarlanarak sentezlendi. 250 ml çift boyunlu balonda 1 g (3.8 mmol) **2a** ve **2b** karışım 120 ml EtOH:THF (3:1) ile çözülür ve 144 mg (3.8 mmol) $NaBH_4$, 11.3mg (1 mol %) $CoCl_2.6H_2O$ yı takiben balona eklenir. Kısa sürede siyah Co_2B un çöktüğü ve H_2S gazının açığa çıktığı görülür. Reaksiyon Ar atmosferi altında 80^0C de 20 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırılır. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulur, süzülür, çözgen uçurulur. Katı **3a** ve **3b** karışımına 50 ml su eklenir ve Et_2O (3x30 ml) ile ekstrakte edilir. Amin yapısı havaya çok hassas olduğu için kolon kromatografisi uygulanmaz.

5.2.8. 2-(4,7-difenil-1H-benzimidazol-2-yil)fenol (4a) ve 2-(4-Bromo-7-fenil-1H-benzimidazol-2-yil)fenol (4b)

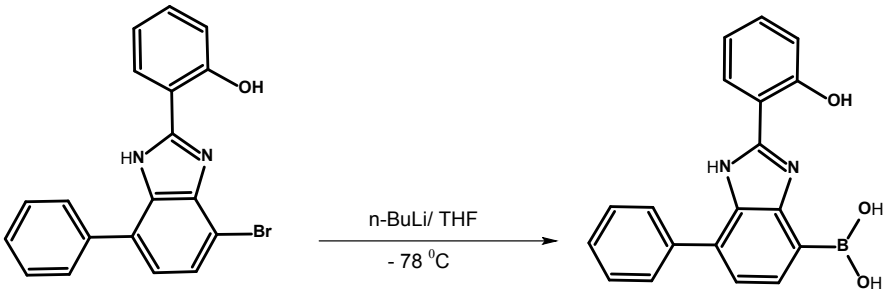


4a ve **4b** molekülleri (Khan et al., 2009) referansı uyarlanarak sentezlendi. 100 ml çift boyunlu balonda 1,3 g (4,94 mmol) **3a** ve **3b** karışımı ve 579 μL (5.43 mmol) salisilaldehit, 25 ml asetonitril içerisinde çözüldükten sonra balona 120 mg (0.5 mmol) $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ilave edilir ve karışım oda sıcaklığında 1 gece karıştırılır. Daha sonra reaksiyon ortamındaki asetonitril uçurulur, karışım 25 ml etil alkolde çözülür ve 25 ml suyu takiben 2 ml NH_4OH eklenir. Karışım önce ısıtılır, daha sonra soğutulur ve çöken katılar (*n*-hekzan+ethanol) ile yıkanır. Yıkanan katılar kolon kromatografisi tekniği ile silika jel kullanılarak (*n*-hekzan:CH_2Cl_2) çözgen sistemiyle saflaştırılır.

4a için; FTIR (KBr cm^{-1}): 3695, 3262, 3034 1623, 1598, 1537, 1489, 1419, 1386, 1320, 1260, 1133, 868, 830, 759, 742, 699, 546, 482 cm^{-1} ^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d): δ= 8.41 (d), 7.96 (s), 7.72 (s), 7.64 (t), 7.44 (s) 7.36 (t), 6.97 (m), 3.36 (s), 2.48 (s) ppm. ^{13}C NMR [100 MHz, DMSO-d]: δ= 168.9, 163.4, 138.4, 132.66, 132.62, 129.6, 129.2, 128.2, 128.0, 119.3, 117.7, 113.1 ppm

4b için; FTIR (KBr cm^{-1}): 3420, 3062, 3033, 2918, 2850, 1628, 1595, 1535, 1488, 1417, 1384, 1320, 1257, 1219, 827, 772, 698 cm^{-1} ^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d): δ= 8.07 (d), 7.96 (d), 7.69 (d), 7.61 (t), 7.38 (m), 7.02 (d), 3.34 (s), 2.47 (s) ppm. ^{13}C NMR [100 MHz, DMSO-d]: δ= 168.7, 162.6, 138.6, 132.4, 129.2, 129.1, 128.1, 126.8, 124.4, 122.0, 119.7, 117.8, 113.1, 111.4, 40.8, 40.6, 40.4, 40.2, 40.0, 39.8, 39.6 ppm.

5.2.9. [2-(2-Hidroksifenil)-7-fenil-1H-benzimidazol-4-yil]boronik asit (5)

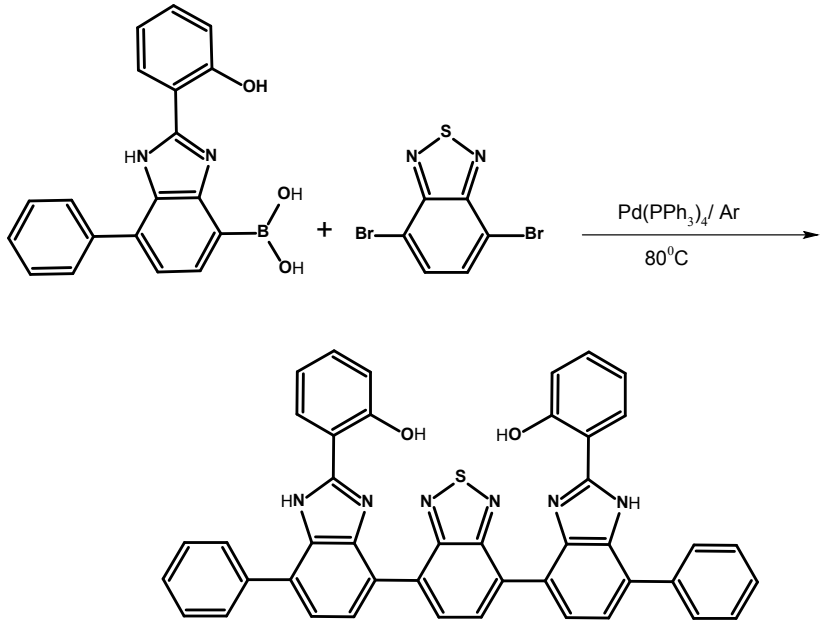


5 molekülü (Liu et al., 2008) referansı uyarlanarak sentezlendi. 50 ml'lik çift boyunlu balonda 110 mg (0.3 mmol) **4b**, 7 ml THF da çözülür. Sıcaklık; kuru buz+aseton karışımıyla -78 ^{0}C ye getirilir ve (1.6 M hekzan içinde 1 ml , 3.2 mmol) *n*-bütillityum Ar atmosferinde şırıngayla damla damla reaksiyon ortamına eklenir. Karışım -78 ^{0}C de 1 saat karıştırıldıktan sonra ortama 89 μL (0.8 mmol) trimetil borat mikro pipet ile damla damla ilave edilir. Reaksiyon 3 saatte yavaş yavaş oda

sıcaklığına getirilir ve 1 gece oda sıcaklığında karıştırılır. Daha sonra ortam 0 ^{0}C ye getirilir ve pH: 2-3 civarı oluncaya kadar 2N HCl eklenir. Karışım ekstraksiyon yöntemiyle (THF:H_2O) madde organik faza geçirilerek saflandırılır. Verim: %75

FTIR (KBr cm^{-1}): 3218, 2958, 2927, 2866, 1630, 1557, 1385, 1265, 1229, 1152, 1060, 849, 772, 757, 700 cm^{-1}

5.2.10. 2,2'-[2,1,3-benzotiyadiazol-4,7-diyilbis(7-fenil-1H-benzimidazol-4,2-diyil)]difenol (BI-T)

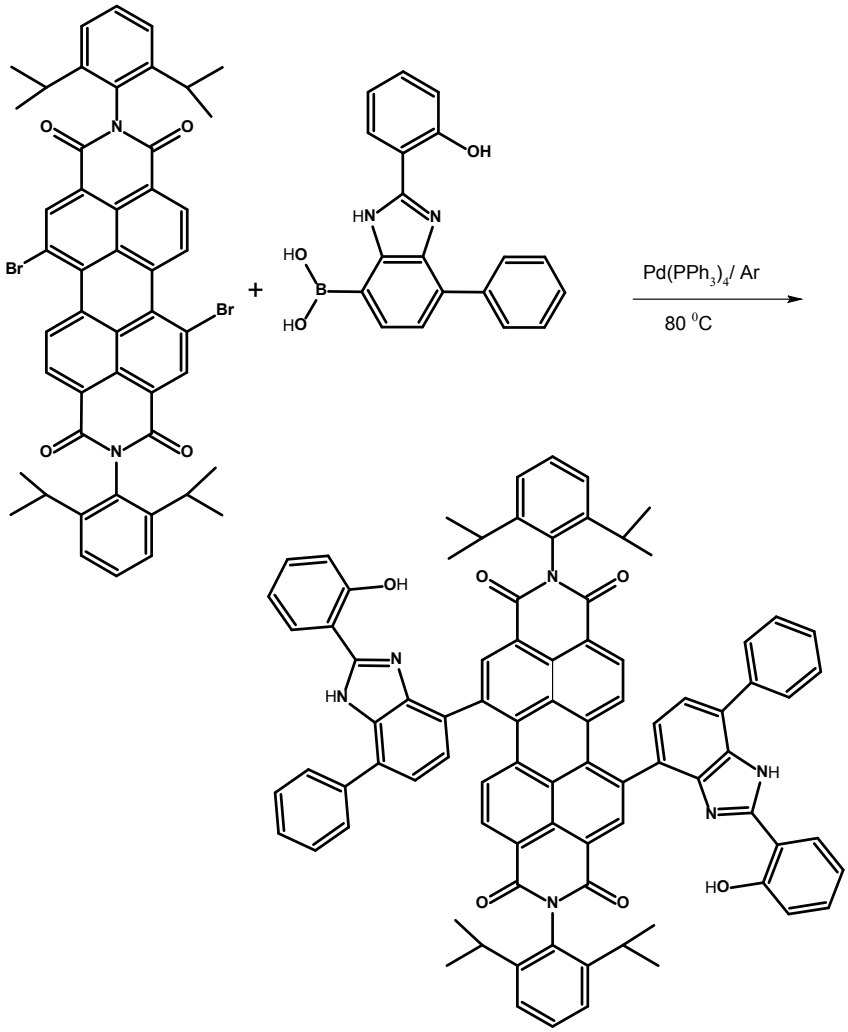


BI-T molekülü (Sandanayaka et al., 2004) referansı uyarlanarak sentezlendi. 50 ml lik çift boyunlu balonda 35 mg (0.12 mmol) 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiyadiazol 10 ml benzende çözülür, 2 M 7 ml Na_2CO_3 ilave edilerek sıcaklık 80 ^{0}C ye getirilir. Bir başka balonda 80 mg (0.24mmol) **5** maddesi, 5ml etanolde çözülerek çift boyunlu balona eklenir. 80 ^{0}C de 3 mg (0.0134 mmol) palladyum asetat, Ar atmosferi altında reaksiyon balonuna ilave edilir ve 80 ^{0}C de 3 gün boyunca geri soğutucu altında karıştırılır.

Karışım, (DCM: *n*-hekzan) (2:1) çözgen sistemiyle silika jel kullanılarak kolon kromatografisi tekniği ile saflaştırılır. Verim:%65

FTIR (KBr cm^{-1}): 3262, 3034, 1618, 1598, 1536, 1480, 1420, 1392,1320, 1260, 1246, 1132, 868, 830, 760, 742, 700, 566, 546, 482 cm-^{1} ^{1}H-NMR (400 MHz, MeOD): δ= 7.87 (t), 7.43 (q), 7.33 (m), 6.95 (m), 4.81 (s), 3.30 (m) ppm. ^{13}C NMR [100 MHz, MeOD]: δ= 158.4, 152.1, 138.7, 131.4, 128.5, 128.3, 127.2, 125.6, 123.4, 121.7, 119.0, 117.1, 112.9, 48.4, 48.2, 48.0, 47.8, 47.6, 47.4, 47.1 ppm.

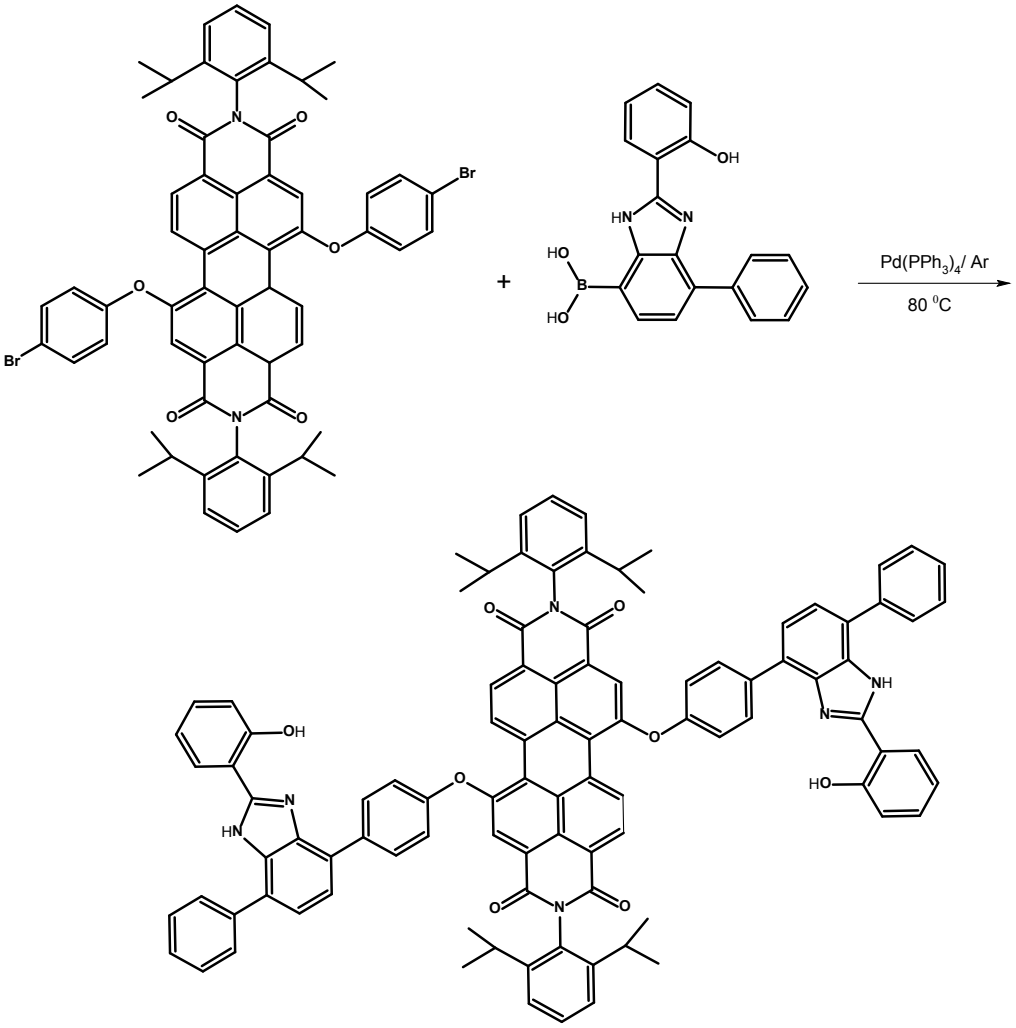
5.2.11. N,N'-Bis(2,6-diizopropilfenil)-1,7-bis[2-(2-hidroksifenil)-7-fenil-1H-benzimidazol-4-yil]perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik diimid (BI-P4)



BI-P4 molekülü (Chao et al., 2005) referansı uyarlanarak sentezlendi. 50 ml lik çift boyunlu balonda 50 mg (0.058 mmol) **P2** molekülü 6 ml benzende çözülür, 2 M 3 ml Na_2CO_3 ilave edilerek sıcaklık 80 ^{0}C ye getirilir. Bir başka balonda 40 mg (0.12 mmol) **5** yapısı 3 ml etanolde çözülerek çift boyunlu balona eklenir. 80 ^{0}C de 3 mg ($2.6x10^{-3}$ mmol) $Pd(PPh_3)_4$ argon atmosferi altında reaksiyon balonuna ilave edilir ve 80 ^{0}C de 3 gün boyunca geri soğutucu altında karıştırılır. Üçüncü günün sonunda reaksiyon durdurulur, balondaki çözgen uçurulur ve karışım (DCM:*n*-hekzan) (10:1) çözgen sistemi ile kolon kromatografisi yöntemi kullanılarak saflandırılır. Verim: %80

FTIR (KBr cm^{-1}): 3402, 2962, 2926, 2870, 2852, 1704, 1666, 1592, 1464, 1422, 1344, 1264, 1202, 1180, 1018, 942, 836, 810, 750, 504 cm^{-1} ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ= 9.78 (d), 8.74 (m), 7.60 (m), 7.34 (m), 2.77 (m), 1.19 (s), 1.18 (s) ppm. ^{13}C NMR [100 MHz, $CDCl_3$]: δ= 164.0, 163.8, 163.6, 158.2, 146.9, 146.8, 136.4, 136.3, 136.1, 134.7, 132.6, 131.2, 131.1, 130.9, 130.7, 130.0, 129.9, 129.8, 129.7,129.1, 128.9, 127.7, 124.3, 124.2, 124.0, 123.2, 122.4, 119.6, 77.2, 29.4, 29.2 ppm.

5.2.12. N,N'-Bis(2,6-diizopropilfenil)-1,7-bis{4-[2-(2-hidroksifenil)-7-fenil-1H-benzimidazol-4-yil]phenoxy}perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik diimid (BI-P5)



BI-P5 molekülü (Sandanayaka et al., 2004) referansı uyarlanarak sentezlendi. 50 ml lik çift boyunlu balonda 50 mg (0.047 mmol) **P3** maddesi, 6 ml benzende çözülür. 2 M 3 ml Na_2CO_3 ilave edilerek sıcaklık 80 ^{0}C ye getirilir. Bir başka balonda 40 mg (0.12 mmol) **5** yapısı 3 ml etanolde çözülerek çift boyunlu balona eklenir. 80 ^{0}C de 3 mg (0.0134 mmol) palladyum asetat argon atmosferi altında reaksiyon balonuna ilave edilir ve 80 ^{0}C de 5 gün boyunca geri soğutucu altında karıştırılır. Madde saflaştırılamadı.

5.3. Spektroskopik Çalışmalar

Elektromanyetik dalganın (fotonun) madde ile etkileşmesi sonucu meydana gelen bütün olaylar spektroskopik çalışmalar ile açıklanabilir. Bu etkileşme, bir elektromanyetik dalganın madde tarafından absorbsiyonu veya emisyonu şeklinde gerçekleşir ve bu nedenle spektroskopik çalışmaların temelinde absorbsiyon ve emisyon spektroskopisi yer almaktadır. Aynı zamanda spektroskopik yöntemler kullanılan fotonların dalgaboyu aralığına göre değişik biçimlerde adlandırılmaktadır. Örneğin; dalgaboyu görünür bölgede olan fotonlar kullanılarak yapılan absorbsiyon çalışması görünür bölge (visible) absorbsiyon spektroskopisi olarak adlandırılır. Morötesi (UV) absorbsiyon spektroskopisi, kızılötesi (IR) absorbsiyon spektroskopisi, görünür bölge emisyon spektroskopisi ise diğer bazı spektroskopi çeşitleridir.

Absorbsiyon spektroskopisinde, elektromanyetik dalga, incelenecek malzeme üzerine gönderilir ve malzeme içindeki atom veya molekülleri uyarabilecek enerjiye sahip olan fotonlar belli olasılıklarla absorplanır. Elektromanyetik dalganın örnek tarafından ne kadar absorplandığı Lambert-Beer yasası ile verilir. Bu yasaya göre, herhangi bir çözeltiyi dik olarak geçen elektromanyetik dalganın şiddeti;

$$I = I_0 e^{-C\varepsilon l}$$

ifadesiyle belirlenir.

Bu denklemdeki *C*, çözeltinin konsantrasyonu (M); *ε,* çözeltinin molar absorpsiyon katsayısı (L/mol.cm) ve *l*; elektromanyetik dalganın çözelti içinde aldığı yoldur (cm). Bunların üçünün çarpımı ise absorbans (A) olarak tanımlanır.

$$A = \varepsilon.c.l$$

Molar absorpsiyon katsayısı, atom veya moleküllerin, verilen bir dalga boyunda ışınları ne kadar kuvvetle absorpladığını gösterir. Tanım olarak 1 M derişimde soğurucu içeren 1 cm kalınlığındaki çözelti katmanının absorbansıdır ve belli dalga boyunda söz konusu olan madde için ayırt edici bir özelliktir.

5.3.1. Molekülsel Fotolüminesans

Emisyon spektroskopisinde incelenecek olan malzemenin atom veya molekülleri, uygulanan dış etkiler sonucunda uyarılır ve foton emisyonu yaparlar. Malzemeyi oluşturan atom veya

moleküllerin kendilerine özgü uyarılma seviyeleri olduğundan, incelenen malzeme ancak belli enerjilerde foton emisyonu yapabilir. Yapılan emisyon spektrofotometre ile analiz edilerek, malzemenin fotokimyasal özellikleri hakkında bilgi sahibi olmak mümkündür.

Fluoresans ve fosforesans spektroskopilerinde uyarılma, ışın fotonlarının soğurması ile gerçekleşir. Bu nedenle fluoresans ve fosforesans spektroskopilerine Fotolüminesans Spektroskopisi denir. Birçok kimyasal sistem elektromanyetik dalgalarla uyarıldığında, sistem uyarıcı ışınlardan daha uzun dalga boylarında ışın yayımlar. Fluoresanstan sorumlu elektronik geçişlerde, elektronların spinlerinde bir değişiklik olmaz, fosforesansta ise bunun aksine değişiklik olur. Bu nedenle fluoresans yayımı kısa ömürlü (10^{-9}-10^{-8} s), fosforesans yayımı ise daha uzun ömürlüdür (>10^{-4} s).

Kuantum verim hesaplamasında yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biri, daha önce kuantum verimi hesaplanmış bir standart bileşiğin kullanılmasıdır (Williams, Winfield, & Miller, 1983). Bu standart bileşiğin kuantum veriminden yola çıkılarak, kuantum verimi bilinmeyen bileşiğin kuantum verimi hesaplanır. Bunun için standart bileşiğin ve kuantum verimi bilinmeyen bileşiğin seyreltik çözeltileri hazırlanarak (absorbans ≤ 0.2) fluoresans ölçümleri yapılır. Ölçümlerin aynı koşullarda (ışık şiddeti, sıcaklık vs.) yapılmasına dikkat edilmelidir. Standarta bağlı bilinmeyenin kuantum verimi iki fluoresans spektrumun altındaki integre edilmiş band alanlarının oranından bulunur. Standartın kuantum verimi ile çarpılarak bilinmeyen molekülün kuantum verimi hesaplanır.

$$\Phi_b = \Phi_s x \frac{S_b}{S_s} x \frac{A_s}{A_b} x \frac{(n_b)^2}{(n_s)^2}$$

Φ_b : bilinmeyenin kuantum verimi

Φ_s : standartın kuantum verimi

A_b : bilinmeyenin absorbansı

A_s : standartın absorbansı

S_b : bilinmeyenin emisyon integral alanı

S_s : standartın emisyon integral alanı

n_b : bilinmeyeni içeren çözgenin kırılma indisi

n_s : standartı içeren çözgenin kırılma indisi

5.3.2. Sentezlenen Bileşikler İçin Fluoresans Kuantum Verimlerinin Hesaplanması

Fluoresans kuantum verimlerinin hesaplanmasında standart olarak kinin sülfat dihidrat bileşiğinin 0,1 M sülfürik asit içerisindeki çözeltisi kullanılmıştır. Kinin sülfat dihidrat bileşiğinin 0,1 M sülfürik asit içerisindeki kuantum verimi Φ_F=0.577 olarak verilmiştir (Lakowicz, 2006). Sentezlenen bileşiklerin klorobenzen, kloroform ve etanol içerisinde seyreltik çözeltileri (A < 0.2) hazırlanarak, emisyon spektrumlarından emisyon integral alanları hesaplanmıştır. Kullanılan çözgenlerin farklı olmasından dolayı çözgenlere ait kırılma indisleri dikkate alınmıştır. Kırılma indisi klorobenzen için n_b=1.52, kloroform için n_b=1.45 etanol için n_b=1.36, 0,1 M sülfürik asit için n_s=1.52 olarak kabul edilmiştir. Elde edilen Φ_F değerleri Tablo 5.1 de gösterilmiştir.

5.4. Döngüsel Voltametri Ölçümleri

Elektrokimyasal çalışmalarda, çalışma elektrodu olarak camsı karbon, yardımcı elektrod olarak platin tel, referans elektrod olarak Ag tel ve destek elektrolit olarak asetonitril içerisindeki 0.1 M $TBAPF_6$ (tetrabütilamonyum hekzaflorofosfat) çözeltisi kullanılmıştır. Her ölçümden önce destek elektroliti Ar gazı ile doyurulmuştur. Bileşiklerin döngüsel voltammogramlarından yararlanılarak E_{LUMO} ve E_{HOMO} değerleri hesaplanmıştır. HOMO-LUMO değerlerinin hesaplanmasında Cowan ve grubu tarafından önerilen denklem kullanılmıştır (Cowan, Kaufman, 1970). Bu denklemde kullanılan E_{fer} = 0.54 değeri ölçümle okunan değerdir.

$$E_{LUMO} = -e\left(E_{1/2(ind)} - E_{fer} + 4.8\right)$$

$$E_{HOMO} = -e\left(E_{1/2(yük)} - E_{fer} + 4.8\right)$$

Elde edilen sonuçlar Tablo 5.2 de özetlenmiştir.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan deneysel çalışmalarda, organik diyotlara ve özellikle de beyaz ışık yayan organik diyot yönelik moleküller sentezlenmiştir. Maddeleri ayırmak için kolon kromatografisi, kristalizasyon ve preparatif ayırma yöntemlerinden yararlanılmış ve yüksek saflıkta maddeler elde edilmiştir.

Sentez aşamasında 2,1,3-benzotiyadiazol yapısı 4 ve 7 konumundan bromlanarak 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiyadiazol yapısı sentezlendi. Bundan sonraki aşamada amaç elde edilen ürüne fenilboronik asiti, *Suzuki Coupling* metoduyla tek tarafından bağlayıp, 4-bromo-7-fenil-2-1-3-benzotiyadiazol ürününü elde etmekti. Ancak fenilboronik asitin bir kısmı 4,7-dibromo-2,1,3 benzotiyadiazol'e her iki halojenin bulunduğu kısımdan da bağlandı. Oluşan iki ürün; (4-bromo-7-fenil-2-1-3-benzotiyadiazol ve 4,7-difenil-2,1,3-benzotiyadiazol) ayrı ayrı saflaştırılamadı. Bu iki madde karışım halindeyken bir sonraki basamağa geçildi. Ancak bir sonraki ürün karışımı olan (1,1':4',1''-*ter*fenil-2',3'-diamin ve 4-Bromobifenil-2,3-diamin) havaya hassas yapılar olduğu için saflaştırılma işlemi yapılamadı. Ar gazı altında bir sonraki basamağa geçilerek 2-(4,7-difenil-1H-benzimidazol-2-yil)fenol ve 2-(4-Bromo-7-fenil-1H-benzimidazol-2-yil)fenol yapıları oda sıcaklığında sentezlendi ve kolon kromatografisi yöntemiyle yüksek saflıkta ayrıldı. Elde edilen 2-(4-Bromo-7-fenil-1H-benzimidazol-2-yil)fenol yapısı -78 ^{0}C de reaksiyona sokularak [2-(2-Hidroksifenil)-7-fenil-1H-benzimidazol-4-yil]boronik asit yapısı elde edildi ve bu yapı *Suzuki Coupling* metoduyla 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiyadiazol ile reaksiyona sokularak 2,2'-[2,1,3-benzotiyadiazol-4,7-diyilbis(7-fenil-1H-benzimidazol-4,2-diyil)]difenol molekülü elde edildi.

Perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik dianhidrid yapısına 1 ve 7 konumundan brom bağlanarak, 1,7-dibromo-perilen-3.4.9,10-tetrakarboksilik dianhidrid yapısı elde edildi. Bu yapının çözünürlüğünü arttırmak için yapıya 2,6-diizopropilanilin eklendi ve N,N'-Bis(2,6-diizopropilfenil)-1,7-dibromoperilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik diimid ve N,N'-Bis(2,6-diizopropilfenil)-1,7-bis(4-bromofenoksi)perilen-3,4,9,10 tetrakarboksilik diimid boyaları sentezlendi. Bu yapılar *Suzuki Coupling* metoduyla [2-(2-Hidroksifenil)-7-fenil-1H-benzimidazol-4-yil]boronik asit molekülü ile tepkimeye sokularak nihai ürün olan; N,N'-Bis(2,6-diizopropilfenil)-1,7-bis[2-(2-hidroksifenil)-7-fenil-1H-benzimidazol-4-yil]perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik diimid yapısı başarıyla sentezlenirken; N,N'-Bis(2,6-diizopropilfenil)-1,7-bis{4-[2-(2-hidroksifenil)-7-fenil-1H-benzimidazol-4-yil]phenoxy}perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik diimid yapısı sentezlense de, bu yapı beş gün boyunca yapılan kolon ve preparatif ayırma girişimlerine rağmen saflaştırılamamıştır.

Sentezlenen moleküllerin yapısal karakterizasyonu FT-IR, UV-Vis, Döngüsel Voltammetri, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR spektroskopik yöntemleri ile yapılmıştır.

Sentezlenen bileşiklerin fluoresans kuantum verimleri incelendiğinde oldukça yüksek değerlere sahip oldukları görülmüştür. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar Tablo 5.1 de verilmiştir. Fluoresans kuantum verimleri **2a** molekülü için kloroform çözgeninde Φ_F=0.71, klorobenzende Φ_F=0.98, etanolde Φ_F=0.94 ve benzonitrilde Φ_F=0.34 olarak hesaplanmıştır. **4a** molekülü için kloroform çözgeninde Φ_F=0.60, klorobenzende Φ_F=0.40, etanolde Φ_F=0.47 ve benzonitrilde Φ_F=0.16 olarak hesaplanmıştır. **4b** molekülünde kloroform çözgeninde Φ_F=0.57, klorobenzende Φ_F=0.43, etanolde Φ_F=0.76 ve benzonitrilde Φ_F=0.16 olarak hesaplanmıştır. **BI-T** molekülünde kloroform çözgeninde Φ_F=0.75, klorobenzende Φ_F=0.44, etanolde Φ_F=0.61 ve benzonitrilde Φ_F=0.19 olarak hesaplanmıştır. Bu bileşiklerin yüksek fluoresans kuantum verimine sahip olmaları OLED lerde umut vadeden yapılar olduğunu göstermektedir.

Tablo 5.1. 2a, 4a-**b** ve **BI-T** boyalarının farklı polaritedeki çözgenler içerisindeki UV-vis absorpsiyon dalga boyları (λ/nm), emisyon maksimumları (λ_{em}/nm) ve fluoresans kuantum verimleri (λ_{exc} = 350 nm). (***a*** Fluoresans kuantum verimleri, kinin sülfat dihidrat kullanılarak hesaplandı (λ_{exc} = 350 nm, Φ_F = 0.577, 0.1 N H_2SO_4 ayrıca ***b*** işareti, boyaların en yüksek molar absorplama katsayısı değerindeki dalga boyunu gösterir)

Boya	Çözgenler											
	Kloroform			Klorobenzene			Etanol			Benzonitril		
	λ	λ_{em}	Φ_F^a	λ	λ_{em}	Φ_F^a	λ	λ_{em}	Φ_F^a	λ	λ_{em}	Φ_F^a
2a	381	484	0.71	385[b]	485	0.98	380	493	0.94	384[b]	488	0.34
4a	328	476	0.60	340	483	0.40	340	470	0.47	345[b]	480	0.16
4b	294	470	0.57	340	476	0.43	324[b]	466	0.76	345[b]	472	0.16
BI-T	324[b]	470	0.75	340	476	0.44	324[b]	466	0.61	344[b]	474	0.19

2a, **4a**, **4b** ve **BI-T** bileşiklerinin maksimum absorpsiyon ve emisyon dalga boyları tablo 5.1'de verilmiştir. Etanol ortamında, sentezlenen maddelerden **2a** molekülünün absorpsiyon ve emisyon dalga boyları sırasıyla λ= 380 nm, λ_{em}= 493 nm; **4a** maddesinin λ=340 nm, λ_{em}= 470 nm; **4b** maddesinin λ= 324 nm, λ_{em}= 466 nm ve **BI-T** maddesinin ise λ=324 nm ve λ_{em}= 466 nm olarak görülmektedir.

EK:2 de verilen UV-vis absorpsiyon spektrumları incelendiğinde, sentezlenen bileşiklerin farklı çözgenlerde ve değişen konsantrasyonlarıyla absorpsiyon dalga boylarında herhangi bir kaymanın meydana gelmediği görülmektedir.

Sentezlenen **BI-T** maddesinin absorpsiyon dalga boyunun kısa bölgede olmasının sebebi konjugasyonun artmasıyla yapıların düzlemselliğini yitirmesidir. Bu maddeler mavi ışık yayan organik diyotlarda ve bunun yanında destekleyici materyallerle birlikte beyaz ışık yayan organik diyotlarda da kullanılabilirler.

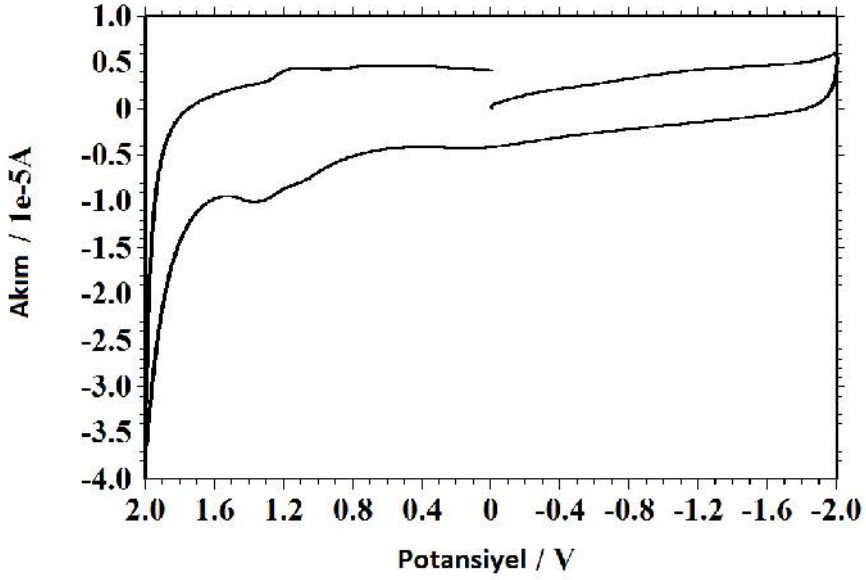
Tablo 5.2. Sentezlenen maddelerin (**2a, 4a-b, BI-T**) 0,1 M NBu_4PF_6-MeCN içerisinde döngüsel voltammetri ölçümleri.

Boya	E^0_{ind1} (V)	$E^0_{yük1}$ (V)	$E^0_{yük2}$ (V)	LUMO (eV)	HOMO (eV)	E_{gap} (eV)
2a	-1.27	1.84	--	-2.99	-6.10	3.11
4a	--	1.35	--	-2.14**	-5.61	3.47*
4b	-1.21	1.25	--	-3.05	-5.51	2.46
BI-T	--	1.02	1.24	-1.81**	-5.28	3.47*

* E_{gap} değerleri UV-Vis yardımıyla hesaplanmıştır.

** LUMO değerleri $E_{LUMO} = (E_{gap}) + (E_{HOMO})$ formülü ile hesaplanmıştır.

Tablo 5.2. incelendiğinde **2a** molekülünün -1.27 eV da tersinir indirgenme, 1.84 eV da yükseltgenme değerleri görülmektedir (Manchilla, F.S., et al., 2006). **4a** maddesinde 1.35 eV da yükseltgenme (Moore, et al., 2010), **4b** maddesinde -1.21 eV da indirgenme ve 1.25 eV da yükseltgenme pikleri görülmektedir. **BI-T** yapısında 1.02 eV ve 1.21 eV da tersinir yükseltgenme pikleri Şekil 5.1. de görülmektedir. HOMO ve LUMO değerlerine bakıldığında sentezlenen maddelerin OLED lerde emisyon katmanında kullanılmasının uygun olduğu görülmüştür (Kim, et al., 2010).



Şekil 5.1. BI-T maddesinin döngüsel voltammetri spektrumu.

KAYNAKLAR

Akcelrud, L., Electroluminescent polymers, *28*, 875-962, 2003.

Bolink, H. J., De Angelis, F., Baranoff, E., Klein, C., Fantacci, S., Coronado, E., Sessolo, M., White-light phosphorescence emission from a single molecule: application to OLED. *Chemical communications (Cambridge, England)*, (31): 4672-4, 2009.

Chang, C.-C., Chang, Y.-H., Hwang, K.-C., Jou, J.-H., & Yang, A. C.-M., One-step Fabrication of π-Conjugated Polymer Thin Films from Naphthalenes via Plasma Polymerization for Efficient Optoelectronic Devices: White Polymer Light-emitting Diodes. *Plasma Processes and Polymers*, *8*(3): 215-223, 2011

Chao, C.-C., Leung, M.-kit, Su, Y. O., Chiu, K.-Y., Lin, T.-H., Shieh, S.-J., & Lin, S.-C., Photophysical and Electrochemical Properties of 1,7-Diaryl-Substituted Perylene Diimides. *The Journal of Organic Chemistry*, *70*(11): 4323-4331, 2005.

Coppo, P., Duati, M., Kozhevnikov, V. N., Hofstraat, J. W., & De Cola, L., White-light emission from an assembly comprising luminescent iridium and europium complexes. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, *44*(12): 1806-10, 2005

Cowan, D.O., Kaufman, F., J. Am. Chem. Soc., Organic solid state. Electron transfer in a mixed valence salt of biferrocene, 92, 219, 1970.

Dinçalp, H., Kızılok, Ş., & İçli, S., Fluorescent macromolecular perylene diimides containing pyrene or indole units in bay positions. *Dyes and Pigments*, *86*(1): 32-41, 2010.

Farinola, G. M., & Ragni, R., Electroluminescent materials for white organic light emitting diodes, 3467-3482, 2011.

Gupta, D., Katiyar, M., & Deepak., Various approaches to white organic light emitting diodes and their recent advancements. *Optical Materials*, *28*(4): 295-301, 2006.

Khan, A. T., Parvin, T., & Lokman, H., Synthetic Communications : An International Journal for Rapid Communication of Synthetic Organic Chemistry A Simple and Convenient One- Pot

Synthesis of Benzimidazole Derivatives Using Cobalt (II) Chloride Hexahydrate as Catalyst, (April 2012), 2339-2346, 2009.

Kim, W. H., Makinen, A. J., Nikolov, N., Shashidhar, R., Kim, H., & Kafafi, Z. H., Molecular organic light-emitting diodes using highly conducting polymers as anodes. *Applied Physics Letters*., 80: 3844, 2002.

Lakowicz, J.R., Principles of Fluorescence Spectroscopy, Siprenger science, 2006.

Li, M., Chen, W.-H., Lin, M.-T., Omary, M. A., & Shepherd, N. D., Near-white and tunable electrophosphorescence from bis[3,5-bis(2-pyridyl)-1,2,4-triazolato]platinum(II)-based organic light emitting diodes. *Organic Electronics*, *10*(5): 863-870, 2009.

Liu, S.-J., Zhao, Q., Fan, Q.-L., & Huang, W., A Series of Red-Light-Emitting Ionic Iridium Complexes: Structures, Excited State Properties, and Application in Electroluminescent Devices. *European Journal of Inorganic Chemistry*, *2008*(13): 2177-2185, 2008.

Lo, C.-N., & Hsu, C.-S., Synthesis and electroluminescence properties of white-light single polyfluorenes with high-molecular weight by click reaction. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, *49*(15): 3355-3365, 2011.

Maglione, M. G., Minarini, C., Miscioscia, R., Nenna, G., Romanelli, E., & Tassini, P., Efficiency and Aging Comparison Between N,N′-Bis (3-methylphenyl)-N,N′-diphenylbenzidine (TPD) and N,N′-Di-[(1-naphthalenyl)-N,N′-diphenyl]-1,1′-biphenyl-4,4′-diamine (NPD) Based OLED Devices. *Macromolecular Symposia*, *247*(1): 311-317, 2007.

Mancilha, F. S., DaSilveira Neto, B. a., Lopes, A. S., Moreira, P. F., Quina, F. H., Gonçalves, R. S., & Dupont, J., Are Molecular 5,8-π-Extended Quinoxaline Derivatives Good Chromophores for Photoluminescence Applications? *European Journal of Organic Chemistry*, *2006*(21): 4924-4933, 2006.

Moore, G.F., Hambourger, M., Kodis. G., Michl, W., Gust, D., Moore, T. A., Moore, A. L., Effects of Protonation State on a Tyrasine-Histidine Bioinspired Redox Mediator, J. Phys. Chem., 114, 14450-14457, 2010.

Naka, S., Okada, H., Onnagawa, H., & Tsutsui, T., High electron mobility in bathophenanthroline. *Applied Physics Letters*, *76*(2), 2000.

Neto, B. a. D., Lopes, A. S., Wüst, M., Costa, V. E. U., Ebeling, G., & Dupont, J., Reductive sulfur extrusion reaction of 2,1,3-benzothiadiazole compounds: a new methodology using NaBH4/CoCl2·6H2O(cat) as the reducing system. *Tetrahedron Letters*, *46*(40): 6843-6846, 2005.

Paik, K. L., Baek, N. S., Kim, H. K., Lee, J.-H., & Lee, Y., White Light-Emitting Diodes from Novel Silicon-Based Copolymers Containing Both Electron-Transport Oxadiazole and Hole-Transport Carbazole Moieties in the Main Chain†. *Macromolecules*, American Chemical Society., *35*(18): 6782-6791, 2002.

Park, S., Kwon, J. E., Kim, S. H., Seo, J., Chung, K., Park, S.-Y., Jang, D.-J., A White-Light-Emitting Molecule: Frustrated Energy Transfer between Constituent Emitting Centers. *Journal of the American Chemical Society*, *131*(39): 14043-14049, 2009..

Pope, M., Kallmann, H. P., & Magnante, P. (1963). Electroluminescence in Organic Crystals. *The Journal of Chemical Physics*, *38*(8): 2042-2043, 1963.

Raimundo, J. M., Blanchard, P., Brisset, H., Akoudad, S., Roncali, J., Proquinoid acceptors as building blocks for the design of efficient π-conjugated fluorophores with high electron affinity, Chem. Commun., 939-940, 2000.

Romdhane, S., Marai, F., Hassine, L., Fave, J. L., Roussel, J., Majdoub, M., & Bouchriha, H., UV and white electroluminescence in AVB polymer. *Synthetic Metals*, *139*(2): 245-249, 2003.

Reineke, S., Lindner, F., Schwartz, G., Seidler, N., Walzer, K., Lüssem, W., Leo, K., White organic light-emitting diodes with fluorecent tube efficieny, Nature, 459, 234-239, 2009.

Sandanayaka, A. S. D., Matsukawa, K., Ishi-i, T., Mataka, S., Araki, Y., & Ito, O. (2004). Photoinduced Charge Separation and Charge Recombination in [60]Fullerene-(Benzothiadiazole-Triphenylamine) Based Dyad in Polar Solvents. *The Journal of Physical Chemistry B*, *108*: 19995-20004, 2004.

Saygili, G., Organik işik yayan diyotlarda performans iyileştirmesine yönelik hibrit cihaz üretimi ve karakterizasyonu, 2012.

Tang, C. W., & VanSlyke, S. A., Organic electroluminescent diodes. *Applied Physics Letters*, *51:* 913, 1987.

Tsai, M.-L., Liu, C.-Y., Hsu, M.-A., & Chow, T. J., White light emission from single component polymers fabricated by spin coating. *Applied Physics Letters*, *82*(4): 550-552, 2003.

Vincett, P. S., Barlow, W. A., Hann, R. A. and Roberts, G. G., Electrical conduction and low voltage blue electroluminescence in vacuum-deposited organic films, Thin Solid Films, 94, 171-183, 1982.

Williams, A. T. R., Winfield, S. A., & Miller, J. N., Relative Fluorescence Quantum Yields Using a Com puter-controlled Luminescence Spectrometer *, *108:* 1067-1071 1983.

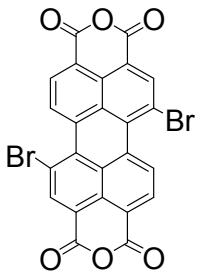
Yang, S., & Jiang, M., White light generation combining emissions from exciplex, excimer and electromer in TAPC-based organic light-emitting diodes. *Chemical Physics Letters*, *484*(1–3): 54-58, 2009.

Zheng, X., Wu, Y., Sun, R., Zhu, W., Jiang, X., Zhang, Z. and Xu, S., Efficiency improvement of organic light-emitting diodes using 8-hydroxy-quinolinato lithium as an electron injection layer, Thin Solid Films, 478, 252-255, 2005,

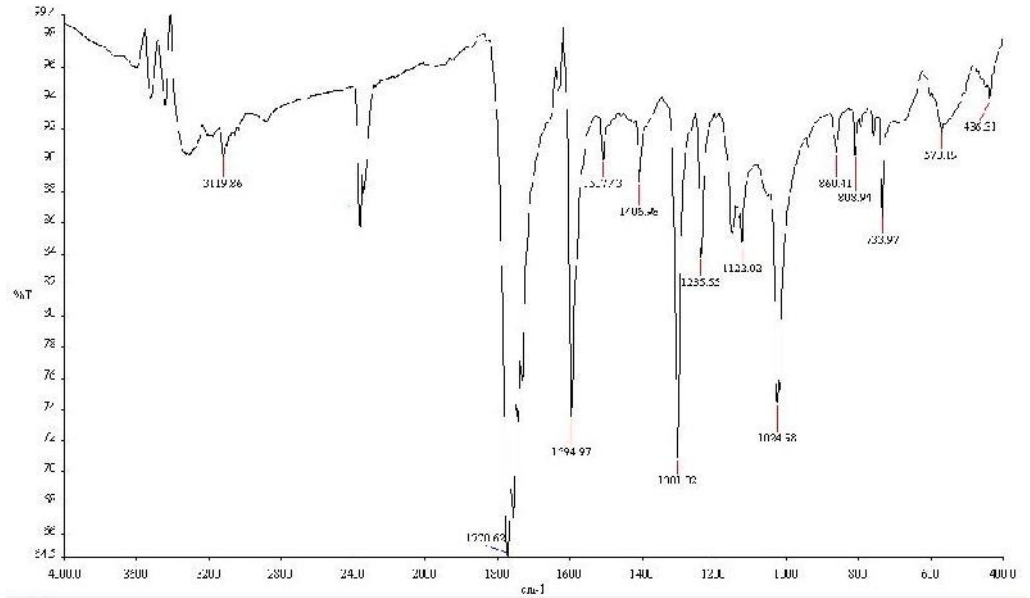
EKLER

EK1: SENTEZLENEN MADDELERİN YAPISAL ANALİZ SPEKTRUMLARI

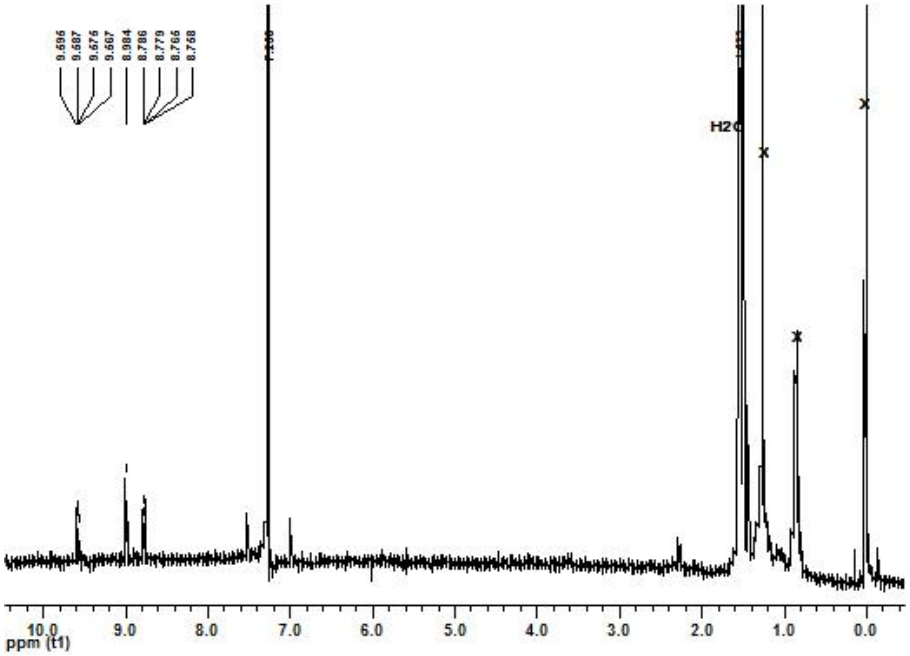
1. 1,7-dibromo-Perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik dianhidrid (P1) Maddesinin Yapısal Analiz Spektrumları



P1

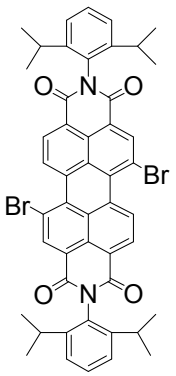


Şekil E1.1.1. 1,7-dibromo-Perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik dianhidrid (**P1**) maddesinin FT-IR spektrumu (KBr disk)

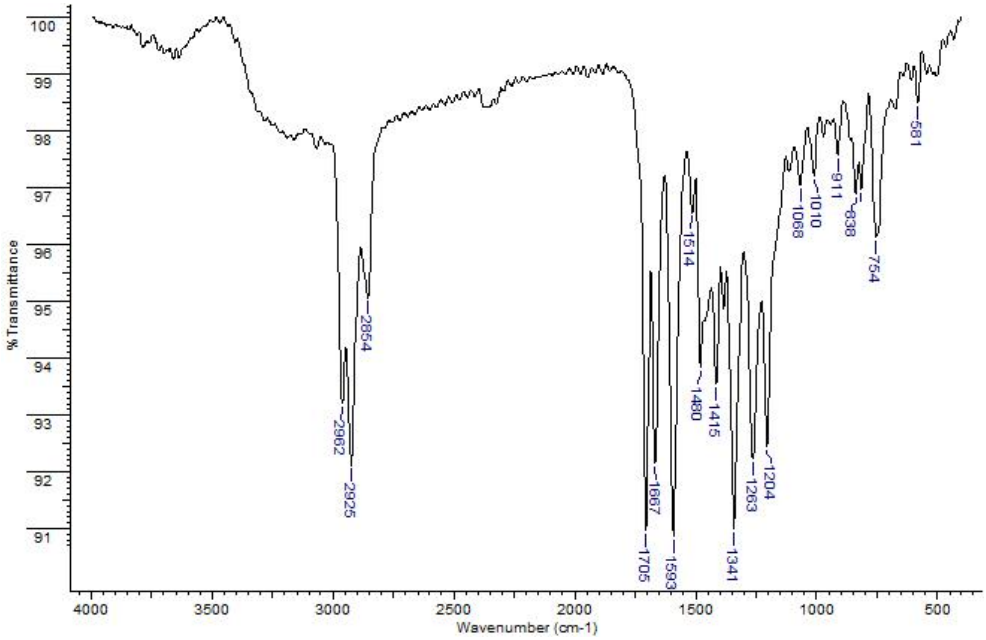


Şekil E1.1.2. 1,7-dibromo-Perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik dianhidrid (**P1**) maddesinin ^{1}H-NMR spektrumu ($CDCl_3$)

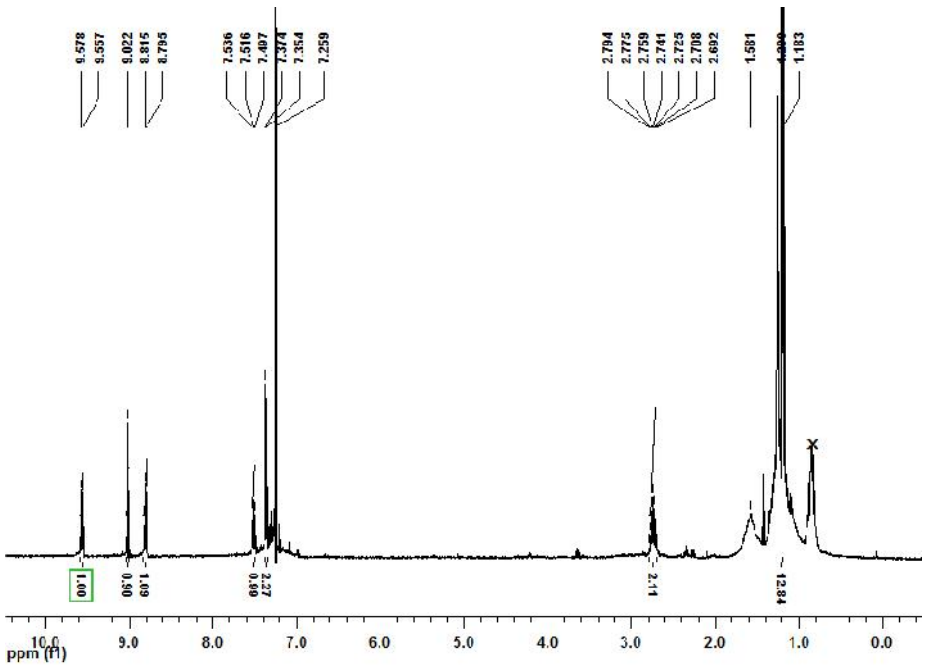
2. N,N'-Bis(2,6-diizopropilfenil)-1,7-dibromoperilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik diimid (P2) Maddesinin Yapısal Analiz Spektrumları



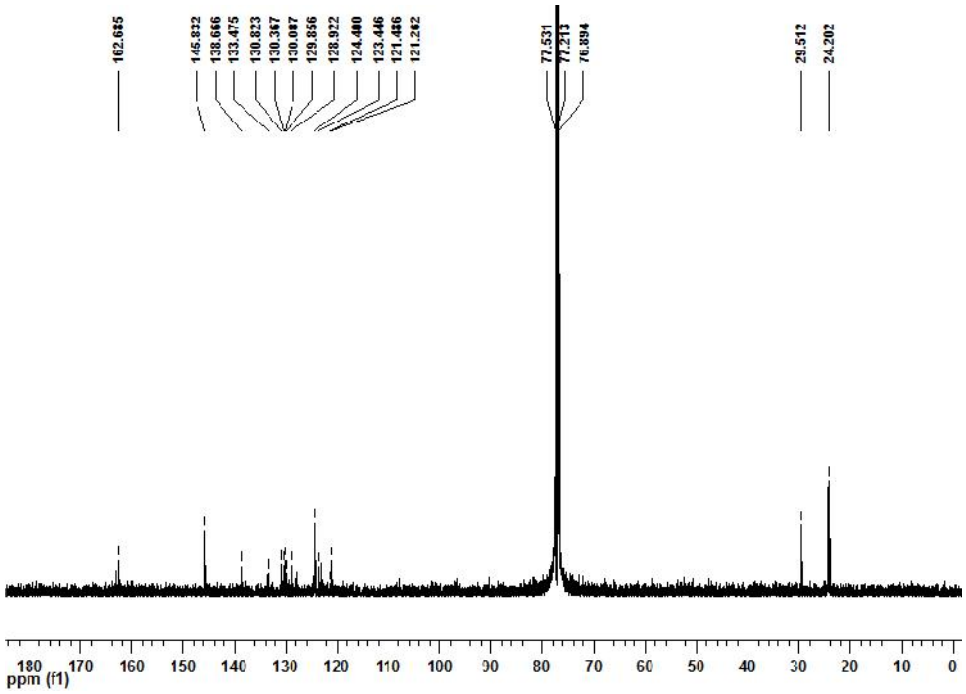
P2



Şekil E1.2.1. N,N'-Bis(2,6-diizopropilfenil)-1,7-dibromoperilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik diimid **(P2)** maddesinin FT-IR spektrumu (KBr disk)

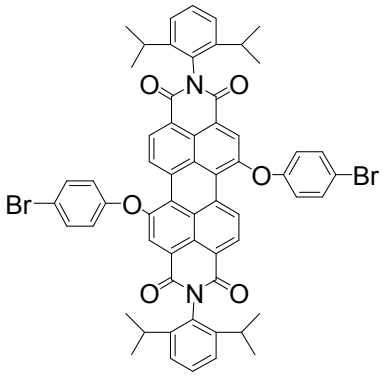


Şekil E1.2.2. N,N'-Bis(2,6-diizopropilfenil)-1,7-dibromoperilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik diimid **(P2)** maddesinin ^{1}H-NMR spektrumu ($CDCl_3$)

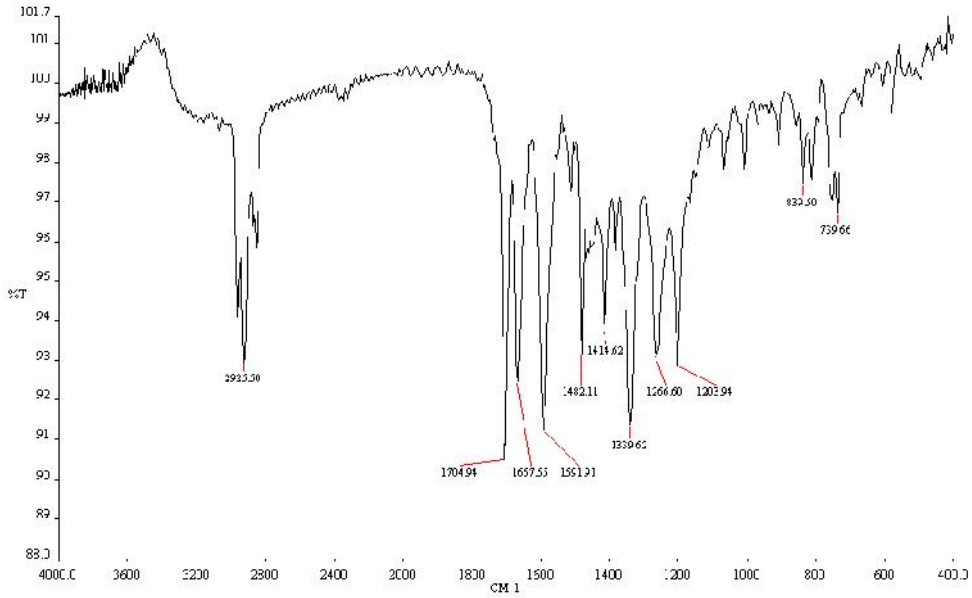


Şekil E1.2.3. N,N'-Bis(2,6-diizopropilfenil)-1,7-dibromoperilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik diimid **(P2)** maddesinin ^{13}C-NMR spektrumu ($CDCl_3$)

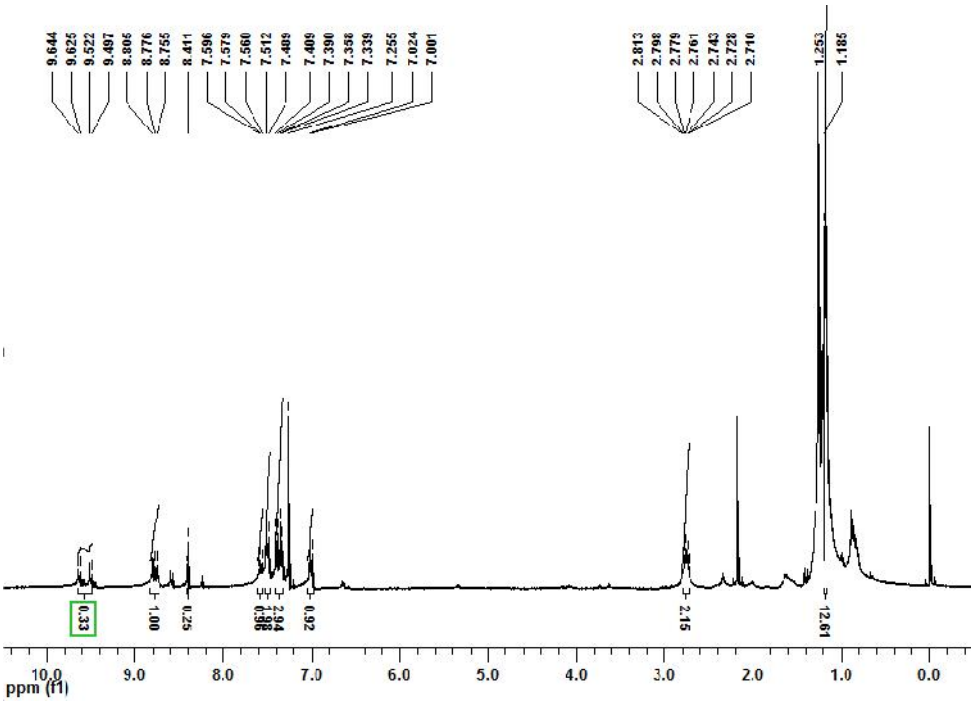
3. N,N'-Bis(2,6-diizopropilfenil)-1,7-bis-(4-bromofenoksi)perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik diimid (P3) Maddesinin Yapısal Analiz Spektrumları



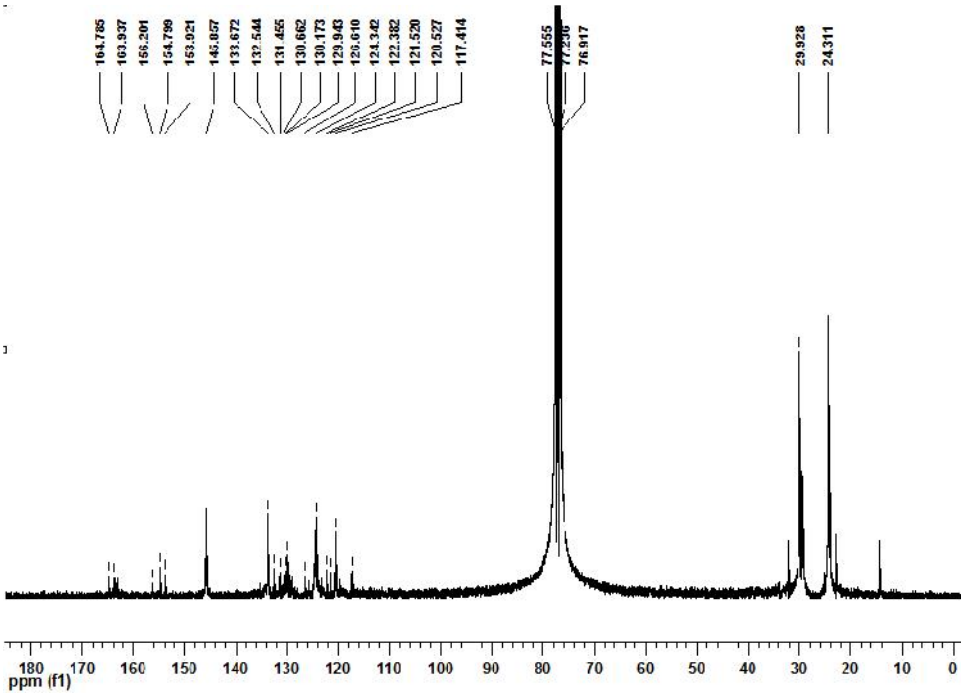
P3



Şekil E1.3.1. N,N'-Bis(2,6-diizopropilfenil)-1,7-bis-(4-bromofenoksi)perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik diimid **(P3)** maddesinin FT-IR spektrumu (KBr disk)

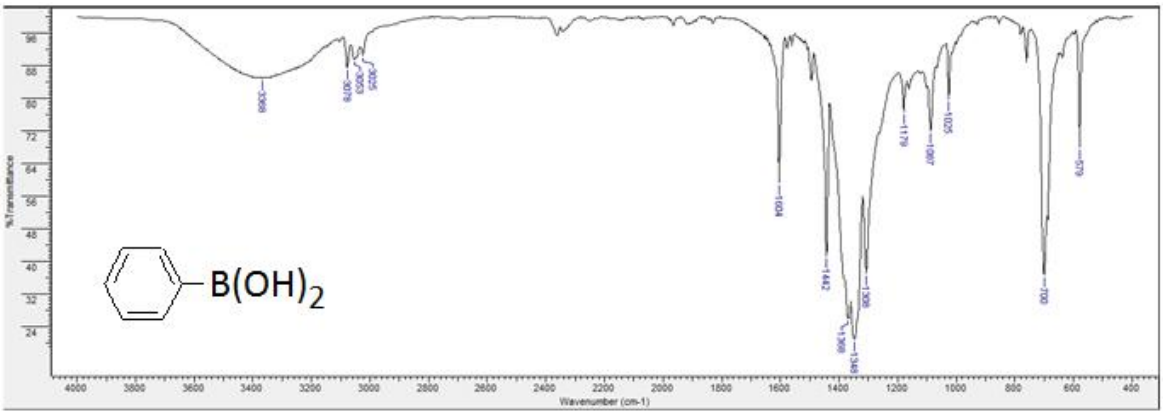


Şekil E1.3.2. N,N'-Bis(2,6-diizopropilfenil)-1,7-bis-(4-bromofenoksi)perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik diimid **(P3)** maddesinin ^{1}H-NMR spektrumu ($CDCl_3$)

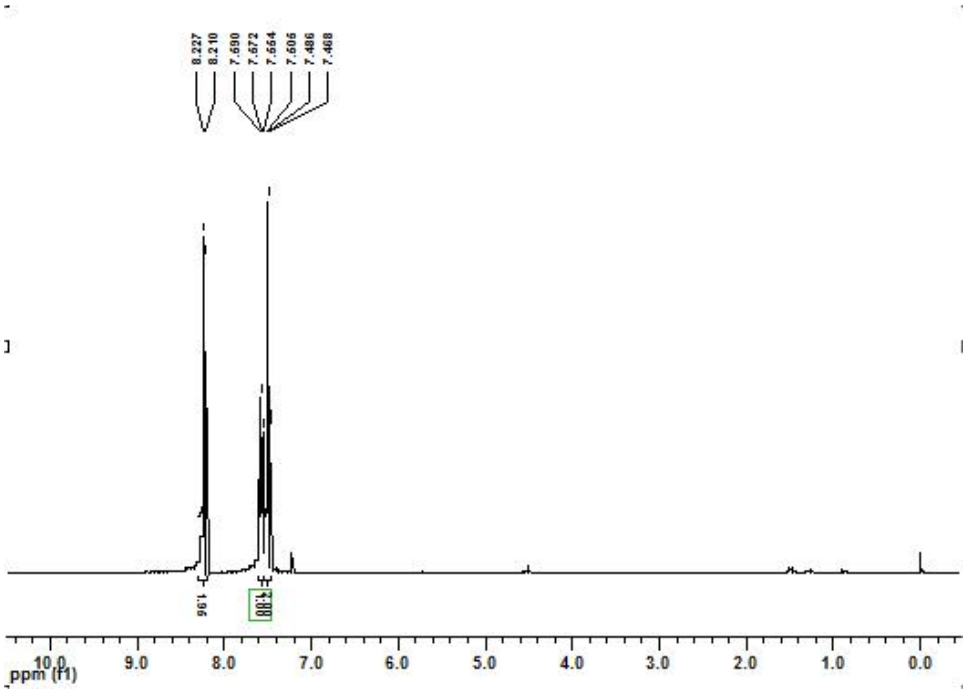


Şekil E1.3.3. N,N'-Bis(2,6-diizopropilfenil)-1,7-bis-(4-bromofenoksi)perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik diimid **(P3)** maddesinin ^{13}C-NMR spektrumu ($CDCl_3$)

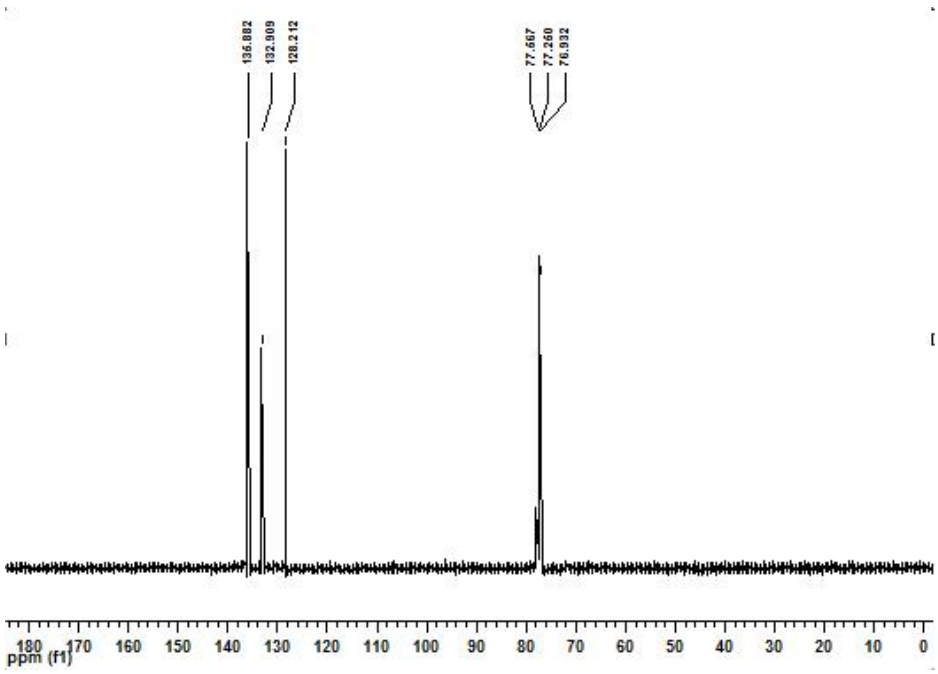
4. Fenilboronik asit Maddesinin Yapısal Analiz Spektrumları



Şekil E1.4.1. Fenilboronik asit maddesinin FT-IR spektrumu (KBr disk)

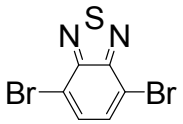


Şekil E1.4.2. Fenilboronik asit maddesinin ^{1}H-NMR spektrumu ($CDCl_3$)

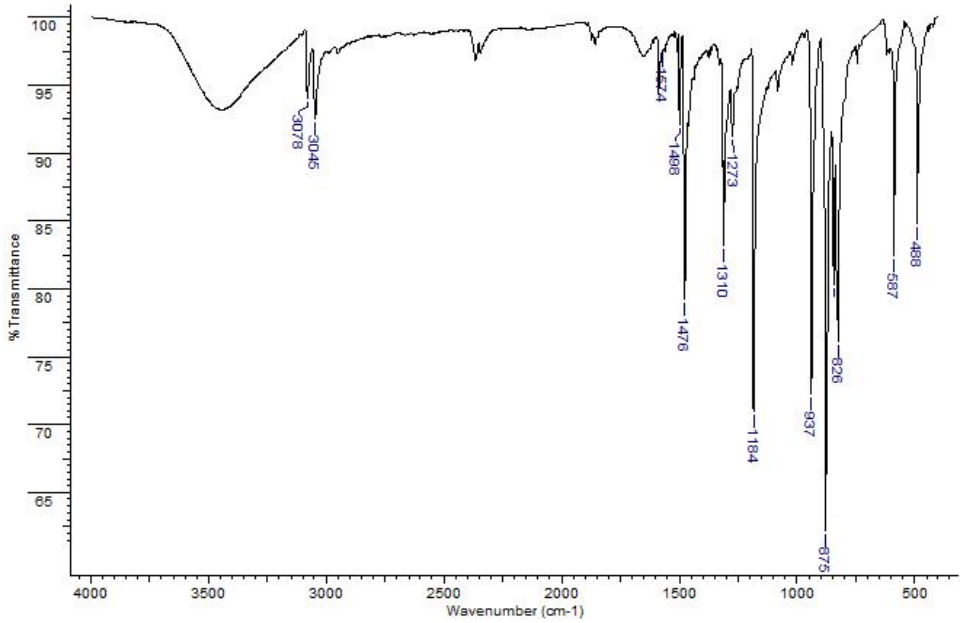


Şekil E1.4.3. Fenilboronik asit maddesinin ^{13}C-NMR spektrumu ($CDCl_3$)

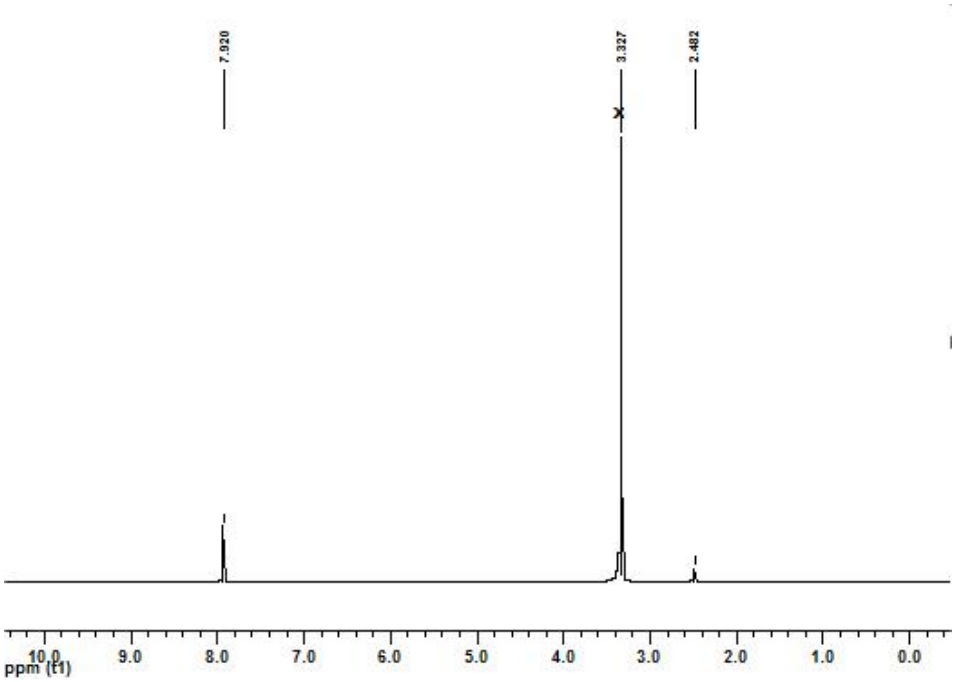
5. 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiyadiazol sentezi (1) Maddesinin Yapısal Analiz Spektrumları



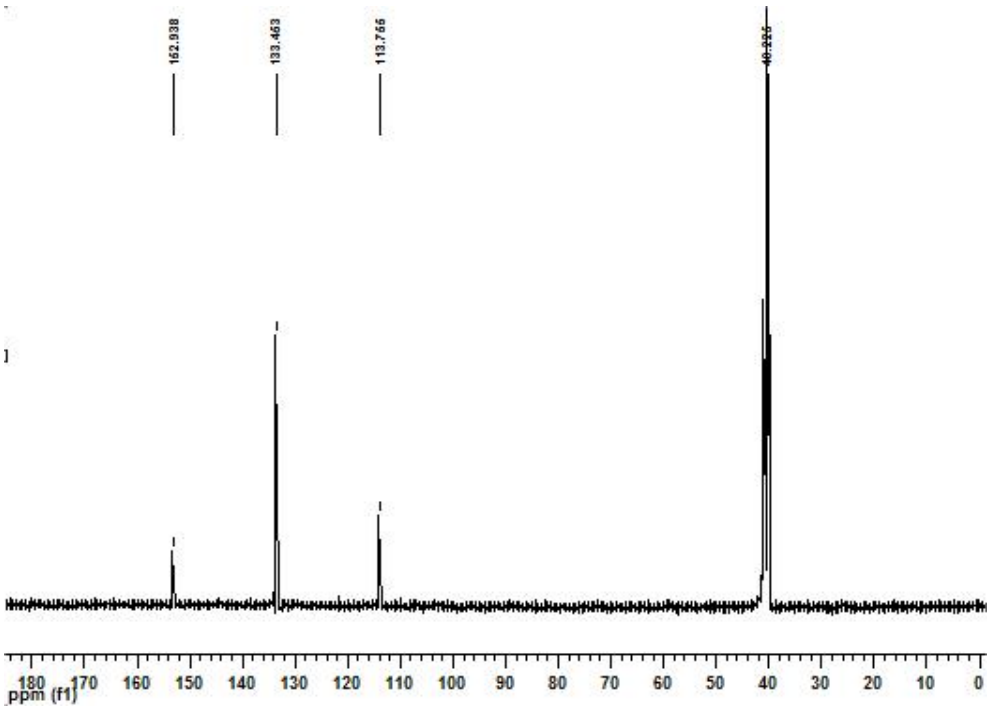
1



Şekil E1.5.1. 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiyadiazol maddesinin (**1**) FT-IR spektrumu (KBr disk)

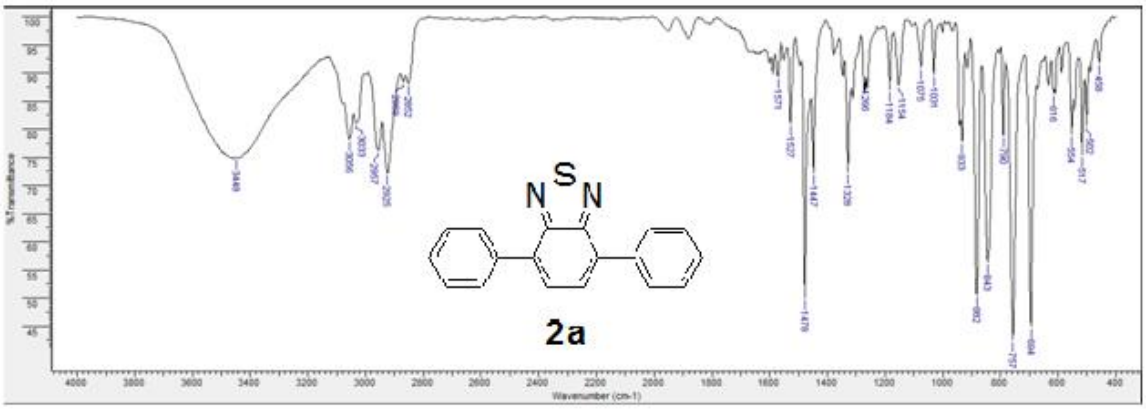


Şekil E1.5.2. 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiyadiazol (**1**) maddesinin ^{1}H-NMR spektrumu (DMSO-d)

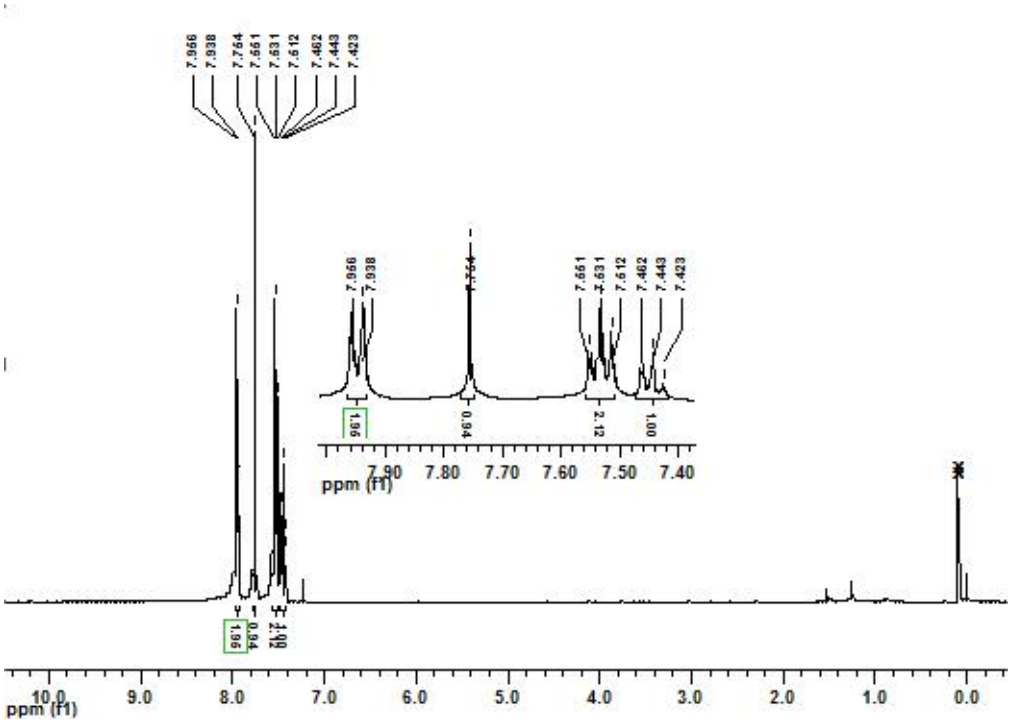


Şekil E1.5.3. 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiyadiazol (**1**) maddesinin ^{13}C-NMR spektrumu (DMSO-d)

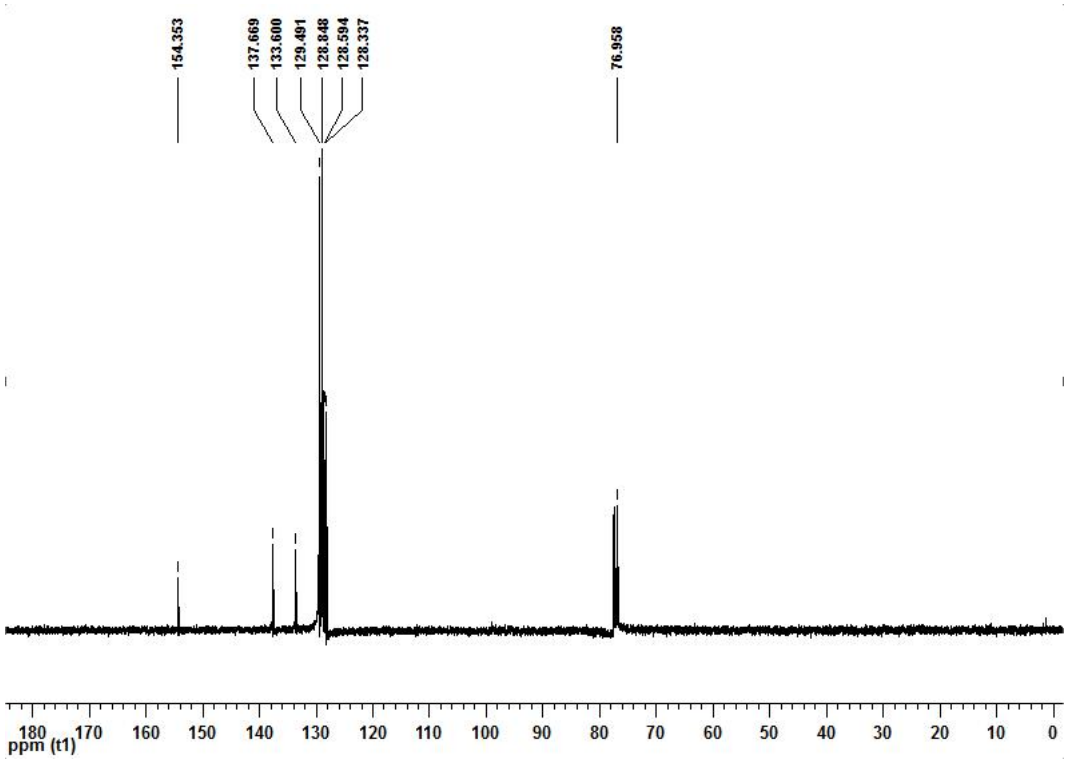
6. 4,7-difenil-2,1,3-benzotiyadiazol (2a) Maddesinin Yapısal Analiz Spektrumları



Şekil E1.6.1. 4,7-difenil-2,1,3-benzotiyadiazol **(2a)** maddesinin FT-IR spektrumu (KBr disk)

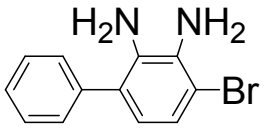


Şekil E1.6.2. 4,7-difenil-2,1,3-benzotiyadiazol **(2a)** maddesinin ^{1}H-NMR spektrumu ($CDCl_3$)

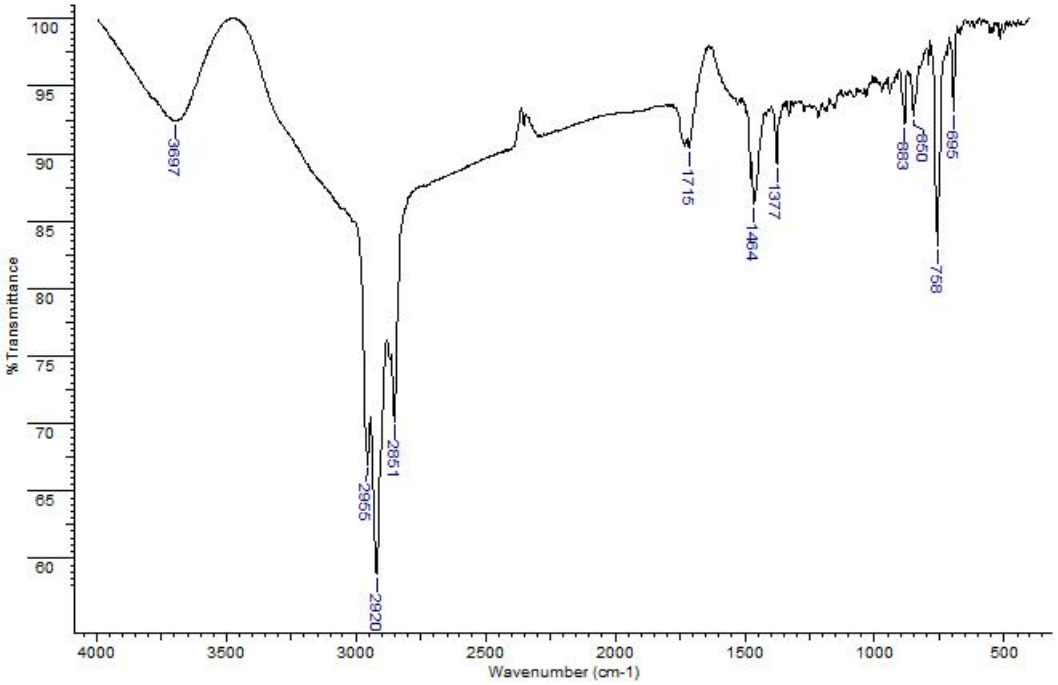


Şekil E1.6.3. 4,7-difenil-2,1,3-benzotiyadiazol **(2a)** maddesinin ^{13}C-NMR spektrumu ($CDCl_3$)

7. 4-Bromobifenil-2,3-diamin (3b) Maddesinin Yapısal Analiz Spektrumları

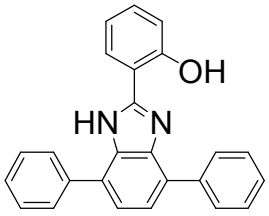


3b

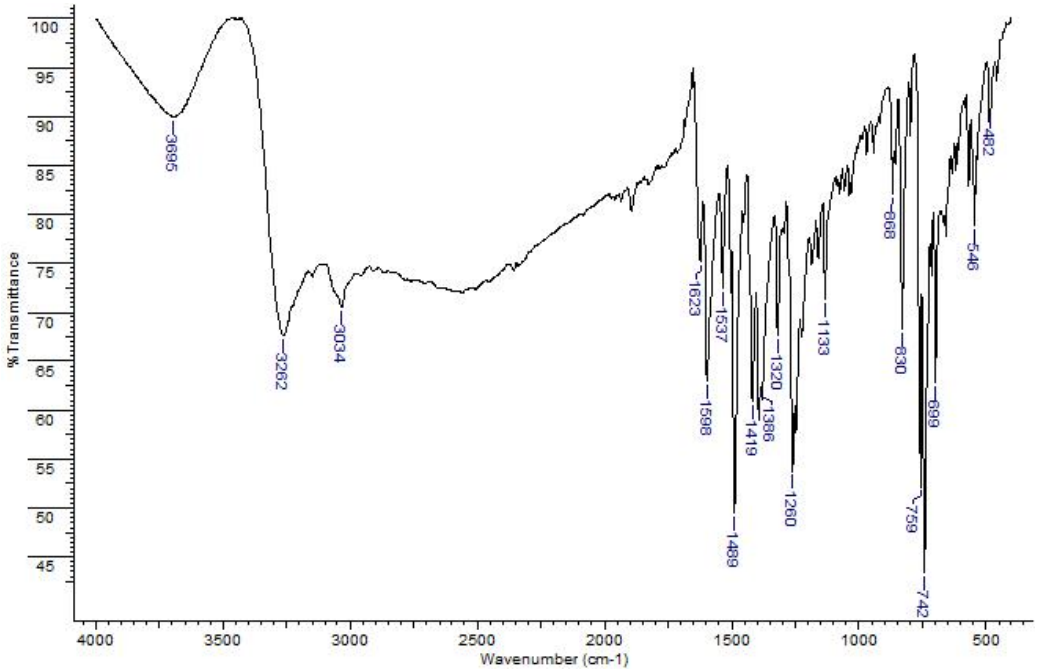


Şekil E1.7.1. 4-Bromobifenil-2,3-diamin (**3b**) maddesinin FT-IR spektrumu (KBr disk)

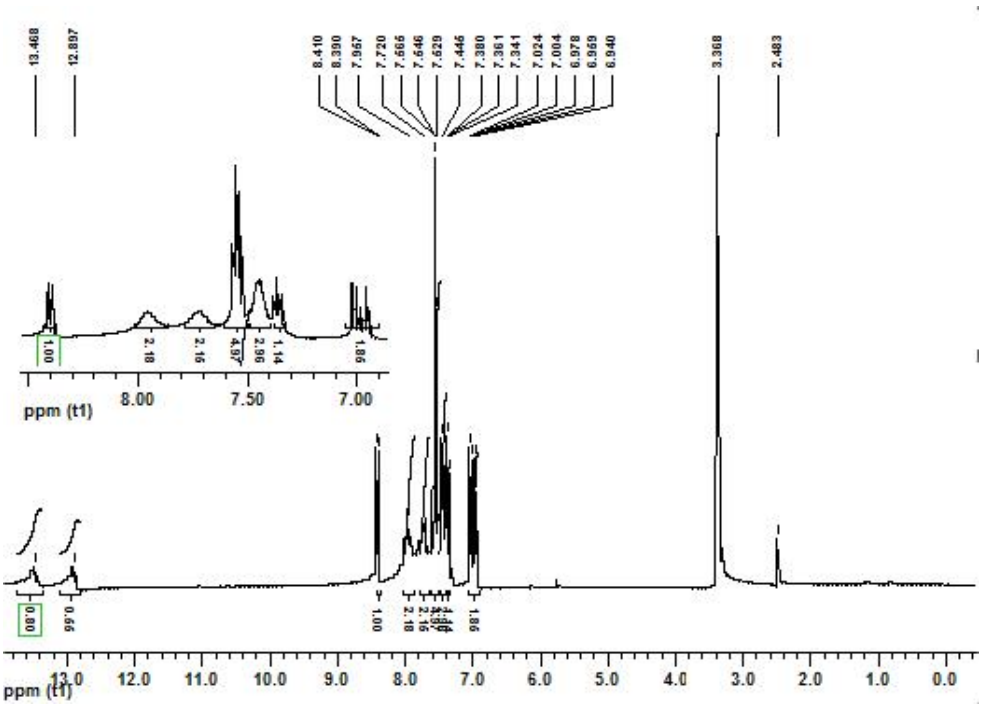
8. 2-(4,7-difenil-1H-benzimidazol-2-yil)fenol (4a) Maddesinin Yapısal Analiz Spektrumları



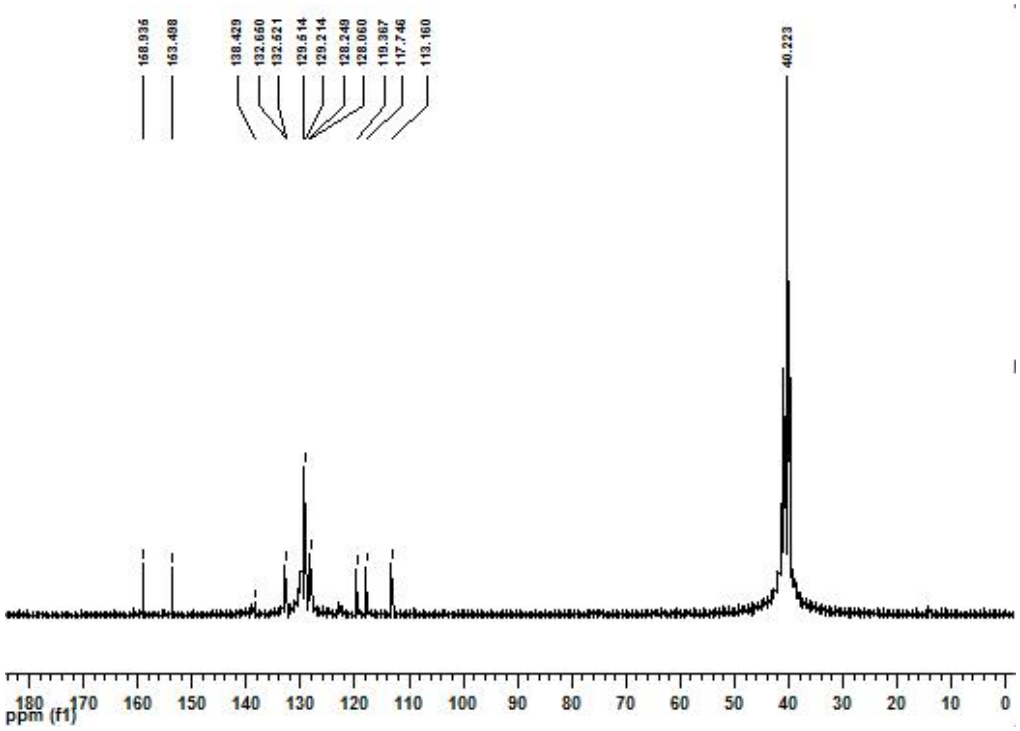
4a



Şekil E1.8.1. 2-(4,7-difenil-1H-benzimidazol-2-yil)fenol (**4a**) maddesinin FT-IR spektrumu (KBr disk)

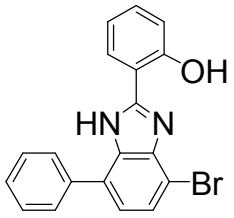


Şekil E1.8.2. 2-(4,7-difenil-1H-benzimidazol-2-yil)fenol (**4a**) maddesinin ^{1}H-NMR spektrumu (DMSO-d)

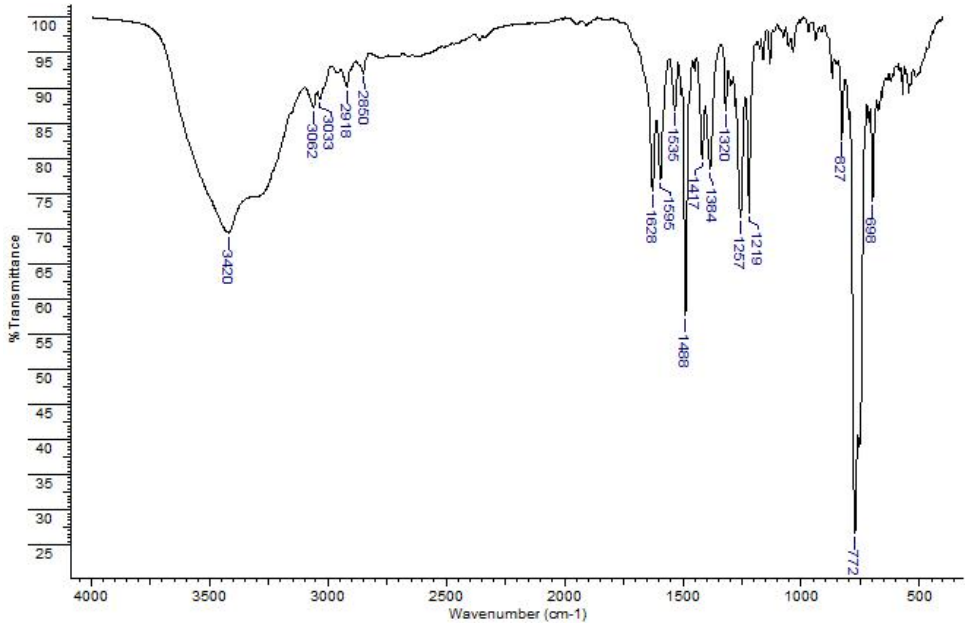


Şekil E1.8.3. 2-(4,7-difenil-1H-benzimidazol-2-yil)fenol (**4a**) maddesinin ^{13}C-NMR spektrumu (DMSO-d)

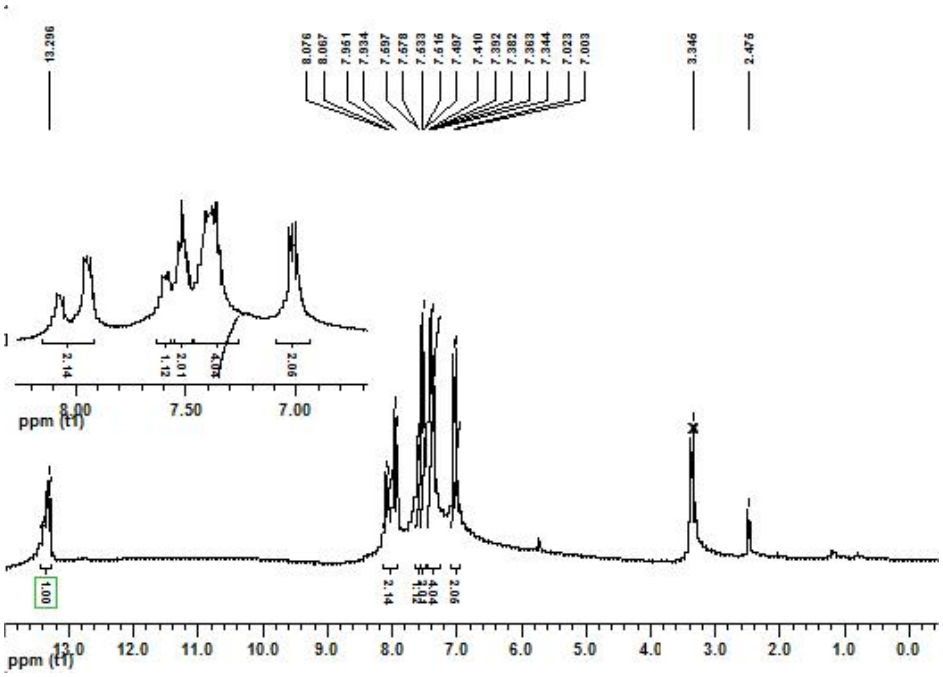
9. 2-(4-Bromo-7-fenil-1H-benzimidazol-2-yil)fenol (4b) Maddesinin Yapısal Analiz Spektrumları



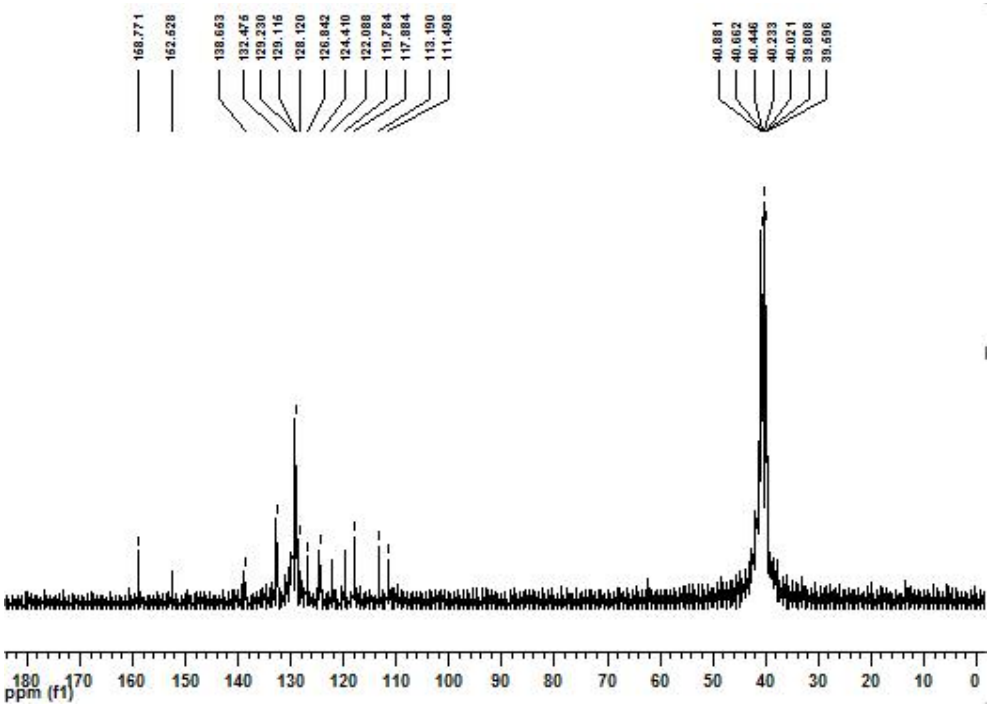
4b



Şekil E1.9.1. 2-(4-Bromo-7-fenil-1H-benzimidazol-2-yil)fenol (**4b**) maddesinin FT-IR spektrumu (KBr disk)

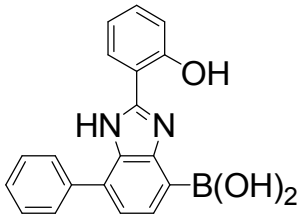


Şekil E1.9.2. 2-(4-Bromo-7-fenil-1H-benzimidazol-2-yil)fenol (**4b**) maddesinin ^{1}H-NMR spektrumu (DMSO-d)

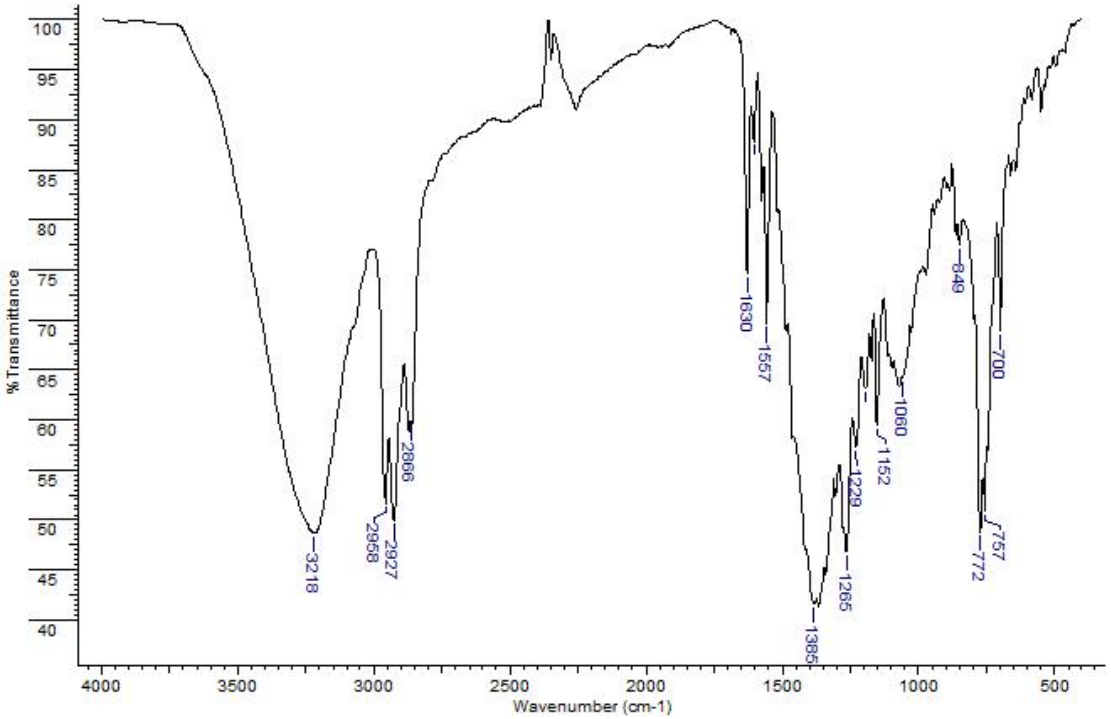


Şekil E1.9.3. 2-(4-Bromo-7-fenil-1H-benzimidazol-2-yil)fenol (**4b**) maddesinin ^{13}C-NMR spektrumu (DMSO-d)

10. [2-(2-Hidroksifenil)-7-fenil-1H-benzimidazol-4-yil]boronik asit (5) Maddesinin Yapısal Analiz Spektrumları

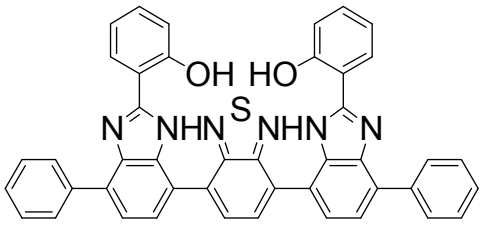


5

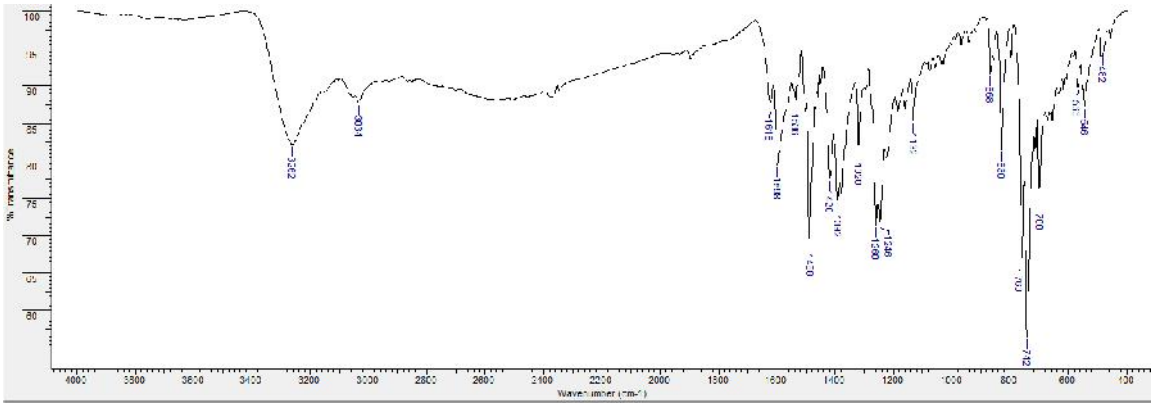


Şekil E1.10.1. [2-(2-Hidroksifenil)-7-fenil-1H-benzimidazol-4-yil]boronik asit (**5**) maddesinin FT-IR spektrumu (KBr disk)

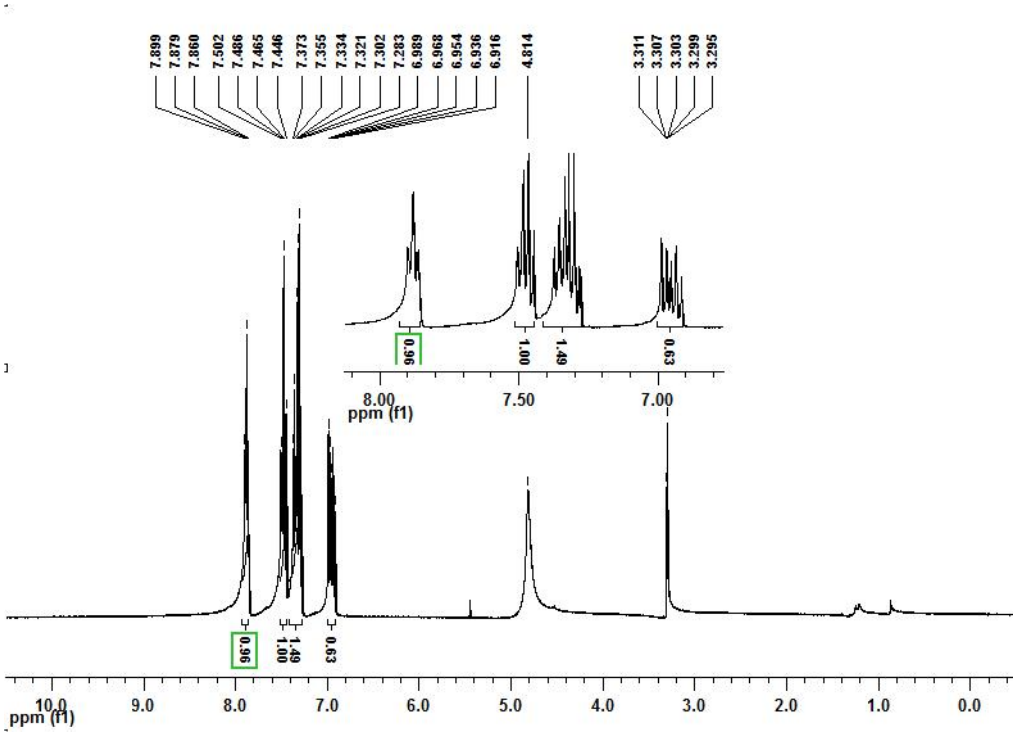
11. 2,2'-[2,1,3-benzotiyadiazol-4,7-diyilbis(7-fenil-1H-benzimidazol-4,2-diyil)]difenol (BI-T) Maddesinin Yapısal Analiz Spektrumları



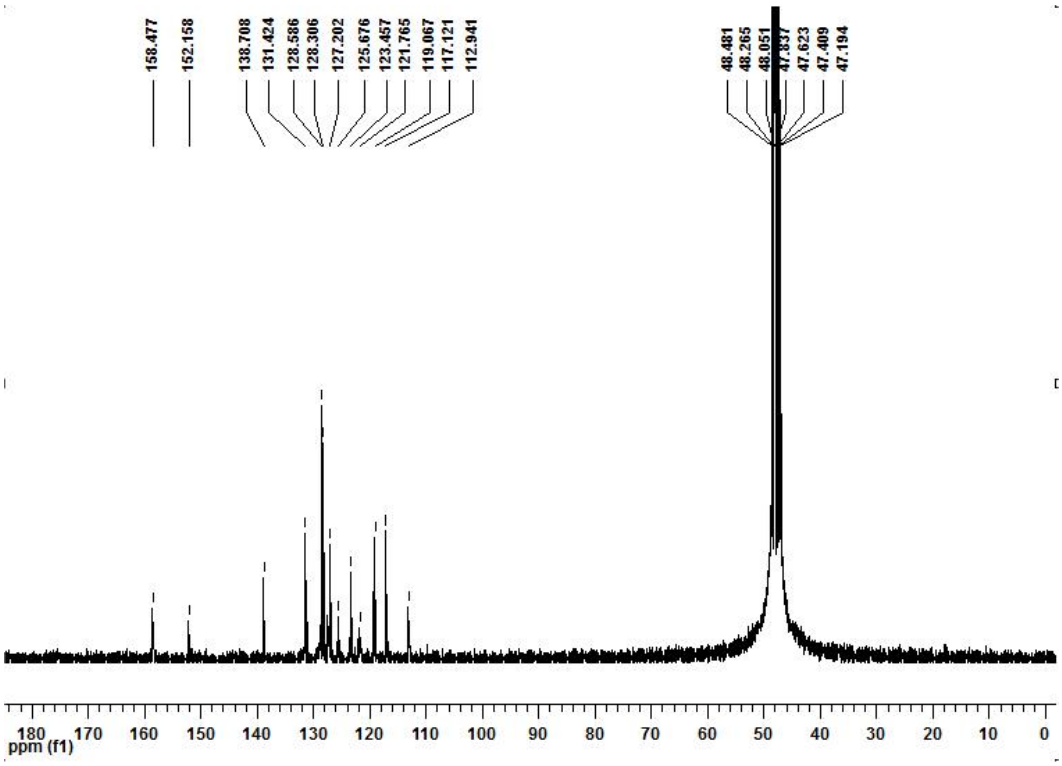
BI-T



Şekil E1.11.1. 2,2'-[2,1,3-benzotiyadiazol-4,7-diyilbis(7-fenil-1H-benzimidazol-4,2-diyil)]difenol (**BI-T**) maddesinin FT-IR spektrumu (KBr disk)

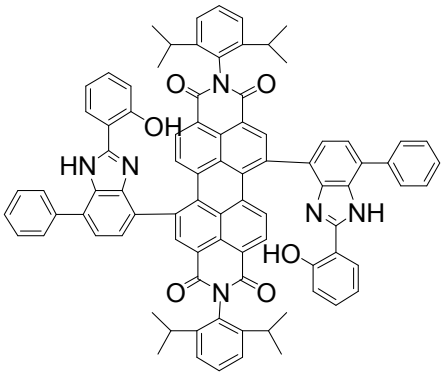


Şekil E1.11.2. 2,2'-[2,1,3-benzotiyadiazol-4,7-diyilbis(7-fenil-1H-benzimidazol-4,2-diyil)]difenol (**BI-T**) maddesinin ^{1}H-NMR spektrumu (MeOD)

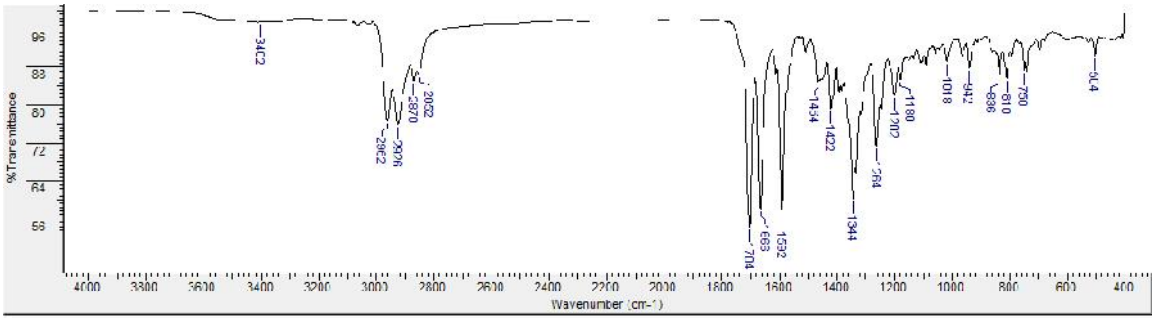


Şekil E1.11.3. 2,2'-[2,1,3-benzotiyadiazol-4,7-diyilbis(7-fenil-1H-benzimidazol-4,2-diyil)]difenol (**BI-T**) maddesinin ^{13}C-NMR spektrumu (MeOD)

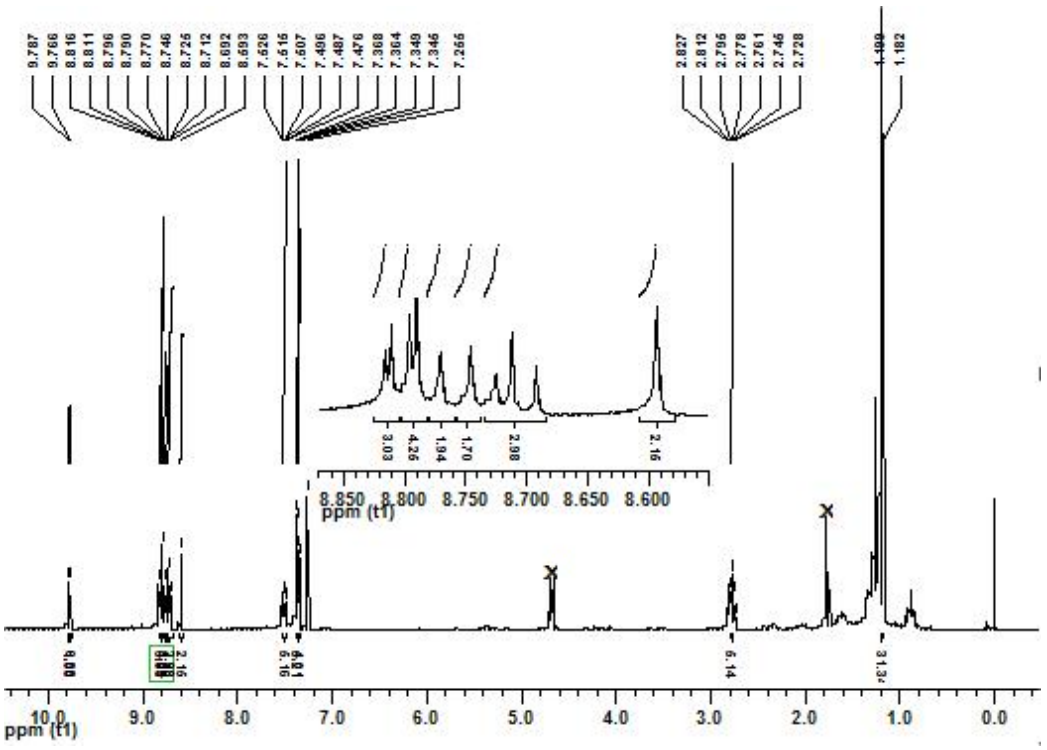
12. N,N'-Bis(2,6-diizopropilfenil)-1,7-bis[2-(2-hidroksifenil)-7-fenil-1H-benzimidazol-4-yil]-perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik diimid (BI-P4) Maddesinin Yapısal Analiz Spektrumları



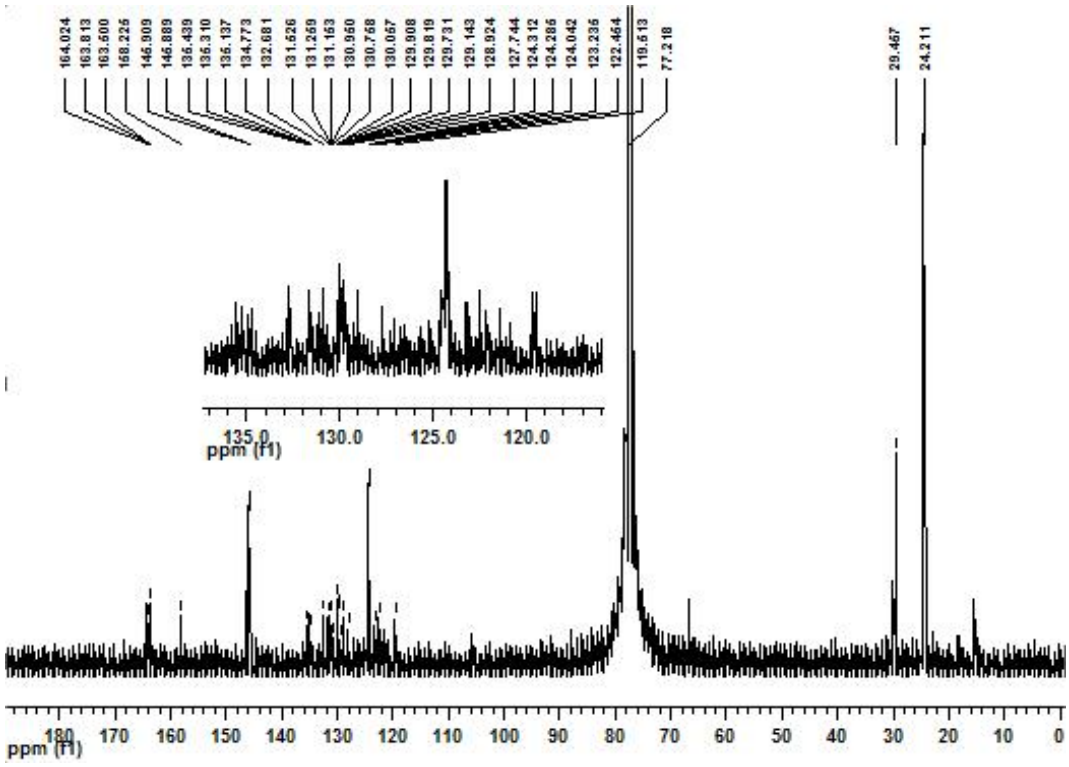
BI-P4



Şekil E1.12.1. N,N'-Bis(2,6-diizopropilfenil)-1,7-bis[2-(2-hidroksifenil)-7-fenil-1H-benzimidazol-4-yil]-perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik diimid (**BI-P4**) maddesinin FT-IR spektrumu (KBr disk)



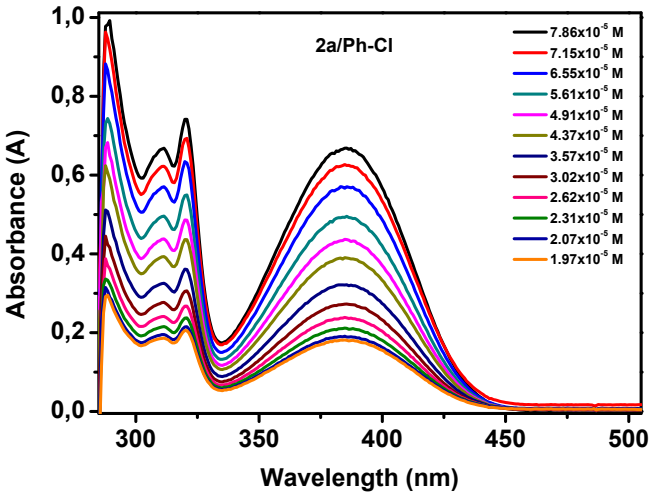
Şekil E1.12.2. N,N'-Bis(2,6-diizopropilfenil)-1,7-bis[2-(2-hidroksifenil)-7-fenil-1H-benzimidazol-4-yil]-perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik diimid (**BI-P4**) maddesinin ^{1}H-NMR spektrumu ($CDCl_3$)



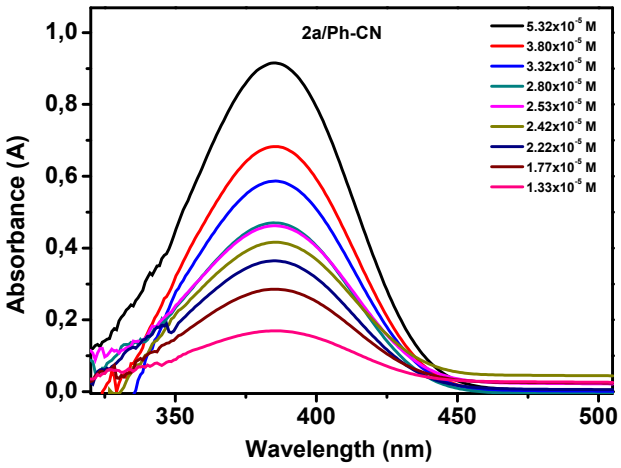
Şekil E1.12.3. N,N'-Bis(2,6-diizopropilfenil)-1,7-bis[2-(2-hidroksifenil)-7-fenil-1H-benzimidazol-4-yil]-perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik diimid (**BI-P4**) maddesinin ^{13}C-NMR spektrumu ($CDCl_3$)

EK2: SENTEZLENEN MADDELERİN UV-VIS ABSORPSİYON SPEKTRUMLARI

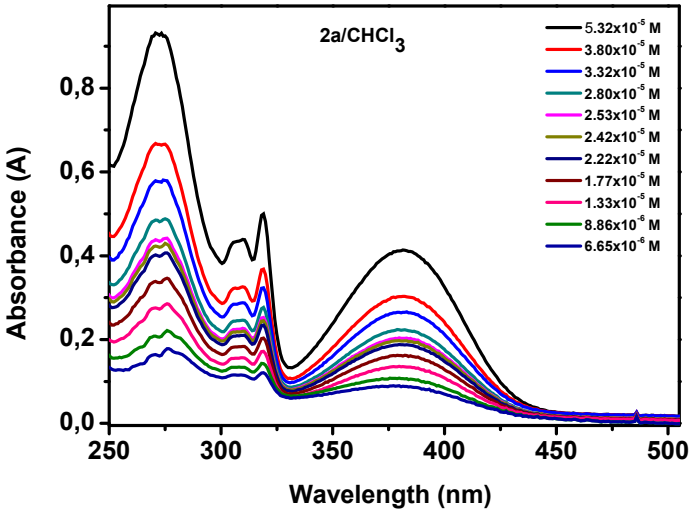
1. 4,7-difenil-2,1,3-benzotiyadiazol (2a) Maddesinin UV-vis Absorpsiyon Spektrumları



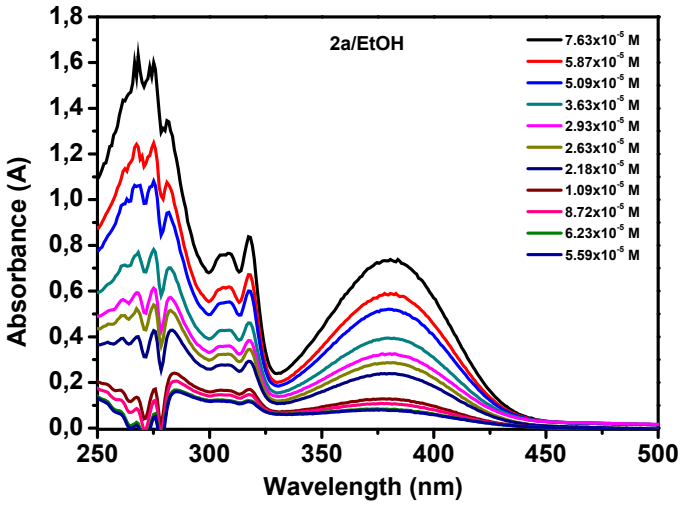
Şekil E2.1.1. 4,7-difenil-2,1,3-benzotiyadiazol (**2a**) maddesinin Ph-Cl içerisinde, farklı konsantrasyonlarındaki UV-vis absorpsiyon spektrumları



Şekil E2.1.2. 4,7-difenil-2,1,3-benzotiyadiazol (**2a**) maddesinin Ph-CN içerisinde, farklı konsantrasyonlarındaki UV-vis absorpsiyon spektrumları

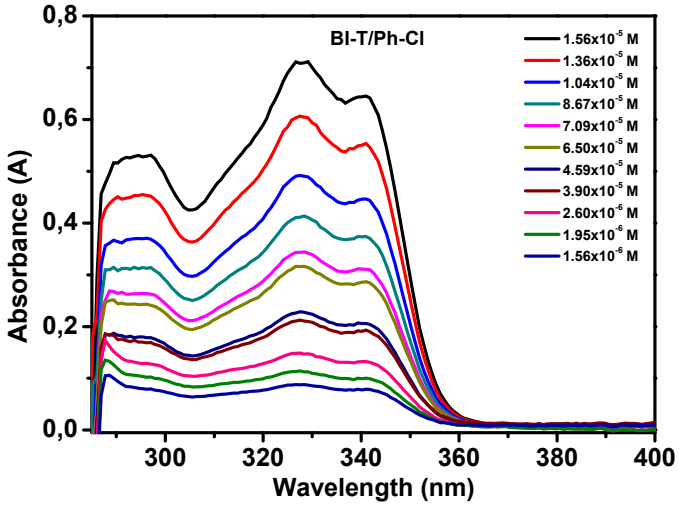


Şekil E2.1.3. 4,7-difenil-2,1,3-benzotiyadiazol (**2a**) maddesinin $CHCl_3$ içerisinde, farklı konsantrasyonlarındaki UV-vis absorpsiyon spektrumları

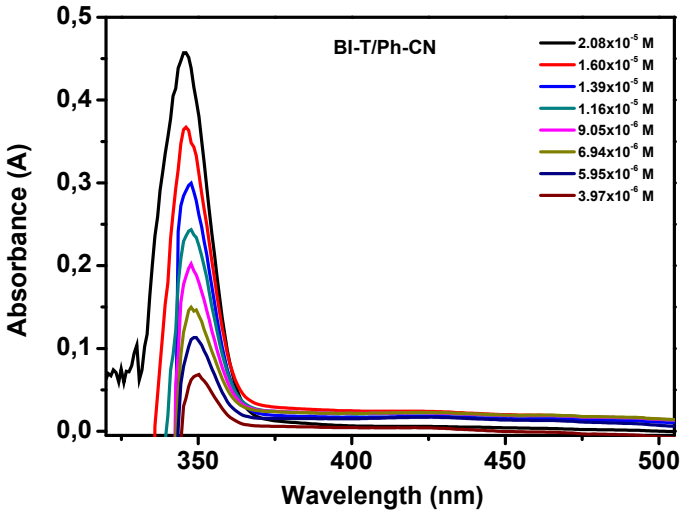


Şekil E2.1.4. 4,7-difenil-2,1,3-benzotiyadiazol (**2a**) maddesinin EtOH içerisinde, farklı konsantrasyonlarındaki UV-vis absorpsiyon spektrumları

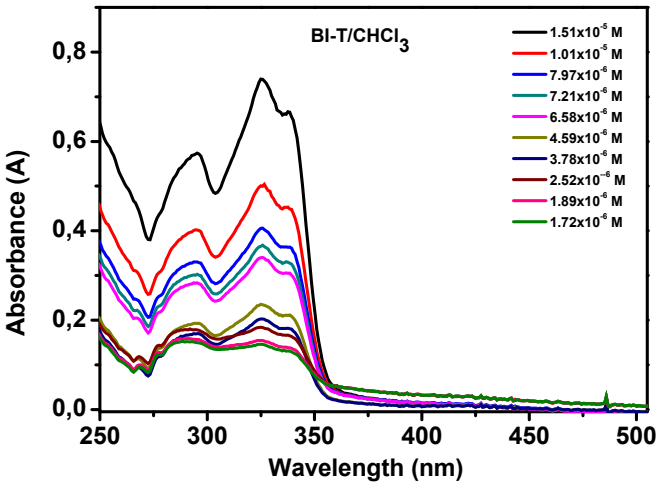
2. 2,2'-[2,1,3-benzotiyadiazol-4,7-diyilbis(7-fenil-1H-benzimidazol-4,2-diyil)]difenol (BI-T) Maddesinin UV-vis Absorpsiyon Spektrumları



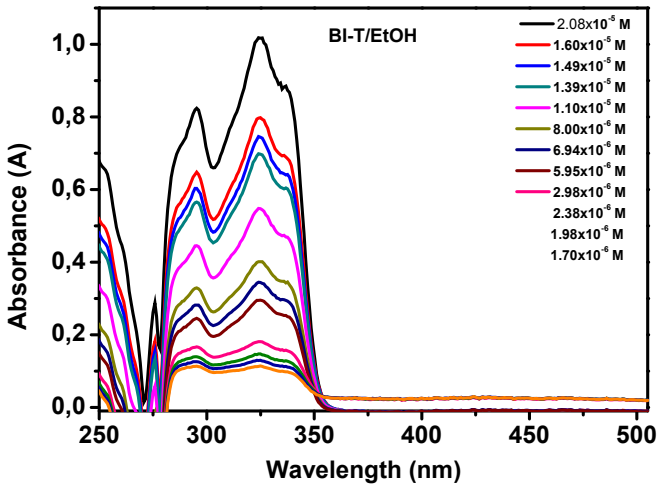
Şekil E2.2.1. 2,2'-[2,1,3-benzotiyadiazol-4,7-diyilbis(7-fenil-1H-benzimidazol-4,2-diyil)]difenol (**BI-T**) maddesinin Ph-Cl içerisinde, farklı konsantrasyonlarındaki UV-vis absorpsiyon spektrumları



Şekil E2.2.2. 2,2'-[2,1,3-benzotiyadiazol-4,7-diyilbis(7-fenil-1H-benzimidazol-4,2-diyil)]difenol (**BI-T**) maddesinin Ph-CN içerisinde, farklı konsantrasyonlarındaki UV-vis absorpsiyon spektrumları



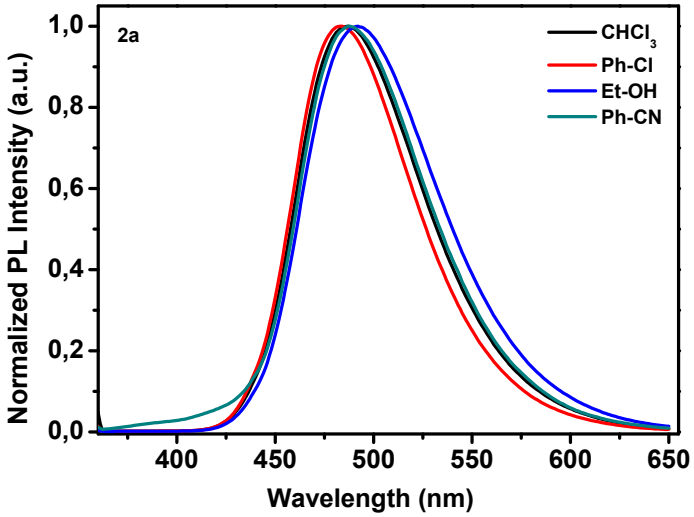
Şekil E2.2.3. 2,2'-[2,1,3-benzotiyadiazol-4,7-diyilbis(7-fenil-1H-benzimidazol-4,2-diyil)]difenol (**BI-T**) maddesinin $CHCl_3$ içerisinde, farklı konsantrasyonlarındaki UV-vis absorpsiyon spektrumları



Şekil E2.2.4. 2,2'-[2,1,3-benzotiyadiazol-4,7-diyilbis(7-fenil-1H-benzimidazol-4,2-diyil)]difenol (**BI-T**) maddesinin EtOH içerisinde, farklı konsantrasyonlarındaki UV-vis absorpsiyon spektrumları

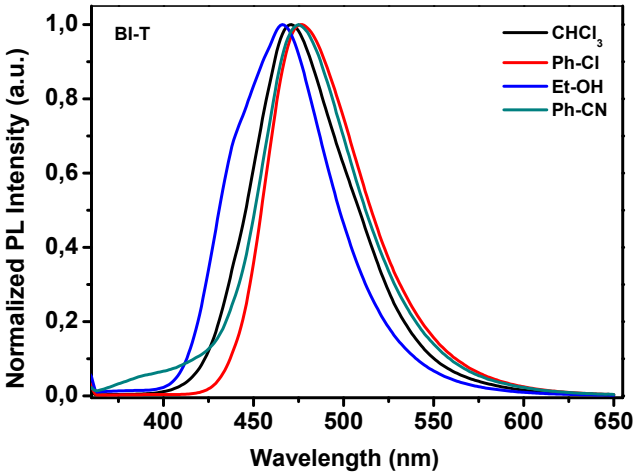
EK3: SENTEZLENEN MADDELERİN EMİSYON SPEKTRUMLARI

1. 4,7-difenil-2,1,3-benzotiyadiazol (2a) Maddesinin Emisyon Spektrumları

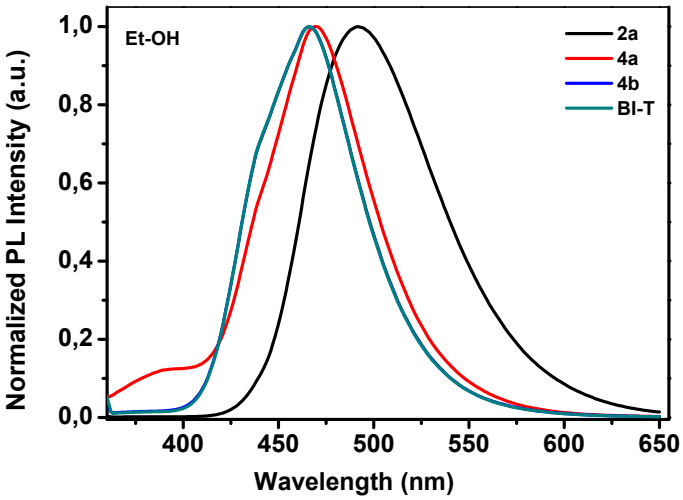


Şekil E3.1.1. 4,7-difenil-2,1,3-benzotiyadiazol (**2a**) maddesinin farklı çözgenler içerisindeki emisyon spektrumlarının kıyası (λ_{exc} = 350 nm)

2. 2,2'-[2,1,3-benzotiyadiazol-4,7-diyilbis(7-fenil-1H-benzimidazol-4,2-diyil)]difenol (BI-T) Maddesinin Emisyon Spektrumları



Şekil E3.2.1. 2,2'-[2,1,3-benzotiyadiazol-4,7-diyilbis(7-fenil-1H-benzimidazol-4,2-diyil)]difenol (**BI-T**) maddesinin farklı çözgenler içerisindeki emisyon spektrumlarının kıyası (λ_{exc} = 350 nm)



Şekil E3.2.2. BI-T, 4a-b ve **2** no'lu maddelerin EtOH içerisindeki emisyon spektrumlarının kıyası (λ_{exc} = 350 nm)

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Oğuzhan ÇİMEN

Akademik Ünvanı : Kimyager

Doğum Tarihi/ yeri : 26-10-1986

Uyruğu : TC

Adres : Merkez Efendi mah. Mimar Sinan blv. Yurtbaşı sit. C-Blok No:123 Kat:7/15 MANİSA/MERKEZ

Telefon Numarası : 0(555)2734883

E-mail : oguzhancimen@hotmail.com

AKADEMİK GEÇMİŞİ:

Yüksek Lisans, Celal Bayar Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya Bilim Dalı (2010-2012)

Lisans, Celal Bayar Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü (2006-2010)

TEZ KONUSU:

Yüksek Lisans, Beyaz ışık yayan organik diyot üretimine yönelik geliştirilmiş yeni benzimidazol türevleri sentezi, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2012, Danışman: Doç. Dr. Haluk DİNÇALP

Lisans, Işık yayan organik diyotlarda emisyon ve boşluk transfer katmanları, Celal Bayar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, 2010, Danışman: Doç. Dr. Haluk Dinçalp

AKADEMİK PROJELER

1. *Beyaz Işık Yayan Organik Diyot Üretimine Yönelik Geliştirilmiş Yeni Benzimidazol Türevleri Sentezi,* Celal Bayar Üniversitesi, Araştırma Komisyonu, 2011-056, ***Proje Araştırmacısı***, Devam Etmekte.

ULUSAL VE ULUSLARARASI SEMPOZYUM VE KONGRELER

1. H. Dincalp, O. Çimen, İ. Öner, C. Varlıklı, M. Öztürk, Y.H. Kaya, S. İçli, "Synthesis and Spectral Properties of New Organic Dyes for White Organic Light Emitting Diodes", *12th Eurasia Conference on Chemical Sciences (EuAsC2S-12)*, Abstract CD S_5-PP2, Corfu, Greece, 16-21 April 2012. –Poster Presentation–

Yabancı Dil: İngilizce