

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**ALKİL SÜBSTİTÜENTLİ DİTİYENOTİYOFENLERİN SENTEZİ VE
ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Fatma DİKÇAL

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

MART 2021

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**ALKİL SÜBSTİTÜENTLİ DİTİYENOTİYOFENLERİN SENTEZİ VE
ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

**Fatma DİKÇAL
(509122010)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Danışman : Prof. Dr. Turan ÖZTÜRK

MART 2021

İTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 509122010 numaralı Doktora Öğrencisi Fatma DİKÇAL, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “ALKİL SÜBSTİTÜENTLİ DİTİYENOTİYOFENLERİN SENTEZİ VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

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

Jüri Üyeleri: **Prof. Dr. Esmâ SEZER**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Mehmet EROĞLU
Marmara Üniversitesi

Doç. Dr. Erdal ERTAŞ
TÜBİTAK

Doç. Dr. Abdullah AYDOĞAN
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Emine TEKİN
TÜBİTAK

Teslim Tarihi : **23 ŞUBAT 2021**
Savunma Tarihi : **30 MART 2021**





Aileme ve sevdiklerime,



ÖNSÖZ

Günümüzde bilgi çağı ile teknoloji çağı birleştiği ve çok büyük bir hızla geliştiği için elektronik cihazlar oldukça önemli hale gelmiştir. Bu nedenle elektronik cihazlarda kullanılan iletkenlerin düşük maliyetle ve kolay üretilmesi, esnekliği ve kararlılığı da aynı doğrultuda önem kazanmıştır. İnorganik yarı iletkenlerin yüksek üretim maliyeti, üretiminin zorluğu ve esneme yeteneğinin olmaması organik yarı iletkenleri daha fazla ön plana çıkarmıştır. Tiyofen temelli organik yarı iletkenler üstün özelliklerinden dolayı elektronik cihazlarda en fazla tercih edilen yarı iletkenlerdendir. Bu çalışma kapsamında ise, birçok organik materyallerde yarı iletken olarak kullanılan ditiyenyotiyofenlerin sentezi ve karakterizasyonu yapılmıştır.

Öncelikle doktora tezimin çalışmalarını yaparken ve yazarken tecrübesini ve bilgi birikimini benimle paylaşan, mütevaziliğini ve çalışkanlığını örnek aldığım değerli danışman hocam Sn. Prof. Dr. Turan ÖZTÜRK'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu süreçte, daima yanımda olan ve bana her zaman güvenen kıymetli annem Asiye DİKÇAL'a, babam İbrahim DİKÇAL'a ve canım kardeşlerime minnettarım, destekleri için çok teşekkür ederim.

Çalışmalarında bana yardımcı olan, deneyimlerini benimle paylaşan değerli çalışma arkadaşlarım Dr. Hanieh Alavi'ye, Dr. Murat ÜNAL'a, ve Sebahat TOPAL'a çok teşekkür ederim. Ayrıca birlik ve beraberlik içerisinde çalışmalarımızı yürüttüğümüz laboratuvar arkadaşlarıma da teşekkür ederim.

Çalışmalarında maddi ve teknik destek sunan İTÜ BAP birimine ve İTÜ Yüksek Başarımlı Hesaplama Merkezine teşekkürlerimi sunarım.

Mart 2021

Fatma DİKÇAL



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xiii
SEMBOLLER	xv
TABLO LİSTESİ	xvii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xix
ÖZET.....	xxiii
SUMMARY	xxvii
1. GİRİŞ....	1
Tezin Amacı ve Kapsamı	1
2. TEORİK KISIM	3
2.1 Giriş.....	3
2.2 Yarı İletken Malzemeler.....	3
2.2.1 Yarı iletkenlerin sınıflandırılması.....	5
2.2.1.1 İnorganik temelli yarı iletkenler	5
2.2.1.2 Organik temelli yarı iletkenler	7
2.2.2 Yarı iletkenlerin iç iletkenliği.....	7
2.2.3 Yarı iletkenlerin safsızlık iletkenliği (Katkılama)	8
2.3 Organik Yarı İletkenler	10
2.3.1 Organik yarı iletkenlerin genel özellikleri.....	10
2.3.2 Organik yarı iletken malzemelerin sınıflandırılması	12
2.3.3 Organik yarı iletkenlerin elektronik yapısı ve iletkenliği	15
2.3.4 Organik yarı iletkenlerin uygulama alanları	18
2.3.4.1 Organik ışık yayan diyotlar (OLED)	19
2.3.4.2 Organik alan etkili transistörler (OFET).....	20
2.3.4.3 Organik fotovoltaiik hücreler (OPV)	20
2.3.4.4 Organik fotodedektörler (OPD)	21
2.3.4.5 Organik elektrokromik cihazlar (OECD)	22
2.3.4.6 Organik lazerler (OL)	22
2.4 Tiyofenler	25
2.4.1 Tiyofenin sentez yöntemleri	27
2.4.2 Tiyofenin reaksiyonları.....	29
2.5 Ditiyenyotiyoferenler	32
2.5.1 Ditiyenyotiyoferenlerin özellikleri	32
2.5.2 Ditiyenyotiyoferenlerin sentez yöntemleri	32
2.6 Alkil Sübstitüentli Ditiyenyotiyoferenler	34
2.7 Polifosforik Asit (PPA)	36
2.7.1 Polifosforik asitin genel özellikleri.....	36
2.7.2 Polifosforik asitin reaksiyonları.....	36
2.8 Poliditiyenyotiyoferenler	38

3. DENEYSEL KISIM	41
3.1 Kullanılan Kimyasallar.....	41
3.2 Kullanılan Cihazlar.....	41
3.3 Sentez Metotları.....	41
3.3.1 Alkil sübstitüentli ditiyenotiyofenlerin sentez metotları	41
3.3.2 Alkil-aril sübstitüentli ditiyenotiyofenlerin sentez metotları.....	42
3.3.3 Alkil-aril ve alkil sübstitüentli ditiyenotiyofenlerin kenetlenme reaksiyonları	43
3.3.3.1 OMeTPA-DOB ile Alkil-DTT-Br'lerin Suzuki kenetlenme reaksiyonları	43
3.3.3.2 Tiyofen-DOB ile Alkil-DTT-Br'lerin Suzuki kenetlenme reaksiyonları.....	43
3.3.4 Nonil-DTT-Ditiyofen ve DTNBT'nin elektropolimerizasyon reaksiyonları.....	44
3.4 Alkil DTT'lerin Sentezinin Reaksiyon Mekanizmaları	44
3.4.1 Dianyon oluşum mekanizması.....	44
3.4.2 Kükürt bağlı dianyon eldesi ve diketon oluşum reaksiyon mekanizması	45
3.4.3 PPA ile halka oluşum mekanizması: DTT eldesi	45
3.4.4 DTT'nin bromlama reaksiyon mekanizması	45
3.4.5 Tiyofen-DOB'un sentezinin reaksiyon mekanizması	46
3.4.6 Suzuki kenetlenme reaksiyon mekanizması	46
3.5 Sentezi Yapılan Bileşikler ve Yapı Tayini	48
3.5.1 2,3,4,5-Tetrabromotiyofen sentezi (18)	48
3.5.2 3,4-Dibromotiyofenin sentezi (40)	48
3.5.3 Alkil-DTT'lerin sentezi	48
3.5.3.1 1-Bromoundekan-2-on'un sentezi (41a).....	49
3.5.3.2 1-1'-(tiyofen-3,4-diilbis(sulfanedil))bis(undekan-2-on)'un sentezi (Nonil-Diketon)(42a)	49
3.5.3.3 3,5-dinonilditiyeno [2,3-b:2',3'-d]tiyofen'in sentezi (Nonil-DTT)(43a)	50
3.5.3.4 1-Bromononan-2-on'un sentezi(41c)	50
3.5.3.5 1-1'-(tiyofen-3,4-diilbis(sulfanedil))bis(heptan-2-on)'un sentezi (Heptil-Diketon)(42c)	51
3.5.3.6 3,5-diheptilditiyeno [2,3-b:2',3'-d]tiyofen'in sentezi (Heptil-DTT)(43c)	51
3.5.3.7 1-Bromooktan-2-on'un sentezi(41b)	52
3.5.3.8 1-1'-(tiyofen-3,4-diilbis(sulfanedil))bis(heksan-2-on)'un sentezi (Heksil-Diketon)(42b).....	52
3.5.3.9 3,5-diheksilditiyeno [2,3-b:2',3'-d]tiyofen'in sentezi (Heksil-DTT)(43b).....	53
3.5.3.10 1,1'-(tiyofen-3,4-diilbis(sulfanediil))bis(propan-2-on)'un sentezi (Metil-Diketon)(57)	54
3.5.3.11 3,5-dimetilditiyeno [2,3-b:2',3'-d]tiyofen'in sentezi (Metil-DTT)(58).....	54
3.5.4 Alkil-Aril-DTT'lerin sentezi	55
3.5.4.1 1-((4-((2-okso-2-feniletil)tiyo)tiyofen-3-il)tiyo)undekan-2-on'un sentezi (Fenil-Nonil-Diketon)(45)	55
3.5.4.2 3-nonil-5-fenilditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen'in sentezi (Fenil-Nonil-DTT) (46).....	56
3.5.5 Diğer sentezler	56

3.5.5.1 2,6-dibromo 3,5-dinonilditiyeno [2,3-b:2',3'-d]tiyofen'in sentezi (Nonil-DTT-Br)(47a)	56
3.5.5.2 2,6-dibromo 3,5-diheksilditiyeno [2,3-b:2',3'-d]tiyofen'in sentezi (Heksil-DTT-Br)(47b)	57
3.5.5.3 2,6-dibromo-3-nonil-5-fenilditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen'in sentezi (Fenil-Nonil-DTT-Br)(47c)	57
3.5.5.4 4-Bromo-N,N-bis(4-Metoksifenil) Anilin'in sentezi (OMeTPA-Br)(55)	58
3.5.5.5 4-metoksi-N-(4-metoksifenil)-N-(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2 dioksaborolan -2-il)fenil)anilin'in Sentezi (OMeTPA-DOB) (48)	58
3.5.5.6 4,4'-(3,5-dinonilditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen-2,6-diil) bis(N,N-bis(4-metoksi fenil)anilin) sentezi (Nonil-DTT-OMeTPA)(49a)	59
3.5.5.7 4,4'-(3,5-diheksilditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen-2,6-diil)bis(N,N-bis (4-metoksi fenil)anilin) sentezi (Heksil-DTT-OMeTPA)(49b)	60
3.5.5.8 4,4,5,5-Tetrametil-2-(2-tienil)-1,3,2-dioksaborolan sentezi (Tiyofen-DOB) (50)	60
3.5.5.9 3,5-dinonil-2,6-di(tiyofen-2-il)ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen'in sentezi (Nonil-DTT-Ditiyofen) (51a)	61
3.5.5.10 3,5-diheksil-2,6-di(tiyofen-2-il)ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen'in sentezi	61
3.5.5.11 3-nonil-5-fenil-2,6-di(tiyofen-2-il)ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen'in sentezi (Fenil-Nonil-DTT-Ditiyofen) (51c)	62
3.5.5.12 Bis(tiyofen)-(4,4'-dinonil-2,2'-bitiyazol) sentezi (DTNBT) (54)	63
3.6 Elektropolimerizasyon	63
3.7 Polimerlerin İn-Situ Spektroeletrokimyasal Ölçümleri	63
3.8 Hesaplamalı Kimya	64
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	65
4.1 Hesaplamalı Kimya Çalışmaları	65
4.1.1 Ditiyenotiyofen izomerlerinin Mülliken yük dağılımları, enerjileri ve dipol momentleri	65
4.1.2 Alkil-DTT'lerin(Nonil-DTT) geometrik yapı analizi	66
4.2 Deneylerle İlgili Bulgular Ve Gözlemler	68
4.3 Optoelektronik Çalışmalar	69
4.4 Polimerlerle İlgili Çalışmalar	73
4.4.1 Monomerlerin elektropolimerizasyonları ve karakterizasyonları	73
4.4.2 Polimerlerin elektrokimyasal ve spektroelettronik çalışmaları	74
4.4.3 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri	77
5. SONUÇ	81
KAYNAKLAR	83
EKLER	97
ÖZGEÇMİŞ	119



KISALTMALAR

DTT	: Ditiyenotiyofen
<i>t</i>-BuLi	: Tersiyerbütil lityum
<i>n</i>-BuLi	: <i>n</i> -Butil lityum
THF	: Tetrahidrofuran
NBS	: N-Bromosüksinimid
PPA	: Polifosforik asit
DCM	: Diklorometan
DMF	: <i>N,N</i> -Dimetilformamid
Th	: Tiyofen
Ph	: Fenil
EA	: Etil asetat
ACE	: Aseton
ACN	: Asetonitril
DCM	: Diklorometan
TPA	: Trifenilamin
OMeTPA-	: 4,4-dimetoksitritfenilamin süstitüenti
¹³C NMR	: Karbon Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
¹H NMR	: Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
MS	: Kütle spektroskopisi
UV	: UV Spektroskopisi
İTO	: İndiyum Kalay Oksit
CV	: Döngülü Voltametri
HOMO	: En yüksek enerjili dolu orbital
LUMO	: En düşük enerjili boş orbital
Φ_h	: Boşluk Enjeksiyon Bariyeri
Φ_e	: Elektron Enjeksiyon Bariyeri
E_f	: Fermi Düzeyi
E_g^{op}	: Optik Bant Aralığı
E_g^{el}	: Elektronik Bant Aralığı



SEMBOLLER

°C	: Celsius Dercesi
g	: Gram
L	: Litre
M	: Molar
mg	: Miligram
ml	: Mililitre
mmol	: Milimol
nm	: Nanometre
ppm	: Milyonda bir birim
σ	: İletkenlik sembolü
ϵ	: Dielektrik sabiti
e	: Elektron yükü
S/cm	: İletkenlik birimi
δ	: NMR'da kimyasal kayma (birimi ppm)
pH	: Çözeltide asitlik veya bazlılığın ölçüsü



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4.1 : Ditiyenyotiyofen bileşiğinin izomerlerinin gaz fazında B3YLP/6-31G+ temel setiyle hesaplanan optimize geometrisine ait E, μ değerleri	66
Çizelge 4.2 : Nonil -DTT molekülünün Gaussian 09W DFT-B3LYP/6-31G+ temel hesaplanan konformer açıları ve enerjileri.....	67
Çizelge 4.3 : Sentezlenen monomerlerin maksimum absorpsiyon dalga boyu, optik bant aralığı ve Stoke kayma değerleri.....	72
Çizelge 4.4 : P1 ve P3'ün optik bant özellikleri	76
Çizelge 4.5 : Polimerlerin kapasitans değerleri.....	78



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Atomların iletkenlik ve değerlik bandı oluşturmaları.....	4
Şekil 2.2 : Katıların bant teorisi.....	5
Şekil 2.3 : Silisyum atomu için N-tipi ve P-tipi katkılama.	8
Şekil 2.4 : N-tipi ve P-tipi yarı iletkenlerin donör ve akseptör düzeyleri.	9
Şekil 2.5 : Organik yarı iletkenlerde N-tipi ve P-tipi katkılama.	10
Şekil 2.6 : Yaygın olarak kullanılan küçük molekül ve polimer yarı iletkenler .	15
Şekil 2.7 : Organik yarı iletkenlerden elde edilen esnek malzemeler	19
Şekil 2.8 : Organik ışık yayan diyotlar	19
Şekil 2.9 : Organik alan etkili transistörler.....	20
Şekil 2.10 : Organik alan etkili transistörler.....	21
Şekil 2.11 : Organik fotodetektörler	21
Şekil 2.12 : Organik elektrokromik cihazlar.	22
Şekil 2.13 : Organik lazerler.....	23
Şekil 2.14 : Tiyofen, pirol, furan bileşiklerinin kimyasal yapısı ve hibrit gösterimi.	25
Şekil 2.15 : Tiyofen, pirol ve furan halkalarının dipol momentleri.	26
Şekil 2.16 : Tiyofen halkasının B3LYP/6-31+G(d,p) temel setiyle hesaplanan moleküler elektrostatik potansiyel (a) ve elektron yoğunluk (b) haritaları	26
Şekil 2.17 : Tiyofen halkasının B3LYP/6-31+G(d,p) temel setiyle hesaplanan en yüksek dolu moleküler orbitalleri (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbitalleri (LUMO).	27
Şekil 2.18 : Tiyofen halkasının Hinsberg yöntemiyle sentez reaksiyonu.	27
Şekil 2.19 : Tiyofen halkasının Paal-Knorr yöntemiyle sentezi.	28
Şekil 2.20 : Tiyofen halkasının Fiesselman yöntemiyle sentez reaksiyonları.....	28
Şekil 2.21 : Tiyofenin halkasının Gewald metoduyla sentez reaksiyonu.....	29
Şekil 2.22 : Tiyofenin diğer sentez reaksiyonları.....	29
Şekil 2.23 : Tiyofenin rezonans yapıları.	30
Şekil 2.24 : Tiyofene 2,5 ve 3,4 konumlarından elektrofilik katılma sonucu elde edilen rezonans yapıları.	30
Şekil 2.25 : Tiyofenin elektrofilik reaktiflerle reaksiyonları.....	30
Şekil 2.26 : Tiyofenin diğer reaksiyonları.....	31
Şekil 2.27 : Ditiyenyotiyojen bileşiğinin izomerleri.....	32
Şekil 2.28 : Ditiyenyotiyojen bileşiğinin ilk sentez metotları.....	33
Şekil 2.29 : Tetrametilditiyenyotiyojen bileşiğinin sentez yöntemi.....	33
Şekil 2.30 : 2,6-disübstitüye DTT sentezleri.....	34
Şekil 2.31 : Dört aşamalı DTT sentezi.	34
Şekil 2.32 : Alkil sübstitüentli ditiyenyotiyojenler.	35
Şekil 2.33 : 3,5-dialkil grupları içeren DTT sentez yöntemi.....	35
Şekil 2.34 : Polifosforik asitin kimyasal yapısı.....	36
Şekil 2.35 : Aromatik halkalardan PPA aracılığıyla ketonlaşma reaksiyonları.....	37
Şekil 2.36 : Aromatik olmayan yapılardan PPA aracılığıyla ketonlaşma reaksiyonları	37

Şekil 2.37 : Alkenil asitlerden PPA aracılığıyla ketonlaşma reaksiyonları.	37
Şekil 2.38 : PPA aracılığıyla heteroaromatik bileşiklerin oluşum reaksiyonları.	38
Şekil 2.39 : PPA aracılığıyla gerçekleştirilen diğer reaksiyonlar.	38
Şekil 3.1 : Grubumuzun 3,5-disübstitye DTT sentez yöntemi.....	42
Şekil 3.2 : Alkil-aril grupları içeren DDT'lerin sentezi.	42
Şekil 3.3 : Alkil DTT-Br ile OMeTPA-DOB'nın kenetlenme reaksiyonu.	43
Şekil 3.4 : Alkil DTT-Br ile Tiyofen-DOB'nın kenetlenme reaksiyonu.....	43
Şekil 3.5 : Alkil DTT'lerin ve DTNBT'nin elektropolimerizasyon reaksiyonları.	44
Şekil 3.6 : <i>t</i> -Buli ile 3,4-bromotiyofenden dianyon oluşumu reaksiyon mekanizması...	44
Şekil 3.7 : Kükürt bağlı dianyon eldesi ve diketon oluşum reaksiyon mekanizması	45
Şekil 3.8 : PPA kullanılarak diketondan DTT eldesi için reaksiyon mekanizması.	45
Şekil 3.9 : DTT'nin bromlanma reaksiyon mekanizması.....	46
Şekil 3.10 : Tiyofen-DOB sentez mekanizması.....	46
Şekil 3.11 : Alkil-DTT-OMeTPA'nın sentezinin mekanizması.	47
Şekil 3.12 : 2,3,4,5-Tetrabromotiyofen sentezi.	48
Şekil 3.13 : 3,4-Dibromotiyofenin sentezi.....	48
Şekil 3.14 : 1-Bromoundekan-2-on sentezi	49
Şekil 3.15 : Nonil-Diketon sentezi.....	49
Şekil 3.16 : Nonil-DTT'nin sentezi.....	50
Şekil 3.17 : 1-Bromononan-2-on sentezi.	50
Şekil 3.18 : Heptil-Diketon sentezi.....	51
Şekil 3.19 : Heptil-DTT sentezi.....	52
Şekil 3.20 : 1-Bromooktan-2-on sentezi	52
Şekil 3.21 : Heksil-Diketon sentezi	52
Şekil 3.22 : Heksil-DTT sentezi	53
Şekil 3.23 : Metil-Diketon sentezi	54
Şekil 3.24 : Metil-DTT sentezi	54
Şekil 3.25 : Fenil-Nonil-Diketon sentezi	55
Şekil 3.26 : Fenil-Nonil-DTT sentezi	56
Şekil 3.27 : Nonil-DTT-Br sentezi	56
Şekil 3.28 : Heksil-DTT-Br sentezi	57
Şekil 3.29 : Fenil-Nonil-DTT-Br sentezi.....	57
Şekil 3.30 : OMeTPA-Br sentezi.....	58
Şekil 3.31 : OMeTPA-DOB sentezi	58
Şekil 3.32 : Nonil-DTT-OMeTPA sentezi.....	59
Şekil 3.33 : Heksil-DTT-OMeTPA	60
Şekil 3.34 : Tiyofen-DOB sentezi.....	60
Şekil 3.35 : Nonil-DTT-Ditiyofen sentezi	61
Şekil 3.36 : Heksil-DTT-ditiyofen sentezi.....	61
Şekil 3.37 : Fenil-Nonil-DTT-Ditiyofen sentezi.....	62
Şekil 3.38 : DTNBT sentezi.....	63
Şekil 4.1 : Ditiyenotiyofen izomerlerinin DFT/B3LYP/6-31G+ metoduyla hesaplanmış Mulliken yük popülasyonu.	65
Şekil 4.2 : Nonil-DTT'nin hesaplama için başlangıç konformeri.	66
Şekil 4.3 : Nonil-DTT'nin tarama koordinatlarına karşı enerji değişim grafiği	67
Şekil 4.4 : Nonil-DTT'nin en kararlı konformerleri.....	68
Şekil 4.5 : Nonil-DTT'nin (43a) DCM içindeki absorpsiyon spektrumu (a) 10 ⁻³ M Nonil-DTT, 0.1 M TBAPF ₆ destek elektrolit içeren ACN/DCM (1:3) çözeltide 100 mV/s tarama hızında elde edilen döngülü voltagram (b).....	70

Şekil 4.6: Heptil-DTT'nin (43a) DCM içindeki absorpsiyon spektrumu (a) 10^{-3} M Heptil-DTT, 0.1 M TBAPF ₆ destek elektrolit içeren ACN/DCM (1:3) çözeltide 100 mV/s tarama hızında elde edilen döngülü voltamogram (b).	70
Şekil 4.7 : Heksil-DTT'nin (43a) DCM içindeki absorpsiyon spektrumu (a) 10^{-3} M Heksil-DTT, 0.1 M TBAPF ₆ destek elektrolit içeren ACN/DCM (1:3) çözeltide 100 mV/s tarama hızında elde edilen döngülü voltamogram (b)	71
Şekil 4.8 : Nonil-DTT-OMeTPA'nın DCM içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları.....	71
Şekil 4.9 : Nonil-DTT-OMeTPA'nın 0.1 M TBAPF ₆ ve 10^{-3} M monomer içeren ACN/DCM (1:3 v/v) çözelti hazırlanarak 100 mV/s tarama hızında elde edilen döngülü voltamogramı (a) ve monomerin DCM içindeki çözeltisinin UV lambasındaki görüntüsü (b).....	71
Şekil 4.10 : Heksil-DTT-OMeTPA'nın DCM'deki çözeltisinin absorpsiyon ve emisyon spektrumları.	72
Şekil 4.11 : Heksil-DTT-OMeTPA 0.1 M TBAPF ₆ ve 10^{-3} M monomer içeren ACN/DCM çözelti hazırlanarak 100 mV/s tarama hızında elde edilen döngülü voltamogramı (a) ve monomerin DCM'deki çözeltisinin UV altındaki görüntüsü (b).....	72
Şekil 4.12 : 0.1 M M1 (a) 0.1 M M2 (b) ve 0.1 M M1+M2 karışımının (c) 0.1 M TBAPF ₆ ve ACN:DCM (1:3 v/v) içerisinde 100 mV s ⁻¹ tarama hızında 0 - 1.4 V aralığında elektropolimerizasyonu sırasında elde edilen döngülü voltamogramlar.	73
Şekil 4.13 : Monomerlerin 0.1M TBAPF ₆ /ACN içerisinde 100mVs ⁻¹ tarama hızındaki CV'lerinin karşılaştırılması.	74
Şekil 4.14 : Polimerlerin 0.1M TBAPF ₆ /ACN içerisinde 100 mVs ⁻¹ tarama hızındaki CV'lerinin karşılaştırmaları.	74
Şekil 4.15 : Farklı sayıda döngü uygulanarak elde edilen P1(a) P3 (b) polimerlerinin 0.1 M TBAPF ₆ destek elektrolit içeren ACN:DCM (1:3 v/v) çözücü karışımında 100 mV/s tarama hızında elde edilen voltamogramlarının karşılaştırılması.	75
Şekil 4.16 : a) P1 b) P3 polimerlerinin farklı tarama hızları ile elde edilen döngülü voltamogramları.	75
Şekil 4.17 : a) P1 b) P3 polimer filmlerinin 0.1 M TBAPF ₆ /ACN içerisinde 0.0-1.4 V aralığında farklı potansiyeller uygulanarak elde edilen UV-Vis absorpsiyon spektrumları.	76
Şekil 4.18 : P1, P2 ve P3'ün farklı potansiyellerde elde edilen Nyquist (a), Bode ve Bode faz (b) diyagramları.	77
Şekil 4.19 : Anodik ve katodik akım yoğunluklarının (a) tarama hızına ve (b) tarama hızının kareköküne değişimine bağlılığı.	78
Şekil 4.20 : Polimerik filmler için eşdeğer devre modeli ve EIS ölçümlerinden deneysel olarak elde edilen iletkenlik (admitans ,Y) değerlerinin karşılaştırılması. ..	78
Şekil A.1 : 1-Bromoundekan-2-on ¹ H-NMR.....	98
Şekil A.2 : 1-Bromoundekan-2-on ¹³ C-NMR	98
Şekil A.3 : Nonil-Diketon ¹ H-NMR.....	99
Şekil A.4 : Nonil diketon ¹³ C-NMR.....	99
Şekil A.5 : Nonil Diketon kütle spektrumu.....	100
Şekil A.6 : Nonil DTT ¹ H-NMR	100
Şekil A.7 : Nonil DTT ¹³ C-NMR	101
Şekil A.8 : Nonil DTT kütle spektrumu	101
Şekil A.9 : 1-Bromononan-2-on ¹ H-NMR	102

Şekil A.10 : Heptil diketon ^1H -NMR.....	102
Şekil A.11 : Heptil diketon ^{13}C -NMR	103
Şekil A.12 : Heptil DTT ^1H -NMR.....	103
Şekil A.13 : 1-Bromooktan-2-on ^1H -NMR.....	104
Şekil A.14 : Heksil diketon ^1H -NMR	104
Şekil A.15 : Heksil diketon ^{13}C -NMR.....	105
Şekil A.16 : Heksil DTT ^1H -NMR	105
Şekil A.17 : Heksil DTT ^{13}C -NMR	106
Şekil A.18 : Metil-Diketon ^1H -NMR.....	106
Şekil A.19 : Fenil-Nonil-Diketon ^1H -NMR.....	107
Şekil A.20 : Fenil-Nonil-Diketon ^{13}C -NMR.....	107
Şekil A.21 : Fenil-Nonil-DTT ^1H -NMR.....	108
Şekil A.22 : Fenil-Nonil-DTT ^{13}C -NMR.....	108
Şekil A.23 : Nonil-DTT-Br ^1H -NMR	109
Şekil A.24 : Nonil-DTT-Br ^{13}C -NMR.....	109
Şekil A.25 : Heksil-DTT-Br ^1H -NMR.....	110
Şekil A.26 : Heksil-DTT-Br ^{13}C -NMR.....	110
Şekil A.27 : Fenil-Nonil-DTT-Br ^1H -NMR	111
Şekil A.28 : Fenil-Nonil-DTT-Br ^{13}C -NMR	111
Şekil A.29 : OMeTPA-Br ^1H -NMR	112
Şekil A.30 : OMeTPA-DOB ^1H -NMR	112
Şekil A.31 : Nonil-DTT-OMeTPA ^1H -NMR	113
Şekil A.32 : Nonil-DTT-OMeTPA ^{13}C -NMR	113
Şekil A.33 : Heksil-DTT-OMeTPA ^1H -NMR.....	114
Şekil A.34 : Heksil-DTT-OMeTPA ^{13}C -NMR.....	114
Şekil A.35 : Tiyofen-DOB ^1H -NMR	115
Şekil A.36 : Tiyofen -DOB kütle spektrumu	115
Şekil A.37 : Nonil-DTT-Ditiyofen ^1H -NMR.....	116
Şekil A.38 : Nonil-DTT-Ditiyofen kütle spektrumu	116
Şekil A.39 : Heksil-DTT-Ditiyofen ^1H -NMR	117
Şekil A.41 : Heksil-DTT-Ditiyofen ^{13}C -NMR	117
Şekil A.42 : Fenil-Nonil-DTT-Ditiyofen ^1H -NMR	118
Şekil A.43 : Fenil-Nonil-DTT-Ditiyofen ^{13}C -NMR.....	118

ALKİL SÜBSTİTÜENTLİ DİTİYENOTİYOFENLERİN SENTEZİ VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Günümüz dünyasındaki elektronik cihazlarda, organik yarı iletkenlerin kullanımı büyük bir önem kazanmıştır. Bunun nedeni organik yarı iletkenlerin, inorganik yarı iletkenlere göre kolay üretim teknolojilerine, düşük üretim maliyetine, mekanik esnekliğe ve çok yönlü kullanım alanlarına sahip olmasıdır. İnorganik yarı iletkenlerle yapılması imkânsız değişimler, organik yarı iletkenler ile yapılmaktadır. Bu değişimler içerisinde en göze çarpanı organik malzemeyi mürekkep gibi kullanabilmektir. Bu özellik, hem kolay hem hızlı üretime olanak sağlar. Böylelikle devreler esnek hale getirilebilir ve sert kutuların içine korunmasına gerek kalmaz. Organik yarı iletkenlerin sahip oldukları bu avantajlar, organik ışık yayan diyotlar (OLED), organik alan etkili transistörler (OFET), organik fotovoltaiik piller (OPV) organik fotodedektörler (OPDS), elektrokromik cihazlar (OECD), organik lazerler (OL) ve benzeri elektronik cihazlarda organik yarı iletkenlerin kullanımını çekici hale getirmektedir.

Birleşik tiyofen bileşikler, son zamanlarda yayımlanan birkaç yayında belirtildiği gibi, geniş bant boşlukları nedeniyle çok iyi çevresel kararlılık sergiler. Çeşitli birleşik tiyofen birimleri arasında, ditiyeno [3,2-b: 2',3'-d] tiyofen (DTT) S atomundan kaynaklı elektron açısından zengin olması nedeniyle dörör olarak büyük ilgi görmüştür. Birleşik tiyofen yapılarında π konjugasyonu artması moleküllerin yük taşıyıcı hareketliliğini artırabilir. Bununla birlikte, çoğu durumda, konjugasyonun artması çözünürlük, işlenebilirlik, bozulma gibi sorunlara neden olabilir. Organik yarı iletkenin çözünürlüğü uygulamalar ve deneyler için önemli bir faktördür. Bu nedenle, çözünürlüğü ve işlenebilirliği artırmak için DTT çekirdeğinin 3- ve 5-pozisyonlarında alkil grupları içeren alkil DTT'leri sentezledik.

Ditiyenotiyofenlerin birçok sentez yöntemi mevcuttur lakin bu sentezler uzun basamaklar içermektedir. Alkil sübstitüentli (3, 5 konumundan) ditiyenotiyofenlerin sentezi de, önceki çalışmalarda en az dört basamak içerdiğinden bu bileşiklerin kullanımı yaygınlaşmamıştır.

Bu çalışmada alkil grubu içeren ditiyenotiyofenlerin sentezi, diketon oluşumu ve halka kapama basamakları olmak üzere sadece iki adımda gerçekleştirildi. Yapısı ve özellikleri aydınlatıldı. Bunun dışında DTT halkasının 3 ve 5 konumlarında alkil ve aril grubunu birlikte içeren ditiyofenlerin sentezi de yine iki basamakta gerçekleştirildi. Alkil-DTT'lere tiyofen ve OMeTPA grupları bağlanarak bu moleküllerin de yapısı aydınlatıldı ve elektronik özellikleri incelendi. Sentezlenen moleküllerin polimerlerinin davranışlarının incelenmesi adına Nonil-DTT (M), nonil DTT ditiyofen (M1), DTNBT (M2) ve M1+M2 (1/1 w:w) monomerleri döngülü voltametri aracılığıyla polimerleştirildi.

Alkil-DTT'lerden en uzun zincirli nonil-DTT'nin en kararlı konformerini Gaussian 09W paket programıyla B3LYP/6-31G+ temel setiyle hesaplandı.

Alkil gruplarının ditiyenyotiyofen iskeletiyle aynı düzlemde olmadığı saptandı. Alkil DTT'lerin yaygın organik çözücülerdeki çözünürlüğünün iyi olduğu saptandı. Alkil DTT'ler düşük verimle elde edilmesine rağmen dört basamakta elde edilen sentez yöntemlerine göre daha yüksek verimli olduğu kanıtlandı.

UV spektrumlarından, Alkil DTT'lerin alkil grubundaki karbon sayısının azalması hafif bir botokromik etki (kırmızıya kayma) gösterdiği gözlemlendi. Bunun aksine alkil-DTT-OMeTPA'larda ise alkil gruplarındaki karbon sayısının azalması hipsokromik (maviye kayma) etki gösterdi. Alkil DTT'lerde bant aralığı 3.1 eV ile 3.8 eV arasında değişirken Alkil-DTT-MeOTPA'larda bant aralığının 2.8 eV'a kadar daraldığı gözlemlendi. Böylelikle MeOTPA'nın kenetlendiği moleküllerde OMeTPA'nın bant gap aralığını düşürerek elektron aktarımının daha iyi olmasını sağlayabileceği sonucuna varıldı.

Nonil-DTT (M), nonil DTT ditiyofen (M1), DTNBT (M2) ve M1+M2 (1/1 w:w) monomerlerinden sırasıyla P, P1, P2 ve P3 polimerleri, döngülü voltametri aracılığıyla potansiyodinamik yöntemle elde edilmiştir. P, P1, P2 ve P3 polimerlerini vermek üzere sırasıyla M, M1, M2 ve M1 + M2'nin (1/1 w: w) elektrokimyasal polimerizasyonu, 1 mM monomer konsantrasyonu içeren ACN: DCM (1: 3 v / v) içinde 0.1 M TBAPF₆'da monomerlerin anodik potansiyellerinin aktif aralığında tekrarlayan döngülerle gerçekleştirildi. M'nin elektropolimerizasyonu sonucunda polimer (P) oluşmadı.

P1, P2 ve P3 polimer filmlerin elektrokimyasal davranışlarını incelemek için, 0.1 M TBAPF₆ / ACN elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızlarında nötr ve oksitlenmiş durumları arasında tekrarlanan döngüsel voltametri ile çalışıldı. P3'ün ilk indirgeme tepe noktasının, P1 ve P2 polimerlerinininkilerden oldukça farklı olduğu gözlemlendi. Ayrıca P3, farklı tarama hızları altında iyi bir stabilite ve elektrot yüzeyine iyi yapışma davranışı gösterdi. Böylece, P3'ün stabilitesinin, P1 ve P2'nin stabilitesinden daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır.

Polimerlere elektrokimyasal katkılanmayla ve uygulanan potansiyel arttırıldıkça güçlü absorpsiyon zirveleri kademeli olarak azaldı ve daha uzun dalga boylarında polaronlar ve bipolaronlar oluşturdu. Polimer filmlerin spektroeletrokimyasal özellikleri ile ilgili olarak, P1 polimeri nötr durumda 456 nm'de, polaran durumunda 680 nm'de ve bipolar durumda 1022 nm'de üç absorpsiyon bandı sergilerken, polimer P3, batokromik bir kaymaya sahiptir. Polimerlerin optik bant boşlukları karşılaştırıldığında P3 filmi (1.95eV) P1 (2.17 eV)'e göre daha düşük bant aralığına sahiptir.

Polimer filmlerin elektrokromik özellikleri spektroeletrokimya ile araştırıldı. P1 nötr durumunda sarı-turuncu renge sahip olduğu görüldü ve oksidasyon seviyesinin artmasıyla şeffaf mavi-griye dönüştü. P3 ile ilgili olarak, nötr durumunda kırmızı bir renge sahipken oksitlenmiş durumda gri, orta oksitlenmiş durumda kahverengi oldu. Bu davranışları elektrokromik özelliğe sahip olduklarını gösterdi.

Polimer filmlerin yük transfer dirençleri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile ölçüldü; bu üç polimer arasında P3'ün akım yoğunluğunun en yüksek, direncinin ise en düşük olduğu ölçüldü. Böylece, polimer P3'ün diğer polimerlerden daha yüksek akım yoğunluğuna sahip olduğu anlaşıldı. Böylelikle, EIS ve CV sonuçlarına göre, P3'ün uygulamalar açısından daha iyi özelliklere sahip olduğu anlaşılmaktadır.

Sonuç olarak, çözünür alkil-DTT'leri iki aşamada sentezledik. Böylece alkil-DTT'lerin kolay sentez yöntemleri, iyi çözünürlükleri ve uygun elektrokimyasal özellikleri onların organik elektronik cihazlarda kullanımını artabilir. Alkil-DTT-OMeTPA OPV'lerde özellikle perovskite güneş pillerinde ufak modifikasyonlar yapılarak kullanılabilir.

Alkil-DTT'lerin d n r olarak kullanıldığı d n r-akseptör polimerlerinin elektrokromik ve kapasitör özellik taşıdığı yapılan ölçümlerle anlaşılmış olup geliştirilmeye a ıktır.

Anahtar Kelimeler: Organik yarı iletkenler, ditiyenyotiyofen, organik elektronik cihazlar, iletken polimerler, polifosforik asit





SYNTHESES OF ALKYL SUBSTITUTED DITHIENOTIOPHENES AND INVESTIGATION OF THEIR ELECTRONIC PROPERTIES

SUMMARY

In today's world, the use of organic semiconductors has gained great importance in electronic devices. The reason is that organic semiconductors have easier manufacturing technologies, low-cost manufacturing, mechanical flexibility and versatile usage areas compared to inorganic semiconductors. The changes that can not be achieved with inorganic semiconductors stem from organic semiconductors. The most striking of these changes is the ability to use organic material as ink. This feature allows both easy and fast manufacturing. Thus, circuits can be made flexible and do not need to be protected in rigid boxes. These advantages of organic semiconductors consist of organic light emitting diodes (OLED), organic field effect transistors (OFET), organic photovoltaic batteries (OPV) organic photodetectors (OPDS), electrochromic devices (OECD), organic lasers (OL) and similar electronics makes the usage of organic semiconductors very attractive in devices.

The fused thiophene compounds exhibit very good environmental stability due to their wide band gaps, as noted in several recent publications. Among the various fused thiophene units, dithieno [3,2-b: 2', 3'-d] thiophene (DTT) with interesting electric and optical properties has been attracted great attention as a donor due to its electron-rich origin from the S atom and has been used as an active group for the development of organic semiconductors for organic electronic devices.

Extension of the π system in a fused thiophene could increase charge carrier mobility of the molecules. However, in most cases, extension of conjugation could causes problems like solubility, solution processability, degradation. Solubility of organic semiconductor is one key factor for easier applications and experimentations. Therefore, We synthesized alkyl DTTs containing alkyl groups at the 3- and 5-positions of the DTT core in order to increase the solubility and processability.

There are many synthesis methods of dithienothiophenes, but these syntheses involve many steps. Previous studies showed that the dithienothiophenes with alkyl substituted (3,5 position) also has not become widespread because of synthesis methods consisted of at least four steps.

In this study, the synthesis of dithienothiophenes containing alkyl groups was carried out in only two steps: diketone formation and ring closure steps. Its structure and properties were illuminated. In addition, the synthesis of dithiophenes containing alkyl and aryl groups at the 3 and 5 positions of the DTT ring was also carried out in two steps. Thiophene and OMeTPA groups were attached to the alkyl-DTTs, and the structure of these molecules was clarified and their electronic properties were investigated. Nonyl-DTT (M), nonyl DTT dithiophene (M1), DTNBT (M2) and M1 + M2 (1/1 w: w) monomers were polymerized by means of cyclic voltammetry in order to investigate the behavior of polymers of synthesized molecules.

The most stable conformer of the longest chain nonyl-DTT from the alkyl-DTTs was calculated with the B3LYP / 6-31G+ basis set using the Gaussian 09W package program. It was found that the alkyl groups were not in the same plane with the dithienothiophene skeleton.

It was determined that the solubility of the alkyl DTTs in common organic solvents was good. Although the alkyl DTTs were obtained with low yield, they proved to be more efficient than the synthesis methods obtained in four steps.

UV-Vis spectra showed that a mildly bathochromic effect was observed as the number of carbon of the alkyl group decreases in the alkyl-DTTs. Unlike alkyl-DTTs, a hypsochromic shift was observed as the number of carbon of the alkyl group decreases in the alkyl-DTT-OMeTPAs. While the band gap of Alkyl DTTs ranged between 3.1eV and 3.8eV, it was observed that the band gap of Alkyl-DTT-OMeTPAs narrowed to 2.8 eV. Thus, it was concluded that OMeTPAs can provide better electron transfer by decreasing the band gap in the molecules with which it is coupled.

P, P1, P2 and P3 polymers, respectively, from nonyl-DTT (M), nonyl DTT dithiophene (M1), DTNBT (M2) and M1 + M2 (1/1 w: w) monomers were obtained by potentiodynamic method using with means of cyclic voltammetry. Electrochemical polymerizations of the monomers M, M1, M2 and M1 + M2 (1/1 w: w) were performed in 0.1 M TBAPF6 in ACN:DCM (1:3 v/v), containing 1 mM monomer concentration, by repetitive cycles at the active range of anodic potentials of the monomers to give the polymers P1, P2 nad P3, respectively. Polymer (P) was not formed as a result of the electropolymerization of M.

To investigate the electrochemical behavior of P1, P2 and P3 polymer films, cyclic voltammetry between neutral and oxidized states at different scanning speeds in 0.1 M TBAPF6 / ACN electrolyte solution was studied. It was observed that the first reduction peak of P3 was quite different from that of the P1 and P2 polymers. In addition, P3 showed good stability under different scanning speeds and good adhesion behavior to the electrode surface. Thus, it was concluded that the stability of P3 is better than the stability of P1 and P2.

As electrochemical doping of the polymers increased with the applied potential, the strong absorption peaks gradually decreased, generating polarons and bipolarons at longer wavelengths. Concerning the spectroelectrochemical properties of the polymer films, while P1 exhibited three absorption bands at 456 nm in the neutral state, 680 nm in polaron state, and 1022 nm in bipolaron state, P2 had absorption at 453 nm as reported previously, and the polymer film of P3 also had three absorption bands, i.e. 519 nm in the neutral state, 733 in polaron state and 1080 nm in bipolaron state. The polymer P3, derived from the mixture of the monomers M1 and M2, had a bathochromic shift. Comparing the optical band gaps of the polymers, P3 film had the lowest bandgap of 1.95 eV, compared with the band gaps of P1 (2.17 eV) and P2 (2.53 eV).

The electrochromic properties of the polymer film were investigated by spectroelectrochemistry. The polymer films changed their colors significantly from a neutral state to an oxidized state. Upon electrochemical oxidation and reduction of P1, the yellow color of the polymer film at the neutral state changed to light blue-grey at the oxidized state, and the red color of P3 at the neutral state turned to grey at the oxidized state while had a brown color at the intermediate oxidized state. This behavior showed that they have multi-colored properties.

Charge transfer resistances of the polymer films were measured by the electrochemical impedance spectroscopy, which indicated that the current density of P3 is the highest, having lower resistance, among the three polymers. Thus, the polymer P3 has higher current densities than other polymers. According to EIS and CV results, it is understood that it has better features in terms of P3 applications.

As a result, we synthesized soluble alkyl-DTTs in two steps. In this case, using of alkyl-DTTs and their derivatives in organic electronic devices may increase due to their easy synthesis method, good solubility and favorable electrochemical properties.

As a result, we synthesized soluble alkyl-DTTs in two steps. Thus, easy synthesis methods, good solubility and suitable electrochemical properties of alkyl-DTTs can increase their use in organic electronic devices. Alkyl-DTT-OMeTPA can be used by making minor modifications in OPVs, especially in perovskite solar cells. It has been understood by the measurements that the donor-acceptor polymers, in which alkyl-DTTs are used as a donor, have electrochromic and capacitor properties and could be improved.

Keywords: Organic semiconductors, dithienothiophene, organic electronic devices, conducting polymers, polyphosphoric acid.

1. GİRİŞ

Tezin Amacı ve Kapsamı

Günümüzün elektronik ve bilgi teknolojisi dünyasında, organik yarı iletkenler düşük maliyeti, kolay üretimi, esnekliği nedeniyle organik optoelektronik cihazlarda ana bileşen olarak önemli bir yer edinmiştir [1,2]. Bu nedenle organik ince film transistörler [3,4], organik elektrolüminesans cihazlar [5], organik güneş pilleri [6,7], organik sensörler [8] gibi organik yarı iletken malzemelere dayanan organik elektronik cihazlar akademik ve endüstriyel alanda büyük ilgi toplamaktadır [9].

Organik yarı iletkenler, silikon, galyum ve germanyum gibi inorganik yarı iletkenlerin yerini alabilen karbon ve hidrojen atomlarından ve bazen azot, kükürt ve oksijen gibi heteroatomlardan oluşan pi bağlı moleküllerden veya polimerlerden oluşan yeni nesil yarı iletkenlerdir [10]. Moleküler kristaller veya amorf ince filmler şeklinde bulunurlar. Bu nedenle moleküler cihazların araştırılması ve fabrikasyonu için yüksek hareketlilik, düzlemsellik, kararlılık, ucuz ve kolay işlenebilirliğe sahip küçük moleküllü veya polimer yapıdaki organik yarı iletkenlerin tasarımı, sentezi ve elektronik özelliklerinin belirlenmesi büyük bir önem kazanmıştır [11].

Ditienotiyofenler birleşik üç tiyofen halkasından oluşan elektronca zengin konjuge yapıya sahip düzlemsel bileşiklerdir. p- tipi bir yarı iletken özelliği taşıyan ditienotiyofenler (DTT), düzlemsel yapılarından dolayı yüksek konjugasyona sahiptir, ısıya ve ışığa dayanıklıdır [12,13]. Geniş pi konjugasyonu ve rijid düzlemsel yapısı sayesinde yüksek yük transferi, sıra dışı termal ve fotokimyasal kararlılığı, geniş absorpsiyon katsayısı ve yoğun lüminesans gibi özelliklerin bir araya toplandığı eşsiz bir organik yarı iletkenidir [14,15].

Literatürde alkil grubu içeren ve çözünürlüğü yüksek olan DTT'lerin [16,17] örnekleri olmasına rağmen sentezlerinin uzun basamaklar içermesinden dolayı yaygın kullanılamamaktadır. Grubumuzun geliştirdiği bir metotla alkil içeren DTT'lerin de iki basamakta sentezlenmesi sağlanmıştır [18].

Alkil-DTT'lerin sentezi ve bu DTT'lerin 3,5 konumundan türevlendirilmesiyle elde edilen bileşiklerin tasarımları, karakterizasyonları, optoelektronik özelliklerinin

incelenmesi, organik elektronik cihazlar için kullanılabilirliğinin belirlenmesi bu çalışmanın temelini oluşturmaktadır.



2.TEORİK KISIM

2.1 Giriş

Günümüzde teknolojinin hızlı gelişimi ve bilgi çağının da getirileriyle beraber elektronik cihazların esnekliğinin, kararlılığının, hafifliğinin, iletkenliğinin, verimliliğinin, geniş işlev kapasitesinin ve daha uygun maliyetle üretiminin önemi her geçen gün artmaktadır [19,20]. Bu nedenle, bu cihazlarda kullanılan sıcaklık, katkılama veya ışın gibi dışarıdan bir etkiyle iletkenlik düzeyleri değişebilen yarı iletkenlerin sentezi ve tasarımı da büyük önem kazanmıştır [21].

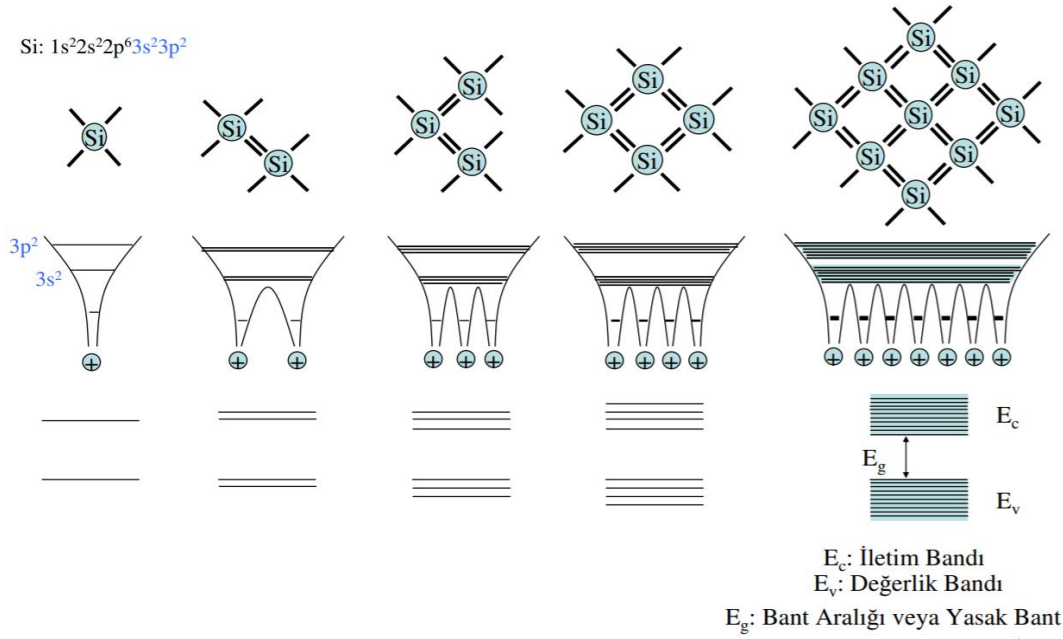
2.2 Yarı İletken Malzemeler

İletkenlik (elektronik), elektronların veya boşlukların hareket kolaylığı ile ilgili bir kavramdır. Elektronlar veya boşluklar ne kadar kolay hareket edebiliyorsa yani maddenin öz direnci ne kadar düşükse iletkenlik o denli yüksektir. Kısacası malzemenin elektrik akımını iletme yeteneğine iletkenlik denir [22]. Malzemeler özgül iletkenliklerine göre iletkenler, yalıtkanlar ve yarı iletkenler olarak üçe ayrılır.

$10^7 (\Omega \text{ m})^{-1}$ seviyesinde bir elektrik iletkenliğine sahip malzemeler iletken olarak kabul edilirken, 10^{-10} ile $10^{-20} (\Omega \text{ m})^{-1}$ arasında değişen çok düşük hatta yok denecek derecede elektrik iletkenliğine sahip malzemeler yalıtkan ve 10^{-6} ile $10^4 (\Omega \text{ m})^{-1}$ arasında orta seviyede bir iletkenliğe sahip olanlar yarı iletken olarak adlandırılır [23,24].

İletkenler, yarı iletkenler ve yalıtkanlar arasındaki farkı anlamak için katı hal fiziğinden yararlanılır [25]. Katı hal fiziğinde, elektronların katı cisimler içindeki fiziksel durumlarını tanımlayan kuramsal modele elektron bandı kuramı ya da bant kuramı denir. Bu modele göre, elektron enerjileri, uzaydaki serbest durumunun aksine katılar içinde ancak belli aralıklara düşen değerleri alabilirler [26]. Atomların birbirine çok yaklaşması nedeniyle, elektronların bağlı olduğu atom enerji düzeyleri belirsizleşir ve elektronlar, kendi kesikli düzeylerinden yalnızca birinde bulunacakları yerde bütün atomların bir araya gelmesiyle oluşan bant içindeki enerji

değerlerini paylaşır. Atomların dolu düzeylerinin yanı sıra boş düzeyleri de kendi aralarında bir araya gelerek diğer bandı oluşturur. İki bant arasındaki bölge ise yasak bant olarak adlandırılır ve elektronların enerjileri, yasak bantlara düşen değerleri alamaz. En yüksek enerjili dolu ya da yarı dolu bant değerlik (valans) bandı olarak adlandırılır. Üst kısımdaki boş banda ise iletkenlik bandı denir. Bu bantların oluşumu silisyum atomu üzerinden Şekil 2.1'de gösterilmiştir [25,27,28].



Şekil 2.1 : Atomların iletkenlik ve değerlik bandı oluşurması.

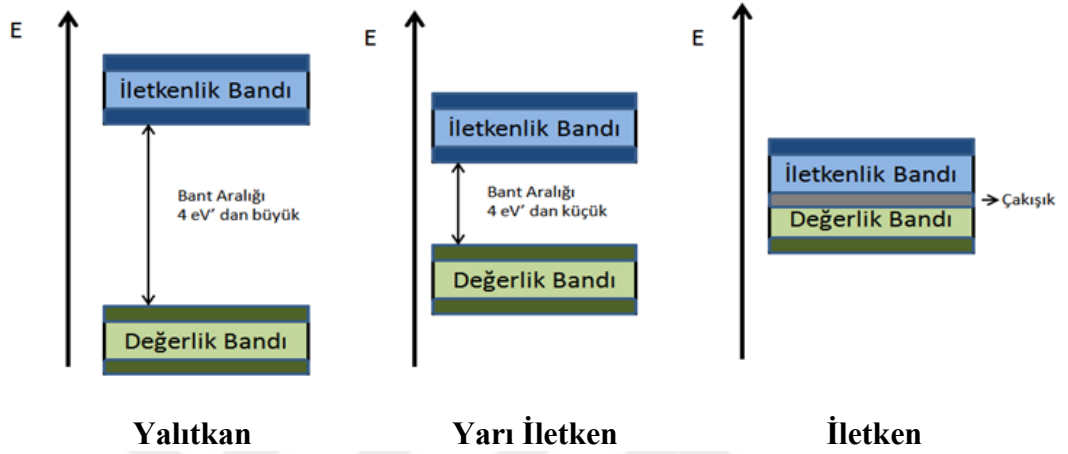
Atomlardaki elektron geçişlerine benzer şekilde, katılarda da enerji alıp vererek bir banttan diğerine elektron geçişi olanaklıdır. Bu geçişler sırasında aradaki yasak bantlar üzerinden atlanır, bu yasak bantlar bant boşluğu ya da bant aralığı olarak adlandırılır. Malzemenin yapısına göre, yasak bant aralığı değişkenlik gösterir [29,30]. Bant aralığına göre genellikle üç farklı grup malzeme tanımlanabilir: iletkenler, yalıtkanlar ve yarı iletkenler [31].

Şekil 2.2'de gösterildiği gibi iletkenlerde, değerlik bandıyla iletkenlik bandı arasında boşluk yoktur dolayısıyla elektronlar serbestçe hareket ederek kolaylıkla iletkenlik oluşturmaktadır. İletkenler, kendilerine verilen en küçük enerjiyi bile alabildiği için iletken malzemeye uygulanan çok zayıf bir elektrik alanının etkisiyle de akım oluşturacak bir hız kazanabilir.

Yalıtkanlarda ise, değerlik bandı bütünüyle doludur ve boş olan iletkenlik bandıyla arasındaki aralık (yasak bant) geniştir. Değerlik bandı dolu olduğu için içindeki bir elektronun bant içindeki bir başka enerji değerini alması, normal bir elektrik alanının

etkisi altında değerlik bandındaki elektronların bir ek hız kazanarak akım oluşturmaları olanaksızdır bu yüzden yalıtkanlar akım iletemez.

Yarı iletkenlerde ise bant boşluğu dışarıdan bir etkiyle (manyetik alan, ısı, ışın, katkılama) aşılabilecek seviyededir. Ve böylece normal koşullarda yalıtkan olan madde iletken hale geçer [32].



Şekil 2.2 : Katıların bant teorisi.

Yarı iletkenlerin en önemli özelliği, çeşitli faktörlerin etkisi altında elektrik iletkenliklerini farklı ölçülerde değiştirme yeteneğidir; sıcaklık, katkılama, radyasyon, ısı, ışın vb. Ve bu yetenek onların birçok alanda kullanılmasına zemin oluşturmaktadır [33].

2.2.1 Yarı iletkenlerin sınıflandırılması

Yarı iletkenler hem elementler hem de bileşikler şeklinde birçok malzeme sınıfını içerir. Bunlar kristalli ve amorf, katı ve sıvı, manyetik olmayan ve manyetik yapılarda olabilir. Bütün bu farklı yapılara rağmen hepsinin ortak özelliği hepsinin elektriksel özelliklerinin değiştirilebilme yeteneğine sahip olmalarıdır. Yarı iletkenleri farklı sınıflandırma yöntemleri mevcuttur. Kimyasal yapılarına göre aşağıdaki sınıflara ayrılır [34].

2.2.1.1 İnorganik temelli yarı iletkenler

Elementel inorganik yarı iletkenler: Silisyum, germanyum vb. gibi tek atomdan oluşan kristal yapıdaki yarı iletkenlerdir. Dört değerlik elektronuna sahiptirler. Atomlar mutlak sıfır sıcaklık noktasında birbirlerine kovalent bağ ile bağlıdırlar.

Sıcaklık yükseldiğinde, atomlardan elektronlar kopar ve kafes boyunca hareket etmekte serbest kalır, böylece orijinal pozisyonunda bir boşluk oluşturur. Bu serbest elektronlar ve boşluklar, yarı iletken içindeki elektriğin iletimini sağlar. Negatif ve pozitif yük taşıyıcıları sayıca eşittir [35].

Bileşik inorganik yarı iletkenler: Bileşik inorganik yarı iletkenler ikili, üçlü, dörtlü ve daha fazla bileşen halinde bulunabilir [36,37].

Elmas benzeri yarı iletkenler (III-V) : Bunlar, periyodik sistemin III grubunun (Ga, Al, In) elementleri ile V grubunun (As, Sb, P) oluşturdukları bileşiklerini içerir. (InSb, GaP, InP, GaAs, vb.) Grup III atomları 3 değerlik elektronuna ve grup V atomları 5 değerlik elektrona sahiptir. Böylece bu bileşiklerde atom başına ortalama değerlik elektron sayısı Ge ve Si atomlarında olduğu gibi 4 olur. $A^{III}B^V$ kristallerindeki bağlar kısmen iyonik özellik sergiler. Kovalent bağ özelliği daha fazla olduğu için yapıyı belirler, bunun sonucunda bu kristaller Ge ve Si'un yapısına en yakın analogları oluşturur [38,39].

Periyodik sistemin II ve VI gruplarının elementlerinin bileşikleri: $A^{II}B^{VI}$ (ZnSe, CdTe, ZnTe, CdS, vb.) şeklindeki yapılarda da atom başına ortalama 4 değerlik elektronu bulunur. Bu yapıların çoğunda, iyonik bağ kovalent bağdan daha baskındır. Lakin bazılarında, kovalent bağ iyonik bağdan daha baskındır. Her iki durumda da önceki gruplara nazaran daha az yarı iletkenlik özellik sergilerler [40,41].

VI ve VI gruplarının elemanları ve benzerleri: Yarı iletken olarak Grup VI elementleri Se ve Te, Ge ve Si'den daha önce biliniyordu ve Se, güneş pillerinde ve transistörlerde yaygın olarak kullanılıyordu. Grup V elementleri As, Sb, Bi hem yarı metal özellik, hem de yarı iletken özellik gösterirler. IV grup ve VI grubun oluşturduğu bileşiklerden grup V elementleri gibi davranırlar ve yarı iletken özellik gösterirler (PbTe, SnTe, GeTe, PbS, vs.). Genel olarak, grup VI (O, S, Se, Te) elementlerinin VI grup elementleri ile oluşturdukları yarı iletkenlerin çoğu henüz iyi anlaşılamamıştır [39,42].

Geçiş veya nadir toprak metalleri (Fe, Ni, Sm, Ti, V, Mn, Eu, vb.) ile grup VI elementlerin bileşikleri: Bu yarı iletkenlerde, bir iyonik bağ baskındır. Çoğunda bir çeşit manyetik özellik vardır (ferromanetler veya antiferromanetler). Yarı iletken ve

manyetik özelliklerin karşılıklı etkileri hem teorik açıdan hem de birçok pratik uygulama için ilginçtir. Bunlardan yaygın kullanılanlar Fe_3O_4 , V_2O_3 'dir [43].

Alaşım tipi yarı iletkenler: Bu yapılar 3 veya 4 atomun alaşımından oluşan ve yarı iletken özellik sergileyen yapılardır (CuFeS_2 , CuInSe_2 , AgInSe_2 ve CuFeSnS_4 vb.). Bu yapıdaki yarı iletkenler katkılama zorluğundan dolayı çok fazla kullanılmazlar. [44,45].

2.2.1.2 Organik temelli yarı iletkenler

Karbon, hidrojen ve diğer heteroatomları içeren, küçük moleküllü ya da polimerik yapıda olan, konjuge pi elektronlarına sahip ve içsel iletkenlikleri genellikle düşük olan yarı iletkenlerdir ($\sigma \sim 10^{-10} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Bunlar moleküler kristaller veya amorf yapıda bulunabilirler [46]. Bu organik yarı iletkenlerin iletkenlikleri, güçlü bir ışık veya ısı kullanılarak ya da katkılama yapılarak artırılabilir. Küçük moleküllü yarı iletkenler arasında rubren, antrasen, fullerenler pentasen vb. moleküller yer alırken, polimerik yapıdaki organik yarı iletkenlere polipirol, politiyofen, polianilin ve poli(3,4-etilen dioksitiyofen) (PEDOT) polifuran, poli(N-vinil karbazol), poli(p-fenilen) ve türevleri örnek verilebilir [47].

2.2.2 Yarı iletkenlerin iç iletkenliği

Ge ve Si gibi dört değerlikli element ya da III ve V grubun oluşturduğu InP, GaAs, InSb, GaP yapısındaki yarı iletkenlerde, elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına hareketinin sonucunda iletkenlik oluşur. Fakat kovalent bağ oluşumundan sonra yapıda serbest elektron ve boşluk bulunmadığından 0 K'de içsel iletkenlik gözlenmez yani 0 K'de değerlik bandı tam dolu iletkenlik bandı tam boş olduğundan bileşikler yalıtkan özellik gösterir.

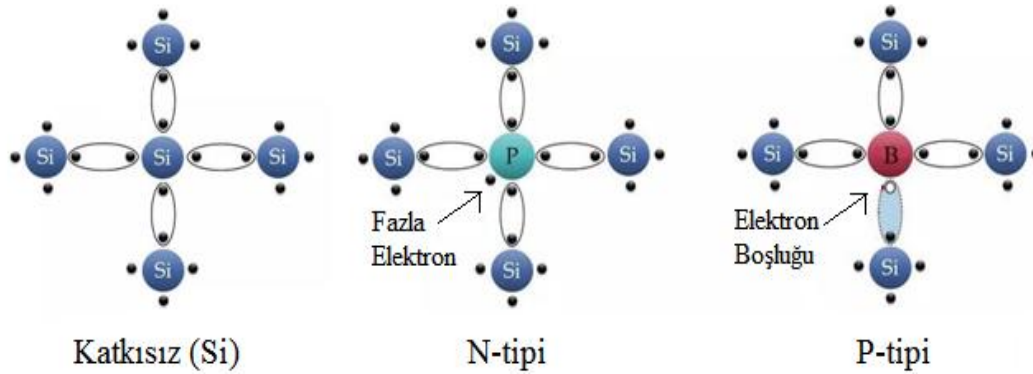
Sıcaklık artışıyla beraber kovalent bağların kopar ve değerlik bandından iletkenlik bandına elektron geçişi olur böylelikle malzeme iletken özellik kazanır. Bu durumda, iletkenlik bandında belirli sayıda elektron bulunur ve bu elektronların sayısı kadar değerlik bandında boşluklar oluşur. Hem boşluklar hem de elektronlar akım oluşumuna katkıda bulunurlar. Bir potansiyel uygulandığında elektronlar yüksek potansiyele doğru hareket ederken, boşluklar ise daha düşük potansiyele doğru hareket eder [32,48]. Bu yarı iletkenlerde serbest bir elektron bir boşlukla karşılaşırsa rekombine olur. Bu durumda elektronun boşlukla birleşerek tekrar yeterli enerji alana

kadar hareket özgürlüğünü kaybeder. Rekombinasyon, bir serbest elektron ve boşluğu aynı anda kaybolmasına yol açtığından iletkenlik azalır. Bir yarı iletkenin sıcaklığı yeterince yükseltirise istisnasız olarak tüm yarı iletkenlerde iç iletkenlik gözlenir [49,50].

2.2.3 Yarı iletkenlerin safsızlık iletkenliği (Katılama)

İçsel iletkenler nispeten zayıf termal kararlılığa ve zayıf iletkenliğe sahiptir. Bu nedenle bunları cihazlarda doğrudan kullanmak tercih edilmez. İçsel iletkenliği düşük çoğu yarı iletkenlere belirli oranda safsızlık katılarak iletkenlikleri önemli ölçüde artırılır. Katılanmış yarı iletkenler N tipi yarı iletkenler ve P tipi yarı iletkenler olmak üzere iki sınıfa ayrılır [51].

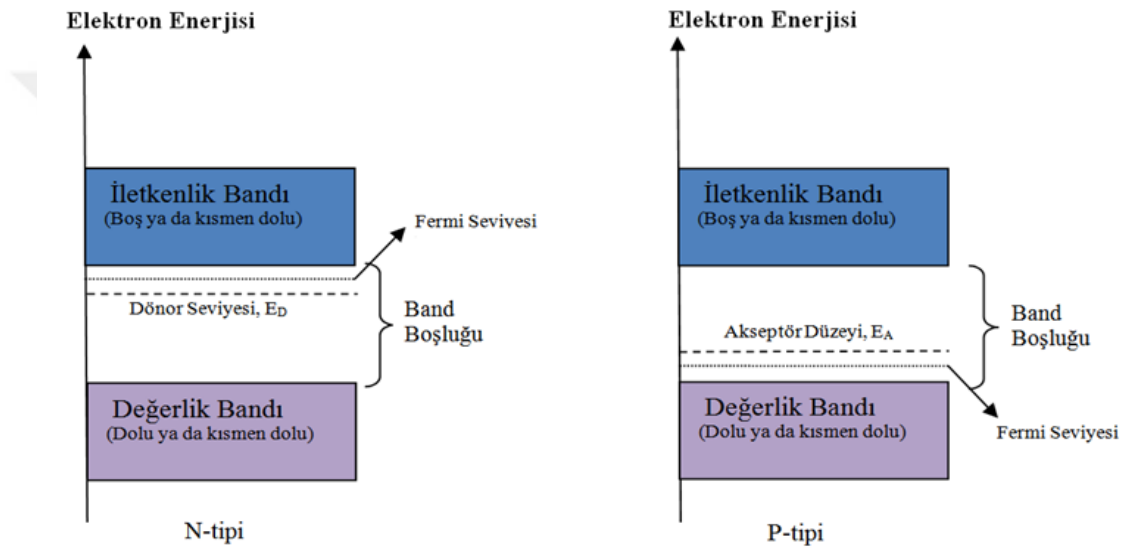
N tipi yarı iletkenlerde 5 değerlikli elektron taşıyıcılar (antimon, fosfor, arsenik gibi donör safsızlık) 4 değerlikli germanyum, silisyum vb. kristallere katılır. Kovalent bağların oluştuktan sonra açıkta kalan elektron sayesinde iletkenlik sağlanır. Donör enerji seviyesindeki elektronların iletkenlik bandına geçişi için gereken enerji değerlik bandını iletkenlik bandına uyarlamak için gereken enerjiden çok daha küçüktür ve taşıyıcılar esas olarak iletkenlik bandına uyarılan fazla elektronlardır ve bu tür iletkenlere N-tipi yarı iletken adı verilir [52].



Şekil 2.3 : Silisyum atomu için N-tipi ve P-tipi katılama.

Bor, alüminyum ve galyum gibi 3 değerlikli atomlar 4 değerlikli germanyum, silisyum vb. kristallere katıldığında boşluk meydana gelir. Değerlik bandındaki elektronlar alıcı seviyedeki bu boşluğu doldurmak için kolayca uyarılır. Elektronun bu boşluğu doldurması sonucunda değerlik bandında bir boşluk meydana gelir. Bu durumda değerlik bandı HTL olarak rol üstlenir. P-tipi yarı iletkenlerde boşluklar çoğunluk taşıyıcı, elektronlar azınlık taşıyıcıdır [53] (Şekil 2.3).

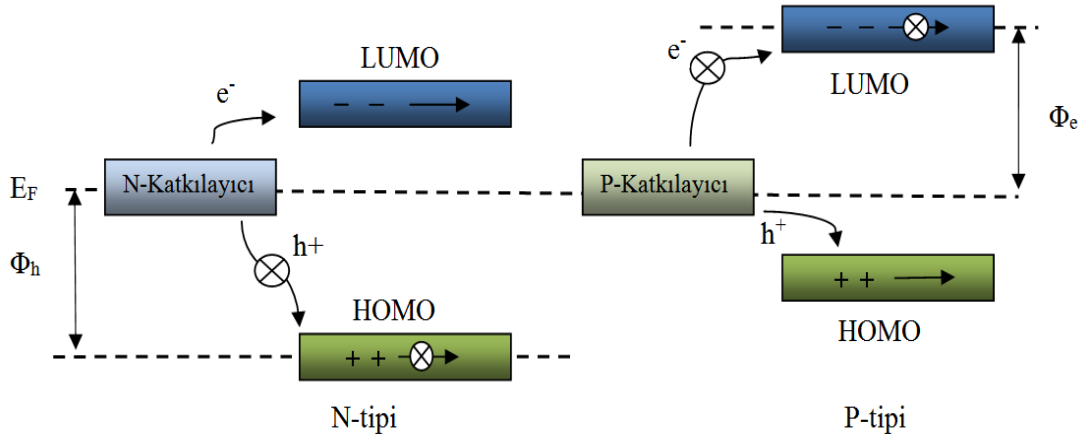
N- tipi yarı iletkenlerde d n r seviyesi iletkenlik bandına yakındır böylece fazla elektron kolaylıkla iletkenlik bandına geçerek iletkenlik sağlar. P-tipi yarı iletkenlerde ise akseptör düzeyi değerlik bandına yakındır böylece değerlik bandındaki elektronlar kolayca uyarılarak değerlik bandında boşluk oluştururlar böylece iletkenlik boşluklar üzerinden sağlanır. Ayrıca katkısız yarı iletkenlerde bant boşluğunun tam ortasında bulunan ve elektriksel özelliklerin belirlenmesinde önemli rolü olan Fermi Seviyesi, N tipi yarı iletkende düşük sıcaklıklarda d n r seviyesi ile iletkenlik bandının arasında bulunurken P tipi yarı iletkenlerde akseptör seviyesi ile değerlik bandının arasında yer alır [54] (şekil 2.4).



şekil 2.4 : N-tipi ve P-tipi yarı iletkenlerin d n r ve akseptör düzeyleri.

İnorganik yarı iletkenlerde olduğu gibi organik yarı iletkenlerde de iletkenliği artırmak için katkılama yapılmaktadır. Organik yarı iletkenlerde değerlik ve iletkenlik bandına karşılık sırasıyla HOMO ve LUMO enerji seviyeleri denk gelmektedir.

şekil 2.5'te de gösterildiği gibi katkılama, ya en düşük boş moleküler orbitale (LUMO) elektron sağlama (n-doping) ya da en yüksek dolu moleküler orbitalde (HOMO) bir boşluk oluşturma (p-doping) şeklinde dir [55,56].



Şekil 2.5 : Organik yarı iletkenlerde N-tipi ve P-tipi katkılama.

Artan sıcaklık ve safsızlık ile akım taşıyıcılarının konsantrasyonu hızla doygunluğa ulaşır. Bunun anlamı tüm donör seviyelerindeki elektronların uyarıldığı veya tüm alıcı seviyelerin elektronlarla doldurulduğu anlamına gelir. Aynı zamanda, sıcaklık artışının getirisi olarak elektronların doğrudan değerlik bandından iletkenlik bandına geçişinden dolayı, yarı iletkenin iç iletkenliği de artar. Yüksek sıcaklıklarda iletkenlik, katkılamadan kaynaklı iletkenlikten ve içsel iletkenlikten oluşacaktır. Düşük sıcaklıklarda, katkılamadan kaynaklı iletkenlik baskın iken yüksek sıcaklıklarda içsel iletkenlik baskındır [57,58].

2.3 Organik Yarı İletkenler

2.3.1 Organik yarı iletkenlerin genel özellikleri

Organik yarı iletkenlerde iletkenlik, moleküllerde bir konjugasyon sisteminin varlığı ile karakterize edilir. Organik yarı iletkenlerdeki taşıyıcılar, delokalize konjuge bağlardaki p-elektronlarının uyarılması sonucunda oluşur [59]. Molekülde konjugasyon sayısı arttıkça taşıyıcıların oluşumu için gerekli olan uyarılma enerjisi azalır hatta konjuge polimerlerde termal enerji seviyesinde bile uyarılma olabilir [9].

Organik yarı iletkenlerin keşfi 1940'lı yıllara dayanır [60]. Daha sonra yapılan çalışmalarda, halojenlerle polisiklik aromatik bileşiklerin çoğunun yarı iletken özellikte olan yük transfer kompleks tuzlarını [61] (örneğin perilen-brom kompleksi $0.1-1 \text{ S cm}^{-1}$ iletkenlik gösterdi) oluşturabildiği keşfedildi. 1960'da ise organik materyallerin elektriksel davranışı üzerinde araştırmalar başladı [62]. Foto iletken organik malzemeler 1970'lerde keşfedildi ve xerografik sensörlerde kullanıldı. 1970'lerin sonlarında iletken polimerler [63], konjuge yarı iletkenler ve fotoemisyon

polimerler [64] üzerinde yapılan çalışmalar organik elektronik alanına yeni bir ivme kazandırdı. Poliasetilen, elektrik iletmediği bildirilen ilk polimerlerden biriydi [65] ve sonrasında iyot ile oksidatif katkılamanın iletkenliği 12 kat arttırdığı keşfedildi [66]. Bu çalışma “İletken polimerlerin keşfi ve geliştirilmesi” konusunda Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid ve Hideki Shirakawa'nın 2000 Nobel Kimya Ödülünü kazanmalarına yol açtı [67]. Son yirmi yılda yeni konjuge moleküler yapıların senteziyle ve işlenmesiyle birlikte organik yarı iletkenlerin kullanım alanları artmıştır [68,69]. Uzunca bir süre, organik yarı iletkenler (polimerler ve küçük moleküller), modern bilgisayar çiplerinde kullanılan inorganik yarı iletkenlerin gerisinde kalmıştı. Ancak yapılan son çalışmalarla ve gelişmelerle birlikte sonra organik yarı iletkenler yeterince iyi performans göstermekte [70] ve yeni uygulamalarda kullanılmak üzere ticarileştirilmektedir [71]. Silisyum türevleriyle yapılması imkânsız değişiklikler, organik yarı iletkenler aracılığıyla kolaylıkla yapılmaktadır. Bu değişiklikler içerisinde en göze çarpanı organik malzemeyi mürekkep gibi kullanabilmektir. Bu durum elektronik devrelerin hızlı bir şekilde üretilebileceği anlamına gelir. Devreler plastik malzeme tabanlı oldukları için esnek özelliğe sahiptir ve böylece korumak için sert kutulara yerleştirilmesine gerek kalmaz [72]. Sonuç olarak organik bileşiklerin moleküler tasarımının kolay yapılabilmesi ve katkılama ile iletkenliğin ayarlanabilmesi, organik yarı iletkenleri inorganik yarı iletkenlere göre avantajlı kılıyor [73]. Organik ve inorganik yarı iletkenlerin birbirlerine göre avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır [74,75]. Bunlar:

- 1-) İnorganik yarı iletkenlerde genellikle kovalent bağlar baskınken, organik yarı iletkenlerde moleküller zayıf Van der Waals etkileşimleri ile bir arada tutunur.
- 2-) Organik yarı iletkenler genellikle polimer esastır ve bu nedenle kolay işlenebilir. Aynı zamanda üretim maliyeti daha uygundur.
- 3-) Organik yarı iletkenler genellikle inorganik yarı iletkenlere göre çok daha düşük bir performansa sahiptir. İnorganik yarı iletkenler, optimum bant çakışmasına ve dolayısıyla geniş elektronik yollara izin veren kristal yapıları nedeniyle genellikle daha yüksek elektron hareketliliği gösterirken, organik yarı iletken bileşiklerde düzlemsel yapıdan saplamalar gözlemlendiği için yük akışı daha yavaştır.
- 4-) Organik yarı iletkenler esnektir ve neredeyse her şekli alabilir. İnorganik yarı iletkenler ise esnek değildir.

5-) İnorganik yarı iletkenler için işleme koşulları genellikle organik yarı iletkenlere göre çok daha titiz ve hassastır.

6-) Organik yarı iletkenler, neme ve oksijene karşı önemli derecede duyarlıdır. İkisine de kalıcı olarak çözüm bulmak zordur. Ve bileşiklerin özellikleri nedeniyle yüksek sıcaklıklara karşı da oldukça hassastırlar.

2.3.2 Organik yarı iletken malzemelerin sınıflandırılması

Organik yarı iletkenler, organik boyalar (örneğin, metilen mavisi, ftalosiyaninler), aromatik bileşikler (naftalin, antrasen, violantren vb.), konjuge bağları olan polimerler, bazı doğal pigmentler (klorofil, b-karoten vb.) ve iyon-radikal tuzları gibi yapılar örnek verilebilir [76]. Organik yarı iletkenler yapısına göre tekli kristaller, amorf (polikristalin) ve polimer filmler şeklinde üç farklı sınıfa ayrılır:

Moleküler kristaller: Silisyum veya germanyum gibi inorganik kristal yapılar, atomlar tarafından oluşturulurken organik moleküler kristaller moleküller tarafından oluşturulur. Moleküler kristal oluşturan moleküller özellikle naftalin, antrasen, tetrasen, pentasen, piren, perilen gibi moleküller düzlemsel, büyük ve aromatiktir. Bu moleküllerin dış orbitalleri dolu ve elektriksel olarak nötrdürler.

Organik yarı iletkenler genellikle, bitişik tekli bağları köprüleyen ve üst üste binen p-orbitalleri olan konjuge sistemleri içerir. Bu, p-elektronlarının molekülde p-orbitalleri boyunca delokalizasyonuna izin verir. Organik yarı iletkenlerde en yaygın p-konjuge sistemler, C=C bağı sp^2 -hibridizasyonuna sahip iki karbon atomu tarafından oluşturulur, burada sp^2 -orbitalleri bir düzlem içinde bir üçgen oluşturur ve pz-orbitalleri düzleme diktir. pz-orbitalleri, daha küçük enerji boşluklara sahip p-bağları oluşturabilir, iletkenlik bu bağlar üzerinden sağlanır [77,78]. Bir silisyum kristali kovalent bağlarla bir arada tutulurken moleküler kristallerde bu güçlü bağ mevcut değildir. Nötr ve polar olmayan moleküllerdeki çekim kuvveti nispeten zayıf Van der Waals etkileşimleri ile sağlanır. İki molekül arasındaki Van der Waals etkileşimi kavramı, moleküller arasında statik dipol moment olmadığı fakat geçici bir yük ayrımı (indüklenmiş dipol) oluşturduğu gerçeğine dayanır ve böylelikle geçici bir dipol moment oluşturur. Bu, ikinci moleküldeki yük dağılımını etkiler böylelikle iki molekül arasında çekim kuvvetleri oluşur. Moleküllerin polarlanabilirliği iki molekül arasındaki mesafeye ve moleküllerdeki yükün indüklenerek dipol oluşturma yeteneğine bağlıdır. Moleküllerin indüklenme yeteneği molekülün büyüklüğü ile

orantılıdır. Moleküler kristaller çoğunlukla büyük ve delokalize pi bağı içeren moleküllerin istiflenmesiyle oluşur böylece birçok elektron bu yapıda kolayca hareket eder. Moleküler hacim arttıkça Van der Waals etkileşimleri de artacağından kaynama noktasında da yükselme meydana gelir [10].

Günümüzde organik moleküler kristaller çoğunlukla organik alan etkili transistörlerde (OFET) kullanılmaktadır. Bir OFET temel olarak, her iki ucunda bir kaynak ve bir drenaj elektrodu bulunan organik bir yarı iletken tabakadan oluşur. Moleküler kristallerin hazırlanması ve saflaştırılması zor olsa bile düzlemsel yapılarından, iyi bir konjugasyona sahip olmalarından ve yüksek yük hareketliliği sağlayabildiklerinden OFET uygulamalarında yaygın olarak kullanılır. OLED veya OPV uygulamalarının aksine, kristalin mekanik olarak kırılmasını önlemek için gereken birkaç mikrometrelik tabaka kalınlığı OFET'in çalışmasını önemli ölçüde etkilemez. Son 5 yılda, $1\text{--}50\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ aralığında boşluk hareketliliğine sahip kristalli malzemeler kullanılan OFET'ler bildirilmiştir [46,79].

Amorf moleküler filmler: Moleküllerin rastgele ve düzensiz dizilimleri sonucu oluşan yapılara amorf moleküller denir. Organik elektronik cihazlarda kullanılan organik yarı iletkenler büyük ölçüde amorf yapıdadır [80]. Bir molekülün cihaz yapısında aldığı işlev, büyük ölçüde absorpsiyon veya emisyon enerjisine, moleküler orbitallerin elektrot işlevlerine veya kullanılan diğer moleküler malzemelerin enerjisine bağlıdır. Genel olarak, bir moleküldeki enerji seviyelerini kimyasal olarak optimize etmek neredeyse imkansızdır. Bir molekül, pozitif ve negatif yük taşımak, ışık yaymak ve ışığı istenen dalga boyu aralığında verimli bir şekilde absorpsiyon yapmak için çok uygun olabilir. Dolayısıyla bu görevlerden birine uygun moleküller hazırlamak yaygın kullanılan bir uygulamadır. Yüksek kuantum verime sahip moleküller OLED'lerde etkili yayıcılar olarak kullanılabilir, ilgili dalga boyunda yüksek bir absorpsiyon kesiti olan moleküller güneş pili yapılarında absorplayıcı olarak kullanılır. Kolayca elektronlardan vazgeçen moleküller, boşlukları taşımak için çok uygun olabilir ve bunlar boşluk taşıyan moleküller olarak adlandırılırken, bunun tersi, elektron taşıyan veya elektron kabul eden moleküller için geçerlidir.

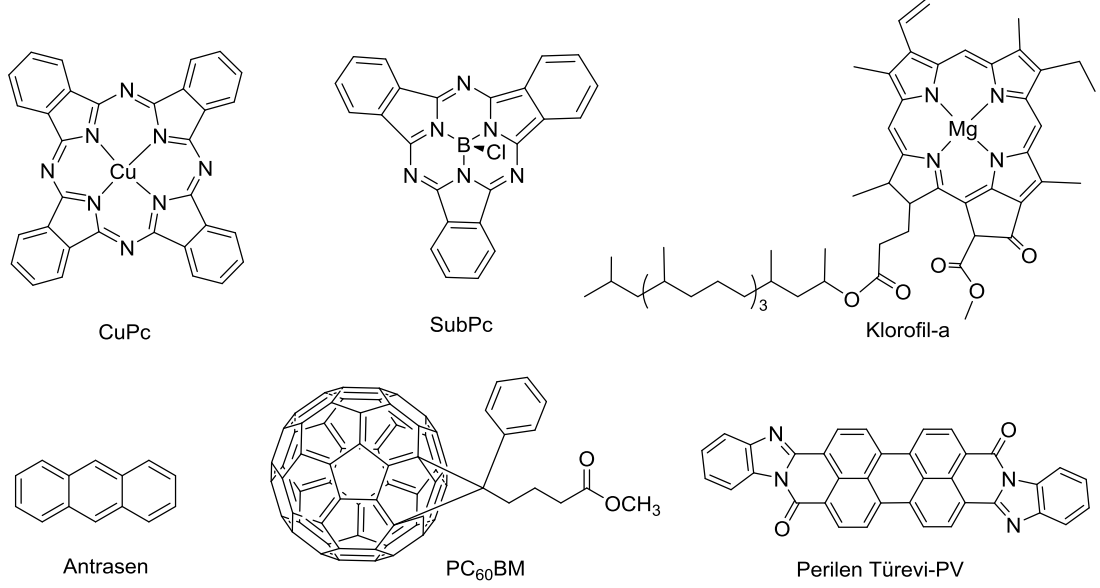
Amorf yapılar ışık yayan organik alan etkili transistörler (LEOFET'ler) gibi çeşitli organik optoelektronik cihazların aktif katmanında da rol oynar. Amorf yapılarda doğru moleküler paketleme elde edilemediğinden, moleküler yapı ve malzeme özellikleri arasındaki ilişkiyi anlamak zor olabilir [81,82].

Polimer filmler: Polimer, küçük mol kütleli moleküllerin (monomerlerin) kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu yüksek kütleli (makromolekül) yapılardır. Polimer kelimesi, Yunanca'da çok anlamına gelen poli- ve tanecik anlamına gelen –meros kelimelerinden türemiştir. Organik yarı iletkenler bağlamında, “çok” genellikle en az 100 tekrar birimi anlamına gelir. PPV türevleri ve poliflorenler gibi ticari olarak temin edilebilen yarı iletken polimerler, yaklaşık 200-400 tekrar birimi içerdiğini ima eden 50 000-100 000 Da aralığındadır. 20 tekrar birimine kadar olan zincirlere ise oligomer denir. Tekrar birimlerinin dizilim düzeni, homopolimerler, kopolimerler, ana zincir polimerleri veya yan zincir polimerleri olacak şekilde değişebilir. Bu polimerlerden bazıları elektron verici yani boşluk taşıyıcı özellikte olabilirken, bazıları da elektron taşıyan veya elektron alıcı özellikte olabilir.

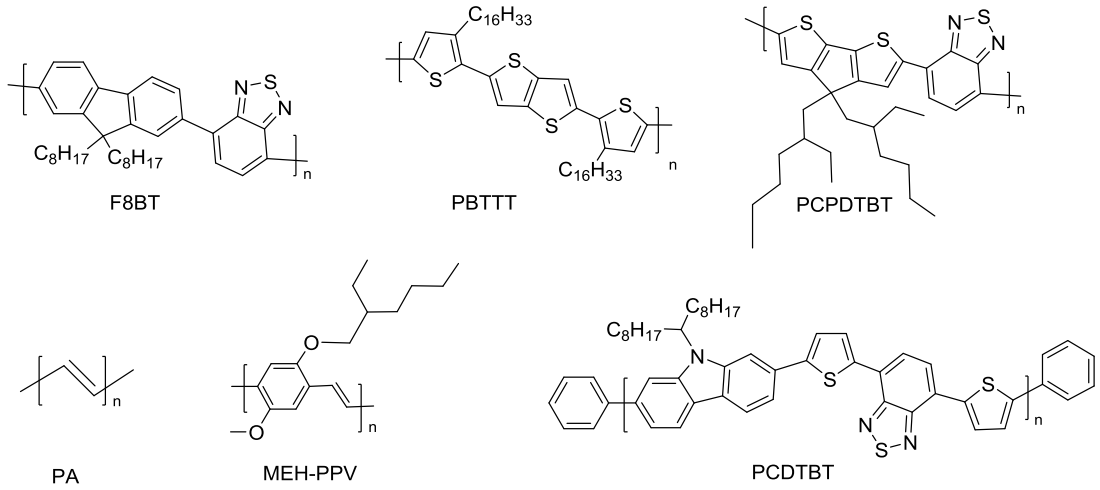
Yarı iletken bir polimer zinciri, tek ve çift bağlara sahip bir karbon atomları tarafından oluşturulur. Aromatik ve heteroaromatik halkalarda bu yapının bir parçasını oluşturabilir. İletken polimer zincirler özellikleri üzerinde sürekli değişimler yapılarak daha kullanışlı hale getirilmektedir bunlardan birisi de onları organik çözücülerde çözünür hale getiren yan zincirler eklemektir. Bu yan zincirler sadece polimeri çözünür hale getirmekle kalmazlar aynı zamanda cihazın performansına değiştirirler. Bunun yanı sıra, bir film üzerinde biriktirildikten sonra polimer zincirlerini birbirinden belirli bir mesafede tutarlar ve hatta bazen polimer zincirlerinin birbirlerine göreli yönelimini kontrol ederler. Böylece yan zincirler, polimer zincirleri arasında gerçekleşebilecek elektronik etkileşimin derecesini kontrol eder [83,84].

Şekil 2.6'da yaygın olarak kullanılan küçük molekülü ve polimer yapıdaki yarı iletkenlerin kimyasal yapıları verilmiştir.

Küçük Moleküller



Polimerler



Şekil 2.6 : Yaygın olarak kullanılan küçük moleküllü ve polimer yarı iletkenler.

2.3.3 Organik yarı iletkenlerin elektronik yapısı ve iletkenliği

Organik yarı iletkenler daha önceki bölümlerde de açıklandığı üzere birçok özellikler yönünden inorganik kristal veya elementlerden önemli ölçüde farklıdır [85,86].

Organik yarı iletkenlerin özellikleri şu şekildedir:

- Organik yarı iletkenler zayıf Van Der Waals bağlar içerir.

Organik yarı iletken yapılarda inorganik katılarda yaygın olan kovalent ve iyonik bağların yerine zayıf Van Der Waals etkileşimleri mevcuttur.

- Organik malzemeler elektronik olarak yumuşak özellik sergiler.

Bir yük veya uygulanan bir potansiyel, konjuge yapılara sahip malzemede yapısal veya elektronik olarak lokal bir deformasyona yol açabilir. Aynı zamanda organik bir malzemeden geçen yük taşıyıcılarının genellikle birkaç karbon atomunda lokalize olması da konjugasyonun kırılmasına neden olur. Oluşan bu bozuk yapıya polaron denir ve yük taşıyıcı olarak tanımlanır. Polaronların polimer zincirleri veya konjuge bölgeler arasında yer değiştirmesi, hareketliliği azaltarak önemli bir yeniden düzenleme enerjisi içerir. Bir molekülün ne kadar sert olduğuna bağlı olarak, geometrik gevşeme, absorpsiyon ve emisyon spektrumları arasında önemli bir Stokes kayması da üretebilir, bu da OLED'ler için istenen bir durumdur [87].

- Organik yarı iletkenlerin dielektrik sabiti (ϵ) düşüktür.

Malzeme üzerinde yük depolayabilme yeteneğinin bir ölçüsü olan dielektrik sabiti organik yarı iletkenlerde inorganik yarı iletkenlere göre daha düşüktür. Örneğin, organik yarı iletken olan pentasen ve PPV'de $\epsilon_{\text{pentasen}} \sim 4$, $\epsilon_{\text{PPV}} \sim 2$ iken inorganik yarı iletken olan silisyum ve GaAs'de $\epsilon_{\text{Si}} \sim 12$, $\epsilon_{\text{GaAs}} \sim 13$ 'dir. Dolayısıyla düşük dielektrik sabitine sahip organik yarı iletkenlerde elektrik akısı yüksek, yük depolayabilme kapasitesi düşüktür. π -konjuge moleküllerde uyarılmayla temel enerji düzeyindeki elektron daha üst enerji seviyesine atlar ve geride bir boşluk bırakır. Bu boşluk ve elektron Coloumb etkileşimiyle birbirine tutunurlar ve bu yapı eksiton olarak adlandırılır. Organik yarı iletkenlerde düşük dielektrik sabiti polaronların ve eksitonların (Frenkel eksitonlar) oluşumuyla karakterize edilir [59,88]. Organik yarı iletkenlerde eksitonların yarıçapı küçüktür ve güçlü etkileşim içerindedir. Eksitonlarda etkileşim süresi uzun olursa eksiton moleküler yapı boyunca hareket eder. Bu eksitonların serbest yük taşıyıcılarına ayrılması oda sıcaklığında nadiren spontandır (fotovoltaikler için problemdir, OLED'ler için potansiyel olarak iyidir). Ayrılmazlarsa, organik maddelerdeki eksitonlar tipik olarak birkaç nanosaniyelik lüminesans ömrü sergilerler [10,47,75].

- Organik yarı iletkenlerin depolanması ve işlenmesi kolaydır.

Küçük organik moleküller, yüksek sıcaklıkta, yüksek saflıkta bir işleme gerek kalmadan nispeten düşük sıcaklıkta vakum altında süblime edilebilir. Çözünürlük, yapıya esnek doymuş yan gruplar takılarak ve elektronik yapısını önemli ölçüde etkilemeden değiştirilebilir. Bu nedenle birçok organik molekül mürekkepler halinde getirilebilir ve çözültiden işlenebilir. Katı filmleri ise, esnek özellik sergiler ve

kırılmaya karşı oldukça dirençlidir, bu da onların “plastik elektronik malzeme” olarak adlandırılmasını sağlar [11].

- Moleküller arasında yüklerin taşınması çoğunlukla "sıçrama" ile gerçekleşir.

Organik yarı iletkenlerde ve özellikle polimerlerde yük transferinin açıklanabilmesi için iki sorunun cevabı bulunmalıdır. Bunlardan birincisi taşıyıcıların nasıl üretildiği ve ikincisi ise bu taşıyıcıların nasıl hareket ettikleridir. Organik yarı iletkenlerin delokalize elektronlardan oluşan konjuge sistem ve moleküller arası elektronik etkileşimler yük taşıma mekanizmasını belirler. Organik yarı iletkenlerde yük transferi çoğunlukla bant teorisi ve sıçrama olarak iki model üzerinden açıklanır. p-konjuge moleküllerin ve polimerlerin elektronik yapısı bağlanma ve karşıt bağlanma enerji bantları ile karakterize edilir. Bu yapılarda Coloumb etkileşimleri, yük yakalama ve zincir bozulmaları yapıdaki iyonların yer değiştirmesine dolayısıyla elektronların potansiyel kuyularında değişikliğe neden olur [89]. Bu deformasyon "dielektrik polaron" olarak adlandırılır. Polaron oluşturan moleküllerin güçlü etkileşimleri, bağlanma ve bağlanma karşıtı etkileşimleri meydana gelir. Bunun sonucunda, simetrik ve anti-simetrik enerji seviyeleri ortaya çıkar ve yük miktarına bağlı olarak bu enerji durumları tek veya çift yüklü olabilir. Eğer yapı tek elektronlu ise bir spin taşır ve bu yapıya polaran, çift elektronlu ise spin içermez ve bu yapıya bipolaron denir. Bu yapılar dışarıdan bir uyarmaya maruz kaldığında elektron düşük enerji seviyesinden yüksek enerji seviyesine hareket eder yani molekül temel enerji durumundan uyarılmış bir duruma geçer. Oluşan elektron ve boşluklar sayesinde molekül iletken özellik kazanır. Dışarıdan uyarma kesildiğinde elektron yüksek enerji seviyesinden düşük enerji seviyesine döner ve bu durumda molekül temel duruma bozunmuş olur [87,90].

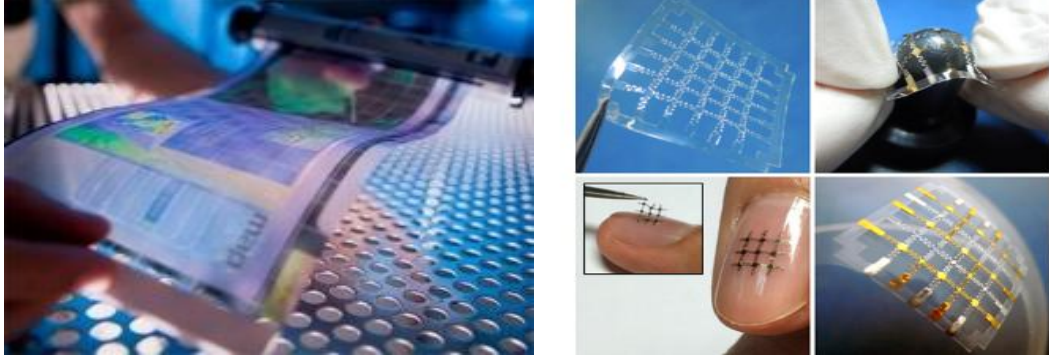
Sıçrama tipi taşıma taşıyıcıların, çoklu bir konjuge bölgeden diğerine, düzensiz (konjuge olmayan) bir yapı tarafından oluşturulan dielektrik bariyerler üzerinden aktivasyon sıçraması yaparak ilerlemesidir. Polikonjugat bölgesindeki taşıyıcıların çekirdeklenmesi ve hareketi aktivasyon enerjisi gerektirmez. Sıcaklıktaki bir artış, taşıyıcı konsantrasyonunu değiştirmez fakat hareketliliği artırır. Moleküler kristallerde düşük sıcaklıkta ve yüksek saflıkta bant modeli üzerinden yük taşınırken, amorf yapılarda sıçrama tipi taşıma gerçekleşir. Bant modeli taşıma düşük sıcaklıklarda etkisini yükseltirken, sıcaklık arttıkça etkisini azaltır [91, 92].

Organik yarı iletkenlerin iletkenlikleri elektron taşıyıcı ve boşluk taşıyıcı moleküllerin katkılanmasıyla artırılabilir. Buna ek olarak, konjuge polimerlerdeki iletkenlik, yükseltgen ve indirgen özellikteki süstitüentlerle veya elektron alıcı/verici radikallerin katkılanmasıyla birkaç kat arttırılabilir. Bir polimerin katkılanması, elektrokimyasal yöntemle katyon ve anyonlarının oluşturulmasıyla veya uygun bir reaktif kullanılarak tuzunun hazırlanmasıyla gerçekleştirilebilir [93,94]. Bir polimerin yükseltgenmesiyle polimer üzerinde pozitif yüklü bir katyon oluşur ve iletkenlik boşluklar aracılığıyla gerçekleşir ve buna p-tipi yarı iletken polimer denir. Konjuge polimerin indirgenmesiyle de polimer üzerinde elektron sayısı artar. Değerlik bandı ve valans bandı arasında polaron veya dipolaron özellikte yeni bir bant oluşur ve bu durumda bant boşluğunu azaldığından iletkenlik artar. Bu konjuge polimerler n-tipi yarı iletken polimer olarak adlandırılır [59,95]. Polimerlerin kimyasal katkılanmasında kullanılan malzemelere dopant denir. Dopant miktarı artırıldıkça polimerin iletkenliği de artar [96].

2.3.4 Organik yarı iletkenlerin uygulama alanları

Organik yarı iletkenler, elektronikte kullanılan inorganik yarı iletkenler ile karşılaştırıldığında kolay üretim teknolojileri, düşük üretim maliyeti, mekanik esneklik ve çok yönlü kullanım alanlarına sahip olması gibi birçok avantaja sahiptir [97]. Çoğu organik madde bir veya daha fazla yaygın çözücünde çözünür. Bu, cihaz üretiminde maliyetin daha düşük olmasına ve işlenebilirliğin artmasına izin verir. Ayrıca, cihazların büyük kısmının üretiminde yüksek sıcaklık gerekirken organik malzemeler çok daha düşük sıcaklıklarda üretilebilir. Organik yarı iletkenlerin düşük üretim sıcaklığı, silikonun yüksek üretim sıcaklığına dayanamayan şeffaf plastikler gibi malzemelerde organik cihazlar için substrat seçiminde esneklik sağlar. Dolayısıyla, organik yarı iletkenleri üretmek yüksek oranda kristalli inorganik yarı iletkenler üretmekten çok daha ucuzdur [98].

Organik çözücülerde hafif ve yumuşak ve çözünür olan moleküler bileşikler, vakum işlemleri veya yüksek sıcaklıklar gerektirmeyen kaplama filmi oluşumu ve baskı teknolojileri kullanılarak üretilen malzemeler ve esnek cihazlar için uygun yapılardır. (Şekil 2.7).



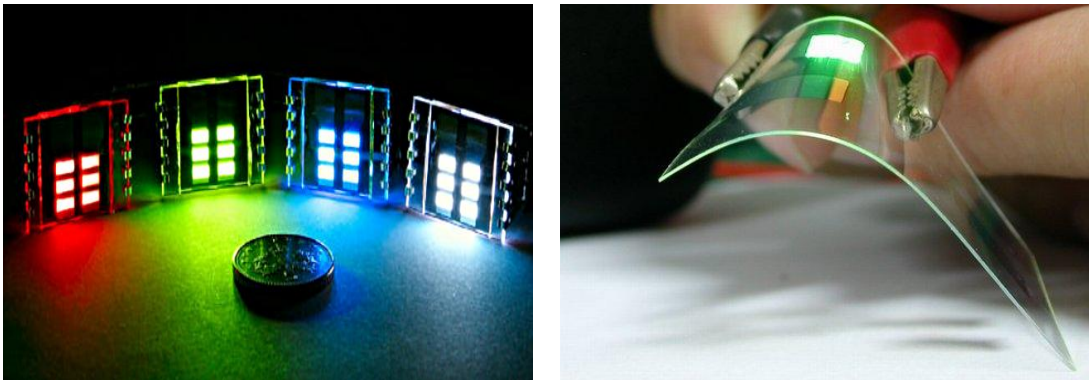
Şekil 2.7 : Organik yarı iletkenlerden elde edilen esnek malzemeler [99,100].

Organik yarı iletkenlerin sahip oldukları bu avantajlar, organik ışık yayan diyotlar (OLED) [101], organik alan etkili transistorler (OFET) [102,103], organik fotovoltaiik piller (OPV) [104], organik fotodedektörler (OPD) [105,106], elektrokromik cihazlar (OECD) [107,108], organik lazerler (OL) [109] ve benzeri elektronik cihazlarda organik yarı iletkenlerin kullanımını çekici hale getirmektedir.

2.3.4.1 Organik ışık yayan diyotlar (OLED)

OLED'ler, lüminesans özellik gösteren organik malzemelerin kullanıldığı ince film cihazlardır ve organik elektronik cihazların en önemli sınıfını oluşturur. OLED'ler bir elektrik ile uyarıldığında ve ışık yayan organik elektrolüminesans materyaller uygun biçimde üst üste kaplandıklarında yüksek verimli ve uzun ömürlü aygıtlar elde edilir [110].

OLED'ler, ışın yayma özelliği, yüksek kontrast oranı, hızlı tepki süresi, mükkemmel ışık verimliliği, tam renk kapasitesi, geniş görüş açısı, güç tüketiminin düşüklüğü, hafifliği, potansiyel geniş alan renkli ekranları ve özellikle esnekliği sayesinde, düz paneller için vazgeçilmez olacağı ön görülüyor ve yavaş yavaş dünyada büyük ölçekli üretim alanlarını oluşturuyor [111] (Şekil 2.8).

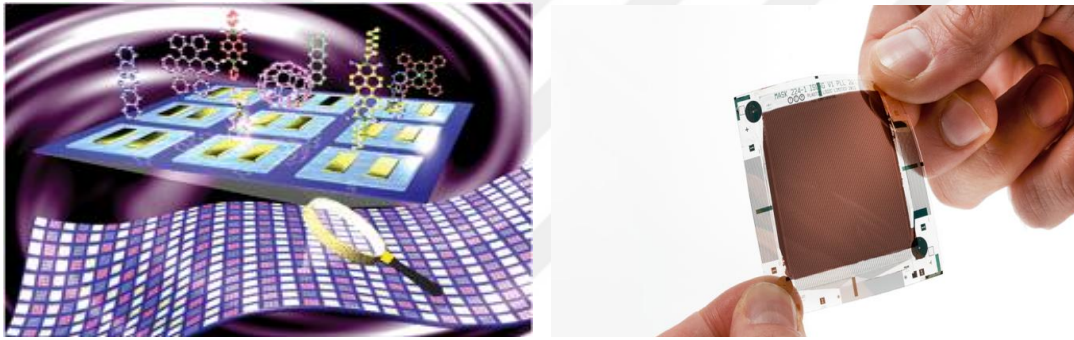


Şekil 2.8 : Organik ışık yayan diyotlar [112,113].

2.3.4.2 Organik alan etkili transistörler (OFET)

OFET'ler, modern devrelerde temel yapı taşıdır ve devrelerin sinyallerini yükseltmek için veya açma / kapama anahtarları olarak kullanılırlar ve günümüzde kullanım alanları gittikçe artmaktadır [114].

OFET'ler akıllı pikseller, esnek akıllı kartlar, düşük maliyetli radyo frekansı tanımlayan (RFID) etiketler, sensör cihazlar, elektronik kartlar için organik entegre devrelerin önemli bir bileşeni olarak kullanılırlar. OFET'lerin işleme özellikleri ve kanıtlanmış performansı, geniş kapsamı, düşük sıcaklıkta işleme, mekanik esneklik özellikleriyle düşük maliyet gerektiren ince film transistör uygulamaları için daha kullanışlı ve mevcut devrelerde kullanılan malzemelerin yerini alabilecek nitelikte olduğu kanıtlanmıştır [115](Şekil 2.9).



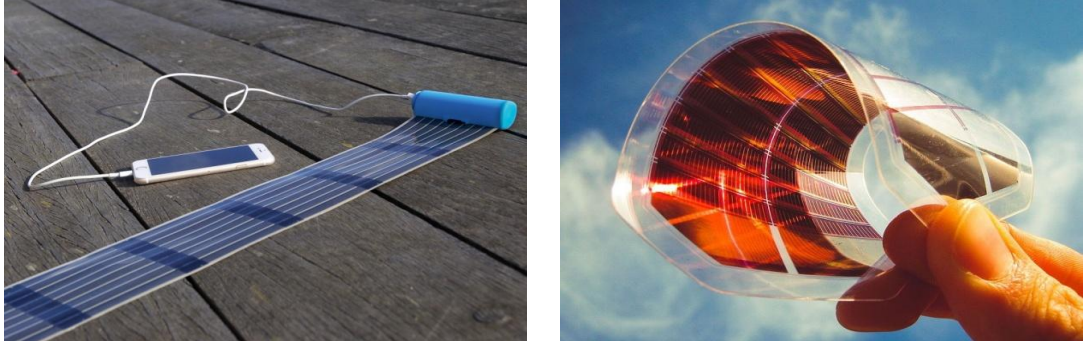
Şekil 2.9 : Organik alan etkili transistörler [116,117].

2.3.4.3 Organik fotovoltaik hücreler (OPV)

OPV'ler, ışık absorplamak ve yük taşımak için aktif tabaka olarak organik polimerleri ve küçük molekülleri kullanan güneş hücreleridir. OPV ve organik / inorganik hibrid güneş pilleri (perovskit güneş pilleri gibi) teknolojisi, düşük maliyetli, kolay prosesli olması gibi birçok avantajı nedeniyle gelişme potansiyeline sahip, sürdürülebilir ve yeşil enerji teknolojisi olarak kabul edilir [118].

Bir güneş pili, uygun büyüklükte bir bant aralığı olan bir yarı iletken tabakanın kullanılmasıyla işlev görür. Yarı iletken üzerinde ışık olduğunda, fotonlar yarı iletkenin değerlik orbitallerindeki elektronlar tarafından absorplanır. Bu elektronlar daha sonra iletim yük orbitallerine uyarılır ve bir yük taşıma çifti veya eksitonu yaratan değerlik bandında delikler bırakır. Böylece elektron-hol çifti oluşur. Güneş pillerinin tasarımında kullanılan pn yapısının birleşme noktasında bu çift ayrılarak elektron ve hol ters yönde harekete (delikler p-tipi ve elektronlardan n-tipi içinden akar) başlar böylece güneş pilinin iki ucunda bir güç çıkışı olur. Bu süreç fotonun

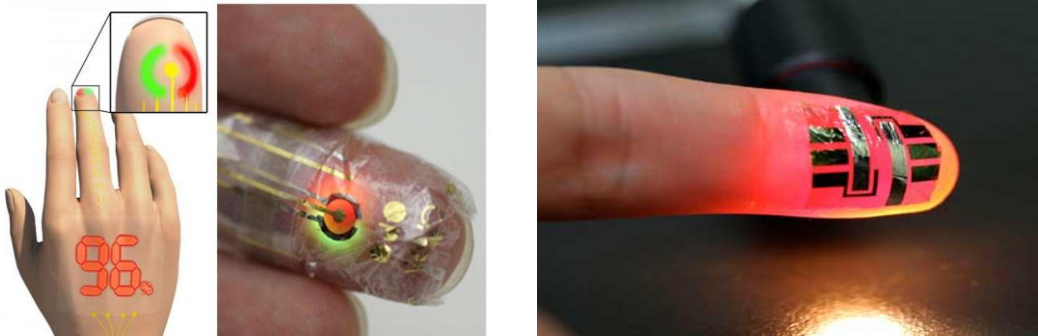
tekrar yüzeye çarpmasıyla tekrarlanır [119]. OPV araştırmaları, etkili yük ayırma (artan eksiton difüzyon uzunluğu), yük hareketliliği, kristal yapı ve safsızlıkları en aza indirme gibi parametreleri optimize ederek verimliliği artırmaya odaklanır [120](Şekil 2.10).



Şekil 2.10 : Organik alan etkili transistörler [121,122].

2.3.4.4 Organik fotodedektörler (OPD)

Fotodetektörler düşük foton seviyelerinin hassas tespitini hedef alır. Son zamanlarda, OPD'ler geniş spektrum yanıtı [123], düşük karanlık akım yoğunluğu [124] ve mükemmel foto yanıt özelliğine [125] sahip olmasından dolayı yeni nesil görüntü sensörü olarak kabul edilir. Ayrıca, geniş uygulama alanı ve esnek şekilli substratlar üzerinde düşük sıcaklıkta işlenebilirlik, OPD'lerin inorganik yapılar kullanılarak yapılması imkansız fotodedektörlerin yapılmasına olanak tanır.



Şekil 2.11 : Organik fotodedektörler [126,127].

OPD'ler dijital görüntüleme cihazlarında da kullanılır. OPD'lerin esnekliği ve hafifliği esnek dijital röntgen dedektörleri, IR OPD görüntüleyicileri veya yarım küre fotodetektör dizilerini kullanan yapay gözler gibi yeni nesil uygulamalarda benzersiz bir avantaj sağlar. X-ray görüntüleyicisinde, boyutun hedef nesneye eşit veya daha büyük olmasını gerektirdiğinden, aktif matris dizisi üzerindeki organik aktif katman bu uygulamalarda fayda sağlar. Ayrıca OPD ile entegre görüntüleyici, muayene

edilen hastaların rahatlığını önemli ölçüde artırabilmesi için esnek veya kavisli formda yapılabilir [105,128] (Şekil 2.11).

2.3.4.5 Organik elektrokromik cihazlar (OECD)

OECD'ler, elektrokimyasal hücre koşulları altında bir voltaj veya akım uygulandığında renk değiştirme özelliğine sahip olan cihazlardır. Voltajın veya akımın polaritesi ters çevrildiğinde bu renk değişimi tersine çevrilebilir olmalıdır [129]. Elektrokromik cihazlar, enerji tasarruflu binalar, düşük güç kullanılan ekranlar, otomobiller için kendinden karartmalı arka aynalar, akıllı pencereler gibi birçok üründe geniş bir uygulama alanı bulmaktadır. Elektrokromik cihazlar genellikle şeffaf iletkenlere sahip çok katmanlı yapılardan, elektrokromik filmlerden, iyon iletkenlerinden ve iyon depolama filmlerinden oluşur. Elektrokromik filmler ve şeffaf iletkenler kullanılarak yapılacak yeni cihazların tasarımı ve onların kapsamlı elektrokimyasal kinetik analizleri dünya çapında aktif çalışma alanlarıdır. Bu çalışmalarla, elektrokromik cihazların performansının önemli ölçüde artırılması ve uygulama alanlarının daha fazla genişletilmesi hedeflenmektedir [130] (Şekil 2.12).

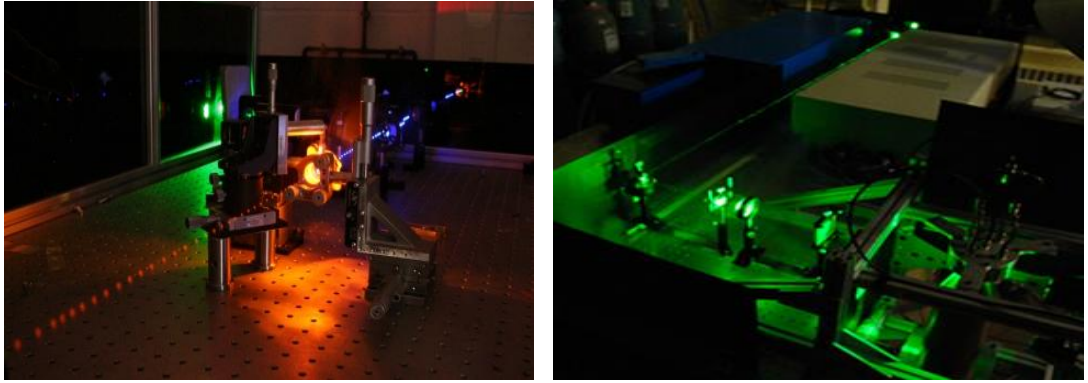


Şekil 2.12 : Organik elektrokromik cihazlar [131,132].

2.3.4.6 Organik lazerler (OL)

Yaklaşık 20 yıl önce, amplifiye spontane emisyonun (ASE) ve konjuge polimerlerin ince filmlerinden optik olarak pompalanan lazerlemenin ilk gösteriminin ardından, aktif malzemelerden lazer prototiplerinin geliştirilmesi yönünde çalışmalar ve araştırmalar hızlanmıştır [109]. Birçok araştırma grubu, optik kazanç gösteren ve iletken olmayan boyaları, yarı iletken oligomerleri, dendrimerleri ve polimerleri inceleyen yeni moleküllerin geliştirilmesinde aktif rol almıştır ve bu da organik lazerler için yüksek verimlilik, dalga boyu ayarlanabilirliği ve operasyonel kararlılık gibi birçok tamamlayıcı özelliğe sahip bir dizi potansiyel aktif molekülün önemli

ölçüde artmasına yol açmıştır. Ayrıca, sabit durumlu fotolüminesans, ultra hızlı zamanla çözülmüş fotolüminesans, pompa ve güçlü pompalama altında fotolüminesans ölçümleri gibi çeşitli spektroskopik tekniklerle yapılan deneyleri içeren optik kazanım sürecinin fotofizikleri de çalışılmıştır. Bu, moleküler uyarma ile nihai spontan ve uyarılmış emisyon arasında meydana gelen fiziksel süreçlerin derinlemesine anlaşılmasını sağlamıştır. Bütün bunlar, birçok farklı aktif sistem ve rezonatör kullanarak optik olarak pompalanan organik lazerlerin fizibilitesinin uygunluğunu kanıtlamıştır ve bu performansların gerçek cihazlara uygulanması için aşamalı optimizasyonlar yapılmıştır [133]. Son teknoloji lazer eşiği ve operasyonel stabilitenin gerçek değerleri, optik olarak pompalanan bir organik lazerin, düşük maliyetli nanofabrikasyon tekniklerini ve ucuz pompalama kaynağını birleştirerek, düşük maliyetli ve geniş ölçüde ayarlanabilir vaatleri yerine getirerek etkili bir şekilde gerçekleştirilebileceğini açıkça göstermiştir [134](Şekil 2.13).



Şekil 2.13 : Organik lazerler [135,136].

Bununla birlikte, organik optoelektronik malzemeler, etkinlik, ömür, renk, ebat, esneklik, paketlenme ve üretim süreçleri açısından çözülmesi gereken bazı problemlere sahiptir. Bu eksiklikler, sanayileşme yönünde organik optoelektronik cihazların üretilmesini ve teknolojilerin geliştirilmesini önemli ölçüde kısıtlamıştır [137,138].

OLED teknolojisinin büyük ölçekli uygulamasını gerçekleştirmek için, sadece malzeme, tasarım ve üretim süreçleri açısından iyileştirilmekle kalmayıp, aynı zamanda verimliliği ve kararlılığını artırmak, maliyetleri azaltmak için malzeme ve cihaz yapılarının yenilenmesi gerekir [139]. OPV'ler ise geleneksel inorganik yarı iletken güneş pillerle karşılaştırıldığında, OPV'nin fotoelektrik dönüşüm verimliliği, güneş spektral tepki aralığı ve cihaz stabilitesi açısından geliştirilmesi gerekmektedir [140]. OTFT'nin çalışma voltajı, alan etkisi hareketliliği ve cihaz stabilitesinin daha

da geliştirilmesi gerekmektedir [141]. Ek olarak, organik optoelektronik fonksiyonel malzemelere dayanan tek moleküllü cihazlar ve tek elektronlu cihazların daha fazla araştırılması gerekmektedir [142]. Bu, organik yarı iletken malzeme bilimi ve nanoelektroniklerin kesişimine ve birleşmesine bağlıdır. Özellikle mekanizma araştırmasında, organik yarı iletken elektroniklerin araştırması hala geliştirilmektedir. Organik yarı iletken malzemelerin elektriksel iletim özellikleri ve cihazların fotoelektrik dönüşüm mekanizması hala keşif aşamasındadır [11] ve hala klasik inorganik yarı iletken modelleri ile karşılaştırıldığında çözölemeyen birçok sorun vardır. Bu sorunlar ve sorunların çözümüne yönelik araştırma süreçleri aşağıdaki gibidir:

(1) Cihaz ve süreç araştırması: OLED teknolojisi, aydınlatma ve arka ışıklar için beyaz OLED'lerin geliştirilmesine ve ayrıca ekran uygulamaları, mikro ekran teknolojisi, renklendirme teknolojisi ve esnek ekran OLED teknolojisi için büyük ölçekli panel teknolojisinin geliştirilmesine odaklanmaktadır. OPV ve Organik / inorganik hibrid güneş pili teknolojisi esas olarak güneş pili performansını iyileştirmeye ve üretim maliyetlerini azaltmaya odaklanır ve OFET teknolojisi ağırlıklı olarak alan etkisi hareketliliğini iyileştirmeye ve akım oranını değiştirmeye odaklanır.

(2) Mekanizma araştırması: Organik yarı iletken malzemelerin elektronik yapısının ve elektrik iletiminin özelliklerinin ve yasalarının detaylı araştırılması, organik optoelektronik cihazlarda fotoelektrik dönüşüm, taşıyıcı iletimi, enerji transferi ve kimyasal dönüşümün mekanizmasını ve temel yasalarını netleştirilmesi ve cihaz arayüzünü derinlemesine anlaşılması sağlar. Fiziksel ve kimyasal özellikler, yeni organik yarı iletken malzemelerin sentezi ve yeni organik optoelektronik cihazların geliştirilmesi için bir temel oluşturur.

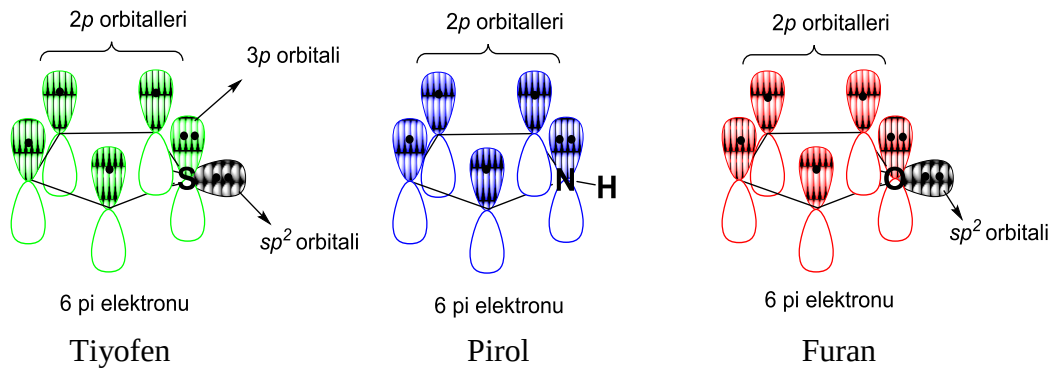
(3) İnce film paketleme teknolojisi: Esnek organik optoelektronik cihazların hazırlanmasında paketleme teknolojisi en önemli unsurlardan biridir. Su buharı ve oksijenin organik maddelerle kimyasal reaksiyonu, organik optoelektronik cihazların bozunma nedenlerinden biridir. Bu nedenle esnek organik optoelektronik cihazlarla su buharı ve oksijenin nüfuzunu azaltmak veya önlemek için eksiksiz bir paketleme teknolojisi gereklidir.

2.4 Tiyofenler

Tiyofenler ve türevleri, küçük moleküllü organik bileşikler ve polimerler şeklinde birçok organik elektronik cihazlarda kullanılan önemli yapılardır. İç iletkenliklerinin iyi olması, esnekliği, türevlendirilerek özelliklerinin değiştirilebilmesi ve katkılama ile iletkenliklerinin artırılabilmesi bu bileşiklerin organik elektronik cihazlarda yarı iletken olarak kullanımını artırmıştır [143].

Tiyofen, C_4H_4S formülüne sahip heteroatom olarak bir sülfürden oluşan beş üyeli heterosiklik bileşiktir. Tiyofen ve türevleri petrol veya kömürde bulunur. Tiyofen petrol ya da kömür katranındaki benzen türevlerine eşlik eder. Bu nedenle tiyofen hem özellik hem koku olarak benzenle benzerlik gösterir [144].

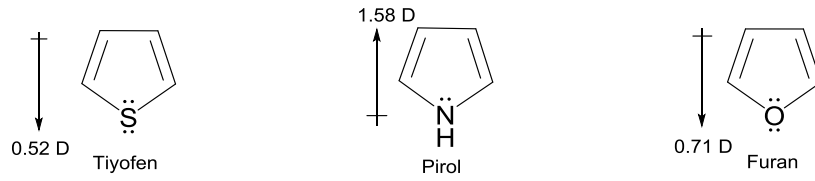
Tiyofen sahip olduğu kükürt atomu üzerindeki bir yalın elektron çifti ve 2 tane π bağı ile toplamda 6 π elektronuna sahiptir dolayısıyla aromatikliğin bir göstergesi olan Hückel Kuralı'na $[4n+2]$ uyar. Tiyofenin benzen halkasına göre aromatikliği düşük iken kendisi gibi beş üyeli heterosiklik furan ve pirolden daha iyi aromatiklik özellik sergiler. Şekil 2.14'te furan, pirol ve tiyofen halkaları karşılaştırıldığında; bu halkalarda yer alan bütün atomların sp^2 hibritleşmesi yaptığı ve heteroatomların (S,N,O) p orbitallerinde bulunan yalın elektron çiftlerinin de rezonansa katıldığı görülmektedir [145].



Şekil 2.14 : Tiyofen, pirol, furan bileşiklerinin kimyasal yapısı ve hibrit gösterimi.

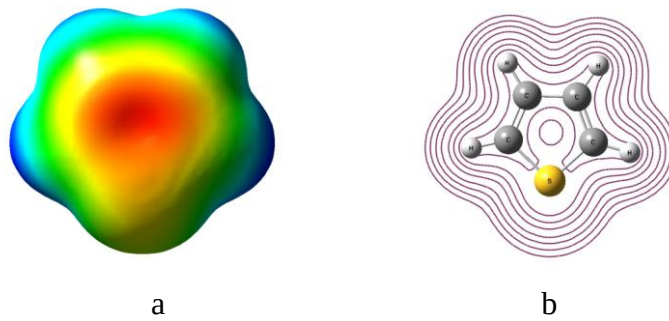
Şekil 2.14'te görüldüğü üzere furan ve tiyofen halkasının heteroatomlarında iki tane yalın elektron çifti varken pirolde bir tane yalın elektron çifti vardır. Bu nedenle pirol halkasındaki heteroatom (N) elektronlarını halkaya sunar ve dipol momenti heteroatomdan halkaya doğrudur. Furan ve tiyofende ise rezonansa katılmayan

ortaklaşmamış elektron çifti nedeniyle dipol momentleri halkadan heteroatoma doğrudur (Şekil 2.15).



Şekil 2.15 : Tiyofen, pirol ve furan halkalarının dipol momentleri.

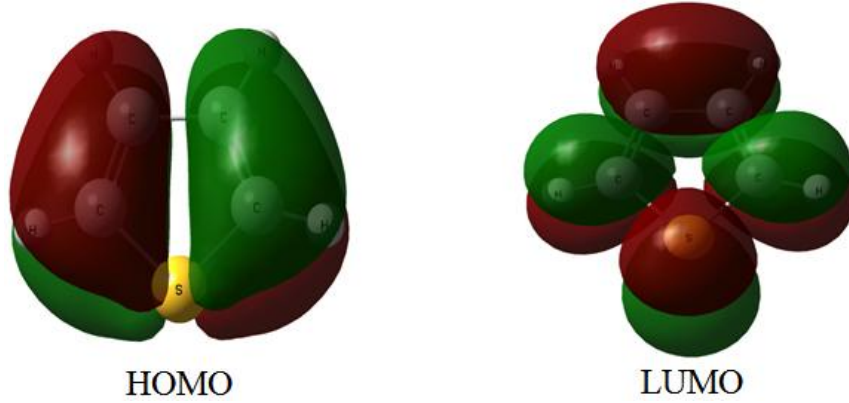
Pauling elektronegativitesine göre; kükürt (2.5), oksijen (3.5) ve azota (3.0) göre daha düşük elektronegativiteye sahiptir. Dipol momentten ve elektronegatiflikten de anlaşılacağı üzere tiyofenin heteroatomu yalın elektronlarıyla halkanın konjuge yapısına daha fazla katkı sağlar. Bu nedenle en fazla aromatik özellik sergileyen tiyofendir [146]. Aynı zamanda tiyofen halkasının Gaussain 09W programında B3LYP/6-31+G(d,p) temel setiyle hesaplanan Şekil 2.16'daki moleküler elektrostatik potansiyel haritası (MEP) ve elektron yoğunluk haritasından da görüldüğü üzere elektronlar neredeyse eşit olacak şekilde halkaya dağılmıştır. MEP haritası incelendiğinde elektron yoğunluğunun fazla olduğu bölgeler kırmızı, elektron yoğunluğunun az olduğu bölgeler mavi olarak görüntülenmektedir. Buna göre elektron yoğunluğunu halkanın merkezinde toplanmıştır. MEP haritası, molekülün etkileşim bölgelerinin tespitinde rol oynar. Buna göre bir molekülün MEP haritasında en negatif bölgesi (kırmızı) elektrofilik atağa yatkınken; en pozitif olduğu bölge (mavi) nükleofilik atağa yatkındır.



Şekil 2.16 : Tiyofen halkasının B3LYP/6-31+G(d,p) temel setiyle hesaplanan moleküler elektrostatik potansiyel (a) ve elektron yoğunluk (b) haritaları.

Tiyofenin kimyasal reaktivitesinin ve reaksiyon bölgelerinin açıklanmasında frontier orbitaller HOMO ve LUMO önem arz etmektedir. Frontier orbitaller olan en yüksek

dolu moleküler orbital enerjisi (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital enerjisi (LUMO) kimyasal reaksiyonları gerçekleştirdiği temel orbitallerdir.



Şekil 2.17 : Tiyofen halkasının B3LYP/6-31+G(d,p) temel setiyle hesaplanan en yüksek dolu moleküler orbitalleri (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbitalleri (LUMO).

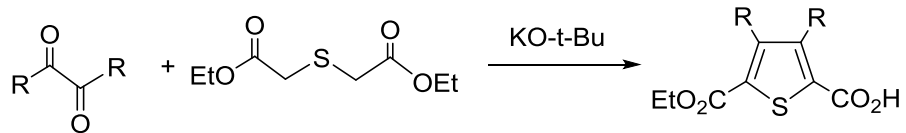
HOMO enerjisi molekülün elektron verme yeteneğinin bir göstergesi (π -donor) iken LUMO enerjisi molekülün elektron alma (π acceptor) yeteneğinin göstergesidir.

Şekil 2.17'de tiyofen molekülü için ve B3LYP/6-31+G(d,p) temel setiyle ile hesaplanan HOMO ve LUMO orbitalleri görülmektedir. Buna göre 2,5 konumu elektrofilik katılmalar için daha aktiftir.

2.4.1 Tiyofenin sentez yöntemleri

Hinsberg tiyofen sentezi

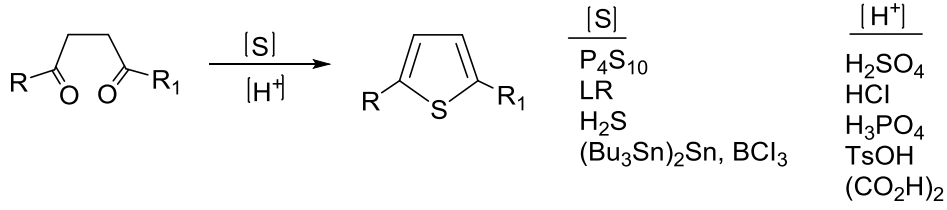
1,2-diketonlardan ve dialkil tiyodiasetatattan (yani tiyodiglikolat) ve sodyum veya potasyum alkoksit varlığında bir δ - lakton ara ürünü aracılığıyla tiyofen karboksilik asitlerin sentezine Hinsberg reaksiyonu denir (Şekil 2.18). Oluşan esterlerin hidrolizi ve dekarboksilasyonu ile 3,4-disübstütiye tiyofenler elde edilir [147].



Şekil 2.18 : Tiyofen halkasının Hinsberg yöntemiyle sentez reaksiyonu.

Paal-Knorr tiyofen sentezi

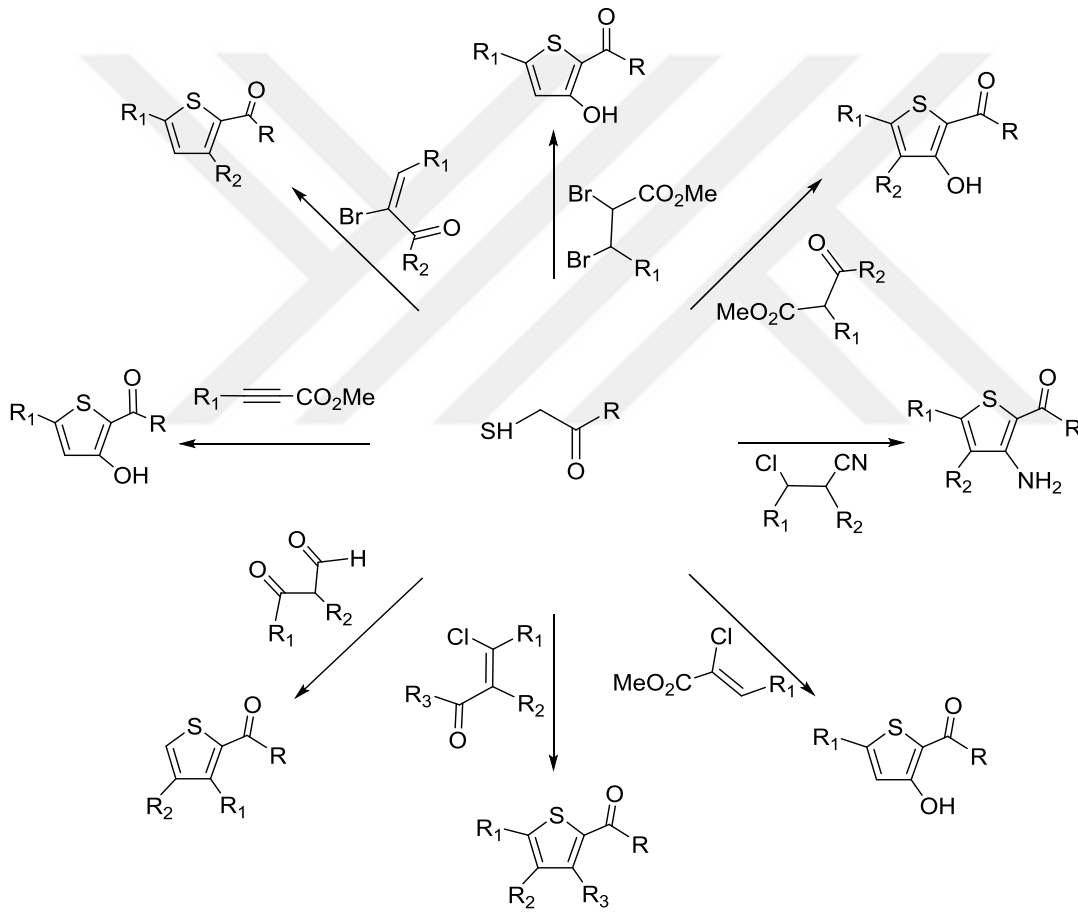
Bir 1,4-dikarbonil bileşiğinin, fosfor pentasülfid [148] veya Lawesson reaktifi (LR) [149] gibi bir kükürt kaynağının fazlalığının varlığında yoğunlaştırılmasıyla tiyofenlerin üretilmesine izin verir [150] (Şekil 2.19).



Şekil 2.19 : Tiyofen halkasının Paal-Knorr yöntemiyle sentezi.

Fiesselmann tiyofen sentezi

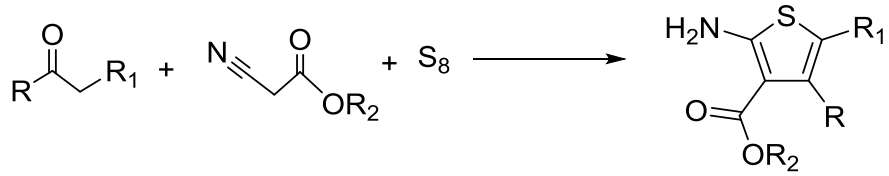
1,3-dikarbonil bileşikler ve β -klorovinil aldehytlar, tiyoglikolatlar veya aktif metilen grubuna sahip tiyoller ile reaksiyona girerek tiyofen-2-karboksilik esterleri verirler [151](Şekil 2.20).



Şekil 2.20 : Tiyofen halkasının Fiesselmann yöntemiyle sentez reaksiyonları.

Gewald aminotiyofen sentezi

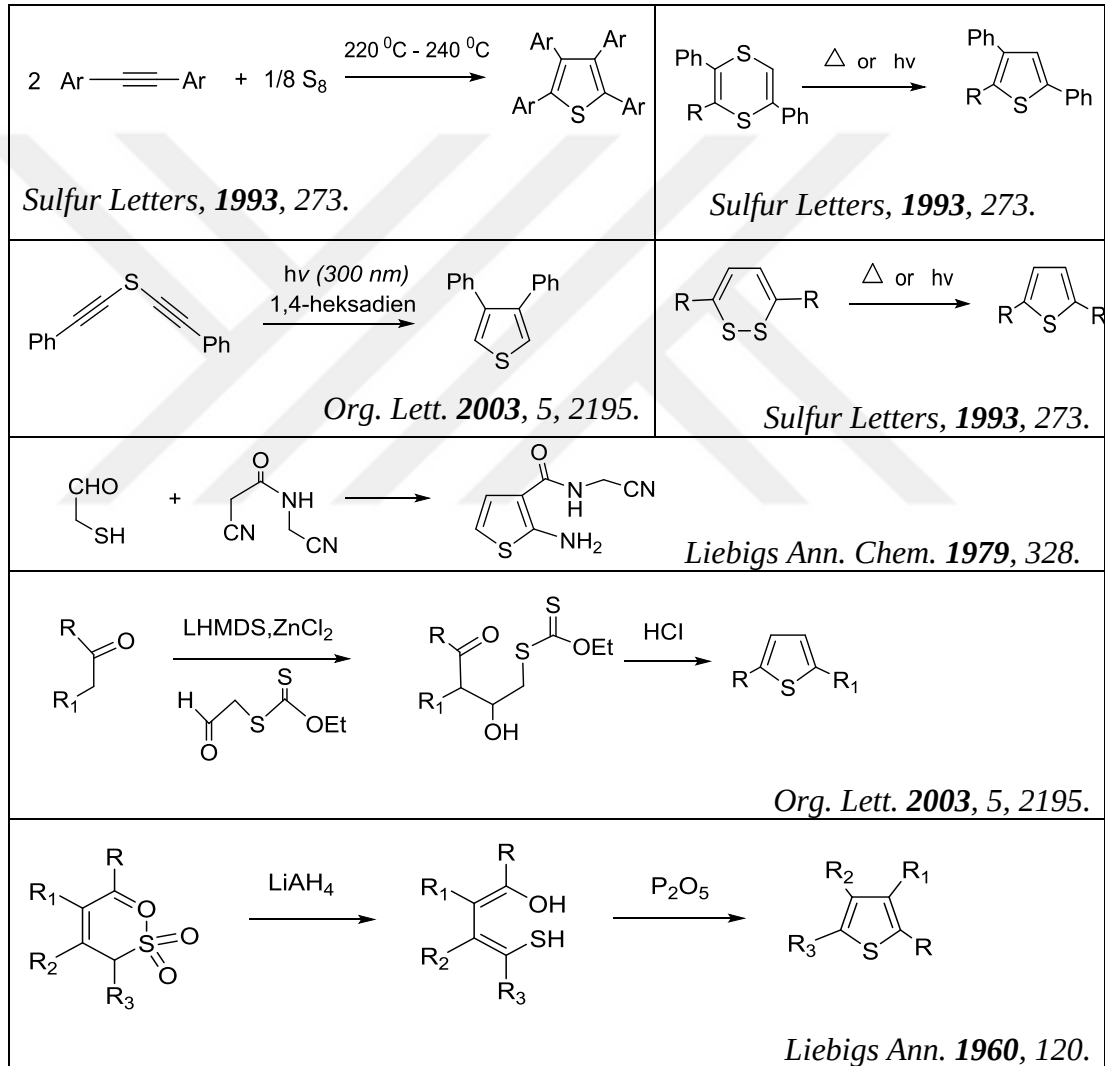
Gewald Reaksiyonu, kükürt, bir α -metilen karbonil bileşiği ve bir α -siyanoester arasında yoğunlaşma yoluyla 2-aminotiyofenlerin bir sentezidir [152,153] (Şekil 2.21).



Şekil 2.21 : Tiyofenin halkasının Gewald metoduyla sentez reaksiyonu.

Tiyofenin diğer sentez yöntemleri

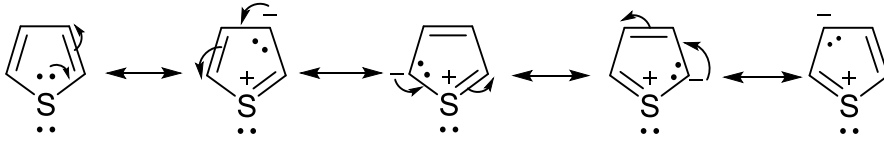
Tiyofen yukarıdaki yöntemlerin dışında daha birçok sentez yöntemi mevcuttur. Bunlardan bazıları Şekil 2.22'de gösterilmiştir.



Şekil 2.22 : Tiyofenin diğer sentez reaksiyonları.

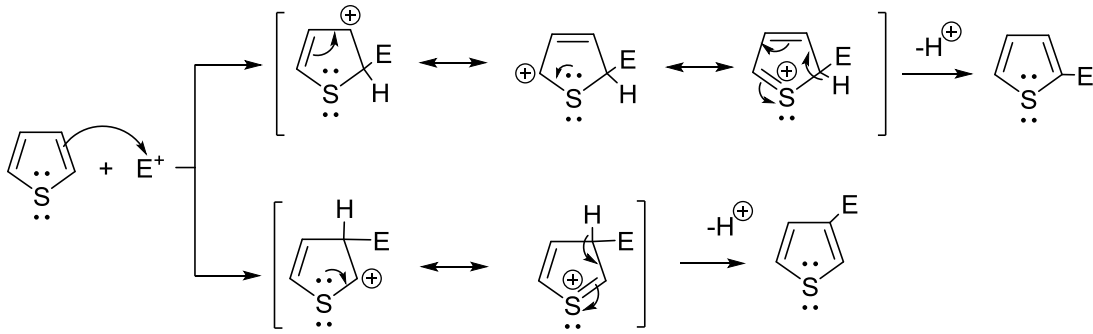
2.4.2 Tiyofenin reaksiyonları

Tiyofen halkası 5 rezonans yapıya sahiptir. Şekil 2.23'te gösterilen bu rezonans yapıların 4 tanesinde kükürt atomu pozitif yüklüdür.



Şekil 2.23 : Tiyofenin rezonans yapıları.

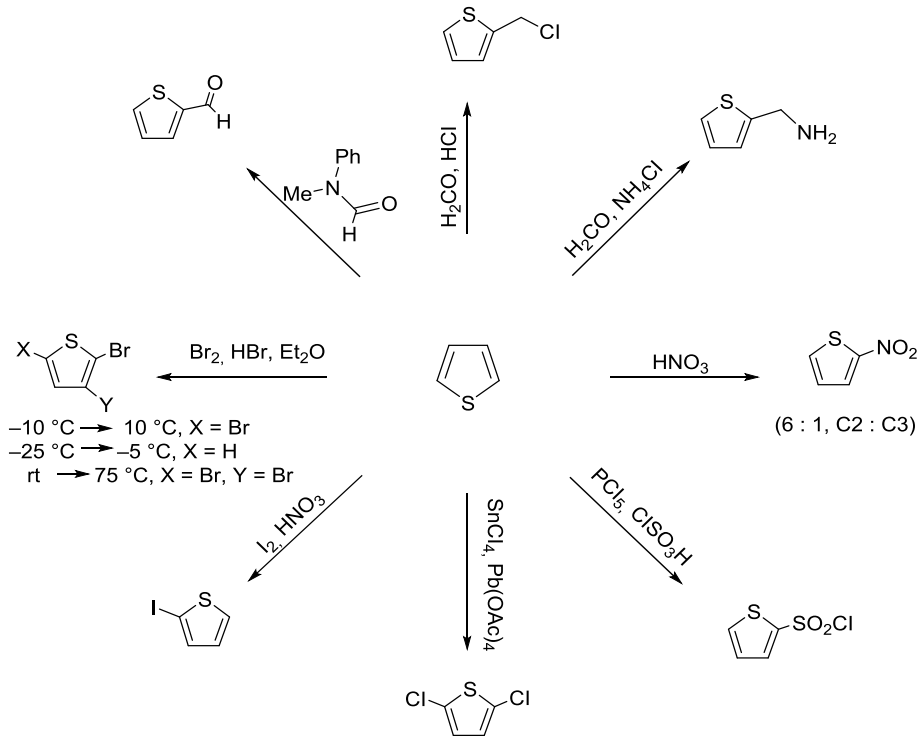
Aynı zamanda elektrofilik katılma açısından 2 ve 5 konumu daha aktiftir. Bunun nedeni 2 ve 5 konumdaki ataklar sonucunda oluşan üç rezonans yapı varken 3,4 konumlarında iki rezonans yapı mevcuttur (Şekil 2.24).



Şekil 2.24 : Tiyofene 2,5 ve 3,4 konumlarından elektrofilik katılma sonucu elde edilen rezonans yapılar.

Tiyofenin elektrofilik reaktiflerle reaksiyonları

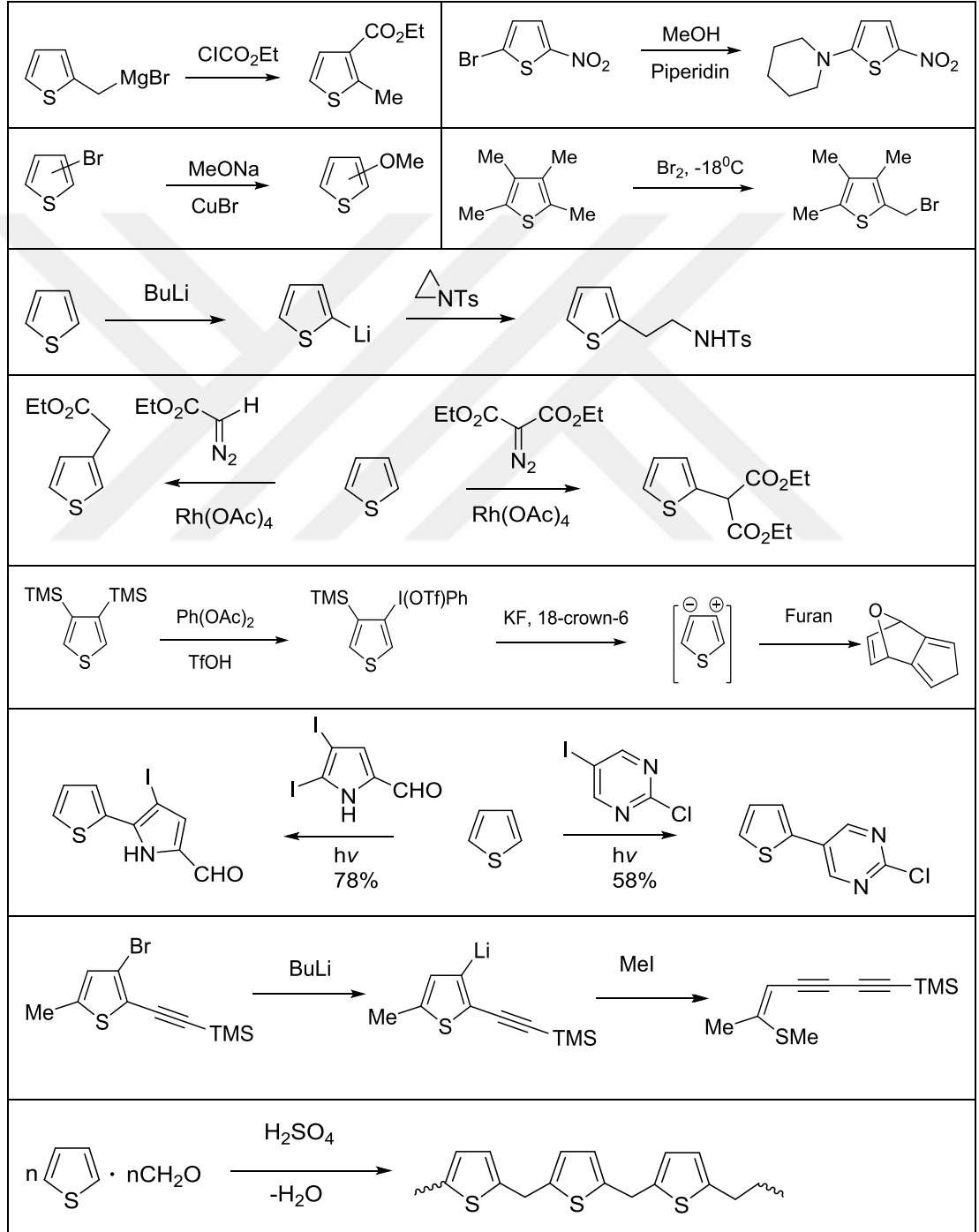
Tiyofen birçok elektrofilik reaktiflerle reaksiyona girer.



Şekil 2.25: Tiyofenin elektrofilik reaktiflerle reaksiyonları.

Şekil 2.25'te gösterildiği bu reaksiyonlar çoğunlukla daha aktif olan 2 ve 5 konumlarından gerçekleşir [154].

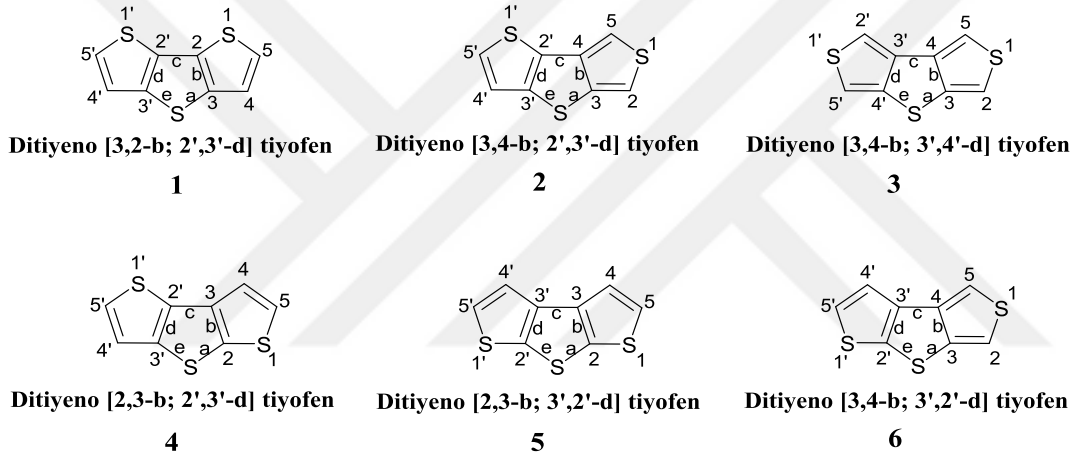
Tiyofenin diğer reaksiyonları: Tiyofenler elektrofilik reaktifler dışında nükleofilik reaktiflerle, oksitleyici reaktiflerle de reaksiyona girer. Aynı zamanda dimerleşme, polimerleşme, bitişik halka oluşturma, indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarına da yanıt verir [155,156]. Bu reaksiyonlardan bazıları Şekil 2.26'da gösterilmiştir.



Şekil 2.26 : Tiyofenin diğer reaksiyonları.

2.5 Ditiylenotiyofenler

Ditiylenotiyofenler, birleşik üç tiyofen halkasından oluşmuş yapılarındaki sülfürden dolayı elektronca zengin bir yapıya sahip düzlemsel bileşiklerdir [157]. Şekil 2.27'de gösterildiği gibi DTT'ler yapılarındaki sülfürlerin pozisyonlarına göre altı izomere sahiptirler [13]. Tablo 4.1'de ditiylenotiyofen izomerlerinin Gaussian 09W programı yardımıyla B3LYP/6-31+G temel setiyle hesaplanmış verilerinde de görüldüğü üzere 1 nolu izomerin enerjisi daha düşüktür. Dolayısıyla altı DTT izomeri içinde 1 nolu DTT diğerlerine göre daha kararlıdır ve da çok daha iyi konjugasyona sahiptir. Bu nedenle çalışmaların çoğunluğu 1 nolu izomer üzerinden yapılmaktadır.



Şekil 2.27 : Ditiylenotiyofen bileşiğinin izomerleri.

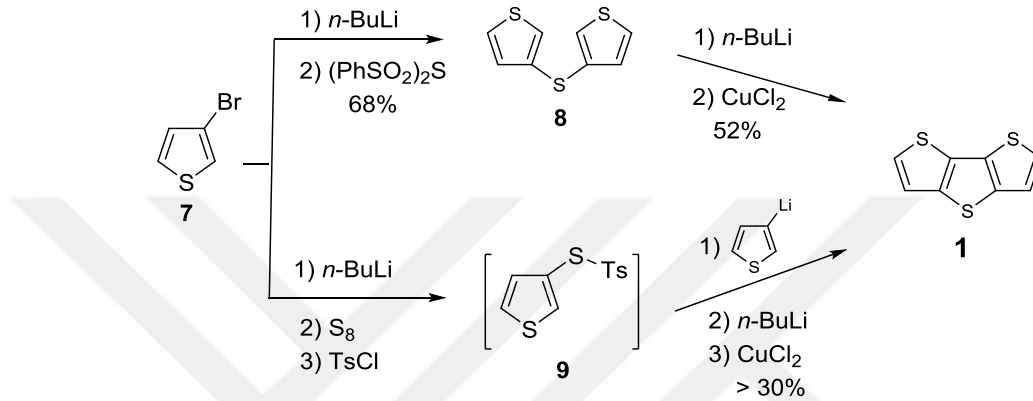
2.5.1 Ditiyofenlerin özellikleri

Ditiylenotiyofenler geniş pi konjugasyonuna sahip ve rijit planar yapısı sayesinde iyi yük transferi, termal ve fotokimyasal olarak kararlılığı, geniş absorpsiyon katsayısı ve yoğun lüminesans gibi özelliklerin bir araya toplandığı organik yarı iletkenlerdir [158,159]. Ditiylenotiyofenler (DTT) optoelektronik cihazların yapımında sıklıkla kullanılmaktadır. DTT'ler floresans, elektrolüminesans, fotokromizm, optik kromofor ve iyi iletkenlik özellikleriyle OLED, OFET, OPV, OL gibi birçok elektronik ve optik cihazda kullanılırlar [160,161].

2.5.2 Ditiylenotiyofenlerin sentez yöntemleri

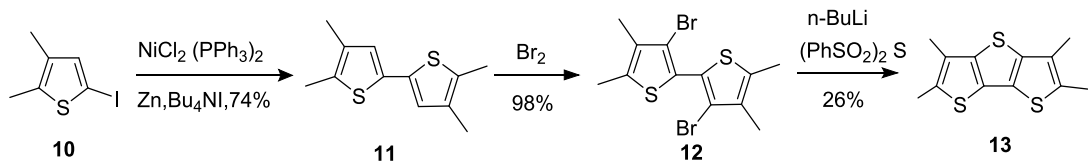
DTT'nin 1 ilk sentezi 1971 yılında Jong ve Janssen tarafından yapılmıştır [162](Şekil 2.28). Bu sentez 3-bromotiyofen'in 7 *n*-BuLi ve sonrasında (PhSO₂)₂S ile reaksiyona

girmesi ve **8**'in elde edilmesi ve sonrasında tekrar *n*-BuLi ile **8**'in lityumlanması ve CuCl₂ ile işlem sonucu DTT'nin **1** elde edilmesi basamaklarını içerir. Başka bir yöntemde ise 3-bromotiyofen **7** *n*-BuLi ile reaksiyona girmiş sonrasında sülfür ve tosil klorür (TsCl) eklenerek **9**'un oluşması sağlanmıştır. Bu ürünün 3-lityumtitiyofen ile reaksiyonu sonrasında *n*-BuLi ile lityumlandıktan sonra CuCl₂ ile halka kapama gerçekleştirilerek görece düşük verimle (yaklaşık 30%) DTT **1** sentezlenmiştir.



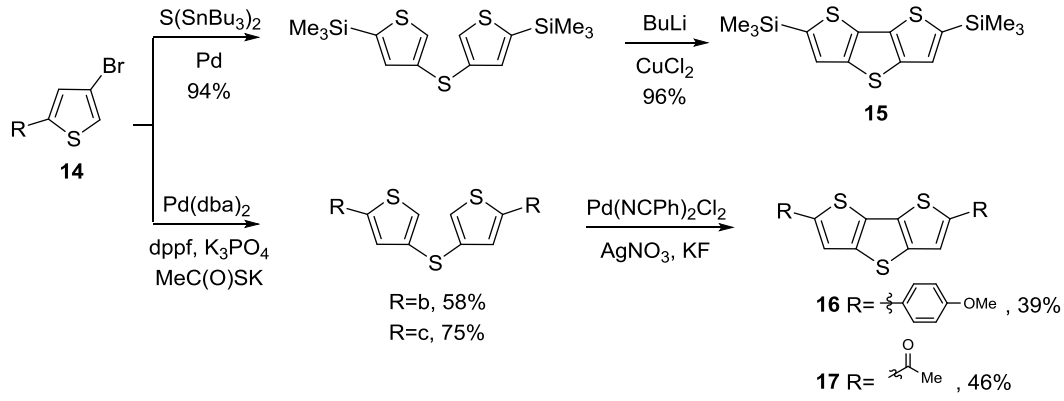
Şekil 2.28 : Ditiyenotiyofen bileşiğinin ilk sentez metotları.

1995 yılında ise türevlendirilmiş bir ditiyenotiyofen halkası sentezlendi [163]. Bu reaksiyonda monotiyotlanmış 2,3-dimetiltiyofenden başlanarak üç basamakta 4 tane metil sübstitüenti içeren ditiyenotiyofen elde edilir. Reaksiyonda **10**, nikel katalizörlüğünde dimerleştirilerek **11** elde edildikten sonra dibromlama yapılarak **12** elde edilir. Ürün **12** *n*-BuLi ile dilityumlama yapılır ve bis(fenilsülfonil)sülfid kullanılarak tetrametil sübstitüentli ditiyenotiyofen **13** elde edilir (Şekil 2.29).



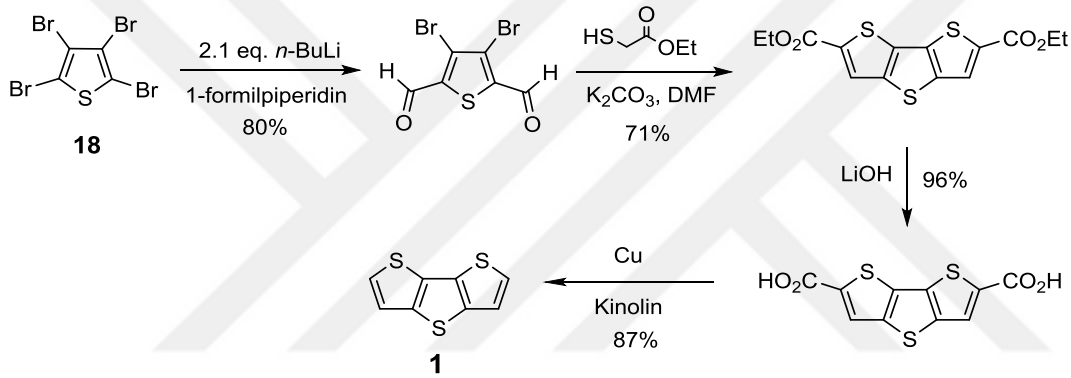
Şekil 2.29 : Tetrametilditiyenotiyofen bileşiğinin sentez yöntemi.

Jong ve Janssen sentezine benzeyen diğer bir sentez yöntemi de Şekil 2.30'da gösterilmiştir. Bu yöntemle 2- ve 6- konumlarında trimetilsilil **15**, 4-metoksifenil **16** ve asetil **17** grupları olan DTT sentezleri **14** nolu bileşikten başlayarak elde edilmiştir [164,165].



Şekil 2.30 : 2,6- disüstitüye DTT sentezleri.

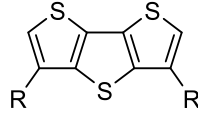
Şekil 2.31'de verilen yöntem ise Jong ve Janssen yönteminden farklılık içeren süstitüye olmayan DTT sentezidir [166].



Şekil 2.31 : Dört aşamalı DTT sentezi.

2.6 Alkil Süstitüentli Ditiyenyotifenler

Alkil grupları içeren DTT'lerin, rijit yapıya sahip olmaları, moleküllerin paketlenmesini sağlayacak pozisyona girebilmeleri, kolay film oluşturacak çözünürlüğe sahip olmaları ve aynı zamanda ısıya dayanıklı olmalarından [167] dolayı özellikle güneş pillerinde kullanılabilirler. Bunun yanında, şimdiye kadar sentezi gerçekleştirilen ve çözünürlüğü de yüksek olan [17,168] alkil DTT'lerin, aşağıda belirtilen literatürlerden de görüleceği üzere uzun sentez basamakları içermelerinden dolayı kullanım alanlarını sınırlandırmıştır. Düz zincirli 12 karbona olan alkil grupları esas alındığında, şimdiye kadar yapılan çalışmalarda sadece 6 farklı alkil grubunu içeren DTT'ler sentezlenebilmiştir (Şekil 2.32).

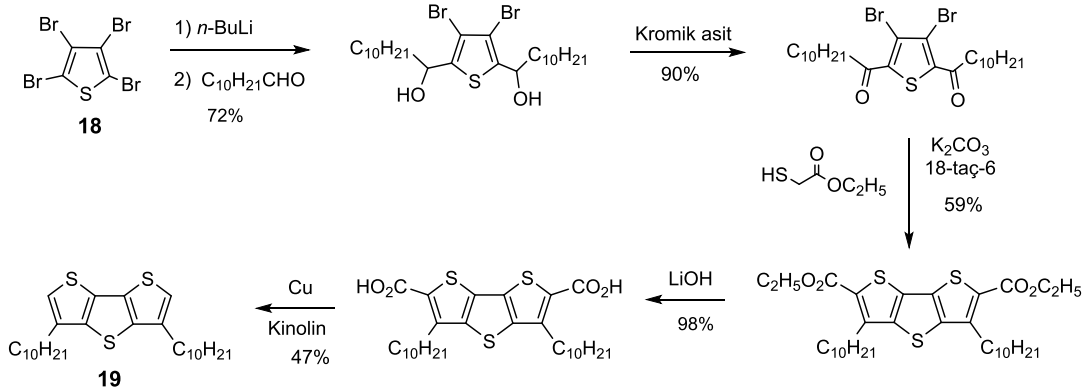


R:

CH ₃	<i>Chem. Mater.</i> 2001 , <i>13</i> , 4112 [169]
C ₆ H ₁₃ ve C ₁₀ H ₂₁	<i>J. Org. Chem</i> , 2007 , <i>72</i> , 442 [152,he-zang]
C ₉ H ₁₉	<i>Chem. An Asian J.</i> , 2015 , <i>10</i> , 1640 [170]
C ₁₂ H ₂₅	<i>Macromolecules</i> , 2011 , <i>44</i> , 9533 [171]
C ₁₅ H ₃₁	<i>Macromolecules</i> , 2011 , <i>44</i> , 690 [172]
<i>i</i> -Bu	<i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2016 , <i>138</i> , 9093 [173]

Şekil 2.32: Alkil sübstitüentli ditiyenotiyofenler.

Alkil-DTT'lerin sentezinde günümüzde en çok kullanılan yöntem Şekil 2.33'te verilmiştir [174]. Tetrabromotiyofen'den (**18**) başlanarak 4 aşamadan oluşmaktadır. Bu yöntem 3,5-dialkil grupları içeren DTT sentezlerinde de en yaygın kullanılan yöntemdir. Alkil gruplarının 3- ve 5- konumlarında olmaları DTT'nin, aktif olan, 2- ve 6- konumlarından polimerleştirilebilmelerini veya çeşitli gruplarla fonksiyonlaştırılabilirmelerini sağlamaktadır. Bunun yanında alkil grupları, rijit yapıda olan DTT'nin çeşitli organik çözücülerde iyi çözünmesini sağlayarak, cihaz yapım işlemi sırasında çözücünden film oluşturulmasını kolaylaştırmaktadır.



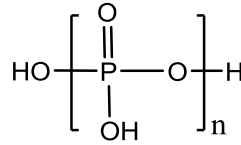
Şekil 2.33 : 3,5-dialkil grupları içeren DTT sentez yöntemi.

Alkil grupları içeren DTT'lerin kolay sentezlenebilmeleri kullanım alanlarının artması açısından oldukça önemlidir. Alkil bağlı DTT'lerin daha az basamakta sentezlenmesini sağlamak amacıyla; araştırma grubumuzun geliştirdiği ve daha önce birçok aril grubu bağlı DTT'nin sentezinde kullandığımız metot [175] kullanılmıştır. 3.bölümde açıklanan bu sentez metoduyla 4 basamakta elde edilebilen alkil DTT'ler 2 basamakta elde edilmektedir [18].

2.7 Polifosforik Asit (PPA)

2.7.1 Polifosforik asitin genel özellikleri

Polifosforik asit, ortofosforik asitlerinin ve doğrusal fosforik asitin karışımının polimerizasyonundan oluşan viskoz, renksiz, kokusuz asittir [176]. Polifosforik asitin genel yapısı Şekil 2.34'te gösterilmiştir.



Şekil 2.34 : Polifosforik asitin kimyasal yapısı.

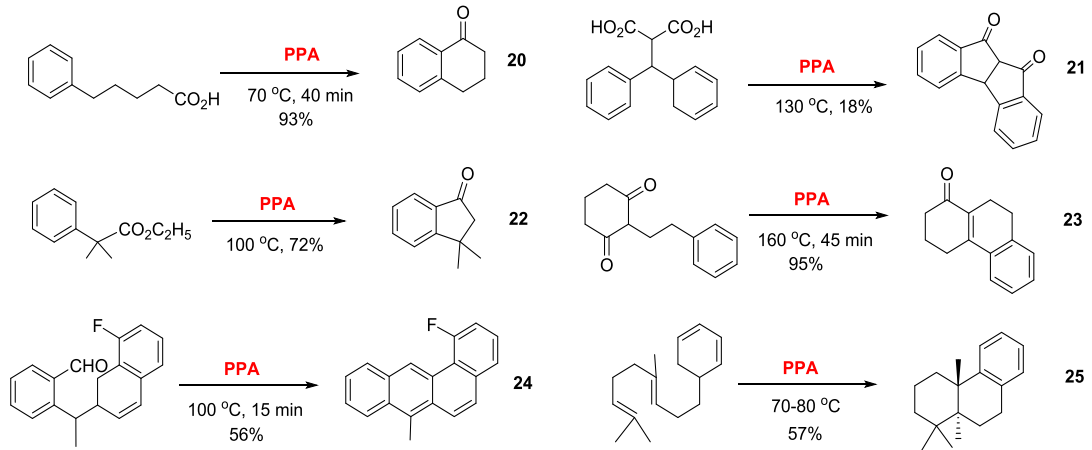
PPA'daki en asidik protonların nötralizasyonu 3,8–4,2 pH değerinde gerçekleştirilir ve her fosfor atomu için güçlü bir asidik protona karşılık gelir. PPA'nın güçlü dehidrasyon özellikleri, fosforik asit ortamının düşük nükleofilikliği ve orta asiditesi, bu reaktifin neden bu kadar yaygın olarak kullanıldığını açıklar. PPA'nın diğer asitlerde görülmeyen en büyük avantajı substratın oksidasyonuna neden olma eğiliminin düşük olmasıdır ve organik bileşikler çözebilir. PPA, çok daha zayıf bir asit olmasına rağmen, % 100 sülfürik asite eşit dehidratasyon oranları göstermiştir [177]. PPA'nın yüksek bir viskoziteye sahip olması nedeniyle oda sıcaklığında dökülmesi ve karıştırılması zordur, ancak 60 °C'ın üzerindeki sıcaklıklarda çalışmak daha kolay hale gelir [178].

2.7.2 Polifosforik asitin reaksiyonları

Polifosforik asit ilk olarak bir halkalaştırma ajanı olarak kabul edilse de daha sonraki araştırmalarda esterleştirme, hidroliz, asilasyon ve birçok yeniden düzenleme reaksiyonu için mükemmel bir reaktif olduğu kanıtlandı.

Asitlerin, esterlerin, ketonların, aldehitlerin, asetallerin, alkollerin ve alkenlerin PPA ile aromatik halka oluşturma reaksiyonları

PPA, aromatik karboksilik asitlerden, bisaromatik karboksilik asitlerden ve esterlerden halkalaştırma reaksiyonuyla aromatik ve aromatik olmayan ketonları oluşturur (Şekil 2.35).



Şekil 2.35: Aromatik halkalardan PPA aracılığıyla ketonlaşma reaksiyonları 20 [179], 21 [180], 22 [181], 23 [182], 24 [183], 25 [184].

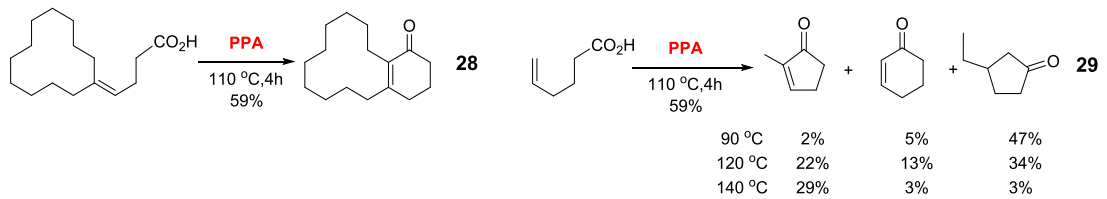
PPA'nın aromatik olmayan halka oluşturma reaksiyonları

Siklopentanonlar karboksilik asitlerden PPA aracılığıyla iyi bir verimle sentezlenir. PPA'nın diğer asitlere göre karbon-karbon bağı oluşturma yeteneği daha fazladır (Şekil 2.36).



Şekil 2.36 : Aromatik olmayan yapılardan PPA aracılığıyla ketonlaşma reaksiyonları [185].

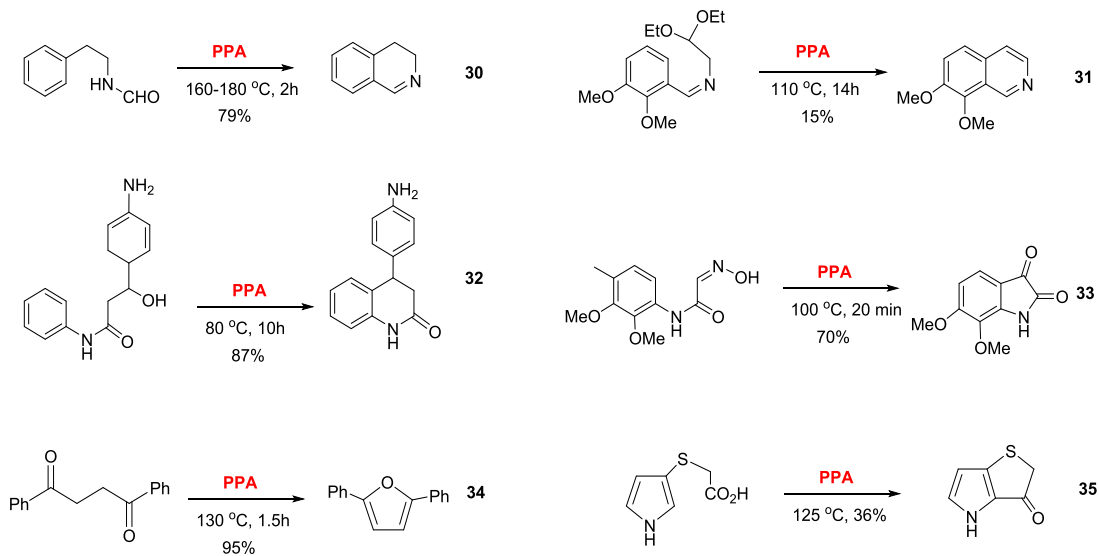
Alkenil asitlerden sikloheksenon sentezi yapılabilir fakat bu metilsiklopentenon ve lakton oluşumu da meydana gelebilir (Şekil 2.37).



Şekil 2.37 : Alkenil asitlerden PPA aracılığıyla ketonlaşma reaksiyonları 28 [186], 29 [187].

PPA'nın heteroaromatik bileşikler oluşturma reaksiyonları

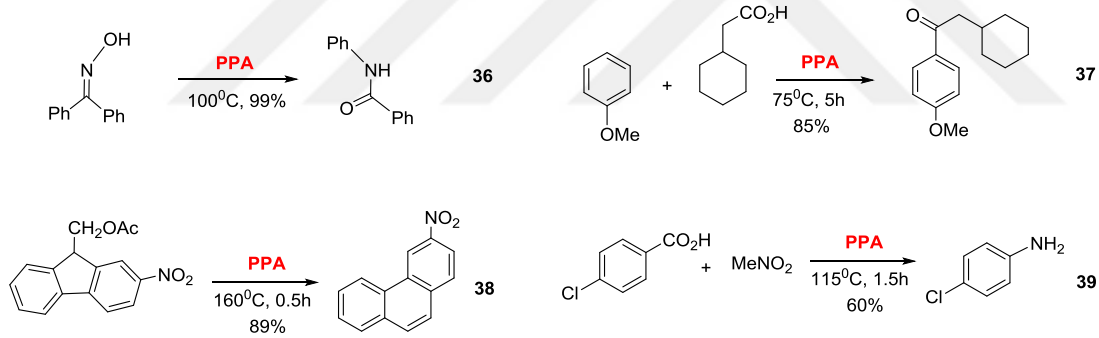
PPA'nın daha asidik veya daha fazla nükleofilik reaktiflerin yerine kullanıma yeteneği, çeşitli heterosiklik bileşikler oluşturmak için kullanımını yaygınlaştırmıştır. Azot, oksijen ve sülfür vb. heteroatomlar içeren bileşiklerden PPA kullanılarak heteroaromatik bileşikler oluşturulur (Şekil 2.38).



Şekil 2.38 : PPA aracılığıyla heteroaromatik bileşiklerin oluşum reaksiyonları 30 [188], 31 [189], 32 [190], 33 [191], 34 [192], 35 [193].

PPA'nın diğer reaksiyonlarda kullanımı

PPA yeniden düzenlenme, izomerizasyon ve moleküller arası reaksiyonlarda da kullanılır (Şekil 2.39).



Şekil 2.39 : PPA aracılığıyla gerçekleştirilen diğer reaksiyonlar 36 [194], 37 [195], 38 [196], 39 [197].

2.8 Poliditiyenotiyofenler

Son zamanlarda, geniş uygulama alanlarıyla (şarj edilebilir pillerin elektrot malzemeleri veya elektrooptik görüntüleme cihazları, vb.) organik iletken polimerler, çok sayıda bilimsel çalışmaya konu olmuştur [198].

Organik iletken bir polimeri oluşturan monomerlerin kimyasal yapısının uygun modifikasyonu, onun polimerinin yük taşıma özelliklerini güçlü bir şekilde etkiler. Bir polimerin iyi elektriksel iletkenliğe ve spesifik optik özelliklere sahip olması için gereken moleküler özellikler şunlardır:

- a) polimer omurgasında uzatılmış pi-elektron konjugasyonu
- b) yük taşıyıcılarının hareketliliğinin iyi olması
- c) düşük enerji aralığı

Uygun heterosiklik yapıların elektrokimyasal polimerizasyonu ile iyi iletkenlik özelliği sergileyen polimerler oluşturur. Ditiyenyotiyofenler, tiyofen yapısı sayesinde elektrokimyasal olarak polimerleşir [199]. Poliditiyenyotiyofenler düşük bant aralığına sahip, p- ve n- katkılama işlemlerine tabi tutulabilen özelliklere sahiptir. Bu, elektrokromik ekranlar ve redoks süper kapasitörler gibi cihazlarda uygulanma olasılığını artırır [200] .

1985'te ilk kez poliditiyenyotiyofenin (p-DTT) 0.4 mA-cm^{-2} 'lik sabit bir akımda farklı anyonlarla ($X = \text{ClO}_4^-$, PF_6^-) doplanmış hali oluşturuldu. Bu çalışmanın sonuçlarında, doplanmış p-DTT'nin pil teknolojisi için önemli özelliklere sahip olduğunu aynı zamanda “Switching time”ın salise düzeyinde olmasıyla, optik belleğinin güçlü olmasıyla ve kararlılığıyla elektrokromik materyal olarak da kullanılabileceği kanıtlandı [201].



3. DENEYSEL KISIM

3.1 Kullanılan Kimyasallar

Reaksiyonlarda kullanılan çözücüler ve başlangıç kimyasalları Aldrich, Acros ve Merck firmalarından temin edilmiştir. *t*-BuLi, klorobenzen, N-bromosüksinimid, 2-isopropoksi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan Sigma Aldrich ve Acros firmalarından temin edilirken, diklorometan ve N,N dimetilformamid, tetrahidrofuran, dietileter, polifosforik asit (PPA) Merck'ten alınmıştır. 4-dibromotiyofen ve alfa-bromoketonlar tarafımızdan sentez edilmiştir. *t*-Butil lityumun neme yüksek duyarlılığından dolayı dietileter ve tetrahidrofuran kullanılmadan önce metalik sodyum aracılığıyla kurutulmuştur.

3.2 Kullanılan Cihazlar

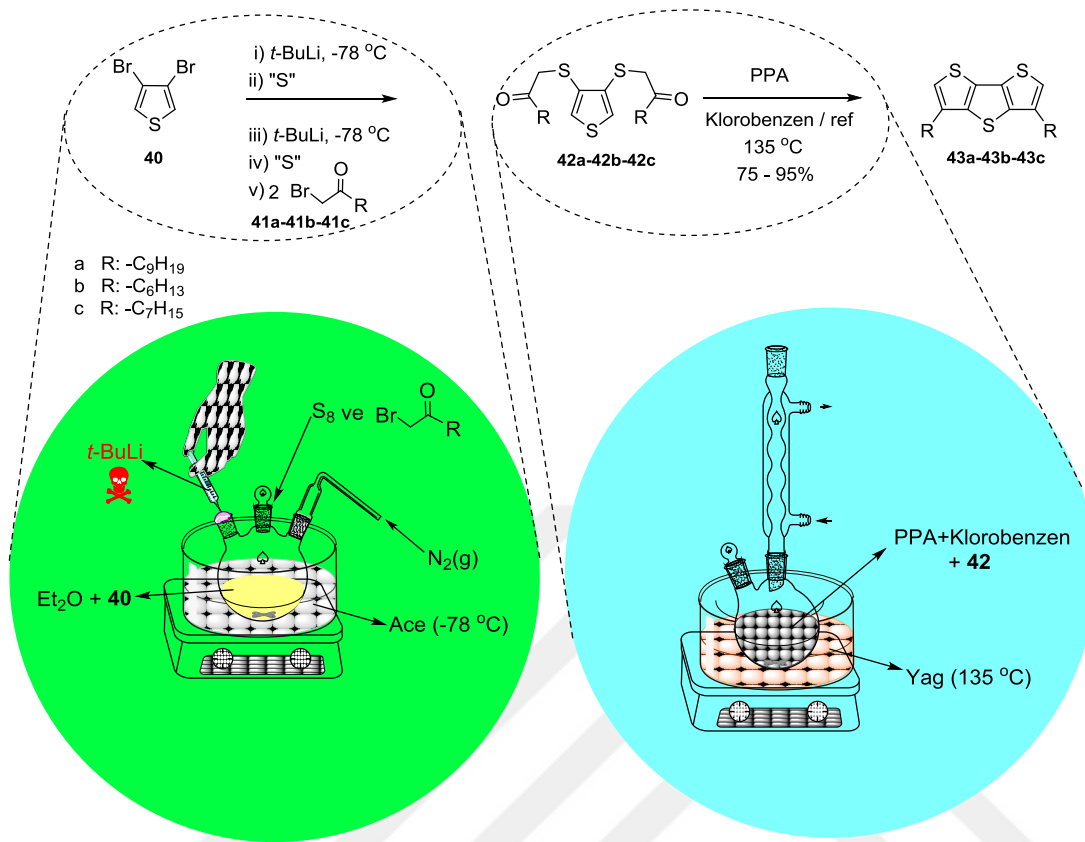
Karakterizasyon ve yapı tayininde; ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları için Agilent VNMR 500 MHz, UV Spektrumları için HITACHI U0080D, CV ölçümleri için CH-Instruments 400A and VersaSTAT3 elektrokimyasal analiz cihazları kullanılmıştır. Kütle spektrumları ise Bruker MICROTOF Q ve Thermo LCQ-Deca cihazları ile elde edilmiştir.

3.3 Sentez Metotları

3.3.1 Alkil sübstitüentli ditiyenotiyofenlerin sentez metotları

Alkil grupları içeren ditiyenotiyofen (DTT) sentezlerinde uygulanacak yöntem, grubumuzca geliştirilen fenil ve sübstitüye fenil DTT sentezlerinde başarıyla uygulanan yöntemdir [202]. Bu yöntemle Alkil-DTT'ler şu şekilde elde edilir: 3,4-dibromotiyofenden (**40**) yola çıkılarak -78 °C sisteminde *t*-BuLi ile lityumlanan tiyofene elementer sülfür eklenmekte ve bu işlem tekrarlandıktan sonra alfa-bromo alkil keton (**41a-c**) reaksiyon karışımına eklenerek % 28-51 verimle alkil diketonlar

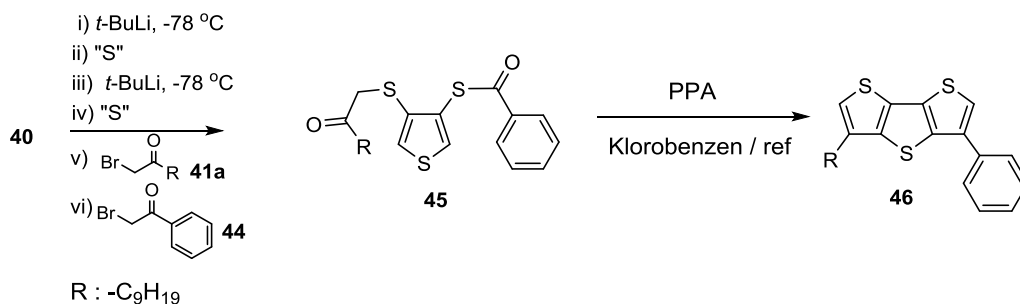
(42a-c) elde edilmektedir. Daha sonra klorobenzenli ortamda PPA kullanılarak halka kapama reaksiyonuyla alkil-DTT'ler (43a-c) elde edilmektedir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 : Grubumuzun 3,5-disüstitüye DTT sentez yöntemi.

3.3.2 Alkil-aril süstitüentli ditiyenotiyofenlerin sentez metotları

Simetrik olmayan 3 ve 5 konumlarına alkil ve aril gruplarının bağlı olduğu ürünleri sentezlerken alkil DTT'lerin sentezinde kullanılan metodun aynısı kullanılır. Sadece diketon eldesinin son basamağında alfa bromo alkil keton ve 1-bromoasetofenon her biri 1.1 eq olacak şekilde sırasıyla eklenir (Şekil 3.2).

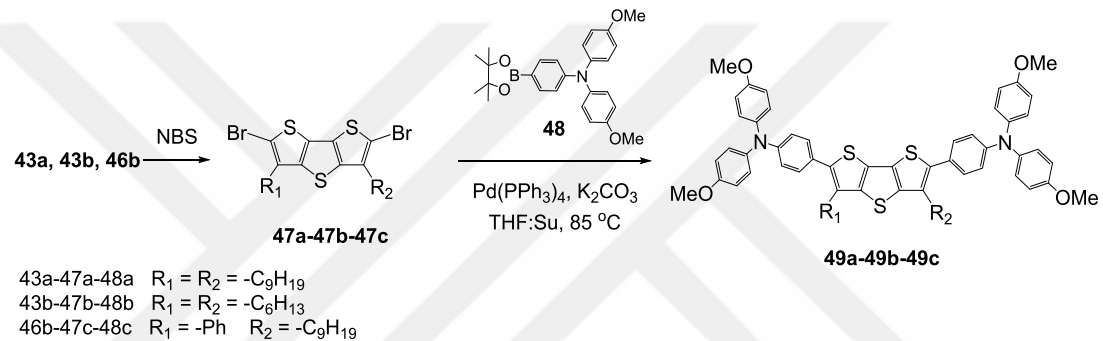


Şekil 3.2 : Alkil-aril grupları içeren DDT'lerin sentezi.

3.3.3 Alkil-aril ve alkil sübstitüentli ditiyenotiyofenlerin kenetlenme reaksiyonları

3.3.3.1 OMeTPA-DOB ile Alkil-DTT-Br'lerin Suzuki kenetlenme reaksiyonları

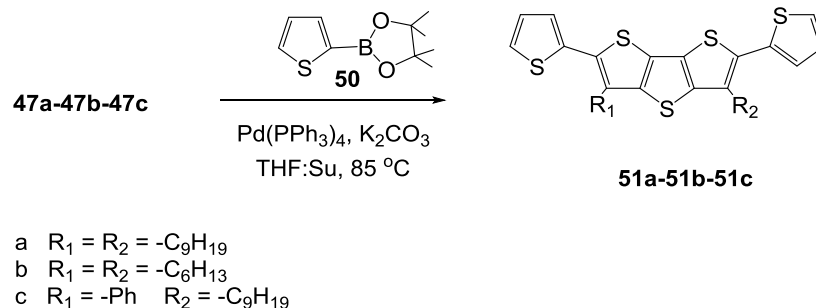
43a-43b ve 46b bileşiklerinin MeOTPA'nin boronik asit esteri ile kenetlenme reaksiyonlarında ilk aşamada DTT'ler THF ortamında NBS kullanılarak bromlanır. Sonraki aşamada borlanmış OMeTPA ve bromlanmış DTT üzerine THF ve K₂CO₃ çözeltisi ilave edilerek azota doyurulduktan sonra Pd(PPh₃)₄ hızlıca eklenerek 85 °C' de 2 günde reaksiyon tamamlanarak Şekil 3.3'deki ürünler elde edilir.



Şekil 3.3 : Alkil DTT-Br ile OMeTPA-DOB'nın kenetlenme reaksiyonu.

3.3.3.2 Tiyofen-DOB ile Alkil-DTT-Br'lerin Suzuki kenetlenme reaksiyonları

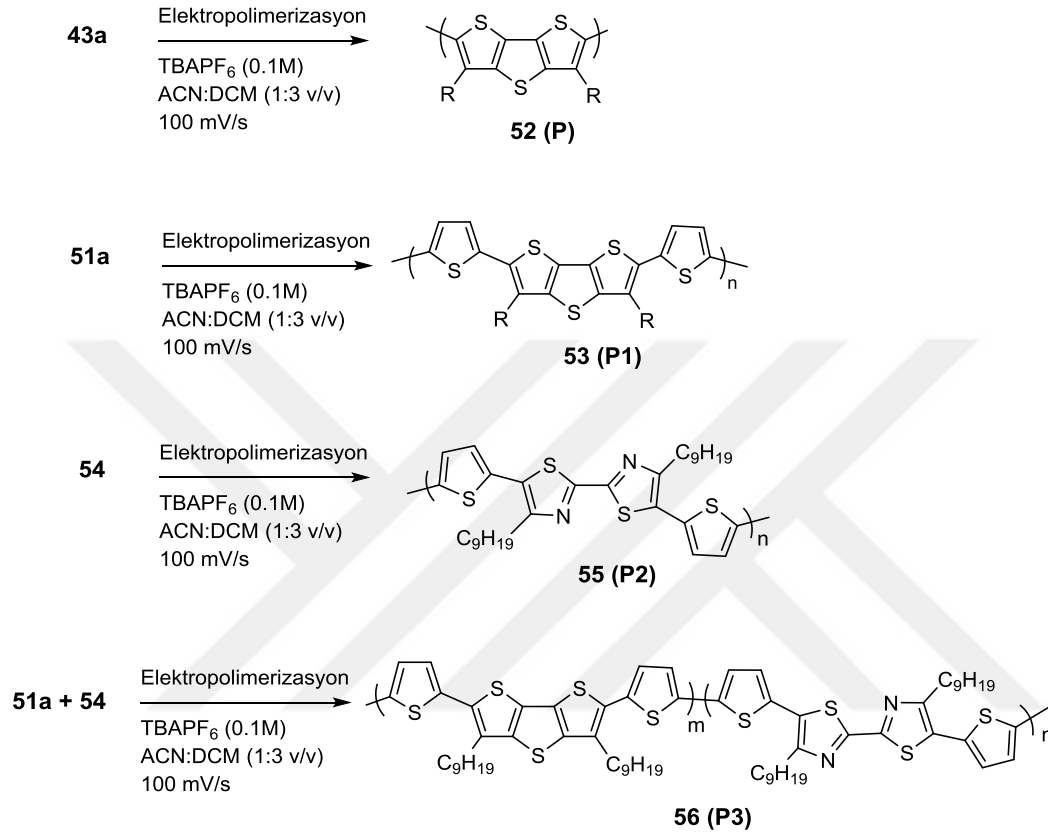
47a-47c bileşikleri ve tiyofen-DOB (50) ile kenetlenme reaksiyonunda bileşikler vakumlanmış reaksiyon tüpüne alınır üzerine THF ve K₂CO₃ çözeltisi ilave edilerek azota doyurulduktan sonra Pd(PPh₃)₄ hızlıca eklenerek 85 °C'de 2 günde reaksiyon (Suzuki Kenetlenme Reaksiyonu) tamamlanarak Şekil 3.4'deki ürünler elde edilir.



Şekil 3.4 : Alkil DTT-Br ile Tiyofen-DOB'nın kenetlenme reaksiyonu.

3.3.4 Nonil-DTT-Ditiyofen ve DTNBT'nin elektropolimerizasyon reaksiyonları

Polimerler, monomerlerin (0.1 M), destekleyici elektrot olarak 0.1 M TBAPF₆ içeren asetonitril ve diklorometan (1:3) çözücüsünde 100 mV s⁻¹ tarama hızında dönüşümlü voltametri kullanılarak elde edildi (Şekil 3.5).

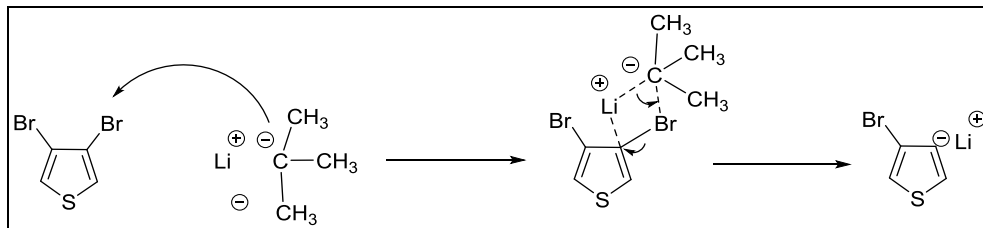


Şekil 3.5 :Alkil DTT'lerin ve DTNBT'nin elektropolimerizasyon reaksiyonları.

3.4 Alkil DTT'lerin Sentezinin Reaksiyon Mekanizmaları

3.4.1 Dianyon oluşum mekanizması

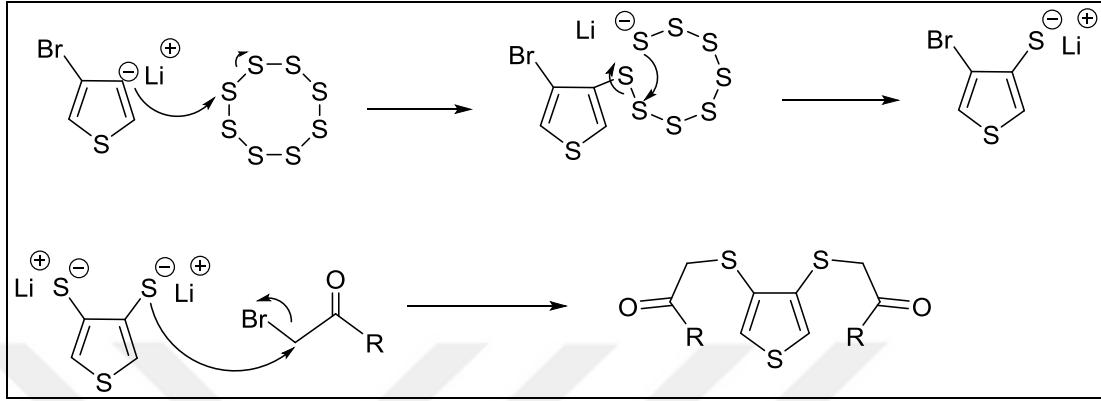
Şekil 3.6'de gösterildiği gibi ilk olarak güçlü bir baz olan t-BuLi kullanılarak 3,4-dibromotiyofenden iki aşamada bromlar uzaklaştırılarak dianyon oluşturulur.



Şekil 3.6 : t-BuLi ile 3,4-bromotiyofenden dianyon oluşumu reaksiyon mekanizması.

3.4.2 Kükürt bağıli dianyon eldesi ve diketon oluşum reaksiyon mekanizması

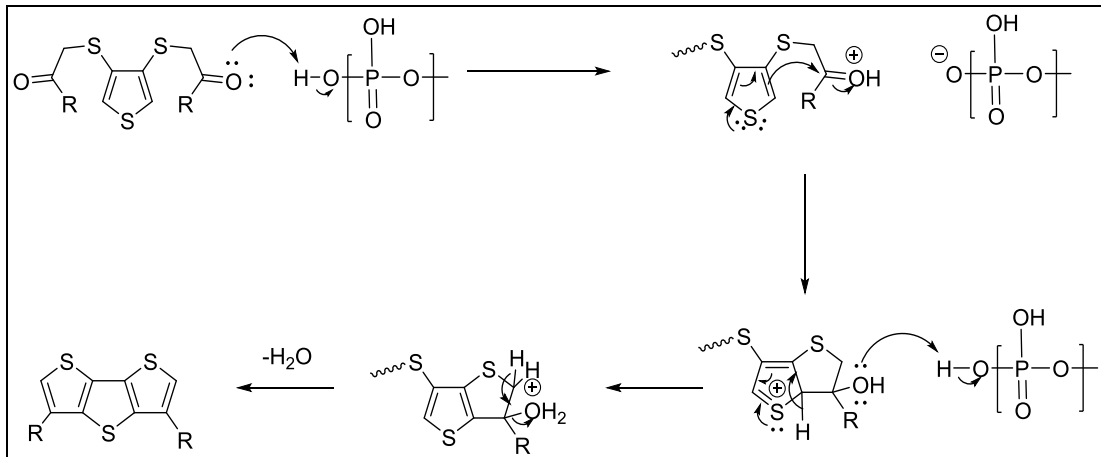
Dianyon haldeki tiyofen halkasına elementer kükürt eklenmesiyle yeni bir dianyon yapı elde edilir. Dianyonun her ikisi de brom bağıli ve kısmen pozitif karbon atomuna atak ederek diketonu oluşturur (Şekil 3.7)



Şekil 3.7 : Kükürt bağıli dianyon eldesi ve diketon oluşum reaksiyon mekanizması.

3.4.3 PPA ile halka oluşum mekanizması: DTT eldesi

Diketondaki karbonil oksijeni PPA aracılığıyla protonlanır. Tiyofenin 2 ve 5 numaralı karbonu karbonil karbonuna atak ederek halkayı oluşturur. Sonraki aşamada molekülden sırasıyla su ayrılması ve proton koparılmasıyla DTT elde edilir (Şekil 3.8).

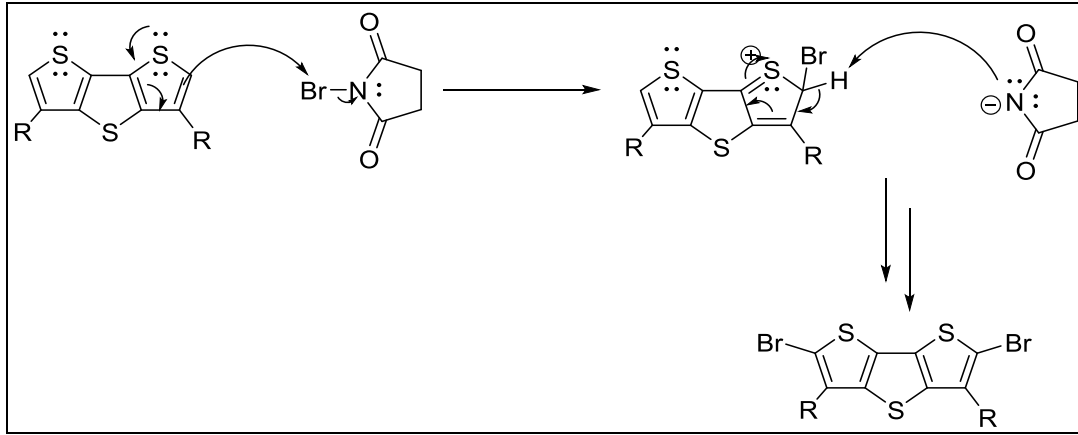


Şekil 3.8 : PPA kullanılarak diketondan DTT eldesi için reaksiyon mekanizması.

3.4.4 DTT'nin bromlama reaksiyon mekanizması

-15 °C ve karanlık ortamda yapılan bu reaksiyonda DTT'nin elektroaktif karbonları, seçici bağlanma gösteren NBS'nin kısmen pozitif yüklü Br atomuna atak eder.

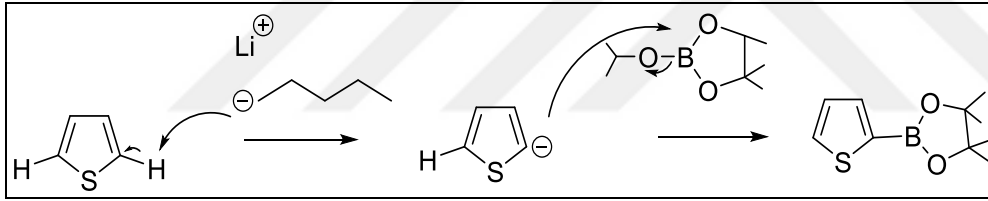
Sonrasında dioksoprolidinid anyonu DTT'deki protonu koparır. Ve bu durum iki kez tekrarlandığında iki taraftan bromlanmış DTT elde edilir (Şekil 3.9).



Şekil 3.9 : DTT'nin bromlanma reaksiyon mekanizması.

3.4.5 Tiyofen-DOB'un sentezinin reaksiyon mekanizması

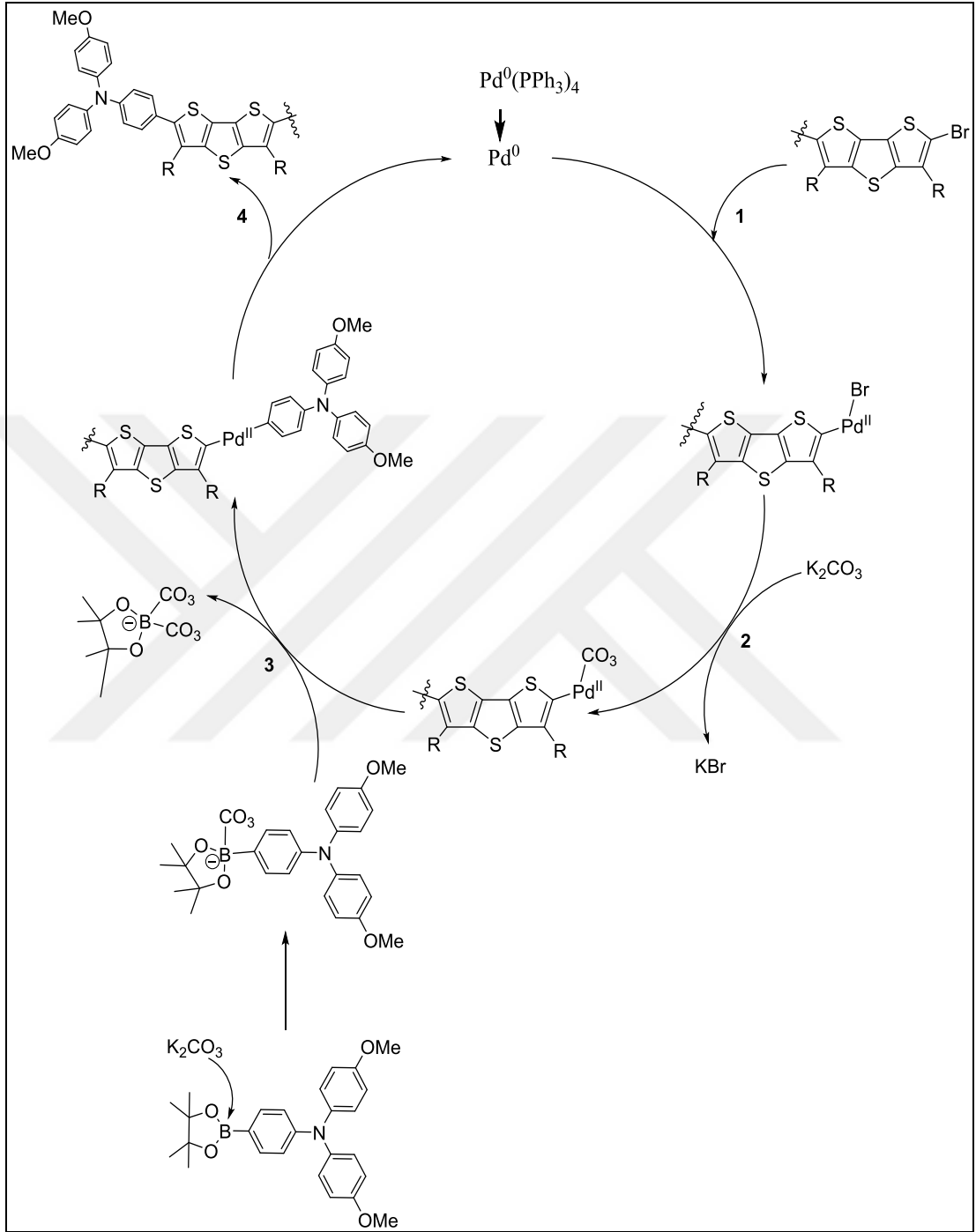
n-buLi tiyofenden proton kopararak anyon oluşturur. Oluşan anyon dioksaboloranın bor atomuna atak ederek pinakolboriltiyofeni (tiyofen-DOB) oluşturur. (Şekil 3.10)



Şekil 3.10 : Tiyofen-DOB sentez mekanizması.

3.4.6 Suzuki kenetlenme reaksiyon mekanizması

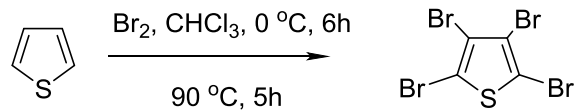
Bromlanmış DTT ve borlanmış OMeTPA üzerinden Suzuki kenetlenme reaksiyonu üzerinden OMeTPA-DTT ürününü oluşturmaktadır. Bu kenetlenme reaksiyonda $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ katalizör olarak görev yaparken K_2CO_3 ortamın bazikliğinden sorumludur. Reaksiyon mekanizması Şekil 3.11'de gösterilmiştir.



Şekil 3.11 : Alkil-DTT-OMeTPA'nın sentezinin mekanizması.

3.5 Sentezi Yapılan Bileşikler ve Yapı Tayini

3.5.1 2,3,4,5-Tetrabromotiyofen sentezi (18)



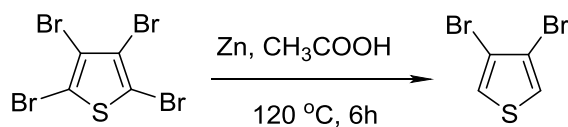
Şekil 3.12: 2,3,4,5-tetrabromotiyofen sentezi.

İki boyunlu 500 ml'lik reaksiyon balonuna 25,2 g (0,3 mol, 24 ml) tiyofen ve 250 ml kloroform eklendi. 100,4 ml Br₂ (1,95 mol) mezür yardımı ile damlatma hunisine alındı ve 0 °C'de 6 saat süreyle damlatma işlemi sürdürüldü. Açığa çıkan HBr gazı bir Na₂CO₃ tuzağı ile tutuldu. Damlatma işleminin bitmesinin ardından 4 saat kadar karışma işlemi devam etti ve buz banyosu alınarak reaksiyon kabı altına yağ banyosu yerleştirildi. Reaksiyon 5 saat 90 °C de geri soğutucu altında ısıtıldı. 5 saat karıştırma işleminden sonra reaksiyon içeriğine metanol dökülerek beyaz kristallerin çökmesi sağlandı. Bu aşamadan sonra iki yöntemle tetrabromotiyofen saflaştırıldı:

1-) Beyaz kristalleri içeren karışıma su trompu ile vakum uygulanarak fazla bromun reaksiyon karışımından uzaklaştırılması sağlandı. Soğuk metanol ile yıkama gerçekleştirildi. Metanol ile kristallendirme yapıldı. 92% verimle ürün elde edildi.

2-) Ürünün heksan:su ile ekstraksiyon yapılarak tetrabromotiyofenin heksana geçmesi sağlandı. Heksanın kendiliğinden uçmasıyla 91% verimle ürün elde edildi.

3.5.2 3,4-Dibromotiyofenin sentezi (40)

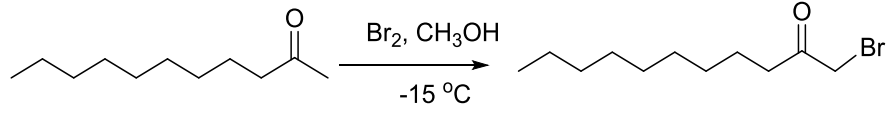


Şekil 3.13 : 3,4-dibromotiyofen sentezi.

250 ml'lik 2 boyunlu balona 25:50 ml asetik asit:su karışımı ve 31,79 gr (79,61 mmol) tetrabromotiyofen eklendi. Üzerine kısım kısım 16,83 gr (257,3 mmol) toz halindeki çinko metali eklendi. Dean-Stark düzeneği balonun üzerine kurularak 120 °C 'de bir gece refluks edildi. Ürün Dean Stark düzeneğine bağlı yan balonda birikti. Yan balonda biriken karışım su ve diklorometan ile ekstrakte edildikten sonra 82 % verimle ürün elde edildi.

3.5.3 Alkil-DTT'lerin sentezi

3.5.3.1 1-Bromoundekan-2-on'un sentezi (41a)



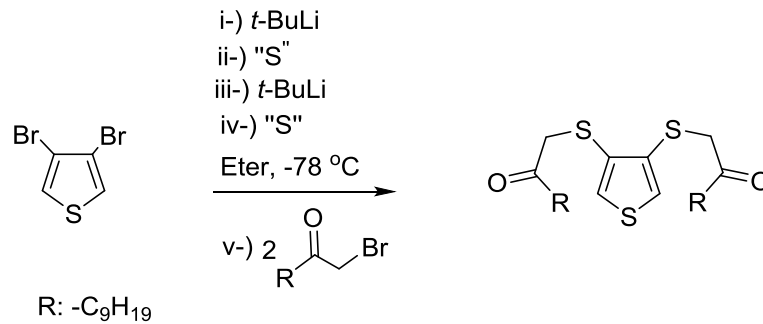
Şekil 3.14 : 1-Bromoundekan-2-on sentezi.

-15 °C'de 100 ml metanol içerisinde 10g (72 mmol, 12.1 ml) 2-undekanon eklendi. Üzerine 9,48 g (59,31 mmol, 3.055 ml) Br₂ yavaş yavaş damlatıldı. Karışım 1 saat 0°C'de, 1 saatte oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 20 ml su + 35 ml sülfürik asit çözeltiye eklendi. 24 saat karıştırıldıktan sonra reaksiyonda oluşan beyaz kristaller süzülerek alındı. Ürün tekrar heksanda çözülerek sodyum sülfatla kurutuldu. Heksan kendiliğinden (evaporatör kullanılmamalı) uçtuktan sonra 91% verimle (13,32 g) saf 1-bromo undekan-2-on elde edildi.

¹H NMR (500 MHz, cdcl₃) δ 3.57 (s, 2H), 2.57 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 1.63 – 1.56 (m, 2H), 1.34 – 1.22 (m, 12H), 0.88 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H).

¹³C NMR (500 MHz, cdcl₃) δ 205.5, 47.96, 41.47, 31.83, 29.40, 29.36, 29.24, 29.12, 23.77, 22.64, 14.08

3.5.3.2 1-1'-(tiyofen-3,4-diilbis(sulfanedil)bis(undekan-2-on)'un sentezi (Nonil-Diketon)(42a)



Şekil 3.15 : Nonil-Diketon sentezi.

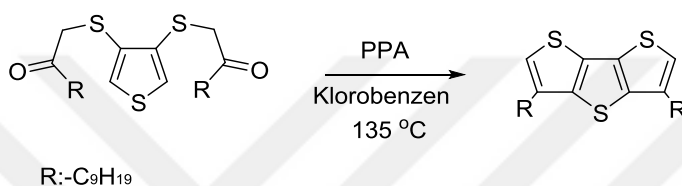
2,42 g (1,11 ml, 10 mmol) 3,4-dibromotiyoferen, -78 °C'de ve azot altındaki 50 ml kuru dietileterde çözüldü. 15 dk sonra 5.79 ml (1.1 eq) *t*-buLi eklendi. 30 dk sonra elementer S (S₈) eklendi. 45 dk sonra yine aynı miktarda ve aynı sürelerde *t*-BuLi ve elementer sülfür (S₈) eklendi. 90 dk sonra 5,73 g (2.3 eq) 1-bromoundekan-2-on

eklendi. Eklemeden 4 saat sonra -78 °C sistemi kapatılarak azot altında bir gece karışmaya bırakıldı. Ertesi gün eterin uçması sağlandıktan sonra ekstraksiyon yapıldı. Organik faz sodyum sülfat ile kurutulduktan sonra 40:1 oranında heksan: etilasetat ile kolon yapıldı. (51% maks.verim)

^1H NMR (500 MHz, cdcl_3) δ 7.25 (s, 2H), 3.65 (s, 4H), 2.57 (t, J = 6.7, 4.0 Hz, 4H), 1.59 – 1.55 (m, 4H), 1.28 – 1.24 (m, 24H), 0.89 (t, J = 7.1 Hz, 6H)

^{13}C NMR (500 MHz, cdcl_3) δ 205.41, 131.64, 126.29, 44.10, 40.91, 31.85, 29.40 , 29.36, 29.25, 29.12, 23.82, 22.65, 14.09

3.5.3.3 3,5-dinonilditiyeno [2,3-b:2',3'-d]tiyofen'in sentezi (Nonil-DTT)(43a)



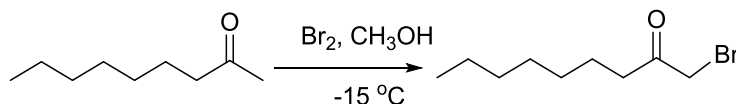
Şekil 3.16 : Nonil-DTT'nin sentezi.

10 ml klorobenzende çözülmüş 0.7 g (1,44 mmol) nonil diketon, 135 °C'deki 7,76 g (55 eq, 79 mmol) polifosforik asit (PPA) + 5 ml klorobenzen içerisine boşaltıldıktan sonra 4 gün geri soğutucu altında karışmaya bırakıldı. Daha sonra klorobenzenin düşük basınçta kendiliğinden uçması beklendi. Son karışım sodyum bikarbonatlı (NaHCO_3) su ve DCM ile ekstraksiyon yapıldı. Organik faz alınarak heksanla kolan yapıldı. 53% verimle ürün elde edildi.

^1H NMR (500 MHz, cdcl_3) δ 6.97 (s, 2H), 2.79 (t, J = 7.7 Hz, 4H), 1.88 – 1.80 (m, 4H), 1.50 – 1.31 (m, 24H), 0.98 (t, J = 6.9 Hz, 6H)

^{13}C NMR (126 MHz, cdcl_3) δ 141.43, 136.18, 130.79, 120.08, 32.01, 29.78, 29.66, 29.52, 29.47, 29.44, 28.80, 22.79, 14.22.

3.5.3.4 1-Bromononan-2-on'un sentezi(41c)



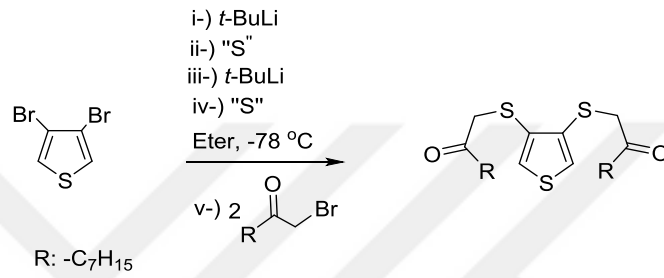
Şekil 3.17 : 1-Bromononan-2-on sentezi.

-15 °C'de 110 ml metanol içerisinde 10.67g (75 mmol, 13 ml) 2-nonanon eklendi. Üzerine 13.17 g (83 mmol, 4.3 ml) Br_2 yavaş yavaş damlatıldı. Karışım 1 saat 0 °C' de, 1 saatte oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 20 ml su+35 ml sülfürik asit

çözeltiye eklendi. 24 saat karıştırıldıktan sonra reaksiyonda oluşan ürün heksan ile ekstraksiyon yapıldı. Organik faz içerisine sodyum sülfat eklenerek çözelti kurutuldu. Heksanın uçtuktan ürün kogelrohr cihazında kaynama noktası farkından yararlanılarak saflaştırıldı ve 70% verimle 1-bromononan-2-on elde edildi.

^1H NMR (500 MHz, cdcl_3) δ 3.73 (s, 2H), 2.43 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 1.43 – 1.35 (m, 2H), 1.18 – 1.02 (m, 8H), 0.66 (t, $J = 3.5$ Hz, 3H).

3.5.3.5 1-1'-(tiyofen-3,4-diilbis(sulfanedil)bis(heptan-2-on)'un sentezi (Heptil-Diketon)(42c)



Şekil 3.18 : Heptil-Diketon sentezi.

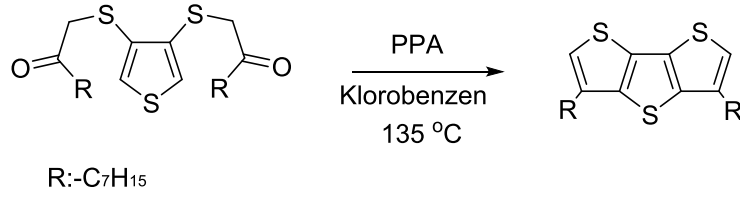
2 g (0.92 ml , 8.2 mmol) 3,4-dibromotiyofen, -78 °C'de ve azot altındaki 50 ml kuru dietileterde çözüldü. 15 dk sonra 5.35 ml (1.1 eq) *t*-buLi eklendi. 30 dk sonra 0.3g (1.1 eq) elementer S (S₈) eklendi. 45 dk sonra yine aynı miktarda ve aynı sürelerde *t*-BuLi ve elementer sülfür (S₈) eklendi. 90 dk sonra 4,16 g (2.3 eq) 1-bromononan-2-on eklendi. Eklemeden 4 saat sonra -78 °C sistemi kapatılarak azot altında bir gece karışmaya bırakıldı. Ertesi gün eterin uçması sağlandıktan sonra ekstraksiyon yapıldı. Organik faz sodyum sülfat ile kurutulduktan sonra 40:1 oranında heksan: etilasetat ile kolon yapıldı (Maks. 46% verim).

^1H NMR (500 MHz, cdcl_3) δ 7.24 (s, 2H), 3.64 (s, 4H), 2.59 – 2.54 (m, 4H), 1.56 – 1.52 (m, 4H), 1.31 – 1.21 (m, 16H), 0.87 (t, $J = 3.5$ Hz, 6H).

^{13}C NMR (126 MHz, cdcl_3) δ 205.53, 131.63, 126.27, 44.09, 40.90, 31.63, 29.06, 29.00, 23.82, 22.58, 14.05.

3.5.3.6 3,5-diheptilditiyeno [2,3-b:2',3'-d]tiyofen'in sentezi (Heptil-DTT)(43c)

5 ml klorobenzende çözülmüş 0.4 g (0.8 mmol) heptil diketon, 135 °C'deki 5,2 g (60 eq, 53 mmol) polifosforik asit (PPA) + 5 ml klorobenzen içerisine boşaltıldıktan sonra 4 gün geri soğutucu altında karışmaya bırakıldı. Daha sonra klorobenzenin düşük basınçta kendiliğinden uçması beklendi. Son karışım sodyum bikarbonatlı

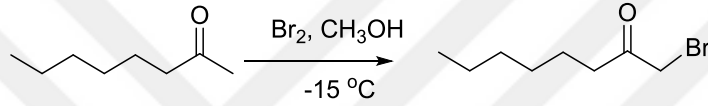


Şekil 3.19 : Heptil-DTT sentezi.

(NaHCO₃) su ve DCM ile ekstraksiyon yapıldı. Organik faz alınarak heksanla kolan yapıldı. 42% verimle ürün elde edildi.

¹H NMR (500 MHz, cdcl₃) δ 7.06 (s, 2H), 2.73 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 1.82 – 1.74 (m, 2H), 1.44 – 1.33 (m, 16H), 0.96 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H).

3.5.3.7 1-Bromooktan-2-on sentezi(41b)

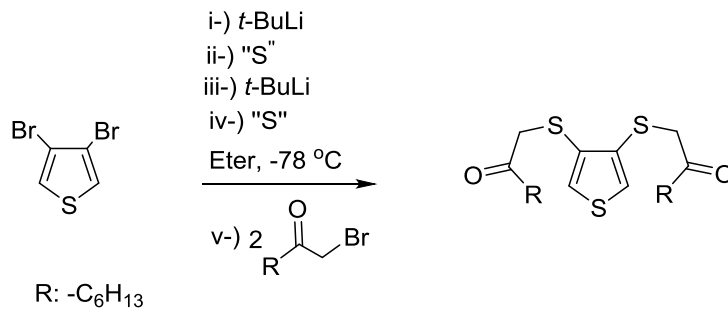


Şekil 3.20 : 1-Bromooktan-2-on sentezi.

Yaklaşık -15 °C'de 100 ml metanol içerisinde 7.53g (58 mmol, 9.2 ml) 2-oktanon eklendi. Üzerine 10.07 g (63 mmol, 3.2 ml) Br₂ yavaş yavaş damlatıldı. Karışım 1 saat 0 °C'de, 1 saatte oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 20 ml su+35 ml sülfürik asit çözeltiye eklendi. 24 saat karıştırıldıktan sonra reaksiyonda oluşan ürün heksan ile ekstraksiyon yapıldı. Organik faz içerisine sodyum sülfat eklenerek çözelti kurutuldu. Heksan uçtuktan ürün kogelrohr cihazında kaynama noktası farkından yararlanılarak saflaştırıldı ve 72% verimle 1-bromooktan-2-on elde edildi.

¹H NMR (500 MHz, cdcl₃) δ 3.78 (s, 2H), 2.49 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 1.45 (dt, *J* = 14.8, 7.4 Hz, 2H), 1.18 – 1.11 (m, 6H), 0.74 (t, *J* = 4.8 Hz, 3H).

3.5.3.8 1-1'-(tiyofen-3,4-diilbis(sulfanedil))bis(heksan-2-on)'un sentezi (Heksil-Diketon)(42b)



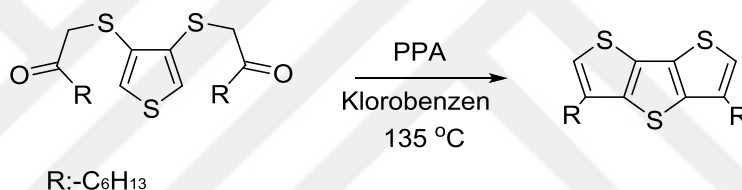
Şekil 3.21 : Heksil-Diketon sentezi.

1.97 g (0.9 ml, 8.1 mmol) 3,4-dibromotiyofen, -78 °C'de ve azot altındaki 50 ml kuru dietileterde çözüldü. 15 dk sonra 5.8 ml (1.1 eq) *t*-BuLi eklendi. 30 dk sonra 0.28g (1.1 eq) elementer S (S₈) eklendi. 45 dk sonra yine aynı miktarda ve aynı sürelerde *t*-BuLi ve elementer sülfür (S₈) eklendi. 90 dk sonra 4 g (2.4 eq) 1-bromooktan-2-on eklendi. Eklemeden 4 saat sonra -78°C sistemi kapatılarak azot altında bir gece karışmaya bırakıldı. Ertesi gün eterin uçması sağlandıktan sonra ekstraksiyon yapıldı. Organik faz sodyum sülfat ile kurutulduktan sonra 30:1 oranında heksan: etilasetat ile kolon yapıldı ve 43% verimle ürün elde edildi.

¹H NMR (500 MHz, cdcl₃) δ 7.24 (s, 2H), 3.64 (s, 4H), 2.55 (t, *J* = 7.0 Hz, 4H), 1.62 – 1.56 (m, 6H), 1.32 – 1.24 (m, 12H), 0.88 (t, *J* = 6.9 Hz, 6H).

¹³C NMR (126 MHz, cdcl₃) δ 205.40, 131.64, 126.26, 44.10, 40.89, 31.52, 28.77, 23.76, 22.45, 14.00.

3.5.3.9 3,5-diheksilditiyeno [2,3-b:2',3'-d]tiyofen'in sentezi (Heksil-DTT)(43b)



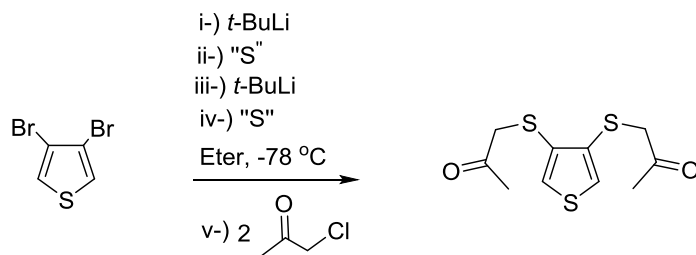
Şekil 3.22 : Heksil-DTT sentezi.

5 ml klorobenzende çözülmüş 0.42 g (1 mmol) heksil diketon, 135 °C'deki 5,4 g (55 eq, 55 mmol) polifosforik asit (PPA) + 5 ml klorobenzen içerisine boşaltıldıktan sonra 4 gün geri soğutucu altında karışmaya bırakıldı. Daha sonra klorobenzenin düşük basınçta kendiliğinden uçması beklendi. Son karışım sodyum bikarbonatlı (NaHCO₃) su ve DCM ile ekstraksiyon yapıldı. Organik faz alınarak heksanla kolon yapıldı. 48% verimle ürün elde edildi.

¹H NMR (500 MHz, cdcl₃) δ 6.95 (s, 2H), 2.75 (t, *J* = 6.4 Hz, 4H), 1.81 – 1.75 (m, 4H), 1.34 (dt, *J* = 6.9, 3.3 Hz, 12H), 0.93 – 0.89 (m, 6H).

¹³C NMR (126 MHz, cdcl₃) δ 141.39, 136.17, 130.70, 120.06, 31.61, 29.71, 29.04, 28.69, 22.61, 14.10.

3.5.3.10 1,1'-(tiyofen-3,4-diilbis(sulfanediil))bis(propan-2-on)'un sentezi (Metil-Diketon)(57)

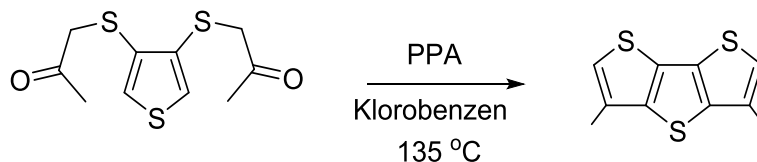


Şekil 3.23 : Metil-Diketon sentezi.

1.5g (6.2 mmol) 3,4-dibromotiyofen, -78 °C'de ve azot altındaki 40 ml kuru dietileterde çözüldü. 15 dk sonra 4.4 ml (1.1 eq) *t*-buLi eklendi. 30 dk sonra 0.22g (1.1 eq) elementer S (S₈) eklendi. 45 dk sonra yine aynı miktarda ve aynı sürelerde *t*-BuLi ve elementer sülfür (S₈) eklendi. 90 dk sonra 1.32 g (1.15ml 2.3 eq) 1-kloroaseton eklendi. Eklemeden 4 saat sonra -78 °C sistemi kapatılarak azot altında bir gece karışmaya bırakıldı. Ertesi gün eterin uçması sağlandıktan sonra ekstraksiyon yapıldı. Organik faz sodyum sülfat ile kurutulduktan sonra 30:1 oranında heksan: etilasetat ile kolon yapıldı ve 21% verimle ürün elde edildi.

¹H NMR (500 MHz, cdcl₃) δ 7.26 (s, 2H), 3.65 (s, 4H), 2.30 (s, 6H).

3.5.3.11 3,5-dimetilditiyeno [2,3-b:2',3'-d]tiyofen'in sentezi (Metil-DTT)(58)

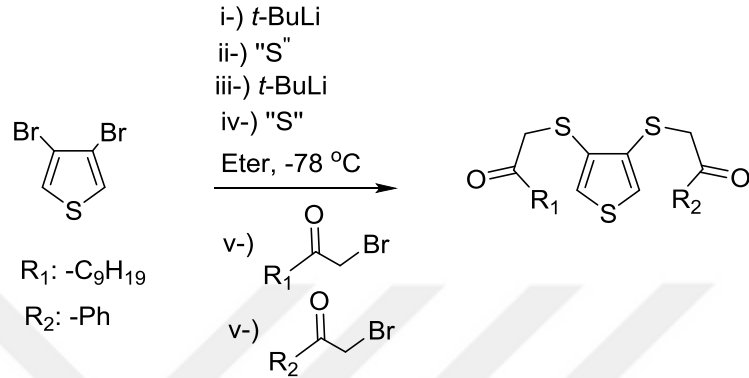


Şekil 3.24 : Metil-DTT sentezi.

5 ml klorobenzende çözünmüş 0.25 g (0.96 mmol) metil diketon, 135⁰ C'deki 5,64 g (60 eq, 57 mmol) polifosforik asit (PPA) + 5 ml klorobenzen içerisine boşaltıldıktan sonra 3 gün geri soğutucu altında karışmaya bırakıldı. 3.günün sonunda hiç ürün oluşmadığı gözlemlendiğinden süre 5 güne uzatıldı fakat yine ürün oluşumu gözlenmedi.

3.5.4 Alkil-Aril-DTT'lerin sentezi

3.5.4.1 1-((4-((2-okso-2-feniletıl)tiyo)tiyofen-3-il)tiyo)undekan-2-on'un sentezi (Fenil-Nonil-Diketon)(45)



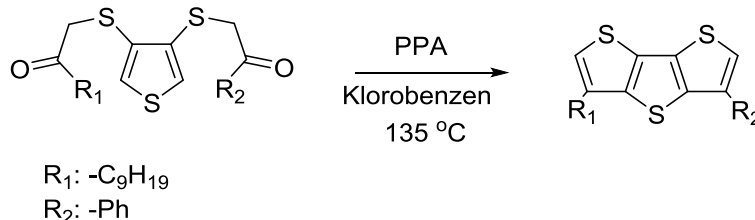
Şekil 3.25 : Fenil-Nonil-Diketon sentezi.

1.5g (6.2 mmol) 3,4-dibromotiyofer, -78 °C'de ve azot altındaki 40 ml kuru dietileterde çözüldü. 15 dk sonra 4.4 ml (1.1 eq) *t*-buLi eklendi. 30 dk sonra 0.22g (1.1 eq) elementer S (S₈) eklendi. 45 dk sonra yine aynı miktarda ve aynı sürelerde *t*-BuLi ve elementer sülfür (S₈) eklendi. 60 dk sonra 1.7 g (1.1 eq) 1-bromo-2-undekanon eklendi. 45 dakika sonra ise 1.63 g 1-bromoasetofenon eklendi. Eklemeler bittikten 6 saat sonra -78 °C sistemi kapatılarak azot altında bir gece karışmaya bırakıldı. Ertesi gün eterin uçması sağlandıktan sonra ekstraksiyon yapıldı. Organik faz sodyum sülfat ile kurutulduktan sonra 25:1 oranında hekzan: etilasetat ile kolon yapıldı ve 21% verimle ürün elde edildi.

¹H NMR (500 MHz, cdcl₃) δ 7.92 (dd, *J* = 8.4, 1.2 Hz, 2H), 7.60 – 7.56 (m, 1H), 7.48 – 7.44 (m, 2H), 7.30 (d, *J* = 3.3 Hz, 1 H), 7.22 (d, *J* = 3.3 Hz, 1H), 4.25 (s, 1H), 3.65 (s, 1H), 2.55 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 1.59 – 1.51 (m, 2H), 1.29 – 1.23 (m, 12H), 0.88 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H).

¹³C NMR (126 MHz, cdcl₃) δ 205.54, 193.98, 135.43, 133.49, 132.48, 130.97, 128.67, 128.65, 128.27, 125.68, 44.06, 41.19, 40.92, 31.88, 29.40, 29.35, 29.24, 29.11, 23.81, 22.65, 14.11.

3.5.4.2 3-nonil-5-fenilditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen'in sentezi (Fenil-Nonil-DTT) (46)



Şekil 3.26 : Fenil-Nonil-DTT sentezi.

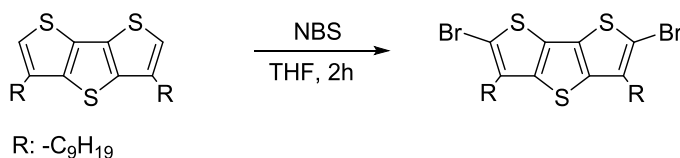
5 ml klorobenzende çözülmüş 0.18 g (0.41 mmol) fenil nonil diketon, 135 °C'deki 2,4 g (60 eq, 24 mmol) polifosforik asit (PPA) + 5 ml klorobenzen içerisine boşaltıldıktan sonra 3 gün geri soğutucu altında karışmaya bırakıldı. Daha sonra klorobenzenin düşük basınçta kendiliğinden uçması beklendi. Son karışım sodyum bikarbonatlı (NaHCO_3) su ve DCM ile ekstraksiyon yapıldı. 38% verimle ürün elde edildi.

^1H NMR (500 MHz, cdcl_3) δ 7.79 (dt, $J = 8.2, 1.6$ Hz, 1H), 7.53 – 7.48 (m, 2H), 7.42 – 7.38 (m, 1H), 7.27 (s, $J = 2.9$ Hz, 1H), 7.00 (s, 1H), 2.77 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.79 (dt, $J = 15.3, 7.7$ Hz, 2H), 1.35 – 1.24 (m, 12H), 0.89 (t, $J = 3.5$ Hz, 3H).

^{13}C NMR (126 MHz, cdcl_3) δ 141.8, 139.4, 136.23, 135.82, 134.66, 131.66, 130.50, 129.01, 127.83, 126.55, 120.78, 120.63, 31.89, 29.73, 29.54, 29.40, 29.36, 29.32, 28.74, 22.68, 14.12.

3.5.5 Diğer sentezler

3.5.5.1 2,6-dibromo 3,5-dinonilditiyeno [2,3-b:2',3'-d]tiyofen'in sentezi (Nonil-DTT-Br)(47a)



Şekil 3.27 : Nonil-DTT-Br sentezi.

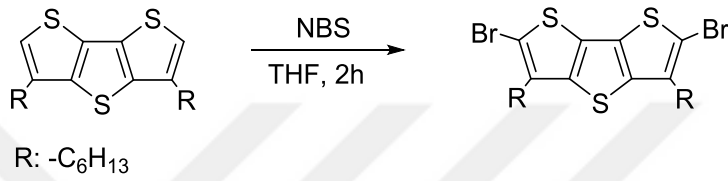
0,3 g (0,67 mmol) nonil-DTT balona alındıktan sonra -15 °C'deki buz sistemine yerleştirildi ve üzerine 15 ml THF'de çözülmüş 0.26 g NBS yavaş yavaş damlatıldı. Karanlık ortamda 6 saat karıştırıldıktan sonra THF'in uçması sağlandı. Daha sonra

DCM ve su ile ekstraksiyon yapıldı. Heksan ile kolon yapıldı. 61% verimle ürün elde edildi.

^1H NMR (500 MHz, cdcl_3) δ 2.74 (t, 4H), 1.75 – 1.69 (m, 4H), 1.36 – 1.27 (m, 24H), 0.90 (t, J = 8.4 Hz, 6H).

^{13}C NMR (126 MHz, cdcl_3) δ 138.81, 135.21, 129.06, 108.72, 31.89, 29.50, 29.35, 29.30, 29.29, 29.04, 28.09, 22.68, 14.11.

3.5.5.2 2,6-dibromo 3,5-diheksilditiyeno [2,3-b:2',3'-d]tiyofen'in sentezi (Heksil-DTT-Br)(47b)



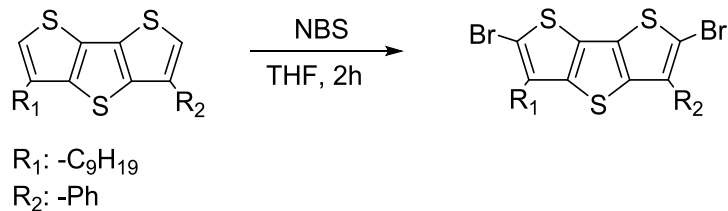
Şekil 3.28 : Heksil-DTT-Br sentezi.

0,6 g (1,6 mmol) nonil-DTT balona alındıktan sonra -15 °C'deki buz sistemine yerleştirildi ve üzerine 15 ml THF'de çözünmüş 0.64 g NBS yavaş yavaş damlatıldı. Karanlık ortamda 6 saat karıştırıldıktan sonra THF'in uçması sağlandı. Daha sonra DCM ve su ile ekstraksiyon yapıldı. Heksan ile kolon yapıldı. 52% verimle ürün elde edildi.

^1H NMR (500 MHz, cdcl_3) δ 2.74 (t, 2H), 1.75 – 1.69 (m, 2H), 1.36 – 1.32 (m, 12H), 0.91 (t, J = 8.4 Hz, 3H).

^{13}C NMR (126 MHz, cdcl_3) δ 138.81, 135.21, 129.06, 108.73, 31.56, 29.05, 28.99, 28.09, 22.59, 14.09.

3.5.5.3 2,6-dibromo-3-nonil-5-fenilditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen'in sentezi (Fenil-Nonil-DTT-Br)(47c)



Şekil 3.29 : Fenil-Nonil-DTT-Br sentezi

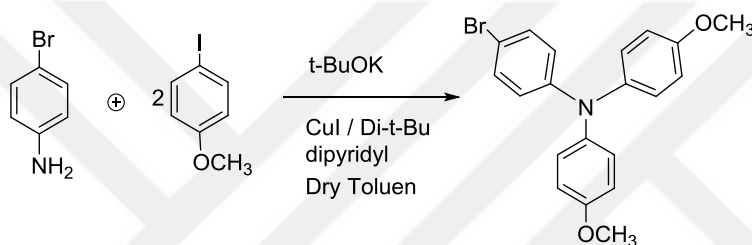
0,061 g (0,15 mmol) fenil-nonil-DTT balona alındıktan üzerine 8 ml THF eklenerek çözüldü. -15 °C'deki buz sistemine yerleştirildi ve üzerine 8 ml THF'te çözünmüş

0.06 g NBS yavaş yavaş damlatıldı. Karanlık ortamda 5 saat karıştırıldıktan sonra THF'in uçması sağlandı. Daha sonra DCM ve su ile ekstraksiyon yapıldı. Heksan ile kolon yapıldı. 76% verimle ürün elde edildi.

^1H NMR (500 MHz, cdcl_3) δ 7.70 (dd, $J = 5.2, 3.2$ Hz, 1H), 7.53 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.48 – 7.44 (m, 1H), 2.74 – 2.70 (m, 2H), 1.72 – 1.65 (m, 2H), 1.30 – 1.25 (m, 6H), 0.88 (t, $J = 7$ Hz, 3H).

^{13}C NMR (126 MHz, cdcl_3) δ 139.34, 139.21, 135.32, 134.76, 133.31, 129.39, 128.95, 128.84, 128.61, 128.58, 109.22, 108.41, 31.86, 29.71, 29.47, 29.32, 29.27, 29.26, 28.06, 22.65, 14.10.

3.5.5.4 4-Bromo-N,N-bis(4-Metoksifenil) Anilin'in sentezi (OMeTPA-Br)(55)

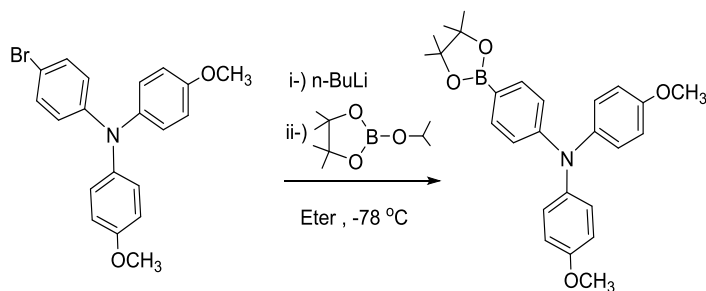


Şekil 3.30 : OMeTPA-Br sentezi.

2,8 g 4-bromoanilin, 16,5 g 4-iodoanisol, 5,5 g *t*-BuOK, 125 mg CuI ve 187 mg Di-*t*-but-dipridil tartılarak bir balona konuldu ve 30 dk vakumlandı. Daha sonra azot altında kuru toluen eklendi. Karışım 120 °C'de azot altında geri soğutucu kullanılarak 24 saat karıştırıldı. Toluene uzaklaştırıldıktan sonra DCM ve su ile ekstraksiyon yapıldı. Heksan ile de kolon yapılarak 34% verimle ürün elde edildi.

^1H NMR (500 MHz, cdcl_3) δ 7.27 – 7.23 (m, 2H), 7.06 – 7.02 (m, 4H), 6.95 – 6.92 (m, 1H), 6.88 – 6.85 (m, 1H), 6.85 – 6.79 (m, 4H), 3.81 (s, 6H).

3.5.5.5 4-metoksi-N-(4-metoksifenil)-N-(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2 dioksaborolan-2-il)fenil)anilin'in Sentezi (OMeTPA-DOB)(48)

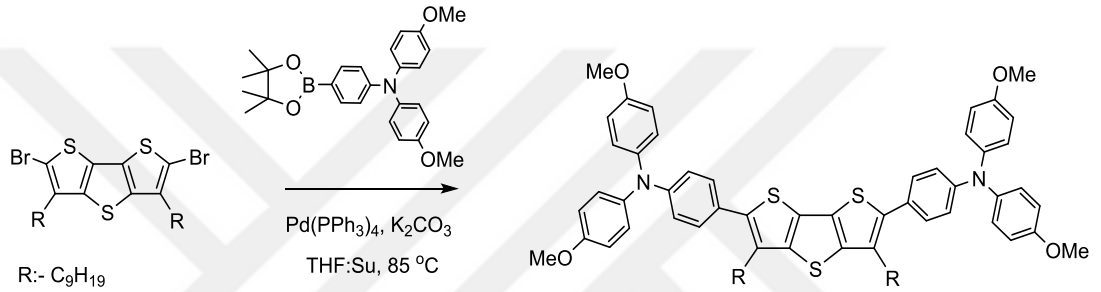


Şekil 3.31 : OMeTPA-DOB sentezi.

2,15 g 4-bromo-N,N-bis(4-metoksifenil)anilin -78 °C’de azot altındaki kuru eterin içersine ilave edildi. 20 dk sonra n-BuLi şırınga yardımıyla eklendi. 45 dk sonra 2-isopropoksi 4,4,5,5-tetrametildioksoborolan çözeltiye hızlı bir şekilde eklendi. 30 dk sonra -78 °C sistemi kapatıldı. Ertesi gün eter uçurulduktan sonra ekstraksiyon yapıldı. Madde heksanda kristallendirildi. 84% verimle ürün elde edildi.

¹H NMR (500 MHz, cdcl₃) δ 7.62 – 7.59 (m, 2H), 7.09 – 7.05 (m, 4H), 6.89 – 6.86 (m, 2H), 6.86 – 6.82 (m, 4H), 3.80 (d, *J* = 2.9 Hz, 6H), 1.33 (d, *J* = 3.9 Hz, 12H).

3.5.5.6 4,4'-(3,5-dinonilditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen-2,6-diil)bis(N,N-bis(4-metoksi fenilanilin) sentezi (Nonil-DTT-OMeTPA)(49a)



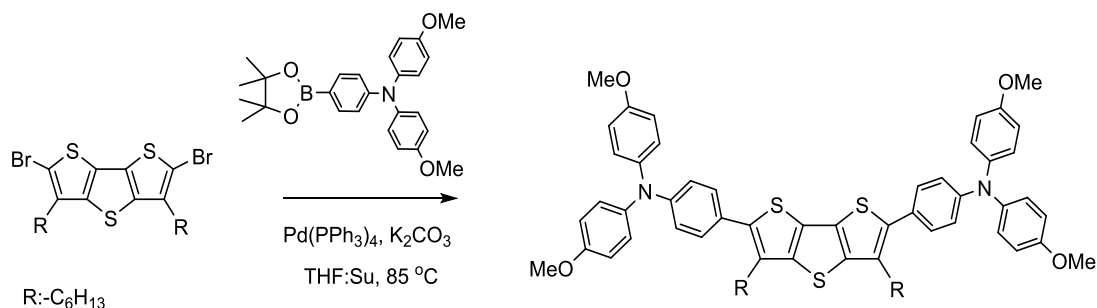
Şekil 3.32 : Nonil-DTT-OMeTPA sentezi.

0.06 g Nonil-DTT-Br ve 0.1 g OMeTPA-DOB reaksiyon tüpüne alınarak vakumlandı. Azot altında 5 ml’lik (1,35 g K₂CO₃) potasyum karbonat çözeltisi ve 40 ml THF eklendi. 10 dk karıştırıldıktan sonra 0.1 g Pd(PPh₃)₄ katalizörü eklendi. Azota doyurulduktan sonra 85 °C’de 2 gün karışmaya bırakıldı. Daha sonra madde Celite’ten geçirildi. 1:2 oranında diklorometan ve heksan ile kolon yapıldı. Madde saf olarak elde edildi.

¹H NMR (500 MHz, cdcl₃) δ 7.28 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H), 7.12 (d, *J* = 8.8 Hz, 8H), 6.96 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 6.89 – 6.85 (m, 8H), 3.82 (s, 12H), 2.81 (t, 4H), 1.78 (dt, *J* = 15.4, 7.6 Hz, 4H), 1.33 – 1.22 (m, 24H), 0.88 (t, *J* = 6.9 Hz, 6H).

¹³C NMR (126 MHz, cdcl₃) δ 156.16, 140.40, 135.73, 131.05, 129.76, 127.09, 126.93, 126.50, 119.67, 118.62, 114.76, 114.69, 55.49, 31.90, 29.69, 29.57, 29.53, 29.33, 29.32, 24.82, 22.67, 14.11.

3.5.5.7 4,4'-(3,5-diheksilditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen-2,6-diil)bis(N,N-bis(4-metoksi fenil)anilin) sentezi (Heksil-DTT-OMeTPA)(49b)



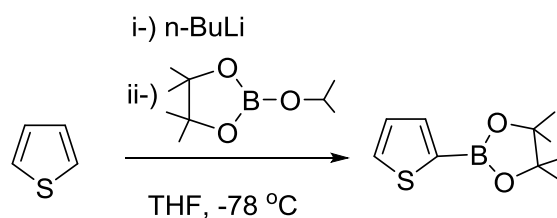
Şekil 3.33 : Heksil-DTT-OMeTPA.

0.07 g Heksil-DTT-Br ve 0.06 g OMeTPA-DOB reaksiyon tüpüne alınarak vakumlandı. Azot altında 5 ml'lik (1,35 g K₂CO₃) potasyum karbonat çözeltisi ve 40 ml THF eklendi. 15 dk karıştırıldıktan sonra 0.015 g Pd(PPh₃)₄ katalizörü eklendi. Azota doyurulduktan sonra 85 °C'de 2 gün karışmaya bırakıldı. Daha sonra madde Celite'ten geçirildi. 1:2 diklorometan:heksan ile kolon yapıldı. Madde saf olarak elde edildi.

¹H NMR (500 MHz, cdcl₃) δ 7.29 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.12 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H), 6.96 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 6.87 (d, *J* = 8.9 Hz, 4H), 3.82 (s, 6H), 2.84 – 2.79 (m, 2H), 1.78 (dt, *J* = 14.8, 7.3 Hz, 2H), 1.33 – 1.26 (m, 6H), 0.89 (t, *J* = 6.0 Hz, 3H).

¹³C NMR (126 MHz, cdcl₃) δ 156.10, 140.58, 135.73, 131.06, 129.77, 127.10, 126.91, 126.50, 119.71, 118.62, 114.76, 114.69, 55.49, 31.54, 29.28, 29.11, 24.82, 22.61, 14.10.

3.5.5.8 4,4,5,5-Tetrametil-2-(2-tienil)-1,3,2-dioksaborolan sentezi (Tiyofen-DOB) (50)



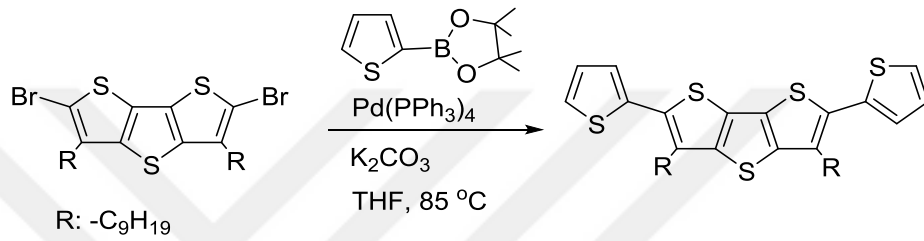
Şekil 3.34 : Tiyofen-DOB sentezi.

3 g (36 mmol, 2,86 ml) tiyofen, -78 °C'de ve azot altındaki 50 ml kuru THF'te çözüldü. 15 dk sonra 16 ml (1.1 eq, 2.5M) n-BuLi eklendi. 45 dk sonra 7.95 ml (1.1 eq) 2-isopropoksi 4,4,5,5-tetrametildioxoborolan sisteme hızlı bir şekilde eklendi. 24

saatlik karışmadan sonra THF uzaklaştırıldı ve üzerine kloroform eklendi. Güçlü bir karıştırma altında 5N HCl eklendikten sonra organik faz alınarak Na₂SO₄ eklendi. Solvent uzaklaştırıldıktan sonra heksan içerisinde yeniden kristallendirildi. 53% verimle ürün elde edildi.

¹H NMR (500 MHz, cdcl₃) δ 7.67 (d, *J* = 3.4 Hz, 1H), 7.65 (dd, *J* = 4.7, 0.6 Hz, 1H), 7.21 (dd, *J* = 4.6, 3.5 Hz, 1H), 1.36 (s, 12H).

3.5.5.9 3,5-dinonil-2,6-di(tiyofen-2-il)ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen'in sentezi (Nonil-DTT-Ditiyofen)(51a)

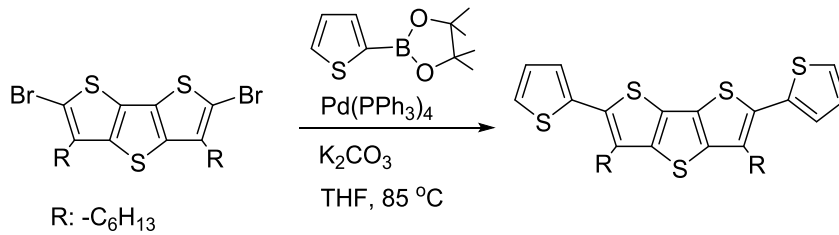


Şekil 3.35 : Nonil-DTT-Ditiyofen sentezi.

Vakumlanan reaksiyon tüpünün içerisine 0.2 g Nonil-DTT-Br ve 0.18 g Tiyofen-DOB eklenerek vakumlanmaya devam edildi. Azot altında 5 ml'lik (1,35 g K₂CO₃) potasyum karbonat çözeltisi ve 40 ml THF eklendi. 10 dk karıştırıldıktan sonra 0.1 g Pd(PPh₃)₄ katalizörü eklendi. Azota doyurulduktan sonra 85⁰C'de 2 gün karışmaya bırakıldı. Daha sonra madde Celite'ten geçirildi ve sonrasında ekstraksiyon yapıldı. Heksan ile kolon yapıldıktan sonra 25% verimle ürün elde edildi.

¹H NMR (500 MHz, cdcl₃) δ 7.36 (dd, *J* = 5.2, 1.1 Hz, 2H), 7.19 (dd, *J* = 3.6, 1.1 Hz, 2H), 7.11 (dd, *J* = 5.0, 3.4 Hz, 2H), 2.94 – 2.90 (m, 4H), 1.79 (dt, *J* = 14.4, 7.2 Hz, 4H), 1.32 – 1.23 (m, 24H), 0.89 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H).

3.5.5.10 3,5-diheksil-2,6-di(tiyofen-2-il)ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen'in sentezi



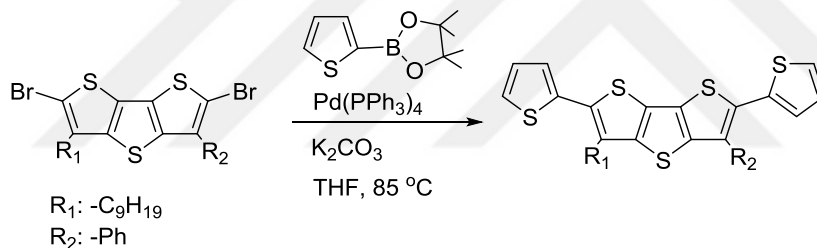
Şekil 3.36 : Heksil-DTT-ditiyofen sentezi.

0.22 g Heksil-DTT-Br ve 0.2 g Tiyofen-DOB vakumlanmış tüpe eklenerek vakumlamaya devam edildi. Azot altında 1,35 g K_2CO_3 5 ml'lik potasyum karbonat çözeltisi ve 40 ml THF eklendi. 10 dk karıştırıldıktan sonra 0.4 g $Pd(PPh_3)_4$ katalizörü eklendi. Azota doyurulduktan sonra 85⁰C'de 1.5 gün karışmaya bırakıldı. Daha sonra madde Celite'ten geçirildi ve sonrasında ekstraksiyon yapıldı. Heksan ile kolon yapıldıktan sonra 32% verimle ürün elde edildi.

¹H NMR (500 MHz, $cdCl_3$) δ 7.37 (dd, $J = 5.1, 1.2$ Hz, 1H), 7.19 (dd, $J = 3.6, 1.2$ Hz, 1H), 7.12 – 7.10 (m, 1H), 2.94 – 2.90 (m, 2H), 1.82 – 1.76 (m, 2H), 1.34 (tt, $J = 10.0, 4.8$ Hz, 5H), 0.91 (t, $J = 3.3$ Hz, 3H).

¹³C NMR (126 MHz, $cdCl_3$) δ 142.51 (s), 136.33 (s), 132.82 (s), 131.10 (s), 128.45 (s), 127.51 (s), 126.27 (s), 125.85 (s), 31.56 (s), 29.35 (s), 29.08 (s), 28.77 (s), 22.62 (s), 14.07 (s).

3.5.5.11 3-nonil-5-fenil-2,6-di(tiyofen-2-il)ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen'in sentezi (Fenil-Nonil-DTT-Ditiyofen)(51c)



Şekil 3.37 : Fenil-Nonil-DTT-Ditiyofen sentezi.

0.065 g Fenil-Nonil-DTT-Br ve 0.060 g tiyofen-DOB vakumlanan türe alınarak bir süre daha vakumlanmaya devam edildi. Azot altında 5 ml'lik (1,35 g K_2CO_3) potasyum karbonat çözeltisi ve 40 ml THF eklendi. 10 dk karıştırıldıktan sonra 0.03 g $Pd(PPh_3)_4$ katalizörü eklendi. Azota doyurulduktan sonra 85 °C'de 2 gün karışmaya bırakıldı. Daha sonra madde Celite'ten geçirildi ve sonrasında ekstraksiyon yapıldı. Heksan ile kolon yapıldıktan sonra 48% verimle ürün elde edildi.

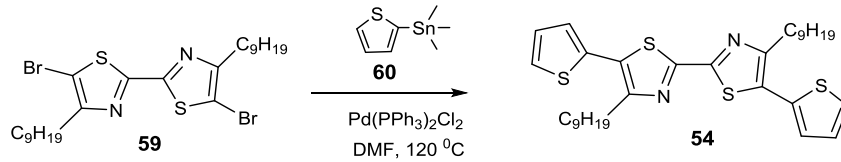
¹H NMR (500 MHz, $cdCl_3$) δ 7.56 – 7.53 (m, 1H), 7.49 – 7.41 (m, 3H), 7.37 (dd, $J = 5.1, 1.1$ Hz, 1H), 7.23 – 7.19 (m, 1H), 7.11 (dd, $J = 5.1, 3.6$ Hz, 1H), 7.06 (dd, $J = 3.6, 1.1$ Hz, 1H), 6.96 (dd, $J = 5.1, 3.6$ Hz, 1H), 2.91 – 2.86 (m, 1H), 1.74 (dt, $J = 15.5, 7.7$ Hz, 1H), 1.35 – 1.23 (m, 12H), 0.88 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H).

¹³C NMR (126 MHz, $cdCl_3$) δ 143.03, 142.77, 136.27, 136.23, 134.52, 132.87, 132.06, 132.01, 131.37, 129.32, 128.93, 128.37, 128.33, 128.30, 127.54, 127.24,

126.54, 126.33, 126.09, 125.92, 31.86, 29.63, 29.49, 29.32, 29.26, 29.04, 28.74, 22.65, 14.10.

3.5.5.12 Bis(tiyofen)-(4,4'-dinonil-2,2'-bitiyazol) sentezi (DTNBT)(54)

Bu ürün ref 203'e göre sentezlenmiş 5,5'-dibromo-4,4'-dinonil-2,2'-bitiyazol ve 2-trimetiltitiyofenin kenetlenme reaksiyonu ile elde edilmiştir [203].



Şekil 3.38 : DTNBT'nin sentezi.

3.6 Elektropolimerizasyon

Monomerlerin elektropolimerizasyonu potansiyodinamik yöntemle 0.1 M monomer, ve 0.1 M TBAPF₆ destek elektrolit içeren ACN:DCM (1:3 v/v) çözeltisinde, 0.0 V ve 1.4 V aralığında ve 100 mV/s tarama hızında 30 döngü uygulayarak gerçekleştirilmiştir.

Çalışma elektrodu olarak in-situ spektroeletrokimyasal ölçümler için indiyum kalay oksit (İTO) diğer çalışmalarda Pt tel, karşıt elektrot olarak Pt tel ve referans elektrot olarak Ag tel kullanılmıştır.

Nonil-DTT (**M**), nonil DTT ditiyofen (**M1**), DTNBT (**M2**) ve **M1+M2** (1/1 w:w) monomerlerinden elde edilen polimerler sırasıyla **P**, **P1**, **P2** ve **P3** olarak isimlendirilmiştir. **M** haricinde diğerinin polimer filmleri (**P** hariç) oluşmuştur.

3.7 Polimerlerin İn-Situ Spektroeletrokimyasal Ölçümleri

İTO üzerine kaplanan filmlerin in-situ spektroeletrokimyasal ölçümleri 0.1 M monomer, ve 0.1 M TBAPF₆ destek elektrolit içeren ACN:DCM (1:3 v/v) çözeltisinde, 0.0 V ve 1.4 V aralığında 0.1 V artımlarla potansiyeller uygulanıp absorpsiyon spektrumları alınarak gerçekleştirilmiştir.

Polimer filmlerin renkleri nötr durumdan oksitlenmiş duruma doğru değişiklik göstermiştir. Nötr haldeki P1 polimerinin sarı rengi, oksitlenmiş durumda açık mavi-griye dönüşmüş ve nötr durumda P3'ün koyu-turuncu rengi oksitlenmiş durumda griye dönmüştür.

3.8 Hesaplamalı Kimya

Hesaplamalı kimya çalışmasını yapmak için İstanbul Teknik Üniversitesinin Yüksek Başarımlı Hesaplama merkezinin alt yapısından faydalanılırken aynı zamanda kişisel bilgisayardaki Gaussian09W program paketinden ve çizimler için GaussView 5.0 programından yararlanılmıştır.

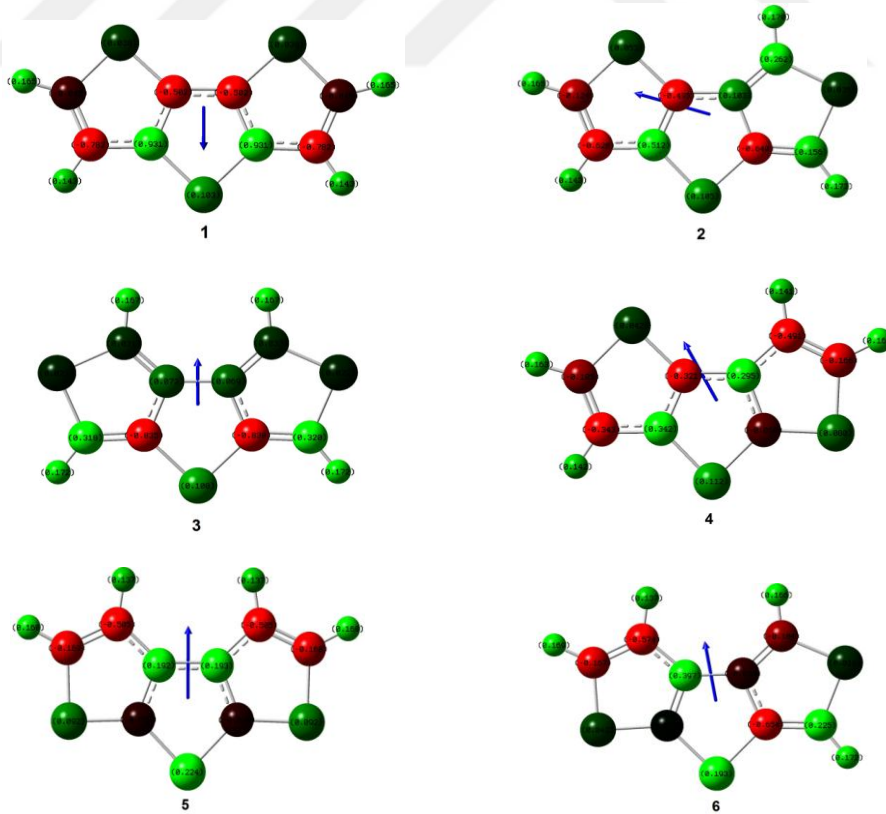
Moleküler orbitaller, moleküllerin atomik orbitallerinin bir araya gelmesinden oluşan yeni orbitallerdir. Moleküler orbitallerin sayısı kendilerini oluşturan atomik orbitallerin sayısına eşittir. Bu orbitallerin tanımlanmasında kuantum mekaniksel yöntemler kullanılmaktadır. Kuantum mekaniksel yöntemlerin içerisinde *ab initio* yöntemi, moleküler mekanik ve yarı deneysel metotların tersine hesaplamalar için ışık hızı, Planck sabiti, elektronun kütlesi gibi temel fizik sabitlerini kullanır. Deneysel değerlere ihtiyaç duymaz. En geniş şekilde kullanılan *ab initio* metodu ise varyasyonel bir yaklaşım içeren Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) metotlarıdır. DFT'nin varyasyonel yaklaşımı, molekülün enerjisinin dalga fonksiyonu yerine elektron yoğunluğu kullanılarak belirlenebileceğidir. DFT metotlarının üstünlüğü elektron korelasyonlarının hesaplamalara katılması ve hesaplanan sonuçların deney sonuçlarıyla iyi uyum göstermesidir. DFT yönteminde en çok kullanılan metot BLYP (Becke, Lee, Yang ve Parr) ve BLYP nin modifikasyonu ile oluşan B3LYP metodudur [204]. Bu nedenle çalışmamızda, moleküllerin bazı özelliklerinin hesaplanmasında DFT/B3LYP metodunun hem enerjiler hem de moleküler özellikler yönünden daha kesin sonuçlar veren genişletilmiş temel setlerinden 6-31G+ temel seti kullanıldı.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Hesaplamalı Kimya Çalışmaları

4.1.1 Ditiyenotiyofen izomerlerinin Mülliken yük dağılımları, enerjileri ve dipol momentleri

Mulliken yük popülasyon analizi kimyasal yöntemlerle atomik yüklerin belirlenmesinde kullanılan yöntemdir. Temel setin değişmesiyle Mulliken yük popülasyon analizi çok fazla değişkenlik gösterir. Buna rağmen atomik yük dağılımında en çok kullanılan metottur. Elektrik yük dağılımının kutuplanabilirliğinin ve yönünün bir ölçüsü olan dipol moment Mulliken yük yoğunluklarına göre aşağıda hesaplanmıştır. Dipol momentin ölçüsü aromatikliği etkilediğinden önemlidir.



Şekil 4.1: Ditiyenotiyofen izomerlerinin DFT/B3LYP/6-31G+ metoduyla hesaplanmış Mulliken yük popülasyonu.

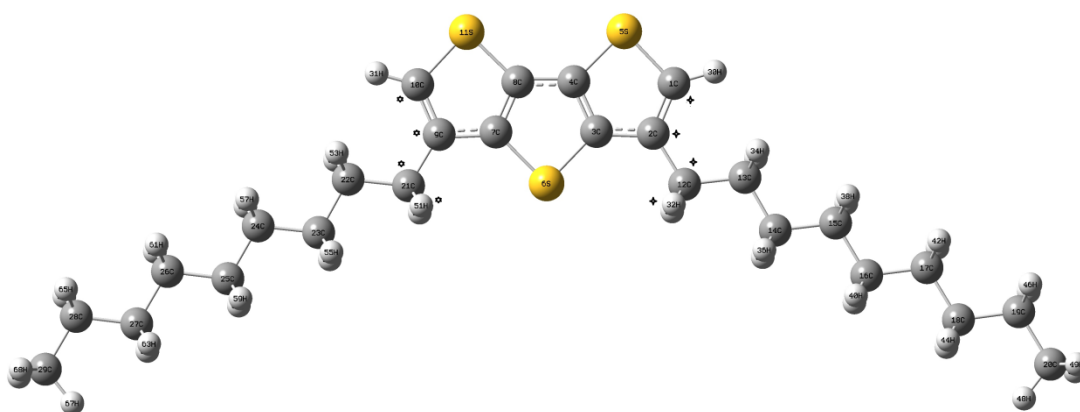
Çizelge 4.1 : Ditiyeno[tiyofen bileşiğinin izomerlerinin gaz fazında B3YLP/6-31G+ temel setiyle hesaplanan optimize geometrisine ait E, μ değerleri.

Bileşikler	E (hartree)	μ (debye)
Ditiyeno [3,2-b; 2',3'-d] tiyofen (1)	-1501.8223	0.4785
Ditiyeno [3,4-b; 2',3'-d] tiyofen (2)	-1501.8185	0.6441
Ditiyeno [3,4-b; 3',4'-d] tiyofen (3)	-1501.8173	0.7525
Ditiyeno [2,3-b; 2',3'-d] tiyofen (4)	-1501.8197	0.6461
Ditiyeno [2,3-b; 3',2'-d] tiyofen (5)	-1501.8163	1.6105
Ditiyeno [3,4-b; 3',2'-d] tiyofen (6)	-1501.8159	1.1200

Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi DTT izomerlerinden izomer (1)'in enerji ve dipol momenti diğerlerinden daha düşüktür. Bu nedenle 1. izomer diğerlerine göre daha kararlıdır. Çalışmalar yapı iskeleti olarak 1. izomer üzerinden ilerlemiştir.

4.1.2 Alkil-DTT'lerin(Nonil-DTT) geometrik yapı analizi

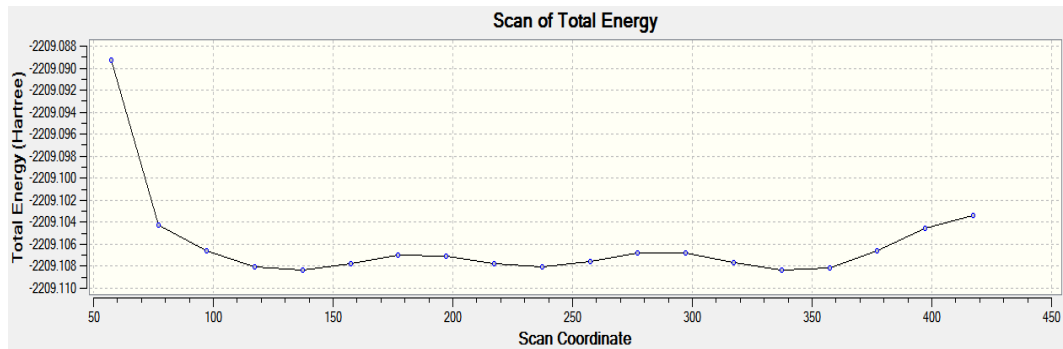
Organik yarı iletkenlerde geometik yapı hangi cihazda kullanılmasının uygunluğu açısından ve cihaz dizaynında önem arz etmektedir. Örneğin: düzlemsen yapıda olan ve iyi agregasyon gösteren organik yarı iletkenler OPV'ler için uygunken, moleküler paketlenmesi daha düzensiz olanlar OLED'lerde daha iyi sonuçlar verebilmektedir. Nonil-DTT molekülü üzerinden Gaussin 09W paket programında B3LYP/6-31G+ temel setiyle yapılan konformer taraması sonucu Nonil-DTT'nin en kararlı konformerinde alkil gruplarının DTT iskeleti ile aynı düzlemde olmadığı görülmüştür. Bu da güneş pillerinde kullanımını sınırlandırabilir. Şekil 4.2'de işaretlenen açılar üzerinden yapılan hesaplamaların Çizelge 4.2'de gösterilmektedir.



Şekil 4.2 : Nonil-DTT'nin hesaplama için başlangıç konformeri.

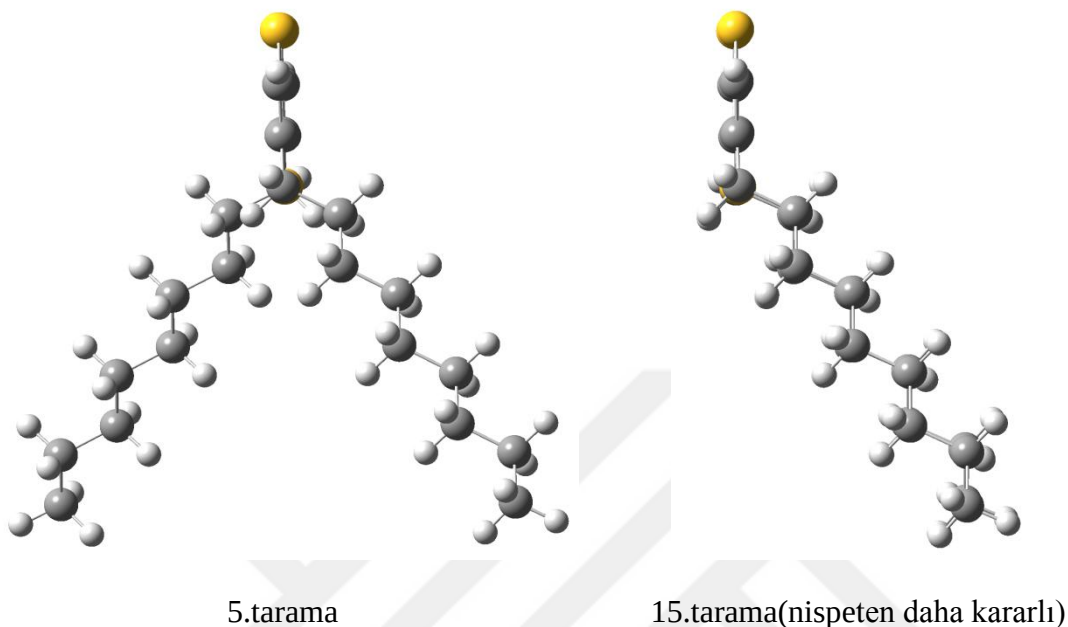
Çizelge 4.2 :Nonil -DTT molekülünün Gaussian 09W DFT-B3LYP/6-31G+ temel hesaplanan konformer açıları ve enerjileri.

Döngü	1.Dihedral Aç1 (D1) C10-C9-C21-H51	2.Dihedral Aç1 (D2) C1-C2-C12-H32	Enerji(Hartree)
1	57.229	-57.229	-2209.08925
2	77.229	17.191	-2209.1042
3	97.229	16.105	-2209.1066
4	117.228	16.070	-2209.1080
5	137.228	15.203	-2209.10838
6	157.228	15.981	-2209.1077
7	177.228	16.872	-2209.1069
8	-162.772	15.275	-2209.1070
9	-142.772	17.542	-2209.1077
10	-122.772	15.664	-2209.1080
11	-102.772	17.142	-2209.1075
12	-82.772	13.697	-2209.1068
13	-62.771	17.553	-2209.1068
14	-42.771	18.471	-2209.1076
15	-22.771	18.248	-2209.10839
16	-2.772	15.869	-2209.1081
17	17.228	14.513	-2209.1066
18	37.228	13.970	-2209.1045
19	57.228	19.094	-2209.1033



Şekil 4.3 : Nonil-DTT'nin tarama koordinatlarına karşı enerji değişim grafiği.

Bu hesaplamalar sonucu gösterdi ki Nonil-DTT molekülünün en kararlı konformerleri 5. ve 15. döngüdeki dihedral açılarda bulunan konformerlerdir. Şekil 4.4' de görüldüğü üzere en kararlı konformerlerde molekül düzlemsel değildir. Bu da molekülün iyi paketlenmesini engelleyebilir.



Şekil 4.4 : Nonil-DTT'nin en kararlı konformerleri.

4.2 Deneylerle İlgili Bulgular Ve Gözlemler

Çalışma grubumuzun geliştirdiği yöntemle daha önce aril sübstitüentli DTT'ler sentezlenmiştir [175]. Bu tez çalışmasında ise yaygın organik çözeltilerde DTT'lerin çözünürlüğünü artırmak için sübstituent olarak çeşitli alkil grupları kullanılmıştır. Aynı metotla alkil grubu bağlı DTT'lerde başarı ile sentezlenmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda bazı gözlemler ve sonuçlar elde edilmiştir. Bunlar:

- Alkil DTT'lerin sentezindeki en önemli problemimiz verimin düşük olmasıydı. Ara basamak ürünü olan diketonun %20'lerde başlayan verimi en fazla %51'lere çıkarılabildiği.

Verimi artırmaya yönelik çözücü değişimi, sıcaklığın değiştirilmesi, *t*-BuLi miktarının artırılması, 1-bromoalkilketon miktarının artırılması, -78 °C'de tutma süresinin uzatılması gibi öneriler değerlendirilerek tek değişkenli deneyler yapılmıştır. Ve alkil DTT'lerin sentezi için -78 °C'de tutma süresinin uzatılması verimliliği olumlu yönde etkilemiştir. Bunun nedeninin -78 °C'de alkil grubunun dönme hareketinin kısıtlanmasıyla alakalı olduğu düşünülmektedir. Bunun dışında

başlangıç maddelerinin saf olması, kuru olması, ortamın nemli olmaması bu deneylerin tamamının verimini etkileyen etmenlerdir.

- Alkil diketonlar sadece kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılabilmektedir. Çökme ve kristallenme metotlarıyla ürün saflaştırılamamıştır. Diketonun TLC'deki deneme çalışmalarında diklorometanda uzun kuyruk oluşturduğu için solvent olarak diklorometan:heksan karışımı yerine etilasetat:heksan karışımı kullanılmıştır. Ara ürün olan diketonun sentezinde en az dört tane yan ürün olduğu saptanmıştır. TLC'de görünen bu dört ürün içerisinde en alta olanın diketon olduğu NMR sonuçlarından saptanmıştır. Ürünler yağimsı yapıda ve kahverengidir.

- Alkil DTT'lerin oluşumundaki halka kapama reaksiyonu aril-DTT'lere göre daha uzun sürmektedir. Alkil-DTT'leri saflaştırma yöntemi olarak yine kolon kromatografisi kullanılmıştır. Ürünlerin TLC'de en üste geldiği NMR sonuçlarından tespit edilmiştir. Ürünler sadece heksan kullanılarak kolon kromatografisinde saf olarak elde edilmiştir.

- Alkil DTT'lerin bromlamasında seçici özellik gösteren NBS kullanılmıştır. Böylece ürünler 2 konumlarından bromlanarak kenetlenme reaksiyonlarına hazır hale getirilmiştir. Bu reaksiyonun karanlık ortamda yapılması önemlidir.

- Suzuki kenetlenme metoduyla alkil DTT'lere boşluk iletici materyallerden olan OMeTPA ve tiyofen bileşikleri bağlanmıştır. OMeTPA bağlanmasının amacı yeni nesil organik güneş pillerinde boşluk iletici materyal olarak iyi bir etkinlik gösterebileceği öngörüsüdür.

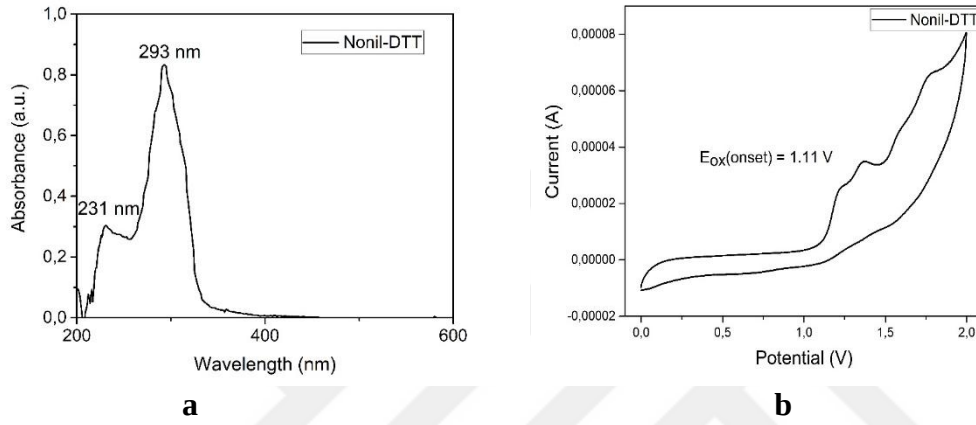
Tiyofen ise konjugasyonu artırarak boşluk iletici olan alkil-DTT'ye katkı sağlar.

4.3 Optoelektronik Çalışmalar

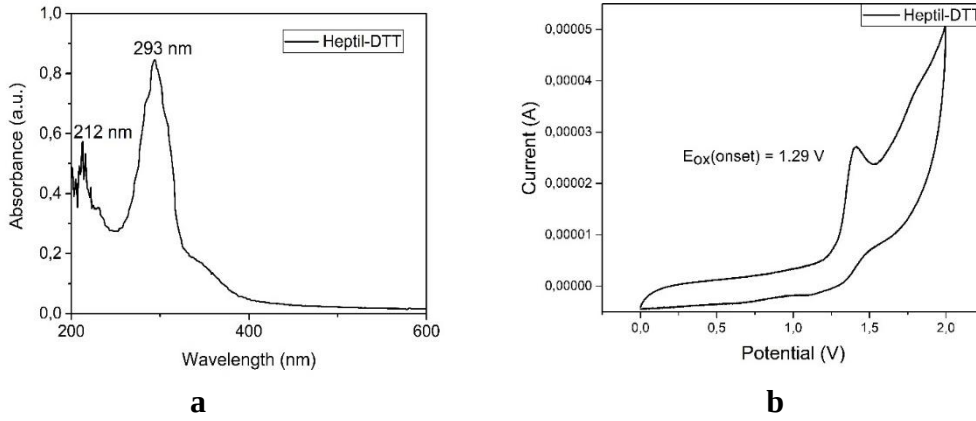
Alkil-DTT'lerin optoelektronik özelliklerinin incelenmesi amacıyla UV-Vis, floresans spektroskopileri alındı ve döngüsel voltametri kullanılarak optoelektronik özellikleri hesaplandı. Döngülü voltametri yardımı ile monomerlerin elektriksel davranışları da incelendi. HOMO bant değerleri hesaplandı lakin LUMO bant değerleri için CV ölçümleri sonuç vermedi. Bu da malzemenin p-tipi yarı iletken özelliğinin baskın olduğunun kanıtı sayılabilir.

UV-Vis ölçümlerinde **43a-c** molekülleri incelendiğinde alkil grubundaki karbon sayısının azalması çok fazla olmamakla beraber botokromik (kırmızıya kayma) etki

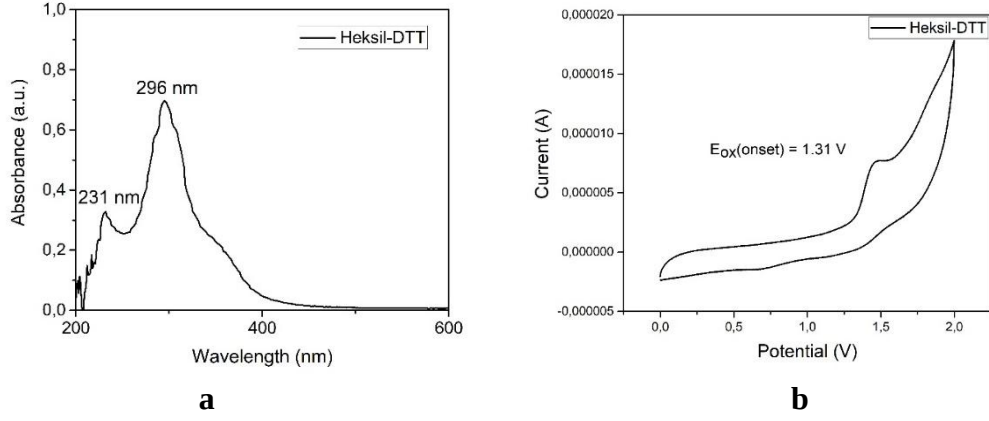
gösterdi. OMeTPA bağlanmış gruplarda **49a-b** ise durum tersine dönerek alkil gruplarındaki karbon sayısının azalması hipsokromik (maviye kayma) etki gösterdi. Bant aralığı alkil DTT'lerde **43a-c** 3.1eV ile 3.8eV arasında değişirken Alkil-DTT-OMeTPA moleküllerinde bant aralığının 2.8 eV'a kadar daraldığı gözlemlendi. Böylelikle OMe-TPA'nın, kenetlendiği moleküllerde **49a-b** bant gap aralığını düşürerek elektron aktarımının daha iyi olmasını sağlayabileceği söylenebilir. Çizelge 4.3'de optoelektronik ölçümlerin sonuçları mevcuttur.



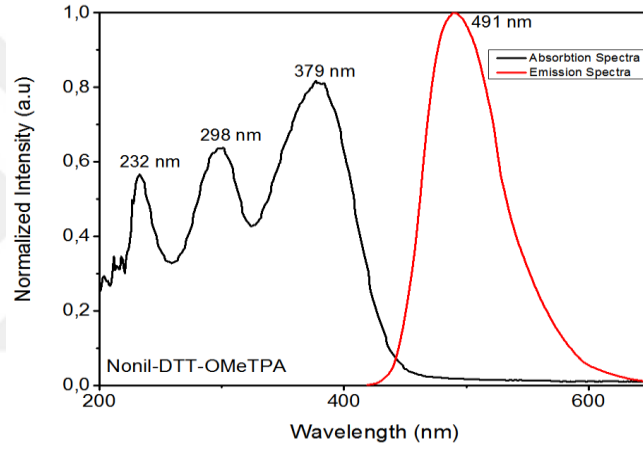
Şekil 4.5 : Nonil-DDT'nin (43a) DCM içindeki absorpsiyon spektrumu **(a)** 10^{-3} M Nonil-DDT, 0.1 M TBAPF₆ destek elektrolit içeren ACN/DCM (1:3) çözeltide 100 mV/s tarama hızında elde edilen döngülü voltagram **(b)**.



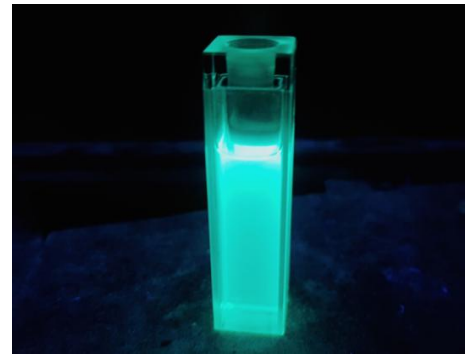
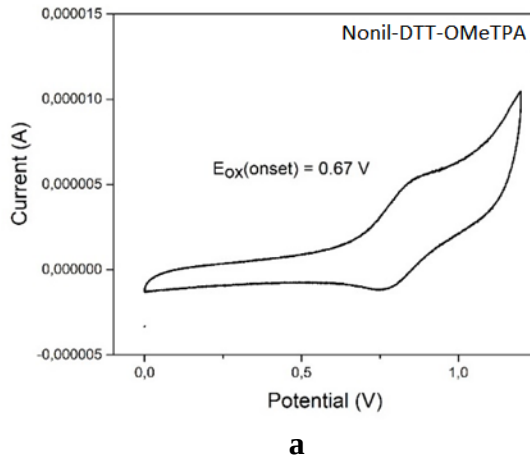
Şekil 4.6 : Heptil-DDT'nin (43a) DCM içindeki absorpsiyon spektrumu **(a)** 10^{-3} M Heptil-DDT, 0.1 M TBAPF₆ destek elektrolit içeren ACN/DCM (1:3) çözeltide 100 mV/s tarama hızında elde edilen döngülü voltagram **(b)**.



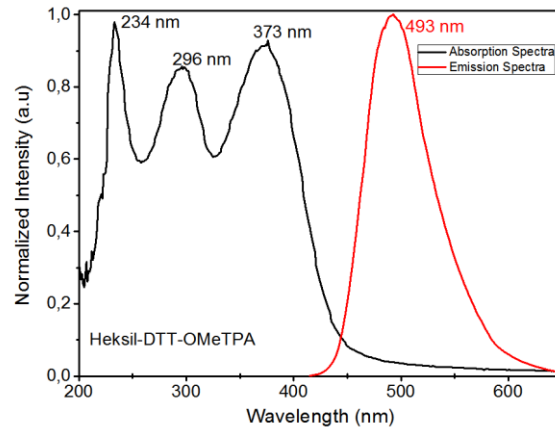
Şekil 4.7 : Heksil-DTT'nin (43a) DCM içindeki absorpsiyon spektrumu **(a)** 10^{-3} M Heksil-DTT, 0.1 M TBAPF₆ destek elektrolit içeren ACN/DCM (1:3) çözeltide 100 mV/s tarama hızında elde edilen döngülü voltagram **(b)**.



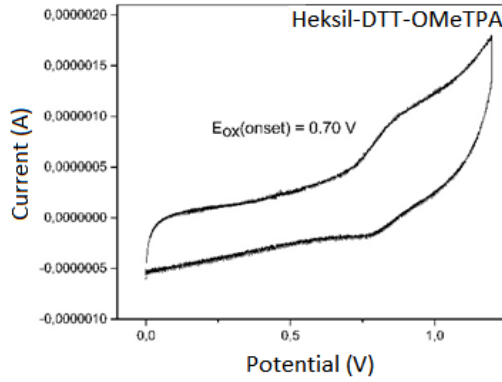
Şekil 4.8 : Nonil-DTT-OMeTPA'nın DCM içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları.



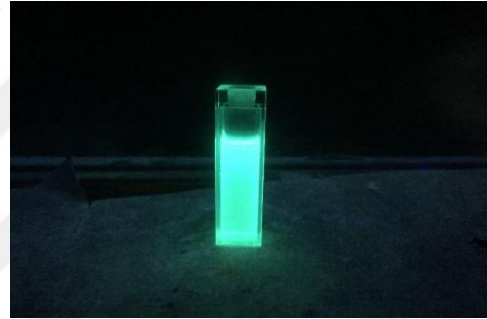
Şekil 4.9 : Nonil-DTT-OMeTPA'nın 0.1 M TBAPF₆ ve 10^{-3} M monomer içeren ACN/DCM (1:3 v/v) çözelti hazırlanarak 100 mV/s tarama hızında elde edilen döngülü voltamogramı **(a)** ve monomerin DCM içindeki çözeltisinin UV lambasındaki görüntüsü **(b)**.



Şekil 4.10 : Heksil-DTT-OMeTPA'nın DCM'deki çözeltisinin absorpsiyon ve emisyon spektrumları.



a



b

Şekil 4.11 : Heksil-DTT-OMeTPA 0.1 M TBAPF₆ ve 10⁻³ M monomer içeren ACN/DCM çözelti hazırlanarak 100 mV/s tarama hızında elde edilen döngülü voltamogramı (a) ve monomerin DCM'deki çözeltisinin UV altındaki görüntüsü (b).

Çizelge 4.3 : Sentezlenen monomerlerin maksimum absorpsiyon dalga boyu, optik bant aralığı ve Stoke kayma değerleri.

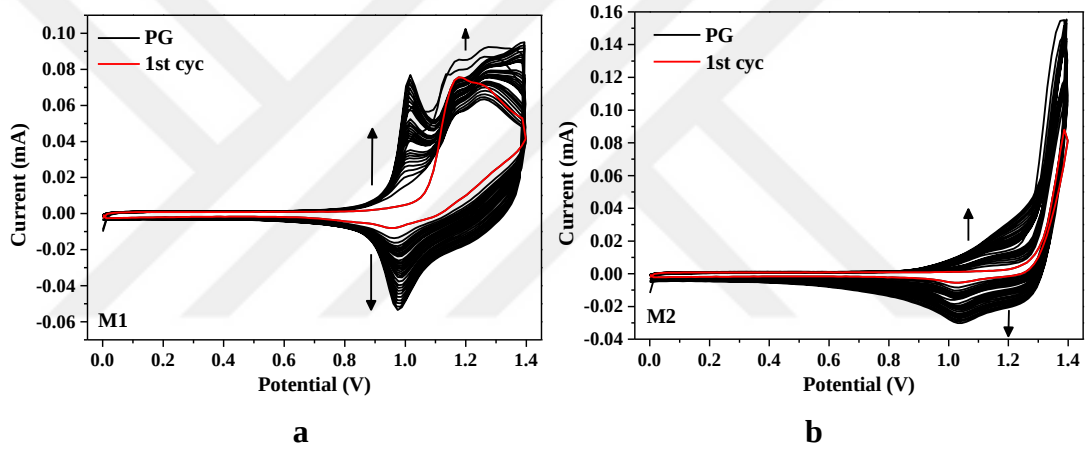
Madde	λ_{max} [a] [nm]	λ_{onset} [b] [nm]	λ_{max} [c] [nm]	Stoke kayması	E_{ox} (onset) (V)	Bant aralığı [eV]
Nonil-DTT	293	325	-	-	1.11	3.8
Nonil-DTT-OMeTPA	379	441	491	112	0.67	2.8
Heptil-DTT	293	325	-	-	1.3	3.1
Heksil-DTT	296	324	-	-	1.31	3.1
Heksil-DTT-OMeTPA	373	440	493	120	0.7	2.8

[a] DCM'de absorpsiyon, [b] DCM'de absorpsiyon onsetsi [c] DCM'de emisyon değerleri.

4.4 Polimerlerle İlgili Çalışmalar

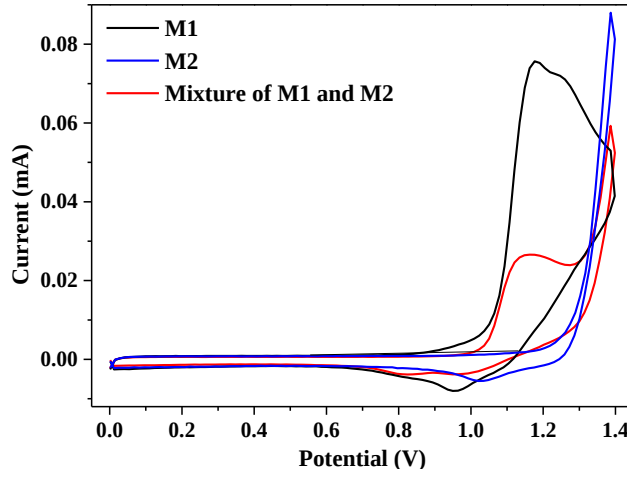
4.4.1 Monomerlerin elektropolimerizasyonları ve karakterizasyonları

Nonil-DTT (**M**), nonil DTT ditiyofen (**M1**), DTNBT (**M2**) ve **M1+M2** (1/1 w:w) monomerlerinden sırasıyla **P**, **P1**, **P2** ve **P3** polimerleri, döngülü voltametri aracılığıyla potansiyodinamik yöntemle elde edilmiştir. Nonil-DTT (**M**)'nin elektropolimerizasyonu sonucunda polimer (**P**) oluşumu gözlenmemiştir. **M1**, **M2**, ve **M1+M2** karışımının, 0.1M TBAPF₆ ve ACN:DCM (1:3 v/v) içerisinde 100 mV s⁻¹ tarama hızında 0 ve 1.4 V aralığında polimerizasyonu sırasında elde edilen döngülü voltamogramlar Şekil 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4. 12: 0.1 M M1 (a) 0.1 M M2 (b) ve 0.1 M M1+M2 karışımının (c) 0.1 M TBAPF₆ ve ACN:DCM (1:3 v/v) içerisinde 100 mV s⁻¹ tarama hızında 0 - 1.4 V aralığında elektropolimerizasyonu sırasında elde edilen döngülü voltamogramlar.

Şekil 4.12 (a) 'da görüldüğü üzere M1 ilk oksidasyon pikleri sırasıyla 1.18 V'da gözlemlendi. Daha sonraki döngülerde ise M1'in polimerleştiğinden pikler 0.99 V-1.2 V aralığında gözlemlendi. (b)'de ise M2'nin ilk oksidasyon piki 1.35 V civarında gözlenirken daha sonraki pikler yaklaşık 1.1 V civarında gözlenmiştir. (c)'de M1 ve M2 karışım halinde olduğundan ilk oksidasyon pikleri 1.18 V ile 1.35 V da gözlenmiştir. Daha sonraki döngülerde ise M1 ve M2'nin döngülerinden oluşan piklerden farklı 0.88 V'da yeni bir pik gözlenmiştir. Bu sonuç M1 ve M2 karışımının elektrot yüzeyinde polimer film oluşturduğunu kanıtlamaktadır. Lakin bu polimerler çözünmediği için M1 ve M2 oranı belirlenemiştir. M1, M2 ve M1+M2'nin ilk oksidasyon pikleri şekil 4.13'te gösterilmiştir.

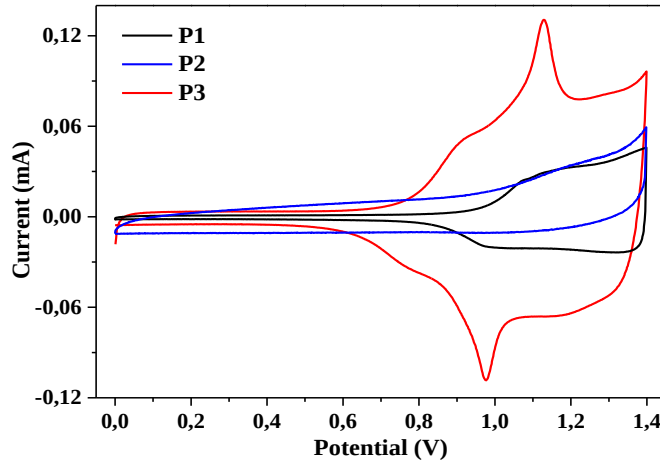


Şekil 4.13 : Monomerlerin 0.1M TBAPF₆/ACN içerisinde 100mVs⁻¹ tarama hızındaki CV'lerinin karşılaştırılması.

4.4.2 Polimerlerin elektrokimyasal ve spektroelektronik çalışmaları

P1, P2 ve P3 polimer filmlerin elektrokimyasal davranışlarını incelemek için, 0.1 M TBAPF₆ / ACN elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızlarında nötr ve oksitlenmiş durumları arasında tekrarlanan döngüsel voltametri ile çalışıldı.

P3'ün ilk indirgeme tepe noktasının, P1 ve P2 polimerlerinininkilerden oldukça farklı olduğu gözlemlendi (Şekil 4.14). İkinci taramada ve sonrasında, redoks zirvesinin akımı, artan tarama sayısı ile arttı, bu da polimerin elektrot üzerinde birikmesinin durmadığını gösterdi.

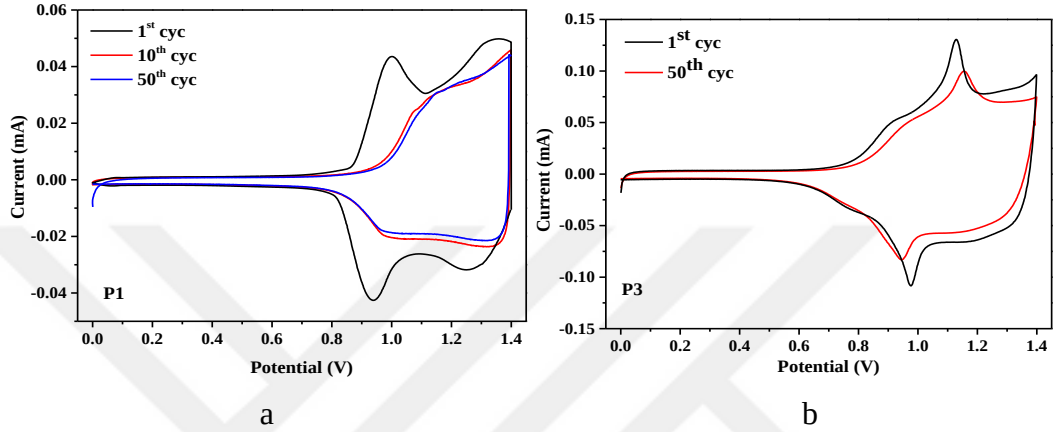


Şekil 4.14 : Polimerlerin 0.1M TBAPF₆/ACN içerisinde 100 mVs⁻¹ tarama hızındaki CV'lerinin karşılaştırmaları.

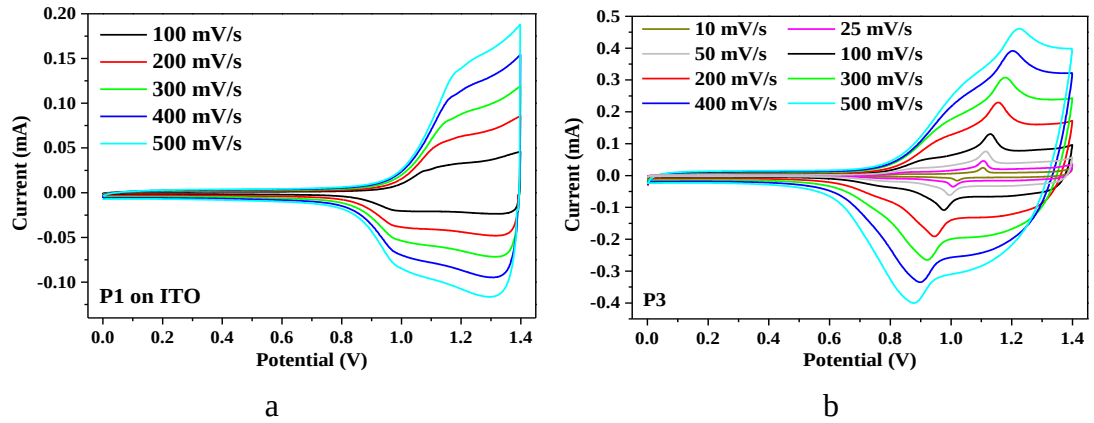
Polimer filmler değerlendirilirken daha çok P1 ve P3 polimerleri kıyaslanacaktır. P1 ile ilgili olarak, oksidasyon ve indirgeme pikleri ölçümlerinde polimer filmde 7. döngüden sonra deformasyon oldu. P1'in redoks davranışı (E_{pa}=1.25 ve E_{pc}=1.3 V)

sabit kaldı, keskin zirveler 100 mV / s tarama hızında kayboldu (Şekil 4.15a). Bu elektroaktif polimer film ile monomer içermeyen çözeltide filmin CV ölçümleri yapıldı (Şekil 4.16a).

Polimer P3, farklı tarama hızları altında iyi bir stabilite ve elektrot yüzeyine iyi yapışma davranışı gösterdi (Şekil 4.15b ve Şekil 4.16b). Böylece, P3'ün stabilitesinin, P1'in stabilitesinden daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.15 : Farklı sayıda döngü uygulanarak elde edilen P1(a) P3 (b) polimerlerinin 0.1 M TBAPF₆ destek elektrolit içeren ACN:DCM (1:3 v/v) çözücü karışımında 100 mV/s tarama hızında elde edilen voltamogramlarının karşılaştırılması.



Şekil 4.16 : a) P1 b) P3 polimerlerinin farklı tarama hızları ile elde edilen döngülü voltamogramları.

P1 ve P3'ün spektroelektronik çalışmaları TBAPF₆ / ACN elektrolit çözeltisinde nötral formdan yükseltgenmiş forma kadar farklı potansiyeller uygulanarak yapıldı. Polimerler elektrokimyasal katkılanmayla, uygulanan potansiyel ile arttıkça, güçlü absorpsiyon zirveleri kademeli olarak azaldı ve daha uzun dalga boylarında polaronlar ve bipolaronlar oluşturdu. P1 filmi, 456 nm'de bulunan, yoğunluğu azalmış ve polaronlar nedeniyle 680 nm'de yeni bir absorbans bandı gösterdi. Daha

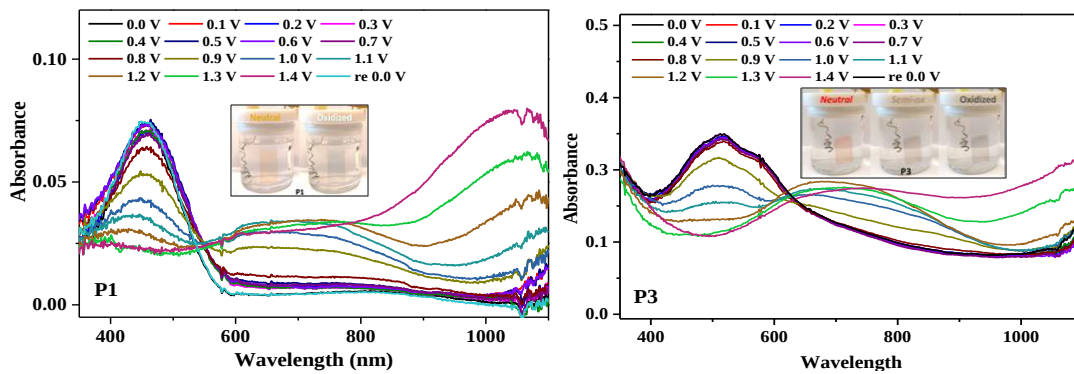
fazla oksidasyon üzerine, bipolaron oluşumu nedeniyle 1022 nm'de başka bir bant ortaya çıktı.

Şekil 4.17 incelendiğinde, P3'ün ($\lambda_{\max} \sim 519$ nm) absorpsiyon bandının, P1'in absorpsiyon bandından ($\lambda_{\max} 456$ nm) daha yüksek olduğunu görüldü. 519 nm'de maksimum P3 absorpsiyonu kademeli olarak azalırken, 733 nm'de yeni bir absorpsiyon bandı ortaya çıktı. Bu, polimer zincirinde polaron oluşumuna atfedildi. Daha sonra oksidasyonun devamı ile 1080 nm'de geniş bir bipolaron bandı gözlemlendi. Polimer filmlerin optik bant aralığı değerleri, düşük enerjili kenarın nötr absorpsiyon spektrumlarının π - on * geçiş bantlarının başlangıç değerlerinden ekstrapolasyonu ile hesaplanmıştır. P1 için absorpsiyon başlangıcının 570 nm olduğu bulundu, bu değer 2.17 eV'lik bir optik bant aralığına karşılık geldi ki; bu da P1'in spektroelektrokimyasal olarak belirlenen bant aralığına benzer P3 için spektroelektrokimyasal olarak ölçülen optik bant aralığı 1.95 eV'dir ($\lambda_{\text{onset}} \sim 635$ nm). Böylece, P3 diğer P1 ile karşılaştırıldığında donör akseptör yapısı nedeniyle bant aralığı (1.95 eV) daha düşük çıkmaktadır (Çizelge 4.4).

Çizelge 4.4 : P1 ve P3'ün optik bant özellikleri.

Sample Name	$\lambda_{\max}^{[a]}$	$\lambda_{\text{onset}}^{[b]}$	$E_g^{[c]}$	$\lambda_{\max}^{[d]}$
P1	456	570	2.17	680,1022
P3	519	635	1.95	733,1083

[a] Nötr formda maksimum absorpsiyon (0.0 V), [b] Absorpsiyonun onsetsi [c] Bant boşluğu, [d] Oksidasyon formunda maksimum absorpsiyon (polaron and bipolaron) (at 0.8 and 1.4 V).



Şekil 4.17 : a) P1 b) P3 polimer filmlerinin 0.1 M TBAPF6/ACN içerisinde 0.0-1.4 V aralığında farklı potansiyeller uygulanarak elde edilen UV-Vis absorpsiyon spektrumları.

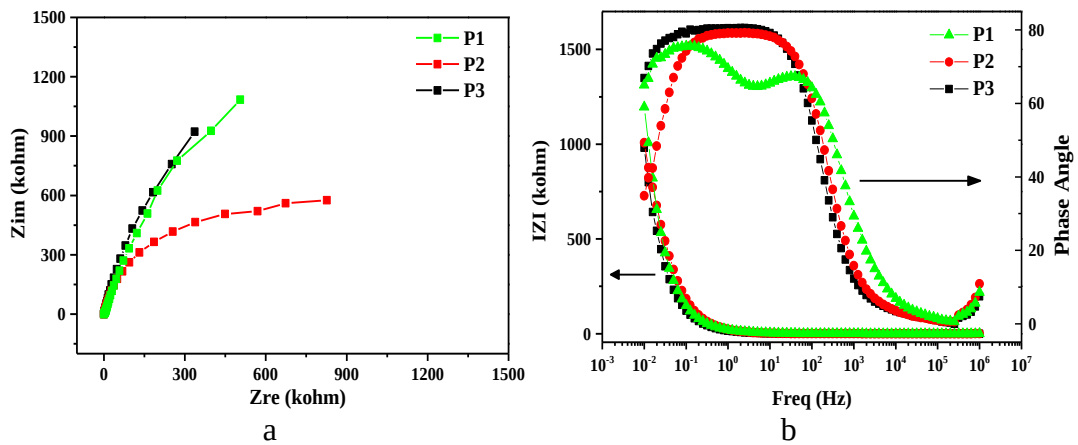
Polimer filmler renkleri nötr durumdan oksitlenmiş duruma doğru değişiklik gösterdi. Elektrokimyasal oksidasyon ve P1'in indirgenmesi üzerine, nötr haldeki

polimerin sarı rengi, oksitlenmiş durumda açık mavi-griye dönüştü ve nötr durumda P3'ün kırmızı bir renge sahipken oksitlenmiş durumda griye döndü.(Şekil 4.17).

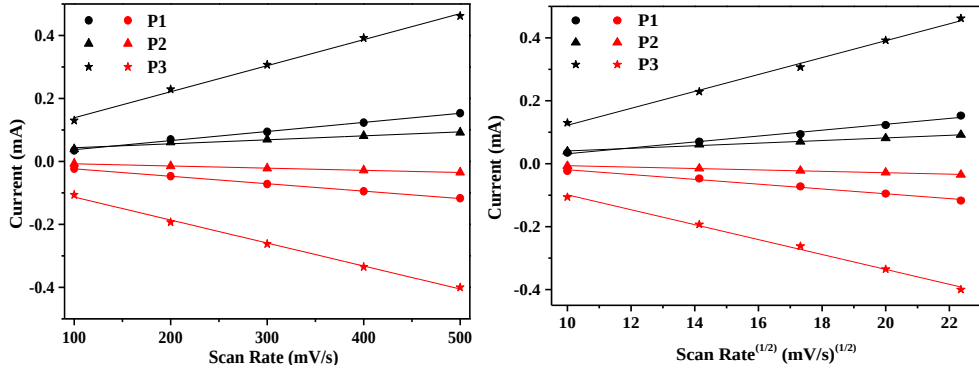
4.4.3 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri

Alternatif akıma karşı gösterilen direnç empedans olarak adlandırılır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi, batarya özelliği taşıyabilecek iletken polimerlerin yük transfer özelliklerinin analizinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Aynı koşullarda hazırlanan Polimerlerin potansiyostatik EIS ölçümleri, 0.1 M TBAPF₆ destek elektrolit içeren ACN ortamında 0,0 V'ta ve 10⁶ - 0,01 Hz frekans aralığında gerçekleştirilmiştir. Nyquist grafiğinde görüldüğü gibi P1 ve P3 polimerleri Z_{im} eksenine yakın ve daha dik davranışlar sergilemiştir (Şekil 4.18) ve bu sonuca göre kapasitif özelliğe sahip olabilecekleri düşünülebilir. Bode diyagramından gözlenen faz açılarına bakıldığında ise P1 polimeri iki maksimuma sahiptir ve diğer polimerlerden küçüktür. P2 polimerinin faz açısı yüksek olmasına rağmen Nyquist grafiğine göre kapasitif davranışının baskın olması beklenmez. Bu durumda Nyquist grafiğinde Z_{im} eksenine yakınlığı, Bode faz açısının en yüksek olması göz önüne alındığında P3 polimerinin kapasitif davranışının diğerlerinden daha iyi olması beklenir.

Polimerlerin CV'lerindeki pik akımlarının tarama hızı ile değişimlerine ait grafikler elde edilmiş ve Şekil 4.19'da verilmiştir. Görüldüğü gibi P3'ün akım yoğunlukları diğer polimerlerden daha yüksektir. EIS ve CV sonuçlarına göre P3 uygulamalar açısından daha iyi özelliklere sahip olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.18 : P1, P2 ve P3'ün farklı potansiyellerde elde edilen Nyquist (a), Bode ve Bode faz (b) diyagramları.



Şekil 4.19 : Anodik ve katodik akım yoğunluklarının (a) tarama hızına ve (b) tarama hızının kareköküne değişimine bağlılığı.

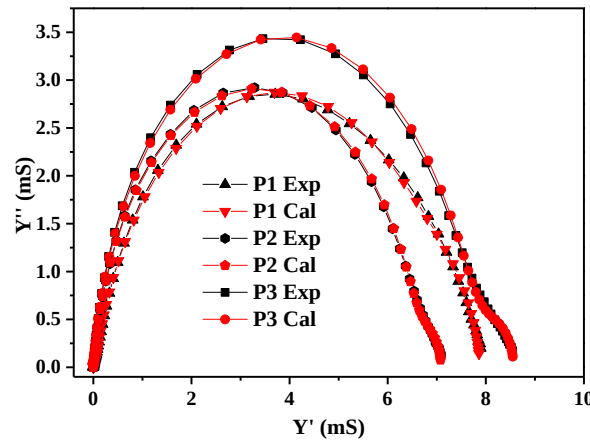
Literatürde önerildiği gibi [205] aşağıdaki eşitlik yardımıyla polimerlerin 0.0 V ve 1.4 V DC potansiyel uygulanarak elde edilen EIS diyagramlarından bulunan Z_{im} değerleri kullanılarak düşük frekans kapasitans (C_{LF}) değerleri hesaplanmış ve Çizelge 4.5'te verilmiştir.

$$C_{LF} = 1 / (2\pi f Z_{im})$$

Çizelge 4.5 : Polimerlerin kapasitans değerleri.

Polimerler	C_{LF} 0.0 V ($\mu F/cm^2$)	C_{LF} 1.4 V ($\mu F/cm^2$)
P1	49	976
P2	98	degraded
P3	138	1047

Görüldüğü gibi her iki potansiyelde P3 için elde edilen CLF değerleri diğer polimerlerden daha yüksektir ve enerji depolama uygulamaları için önerilebilir.



Şekil 4.20 : Polimerik filmler için eşdeğer devre modeli ve EIS ölçümlerinden deneysel olarak elde edilen iletkenlik (admitans, Y) değerlerinin karşılaştırılması.

Polimerlerin EIS sonuçları eşdeğer devre modelleri oluşturularak desteklenmiştir. En düşük hata değerini veren eşdeğer devre modeline göre elde edilen sonuçlar ve deneysel sonuçlar birbiri ile uyumludur (Şekil 4.20)





5. SONUÇ

Bu çalışmanın sonucunda alkil DTT'lerden nonil-DTT, heptil DTT, heksil DTT alkil-aril'lerden fenil-nonil-DTT iki basamakta başarıyla sentezlendi. Metil DTT'nin sentezinde diketon basamağı sentezlendi fakat halka kapama basamağından ürün elde edilemedi. Bunun dışında alkil DTT'lere OMeTPA- bağlanarak spektroelettronik özelliklerinin değişimi incelendi. OMeTPA'nın bağlanmasıyla moleküllerin bant boşluğunun azaldığı yapılan ölçümlerle bulundu.

Hesaplamalı kimya çalışmalarıyla Alkil-DTT'lerden en uzun zincirli nonil-DTT'nin geometrik yapısı hesaplanarak en kararlı konformeri bulundu.

Alkil-DTT'lerin üzerinde elektropolimerizasyon çalışması yapıldı. Fakat polimer film oluşmadı. Bu nedenle alkil-DTT'lerden nonil-DTT'nin 3,5 konumlarına boşluk iletici tiyofen bağlanarak Nonil-DTT-Ditiyofen üzerinden polimerizasyon çalışması yapıldı. Polimer oluşumu gözlemlendi ve Nonil-DTT-Ditiyofen polimerinin (**P1**) elektrokimyasal ve spektroelettronik davranışı incelendi. Bir sonraki aşamada nonil-DTT-diyofen (dönör) ile akseptör (DTNBT) 1:1 oranında karıştırılarak D-A yapısı polimerize edildi (**P3**). Elektrokimyasal, spektroelettronik ve kapasitör özellikleri incelenerek kıyaslandı.

Alkil-DTT'lerde alkil grubundaki karbon sayısının azalması çok fazla olmamakla beraber batokromik (kırmızıya kayma) etki göstermiştir. OMeTPA bağlanmış gruplarda ise durum tersine dönerek alkil gruplarındaki karbon sayısının azalması hipsokromik (maviye kayma) kayma etkisi göstermiştir.

Bant aralığı alkil DTT'lerde 3.1eV ile 3.8eV arasında değişirken Alkil-DTT-OMeTPA moleküllerinde bant aralığının 2.8 eV'a kadar daraldığı gözlemlenmiştir. Bu durumda OMe-TPA'nın, kenetlendiği moleküllerde bant gap aralığını düşürerek elektron aktarımının daha iyi olmasını sağlayabileceği söylenebilir.

Polimer filmlerin spektroeletrokimyasal özellikleri ile ilgili olarak, nonil-DTT-ditiyofen polimeri nötr durumda 456 nm'de, polaran durumda 680 nm'de ve bipolar durumda 1022 nm'de üç absorpsiyon bandı sergilerken, polimer P3, batokromik bir kaymaya sahiptir. Polimerlerin optik bant boşlukları karşılaştırıldığında, P3 film, P1

(2.17 eV)'e göre en düşük bant aralığı 1.95 eV'ye sahiptir. Polimer filmlerin elektrokromik özellikleri spektroeletrokimya ile araştırıldı. P1 nötr durumunda sarı-turuncu renge sahipti ve oksidasyon seviyesinin artmasıyla şeffaf mavi-griye dönüştü. P3 ile ilgili olarak, nötr durumunda kırmızı bir renge sahipti ve oksitlenmiş durumda gri, orta oksitlenmiş durumda kahverengi oldu. Bu davranışları elektrokromik özelliğe sahip olduklarını göstermiştir. Polimer filmlerin yük transfer dirençleri, üç polimer arasında P3'ün akım yoğunluğunun en yüksek ve daha düşük dirençli olduğu elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile ölçüldü. Bu nedenle, polimer P3'ün bir kapasitör olarak ve diğer optoelektronik cihazlarda için uygulama alanı oluşturabileceği saptandı.

Sonuç olarak, çözünür alkil-DTT'ler tarafımızdan iki aşamada sentezlendi. Böylece alkil-DTT'lerin kolay sentez yöntemi, iyi çözünürlükleri ve uygun elektrokimyasal özellikleri onların organik elektronik cihazlarda kullanımını artabilir. Alkil-DTT-OMeTPA OPV'lerde özellikle perovskite güneş pillerinde ufak modifikasyonlar yapılarak kullanılabilir. Alkil-DTT'lerin donör olarak kullanıldığı donör-akseptör polimerlerinin elektrokromik ve kapasitör özellik taşıdığı yapılan ölçümlerle anlaşılmış olup geliştirilmeye açıktır.

KAYNAKLAR

- [1] **Logothetidis, S.** (2008). Flexible organic electronic devices: Materials process and applications. *Materials Science and Engineering: B*, 152(1-3), 96–104.
- [2] **Li, R.W.(ed.) & Liu G. (ed.)** (2019). *Flexible and Stretchable Electronics-Materials, Design, and Devices*. Pan Stanford Publishing Pte Ltd.
- [3] **Zaki, T.** (2015). *Short-Channel Organic Thin-Film Transistors-Fabrication, Characterization, Modeling and Circuit Demonstration* (Springer Theses). Springer International Publishing.
- [4] **Wu, H., Iino, H., & Hanna, J.** (2020). Scalable ultrahigh-speed fabrication of uniform polycrystalline thin films for organic transistors. *ACS Applied Materials & Interfaces*.
- [5] **Cherpak, V., Stakhira, P., Minaev, B., Baryshnikov, G., Stromylo, E., Helzhynskyy, I., ... Grazulevicius, J. V.** (2015). Mixing of Phosphorescent and Exciplex Emission in Efficient Organic Electroluminescent Devices. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(2), 1219-1225.
- [6] **Rand, B. P. & Richter, H.** (2014). *Organic Solar Cells_ Fundamentals, Devices, and Upscaling*. Pan Stanford, CRC Press.
- [7] **Fung, D. D. S. & Choy, W. C. H.** (2013). *Organic Solar Cells_ Materials and Device Physics*. Springer-Verlag London.
- [8] **Shinar, R. & Shinar J.** (2009). *Organic Electronics in Sensors and Biotechnology*. McGraw-Hill Professional.
- [9] **Ahmad, S.** (2014). Organic semiconductors for device applications: current trends and future prospects. *Journal of Polymer Engineering*, 34(4), 279-338.
- [10] **Köhler, A. & Bässler H.** (2015). *Electronic Processes in Organic Semiconductors*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [11] **Dey, A., Singh, A., Das, D., & Iyer, P. K.** (2015). *Organic Semiconductors: A New Future of Nanodevices and Applications*. Thin Film Structures in Energy Applications, 97-128.
- [12] **Osterod, F., Peters, L., Kraft, A., Sano, T., Morrison, J. J., Feeder, N. & Holmes, A. B.** (2011). Luminescent supramolecular assemblies based on hydrogen-bonded complexes of stilbenecarboxylic acids and dithieno[3,2-b:2',3'-d]thiophene-2-carboxylic acids with a tris (imidazoline) base. *J. Mater. Chem.*, 11, 1625-1683.

- [13] **Ozturk, T., Ertas, E. & Mert, O.** (2005). Dithienothiophenes. *Tetrahedron* 61, 11055-11077.
- [14] **Kim, O. K., Lee, K. S., Woo, H. Y., Kim, K. S., He, G. S., Swiatkiewicz, J. & Prasad, P. N.** (2000). New Class of Two-Photon-Absorbing Chromophores Based on Dithienothiophene. *Chem. Mater.*, 12, 284.
- [15] **Sirringhaus, H.; Garnier, F., Holmes, A. B.; Moratti, S. C., Feeder, N., Clegg, W., Teat, S. J. & Friend, R. H.** (1998). A Highly π -Stacked Organic Semiconductor for Thin Film Transistors Based on Fused Thiophenes. *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 2206-2207.
- [16] **Lin, H., Xu, W. & Zhu, D.** (2010). 1,2-Bis (3,5-dimethyl dithioene [3,2-b:2',3'-d]thiophene -2-yl)perfluorocyclopentene: synthesis and photochromic reaction in solution and LB films. *J. Mater. Chem.*, 20, 884–890.
- [17] **He, M. & Zhang, F.** (2007). Synthesis and Structure of Alkyl-Substituted Fused Thiophenes Containing up to Seven Rings. *J. Org. Chem.*, 72, 442-451.
- [18] **Dikcal, F., Topal, S., Unal, M. & Ozturk T.** (2020). Synthesis, Characterization And Electrochemical Properties Of Polymers Based On Dithienothiophene And Bithiazole. *Asian J. Org. Chem*, 9(9), 1309-1317.
- [19] **Wang, J. L., Hassan, M., Liu, J. W. & Yu, S. H.** (2018). Nanowire Assemblies for Flexible Electronic Devices: Recent Advances and Perspectives. *Advanced Material*(30), 1803430.
- [20] **Ponnamma, D., Sadasivuni, K.K., Wan C., Thomas S. & AlMa'adeed M. A.** (2016). *Flexible and Stretchable Electronic Composites*. Springer International Publishing.
- [21] **Tsao, J. Y., Chowdhury, S., Hollis, M. A., Jena, D., Johnson, N. M., Jones, K. A., ... & Simmons, J. A.** (2017). *Ultrawide-Bandgap Semiconductors: Research Opportunities and Challenges*. *Advanced Electronic Materials*, 4(1), 1600501.
- [22] **Allison, J.** (1971). *Electronic Engineering Semiconductors and devices*. McGraw-Hill Book Company.
- [23] **Wiemann, R. & Callister W. D.** (2011). *Materials Science and Engineering An Introduction*, JohnWiley&Sons.
- [24] **Callister, W. D.** (2003). *Materials Science and Engineering An Introduction*. JohnWiley&Sons, ISBN:978047113576.
- [25] **Dalven, R.** (1990). *Introduction to Applied Solid State Physics: Topics in the Applications of Semiconductors, Superconductors, Ferromagnetism, and the Nonlinear Optical Properties of Solids*. A Division of Plenum Publishing Corporation.(2nd ed.).
- [26] **Bovensiepen, U., Petek H. & Wolf M.** (2012). *Dynamics at Solid State Surfaces and Interfaces: Volume 2: Fundamentals*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

- [27] **Flowers U., Theopold K., Langley R., Neth E. J. & Robinson W. R.** (2019). *Chemistry:Atoms First 2e*. OpenStax.
- [28] **URL-1** < https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/semi_en/> date retrieved 27.08.2020.
- [29] **Petrucchi, R. H., Herring F. G., Madura J. D. & Bissonnette, C.** (2010). *General Chemistry Principles and Modern Applications*. Pearson Prentice Hall (10th ed.).
- [30] **Moore, J. T.** (2004). *Chemistry Made Simple*. Random House Inc: New York.
- [31] **Jayendran A. & Jayendran R.** (1996). *Englisch für Elektroniker_ Ein Lehr- und Übungsbuch für das technische Englisch*. Vieweg+Teubner Verlag.
- [32] **Zeghbroeck, B. V.** (2011). *Principles Of Semiconductor Devices* <http://ecee.colorado.edu/~bart/book/>, date retrieved 10.09.2020.
- [33] **URL-2** < <https://www.hitachi-hightech.com/global/products/device/semiconductor/properties.html>>, date retrieved 10.09.2020.
- [34] **Barron, A. R.** (2012). *Physical Methods in Chemistry and Nano Science*. Connexions, Rice University. <http://cnx.org/content/col10719/1.9/> date retrieved 12.09.2020.
- [35] **McHardy, J. & Haber, F.** (1992). *Electrochemistry of Semiconductors and Electronics_ Processes and Devices*. Noyes Publications.
- [36] **Yu, P. Y. & Cardona, P.** (1997). *Fundamentals of Semiconductors Physics and Materials Properties*. Springer.
- [37] **Adachi, S., Capper, P., Kasap, S. & Willoughby, A.** (2009). *Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III–V and II–VI Semiconductors*. Wiley Series in Materials for Electronic & Optoelectronic Applications (pp.413) John Wiley & Sons.
- [38] **Goryunova, N. A., Anderson, J. C. & Luther, L. C.** (1966). The Chemistry of Diamond-like Semiconductors. *Physics Today*, 19(7), 120–123.
- [39] **Lekse J.** (2009). *Synthesis and Physicochemical Characterization of Diamond-Like Semiconductors and Intermetallic Compounds Using High Temperature Solid-State Synthesis, Polychalcogenide Flux Synthesis and the Solid-State Microwave Synthetic Method*. (Doctoral dissertation, Duquesne University). <https://dsc.duq.edu/etd/814> date retrieved 11.10.2020.
- [40] **Abrikosov, N.K., Bankina, V. F., Poretskaya, L. V., Shelimova, L. E. & Skudnova E. V.** (1969). *Semiconducting II–VI, IV–VI, and V–VI Compounds*. Springer Science+ Business Media, LLC.
- [41] **Tamargo, M. C.** (2018). *II-VI Semiconductor Materials and Their Applications*. CRC Press_Routledge.
- [42] **Ma, J., Jia, Y., Song, Y., Liang, E., Wu, L., Wang, F., ...& Hu, X.** (2004). The geometric and electronic properties of the PbS, PbSe and PbTe (001) surfaces. *Surface Science*, 551(1-2), 91–98.

- [43] Sorescu, M., Xu, T., Wade, C., Burnett, J. D., & Aitken, J. A. (2013). *Synthesis and properties of V_2O_3 - Fe_2O_3 magnetic ceramic nanostructures*. *Ceramics International*, 39(7), 8441–8451.
- [44] Candan, I. & Güllü, H. H. (2019). Comparative Study on The Properties of $CuInSe_2$ and $CuGaSe_2$ Thin Films. *European Journal of Science and Technology*(15),77-85.
- [45] Smith, R. A. (1978). *Semiconductors*. Cambridge, University Press, Cambridge, pp:178 (2nd ed.)
- [46] Brütting, W. (2005). *Physics of Organic Semiconductors*. Wiley-VCH.
- [47] URL-3 < <https://www.oe.phy.cam.ac.uk/research/materials/osemiconductors> >, date retrieved 15.10.2020.
- [48] Holloway, P. H. & Haber G. E. (1997). *Handbook of Compound Semiconductors: Growth, Processing, Characterization and Device*. Noyes Publications.
- [49] Neame, D. A. (2003). *Semiconductor Physics And Devices: Basic Principles*. (3rd ed.) McGrdw-Hill Companies.
- [50] URL-4 < <https://nptel.ac.in/courses/113/106/113106062/>>, date retrieved 15.10.2020.
- [51] Schwartz, M. D. (2019). *Lecture 14: Semiconductors*. Retrieved from <https://scholar.harvard.edu/files/schwartz/files/14-semiconductors.pdf>, date retrieved 18.10.2020.
- [52] Sharma, A. K. (2008). *Semiconductor Electronics*. New Age International (P) Ltd.
- [53] Floyd, T. L. (2012). *Electronic Devices: Electron Flow Version*. Pearson Education, Inc., publishing as Prentice Hall. (9th ed.)
- [54] Sarı, H. (2008). *Yarı iletkenler ve Optik Özellikler* [Yüksek Lisans Ders Notları] Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü, Ankara.
- [55] Lüssem, B., Keum, C. M., Kasemann, D., Naab, B., Bao, Z. & Leo, K. (2016). Doped Organic Transistors. *Chemical Reviews*, 116(22), 13714–13751.
- [56] Pfeiffer, M., Leo, K., Zhou, X., Huang, J. ., Hofmann, M., Werner, A. & Blochwitz-Nimoth, J. (2003). Doped organic semiconductors: Physics and application in light emitting diodes. *Organic Electronics*, 4(2-3), 89–103.
- [57] Varshni, Y. P. (1967). Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. *Physica* 34,149–154.
- [58] Rahman, M. A. (2014). A Review on Semiconductors Including Applications and Temperature Effects in Semiconductors. *American Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences*, ASRJETS, 7(1), 50-70.

- [59] **Haneef, H., Zeidell, A. M. & Jurchescu, O.** (2020). Charge carrier traps in organic semiconductors: A review on the underlying physics and impact on electronic devices. *J. Mater. Chem. C*, **8**, 759-787.
- [60] **Eley, D. D.** (1948). Phthalocyanines As Semiconductors. *Nature*, **162**, 819.
- [61] **Akamatsu, H., Inokuchi, H. & Matsunaga, Y.** (1954). Electrical Conductivity of the Perylene–Bromine Complex. *Nature*, **173**(4395), 168–169.
- [62] **Shaw, J. M. & Seidler P. F.** (2001). Organic electronics: Introduction. *IBM J. Res. Dev.*, **45** (1), 3-10.
- [63] **Norden, B. & Krutmeije, E.** (2000). The 2000 Nobel Prize in Chemistry. www.nobel.se/chemistry/laureates/2000/press.html; http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/adv.html (accessed 13 January 2011) date retrieved 20.10.2020.
- [64] **Horowitz, G.** (1998) Organic field-effect transistors. *Adv. Mater.*, **10** (5), 365.
- [65] **Ito, T., Shirakawa, H. & Ikeda, S.** (1974) Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of concentrated soluble Ziegler-type catalyst solution. *J. Polym. Sci. Chem. Ed.*, **12** (1), 11.
- [66] **Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G. Chiang C. K. & Heeger, J.** (1977). Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene (CH)_x. *Chem. Soc., Chem. Commun.* (16), 578–580.
- [67] **Chiang, C. K., Fincher, C. R., Parker, J. Y. W., Heeger, A. J., Shirakawa, H., Louis, E. J., Gau, S. C., & MacDiarmid, A. G.** (1977). Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.*, **39**(17), 1098-1101.
- [68] **Scott J. C. & Malliaras G. G.** (1999). *In conjugated polymers*. Germany: Wiley-VCH.
- [69] **Nunzi, J. M.** (2002). Organic photovoltaic materials and devices. *C. R. Phys.*, **3**(4), 523-542.
- [70] **Schweicher, G., Garbay, G., Jouclas, R., Vibert, F., Devaux, F. & Geerts, Y. H.** (2020). Molecular Semiconductors for Logic Operations: Dead-End or Bright Future? *Advanced Materials*, 1905909.
- [71] **URL 5** < <https://www.researchandmarkets.com/r/bop0kg> > date retrieved 27.10.2020.
- [72] **Kim, D., Jeong, S., Lee, S. H., Moon, J. & Song, J. K.** (2009). Ink-jet printing of organic semiconductor for fabricating organic thin-film transistors: Film uniformity control by ink composition. *Synthetic Metals*, **159**(13), 1381–1385.
- [73] **Bronstein, H., Nielsen, C. B., Schroeder, B. C. & McCulloch I.** (2020). The role of chemical design in the performance of organic semiconductors. *Nat Rev Chem* **4**, 66–77.

- [74] **Smith, D. L.** (2004). Electronic Properties of Inorganic and Organic Semiconductors and Their Application to National Security Needs. *MRS Bulletin*, 29(09), 647–652.
- [75] **Bässler, H. & Köhler, A.** (2011). *Charge Transport in Organic Semiconductors*. Topics in Current Chemistry, 1–65.
- [76] **Fleischmann, C., Lievenbrück, M. & Ritter, H.** (2015). Polymers and Dyes: Developments and Applications. *Polymers*, 7(4), 717–746.
- [77] **Farchioni, R., & Grosso, G. (Eds.).** (2001). *Organic Electronic Materials*. Springer Series in Materials Science.
- [78] **Rockett, A.** (2008). *Organic Semiconductors*. In: *The Materials Science of Semiconductors*. Springer, Boston, MA.
- [79] **Hasegawa, T. & Takeya, J.** (2009). Organic field-effect transistors using single crystals. *Science and Technology of Advanced Materials*, 10(2), 024314.
- [80] **Shirota, Y.** (2005). *Photo- and electroactive amorphous molecular materials—molecular design, syntheses, reactions, properties, and applications*. *J. Mater. Chem.*, 15(1), 75–93.
- [81] **Li, H., Li, C., Duan, L. & Qiu, Y.** (2014). Charge Transport in Amorphous Organic Semiconductors: Effects of Disorder, Carrier Density, Traps, and Scatters. *Israel Journal of Chemistry*, 54(7), 918–926.
- [82] **Kampen, T.U.** (2010). *Low Molecular Weight Organic Semiconductors*. Wiley
- [83] **Inzelt, G.** (2008). *Conducting Polymers_ A New Era in Electrochemistry*. Springer Berlin Heidelberg.
- [84] **Skotheim, T. A. & Reynolds J. (Eds.)** (2006). *Conjugated Polymers*. (Handbook of Conducting Polymers) 3rd edition-CRC Press .
- [85] **Jain, S.C., Willander M. & Kumar V. (Eds.)** (2007) *Conducting Organic Materials and Devices*. Elsevier, Academic Press.
- [86] **Coropceanu, V., Li, H., Winget, P., Zhu, L. & Brédas, J. L.** (2013). Electronic-Structure Theory of Organic Semiconductors: Charge-Transport Parameters and Metal/Organic Interfaces. *Annual Review of Materials Research*, 43(1), 63–87.
- [87] **Bombile, J. H., Janik, M. J. & Milner, S. T.** (2018). Polaron formation mechanisms in conjugated polymers. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(1), 317–331.
- [88] **Meng, R., Li, Y., Li, C., Gao, K., Yin, S., & Wang, L.** (2017). Exciton transport in π -conjugated polymers with conjugation defects. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(36), 24971–24978.
- [89] **Silinsh, E. A. & Capek, V.** (1994) *Organic Molecular Crystals: Interaction Localization, and Transport Phenomena*, AIP Press, New York.

- [90] **Chandrasekhar, P.** (2018). *Conducting Polymers, Fundamentals and Applications*. Including Carbon Nanotubes and Graphene-Springer International Publishing.
- [91] **Baranovskii, S. D., Rubel, O., & Thomas, P.** (2005). Theoretical description of hopping transport in disordered materials. *Thin Solid Films*, 487(1-2), 2–7.
- [92] **Li, H. & Brédas, J. L.** (2020). Developing molecular-level models for organic field-effect transistors. *National Science Review*, nwaa167.
- [93] **Cataldo, F. & Maltese P.** (2002). Synthesis of alkyl and N-alkyl-substituted polyanilines, A study on their spectral properties and thermal stability. *European Polymer Journal*, 38, 1791- 1803.
- [94] **Sarı, M. & Talu B.** (1998). Electrochemical copolymerization of pyrrole and aniline. *SyntheticMetals* 94, 221-227.
- [95] **Le, T. H., Kim, Y. & Yoon, H.** (2017). Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers. *Polymers*, 9(12), 150.
- [96] **Freund, M. S. & Deore B.** (2007) *Self-doped conducting polymers*. John Wiley & Sons.
- [97] **Jacob, M.** (2014). Organic Semiconductors: Past, Present and Future. *Electronics*. 3(4), 594–597.
- [98] **Caironi, M. & Noh Y.** (2015) *Large Area and Flexible Electronics*. Wiley-VCH.
- [99] **URL 6** < <https://www.rdtaxsavers.com/articles/Advanced-PrintingElectronics>> date retrieved 12.11.2020.
- [100] **URL 7** <https://www.luoow.com/dc_tw/105522663> date retrieved 12.11.2020.
- [101] **Song, T. B. & Li, N.** Emerging Transparent Conducting Electrodes for Organic Light Emitting Diodes. *Electronics*, 3, 190–204.
- [102] **Elkington, D., Cooling, N., Belcher, W., Dastoor, P. & Zhou, X.** (2014). Organic Thin-Film Transistor (OTFT)-Based Sensors. *Electronics* 2014, 3, 234–254.
- [103] **Sakai, K. I. & Takeya, J.** (2014). Anomalous Response in Heteroacene-Based Organic Field Effect Transistors under High Pressure. *Electronics*,3, 255–265.
- [104] **Hiramoto, M., Kubo, M., Shinmura, Y., Ishiyama, N., Kaji, T., Sakai, K., Ohno, T. & Izaki, M.** Bandgap Science for Organic Solar Cells. *Electronics* 2014,3, 351–380.
- [105] **Jansen-van Vuuren, R. D., Armin, A., Pandey, A. K., Burn, P. L. & Meredith, P.** (2016). Organic Photodiodes: The Future of Full Color Detection and Image Sensing. *Advanced Materials*, 28(24), 4766-4802.

- [106] **Strobel, N., Seiberlich, M., Eckstein, R., Lemmer, U. & Hernandez Sosa, G.** (2019). *Organic photodiodes: printing, coating, benchmarks, and applications*. Flexible and Printed Electronics.
- [107] **Mortimer, R. J.** (1999). Organic electrochromic materials. *Electrochimica Acta*, 44(18), 2971–2981.
- [108] **Sonmez, G., Meng, H. & Wudl, F.** (2004). Organic Polymeric Electrochromic Devices: Polychromism with Very High Coloration Efficiency. *Chemistry of Materials*, 16(4), 574–580.
- [109] **Kuehne, A. J. C. & Gather, M. C.** (2016). *Organic Lasers: Recent Developments on Materials, Device Geometries, and Fabrication Techniques*. *Chemical Reviews*, 116(21), 12823–12864.
- [110] **Ilen K. M. & Scherf U.** (2005). *Organic Light Emitting Devices Synthesis, Properties and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA
- [111] **Zou, S. J., Shen, Y., Xie, F., Chen, J. D., Li, Y., & Tang, J.** (2020). Recent Advances in Organic Light-Emitting Diodes: Toward Smart Lighting and Displays. *Materials Chemistry Frontiers*.
- [112] **URL 8** < https://www.research.fsu.edu/research_offices/oc/technologies/metal-halide-perovskite-phosphors-in-leds-for-full-color-display-and-solid-state-lighting/> date retrieved 14.11.2020.
- [113] **URL 9** <<https://communalnews.com/organic-light-emitting-diode-oled-market-projected-size-witness-vigorous-expansion-size-covid-19-2026/>> date retrieved 14.11.2020.
- [114] **Liu, J., Jiang, L., Shi, J., Li, C., Shi, Y., Tan, J., ... & Hu, W.** (2019). Relieving the Photosensitivity of Organic Field-Effect Transistors. *Advanced Materials*, 32(4), 1906122.
- [115] **Malachowski, M. & Źmija, J.** (2010). Organic field-effect transistors. *Opto-Electronics Review*, 18(2).
- [116] **URL 10** < <https://galusaustrialis.com/2020/09/965353/organic-field-effect-transistor-ofet-market-growth-prospects-and-outlook-2020-2026/>> date retrieved 15.11.2020.
- [117] **URL 11** < <https://ope-journal.com/news/winners-of-printed-electronics-europe-2014-awards-announced>> date retrieved 15.11.2020.
- [118] **Duan, L. & Uddin, A.** (2020). *Progress in Stability of Organic Solar Cells*. *Advanced Science*, 1903259.
- [119] **Xie, B., Chen, Z., Ying, L., Huang, F. & Cao, Y.** (2019). Near-infrared organic photoelectric materials for light-harvesting systems: Organic photovoltaics and organic photodiodes. *InfoMat*.
- [120] **Menke, S. M. & Holmes, R. J.** (2014). Exciton diffusion in organic photovoltaic cells. *Energy Environ. Sci.*, 7(2), 499–512.
- [121] **URL 12** <<https://eldoce.tv/tags/energia-solar>> date retrieved 18.11.2020..

- [122] **URL 13** < <https://mappingignorance.org/2016/10/14/organic-photovoltaic-advantages-challenges/> > date retrieved 18.11.2020..
- [123] **Cheung, C. H., Kim, D. Y., Subbiah, J., Amb, C. M., Reynolds, J. R. & So, F.** (2014). Solution processed polymer near-infrared photodiode with electron and hole blockers, *IEEE Trans. Electron Devices*, 61, 3852–3857.
- [124] **Pierre, A., Deckman, I., Lechêne, P.B. & Arias, A. C.** (2015). High detectivity all-printed organic photodiodes, *Adv. Mater.*, 27, 6411–6417.
- [125] **Hu, X., Wang, K., Liu, C., Meng, T., Dong, Y., Liu, S., Huang, F., Gong, X. & Cao, Y.** (2014). High detectivity inverted near-infrared polymer photodetectors using cross-linkable conjugated polyfluorene as an electron extraction layer. *J. Mater. Chem. C*, 2, 9592–9598.
- [126] **URL 14** < <https://phys.org/news/2016-04-ultrathin-material-e-skin.htm> > date retrieved 21.11.2020.
- [127] **URL 15** < <https://www.nanowerk.com/nanotechnologynews2/newsid=51128.php> > date retrieved 21.11.2020.
- [128] **Kumar, A., Moet, D., van der Steen, J.-L., Tripathi, A., Rodriguez, F. G., Maas, J., ... & Gelinck, G.** (2014). X-ray imaging sensor arrays on foil using solution processed organic photodiodes and organic transistors. *Organic Photonics VI. Proc. of SPIE Vol. 9137* 91370Q-3.
- [129] **Pawlicka, A.** (2009). Development of Electrochromic Devices. *Recent Patents on Nanotechnology*, 3(3), 177–181.
- [130] **Cai, G., Wang, J., & Lee, P. S.** (2016). Next-Generation Multifunctional Electrochromic Devices. *Accounts of Chemical Research*, 49(8), 1469–1476.
- [131] **URL 16** < <http://kawatoru1.blog41.fc2.com/blog-entry-24.html> > 'den date retrieved 24.11.2020.
- [132] **URL 17** < <https://smarttechguys.com/vivo-working-on-a-phone-with-color-changing-back-panel/> > date retrieved 24.11.2020..
- [133] **Xia, H., Hu, C., Chen, T., Hu, D., Zhang, M. & Xie, K.** (2019). Advances in conjugated polymer lasers. *Polymers*, 11, 443.
- [134] **Anni M. & Lattante S.** (2018). *Organic Lasers: Fundamentals, Developments and Applications*. Pan Stanford Publishing Pte. Ltd.
- [135] **URL 18** < <https://galilee.univ-paris13.fr/financement-anr-pour-le-projet-pulse-du-lpl/laser-organique/> > date retrieved 24.11.2020..
- [136] **URL 19** <<https://afl.mcgill.ca/AFL-Research.html>> date retrieved 24.11.2020.
- [137] **Li, Y.** (Ed.). (2015). *Organic Optoelectronic Materials*. Springer.
- [138] **Ostroverkhova, O.** (2016). Organic Optoelectronic Materials: Mechanisms and Applications. *Chemical Reviews*, 116(22), 13279–13412.

- [139] **Xu, R. P., Li, Y. Q. & Tang, J. X.** (2016). *Recent advances in flexible organic light-emitting diodes*. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(39), 9116–9142.
- [140] **Yeh, N. & Yeh, P.** (2013). Organic solar cells: Their developments and potentials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 21, 421–431.
- [141] **Sun, Q. J., Zhuang, J., Yan, Y., Zhou, Y., Han, S. T., Zhou, L. & Roy, V. A. L.** (2015). Investigation on the mobility and stability in organic thin film transistors consisting of bilayer gate dielectrics. *Physica Status Solidi (a)*, 213(1), 79–84.
- [142] **Chen, B. & Xu, K.** (2019). Single Molecule-Based Electronic Devices: A Review. *Nano*.14(11),1930007.
- [143] **Perepichka, I. F. & Perepichka D. F.** (2009). *Handbook of Thiophene-Based Materials_ Applications in Organic Electronics and Photonics*. 2 volume Set-Wiley.
- [144] **Joule, J. A. (Ed.).** (2015). *Topics in Heterocyclic Chemistry* (39), *Thiophenes*. Springer.
- [145] **Eicher, T., Hauptmann, S. & Speicher, A.** (2013). *The Chemistry of Heterocycles: Structures, Reactions, Synthesis, and Applications*. Wiley-VCH.
- [146] **Matos, M. A. R. & Liebman J. F., Krygowski, T. M. & Cyrański M. K. (eds.)** (2009). *Aromaticity in heterocyclic compounds*. Springer-Verlag B.
- [147] **Wynberg, H. & Kooreman, H. J.** (1965). The Mechanism of the Hinsberg Thiophene Ring Synthesis. *Journal of the American Chemical Society*, 87(8), 1739–1742.
- [148] **Ozturk, T., Ertas, E. & Mert, O.** (2010). A Berzelius Reagent, Phosphorus Decasulfide (P₄S₁₀), in Organic Syntheses. *Chemical Reviews*, 110(6), 3419–3478.
- [149] **Ozturk, T., Ertas, E. & Mert, O.** (2007). Use of Lawesson's Reagent in Organic Syntheses. *Chemical Reviews*, 107(11), 5210–5278.
- [150] **Katritzky, A. R. & Boulton A. J.** (1969). *Advances in Heterocyclic Chemistry*. Academic Press.
- [151] **Mullins, R. J.; Williams, D. R.** (2005) *Fiesselmann Thiophene Synthesis In Name Reactions in Heterocyclic Chemistry*, Li, J. J.; Corey, E. J., Eds.; Wiley & Sons: Hoboken, NJ, 184–192. (Review)
- [152] **Gewald, K., Schinke, E., & Böttcher, H.** (1966). Heterocyclen aus CH-aciden Nitrilen, VIII. 2-Amino-thiophene aus methylenaktiven Nitrilen, Carbonylverbindungen und Schwefel. *Chemische Berichte*, 99(1), 94–100.
- [153] **Puterova Z., Krutošiková A. & Végh D.** (2010).Gewald reaction: synthesis, properties and applications of substituted 2-aminothiophenes, *Arkivoc*, 2010(1), 209-246.

- [154] **Mishra R., Jha K. K., Kumar, S. & Tomer I. (2011).** Synthesis, properties and biological activity of thiophene: A review. *Der Pharma Chemica*, 3(4), 38-54.
- [155] **Li, J. J. (2005).** *Name Reactions in Heterocyclic Chemistry*. Wiley Interscience
- [156] **Gronowitz, S. & Hoernberg, A. B. (2004).** *Thiophenes*. Elsevier Academic Press.
- [157] **Cinar, M. E., & Ozturk, T. (2015).** Thienothiophenes, Dithienothiophenes, and Thienoacenes: Syntheses, Oligomers, Polymers, and Properties. *Chemical Reviews*, 115(9), 3036–3140.
- [158] **Skabara, P. J. (2015).** In *Handbook of Thiophene-based Materials*; Perepichka, I. F.; Perepichka, D. F. Eds.; John Wiley & Sons: Chichester, U.K., Chapter 3.
- [159] **Nakayama, K., Hirose, Y., Soeda, J., Yoshizumi, M., Uemura, T., Uno, M., Li, W., Kang, M. J.& Takeya, J. (2011).** Patternable Solution-Crystallized Organic Transistors with High Charge Carrier Mobility. *Adv Mater.*, 23, 1626–1629.
- [160] **Cinar, M. E.; Ozturk, T. (2014).** Fused Thiophenes and Some Oligomers and Polymers. *Therefrom*, Ed. John A. Joule, *Thiophenes*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 161–202.
- [161] **Zhang, L., Tan, L., Hu, W. & Wang, Z. (2009).** Synthesis, packing arrangement and transistor performance of dimers of dithienothiophenes. *Journal of Materials Chemistry*, 19(43), 8216.
- [162] **Janssen, M. J. & De Jong, F. (1971).** Synthesis, oxidation, and electronic spectra of four dithienothiophenes. *The Journal of Organic Chemistry*, 36(12), 1645–1648.
- [163] **Helberg, J., Remonen, T. & Slatt, J. (1995).** Tetramethyldithienothiophenes; New Donors For Cation Radical Salts. *Synthetic Metals*, 70, 1137–1138.
- [164] **Oechsle, P. & Paradies, J. (2014).** Ambidextrous Catalytic Access to Dithieno[3,2-b:2',3'-d]thiophene (DTT) Derivatives by Both Palladium-Catalyzed C–S and Oxidative Dehydro C–H Coupling. *Organic Letters*, 16(16), 4086–4089.
- [165] **San Miguel, L., Porter, W. W. & Matzger, A. J. (2007).** Planar β -Linked Oligothiophenes Based on Thieno[3,2-b]thiophene and Dithieno[3,2-b:2',3'-d]thiophene Fused Units. *Organic Letters*, 9(6), 1005–1008.
- [166] **Frey, J., Bond, A. D. & Holmes, A. B. (2002).** Improved synthesis of dithieno[3,2-b:2',3'-d]thiophene (DTT) and derivatives for cross coupling. *Chem. Commun.*, (20), 2424–2425.
- [167] **Jørgensen, M., Norrman, K., Gevorgyan, S. A., Tromholt, T., Andreasen, B. & Krebs, F. C. (2011).** Stability of Polymer Solar Cells. *Advanced Materials*, 24(5), 580–612.

- [168] **Lin, H., Xu, W. & Zhu, D.** (2010). 1,2-Bis (3,5-dimethyl dithioene [3,2-b:2',3'-d]thiophene -2-yl)perfluorocyclopentene: synthesis and photochromic reaction in solution and LB films''*J. Mater. Chem.*, 20, 884–890.
- [169] **Barbarella, G., Favaretto, L., Sotgiu, G., Antolini, L., Gigli, G., Cingolani, R., & Bongini, A.** (2001). Rigid-Core Oligothiophene-S,S-dioxides with High Photoluminescence Efficiencies Both in Solution and in the Solid State. *Chemistry of Materials*, 13(11), 4112–4122.
- [170] **Kumaresan, P., Liu, Y. Y., Vegiraju, S., Ezhumalai, Y., Yu, H. C., Yau, L. S., Chen, M. C. & Lin, T. C.** (2015). Synthesis and Characterization of Novel Two-photon active Chromophores Based on Tetrathienoacene (TTA) and Dithienothiophene (DTT). *Chem. An Asian J.*, 10(8), 1640–1646.
- [171] **Ku, S. Y., Liman, C. D., Burke, D. J., Treat, N. D., Cochran, J. E., Amir, E., ... Hawker, C. J.** (2011). A Facile Synthesis of Low-Band-Gap Donor–Acceptor Copolymers Based on Dithieno[3,2-b:2',3'-d]thiophene. *Macromolecules*, 44(24), 9533–9538.
- [172] **Li, J., Tan, H. S., Chen, Z. K., Goh, W. P., Wong, H. K., Ong, K. H., ... & Ong, B. S.** (2011). Dialkyl-Substituted Dithienothiophene Copolymers as Polymer Semiconductors for Thin-Film Transistors and Bulk Heterojunction Solar Cells. *Macromolecules*, 44(4), 690–693.
- [173] **Benz, S., Macchione, M., Verolet, Q., Mareda, J., Sakai, N., & Matile, S.** (2016). Anion Transport with Chalcogen Bonds. *Journal of the American Chemical Society*, 138(29), 9093–9096.
- [174] **He, M.** (2007). Fused Thiophenes, Methods For Making Fused Thiophenes, And Uses Thereof. *U.S. Patent 2007/0161776*.
- [175] **Ertas, E. & Ozturk, T.** (2004). A new reaction of P₄S₁₀ and Lawesson's reagent; a new method for the synthesis of dithieno[3,2-b:2',3'-d]thiophenes. *Tetrahedron Letters*, 45(17), 3405–3407.
- [176] **Krongauz, E. S., Rusanov, A. L. & Renard, T. L.** (1970). Polyphosphoric Acid in Cyclisation and Polycyclisation Reactions. *Russian Chemical Reviews*, 39(9), 747–765.
- [177] **Platonov, V. A.** (2000). Properties of polyphosphoric acid. *Fibre Chemistry*, 32(5), 325–329.
- [178] **Masson, J. F.** (2008). Brief Review of the Chemistry of Polyphosphoric Acid (PPA) and Bitumen. *Energy & Fuels*, 22(4), 2637–2640.
- [179] **Koo, J.** (1953). The Synthesis of 4,5,6-Trimethoxyindene- and 4,5,6-Trimethoxyindanecarboxylic Acids and Esters¹. *Journal of the American Chemical Society*, 75(8), 1889–1891.
- [180] **Allen, J. M., Johnston, K. M., Jones, J. F., & Shotter, R. G.** (1976). Friedel–Crafts cyclisation—V. *Chem. & Ind.*, 108.
- [181] **Horii, Z., Ninomiya, K., & Tamura, Y.** (1956). Studies on Terramycin and Its Related Compounds. V. *Yakugaku Zasshi*, 76(2), 163–166.

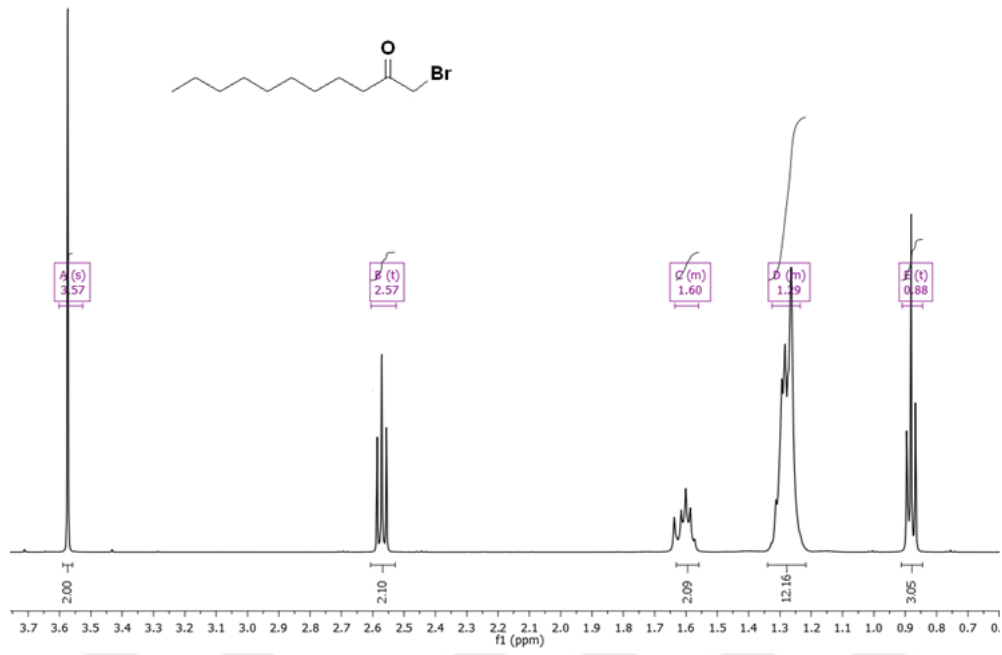
- [182] **Birch, A. J., & Smith, H.** (1951). 415. Hydroaromatic steroid hormones. Part II. Some hydrochrysene derivatives. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1882.
- [183] **Newman, M. S., & Seshadri, S.** (1962). The Syntheses of 1'-Fluoro- and 1'-Fluoro-10-methyl-1,2-benzanthracene. *The Journal of Organic Chemistry*, 27(1), 76–78.
- [184] **Nasipuri, D., Chaundhury, S. R. R., Mitra, A., Ghosh, C. K.** (1972). *Indian J. Chem.*, 10, 136.
- [185] **Dorsch, M., Jäger, V. & Spönlein, W.** (1984). Iterative Cyclopentane Annulation of α,β -Enones. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 23(10), 798–799.
- [186] **Rae, I. & Umbrasas, B.** (1975). 3,4,5,6,7,8-Hexahydronaphthalen-1(2H)-ones. Synthesis and photoaddition to (Z)-1,2-Dichloroethylene. *Australian Journal of Chemistry*, 28(12), 2669–2680.
- [187] **Ansell, M. F., Emmett, J. C., & Coombs, R. V.** (1968). The intramolecular acylation of some hex-, hept-, and oct-enoic acids. *Journal of the Chemical Society C: Organic*, 217.
- [188] **Pratt, E. F., Rice, R. G., & Luckenbaugh, R. W.** (1957). Reactions of Naphthoquinones with Malonic Ester and its Analogs. III. 1-Substituted Phthaloyl- and Phthaloylbenzopyrrocolines. *Journal of the American Chemical Society*, 79(5), 1212–1217.
- [189] **Djerassi, C., Markley, F. X., & Ehrlich, R.** (1956). Alkaloid Studies. XII. Synthesis of Substituted 1-Isobutyl-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinolines. *The Journal of Organic Chemistry*, 21(9), 975–978.
- [190] **Hazai, L., Deák, G., Sohár, P., Tóth, G., & Tamás, J.** (1991). Condensed heterocyclic lactams. I. Study on the cyclization methods resulting in 4-aryl-3,4-dihydroquinolin-2(1H)-ones. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 28(4), 919–922.
- [191] **Gainor, J. A., & Weinreb, S. M.** (1982). Synthesis of the bacterial coenzyme methoxatin. *The Journal of Organic Chemistry*, 47(15), 2833–2837.
- [192] **Nowlin, G.** (1950). Furanization and Cleavage of 1,4-Diketones by Use of Polyphosphoric Acid. *Journal of the American Chemical Society*, 72(12), 5754–5756.
- [193] **Matteson, D. S., & Snyder, H. R.** (1957). A Practical Synthesis Of Thieno[3,2-B]Pyrrole. *Journal of the American Chemical Society*, 79(13), 3610–3610.
- [194] **Horning, E. C., & Stromberg, V. L.** (1952). Beckman Rearrangements. A New Method. *Journal of the American Chemical Society*, 74(10), 2680–2681.
- [195] **Barrio, J. R., Barrio, M. D. C. G., & Vernengo, M. J.** (1971). 5-Cyclohexylmethyl-5-arylhydantoins. *Journal of Medicinal Chemistry*, 14(9), 898–898.

- [196] **Bavin, P. M. G. & Dewar, M. J. S.** (1955). Synthesis of the mononitrophenanthrenes. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 4477.
- [197] **Bachman, G. B. & Goldmacher, J. E.** (1964). Conversion of Carboxylic Acids to Amines and Their Derivatives. *The Journal of Organic Chemistry*, 29(9), 2576–2579.
- [198] **Simonet, J. & Rault Berthelot, J.** (1991). *Electrochemistry: A technique to form, to modify and to characterize organic conducting polymers. Progress in Solid State Chemistry*, 21(1), 1–48.
- [199] **Bolognesi, A., Catellani, M., Destri, S., Porzio, W., Taliani, C. & Zamboni, R.** (1990). *Synthesis and Characterization of Polydithienothiophenes. Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics*, 187(1), 259–266.
- [200] **Arbizzani, C., Catellani, M., Mastragostino, M. & Cerroni, M. G.** (1997). A spectroelectrochemical study of poly(dithienothiophenes). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 423(1-2), 23–28.
- [201] **Biserni, M.** (1985). Doped Polydithienothiophene: A New Cathode-Active Material. *Journal of The Electrochemical Society*, 132(7), 1597.
- [202] **Ustamehmetoglu, B., Osken, I., Cinar, M. E., Sezer, E., Karaca, E. & Ozturk, T.** (2017). Synthesis and Characterization of Dithienothiophene, Bithiazole and Thiophene Containing Polymer. *Electrochimica Acta*, 227, 435-446.
- [203] **Cebeci, F. C., Geyik, H. Sezer, E. & Sarac, A. S.** (2007). Synthesis, electrochemical characterization and impedance studies on novel thiophene-nonylbithiazole-thiophene comonomer *J. Electroanal. Chem.*, 610, 113–121.
- [204] **Dikcal, F.** (2011). *Üridin Ve Bazı Üridin Türevlerinde Alkali Metal Katyonlarının N-Glikozidik Bağına Etkilerinin Moleküler Orbital Yöntemleri İle İncelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi). Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [205] **Giriya, T.C., Sangaranarayanan M.V.** (2006). Investigation of polyaniline-coated stainless steel electrodes for electrochemical supercapacitors. *Synt. Met*, 156, 244.

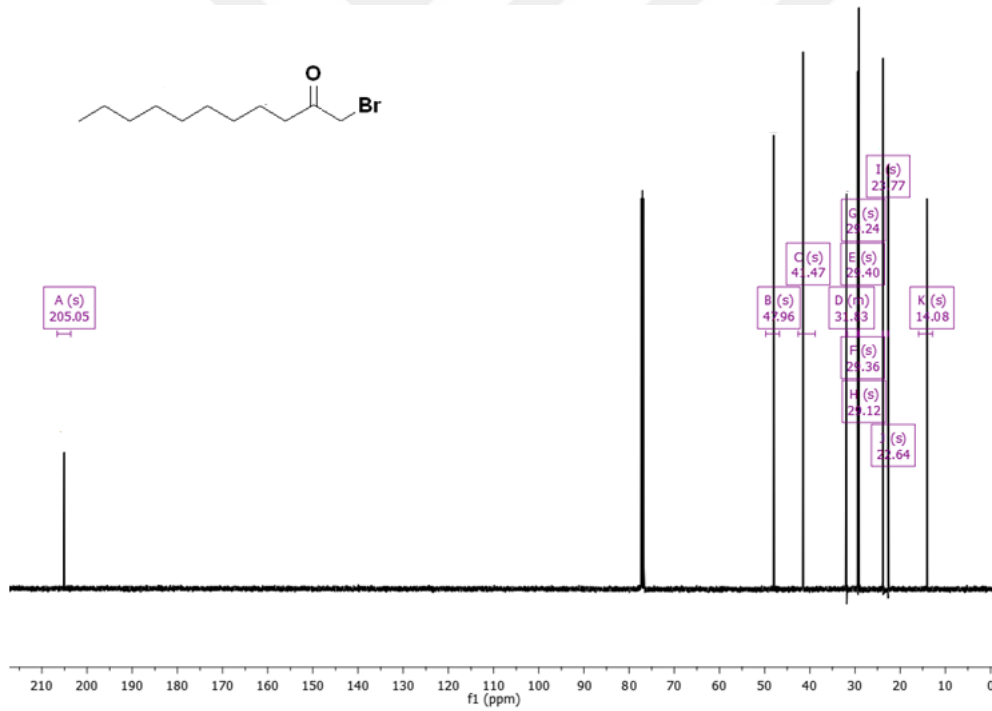
EKLER

Ek A: Sentezlenen Bileşiklerin ^1H -NMR, ^{13}C -NMR Ve MS Spekturumları





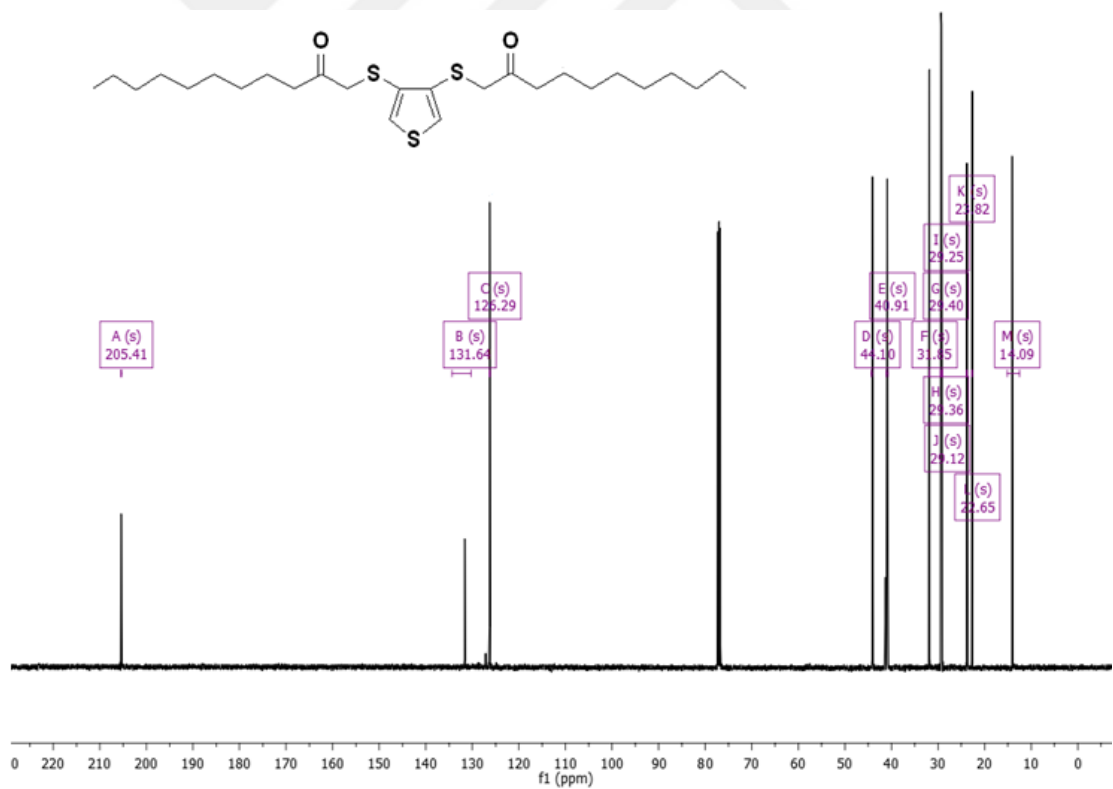
Şekil A.1 : 1-Bromoundekan-2-on ^1H -NMR



Şekil A.2: 1-Bromoundekan-2-on ^{13}C -NMR

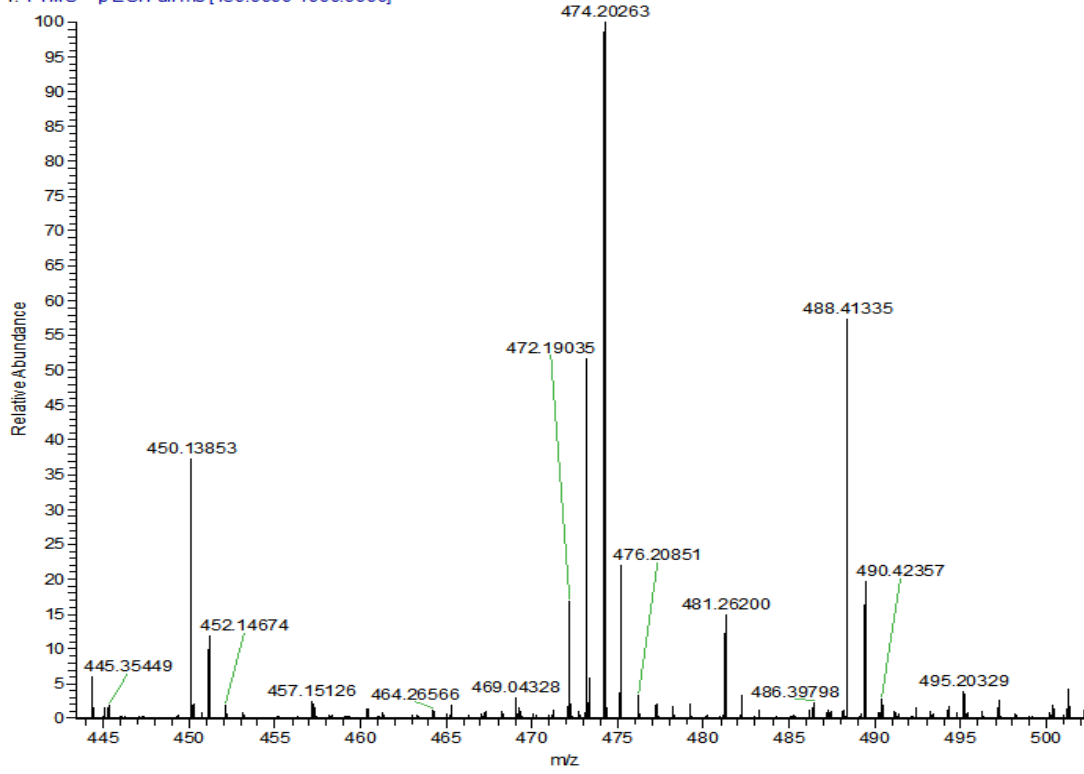


Şekil A.3 :Nonil-Diketon ^1H -NMR

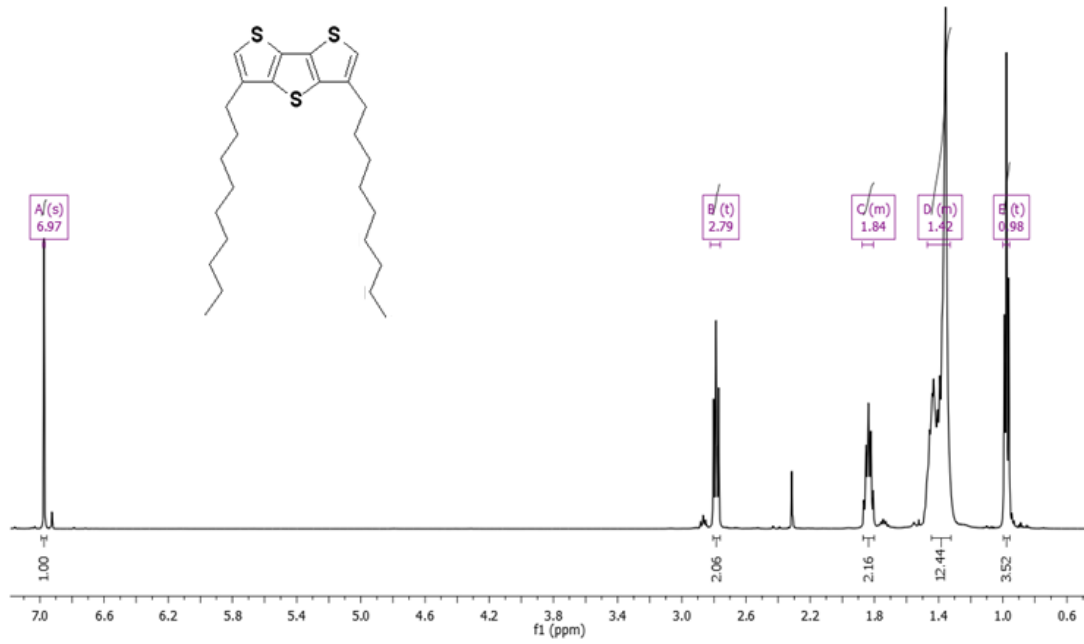


Şekil A.4 : Nonil diketon ^{13}C -NMR

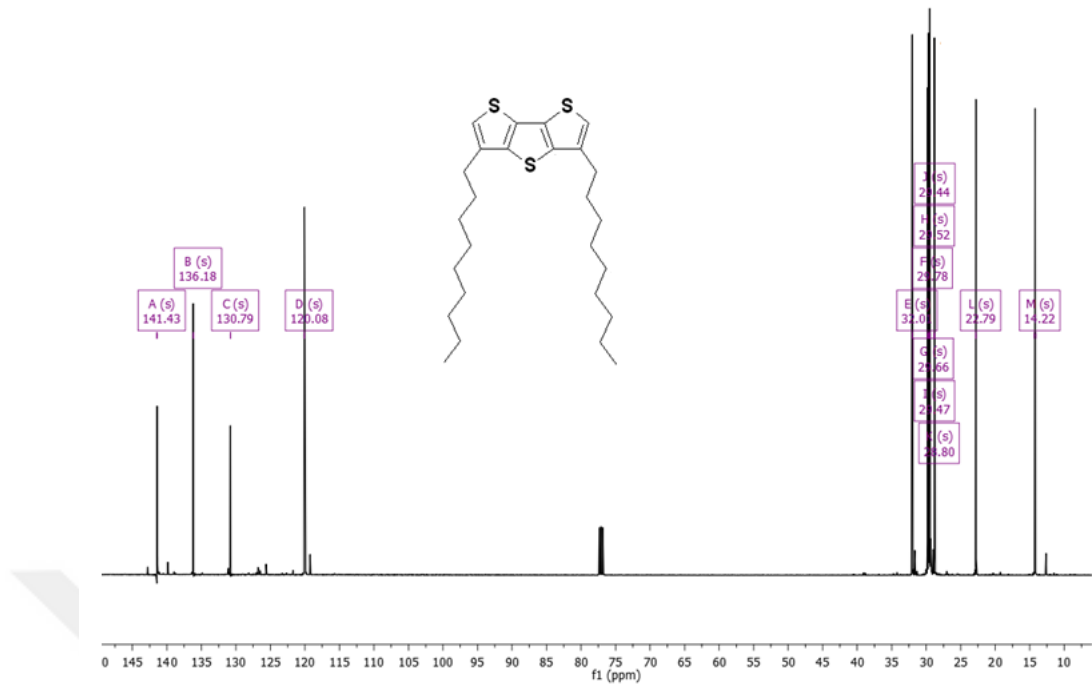
2 #21-29 RT: 0.33-0.45 AV: 9 NL: 8.03E7
T: FTMS + p ESI Full ms [150.0000-1000.0000]



Şekil A.5 :Nonil Diketon kütle spektrumu

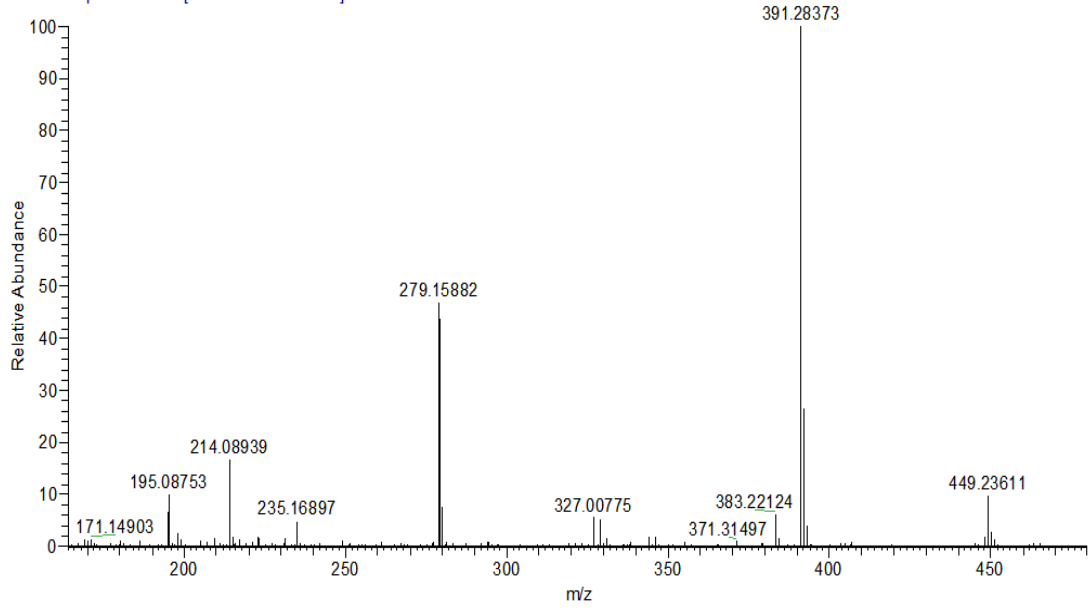


Şekil A.6 : Nonil DTT ¹H-NMR

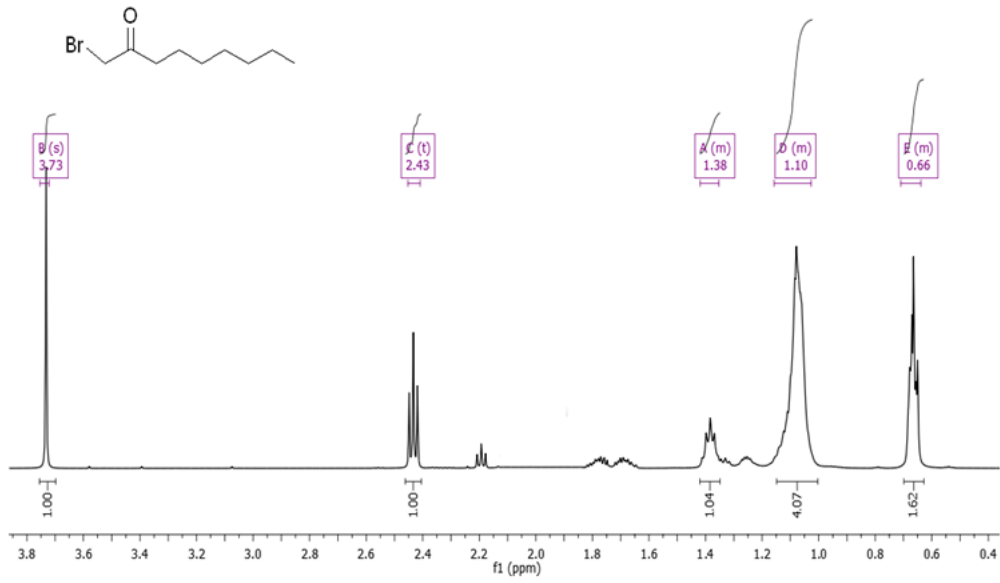


Şekil A.7 : Nonil DTT ^{13}C -NMR

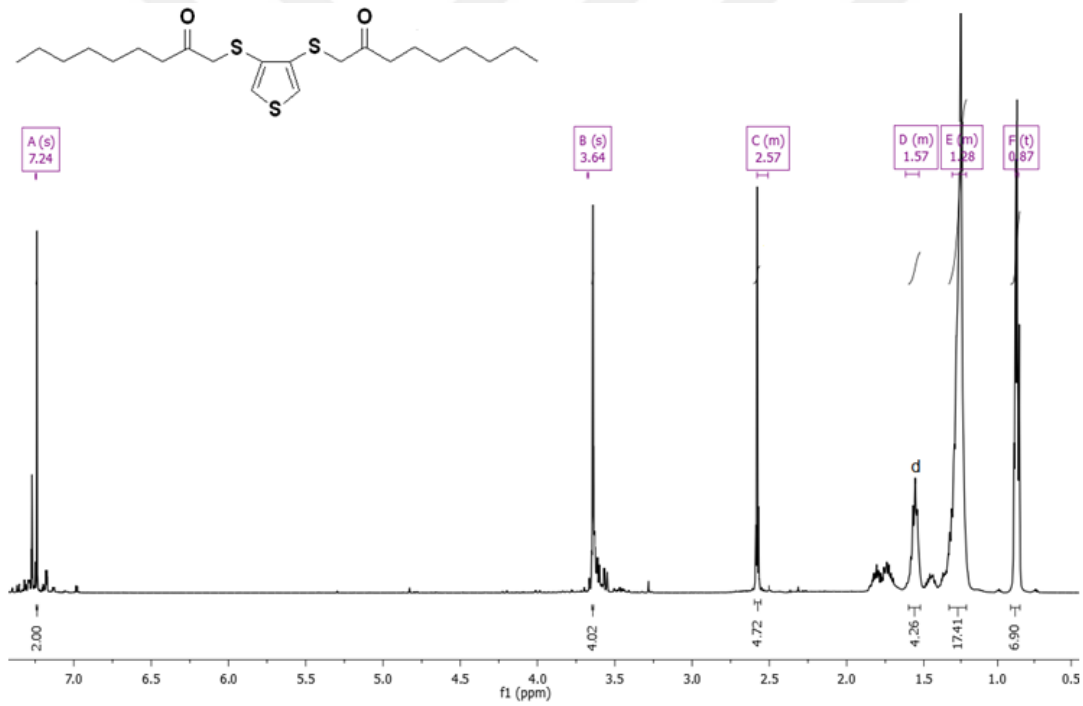
3 #8-10 RT: 0.14-0.18 AV: 3 NL: 1.35E6
T: FTMS + p ESI Fullms[150.0000-1000.0000]



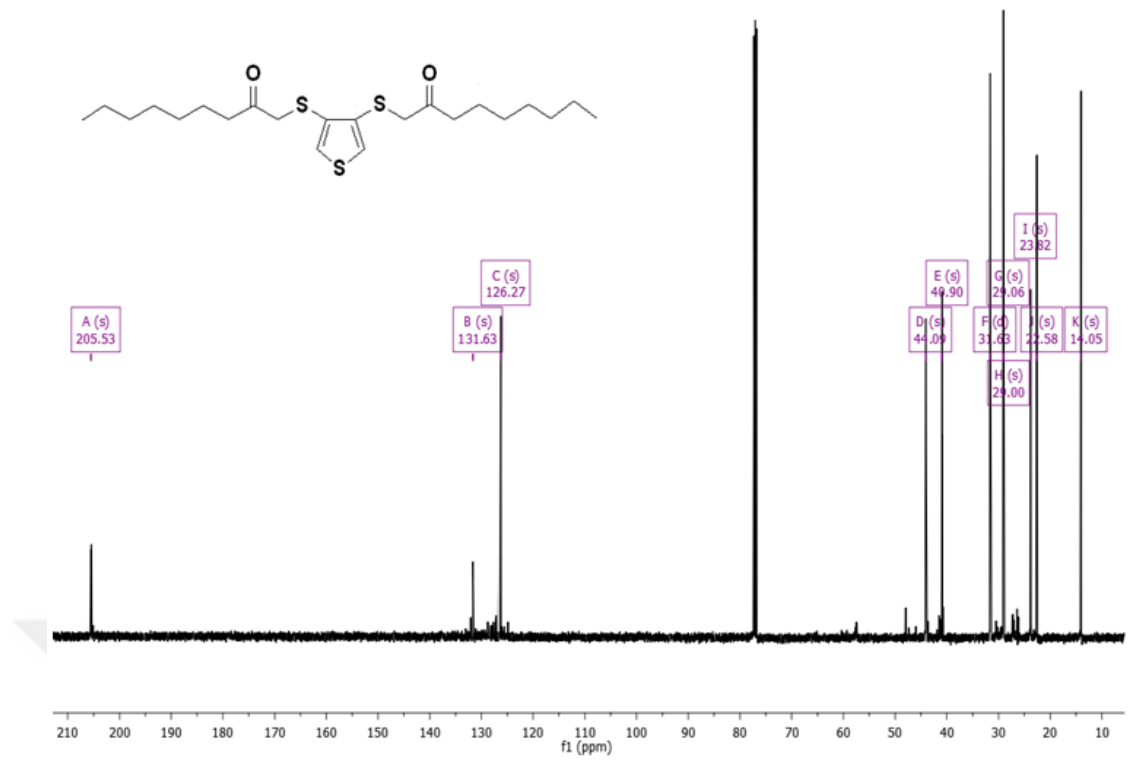
Şekil A.8 : Nonil DTT kütle spektrumu



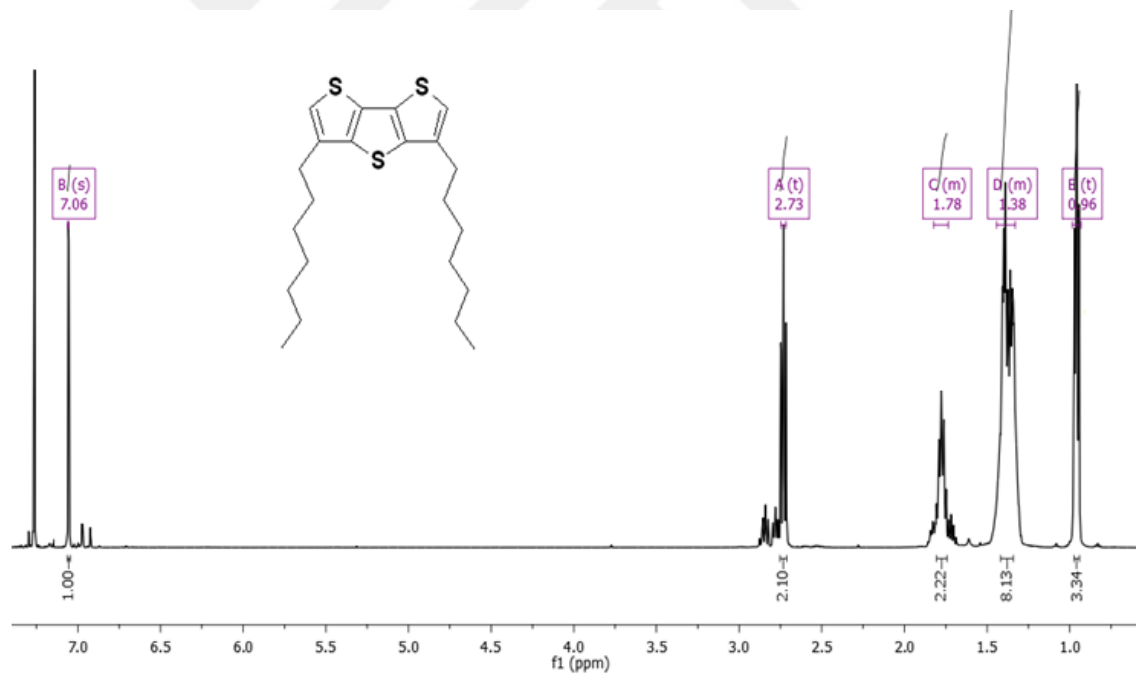
Şekil A.9 : 1-Bromononan-2-on ^1H -NMR



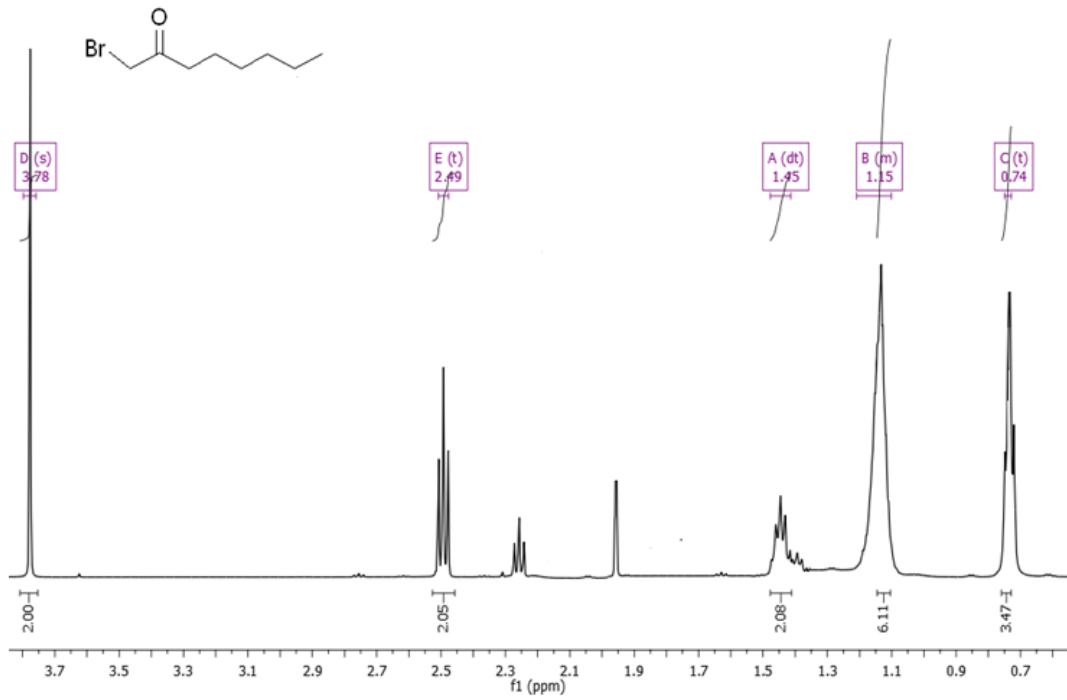
Şekil A.10 : Heptil diketon ^1H -NMR



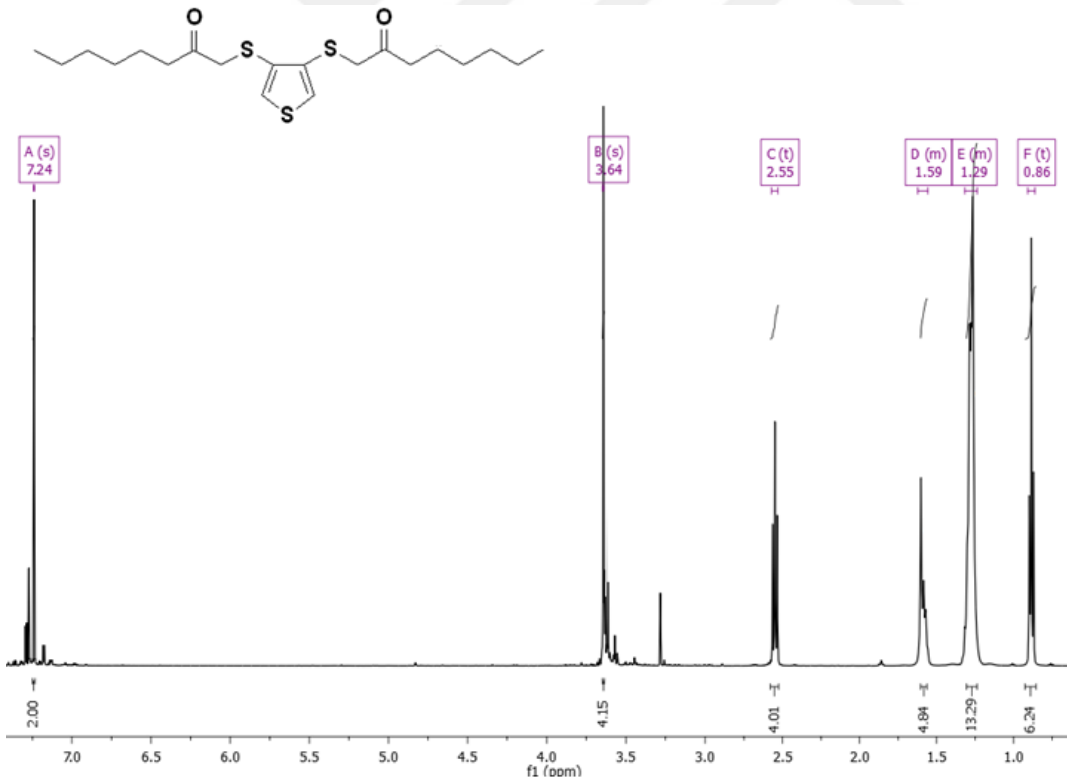
Şekil A.11 : Heptil diketone ¹³C-NMR



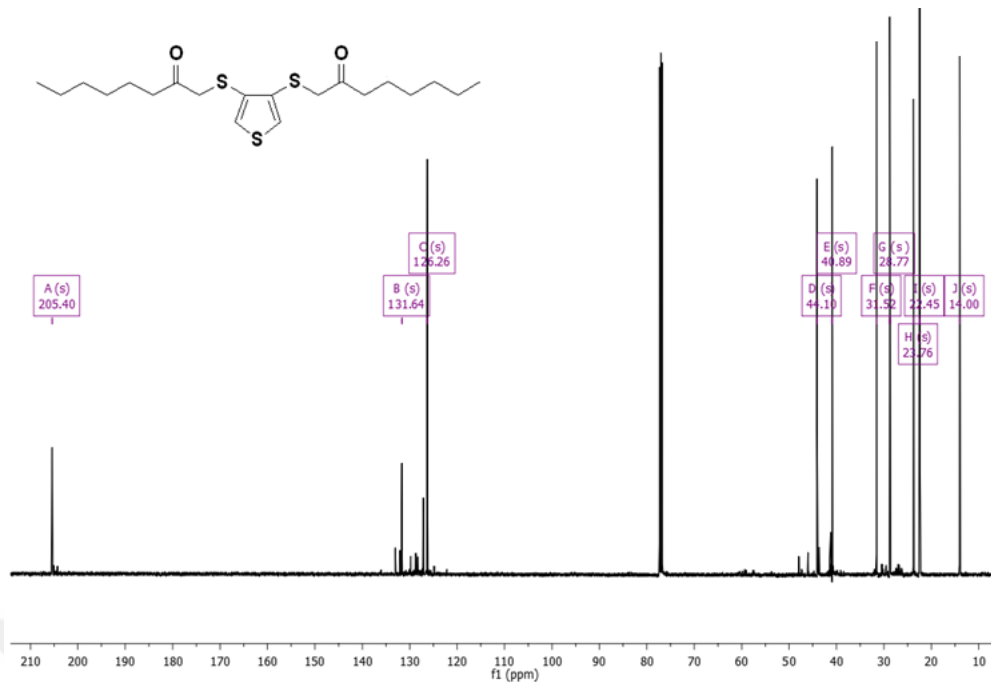
Şekil A.12 : Heptil DTT ¹H-NMR



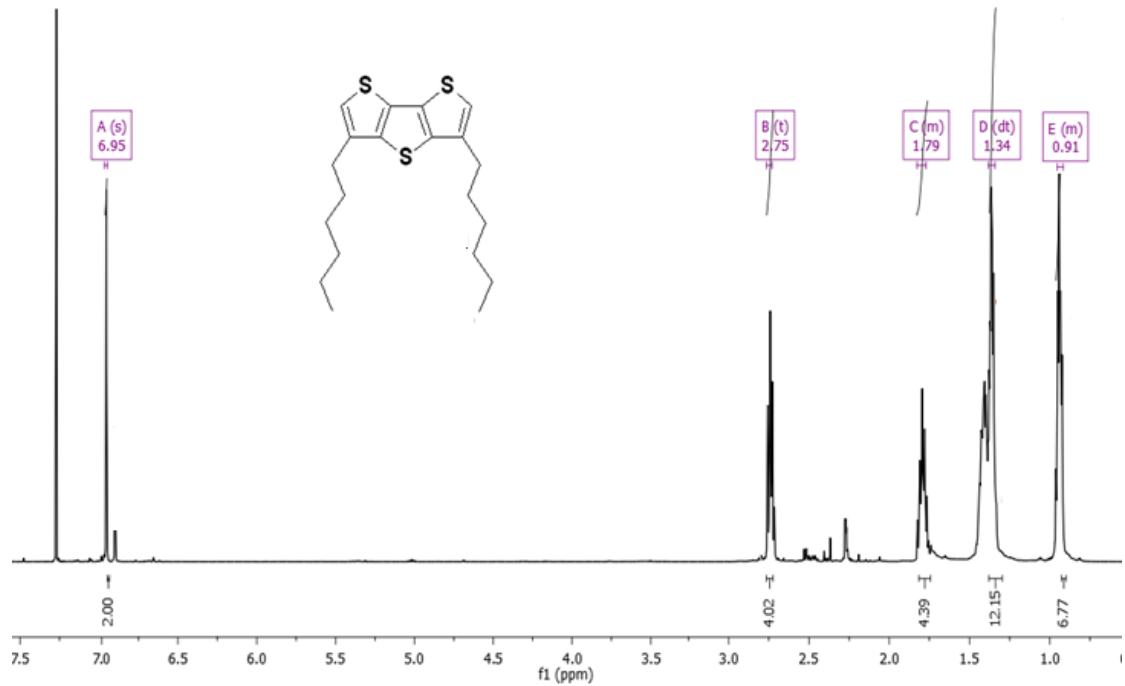
Şekil A.13 : 1-Bromooktan-2-on ^1H -NMR



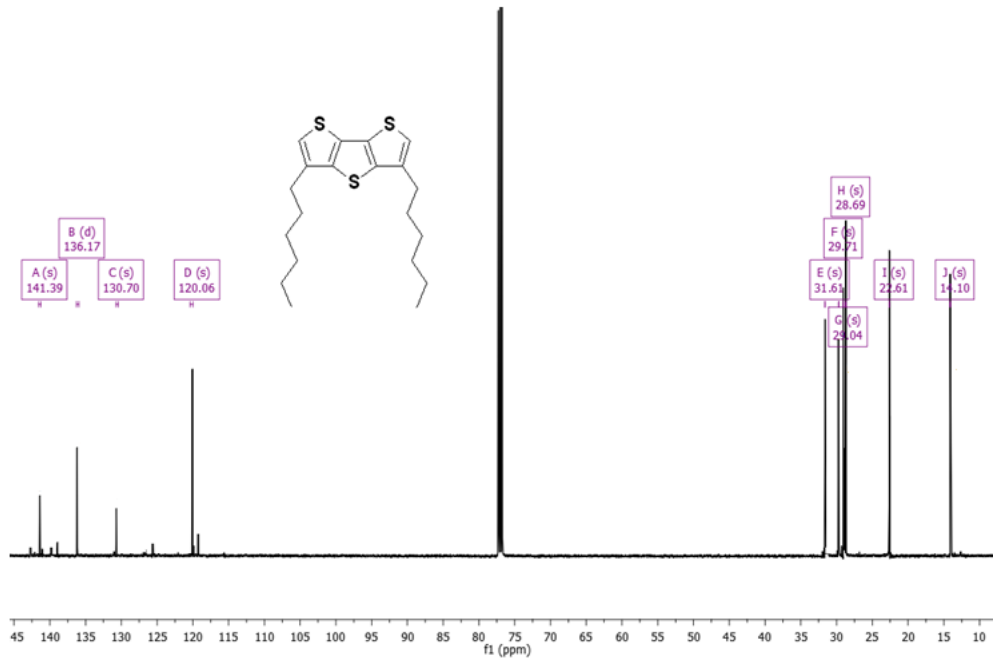
Şekil A.14 : Heksil diketon ^1H -NMR



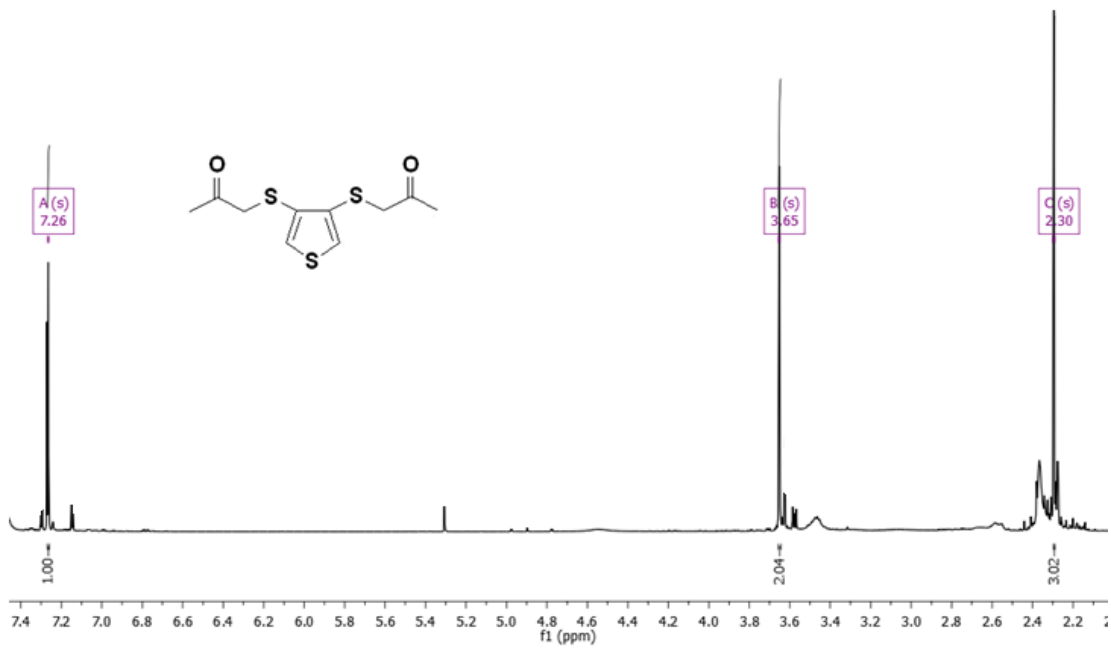
Şekil A.15 : Heksil diketon ¹³C-NMR



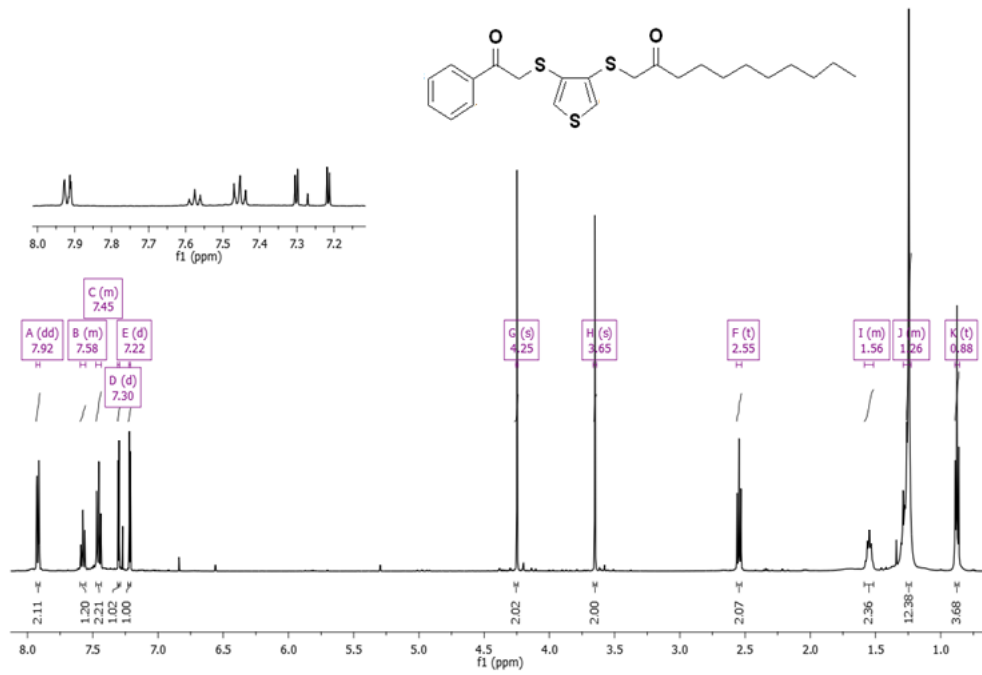
Şekil A.16 : Heksil DTT ¹H-NMR



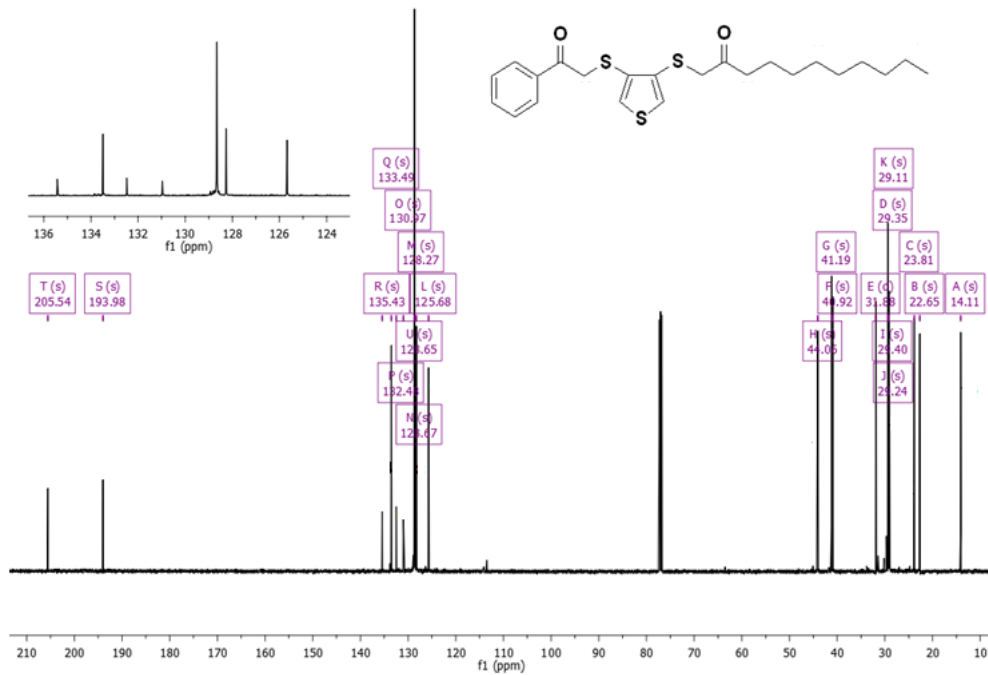
Şekil A.17 : Heksil DTT ¹³C-NMR



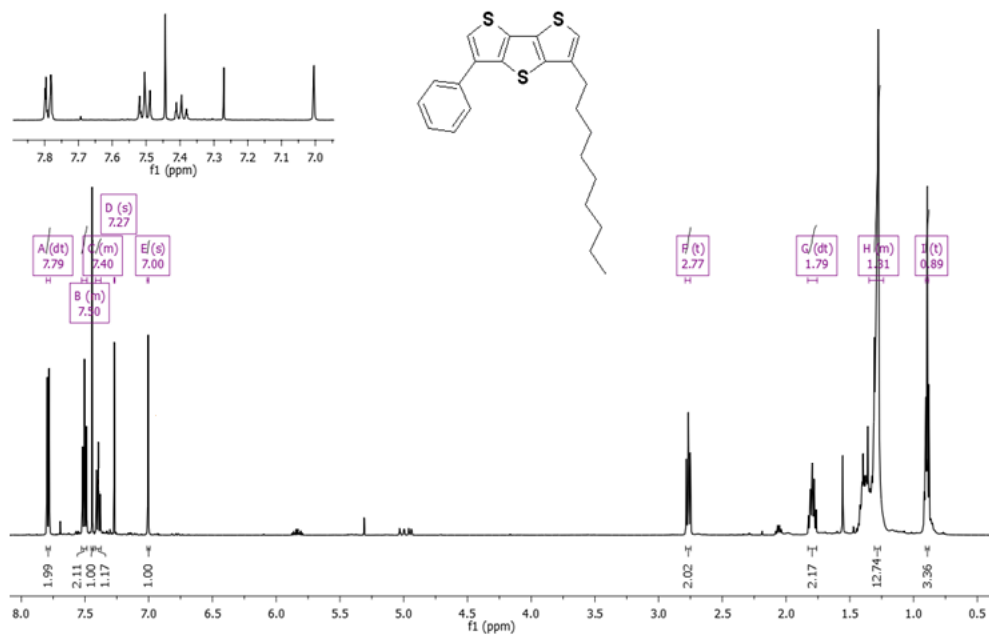
Şekil A.18 : Metil-Diketon ¹H-NMR



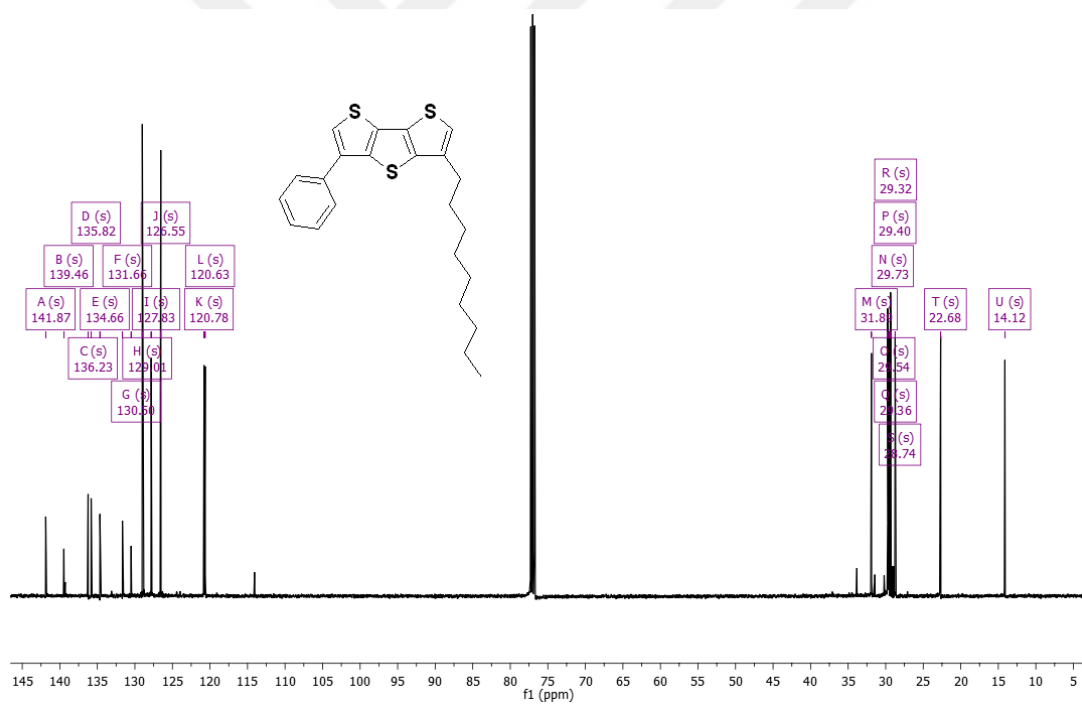
Şekil A.19 : Fenil-Nonil-Diketon ¹H-NMR



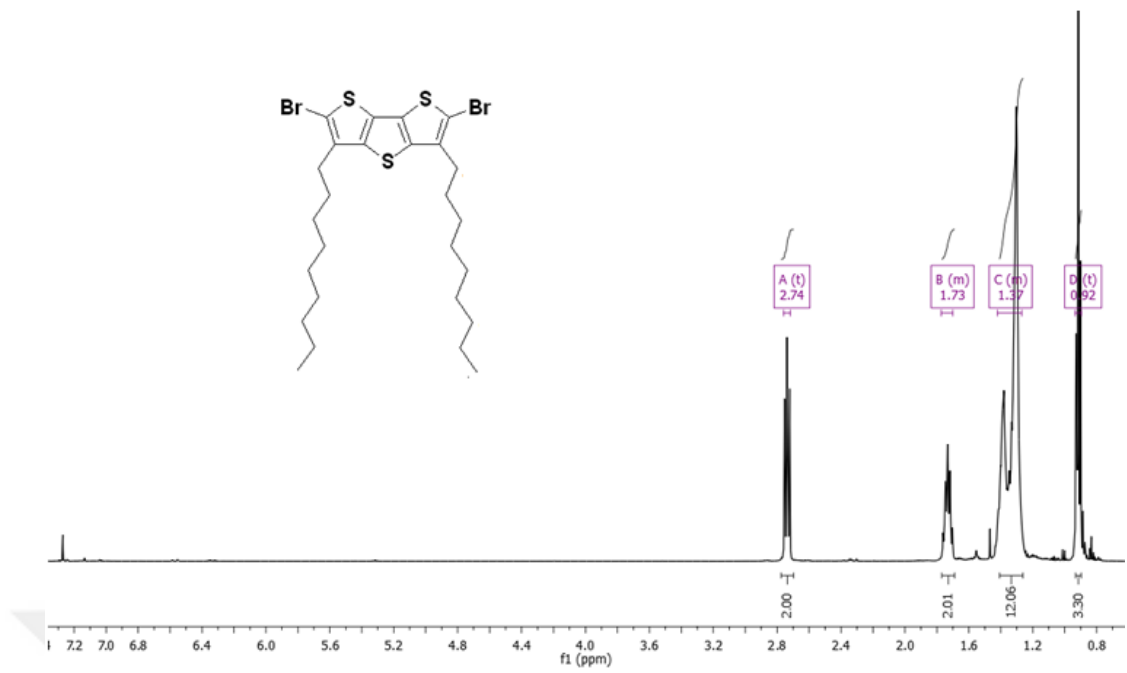
Şekil A.20 : Fenil-Nonil-Diketon ¹³C-NMR



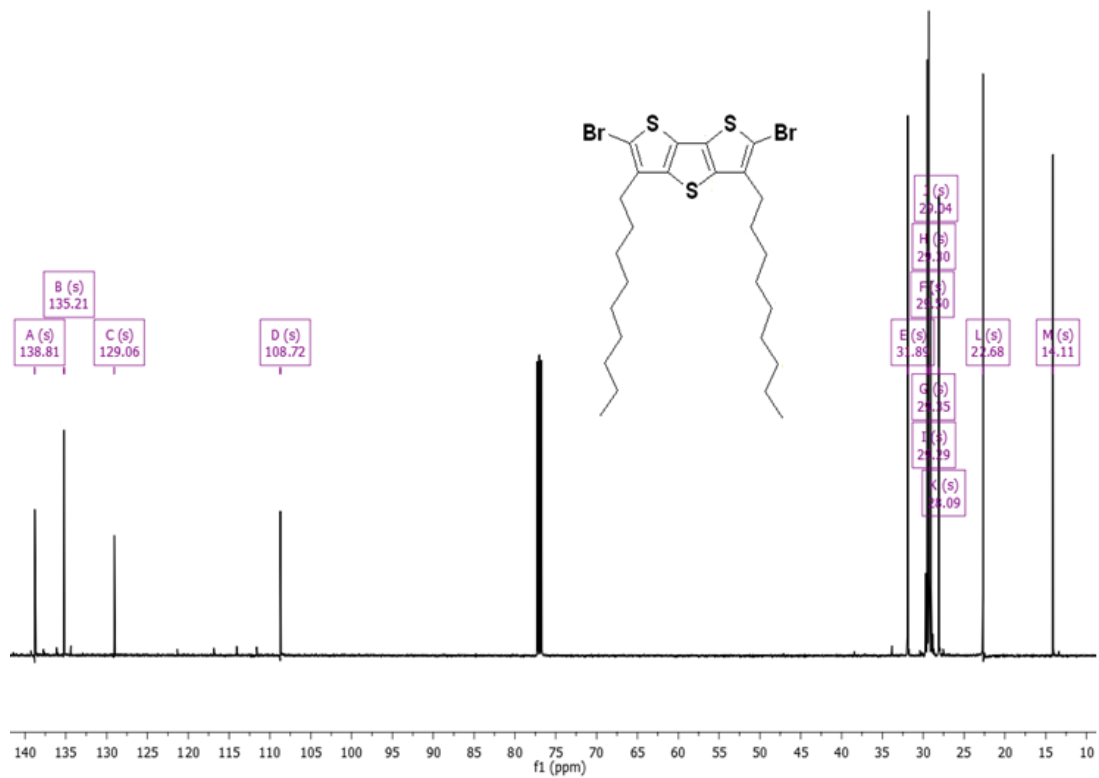
Şekil A.21 : Fenil-Nonil-DDT ^1H -NMR



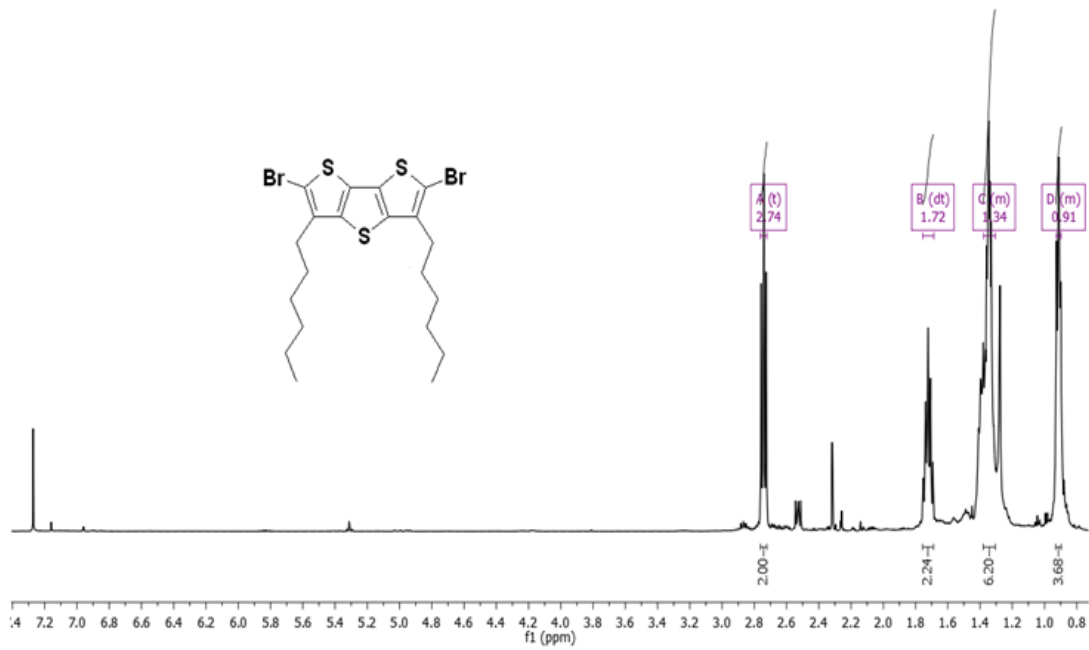
Şekil A.22 : Fenil-Nonil-DDT ^{13}C -NMR



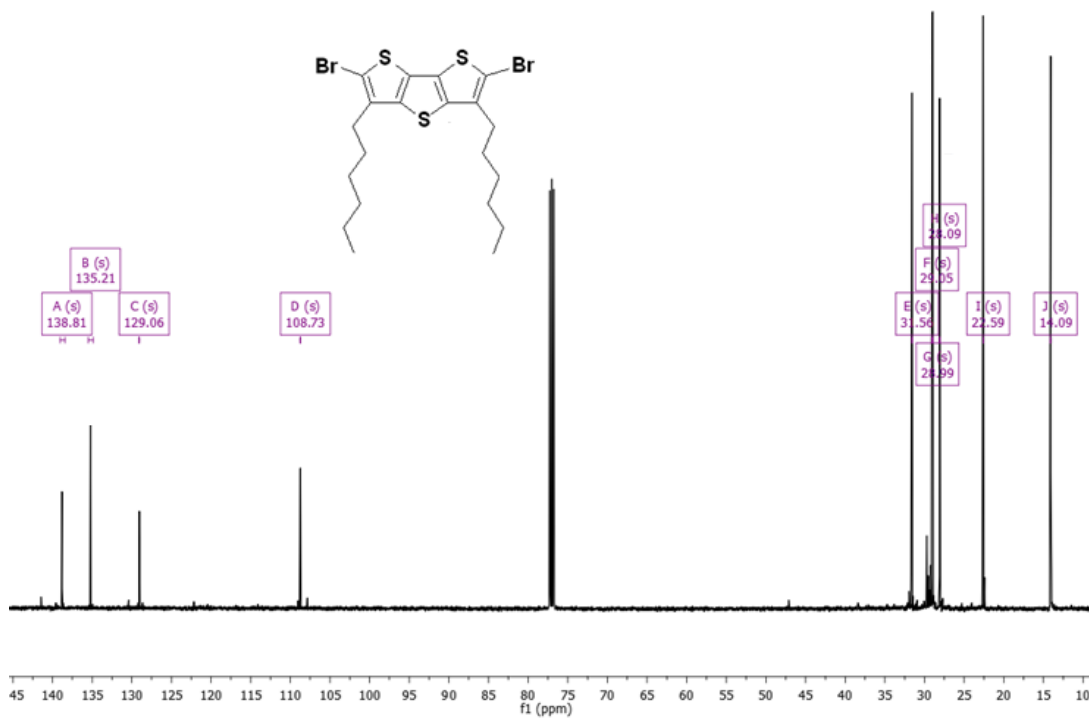
Şekil A.23 : Nonil-DTT-Br ^1H -NMR



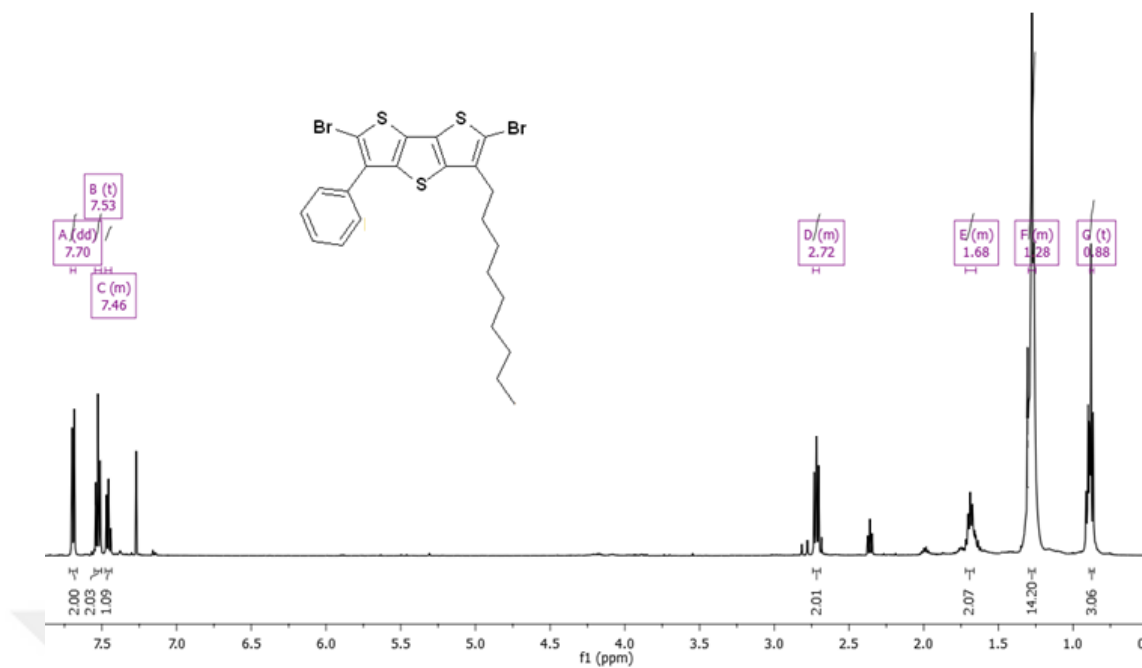
Şekil A.24 : Nonil-DTT-Br ^{13}C -NMR



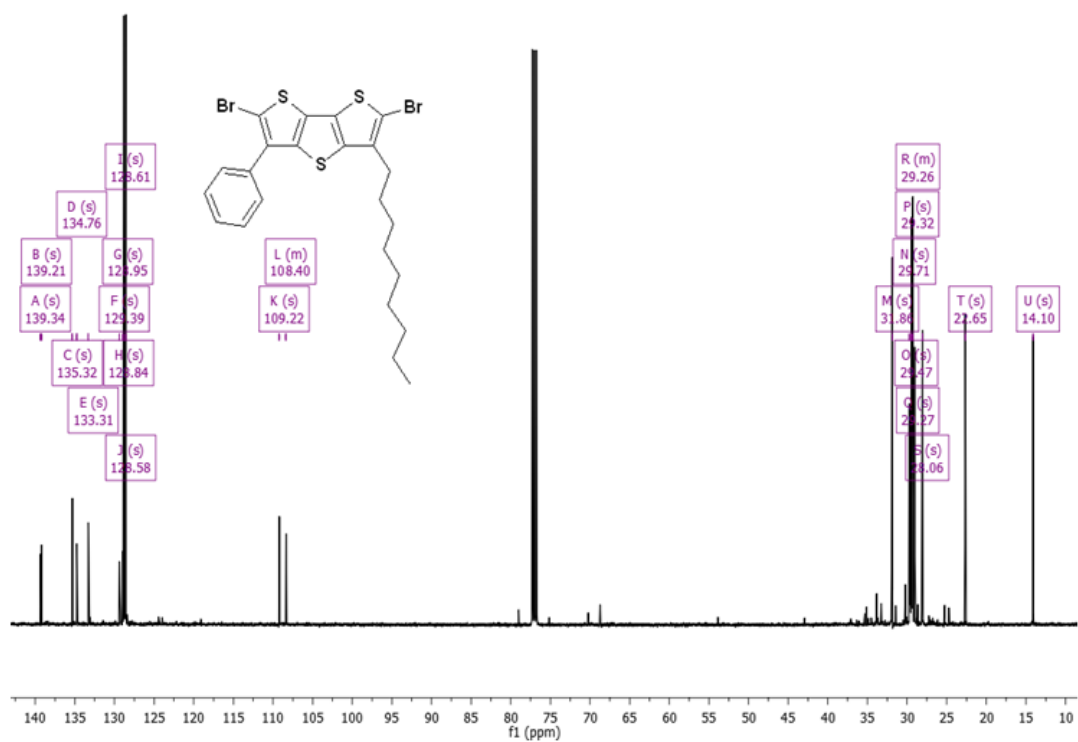
Şekil A.25 : Heksil-DTT-Br ^1H -NMR



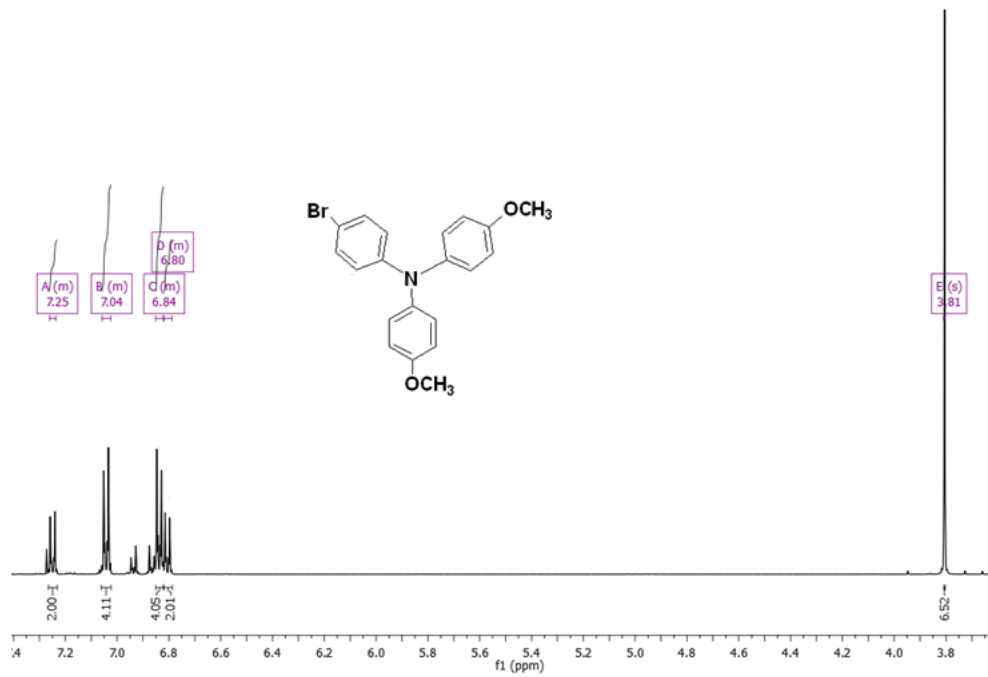
Şekil A.26 : Heksil-DTT-Br ^{13}C -NMR



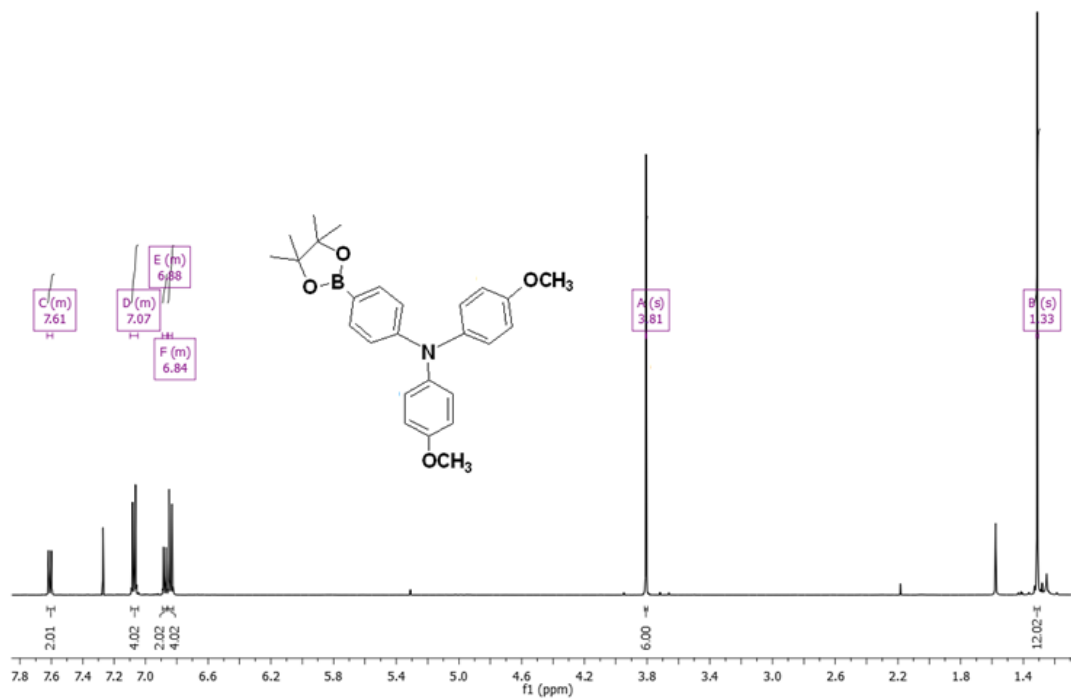
Şekil A.27 : Fenil-Nonil-DTT-Br ^1H -NMR



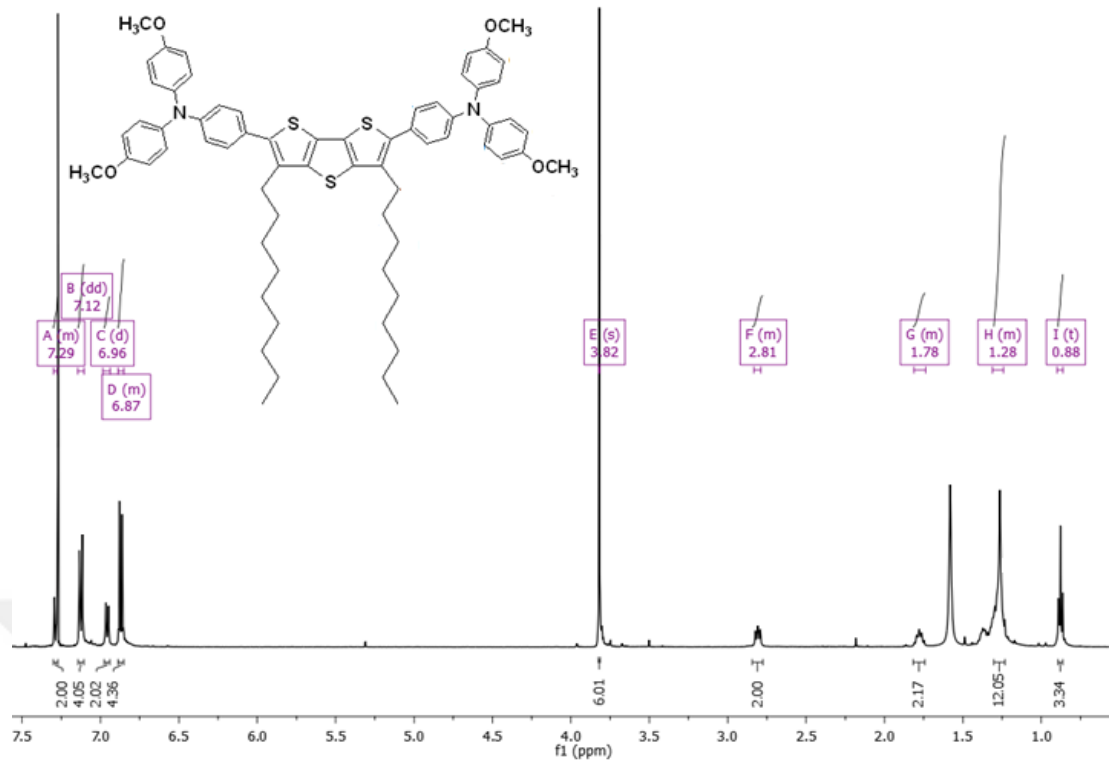
Şekil A.28 : Fenil-Nonil-DTT-Br ^{13}C -NMR



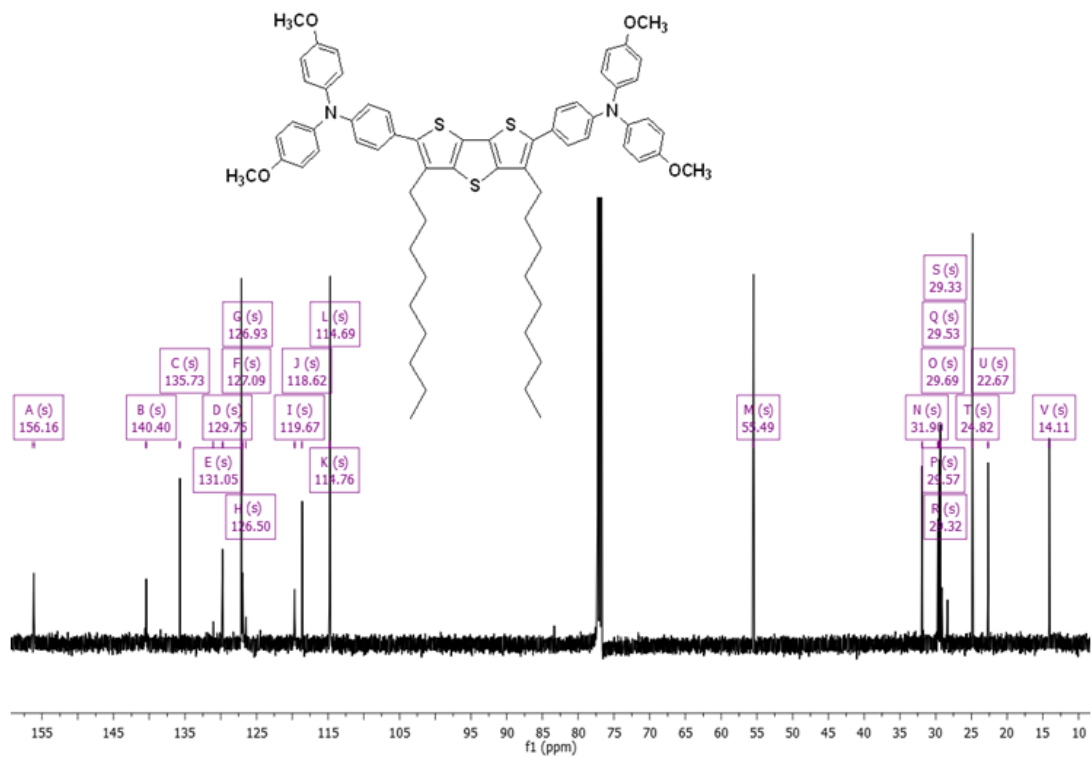
Şekil A.29 : OMeTPA-Br ¹H-NMR



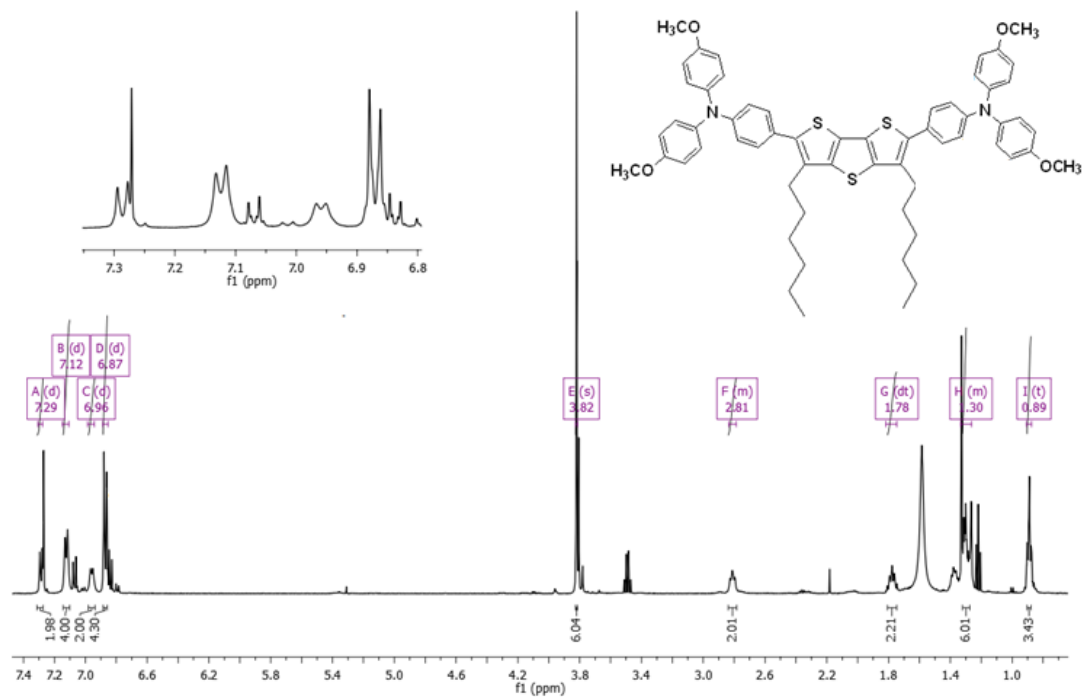
Şekil A.30 : OMeTPA-DOB



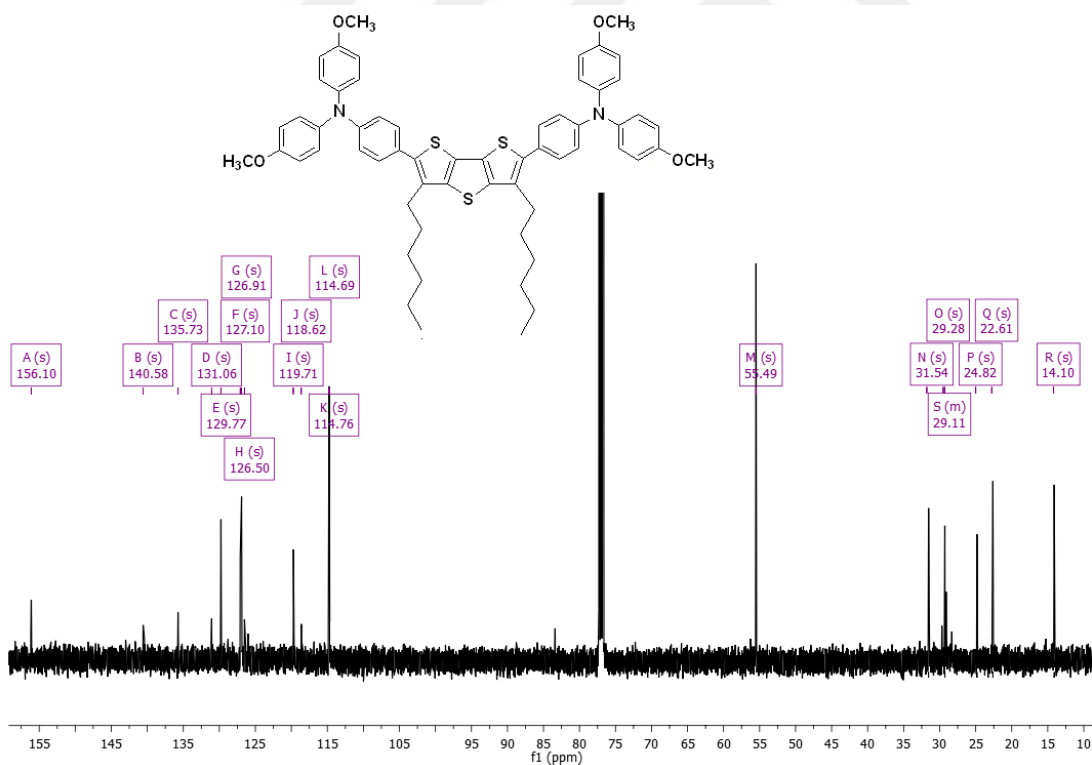
Şekil A.31 : Nonil-DTT-OMeTPA ^1H -NMR



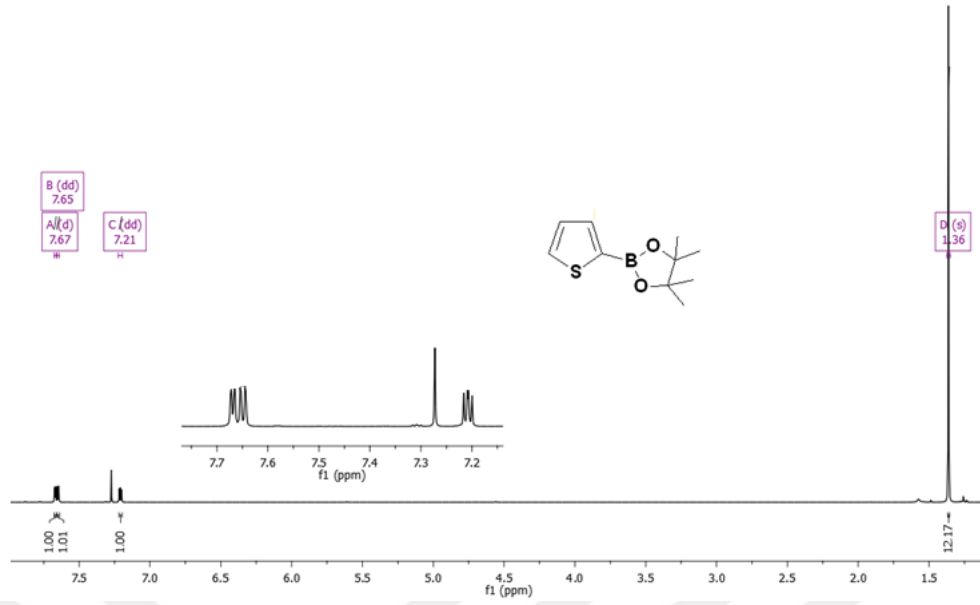
Şekil A.32 : Nonil-DTT-OMeTPA ^{13}C -NMR



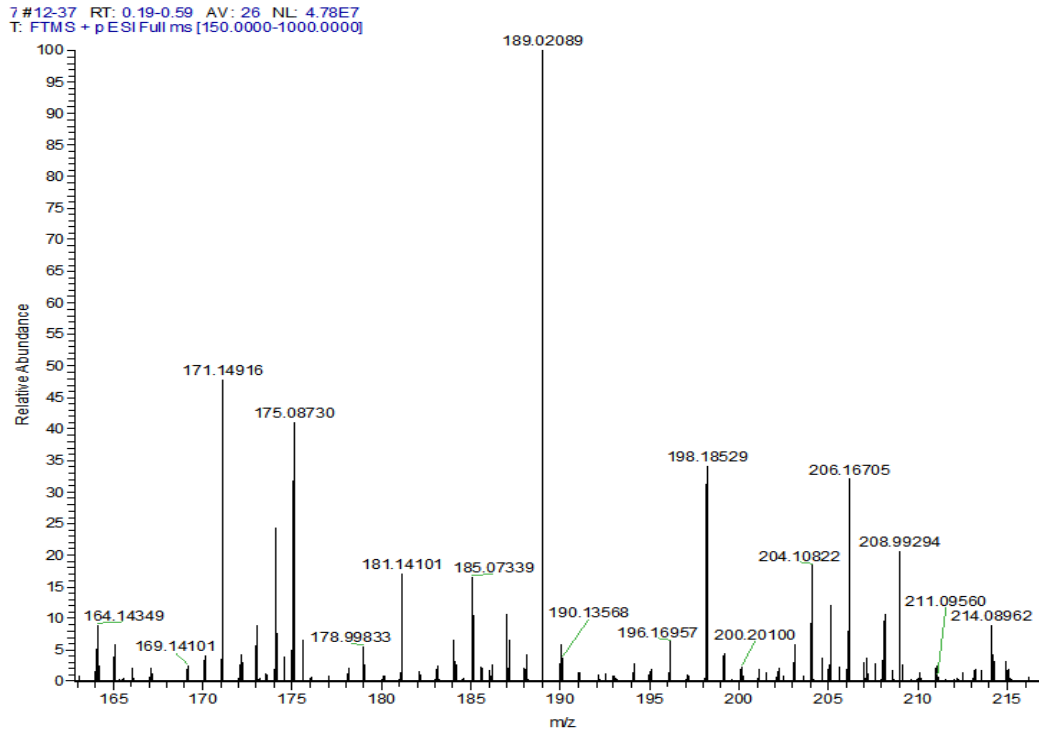
Şekil A.33 : Heksil-DTT-OMeTPA ^1H -NMR



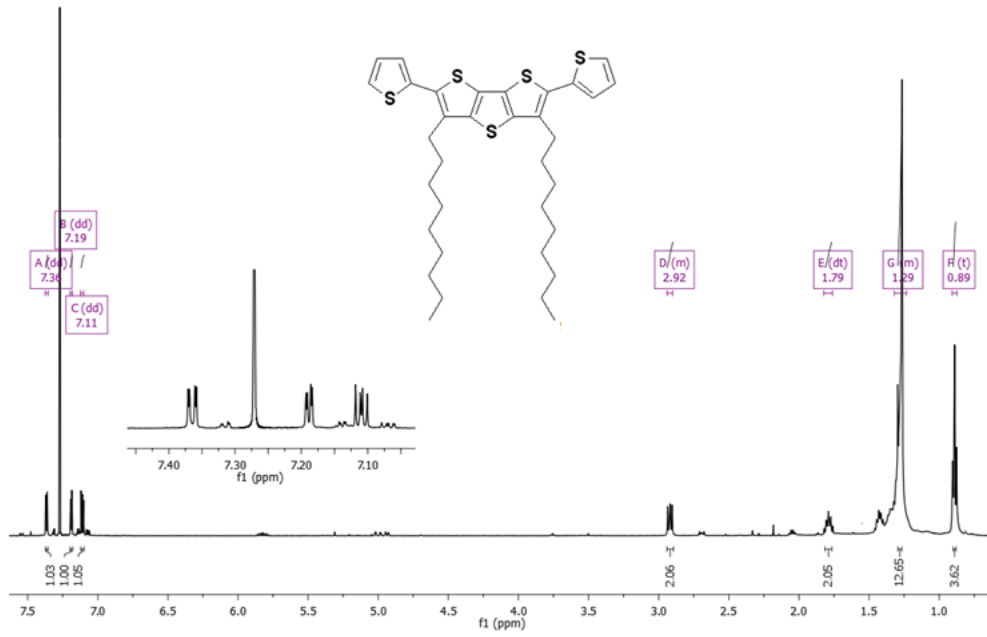
Şekil A.34 : Heksil-DTT-OMeTPA ^{13}C -NMR



Şekil A.35 : Tiyofen-DOB H¹-NMR

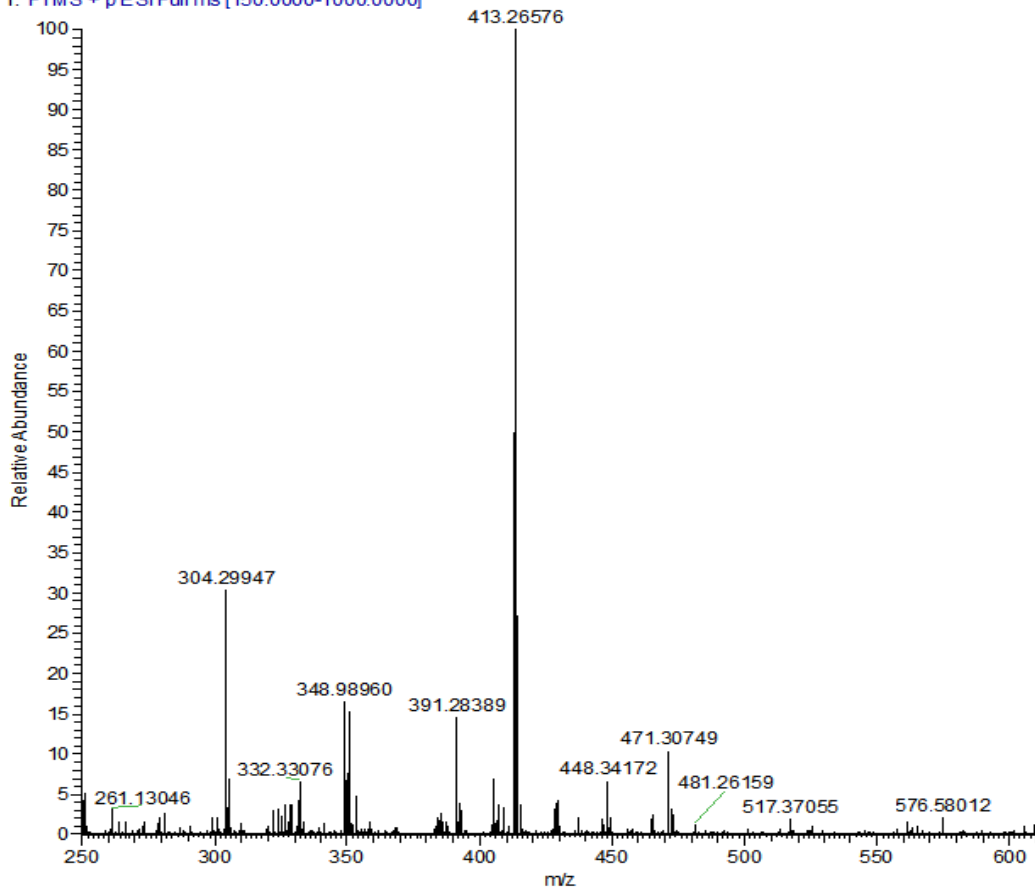


Şekil A.36 : Tiyofen -DOB kütle spektrumu

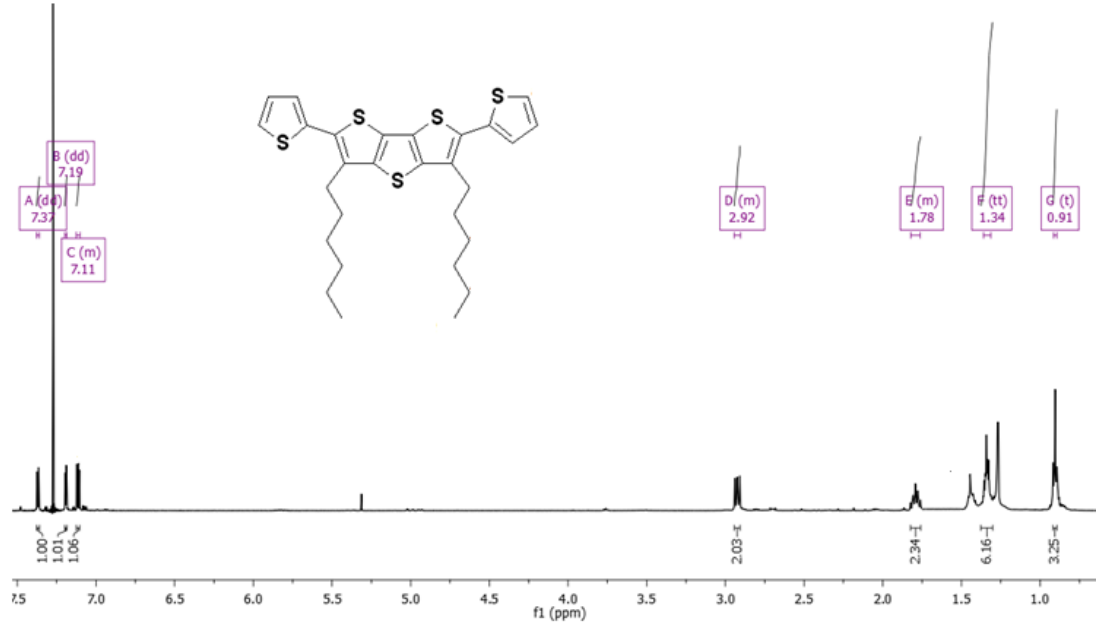


Şekil A.37 : Nonil-DTT-Ditiyofen ^1H -NMR

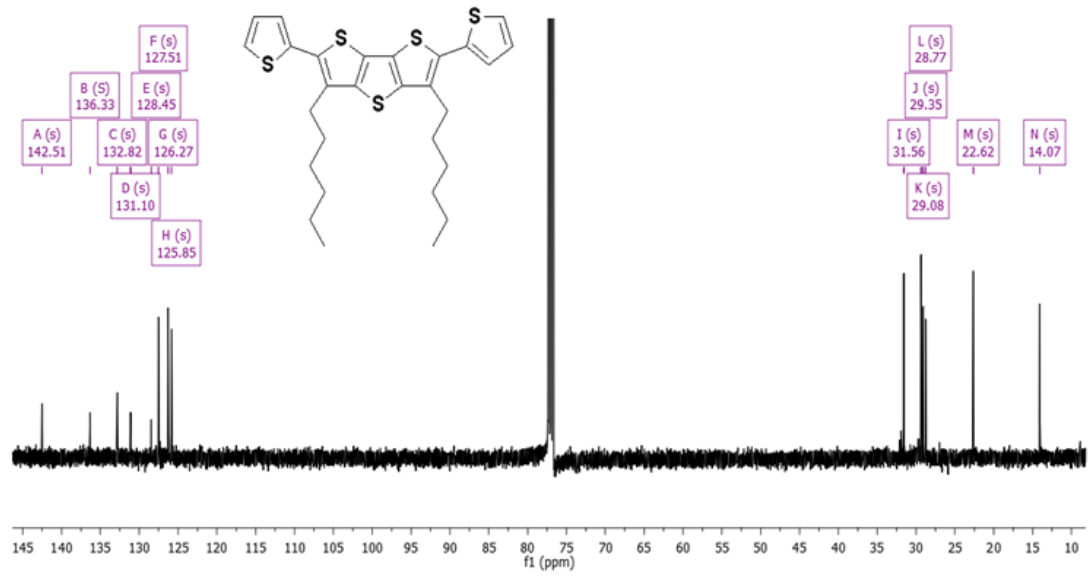
ε #3-9 RT: 0.05-0.14 AV: 7 NL: 3.05E8
T: FTMS + p ESI Full ms [150.0000-1000.0000]



Şekil A.38 : Nonil-DTT-Ditiyofen kütle spektrumu



Şekil A.39 : Heksil-DTT-Dityofen ¹H-NMR



Şekil A.40 : Heksil-DTT-Dityofen ¹³C-NMR



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Fatma DİKÇAL

EĞİTİM

- **Yüksek Lisans** : 2011, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı
- **Lisans** : 2008, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Anabilim Dalı

İŞ DENEYİMİ:

- **2013 -** : Öğretim Görevlisi, İstanbul Şişli Meslek Yüksekokulu

TEZLE İLGİLİ YAYINLAR VE PROJELER

- **Dikcal Fatma**, Topal Sebahat, Unal Murat & Ozturk Turan. (2020) Synthesis, Characterization And Electrochemical Properties Of Polymers Based On Dithienothiophene And Bithiazole. *Asian J. Org. Chem*, 9(9),1309-1317.
- **Dikcal Fatma** (Yürütücü Öğrenci), Ozturk Turan (Proje Yöneticisi). ITU BAP Genel Araştırma Projesi (TGA-2018-41123): Perovskite Güneş Pillerine Yönelik Alkil Grupları İçeren Ditiyenyotiyofen Temelli Boşluk İletici Materyallerin Sentezleri, Optoelektronik Özelliklerinin İncelenmesi ve Uygulamaları. Şubat 2018-Ağustos 2019.

DİĞER YAYINLAR:

- **Dikcal Fatma**, Ozturk Turan & Cinar M. Emin. Fused thiophenes: an overview of the computational investigations (2017). *Org.Commun.* 10:2,56-71.

