

**Kızıl Ötesi Bölgede Soğurma Yapan Yenilikçi Malzemelerin
Geliştirilmesi ve Yeni Cihaz Yapısı Tasarımları ile En Az %5
Verime Sahip Yarı-şeffaf Güneş Hücrelerinin
Gerçekleştirilmesi**

Program Kodu: 1003

Proje No: 115M036

Proje Yürütücüsü:
Prof. Dr. Levent Toppare

Araştırmacı(lar):

Doç. Dr. Görkem Günbaş
Prof. Dr. Emrah Ünalın
Prof. Dr. Yasemin Udum
Doç. Dr. Dilber Esra Yıldız

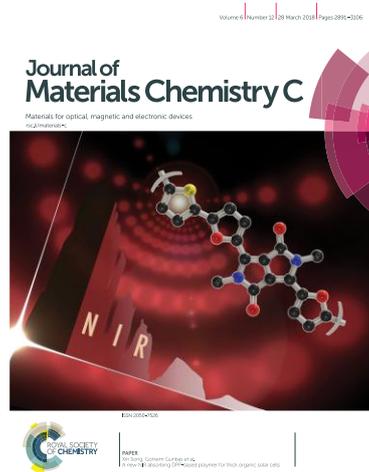
Bursiyer(ler):

Gülce Öklem
Ece Aktaş
Duygu Keleş
Figen Varlıoğlu
Ece Alpugan
Eda Bolayır
Merve Yıldırım
Gülten Özkul

OCAK 2019
ANKARA

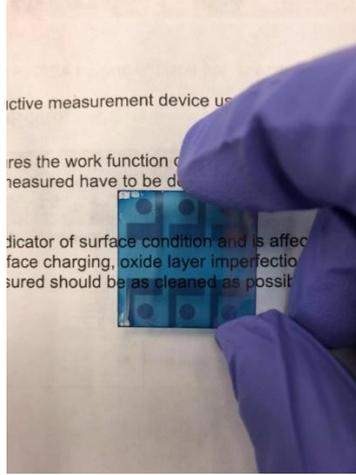
ÖNSÖZ

Bu 1003 projesi TÜBİTAK'ın desteği ve yürütücünün, araştırmacıların ve bursiyerlerin son üç yıldaki yoğun çalışmalarıyla başarıyla gerçekleştirilmiştir. Proje 1 Aralık 2015 tarihinde başlamış ve 1 Aralık 2018 tarihiyle de sonlanmıştır. Proje kızılötesi bölgede (NIR) soğurma yapabilen malzemeleri içeren, ışık geçirgenliği olan (yarı-şeffaf) ve %5 verime sahip organik güneş hücrelerinin üretimini hedeflemiştir. Bu hedef başvuru 1003 çağrısı ile tam örtüşmüştür. Proje kapsamında bir çok yeni malzeme tasarlanmış ve 20'nin üzerinde polimerin sentezi gerçekleştirilmiştir (başarı ölçütlerinde önerilenin 2 katıdır). Bu polimerlerden bir tanesi yarı-şeffaf olmayan bir cihaz düzeneğinde %6'nın üzerinde verim göstermiş ve NIR bölgede soğurma yapabilen yüksek verimli polimer arasındaki yerini almıştır. Bu önemli çalışma malzeme alanının önde gelen dergilerinden *J. Materials Chemistry C* (etki değeri: 5,976)' de yayınlanmış ve aynı zamanda çalışmayı özetleyen bir görsel ile derginin iç kapağında yer almıştır.



Proje kapsamında sentezlenen başka bir grup polimerin (4 adet) sonuçlarını içeren makale şu anda alanın yine önemli dergilerinden *Renewable Energy* (etki değeri: 4,900)'de kabul almıştır. Bu polimerlerden NIR bölgede en güçlü soğurma yapan türevi ve literatürde görünür bölgede soğurma yaptığı ve yüksek verimler verdiği bilinen polimer PBDTTT-EFT kullanılarak hazırlanan üçlü güneş hücreleri %7,65'lik önemli verimlere ulaşmıştır. Bu sistem kullanılarak hazırlanan yarı-şeffaf güneş hücrelerinde ise proje hedefine uygun olacak bir şekilde %4,83'lük önemli bir verim elde edilmiştir. Bütün polimerlerin sentezi, karakterizasyonu ve güneş hücresi performansları ile ilgili detaylı bilgi raporun içeriğinde verilecektir. Bu çalışmalara ek olarak projenin yazım sırasında henüz literatürde yeni yeni kendine önemli yer edinen ve o dönemde ticari olarak ulaşılamayan fuleren olmayan akseptörlerle (NFA) ilgili son dönemde bazı çalışmalar yürütülmüştür. Ticari olarak artık ulaşılabilen NFA'lardan bazıları NIR bölgede önemli soğurma yapmaktadır. Bu sebeple NIR bölgede soğurma yapan ticari bir NFA ve ticari PBDTTT-EFT polimeri kullanılarak yarı-şeffaf güneş hücreleri üretilmiş

ve proje hedefine tam uygun olacak şekilde %5,39 verimli güneş hücreleri üretilmiştir. Buna ek olarak King Abdullah University of Science and Technology'de görevli olan Yrd. Doç. Dr. Derya Baran ile kurulan ortaklık üzerinden gerçekleştirilen çalışmalarda PBDTTT-EFT polimeri ve farklı bir NFA kullanılarak %6,45 verimde yarı-şeffaf güneş hücreleri üretilmiştir. İnsan gözünün hassas olduğu bölgede (370 nm den 730 nm'ye kadar) ortalama görünür transmittans (AVT) %36'ya kadar ulaşmaktadır.



Bu çalışma literatürde verim ve AVT değerleri göz önüne alındığında en iyi sonuçlardan birine işaret etmektedir. Bu iki çalışmayı içeren bilimsel makale şu an yazım aşamasındadır. Yukarıda bahsedilen proje çıktılarına ek olarak proje kapsamında yüksek lisans tezleri üretilmiştir, önümüzdeki dönemde birçok doktora tezinde de bu proje çıktıları yer bulacaktır. Ayrıca hali hazırda yazım aşamasında olan iki adet bilimsel makale bulunmaktadır ve makalelerin sayısının artacağı düşünülmektedir.

Bu projenin gerçekleştirilebilmesi için mali desteği sağlayan TÜBİTAK'a teşekkür ederim. Buna ek olarak projenin başlangıcından itibaren her türlü konuda bize destek sağlayan Mühendislik Araştırma Destek Grubu çalışanlarına ve özellikle Bilimsel Programlar Uzman Yardımcısı Salih Hacıoğlu'na teşekkür ederim. Projenin değerlendirilmesi aşamasında ve daha sonrasında rapor değerlendirmelerinde görev alan meslektaşlarıma da ayrıca teşekkür ediyorum. Uzun bir aradan sonra dinamik ve istekli bir ekiple bir TÜBİTAK projesi yürütmekten ve ülkemiz ve bilim camiasına önemli gördüğüm katkılar sağlayabilmiş olmaktan mutluluk duyduğumu da paylaşmak isterim.

Prof. Dr. Levent Toppare

Ocak 2019

ÖZET

Organik güneş hücreleri (OPV) üretim kolaylıkları, esnek yüzey uygulamalara olanak sağlamaları, yarı-şeffaf ve düşük maliyetlerle üretilebilmeleri gibi avantajlarıyla dikkat çekmektedirler. Silikon tabanlı hücrelere alternatif olmaktan çok bu tip hücreleri tamamlayıcı nitelikte olan OPVlerin yakın gelecekte tüketicilerin kullanımında olması beklenmektedir. OPVlerin silikon tabanlı güneş hücrelerinin kullanılmayacağı yüzeylerde kullanılabilir hale getirilmesi OPVlerin ticari olarak önem kazanmalarının önünü açacaktır. Bu bağlamda en önemli kullanım alanlarından biri bina camlarıdır. Burada yüksek yüzeye sahip olan bina camlarının yarı-şeffaf OPVler ile donatılmasının enerji üretimi için önemli bir kaynak yaratacağı düşünülmektedir. Bu sebep göz önüne alınarak bu proje kapsamında yüksek verimli ve yarı-şeffaf güneş hücrelerinin gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir. Proje kapsamında 1) Özgün NIR bölgede soğurma yapan polimerlerin sentezi, 2) Bu polimerler kullanılarak standart ve yarı-şeffaf hücrelerin üretilmesi ve 3) Bu polimerlerin görünür bölgede soğurma yapan yüksek verimli ticari polimerlerle üçlü karışımlarının standart ve yarı-şeffaf hücrelerinin üretilmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Malzeme sentezlerinde çok basamaklı organik sentez, Stille polimerizasyon ve DHRP tipi polimerizasyon yöntemleri kullanılmıştır. Cihaz üretimlerinde normal ve ters tipte standart cihazlar üretilmiş, yarı-şeffaf hücrelerde ise ters düzende cihaz üretimi uygulanmıştır. Yarı-şeffaf hücrelerde geçirgen kontak olarak gümüş nanoteller veya ince gümüş film kullanılmıştır. Proje kapsamında birçok yeni malzeme tasarlanmış ve 10'un üzerinde özgün polimer sentezlenmiştir. Bu polimerlerden bir tanesi standart cihaz düzeneğinde %6'nın üzerinde verim göstermiş ve malzeme alanının önde gelen dergilerinden *J. Materials Chemisty C* yayınlanmıştır. Proje kapsamında sentezlenen başka bir grup polimerin sonuçları içeren makale şu anda alanın önemli dergilerinden *Renewable Energy*'de kabul almıştır. Bu polimerlerden biri ve ticari polimer PBDTTT-EFT kullanılarak hazırlanan üçlü güneş hücreleri %7,65'lik verime ulaşmıştır. Bu sistem kullanılarak hazırlanan yarı-şeffaf güneş hücrelerinde ise proje hedefine uygun olacak bir şekilde %4,83'lük önemli bir verim elde edilmiştir.

Bu çalışmalara ek olarak NIR bölgede soğurma yapan ticari bir NFA ve ticari PBDTTT-EFT polimeri kullanılarak yarı-şeffaf güneş hücreleri üretilmiş ve proje hedefine tam uygun olacak şekilde %5,39 verimde güneş hücreleri üretilmiştir. Ayrıca King Abdullah University of Science and Technology'de görevli olan Yrd. Doç. Dr. Derya Baran ile kurulan ortaklık üzerinden gerçekleştirilen çalışmalarda PBDTTT-EFT polimeri ve farklı bir NFA kullanılarak %6,45 verimde yarı-şeffaf güneş hücreleri üretilmiştir. İnsan gözünün hassas olduğu bölgede (370 nm den 730 nm'ye kadar) ortalama görünür transmittans (AVT) %36'ya kadar ulaşmaktadır. Bu çalışma literatürde verim ve AVT değerleri göz önüne alındığında en iyi sonuçlardan birine işaret etmektedir.

Anahtar kelimeler: Organik güneş gözeleri, yarı şeffaf, yakın kızıl ötesi, Stille polimerizasyonu, güç çevrim verimi

ABSTRACT

Organic photovoltaic cells (OPVs) draw considerable attention due to their several advantages such as flexibility, semi-transparency and low cost. It is expected that consumers may utilize them in near future although they are not going to be an alternative to their silicon based counterparts. To be able to employ them where silicon based ones cannot, will enable OPVs as commercial devices. For that matter the most important area of use is windows of buildings. In that, such large area surfaces can be made semi transparent via employing OPVs which in return it will enable energy production. For that reason in this project production of semi transparent organic photovoltaics with high efficiency is headed. The project aims 1) Synthesis of polymers absorbing in near IR region, 2) Using these polymers in the construction of semi transparent cells, 3) Production of standard and semi transparent cells made up of three phase mixing with high efficiency commercial polymers. At the synthesis step, multistep organic synthesis, Stille polymerization and DHRP type polymerizations were utilized. As to the device construction standard and ternary types were produced, whereas for the semi transparent devices ternary cells were constructed. Silver nanowires and thin silver films were used as the contacts in the case of semitransparent cells. Throughout the project a number of new materials were designed and more than ten polymers were synthesized. One of the polymers in concern revealed a power conversion efficiency of more than 6 %, the results were published in a high impact factor journal, namely Journal of Materials Chemistry C. In the context of the project yet another group of polymers were in press in an important journal in the field; Renewable Energy. OPVs constructed by mixing one of those polymers and a commercial one; PBDDTT-EFT reached an efficiency of 7.65%. Using the same device architecture an efficiency of 4.83% was achieved for semi transparent cells which is consistent with one of the targets of the project.

In addition to these efforts using a commercial NFA and PBDDTT-EFT semi transparent cells were produced with a 5.39% efficiency again in accordance with one of the aims of the project. Moreover, using PBDDTT-EFT and a different NFA semi transparent cells with 6.45% efficiency were produced through a fruitful collaboration with Assistant Prof. Dr. Derya Baran of King Abdullah University of Science and Technology. This cell reaches a transmittance (ATV) of 36 % in the visible region of the spectrum. This value seems to be one of the best compare to the ones published in literature.

Keywords: Organic photovoltaics, semi transparent, NIR, Stille polymerization, power conversion efficiency

Tablo Listesi

ÖZET	III
ABSTRACT	V
FIGÜR LİSTESİ	VII
ŞEKİL LİSTESİ.....	X
TABLO LİSTESİ	XI
SONUÇ RAPORU ANA METNİ	1
1. GİRİŞ	1
1.1. ORGANİK GÜNEŞ GÖZELERİ	1
1.2. ORGANİK GÜNEŞ GÖZELERİNİN ÇALIŞMA PRENSİBİ.....	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ VE GÜNCEL DURUM.....	2
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	7
3.1. SENTEZ ÇALIŞMALARI: SENTEZİ BİTEN POLİMERLER.....	7
3.2. ÖZGÜN POLİMERLER İÇİN SENTEZİ AMAÇLANAN KÜÇÜK MOLEKÜLLER İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR	26
3.3. GÜNEŞ HÜCRESİ ÇALIŞMALARI.....	28
3.4. YARI-ŞEFFAF GÜNEŞ HÜCRELERİNİN ÜRETİMİ: GÜMÜŞ NANOTEL ELEKTROTTLARIN ORGANİK GÜNEŞ HÜCRELERİNDE KULLANILMASI.....	44
3.5. FARKLI ÜST ELEKTROT TABAKASI KULLANILARAK ÜRETİLEN YARI ŞEFFAF CİHAZLAR	71
4. GEREÇ VE YÖNTEM	82
4.1. SENTEZLER İÇİN DENEYSEL KISIM	82
4.2. HÜCRE FABRİKASYONU İÇİN GENEL DENEYSEL KISIM	123
5. SONUÇ	127
REFERANSLAR	130
EKLER.....	132
NMR SPEKTRUMLARI	132

Figür Listesi

Figür 1. Organik güneş gözelerinin çalışma prensibi.....	2
Figür 2. P3 UV-Vis-NIR Spektrumu.....	29
Figür 3. a) P3:PC71BM cihazlarının J-V eğrileri eklentili ve eklentisiz b) EQE spektrumları eklentini ve eklentisiz.....	30
Figür 4. Topografi resimleri a) %3 eklenti bulunan aktif katman ve b) eklentisiz aktif katman	30
Figür 5. TEM resimleri a) %3 eklenti bulunan aktif katman ve b) eklentisiz aktif katman	31
Figür 6. P4:PC ₇₁ BM (1:3) içeren güneş hücresinin akım yoğunluğu voltaj eğrisi	32
Figür 7. P5 : PC ₇₁ BM (1:2) içeren güneş hücresinin akım yoğunluğu voltaj eğrisi	33
Figür 8. P7 ve P8'in UV-Vis-NIR spektrumları	33
Figür 9. P10 polimerinin optimizasyon sonucu en iyi sonuç veren cihazın I-V eğrisi.....	35
Figür 10. P11'in öncül optimizasyonlar sonrası en iyi I-V eğrisi	36
Figür 11. P14 UV-Vis-NIR spektrumu	37
Figür 12. P15'in spektroeletrokimya çalışması. Nötral haldeki spektrum (pembe-mor) dikkate alınmalıdır	38
Figür 13. P15 için optimizasyon tablosundan seçilmiş sonuçların I-V eğrileri	39
Figür 14. P16'nın spektroeletrokimya çalışması. Nötral haldeki spektrum (koyu mor) dikkate alınmalıdır	39
Figür 15. P16 için optimizasyon tablosundan seçilmiş sonuçların I-V eğrileri	40
Figür 16. P17'nin spektroeletrokimya çalışması. Nötral haldeki spektrum (mor) dikkate alınmalıdır	41
Figür 17. P17 için optimizasyon tablosundan seçilmiş sonuçların I-V eğrileri	42
Figür 18. Spektroeletrokimya çalışmaları a) P18 b) P19 c) P20 d) P21 (Hepsinde siyah eğriler dikkate alınmalıdır	43
Figür 19. TEM görüntüleri a) P18:PC ₇₁ BM o-DCB'den b) P18:PC ₇₁ BM o-DCB artı 3%DIO c) P19:PC ₇₁ BM o-DCB'den d) P20:PC ₇₁ BM o-DCB'den e) P21:PC ₇₁ BM o-DCB'den f) P21:PC ₇₁ BM o-DCB artı 4%DIO.....	44
Figür 20. Santrifüj ve çöktürme sonrası (a) gümüş nanotel çözeltisinin kurutma sonrası, (b) ayıklanmış olan nanoparçacıkların taramalı elektron mikroskobu görüntüsü	45
Figür 21. Gümüş nanotel ince filmlerin SEM görüntüsü	46
Figür 22. Ag nanotel üzerine hazırlanan güneş pilinin mimarisi.....	47
Figür 23 Cam/Ag nanotel/ PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al mimarisine sahip cihazın I-V eğrisi	47
Figür 24. Şeffaf güneş pilinin üretim sonrası üstten SEM görüntüsü.	48
Figür 25. Güneş hücrelerinde şeffaf ve iletken elektrot olarak kullanılan yüzey pürüzlülüğü azaltılmış Ag nanotel ince filmlerin SEM görüntüsü	49
Figür 26. Üretilen güneş hücrelerinin üstten şematik görünümü.....	49
Figür 27. Üretilen Cam/Ag nanotel/ PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al mimarisine sahip cihazların hazırlık fotoğrafları. (a) Cam/Ag nanotel, (b) Cam/Ag nanotel/ PEDOT:PSS/P3HT:PCBM ve (c) Cam/Ag nanotel/ PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al	50
Figür 28. Cam/Ag nanotel/ PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al mimarisine sahip cihazın akım yoğunluğu voltaj eğrisi.....	50
Figür 29. Üretilen güneş hücrelerinin SEM görüntüsü. (a) Kısa devreye sebep olan silme sırasında yüzeyden kalkan Ag nanoteller ve (b) oluşan hücrenekler. Oklar hücrenekleri göstermektedir.....	51
Figür 30. Alt kontak olarak Ag nanotel kullanılan cihazın üstten ve yandan şematik olarak gösterimi.....	51
Figür 31. 100°C'de (a) 20, (b) 40 ve (c) 80 dakika tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri.....	52
Figür 32. 150 °C'de (a) 20, (b) 40 ve (c) 80 dakika tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri.....	53
Figür 33. 200 °C'de (a) 20, (b) 40 ve (c) 80 dakika tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri.....	53
Figür 34. (a) Alt kontak olarak kaplanan Ag nanotel ince filmler ve (b) üretilen cihazlar	54

Figür 35. Üretilen güneş hücrelerinin kesit SEM görüntüleri.....	54
Figür 36. Üst kontak olarak Ag nanotel kullanılan cihazın üstten ve yandan şematik olarak gösterimi.....	55
Figür 37. Silisyum alttaş üzerine kaplanan ZnO ince filmlerin üstten farklı büyütmelerdeki SEM görüntüsü.....	56
Figür 38. Cam/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Au mimarisine sahip cihazın J-V eğrisi	56
Figür 39. Cam/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag nanotel mimarisine sahip cihazların fotoğrafları.....	57
Figür 40. Cam/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/gümüş nanotel mimarisine sahip cihazın akım yoğunluğu voltaj eğrisi	57
Figür 41. PDMS yüzeyine aktarılan Ag nanotellerin (a) üstten ve (b) kesit SEM görüntüleri.	58
Figür 42. Cam/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag nanotel-PDMS mimarisine sahip cihazın akım yoğunluğu voltaj eğrisi	59
Figür 43. Cam/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag nanotel-PDMS mimarisine sahip semitransparan cihazın fotoğrafı.....	59
Figür 44. Ag nanotel / PDMS elektrot (a) 2D ve (b) 3D AFM görüntüleri	60
Figür 45. 10 Ω /sq yüzey direncine sahip Ag nanotel ince filmlerin optik geçirgenlik grafiği ...	61
Figür 46. 25 Ω /sq yüzey direncine sahip Ag nanotel ince filmlerin optik geçirgenlik grafiği ...	61
Figür 47. 50 Ω /sq yüzey direncine sahip Ag nanotel ince filmlerin optik geçirgenlik grafiği ...	61
Figür 48. Farklı yüzey dirençlerine sahip Ag nanotel ince filmlerin optik geçirgenlik grafiği ..	62
Figür 49. Yalın PDMS ince filminin optik geçirgenlik grafiği.....	62
Figür 50. Cam/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag nanotel-PDMS cihaz mimarisine sahip yarı şeffaf güneş hücresinin cihaz mimarisi ve fotoğrafı	63
Figür 51. Cam/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag nanotel(20 ohm/sq) - PDMS cihaz mimarisine sahip yarı şeffaf güneş hücresinin akım yoğunluğu voltaj eğrisi	64
Figür 52. Cam/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag nanotel(20ohm/sq) - PDMS cihaz mimarisine sahip yarı şeffaf güneş hücresinin karanlıkta alınmış akım yoğunluğu voltaj eğrisi	65
Figür 53. Cam/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag nanotel(20ohm/sq) - PDMS cihaz mimarisine sahip yarı şeffaf güneş hücresinin dalga boyuna bağlı ışık geçirgenliği	65
Figür 54. Cam/ITO/ZnO/P3HT:ICBA/PEDOT:PSS/Ag nanotel-PDMS mimarisine sahip semitransparan cihazın şematik gösterimi ve fotoğrafı	66
Figür 55. Cam/ITO/ZnO/P3HT:ICBA/PEDOT:PSS/Ag nanotel-PDMS mimarisine sahip cihazın akım voltaj eğrisi	66
Figür 56. Cam/ITO/ZnO/P3HT:ICBA/PEDOT:PSS/Ag nanotel - PDMS cihaz mimarisine sahip yarı şeffaf güneş hücresinin karanlıkta alınmış akım yoğunluğu voltaj eğrisi	67
Figür 57. Cam /ITO /ZnO / PBDB-T: ITIC / PEDOT:PSS / Ag nanotel - PDMS cihaz mimarisine sahip yarı şeffaf güneş hücresinin fotoğrafları.....	68
Figür 58. Cam/ITO/ZnO/PBDB-T:ITIC /PEDOT:PSS/Ag nanotel-PDMS mimarisine sahip cihazın J-V eğrisi.....	69
Figür 59. Cam/ITO/ZnO/PBDB-T:ITIC/PEDOT:PSS/Ag nanotel-PDMS cihaz mimarisine sahip yarı şeffaf güneş hücresinin karanlıkta alınmış akım yoğunluğu voltaj eğrisi	69
Figür 60 Cihazın şematik gösterimi.....	72
Figür 61. Cam /ITO /ZnO / PBDB-T:ITIC / MoO ₃ (4nm) / Ag (10nm) / MoO ₃ (30nm) mimarisine sahip güneş hücresinin dalga boyuna bağlı ışık geçirgenliği.....	72
Figür 62. Cam /ITO /ZnO / PBDB-T:ITIC / MoO ₃ (4nm) / Ag (10nm) / MoO ₃ (30nm) mimarisine sahip güneş hücrelerinin fotoğrafları.....	73
Figür 63. Cam /ITO /ZnO / PBDB-T:ITIC / MoO ₃ (4nm) / Ag (10nm) / MoO ₃ (30nm) cihaz mimarisine sahip güneş hücresinin akım- voltaj eğrisi	73
Figür 64. a) Cam /ITO /ZnO /PBDDTTT-EFT: P19:PC ₇₁ BM / MoO ₃ (5nm) /Ag (100nm) b) Cam / ITO /ZnO /PBDDTTT-EFT:P19:PC ₇₁ BM /MoO ₃ (4nm) /Ag (10nm) /MoO ₃ (30nm) c) Cam /ITO /ZnO /PBDDTTT-EFT:P19:PC ₇₁ BM /MoO ₃ (5nm) /Ag (12nm) cihaz mimarisine sahip güneş hücrelerinin akım yoğunluğu – voltaj eğrileri.....	75

Figür 65. Cam /ITO /ZnO / PBDDTTT-EFT: P19: PC ₇₁ BM / MoO ₃ (5nm) / Ag (12nm) cihaz mimarisine sahip yarı şeffaf güneş hücresinin fotoğrafları.....	76
Figür 66. Cam /ITO /ZnO / PBDDTTT-EFT: P19: PC ₇₁ BM / MoO ₃ (5nm) / Ag (12nm) cihaz mimarisine sahip yarı şeffaf güneş hücresinin dalga boyuna bağlı ışık geçirgenliği grafiği....	76
Figür 67. Cam /ITO /ZnO / PBDB-T:ITIC / MoO ₃ (5nm) / Ag (12nm) cihaz mimarisine sahip güneş hücresinin akım- voltaj eğrisi.....	77
Figür 68. Cam / ITO / ZnO / PBDB-T:ITIC-M / MoO ₃ (10nm) / Ag (15nm ve 100 nm) mimarisine sahip cihazların I-V eğrileri	78
Figür 69. Cihaz transmitans grafiği ve kullanılan malzemelerin soğurma eğrileri.....	78
Figür 70. Cam / ITO / ZnO / PBDB-T:ITIC-M / MoO ₃ (10nm) / Ag (15nm) mimarisindeki cihazların geçirgenliğini gösteren fotoğraf.....	79
Figür 71. Cam /ITO /ZnO / PBDB-T:PC ₇₁ BM /MoO ₃ (5nm) /Ag (12nm) cihaz mimarisine sahip güneş hücresinin akım yoğunluğu voltaj eğrisi.....	80
Figür 72. Cam /ITO /ZnO / P3: PC ₇₁ BM / MoO ₃ (5nm) / Ag (12nm) cihaz mimarisine sahip güneş hücresinin akım- voltaj eğrisi.....	80
Figür 73. Cam /ITO /ZnO / PBDB-T:Gülce P: PC ₇₁ BM /MoO ₃ (5nm)/Ag (12nm) cihaz mimarisine sahip yarı şeffaf güneş hücresinin fotoğrafları.....	81
Figür 74. Cam /ITO /ZnO / PBDB-T: P3: PC ₇₁ BM / MoO ₃ (5nm) / Ag (12nm) cihaz mimarisine sahip güneş hücresinin akım- voltaj eğrisi	81
Figür 75. Eldivenli kabin sistemleri.....	124
Figür 76. Güneş hücresi akım yoğunluğu voltaj eğrisi ve verim hesaplama formülü.....	127

Şekil Listesi

Şekil 1. PPV polimerlerinin kimyasal yapısı.....	3
Şekil 2. P3HT polimerinin kimyasal yapısı.....	3
Şekil 3. PCPDTBT polimerinin kimyasal yapısı.....	4
Şekil 4. PTB türevi polimerlerin kimyasal yapısı.....	5
Şekil 5. PTFB-O polimerinin kimyasal yapısı.....	6
Şekil 6. Sentezi hedeflenen polimerlerin (P1-P4) yapısı ve sentezi için gerekli olan modifiye edilmiş donör ve akseptör ünitelerinin yapıları.....	7
Şekil 7. Donör 2'nin sentezi.....	7
Şekil 8. Akseptör sentezleri için uygulanan sentez rotası.....	8
Şekil 9. Hedef polimerler P1, P2 ve P3'ün sentezi.....	9
Şekil 10. Bileşik 16 ve P4'ün sentezi.....	10
Şekil 11. Sentezi hedeflenen polimerlerin (P5 ve P4) yapısı ve sentezi için gerekli olan modifiye edilmiş donör ve akseptör ünitelerinin yapıları.....	10
Şekil 12. Akseptörlerin (20 ve 22) ve hedef polimerlerin (P5 ve P6) sentezi.....	11
Şekil 13. Sentezi hedeflenen polimerlerin (P7 ve P8) yapısı ve sentezi için gerekli olan modifiye edilmiş donör ve akseptör ünitelerinin yapıları.....	12
Şekil 14. Özgün donör 30 için uygulanan sentez rotası.....	13
Şekil 15. Özgün donör 41 için uygulanan sentez rotası.....	14
Şekil 16. Hedef polimerler P7 ve P8'in sentezi.....	15
Şekil 17. Sentezi hedeflenen polimerlerin (P9 – P12) yapısı ve sentezi için gerekli olan modifiye edilmiş donör ve akseptör ünitelerinin yapıları.....	16
Şekil 18. Akseptör 54 için uygulanan sentez rotası.....	17
Şekil 19. Hedef polimer P9'un sentezi.....	18
Şekil 20. Hedef polimer P10, P11 ve P12'nin sentezi.....	19
Şekil 21. Sentezi hedeflenen polimerlerin (P13 – P14) yapısı ve sentezi için gerekli olan modifiye edilmiş donör ve akseptör ünitelerinin yapıları.....	20
Şekil 22. Hedef akseptörler 60 ve 61 için izlenen sentez rotası.....	20
Şekil 23. Hedef akseptör 62 ve hedef polimerler P13 ve P14'ün sentezi.....	21
Şekil 24. Sentezi hedeflenen polimerlerin (P15 – P17) yapısı ve sentezi için gerekli olan modifiye edilmiş donör ve akseptör ünitelerinin yapıları.....	22
Şekil 25. Hedef donör 67 için takip edilen sentez rotası.....	22
Şekil 26. Hedef akseptörler 73, 78 ve 83 için takip edilen sentez rotası.....	23
Şekil 27. Hedef polimerler P15, P16 ve P17'nin sentezi.....	24
Şekil 28. Hedef polimerler P18-P21'in sentezi.....	25
Şekil 29. Diselenofenpirol yapısı.....	26
Şekil 30. Yapı 90'nın sentezi doğrultusunda yapılan çalışmalar.....	26
Şekil 31. Florlanmış tiyenyofen tabanlı akseptör sentezi doğrultusunda yapılan çalışmalar.....	27
Şekil 32. Selenofen modifiye tiyenyofen türevinin sentezi doğrultusunda yapılan çalışmalar.....	28
Şekil 33. PBDB-T ve ITIC'nin kimyasal yapısı.....	68
Şekil 34. PTB7 ve PBDTTT-EFT polimerlerinin kimyasal yapıları.....	70

Tablo Listesi

Tablo 1. Cihaz veriminin eklenti (difenil eter) ile değişimi	29
Tablo 2. P4 polimeri kullanılarak üretilen güneş hücrelerinin fotovoltatik parametreleri	32
Tablo 3. P5 polimeri kullanılarak üretilen güneş hücrelerinin fotovoltatik parametreleri	33
Tablo 4. P10 içeren güneş hücreleri için yapılan optimizasyon çalışmaları	34
Tablo 5. P11 için yapılan öncül güneş hücresi optimizasyonları	35
Tablo 6. P15 yapılan güneş hücresi optimizasyonları.....	38
Tablo 7. P16 için yapılan güneş hücresi optimizasyonları	40
Tablo 8. P17 için yapılan güneş hücresi optimizasyonları	41
Tablo 9. P18, P19, P20 ve P21'in güneş hücresi performansları (^a %2 DIO, ^b %3 DIO, ^c %4 DIO eklentisini göstermektedir	43
Tablo 10 . İrdelenen farklı tavlama sıcaklıkları ve süreleri	52
Tablo 11. Cam/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag nanotel-PDMS mimarisine sahip cihazın fotovoltatik parametreleri	59
Tablo 12. Üretilen ince filmlerin 550 nm'deki optik geçirgenlik değerleri	63
Tablo 13. Farklı yüzey dirençlerine sahip gümüş nanotellerle üretilen güneş hücrelerinin fotovoltatik performansları	64
Tablo 14. Cam/ITO/ZnO/P3HT:ICBA/PEDOT:PSS/Ag nanotel-PDMS mimarisine sahip cihazın fotovoltatik parametreleri	67
Tablo 15. Cam/ITO/ZnO/PBDB-T:ITIC /PEDOT:PSS/Ag nanotel-PDMS mimarisine sahip cihazın fotovoltatik parametreleri	69
Tablo 16. Cam /ITO /ZnO / PBDB-T:ITIC / MoO ₃ (4nm) / Ag (10nm) / MoO ₃ (30nm) cihaz mimarisine sahip güneş hücresinin fotovoltatik parametreleri	73
Tablo 17. PBDDTT-EFT, P19, PC ₇₁ BM içeren güneş hücrelerinin fotovoltatik performansı ...	75
Tablo 18. Cam /ITO /ZnO / PBDB-T:ITIC / MoO ₃ (5nm) / Ag (12nm) cihaz mimarisine sahip güneş hücresinin fotovoltatik parametreleri.....	77
Tablo 19. Cam / ITO / ZnO / PBDB-T:ITIC-M / MoO ₃ (10nm) / Ag (15nm) mimarisindeki cihazların güneş hücresi performansları ^a 10 cihazın ortalamasıdır.	78
Tablo 20. PBDB-T: P3:PC ₇₁ BM içeren güneş hücrelerinin fotovoltatik parametreleri.....	82

SONUÇ RAPORU ANA METNİ

1. Giriş

1.1. Organik Güneş Gözeleri

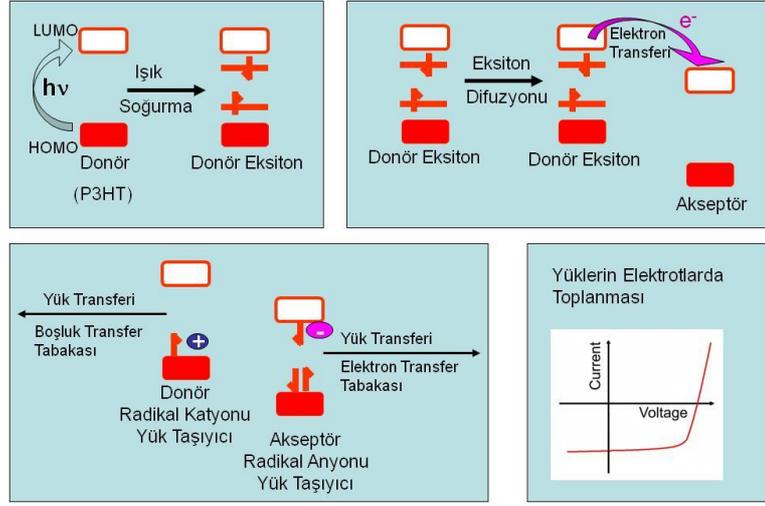
Bilim insanları Alan J. Heeger, Hideki Shrikawa ve Alan G. MacDiarmid poliasetilenin katkılanarak iletken olabileceğini gösterdiler. Bu buluşlarıyla 2000 yılında Nobel Ödülüne layık görüldüler. Bu buluşla beraber organik malzemelerin çok farklı alanlarda kullanılabileceğini ortaya koydular. Organik elektronik cihazlar araştırma alanı bu buluşla beraber ortaya çıkmıştır. Organik güneş gözeleri iletken polimerlerin en önemli uygulama alanlarından biridir.

Günümüzde petrol, kömür gibi fosil yakıtlar büyük oranda kullanılmakta ve bu yakıtların kaynakları büyük bir hızla tükenmektedir. Rüzgar, su ve güneş enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynakları ise fosil yakıtlara alternatif olarak gösterilmektedir. Güneş enerjisi yenilenebilir enerjiler arasında en yüksek potansiyele sahip olanıdır. Böyle bir enerji kaynağına sahipken bundan yararlanılmasının gerekliliği önemli bir gerçektir. Güneş enerjisinden etkin olarak yararlanmanın en önemli yollarından biri güneş hücreleridir. Güneş hücreleri güneşten aldıkları enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürmek için kullanılırlar. Şu an ticari olarak kullanılan güneş hücreleri silikon tabanlıdır ancak bunlar esneklikten uzak hantal yapılardır. Ayrıca verimleri limit değerlere ulaşmıştır. Bu noktada devreye organik güneş hücreleri girmektedir. Son on yılda organik photovoltaiklere hem akademik hem endüstriyel alanda gösterilen ilgi oldukça artmıştır. Organik yarı iletkenlerin kolay uygulanabilir olmaları (inorganik malzemeler gibi vakum gerektiren kaplama yöntemlerine ihtiyaç duymadan çözelti bazlı kaplama yöntemleriyle işlenebilir olmaları) hem cihaz üretimini kolaylaştırmaktadır hem de üretim maliyetlerini düşürmektedir. Bunun yanı sıra organik moleküllerin kimyasal yapılarında yapılan ufak değişikliklerle bu malzemelerin istenen elektronik, optik özelliklere sahip olması kolayca sağlanabilmektedir.

1.2. Organik Güneş Gözelerinin Çalışma Prensibi

Organik güneş gözelerinin çalışma prensibi dört adımda özetlenebilir:

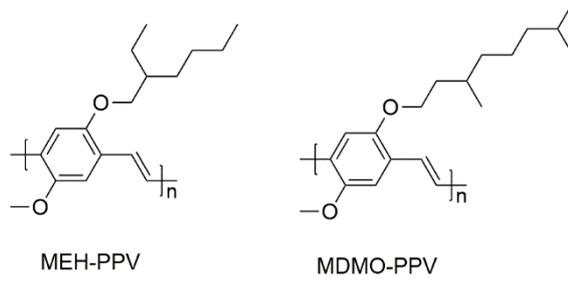
1. Işığın soğurulmasıyla beraber ekzitonlar oluşur.
2. Ekzitonlar donör akseptör ara yüzüne doğru ilerlerler.
3. Donör akseptör ara yüzünde ekzitonlar serbest elektron ve boşluklara ayrılırlar.
4. Elektronlar katot elektroda doğru, boşluklar anot elektroda doğru hareket ederler.



Figür 1. Organik güneş gözelerinin çalışma prensibi

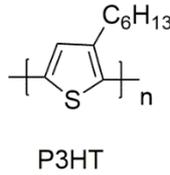
2. Literatür Özeti ve Güncel Durum

İlk organik güneş gözesi 1986 yılında Tang ve çalışma arkadaşları tarafından yapılmıştır. Bu güneş gözesinde bakır fitasiyanin donör malzeme, perilen türevi akseptör malzeme olarak kullanılmıştır ve donör ve akseptör tabakalar birbiri üstüne buharlaştırılmıştır. %1 güç çevirim verimine ulaşılmıştır.[1] Bu cihaz mimarisi iki tabakalı cihaz mimarisi olarak bilinmektedir. Organik malzemelerde oluşan eksitonların difüzyon mesafelerinin ve ömürlerinin kısa olması sebebiyle bu cihaz mimarisinin yerine heteroeklem güneş gözeleri üretilmiştir. İlk heteroeklem güneş gözeleri Heeger ve Friend tarafından geliştirilmiştir. Heeger ve çalışma arkadaşları tarafından üretilen heteroeklem güneş gözelerinde MEH-PPV polimeri donör olarak C60 akseptör olarak kullanılmıştır.[2] C60'ın çözünür türevi Wudl tarafından geliştirilmiştir.[3] Kısa bir süre sonra MEH-PPV ile benzer elektronik özelliklere sahip ancak PCBM ile daha iyi bir morfoloji gösteren MDMO-PPV geliştirilmiştir. Bu polimer ile 0.77V açık devre voltajı (V_{OC}), $7,6\text{mA/cm}^2$ kısa devre akımı (J_{SC}), 0,51 dolum faktörüyle (FF) %3 verime ulaşılmıştır.[4]



Şekil 1. PPV polimerlerinin kimyasal yapısı.

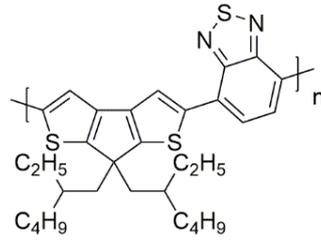
Poli (3-hekzil tiyofen) (P3HT) daha yüksek boşluk mobilitesi ve daha geniş ışığı soğurma aralığıyla PPV polimerine göre avantajlıdır. P3HT polimerinin kimyasal yapısı Şekil 2’te gösterilmiştir. P3HT, PCBM içeren güneş gözeleri ortalama %3 verim göstermektedir.[5] P3HT, ICBA içeren güneş gözeleriyle 0.87V açık devre voltajı, 7,76mA/cm² kısa devre akımı, 0.61 dolum faktörüyle %4,12 verime ulaşılmıştır. Aktif tabaka çözeltisine 1-kloronaftalin eklenmesiyle verim değeri %7,4’e yükselmiştir.[6] Son zamanlarda sıkça kullanılan fulleren türevi olmayan akseptör malzemelerle P3HT güneş gözelerinde %6,4 verime ulaşılmıştır.[7]



Şekil 2. P3HT polimerinin kimyasal yapısı.

Her ne kadar P3HT polimeriyle umut vaad eden sonuçlar elde edilmişse de P3HT polimerinin kısıtlı ışığı soğurma aralığından dolayı araştırmalar daha dar bant aralığına sahip polimerlere yönelmiştir.

Poli(2,6-(4,4-bis-(2-etilhekzil)-4H-siklopenta[2,1-b;3,4-b’]ditiyofen)-alt-4,7-(2,1,3-benzotiyadiazol)) (PCPDTBT) polimeri Brabec ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenmiştir. Polimerin yapısı Şekil 4’de gösterilmiştir. Bu polimer ışığı maksimum yoğunlukta 750nm’de soğurup, 890nm’ye kadar ışığı soğurabilmektedir. PCPDTBT:PC₇₁BM içeren güneş gözeleriyle %3,16 verime ulaşılmıştır.[8] Aktif tabakaya eklenen 1,8-oktanditiyol ışığın maksimum soğurulduğu dalga boyunu 800nm’ye kaydırmıştır ve aktif tabaka morfolojisini iyileştirerek, verim değeri %5,5’e kadar yükselmiştir.[9]



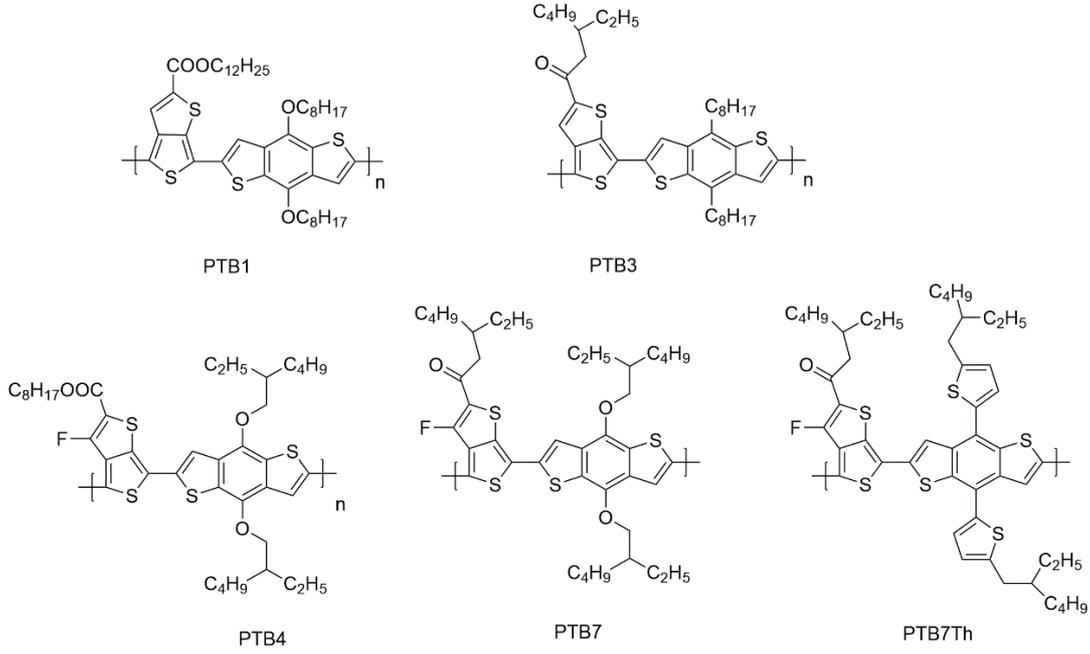
PCPDTBT

Şekil 3. PCPDTBT polimerinin kimyasal yapısı.

Yu ve çalışma arkadaşları tiyenyotiyofen ve benzoditiyofen içeren polimerler sentezlediler. Tiyenyotiyofen ve benzoditiyofen içeren polimerle (PTB1) PC₆₁BM ile %4,8 verime, PC₇₁BM ile 0,58 açık devre voltajıyla %5,6 verime ulaşıldı.[10] PTB1 ile üretilen güneş gözelerinde gözlenen düşük V_{OC} problemi daha az elektron donör özelliği olan alkil zincirlerine sahip olan PTB3 ve flor substituentine sahip olan PTB4 ile çözülmüştür. PTB3 kullanılarak üretilen güneş gözelerinde 0,72 V_{OC} değeriyle, %5,85 verime, PTB4 kullanılarak üretilen güneş gözelerinde 0,74 V_{OC} değeriyle, %5,90 verime ulaşılmıştır.[11]

Liang ve çalışma arkadaşları PTB4'te tiyenyotiyofendeki oktil zincirini etilhekzil zinciri ile değiştirerek PTB7 polimerini sentezlemiştir. Bu polimerle %7,4 verime ulaşılmıştır.[12] He ve çalışma arkadaşları PTB7'la ters güneş gözeleri yaparak ITO/PFN/ PTB7:PC₇₁BM/ MoO₃ /Al cihaz mimarisine %7,4 olan verimi %9,15'e yükseltmeyi başardılar. [13] Ters mimariye sahip güneş gözeleri birçok açıdan düz mimariye sahip güneş gözelerine göre avantaj taşımaktadır. Düz mimaride kullanılan PEDOT:PSS asidik doğasından dolayı ITO elektroda veya aktif tabakaya zarar verip cihazın ömrünü azaltmaktadır. Düz mimaride sıkça kullanılan düşük iş fonksiyonuna sahip metaller kolayca oksitlenip cihazın ömrünü azaltmaktadır. Bunun yanısıra ters mimariye sahip güneş gözelerinde yansıma kayıpları daha az olduğu için daha yüksek verime ulaşmak mümkündür. Bu sebeplerle akademik çalışmalarda ilgi ters mimariye sahip güneş gözelerine kaymıştır.[14]

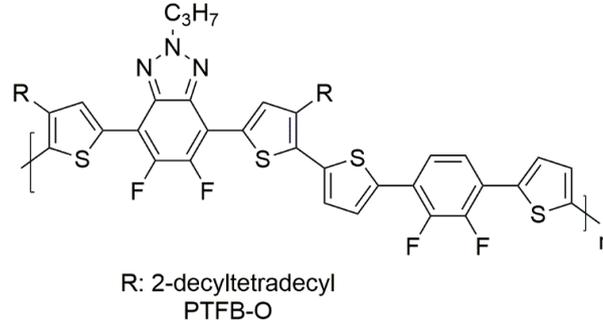
Hou ve çalışma arkadaşları PTB7 polimerindeki benzoditiyofen ünitesine tiyofen üniteleri ekleyerek PTB7-Th (PBDTTT) polimerini üretmiştir. Eklenen tiyofen üniteleri 2-D elektron delokalizasyonunu artırarak polimerin yük transfer özelliklerini iyileştirmiştir. PTB7-Th polimeri kullanılarak üretilen güneş gözeleriyle 0,78V V_{OC}, 16,86 mA/cm² J_{SC}, 0,68 FF değeriyle %9 verime ulaşılmıştır.[15] Aktif tabakadaki PCBM miktarı arttırılarak V_{OC} değeri 0,825V'a verim değeri %10,61'e ulaşılmıştır.[16] PTB türevi polimerlerin kimyasal yapısı Şekil 4'te gösterilmiştir.



Şekil 4. PTB türevi polimerlerin kimyasal yapısı.

Organik güneş gözelerinde akseptör olarak sıkça fulleren türevleri ($PC_{61}BM$, $PC_{71}BM$, ICBA, bis-PCBM) kullanılmaktadır. Ancak fulleren türevlerinin birçok dezavantajı bulunmaktadır. Oldukça simetrik olan yapılarından dolayı fulleren türevleri çok dar bir soğurma aralığına sahiptir. Bu da aktif tabakanın ışığı soğurma kapasitesini olumsuz etkilemektedir. Bunun yanısıra fulleren türevlerinin çok pahalı olmaları bir başka problemdir. Ayrıca fullerenlerin optoelektronik özelliklerini türevlendirerek kontrol etmek de oldukça zordur.

Bu sebeplerden dolayı fulleren türevlerine alternatif olabilecek akseptör arayışına girilmiştir. n-tipi özellik gösteren polimerler, polimer- polimer karışımları iyi bir morfoloji göstermediği için elenmiştir. Bu noktada devreye polimer akseptörlere göre birçok avantaja sahip olan küçük molekül akseptörler girmiştir. Li ve çalışma arkadaşları 2016 yılında florlu benzotriyazol içeren PTFB-O polimerini ürettiler. PTFB-O polimerinin kimyasal yapısı Şekil 5'de gösterilmiştir. PTFB-O: $PC_{71}BM$ içeren güneş gözesi %6,53 verim gösterirken, fullerene türevi olmayan küçük molekül kullanılarak (PTFB-O:ITIC-Th) üretilen güneş gözesi %10,88 verim göstermiştir. Bu verim değeri 2016 yılında ulaşılmış en yüksek verim değerlerindedir.[17]



Şekil 5. PTFB-O polimerinin kimyasal yapısı.

Chen ve çalışma arkadaşları ITO/ ZnO/ PFN-Br/ PBDB-T: F-M/ PEDOT/Ag ve ITO/ZnO/ PTB7-Th:PC₇₁BM /MoO₃/Ag cihaz mimarisine sahip heteroeklem güneş gözeleriyle %17,3 verime ulaşmışlardır.[18]

Organik güneş gözeleri konusunda araştırmalar farklı donör ve akseptör malzemeler sentezlenmesi, cihaz mimarisi çalışmaları (üçlü karışım ve heteroeklem güneş gözeleri) üzerine yoğunlaşmıştır. Hem akademik hem endüstride ilgi çeken bir diğer önemli konu yarı şeffaf güneş gözeleridir. Güneş gözelerinin evlerin camlarında, otomobillerin tavanlarında kullanılabilmesi için yarı şeffaf olmaları gerekmektedir. Brabec ve çalışma arkadaşları Cam/ ITO/ metal oksit/ P3HT:PCBM/ PEDOT:PSS/Ag nanotel cihaz mimarisine %2,2 verime ulaşmıştır. [19] Lee ve arkadaşları P3HT:PCBM içeren, alt ve üst elektrotları sırasıyla PEDOT:PSS PH1000 ve Ag nanotel olan yarı şeffaf cihazlarla %2,3 verime ulaşmıştır.[20] Upama ve arkadaşları fullerene türevi olmayan akseptör malzemeler kullanarak yarı şeffaf güneş gözeleri üretmişlerdir. Alt elektrot malzemesi olarak ITO, üst elektrot malzemesi olarak MoO₃/Ag/MoO₃ kullanılmıştır. Görünür bölgede ortalama ışık geçirgenliği %26 olan cihazla %6,6 verim elde edilmiştir.[21]

Proje kapsamında 1) Özgün NIR bölgede soğurma yapan polimerlerin sentezi, 2) Bu polimerler kullanılarak standart ve yarı-şeffaf hücrelerin üretilmesi ve 3) Bu polimerlerin görünür bölgede soğurma yapan yüksek verimli ticari polimerlerle üçlü karışımlarının standart ve yarı-şeffaf hücrelerinin üretilmesi üzerine yoğunlaşmıştır.

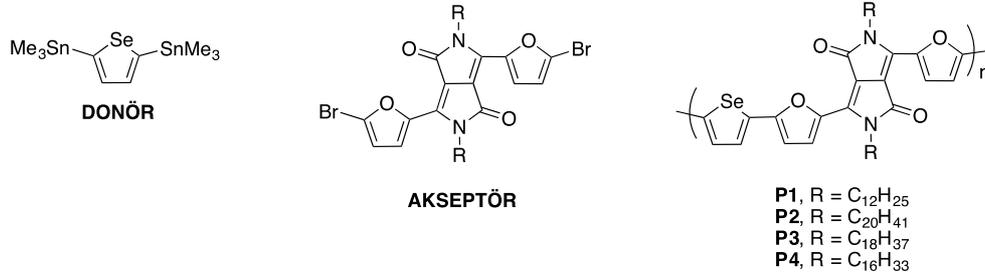
Bu çalışmalara ek olarak NIR bölgede soğurma yapan ticari NFAler ve ticari polimer PBDTTT-EFT polimeri kullanılarak yarı-şeffaf güneş hücrelerinin üretimi üzerine de yoğun çalışmalar yapılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Sentez Çalışmaları: Sentezi Biten Polimerler

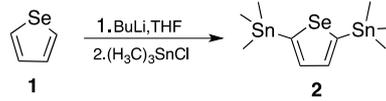
3.1.1. Polimer 1, Polimer 2, Polimer 3 ve Polimer 4'ün Sentezi

Sentezi hedeflenen polimerlerin yapısı ve sentezi için gerekli olan modifiye edilmiş donör ve akseptör ünitelerinin yapıları aşağıda verilmiştir (Şekil 6).



Şekil 6. Sentezi hedeflenen polimerlerin (P1-P4) yapısı ve sentezi için gerekli olan modifiye edilmiş donör ve akseptör ünitelerinin yapıları

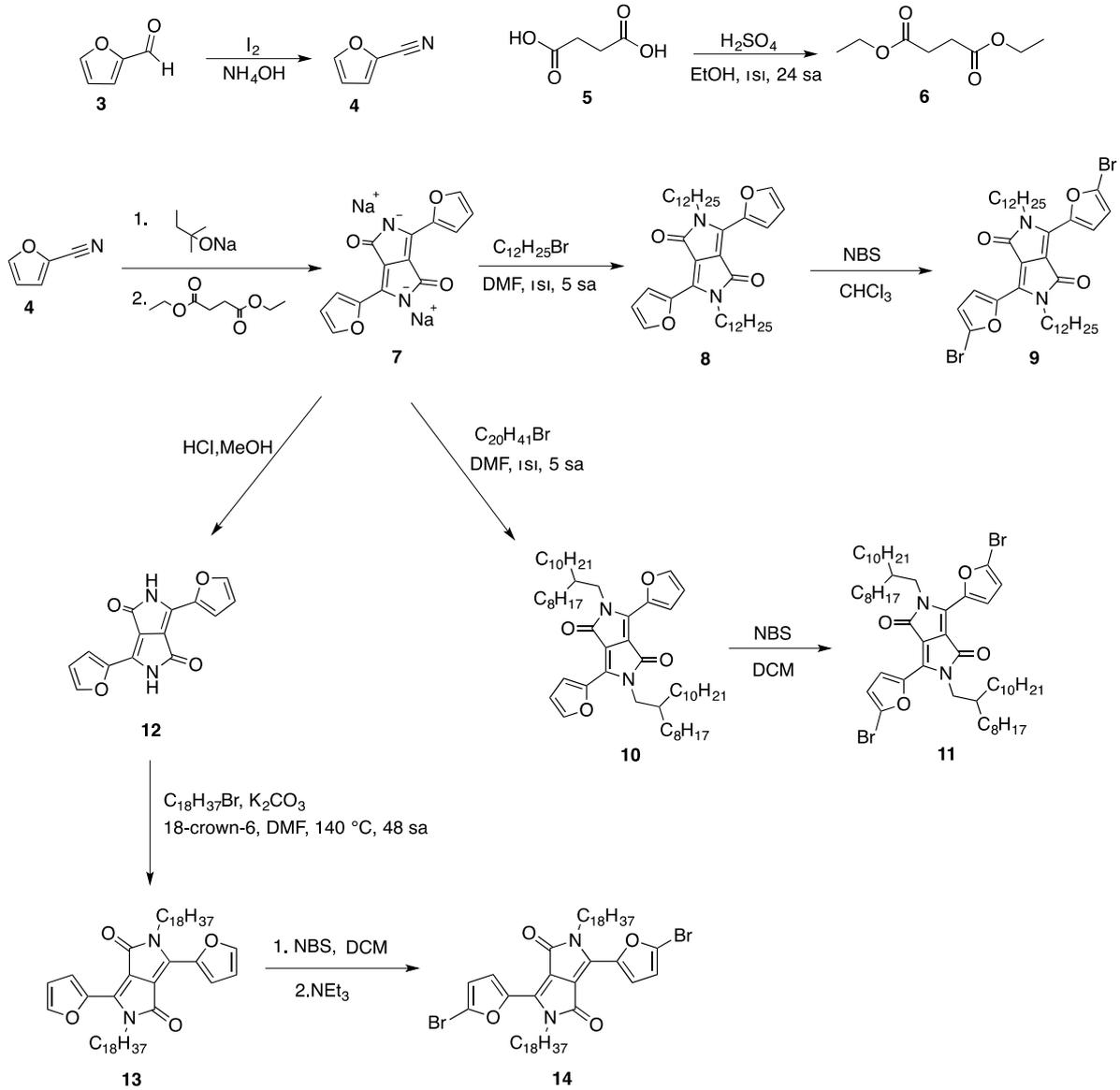
Polimerin sentezi için gerekli olan modifiye edilmiş donör ünitesinin sentezi başarı ile gerçekleştirilmiştir. Ticari olarak satılan selenofen bileşiği (1) önce BuLi ile reaksiyona sokulmuş daha sonra (Me)₃SnCl kullanılarak iki tarafından kalaylanarak hedef donör 2 elde edilmiştir (Şekil 7).



Şekil 7. Donör 2'nin sentezi.

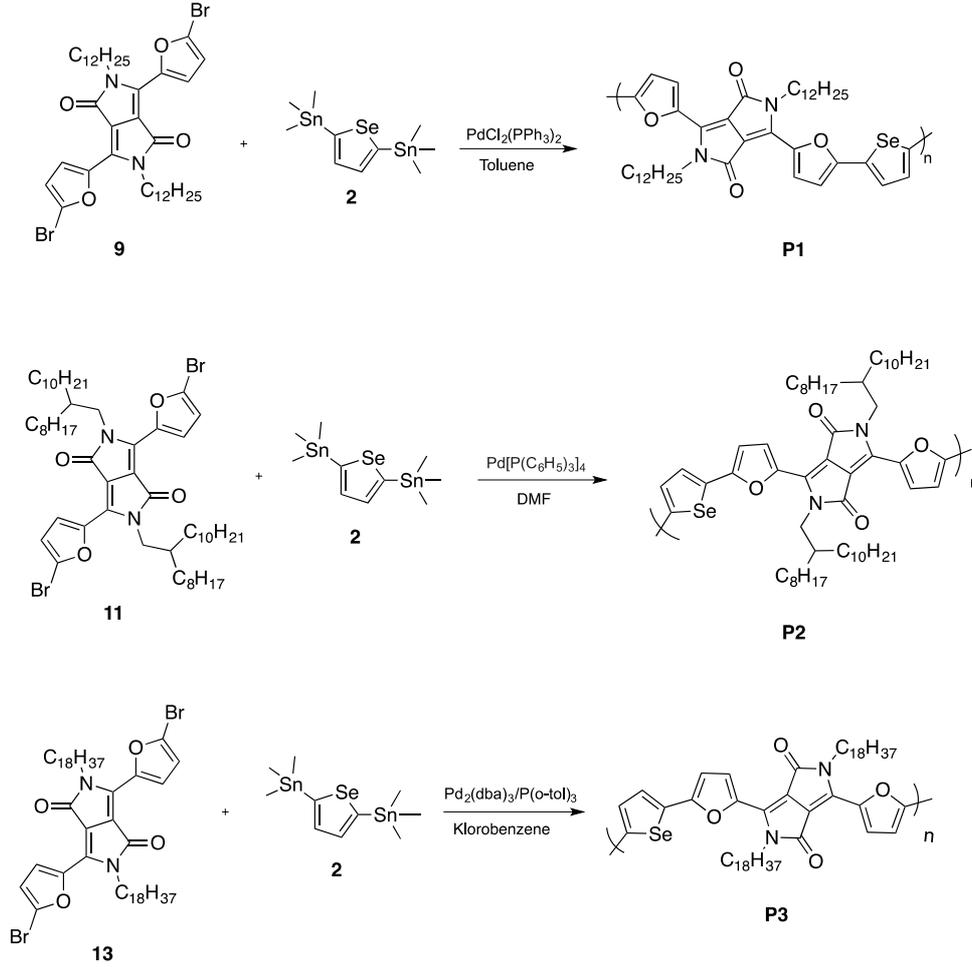
Akseptör grubu farklı R grupları kullanılarak sentezlenmiştir. Akseptör sentezleri için uygulanan rota şekil 8'de verilmiştir. Ticari olarak satılan furfural (3) iyot ve amonyum hidroksit ile reaksiyona sokularak nitril bileşiği 4 elde edilmiştir. Yine ticari olarak satılan suksinik asit (5) etanol ve asit varlığında etil esteri 6 ya çevrilmiştir. Nitril 4 ve ester 6'nın güçlü sterik baz varlığındaki reaksiyonu sonucu bileşik 7 elde edilmiştir. Tuz halindeki bu bileşik saflaştırma işlemi yapmadan farklı zincir boyutlarındaki alkollerle reaksiyona sokularak bileşikler 8 (12 karbonlu düz zincir) ve 10 (20 karbonlu dallı zincir) elde edilmiştir. Daha yüksek verimler elde etmek ve saflaştırma işleminde kolaylık sağlamak adına bileşik 7 HCl ile reaksiyona sokularak protonlanmış türevi 12 elde edilmiştir. Bu malzemeyi saflaştırmak mümkündür. Burada önemli bir ayrıntı bulunmaktadır. Literatürde bileşik 12'nin eldesi için asetik asit kullanıldığı iddia edilmektedir. Fakat asetik asit ile yapılan bütün reaksiyonlarda metanolde çökmesi gereken katının eldesi mümkün olmamıştır. Ancak HCl asidi kullanıldığında yüksek verimle hedeflenen yapı elde edilmiştir. Bileşik 12 baz varlığından

alkillenerek bileşik **13** (18 karbonlu düz zincir) elde edilmiştir. Akseptörlerin polimerizasyona uygun hale getirilebilmesi için çift taraflı olarak bromlanmaları gerekmektedir. Bileşik **8** ve **10** DCM çözücüsü içinde NBS kullanılarak bromlanmıştır. Reaksiyon sırasındaki TLC kontrolleri çok olumlu olmasına karşın hedef bileşikler sadece düşük verimlerle elde edilebilmiştir. Reaksiyonun tamamlanabilmesi için yüksek miktarda NBS kullanılması gerekmektedir ve bu fazla NBS'in üründe bozunma oluşturması ihtimali gündeme gelmiştir. Bu sebeple bileşik **13**'ün bromlanmasında reaksiyon bitiminde ortama NEt_3 eklenmiştir. Bu baz NBS ile reaksiyona girerek ortamdaki NBS'yi uzaklaştırmaktadır. Bu yöntemin verimleri iyileştirdiği ve saflaştırmada kolaylık sağladığı gözlemlenmiştir.



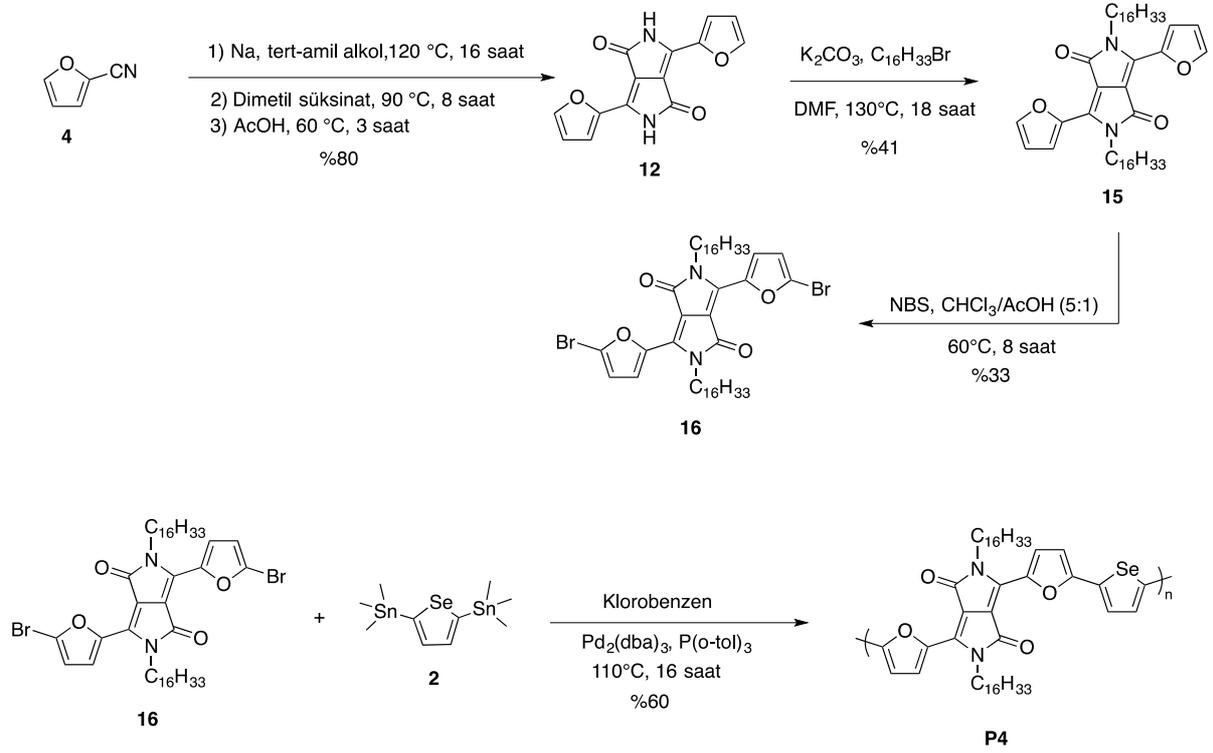
Şekil 8. Akseptör sentezleri için uygulanan sentez rotası.

Elde edilen 3 farklı akseptör ünite ve donör ünite, paladyum katalizörü varlığında polimerleştirilmiş ve **HP1a**, **HP1b** ve **HP1c** elde edilmiştir (Şekil 9).



Şekil 9. Hedef polimerler **P1**, **P2** ve **P3**'ün sentezi.

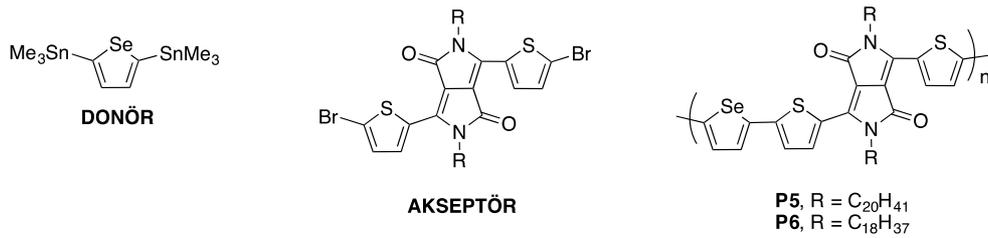
Yukarıdaki çalışmalar birinci rapor döneminde gerçekleştirilmiştir. Yakın zaman literatürde benzer bir malzeme grubunda 18'li zincir yerine 16'lı zincir kullanıldığında daha iyi sonuç verdiği gözlemlendiği için son dönemde 16 karbonlu zincir içeren polimer **P4** (Şekil 6), şekil 10'da verilen yöntemlerle sentezlenmiştir.



Şekil 10. Bileşik 16 ve P4'ün sentezi.

3.1.2. Polimer 5 ve Polimer 6'nın Sentezi

Sentezi hedeflenen polimerin yapısı ve sentezi için gerekli olan modifiye edilmiş donör ve akseptör ünitelerinin yapıları aşağıda verilmiştir (Şekil 11).

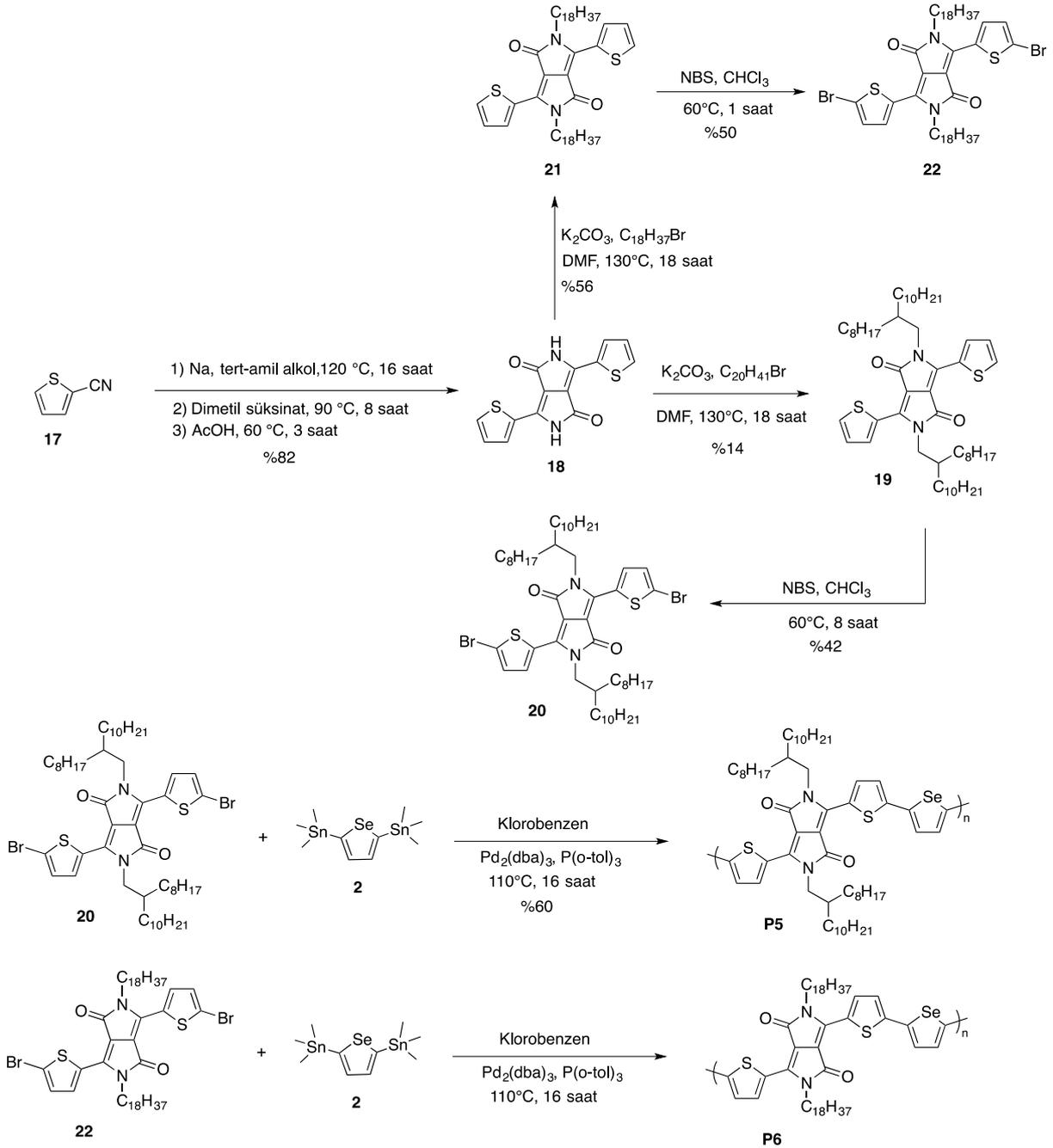


Şekil 11. Sentezi hedeflenen polimerlerin (P5 ve P4) yapısı ve sentezi için gerekli olan modifiye edilmiş donör ve akseptör ünitelerinin yapıları.

Polimerin sentezi için gerekli olan modifiye edilmiş donör ünitesinin sentezi başarı ile gerçekleştirilmiştir. Ticari olarak satılan selenofen bileşiği (1) önce BuLi ile reaksiyona sokulmuş daha sonra (Me)₃SnCl kullanılarak iki tarafından kalaylanarak hedef donör 2 elde edilmiştir (Şekil 12).

Akseptör grubu farklı R grupları kullanılarak sentezlenmiştir. Akseptör sentezleri için uygulanan rota şekil 6'da verilmiştir. Ticari olarak satılan 2-siyanotiyofen bileşiği literatürde bilinen yöntemle bileşik 18'e çevrilmiştir. Bileşik 18 iki farklı alkil zinciri ile reaksiyona sokularak bileşik 19 ve bileşik 21 elde edilmiştir. Bu bileşiklerin NBS varlığında

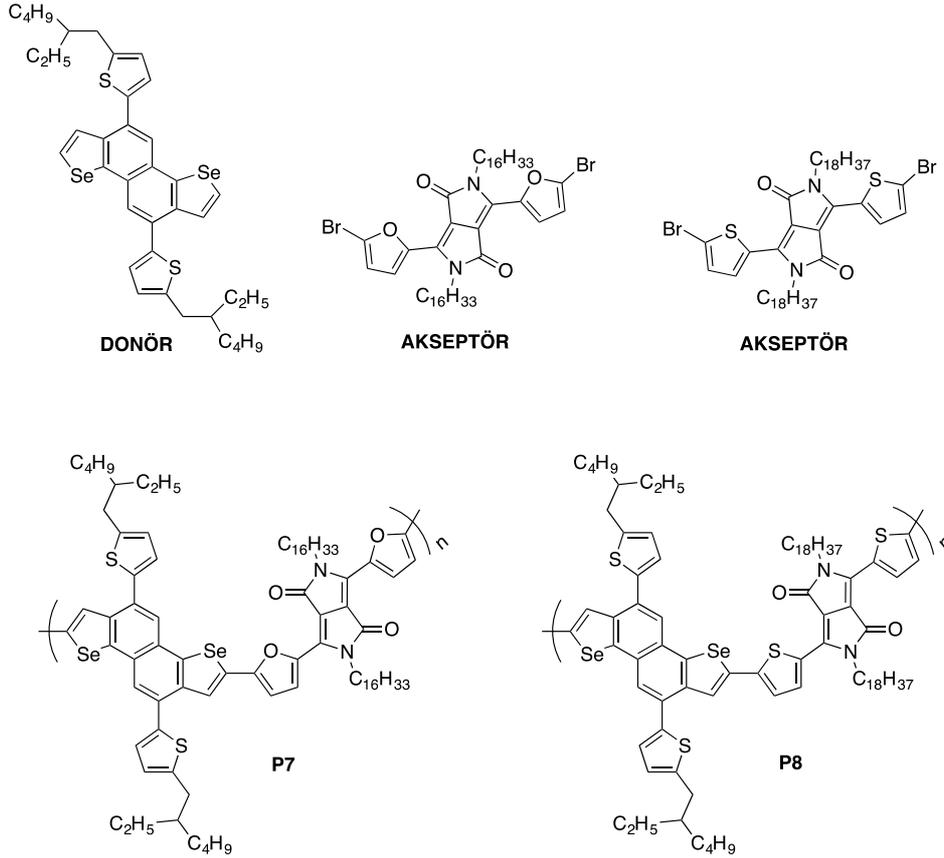
brömlamalarıyla polimerizasyon için hazır olan akseptör bileşikler **22** ve **20** elde edilmiştir. Bileşik **22** ve **20** yukarıda sentezi detaylandırılan bileşik **2** ile Stille polimerleştirme yöntemi kullanılarak hedef polimerler **P5** ve **P6** elde edilmiştir. **P5**'in güneş pili çalışmaları ileride verilecektir. **P6**'in sentezi yakın zamanda tamamlanmıştır ve saflaştırma işlemleri devam etmektedir. Proje süresi dolmuş olmasına rağmen saflaştırmayı takiben güneş pili çalışmaları öz kaynaklarla gerçekleştirilecektir.



Şekil 12. Akseptörlerin (**20** ve **22**) ve hedef polimerlerin (**P5** ve **P6**) sentezi.

3.1.3. Polimer 7 ve Polimer 8'in Sentezi

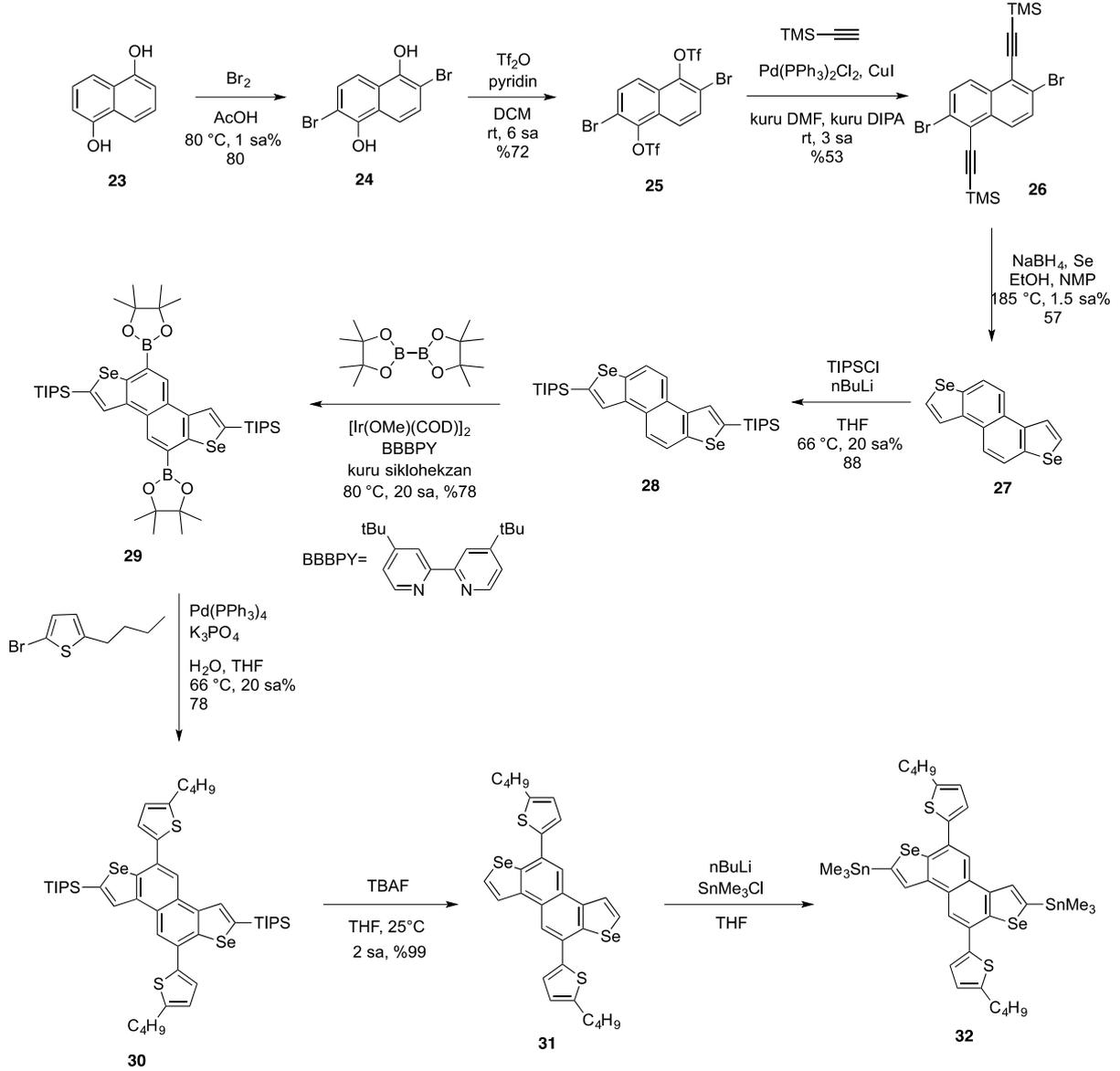
Sentezi hedeflenen polimerin yapısı ve sentezi için gerekli olan donör ve akseptör ünitelerinin yapıları aşağıda verilmiştir (Şekil 13).



Şekil 13. Sentezi hedeflenen polimerlerin (**P7** ve **P8**) yapısı ve sentezi için gerekli olan modifiye edilmiş donör ve akseptör ünitelerinin yapıları.

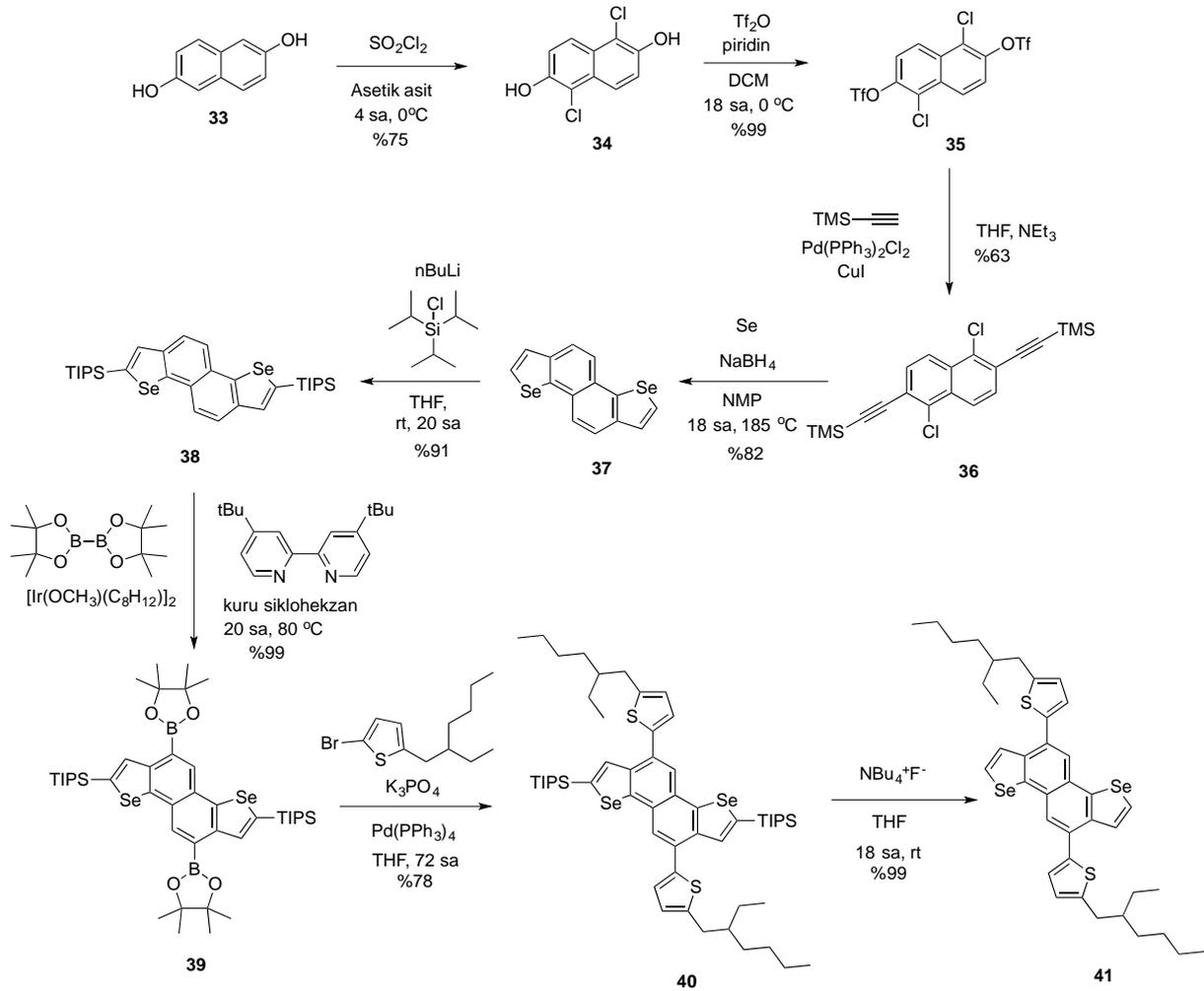
Proje kapsamında iki izomerik donör ünitesi sentezlenmiştir. Sentez rotaları aynı olup başlangıç malzemeleri farklıdır (naftalin-1,5-diyol ve naftalin-2,6-diyol). İki donör içinde sentez rotası aşağıda verilmiştir (Şekil 14 ve Şekil 15). Bu yapılar tamamıyla özgün olup literatürde bu yapı veya benzerinin kullanıldığı hiçbir organik güneş pili makalesi bulunmamaktadır.

Bu malzemenin sentezi sırasında literatür yöntemleri uygulandığında görece düşük verimler elde edilmiştir. Yapılan optimizasyonlar sonrası verimler artırılmış ve istenilen seviyeye getirilmiştir. Ticari olarak satılan bileşik **23** asit ve Br₂ varlığında bromlanarak bileşik **24** elde edilmiştir. Daha sonra bileşik **24** Tf₂O yardımıyla bileşik **25**'e çevrilmiştir. Sonagashira reaksiyonu kullanarak TMS korumalı üçlü bağları içeren bileşik **26** elde edilmiştir. Se tozu ile yapılan kapama sonucu bileşik **27** elde edilmiştir yapının 2 pozisyonları (selenyuma göre) TIPS grubu ile korunmuştur ve bileşik **28** elde edilmiştir.



Şekil 14. Özgün donör **30** için uygulanan sentez rotası.

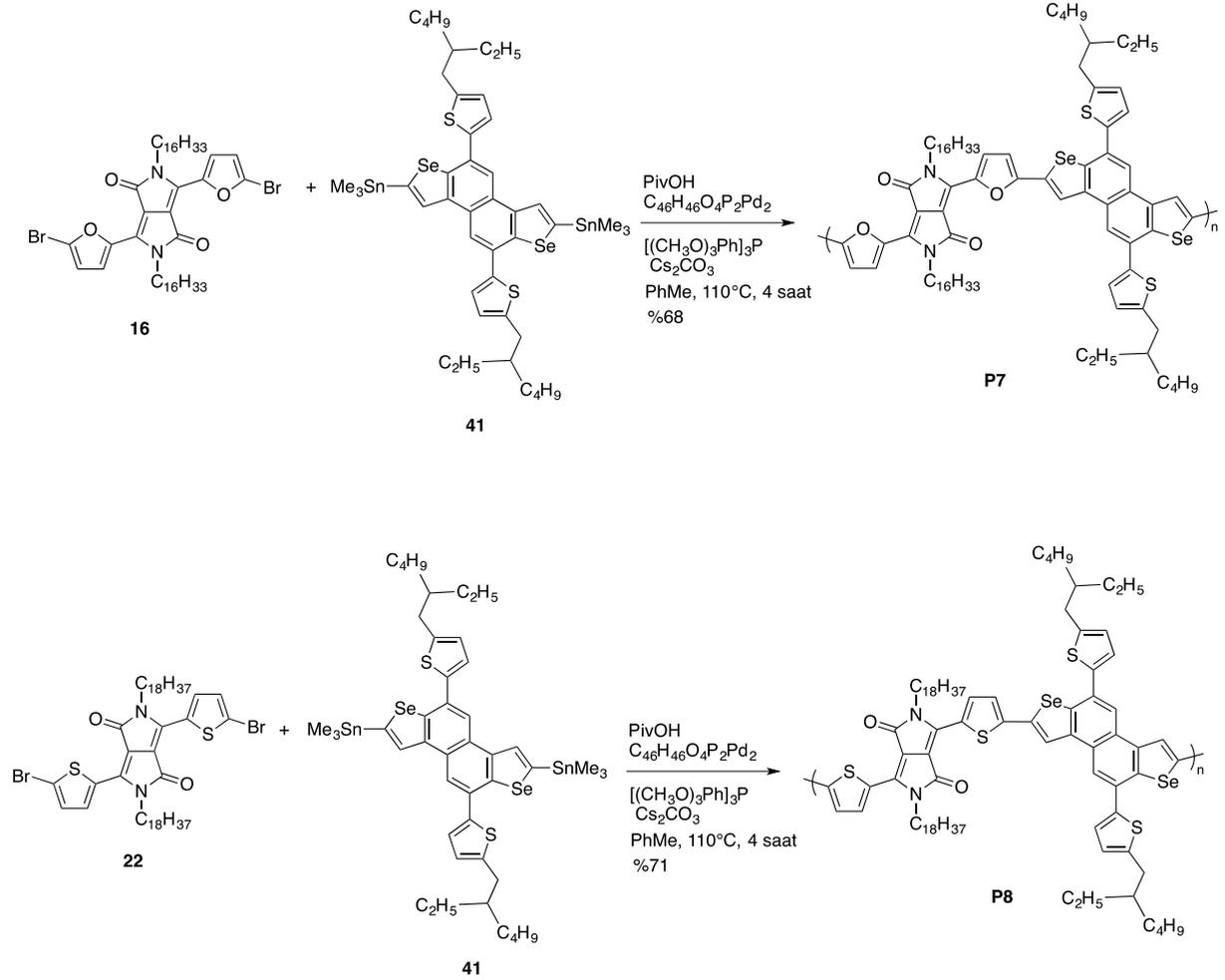
Bileşik **28** iridyum katalizörlüğünde borillenmiş ve bileşik **29** elde edilmiştir. Daha sonra yine sentezi grubumuzda gerçekleştirilen 2-bromo-5-butiltiyofen bileşiği ile Suzuki eşleşmesi yöntemi kullanılarak bileşik **30** elde edilmiştir. Burada bileşik **29**'dan bileşik **30**'a geçerken kullanılan tiyofen türevinin sentezinde sorun yaşanmıştır. Normalde 2-etilhekzil olarak sentezlediğimiz malzemede vakum distilasyonu ile saflaştırma sırasında bir grup alkil zinciri kırılmış ve sadece bütül zinciri kalmıştır. Çalışmalara bu şekilde devam edilmiştir. Bileşik **30** da bulunan TIPS grupları TBAF yardımıyla çok yüksek verimde kırılarak bileşik **31** elde edilmiştir. Bileşik **31** iki taraflı bir şekilde kalaylanmış (bileşik **32**) fakat saflaştırma işlemleri ne yazık ki başarılı olamamıştır. Bu noktada diğer izomerin sentezine geçilmiştir (Şekil .



Şekil 15. Özgün donör **41** için uygulanan sentez rotası.

Ticari olarak satılan bileşik **33** tiyonil klorür varlığında klorlanarak bileşik **34** elde edilmiştir. Alkol grupları Tf_2O yardımıyla trifillenecek bileşik **35** elde edilmiştir. Sonagashira eşleşmesi kullanılarak bileşik **36**, daha sonra bu bileşiğin selenyum tozu varlığındaki reaksiyonuyla da bileşik **37**'ye ulaşılmıştır. Burada selenyum atomlarının bağlı olduğu pozisyonlar TIPS grubuyla korunarak bileşik **38** elde edilmiştir. Iridyum katalizörlüğünde yapılan borilasyon reaksiyonunda yüksek verimle bileşik **39**'u vermiştir. Yine laboratuvarlarımızda sentezlenen alkil zincir takılı bromotiyofen bileşiği ile bileşik **39** arasında gerçekleştirilen Suzuki eşleşmesiyle bileşik **40** elde edilmiştir. TIPS gruplar flor anyonu ile kırılarak hedef donör bileşik **41**'e yüksek verimle ulaşılmıştır.

Bir önceki türevde kalaylama ile ilgili yaşanan problemlerden dolayı bu sefer tinleme yapılmamış malzeme **38** direk olarak DHRP tipi polimerleşmede kullanılmıştır. Polimerizasyonlar proje kapsamında sentezlenen ve detayları yukarıda verilen DPP türevleri bileşik **16** ve bileşik **22** ile gerçekleştirilmiştir. Sentez rotası aşağıda verilmiştir (Şekil 16).

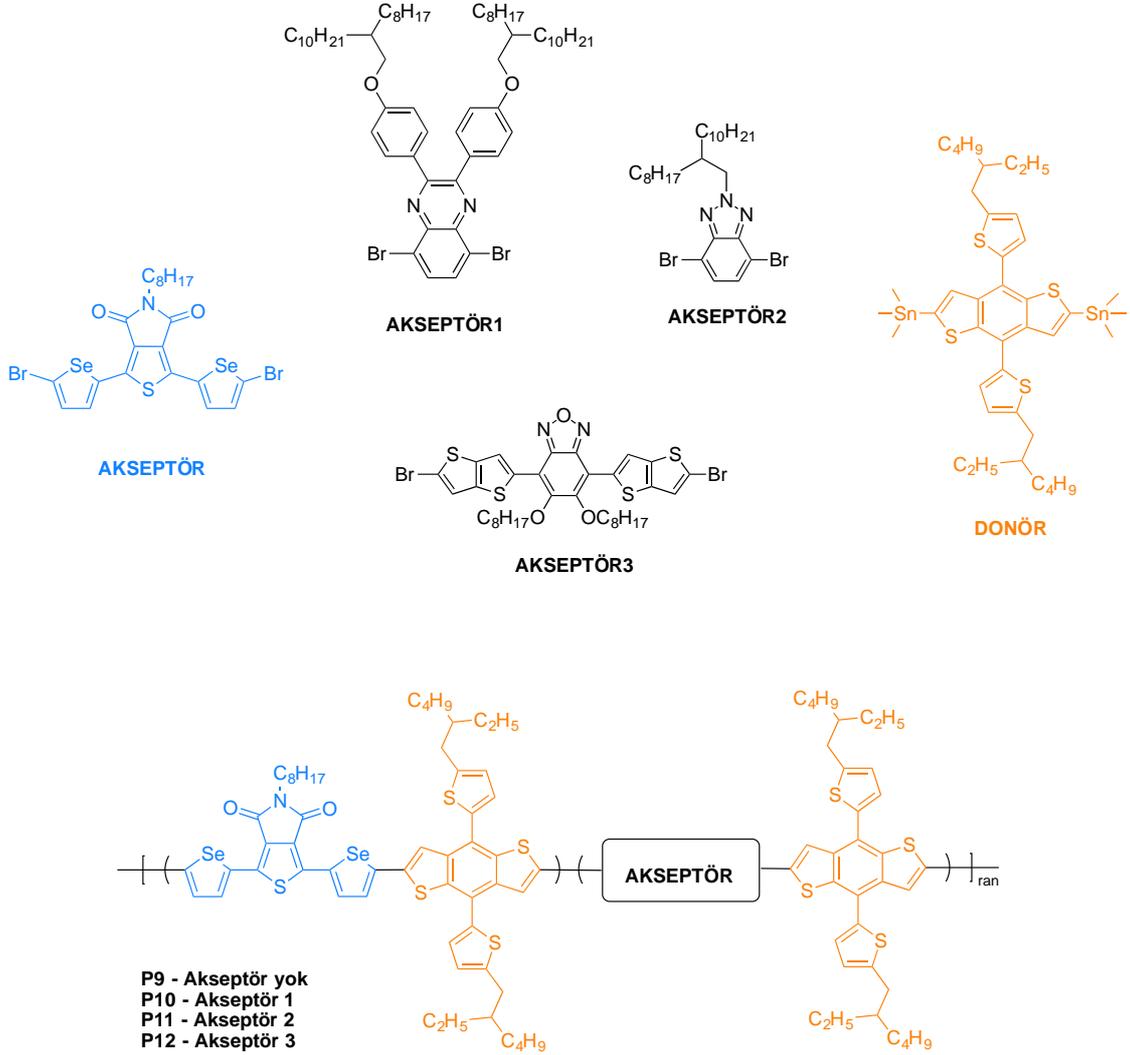


Şekil 16. Hedef polimerler **P7** ve **P8**'in sentezi.

Bileşik **32** içinde kalay işlemi yapılmadan DHRP tipi polimerizasyon ile bileşik **16** ve **22** kullanılarak gerçekleştirilecektir. Proje bitmesine rağmen sentezi takiben güneş hücresi uygulamaları da yapılacaktır.

3.1.4. Polimer 9, Polimer 10, Polimer 11 ve Polimer 12'nin Sentezi

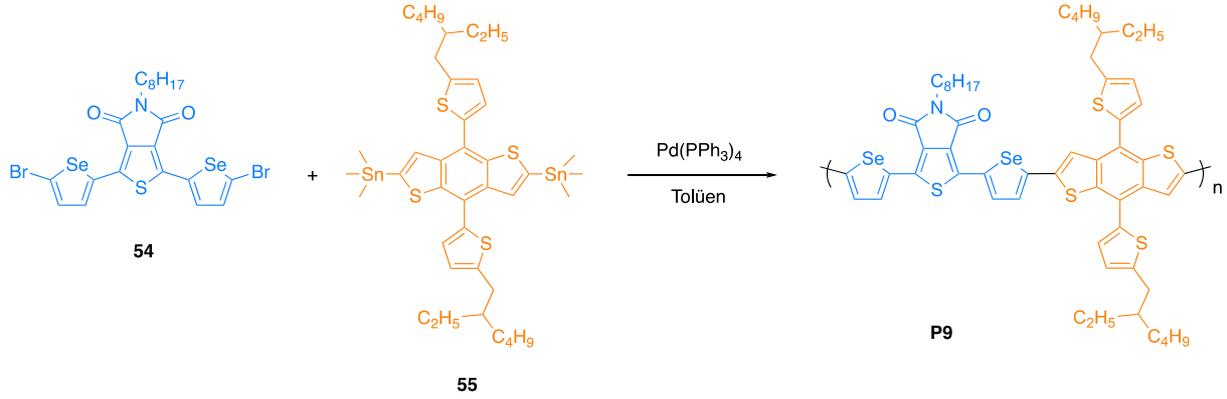
Sentezi hedeflenen polimerin yapısı ve sentezi için gerekli olan modifiye edilmiş donör ve akseptör ünitelerinin yapıları aşağıda verilmiştir (Şekil 17). Literatürde yüksek verimli güneş hücrelerinin geliştirilmesinde sıklıkla kullanılan akseptör ünite grubunu tiyeniropirdion (mavi ile gösterilmiştir) yapıları oluşturmaktadır. Hedeflediğimiz özgün polimerlerin sentezinde bu yapıya ihtiyaç duyulacaktır.



Şekil 17. Sentezi hedeflenen polimerlerin (**P9 – P12**) yapısı ve sentezi için gerekli olan modifiye edilmiş donör ve akseptör ünitelerinin yapıları.

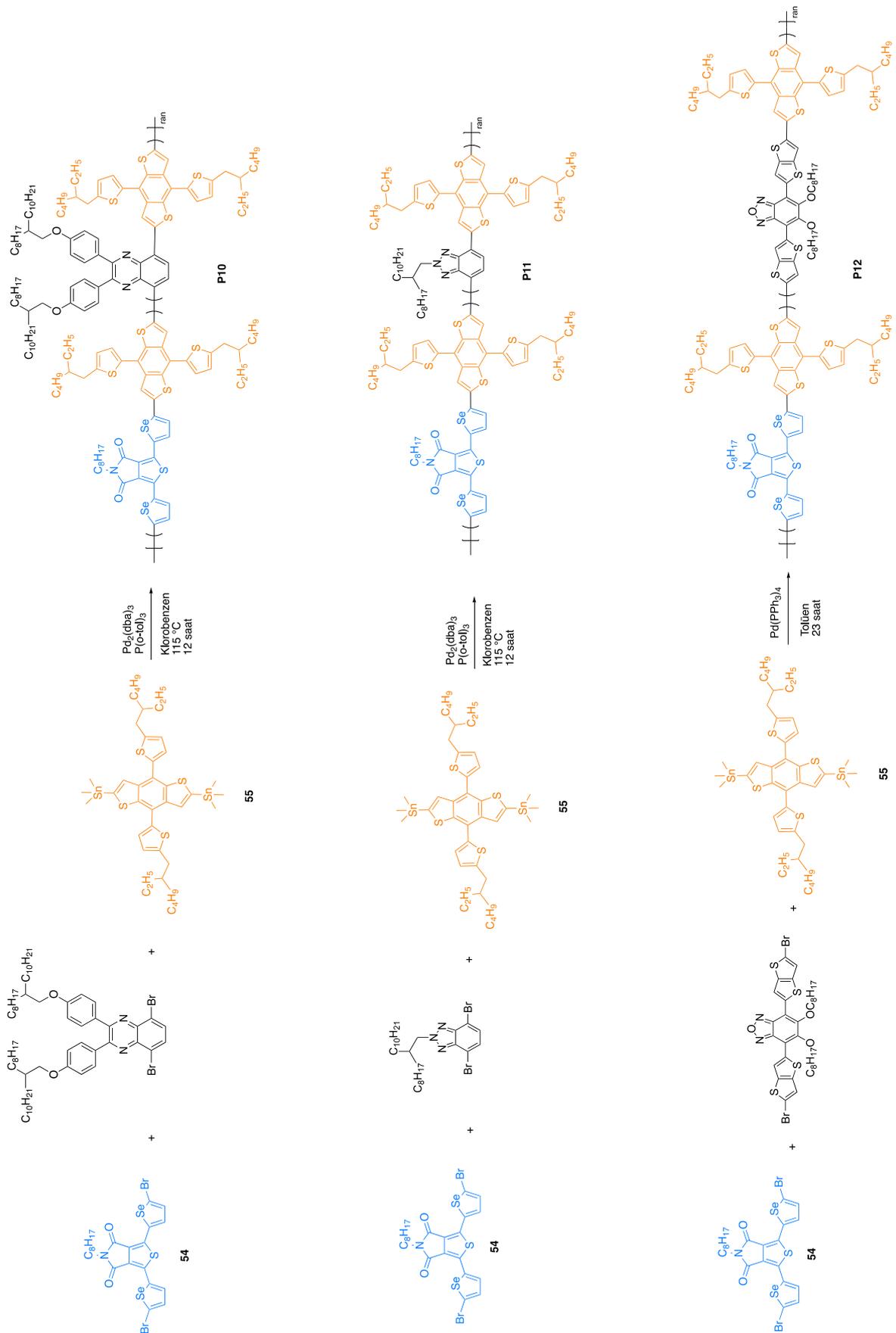
Proje kapsamında öncelikli hedef polimerimiz polimer **9** idi. Aşağıda detaylandırılacağı gibi **P9** sentezlenmiş fakat çözünür olmadığı için güneş hücresi çalışmaları yapılamamıştır. Bu sebeple üzerinde daha uzun alkil zincirleri olan diğer akseptörler de kullanılarak raslantısal kopolimerler **P10**, **P11** ve **P12** sentezlenmiştir. Bu polimerlerden **P12**'nin de çözünürlüğü yeterli olmamıştır. Buna karşın **P10** ve **P11** yüksek çözünürlük göstermiş ve güneş hücresi çalışmaları başarıyla gerçekleştirilmiştir. Bütün polimerlerde ortak olan akseptör (mavi) bileşiğinin sentezi için uygulanan rota aşağıda verilmiştir (Şekil 18).

attırmak adına selenofen köprülü polimerlerin sentezi hedeflenmektedir. Bu hedef doğrultusunda başarıyla sentezlenen bileşik **49** selenofen ile Stille eşleşmesi yöntemi kullanılarak modifiye edilmiştir ve bileşik **53** elde edilmiştir. Bileşik **53** daha sonra NBS varlığında bromlanarak akseptör **54** elde edilmiştir. Bileşik **54** özgündür ve yapıyı içeren polimerlerinde hepsi dolayısıyla özgün polimerlerdir. Bileşik **54** kullanılarak sentezi hedeflenen ilk polimer **P9**'dur. Sentez rotası aşağıda verilmiştir (Şekil 19).



Şekil 19. Hedef polimer **P9**'un sentezi.

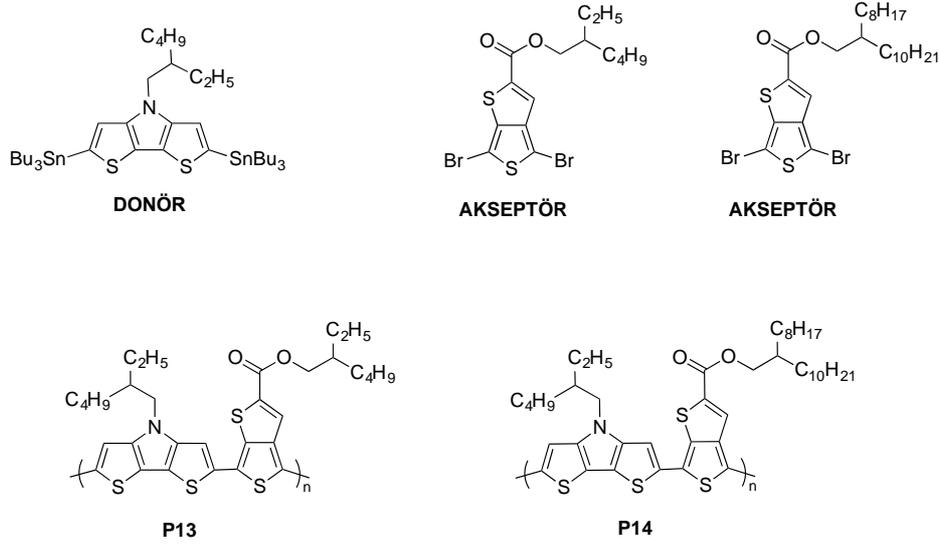
Polimerizasyon reaksiyonu Pd katalizörlüğünde toluen çözücüsünde gerçekleştirilmiştir (Şekil 20). Reaksiyon üç farklı sıcaklık ve sürede denenmiştir (115 °C ve 24 saat, 110 °C ve 16 saat, 95 °C ve 13 saat). Ne yazık ki bütün bu koşullar sonucunda elde edilen polimerler güneş pili çalışmalarını gerçekleştirebilmek için yeterli çözünürlükte olmamıştır. Bunun üzerine yapıya uzun alkil zincirleri olan akseptör ünitleri eklenerek ve rastantısal kopolimerler sentezleme yoluna gidilmiştir. Sentez rotası aşağıda verilmiştir. Polimerizasyon reaksiyonları klorobenzen çözücüsü içinde Pd₂(dba)₃ / P(o-tol)₃ katalitik sistemi kullanılarak başarıyla gerçekleştirilmiştir. Daha sonra çöktürme işlemi ve saflaştırmalar yapılmıştır. Yukarıda da bahsedildiği gibi bu polimerlerden **P12**'nin de çözünürlüğü yeterli olmamıştır. Buna karşın **P10** ve **P11** yüksek çözünürlük göstermiş ve güneş hücresi çalışmaları başarıyla gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar raporun ileri kısımlarında verilecektir.



Şekil 20. Hedef polimer P10, P11 ve P12'nin sentezi.

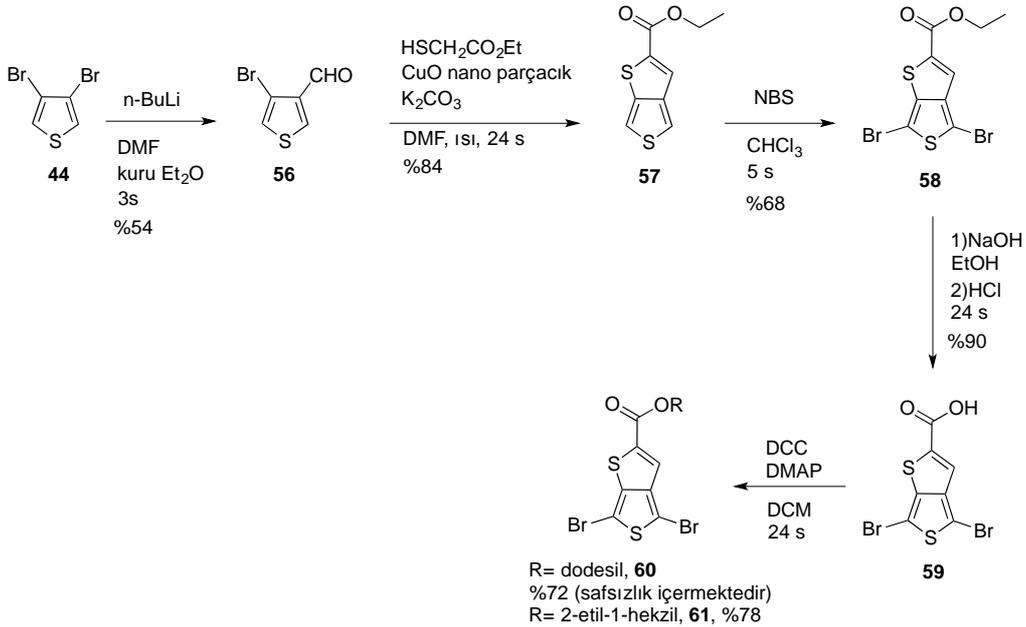
3.1.5. Polimer 13 ve Polimer 14'ün Sentezi

Sentezi hedeflenen polimerin yapısı ve sentezi için gerekli olan modifiye edilmiş donör ve akseptör ünitelerinin yapıları aşağıda verilmiştir (Şekil 21).



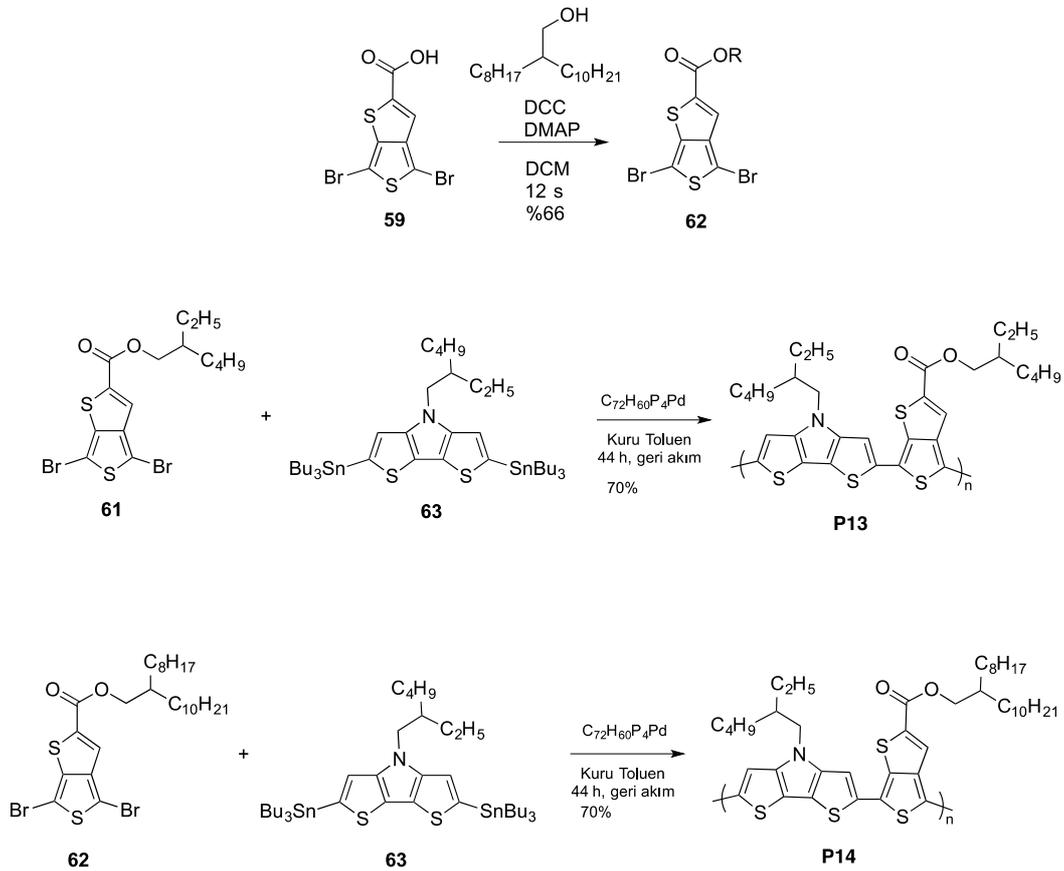
Şekil 21. Sentezi hedeflenen polimerlerin (P13 – P14) yapısı ve sentezi için gerekli olan modifiye edilmiş donör ve akseptör ünitelerinin yapıları.

Literatürde yüksek verimli güneş hücrelerinin geliştirilmesinde sıklıkla kullanılan akseptör ünitelerden biride tiyenyotiyofen (Şekil 15) içeren yapılardır. Hedeflediğimiz özgün polimerlerin sentezinde bu yapıya ihtiyaç duyulmuştur. Bu sebeple proje kapsamında bu yapının sentezi üzerine yoğunlaşmıştır. İzlenen sentez rotası aşağıda verilmiştir (Şekil 22).



Şekil 22. Hedef akseptörler 60 ve 61 için izlenen sentez rotası.

Sentez yukarıda sentezi detaylandırılan dibromo bileşiği **44**'den başlamıştır. Bileşik **44**'de lityum/halojen yer değiştirme reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve elde edilen reaktif ara ürün DMF ile reaksiyona sokularak bileşik **56** elde edilmiştir. Uygun koşullarda **56** üzerinde ikinci tiyofen halkası oluşturularak bileşik **57** elde edilmiştir. NBS ile bromlama bileşik **58**'i vermiştir. Bileşik **58** üzerindeki ester grubu NaOH/EtOH varlığında hidroliz edilerek karboksilik asit **59** elde edilmiştir. DCC eşleşmesi yöntemi kullanılarak farklı iki alkol ile iki adet tiyenyotiyofen türevi (**60** ve **61**) başarı ile sentezlenmiştir. Saflaştırma işlemlerinde ise bileşik **60** ile ilgili sorun yaşanmıştır çünkü malzeme silika üzerinde hızla bozulmaktadır. Bu sebeple bileşik **60**'i içeren polimerler sentezlenememiştir. Buna karşı bileşik **61** saflaştırılmış ve karakterize edilmiştir. Bileşik **61** ve şekil 15'de yapısı verilen ve ticari olarak temin edilen donör yapının polimerizasyonu sonucu elde edilen **P13** çözünürlük açısından sorunlu bulunmuştur. Bu sebeple yapı **61** üzerindeki alkil zincirlerin uzatılmasına karar verilmiştir. Bu uzun alkil zincirlerini içeren tiyenyotiyofen türevi için takip edilen sentez şeması ve polimerizasyon koşulları aşağıda verilmiştir. (Şekil 23).

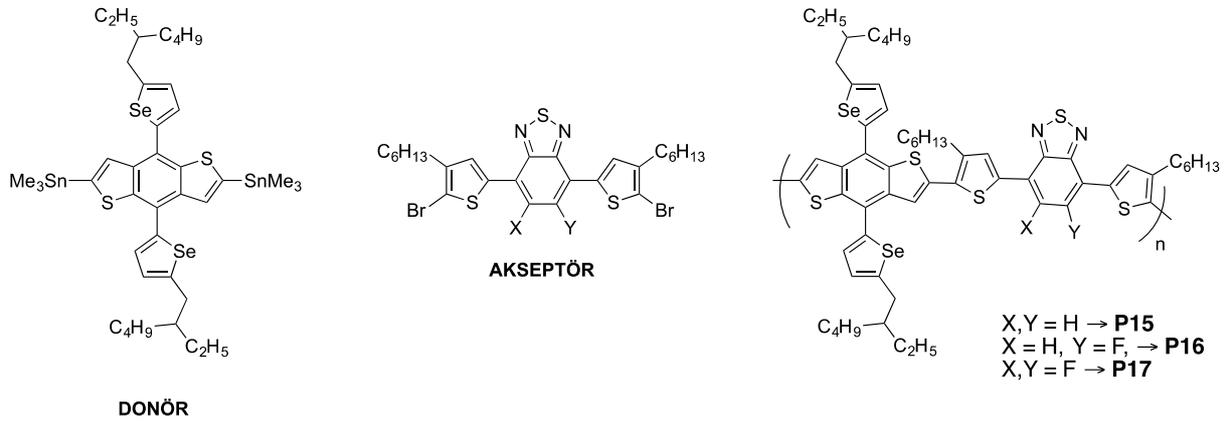


Şekil 23. Hedef akseptör **62** ve hedef polimerler **P13** ve **P14**'ün sentezi.

Yukarıda olduğu gibi DCC eşleşmesi yöntemi kullanılarak bileşik **59** hedef akseptör **62**'ye iyi bir verimle çevrilmiştir. Üretilen akseptörler **61** ve **62** ticari olarak satılan donör **63** ile Stille polimerizasyonu kullanılarak polimerleştirilmiştir. **P14** ile çözünürlük sorunu ortadan kaldırılmıştır ve güneş hücresi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar raporun ilerki kısımlarında verilecektir.

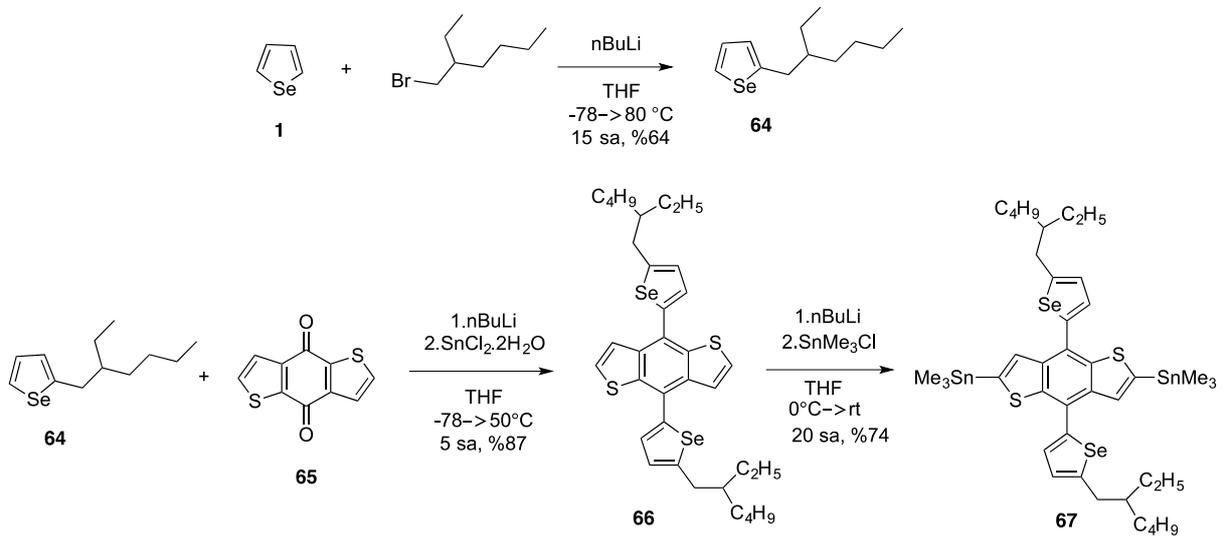
3.1.6. Polimer 15, Polimer 16 ve Polimer 17'in Sentezi

Proje kapsamında kullanılması öngörülen akseptörlerden biride florlanmış benzotiyadiazol ünitesiydi. Sentezi hedeflenen polimerin yapısı ve sentezi için gerekli olan modifiye edilmiş donör ve akseptör ünitelerinin yapıları aşağıda verilmiştir (Şekil 24).



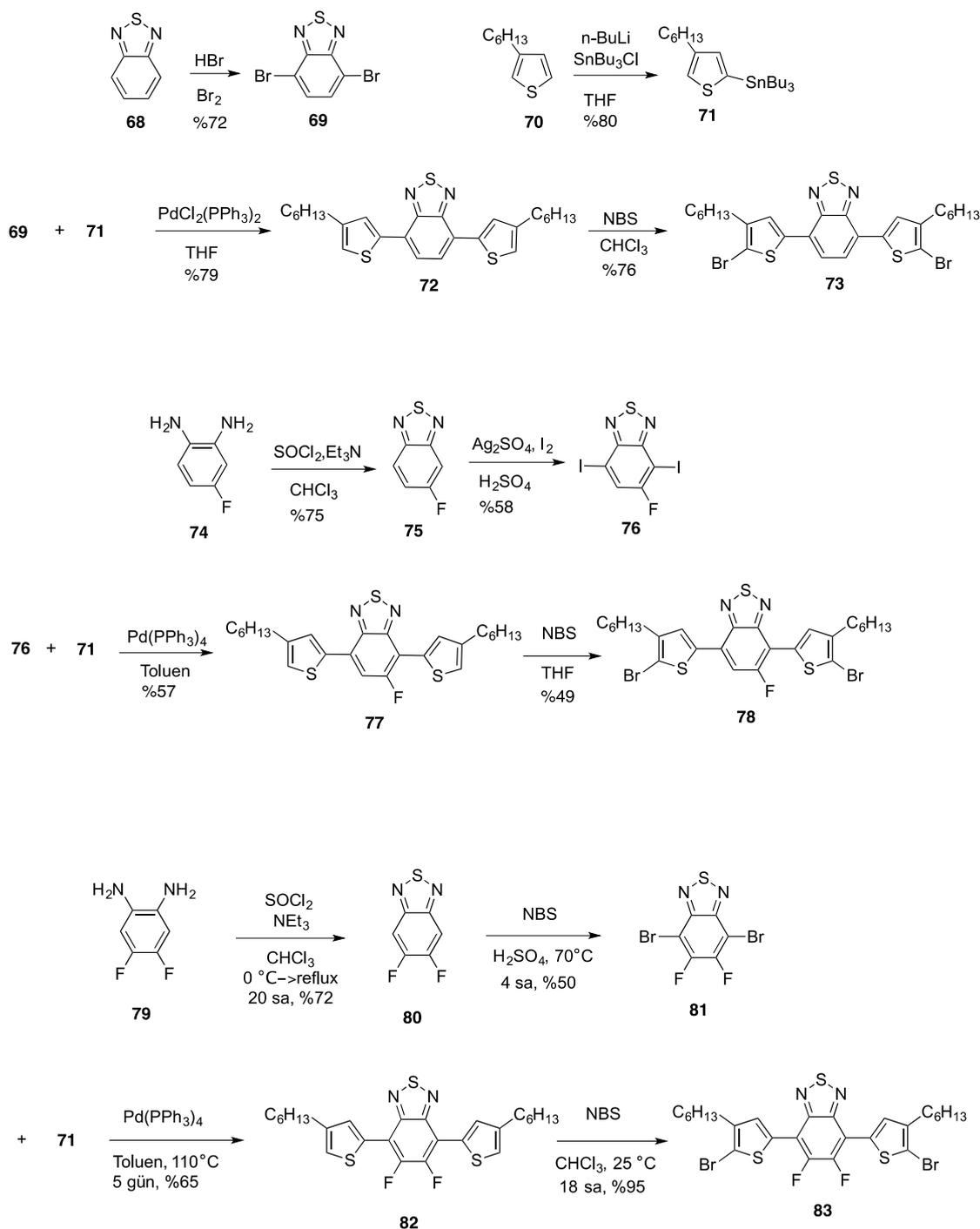
Şekil 24. Sentezi hedeflenen polimerlerin (**P15 – P17**) yapısı ve sentezi için gerekli olan modifiye edilmiş donör ve akseptör ünitelerinin yapıları.

Hedef polimerlerin sentezinde kullanılmak üzere düşünülen donör bileşiği için takip edilen sentez şeması aşağıda verilmiştir (Şekil 25).



Şekil 25. Hedef donör **67** için takip edilen sentez rotası.

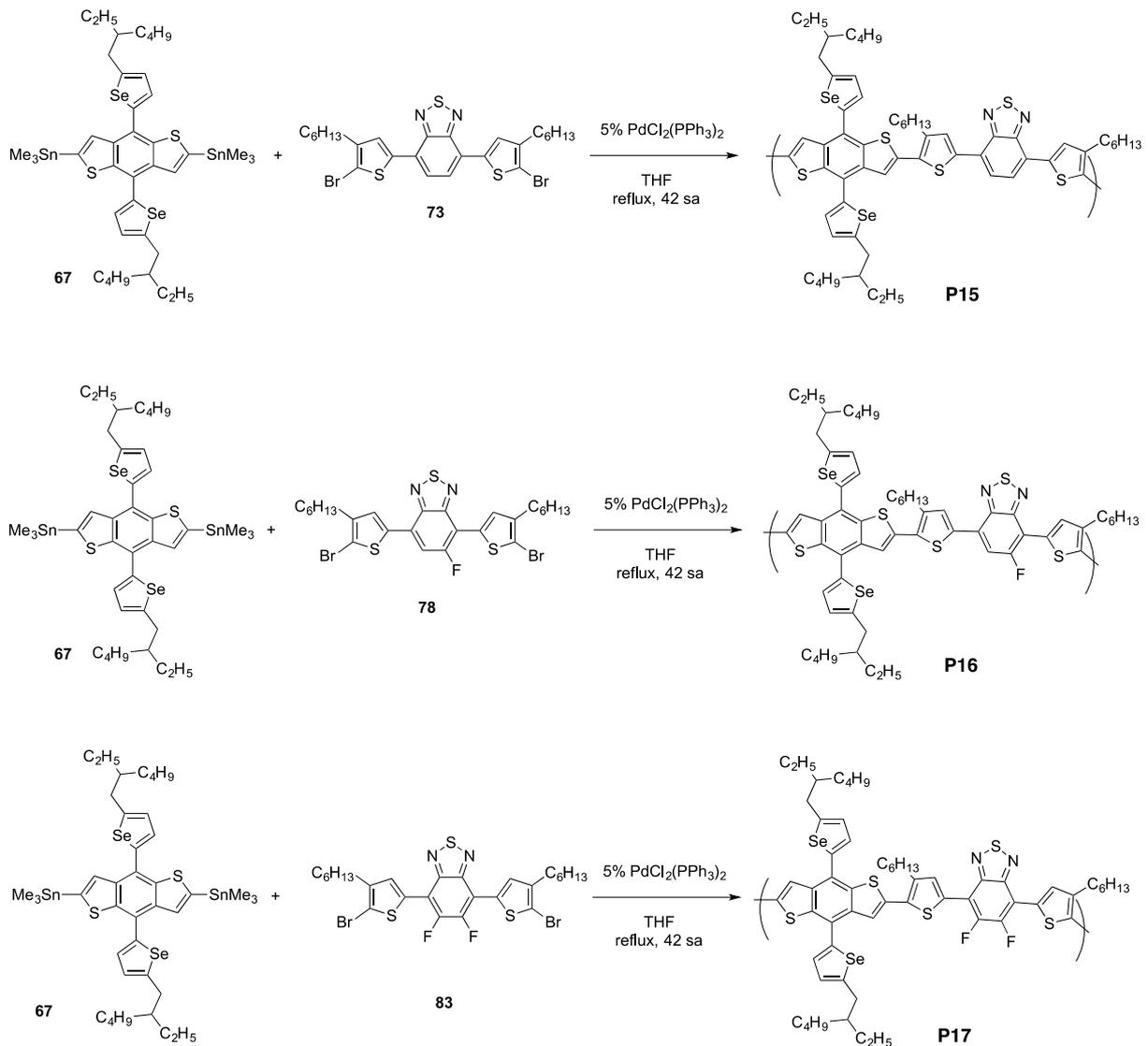
Ticari olarak satılan selenofen (**1**) yine ticari 2-etikhekzilbromür ile n-BuLi varlığında reaksiyona sokularak bileşik **64** elde edilmiştir. Bileşik **64** ticari diketon **65** ile reaksiyona sokulmuştur ve daha sonra kalay klorür ile indirgenerek bileşik **66** yüksek verimle elde edilmiştir. Çift taraflı kalaylama işlemide yüksek verimle başarılarak hedef bileşik **67** elde edilmiştir (Şekil 25). Akseptör ünitelerinin sentezi için takip edilen rota aşağıda verilmiştir (Şekil 26).



Şekil 26. Hedef akseptörler **73**, **78** ve **83** için takip edilen sentez rotası.

Ticari olarak satılan benzotiyadiyazol (**68**) bromlanarak bileşik **69** elde edilmiştir. Yine ticari olarak satılan bileşik **70** kalaylanarak bileşik **71** elde edilmiştir. Bileşik **69** ve **71** Stille eşleşmesi yöntemi ile biraraya getirilerek yapı **72**'ye ulaşılmıştır. Bu yapının NBS ile bromlaması sonucu hedef akseptör **73** elde edilmiştir.

İkinci hedef akseptör için sentez çalışmalarına ticari bileşik **74** ile başlanmıştır. SOCl_2 tabanlı kapama reaksiyonu sonucu bileşik **75** elde edilmiştir. Gümüş sülfat ve iyot varlığında yapılan iyotlama reaksiyonu sonu yapı **76**'ya ulaşılmıştır. Bileşik **76** ve **71** yine Stille eşleşmesi yöntemi kullanılarak biraraya getirilmiş ve yapı **77** elde edilmiştir. Bu yapının NBS ile bromlaması sonucu hedef akseptör **78** elde edilmiştir.



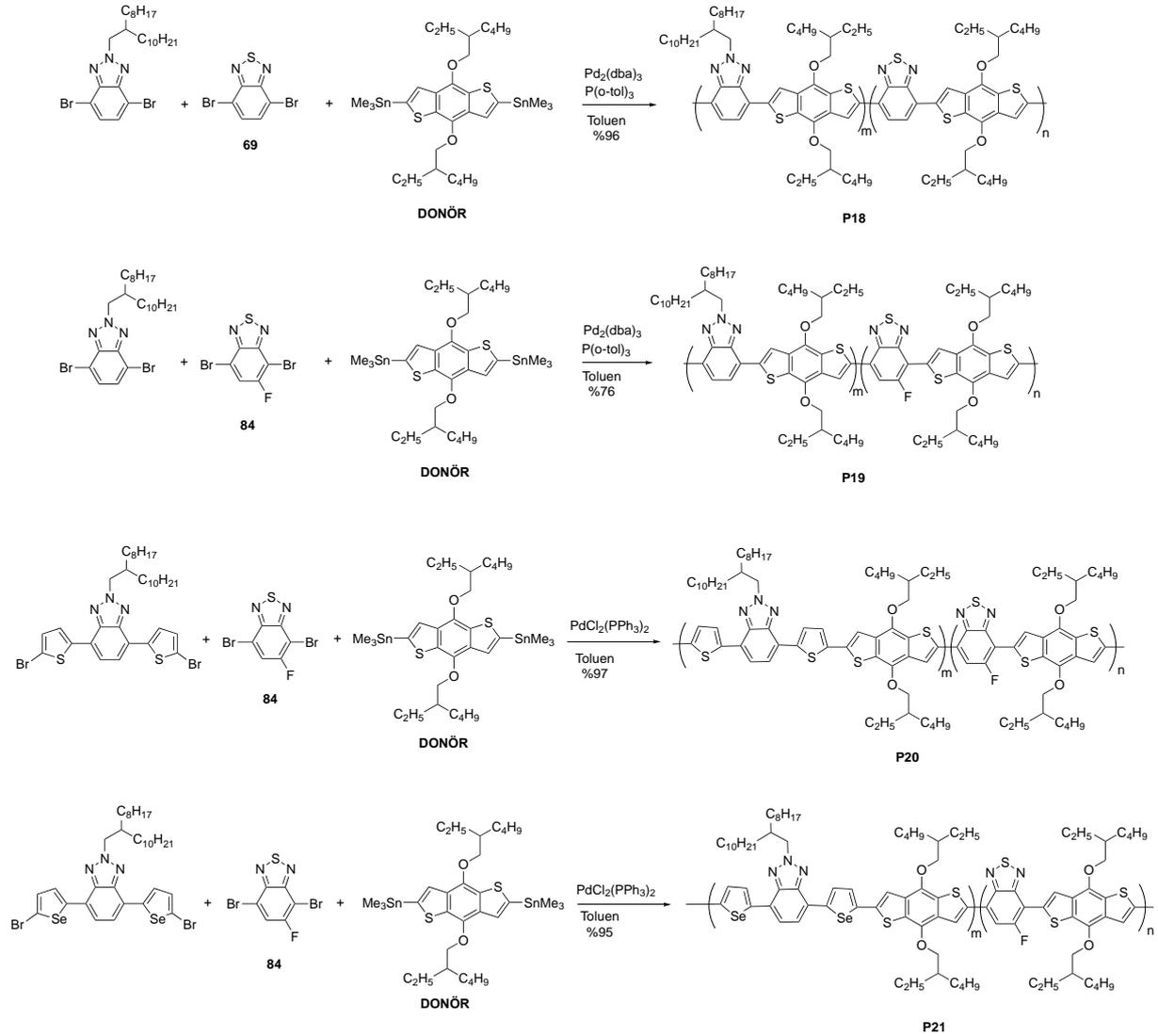
Şekil 27. Hedef polimerler **P15**, **P16** ve **P17**'nin sentezi.

Üçüncü hedef akseptör için sentezi ticari olarak satılan diamin **79**'un tiyoniil klorür varlığında bileşik **80**'e çevrilmesi ile başlamıştır. Asit varlığında NBS ile yapılan bromlama ile dibromo **81** elde edilmiştir. Bileşik **81** ve **71** ile Stille eşleşmesi yardımıyla tepkimeye sokularak bileşik **82** elde edilmiştir ve NBS yardımıyla hedef dibromo bileşiği **83** yüksek verimle elde edilmiştir.

Sentezlenen donör ünite **67** ve akseptör üniteler **73**, **78**, **83** Stille eşleşmesi yöntemi kullanılarak polimerleştirilmiştir ve hedef polimerler **P15**, **P16** ve **P17** başarıyla elde edilmiştir (Şekil 27).

3.1.7. Polimer 18, Polimer 19, Polimer 20 ve Polimer 21'in Sentezi

Florlu benzatiyodiyazol içeren polimer için yukarıdaki polimerlere ek olarak 4 adet rastantısal kopolimer daha proje kapsamında sentezlenmiştir. Sentez rotası aşağıda verilmiştir (Şekil 28).



Şekil 28. Hedef polimerler **P18-P21**'in sentezi.

Benzotriazol içeren akseptörler ve benzotiyadiazol içeren akseptörler ve ticari donör ünitesi kullanılarak polimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyonlar için Stille eşleşmesi yöntemi kullanılmıştır ve yüksek verimler elde edilmiştir. Polimerlere dair güneş hücresi çalışmalarına ileriki kısımlarda yer verilecektir.

3.2. ÖZGÜN POLİMERLER İÇİN SENTEZİ AMAÇLANAN KÜÇÜK MOLEKÜLLER İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

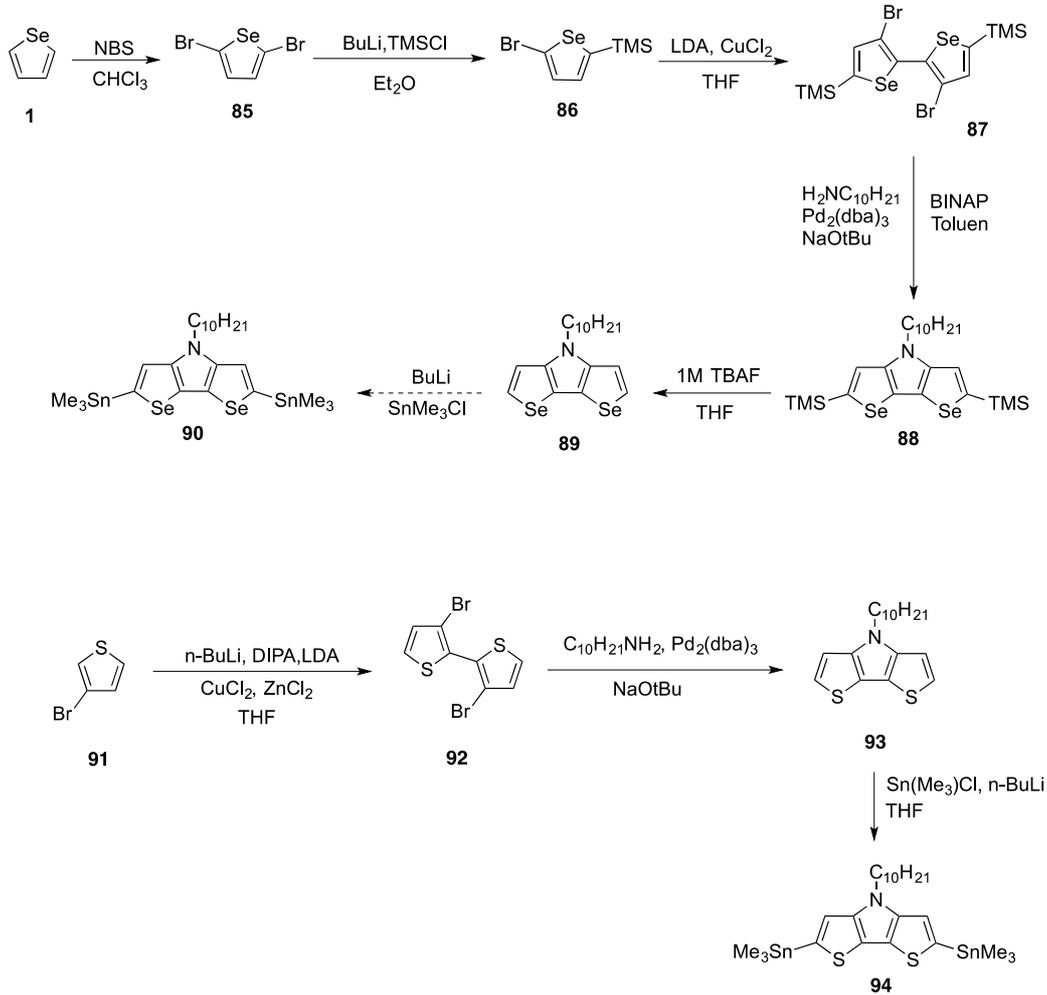
3.2.1. Diselenofenpirol Tipi Donör Malzemeler ile İlgili Çalışmalar

Proje kapsamında sentezi hedeflenen ve daha sonra özgün polimelerde kullanılması planlanan yapılardan biri diselenofenpirol yapısıydı (Şekil 29).



Şekil 29. Diselenofenpirol yapısı.

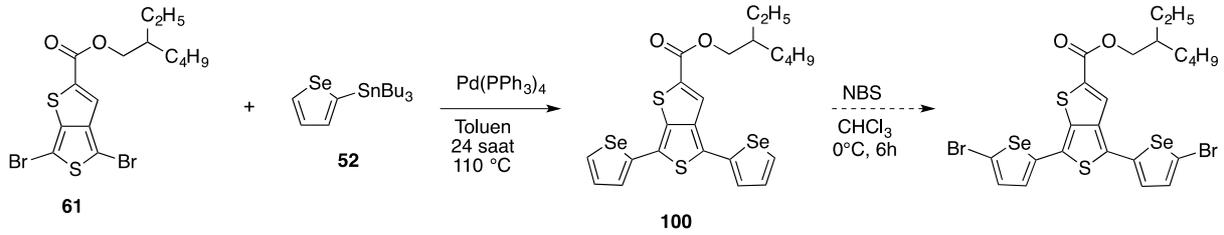
Bu yapının sentezi doğrultusunda yapılan çalışmalar aşağıda detaylandırılmıştır (Şekil 30).



Şekil 30. Yapı 90'nın sentezi doğrultusunda yapılan çalışmalar.

Sentez ticari olarak satılan tiyofenmetil esteri **95** ile başlamıştır. MOMCl ile yapılan Friedel-Crafts benzeri reaksiyon sonucu dikloro bileşiği **96** elde edilmiştir. Bileşik **96** daha sonra Na₂S ile reaksiyona sokularak tiyoeter **97** elde edilmiştir. Ester hidrolizi reaksiyonu bileşik **98**'i vermiştir. Florlama reaksiyonu üzerine çalışmalarımız bütün deneme ve optimizasyonlarımıza rağmen proje sürecinde başarıya ulaşamamıştır.

Bu çalışmalara ek olarak şekil 17'de yapılan polimerlerin soğurmasını daha da yakın kızıl ötesi bölgeye kaydırmak amacıyla bileşik **61**'in selenofen ile modifiye edilmesi öngörülmüştür. Sentez rotası aşağıda verilmiştir (Şekil 32).



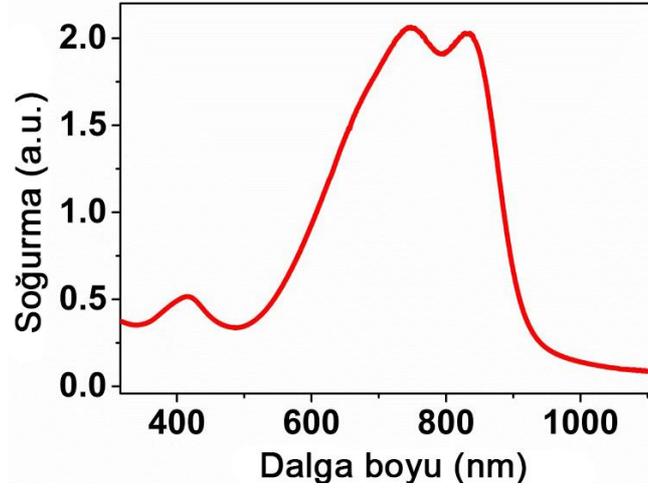
Şekil 32. Selenofen modifiye tiyenotiyofen türevinin sentezi doğrultusunda yapılan çalışmalar.

Daha önce sentezinden bahsedilen bileşikler **61** ve **52** Stille eşleşmesi yöntemi ile bir araya getirilmiş ve hedef bileşik **100** başarıyla elde edilmiştir. Daha sonra bromlama işlemi de başarıyla gerçekleşmesine rağmen bütün çabalarımız (kolon kromatografisi, kristallendirme, yıkama, preparatif TLC) sonuçsuz kalmış ve hedef dibromo bileşiği saf olarak elde edilememiştir.

3.3. Güneş Hücresi Çalışmaları

3.3.1. Polimer 1, Polimer 2, Polimer 3 ve Polimer 4

P1 yeterli çözünürlüğü göstermediği için güneş hücresi çalışmaları gerçekleştirilememiştir. **P2** ile yapılan öncül cihazlarda çok kötü sonuçlar alındığından **P2** ile ilgili çalışmalarda kısıtlı tutulmuştur. Bu umut kırıcı başlangıca karşın **P3** polimer oldukça heyecan verici sonuçlar göstermiştir. Bu malzemenin güneş pili çalışmaları King Abdullah University of Science and Technology'de görevli olan Yrd. Doç. Dr. Derya Baran ile kurulan ortaklık üzerinden gerçekleştirilmiştir. Öncelikle polimerin UV-Vis-NIR spektrumu kaydedilmiş ve elde edilen özgün polimerin soğurma maksimumlarının 880 nm ve 927 nm olduğu görülmüştür (Figür 2). Bu çok umut vaat edici bir sonuçtur çünkü malzemenin yakın kızıl ötesi bölgede çok güçlü soğurma yaptığını göstermektedir. Soğurma spektrumundan malzemenin optik bant aralığı 1,34 eV olarak belirlenmiştir. Daha sonra siklik voltametri çalışmaları yapılarak malzemenin HOMO seviyesinin 5,46 eV, LUMO seviyesinin 3,81 elektronik bant aralığının da 1,65 eV olduğu belirlenmiştir.

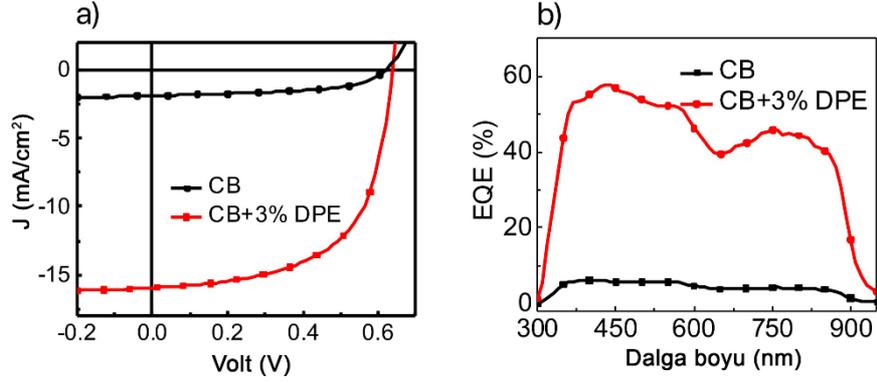


Figür 2. P3 UV-Vis-NIR Spektrumu

Daha sonra güneş pili fabrikasyon çalışmalarına geçilmiştir. Cihaz yapısı şu şekildedir: ITO/ZnO/P3:PC71BM/MoO_x/Ag. Bu yapı literatürde ters yapı olarak bilinir. Proje kapsamında gümüş nanotellerden elektrot yapacağımız için bu tersine yapı ile çalışmak daha uygun bulunmuştur. İlk yapılan pillerin verimleri %0,15 ile %0,93 arasında değişmektedir. Daha sonra bir dizi optimizasyon çalışması yapılmıştır. Bunlar polimer:PCBM oranı, kalınlık optimizasyonları ve eklenti etkisidir. Yapılan optimizasyonlar sırasında en önemli etkinin eklenti katkısı olduğu gözlemlenmiştir. Aşağıdaki tabloda görüleceği gibi eklenti katkısı ile pil verimi 10 kattan fazla artırılmıştır (Tablo 1, Figür 3).

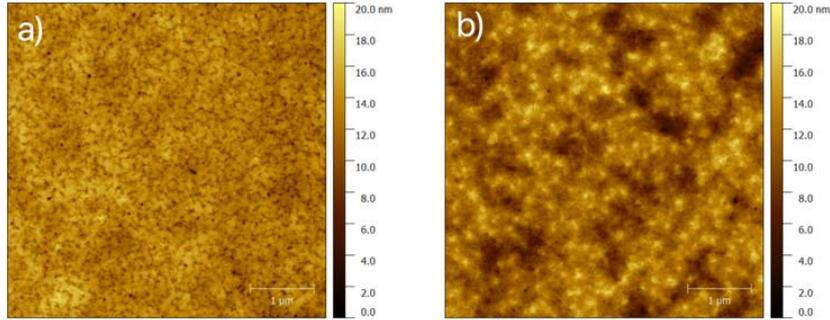
Tablo 1. Cihaz veriminin eklenti (difeni eter) ile değişimi

	<i>J_{sc}</i>	<i>V_{oc}</i>	<i>FF</i>	<i>En yüksek verim</i>	<i>Ortalama verim</i>
Klorobenzen	1,66	0,63	50,0	0,52	0,47
Klorobenzen 3%Difeni Eter	16	0,64	60,4	6,16	6,02



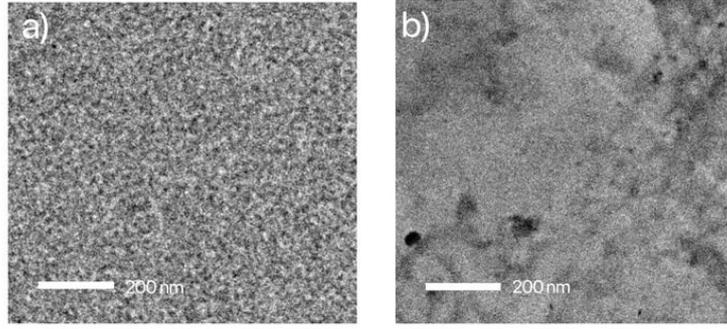
Figür 3. a) P3:PC71BM cihazlarının J-V eğrileri eklentili ve eklentisiz b) EQE spektrumları eklentini ve eklentisiz

Yapılan detaylı çalışmalar bu eklenti etkisinin film morfolojisinde iyileştirmeden kaynaklandığını göstermektedir. AFM çalışmalarından net olarak görüleceği gibi eklenti olmadığı durumda büyük polimer ve PCBM adaları görülmektedir (Figür 4). Eklentiden sonra ada boyutları küçülmüş ve etkin bir morfoloji elde edilmiştir.



Figür 4. Topografi resimleri a) %3 eklenti bulunan aktif katman ve b) eklentisiz aktif katman

Benzer sonuçlar TEM çalışmalarında da net olarak görülmektedir (Figür 5). Eklenti olan aktif katmanlarda PCBM'nin çok iyi şekilde dağıldığı ve eksiton ayrılması ve yük taşıması için çok uygun olan birkaç on nanometrik nanofiberler oluşturduğu gözlemlenmektedir.



Figür 5. TEM resimleri a) %3 eklenti bulunan aktif katman ve b) eklentisiz aktif katman

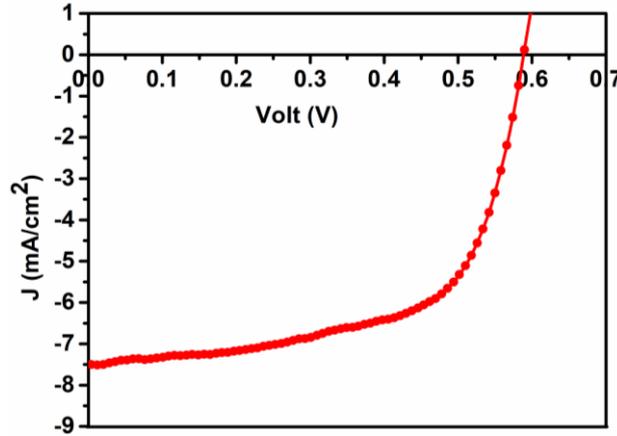
Bu çalışmalara ek olarak yük taşıma mobiliteleri de ölçülmüştür. Eklenti olmayan filmlerde PCBM büyük adasal yapısından kaynaklı olarak elektron mobilitesi delik mobilitésinin neredeyse on katıdır. Eklenti ile birlikte polimer:PCBM karışımının iyileştirilmesiyle dengeli delik/elektron mobilitesi değerleri elde edilmiştir. Bu da eklentili olan aktif katmanı içeren güneş pillerinin neden daha yüksek FF değerine sahip olduğu açıklamaktadır. **Yapılan çalışmalar sonucunda yakın kızıl ötesinde soğurma yapan polimerler düşünüldüğünde %6,16'lık çok yüksek bir verim elde edilmiştir. Projemizin hedefi yarı şeffaf %5 üzerinde verim veren güneş hücreleri üretmektir. Bu %6,16'lık sonuç bu hedefin başarılması doğrultusunda çok önemli bir adım olarak karşımıza çıkmıştır.**

Literatürde aynı akseptör üniteye sahip bir polimerde farklı alkil zincirlerinin verimi etkilediği gözlemlenmiştir.^[22] Çalışmada optimum uzunluğun C16 olduğu ve C18 göre daha iyi sonuç verdiği görülmektedir. Bu sebeple **P3** polimerine ek olarak **P4** polimeride sentezlenmiştir ve güneş hücresi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. **P4**'ün soğurma maksimumları 756 nm ve 842 nm'de gözlenmiştir bu da yakın kızıl ötesi bölgedeki güçlü soğurmayı göstermektedir. Bu çalışmada **P4:PC₇₁BM** (donör : akseptör) içeren güneş hücreleri yapılmıştır. Bu güneş hücreleri hazırlanırken ITO kaplı alttaşların temizlenmesi ve ZnO tabakasının hazırlanması ve kaplanması daha önce tarif edildiği gibi yapılmıştır. Aktif tabaka çözeltisi farklı polimer PC₇₁BM oranlarında %3 konsantrasyonda klorobenzen içinde hazırlanmıştır. Aktif tabaka solüsyonlarına %3 oranında difenileter çözücü eklentisi ilave edilmiştir. Hazırlanan aktif tabaka çözeltisi 0,45 mikrometre por boyutuna sahip PTFE filtreden süzölmüştür. Süzölen çözelti eldivenli kabin sistemi içerisinde dönel kaplama yöntemiyle kaplanmıştır. 5nm MoO₃ ve 100nm Ag elektrot eldivenli kabin sistemi içinde buharlaştırılmıştır. Nihai cihaz mimarisi Cam / ITO / ZnO / polimer: PC₇₁BM / MoO₃ (5nm) / Ag (100nm) şeklindedir. Bu cihazın akım yoğunluğu-voltaj eğrisi figür 6'da gösterilmektedir. Fotovoltaik parametreler Tablo 2'de özetlenmiştir. Bu polimer kullanılarak 1:3 polimer PCBM oranıyla 0,59V açık devre voltajı, 7,51 mA/cm², 0,625 dolum faktörüyle %2,77 verime ulaşılmıştır. Akım değerlerine arttırmak için optimizasyon çalışmalarımız devam etmektedir. Burada verilen öncül optimizasyon

çalışmalarımız alkil uzunluğunda bizim polimerimiz için C18 zincirinin C16'dan daha iyi sonuç verdiğini göstermektedir.

Tablo 2. P4 polimeri kullanılarak üretilen güneş hücrelerinin fotovoltmik parametreleri

Polimer:PC₇₁BM	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm²)	FF	PCE (%)
1:2	0,59	4,81	0,50	1,42
1:3	0,59	7,51	0,625	2,77
1:4	0,60	5,02	0,58	1,75



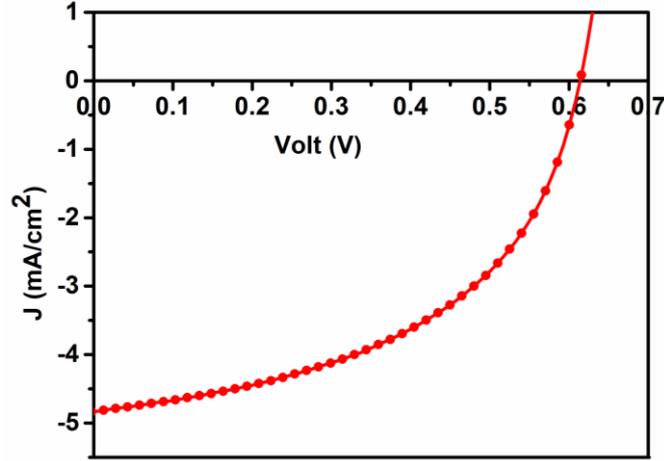
Figür 6. P4:PC₇₁BM (1:3) içeren güneş hücresinin akım yoğunluğu voltaj eğrisi

3.3.2. Polimer 5 ve Polimer 6

P6 çok yakın zamanda sentezlenmiştir ve saflaştırma işlemleri devam etmektedir. **P5** için yapılan öncül güneş hücresi çalışmaları burada özetlenmiştir. Bu çalışmada **P5** : PC₇₁BM (donör : akseptör) içeren güneş hücreleri yapılmıştır. Bu güneş hücreleri hazırlanırken ITO kaplı alttaşların temizlenmesi ve ZnO tabakasının hazırlanması ve kaplanması daha önce tarif edildiği gibi yapılmıştır. Aktif tabaka çözeltisi farklı polimer PC₇₁BM oranlarında %3 ve %2 konsantrasyonda klorobenzen içinde hazırlanmıştır. %3 ve %2 konsantrasyonda hazırlanan aktif tabaka çözeltileri yeterince çözünmediği için deneylere %1.5 konsantrasyonla devam edilmiştir. Aktif tabaka solüsyonlarına %3 oranında difenileter çözücü eklentisi ilave edilmiştir. Hazırlanan aktif tabaka çözeltisi 0,45 mikrometre por boyutuna sahip PTFE filtreden süzümüştür. Süzülen çözelti eldivenli kabin sistemi içerisinde dönel kaplama yöntemiyle kaplanmıştır. 5nm MoO₃ ve 100nm Ag elektrot eldivenli kabin sistemi içinde buharlaştırılmıştır. Nihai cihaz mimarisi Cam /ITO /ZnO / polimer: PC₇₁BM / MoO₃ (5nm) / Ag (100nm) şeklindedir. Fotovoltmik parametreler Tablo 3'de özetlenmiştir. En yüksek fotovoltmik verim 1:2 polimer PCBM oranında bulunmuştur. Bu güneş hücreleriyle %1,47 güç çevirim verimine ulaşılmıştır (Figür 7).

Tablo 3. P5 polimeri kullanılarak üretilen güneş hücrelerinin fotovoltaik parametreleri

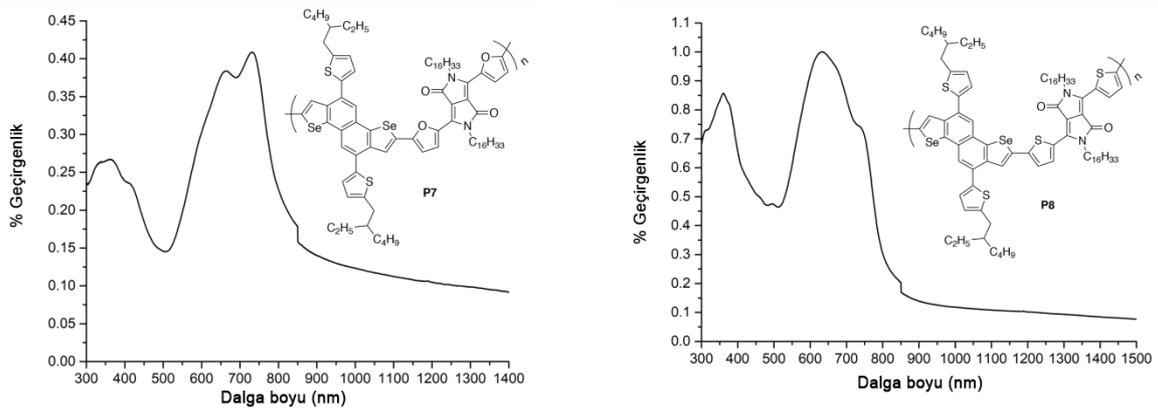
Polimer:PC ₇₁ BM	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	PCE (%)
1:1	0,63	2,29	0,54	0,78
1:2	0,61	4,83	0,50	1,47
1:3	0,59	3,00	0,44	0,78



Figür 7. P5 : PC₇₁BM (1:2) içeren güneş hücresinin akım yoğunluğu voltaj eğrisi

3.3.3. Polimer 7 ve Polimer 8

P7 ve **P8**'in sentezi ve saflaştırılması çok yakın zamanda tamamlanmıştır. Malzemelerin karakterizasyonunun tamamlanmasının ardından güneş hücresi çalışmaları gerçekleştirilecektir. Polimerlerin yakın kızıl ötesi bölgede soğurması olup olmadığı görülmek üzere saflaştırılan polimerlerin UV-Vis-NIR spektrumları kaydedilmiştir. Sonuçlar aşağıda verilmiştir (Figür 7-8).



Figür 8. P7 ve P8'in UV-Vis-NIR spektrumları

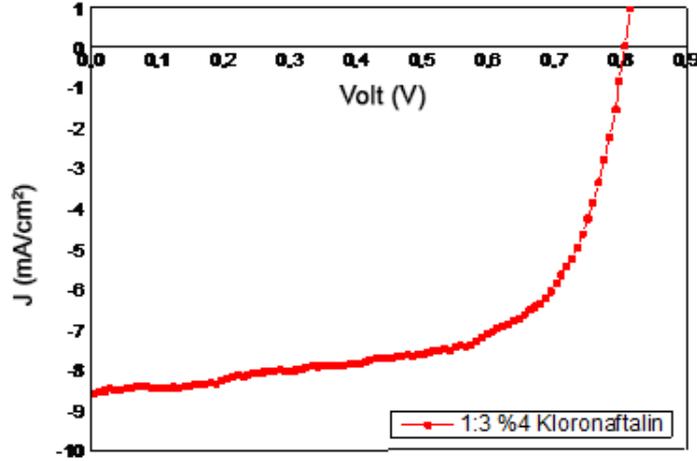
P7 662 nm ve 733 nm de soğurma maksimumuna sahiptir. Spektrum net bir şekilde malzemenin yakın kızıl ötesi bölgede soğurma yaptığını göstermektedir. Ayrıca soğurma 900 nm'e kadar devam etmektedir. **P8** 636 nm'de soğurma maksimumuna sahiptir. Buna ek olarak 743 nm güçlü bir soğurma omzu bulunmaktadır. **P8**'in de soğurması 900 nm'ye kadar uzanmaktadır.

3.3.4. Polimer 9, Polimer 10, Polimer 11 ve Polimer 12

P9 ve **P12** çözünürlük sorunları sebebiyle çalışılmamıştır. **P10** ve **P11** ise klorlu çözücülerde yüksek çözünürlüğe sahiptir. Polimerin UV-Vis-NIR spektrumları yakın kızıl ötesi bölgedeki soğurmalarının zayıf olduğunu göstermiştir. **P10**'nun soğurma maksimumu 576 nm'de **P11**'in soğurma maksimumu ise 588 nm'de gözlemlenmiştir. İki polimer için soğurma 730 nm'ye kadar uzanmaktadır. **P10** için yapılan optimizasyon çalışmaları tablo 4'de özetlenmiştir.

Tablo 4. P10 içeren güneş hücreleri için yapılan optimizasyon çalışmaları

Polimer	Çözücü	Eklenti (Kloro-naftalin)	%	Polimer: PC ₇₀ BM	Rpm	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
KB	KB		2,5	1:3	1500 + 2000	0,783	5,760	67	3,01
CHCl ₃	KB		2,5	1:2	750 + 1500	0,791	2,748	51	1,12
			2,5	1:2	1500 + 2000	0,759	4,199	47	1,42
			2,5	1:3	750 +1500	0,783	3,317	61	1,59
			2,5	1:3	1500 + 2000	0,790	4,854	61	2,34
			2,5	1:4	750 +1500	0,679	2,523	55	0,95
			2,5	1:4	1500 + 2000	0,703	3,172	53	1,18
CHCl ₃	KB		2,0	1:3	750 + 1500	0,758	2,427	50	0,92
			2,0	1:3	1000 +1500	0,815	3,320	68	1,58
			2,0	1:3	1500 + 2000	0,791	4,290	55	1,85
			2,0	1:3	1700 + 2200	0,799	4,854	60	2,34
CHCl ₃	o-DCB		2,5	1:3	1500 + 2000	0,521	3,720	44	0,85
CHCl ₃	KB	2%	2,5	1:3	1500 + 2000	0,800	5,897	62	2,92
CHCl₃	KB	4%	2,5	1:3	1500 + 2000	0,815	8,612	68	4,78



Figür 9. P10 polimerinin optimizasyon sonucu en iyi sonuç veren cihazın I-V eğrisi
 Polimer sokset ekstraksiyonu sırasında CHCl_3 fazından sonra klorobenzen (KB) fazına da polimer gelmiştir. Bu iki polimerin çalışmaları ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. CHCl_3 fazına gelen polimerin miktarı daha fazla olduğundan ana optimizasyonlar bu sistemle yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda %4,78'lik önemli bir sonuç elde edilmiştir. Bu sonuç %4'lük kloronaftalin eklentisi ile gerçekleşmiştir. Burada dikkat çeken sonuç ise CHCl_3 fazından gelen polimerin %1,85 verim gösterdiği koşullarda KB'den gelen polimer %3'ün üzerinde verim vermiştir. Bu da doğru optimizasyonla KB'den gelen polimerin veriminin %7 mertebesine ulaşabileceğine işaret etmektedir.

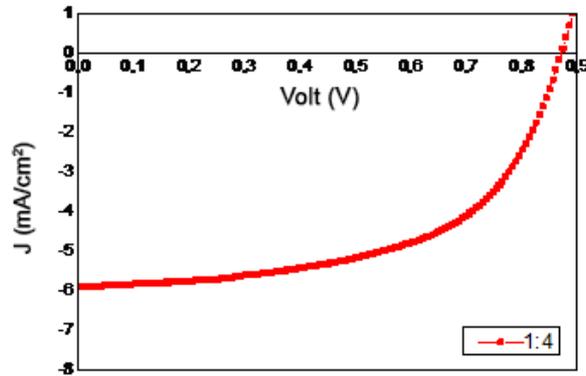
P11 in sadece öncül çalışmalar gerçekleştirilmiştir fakat sonuçlar umut vericidir. **P11** polimerinde sadece CHCl_3 fazında polimer toplanmıştır. Bu polimerin optimizasyonu için yapılan çalışmaların sonuçları gösteren tablo aşağıdadır (Tablo 5).

Tablo 5. P11 için yapılan öncül güneş hücresi optimizasyonları

Polimer: <i>PC₇₀BM</i>	%	Rpm	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	PCE (%)
1:2	2,5	500 (45s) + 1000 (15s)	3,176	0,497	0,64
1:2		750 (45s) + 1500 (15s)	3,823	0,574	0,95
1:3		500 (45s) + 1000 (15s)	4,894	0,593	1,24
1:3		750 (45s) + 1500 (15s)	3,317	0,574	0,80
1:3		500 (45s) + 1000 (15s)	4,137	0,526	1,04
1:3		1000 (45s) + 1500 (15s)	2,855	0,458	0,66
1:4		500 (45s) + 1000 (15s)	4,649	0,663	1,61
1:4		1000 (45s) + 1500 (15s)	3,410	0,480	0,72
1:4		300 (45s) + 750 (15s)	4,453	0,857	2,23
1:4		500 (45s) + 1000 (15s)	3,972	0,819	2,06

1:5		500 (45s) + 1000 (15s)	3,563	0,819	1,77
1:5		1000 (45s) + 1500 (15s)	2,641	0,797	1,13
1:4		200 (45s) + 750 (15s)	3,528	0,789	1,50
1:4		400 (45s) + 1000 (15s)	3,938	0,729	1,42
1:4		500 (45s) + 1000 (15s)	3,981	0,819	1,79
1:4		600 (45s) + 1200 (15s)	4,231	0,774	1,82
1:4		250 (45s) + 1000 (15s)	6,252	0,872	2,72
1:4		600 (45s) + 1200 (15s)	5,958	0,864	2,73
1:4		800 (45s) + 1500 (15s)	5,231	0,834	2,32
1:4	2	250 (45s) + 1000 (15s)	4,654	0,777	1,45
1:4	2	600 (45s) + 1200 (15s)	4,843	0,825	2,26
1:4	3	250 (45s) + 1000 (15s)	5,680	0,849	2,48
1:4	3	600 (45s) + 1200 (15s)	5,908	0,874	2,92

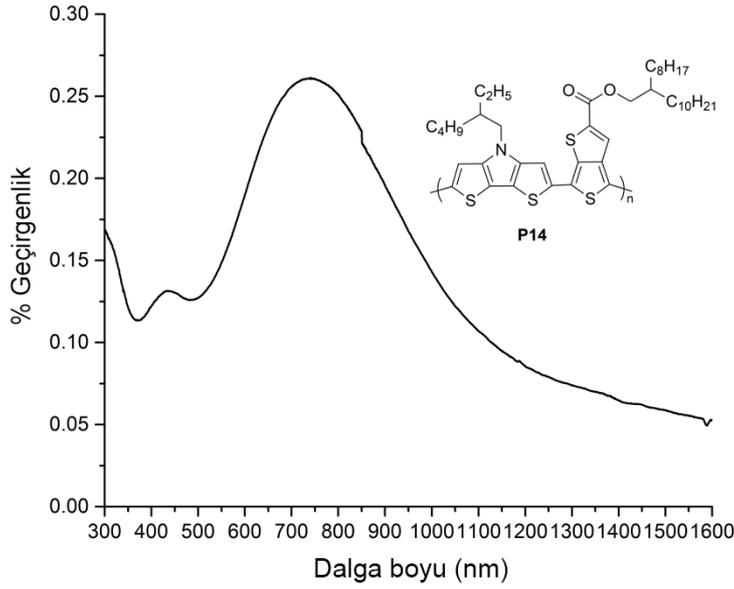
Yapısal olarak benzerlik göster **P10**'da en büyük verim artışı eklenti konmasıyla gerçekleşmiştir. **P11** eklenti konmadan %2,92 verim mertebine ulaşmıştır (Figür 10). Eklentili yapılan çalışmalarda yine %7 verim bandının zorlanacağı düşünülmektedir.



Figür 10. P11'in öncül optimizasyonlar sonrası en iyi I-V eğrisi

3.3.5. Polimer 13 ve Polimer 14

P13 çözünür olmadığından güneş hücresi çalışmaları gerçekleştirilememiştir. **P14** çözünür bir polimerdir. UV-Vis-NIR spektrumu **P14**'ün yakın kızıl bölgede soğurma yaptığını net olarak göstermektedir. Soğurma maksimumu 750 nm de gözlemlenmiştir ve soğurma 1100 nm'ye kadar devam etmektedir (Figür 11).



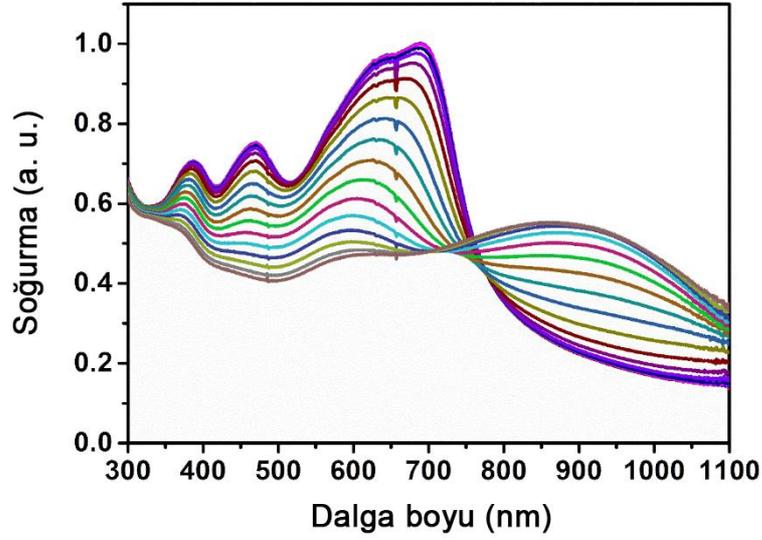
Figür 11. P14 UV-Vis-NIR spektrumu

P14 kullanılarak üretilen güneş hücrelerinde henüz olumlu bir sonuç elde edilememiştir. Dönel kaplama sonucu elde edilen filmler çok ince olmaktadır. Yapılan optimizasyonlar henüz sonuç vermemiştir. Polimerin üzerine kaplandığı PEDOT:PSS katmanı ile olan etkileşiminin zayıp olduğu düşünülmektedir. PEDOT:PSS alternatifi olan PTPD kullanılacaktır. Ayrıca polimer tersine hücre düzeneğinde denenecektir. Yakın kızıl ötesi bölgede güçlü soğurma yapan bu malzemenin değerli olduğu düşünülmektedir ve bu sebeple çalışan bir sistem bulana kadar çalışmalar devam edecektir.

3.3.6. Polimer 15, Polimer 16 ve Polimer 17

P15, P16 ve P17 klorlu çözücülerde yüksek çözünürlük göstermiştir ve üç malzemenin güneş hücresi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Spektroelektrokimya çalışmalarından polimerlerin yakın kızıl ötesi bölgede soğurma yaptığı net bir şekilde gözlemlenmektedir. Ne yazık ki polimerlerin düşük molekül ağırlıkları sebebiyle güneş hücresi performansları istenilen düzeyde olmamıştır. Detaylı sonuçlar aşağıda verilmiştir.

P15: GPC sonuçları polimerin düşük moleküler ağırlıkta olduğunu göstermektedir ($M_n = 8700$ $M_w = 29600$ $PDI = 3.38$). UV-Vis spektrumu (Figür 12) polimerin 800 nm'ye kadar güçlü soğurma yaptığı net olarak ortaya koymaktadır.



Figür 12. P15'in spektroelektrokimya çalışması. Nötral haldeki spektrum (pembe-mor) dikkate alınmalıdır

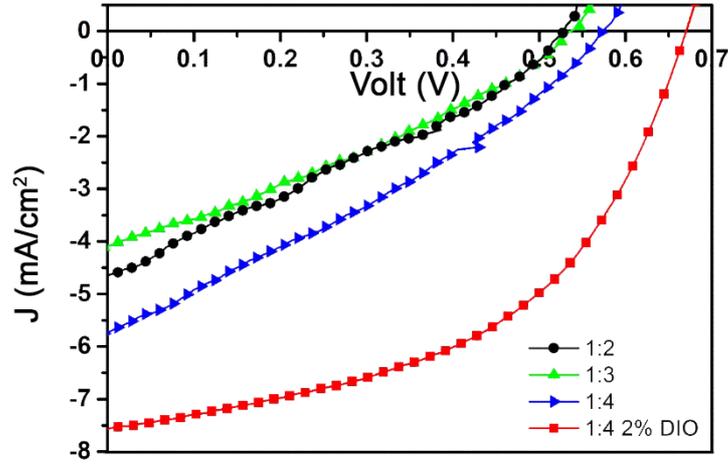
Güneş hücresi optimizasyonlarının sonuçları tablo 6'da özetlenmiştir.

Tablo 6. P15 yapılan güneş hücresi optimizasyonları

<i>P15:PC₇₁BM (w:w)</i>	<i>J_{sc} (mA/cm²)</i>	<i>V_{oc} (V)</i>	<i>J_{max} (mA/cm²)</i>	<i>V_{max} (V)</i>	<i>FF%</i>	<i>PCE%</i>	<i>Katkı Maddesi</i>
1:2 (2%)	4,6145	0,54	2,3513	0,30	35,33	0,71	-
1:3 (2%)	5,6736	0,58	3,1041	0,32	33,13	1,01	-
1:4 (2%)	6,7644	0,65	4,2766	0,45	22,85	1,91	-
1:4 (3%)	6,5479	0,68	3,6546	0,44	27,90	1,62	-
1:4 (3.5%)	6,6000	0,69	3,8862	0,49	23,92	1,89	-
1:4 (4%)	7,8274	0,68	4,5962	0,43	26,93	2,00	-
1:4 (4%)	7,2128	0,67	3,9806	0,43	28,23	1,34	500 rpm
1:4 (4%)	7,5694	0,70	4,7215	0,50	22,44	2,37	1000 rpm
1:4 (4%)	7,0289	0,66	4,5424	0,46	22,20	2,11	1% DIO
1:4 (4%)	7,5559	0,67	5,4339	0,46	20,25	2,52	2% DIO
1:4 (4%)	6,9542	0,66	5,0181	0,45	20,33	2,48	3% DIO
1:4 (4%)	6,9586	0,68	4,6651	0,48	21,31	2,22	2% DIO, MeOH

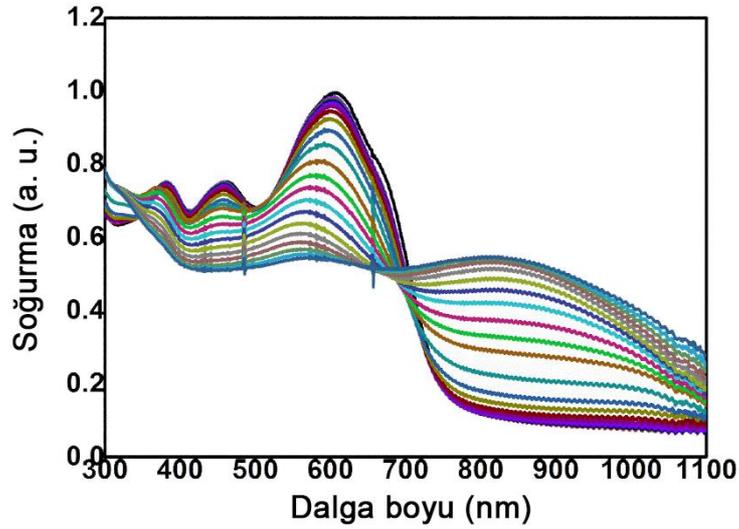
*** in o-DCB

En iyi verim sonuçları 1:4 polimer:PCBM oranında ve %2 diiodoktan (DIO) katkısına gözlenmiştir. En iyi hücre sonucuna ait I-V eğrişi figür 13'de kırmızı ile gösterilmektedir.



Figür 13. P15 için optimizasyon tablosundan seçilmiş sonuçların I-V eğrileri

P16: GPC sonuçları polimerin düşük moleküler ağırlıkta olduğunu göstermektedir ($M_n = 10100$ Mw = 29700 PDI = 2.93). UV-Vis spektrumu (Figür 14) polimerin 750 nm'ye kadar güçlü soğurma yaptığı net olarak ortaya koymaktadır.



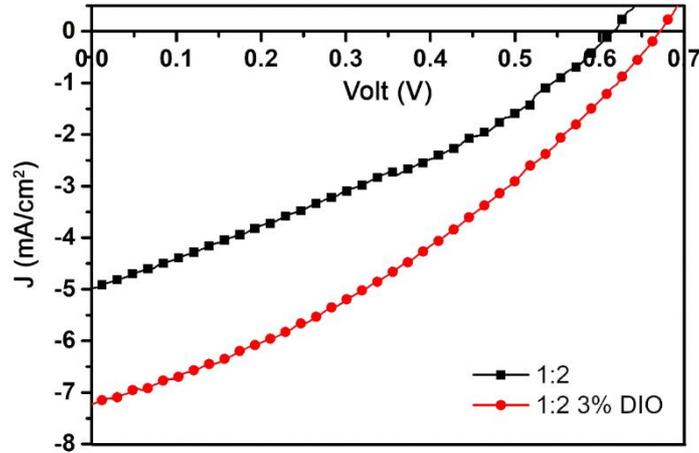
Figür 14. P16'nin spektroeletrokimya çalışması. Nötral haldeki spektrum (koyu mor) dikkate alınmalıdır

Güneş hücresi optimizasyonlarının sonuçları tablo 8-7'de özetlenmiştir.

Tablo 7. P16 için yapılan güneş hücresi optimizasyonları

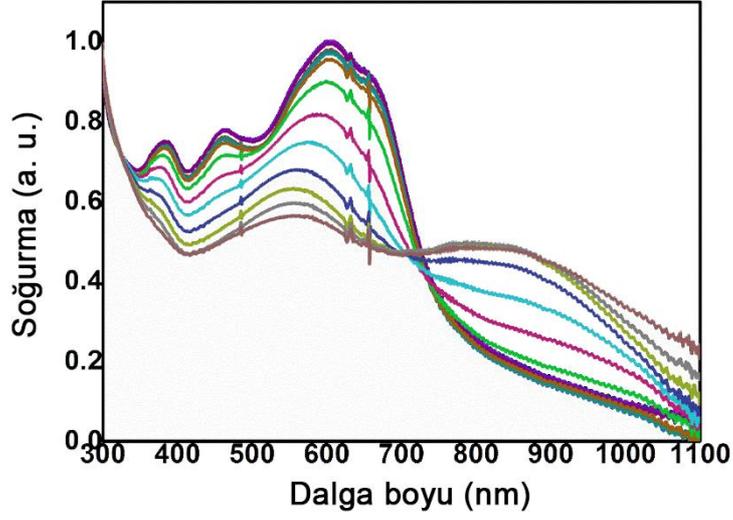
P16:PC₇₁BM (w:w)	J_{sc} (mA/cm²)	V_{oc} (V)	J_{max} (mA/cm²)	V_{max} (V)	FF%	PCE%	Katkı Maddesi
1:1 (2%)	3.6670	0.37	1.6970	0.24	33.31	0.40	-
1:2 (2%)	4.6665	0.37	2.7825	0.19	32.66	0.54	o-dcb
1:3 (2%)	3.9526	0.38	2.2124	0.21	32.33	0.47	-
1:2 (2%)	4.9834	0.62	2.7799	0.36	30.87	1.01	cb
1:2 (3%)	6.1660	0.66	3.5830	0.41	27.70	1.47	-
1:2 (3.5%)	5.2355	0.65	2.7579	0.39	31.39	1.06	-
1:2 (3%)	3.3396	0.65	2.0197	0.42	25.59	0.85	500 rpm
1:2 (3%)	5.9283	0.67	3.5121	0.43	26.30	1.52	1000 rpm
1:2(3%)	7.0935	0.68	4.2056	0.39	29.41	1.65	2% DIO
1:2 (3%)	7.2292	0.67	4.4117	0.38	28.89	1.67	3% DIO
1:2 (3%)	6.1631	0.65	3.4616	0.36	32.46	1.25	4% DIO
1:2 (3%)	-	-	-	-	-	-	3% DIO, MeOH

En iyi verim sonuçları 1:2 polimer:PCBM oranında ve %3 diiodoktan (DIO) katkısına gözlenmiştir. En iyi hücre sonucuna ait I-V eğrisi figür 15'de kırmızı ile gösterilmektedir.



Figür 15. P16 için optimizasyon tablosundan seçilmiş sonuçların I-V eğrileri

P17: GPC sonuçları polimerin düşük moleküler ağırlıkta olduğunu göstermektedir (M_n = 13500 Mw = 91900 PDI = 6.81). UV-Vis spektrumu (Figür 16) polimerin 800 nm'ye kadar güçlü soğurma yaptığı net olarak ortaya koymaktadır.



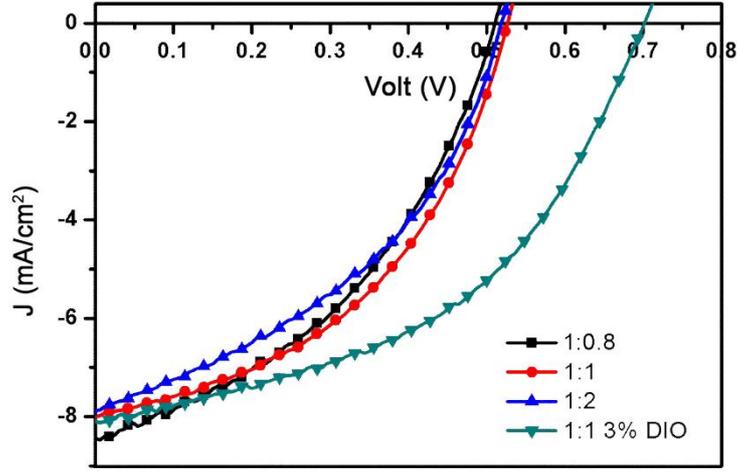
Figür 16. P17'nin spektroeletrokimya çalışması. Nötral haldeki spektrum (mor) dikkate alınmalıdır

Güneş hücresi optimizasyonlarının sonuçları tablo 8'de özetlenmiştir.

Tablo 8. P17 için yapılan güneş hücresi optimizasyonları

<i>P17:PC₇₁BM (w:w)</i>	<i>J_{sc} (mA/cm²)</i>	<i>V_{oc} (V)</i>	<i>J_{max} (mA/cm²)</i>	<i>V_{max} (V)</i>	<i>FF%</i>	<i>PCE%</i>	<i>Katkı Maddesi</i>
1:0.8 (2%)	7.8475	0.51	5.6090	0.3194	44.76	1.79	
1:1 (2%)	7.9948	0.53	5.2852	0.3616	45.10	1.91	-
1:2 (2%)	7.8697	0.52	4.9949	0.3435	41.92	1.72	-
1:1 (2.5%)	8.6057	0.54	4.9782	0.3133	33.56	1.56	-
1:1 (3%)	8.0115	0.46	4.6208	0.2711	33.99	1.25	-
1:1 (2%)	8.7123	0.60	4.9704	0.3675	34.94	1.83	500 rpm
1:1 (2%)	8.1942	0.60	6.1306	0.3435	42.83	2.11	1000 rpm
1:1 (2%)	6.5656	0.72	4.8324	0.4940	50.50	2.39	2% DIO
1:1 (2%)	8.1095	0.70	5.6474	0.4699	46.75	2.65	3% DIO
1:1 (2%)	6.7557	0.71	5.0251	0.4528	47.44	2.28	4% DIO
1:1 (2%)	-	-	-	-	-	-	3% DIO, MeOH

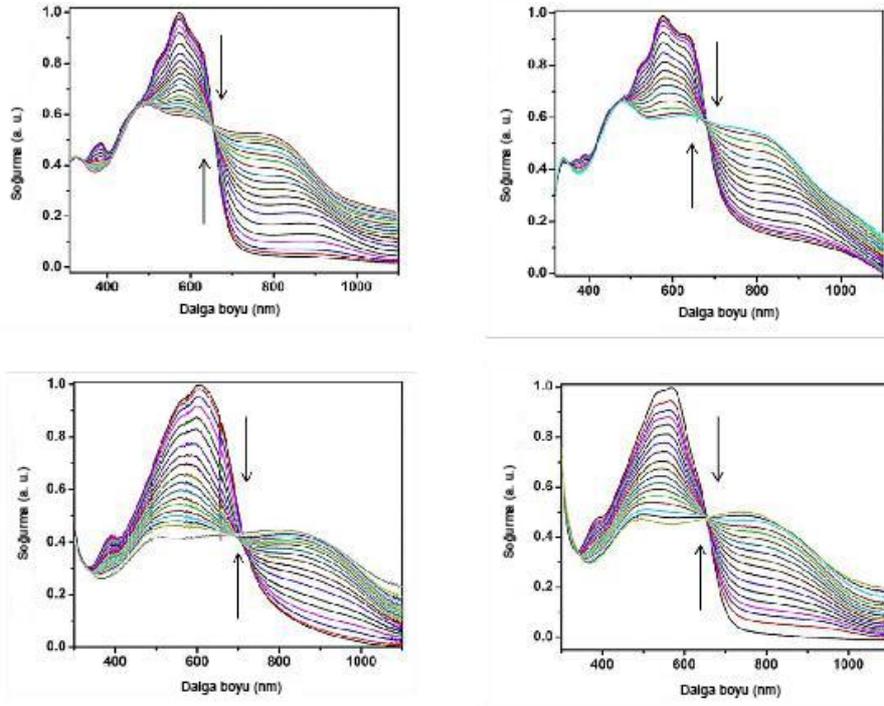
En iyi verim sonuçları 1:1 polimer:PCBM oranında ve %2 diiodoktan (DIO) katkısına gözlenmiştir. En iyi hücre sonucuna ait I-V eğrişi figür 17'de yeşil ile gösterilmektedir.



Figür 17. P17 için optimizasyon tablosundan seçilmiş sonuçların I-V eğrileri

3.3.6. Polimer 18, Polimer 19, Polimer 20 ve Polimer 21

Sentezlenen polimerler **P18**, **P19**, **P20** ve **P21** klorlu çözücülerde yüksek çözünürlük göstermiştir. UV-Vis spektrumları polimerler **P19** ve **P20**'nin yakın kızıl ötesi bölgede soğurma yaptığını (iki polimerinde 1000 nm'ye kadar uzanan soğurmaları bulunmaktadır) **P18** ve **P21**'un ise 700 nm'ye kadar yani görünür bölgede soğurma yaptığını göstermektedir (Figür 18).



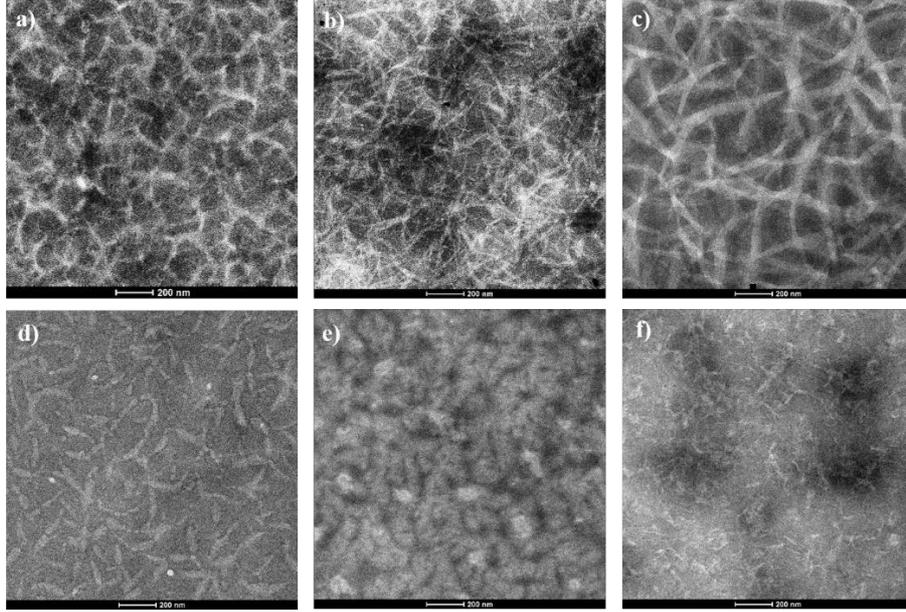
Figür 18. Spektroelektrokimya çalışmaları a) **P18** b) **P19** c) **P20** d) **P21** (Hepsinde siyah eğriler dikkate alınmalıdır)

Güneş pili performansları tablo 8'de özetlenmiştir.

Tablo 9. **P18**, **P19**, **P20** ve **P21**'in güneş hücresi performansları (^a %2 DIO, ^b %3 DIO, ^c %4 DIO eklentisini göstermektedir)

Polimer:PC ₇₁ BM	% (konsantrasyon)	V _{OC} (V)	J _{SC} (mA cm ⁻²)	FF (%)	PCE (%)
P18 (1:2)	2	0.77	6.19	39.0	1.86
P18 (1:3)	2	0.78	5.67	54.5	2.41
P18 (1:3)	3	0.76	4.83	38.7	1.42
P18 (1:3) ^a	2	0.77	9.51	56.0	4.10
P19 (1:2)	2	0.76	9.00	56.1	3.84
P19 (1:3)	2	0.78	7.43	55.8	3.23
P19 (1:2)	3	0.78	8.41	49.2	3.23
P19 (1:2) ^b	2	0.77	7.13	50.8	2.79
P20 (1:2)	2	0.66	4.24	51.6	1.44
P20 (1:3)	2	0.64	3.80	65.6	1.60
P20 (1:3) ^a	2	0.57	4.14	59.5	1.40
P21 (1:2)	2	0.75	3.44	38.6	1.00
P21 (1:3)	2	0.71	4.39	56.2	1.75
P21 (1:3)	3	0.76	5.99	64.1	2.92
P21 (1:3) ^c	3	0.66	8.84	65.6	3.83

Polimerler arasındaki en iyi performansı **P18** %4.10'luk verimle göstermiştir. Yakın kızıl ötesi bölgede soğurma yapan polimerler **P19** ve **P20** arasında en iyi **P19** %3.84'lük verimle en iyi sonucu veren polimer olmuştur. Polimer PCBM karışımlarının yüzey morfolojilerini detaylı anlamak için TEM çalışmaları yapılmıştır (Figür 19).



Figür 19. TEM görüntüleri a) **P18**:PC₇₁BM o-DCB'den b) **P18**:PC₇₁BM o-DCB artı 3%DIO c) **P19**:PC₇₁BM o-DCB'den d) **P20**:PC₇₁BM o-DCB'den e) **P21**:PC₇₁BM o-DCB'den f) **P21**:PC₇₁BM o-DCB artı 4%DIO.

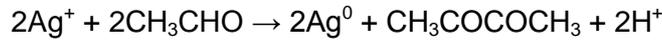
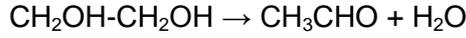
P20 ve **P21** düşük moleküler ağırlıkları sebebiyle daha iyi çözünürlüğe sahiptirler bu da daha geniş fibrillerin oluşumuna sebep olmuştur (Figür 19-d ve 19-e). **P21**:PC₇₁BM morfolojisinin DIO eklentisiyle iyileştiği net olarak görülmektedir (Figür 19-f). Figür 19-b ve 19-f'den görüleceği üzere DIO eklentisi sistemde olumlu etki yaratmış daha dar fibril yapılarının oluşumu gözlenmiştir. Bu da eksitonları donör-akseptör arayüzüne ulaşmasının daha verimli olacağı anlamına gelmektedir. Elde edilen verimlerdeki artış da bunu göstermektedir (tablo 9). Verim değerleri be yakın kızıl ötesi bölgedeki soğurma profilleri incelendiğinde yarı-şeffaf güneş hücrelerinin oluşturulması için en uygun polimerin, **P19** olduğuna karar verilmiştir. **P19** kullanılarak gerçekleştirilen yarı-şeffaf hücrelerle ilgili çalışmalar ilerki bölümlerde verilecektir.

3.4. Yarı-Şeffaf Güneş Hücrelerinin Üretimi: Gümüş Nanotel Elektrotların Organik Güneş Hücrelerinde Kullanılması

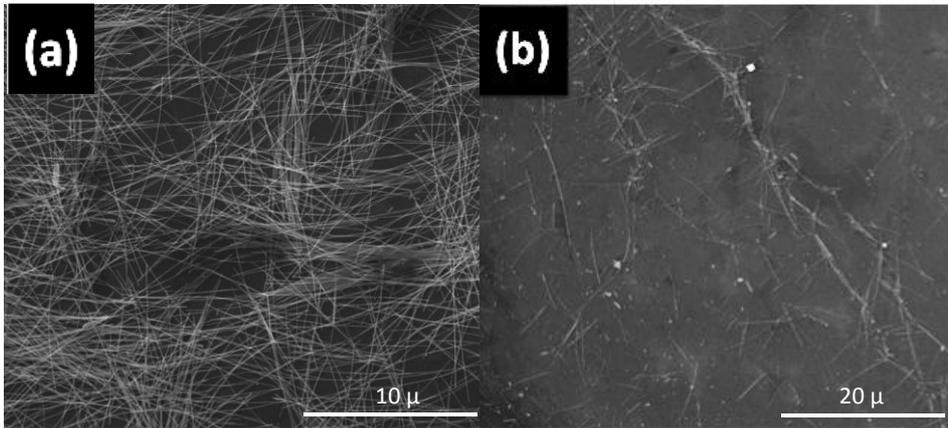
3.4.1. Gümüş Nanotel Üretimi ve Saflaştırılması

Gümüş (Ag) nanoteller poliol yöntemi ile üretilmektedir (Araştırmacı Prof. Dr. Emrah Ünalın ve ekibi tarafından gerçekleştirilmiştir). Poliol yönteminde gümüş kaynağı olarak gümüş nitrat (AgNO₃, Sigma 99.5%), stabilize edici polimer olarak polivinilpirolidon (PVP, Sigma molekül

ağırlığı = 55,000) ve hem çözücü hem de indirgeyici olarak da etilen glikol (EG, Sigma) kullanılmaktadır. PVP (500 mg) ve NaCl (7 mg) içeren EG (10 mL) çözeltisi yağ banyosuna daldırılıp sıcaklığı 170 °C' ye gelene kadar beklenmektedir. Bu sırada 100 mg AgNO₃ içeren 5 mL EG çözeltisi şırıngaya çekilip pompaya uygun şekilde yerleştirilmektedir. Deneyde besleme hızı 5 mL/saat, sıcaklık 170 °C, PVP:AgNO₃ molar oranı 7.5:1, tuz miktarı 12 µM ve karıştırma hızı da 1000 rpm olarak uygulanmıştır. Damlatma işleminin başlamasıyla gümüş nanoparçacıklar oluşmaktadır. PVP, (100) düzlemini kaplarken indirgenmiş Ag atomları da aktif (111) düzleminde birikmektedir. Böylelikle <110> yönlü büyümeyle nanoparçacıklar gümüş nanotel halini almaktadır. Ayrıca üretim sırasında nanotel olamayan gümüş nanoparçacıklar da büyüyerek istenmeyen yan ürünleri oluşturmaktadır. Gümüş nanotel oluşumu aşağıdaki zincirleme reaksiyon sonrası gerçekleşmektedir.



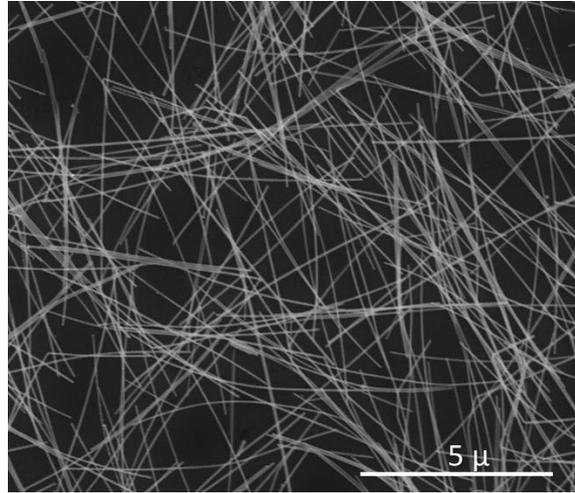
Sentez sonrasında elde edilen çözelti, sentez süresince oluşan yan ürünlerin ve organik kalıntıların uzaklaştırılması için santrifüj edilir. İki aşamalı santrifüj işlemi, ilk olarak 10 dakika boyunca 7000 rpm hızda aseton kullanılarak, sonrasında 10 dakika boyunca 7000 rpm hızla etanol kullanılarak tamamlanır. Santrifüjden sonra gümüş nanoteller püskürtmeli kaplama çözeltisi oluşturmak amacıyla etanole alınır ve çöktürme işlemi için beklemeye bırakılır. Santrifüj ve çöktürme sonrası etanol ile oluşturulan gümüş nanotel çözeltisinin kurutulmuş hali ve çöktürme yöntemiyle ayıklanmış olan nanoparçacıkların taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü Figür 20 (a) ve (b)'de sırasıyla verilmiştir.



Figür 20. Santrifüj ve çöktürme sonrası (a) gümüş nanotel çözeltisinin kurutma sonrası, (b) ayıklanmış olan nanoparçacıkların taramalı elektron mikroskobu görüntüsü

3.4.2. Gümüş Nanotel Alt Kontaktlı Numunelerin Hazırlanması

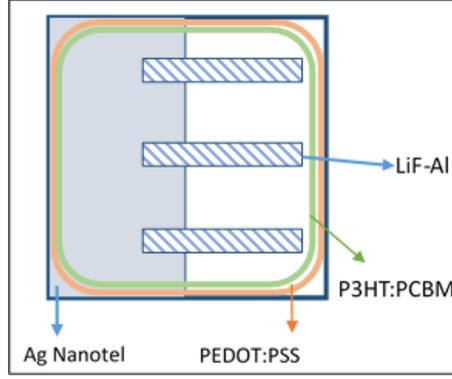
Önceden kesilen 1.5 cm x 1.5 cm boyutundaki cam altlıklar 1:100 oranındaki deterjan su karışımına konulup ultrasonik banyoda 15 dakika tutulmuştur. Ardından deterjan kalıntılarını temizlemek amacıyla suyla durulanmıştır. Altlıklar daha sonra 15'er dakika isopropanol ve su konularak ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Sonrasında oksijen plazma yapılan altlıkların 0.7 cm x 1.5 cm'lik alanı gümüş nanotel etanol çözeltisi kullanılarak püskürtmeli kaplama yöntemiyle kaplanmıştır. Kaplama sonucunda ortalama %83 optik geçirgenlik (550 nm dalgaboyunda) ve yaklaşık 10 ohm/sq yüzey direnci elde edilmiştir. Sıcaklığı 200 °C olan fırında 20 dakika süreyle numuneler tavllanmış, sonrasında diğer katmanların kaplanma işlemine geçilmiştir. Gümüş nanotel ince filmlerin SEM görüntüsü Figür 21'de verilmektedir.



Figür 21. Gümüş nanotel ince filmlerin SEM görüntüsü

Gümüş nanotel alt kontakların hazırlanmasının ardından, 1:1 oranındaki PEDOT:PSS (1,3 - 1,7%) isopropanol çözeltisi PVDF filtre ile süzöldükten sonra 1000 rpm'de 45 saniye süreyle dönel kaplama cihazı kullanılarak kaplanmıştır. Kaplanan numuneler yüzeydeki fazla çözeltinin uçması için 20 dakika süreyle 110 °C'deki ısıtıcının üzerinde bekletilmiştir. Aktif tabaka olarak ise klorobenzen içerisindeki %2,5 P3HT(poli 3-hekzil tiyofen):PCBM çözeltisi PTFE filtre ile süzöldükten sonra yine dönel kaplama cihazı yardımıyla 750 rpm' de 45 saniye süreyle kaplanmıştır. P3HT polimerinin kimyasal yapısı Şekil 2'de gösterilmiştir.

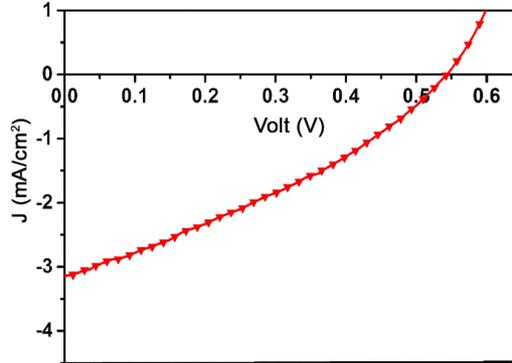
Son olarak elektron taşıyan katman olarak 0.6 nm LiF ve 100 nm Al metal buharlaştırma cihazıyla metal maske kullanılarak tanımlı alanlara kaplanmıştır. Cihaz mimarisi şematik olarak figür 22'de görülmektedir.



Figür 22. Ag nanotel üzerine hazırlanan güneş pilinin mimarisi

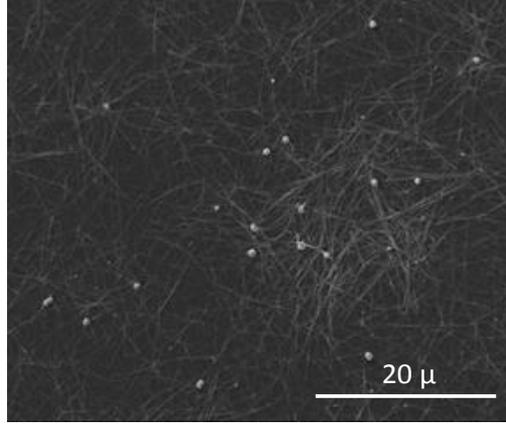
3.4.2. Gümüş Nanaotel Alt Kontak ile Üretilen Şeffaf Güneş Pillerinin Karakterizasyonu

Yapılan cihazların ölçümleri AM1.5G güneş simulatörü altında LabTracer programı kullanılarak Keithley 2400 cihazıyla yapılmıştır. Yapılan ilk cihazların ölçümünden elde edilen akım-voltaj eğrisine göre fotovoltaiik dönüşüm verimi %0,56 olarak hesaplanmıştır. Figür 23'de akım yoğunluğu voltaj eğrisi verilmiştir. Bu cihazda 0,54 V açık devre voltajı, 3,15mA/cm² kısa devre akımı, %33 dolun faktörü ve %0,56 güç çevirim verimi bulunmuştur.



Figür 23. . Cam/Ag nanotel/ PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al mimarisine sahip cihazın I-V eğrisi

Cihazların bir kısmının da kısa devre yaptığı gözlenmiştir. Kısa devre yapan cihazlar SEM ile incelendiğinde kaplamaların homojen olmadığı birkaç noktada yükseltelerin olduğu belirlenmiştir. Bunun sebebinin Ag nanotellerin bazı yerlerde üstüste gelmesi ve ardından yapılan kaplamalar sonucunda noktasal yükselti farklılıkları oluşturması olduğu düşünülmektedir. Buna ilişkin SEM görüntüsü figür 24'te verilmiştir.

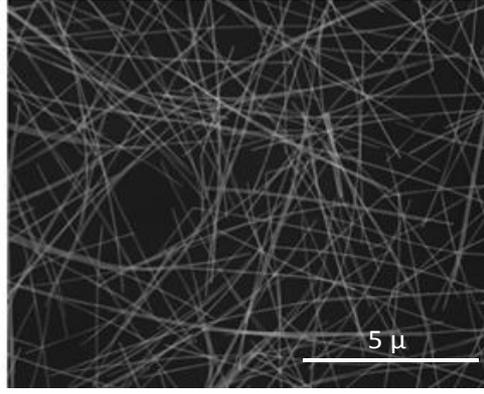


Figür 24. Şeffaf güneş pilinin üretim sonrası üstten SEM görüntüsü.

Bu sorunların çözümü için kaplama çözeltisinin (Ag nanotel–etanol) yoğunluğunun azaltılması veya PEDOT:PSS kaplama kalınlığının artırılması planlanmıştır. Ayrıca Ag nanotellerin kaplama sonrasında tavlama işlemi esnasında üzerine ağırlık konarak yüzey pürüzlülüğü en aza indirmek amaçlanmıştır.

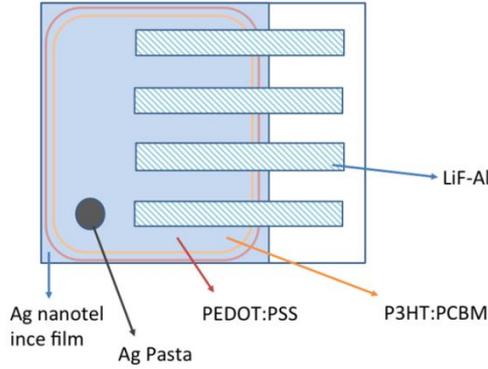
3.4.3. Gümüş Nanotel Alt Kontaktlı Numunelerin İlk Optimizasyonu

Önceden belirtildiği şekilde kesilen ve temizlenen cam altlıkların üzerine bu sefer Ag nanotel yoğunluğu azaltılmış etanol çözeltisinden püskürtmeli kaplama yapılmıştır. Bu sayede, Ag nanotellerin bazı yerlerde üstüste gelmesi sonucunda noktasal yükselti farklılıkları oluşması önlenmiştir. Kaplama sonucunda ortalama %83 optik geçirgenlik (550 nm dalgaboyunda) ve yaklaşık 10 ohm/sq yüzey direnci elde edilmiştir. Yüzey pürüzlülüğünü en aza indirmek amacıyla ayrıca ağırlıkla tavlama işlemi önerilmiştir. Bu amaçla, numuneler yanyana dizilip üzerine temiz bir cam konulmuştur. Camın üzerine de 200 gramlık ağırlıklar konmuştur. Sıcaklığı 200 °C olan fırında 20 dakika süreyle numuneler tavllanmış, ardından nanotellerden daha iyi kontak almak amacıyla Ag pasta ile nokta şeklinde kontak oluşturulmuştur. Sonrasında diğer katmanların kaplanma işlemine geçilmiştir. Ag nanotel ince filmlerin SEM görüntüsü figür 25’de verilmektedir.

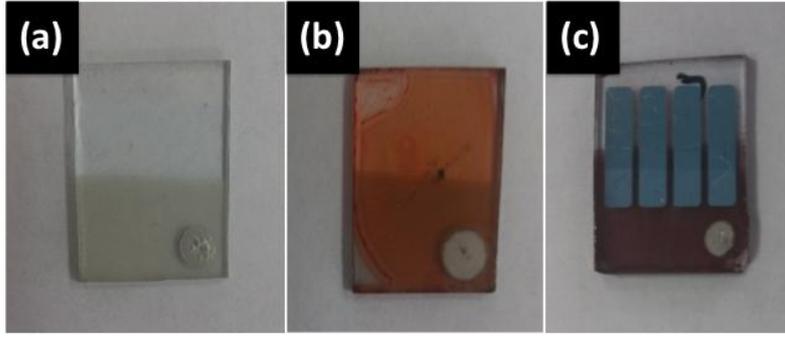


Figür 25. Güneş hücrelerinde şeffaf ve iletken elektrot olarak kullanılan yüzey pürüzlülüğü azaltılmış Ag nanotel ince filmlerin SEM görüntüsü

Önceden 1:1 olan PEDOT:PSS (1,3 - %1,7) isopropanol çözeltisi yerine yüzey pürüzlülüğünü en aza indirmek ve kısa devreyi önlemek amacıyla 4:1 oranındaki PEDOT:PSS (%3,5) isopropanol çözeltisi kullanılmıştır. Bunun yanısıra, önceki çalışmalarda kullanılan 4083 kodlu PEDOT:PSS yerine HTL kodlu PEDOT:PSS kullanılmıştır. Bu çözelti 250 nm hücre boyutuna sahip PVDF filtre ile süzöldükten sonra 1500 rpm'de 45 saniye süreyle dönel kaplama yöntemi ile kaplanmıştır. Kaplanan numuneler 20 dakika süreyle 100 °C de ısıtıcı tabla üzerinde bekletilmiştir. Aktif tabaka olarak ise klorobenzen içerisindeki %2,5 P3HT:PCBM çözeltisi 250 nm hücre boyutuna sahip PTFE filtre ile süzöldükten sonra yine dönel kaplama cihazı yardımıyla 750 rpm' de 45 saniye süreyle kaplanmıştır. Son olarak elektron taşıyan katman olarak 0,6 nm LiF ve üst kontak olarak 100 nm Al metal buharlaştırma cihazıyla metal maske kullanılarak tanımlı alanlara kaplanmıştır. Şematik cihaz mimarisi figür 26'da görülmektedir. Hazırlanan numunelerin fotoğrafları ise figür 27'de verilmiştir.



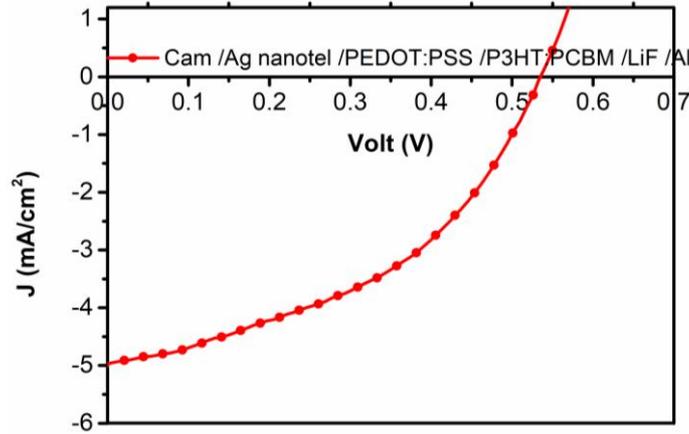
Figür 26. Üretilen güneş hücrelerinin üstten şematik görünümü.



Figür 27. Üretilen Cam/Ag nanotel/ PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al mimarisine sahip cihazların hazırlık fotoğrafları. (a) Cam/Ag nanotel, (b) Cam/Ag nanotel/ PEDOT:PSS/P3HT:PCBM ve (c) Cam/Ag nanotel/ PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al

3.4.4. Optimize Edilmiş Gümüş Nanotel Alt Kontaklı Numunelerin Karakterizasyonu

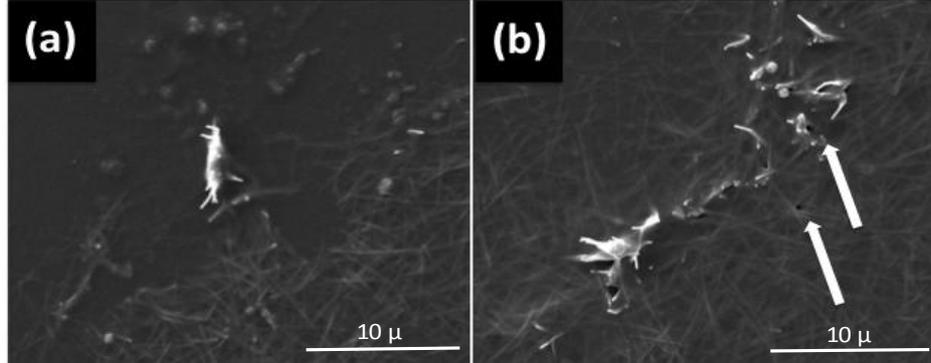
Üretilen cihazların ölçümleri AM1.5G güneş simulatörü altında LabTracer programı kullanılarak Keithley 2400 cihazıyla yapılmıştır. Yapılan ilk cihazların ölçümünden elde edilen akım-voltaj eğrisine göre fotovoltaik dönüşüm verimi %1,13 olarak hesaplanmıştır. Önceden %0,56 olan fotovoltaik dönüşüm verimine göre ilerleme kaydedilmiştir. Figür 28'da bu cihazların akım yoğunluğu - voltaj grafiği verilmiştir. Bu cihazdan 0,53V açık devre voltajı, 4,99 mA/cm² kısa devre akımı ve %43 dolun faktörü elde edilmiştir.



Figür 28. Cam/Ag nanotel/ PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al mimarisine sahip cihazın akım yoğunluğu voltaj eğrisi

Cihazların bir kısmının da kısa devre yaptığı gözlemlenmiştir. SEM ile detaylı incelenen numunelerde, camın nanotel olmayan tarafından silinen iletken polimerin, silinme esnasında nanotellerin yüzeyden kalkmasına yol açtığı ve kısa devreye sebep olduğu düşünülmektedir. Figür 29 (a)'daki SEM görüntüsü bu düşüncüyü kanıtlar niteliktedir. Bunu önlemek amacıyla kaplanan polimerler tam Ag nanotel-cam sınırının biraz ilerisinden silinmesinin kısa devreyi önleyeceği düşünülmüştür. Ayrıca 4:1 oranındaki PEDOT:PSS (%3,5) isopropanol çözeltisinin yoğunluğunun biraz daha artırılması da çözüme katkı sağlayacaktır. Figür 29

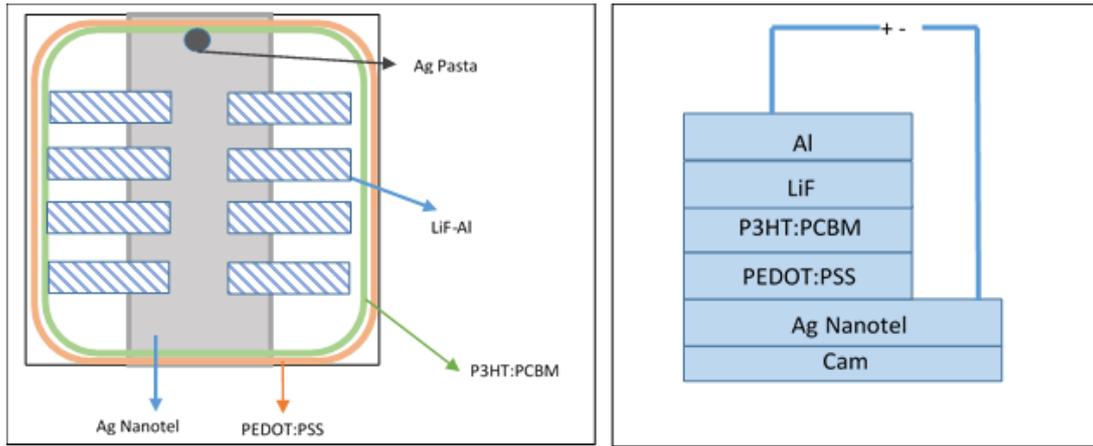
(b)'de ise nanotel kümelenmelerinin etrafında oluşan hücrenekler (pinhole) görülmektedir. Kısa devrenin bir diğer sebebi de bu hücreneklerdir. Nanotel kümelenmelerinin daha da azaltılması ve nanotel ince filmlerin yüzey pürüzlülüğünün daha da aza indirilmesi bu sorunu çözecektir.



Figür 29. Üretilen güneş hücrelerinin SEM görüntüsü. (a) Kısa devreye sebep olan silme sırasında yüzeyden kalkan Ag nanoteller ve (b) oluşan hücrenekler. Oklar hücrenekleri göstermektedir.

3.4.5. Gümüş Nanotel Alt Kontaktlı Numunelerin İkinci Optimizasyonu

Önceki çalışmalarda yaşanan kısa devre problemini önlemek amacıyla cihaz mimarisini değiştirme kararı alınmıştır. Yeni cihaz mimarisine göre numunenin boyutu 2,45 cm x 2,54 cm olacak şekilde tasarlanmıştır. Buna ilişkin cihazın şematik görünümü Figür 30'da verilmiştir.



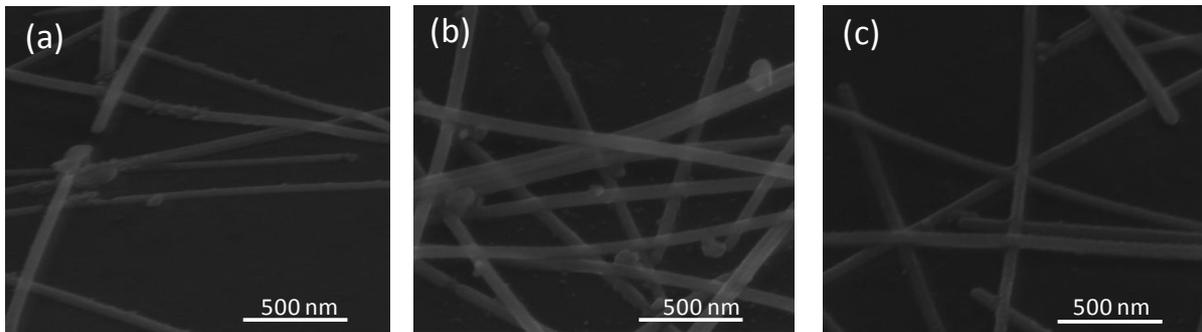
Figür 30. Alt kontak olarak Ag nanotel kullanılan cihazın üstten ve yandan şematik olarak gösterimi

Önceki cihaz mimarisinde yapıldığı gibi, kesilen cam altlıklar temizlik amacı ile 1:100 oranındaki deterjan su karışımına konulup ultrasonik banyoda 15 dakika tutulmuştur. Ardından deterjan kalıntılarını önlemek amacıyla suyla durulanmıştır. Altlıklar daha sonra 15'er dakika izopropil alkol ve su konularak ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Sonrasında oksijen plazma yapılan altlıkların 1,2 cm x 2,54 cm' lik orta alanı yoğunluğu azaltılmış gümüş nanotel etanol çözeltisi kullanılarak püskürtmeli kaplama yöntemiyle kaplanmıştır. Yine yüzey

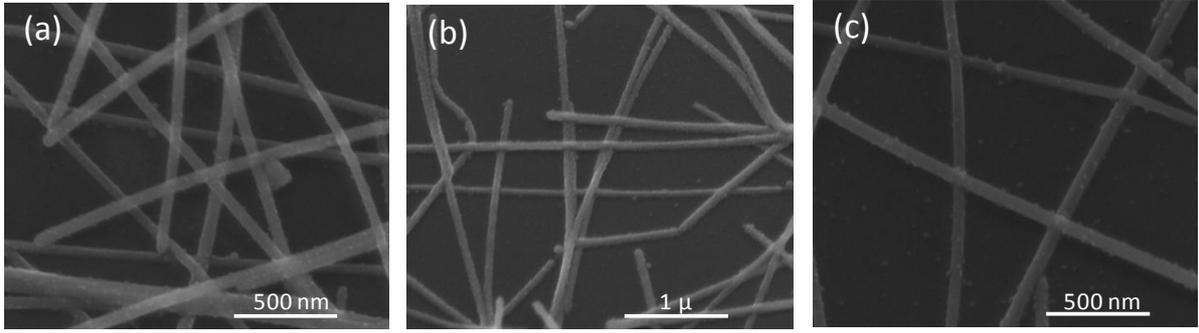
pürüzlülüğünü en aza indirmek amacıyla ağırlıkla tavlama işlemi uygulanmıştır. Yeni tasarım için tavlama süresinden emin olmak amacıyla 3 set olmak üzere 9 adet numune hazırlanmıştır. Üç farklı sıcaklıkta (100, 150 ve 200°C) ve üç farklı sürede (20, 40 ve 80 dakika) deneyler yapılmış (Tablo 10) ve cihazların SEM görüntüleri incelenmiştir (Figür 31 - 33). 100°C'de tavlanan numunelerde sıcaklığın yeterli gelmediği, diğerlerine göre kalın bir polimer (nanotel sentezinden gelen PVP) tabakasının mevcut olduğu gözlenmiştir. Ayrıca nanotellerin birleşim noktalarında da yükseltinin fazla olduğu açıkça görülmüştür. 150 °C'deki numunelerde ise, polimer kalıntılarının kaybolduğu ve 100°C'deki numunelere göre gelişme gözlemlendiği, fakat nanotel birleşim noktalarının halen yeterince düz olmadığı görülmektedir. 200°C'de 40 ve 80 dakika tutulan numunelerde ise bazı nanotellerin diğer büyük nanotellere katıldığı görülmektedir. Böylelikle kesişim noktalarında bozulma meydana gelmiştir. Bu da iletkenliği büyük ölçüde etkileyecektir. Çıkan sonuçlar neticesinde numunelerin tavlama amacıyla 200 °C' de 20 dakika tutulmasına karar verilmiştir. Bu amaçla, numuneler yanyana dizilip üzerine temiz bir cam konulmuştur. Camın üzerine de alttaki numunelerin üzerine gelecek şekilde 200 gramlık ağırlıklar konmuştur. Sıcaklığı 200°C olan fırında 20 dakika süreyle numuneler tavllanmış, ardından altlık üzerindeki nanotellere gümüş pasta ile nokta şeklinde kontaklar boyanmıştır.

Tablo 10 . İrdelenen farklı tavlama sıcaklıkları ve süreleri

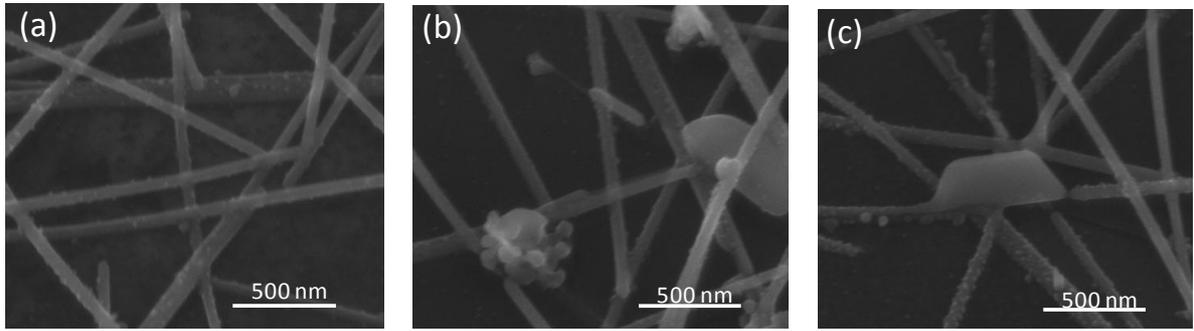
Tavlama sıcaklığı	Tavlama Süreleri (dakika)
100 °C	20 /40/80 dakika
150 °C	20 /40/80 dakika
200 °C	20 /40/80 dakika



Figür 31. 100°C'de (a) 20, (b) 40 ve (c) 80 dakika tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri

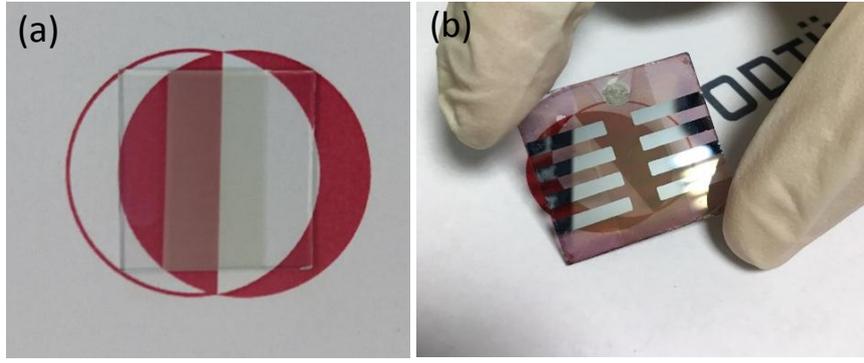


Figür 32. 150 °C'de (a) 20, (b) 40 ve (c) 80 dakika tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri



Figür 33. 200 °C'de (a) 20, (b) 40 ve (c) 80 dakika tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri

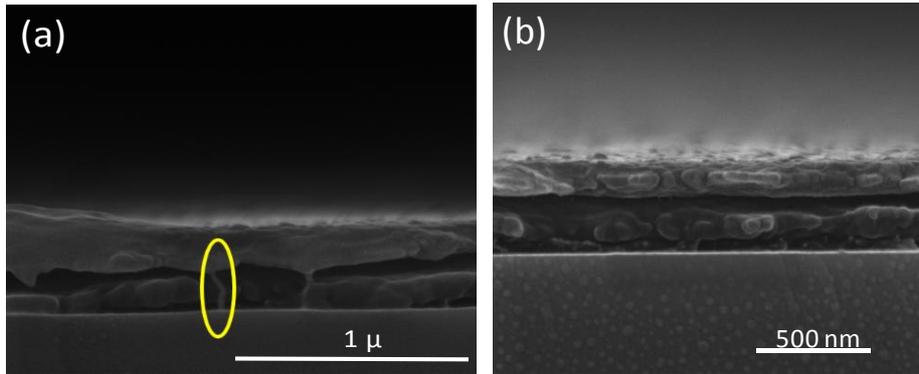
Tavlama çalışması sonrasında diğer aktif katmanların kaplanma işlemine geçilmiştir. Önceden kullanılan PEDOT:PSS, daha iyi kaplandığını gözlemlenen Solar HTL ile değiştirilmiştir. Bu çözelti 450 nm'lik hücre boyutu olan PVDF filtre ile süzöldükten sonra nanotellerin üzerine 2000 rpm'de 45 saniye süreyle dönel kaplama cihazı ile kaplanmıştır. Kaplanan numuneler yüzeydeki fazla çözeltinin uçması için 20 dakika süreyle 110 °C'deki sıcak tabla üzerinde bekletilmiştir. Aktif tabaka olarak ise klorobenzen içerisindeki %2,5 P3HT:PCBM çözeltisi 220 nm'lik hücre boyutu olan PTFE filtre ile süzöldükten sonra yine dönel kaplama cihazı yardımıyla 750 rpm'de 45 saniye süreyle kaplanmıştır. Son olarak elektron taşıyan katman olarak 0,6 nm LiF ve 100 nm Al metal buharlaştırma cihazıyla metal maske kullanılarak tanımlı alanlara kaplanmıştır. Hazırlanan Ag nanotel ince filmlerin ve organik güneş hücresinin fotoğrafları Figür 34 (a) ve (b)'de görölmektedir.



Figür 34. (a) Alt kontak olarak kaplanan Ag nanotel ince filmler ve (b) üretilen cihazlar

Optimize Edilmiş Gümüş Nanotel Alt Kontaktlı Numunelerin Karakterizasyonu

Üretilen cihazlarda yine kısa devre gözlenmiştir. Kısa devreye sebep olan kısım figür 35 (a)'daki SEM görüntüsünde açıkça gözükmemektedir. Üst kontak olarak buharlaştırılan Ag metalinin alt katmanlara sızmış olduğu net biçimde görülmektedir. Figür 35 (b)'de yine aynı cihazın katmanları net bir şekilde gözükmemektedir. Kısa devreyi önlemek amacıyla organik tabakaları kalınlaştırmamanın, dönele kaplama sırasında daha düşük hızda kaplama yapmanın bu probleme çözüm olabileceği düşünülmüştür.

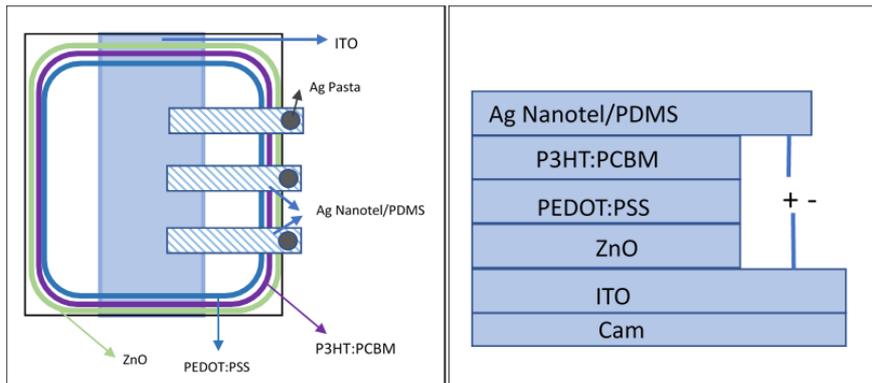


Figür 35. Üretilen güneş hücrelerinin kesit SEM görüntüleri.

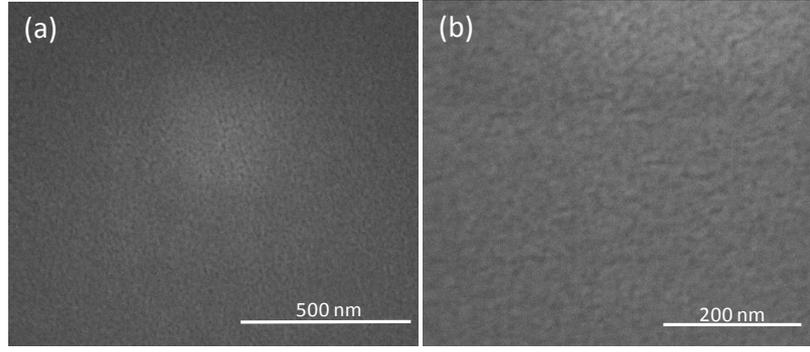
3.4.6 Üst Kontak Olarak Gümüş Nanotellerin Kullanılması ve Cihaz Mimarisine Uygun Hazırlanılması

Ardı ardına elde edilen kısa devre olan cihazlardan sonra Ag nanotellerin alt kontak olarak kullanıldığı yerine üst kontak olarak kullanıldıkları ters güneş hücresi mimarisinin irdelenmesine geçilmiştir. Bu durumda normal güneş hücresi yapısına göre katmanların yerleri değişmiştir. Cihaz mimarisi şematik olarak figür 36'da gösterilmiştir. İlk olarak ITO (indiyum kalay oksit) kaplı cam altlıklar cihaz mimarisine uygun şekilde asit çözeltileri kullanılarak aşındırılmıştır. Bu işlem sırasında, ITO kaplı kalması istenen bölgeler bantla

korunup, ITO kaplı cam altlıklar 65°C’de hidroklorik asit ve nitrik asit çözeltisinde 4 dakika bekletilmiştir. Bu işlemde sonra altlıklar 2,5 cm x 2,5 cm boyutlarında kesilip, kesilen altlıklar sırasıyla toluen, deterjanlı su, su ve izopropil alkolde 15’er dakika ultrasonik banyoda temizlenmiştir. İzopropil alkol çözeltisinden alınan altlıklar azot tabancasıyla kurutulduktan sonra yüzeydeki organik kalıntılardan arınması amacıyla 5 dakika süreyle oksijen plazma işlemi uygulanmıştır. Temizlenen altlıklar çinko oksit (ZnO) ince filmler ile kaplanmıştır. Bu amaçla bir gün öncesinden, ZnO başlangıç çözeltisi için 0,4 gram çinko asetat dihidrat ve 0,10 mL etanolamin, 5 mL 2-metoksietanol içinde oda sıcaklığında karıştırılmaktadır. Temizlenen ITO kaplı alttaşların üzerine 4000 rpm hızla 60 saniye dönel kaplama yöntemiyle kaplanmış ve ardından kaplanan bu altlıklar 150°C’de 20 dakika kurutulmuştur. ZnO filmlerin silisyum alttaşlar üzerindeki SEM görüntüsü figür 37’de görülmektedir. Ardından aktif tabakanın kaplanması için ticari olarak temin edilen poli-3-hegziltiyofen (P3HT) polimeri donor, PC₇₁BM akseptör olarak kullanılmıştır. P3HT:PC₇₁BM karışımı 1:1 oranda %2,5 konsantrasyonda hazırlanıp diklorobenzende çözülmüştür. Aktif tabaka çözeltisi 8 saat 70 °C’de eldivenli kabin sistemi içerisinde (oksijensiz ve nemsiz ortam) karıştırılmıştır. Aktif tabaka çözeltisi 220 nm’lik hücre boyutu olan PTFE filtre ile süzölmüştür ve yine eldivenli kabin sistemi içerisinde dönel kaplama yöntemiyle ZnO kaplı altlıklara 750 rpm hızla 45 saniye süreyle kaplanmıştır. Ardından boşluk aktarma tabakası olarak PEDOT:PSS çözeltisi 450 nm’lik hücre boyutu olan PES filtre ile süzölmüş ve dönel kaplama yöntemiyle 2500 rpm hızla 60 saniye süreyle kaplanmıştır.

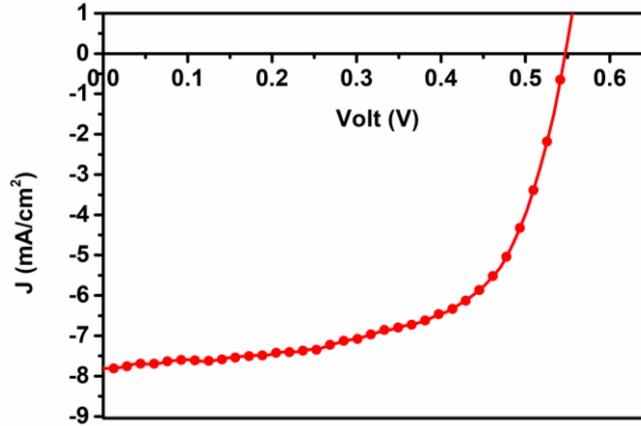


Figür 36. Üst kontak olarak Ag nanotel kullanılan cihazın üstten ve yandan şematik olarak gösterimi



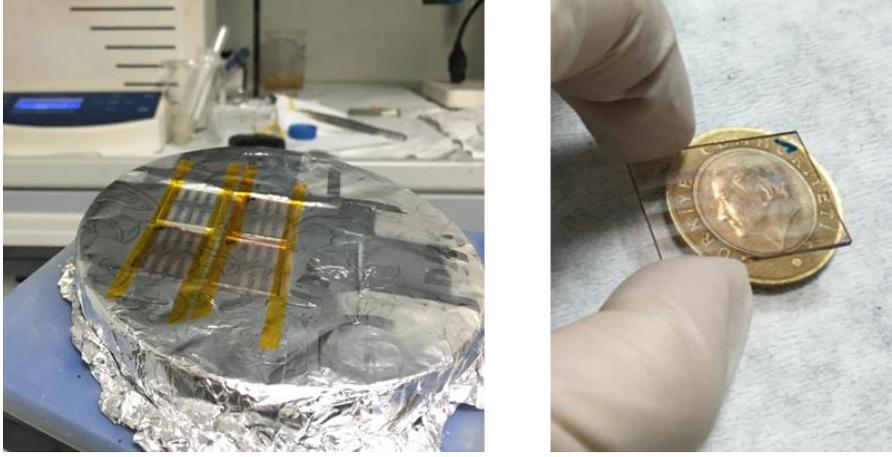
Figür 37. Silisyum alttaş üzerine kaplanan ZnO ince filmlerin üstten farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüsü

Ters güneş hücrelerinde en üst katman olarak Ag nanotel kontaklar kaplanmıştır. Fakat bu kontak denemelerini yapmadan önce cihazın çalışmasını kontrol etmek amacıyla katman olarak 100 nm altın metal buharlaştırma cihazıyla metal maske kullanılarak tanımlı alanlara kaplanmıştır. Ardından yapılan cihazların ölçümleri AM 1.5G güneş simülatörü altında LabTracer programı kullanılarak Keithley 2400 cihazıyla yapılmıştır. Yapılan ilk cihazların ölçümünden elde edilen akım yoğunluğu-voltaj eğrisine göre fotovoltaik dönüşüm verimi %2,62 olarak hesaplanmıştır. Akım yoğunluğu - voltaj eğrisi figür 38'de gösterilmiştir. Söz konusu cihazın açık devre voltajı 0,54 V, kısa devre akımı 7,84 mA/cm² ve dolum faktörü 0,62 bulunmuştur. Cihazın akım voltaj eğrisi figür 38'de gösterilmiştir.



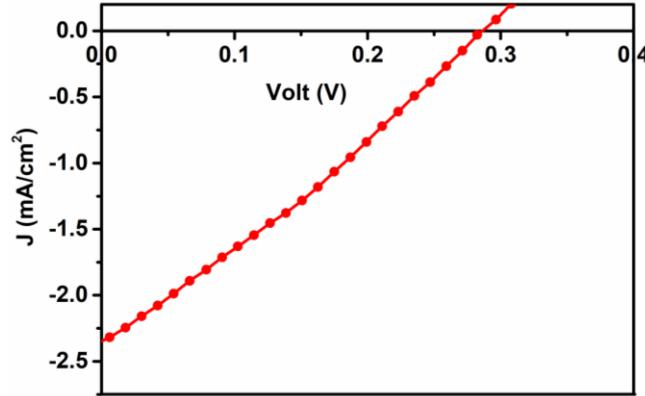
Figür 38. Cam/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Au mimarisine sahip cihazın J-V eğrisi

Cihazın çalıştığından emin olduktan sonra Ag nanotellerin üst kontak olarak kullanılması amacıyla ilk olarak metal maske üzerinden püskürtmeli kaplama yöntemi tercih edilmiştir. Bu durumda aktif tabaka çözeltileri kaplanmış olan alttaşların üzerine metal maske tutturulup, sıcak tabla üzerinde Ag nanotel-etanol çözeltisi püskürtülmüştür. Üretilen cihazların fotoğrafları Figür 39'da görülmektedir.



Figür 39. Cam/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag nanotel mimarisine sahip cihazların fotoğrafları

Üretilen cihazların ölçümünden elde edilen akım-voltaj eğrisine göre fotovoltaiik dönüşüm verimi %0,20 olarak hesaplanmıştır. Cihazın veriminin bu kadar düşük olmasının başlıca sebebi metal maskenin kalın olmasıdır. Maske kalın ve kontaklar arası mesafe kısa olduğundan homojen kaplama gözlenmemiştir. Ayrıca püskürtülen Ag nanotel-etanol çözeltisi maske yüzeyinden saçılmıştır. Bu cihazın akım yoğunluğu - voltaj eğrisi figür 40'da gösterilmiştir. Açık devre voltajı 0,29 V, kısa devre akımı $2,34 \text{ mA/cm}^2$ ve dolum faktörü 0,29 olarak elde edilmiştir. Seri ve paralel direncin çok kötü olduğu figür 40'da verilen akım yoğunluğu - voltaj eğrisinden görülmektedir.



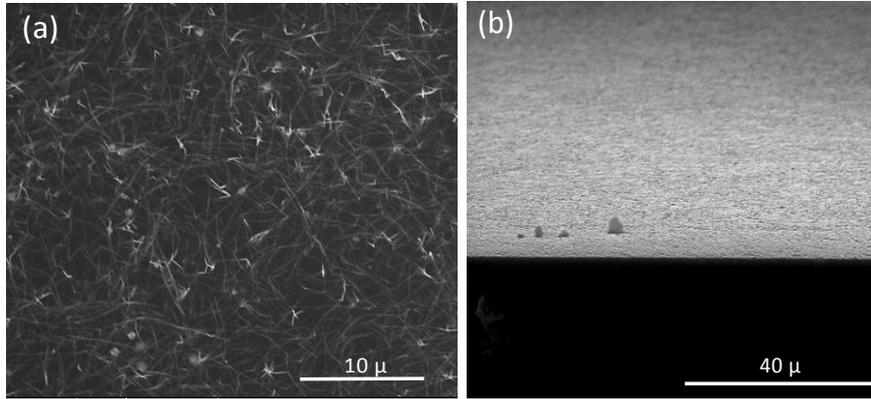
Figür 40. Cam/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/gümüş nanotel mimarisine sahip cihazın akım yoğunluğu voltaj eğrisi

Karşılaşılan sorunlara çözüm olarak, Ag nanotel ince filmleri homojen olarak taşımak amacıyla polidimetilsiloksan (PDMS) ile kaplamanın cam yüzeyinden kaldırılarak, cihaz üzerine oturturulması irdelenmiştir. Üst kontaklar cam üzerine kapton bantla maske yapılarak, Ag nanotelle püskürtmeli kaplama yöntemi ile kaplanmıştır.

PDMS hazırlanırken, 10:1 oranında silikon elastomer bazı ile kür kimyasalı karıştırılmıştır. İçerisinde karışma sonucu oluşan baloncukları yok etmek amacıyla PDMS vakumlu fırında

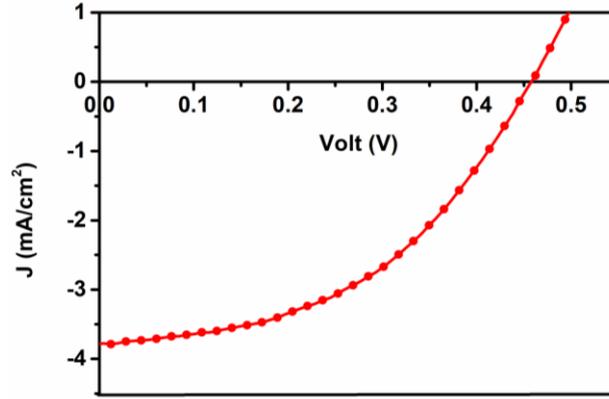
yarım saat tutulmuştur. Elde edilen yapı, Ag nanotel kaplı camlara dönel kaplama yöntemiyle 500 rpm hızla 40 saniye süreyle kaplanmıştır. Ardından kaplanan numuneler 160 °C'deki fırında 20 dakika süreyle tutulmuştur. Fırından çıkartılan numuneler sıcak su içerisinde bir tarafından cımbız ile tutularak kaldırılmıştır. İşlem sonucunda, Ag nanoteller cam yüzeyinden başarıyla kaldırılarak PDMS yüzeyine aktarılmıştır.

PDMS yüzeyine aktarılan Ag nanotellerin üstten ve kesit SEM görüntüleri, sırasıyla, figür 42 (a) ve (b)' de verilmiştir. PDMS üzerine aktarılan Ag nanotellerin yüzey pürüzlülüğünün doğrudan cam üzerine kaplanan ve alt kontak olarak kullanılan Ag nanotellere göre az olduğu belirgindir. Bu da cihazların kısa devre yapmasını engelleyecektir. Tamamıyla kürlenmemiş PDMS' in yapışkan doğası gereği üretilen güneş hücrelerine doğrudan yapıştığı gözlenmiştir.



Figür 41. PDMS yüzeyine aktarılan Ag nanotellerin (a) üstten ve (b) kesit SEM görüntüleri

Hazırlanan elektrotların denemeleri için ticari olarak bulunan P3HT ve PCBM donör akseptör çifti seçilmiştir. Cam/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS mimarisine sahip hücrelerin üzerine PDMS-Ag nanotel filmi biraz kaydırılıp konulmuştur. Ölçüm almada kolaylık sağlaması amacıyla kaydırılan bölgenin alt kısmına gümüş pasta sürülmüştür. Ölçüm bu gümüş pasta ve ITO yüzeyinden alınmıştır. Ag nanotel-PDMS katmanının yüzeye daha iyi tutunması amacıyla PDMS hazırlanırken, 12:1 oranında silikon elastomer bazı ile kür kimyasalı karıştırılmıştır. İlk denemenin sonuçları figür 42'de verilmiştir. Bu şekilde ilk üretilen cihazdan elde edilen verim %0,80, açık devre voltajı 0,46 V, kısa devre akımı 3,78 mA/cm² ve dolum faktörü 0,46'dır (Tablo 11).



Figür 42. Cam/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag nanotel-PDMS mimarisine sahip cihazın akım yoğunluğu voltaj eğrisi

Tablo 11. Cam/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag nanotel-PDMS mimarisine sahip cihazın fotovoltaiik parametreleri

V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
0,46	3,78	0,46	0,80

Figür 43'de Cam/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag nanotel-PDMS mimarisine sahip semitransparan cihazın fotoğrafı görülmektedir.



Figür 43. Cam/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag nanotel-PDMS mimarisine sahip semitransparan cihazın fotoğrafı

Sonuç olarak Ag Nanotel-PDMS üst kontak denemelerinden alınan olumlu sonuçlar neticesinde bu çalışmaların devamına karar verilmiştir. Sistemin optimizasyonu hedef alınmıştır.

3.4.7. Gümüş Nanotel Üst Kontaktlı Yarı Şeffaf Güneş Hücrelerinin Optimizasyon Çalışmaları

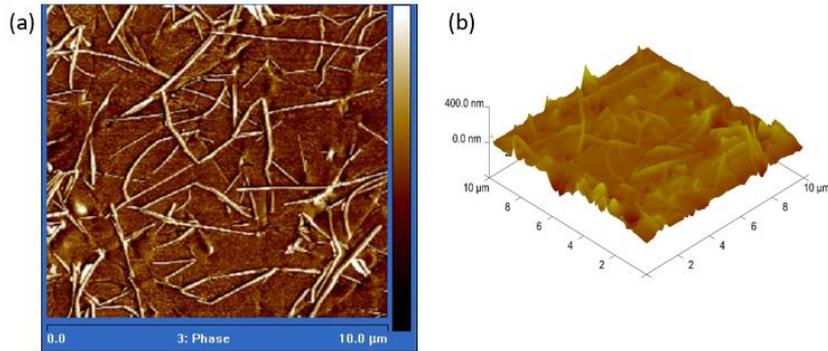
Hava kabarcıklarının önlenmesi: Son rapor döneminde Cam/ITO/ZnO/P3HT:PCBM /PEDOT:PSS/Ag nanotel-PDMS mimarisine sahip cihazların optimizasyon çalışmaları yürütülmüştür. 3.rapor döneminde elde edilen %0,80 güç çevirim verimini yükseltmek amacıyla PDMS filmin aktif tabaka üzerine daha iyi bir şekilde yapışması için çalışmalar

yürütülmüştür. İki yüzey arasında kalan hava kabarcıkları cihazın veriminin düşmesine sebep olmaktadır.

PEDOT:PSS kaplanan alttaşlar 100 °C ye ısıtılmış ısıtıcı üzerinde 3 dakika ısıtılmıştır. PDMS-Ag nanoteller alttaşlar sıcakken cihaza yapıştırılmıştır. Bu yöntemle yapıştırılan cihazlarda daha az hava boşluğu olduğu gözlenmiştir. Ancak bu yöntemle PEDOT:PSS ve PDMS yüzeyleri arasındaki hava kabarcıkları tamamen önlenememiştir.

Hava kabarcıklarını tamamen önlemek için alttaşlar sıcakken yapıştırılan PDMS filmlerin üzerinden sert silindirik bir cisimle sertçe bastırarak geçilmiştir. Bu yöntemle oluşan hava kabarcıkları tamamen önlenmiştir.

Gümüş Nanotel Üst Kontaklı Numunelerin yüzey pürüzlülüğü optimizasyonu: Gümüş nanotelleri PDMS kullanarak aktarmanın en büyük avantajı yüzey pürüzlülüğünü azaltıp, elektrot görevini gören katmanda kısa devre olasılığını ortadan kaldırmaktır. Cam altlıktan ayrılan Ag nanotel / PDMS yapısındaki elektrodun atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile incelenmesi sonucunda yüzey pürüzlülüğü (RMS) 29 nm olarak bulunmuştur ve 2D ve 3D AFM görüntüleri, sırasıyla, figür 44 (a) ve (b)' de görülebilir. Cam üzerine püskürtmeli kaplama yöntemi ile kaplanan Ag nanotel ince filmlerin, başka hiç bir işlem yapılmaksızın yapılan AFM analizleri sonucunda çıkan yüzey pürüzlülüğü (RMS) değerinin 54 nm olduğu düşünüldüğünde; PDMS ile aktarım yöntemi, Ag nanotel ince filmlerin yüzey pürüzlülüğünü neredeyse yarı yarıya azaltmaktadır. Bu durumun sebebi PDMS katmanına Ag nanotellerin bazılarının gömülmesidir. Bu nedenle üst elektrot uygulamasında PDMS ile aktarım yöntemi tercih sebebi olmuştur.

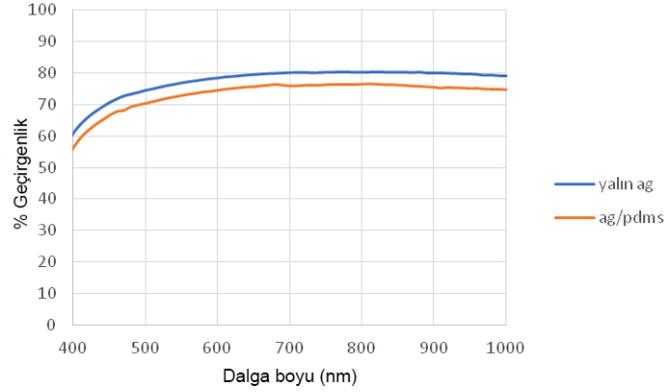


Figür 44. Ag nanotel / PDMS elektrot (a) 2D ve (b) 3D AFM görüntüleri

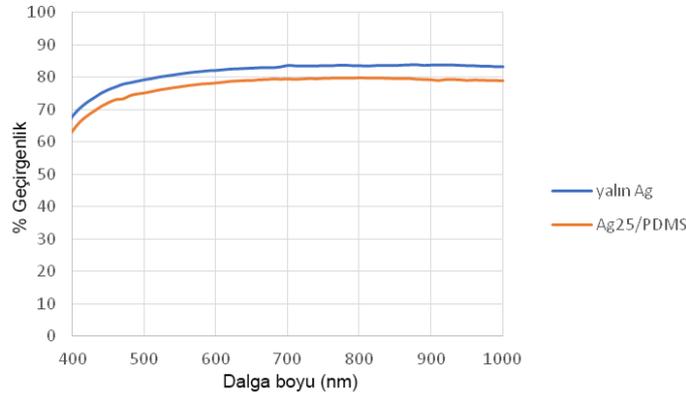
Gümüş nanotellerin yüzey dirençlerinin optik geçirgenliğe etkisi

Gümüş nanotellerin değişen yüzey dirençlerinin elektrot performanslarına etkisi de araştırılmıştır. Bu bağlamda 10, 20, 30 ve 50 Ω/sq yüzey dirençleriyle hazırlanan Ag nanotel / PDMS elektrotlarla denemeler yapılmıştır. Farklı yüzey dirençlerinde Ag nanotel ince filmlerin

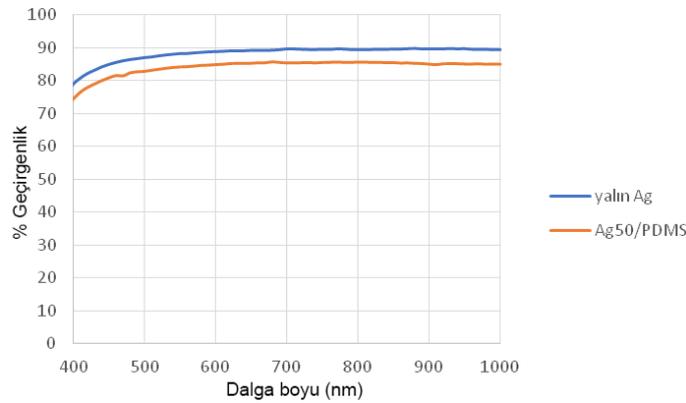
optik geçirgenliği, yalın Ag nanoteller için ve PDMS içine gömölü Ag nanoteller için aşağıdaki grafiklerde (Figür 45 – 47) verilmiştir. Gümüş nanotel ince filmlerin yüzey direncine bağlı optik geçirgenlik değişimi figür 47’de verilmiştir.



Figür 45. 10 Ω /sq yüzey direncine sahip Ag nanotel ince filmlerin optik geçirgenlik grafiği



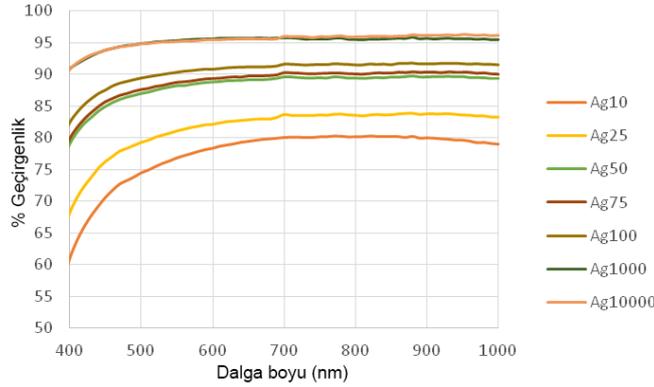
Figür 46. 25 Ω /sq yüzey direncine sahip Ag nanotel ince filmlerin optik geçirgenlik grafiği.



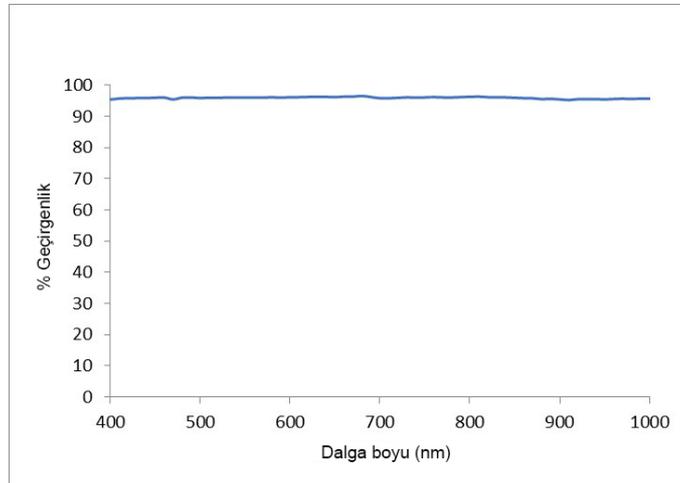
Figür 47. 50 Ω /sq yüzey direncine sahip Ag nanotel ince filmlerin optik geçirgenlik grafiği

Yüksek yüzey direnci değerleri bu çalışmada kritik öneme sahip olmadığından dikkate alınmamıştır ancak figür 48’de kıyaslama yapılması açısından gösterilmektedir. Yalın PDMS’in optik geçirgenlik grafiği figür 49’da verilmiştir. 550 nm’deki optik geçirgenlikler Tablo

12'de gösterilmiştir. Şekil 31'de görüldüğü üzere, gümüş nanotel ince filmlerin yüzey direnci arttıkça optik geçirgenlikleri düşmektedir. Kaplanan nanotel miktarı arttıkça kesişim noktaları sayısı artar ve bu sayede yüzey direnci düşer. Fakat bu durum aynı zamanda optik geçirgenliğin düşmesine sebep olmaktadır.



Figür 48. Farklı yüzey dirençlerine sahip Ag nanotel ince filmlerin optik geçirgenlik grafiği



Figür 49. Yalın PDMS ince filminin optik geçirgenlik grafiği.

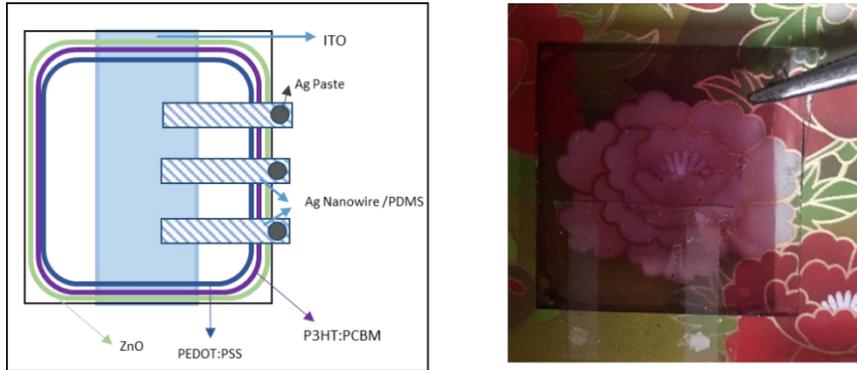
Tablo 12'de görüldüğü üzere yalın PDMS ince filmler 550 nm dalgaboyunda, gelen ışığı %4 oranında soğurmaktadır. Bu %4'lük soğurma etkisi tüm direnç değerleri için, Ag nanotel gömülü PDMS ince filmlerde de gözlenmektedir. Nitekim, 10 Ω /sq yüzey direncine sahip Ag nanotel ince film için 550 nm'de optik geçirgenlik değeri %77 iken, PDMS içine gömüldüğünde %73 değerine düşüş gözlenmiştir. Aynı şekilde 25 Ω /sq ve 50 Ω /sq yüzey dirençli numuneler için de Şekil 45-47 arası grafiklerde ve Tablo 12'de de görülebileceği gibi aynı eğilim gözlenmiştir.

Tablo 12. Üretilen ince filmlerin 550 nm'deki optik geçirgenlik değerleri

Malzeme	550 nm'deki %T
Yalın AgNW ince film (10 Ω /sq)	%77
AgNW / PDMS (10 Ω /sq)	%73
Yalın AgNW ince film (25 Ω /sq)	%81
AgNW / PDMS (25 Ω /sq)	%77
Yalın AgNW ince film (50 Ω /sq)	%88
AgNW / PDMS (50 Ω /sq)	%84
Yalın PDMS	%96

Gümüş nanotel yüzey direncinin cihaz performansına etkisi

Gümüş nanotellerin dirençlerinin optik geçirgenliğe olan etkisi incelendikten sonra farklı direnç değerlerine sahip gümüş nanoteller kullanılarak güneş hücreleri yapılmıştır. Bu güneş hücreleri hazırlanırken ITO kaplı alttaşların temizlenmesi, ZnO elektron aktarma tabakası kaplanmasında ve aktif tabakanın hazırlanmasında daha önce anlatılan prosedürler uygulanmıştır. Bu çalışmada 10 - 20 - 30 - 50 ohm/sq dirence sahip gümüş nanoteller kullanılarak hazırlanan güneş hücrelerinde Cam/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag nanotel-PDMS cihaz mimarisi kullanılmıştır. Yarı şeffaf güneş hücresinin mimarisi ve fotoğrafı Figür 50'de görülmektedir.



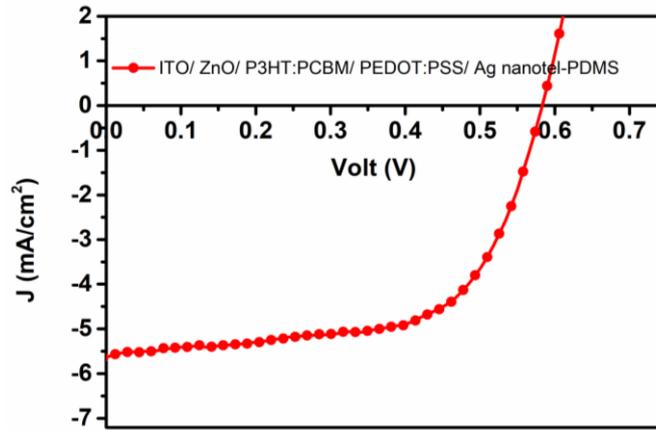
Figür 50. Cam/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag nanotel-PDMS cihaz mimarisine sahip yarı şeffaf güneş hücresinin cihaz mimarisi ve fotoğrafı

Farklı yüzey dirençlerine sahip gümüş nanotellerle üretilen güneş hücrelerinin fotovoltaik performansları Tablo 13 de özetlenmiştir. Yapılan optimizasyon çalışmasının sonucunda en yüksek fotovoltaik performansı 20 ohm/sq yüzey direncine sahip gümüş nanotellerle üretilen güneş hücresi göstermiştir. Bu güneş hücresinin akım yoğunluğu - voltaj eğrisi figür 51'de gösterilmiştir.

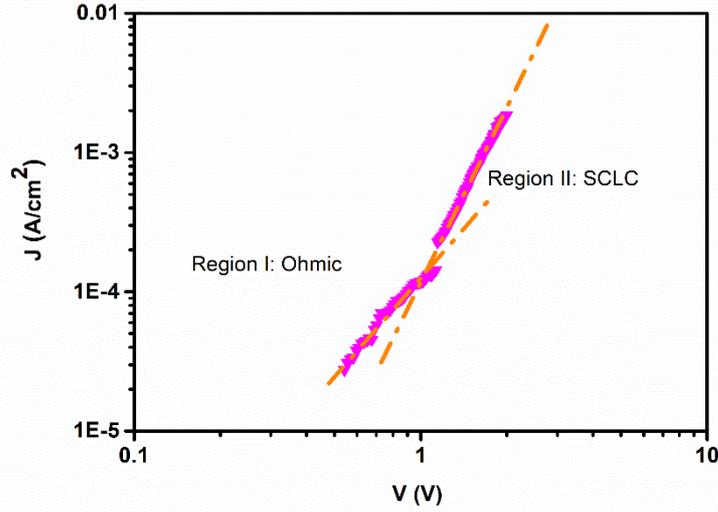
Tablo 13. Farklı yüzey dirençlerine sahip gümüş nanotellerle üretilen güneş hücrelerinin fotovoltaiik performansları

Gümüş nanotellerin direnci	Aydınlatılma yönü	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
10 ohm/sq	ITO tarafından	0,55	6,15	0,57	1,93
10 ohm/sq	Gümüş elektrot tarafından	0,53	3,82	0,45	0,91
20 ohm/sq	ITO tarafından	0,58	5,61	0,62	2,02
20 ohm/sq	Gümüş elektrot tarafından	0,56	3,30	0,51	0,94
30 ohm/sq	ITO tarafından	0,57	6,57	0,48	1,81
30ohm/sq	Gümüş elektrot tarafından	0,55	3,42	0,38	0,71
50 ohm/sq					çalışmadı

Yapılan optimizasyon çalışması sonucunda 20 ohm/sq yüzey direncine sahip gümüş nanotellerle üretilen güneş hücreleri en iyi fotovoltaiik performansı göstermiştir. Bu hücrelerden elde edilen verim %2,02, açık devre voltajı 0,58 V, kısa devre akımı 5,61 mA/cm² ve dolun faktörü 0,62' dir. En yüksek performans gösteren güneş hücresinden hesaplanan boşluk mobilitesi değeri 3,364x10⁻⁶ cm²/V.s'dir. İlgili grafik figür 52'de gösterilmiştir.

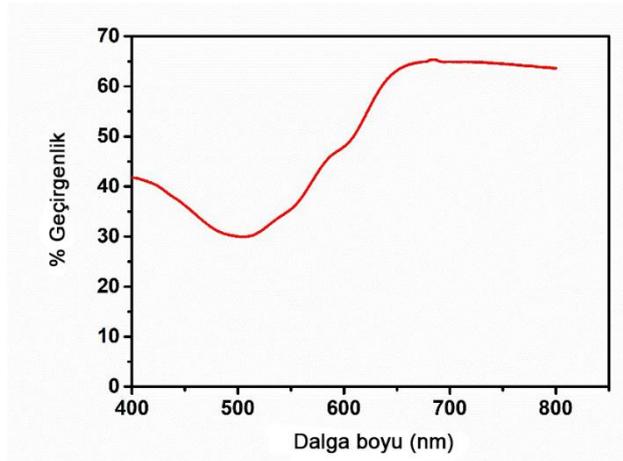


Figür 51. Cam/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag nanotel(20 ohm/sq) - PDMS cihaz mimarisine sahip yarı şeffaf güneş hücresinin akım yoğunluğu voltaj eğrisi



Figür 52. Cam/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag nanotel(20ohm/sq) - PDMS cihaz mimarisine sahip yarı şeffaf güneş hücresinin karanlıkta alınmış akım yoğunluğu voltaj eğrisi

En yüksek verimi gösteren 20 ohm/sq yüzey irencine sahip Ag naotellerle hazırlanan cihaz olmuştur. Bu güneş hücresinin ışık geçirgenliği grafiği figür 53'da verilmiştir. Bu güneş hücresi insan gözünün en hassas olduğu 550nm'de %35 ışık geçirgenliğine sahiptir, ışık geçirgenliği değeri 680nm'de %65'e ulaşmıştır.

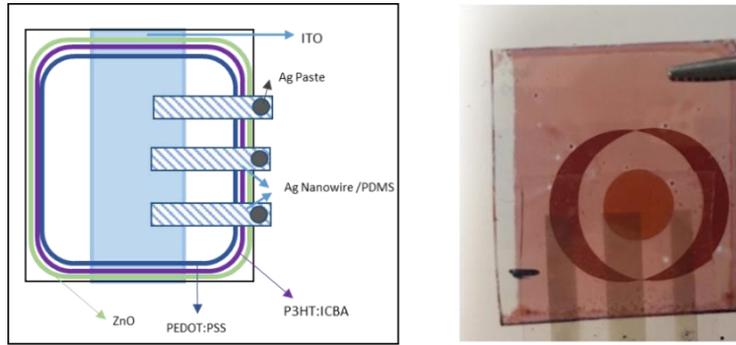


Figür 53. Cam/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag nanotel(20ohm/sq) - PDMS cihaz mimarisine sahip yarı şeffaf güneş hücresinin dalga boyuna bağlı ışık geçirgenliği

3.4.8. Farklı Polimer ve Akseptör Malzemelerle Yarı Şeffaf Güneş Hücrelerinin Üretilmesi

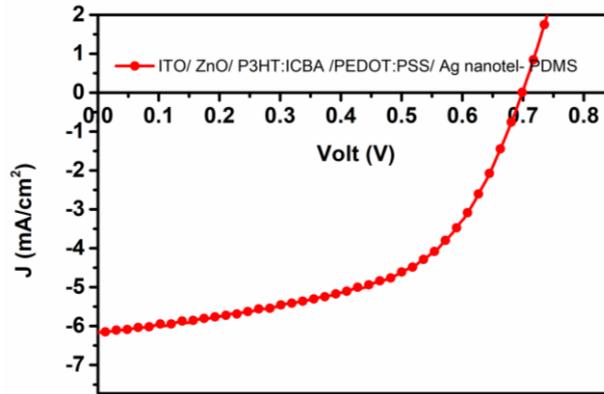
P3HT, ICBA içeren yarı şeffaf güneş hücreleri: Elektrot malzemesinin optimizasyon çalışmaları tamamlandıktan sonra en iyi bulunan cihaz hazırlama şartları kullanılarak P3HT:ICBA içeren güneş hücreleri hazırlanmıştır. Bu güneş hücreleri hazırlanırken ITO kaplı

alttaşların temizlenmesi ve ZnO elektron aktarma tabakası kaplanmasında daha önce anlatılan prosedürler uygulanmıştır. P3HT donör, ICBA akseptör malzeme olarak görev yapmaktadır. Bu güneş hücrelerinde Cam/ITO/ZnO/P3HT:ICBA /PEDOT:PSS/Ag nanotel-PDMS cihaz mimarisi kullanılmıştır. PCBM yerine ICBA kullanılmasının nedeni ICBA'nın LUMO enerji seviyesinin PCBM'den yüksek olmasıdır. Güneş hücresinden elde edilen V_{OC} değeri donör malzemenin HOMO seviyesi ile akseptör malzemenin LUMO seviyesi arasındaki enerji seviyesi farkına bağlıdır. ICBA gibi daha yüksek LUMO seviyesine sahip bir akseptörle daha yüksek V_{OC} değerleri elde edilebilir. Yarı şeffaf cihazın şematik gösterimi ve fotoğrafı figür 54 de gösterilmiştir.



Figür 54. Cam/ITO/ZnO/P3HT:ICBA/PEDOT:PSS/Ag nanotel-PDMS mimarisine sahip semitransparan cihazın şematik gösterimi ve fotoğrafı

Cam/ITO/ZnO/P3HT:ICBA /PEDOT:PSS/Ag nanotel-PDMS cihaz mimarisi ile hazırlanan güneş hücresinin akım yoğunluğu voltaj grafiği figür 55'de gösterilmiştir. Fotovoltaik parametreler Tablo 14 de özetlenmiştir.

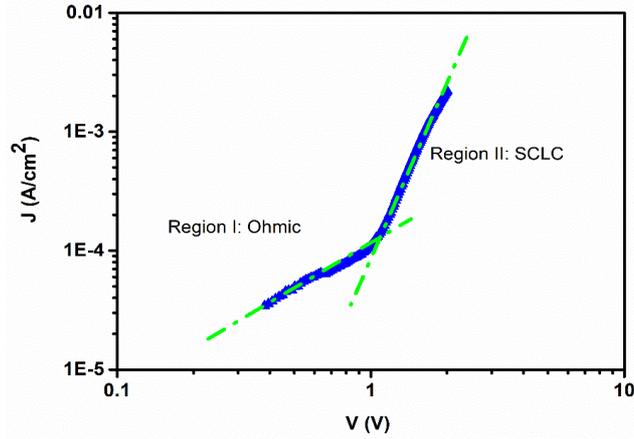


Figür 55. Cam/ITO/ZnO/P3HT:ICBA/PEDOT:PSS/Ag nanotel-PDMS mimarisine sahip cihazın akım voltaj eğrisi

Tablo 14. Cam/ITO/ZnO/P3HT:ICBA/PEDOT:PSS/Ag nanotel-PDMS mimarisine sahip cihazın fotovoltatik parametreleri

<i>P3HT:ICBA</i>	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	<i>FF</i>	<i>PCE</i> (%)	<i>Boşluk mobilitesi</i>
(1:1)	0,70	6,18	0.54	2.33	4,733x10 ⁻⁶

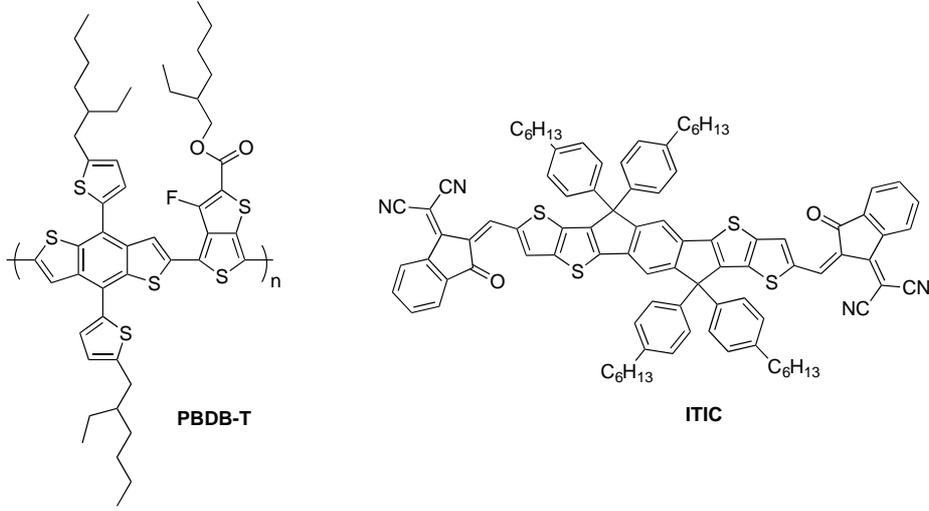
Cam/ITO/ZnO/P3HT:ICBA/PEDOT:PSS/Ag nanotel-PDMS cihaz mimarisiyle üretilen güneş hücresinden elde edilen verim %2.33, açık devre voltajı 0,70 V, kısa devre akımı 6,18 mA/cm² ve dolun faktörü 0.54'tür. Bu güneş hücrelerinin boşluk mobiliteleri SCLC metodu kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplanan boşluk mobilitesi değeri 4,733x10⁻⁶cm²/V.s'dir. Karanlık ortamda alınan akım yoğunluğu voltaj grafiği figür 56'da verilmiştir.



Figür 56. Cam/ITO/ZnO/P3HT:ICBA/PEDOT:PSS/Ag nanotel - PDMS cihaz mimarisine sahip yarı şeffaf güneş hücresinin karanlıkta alınmış akım yoğunluğu voltaj eğrisi

PBDB-T, ITIC içeren yarı şeffaf güneş hücreleri

PBDB-T, ITIC içeren güneş hücreleri hazırlanmıştır. PBDB-T ve ITIC'nin yapısı Şekil 33 da gösterilmiştir. PBDB-T donör, ITIC akseptör malzeme olarak görev yapmaktadır.



Şekil 33. PBDB-T ve ITIC'nin kimyasal yapısı

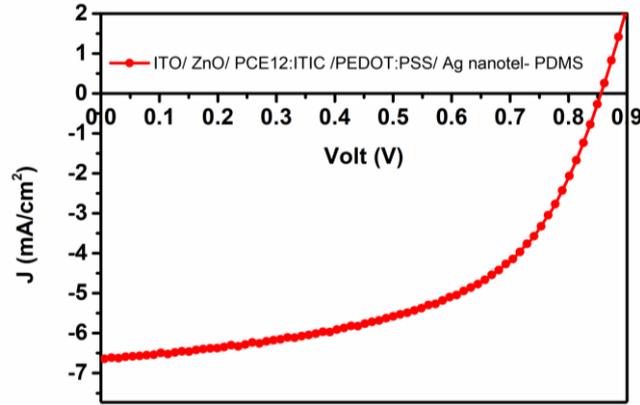
Bu güneş hücreleri hazırlanırken ITO kaplı alttaşların temizlenmesi ve ZnO elektron aktarma tabakası kaplanmasında daha önce anlatılan prosedürler uygulanmıştır. PBDB-T ITIC aktif tabaka karışımı 1:1 oranında klorobenzen içinde %2 oranında çözülmüştür. Çözücü eklentisi olarak %1 oranında 1,8-diiyodoktan eklenmiştir. Çözünen aktif tabaka çözeltisi 0.22 mikrometre por boyutuna sahip PTFE filtreden süzölmüştür. Aktif tabaka çözeltisi eldivenli kabin sistemi içinde ZnO kaplı alttaşlara kaplanmıştır. Kaplanan aktif tabakalar 140 °C de 10 dakika süreyle tavlansmıştır. Tavlansan alttaşlara PEDOT:PSS çözeltisi dönel kaplama yöntemiyle kaplanmıştır. Cam yüzeyinden kaldırılan ve PDMS yüzeyine aktarılan Ag nanotel ince filmler alttaşlara yapıştırılmıştır. Sonuç olarak cihaz mimarisi Cam/ITO/ZnO/PBDB-T:ITIC/PEDOT:PSS/Ag nanotel-PDMS şeklindedir. Yarı şeffaf güneş hücresinin fotoğrafı figür 57'de gösterilmiştir.



Figür 57. Cam /ITO /ZnO / PBDB-T: ITIC / PEDOT:PSS / Ag nanotel - PDMS cihaz mimarisine sahip yarı şeffaf güneş hücresinin fotoğrafları

Hazırlanan güneş hücrelerinin akım voltaj karakterizasyonu AM1.5G güneş simülatörü altında yapılmıştır. Bu güneş hücresinin J-V grafiği figür 58 de gösterilmiştir. Fotovoltaik parametreler Tablo 15 de özetlenmiştir. Cam/ITO/ZnO/PBDB-T:ITIC/PEDOT:PSS/Ag

nanotel-PDMS cihaz mimarisiyle üretilen Güneş hücresinden elde edilen verim %3,07, açık devre voltajı 0,85 V, kısa devre akımı 6,65 mA/cm² ve dolum faktörü 0,544'dür.

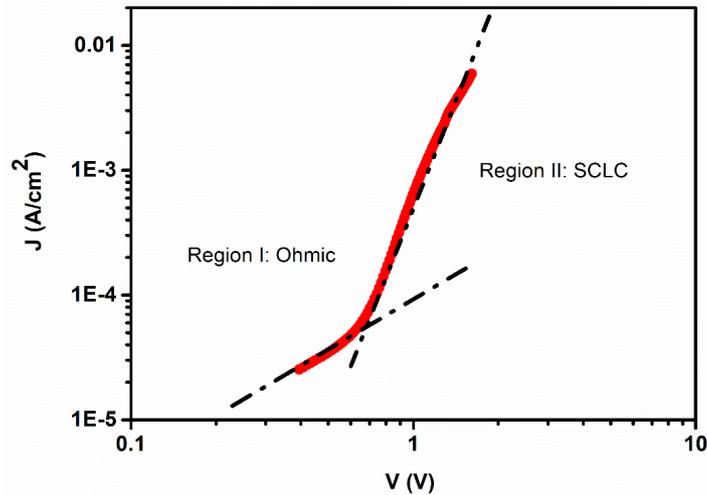


Figür 58. Cam/ITO/ZnO/PBDB-T:ITIC /PEDOT:PSS/Ag nanotel-PDMS mimarisine sahip cihazın J-V eğrisi

Tablo 15. Cam/ITO/ZnO/PBDB-T:ITIC /PEDOT:PSS/Ag nanotel-PDMS mimarisine sahip cihazın fotovoltaiik parametreleri

<i>PBDB-T:ITIC</i>	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	PCE (%)
(1:1)	0,85	6,65	0,544	3.07

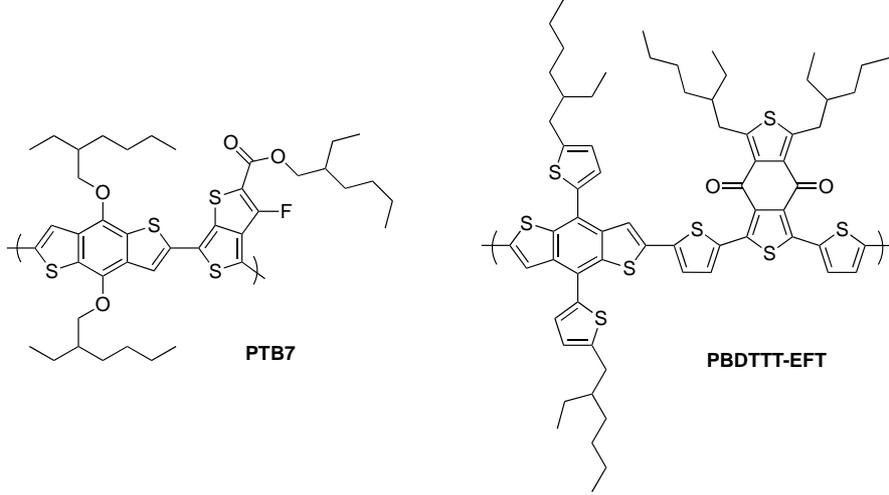
Bu güneş hücrelerinin boşluk mobiliteleri SCLC metodu kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplanan boşluk mobilitesi değeri 1,615x10⁻⁵cm²/V.s'dir. Karanlık ortamda alınan akım yoğunluğu voltaj grafiği figür 59'da verilmiştir.



Figür 59. Cam/ITO/ZnO/PBDB-T:ITIC/PEDOT:PSS/Ag nanotel-PDMS cihaz mimarisine sahip yarı şeffaf güneş hücresinin karanlıkta alınmış akım yoğunluğu voltaj eğrisi

PBDTTT-EFT, PTB7 ve PC₇₁BM içeren yarı şeffaf güneş hücreleri

Bu çalışmada PTB7:PC₇₁BM ve PBDTTT-EFT:PC₇₁BM cihazları hazırlanmıştır. PTB7 ve PBDTTT-EFT polimerlerinin kimyasal yapıları Şekil 28 de görülmektedir.



Şekil 34. PTB7 ve PBDTTT-EFT polimerlerinin kimyasal yapıları

Bu güneş hücreleri hazırlanırken ITO kaplı alttaşların temizlenmesi ve ZnO elektron aktarma tabakası kaplanmasında daha önce anlatılan prosedürler uygulanmıştır. PTB7:PC₇₁BM aktif tabaka çözeltisi 1:1.5 oranında hazırlanıp ağırlıkça %2.5 oranında klorobenzende çözülmüştür. Çözücüye %3 oranında 1,8-diyodooktan çözücü eklentisi ilave edilmiştir. Aktif tabaka çözeltileri 900 rpm hızla eldivenli kabin sistemi içinde dönel kaplama yöntemiyle kaplanmıştır.

PBDTTT-EFT:PC₇₁BM aktif tabaka çözeltisi 1:1.5 oranında hazırlanıp ağırlıkça %3.5 oranında klorobenzende çözülmüştür. Çözücüye %3 oranında 1,8-diyodooktan çözücü eklentisi ilave edilmiştir. Aktif tabaka çözeltisi 2000 rpm hızla eldivenli kabin sistemi içinde dönel kaplama yöntemiyle kaplanmıştır.

Hazırlanan aktif tabakaların üzerine PEDOT:PSS (Solar HTL) dönel kaplama yöntemiyle 2500 rpm hızla kaplanmıştır. Su içinde camdan ayrılan PDMS- Ag nanotel filmler PEDOT:PSS tabakasının üzerine yerleştirilmiştir. Nihai cihaz mimarisi Cam/ITO/ZnO/Polimer (PTB7 veya PBDTTT-EFT): PC₇₁BM/PEDOT:PSS/Ag nanotel-PDMS şeklindedir. Hazırlanan güneş hücrelerinin akım voltaj karakterizasyonu AM1.5G güneş simülatörü altında yapılmıştır. Ancak bu cihazlar çalışmamıştır. Bu cihazların çalışmama sebebi aktif tabakanın üzerine kaplanan su içinde emülsiyon şeklinde bulunan PEDOT:PSS tabakası ve camdan su içinde ayrılan PDMS tabakasının olduğu tahmin edilmektedir. Bu cihazların çalışmaması sebebiyle PEDOT:PSS tabakası yerine kullanılabilir farklı boşluk aktarma tabakası ve farklı yarı şeffaf elektrot malzemeleri arayışına girilmiştir.

1.3.3 Farklı Boşluk Aktarma Tabakası Kullanılarak Üretilen Yarı Şeffaf Cihazlar

Cihazda boşluk aktarma katmanı olarak PEDOT:PSS yerine farklı kalınlıklarda MoO₃ katmanı buharlaştırılmıştır. Üst elektrot yapısında herhangi bir değişiklik yapılmamıştır. Cihaz mimarisi Cam/ITO/ZnO/polimer:akseptör /MoO₃(5nm-10nm)/Ag nanotel-PDMS şeklindedir. Bu güneş hücreleri hazırlanırken ITO kaplı alttaşların temizlenmesi, ZnO elektron aktarma tabakası kaplanmasında ve aktif tabakaların hazırlanmasında daha önce anlatılan prosedürler uygulanmıştır. Farklı polimer akseptör çiftleri (P3HT:PC₆₁BM, PBDDTT-EFT:PC₇₁BM) denenmiştir. Ancak cihazlar Ag nanotel-PDMS elektrotların MoO₃ yüzeyine yapışmaması sebebiyle kısa devre olmuştur.

Aynı çalışma aktif tabaka üzerine gümüş elektrot (5nm-10nm) buharlaştırılarak tekrarlandı. Bu cihazlar da kısa devre oldu.

Bu cihazların çalışmaması sebebiyle üst elektrot – cihaz arayüzünün iyileştirilmesi çalışmalarına geçildi.

1.3.4 Üst Elektrot – Cihaz Arayüzünün İyileştirilmesi

Üst elektrot ile cihazın daha iyi birleşmesini sağlamak için Ag nanotellerin cihaza temas edeceği yüzeylere değişik kalınlıklarda gümüş metali Ag nanotel kaplı PDMS elektrotlara buharlaştırıldı. Sonuç olarak hazırlanan cihazın yapısı Cam/ITO/ZnO/PBDB-T:ITIC/(5-10nm) Ag- Ag nanotel-PDMS şeklindedir. Bu cihazlar kısa devre olmuştur.

Üst elektrot ile cihazın daha iyi birleşmesini sağlamak için Ag nanotellerin cihaza temas edeceği yüzeylere 5nm kalınlığında MoO₃, Ag nanotel kaplı PDMS elektrotlara buharlaştırıldı. Sonuç olarak hazırlanan cihazın yapısı Cam/ITO/ZnO/PBDB-T:ITIC /5nm MoO₃- Ag nanotel-PDMS şeklindedir. Hazırlanan bu cihazlar %1.4 güç çevrim verimi göstermiştir. Cam/ITO/ZnO/PBDB-T:ITIC /PEDOT:PSS/Ag nanotel-PDMS mimarisine sahip cihazla (%3.07 güç çevrim verimi) karşılaştırıldığında PEDOT:PSS tabakası yerine gümüş nanotellerin üzerine kaplanan MoO₃ tabakasının verimi olumsuz etkilediği görülmüştür.

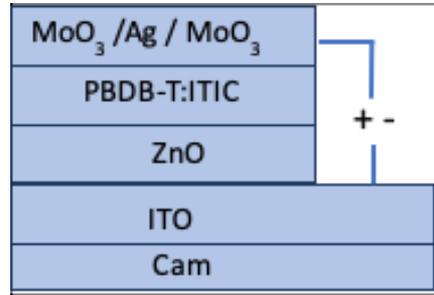
Yapılan tüm çalışmaların sonunda gümüş nanotel elektrotlar kullanılarak üretilen yarı şeffaf NIR'da ışığı soğuran malzemeler kullanılarak en yüksek %3,07 güç çevrim verimi elde edilmiştir. Verimin artırılabilmesi için farklı yarı şeffaf elektrot malzemeleri arayışına girilmiştir.

3.5. Farklı Üst Elektrot Tabakası Kullanılarak Üretilen Yarı Şeffaf Cihazlar

3.5.1. MoO₃/ Ag / MoO₃ şeffaf elektrotlar

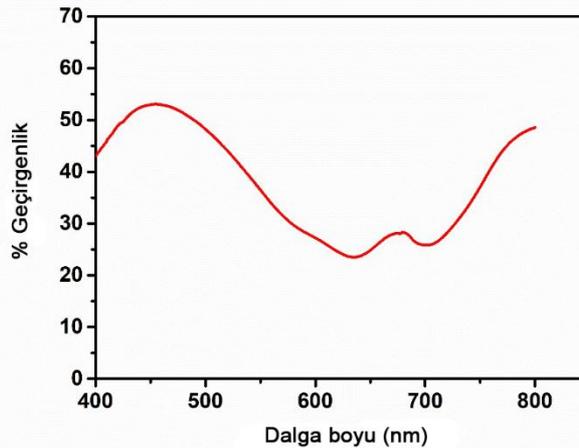
Cam /ITO /ZnO / PBDB-T:ITIC / MoO₃ / Ag / MoO₃ cihaz mimarisine sahip cihazlar

Bu çalışmada PBDB-T:ITIC polimer akseptör çifti kullanılarak yarı şeffaf cihazlar üretilmiştir. PBDB-T ITIC aktif tabaka karışımı 1:1 oranında klorobenzen içinde %2 oranında çözülmüştür. Çözücü eklentisi olarak %1 oranında 1,8-diyodooktan eklenmiştir. Çözünen aktif tabaka çözeltisi 0.22 mikron por boyutuna sahip PTFE filtreden süzölmüştür. Aktif tabaka çözeltisi eldivenli kabin sistemi içinde ZnO kaplı alttaşlara kaplanmıştır. (ITO kaplı alttaşların temizlenmesi ve ZnO tabakasının hazırlanması ve kaplanması daha önce tarif edildiği gibi yapılmıştır.) Kaplanan aktif tabakalar 140 °C de 10 dakika süreyle tavlannmıştır. Tavlannan alttaşlar metal buharlaştırıcısına alınarak sırasıyla 4 nm MoO₃, 10nm Ag, 30 nm MoO₃ kaplanmıştır. Hazırlanan yarı şeffaf güneş hücresinin şematik diyagramı figür 60'de gösterilmiştir.



Figür 60 Cihazın şematik gösterimi

Cam /ITO /ZnO / PBDB-T:ITIC / MoO₃ (4nm) / Ag (10nm) / MoO₃ (30nm) cihaz mimarisine sahip güneş hücresinin dalga boyuna bağlı ışık geçirgenliği incelenmiştir. Grafik figür 61 de gösterilmiştir. Cihaz 550 nm'de %37 ışık geçirgenliğine sahiptir. Beklenildiği gibi donör akseptör çiftinin ışığı soğurduğu bölge olan 700nm'ye doğru ışık geçirgenliği azalmaktadır.



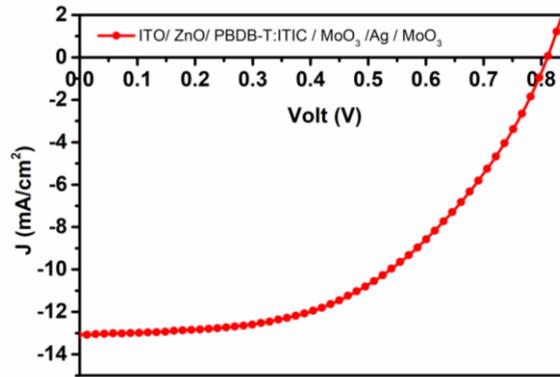
Figür 61. Cam /ITO /ZnO / PBDB-T:ITIC / MoO₃ (4nm) / Ag (10nm) / MoO₃ (30nm) mimarisine sahip güneş hücresinin dalga boyuna bağlı ışık geçirgenliği

Cam /ITO /ZnO / PBDB-T:ITIC / MoO₃ (4nm) / Ag (10nm) / MoO₃ (30nm) mimarisine sahip güneş hücrelerinin fotoğrafları figür 62'de gösterilmiştir.



Figür 62. Cam /ITO /ZnO / PBDB-T:ITIC / MoO₃ (4nm) / Ag (10nm) / MoO₃ (30nm) mimarisine sahip güneş hücrelerinin fotoğrafları

Sonuç olarak hazırlanan cihazın yapısı Cam /ITO /ZnO / PBDB-T:ITIC / MoO₃ (4nm) / Ag (10nm) / MoO₃ (30nm) şeklindedir. Bu güneş hücresinin akım yoğunluğu voltaj grafiği figür 63 de gösterilmiştir. Fotovoltaik parametreler Tablo 16 da özetlenmiştir. Bu cihaz mimarisine, 0,81V açık devre voltajı, 13,07 mA/cm² kısa devre akımı, 0,509 doluluk faktörü değeriyle %5,39 güç çevirim verimine ulaşılmıştır. Proje kapsamında hedeflenen NIR’da ışığı soğuran yarı şeffaf güneş hücresiyle %5 verime ulaşma hedefi PBDB-T (donör) ITIC (akseptör) karışımıyla başarıyla sağlanmıştır.



Figür 63. Cam /ITO /ZnO / PBDB-T:ITIC / MoO₃ (4nm) / Ag (10nm) / MoO₃ (30nm) cihaz mimarisine sahip güneş hücresinin akım- voltaj eğrisi

Tablo 16. Cam /ITO /ZnO / PBDB-T:ITIC / MoO₃ (4nm) / Ag (10nm) / MoO₃ (30nm) cihaz mimarisine sahip güneş hücresinin fotovoltaik parametreleri

PBDB-T:ITIC	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm²)	FF	PCE (%)
(1:1)	0,81	13,07	0,509	5,39

Cam /ITO /ZnO / P3:ITIC / MoO₃ / Ag / MoO₃ cihaz mimarisine sahip cihazlar

Bu çalışmada **P3**:ITIC polimer akseptör çifti kullanılarak organik güneş hücreleri üretilmiştir. **P3** : ITIC aktif tabaka karışımı farklı oranlarda klorobenzen içinde çözülmüştür. Çözücü eklentisi olarak %3 oranında difenileter eklenmiştir. Çözünen aktif tabaka çözeltisi 0,45 mikrometre por boyutuna sahip PTFE filtreden süzölmüştür. Aktif tabaka çözeltisi eldivenli kabin sistemi içinde ZnO kaplı alttaşlara kaplanmıştır. (ITO kaplı alttaşların temizlenmesi ve ZnO tabakasının hazırlanması ve kaplanması daha önce tarif edildiği gibi yapılmıştır.) Aktif tabaka üzerine kontrol cihazları için 5nm MoO₃, 100nm gümüş, yarı şeffaf cihazlar için sırasıyla 4nm MoO₃, 10nm Ag, 30 nm MoO₃ kaplanmıştır. Ancak kontrol cihazları da yarı şeffaf cihazlarda çalışmamıştır.

P3 polimerinin ITIC akseptörüyle çalışmadığı gözlemlendiği için nihai hedef olan PBDB-T polimeri ve **P3** ile üçlü karışım güneş hücrelerinde uyumlu çalışacak akseptör arayışına girildi. PC₇₁BM hem PBDB-T hem **P3** polimeriyle uyumlu çalışan bir akseptör olduğu için PC₇₁BM içeren güneş hücreleri yapıldı.

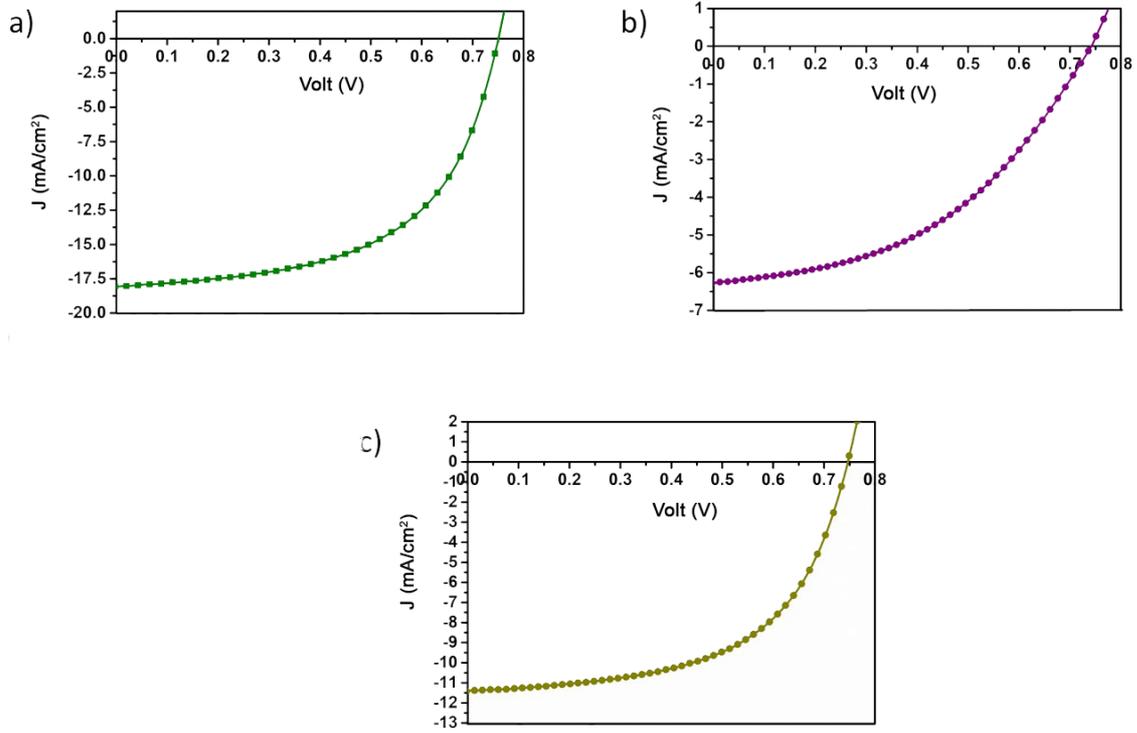
3.5.2. MoO₃/ Ag Şeffaf Elektrotlar

Cam /ITO /ZnO/PBDTTT-EFT:P19:PC₇₁BM /MoO₃/ Ag cihaz mimarisine sahip güneş hücreleri: Bu çalışmada, **P19**:PBDTTT-EFT:PC₇₁BM içeren üçlü karışım güneş hücreleri yapılmıştır. ITO kaplı alttaşların temizlenmesi ve ZnO tabakasının hazırlanması ve kaplanması daha önce tarif edildiği gibi yapılmıştır. Aktif tabaka çözeltisi PBDTTT-EFT:P2:PC₇₁BM (1:0.2:1.5) oranında %3,5 konsantrasyonda klorobenzen içinde çözülmüştür. %3 oranında 1,8-diyodoktan çözücü eklentisi ilave edilmiştir. Aktif tabaka solusyonu eldivenli kabin sistemi içerisinde dönel kaplama yöntemiyle kaplanmıştır. Aktif tabaka filmleri metanol ile muamele edilmiştir. Kaplanan aktif tabaka çözeltisinin üzerine 5nm MoO₃, 12 nm Ag elektrot buharlaştırılmıştır. Nihai cihaz mimarisi Cam /ITO /ZnO / PBDTTT-EFT: **P19** : PC₇₁BM / MoO₃ / Ag şeklindedir. Bu çalışmada farklı üst elektrot sistemleri denenmiştir.

Kontrol cihazları için 5nm MoO₃ 100nm Ag buharlaştırılan üçlü karışım güneş hücreleriyle 18.12 mA/cm² kısa devre akımıyla, 0,75 V açık devre voltajıyla, 0,563 dolum faktörü değeriyle, %7,65 güç çevirim verimine ulaşılmıştır.

4nm MoO₃ 10nm Ag, 30nm MoO₃ elektrota sahip üçlü karışım yarı şeffaf güneş hücreleriyle 6.30 mA/cm² kısa devre akımıyla, 0,74 V açık devre voltajıyla, 0,444 dolum faktörü değeriyle, %2.07 güç çevirim verimine ulaşılmıştır.

5nm MoO₃ 12nm Ag elektrota sahip üçlü karışım yarı şeffaf güneş hücreleriyle 11,36 mA/cm² kısa devre akımıyla, 0,74 V açık devre voltajıyla, 0,575 dolum faktörü değeriyle, %4,83 güç çevirim verimine ulaşılmıştır (Figür 64).



Figür 64. a) Cam /ITO /ZnO /PBDDTTT-EFT: **P19**:PC₇₁BM / MoO₃ (5nm) /Ag (100nm) b) Cam / ITO /ZnO /PBDDTTT-EFT:**P19**:PC₇₁BM /MoO₃ (4nm) /Ag (10nm) /MoO₃ (30nm) c) Cam /ITO /ZnO /PBDDTTT-EFT:**P19**:PC₇₁BM /MoO₃ (5nm) /Ag (12nm) cihaz mimarisine sahip güneş hücrelerinin akım yoğunluğu – voltaj eğrileri

Yapılan elektrot optimizasyon çalışmaları sonucunda yarı şeffaf elektrot malzemesi olarak (5nm MoO₃ - 12nm Ag) elektrota sahip güneş hücrelerinin (4nm MoO₃- 10nm Ag - 30nm MoO₃) elektrota sahip güneş hücrelerinden daha iyi fotovoltaik sonuçlar gösterdiği ortaya çıkmıştır. Fotovoltaik performanslar Tablo 17 de özetlenmiştir.

Proje kapsamında sentezlenmiş **P19** polimeri üçlü karışım güneş hücrelerinde kullanılarak yarı şeffaf hücresiyle %4,83 güç çevirim verimine ulaşılmıştır.

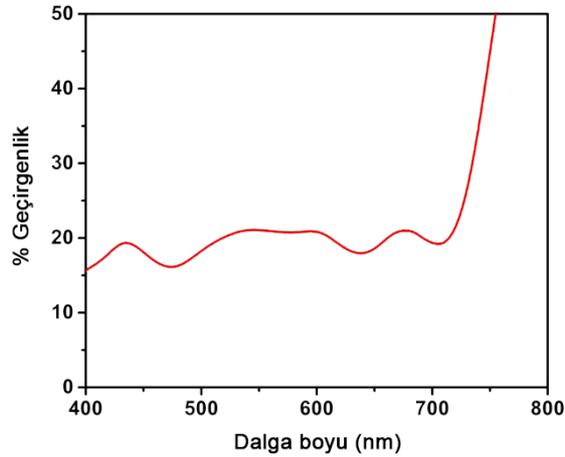
Tablo 17. PBDDTTT-EFT, **P19**, PC₇₁BM içeren güneş hücrelerinin fotovoltaik performansı

	Kontakt Tipi	J _{sc} (mAcm ⁻²)	V _{oc} (V)	FF	% PCE
PBDDTTT-EFT: P19 :PC ₇₁ BM (1:0.2:1.5)	4 nm MoO _x /10 nm Ag/30 nm MoO _x	6,30	0,74	0,444	2,07
PBDDTTT-EFT: P19 :PC ₇₁ BM (1:0.2:1.5)	5 nm MoO _x /12 nm Ag	11,36	0,74	0,575	4,83

PBDTTT-EFT:P19:PC ₇₁ BM (1:0.2:1.5)	5 nm MoO _x /100 nm Ag	18,12	0,75	0,563	7,65
---	----------------------------------	-------	------	-------	------



Figür 65. Cam /ITO /ZnO / PBDTTT-EFT: P19: PC₇₁BM / MoO₃ (5nm) / Ag (12nm) cihaz mimarisine sahip yarı şeffaf güneş hücresinin fotoğrafları

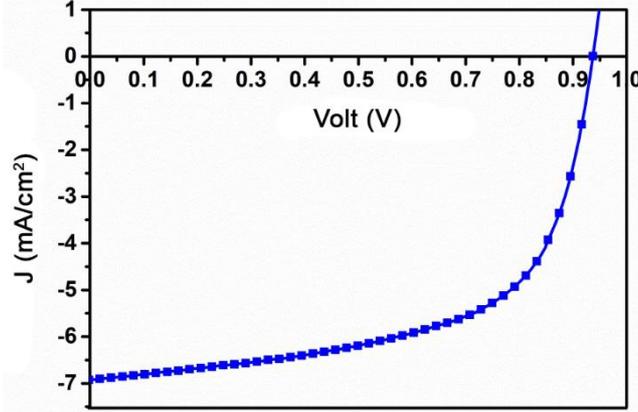


Figür 66. Cam /ITO /ZnO / PBDTTT-EFT: P19: PC₇₁BM / MoO₃ (5nm) / Ag (12nm) cihaz mimarisine sahip yarı şeffaf güneş hücresinin dalga boyuna bağlı ışık geçirgenliği grafiği

Cam /ITO /ZnO/PBDB-T-ITIC/MoO₃/ Ag cihaz mimarisine sahip güneş hücreleri:

Bu çalışmada, PBDB-T ve ITIC (donör: akseptör) içeren güneş hücreleri yapılmıştır. Bu güneş hücreleri hazırlanırken ITO kaplı alttaşların temizlenmesi ve ZnO elektron aktarma tabakası kaplanmasında daha önce anlatılan prosedürler uygulanmıştır. PBDB-T:ITIC aktif tabaka çözeltisi 1:1 oranında hazırlanıp ağırlıkça %2 oranında klorobenzende çözülmüştür. Çözücüye %1 oranında 1,8-diiyodoktan çözücü eklentisi ilave edilmiştir. Çözünen aktif tabaka çözeltisi 0.22 mikrometre por boyutuna sahip PTFE filtreden süzölmüştür. Süzölen aktif tabaka çözeltileri 1600 rpm hızla eldivenli kabin sistemi içinde dönel kaplama yöntemiyle kaplanmıştır. Kaplanan aktif tabakalar 140 °C de 10 dakika süreyle tavlansmıştır. Kaplanan

aktif tabaka çözeltisinin üzerine 5nm MoO₃, 12 nm Ag elektrot buharlaştırılmıştır. Nihai cihaz mimarisi Cam /ITO /ZnO / PBDB-T:ITIC / MoO₃ (5nm) / Ag (12nm) şeklindedir. Fotovoltaik parametreler Tablo 18'de özetlenmiştir. J-V eğrisi figür 67'de verilmiştir.



Figür 67. Cam /ITO /ZnO / PBDB-T:ITIC / MoO₃ (5nm) / Ag (12nm) cihaz mimarisine sahip güneş hücresinin akım- voltaj eğrisi

Tablo 18. Cam /ITO /ZnO / PBDB-T:ITIC / MoO₃ (5nm) / Ag (12nm) cihaz mimarisine sahip güneş hücresinin fotovoltaik parametreleri

PBDB-T:ITIC	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm²)	FF	PCE (%)
(1:1)	0,94	6,93	0,608	3,96

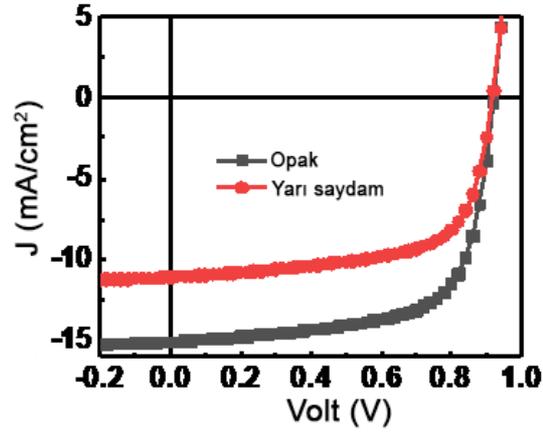
Cam / ITO / ZnO / PBDB-T:ITIC-M / MoO₃ / Ag cihaz mimarisine sahip güneş hücreleri:

Yukarıda verilen cihazdan farklı olarak n-tipi ITIC yerine ITIC-M akseptörünün kullanıldığı güneş hücreleri King Abdullah University of Science and Technology'de görevli olan Dr. Derya Baran ile kurulan ortaklık üzerinden gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, PBDB-T ve ITIC (donör: akseptör) içeren güneş hücreleri yapılmıştır. Bu güneş hücreleri hazırlanırken ITO kaplı alttaşların temizlenmesi ve ZnO elektron aktarma tabakası kaplanmasında daha önce anlatılan prosedürler uygulanmıştır. PBDB-T:ITIC-M aktif tabaka çözeltisi 1:1 oranında hazırlanıp ağırlıkça %2 oranında klorobenzende çözülmüştür. Çözücüye %0.5 oranında 1,8-diiyodooktan çözücü eklentisi ilave edilmiştir. Çözünen aktif tabaka çözeltisi 0.22 mikrometre por boyutuna sahip PTFE filtreden süzölmüştür. Süzölen aktif tabaka çözeltileri eldivenli kabin sistemi içinde dönel kaplama yöntemiyle kaplanmıştır. Kaplanan aktif tabakalar 100°C de 10 dakika süreyle tavlansmıştır. Kaplanan aktif tabaka çözeltisinin üzerine 10nm MoO₃, 15 nm Ag elektrot buharlaştırılmıştır (opak cihaz için 100 nm). Nihai cihaz mimarisi Cam / ITO / ZnO / PBDB-T:ITIC-M / MoO₃ (10nm) / Ag (15nm) şeklindedir. Fotovoltaik parametreler Tablo 19'da özetlenmiştir.

Tablo 19. Cam / ITO / ZnO / PBDB-T:ITIC-M / MoO₃ (10nm) / Ag (15nm) mimarisindeki cihazların güneş hücresi performansları ^a 10 cihazın ortalamasıdır.

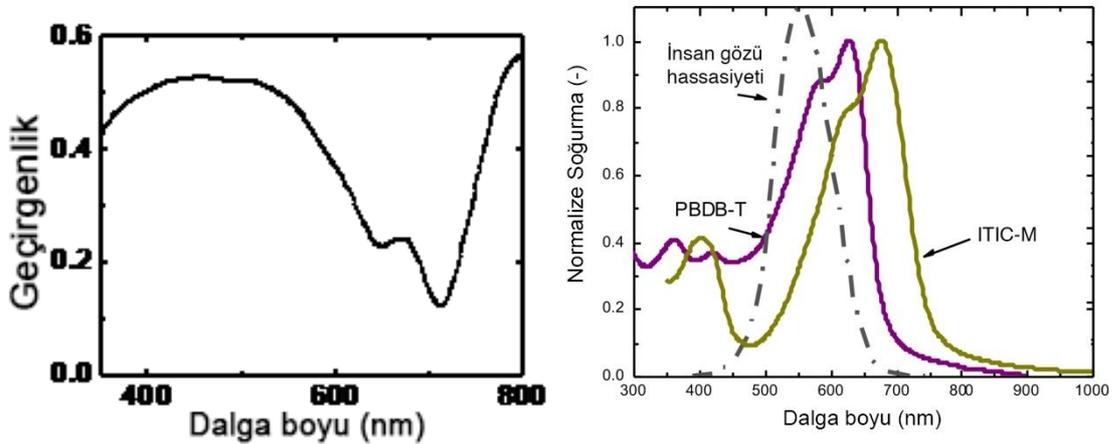
	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)	Ort. PCE (%) ^a
Opak	15,1	0,92	68,2	9,47	9,26
Yarı-Şeffaf	11,0	0,92	64,0	6,48	6,15

Cihazlar opak hallerinde (Ag 100 nm iken) %9,47 önemli bir verim göstermektedirler. Yarı şeffaf cihazlar ise (Ag 15 nm) %6,48 çok önemli bir değeri göstermiştir.



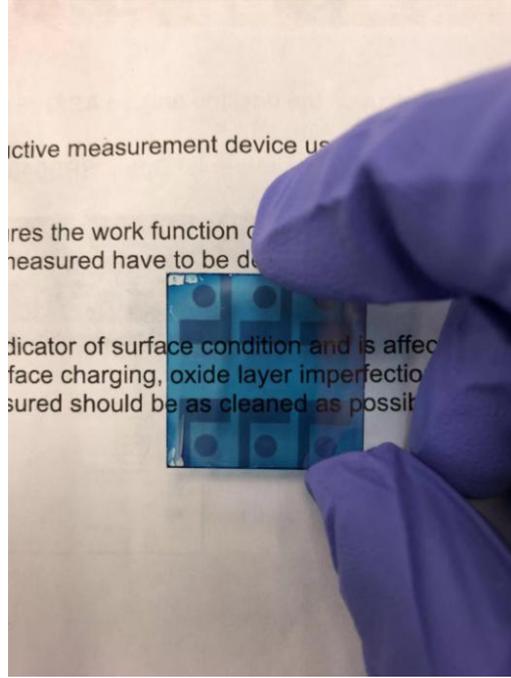
Figür 68. Cam / ITO / ZnO / PBDB-T:ITIC-M / MoO₃ (10nm) / Ag (15nm ve 100 nm) mimarisine sahip cihazların I-V eğrileri

Figür 68 opak ve yarı şeffaf cihazların J-V eğrilerini göstermektedir. Yarı-şeffaf cihazda 11 mA/cm²lik önemli bir akım değer gözlenmiştir. Figür 69 bütün cihazın geçirgenliğini (transmitans) ölçümünü ve kullanılan malzemelerin soğurma eğrilerini göstermektedir. Ayrıca insan gözünün hassas olduğu bölgede belirtilmiştir. Görüldüğü cihaz insan gözünün en hassas olduğu 500-600 nm aralığının önemli bir kısmında %50 geçirgenlik göstermektedir.



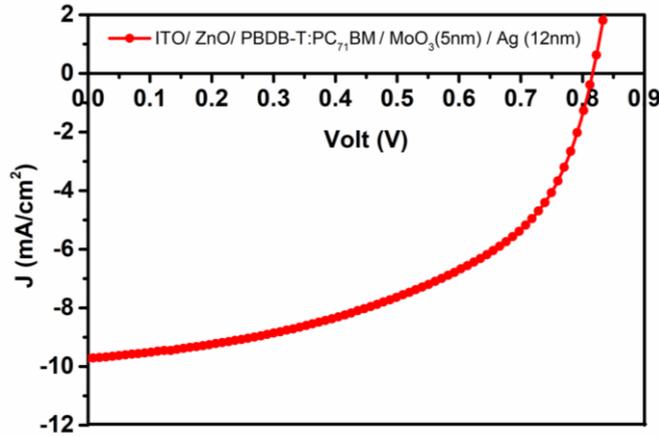
Figür 69. Cihaz transmitans grafiği ve kullanılan malzemelerin soğurma eğrileri

Cihazların geçirgenliğini gösteren fotoğraf figür 70 de verilmiştir.



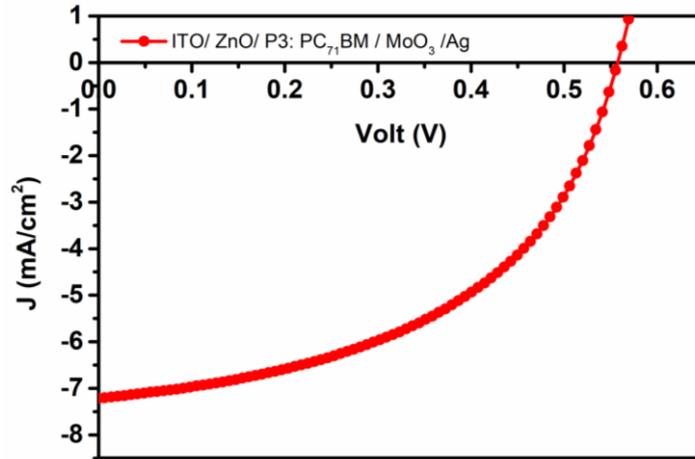
Figür 70. Cam / ITO / ZnO / PBDB-T:ITIC-M / MoO₃ (10nm) / Ag (15nm) mimarisindeki cihazların geçirgenliğini gösteren fotoğraf

PBDB-T, P3 ve PC₇₁BM içeren üçlü karışım güneş hücreleri: Öncelikle PBDB-T:PC₇₁BM (donör: akseptör) içeren güneş hücreleri yapılmıştır. Bu güneş hücreleri hazırlanırken ITO kaplı alttaşların temizlenmesi ve ZnO tabakasının hazırlanması ve kaplanması daha önce tarif edildiği gibi yapılmıştır. Aktif tabaka soluyonu PBDB-T:PC₇₁BM (1:1) oranında %2 konsantrasyonda klorobenzen içinde çözülmüştür. %1 oranında 1,8-diyodooktan çözücü eklentisi ilave edilmiştir. Hazırlanan aktif tabaka çözeltisi 0,45 mikron por boyutuna sahip PTFE filtreden süzölmüştür. Süzölen çözelti eldivenli kabin sistemi içerisinde dönel kaplama yöntemiyle kaplanmıştır. Yarı şeffaf elektrot üretebilmek için Ag elektrot kalınlıkları optimize edilmiştir. Yapılan çalışmalarda 8, 10, 12, 15, 20nm gümüş buharlaştırılarak hazırlanan cihazlar hem performans hem ışık geçirgenliği açısından incelenmiştir. 15 ve 20 nm gümüş elektrotlar yarı şeffaf olmayıp yansıtıcı olmuştur. 8 – 10 – 12 nm gümüş elektrotlar arasında 12 nm gümüş elektrota sahip cihazlar en yüksek fotovoltaj performansı göstermiştir. Bu sebeple yapılan çalışmalarda 12nm gümüş buharlaştırılmıştır. Kaplanan aktif tabaka çözeltisinin üzerine 5nm MoO₃, 12 nm Ag elektrot buharlaştırılmıştır. Nihai cihaz mimarisi Cam /ITO /ZnO / PBDB-T: PC₇₁BM / MoO₃ (5nm) / Ag (12nm) şeklindedir. Bu cihazın akım-voltaj eğrisi Figür 71'de gösterilmektedir.



Figür 71. Cam /ITO /ZnO / PBDB-T:PC₇₁BM /MoO₃ (5nm) /Ag (12nm) cihaz mimarisine sahip güneş hücresinin akım yoğunluğu voltaj eğrisi

İkinci aşama olarak, **P3**:PC₇₁BM (donör: akseptör) içeren güneş hücreleri yapılmıştır. Bu güneş hücreleri hazırlanırken ITO kaplı alttaşların temizlenmesi ve ZnO tabakasının hazırlanması ve kaplanması daha önce tarif edildiği gibi yapılmıştır. Aktif tabaka çözeltisi **P3**: P:PC₇₁BM (1:3) oranında %3 konsantrasyonda klorobenzen içinde çözülmüştür. %1 oranında diiyodoktan çözücü eklentisi ilave edilmiştir. Hazırlanan aktif tabaka çözeltisi 0,45 mikron por boyutuna sahip PTFE filtreden süzölmüştür. Süzölen çözelti eldivenli kabin sistemi içerisinde dönel kaplama yöntemiyle kaplanmıştır. Kaplanan aktif tabaka çözeltisinin üzerine 5nm MoO₃, 12 nm Ag elektrot buharlaştırılmıştır. Nihai cihaz mimarisi Cam /ITO /ZnO / **P3**: PC₇₁BM / MoO₃ (5nm) / Ag (12nm) şeklindedir. Bu cihazın akım- voltaj eğrisi figür 72’de gösterilmektedir. Fotovoltaik parametreler Tablo 20’de özetlenmiştir.



Figür 72. Cam /ITO /ZnO / **P3**:PC₇₁BM / MoO₃ (5nm) / Ag (12nm) cihaz mimarisine sahip güneş hücresinin akım- voltaj eğrisi

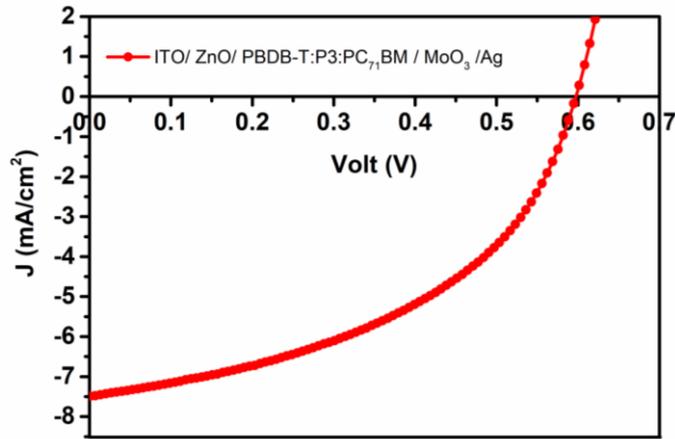
Nihai olarak, PBDB-T, **P3** ve PC₇₁BM içeren üçlü karışım güneş hücreleri yapıldı. ITO kaplı alttaşların temizlenmesi ve ZnO tabakasının hazırlanması ve kaplanması daha önce tarif

edildiği gibi yapılmıştır. Aktif tabaka soluyonu PBDB-T: **P3** :PC₇₁BM (1:0.15:1) oranında %2 derişimde klorobenzen içinde çözülmüştür. %1 oranında 1,8-diyodooktan çözücü eklentisi ilave edilmiştir. Hazırlanan aktif tabaka çözeltisi 0,45 mikron por boyutuna sahip PTFE filtreden süzölmüştür. Süzölen çözelti eldivenli kabin sistemi içerisinde dönel kaplama yöntemiyle kaplanmıştır. Kaplanan aktif tabaka solusyonunun üzerine 5nm MoO₃, 12 nm Ag elektrot buharlaştırılmıştır. Nihai cihaz mimarisi Cam /ITO /ZnO / PBDB-T: **P3**: PC₇₁BM/MoO₃ (5nm)/Ag (12nm) şeklindedir. Güneş hücresinin fotoğrafı figür 73'de gösterilmektedir.



Figür 73. Cam /ITO /ZnO / PBDB-T:Gölce P: PC₇₁BM /MoO₃ (5nm)/Ag (12nm) cihaz mimarisine sahip yarı şeffaf güneş hücresinin fotoğrafları

Bu cihazın akım- voltaj eğrisi figür 74'de gösterilmektedir. Fotovoltaik parametreler Tablo 20'de özetlenmiştir.



Figür 74. Cam /ITO /ZnO / PBDB-T: **P3**:PC₇₁BM / MoO₃ (5nm) / Ag (12nm) cihaz mimarisine sahip güneş hücresinin akım- voltaj eğrisi

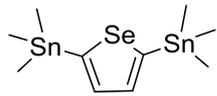
Tablo 20. PBDB-T: P3:PC₇₁BM içeren güneş hücrelerinin fotovoltatik parametreleri

PBDB-T: P3:PC ₇₁ BM	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	PCE (%)
(0:1:3)	0,56	7,20	0,49	1,98
(1:0:1)	0,81	9,72	0,512	4,03
1:0.15:1	0,60	7,50	0,46	2,08

4. GEREÇ ve YÖNTEM

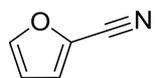
4.1. Sentezler için Deneysel Kısım

Bileşik 2 Sentezi (Kim, Ki-Hyun, et al., *Chem. Mater.*, **2014**, 26, 6963)



Argon atmosferi altında, 100 mL'lik iki ağızlı reaksiyon balonuna Selenofen (1.00 g, 7.63 mmol), kuru THF (26 mL) eklenmiştir ve oda sıcaklığında 10 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra reaksiyon -78 °C'ye soğutulmuş, bu sıcaklıkta 20 dakika karıştırılmış ve ardından n-BuLi (2.5 M, 8 mL) karışıma damla damla eklenmiştir. Ekleme işlemi bittikten sonra karışım -78 °C'de 45 dakika karıştırılmıştır ve sonrasında oda sıcaklığına alınan reaksiyon 3 saat daha döndürülmüştür. Trimetiltinklorür (1.0 M THF içinde, 18 mL) reaksiyona şırınga yardımı ile hızlıca eklenmiştir ve reaksiyon ertesi güne kadar oda sıcaklığında karıştırılmaya bırakılmıştır. Sonraki gün, reaksiyon karışımına 250 mL soğuk saf su eklenmiştir ve karışım eter ile ekstre edilmiştir. Organik faz MgSO₄ ile kurutulmuş ve filtre kağıdı ile süzölmüştür. Eter düşük basınç altında uzaklaştırılmıştır. Elde edilen açık sarı renkli katılar etil alkol içinde kristallendirilerek bileşik 2,5-bis(trimetilstanil)selenofen saf olarak elde edildi. (0.783 g, %22). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.60 (s, 2H), 0.31 (s, 18H).

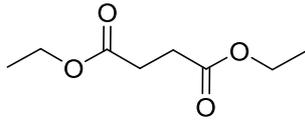
Bileşik 4'ün Sentezi (Upadhyay, S. et. al., *ChemInform*, **2009**, 40, 24)



500 mL'lik reaksiyon balonuna distillenmiş olan furan-2-karbaldehit (3.00 gram, 31.2 mmol) ,%25 lik amonyum hidroksit çözeltisi (264 mL) ve THF (30 mL) eklenmiş ve oda sıcaklığında 10 dakika karıştırılmıştır. Reaksiyon ortamına iyot (8.70 g, 34.3 mmol) yavaş yavaş eklenmiştir. Reaksiyon rengi açık sarıdan griye dönene kadar yaklaşık 10 dakika süresince karıştırılmaya devam edilmiştir. Daha sonra reaksiyona %5'lik sodyum

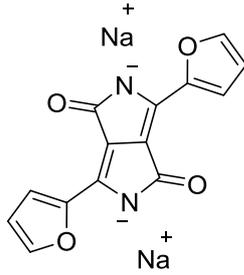
tiyosulfat çözeltisi eklenmiştir. Karışım eter ile ekstre edilmiştir. Organik faz kurutulmuş ($MgSO_4$) ve çözücü uzaklaştırılmıştır. Sarı renkli sıvı furan-2-karbonitril elde edilmiştir. (1.87 g, %64). 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.59 (dd, $J = 1.8, 0.8$ Hz, 1H), 7.11 (dd, $J = 3.6, 0.8$ Hz, 1H), 6.54 (dd, $J = 3.6, 1.8$ Hz, 1H). ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 147.3, 126.3, 122.0, 111.4, 111.4.

Bileşik 6'nın Sentezi (Moumne, R. et. al. *J. Org.Chem.*, **2006**, 71, 3332)



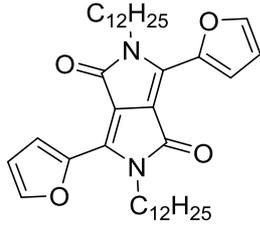
Argon atmosferi altında, 250 mL'lik iki ağızlı reaksiyon balonda, ethanol (125 mL), Suksinik asit (7.38 g, 62.5 mmol) ve sulfirik asit (3.75 ml) 80 °C' de 1.5 saat ısıtılmıştır. Reaksiyon oda sıcaklığına geldikten sonra, çözücü ortamdan uzaklaştırılmış ve madde eter ile ekstre edilmiştir ardından, sodyum bikarbonat ile yıkanmıştır $MgSO_4$ ile kurutulmuş, çözücüler ortamdan uzaklaştırılmıştır. Renksiz sıvı olarak bileşik dietilsuksinat elde edilmiştir (8.82 g, %80). 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 4.12 (q, $J = 7.1$ Hz, 1H), 2.59 (s, 1H), 1.23 (t, $J = 7.1$ Hz, 1H). ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 171.9, 60.7, 29.2, 14.1.

Bileşik 7'nin Sentezi (Yiu, Al. T. et. al, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 2180)



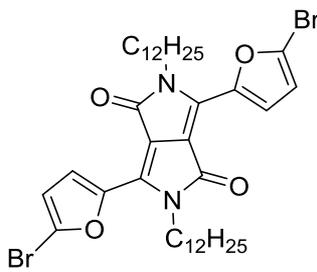
İki ağızlı 50 mL'lik balona reaksiyon öncesi 2 tur vakum/argon işlemi uygulanıp reaksiyon ortamının havasız ve kuru olması sağlanmıştır. 50 mL kuru t-amil alkol balona şırınga ile enjekte edilmiş, 70-80 °C ye ısıtmaya başlanmış, sodyum metali (0.498 g, 21.5 mmol) reaksiyon balonuna parça parça eklenmiştir. Eklenen sodyum metallerinin tamamen reaksiyona girmiş olduğu, gaz çıkışının sonlandığı gözlemlendikten sonra, sıcaklık 120 °C' ye yükseltilmiştir. Çözelti 120 °C' de gece boyunca karıştırılmıştır. Ertesi gün, furan-2-karbonitril (2.00 g, 21.5 mmol) reaksiyona eklenmiştir, karışım 10 dakika karıştırıldıktan sonra, dietilsuksinat (1.26 g, 7.20 mmol) eklenmiştir. Karışım 120 °C' de 5 saat boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra, reaksiyon oda sıcaklığına soğutulmuş ve karışım Büchner hunisi ve vakum yardımıyla süzölmüş, metanol ile yıkanmış ve tek ağızlı balonda vakum altında kurutulmuştur. Katı ürün bileşik sodyum 3,6-di(furan-2-il)-1,4-diokzo-1H,4H-pirol[3,4-c]pirol-2,5-diit (2.69 g) daha fazla saflaştırılmadan bir sonraki basamakta kullanılmıştır.

Bileşik 8'in Sentezi (Yiu, Al. T. et. al, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 2180)



Argon atmosferi altında, 100 mL'lik iki ağızlı reaksiyon balonuna daha önce sentezlenmiş olan bileşik sodyum 3,6-di(furan-2-il)-1,4-diokzo-1H,4H-pirol[3,4-c]pirol-2,5-diit (2.68 gram, 8.60 mmol) kuru DMF (39 mL) eklenmiş ve karışım 120 °C'ye ısıtılmış ve 30 dakika süresince bu sıcaklıkta karıştırılmıştır. 1-Bromododekan (5.36 gram, 21.5 mmol) şırınga ile reaksiyona eklenmiştir ve sıcaklık 140 °C'ye yükseltilmiştir ve bu sıcaklıkta 5 saat süresince karıştırılmıştır. Reaksiyon oda sıcaklığına getirilmiştir ve 50 mL saf su ile çöktürülmüştür, süzölmüş, metil alkol ile yıkanmış ve kloroform ile ekstre edilmiştir. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra katı ürün silika jel kolon kromatografisi ile hekzan/kloroform (1:3) karışımı ile saflaştırılan bileşik 2,5-didodesil-3,6-di(furan-2-il)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion elde edilmiştir. (0.572 g, %11) ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.30 (d, *J* = 3.6 Hz, 2H), 7.63 (d, *J* = 1.3 Hz, 2H), 6.69 (dd, *J* = 3.7, 1.7 Hz, 2H), 4.10 (t, *J* = 7.5 Hz, 4H), 1.69 (kuin, *J* = 6.7 Hz, 4H), 1.27 (m, 36H), 0.87 (t, *J* = 6.9 Hz, 6H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 160.8, 145.1, 144.7, 133.6, 120.1, 113.4, 106.4, 42.4, 31.9, 30.2, 29.7, 29.6, 29.6, 29.5, 29.3, 29.3, 26.9, 22.7, 14.1.

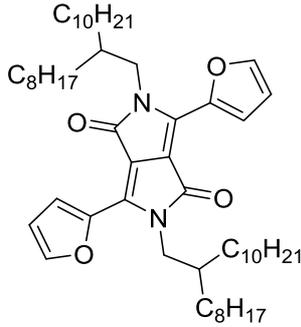
Bileşik 9'un Sentezi (Yiu, Al. T. et. al, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 2180)



Argon atmosferi altında, 250 mL'lik iki ağızlı reaksiyon balonuna daha önce sentezlenmiş olan bileşik 2,5-didodesil-3,6-di(furan-2-il)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (1.09 g, 1.80 mmol) ve 5 mL CHCl₃ eklenmiştir ve 10 dakika süresince oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Reaksiyon balonu alüminyum folyo ile sarılarak ışıktan korunmuştur. Sonrasında, NBS (0.264 g, 1.48 mmol) parça parça reaksiyona eklenmiştir ve karışım 12 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Reaksiyon süresi bittikten sonra karışıma saf su eklenmiştir ve CHCl₃ ile ekstre edilmiştir. MgSO₄ ile kurutulan organik faz, süzölmüş ve çözücü düşük basınçta uzaklaştırılmıştır. Kalan katı ürün silika jel kolon kromatografisi ile hekzan ve kloroform karışımı (2:3) kullanarak saflaştırılmış ve mor renkli bileşik 3,6-bis(5-bromofuran-2-il)-2,5-didodesil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion elde edilmiştir (0.455 g, %33). Malzemenin çözünürlüğü düşük olduğundan sadece proton NMR spektrumu alınmıştır. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.24 (br, 2H), 6.63 (br, 2H), 4.04 (br, 4H), 1.64 (br, 4H), 1.50-1.07 (m, 36H), 0.92 – 0.85 (br,

6H).

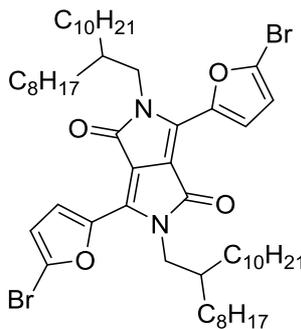
Bileşik 10'un Sentezi (Yiu, Al. T. et. al, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 2180)



Argon atmosferi altında, 100 mL'lik iki ağızlı reaksiyon balonuna daha önce sentezlenmiş olan bileşik sodyum 3,6-di(furan-2-il)-1,4-diokzo-1H,4H-pirol[3,4-c]pirol-2,5-diit (2.8 g, 9.08 mmol) kuru DMF (40 ml) çözeltisinde 120 °C'ye ısıtılmış ve 30 dakika süresince bu sıcaklıkta karıştırılmıştır. 9-(bromometil)nonadekan (9.85 g, 27.3 mmol) şırınga ile reaksiyona eklenmiştir ve sıcaklık 140 °C' ye yükseltilmiştir ve bu sıcaklıkta 5 saat süresince karıştırılmıştır.

Reaksiyon oda sıcaklığına getirilmiştir DMF ortamdan uzaklaştırılmıştır, su eklenmiş ve karışım 150 mL saf kloroform ile ekstre edilmiştir. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra katı ürün silika jel kolon kromatografisi ile hekzan/etil asetat karışımı (30:1) kullanılarak saflaştırılan bileşik 3,6-di(furan-2-il)-2,5-bis(2-oktildodesil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion elde edilmiştir. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.26 (d, *J* = 3.6 Hz, 2H), 7.53 (d, *J* = 1.5 Hz, 2H), 6.61 (dd, *J*=3.7 Hz, *J*=1.7 Hz, 2H), 3.95 (d, *J* = 7.4 Hz, 4H), 1.80 – 1.59 (m, 4H), 1.22 – 1.14 (m, 64H), 0.88-0.75 (m, 12H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 161.2, 144.7, 133.9, 120.3, 113.5, 106.5, 46.5, 38.5, 31.9, 31.9, 31.5, 30.0, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 26.5, 22.7, 14.1.

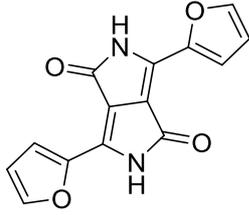
Bileşik 11'in Sentezi (Yiu, Al. T. et. al, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 2180)



Argon atmosferi altında, 250 mL'lik iki ağızlı reaksiyon balonuna daha önce sentezlenmiş olan bileşik 3,6-di(furan-2-il)-2,5-bis(2-oktildodesil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (300 mg, 0.361 mmol) ve 5 mL CHCl₃ eklenmiştir ve 10 dakika süresince oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Reaksiyon balonu alüminyum folyo ile sarılarak ışıktan korunmuştur. Sonrasında, NBS (0,135 g, 0.763 mmol) parça parça reaksiyona eklenmiştir ve karışım 30 dakika

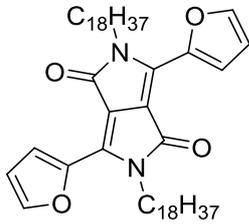
boyunca 0 °C' de karıştırılmıştır. Reaksiyon süresi bittikten sonra karışım saf su eklenmiş ve CHCl₃ ile ekstre edilmiştir. MgSO₄ ile kurutulan organik faz, süzölmüştür ve çözücü reaksiyondan uzaklaştırılmıştır. Katı ürün silika jel kolon kromatografisi ile hekzan ve kloroform karışımı (2:1) kullanılarak saflaştırılmış ve mor renkli katı olarak bileşik 3,6-bis(5-bromofuran-2-il)-2,5-bis(2-oktildodesil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion elde edilmiştir (0.141 g, %40). Malzemenin çözünürlüğü düşük olduğundan sadece proton NMR spektrumu alınmıştır. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.30 (d, *J* = 3.7 Hz, 2H), 6.62 (d, *J* = 3.7 Hz, 2H), 3.98 (d, *J* = 7.4 Hz, 4H), 1.90-1.70 (m, 2H), 1.53-1.05 (m, 64H), 0.99-0.78 (m, 12H).

Bileşik 12'nin Sentezi (Woo, Claire H. et. al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 15547 and Kobilka, Brandon M. et. al. *Polym. Chem.*, **2013**, 4, 5329)



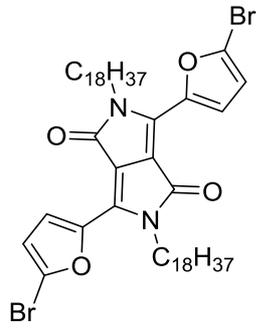
Bileşik sodyum 3,6-di(furan-2-il)-1,4-diokzo-1H,4H-pirololo[3,4-c]pirololo-2,5-diit, 3.2 mL hidroklorik asit ve 64 mL metil alkol içeren beherde çöktürülmüştür. Karışım metil alkol ile yıkanarak Büchner hunisi ve vakum yardımıyla süzölmüş tek ağızlı balonda vakum altında kurutulmuştur ve katı ürün, 3,6-di(furan-2-il)-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion (1.73 g, %70) elde edilmiştir. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 11.21 (s, 2H), 8.05 (d, *J* = 1.2 Hz, 2H), 7.68 (d, *J* = 3.5 Hz, 2H), 6.83 (dd, *J* = 3.5, 1.7 Hz, 2H), ¹³C NMR (100 MHz, DMSO) δ 161.1, 146.9, 143.7, 131.2, 116.8, 113.7, 107.5.

Bileşik 13'ün Sentezi (Kobilka, Brandon M. et. al. *Polym. Chem.*, **2013**, 4, 5329)



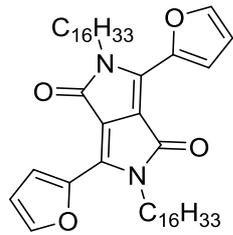
iki ağızlı 50 mL'lik ağızlı balon reaksiyon öncesi 2 tur argon ve vakum işlemleri uygulanıp reaksiyon ortamının havasız ve kuru olması sağlanmıştır. Daha önce sentezlenmiş olan bileşik 3,6-di(furan-2-il)-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion (0.609 g, 2.27 mmol), K₂CO₃ (1.35 g, 9.78 mmol), katalitik miktarda 18-taç-6 ve kuru DMF (25 ml) reaksiyon balonuna eklenmiştir. Çözelti oda sıcaklığında 10 dakika karıştırıldıktan sonra sıcaklık 130 °C' ye yükseltilmiştir ve 1 saat süresince karıştırılmıştır. 1-Bromooktadekan (2.80 g, 8.41 mmol) reaksiyona yavaş yavaş eklenmiştir. Karışım 48 saat boyunca 130 °C' de karıştırılmıştır. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra oda sıcaklığına getirilmiş, düşük basınç altında DMF çözücüsü uzaklaştırılmıştır. Elde edilen yapışkan katı maddeye 250 mL saf su eklenmiş, karışım kloroform ile ekstre edilmiş, susuz MgSO₄ ile kurutulmuş ve filtre kağıdı ile süzölmüştür. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra katı ürün silika jel kolon kromatografisi ile (Hekzan:DCM – 2:1) saflaştırılmış ve bordo-mor renkli bileşik 3,6-di(furan-2-il)-2,5-dioktadesil-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion elde edilmiştir (0.453 g, 25%). ¹H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.30 (d, *J* = 3.6 Hz, 2H), 7.63 (d, *J* = 1.4 Hz, 2H), 6.69 (dd, *J* = 3.7, 1.7 Hz, 2H), 4.09 (t, *J*=7.5 Hz, 4H), 1.73 – 1.66 (m, 4H), 1.32 – 1.22 (m, 60H), 0.87 (t, *J* = 6.8 Hz, 6H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 160.8, 145.1, 144.7, 133.6, 120.1, 113.4, 106.5, 42.4, 31.9, 30.2, 29.7, 29.6, 29.5, 29.3, 29.3, 26.9, 22.7, 14.1.

Bileşik 14'ün Sentezi (Woo, Claire H. et. al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 15547)



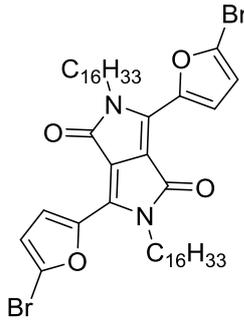
Daha önce sentezlenmiş olan bileşik 3,6-di(furan-2-il)-2,5-dioktadesil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (0.409 g, 0.528 mmol) ve 10 mL CHCl_3 , 50 mL' lik iki ağızlı balonda oda sıcaklığında argon atmosferi altında karıştırılmıştır. Reaksiyon balonu ışıktan korunması için alüminyum folyo ile sarılmıştır. Daha sonra reaksiyon balonuna parça parça NBS (0.280 g, 1.58 mmol) 2 saat süresince eklenmiştir. Ekleme işlemi bittikten sonra reaksiyon 20 dakika daha karıştırılmıştır ve trietil amin (0.02 mL) reaksiyon balonuna eklenmiştir ve karışım 20 dakika daha karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi bittikten sonra karışım 50 mL CHCl_3 ile seyreltilmiştir ve 100 'er mL saf su kullanılarak toplamda 300 ml saf su ile yıkanmıştır. Organik faz kuru MgSO_4 ile kurutulmuş ve filtre kağıdı ile süzülmüştür. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra katı ürün silika jel kolon kromatografisi ile (yürütücü faz: 3 hegzan: 2 CHCl_3) saflaştırılmış ve mor renkli ürün, bileşik 3,6-bis(5-bromofuran-2-il)-2,5-dioktadesil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion elde edilmiştir (100 mg, 20%). Malzemenin çözünürlüğü düşük olduğundan sadece proton NMR spektrumu alınmıştır. Malzeme çözünürlüğünün düşüklüğü proton NMR spektrumunu da etkilemiştir. Yapının doğruluğu kanıtlanmasına karşın integrasyonlar güvenli sonuç vermediği için rapor edilmemiştir.

Bileşik 15'in Sentezi (Yiu, Alan T., et al., *Journal of the American Chemical Society*, **2012**, 134(4), 2180-2185)



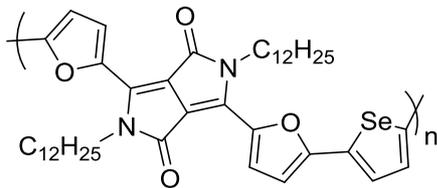
Bileşik 3,6-di(furan-2-il)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (1.2 g, 4.4 mmol), K_2CO_3 (2.6 g, 19 mmol) ve 18-taş-6 (0.12 g, 0.44 mmol) tüpe eklendi ve 3 kez gaz-vakum döngüsü yapılarak ortam inert hale getirildi. Ardından reaksiyon ortamına susuz DMF (45 ml) eklendi ve sıcaklık 130 °C'ye çıkarıldı. 1 saat sonra reaksiyon ortamına 1-bromohegzadekan (5.1 g, 17 mmol) eklendi. 18 saat sonra reaksiyon ortamı oda sıcaklığına getirildi ve ortamdaki DMF döner buharlaştırıcı cihazında uçuruldu. Daha sonra silika jel kolon kromatografisi (yürütücü faz: 1 petrol eteri:1 DCM) ile saflaştırma yapıldı. 3,6-di(furan-2-il)-2,5-dihegzadesil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion kırmızı katı olarak elde edildi (1.3 g, %41). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.49-8.11 (m, 2H), 7.74-7.51 (m, 2H), 6.80-6.57 (m, 2H), 4.10 (t, J = 7.1 Hz, 4H), 1.73-1.63 (m, 4H), 1.37-1.17 (m, 52H), 0.87 (t, J = 6.0 Hz, 6H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 160.8, 145.1, 144.7, 133.6, 120.1, 113.4, 106.4, 42.4, 31.9, 30.2, 29.7, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 26.9, 22.7, 14.0

Bileşik 16'nın Sentezi (Yiu, Alan T., et al., *Journal of the American Chemical Society*, **2012**, 134(4), 2180-2185)



Bileşik 3,6-di(furan-2-il)-2,5-dihegzadesil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (0.50 g, 0.70 mmol) tüpe eklendi ve alüminyum folyo yardımıyla reaksiyon ortamının ışıktan korunması sağlandı. Ardından $\text{CHCl}_3/\text{AcOH}$ (20 ml/4 ml) karışımı ile malzemenin çözünmesi sağlandı. Oda sıcaklığında NBS (0.25 g, 1.4 mmol) parça parça eklendi. TLC kontrolü ile reaksiyonun takibi yapıldı ve 8 saat sonra reaksiyon sonlandırılarak ortamdaki çözücüler döner buharlaştırıcı cihazında uçuruldu. Daha sonra silika jel kolon kromatografisi (yürütücü faz: 1 petrol eter:1 CHCl_3) yardımıyla malzeme saflaştırıldı. **Bileşik 3,6-bis(5-bromofuran-2-il)-2,5-dihegzadesil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion** koyu kırmızı katı olarak elde edildi (0.20 g, %33). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.25 (d, J = 3.4 Hz, 2H), 6.63 (d, J = 3.6 Hz, 2H), 4.14-3.95 (m, 4H), 1.77-1.61 (m, 4H), 1.45-1.12 (m, 52H), 0.87 (t, J = 6.5 Hz, 6H).

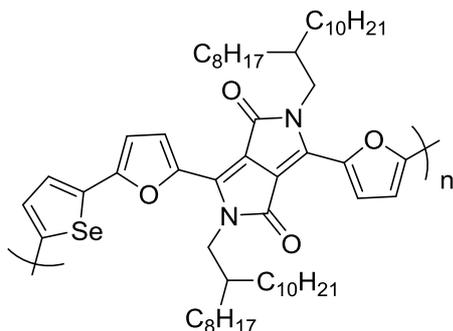
Polimer P1'in Sentezi (Khlyabich, Petr P. et. al. *Macromolecules*, **2011**, 44, 5079)



Bileşik 3,6-bis(5-bromofuran-2-il)-2,5-didodesil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (140 mg, 0.183 mmol) ve **bileşik 2,5-bis(trimetilstanil)selenofen** (83.6 mg, 0.183 mmol) argon atmosferi altındaki 50 mL' lik tüpe

eklenmiştir. Hemen ardından, molce % 5 bis-(trifenilfosfin)paladyum (II) (7 mg) olmak üzere katalizör ve kuru toluen (8 mL) eklenmiştir. Reaksiyon 95 °C'de 24 saat karıştırılmıştır. 24 saat sonunda 0.3 ml bromobenzen eklenerek 8 saat daha karıştırılmıştır, ardından tribütül(tiofen-2-il)stannan (0.25 ml) eklenmiştir ve 4 saat daha karıştırılmıştır. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra, çözücü uzaklaştırılmıştır ve madde 500 mL soğuk metil alkolde çöktürülmüştür sonrasında filtre kağıdı ile süzölmüş ve Sokslet ekstraksiyonu aseton, hegzan ve kloroform ile gerçekleştirilmiştir. Kloroform fazında toplanan (148 mg). Çözünür olmadığından çalışmalara devam edilememiştir.

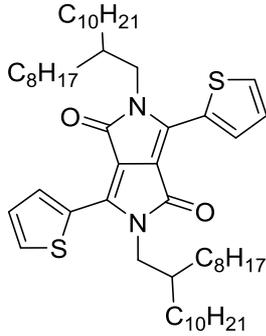
Polimer P2'nin Sentezi (Khlyabich, Petr P. et. al. *Macromolecules*, **2011**, 44, 5079)



Bileşik 3,6-bis(5-bromofuran-2-il)-2,5-bis(2-octildodesil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (100 mg, 0.101 mmol) ve **bileşik 2,5-bis(trimetilstanil)selenofen** (46 mg, 0.101 mmol) argon atmosferi altındaki 100 mL' lik

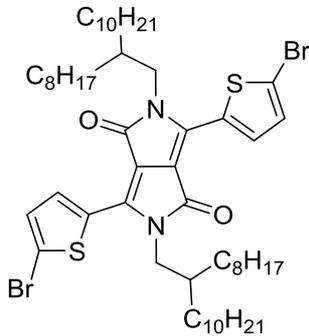
hidroklorik asit ve 64 mL metil alkol içeren beherde çöktürülmüştür. Karışım metil alkol ile yıkanarak Büchner hunisi ve vakum yardımıyla süzölmüş tek ağızlı balonda vakum altında kurutulmuştur ve katı ürün bileşik 3,6-di(tiyofen-2-il)-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion (1.24 g, %67) elde edilmiştir. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 11.29 (s, 2H), 8.24 (d, *J* = 4.7 Hz, 2H), 7.96 (d, *J* = 5.0 Hz, 2H), 7.31 (m, *J* = 5.0 Hz, 2H)

Bileşik 19'un Sentezi (Yiu, Al. T. et. al, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 2180)



İki ağızlı 50 mL'lik ağızlı balon reaksiyon öncesi 2 tur argon ve vakum işlemleri uygulanıp reaksiyon ortamının havasız ve kuru olması sağlanmıştır. Daha önce sentezlenmiş olan bileşik 3,6-di(tiyofen-2-il)-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion (0.628 g, 2.07 mmol), K₂CO₃ (1.26 gram, 9.12 mmol), katalitik miktarda 18-taş-6 ve kuru DMF (25 ml) reaksiyon balonuna eklenmiştir. Çözelti oda sıcaklığında 10 dakika karıştırıldıktan sonra sıcaklık 130 °C' ye yükseltilmiştir ve 1 saat süresince karıştırılmıştır. 9-(bromometil)nonadekan (3.60 g, 10.8 mmol) reaksiyona yavaş yavaş eklenmiştir. Karışım 48 saat boyunca 130 °C' de karıştırılmıştır. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra oda sıcaklığına getirilmiş, düşük basınç altında DMF çözücüsü uzaklaştırılmıştır. Elde edilen yapışkan katı maddeye 250 mL saf su eklenmiş, karışım kloroform ile ekstre edilmiş, susuz MgSO₄ ile kurutulmuş ve filtre kağıdı ile süzölmüştür. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra katı ürün silika jel kolon kromatografisi ile (hegzan:etil asetat – 30:1) saflaştırılmış ve bordo-kırmızı renkli katı ürün, bileşik 2,5-bis(2-oktyldodesil)-3,6-di(tiyofen-2-il)-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion elde edilmiştir. (0.220 g, %12). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃-*d*) δ 8.88 (d, *J* = 3.7 Hz, 2H), 7.62 (d, *J* = 5.8 Hz, 2H), 7.26 (m, 2H, CHCl₃ piki ile karışık), 4.02 (d, *J* = 7.6 Hz, 4H), 2.01-1.82 (m, 2H), 1.42 – 1.07 (m, 64H), 0.87 (m, 12H)

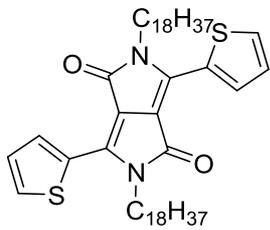
Bileşik 20'nin Sentezi (Yiu, Al. T. et. al, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 2180)



Argon atmosferi altında, 250 mL'lik iki ağızlı reaksiyon balonuna daha önce sentezlenmiş olan bileşik 2,5-bis(2-oktyldodesil)-3,6-di(tiyofen-2-il)-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion (220 mg, 0.25 mmol) ve 8 mL CHCl₃ eklenmiştir ve 10 dakika süresince oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Reaksiyon balonu alüminyum folyo ile sarılarak ışıktan korunmuştur. Sonrasında, kristallendirilmiş NBS (0.90 g, 0.51 mmol) parça parça reaksiyona eklenmiştir ve karışım oda sıcaklığında 48 saat süresince karıştırılmıştır. Reaksiyon süresi bittikten sonra karışım

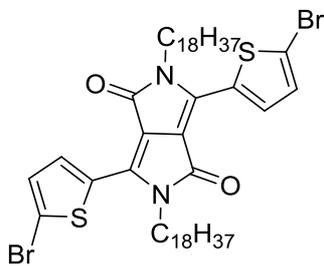
saf su eklenmiş ve CHCl_3 ile ekstre edilmiştir. MgSO_4 ile kurutulan organik faz, süzölmüştür ve çözücü reaksiyondan uzaklaştırılmıştır. Katı ürün silika jel kolon kromatografisi ile hegzan ve kloroform karışımı (2:1) kullanılarak saflaştırılmış ve mor renkli katı ürün, bileşik 3,6-bis(5-bromotiyofen-2-il)-2,5-bis(2-oktildodesil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion elde edilmiştir (0.100 g, %38). Malzemenin çözünürlüğü düşük olduğundan sadece proton NMR spektrumu alınmıştır. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8.63 (d, $J = 4.2$ Hz, 2H), 7.22 (d, $J = 4.2$ Hz, 2H), 3.92 (d, $J = 7.7$ Hz, 4H), 1.99-1.79 (m, 2H), 1.22-1.29 (m, 64H), 0.89-0.84 (m, 12H).

Bileşik 21'in Sentezi (Fu, Boyi, et al., *Advanced Functional Materials*, **2014**, 24(24), 3734-3744)



Bileşik 3,6-di(tiyofen-2-il)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (0.60 g, 2.0 mmol), K_2CO_3 (1.2 g, 8.6 mmol) ve 18-taş-6 (88 mg, 0.33 mmol) tüpe eklendi ve 3 kez gaz-vakum döngüsü yapılarak ortam inert hale getirildi. Ardından reaksiyon ortamına susuz DMF (25 ml) eklendi ve sıcaklık $130\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye çıkarıldı. 1 saat sonra reaksiyon ortamına 1-bromooktadekan (2.5 g, 7.6 mmol) eklendi. 18 saat sonra reaksiyon ortamı oda sıcaklığına getirildi ve ortamdaki DMF döner buharlaştırıcı cihazında uçuruldu. Daha sonra silika jel kolon kromatografisi (yürütücü faz: 1 petrol eteri:1 CHCl_3) ile saflaştırma yapıldı. Bileşik 2,5-dioktadesil-3,6-di(tiyofen-2-il)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion mor katı olarak elde edildi (0.40 g, %14). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 9.06-8.76 (m, 2H), 7.75-7.53 (m, 2H), 7.31-7.26 (m, 2H), 4.17-3.96 (m, 4H), 1.74 (p, $J = 8.1$ Hz, 4H), 1.36-1.19 (m, 60H), 0.87 (t, $J = 6.7$ Hz, 6H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 161.4, 140.0, 135.3, 130.6, 129.8, 128.6, 107.7, 77.3, 42.2, 31.9, 30.0, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 26.9, 22.7, 14.1.

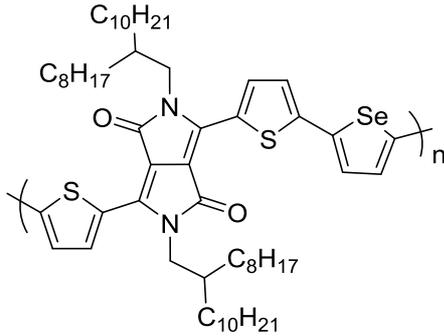
Bileşik 22'nin Sentezi (Fu, Boyi, et al., *Advanced Functional Materials*, **2014**, 24(24), 3734-3744)



Bileşik 2,5-dioktadesil-3,6-di(tiyofen-2-il)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (0.40 g, 0.50 mmol) tüpe eklendi ve alüminyum folyo yardımıyla reaksiyon ortamının ışıktan korunması sağlandı. Ardından CHCl_3 (10 ml) ile başlangıç malzemesinin çözünmesi sağlandı ve reaksiyon ortamı $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye çıkarıldı. Bu sıcaklıkta NBS (0.18 g, 1.0 mmol) parça parça eklendi. TLC kontrolü ile reaksiyonun takibi yapıldı ve 1 saat sonra reaksiyon sonlandırılarak ortamdaki CHCl_3 döner buharlaştırıcı cihazında uçuruldu. Daha sonra silika jel kolon kromatografisi (yürütücü faz: 1 petrol eteri:1 CHCl_3) yardımıyla malzeme saflaştırıldı. Ürün 3,6-bis(5-bromotiyofen-2-il)-2,5-

dioktadesil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion mor katı olarak elde edildi (50 mg, %42). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.61 (d, J = 4.2 Hz, 2H), 7.17 (d, J = 4.2 Hz, 2H), 3.91 (t, J = 8.0 Hz, 4H), 1.68-1.59 (m, 4H), 1.41-0.92 (m, 60H), 0.81 (d, J = 6.9 Hz, 6H)

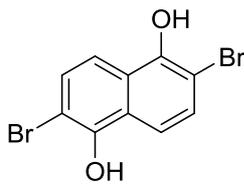
Polimer P5'in Sentezi



Bileşik 3,6-bis(5-bromotiyofen-2-il)-2,5-bis(2-oktildodesil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (125 mg, 0.123 mmol), bileşik 2,5-bis(trimetilstanil)selenofen (56.0 mg, 0.123 mmol) ve Pd(PPh₃)₄ tüpe eklendi ve alüminyum folyo yardımıyla reaksiyon ortamının ışıktan korunması sağlandı. Ardından 3 kez gaz-vakum döngüsü yapılarak ortam inert hale getirildi ve reaksiyon

ortamına susuz PhMe (7 ml) eklendi. Sıcaklık 90 °C'ye çıkarılıp 52 saat karıştırıldı. Ardından oda sıcaklığına düşürülüp, reaksiyon ortamına sodyum dietilditiokarbamat trihidrat eklendi ve 15 dakika karıştırıldı. Daha sonra ortamdaki PhMe döner buharlaştırıcı cihazında uçuruldu ve soğuk metanol ile polimerler çöktürülüp filtre kâğıdı ile süzüldü. Sırası ile Sokslet ekstraksiyonu metanol, hegzan ve CHCl₃ yapıldı. Kloroform fazında 90 mg, %72 verimde polimer toplandı. DPP içeren polimerlerde GPC sonuçları sorun yaratmaktadır. Konu ile ilgili uzman gruba GPC datası alınmak üzere gönderilmiştir.

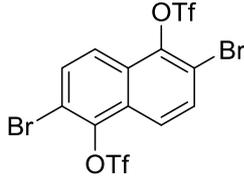
Bileşik 24'ün Sentezi (Wheeler, A., S. et. al. *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, *52*, 4872)



Bileşik naftalin-1,5-diyol (10.0 g, 62.0 mmol) 350 mL asetik asit içerisinde çözdürüldü ve 80°C'ye ısıtıldı. 25 mL asetik asit ve brom (6.5 mL, 124 mmol) karıştırıldıktan sonra dihidroksinaftalin karışımına damla damla yarım saat boyunca eklendi. Reaksiyon karışımı yarım saat daha

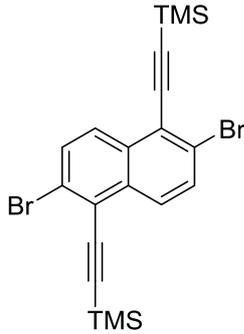
karıştırıldıktan sonra karışım soğumaya bırakıldı. Oluşan katı filtre kağıdıyla süzildükten sonra petrol eteri ile yıkandı ve bileşik 2,6-dibromonaftalin-1,5-diyol açık yeşil iğne kristal olarak elde edildi (15.8 g, %80). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.63 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.43 (d, J = 9.0 Hz, 2H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 154.7, 134.9, 131.5, 120.5, 111.1.

Bileşik 25'in Sentezi (Shinamura, S. et. al. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 5024)



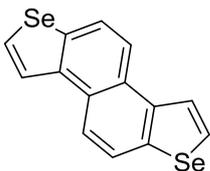
Bileşik 2,6-dibromonaftalin-1,5-diyol (1.0 g, 3.15 mmol) ve piridin (1.5 g, 18.90 mmol) 30 mL DCM ile çözdürüldükten sonra bu karışıma triflorometansülfonik anhidrit yavaşça 0°C'de eklendi. Reaksiyon karışımı 6 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra, su (25 mL) ve HCl (1 M, 12 mL) eklenerek reaksiyon sonlandırıldı. Oluşan karışım DCM (4 x 30 mL) çözücüsü ile ekstre edildi. Elde edilen organik faz Na₂SO₄ ile kurutuldu ve vakum yardımıyla uçuruldu. Elde edilen kalıntı kolon kromatografi ile silika jel üzerinden DCM:hegzan(1:1) karışım sistemi kullanılarak saflaştırıldı. 2,6-dibromonaftalin-1,5-diyil bis(triflorometansulfonat) açık pembe katı elde edildi (1.7 g, %72). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 7.81 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H) ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 142.5, 133.1, 128.6, 122.9, 116,6.

Bileşik 26'in Sentezi (Shinamura, S. et. al. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 5024)



Argon atmosferinde bileşik 2,6-dibromonaftalin-1,5-diyil bis(triflorometansulfonat) (5.0 g, 8.6 mmol) kuru DMF (25 mL) ve kuru DIPA (10 mL) ile çözdürüldü. Bu karışıma Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.603 g, 0.860 mmol), CuI (0.327 g, 1.72 mmol) ve trimetilsililasetilen (1.69 g, 17.2 mmol) sırasıyla eklendi. Oluşan reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldıktan sonra su (250 mL) ve HCl (1 M, 48 mL) eklendi. Oluşan karışım DCM (3 x 100 mL) çözücüsü ile ekstre edildi. Birleştirilen organik faz tuz çözeltisi ile birçok kez yıkandıktan sonra Na₂SO₄ ile kurutuldu ve vakum yardımıyla uçuruldu. Elde edilen kalıntı CHCl₃ ile çözüldükten sonra katı kısmı süzüldü. Organik faz uçurulduktan sonra bileşik ((2,6-dibromonaftalin-1,5-diyil)bis(etin-2,1-diyil))bis(trimetilsilan), açık sarı katı elde edildi (2.2 g, %53). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.07 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 7.64 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 0.28 (s, 18H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 133.0, 131.5, 128.0, 126.0, 122.9, 106.5, 100.0, 0.0

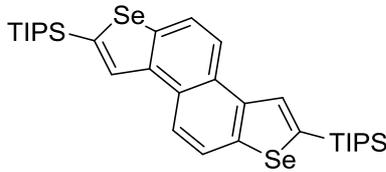
Bileşik 27'nin Sentezi (Shinamura, S. et. al. *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 1228)



Selenyum tozu (0.31 g, 8.15 mmol) etanol (6 mL) çözücüsü ile çözdürüldü ve NaBH₄ (0.644 g, 8.15 mmol) azar azar 0°C'de bu karışıma eklendi. Oluşan reaksiyon karışımı aynı sıcaklıkta 40 dk karıştırıldı. Bileşik ((2,6-dibromonaftalin-1,5-diyil)bis(etin-2,1-diyil))bis(trimetilsilan), (1.0 g, 2.1

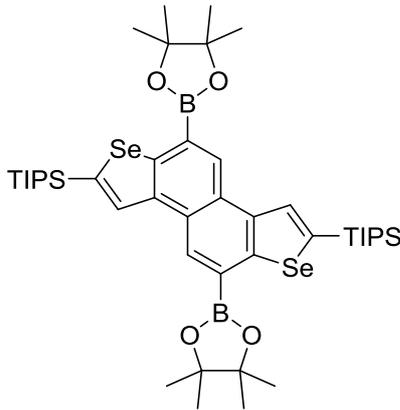
mmol) NMP (25 mL) ile çözdürüldükten sonra diğer karışıma eklendi ve 185 °C'ye ısıldı. Dean-Stark aparatı kullanılarak etanol reaksiyon ortamından uzaklaştırıldı ve 1.5 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı soğumaya bırakıldıktan sonra doymuş NH₄Cl (100 mL) çözeltisi eklendi. Elde edilen katı süzüldükten sonra kolon kromatografi ile silika jel üzerinden DCM:hegzan (1:1) çözücü karışımı kullanılarak saflaştırıldı. Bileşik nafto[2,1-b:6,5-b']bis(selenofen) sarı toz şeklinde katı elde edildi (0.4 g, %57). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.27 (d, *J* = 5.9 Hz, 2H), 8.21 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 8.14 (d, *J* = 5.9 Hz, 2H), 8.01 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H).

Bileşik 28'in Sentezi



Bileşik nafto[2,1-b:6,5-b']bis(selenofen) (50 mg, 0.15 mmol) kuru THF(10 mL) ile çözdürüldü ve n-BuLi (0.24 mL, 2.5 M) 0°C'de yavaş yavaş argon atmosferinde eklendi. Reaksiyon karışımı 5 dk 0°C'de karıştırıldıktan sonra triisopropilsilil klorit (0.149 g, 0.75 mmol) yavaşça eklendi. Elde edilen karışım 20 saat kaynatıldıktan sonra su (15 mL) ve HCl (1 M, 12 mL) eklendi. Oluşan katı süzüldü, su ve metanol ile yıkandıktan sonra bileşik 2,7-bis(triisopropilsilil)nafto[2,1-b:6,5-b']bis(selenofen) açık sarı katı elde edildi (85 mg, %88). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.47 (s, 2H), 8.25 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 8.03 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 1.38 (sept, *J* = 7.4 Hz, 6H), 1.13 (d, *J* = 7.4 Hz, 36H).

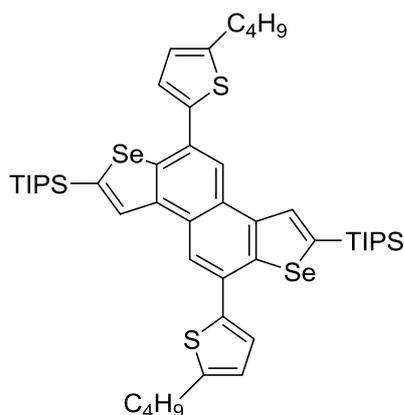
Bileşik 29'un Sentezi (Nakano, M., et al, *Org. Lett.*, 2012, 14(21), 5448-5451)



Bileşik 2,7-bis(triisopropilsilil)nafto[2,1-b:6,5-b']bis(selenofen) (0.5 g, 0.773 mmol), bis (pinakolato) diboron (0.393 g, 1.55 mmol) ve 4,4'-di-tert-bütil-2,2'-bipiridil (21 mg, 77 µmol) ve [Ir (OMe) (COD)]₂ (25.6 mg, 38.6 µmol) kuru sikloheksan ile çözdürüldükten sonra 80°C'de 10 saat süreyle argon gazı altında karanlıkta karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, çözücü buharlaştırıldı ve kalıntı CHCl₃ ile çözdürüldükten sonra hegzan atmosferinde kristallendirildi.

(5,10-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-diokzaborolan-2-il)nafto[2,1-b:6,5-b']bis(selenofen)-2,7-diyil)bis(triisopropilsilan) açık sarı toz katı elde edildi (0.54 g, %78). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.78 (s, 2H), 8.64 (s, *J* = 4.9 Hz, 2H), 1.56 – 1.51 (m, 6H), 1.48 (s, 24H), 1.22 (d, *J* = 7.4 Hz, 36H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 148.3, 142.4, 141.8, 140.6, 139.9, 133.5, 129.2, 129.0, 84.6, 25.0, 18.9, 12.3.

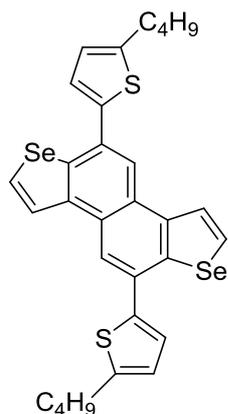
Bileşik 30'un Sentezi (Shinamura, S., *et al*, *Org. Lett.* **2012**, 14(18), 4718-4721)



Bileşik (5,10-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-diokzaborolan-2-il)nafto[2,1-b:6,5-b']bis(selenofen)-2,7-diyil)bis(triizopropilsilan) (0.51 g, 0.567 mmol), 2-bromo-5-butiltiyofen (0.497 g, 2.27 mmol), K₃PO₄ (0.482 g, 2.27 mmol) ve H₂O (4 mL) karışımına THF (25 mL) eklendikten sonra Pd(PPh₃)₄ (66 mg, 57 µmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı kaynama noktasında 18 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra karışıma, CHCl₃ ile seyreltildi, su ile yıkandı ve MgSO₄ ile kurutuldu. Organik

faz uçurulduktan sonra elde edilen ham katı hekzan ile yıkandı. Katı tekrar kristallendirme yöntemiyle hekzan kullanılarak açık sarı katı (5,10-bis(5-butiltiyofen-2-il)nafto[2,1-b:6,5-b']bis(selenofen)-2,7-diyil)bis(triizopropilsilan) elde edildi (0.40 g, %78). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.61 (s, 2H), 8.39 (s, 2H), 7.52 (d, *J* = 3.5 Hz, 2H), 6.91 (d, *J* = 3.5 Hz, 2H), 2.93 (d, *J* = 7.8 Hz, 4H), 1.78 (q, *J* = 7.5 Hz, 4H), 1.54 – 1.43 (m, 10H), 1.21 (d, *J* = 7.4 Hz, 36H), 1.00 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H).

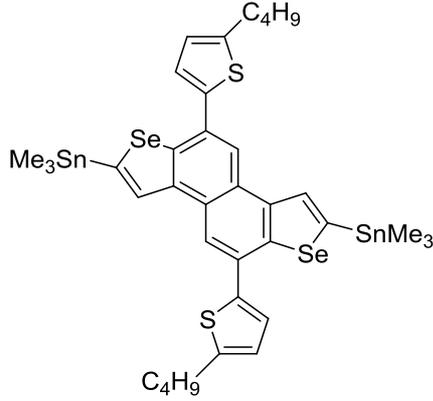
Bileşik 31'in Sentezi (Shinamura, S., *et al*, *Org. Lett.* **2012**, 14(18), 4718-4721)



Kuru THF (30 mL) içerisindeki bileşik (5,10-bis(5-butiltiyofen-2-il)nafto[2,1-b:6,5-b']bis(selenofen)-2,7-diyil)bis(triizopropilsilan) (0.40 g, 0.433 mmol) solüsyonuna tetrabutylamonyum florür çözeltisi (4.3 mL, 4.33 mmol, THF içinde 1.0 M) eklendi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı, daha sonra suya döküldü ve diklorometan (20 mL x 3) ile ekstre edildi. Birleştirilen organik faz MgSO₄ ile kurutuldu ve vakum yardımıyla konsantre edildi. Elde edilen ham madde silika jel üzerinde hekzan kullanılarak kolon kromatografi yapıldı ve bileşik 5,10-bis(5-butiltiyofen-2-yl)nafto[2,1-b:6,5-b']bis(selenofen) açık sarı katı halde elde

edildi (0.264 g, %99). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.40 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H), 8.32 (s, 2H), 8.22 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H), 7.47 (d, *J* = 3.5 Hz, 2H), 6.89 (d, *J* = 3.5 Hz, 2H), 2.92 (t, *J* = 7.6 Hz, 4H), 1.77 (q, *J* = 7.6 Hz, 4H), 1.54 – 1.43 (m, 4H), 1.01 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 146.6, 142.5, 141.5, 139.4, 139.2, 130.8, 130.2, 128.2, 126.3, 125.1, 124.9, 119.9, 33.8, 30.0, 22.3, 13.9.

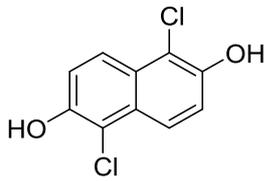
Bileşik 32'nin Sentezi (Shinamura, S. *et al*, *Org. Lett.* **2012**, 14(18), 4718-4721)



THF (20 mL) içindeki bileşik 5,10-bis(5-butiltiyofen-2-yl)nafto[2,1-b:6,5-b']bis(selenofen) (0.25 g, 0.41 mmol) - 78°C'de n-butillityum (0.35 mL, 0.86 mmol, hegzan içinde 2.5 M) damla damla ilave edildi. Solüsyon 0.5 saat süreyle oda sıcaklığında karıştırıldı ve daha sonra trimetilürin klorür (1.1 mL, 1.06 mmol, THF içinde 1.0 M) ilave edildi. Çözelti, oda sıcaklığında 18 saat karıştırıldı, sonra suya döküldü ve dietil eter (30 mL x 3) ile ekstre edildi. Organik faz, su ve tuzlu suyla yıkandı ve MgSO₄

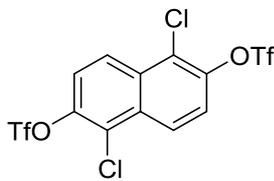
ile kurutuldu. Çözücünün vakumla buharlaştırılması ile elde edilen ham ürün maalesef saflaştırılamadı..

Bileşik 34'ün Sentezi (Shinamura, S. *et.al J. Org. Chem.* **2010**, 75, 1228–1234)



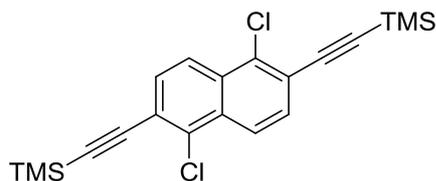
Bileşik naftalin-2,6-diyol (9.0 g, 56.0 mmol) 180 mL asetik asit içerisinde çözdürüldü ve 0°C' de SO₂Cl₂ (9.1 mL, 112.0 mmol) karışıma yavaş yavaş eklendi. Reaksiyon karışımı 4 saat daha karıştırıldıktan sonra karışıma su (250 mL) eklendi. Oluşan katı filtre kağıdıyla süzüldükten sonra su ile yıkandı ve bileşik 1,5-dikloronaftalin-2,6-diyol açık gri toz olarak elde edildi (9.6 g, %75). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.95 (d, *J* = 10.5 Hz, 2H), 7.34 (d, *J* = 10.5 Hz, 2H), 5.78 (s, 2H).

Bileşik 35'in Sentezi (Shinamura, S. *et.al J. Org. Chem.* **2010**, 75, 1228–1234)



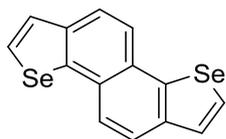
Bileşik 1,5-dikloronaftalin-2,6-diyol (2.3 g, 10.0 mmol) ve piridin (4.9 mL, 60.25 mmol) 100 mL DCM ile çözdürüldükten sonra bu karışıma triflorometansülfonik anhidrit (3.7 mL, 22.1 mmol) yavaşça 0°C'de eklendi. Reaksiyon karışımı 18 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra, su (25 mL) ve HCl (1 M, 15 mL) eklenerek reaksiyon sonlandırıldı. Oluşan karışım DCM (3 x 50 mL) çözücüsü ile ekstre edildi. Elde edilen organik faz Na₂SO₄ ile kurutuldu ve vakum yardımıyla uçuruldu. Elde edilen kalıntı kolon kromatografi ile silika jel üzerinden DCM kullanılarak saflaştırıldı. Bileşik 1,5-dikloronaftalin-2,6-diyolbis(triflorometansulfonat) beyaz katı halde elde edildi (4.9 g, %99). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.38 (d, *J* = 9.4 Hz, 2H), 7.67 (d, *J* = 9.4 Hz, 2H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 144.7, 131.2, 126.0, 125.4, 122.7.

Bileşik 36'nın Sentezi (Shinamura, S. et.al *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 1228–1234)



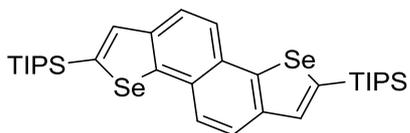
Argon atmosferinde bileşik 1,5-dikloronaftalin-2,6-diyilbis(triflorometansulfonat) (3.0 g, 6.1 mmol) kuru NEt₃ (2.5 mL, 18.2 mmol) ve kuru THF(40 mL) ile çözdürüldü. Bu karışıma Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.427 g, 0.6 mmol), Cul (0.232 g, 1.2 mmol) ve trimetilsililaseten (1.79 g, 18.25 mmol) sırasıyla eklendi. Oluşan reaksiyon karışımı kaynama sıcaklığında 18 saat karıştırıldıktan sonra su (250 mL) ve HCl (1 M, 48 mL) eklendi. Oluşan karışım DCM (3 x 100 mL) çözücüsü ile ekstrakt edildi. Birleştirilen organik faz tuz çözeltisi ile birçok kez yıkandıktan sonra Na₂SO₄ ile kurutuldu ve vakum yardımıyla uçuruldu. Elde edilen kalıntı CHCl₃ ile kolon kromatografi yapıldı. Organik faz uçurulduktan sonra bileşik ((1,5-dikloronaftalin-2,6-diyil)bis(etin-2,1-diyil))bis(trimetilsilan) açık sarı katı halde elde edildi (1.5 g, %63). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.15 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.61 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 0.31 (s, 18H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 131.2, 130.7, 129.2, 123.7, 122.0, 103.0, 101.8, 0.0, -0.4.

Bileşik 37'nin Sentezi (Shinamura, S. et. al. *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 1228)



Selenyum tozu (0.79 g, 10.0 mmol) etanol (10 mL) çözücüsü ile çözdürüldü ve NaBH₄ (0.38 g, 10.0 mmol) azar azar 0°C'de bu karışıma eklendi. Oluşan reaksiyon karışımı aynı sıcaklıkta 40 dk karıştırıldı. Bileşik ((1,5-dikloronaftalin-2,6-diyil)bis(etin-2,1-diyil))bis(trimetilsilan) (1.0 g, 2.57 mmol) NMP (50 mL) ile çözdürüldükten sonra diğer karışıma eklendi ve 185 °C'ye ısıldı. Dean-Stark aparatı kullanılarak etanol reaksiyon ortamından uzaklaştırıldı ve 18 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı soğumaya bırakıldıktan sonra doymuş NH₄Cl (100 mL) çözeltisi eklendi. Elde edilen katı süzüldükten sonra kolon kromatografi ile silika jel üzerinden DCM:petrol eteri (3:1) çözücü karışımı kullanılarak saflaştırıldı. Bileşik nafto[1,2-b:5,6-b']bis(selenofen) sarı toz şeklinde katı elde edildi (0.82 g, %96). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.08 (d, *J* = 5.8 Hz, 2H), 7.91 (s, 4H), 7.73 (d, *J* = 5.8 Hz, 2H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 142.1, 139.8, 129.0, 128.2, 124.2, 123.4.

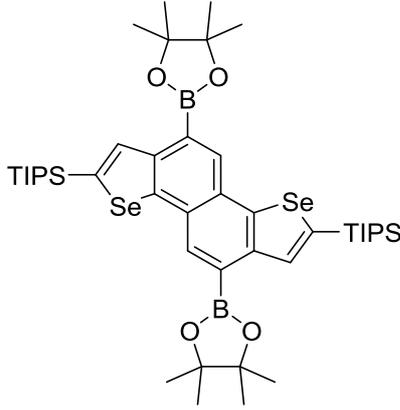
Bileşik 38'in Sentezi (Nakano, M., et al, *Org. Lett.*, **2012**, 14(21), 5448-5451)



Bileşik nafto[1,2-b:5,6-b']bis(selenofen) (0.85 mg, 2.53 mmol) kuru THF(20 mL) ile çözdürüldü ve n-BuLi (1.0 mL, 2.5 M) 0°C'de yavaş yavaş argon atmosferinde eklendi. Reaksiyon karışımı 40 dk oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra triisopropilsilil klorür (0.7 mL, 12.7 mmol) yavaşça eklendi. Elde edilen karışım 20 saat kaynatıldıktan sonra su (50 mL) ve

HCl (1 M, 15 mL) eklendi. Oluşan katı süzüldü, su ve metanol ile yıkandıktan sonra bileşik 2,7-bis(triizopropilsilil)nafto[1,2-b:5,6-b']bis(selenofen) açık sarı katı halde elde edildi (1.5 g, %91) ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.93 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.92 (s, 2H), 7.89 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 1.42 (sept, $J = 7.4$ Hz, 6H), 1.19 (d, $J = 7.4$ Hz, 36H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 145.8, 141.3, 140.4, 137.5, 127.9, 123.9, 123.7, 18.7, 12.1.

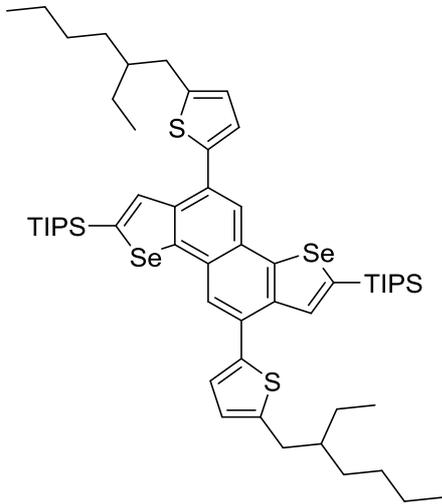
Bileşik 39'un Sentezi (Nakano, M., *et al*, *Org. Lett.*, **2012**, 14(21), 5448-5451)



Bileşik 2,7-bis(triizopropilsilil)nafto[1,2-b:5,6-b']bis(selenofen) (1.49 g, 2.31 mmol), bis (pinakolato) diboron (1.17 g, 4.62 mmol) ve 4,4'-di-tert-bütil-2,2'-bipiridil (62 mg, 231 μmol) ve $[\text{Ir}(\text{OMe})(\text{COD})]_2$ (76.6 mg, 116 μmol) kuru sikloheksan ile çözdürüldükten sonra 80°C 'de 20 saat süreyle argon gazı altında karıştırıldı. TLC kontrolü sırasında başlangıç malzemesinin olduğu görüldüğü için aynı miktarlardaki reaktantlar eklendi ve 5 saat sonra reaksiyon sonlandırıldı. Oda sıcaklığına

soğutulduktan sonra, çözücü buharlaştırıldı ve kalıntı CHCl_3 ile çözdürüldükten sonra hegzan atmosferinde kristallendirildi. Bileşik (5,10-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-diokzaborolan-2-il)nafto[1,2-b:5,6-b']bis(selenofen)-2,7-diyil)bis(triizopropilsilan) açık sarı toz katı halde elde edildi (2.05 g, %99). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.71 (s, 2H), 8.37 (s, 2H), 1.40 – 1.30 (m, 30H), 1.14 (d, $J = 7.4$ Hz, 36H). ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ 146.7, 144.7, 139.9, 139.4, 133.1, 128.9, 83.9, 25.1, 18.8.

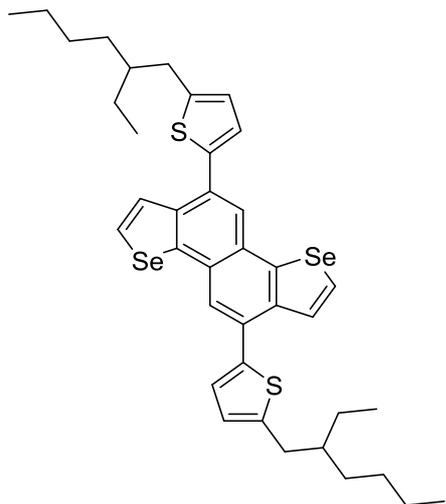
Bileşik 40'in Sentezi (Shinamura, S., *et al*, *Org. Lett.* **2012**, 14(18), 4718-4721)



Bileşik (5,10-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-diokzaborolan-2-il)nafto[1,2-b:5,6-b']bis(selenofen)-2,7-diyil)bis(triizopropilsilan) (0.1 g, 0.111 mmol), 2-bromo-5-butiltiyofen (0.122 g, 0.445 mmol), K_3PO_4 (94.0 mg, 0.445 mmol) ve H_2O (5 mL) karışımına THF (20 mL) eklendikten sonra $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (13.0 mg, 11.0 μmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı kaynama noktasında 72 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra karışıma, CHCl_3 ile seyreltildi, su ile yıkandı ve MgSO_4 ile kurutuldu. Organik faz uçurulduktan sonra elde edilen ham katı hegzan ile kolon kromatografisi yapıldı. (90.0

mg, %78). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.37 (s, 2H), 7.94 (s, 2H), 7.22 (d, $J = 3.4$ Hz, 2H), 6.86 (d, $J = 3.5$ Hz, 2H), 2.85 (d, $J = 6.7$ Hz, 4H), 1.72 – 1.63 (m, 4H), 1.56 (s, 6H), 1.49 – 1.31 (m, 28H), 1.18 (d, $J = 7.4$ Hz, 36H), 0.98 – 0.90 (m, 6H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 147.0, 145.3, 140.4, 140.3, 139.7, 137.1, 131.1, 127.2, 126.3, 125.7, 123.8, 41.5, 34.2, 32.5, 29.0, 25.7, 23.0, 18.7, 14.1, 12.2, 10.9.

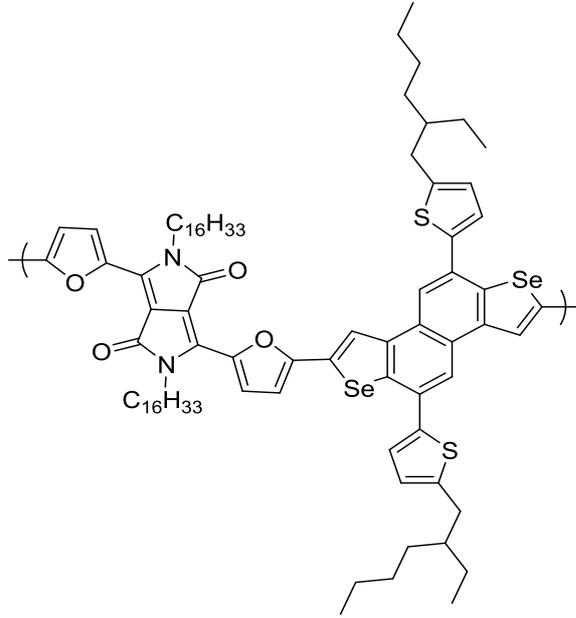
Bileşik 41'in Sentezi



Kuru THF (100 mL) içerisindeki bileşik (5,10-bis(5-(2-ethylhegzil)tiyofen-2-il)nafto[1,2-b:5,6-b']bis(selenofen)-2,7-diyil)bis(triizopropilsilan) (1.0 g, 0.966 mmol) solüsyonuna tetrabutilamonyum florür solüsyonu (9.7 mL, 9.7 mmol, THF içinde 1.0 M) eklendi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 18 saat karıştırıldı, daha sonra suya döküldü ve diklorometan (100 mL x 3) ile ekstre edildi. Birleştirilen organik faz MgSO_4 ile kurutuldu ve vakum yardımıyla konsantre edildi. Elde edilen ham madde silika jel üzerinde hekzan kullanılarak kolon kromatografi yapıldı ve bileşik 5,10-bis(5-(2-

etilhegzil)tiyofen-2-il)nafto[1,2-b:5,6-b']bis(selenofen) açık sarı katı halde elde edildi (0.690 g, %99). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.15 (d, $J = 5.9$ Hz, 1H), 8.09 (d, $J = 5.9$ Hz, 2H), 7.92 (s, 2H), 7.22 (d, $J = 3.4$ Hz, 2H), 6.86 (d, $J = 3.4$ Hz, 2H), 2.85 (d, $J = 6.7$ Hz, 4H), 1.74 – 1.63 (m, 2H), 1.51 – 1.30 (m, 16H), 0.99-0.90 (s, 12H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 145.5, 143.2, 140.0, 138.5, 131.4, 128.8, 128.1, 127.5, 126.6, 125.7, 123.5, 41.5, 34.2, 32.4, 28.9, 25.6, 23.1, 14.2, 10.9.

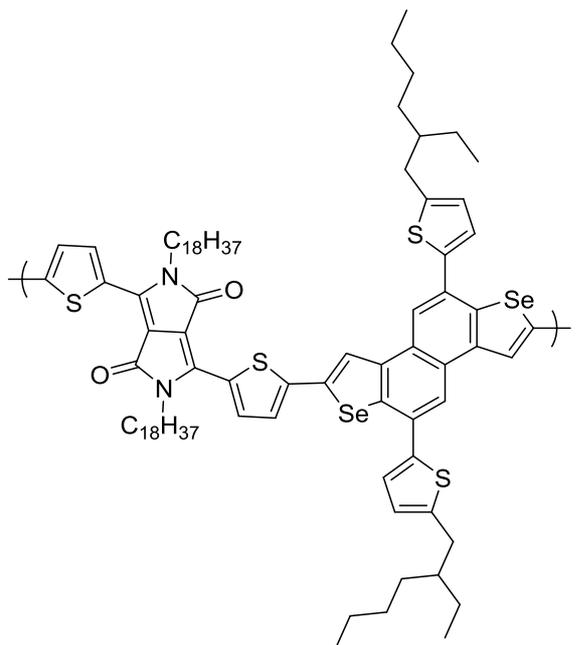
Polimer P7'nin Sentezi



Bileşik 3,6-bis(5-bromofuran-2-il)-2,5-dihegzadesil-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion (140 mg, 0.16 mmol), bileşik 5,10-bis(5-(2-etilhegzil)tiyofen-2-il)nafto[1,2-b:5,6-b']bis(selenofen) (116 mg, 0.16 mmol), trans-bis(asetato)bis[o-(di-otolilfosfino)benzil]dipaladyum(II) (7.50 mg, 0.008 mmol), tris(2,4,6-trimetoksifenil)fosfin (8.50 mg, 0.024 mmol), Cs₂CO₃ (156 mg, 0.48 mmol), PivOH (16.3 mg, 0.16 mmol) Ar atmosferi altında tutulan reaksiyon balonuna eklenir. Daha sonra henüz distillenmiş olan tolüen (1.8 mL) reaksiyon ortamına eklenir ve

çözelti yağ banyosu yardımıyla 110 °C'ye 4 saat süreyle ısıtılır. Karışım oda sıcaklığına soğutulur ve 200 mL asidik metanol içerisinde çöktürülür. Çökelti filtre edilir. Katalitik atıklardan ve düşük moleküler ağırlığa sahip moleküllerden kurtulmak için sırasıyla aseton ve heksan kullanılarak Sokslet ekstraksiyonu yapılır. Daha sonra polimer kloroform ile alınır. Çözücünün buharlaştırılmasıyla polimer 7 koyu mavi katı olarak elde edilir. Verim: (160 mg, %68)

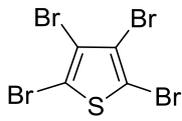
Polimer P8'nin Sentezi



Bileşik 3,6-bis(5-bromotiyofen-2-il)-2,5-dioktadesil-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion (204 mg, 0.21 mmol), bileşik 5,10-bis(5-(2-etilheksil)tiyofen-2-il)nafto[1,2-b:5,6-b']bis(selenofen) (153mg, 0.21 mmol), trans-bis(asetato)bis[o-(di-otolilfosfino)benzil]dipaladyum(II) (9.90 mg, 0.01 mmol), tris(2,4,6-trimetoksifenil)fosfin (11.2 mg, 0.03 mmol), Cs₂CO₃ (207 mg, 0.63 mmol), PivOH (21.6 mg, 0.21 mmol) mmol) Ar atmosferi altında tutulan reaksiyon balonuna eklenir. Daha sonra henüz distillenmiş olan tolüen (1.8 mL) reaksiyon ortamına eklenir ve

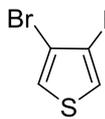
solüsyon yağ banyosu yardımıyla 110 °C'ye 4 saat süreyle ısıtılır. Karışım oda sıcaklığına soğutulur ve 200 mL asidik metanol içerisinde çöktürülür. Çökelti filtre edilir. Katalitik atıklardan ve düşük moleküler ağırlığa sahip moleküllerden kurtulmak için sırasıyla aseton ve heksan kullanılarak Sokslet ekstraksiyonu yapıldı. Daha sonra polimer kloroform ile alındı. Çözücünün buharlaştırılmasıyla polimer **8** koyu mor katı olarak elde edildi. (235 mg, %71)

Bileşik 43'ün Sentezi (Chen, X., Liu, B., Zou, Y., Tang, W., Li, Y., & Xiao, D. 2012. *RSC Advances*, 2(19), 7439-7448.)



İki boyunlu reaksiyon balonuna tiyofen (10 g, 0.12 mol) ile 10 ml kloroform eklendi. Açığa çıkan zehirli HBr gazını zararsız sodyum bromür tuzuna dönüştürmek için geri soğutucu çıkışına doymuş sodyum hidroksit tuzağı hazırlandı. Reaksiyon ortamı buz banyosu kullanılarak 0°C ye düşürüldü. 40 ml kloroform ile 37 ml (0.71 mol) brom çözeltisi damlatma hunisi ile damla damla reaksiyon balonuna eklendi. Reaksiyon ortamı 3 saat boyunca 0°C de argon altında tutuldu. Ardından reaksiyon ortamı oda sıcaklığına getirildi ve reaksiyon balonuna 5 ml kloroform eklendi. Sonrasında reaksiyon balonunun altına yağ banyosu yerleştirildi ve reaksiyon 3 saat boyunca 95 °C de geri soğutucu altında ısıtıldı. 3 saat karıştırma işleminden sonra reaksiyon içerisine 150 ml doymuş sodyum hidroksit çözeltisi damlatma hunisi ile damla damla reaksiyon ortamına eklendi. Karışım 1 saat boyunca 95 °C de geri soğutucu altında ısıtıldı İki fazın arasından sarı kristallerin çökmesi gözlemlendi. Oluşan sarı kristaller toplandı. Ardından diklorometan ile bu kristallerin ekstraksiyonu yapıldı. Diklorometan fazı sodyum sülfat ile kurutuldu ve süzüldü. Süzülmuş diklorometan döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Sonrasında metanol ile kristallendirme yapıldı. Oluşan kristaller soğuk metanol ile yıkanarak süzüldü. Kristallendirme işlemi en az üç kez tekrarlandı. Her bir kristallendirme sonunda, bileşik tetrabromotiyofen beyaz kristaller şeklinde elde edildi. Oluşan ürünün verimi %96 olarak not edildi.¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 114.7, 108.7

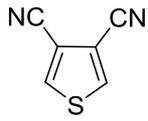
Bileşik 44'ün Sentezi (Chen, X., Liu, B., Zou, Y., Tang, W., Li, Y., & Xiao, D. 2012, *RSC Advances*, 2(19), 7439-7448.)



İki ağızlı reaksiyon balonuna 20.0 ml asetik asit ile 40.0 ml su eklendi. Geri soğutucu sistemine Dean-Stark aparatı eklendi ve HOAc:H₂O karışımını içeren reaksiyon balonu bu aparata bağlandı. Sonrasında ayrı bir balonda (25.0 g, 62.0 mmol) bileşik tetrabromotiyofen ile (13.0 g, 200 mmol) çinko metali tozu iyice karıştırıldı. Ardından bu karışım 45 dk. süresince yavaş yavaş reaksiyon balonuna eklendi. Bu karışım 120°C de 24 saat boyunca geri soğutucu ile argon altında ısıtıldı. Sonrasında Dean-Stark

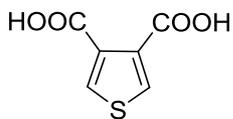
aparatinın alt fazında oluşan ürün saf halde toplandı. Bileşik 3,4-dibromotiyofen'in verimi %86 olarak not edildi. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.31 (s, 2H) ¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 122.8, 116.0

Bileşik 45'ün Sentezi (Saeki, A. et. al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 19035)



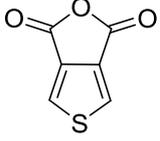
İki ağızlı reaksiyon balonuna (5.04 g, 20.8 mmol) bileşik 3,4-dibromotiyofen ile (5.38 g, 60.0 mmol) CuCN eklendi. Üzerine 8.0 ml susuz DMF ilave edildi ve bu karışım 160 °C de 24 saat boyunca geri soğutucu ile argon altında ısıtıldı. Ardından reaksiyon ortamı oda sıcaklığına getirildi. 33.05 g susuz FeCl₃ 2M HCl ile çözülüp, bu karışım damlatma hunisi yardımıyla damla damla reaksiyon balonuna eklendi. Sonrasında reaksiyon ortamı 70 °C de 1 saat boyunca geri soğutucu ile argon altında ısıtıldı. Ardından reaksiyon ortamı oda sıcaklığına tekrar getirildi. Oluşan kahverengi-kırmızı katı malzeme süzüldü. Dört kez diklorometan ile olmak üzere süzülen karışımın ekstraksiyonu yapıldı. Diklorometan fazı toplandı ve 2 kez 6M lık HCl ile olmak üzere diklorometan fazının ekstraksiyonu yapıldı. Bu aşamada kırmızı-kahverengi rengin HCl fazına geçip, diklorometan fazında sarı rengin oluştuğu gözlemlendi. Sonrasında toplanan diklorometan fazının, sırası ile 2 kez doymuş Na₂CO₃ ve 2 kez saf su ile olmak üzere ekstraksiyonu yapıldı. Sonunda diklorometan fazı sodyum sülfat ile kurutuldu ve süzüldü. Süzülmüş diklorometan döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Bileşik tiyofen-3,4-dikarbonitril beyaz katı olarak elde edildi (%22 verim). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 8.08 (s, 2H) ¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 136.9, 113.1, 111.7

Bileşik 46'nın Sentezi (Chen, X. et. al., *RSC Adv.*, **2012**, 2, 7439)



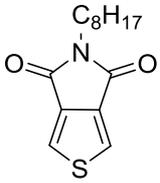
İki ağızlı reaksiyon balonuna (0.6 g, 4.47 mmol) bileşik tiyofen-3,4-dikarbonitril, (1.63 g, 29.1 mmol) KOH eklendi. Üzerine 7.2 ml etilen glikol eklendi ve bu karışım 220°C de 24 saat boyunca geri soğutucu ile argon altında ısıtıldı. Ardından reaksiyon ortamı oda sıcaklığına getirildi. Sonrasında reaksiyon balonundaki karışım suyun üzerine eklendi ve eter ile ekstraksiyonu yapıldı. Daha sonra su fazı soğuk su banyosunda soğutuldu ve soğuk su fazının üzerine 12 M lık HCl eklenerek ortam asidik hale getirildi. Ardından eter ile asit su karışımının 3 kez ekstraksiyonu yapıldı. Toplanan tüm eter fazları sodyum sülfat ile kurutuldu ve süzüldü. Süzülmüş eter döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Daha sonra oluşan açık kahverengi ürün su ile kristallendirildi. Açık sarı halinde oluşan tiyofen-3,4-dikarboksilik asit kristal katı elde edildi (verim %40). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 8.22 (s, 2H) ¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 164.4, 133.8, 133.6

Bileşik 50'nin Sentezi (Kang, T. E. et. al. *ACS App. Mater. Inter.*, **2013**, 5, 861)



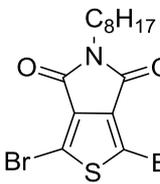
Argon atmosferi altında iki ağızlı reaksiyon balonuna (1.5 g, 8.71 mmol) bileşik tiyofen-3,4-dikarboksilik asit eklendi. Üzerine 45 mL asetik anhidrit ilave edildi ve bu karışım 140°C de 24 saat boyunca geri soğutucu ile argon altında ısıtıldı. Ardından reaksiyon ortamı oda sıcaklığına getirildi ve tolüene ile birkaç kez kristallendirme işlemi yapılarak malzeme saflaştırıldı. Bileşik 1H,3H-tiyeno[3,4-c]furan-1,3-dion kahverengi kristaller olarak elde edildi (%97 verim). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.10 (s, 2H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 156.4, 135.2, 129.4, 77.4, 77.1, 76.8

Bileşik 51'in Sentezi (Zou, Y. et. al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 5330)



Argon atmosferi altında iki ağızlı reaksiyon balonuna (1.31 g, 8.50 mmol) bileşik 1H,3H-tiyeno[3,4-c]furan-1,3-dion eklendi. Üzerine 90 mL toluen eklenerek çözülmesi sağlandı. Ardından bu çözelti ortamına 2 mL (12.1 mmol) n-oktil amin ilave edildi. Bu karışım 115°C de 24 saat boyunca geri soğutucu ile argon altında ısıtıldı. Ardından reaksiyon ortamı oda sıcaklığına getirildi ve reaksiyon balonunda bulunan tolüene döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Oluşan 4-(oktilkarbonil)tiyofen-3-karboksilik asit saflaştırılmadan bir sonraki adım için hemen kullanıldı. Bütün malzeme 60 mL tiyonil klorür içerisinde çözüldü ve bu karışım 77°C de 3 saat boyunca geri soğutucu ile argon altında ısıtıldı. Ardından reaksiyon ortamı oda sıcaklığına getirildi ve tiyonil klorür dikkatli şekilde döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Daha sonra silika jel kolon kromatografisi (yürütücü faz: 2 Hekzan:1 DCM) ile saflaştırma yapıldı. Ürün beyaz kristaller olarak bileşik 5-oktil-4H-tiyeno[3,4-c]pirol-4,6(5H)-dion elde edildi (%80 verim). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.79 (s, 2H), 3.59 (t, J=7.1 Hz, 2H), 1.62 (quin, J = 7.3 Hz, 2H), 1.31 – 1.22 (m, 10H), 0.85 (t, J=6.8 Hz, 3H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 162.6, 136.7, 125.4, 38.5, 31.8, 29.2, 28.5, 26.9, 22.6, 14.1.

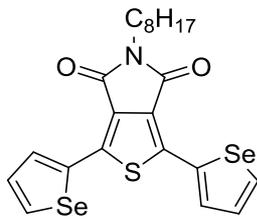
Bileşik 52'nin Sentezi (Zou, Y. et. al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 5330)



Argon atmosferi altında iki ağızlı reaksiyon balonuna (700 mg, 264 mmol) bileşik 5-oktil-4H-tiyeno[3,4-c]pirol-4,6(5H)-dion eklendi. Üzerine 9 mL trifloroasetik asit ve 3 mL sülfürik asit eklenerek malzemenin çözülmesi sağlandı. Bu karışımın üzerine parça parça 1.41 g (7.91 mmol) NBS eklendi ve reaksiyon oda sıcaklığında 24 saat boyunca argon altında tutuldu. Oluşan kahverengi-turuncu karışımın üzerine saf su ilave edildi ve DCM ile birkaç kez ekstraksiyonu yapıldı. Toplanan organik fazlar susuz MgSO₄ ile kurutulup filtre edildi. Ardından döner

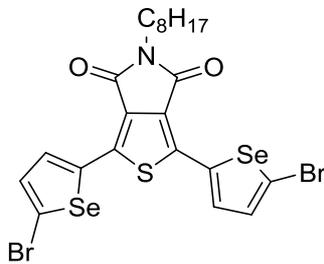
buharlaştırıcıda tüm çözücüler uzaklaştırıldı. Daha sonra silika jel kolon kromatografisi (yürütücü faz: 1 hegzan:1 DCM) ile saflaştırma yapıldı. Bileşik 1,3-dibromo-5-oktil-4H-tiyeno[3,4-c]pirol-4,6(5H)-dion beyaz kristaller olarak elde edildi (%80 verim). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 3.55 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H), 1.58 (quin, *J* = 7.1 Hz, 2H), 1.24 (m, 10H), 0.83 (t, *J* = 6.6 Hz, 3H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 160.3, 134.8, 112.9, 38.8, 31.8, 29.1, 28.3, 26.8, 22.6, 14.1.

Bileşik 53'ün Sentezi



Argon atmosferi altında iki ağızlı reaksiyon balonuna (300 mg, 0.71 mmol) bileşik 5-oktil-4H-tiyeno[3,4-c]pirol-4,6(5H)-dion eklendi. Üzerine 20 mL tolüene eklenerek malzemenin çözünmesi sağlandı. Bu karışımın üzerine (900 mg, 2.14 mmol) bileşik 1,3-dibromo-5-oktil-4H-tiyeno[3,4-c]pirol-4,6(5H)-dion ve (82 mg, 0.07 mmol) tetrakis(trifenilfosfin) paladyum (0) eklendi. Bu karışım 115°C de 24 saat boyunca geri soğutucu ile argon altında ısıtıldı. Ardından reaksiyon ortamı oda sıcaklığına getirildi ve reaksiyon balonunda bulunan tolüene döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Daha sonra silika jel kolon kromatografisi (yürütücü faz: 1 hegzan:1 DCM) ile saflaştırma yapıldı. Bileşik 5-oktil-1,3-di(selenofen-2-il)-4H-tiyeno[3,4-c]pirol-4,6(5H)-dion sarı kristaller olarak elde edildi (%97 verim). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.11 (d, *J* = 5.6 Hz, 2H), 7.76 (d, *J* = 3.9 Hz, 2H), 7.21 (dd, *J* = 5.7, 3.8 Hz, 2H), 3.54 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 1.63 (quin, *J* = 6.2 Hz, 2H), 1.35 – 1.21 (m, 10H), 0.86 (t, *J* = 6.6 Hz, 3H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 162.5, 138.7, 136.5, 135.7, 131.5, 130.15, 127.72, 38.5, 31.8, 29.3, 28.5, 27.1, 22.7, 14.2.

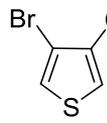
Bileşik 54'ün Sentezi



Argon atmosferi altında iki ağızlı reaksiyon balonuna (200 mg, 0.38 mmol) bileşik 5-oktil-1,3-di(selenofen-2-il)-4H-tiyeno[3,4-c]pirol-4,6(5H)-dion eklendi. Üzerine 10 mL kloroform ve 0.2 mL asetik asit eklenerek malzemenin çözünmesi sağlandı. Reaksiyon ortamı 0 °C ye getirildi ve bu sıcaklıkta karışımın üzerine parça parça (142 mg, 0.8 mmol) NBS eklendi. Ekleme işlemi bittikten sonra reaksiyon ortamı bir saat kadar daha 0 °C de tutuldu. Ardından malzemeler oda sıcaklığında 24 saat boyunca argon altında karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon balonunda bulunan çözücüler döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Kalan malzemenin üzerine saf su ilave edildi ve DCM ile birkaç kez ekstraksiyonu yapıldı. Toplanan organik fazlar susuz MgSO₄ ile kurutulup filtre edildi. Ardından döner buharlaştırıcıda tüm çözücüler uzaklaştırıldı. Daha

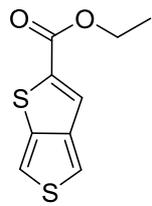
sonra silika jel kolon kromatografisi (yürütücü faz: 2 Hekzan:1 DCM) ile saflaştırma yapıldı. Bileşik 1,3-bis(5-bromoselenofen-2-il)-5-oktil-4H-tiyeno[3,4-c]pirol-4,6(5H)-dion beyaz kristaller olarak elde edildi (%80 verim). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.37 (d, *J* = 4.2 Hz, 2H), 7.17 (d, *J* = 4.3 Hz, 2H), 3.55 (t, *J* = 8.2, 6.7 Hz, 2H), 1.62 (quin, *J* = 7.2 Hz, 2H), 1.35 – 1.24 (m, 10H), 0.87 (t, 3H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 162.5, 138.1, 137.6, 133.4, 130.7, 127.9, 122.6, 38.6, 31.8, 29.2, 28.5, 27.0, 22.7, 14.1.

Bileşik 56'nın Sentezi (D. Zhu et. al. RSC Adv., 2015, 5, 62336)



Argon atmosferinde üç ağızlı balonda bileşik 3,4-dibromotiyofen (4.00 gram, 16.5 mmol) kuru dietileterdeki (55 mL) çözeltisine -78 °C de damla damla n-BuLi (5.95 mL, 2.5 M hekzan içinde) eklenmiştir. Çözelti 40 dakika boyunca karıştırıldıktan sonra kuru DMF (1.2 gram, 16.5 mmol) eklenmiş ve 2 saat karıştırılmıştır. Daha sonra, oda sıcaklığına gelen çözelti doygun NH₄Cl çözeltisinin içerisine dökülmüştür. Karışım eter ile iki kere ekstre edilmiş, susuz MgSO₄ ile kurutulduktan sonra filtre kağıdından süzölmüş ve çözücü düşük basınç altında uzaklaştırılmıştır. Elde edilen katı silika jel kolon kromatografisi (Hekzan:Etilasetat - 10:1) ile saflaştırılmıştır ve bileşik 4-bromotiyofen-3-karbaldehit açık sarı yağ olarak (1.7 gram, %54) elde edilmiştir. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 9.87 (s, 1H), 8.09 (d, *J* = 3.4 Hz, 1H), 7.30 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H). ¹³C-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 184.7, 137.5, 136.6, 125.0, 111.3

Bileşik 57'nin Sentezi (D. Zhu et. al. RSC Adv., 2015, 5, 62336)



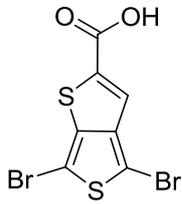
Bileşik 4-bromotiyofen-3-karbaldehit (1.7 g, 8.89 mmol) kuru DMF (0.17 g) deki çözeltisine CuO (II) nanopartikül (140 mg) ve K₂CO₃ (1.85 g, 13.1 mmol) eklendikten sonra etilmerkaptasetat (1.17g, 1.1 mL, 9.77 mmol) damla damla, 60 °C de, eklenmiştir. Çözelti bu sıcaklıkta bir gece boyunca argon altında karıştırılmıştır. Çözelti oda sıcaklığına geldikten sonra saf su içerisine dökülmüş ve dietileter ile ekstraksiyon yapılmıştır. Toplanan organik fazlar sırasıyla brine çözeltisi ve saf su ile yıkanmış ve susuz MgSO₄ ile kurutulmuştur. Daha sonra filtre kağıdından süzölüp çözücü düşük basınç altında uzaklaştırıldıktan sonra silika jel kolon kromatografisi (yürütücü faz: 9 hekzan:1 etil asetat) ile saflaştırılmıştır. Elde edilen açık sarı katı bileşik etil tiyeno[3,4-b]tiyofen-2-karboksilat (1.69 g, %84) saklama kabına alınıp vakum ile kurutulmuştur. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.70 (s, 1H), 7.59 (d, *J* = 3.0 Hz, 1H), 7.28 (d, *J* = 3.0 Hz, 1H), 4.37 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H), 1.39 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H) ¹³C-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 163.2, 145.9, 139.8, 139.8, 129.5, 116.6, 111.3, 61.7, 16.4

Bileşik 58'in Sentezi (Baek, Myung-Jin, *Syn. Met.* **2010**, *160*, 1197)



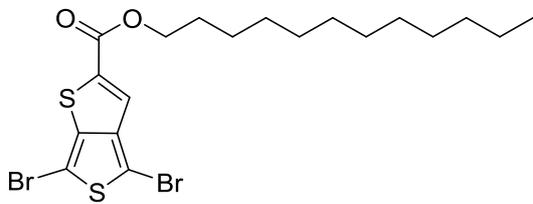
Bileşik etil tiyeno[3,4-b]tiyofen-2-karboksilat (100 mg, 0.47 mmol) kloroform (20 mL) içerisindeki çözeltisine 35 °C de parça parça NBS (211 mg, 1.17 mmol) eklenmiştir. Çözelti 3 saat boyunca bu sıcaklıkta karanlıkta karıştırılmıştır. Daha sonra oda sıcaklığına gelen çözelti saf suyun içerisine dökülmüş ve kloroform ile ekstraksiyon yapılmıştır. Toplanan organik fazların saf su ile tekrar yıkanmasının ardından susuz MgSO₄ ile kurutulmuş, filtre edilmiş ve düşük basınç altında çözücüsü uzaklaştırılmıştır. Elde edilen kahverengi katı etanol ile kristallendirilmiş ve elde edilen sarı katı bileşik etil 4,6-dibromotiyeno[3,4-b]tiyofen-2-karboksilat vakum ile kurutulmuştur (120 mg, %68). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.53 (s, 1H), 4.38 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 1.40 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H) ¹³C-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 162.4, 145.6, 141.0, 140.4, 123.2, 102.3, 97.1, 62.0, 13.9

Bileşik 59'un Sentezi (D. Zhu *et. al.* *RSC Adv.*, **2015**, 5, 62336)



Ethanol (30 mL) içerisindeki sodyum hidroksit (140 mg, 3.58 mmol) çözeltisine bileşik 4,6-dibromotiyeno[3,4-b]tiyofen-2-karboksilat (650 mg, 1.76 mmol) eklenmiş ve argon atmosferi altında gece boyunca karıştırılmıştır. Oda sıcaklığına getirilen çözelti saf su içerisine dökülmüş ve hegzan ile ekstraksiyonu yapılmıştır. Daha sonra, su fazına konsantre HCl damla damla eklenmiştir. Oluşan sarı katı parçaları filtre edilmiş ve etanol ile kristalize edilmiştir. Sarı katı bileşik 4,6-dibromotiyeno[3,4-b]tiyofen-2-karboksilik asit toplanarak vakumda ile kurutulmuştur (580 mg, %90). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.47 (s, 1H) ¹³C-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 162.8, 145.8, 139.2, 122.2, 102.5, 97.4, 28.7

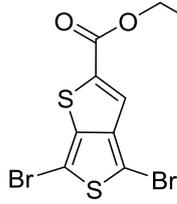
Bileşik 60'in Sentezi (Y. Liang, *et. al.* *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 7866)



50 mL lik üç ağızlı balon içerisindeki bileşik 4,6-dibromotiyeno[3,4-b]tiyofen-2-karboksilik asit (30 mg, 0.080 mmol), DCC (22 mg) ve DMAP (36 mg)'ın 10 mL DCM çözeltisinin içine 1-dodekanol (69.4 mg, 3.70 mmol) eklenmiştir. Bu karışım 24 saat boyunca oda sıcaklığında argon atmosferinde karıştırılmıştır. Daha sonra çözelti saf su içerisine dökülmüş ve DCM ile ekstraksiyon yapılmıştır. Toplanan organik fazlar susuz MgSO₄ ile kurutulup filtre edilmiş ve düşük basınç altında çözücüsü uzaklaştırılmıştır. Elde edilen katı bileşik dodesil 4,6-dibromotiyeno[3,4-b]tiyofen-2-karboksilat silika jel kolon kromatografisi (yürütücü faz: 4 hegzan:1 DCM) ile saflaştırılmaya çalışılmıştır (16.2 mg, %

72). NMR analizi istenen malzemeye ait pikleri gösterse de malzemenin tam saflaştırılmadığı gözlenmiştir.

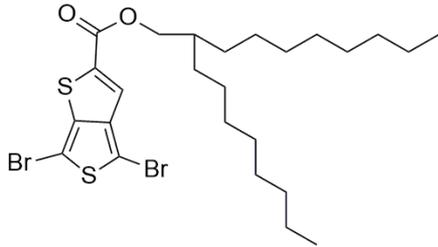
Bileşik 61'in Sentezi (Y. Liang, et. al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 7866)



Dodesil 4,6-dibromotiyyeno[3,4-b]tiyofen-2-karboksilat (30 mg, 0.08 mmol) ile 2-etil-1-hegzanol (57 mg, 0.2 mmol) için tekrarlanmıştır. Reaksiyon % 78 verim ile gerçekleşmiş olup elde edilen 2-etilhekzil 4,6-dibromotiyyeno[3,4-b]tiyofen-2-karboksilat miktarı 28.6 mg'dır (%90 üzerinde saflıkta). Malzemenin saflığı

biraz daha artırılıp karbon NMR datası en kısa zamanda alınacaktır. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.52 (s, 1H), 4.27-4.21 (m, 2H), 1.78-1.65 (m, 1H), 1.49 – 1.30 (m, 8 H), 1.00 – 0.86 (m, 6H)

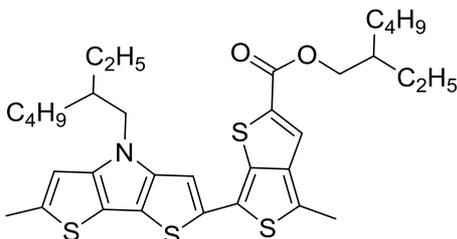
Bileşik 62'in Sentezi Y. Liang; S. Xiao; D. Feng; L. Yu. *Jour. Of. Phys. Chem. C*, **2008**, 112(21), 7866-7871



50.0 mL lik üç ağızlı balon içerisindeki bileşik 4,6-dibromotiyyeno[3,4-b]tiyofen-2-karboksilik asit (200 mg, 0.585 mmol), DCC (145 mg, 0.701 mmol) ve DMAP (24.8 mg, 0.201 mmol) ın 10 mL DCM çözeltisinin içine 2-oktil-1-dekanol (873 mg, 2.92 mmol) eklenmiştir. Bu karışım

24 saat boyunca oda sıcaklığında argon atmosferinde karıştırılmıştır. Daha sonra çözelti saf su içerisine dökülmüş ve DCM ile ekstraksiyon yapılmıştır. Toplanan organik fazlar susuz MgSO₄ ile kurutulup filtre edilmiş ve düşük basınç altında çözücüsü uzaklaştırılmıştır. Elde edilen katı ürün 2-oktildodesil 4,6-dibromotiyyeno[3,4-b]tiyofen-2-karboksilat silika jel kolon kromatografisi (yürütücü faz: 4 Hekzan:1 DCM) ile saflaştırılmıştır (240 mg, % 66). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm) 7.52 (s, 1H), 4.22 (d, J=5.7, 2H), 1.99-1.63 (m, 1H), 1.35 (m, 4H), 1.26 (m, 24 H), 0.87 (m, 6H) ¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm) 162.4, 145.6, 141.2, 140.5, 123.1, 102.2, 97.1, 68.8, 37.3, 31.9, 31.3, 29.9, 29.7, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 26.7, 22.7, 14.1.

Polimer P13'ün Sentezi

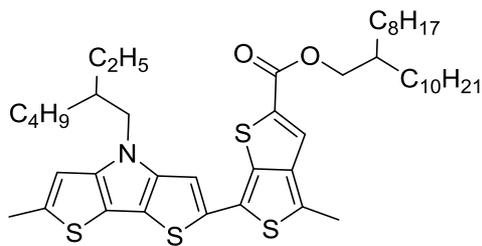


Art arda 3 defa vakum-argon uygulamasının ardından 8 mL kuru toluen ve 2 mL kuru DMF içerisinde bileşik 2-ethylhexyl 4,6-dibromotiyyeno[3,4-b]tiyofen-2-karboksilat (100 mg, 0.220 mmol) çözeltisi hazırlanmıştır. Bileşik 4-(2-etilhekzil)-2,6-bis(tributilstanil)-4H-ditiyeno[3,2-b:2',3'-

d]pirol (136 mg, 0.220 mmol) çözeltinin içerisine eklenmiştir. 20 dakika boyunca reaksiyon karışımına argon akışı sağlanmıştır ve tetrakis(trifenilfosfin)paladyum(0) (10.2 mg, 0.00833 mmol) katalizörü eklenmiştir. 24 saatin sonunda ince tabaka kromatografisi ile oluşan ürünün kloroformda yürümediği gözlemlenmiştir ve ilk uç kapama grubu olan tributil(tiyofen-2-il) (1.1 oranında) eklenmiştir. 4 saat sonra ikinci uç kapama grubu olan 2-bromotiyofen (1.1 oranında) reaksiyon karışımına eklenmiştir ve 4 saat boyunca geri soğutucu sıcaklığında döndürülmüştür. Elde edilen karışım soğuk metanolde çöktürülmüş ve filtre edilmiştir. Süzütünün kloroform ve klorobenzen ile çözünmediği gözlemlenmiştir.

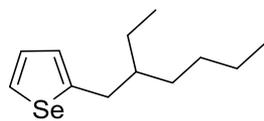
Art arda 3 defa vakum-argon uygulamasının ardından 10 mL kuru tolyen içerisinde 2-etilheksil 4,6 dibromotiyeno[3,4-b]tiyofen-2-karboksilat (100 mg, 0.220 mmol) çözeltisi hazırlanmıştır. 4-(2-etilheksil)-2,6-bis(tributilstanil)-4H-ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]pirol (136 mg, 0.220 mmol) çözeltinin içerisine eklenmiştir. 20 dakika boyunca reaksiyon karışımına argon akışı sağlanmıştır ve tetrakis(trifenilfosfin)paladyum(0) (10.2 mg, 0.00833 mmol) katalizörü eklenmiştir. 29. ve 40. saatlerde 5.09 mg katalizör reaksiyon karışımına eklenmiştir. 44. saatte ilk uç kapama grubu olan tributil(tiyofen-2-il) (1.1 oranında) eklenmiştir. 4 saat sonra ikinci uç kapama grubu olan 2-bromotiyofen (1.1 oranında) reaksiyon karışımına eklenmiştir ve 4 saat boyunca refluks sıcaklığında döndürülmüştür. Elde edilen karışım soğuk metanolde çöktürülmüş ve filtre edilmiştir. Süzütü sırasıyla hekzan, aseton ve kloroformda 24 er saat boyunca Soxhlet aparatı kullanılarak yıkanmasının ardından vakum etüvünde kurutulmuştur (89 mg, %70).

Polimer P14'ün Sentezi



Sentezlenmesi amaçlanan bu polimer, 100 mg, 0.161 mmol bileşik 2-oktildodesil 4,6-dibromotiyeno[3,4-b]tiyofen-2-karboksilat ve 140 mg, 0.161 mmol bileşik 4-(2-etilheksil)-2,6-bis(tributilstanil)-4H-ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]pirol ile tetrakis(trifenilfosfin)paladyum(0) (7.05 mg 0.000610mmol) katalizörü eşliğinde bir önceki yöntem birebir uygulanarak sentezlenmiştir (120 mg, %99).

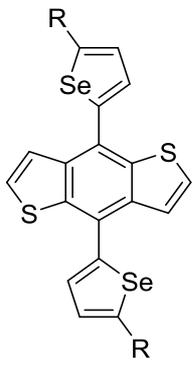
Bileşik 64'in Sentezi (Kim, Y. J. *et al.*, *J. Mater. Chem. C*, **2014**, 2, 4937–4946)



Kuru THF(40 mL) çözücüsü içerisindeki selenofen (1.0 g, 7.6 mmol) çözeltisine n-BuLi (2.5 M, 3.36 mL, 8.4 mmol) 0°C'de ilave edildi. 30 dakika sonra, karışım -15°C'ye soğutuldu ve 3- (bromometil) heptan (1.62 g, 8.4 mmol) eklenmiştir. Karışım 50°C'ye ısıtıldı ve 12 saat karıştırıldı. Daha sonra,

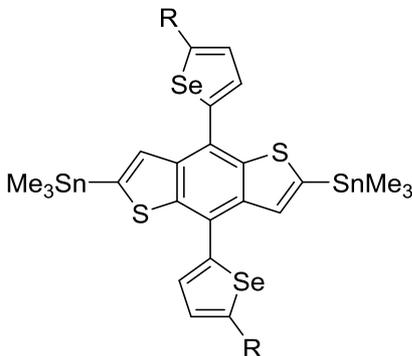
doymuş NH₄Cl çözeltisi ilave edilerek hidrolize edildi ve dietil eter ile ekstre edilmiştir. Organik faz MgSO₄ ile kurutulmuş ve filtre kağıdı ile süzölmüştür. Eter düşük basınç altında uzaklaştırılmıştır. Elde edilen kalıntı kolon kromatografi ile silika jel üzerinden hegzan:CH₂Cl₂ (20:1) karışım sistemi kullanılarak saflaştırıldı ve açık sarı yağimsı sıvı halde bileşik 2-(2-etilhekzil)selenofen elde edildi (1.2 g, 64%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.80 (dd, *J* = 5.6, 1.0 Hz, 1H), 7.13 (dd, *J* = 5.6, 3.6 Hz, 1H), 6.92 (dd, *J* = 3.6, 1.1 Hz, 1H), 2.83 (dd, *J* = 6.8, 0.7 Hz, 2H), 1.59 – 1.52 (m, 1H), 1.42 – 1.27 (m, 8H), 0.89 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H).

Bileşik 66'nın Sentezi (Chakravarthi, N. *et al.*, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **2014**, 122, 136-145)



N-BuLi (2.5 M, 2.7 mL, 6.8 mmol) kuru THF (50 mL) çözücüsü içerisindeki bileşik 2-(2-etilhekzil)selenofen (1.24 g, 5.10 mmol) solüsyonuna 0 °C'de argon atmosferi altında damla damla eklendi. Reaksiyon karışımının sıcaklığı, 50 ° C'ye yükseltildi ve 1.5 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımına bileşik benzo[1,2-b:4,5-b']ditiyofen-4,8-dion (0.386 g, 1.7 mmol) 50°C'de ilave edildi ve daha sonra 2 saat süreyle aynı sıcaklıkta karıştırıldı. Oda sıcaklığına getirilmiş reaksiyon karışımına %15 HCl (10 mL) çözeltisi içinde kalay (II) klorür dihidrat (SnCl₂.2H₂O)(3.18 g, 14.1 mmol) ilave edildi ve daha sonra 2 saat karıştırıldı. Elde edilen reaksiyon karışımı buzlu suya döküldü. Reaksiyon karışımı dietil eter ile ekstre edildi, organik faz susuz MgSO₄ üzerinde kurutuldu ve çözücü buharlaştırılarak ham bileşik kahverengi bir yağ olarak elde edildi. Ham ürün daha sonra eluent olarak hegzan kullanılarak silika jel üzerinde kolon kromatografisiyle sarı viskoz yağ halde bileşik 4,8-bis(5-(2-etilhekzil)selenofen-2-il)benzo[1,2-b:4,5-b']ditiyofen elde edildi (1.0 g, %87). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.66 (d, *J* = 5.7 Hz, 2H), 7.45 (d, *J* = 5.7 Hz, 2H), 7.40 (d, *J* = 3.7 Hz, 2H), 7.04 (d, *J* = 3.6 Hz, 2H), 2.92 (d, *J* = 6.6 Hz, 4H), 1.69 – 1.60 (m, 2H), 1.50 – 1.31 (m, 16H), 0.97 – 0.92 (m, 12H). ¹³C NMR (100 MHz,) δ 153.9, 142.8, 138.8, 136.2, 130.0, 127.6, 127.4, 126.3, 123.6, 42.2, 37.0, 32.5, 29.0, 25.7, 23.1, 14.2, 10.9.

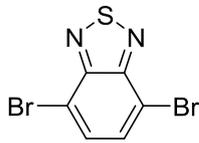
Bileşik 67'nin Sentezi (Kim, Y. J. *et al.*, *J. Mater. Chem. C.* **2014**, 2, 4937–4946)



Kuru argonla doldurulmuş iki boyunlu balona, bileşik 4,8-bis(5-(2-etilhekzil)selenofen-2-il)benzo[1,2-b:4,5-b']ditiyofen (1.00 g, 1.49 mmol) 25 mL susuz THF içerisinde çözüldürülür. Çözeltiye, n-BuLi (2.5 M, 1.8 mL, 4.46 mmol) damla damla 0 °C'de ilave edildi. Reaksiyon karışımı 40 dk. oda sıcaklığında karıştırıldı. Sonra, reaksiyon karışımı 0 °C'ye soğutuldu ve trimetiltin klorür

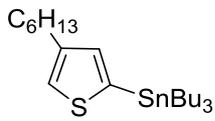
(1.0 M, 4.8 mL, 4.76 mmol) şırıngayla bir kerede eklendi. Reaksiyon karışımı, 0°C'de 20 dakika karıştırıldı ve daha sonra oda sıcaklığında 2 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon karışımına, 50 mL saf su ilave edildi ve daha sonra karışım, dietil eter ile ekstre edildi. Son olarak, organik faz susuz MgSO₄ ile kurutuldu ve konsantre edilerek sarı viskoz ham (4,8-bis(5-(2-etilhekzil)selenofen-2-il)benzo[1,2-b:4,5-b']ditiyofen-2,6-diyil)bis(trimetilstanil) elde edildi. Daha fazla izopropil alkol ile yeniden kristalleştirme yöntemiyle saflaştırma gerçekleştirildi (1.1 g, %74) ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.71 (s, 2H), 7.43 (d, *J* = 3.7 Hz, 2H), 7.05 (d, *J* = 3.7 Hz, 2H), 2.93 (dd, *J* = 6.3, 3.9 Hz, 4H), 1.73 – 1.61 (m, 2H), 1.52 – 1.29 (m, 16H), 0.99 – 0.89 (m, 12H), 0.39 (s, 18H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 153.6, 143.6, 143.1, 142.3, 137.1, 137.0, 131.3, 129.8, 127.5, 42.3, 37.1, 32.5, 29.0, 25.9, 23.1, 14.2, 11.0, -8.3.

Bileşik 69'un Sentezi (Zhuang, X. X. *Adv. Mat. Res.*, **2013**, 602-604, 1261)



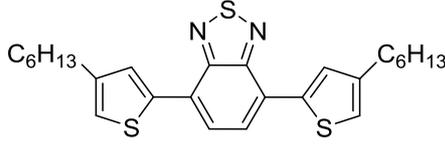
Bileşik benzo[c][1,2,5]tiyadiazol (2.50 g, 18.4 mmol) 30 mL HBr içinde çözüldü. Br₂ (3.0 mL, 55 mmol) ve 15 mL HBr karışımı reaksiyon balonuna damla damla eklendi. Sıcaklık 120 °C'ye çıkarıldı ve reaksiyon 16 saat sürdürüldü. Reaksiyon daha sonra oda sıcaklığına getirildi ve doymuş NaHSO₃ çözeltisi eklendi. Karışım, suya dökülerek çöktürüldü ve filtre edildi. Filtrede kalan katı sırasıyla bol su ve dietil eter ile yıkandı. Etüvde kurutulmasının ardından bileşik 4,7-dibromobenzo[c][1,2,5]tiyadiazol, 3.9 g koyu sarı katı elde edildi. (verim % 72) ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.72 (s, 1H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 152.7, 132.4, 114.3.

Bileşik 71'in Sentezi (Wen, S. et. al., **2011**, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2011**, 49, 2715)



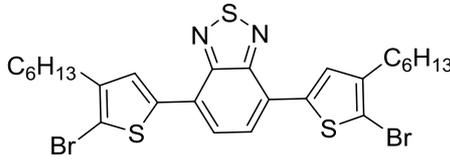
Bileşik 4-hekziltiyofen (2.00 g, 11.9 mmol) ve distillenmiş 30 mL tetrahidrofuran balona alındı. Reaksiyon ortamı kuru buz yardımı ile -78°C'ye getirildi. Argon atmosferinde, n-bütillityum (2.0 M heksanda, 5.2 mL, 12.9 mmol) reaksiyon ortamına damla damla eklendi. Ekleme işlemi bitince reaksiyon oda sıcaklığına alındı. 2 saat sonra sıcaklık tekrar -78 °C'ye getirildi ve tribütilltin klorür (3.50 ml, 12.9 mmol) yavaşça eklendi. Eklemenin ardından reaksiyon oda sıcaklığında 20 saat devam etti. Reaksiyon çözücüsünün buharlaştırılmasının ardından, tuzlu su eklendi ve diklorometan ile ekstraksiyon yapıldı. Organik faz MgSO₄ ile kurutuldu ve çözücüler dönel evaporatörde uzaklaştırıldı. tributil(4-hekziltiyofen-2-il)stanil Ek bir saflaştırma yapılmadan bir sonraki reaksiyonda kullanıldı (verim %80)

Bileşik 72'nin Sentezi (Zhuang, X. X. *Adv. Mat. Res*, **2013**, 602-604, 1261)



Argon atmosferinde, iki ağızlı balona bileşik 4,7-dibromobenzo[c][1,2,5]tiyadiazol (0.28 g, 0.95 mmol) ve bileşik tributil(4-hekziltiyofen-2-il)stanil (1.10 g, 2.41 mmol) alınıp distillenmiş 15 mL tetrahidrofuran içinde çözüldü. PdCl₂(PPh₃)₂ (0.034 g, 0.048 mmol) eklenmesinin ardından sıcaklık 70°C'ye getirildi ve reaksiyon 16 saat sürdürüldü. Çözücü uçuruldu ve kalanlar kolon kromatografisi (hegzan/ kloroform : 2 /1) ile saflandırıldı. Bileşik 4,7-bis(4-hekziltiyofen-2-il)benzo[c][1,2,5]tiyadiazol turuncu katı olarak elde edildi. (verim %79) ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.97 (d, J = 1.2 Hz, 2H), 7.82 (s, 2H), 7.04 (d, J = 1.1 Hz, 2H), 2.69 (t, J = 7.7 Hz, 4H), 1.80 – 1.63 (m, 4H), 1.54 – 1.20 (m, 12H), 0.90 (t, J = 7.0 Hz 6H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 150.6, 144.4, 135.1, 129.0, 125.9, 125.5, 121.6, 31.7, 30.5, 27.7, 22.7, 21.2, 14.1.

Bileşik 73'ün Sentezi (El-Shehawy, A. A. et. al., *European J. Org. Chem.*, **2011**, 25, 4849.)



Bileşik 4,7-bis(4-hekziltiyofen-2-il)benzo[c][1,2,5]tiyadiazol (0.202 g, 0.431 mmol) 20 ml distillenmiş THF içinde çözüldü. Reaksiyon balonunun çevresi alüminyum folyo ile kapatılarak karanlık bir ortam sağlandı. NBS (0.169 g, 0.949 mmol) küçük parçalar halinde eklendi. Reaksiyon oda sıcaklığında 8 saat devam etti. Sonrasında THF uzaklaştırıldı ve NH₄Cl sulu çözeltisi ve DCM ile ekstraksiyon yapıldı. Çözücünün uzaklaştırılmasının ardından, kolon kromatografisi (hegzan) ile kırmızı katı (0.205 g) halde bileşik 4,7-bis(5-bromo-4-hekziltiyofen-2-il)benzo[c][1,2,5]tiyadiazol elde edildi. (Verim: % 76) ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.72 (s, 2H), 7.64 (s, 2H), 2.62 (t, 4H), 1.74 – 1.61 (m, 4H), 1.44 – 1.29 (m, 12H), 0.98 – 0.84 (m, 6H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 152.3, 143.0, 138.5, 128.01, 125.2, 124.7, 111.6, 31.7, 29.7, 29.7, 29.0, 22.7, 14.1.

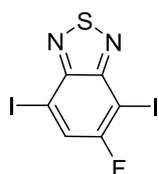
Bileşik 75'in Sentezi (Kim, J. et. al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, 6, 7523)



İki ağızlı bir balona bileşik 4-florobenzen-1,2-diamin (1.00 g, 7.93 mmol) alınıp, üzerine kloroform (20 mL) ve trietilamin (4.40 ml, 31.7 mmol) eklendi. Bileşik 4-florobenzen-1,2-diamin tamamen çözüne kadar karıştırıldı. Solüsyon buz dolu bir kaba yerleştirilerek 0 °C'ye getirildi ve SOCl₂ (1.16 ml, 15.8 mmol) yavaş bir şekilde eklendi. Eklenmenin ardından 8 saat boyunca 70°C'de karıştırıldı. Reaksiyon oda sıcaklığına getirildikten sonra, su eklendi ve dikolormetan ile ekstraksiyon yapıldı. Organik kısım MgSO₄ ile kurutuldu ve ve çözümler dönel evaporatör yardımı uzaklaştırıldı. Bileşik 5-

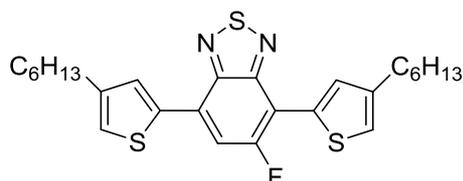
fulorobenzo[c][1,2,5]tiyadiazol açık sarı renkli katı olarak kolon kromatografisi (hegzan/ DCM: 1 /3) ile 0.92 g olarak elde edildi. (verim %75) ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.98 (dd, *J* = 9.5, 5.2 Hz, 1H), 7.61 (dd, *J* = 8.8, 2.5 Hz, 1H), 7.43 (ddd, *J* = 9.5, 8.6, 2.5 Hz, 1H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 122.6, 122.5, 121.5, 121.2, 104.9, 104.7.

Bileşik 76'nın Sentezi (Cho, N. et. al., *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 11433)



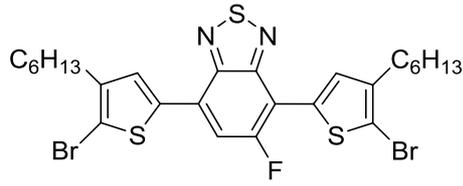
Ag₂SO₄ (2.18 g, 6.99 mmol), iyot (1.18 g, 4.69 mmol) ve bileşik 5-florobenzo[c][1,2,5]tiyadiazol , 15 mL sülfirik asit içinde yarım saat boyunca karıştırıldı. Daha sonra, 110°C'de 5 gün boyunca ısıtıldı. Karışım oda sıcaklığına getirilmesinin ardından saf suya dökülüp dibe çöken katı filtre edildi. Elde edilen katının kloroform ile ekstraksiyon sonucu kahverengi renkli bileşik 5-floro-4,7-diiodobenzo[c][1,2,5]tiyadiazol elde edildi (verim %58). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.93 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H).

Bileşik 77'nin Sentezi (Gu, C. et. al., *Polym. Chem.*, **2014**, 5, 6551)



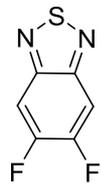
Argon atmosferi altında, bileşik 5-floro-4,7-diiodobenzo[c][1,2,5]tiyadiazol (0.420 g, 1.03 mmol) ve bileşik tributil(4-hekziltiyofen-2-yl)stanil (3.48 g, 7.61 mmol) iki ağızlı balona alınıp distillenmiş 15 mL toluen içinde çözüldü. Çözelti içinden hızlı bir şekilde argon gazı geçirildi. Pd(PPh₃)₄ (0.084, 0.073 mmol) eklenmesinin ardından sıcaklık 110 °C'ye getirildi ve reaksiyon 20 saat sonra sonlandırıldı. Hekzan ile yapılan kolon kromatografisi sonucu 5-floro-4,7-bis(4-hekziltiyofen-2-il)benzo[c][1,2,5]tiyadiazol turuncu katı olarak elde edildi (verim % 57). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.09 (app s, 1H), 7.97 (app s, 1H), 7.71 (d, *J* = 13 Hz, 1 H), 7.14 (app s, 1H), 7.08 (app s, 1H), 2.85 – 2.53 (m, 4 H), 1.77-1.49 (m), 1.46 – 1.20 (m), 0.96 – 0.73 (m). Son 3 pik için integrasyon değeri verilmemiştir çünkü beklenenden fazla bir değer gözlemlenmektedir. Bunun cihaz ayarları ve NMR örneğinin konsantrasyonu ile ilgili olduğu düşünülmektedir. C-NMR'ı yapıyı tamamıyla doğrular niteliktedir. Proton NMRı doğru integrasyon değerleri için tekrarlanacaktır. ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 153.6, 149.8, 144.5, 143.5, 137.7, 132.0, 131.4, 131.4, 129.8, 122.9, 122.8, 122.7, 116.8, 116.6, 31.7, 30.6, 30.6, 30.5, 29.2, 29.1, 26.7, 24.4, 22.7, 16.4, 14.2, 13.6.

Bileşik 78'in Sentezi (Gu, C. et. al., *Polym. Chem.* **2014**, 5,6551)



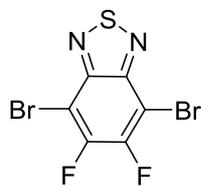
NBS (0.183 g, 1.027 mmol), 25 ml distillenmiş THF içinde çözünmüş olan bileşik 5-floro-4,7-bis(4-hekziltiyofen-2-il)benzo[c][1,2,5]tiyadiazol (0.250 g, 0.514 mmol) karanlık ortamda eklendi. Reaksiyon oda sıcaklığında 6 saat karıştırılması sonucu sona erdi. THF'in uzaklaştırılmasının ardından, tuzlu su ve DCM ile ekstraksiyon yapıldı. 3 defa izopropilalkolde rekristalizasyon yapıldıktan sonra 4,7-bis(5-bromo-4-hekziltiyofen-2-il)-5-florobenzo[c][1,2,5]tiyadiazol turuncu katı elde edildi. (Verim: % 49) ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.96 (s, 1H), 7.76 (s, 1H), 7.67 (d, J = 13.0 Hz, 1H), 2.65 (dd, J = 15.3, 7.5 Hz, 4H), 1.70 – 1.64 (m, 4H), 1.44 – 1.30 (m, J = 2.4 Hz, 12H), 0.99 – 0.81 (m, 6H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 146.2, 143.1, 142.3, 137.0, 135.9, 132.2, 130.9, 128.6, 124.8, 122.9, 115.8, 115.6, 113.3, 110.5, 31.7, 29.7, 29.6, 29.0, 22.7, 14.2.

Bileşik 80'in Sentezi (Zhou, H. et. al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 2995 –2998)



Yuvarlak dipli bir balona, bileşik 4,5-diflorobenzene-1,2-diamin (1.22 g, 8.46 mmol), CHCl₃ (50 mL) ve trietilamin (4.72 mL, 33.86 mmol) ilave edildi. Çözelti, bileşik 4,5-diflorobenzene-1,2-diamin tamamen çözünene kadar karıştırıldı. Tiyonil klorür (2.0 g, 1.23 mL, 16.93 mmol) damla damla ilave edildi ve karışım, 5 saat kaynama noktasına ısıtıldı. Karışım daha sonra CH₂Cl₂ (100 mL x 3) ile ekstre edilmeden önce oda sıcaklığına soğutuldu. Organik faz birleştirildi ve MgSO₄ üzerinde kurutuldu. Çözücü buharlaştırıldı ve eluent olarak hegzan/etil asetat (1:4) kullanılarak kolon kromatografisiyle beyaz iğne benzeri kristal olan bileşik 5,6-diflorobenzo[c][1,2,5]tiyadiazol elde edildi (1.05 g, %72). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 6.52 (t, J_{H-F} = 9.5 Hz, 2H).

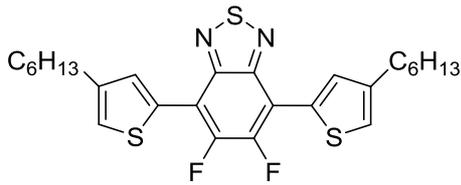
Bileşik 81'in Sentezi (Medlej, H. et al., *Eur. Polym. J.* **2014**, 59, 25-35)



Konsantre H₂SO₄ (60 mL) çözücüsü içerisindeki bileşik 5,6-diflorobenzo[c][1,2,5]tiyadiazol (1.02 g, 5.95 mmol) solüsyonuna N-bromosüksinimid (NBS) (4.24 g, 23.82 mmol) üç parça halinde eklendi. Reaksiyon karışımı, 70°C'ye ısıtıldı ve ışıktan korunmak amacıyla reaksiyon balonu alüminum folyo ile kapatılarak 4 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, reaksiyon karışımı bir buz-su karışımına döküldü ve büyük beyaz çökelti elde edildi. Elde edilen katı filtre edilerek suyla yıkandıktan sonra kurutuldu. Daha sonra izopropil alkol ile yeniden kristalleştirme yöntemiyle saflaştırma gerçekleştirildi, beyaz yün katı halde bileşik 4,7-dibromo-5,6-diflorobenzo[c][1,2,5]tiyadiazol elde edildi (1.0 g, %50). ¹³C NMR (CDCl₃,

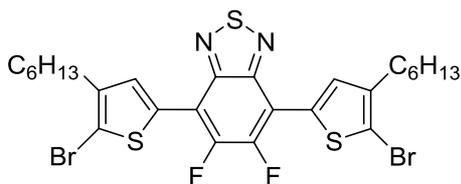
100 MHz) δ (ppm): 151.9 (dd, $^1J_{CF} = 261.5$ Hz, $^2J_{CF} = 21.3$ Hz) 148.9 (t, $^{3,4}J_{CF} = 2.2$ Hz) 99.5 (dd, $^2J_{CF} = 14.4$ Hz, $^3J_{CF} = 9.0$ Hz).

Bileşik 82'nin Sentezi (Wang, N. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135 (45), 17060–17068)



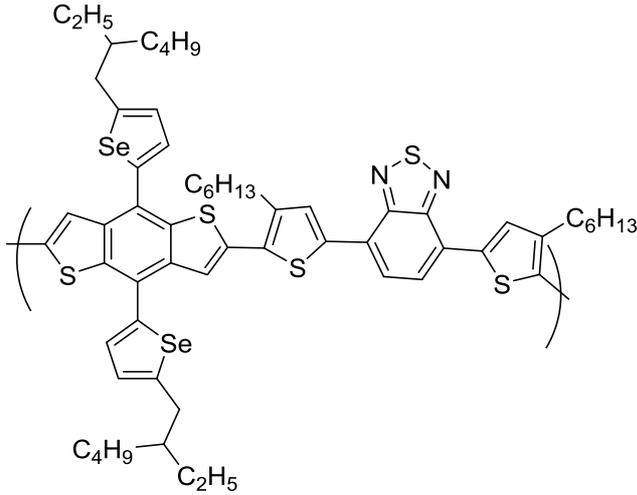
250 mL'lik kurutulmuş iki boyunlu kondenserli balona bileşik 4,7-dibromo-5,6-diflorobenzo[c][1,2,5]tiyadiazol (0.354 g, 1.07 mmol), bileşik tributil(4-hekziltiyofen-2-yl)stanil (1.35 g, 2.36 mmol) ve 50 mL kuru toluen konuldu ve reaksiyon karışımına argon gazı 40 dakika geçirildi. Daha sonra, Pd(PPh₃)₄ (8.7 mg, 7.5 μ mol) ilave edildi ve reaksiyon karışımı, 5 gün 110°C'de karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve Çözücü buharlaştırıldı. Ham turuncu ürün, eluent olarak hekzan / CH₂Cl₂ (5: 1) ile kolon kromatografiye tabi tutuldu ve açık turuncu katı halde bileşik 5,6-difloro-4,7-bis(4-hekziltiyofen-2-il)benzo[c][1,2,5]tiyadiazol elde edildi (0.287 g, %52). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.12 (s, 2H), 7.21 (s, 2H), 2.72 (t, $J = 7.6$ Hz, 4H), 1.75 – 1.66 (m, 4H), 1.43 – 1.30 (m, 12H), 0.90 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 149.8 (dd, $^1J_{CF} = 259.4$ Hz, $^2J_{CF} = 20.3$ Hz), 148.1 (t, $^{3,4}J_{CF} = 4.2$ Hz), 143.7, 132.2 (t, $^{3,4}J_{CF} = 3.8$ Hz), 131.2, 123.9 (t, $^{3,4}J_{CF} = 2.6$ Hz), 111.7 (dd, $^2J_{CF} = 14.4$ Hz, $^3J_{CF} = 9.0$ Hz), 31.7, 30.5, 30.5, 29.0, 22.6, 14.1.

Bileşik 83'ün Sentezi



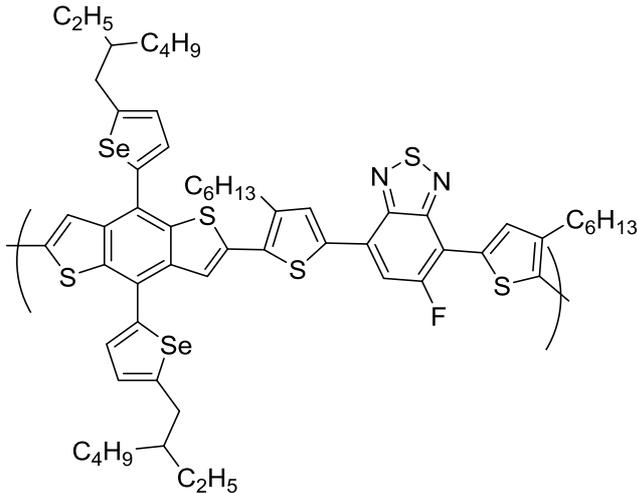
Yuvarlak bir balona 70 mL kloroform içinde bileşik 5,6-difloro-4,7-bis(4-hekziltiyofen-2-il)benzo[c][1,2,5]tiyadiazol (0.26 g, 0.52 mmol) ve NBS (0.184 g, 1.03 mmol) eklendi. Oda sıcaklığında 18 saat karıştırıldıktan sonra çözücü uzaklaştırıldı ve ham madde hekzan/CH₂Cl₂ (1:1) ile kolon kromatografisi yapılarak saflaştırıldı ve turuncu katı halde bileşik 4,7-bis(5-bromo-4-hekziltiyofen-2-il)-5,6-diflorobenzo[c][1,2,5]tiyadiazol elde edildi (0.320 g, %94). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.84 (s, 2H), 2.56 (t, $J = 7.7$ Hz, 4H), 1.62 – 1.52 (m, 4H), 1.36 – 1.22 (m, 12H), 0.83 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 149.4 (dd, $^1J_{CF} = 260.3$ Hz, $^2J_{CF} = 20.3$ Hz), 148.1 (t, $^{3,4}J_{CF} = 4.1$ Hz), 142.5, 131.5 (t, $^{3,4}J_{CF} = 4.7$ Hz), 131.2, 114.5 (t, $^{3,4}J_{CF} = 3.7$ Hz), 110.7 (dd, $^2J_{CF} = 8.2$ Hz, $^3J_{CF} = 4.6$ Hz), 31.7, 29.7, 29.5, 29.0, 22.7, 14.1.

Polimer P15'in Sentezi



Bileşik (4,8-bis(5-(2-etilhekzil)selenofen-2-il)benzo[1,2-b:4,5-b']ditiyofen-2,6-diyil)bis(trimetilstanil) (0.15 g, 0.15 mmol) ve bileşik 4,7-bis(5-bromo-4-hekziltiyofen-2-il)benzo[c][1,2,5]tiyadiazol (0.15 mmol), 15 mL tolüen ile çözdürüldü ve 40 dakika argon gazı reaksiyon balonundan geçirildikten sonra, PdCl₂(PPh₃)₂ (5.3 mg, 7.5 µmol) katalizör ilave edildi. Reaksiyon karışımı 42 saat kaynama sıcaklığında ısıtıldı ve karıştırıldı. Tribütil (tiyofen-2-il) stannan (0.118 g, 0.3 mmol) eklenip 4 saat daha karıştırıldıktan sonra 2-bromotiyofen (0.05 g, 0.3 mmol) de eklenerek 4 saat daha karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımı, oda sıcaklığına getirildi ve polimer, 50 mL metanol ilavesiyle çöktüldü. Çökelti daha sonra Sokslet ile metanol, hekzan, ve kloroform ile ekstre edildi. Kloroform fraksiyonundaki polimer metanolden çöktüme ile katı olarak geri elde edildi. Katı madde vakum altında kurutuldu. (M_n = 8700 M_w = 29600) (120 mg, %70)

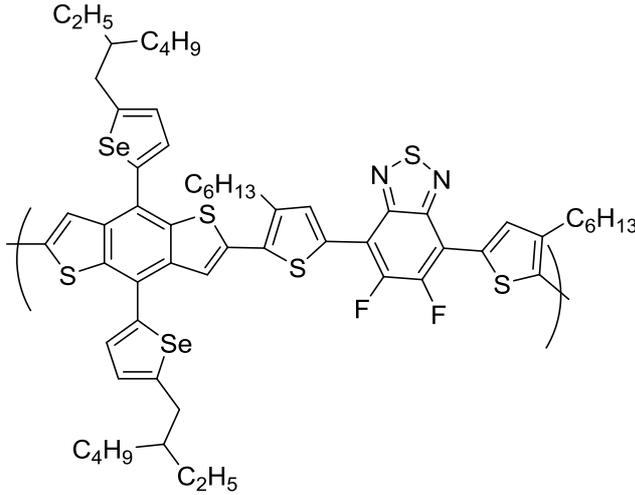
Polimer P16'nın Sentezi



Bileşik (4,8-bis(5-(2-etilhekzil)selenofen-2-il)benzo[1,2-b:4,5-b']ditiyofen-2,6-diyil)bis(trimetilstanil) (0.15 g, 0.15 mmol) ve bileşik 4,7-bis(5-bromo-4-hekziltiyofen-2-il)-5-florobenzo[c][1,2,5]tiyadiazol (0.15 mmol), 15 mL tolüen ile çözdürüldü ve 40 dakika argon gazı reaksiyon balonundan geçirildikten sonra, PdCl₂(PPh₃)₂ (5.3 mg, 7.5 µmol) katalizör ilave edildi. Reaksiyon karışımı 42 saat kaynama sıcaklığında ısıtıldı ve karıştırıldı. Tribütil(tiyofen-2-il) stannan (0.118 g, 0.3 mmol) eklenip 4 saat daha karıştırıldıktan sonra 2-bromotiyofen (0.05 g, 0.3 mmol) de eklenerek 4 saat daha karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımı, oda sıcaklığına getirildi ve polimer, 50 mL metanol ilavesiyle çöktüldü. Çökelti daha sonra Sokslet ile metanol, hegzan, ve kloroform ile ekstre edildi.

Kloroform fraksiyonundaki polimer metanolden çökeltme ile katı olarak geri elde edildi. Katı madde vakum altında kurutuldu. (Mn = 10100 Mw = 29700 PDI = 2.93) (126 mg, %72).

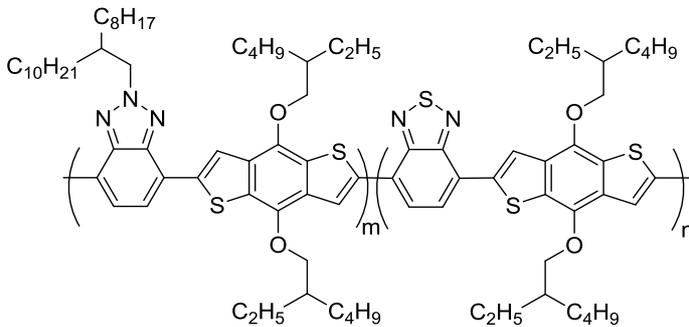
Polimer P17'nin Sentezi



Bileşik (4,8-bis(5-(2-etilhekzil)selenofen-2-il)benzo[1,2-b:4,5-b']ditiyofen-2,6-diyil)bis(trimetilstanil) (0.15 g, 0.15 mmol) ve bileşik 4,7-bis(5-bromo-4-hekziltiyofen-2-il)-5,6-diflorobenzo[c][1,2,5]tiyadiazol (0.15 mmol), 15 mL tolüen ile çözdürüldü ve 40 dakika argon gazı reaksiyon balonundan geçirildikten sonra, PdCl₂(PPh₃)₂ (5.3 mg, 7.5 µmol) katalizör ilave edildi. Reaksiyon karışımı 42 saat

kaynama sıcaklığında ısıtıldı ve karıştırıldı. Tribütil(tiyofen-2-il) stannan (0.118 g, 0.3 mmol) eklenip 4 saat daha karıştırıldıktan sonra 2-bromotiyofen (0.05 g, 0.3 mmol) de eklenerek 4 saat daha karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımı, oda sıcaklığına getirildi ve polimer, 50 mL metanol ilavesiyle çökeltildi. Çökelti daha sonra Sokslet ile metanol, hegzan, ve kloroform ile ekstre edildi. Kloroform fraksiyonundaki polimer metanolden çökeltme ile katı olarak geri elde edildi. Katı madde vakum altında kurutuldu. (Mn = 13500 Mw = 91900 PDI = 6.81) (70 mg, %39).

Polimer P18'in Sentezi

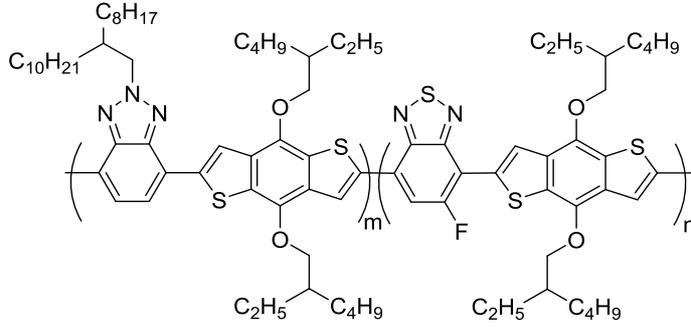


Bileşik (4,8-bis(5-(2-etilhekzil)selenofen-2-il)benzo[1,2-b:4,5-b']ditiyofen-2,6-diyil)bis(trimetilstanil) (250 mg, 0.324 mmol), bileşik 4,7-dibromobenzo[c][1,2,5]tiyadiazol (47 mg, 0.162 mmol), 4,7-dibromo-2-(2-

oktildodesil)-benzotriazol (90 mg, 0.162 mmol) iki boyunlu yuvarlak tabanlı bir şişeye yerleştirildi ve azot atmosferi altında 10 mL tolüen içerisinde çözdürüldü. Reaksiyon karışımı, 45 dakika süreyle azotla kabarcıklandırılarak deoksijene edildi. Daha sonra, tris (dibenzilidenaseton) dipalladyum (7.4 mg, 8.09x10⁻³ mmol) ve tri(o-tolil) fosfin (19 mg, 6.47x10⁻² mmol) ilave edildi ve reaksiyon karışımı, 110 °C'de 40 saat karıştırıldı. Son

kapatma maddeleri olarak 2-(tributistannil)tiyofen ve 2-bromotiyofen kullanıldı. Toluenin düşük basınç altında uzaklaştırılmasından sonra, polimer metanole çöktüldü. Çöktü, aseton, heksan ve kloroform içeren bir Soxhlet aparatında ayrı ayrı ekstre edildi. Kloroform ile geri kazanılan polimer metanole çöktüldü ve mavi katı olarak elde edildi (222 mg, %96). Mn: 53kDa, Mw: 124kDa.

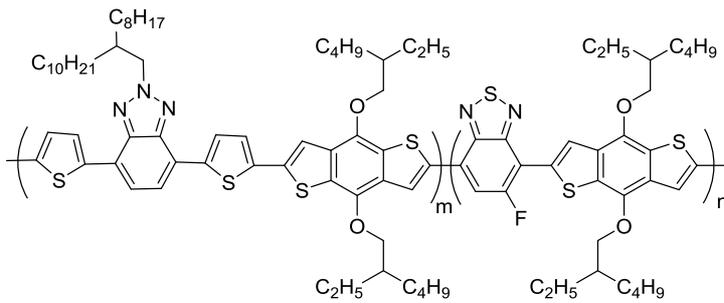
Polimer P19'un Sentezi



Aynı prosedür, (4,8-bis ((2-etilhekzil)oksi) benzo [1,2-b: 4,5-b '])ditiyofen-2,6-diil) bis (trimetilstanan) (277 mg, 0.359 mmol), 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiyadiazol (56 mg, 0.179 mmol), 4,7-dibromo-2- (2-oktildodesil) -benzotriazol (100 mg, 0.179 mmol)

kullanılarak P2 için gerçekleştirildi. Mavi bir polimer olarak elde edildi. (197 mg), % 76). Mn: 43kDa, Mw: 112kDa

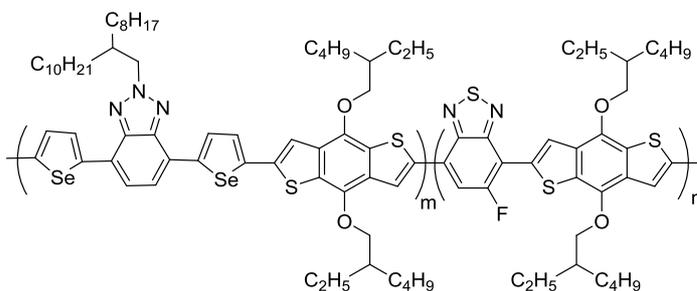
Polimer P20'nin Sentezi



Aynı prosedür, (4,8-bis ((2-etilheksil)oksi) benzo [1,2-b: 4,5-b '])ditiyofen-2,6-diil) bis (trimetilstanan) (189 mg, 0.245 mmol), 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiyadiazol (38.3 mg, 0.123 mmol), 4,7-bis (5-bromoselenofen-2-il) -2- (2-

oktildodesil) -2H-benzo [d] [1,2,3] triazol (100 mg, 0.123 mmol) kullanılarak P3 için gerçekleştirildi. Mor bir polimer olarak elde edildi (205 mg, % 97). Mn: 8kDa Mw: 9kDa

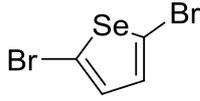
Polimer P21'in Sentezi



Aynı prosedür, (4,8-bis ((2-etilheksil)oksi) benzo [1,2-b: 4,5-b '])ditiyofen-2,6-diil) bis (trimetilstanan) (214 mg, 0.277 mmol), 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiyadiazol (43.2 mg, 0.139

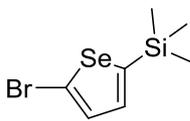
mmol), 4,7-bis (5-bromotiyofen-2-il) -2- (2-oktildodesil) -2H-benzo [d] [1,2,3] triazol (100 mg, 0.139 mmol). kullanılarak P3 için gerçekleştirildi. Mor bir polimer olarak elde edildi (213 mg, % 95). Mn: 7kDa, Mw: 15kDa

Bileşik 85'in Sentezi



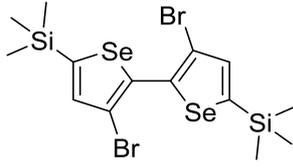
100 mL'lik, çift boyunlu bir balona manyetik bar ve 40 mL kloroform eklendikten sonra balon, ısıtıcı karıştırıcı üzerinde argon atmosferine alınmıştır. 15 dk boyunca, 20 cm'lik bir kanül yardımı ile argon gazı ile arındırma işlemi yapılmıştır. Reaksiyonun karanlık ortamda gerçekleşmesi için, balon alüminyum folyo ile kaplanmıştır. Bileşik selenofen (2 gram, 15.26 mmol) eklenmiştir. N-bromo süksinimid (5.43 gram, 30.52 mmol) sırasıyla üç seferde eklenmiştir. Reaksiyon karışımı bir gece boyunca ısıtıcı karıştırıcı üzerinde bırakılmıştır. Reaksiyon saf su ile durdurulmuştur ve organik faz kloroform ile ayırma hunisinde ayrıştırılmıştır. MgSO₄ eklenerek kurutulmuştur ve solvent döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırılmıştır. Elde edilen bileşik 2,4-dibromoselenofen kolon kromatografi ile saflaştırılmıştır (sarı yağ, 3.622 gram, verim %82, mobil faz:heksan). ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz), δ:7.0 (s, 2H). ¹³C-NMR (CDCl₃, 400 MHz), δ: 133.0, 115.6.

Bileşik 86'nın Sentezi



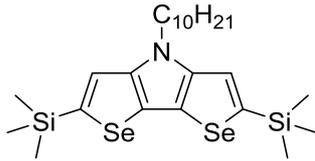
50 mL'lik bir tüpe, manyetik bar ve bileşik 2,4-dibromoselenofen (500 mg, 1.73 mmol) konularak balon ısıtıcı karıştırıcı üzerinde argon atmosferine alınmıştır. 20 dk sonra kurutulmuş dietileter (8 mL) eklenmiştir ve reaksiyon karışımının sıcaklığı kuru buz (CO₂) ile -78 °C'ye düşürülmüştür. Bu karışımın üzerine bütillityum (0.8 mL, 1.90 mmol, 2.5M hegzan içinde) kanula ile damla damla eklenmiştir. 1.5 saat sonra trimetilsilil klorür (0.27 mL, 2.07 mmol) damla damla eklenmiştir ve reaksiyon bir gece boyunca ısıtıcı karıştırıcı üzerinde bırakılmıştır. Reaksiyon karışımı saf su üzerine dökülerek durdurulması sağlanmıştır. Organik faz ayrıştırılıp su fazı dietileter ile özütlenmiştir. Organik faz brine ile yıkanıp Na₂SO₄ ile kurutulmuş ve solvent döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırılmıştır. Elde edilen bileşik 2-bromo,4-trimetilstaniilyofen kolon kromatografi ile saflaştırılmıştır (sarı yağ, 303 mg, verim % 62, mobil faz:heksan). ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz), δ:7.28 (d, 1H, J=3.7 Hz), 7.19 (d, 1H, J=3.71), 0.29 (s, 9H). ¹³C-NMR (CDCl₃, 400 MHz), δ: 152.3, 136.7, 134.9, 120.1, 0.4

Bileşik 87'nin Sentezi



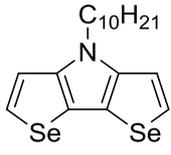
100 mL'lik, çift boyunlu bir balona manyetik karıştırıcı konulduktan sonra bileşik 2-bromo,4-trimetilstaniitiofen (530 mg, 1.87 mmol) eklenmiştir ve balon ısıtıcı karıştırıcı üzerinde argon atmosferine alınmıştır. 30 dk sonra tetrahidrofuran (20 mL) ilave edilmiştir ve reaksiyon sıcaklığı kuru buz (CO₂) ile -78 °C'ye düşürülmüştür. LDA (4.12 mL, 4.12 mmol, 1M THF içinde) damla damla ilave edilmiştir. 1.5 saat sonra CuCl₂ (550 mg, 4.12 mmol) tek seferde eklenmiştir. Reaksiyon bir gece boyunca ısıtıcı karıştırıcı üzerinde bırakılmıştır. Karışımın üzerine tuzlu su ilave edilerek reaksiyon sonlandırılır. Organik faz heksan ile ekstre edilmiştir ve Na₂SO₄ ile kurutulmuştur. Çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırılmıştır. . Elde edilen bileşik (3,3'-dibromo-[2,2'-biselenofen]-5,5'-diil)bis(trimetilsilan) kolon kromatografi ile saflaştırılmıştır (mobil faz:heksan, sarı katı, 430 mg, verim % 82). ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz), δ:7.46 (s, 2H), δ:0.34 (s, 18H). ¹³C-NMR (CDCl₃, 400 MHz), δ: 150.4, 139.9, 134.3, 113.8, 0.3

Bileşik 88'in Sentezi



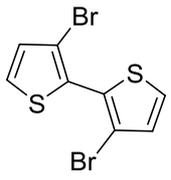
100 mL'lik, çift boyunlu bir balona manyetik bar konulmuştur ve balon ısıtıcı karıştırıcı üzerinde argon atmosferi altına alınmıştır. 30 dk sonra bileşik (3,3'-dibromo-[2,2'-biselenofen]-5,5'-diyl)bis(trimetilsilan) (428 mg, 0.76 mmol, Pd₂(dba)₃ (30 mg, %4 mmol), BINAP (66 mg, 0.138 mmol) ve NaOtBu (577 mg, 6 mmol) ilave edilmiştir. Karışım 10 dk argon altında arındırıldıktan sonra Toluene (30 mL, kuru) ilave edilmiştir. Karışıma desilamin (0.55 mL, 2.74 mmol) eklenir. Karışımın sıcaklığı 110°C'ye çıkarılır ve bir gece boyunca karışmaya bırakılmıştır. Isıtıcı kapatılmıştır ve karışımın sıcaklığının oda sıcaklığına düşmesi için beklenmiştir. Saf su eklenip organik faz ayrıştırılmıştır. Su fazı dietileter ile üç defa ekstre edilmiştir. Toplanan organik faz Na₂SO₄ ile kurutulmuştur ve döner buharlaştırıcı ile solvent uzaklaştırılmıştır. Elde edilen bileşik 4-desil-2,6-bis(trimetilsilanil)-4H-diselenofeno[3,2-b:2',3'-d]pirol kolon kromatografi ile saflaştırılmıştır (mobil faz:heksan, kahverengi katı, 314 mg, verim % 74). ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz), δ:7.40 (s, 2H), 4.24 (t, 2H, J=6.90 Hz), 1.87 (m, 2H), 1.27 (m, 14H), 0.89 (m, 3H), 0.09 (s, 18H) ¹³C-NMR (CDCl₃, 400 MHz), δ:148.2, 144.6, 140.9, 120.4, 42.6, 34.1, 32.2, 29.8, 29.6, 27.2, 23.0, 14.4, 0.6

Bileşik 89'in Sentezi



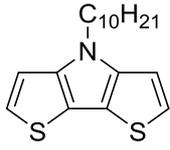
100 mL'lik, çift boyunlu bir balona manyetik bar konulmuş ve bileşik 4-desil-2,6-bis(trimetilsilil)-4H-diselenofeno[3,2-b:2',3'-d]pirol (0.31 g, 0.56 mmol) eklenmiştir. Balon ısıtıcı karıştırıcı üzerinde argon atmosferi altına alınmıştır. 30 dk sonra tetrahidrofuran (15 mL) eklenmiştir ve çözelti 5 dakika boyunca karıştırılmıştır. Bu karışımın üzerine TBAF (1.53 mL, 1.0M THF çözeltisinden) damla damla eklenmiştir. Karışım 2 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Karışım dietileter ve saf su ile 3 kere ekstre edilmiştir. Toplanan organik faz Na_2SO_4 ile kurutulmuş ve döner buharlaştırıcı ile çözücü uzaklaştırılmıştır. Elde edilen bileşik 4-desil-4H-diselenofeno[3,2-b:2',3'-d]pirol kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır (hekzan:diklorometan) (verim: 65 mg, % 28). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz), δ : 7.67 (d, 2H, $J=5.79$ Hz), 7.29 (d, 2H, $J=5.78$ Hz), 4.22 (t, 2H, $J=7.10$ Hz), 1.86 (m, 2H), 1.25-1.27 (m, 14H), 0.89 (m, 3H) $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz), δ : 148.2, 144.6, 140.9, 120.4, 42.6, 34.1, 32.2, 29.8, 29.6, 27.2, 23.0, 14.4, 0.6

Bileşik 92'nin Sentezi



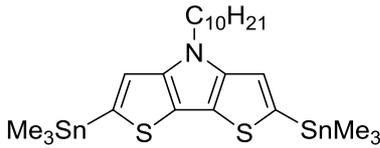
100 mL'lik, çift boyunlu bir balona manyetik bar konulmuş ve balon ısıtıcı karıştırıcı üzerinde argon atmosferi altına alınmıştır. 30 dk sonra tetrahidrofuran (50 mL) eklenmiştir ve reaksiyon karışımının sıcaklığı kuru buz (CO_2) ile -78°C 'ye düşürülmüştür ve bu karışımın üzerine diizopropil amin (0.83 mL) eklenmiştir. 5 dakika sonunda n-BuLi (2.35 mL, 5.87 mmol, 2.5M'lık heksan solüsyonu) damla damla eklenmiştir ve karışım 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. Bileşik 3-bromotiyofen (0.5 mL, 5.34 mmol) damla damla ortama eklenmiştir. 2 saat sonunda ZnCl_2 (0.8 g, 5.87 mmol) tek seferde ortama eklenmiştir ve karışım 1 saat karıştırılmıştır. CuCl_2 (0.8 g) tek seferde ortama eklenmiştir ve karışım oda sıcaklığında bir gece karıştırılmıştır. Reaksiyon doymuş NH_4Cl solüsyonu eklenmiştir ve organik faz ayırıştırılmıştır. Su fazı dietileter ile (4*50 mL) ekstre edilmiştir. Toplanan organik faz Na_2SO_4 ile kurutulmuş ve döner buharlaştırıcı ile çözücü uzaklaştırılmıştır. Elde edilen bileşik 3,3'-dibromo-2,2'-bitiyofen kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır (hekzan) (verim: % 63). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz), δ : 7.40 (d, 2H, $J=5.40$ Hz), 7.09 (d, 2H, $J=5.39$ Hz) $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz), δ : 130.9, 128.9, 127.6, 112.7

Bileşik 93'ün Sentezi



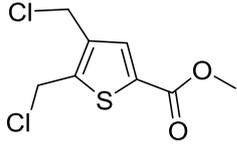
100 mL'lik, çift boyunlu bir balona manyetik bar konulmuş ve $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (45 mg, %5 denklikte), NaOtBu (427 mg, 4.44 mmol), *rac*-BINAP (115 mg, 0.185 mmol) ve bileşik 3,3'-dibromo-2,2'-bitiyofen (600 mg, 1.85 mmol) eklenmiştir. Balon ısıtıcı karıştırıcı üzerinde argon atmosferi altına alınmıştır. 30 dk sonra toluen (8 mL) eklenmiştir ve reaksiyon karışımına 30 dk boyunca, 20 cm'lik bir kanula yardımı ile argon gazı ile arındırma işlemi yapılmıştır. Bu karışımın üzerine desilamine (0.25 mL, 1.85 mmol) eklenmiştir ve karışımın sıcaklığı 110°C 'ye çıkarılmış ve bir gece boyunca karıştırılmıştır. Karışımın sıcaklığı oda sıcaklığına düşürülmüş ve saf su eklenmiştir ve organik faz ayrıştırılmıştır. Dietileter ile 3 kere ekstre edilmiştir. Toplanan organik faz Na_2SO_4 ile kurutulmuş ve döner buharlaştırıcı ile çözücü uzaklaştırılmıştır. Elde edilen bileşik 4-desil-4H-ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]pirol kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır (hegzan:diklorometan) (verim: % 90). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz), δ : 7.15 (d, 2H, $J=5.3$ Hz), 7.03 (d, 2H, $J=5.3$ Hz), 4.20 (t, 2H, $J=7.04$ Hz), 1.88 (m, 2H), 1.32 (m, 14H), 0.92 (t, 3H, $J=6.9$ Hz) $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz), δ : 129.1, 128.2, 125.3, 122.8, 111.0, 31.9, 27.0, 21.5, 14.1

Bileşik 94'ün Sentezi



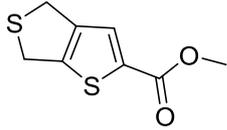
100 mL'lik, çift boyunlu bir balona manyetik bar ve bileşik 4-desil-4H-ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]pirol (380 mg) konulmuştur. Balon ısıtıcı karıştırıcı üzerinde 45 dk boyunca vakum altında tutulduktan sonra argon atmosferine alınmıştır. Tetrahidrofuran (15 mL) eklenmiştir ve reaksiyon sıcaklığı buz ile 0°C 'ye düşürülmüştür. Ardından *n*-BuLi (1.1 mL, 2.5M Hegzan içinde, 2.75 mmol) damla damla eklenmiştir. SnMe_3Cl (3 mL, 1M THF içinde, 3 mmol) 0°C 'de tek seferde eklenmiştir. 15 dk sonra sıcaklık ortam sıcaklığına getirilmiştir ve reaksiyon gece boyunca karıştırılmaya bırakılmıştır. Reaksiyon distile su ile durdurulmuştur ve dietileter ile ekstre edilerek organik faz ayrıştırılmıştır ve 4-desil-2,6-bis(trimetilstanil)-4H-ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]pirol Na_2SO_4 ile kurutulmuştur. Dietileter döner buharlaştırıcı ile düşük basınç altında uzaklaştırılmıştır, (verim: % 42). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz), δ : 7.00 (s, 2H), 4.18 (t, 2H, $J=7.1$ Hz), 1.86 (m, 2H), 1.25 (m, 14H), 0.88 (t, 3H, $J=6.73$ Hz), 0.4 (t, 18H)

Bileşik 96'nin Sentezi D. W. H. MacDowell; Timothy B. Patrick *J. Org. Chem.*, **1966**, 31 (11), pp 3592–3595



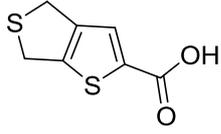
Argon atmosferi altında susuz çinko klorür (959 mg,) ün 0.83 mL klorodimetileter süspansiyonuna 8.30 mL klorodimetileter içerisinde bileşik metil tiyofen2-karboksilat (1.00 g, 7.17 mmol) çözeltisi, 15 dakikada, damla damla eklenmiştir. Ekleme sırasında sıcaklık yavaşça 50 C ye çıkartılmış ve çözelti 6 saat boyunca kaynatılmıştır. Çözeltinin rengi bu süre boyunca saydamdan koyu kırmızıya dönmüştür. Daha sonra çözeltinin ısı oda sıcaklığına düşürülüp buzun içerisine dökülmüştür. Bu çözelti 1 saat boyunca karıştırılmış, soğuk su ile filtre edilmesinin ardından ve oluşan sarı katı ürün toplanmış ve petrol eteri ile tekrar kristallendirilmiştir. Beyaz kristaller (700 mg, % 41) vakum ile kurutulmasının ardından saklama kabına alınmıştır. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.64 (s, 1H), 4.71 (s, 1H), 4.52 (s, 1H), 3.81 (s, 1H). ¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃): δ(ppm) 161.8, 137.1, 134.8, 132.9, 52.4, 37.4, 37.1.

Bileşik 97'nin Sentezi (D. W. H. MacDowell; Timothy B. Patrick *J. Org. Chem.*, **1966**, 31 (11), pp 3592–3595)



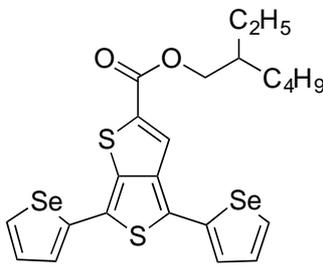
10 mL CH₃OH içerisindeki bileşik metil 4,5-bis(klorometil)tiyofen-2-karboksilat (200 mg, 0.8 mmol) çözeltisi kaynayan kadar ısıtıldıktan sonra 7 mL CH₃OH içerisinde Na₂S (221 mg, 0.9 mmol) çözeltisi damla damla eklenmiştir. Çözelti 5 saat boyunca karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutulmuş ve oluşan katı parçacıkları filtre edilmiştir. Çözücü düşük basınç altında bir miktar uzaklaştırılıp kalan çözelti saf su ile yıkanmıştır. Toplanan organik faz susuz MgSO₄ ile kurutulup filtre edildikten sonra tekrar düşük basınç altında çözücüsü uzaklaştırılmıştır. Oluşan katı parçacıkları silika jel kolon kromatografisi (yürütücü faz: 2 DCM:1 Hekzan) ile saflaştırılmıştır. Reaksiyon % 18 verimle gerçekleşmiş olup elde edilen beyaz katı bileşik metil 4,6-dihidrothieno[3,4-b]tiyofen-2-karboksilat'ın miktarı 30 mg dır. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.40 (s, 1H), 4.17 – 4.04 (m, 2H), 4.02 – 3.91 (m, 2H), 3.80 (s, 3H). ¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 162.2, 146.6, 143.9, 137.0, 127.8, 52.1, 33.48, 33.13

Bileşik 98'in Sentezi D. W. H. MacDowell; Timothy B. Patrick *J. Org. Chem.*, **1966**, 31 (11), pp 3592–3595



İki boyunlu reaksiyon balonuna bileşik metil 4,6-dihidrotiyeno[3,4-b]tiyofen-2-karboksilat (300 mg, 1.50 mmol) ve hazırlanan 1 M NaOH/MeOH çözeltisi eklenmiş ve 20 saat boyunca 65 °C de Argon altında karıştırılmıştır. Soğutulan karışım 25 mL saf suyun içerisine dökülüp organik kalıntılardan kurtulmak için petrol eteri ile ekstraksiyon yapılmıştır. Ardından su fazına konsantre HCl eklenmiştir. Oluşan katı kristalleri toplanmış ve kurutulmasından sonra %10 luk diklorometan/metanol çözücü sistemi kullanılarak silika doldurulmuş gözenekli filtreden süzümüştür. (%77 verim) ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.54 (s, 1H), 4.26 (t, 2H), 4.09 (t, 2H). ¹³C NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 162.8, 145.9, 143.9, 138.3, 127.8, 32.8, 32.4.

Bileşik 100'ün Sentezi (Fan, J. et. al. *Polymer* **2016**, 82, 228)



50 ml lik iki ağızlık reaksiyon balonuna 3 defa sırasıyla argon ve vakum uygulanmasının ardından 300 mg tributyl(selenophen-2-yl)stannane, (300 mg, 0.714 mmol), 20 ml kuru tolyen içerisindeki 2-etilhekzil 4,6-dibromotiyeno[3,4-b]tiyofen-2-karboksilat (100 mg, 0.22 mmol) a eklenmiştir. Bu çözeltiye tetrakis(trifenilfosfin)paladyum (25.4 mg, 0,002 mmol) katalizatörü eklenmiş ve 20 saat boyunca 110 °C de karıştırılmıştır. Çözelti oda sıcaklığına düşürülüp elde edilen ürünün çözücüsü düşük basınç altında uzaklaştırılmıştır. Elde edilen katı silika jel kolon kromatografisi (yürütücü faz: 50 hegzan:1 etil asetat) ile saflaştırılmıştır ve turuncu renkli katı ürün (70 mg,%60 verim) elde edilmiştir. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.01 (d, *J* = 5.5 Hz, 2H), 7.88 (s, 1H), 7.42 (m, 2H), 7.30 (m, 2H), 4.27 (d, *J*=5.84 Hz, 2H), 1.79 – 1.68 (m, 1H), 1.46 – 1.32 (m, 8H), 0.99 – 0.89 (m, 6H). ¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm): 162.86, 141.76, 140.09, 139.90, 136.54, 131.52, 130.86, 130.57 (d, *J* = 4.3 Hz), 129.84, 127.17, 125.97, 124.29, 124.02, 68.37, 38.94, 30.61, 29.05, 24.06, 23.06, 14.17, 11.18.

4.2. Hücre Fabrikasyonu için Genel Deneysel Kısım

4.2.1 ITO Tabanlı Düz Mimariye Sahip Güneş Gözelerinin Üretimi

Düz mimariye sahip güneş gözelerinde Cam/ ITO/ PEDOT:PSS/ donör:akseptör / LiF/ Al cihaz mimarisi kullanılmıştır. ITO kaplı cam hidroklorik asit ve nitrik asit ile aşındırılmaktadır. Aşındırılan ITO kaplı camlar ultrasonik banyoda sırasıyla toluen, deterjanlı su, saf su, aseton ve izopropil alkol içerisinde temizlenmektedir. Azot gazı yardımıyla ITO'lar kurutulur. Temizliğin son aşaması olan oksijen plazma temizliği ile ITO'nun yüzeyindeki organik

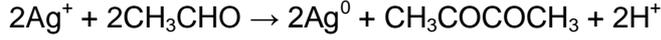
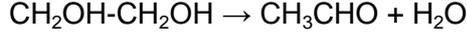
safsızlıklar uzaklaştırılmaktadır. Boşluk aktarma tabakası olarak görev yapan PEDOT:PSS, temizlenen ITO'lara dönel kaplama yöntemiyle kaplanır. Suyu uzaklaştırmak için ITO'lar 140°C de 15 dakika kurutulur. Donör olarak görev yapan polimerler ile akseptörler uygun çözücülerde çözülerek farklı oranlarda karıştırılır. Polimer ve akseptör karışımından oluşan aktif tabaka çözeltisi eldivenli kabin sistemi ($O_2 < 0.1 \text{ ppm}$, $H_2O < 0.1 \text{ ppm}$) içinde dönel kaplama yöntemiyle kaplanmaktadır. Aktif tabaka üzerine metal buharlaştırma çemberinde LiF ve Al metalleri buharlaştırmaktadır.



Figür 75. Eldivenli kabin sistemleri

4.2.2. Gümüş Nanotel Tabanlı Düz Mimariye Sahip Güneş Gözelerinin Üretimi

Proje kapsamında ITO kaplı anot elektrot yerine gümüş nanoteller de kullanılmıştır. Bu güneş gözelerinde Cam/ Ag nanotel/ PEDOT:PSS/ donör:akseptör/ LiF/ Al cihaz mimarisi kullanılmıştır. Gümüş (Ag) nanoteller poliol yöntemi ile üretilmektedir. Poliol yönteminde gümüş kaynağı olarak gümüş nitrat ($AgNO_3$, Sigma 99.5%), stabilize edici polimer olarak polivinylpyrrolidone (PVP, Sigma molekül ağırlığı = 55,000) ve hem çözücü hem de indirgeyici olarak da etilen glikol (EG, Sigma) kullanılmaktadır. PVP (500 mg) ve NaCl (7 mg) içeren EG (10 mL) çözeltisi yağ banyosuna daldırılıp sıcaklığı 170 °C' ye gelene kadar beklenmektedir. Bu sırada 100 mg $AgNO_3$ içeren 5 mL EG çözeltisi şırıngaya çekilip pompaya uygun şekilde yerleştirilmektedir. Deneyde besleme hızı 5 mL/saat, sıcaklık 170 °C, PVP: $AgNO_3$ molar oranı 7.5:1, tuz miktarı 12 μM ve karıştırma hızı da 1000 rpm olarak uygulanmıştır. Damlatma işleminin başlamasıyla gümüş nanoparçacıklar oluşmaktadır. PVP, (100) düzlemini kaplarken indirgenmiş Ag atomları da aktif (111) düzleminde birikmektedir. Böylelikle <110> yönlü büyümeyle nanoparçacıklar gümüş nanotel halini almaktadır. Ayrıca üretim sırasında nanotel olamayan gümüş nanoparçacıklar da büyüyerek istenmeyen yan ürünleri oluşturmaktadır. Gümüş nanotel oluşumu aşağıdaki zincirleme reaksiyon sonrası gerçekleşmektedir.



Sentez sonrasında elde edilen çözelti, sentez süresince oluşan yan ürünlerin ve organik kalıntıların uzaklaştırılması için santrifüj edilir. İki aşamalı santrifüj işlemi, ilk olarak 10 dakika boyunca 7000 rpm hızda aseton kullanılarak, sonrasında 10 dakika boyunca 7000 rpm hızla etanol kullanılarak tamamlanır. Santrifüjden sonra gümüş nanoteller püskürtmeli kaplama çözeltisi oluşturmak amacıyla etanole alınır.

ITO elektrotların temizlenmesinde kullanılan temizlik aşamaları camlar için aynen uygulanmaktadır. Temizlenen cam alttaşların üzerine gümüş nanotel etanol çözeltisi kullanılarak püskürtmeli kaplama yöntemiyle kaplanmaktadır. Sıcaklığı 200 °C olan fırında 20 dakika süreyle numuneler tavlanmaktadır. Gümüş nanotel alt kontakların hazırlanmasının ardından, 1:1 oranındaki PEDOT:PSS (1,3 - %1,7) isopropanol çözeltisi süzülükten sonra 1000 rpm'de 45 saniye süreyle dönel kaplama cihazı kullanılarak kaplanmaktadır. Kaplanan numuneler suyun buharlaşması için 20 dakika süreyle 110 °C'deki ısıtıcının üzerinde bekletilmektedir. Donör olarak görev yapan polimerler ile akseptörler uygun çözücülerde çözülerek farklı oranlarda karıştırılmaktadır. Polimer ve akseptör karışımından oluşan aktif tabaka solusyonu eldivenli kabin sistemi ($\text{O}_2 < 0.1\text{ppm}$, $\text{H}_2\text{O} < 0.1\text{ppm}$) içinde dönel kaplama yöntemiyle kaplanmaktadır. Aktif tabaka üzerine metal buharlaştırma çemberinde LiF ve Al metalleri buharlaştırmaktadır.

4.2.3 Ters Mimariye Sahip Güneş Gözelerinin Üretimi

Ters mimariye sahip güneş gözelerinde Cam/ ITO/ ZnO/ donör:akseptör/ MoO_3 / Ag cihaz mimarisi kullanılmıştır. ITO kaplı cam hidroklorik asit ve nitrik asit ile aşındırılmaktadır. Aşındırılan ITO kaplı camlar ultrasonik banyoda sırasıyla toluen, deterjanlı su, saf su, aseton ve izopropil alkol içerisinde temizlenmektedir. Azot gazı yardımıyla ITO'lar kurutulur. Temizliğin son aşaması olan oksijen plazma temizliği ile ITO'nun yüzeyindeki organik safsızlıklar uzaklaştırılmaktadır. Temizlenen altlıklar çinko oksit (ZnO) ince filmler ile kaplanmaktadır. Bu amaçla bir gün öncesinden, ZnO başlangıç çözeltisi için 0,4 gram çinko asetat dihidrat ve 0,10 mL etanolamin, 5 mL 2-metoksietanol içinde oda sıcaklığında karıştırılmaktadır. Temizlenen ITO kaplı alttaşların üzerine 4000 rpm hızla 60 saniye dönel kaplama yöntemiyle kaplanmaktadır. Ardından kaplanan bu altlıklar 150 °C'de 20 dakika kurutulmaktadır. Donör olarak görev yapan polimerler ile akseptörler uygun çözücülerde

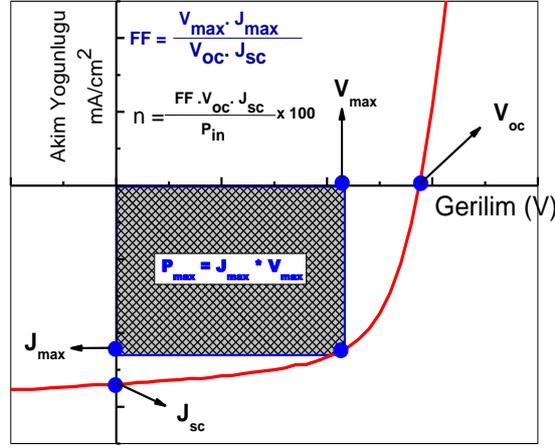
çözülerek farklı oranlarda karıştırılır. Polimer ve akseptör karışımından oluşan aktif tabaka solusyonu eldivenli kabin sistemi ($O_2 < 0.1 \text{ ppm}$, $H_2O < 0.1 \text{ ppm}$) içinde dönel kaplama yöntemiyle kaplanmaktadır. Aktif tabaka üzerine metal buharlaştırma çemberinde MoO_3 , Ag metalleri buharlaştırmaktadır.

4.2.3 Ters Mimariye Sahip Yarı Şeffaf Güneş Gözelerinin Üretimi

Yarı şeffaf güneş gözelerinin üretimi için proje kapsamında farklı elektrot malzemeleri ve kalınlıkları kullanılmış ve optimize edilmiştir. Yapılan optimizasyon çalışmaları sonucunda 5nm MoO_3 /12nm Ag ve 4nm MoO_3 /10nm Ag/ 30nm MoO_3 elektrotlarla çalışmalara devam edilmiştir. Bu cihazlarda mimari Cam/ ITO/ ZnO/ donör:akseptör/ MoO_3 (5nm)/ Ag(12nm) ve Cam/ ITO/ ZnO/ donör:akseptör/ MoO_3 (4nm)/ Ag(10nm)/ 30nm MoO_3 şeklindedir. Bunun yanısıra yarı şeffaf cihazlar gümüş nanotel elektrotlarla da üretilmiştir. Ag nanotel ince filmleri homojen olarak taşımak amacıyla polidimetilsiloksan (PDMS) ile kaplamanın cam yüzeyinden kaldırılarak, cihaz üzerine oturtulması denenmiştir. Üst kontaklar cam üzerine kapton bantla maske yapılarak, Ag nanotelle püskürtmeli kaplama yöntemi ile kaplanmaktadır. PDMS hazırlanırken, 12:1 oranında silikon elastomer bazı ile kür kimyasalı karıştırılmaktadır. İçerisinde karışma sonucu oluşan baloncukları yok etmek amacıyla PDMS vakumlu fırında yarım saat tutulmaktadır. Elde edilen yapı, Ag nanotel kaplı camlara dönel kaplama yöntemiyle 500 rpm hızla 40 saniye süreyle kaplanmaktadır. Ardından kaplanan numuneler 160 °C'deki fırında 20 dakika süreyle tutulmaktadır. Fırından çıkartılan numuneler sıcak su içerisinde bir tarafından cımbız ile tutularak kaldırılmıştır. İşlem sonucunda, Ag nanoteller cam yüzeyinden başarıyla kaldırılarak PDMS yüzeyine aktarılmaktadır. Aktif tabaka üzerine PEDOT:PSS solusyonu dönel kaplama yöntemiyle kaplanmaktadır. PEDOT:PSS kaplanan alttaşlar 100°C ye ısıtılmış ısıtıcı üzerinde 3 dakika ısıtılmaktadır. PDMS-Ag nanoteller alttaşlar sıcakken cihaza yapıştırılıp, PDMS filmlerin üzerinden sert silindirik bir cisimle sertçe bastırarak geçilmiştir. Nihai cihaz mimarisi Cam/ ITO/ ZnO/ donör:akseptör / PEDOT:PSS/ Ag nanotel-PDMS şeklindedir.

4.2.4 Güneş Gözelerinin I-V Karakterizasyonu

Cihazların akım yoğunluğu voltaj karakteristikleri güneş simulatorsu altında incelenmektedir. Güneş simulatorsu ile AM 1.5'te aydınlatılma yapılmaktadır ve elde edilen akım-gerilim eğrisinden kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}) ve açık devre gerilimi (V_{oc}), dolun faktörü (FF), güç çevirim verimi (PCE veya η) hesaplanmaktadır. Yukarıda bahsedilen tüm prosesler azot atmosferli eldivenli kabin sistemleri içerisinde gerçekleştirilmiştir.



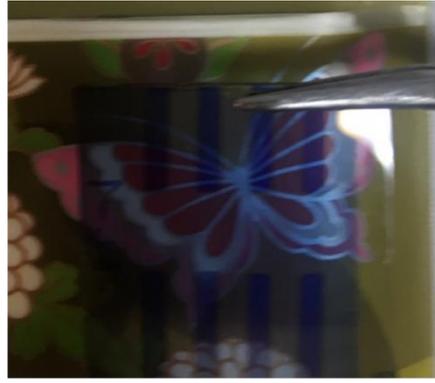
Figür 76. Güneş hücresi akım yoğunluğu voltaj eğrisi ve verim hesaplama formülü

5. SONUÇ

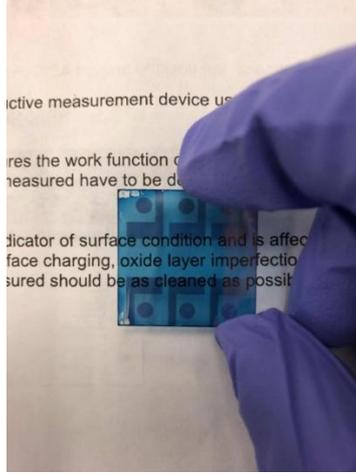
Proje kızılötesi bölgede (NIR) soğurma yapabilen malzemeleri içeren, ışık geçirgenliği olan (yarı-şeffaf) ve %5 verime sahip organik güneş hücrelerinin üretimini hedeflemiştir. Proje kapsamında 1) Özgün NIR bölgede soğurma yapan polimerlerin sentezi, 2) Bu polimerler kullanılarak standart ve yarı-şeffaf hücrelerin üretilmesi ve 3) Bu polimerlerin görünür bölgede soğurma yapan yüksek verimli ticari polimerlerle üçlü karışımlarının standart ve yarı-şeffaf hücrelerinin üretilmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Bu hedef doğrultusunda birçok yeni malzeme tasarlanmış ve 20'nin üzerinde polimerin sentezi proje kapsamında başarıyla gerçekleştirilmiştir. Bu polimerlerin hepsinin özgün olmasının yanısıra kullanılan bazı donör ve akseptör ünitelerde literatürde ilk defa bu proje kapsamında sentezlenmiştir. Özgün polimerlerden önemli bir kısmının tasarım prensiplerimize uygun olarak NIR bölgede güçlü soğurma yaptığı gözlemlenmiştir. Sentezlenen raslantısal polimerlerden bazıları %4'ün üzerinde verimler göstermiştir ve optimizasyon çalışmaları devam etmektedir. Bu yapıların %7 bandının üzerinde verimlere ulaşacağı öngörülmektedir. Özgün polimerlerden **P3** %6'nın üzerinde verim göstermiş ve NIR bölgede soğurma yapabilen ve yüksek cihaz performansı gösteren polimerler arasında önemli bir yere sahip olmuştur. Özgün polimerlerden **P19** ve literatürde görünür bölgede soğurma yaptığı ve yüksek verimler verdiği bilinen polimer PBDTTT-EFT kullanılarak hazırlanan üçlü güneş hücreleri %7,65'lik önemli verimlere ulaşmıştır. Bu sistem kullanılarak hazırlanan yarı-şeffaf güneş hücrelerinde ise proje hedefine uygun olacak bir şekilde %4,83'lük önemli bir verim elde edilmiştir. Bu cihaz insan gözünün en hassas olduğu 550 nm'de %21 ışık geçirgenliğine sahiptir.



Bu çalışmalara ek olarak proje yazım sırasında henüz literatürde yeni yeni kendine önemli yer edinen ve o dönemde ticari olarak ulaşılamayan fulleren olmayan akseptörlerle (NFA) ilgilide projenin son döneminde önemli çalışmalar yürütülmüştür. Ticari olarak artık ulaşılabilen NFA'lerden bazıları NIR bölgede önemli soğurma yapmaktadır. Bu sebeple NIR bölgede soğurma yapan ticari bir NFA (ITIC) ve ticari PBDTTT-EFT polimeri kullanılarak yarı-şeffaf güneş hücreleri üretilmiş ve proje hedefine tam uygun olacak şekilde %5,39 verimde güneş hücreleri üretilmiştir. Bu cihaz insan gözünün en hassas olduğu 550 nm'de %37 ışık geçirgenliğine sahiptir.



Buna çalışmaya ek olarak King Abdullah University of Science and Technology'de görevli olan Dr. Derya Baran ile kurulan ortaklık üzerinden gerçekleştirilen çalışmalarda PBDTTT-EFT polimeri ve farklı bir NFA (ITIC-M) kullanılarak %6,45 verimde yarı-şeffaf güneş hücreleri üretilmiştir. Bu cihazda insan gözünün hassas olduğu bölgede (370 nm den 730 nm'ye kadar) ortalama görünür transmittans (AVT) %36'ya kadar ulaşmaktadır.



Bu çalışma literatürde verim ve AVT değerleri göz önüne alındığında en iyi sonuçlardan birine işaret etmektedir. Optimizasyonlar ve iyileştirmeler devam etmektedir ve yakın zamanda bu iki çalışmayı içeren bir makale hazırlanacaktır.

Proje kapsamında sentezi tamamlanan ve önemli özgünlüğe sahip olan bir dizi polimer bulunmaktadır. Bunların başında **P7** ve **P8** gelmektedir. Önümüzdeki dönemde bu polimerlerin için çok detaylı güneş hücresi çalışmaları gerçekleştirilecektir. Sonuç olarak önemli başarıların elde edildiği bu projeden önümüzdeki yıl içinde yeni ürünler ve yeni heyecanlı sonuçların çıkacağı düşünülmektedir.

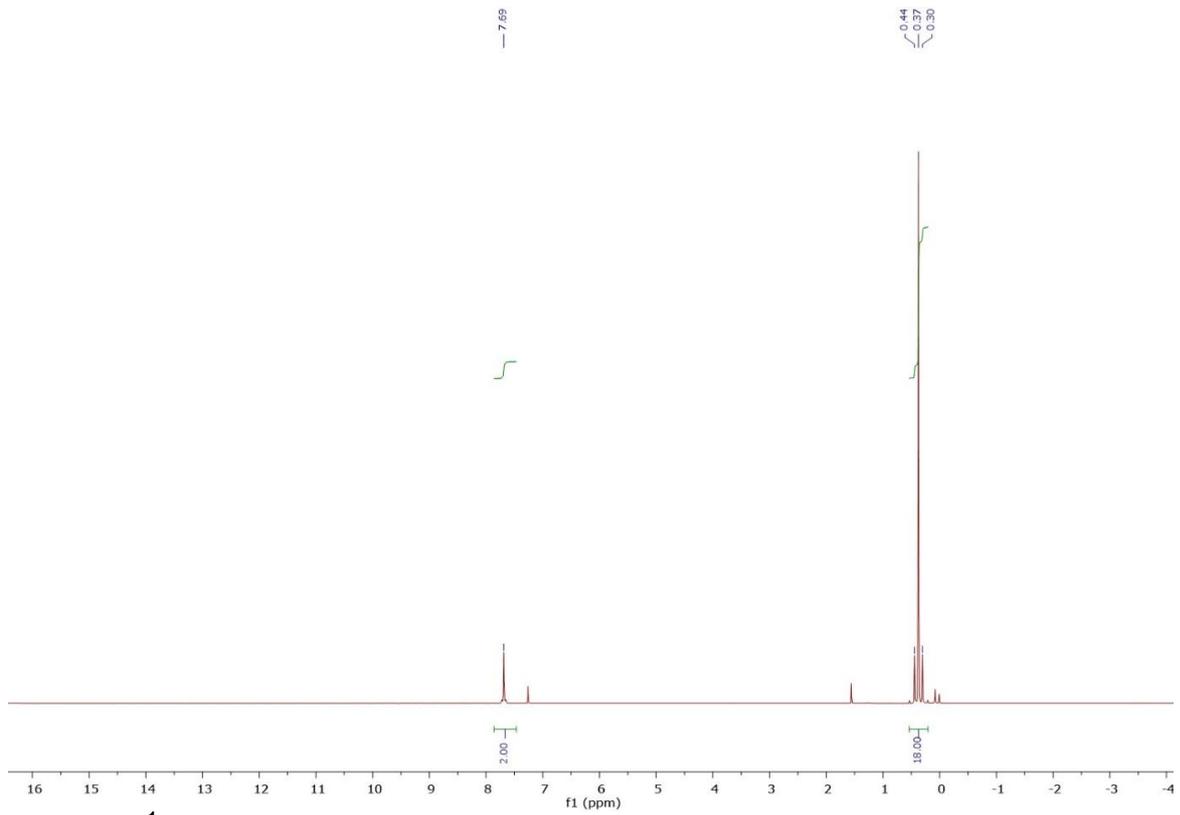
REFERANSLAR

1. Tang, C.W. 1986, "Two-layer organic photovoltaic cell" *Appl. Phys. Lett.* 48, 183–185.
2. Yu, G., Gao, J., Hummelen, J.C., Wudl, F., & Heeger, A.J. 1995, "Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions" *Science* (80). 270, 1789–1791.
3. Knight, B., Hummelen, J., F, L., & Wudl, F. 1995," Preparation and Characterization of Fulleroid and Methanofullerene Derivatives" *J. Org. Chem* 60, 532–538.
4. Wienk, M.M., Kroon, J.M., Verhees, W.J.H., Knol, J., Hummelen, J.C., van Hal, P.A., & Janssen, R.A.J. 2003, "Efficient Methano[70]fullerene/MDMO-PPV Bulk Heterojunction Photovoltaic Cells" *Angew. Chemie Int. Ed.* 42, 3371–3375.
5. Dang, M.T., Hirsch, L., & Wantz, G. 2011 "P3HT:PCBM, best seller in polymer photovoltaic research" *Adv. Mater.* 23, 3597–3602.
6. Guo, X., Cui, C., Zhang, M., Huo, L., Huang, Y., Hou, J., & Li, Y. 2012, "High efficiency polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene)/indene-C70 bisadduct with solvent additive" *Energy Environ. Sci.* 5, 7943.
7. Holliday, S., Ashraf, R.S., Wadsworth, A., Baran, D., Yousaf, S.A., Nielsen, C.B., Tan, C.-H., Dimitrov, S.D., Shang, Z., Gasparini, N., Alamoudi, M., Laquai, F., Brabec, C.J., Salleo, A., Durrant, J.R., & McCulloch, I. 2016, "High-efficiency and air-stable P3HT-based polymer solar cells with a new non-fullerene acceptor" *Nat. Commun.* 7, 11585.
8. Mühlbacher, D., Scharber, M., Morana, M., Zhu, Z., Waller, D., Gaudiana, R., & Brabec, C. 2006, "High photovoltaic performance of a low-bandgap polymer" *Adv. Mater.* 18, 2884–2889.
9. Peet, J., Kim, J.Y., Coates, N.E., Ma, W.L., Moses, D., Heeger, A.J., & Bazan, G.C. 2007, "Efficiency enhancement in low-bandgap polymer solar cells by processing with alkane dithiols" *Nat. Mater.* 6, 497–500.
10. Liang, Y., Wu, Y., Feng, D., Tsai, S.-T., Son, H.-J., Li, G., & Yu, L. 2008 "Development of New Semiconducting Polymers for High Performance Solar Cells" *J. Am. Chem. Soc.* 131, 56–57.
11. Chen, H.-Y., Hou, J., Zhang, S., Liang, Y., Yang, G., Yang, Y., Yu, L., Wu, Y., & Li, G. 2009, "Polymer Solar Cells with Enhanced Open-Circuit Voltage and Efficiency". *Nat. Photonics* 3, 649–653.
12. Liang, Y., Xu, Z., Xia, J., Tsai, S.T., Wu, Y., Li, G., Ray, C., & Yu, L. 2010, "For the bright future-bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4%" *Adv. Mater.* 22, 135–138.

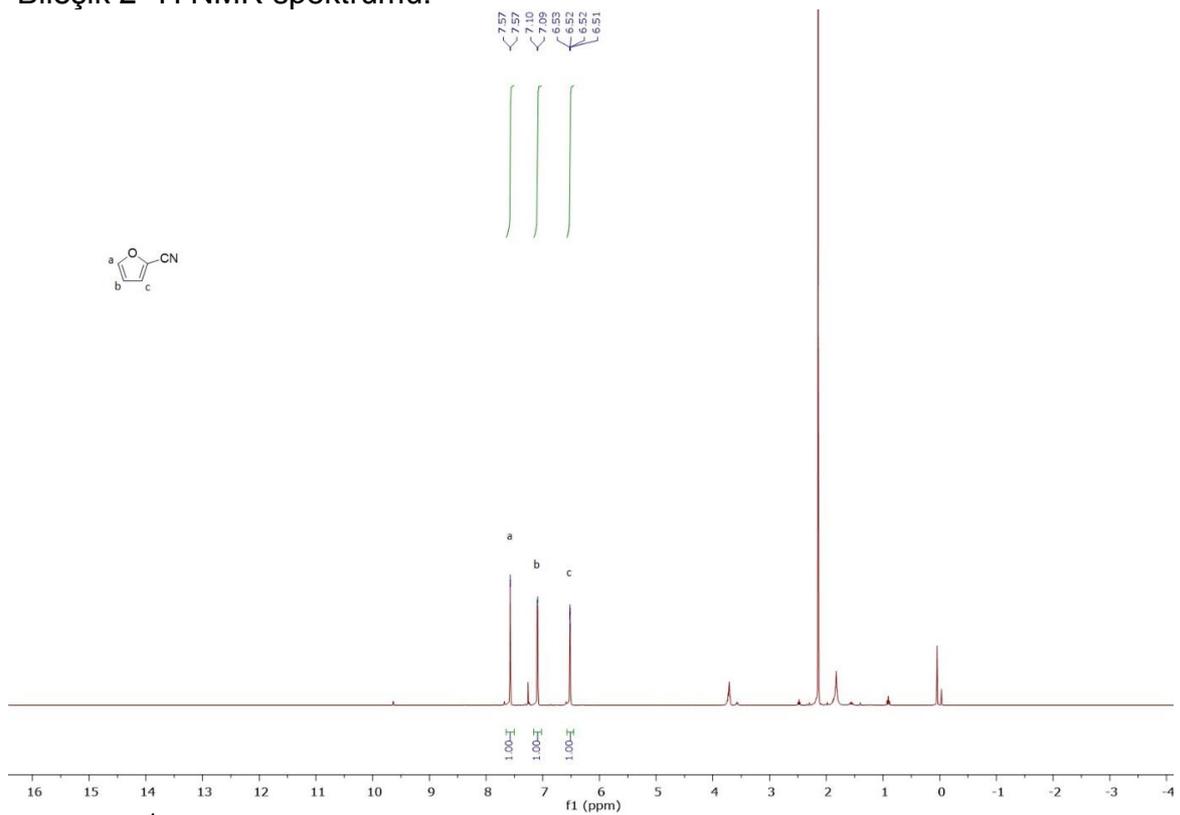
13. He, Z., Zhong, C., Su, S., Xu, M., Wu, H., & Cao, Y. 2012, "Enhanced Power-Conversion Efficiency in Polymer Solar Cells Using an Inverted Device Structure Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure" *Nat. Photonics* 6, 591–595.
14. Holliday S., Li Y., Luscombe C.K., 2017, "Recent advances in high performance donor-acceptor polymers for organic photovoltaics", *Progress in Polymer Science*, 70, 34-51.
15. Ye, L., Zhang, S., Zhao, W., Yao, H., & Hou, J. 2014, "Highly efficient 2D-conjugated benzodithiophene-based photovoltaic polymer with linear alkylthio side chain" *Chem. Mater.* 26, 3603–3605.
16. He, Z., Xiao, B., Liu, F., Wu, H., Yang, Y., Xiao, S., Wang, C., Russell, T.P., & Cao, Y. 2015, "Single-junction polymer solar cells with high efficiency and photovoltage" *Nat. Photonics* 9, 174–179.
17. Li, Z., Jiang, K., Yang, G., Lai, J.Y.L., Ma, T., Zhao, J., Ma, W., & Yan, H., 2016, "Donor polymer design enables efficient non-fullerene organic solar cells" *Nat. Commun.* 7, 13094.
18. Meng, L., Zhang, Y., Wan, X., Li, C., Zhang, X., Wang, Y., Ke, X., Xiao, Z., Ding, L., Xia, R., Yip H., Cao, Y., Chen, Y., 2018, "Organic and solution-processed tandem solar cells with 17.3% efficiency", *Science*, 6407, 1094-1098.
19. Guo, F., Zhu, X., , Forberich, K., Krantz, J., Stubhan T., Salinas, M., Halik, M., Spallek, S., Butz B., Spiecker, E., Ameri, T., Li, N., Kubis, P., Guldi D.M., Matt G.M., Brabec, C.B., 2013, "ITO-Free and Fully Solution-Processed Semitransparent Organic Solar Cells with High Fill Factors", *Adv. Energy Mater.* 3, 1062–1067.
20. Yim, J.H., Joe, S., Pang, C., Lee, K.M., Jeong, H., Park, J., Ahn, J.M., de Mello, J.C., Lee, S., 2014, "Fully Solution-Processed Semitransparent Organic Solar Cells with a Silver Nanowire Cathode and a Conducting Polymer Anode", *ACS Nano*, 3, 2857–2863.
21. Upama, M.B., Wright, M., Elumalai, N.K., Mahmud, A., Wang, D., Xu, C., Uddin, A., 2017, "High-Efficiency Semitransparent Organic Solar Cells with Non-Fullerene Acceptor for Window Application", *ACS Photonics*, 4,9, 2327-2334.
22. Yiu, A. T., Beaujuge, P. M., Lee, O. P., Woo, C. H., Toney, M. F., Frechet, J. M. J., 2012, "Side-Chain Tunability of Furan-Containing Low-Band-Gap Polymers Provides Control of Structural Order in Efficient Solar Cells", *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 4, 2180-2185

EKLER

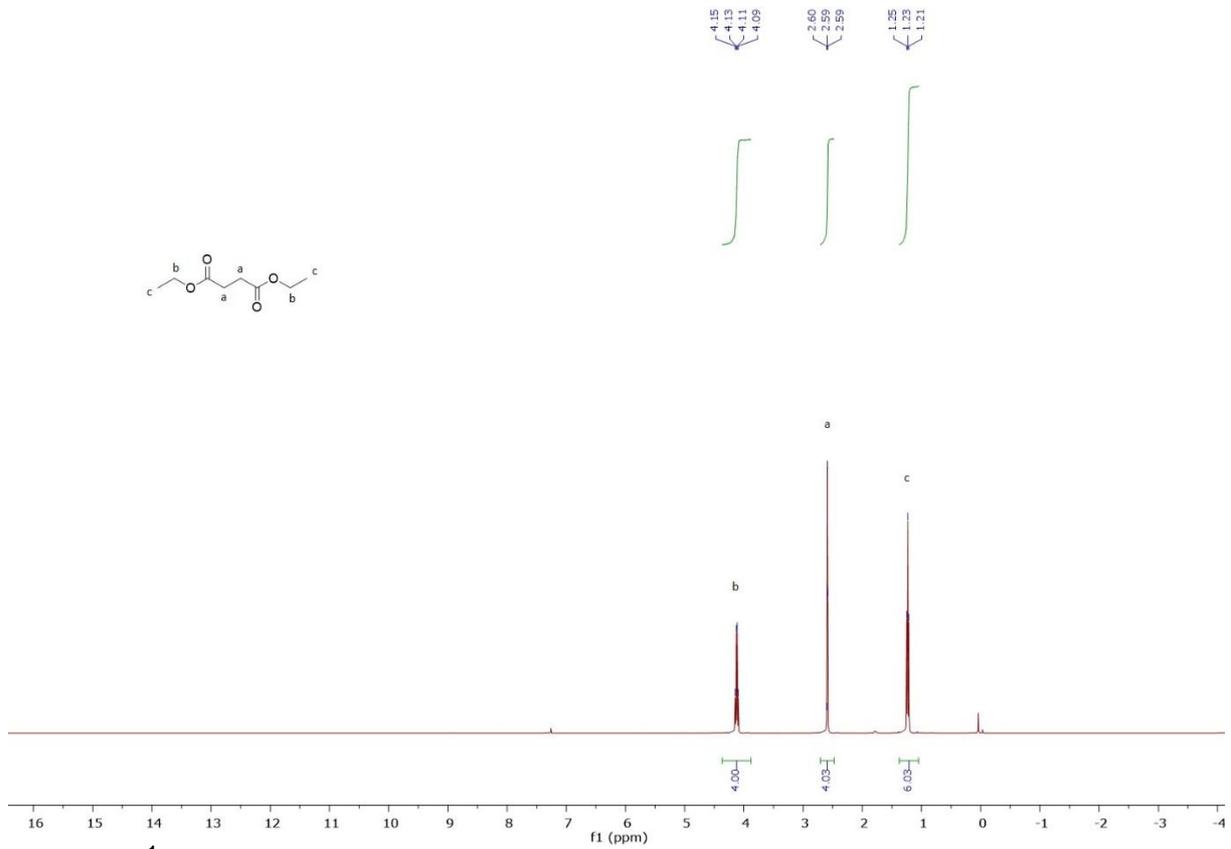
NMR SPEKTRUMLARI



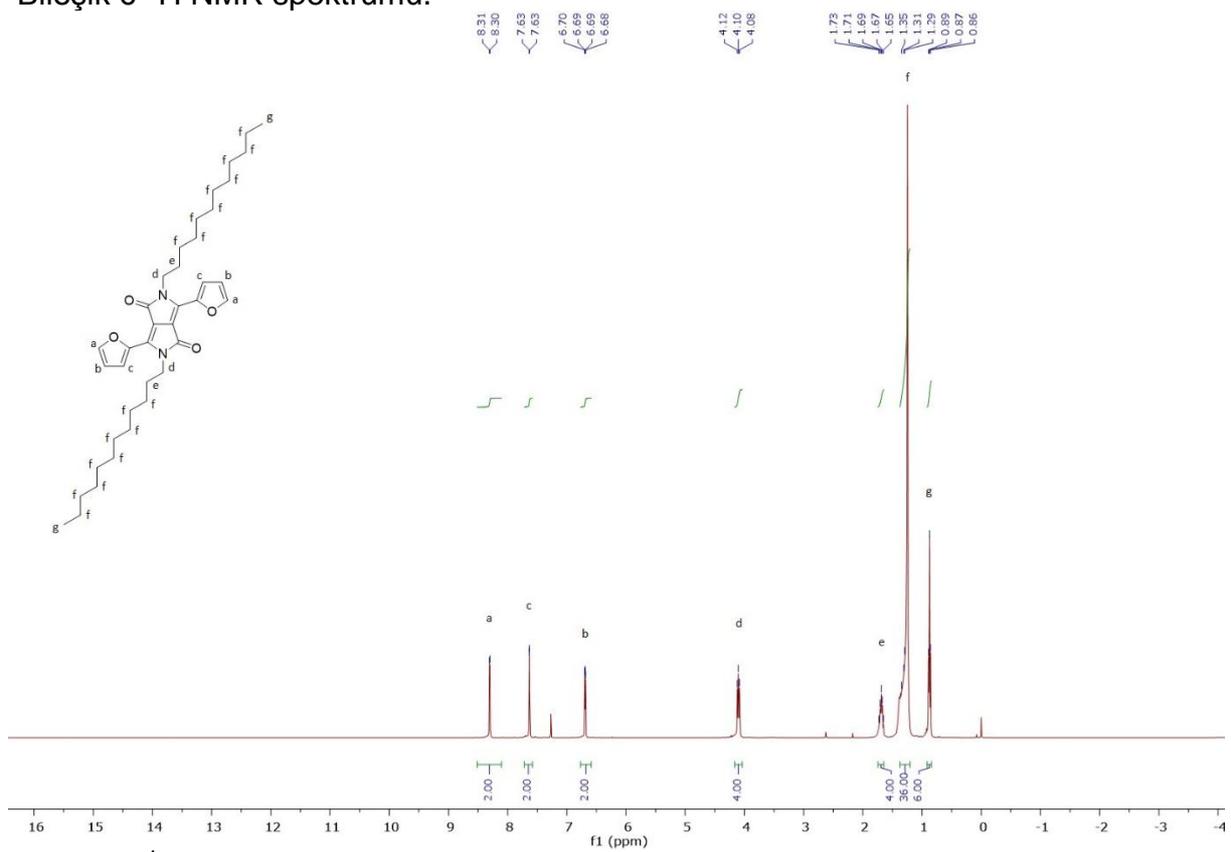
Bileşik 2 ^1H NMR spektrumu.



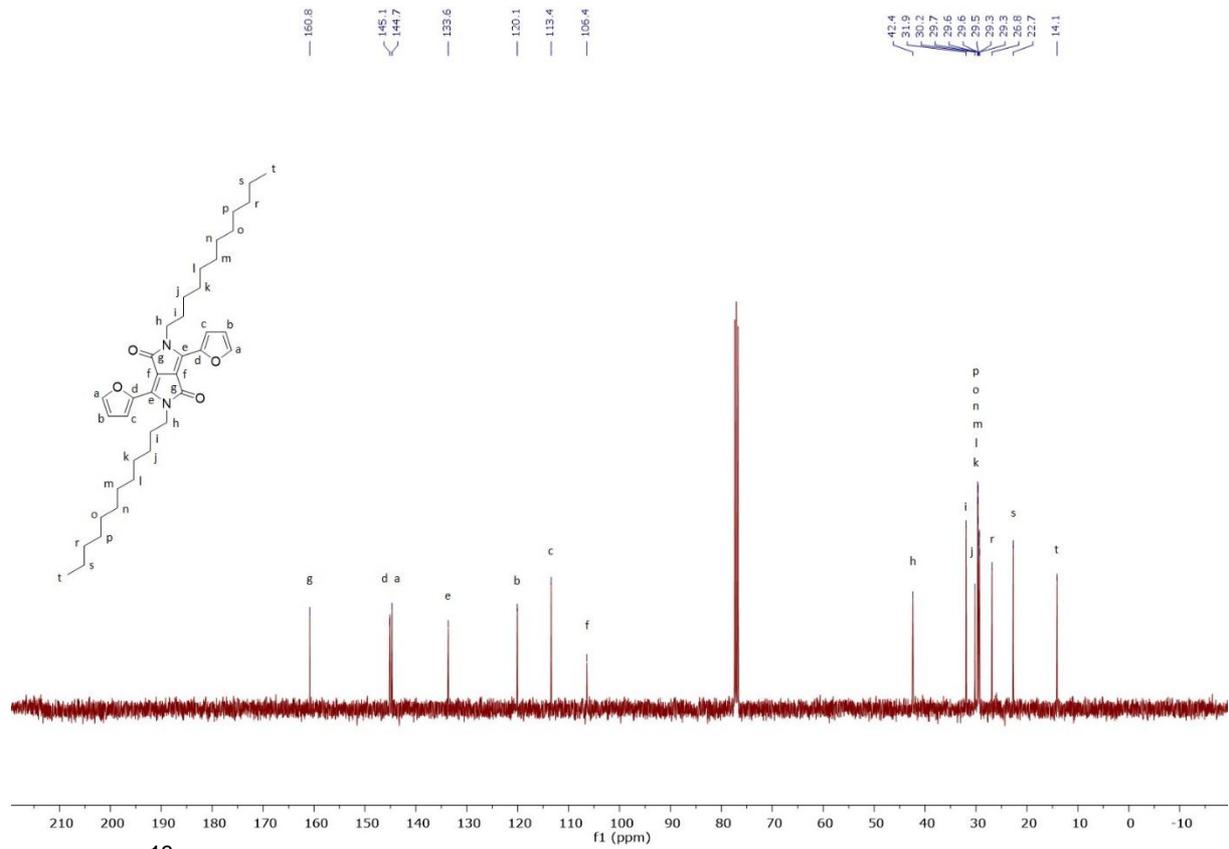
Bileşik 4 ^1H NMR spektrumu.



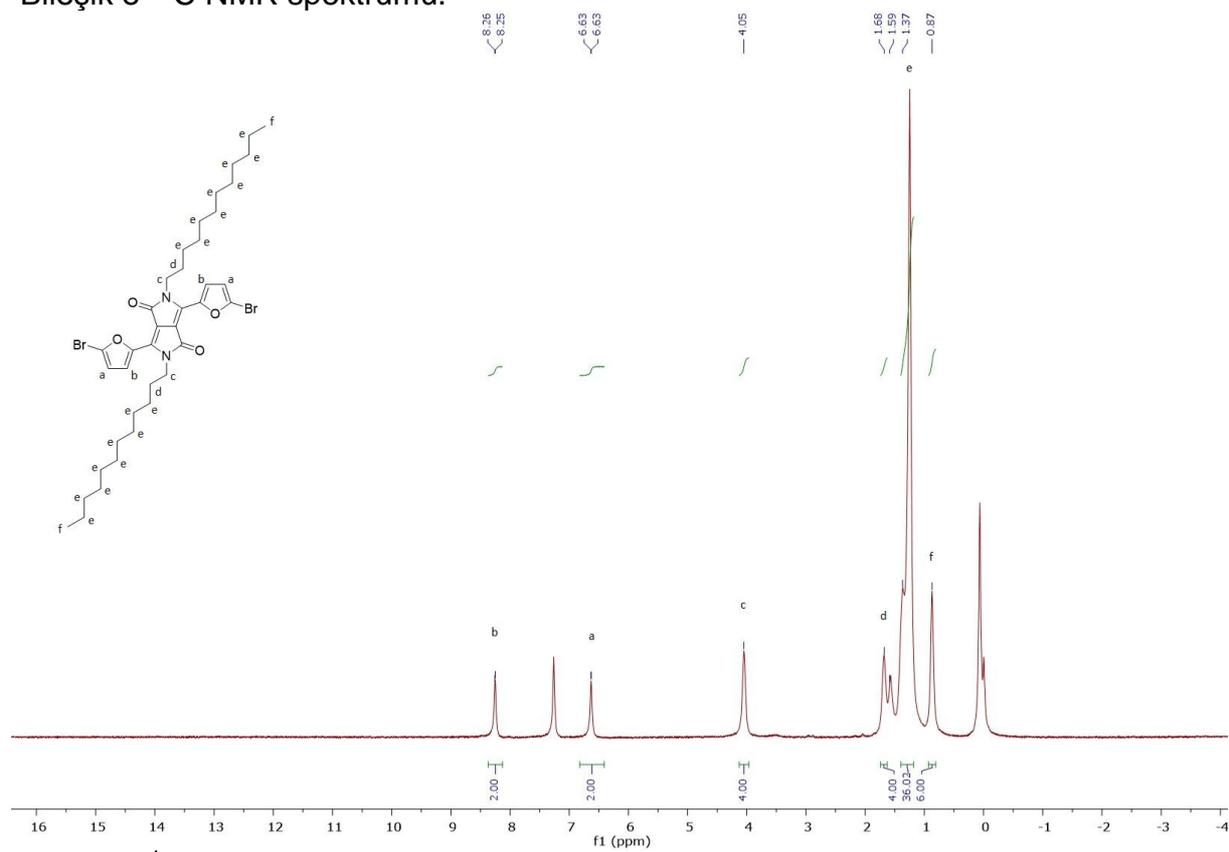
Bileşik 6 ^1H NMR spektrumu.



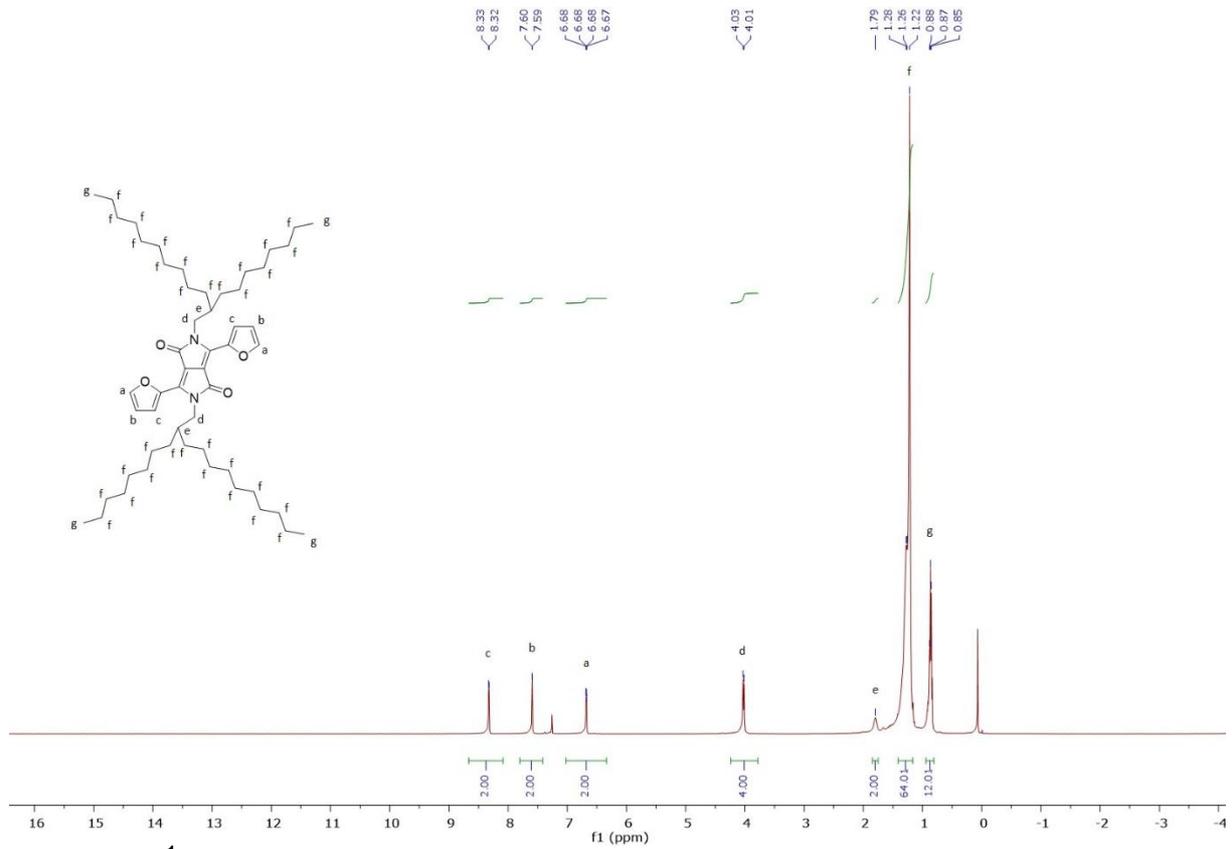
Bileşik 8 ^1H NMR spektrumu.



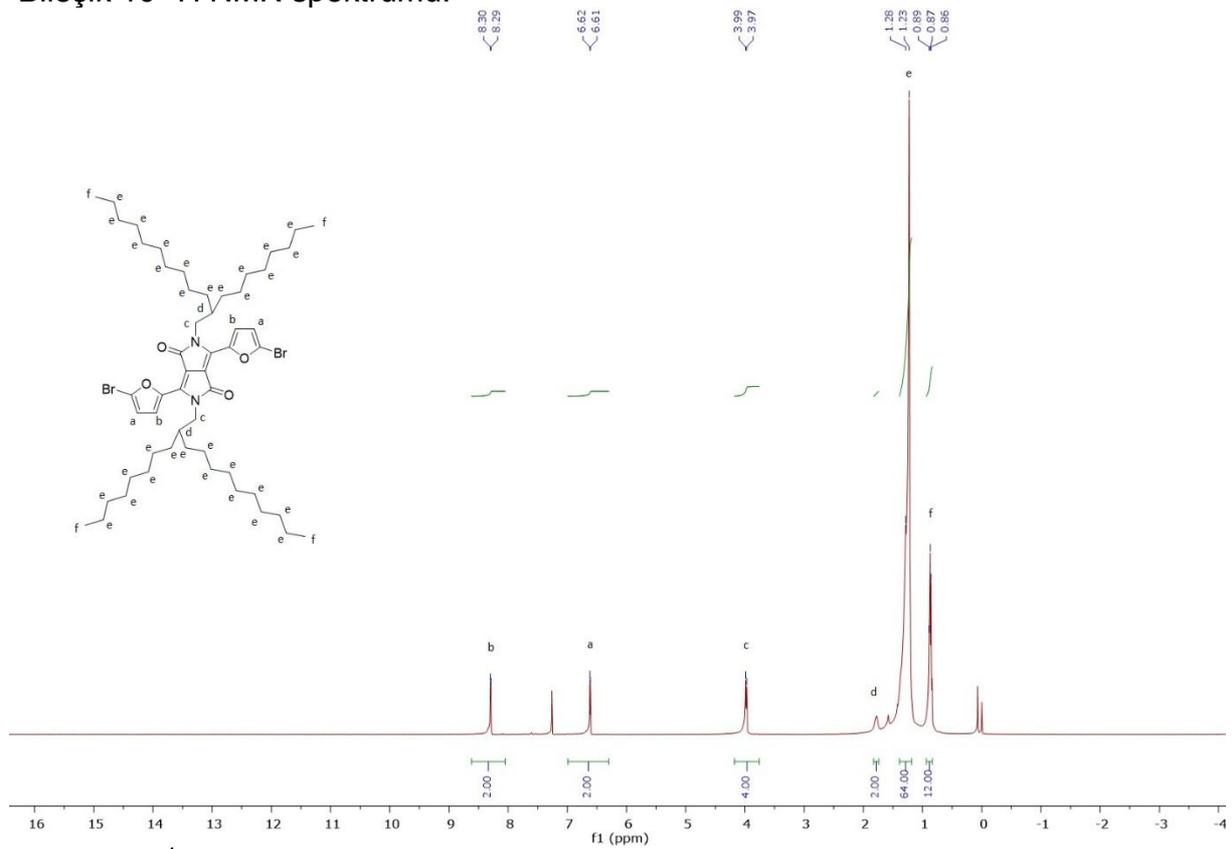
Bileşik 8 ^{13}C NMR spektrumu.



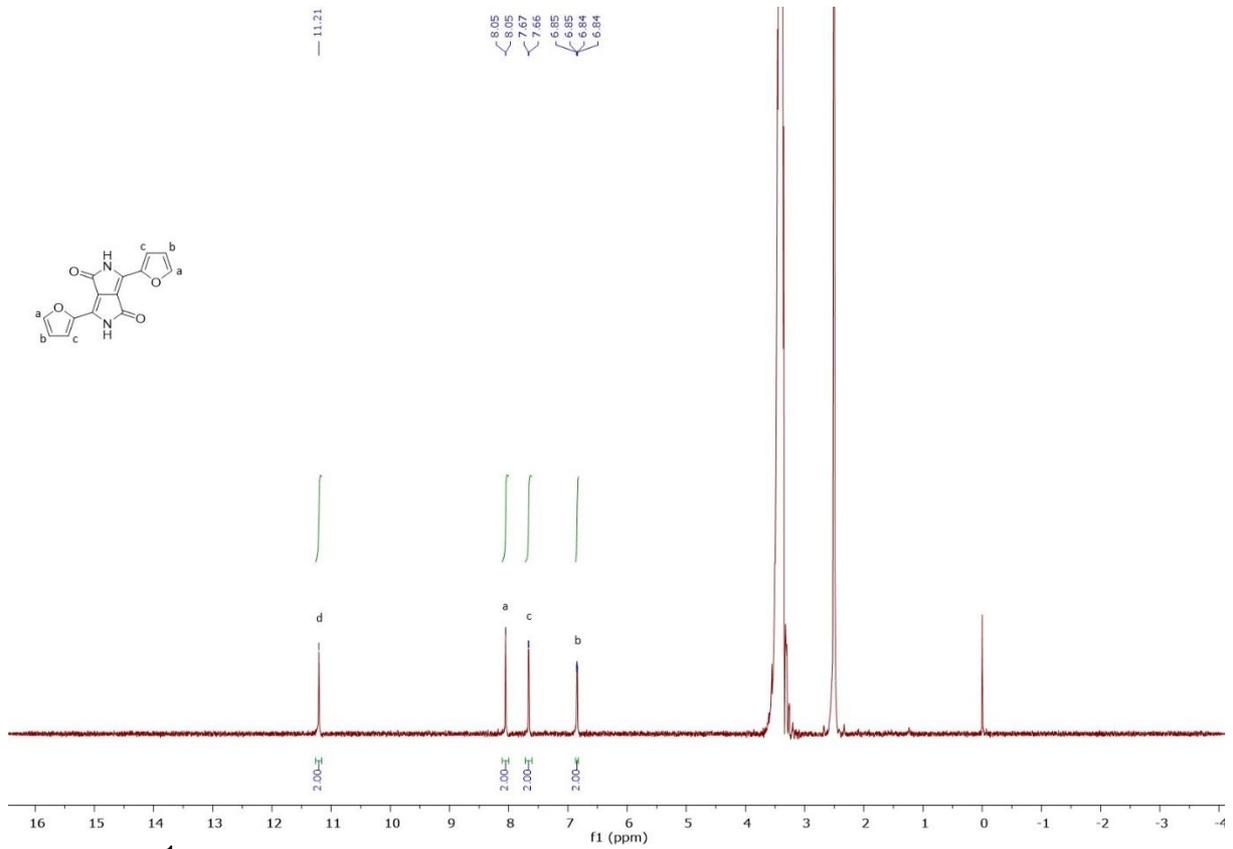
Bileşik 9 ^1H NMR spektrumu.



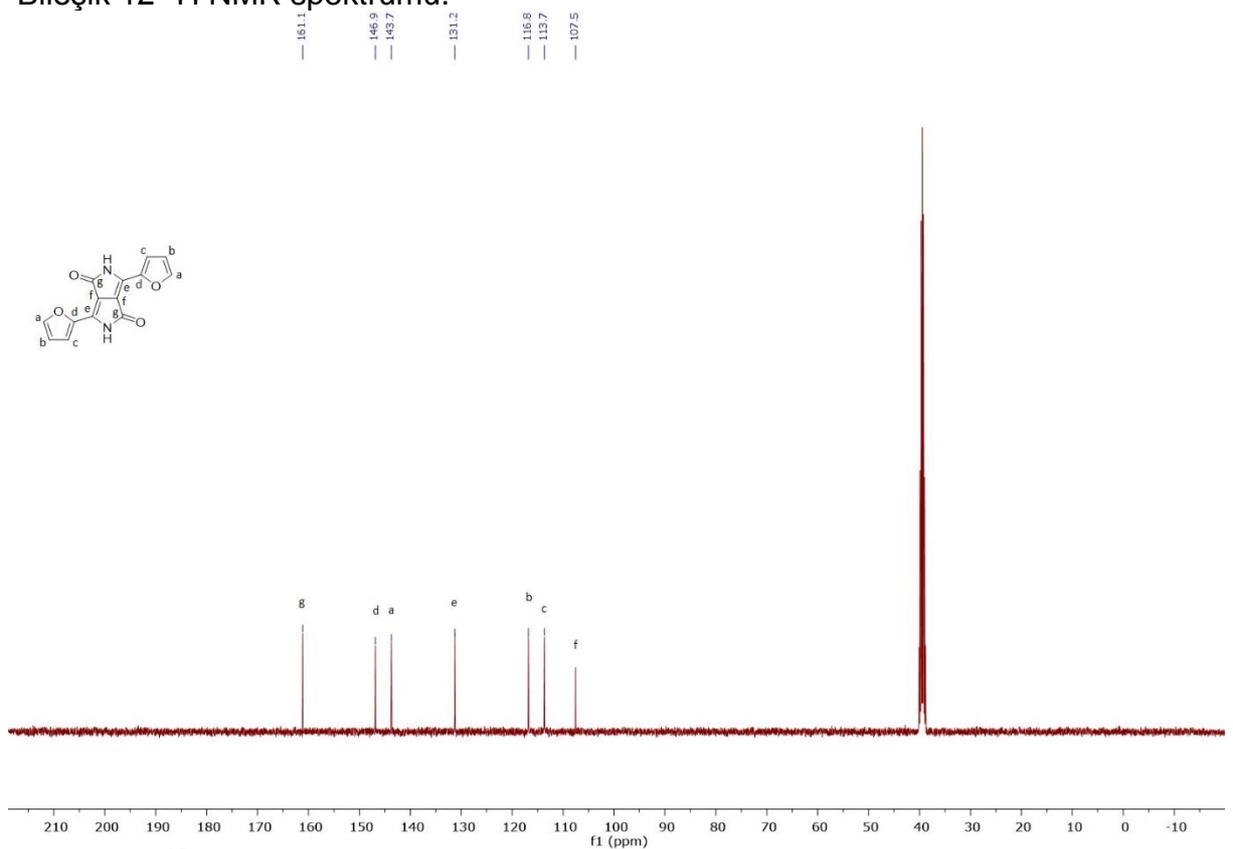
Bileşik 10 ¹H NMR spektrumu.



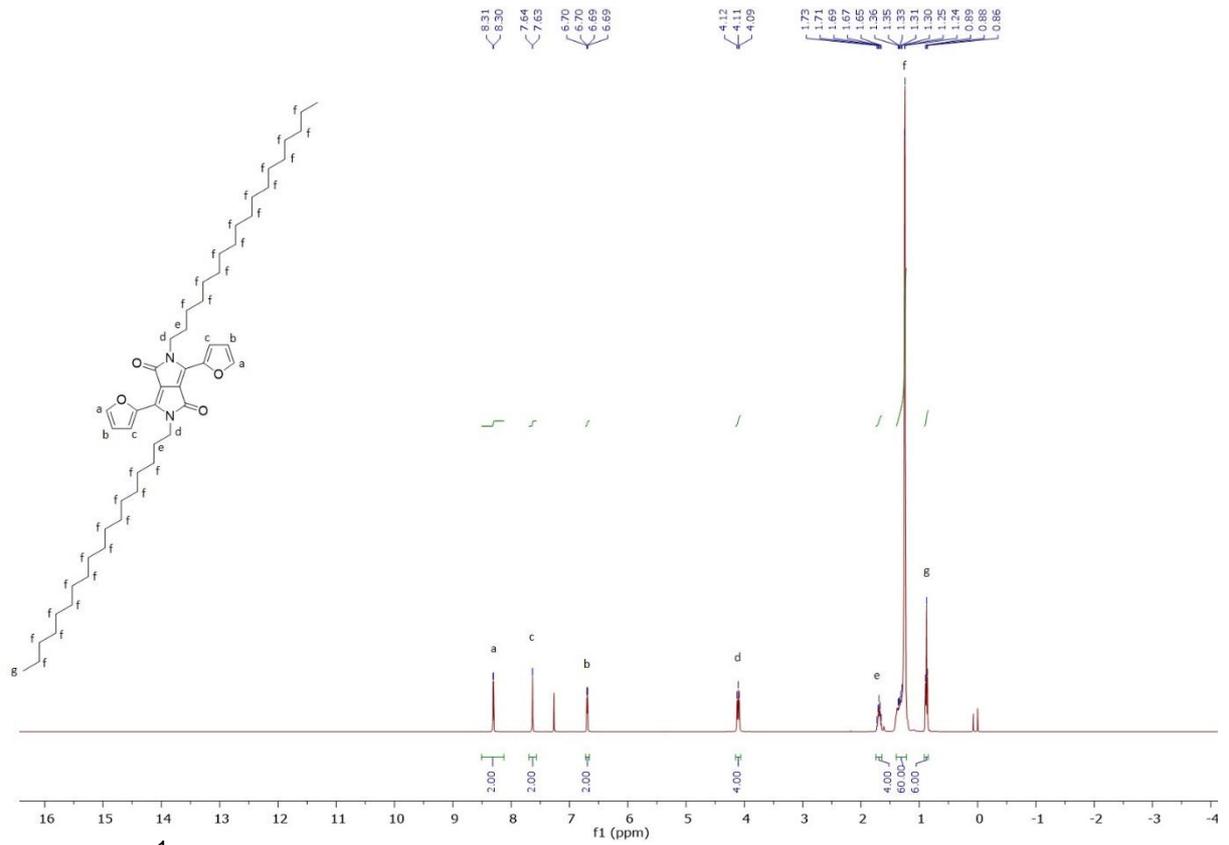
Bileşik 11 ¹H NMR spektrumu.



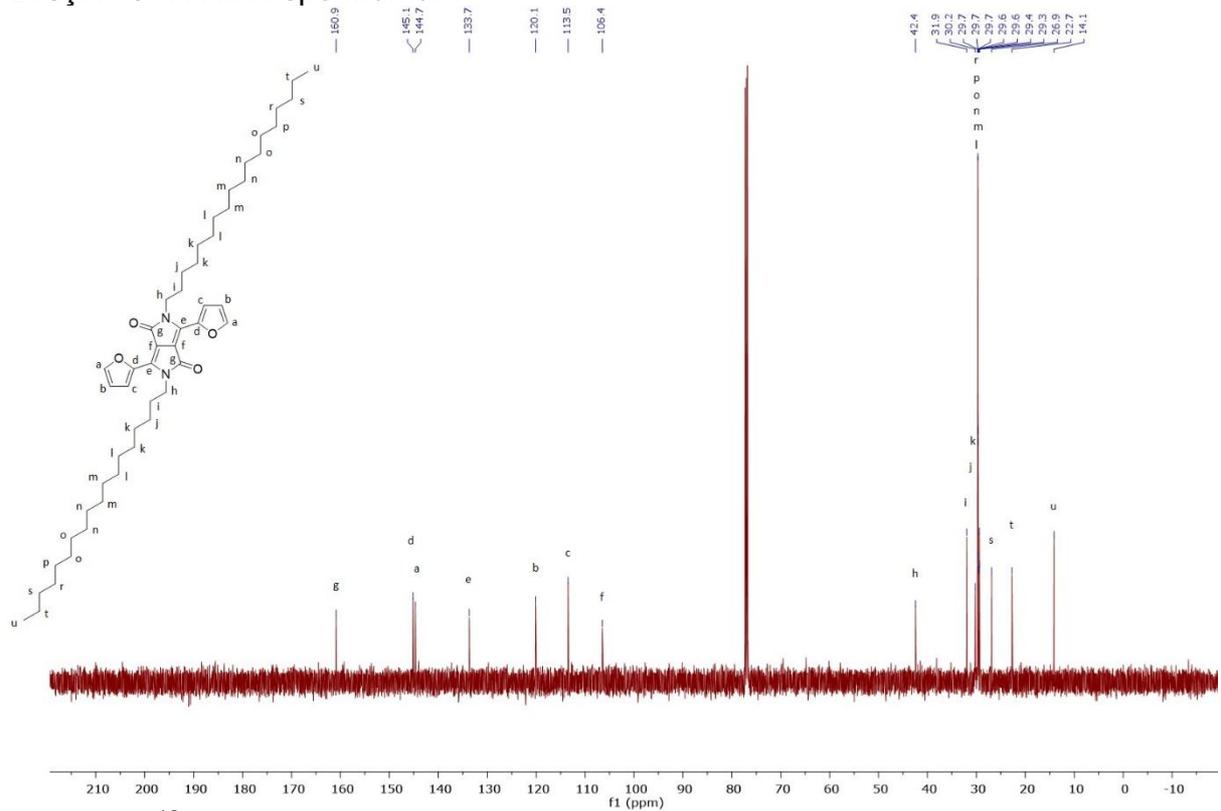
Bileşik 12 ^1H NMR spektrumu.



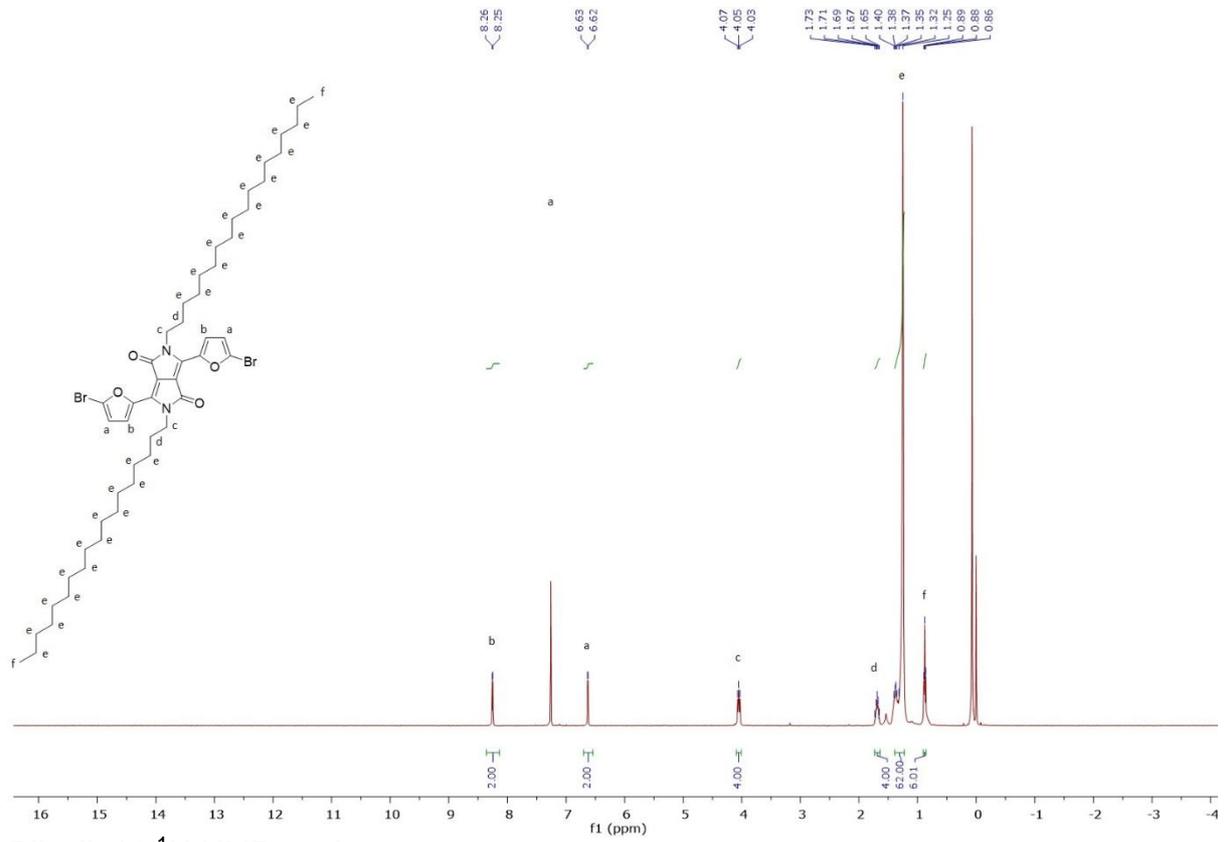
Bileşik 12 ^{13}C NMR spektrumu.



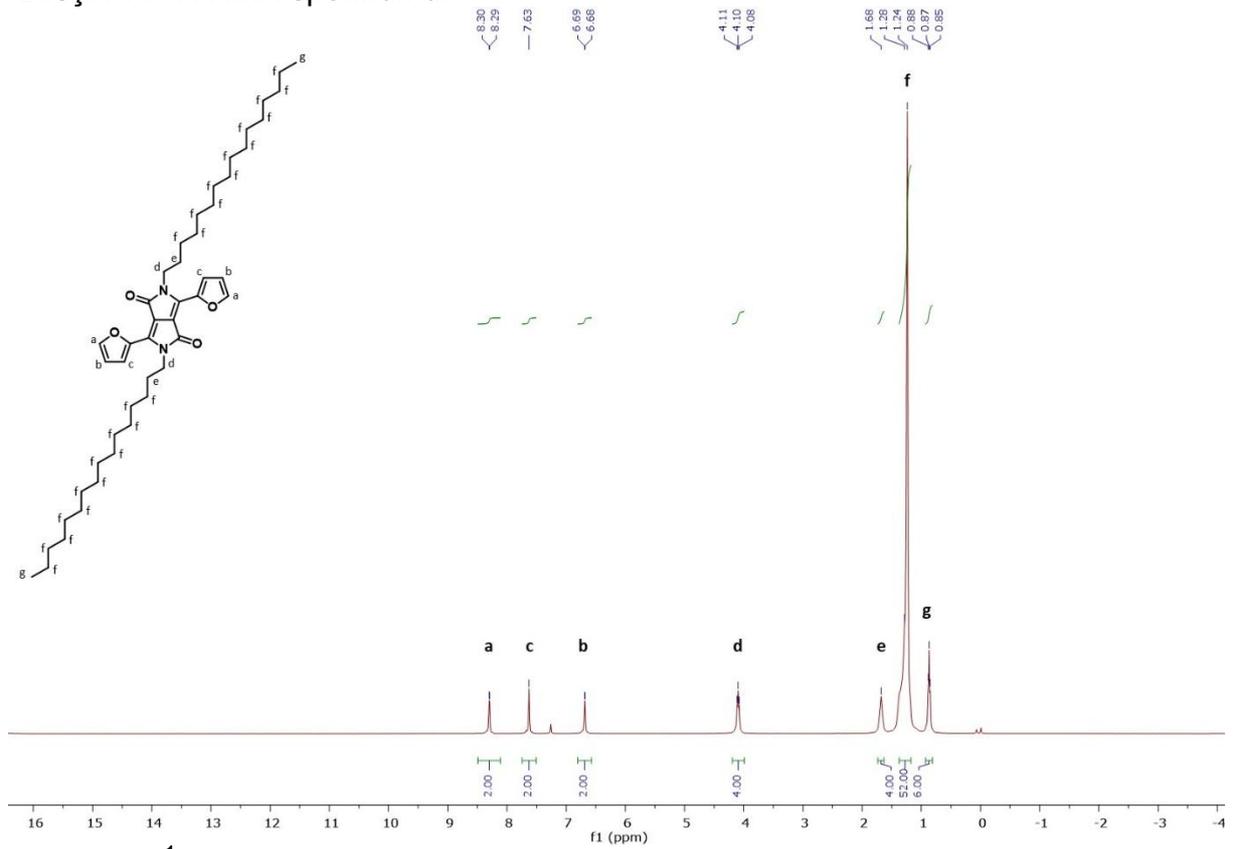
Bileşik 13 ^1H NMR spektrumu.



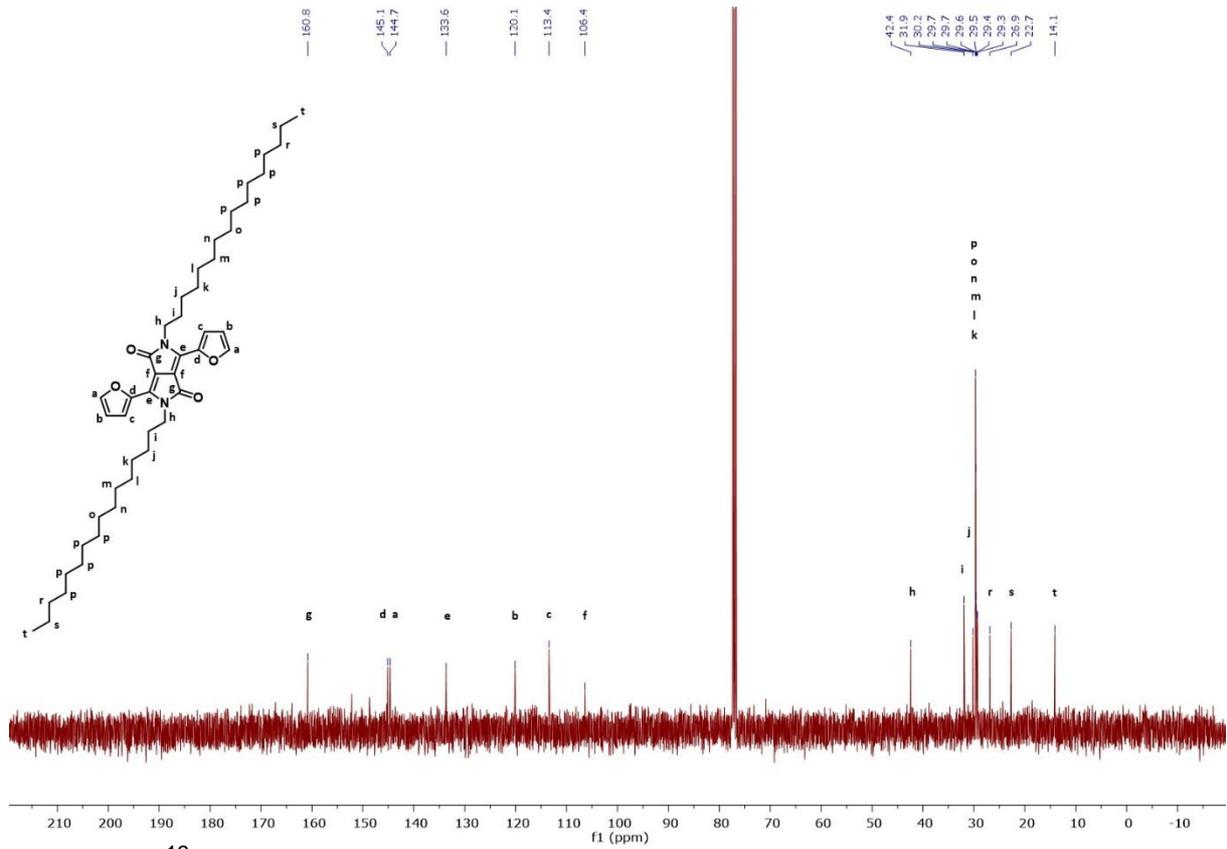
Bileşik 13 ^{13}C NMR spektrumu.



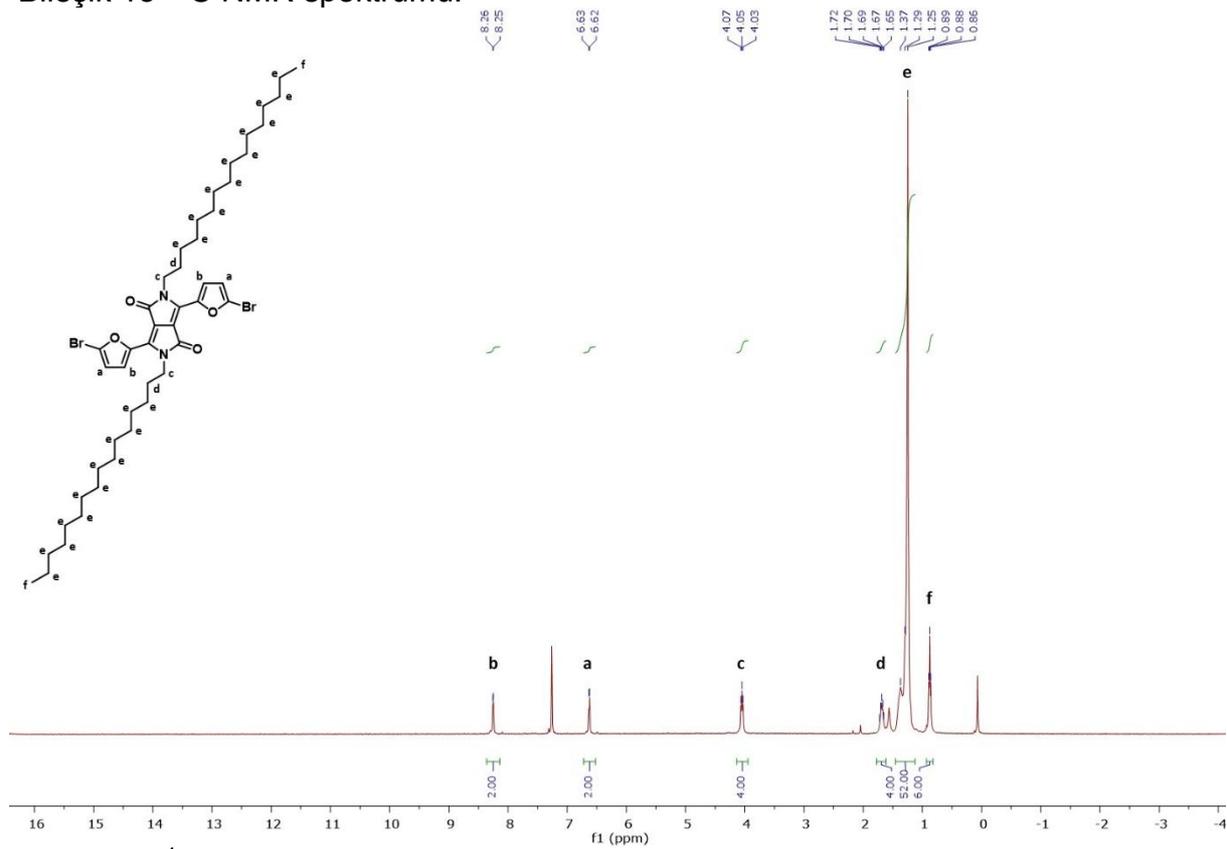
Bileşik 14 ^1H NMR spektrumu.



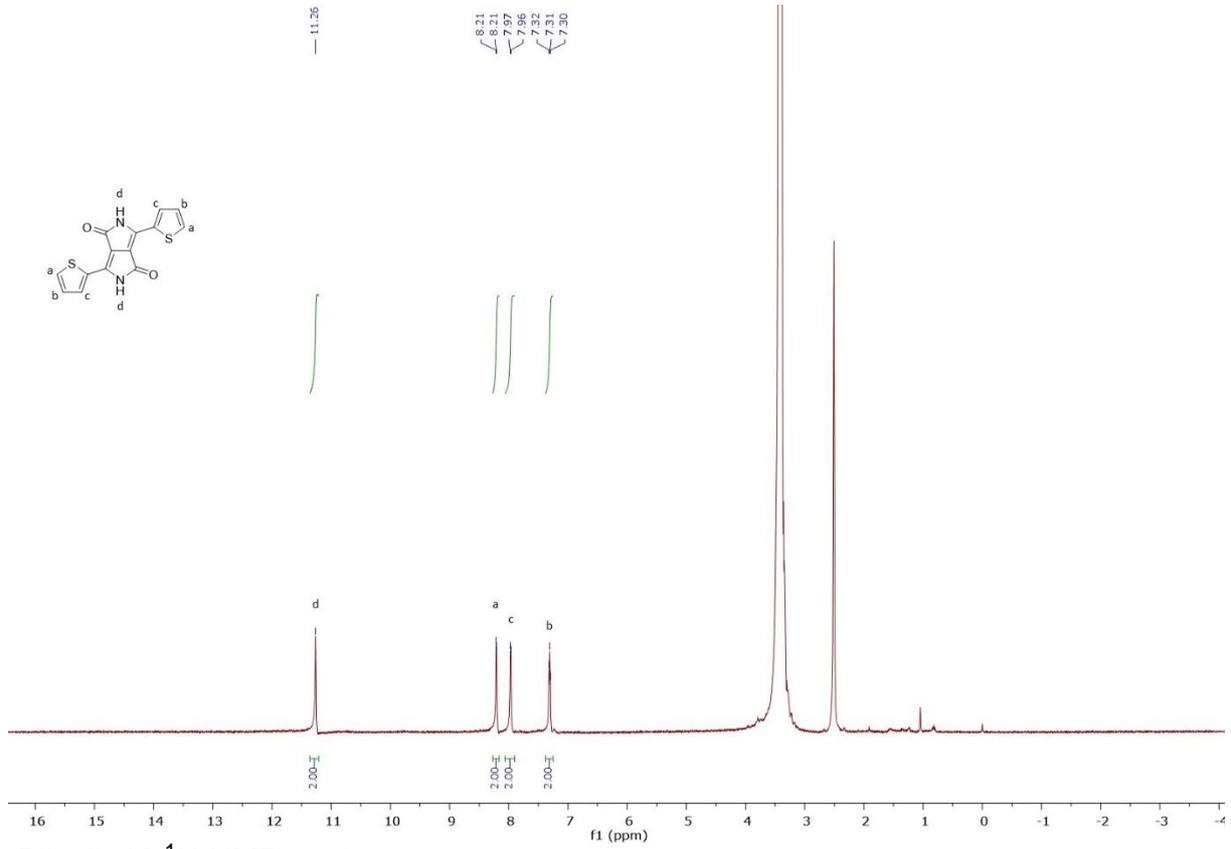
Bileşik 15 ^1H NMR spektrumu.



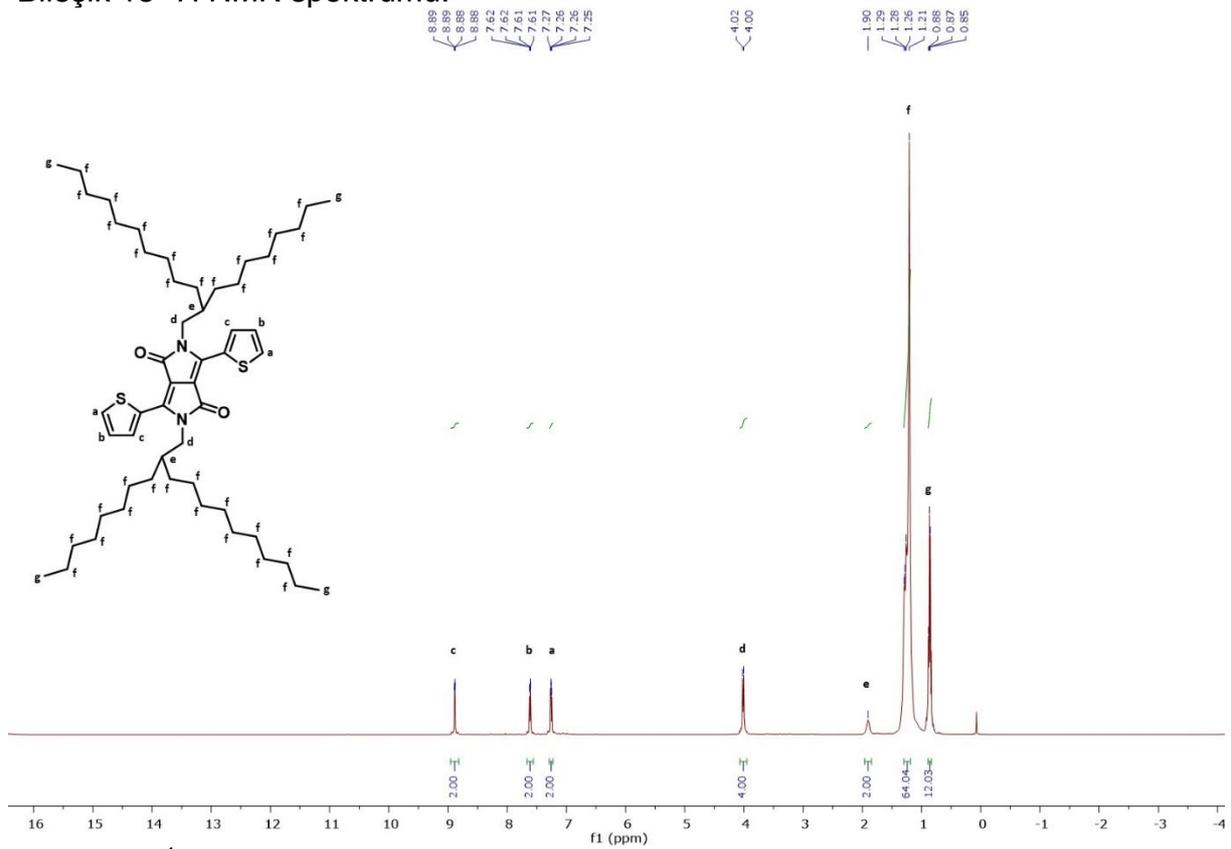
Bileşik 15 ^{13}C NMR spektrumu.



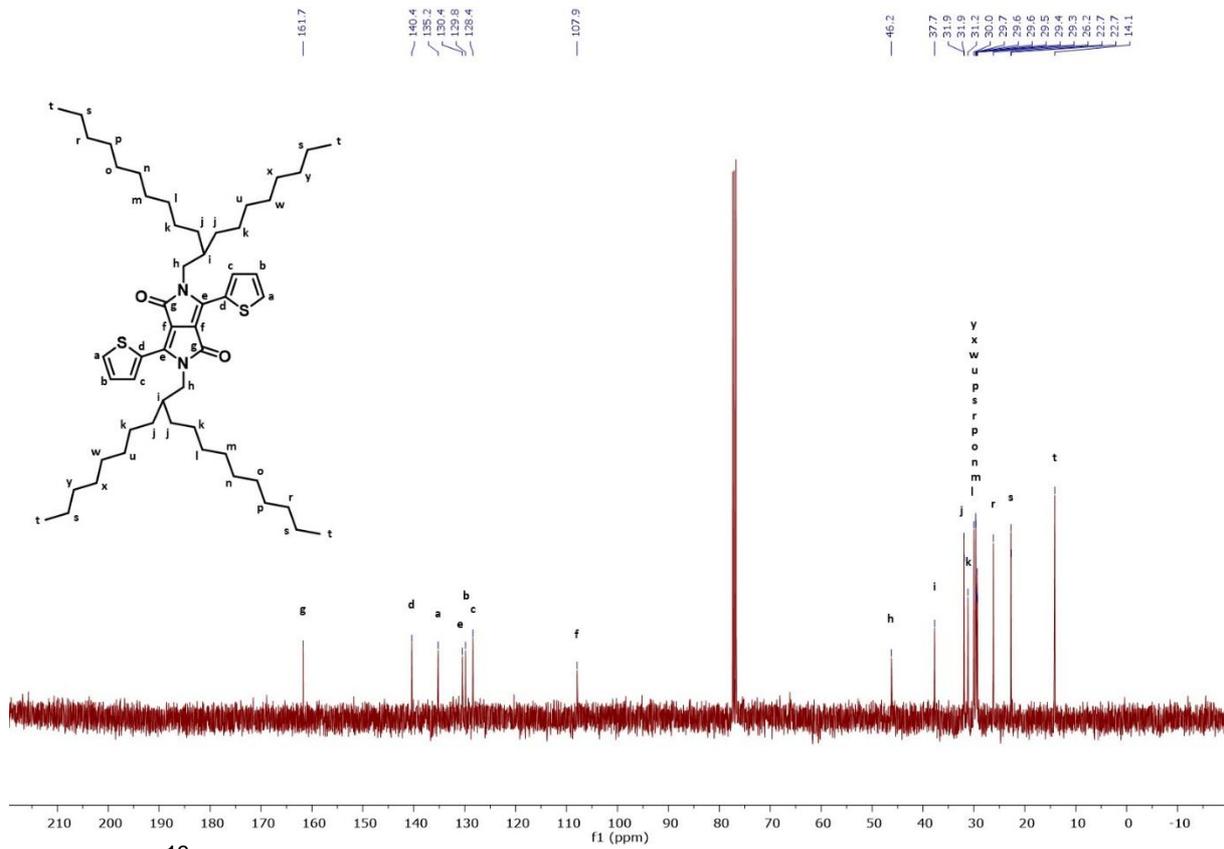
Bileşik 16 ^1H NMR spektrumu.



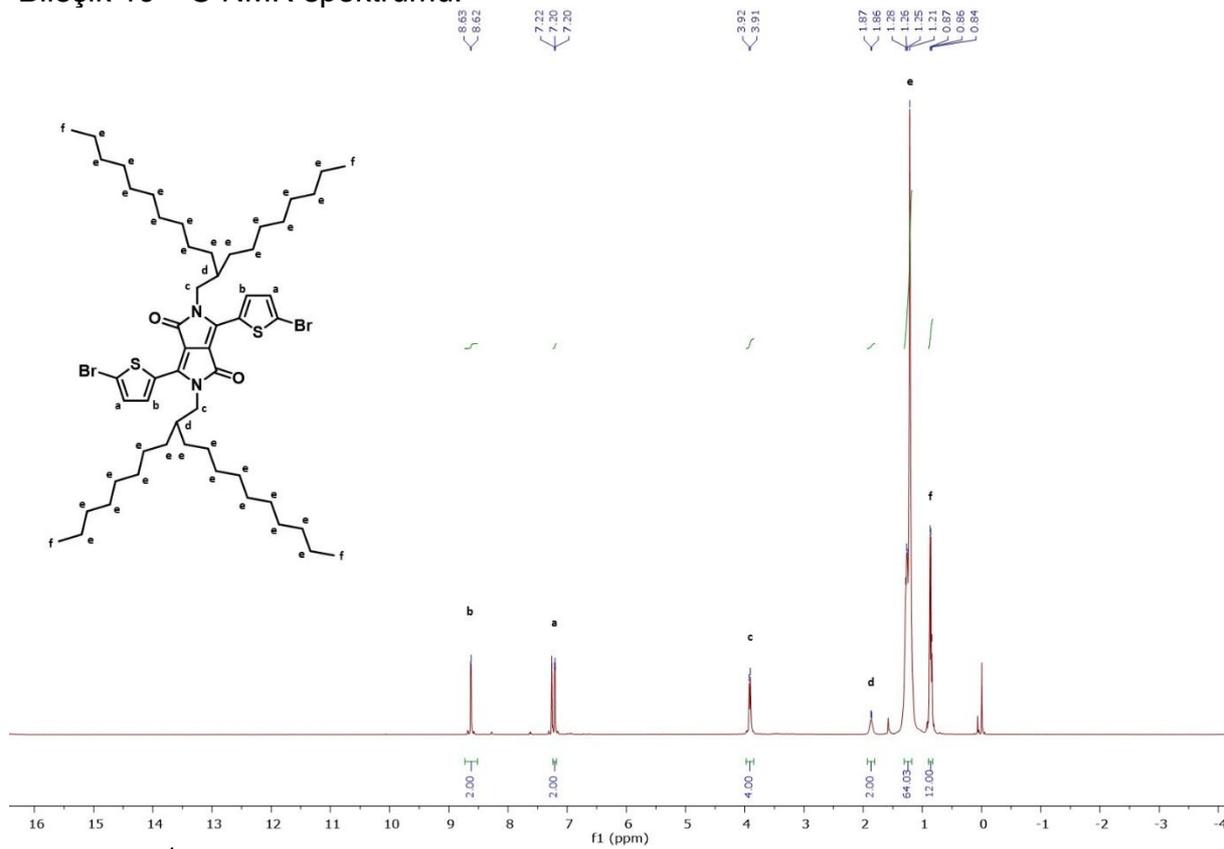
Bileşik 18 ^1H NMR spektrumu.



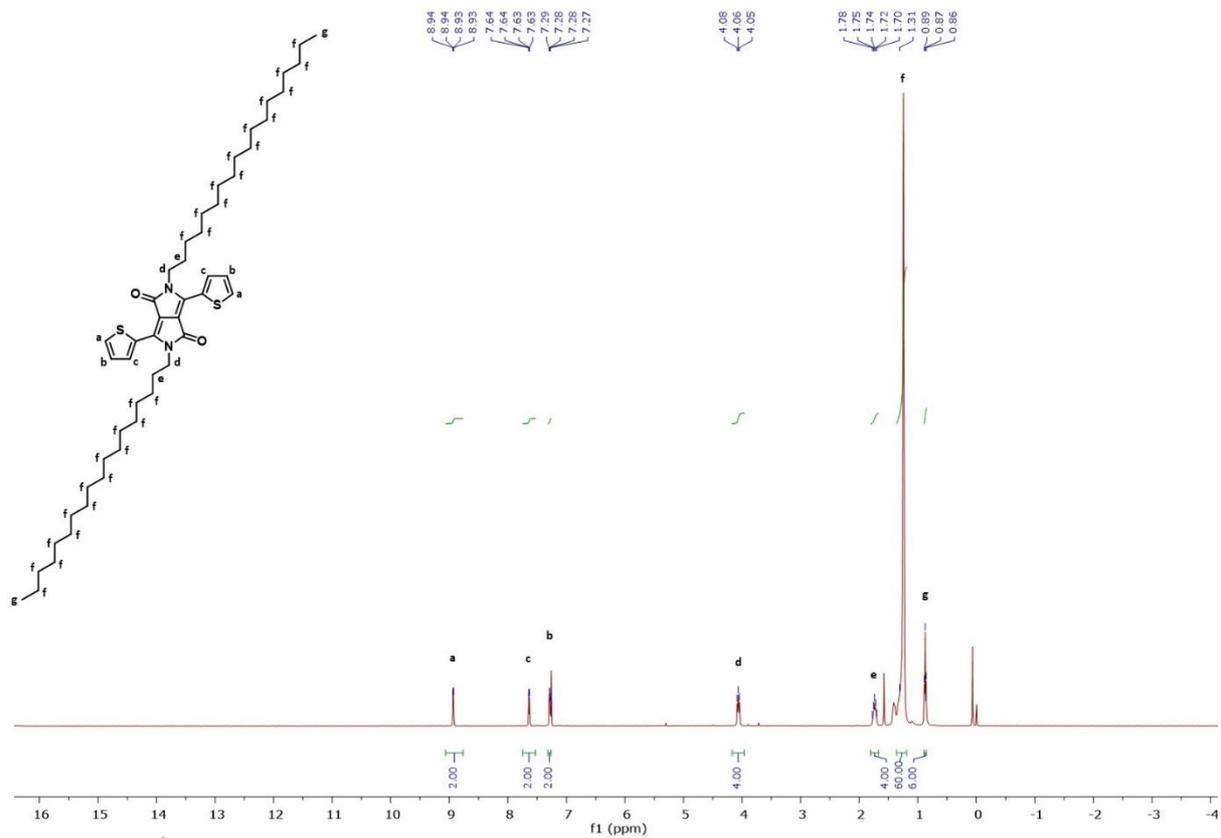
Bileşik 19 ^1H NMR spektrumu.



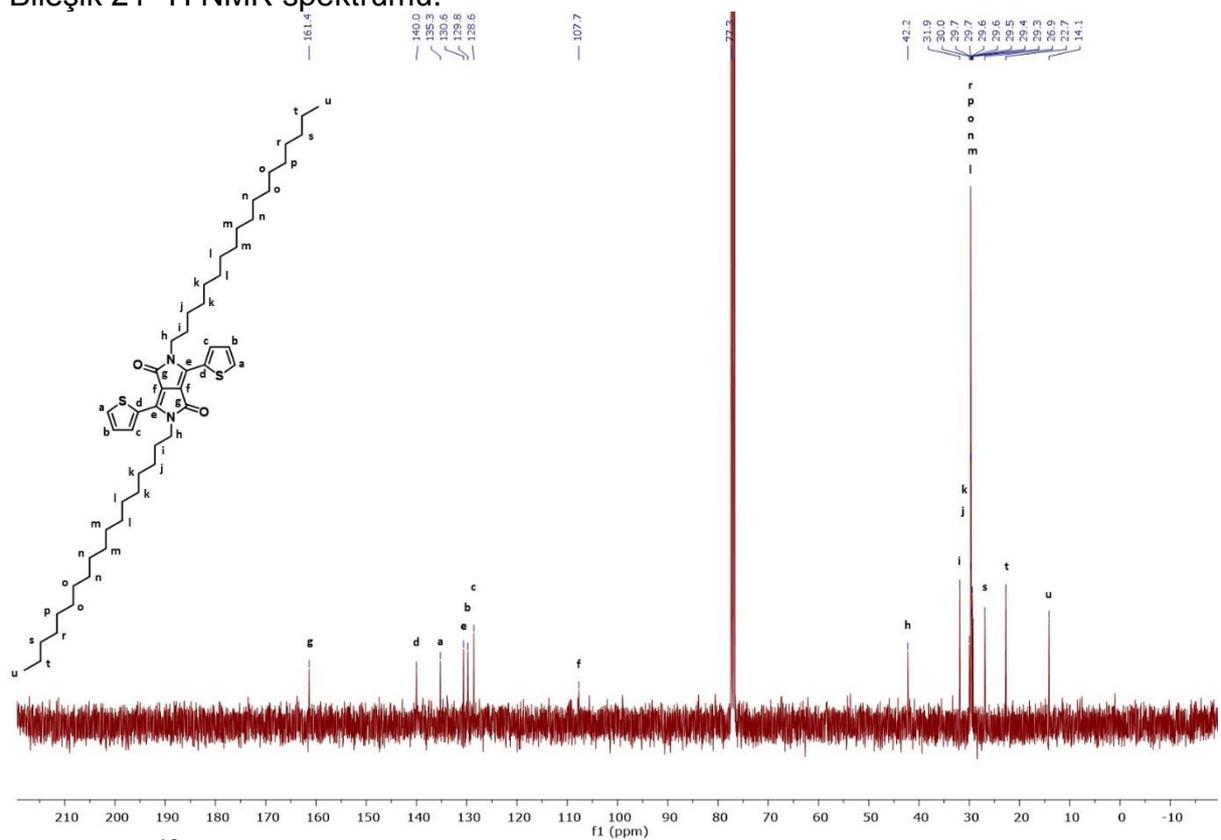
Bileşik 19 ^{13}C NMR spektrumu.



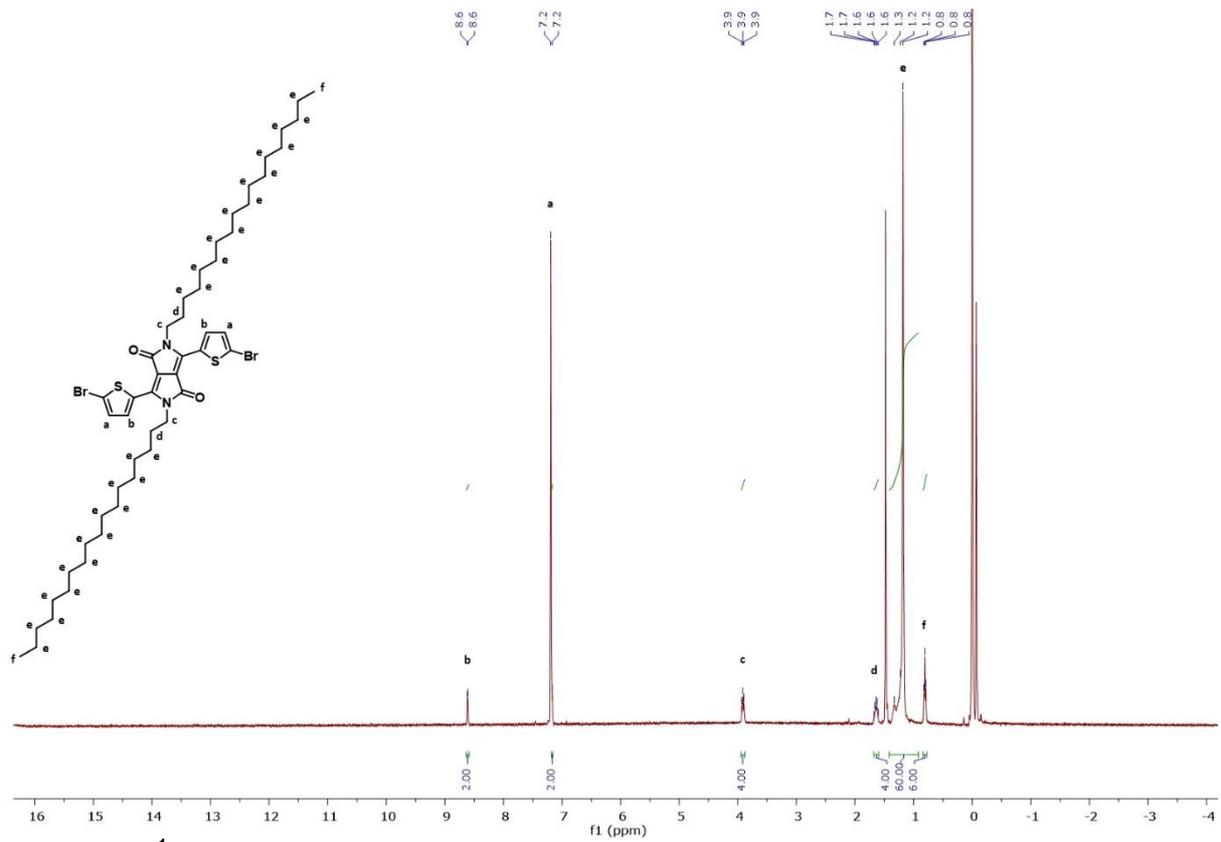
Bileşik 20 ^1H NMR spektrumu.



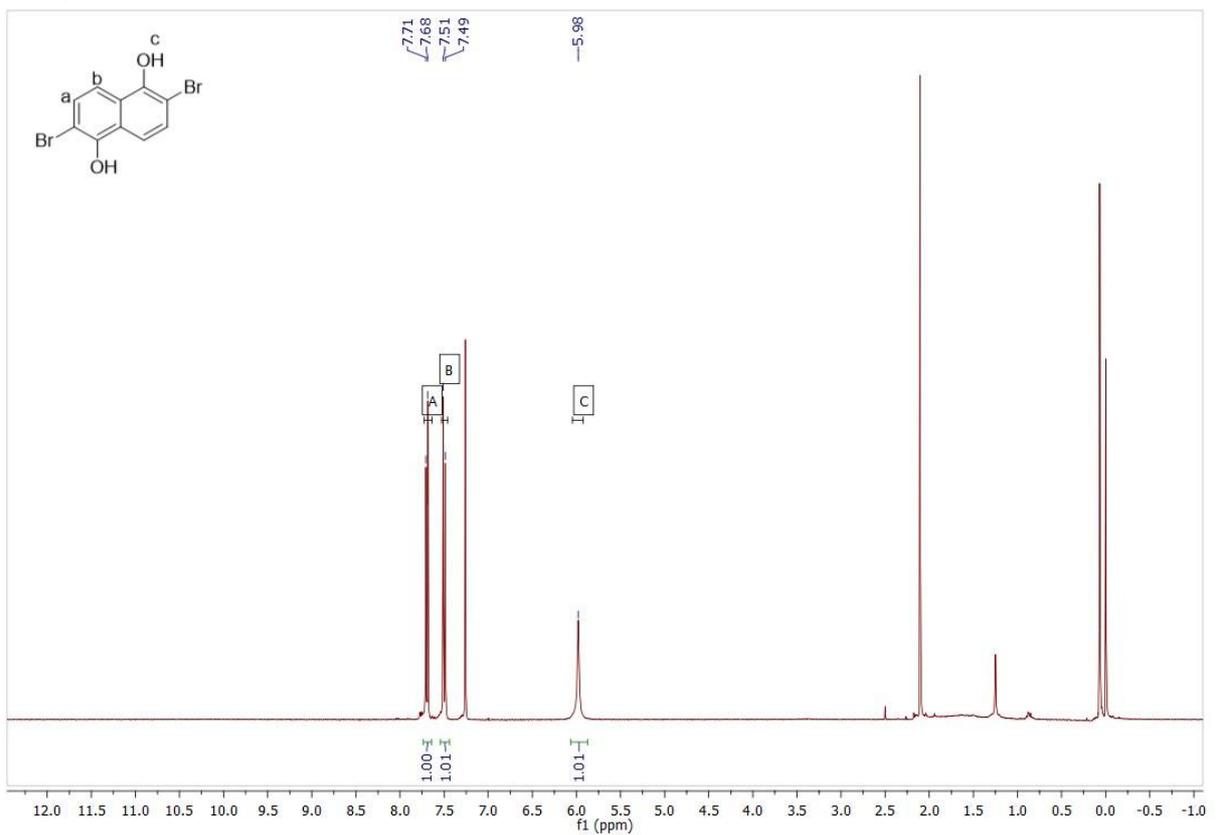
Bileşik 21 ¹H NMR spektrumu.



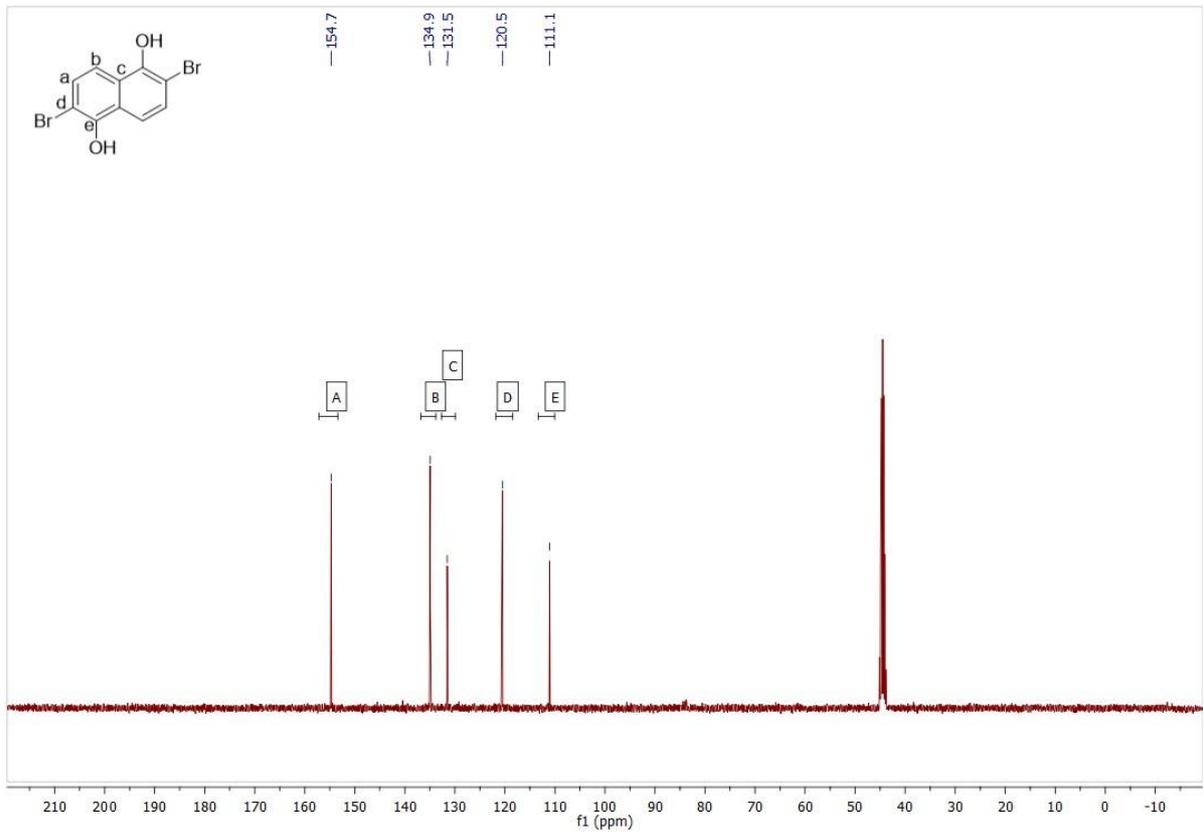
Bileşik 21 ¹³C NMR spektrumu.



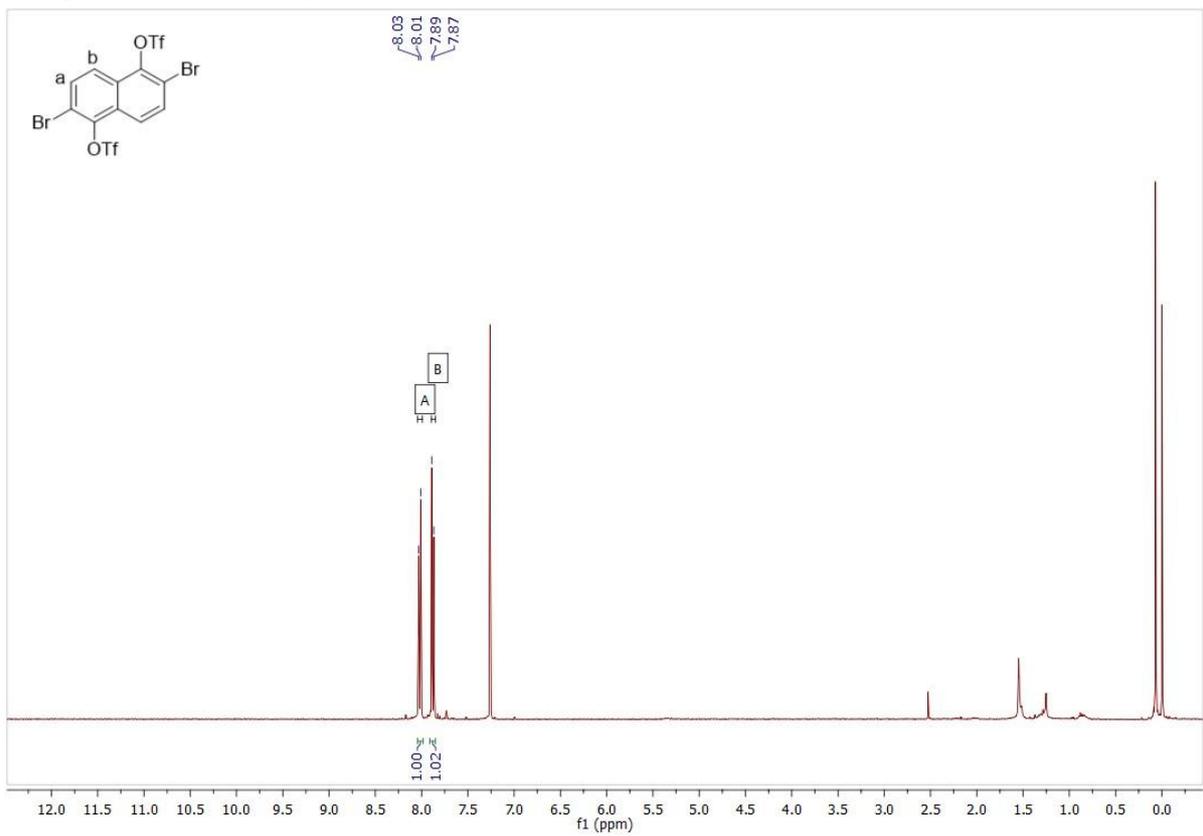
Bileşik 22 ^1H NMR spektrumu.



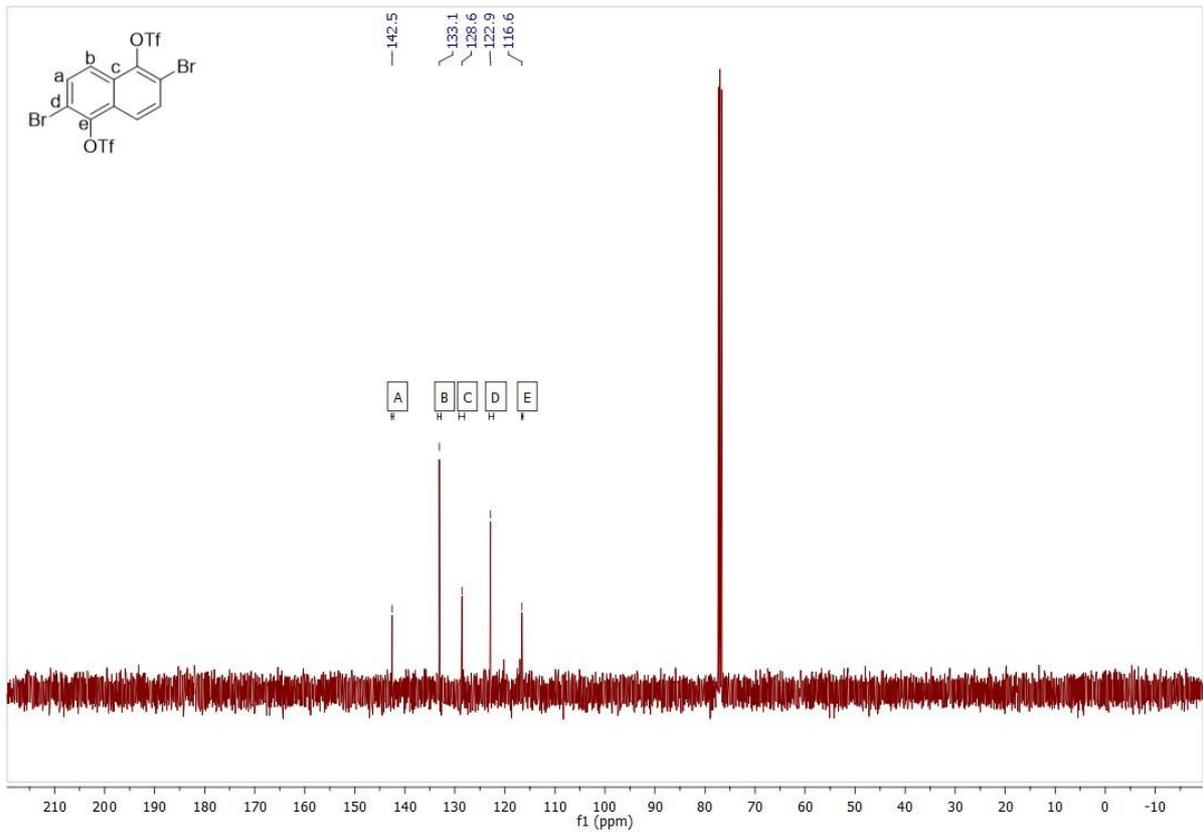
Bileşik 24 ^1H NMR spektrumu.



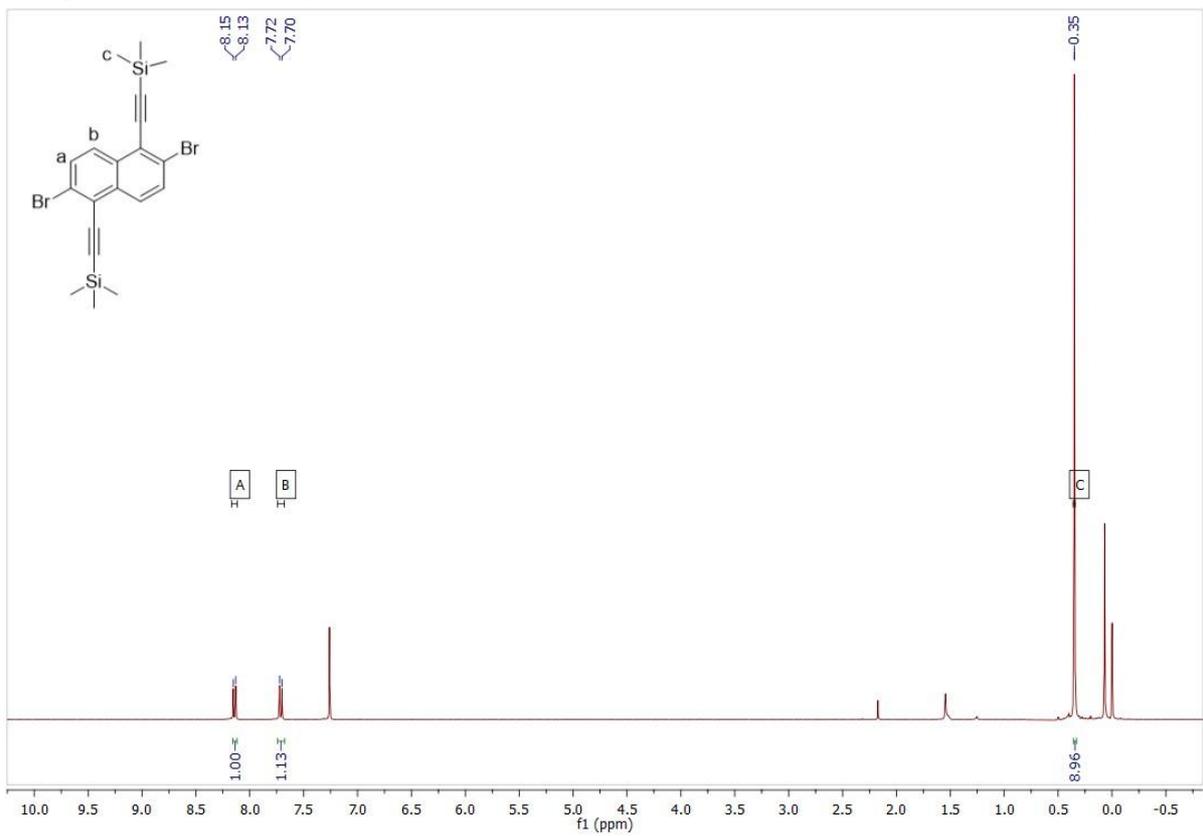
Bileşik 24 ^{13}C NMR spektrumu.



Bileşik 25 ^1H NMR spektrumu.

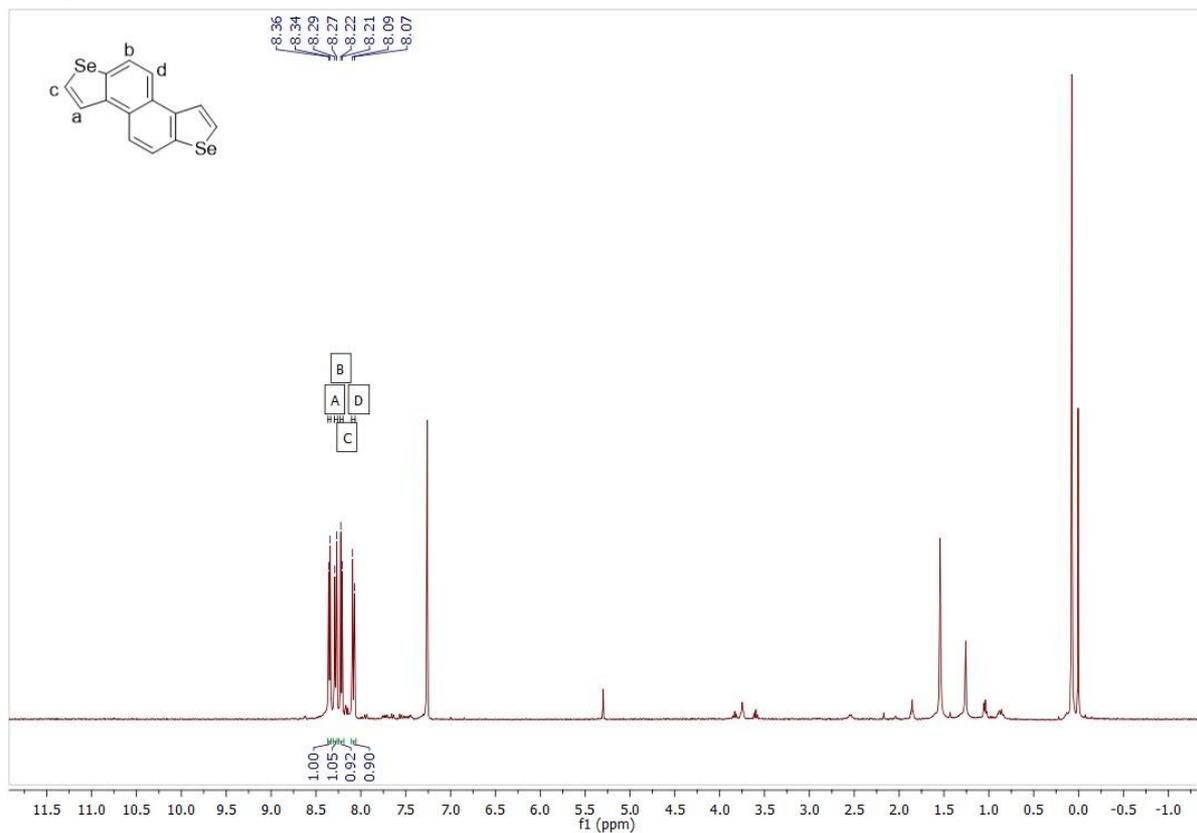


Bileşik 25 ^{13}C NMR spektrumu.

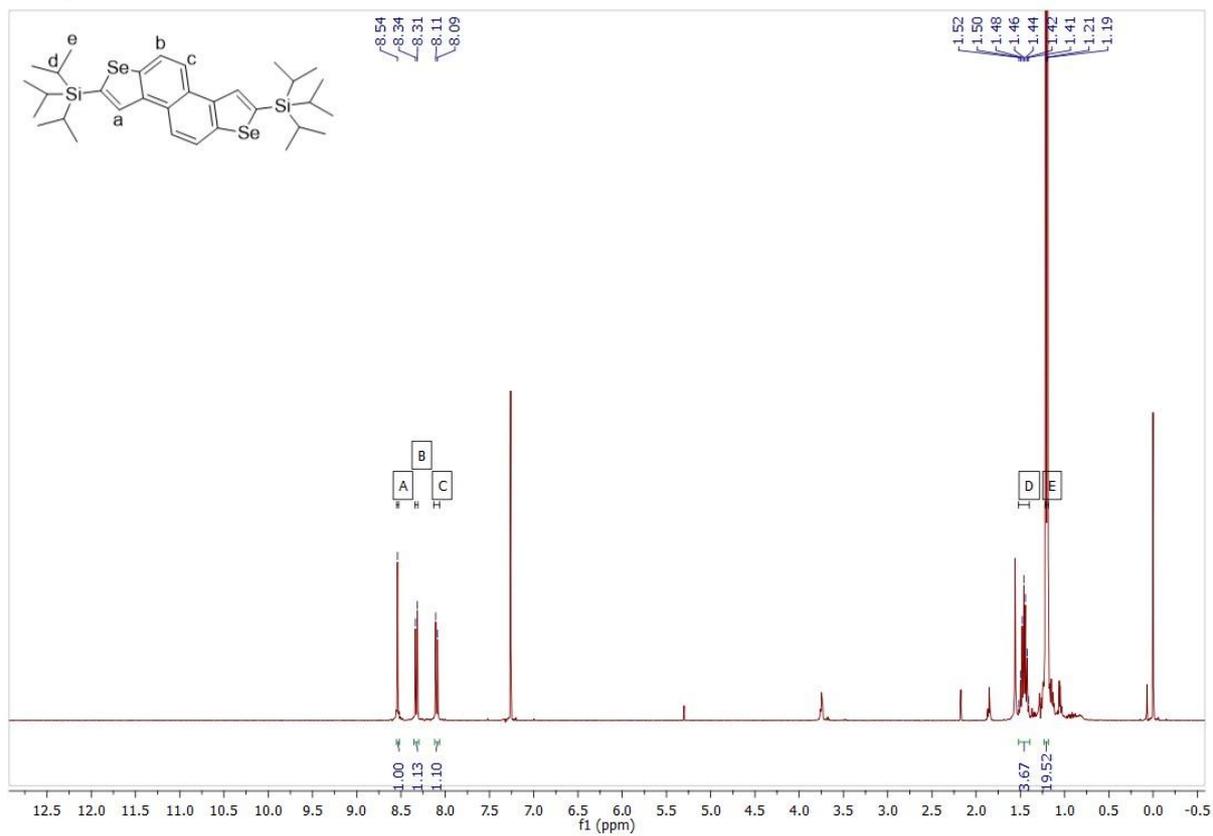


Bileşik 26 ^1H NMR spektrumu.

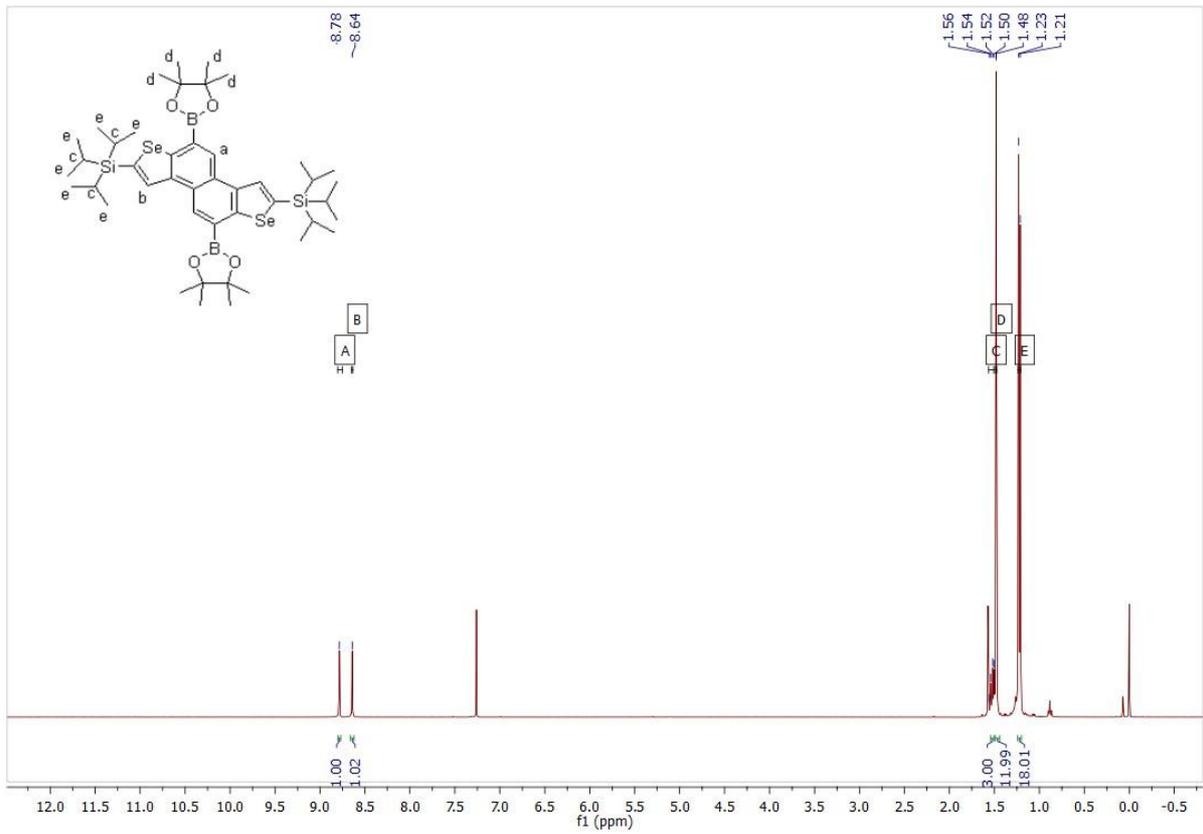
Bileşik 26 ^{13}C NMR spektrumu.



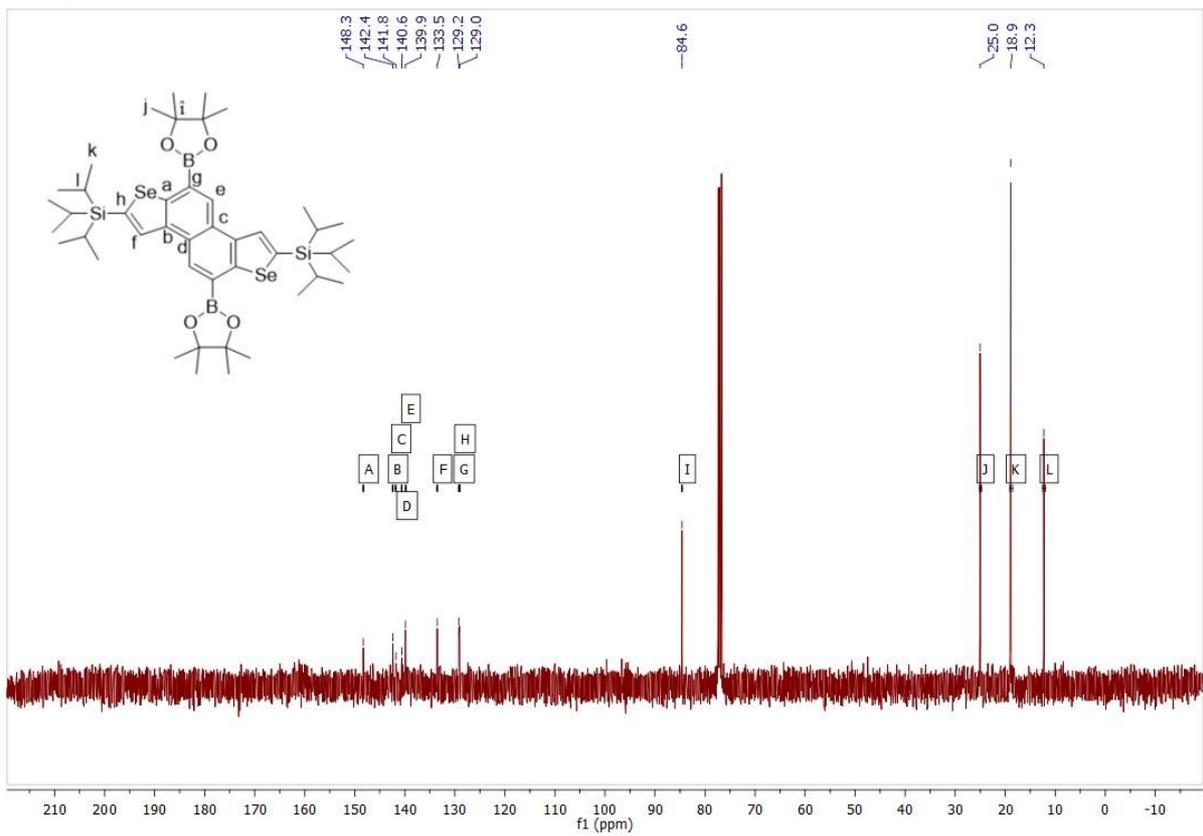
Bileşik 27 ^1H NMR spektrumu.



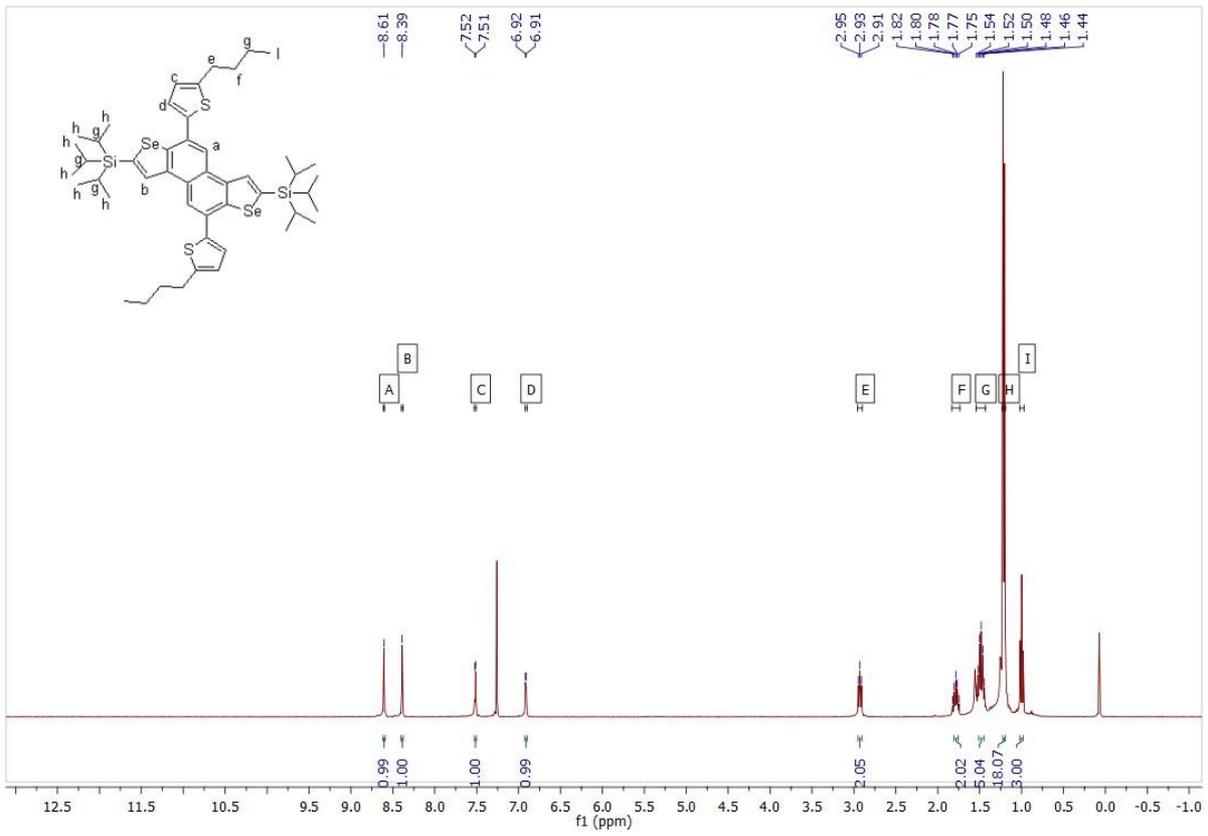
Bileşik 28 ^1H NMR spektrumu.



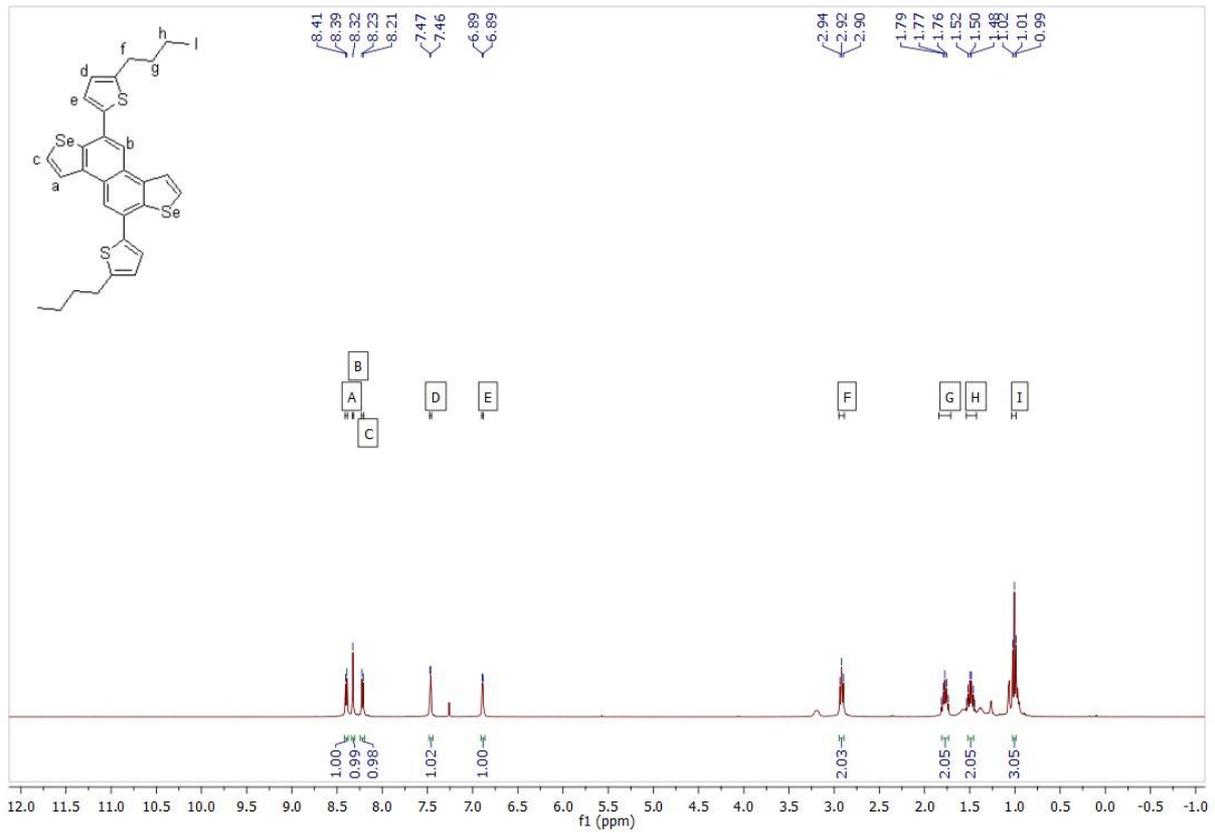
Bileşik 29 ¹H NMR spektrumu.



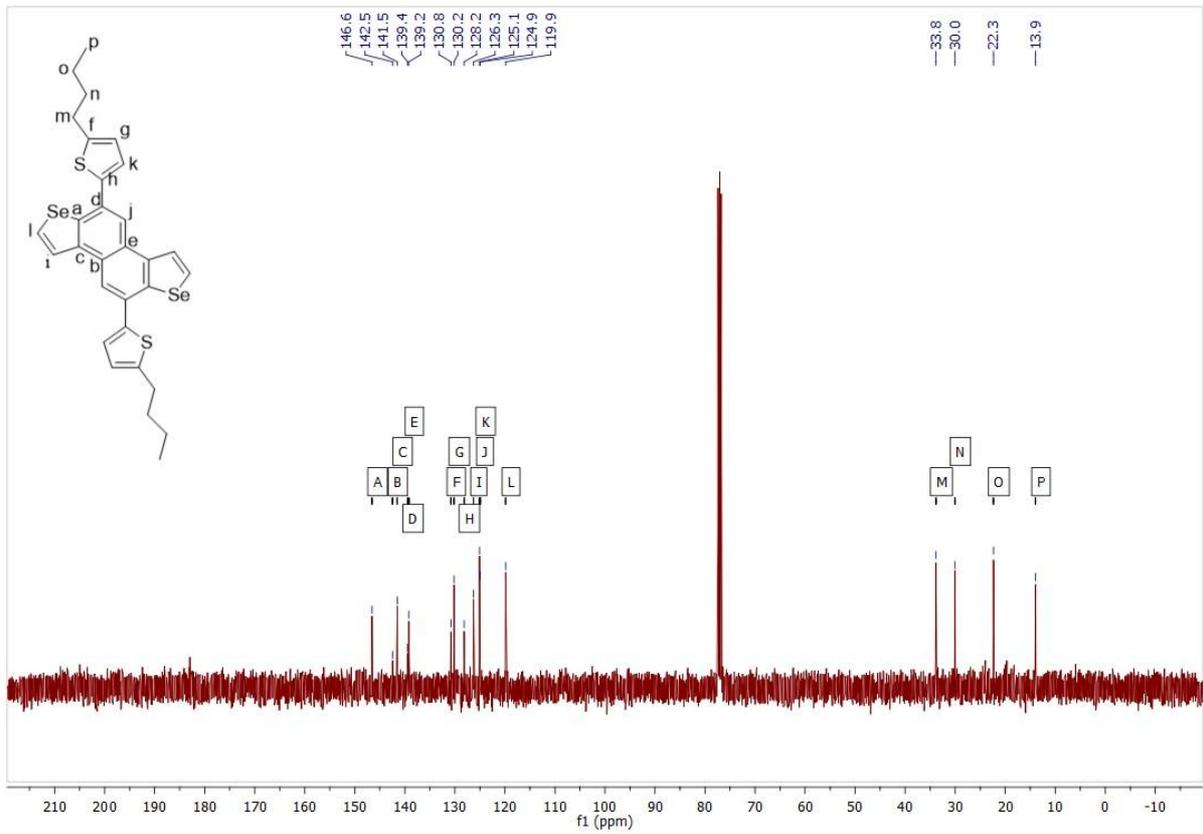
Bileşik 29 ¹³C NMR spektrumu.



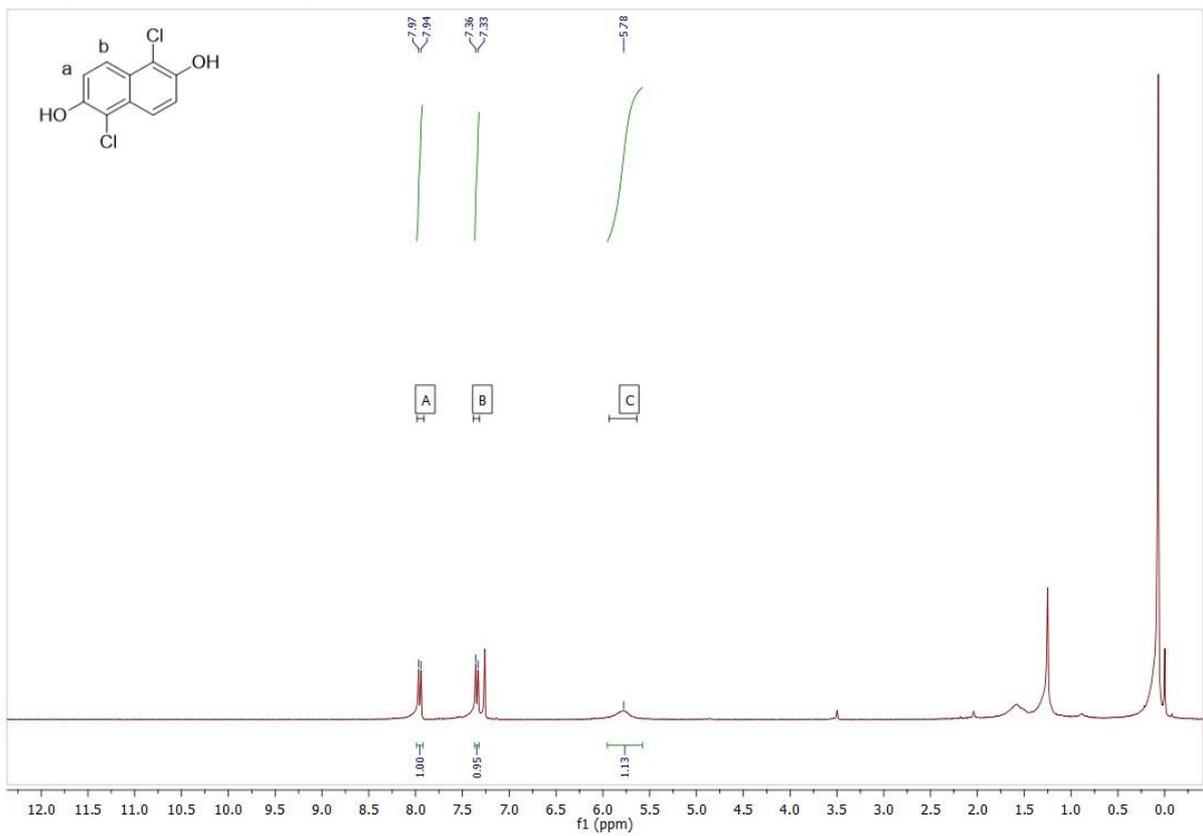
Bileşik 30 ^1H NMR spektrumu.



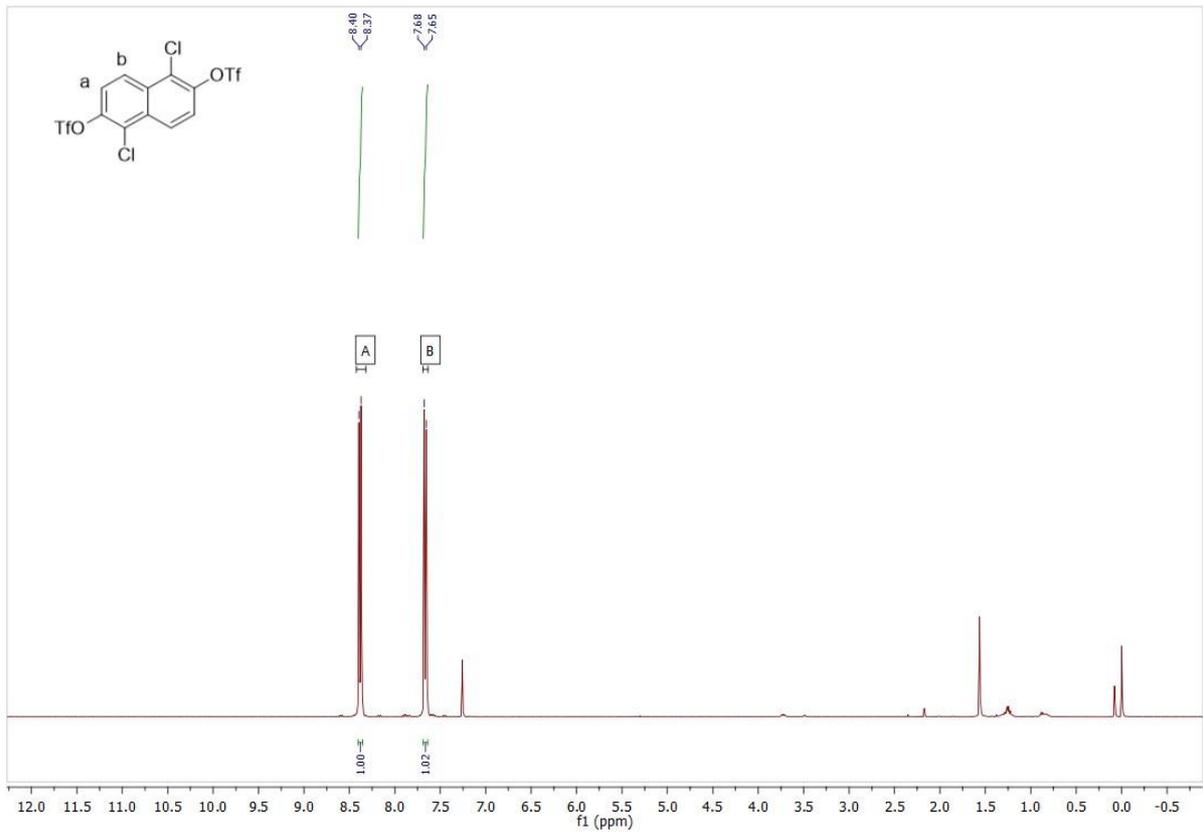
Bileşik 31 ^1H NMR spektrumu.



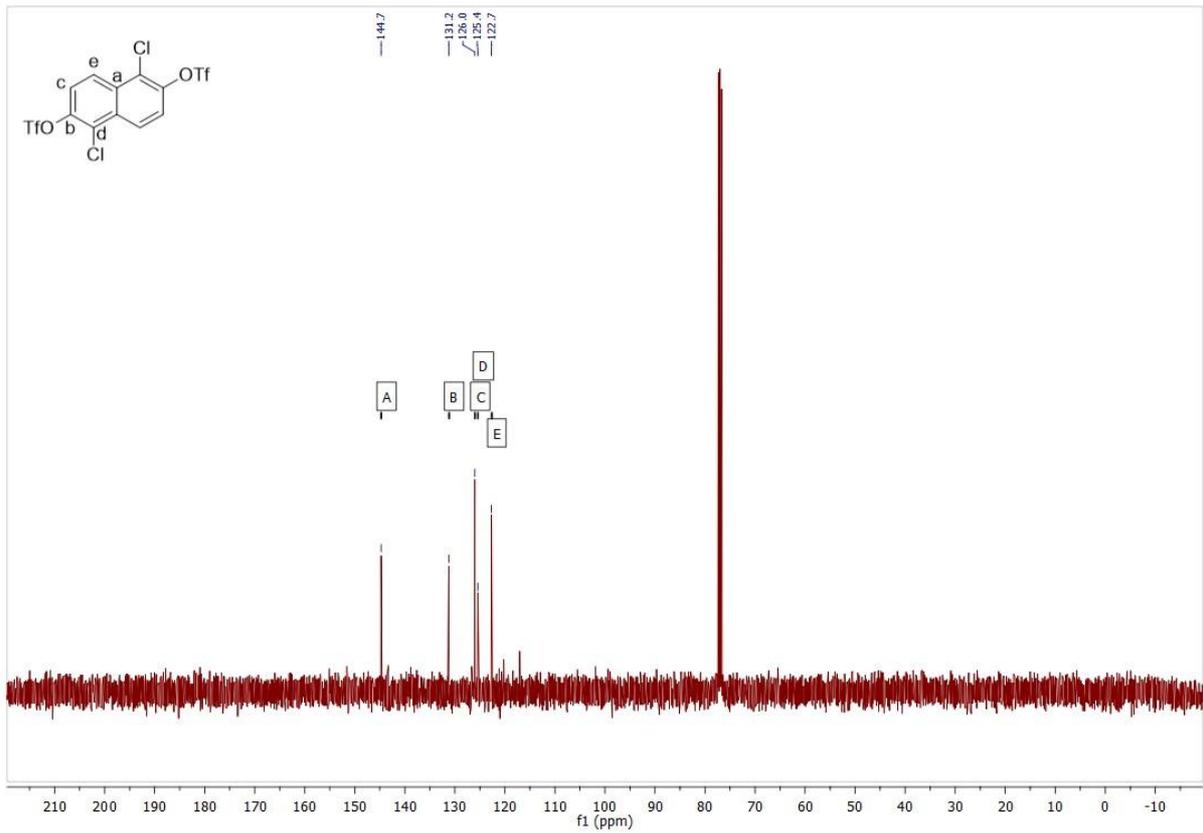
Bileşik 31 ^{13}C NMR spektrumu.



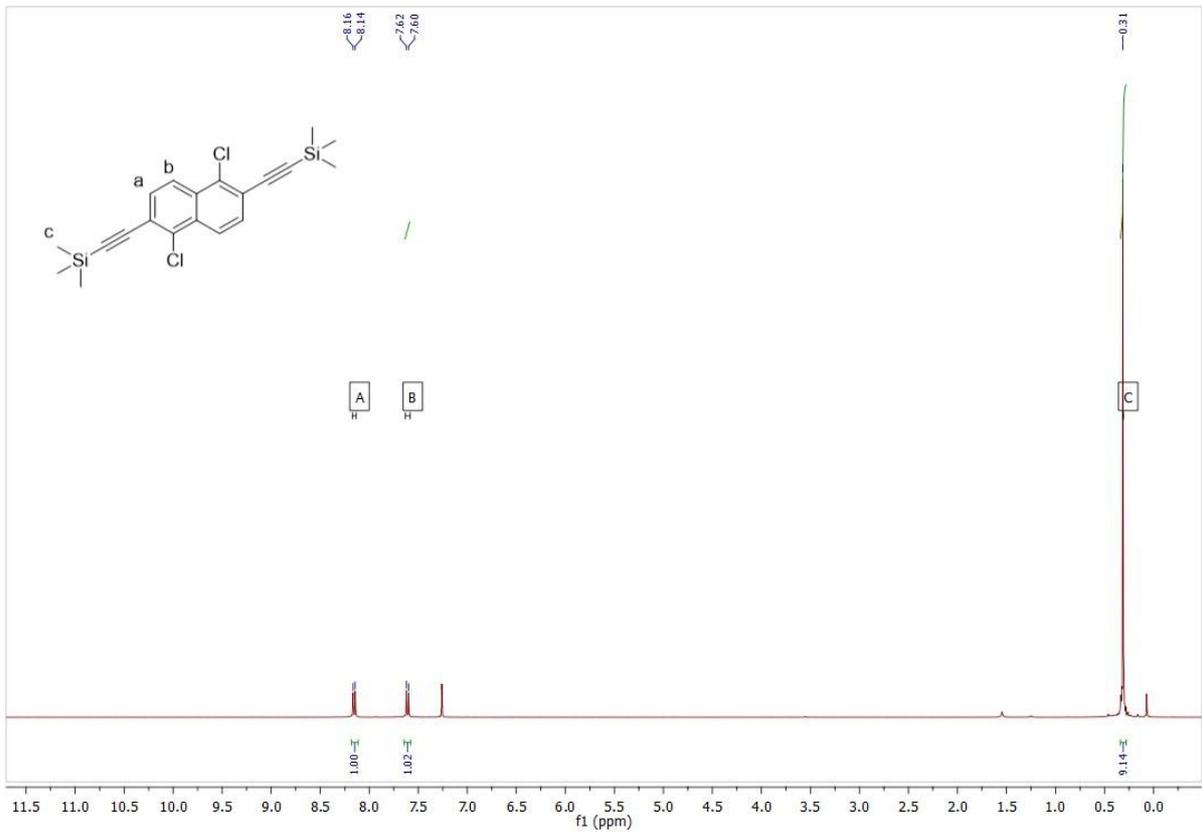
Bileşik 34 ^1H NMR spektrumu.



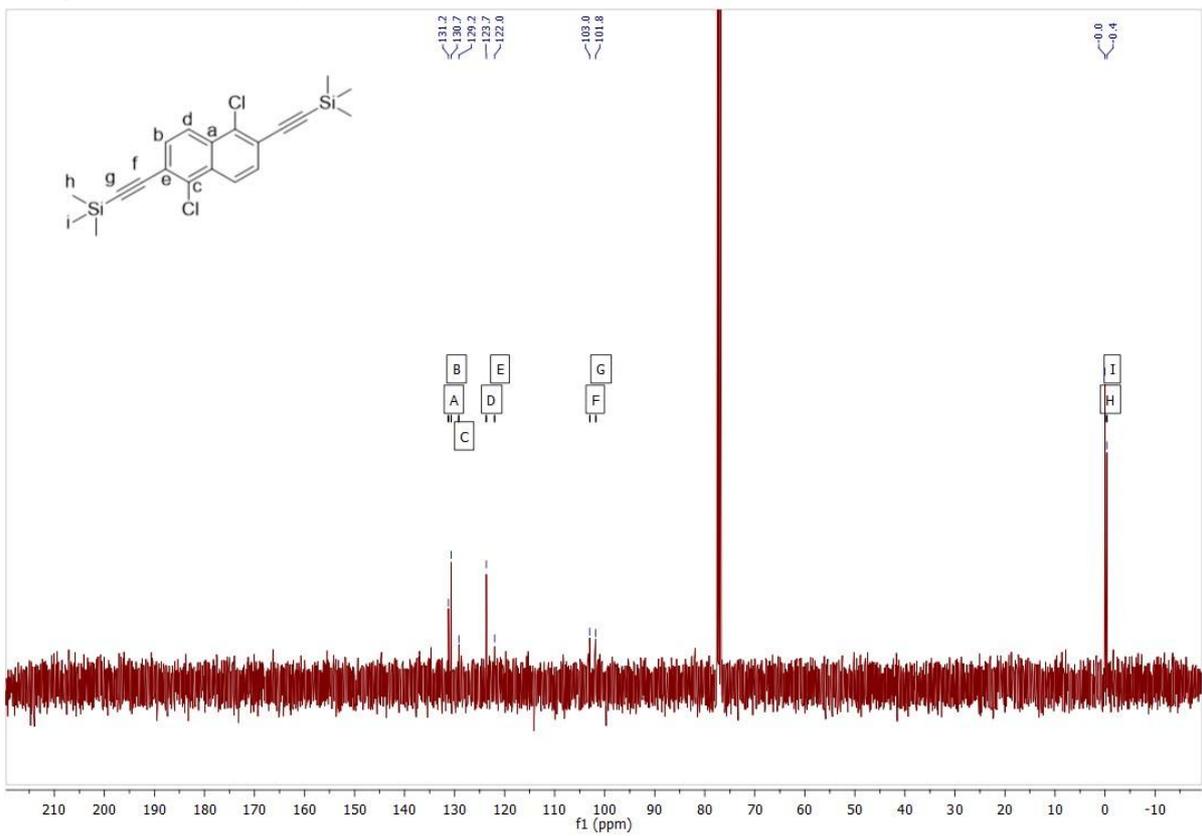
Bileşik 35 ^1H NMR spektrumu.



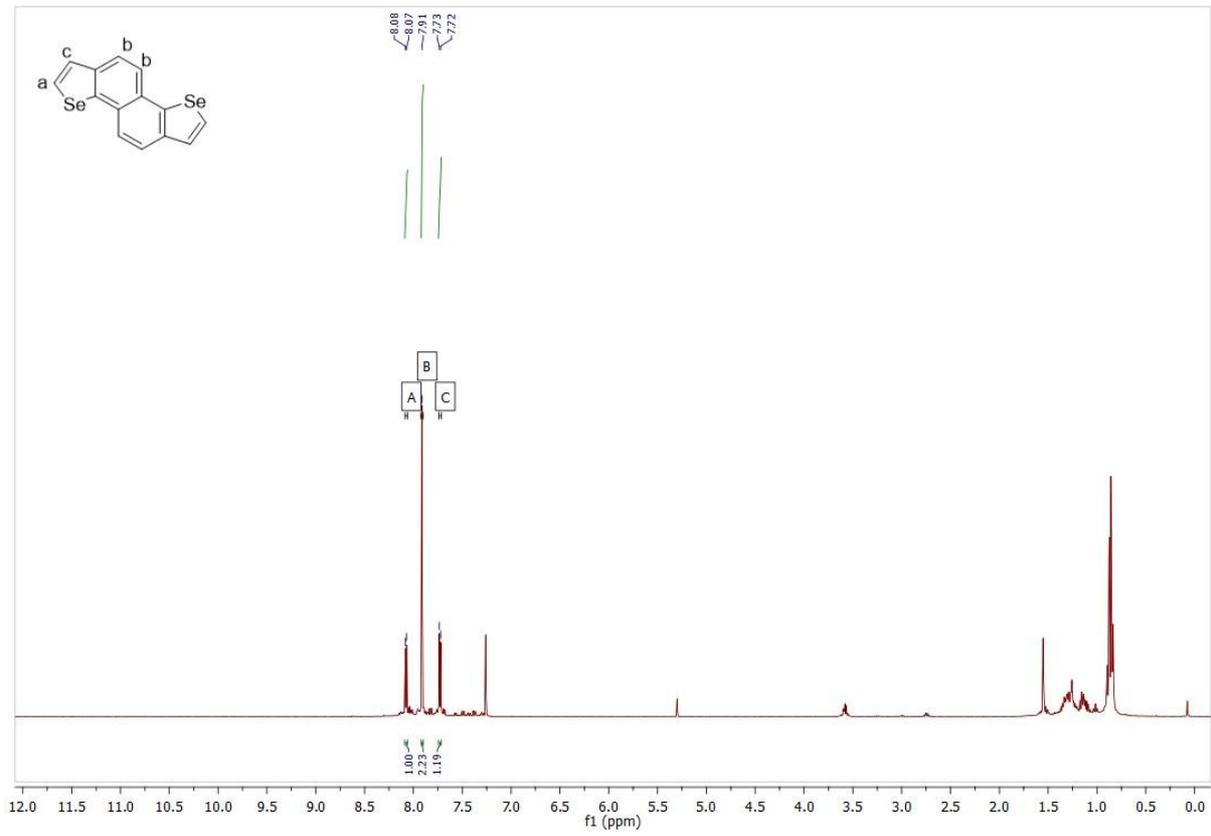
Bileşik 35 ^{13}C NMR spektrumu.



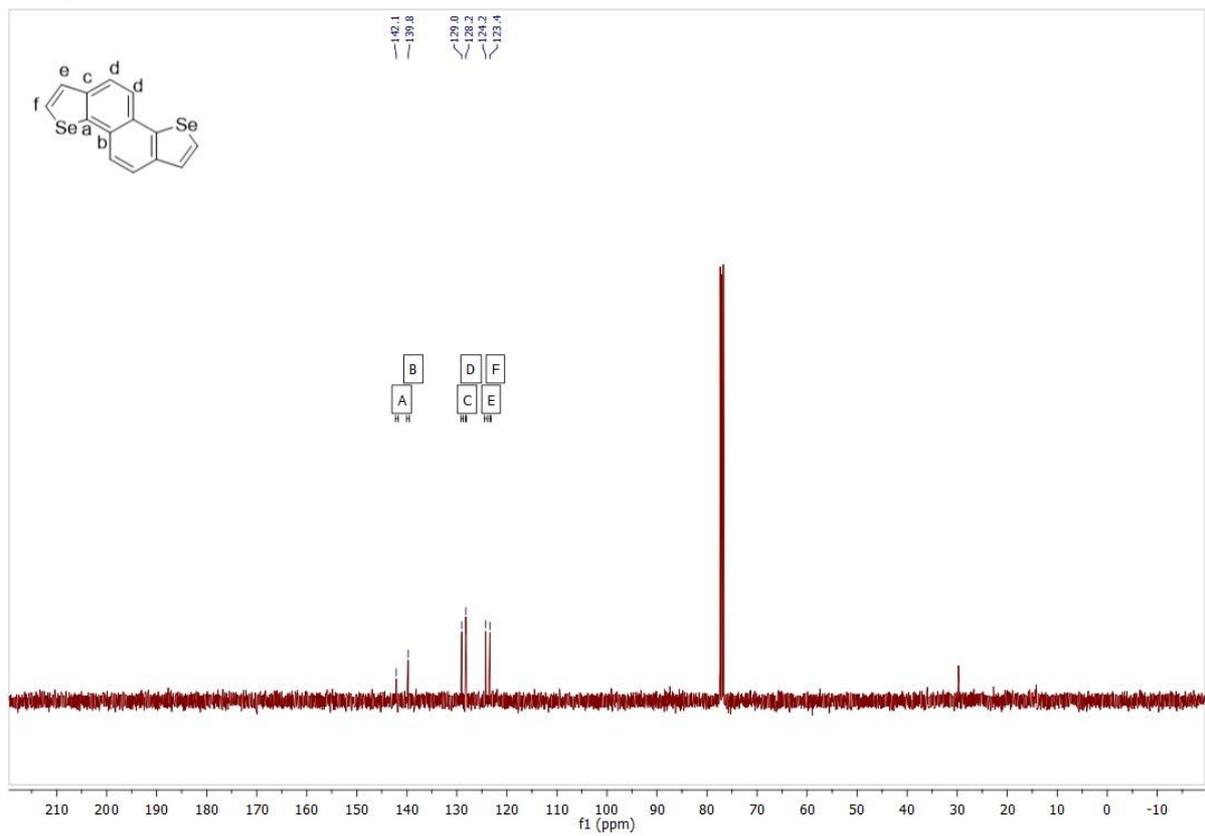
Bileşik 36 ^1H NMR spektrumu.



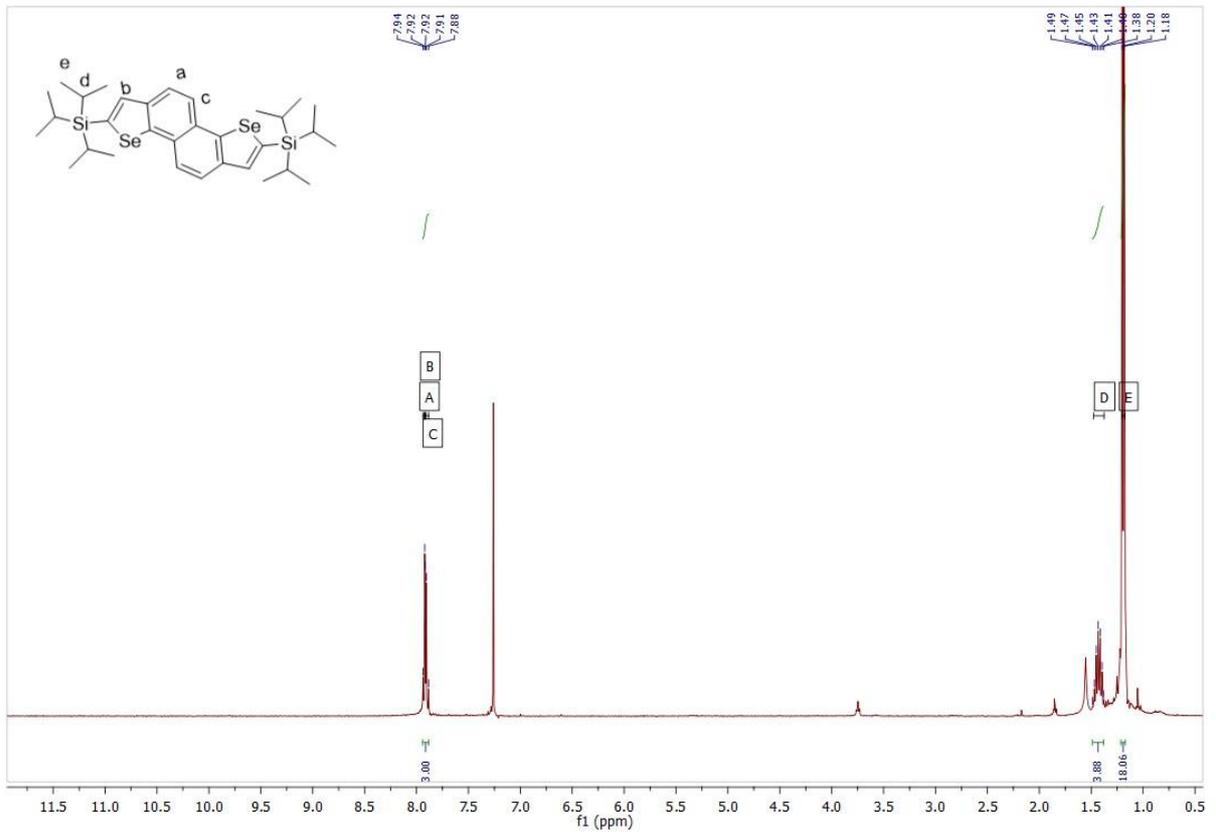
Bileşik 36 ^{13}C NMR spektrumu.



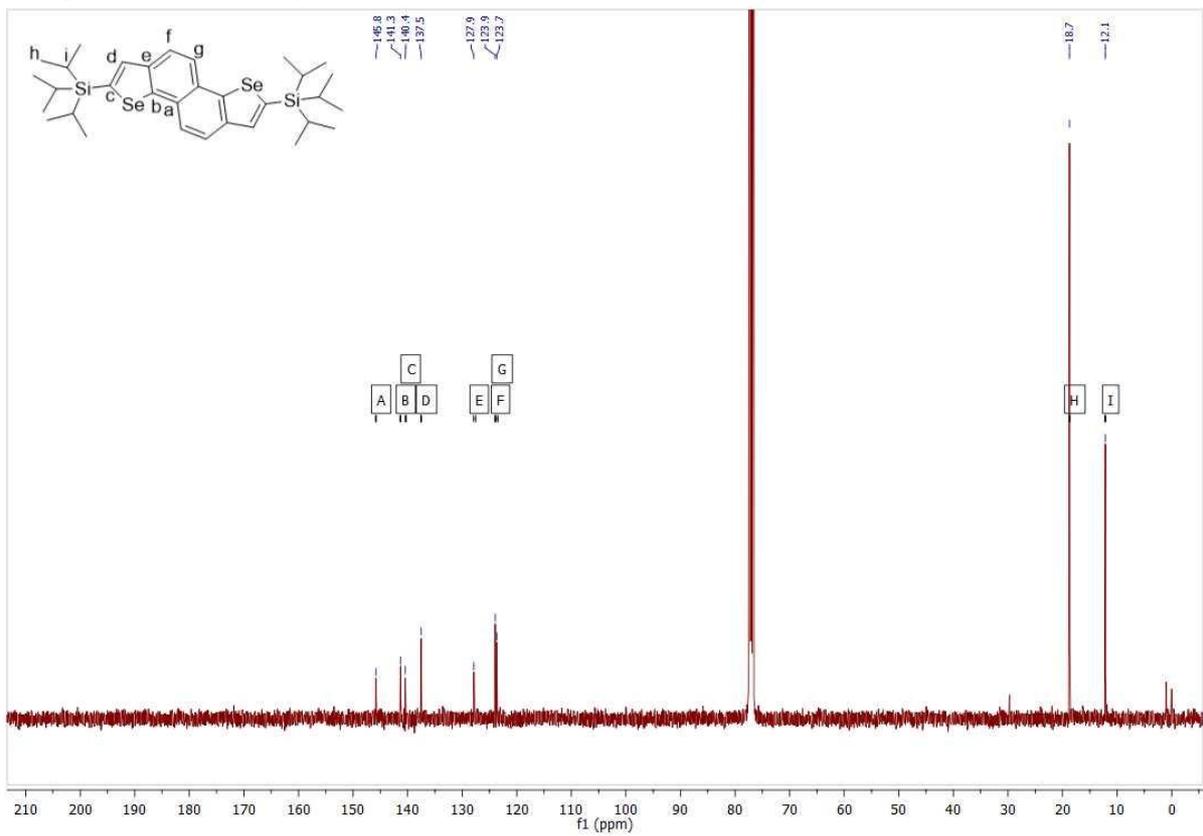
Bileşik 37 ^1H NMR spektrumu.



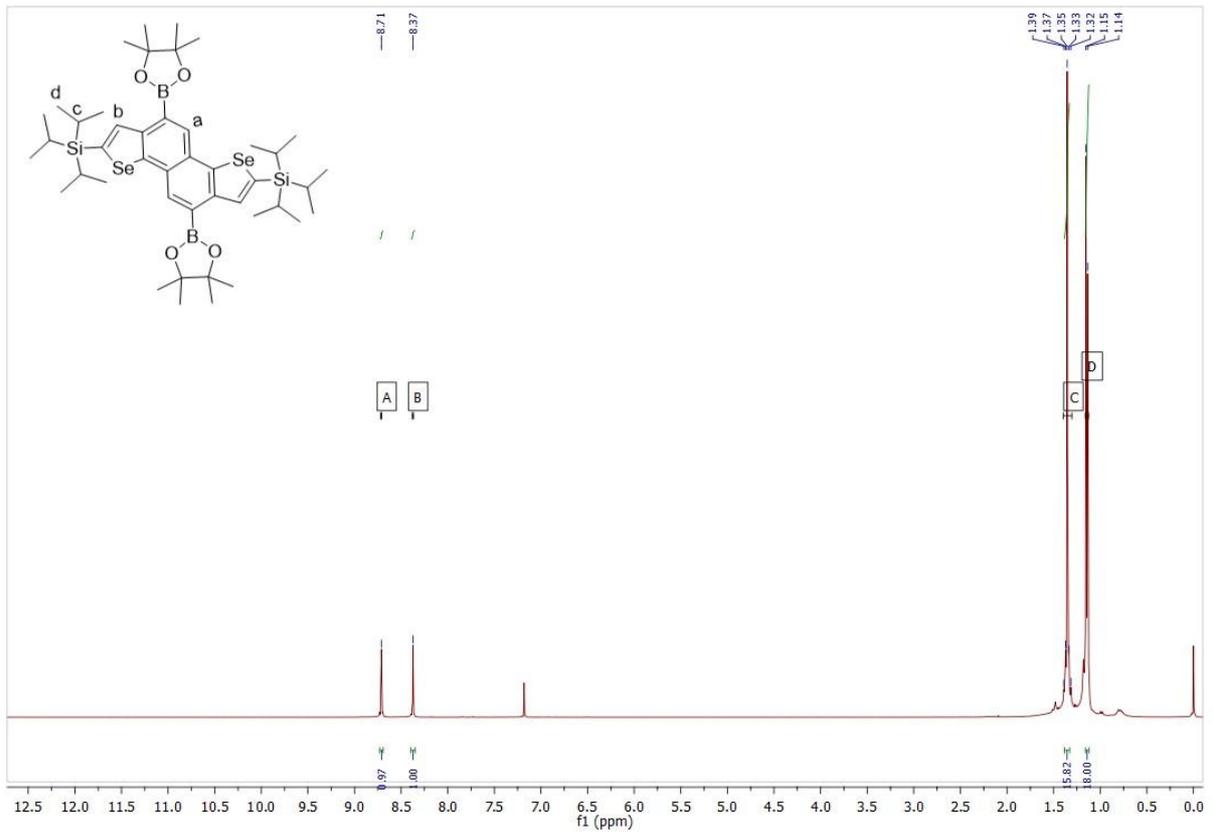
Bileşik 37 ^{13}C NMR spektrumu.



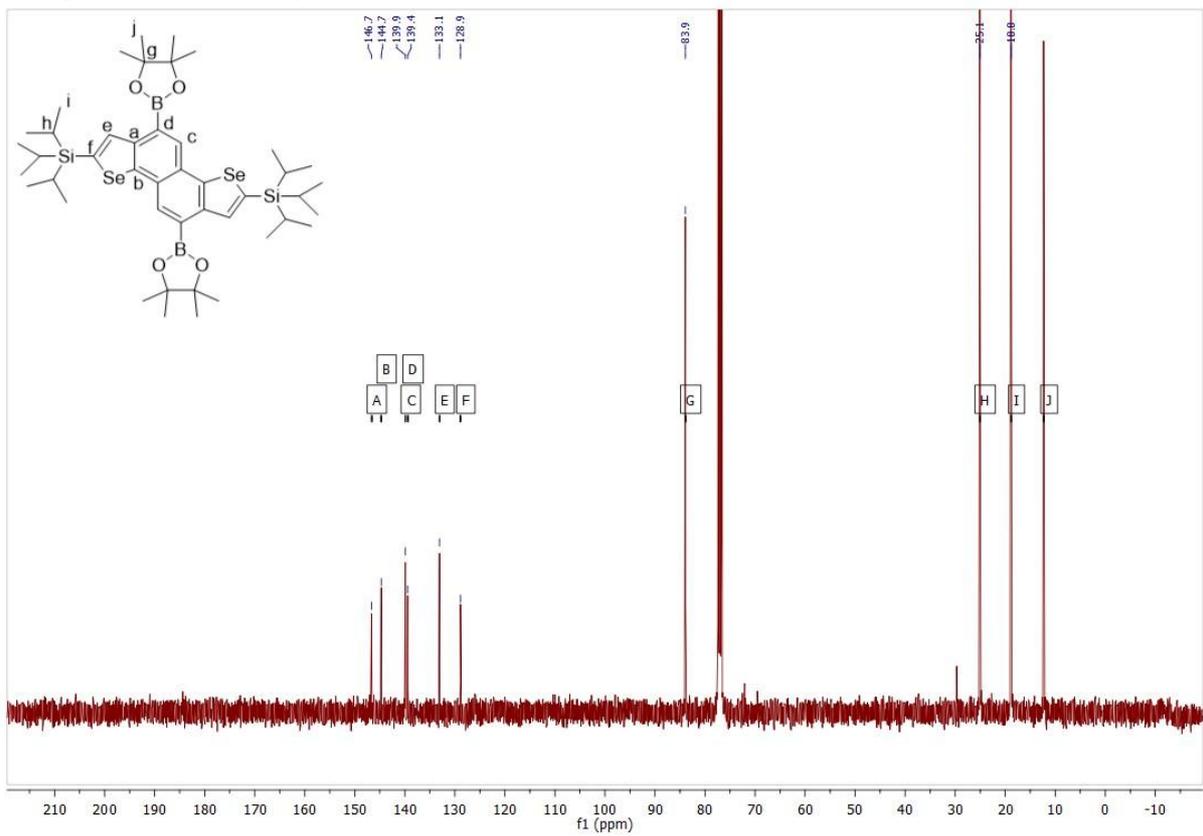
Bileşik 38 ^1H NMR spektrumu.



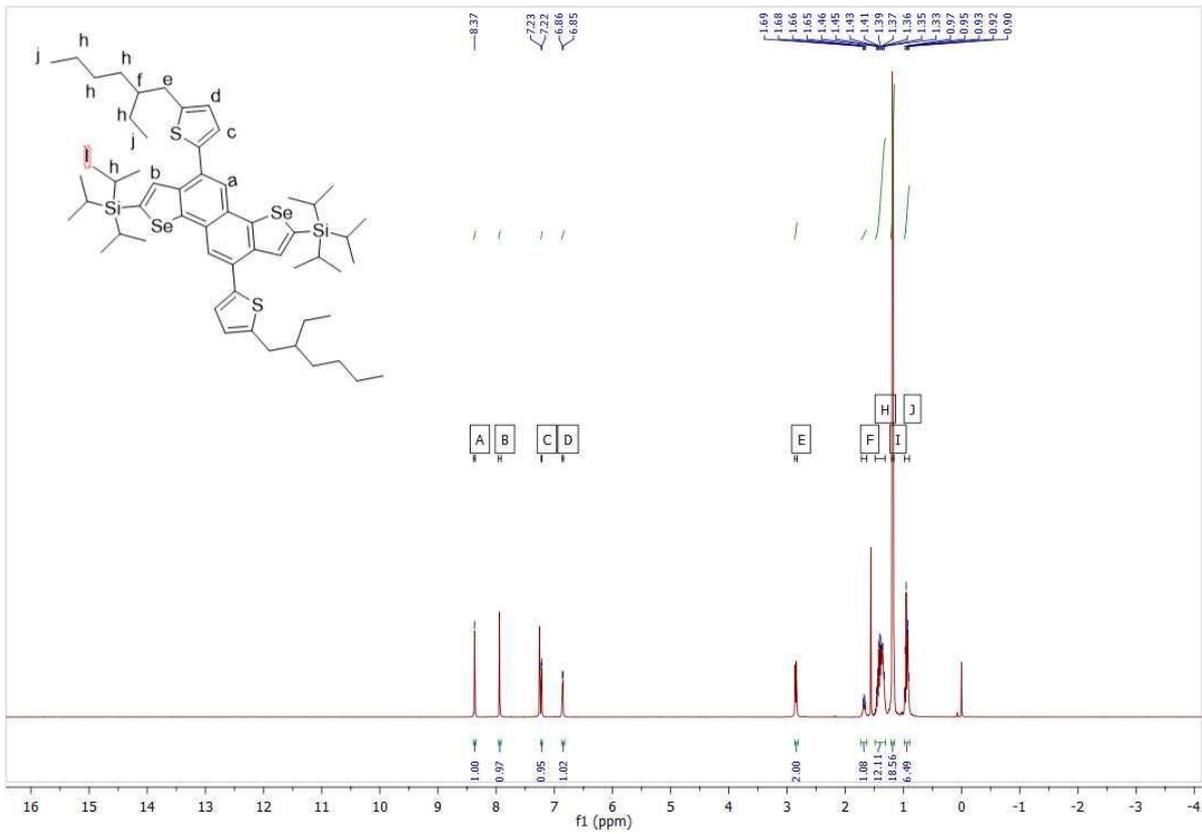
Bileşik 38 ^{13}C NMR spektrumu.



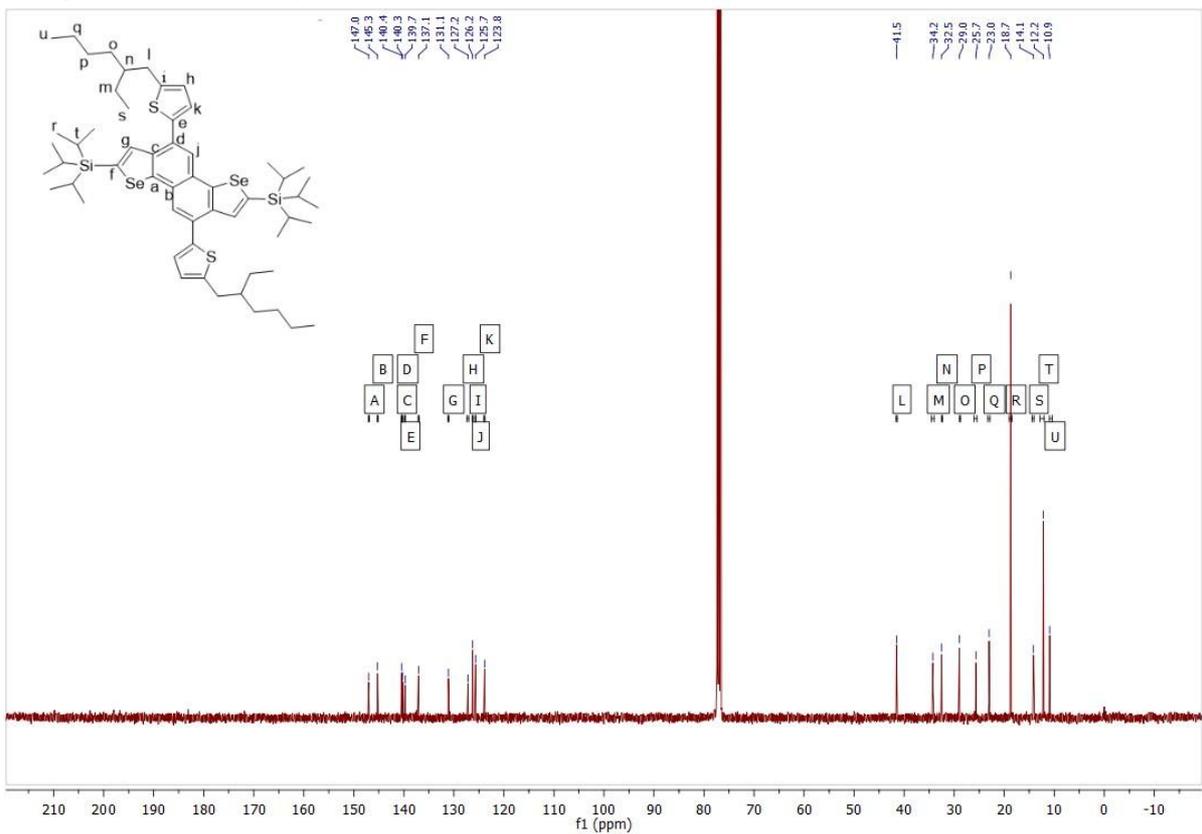
Bileşik 39 ^1H NMR spektrumu.



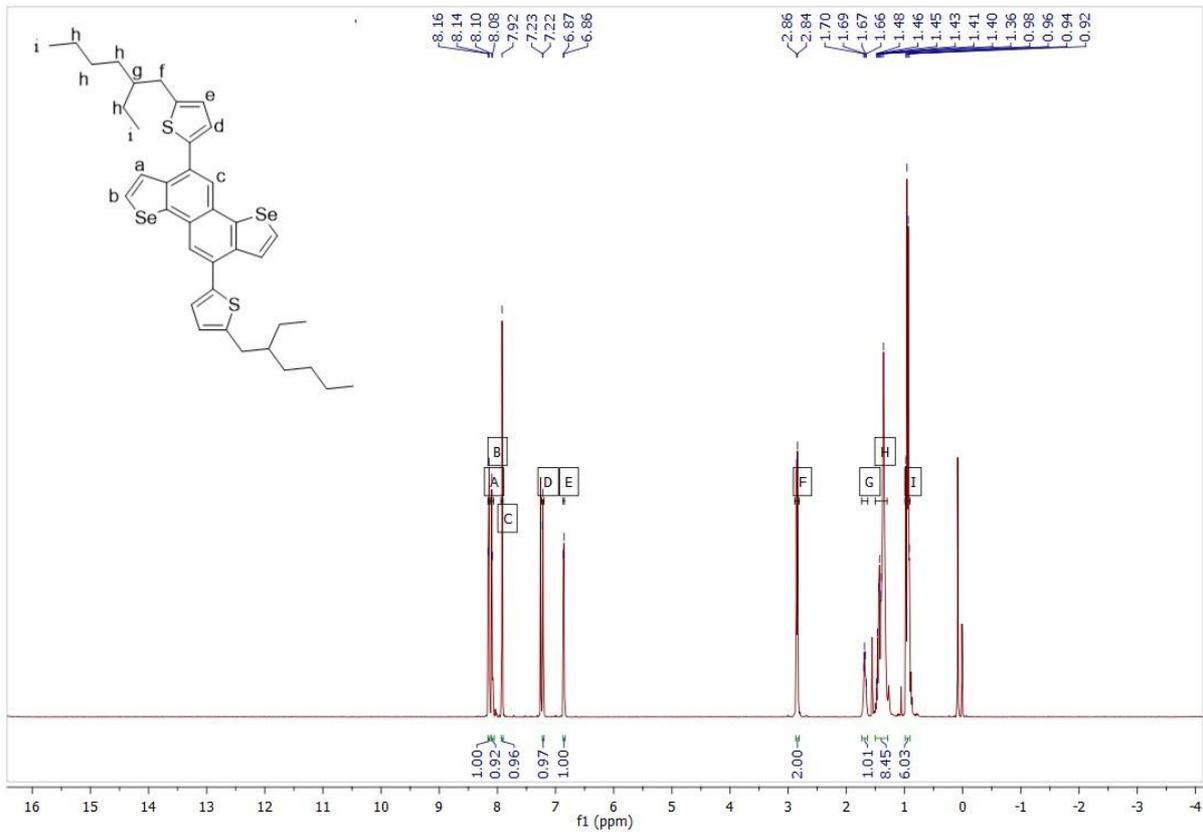
Bileşik 39 ^{13}C NMR spektrumu.



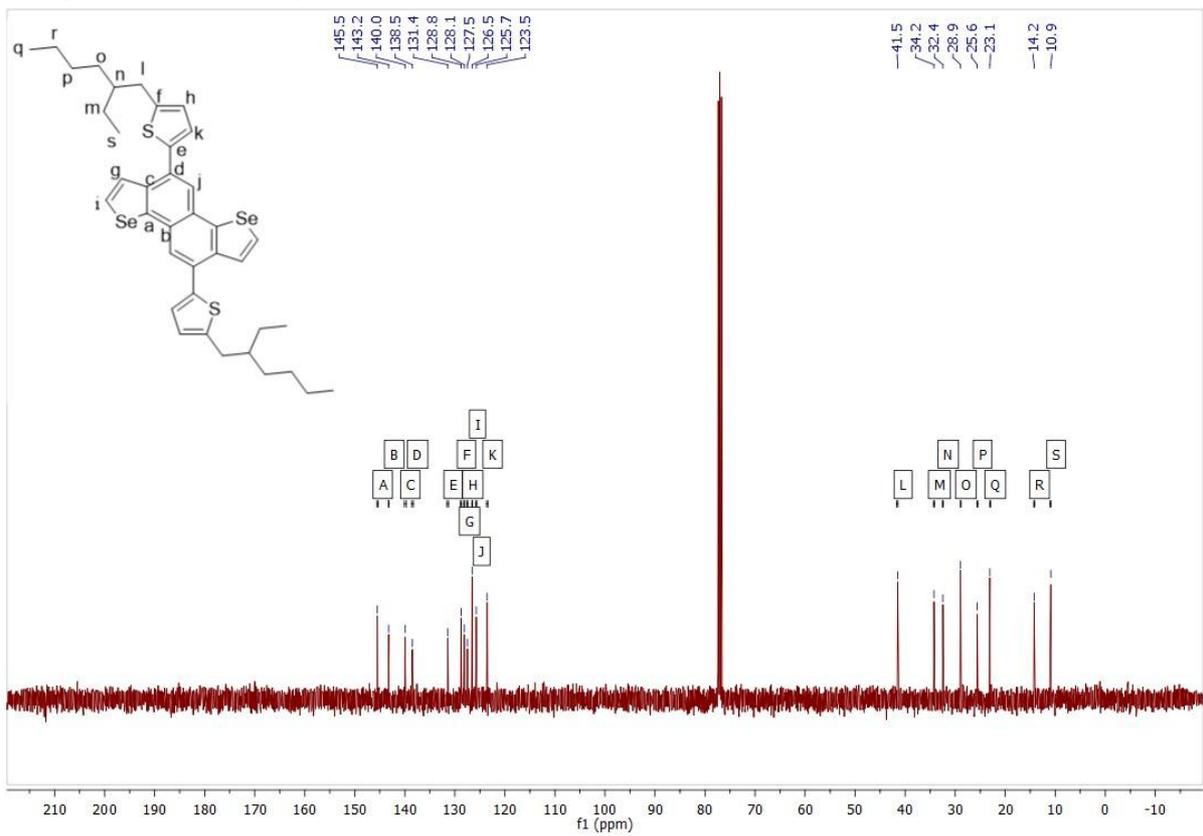
Bileşik 40 ^1H NMR spektrumu.



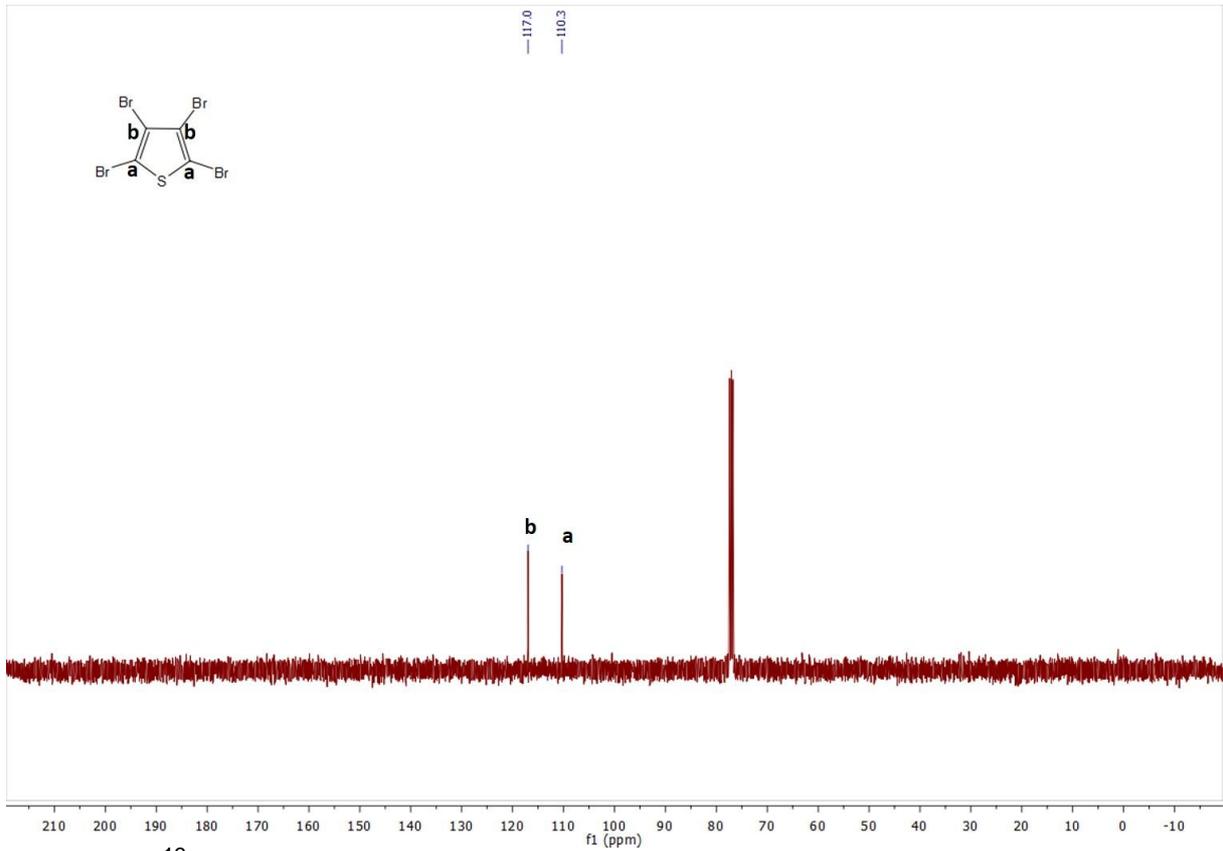
Bileşik 40 ^{13}C NMR spektrumu.



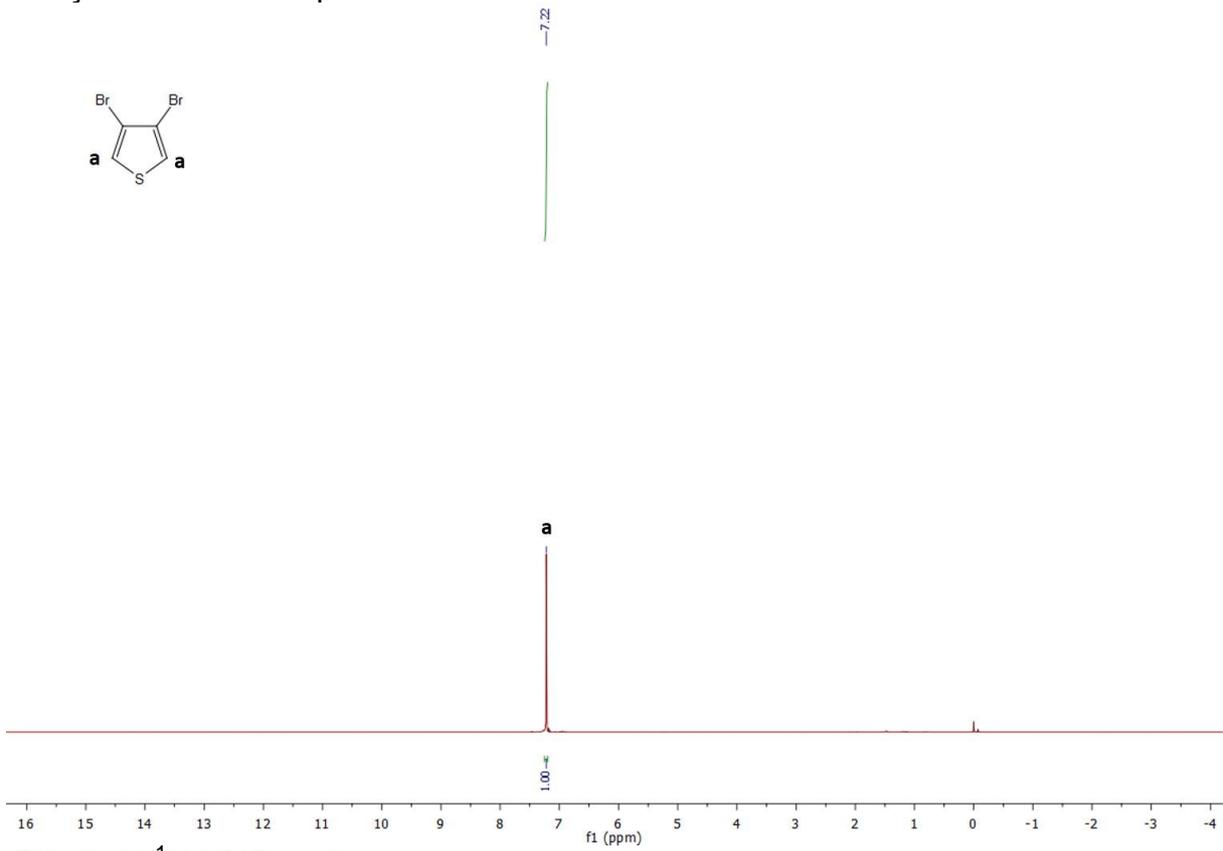
Bileşik 41 ¹H NMR spektrumu.



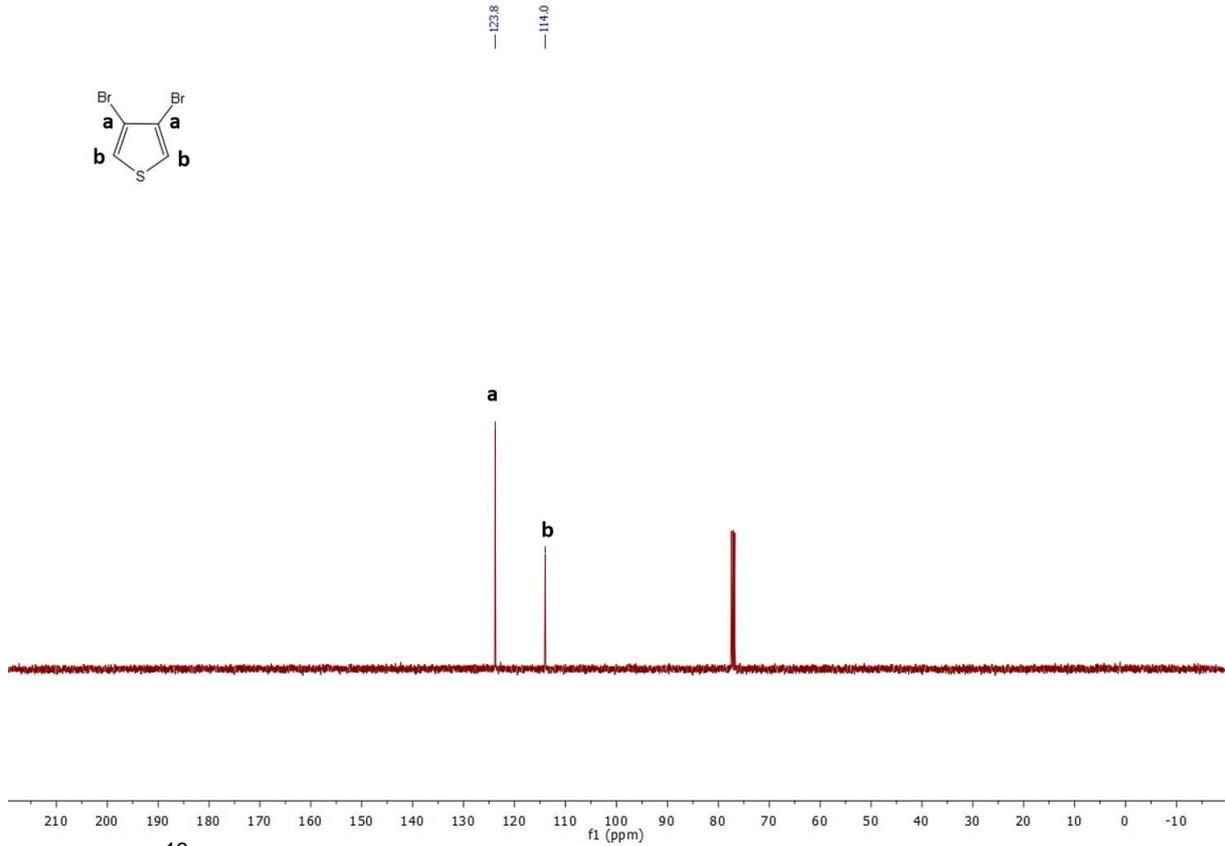
Bileşik 41 ¹³C NMR spektrumu.



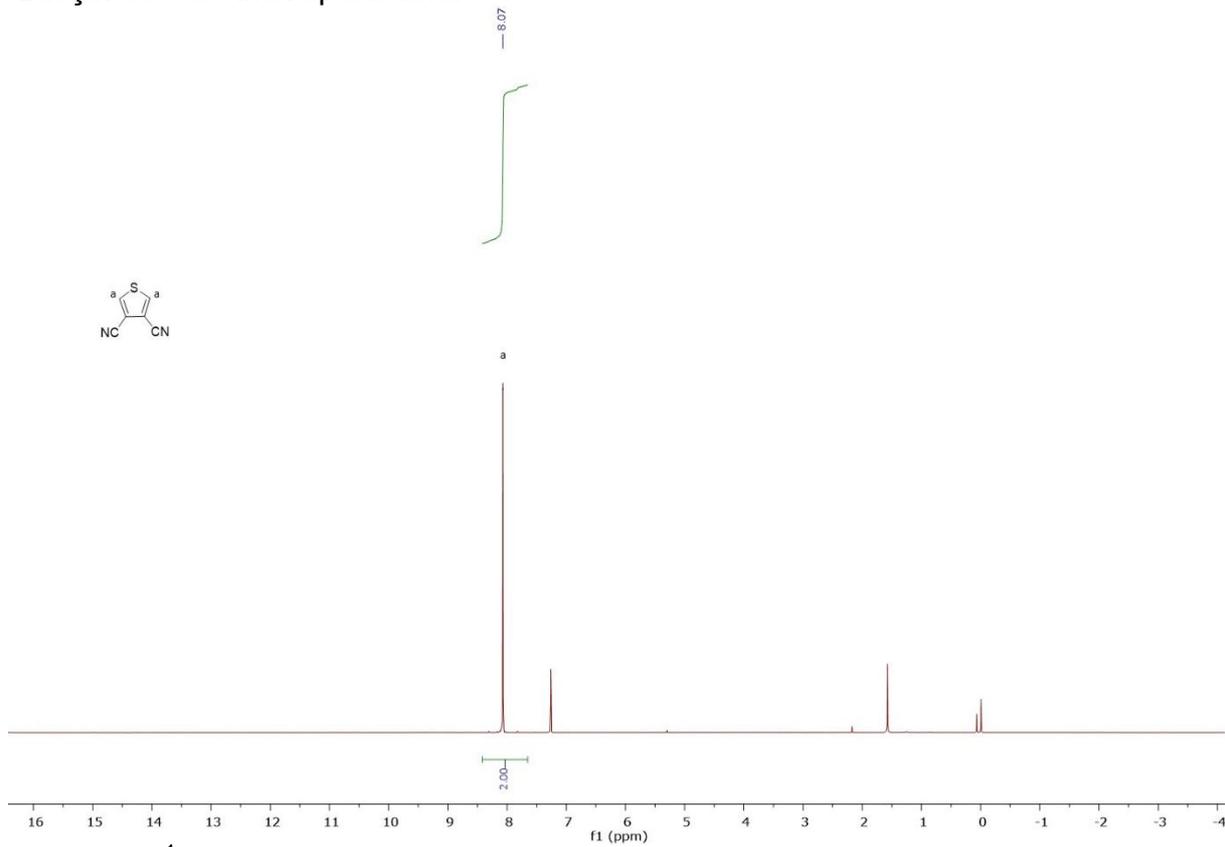
Bileşik 43 ^{13}C NMR spektrumu.



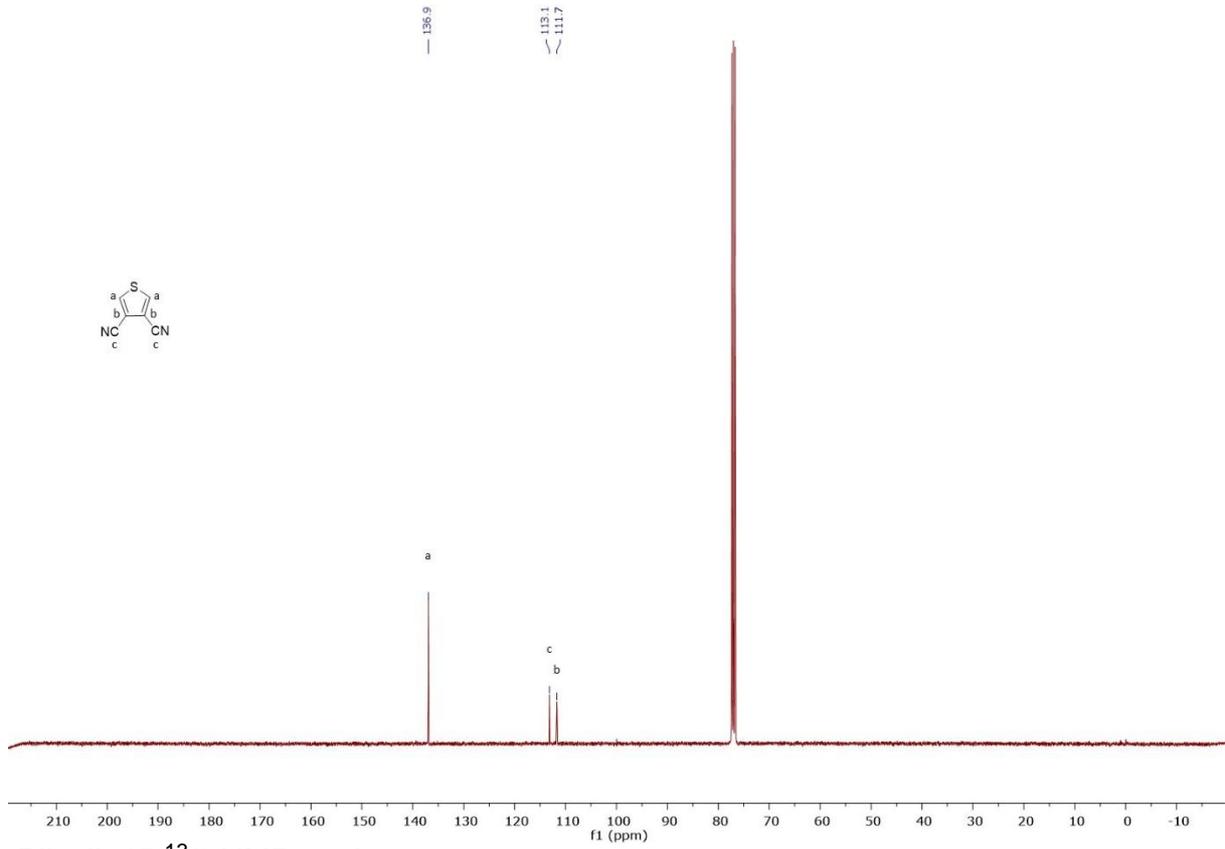
Bileşik 44 ^1H NMR spektrumu.



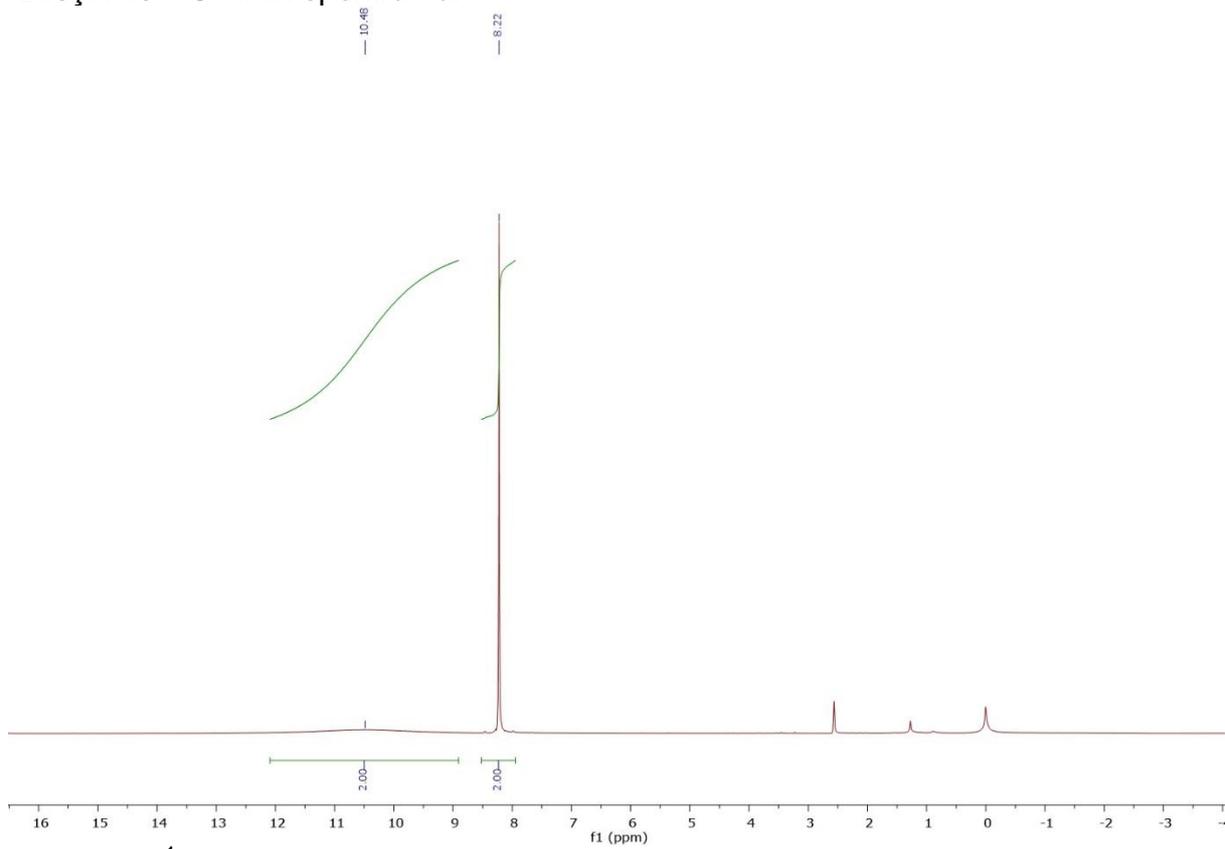
Bileşik 44 ^{13}C NMR spektrumu.



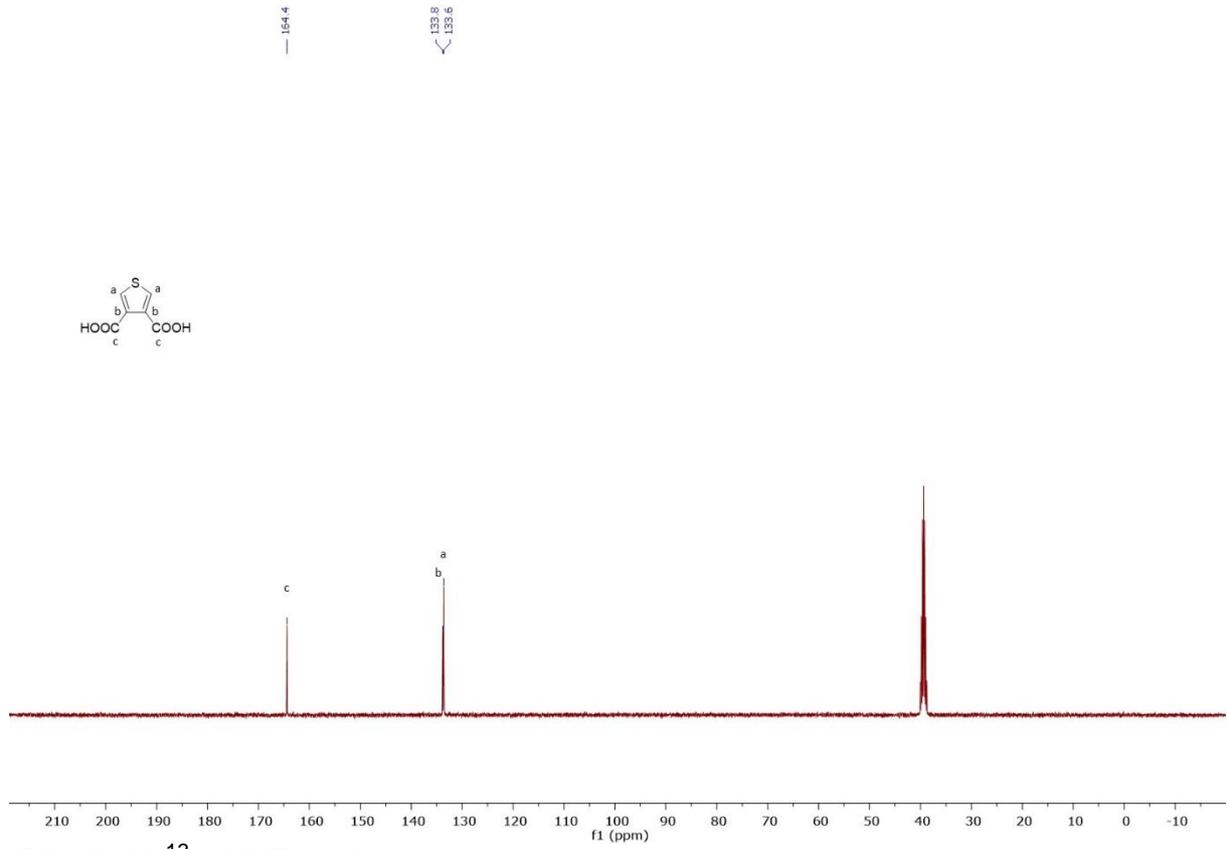
Bileşik 45 ^1H NMR spektrumu.



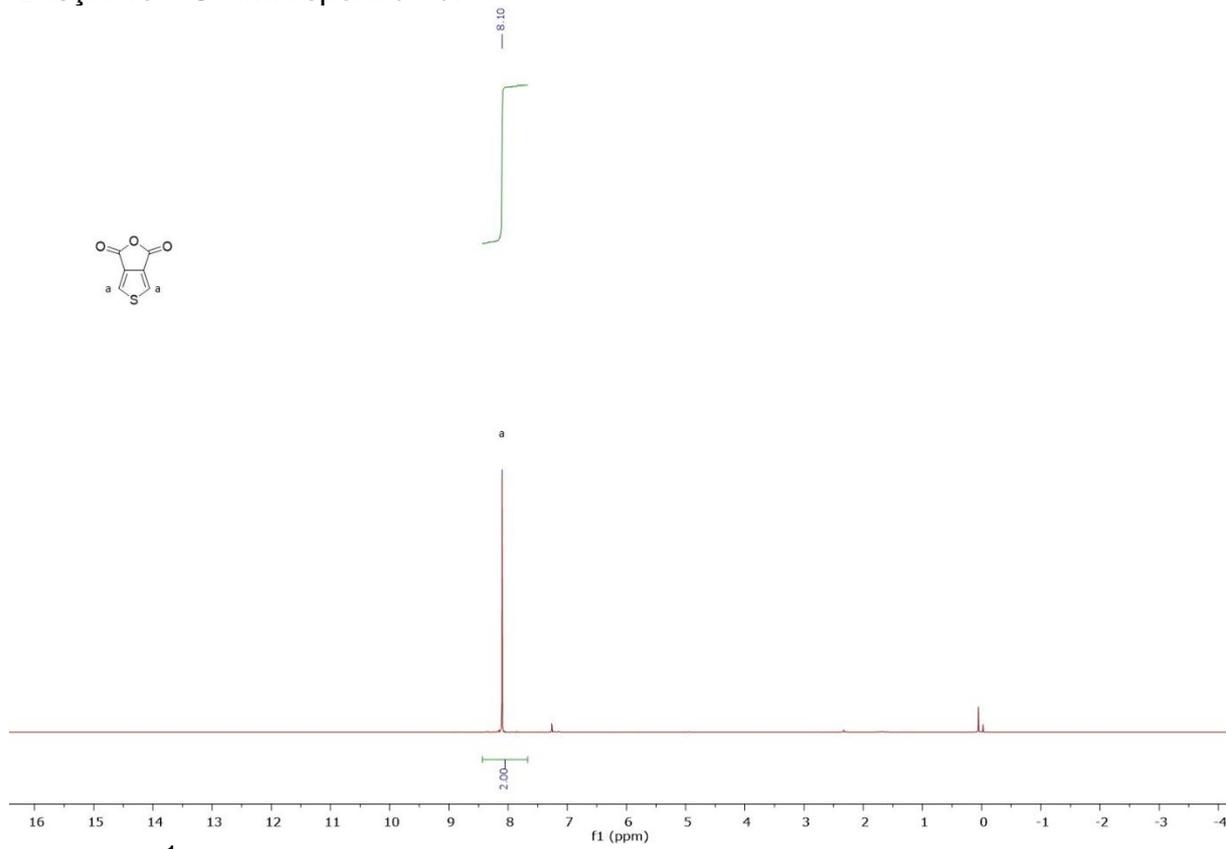
Bileşik 45 ^{13}C NMR spektrumu.



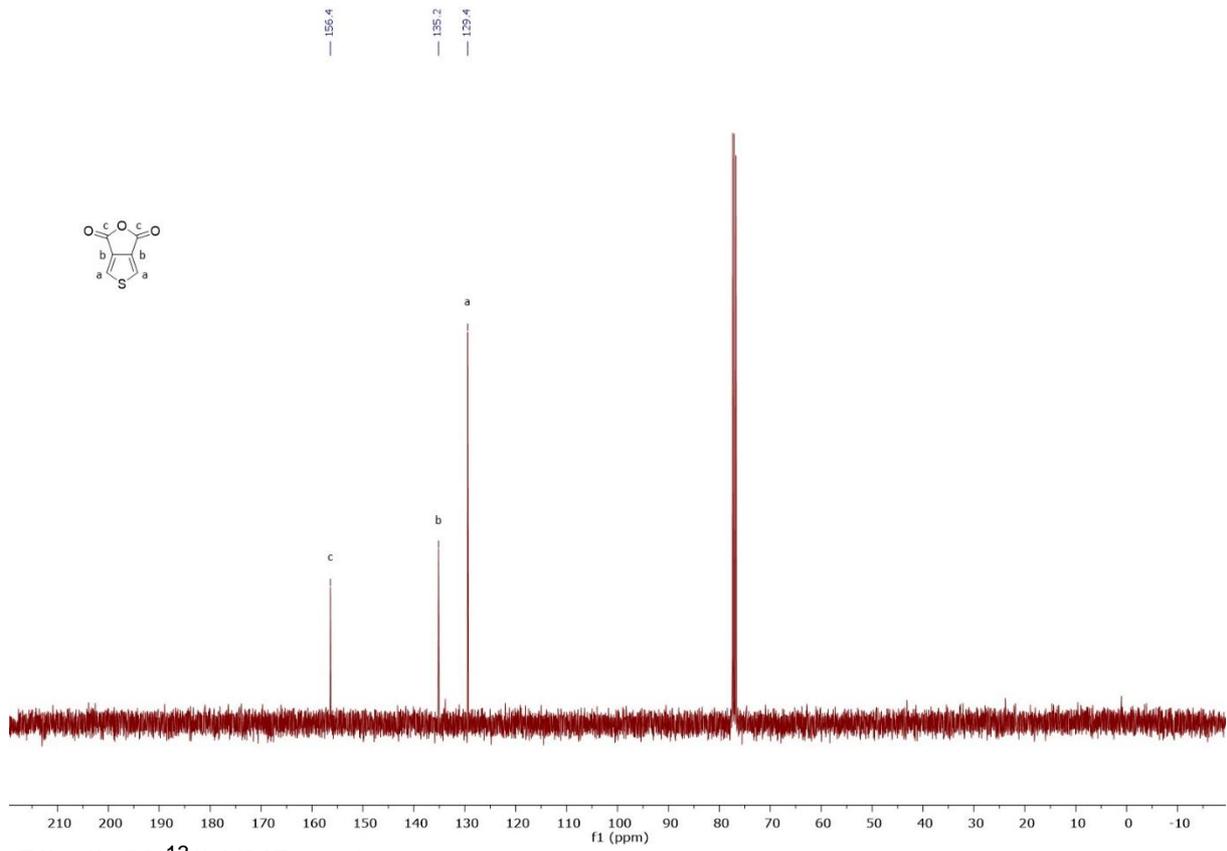
Bileşik 46 ^1H NMR spektrumu.



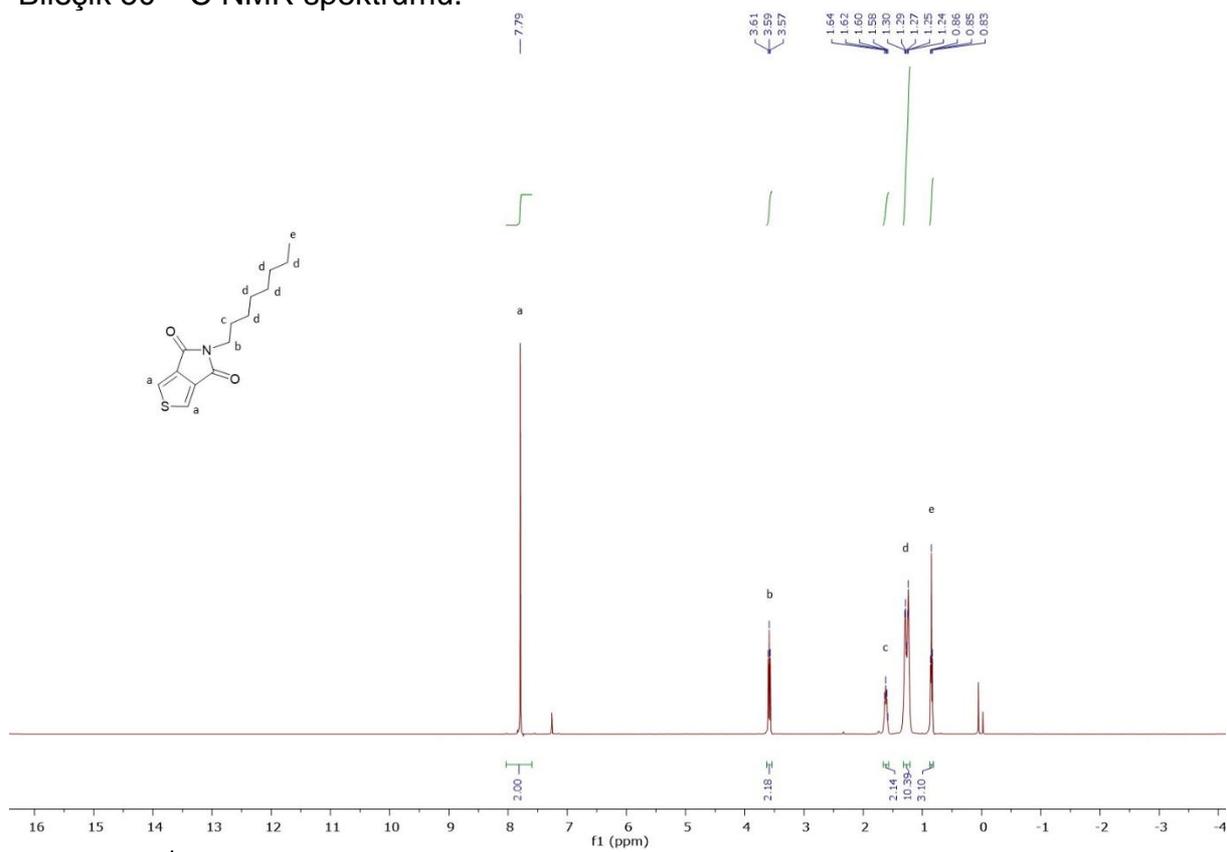
Bileşik 46 ^{13}C NMR spektrumu.



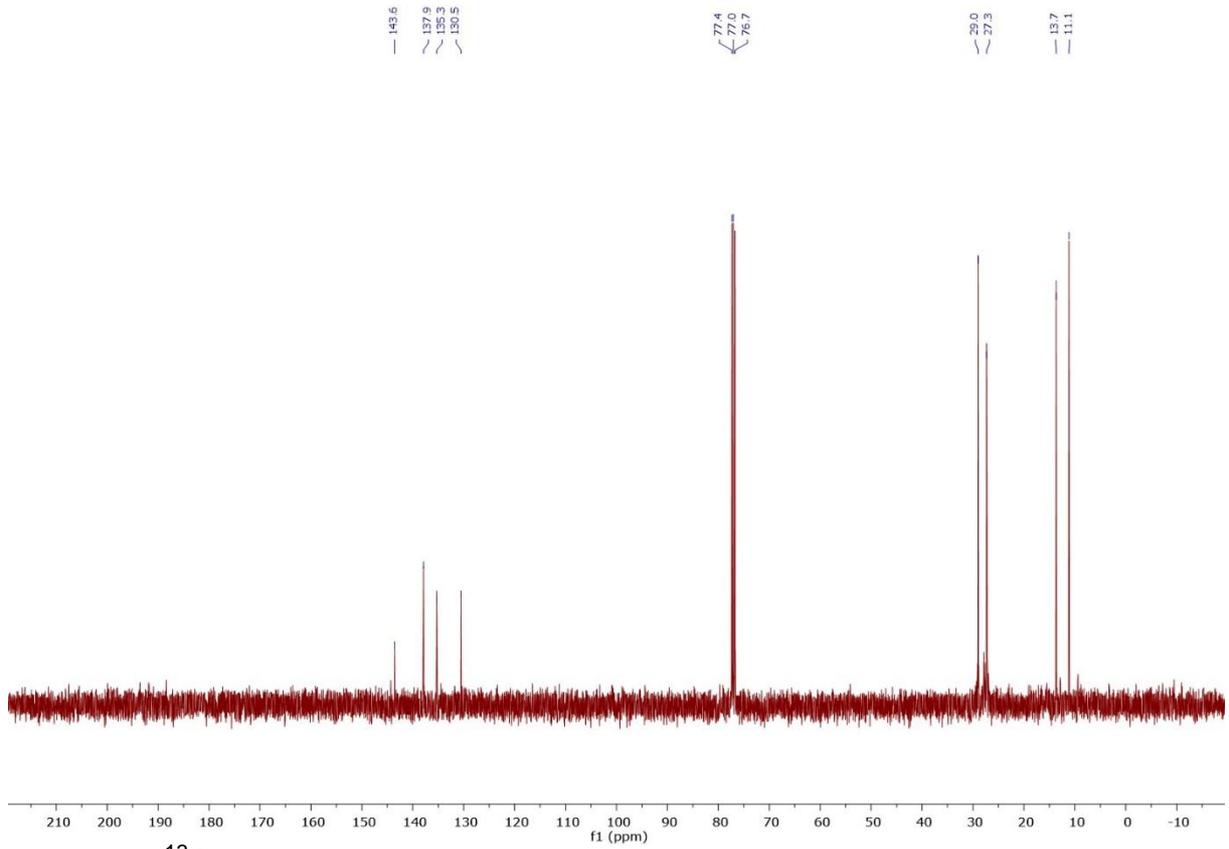
Bileşik 50 ^1H NMR spektrumu.



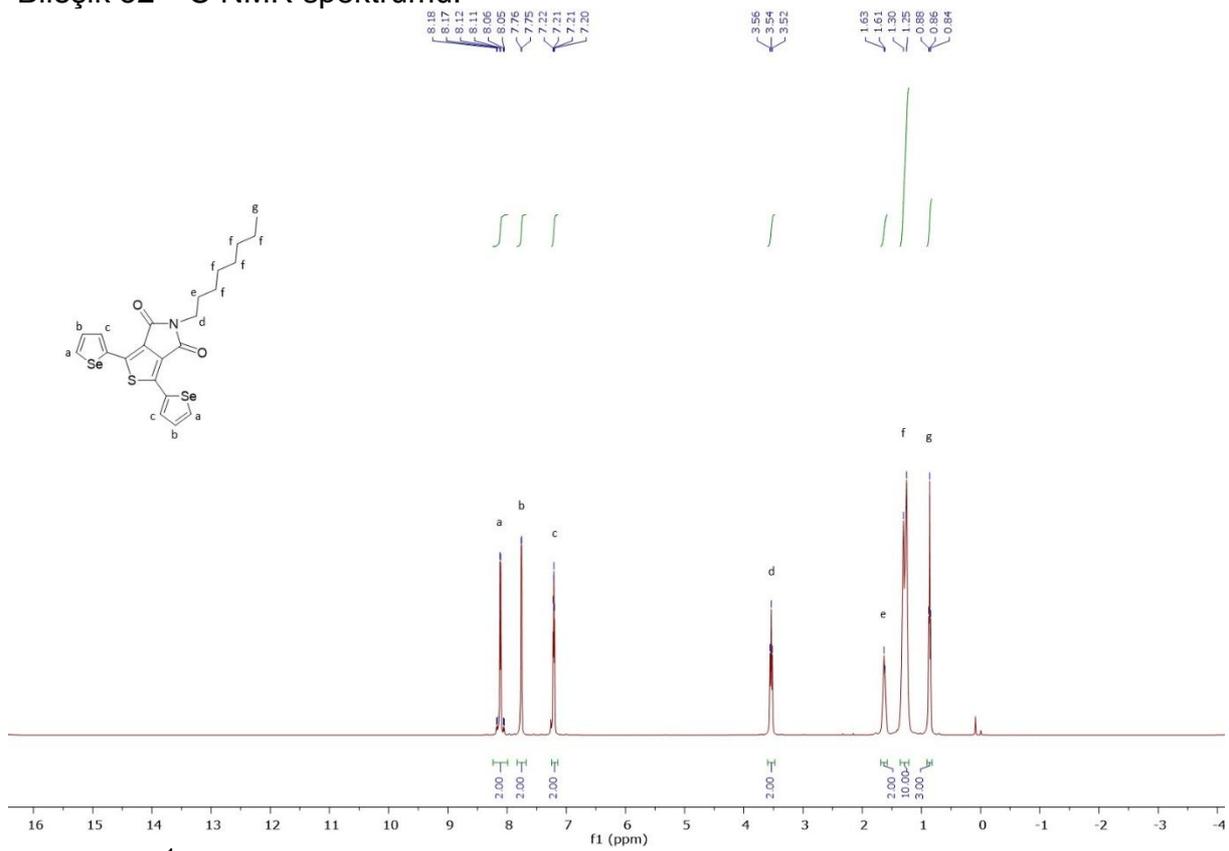
Bileşik 50 ^{13}C NMR spektrumu.



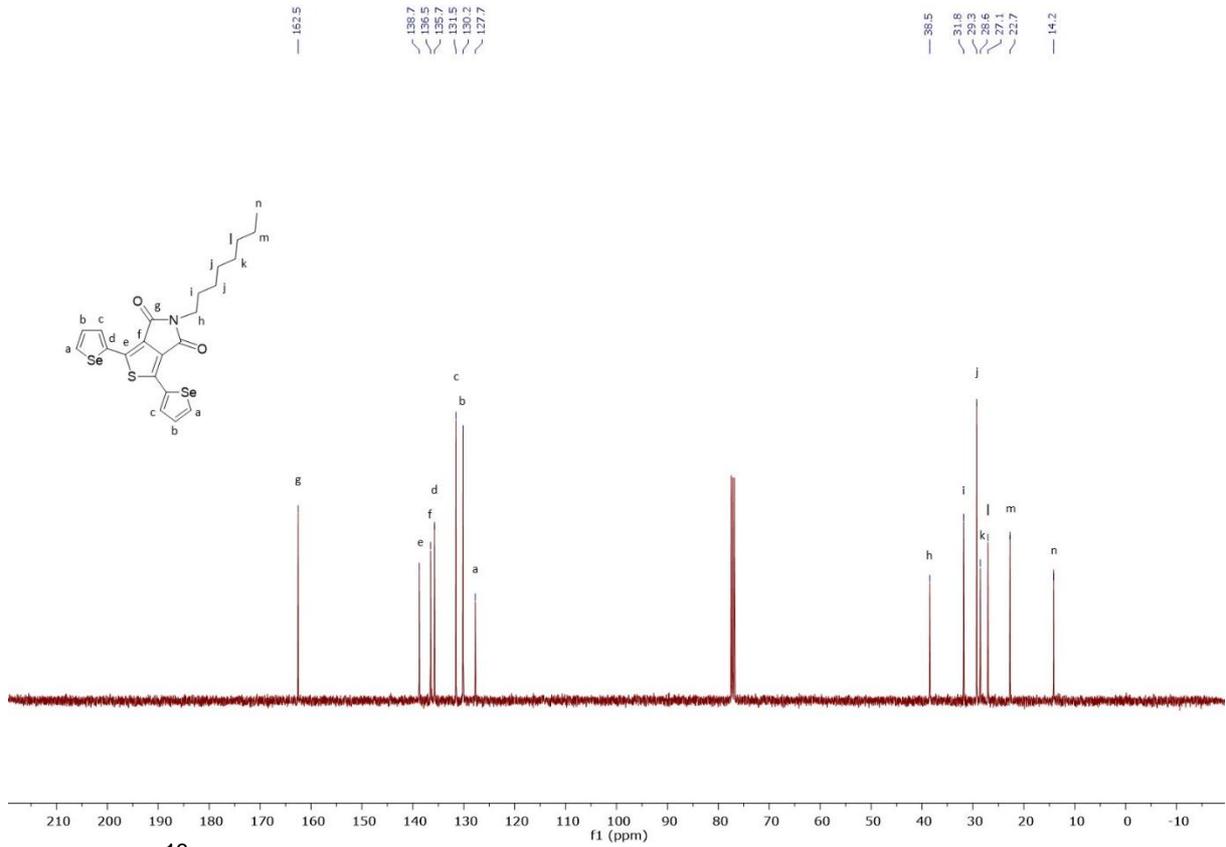
Bileşik 51 ^1H NMR spektrumu.



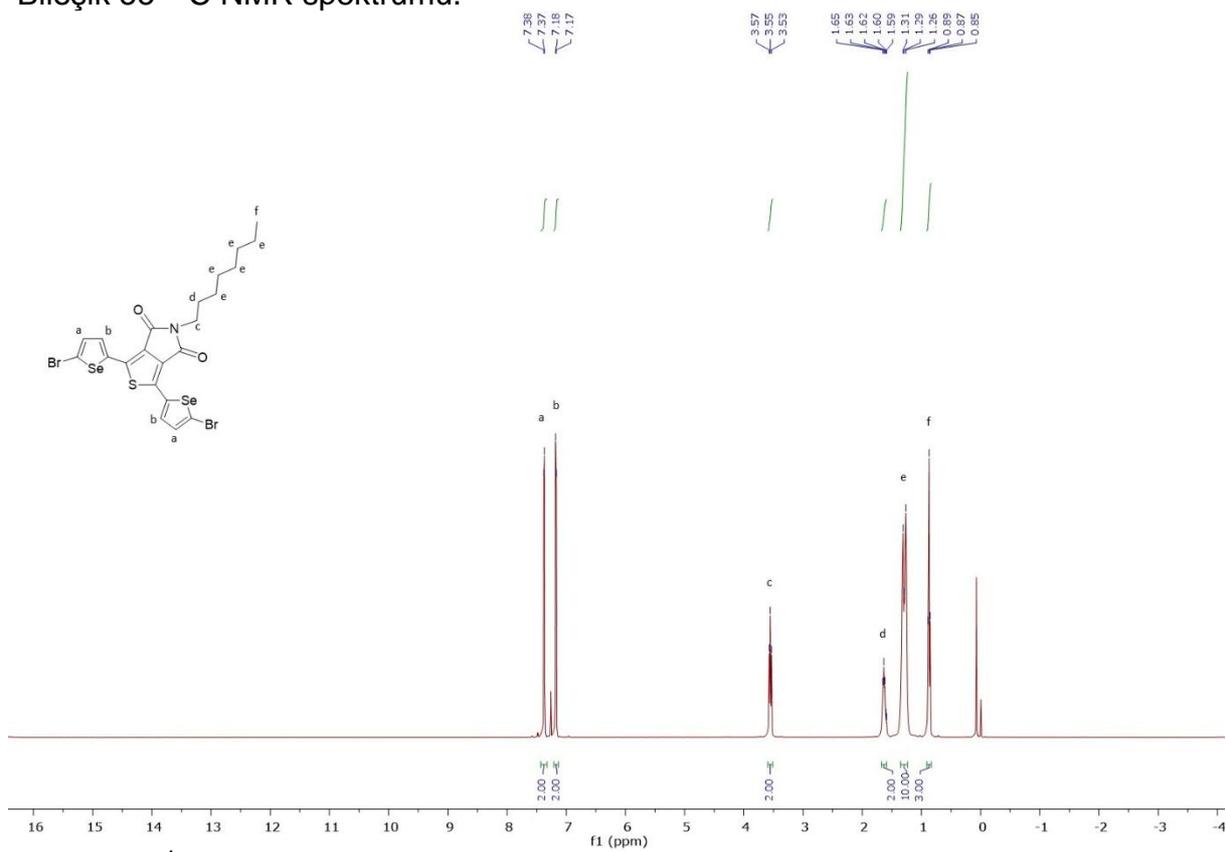
Bileşik 52 ^{13}C NMR spektrumu.



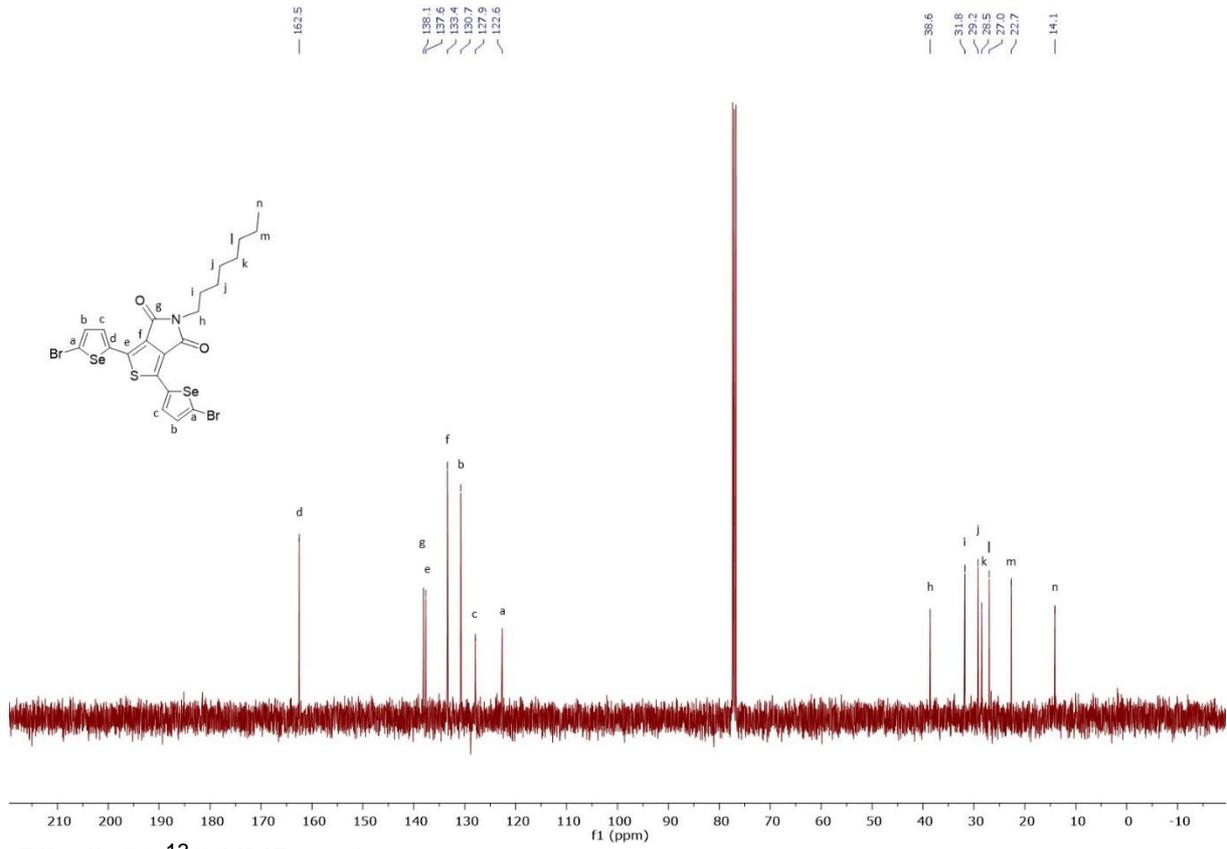
Bileşik 53 ^1H NMR spektrumu.



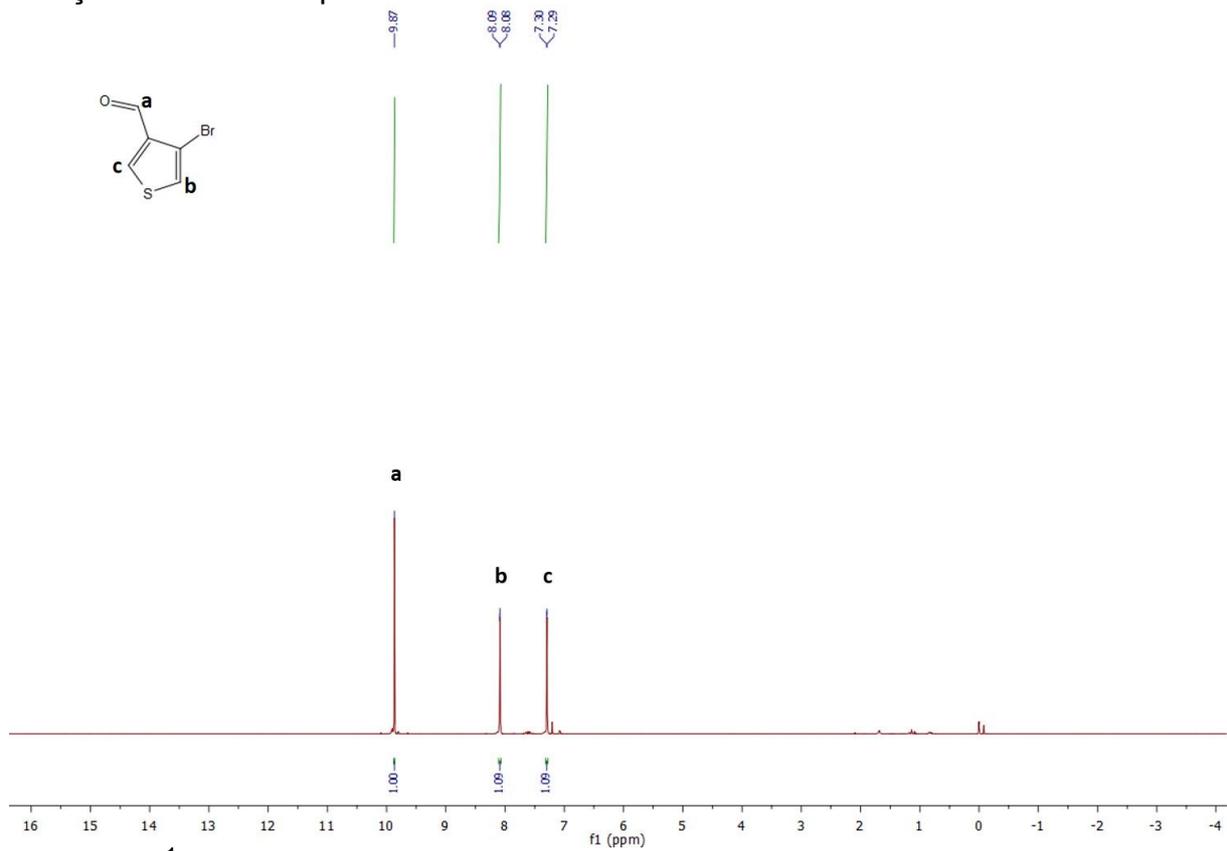
Bileşik 53 ^{13}C NMR spektrumu.



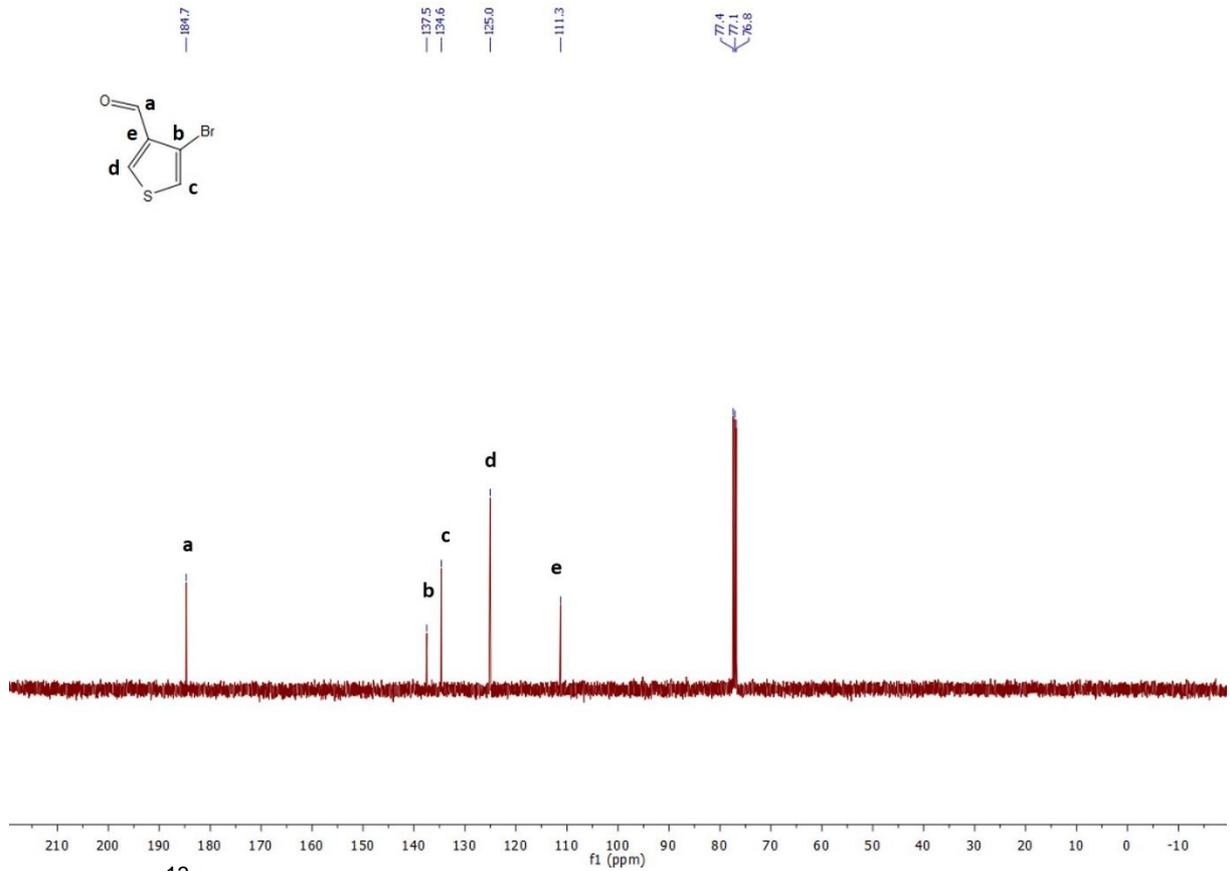
Bileşik 54 ^1H NMR spektrumu.



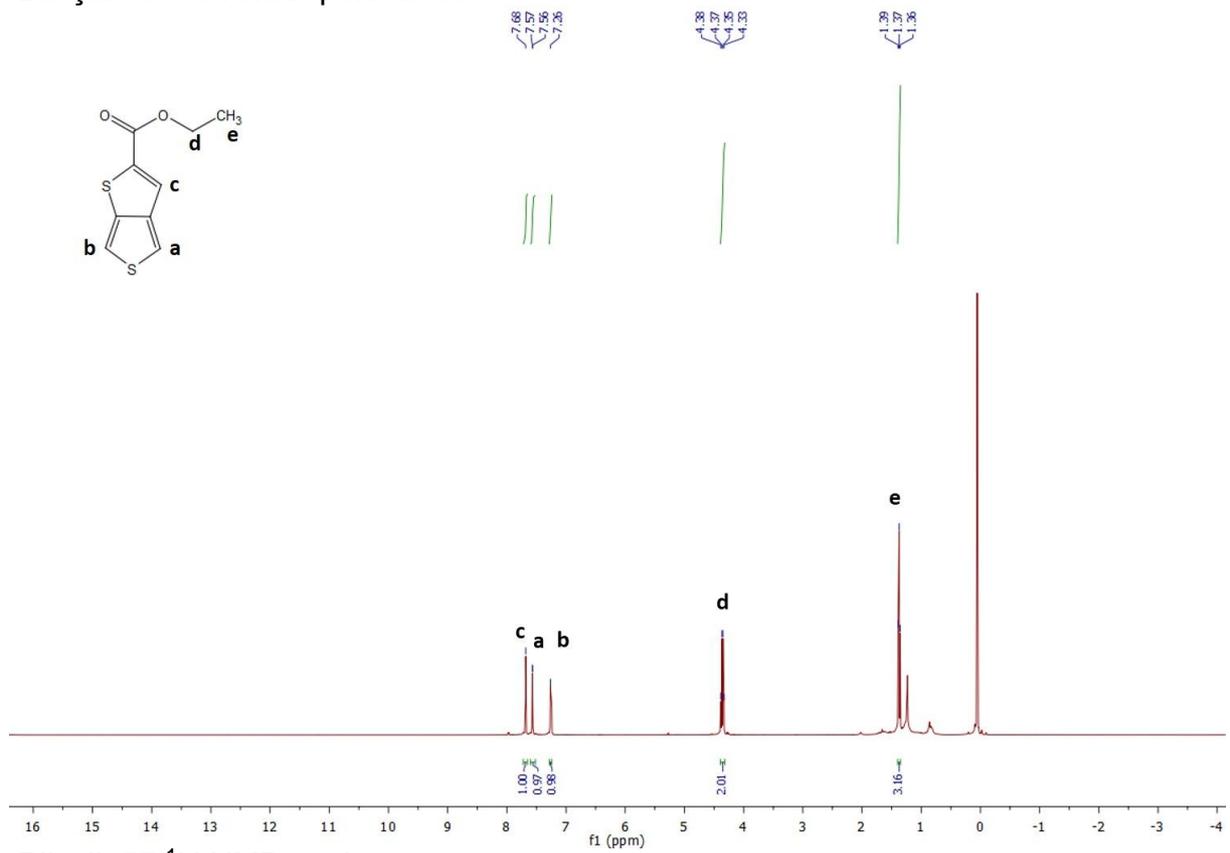
Bileşik 54 ^{13}C NMR spektrumu.



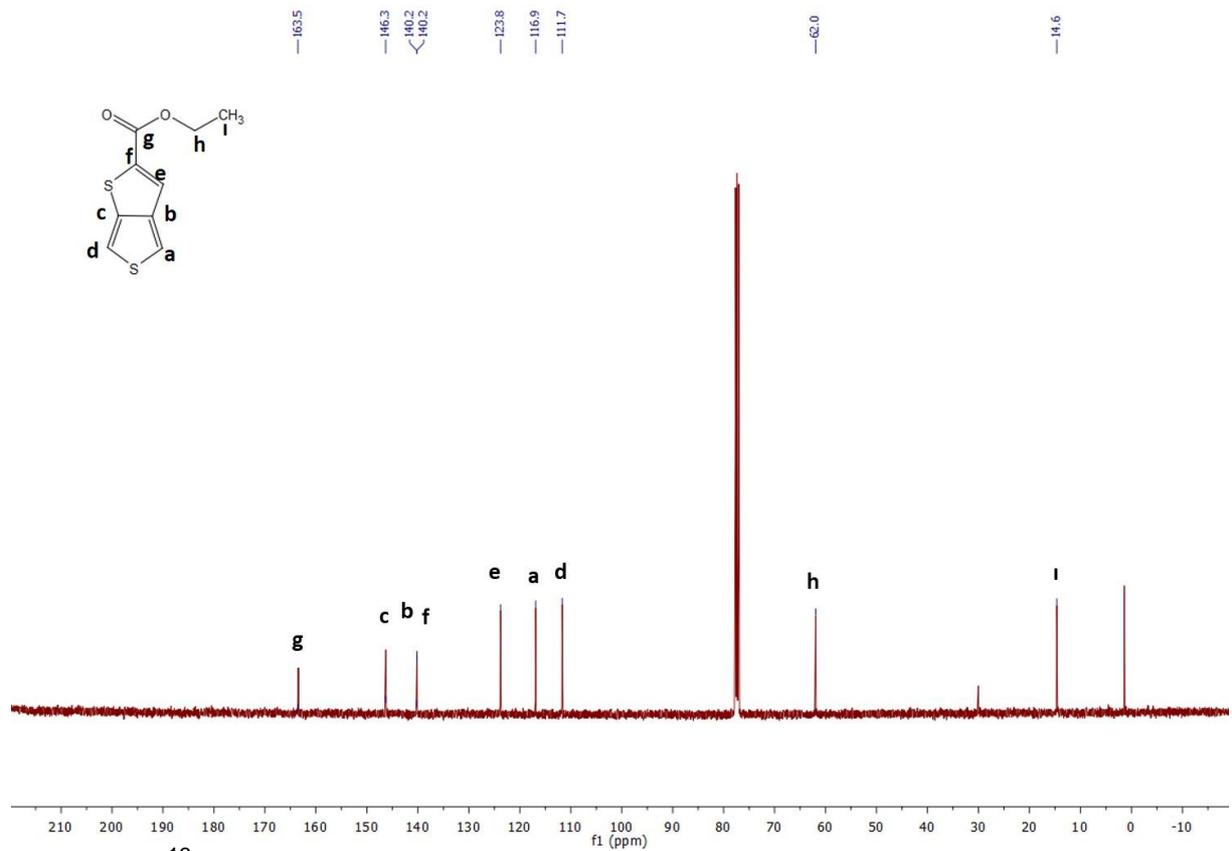
Bileşik 56 ^1H NMR spektrumu.



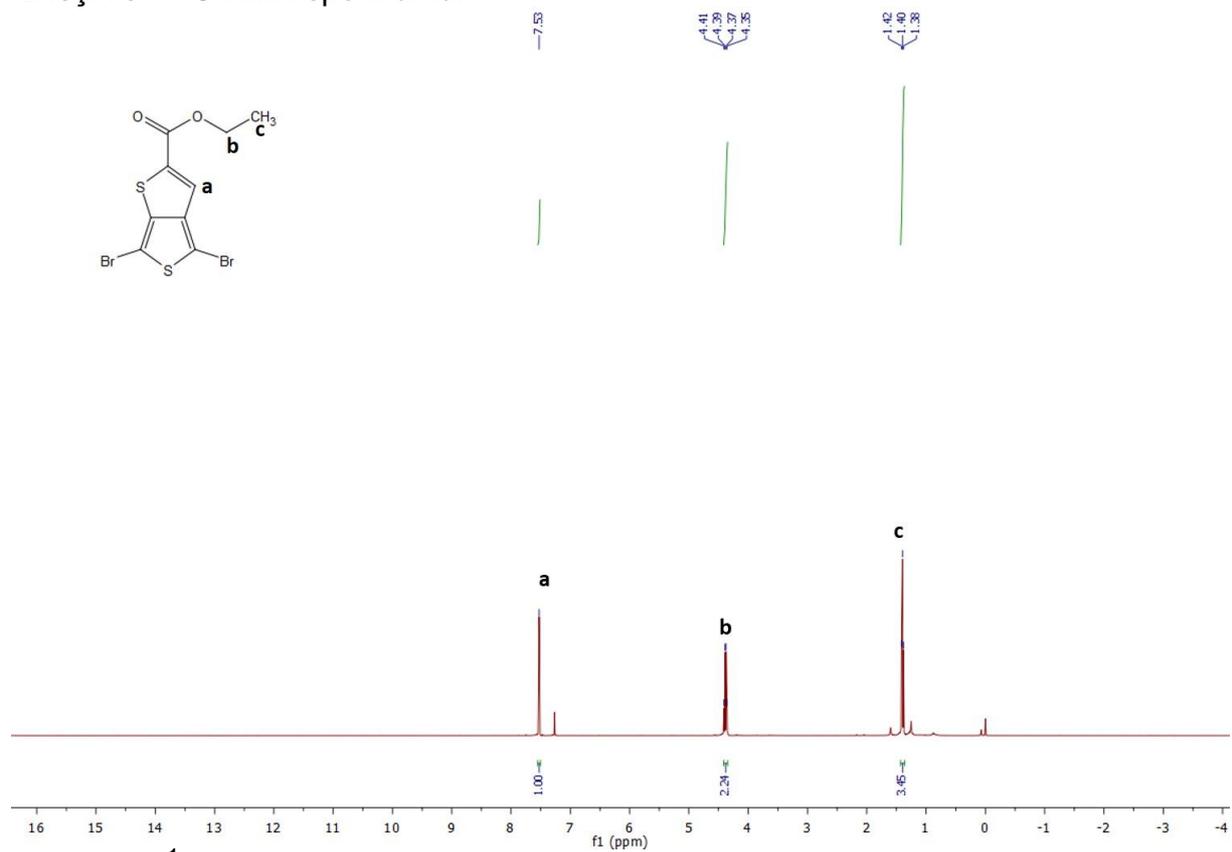
Bileşik 56 ^{13}C NMR spektrumu.



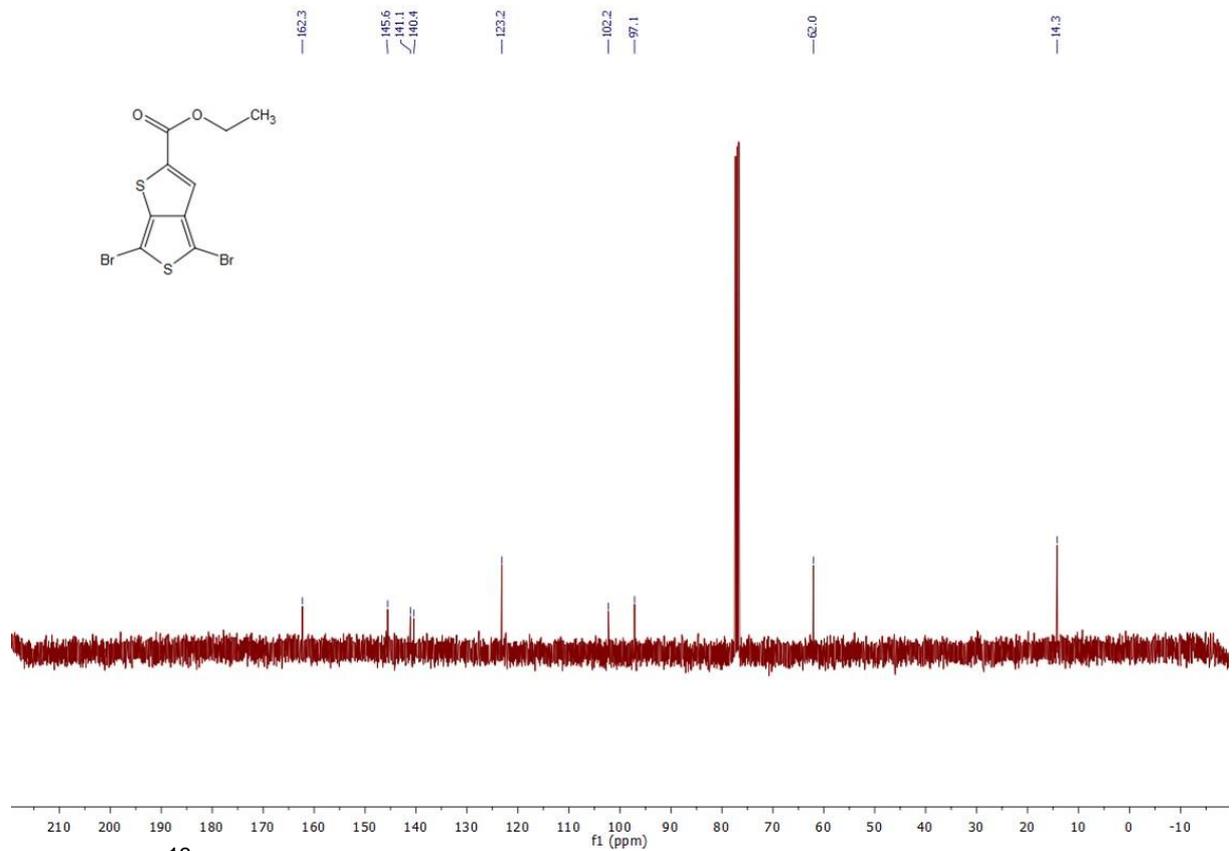
Bileşik 57 ^1H NMR spektrumu.



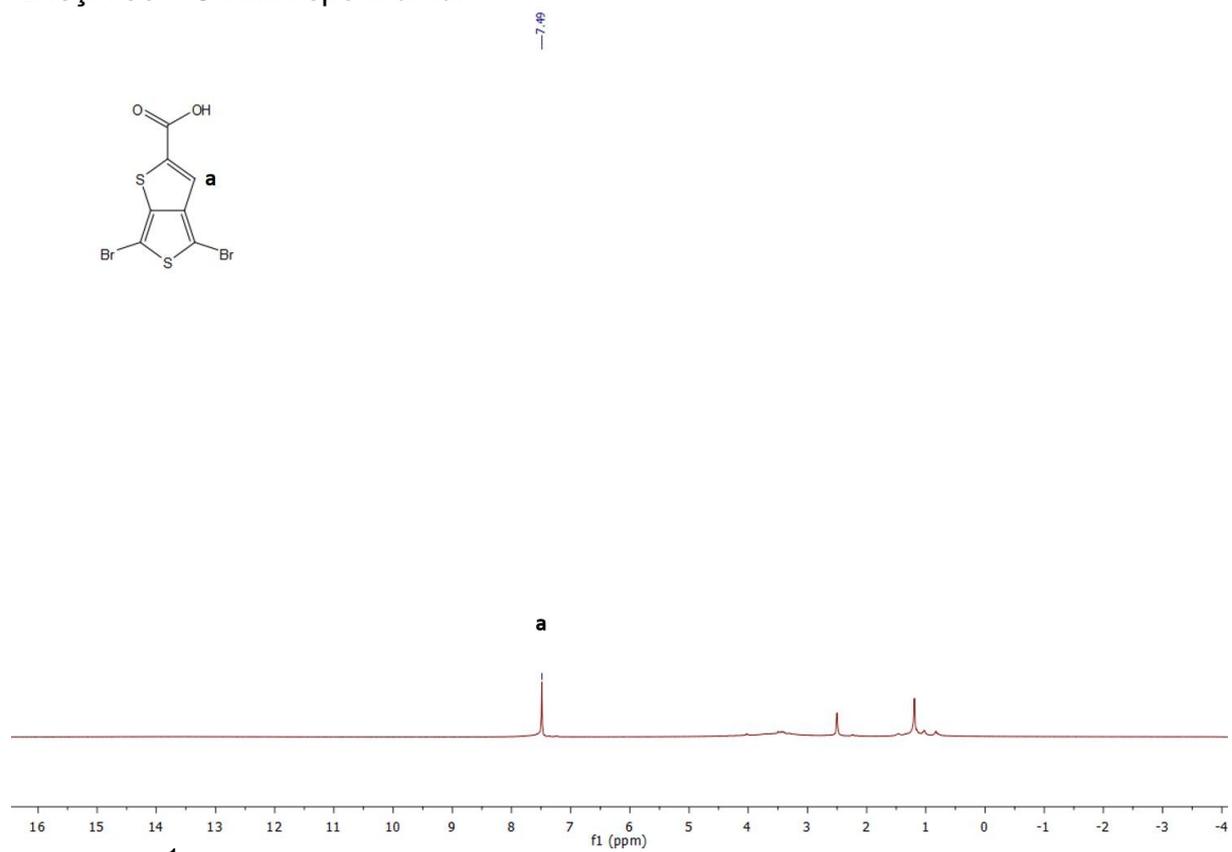
Bileşik 57 ^{13}C NMR spektrumu.



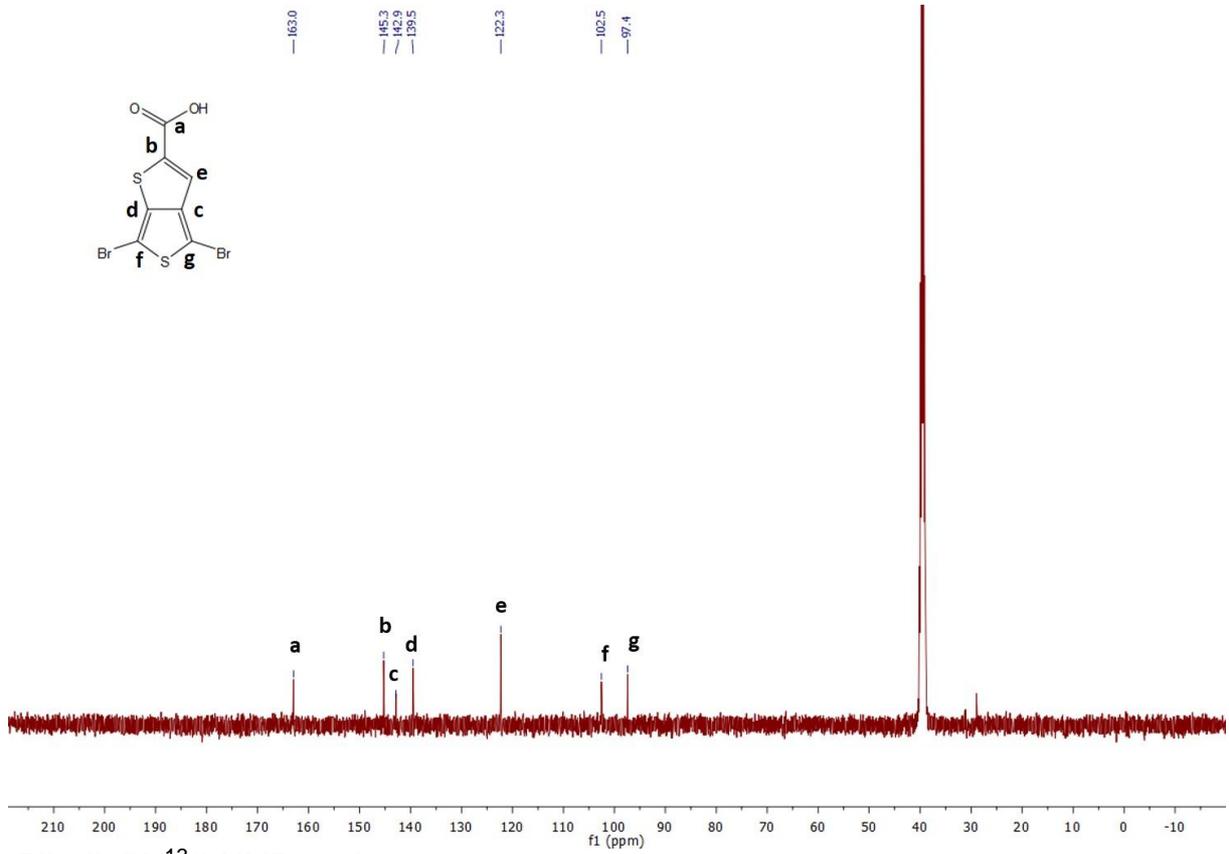
Bileşik 58 ^1H NMR spektrumu.



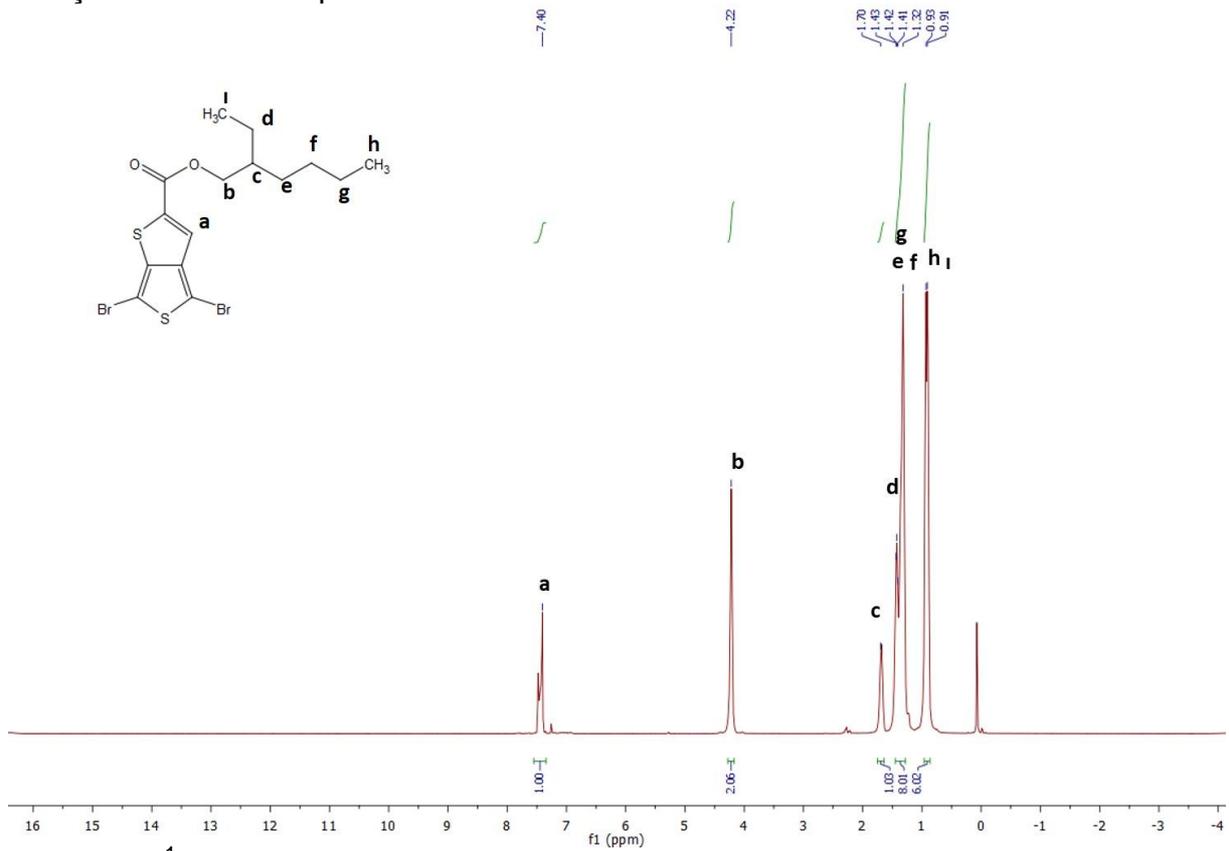
Bileşik 58 ^{13}C NMR spektrumu.



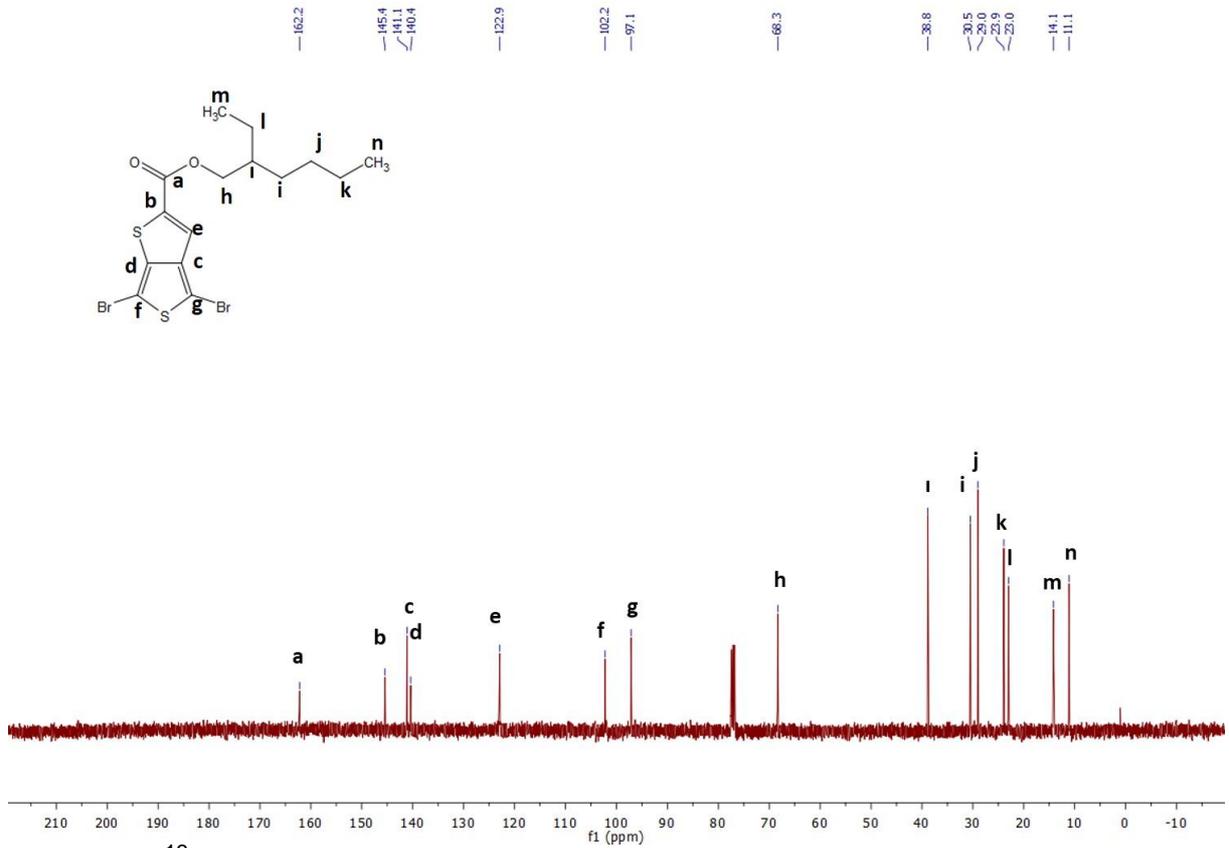
Bileşik 59 ^1H NMR spektrumu.



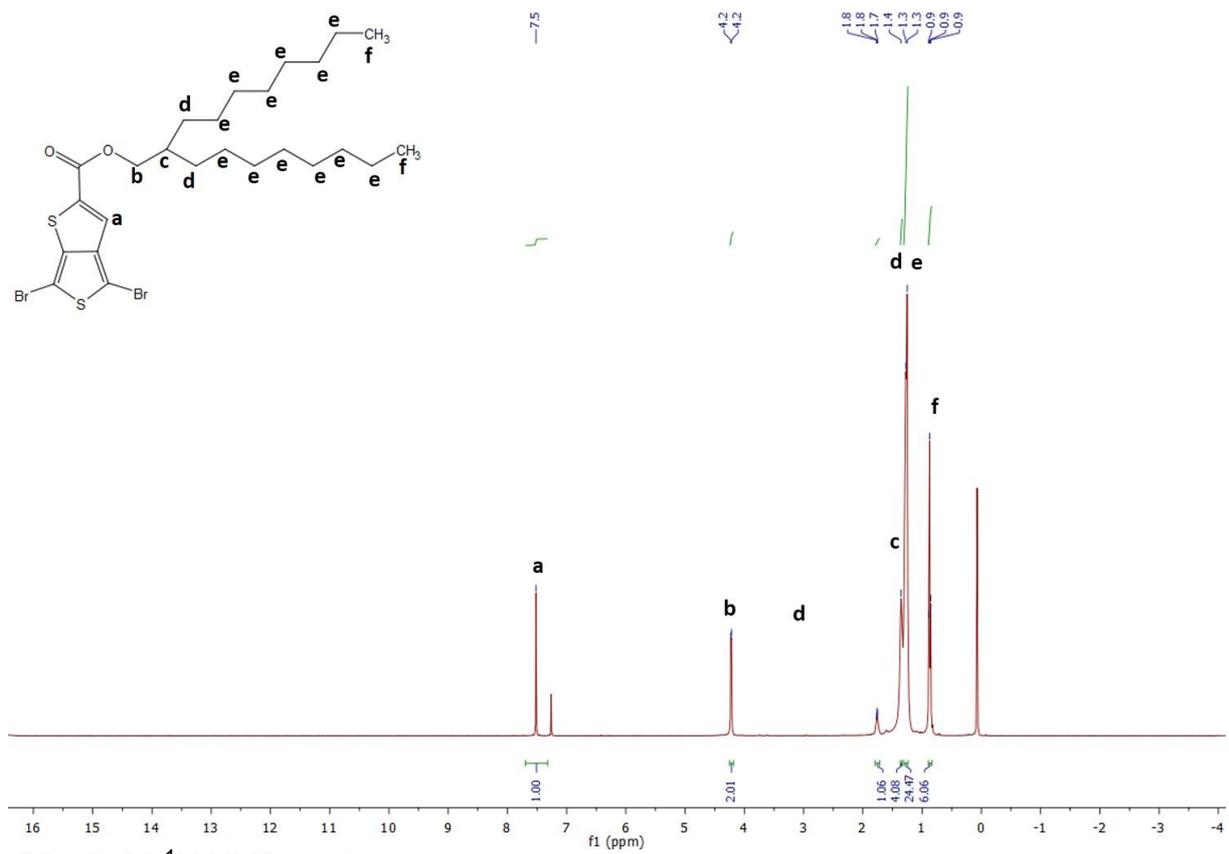
Bileşik 59 ^{13}C NMR spektrumu.



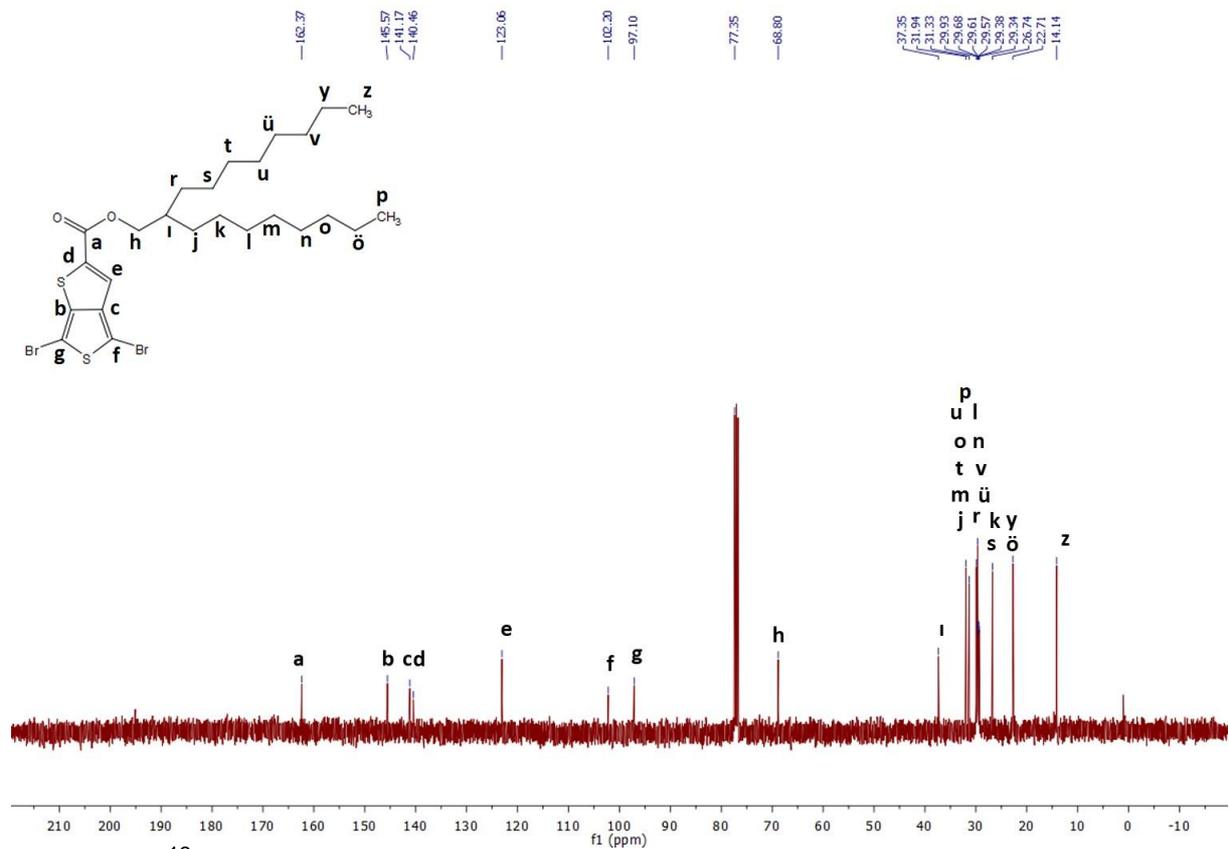
Bileşik 61 ^1H NMR spektrumu.



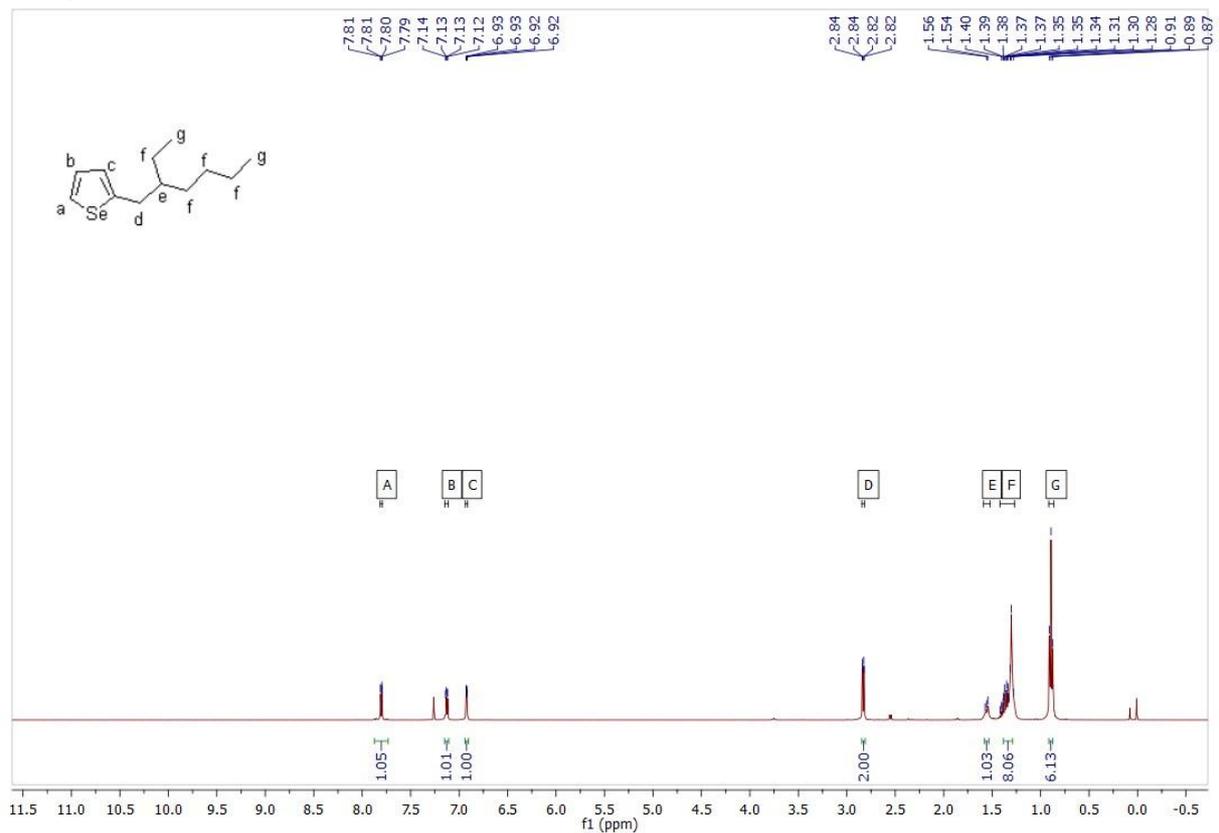
Bileşik 61 ^{13}C NMR spektrumu.



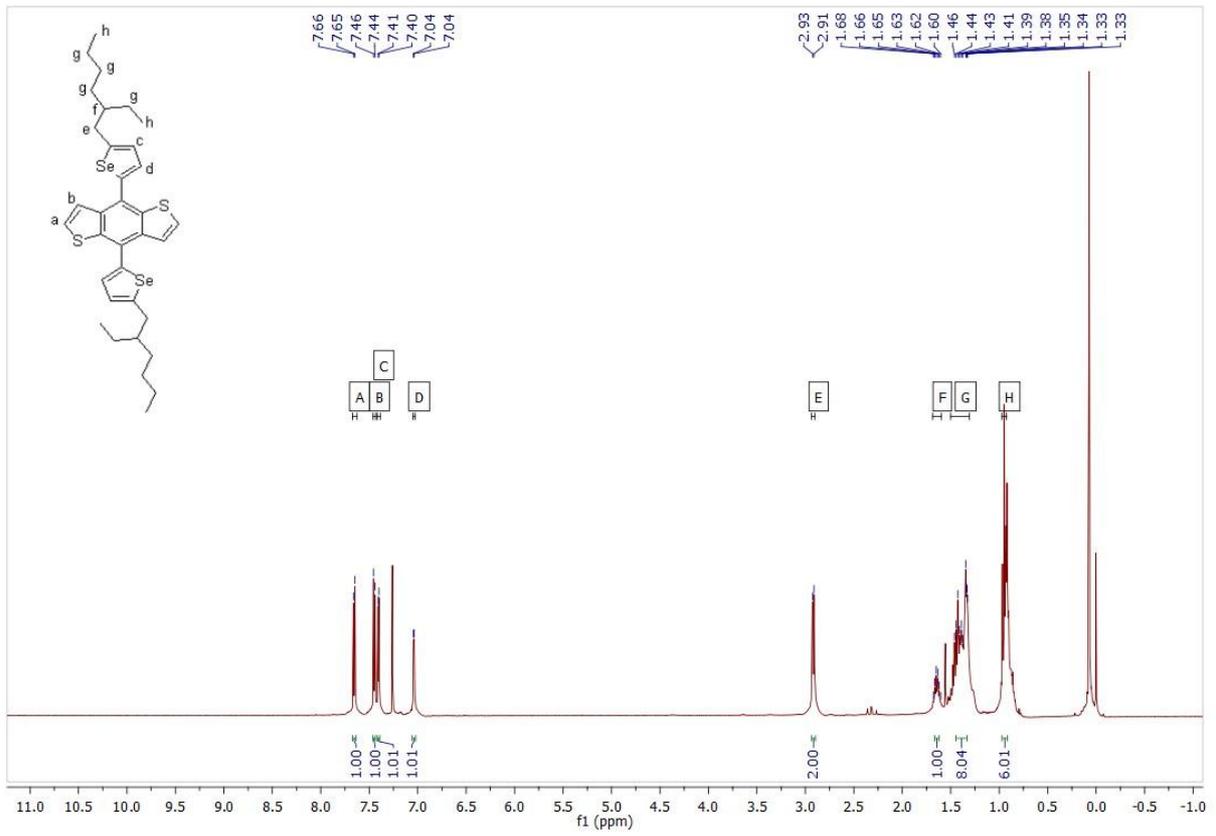
Bileşik 62 ^1H NMR spektrumu.



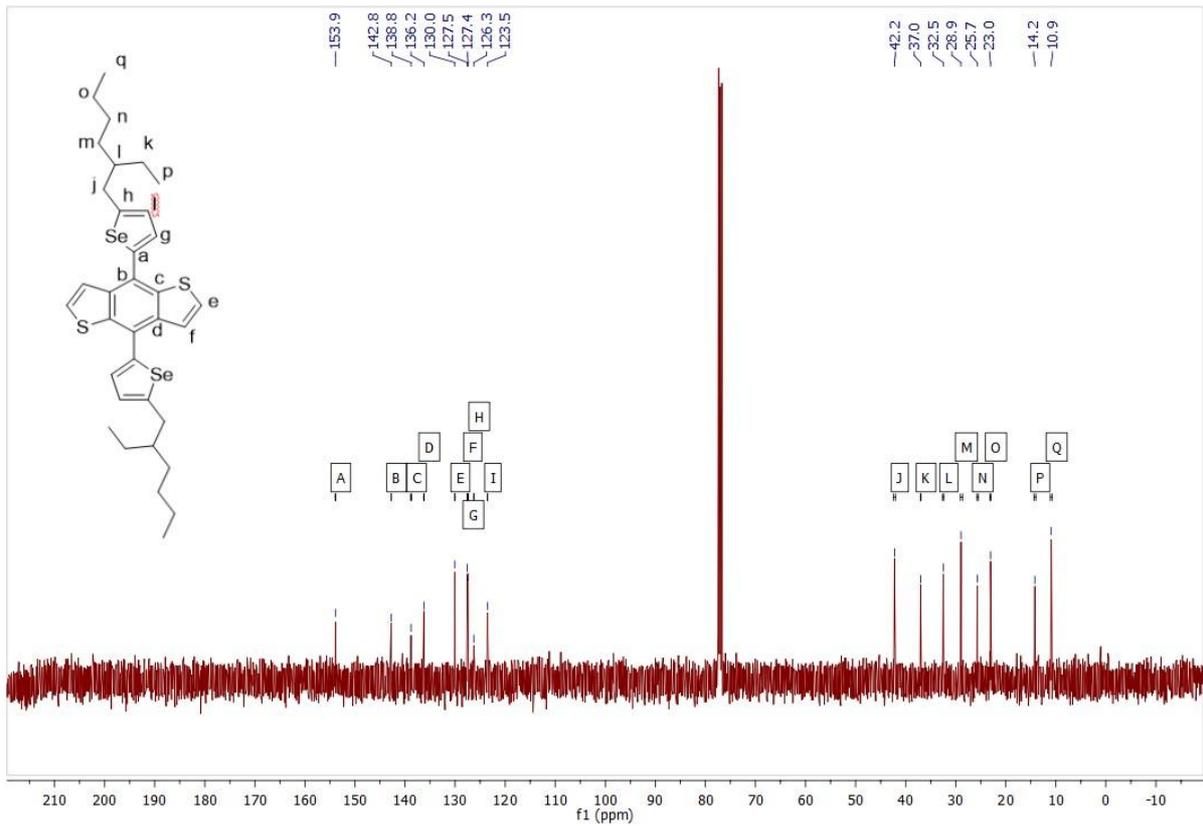
Bileşik 62 ^{13}C NMR spektrumu.



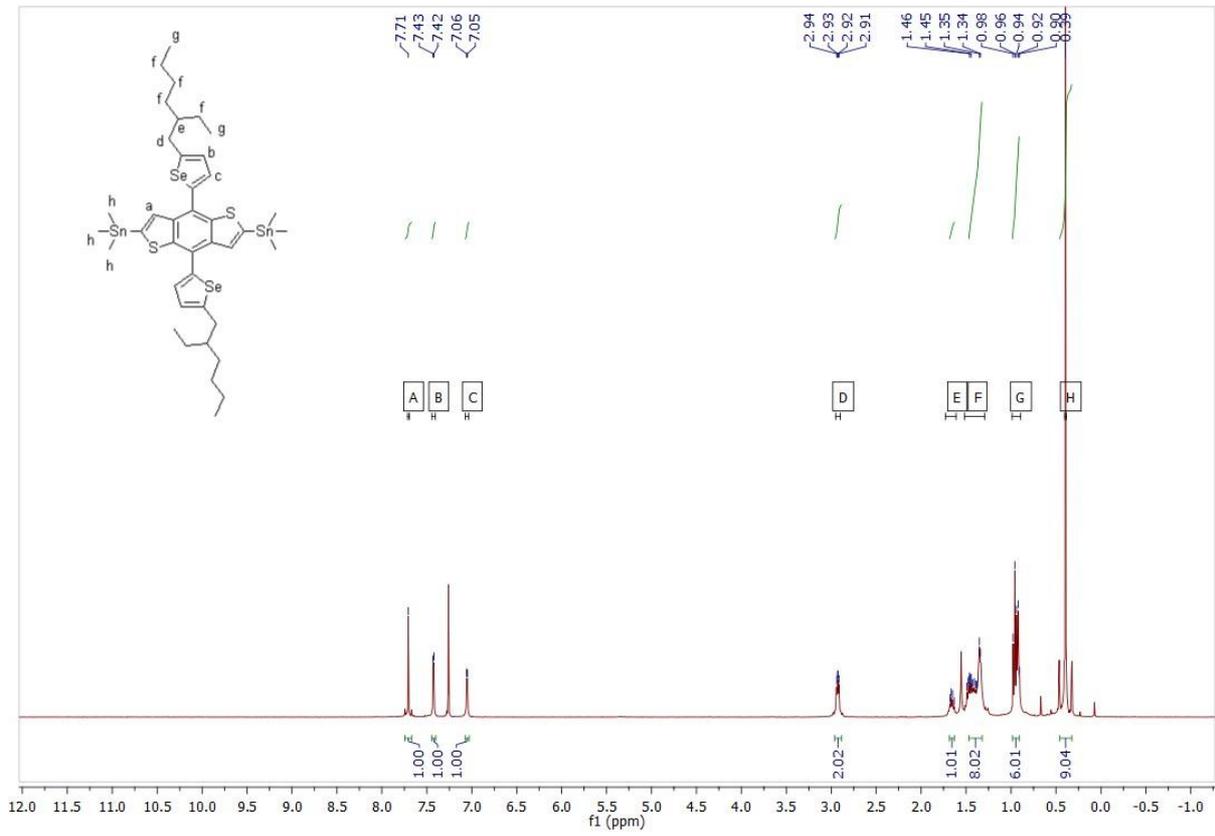
Bileşik 64 ^1H NMR spektrumu.



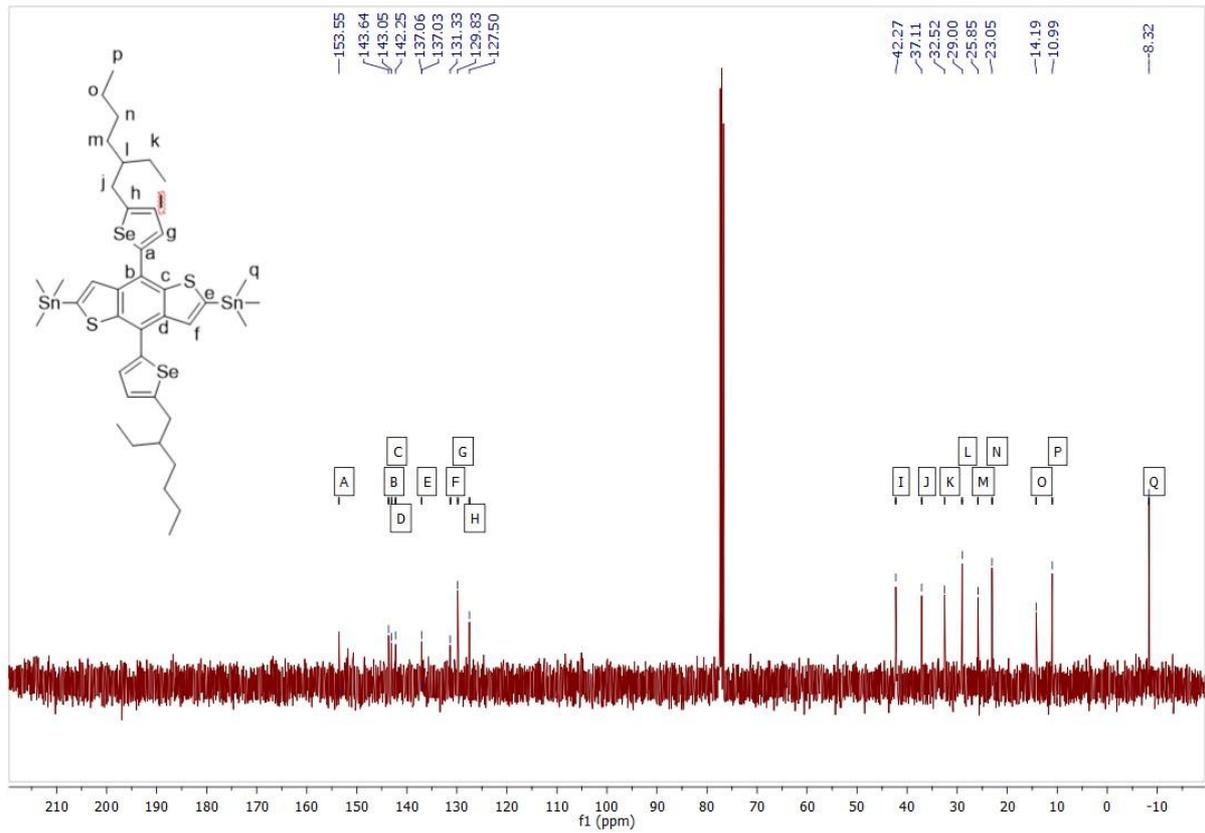
Bileşik 66 ¹H NMR spektrumu.



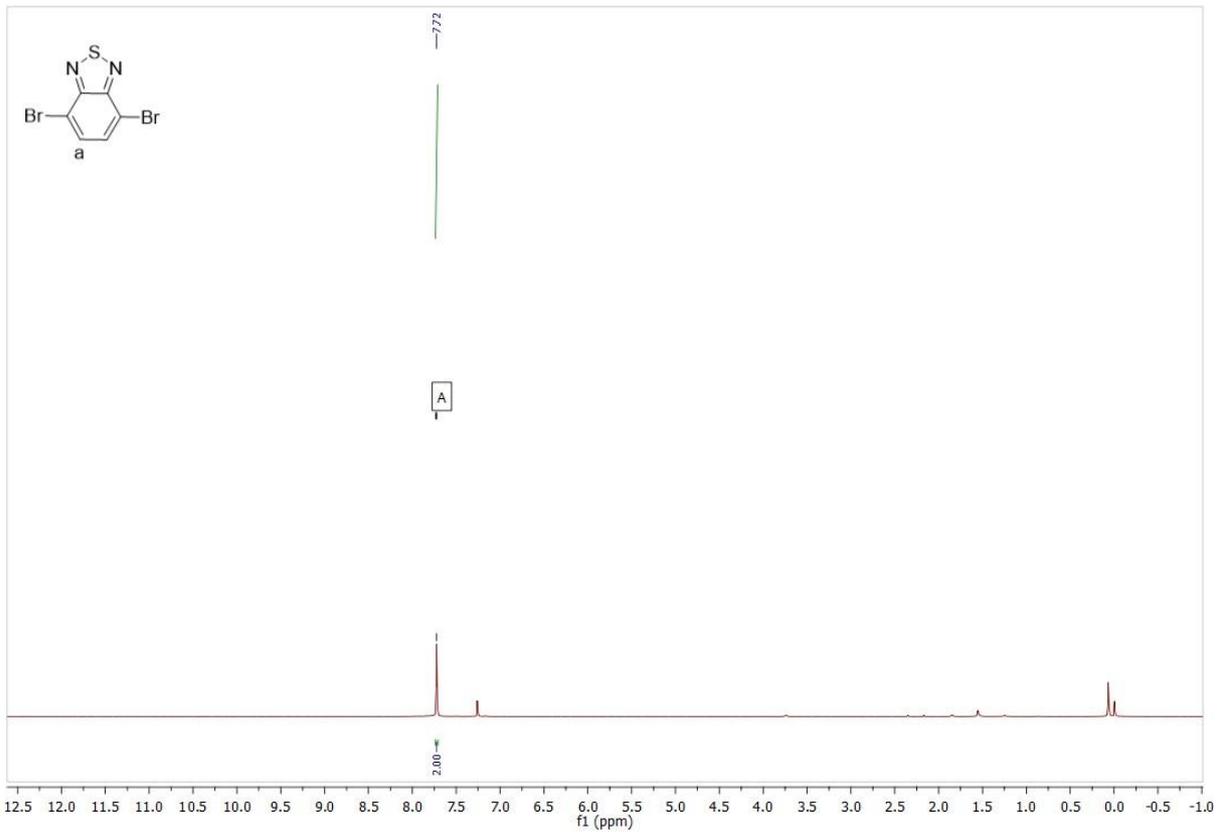
Bileşik 66 ¹³C NMR spektrumu.



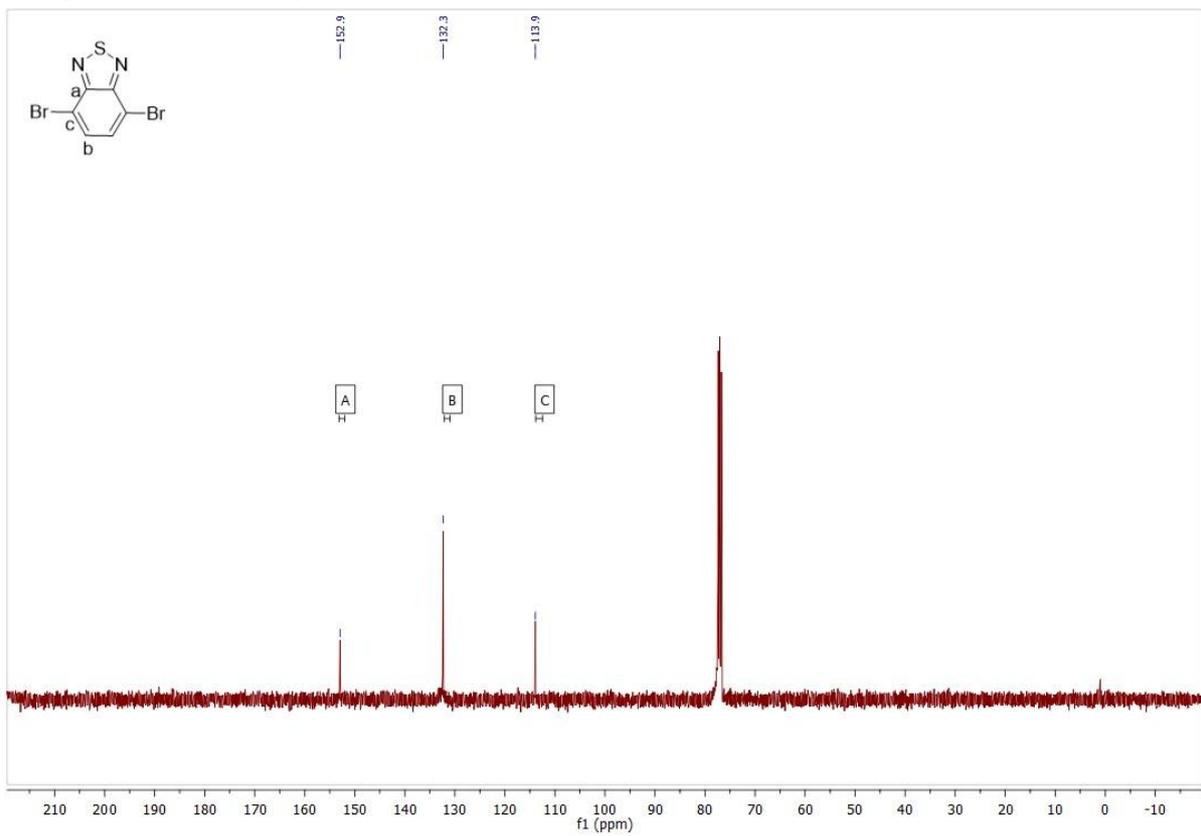
Bileşik 67 ¹H NMR spektrumu.



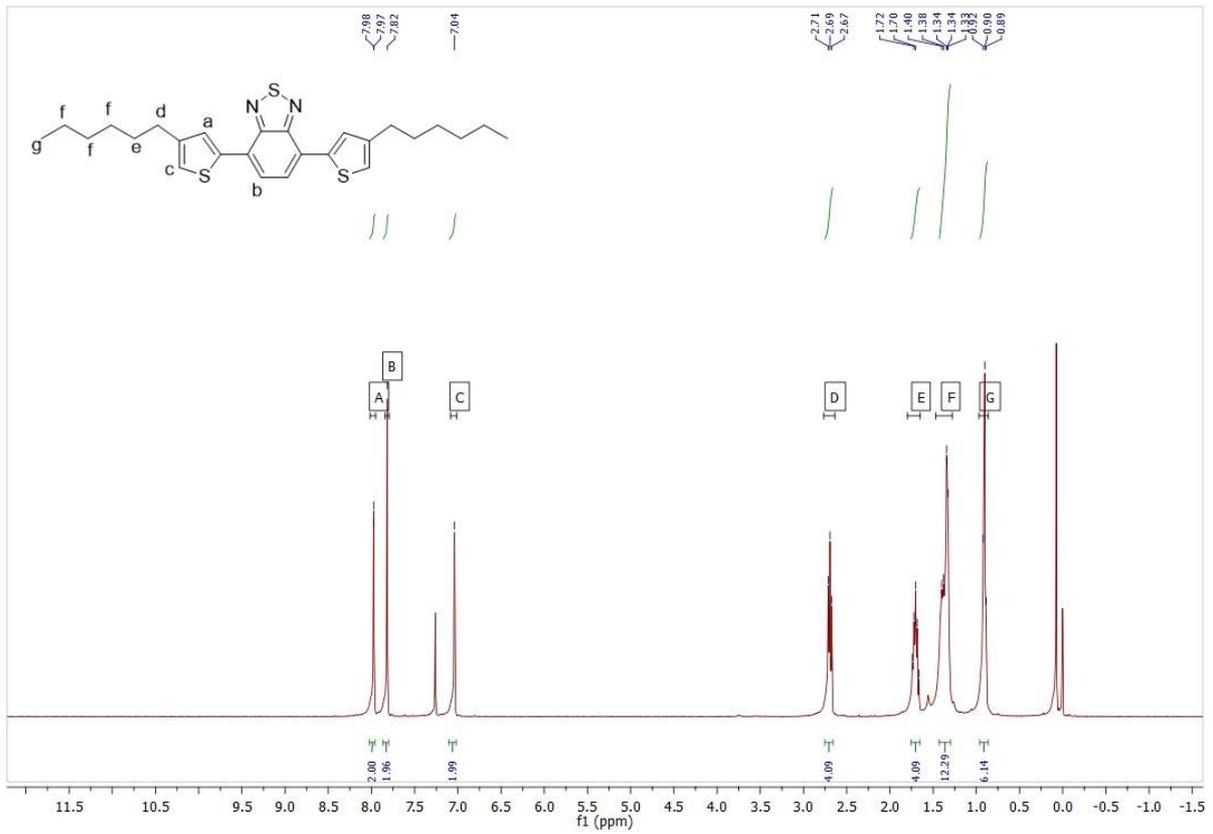
Bileşik 67 ¹³C NMR spektrumu.



Bileşik 69 ^1H NMR spektrumu.

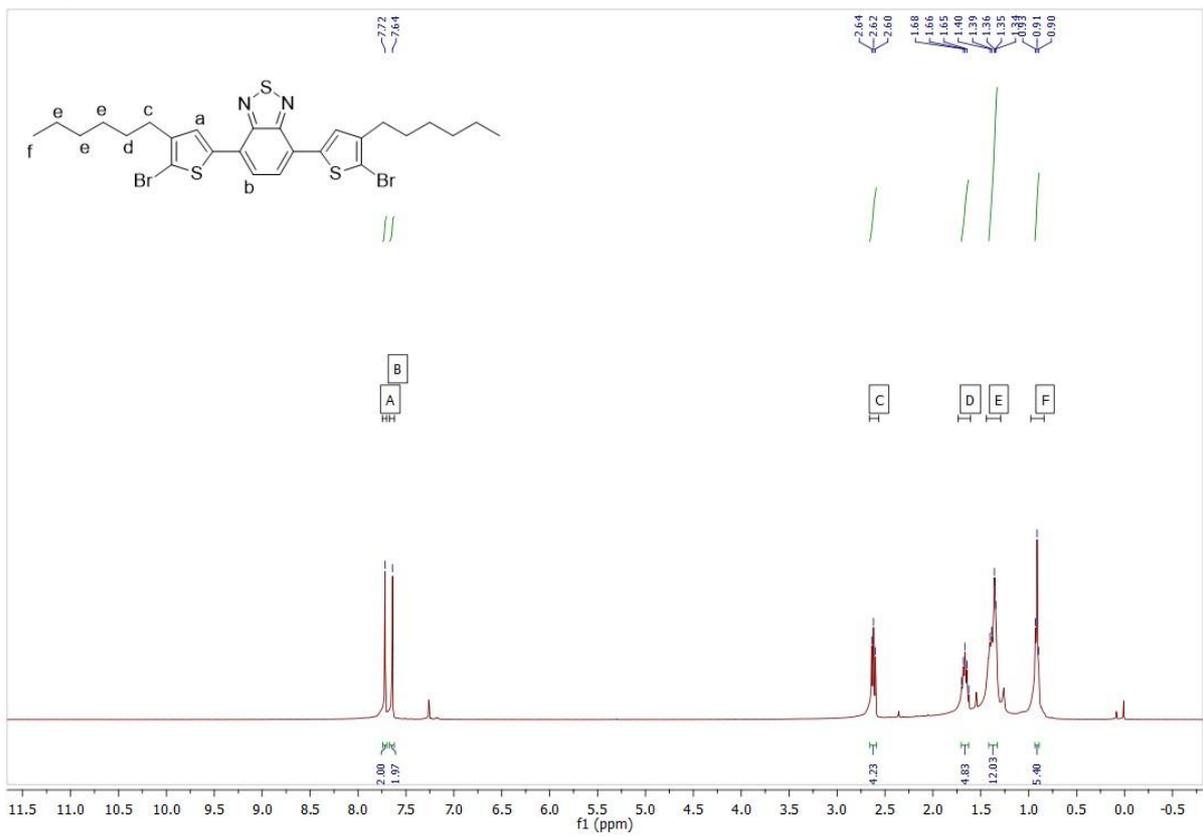


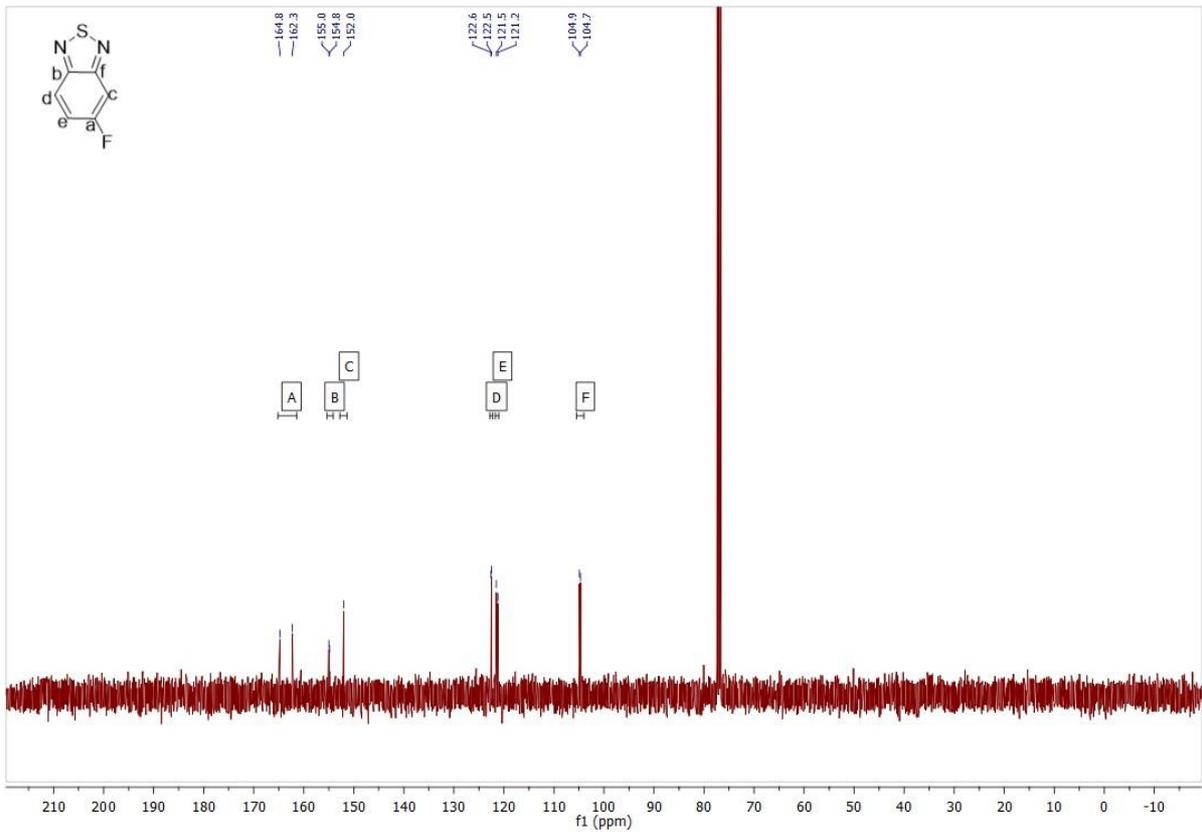
Bileşik 69 ^{13}C NMR spektrumu.



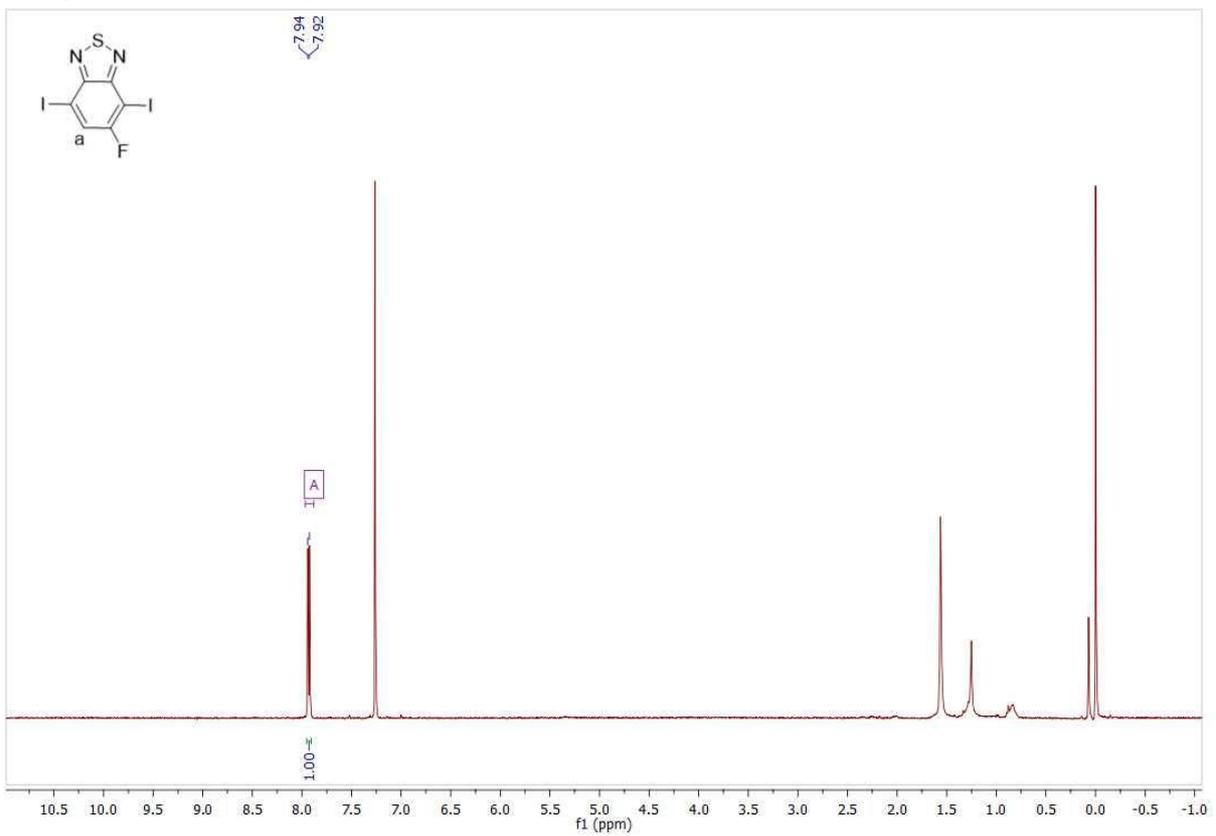
Bileşik 72 ^1H NMR spektrumu.

Bileşik 72 ^{13}C NMR spektrumu.

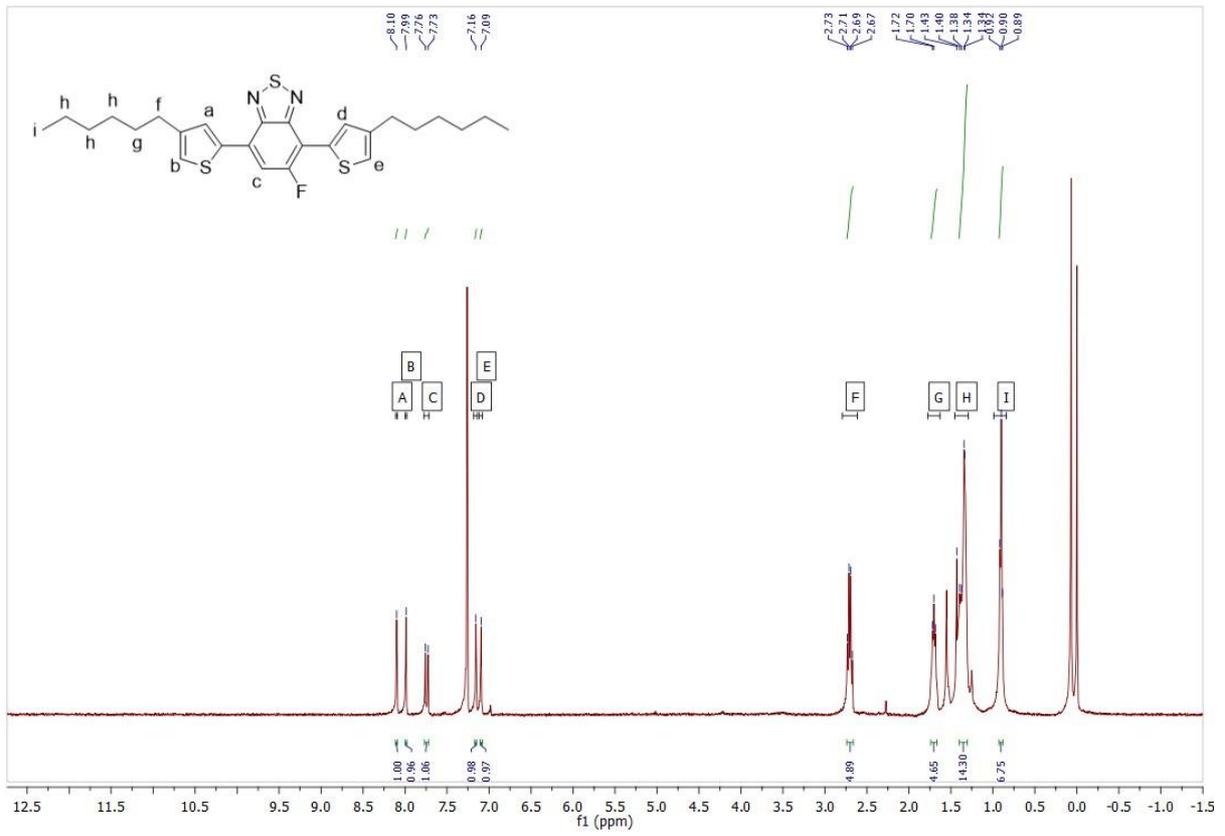




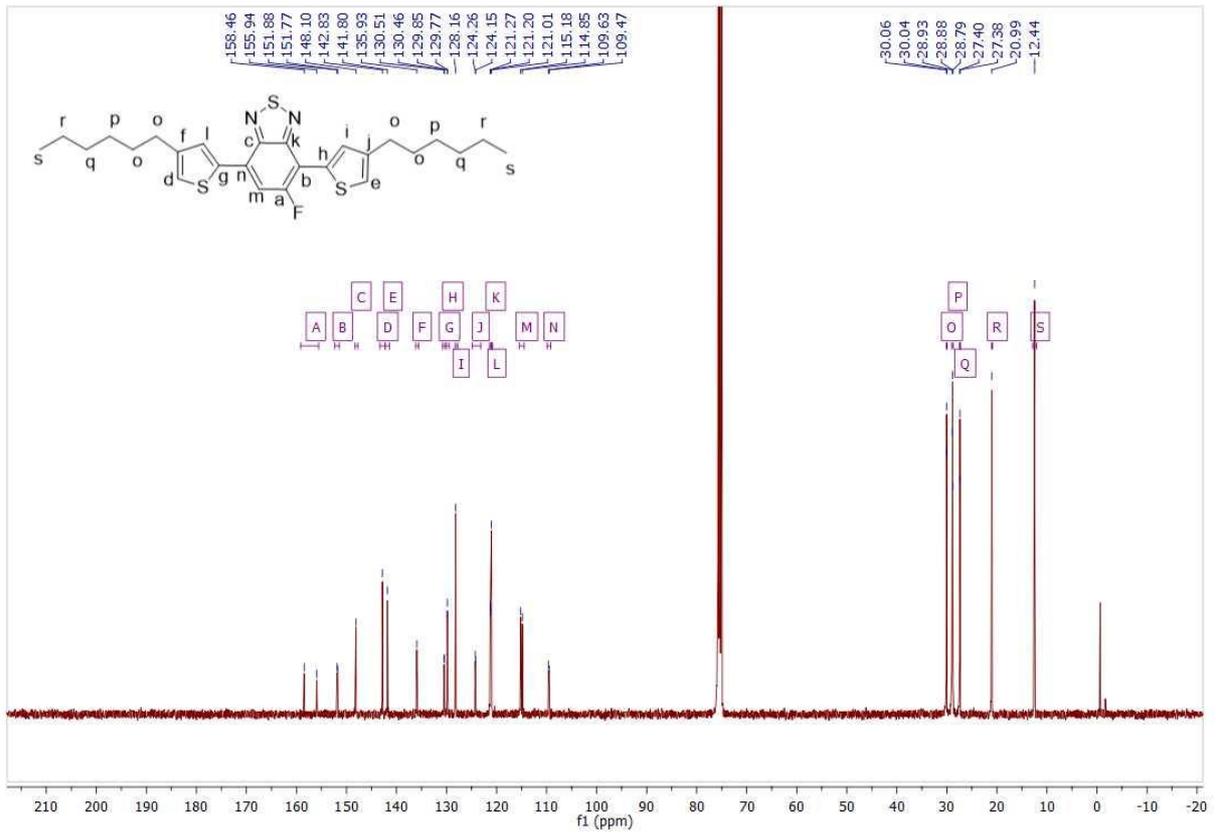
Bileşik 75 ^{13}C NMR spektrumu.



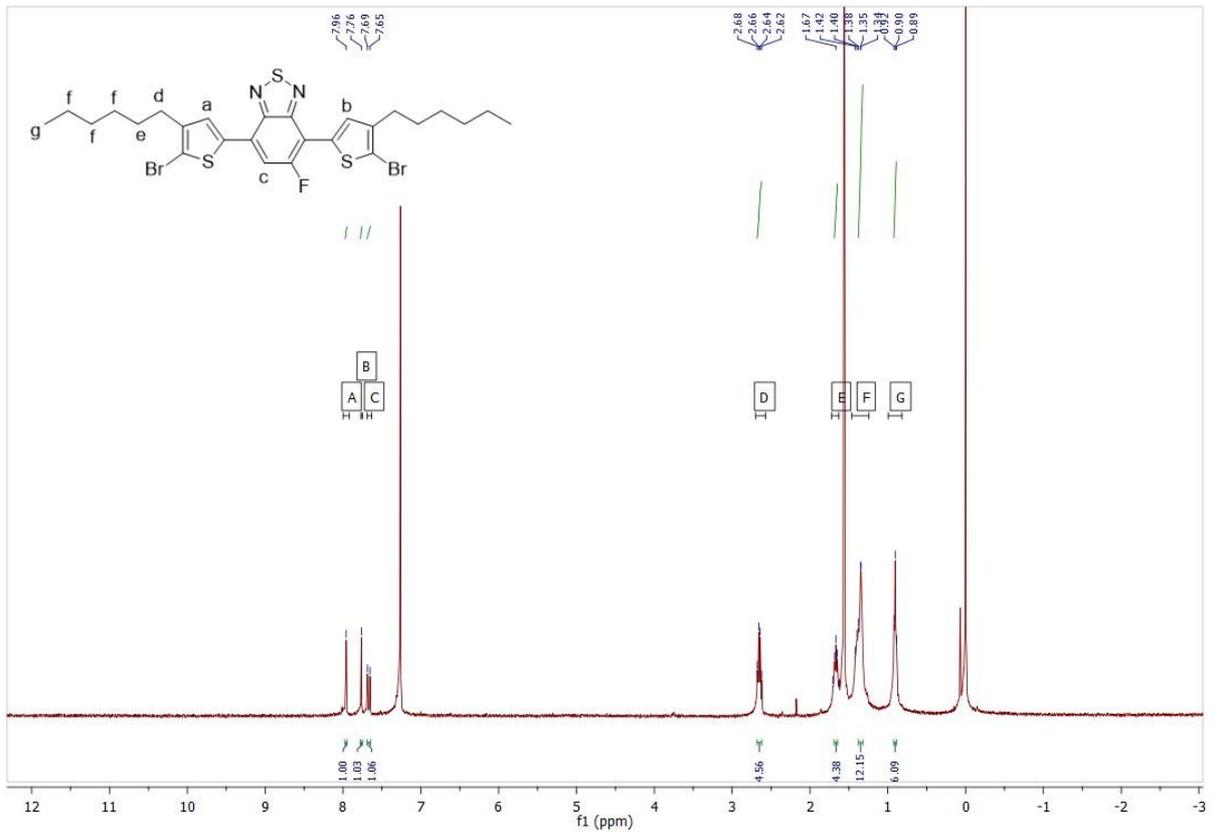
Bileşik 76 ^1H NMR spektrumu.



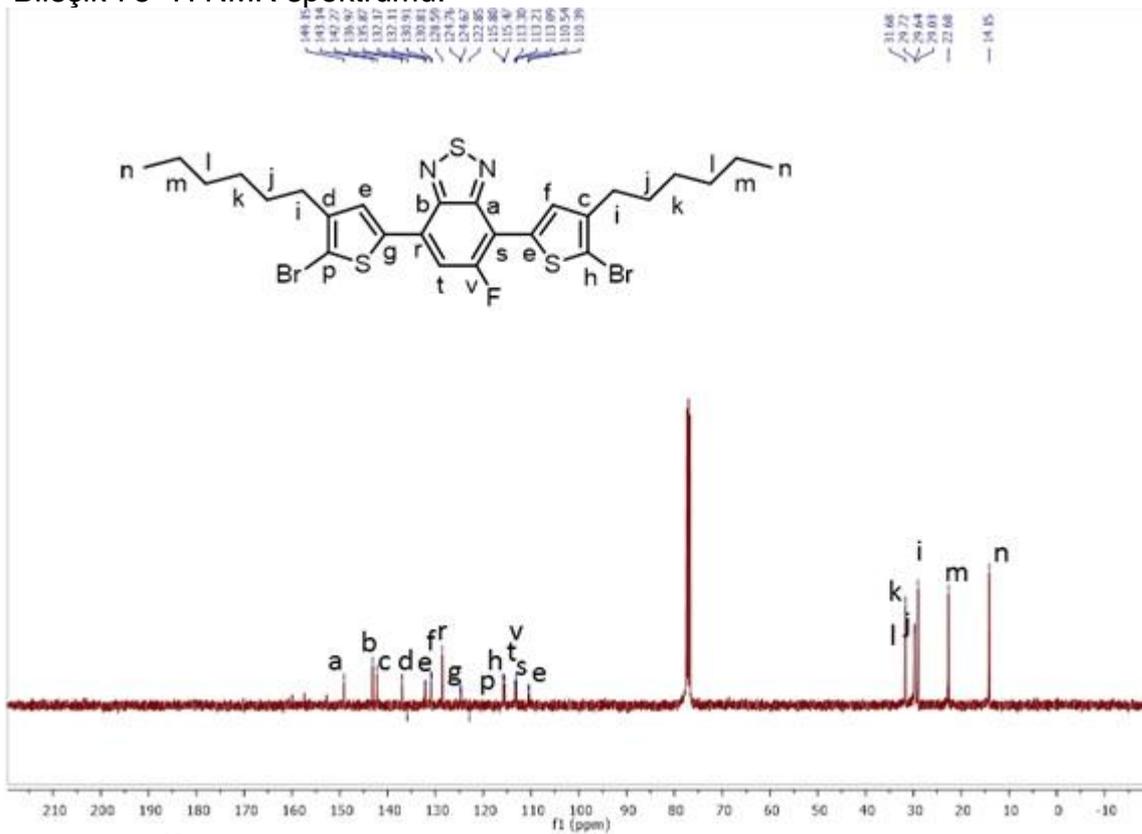
Bileşik 77 ¹H NMR spektrumu.



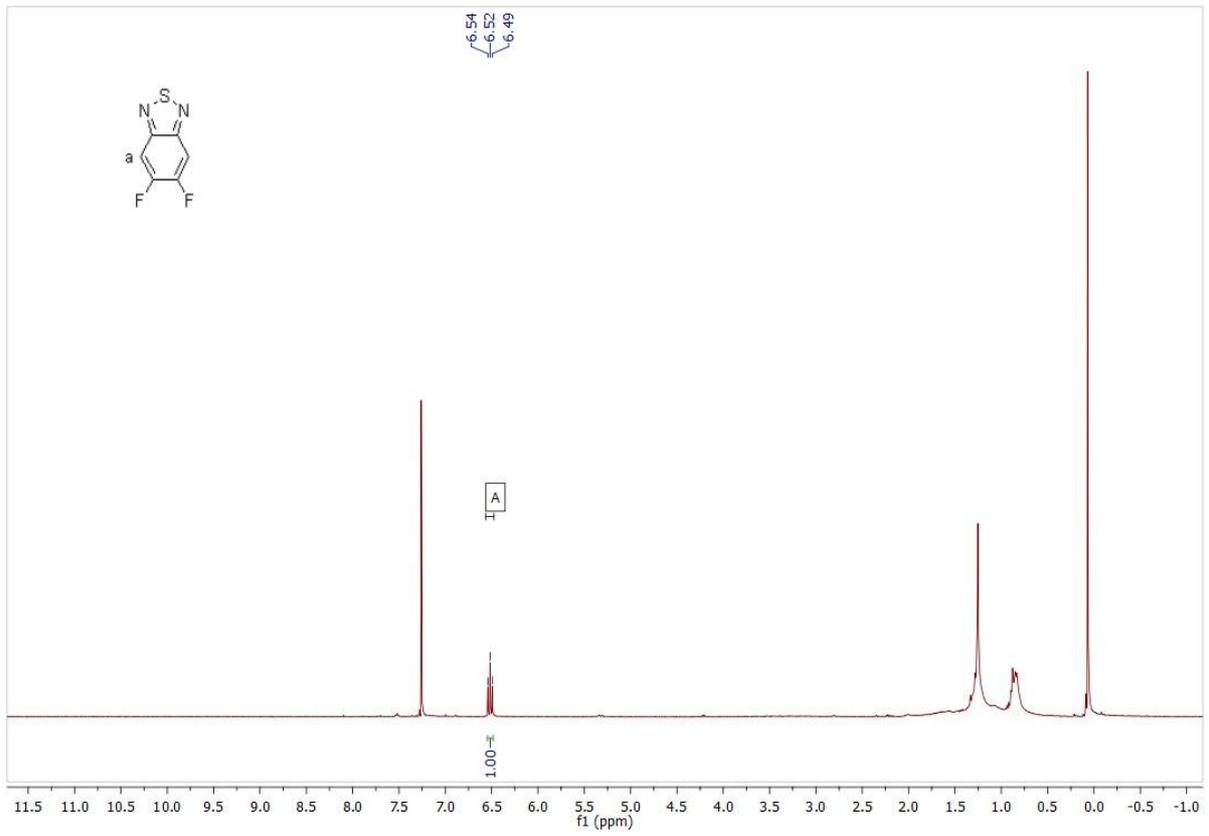
Bileşik 77 ¹³C NMR spektrumu.



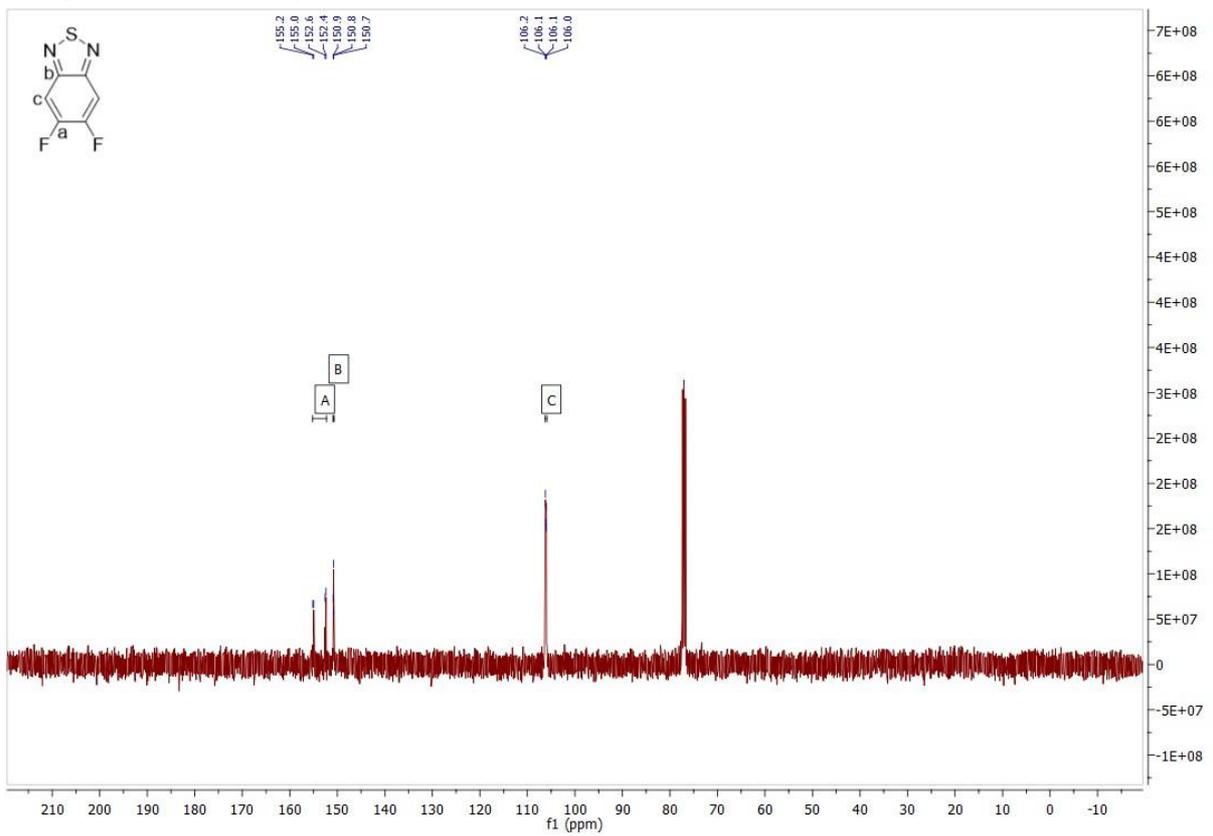
Bileşik 78 ^1H NMR spektrumu.



Bileşik 78 ^{13}C NMR spektrumu.

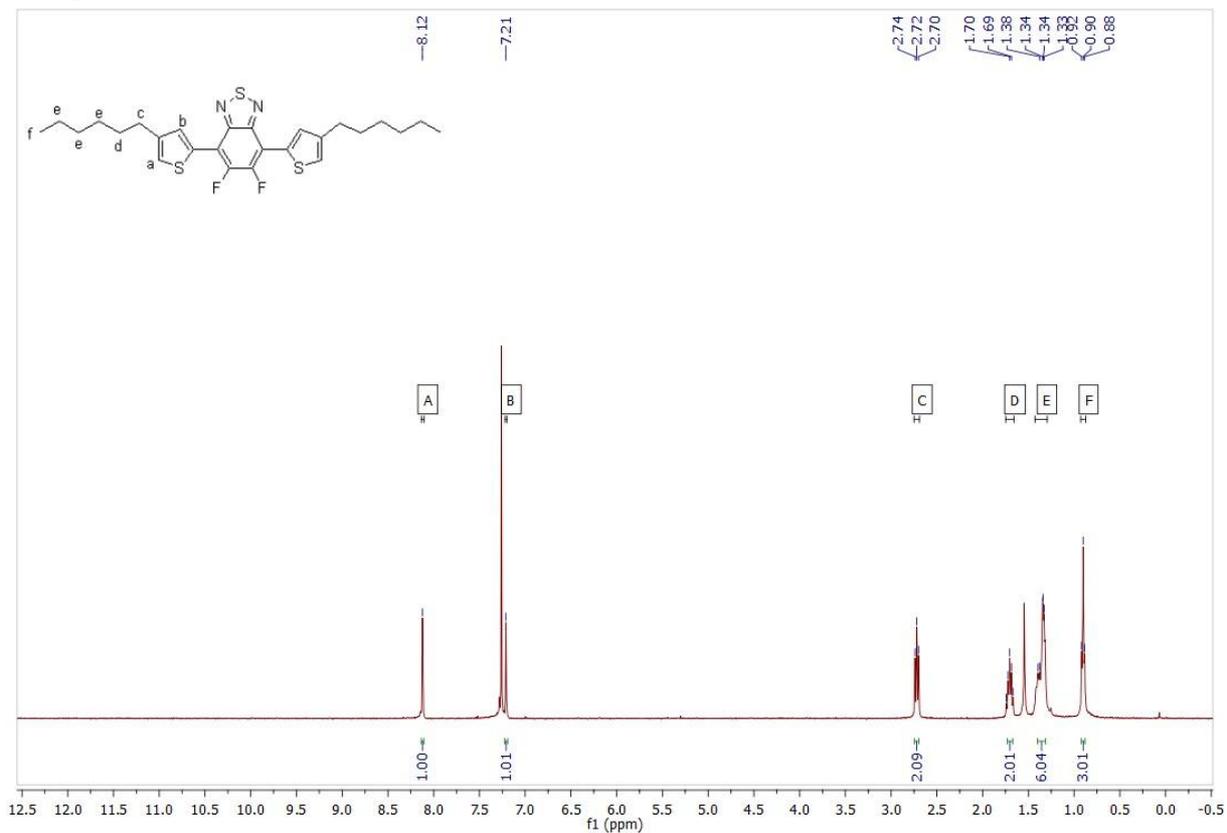


Bileşik 80 ^1H NMR spektrumu.

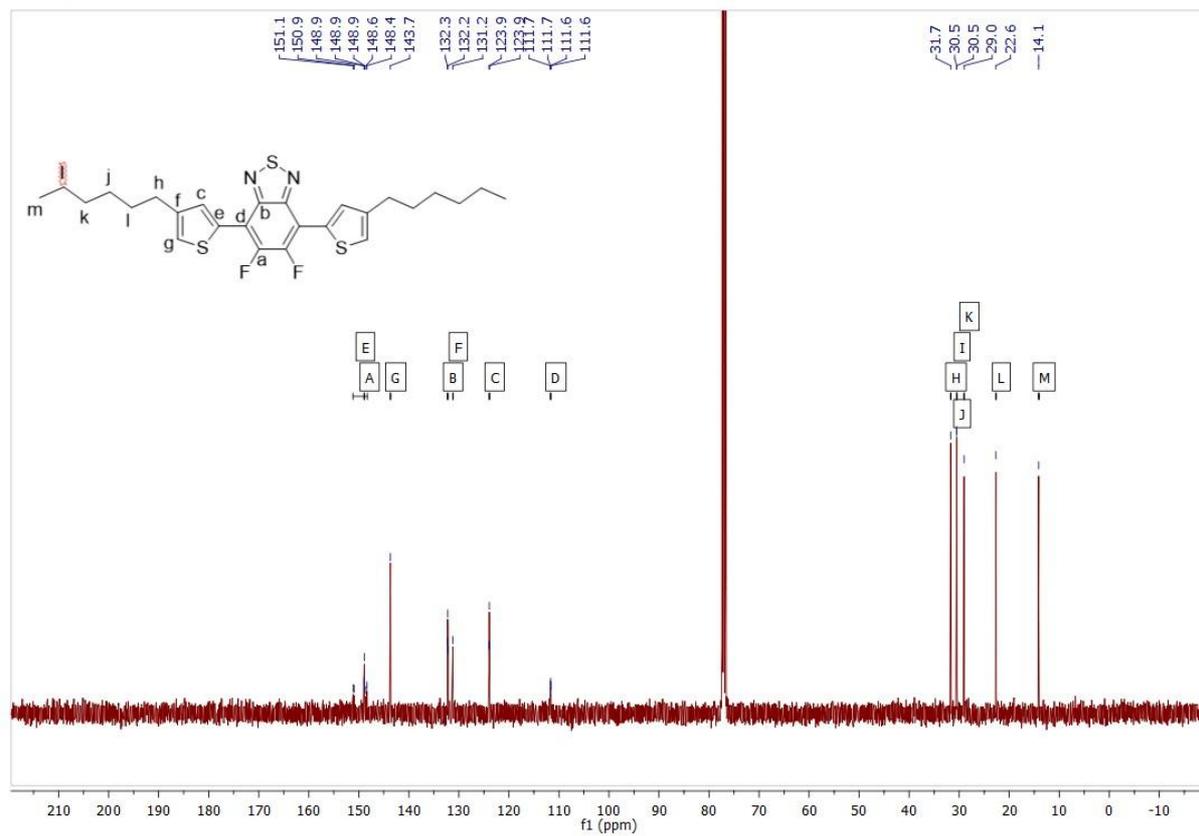


Bileşik 80 ^{13}C NMR spektrumu.

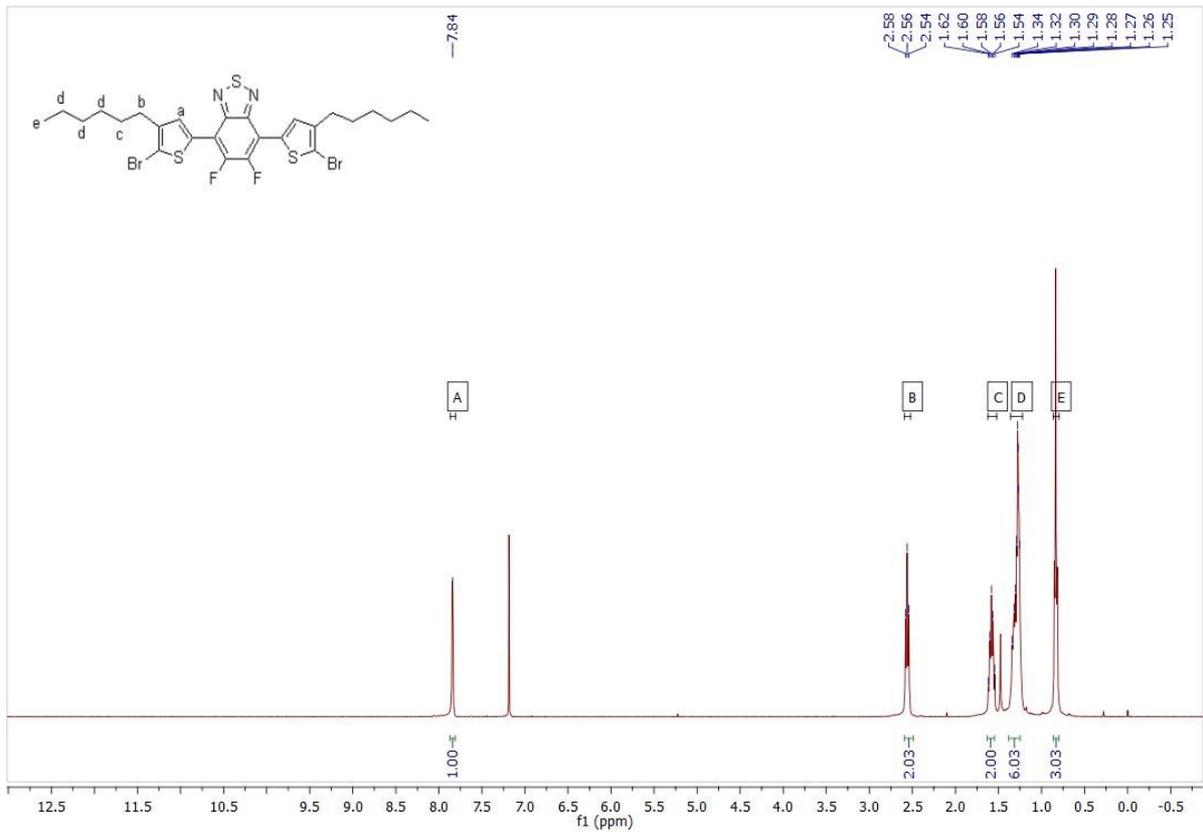
Bileşik 81 ^{13}C NMR spektrumu.



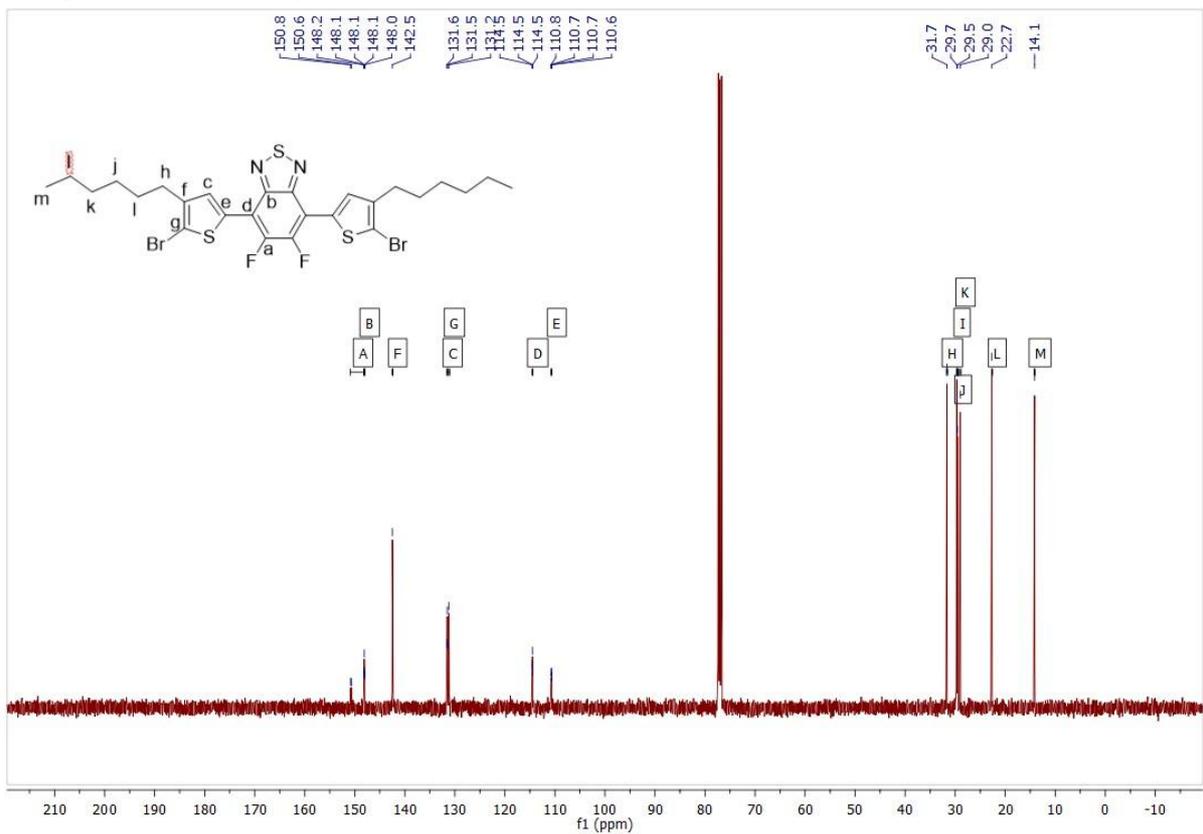
Bileşik 82 ^1H NMR spektrumu.



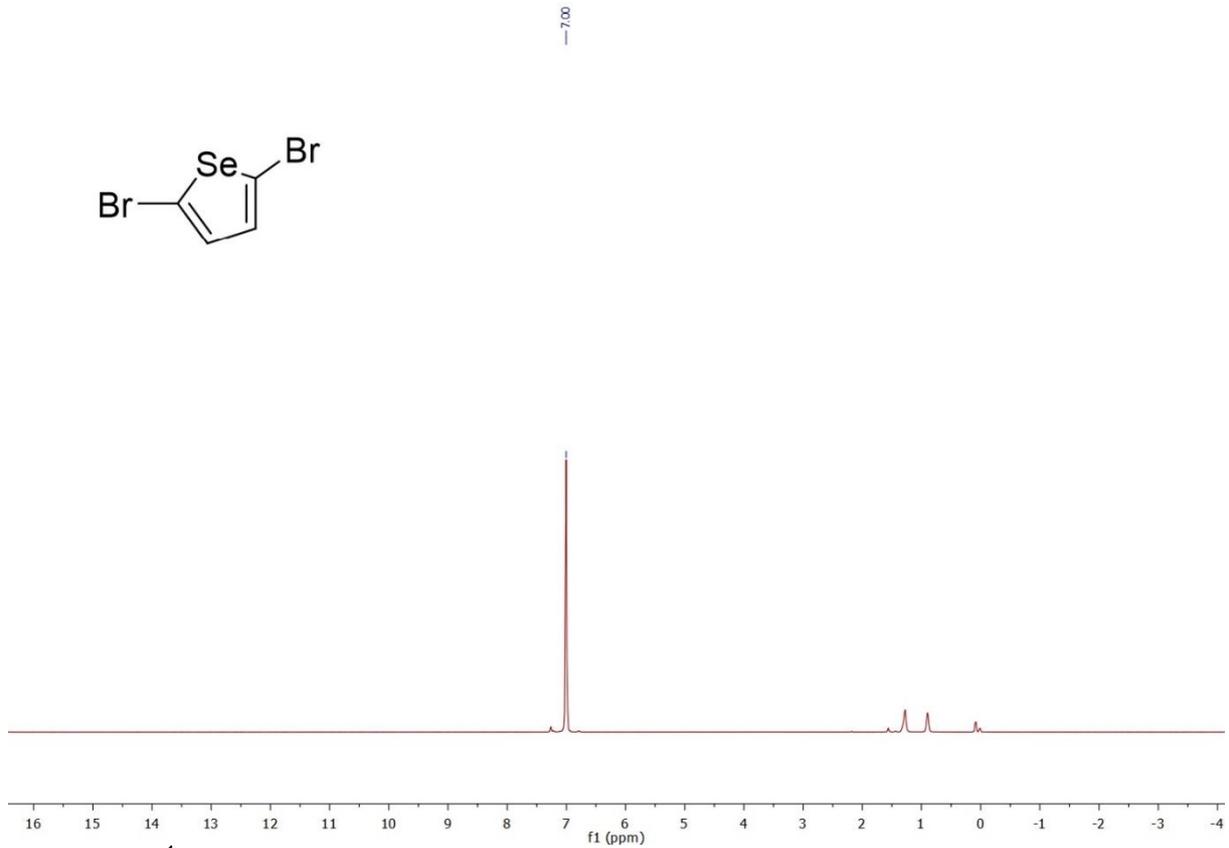
Bileşik 82 ^{13}C NMR spektrumu.



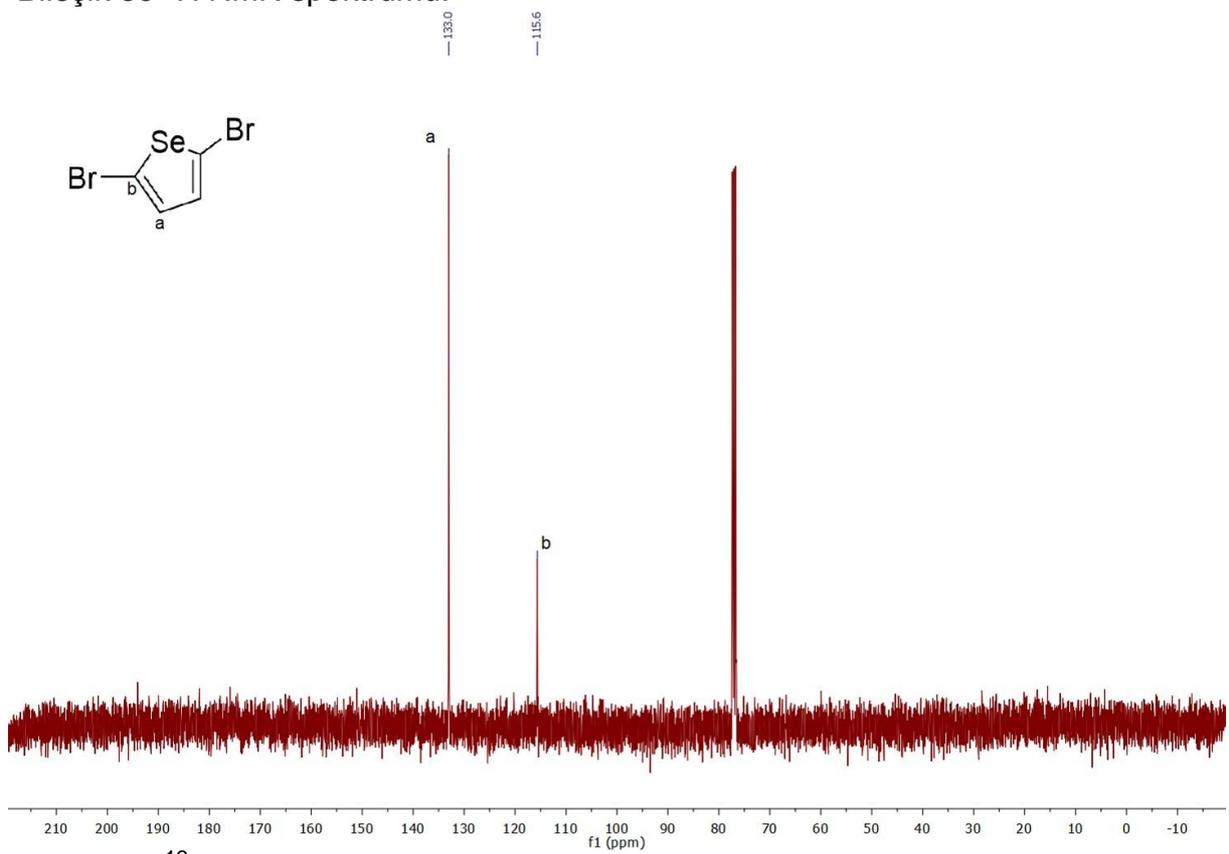
Bileşik 83 ^1H NMR spektrumu.



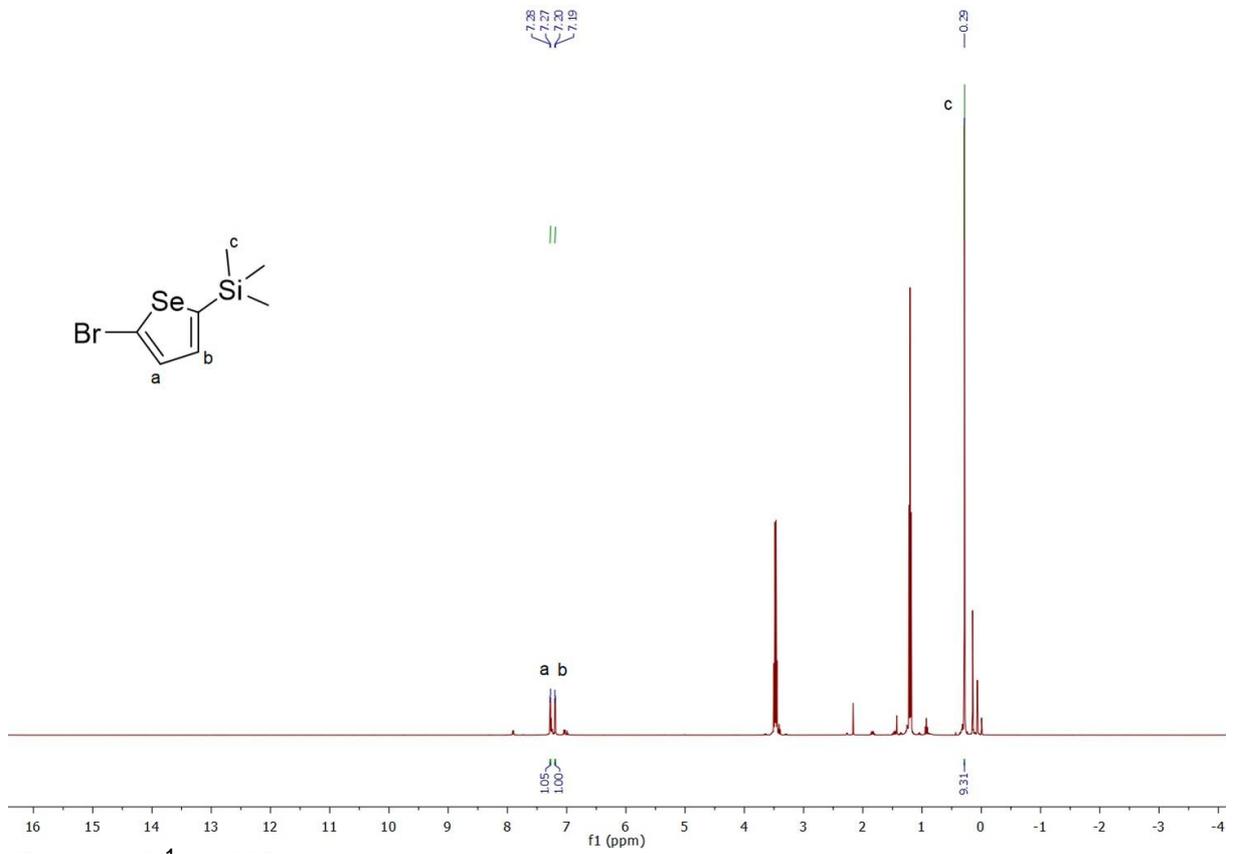
Bileşik 83 ^{13}C NMR spektrumu.



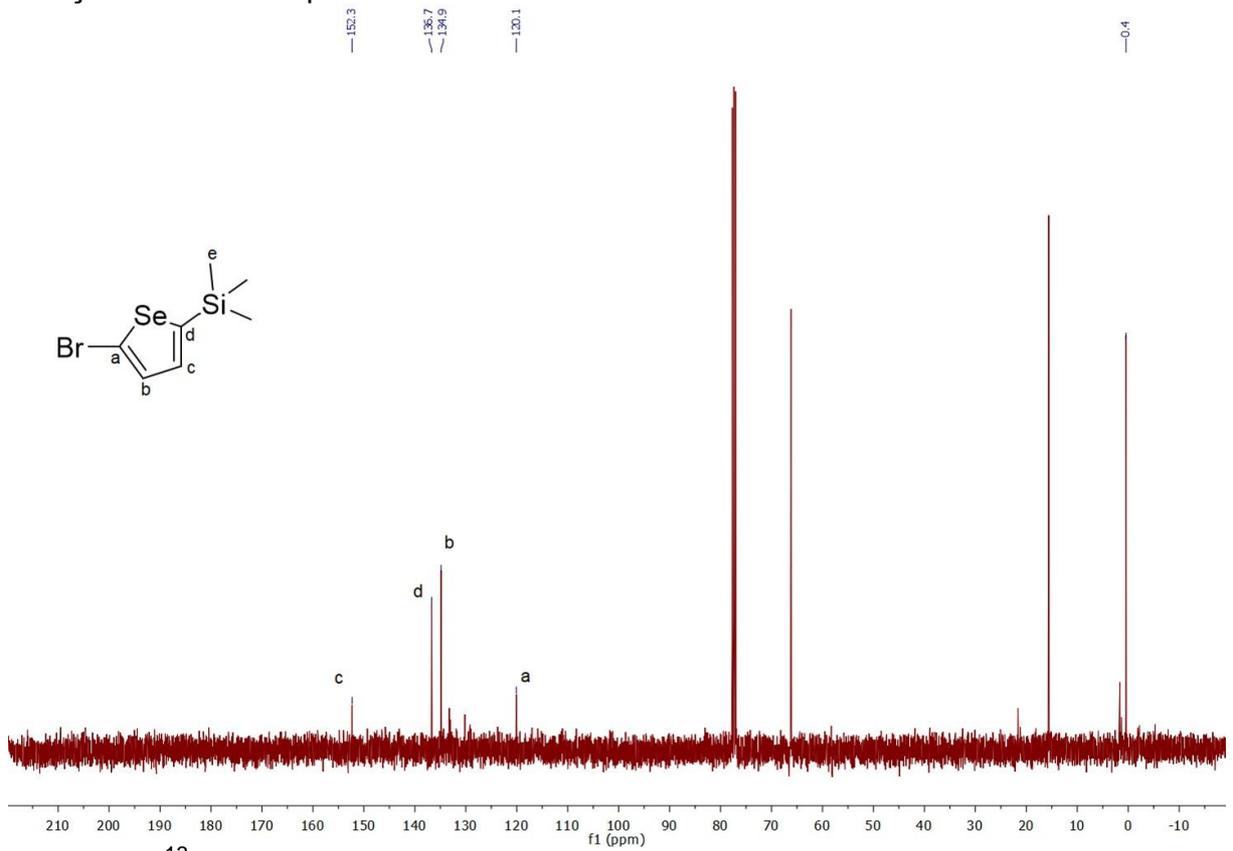
Bileşik 85 ^1H NMR spektrumu.



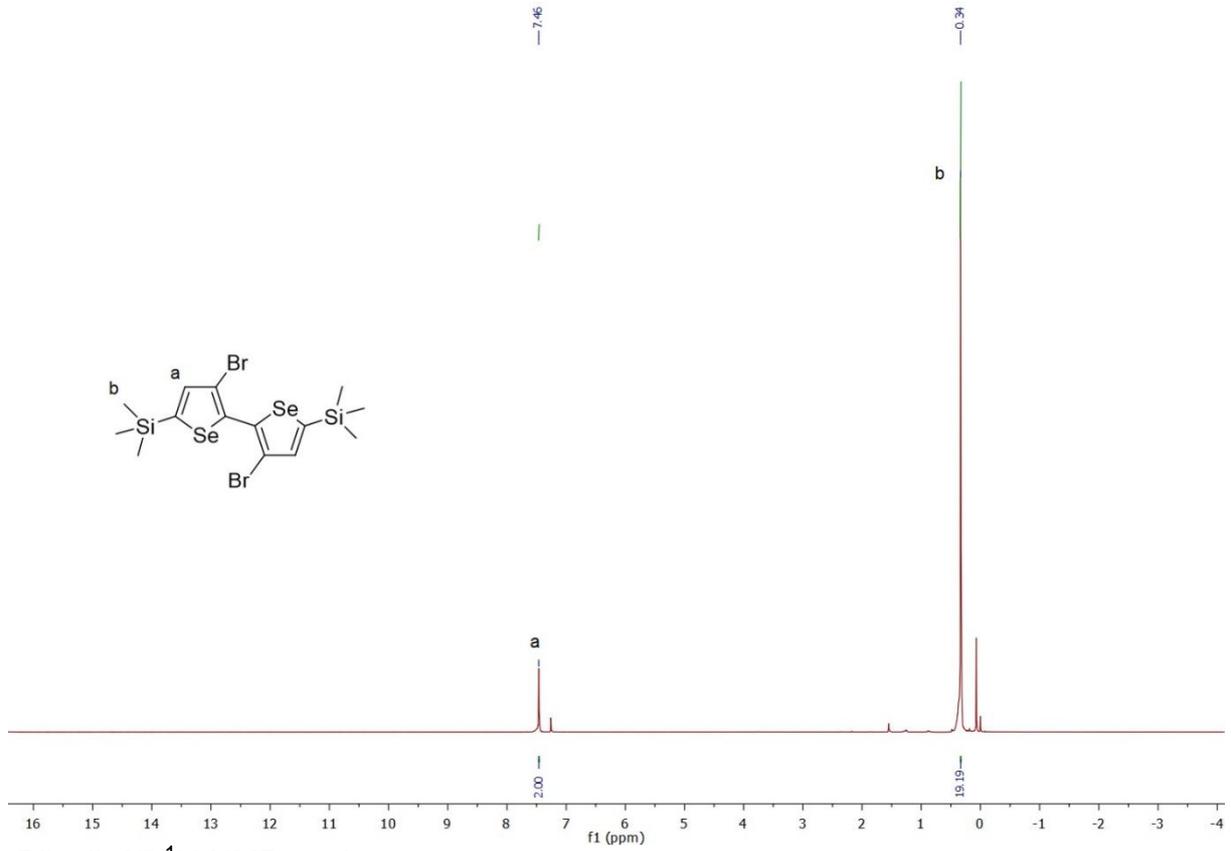
Bileşik 85 ^{13}C NMR spektrumu.



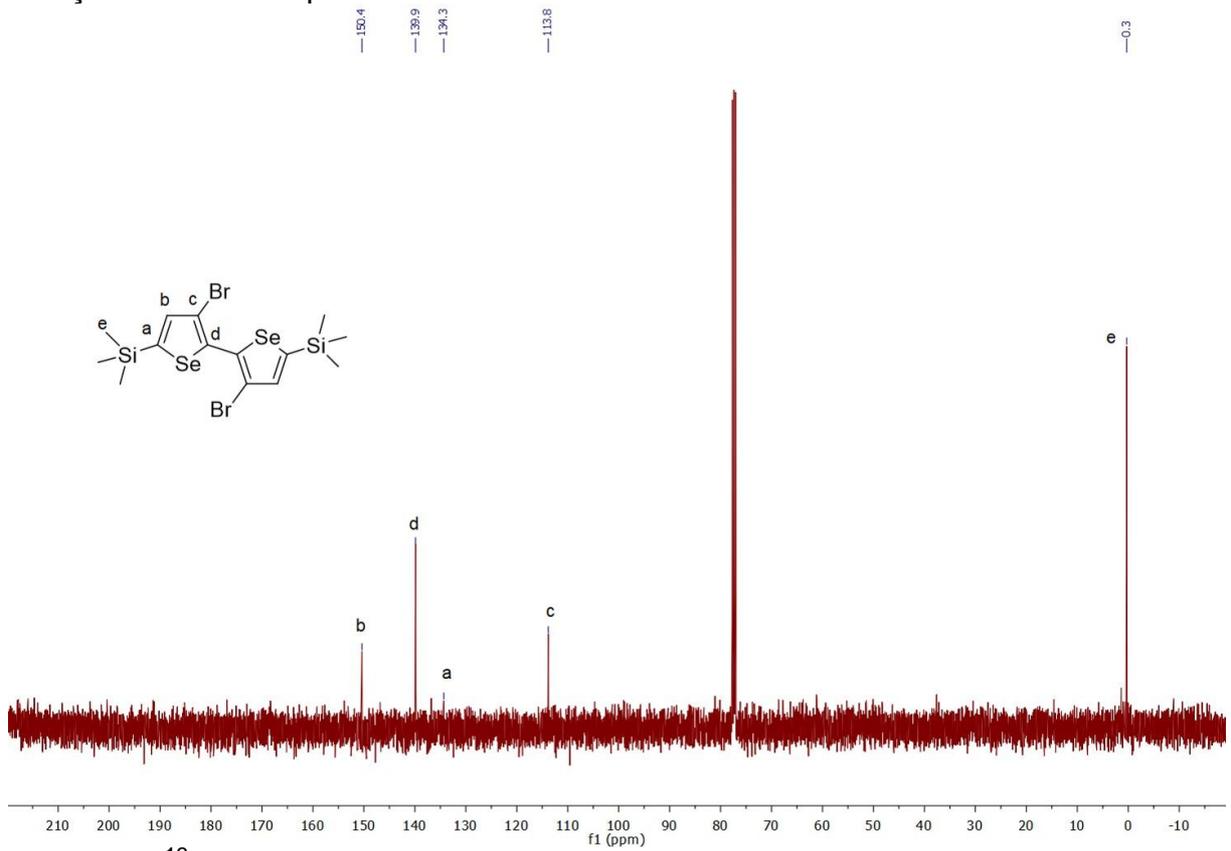
Bileşik 86 ^1H NMR spektrumu.



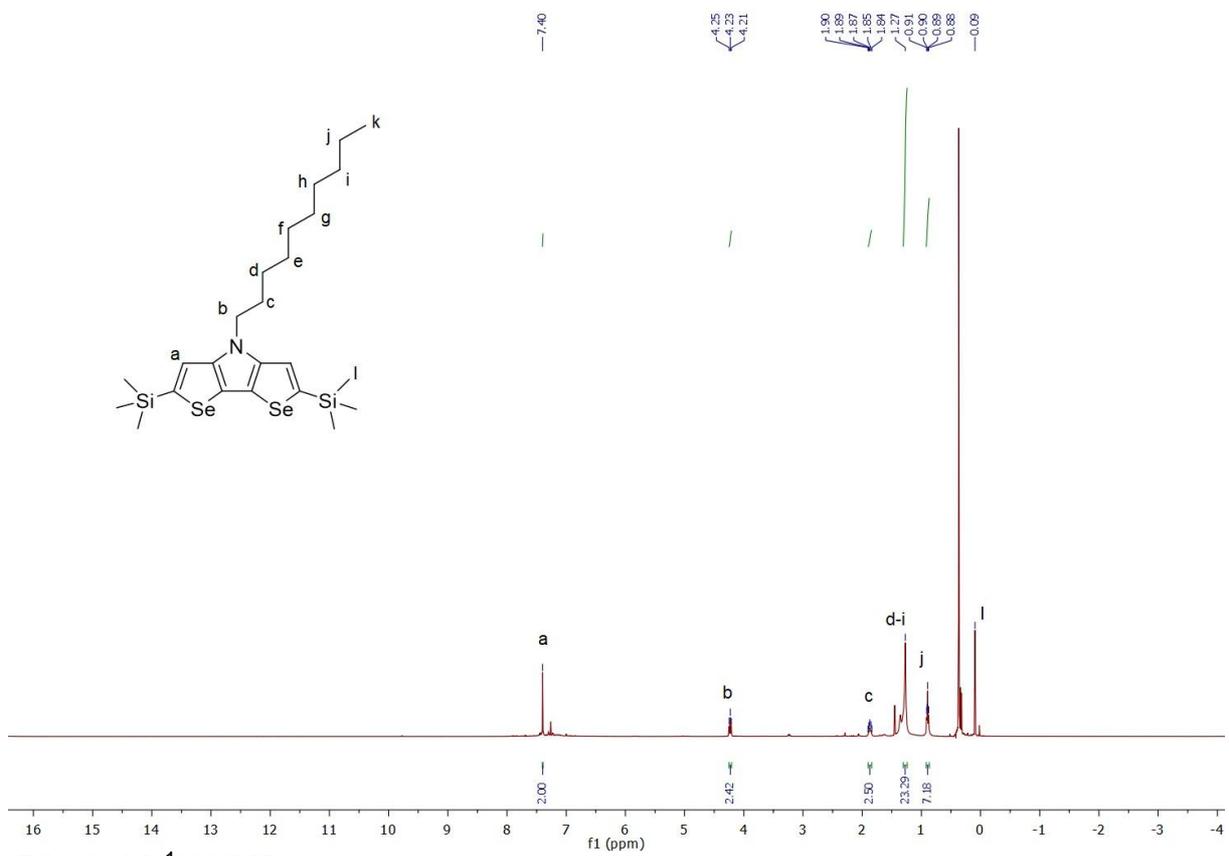
Bileşik 86 ^{13}C NMR spektrumu.



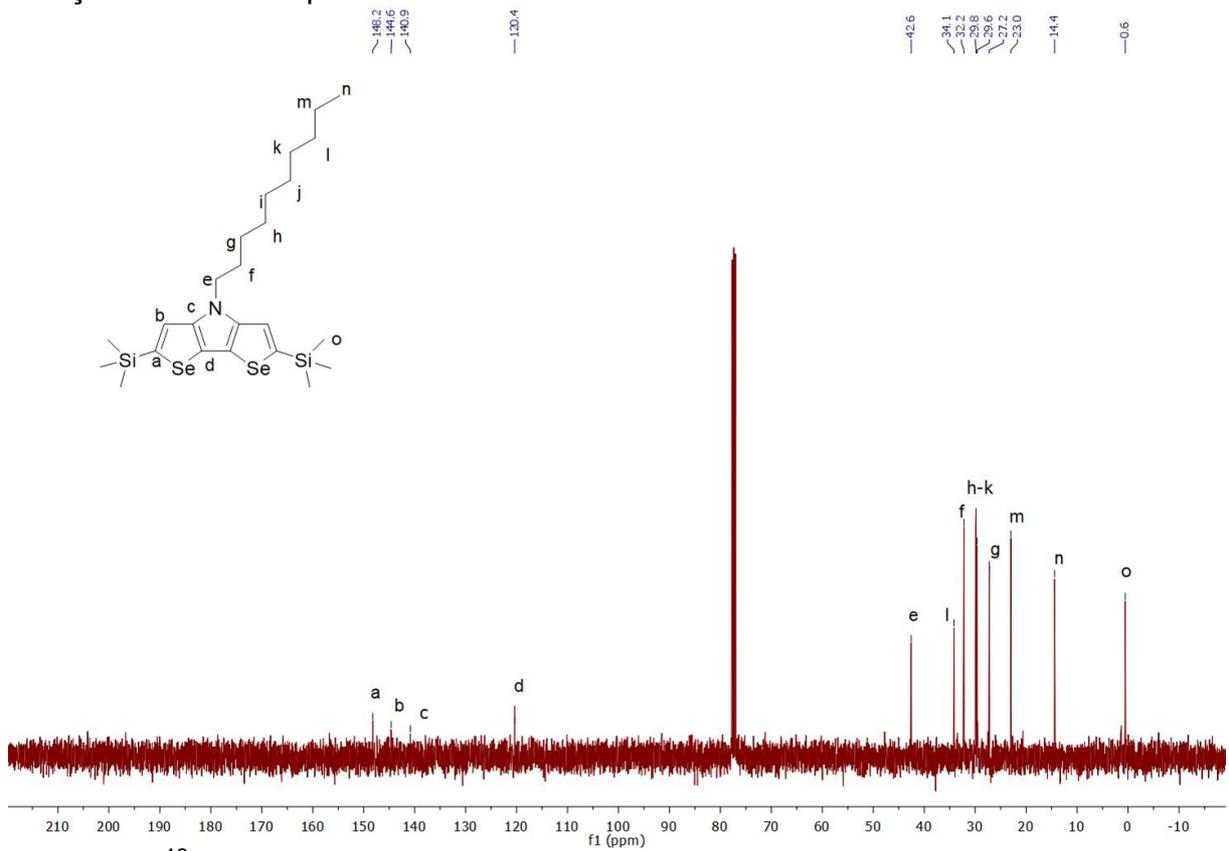
Bileşik 87 ^1H NMR spektrumu.



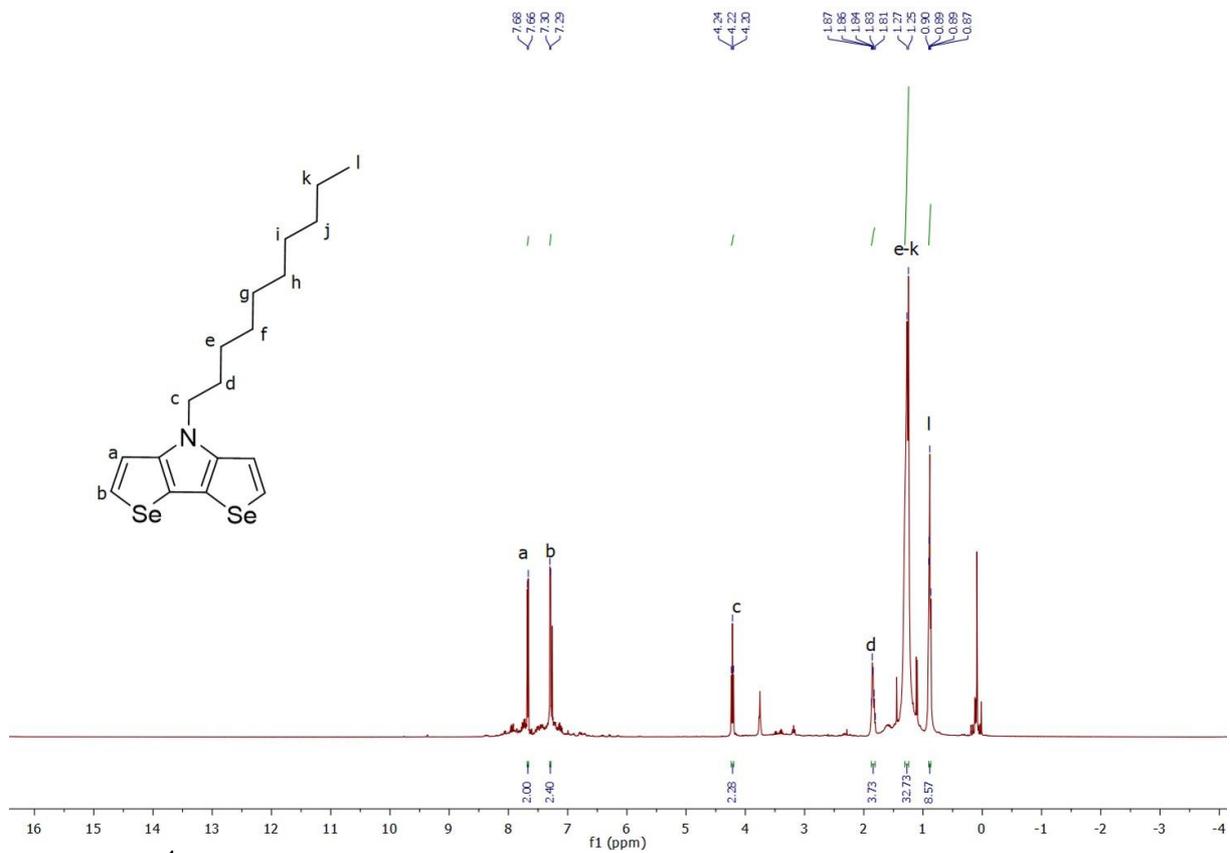
Bileşik 87 ^{13}C NMR spektrumu.



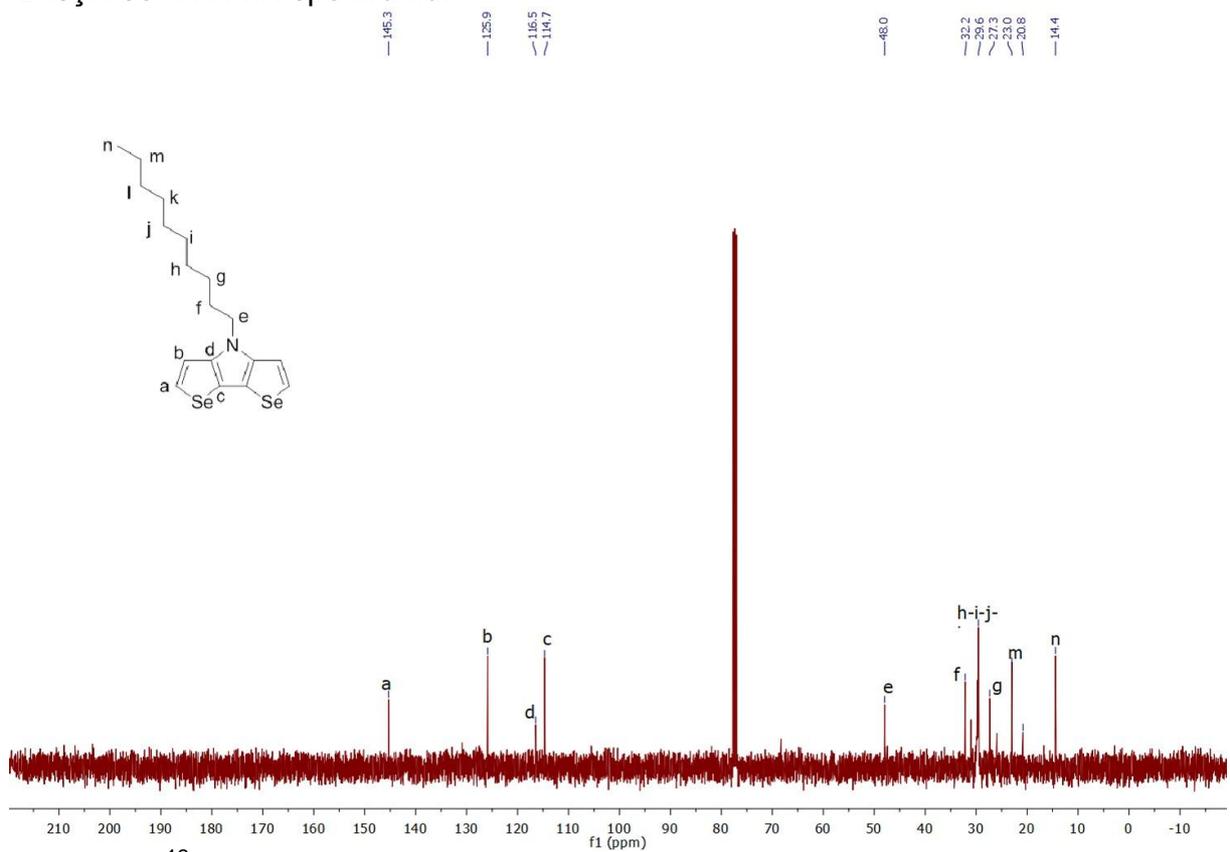
Bileşik 88 ¹H NMR spektrumu.



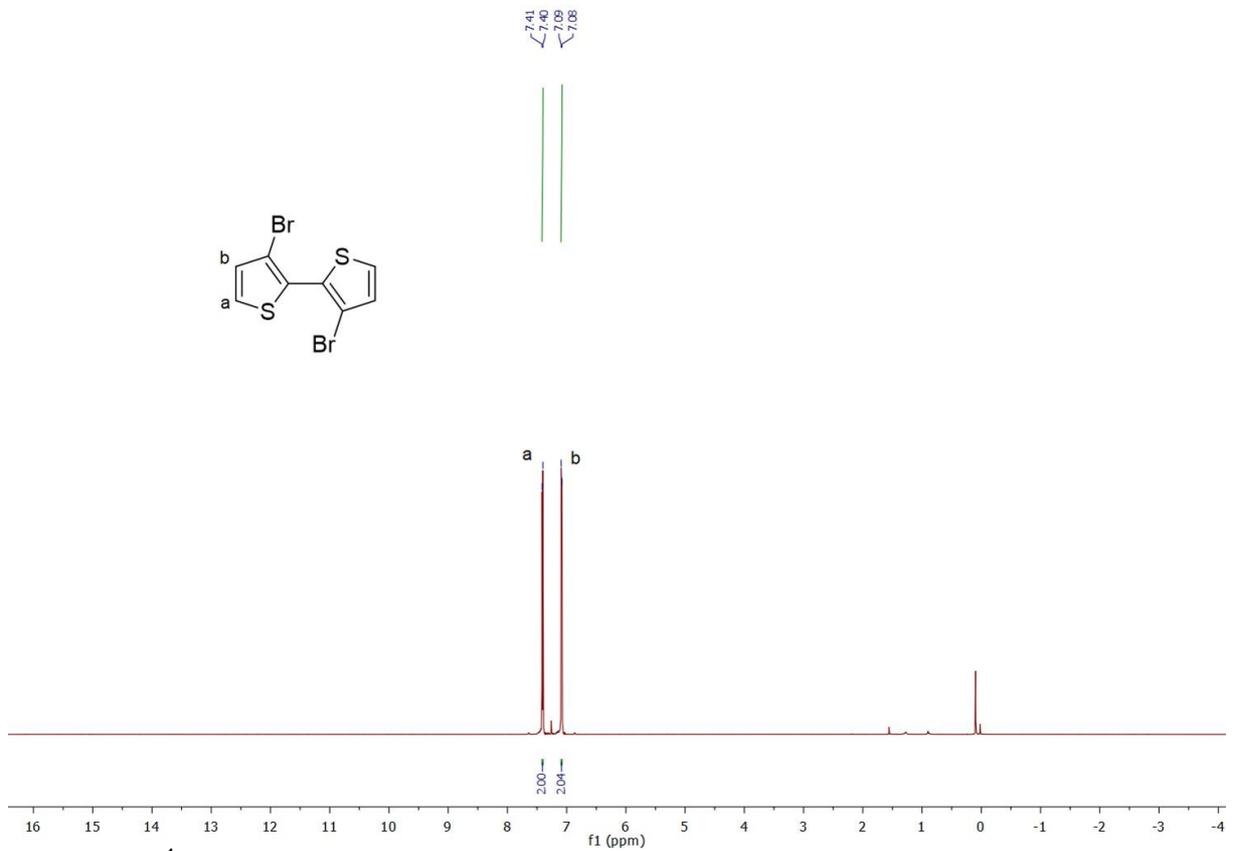
Bileşik 88 ¹³C NMR spektrumu.



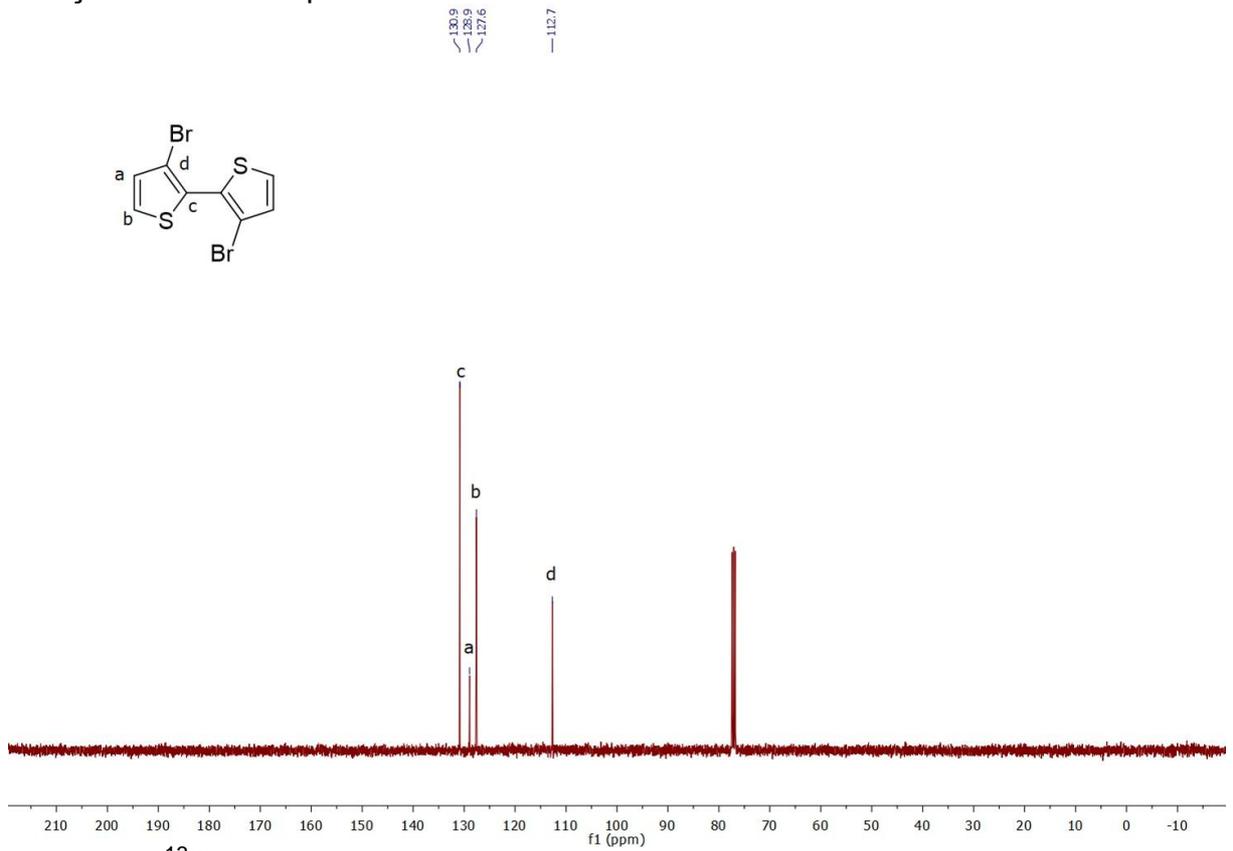
Bileşik 89 ^1H NMR spektrumu.



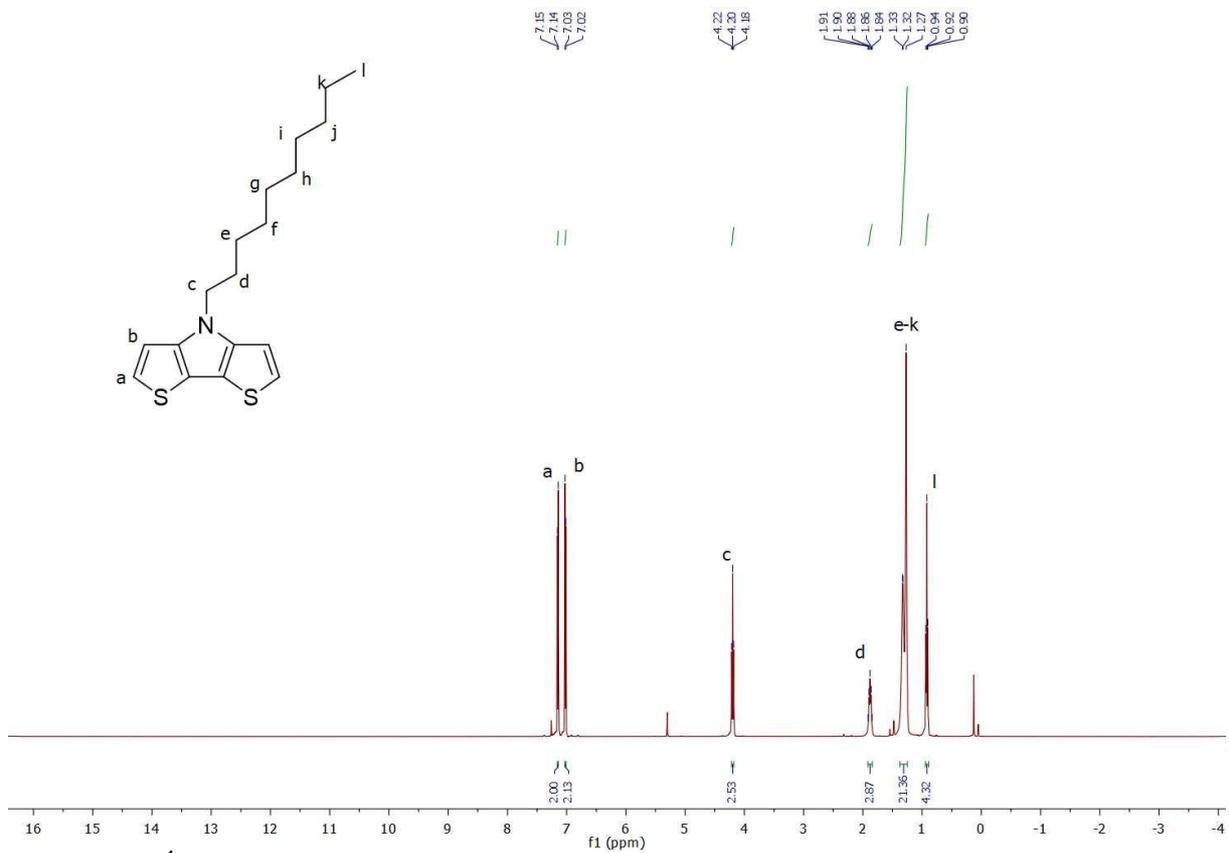
Bileşik 89 ^{13}C NMR spektrumu.



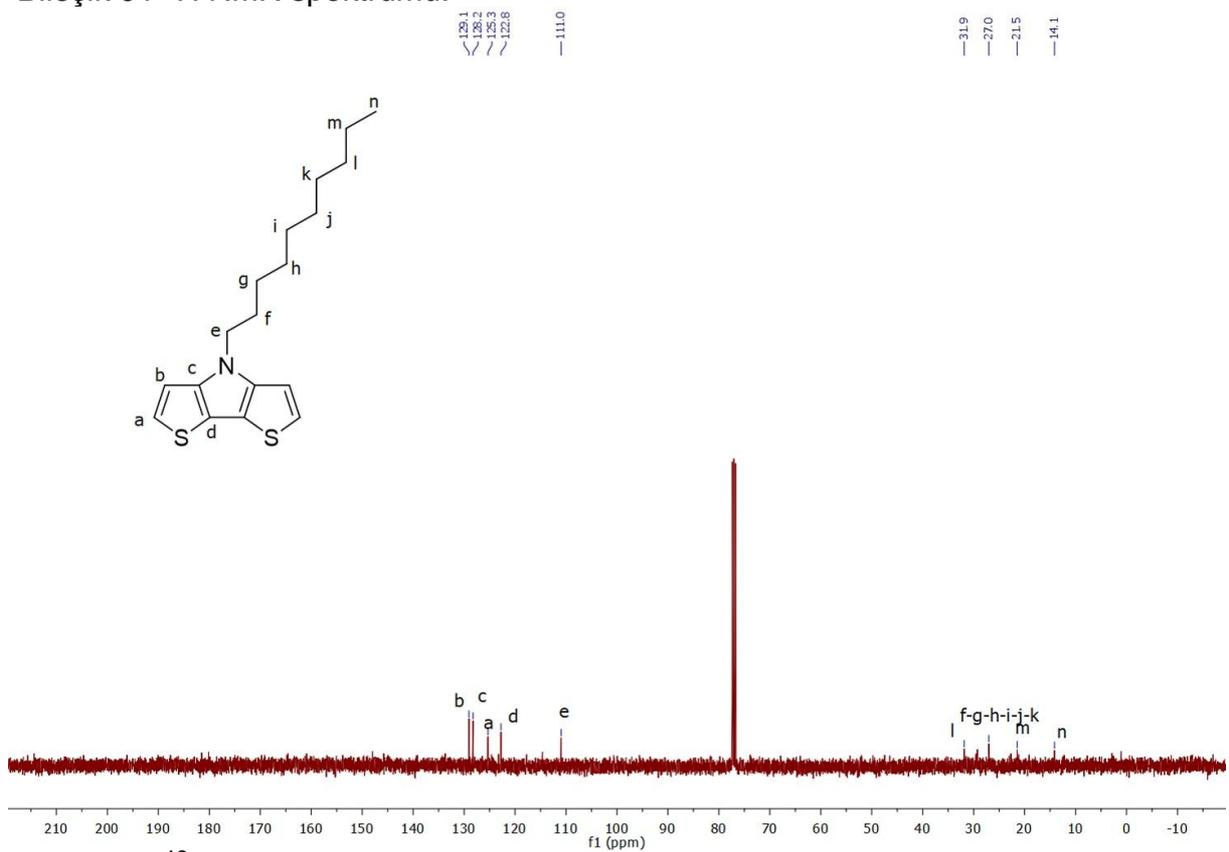
Bileşik 90 ^1H NMR spektrumu.



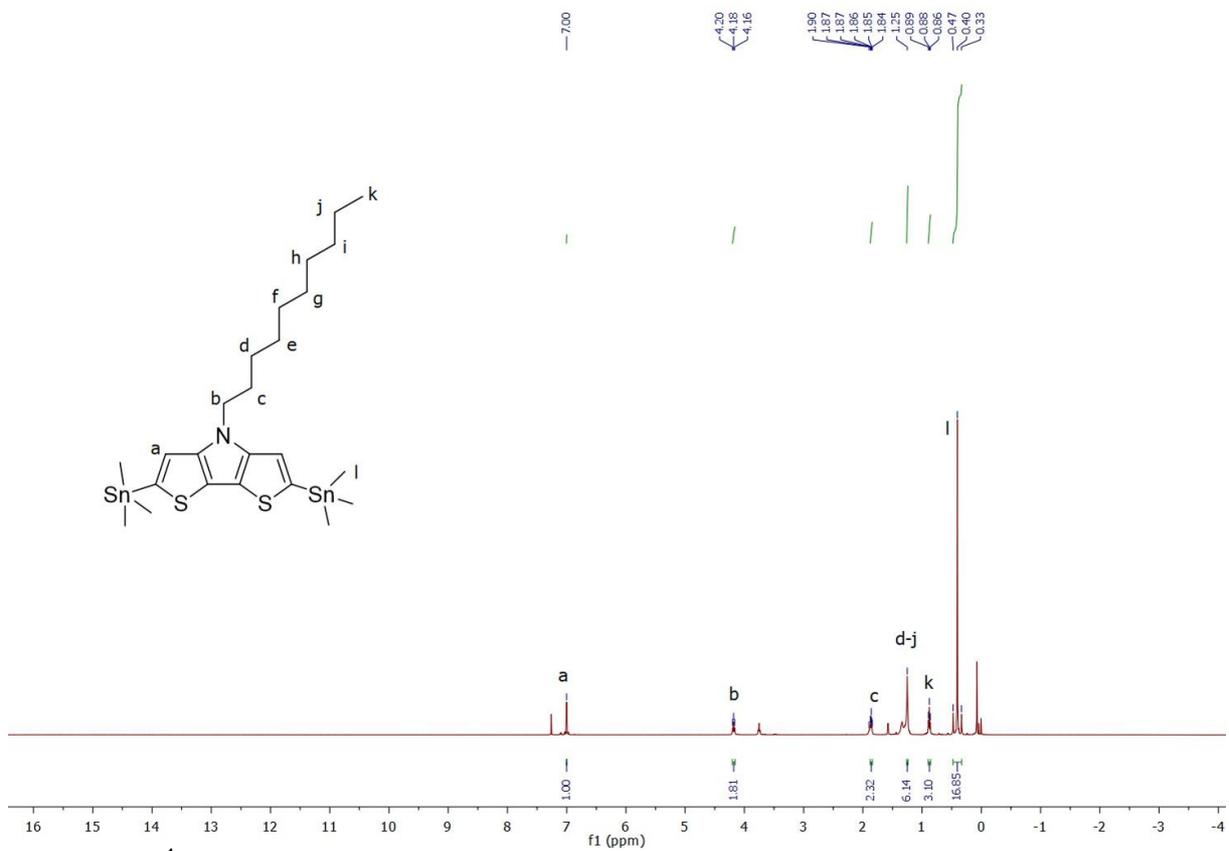
Bileşik 90 ^{13}C NMR spektrumu.



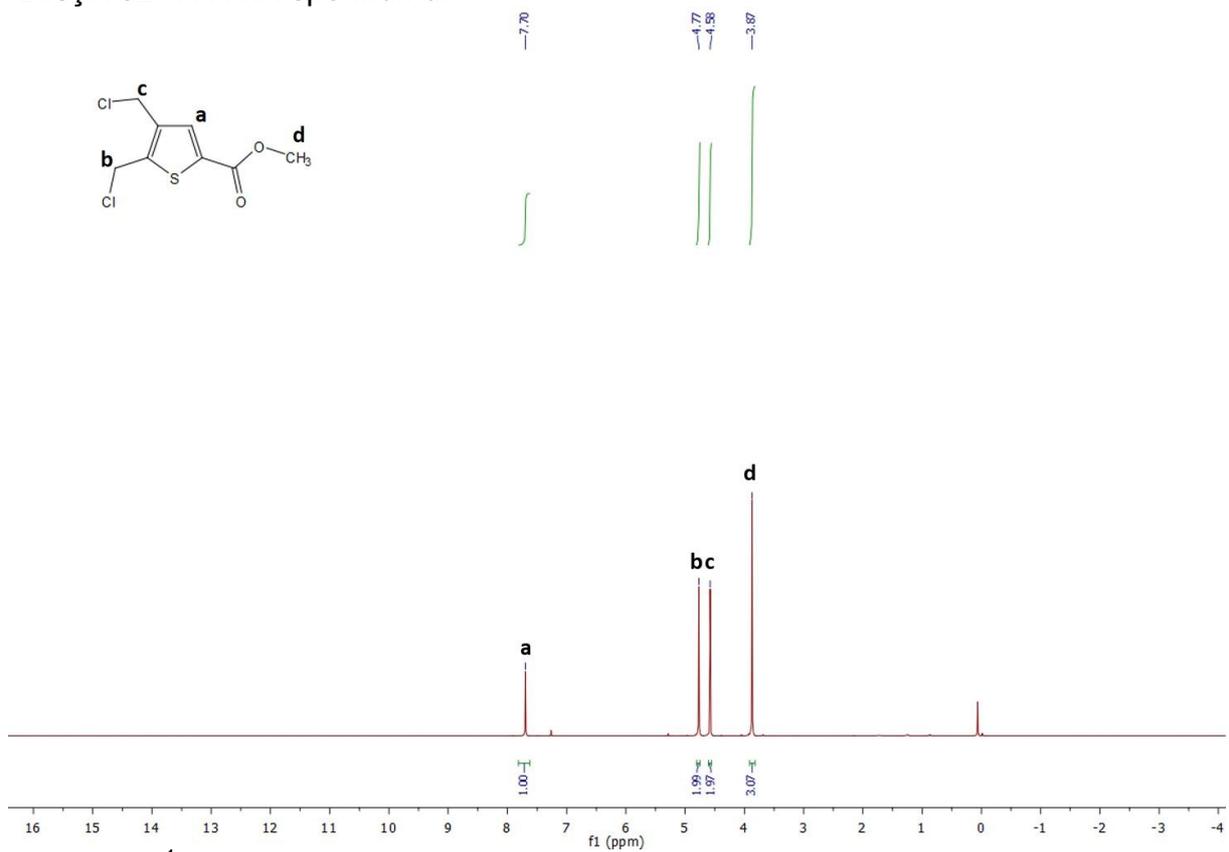
Bileşik 91 ^1H NMR spektrumu.



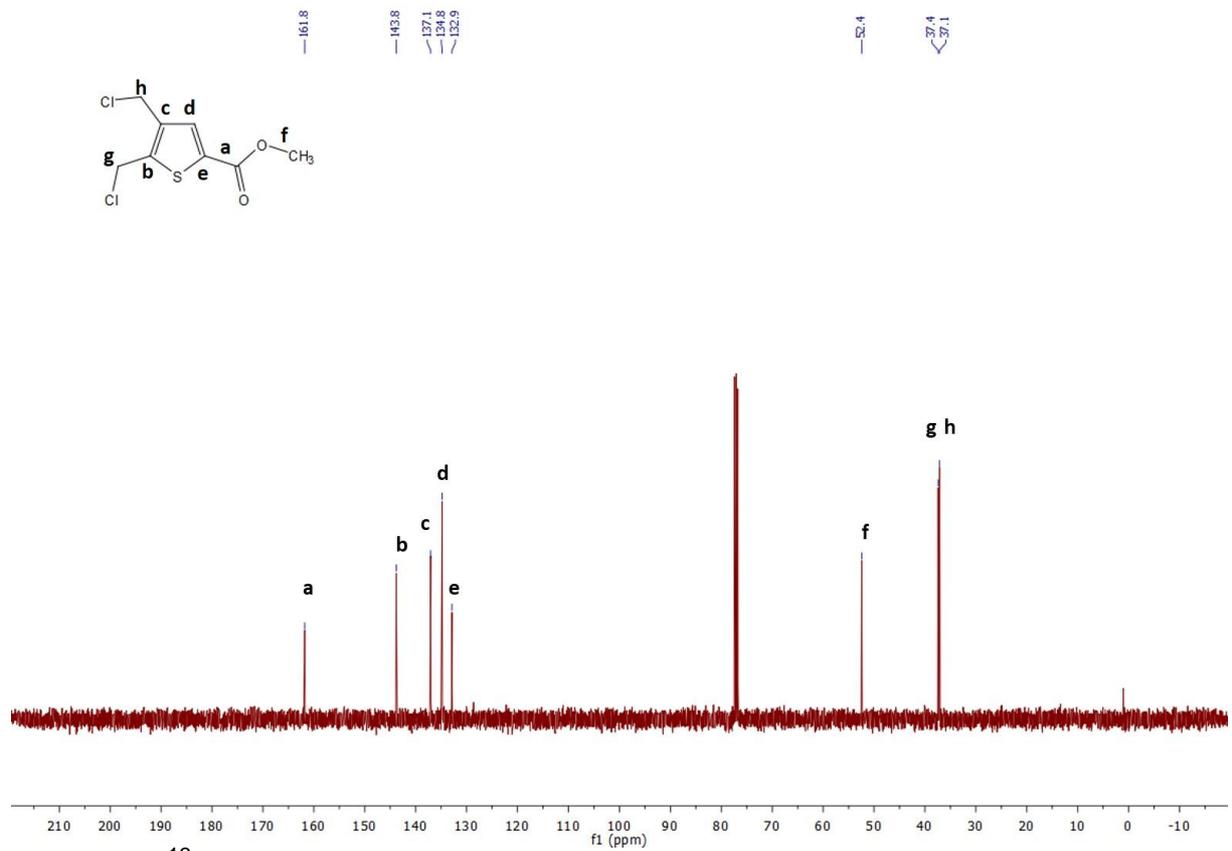
Bileşik 91 ^{13}C NMR spektrumu.



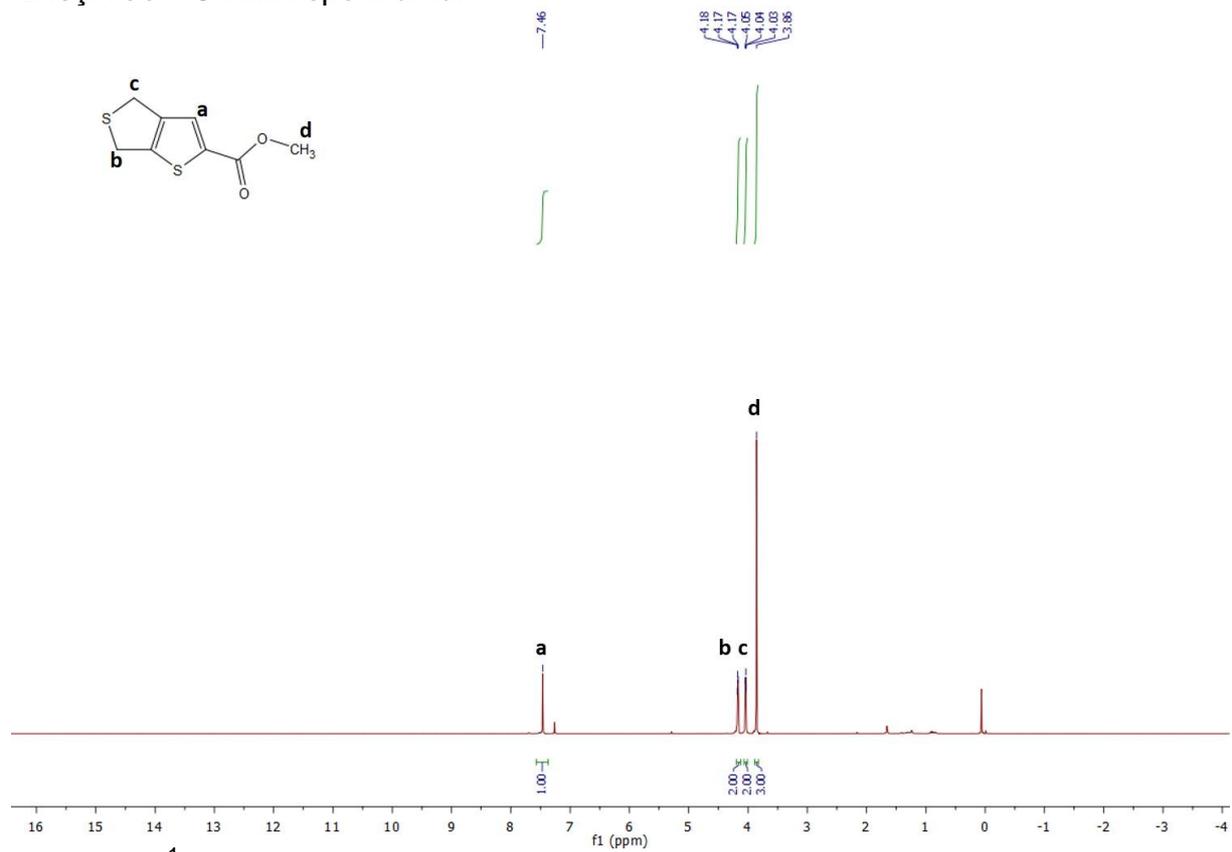
Bileşik 92 ^1H NMR spektrumu.



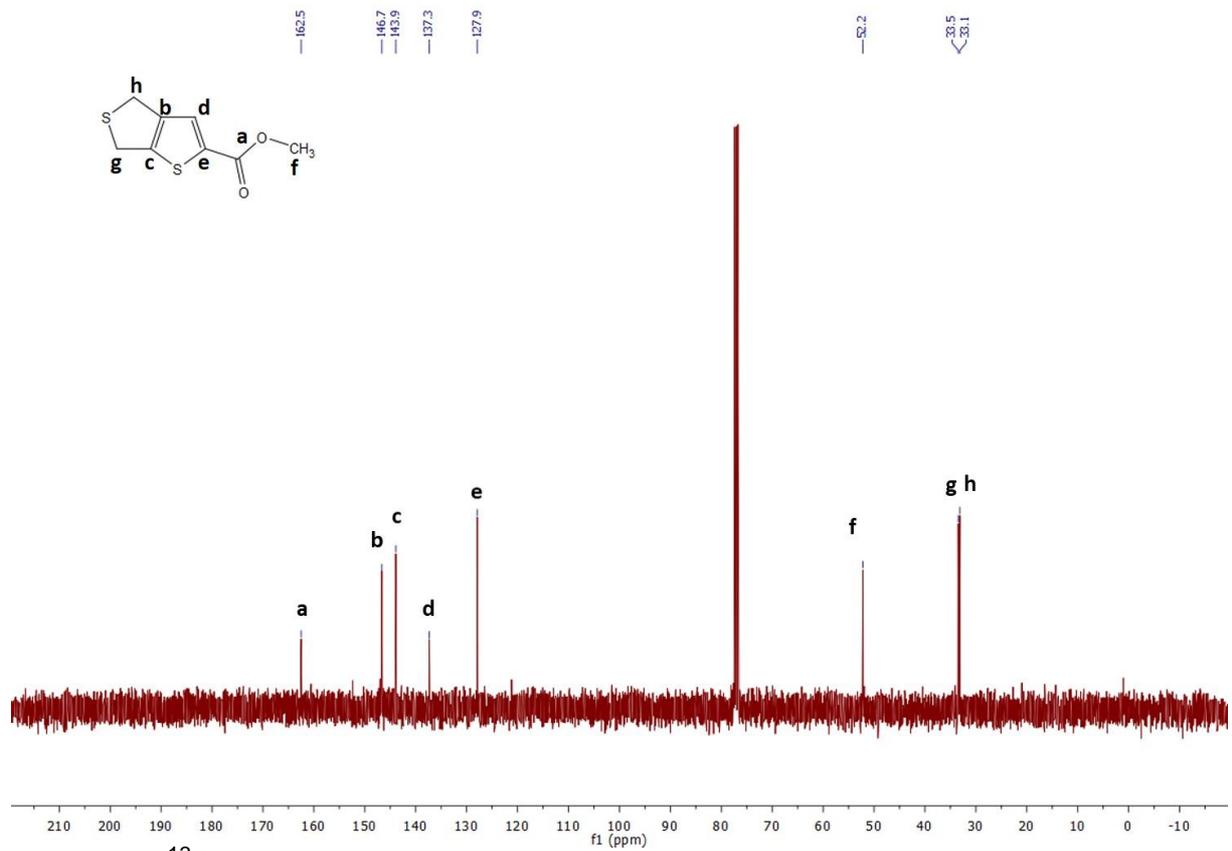
Bileşik 96 ^1H NMR spektrumu.



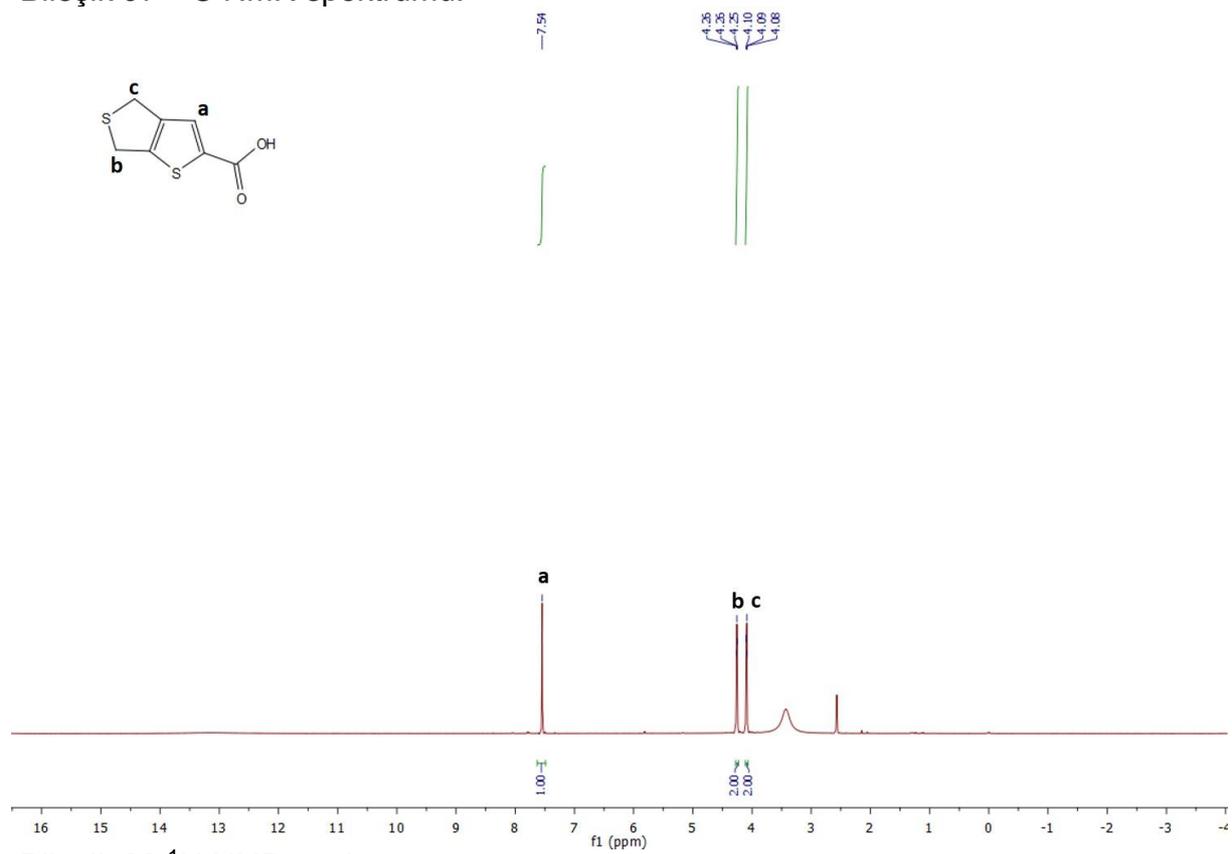
Bileşik 96 ¹³C NMR spektrumu.



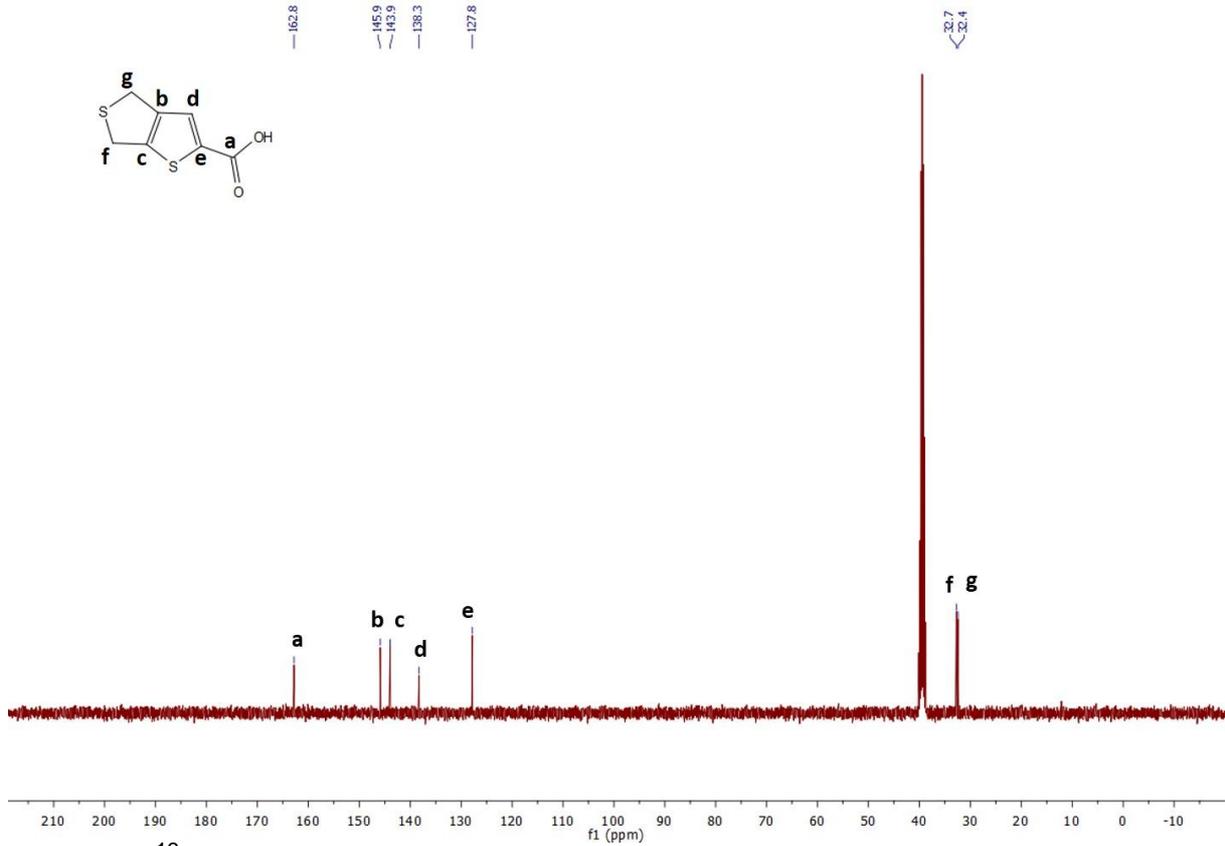
Bileşik 97 ¹H NMR spektrumu.



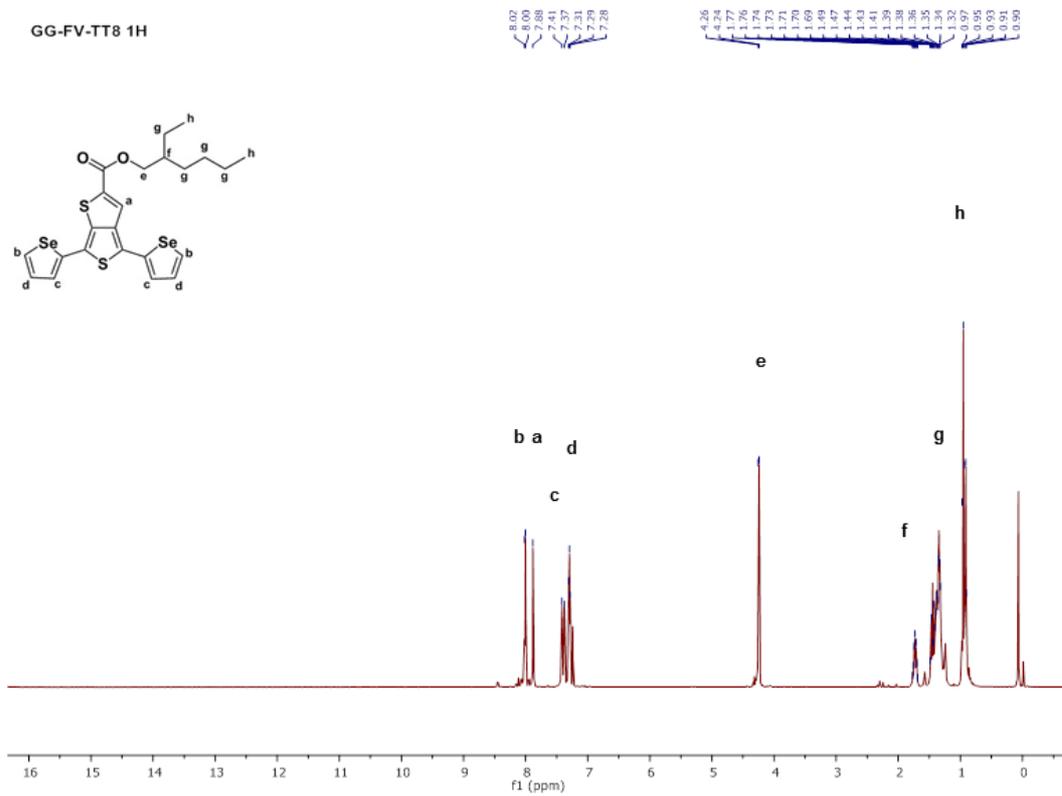
Bileşik 97 ¹³C NMR spektrumu.



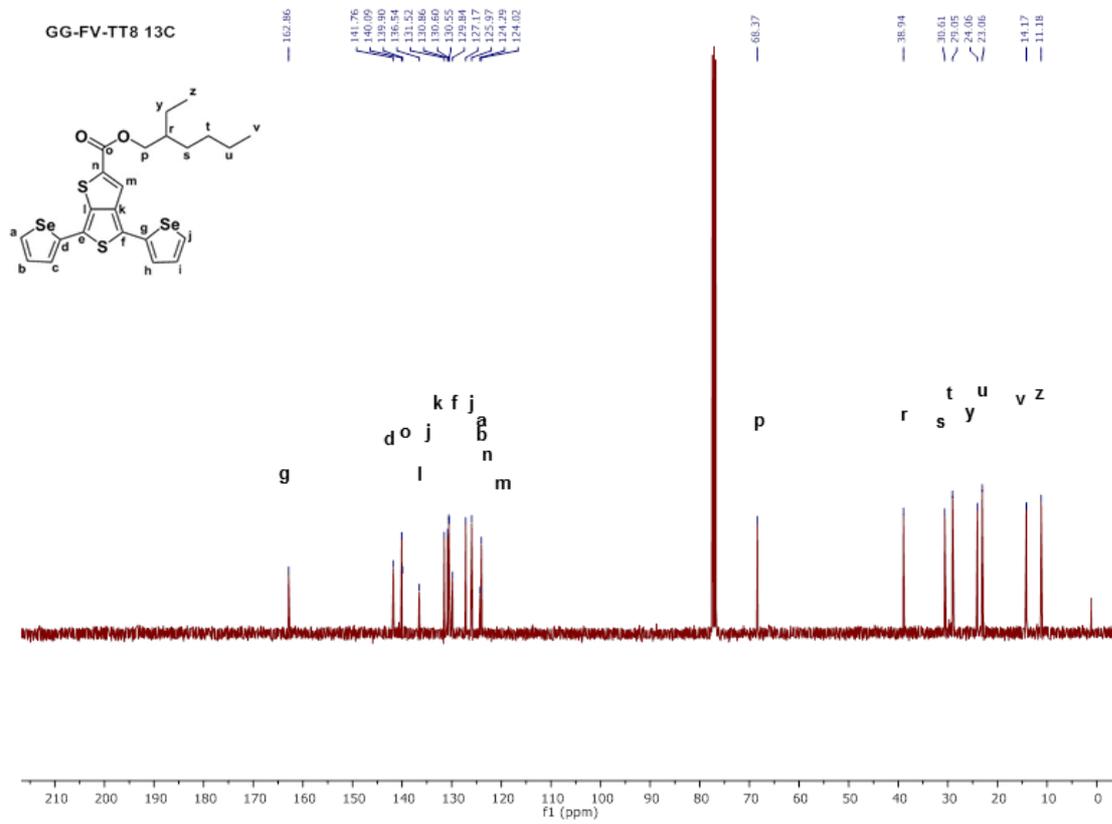
Bileşik 98 ¹H NMR spektrumu.



Bileşik 98 ^{13}C NMR spektrumu.



Bileşik 100 ^1H NMR spektrumu.



Bileşik 100 ¹³C NMR spektrumu.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Prof. Dr. LEVENT KAMİL TOPPARE
Proje No:	115M036
Proje Başlığı:	Kızıl Ötesi Bölgede Soğurma Yapan Yenilikçi Malzemelerin Geliştirilmesi Ve Yeni Cihaz Yapısı Tasarımları Ile En Az %5 Verime Sahip Yarı-Şeffaf Güneş Hücrelerinin Gerçekleştirilmesi
Proje Türü:	1003 - Öncelikli Alanlar (2. Aşama)
Proje Süresi:	36
Araştırmacılar:	HÜSNÜ EMRAH ÜNALAN, EMRULLAH GÖRKEM GÜNBAŞ, DİLBER ESRA YILDIZ, YASEMİN UDUM
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	ORTA DOĞU TEKNİK Ü. FEN-EDEBİYAT F. KİMYA B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/12/2015 - 01/12/2018
Onaylanan Bütçe:	1211931.0
Harcanan Bütçe:	956766.51
Öz:	<p>Organik güneş hücreleri (OPV) üretim kolaylıkları, esnek yüzey uygulamalara olanak sağlamaları, yarı-şeffaf ve düşük maliyetlerle üretilebilmeleri gibi avantajlarıyla dikkat çekmektedirler. Silikon tabanlı hücrelere alternatif olmaktan çok bu tip hücreleri tamamlayıcı nitelikte olan OPVlerin yakın gelecekte tüketicilerin kullanımında olması beklenmektedir. OPVlerin silikon tabanlı güneş hücrelerinin kullanılmayacağı yüzeylerde kullanılabilir hale getirilmesi OPVlerin ticari olarak önem kazanmalarının önünü açacaktır. Bu bağlamda en önemli kullanım alanlarından biri bina camlarıdır. Burada yüksek yüzeye sahip olan bina camlarının yarı-şeffaf OPVler ile donatılmasının enerji üretimi için önemli bir kaynak yaratacağı düşünülmektedir. Bu sebep göz önüne alınarak bu proje kapsamında yüksek verimli ve yarı-şeffaf güneş hücrelerinin gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir. Proje kapsamında 1)özgün NIR bölgede soğurma yapan polimerlerin sentezi, 2)bu polimerler kullanılarak standart ve yarı-şeffaf hücrelerin üretilmesi ve 3)bu polimerlerin görünür bölgede soğurma yapan yüksek verimli ticari polimerlerle üçlü karışımlarıyla standart ve yarı-şeffaf hücrelerinin üretilmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Malzeme sentezlerinde çok basamaklı organik sentez, Stille polimerizasyon ve DHRP tipi polimerizasyon yöntemleri kullanılmıştır. Cihaz üretimlerinde normal ve ters tipte standart cihazlar üretilmiş, yarı-şeffaf hücrelerde ise ters düzende cihaz üretimi uygulanmıştır. Yarı-şeffaf hücrelerde geçirgen kontak olarak gümüş nanoteller veya ince gümüş film kullanılmıştır. Proje kapsamında birçok yeni malzeme tasarlanmış ve 20?nin üzerinde özgün polimer sentezlenmiştir. Bu polimerlerden bir tanesi standart cihaz düzeneğinde %6?nın üzerinde verim göstermiş ve malzeme alanının önde gelen dergilerinden J. Materials Chemistry C yayınlanmıştır. Proje kapsamında sentezlenen başka bir grup polimerin sonuçları içeren makale şu anda alanın önemli dergilerinden Renewable Energy?de değerlendirme aşamasındadır. Bu polimerlerden biri ve ve ticari polimer PBDTTT-EFT kullanılarak hazırlanan üçlü güneş hücreleri %7,65?lık verime ulaşmıştır. Bu sistem kullanılarak hazırlanan yarı-şeffaf güneş hücrelerinde ise proje hedefine uygun olacak bir şekilde %4,83?lük önemli bir verim elde edilmiştir.</p> <p>Bu çalışmalara ek olarak NIR bölgede soğurma yapan ticari bir NFA ve ticari PBDTTT-EFT polimeri kullanılarak yarı-şeffaf güneş hücreleri üretilmiş ve proje hedefine tam uygun olacak şekilde %5,39 verimde güneş hücreleri üretilmiştir. Ayrıca King Abdullah University of Science and Technology?de görevli olan Yrd. Doç. Dr. Derya Baran ile kurulan ortaklık üzerinden gerçekleştirilen çalışmalarda PBDTTT-EFT polimeri ve farklı bir NFA kullanılarak %6,45 verimde yarı-şeffaf güneş hücreleri üretilmiştir. İnsan gözünün hassas olduğu bölgede (370 nm den 730 nm?ye kadar) ortalama görünür transmittans (AVT) %36?ya kadar ulaşmaktadır. Bu çalışma literatürde verim ve AVT değerleri göz önüne alındığında en iyi sonuçlardan birine işaret etmektedir.</p>
Anahtar Kelimeler:	organik güneş hücreleri, NIR polimerler, yarı-şeffaf güneş hücreleri

Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır
Projeden Yapılan Yayınlar:	1- A new NIR absorbing DPP-based polymer for thick organic solar cells (Makale - İndeksli Makale), 2- Silver Nanowire Networks as Transparent Electrodes for Organic Photovoltaics and Light Emitting Diodes (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),

TÜBİTAK