

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**GÜNEŞ PİLLERİNDE DONOR- AKSEPTÖR OLARAK
KULLANILACAK OLAN BAZI İLETKEN POLİMERLERİN
SENTEZİ**

Seda DOĞAN

**Danışman
Doç. Dr. Mustafa YAVUZ**

**II. Danışman
Dr. Figen TÜRKSOY**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA BÖLÜMÜ ANABİLİM DALI
ISPARTA-2013**

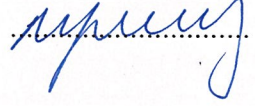
© 2013 [Seda DOĞAN]

TEZ ONAYI

Seda DOĞAN tarafından hazırlanan " Güneş Pillerinde Donor Akseptör Olarak Kullanılacak Olan Bazı İltken Polimerlerin Sentezi " adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı' nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak başarı ile savunulmuştur.

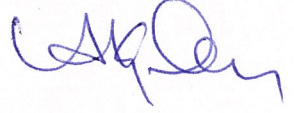
Danışman

Doç. Dr. Mustafa YAVUZ
Süleyman Demirel Üniversitesi



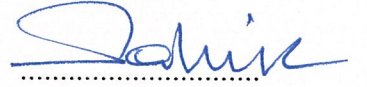
Jüri Üyesi

Doç. Dr. Abdullah KAPLAN
Süleyman Demirel Üniversitesi



Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Tahir TİLKİ
Süleyman Demirel Üniversitesi



Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Cengiz KAYACAN

.....

TAAHHÜTNAME

Bu tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Seda DOĞAN



İÇİNDEKİLER	i
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	3
3. İLETKEN POLİMERLER	6
3.1 Polimerlerde İletkenlik	6
3.2 İletken Polimerlerin Band Yapısı	10
3.3 İletken Polimerlerin Katkılama (Doping) Mekanizması	12
3.4 İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri	14
3.4.1 Kimyasal polimerizasyon	14
3.4.1.2 Kondenzasyon polimerizasyonu	14
3.4.1.2.1 Çözelti polimerizasyonu	15
3.5 Palladyum Katalizörlüğünde Alkinilasyon	15
3.6 İletken Polimerlerin Fotofiziksel ve Elektrokimyasal Özellikleri	18
3.7 Güneş Pillerinde Kullanılan polimerler ve özellikleri	20
4. GÜNEŞ PİLİ	21
4.1 Güneş pili tarihçesi	21
4.2 Güneş Pili Yapısı	21
5. MATERYAL VE YÖNTEM	25
5.1 Materyal	25
5.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler	25
5.1.2 Kullanılan cihazlar	26
5.2 Yöntem	27
5.2.1. Donor- akseptör özellikteki monomerlerin sentezi	27
5.2.1.1. 2,7-Diiodo-9H-flouren (1) sentezi	27
5.2.1.2. 2,7-Diiodo-9,9-dioktil-9H-fluoren (2) sentezi	28
5.2.1.3. 4,4'-(9,9-Dioktil-9H-fluoren-2,7-diil)bis(2-metilbut-3-in-2-ol) (3) sentezi:	28
5.2.1.4. 2,7-Diethinil-9,9-dioktil-9H-fluoren (4) sentezi	29
5.2.1.5. 4,7-Bis((trimetilsili) etinil)benzo[c][1,2,5]tiadiazol (5) sentezi	30
5.2.1.6. 4,7-Dietinilbenzo[c][1,2,5]tiadiazol (6) sentezi	30
5.2.1.8. 4,4'-(Anthrasen-9,10-diil)bis(2-metil but-3-in-2-ol) (8) sentezi	32
5.2.1.9. 9,10-Dietinilantrasen (9) sentezi	32
5.2.1.10. 9,10-Bis(trimetilsili)etinil)antrasen (10) sentezi	33
5.2.1.11. 9,10-Dietinilantrasen (9) sentezi	34
5.2.1.12. 1,4-Bis(dodeksiloksi)benzen (12) sentezi	34
5.2.1.13. 1,4-Bis(dodeksiloksi-diiodo)benzen(13) sentezi	35
5.2.1.14. 1,4-Bis(3-metil-3-hidroksi-1-butinil)-2,5-didodeksiloksibenzen (14) sentezi	36
5.2.1.15. 1,4-Bis(dodeksiloksi)-2,5-dietinilbenzen (15) sentezi	37
5.2.2. Donor- akseptör özellikteki polimerlerin sentezi	38

5.2.2.1. Fluoren-Antrasen-2,1,3-benzotiazol kopolimer (FAB1) sentezi:.....	38
5.2.2.2. Fluoren-Antrasen-2,1,3-benzotiazol kopolimer (FAB2) sentezi	39
5.2.2.3. Fluoren-Antrasen-2,1,3-benzotiazol kopolimer (FAB3) sentezi	40
5.2.2.4. Fenilen –etilen-2,1,3-benzotiazol kopolimer (PPE-BT) sentezi.....	41
5.2.2.5. Fluoren-Fenilen-2,1,3-benzotiazol kopolimer (FFB) sentezi	43
6. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	44
6.1. Giriş	44
6.2. Yapısal Karakterizasyon.....	45
6.2.1. 2,7-Diethinil-9,9-dioktil-9H-fluoren (4), 2,7-diiodo-9,9-dioktil-9H-fluoren (2) Monomerlerinin Sentezi ve Yapısal Karakterizasyonu	45
6.2.2. 4,7-Dietinilbenzo[c][1,2,5]tiadiazol (6) monomerinin sentezi ve yapısal karakterizasyonu.....	46
6.2.2. 4,7-Diiodobenzo[c][1,2,5]tiadiazol (7) monomerinin sentezi ve yapısal karakterizasyonu	47
6.2.3. 4,4'-(Anthracen-9,10-diil)bis(2-metil but-3-in-2-ol) (8), 9,10-Dietinilantracen (9), 9,10-bis(trimetilsili)etinil)antracen (10) monomerinin sentezi ve yapısal karakterizasyonu	48
6.2.4. 1,4-bis(dodeksiloksi)-2,5-dietinilbenzen (15) monomerinin sentezi ve yapısal karakterizasyonu	50
6.2.5. Fluoren-Antrasen-2,1,3-benzotiazol FAB1 ve FAB2 kopolimerlerinin sentezi ve yapısal karakterizasyonu	51
6.2.6. Fluoren-Antrasen-2,1,3-benzotiazol FAB3 kopolimerinin sentezi ve yapısal karakterizasyonu.....	52
6.2.7. Fenilen –etilen-2,1,3-benzotiazol (PPE-BT) kopolimerinin sentezi ve yapısal karakterizasyonu	53
6.2.8. Fluoren-Fenilen-2,1,3-benzotiazol (FFB) kopolimerinin sentezi ve yapısal karakterizasyonu.....	54
6.3. FAB, PPE-BT, FFB Kopolimerlerin Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi	56
6.4 FAB, PPE-BT, FFB Kopolimerlerinin Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi.....	62
6.5 FAB, PPE-BT, FFB Kopolimerlerinin Termal Özelliklerinin İncelenmesi....	63
6.6 FAB, PPE-BT, FFB Kopolimerlerinin Molekül Ağırlığı Dağılımı.....	63
6.7 FAB, PPE-BT, FFB Kopolimerlerinin Güneş Pili Verimlerinin İncelenmesi	64
7. SONUÇ VE ÖNERİLER	66
KAYNAKLAR	68
EKLER.....	71
EK A. FT-IR Spektrumları.....	72
EK B. H-NMR Spektrumları.....	84
EK C. Termal Analiz (TGA) Termogramları.....	89
EK D. Döngüsel Voltametri (CV) Ölçümleri.....	94
ÖZGEÇMİŞ	97

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

GÜNEŞ PİLLERİNDE DONOR- AKSEPTÖR OLARAK KULLANILACAK OLAN BAZI İLETKEN POLİMERLERİN SENTEZİ

Seda DOĞAN

Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mustafa YAVUZ

II. Danışman: Dr. Figen TÜRKSÖY

Bu tez çalışmasında donör-akseptör tipi fluorene, antrasen, benzothiadiazole ve fenilen-etilen türevli monomerler sentezlenmiş ve sonogashira kenetlenmesi yöntemi ile polimerleştirilmiştir. Sentezlenen çıkış bileşiklerinin yapılarının belirlenmesi ¹H-NMR, ¹³C-NMR, FT-IR spektrofotometre ölçümleri ve LC-TOF-MS(ESI) ölçümleri ile yapılmıştır. Bu tez çalışmasına özgün olan (FAB, FFB) ve literatürde yer alan (PPE-BT) donör-akseptör tipi iletken polimerlerin yapılarının belirlenmesi ¹H-NMR ve FT-IR spektrofotometre ölçümleri ile yapılmıştır. Polimerlerin optik band boşluğu değeri UV-Vis absorpsiyon spektrumlarından, elektrokimyasal band boşluğu değeri ise döngüsel voltametri (CV) ölçümlerinden hesaplanmış, UV-floresans ölçümleri alınarak, UV-Vis ve CV ölçümleriyle beraber değerlendirilmesi sonucunda elektron-enerji transfer (HOMO-LUMO) seviyeleri belirlenmiştir. Son aşamada; sentezlenen polimerler hacim heteroeklem yapısında ki güneş pillerinde kullanılarak, güneş ışığını enerjiye dönüştürme yüzdeleri belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Antrasen, benzotiadiazol, donör- akseptör polimerler, güneş pili.

2013, 96 sayfa

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

SYNTHESIS OF CONDUCTIVE POLYMERS SOME OF WHICH WILL BE USED AS A DONOR-ACCEPTOR SOLAR CELLS

Seda DOĞAN

**Süleyman Demirel University
Graduate School of Applied and Natural Sciences
Department of Chemistry**

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mustafa YAVUZ

Co-Supervisor: Dr. Figen TÜRKSOY

In this study, donor-acceptor-type fluorene, anthracene, benzothiadiazole, and phenylene-ethylene-derived monomers were synthesized and polymerized by the method of Sonogashira coupling. Structural characterizations of synthesized compounds were identified by using LC-TOF-MS(ESI), FT-IR, ¹³C-NMR and ¹H-NMR spectroscopy. Structure of donor-acceptor-type conductive polymers that are specific for this thesis (FAB, FFB), and in the literature (PPE-BT) was determined using ¹H-NMR and FT-IR spectrophotometer measurements. The optical and electrochemical band gap values were calculated by using UV-Vis absorption and cyclic voltametry (CV) measurements. In addition, electron-energy transfer levels (HOMO-LUMO) of synthesized donor-acceptor structures were determined by utilizing UV fluorescence, UV-Vis and cyclic voltammetry measurements. Polymers are used in bulk heterojunction solar cells, solar light energy conversion percentages were determined.

Keywords: Anthracene, benzothiadiazole, donor-acceptor polymers, the solar cell.

2013, 96 pages

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince, her zaman engin fikirleri ile yetişmeme ve gelişmeme katkıda bulunan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyerek bana her konuda yardımcı olan, fikirlerine sonsuz saygı duyduğum çok değerli danışman hocam Doç. Dr. Mustafa YAVUZ' a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu araştırma için beni yönlendiren, karşılaştığım zorlukları bilgi ve tecrübesi ile aşmamda yardımcı olan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen çok değerli Eş Danışman Hocam Dr. Figen TÜRKSOY' a teşekkürlerimi sunarım.

Yıldız Teknik üniversitesinde güneş pili verim ölçümlerini gerçekleştiren ve 110-T-617 numaralı TÜBİTAK projesinin yürütücüsü olan değerli hocam Doç Dr. Serap GÜNEŞ 'e teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca laboratuvar çalışmalarında benden yardımlarını ve değerli fikirlerini esirgemeyen TÜBİTAK-MAM Kimya enstitüsünde araştırmacı olarak çalışan Gülçin HAYKIR ve Serhat ODABAŞ' a çok teşekkür ederim.

Tezimin gerçekleşmesinde ve 110-T-617 numaralı proje ile maddi destek sağlayan TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Tezimin her aşamasında beni yalnız bırakmayan aileme sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Seda DOĞAN
ISPARTA, 2013

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. PCDTBT ve PC71BM yapıları	4
Şekil 2.2. PFOTBT ve PC61BM yapıları	4
Şekil 2.3. PTBs ve PC ₇₁ BM yapıları	5
Şekil 3.1. Bazı iletken polimerler.....	7
Şekil 3.2. π bağına sahip bileşiklerin moleküler orbital diyagramı.....	8
Şekil 3.3. İletkenlik cetveli.....	9
Şekil 3.4. Bir iletken polimerin band teorisi	10
Şekil 3.5. Yalıtkan, yarı iletken ve iletken maddelerin band seviyeleri ve elektron dağılımları.....	11
Şekil 3.6. Poliasetilenin doplanması ile oluşan soliton yapısı	12
Şekil 3.7. Polipirol' ün doplanması ile oluşan enerji band yapıları	14
Şekil 3.8. Sonogashira kenetleme mekanizması	17
Şekil 3.9. (a) Moleküldeki temel hal enerji seviyesindeki elektronun ışıkabsorpsiyonu sonucunda uyarılmış hal geçişi (b) bu geçiş sırasında meydana gelen absorpsiyon bandı	19
Şekil 3.10. Güneş pilleri yapımında kullanılan bazı polimerler.....	20
Şekil 4.1. Bir Organik Güneş Pilinin Şematik Gösterimi	22
Şekil 4.2. Bir güneş pili içerisine giren fotonun meydana getirmesi olası ayrılma, birleşme ve difüzyon mekanizmaları.....	23
Şekil 4.3. Donor ve akseptör malzemenin birbiri üzerine kaplandığı iki katlı heteroeklem pilin şematik gösterimi	24
Şekil 4.4. Hacim heteroekleminin şematik gösterimi	24
Şekil 5.1. 2,7-Diiodo- 9H-fluoren sentez yöntemi.....	27
Şekil 5.2. 1 2,7-diiodo-9,9-dioktil-9H-fluoren (2) sentez yöntemi	28
Şekil 5.3. 4,4'-(9,9-dioktil-9H-fluoren-2,7-diil)bis(2-metilbut-3-in-2-ol) (3) sentez yöntemi.....	29

Şekil 5.4. 2,7-diethinil-9,9-dioktil-9H-fluoren (4) sentez yöntemi	29
Şekil 5.5. 4,7-bis(trimetilsili) etinil)benzo[c][1,2,5]tiadiazol (5) sentez yöntemi ...	30
Şekil 5.6. 4,7-dietinilbenzo[c][1,2,5]tiadiazol (6) sentez yöntemi.....	31
Şekil 5.7. 4,7-diiodobenzo[c][1,2,5]tiadiazol (7) sentez yöntemi.....	32
Şekil 5.8. 4,4'-(anthrasen-9,10-diil)bis(2-metil but-3-in-2-ol) (8) sentez yöntemi	32
Şekil 5.9. 9,10-Dietinilantrasen (9) sentez yöntemi	33
Şekil 5.10. 9,10-bis(trimetilsili)etinil)antrasen (10) sentez yöntemi	34
Şekil 5.11. 9,10-dietinilantrasen (9) sentez yöntemi.....	34
Şekil 5.12. 1,4-Bis(dodeksiloksi)benzen (12) sentez yöntemi	35
Şekil 5.13. 1,4-bis(dodeksiloksi-diiodo)benzen(13) sentez yöntemi	36
Şekil 5.14. 1,4-Bis(3-metil-3-hidroksi-1-butinil)-2,5-didodeksiloksibenzen (14) sentez yöntemi	36
Şekil 5.15. 1,4-bis(dodeksiloksi)-2,5-dietinilbenzen (15) sentez yöntemi.....	37
Şekil 5.16. Fluoren-Antrasen-2,1,3-benzotiazol kopolimer (FAB1) sentez yöntemi	39
Şekil 5.17. Fluoren-Antrasen-2,1,3-benzotiazol kopolimer (FAB2) sentez yöntemi	40
Şekil 5.18. Fluoren-Antrasen-2,1,3-benzotiazol kopolimer (FAB3) sentez yöntemi	41
Şekil 5.19. Fenilen –etilen-2,1,3-benzotiazol kopolimer (PPE-BT) sentez yöntemi.	42
Şekil 5.20. Fluoren-Fenilen-2,1,3-benzotiazol kopolimer (FFB) sentez yöntemi	43
Şekil 6.1. Sentezi hedeflenen polimer yapıları.....	45
Şekil 6.2. 2,7-Diethinil-9,9-dioktil-9H-fluoren (4), 2,7-diiodo-9,9-dioktil-9H-fluoren (2) Monomerlerinin Sentezi yöntemi	45
Şekil 6.3. 4,7-Dietinilbenzo[c][1,2,5]tiadiazol (6) monomerinin sentez yöntemi	47
Şekil 6.4. 4,7-Diiodobenzo[c][1,2,5]tiadiazol (7) monomerinin sentez yöntemi	48
Şekil 6.5. 4,4'-(Anthracen-9,10-diil)bis(2-metil but-3-in-2-ol) (8), 9,10-Dietinilantracen (9), 9,10-bis(trimetilsili)etinil)antracen (10) monomerinin sentez yöntemi	49
Şekil 6.6. 1,4-bis(dodeksiloksi)-2,5-dietinilbenzen (15) Monomerinin Sentezi	50

Şekil 6.7. Fluoren-Antrasen-2,1,3-benzotiazol FAB1 ve FAB2 kopolimerlerinin yöntemi.....	51
Şekil 6.8. Fluoren-Antrasen-2,1,3-benzotiazol FAB3 kopolimerinin sentez yöntemi	53
Şekil 6.9. Fenilen –etilen-2,1,3-benzotiazol (PPE-BT) kopolimerinin Sentez yöntemi	54
Şekil 6.10. Fluoren-Fenilen-2,1,3-benzotiazol (FFB) kopolimerinin sentez yöntemi	55
Şekil 6.11. FAB1 kopolimerin CHCl ₃ içerisinde alınmış UV-Vis absorpsiyon spektrumu.....	56
Şekil 6.12. FAB1 kopolimerin CHCl ₃ içerisinde alınmış emisyon spektrumu.....	57
Şekil 6.13. FAB2 kopolimerin CHCl ₃ içerisinde alınmış UV-Vis absorpsiyon spektrumu	57
Şekil 6.14. FAB2 kopolimerin CHCl ₃ içerisinde alınmış emisyon spektrumu.....	58
Şekil 6.15. FAB3 kopolimerin CHCl ₃ içerisinde alınmış UV-Vis absorpsiyon spektrumu	58
Şekil 6.16. FAB3 kopolimerin CHCl ₃ içerisinde alınmış emisyon spektrumu.....	57
Şekil 6.17. PPE-BT kopolimerin CHCl ₃ içerisinde alınmış UV-Vis absorpsiyon spektrumu	57
Şekil 6.18. PPE-BT kopolimerin CHCl ₃ içerisinde alınmış emisyon spektrumu	59
Şekil 6.19. FFB kopolimerin CHCl ₃ içerisinde alınmış UV-Vis absorpsiyon spektrumu	59
6.20. FFB kopolimerin CHCl ₃ içerisinde alınmış emisyon spektrumu.....	61
Şekil A.1. 2,7-diiodo-9,9-dioktil-9H-fluoren (2) için FT-IR Spektrumu.....	72
Şekil A.2. 2,7-diethynyl-9,9-dioctyl-9H-fluorene (4) için FT-IR Spektrumu	73
Şekil A.3. 4,7-dietinilbenzo[c][1,2,5]tiadiazol (6) için FT-IR Spektrumu	74
Şekil A.4. 4,7-diiodobenzo[c][1,2,5]tiadiazol (7) için FT-IR Spektrumu	75
Şekil A.5. 4,4'-(anthracen-9,10-diil)bis(2-metil but-3-in-2-ol) (8) için FT-IR Spektrumu.....	76
Şekil A.6. 9,10-bis(trimetilsilyl)etinil)antrasen (10) için FT-IR Spektrumu	77

Şekil A.7. 1, 4-bis(dodeksiloksi)-2,5-dietinilbenzen (15) için FT-IR Spektrumu	78
Şekil A.8. Fluoren-Antrasen-2,1,3-benzotiazol kopolimer (FAB1) için FT-IR Spektrumu.....	79
Şekil A.9. Fluoren-Antrasen-2,1,3-benzotiazol kopolimer (FAB2) için FT-IR Spektrumu.....	78
Şekil A.10. Fluoren-Antrasen-2,1,3-benzotiazol kopolimer (FAB3) için FT-IR Spektrumu	79
Şekil A.11. Fenilen –etilen-2,1,3-benzotiazol kopolimer (PPE-BT) için FT-IR Spektrumu	80
Şekil A.12. Fluoren-Fenilen-2,1,3-benzotiazol kopolimer (FFB) için FT-IR Spektrumu	83
Şekil B.1. FAB1 Kopolimer için ¹ H-NMR Spektrumu	84
Şekil B.2. Kopolimer için ¹ H-NMR Spektrumu	85
Şekil B.3. FAB3 Kopolimer için ¹ H-NMR spektrum	86
Şekil B.4. PPE-B T için ¹ H- NMR spektrumu	87
Şekil B.5. FFB Kopolimer için ¹ H-NMR Spektrumu	86
Şekil C.1. Fluorene-Anthracene-2,1,3-benzothiazole kopolimerin (FAB1) TGA termogramı	89
Şekil C.2. Fluorene-Anthracene-2,1,3-benzothiazole kopolimerin (FAB2) TGA termogramı	88
Şekil C.3. Fluorene-Anthracene-2,1,3-benzothiazole kopolimerin (FAB3) TGA termogramı	89
Şekil C.4. Fenilen –etilen-2,1,3-benzotiazol kopolimerin (PPE-BT) TGA termogramı	92
Şekil C.5. Fluoren- Fenilen- 2.1.3- Benzotiadiazol Kopolimerin (FFB) TGA termogramı	93
Şekil D.1. Fluorene-Anthracene-2,1,3-benzothiazole kopolimer (FAB1) için CV ...	94
Şekil D.2. Fluorene-Anthracene-2,1,3-benzothiazole kopolimer (FAB2) için CV ...	94
Şekil D.3. Fluorene-Anthracene-2,1,3-benzothiazole kopolimer (FAB3) için CV ...	95
Şekil D.4. Fenilen –etilen-2,1,3-benzotiazol kopolimer (PPE-BT) için CV	95

Şekil D.5. Fluoren-Fenilen-2,1,3-benzotiazol Kopolimer (FFB) için CV	96
--	----

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 5.1. Kullanılan kimyasal maddeler ve üretici firma.....	25
Çizelge 6.1. Kopolimerin HOMO- LUMO değerleri	62
Çizelge 6.2. Kopolimerlerinin termal özellikleri	61
Çizelge 6.3. Kopolimerlerinin molekül ağırlığı dağılımı.....	64
Çizelge 6.4. Kopolimerlerinin güneş pili verimleri	65

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AcOH	Asetik asit
Ag/AgCl	Gümüş/gümüşklorür
Ca	Kalsiyum
CuI	Bakır(I) iyodür
CV	Döngüsel voltametri
DMSO	Dimetilsülfoksit
E _a	Aktifleşme enerjisi
E _g	Band aralığı
Et ₃ N	Trietilamin
EtOH	Etanol
E _{on}	Onset potansiyeli
E _{ox}	Yükseltgenme potansiyeli
E _v	Elektron volt
E _{1/2(Fc)}	Ferrosen yükseltgenme potansiyeli
FAB	Fluoren-Antrasen-Benzotiadiazol
PPE-BT	Fenilen Etilen- Benzotiadiazol
FFB	Fluoren-Fenilen-Benzothiadiazol
FT-IR	Fourier dönüşümlü kırmızı ötesi spektroskopisi
GW	Gigawatt
HOMO	En yüksek işgal edilmiş moleküler orbital
ITO	İndiyum Kalay Oksit
k	Boltzmann sabiti
KOH	Potasyum hidroksit
kW	Kilowatt
LUMO	En düşük işgal edilmemiş moleküler orbital
mmol	Milimol
MW	Megawatt
nm	Nanometre
NMR	Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
NaOH	Sodyum hidroksit
PAni	Polianilin
PC61BM	[6,6]-Fenil-C61-bütirik asit metil ester
PC ₇₀ BM	[6,6]- Fenil C ₇₀ – butirik asit metil ester
PC ₇₁ BM	Fenil-C ₇₁ -butirik asit metil ester
PCDTBT	Poly[N- 9"- hepta-dekanil-2,7-karbazol-alt-5,5-(4',5'-di-2-tienil-2',1',3'- benzotiadiazol)]
PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	bis-(trifenilfosfin)paladyum(II)klorür
PEDOT	Poli(etilen-dioksitiyofen)
PPh ₃	Trifenilfosfin
Pd(PPh ₃) ₄	Tetrakis- (trifenilfosfin)paladyum(0)
PFOTBT	Poly [9,9- di-n-oktil- 2,7- fluoren)- alt- (5,5-4',7'- di- 2- tienil)-2',1', 3'- benzotiadiazol)]
PTh	Politiyofen
PPV	Polifenilenvinilen
Pt	Platin
T	Mutlak sıcaklık
TBABr	Tetrabütilamonyum bromür
TGA	Termogravimetrik analiz

TMSA	Trimetilsililasetilen
TW	Terawatt
UV-Vis	Ultraviyole-görünür bölge spektrofotometresi
π	Pi
σ	Elektriksel iletkenlik
μ	Mobilite
S/cm	Siemens/santimetre

1.GİRİŞ

Son birkaç yıldır sıkça duyduğumuz küresel ısınma dünyayı tehdit eden en önemli unsurlardan biri haline gelmiştir. İklimlerdeki değişme, ortalama sıcaklıklardaki artış veya ani düşüş ya da kuraklık sinyalleri göz ardı edilemeyecek hale gelmiştir. Küresel ısınmanın en büyük tetikleyicileri ise enerji gereksinimi için ağırlıklı olarak kullanılan kömür, petrol gibi fosil yakıtlardır. Bu kaynaklar hem sınırlıdır ve hem de rezervler azaldıkça satın almak için ödenmesi gereken ücret artacaktır.

Yenilenebilir enerji kaynakları (rüzgar, güneş enerjisi, biyokütle vs) sürekli olarak kendilerini yenilediklerinden tükenmezler. Yenilenebilir enerji kaynakları arasında Güneş, önemli bir yere sahiptir. İnsanlığın var oluş tarihinden bu yana Güneş, bitmez tükenmez bir enerji kaynağı olarak kabul edilmiştir. Yıllar içerisinde Güneş ışınlarından yararlanmak için pek çok teknoloji geliştirilmiştir. Bu teknolojilerin bir kısmı güneş enerjisini ışık ya da ısı enerjisi şeklinde direk olarak kullanırken, diğer teknolojiler güneş enerjisinden elektrik elde etmek şeklinde kullanılmaktadır.

Güneş enerjisinin kullanımının önemi her geçen yıl biraz daha artmaktadır. Yirminci yüzyılda, dünya nüfusu 4 katına artarken enerji talebi 16 kat artmıştır. Günümüzde, 6,5 milyar insanın şu anki yaşam tarzını sürdürebilmesi için gerekli olan enerji miktarı, yaklaşık olarak 13 terawatt (TW) dır. İleriye dönük yapılan projeksiyonlara göre 2050 yılına gelindiğinde, insanoğlunun enerji talebi günümüze nazaran 10 terawatt daha fazla olacaktır. Bu ise şu anlama gelir; eğer küresel ısınmaya sebep olmaksızın enerji elde edilmek istenecek olursa, 2050'ye kadar her gün 1gigawatt (GW)'lık nükleer enerji santrali kurmak gerekecek. Dünya üzerindeki toplam rüzgar enerjisi potansiyeli 2-4 TW civarında, hidroelektrik enerji kaynağı 0,5 TW, jeotermal enerji kaynağı 12TW, gelgit ve okyanus akıntılarından üretililecek enerji miktarı 2TW ve dünya üzerinde kullanılabilecek güneş enerjisi miktarı ise 120000 TW dır (Kamat, 2007). Bu bilimsel veriler, güneş enerjisi kullanımının ne denli önemli olduğunu somut bir şekilde ortaya koymaktadır.

Güneş pilleri ya da fotovoltaik piller diye anılan cihazlar, yarıiletkenlerin fotovoltaik etki özelliğini kullanarak, güneş ışığından elektrik enerjisi üretirler. Güneş pilleri,

kurulan sisteme bağılı olarak birkaç kilowatt (kW)'dan birkaç megawatt (MW)'a kadar elektrik üretebilir. Yüksek üretim maliyetleri nedeniyle, bu teknoloji yakın zamana kadar oldukça az kullanılmıştır. 1956'lardan bu yana uzayda uydularda, 1970'li yıllarda, elektrik hattından uzak yerlerde, yol kenarlarındaki acil telefon cihazları ya da uzaktan algılama gibi uygulamaların enerji gereksiniminin karşılanmasında kullanılmıştır. Son yıllarda, evlerde elektrik şebekesi ile birlikte çalışan sistemler de yaygınlaşmıştır. Günümüzde her ne kadar ticari fotovoltaiik piller kristal silikona dayansa da, inorganik, organik ve boya duyarlı güneş pilleri konusunda yoğun araştırmalar yapılmaktadır.

Elektronik aygıtların günümüzde bu denli yaygın ve kullanışlı olmalarını mikro elektronik teknolojilerinin temel yapı taşıını oluşturan ve bir inorganik yarı-iletken olan silisyuma borçluyuz. Silisyum halen üretilen çiplerin % 95'inden fazlasının hammaddesi olmakla birlikte işletim ve yüksek altyapı maliyeti nedeniyle yüksek miktarlarda üretim, düşük fiyat gerektiren piyasalara hitap etmemektedir. İşte bu noktada polimerik yarı-iletkenler; getirdikleri düşük altyapı maliyeti, geniş ve esnek yüzeylere uygulanabilme, hızlı ve kolay üretim yöntemleri ile uygulamaya özgü sentezlenebilen malzeme özellikleri gibi avantajlarla, silisyumun dolduramadığı alanlara girebilecek nitelikleri taşımaktadır.

Polimer güneş pilleri, ucuz, hafif, esnek cihazlara kolay entegre olabilme özelliklerine sahiptir. Ayrıca, ekonomik ve çevre dostu bir teknoloji olarak güneş enerjisinin değerlendirilmesinde oldukça gelecek vaat etmektedir. Bununla birlikte, organik güneş pillerinin günümüzdeki geleneksel teknolojilerle rekabet edebilmesi için yeni inovasyonlar ve çıkışlar gerekmektedir. Araştırmacılar, güneş pilin kalitesini, verimle ölçmektedir. Son dönemde organik güneş pillerinin verimi % 7.4'e yükselmiştir. Optik uyarılmadan, yük toplanmasına kadar olan süreçteki kayıp mekanizmaları anlaşılır ve mücadele edilirse yakın gelecekte organik güneş pillerinin veriminin %10'a ulaşması sağlanabilir. %10 rakamı üzerinde durulmasının sebebi, organik fotovoltaiik cihazların fotovoltaiik pazarına girmesi için öngörülen rakam olmasıdır. Bu anlayış ve mücadele, verimin artmasını sağlayacak yeni malzemelerin geliştirilmesine yol gösterecektir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

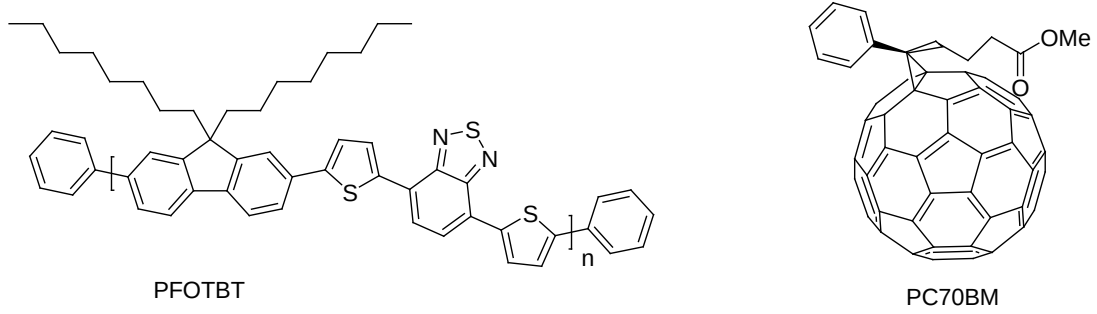
Son otuz yıldır organik malzemeler, fotovoltaiik güneş pili uygulamaları ile gündeme gelmektedirler (Service, 2011). Özellikle konjuge polimerler, görünebilir bölge ışığını iyi absorbe ettikleri ve dönerek kaplama, baskı ya da rulo kaplama gibi teknikler (Coakley, vd. 2004) ile geniş esnek tabanlara kolay uygulandığından dolayı silikon tabanlı güneş pillerine karşı alternatif olarak gelişmiştir.

1980’li yıllarda Alan Heeger, Alan McDiarmid ve Hideki Shirakawa’nın iletken polimerleri keşfinden sonra yarıiletken konjuge polimerlerin kullanıldığı organik güneş pili çalışmaları hız kazanmıştır (Facchetti, 2011). Böylelikle elektronik endüstrisinin bu malzemelere ilgi göstermesi ile birlikte yepyeni bir teknoloji kolu olan Organik Elektronik ortaya çıkmıştır.

Bu yeni teknolojik gelişim sayesinde, organik küçük moleküler ve polimerik yarı iletken malzemeler, organik ışık yayan diyotlar için de büyük bir önem arz etmektedir (Farchioni, 2001). Özellikle son yirmi yılda giderek artan literatür çalışmaları konjuge polimerlerin ışık yayan diyotlarda (Zhao, 2008), polimerik devrelerde (Nelson, 2009), polimerik foto algılayıcılarda (Wei, 2009) ve organik güneş pillerinde (Amarasinghe, D., 2008) kullanımını mümkün kılmaktadır.

Son on yıldır polimer güneş pilleri, polimer- fulleren güneş pilleri (Chu, vd., 2011), küçük molekül (Y. Sun, 2011) ve hibrid güneş pilleri hakkında makale ve derleme yayınlanmıştır. Bu yayınlarda elektron veren (donor) polimer ve elektron alan (akseptör) fullerenin kompozitinden meydana gelen polimer- fulleren güneş pillerinin güneş ışığını enerjiye dönüştürme yüzdesi % 6 ve üzeri olarak belirtilmiştir (Kim, 2007) (Park, 2009).

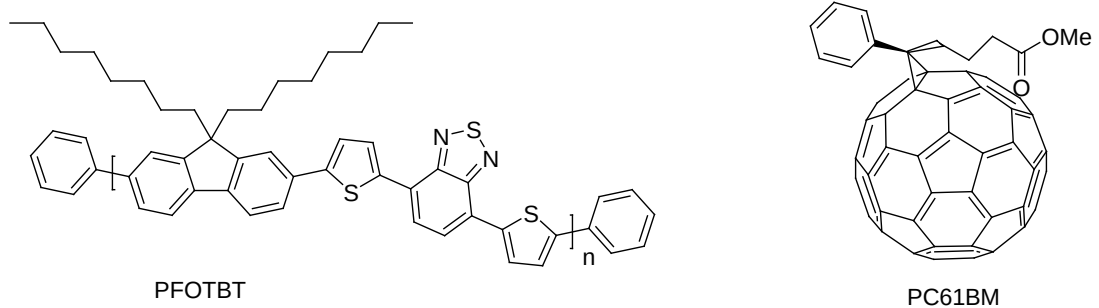
2009’ da Park ve ark. donor olarak Poly[N- 9’’- hepta-dekanil-2,7-karbazol-alt-5,5-(4’,5’-di-2-tiyenil-2’,1’,3’- benzotiadiazol) (PCDTBT), akseptör olarak fulleren türevi olan [6,6]- fenil C70 – butirik asit metil ester (PC70BM) ile yapmış oldukları hacim heteroeklem güneş pili yapısında % 6.1 verime ulaşmışlardır (Park, 2009).



Şekil 2.1. PCDTBT ve PC70BM yapıları

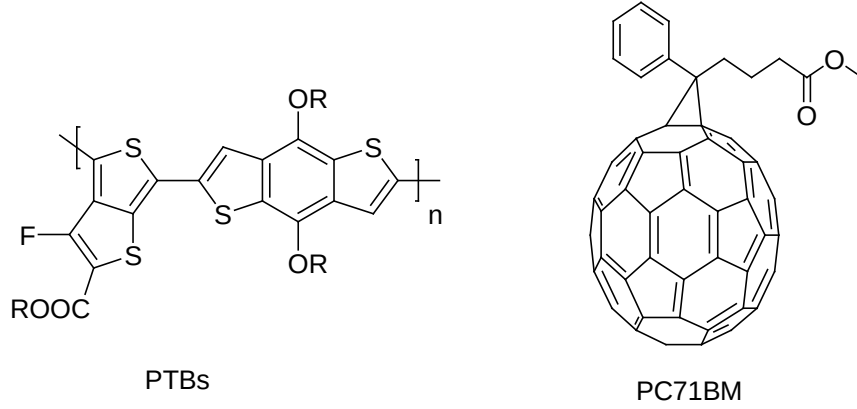
2006'da Markus Scharber (Scharber M., 2006) ve diğerleri tarafından yapılan çalışma güneş pillerinin veriminin polimer malzemelerin özelliklerinin modifiye edilerek artırılabilceğini göstermiştir. Markus Scharber, organik güneş pillerinin verimini donörün yani polimer malzemenin band aralığı ve işgal edilmemiş en düşük moleküler orbitali (LUMO) seviyesinin bir fonksiyonu olarak belirlemiştir ve yapılan hesaplamalar % 10'luk bir verime sadece yeni polimerlerin band aralıkları ve LUMO seviyelerinin koordinasyonunun sağlanarak ulaşılabilceğini göstermiştir

Chen ve arkadaşları, fluorene, thiophene ve benzothiadiazole monomerlerinden sentezlenen poly [9,9- di-n-oktil- 2,7- fluorene)- alt- (5,5-4',7'- di- 2- tienil)-2',1', 3'- benzotiadiazol)] (PFOTBT) polimerini donör olarak, [6,6]-fenil-C61-bütirik asit metil ester (PC61BM) yapısını da akseptör olarak kullanarak hacim heteroeklem güneş pili yapmışlardır. Yapmış oldukları ölçümler sonucunda bu güneş pilinin, güneş ışığını enerjiye dönüştürme yüzdesini % 2.62 olarak bulunmuştur (Chen Y., 2012).



Şekil 2.2. PFOTBT ve PC61BM yapıları

Liang ve ark. yapısında sübsitütiye olarak ester grupları taşıyan tieno[3, b]tiyofen ve benzoditiyofen monomer birimlerinden oluşan konjuge polimer (PTBs) yapısıyla denemiş oldukları farklı güneş pillerinde donör- akseptör oranını değiştirerek % 6.22 ile % 7.40 gibi verimlere ulaşmışlardır. Güneş pilinde akseptör olarak fenil-C₇₁ - butirik asit metil ester (PC71BM) kullanmışlardır (Liang B.Y., 2010).



Şekil 2.3. PTBs ve PC71BM yapıları

3. İLETKEN POLİMERLER

Polimerler ilk keşfinden bu yana, plastikler olarak bilinirlerdi. Ancak gelişen teknolojik araştırma imkânları, polimerin de uygun koşullar sağlandığında metal kadar iyi bir iletken olabileceğini göstermiştir.

π -Konjuge polimerlere ilgi, elektrokimyasal doping uygulanarak elektriksel iletkenliğin yükselmesinin keşfinden sonra ciddi anlamda artmıştır. Bu keşif Alan Heeger, Alan MacDiarmid ve Hideki Shirakawa' ya 2000 yılı Kimya Nobel ödülünü kazandırmıştır. 1980'lerin ortalarında, akademi ve sanayide birçok araştırma ekibi iletkenlik ve optik özelliklerinden yararlanmak için π konjugasyonuna sahip birçok küçük molekül ve polimer sentezlemişlerdir.

Bu yeni teknolojinin, 20. yüzyılın ikinci yarısından başlayarak topluma hızlı bir giriş yapan silikon bazlı optoelektronik cihazların yerine geçebileceği düşünülmektedir.

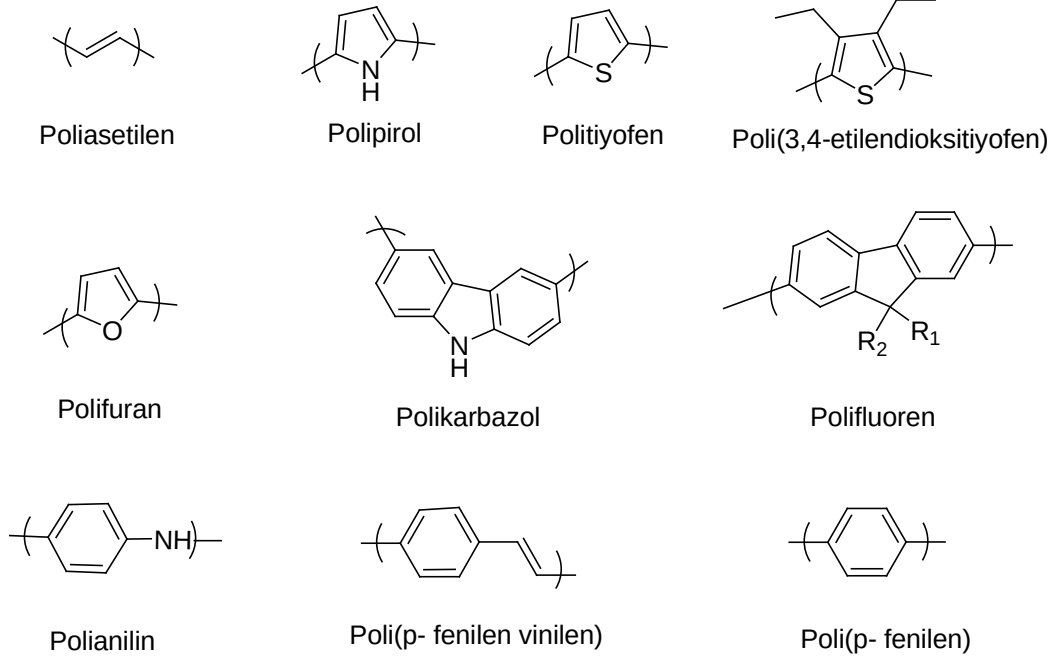
Organik bazlı opto-elektronik cihazların amacı sadece var olan silikon teknolojisinin performans seviyesini aşmak ya da dikkat çekmek değil aynı zamanda fabrikasyon aşamasında maliyeti azaltmak ve tamamen yeni fonksiyonlara sahip (mekanik esneklik, darbe dayanımı ve optik şeffaflık) cihazlara izin vermektir (Facchetti A., Chem. 2010).

Bu yeni malzemelerin keşfinin yanı sıra, organik bazlı opto-elektronik cihazların gelişimi bu sıra dışı katıların yük taşınım özelliklerinin ve elektronik yapılarının doğasını çok daha iyi bir anlayışa ulaşmasını sağlamayı gerektirmektedir. Son zamanlarda bu amaçtan yola çıkılarak yapılan çalışmalarda fotovoltaiik hücrelerde enerji üretimi ve ince filmlerde yük geçiş transistörü olarak kullanılması için polimerik yarıiletkenlerin geliştirilmesi ile önemli başarılar elde edilmiştir.

3.1 Polimerlerde İletkenlik

Elektriksel iletkenliğin olabilmesi için dolu ve boş bandların birbirine yakın olması gerekir. Eğer bir maddede enerji bandlarından biri elektronlarla tamamen dolu ve kendisinden sonra gelen boş enerji bandı ile arasındaki enerji farkı büyükse madde yalıtkandır.

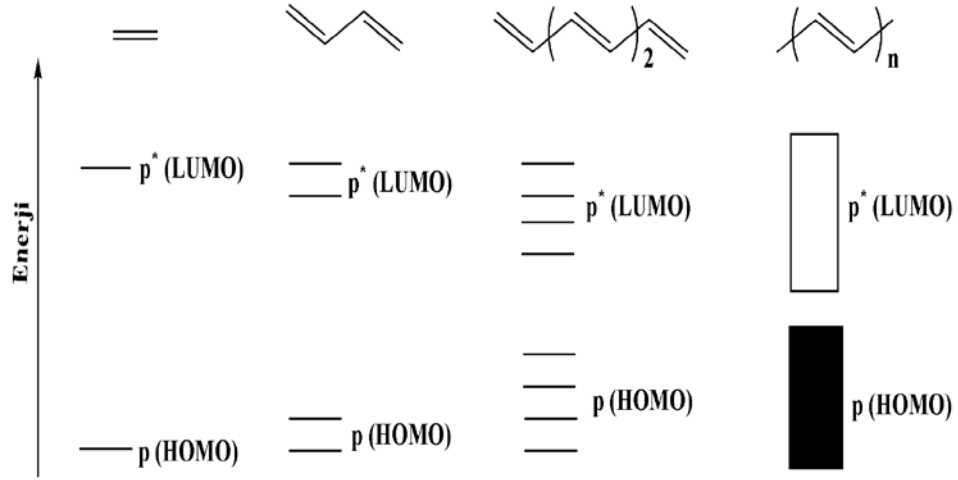
Metallerde bu iki bandın üst üste gelmesi ve elektronların kolayca hareket etmesi ile iletkenlik sağlanmış olur. Bazı polimerler metallerle yalıtkanlar arasında bir iletkenliğe sahiptir. Bu polimerlere iletken polimer denir (Erişti, 2006). Şekil 3.1' de yaygın olarak bilinen bazı iletken polimerler verilmiştir.



Şekil 3.1. Bazı iletken polimerler

İletken polimerleri, diğer polimerlerden ayıran temel özellik, sırasıyla değişen tek ve çift bağlardan oluşan bir zincir yapısına sahip olmalarıdır. Bu şekilde sırayla değişen bağ yapısına konjugasyon denir. Bu sebeple de, iletken polimerler genellikle konjuge polimerler olarak da anılırlar (Güneş, 2011). Moleküler orbitallerinde sahip oldukları çok sayıda π ve π^* enerji seviyeleri ile de çift bağa sahip küçük moleküllerden ayrılırlar. Konjuge polimerlerin moleküler orbital diyagramında enerji seviyeleri birbirinden ayrılmaz (band oluşur) ve değerlik bandındaki en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ile iletkenlik bandındaki en düşük boş moleküler orbital (LUMO) arasındaki fark normal π sistemlerine göre daha azdır (Sönmez, 2002).

Küçük moleküllü π sistemleri ile konjuge polimerlerin moleküler orbital diyagramları arasındaki fark Şekil 3.2’de gösterilmektedir.

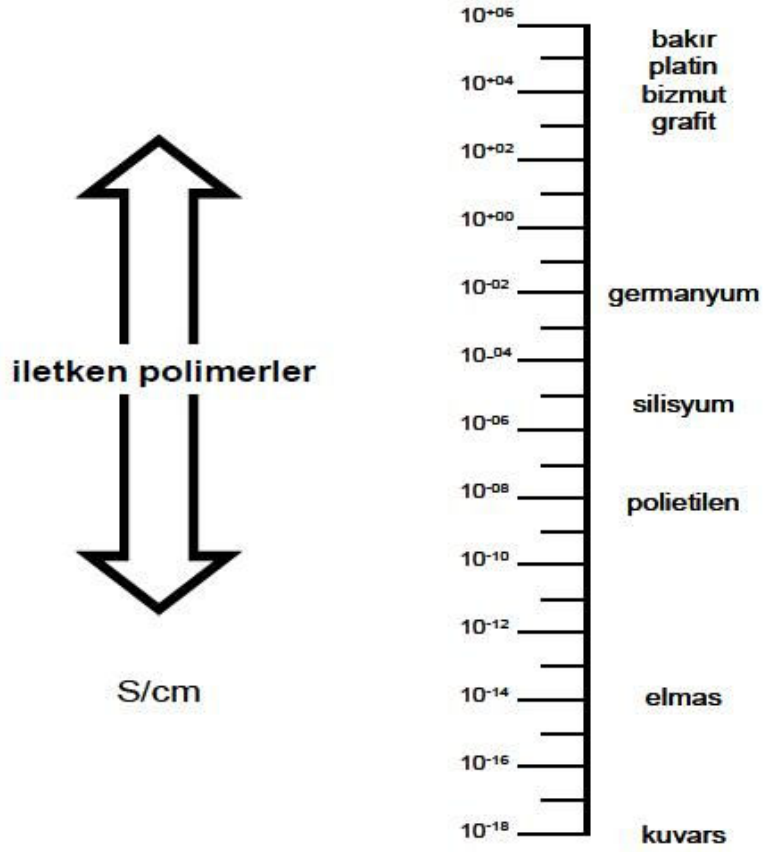


Şekil 3.2. π bağına sahip bileşiklerin moleküler orbital diyagramı

π konjugasyonuna ek olarak polimerlerin sahip olduğu heteroatomlar da elektronlarının konjugasyonunu sağlar (Ertaş, 2002) ve bu da iletkenlik üzerine etkili olur. Heteroatomların sağladığı bu konjugasyon genişletilmiş konjugasyon olarak bilinir. Konjugasyon aracılığı ile elektronların polimer üzerindeki hareketi sağlanır, dolayısı ile polimerin iletken olma özelliği açıklanmış olur (Ertaş, 2002).

Konjuge polimerlerde ve yarı iletkenlerde iletkenliği sağlayan sadece elektronlar değildir. Elektronlar atomlarından ayrılıp bir üst enerji bandına geçtiğinde, geride pozitif yüklü boşluk (hole) bırakırlar. Pozitif yüklü bu boşluklar da başka elektronlar tarafından hemen doldurulurlar. Pozitif yüklü bu boşluklarda malzeme içinde, elektronların tersi yönünde, dolaşarak elektrik akımının iletilmesinde yardımcı olurlar. Yarı-iletken malzemeler çoğunlukla eş sayıda elektron ve boşluk ile akım yaratır (BrabecJ.C., 2001).

Konjuge polimerlerin çoğunda iletkenlik $1,0 \times 10^{-5} \text{ Sm}^{-1}$ - $1,0 \times 10^4 \text{ Sm}^{-1}$ aralığında değişmektedir. Şekil 3.3’de iletkenlik cetvelinde çeşitli maddelerle birlikte iletken polimerlerin iletkenlik aralığı gösterilmiştir (Erişti, 2006).



Şekil 3.3. İletkenlik cetveli

Metal karakteri yukarıya doğru artmaktadır.

Yarı iletkenler ve konjuge polimerler için elektriksel iletkenlik akımın; zamana, sıcaklığa, dış atmosfere ve potansiyele bağlı bir fonksiyonu olarak verilir. Elektriksel iletkenlik sıcaklıkla değişmektedir. Bu da Arrhenius tipinde bir eşitlikle verilir

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_a / kT} \quad (3.1)$$

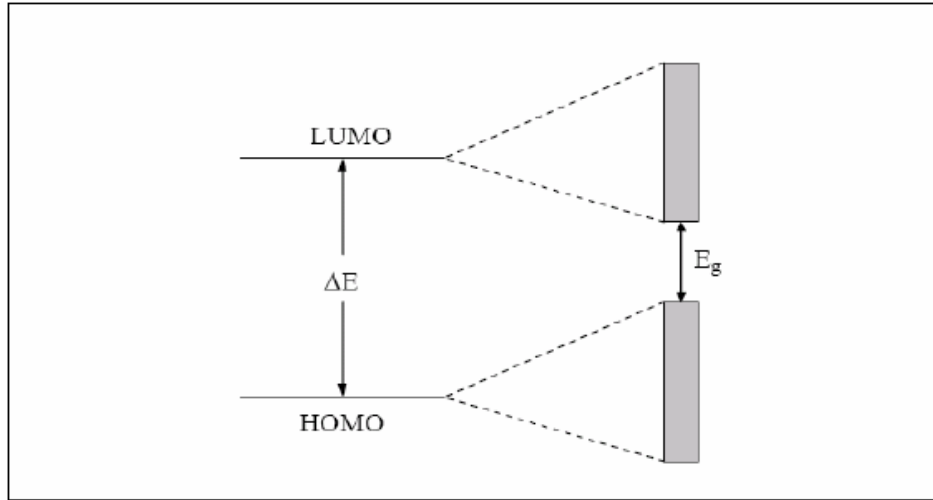
Bu eşitlikte; σ : Elektriksel iletkenlik (Scm^{-1}), σ_0 :sabit, E_a : Aktifleşme enerjisi olup bu enerjideki değişiklikler polimerde genellikle camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) civarında gözlenir. k: Boltzmann sabiti, T: Mutlak sıcaklıktır.

İletkenlik, aynı zamanda yük taşıyıcılarının yoğunluğuna (elektron sayısı n) ve maddenin içinde hangi hızla hareket edebilme yeteneklerine de (mobilite μ) bağlıdır. Bu nedenle iletkenlik şu şekilde yazılmalıdır:

$$\sigma = n.e.\mu \quad (3.2)$$

3.2 İletken Polimerlerin Band Yapısı

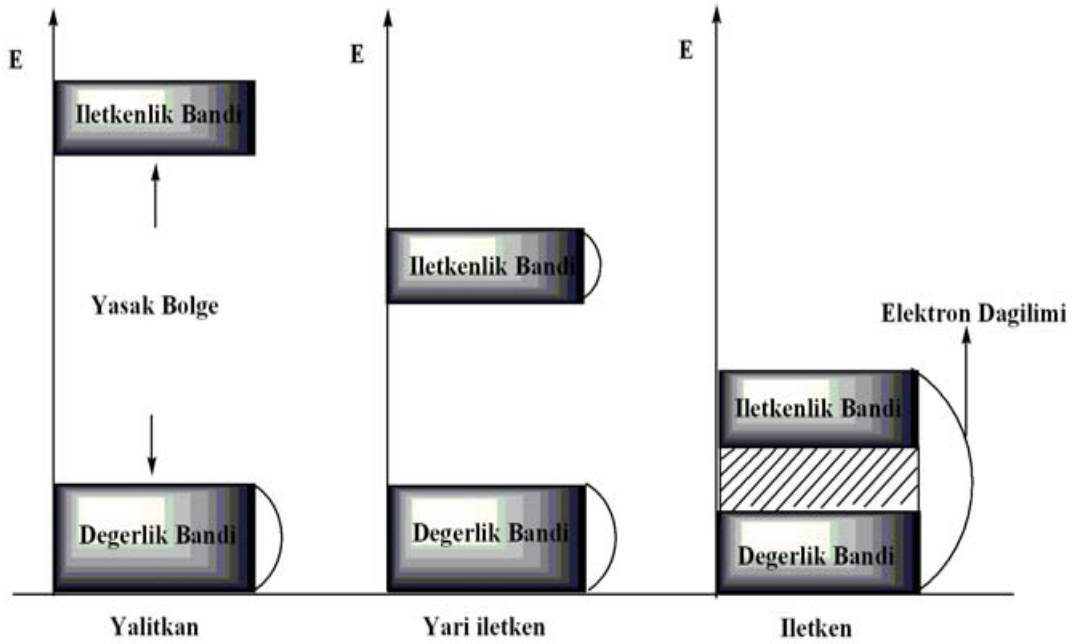
Herhangi bir materyalin elektriksel özelliklerini o materyalin elektronik yapısı belirler ve bu şekilde band teorisi açıklanabilir (Hoffman C. A., 1989). Değerlik bandındaki en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ile iletkenlik bandındaki en düşük boş moleküler orbital (LUMO) arasındaki enerji farkına “Band Aralığı” (E_g) adı verilir (Şekil 3.4). HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasındaki fark ise uygulanacak elektronik cihaz için çalışma fonksiyonunu belirler.



Şekil 3.4. Bir iletken polimerin band teorisi

Band teorisine göre maddeler üç sınıfa ayrılır; yalıtkan, yarı iletken ve iletken (Ösken, 2009). Enerji band boşluğu çok geniş olduğu zaman, oda sıcaklığında, hiçbir elektron boşluğu geçemez ve yalıtkan olur. Oldukça iletken olan metaller, kısmi dolu valans bandı ve kısmi dolu iletim bandına sahiptir. Öte yandan yarı iletkenler ise dolu valans bandına ve boş iletim bandına sahiptir (Ösken, 2009). Yarı iletkenlerde bu iki band arasındaki enerji aralığı elektronlar tarafından kolay bir şekilde aşılamaz.

Ancak, fotokimyasal veya termal işlemlerden biri ile uyarılma sonucu elektronlar “band gap”i aşarak iletim bandına geçebilir (Ösken, 2009). Yalıtkan, yarı iletken ve iletken maddelerin elektronik davranışları Şekil 3.5’ de özetlenmiştir.



Şekil 3.5. Yalıtkan, yarı iletken ve iletken maddelerin band seviyeleri ve elektron dağılımları

PEDOT, Politiyofen (PTh), poli(fenilenvinilen) (PPV), polianilin (PAni), poliasetilen gibi iletken polimerlerin en önemli ortak özellikleri yapılarında, eşsiz elektronik özelliklere sebep olmasından, uzun π konjuge omurgasına sahip olmalarıdır (Meng H., 2003). Bir yarı iletken de elektronun, valans bandından iletim bandına çıkması ile sistemin yapısı değişmez. Oysa polimerlerde elektronik uyarılma, örgünün relaksasyonuna yani örgüde gevşemeye neden olur (Taylan, 2011). Bu deformasyon sonucu polimer zinciri üzerinde hatalar oluşur. Bu hatalar "soliton", "polaron", "bipolaron" olarak isimlendirilir ve polimerin iletkenliğini önemli derece de artırırlar (Bredas J. L., 1985), (Baeriswyl D., 1992). Yani sonuç olarak yarı iletken polimerlerin iletkenliği katkılama (doping) işlemi sayesinde artmış olur. Bu

katkılama işlemi hem hole (p-tipi) hem de elektron (n- tipi) katkılayıcılar ile yapılabilir.

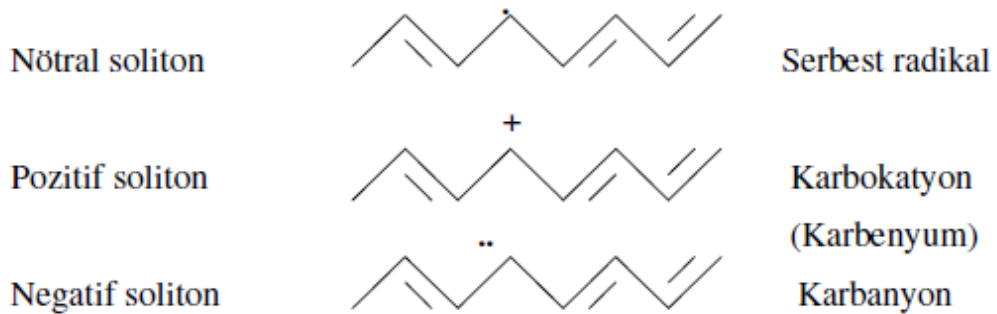
3.3 İletken Polimerlerin Katkılama (Doping) Mekanizması

Polimerin elektriksel iletkenlikleri basit band teorisiyle açıklanamamaktadır. Organik polimerlerdeki yük taşınımından elektronların veya boşlukların sorumlu olduğu kabul edilmektedir. Çünkü organik polimerler, ancak katkıyla sonucu iletken hale geçmektedirler (Kiremitçi, 2004).

Katkılama işlemi, konjuge yapıli polimerlere uygun yükseltgeyici (p-doping) veya indirgeyici (n-doping) reaktifler ile yük transfer reaksiyonları sonucu, polimer yapısında polaran yükler ve serbest elektronlar oluşturulması ile gerçekleştirilir.

H. Shirakawa ve arkadaşları, ilk olarak 1977 yılında poliasetilen polimerini iyot buharı ile doplayarak, polimerin iletkenliğinin $\sigma = 10^{-9} \text{ Scm}^{-1}$ den $\sigma = 38 \text{ Scm}^{-1}$ e Scm^{-1} e arttığını gözlemlemişlerdir (Shirakawa H., 1977).

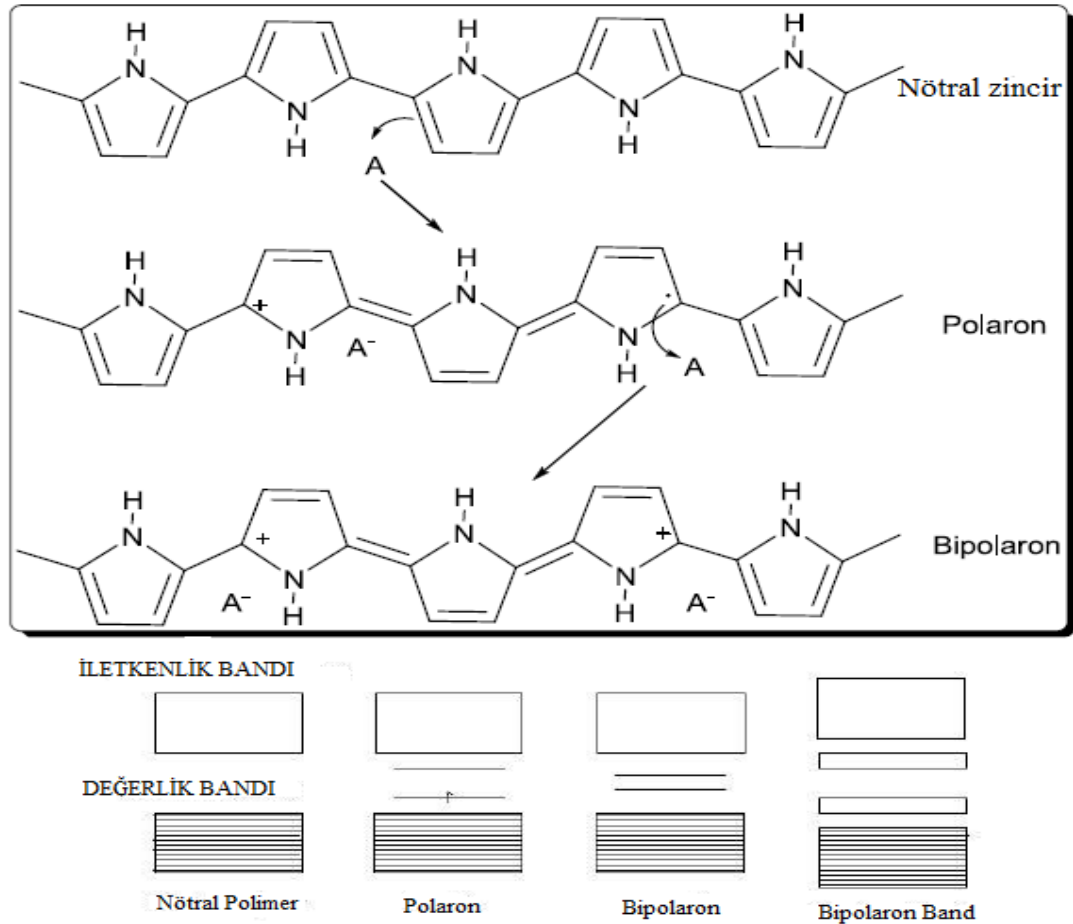
Katkılama işlemi ile yukarıda da bahsettiğimiz gibi polimer zincirinde meydana gelen deformasyon sonucu bazı hatalar meydana gelir. Bu hatalar soliton, polaron, bipolaron şeklindedir. Polimer yapısına p- doping maddeleri ilave edilerek yapıdan bir elektron koparılır ve pozitif soliton oluşturulur. Negatif soliton da, polimeri verici bir molekül ile veya n-doping maddesi ile muamele edilerek orta seviyedeki enerji boşluklarına bir elektron ilave edilmesi ile oluşur. Şekil 3.6' da katkılama işlemi sonucu oluşan nötral, pozitif ve negatif soliton yapıları gösterilmiştir.



Şekil 3.6. Poliasetilenin doplanması ile oluşan soliton yapısı

İki nötral soliton zincirde oluşan hataları engellemek için birleşebilirler. Diğer taraftan ise yüklü ve nötral solitonların komşu yanlarında oluşan kararlı çift polaron denir. Soliton ve polaronların her ikisi de zincir boyunca hareketlidir. Fakat Solitonların aksine polaronlar ilk enerji engeli aşılmadıkça hareket edemezler. Bu sebeple atlama (hopping) hareketi yapabilirler. Polimer zinciri içerisindeki polaronların sayısı arttığı zaman, polaronlar karşılıklı olarak birbirlerini iki yolla etkileyebilirler. Bunlar; iki polaronun solitonu oluşturması veya sıfır spinli kararlı bipolaron oluşturmasıdır.

Düşük katkılı poliasetilendeki iletkenlik solitonların içinde ve zincirlerin arasındaki transfer ile nitelenir. Poliasetilenin dışındaki polimerlerde ve yüksek katkılama seviyelerinde önemli yük taşıyıcıları polaronlar ve bipolaronlardır. Şekil 3.7’de bu seviyeler verilmiştir.



Şekil 3.7. Polipirol' ün doplanması ile oluşan enerji band yapıları

3.4 İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri

İletken polimerler pek çok yöntemle sentezlenebilir. En çok kullanılan yöntemler; elektrokimyasal polimerizasyon, kimyasal polimerizasyon, fotokimyasal polimerizasyon, piroliz ve elektrokimyasal polimerizasyondur.

3.4.1 Kimyasal polimerizasyon

Kimyasal yöntemle iletken polimer sentezinde, monomer uygun bir çözücünde çözülerek bir yükseltgen, indirgen madde (bir asit, baz veya tuz) ve katalizör kullanılarak polimerleştirilir. Bu yöntemin avantajı; diğer iletken polimer sentez yöntemleri arasında daha fazla polimer elde edilmesi ve ucuz maliyetle ürün elde edilebilmesidir.

Kimyasal yöntemle sentezleme reaksiyonları işleyiş mekanizmalarına göre farklılık gösterirler. 1929 da W. H. Carothers polimerleri; kondensasyon polimerleri ve katılma polimerleri olmak üzere iki grup altında topladı (Saçak, 1998).

3.4.1.1 Katılma Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonun da monomerler aktif merkeze birer birer katılarak polimer zincirini büyütürler. Polimerizasyon süresince zincir büyüklüğü çok değişmez. Zincir reaksiyonları ile monomerler doğrudan doğruya polimer moleküllerine girerler. Katılma polimerizasyonunun iki çeşit başlatma yöntemi vardır. Bunlar; radikalik katılma polimerizasyonu ve iyonik katılma polimerizasyonudur.

3.4.1.2 Kondenzasyon polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerleri, küçük bir molekülün çıkması ile benzer veya farklı yapıdaki monomerlerin reaksiyona girmesi sonucu elde edilir. Bu tür polimerlere kondenzasyon polimerizasyonu (basamaklı polimerizasyonda) denir.

Basamaklı polimerizasyon; polimerlerin molekül ağırlığının yavaş yavaş artması ile ilerler. Basamaklı polimerizasyonda reaksiyon derecesi, reaksiyon süresinin bir fonksiyonu olduğundan istenilen molekül ağırlığı reaksiyonun uygun bir süre sonunda durdurulması ile elde edilir.

Reaksiyon, reaksiyona giren maddelerden birinin tamamen tükenmesi ve bütüncülerin her iki yönde aynı fonksiyonlu gruplarla sonlanması ile durdurulur.

Kondenzasyon polimerizasyonu kütle (blok), çözelti, süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyonları gibi yöntemlerde kullanılmaktadır.

3.4.1.2.1 Çözelti polimerizasyonu

Çözelti polimerizasyonunun başlangıcında polimerizasyon ortamında monomer,çözücü ve başlatıcı bulunmaktadır. Bu polimerizasyonda monomer reaksiyona katılmayan (inert) bir çözücü içerisinde polimerleştirilir. Çözücü polimerizasyon ortamını seyrelttiği için viskozite düşer, karıştırma kolaylaşır ve daha etkin bir ısı transferi yapılabilir.

Polimerizasyon da kullanılan çözücü hem monomeri hem de başlatıcıyı çözersepolimerizasyon homojen bir ortamda başlar, ilerler ve sonlanır. Buna homojen çözelti polimerizasyonu denir.

3.5 Palladyum Katalizörlüğünde Alkinilasyon

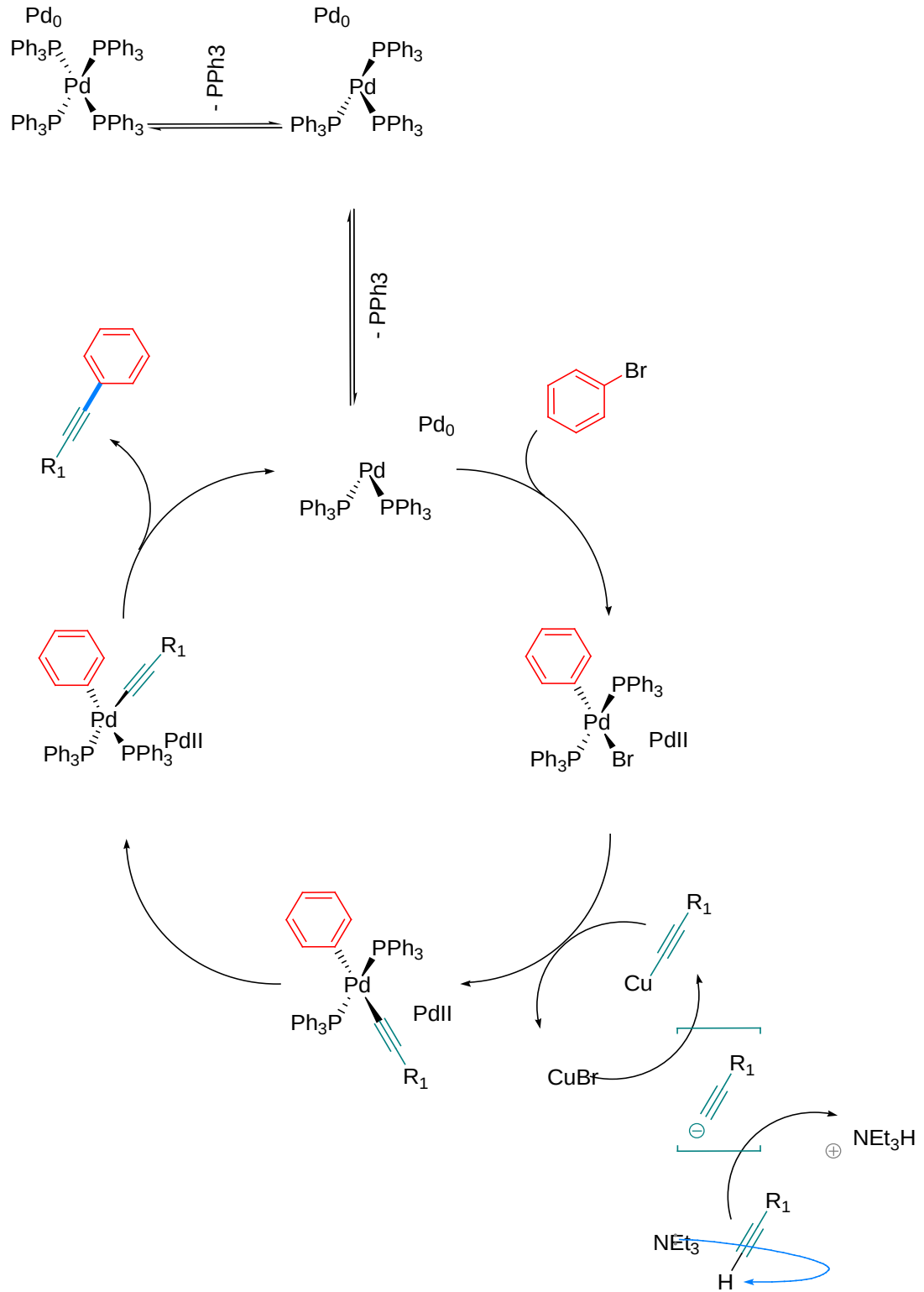
Son yıllarda özellikle doğal ve farmostatik ürünler ile organik foto- elektronik ürünler olarak kullanılan alkinlerinlerin sentezinde palladyum – katalizli alkinilasyon yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Su ana kadar kullanılan üç farklı yöntem vardır. Bunlar Stephens-Castro tepkimesi, Heck tepkimesi ve Sonogashira tepkimesidir.

Sonogashira tepkimesi; palladyum katalizörü eşliğinde uç alkin ile aril yada vinil halojenürler arasında meydana gelen çapraz kenetlenme reaksiyonudur. Sonogashira kenetlenmesi çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Palladyum katalizörü eşliğinde uç alkin ile aril yada vinil halojenürler arasında meydana gelen çapraz kenetlenme reaksiyonu ilk olarak 1975 yılında Heck, Cassar ve arkadaşları tarafından yayınlanmıştır (Dieck H.A., 1975), (Cassar L., 1975). Birkaç ay sonra Sonogashira ve arkadaşları reaksiyon karışımına bakır iyodür (Cu(I)) tuzları ekleyerek reaksiyonun daha hızlı gerçekleştiğini göstermişlerdir. Cassar ve Heck tarafından bulunan alkinilasyon 100 °C ve üzeri sıcaklıkta gerçekleşirken, Sonogashira ve arkadaşlarının reaksiyon karışımına bakır iyodür tuzları ekleyerek reaksiyonun oda sıcaklığında gerçekleşmesini sağlamışlardır. Böylece Sonogashira reaksiyonu diğer kenetlenme reaksiyonlarına göre daha ılımlı şartlarda gerçekleştiği için öncelikli tercih sebebidir.

Sonogashira tepkimesi, tetrakis- (trifenilfosfin)palladyum(0) ($\text{Pd(PPh}_3)_4$) veya bis-(trifenilfosfin)palladyum(II)klorür ($\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$) palladyum kompleksi ile Cu(I) halojenür gibi iki katalizör varlığında trifenilamin veya isopropilamin gibi alifatik veya sikloalifatik amin türü bir çözücü kullanılarak bazik ortamda yapılmaktadır. Bakır (I) halojenürler uç alkinlerle tepkimeye girip bakır asetilidleri oluştururlar ve bu aktif türler kenetlenme tepkimesini etkilemektedir. Fakat tepkimenin hangi kademesinde etkili olduğu henüz bilinmemektedir. En olası tahmin ise bakıralkilidlerin oluştuğu ve bu bileşiminde $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd(R}^1)(\text{C}_{\text{CR}})$ kompleksini oluşturmak için $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd(X)R}^1$ bileşiği ile tepkimeye girdiğidir. Palladyum(0) veya palladyum(II) kompleksi ise karbon-halojen bağına oksidatif katılma yaparak organik halojenürlerin aktive olmasını sağlamaktadır. Tepkime ortamının bazik seçilme nedeni, tepkime süresince oluşan hidrojen-halojenürleri nötralleştirmek içindir. Palladyum kompleksleri hava da kararsız oldukları için tepkime süresince havasız ortama ihtiyaç duyulur.

Alkil bromid ya da alkil iyodürler Sonogashira kenetlenmesi ile alkinilasyonu gerçekleşmesine rağmen, bu reaksiyon için sp^3 - sp kenetlenmesinin nasıl oluştuğu halen tam olarak açıklanabilmiş değildir. Tepkimenin oluşum mekanizması denklem (3.6)' deki gibi önerilmektedir.

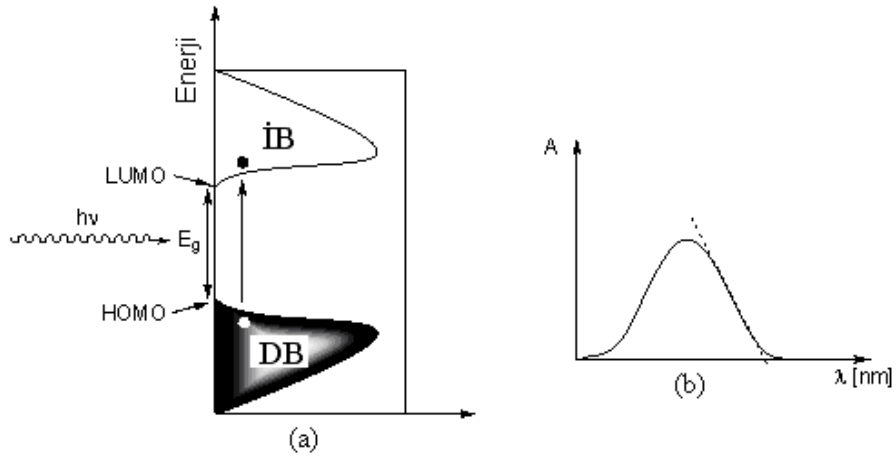


Şekil 3.8. 1 Sonogashira kenetleme mekanizması

3.6 İletken Polimerlerin Fotofiziksel ve Elektrokimyasal Özellikleri

Evrendeki tüm moleküller, kızıl ötesi bölgeden (IR), mor ötesi bölgeye (UV) kadar olan ışığın belli bir aralığı ile etkileşim halindedirler (Rohatgi, 1978). Konjuge polimerin ışığı absorbe etmesi sonucu elektronlar π 'den π^* orbitaline geçer. Bu geçişler genelde elektromanyetik spektrumun görünen bölgelerinde mümkündür. Daha uzun konjuge zincire sahip olan polimer, daha küçük bir HOMO -LUMO band aralığına sahiptir (Alpaslan, 2009). Bu yüzden de daha geniş bölgede absorpsiyon yapabilme özelliğindedir. Görünür bölgede absorpsiyon ve ışıma yapabilen polimerler foto detektörler (Yu, 1994), LED (Yu, 2000), lazerler (Lawrence, 2003) gibi çeşitli optoelektronik uygulamalarda kullanılmaktadır. Görünür bölge ışığından etkilenen konjuge polimerlerin band boşluğu değerleri 0,5 eV dan 4 eV'a kadar değişmektedir. Işık yeterli bir enerjiyle molekül tarafından absorblandığında bir elektron temel hal enerji bandından (HOMO) uyarılmış hal enerji bandına (LUMO) geçer.

Organik elektronik sistemlerde kullanılması düşünülen donör (elektron veren) – akseptör (elektron alan) tipli molekül ya da polimerler yapılar için HOMO-LUMO enerji düzeylerinin belirlenmesi en önemli parametrelerden birisidir (Watkins, 1974). Bir elektronu valans bandından iletkenlik bandına uyarmak için gerekli olan en düşük enerji, optik band boşluğu değerine (E_g) eşittir. Uyarma olmadan hem elektronlar ve hem de boşluklar valans bandında bulunur. Yarıiletkenler band boşluk seviyelerine eşit veya daha fazla enerji içeren fotonlarla etkileştiğinde, elektronlar fotonlardan enerji alırlar ve eğer enerji kazancı band boşluğu enerji seviyesinden daha yüksekse elektronlar valans bandından iletkenlik bandına yükseltilirler. Band boşluğunun artışı ya da azalışı absorpsiyon spektrumunda mavi bölgeye ya da kırmızı bölgeye kaymalara neden olur. Optik band boşluğu, molekülün UV-absorpsiyon spektrumunda en düşük enerjili geçişe çizilen teğet ile belirlenir ve bu teğet ve apsisin kesişimi molekülün optik band boşluğu (E_g) değerini verir.



Şekil 3.9. 1 (a) Moleküldeki temel hal enerji seviyesindeki elektronun ışıkabsorpsiyonu sonucunda uyarılmış hal geçişi (b) bu geçiş sırasında meydana gelen absorpsiyon bandı

İletken polimerlerin optik band boşluğu seviyesi, buna bağlı olarak da HOMO ve LUMO değerleri döngüsel voltametri tekniği ile tanımlanabilmektedir. Döngüsel voltametri tekniği ile molekülün verilen enerjinin ne kadarı ile indirgenip yükseltgenebildiği belirlenmektedir. İletken polimer yükseltgenirken HOMO düzeyinden elektron vereceğinden ötürü döngüsel voltamogramda gözlenen yükseltgenme potansiyelinin enerji olarak değerinden HOMO seviyesinin enerjisi hesaplanabilirken, indirgenirken LUMO düzeyinden elektron alacağından ötürü döngüsel voltamogramda gözlenen indirgenme potansiyeli değerinden LUMO seviyesinin enerjisi hesaplanabilir (Koyuncu, 2011).

HOMO-LUMO değerlerinin hesaplanmasında Yu ve ark. tarafından önerilen eşitlik kullanılır (Yu ve ark., 1996).

$$ELUMO = -e(E_{on(ind.)} - E1/2(Fc) + 4.8) \quad (3.5)$$

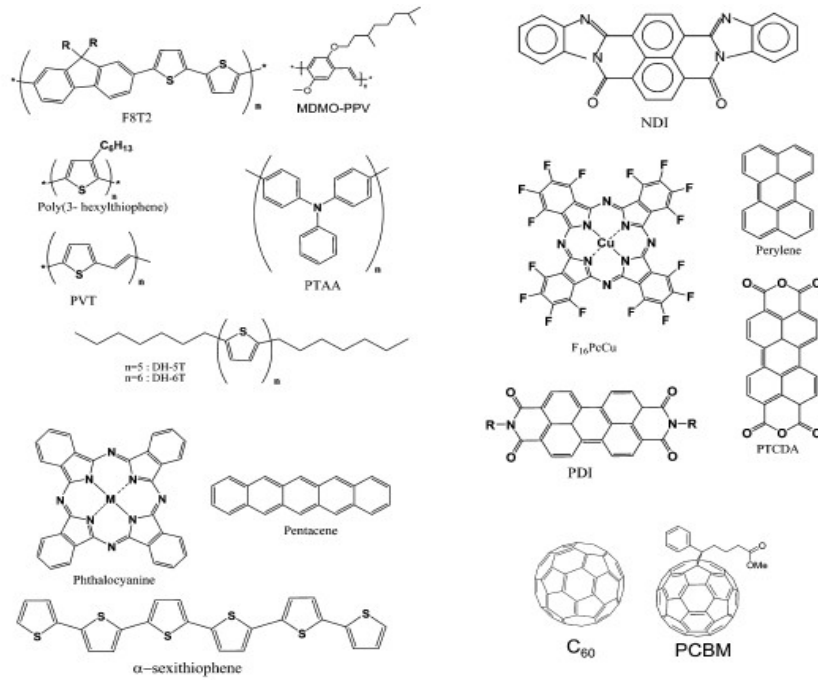
$$EHOMO = -e(E_{on(yük.)} - E1/2(Fc) + 4.8) \quad (3.6)$$

Burada; $E_{on(ind.)}$ döngüsel voltamogramda moleküle ait indirgenme pikinin başlangıç noktasının potansiyel değeri, $E_{on(yük.)}$ ise döngüsel voltamogramda moleküle ait yükseltgenme pikinin başlangıç noktasının potansiyel değerini verir. Fc ise standart olarak kullanılan ferrosen bileşiğine ait simgedir.

3.7 Güneş Pillerinde Kullanılan polimerler ve özellikleri

Güneş pili hücrelerinde yaygın olarak kullanılan donör- akseptör tipi polimerler şekil 2.9 da gösterilmektedir. Bu ve diğer konjuge moleküller oldukça yüksek polarize π sistemlerine sahip olduklarından dolayı elektrokromik olarak aktiftirler.

Organik güneş pilleri her ikisi de organik olan biri donör diğeri akseptör malzemelerin birleşiminden oluşmaktadır. Düşük optik band boşluğuna sahip donör-akseptör tipi polimerler, küçük bir potansiyel aralığında çok çeşitli elektronik hallere (p tipi veya n tipi) ulaşabilme özelliği nedeni ile önemlidirler (Alpaslan, 2009). Güçlü bir donör molekülün HOMO enerji düzeyi yüksek olmalıdır. Bir akseptörün ise LUMO enerji düzeyinin düşük olması istenir. Donör ve akseptör birlikte kullanılarak yeni bir molekül sentezlendiğinde, elde edilen D-A molekülün HOMO enerji düzeyi, donörün HOMO düzeyine ve LUMO enerji düzeyi de akseptörün LUMO düzeyine benzer olur. Elde edilen D-A molekülün HOMO-LUMO optik band boşluğu ise daha az olur. Bu özellikleri içeren bir donör ile akseptörün kombine edilmesi sonucu band boşluğu daha düşük olan konjüge polimerler elde etmek mümkündür (Van Mullekom, 2001).



Şekil 3.10. 1Güneş pilleri yapımında kullanılan bazı polimerler

4. GÜNEŞ PİLİ

4.1 Güneş pili tarihçesi

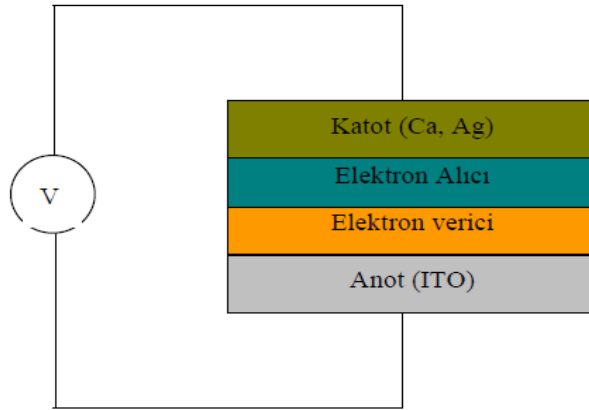
Güneş pilleri yeni bir teknoloji olarak kabul edilse bile tarihsel gelişimi 1800'lü yıllara kadar uzanmaktadır. İlk kez 1839 yılında Fransız fizikçi Alexandre Edmond Becquerel tarafından keşfedilmiştir. Becquerel platin tabakalar üzerinde yaptığı bilimsel çalışmalar sırasında ilk güneş pili etkisini saptadı. Becquerel'n yaptığı çalışmaların ışığında 1873'te Willoughby Smith ilk basit güneş pili üretmeyi başardı. 1876 yılında G.W. Adams ve R.E. Day selenyum kristalleri üzerinde yaptıkları çalışmalar ile katı maddelerin de fotovoltaiik etki oluşturabildiğini kanıtlamış oldular. 1883'te Charles Fritts selenyum kullanarak ilk ciddi güneş pilini yapmış oldu. Bu pilin verimi ancak % 1 dolaylarındaydı. 1904 yılında Wilhelm Hallwachs bakır ve bakır oksit bazlı bir güneş pili denemesinde bulundu. Gerçek anlamda güneş enerjisini %6 verimlilikle elektrik enerjisine dönüştüren fotovoltaiik diyotlar ilk kez 1954 yılında Pearson ve Fuller tarafından silikon kristali üzerine gerçekleştirilmiştir. Böylece modern güneş gücü teknolojisine ulaşmak için ilk adım atılmıştır.

1970'lerde ortaya çıkan enerji krizi ve çevre duyarlılığı ile daha ekonomik olması için çalışmalar hızlanmıştır. ABD, Almanya ve Japonya değişik programlar (100.000 çatı) Yenilenebilir Enerji Yasası (Renewable Energy Law "Erneuerbare-Energien-Gesetz", kısaltması: EEG) ile önemli teşvikler sundular. Bir yandan uzay çalışmalarında kendini ispatlamış silikon kristaline dayalı güneş pillerinin verimliliğini artırma çabaları ve diğer yandan alternatif olmak üzere çok daha az yarı iletken malzemeye gerek duyulan ve bu neden ile daha ucuza üretilebilecek ince film güneş pilleri üzerindeki çalışmalara hız verilmiştir.

4.2 Güneş Pili Yapısı

Güneş pilleri, fotovoltaiik ilkeye dayalı olarak çalışan ve güneş ışığını doğrudan elektriğe dönüştüren aygıtlardır. En basit haliyle bir organik güneş pilinin yapısı, biri anot diğeri de katot görevi yapacak olan iki elektrot arasına sıkıştırılmış bir elektron alıcı tabaka ile bir elektron verici tabakadan oluşmaktadır. Organik tabanlı güneş

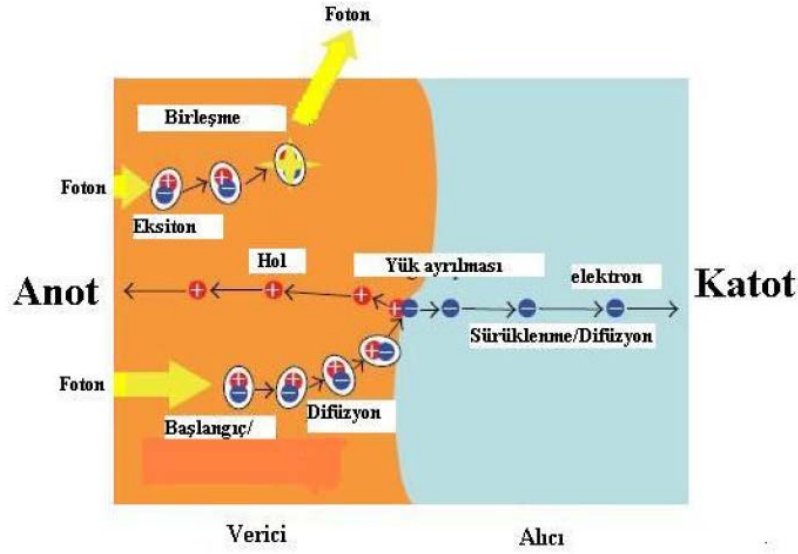
pillerinde anot olarak kullanılacak malzemenin hem elektriksel olarak iletken hem de optik olarak, özellikle görünür bölgedeki ışık için geçirgen olması gerekir. Bu nedenle organik tabanlı güneş pillerinde ITO (İndiyum Kalay Oksit) en çok kullanılan anot malzemesidir. Katot malzemesi olarak da Ca, Ag gibi malzemeler kullanılmaktadır.



Şekil 4.1. Bir Organik Güneş Pili'nin Şematik Gösterimi

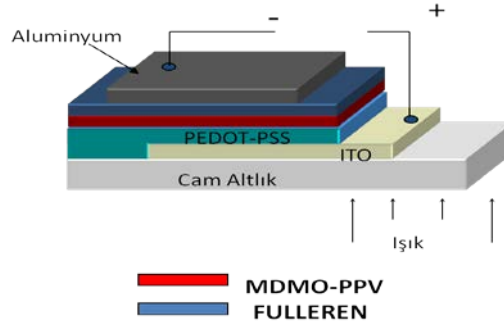
Güneş pili ilkesine dayalı olarak çalışan organik tabanlı güneş pillerinde güneş enerjisinin elektriğe dönüştürülmesi şu şekilde özetlenebilir (Yağcı, 2011). Foton absorpsiyonu sonucunda, bir elektron HOMO seviyesinden LUMO seviyesine taşınır. Bu geçişi yapan elektron HOMO seviyesinde boşluk bırakır. Foton uyarımı sonucu oluşan bu elektron- boşluk (hole) çifti eksiton olarak adlandırılır. Oluşan eksitonun bağlanma enerjisi ise 0.1-1.4 eV arasındadır (Peet, 2007), (Hill, 2000). Oluşan bu elektron ve delik birbirine Kulomb etkileşimi ile bağlıdır ve eksiton bağlanma enerjisi organik yarıiletkenlerde anorganik yarıiletkenlere kıyasla daha yüksektir. Dolayısıyla, oda sıcaklığında foto uyarılmalar serbest yük taşıyıcısı oluşturmamaktadır. Güneş pillerinde yararlı bir güç elde edebilmek için serbest yük taşıyıcılarının uygun elektrotlara transferi gereklidir. Eksitonların serbest yük taşıyıcısı haline gelebilmesi için güçlü elektrik alanlarına ihtiyaç vardır. Bu güçlü elektrik alanları donör ve akseptör ara yüzeylerinde bulunmaktadır. Eksitonlar yaşam süreleri içinde ara yüzeylere ulaşmak zorundadırlar. Aksi takdirde, elektron ve delik

yeniden birleşecek (rekombinasyon) ve bu enerji ısı veya ışık şeklinde açığa çıkacaktır. Şekil 4.2 da bir eksitonun olası sonuçları gösterilmiştir.



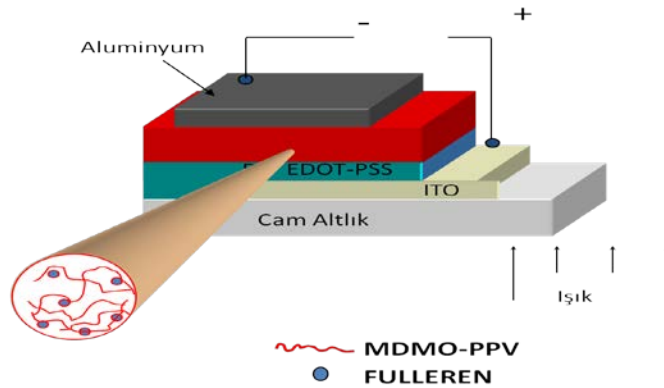
Şekil 4.2. Bir güneş pili içerisine giren fotonun meydana getirmesi olası ayrılma, birleşme ve difüzyon mekanizmaları

Organik güneş pillerinde kullanılan farklı aygıt yapıları eksitonların verimli olarak ayrılması esasına dayalıdır. Geliştirilen farklı yöntemler arasında en çok iki yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan ilki, iki katlı heteroeklem (bilayer heterojunction) prensibi ve ikincisi ise hacim heteroeklemi (bulk heterojunction) yöntemleridir (Brabec J.C., 2001). Birinci yönteme göre donör ve akseptör iki ayrı film şeklinde birbirini üzerine kaplanır ve bu durumda eksitonların ayrılabilceği ara yüzeyler sadece donör ve akseptörün birbirine temas ettiği geometrik yüzeylerdir. Eksiton difüzyon uzunluğu organik malzemeler için 5-10 nm olarak ölçülmüştür (Hoppe H., 2005). Oysa soğurma vb koşullar göz önüne alındığında hazırlanan foto aktif filmin kalınlığı en az 50 nm olmaktadır. Bu durumda eksiton ara yüzeye ulaşmadan yeniden birleşebileceğinden bu yüklerin kaybı anlamına gelmektedir. Bu eklem yapısı şekil 4.3 de' ki gibidir.



Şekil 4.3. Donor ve akseptör malzemenin birbiri üzerine kaplandığı iki katlı heteroeklem pilin şematik gösterimi

Bunu önlemek üzere hacim heteroeklemi (bulk heterojunction) geliştirilmiştir. Eklem yapısı şekil 4.4’ de gösterilmiştir. Bu yöntemde donör ve akseptör malzemeleri aynı çözelti içerisinde karıştırılarak film meydana getirilir. Bundaki amaç, donör akseptör ara yüzeylerini tüm film hacmi içerisine yayarak yaşam süreleri içinde eksitonların ara yüzeye ulaşmasını sağlamaktır. Devrenin tamamlanabilmesi için serbest yük taşıyıcılarının (elektron ve delik) metal elektrotlara (alüminyum ve ITO) ulaşması gerekmektedir. Yeniden birleşme organik güneş pillerinde bir kayıp mekanizması olarak bilinmektedir. Elektron ve deliğin yeniden birleşmeden elektrotlara ulaşabilmesi için nanomorfoloji ve perkolasyon gibi faktörler önemli rol oynamaktadır.⁶ Bu ikisini etkileyen en önemli faktörler arasında donör akseptör karışımının hazırlandığı çözücünün cinsi, donör akseptör konsantrasyonu, yük taşıyıcılarının mobilitesi vb. gibi faktörler rol oynamaktadır.



Şekil 4.4. Hacim heteroekleminin şematik gösterimi

5. MATERİYAL VE YÖNTEM

5.1 Materyal

5.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Deneyde kullanılan bütün kimyasal maddeler analitik saflıktadır. Toluen, tetrahidrofuran ve metanol kimyasalları kurutularak kullanılmıştır. Diğer kimyasallar bir ön işleme tabi tutulmadan temin edildiği haliyle kullanılmıştır.

Çizelge 5.1. Kullanılan kimyasal maddeler ve üretici firma

Kimyasal Maddeler	Üretici Firma
1,4- Dihidroksiquinon	Sigma Aldrich
9-H Fluoren	Sigma Aldrich
9,10 Dibromo antrasen	Sigma Aldrich
1- Bromododekan	Sigma Aldrich
1- Bromooktan	Sigma Aldrich
2- Metil- 3- bütün- 2- ol	Sigma Aldrich
Etinil trimetil silan %98	Sigma Aldrich
Potasyum hidroksit, susuz	Sigma Aldrich
Sodyum tiyosülfat, susuz	Sigma Aldrich
Sodyum bikarbonat	Sigma Aldrich
Sodyum sülfat, susuz	Sigma Aldrich
Sodyum hidroksit, susuz	Sigma Aldrich
Tetrabütilamonyum bromür	Sigma Aldrich
Tetrabütilamonyum perklorat, purum, $\geq$ %98	Fluka
Tetrabütilamonyum heksaflorofosfat,	Sigma Aldrich
Trifenil fosfin	Sigma Aldrich
Trietilamin, %99,5	Sigma Aldrich
Bakır(I) iyodür	Sigma Aldrich
İyot	Sigma Aldrich
Civa asetat	Sigma Aldrich

Gümüş sülfat	Sigma Aldrich
Bis (trifenil- fosfin) paladyum(II) diklorid	Sigma Aldrich
Tetrakis (trifenil-fosfin) paladyum (0), %99	Sigma Aldrich
Karbontetraklorür	Sigma Aldrich
İyodik asit	Sigma Aldrich
Sülfirik asit	Sigma Aldrich
Asetik asit	Sigma Aldrich
Hidroklorik asit	Sigma Aldrich
n- Hekzan puriss	Sigma Aldrich
Diklorometan	Sigma Aldrich
Dietileter, Petrol eteri	Sigma Aldrich
Tetrahidrofuran	Sigma Aldrich
Toluen	Sigma Aldrich
Kloroform	Sigma Aldrich
Etanol, Metanol	Sigma Aldrich

5.1.2 Kullanılan cihazlar

¹H- NMR spektrumları Bruker- Spectrospin Avance DPX 500 MHz spektrofotometresi ile alındı.

FT-IR spektrumları Perkin Elmer Instruments, One Spektrofotometresi ile alındı.

Sentezlenen polimerlerin görünür bölge spektrumları Shimadzu UV-1650PC- UV-vis spektrofotometresi ile alındı.

Sentezlenen birleşiklerin erime noktaları tayini Perkin Elmer, Jade DSC cihazı ile yapıldı.

Sentezlenen bileşiklerin kütle spektrumları LC- TOF- MICRO- TOF II cihazı ile alındı.

Sentezlenen polimerlerin emisyon spektrumları HORIBA JOBINYVON, Fluorolog TCSPC Floresans Spektrofotometresi ile alındı.

Sentezlenen polimerlerin termal gravimetrik analiz termogramları Pekin Elmer Thermogravimetric Analyzer Phris 1 TGA cihazı ile alındı.

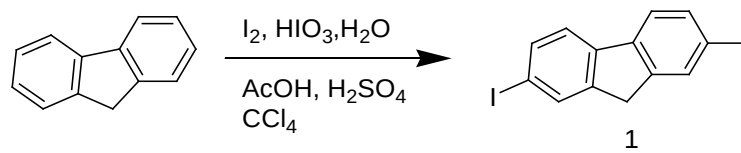
Sentezlenen polimerlerin döngüsel voltametrileri Gamry Instrument Referans 600 cihazı kullanılarak alındı.

5.2 Yöntem

5.2.1. Donor- akseptör özellikteki monomerlerin sentezi

5.2.1.1. 2,7-Diiodo-9H-flouren (1) sentezi

9H-Fluoren (6 g, 36. mmol), karbondetraklorür (3 ml), Su (13 ml), iyot (27 mmol), iyodik asit (3 g, 17 mmol), konsantre sülfirik asit (2 ml) ve asetik asit (250 ml) karışımı 4 saat refluks edildi. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra oluşan beyaz katılar filtre edildi. Etilasetat ile kristallendirildi. Beyaz kristaller süzülüp, vakum etüvünde kurutuldu. Verim % 62 (9.5 g).

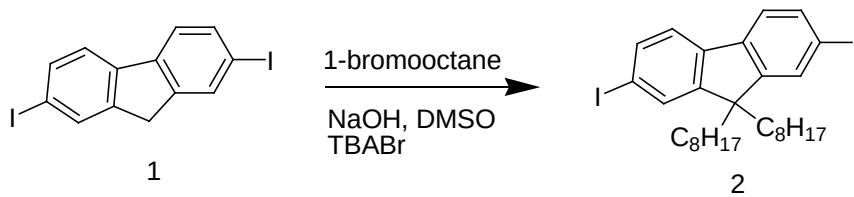


Şekil 5.1. 2,7-Diiodo- 9H-fluoren sentez yöntemi

$^1\text{H-NMR}$ δ_{H} : (CDCl_3 , 500 MHz) 7.88 (1H, s, Ar-H), 7.71 (1H, d, J 5.0 Hz, Ar-H), 7.50 (1H, d, J 10.0 Hz, Ar-H), 3.84 (1H, s, CH_2) $^{13}\text{C-NMR}$ δ_{C} : (CDCl_3 , 125MHz) 144.8, 140.4, 136.0, 134.2, 121.6, 36.0.

5.2.1.2. 2,7-Diiodo-9,9-dioktil-9H-fluoren (2) sentezi

2,7-diiodo-9H-fluoren (1) (3.7 g, 8.85 mmol) 150 ml dimetilsülfoksit içerisinde hafif ısıtılarak çözüldü. 1-Bromooktan (35 mmol, 6.14 ml) ve tetrabutylamonyum hidroksit (0.12 g, 0.4 mmol) ilave edildi. Oda sıcaklığında yavaş yavaş sodyum hidroksit (NaOH) ilave edildi (%50'lik, 21.65 ml). Reaksiyon 1 gece oda sıcaklığında karıştırıldı daha sonra suya dökülüp diklorometan ile ekstraksiyon yapıldı. Sodyum sülfat (Na₂SO₄) ile kurutuldu. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Hekzan ile yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu. Verim % 83 (4.72 g).

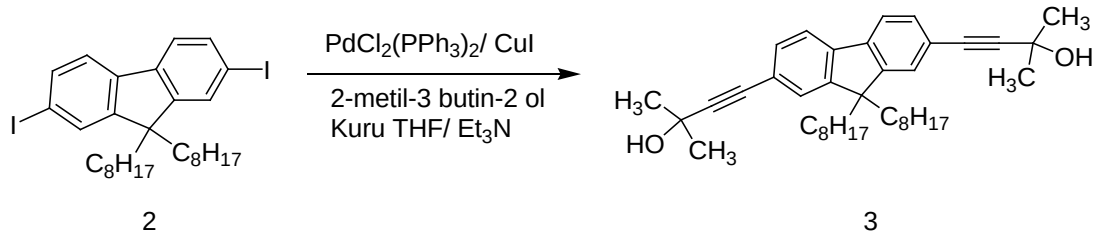


Şekil 5.2. 2,7-Diiodo-9,9-dioktil-9H-fluoren (2) sentez yöntemi

¹H-NMR δ_H : (CDCl₃, 500 MHz) 7.66-7.64 (3H, m, Ar-H), 7.40 (2H, d, *J* 5.0 Hz, Ar-H), 1.90-1.87 (4H, m, Ar-CH₂), 1.25-1.04 (20H, m, Alkil-CH₂), 0.83 (6H, t, *J* 10.0 Hz, CH₃), 0.58-0.55 (4H, m, CH₂); ¹³C-NMR δ_C : (CDCl₃, 125MHz) 152.4, 139.7, 136.0, 132.0, 121.5, 93.1, 55.5, 40.0, 31.7, 29.8, 29.2, 29.1, 23.6, 22.6, 14.1; FT-IR (KBr) (cm⁻¹): 3435.0, 2926.0, 2850.4, 1881.0, 1748.1, 1592.4, 1567.4, 1446.6, 1392.6, 1254.7; m.p.: 61⁰C .

5.2.1.3. 4,4'-(9,9-Dioktil-9H-fluoren-2,7-diil)bis(2-metilbut-3-in-2-ol) (3) sentezi:

2,7-diiodo-9,9-dioktil-9H-fluoren (2) (2 gr, 0.0031 mol), 22.5 ml kuru tetrahidrofuran ve 7.5 ml Et₃N içerisinde çözüldü. 30 dakika azot gazı geçirildi. Karışıma 2-metil-3-butin-2-ol (1.575 gr, 0.0187 mol) CuI (0.0474 gr, 0.3 mmol), PdCl₂(PPh₃) (0.179 gr, 0.3 mmol) ilave edildi. Reaksiyona 95-100⁰C' de azot gazı altında 16 saat devam edildi. Reaksiyon soğutuldu ve kloroform-su ile ekstrakte edildi. Na₂SO₄ ile kurutuldu. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. 1:7 / Etil Asetat: Petrol Eteri sistemi ile kolon yapıldı. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Vakum etüvünde kurutuldu. Madde viskoz sıvıdır. Verim % 45.16 (0.780 gr).

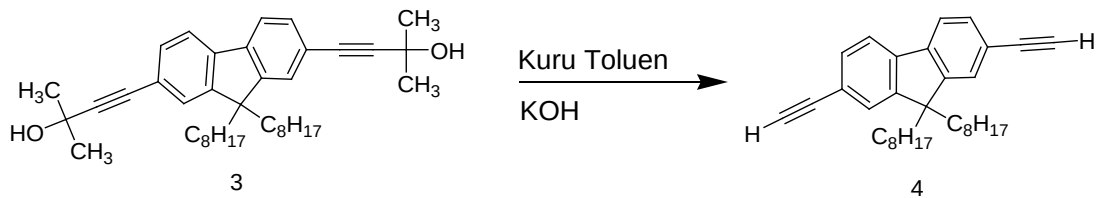


Şekil 5.3. 4,4'-(9,9-Dioktil-9H-fluoren-2,7-diil)bis(2-metilbut-3-in-2-ol) (3) sentez yöntemi

$^1\text{H-NMR}$ δ_{H} : (CDCl_3 , 500 MHz) 8.49 (2H, d, J 10.0 Hz, Ar-H), 7.33 (2H, d, J 10.0 Hz, Ar-H), 7.30 (2H, s, Ar-H), 1.87-1.84 (4H, m, CH_2), 1.59 (12H, s, CH_3), 1.19-0.95 (20H, m, CH_2), 0.75 (6H, t, J 15.0 Hz, CH_3), 0.47 (4H, brs, CH_2); $^{13}\text{C-NMR}$ δ_{C} : (CDCl_3 , 125MHz) 150.9, 140.6, 130.7, 126.0, 121.3, 119.8, 93.8, 83.0, 65.7, 55.1, 40.3, 31.7, 31.5, 29.9, 29.2, 23.6, 22.6, 14.0; LC-TOF-MS(ESI) m/z : 555.4095 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

5.2.1.4. 2,7-Diethinil-9,9-dioktil-9H-fluoren (4) sentezi

4,4'-(9,9-dioktil-9H-fluoren-2,7-diil)bis(2-metilbut-3-yn-2-ol) (3) (0.700 gr, 1.3 mmol), NaOH (5 gr, 0.0063 mol) 100 ml'lik 3 boyunlu balon içerisindeki kuru toluen (50 ml) çözücüsüne eklendi. Reaksiyona azot gazı altında, 2 saat 110 °C' de devam edildi. Reaksiyon balonu oda sıcaklığına soğutulup, madde filtrelendi. Hegzan çözücü sistemi ile kolon yapıldı. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Vakum altında kurutuldu. Madde renksiz viskoz sıvıdır. Verim % 90.4 (0.524 g).



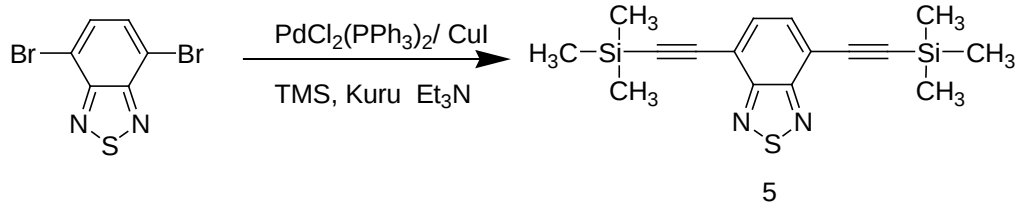
Şekil 5.4. 2,7-Diethinil-9,9-dioktil-9H-fluoren (4) sentez yöntemi

$^1\text{H-NMR}$ δ_{H} : (CDCl_3 , 500 MHz) 7.64 (2H, d, J 10.0 Hz, Ar-H), 7.49 (2H, dd, J 10.0 Hz, Ar-H), 7.47 (2H, s, Ar-H), 3.16 (2H, s, HC HC), 1.96-1.93 (4H, m, CH_2), 1.24-

1.03 (20H, m, CH₂), 0.83 (6H, t, *J* 15.0 Hz, CH₃), 0.58 (4H, brs, CH₂); ¹³C-NMR δ_C: (CDCl₃, 125MHz) 151.0, 140.9, 131.2, 126.5, 120.8, 119.9, 84.5, 65.2, 40.2, 31.7, 31.7, 29.9, 29.2, 23.6, 14.0; FT-IR (KBr) (cm⁻¹) uç alkin (HC≡CH) 3281; (C-H aromatik) 3065, 3029; (C-H alifatik) 2952, 2924, 2851 (C≡C) 2102; (C=C aromatik) 1893, 1608, 1464, 1413, 1204; HRMS *m/z* C₃₃H₄₃ için hesaplanan; 439.3375[M+H]⁺, bulunan 439.3359 [M+H].

5.2.1.5. 4,7-Bis((trimetilsili) etinil)benzo[c][1,2,5]tiadiazol (5) sentezi

4,7-dibromobenzo[c][1,2,5]tiadiazol (1.5 gr, 5.1 mmol), trimetilsiliacetilen (1.303 gr, 13.3 mmol), CuI (0.097 gr, 0.5 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (0.368 gr, 0.5 mmol) 100 ml'lik balon içerisindeki kuru trietilamin (50 ml) çözücüsüne eklendi. Reaksiyon ortamından 30 dakika azot gazı geçirildi. Reaksiyona azot gazı altında, 85 °C ' de 4 saat boyunca devam edildi. Reaksiyon balonu oda sıcaklığına soğutuldu. Soğuk su (x1), tuzlu su (x1), 1.2 M HCl sulu çözeltisi (x1) ile sırasıyla ekstrakte edildi. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. 1:5 / diklorometan: petrol eteri çözücü sisteminde kolon yapıldı. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Vakum altında kurutuldu. Madde sarı katıdır. Verim %89.49 (1.5 gr).



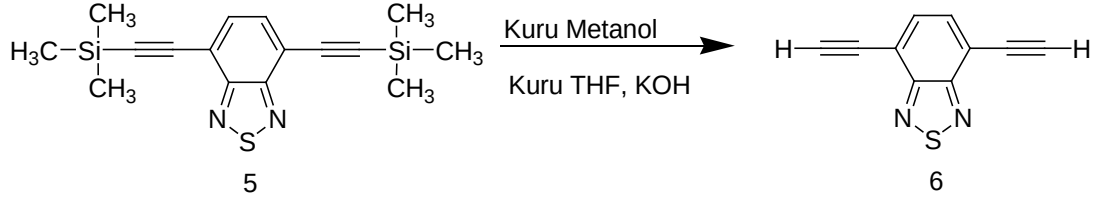
Şekil 5.5. 4,7-Bis((trimetilsili) etinil)benzo[c][1,2,5]tiadiazol (5) sentez yöntemi

¹H-NMR δ_H: (CDCl₃, 500 MHz) 7.63 (2H, s, Ar-H), 0.25 (18H, s, CH₃); ¹³C-NMR δ_C: (CDCl₃, 125 MHz) 154.3, 133.2, 117.4, 103.7, 100.1, -0.23; LC-TOF-MS(ESI) *m/z*: 329.0895 [M+H]⁺, m.p. : 101⁰C.

5.2.1.6. 4,7-Dietinilbenzo[c][1,2,5]tiadiazol (6) sentezi

4,7-bis((trimetilsili)etinil)benzo[c][1,2,5]tiadiazol (11) (0.350 gr, 1.1 mmol) kuru tetrahidrofuran (10 ml) çözücüsü ile çözüldü. Karışıma kuru metanol (5 ml) ve 5M'

lık NaOH (0.44 ml) çözeltisi eklendi. Reaksiyona 0 °C’ de, karanlık ortamda 2,5 saat devam edildi. Madde diklorometan ile çözülerek tuzlu su (x1), soğuk su (x2) ile ekstrakte edildi. Çözücü, sıcaklığı 5 °C olan döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Metanol içerisinde – 78 °C’ de kristallendirildi. Madde oda sıcaklığında çok bozunduğu için kristallenme sonrası elde edilen sarı kristal madde -10 °C’ de, karanlıkta azot atmosferinde saklanır. Verim %93 (0.1962 gr).

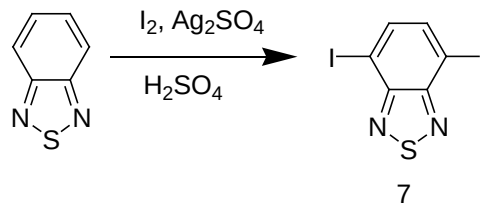


Şekil 5.6. 14,7-Dietinilbenzo[c][1,2,5]tiadiazol (6) sentez yöntemi

$^1\text{H-NMR}$ δ_{H} : (CDCl_3 , 500 MHz) 7.77 (2H, s, Ar-H), 3.69 (2H, s, CH); $^{13}\text{C-NMR}$ δ_{C} : (CDCl_3 , 125MHz) 154.3, 133.2, 116.7, 85.3, 78.9; FT-IR (KBr) (cm^{-1}) uç alkin ($\text{HC}\equiv\text{CH}$) 3276; (C-H aromatik) 3053; ($\text{C}\equiv\text{C}$) 2107; (C=C aromatik) 1891, 1696, 1540, 1488, 1277, 1238; (2,1,3 benzotiazole band) 1563, 1364, 1334; LC-TOF-MS(ESI) m/z :206.9902 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

5.2.1.7. 4,7-Diiodobenzo[c][1,2,5]tiadiazol (7) sentezi

Benzo[c][1,2,5]tiadiazol (1.06 g, 7.84 mmol), iyot (4.49 g, 17.3 mmol), gümüş sülfat (2.45 g, 7.85 mmol), sülfirik asit (11.6 ml) karışımı azot altında 105⁰C’de 17 saat karıştırıldı. Reaksiyon sırasında sarı renkte çökelek oluşumu gözlemlendi. Reaksiyon soğutulduktan sonra 150 ml soğuk suya döküldü. Çökelek süzülüp, kloroform ile yıkandı, çözünen kısma sodyum tiyosülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) ve tuzlu su ile ekstraksiyon yapıldı. Na_2SO_4 ile kurutuldu. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Metanol ile kristallendirildi. Sarı renkteki kristaller süzüldü ve vakum etüvünde kurutuldu. Verim % 45 (2.75 g).

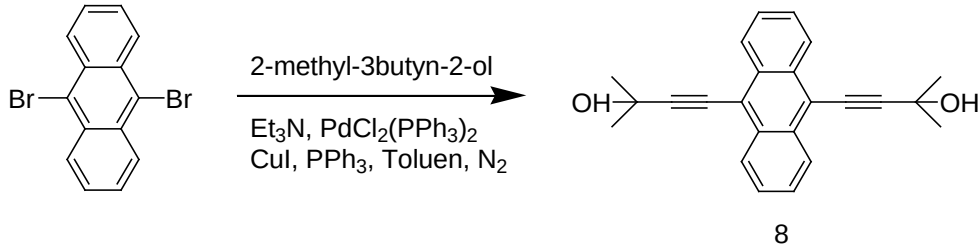


Şekil 5.7. 4,7-Diiodobenzo[c][1,2,5]tiadiazol (7) sentez yöntemi

$^1\text{H-NMR}$ δ_{H} : (CDCl_3 , 500 MHz) 7.81 (1H, s, Ar-H); $^{13}\text{C-NMR}$ δ_{C} : (CDCl_3 , 125MHz) 153.8, 139.8, 87.7; GC-MS m/z :388 HRMS m/z $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{S}$ hesaplanan 388.8101(M^+); ölçülen 388.8090; m.p.: 202 $^\circ\text{C}$.

5.2.1.8. 4,4'-(Anthrasen-9,10-diil)bis(2-metil but-3-in-2-ol) (8) sentezi

9,10-dibromoantracen (1 g, 2.97 mmol), 15 ml kuru toluen ve 5 ml trietilamin içerisinde çözüldü. 30 dakika azot gazı geçirildi. Karışıma trifenilfosfin (PPh_3) (0.049 g), 2-metil-3-butin-2-ol (1.5 g, 1.75 ml) bakır iyodür (CuI) (0.057 g, 0.29 mmol), bis (trifenil- fosfin) paladyum(II) diklorid ($\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$) (0.21 g, 0.29 mmol) ilave edildi. Reaksiyona 95 $^\circ\text{C}$ 'de azot altında 2 gün devam edildi. Reaksiyon soğutuldu ve içerisinde oluşan katılar süzülerek alındı. Çökelek dietileter ile yıkandı. Süzüntü dietileter ve su ile ekstrakte edildi. Na_2SO_4 ile kurutuldu. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Hegzan/ etilasetat (2/1) çözücü sistemi ile kolon kromatografisi yapılarak saflaştırıldı. Madde sarı katıdır. Verim % 42.7 (1.3 g).

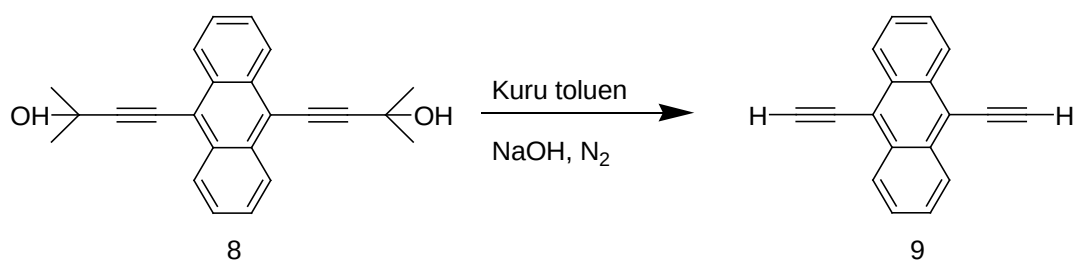


Şekil 5.8. 4,4'-(Anthrasen-9,10-diil)bis(2-metil but-3-in-2-ol) (8) sentez yöntemi

$^1\text{H-NMR}$ δ_{H} : (CDCl_3 , 500 MHz) 8.54-8.50 (1H, m, Ar-H), 7.61-7.59 (1H, m, Ar-H), 1.85 (3H, s, CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ δ_{C} : (CDCl_3 , 125M Hz) 131.9, 127.0, 126.8, 117.9, 106.4, 83.9, 66.3, 31.2; FT-IR (KBr) (cm^{-1}): (OH) 3358.6; 2979.4, 2929.5; (C-C aromatik) 2218.9; 1712.3, 1619.6, 1450.3, 1391.7, 1211.1, 1166.6, 1148.3; LC-TOF-MS(ESI) m/z :365.1 [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$; m.p.: 201 $^\circ\text{C}$.

5.2.1.9. 9,10-Dietinilantrasen (9) sentezi

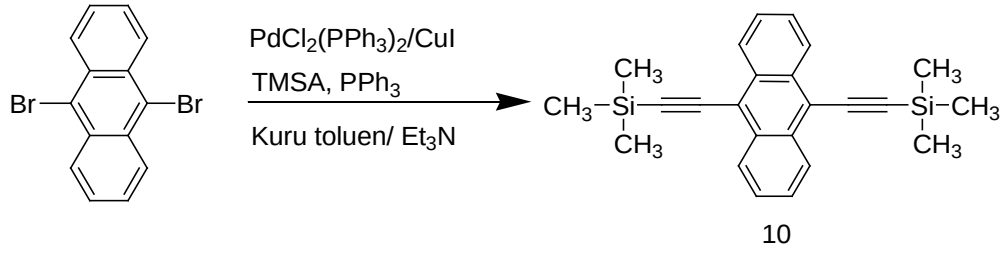
4,4'-(antracen-9,10-diil)bis(2-metilbut-3-in-2-ol) (8) (0.67 g, 1.95 mmol) pelet halinden ezilerek kullanılan NaOH (6 mmol) ve 65 ml kuru tolueen azot altında 1 gece reflux edildi. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile başlangıç maddesi bitene kadar kontrol edildi. Reaksiyon soğutulup, celitten süzöldü ve tolueen ile yıkandı. Çözöcö döner buharlaşırıcıda uçuruldu. Hegzan/ etilasetat (20/1, 10/1 ve 5/1) ile kolon kromatografisi yapılarak saflaştırıldı. Elde edilen üründen verimi oldukça düşük ve kararlı olmadığı için çok çabuk bozunmaktadır. Sadece ¹H-NMR Spektrumu alınabilmiştir ancak içerisinde safsızlıklar tespit edilmiştir.



Şekil 5.9. 9,10-Dietinilantracen (9) sentez yöntemi

5.2.1.10. 9,10-Bis(trimetilsili)etinin)antracen (10) sentezi

9,10 dibromoantracen (5.0 gr, 0.01501 mol), trimetilsiliasetilen (4.3806 gr, 0.0446 mol), trifenilfosfin (0.238 gr, 0.0009 mol), 56.25 ml kuru tolueen ve 18.75 ml Et₃N içerisinde çözölüp, çözelti karışımından 30 dakika azot gazı geçirildi. Bu karışıma CuI (0.285 gr, 0.0015 mol) ve PdCl₂(PPh₃)₂ (0.542 gr, 0.008 mol) ilave edildi. Reaksiyona 95-100°C' de azot gazı altında 16 saat devam edildi. Reaksiyon balonu oda sıcaklığına soğutuldu, filtrelenip, dietileter ile yıkandı. Süzöntü doymuş NaHCO₃ ve saf su ile ekstrakte edildi. Çözöcö döner buharlaşırıcıda uçuruldu. Hekzan ile kolon yapıldı. Kolon sonrası elde edilen ürün metanol ile yıkandı ve vakum etövinde kurutuldu. Madde sarı katıdır. Verim %63.6 (3.5 g).

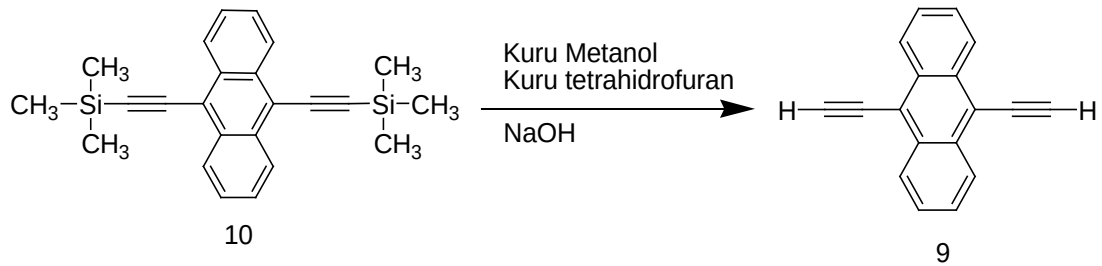


Şekil 5.10. 9,10-Bis(trimetilsili)etinin(antrasen (10) sentez yöntemi

$^1\text{H-NMR}$ δ_{H} : (CDCl_3 , 500 MHz) 8.50-8.48 (1H, m, Ar-H), 7.54-7.52 (1H, m, Ar-H), 0.35 (4.5H, s, CH_3) ; $^{13}\text{C-NMR}$ δ_{C} : (CDCl_3 , 125MHz) 132.0, 128.1, 127.0, 126.6, 118.2, 118.9, 107.9, 101.2 (C-Si), 0.8, 0.2; FT-IR (KBr) (cm^{-1}) (C-H aromatik) 3060; (C-C) 2124; (C=C aromatik) 1951, 1712, 1620, 1517, 1434, 1246; LC-TOF-MS(ESI) m/z : 371.1655 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

5.2.1.11. 9,10-Dietinilantrasen (9) sentezi

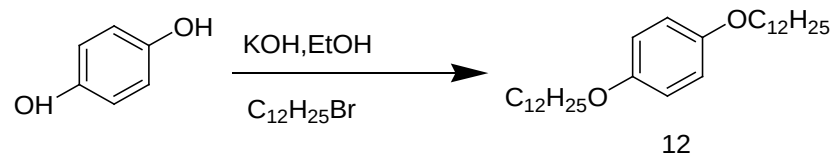
9,10-bis(trimetilsili)etinin(antrasen (10) (3 gr, 0,0081 mol), NaOH (0.961 gr, 0,0172 mol), 300 ml (1:1) kuru metanol ve kuru tetrahidrofuran çözücü karışımı içerisine eklendi. Reaksiyon oda sıcaklığında 2 saat sürdü. Madde süzüldü. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Hekzan çözücü sistemi ile kolon yapıldı. Kolon sonrası ürün metanolde kristallendirildi. Madde vakum etüvünde kurutuldu. Elde edilen ürünün verimi oldukça düşük ve kararlı olmadığı için çok çabuk bozunmaktadır. Ürün bozulduğundan dolayı hiçbir karakterizasyon işlemi uygulanamamıştır.



Şekil 5.11. 9,10-Dietinilantrasen (9) sentez yöntemi

5.2.1.12. 1,4-Bis(dodeksiloksi)benzen (12) sentezi

1,4-dihidroksikininon (1 g, 1.90 mmol) ve 1-bromododekan (4,57 ml, 1.90 mmol), 30 ml etanol içerisinde azot altında karıştırıldı. Bu karışıma tek seferde KOH (2,30 g, 41.4 mmol) ilave edildi. 8 saat reflux edildi. Reaksiyon esnasında çökme meydana geldi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulup, süzüldü. Süzüntü etanol ile yıkandı. Metanolde iyi kristallenme olmadığı için diklorometan ile çözünen kısım alınıp çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Elde edilen beyaz katı madde vakumda kurutuldu. Verim % 65 (2.64 g).

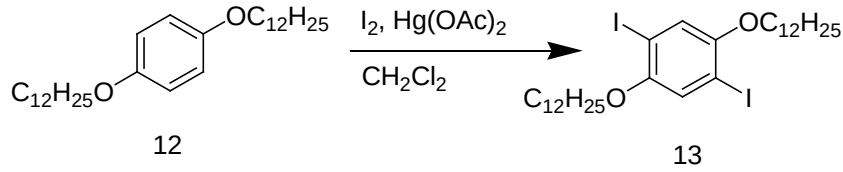


Şekil 5.12. 1,4-Bis(dodeksiloksi)benzen (12) sentez yöntemi

$^1\text{H-NMR}$ δ_{H} : (CDCl_3 , 500 MHz) 6.82 (4H, s, Ar-H), 3.89 (4H, t, J 15.0 Hz, OCH_2), 1.78-1.72 (4H, m, CH_2), 1.45-1.41 (4H, m, CH_2), 1.30-1.26 (32H, m, CH_2), 0.88 (6H, t, J 15.0 Hz, CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ δ_{C} : (CDCl_3 , 125MHz) 152.1, 114.4, 114.5, 67.6, 30.9, 28.6, 28.5, 28.4, 28.3, 25.0, 21.6, 13.1; LC-TOF-MS(ESI) m/z : 469.4 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

5.2.1.13. 1,4-Bis(dodeksiloksi-diiodo)benzen(13) sentezi

1,4-Bis(dodeksiloksi)benzene (12) (0.5 g, 1.21 mmol), civaasetat (1.15 g, 3.63 mmol) ve I_2 (0.92 g, 3.63 mmol) karışımına 15 ml diklorometan ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 1 gece karıştırıldı. Daha sonra celite'ten süzüldü. Süzüntü (%10'luk) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NaHCO_3 (doymuş), su ve tuzlu su ile yıkanır. Na_2SO_4 ile kurutuldu. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Etanol ile kristallendirildi. Sarı renkteki kristaller süzüldü ve vakum etüvünde kurutuldu. Verim % 65 (1.2 g).

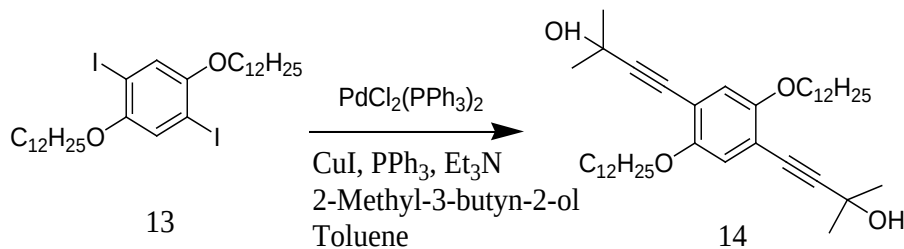


Şekil 5.13. 1,4-Bis(dodeksiloksi-diiodo)benzen(13) sentez yöntemi

$^1\text{H-NMR}$ δ_{H} : (CDCl_3 , 500 MHz) 7.17 (2H, s, Ar-H), 3.92 (4H, t, J 15.0 Hz, OCH_2), 1.81-1.78 (4H, m, CH_2), 1.50-1.47 (4H, m, CH_2), 1.35-1.26 (32H, m, CH_2), 0.88 (6H, t, J 10.0 Hz, CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ δ_{C} : (CDCl_3 , 125MHz) 151.8 (OCH), 121.7 (CH), 85.2 (CH), 69.3 (OCH_2), 30.9 (CH_2), 28.6 (CH_2), 28.6 (CH_2), 28.5 (CH_2), 28.5 (CH_2), 28.3 (CH_2), 28.2 (CH_2), 28.1 (CH_2), 25.0 (CH_2), 21.6 (CH_2), 13.1 (OCH_3).

5.2.1.14. 1,4-Bis(3-metil-3-hidroksi-1-butinil)-2,5-didodeksiloksibenzen (14) sentezi

1,4-bis(dodeksiloksi-diiodo benzen (13) (1.65 g, 2.36 mmol), 2-metil3-butin-2-ol (1.16 g, 1.35ml), trifenilfosfin (0.038 g, 1.44 mmol) ve trietilamin (4 ml) karışımı 23 ml kuru toluen içerisinde çözülerek içerisinde 30 dakika azot gazı geçirildi. Karışıma CuI (0.044 g, 0.23 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0.17 g, 0.23 mmol) ilave edildi. Reaksiyona 95°C 'de azot altında 2 gün devam edildi. Reaksiyon soğutulup içerisinde oluşan katılar süzülerek alındı. Çökelek dietileter ile yıkandı. Süzüntü dietileter ve su ile ekstrakte edildi. Na_2SO_4 ile kurutulur. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Etanol ile kristallendirildi. Beyaz renkteki kristaller süzüldü ve katı madde vakum etüvünde kurutuldu. Verim % 55 (0.79 g).

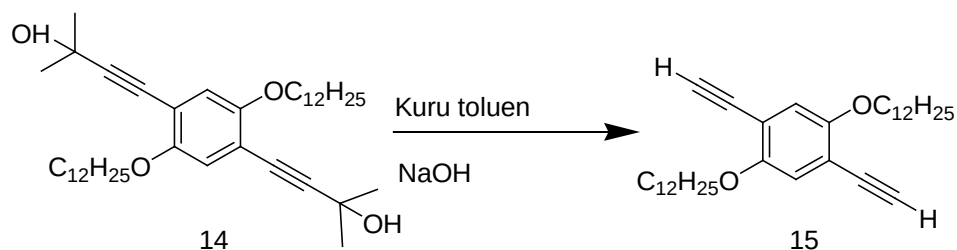


5.14. 1,4-Bis(3-metil-3-hidroksi-1-butinil)-2,5-didodeksiloksibenzen (14) sentez yöntemi

$^1\text{H-NMR}$ δ_{H} : (CDCl_3 , 500 MHz) 6.85 (2H, s, Ar-H), 3.92 (4H, t, J 15.0 Hz, OCH_2), 1.80-1.77 (4H, m, CH_2), 1.62 (12H, s, CH_3), 1.49-1.47 (4H, m, CH_2), 1.34-1.26 (32H, m, CH_2), 0.88 (6H, t, J 10.0 Hz, CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ δ_{C} : (CDCl_3 , 125MHz) 152.4 (OCH), 115.9 (CH), 112.2 (CH), 98.0 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 77.3 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 68.4 (OCH_2), 64.7 (qC), 30.9 (CH_2), 30.4 (CH_2), 29.9 (CH_2), 28.6 (CH_2), 28.6 (CH_2), 28.4 (CH_2), 28.3 (CH_2), 28.3 (CH_2), 24.9 (CH_2), 21.6 (CH_2), 13.1 (OCH_3); LC-TOF-MS(ESI) m/z : 633.4 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

5.2.1.15. 1,4-Bis(dodeksiloksi)-2,5-dietinilbenzen (15) sentezi

1,4-Bis(3-metil-3-hidroksi-1-butil)-2,5-didodeksiloksibenzen (14) (0.65 g, 1.06 mmol) 50 ml kuru toluen içerisinde çözüldü. Bir kerede katı NaOH (0.22 g) ilave edildi. Reaksiyona azot altında 4 saat devam edildi. Soğutulup, celitten süzülerek toluen ve diklorometan ile yıkandı. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Metanol ile kristallendirildi. Beyaz renkteki kristaller süzülüp, vakum etüvünde kurutuldu. Verim % 67 (0.35 g).



5.15. 1,4-Bis(dodeksiloksi)-2,5-dietinilbenzen (15) sentez yöntemi

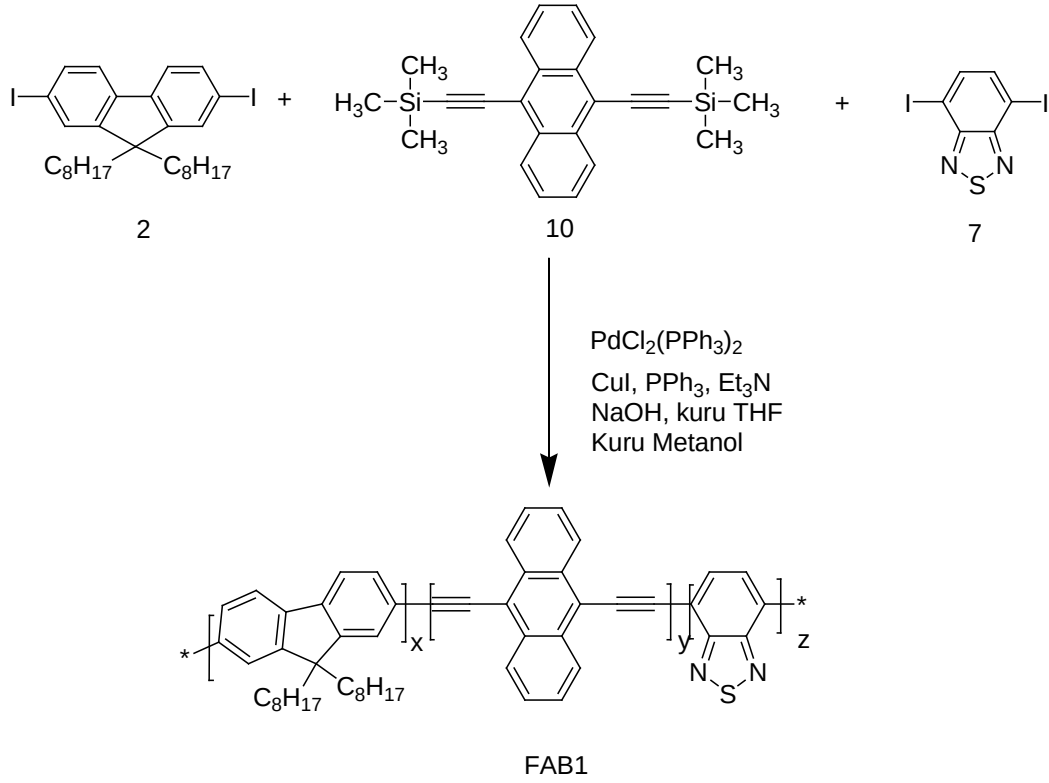
$^1\text{H-NMR}$ δ_{H} : (CDCl_3 , 500 MHz) 6.95 (2H, s, Ar-H), 3.96 (4H, t, J 15.0 Hz, OCH_2), 3.33 (2H, s, HC HC) 1.82-1.77 (4H, m, CH_2), 1.62 (12H, s, CH_3), 1.47-1.43 (4H, m, CH_2), 1.34-1.26 (32H, m, CH_2), 0.88 (6H, t, J 10.0 Hz, CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ δ_{C} : (CDCl_3 , 125MHz) 153.9 (OCH), 117.6 (CH), 113.2 (CH), 82.3 ($\text{C}-\text{C}$), 79.7 ($\text{C}-\text{C}$), 69.6 (OCH_2), 29.6 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.5 (CH_2), 29.5 (CH_2), 29.3 (CH_2), 29.3 (CH_2), 29.0 (CH_2), 25.9 (CH_2), 22.7 (CH_2), 14.1 (OCH_3); FT-IR (KBr) (cm^{-1}): ($\text{C}-\text{H}$) uç alkin 3285.7; ($\text{C}-\text{H}$ alifatik) 2923.0, 2848.5; ($\text{C}-\text{C}$) 2106; 1718.8; ($\text{C}=\text{C}$

fenil) 1501.1, 1462.5, 1273.3; (C-O) 1218.1; LC-TOF-MS(ESI) m/z :517.4 $[M+Na]^+$; HRMS m/z $C_{34}H_{54}O_2$ hesaplanan 495.4197(M^+); ölçülen 495.4216; m.p.: 81⁰C.

5.2.2. Donor- akseptör özellikteki polimerlerin sentezi

5.2.2.1. Fluoren-Antrasen-2,1,3-benzotiazol kopolimer (FAB1) sentezi:

9,10-bis(trimetilsilil)etnil)antrasen (10) (0.250 gr, 0.675 mmol), 2,7-diiodo-9,9-dioksi-9H-fluoren (2) (0.217 gr, 0.338mmol) ve 4,7-diiodobenzo[c][1,2,5]tiadiazol (7) (0.131gr, 0.338 mmol) kuru tetrahidrofuran (15 ml), kuru metanol (15 ml), trietilamin (7.5 ml) içerisinde çözüldü. NaOH (0.08 gr, 2 mmol) eklendi ve 30 dakika oda sıcaklığında, azot gazı altında manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Reaksiyon ortamına sırası ile PPh_3 (0.089 gr, 0.338 mmol), CuI (0.013 gr, 0.0675 mmol) ve tetrakis (trifenil-fosfin) paladyum (0) ($Pd(PPh_3)_4$) (0.078 gr, 0.0675 mmol) eklendi. Reaksiyona azot gazı altında, 65 °C’de 48 saat devam edildi. Reaksiyon oldukça viskoz ve floresans görünmektedir. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra metanol içerisinde çöktürüldü. Çöken katı süzülüp, metanol ile yıkandı. Yapıda kalan oligomerleri ayırmak için metanol içerisinde ikinci bir çöz-çöktür yapıldı. Çöken katı tekrar süzüldü ve sırasıyla hekzan, sıcak etanol ve aseton ile yıkandı. Oluşan siyah renkli toz halindeki polimer vakum etüvünde kurutuldu. Verim % 20.23 (0.106 gr).



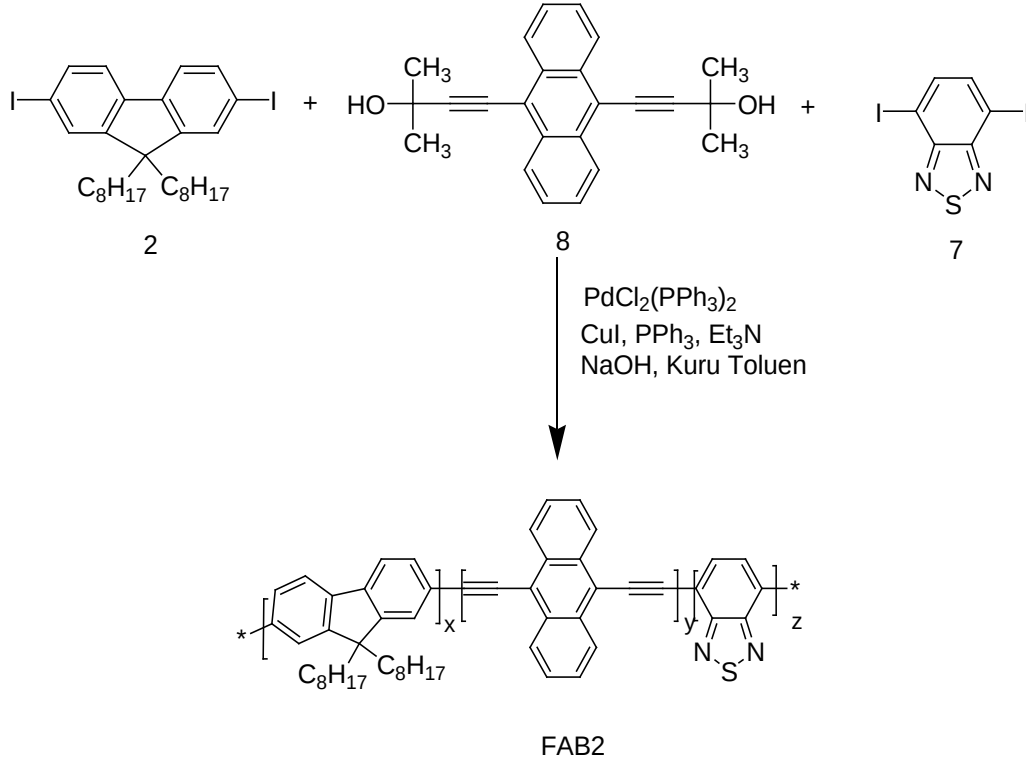
Şekil 5.16. Fluoren-Antrasen-2,1,3-benzotiazol kopolimer (FAB1) sentez yöntemi

$^1\text{H-NMR}$ δ_{H} : (CDCl_3 , 500 MHz) 8.93-8.74 (2.16H, brs, Ar-H), 8.08 (0.96H, m, Ar-H), 7.72-7.40 (7.72H, m, Ar-H), 7.30 (0.57H, d, J 5.0 Hz, Ar-H), 2.10 (0.68H, brs, CH_2), 1.98 (0.77H, m, CH_2), 1.49 (4.82H, brs, CH_2), 1.19-1.08 (20H, m, Alkil- CH_2), 0.82-0.72 (9H, m, Alkil-H); FT-IR (KBr) (cm^{-1}): (C-H aromatik) 3435.4, 3058.2; (C-H alifatik) 2955.0, 2869.1; (C-C) 2182.1; (C=C aromatik) 1635.3, 1466.7, 1435.2; (2,1,3 benzotiazole band) 1390.0, 1357.8.

5.2.2.2. Fluoren-Antrasen-2,1,3-benzotiazol kopolimer (FAB2) sentezi

4,4'-(antrasen-9,10-diil)bis(2-metilbut-3-in-2-ol) (8) (0.200 gr, 0.585 mmol), 2,7-diiodo-9,9-dioktil-9H-fluoren (2) (0.188 gr, 0.293 mmol), 4,7-diiodobenzo[c][1,2,5]tiadiazol (7) (0.113 gr, 0.293 mmol) kuru toluen (7.5 ml), kuru trietilamin (3.75 ml) içerisinde çözüldü. 30 dakika azot gazı geçirildi. Daha sonra trifenilfosfin (0.12 g, 0.48 mmol), faz transfer katalizörü olarak benziltriethylamonyumklorit (0.009 gr, 0.035 mmol) ve 5.5 mol/L NaOH (1.8 ml) eklenmişti. Son olarak CuI (0.011 g, 0.059 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)$ (0.042 gr, 0.059 mmol) ilave edildi. Reaksiyona 90°C ' de, azot gazı altında 48 saat boyunca devam

edildi. Reaksiyon balonu oda sıcaklığına soğutulduktan sonra vakum altında süzüldü. Süzüntünün çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Metanol içerisinde çöz-
çöktür yapıldı. Kahverenginde ki çöken katı polimer süzüldü. Vakum etüvünde
kurutuldu. Verim % 17.6 (0.08 gr).



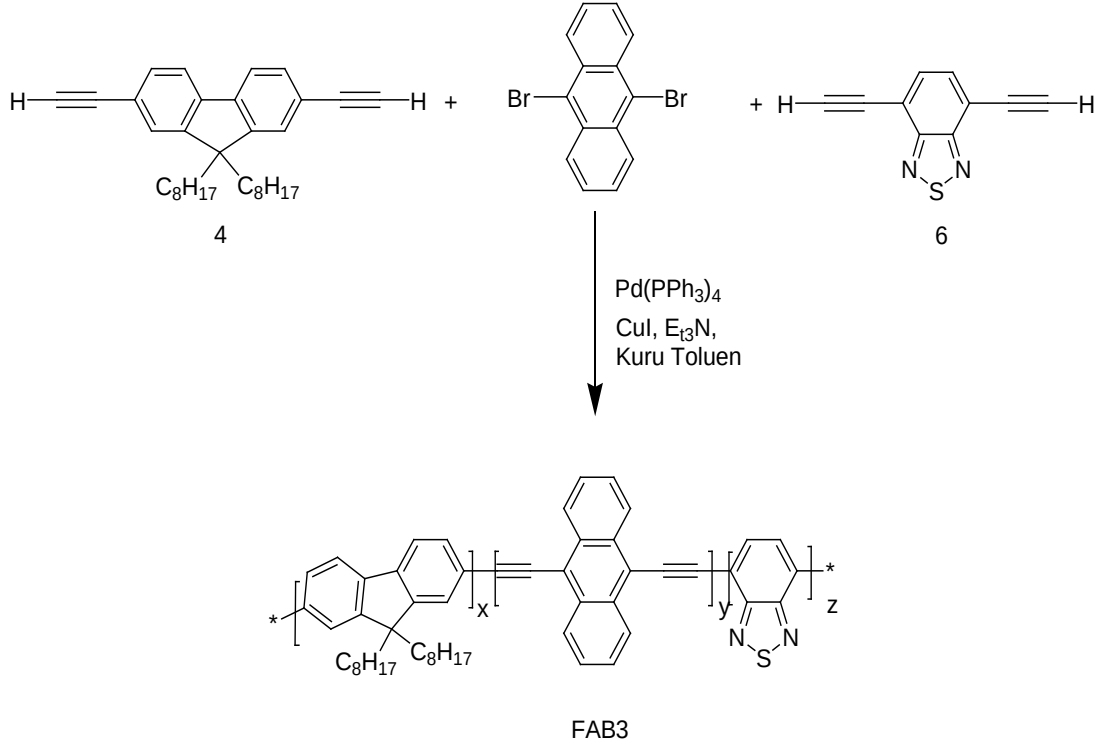
Şekil 5.17. Fluoren-Antrasen-2,1,3-benzotiazol kopolimer (FAB2) sentez yöntemi

$^1\text{H-NMR}$ δ_{H} : (CDCl_3 , 500 MHz) 8.93 (0.88H, m, Ar-H), 8.73-8.65 (2.75H, brs, Ar-H), 7.99 (1.05H, m, Ar-H), 7.77-7.40 (11.18H, m, Ar-H), 2.10-1.97 (3H, m, CH_2), 1.49 (5.78H, brs, CH_2), 1.18-1.07 (18.81H, m, Alkil- CH_2), 0.81-0.70 (7.26H, m, Alkil-H); FTIR(cm^{-1}): (C-H aromatik) 3434, 3057; (C-H alifatik) 2923, 2851, (C-C) 2180; (C=C aromatik) 1619, 1518, 1465, 1435; (2,1,3 benzotiazole band) 1599, 1376.

5.2.2.3. Fluoren-Antrasen-2,1,3-benzotiazol kopolimer (FAB3) sentezi

9,10-Dibromoantrasen (8) (1.0 gr, 0.003 mmol), 2,7-diethinil-9,9-dioktil-9H-fluoren (4) (0.652 gr, 0.0015 mmol), 4,7-diethinilbenzo[c][1,2,5]tiadiazol (6) (0.274 gr, 0.0015 mmol) kuru toluen (60 ml), kuru trietilamin (30 ml) içerisinde çözüldü. 30

dakika azot gazı geçirildi. Son olarak CuI (0.0566 g, 0.0003 mmol), Pd(PPh₃)₄ (0.344 gr, 0.0003 mmol) ilave edildi. Reaksiyona 70°C’ de, azot gazı altında 48 saat boyunca devam edildi. Reaksiyon balonu oda sıcaklığına soğutulduktan sonra vakum altında süzöldü. Süzöntünün çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Metanol içerisinde çöz- çöktür yapıldı. Kahverenginde ki çöken katı polimer süzöldü. Vakum etüvünde kurutuldu. Verim % 43,29 (1.0 gr).



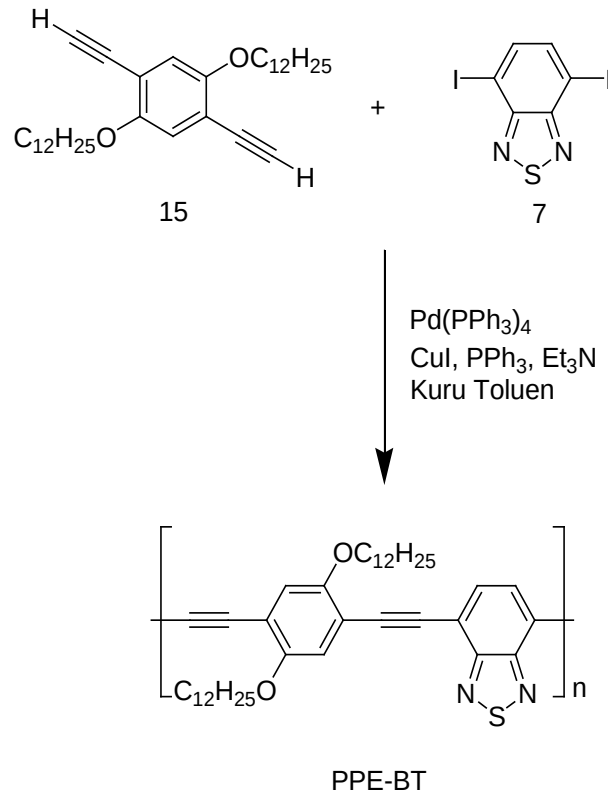
Şekil 5.18. Fluoren-Antrasen-2,1,3-benzotiazol kopolimer (FAB3) sentez yöntemi

¹H-NMR δ_H: (CDCl₃, 500 MHz) 8.93-8.51 (3.12H, m, Ar-H), 8.74-7.30 (8.80H, m, Ar-H), 2.10 (1.72H, brs, CH₂), 1.98 (1H, m, CH₂), 1.19-1.08 (20H, m, Alkil-CH₂), 0.82-0.72 (9H, m, Alkil-H); FT-IR (KBr) (cm⁻¹): (C-H aromatik) 3435, 3057; (C-H alifatik) 2924, 2852; (C-C) 2182; (C=C aromatik) 1620, 1519, 1466, 1435; (2,1,3 benzotiazole band) 1376, 1348 (shin, synth. Metals, 162, 768-774 (2012)).

5.2.2.4. Fenilen –etilen-2,1,3-benzotiazol kopolimer (PPE-BT) sentezi

1,4-bis(dodeksiloksi)-2,5-dietinilbenzen (15) (0.5 gr, 1.011 mmol) ve 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiazole (7) (0.392 gr, 1.011 mmol) kuru toluen içerisinde çözüldü. 30

Her dakika azot gazı geçirildi. Reaksiyon ortamına sırası ile PPh_3 (0.133 gr, 0.505 mmol), CuI (0.0193 gr, 0.101 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.117 gr, 0.101 mmol) eklendi. Reaksiyona azot gazı altında, 65°C de, 24 saat devam edildi. Reaksiyon oldukça viskoz ve floresans görünmekteydi. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra metanol içerisinde çöktürüldü. Çöken katı süzüldü, metanol ile yıkandı. Polimer içerisinde kalan oligomerleri ayırmak için metanol ile ikinci bir çöz-çöktür yapıldı. Çöken katı tekrar süzüldü. Kahverengindeki katı polimer vakum etüvünde kurutuldu. Verim %18.37 (0.122 gr).

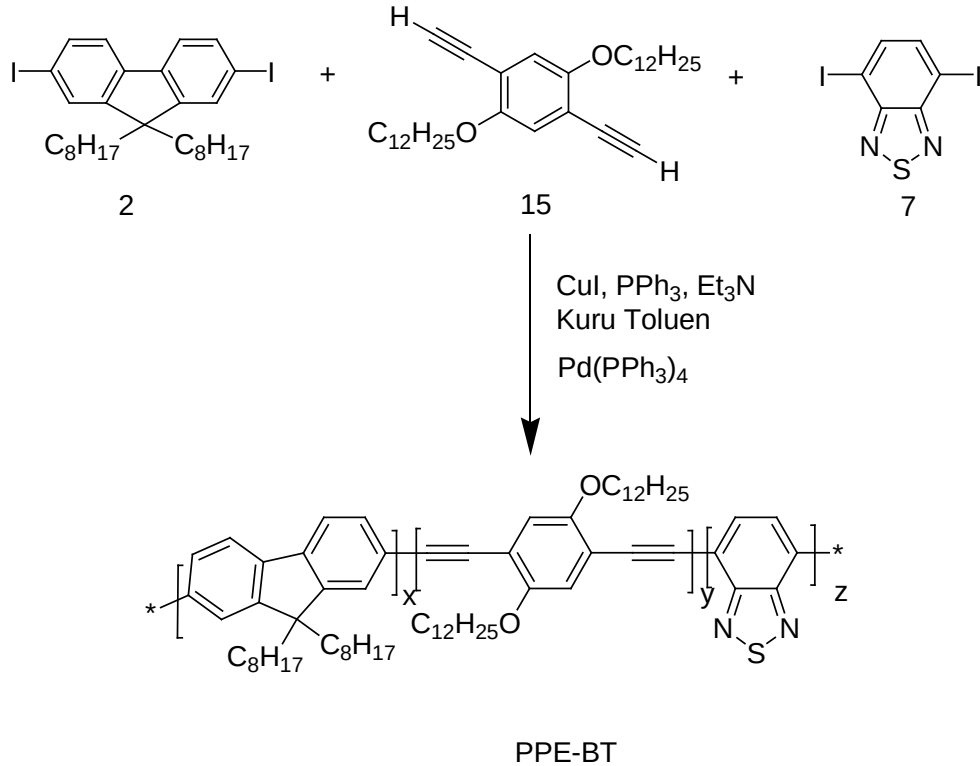


Şekil 5.19. Fenilen –etilen-2,1,3-benzotiazol kopolimer (PPE-BT) sentez yöntemi

$^1\text{H-NMR}$ δ_{H} : (CDCl_3 , 500 MHz) 7.73 (0.83H, brs, , Ar-H), 7.62-7.58 (1.16H, m, Ar-H), 7.50-7.38 (1.36, m, Ar-H), 7.11 (1.07 H, , Ar-H)brs, 4.07-3.96 (3.62H, m, OCH_2), 1.86 (3H, m, CH_2), 1.54-1.51 (6.61H, m, CH_2), 1.17 (29.73H, brs, CH_2), 0.80 (6.53H, t, J 15.0 Hz, CH_3); FT-IR (KBr) (cm^{-1}): (C-H aromatik) 3435; (C-H alifatik) 2920, 2850; (C-C) 2202.6; (C=C aromatik) 1616, 1557.6, 1507.9; 1486.0, 1415.6(2,1,3 benzotiazole band) 1557, 1386, 1340; (C-O) 1216.

5.2.2.5. Fluoren-Fenilen-2,1,3-benzotiazol kopolimer (FFB) sentezi

1,4-bis(dodeksiloksi)-2,5-dietinilbenzen (15) (0.250 gr, 0.505 mmol), 2,7-diiodo-9,9-dioktil-9H-fluoren (2) (0.162 gr, 0.253 mmol), 4,7-diiodobenzo[c][1,2,5]tiadiazol (7) (0.098 gr, 0.253 mmol) kuru toluen (15), kuru trietilamin (7.5 ml) içerisinde çözüldü. 30 dakika azot gazı geçirildi. . Reaksiyon ortamına sırası ile CuI (0.0096 gr, 0.0505 mmol), Pd(PPh₃)₄ (0.0583 gr, 0.0505 mmol) eklendi. Reaksiyona azot gazı altında, 65 °C' de, 48 saat devam edildi. Reaksiyon oldukça viskoz ve floresans görünmekteydi. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra metanol içerisinde çöktürüldü. Çöken katı süzüldü, metanol ile yıkandı. Polimer içerisinde kalan oligomerleri ayırmak için metanol ile ikinci bir çöz-çöktür yapıldı. Çöken katı tekrar süzüldü. Kırmızı katı vakum etüvünde kurutuldu. Verim % 67.8 (0.358 gr).



Şekil 5.20. Fluoren-Fenilen-2,1,3-benzotiazol kopolimer (FFB) sentez yöntemi

¹H-NMR δ_H: (CDCl₃, 500 MHz) 7.75-7.73 (1.7H, m, Ar-H), 7.65-7.58 (2.36H, m, Ar-H), 7.48-7.30 (4.36H, m, Ar-H), 7.11- 7.01 (2.02, d, Ar-H), 4.04 (3.9H m, OCH₂), 1.86 (4.71H, m, CH₂), 1.52 (7.15H, brs, CH₂), 1.40-1.36 (5.48H, m, CH₂), 1.17 (37.33H, brs, CH₂), 1.08-0.96 (9.63H, m, CH₂), 0.80 (11.96H, m, J 15.0 Hz, CH₃); FT-IR (KBr) (cm⁻¹): (C-H aromatik) 3435; (C-H alifatik) 2923, 2851;

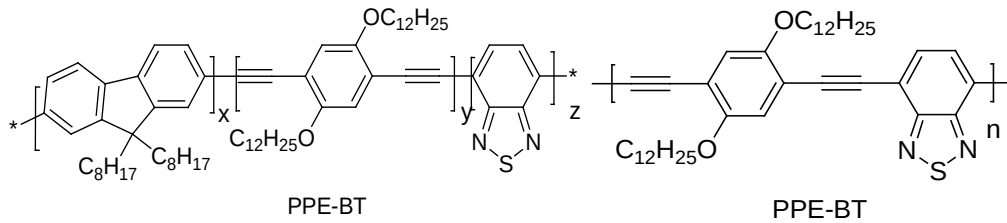
(C≡C) 2202; (C=C aromatik) 1601, 1504, 1465, 1412; (2,1,3 benzotiazole bandı) 1558, 1378; (C-O) 1216.

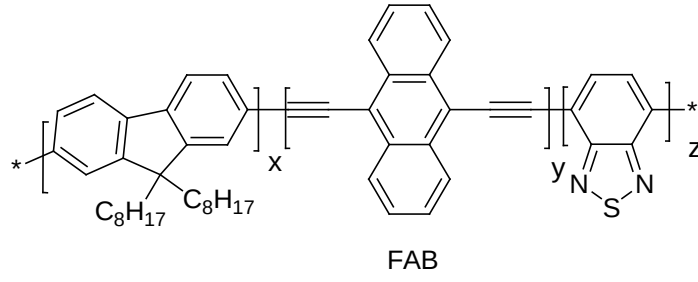
6. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

6.1. Giriş

Polifluorenler tek başına kullanıldıklarında yüksek yük taşıyıcı mobilitesine(Fong H.H., 2006)(Scherf U., 2002), iyi işlenebilirliğe ve yüksek soğurma katsayısına sahip oldukları bilinmektedir. Benzotiazoller ise iyi akseptör özelliğine sahiptirler, yüksek termal kararlılıkları vardır ve özellikle düşük band aralıklı polimer elde etmek için kullanılırlar. Benzotiazoller güçlü quinoid yapıya sahip olduklarından elde edilen kopolimerin daha kararlı olmasını sağlarlar (Karıkonu M., 1995). Antrasen; üç fenil halkası içeren doğrusal bir molekül olup termal ve elektrokimyasal kararlılığa sahip olması ile uzun süredir organik yarı iletkenler alanında araştırma konusu olmuştur (Vellis ve ark. 2009). Antrasen içeren polimerlerin umut verici özellikleri literatürde yer alan çalışmalarda da gözlenmektedir (Güneş S., 2010). İletken polimerin bir üyesi olan poliarilasetilen ailesi son zamanlarda özellikle değiştirilebilir molekül orbital enerjilerinden ve termal kararlılığından dolayı dikkat çekmişlerdir (Meng Q., 2009).

Bu çalışmada organik güneş pillerinde kullanılacak olan donor- akseptör tipli fluoren, antrasen, benzotiazol, fenil içeren FAB, PPE-BT, FPB kopolimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu hedeflenmiştir



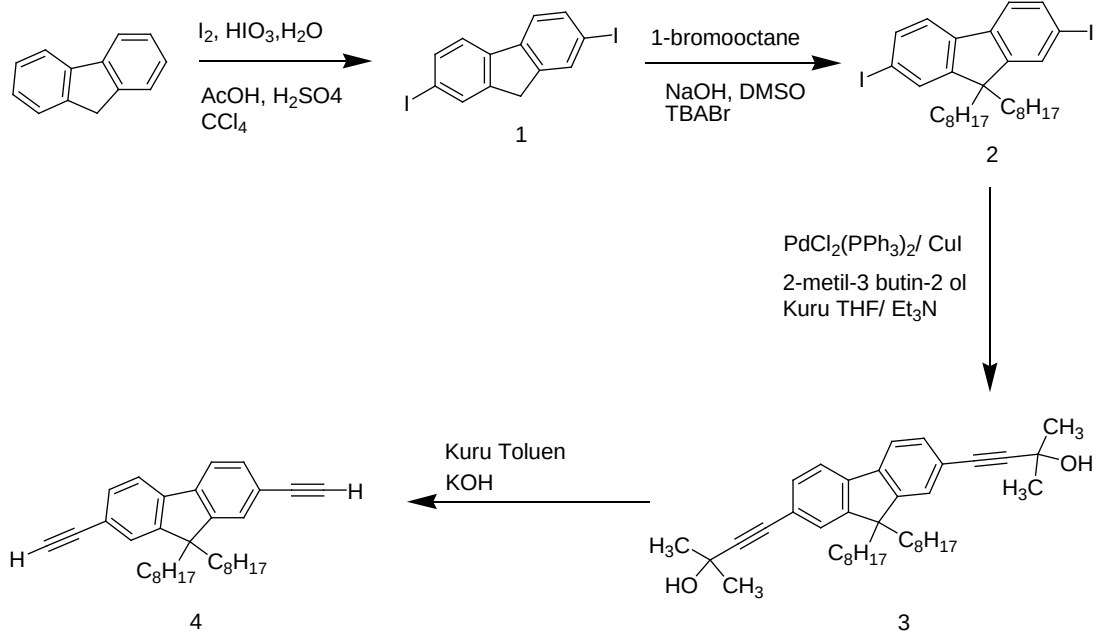


Şekil 6.1.Sentezi hedeflenen polimer yapıları

6.2. Yapısal Karakterizasyon

6.2.1. 2,7-Diethinil-9,9-dioktil-9H-fluoren (4), 2,7-diiodo-9,9-dioktil-9H-fluoren (2) Monomerlerinin Sentezi ve Yapısal Karakterizasyonu

FAB1, FAB2 VE FAB3 kopolimerinin sentezinde kullanılan 2 ve 4 nolu monomerlerinin kimyasal sentezi aşağıdaki yol (şekil 6.2) izlenerek gerçekleştirilmiştir.

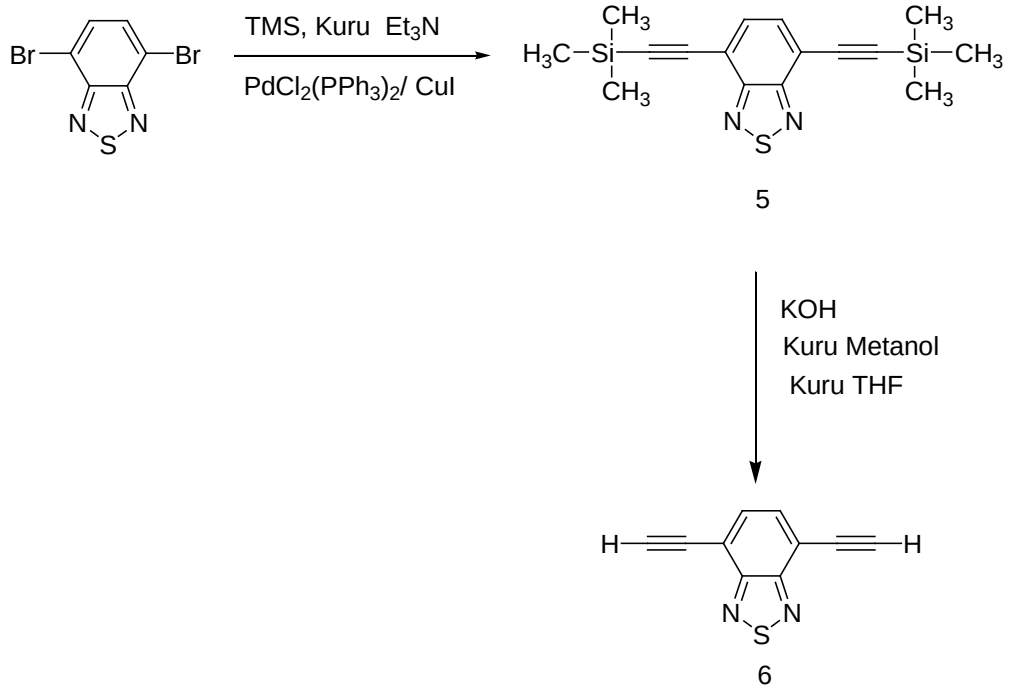


Şekil 6.2. 2,7-Diethinil-9,9-dioktil-9H-fluoren (4), 2,7-diiodo-9,9-dioktil-9H-fluoren (2) Monomerlerinin Sentezi yöntemi

1, 2, 3 ve 4 nolu monomerlerin sentezi için sırasıyla iyotlama, alkilasyon, sonogashira kenetlenmesi ve protonlama reaksiyon yöntemleri kullanılmıştır. Monomerlerin karakterizasyonları ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, FT-IR (EK A) ve LC-TOF-MS(ESI) ile yapılmıştır. Elde edilen 2 ve 4 nolu monomerlerinin ^1H -NMR spektrumları incelendiğinde; 2 no'lu monomer için en karakteristik pik olarak 1.90-1.87, 1.25-1.04, 0.83, 0.58-0.55 ppm deki alkil grubuna ait pikler gözlenmektedir. Ayrıca 1 nolu monomerin CH_2 grubuna ait 3.84 ppm deki singlet pikin kaybolduğu görülmektedir. 4 no'lu monomer için gözlenen en karakteristik pikler 3.16 ppm deki asetenilik ($\text{HC}\equiv\text{CH}$) grubu ve 1.96-1.93, 1.24-1.03, 0.83, 0.58 ppm deki alkil grubuna ait olan piklerdir. Monomerlerin karakterizasyonu için ^1H -NMR spektrumları ile birlikte FT-IR spektrumlarından da yararlanılmıştır. 4 no'lu monomerin FT-IR spektrumu (Şekil A.2) incelendiğinde yapının oluştuğunu gösteren karakteristik pikler 3281 cm^{-1} ($\text{HC}\equiv\text{CH}$) alkin grubu ve 2102 cm^{-1} de ($\text{C}\equiv\text{C}$) asetilen gruplarıdır.

6.2.2. 4,7-Dietinilbenzo[c][1,2,5]tiadiazol (6) monomerinin sentezi ve yapısal karakterizasyonu

FAB3 polimerinin sentezinde kullanılan 6 no'lu monomerin sentezi için aşağıdaki yol (Şekil 6.3) izlenmiştir.

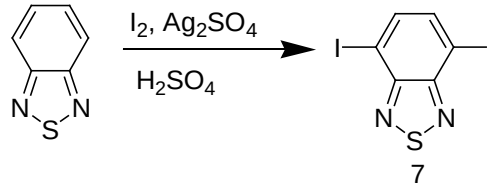


Şekil 6.3. 4,7-Dietinilbenzo[c][1,2,5]tiadiazol (6) monomerinin sentez yöntemi

5 ve 6 nolu monomerlerinin sentezinde sırası ile Sonogashira kenetlenmesi ve protonlama reaksiyon yöntemleri kullanılmıştır. Monomerlerin reaksiyon takipleri H-NMR, C- NMR ve FT-IR (EK A) teknikleri ile yapılmıştır. Ayrıca LC-TOF-MS(ESI) tekniği de kullanılmıştır. Elde edilen 6 no'lu monomer için ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde en karakteristik pik olarak 3.69 ppm'deki asetenilik (HC HC) gruba ait olan singlet pik görülmektedir. Bir önceki aşamada kullanılan 5 no'lu maddenin uç gruplarında yer alan CH_3 gruplarına ait 0.25 ppm'deki 18 protonun olmadığı görülmektedir. 6 no'lu monomerin FT-IR spektrumu (Şekil A.3) incelendiğinde yapının oluştuğunu gösteren karakteristik pikler 3276 cm^{-1} (HC CH) alkin grubu ve 2107 cm^{-1} de (C C) asetilen gruplarıdır.

6.2.2. 4,7-Diiodobenzo[c][1,2,5]tiadiazol (7) monomerinin sentezi ve yapısal karakterizasyonu

FAB1 ve FAB2 kopolimerlerinin sentezinde kullanılacak olan 7 no'lu monomerin sentezinde Şekil 6.4 de'ki yol izlenmiştir.

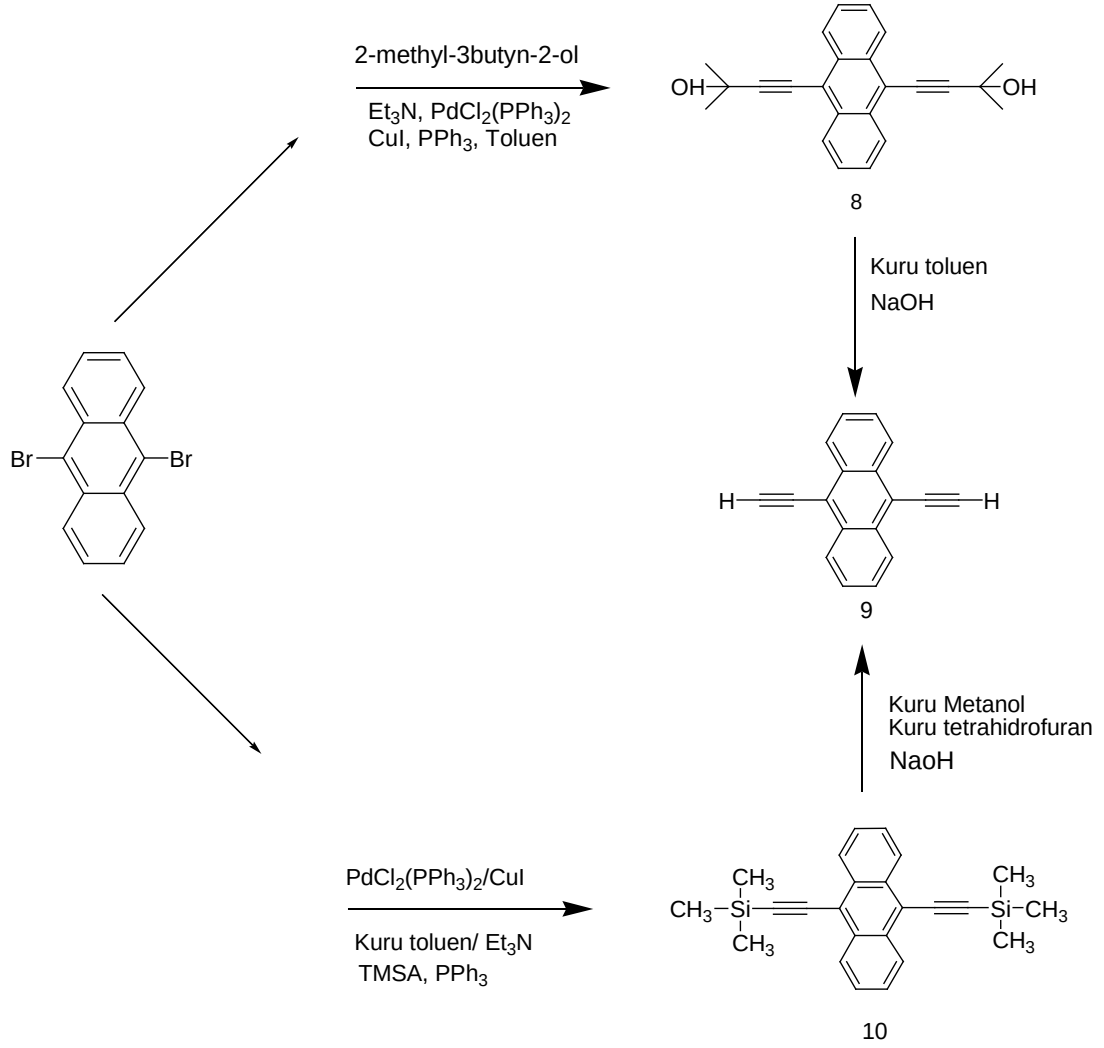


Şekil 6.4. 4,7-Diiodobenzo[c][1,2,5]tiadiazol (7) monomerinin sentez yöntemi

7 no'lu monomerin sentezinde iyotlama reaksiyon yöntemi kullanılmıştır. 7 no'lu monomerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde aromatik halka üzerindeki iki protonun 7.81 ppm de tek bir pik verdiği görülmektedir. Ayrıca molekül ağırlığı LC-TOF-MS(ESI) ile tayin edilerek (m/z :206.9902 [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$) bulunmuştur.

6.2.3. 4,4'-(Anthracen-9,10-diil)bis(2-metil but-3-in-2-ol) (8), 9,10-Dietinilantracen (9), 9,10-bis(trimetilsili)etinin)antracen (10) monomerinin sentezi ve yapısal karakterizasyonu

FAB1, FAB2 kopolimerlerinin sentezinde kullanılacak olan 8 ve 10 no'lu monomerlerin sentezinde Şekil 6.5 deki yol izlenmiştir.



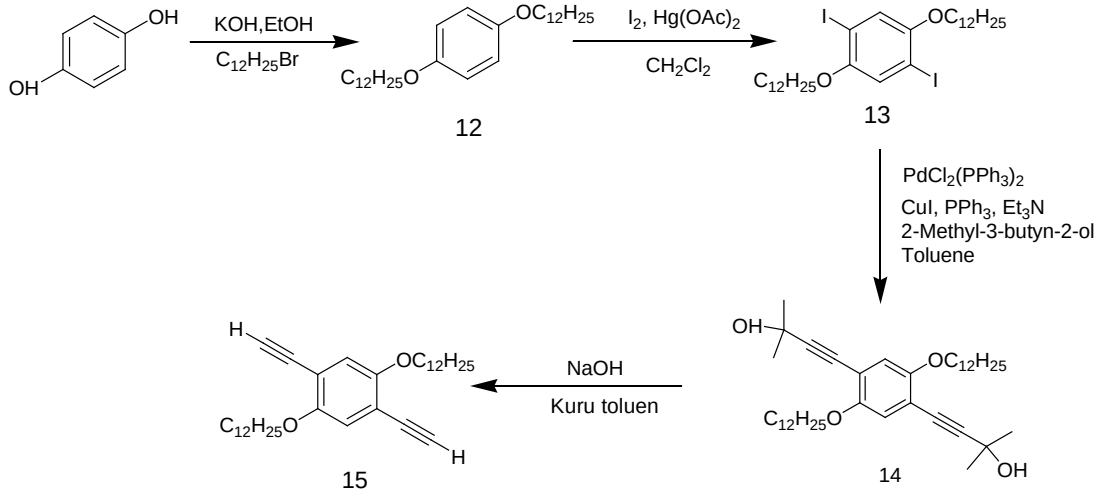
Şekil 6.5. 4,4'-(Anthracen-9,10-diil)bis(2-metil but-3-in-2-ol) (8), 9,10-Dietinilantracen (9), 9,10-bis(trimetilsili)etinil)antracen (10) monomerinin sentez yöntemi

9,10-Dibromoantracen'in Sonogoshira kenetlenmesi reaksiyonu sonucu 8 ve 10 no'lu monomerler elde edilmektedir. 8 no'lu monomerin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde CH_3 grubuna ait üç protonun 1.85 ppm'de tek bir pik verdiği görülmektedir. Ayrıca monomerin FT-IR (Şekil A.5) spektrumu incelendiğinde bu bileşiğin oluştuğu 3358.6 cm^{-1} hidroksil (OH) ve 2218.9 cm^{-1} de (C $\equiv$ C) asetilen piklerinden anlaşılmaktadır. FAB polimerleri için kullanılması düşünülen 9 no'lu monomerin sentezi 8 ve 10 no'lu monomerlerden çıkılarak iki farklı yöntemle yapılmıştır. Fakat elde edilen ürünün verimi oldukça düşük olduğu ve kararlı olmadığı için çok çabuk bozunmaktadır. Bu yüzden sadece ^1H -NMR Spektrumu

alınabilmiş ve içerisinde safsızlık olduğu tespit edilmiştir. 10 no'lu monomer için ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde en karakteristik pik olarak silisyum (Si) atomuna bağlı metil (CH_3) grubuna ait on sekiz protonun 0.35 ppm de tek bir pik verdiği görülmektedir. Ayrıca monomerin FT-IR (Şekil A.6) spektrumu incelendiğinde yapının oluştuğuna dair karakteristik pik 2124 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$) asetilen grubu pikleridir.

6.2.4. 1,4-bis(dodeksiloksi)-2,5-dietinilbenzen (15) monomerinin sentezi ve yapısal karakterizasyonu

PPE-BT, FPB kopolimerleri için kullanılacak olan 15 no'lu monomerin sentezinde Şekil 6.6 daki yol izlenmiştir.



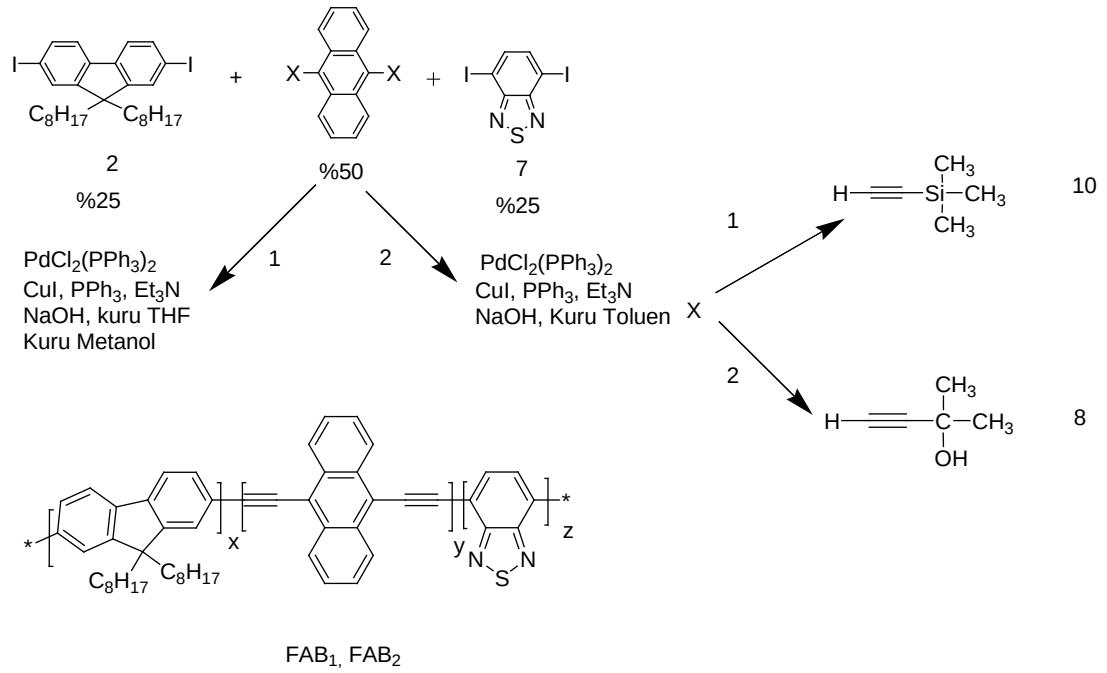
Şekil 6.6. 1,4-bis(dodeksiloksi)-2,5-dietinilbenzen (15) Monomerinin Sentezi

Dört adımdan oluşan 15 no'lu monomerin sentezi için sırasıyla, alkilasyon, iyotlama, sonogoshira kenetlenmesi ve son olarak da protonlama reaksiyonları yapılmıştır. Monomerlerin kimyasal karakterizasyonları ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve FT-IR, LC-TOF-MS(ESI) ile yapılmıştır. Elde edilen 15 no'lu monomerin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde asetilen grubuna ($\text{HC}\equiv\text{CH}$) ait olan 3.3 ppm iki protonun 3.3 ppm

tek bir pik verdiği görülmektedir. 15 no'lu monomerin FT-IR spektrumu (Şekil A.7) incelendiğinde yapının oluştuğunu gösteren karakteristik pikler 3285.7 cm^{-1} alkin ($\text{C}\equiv\text{H}$) grubu, 2106 cm^{-1} asetilen ($\text{C}\equiv\text{C}$) grubu ve 1218 cm^{-1} de C-O bağına ait olan gruplardır.

6.2.5. Fluoren-Antrasen-2,1,3-benzotiazol FAB1 ve FAB2 kopolimerlerinin sentezi ve yapısal karakterizasyonu

FAB1 ve FAB2 sentezinde Şekil 6.7 deki yol izlenmiştir.



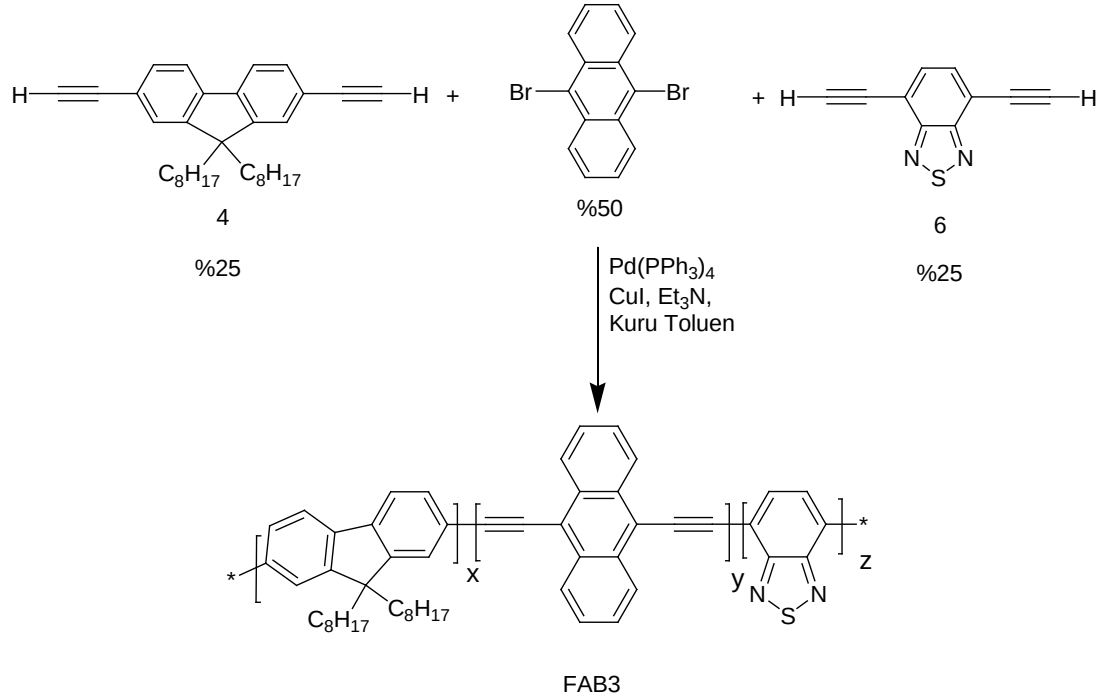
Şekil 6.7. Fluoren-Antrasen-2,1,3-benzotiazol FAB1 ve FAB2 kopolimerlerinin yöntemi

FAB kopolimerlerinin sentezinde 9,10-dietinilantrasen (9) monomerinin kullanılması hedeflenmiştir. Fakat yapılan deneyler sonucunda elde edilen sarı renkteki 9 no'lu bileşiğin verimi oldukça düşük ayrıca hava ve ışık ortamında kararlı olmadığı için çok çabuk bozunmaktadır ve rengi kararmaktadır. Bu nedenden dolayı sadece ^1H -NMR spektrumu alınabilmektedir ancak içerisinde safsızlık olduğu tespit edilmiştir.

9 no'lu bileşiğin saf olarak elde edilememesi sonucu 8 ve 10 no'lu maddelerin aynı reaksiyon ortamında protonlanması sonucu polimerizasyona devam edilmiştir. FAB kopolimerinin sentezi için uç grupları farklı iki farklı kimyasal kullanılmıştır. Bu iki farklı kimyasalın kullanılması sonucu elde edilen kopolimerler FAB1 ve FAB2 olarak adlandırılmıştır. Elde edilen FAB1 kopolimerinin FT-IR (Şekil A.8) spektrumuna bakıldığında kopolimerin oluştuğunu gösteren karakteristik pikler, 2182.1 cm^{-1} alkin ($\text{C}\equiv\text{C}$) grubu ve $1390.0, 1357.8\text{ cm}^{-1}$ 2,1,3 benzotiadiazol bağına ait olan piklerdir. Polimerin ^1H - NMR spektrumu (Şekil B.1) incelendiğinde, 2.1- 0.7 ppm arasında alifatik bölgeye ait pikler gözlenmektedir. 8.94- 7.30 ppm arasında aromatik halkaya ait pikler gözlenmektedir. FT-IR spektrumunda 3300 cm^{-1} de oluşması beklenen alkin ($\text{HC}\equiv\text{HC}$) grubuna ait pik gözlenmemiştir. Böylece kopolimerin uç gruplarında, 9,10-bis(trimetilsili)etininil)antrasen monomerinin polimer içerisinde ki %50 lik stokiyometrik oranını göz önünde bulundurursak, trimetilsili-etininil olduğunu söyleyebiliriz. Ayrıca yapının ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde 0.37 ppm deki çok az belirgin singlet pikinde polimer zincirinin trimetilsili-etininil olan uç gruplarından geldiğini söyleyebiliriz. FAB2 kopolimerinin FT-IR (Şekil A.9) spektrumu incelendiğinde kopolimerin oluştuğunu gösteren karakteristik pikler 2180 cm^{-1} alkin ($\text{C}\equiv\text{C}$) grubu ve $1599, 1376\text{ cm}^{-1}$ 2,1,3 benzotiazole bağına ait olan gruplardır. ^1H -NMR spektrumu (Şekil B.2) incelendiğinde 2.1- 0.7 ppm arasında alifatik bölgeye ait pikler gözlenmektedir. 8.94- 7.40 ppm arasında 16 protona ait pikler gözlenmektedir. FT-IR spektrumunda 3300 cm^{-1} oluşması beklenen alkin ($\text{HC}\equiv\text{HC}$) grubuna ait pik gözlenmemiştir. Böylece kopolimerin uç gruplarında, 4,4'-(antrasen-9,10-diil)bis(2-metilbut-3-in-2-ol) monomerinin polimer içerisinde ki %50 lik stokiyometrik oranını göz önünde bulundurursak, 2-metil-3-butin-2-ol olduğunu söyleyebiliriz.

6.2.6. Fluoren-Antrasen-2,1,3-benzotiazol FAB3 kopolimerinin sentezi ve yapısal karakterizasyonu

FAB3 kopolimerinin sentezinde Şekil 6.8 deki yol izlenmiştir.

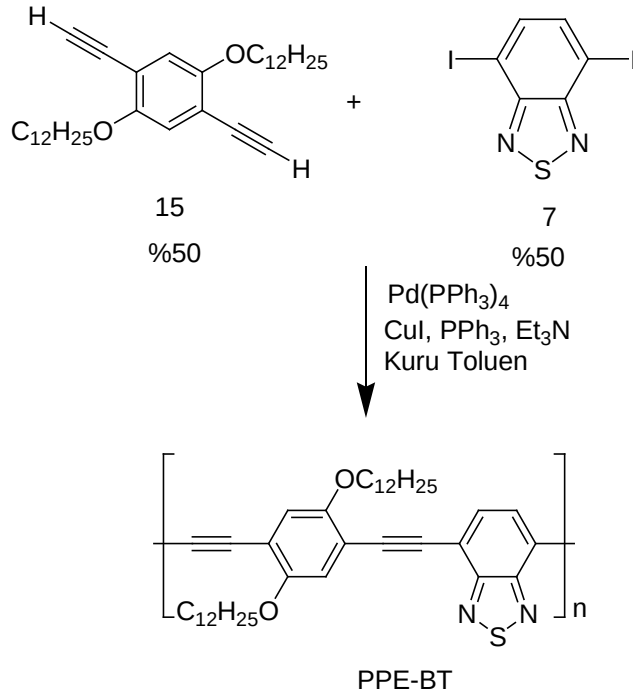


Şekil 6.8. Fluoren-Antrasen-2,1,3-benzotiazol FAB3 kopolimerinin sentez yöntemi

FAB3 kopolimerinin FT-IR (Şekil A.10) spektrumu incelendiğinde kopolimerin oluştuğunu gösteren karakteristik pikler 2182 cm^{-1} alkin ($\text{C}\equiv\text{C}$) grubu ve 1376 , 1348 cm^{-1} 2,1,3 benzotiazole bağına ait gruplardır. $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (Şekil B.3) incelendiğinde $2.1-0.7\text{ ppm}$ arasında alifatik bölgeye ait pikler gözlenmektedir. $8.96-7.40\text{ ppm}$ arasında aromatik halkaya ait pikler gözlenmektedir. FT-IR spektrumu incelendiğinde spektrumunda 3300 cm^{-1} oluşması beklenen alkin ($\text{HC}\equiv\text{HC}$) grubuna ait pik gözlenmemiştir. Böylece kopolimerin uç gruplarında, 9, 10- dibromoantrasen monomerinin polimer içerisinde ki %50 lik stokiyometrik oranını göz önünde bulundurursak, bromun bulunduğunu söyleyebiliriz.

6.2.7. Fenilen –etilen-2,1,3-benzotiazol (PPE-BT) kopolimerinin sentezi ve yapısal karakterizasyonu

PPE-BT Kopolimerine ait sentez yöntemi Şekil 6.9 daki gibidir.

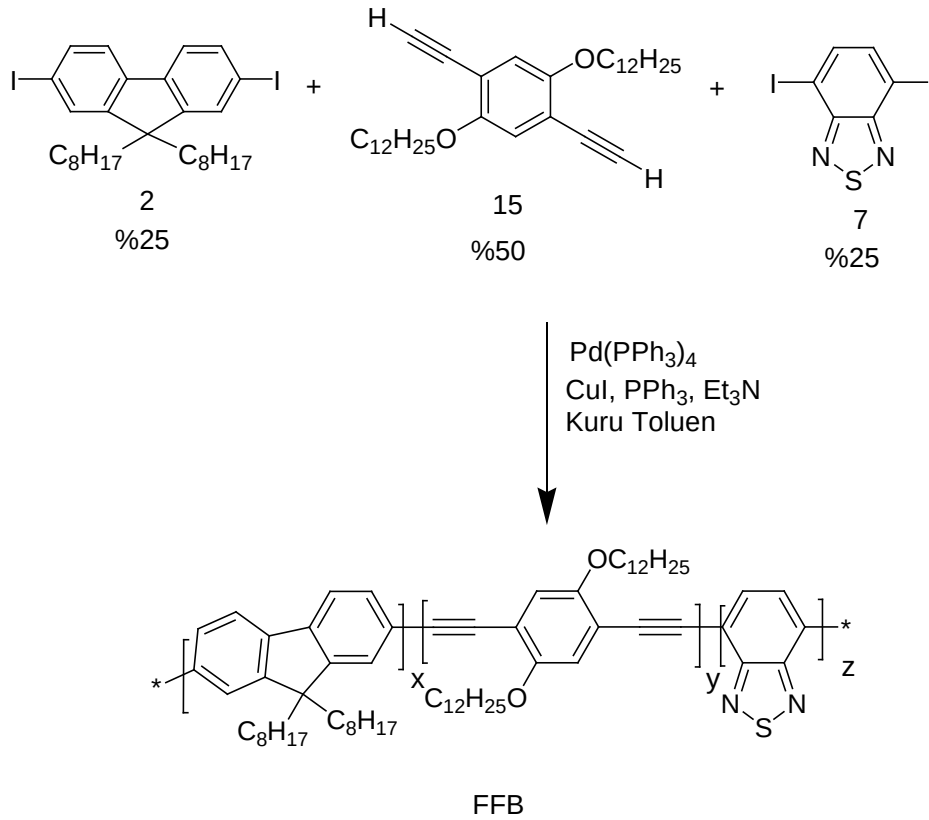


Şekil 6.9. Fenilen –etilen-2,1,3-benzotiazol (PPE-BT) kopolimerinin sentez yöntemi

PPE-BT kopolimerinin FT-IR (Şekil A.11) spektrumu incelendiğinde kopolimerin oluştuğuna gösteren karakteristik pikler 2202.6 cm^{-1} alkin (C $\equiv$ C) grubu, 557, 1386, 1340 cm^{-1} benzotiazole bandına ve 1216 cm^{-1} C-O grubuna ait olan piklerdir. ^1H -NMR spektrumu (Şekil B.4) incelendiğinde 4.07-3.95 ppm arasında OCH_2 grubundaki 4 protona ait olan multipl pik gözlenmektedir. 7.73-7.11 ppm arasında aromatik halkadaki 4 protona ait pikler gözlenmektedir. 1.88-0.78 ppm arasında alkil zincirinde bulunan 46 protona ait pikler gözlenmektedir. Ayrıca polimerin çıkış bileşiği olan 15 numaralı monomere ait 3.33 ppm’ de gözlenen uç alkin grubunu temsil eden (HC $\equiv$ HC) singlet pikin kaybolduğunu görmekteyiz. FT-IR spektrumunda 3300 cm^{-1} oluşması beklenen alkin (HC $\equiv$ HC) grubuna ait pik gözlenmemiştir. Böylece kopolimerin uç gruplarında iyot bulunduğunu söyleyebiliriz.

6.2.8. Fluoren-Fenilen-2,1,3-benzotiazol (FFB) kopolimerinin sentezi ve yapısal karakterizasyonu

FFB kopolimerine ait sentez yöntemi Şekil 6.10 daki gibidir.

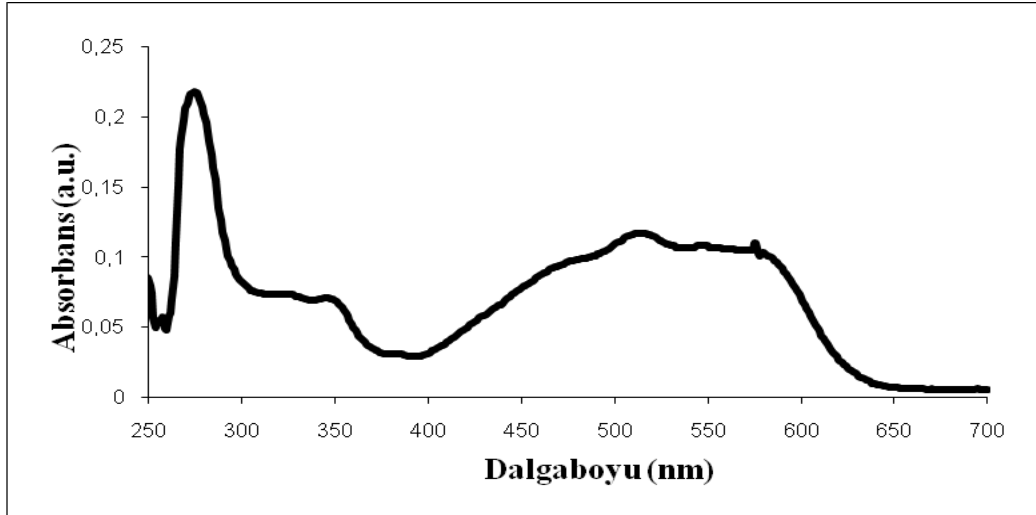


Şekil 6.10. Fluoren-Fenilen-2,1,3-benzotiazol (FFB) kopolimerinin sentez yöntemi

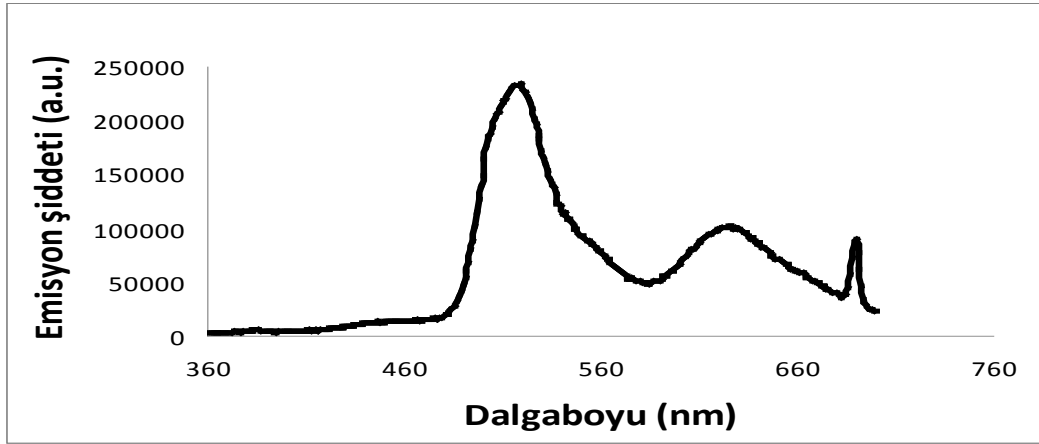
FFB kopolimerinin FT-IR (Şekil A.12) spektrumu incelendiğinde kopolimerin oluştuğuna dair en karakteristik pikler 2202 alkin (C≡C) grubu 1558 cm⁻¹ 2,1,3 benzotiazole bandı ve 1216 cm⁻¹ C-O grubuna ait olan gözlenen piklerdir. ¹H-NMR spektrumu (Şekil B.5) incelendiğinde 4.04-4.02ppm arasında OCH₂ grubundaki 4 protona ait olan multipler pik gözlenmektedir. 1.86-0.74 ppm arasında alkil zincirinde bulunan 84 protona ait pikler gözlenmektedir. 7.75-7.01 ppm arasında aromatik bölgede 10 protona ait pikler gözlenmektedir. Ayrıca polimerin çıkış bileşiği olan 15 numaralı monomere ait 3.33 ppm’ de gözlenen uç alkin grubunu temsil eden (HC≡C)singlet pikin kaybolduğunu görmekteyiz. FT-IR spektrumunda görülmesi beklenen uç alkin (HC≡C) grubuna ait 3300 cm⁻¹ deki pik gözlenmemiştir. ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde ise 4-3ppm arasında uç alkin grubuna ait zayıf singlet protonluk pik görülmemektedir. Böylece kopolimerin uç gruplarında iyot bulunduğunu söyleyebiliriz.

6.3. FAB, PPE-BT, FFB Kopolimerlerin Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

Sentezlenen FAB, PPE-BT, FFB kopolimerlerin fotofiziksel karakterizasyonu Uv-vis absorpsiyon ve floresans teknikleri ile yapılmıştır. Bu karakterizasyon yöntemleri ile donör (antrasen) ve akseptör (fluoren, benzotiazdiazol) birimleri arasında, elektron ve enerji transfer etkinliklerini açıklamaya yardımcı olmuştur. Absorbans değerleri 10^{-4} mol/L kloroform çözücüsü içerisinde, mor ötesi- görünür bölge (UV-Vis) spektrofotometresi kullanılarak tayin edilmiştir. Kopolimerlerin emisyon spektrumları kloroform çözücüsü içerisinde farklı dalga boyarında uyarılarak alınmıştır. FAB1 kopolimerin π - π^* geçişlerindeki maksimum absorpsiyon 275, 350, 517 ve 576 nm’ de gözlenmektedir. Kloroform solüsyonundaki polimer 345 nm’de uyarıldığı zaman 519 ve 626 nm aralığında emisyon vermektedir.

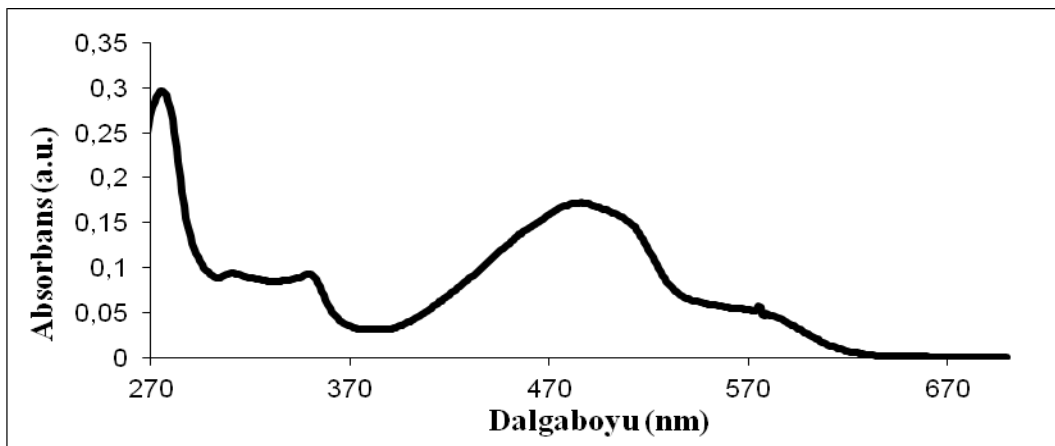


Şekil 6.11. FAB1 kopolimerin CHCl_3 içerisinde alınmış UV-Vis absorpsiyon spektrumu

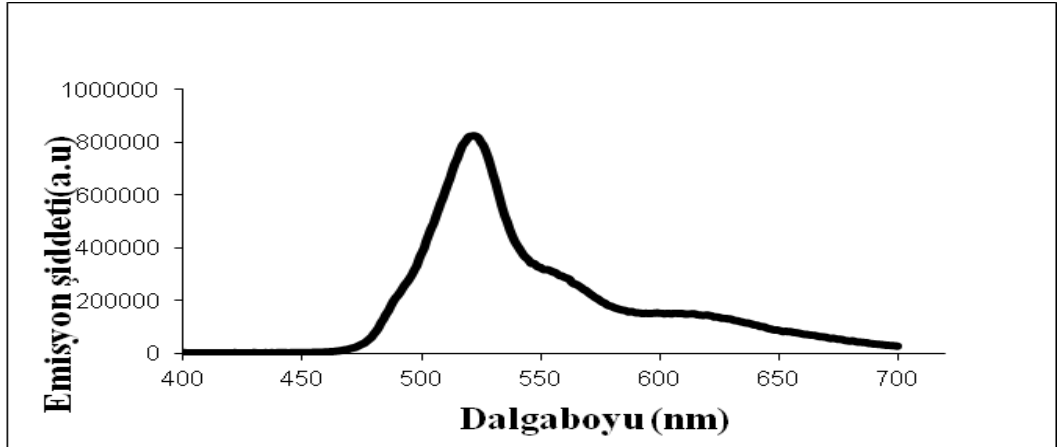


Şekil 6.12. FAB1 kopolimerin CHCl_3 içerisinde alınmış emisyon spektrumu

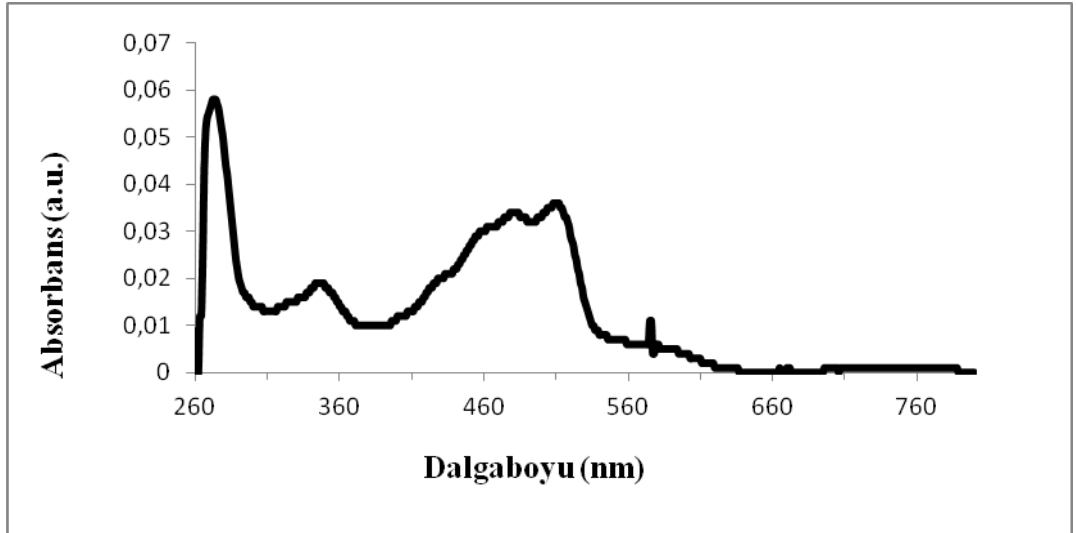
FAB2 kopolimerin π - π^* geçişlerindeki maksimum absorpsiyon 276, 351, 489 ve 575 nm' de gözlenmektedir. Kloroform çözeltisindeki polimer 356 nm'de uyarıldığı zaman 522 ve 606 nm'de emisyon vermektedir. FAB3 kopolimerin π - π^* geçişlerindeki maksimum absorpsiyon 276, 352, 513 ve 576 nm' de gözlenmektedir. Kloroform solüsyonundaki polimer, 345 nm'de uyarıldığı zaman 516 ve 620 nm aralığında emisyon vermektedir. Donor- Akseptör- Donor şeklinde sentezi tasarlanan FAB1-2-3 kopolimerlerin vermiş oldukları emisyon bandlarına bakılarak, antrasen molekülünün elektron salıcı özelliğinin etkisi ile kayma yaparak kırmızı bölgede emisyon verdiği gözlenmektedir.



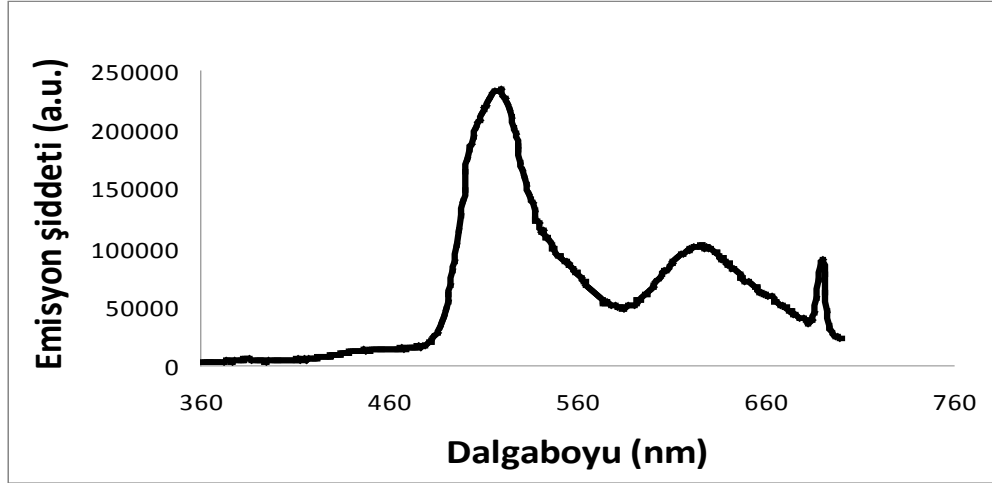
Şekil 6.13. FAB2 kopolimerin CHCl_3 içerisinde alınmış UV-Vis absorpsiyon spektrumu



Şekil 6.14 FAB2 kopolimerin CHCl_3 içerisinde alınmış emisyon spektrumu

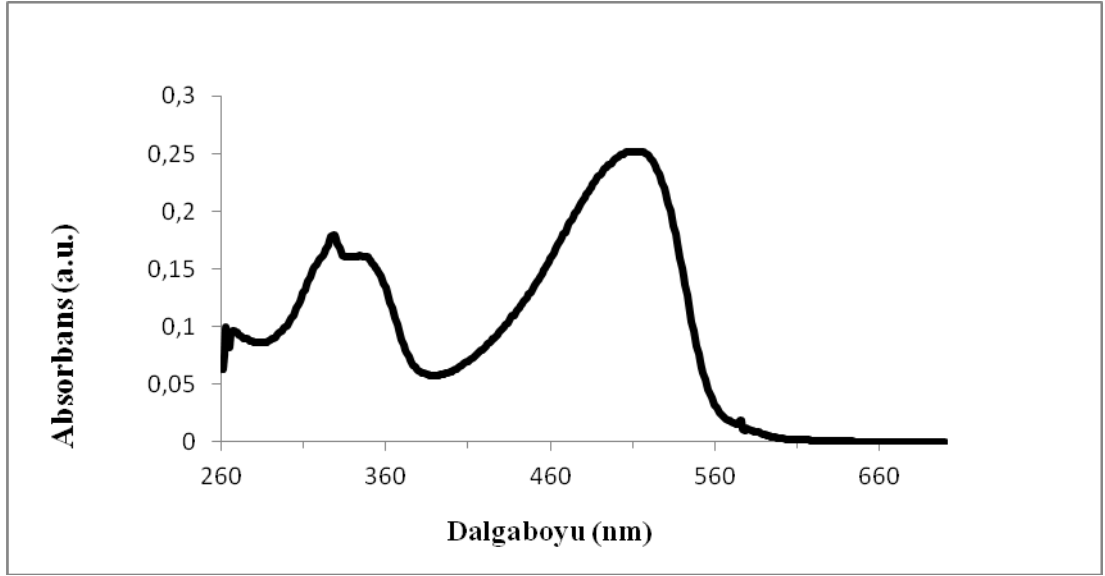


Şekil 6.15. FAB3 kopolimerin CHCl_3 içerisinde alınmış UV-Vis absorsiyon spektrumu

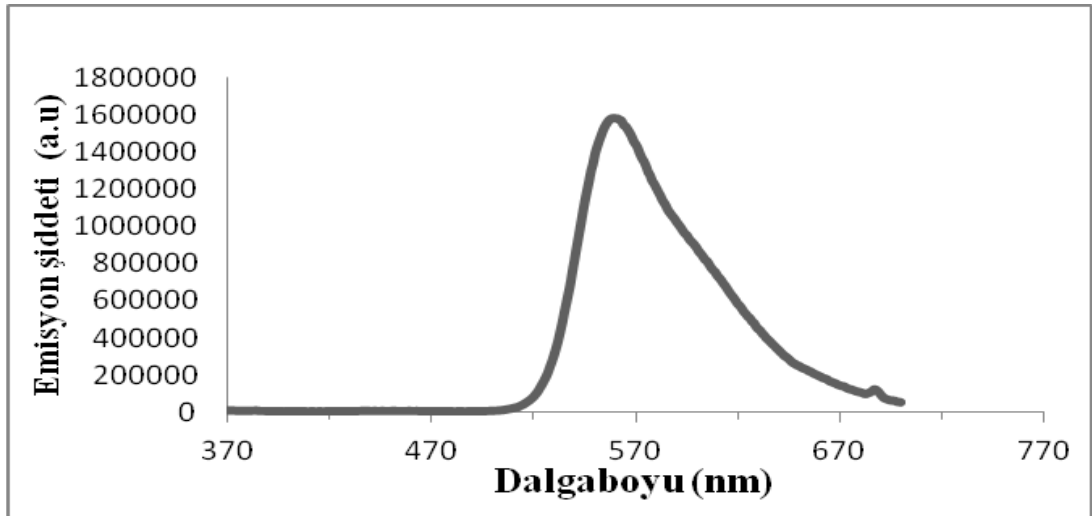


Şekil 6.16. FAB3 kopolimerin CHCl₃ içerisinde alınmış emisyon spektrumu

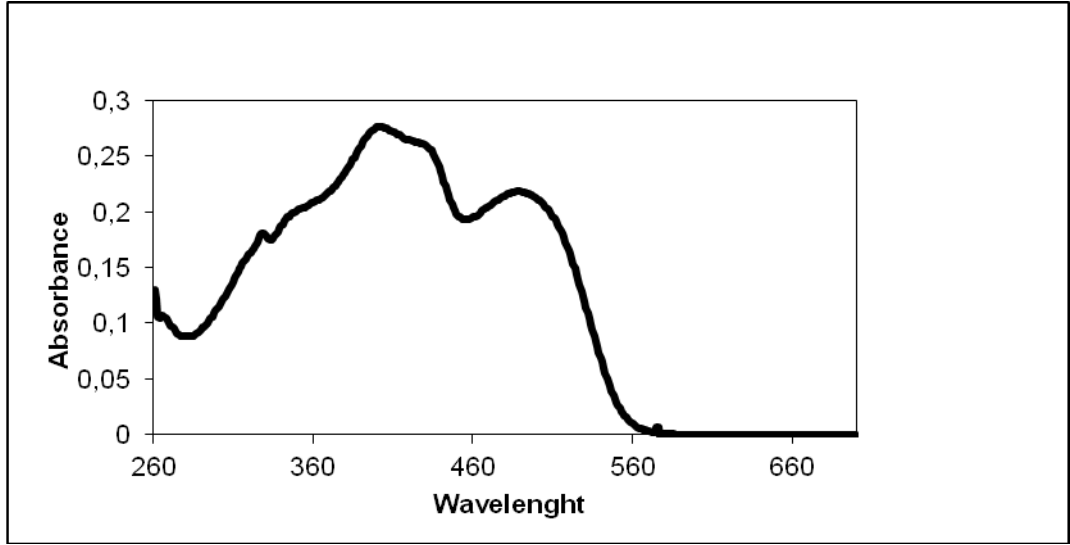
PPE-BT kopolimerin π - π^* geçişlerindeki maksimum absorpsiyon 268, 329 ve 515 nm'de gözlenmektedir. Kloroform çözücüsündeki polimer 344 nm'de uyarıldığı zaman 559 nm'de maksimum emisyon vermektedir. Emisyon bandı absorpsiyon bandından daha dardır. Fenilen-etilen ve benzothiazole oranları %50 eşit olduğu bu polimerde fenilen-etilen birimin uyarılma enerjisinin benzothiazole birimine oldukça yüksek verimlerle geçtiği düşünülmektedir. Enerji transferi donör özellik gösteren fenilen-etilen biriminden akseptör özellik gösteren benzotiadiazol birimine doğru olduğu gözlenmektedir. Böylece yapı batokromik kayma yaparak kırmızı bölgede emisyon verdiği gözlenmektedir. FFB kopolimerin π - π^* geçişlerindeki maksimum absorpsiyon 268, 329,404 ve 493 nm' de gözlenmektedir. Kloroform çözücüsündeki polimer 329 nm' de uyarıldığı zaman 562 nm' de maksimum emisyon vermektedir. FFB polimer zinciri yapısı donör birimi olarak fenilen-etilen, akseptör birimi olarak da benzotiazol ve fluoren monomerlerinden oluşmaktadır. FFB polimeri ile PPE-BT polimer yapılarının maksimum emisyon noktaları arasında çok fazla bir fark gözlenmemektedir.



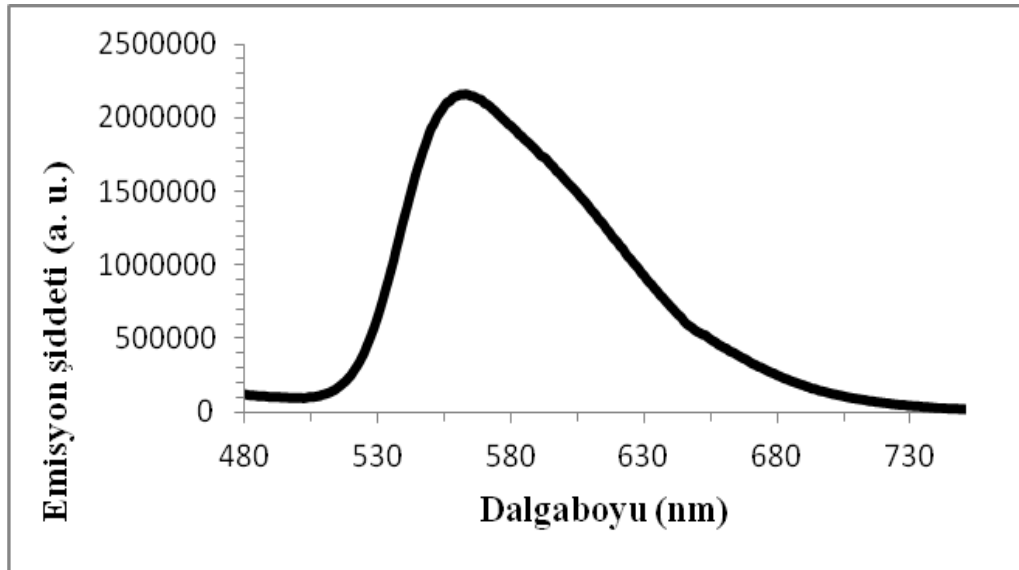
Şekil 6.17. PPE-BT kopolimerin CHCl_3 içerisinde alınmış UV-Vis absobsiyon spektrumu



Şekil 6.18. PPE-BT kopolimerin CHCl_3 içerisinde alınmış emisyon spektrumu



Şekil 6.19. FFB kopolimerin CHCl_3 içerisinde alınmış UV-Vis absobsiyon spektrumu



6.20. FFB kopolimerin CHCl_3 içerisinde alınmış emisyon spektrumu

6.4 FAB, PPE-BT, FFB Kopolimerlerinin Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

Sentezlenen kopolimerlerin elektrokimyasal özellikleri döngüsel voltametri tekniği (CV) kullanılarak incelenmiştir. Diklorometan ile hazırlanmış olan 0,1M'lık elektrolit (tetrabütilamonyum perklorat) içeren çözelti ile oltamogramlar alınmıştır. Potansiyostat/Galvanostat ile yapılan indirgenme yükseltgenme potansiyellerini belirleme için çalışma elektrodu Pt elektrot, referans elektrot Ag/AgCl ve karşıt elektrot olarak Pt kullanılmıştır. FAB1, FAB2, FAB3, PPE-BT ve FFB kopolimerlerinin diklorometan çözücüsü içerisinde tersinmez oksidasyon piki gözlenmiştir (Şekil D1-D5). Bu pikler sırası ile $E_{(ox)}$ = 1.5 V, 1.24 V, 1.661 V, 1.28 V, 1.53 V olarak belirlenmiştir. Ayrıca FAB3 kopolimeri için diklorometan çözücüsü içerisinde -0.284 V değerinde bir tersinir indirgenme piki gözlenmiştir. Kopolimerlerin HOMO- LUMO değerleri çizelge 6.1 de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Kopolimerin HOMO- LUMO değerleri

Kopolimer	E_{ox} (eV)	E_g (eV)	HOMO (eV)	LUMO (Ev)
FAB1	1.50	1.96	6.24	4.27
FAB2	1.24	2.0	5.98	3.98
FAB3	1,66	1,94 (E_g^{EC})	6,40	4,45
PPE-BT	1.28	2.21	6.02	3.80
FFB	1,53	2,23	6,27	4,04

6.5 FAB, PPE-BT, FFB Kopolimerlerinin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

Polimerin azot atmosferi altında yapılan termal gravimetrik analiz sonucu oluşan ağırlık kayıpları çizelge 6.2’de verilmiştir.

Çizelge 6.2. Kopolimerlerinin termal özellikleri

	% 5 Kayıp Sıcaklık (°C)	500 °C % Kalan	900 °C % Kalan
FAB1	112	29	25
FAB2	399	77	69
FAB3	372	71	62
PPE-BT	294	49	39
FFB	275	37	27

Kopolimerlerin DSC (diferansiyel termal analiz) analizi de yapılmıştır, ancak amorf yapıdaki kopolimerler için herhangi bir camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ya da erime noktası gözlenmemiştir. Kopolimerlerin termogramları EK C de (Şekil C1-C5) verilmiştir.

6.6 FAB, PPE-BT, FFB Kopolimerlerinin Molekül Ağırlığı Dağılımı

Polimerin molekül ağırlığını belirlemek için Gel Permeation Chromatography (GPC) kullanılmıştır. Çözücü olarak tetrahidrofuran (THF) ve standart olarak polistren kullanılmıştır. Molekül ağırlığı dağılımı çizelge 6.3’de verilmiştir.

Çizelge 6.3. Kopolimerlerinin molekül ağırlığı dağılımı

Polimer	M_n	M_w	$PDI(M_w/M_n)$
FAB1	3567	6900	1.93
FAB2	2817	5205	1.804
FAB3	7000	11.410	1.63
PPE-BT	8992	17.500	1.94
FFB	63.000	92.610	1.47

6.7 FAB, PPE-BT, FFB Kopolimerlerinin Güneş Pili Verimlerinin İncelenmesi

Organik güneş pilleri şu şekilde hazırlanmıştır:

İndiyum kalay oksit (ITO) kaplı camlar satın alınmıştır. Kısa devreleri engellemek amacıyla ITO kaplı cam üzerine asit damlatılarak ITO'nun bir kısmı kaldırılmıştır. Polistren-sulfonik asit katkılanmış poli(etilen-dioksitiyofen) (PEDOT:PSS) ince film şeklinde 1500 rpm'de dönel kaplama yöntemi kullanılarak ITO kaplı cam üzerine kaplanmıştır. PEDOT:PSS kaplandıktan sonra 120 °C'de 4 dakika tavlama yapılmıştır. Aktif tabakada kopolimer ve 1-(3-metoksikarbonil) propil-1-fenil [6, 6]C₆₁ (PCBM) kütlece 1:4 oranlarında olacak şekilde kloroform çözücüsü içerisinde karıştırılarak, PEDOT:PSS kaplı ITO cam üzerine dönel kaplama (spin coating) yöntemiyle 1500 rpm'de kaplanmıştır. Son olarak da üst metal kontak olarak 100 nm alüminyum buharlaştırılmıştır.

Bir güneş pilinin verimi, pilin akım-gerilim eğrilerinden elde edilebilen ve pile özgü karakteristik parametreler kısa devre akımı (I_{sc}), açık devre gerilimi (V_{oc}), dolgu

faktörü (FF)'ne bağlıdır ve aşağıdaki formülle hesaplanabilir. Formül 6.1'de P_{in} gelen ışığın şiddetini göstermektedir.

$$\eta_e = \frac{V_{oc} * I_{sc} * FF}{P_{in}} \quad (6.1)$$

$$FF = \frac{I_{mpp} * V_{mpp}}{I_{sc} * V_{oc}} \quad (6.22)$$

Bu değerler ne kadar büyükse pilin o kadar verimli olacağı söylenilebilir.

Organik güneş pili ölçümleri Yıldız Teknik Üniversitesi ve Tübitak-UME birimlerinde çalışılmıştır. Sentezlenen kopolimerlerin güneş pili ölçümleri Çizelge 6.4' de verilmiştir.

Çizelge 6.4. Kopolimerlerinin güneş pili verimleri

Kopolimer	I_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF	Verim (%)
FAB1	0,47	734	0,38	0,13
FAB2	0,26	734	0,28	0,05
FAB3	1,31	757	0,26	0,26
PPE-BT	0,22	582	0,3	0,03

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında; yedi farklı donör- akseptör özellik gösteren monomer sentezlenmiş ve yapıları $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, FT-IR spektrofotometre ölçümleri ve LC-TOF-MS(ESI) teknikleriyle aydınlatılmıştır.

Yedi farklı monomerden yola çıkılarak donör-akseptör özellik gösteren beş farklı kopolimer sentezlenmiştir. Monomerler sonogashira kenetlenmesi ile rastgele (random) polimerizasyon yöntemi kullanılarak polimerleştirilmiştir. Yapısal karakterizasyonları H-NMR, FT-IR spektrofotometre ölçümleri ile aydınlatılmıştır.

2, 10, 7 numaralı monomerlerden yola çıkılarak FAB1 kopolimeri; 2, 8, 7 numaralı monomerlerden yola çıkılarak FAB2 kopolimeri; 4, 9-10 dibromoantrasen ve 6 numaralı monomerlerden yola çıkılarak FAB3 kopolimeri; 15 ve 7 numaralı monomerlerden yola çıkılarak PPE-BT kopolimeri ve son olarak da 2, 15, 7 numaralı monomerlerden yola çıkılarak FFB kopolimeri sentezlenmiştir.

Kopolimerin optik band boşluğu UV-Vis absorpsiyon spektrumlarından, elektrokimyasal band boşluğu değeri ise döngüsel voltametri (CV) ölçümlerinden hesaplanmıştır.

Kloroform içerisindeki FAB1, FAB2 ve FAB3 kopolimerlerin UV-Vis spektrumuna bakıldığında polimer zincirinde meydana gelen $\pi-\pi^*$ geçişine ait absorpsiyon bandları sırası ile 576, 575 ve 576 nm'de güçlü olarak gözlenmektedir. Emisyon bandlarına bakıldığında sırası ile 626, 606 ve 620 nm' de kırmızı bölgede görülmektedir. Emisyon bandlarındaki 20 ile 15 nm'lik farklar kopolimerlerin zincir sayılarının farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Molekül ağırlıkları farklı ancak birim yapıları aynı olan FAB polimerlerinin aynı yerde absorpsiyon vermeleri, hedeflenen polimer yapısının başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir.

Kloroform içerisindeki PPE-BT ve FFB kopolimerlerin UV-Vis spektrumuna bakıldığında polimer zincirinde meydana gelen $\pi-\pi^*$ geçişine ait absorpsiyon bandları sırası ile 515 ve 493 nm' de gözlenmektedir. Emisyon bandları ise sırası ile 559 ve 562 nm olarak kırmızı bölgede gözlenmektedir. İki kopolimerin emisyon bandlarındaki farka bakıldığında FFB kopolimerinde bulunan fluoren monomerinin

yüksek mobilite özelliğinden dolayı yapının konjugasyonunu arttırdığını söyleyebiliriz.

Kopolimerlerin termal davranışları Termal Gravimetrik Analiz (TGA) ile belirlenmiştir. FAB1, FAB2 ve FAB3 kopolimerlerin %5'lik kayıpları sırası ile 112, 399 ve 372 °C de gözlenmektedir. FAB kopolimerlerin arasında en iyi termal kararlılığı FAB2 kopolimeri göstermektedir. PPE-BT ve FFB kopolimerlerin %5'lik kayıpları sırası ile 294, 275' de gözlenmektedir. PPE-BT kopolimerinde benzotiadiazol birimi % 50 oranında, FFB kopolimerinde %25 oranında bulunmaktadır. İki kopolimerin termal özelliklerini karşılaştırdığımızda FFB kopolimerin molekül ağırlığının yüksek olmasına rağmen düşük termal özellik göstermesi Benzotiadiazol monomerinin polimer yapısına termal kararlılık kazandırdığını söyleyebiliriz.

Son olarak Yıldız Teknik Üniversitesi Fizik Bölümü ve TÜBİTAK-UME birimlerinde dört farklı kopolimerin (FAB1, FAB2, FAB3 VE PPE-BT) güneş pili verimleri incelenmiştir. Yapılan ölçümler göz önünde bulundurulduğunda en yüksek verim (% 0.267) FAB3 kopolimerine aittir. FFB kopolimerin güneş pili verimleri halen çalışılmaktadır.

KAYNAKLAR

- Alpaslan, Z., 2009. Bazı İletken Polimerlerin Güneş Pili Uygulamaları. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Amarasinghe, D., 2008. I. D. W.R. W. Applied Physics Letters, 083305/1.
- Baeriswyl D., 1992. Conjugated Conducting Polymers , 195.
- Brabec J.C., 2001. Plastic Solar Cells. Advanced Functional Materials , 15-26.
- Brabec J.C., 2001. Tracing photoinduced electron transfer process in conjugated polymer/ fullerene bulk heterojunctions in real time. Chemical Physics Letters , 232-236.
- Bredas J. L., 1985. Accounts of Chemical Research , 309.
- Cassar L., 1975. Journal of Organometallic Chemistry , 253-259.
- Dieck H.A., 1975. Journal of Organometallic Chemistry, 259-263.
- Erişti, Ç., 2006. Poliinden/ Kaolin İletken Kompozitlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektoreolojik Özelliklerinin İncelenmesi. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Facchetti, A., 2011. π -Conjugated Polymers for Organic Electronics and Photovoltaic Cell Applications. Chemistry of Materials , 733–758.
- Farchioni, R., 2001. Conjugated Polymers and Low Molecular Weight Organic Solids. Organic Electronic Materials, Berlin.
- Fong H. H., 2006. Non-Dispersive Hole Transport in Polyfluorene Copolymer with a Mobility of 0.01 cm²/Vs. Applied Physics Letters, 89, 172116.
- Güneş S., 2010. Effect of Shifting of Aromatic Rings on Charge Carrier Mobility and Photovoltaic Response of Anthracene and Thiophene Containing MEH-PPE-PPVs. Solar Energy and Solar Cells , 484-91.
- Güneş, T., 2011. Plazma Yöntemiyle Pedot İnce Filmlerin Üretilmesi, Karakterizasyonu ve Güneş Pillerine Uygulanması. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale.
- Hill, I. G., 2000. Chemical Physics Letters , 181.
- Hoffman C. A., 1989. Band-gap-dependent electron and hole transport in p-type HgTe-CdTe superlattices. Physical Review Letters , 5208–5221 .
- Hoppe H., 2005. Modeling of Optical Absorption in Conjugated Polymer/Fullerene Plastic Solar Cells. Synthetics. Metals. , 117-20.
- K. M. Coakley, 2004. Chemistry of Materials , 4533.

- Karıkoni M., 1995. New Narrow Band Gap Polymer Composed of Benzolis (1,2,5-thiadiazole) and Thiophenes. *Journal of the American Chemical Society*, 6791-2.
- Kim, J. A., 2007. *Journal Science*, 222-225.
- Kiremitçi, H., 2004. Polianyonlarla Katkılnamış Polipirol Filmlerinin Elektrokimyasal Sentezi ve Karakterizasyonu. Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- Lawrence, J., 2003. *Applied Physics Letters*, 4023.
- Meng H., 2003. An Unusual Electrochromic Device Based on a New Low-Bandgap Conjugated Polymer. *Advanced Materials* , 146–149.
- Meng Q., 2009. *Journal of Materials Chemistry*, 19, 1477.
- Nelson, J. M., 2009. *Accounts of Chemical Research*, 1768.
- Ösken, İ., 2009. Elektrokromik 3,5-bis-(4-bromophenyl)-dithieno[2,3-d;3',2'-b]thiophene- 4,4- dioxide sentezi, fluoren kopolimerleri ve özelliklerinin incelenmesi. İstanbul: İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Park, S. A., 2009. *Nature Photonics* , 297-302.
- Peet, J., 2007. *Nature Materials*, 497.
- Rohatgi, M., 1978. *Fundamentals of Photochemistry* , 362.
- Saçak, M., 1998. *Polimer Kimyasına Giriş*. Ankara: A.Ü.F.F. Döner Sermaye İşletmesi Yayınları.
- Scherf U., 2002. Semiconducting PolyFluorenes: Towards Reliable Structure Property Relationships. *Advanced. Materials*, 477-87.
- Service, R. F., 2011. *Science* , 293-332.
- Shirakawa, H. J., 1977. *Chemical Communications*, 578.
- Chu T.Y., 2011. Bulk Heterojunction Solar Cells Using Thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione and Dithieno[3,2-b:20,30-d]silole Copolymer with a Power Conversion Efficiency of 7.3%. *Journal of the American Chemical Society*, 4250–4253.
- Van Mullekom, H., 2001. Developments in The Chemistry and Band Gap Engineering of Donor-Acceptor Substituted Conjugated Polymers. *Materials Science & Engineering R-Reports* , 1-40.
- Watkins, A., 1974. Short-Lived Intermediates Formed by the Interaction Between Electronically Excited molecules and Inorganic Ions. *Journal of Physical Chemistry* , 1885-1890.
- Wei, S. K., 2009. R. W. *Applied Physics Letters*, 041111/1.

Y. Sun, 2011. Nature Materials, 44.

Yağcı, Ö., 2011. Organik Tabanlı Güneş Pillerinin Üretimi ve Karakterizasyonu.
Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

Yu, G., 1994. Applied Physics Letters, 3422.

Yu, G., 2000. Synthetic Materials. , 133.

Zhao, L. J., 2008. Organic Electronics , 649.

EKLER

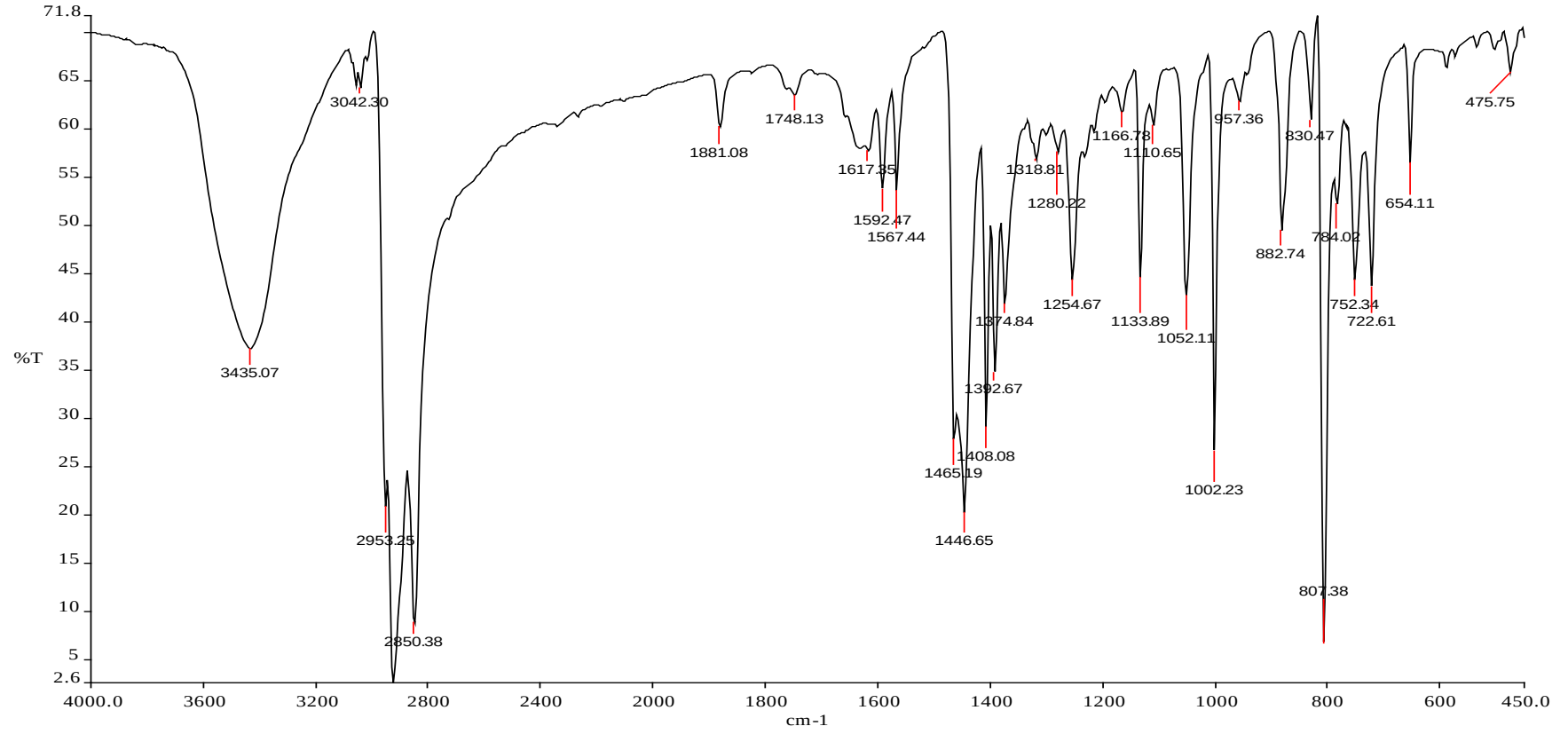
EK A. FT-IR Spektrumları

EK B. H-NMR Spektrumları

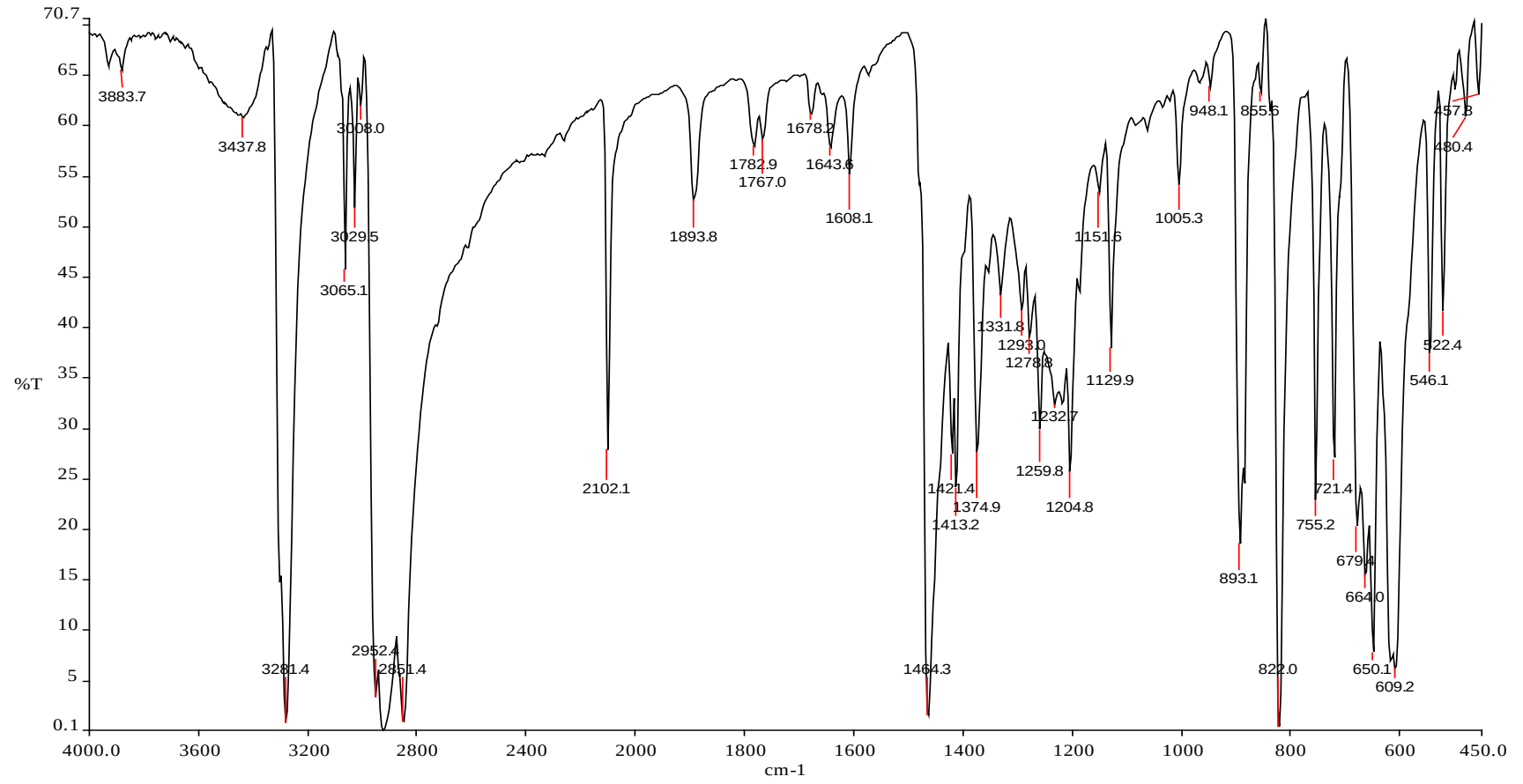
EK C. Termal Analiz (TGA) Termogramları

EK D. Döngüsel Voltametri (CV) Ölçümleri

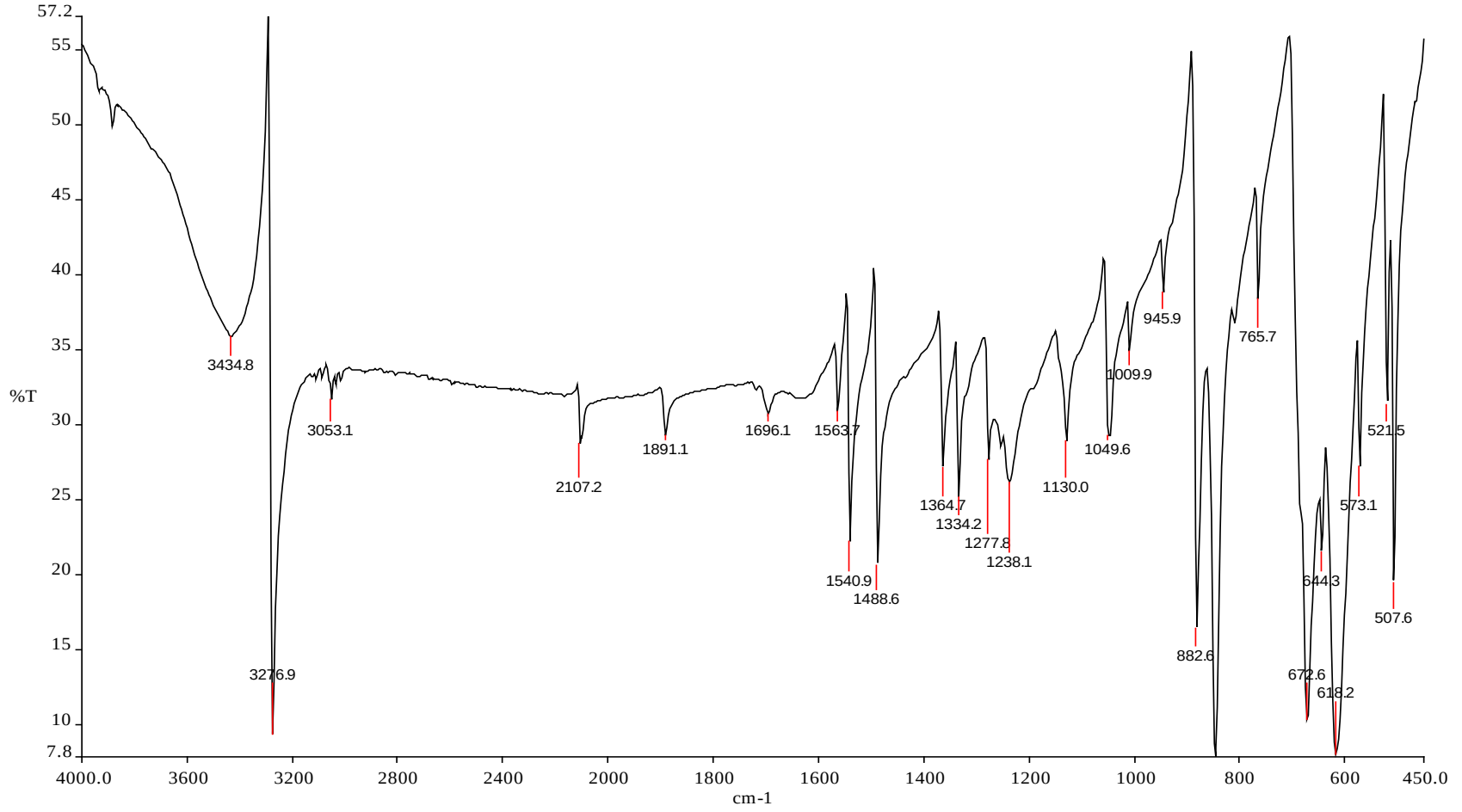
EK A. FT-IR Spektrumları



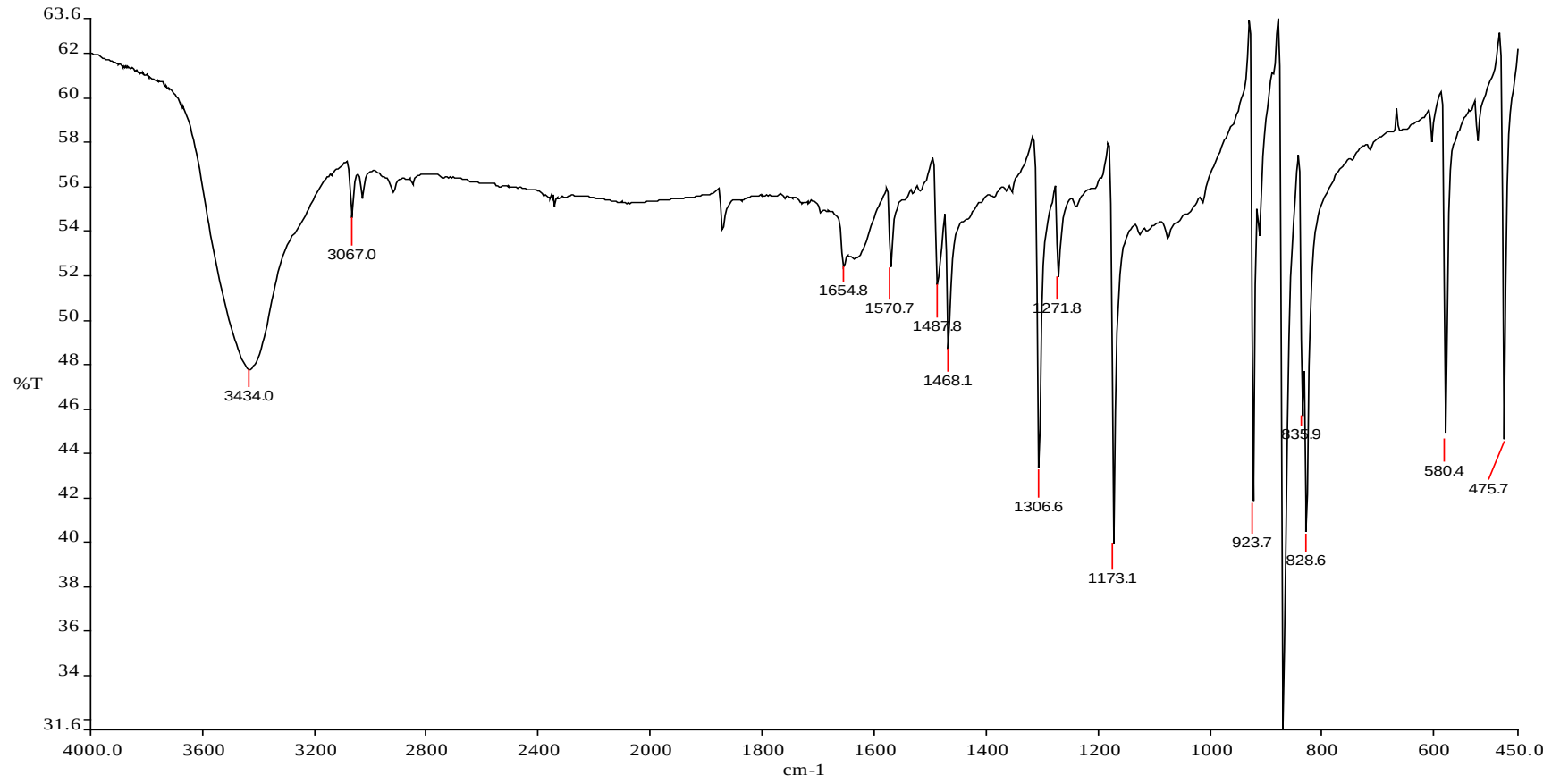
Şekil A.1.2,7-diiodo-9,9-dioktil-9H-fluoren (2) için FT-IR Spektrumu



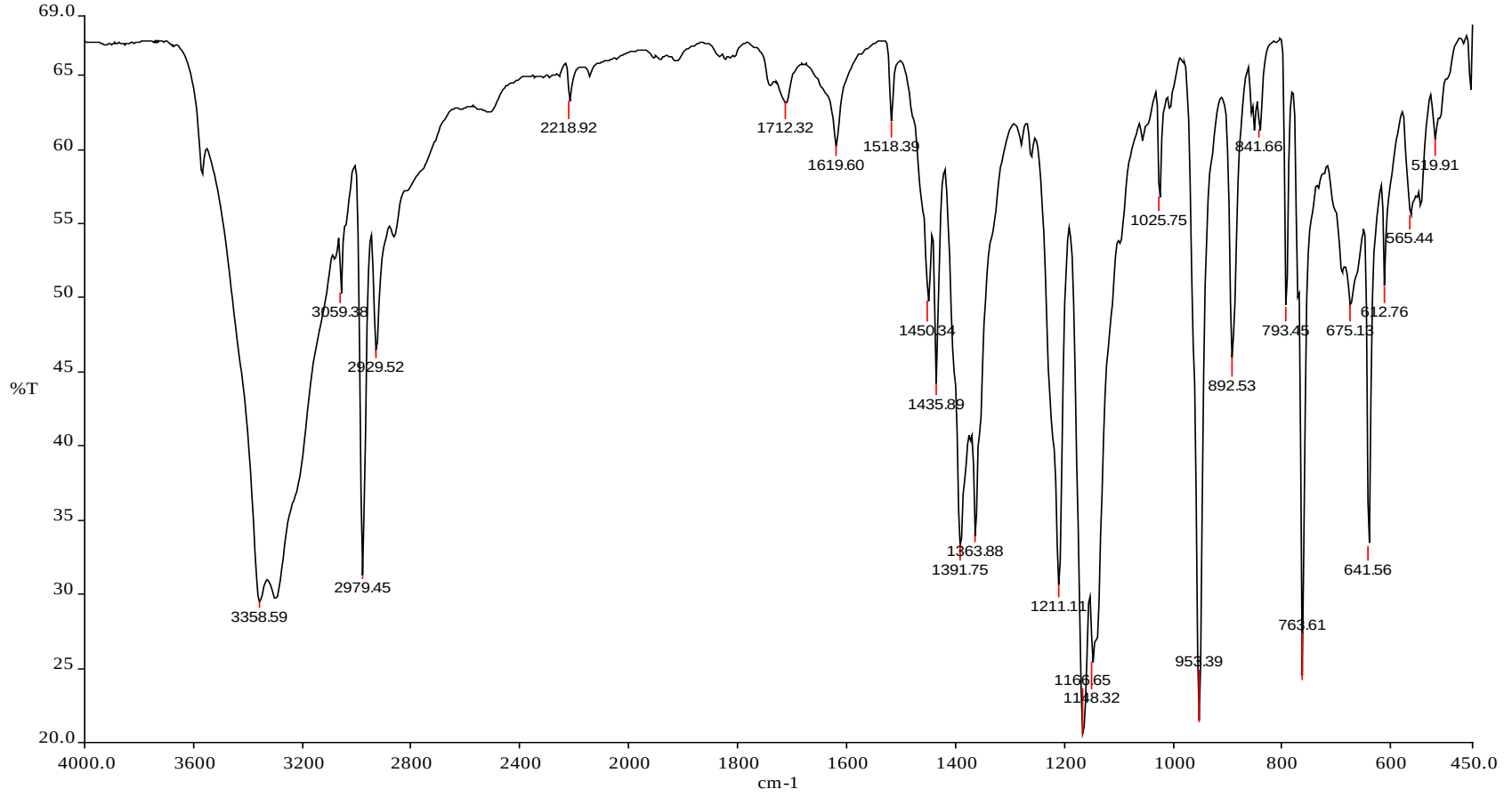
Şekil A.2. 2,7-diethynyl-9,9-dioctyl-9H-fluorene (4) için FT-IR Spektrumu



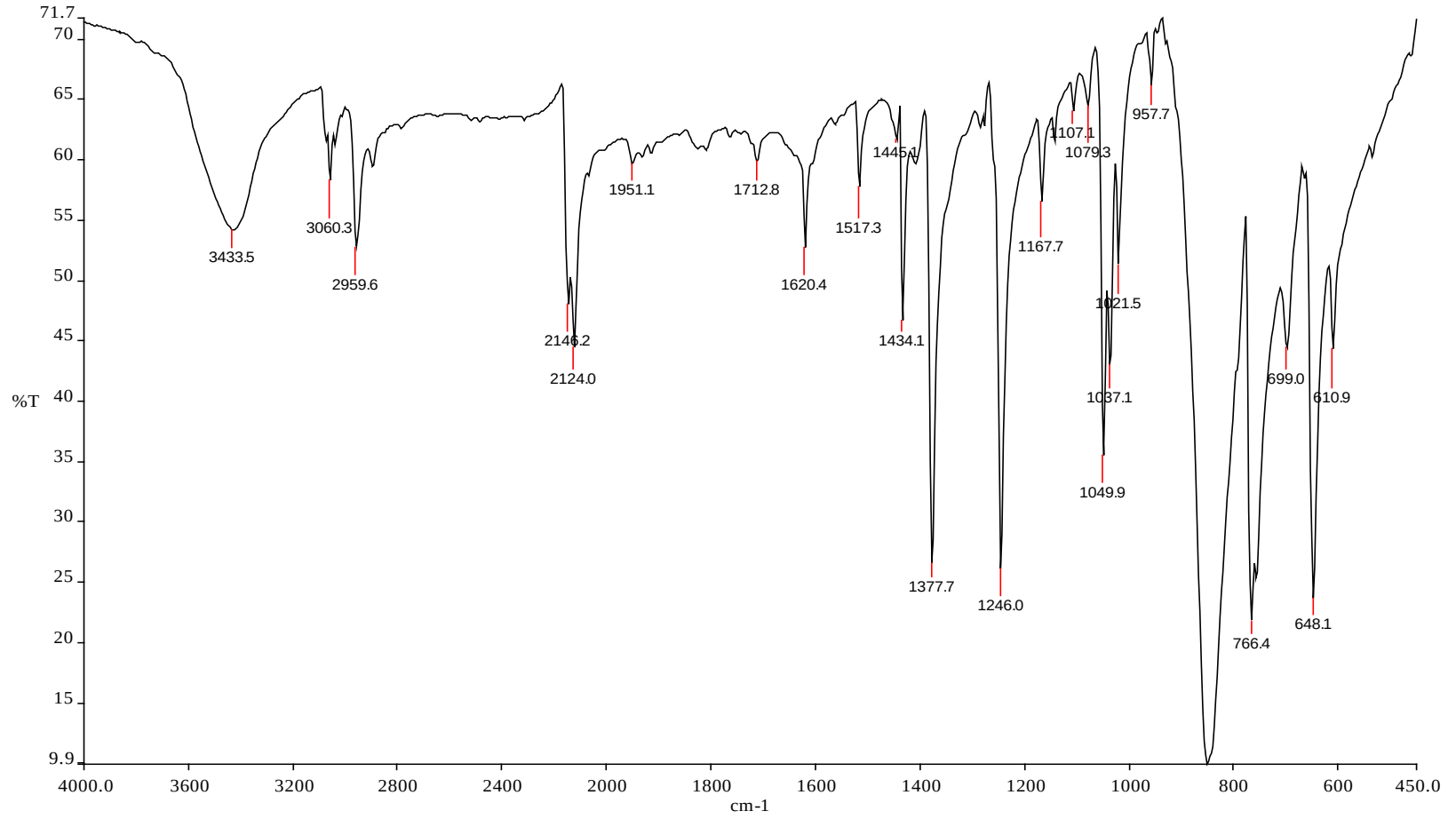
Şekil A.3. 4,7-dietinilbenzo[c][1,2,5]tiadiazol (6) için FT-IR Spektrumu



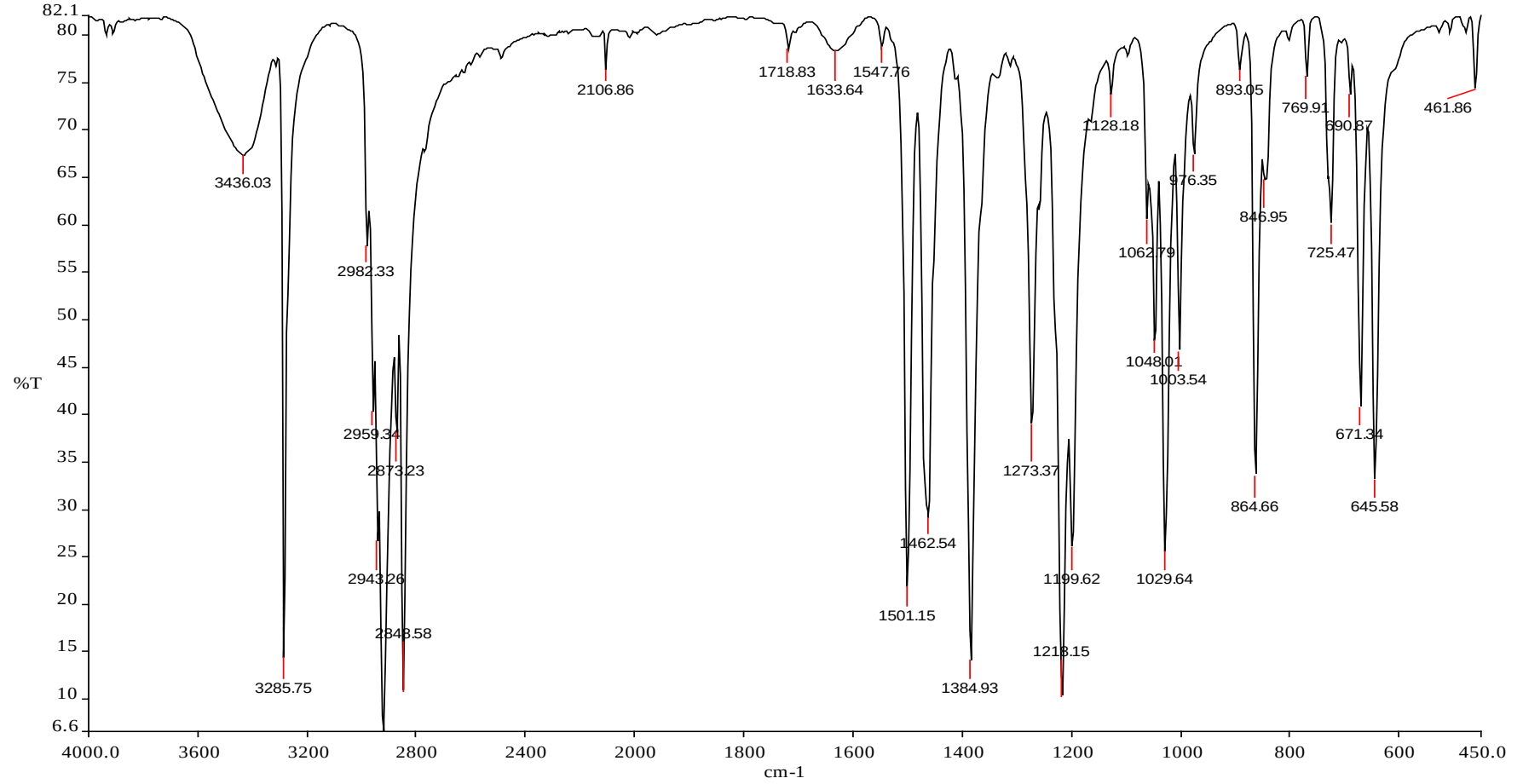
Şekil A.4. 4,7-diiodobenzo[c][1,2,5]tiadiazol (7) için FT-IR Spektrumu



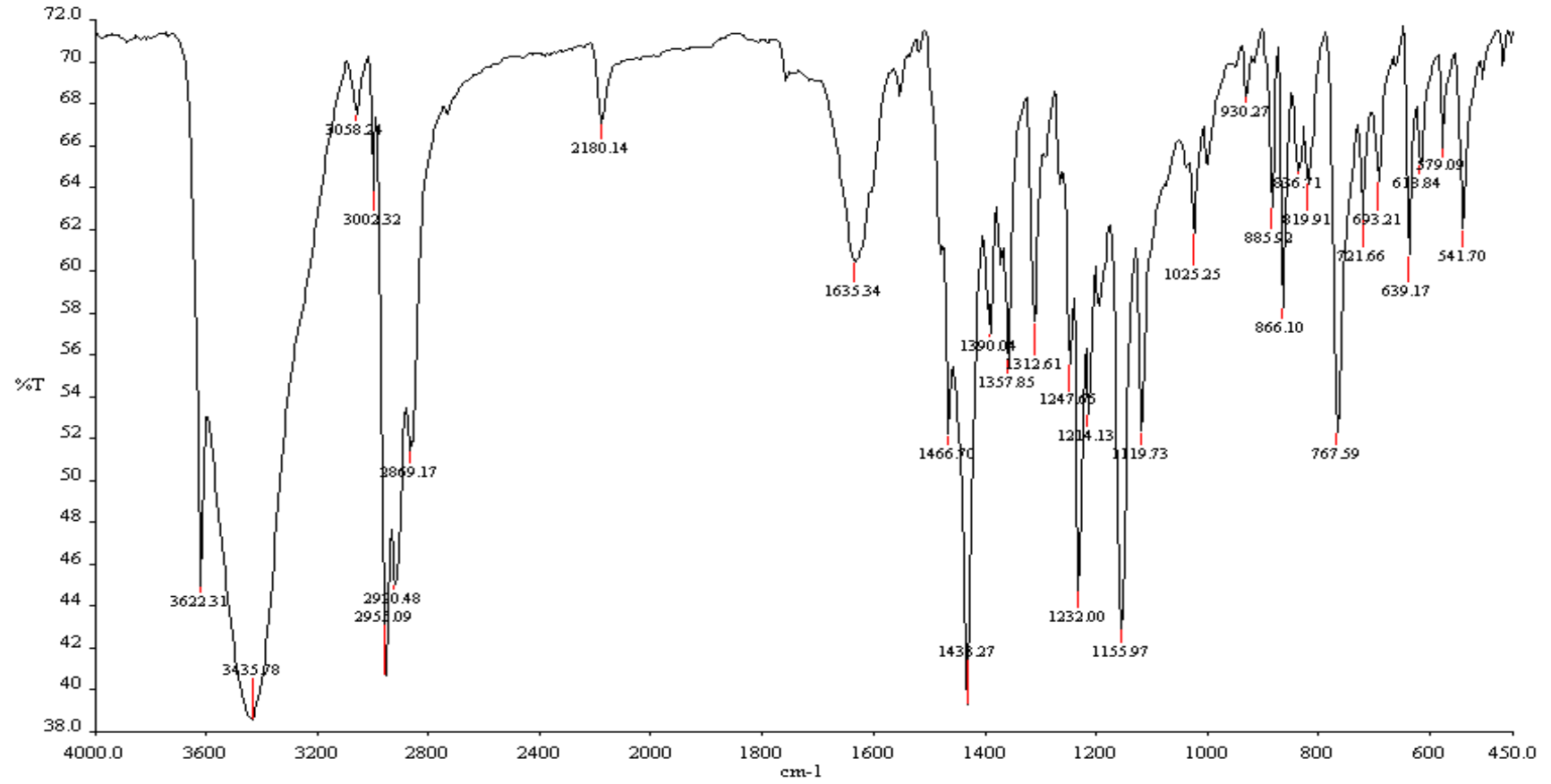
Şekil A.5. 4,4'-(anthracen-9,10-diil)bis(2-metil but-3-in-2-ol) (8) için FT-IR Spektrumu



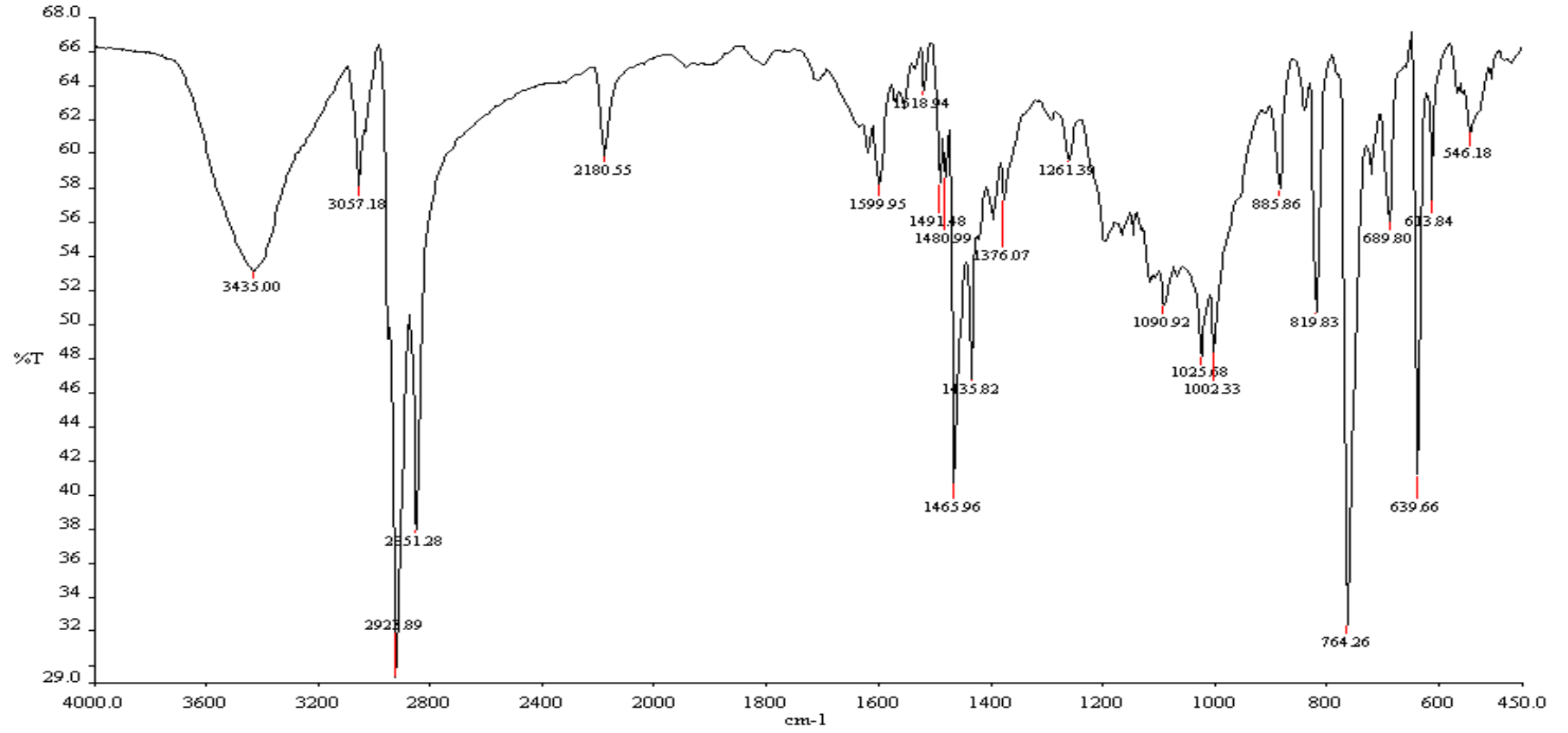
Şekil A.6. 9,10-bis(trimetilsili)etinił)antrasen (10) için FT-IR Spektrumu



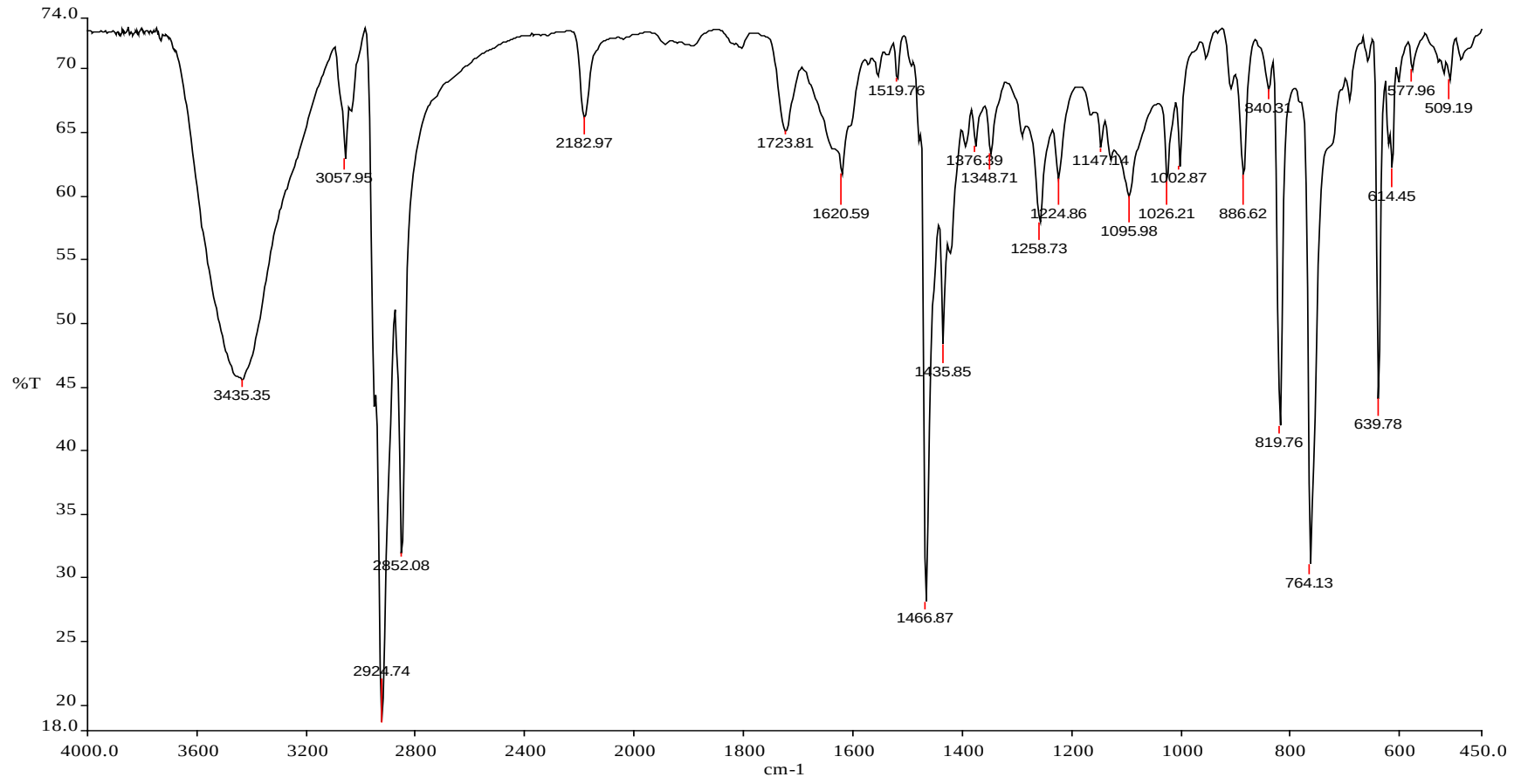
Şekil A.7. 1,4-bis(dodeksiloksi)-2,5-dietinilbenzen (15) için FT-IR Spektrumu



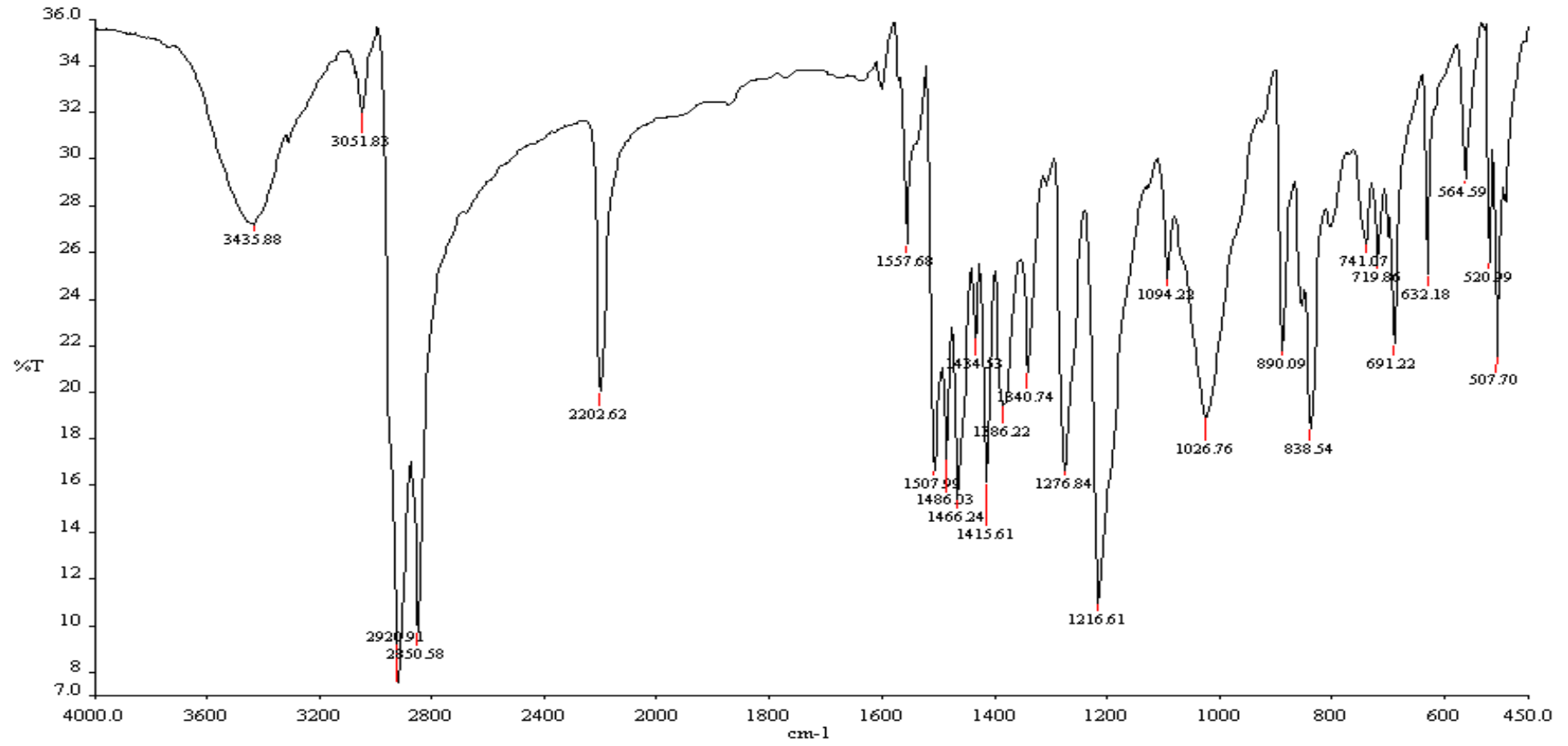
Şekil A.8. Fluoren-Antrasen-2,1,3-benzotiazol kopolimer (FAB1) için FT-IR Spektrumu



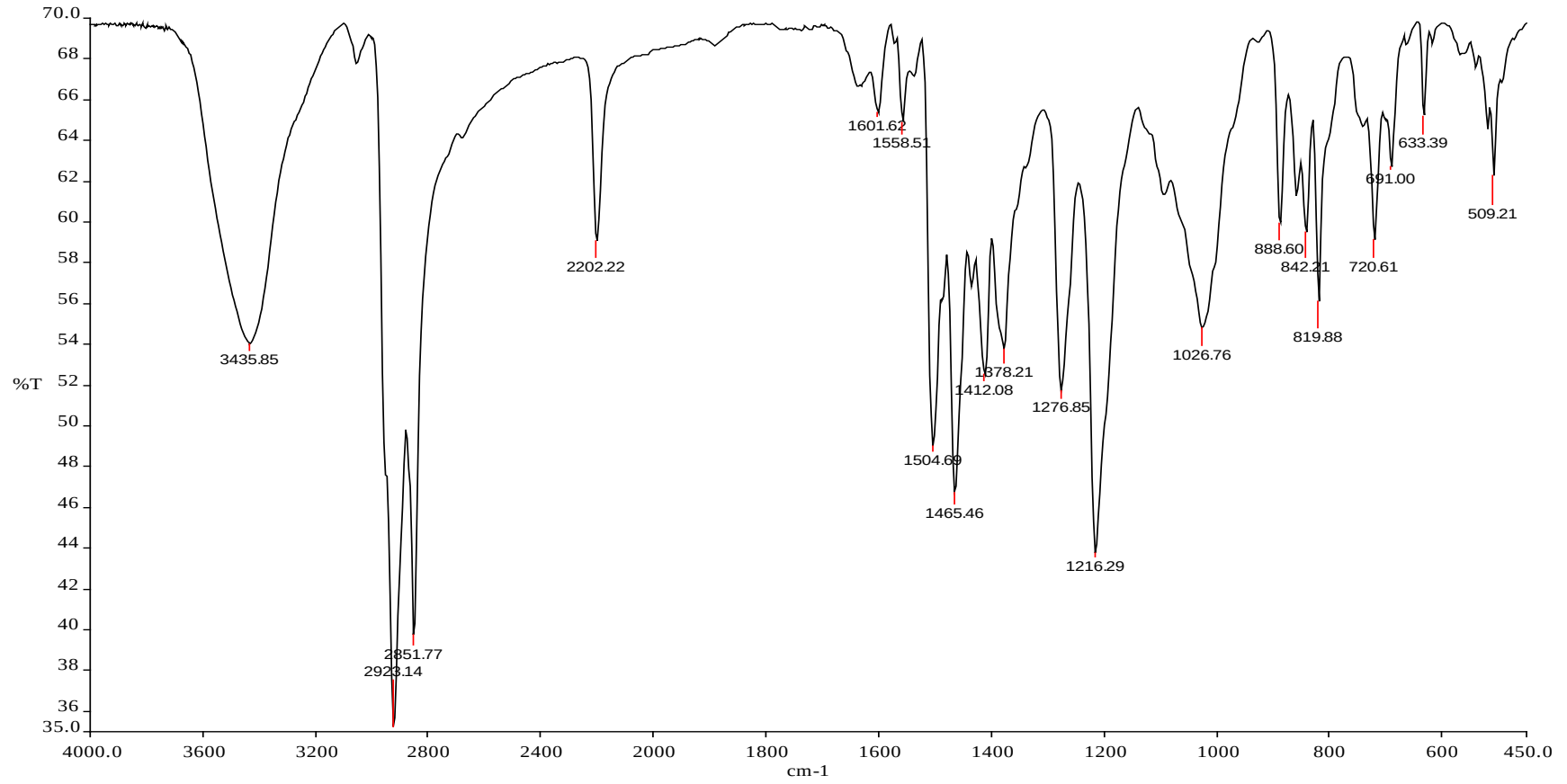
Şekil A.9. Fluoren-Antrasen-2,1,3-benzotiazol kopolimer (FAB2) için FT-IR Spektrumu



Şekil A.10.Fluoren-Antrasen-2,1,3-benzotiazol kopolimer (FAB3) için FT-IR Spektrumu



Şekil A.11.Fenilen –etilen-2,1,3-benzotiazol kopolimer (PPE-BT) için FT-IR Spektrumu



Şekil A.12. Fluoren-Fenilen-2,1,3-benzotiazol kopolimer (FFB) için FT-IR Spektrumu

EK B. H-NMR Spektrumları



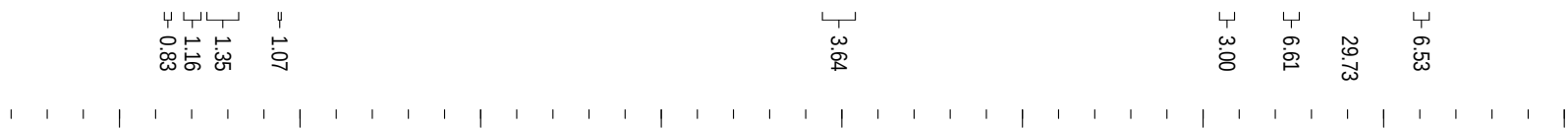
Şekil B.1. FAB1 Kopolimer için ^1H -NMR Spektrumu



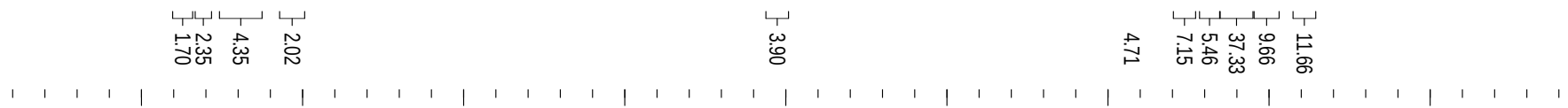
Şekil B.2. Kopolimer için ^1H -NMR Spektrumu



Şekil B.3. FAB3 Kopolimer için ^1H -NMR spektrum

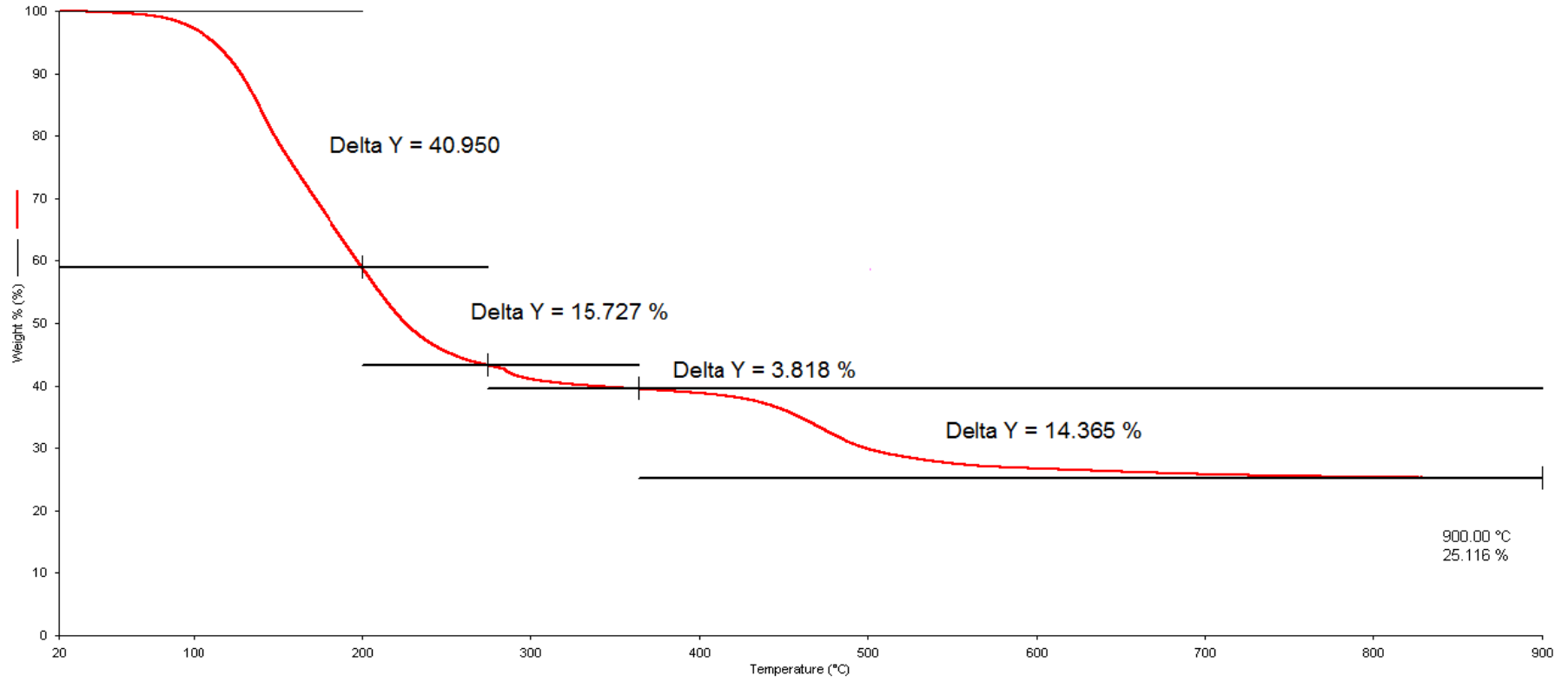


Şekil B.4. PPE-B T için ¹H- NMR spektrumu

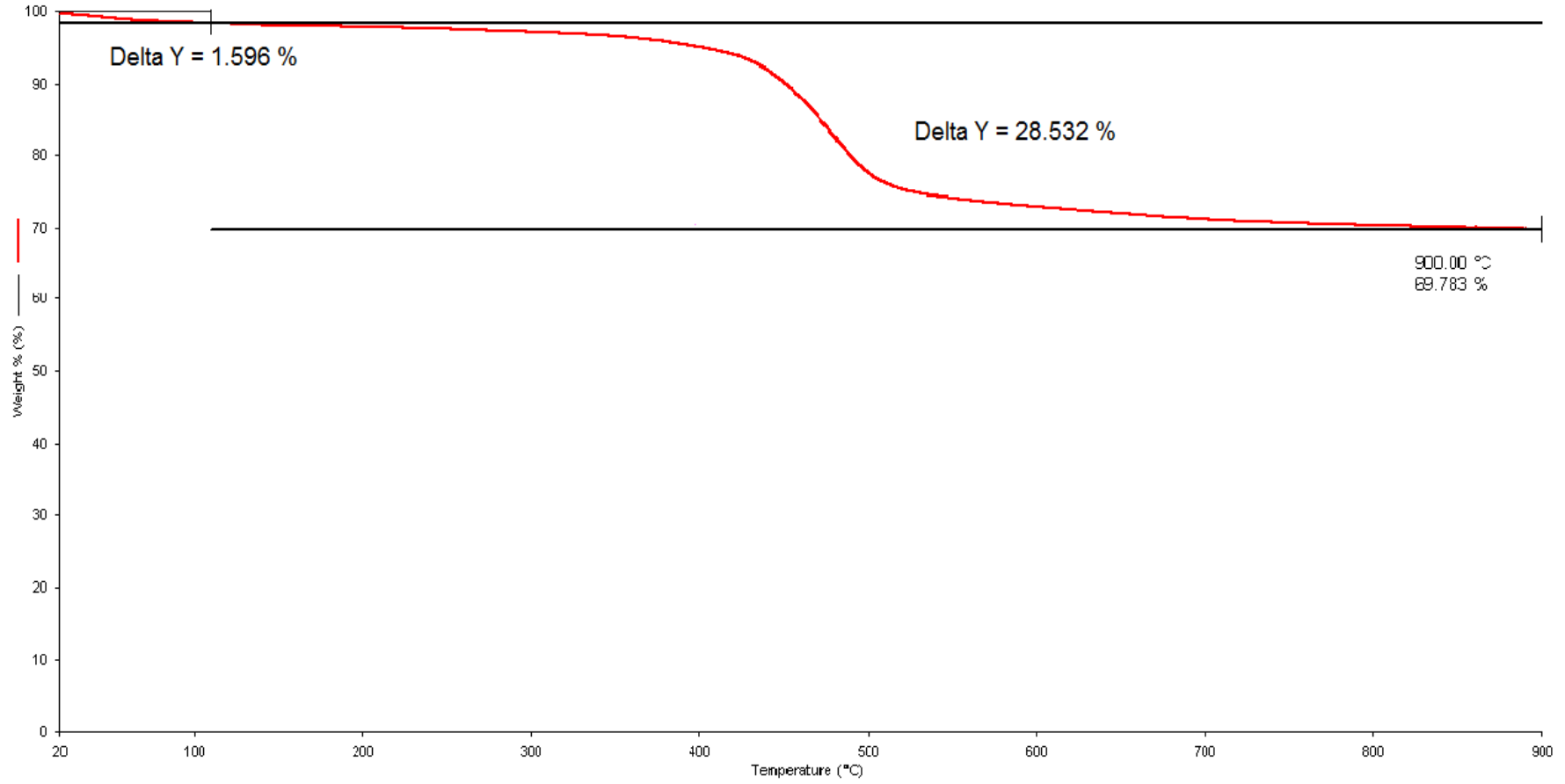


Şekil B.5. FFB Kopolimer için ^1H -NMR Spektrumu

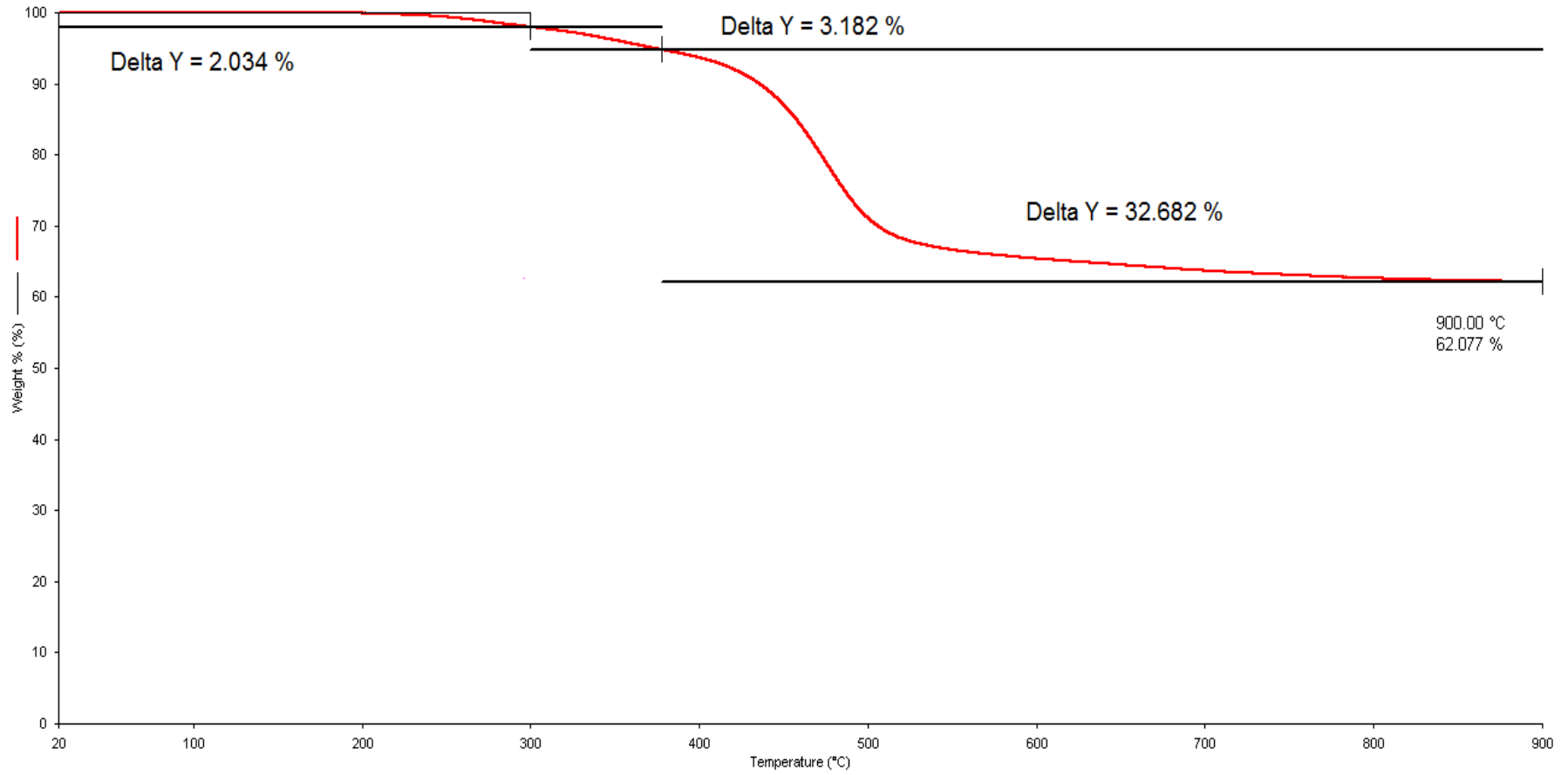
EK C. Termal Analiz (TGA) Termogramları



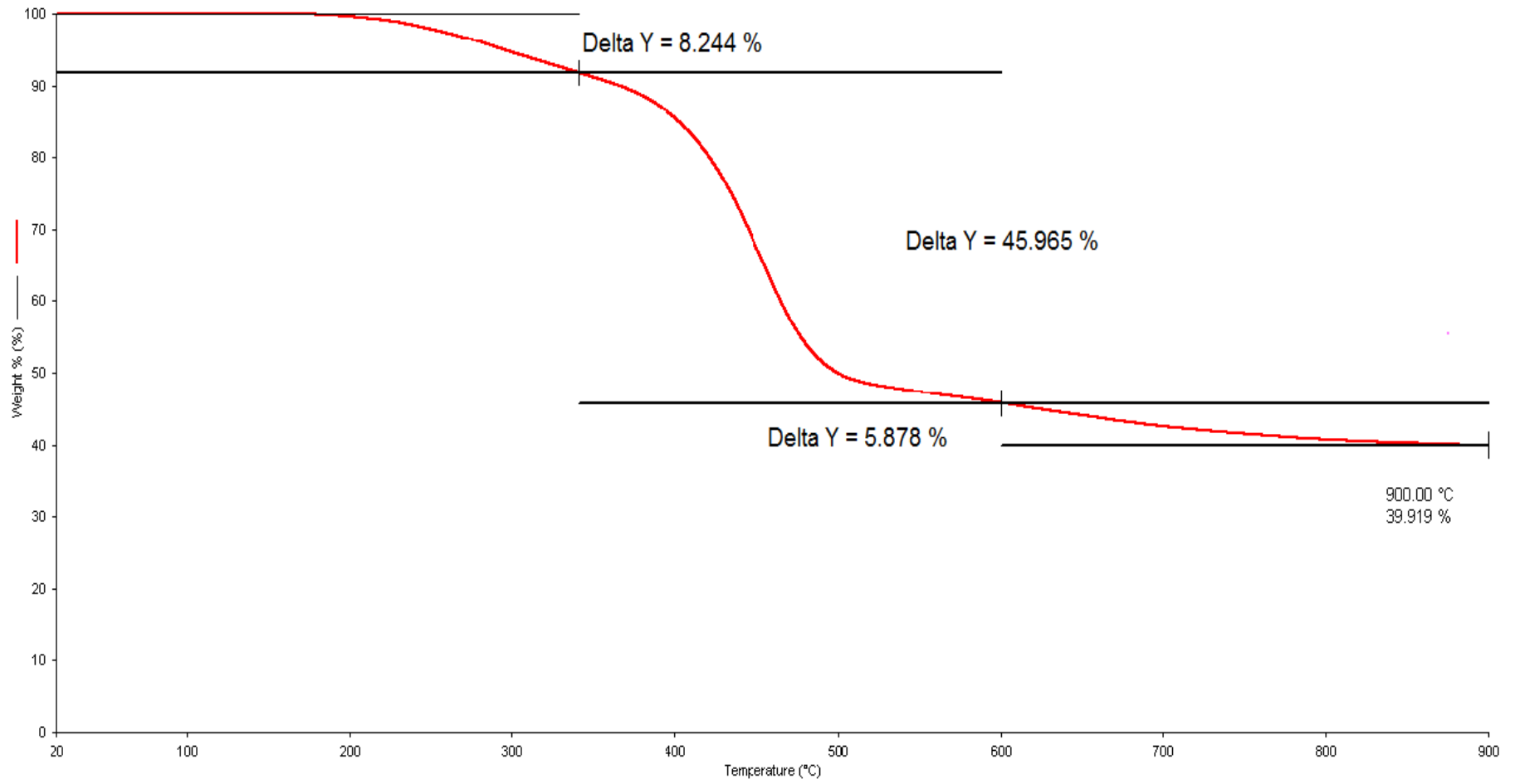
Şekil C.1. Fluorene-Anthracene-2,1,3-benzothiazole kopolimerin (FAB1) TGA termogramı



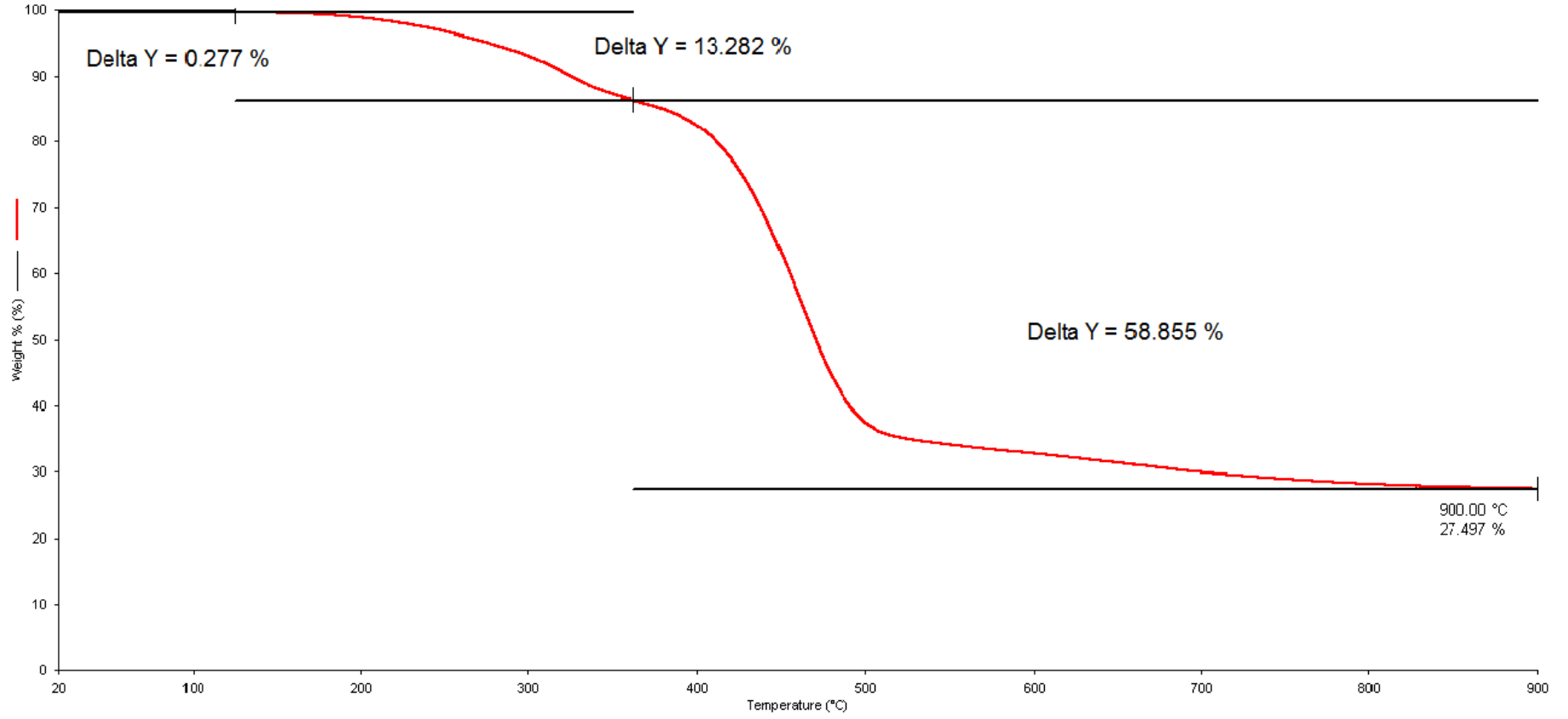
Şekil C.2. Fluorene-Anthracene-2,1,3-benzothiazole kopolimerin (FAB2) TGA termogramı



Şekil C.3. Fluorene-Anthracene-2,1,3-benzothiazole kopolimerin (FAB3) TGA termogramı

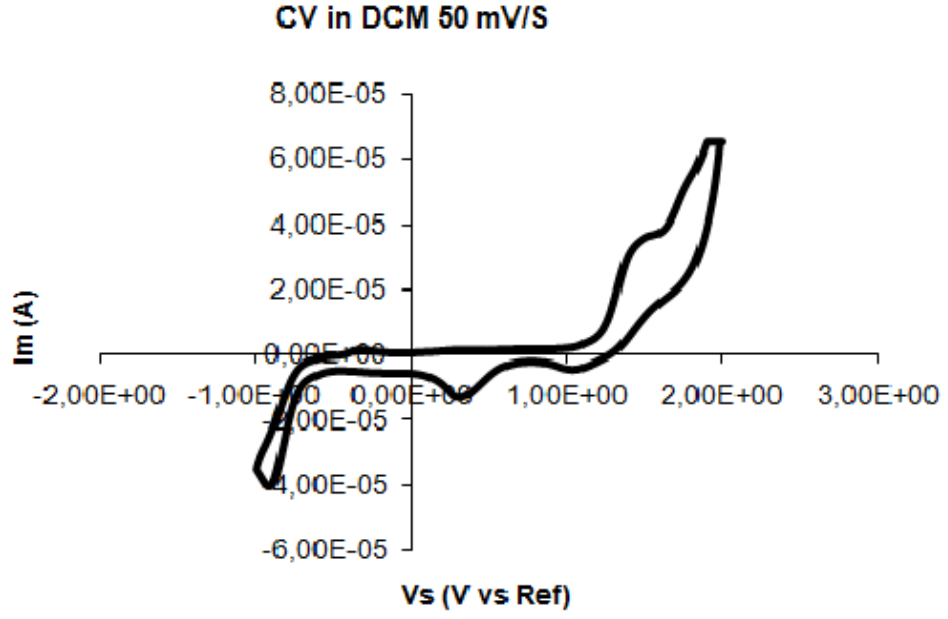


Şekil C.4.Fenilen –etilen-2,1,3-benzotiazol kopolimerin (PPE-BT) TGA termogramı

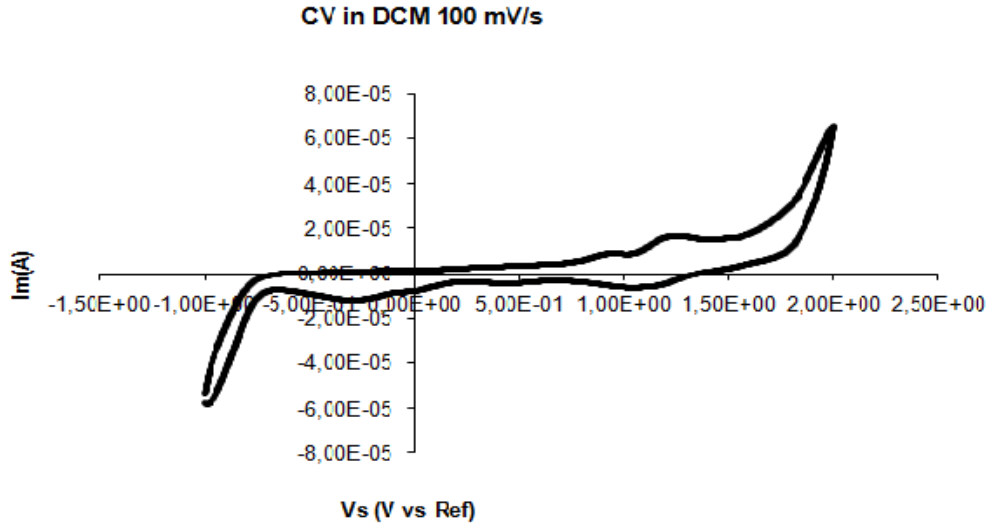


Şekil C.5. Fluoren- Fenilen- 2.1.3- Benzotiadiazol Kopolimerin (FFB) TGA termogramı

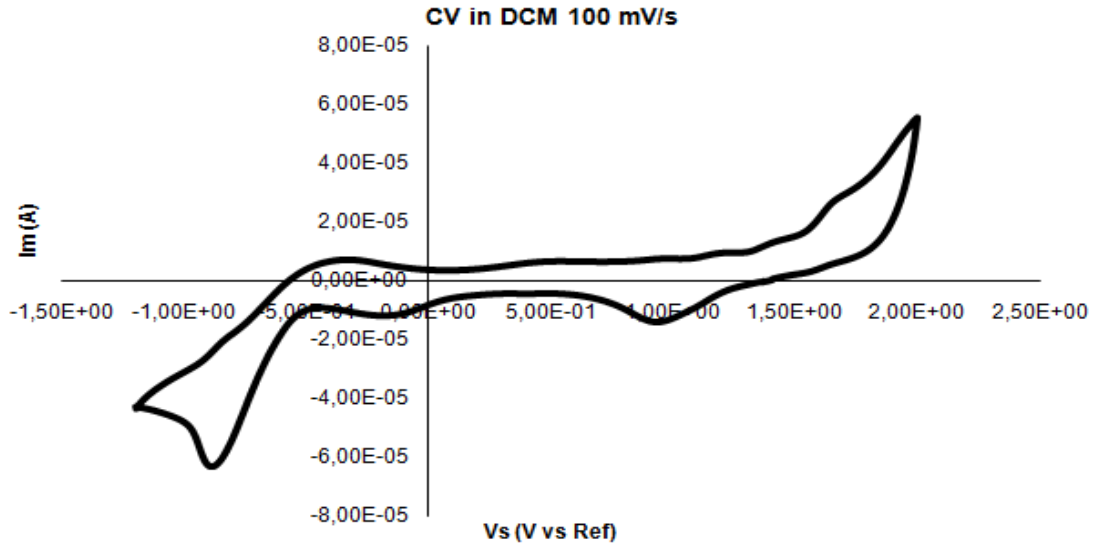
EK D. Döngüsel Voltametri (CV) Ölçümleri



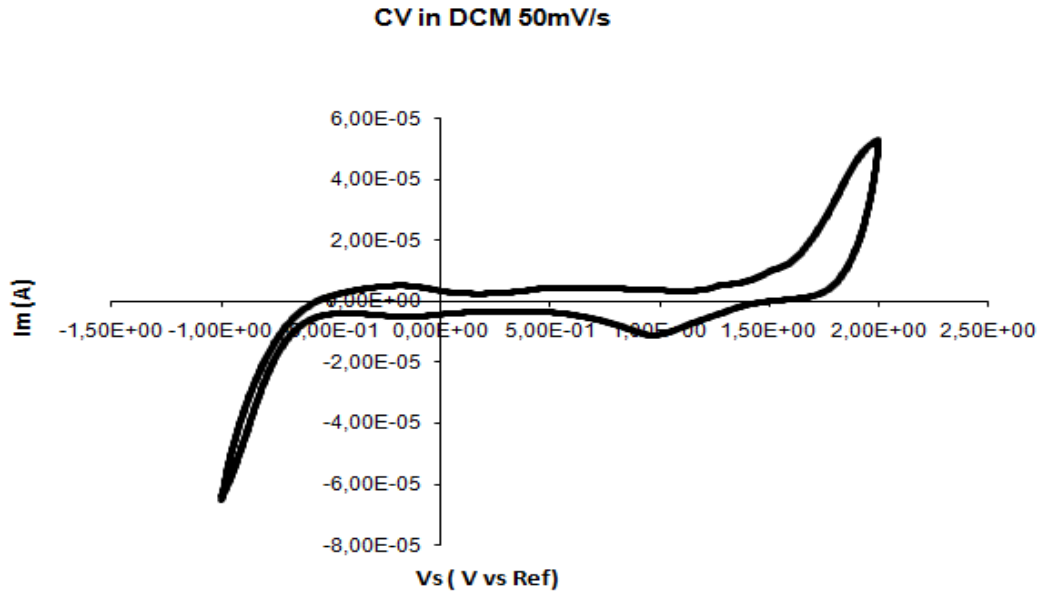
Şekil D.1. Fluorene-Anthracene-2,1,3-benzothiazole kopolimer (FAB1) için CV



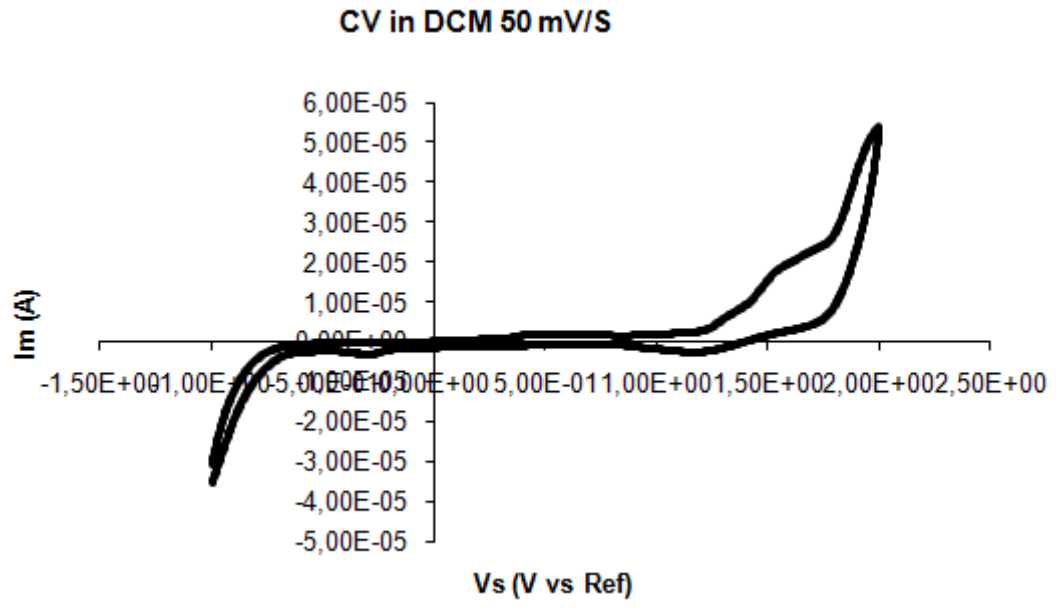
Şekil D.2. Fluorene-Anthracene-2,1,3-benzothiazole kopolimer (FAB2) için CV



Şekil D.3. Fluorene-Anthracene-2,1,3-benzothiazole kopolimer (FAB3) için CV



Şekil D.4.Fenilen –eten-2,1,3-benzotiazol kopolimer (PPE-BT) için CV



Şekil D.5. Fluoren-Fenilen-2,1,3-benzotiazol Kopolimer (FFB) için CV

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Seda DOĞAN
Doğum Yeri ve Yılı : Şişli, 1988
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : sedaferda@gmail.com

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl):

Lise : Şişli Yunus Emre Lisesi (2003-2005)
Lisans : Süleyman Demirel Üniversitesi (2005-2009)
Yüksek Lisans : Süleyman Demirel Üniversitesi (2009-2012)

Mesleki Deneyim

Tübitak- MAM/ Kocaeli 2011- (halen)

Yayınları

Karabulut O., Tilki T., Yavuz M., Kaplan A., Takanoğlu D., Çabuk M., Doğan S.,
2012. Investigation of Irradiation Effects on Conducting Composite of
Polypyrrole/ Bentonite, Süleyman Demirel Üniversitesi, SDU Journal of
Science (E-Journal), 7 (2): 112-122.