

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ASİMETRİK VİNİL TÜREVLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
ÇEŞİTLİ UYGULAMALARI**

ZÜLAL DEMİR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ORGANİK KİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. ZUHAL TURGUT**

İSTANBUL, 2017

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ASİMETRİK VINİL TÜREVLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
ÇEŞİTLİ UYGULAMALARI**

Zülal DEMİR tarafından hazırlanan tez çalışması tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Organik Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Zühal TURGUT
Yıldız Teknik Üniversitesi

Eş Danışman

Dr. Çiğdem YÖRÜR GÖRECİ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Zühal TURGUT
Yıldız Teknik Üniversitesi

.....
Yıldız Teknik Üniversitesi

.....
..... Üniversitesi

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'nce desteklenmiştir. Proje Numarası: 2016-01-02-YL05.

ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca bilgi ve tecrübeleri ile beni yönlendiren, lisans öğrenimimden itibaren yakın ilgisini benden esirgemeyen, her zor anımda tüm içtenliğiyle yanımda olan ve üzerimde büyük emeği bulunan değerli hocam Sayın Dr. Çiğdem YÖRÜR GÖRECI'ye çok teşekkür ederim.

Çalışmalarımız boyunca bilgi ve deneyimiyle bize destek veren, çalışmamıza olanak sağlayan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Zuhâl TURGUT'a ve yardımlarını bizden hiçbir zaman esirgemeyen hocam Sayın Prof. Dr. Feray AYDOĞAN'a teşekkür ederim.

Güneş pili çalışmalarında bilgisiyle ve tecrübesiyle katkıda bulunan Sayın Prof. Dr. Serap GÜNEŞ'e, fotovoltaik çalışmaları titizlikle ve büyük bir gayretle gerçekleştiren fizik bölümünden Arş. Gör. Mehmet KAZICI' ye teşekkür ederim.

Lisans eğitimimin son döneminden itibaren laboratuvar çalışmalarımızı zevkle beraber yürüttüğümüz, sevecen ve gönlü güzel arkadaşım Abdullah TORAMAN'a ve yüksek lisans boyunca bir arada çalıştığım, esprileriyle günümü şenlendiren, iyi yürekli değerli arkadaşım Mesut BİLGİ'ye teşekkür ederim.

Son olarak, hayatım boyunca her türlü maddi ve manevi desteğini bir an olsun eksik etmeyen, sevgiyle beni yetiştiren biricik anne ve babama, saygı ve sevgisiyle her zaman yanımda olan canım kardeşim Oğuz'a çok teşekkür ederim.

Mayıs, 2017

Zülaî DEMİR

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1 Grätzel pili işleyiş prensibi	2
Şekil 1.2 Spiro-OMeTAD molekül yapısı.....	3
Şekil 1.3 Yüksek verimli rutenyum boyaları	3
Şekil 2.1 Konjuge yapı örnekleri.....	6
Şekil 2.2 1,3-Bütadienin molekül orbital enerji diyagramı	7
Şekil 2.3 Bütadien rezonans yapısı.....	8
Şekil 2.4 Etilen ve benzende sp^2 valens elektronlarının melezleşmesi.....	8
Şekil 2.5 Alkil halojenürlerin eliminasyonu	9
Şekil 2.6 Chugaev eliminasyonu.....	9
Şekil 2.7 Alkinlerden alken eldesi	9
Şekil 2.8 Wittig reaksiyonu	10
Şekil 2.9 Knoevenagel reaksiyonu.....	10
Şekil 2.10 Katılma reaksiyonu	11
Şekil 2.11 Polimerleşme örnekleri	11
Şekil 2.12 Diels-Alder reaksiyonu.....	12
Şekil 2.13 Nitril oluşum reaksiyonları	13
Şekil 2.14 Nitrilden amin oluşum reaksiyonu	14
Şekil 2.15 Malononitrilin karbonil bileşiği ile reaksiyonu	14
Şekil 3.1 Güneş enerjisi dağılımı	16
Şekil 3.2 Solar spektrum	16
Şekil 3.3 Zenith açısı gösterimi.....	17
Şekil 3.4 Gözeneksiz TiO_2 tabakalı organik güneş pilinin yapısı.....	17
Şekil 3.5 Organik güneş pilinde elektrotun hazırlanması.....	18
Şekil 3.6 Artan sayıda birleşmiş benzen halkaları ile bir dizi poliasen için enerji grafiği.....	20
Şekil 3.7 Piridinin rezonans yapısı.....	21
Şekil 3.8 Trifenilamin ve tiyofen molekül yapıları.....	21
Şekil 3.9 Tek katmanlı fotovoltaiik hücre örneği	22
Şekil 3.10 Organik güneş pillerinde kullanılan bazı elektron donör ve akseptör moleküller.....	23
Şekil 3.11 Fotovoltaiik hücrede ışığın elektriğe dönüştürülmesi.....	24
Şekil 3.12 Fotonun soğurulması ve yük taşıyıcı transferleri	25
Şekil 3.13 a) P3HT ve PCBM'nin molekül yapısı b) P3HT:PCBM'nin nanoküre morfolojisinin atomik kuvvet mikroskobu görüntüsü ($1 \times 1 \mu m$).....	26
Şekil 3.14 a) Elektron donör/akseptör malzemelerin enerji seviyelerinin şematik gösterimi b) P3HT:PCBM enerji seviyeleri	26

Şekil 3.15 Solar simülatör çalışma prensibi.....	27
Şekil 3.16 Eşdeğer devre modeli.....	28
Şekil 3.17 Bir organik güneş pili için akım-gerilim eğrisi	28
Şekil 3.18 a) AFM çalışma prensibi b) P3HT:PCBM filmi AFM görüntüsü.....	30
Şekil 5.1 Bileşik 1'e ait FTIR (ATR) spektrumu.....	37
Şekil 5.2 Bileşik 1'e ait ¹ H NMR spektrumu	38
Şekil 5.3 Bileşik 1'e ait LC-MS spektrumu	39
Şekil 5.4 Bileşik 2 'ye ait FTIR (ATR) spektrumu	41
Şekil 5.5 Bileşik 2'ye ait ¹ H NMR spektrumu.....	42
Şekil 5.6 Bileşik 2'ye ait LC-MS spektrumu	43
Şekil 5.7 Bileşik 3'e ait FTIR (ATR) spektrumu.....	46
Şekil 5.8 Bileşik 3'e ait ¹ H NMR spektrumu	47
Şekil 5.9 Bileşik 3'e ait ¹³ C NMR spektrumu	48
Şekil 5.10 Bileşik 3'e ait LC-MS spektrumu	49
Şekil 5.11 Bileşik 4'e ait FTIR(ATR) spektrumu	51
Şekil 5.12 Bileşik 4'e ait ¹ H NMR spektrumu	52
Şekil 5.13 Bileşik 4'e ait ¹³ C NMR spektrumu	53
Şekil 5.14 Bileşik 4'e ait LC-MS spektrumu	54
Şekil 5.15 Bileşik 5'e ait FTIR (ATR) spektrumu.....	57
Şekil 5.16 Bileşik 5'e ait ¹ H NMR spektrumu	58
Şekil 5.17 Bileşik 5'e ait ¹³ C NMR spektrumu	59
Şekil 5.18 Bileşik 5'e ait LC-MS spektrumu	60
Şekil 5.19 Bileşik 6'ya ait FTIR (ATR) spektrumu	63
Şekil 5.20 Bileşik 6'ya ait ¹ H NMR spektrumu.....	64
Şekil 5.21 Bileşik 6' ya ait ¹³ C NMR spektrumu.....	65
Şekil 5.22 Bileşik 6'ya ait LC-MS spektrumu	66
Şekil 5.23 Bileşik 7'ye ait FTIR (ATR) spektrumu.....	69
Şekil 5.24 Bileşik 7'ye ait ¹ H NMR spektrumu.....	70
Şekil 5.25 Bileşik 7' ye ait ¹³ C NMR spektrumu.....	71
Şekil 5.26 Bileşik 7'ye ait LC-MS spektrumu	72
Şekil 5.27 Bileşik 8'e ait FTIR (ATR) spektrumu.....	74
Şekil 5.28 Bileşik 8'e ait ¹ H NMR spektrumu	75
Şekil 5.29 Bileşik 8'e ait ¹³ C NMR spektrumu	76
Şekil 5.30 Bileşik 8'e ait LC-MS spektrumu	77
Şekil 5.31 Bileşik 5 ve Bileşik 6'nın optimize molekül yapıları	78
Şekil 5.32 Bileşik 7 ve Bileşik 8'in optimize molekül yapıları	79
Şekil 5.33 Bileşik 5'e ait HOMO-LUMO enerji diyagramı ve sınır orbitallerinin gösterimi.....	80
Şekil 5.34 Bileşik 6'ya ait HOMO-LUMO enerji diyagramı ve sınır orbitallerinin gösterimi.....	81
Şekil 5.35 Bileşik 7'ye ait HOMO-LUMO enerji diyagramı ve sınır orbitallerinin gösterimi.....	81
Şekil 5.36 Bileşik 8'e ait HOMO-LUMO enerji diyagramı ve sınır orbitallerinin gösterimi.....	82
Şekil 5.37 Oluşturulan organik güneş pili yapısı	83
Şekil 5.38 a) Aktif Tabaka MDMO-PPV:Bileşik 5 (5 mg : 20 mg / 1 mL CB) şeklinde hazırlanarak oluşturulan pilin akım-voltaj grafiği b) Aktif Tabaka MDMO-PPV	

(5 mg / 1 mL CB) şeklinde hazırlanmış referans güneş pilinin J–V eğrileri	84
Şekil 5.39 a) Aktif Tabaka P3HT:Bileşik 6 (10 mg : 10 mg / 1 mL CB) şeklinde oluşturularak hazırlanan akım-voltaj grafiği b) Aktif Tabaka P3HT referans cihazının J–V eğrileri	85
Şekil 5.40 Aktif Tabaka P3HT:Bileşik 7 (10 mg : 10 mg / 1 mL CB) şeklinde oluşturularak hazırlanan akım-voltaj grafiği.....	85
Şekil 5.41 Aktif Tabaka P3HT:Bileşik 8 (10 mg : 10 mg / 1 mL CB) şeklinde oluşturularak hazırlanan akım-voltaj grafiği.....	86
Şekil 5.42 Aktif Tabaka P3HT (10 mg / 1 mL CB) referans pilinin J–V eğrileri.....	86
Şekil 6.1 Elde edilen bileşiklere (Bileşik 1-8) ait sentez şeması	88
Şekil 6.2 Knoevenagel kondenzasyon reaksiyonu genel mekanizması.....	89
Şekil 6.3 Vilsmeier-Haack reaksiyonunun mekanizması	90
Şekil 6.4 Schiff bazlarının oluşum mekanizması	91
Şekil 6.5 Bileşik 5 (a) ve Bileşik 6'nın (b) başlangıç maddeleriyle karşılaştırmalı UV-Vis spektrumları.....	92
Şekil 6.6 Bileşik 7 (a) ve Bileşik 8'in (b) başlangıç maddeleriyle karşılaştırmalı UV-Vis spektrumları.....	93

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 4.1 Kullanılan kimyasal maddeler	32
Çizelge 6.1 Sentezlenen bileşiklere (Bileşik 1-8) ait spektral veriler.....	94
Çizelge 6.2 HOMO-LUMO enerji değerleri ve bant genişlikleri	95
Çizelge 6.3 Fotovoltaik cihazların performans değerleri	96

**ASİMETRİK VİNİL TÜREVLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
ÇEŞİTLİ UYGULAMALARI**

Zülal DEMİR

Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Zuhâl TURGUT
Eş Danışman: Dr. Çiğdem YÖRÜR GÖRECI

Günümüze kadar güneş pillerinin üretim teknolojilerinde büyük ilerlemeler sağlanmıştır. Bu süreçte kullanılan malzemenin kalınlığı ve maliyetinin düşürülmesi yönünde araştırma ve geliştirme çalışmaları yapılmaktadır. Üretilen güneş pillerinde elde edilen verimin pilin üretim maliyetini karşılaması gerekmektedir. Bu amaçla güneş pilleri organik ve anorganik olmak üzere iki şekilde oluşturulmaktadır. Anorganik güneş pillerinin kullanımı yıllara göre artmasına rağmen, üretim ve hammadde maliyetlerinin oldukça yüksek olması sebebiyle, bu artış istenilen seviyeye ulaşamamıştır. Bu maliyet dezavantajını en aza indirebilmek için, güneş pillerinin üretiminde kullanılan maliyeti yüksek anorganik maddeler yerine, daha ucuz olan organik madde kullanımı dikkat çekmeye başlamıştır. Bu nedenle araştırmacılar çalışmalarını özellikle organik güneş pillerinde kullanılabilecek maddeler üzerine yöneltmişlerdir. Bir organik güneş pili genel olarak, aktif π konjuge polimer veya küçük moleküller içeren fotovoltaiik bir

cihazdır. Üretilen organik fotovoltaiğin, gelecekte küresel enerjiye olan ihtiyaçta önemli rol oynayacağı açıkça görülmektedir. Bu amaç doğrultusunda son yıllarda çeşitli organik moleküller üzerine yoğun bir ilgi oluşmuştur.

Bu tez çalışmasında, organik güneş pillerinde kullanılabilecek yeni asimetrik vinil türevi bileşiklerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Tüm bileşikler çeşitli spektroskopik yöntemler (FTIR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, LC-MS) kullanılarak karakterize edilmiştir. Fotovoltaiğin özelliklerinin belirlenmesinde, teorik ve deneysel olmak üzere çalışmalar iki grup halinde gerçekleştirilmiştir. Teorik çalışmalarda, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) kullanılarak, moleküllerin optimize molekül yapısı, sınır orbitalleri (HOMO-LUMO) ve moleküler enerjileri hesaplanmıştır. Tüm teorik hesaplamalar Gauss 09 W programı (B3LYP yöntemi) ile gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmada ise, sentezlenen bileşikler ile ince film güneş pili hücreleri oluşturulup, ölçümler Keithley solar simülatörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen deney sonuçları ile teorik veriler karşılaştırılmış ve yapıların fotovoltaiğin özellikleri belirlenmiştir. Hedef moleküller için yapı-fotovoltaiğin özellik bağıntısı ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Vinil türevleri, nitril bileşikler, organik güneş pili, fotovoltaiğin özellikler

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SYNTHESIS OF ASYMMETRIC VINYL DERIVATIVES, CHARACTERIZATION
AND VARIOUS APPLICATIONS**

Zülal DEMİR

Department of Chemistry

MSc. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Zuhall TURGUT

Co-Adviser: Dr. Çiğdem YÖRÜR GÖRECİ

Until now, great progresses have been achieved in solar cell producing technologies. In this period, research and development studies were carried out to reduce the cost and thickness of the used material. The efficiency of produced solar cells is required to meet the cost of its production. For this purpose, solar cells are formed in two forms as organic and inorganic. Despite the use of inorganic solar cells increases over the years, this increase was unable to obtain the desired acceleration due to the very high production and raw material costs. In order to decrease this cost disadvantage, the use of cheaper organic materials instead of the high cost inorganic materials used in the production of solar cell has attracted attention. For this reason researchers have directed their works extensively towards material which can be used in organic solar cells. An organic solar cell is generally a photovoltaic device whose active layer comprises which contain active π conjugated polymers or small molecules. It seems

clearly that produced organic photovoltaics will play an important role in the future global demand for energy. For this purpose increasing interest has been formed in recent years on various organic molecules.

In this work, new asymmetric vinylic compounds which can be used in organic solar cells were synthesized. All of the compounds were characterized by various spectroscopic methods (FTIR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, LC-MS). Determination of the photovoltaic features were achieved in two group studies on theoretical and experimental. In the theoretical studies, *density functional theory (DFT)* was used to determine the optimize molecular structure of molecules, frontier orbitals (HOMO-LUMO) and molecular energies. All theoretical calculations were performed by Gaussian 09 W (B3LYP method) program. In experimental studies, thin film solar cells were built by synthesized molecules and measurements were made using a Keitley solar simulator. The experimental results were compared with the theoretical results and the photovoltaic properties of the structures. Molecular structure-photovoltaic properties dependence are explained in detail for target molecules.

Keywords: Vinyl derivatives, nitrile compounds, organic solar cell, photovoltaic properties

YILDIZ TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE

1. GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Fotovoltaik piller alanındaki ilk çalışma 1839 yılında Becquerel tarafından yapılmıştır. Becquerel'in elektrolit çözeltisi içerisine batırılmış gümüş çubuklar üzerine ışık düşmesi ile akım oluşumunu gözlemlediği deneyinde kullandığı sistem en eski fotovoltaik pil olan fotoelektrokimyasal güneş pilini oluşturmaktadır [1]. İlk zamanlar fotovoltaik piller metal ve yarı iletken ara yüzeyinden oluşurken, daha sonraları yarı iletken-yarı iletken ara yüzeylerin daha iyi verimle çalıştığı gözlenmiştir. Bununla ilgili ilk çalışmalar 1941 yılında Ohl tarafından silika kullanılarak yapılan *p-n* eklemli pilleri içermektedir [2].

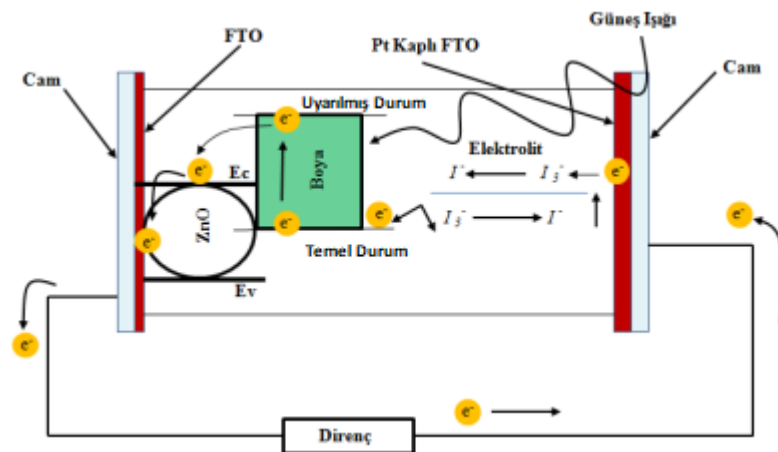
Bu çalışmayı takiben 1954 yılında ilk silikon pili Chapin, Fuller ve Pearson Bell oluşturmuşlardır. 1960'da *p-n* eklemli güneş pilinde teorik olarak yasak enerji aralığı sıcaklık, termodinamik ve verim ile ilgili ilişkiler Prince (1955), Laferski (1956), Shockley (1956 Nobel Fizik Ödülü), Rappaport ve Wysoski (1960) ve Queisser (1961) tarafından geliştirilmiştir. 1970'lere kadar bu çalışmalar genel olarak uzay araçlarında kullanılmıştır. 1970'lerin sonlarında kullanım alanları daha da genişlemiştir. İlk güneş pili santrali 1982 yılında AKRO Solar Inc. tarafından ABD'nin Kaliforniya Eyaleti'nde kurulan 1 MW gücündeki santral olmuştur [3].

Silikon kullanılarak yapılan güneş pilleri günümüze kadar uzanmaktadır. Fakat bu malzemelerin üretimindeki maliyetin yüksek olması, araştırmacıları yeni çalışmalara yönlendirmiştir. Bu da güneş pili yapımında organik maddelerin kullanılmasının önünü açmıştır. Güneş pillerinde kullanılan organik malzemelere iletken polimerler,

pigmentler ve sıvı kristaller örnek olarak verilebilir [4]. Bunların içerisinde iletken polimerler, foto fiziksel özellikleri en iyi bilinen ve çalışılan malzemelerdir [5].

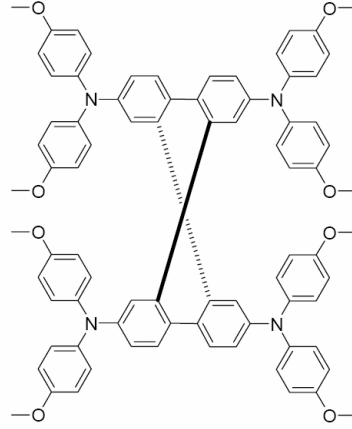
İlk organik güneş pili 1980'lerin ortalarında Tang ve arkadaşlarının çalışması sonucunda Kodak firması tarafından üretilmiştir [6]. Bu pillerden ancak yaklaşık % 1 oranında verim elde edilebilmiştir. Verimin bu şekilde düşük olmasının en önemli nedeni elektron-boşluk çiftinin yeterli miktarda ayrılamamış olmasıdır [7]. Bu sorunun giderilmesi amacıyla 1990'larda ışığın soğurulmasını arttırmak için farklı bir sistem geliştirilmiştir. Bu sistemde donör ve akseptör olacak iki farklı madde bir çözücü içinde karışım halinde tutularak yük aktarımı en yüksek seviyeye çıkarılmıştır [8]. 2010 yılında yapılan bir çalışmada farklı organik malzemeler kullanılarak üretilen pillerin güç dönüşüm verimlerinin % 7'lerin üzerine çıktığı gözlenmiştir [9]. Günümüzde ise farklı organik malzemeler kullanılarak üretilen güneş pillerinde %10'ların üzerinde verimler elde edilebilmiştir [10].

Günümüzde en çok kullanılan organik güneş pili uygulamaları, boya duyarlı güneş pili (DSSC) uygulamalarıdır. Bu tip güneş pillerinin temelinde, ışığa duyarlı organik yapıya sahip boya ve yarı iletken tabaka bulunmaktadır. Organik boya esaslı güneş pili, Grätzel pili olarak ifade edilmiştir (Şekil 1.1). Bu pilde herhangi bir kimyasal dönüşüme gerek duymaksızın foton enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren yarı iletken, boya ve elektrolit gibi üç ayrı katman bir arada kullanılmıştır [11].



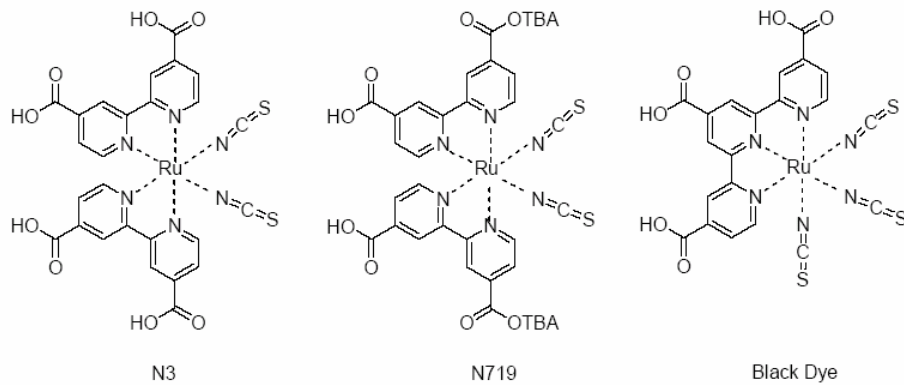
Şekil 1.1 Grätzel pili işleyiş prensibi [12]

Organik boya esaslı güneş pillerinde uzun süre kararlılık konusunda sınırlayıcı faktör olan organik çözücü esaslı sıvı elektrolite alternatif olarak, Spiro-OMeTAD (Şekil 1.2) [13] gibi boşluk iletken malzemeler kullanılarak farklı bir pil sistemi olan katı-hal organik boya esaslı güneş pili (SSSC) çalışmaları yapılmıştır.



Şekil 1.2 Spiro-OMeTAD molekül yapısı

Şimdiye kadar organik boya esaslı güneş pillerinde kullanılan boya türleri arasında polipiridiller, porfirinler, ftalosiyeninler, kumarinler, perilenler sayılabilir. Ancak şu ana kadar en yüksek pil verimleri rutenyum polipiridil kompleksleri ile sağlanmıştır. Organik boya esaslı nano kristal yapılı TiO_2 güneş pillerinin 1991’de literatüre kazandırılmasıyla birlikte $\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{NCS})_2$ boyaları (Şekil 1.3) ve türevleri önem kazanmış, çalışmaların odak noktası olmuştur.



Şekil 1.3 Yüksek verimli rutenyum boyaları [14]

Rutenyum polipiridil boyaları bugüne kadar en yüksek verim gösteren boyalar olmalarına rağmen ideal boyalar değildirler. Bu boyaları sınırlayan faktörler arasında sentezlerinin zor olması, çıkış maddelerinin pahalı olması, molar soğurma katsayılarının düşük olması ve güneş spektrumunun çok dar bir aralığında soğurma yapmaları sayılabilir [14]. Bu nedenle son yıllarda yüksek verim gösteren kararlı organik madde sentezlemeyi amaçlayan pek çok çalışma yapılmaktadır.

1.2 Tezin Amacı

Konjuge sistemler lokalize elektronlarla çok daha güçlü π bağları içerdiklerinden, bu genişletilmiş π elektron sistemi, yapıya iletkenlik özelliği kazandırmaktadır. Böylece daha reaktif olan bu moleküller, pek çok organik enerji kaynağı ürünlerinde rahatlıkla kullanılmaktadırlar. Özellikle güneş pilleri üretiminde son yıllarda konjuge polimer kullanımının öne çıktığı görülmektedir. Bunun sebebi anorganik güneş pillerine göre organik güneş pillerinin üretim maliyetlerinin daha az oluşu ve kolay hazırlanabilir olmalarıdır.

Nitril grubu içeren doymamış konjuge organik moleküller kuvvetli donör/akseptör özellik göstermektedirler. Donör/akseptör özelliğe sahip olan moleküller arasında yüksek verimli yük transferleri olduğunun gözlenmesi, bu yapıların organik güneş pili uygulamalarında pil verimini arttırabileceği fikrini ortaya çıkarmıştır.

Bu bilgiler doğrultusunda planlanan tez çalışmasında, nitril grubu taşıyan homo/heteroaromatik vinilik yapılar ile farklı substituent veya bağlayıcı gruplar kullanılarak, molekülde asimetri oluşturulan yeni bileşiklerin sentezi planlanmıştır. Ayrıca bileşiklerden ince film organik güneş pilleri oluşturularak fotovoltaiik özellikleri ile bu alandaki katkılarının incelenmesi amaçlanmıştır.

1.3 Hipotez

Son yıllarda doğal enerji kaynakları kullanımının önem kazanması araştırmacıları organik güneş pili üretimi üzerine çalışmaya yöneltmiştir. Organik güneş pillerinde kullanılan maddelerin donör/akseptör özelliği gösteren yarı iletken organik malzeme olmaları gerekmektedir. Bu maddelerin elektrik akımını iletme ve elektromanyetik spektrumun UV-Vis bölgesindeki ışığı absorbe etme potansiyelleri karbon atomlarının

sp^2 hibritleşmesinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle bu sistemlerde sıklıkla konjuge yapılar kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra molekülü elektron akseptör yapan $-CN$, $-CF_3$, $-F$, $-C=O$ gibi belirli fonksiyonel gruplar bulunmaktadır. Bu gruplar konjuge sisteme bağlandıklarında elektron çekici gruplardır. Elektron çekici olmalarının yanında indüktif ve mezomerik etki ile elektron ilgisini de arttırmaktadırlar. Yüksek elektron transferinin gerçekleşmesi için donörden akseptöre doğru kuvvetli bir konjugasyon ve elektron eşleşmesi gerekmektedir. Bu nedenle, güneş pilleri için kullanılacak moleküle nitril substituentinin eklenmesi üzerine çalışmalar oldukça yoğunlaşmıştır.

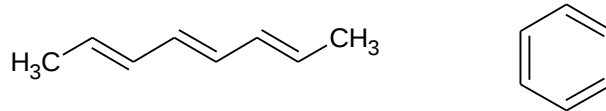
2015 yılında yapılan bir çalışmada, 1 cm^2 boyutundaki laboratuvar ölçekli organik güneş pillerinin verimliliği en fazla % 8.3 olarak kaydedilmiştir [15] ve günümüzde bu oran % 10'a civarlarına ulaşmıştır. Organik güneş pillerin, polimerik ve küçük moleküllü güneş pilleri olmak üzere iki türü mevcuttur. Polimerler genel olarak substrat üzerine solüsyonla dökülürken, son cihazlar ultra yüksek vakumda organik boyaların, yani küçük moleküllü yapıların kontrollü bir şekilde buharlaştırılmasıyla üretilmektedirler. Her iki yaklaşımın da kendine göre avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır [16]. Bununla birlikte, her iki durumda da cihaz üretimi için gerekli işleme sıcaklıkları, anorganik teknolojilerin herhangi biri için gerekli olan işleme sıcaklıklarına oranla düşüktür. Yapılan literatür çalışmalarında organik güneş pillerinde küçük moleküllerin daha sınırlı kullanıma sahip olduğu görülmüştür. Polimer yapılarının monomerlere göre daha kolay bozunabilmesi ve karakterizasyonlarının daha zor olması gibi bazı dezavantajları, çalışmaları son zamanlarda küçük moleküllü organik maddelerin kullanımı üzerine yoğunlaştırmıştır [5], [17], [18].

Bu çalışma, nitril grubu içeren ve yapısında homo/heteroaromatik halkalar bulunduran, asimetrik yapıda vinil türevi maddelerin sentezlenmesine ve organik güneş pilleri üzerinde etkinliklerinin incelenmesine dayanmaktadır. Sentezlenen bu yeni konjuge yapıların güneş pilleri üzerinde iyi etkinlik göstereceği ve önemli katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

2. KONJUGE SİSTEMLER

2.1 Konjuge Sistemlerin Genel Yapıları

Bir konjuge sistem çift ve tek bağın ardışık sıralanması olarak ifade edildiğinden, aromatik halkalı yapılar ve birden fazla çifte bağ içeren alken yapıları konjuge sistemler içinde bulunmaktadır.

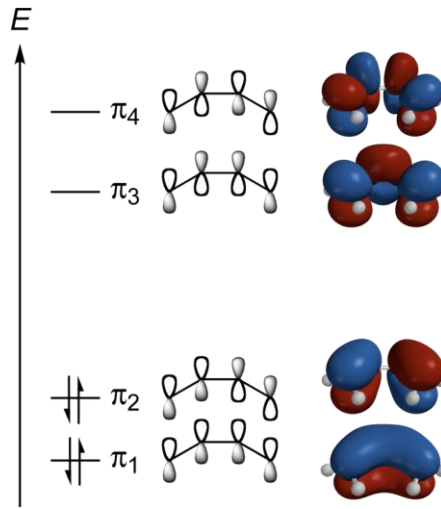


Şekil 2.1 Konjuge yapı örnekleri

Konjuge sistemler yapılarında $\text{C}=\text{C}$ (karbon-karbon) çift bağları bulunduran doymamış hidrokarbonlardır. *Olefinler*, *alkenler* veya *vinilik* yapılar olarak da ifade edilirler. Alkenleri karakterize eden çift bağ, sp^2 hibrid düzenindeki iki karbon atomunun birer hibrid orbitalleri ile hibridleşmeye katılmayan p orbitallerinin girişimi sonucu oluşan, bir sigma (σ) bağı ile bir pi (π) bağından meydana gelmektedir [19]. Karbon-karbon ikili bağı, doğal kaynaklı bileşiklerde sıklıkla gözlenen işlevsel bir grup olup, özellikle bitkisel kaynaklı bileşiklerde ve petrolde bol miktarda bulunmaktadır. Bu bileşiklerin birçoğu özellikle biyolojik aktiviteye sahiptirler. Örneğin, havuca sarımsı rengi veren madde, β -karoten, konjuge bir yapı olup A vitamininin temel yapı taşıdır [20].

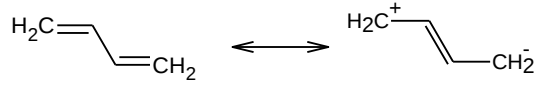
2.2 Konjuge Sistemlerin Elektronik Özellikleri

Konjuge çoklu bağ taşıyan moleküller delokalize bağ içerdiklerinden rezonans kararlılığına sahip bileşiklerdir. Bu gruba örnek olarak bütadien ve benzen yapıları verilebilir. Bütadienin molekül orbital yapısındaki dört p orbitali girişi ile iki adet bağ, iki adet de anti bağ orbitali oluşmaktadır (Şekil 2.2).



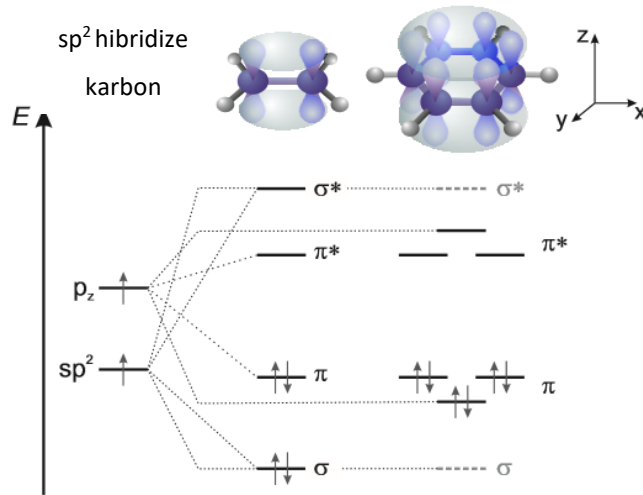
Şekil 2.2 1,3-Bütadienin moleküler orbital enerji diyagramı [21]

π -Bağı yapan her karbon atomu bir p orbitaline sahiptir ve bu p orbitalleri girişim yaparak π -moleküler orbitalini oluştururlar. p-Atomik orbitalinde yer alan her elektron yalnızca bir atom çekirdeğine ait iken, π -moleküler orbitalinde bulunan her elektron tüm p orbitallerine yani molekülün bütününe aittir [22]. π -Bağı elektronlarının bütün sistem boyunca yapmış olduğu hareket sayesinde delokalize bağ yapısı oluşmaktadır. Delokalize bağ, atomların birbiriyle daha fazla etkileşim içinde olmasını sağladığı için moleküle kararlılık sağlamaktadır. Konjuge yapılar (moleküller, iyonlar ya da radikaller), konjuge olmayanlardan rezonans nedeniyle daha kararlıdır [23]. Her karbon atomunun kullanılmamış p orbitallerinin birbirine paralel gelerek yandan girişimleri ile karbon zincirinin üstünü ve altını tamamıyla kaplayan π elektron bulutu oluşur, rezonansın nedeni bu elektronların delokalizasyonudur (Şekil 2.3) [24]. Rezonansın varlığından dolayı konjuge yapılardaki C-C bağ uzunluğu da alkanlardaki C-C bağ uzunluğundan daha küçüktür [22].



Şekil 2.3 Bütadien rezonans yapısı

Aromatik moleküller için basit bir örnek olan benzen, σ bağlarıyla bağlı altı karbon atomundan oluşan düzlemsel halka şeklinde bir moleküldür. p_z orbitallerini işgal eden elektronlar düzlemin üstünde ve altında delokalize olur ve konjuge bir sistem oluştururlar. Organik yarı iletkenler için benzende ve bütadiende olduğu gibi, en yüksek dolu molekül orbitali (HOMO), π bölgesinde oluşturulurken, en düşük boş molekül orbital (LUMO), anti-bağlayıcı π^* bölgesinde oluşmaktadır (Şekil 2.4). Tipik π - π^* enerji boşlukları sadece birkaç elektron volt düzeyinde olduğundan, kızılötesi ışıdan ultraviyole spektral aralığına kadar olan fotonlar, bu molekülleri kolaylıkla optik olarak uyarabilecek enerjiye sahiptirler [25].

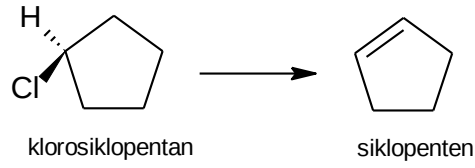


σ -bağları koyu mavi veya gri çizgilerle gösterilirken, kalan p_z orbitallerini oluşturan π bağları delokalize bir elektron bulutu oluşturmak için örtüşen loblar olarak açıklanmaktadır. Enerji diyagramı ise enerji seviyesinin bölünmesini göstermektedir.

Şekil 2.4 Etilen ve benzende sp^2 valens elektronlarının melezleşmesi

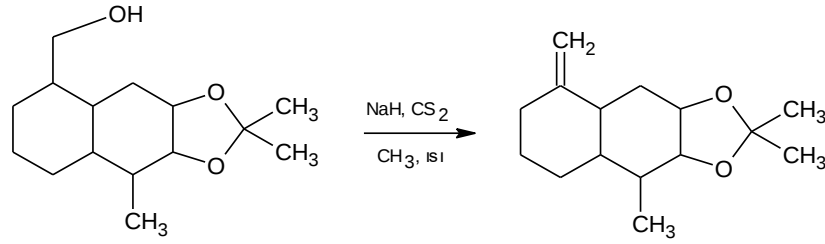
2.3 Konjuge Sistemlerin Temelini Oluşturan Alkenlerin Sentezi ve Reaksiyonları

Konjuge sistemlerin bir üyesi olan alkenler, birçok diğer organik kimyasalın başlangıç maddesi olduğundan sanayide de pek çok alanda sentezlenmektedirler. Bilinen pek çok alken sentez reaksiyonları vardır. Alkenler için en yaygın endüstriyel elde etme işlemi petrolün ayrıştırılmasıdır. Laboratuvar ortamında ise genellikle alkollerin ve alkil halojenürlerin eliminasyonu ile elde edilmektedirler (Şekil 2.5).



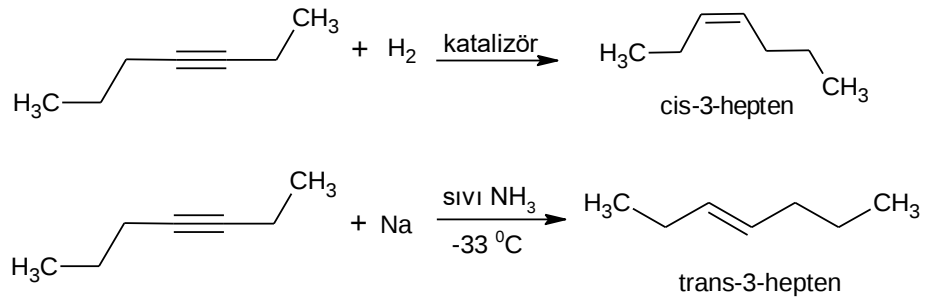
Şekil 2.5 Alkil halojenürlerin eliminasyonu

Alkol eliminasyonuna örnek olarak Chugaev eliminasyonu gösterilebilir (Şekil 2.6).



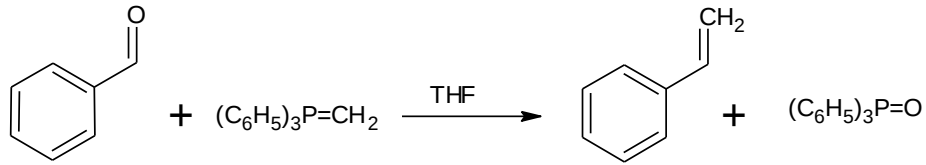
Şekil 2.6 Chugaev eliminasyonu

Alkinlerin metal katalizle hidrojenasyonu ile trans ve cis alkenler elde edilirler (Şekil 2.7).



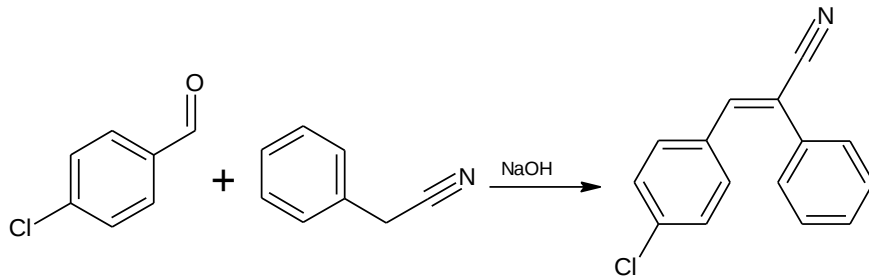
Şekil 2.7 Alkinlerden alken eldesi

Alkenler çeşitli reaksiyonlar sonucunda aldehit veya keton gibi karbonil grubu bileşiklerinden üretilirler. Bu reaksiyonlara örnek olarak Wittig reaksiyonu (Şekil 2.8) ve Knoevenagel kondenzasyonu gösterilebilir (Şekil 2.9) [19].



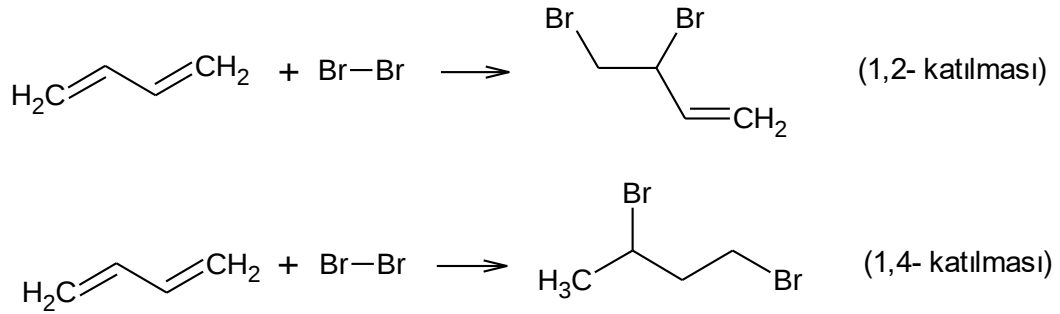
Şekil 2.8 Wittig reaksiyonu

Knoevenagel reaksiyonu, karbonil grubu içeren bileşikler ile aktif metil grubu içeren bileşikler arasında C=C bağ oluşumu için kullanılan en önemli reaksiyondur. Bu oluşan olefinik bileşikler, polimer oluşturmada, kozmetik sektöründe parfüm oluşumunda, doğal tedavi ilaçları hazırlamada yaygın olarak kullanılan yapılardır [26], [27], [28]. Genellikle, Knoevenagel kondenzasyonu, sodyum hidroksit, amonyak, primer ya da sekonder aminler ve bunların tuzları gibi yaygın bazlar varlığında, organik çözücüler içinde gerçekleştirilirler [29], [30]. Ancak bu katalizörlerin geri kazanım zorluğu ve çevreye olumsuz etkisinden dolayı endüstriyel ölçekli kullanımda bir engel oluşturmuştur. Son zamanlarda bunların yerine Lewis asitleri, katı destekli bazlar, heterojen katalizörler ve spesifik iyonik sıvılar, katalizör olarak Knoevenagel kondenzasyon reaksiyonlarında sıklıkla kullanılmaktadır [31], [32], [33], [34], [35].



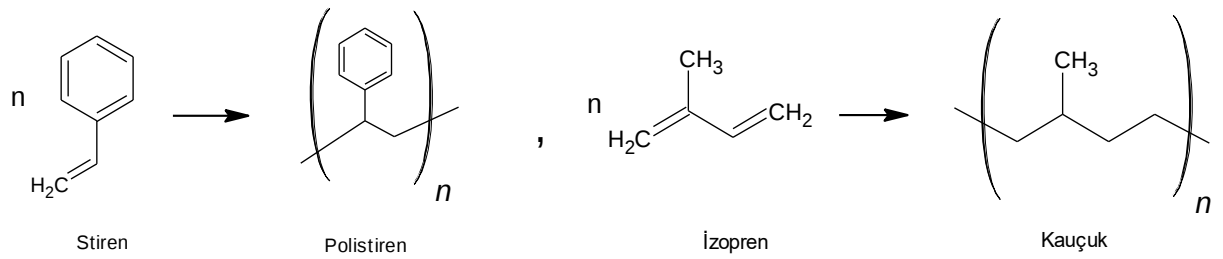
Şekil 2.9 Knoevenagel reaksiyonu

Karbon-karbon çifte bağındaki π elektronları, σ elektronlarına göre daha zayıf bağlandığından konjuge yapılar daha reaktif bileşiklerdir [19]. Bu yüzden bu tür bileşikler kolayca katılma reaksiyonu verebilirler. Elektron delokalizasyonundan dolayı farklı pozisyonlardan katılma ürünleri oluşabilir (Şekil 2.10) [24].



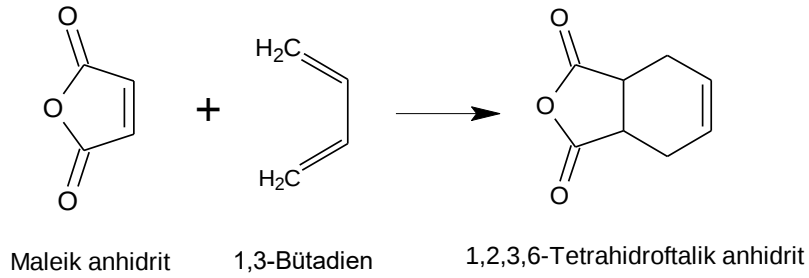
Şekil 2.10 Katılma reaksiyonu

Kolaylıkla polimerleşebilirler (Şekil 2.11) [24].



Şekil 2.11 Polimerleşme örnekleri

Dien gibi konjuge bir yapı halkalanma reaksiyonu da verebilir. Bu reaksiyon Diels-Alder reaksiyonu olarak adlandırılmıştır (Şekil 2.12) [23].



Şekil 2.12 Diels-Alder reaksiyonu

2.4 Konjuge Sistemlere Nitril Substitüentinin Girişi

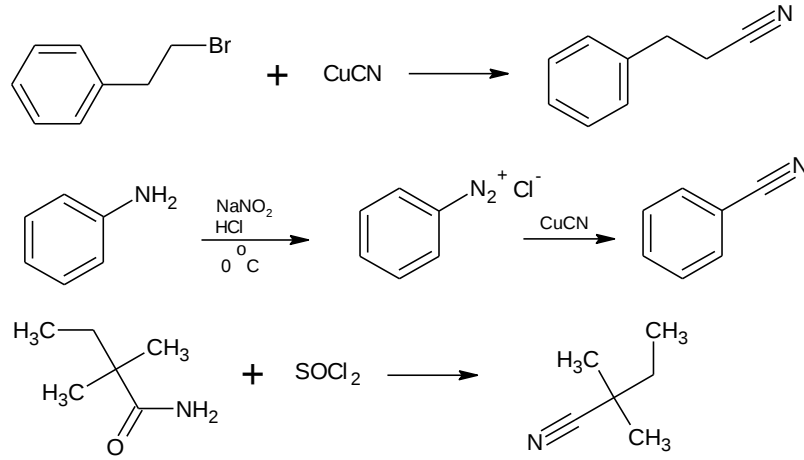
Nitriller de aynı vinil bileşiklerinde olduğu gibi π bağları içermektedirler. CN grubu bir tane σ bağı ve iki tane π bağından oluşmaktadır. $R-C\equiv N$ düzlemsel yapıda ve polardır.

CN grubu eğer temel grup ise, *nitril* son eki ile adlandırılmaktadır. Eğer temel grup değilse, *siyano* ön eki ile ifade edilebilmektedir. Karbon atomuna bağlı bir fonksiyonel grubu belirtilirken de *nitril* son eki olarak ifade edilirler.

$-C^{\delta+}\equiv N^{\delta-}$ grubu kısmi pozitif ve kısmi negatif atomları içerdiğinden alkil halojenürlerle çok benzer özelliktedirler. Genellikle hoş kokulu renksiz sıvılardır. Nitril molekülleri kalıcı dipole sahip olmalarından dolayı polar moleküllerdir, bunun sonucunda da yüksek erime ve kaynama noktalarına sahiplerdir. Sudaki çözünürlükleri molar kütlelerine bağlıdır [36]. Nitriller, çeşitli biyoaktif moleküllerin sentez uygulamalarında kullanılmak için büyük potansiyele sahip yapılar olarak bilinmektedirler. Aynı zamanda, azot içeren çeşitli işlevsel bileşiklerin hazırlanması için uygun ön maddelerdir. Bu nedenle, bu tür bileşiklerin hazırlanması için basit ve uygulanabilir yöntemler geliştirilmiştir [37].

Nitrillerin sentezi için literatürde çok sayıda yaklaşım mevcuttur. Geleneksel olarak kullanılan yöntemler, metal siyanürler ile alkil halojenürlerin yer değiştirme reaksiyonu [38], primer aminlerin ya da aldoksimlerin dehidrasyonu [39], [40], primer alkollerin, aldehytlerin, primer azidlerin, primer alifatik aminlerin oksidatif dönüşümü olarak sıralanabilir [41], [42], [43], [44]. Benzonitril sentezinde, bakır ve palladyum katalizörü

kullanılarak gerçekleştirilen aril halojenürün siyanür ile yer değiştirme tepkimesi bunlara ek olarak verilebilir [45], [46], [47] (Şekil 2.13).



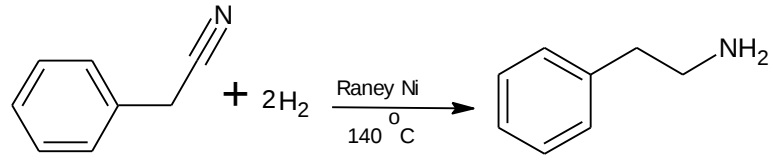
Şekil 2.13 Nitril oluşum reaksiyonları

Aril nitriller, ilaç, tarım ilaçları, herbisit, pigmentler ve boyalar gibi çeşitli alanlarda sıklıkla kullanılan yapılardır. Buna ek olarak nitril grubu kolayca diğer işlevsel gruplara (aminler, asitler, amitler, aldehitler gibi) dönüşebilen yararlı bir sentetik ara ürün grubudur. Bu nedenle pek çok reaksiyonda nitril grubu içeren bileşikler kullanılmaktadır [48].

2.4.1 Nitril İçeren Bileşiklerin Reaksiyonları

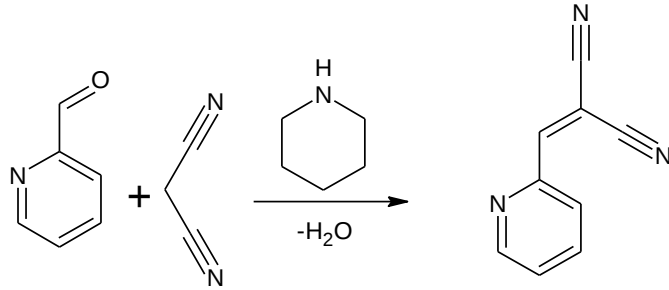
Nitriller N_2 , CO, izosiyanit ve alkinler ile izoelektronik olup, geçiş metal kompleksleri oluşturmak için de ideal yapılardır. Nitrillerin elektrofilik veya nükleofilik saldırı nedeniyle oluşturdukları koordinasyon bileşikleri kimyacıların oldukça ilgisini çekmektedir [49], [50], [51], [52]. Nitril bileşikleri ile yapılan çalışmalar 1905'lere kadar dayanan uzun bir geçmişe sahiptir. Bu yıllarda Sabatier ve Sanderens nitrilden başlanarak primer amin oluşum reaksiyonu için mekanizmalar üzerine çalışmışlardır [53]. Bu çalışmayı Schiff bazlarını keşfeden Mignonac'ın ikincil aminlerin oluşumunda önerilen önemli ara ürünlerle ilgili çalışmaları izlemiştir [54].

Aminlerin ve diaminlerin oluşumu genellikle endüstriyel uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Bunlar da nitrillerin veya dinitrillerin metal katalizli hidrojenasyonu ile gerçekleştirilmektedir [55] (Şekil 2.14).



Şekil 2.14 Nitrilden amin oluşum reaksiyonu

Genellikle aktif metilen bileşiği olarak malononitril ile birkaç farklı heteroaromatik karbonil bileşiği kullanılarak oda sıcaklığında yüksek verimli vinilik ürünler elde edilmiştir [56], [57], [58] (Şekil 2.15).



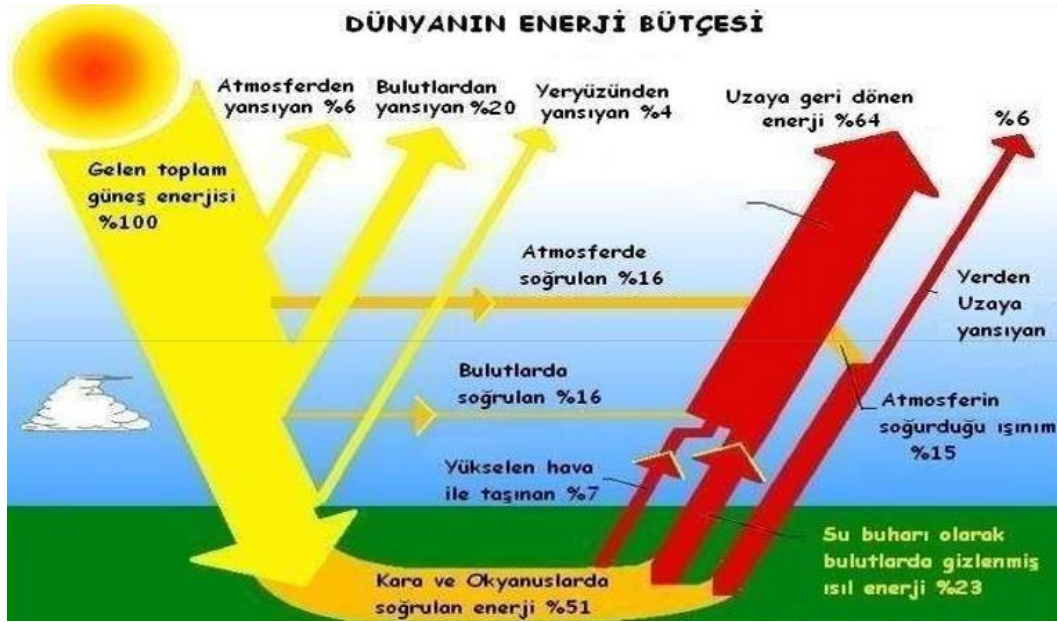
Şekil 2.15 Malononitrilin karbonil bileşiği ile reaksiyonu

3. ORGANİK GÜNEŞ PİLLERİ

Güneş pilleri, genel olarak p ve n tipi katkılanmış iki yarı iletkenin üst üste getirilmesiyle oluşturulan, güneş enerjisini doğrudan elektrik enerjisine çevirebilen en önemli fotovoltaik cihazlardır. Genel olarak organik ve anorganik olmak üzere iki tip güneş pili bulunmaktadır.

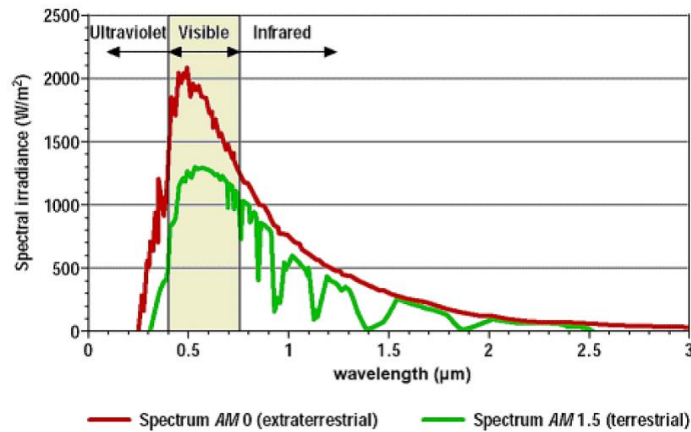
3.1 Organik Güneş Pillerinin Genel Yapısı ve Özellikleri

Güneş yüzeyinin her bir m^2 'sinden bir saniyede salınan enerji miktarı 62 milyon Joule (62 MW veya 62.000 kW) olarak belirtilmektedir. Güneş yüzeyinden salınan enerji bu kadar yüksek olmasına rağmen atmosferin dış katmanlarına ulaşabilen enerji miktarı 1.370 W/m^2 düzeyindedir. Bu enerjinin gezegenimizdeki dağılımı Şekil 3.1'de görülmektedir [59].



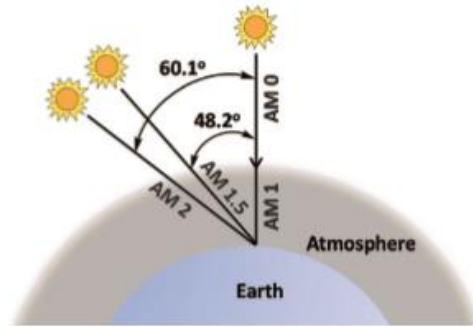
Şekil 3.1 Güneş enerjisi dağılımı

Küresel ısıtım, doğrudan ve yayılmış ısıtım toplamının bir ifadesidir. Fotovoltaik sistemlerin belirlenmesinde, güneş ısıtım verileri büyük önem taşımaktadır. Güneş enerjisinden en iyi şekilde yararlanabilmek için, 45° kuzey-güney enlemleri arasında kalan ve “Güneş Kuşağı” olarak adlandırılan bölgede yer almak gerekmektedir. Işın radyasyonunun geçtiği atmosfer kütlelerinin, güneş tam tepede iken ısıtım radyasyonunun içinden geçeceği atmosfer kütlelerine oranına hava kütlesi (AM) denilmektedir. Dünya yüzeyine dik gelen radyasyon için AM değeri 1’dir (Şekil 3.2) [60].



Şekil 3.2 Solar spektrum [61]

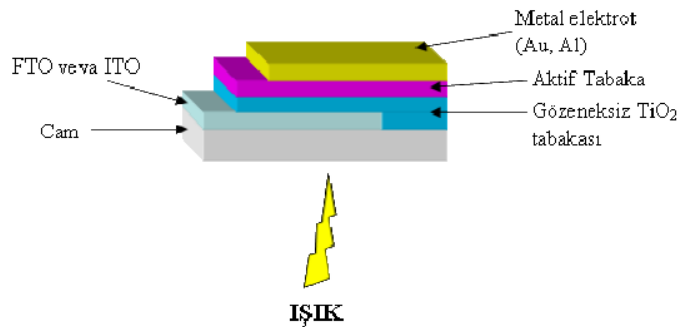
Yeryüzüne dik gelen radyasyonun yoluna da Zenith çizgisi adı verilmektedir. Radyasyonun hava kütlesi $AM = 1 / \cos\theta_z$ ile ifade edilmektedir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 Zenith açısı gösterimi

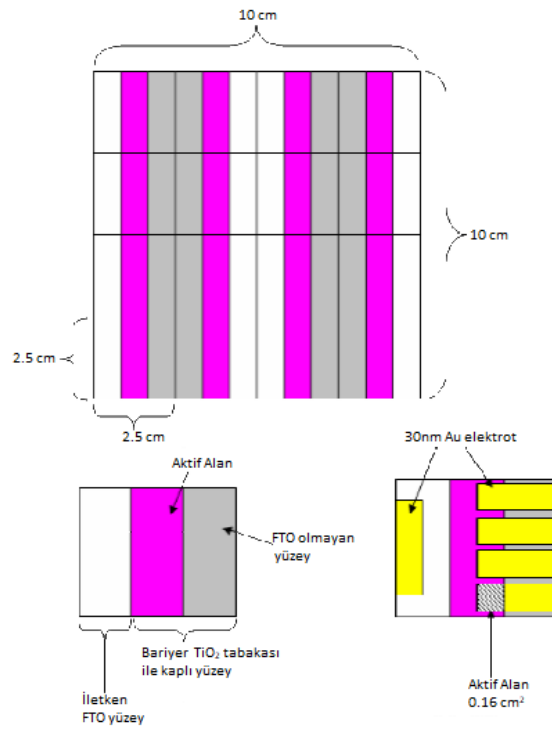
Elektrokimyasal fotovoltaiik piller olarak da bilinen boya ile duyarlaştırılmış güneş hücreleri (DSSC) üretim maliyeti düşük olan ince film tabakalı hücreler sınıfına girmektedir. Vakum kaplama tekniği ile üretilen küçük molekül organik güneş hücreleri (OPV) ise çok iyi güç dönüşüm verimi ve tersinir yükseltgenme-indirgenme işlemleri içerirler [62]. Polimer güneş hücrelerinde (OPV) kullanılan polimerler, 620 nm'den daha uzun dalga boylarını absorbe edebildiğinden bant aralığı 2 eV'dan daha düşük bant aralığına sahiptirler [63]. Bu hücreler iki elektrot arasına yerleştirilen kopolimer aktif tabakalar ile oluşturmaktadırlar.

Organik güneş pilleri üretilirken iki farklı sistem kullanılmaktadır. Bunlardan biri ITO/PEDOT/Aktif Tabaka/Al sistemi iken diğeri FTO/TiO₂/Aktif Tabaka/Au sistemi olarak ifade edilebilir. Bu sistemler genel anlamda birbirine benzerler ve çalışma şekilleri de aynıdır (Şekil 3.4).



Şekil 3.4 Gözeneksiz TiO₂ tabakalı organik güneş pilinin yapısı [64]

Katodik (katot (-) kompakt TiO_2) organik güneş pili üretilirken, gözeneksiz TiO_2 filmi üzerine farklı oranlarda hazırlanan donör ve akseptör maddeleri içeren aktif tabaka döndürme yöntemiyle (spin coating) kaplanmaktadır. Aktif tabaka yeterli kalınlığa ulaştığında (en az ~ 100 nm) yeterli ışık soğurma kapasitesine ulaşılmaktadır [65]. Kaplanan aktif tabakadan sonra elektrotlar vakum buharlaştırma sisteminde maske içerisine konarak metal kaplama işlemi ile organik güneş pili üretimi tamamlanmaktadır (Şekil 3.5).



Şekil 3.5 Organik güneş pilinde elektrotun hazırlanması [64]

Bir diğer sistem olan ITO/PEDOT/Aktif Tabaka/Al sistemi ilk olarak N. Serdar Sarıçiftçi tarafından ITO/PEDOT:PSS/MDMO-PPV:PCBM(1:4)/LiF/Al sistemi olarak % 2.5 verimle elde edilmiştir [66]. Buradaki MDMO-PPV (Poli[2-metoksi-5-(3',7'-dimetiloktiloksi)-1,4-fenilenvinilen]) polimer yapısı kısa sürede oksitlendiği için bu piller inert atmosferde üretilmişlerdir. Yapının bu dezavantajı araştırmacıları pil sisteminde P3HT (Poli[3-hekziltiyofen-2,5-diil]) ve P3OT (Poli[3-oktiltiyofen-2,5-diil]) kullanımına yönlendirmiştir. P3HT oksijene karşı daha kararlı olduğundan oda koşullarında çalışması daha kolaydır. P3HT kullanılan sistemler de ortalama % 3 verim elde edilmiştir.

3.2 Organik Güneş Pillerinde Kullanılan Konjuge Yapılar

Organik güneş pillerinin tasarımında kolay yük aktarımı ve eksiton ayrışmasını sağlayacak uygun materyal bileşimi gerekmektedir. Bu nedenle kullanılacak malzemelerin kimyasal yapıları göz önüne alınarak uygun pil sisteminin tasarlanması daha çok zaman ve malzeme tasarrufu sağlanmaktadır.

3.2.1 Donör / Akseptör Yapılar

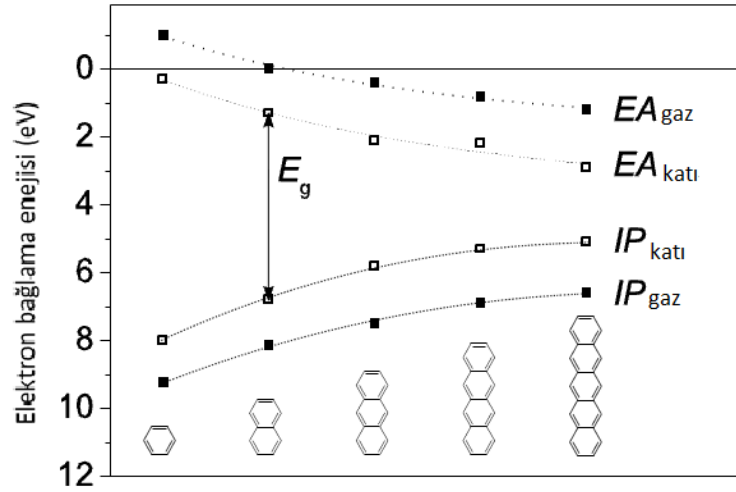
Donör olarak belirlenen madde daha kuvvetli bir donör karşısında akseptör olarak da davranabileceği için donör/akseptör terimlerini bir arada kullanmak daha doğru olacaktır. Maddelerin akseptör özellik göstermesini sağlayan belirli fonksiyonel gruplar bulunmaktadır. Bunlara örnek olarak; $-C=O$, $-C\equiv N$, $-CF_3$, $-F$ ve $-N=N-$ yapıları gösterilebilir. Bu grupların bağlandıkları molekülde elektron ilgisini (EA) arttırmalarının nedeni sadece elektron çekici olmalarından değil, esas olarak indüktif ve mezomerik etkinin varlığındandır. İndüktif etki substitüentlerin elektronegativitesinden kaynaklanırken, mezomerik etkiyi serbest elektron çiftleri oluşturmaktadır [67].

Organik elektronik cihazlarda yaygın olarak kullanılan organik ince filmler genellikle aromatik hidrokarbonlardan oluşmaktadır. Bu tür bileşiklerin yarı iletken özellikleri, delokalize edilmiş elektronlardan oluşan, genişletilmiş π elektron sisteminin varlığından kaynaklanmaktadır. Örneğin alkil zincirleri gibi herhangi bir çift bağ içermeyen moleküllerin aksine, konjuge moleküller lokalize elektronlarla çok daha güçlü π bağları içerir ve böylece geniş bir bant aralığına ve yalıtım özelliğine sahip olurlar.

Organik materyallerin elektronik cihazlarda uygulanabilirliği göz önüne alındığında, enerji boşluğunun kesin değeri ve sınır orbitallerinin vakum seviyesine göre pozisyonları önemli parametrelerdir. Bu maddelerin üretimi bağımsız olarak ele alınamayan ancak kuantum kimyasal hesaplamalar kullanılarak tahmin edilen birtakım faktörlere bağlıdır. Bununla birlikte, molekülleri kategorize etmek için kullanılan çok önemli kurallar bulunmaktadır.

Bunların ilki, konjuge sistemin büyüklüğü, HOMO ve LUMO arasındaki enerji boşluğunu önemli ölçüde etkilemektedir. Örnek olarak Karl tarafından 1974'de yayınlanan ve üretilen bir dizi poliasen üzerinde yapılan çalışma verilebilir. Artan sayıdaki birleşmiş

benzen halkalarının, enerji seviyelerini birbirine doğru daha da kaydırıldığı ve toplam band aralığını azalttığı bu örnekte açıkça görülmektedir (Şekil 3.6).

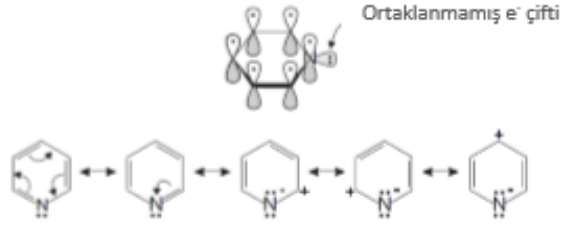


EA: Elektron Afinite, IP: İyonlaşma Potansiyelleri. E_g ortaya çıkan enerji boşluğu.

Koyu semboller gaz fazı değerlerini temsil ederken, açık semboller kristal hali göstermektedir.

Şekil 3.6 Artan sayıda birleşmiş benzen halkaları ile bir dizi poliasen için enerji grafiği

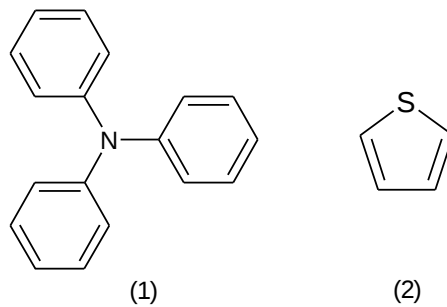
Bir diğer önemli etki, moleküllerin elektronik özelliklerini etkileyen heteroatomların ve fonksiyonel grupların etkisidir. Genellikle eş zamanlı olarak meydana gelen, mezomerik etki ve indüktif etki olarak ifade edilen iki tür etki bulunmaktadır. Mezomerik etki yalnızca π bağlarındaki elektronları içerir ve bir molekül π elektron sisteminin düzeninde farklı yapısal formüllerle gösterilebilir. Gösterimlerin her biri, konjuge sistemdeki polariteyi tanımlama amaçlı, çift bağların ve kısmi yüklerin dağılımını göstermektedir. Kuantum mekaniğine göre doğru yapı, hepsinin üst üste bindiği rezonans yapıları olarak adlandırılan yapıdır. Güçlü bir mezomerik etkiye sahip bileşikler, bu etkiyi göstermeyen bileşiklerden daha kararlıdır. Şekil 3.7 piridin elektronik konfigürasyonu görülmektedir. Bu halkada azot atomu sp^2 hibritleşmiş olup, halka sistemine paralel olan sp^2 orbitalinde bulunan ve aromatik halkadaki π elektron sisteminin yoğunluğunu arttırmayan bir çift elektrona sahiptir. Bununla birlikte, azot atomunun yüksek elektronegatifliği, pozitif yüklü karbon atomları içeren üç muhtemel rezonans yapısı gösterilebilen sisteme bir asimetri katmaktadır [68].



Şekil 3.7 Piridinin rezonans yapısı

Substitüentlerin elektronegatifliği sadece π elektron konfigürasyonunu değiştirmekle kalmayıp aynı zamanda σ bağlarını da etkilemektedir. Bu etki, yük dağılımını değiştiren bir dipol oluşumuna neden olmaktadır ve indüktif etki olarak ifade edilmektedir.

Karbon ile karşılaştırıldığında azot heteroatomları daha yüksek bir elektronegatifliğe sahiptir ve elektronları π sisteminden çekerek kimyasal reaksiyonlar için LUMO seviyesini düşürüp aktivasyon enerjisini artırır. Bununla birlikte azotun elektron alıp vermesi yaptığı bağa bağlıdır. Şekil 3.8' deki trifenilamin (1) yapısına bakıldığında azot üzerindeki bir çift elektronu fenil halkasının π sistemine vermektedir. Benzer şekilde tiyofende (2) bulunan sülfür heteroatomu karbon ile neredeyse aynı elektronegatifliğe sahipken, üzerindeki valens elektronları halkanın rezonansına katılmaktadır. Bu gibi bileşiklerdeki heteroatomlar, konjuge sistemin elektron yoğunluğunu artırarak HOMO seviyesini yükseltmektedir [68].



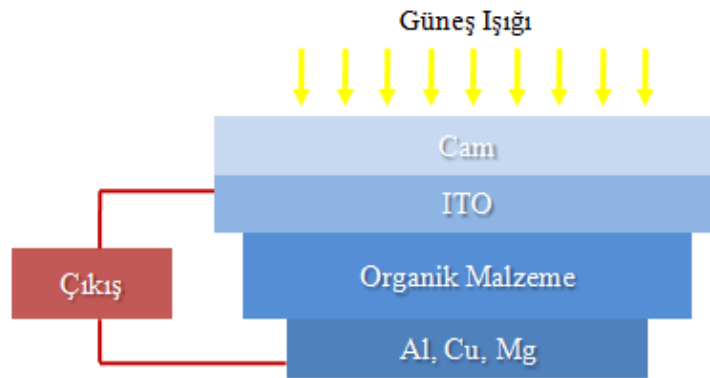
Şekil 3.8 Trifenilamin ve tiyofen molekül yapıları

Organik kimya büyük oranda değişkenliğe sahip, işlevselleştirilmiş molekülleri üretmek için oldukça yüksek bir potansiyele sahiptir. Genellikle, moleküllerin yapısındaki küçük

değişiklikler fiziksel özelliklerinde spesifik ve önemli değişikliklere sebep olabilmektedir. Böylece organik güneş pilleri için de çeşitli moleküller artan bir hızla oluşturulmaktadır.

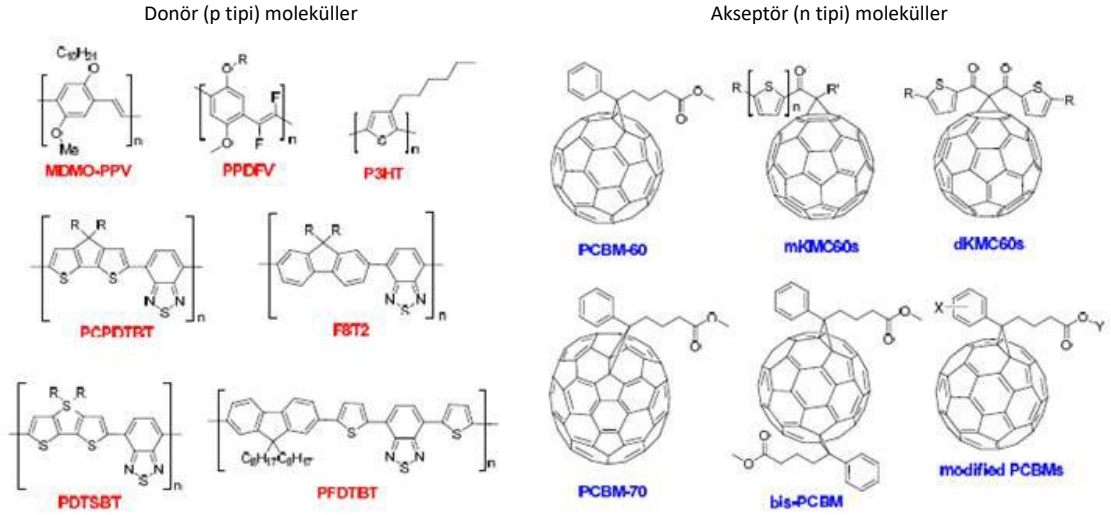
3.3 Konjuge Sistemlerin Organik Güneş Pili Uygulamaları

Genel olarak bakıldığında fotovoltaik yapıların kullanım ömürleri oldukça uzundur. Mekanik parçalar içermediğinden gürültü yaratmazlar, kirlilik oluşturmazlar, enerji kaynağı güneş olduğundan ekonomik yönden de olumlu özellikler gösterirler ve ayrıca güç aralıkları da (μW – MW) geniş olduğundan pek çok alanda enerji sağlamak amacıyla kullanılabilirler [69]. Tek katmanlı fotovoltaik bir hücre örneği Şekil 3.9’da gösterilmiştir.



Şekil 3.9 Tek katmanlı fotovoltaik hücre örneği [17]

Tüm bu olumlu özellikleri taşıyan organik yapılar ile gerçekleştirilen güneş pili çalışmalarında, verimi yüksek malzemelerin elde edilmesi ve organik donör ve akseptör moleküller arasında yüksek verimli yük transfer proseslerinin de ortaya konması son dönemde organik güneş pilleri üzerine yapılan çalışmaların daha da gelişmesini sağlamıştır. Güneş pillerinde kullanılan organik malzemelere örnek olarak, iletken polimerler, boyalar ve sıvı kristaller gösterilebilmektedir [70] (Şekil 3.10).



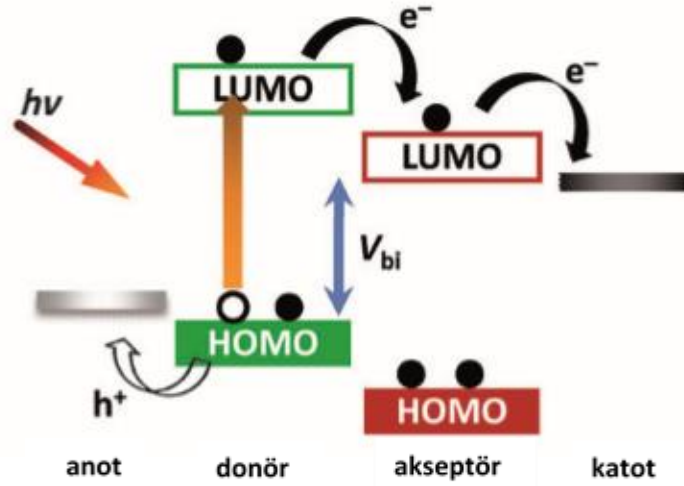
Şekil 3.10 Organik güneş pillerinde kullanılan bazı elektron donör ve akseptör moleküller [71]

Organik fotovoltaik maddeler, daha kolay bozunmaları, absorpsiyon katsayılarının yüksek oluşu, optik absorpsiyon spektral aralığının dar oluşu gibi yönleriyle anorganik yarı iletkenlerden farklılık göstermektedirler [72]. Anorganik kristal malzemelerdeki fotovoltaik özellikler, enerji bandı modeliyle açıklanırken, bunun tersine organik katılarda, üç boyutlu kristal yapı yerine farklı molekül içi ve moleküller arası etkileşimler görülmektedir [12]. Organik elektronik maddeler genellikle konjuge yapılar olduğundan, optik absorpsiyon ve yük transferi kısmen delokalize olmuş π ve π^* orbitalleri üzerinde yoğunlaşmıştır. Optik uyarımlar çoğunlukla π - π^* geçişiyle gerçekleşmektedir. Bu nedenle absorpsiyon bant genişliği konjugasyon derecesine bağlıdır yani molekül ne kadar fazla konjuge yapı içeriyorsa, o kadar geniş spektral duyarlılık gösteriyor anlamına gelmektedir [73].

Organik fotovoltaik hücrenin çalışma prensibini anlamak için anorganik p - n eklemi temel olarak alınabilir. Organik fotovoltaik hücrelerinde ışığın elektriğe dönüştürülme işlemi dört basamakta açıklanmaktadır (Şekil 3.11);

- 1) Eksiton (elektron aktarımı) oluşturulması için foton soğurulması,
- 2) Akseptör ve donör ara yüzeylerinde aktarılan elektronların difüzyonu,
- 3) Ara yüzeylerde yük ayrımının olması,

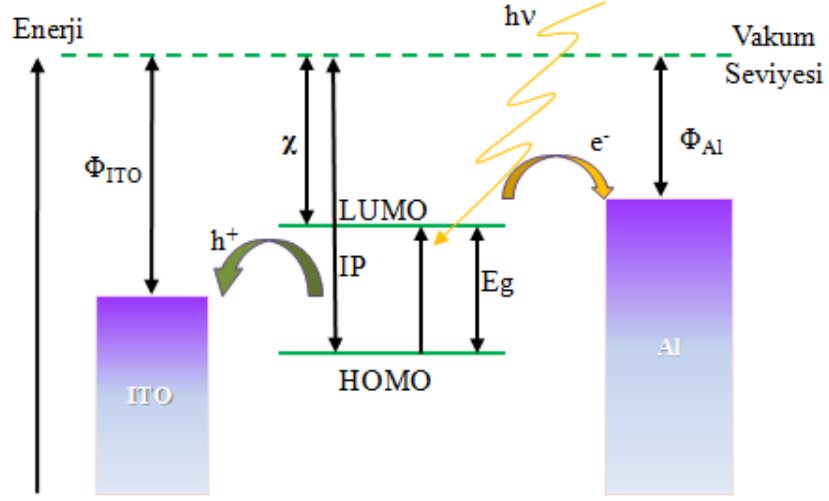
4) Son olarak da doğru akım elde etmek için boşlukların (hole) anotta, elektronların ise katotta toplanması [74].



Şekil 3.11 Fotovoltaik hücrede ışığın elektriğe dönüştürülmesi [75]

3.4 HOMO-LUMO Etkileşimleri

Bir foton $h\nu$ enerjisine sahiptir ve bu enerjinin bant boşluğu enerjisinden fazla olduğu durumda foton, yarı iletken malzeme tarafından soğurulur ve elektron arkasında bir boşluk bırakarak HOMO orbital denilen en yüksek dolu molekül orbitali seviyesinden LUMO olarak adlandırılan en düşük boş molekül orbitali seviyesine çıkar, bu durum *eksiton* olarak ifade edilir. Organik güneş pillerinde bu aşama eksitonların ayrışmasıyla devam eder. Yük ayrımının gerçekleşmesi için elektriksel alan gereklidir. Bu elektriksel alan ise simetrik olmayan iyonlaşma enerjisinden sağlanmaktadır [76].

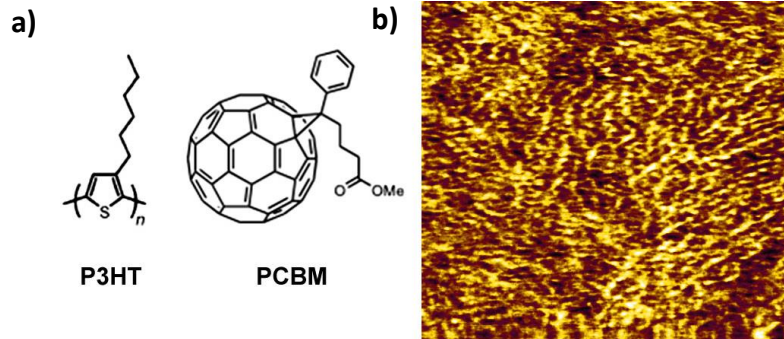


Şekil 3.12 Fotonun soğurulması ve yük taşıyıcı transferleri [77]

Şekil 3.12’de de görüldüğü üzere organik güneş pillerinin çalışma prensibi eksiton ayrışması olarak ifade edilen elektron transferi işlemine dayanmaktadır. Bu transfer metal ile organik yarı iletken ara yüzeyinde veya donör/akseptör özellikteki farklı moleküllerin ara yüzeyinde gerçekleşmektedir. İyonlaşma enerjisi düşük olan malzeme (donör) tarafından aktarılan elektron, elektron ilgisi yüksek olan, elektron boşluğuna sahip malzeme (akseptör) tarafından alınmaktadır [78]. Bunun dışında eksiton ayrışması elektron ve elektron boşluğu arasındaki Coulomb çekim kuvvetinden daha büyük elektrik alan tarafından da gerçekleştirilebilir [79]. Geri yük transferinin önüne geçebilmek amacıyla boşluk iletkenliği iyi olan donör malzeme ile elektron iletkenliği yüksek olan akseptör malzeme kullanmak uygun bir yöntemdir. Ayrıca yük toplama verimliliğinin yüksek olması için metal elektrot ile organik yarı iletken arasında enerji bariyeri bulunmaması gerekmektedir. Bunun için de zaman zaman ilave malzemeler kullanılarak bu bariyer kaldırılmaya çalışılmaktadır [64].

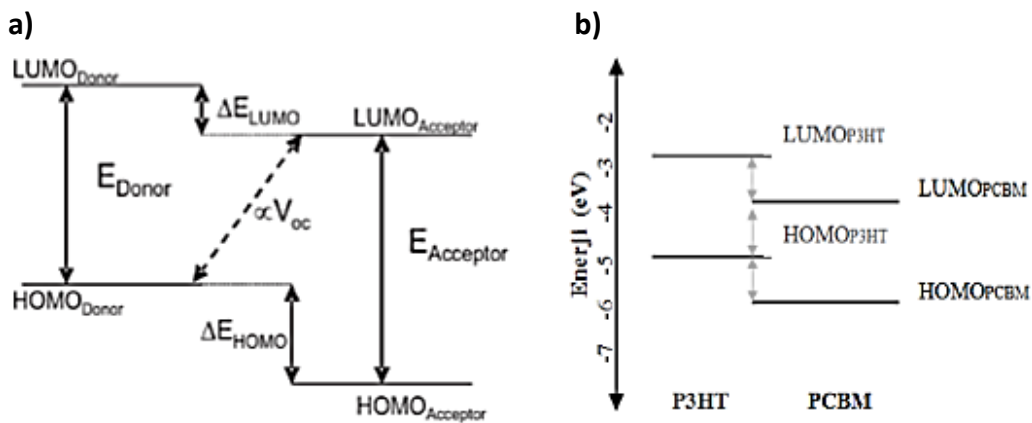
Organik güneş pillerinde çalışma prensibine uygun donör madde olarak tiyofenin polimerizasyonundan oluşan Poli(3-hekziltiyofen), P3HT (p tipi); akseptör madde olarak bir fulleren türevi olan [6,6]-fenil-C61 bütirik asit metil ester PCBM (n tipi) sıklıkla kullanılmaktadır (Şekil 3.13). PCBM ve P3HT maddelerinin kloroform, klorobenzen ve diklorobenzen gibi çözücülerde iyi çözünüyor oluşu, cam ve plastik yüzeylere ince tabaka halinde kaplanmasını kolaylaştırmaktadır. Bu malzemeler güneş pillerinde farklı

iki katman olarak üst üste kaplanabildiği gibi, iki malzeme belli oranlarda karıştırılarak da kaplama işlemi yapılabilmektedir [80].



Şekil 3.13 a) P3HT ve PCBM'nin moleküler yapısı b) P3HT:PCBM'nin nanoküre morfolojisinin atomik kuvvet mikroskobu görüntüsü (1x1 μm) [81]

Şekil 3.14' te enerji seviyeleri gösterilen P3HT:PCBM tabakası, AM (hava kütlesi) 1.5 iken 280-4000 nm dalga boyu aralığında, $4.31 \times 10^{21} (1/\text{sm}^2)$ foton akımı ve 1000 Wm^{-2} ışıma altında, ışıma gücünün % 44.3'ünü ve fotonların en çok % 27'sini absorbe edebilmektedir. Fakat foto aktif katman, kırılma indisleri farklı olan pek çok farklı katman arasında yer aldığından ışığı % 100 absorbe edebilmesi imkansızdır [82].



Şekil 3.14 a) Elektron donör/akseptör malzemelerin enerji seviyelerinin şematik gösterimi b) P3HT:PCBM enerji seviyeleri [83]

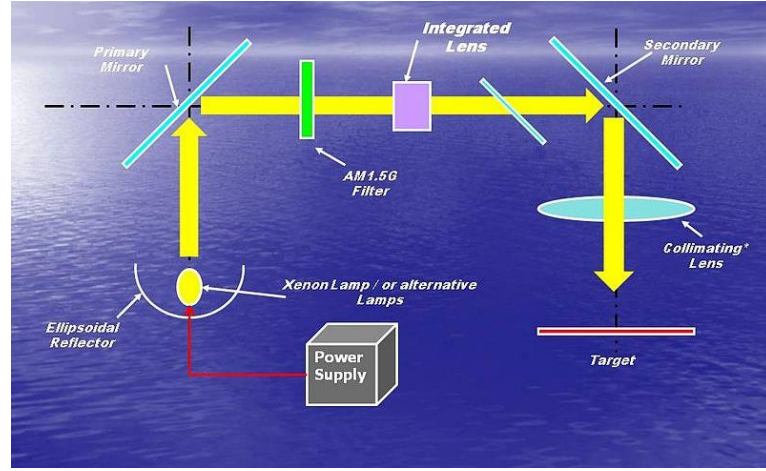
Sonuç olarak güneş pillerini daha yüksek verimle ve daha kolay hazırlayabilme isteği araştırmacıları, kullanılan donör ve akseptörün HOMO-LUMO enerji bantları arasındaki

enerji farklarını dikkate alarak, farklı özelliklere sahip yeni organik güneş pilleri üzerine çalışmalar yapmaya yönlendirmiştir.

3.5 Güneş Pillerinin Karakterizasyonu

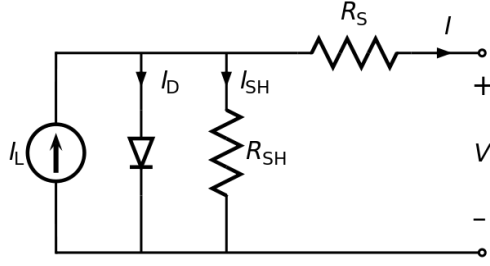
3.5.1 Akım-Gerilim Karakterizasyonu

Güneş pillerinin karakterizasyon yöntemlerinde güneş spektrumunu üretebilen güneş simülatörleri kullanılmaktadır (Şekil 3.15). Güneş pillerinin verimlerinin ölçülmesinde genelde kuzey yarımküre için standartlaştırılmış AM 1.5 spektrumu kullanılıp uygun cihazlarla pile ait akım-gerilim karakteristiği elde edilmektedir [84].



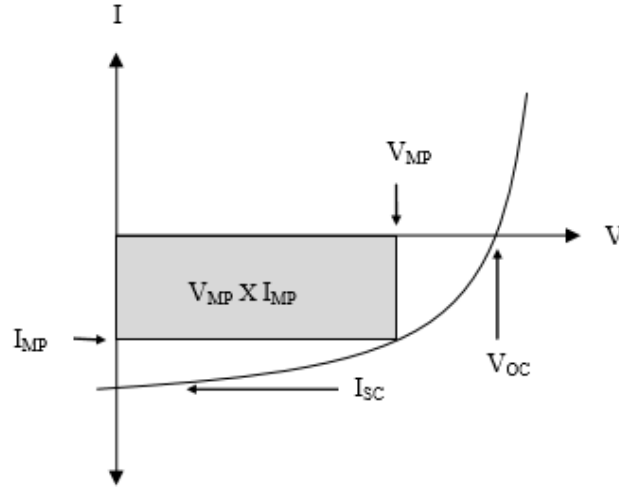
Şekil 3.15 Solar simülatör çalışma prensibi

Güneş pillerinin karakterizasyonu, akım değerlerinin gerilime karşı ölçülmesiyle $J-V$ eğri grafiklerinin oluşturulmasıyla belirlenmektedir. Organik güneş pillerindeki kayıpların hesaplanması bir eşdeğer devre modeli oluşturularak sağlanmaktadır (Şekil 3.16). Bu model çoğunlukla, karanlık akım-gerilim karakteristiğini gösteren bir foton kaynağına paralel olarak bağlanan diyottan oluşmaktadır. Bu modelde akım üretecek bir ışık bulunmadığından, güneş pili diyot görevi görmektedir [83].



Şekil 3.16 Eşdeğer devre modeli

Verim, güneş pillerinin karakterizasyonunda önemli bir etkidir. Bunun belirlenmesinde, açık devre voltajı (V_{oc}), kısa devre akımı (I_{sc}) ve dolum faktörü (FF) denilen üç parametre etkilidir [85], [86] (Şekil 3.17).



V_{oc} ; Açık devre gerilimi, I_{sc} ; Kısa devre akımı, V_{MP} ; Maksimum güç noktasındaki gerilim, I_{MP} ; Maksimum güç noktasındaki akım

Şekil 3.17 Bir organik güneş pili için akım-gerilim eğrisi [25]

Açık Devre Voltajı (V_{oc}): Pilden geçen akımın sıfır olduğu anda ölçülen pil gerilimidir. Yani pilin dış devresindeki yük direncinin (R_L), devre direncinden büyük olduğu andaki gerilimdir. Böyle olduğu anda devreden akım geçmez ve bu gerilim V_{oc} olarak gösterilir.

Kısa Devre Akımı (I_{sc}): Pile uygulanan gerilimin sıfır olduğu anda devreden geçen akım değeridir. Bu, pilin dış devresindeki yük direncinin (R_L), akım devre direncinden küçük olduğu an yük direncinden geçen akımdır ve I_{sc} olarak gösterilir.

Kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}): Kısa devre akımının fotovoltaik yüzey alanına bölünmesiyle elde edilir.

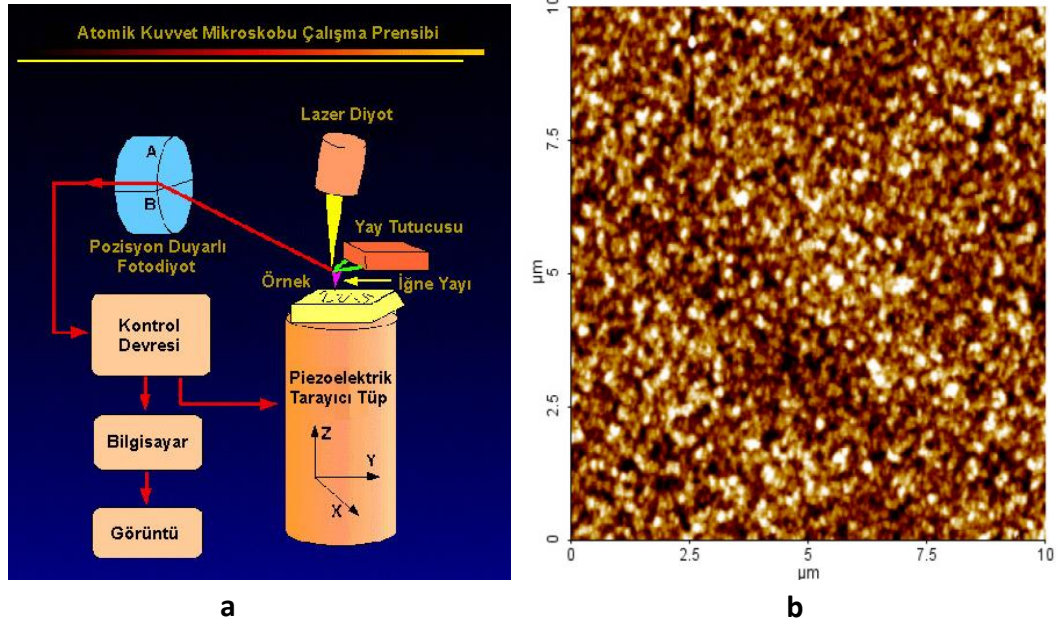
Fill Faktörü (FF): Dolum faktörü olarak da ifade edilmektedir. Güneş pilinin iç seri direncinden kaynaklanmaktadır. Bu direnç arttıkça dolum faktörü azalmaktadır. Dolum faktörü, pilin maksimum gücünün (M_{PP}) açık devre gerilimi ile kısa devre akımının çarpımına oranı ile bulunmaktadır.

3.5.2 UV-Vis Spektroskopisi

Ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) absorpsiyon spektroskopisi bir ışın demetinin bir örnekten geçtikten veya bir örnek yüzeyinden yansıtıldıktan sonraki azalmasının ölçülmesidir. Burada önemli olan parametreler ise, absorblanan ışığın dalga boyu ve parçacığın yaptığı hareketin şiddeti ya da parçacığın, enerjili parçacık olan ışığa tepkisidir. Böylece parçacığın soğurduğu foton, onun bir üst enerji seviyesine geçmesini sağlayacak enerjiyi vermiş olacak ve dolayısıyla spektrumda belli bir aralıkta sönmüleme yapmış olacaktır. Bu nedenle güneş pillerinde UV ölçümler alınarak fotonun üst enerji seviyesine geçebilecek enerjisinin gözlenmesi sağlanmaktadır [87].

3.5.3 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Atomik kuvvet mikroskobu, çözünürlüğü nanometre ölçeğinde olan bir taramalı kuvvet mikroskobudur. İçeriğindeki mekanik bir ucun yüzeyi taramasıyla birlikte bilgiler toplanmaktadır (Şekil 3.18).



Şekil 3.18 a) AFM çalışma prensibi [88] b) P3HT:PCBM filmi AFM görüntüsü [89]

AFM ile yarı iletkenlerin yüzeyleri ayrıntılı olarak görüntülenebilmektedir. Bu sayede bu malzemelerin elektriksel yükleri belirlenebilmektedir.

3.6 Organik Güneş Pillerinin Avantajları

Mono- veya polikristalin silikon güneş pilleri ve yüksek performanslı GaAs (galyum arsenür) cihazlarına ek olarak, ince film teknolojileri de, hafifliği, düşük malzeme tüketimi ve potansiyelleri nedeniyle piyasada gittikçe cazip hale gelmektedir. Amorf silikon, CdTe (kadmiyum tellür), CIGS (bakır indiyum galyum selenit) sistemleri gibi anorganik yarı iletkenlere dayanan cihazlar da sırasıyla % 12, % 17 ve % 20'ye ulaşan güç dönüşümleri bulunmaktadır [90]. Ancak polikristal silikon hariç, bu alternatifler, monokristal silikon veya GaAs cihazları için yüksek üretim maliyetlerinin olması, tellür ve indiyum bileşiklerinin potansiyel olarak sınırlı materyaller olması, kadmiyum ve arsenik bileşiklerinin potansiyel sağlık riskleri içermesi gibi çeşitli dezavantajlara sahiptirler.

Bu özellikler göz önüne alındığında, yüksek verimle ve düşük maliyetle imal edilebilen organik yarı iletkenler organik güneş pili oluşturulmasında oldukça umut vermektedirler. Bunun yanında organik materyallerin, esnek olmaları, iletkenliklerinin

iyi olması, elektro/organik film uyumu, kolay ve çabuk üretilebilir oluşları gibi önemli avantajları bulunmaktadır. Son yıllarda organik güneş pilleri alanında yapılan çalışmalar büyük bir artış göstermiştir. Bu cihazlar için uygun fiziksel ve kimyasal koşulların daha ayrıntılı bir şekilde araştırılması, yeni işlevsel materyallerin ve yeni tasarım cihazların geliştirilmesi, organik güneş pili performanslarının giderek daha da arttırılmasına katkı sağlayacaktır.

3.7 Pil Performansının Arttırılması

Organik güneş pilleri tarafından absorbe edilen ışık, pilin düşük dielektrik sabiti ve moleküller arası zayıf bağları nedeniyle ışık absorpsiyonuyla elektron-boşluk çifti olan eksitonları oluşturmaktadır. Bu nedenle bu piller, eksitonik güneş pilleri olarak da ifade edilmektedirler [5].

Organik malzemelerin yük transfer edici özelliğinin çok iyi olmaması sebebiyle organik tabanlı güneş pilleri henüz istenilen verime ulaşamamıştır. Bu pillerin verimlerinin arttırılması için çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Bunlardan ilk bilineni C 60 denilen *n*-tipi yarı iletken malzemenin kullanılmasıdır [91]. Daha sonraları farklı yöntemler de denenmiştir. Örneğin "bulk heterojunction" olarak ifade edilen aynı çözelti içerisinde *n*-tipi malzeme olan fulleren ile *p*-tipi konjuge polimerler bir arada kullanılarak fotovoltaiik cihazlar oluşturulmuştur [92], [93]. Bu tip cihazlardan fulleren türevi (PCBM) ve poli(3-hekziltiyofen)(P3HT) ile yapılanlarının güç dönüşüm verimliliği % 4-5 civarında bulunmuştur [94].

Kullanılan organik yarı iletkenler, genellikle görünür bölgenin 350-650 nm aralığındaki dalga boylarını absorbe etmektedirler. Pil performansını arttırmak amacıyla bu absorpsiyon miktarının arttırılması gibi çalışmalar da yapılmaktadır. Bu değerin arttırılması için yapılan çalışmaların başında düşük bant aralıklı konjuge polimerlerin sentezlenmesi gelmektedir [95]. Bunun dışında bant genişliğinin ayarlanması ile ya da birden çok fotovoltaiik hücrenin üst üste konulması ile oluşan çok eklemlili (tandem) yapı oluşturulması, güneş spektrumunun farklı bölgelerindeki ışığın aynı anda absorbe edilmesini sağlayabilmektedir. Bundan başka donör/akseptör ara yüzey alanının genişletilmesi ile eksiton ayrışması arttırılarak pil performansı arttırılabilmektedir [96].

BÖLÜM 4

4. MATERYAL

4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneyler sırasında kullanılan kimyasal maddeler, firmaları ve katalog numaraları Çizelge 4.1' de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Kullanılan Madde	Firma Adı	Katalog Numarası
2-Amino-5-metiltiyazol	Sigma Aldrich	380563
Aseton	Teknik	—
(4-Bromofenil)asetonitril	Sigma Aldrich	124664
Diklorometan	Merck	106050
Dimetilformamid	Merck	103053
Etil alkol	Merck	100983
Etil asetat	Teknik	—
Fenilasetonitril	Sigma Aldrich	13300
Fosforil klorür	Sigma Aldrich	10025-87-3

Furan-2-karbaldehit	Merck	8040120500
n-Hekzan	Teknik	–
4-Kloroanilin	Sigma Aldrich	C22415
(4-Klorofenil)asetonitril	Sigma Aldrich	C28006
Klorobenzen	Merck	8017912500
Kloroform	Teknik	–
2-Kloropiridin-5-asetonitril	Sigma Aldrich	734810
Silikajel	Merck	107734
Sodyum hidroksit	Teknik	–

4.2 Cihaz ve Gereçler

Bileşiklerin elde edilmesi sırasında çözücülerin geri kazanılması işleminde “Heidolph” marka döner buharlaştırıcı kullanılmıştır.

Saf olarak elde edilen maddelerin erime noktaları “Electrothermal 9100” erime noktası tayin cihazında açık kapiler tüplerle tayin edilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin absorpsiyon spektrumları Perkin Elmer Lambda 25 UV-Vis spektrometre kullanılarak kaydedilmiştir.

Sentezlenen ürünler ve başlangıç maddelerinin FTIR (ATR) (Fourier Transform Infrared-Attenuated Total Reflectance) ve ^1H NMR, ^{13}C NMR, (Nükleer Manyetik Rezonans) spektrumları Yıldız Teknik Üniversitesi’nde, LC-MS spektrumları JASEM Lab. Sistem ve çözümleri San. Ve Tic. A.Ş. laboratuvarında alınmıştır.

IR spektrumları, ATR başlığı kullanılarak Bruker Tensor 27 FTIR spektrometresinde alınmıştır.

^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları kloroform-D’da (CDCl_3), tetrametilsilan (TMS) standardı ile, Bruker Avance III 500 MHz spektrometresi kullanılarak ölçülmüştür.

LC-MS spektrumları Agilent 1200 Infinity HPLC ve Agilent 6460 Jet-Stream TripleQuad spektrometresinde kullanılarak alınmıştır. İyonlaştırma kaynağı ESI (elektrospray ionization), gaz sıcaklığı 350 °C, gaz akış hızı 11 L/min şartlarında gerçekleştirilmiştir.

4.3 Fotovoltaik Aktivite Çalışmaları

Teorik çalışmada, optimize molekül yapısı ve HOMO-LUMO enerji seviyelerinin belirlenmesinde Gaussian 09 W program ve DFT/B3LYP, 6-31 G(d) metodu kullanılmıştır [97].

ITO Fotovoltaik cihazların tüm akım-gerilim (I-V) özellikleri üretimden hemen sonra kuru bir ortamda azot altında Keithley 2400 kullanılarak ölçülmüştür. Abet güneş simülatörü olarak 100 mW/cm² bir giriş gücü ile beyaz ışık aydınlatma-uyarma kaynağı olarak kullanılmıştır. Filmlerin Morfolojisi, Xe-70 atomik kuvvet mikroskobu kullanılarak karakterize edilmiştir. Cihazların akım verimi (IPCE), Xenon lamba monokromatik ışık ile aydınlatma altında New Port Kuantum Verimliliği Sistemleri kullanılarak belirlenmiştir.

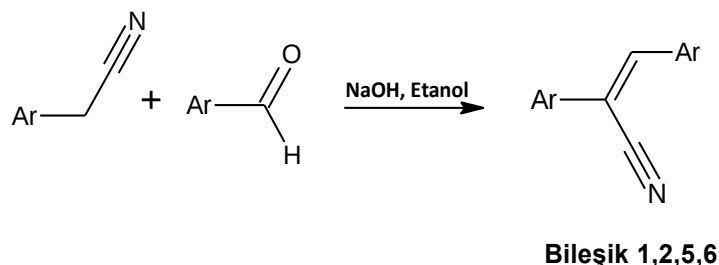
5. DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1 Sentez ve Karakterizasyon

Farklı asimetrik vinil bileşiklerinin sentezi üç aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada *Knoevenagel* [98], ikinci aşamada *Vilsmeier-Haack* [99] reaksiyonları kullanılmıştır. Üçüncü aşamada ise bileşik türüne göre *Knoevenagel* kondenzasyonu ya da *Schiff* bazı [100] oluşum reaksiyonları kullanılmıştır. Bütün reaksiyonlar inert atmosferde azot gazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Sentezlerin gerçekleştirilmesinde kullanılan reaksiyonların genel yöntemleri, sentezlenen tüm ürünler ve ürünler ile ilgili ayrıntılı bilgiler bu başlık altında sunulmuştur.

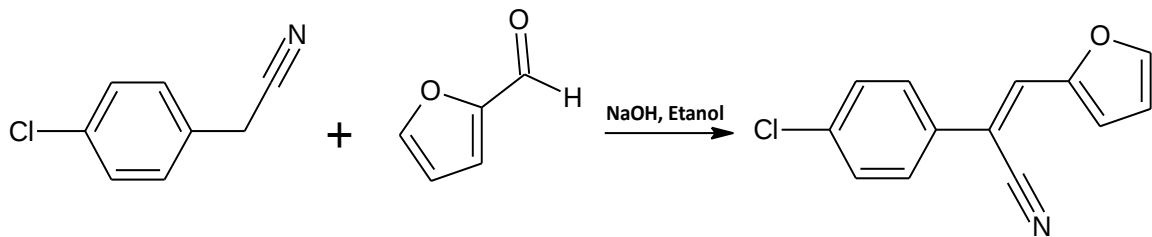
5.1.1 Knoevenagel Kondenzasyonunun Genel Yöntemi



Uygun aromatik nitril bileşiği (2.5 mmol) ve NaOH (0.25 g) etanol içerisinde çözüldü. Çözelti azot atmosferinde ve oda sıcaklığında 5-10 dakika karışmaya bırakıldı. Bu süre sonunda karışıma uygun aromatik aldehit bileşiği (2.5 mmol) eklenerek oda

sıcaklığında, azot atmosferinde reaksiyona 2 saat devam edildi. Reaksiyonun ilerleyişi TLC kontrolleriyle takip edildi. Reaksiyon sonunda oluşan çökelti süzülerek saf madde alındı.

5.1.2 2-(4-Klorofenil)-3-(furan-2-il)akrilonitril Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 1, C₁₃H₈ClNO) [101], [102]



Furan-2-karbaldehit ve 4-klorofenilasetonitril başlangıç maddeleri ile *Knoevenagel* genel sentez yönteminde belirtildiği gibi reaksiyon gerçekleştirildi. TLC kontrolü yapılarak, reaksiyonun 2 saatte tamamlandığı görüldü. Çöken krem renkli katı süzülerek saf halde **Bileşik 1** elde edildi. Bileşiğin yapı karakterizasyonu FTIR, ¹H NMR ve LC-MS spektroskopileriyle gerçekleştirildi (Şekil 5.1 - Şekil 5.3).

Verim: % 97, e.n: 78-79 °C, Renk: krem katı, M_A: 229,66 g/mol.

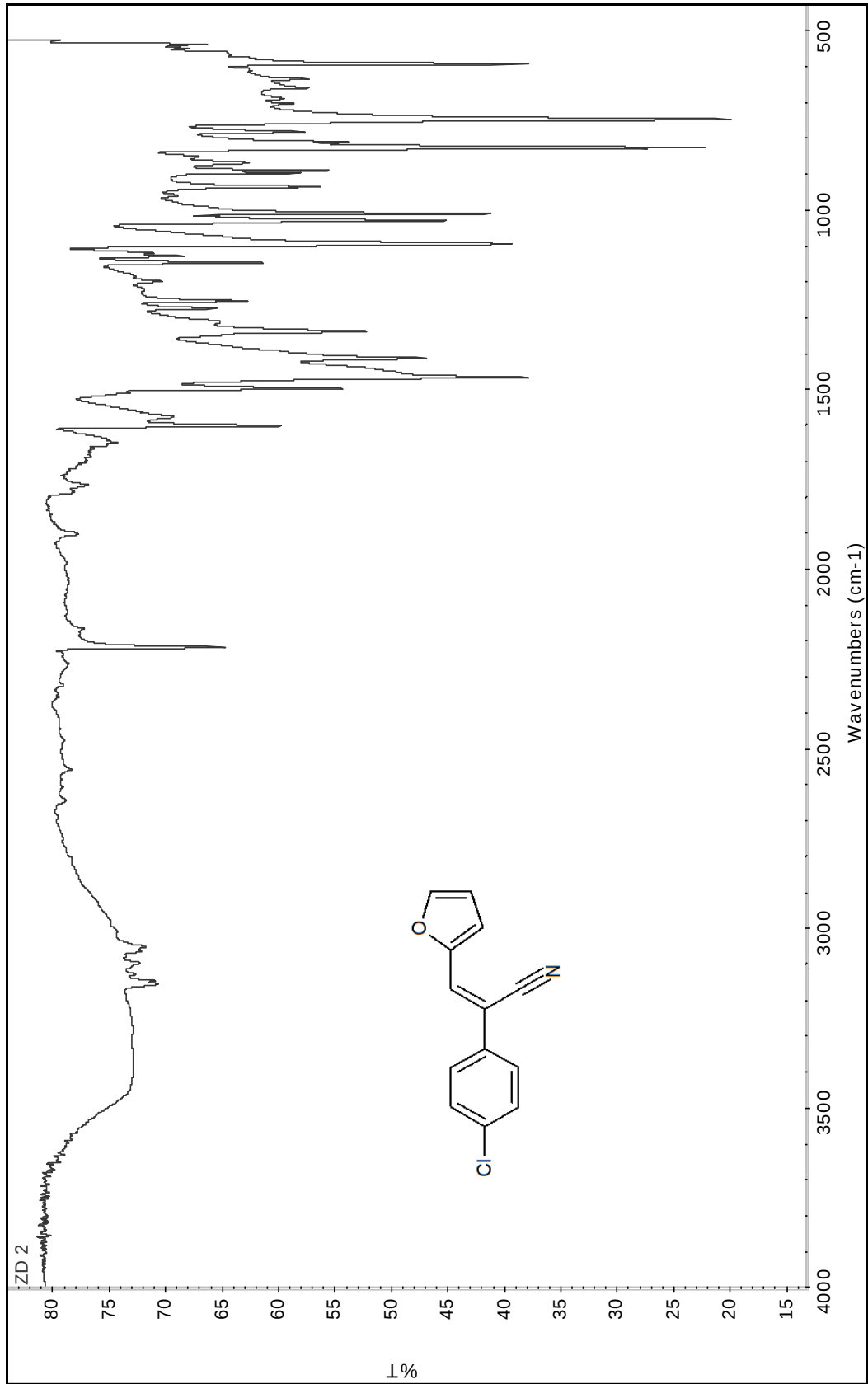
5.1.2.1 Bileşik 1'in Spektroskopik Analiz Verileri

UV-Vis (λ_{max}): 347 nm

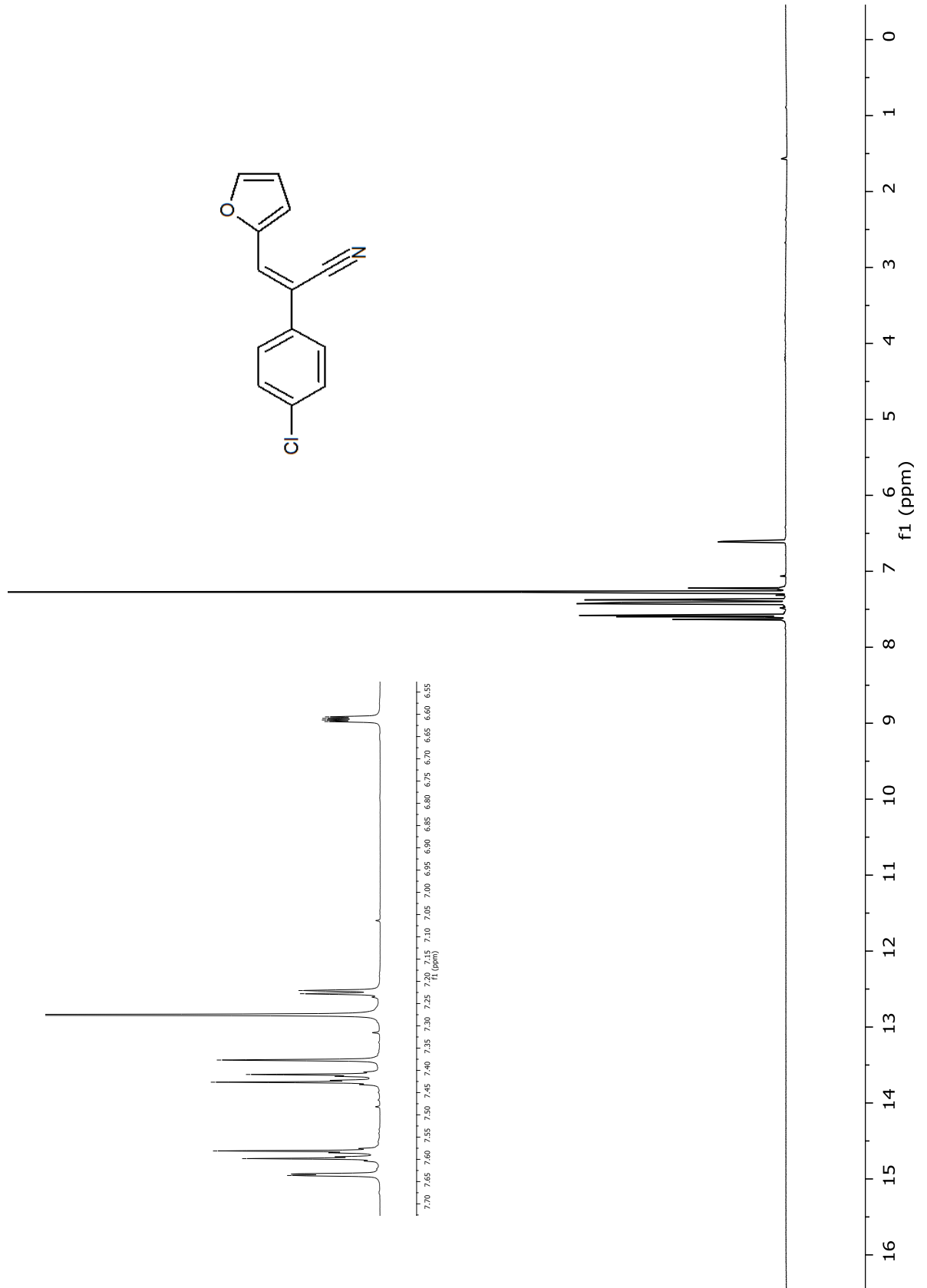
FTIR (ATR) ν (cm⁻¹): 3098 (aromatik CH gerilimi), 2213 (CN gerilimi), 1494 (C=C gerilimi).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 6.61-6.62 (m, 1H, furan) 7.23 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H, furan), 7.38 (brs, 1H, =CH), 7.42 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, ArH), 7.59 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, ArH), 7.64 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H, furan) ppm.

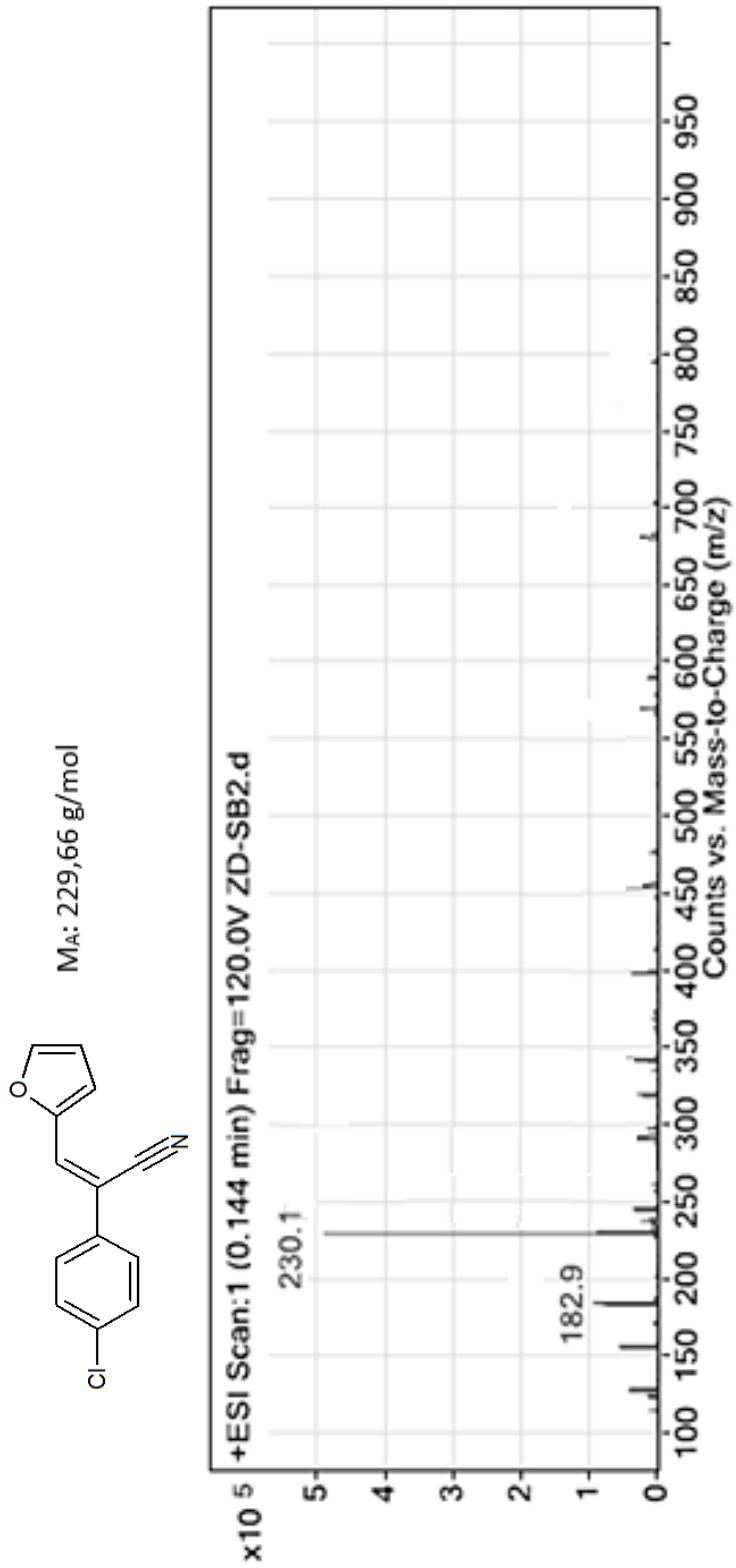
LC-MS (m/z): 230.1 [M]⁺ (C₁₃H₈ClNO hesaplanan; 229,66)



Şekil 5.1 Bileşik 1'e ait FTIR (ATR) spektrumu

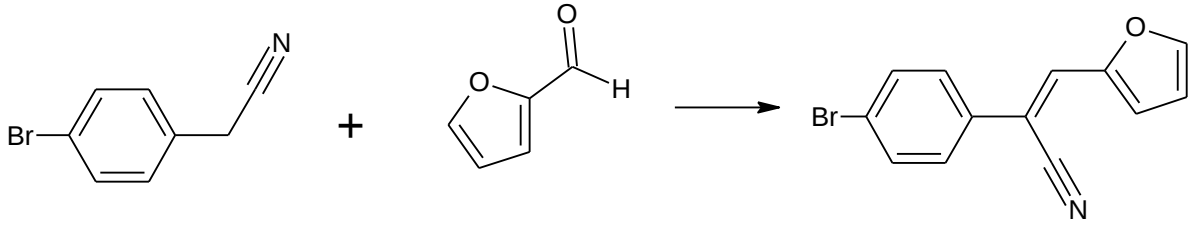


Şekil 5.2 Bileşik 1'e ait ¹H NMR spektrumu



Şekil 5.3 Bileşik 1'e ait LC-MS spektrumu

5.1.3 2-(4-Bromofenil)-3-(furan-2-il)akrilonitril Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 2, C₁₃H₈BrNO) [103]



Furan-2-karbaldehit ve 4-bromofenilasetonitril başlangıç maddeleri ile *Knoevenagel* genel sentez yönteminde belirtildiği gibi reaksiyon gerçekleştirildi. TLC kontrolü yapılarak, reaksiyonun 2 saatte tamamlandığı görüldü. Çöken krem renkli katı süzülerek saf halde **Bileşik 2** elde edildi. Bileşiğin yapı karakterizasyonu FTIR, ¹H NMR ve LC-MS spektroskopileriyle gerçekleştirildi. (Şekil 5.4 - Şekil 5.6)

Verim: % 92, en: 64 -65 °C, Renk: krem katı, M_A: 274.11 g/mol

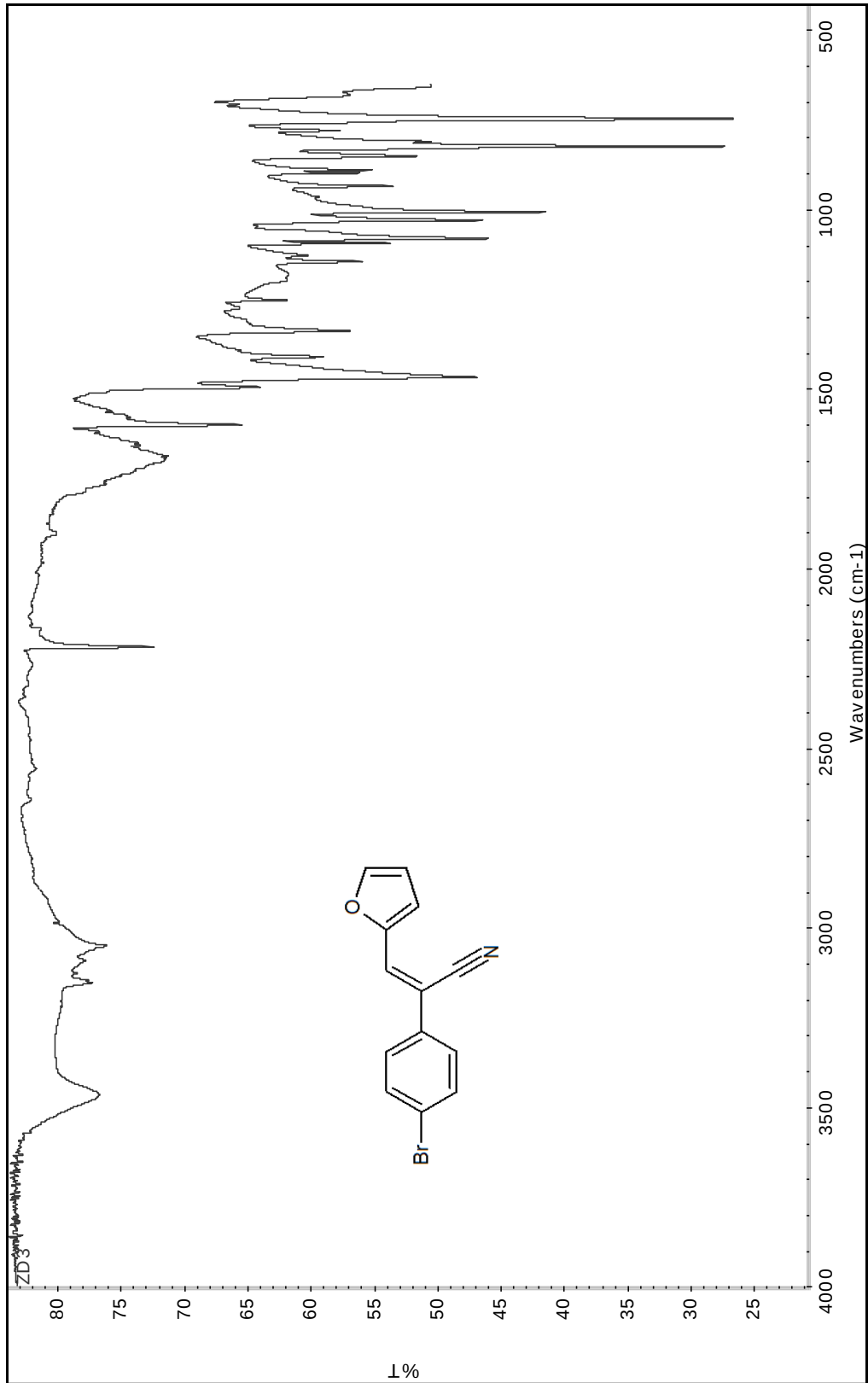
5.1.3.1 Bileşik 2' nin Spektroskopik Analiz Verileri

UV-Vis (λ_{max}): 350 nm

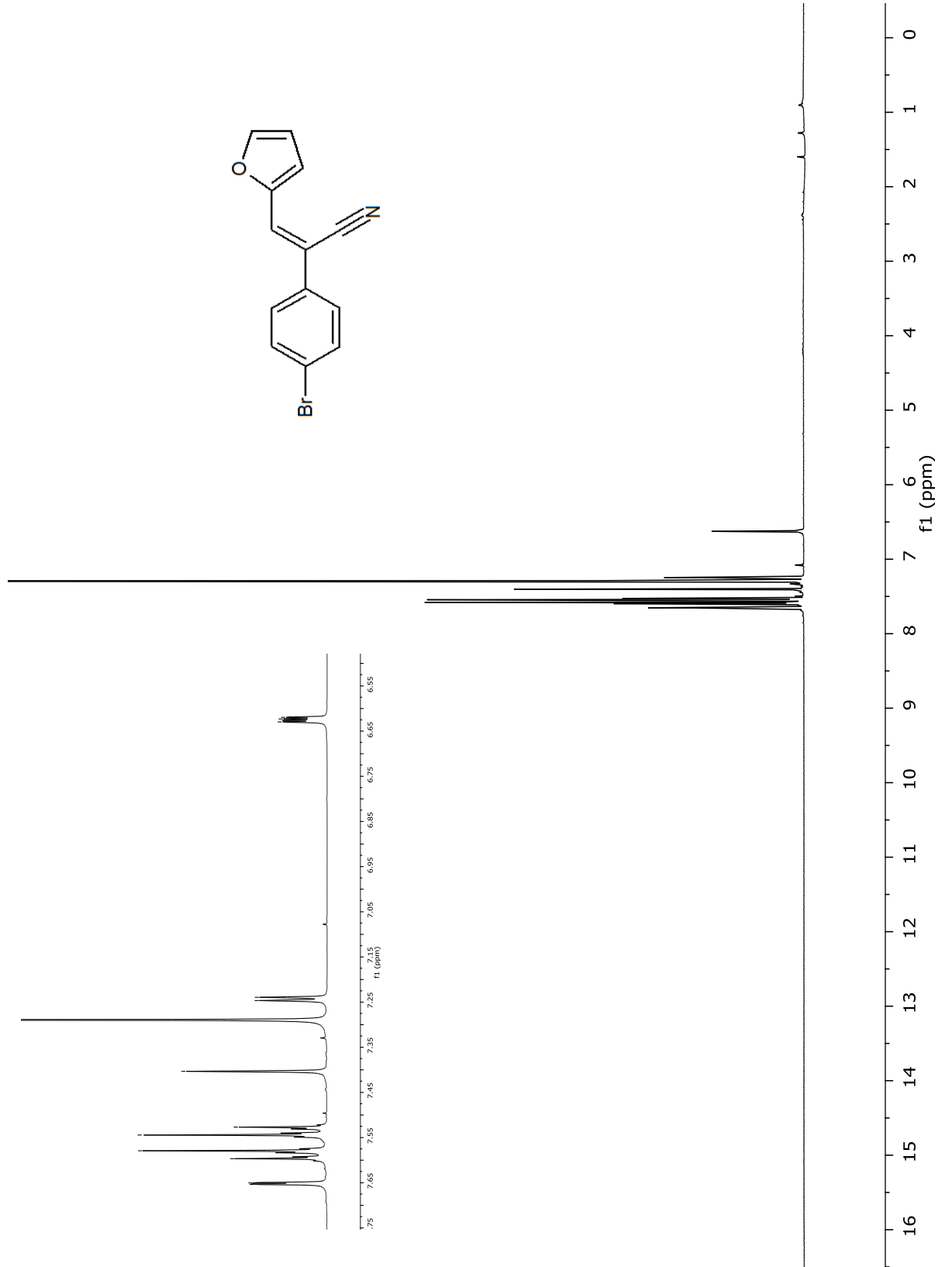
FTIR (ATR) ν (cm⁻¹): 3091 (aromatik CH gerilimi), 2213 (CN gerilimi), 1495 (C=C gerilimi).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 6.61-6.62 (m, 1H, furan), 7.23 (d, *J*= 3,5 Hz, 1H, furan), 7.39 (brs, 1H, =CH), 7.53 (d, *J*= 8.5 Hz, 2H, ArH), 7.58 (d, *J*= 8.5 Hz, 2H, ArH), 7.65 (d, *J*= 1.5 Hz, 1H, furan) ppm.

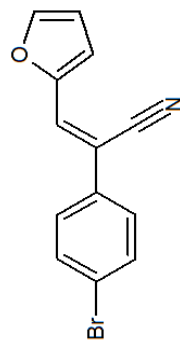
LC-MS (m/z): 274.1 [M]⁺ (C₁₃H₈BrNO için hesaplanan, 274.11)



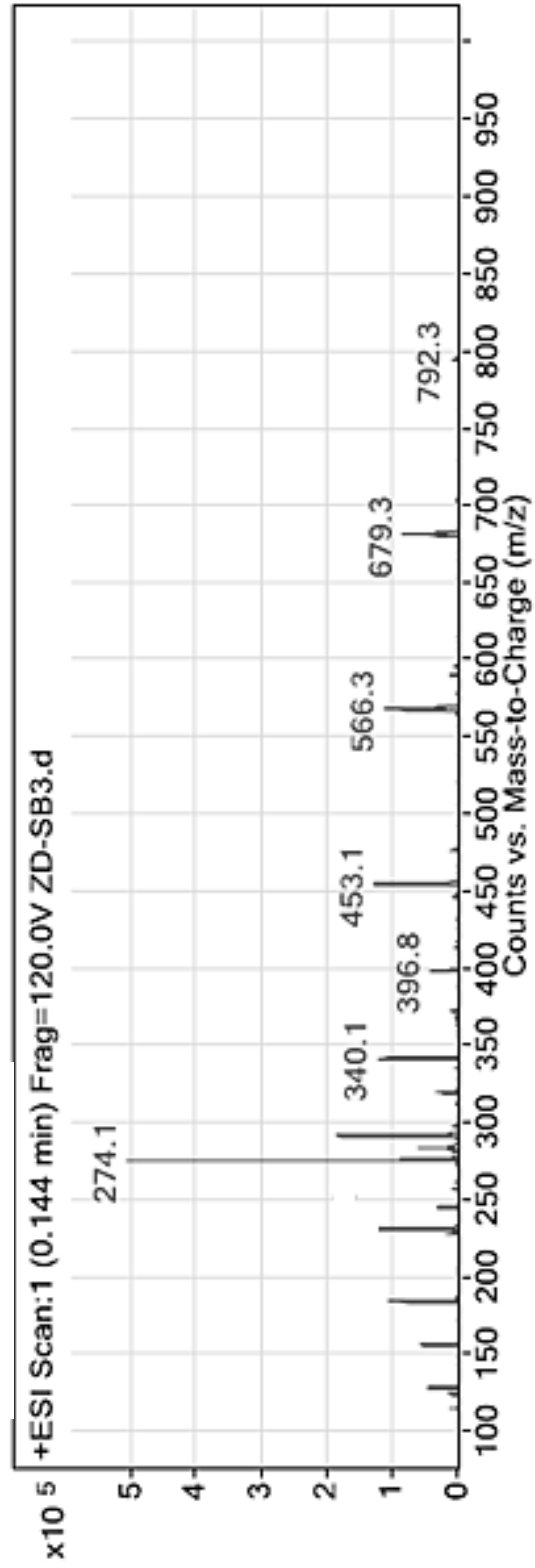
Şekil 5.4 Bileşik 2 'ye ait FTIR (ATR) spektrumu



Şekil 5.5 Bileşik 2'ye ait ^1H NMR spektrumu



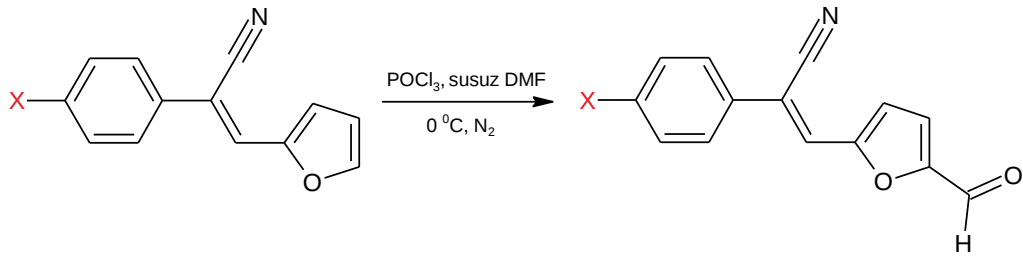
M_A: 274.11 g/mol



Şekil 5.6 Bileşik 2'ye ait LC-MS spektrumu

5.1.4 Vilsmeier Haack Reaksiyonunun Genel Yöntemi

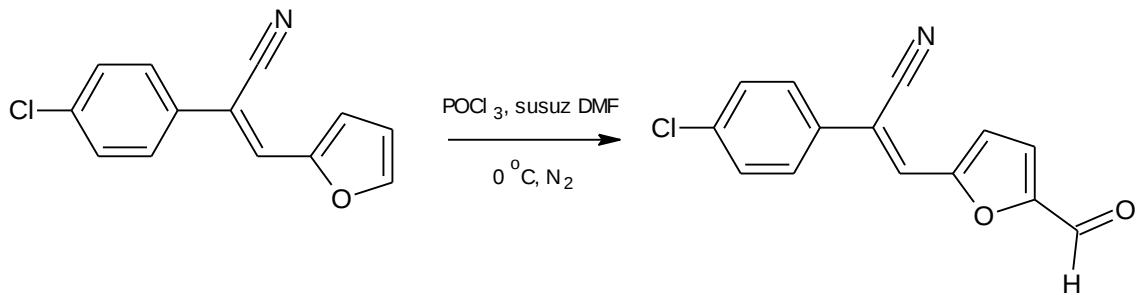
İki boyunlu balon içerisine POCl_3 (6eq) ve susuz DMF (3eq) alınarak azot atmosferinde ve 0°C 'de yaklaşık 1 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda oluşan beyaz çökeltili çözelti üzerine formillenecek madde, en fazla 5 mL CH_2Cl_2 içerisinde çözülerek ortama eklendi. Formilleme işlemi boyunca renk önce koyu sarı, ardından koyu yeşil haline dönüştü. Reaksiyonlar TLC kontrolüyle 96-120 saatte tamamlandı. Reaksiyon sonunda etil asetat ile ekstraksiyon işlemi yapıldı. Organik faz uçuruldu ve etil asetatla kristallendirme ile saflaştırma işlemi yapıldı.



X= Cl, **Bileşik 3**

X= Br, **Bileşik 4**

5.1.5 2-(4-Klorofenil)-3-(5-formilfuran-2-il)akrilonitril Bileşiğinin Sentezi (**Bileşik 3**, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{ClNO}_2$)



Bileşiğin sentezi, *Vilsmeier Haack* reaksiyonunun genel yöntemi çerçevesinde başlangıç maddesi olarak **Bileşik 1** kullanılarak gerçekleştirildi. TLC kontrolü yapılarak, reaksiyon oda sıcaklığında 96 saat devam etti. Elde edilen ürün etil asetatla kristallendirilerek

saf **Bileşik 3** elde edildi. Bileşiğin yapı karakterizasyonu FTIR, ^1H NMR, ^{13}C NMR ve LC-MS spektroskopileriyle gerçekleştirildi (Şekil 5.7 - Şekil 5.10)

Verim: % 76, e.n: 158-159 °C, Renk: yeşil kristal, M_A : 257.67 g/mol

5.1.5.1 Bileşik 3' ün Spektroskopik Analiz Verileri

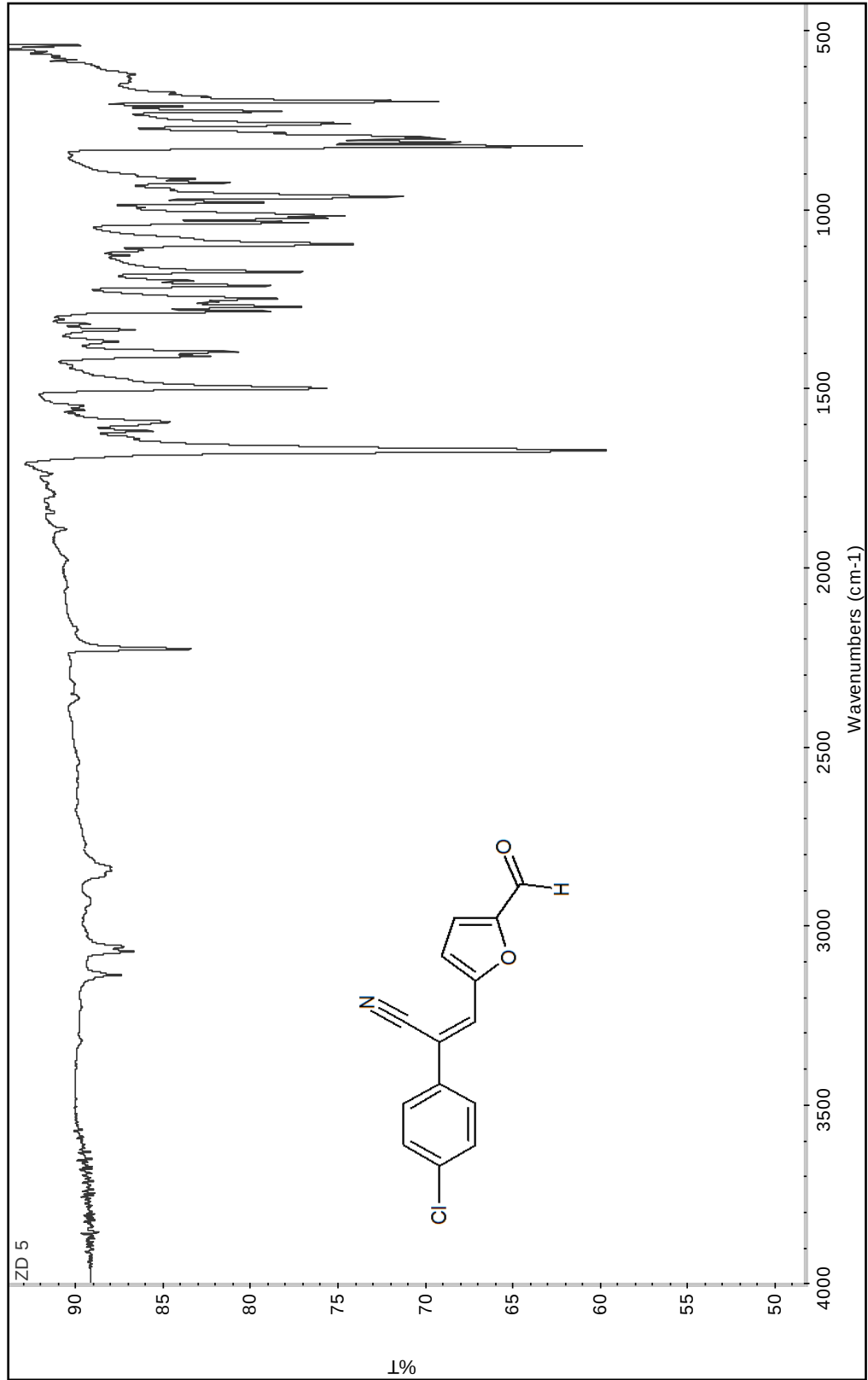
UV-Vis (λ_{max}): 366 nm

FTIR (ATR) ν (cm^{-1}): 3068 ve 3058 (aromatik CH gerilimleri), 2222 (CN gerilimi), 1668 (C=O gerilimi), 1494 (C=C gerilimi).

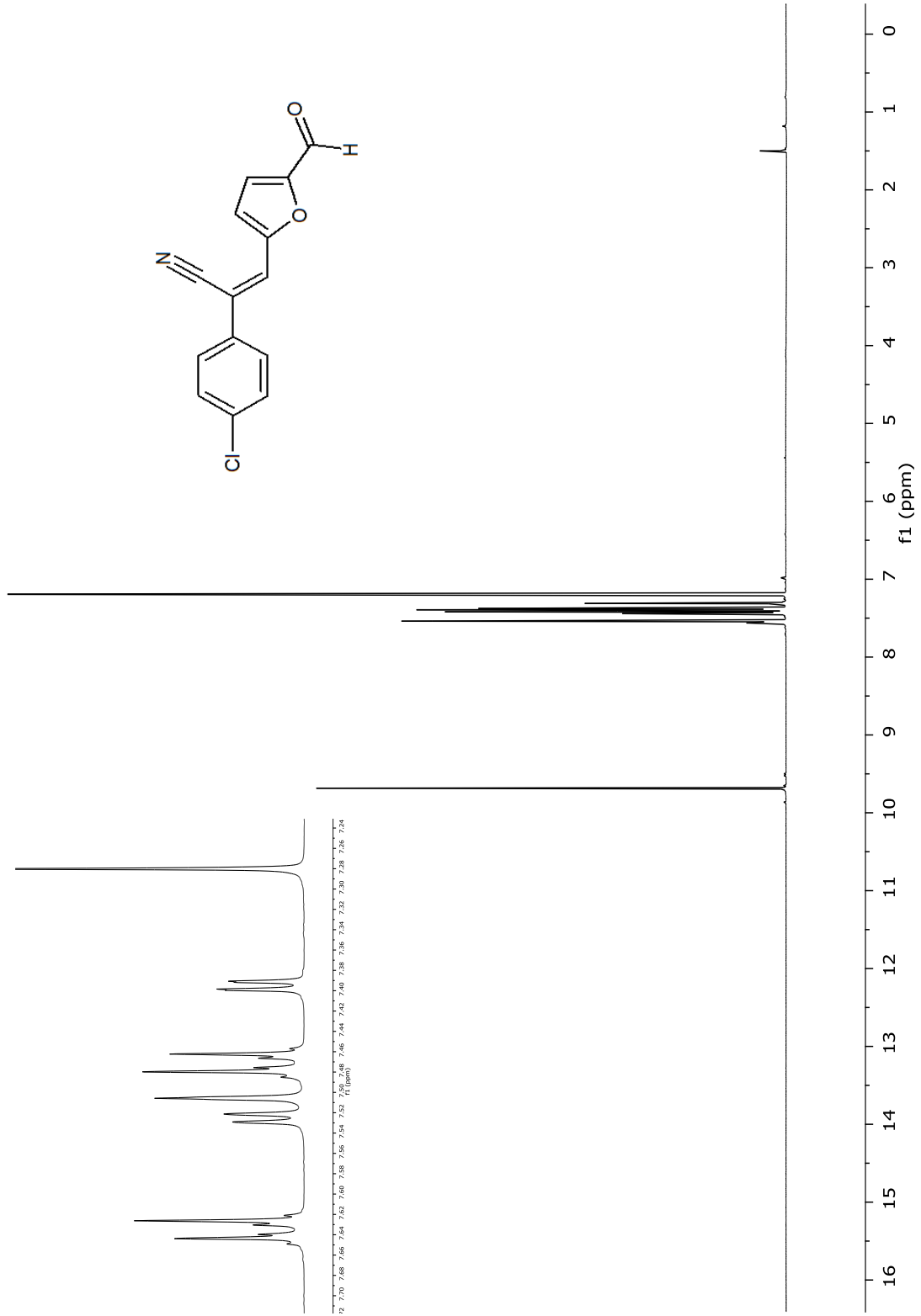
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 7.39 (brd, J = 4.0 Hz, 1H, furan), 7.47 (d, J = 7 Hz, 2H, ArH), 7.51 (s, 1H, =CH), 7.53 (d, J = 4 Hz, 1H, furan), 7.63 (d, J = 7 Hz, 2H, ArH), 9.77 (s, 1H, -CHO) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 112.6, 115.7, 116.6, 121.9, 127.1, 127.7, 129.9, 131.2, 136.5, 152.6, 153.8, 177.8 ppm.

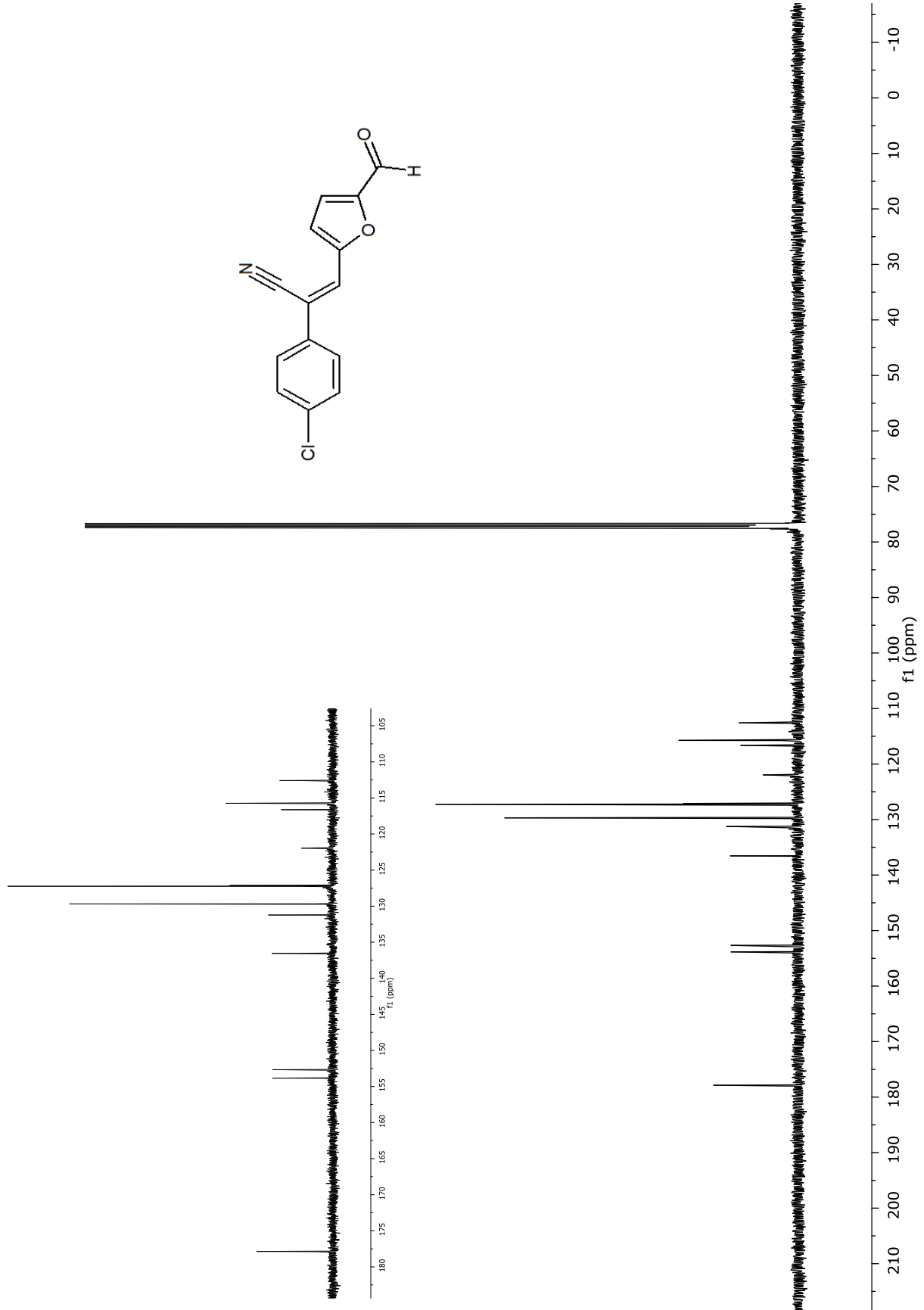
LC-MS (m/z): 258.1 $[\text{M}]^+$ ($\text{C}_{14}\text{H}_8\text{ClNO}_2$ için hesaplanan, 257.67).



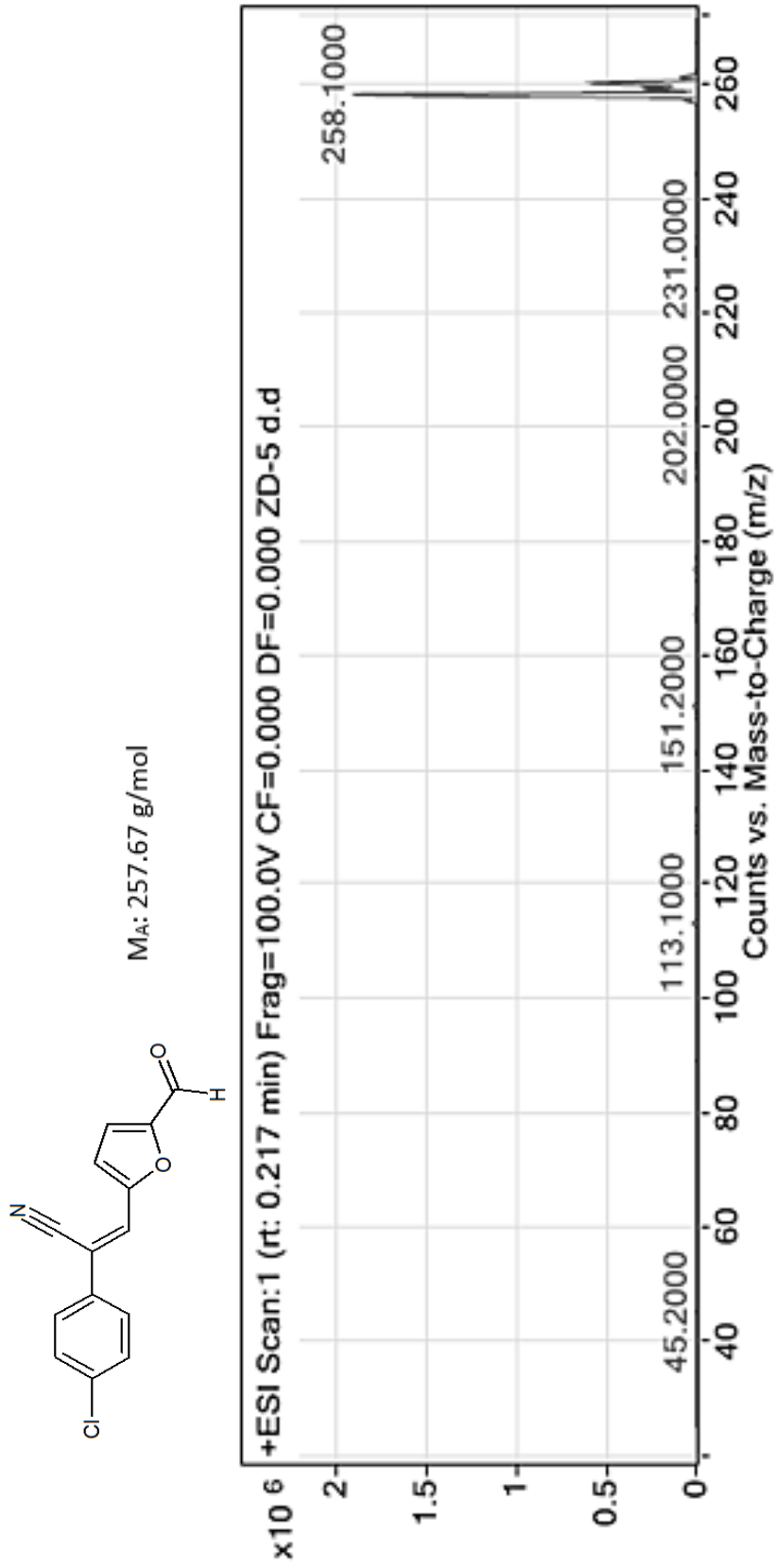
Şekil 5.7 Bileşik 3'e ait FTIR (ATR) spektrumu



Şekil 5.8 Bileşik 3'e ait ^1H NMR spektrumu

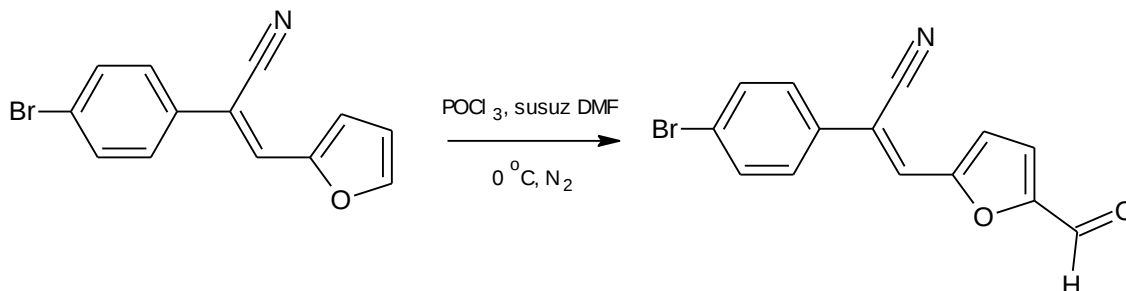


Şekil 5.9 Bileşik 3'e ait ¹³C NMR spektrumu



Şekil 5.10 Bileşik 3'e ait LC-MS spektrumu

5.1.6 2-(4-Bromofenil)-3-(5-formilfuran-2-il)akrilonitril Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 4, C₁₄H₈BrNO₂)



Bileşiğin sentezi, *Vilsmeier Haack* reaksiyonunun genel sentez prosedürüne göre başlangıç maddesi olarak **Bileşik 2** kullanılarak gerçekleştirildi. TLC kontrolü yapılarak, reaksiyon oda sıcaklığında 120 saat devam ettirildi. Elde edilen ürün etil asetatтан kristallendirilerek saf **Bileşik 4** elde edildi. Bileşiğin yapı karakterizasyonu FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR ve LC-MS spektroskopileriyle gerçekleştirildi (Şekil 5.11 – Şekil 5.14).

Verim: % 64, e.n: 169-170 °C, Renk: yeşil kristal, M_A: 302.12 g/mol

5.1.6.1 Bileşik 4' ün Spektroskopik Analiz Verileri

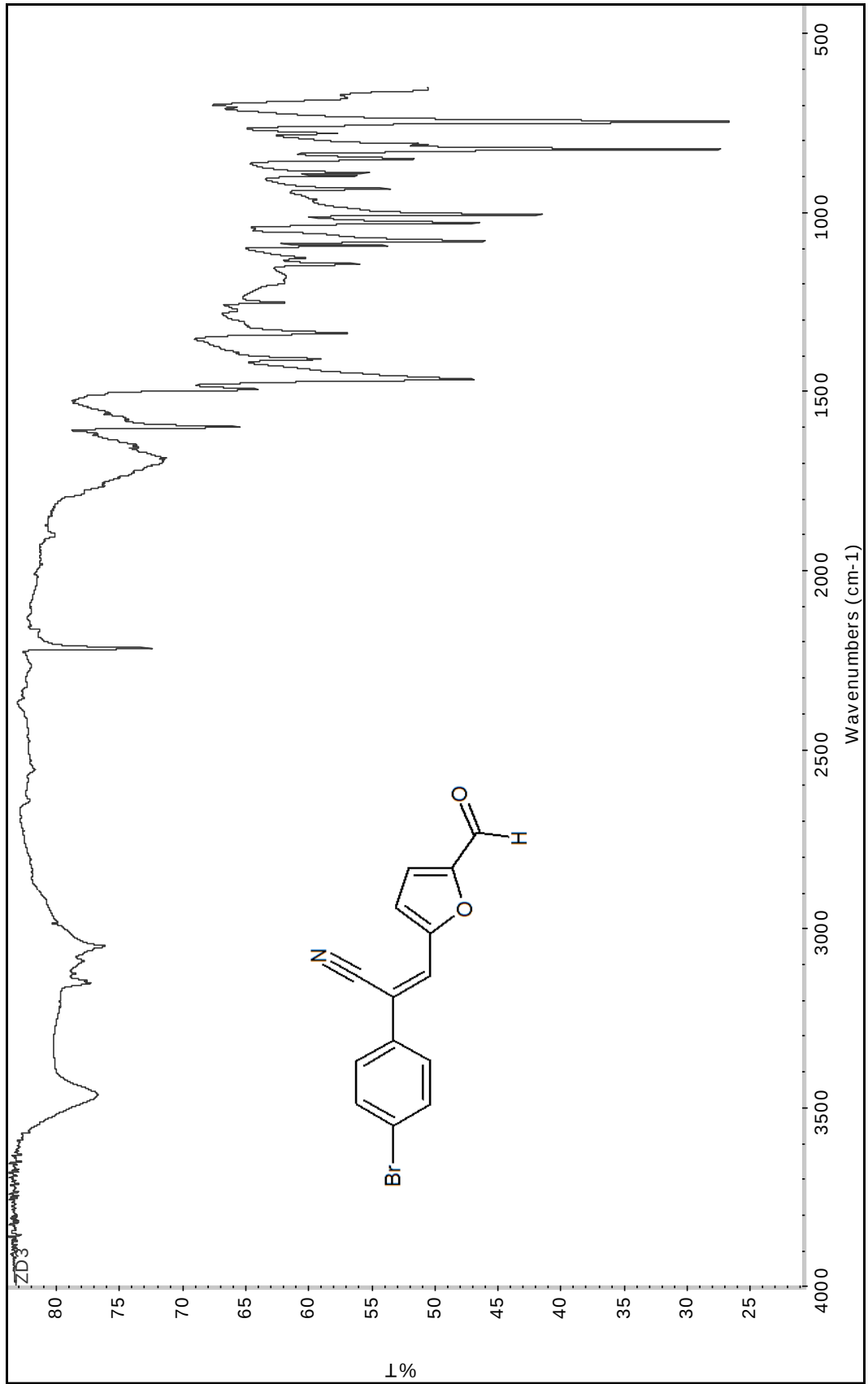
UV-Vis (λ_{max}): 368 nm

FTIR (ATR) ν (cm⁻¹): 3068 ve 3062 (aromatik CH gerilimleri), 2222 (CN gerilimi), 1667 (C=O gerilimi), 1494 (C=C gerilimi).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.39 (brd, *J*= 3.5 Hz, 1H, furan), 7.52 (s, 1H, =CH), 7.53 (brd, *J*= 4 Hz, 1H furan), 7.56 (d *J*= 7.0 Hz, 2H, ArH), 7.63 (d, *J*= 7.0 Hz, 2H, ArH), 9.77 (s, 1H, -CHO) ppm.

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 112.6, 115.8, 116.5, 121.9, 124.8, 127.3, 127.4, 131.7, 132.6, 152.7, 153.8, 177.9 ppm.

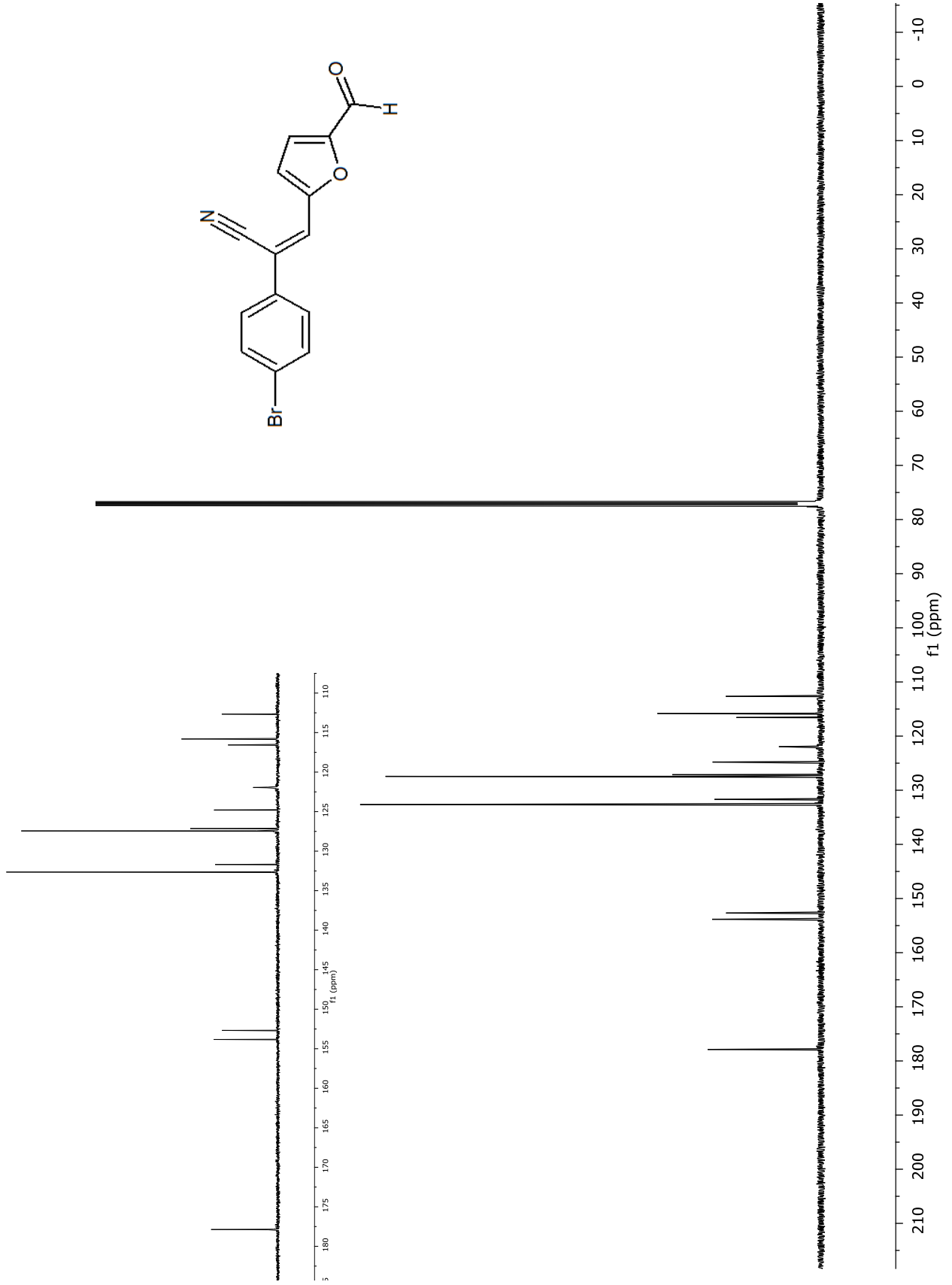
LC-MS (m/z): 302 [M]⁺ (C₁₄H₈BrNO₂ için hesaplanan, 302.12)



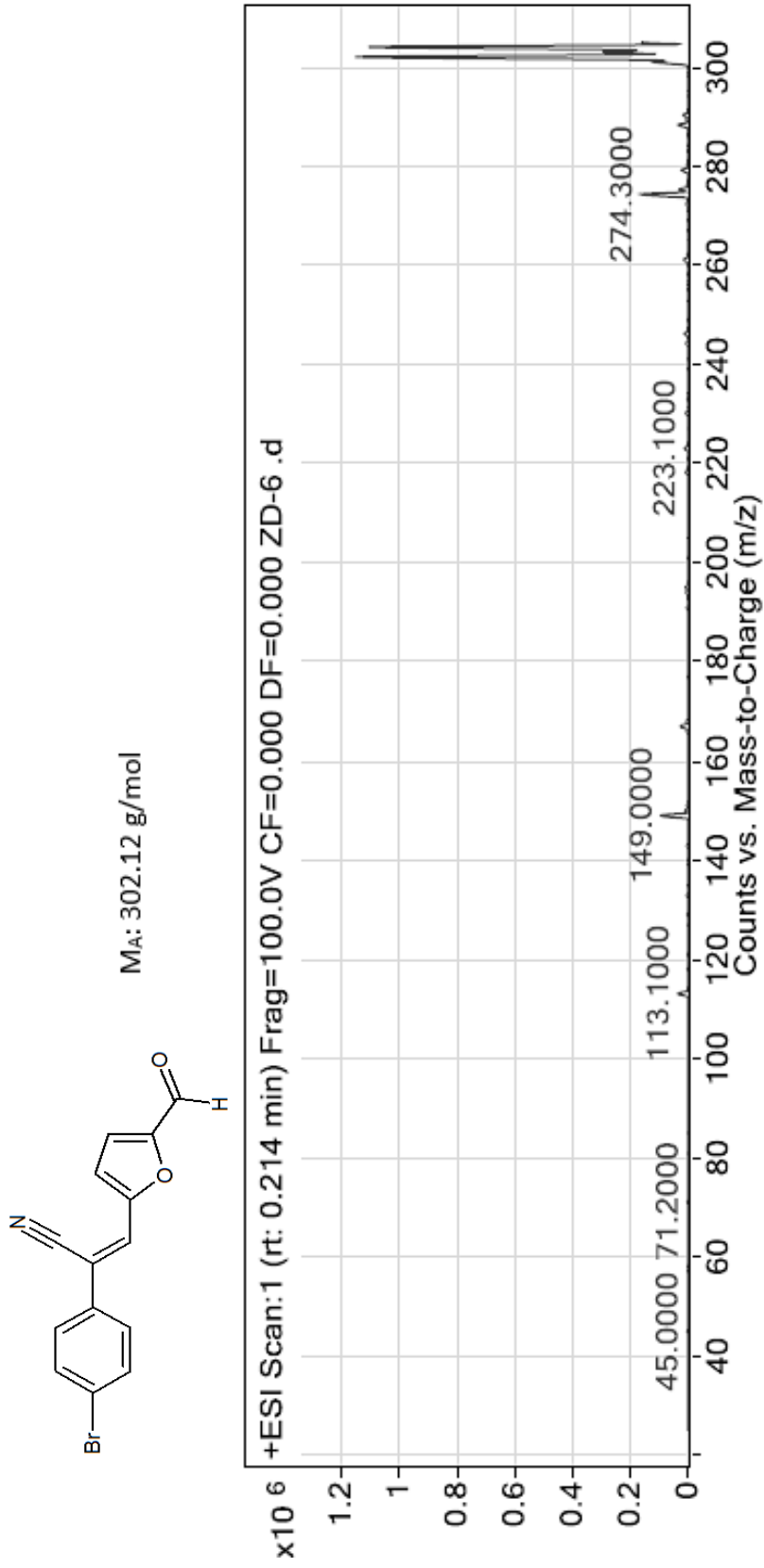
Şekil 5.11 Bileşik 4'e ait FTIR(ATR) spektrumu



Şekil 5.12 Bileşik 4'e ait ^1H NMR spektrumu

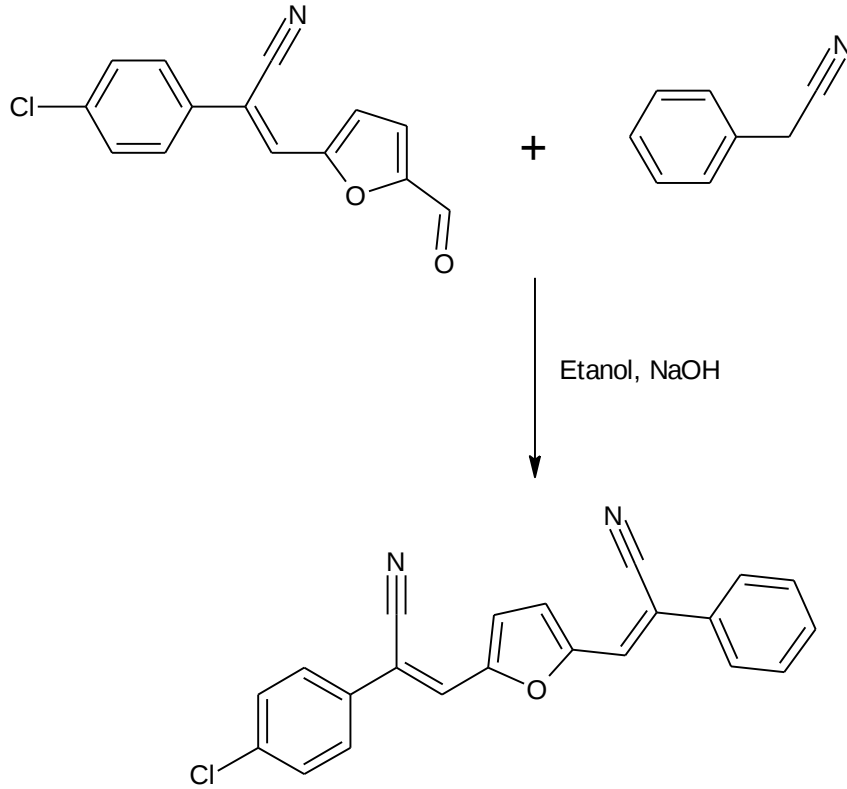


Şekil 5.13 Bileşik 4'e ait ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 5.14 Bileşik 4'e ait LC-MS spektrumu

5.1.7 2-(4-Klorofenil)-3-{5-[2-siyano-2-feniletetil]furan-2-il}akrilonitril Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 5, C₂₂H₁₃ClN₂O) [104]



Bu bileşiğin sentezi *Knoevenagel* kondenzasyon reaksiyonunun genel prosedürüne göre gerçekleştirildi. Aldehit bileşiği olarak **Bileşik 2** kullanılıp, fenilasetonitril bileşiği ile kondenzasyon reaksiyonu sonucu sarı renkli katı madde çöktü. Daha sonra bu çöken kısım süzülerek saf ürün **Bileşik 5** elde edildi. Bileşiğin yapı karakterizasyonu FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR ve LC-MS spektroskopileriyle gerçekleştirildi (Şekil 5.15- Şekil 5.18).

Verim: % 84, e.n: 161-163 °C, Renk: sarı katı °C, M_A: 356,80 g/mol

5.1.7.1 Bileşik 5' in Spektroskopik Analiz Verileri

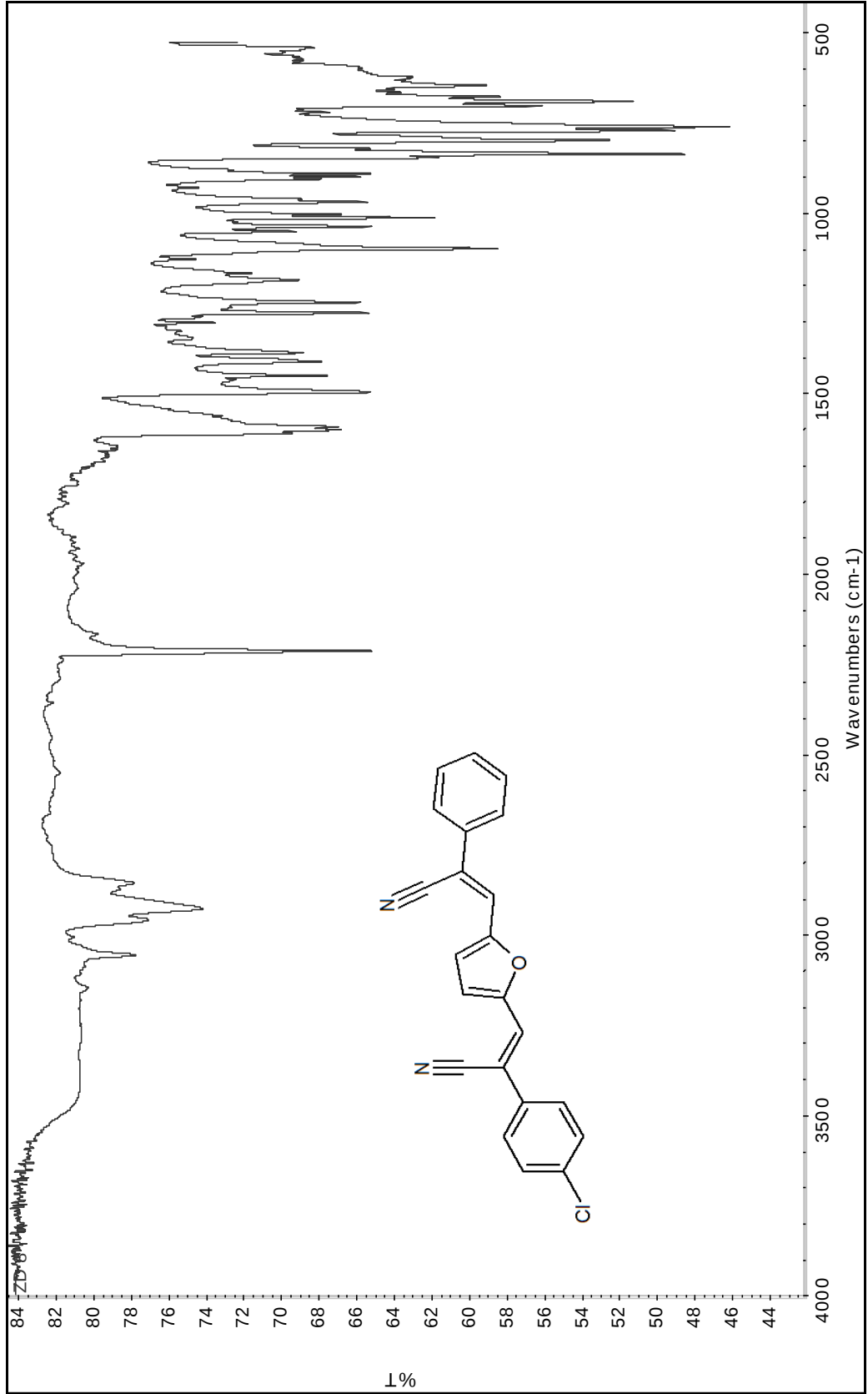
UV-Vis (λ_{max}): 425 nm

FTIR (ATR) ν (cm⁻¹): 3051 (aromatik CH gerilimi), 2922 (alifatik C-H gerilimi), 2208 (CN gerilimi), 1496 (C=C gerilimi)

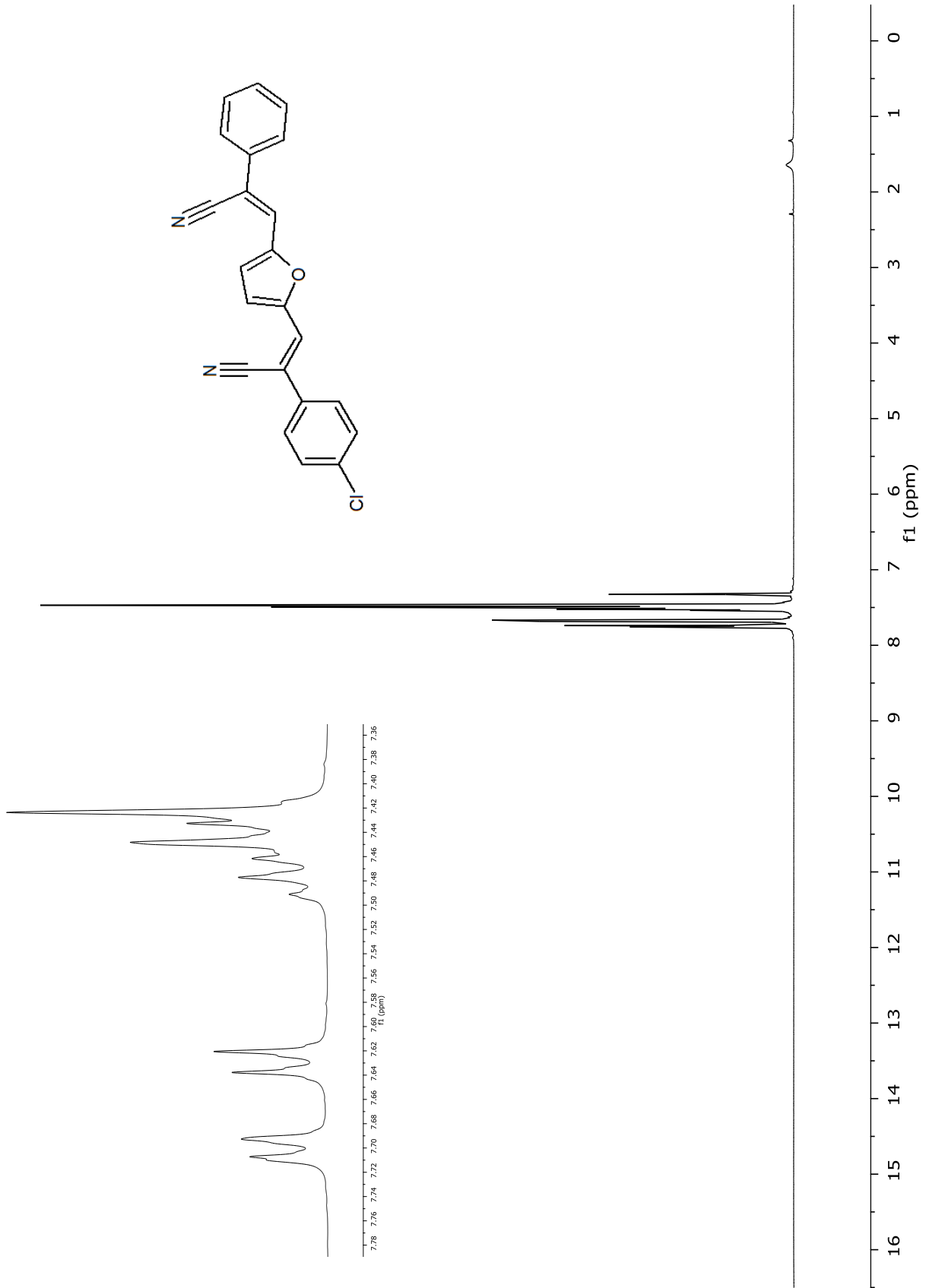
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.42- 7.43 (m, 5H, ArH), 7.45 (brs, 2H, 2 -C=CH), 7.47 (m, 2H, furan), 7.63 (d, *J* = 9 Hz, 2H, ArH), 7.70 (d, *J*= 8.5 Hz, 2H, ArH) ppm.

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 109.0, 110.7, 117.2, 117.4, 117.8, 125.9, 126.5, 126.7, 126.8, 127.1, 129.3, 129.5, 129.8, 131.8, 133.2, 135.8, 151.2, 151.8 ppm.

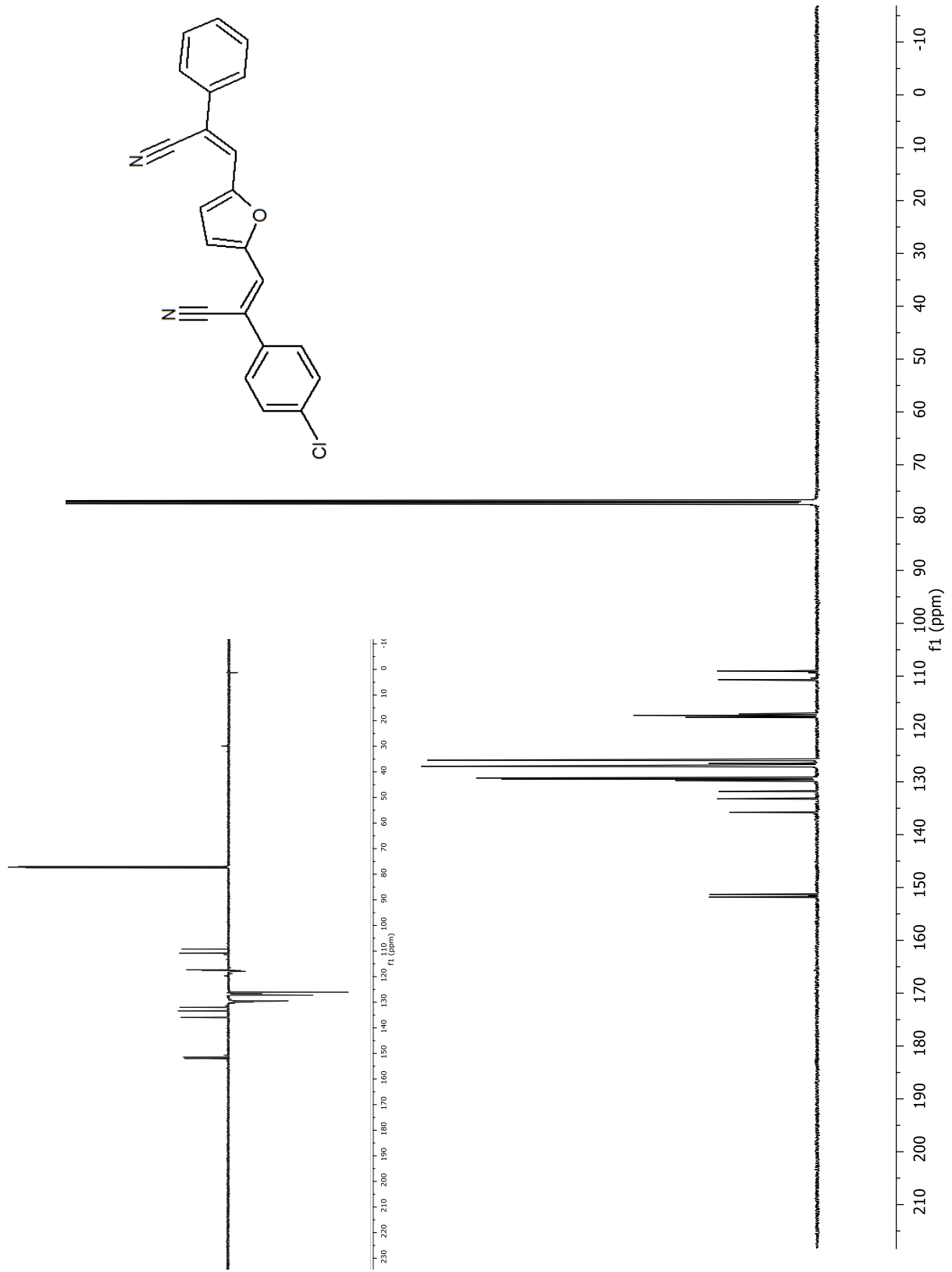
LC-MS (m/z): 357 [M]⁺ (C₂₂H₁₃ClN₂O için hesaplanan, 356.80).



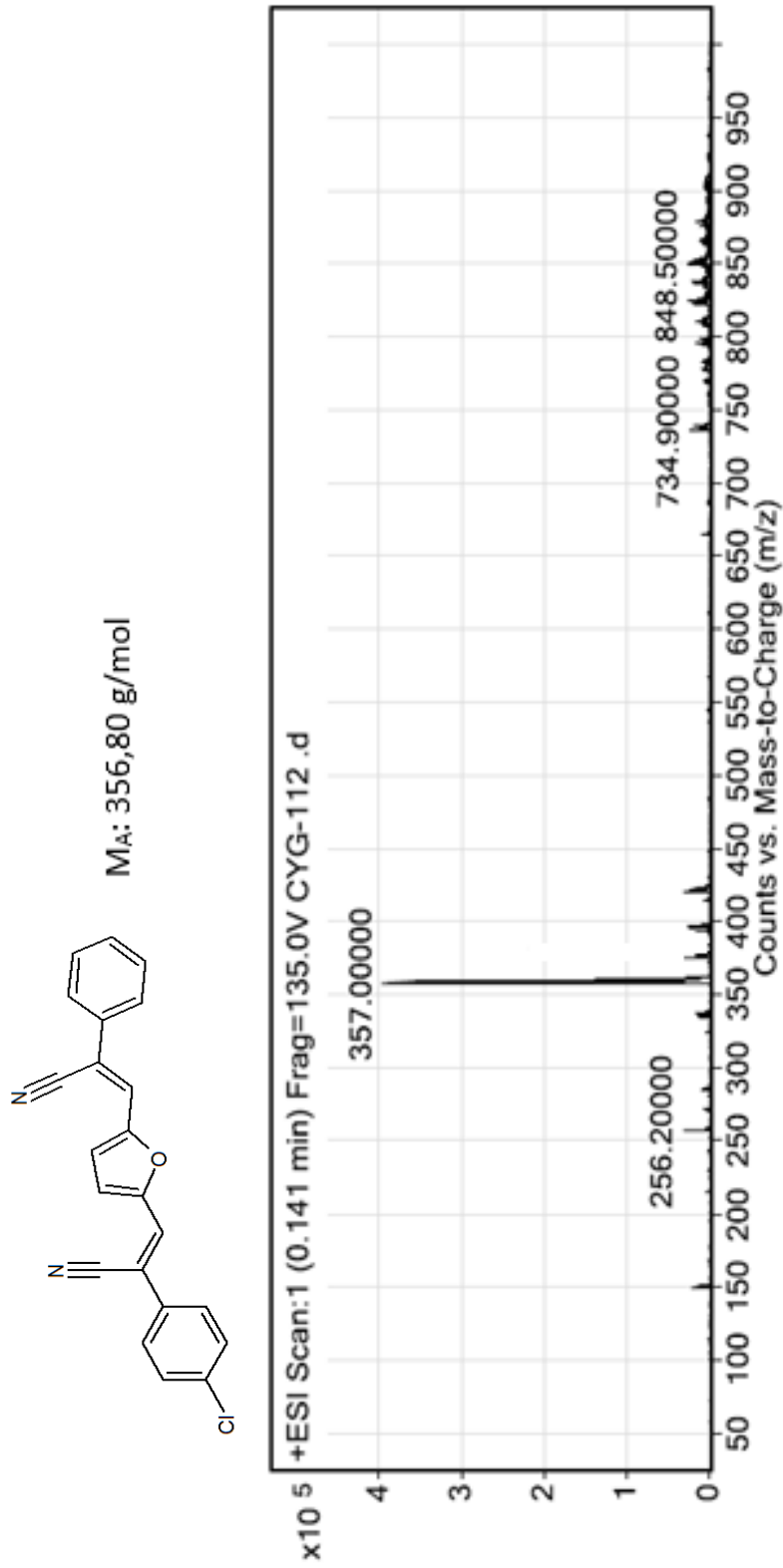
Şekil 5.15 Bileşik 5'e ait FTIR (ATR) spektrumu



Şekil 5.16 Bileşik 5'e ait ^1H NMR spektrumu

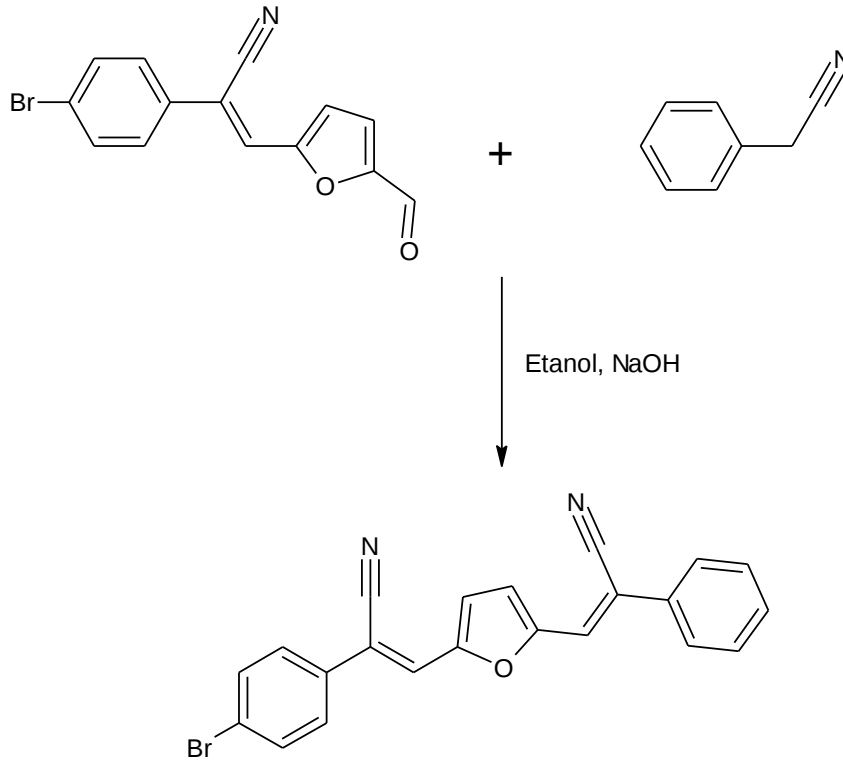


Şekil 5.17 Bileşik 5'e ait ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 5.18 Bileşik 5'e ait LC-MS spektrumu

5.1.8 2-(4-Bromofenil)-3-{5-[2-siyano-2-feniletetil]furan-2-il}akrilonitril Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 6, C₂₂H₁₃BrN₂O)



Bu bileşiğin sentezi *Knoevenagel* kondenzasyon reaksiyonunun genel prosedürüne göre gerçekleştirildi. Aldehit bileşiği olarak **Bileşik 3** kullanılıp, fenilasetonitril bileşiği ile kondenzasyon reaksiyonu sonucu sarı renkli katı madde çöktü. Daha sonra çöken katı süzülerek saf ürün **Bileşik 6** elde edildi. Bileşiğin yapı karakterizasyonu FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR ve LC-MS spektroskopileriyle gerçekleştirildi (Şekil 5.19 – Şekil 5.22).

Verim: % 79, e.n: 159-161 °C, Renk: sarı katı, M_A: 401.25 g/mol

5.1.8.1 Bileşik 6'nın Spektroskopik Analiz Verileri

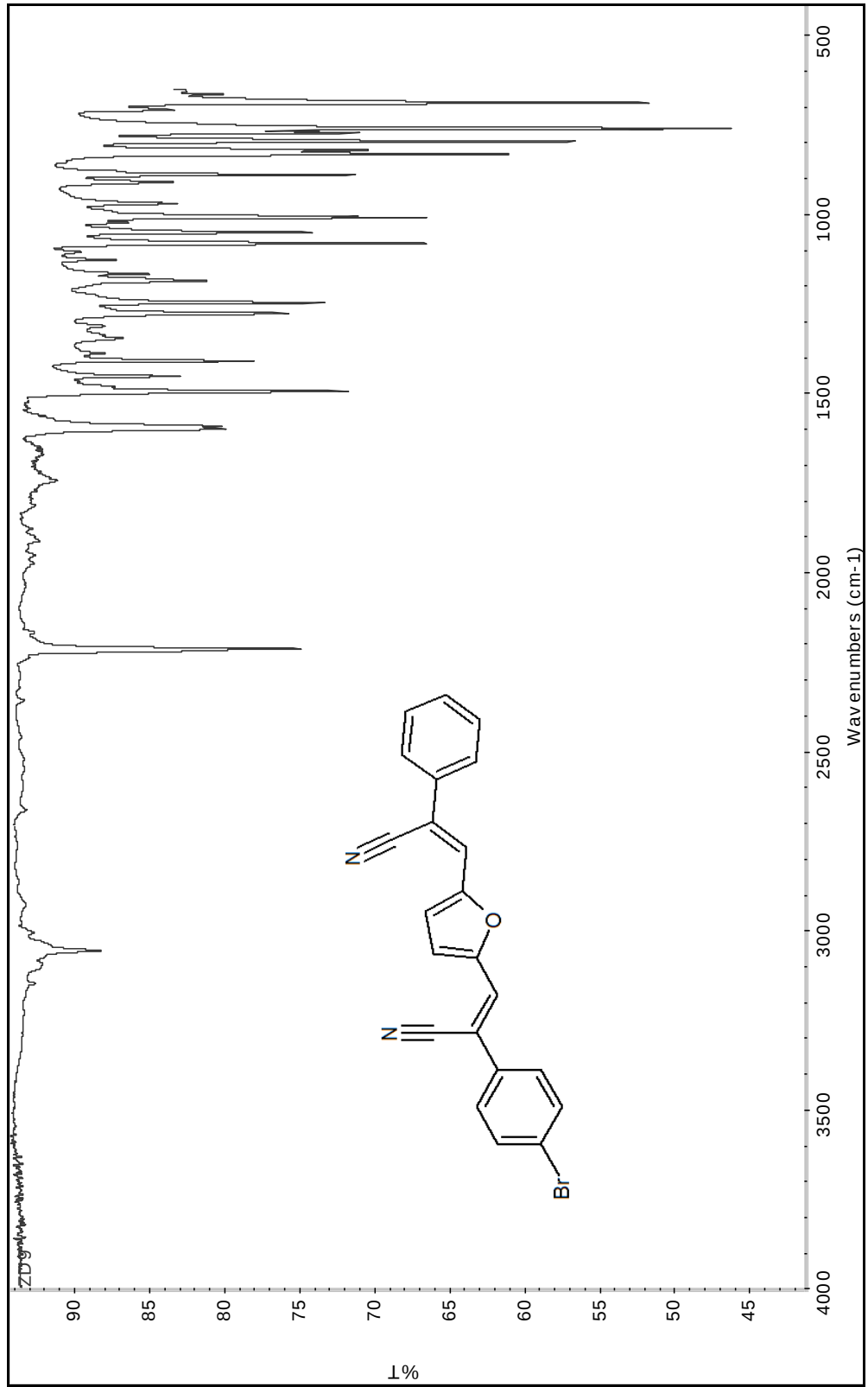
UV-Vis (λ_{max}): 422 nm

FTIR (ATR) ν (cm⁻¹): 3053 (aromatik CH gerilimleri), 2212 (CN gerilimi), 1590 (C=C gerilimi).

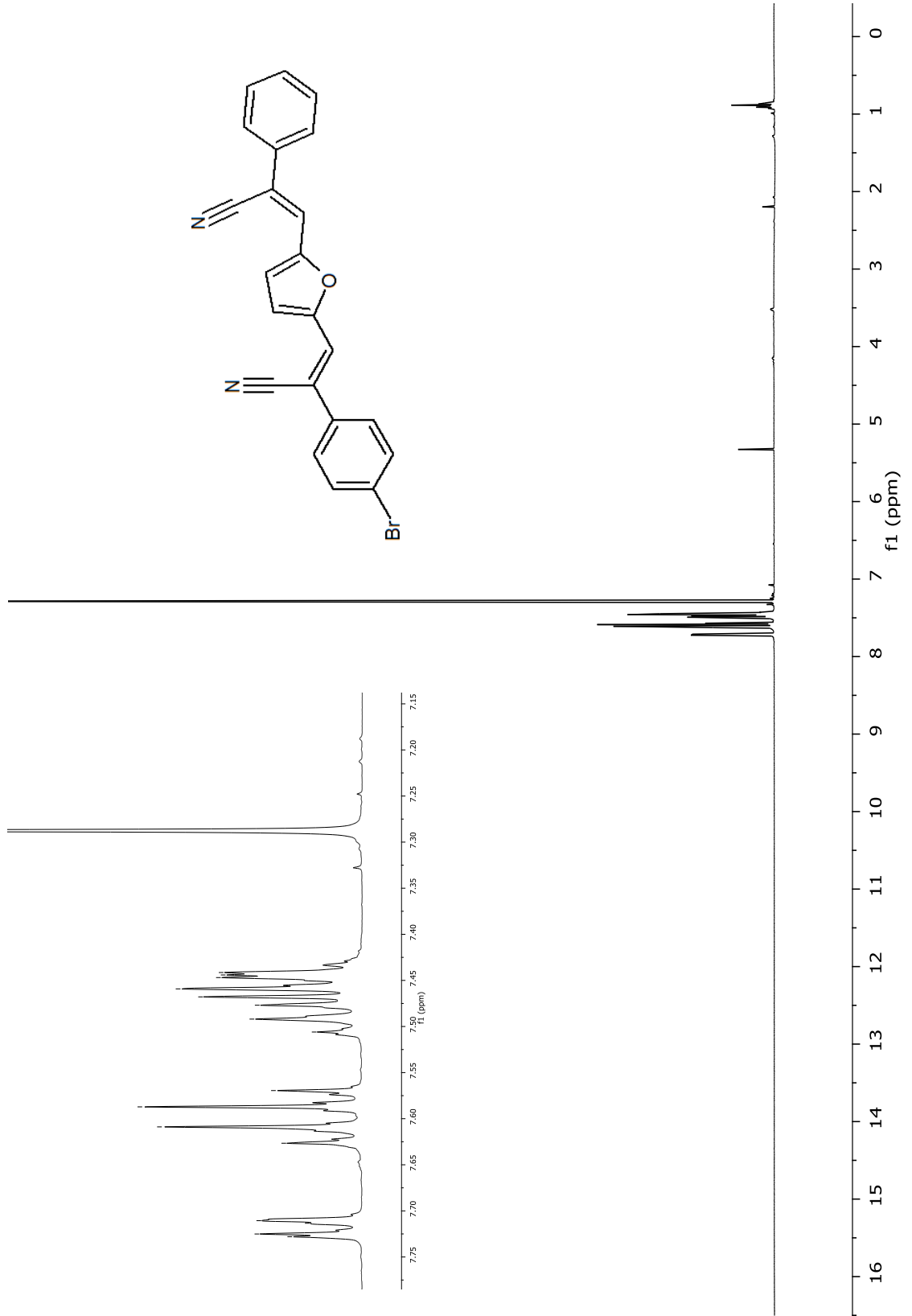
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.43-7.44 (m, 2H, ArH), 7.45 (s, 2H, 2 -C=CH), 7.46-7.50 (m, 3H, ArH), 7.57-7.62 (m, 4H, ArH), 7.71 (d, J= 8.0 Hz, 2H, ArH) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 109.0, 110.6, 117.0, 117.4, 117.5, 117.9, 123.9, 125.9, 126.5, 126.8, 127.3, 129.2, 129.7, 132.2, 132.4, 133.1, 151.3, 151.8 ppm.

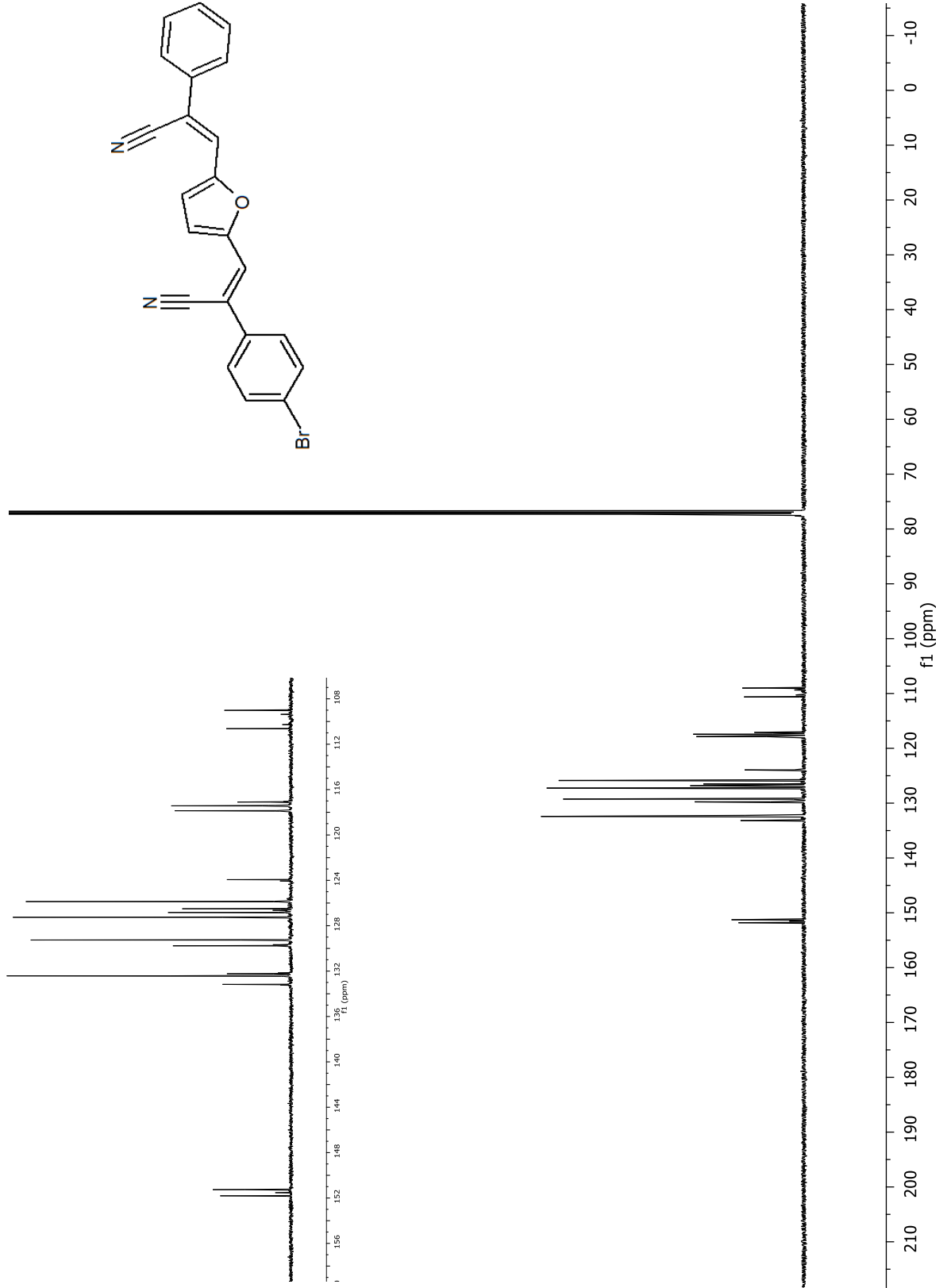
LC-MS (m/z): 402 $[\text{M}]^+$ ($\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{O}$ hesaplanan; 401.25).

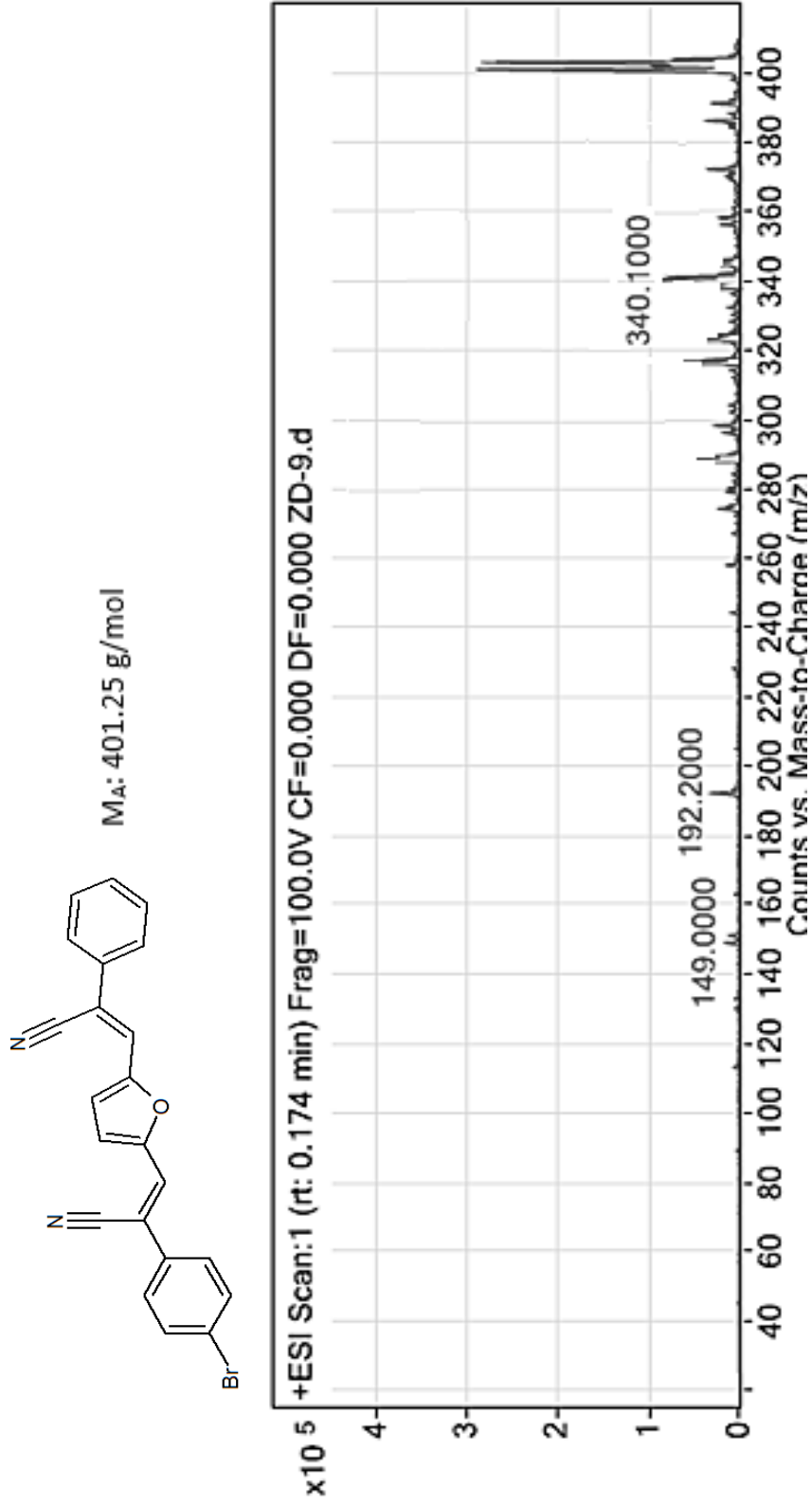


Şekil 5.19 Bileşik 6'ya ait FTIR (ATR) spektrumu



Şekil 5.20 Bileşik 6'ya ait ^1H NMR spektrumu

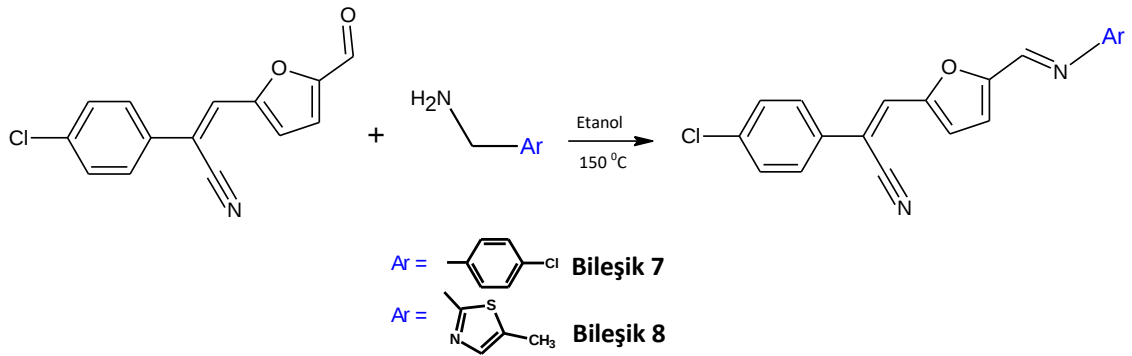




Şekil 5.22 Bileşik 6'ya ait LC-MS spektrumu

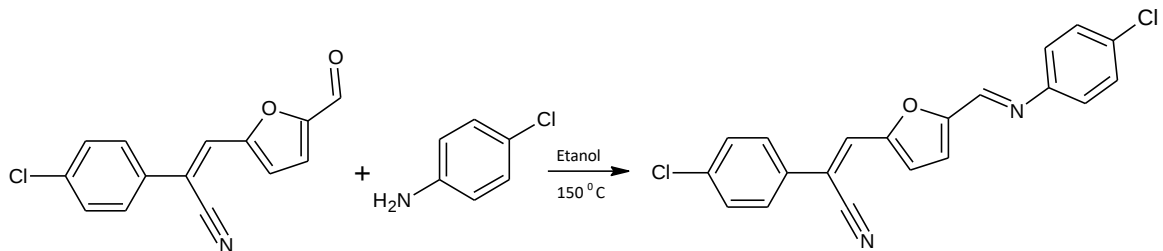
5.1.9 Schiff Bazı Reaksiyonunun Genel Yöntemi

Uygun aromatik aldehit (1 mmol) ile aromatik amin bileşiğinin (1 mmol) 10 mL susuz etanol içerisinde kondenzasyon reaksiyonu sonucunda *Schiff* bazı ürünleri sentezlendi. Reaksiyon, geri soğutucu altında 150 °C'de ve TLC kontrolleriyle takip edilerek 48 saat devam ettirildi. Reaksiyon sonunda oluşan çökeltili süzülerek ayrıldı.



5.1.10 2-(4-Klorofenil)-3-(5-[(4-klorofenil)imino]metil}furan-2-il)akrilonitril (Bileşik 7, C₂₀H₁₂Cl₂N₂O)

Bileşiğin sentezi, *Schiff* bazı reaksiyonunun genel prosedürüne göre, başlangıç aldehiti olarak **Bileşik 2** kullanılarak, 4-kloroanilin varlığında gerçekleştirildi. Çöken sarı renkli katı süzülerek, **Bileşik 7** elde edildi. Bileşiğin yapı karakterizasyonu FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR ve LC-MS spektroskopileriyle gerçekleştirildi (Şekil 5.23 - Şekil 5.26).



Verim: % 68, e.n: 150-152 °C, Renk: sarı katı, M_A: 367.22g/mol

5.1.10.1 Bileşik 7'nin Spektroskopik Analiz Verileri

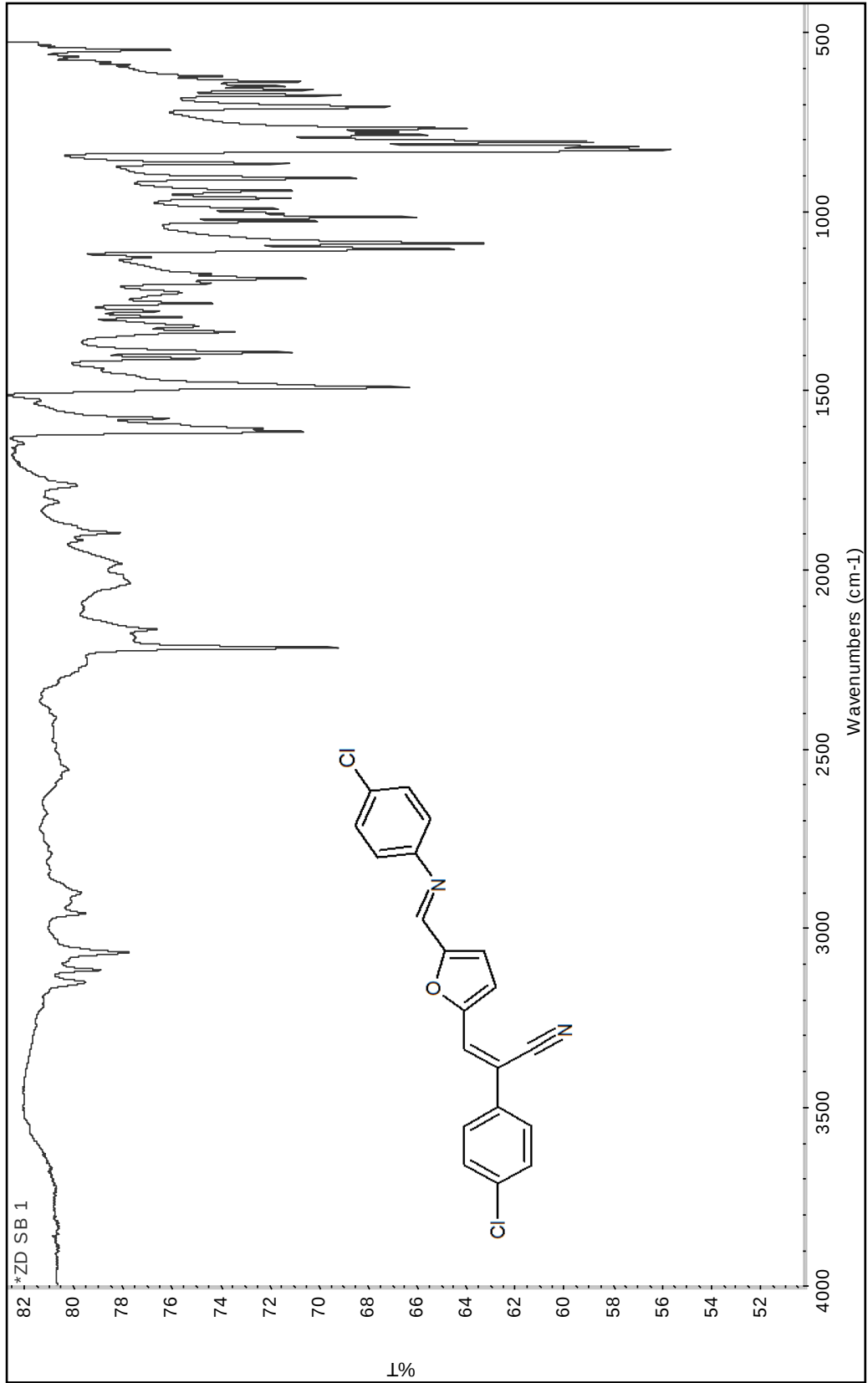
UV-Vis (λ_{max}): 405 nm

FTIR (ATR) ν (cm^{-1}): 3063 (aromatik CH gerilimleri), 2213 ($\text{C}\equiv\text{N}$ gerilimi), 1609 ($\text{C}=\text{N}$ gerilimi), 1486 ($\text{C}=\text{C}$ gerilimi).

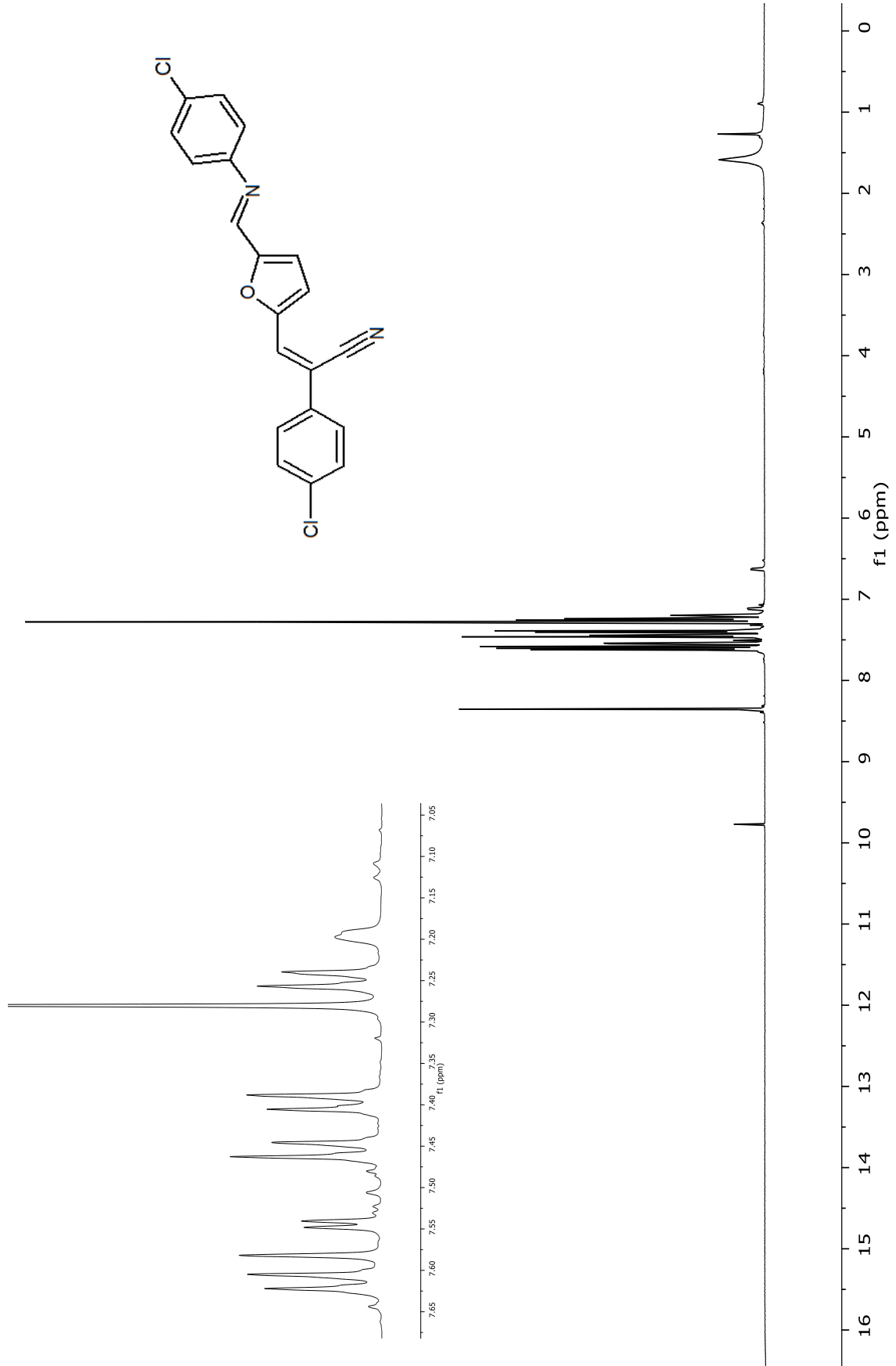
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 7,20 (brs, 1H, furan) 7,25 (d, $J=9.0$ Hz, 2H, ArH), 7,40 (d, $J=8.5$ Hz, 2H, ArH), 7,45 (d, $J=7$ Hz, 2H, ArH), 7,54 (d, $J=4$ Hz, 1H furan) 7,58 (s, 1H, $\text{C}=\text{CH}$), 7.61 (d, $J=8.5$ Hz, 2H, ArH), 8.36 (s, 1H, $-\text{N}=\text{CH}$) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 109.7, 116.5, 117.1, 118.5, 122.5, 127.0, 127.3, 127.5, 129.5, 131.7, 132.6, 135.9, 147.2, 149.3, 152.5, 153.0 ppm.

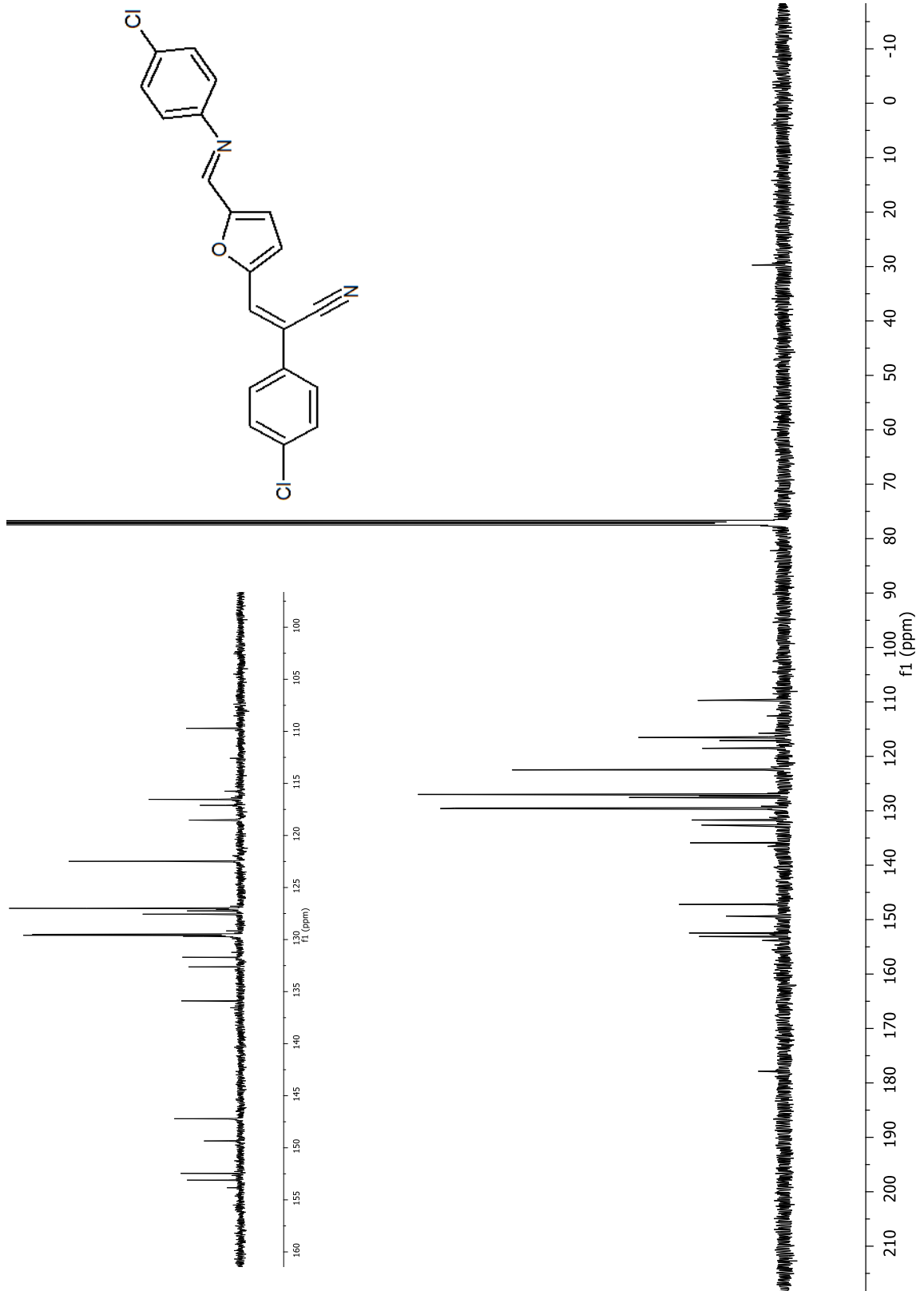
LC-MS (m/z): 367.2 $[\text{M}]^+$ ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$ hesaplanan; 367.22).



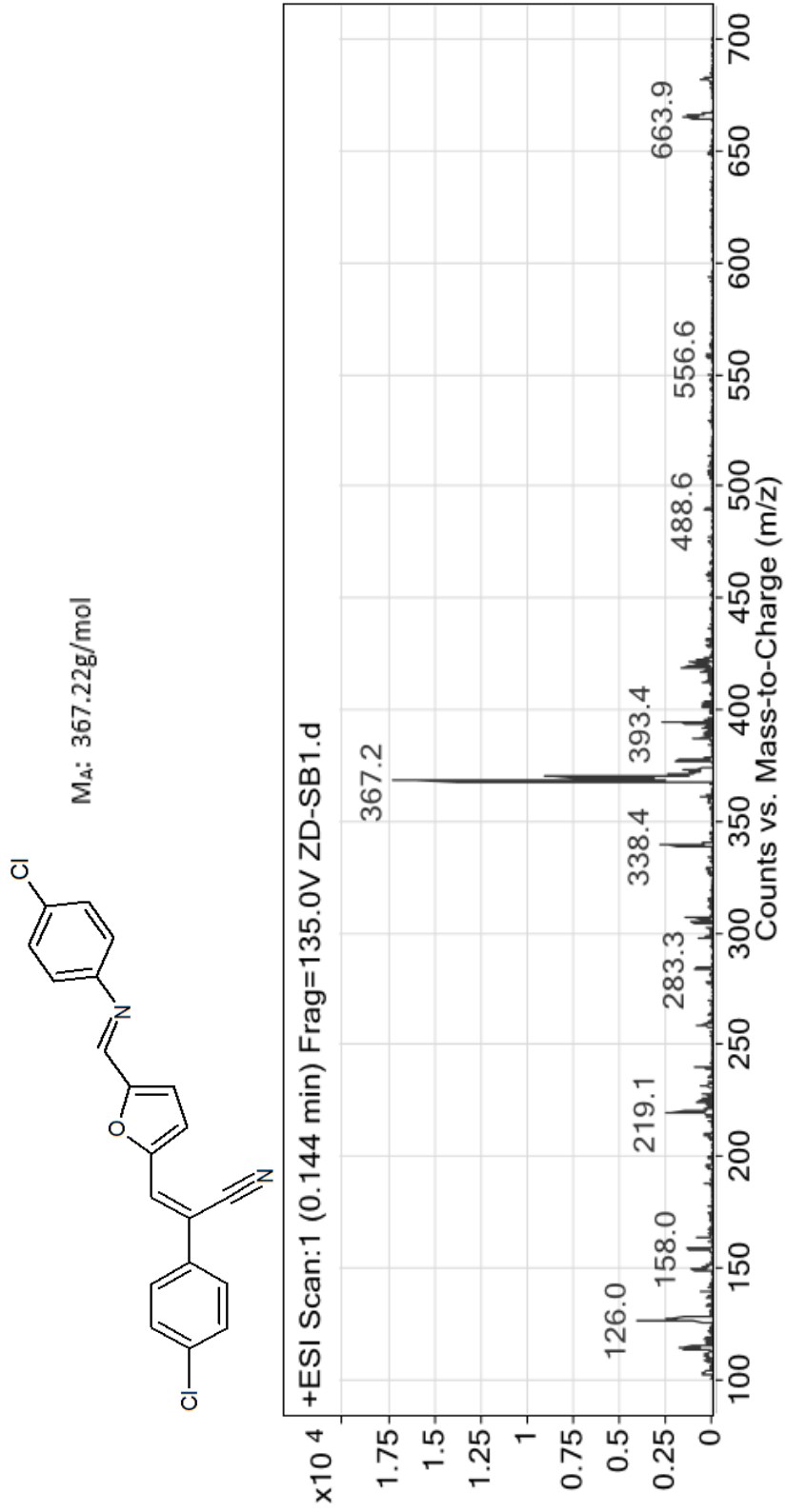
Şekil 5.23 Bileşik 7'ye ait FTIR (ATR) spektrumu



Şekil 5.24 Bileşik 7'ye ait ^1H NMR spektrumu



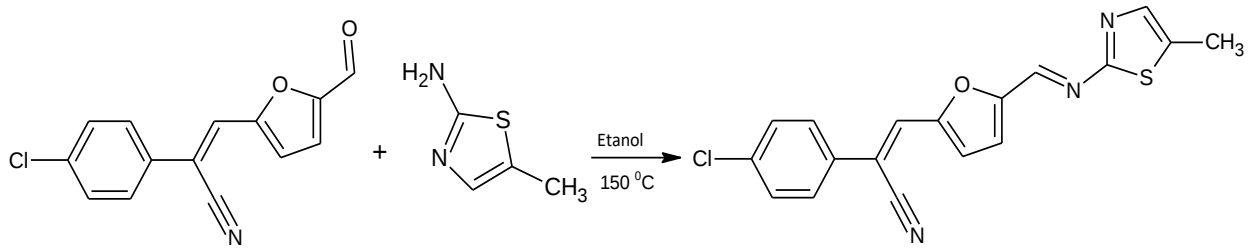
Şekil 5.25 Bileşik 7' ye ait ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 5.26 Bileşik 7'ye ait LC-MS spektrumu

5.1.11 2-(4-Klorofenil)-3-(5-[[5-metil-1,3-tiyazol-2-il]imino]metil}furan-2-il)akrilonitril (Bileşik 8, C₁₈H₁₂ClN₃OS)

Bileşiğin sentezi, *Schiff* bazı reaksiyonunun genel prosedürüne göre, başlangıç aldehiti olarak **Bileşik 3** kullanılarak, 2-amino-5-metiltiyazol varlığında gerçekleştirildi. Çöken sarı renkli katı süzülerek, **Bileşik 8** elde edildi. Bileşiğin yapı karakterizasyonu FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR ve LC-MS spektroskopileriyle gerçekleştirildi (Şekil 5.27 - Şekil 5.30).



Verim: % 85, e.n: 196-198 °C, Renk: turuncu (kiremit rengi) katı, M_A: 353.82 g/mol

5.1.11.1 Bileşik 8'in Spektroskopik Analiz Verileri

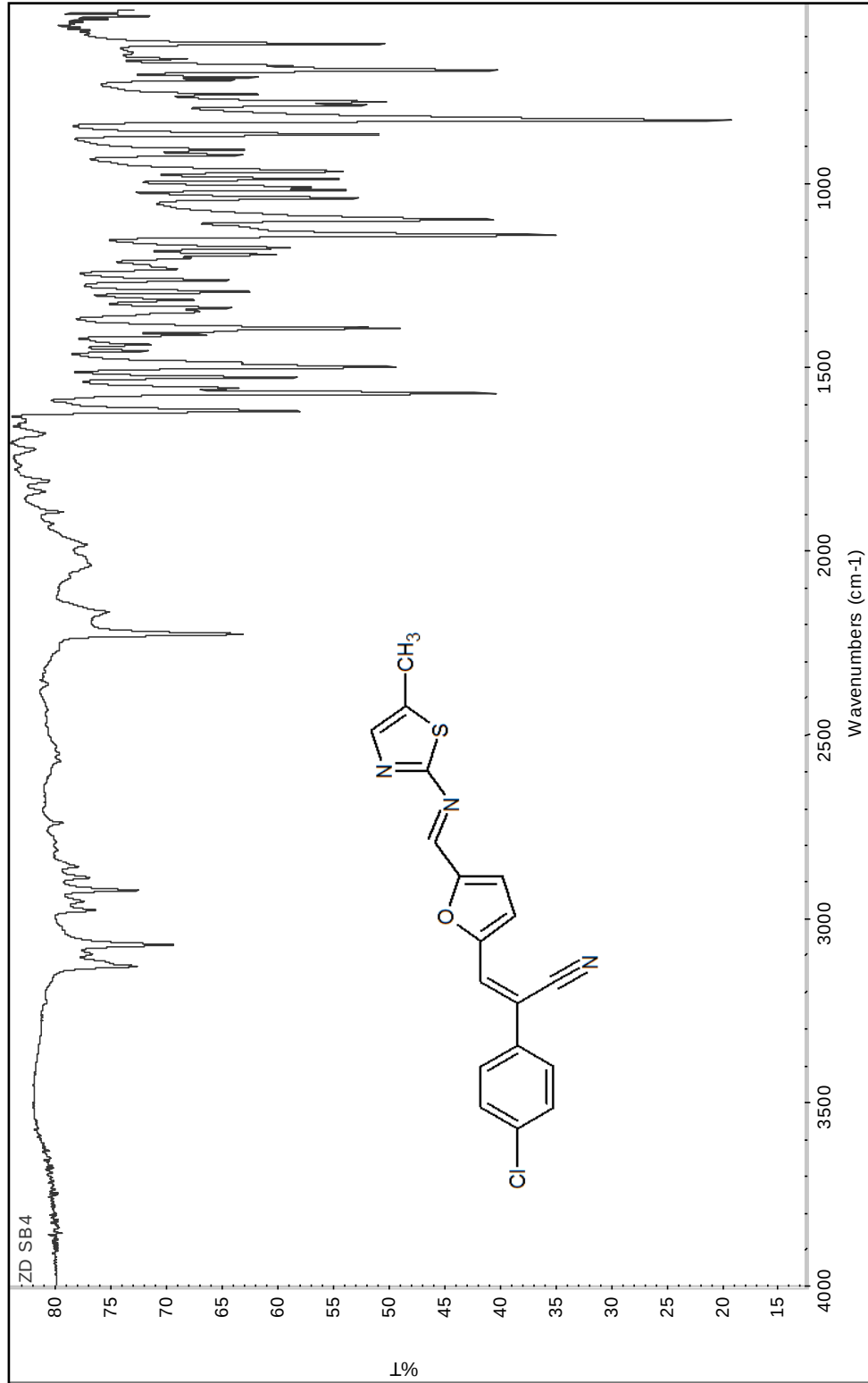
UV-Vis (λ_{max}): 427 nm

FTIR (ATR) ν (cm⁻¹): 3124 ve 3065 (aromatik CH gerilimleri), 2220 (C≡N gerilimi), 1614 (C=N gerilimi), 1565 (C=C gerilimi).

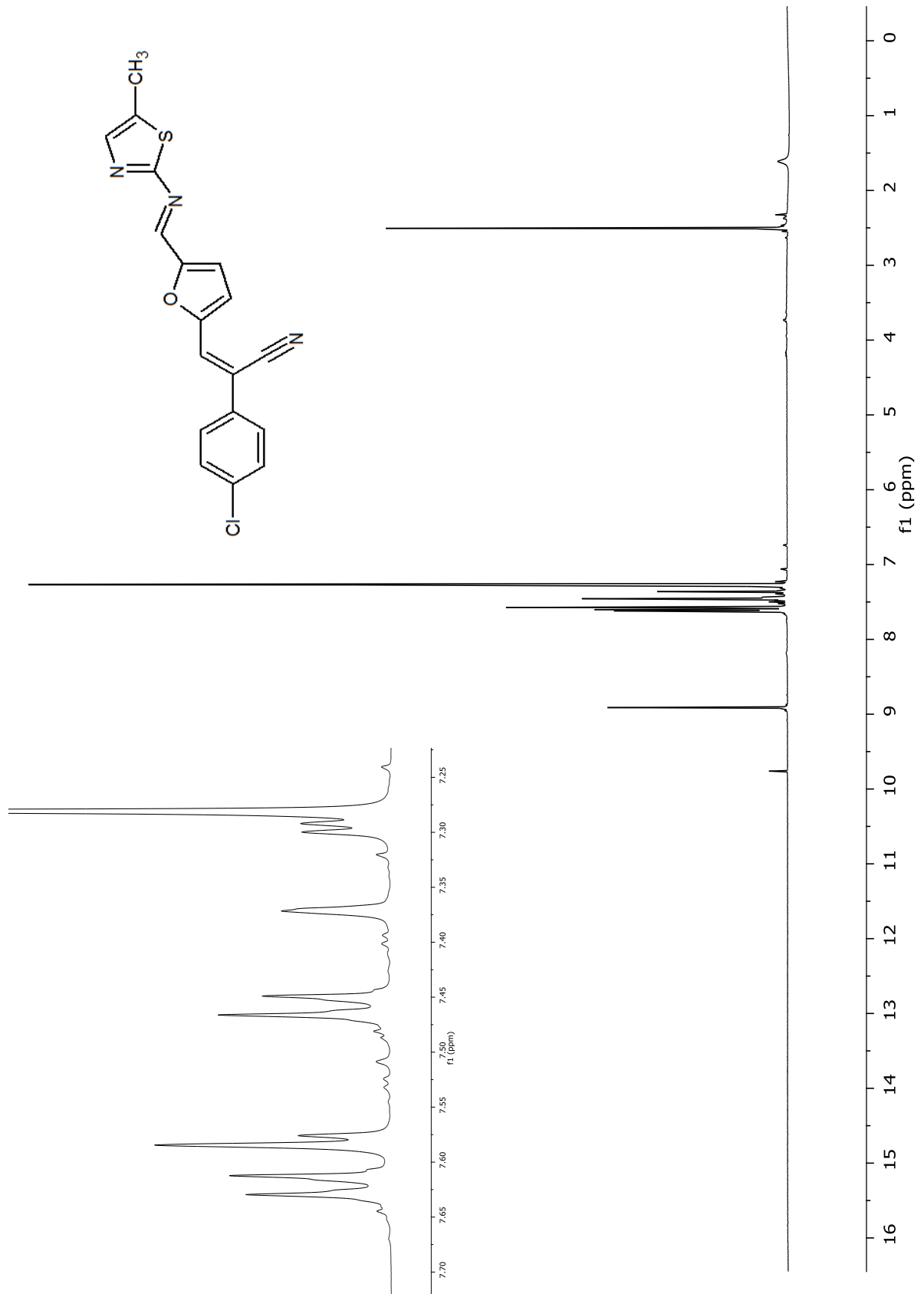
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 2,52 (s, 3H, CH₃), 7,30 (d, J= 4.0 Hz, 1H, tiyazol), 7,37 (s, 1H, -C=CH), 7,46 (d, J= 8.5 Hz, 2H ArH) 7,58 (d, J= 4.0 Hz, 2H, furan), 7.62 (d, J= 8.5 Hz, 2H, ArH), 8.92 (s, 1H, -N=CH) ppm.

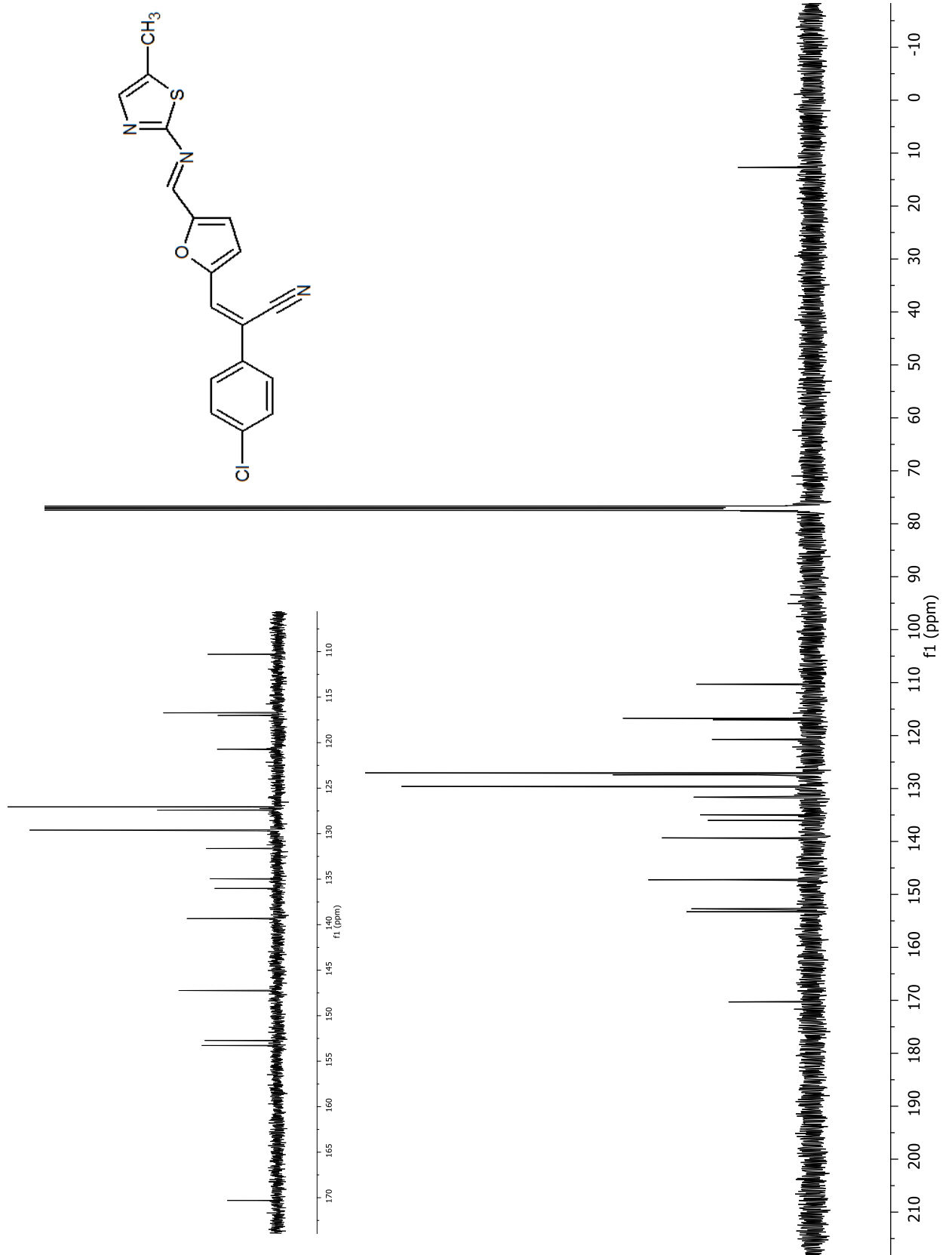
¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 12.0, 110.3, 116.7, 117.0, 120.7, 127.0, 127.4, 129.6, 131.6, 134.9, 136.0, 139.3, 147.2, 152.7, 153.3, 170.7 ppm.

LC-MS (m/z): 354.1 [M]⁺ (C₁₈H₁₂ClN₃OS hesaplanan; 353.82).

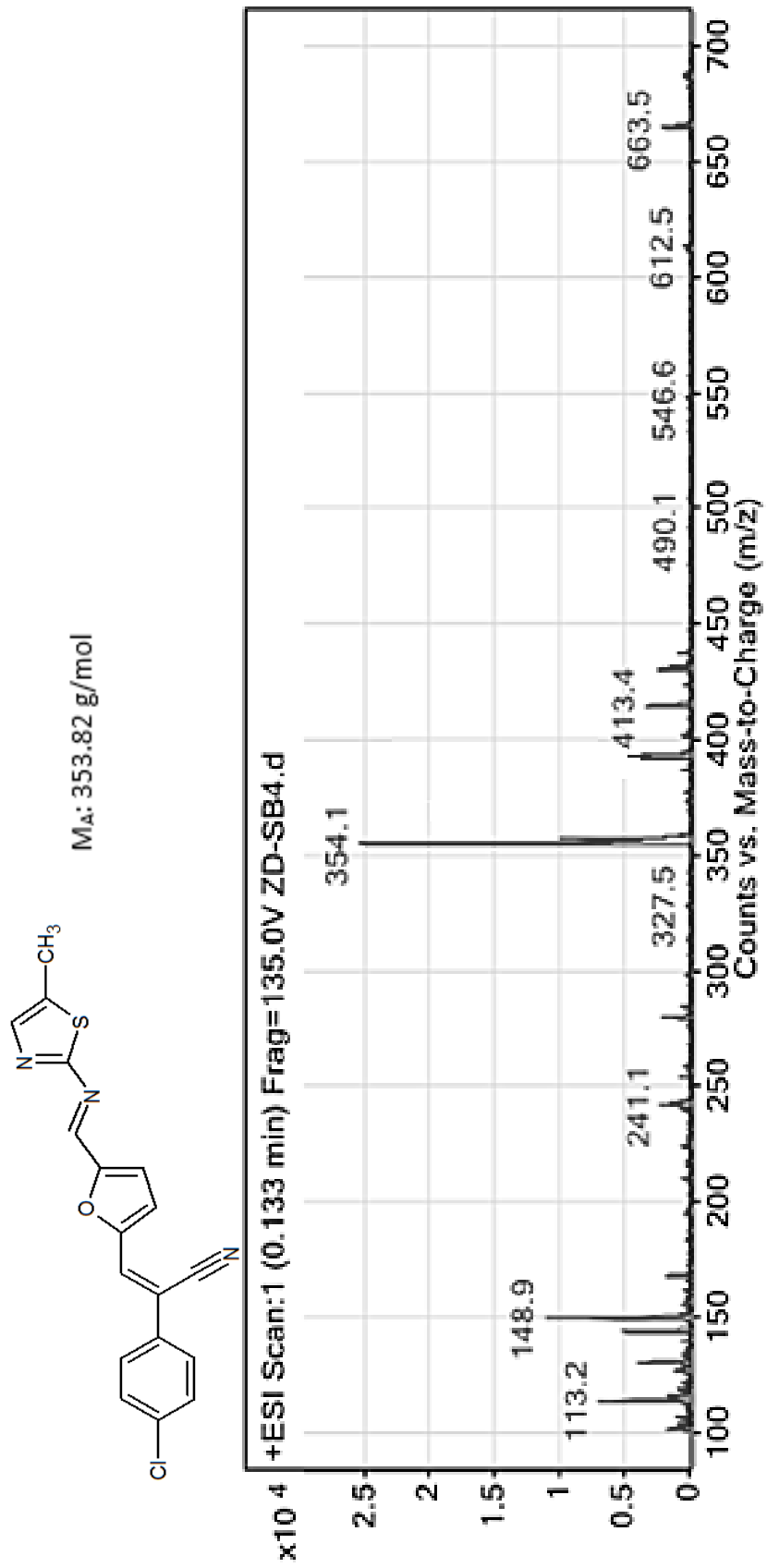


Şekil 5.27 Bileşik 8'e ait FTIR (ATR) spektrumu





Şekil 5.29 Bileşik 8'e ait ¹³C NMR spektrumu



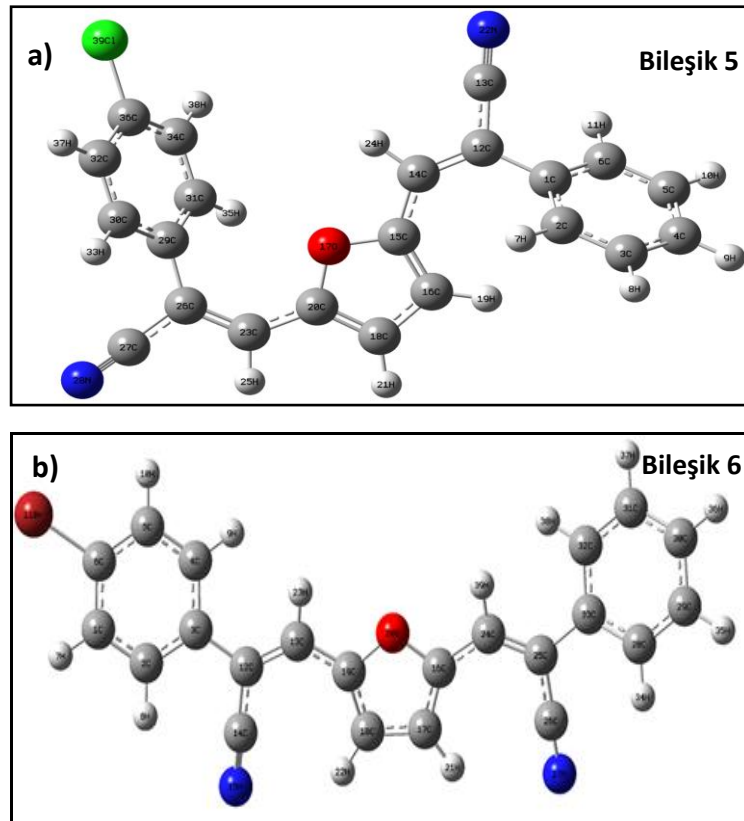
Şekil 5.30 Bileşik 8'e ait LC-MS spektrumu

5.2 Fotovoltaik Özelliklerin Belirlenmesi ve Güneş Pili Uygulamaları

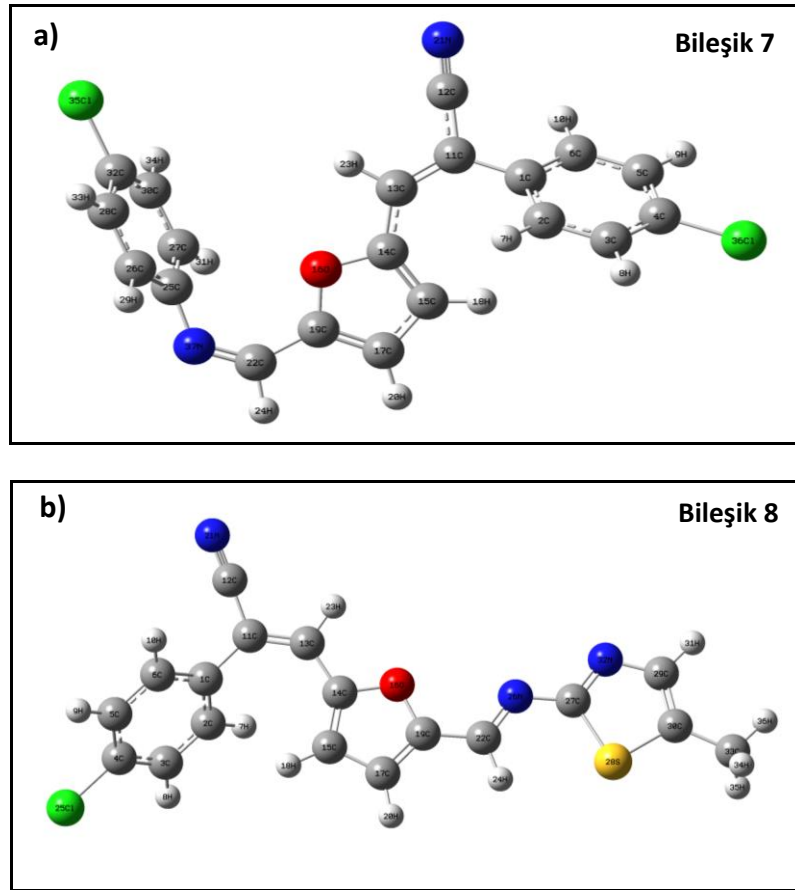
Fotovoltaik özelliklerin belirlenmesi, teorik ve deneysel olmak üzere iki kısımda gerçekleştirilmiştir.

5.2.1 Teorik Çalışmalar

Hedeflenen ürünlerin (**Bileşik 5-8**), yapısal ve elektronik özellikleri, üç boyutlu optimize yapıları Gaussian 09 W programı ve Yoğunluk Fonksiyonel Teori (DFT) metodu ile B3LYP/6-31G(d) seti kullanılarak belirlenmiştir. Hedef ürünlerin optimize yapıları (Şekil 5.31 ve Şekil 5.32) ve HOMO-LUMO orbital diyagramları ve enerjileri Şekil 5.33-Şekil 5.36'da ayrıntılı olarak sunulmuştur.



Şekil 5.31 Bileşik 5 ve Bileşik 6'nın optimize molekül yapıları



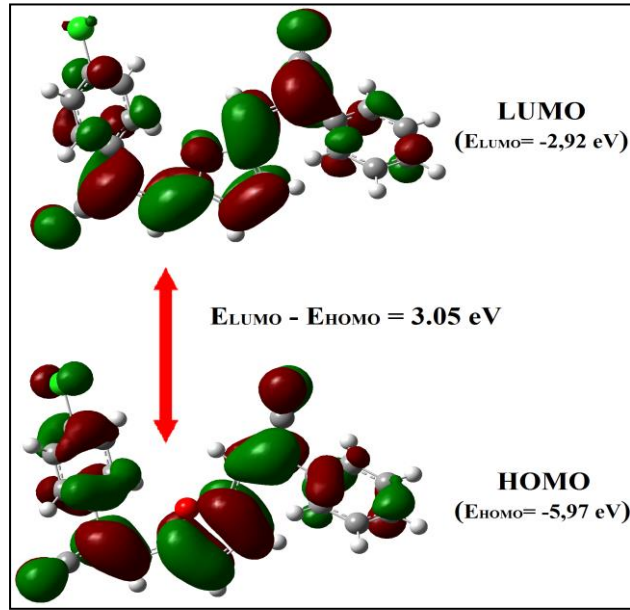
Şekil 5.32 Bileşik 7 ve Bileşik 8'in optimize molekül yapıları

HOMO-LUMO enerjileri: Moleküler orbital teorisine göre, moleküller meydana gelirken atomlar gerekli bağ mesafesinde birbirlerine yaklaştıklarında molekül oluşmasını sağlayan atomik orbitaller karışarak moleküle ait orbitalleri oluştururlar. Bu orbitaller moleküldeki elektronların bulunma olasılığının büyük olduğu yerler olarak düşünülmektedir. En yüksek dolu moleküler orbital enerjisi (E_{HOMO}) ve en düşük boş moleküler orbital enerjisi (E_{LUMO}) kimyasal reaksiyonlara katılan temel orbitallerdir.

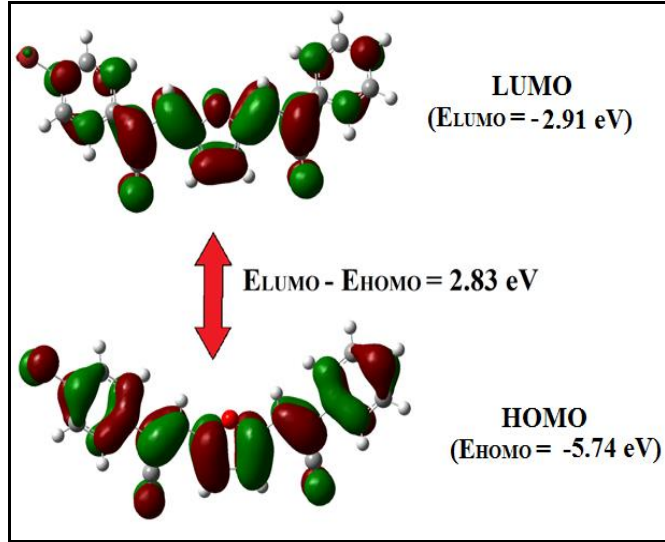
HOMO enerjisi molekülün elektron verme ($\pi_{donör}$), LUMO enerjisi molekülün elektron alma ($\pi_{akseptör}$) yeteneği olarak tanımlanmaktadır. HOMO-LUMO orbitalleri molekülün kimyasal aktivasyonunun ve kinetik kararlılığının anlaşılabilmesi için önemli verilerdir [105]. Ayrıca, fotovoltaiik açıdan, donör/akseptör maddeler arasındaki HOMO-LUMO ilişkisi etkili bir yük transferi için önemlidir [106]. Uygun bir yük transferi için donör ve akseptör yapıların LUMO'ları arasında en az 0.3 eV'lik bir enerji farkı bulunmalıdır [106].

Bileşik 7'nin HOMO-LUMO bant aralığının **Bileşik 5**'dekine göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Vinil grubu yerine azometin grubu içeren yapıda enerji bant aralığının bu şekilde artışı, elektron aktarımını zorlaştırdığından fotovoltaik özellik açısından olumsuz sonuç yaratmıştır.

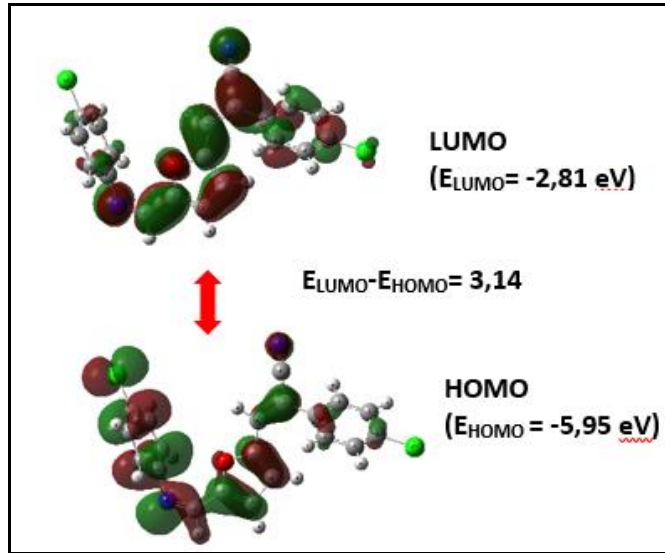
Bileşik 8'deki HOMO-LUMO bant aralığı **Bileşik 7**'ye göre daha düşüktür. Molekülde heteroatom içeren halkalı yapının bulunması bant aralığını düşürerek olumlu sonuç oluşturmuştur.



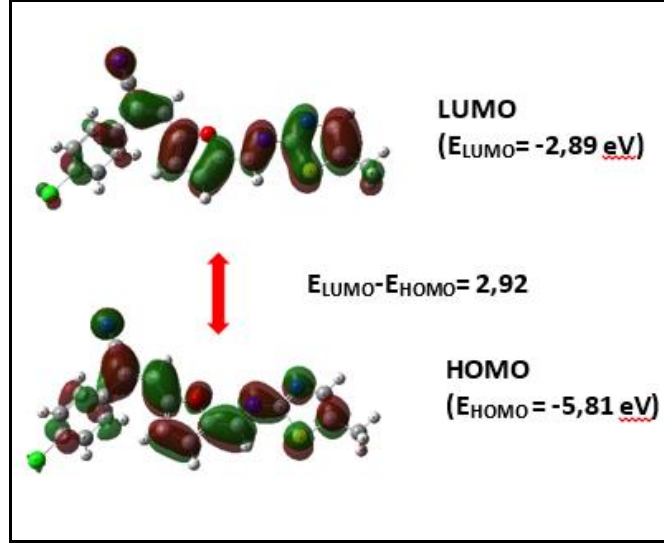
Şekil 5.33 Bileşik 5'e ait HOMO-LUMO enerji diyagramı ve sınır orbitallerinin gösterimi



Şekil 5.34 Bileşik 6'ya ait HOMO-LUMO enerji diyagramı ve sınır orbitallerinin gösterimi



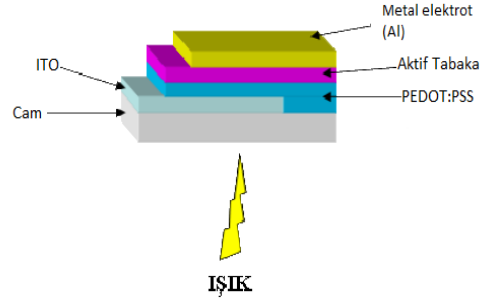
Şekil 5.35 Bileşik 7'ye ait HOMO-LUMO enerji diyagramı ve sınır orbitallerinin gösterimi



Şekil 5.36 Bileşik 8'e ait HOMO-LUMO enerji diyagramı ve sınır orbitallerinin gösterimi

5.2.2 Deneysel Çalışmalar

İletkenlik ve geçirgenliğinin yüksek olmasından dolayı şeffaf elektrot olarak ITO kaplı cam kullanılmıştır. Camlar 1.5 cm x 1.5 cm boyutlarında kesilerek hazırlanmıştır. Yüzey dirençleri $R=12\Omega/\text{cm}^2$ olan camların bir kenarından 5 mm genişliğinde bir alan HCl:HNO₃:H₂O 4.6 : 0.4 : 5 oranlarındaki asit çözeltisi karışımı ile 30 dk muamele edilerek ITO kaplı kısmı kaldırılmıştır. Sonrasında bu kısım aseton ve izopropanol ile ultrasonik banyoda yıkanmıştır. Temizlenen elektrotlar döndürme yöntemi (spin coating) ile kaplanmıştır. ITO cam üzerine PEDOT:PSS, 2000 rpm' de yine aynı yöntemle kaplanmıştır. Daha sonra aktif tabakalar için sentezlenen **Bileşik 6-8** ve P3HT kütlece 1:1 oranında olacak şekilde 1 mL klorobenzende çözelti karışımı olarak hazırlanmıştır. **Bileşik 5** için P3HT ile yapılan çalışma literatürde [104] bulunduğundan bu bileşik için MDMO-PPV kullanılarak farklı bir konfigürasyonda kütlece 1:4 oranında yine 1 mL klorobenzen içerisinde aktif tabaka hazırlanmıştır. Hazırlanan bu aktif tabakalar (P3HT:**Bileşik 6-8** ve MDMO-PPV:**Bileşik 5**), PEDOT:PSS kaplı ITO camlara 800 rpm'de döndürme yöntemiyle kaplanmıştır. Son olarak da vakum buharlaştırma sistemi ile 100 nm Al ile kaplama yapılmıştır (Şekil 5.37).



Şekil 5.37 Oluşturulan organik güneş pili yapısı [64]

Güneş pili hücreleri "ITO/PEDOT:PSS/P3HT:**Bileşik(6-8)**/Al" - "ITO/PEDOT:PSS/MDMO-PPV:**Bileşik5**/Al" konfigürasyonlarında oluşturulduktan sonra fotovoltaj karakteristikleri belirlenmiştir. Fotovoltaj sistemler, karanlıktan başlayarak farklı ışın şiddetlerinde uygulanan gerilime göre değişen akım yoğunluğunun ölçülmesi ile karakterize edilmektedir. Işınım altındaki organik güneş pili, bir elektrik devresi olarak değerlendirilmektedir.

Güneş pilinin akım voltaj karakteristikleri 4.1- 4.3 eşitliklerine göre oluşturulmaktadır.

$$I = I_{aydınlık} - I_s \left(e^{\frac{V_a}{V_{th}}} - 1 \right) - \frac{V_a}{R_{SH}} [mA] \quad (4.1)$$

I = Toplam akım, I_s = Diyodun doygunluk akımı

$$V_a = V + R_S I [V] \quad (4.2)$$

$$V_{th} = \frac{n \cdot k \cdot T}{e} [V] \quad (4.3)$$

V_{th} = termal genlik, n = ideallik faktörü (1-2.4), e = elektron yükü, k = Boltzmann sabitidir.

Pilin dolum faktörü ise (4.4) eşitliği ile bulunmaktadır.

$$FF = \frac{I_{mpp} \times V_{mpp}}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad (4.4)$$

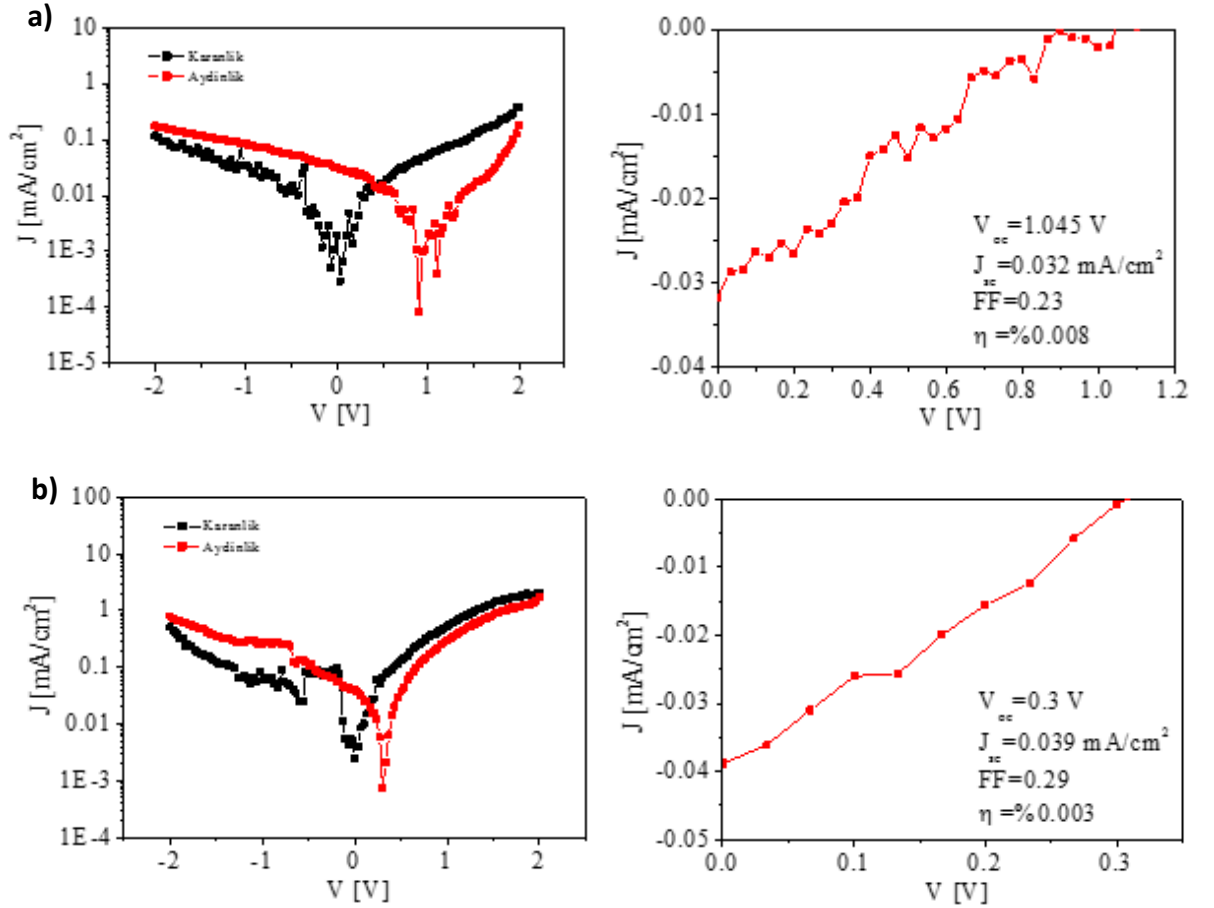
$I_{mpp} \times V_{mpp}$ = MPP (pilin maksimum gücü)

Pil verimi (4.5) eşitliği ile belirlenmektedir.

$$\eta = \frac{MPP}{P_{ışık}} = \frac{I_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{ışık}} \quad (4.5)$$

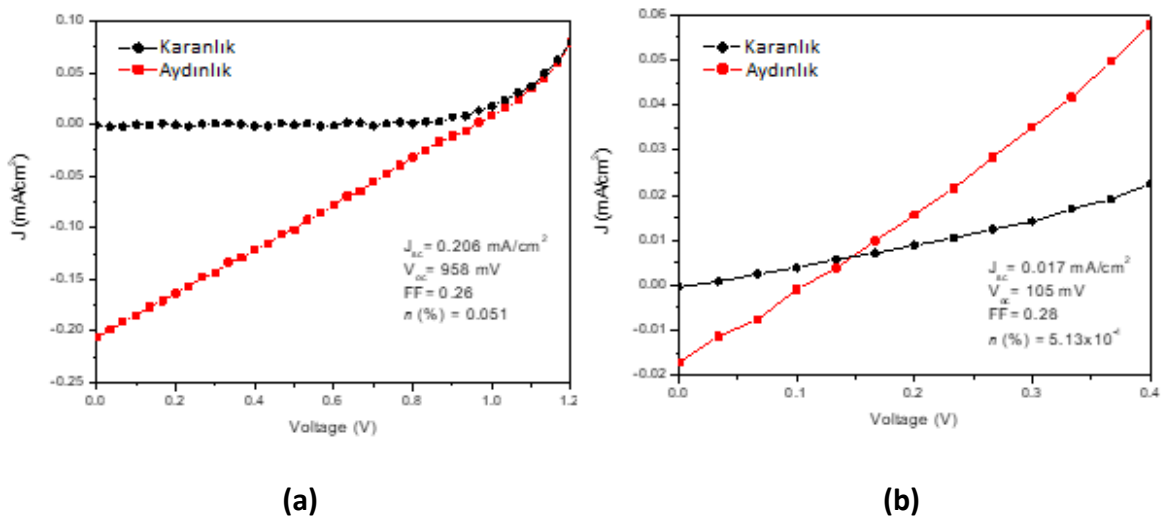
Fotovoltaik cihazların akım-voltaj karakteristikleri ($I - V$), AM 1.5 koşullarında 100 mW / cm² bir ışıklandırma giriş gücüne sahip uyarma kaynağı olan Abet güneş simülatörü kullanılarak inert atmosferde bilgisayara kombine edilmiş Keithley 2400 ile belirlenmiştir.

Bileşik 5'den elde edilen pilin açık devre gerilimi 1045 mV, kısa devre akımı 0.032 mA/cm² ile % 0.008 verim elde edilmiştir (Şekil 5.38).



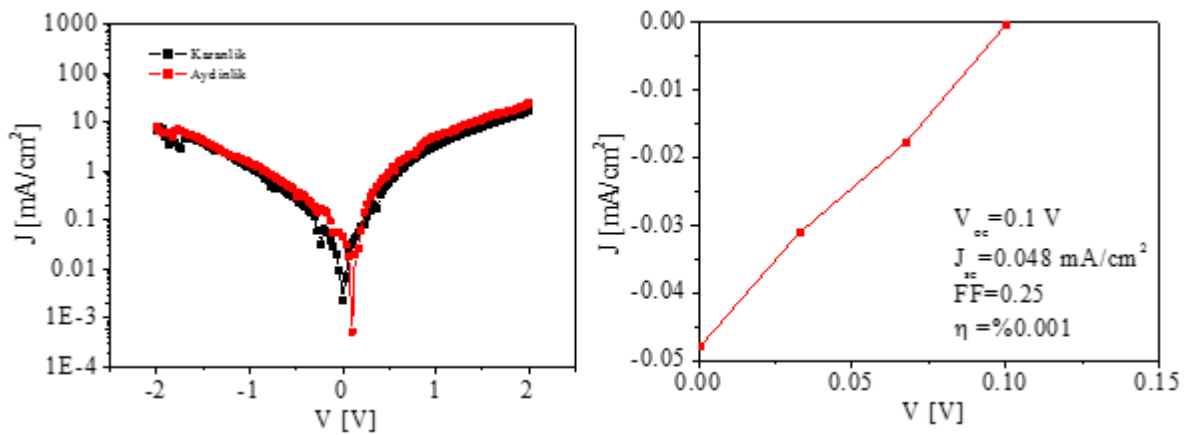
Şekil 5.38 a) Aktif Tabaka MDMO-PPV:Bileşik 5 (5 mg : 20 mg / 1 mL CB) şeklinde hazırlanarak oluşturulan pilin akım-voltaj grafiği b) Aktif Tabaka MDMO-PPV (5 mg / 1 mL CB) şeklinde hazırlanmış referans güneş pilinin $J-V$ eğrileri

Bileşik 6' dan oluşturulan pilin açık devre gerilimi 958 mV, kısa devre akımı 0.206 mA/cm² ile % 0.051 verim elde edilmiştir (Şekil 5.39).

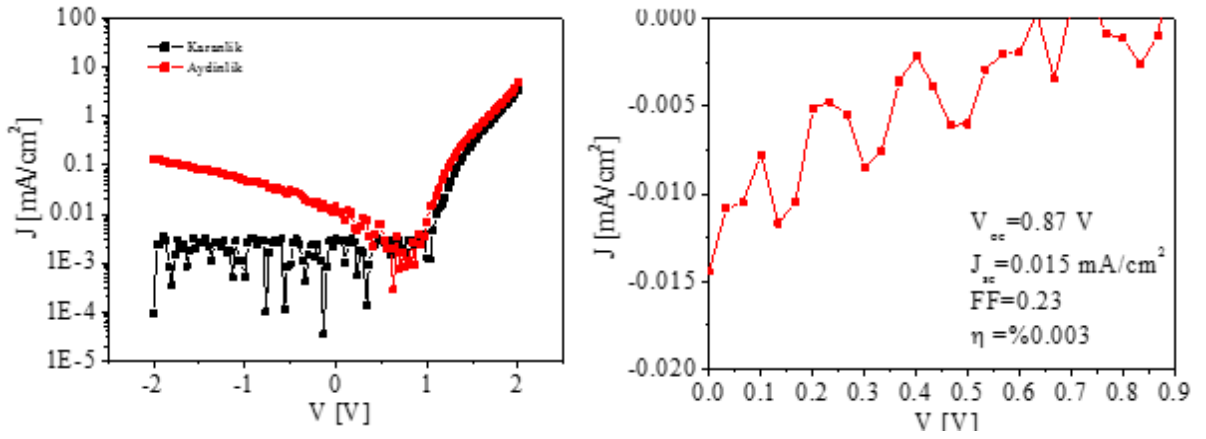


Şekil 5.39 a) Aktif Tabaka P3HT:Bileşik 6 (10 mg : 10 mg / 1 mL CB) şeklinde oluşturularak hazırlanan akım-voltaj grafiği b) Aktif Tabaka P3HT referans cihazının $J-V$ eğrileri

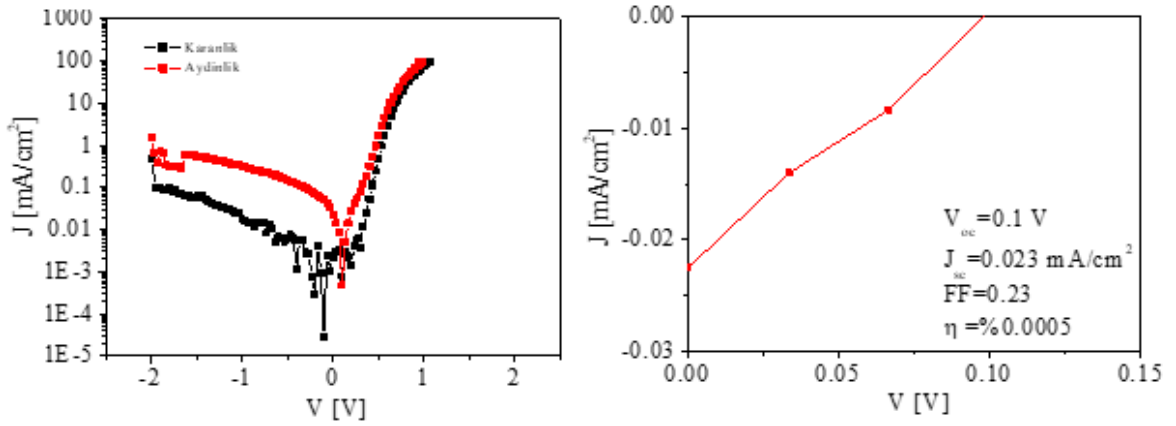
Bileşik 7 ve **Bileşik 8** ile oluşturulan pillerin akım voltaj grafikleri karşılaştırıldığında **Bileşik 7'nin** açık devre gerilimi 100 mV, kısa devre akımı 0.048 mA/cm² ile % 0.001 gibi oldukça düşük bir verim elde edilirken (Şekil 5.40), **Bileşik 8** için oluşturulan pilde açık devre gerilimi 870 mV, kısa devre akımı 0.015 mA/cm² ile % 0.003 verim elde edilmiştir (Şekil 5.41). Bu pillere ait referans pilinin $J-V$ eğrileri ise Şekil 5.42'de gösterilmiştir.



Şekil 5.40 Aktif Tabaka P3HT:Bileşik 7 (10 mg : 10 mg / 1 mL CB) şeklinde oluşturularak hazırlanan akım-voltaj grafiği



Şekil 5.41 Aktif Tabaka P3HT:Bileşik 8 (10 mg : 10 mg / 1 mL CB) şeklinde oluşturularak hazırlanan akım-voltaj grafiği



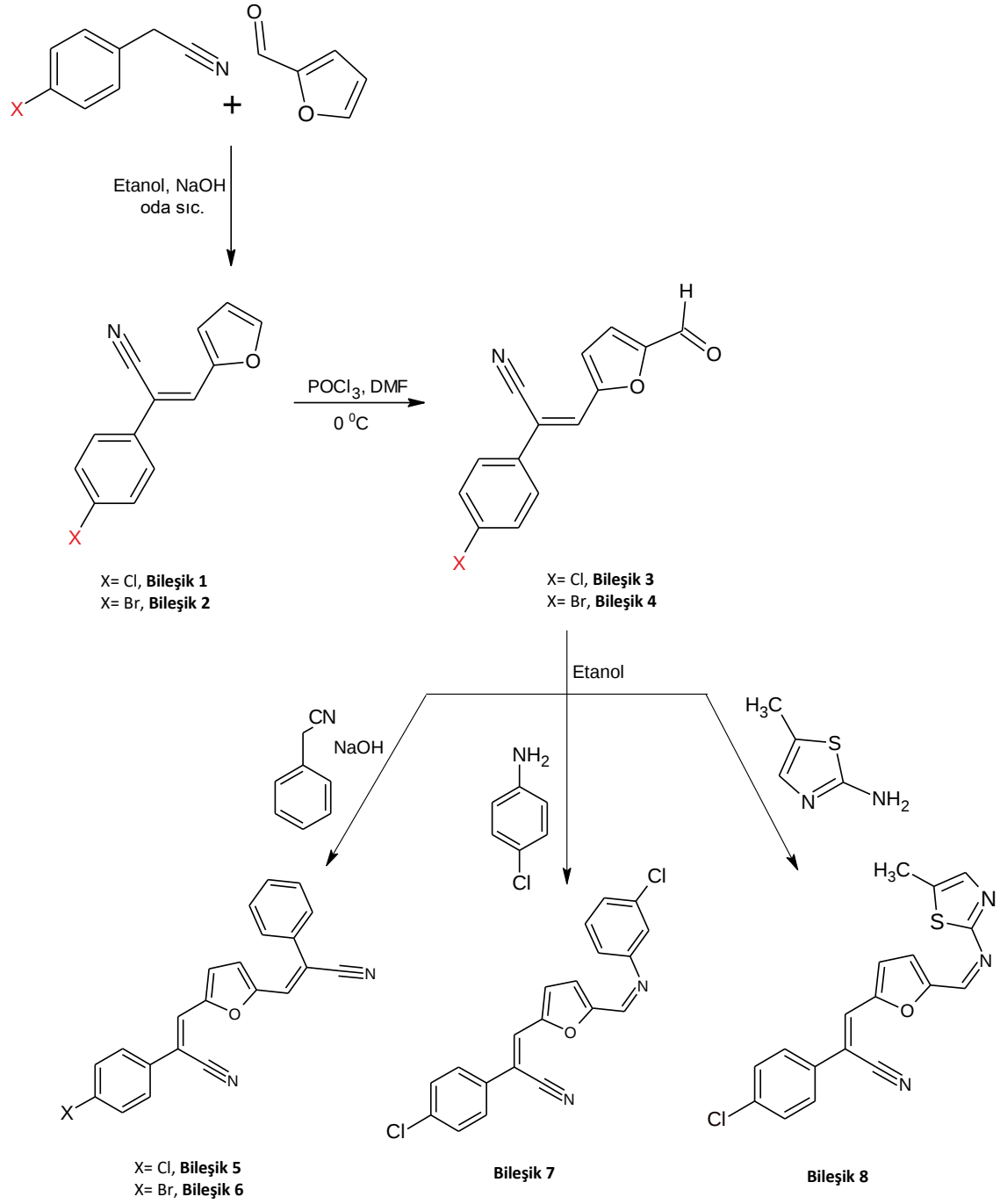
Şekil 5.42 Aktif Tabaka P3HT (10 mg / 1 mL CB) referans pilinin J - V eğrileri

Tüm ürünler için elde edilen veriler değerlendirildiğinde, vinilik gruba bağlı elektronegatif ikinci $-C\equiv N$ grubunun yapıda olması (**Bileşik 5, 6**), akseptör özelliği artırarak molekülden metal üzerine yapılacak elektron transferini kolaylaştırmış, bu da pil verimini arttırmıştır. Yapıdaki ikinci vinilik nitril grubunun yerine azometin ($-C=N-$) bağlayıcı grubunun gelmesi (**Bileşik 7, 8**) pil verimini ve fotovoltaj cihaz parametrelerini önemli ölçüde düşürmüştür.

6. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

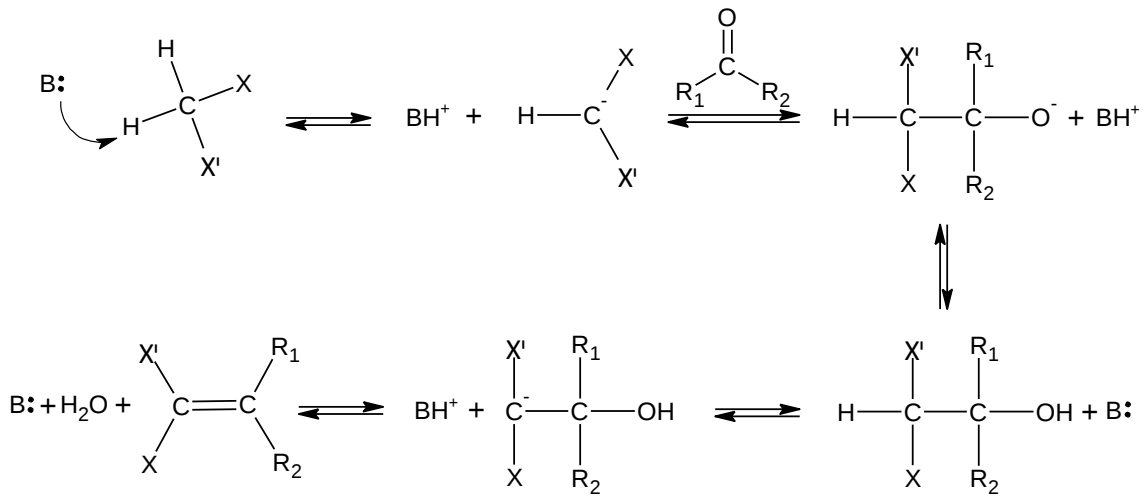
Organik güneş pillerinde kullanılmak üzere çeşitli donör, bağlayıcı, akseptör grupları kullanılarak birçok konjuge bileşik sentezini gerçekleştirmek mümkündür. Bu çalışmada organik güneş pillerinde kullanılmak amacıyla, merkezi olarak furan halkasına sahip konjuge yapılı, akseptör özellikli asimetrik yapı sentezi gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.1). Sentezlenen moleküllerde sadece bağlı olan substituentlerle (H, Br, Cl) değil, bağlayıcı gruplarda da değişiklik yapılarak ($-C=C-$ / $-C=N-$) asimetrik molekül yapıları elde edilmiştir ve bunların fotovoltaiik özellikleri teorik ve deneysel olarak incelenmiştir.

Hedeflenen bileşikler (**Bileşik 5-8**) üç aşamalı sentez basamağı ile elde edilmişlerdir (Şekil 6.1).



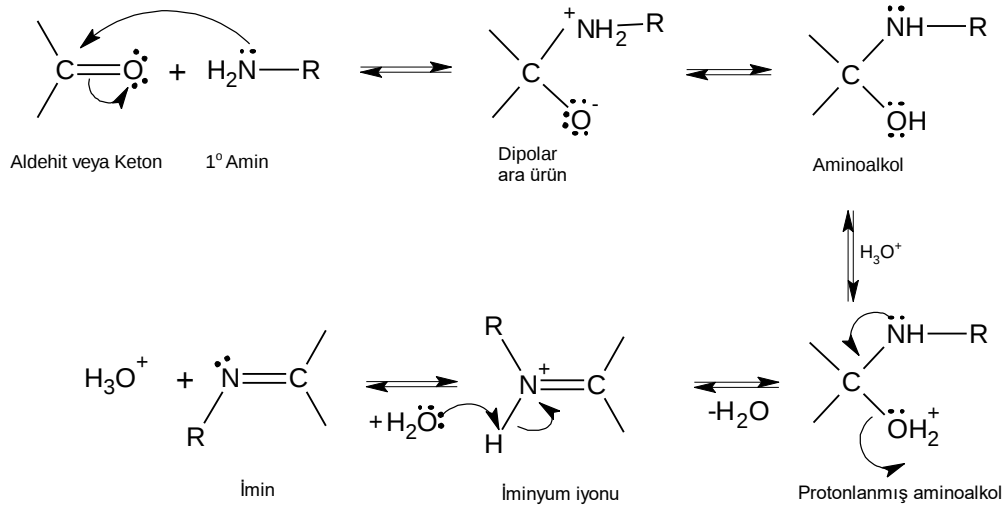
Şekil 6.1 Elde edilen bileşiklere (**Bileşik 1-8**) ait sentez şeması

Sentez şemasının ilk basamağında Şekil 6.2’de genel mekanizması verilen *Knoevenagel* kondenzasyon reaksiyonu ile vinilik bir yapı sentezlenmiştir (**Bileşik 1, 2**). *Knoevenagel* reaksiyonu, aldol reaksiyonunun modifiye edilmiş halidir. α -Hidrojeni içermeyen aldehit ve ketonların, aktif hidrojen içeren $X-CH_2-X'$ türü bileşiklerle genellikle baz katalizör varlığındaki reaksiyonlarından meydana gelmektedir. X ve X' grupları olarak elektron çekici gruplar olan CHO, COR, COOH, COOR, CN, NO₂, SOR, SO₂R, SO₂OR ve benzeri gruplar kullanılabilir. Bu reaksiyonun son aşaması dehidratasyon aşamasıdır ve bu sayede konjuge sistemler rahatlıkla elde edilebilmektedir.



Şekil 6.2 Knoevenagel kondenzasyon reaksiyonu genel mekanizması

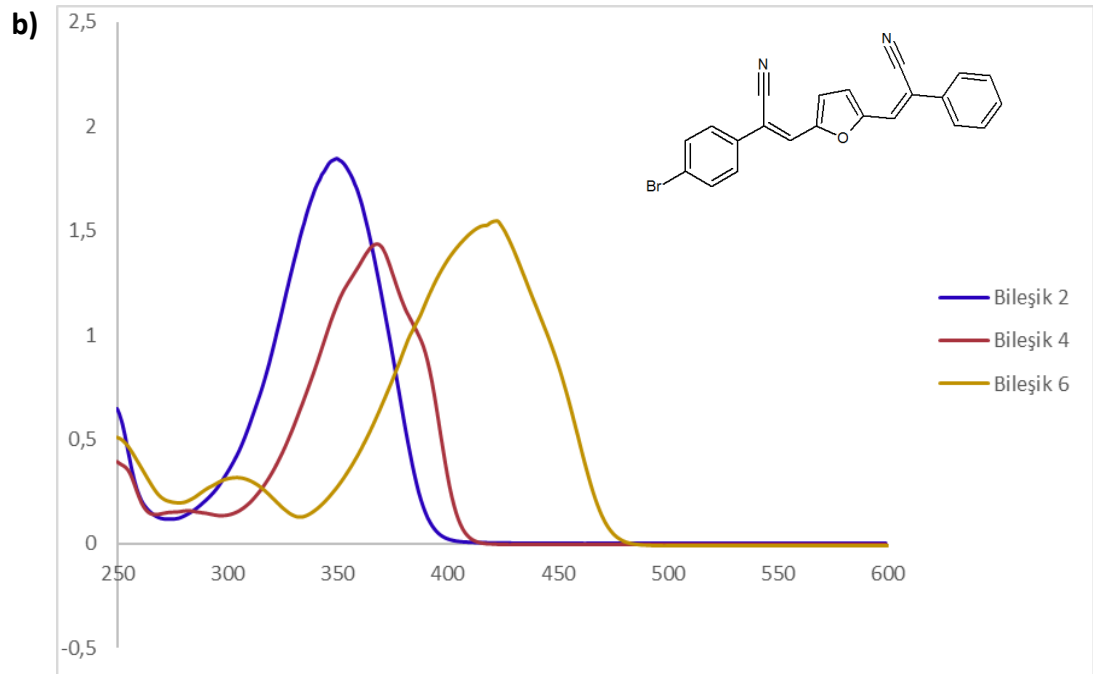
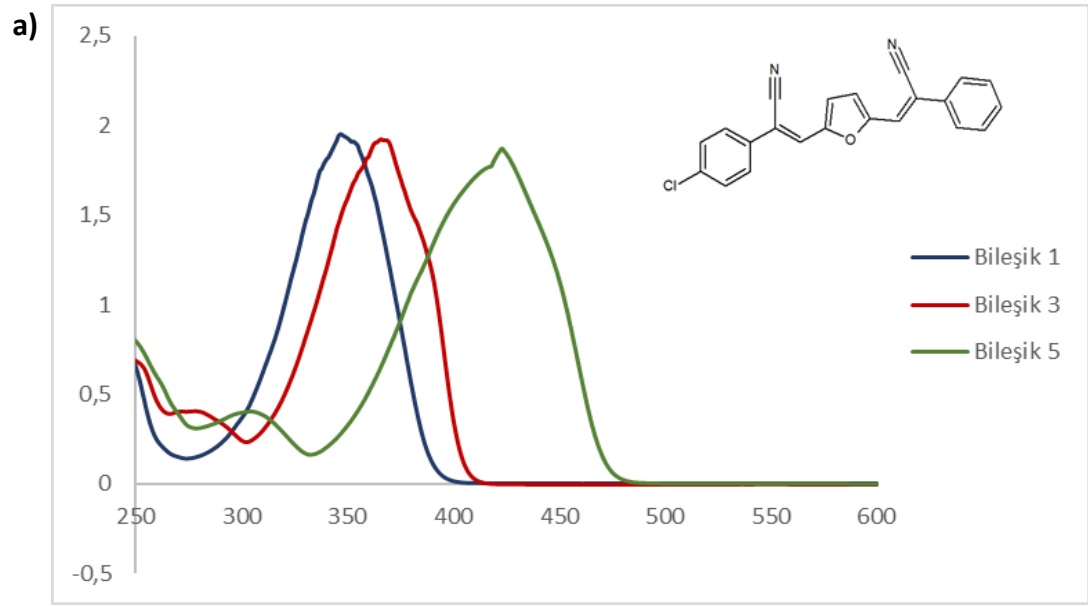
İkinci aşama olan formillendirme reaksiyonu, literatürde çok iyi bilinen ve aril aldehitlerin elde edilmesinde yaygın olarak kullanılan *Vilsmeier-Haack* reaksiyonuna göre gerçekleştirilmiştir (**Bileşik 3, 4**). Bu reaksiyonun mekanizması ise Şekil 6.3’te görülmektedir. Reaksiyon, substitüe bir amidin (DMF), POCl₃ ile elektrofilik kloroiminyum katyonuna (Vilsmeier ajanı) dönüştürülmesiyle başlamaktadır. Ortama aktif aren grubunun ilavesiyle de elektrofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonu sonucu, ara ürün olan iminyum iyonu oluşmaktadır. Daha sonra iminyum iyonu hidrolize olarak aril aldehit ürününü vermektedir.



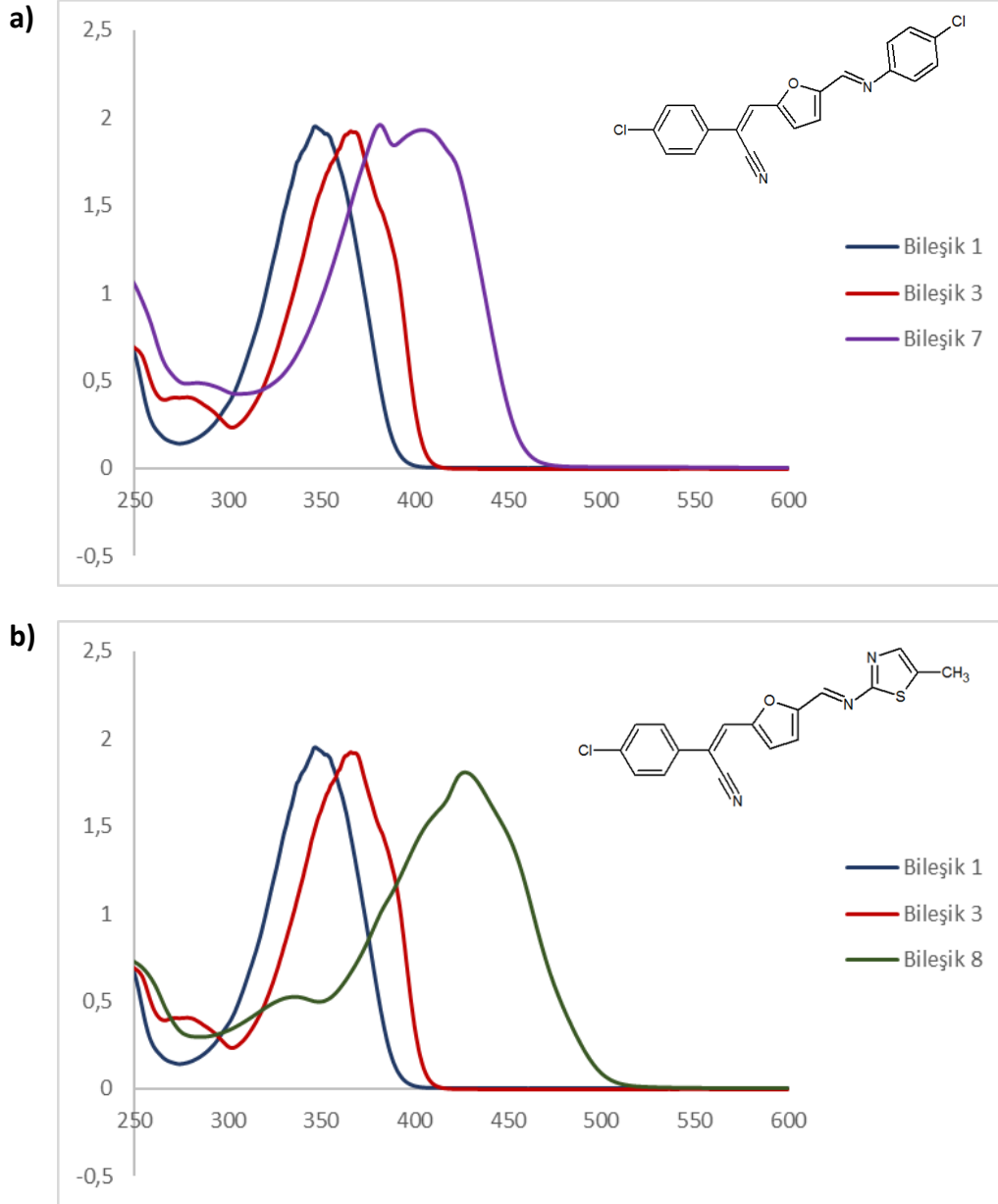
Şekil 6.4 Schiff bazlarının oluşum mekanizması

Bu çalışmada, verilen sentez şemasına göre hedeflenen moleküller yüksek verimlerle elde edilmiştir. Yapı karakterizasyonunda kullanılan spektroskopik yöntemler (UV-Vis, FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR ve LC-MS) sonucu elde edilen verilerin beklenen yapılar ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Deneysel kısımda sunulan sayısal veriler ve spektrumlarla ayrıntılı bilgi verilmiştir.

UV-Vis spektrumlarına bakıldığında vinilik yapılar olan **Bileşik 5** ve **Bileşik 6** için maksimum dalga boylarının sırasıyla 423 nm ve 422 nm (Şekil 6.5), imin bağlayıcı grup içeren **Bileşik 7** ve **Bileşik 8** için maksimum dalga boylarının sırasıyla, 405 nm ve 427 nm olduğu görülmüştür (Şekil 6.6). Bu sonuçlar başlangıç maddelerinin UV-Vis spektrumları ile karşılaştırıldığında, başlangıç maddelerinden son ürünlere gidildikçe konjugasyon artışından dolayı daha görünür alana doğru kayma olduğu gözlenmiştir. Bu yapılardaki absorpsiyon bandının donör ve akseptör arasındaki molekül içi yük transferinden (ICT) kaynaklandığı bilinmektedir.



Şekil 6.5 Bileşik 5 (a) ve Bileşik 6'nın (b) başlangıç maddeleriyle karşılaştırmalı UV-Vis spektrumları



Şekil 6.6 Bileşik 7 (a) ve Bileşik 8'in (b) başlangıç maddeleriyle karşılaştırmalı UV-Vis spektrumları

Elde edilen ürünlerin güneş spektrumunun görünür bölgesinde absorpsiyon yapması fotovoltaik uygulamalarda kullanılabilir olabileceği fikrini ortaya çıkarmıştır.

FTIR spektrumları moleküler yapıdaki fonksiyonel gruplar hakkında bize önemli veriler sağlamıştır. Sentez şemasının ilk aşamasında vinilik yapının oluşmasıyla 1494 ve 1495 cm^{-1} de $-\text{C}=\text{C}-$ gruplarına ait gerilim pikleri gözlenmiştir. İkinci aşamada ise formillendirme reaksiyonu sonucu yeni oluşan karbonil gruplarına ait gerilim pikleri 1667 ve 1668 cm^{-1} de literatür [99] bilgisine uyumlu olarak gözlenmiştir. Reaksiyonların

tüm basamakları için $\text{--C}\equiv\text{N}$ grubuna ait gerilim pikleri $2213\text{--}2222\text{ cm}^{-1}$ aralığında yine beklenen frekanslarda gözlenmiştir. Hedef ürünlerine giden bu reaksiyon serilerinde FTIR spektrumundan alınan veriler incelendiğinde $\text{--C}\equiv\text{N}$ gerilim frekansındaki kaymalar çok net gözlenmiştir. Bu kaymanın nedeni molekül yapılarında $\text{--C}\equiv\text{N}$ grubunun çevresinin değişmesinden kaynaklanmaktadır. **Bileşik 7** ve **Bileşik 8** için oluşan yeni bağlayıcı azometin (--C=N--) grubuna ait gerilim pikleri 1609 ve 1614 cm^{-1} de gözlenmiştir. Sentez yapılarındaki hedef bileşiğin oluşum gruplarına ait spesifik veriler Çizelge 6.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 6.1 Sentezlenen bileşiklere (**Bileşik 1-8**) ait spektral veriler

BİLEŞİK	FTIR(cm^{-1})	^1H NMR(δ,ppm)	^{13}C NMR(δ,ppm)	LC-MS (m/z) (hesaplanan)
1	2213.77 ($\text{C}\equiv\text{N}$)	7.38 (=CH)	-	230.1 (229.66)
2	2213.60 ($\text{C}\equiv\text{N}$)	7.39 (=CH)	-	274.1 (274.11)
3	2222.14 ($\text{C}\equiv\text{N}$)	7.51 (=CH) 9.77 (-CHO)	152.6 (C=C) 177.8 (C=O)	258.1 (257.67)
4	2222.79 ($\text{C}\equiv\text{N}$)	7.52 (=CH) 9.77 (-CHO)	152.7 (C=C) 177.9 (C=O)	302 (302.12)
5	2208.55 ($\text{C}\equiv\text{N}$)	7.45 (2 =CH)	151.2 (C=C) 151.8 (C=C)	357 (356.80)
6	2209.02 ($\text{C}\equiv\text{N}$)	7.45 (2 =CH)	151.3 (C=C) 151.8 (C=C)	402 (401.25)
7	2213.18 ($\text{C}\equiv\text{N}$)	7.58 (=CH) 8.36 (-N=CH)	152.5 (C=C) 147.2 (C=N)	367.2 (367.22)
8	2220.58 ($\text{C}\equiv\text{N}$)	7.37 (=CH) 8.92 (-N=CH)	152.7 (C=C) 147.2 (C=N)	354.1 (353.82)

Bileşik 1 ve **Bileşik 2** için alınan ^1H NMR spektrumları incelendiğinde başlangıç maddesinde yer alan aldehitteki karbonil grubuna ait proton piklerin kaybolduğu ve yerine 7.38 ve 7.39 ppm ’de alkenik piklerin olduğu gözlenmiştir. **Bileşik 3** ve **Bileşik 4**

formilleme ürünlerinde ise karbonil grubuna ait proton pikleri 9.77 ppm'de gözlenmiştir. **Bileşik 5** ve **Bileşik 6** için alınan ^1H NMR spektrumlarında 7.45 ppm'de alkenik protonların sayısının ikiye çıktığı, **Bileşik 7** ve **Bileşik 8** için alınan spektrumlarda azometin grubuna ait proton piklerinin sırasıyla 8.36 ve 8.92 ppm'de yer aldığı görülmüştür. Bu da yeni oluşan HC=N – bağını açıkça göstermektedir.

Hedeflenen ürünler olan **Bileşik (5-8)** için alınan ^{13}C NMR spektrumlarında, yapılar için en önemli karbonları taşıyan özellikle $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{C}=\text{C}-$, $-\text{CHO}$ ve $-\text{C}=\text{N}-$ gruplarına ait karbonların kayma değerleri belirlenmiştir.

^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumlarından alınan tüm bu bilgiler ışığında, bileşiklerin molekül ağırlığı tayininde LC-MS yöntemi kullanılmış ve elde edilen sonuçlar ile molekül yapılarının uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.

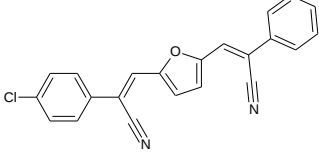
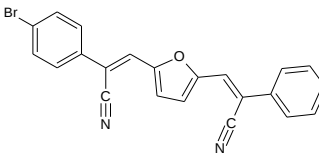
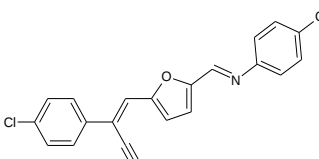
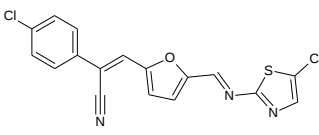
Bu bileşiklerin yapı karakterizasyonunun ardından fotovoltaiik çalışmalar teorik ve deneysel olmak üzere iki bölümde gerçekleştirilmiştir. Hedef moleküllerin teorik olarak optimize molekül yapıları ve HOMO-LUMO enerjileri (Çizelge 6.2) Gaussian 09 W programı kullanılarak ve Yoğunluk Fonksiyonel Teori (DFT) metodu ile belirlenmiştir. Buradan elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde halojen substituentinin değişmesiyle bant aralığında önemli bir değişiklik olmadığı görülmüştür. Bağlayıcı grup olarak $-\text{C}=\text{C}(\text{CN})-$ grubu yerine $-\text{C}=\text{N}-$ grubunun gelmesiyle sağlanan yapı asimetrisinde ise LUMO enerji değerlerinde 0.02 – 0.11 arasında düşüş meydana gelmiştir. Bu verilerden, bu bileşiklerin **Bileşik 5** ve **Bileşik 6'** ya göre akseptör özelliklerinin daha iyi olduğu yani elektron transferini kolaylıkla yapabileceği anlaşılmıştır. Elde edilen teorik veriler doğrultusunda fotovoltaiik çalışmaların ikinci bölümünü oluşturan deneysel ölçümler gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 6.2 HOMO-LUMO enerji değerleri ve bant genişlikleri

BİLEŞİK	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	$E_{\text{HOMO-LUMO}}$ (eV)
Bileşik 5	-5.97	-2.92	3.05
Bileşik 6	-5.74	-2.91	2.83
Bileşik 7	-5.95	-2.81	3.14
Bileşik 8	-5.81	-2.89	2.92

Burada her molekül için ITO camlar üzerine "ITO/PEDOT:PSS/P3HT:**Bileşik (6-8)**/Al" ve "ITO/PEDOT:PSS/MDMO-PPV:**Bileşik 5**/Al" konfigürasyonlarında organik güneş pilleri hazırlanmıştır. Daha sonra AM 1.5 koşullarında, Abet güneş simülatörü (100 mW / cm²) ile ölçümler yapılarak akım-voltaj eğrileri oluşturulmuştur. Bu eğrilerden (Şekil 5.38 – Şekil 5.42) elde edilen verilerle güneş pillerinin kullanılabilirliğini ifade eden J_{sc} , V_{oc} , FF ve η değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 6.3).

Çizelge 6.3 Fotovoltaik cihazların performans değerleri

BİLEŞİK	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η
Bileşik 5 	0.032 (0.41*)	1.045 (0.89*)	0.23 (0.29*)	0.008 (0.106*)
Bileşik 6 	0.206	0.96	0.26	0.051
Bileşik 7 	0.048	0.1	0.25	0.001
Bileşik 8 	0.015	0.87	0.23	0.003

***Bileşik 5** için "ITO/PEDOT:PSS/P3HT" konfigürasyonu ile hesaplanan değerler [104].

Güneş pillerinin verimini etkileyen faktörler açık devre gerilimi (V_{oc}), kısa devre akımı (J_{sc}) ve dolun faktörü (FF) açısından kıyaslandığında **Bileşik 5, 6 ve 8**'de açık devre

voltajı (V_{oc}) yaklaşık 1 V bulunmuştur. Bu konjugasyona sahip moleküller için beklenen V_{oc} değerlerine göre oldukça iyi bir değere sahip olduğu anlaşılmıştır. **Bileşik 7'**de ise bu değer on kat daha az bir voltaj değeri göstermiştir.

Bileşik 5 ve **Bileşik 7'**nin molekül yapıları arasındaki fark, molekülün bağlayıcı gruplarından birinin vinilik yapı yerine imin grubunun olmasıdır. Çizelge 6.3'de de görüldüğü üzere nitril grubunu taşıyan vinilik bağlayıcı grup yerine $-C=N-$ (azometin) yapısına gidilmesi cihaz performansını olumsuz etkilemiştir.

Bileşik 5 ve **Bileşik 6** moleküllerindeki yapı farklılığı ise sadece halojen substituentinin klor yerine brom olmasıdır. Bu değişim V_{oc} değerlerinde çok büyük bir değişikliğe sebep olmamıştır. Ancak, yine grubumuza ait yapılan **Bileşik 5** ile ilgili çalışmada pilin konfigürasyonu ITO/PEDOT:PSS/P3HT:**Bileşik 5** olarak hazırlandığında V_{oc} değerinin biraz düştüğü fakat diğer tüm değerlerde gözle görülür bir iyileşme olduğu görülmüştür. Burada veriler karşılaştırma amacıyla Çizelge 6.3'de sunulmuştur.

Bileşik 7 ile **Bileşik 8** molekül yapıları arasındaki fark imin grubunun bağlı olduğu aromatik halka ile sağlanmıştır. **Bileşik 7'**de elde edilen V_{oc} değeri çok düşük bir değerken, **Bileşik 8'**de elde edilen V_{oc} değerinin yaklaşık 1 V olması, heteroatomlu aromatik yapıların olumlu katkı sağladığını göstermiştir.

Hedef bileşikler ile hazırlanan güneş pillerinde genel olarak akım yoğunluklarının 0.015-0.206 aralığında ve kısmen düşük değerler gösterdiği görülmüştür. Dolum faktörü (FF) değerinin 1' e yaklaşması ideal bir pili işaret etmektedir. FF değerlerinin de genel olarak 0.25 civarında olduğu gözlenmektedir.

Elde edilen tüm teorik ve deneysel veriler karşılaştırıldığında ideal bir organik güneş pilinin elde edilebilmesi için yapılacak bazı yapı modifikasyonlarıyla veriminde artacağı düşünülmektedir. Ancak bu tezde bağlayıcı ve substitue etkisiyle ilgili çok önemli bilgiler elde edilmiştir. Sentezlenen tüm hedef bileşikler karşılaştırıldığında, **Bileşik 6'** nın tüm parametrelerde (V_{oc} , J_{sc} , FF ve η) en iyi sonucu verdiği görülmüştür.