

**T.C.
KAFKAS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**KARBAZOL VE TRİFENİL AMİN İHTİVA EDEN İLETKEN
POLİMERLERİN SENTEZİ VE GÜNEŞ HÜCRESİNDE
KULANILMASI**

**Soner ÖZTÜRK
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Danışman
Prof. Dr. İSMAİL ÇAKMAK**

**Şubat-2016
KARS**

Bu tez çalışması 113Z643 nolu proje ile TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

**T.C.
KAFKAS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**KARBAZOL VE TRİFENİL AMİN İHTİVA EDEN İLETKEN
POLİMERLERİN SENTEZİ VE GÜNEŞ HÜCRESİNDE
KULANILMASI**

**Soner ÖZTÜRK
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Danışman
Prof. Dr. İSMAİL ÇAKMAK**

**Şubat-2016
KARS**

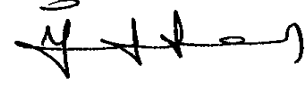
T.C. Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Soner ÖZTÜRK'ün Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK'ın danışmanlığında yüksek lisans tezi olarak hazırladığı "Karbazol ve Trifenil Amin İhtiva Eden İletken Polimerlerin Sentezi ve Güneş Hücrelerinde Kullanılması" adlı bu çalışma, yapılan tez savunması sınavı sonunda jüri tarafından Lisansüstü Eğitim Öğretim Yönetmeliği uyarınca değerlendirilerek oy birliğiyle kabul edilmiştir.

12 /02/2016

Adı ve Soyadı

İmza

Başkan : Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK



Üye : Yrd. Doç. Dr. Ümit YILDIKO



Üye : Yrd. Doç. Dr. Sevilay DEMİRCİ



Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun . . / . . /2016 gün ve / sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Doç. Dr. Özlem GÜRSOY KOL
Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Günümüzde sürekli artan enerji ihtiyacı ve fosil yakıt rezervlerinin azalması ayrıca çevre etkilerinden dolayı alternatif yenilenebilir enerji kaynakları önem kazanmaktadır. Fotovoltaik hücreler ile enerji kazanımı hızla artmakta ve buna paralel olarak araştırma çalışmalarına konu olmaktadır. Fotovoltaik hücrelerde kullanılan aktif madde anorganik ve organik esaslı olmak üzere iki temel gruba ayrılır. Organik tipi fotovoltaik hücre tiplerinde yıldızı parlayan polimer tipi hücrelerdir. Anorganik tabanlı güneş hücrelerin yüksek hassasiyet isteyen işlem ile üretimleri ve maliyetlerinin yüksek olmasından dolayı organik malzemeler kullanarak elde edilen güneş hücrelerinin alternatif bir sistem olabileceği beklenmektedir. Fotovoltaik hücre yapımında polimerik malzemenin hafif, ucuz, kullanışlı olması hücre yapımında üstün özellikler sergilemektedir. Verim oranlarının daha yükseltilmesi ile ticari kullanımda vazgeçilmez hale gelecektir. Çalışmalarım esnasında her türlü maddi ve manevi desteğini benden esirgemeyen çok değerli hocam Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK'a teşekkür ederim. Çalışmalarım esnasında her türlü desteğini ve tüm laboratuvar imkânlarını benden esirgemeyen ODTÜ kimya bölümü öğretim üyelerinden Doç. Dr. Ali ÇIRPAN'a ve yardımlarından dolayı Prof. Dr. Levent TOPPARE'e teşekkür ü bir borç bilirim. Sayın yrd. Doç.Dr Ümit YILDIKO'YA ve Laboratuvar arkadaşları Uzm. Erbay KALAY'a, Uzm. Musa ERDOĞAN'a teşekkürlerimi sunarım. Orta Doğu Teknik Üniversitesi B-47 araştırma laboratuvarında çalışmakta bulunan Arş. Gör. Şevki Can CEVHER, Emre ATAĞLU, İpek ÖNK'e ve tüm ÇIRPAN araştırma grubu üyelerine teşekkürü bir borç bilirim. Güneş hücresi aygıtı hazırlama ve ölçümleri esnasında tüm gayret ve çabasını sarf eden ve eşsiz bilgilerini benden esirgemeyen çok kıymetli çalışma arkadaşım Ece AKTAŞ ve Gönül HIZALAN'a teşekkür ederim. Elektro ölçümleri sırasında desteklerini ve engin bilgisini benden esirgemeyen saygı değer hocam Şerife ÖZDEMİR HACIOĞLU'a ve Duygu KELEŞ'e, Merve İLERİ'e bütün TOPPARE araştırma grubu üyelerine teşekkür ederim. Ayrıca her zaman desteklerini ve özgüvenimi veren aileme teşekkürü bir borç bilir.

Soner ÖZTÜRK

İÇİNDEKİLER	
ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER	v
ÖZET	ix
ABSTRACT	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xvii
GRAFİKLER DİZİNİ	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ	1
2.KLİK KİMYASI	3
2.1 Cu(I) Klık Mekaznizması	6
2.2 Ru(I) Klık Mekaznizması	7
3. İletken Polimerler	9
3.1. İletken Polimerin Yapısı	10
4. İletkenlik Mekanizması	11
4.1. Band Kuramı	12
4.2. Yalıtkanlar	13
4.3. Yarı-İletkenler	14
4.4. İletkenler	16
5. FOTOVOLTAİK HÜCRE ÇEŞİTLERİ	16
5.1. Anorganik Fotovoltaik Hücreler	16
5.2. Organik Fotovoltaik Hücreler	18
6.ELEKTROKROMİZM	18
6.1.ELEKTROKROMİZİM TEMELLERİ	22
6.1.1. Renk Verimi	22
6.1.2. Manevra Hızı	22
6.1.3. Kararlılık	22
6.1.4. Optik Bellek	23
7.ORGANİK GÜNEŞ HÜCRELERİ (OSC)	23
7.1. Organik Güneş Hücrelerinin Yapısı	25

7.1.1. Tek Katmanlı Organik Güneş Hücresi	25
7.1.2. İki Katmanlı (Bilayer) Organik Güneş Hücresi	25
7.1.3. Yığın Heteroeklem Organik Güneş Hücresi	27
7.2. Güneş Hücrelerinin Çalışma Prensibi	28
7.3. Yığın Heteroeklem Organik Güneş Hücresi Fabrikasyonu	30
7.4. Organik Güneş Hücrelerinin Karakterizasyonu	31
7.4.1. Açık Devre Voltajı (V_{oc})	32
7.4.2. Kısa-Devre Akımı (J_{sc})	32
7.4.3. Dolum (Fill) Faktörü (FF)	33
7.5. Yasak Band Aralığı	33
7.6. Organik Işık Yayan Diyot	35
8. Materyal ve Method	37
8.1 Jel Geçirgenlik Kromotografisi	37
8.2 Siklik Voltametri	38
8.3 Sentez Prosedürleri	40
8.3.1. Butil-9h-Karbazol Sentezi	40
8.3.2. 9-Butil-3,6 Dinitro 9H-Karbazol	41
8.3.3. 9-Butil-3,6 Diamino 9h-Karbazol	42
8.3.4. 9-Butil-3,6 Diazido 9h-Karbazol	43
8.3.5. 4-İzopropil-N,N-Bis(4-Nitrofenil)Anilin	44
8.3.6. 4-İzopropil-N,N-Bis(4-Aminofenil)Anilin	45
8.3.7. 4-İzopropil-N,N-Bis(4-Azidofenil)Anilin	46
8.3.8. 4-Hegzil-N,N-Bis(4-Nitrofenil)Anilin Sentezi	47
8.3.9. N-(4-Aminofenil)-N'-(4-Hegzilfenil)Benzen-1,4-Diamin Sentezi	48
8.3.10. 4-Azido-N-(4-Azidofenil)-N-(4-Hegzilfenil)Anilin Sentezi	49
8.3.11. 4-Nitro-N-(4-Nitrofenil)-N-Fenilanilin Sentezi	50
8.3.12. N-(4-Aminofenil)-N'-Fenilbenzen-1,4-Diamin Sentezi	51
8.3.13. 4-Azido-N-(4-Azidofenil)-N-Fenilanilin Sentezi	52
8.3.14. 4-İoydo-2,6-Diizopropilanilin Sentezi	53
8.3.15. 2,6-Diizopropil-4-((Trimetilsilil)Etil)Anilin Sentezi	54
8.3.16. 2,6-Diizopropil 4-Etil-2,6-Diizopropilanilin Sentezi	55
8.3.17. 1,7 Dibromo Perilen-3,4,9,10-Tetrakarbonsilik Dianhidrit Sentezi	56

8.3.18. 1,7 Dibromo N,N'-Dioktadesil-3,4,9,10-Perilen Dikarboksimid Sentezi	57
8.3.19. 1,7 Dietiniltrimetil Silane N,N'-Dioktadesil-3,4,9,10-Perilen Dikarboksimid Sentezi	58
8.3.20. 1,7 Dietinil N,N'-Dioktadesil-3,4,9,10-Perilen Dikarboksimid Sentezi	59
8.3.21. 2,7 Dibromo 1,4,5,8-Naftalintetrakarboksilik Dianhidrit Sentezi	60
8.3.22. 2,7 Dibromo N,N'-Dioktadesil 1,4,5,8-Naftalintetrakarboksilik Diimin Sentezi	61
8.3.23. 2,7 Dietinil Trimetil Silan N,N'-Dioktadesil 1,4,5,8-Naftalintetrakarboksilik Diimid Sentezi	62
8.3.24. 2,7 Dietinil N,N'-Dioktadesil 1,4,5,8-Naftalintetrakarboksilik Diimid Sentezi	63
8.3.25. 2-(Bromometil)Nondekan Sentezi	64
8.3.26. 2-(2-Oktildodesil)İzoindol-1,3dion Sentezi	65
8.3.27. 2-Oktildodekan-1-Amin Sentezi	66
8.3.28. 1,4-Dibromo-2,3,5,6-Tetrametil Benzen Sentezi	67
8.3.29. 3,6-Dibromobenzen-1,2,4,5-Tetrakarboksilik Asit Sentezi	68
8.3.30. 2,5-Dibromo-3,6-Bis((2-Oktildodesil)Karbamoil)Teraftalik Asit Sentezi	69
8.3.31. 2,5 Dibromo N,N'-2-Oktildodesil Promelitik Dikarboksimid Sentezi	70
8.3.32. 2,5 Dietinil Trimetil Silan N,N'-2-Oktildodesil Promelitikdikarboksimid Sentezi	71
8.3.33. 2,5 Dietinil N,N'-2-Oktildodesil Promelitik Dikarboksimid Sentezi	72
8.3.34.(E)-N-((E)-4-((E)-(4-İyodo-2,6diizopropilfenilimino)Metil)Benzilidin)4-İyodo-2,6-Diizopropilbenzenamin Sentezi	73
8.3.35. 1,7-Dietiniltrimetilsilann,N'-Dioktadesil-3,4,9,10-Perilen Dikarboksimid(PDA)-4-Azido-N-(4-Azidofenil)-N-Fenilanilin(TFDA1)-9-Butil-3,6diazido-9H-Karbazol(KDA) Kopolimer Sentezi	74
8.3.36. 1,7-Dietiniltrimetil Silane N,N'-Dioktadesil-3,4,9,10-Perilen Dikarboksimid (PDA) -4-İzopropil-N,N-Bis(4-Azidofenil)Anilin(TFDA ₂)-9-Butil 3,6-Diazido-9H-Karbazol(KDA) Kopolimer Sentezi	75

8.3.37.1,7-Dietiniltrimetilsilanen,N'-Dioktadesil-3,4,9,10-Perilen Dikarboksimid(PDA)-4-Azido-N-(4-Azidofenil)-N-(4Hegzilfenil)Anilin(TFDA₃) sentezi	77
8.3.38.(E)-N-((E)-4-((E)-(2,6-Diizopropil-4-(5-(Tiyofen-2-İl)Tiyofen-2-İl)Fenillimino)Metil)Benzilidin)-2,6-Diizopropil-4-(5-(Tiyofen-2-İl)Tiyofen-2-İl)Benzamin Diat Polimer Sentezi	78
9. SONUÇ Ve TARTIŞMA	80
9.1.Elektrokimyasal Çalışmalar	82
9.1.2. Spektroelektrokimyasal Çalışmaları	86
9.2.Fotovoltaik Çalışmalar	90
9.2.1 Fotovoltaik Hücre Hazırlanması	90
10.KAYNAKLAR	95
11.ÖZGEÇMİŞ	98
12.EKLER	99

ÖZET

Bu çalışmada 1,7-Dietiniltrimetil silan N,N'-dioktadesil-3,4,9,10-perilen dikarboksimid (PDA)-4-azido-N-(4-azidofenil)-N-fenilanilin(TFDA₁)-9-butyl-3,6diazido 9H-karbazol(KDA) kopolimeri [PDA-TFDA₁-KDA], 1,7-Dietiniltrimetil silane N,N'-Dioktadesil-3,4,9,10-perilen dikarboksimid(PDA)-4-izopropil-N,N-bis(4-azidofenil)anilin(TFDA₂)-9-butyl-3,6 diazido 9H-karbazol(KDA) kopolimeri [PDA-TFDA₂-KDA], 1,7-Dietiniltrimetil silane N,N'-Dioktadesil-3,4,9,10-perilen dikarboksimid (PDA)-4-azido-N-(4-azidofenil)-N-(4-hegzilfenil)anilin(TFDA₃)-9-Butyl-3,6 Diazido 9H-Karbazol (KDA) kopolimeri [PDA-TFDA₃-KDA] basamaklı klik polimerizasyon tekniği ile sentezlenirken (E)-N-((E)-4-((E)-(2,6-diizopropil-4-(5-(tiyofen-2-il)tiyofen-2-il)fenillimino)metil)benzilidin)-2,6-diizopropil-4-(5-(tiyofen-2-il)tiyofen-2-il)benzamin [TFADİPA-BT] polimeri Still kenetlenme reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Sentezlenen polimerlerin kimyasal yapısı ¹H nükleer manyetik rezonans (NMR) sistemi ile belirlenirken moleküler ağırlıkları (M_n) ve polidispersitesi (M_w/M_n) jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) belirlenmiştir. Polimerlerin termal davranışı difaransiyel taramalı kalorimetre (DSC) tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Polimerlerin redoks davranışı dönüşümlü voltmetri (CV) cihazı kullanılarak yapılırken Polimerlere ait en yüksek dolu moleküler orbital [HOMO]- en düşük boş moleküler orbital [LUMO] enerji seviyeleri ve yasak bant aralığı yani optik özellikleri UV-Vis ve dönüşümlü voltmetri (CV) cihazları ile belirlenerek elde edilen tüm polimerlerin p-tipi olduğu tespit edilmiştir. Fotovoltaik hücrenin ITO/PEDOT:PSS/Kopolimer/Al yapısı eldivenli kabin içerisine inert ortamda oluşturuldu. Bu hususta hazırlanmış fotovoltaik aygıt ait açık devre gerilimi (V_{oc}), dolum faktörü (FF), kısa-devre akımı (J_{sc}) ve güç dönüşüm verimleri (PCE) bir standart olarak AM 1,5 G aydınlatma ile hesaplandı (100mW/cm²). Yapılan fotovoltaik çalışmaların ışığında en yüksek veri 0,1% olarak **TFADİPA-BT** polimerinden elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Klik kimyası, Still kenetlenme reaksiyonu, polimer tabanlı güneş hücreleri, iletken polimerler, donör, akseptör.

ABSTRACT

In this study, 1,7-Dietiniltrimetil silan N,N'-dioktadesil-3,4,9,10-perilen dikarboksimid (PDA)-4-azido-N-(4-azidofenil)-N-fenilnilin(TFDA1)-9-butyl-3,6diazido9H-karbazol(KDA) copolymer[PDA-TFDA1-KDA], 1,7-Dietiniltrimetil silane N,N'-Dioktadesil-3,4,9,10-perilen dikarboksimid(PDA)-4-izopropil-N,N-bis(4-azidofenil)anilin(TFDA2)-9-butyl-3,6 diazido 9H-karbazol(KDA) copolymer [PDA-TFDA2-KDA], 1,7-Dietiniltrimetil silane N,N'-Dioktadesil-3,4,9,10-perilen dikarboksimid (PDA)-4-azido-N-(4-azidofenil)-N-(4-hegzilfenil)anilin(TFDA3)-9-Butyl-3,6 Diazido 9H-Karbazol (KDA) copolymer [PDA-TFDA3-KDA] were synthesized via click reaction and (E)-N-((E)-4-((E)-(2,6-diizopropil-4-(5-(tiyofen-2-il)tiyofen-2-il)fenillimino)metil)benzilidin)-2,6-diizopropil-4-(5-(tiyofen-2-il)tiyofen-2-il)benzamin [TFADIPA-BT] copolymer was synthesized with Stille coupling polymerization technique. Chemical structures of synthesized polymers were identified by ¹H nuclear magnetic resonance (NMR) and also molecular weight (Mn) and polydispersity index (Mw/Mn) of polymers were determined by Gel Permission Chromotography (GPC). Thermal behaviours of polymers were studied with Differential Scanning Calorimetry (DSC) technique. In addition, cyclic voltammetry (CV) technique was used to study the redox behaviour of polymers. After determination of Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO) and Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO) energy levels and optical properties with UV-Visible and Cyclic Voltammetry (CV), all polymers were determined as p- type. After, Organic solar cell devices with the configuration of ITO/PEDOT: PSS/Polymer /Al were fabricated in Glowbox system. Open circuit voltage (Voc), fill factor (FF), short circuit current (Jsc) and power conversion efficiency (PCE) values were measured under standard AM 1.5 G illumination (100 mW/cm²). The organic solar cells devices employing TFADIPA-BT films showed power conversion efficiencies up to 0.1%.

Key Words: Click Chemistry, Stille Coupling Reaction, polymer solar cell, conjugated polymers, donor, acceptor

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil.1 Klik Reaksiyonları	3
Şekil.2 Huisgen Reaksiyonunda Elde Edilen 1,4 Ve 1,5 Disübstitüsyon Ürünleri	4
Şekil.3 Cu(I) Klik Mekaznizmasında Hızı Belirleyen Bakır Kompleksi	5
Şekil.4 Bakır Katalizli Klik Mekanizması	6
Şekil.5 Sharpless Araştırma Grubunun 2003 Yılı Çalışması	6
Şekil.6 Sharpless Araştırma Grubunun 2011 Yılı Çalışması	7
Şekil.7 Ru(I) Klik Mekaznizmasında Hızı Belirleyen Rutenyum Kompleksi	7
Şekil.8 Rutenyum Katalizli Klik Mekanizması	8
Şekil.9 Brant C. Boren Ve Çalışma Arkadaşları 2008 Yılı Çalışması	8
Şekil.10 Konjüge Çift Bağ	10
Şekil 11. Farklı Büyüklükteki Moleküllerin Oluşumunda Elektronların Buldukları Enerji Düzeyleri.	13
Şekil 12. Yalıtkan, Yarı-İletken Ve İletken Maddelerin Band Aralığı Gösterilmiştir	13
Şekil 13. Sıcaklığın İletken Polimerlerin Ve Metallerin İletkenlikleri Üzerine Etkisi	15
Şekil.14 Alan G. Macdiarmid Ve Çalışma Gurubunun 2004 Yılında Yaptığı Çok Renkli Elektrokromik Polimerler	21
Şekil.15 İki Katmanlı Organik Güneş Hücresi	26
Şekil.16 Yığın Heteroeklem Organik Güneş Hücresi	27
Şekil.17 Organik Güneş Hücrelerinin Çalışma Prensibi	30
Şekil.18 Yığın Heteroeklem Organik Güneş Hücresi Aygıtlarının Morfolojisi	31
Şekil.19 Güç Dönüştürme Verim Hesabı	31
Şekil.20 Dolum Faktörü Hesabı	33
Şekil.21 Yasak Band Aralığını Etkileyen Faktörler	34
Şekil.22 Organik Işık Yayan Diyon Çalışma Mekanizması	36
Şekil.23 Siklik Voltmetri	39
Şekil.24 Butil-9H-Karbazol Sentezi	40

Şekil.25 9-Butil-3,6 Dinitro 9H-Karbazol Sentezi	41
Şekil.26 9-Butil-3,6 Diamino 9H-Karbazol Sentezi	42
Şekil.27 9-Butil-3,6 Diazido 9H-Karbazol Sentezi	43
Şekil.28 4-İzopropil-N,N-Bis(4-Nitrofenil)Anilin Sentezi	44
Şekil.29 4-İzopropil-N,N-Bis(4-Aminofenil)Anilin Sentezi	45
Şekil.30 4-İzopropil-N,N-Bis(4-Azidofenil)Anilin Sentezi	46
Şekil.31 4-Hegzil-N,N-Bis(4-Nitrofenil)Anilin Sentezi	47
Şekil.32 N-(4-Aminofenil)-N'-(4-Hegzilfenil)Benzen-1,4-Diamin Sentezi	48
Şekil.33 4-Azido-N-(4-Azidofenil)-N-(4-Hegzilfenil)Anilin Sentezi	49
Şekil.34 4-Nitro-N-(4-Nitrofenil)-N-Fenilanilin Sentezi	50
Şekil.35 N-(4-Aminofenil)-N'-Fenilbenzen-1,4-Diamin Sentezi	51
Şekil.36 4-Azido-N-(4-Azidofenil)-N-Fenilanilin Sentezi	52
Şekil.37 4-İodo-2,6-Diisopropylanilin Sentezi	53
Şekil.38 2,6-Diizopropil-4-((Trimetilsilil)Etinil)Anilin Sentezi	54
Şekil.39 2,6-Diizopropil 4-Etinil-2,6-Diizopropilanilin Sentezi	55
Şekil.40 1,7 Dibromo Perilen-3,4,9,10-Tetrakarbonsilik Dianhidrit Sentezi	56
Şekil.41 1,7 Dibromo N,N'-Dioktadesil-3,4,9,10-Perilen Dikarboksimid Sentezi	57
Şekil.42 1,7 Dietiniltrimetil Silane N,N'-Dioktadesil-3,4,9,10-Perilen Dikarboksimid Sentezi	58
Şekil.43 1,7 Dietiniltrimetil Silane N,N'-Dioktadesil-3,4,9,10-Perilen Dikarboksimid Sentezi	59
Şekil.44 2,7 Dibromo 1,4,5,8-Naftalintetrakarbonsilik Dianhidrit Sentezi	60
Şekil.45 2,7 Dibromo N,N'-Dioktadesil 1,4,5,8-Naftalintetrakarbonsilik Diimid Sentezi	61
Şekil.46 2,7 Dietinil Trimetil Silan N,N'-Dioktadesil 1,4,5,8-Naftalintetrakarbonsilik Diimid Sentezi	62
Şekil.47 2,7 Dietinil N,N'-Dioktadesil 1,4,5,8-Naftalintetrakarbonsilik Diimid Sentezi	63
Şekil.48 2-(Bromometil)Nondekan Sentezi	64
Şekil.49 2-(2-Oktildodesil)İzoindol-1,3dion Sentezi	65
Şekil.50 2-Oktildodekan-1-Amin Sentezi	66
Şekil.51 1,4-Dibromo-2,3,5,6-Tetrametil Benzen Sentezi	67

Şekil.52 3,6-Dibromobenzen-1,2,4,5-Tetrakarboksilik Asit Sentezi	68
Şekil.53 2,5-Dibromo-3,6-Bis((2-Oktildodesil)Karbamoil)Teraftalik Asit Sentezi	69
Şekil.54 2,5 Dibromo N,N'-2-Oktildodesil Promelitik Dikarboksimid Sentezi	70
Şekil.55 2,5 Dietinil Trimetil Silan N,N'-2-Oktildodesil Promelitik Dikarboksimid	71
Şekil.56 2,5 Dietinil N,N'-2-Oktildodesil Promelitik Dikarboksimid Sentezi	72
Şekil.57 (E)-N-((E)-4-((E)-(4-İyodo-2,6-Diizopropilfenilimino)Metil)Benzilidin)- 4-İyodo-2,6-Diizopropilbenzenamin Sentezi	73
Şekil.58 1,7-Dietiniltrimetil Silan N,N'-Dioktadesil-3,4,9,10-Perilen Dikarboksimid (PDA)-4-Azido-N-(4-Azidofenil)-N-Fenilanilin(TFDA1)-9-Butil- 3,6diazido-9H-Karbazol(KDA) Kopolimer Sentezi	74
Şekil.59 1,7-Dietiniltrimetil Silane N,N'-Dioktadesil-3,4,9,10-Perilen Dikarboksimid (PDA) -4-İzopropil-N,N-Bis(4-Azidofenil)Anilin(TFDA ₂)-9- Butil-3,6-Diazido-9H-Karbazol(KDA) Kopolimer Sentezi	75
Şekil.60 1,7-Dietiniltrimetil Silane N,N'-Dioktadesil-3,4,9,10-Perilen Dikarboksimid(PDA)-4-Azido-N-(4-Azidofenil)-N-(4-Hegzilfenil)Anilin(TFDA ₃) -9-Butil-3,6 Diazido 9H-Karbazol (KDA) Kopolimer Sentezi	77
Şekil.61 TFADİPA-BT Diat Polimer Sentezi	78
Şekil.62 Sentezlenen Konjige Polimerlerin Kimyasal Yapısı	81
Şekil.63 Sentezlenen Konjige Polimerlerin Kimyasal Yapısı	82
Şekil.64 PDA-TFDA _{1,2} -KDA Tridiat Polimerine Ait Siklik Voltogram	83
Şekil.65 PDA-TFDA ₃ -KDA Ve TFADİPA-BT Polimerine Ait Siklik Voltogram	84
Şekil.66 PDA-TFDA _{1,2} -KDA Tridiat Polimerine Ait Çözelti-Film Spektroelektrokimyasal Çalışması	86
Şekil.67 PDA-TFDA ₃ -KDA Tridiat Polimerine Ve TFADİPA-BT Polimerine Ait Çözelti-Film Spektroelektrokimyasal Çalışması	87
Şekil.68 PDA-TFDA ₁ -KDA Tridiat Polimerine Ait Renk Çalışması	88
Şekil.69 PDA-TFDA ₂ -KDA Tridiat Polimerine Ait Renk Çalışması	88
Şekil.70 PDA-TFDA ₃ -KDA Tridiat Polimerine Ait Renk Çalışması	88
Şekil.71 TFADİPA-BT Polimerine Ait Renk Çalışması	89
Şekil.72 PDA-TFDA ₁ -KDA Kodlu Polimerin PCBM İle Karıştırıldıktan Ve Karıştırılmadan Yapılan Aygıtlar	91
Şekil.73 PDA-TFDA ₁ -KDA Kodlu Polimerinin Güneş Hücresi Yapısı	91

Şekil.74 1,7 Dibromo Perilen-3,4,9,10-Tetrakarboksilik Dianhidrit Ait ^1H NMR Spektrumu	99
Şekil.75 1,7 Dibromo Perilen-3,4,9,10-Tetrakarboksilik Dianhidrit Ait ^{13}C NMR Spektrumu	100
Şekil.76 1,7 Dibromo N,N'-Dioktadesil-3,4,9,10-Perilen Dikarboksimid Ait ^1h NMR Spektrumu	101
Şekil.77 1,7 Dibromo N,N'-Dioktadesil-3,4,9,10-Perilen Dikarboksimid Ait ^{13}c NMR Spektrumu	102
Şekil.78 1,7 Dietiniltrimetil Silane N,N'-Dioktadesil-3,4,9,10-Perilen Dikarboksimid ^1H NMR Spektrumu	103
Şekil.79 1,7 Dietiniltrimetil Silane N,N'-Dioktadesil-3,4,9,10-Perilen Dikarboksimid ^{13}C NMR Spektrumu	104
Şekil.80 1,7 Dietinil N,N'-Dioktadesil-3,4,9,10-Perilen ^1H NMR Sepektrumu Spektrumu	105
Şekil.81 1,7 Dietinil N,N'-Dioktadesil-3,4,9,10-Perilen Ait ^{13}c NMR Spektrumu	106
Şekil.82 2,7 Dibromo 1,4,5,8-Naftalintetrakarboksilik Dianhidrit ^1H NMR Spektrumu	107
Şekil.83 2,7 Dibromo 1,4,5,8-Naftalintetrakarboksilik Dianhidrit ^{13}C NMR Spektrumu	108
Şekil.84 2,7 Dibromo N,N'-Dioktadesil 1,4,5,8-Naftalintetrakarboksilik Diimid ^1H NMR Spektrumu	109
Şekil.85 2,7 Dibromo N,N'-Dioktadesil 1,4,5,8-Naftalintetrakarboksilik Diimid ^{13}C NMR Spektrumu	110
Şekil.86 2,7 Dietinil Trimetil Silan N,N'-Dioktadesil 1,4,5,8-Naftalintetrakarboksilik Diimid ^1H NMR Spektrumu	111
Şekil.87 2,7 Dietinil Trimetil Silan N,N'-Dioktadesil 1,4,5,8-Naftalintetrakarboksilik Diimid ^{13}C NMR Spektrumu	112
Şekil.88 2,7 Dietinil N,N'-Dioktadesil 1,4,5,8-Naftalintetrakarboksilik Diimid ^1H NMR Spektrumu	113
Şekil.89 2,7 Dietinil N,N'-Dioktadesil 1,4,5,8-Naftalintetrakarboksilik Diimid ^{13}C NMR Spektrumu	114

Şekil.90 4-Nitro-N-(4-Nitrofenil)-Nfenilanilin ¹ H NMR Spektrumu	115
Şekil.91 4-Nitro-N-(4-Nitrofenil)-Nfenilanilin ¹³ C NMR Spektrumu	116
Şekil.92 4-İzopropil-N,N-Bis(4-Nitrofenil)Anilin ¹ H NMR Spektrumu	117
Şekil.93 4-İzopropil-N,N-Bis(4-Nitrofenil)Anilin ¹³ C NMR Spektrumu	118
Şekil.94 4-İzopropil-N,N-Bis(4-Aminofenil)Anilin ¹ H NMR Spektrumu	119
Şekil.95 4-İzopropil-N,N-Bis(4-Aminofenil)Anilin ¹³ C NMR Spektrumu	120
Şekil.96 4-İzopropil-N,N-Bis(4-Azidofenil)Anilin ¹ H NMR Spektrumu	121
Şekil.97 N-(4-Aminofenil)-N'-(4-Hegzilfenil)Benzen-1,4-Diamin ¹ H NMR Spektrumu	122
Şekil.98 N-(4-Aminofenil)-N'-(4-Hegzilfenil)Benzen-1,4-Diamin ¹³ C NMR Spektrumu	123
Şekil.99 N-(4-Aminofenil)-N'-Fenilbenzen-1,4-Diamin ¹ H NMR Spektrumu	124
Şekil.100 N-(4-Aminofenil)-N'-Fenilbenzen-1,4-Diamin ¹³ C NMR Spektrumu	125
Şekil.101 4-Azido-N-(4-Azidofenil)-N-Fenilanilin ¹ H NMR Spektrumu	126
Şekil.102 4-Azido-N-(4-Azidofenil)-N-(4-Hegzilfenil)Anilin ¹ H NMR Spektrumu	127
Şekil.103 Butil-9H-Karbazol ¹ H NMR Spektrumu	128
Şekil.104 Butil-9H-Karbazol ¹³ C NMR Spektrumu	129
Şekil.105 9-Butil-3,6 Dinitro 9H-Karbazol ¹ H NMR Spektrumu	130
Şekil.106 9-Butil-3,6 Dinitro 9H-Karbazol ¹³ C NMR Spektrumu	131
Şekil.107 9-Butil-3,6 Diamino 9H-Karbazol ¹ H NMR Spektrumu	132
Şekil.108 9-Butil-3,6 Diamino 9H-Karbazol ¹³ C NMR Spektrumu	133
Şekil.109 9-Butil-3,6 Diazido 9H-Karbazol ¹ H NMR Spektrumu	134
Şekil.110 9-Butil-3,6 Diazido 9H-Karbazol ¹³ C NMR Spektrumu	135
Şekil.111 2-(Bromometil)Nondekan ¹ H NMR Spektrumu	136
Şekil.112 2-(Bromometil)Nondekan ¹³ C NMR Spektrumu	137
Şekil.113 22-(2-Oktildodesil)İzoindol-1,3dion ¹ H NMR Spektrumu	138
Şekil.114 22-(2-Oktildodesil)İzoindol-1,3dion ¹³ C NMR Spektrumu	139
Şekil.115 2-Oktildodekan-1-Amin ¹ H NMR Spektrumu	140
Şekil.116 2-Oktildodekan-1-Amin ¹³ C NMR Spektrumu	141
Şekil.117 1,4-Dibromo-2,3,5,6-Tetrametil Benzen ¹ H NMR Spektrumu	142
Şekil.118 1,4-Dibromo-2,3,5,6-Tetrametil Benzen ¹³ C NMR Spektrumu	143
Şekil.119 3,6-Dibromobenzen-1,2,4,5-Tetrakarbonsilik Asit ¹ H NMR Spektrumu	144

Şekil.120 3,6-Dibromobenzen-1,2,4,5-Tetrakarboksilik Asit ¹ H NMR Spektrumu	145
Şekil.121 2,5 Dibromo N,N'-2-Oktildodesil Promelitik Dikarboksimid ¹ H NMR Spektrumu	146
Şekil.122 2,5 Dibromo N,N'-2-Oktildodesil Promelitik Dikarboksimid ¹³ C NMR Spektrumu	147
Şekil.123 2,5-Dietinil N,N'-2-Oktildodesil Promelitik Dikarboksimid ¹ H NMR Spektrumu	148
Şekil.124 2,5-Dietinil N,N'-2-Oktildodesil Promelitik Dikarboksimid ¹³ C NMR Spektrumu	149
Şekil.125 PDA-TFDA ₁ -KDA Polimerin ¹ H NMR Spektrumu	150
Şekil.126 PDA-TFDA ₂ -KDA Polimerin ¹ H NMR Spektrumu	151
Şekil.127 PDA-TFDA ₃ -KDA Polimerin ¹ H NMR Spektrumu	152
Şekil.128 4-İzopropil-N,N-Bis(4-Azidofenil)Anilin FT-IR Spektrumu	153
Şekil.129 4-Izopropil-N,N-Bis(4-Aminofenil)Aniline FT-IR Spektrumu	154
Şekil.130 4-Izopropil-N,N-Bis(4-Azidofenil)Aniline FT-IR Spektrumu	155
Şekil.131 4-Nitro-N-(4-Nitrofenil)-Nfenilanilin FT-IR Spektrumu	156
Şekil.132 N-(4-Aminofenil)-N'-Fenilbenzen-1,4-Diamin FT-IR Spektroskopisi	157
Şekil.133 4-Azido-N-(4-Azidofenil)-N-Fenilanilin FT-IR Spektrumu	158
Şekil.134 N-(4-Aminofenil)-N'-(4-Hegzilfenil)Benzen-1,4-Diamin FT-IR Spektrumu	159
Şekil.135 4-Azido-N-(4-Azidofenil)-N-(4-Hegzilfenil)Anilin FT-IR Spektrumu	160
Şekil.136 9-Butil-3,6 Dinitro 9H-Karbazol FT-IR Spektrumu	161
Şekil.137 9-Butil-3,6 Diamino 9H-Karbazol FT-IR Spektrumu	162
Şekil.138 9-Butil-3,6 Diazido 9H-Karbazol FT-IR Spektrumu	163
Şekil.139 2,5dibromo N,N'-2-Oktildodesil Promelitikdikarboksimid FT-IR Spektrumu	164
Şekil.140 2,7-Dibromo N,N'-Dioktadesil 1,4,5,8-Naftalintetrakarboksilik Diimid FT-IR Spektrumu	165
Şekil.141 2,7-Dietinil N,N'-Dioktadesil 1,4,5,8-Naftalintetrakarboksilik Diimid FT-IR Spektrumu	166
Şekil.142 1,7dietinil N,N'-Dioktadesil-3,4,9,10-Perilen Dikarboksimid FT-IR Spektrumu	167
Şekil.143 2,5-Dietinil N,N'-2-Oktildodesil Promelitikdikarboksimid FT-IR Spektrumu	168
Şekil.144 PDA-TFDA ₁ -KDA Tridiat Polimerinin GPC Ölçümü	169

Şekil.145 PDA-TFDA ₂ -KDA Tridiat Polimerinin GPC Ölçümü	170
Şekil.146 PDA-TFDA ₃ -KDA Tridiat Polimerinin GPC Ölçümü	171
Şekil.147 PDA-TFDA ₁ -KDA Kopolimeri DSC Eğrisi	172
Şekil.148 PDA-TFDA ₂ -KDA Kopolimeri DSC Eğrisi	173
Şekil.149 PDA-TFDA ₃ -KDA Kopolimeri DSC Eğrisi	174

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Değişik maddelerin iletkenlik düzeyleri karşılaştırılmalı gösterilmiştir.	11
Tablo 2. Değişik asitlerle dop edilmiş polianilin'in iletkenlik değerleri	15
Tablo 3 polimerlere ait elektrokimyasal ve spektrokimyasal çalışmalar	89
Tablo 4 polimerlere ait organik güneş hücresi ölçümleri	92

GRAFİKLER DİZİNİ

Grafik 1 PDA-TFDA ₁₋₂ -KDA kodlu polimere ait IV grafiği	93
Grafik 2 PDA-TFDA ₃ -KDA ve TFADİPA-BT kodlu polimere ait IV grafiği	94

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

σ	sigma
π	pi
HCl	Hidroklorik asid
NaOH	Sodyum Hidroksit
HOMO	En yüksek dolu moleküler orbital
LUMO	Endüşük boş moleküler orbital
E _g	Optik Band Boşluğu
h	Planck sabiti
E	Enerji
c	Işık hızı
λ	Dalga boyu
ITO	İndiyum tin oksit
WO ₃	Tugsten Trioksit
IrO ₂	İridyum Dioksit
PV	Fotovoltaik
Fc	Ferrosen
ICT	İntramoleküler Yük Transferi
FF	Yüksek Dolum Faktörü
V _{oc}	Açık Devre Voltajı

1.GİRİŞ

Polimer, yapısında tekrar eden birçok küçük molekülün birleşiminden oluşan büyük molekül ya da makro moleküllerdir. Sahip oldukları üstün özelliklerinden dolayı doğal veya sentetik polimerler hayatımızda birçok uygulama alanlarını kapsamaktadır. Polimer kimyası olarak literatürde yer alan bu alan sentetik sentezlerle gün geçtikçe büyümektedir. Doğal olarak bulunan DNA ve protein gibi birçok polimer vardır. Polimerler monomer olarak bilinen birçok küçük molekülün polimerizasyon ile bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Moleküler ağırlıkları yüksek olan bu bileşikler eşsiz fiziksel özelliklere sahiptirler. Bu özellikler sertlikten esnekliğe, dayanıklılığa ısı ve elektrik izolasyonundan iletken yapılara kadar birçok önemli özelliklere sahiptirler [1].

Polimer kavramı eski Yunanca 'da çok anlamında "polus" ve birim anlamında ki "meros" sözcüklerinden çıkarılmıştır. 1800 yıllardan itibaren polimer konusundaki araştırmalar artmış ve yeni polimer türleri sentezlenmeye ve kullanılmaya başlanmıştır. Bu alanın öncüsü Alman kimyager Herman Staudinger 1920 yıllarında kovalent bağlı makromolekül yapılarının ve polimerizasyon koşullarının polimer oluşumu üzerine etkisini tanımlamıştır. İkinci dünya savaşından bu yana, fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı birçok polimer laboratuarlarda üretilmiş ve ayrıca günlük hayata yerini alacak polimer tipleri endüstriyel boyutta üretilmeye başlanmıştır.

Polimerler sınıflandırılmasında tam sınıflandırma yapılamamasına rağmen bir çok sınıflandırma çeşidi mevcuttur. Doğada bulunma şekillerine göre sınıflandırıldığında;

1. Doğal polimerler: çok sayıda bulunan yün, ipek, keten, selüloz ve doğal kauçuk gibi maddeleri barındırır.
2. Yapay polimerler: çeşidi binlerce olan ve sürekli yenilenen sentetik polimerler; sentetik kauçuk, fenol formaldehit reçineleri, neopren, naylon, polivinil klorür (PVC), polistiren, polietilen, polipropilen, poliakrilo nitril, vb.

Fiziksel yapılarına göre sınıflandırıldığında; bir polimer tek bir monomer biriminin tekrarlanmasından oluşuyorsa buna "homopolimer" denir. Örnek olarak, etilenden elde edilen polietilen ve stirenden elde edilen polistren verilebilir [1, 2].

Polimer molekül yapısı iki farklı monomerin birleşmesinden oluşumu sonucu elde edilen makromoleküle "kopolimer" denir. Kopolimerlerin çeşitlerini üçe ayırabiliriz. 1. Ardışık kopolimer, 2. Blok kopolimer, 3. Düzensiz kopolimer. Polimer zincirler sahip oldukları konformasyona göre, üç farklı formda bulunabilirler. Doğrusal, dallanmış, çapraz bağlı polimerler olarak sınıflandırılır. Polimerler ısı özelliklerine göre amorf, yarı kristal ve kristal polimerler olarak sınıflandırılırlar. Bu sınıflamada polimer malzemeler farklı morfolojik özelliklere sahip ve kullanım alanlarında farklılık gösterecektir. Polimerler ısı etkisiyle farklı faz geçişleri sabit erime ve erime sıcaklık aralığı olarak adlandırılan camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ile karakterize edilirler [2].

Polimer bileşiklerinin kullanım sınırlamaları ve karakterizasyonun moleküler ağırlık karşılaştırmalarıyla yapılır. Moleküler ağırlık polimer zincirlerinin farklı uzunluklara sahip olmalarından dolayı farklı kategorilerde gösterilir. Sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), kütlece ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve viskozite ortalama molekül ağırlığı (M_v) . polimerik zincirde tekrar eden birim sayısı polimerizasyon derecesi (DP_n) denilen bir kavramla tanımlanır.

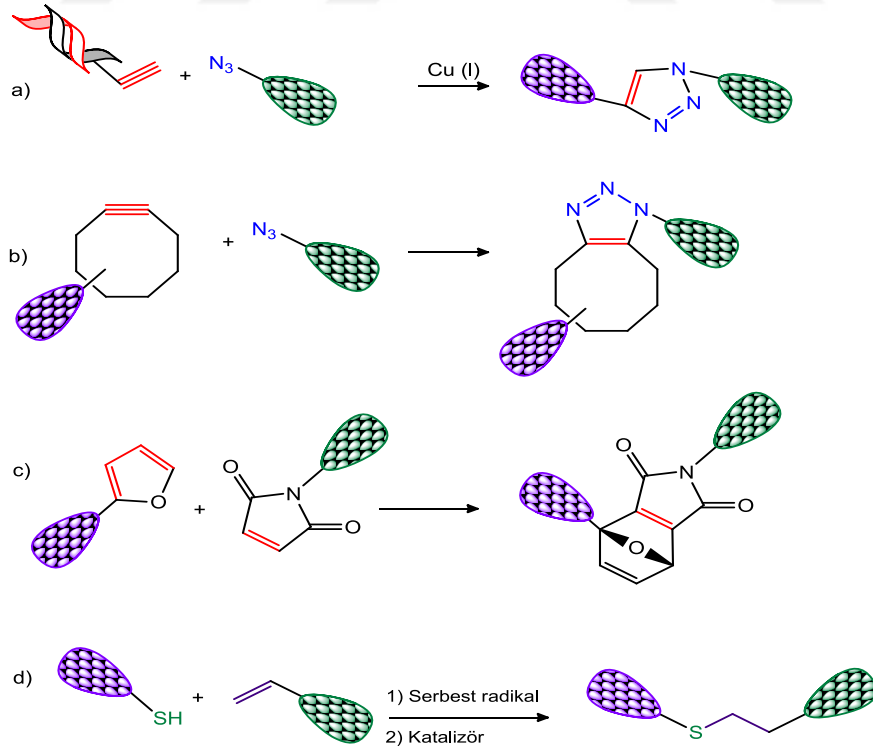
Günümüzde birçok polimerizasyon teknikleri kullanılmaktadır. Polimer zincirin büyümesi monomer gruplar arasında oluşan bağ mekanizmasına göre basamaklı polimerizasyon ve katılma polimerizasyonu olarak temel iki gruba ayrılır. Ayrıca bu ilk temel grupta monomer yapıları ve polimerizasyon koşullarına göre alt gruba ayrılırlar.

Temel olarak polimerizasyon tekniklerinin hepsinde başlama, büyüme ve sonlanma temel basamaklarında oluşmaktadır. Başlama polimerizasyonunda bir çok şekilde yapılır başlama çeşidine göre teknikler sınıflandırılmaktadır. Bütün tekniklerde temel ama dar moleküler ağırlık dağılımına sahip polimerler elde etmektedir. Bu amaçla kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP),

nitroksi aracılıklı polimerizasyon (NMP) ve tersinir katılma ayrışma zincir transfer RAFT polimerizasyonu ve klik polimerizasyon tekniği örnek verilebilir [2,3].

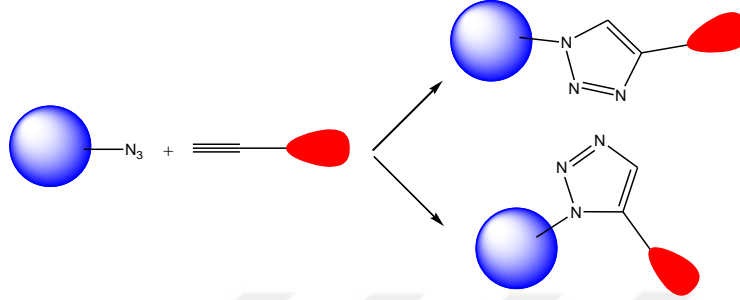
2.KLİK KİMYASI

Endüstri ve sanayi teknolojisinde “sentez kimyası” vazgeçilmez konuma sahiptir. Materyal özelliklerinin geliştirilmesi moleküler düzeyde yapılması istenilen modifikasyonun sağlanması sentez reaksiyonlarının önemini göstermektedir. Son on yılda hızla gelişen teknoloji süreçte yerini klik reaksiyonları ilk olarak Sharpless ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır. Bu çalışmalarında iki moleküler yapı birimini bağlamak için çok kullanışlı kolay seçici ve yüksek verimle ürün veren normal şartlarda, suya toleranslı duruma sahip ve çok az yan ürün veren klik reaksiyonları kavramını tanımlamışlardır. Bu istenilen reaksiyonu gerçekleştirmede en çok kullanılan tepkime, Cu (I) katalizli azid/alkin siklo (CuAAC) katılmasıdır. Diğer klik reaksiyonları ise tiyolene, oksim, Diels Alder, Micheal katılması ve pridil sülfid reaksiyonlarıdır. Şekil de reaksiyon türleri gösterilmiştir[4].



Şekil.1 Klik Reaksiyonları

Bakır katalizi olmadan azid/alkin reaksiyonu Huisgen reaksiyonudur. 20 yüzyılın ortalarında 1,3 dipolar siklo katılma reaksiyonları ilk olarak Huisgen tarafından çalışılmıştır. Huisgen reaksiyonunda elde edilen ürün 1,4 ve 1,5 disübstitüsyon ürünleridir[5].



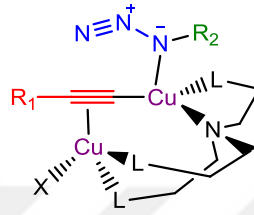
Şekil.2 Huisgen Reaksiyonunda Elde Edilen 1,4 Ve 1,5 Disübstitüsyon Ürünleri

Ancak terminal alkinlerin CuAAC reaksiyonu tamamıyla 1,4 disübstitüe triazollerin oluşumundan ibaret iken RuAAC ile reaksiyonları sonucu ürün tamamıyla 1,5 disübstitüe triazollerin oluştuğu görülmektedir [1,2].

CuAAC ve RuAAC katalizörleri ile gerçekleşen klik reaksiyonları çok popüler reaksiyonlardır. Huisgen reaksiyonu ile elde edilen yapı izomerlerini yalnızca bir katalizör yardımıyla tamam ayırmak ve istenilen morfolojide ve modifikasyonda ürünlerin sentezi gerçekleştirmek klik reaksiyonu eşsiz bir hale dönüştürmesinin yanı sıra bu alanda yüzlerce çalışma yapılmasına olanak sağlamıştır. Klik reaksiyonlarının bu başarısı çabuk gerçekleşen reaksiyon ve birçok alanda uygulama zemini bulması, Huisgen reaksiyonun zor şartlarının aksine yüksek verimle gerçekleşmesi, çözücü, sıcaklık toleransının yanında minimum yan ürün oluşması klik reaksiyonlarını muhteşem bir oksidatif homo kapling konumuna getirmektedir. Gerçekten de fonksiyonel grupların çeşitliliğinden etkilenmeyen Cu (I) katalizörlerinin birçok kaynakları ve çözücülerle sulu ortamlarda başarılı bir şekilde elde edilebilir. Huisgen mekanizmasını tamamıyla değiştiren Cu(I) ve Ru(I) katalizörleri kolayca aktivasyon bariyerini, Huisgen reaksiyonunda (metil azid ve propin arasındaki reaksiyon için 105 kJmol⁻¹ olan) aşmasını sağlamaktadır. Cu(I) ve Ru(I) den başka Ni²⁺, Pd²⁺, Pt²⁺ ve Au (I) gibi verimli, etkili katalizörler kullanılarak reaksiyon gerçekleştirilebilir [5-7].

2.1 Cu(I) Klık Mekanizması

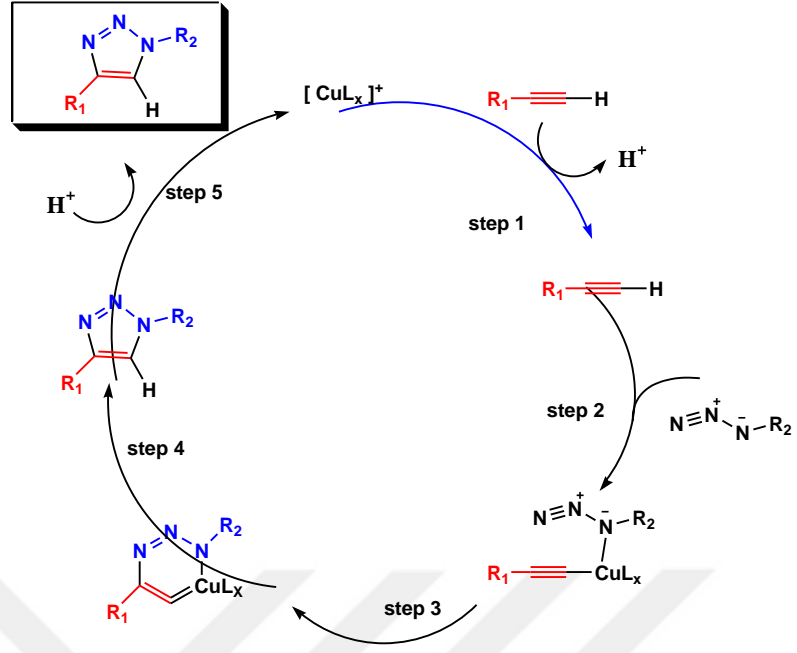
DTF hesaplamaları ve kinetik çalışmalar kullanılarak CuAAC reaksiyonun mekanizması araştırılmıştır. Alkinil Cu(I) türlerinin oluştuğu ilave bazın varlığında bile su ile kendi sulu ortamında alken Cu(I) ara maddesinin açıklanan deprotonasyonu pH 9,8 birimi ile kendi düşük pKa değeri ile tahmin edilmiştir.



Şekil.3 Cu(I) Klık Mekanizmasında Hızı Belirleyen Bakır Kompleksi

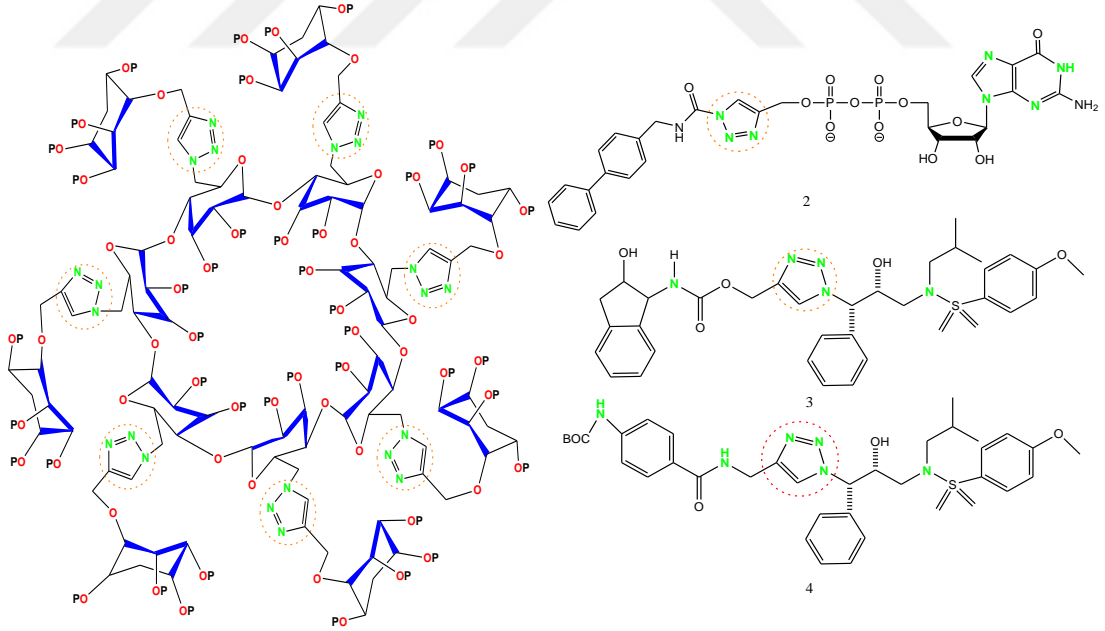
Kinetik çalışmalar reaksiyon hızı düşük Cu(I) konsantrasyonunda Cu(I) ve çok yüksek konsantrasyonlarda reaktif bakır agregatların oluşumu reaksiyonun ikinci dereceden olduğunu gözlemlenmiştir. İlk bimetalik mekanizma bir bakır merkezine koordine olan Alkinlerde önerildi. Oysa azid ikincisine saldırır. Tekrar yapılan araştırmalarda başka bir mekanizma ile ilgili azid alkinil ligand taşıyan Cu merkezlerine saldırdığı öne sürülmüştür. Bir bimetalik yapı mekanizma içinde yer almıştır. Çünkü alkinil Cu(I) türlerinin bir π kompleksleşmesi sp karbon atomları üzerindeki elektron yoğunluğu azaltmak suretiyle alkinil ligand reaktivitesini artırmak üzere başlatılmıştır. DFT hesaplaması ikinci Cu(I) atomunun Cu (I) asetilil ile etkileşimde olduğunu doğrulamıştır [8-10].

Azid saldırısı Cu (II) vinilden metakrilat oluşumunu izledi. Fokine göre tris(triazol) metil amin ligandları substratlar ile kolayca yer değiştirme de düşük reaktif Cu (I) agregatların oluşumunu önlemek için kararsızdır. Bu koşullar altında ligand olarak bağlı sigma- π alkinil dibakır geçiş hali şekil de gösterilmiştir [8-10].



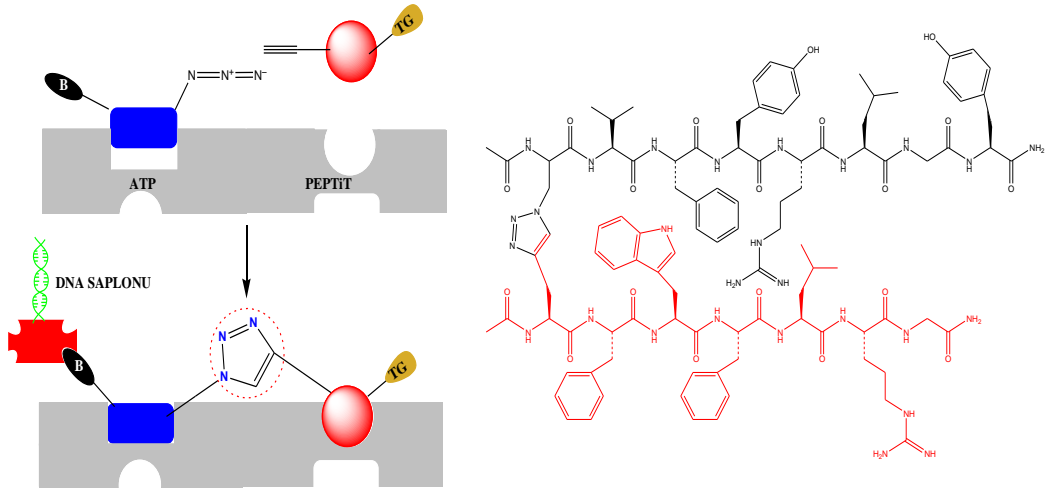
Şekil.4 Bakır Katalizli Klık Mekanizması

Sharpless ve arkadaşları tarafından 2003’de yapılmış klık çalışmaları [11]



Şekil.5 Sharpless Araştırma Grubunun 2003 Yılı Çalışması

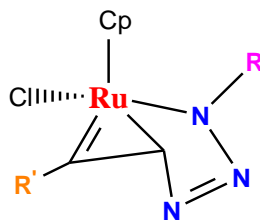
2011'de Sharpless ve arkadaşları tarafından yapılmış klik çalışmaları [9]



Şekil.6 Sharpless Araştırma Grubunun 2011 Yılı Çalışması

2.2 Ru(I) Klik Mekaznizması

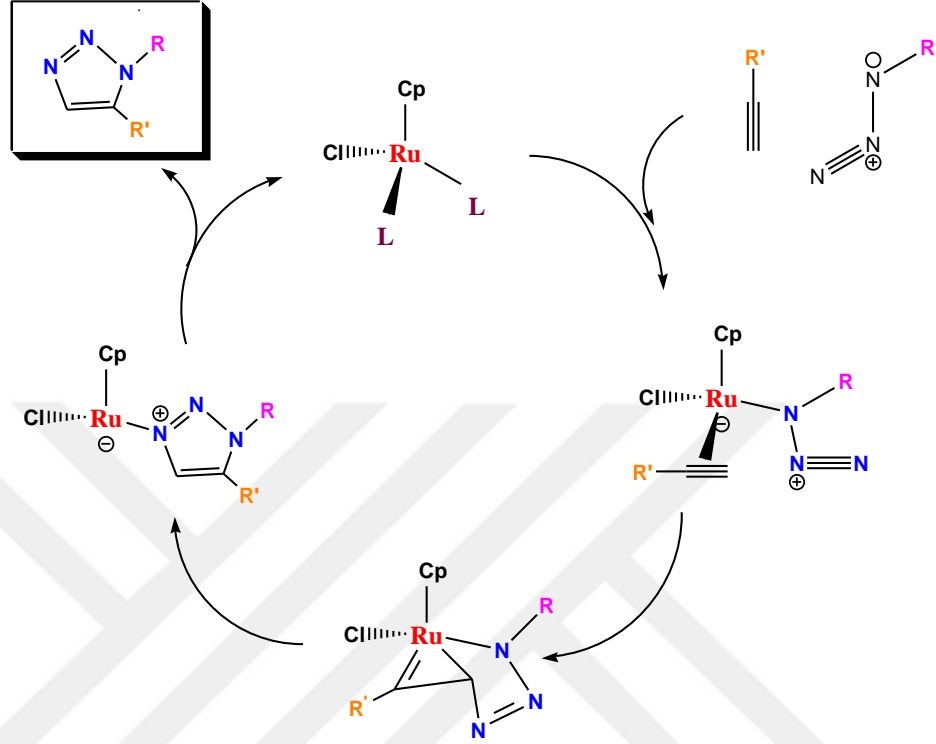
Rutenyum katalizli azid-alkin siklo katılması azidin elektrofilik azotu ile aklinin elektroneganif karbon atomları arasında yeni bir karbon-azot bağı oluşması ile altı basamakta oluşan bir rutenyum döngüsü sonunucu azid ve aklinin oksidatif kaplıngi üzerinden devam etiği belirlenmiştir [11].



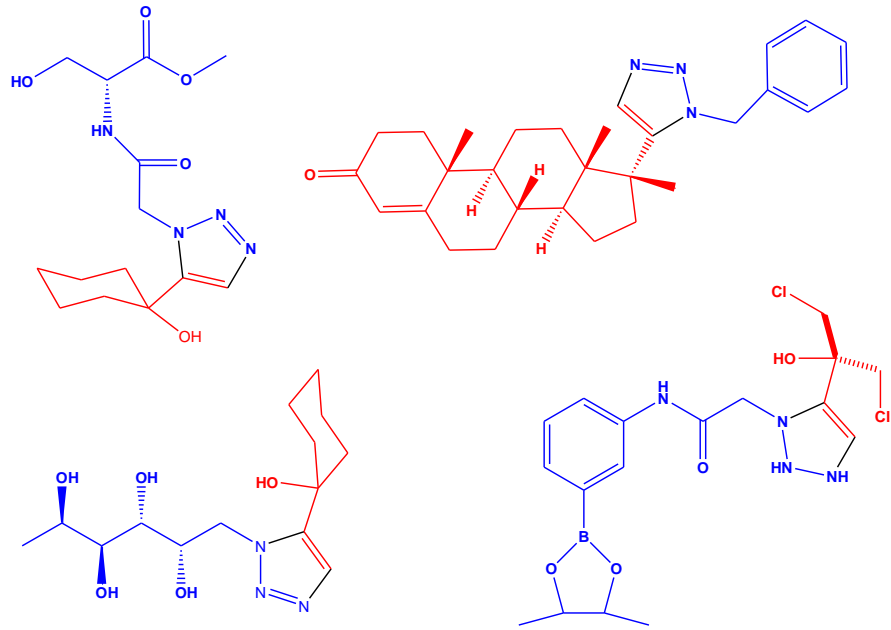
Şekil.7 Ru(I) Klik Mekaznizmasında Hızı Belirleyen Rutenyum Kompleksi

Yapılan bazı çalışmalar ve araştırmalar sonucu reaksiyonun 2. Dereceden olduğu tespit edilerek hız belirleyen basamağın tespitinde karşıt görüşler ortaya çıkmıştır. DFT hesaplamaları şekil 8 gösterilen mekanizmada indirgenme eliminasyon basamağının reaksiyon hızını belirleyen basamak olduğunu öne sürmüş ve Brant C. Boren ve çalışma arkadaşları tarafında yapılan yayında DFT hesaplamalarıyla tamamiyle örtüştüğü

görülmüştür. Brant C. Boren ve çalışma arkadaşları tarafında önerilen rutenyum katalizli alkin-azid 1,5 bağlanma mekanizması aşağıda şekil 8'deki gibidir [11].



Şekil.8 Rutenyum Katalizli Klık Mekanizması



Şekil.9 Brant C. Boren ve Çalışma Arkadaşları 2008 Yılı Çalışması

3. İLETKEN POLİMERLER

Polimerler, Keşfedildikleri ilk günden bu yana elektriksel yalıtkanlığı iyi maddeler olarak bilinmektedir. Kendine has bu özelliklerinden dolayı elektriksel yalıtkanlığın arandığı, kabloların kaplanması gibi alanlarda önemli kullanım yerlerine sahiptir. Kolay işlenebilirlikleri, esnek oluşları, hafif oluşları ve kimyasal açıdan aktif olmamaları diğer bazı üstün özellikleridir. Metaller ise elektriksel iletkenliği maksimum olup üstün mekaniksel özelliklere sahiptir.

Ancak, metaller polimerlerden ağır, pahalı ve polimerler gibi kolaylıkla şekillendirilemez olduklarından korozyon, metaller için en önemli sorunların başında yer almaktadır. Metallerin elektriksel iletkenliği ve iletkenlik özelliğiyle, polimerlerin eşsiz özellikleri ile birleştirilerek tek bir malzemede toplayabilmek her zaman ilgi çeken bir araştırma konusu olmuştur. Bu amaçla yapılan ilk yaklaşımlar, polimerlerin uygun iletken maddelerle karışımlarının hazırlanmasıdır. Polimerlere metal tozları katılması ve iletkenliğin polimer ağı örgüsüne sokulan metal faz üzerinden sağlanması yönünde olmuştur. Polimer içerisinde uygun bir tuz çözünmüş iyonik iletkenlikten yararlanmak bir başka yaklaşımdır. Her iki yöntemde de polimer, iletkenliği sağlayan parçacıklar için bir bağlayıcı faz olarak işlev yapar ve kendisi elektrik iletiminde yer almaz. Yukarıda bahsettiğim yöntemler polimere sadece kısmi düzeyde iletkenlik kazandırılır [13].

Yukarıda belirtilen iki yaklaşımda da polimer yalıtkan özelliğini tersine çevrilmemiş yalnızca iletkenliği sağlayan metal ve iyonik yükleri için taşıyıcı faz işlevi sağlamaktadır. Bir polimerin doğrudan elektriği elektronlar üzerinden iletebileceği, poliasetilen üzerine yapılan çalışmalarla anlaşılmıştır. Poliasetilen, uzun yıllardır iletken olduğu bilinen ve normalde siyah toz halinde bir polimerdir. H. Shirakawa, 1974'de, Ziegler-Natta katalizörü kullanarak metalik görünümde ancak yeterince iletken olmayan gümüş renginde poliasetilen filmler hazırlamıştır [1]. 1977 yılında H. Shirakawa, A.J. Heeger ve A.G. Macdiarmid sözü edilen poliasetilen filmlerin iyot, flor veya klor buharına tutularak yükseltildiğinde, iletkenliğin 10^9 kat artarak 10^5 S/m düzeyine çıktığını gözlemlemişlerdir [1,13].

Bu değer, yalıtkan karakterli Teflonun iletkenliği olan 10^{-18} S/cm den çok daha yüksektir. altın, demir ve benzeri metallerin iletkenliği olan 10^6 S/cm düzeyine yakındır. Shirakawa ve arkadaşları bu çalışmalardan dolayı 2000 yılı Kimya Nobel dln almaya layık görülmüştür. Günümüzde polipirol, polianilin, politiyofen, polifuran, poli(N-vinil karbazol) gibi çok sayıda polimerin iletken olduğu bilinmekte; bazılarının toz, süspansiyon, film veya levhalar halinde ticari üretimi yapılmaktadır. İletken polimerler içerisinde polipirol ve polianilin özel bir yeri vardır ve bu iki polimer **organik metal** olarak adlandırılır [1].

İletken polimerlerin kullanılabilecekleri alanları sıralayacak olursak yarı iletken çipler, entegre devreler, hafif pil bileşenleri, sensörler, antistatik kaplama, antistatik ambalaj, ve benzeri bir çok alanda karşımıza çıktığını görmekteyiz. Ayrıca transistör, diod, düz televizyon ekranı ve güneş hücresi malzemelerin üretiminde önemli bir yere sahiptir. Ancak iletken polimerlerin en büyük sorunlarının başında erimez, ve çözünmez oluşları kullanım alanlarını kısıtlaştırdığı da bilinmektedir. İletken polimerler, polimer kimyasının önemli ve yeni bir araştırma konularının başında yer almaktadır. Bu nedenle iletken polimerlere yönelik araştırmaların gelişmesine bağlı olarak katkılama (doping), dopant, andoplama veya andop etme (undoping), hoping gibi yeni kavramlarda türemiştir [1,2].

3.1. İletken Polimerlerin Yapısı

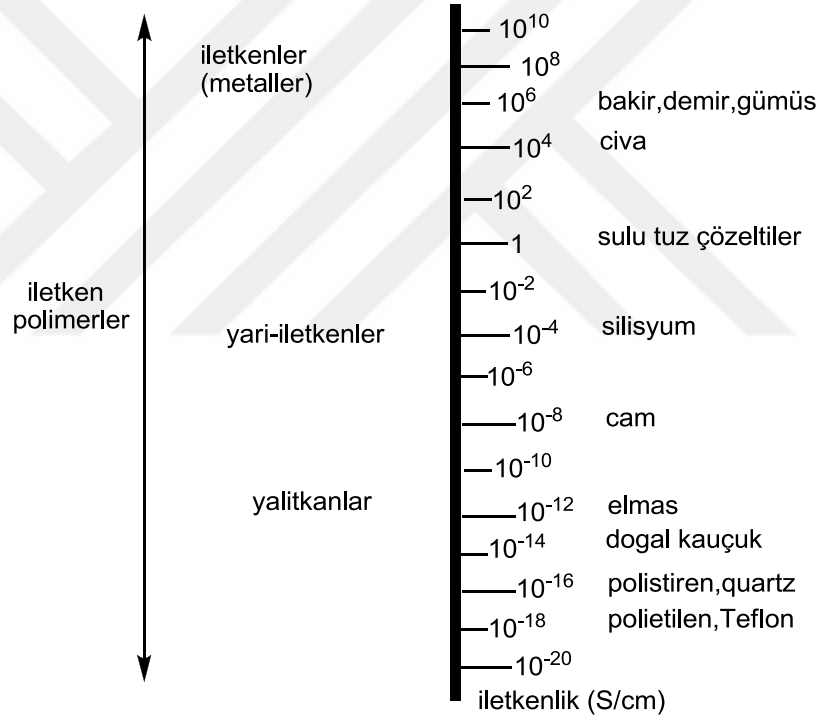
İletken polimer terimi, kendi ağ örgüsü içerisindeki elektronlarla yeterli düzeyde elektriksel iletkenliği sağlayan polimerler için kullanılır. Elektriksel iletkenli sağlayabilmesi için, polimer ağı boyunca, elektronların polimer zincirinde taşınmasını sağlayan uygun alanlar bulunması gerekir. Bu koşulu ana zincir iskeletinde konjüge çift bağlar bulunan polimerler sağlar.



şekil.10 Konjüge ift Bağ

Konjügasyon yüksek düzeyde iletkenlik için tek başına yeterli değildir. Konjüğe çift bağlı polimerlerin iletkenliği katkılama (doplama) adı verilen kiyasal reaksiyonlarla artırılabilir. Katkılama işlemiyle polimer ağ örgüsüne iletkenliği sağlayacak elektronlar verilir veya elektronlar ağ örgüsünden alınarak polimer yapısı artı yüklü boşluklar oluşturulur. İletken polimerlerde iletkenliğin nasıl sağlandığı çok basit bir yaklaşımla bu boşluklar üzerinden açıklana bilinir. Artı yüklü bir boşluğa başka bir yerden atak yapan elektronlar, boşluğa ulaştığında geldiği konumda artı yüklü bir boşluk oluşturur. Bu işlem art arda zincir boyunca veya zincirler arasında yinelenerek elektrik iletirler [1,3].

Tablo 1. Değişik Maddelerin İletkenlik Düzeyleri Karşılaştırılmalı Gösterilmiştir.



4. İLETKENLİK MEKANİZMA

Elektriği, elektronik yollarla ileten poliasetilen, polianilin, polipirol gibi polimerlerde iletkenlik mekanizması henüz tam olarak aydınlatılamamıştır. Bu bölümde, elektronik iletkenliğin açıklanmasına yönelik kuramsal yaklaşımlardan birisi olan band kuramı incelenecektir.

4.1. Band Kuramı

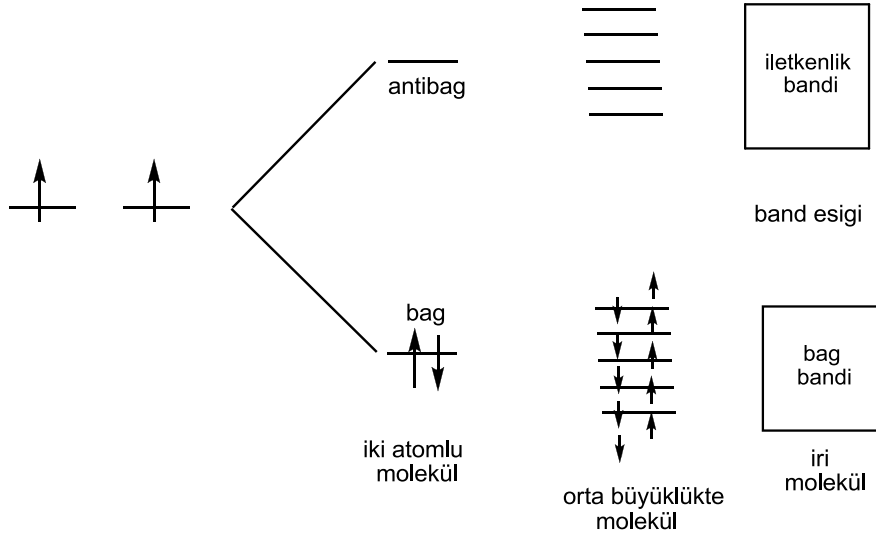
Bir elektronu bulunan atomik hidrojen çiftinin bir araya gelerek oluşturduğu iki atomlu molekül (H_2), bağ yapmadan önceki ve bağ yaptıktan sonraki elektron enerji düzeyleri Şekil 11’de görülmektedir.

Bağ oluşum sırasında iki yeni enerji düzeyi oluşmaktadır. Bunlar, iki elektronun bulunduğu *bağ enerji düzeyi (bağ orbitali)* ve boş olan *antibağ enerji düzeyidir. (antibağ orbitali)*.

Bağ enerji düzeyindeki elektronlar, ısı veya ışık etkisi ile aktivasyon enerji farkını aşabilecek yeterli enerjiyi absorplayarak daha yüksek enerjili antibağ enerji düzeyine çıkabilirler. Daha karmaşık moleküller (birden fazla elektronu olan moleküller) arasındaki bağ oluşumu aynı şekilde açıklanabilir [1-3].

Moleküller her yeni atom katılmasında, molekülün elektronik yapısına yeni bir bağ ve yeni bir antibağ enerji düzeyi oluşur. Bu durum yine Şekil 11’de düşük atom sayısına sahip bir molekül için gösterilmiştir. Molekül büyüklüğü artıkça bağ orbitallerinin sayısı artar ve orbital enerji düzeyleri arasındaki fark azalır. Bu noktada birbirinden net ayrılmış enerji düzeyleri yerine *sürekli görünümdeki bir enerji bandı* oluşur. Bu banda, *bağ bandı* veya *Valens bandı* denilmektedir. Bağ bandı içerisinde bulunan elektronlar kolayca yerlerini değiştirerek band içerisinde hareket edebilme özelliğine sahiptirler.

Bağ bandı oluşumuna benzer şekilde antibağ orbitalleride başka bir enerji bandı oluşturur (*iletkenlik bandı*). Yüksek mol kütleli polimerlerde çok sayıda atom bulunduğundan dolayı molekül orbitallerinin sayısı oldukça fazla olduğu bilinmektedir. Bağ bandı ve iletkenlik bandı arasındaki aralığa *band eşiği* (veya *band aralığı*), bu aralığın geçilmesi için gerekli olan minimum enerjiye *band eşik enerjisi* adı verilir [4]. Maddelerin yalıtkan, yarı-iletken, iletken şeklinde elektriksel iletkenlikleri açısından gruplandırılmasında band eşik enerjisinin büyüklüğüne bağlıdır. (Şekil 12) [1,2].



Şekil 11. Farklı Büyüklükteki Moleküllerin Oluşumunda Elektronların Buldukları Enerji Düzeyleri.

4.2. Yalıtkanlar

Elektriksel iletkenliğinden iletkenlik bandında, bağ bandında veya band eşiğindeki yeni bir enerji düzeyinde bulunan çiftleşmemiş elektronlara bağlıdır. Bu eşleşmemiş elektronlar, sisteme uygulanan potansiyele bağlı olarak uygun yönde hareket ederler.



Şekil 12. Yalıtkan, Yarı-İletken Ve İletken Maddelerin Band Aralığı Gösterilmiştir.

Bağ bandı enerji düzeyleri elektronlar ile dolu olduğunda elektronların bir yöne akımını sağlamak mümkün değildir. Böyle bir sistemde ısı veya ışık uyarısıyla serbest elektronlar oluşturulabilir. Yeterli enerjiye ulaşan bağ bandının en üst düzeyindeki

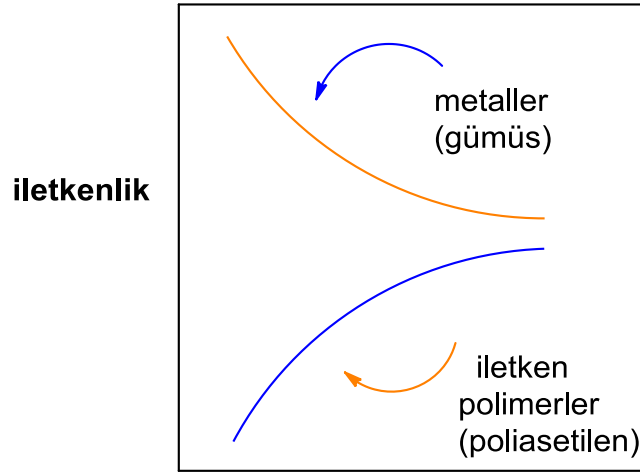
elektronlar, band eşik enerjisini geçerek iletkenlik bandının en alt düzeyindeki enerji seviyesinde konumlanır. Yalıtkanlar materyallerde band eşik enerjisi geçişe izin vermeyecek kadar geniştir. Geleneksel polimerlerin çoğu benzer davranış gösterdikleri için yalıtkanlardır.

Bazı yalıtkan maddelerin iletkenlikleri üzerine sıcaklık veya voltajın etkisi band eşiği kavramıyla açıklanamaz. Bu nedenle maddelerin yalıtkan ve yarı-iletken şeklinde ayırımında band eşik enerjisinin büyüklüğü yeterli değildir. Yalıtkanlarda band aralığının yüksek olması, yalıtkanlar ve yarı-iletkenler arasındaki farklardan yalnızca birisidir. Kesin ayırım için başka özelliklerinde incelenmesi gerekir [1,2].

4.3. Yarı – İletkenler

Yarı-iletkenlerde band eşik enerjisi, yalıtkanlardan daha küçüktür ve iletkenlikleri 10^{-6} - 10^2 S/cm aralığında değişir. Bu düzeydeki elektriksel iletkenlik düşük gibi gözükse de, yeterli elektrik akımı sağlayacak büyüklüktedir. Ana zinciri üzerinde ard arda tek ve çift bağ sıraları içeren konjuge polimerler yarı-iletkenlik gösterebilirler.

Yarı-iletken polimerlerde valens bandı ve iletkenlik bandı arasındaki enerji seviyesi yeterince düşük olduğunda, ısı veya ışık etkisiyle serbest elektronlar iletkenlik bandının en düşük enerji düzeyine geçebilirler. Bu elektronlar iletkenlik bandı içerisinde hareket ederek yük taşıyıcı işlevi yapar ve zincir boyunca ilerleyerek artı yüklü yöne doğru yönelir. Bu sırada bağ bandı içerisinde kalan artı yük boşluğu, polimer zinciri üzerinde elektrona ters yönde hareket eder. Elektriği bu yolla ileten maddelere *intrinsik yarı-iletken* denir iletkenleri sıcaklık ya da ışık yoğunluğunun artışıyla yükselir [1,2].



Şekil 13. Sıcaklığın İletken Polimerlerin Ve Metallerin İletkenlikleri Üzerine Etkisi.

Serbest elektron oluşturma'nın bir başka yoluda, dışardan yapılan etki sayesinde polimerden ağ örgüsünden elektron almak veya elektron uzaklaştırılmasına *doplama* veya *dop etme* denir. Doplama amacı ile kullanılan kimyasal maddelere *dopant* adı verilir. Polimer sentezinde kullanılan dopantın türü polimerik iletkenlik düzeyini etkiler.

Tablo 2. Değişik Asitlerle Katkılanmış Polianilin'in İletkenlik Değerleri.

Asit	Kapalı formülü	iletkenlik	birim
Hidroklorik asit	HCl	$1,7 \times 10^{-1}$	(S/cm)
Fosforik asit	H ₃ PO ₄	$1,7 \times 10^{-2}$	(S/cm)
Formik asit	HCOOH	$1,7 \times 10^{-4}$	(S/cm)
p-toluen sülfonik asit	CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ H	$1,7 \times 10^{-6}$	(S/cm)

Katkılama sayesinde yük taşıyıcıların sayısı artırılır. Polimere elektron verilmiş ise, bu elektronlar band eşiğinde yeni bir enerji düzeyi oluşturur ve band eşiği enerjisini bu şekilde düşürmüş olur. İletken polimerlerin dop edilmiş halinden *andop* edilerek yeniden yalıtkan şekline dönüştürülebilir. klorür iyonlarıyla (*dopant*) dop edilmiş iletken haldeki polianilin klor kaynağı olarak HCl asit kullanılmak suretiyle dop edilir. 2M NaOH içerisinde bekletildiğinde dopant uzaklaştırılır ve polimer iletkenliğini yalıtkanlığa bırakır.

4.4. İletkenler

Elektron konfigrasyonları incelendiğinde çoğu metal atomu tek elektrona sahiptir, komşuluğundaki bir başka metal atomuyla da kovalent bağ yapmaz. Bu nedenle Şekil 12’de görüleceği gibi metallerin bağ bandı kısmen dolu, iletkenlik bandı ise boşdur. Metallerde, elektron hareketini kısıtlayan band eşik enerjisi yoktur.

Metal elektronları, valens bandın düşük enerjili orbitallerinde yüksek olasılıkla bulunurlar ve aynı band içerisinde veya aynı band ile örtüşmüş iletkenlik bandında geçebilecekleri daha üst enerji düzeyli boş yerler her zaman vardır. Elektron iletimini kısmen dolu valens ya da iletkenlik bandı üzerinden veya band eşiği geçişiyle kolayca sağlarlar [1-3].

5. FOTOVOLTAİK HÜCRE ÇEŞİTLERİ

Fotovoltaik hücreler anorganik ve organik malzeme esaslı olmak üzere iki kısma ayrılır.

5.1. Anorganik Fotovoltaik Hücreler

Teknolojisi daha eskilere dayanan, anorganik güneş pilleri mono ve multikristalin silikon gibi anorganik yarıiletkenlerden oluşmaktadır. Günümüzde üretilen anorganik güneş pilleri yüksek vakum şartlarında bununla birlikte yüksek sıcaklıklarda (400-1400 °C) işlev görmektedir. Teknolojik olarak uzun zamandır üretilen anorganik güneş pillerinden en fazla % 24’lük bir verim elde edilmiştir ve bu değer en fazla % 30’a çıkabileceği düşünülmektedir [14,15].

Yapılarında basitçe bir **p** ve **n** ekleminden oluşmuştur. Fotoelektrik olayı prensibine dayanarak hücrede fotonlar tarafından kopartılan elektronlar eklemde harekete geçerek bir elektrik akımı oluşturur. Yarı iletken malzemelerin güneş hücresi olarak

kullanılabilmeleri için n ya da p tipi katkıları gerekir. Katkı, saf yarı iletken eriyik içerisinde istenilen katkı maddelerinin kontrollü olarak eklenmesiyle yapılır.

En yaygın anorganik güneş hücresi maddesi olarak kullanılan silisyumdan **n tipi** silisyum elde edebilmek için silisyum eriyiğine periyodik cetvelin 5. Grubundan bir element kontrollü olarak eklenmesi ile elde edilir. Silisyumun son yörüngesinde 4, periyodik cetvelin 5. Grupta yer alan elementlerin dış yörüngesinde 5 elektron olduğundan, 5. Grupta yer alan elementler kristal örgüsüne elektron verir. Bu nedenle 5. Grup elementleri “**verici**” ya da “**n tipi**” katkı maddesi denir.

P tipi silisyum elde etmek için ise eriyiğe periyodik cetvelin 3. Grup elementlerinden biri eklenmesi ile elde edilebilir. Bu elementlerin son yörüngesinde 3 elektron olduğu için kristalde bir elektron eksikliği oluşur bu elektron yokluğuna hol ya da boşluk denir ve pozitif yük taşıdığı varsayılır. Bu nedenle 3. Grup elementleri “**alıcı**” ya da “**p tipi**” katkı maddesi denir.

P ya da n tipi ana malzemelerin içerisinde gerekli katkı malzemelerinin katılması ile yarı iletken eklemler oluşturulur. **P-n** eklemler oluşturulduğunda n tipi malzemede yer alan boştaki elektronlar, p tipine doğru akım oluştururlar. Bu olay her iki tarafta da yük dengesi oluşana kadar devam eder. Yarı iletken eklem güneş hücresi olarak kullanılabilmeleri için eklem bölgesinde fotovoltaik dönüşümün sağlanması gerekir. Bu dönüşüm iki aşamadan oluşur.

İlk olarak, eklem bölgesine ışık düşürülerek elektron-hol çiftleri oluşturulur. İkinci olarak ise, bölgedeki elektrik alan yardımı ile birbirlerinden ayrılır. Birbirinden ayrılan elektron-hol çiftleri güneş pillerinin uçlarında yararlı bir güç çıkışı oluşturur. Silikon bazlı anorganik tabanlı güneş pilleri çok hassas prosesle üretildiklerinden ve buna bağlı olarak yüksek maliyetlerinden ötürü, günümüzde ticari olarak yaygın olmalarına rağmen, daha ucuz alternatiflerinin üretimi kaçınılmazdır [15].

5.2. Organik Fotovoltaik Hücreler

Fotovoltaik hücreler de anorganik malzeme esaslı olanları Bugüne kadar kullanılan hücrelerin verimlerinin en fazla % 30-40'a ulaşabileceği öngörülmektedir. Anorganik tabanlı güneş hücrelerin yüksek hassasiyet isteyen işlem ile üretimleri ve maliyetlerinin yüksek olmasından dolayı organik malzemeler kullanarak elde edilen güneş hücrelerinin alternatif bir sistem olabileceği beklenmektedir [3]. Verim düşüklüğünden dolayı organik güneş hücrelerinin ticari olarak üretimi pek düşünülmezken 2010 yılı sonlarına doğru % 10 verime ulaşılmasından sonra ticari üretim başlamıştır. Organik güneş hücrelerinde birçok küçük molekül, makro molekül, dendrimer, polimerler ve bunların kompozitleri kullanılmaktadır [16].

6.ELEKTROKROMİZM

Bir malzemeye elektrik potansiyelinin uygulanması ile malzemenin elektrokimyasal ve optik özelliklerinde ve dolayısıyla renginde tersinir olarak bazı değişimler meydana gelebilir. Bu olaya elektrokromizm denir. Elektrokromik polimerlerin optiksel özellikleri spektroelektrokimya ile incelenir. Bu elektrooptik değişimler, görünür bölge spektrumunda, malzemenin taranması sırasında uygulanan potansiyelin değişmesiyle, renklerin oluşması ile gözlemlenir [17].

Bunun için polimer, ITO yüzeyine elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi ile kaplanır ve sonra polimer filminin absorbanı, uygulanan her voltaj değeri için dalga boyunun bir fonksiyonu olarak ölçülür. Konjige polimerlerin hızlı yanıt verme süresi, yüksek optik kontrastı ve uzun ömür süresine sahiptir. Bu eşsiz özellikler konjige polimerleri elektrokromik aygıtlar olarak uygun bir aday haline getirmektedir. Elektrokromik malzemelerle ilgili ilk çalışmalar, tungsten trioksit (WO₃) ve iridyum dioksit (IrO₂) gibi inorganik bileşiklerle başlamıştır. Daha sonraları ise viyolojenler, metaloflasiyaninler ve iletken polimerler gibi organik malzemeler elektrokromik uygulamalarda daha önemli hale gelmiştir. Organik malzemelerin en büyük avantajlarından biri elektrik

potansiyeli uygulandığında, farklı yükseltgenme ve indirgenme basamakları arasında bu malzemelere ait birçok farklı rengin gözlenebilmesidir (multielektrokromizm).

Organik elektrokromik malzemeler arasında ise, iletken polimerler renk verimliliğinin çok iyi olması, hızlı renk değiştirme kapasitesi, aynı malzemelere ait pek çok rengin meydana gelmesi ve kimyasal yapının modifikasyonu ile bant boşluğu değerlerinin ayarlanabilmesi gibi birçok avantajından dolayı inorganik bileşiklere göre daha üstündür. Polimerik elektrokromikler, son 15 yıldır çok yoğun bir şekilde çalışılmasına rağmen, endüstrideki kullanımları henüz yaygınlaşmış değildir. Bu malzemelerin ticari uygulamaları için yüksek kararlılık, hızlı bir şekilde yanıt verme, optik yoğunluk değişimleri, yüzde geçirgenlik ve lüminesans değişimleri, düşük güç gereksinimi, yüksek verimlilikte renk değişimi ve renk ayarı için kolay kimyasal yapı modifikasyonu gibi bazı önemli parametreler söz konusudur. Elektrokromik materyallerin renk verimleri karşılaştırıldığında iletken polimerlerin inorganik katılara göre çok daha iyi olduğu görülmektedir. İnorganik materyallerin ve iletken polimerlerin renk verimi değerleri sırasıyla 10-50 ve 30-700 cm² C⁻¹ aralığındadır. Bu sonuçlara göre iletken polimerlerin elektrokromik materyal olarak kullanılması inorganik moleküllere göre daha iyi sonuç vermektedir. Elektrokromik materyallerin, farklı yükseltgenme basamakları arasındaki kararlılığı da onların çeşitli amaçlarla kullanımları için bir başka önemli parametredir. Elektrokromik materyallerin elektrik potansiyeli ile oluşan yükseltgenme ve indirgenme basamakları arasındaki renklenme, belli bir ömre sahip olmalıdır. İnorganik elektrokromik malzemelerle kıyaslandığında, iletken polimerlerin hala büyük bir renk kararlılığına sahip olmadıkları görülmektedir ve bu onlar için en büyük dezavantaj olarak göze çarpmaktadır [17].

Elektrokromik materyaller akıllı pencereler, optik gözlükler, otomobil aynaları gibi birçok farklı ticari amaçlı malzemelerde kullanılabilir olması sebebiyle, günlük hayatta önemli bir yer tutmaktadır.

Elektrokromik materyaller 3 grupta incelenmektedir.

1-)Renkli bir materyalin elektrik potansiyeli uygulanması sonucu saydam görünüme geçen elektrokromik aygıtlardır. Bu tür materyallerin geniş bir hammadde aralığına

sahiptir. Örnek vermek gerekirse metal oksitler, polimerler poli(3.4-etilendioksitiyofen vb. (PEDOT) veya metal kordinasyon kompleksli prussian mavisi $[Fe_7(CN)_{18}]$ bu özelliğe sahip elektrokromik materyallerin ilk akıla gelen birkaç örneğini teşkil etmektedir. PEDOT'u örnek verecek olursak nötral PEDOT filmi görünür bölgede soğurum yaparak 615 nm' de $\pi-\pi^*$ geçişine ait koyu mavi renk verir. Yükseltgenme ile $\pi-\pi^*$ geçişine düşük enerji yük taşıyıcılarına (radikal katyon ve dikatyonlar) uygun olarak daha uzun dalga boyuna kayar. Polimer filmi tamamı ile yükseltgendiğinde ise renk açık maviye transparan hale dönerken filmin ışık geçirgenliği artar. PEDOT filminin yükseltgenme basamağında uygulanan potansiyelin basamaklı bir şekilde arttırılarak adım adım taranması ile aynı dalga boyunda farklı şiddette absorpsiyonlar elde edilir. Bunun sonucunda, polimer mavi rengin değişik tonlarını üretir ve sonuç olarak şeffaf (transparan) konuma geçer. PEDOT filmin adım adım yükseltgenmesi, tamamen nötral olduğu basamak (-0,9 V, koyu mavi renk) ile tamamen yükseltgendiği basamak (+1,0 V, transparan) arasında en az 20 yükseltgenme basamağını içermektedir. Bu basamaklar uygulanan potansiyel ile kolayca kontrol edilebilmektedir ve bir spektrofotometre ile izlenmektedir.

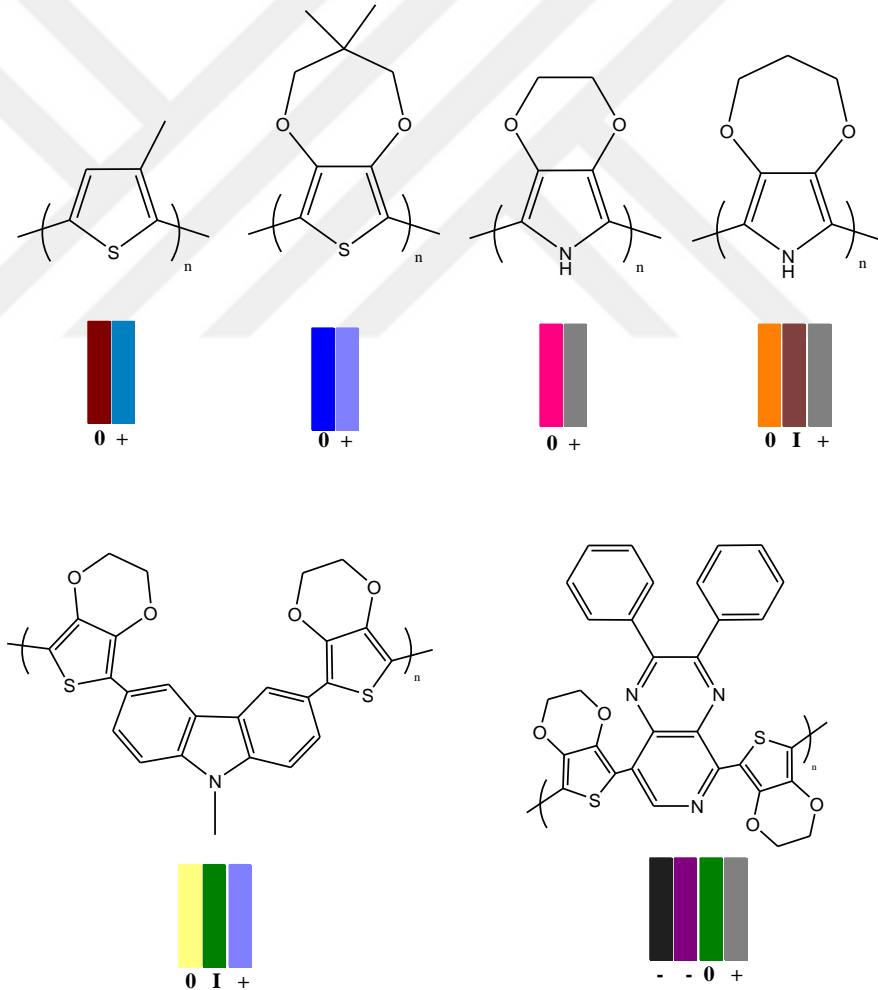
Spektrofotometre ile görünür bölgede aynı dalga boyunda, aynı polimere ait absorpsiyonlar farklı şiddetlerde elde edilir. Çünkü her absorpsiyon bir renge karşılık gelir ve tek başına bir polimer filmi aynı renge ait 20 farklı ton meydana getirebilir. Bu tür elektrokromik malzemeler akıllı pencerelerde optik gözlüklerde televizyonlarda uygulanabildiği bilinmektedir [17,18].

2-)İkinci tür olarak bilinen elektrokromik materyaller iki farklı duruma sahiptirler. Bu tür elektrokromik özellikleri olan aygıtlar renkli bir durumdaki iken farklı bir renge geçiş gözlenir. Bunların saydam geçiş durumları gözlenmemesine rağmen, farklı türde askeri kamuflaj materyallerinde reklam panolarında kullanılabilirler. Çünkü redoks sırasında farklı renkler göstermektedirler. Örnek olarak politiyofen gösterilenebilir. Politiyofen ince film halinde kırmızı elektrokromik renge sahipken elektrik potansiyeli uygulanarak oksitlendiğinde mavi renk gözlemlenmektedir. İnert atmosfer altında, tiyofen türevinden hazırlanan bir polimerik elektrokromik araç, 180.000 kere belli bir

potansiyel aralığında döndürülmesine karşın, toplam % 75 olan optik geçirgenliğinde sadece % 6'lık bir kayıp olmuştur.

3-) Yükseltgenme ve indirgenme sırasında en az iki tane renk gösterebilen blank ve kopolimerler 3. tip elektrokromik materyallere örnek olarak gösterilebilirler. Genellikle multikromik materyaller olarak bilinirler. Örnek olarak poli(3,4-propilendioksipayrol) gösterilebilir [18].

Aşağıda şekil 14'de Alan G. MacDiarmid ve çalışma gurubunun 2004 yılında yaptığı çok renkli elektrokromik polimerler yer almaktadır [17].



Şekil.14 Alan G. MacDiarmid ve Çalışma Gurubunun 2004 Yılında Yaptığı Çok Renkli Elektrokromik Polimerler

6.1.ELEKTROKROMİZİM TEMELLERİ

Elektrokromizimi kantitatif olarak değerlendirmek için elektrokromik zıtlığı (electrochromic contrast) renk verimi (coloration (EC) efficiency), manevra hızı (switching speed), kararlılık ve optik bellek parametrelerinden yararlanır [19].

Elektrokromik zıtlığı belirli dalga boylarındaki yüzde geçirgenlik değişimini verir ve bu dalga boyu materyallerin maksimum optik zıtlığına göre belirlenir.

6.1.1. Renk Verimi

Renk verimi, elektronik yükler eklendiğinde ya da çıkarıldığında materyallerin ne kadar optik yoğunluğa sahip olduğunu tespit eder. Başka bir sözle, renk değişimi olması için gerekli olan yük miktarını tespit eder.

6.1.2. Manevra Hızı

Elektrokromik materyallerin renkli durumdan saydam duruma geçmesi için gerekli olan sürenin tespit edilmesi olarak adlandırılmaktadır. Ölçüm sırasında materyal nötr durumda değildir. Bulunan değer, ekranlar ve değişebilir aynalar için önemlidir. Verilen potansiyel, filmin kalınlığı ve morfolojisi manevra hızını etkiler.

6.1.3. Kararlılık

Redoks sırasında bozunma gerçekleşebilir bu da elektrokromik materyalin performansını düşürür. Verilen fazla potansiyeller, yan reaksiyonlar, nem elektrokromik materyalin bozunmasına sebep olabilir.

6.1.4. Optik Bellek

Elektrokromik materyalin potansiyel verilmesi kesildiğinde, nötral duruma geçmesi için gereken zamanı belirler [17-19].

7.ORGANİK GÜNEŞ HÜCRELERİ (OSC)

Günümüzde insanoğlu büyük bir enerji problemiyle karşı karşıyadır. Çünkü yakıtlar enerji tüketimini karşılamak için yeterli değildir. Uluslar arası iklim değişiklik kurulu bu yüz yılın sonunda sıcaklığın 1,8-4 derece arasında artacağını belirtti. Bu sıcaklıklardaki ani değişiklikler, tropik kasırgalar, kuraklık ve deniz seviyesinin yükselmesi iklim değişikliğinin sonuçlarını açıkça göstermektedir.

Bu durumu engellemek için bazı önlemler alınabilir. Bu amaçla temiz ve yenilenebilir kaynaklar kullanılabilir. Hızlı gelişen teknolojinin sonucu olarak, enerji ihtiyacı ve bunun paralelinde enerji tüketimi artmaktadır. Ayrıca, fosil yakıtların azalması ile yenilenebilir enerjiye olan ihtiyaç çığ gibi büyümektedir. Tüm bu olumsuzluklar düşünüldüğünde, teorik potansiyelinden dolayı, güneş enerjisi, enerji üretiminde çok güçlü adaylardan biridir [16].

Yenilenebilir enerji kaynağı olan güneşin en popüler enerji üretim prosesi olarak güneş hücreleri gösterilmektedir. Güneş hücreleri ışığı doğrudan elektrik akımına dönüştüren (fotovoltaik) bir araçtır. Yarı iletken bir diyot olarak çalışan güneş hücresi, güneş ışığının taşıdığı enerjiyi iç fotoelektrik reaksiyondan faydalanarak doğrudan elektrik enerjisine dönüştürür. Fotonların güneş hücrelerindeki malzemeye vurup malzemeye zayıf bir şekilde bağlı olan elektronları yörüngesinden kopartıp elektrik akımı meydana getirmektedir. Becquerel 1839 yılında elektrolit içerisine daldırılmış elektrotlar arasındaki gerilimin elektrolit üzerine düşen ışığa bağımlı olduğu gözlemleyerek fotovoltaik olayını bulmuştur. Katı cisimlerde ise benzer bir olay ilk olarak selenyum kristalleri üzerinde 1876 yılında G.W. Adams ve R.E. Day tarafında gösterilmiştir. 1914 yılında fotovoltaik gözelerin verimliliği % 1, değerine ulaşmış ise de gerçek anlamda

güneş enerjisini % 6 verimlilikle elektrik enerjisine dönüştüren fotovoltaik gözeler ilk kez 1954 yılında silikon kristali üzerine gerçekleştirilmiştir. Fotovoltaik güç sistemleri için dönüm noktası olarak kabul edilen bu tarihi takip eden yıllarda araştırmalar ve ilk tasarımlar, uzay araçlarında kullanılacak güç sistemleri için yapılmıştır. Fotovoltaik güç sistemleri 1960'ların başından beri uzay çalışmalarının güvenilir kaynağı olmayı sürdürmektedir. Madde içerisinde elektriksel yük taşıyıcılarının hareketleri göz önüne alınarak malzemeler, süper iletken, iletken, yarı-iletken ve yalıtkan olarak sınıflandırılabilir. Atomlarda, çekirdekten uzaklaştıkça elektronların çekirdekle olan bağları zayıflar. Maddenin yapısını belirleyen değerlik elektronları, çekirdekten en uzakta bulunan elektronlardır. Değerlik elektronları, iyi bir iletken olan metallerde, komşu atomlar arasında kolayca hareket ederler. Buldukları enerji düzeyinden daha yüksek enerji düzeylerine çıkmadan metal içerisinde rahatça dolaşan bu elektronlara “serbest elektronlar” adı verilir. Metal malzemedeki serbest elektronlar, elektrik yükünün iletilmesinde iyi birer taşıyıcı olmalarına karşın, fotovoltaik dönüşüm için uygun birer araç değildirler [16,20].

Bunun temel nedeni, basit terimlerle, serbest elektronun, gelen ışığın frekansına kolayca cevap vererek ışığı geri yansıtması ve metallerde elektronları artı (+) yüklerden ayrı tutabileceğimiz bir enerji aralığının bulunmamasıdır. Fotovoltaik dönüşümde güneş ışığını soğuracak malzeme, yasak enerji ağırlığı güneş spektrumu ile uyumlu ve elektrik yüklerinin biri birinden ayrılabilmesine izin verebilecek yarı-iletken malzemedendir olmalıdır. Güneş enerjisini taşıyan enerji paketleri foton diye adlandırılır. Güneş spektrumunun mavi bölgesinde enerjisi yüksek fotonlar kırmızı bölgesinde ise düşük enerjili fotonlar mevcuttur. Güneşin madde üzerine düşmesiyle fotonlar enerjilerini madde içerisindeki elektronlara aktarır, bu aldığı enerji ile elektron, enerjisini artırarak daha yüksek enerji bantlarına tırmanmaya çalışır. Eğer aktarılan enerji, yasak enerji aralığını aşmaya yeterli ise, elektron, içinde bulunduğu değerlik bandından ayrılarak iletkenlik bandına çıkar. Elektron, ait olduğu atomu terk etmiş olduğundan, geride dengelenmemiş bir artı yük kalacaktır. Değerlik bandında kalan bu artı (+) yüke, “boşluk” adı verilir. Sonuç olarak, yarı-iletken üzerine düşen fotonun enerjisi, yasak enerji aralığına eşit ya da büyük ise, bir elektron-boşluk çifti oluşturulmuş olur. Yasak enerji aralığından daha küçük enerjiye sahip enerjiler elektron-boşluk çifti oluşturmaya

yetmez ve fotovoltaik dönüşüme katkıları yoktur. Yasak enerji aralığından daha büyük enerjiye sahip fotonlar iletkenlik bandı içerisinde yüksek enerjilere tırmanırlar ancak saniyenin milyon kare milyonda birden daha kısa sürede iletkenlik bandından en küçük enerjili bölgesine geri dönerek, fazla enerjisini ısı enerjisi olarak yarı-iletkene verirler [16,20,21].

7.1. Organik Güneş Hücrelerinin Yapısı

7.1.1. Tek Katmanlı Organik Güneş Hücresi

1994 yılında r.n. Marks tarafından poly (p-fenil vinilen)(PPV) , ITO ile katot arasına yerleştirilerek ilk tek katmanlı OSC keşfedildi. 0.1 mW/cm^2 yoğunluktaki kuantum verimliliği %0,1 olarak tespit edildi. Bu düşük kuantum verimliliğinin sebebi, yüklerin düşük mobilitede olmasından kaynaklanmaktadır. Diğer bir sebep de eksitonların tekrar bir araya gelmesi olasılığının bulunmasıdır. Bu problem Schottky modelle açıklanabilir. Bu modele göre, elektron donör ve elektrotlar vakum seviyesine çok yakınlar. Eksitonların serbest kalmasını sağlayacak güç sadece elektrotlar arasındaki elektrostatik güç ile gerçekleştiği için, bu güç eksitonların ayrılmasını sağlayacak yeterlilikte değildir.

Sonuç olarak elektron ve holler ilgili elektrota gitmeden önce tekrardan birleşiyorlar ve bu da OSC'de verimliliği azaltmaktadır. Daha sonra eksiton ayrılmasını donör-akseptör ara yüzeyinde daha etkili olduğu tespit edilmiştir. Bu yüzden iki katmanlı (bilayer) organik güneş hücreleri geliştirilmiştir.

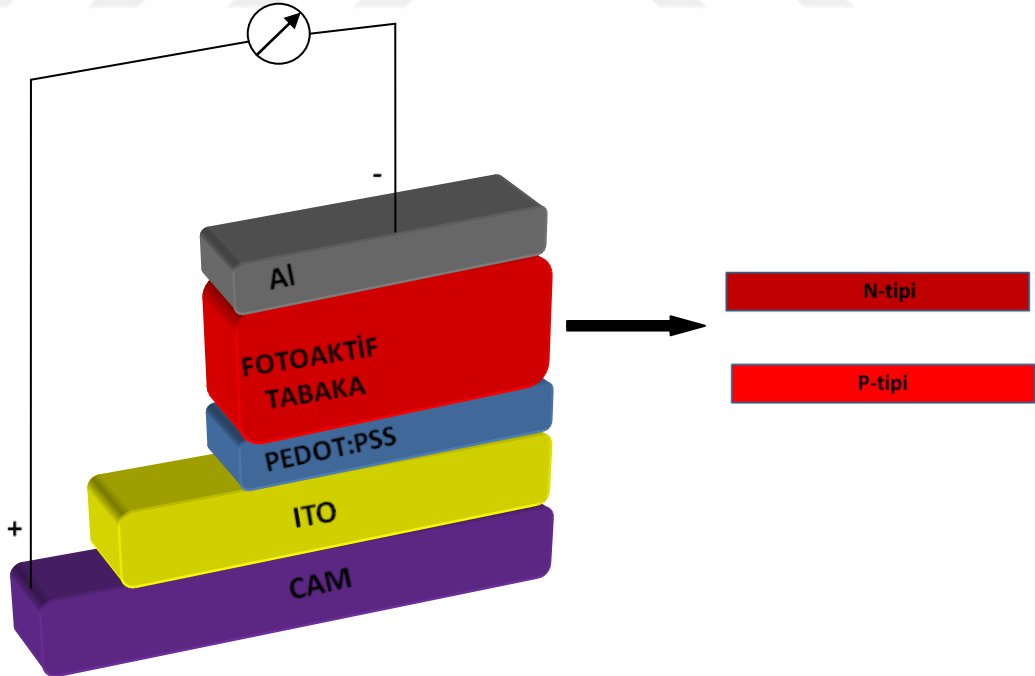
7.1.2. İki Katmanlı (Bilayer) Organik Güneş Hücresi

1985 yılında C.W.TANG tarafından hol transferini sağlayan p-tipi ve elektron transferini sağlayan n-tipi materyaller beraber kullanılarak daha yüksek verimlilikte iki katmanlı

OSC bulunmuştur. Bu aygıt yapısında ITO/bakır ftalosiyanın(CuPc)/perilen tetrakarboksilik türevleri(PV)/ gümüş (Ag) bulunur.

AM2 tipli güneş similatörü altında bu aygıtın kuantum verimi %1 bulunmuştur. Güç dönüşüm verimliliğindeki bu artış elektron transfer katmanı eklenmesi ile eksiton ayrılma olasılığının artmasıdır. Ama eksitonların yaşam süresinin kısa olması donör-akseptör katmanın kalınlığını, eksiton ayrılma uzaklığı ile sınırlandırır. Yani eksiton ayrılma uzaklığı optik absorpsiyon yoğunluğundan daha az olmalıdır. Organik materyaller 10-20 nm eksiton ayrılma aralığına ve 100 nm optik absorpsiyon yoğunluğuna sahiptir.

Bu aygıtlarda eksitonlar d-a ara yüzeyinin küçük bir kısmında meydana gelirler. D-a katmanı çok kalınsa oluşan eksitonlar akseptöre ulaşmadan tekrardan birleşirler. Ayrıca kalın katmanların kullanılması optik filtre etkisi yaptığından, eksiton kaybına neden olur ve verim düşer. Bu durumu engellemek için bulk heterojeksion solar hücresi ile çalışılmaya başlanmıştır [20,24].

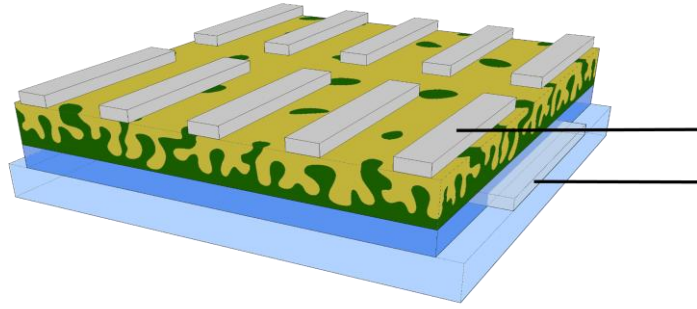


Şekil.15 İki Katmanlı Organik Güneş Hücresi

7.1.3. Yığın Heteroeklem Organik Güneş Hücresi

Yığın Heteroeklem organik güneş hücresi donör-akseptör kısımlarının karıştırılmasıyla elde edilirler. Donör-akseptör faz ayrımı 10-20 nm ölçek uzunluğunda gerçekleşir. Bu sistem donör-akseptörlerin yüzey alanını artırdığı için eksitonların ara yüzde geçişleri için gerekli olan mesafeyi azaltır ve kuantum veriminin artmasına yardımcı olur. Güneş hücrelerindeki bu nefes kesici ilk gelişme, Heeger ve arkadaşları tarafından, yük transferini etkili hale getiren konjige polimer-fulleren karışımı ile sağlanmıştır.

Bu sistem polimerin donör ve fulleren türevlerinin akseptör olarak kullanılarak iki elektrot arasına yerleştirilmesi ile geliştirilmiştir. Fulleren (C_{60}) düşük LUMO enerji seviyelerinden dolayı ideal n-tipi materyal olarak bilinir. Fulleren türevleri yüksek mobilitiye sahip olmalarına rağmen, çözünürlükleri düşüktür. Bu problem aşmak için C_{61} ilk kez Wuld ve Hummelen tarafından $PC_{61}BM$ olarak daha düşük simetriye sahip oldukları için ve görünür bölgede daha çok ışık absorpladıkları için kullanılmıştır [16,20,21, 23,24].



Şekil.16 Yığın Heteroeklem Organik Güneş Hücresi

İki katmanlı eklemlerin tersine yığın heteroeklem organik güneş hücrelerinde donör-akseptör aktif katman içerisinde bir arada bulunur. Bu katman aygıt yapımında kolaylık sağlar ve yüzeyde oluşacak olan problemleri azaltır.

Tersine yığın heteroeklem organik güneş hücreleri, eksitonların gideceği kesin bir simetri ve yön olmadığından, simetrinin biçimi yığın heteroeklem için önemlidir. Başka bir deyişle, donör-akseptör fazı bicontinuous, nano birimde olmalıdır. Bu yüzden morfoloji yığın heteroeklem organik güneş hücreleri için kritiktir [23,24].

7.2. Güneş Hücrelerinin Çalışma Prensipleri

İlk basamakta fotonlar konjige polimerlerin HOMO enerji seviyesinden LUMO enerji seviyesine uyarılan bir elektron fotoaktif materyal tarafından absorplanır. Daha sonra fotonların sağladığı enerji düşük dielektirik sabiti, lokalize elektronlar ve hol dalga fonksiyonu elektron ve holler arasında coulomb çekimi meydana getirir. Bu oluşan bağ elektron- hol çiftinin eksiton olarak isimlendirilmesine sebep olur. Eksiton bağlama enerjisi oda sıcaklığı enerjisinden çok daha fazla (0.1-1.4 eV) dır.

Eksiton yeniden birleşme prosesinden önce belirli bir uzaklıkta dolaşırlar ve uygun uzaklık *eksiton difüzyon uzunluğu* olarak isimlendirilir. Bu mesafe genellikle 5-70 nm arasındadır. Eksiton düfüzlendiğinde donör-akseptör arayüzeyinde akseptörün LUMO enerji seviyesinden donörün LUMO enerji seviyesine *ışıkla indüklenmiş yük transferleri* ile düzgün bir biçimde hizalanmış band seviyeleri, iki farklı organik materyal sayesinde heteroeklemler oluşturulur. Bu proses eksitonların bağlanma enerjisi eşitlendiğinde akseptör molekülünün LUMO enerji seviyesi ve donör molekülünün HOMO enerji seviyesi arasında meydana gelebilir. Bu yük transferi lüminansans prosesi (zaman birimi 1ns) ile yarışmalı durumdadır. Ama bu prosesin daha elverişli olduğu hesaplamalar ile aşıkardır ve yük transferi zaman birimi polimer-florensistemlerinde 45 fs 'dan daha hızlı olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak ışıkla indüklenme sonucu yük transfer çiftleri eksitonlar akseptör molekülünün elektronları ile donör molekülünün hollerin birleşmesi ile oluşturulmuştur. Bu gerekçeler göz önünde bulundurulduğunda yük ayrımı için oluşturulmuş bir elektron-hole taşıma ağı vardır.

Drift ve düfüzlenen akım yük taşıma sistemi için temel itici güçtür. Drift akım güneş hücresi içerisinde bir potansiyel engelin sonucu olarak meydana gelir. Bu potansiyel

engel yeniden birleşen monomoleküllerin bozunması ve tamamıyla yüklerin ayrışması için birleştirilmiş çiftlerin collumbic kuvveti aşması için gereklidir. Potansiyel elektrotlar arasında farklı iş fonksiyonlarının bir sonucu olarak ortaya çıkmıştır. Yüksek iş fonksiyonuna sahip olan anot ile düşük iş fonksiyon sahip olan katot bu alanı oluşturmaktadır. Yük transfer mekanizması güneş hücresinin içinde yük derişim farkının bir sonucu olarak düfüzyon akımı olarak tasvir edilebilir. Hol ve elektronların yoğunluğu hetero eklem yüksek yakınlığından kaynaklanmaktadır. O halde elektronlar ve holler heteroeklemeden düfüzlendiğinde düfüzyon akımının oluşumu gözlenmektedir.[16, 21, 22] Aktif tabakadaki yük taşıyıcı sistemlerdeki aktif katman anorganik yarıiletkenlerden nispeten daha düşük hol ve elektron taşıma yatkınlığına sahiptir. Elektron ve hollerin hareketi sırasında boşluk yük sınırlayıcı akımı (SCLS) sonucu büyük bir dengesizlik gözlemlenir. Daha sonra güneş hücresinin verimliliği için son derece yüksek derece istenen hol ve elektron taşınımı dengeye gelir. Daha sonra serbest yükler oluşarak uygun elektroda yönelirler. Holler anot görevindeki polimere yönelirken elektronlar katot görevindeki fulorene yönelmektedirler. Katotun ve anodun iş fonksiyonu uyumu yük taşıma etkinliği için oldukça önemlidir. Konjige polimerin HOMO enerji seviyesi anodun iş fonksiyonu ile eşleşmeli iken LUMO enerji seviyesi katotun iş fonksiyonu ile ohmik kontak oluşturarak eşleşmelidir. (24-30) Özet olarak güneş hücresi çalışma prensibi 3 kritik basamaktan meydana gelir.

- Aktif tabaka tarafından foton absorpsiyonu ve eksiton oluşumu
- Fotoindükleme ile yük ayrımı (eksitonların ayrımı) ve donör-akseptör arayüzeyinde hareketli taşıyıcılar üretmek
- Yük taşıma sisteminde elektronların ayrı ayrı düfüzlenmesi ve yüklerin toplanması



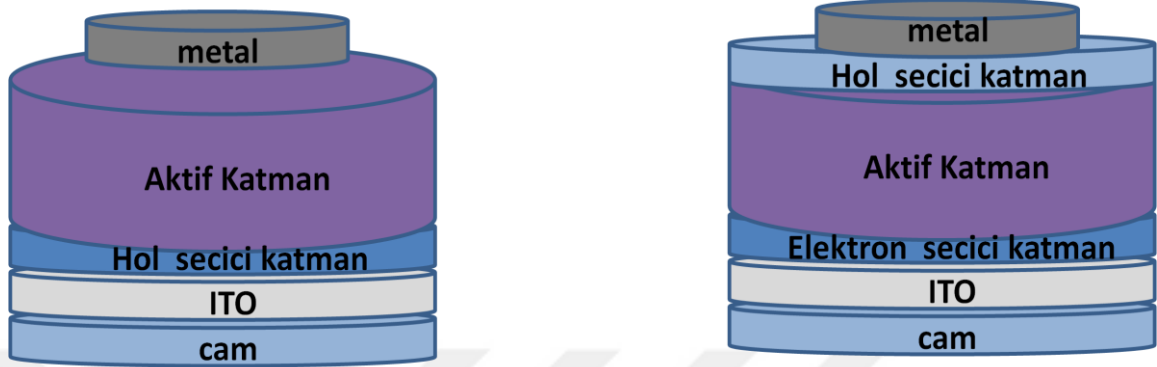
Şekil.17 Organik Güneş Hücrelerinin Çalışma Prensibi

7.3. Yığın Heteroeklem Organik Güneş Hücresi Fabrikasyonu

Heteroeklem organik güneş hücrelerinin fabrikasyonunda 2 tür aygıt şeklinin olduğu görülmektedir. İlk olarak geleneksel aygıt türü görülürken bir diğeri de geleneksel olarak bilinen organik güneş hücresi aygıtının tersi şeklinde dizayn edilmektedir. Şekil 18 geleneksel ve invert heteroeklem organik güneş hücrelerinin fabrikasyon yapısı görülmektedir.

Geleneksel organik güneş hücresi aygıt fabrikasyonunda ITO/ hol transfer katmanı/aktif katman/ metal şeklinde hazırlanarak uygulamaya hazır hale getirilir. ITO yüzeyine kaplanmış olan, hol transfer katmanı olarak geleneksel olarak PEDOT: PSS kullanılmakla beraber, aktif tabaka düşük iş fonksiyonuna sahip metal (Ca/Al ve LiF/Al) ile bu fabrikasyonda anot görevini üstlenen ITO arasına sandviç modellemesi ile dizayn edilir. Fakat düşük iş fonksiyonuna sahip metallerin (Ca ve Al) oksidasyona yatkınlığından dolayı bu dizaynın temel problemi kararlılıktır. Bu yüzden invert heteroeklem organik güneş hücrelerinin fabrikasyon şekli bu problemin üstesinden gelenebilmek için geliştirilmiştir. İvert fabrikasyon şekli, elektrotların polaritesi geleneksel heteroeklem organik güneş hücrelerinin fabrikasyon yapısı ile karşılaştırıldığında ters çevrilmiş olduğu görülmektedir. Geleneksel yapının aksine fabrikasyon yapısı ITO/ elektron transfer katmanı/aktif katman /hol transfer katmanı/metal olarak dizayn edilmiştir. ZnO veya TiO_x elektron seçiciliğini artırmak

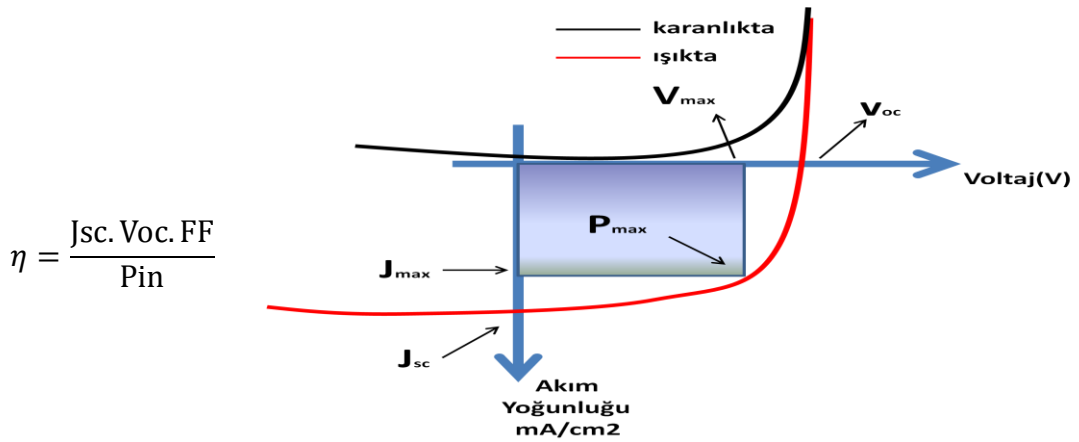
için ITO ve aktif katman arasında bir elektron transfer katmanı olarak kullanıldı. Hâlbuki MoO_x hol seciciliğini artırmak için aktif katman ile metal arasında hol transfer katmanı ve elektron görevini üstlenmesi daha makul bir yaklaşım olduğu daha sonraki çalışmalarda anlaşılmıştır [23-25].



Şekil.18 Yığın Heteroeklem Organik Güneş Hücresi Aygıtlarının Morfolojisi

7.4. Organik Güneş Hücrelerinin Karakterizasyonu

Organik güneş hücreleri genel olarak AM 1,5 G güneş similatörünün aydınlatması üzerinden karakterize edilmektedir. Organik güneş hücrelerinde güç dönüştürme verimi (PCE) açık devre voltajı (V_{oc}), kısa devre akımı (J_{sc}) ve Fi faktör (FF) olarak isimlendirilen parametreler tarafından tespit edilir. Şekil 19 verilen eşitlikte yukarıda belirttiğimiz parametreler yerine konulmak suretiyle organik bir güneş hücresine ait güç dönüşüm verimi hesaplanabilir [24,25].



Şekil.19 Güç Dönüştürme Verim Hesabı

7.4.1. Açık Devre Voltajı (V_{oc})

Açık devre voltajı (V_{oc}) akımın sıfır olduğu zaman güneş hücresi tarafından maksimum iletilen voltaj olarak tarif edilmektedir.(35) Çeşitli çalışmalarda açık devre voltajını etkileyen etmenler üzerine yoğunlaşmıştır. Bunların içinde en çok önem arz eden çalışmaların başında Brabec ve arkadaşları tarafından yapılmış çalışmadır.(36,37) Bu çalışmada 2.87 eV Ca ve 4.28 eV Au çeşitli iş fonksiyonları ile farklı metallerin etkileri incelenmiştir. Bu güneş hücresi fabrikasyon esnasında donör ünitesi olarak poli(2-metoksi-5-(3',7'-dimetiloktiloksi)-1,4-fenilenvinil) (MDMO-PPV) ve akseptör ünitesi olarak floren türevleri kullanılmıştır. Burada katodun iş fonksiyonunun yerine akseptörün LUMO enerji seviyesi kullanılarak açık devre voltajının bulunduğu belirtildi. Benzer bir çalışmada Scharber ve arkadaşları tarafından gerçekleştirildi. Bu çalışmada farklı HOMO enerji seviyeleri ile farklı donör birimlerinin etkileri incelenerek donör birimlerinin HOMO enerji seviyeleri ile etkileşiminde aşağıdaki eşitlik türetilerek açık devre voltajının tespit edilebileceği anlaşıldı [26,27].

$$V_{oc} = 1/q \cdot (| E_{HOMO,D} | - | E_{LUMO,A} |) - 0.3V$$

q : elementel yük

$E_{HOMO,D}$: donörün HOMO enerji seviyesi

$E_{LUMO,A}$: Akseptörün LUMO enerji seviyesi

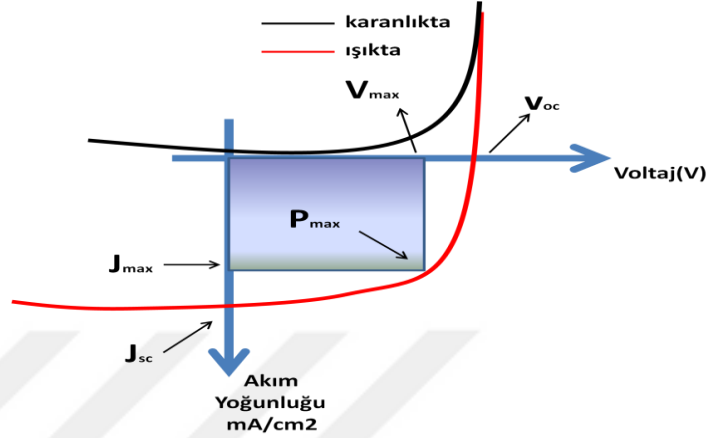
7.4.2. Kısa-Devre Akımı (J_{sc})

Kısa-devre akımı (j_{sc}), yeterli miktarda foton absorplandığı, yük transfer hareketi ve yük ayırılımasının son derece iyi olduğunda $V_{oc} = 0$. j_{sc} eşitliğinden tespit edilir.[27]

7.4.3. Dolum (Fill) Faktörü (FF)

Fi faktör (FF) organik güneş hücresi aygıtına gelen gücün maksimum güçlere oranı ile tayin edilir. Aşağıdaki şekilde Fi faktörünü veren eşitlik yer almaktadır.

$$FF = \frac{J_{\max} \cdot V_{\max}}{J_{sc} \cdot V_{oc}}$$

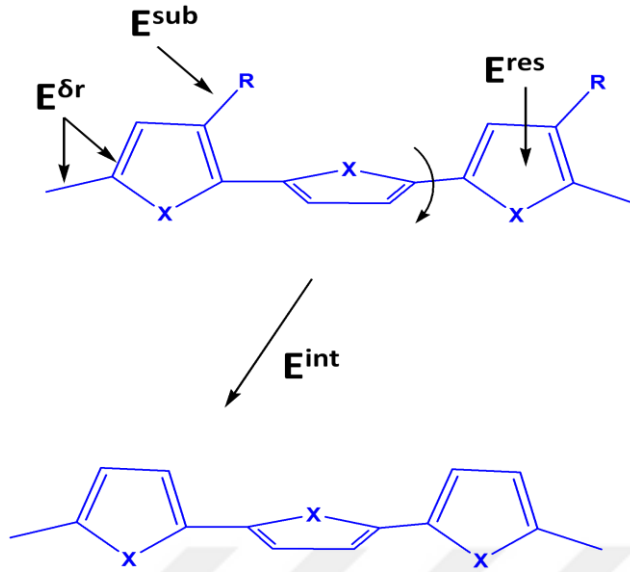


Şekil.20 Dolum Faktörü Hesabı

Fi faktör (FF), paralel direnç (Rsh) ve seri bağlı direçler (Rs) belirlenmektedir. Seri bağlı direçlerin (Rs) etkilerivoltaj uygulanma suretiyle tespit edilirler [27,28].

7.5. Yasak Band Aralığı

Band gap (E_g) HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasındaki fark olarak tanımlanır. Konjige polimerlerin optik ve elektrokimyasal özellikleri band gapden büyük ölçüde etkilenmektedir. Bu yüzde yasak band aralığı istenilen düzeye ayarlayabilmek için bir çok çalışma gerçekleştirilmektedir. Bu çalışmalar konjige polimerlerin band gapinin 5 parametreye bağlı olduğunu göstermektedir. Bunlar bağ uzunluğunun değişimi ($E^{\delta r}$), interranüler rotasyonlar (E^{θ}), aromatik rezonans enerjisi (E^{res}), yerdeğiştirme etkisi (E^{sub}) ve intermoleküler etkileşimi (E^{int}) bu parametreler şekil 20'de gösterilmiştir [29,30].



Şekil.21 Yasak Band Aralığını Etkileyen Faktörler

Poliaromatik sistemler çift ve tek bağların konjigasyon rezonans sistemi üzerine yoğunlaşarak bunların içeriği ile ilgilenmektedir. Pi elektronlarının delokalizasyonu tekli bağların çiftli bağlara çiftli bağların tekli bağlara dönüşmesi ile izah edilir. Bu yüzden poliaromatik konjige sistemler iki tane nondejanere enerji seviyesi içermektedir.[31] Bu enerji seviyeleri aromatik ve quinoid olarak isimlendirilirler. Aromatik form enerji olarak daha kararlı iken quinoid form daha kararsız olduğu bilinmektedir. Quinoid form aromatik kararlılık sayesinde daha düşük enerji sahiptir. Buna rağmen aromatik formla kıyaslandığında daha düşük band aralığına sahiptir.(45) Bu yüzden poliaromatik sistemlerin quinoid formu düşük enerji seviyesinde baskın ise bu sistemin daha düşük band aralığına sahip olacağı ön görülür. Bu durum bağ uzunluğu değişimi ile açıklanır. Çiftli bağlar ile tekli bağlar arasındaki bağ uzunluğu farkı bağ uzunluk değişimi olarak tanımlanmaktadır. Yanı sıra Bağ uzunluk değişimi ($E^{\delta r}$), aromatik rezonans enerji ile tamamen bağlıdır buda pi elektronlarının delokilazsonu (E^{res}) için gerekli olan enerji olarak tanımlanır. Daha az aromatik olan bileşikler quinoid forma ve düşük band gape sahip olmaya meillidir. Örneğin benzenin aromatik rezonans kararlılık enerjisi (1.56 eV) tiyofen'inkinden (1.26 eV) büyüktür. Bu yüzden tiyofen quinoid forma daha kolay geçebilir. Bu yüzden politiyofenin band gapi daha düşüktür. Benzen ve tiyofenin birleştirilmesi sonucu oluşturulan poli-izotiyonaftalin (1

eV) daha düşük band gapa sahip oldu tespit edilmiştir. Bu yapının benzen ve tiyofene oranla quinoid forma daha kolay adepte olduğu gözlemlenmiştir [25,26].

Polimer zincirinin sterik ve elektronik etkilerinin kontrolü yapısal düzenlemeler ile mümkündür. Buda interranüler rotasyonlar (E^0) üzerinde etkiye sahiptir. interranüler rotasyon (E^0) aromatik komşu birimler arasındaki tekli bağıdır ve π orbitallerinin etkileşimini engeller. Bu etkileşimi kontrol edebilmek için bir çok strateji geliştirilmiştir [29,30].

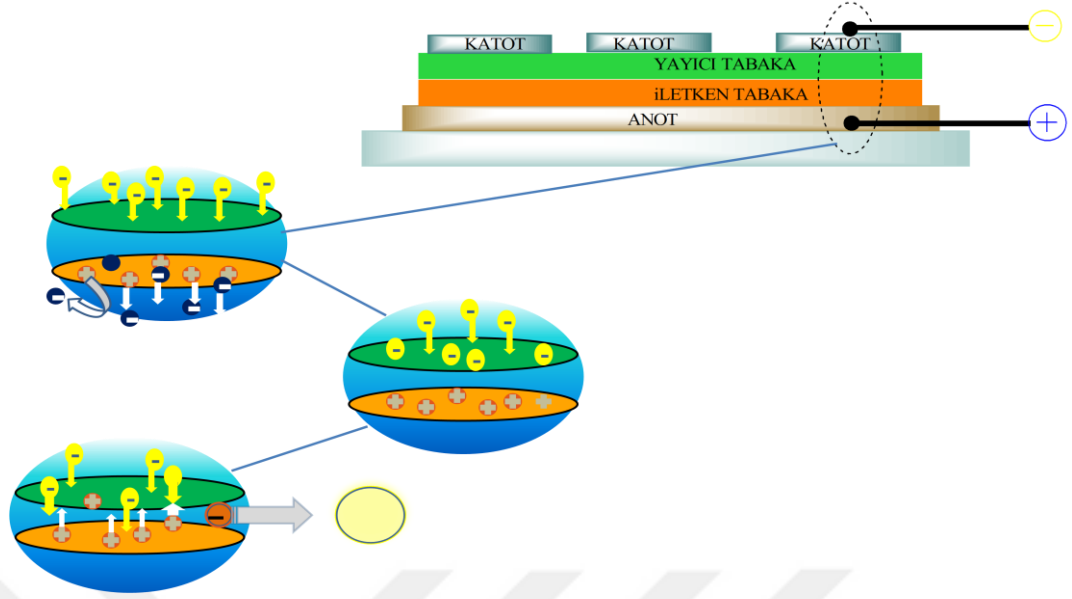
Ek olarak elektron çeken veya elektron verici gruplar polimerik sistemlerde HOMO-LUMO enerji seviyelerini düzenlemek ve band aralığını değiştirmek için kullanılabilir [29,24].

Genel olarak elektron verici gruplar yüksek HOMO enerji seviyesine sebep olurken elektron çekici guruplar düşük LUMO enerji seviyesine sebep olur.

7.6. Organik Işık Yayan Diyot (OLED)

OLED, iki elektrot arasına sandviç edilen organik tabakadan oluşur. Elektrotlar yardımıyla organik tabakaya elektrik uygulandığında elektrolüminesans ile görülebilir ışık meydana gelir. Elektrolüminesans dışarıdan voltaj verilerek ışığın emiliminin sağlanması demektir.

Bir OLED aydınlatma paneli, optik özellikleri sağlayan saydam bir tabaka ile başlar. Bu tabakayı, anot olarak kullanılan şeffaf ve iletken bir tabaka izler. Organik katmanlar çok ince tabakalar halinde anot üzerine uygulanır. İkinci bir metal elektrot olan katot devreyi tamamlar. Organik katmanların seçimi yayılan ışık dalga boyunu yani rengini belirler. Bu yapısal durumu itibari ile OLED'ler geniş alan ışık kaynağı (panel) olarak idealdir, yüzeylere geniş alanlar boyunca uygulanabilirler.



Şekil.22 Organik Işık Yayan Diyot Çalışma Mekanizması

OLED/PLED'leri diğer malzemelere göre tercih edilir kılan birçok özellik bulunmaktadır. Öncelikle inorganik benzerlerine göre üretim maliyetleri düşüktür. Çözülebilir olmaları sayesinde, konjüge polimerleri yapılarında kullanan PLED'ler inorganik benzerlerinin aksine esnek yüzeylere rahatlıkla uygulanabilir. Bu sayede hafif ve katlanabilir yapılara olanak sağlarlar. Ekran uygulamaları düşünüldüğünde, polimerik ışık yayan diyotlar, likit kristal görüntü cihazı(LCD) teknolojisine göre daha avantajlı bir teknoloji olacaktır. Çünkü tepki süreleri LCD cihazlarda milisaniyeler mertebesindeyken, bu değer PLED'ler için mikrosaniyelerle ifade edilmektedir. Görüntü teknolojisi düşünüldüğünde herhangi bir arka aydınlatma (back lighting) ihtiyaç duyulmayacağından PLED'ler daha gerçekçi ve daha canlı bir görüntü sağlamaktadırlar. Görüldüğü gibi her alanda inorganik benzerlerine oranla birçok avantaja sahip olan PLED'ler geleceğin teknolojisini oluşturmaktadır.

8 MATERYAL VE METHOD

Tüm kimyasal ve reaksiyon malzemeleri ticari kaynaklardan teymin edilmek ve saflaştırmak suretiyle kullanıldı. Tetrahidrofuran (THF), Toluen ve Trietil amin metalik sodyum ve benzo fenon üzerinden destilasyon sisteminde kurutuldu. Monomerlerin saflaştırılması kolon kromatografisi tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. Reaksiyon takibi TLC kullanılmak suretiyle gerçekleştirildi. Monomerlere ve polimerlere ait yapı aydınlatılması döteryumlanmış kloroform ve dimetilsülfoksit çözücülerinde çözülerek trimetilsilan referans olarak Bruker Spectrospin Avance DPX-400 markasına sahip nükleon fayer manyetik rezonans (NMR) spektrofotometresi ile yapılmıştır. Monomerlerin moleküler ağırlığını tespit etmek için Waters SYNAPT MS sistemi ile yapılmıştır. Polimerlerin sentezinde bakır katalizli klik reaksiyonundan yararlanılmıştır. Polimerlerin saflaştırılmasında sokset sistemi kullanılmıştır. Monomerlerin ve polimerlerin redoks davranışları ve elektrokimyasal özellikleri 3 elektrotlu Voltalab 50 potansiyast kullanılarak tespit edildi. çalışma elektrodu olarak ITO-lam üzerine kaplama yapılmak suretiyle, karşıt elektrot olarak Pt tel ve sahte referans elektrodu olarak Ag tel kullanıldı (kalibrasyon Fc/Fc^+). Siklik voltagram (CV) asetonitrilde hazırlanmış 0.1 M tetrabutylamonyum heksaflorofosfin ($TBAF_6$) çözeltilisinde gerçekleştirildi. HOMO ve LUMO enerji seviyelerinin her ikisinde -4.8 eV veya 4.75 eV değerinde standart hidrojen elektrotu tarafından hesaplandı. Elektrokimyasal band gap HOMO ve LUMO enerji seviyeleri kullanılarak tespit edildi. Polimerlerin ve monomerlerin spektroeletrokimyasal ve optik çalışmaları Varian Carry 500 UV-Vis spektrofotometresi ile tespit edildi. Polimerlerin moleküler ağırlığı Jel Geçirgenlik Kromatografisi (Polymer Laboratories PL-GPC 220) ile THF hareketli fazı ve polistiren standartları referans alınarak tespit edildi.

8.1 Jel Geçirgenlik Kromatografisi

Polimerler hayatımızı kolaylaştıran mükemmel tasarımlardır. Kullanım alanına göre polimerler bir çok özellikte dizayn edilebilir. Esnekliği mukamevet gücü kırılgenliği gibi bir çok özelliği açısından önem arz etmektedir. Bunların tayininde polimere ait

kimyasal dizaynı, kullanılan monomer, polimerin saflığı ön plandadır. Bir polimerin istenilen mukamevete veya kırılma özelliği için önemli bir etken de polimerin moleküler ağırlıdır. Polimerlerin moleküler ağırlıklarının tespit edildi cihaz jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) olarak isimlendirilmiştir.

GPC’de moleküler ağırlık tayini içi gözenekli porlardan oluşan kolonlardan moleküllerin geçme hızına bağlı olarak tayin edilmektedir. Küçük moleküler veya oligomer yapıları gözenekli kolonun çeperlerindeki boşluklara tutunur iken moleküler ağırlığı büyük olan yapılar hızlıca kolondan geçmektedir. Daha önceden genellikle stiren polimerleriyle kalibre edilmiş cihaz gelen polimerlerin moleküler ağırlıklarını dedöktör yardımı ile mukayese ederek sunucuya gönderir.

8.2 Siklik Voltametri (CV)

Siklik voltametri HOMO ve LUMO enerji seviyelerinin yanı sıra elektro aktif türlerin redoks davranışlarını inceleyen çok yönlü bir alettir. Bir potansiyel uygulandığında fonksiyon olarak akım değişimi CV çalışmalarında ölçülür. CV çalışmalarında referans (Ag), çalışma (ITO) ve yalancı elektrot isimlerine sahip 3 elektrotlu sistemler ile çalışılır. Çalışma elektrotu elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği elektrotur.

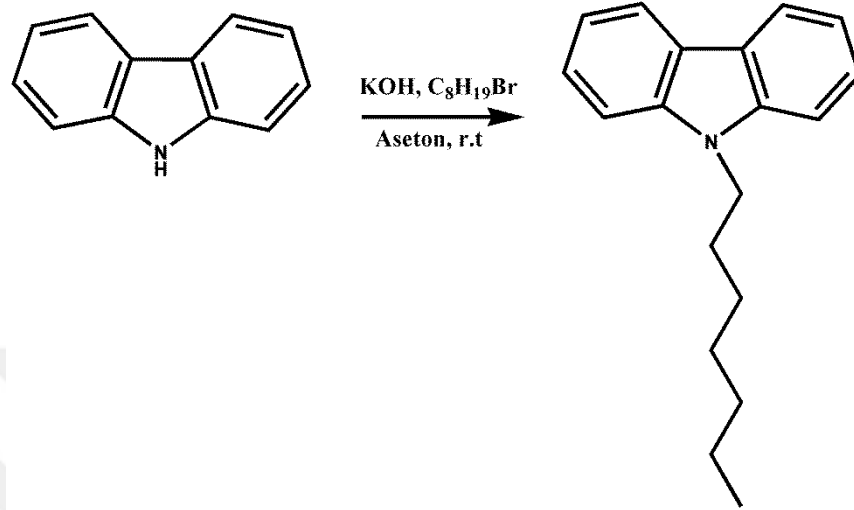
CV deneylerinde elektro kimyasal reaksiyon çalışma elektrodunun yüzeyinde çözelti halineki elektroaktif türlerin düfizlenmesi ile gerçekleşir. sonra elektrokimyasal reaksiyon eer ürün çözünebilir ise çözelti geri düfizlenir. şekil 23’de siklik voltmetri cihazı gösterilmiştir.



Şekil.23 Sıklık Voltmetri

8.3 Sentez Prosedürleri

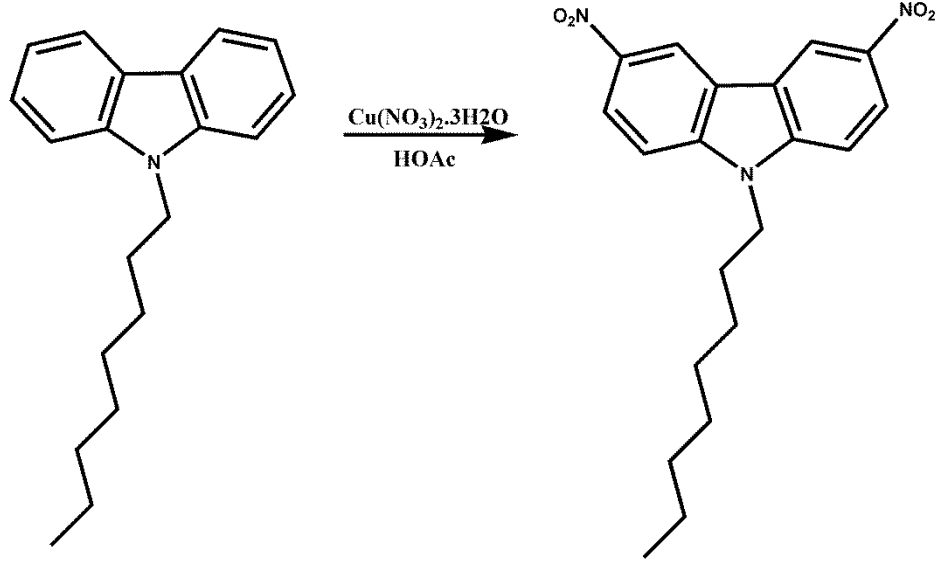
8.3.1. Butil-9H-Karbazol Sentezi



Şekil.24 Butil-9H-Karbazol Sentezi

2 boyunlu 250mL'lik bir balonda 3,34 g (0,02 mol) karbazol tartılarak 100 mL DMF' de çözüldü. Üzerine 6,72 g (0,12 mol) KOH havanda ezildikten sonra ilave edildi. 1-bromobütanın 5 mL si (0,03 mol) basınçlı silindir ayırma hunisine konularak 2 boyunlu balonun bir boynuna takıldı. Balonun diğer kısmına geri soğutucu takılarak düzenek tamamlandı. Magnetik karıştırıcı yardımı ile sistem karıştırılırken balona yavaşça alkil halojenür eklendi ve 55 °C' de 12 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon karışımı 300 mL buzlu saf suda çöktürüldü. Beyaz-sarı süte benzer bir karışım elde edildi. Beyaz çökeleğin yavaş yavaş dibe çöktüğü gözlemlendi. Çökmenin tamamen gerçekleşmesi için bir gece buzdolabında bekletildi. Çökelek bir Gouch hunisi yardımıyla süzülükten sonra etanolde kristallendirildi. Beyaz iğne tipi kristaller elde edildi. Verim; 2,717 g (% 81,37). Analizler Ek Şekil 1-2. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ= 8.13 (d, 2H, j=1.5), 7.56 (d, 2H, j=8.8), 7.45 (t 2H, j=8.8), 7.2 (d, 2H, j=8.7), 4.34 (t, 2H, j=7.2)1.75 (p,2H), 1.25 (s, 2H), 0.84 (t, 3H, j=6,9) ppm. ¹³C NMR (150 MHz, DMSO-*d*6): δ= 140.50, 126.10, 122.51, 120.70, 119.05, 109.65, 42.43, 31.16, 20.28, 14.16 ppm.FT-IR: 3050.87 (aromatik CH), 2922.70 (alifatik CH), 1900(overton) cm⁻¹

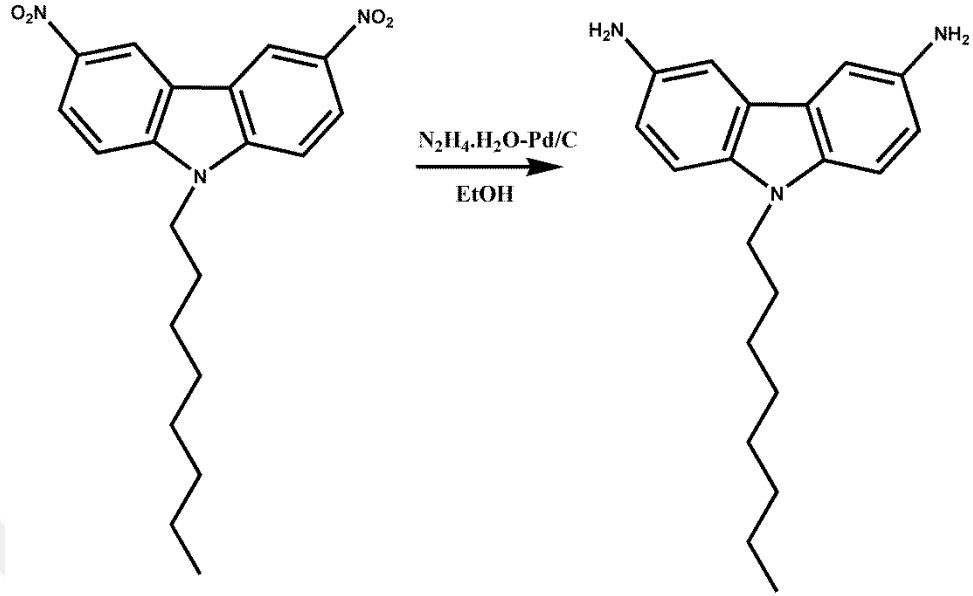
8.3.2. 9-Butil-3,6 Dinitro 9H-Karbazol



Şekil. 25 9-Butil-3,6 Dinitro 9H-Karbazol Sentezi

31 mmol (7.5 g) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ oda sıcaklığında 40 mL asetik anhidrit ve 20 mL asetik asit karışımına eklenerek 10 dakika karıştırıldı ve 28.6 mmol (8 g) 9-butil-9H-karbazol bu çözeltiliye yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyon balonuna 5 dakika sonra 12 mL asetik asit ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 45 dakika daha karıştırıldı. 500 mL saf su içine döküldü. Sarı renkli çökelek filtre kağıdı ile süzülerek (3x60) su ile yıkandı ve 60°C 'de vakumda kurutuldu. Verim 6,58 g (%87,61). Analizler Ek Şekil 3-4. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 9.60 (d,2H, J =1.6), 8.47 (dd, 2H, J_1 =1.7, J_2 =9), 7.55 (d, 2H, J =9), 4.40 (t, 2H, J =7.2), 1.90 (t,2H, J =6.9), 1,30 (m,4H) 0,86 (t, 3H, j =6.8) ppm. ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ =144.68, 141.91, 123.00, 122.52, 117.75, 109.57, 44.22, 31.68, 29.06, 27.18, 22.55, 14.01 ppm. FT-IR: 3094.65 (aromatik CH), 2921.49 (alifatik CH), 1900 (overton) cm^{-1} $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_4$ Elementel analiz teorik:C, 65.03; H, 6.28; N, 11.37; O, 17.32 deneysel:C:64,84 H:6,47 N:10,90

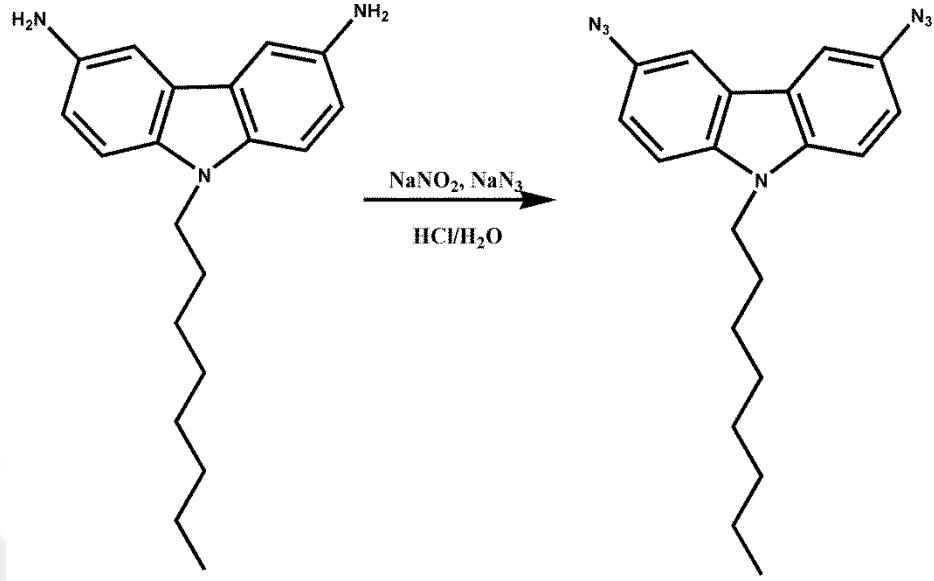
8.3.3. 9-Butil-3,6 Diamino 9H-Karbazol



Şekil.26 9-Butil-3,6 Diamino 9H-Karbazol Sentezi

100 mL iki boyunlu bir balona; 8,44 mmol (3g) 9-butil-3,6 dinitro 9H-karbazol, 0,27 g Pd/C (%10) ve 50 mL etanol ilave edildikten sonra magnetik karıştırıcı ile karıştırılıp ısıtıldı. Kaynama sıcaklığına ulaştığında 40 mmol (10,27 g) hidrazin monohidrat damla damla ilave edildi. Sistem 8 saat boyunca geri soğutucu ile kaynatıldıktan sonra oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Pd/C süzülerek uzaklaştırıldı. Çözücü döner-buharlaştırıcıda uçurulduktan sonra ham ürün toluen ile kristallendirildi. Verim 2,00 g (% 52,03) Analizler Ek Şekil 5-6. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ =7.32 (d, 2H $J=2,2$), 7.15 (d, 2H, $j=8.5$), 6.87 (dd, 2H, $J_1=2.2$, $J_2=8.5$), 4.15 (t, 2H, $j=7.2$), 3.57 (s, 4H), 1.78 (m 4H), 1.22 (m, 4H), 1.86 (t, 3H, $j=6.5$) ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ =138.10, 135.74, 115.63, 109.13, 106.29, 58.47, 43.15, 31.77, 29.16, 27.30, 18.40, 14.03 ppm. FT-IR: 3300-3100 (amin) 3090 (aromatik CH), 2918.69 (alifatik CH), 1900 (overton) cm^{-1} . $C_{20}H_{27}N_3$ Elementel analiz teorik: C, 77.63; H, 8.79; N, 13.58 deneysel: C:74,74 H:8,49 N:13,63

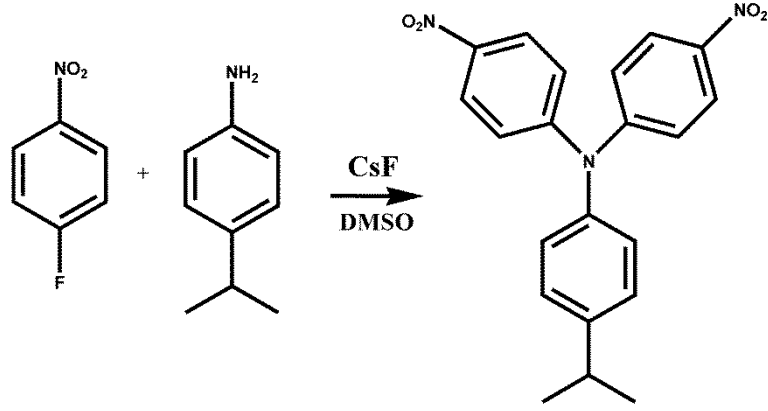
8.3.4. 9-Butil-3,6 Diazido 9H-Karbazol



Şekil.27 9-Butil-3,6 Diazido 9H-Karbazol Sentezi

1.2 g (4.73 mmol) 9-butil-3,6 diamino 9H-karbazol iki boyunlu bir balona alındı ve üzerine 0,98 g (14,2 mmol) NaNO₂, 50 mL diklorometan ve 20 mL su ilave edildi. Sistem 0 °C'de 10 dakika süre ile karıştırıldı. Karışıma 6,84 mL derişik HCl ilave edilerek 30 dakika daha aynı sıcaklıkta karıştırıldı. Reaksiyon balonuna 10 mL suda çözülmüş 14,2 mmol(0,92 g) NaN₃ ilave edilerek iki saat boyunca karıştırılmaya devam edildi. Balon içine 20 mL dikoloro metan ilave edilerek su(5x60) ile yıkandı. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Etil asetat/Hekzan(1:1) çözücü sistemi kullanılarak silikajel kolon ile saflaştırıldı Analizler Ek Şekil 7-8. Verim 0,84 g (%71,47) ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ=7.68 (d, 2H J=2.0), 7.34 (d, 2H, j=8.7), 7,14 (dd, 2H, J₁=2.1, J₂=8,7), 4.24 (t, 2H, j=7.15), 1.84 (m 4H),1.30 (m,4H), 0,85 (t, 3H, j=6.5) ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): δ=138.58, 131.32, 122.89, 117.92, 110.45, 110,02, 43.43, 31.75, 29,14, 28,98, 27.25, 22.59, 14.05 ppm. FT-IR: 3053.18 (aromatik CH), 2921.82 (alifatik CH), 2094.69(azid N₃) 1923.41 (overton) cm⁻¹C₂₀H₂₃N₇ Elementel analiz teorik:C, 66.46; H, 6.41; N, 27.13 deneysel:C:67,10 H:6,48 N:23,0

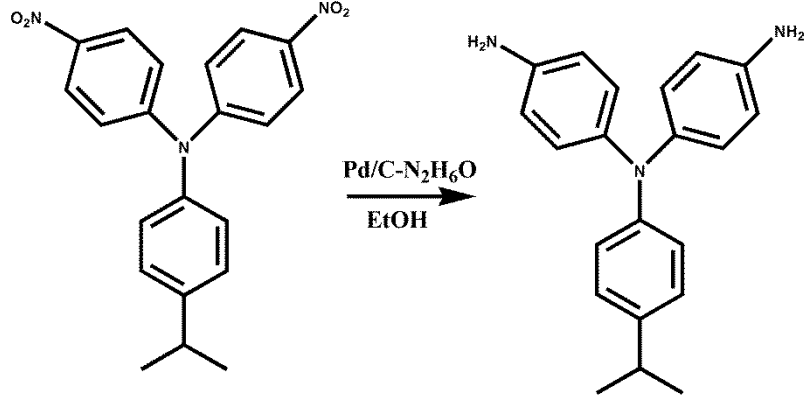
8.3.5. 4-İzopropil-N,N-Bis(4-Nitrofenil)Anilin



Şekil.28 4-İzopropil-N,N-Bis(4-Nitrofenil)Anilin Sentezi

Üç boyunlu 250 mL'lik cam bir balona; 4-hegzil anilin (7.96 g 45 mmol), 4-fluronitrobenzen (12.69 g 90 mmol) ve sezyum florür (13,12 g 90 mmol) 50 mL DMSO de çözülerek argon atmosferinde 110 °C' de 12 saat boyunca karıştırıldı. Balon ve muhteviyatı oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra 400 mL etilalkol içinde çöktürüldü. Sarı renkteki çökelek Gouch hunisi yardımıyla süzülerek vakumda kurutuldu ve asetik asit ile kristallendirildi. Verim 27,2 g (%79,6). Analizler Ek Şekil 11-12. ^{161}H NMR (400 MHz CDCl_3): δ = 8.17 (d 4H, J=9.1), 7.32 (d-d 4H , $J_1=12.76$, $J=4.3$), 7.17 (d 2H J=9.1),7.08 (d, 2H, J=8.4), 2.95 (m 1H), 1.3 (d 6H, j=6.9) ppm. (150 MHz, DMSO-*d*6): δ = 152.13, 142.44, 142.34,142.12, 130.85, 127.81, 126.01, 122.64, 35.16, 31.55, 31.23, 28.93, 14.40 ppm FT-IR: 3105.25 (aromatik CH), 2958.32 (alifatik CH), 1900 (overton) Cm^{-1} $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4$ Elementel analiz teorik:C, 66.83; H, 5.07; N, 11.13; O, 16.96 deneysel:C:64,96 H:5,01 N:10,91

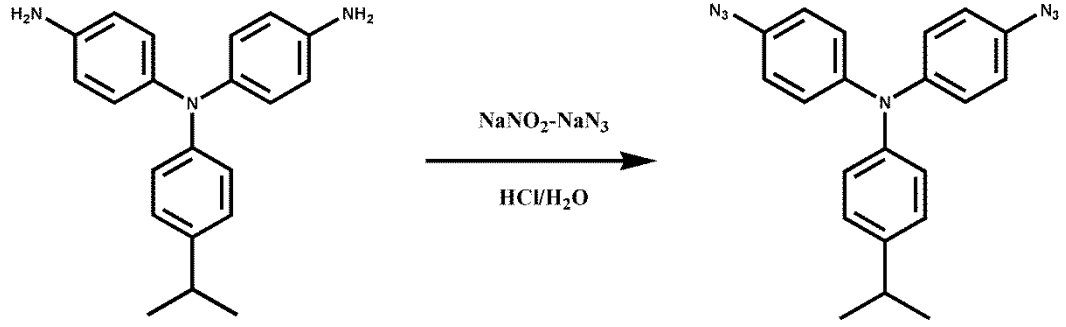
8.3.6. 4-İzopropil-N,N-Bis(4-Aminofenil)Anilin



Şekil.29 4-İzopropil-N,N-Bis(4-Aminofenil)Anilin Sentezi

İki boyunlu 250 mL'lik cam bir balona 15,2 mmol (1.97 g) 4-hegzil-N,N-bis(4-nitrofenil)anilin ve 0,1 g Pd/C (%10) konularak üzerine 80 mL EtOH ilave edildi. Balon ve muhteviyatı kaynama sıcaklığına kadar ısıtıldıktan sonra 40 mmol (1,53g) hidrazinmonohidratın 20 mL etil alkol içindeki çözeltisi damla damla ilave edildi ve 18 saat süre ile geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Pd/C(%10) süzgeç kâğıdı yardımı ile süzülerek alındı. Çözücü döner-buharlaştırıcıda vakum altında uçuruldu. EtOAc/Hekzan(1:1) Çözücüsü kullanılarak silikajel kolonda saflaştırıldı. Verim 0,81 g (%48). Analizler Ek Şekil 13-14. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ= 7.0 (d 4H, j=8.5), 6.92 (d 4H, j=8,6), 6.82 (d 4H j=8.6) 6.6(d, 2H, J=8.6), 3.5(s 4H), 2.8 (m 1H), 1.2 (d 6H, j=6,9 (150 MHz, DMSO-*d*₆): δ= 146.86, 141.97, 140.39, 136.90, 126.67, 126.46, 120.30, 116.09, 33.27, 24.17 ppm. FT-IR: :3308-3201 (N-H) 3025 (aromatik CH), 2955.54 (alifatik CH), 1900 (overton) Cm⁻¹ C₂₁H₁₃N₃ Elementel analiz teorik:C, 79.46; H, 7.30; N, 13.24 deneysel:C:78,01 H:7,10 N:13,25

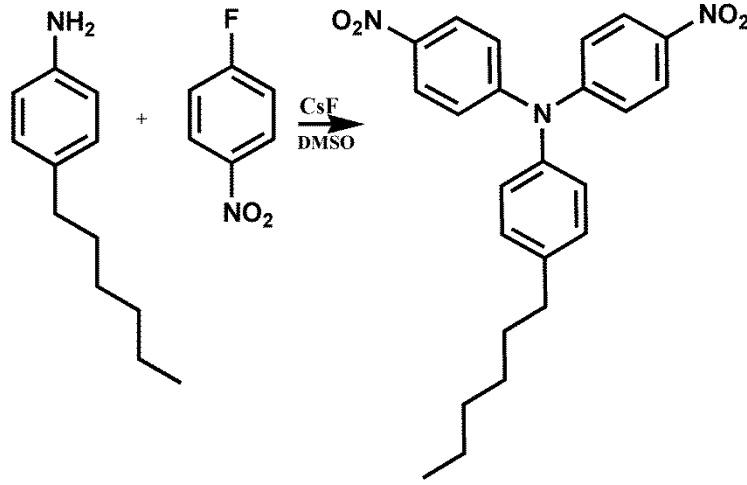
8.3.7. 4-İzopropil-N,N-Bis(4-Azidofenil)Anilin



Şekil.30 4-İzopropil-N,N-Bis(4-Azidofenil)Anilin Sentezi

Hacmi 250 mL olan İki boyunlu bir balona; 1,57 mmol (0,5 g) 4-hekzil-N,N-bis(4-aminofenil)anilin ve 4,7 mmol (0,33 g) NaNO₂ konuldu. Balon içine 40 mL diklorometan ve 10 mL su ilave edilerek 0 °C'de 10 dakika boyunca karıştırıldıktan sonra 4,18 mL derişik HCl ilave edildi. Sistem 30 dakika daha manyetik karıştırıcı yardımı ile karıştırıldıktan sonra 10 mL suda çözülmüş 4,7mmol (0,3 g) NaN₃ ilave edildi. Balon muhteviyatı iki saat boyunca karıştırıldıktan sonra üzerine 20 mL diklorometan ilave edilerek (3x60mL) su ile yıkandı. Çözücü döner-buharlaştırıcıda uçuruldu. EtOAc/Hekzan(1:3) karışımı kullanılarak silikajel kolonda saflaştırıldı. Verim 0,285 g(%67,53). Analizler Ek Şekil 15. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ= 7.1 (d 4H, j=8.5), 7.03 (d 4H, j=8,8), 6.96 (d 4H j=8.5) 6.86 (d, 2H, J=8.8), 3.5(s 4H), 2.86 (m 1H), 1.23 (dd 6H, J₁=6,9 J₂=4.3) (150 MHz, CDCl₃): δ= 127.36, 125.17, 124.93, 124.17, 124.07, 119.88, 38.65, 24.17 ppm. FT-IR:3030.75 (aromatik CH), 2957.01 (alifatik CH), 2117.456 (azid N₃) 1900 (overton) cm⁻¹.C₂₁H₁₉N₇ Elementel analiz teorik:C, 68.28; H, 5.18; N, 26.54 deneysel:C:70,58 H:5,31 N:14,28

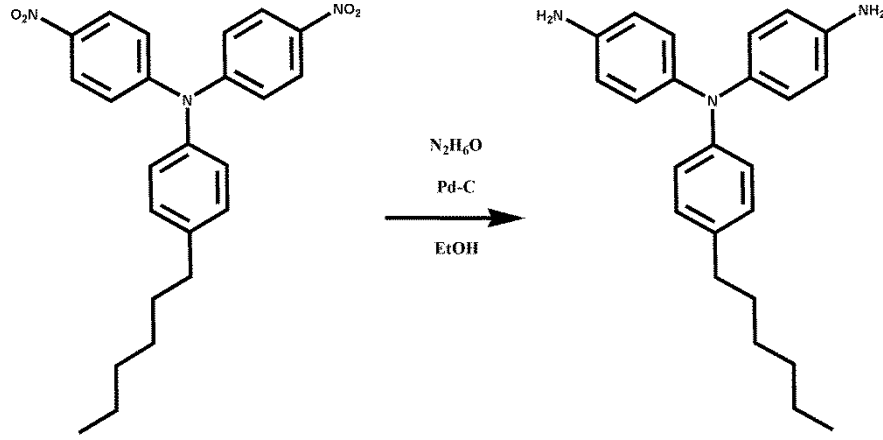
8.3.8. 4-Hegzil-N,N-Bis(4-Nitrofenil)Anilin Sentezi



Şekil.31 4-Hegzil-N,N-Bis(4-Nitrofenil)Anilin Sentezi

250 mL bir balona 7,96 g (45 mmol) 4 hegzil anilin 12,69 g (90 mmol) 4-fluro anilin ve 13,12 g (90 mmol) sezyum flörür alınarak 40 mL DMSO'da çözüldü. Geri soğutma sistemi altında Shlenck vakum hattı sisteminde 110 °C'de 12 saat karıştırıldı. Reaksiyon balonu oda sıcaklığına soğutularak ve 400 mL 0-4 °C etanol içerisine dökülerek -16 °C'de çökmesi beklendi. Çöken ürün 3 nolu gözenek genişliğine sahip krozede süzülerek bol etanol ile yıkandı. Vakum etüvünde kurutularak asetik asitte kristallendirildi. Verim 17,27 g (%84.28). Analizler Ek Şekil 16-17.). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ= 8.14 (d, 4H, j=9.17), 7.42 (d, 4H j=7.97), 7.32 (d, 2H j=7.42), 7.14 (d, 2H, j=9.22), 3.71 (d, 2H, J=7.02), 3.71 (d 1.23 (t, 3H j=7.06) ppm. ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆): δ=151.91, 144.92, 142.82, 130.17, 127.52, 125.75, 122.66

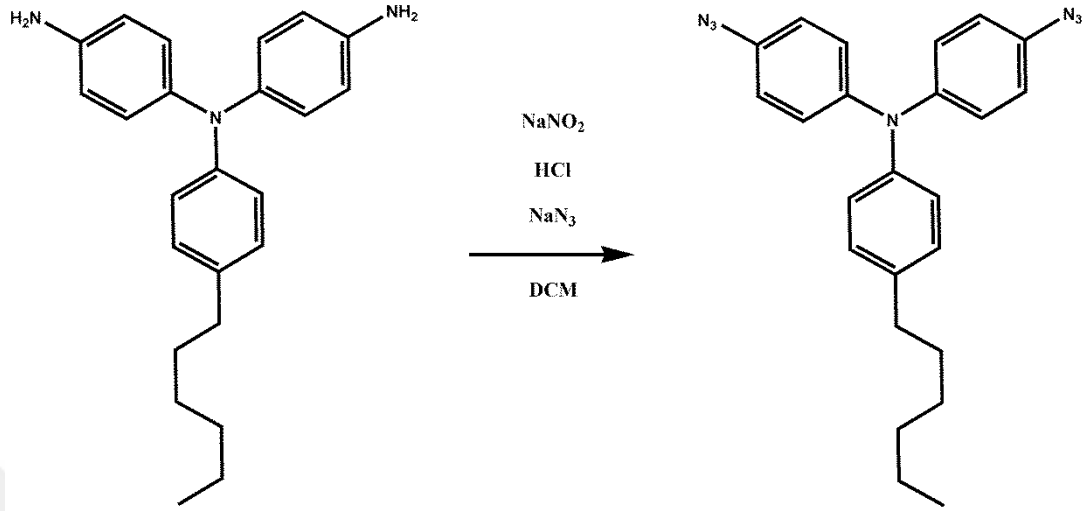
8.3.9. N-(4-Aminofenil)-N'-(4-Hegzilfenil)Benzen-1,4-Diamin Sentezi



Şekil.32 N-(4-Aminofenil)-N'-(4-Hegzilfenil)Benzen-1,4-Diamin Sentezi

12.37 g (27.8 mmol) 4-hekzil N,N bis(4-nitrofenil) anilin 250 ML'lik iki boyunlu cam bir balona alınarak üzerine 0.38 g %10 Pd-C ilave edildi. Reaksiyon balonuna 190 mL etil alkol ilave edilerek geri soğutma sistemi altında 120 °C'de homojen bir hale gelene kadar ısıtıldı. Kaynama sıcaklığına gelen reaksiyon balonuna %50-60 'lık 10 mL hidrazin monohidratın 20 mL etil alkoldeki çözeltisi basınçlı damlatma hunisi yardımıyla, iki saatlik bir zaman diliminde ilave edildi. Sistem 12 saat kaynama sıcaklığında geri soğutucu ile karıştırıldı. İnce tabaka kromatografisi(TLC) sistemi ile reaksiyon takip edildi ve oda sıcaklığına kadar soğutulularak adi süzgeç kağıdı yardımı ile süzüldü. Karışım 300 mL buzlu suda çöktürüldü. Karışım 3 nolu gözenek büyüklüğüne sahip krozede süzüldü ve vakum etüvünde 40 °C.' de kurutuldu. Verim: 8,9 g (%83). Analizler Ek Şekil 18-19. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.24 (d, 4H, j =8.50 Hz), 6.82(d, 4H, j =8.55Hz), 6.59(d, 4H, j =8.71Hz), 3.50 (s, 4H), 2.50 (t, 2H j =7.58), 1.60(m, 4H), 0.88 (t ,3H, j =6.74 Hz) ppm. ^{13}C NMR (150 MHz, $DMSO-d_6$): δ = 150-115 ppm aralığı aromatik karbon atomları, 40-10 ppm aralığı alifatik karbon aralığı. $C_{24}H_{29}N_3$ Elementel analiz teorik: C, 80.18; H, 8.13; N, 11.69 deneysel:C:78,58 H:7,88 N:11,71

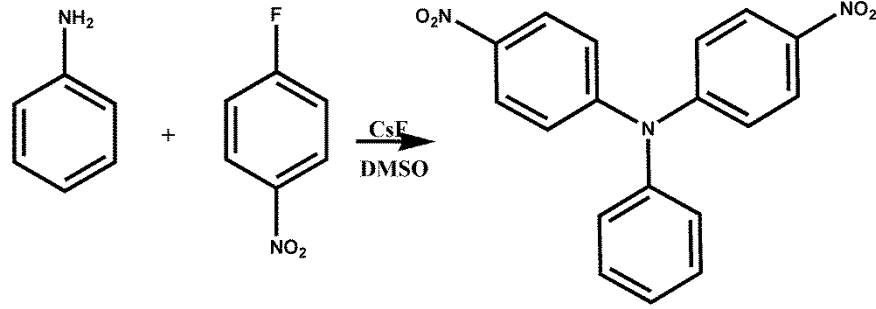
8.3.10. 4-Azido-N-(4-Azidofenil)-N-(4-Hegzilfenil)Anilin Sentezi



Şekil.33 4-Azido-N-(4-Azidofenil)-N-(4-Hegzilfenil)Anilin Sentezi

2,00 g (5.56 mmol) 4-hekzil N,N bis(4-nitrofenil) anilin 100 mL hacminde iki boyunlu bir balona konulup 40 mL diklormetanda çözüldükten sonra üzerine 15 mL suda çözülmüş 1.15 g (16.68 mmol) NaNO₂ eklendi. Balonun bir ağzı lastik mantar ile diğer ağzı ise lastik bir balon ile kapatılarak 0-5 °C'de yarım saat karıştırıldı. Bir iğne yardımı ile reaksiyon balonuna 2 mL %98'lik H₂SO₄ damla damla ilave edildi ve sarı renkli nitroz gazının oluşumu gözlemlendi. Lastik balona dolan nitroz gazı balona baskı yapmak suretiyle reaksiyon ortamına girmesi sağlandı. Daha sonra 1.08 g (16.68 mmol) NaN₃ 10 mL suda çözülerek damla damla bir iğne yardımı ile reaksiyon balonuna ilave edildi. Bundan sonra balon ve muhteviyatı 2 saat süre ile karıştırıldı. Karışım (5x25 mL) su ile yıkandı. Çözücü döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırılarak ürün kurutuldu. Verim: 1,0 g (%50,97) Analizler Ek Şekil 20-21. . ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ=7.10-6.60 ppm arası aromatik halkaya ait proton NMR pikleri 4-0 ppm arası alifatik proton pikleri ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ=148.14, 145.19, 137.91, 133.73, 129.51, 124.03, 120.14, 35.48, 31.83, 22.72, 14.25.C₂₄H₂₅N₇ Elementel analiz teorik: C, 70.05; H, 6.12; N, 23.83 deneysel:C:74,73 H:6,71 N:21,84

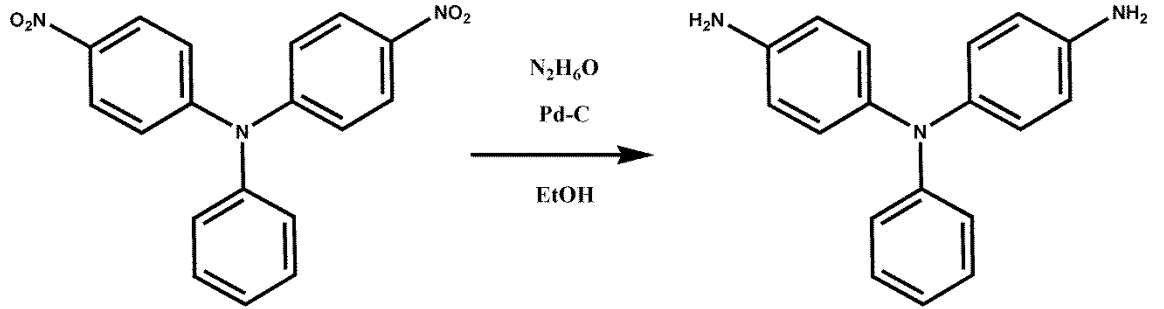
8.3.11. 4-Nitro-N-(4-Nitrofenil)-N-Fenilanilin Sentezi



Şekil.34 4-Nitro-N-(4-Nitrofenil)-N-Fenilanilin Sentezi

250 mL bir balona 8.2 g (88.05 mmol) anilin, 24.85 g (176.10 mmol) 4-floroanilin ve 26.75 g (176.10 mmol) sezyum flüorür alınarak 50 mL DMSO'da çözüldü. Balon geri soğutma sistemi altında Schlenck vakum hattına bağlandı ve inert(N₂) ortamda 110 °C'de 12 saat süre ile karıştırıldı. Balon ve muhteviyatı oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra elde edilen ürün soğuk etanol de çöktürüldü. Çöken ürün 3 nolu gözenek genişliğine sahip krozede süzülerek bol etanol ile yıkandı. Elde edilen 4-nitro-N-(4-nitrofenil)-N-fenilanilin vakum etüvünde kurutularak asetik asit ile kristallendirildi. Analizler Ek Şekil 9-10. Verim: 18.2 g (%56). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ= 8.13 (d, 4H, j=9.23), 7.42 (d, 4H j=8.10), 7.32 (d, 2H j=7.48), 7.18 (s,1H), 7.14 (d, 2H, j=9.16),3.71 (d, 2H, J=7.02), 3.71 (d 1.23 (t, 3H j=7.06) ppm. ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆): δ=151.92, 144.92, 142.81, 130.45, 127.51, 125.74, 122.20 ppm.C₁₈H₁₃N₃O₄ Elementel analiz teorik: C, 64.47; H, 3.91; N, 12.53; O, 19.09 deneysel:C:59,3 H:3,72N:11,69

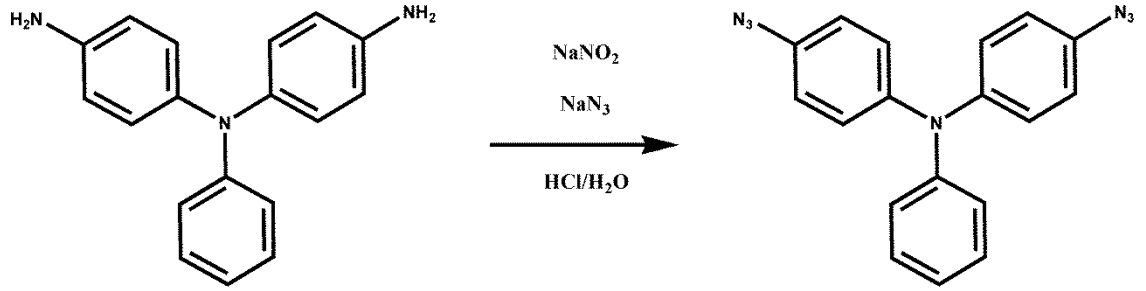
8.3.12. N-(4-Aminofenil)-N'-Fenilbenzen-1,4-Diamin Sentezi



Şekil.35 N-(4-Aminofenil)-N'-Fenilbenzen-1,4-Diamin Sentezi

12.37 g (36.89 mmol) 4,4' dinitrofenil amin iki boyunlu bir balona alınarak üzerine 0.5 g %10 Pd-C ilave edildi. Reaksiyon balonuna 250 mL etil alkol ilave edilerek geri soğutma sistemi altında 120 °C'de homojen bir hale gelene kadar ısıtıldı ve kaynama sıcaklığına gelen reaksiyon balonuna %50-60 'lık 12.11 mL hidrazin monohidrat 20 mL EtOH ile karıştırılarak basınçlı damlatma hunisi yardımıyla iki saatlik zaman diliminde ilave edildi. Reaksiyon sistemi 12 saat kaynama sıcaklığında geri soğutucu altında karıştırıldı. İnce tabaka kromatografisi(TLC) sistemi ile reaksiyonun ilerleyişi takip edildi. Balon ve muhteviyatı oda sıcaklığına kadar soğutularak süzüldü ve 0 °C'ye soğutulmuş 300 mL buzlu suyun içine döküldü. Oluşan çökelek 3 nolu gözenek büyüklüğüne sahip krozede süzüldü ve vakum etüvünde 40 °C. de kurutuldu. Verim: 6,47 g (%63.72). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ= 7.11 (d, 4H, j=9.26 Hz), 6.93(d, 4H, j=8.69Hz), 6.79(d, 2H, j=7.26 Hz), 6.60 (d, 2H j=8.74) 3.52 (s, 4H) ppm. ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ= 150-115 ppm aralığı aromatik karbon atomları. C₁₈H₁₇N₃için Elementel analiz teorik: C, 78.52; H, 6.22; N, 15.26 deneysel: C:76,19 H:5,99 N:15,08

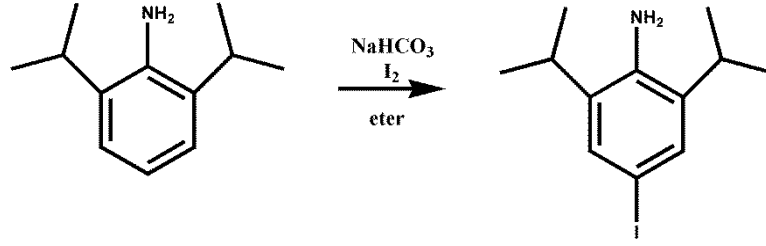
8.3.13. 4-Azido-N-(4-Azidofenil)-N-Fenilanilin Sentezi



Şekil.36 4-Azido-N-(4-Azidofenil)-N-Fenilanilin Sentezi

2 g (7.26 mmol) 4,4' diaminofenil amin 100 mL iki boyunlu bir balona alınarak 40 mL 2 g (7.26 mmol) 4,4' diaminofenil amin 100 mL iki boyunlu bir balona alınarak 40 mL diklorometanda çözüldükten sonra üzerine 1.5 g (21.78 mmol) NaNO₂ 15 mL suda çözülmüş şekilde eklendi. Balonun bir ağzı lastik mantar ile kapatılır iken diğer ağzına lastik balon bağlanarak, 0-5 °C'de yarım saat karıştırıldı. Bir iğne yardımı ile reaksiyon balonuna 2 mL %98'lik H₂SO₄ damla damla ilave edildi ve sarı renkli nitröz gazının oluşumu gözlemlendi. Lastik balona dolan nitröz gazı balona baskı yapmak suretiyle reaksiyona ortamına girmesi sağlandı. Daha sonra 1.415 g (21.7 mmol) NaN₃ 10 mL suda çözülerek bir iğne yardımı ile reaksiyon ortamına ilave edildi. Sistem iki saat süre ile karıştırıldı. Oluşan ürün H₂O (5x25 mL) ile yıkandı. Çözücü döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırılarak ürün kurutuldu. Verim 1,2 g(%61,46). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ=7.10-6.60 ppm arası aromatik halkaya ait proton NMR pikleri ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): δ= 145-115 ppm aralığı aromatik halkaya ait pikler.C₁₈H₁₃N₇için Elementel analiz teorik:C, 66.04; H, 4.00; N, 18.95 deneysel:C:71,12 H:4,02 N:17,83

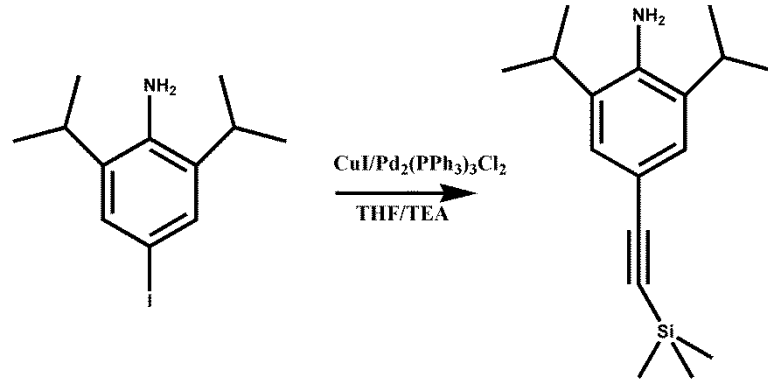
8.3.14. 4-İyodo-2,6-Diizopropilanilin Sentezi



Şekil.37 4-İyodo-2,6-Diizopropilanilin Sentezi

500 mL hacmindeki bir balona 10,6 mL (56 mmol) 2,6 diizopropilanilin alınarak 50 mL dietil eterde çözüldü. Üzerine 80 mL su ve 14,12 g (168 mmol) NaHCO₃ ilave edildikten sonra oda sıcaklığında 10 dakika boyunca karıştırıldı. Elde edilen karışımın üzerine 15,77 g (56 mmol) I₂ yavaş yavaş ilave edildi. 15 dakika oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra reaksiyon karışımı H₂O (6x30 mL) ile ekstrakte edildi. Ürün hegzan/etilasetat (8/2) sililagel kolon ile saflaştırıldı. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ= 6.9 (s, 2H), 2,65 (m, 2H),1.05 (d, 12H, J=6.8) ppm. ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): δ=140.83, 131.75, 126.76, 111.87, 106.98, 90.30, 27.59, 21.99 FT-IR:3485-3401 (amin) 2958 (alifatik grup) cm⁻¹.

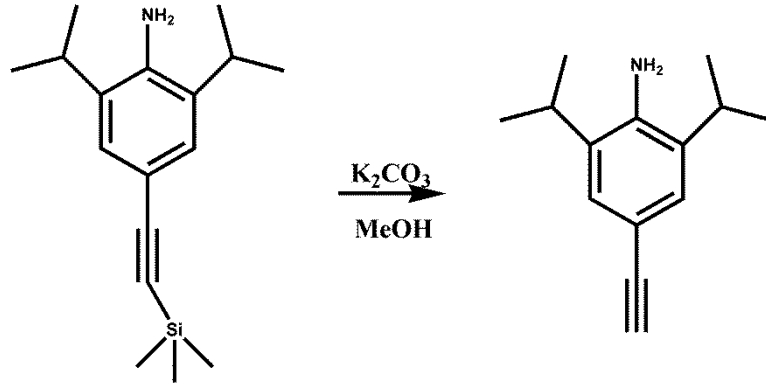
8.3.15. 2,6-Diizopropil-4-((Trimetilsilil)Etilin)Anilin Sentezi



Şekil.38 2,6-Diizopropil-4-((Trimetilsilil)Etilin)Anilin Sentezi

250 mL iki boyunlu bir balon ısıtılıp kurutulduktan sonra içerisine 6 g (20 mmol) 4-iyodo 2,6-diizopropil anilin ,146 mg (208 µmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂ ve 40 mg (210 µ mol) CuI ilave edildi. Balonun bir boynu kauçuk septumla kapatılırken diğer boynuna damlatma hunisi takıldı. Damlatma hunisinin içerisine 4,175 g (42,5 mmol) etiniltrimetil silan konuldu. Balon vakum pompasına bağlanarak 10 dakika süreyle havası alındı. Reaksiyon düzeneği buradan alınarak Schlenck line sistemine bağlandı ve reaksiyon ortamından N₂ geçirildi. Balon içine içerisine aktarma iğnesi yardımı ile 150 mL destile trietil amin ilave edilerek. 30 dakika karıştırıldı. Damlatma hunisinde bulunan trimetil silan iki saatlik süre zarfında reaksiyon balonuna damlatıldı e24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Ürün hegzan/EtOAc (19/1) silikagel kolonlardan geçirildi. Verim (%92.32) ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ= 6.96 (s, 2H), 2,65 (m, 2H),1.05 (d, 12H, J=6.8), 0,05 (s, 12H) ppm. ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): δ=140.83, 131.74, 126.76, 111.86, 106.97, 90.30, 27.59, 21.99 ppm.FT-IR:3495-3410 (amin) 2959 (alifatik gruplar) 2325 (alkin grubu)

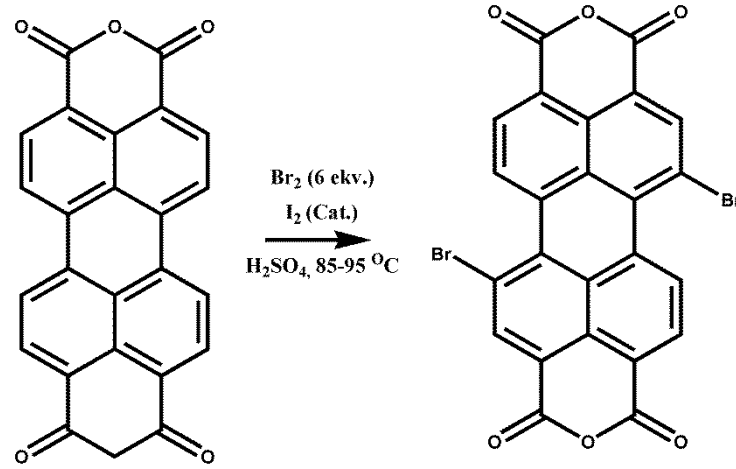
8.3.16. 2,6-Diizopropil 4-Etinil-2,6-Diizopropilanilin Sentezi



Şekil.39 2,6-Diizopropil 4-Etinil-2,6-Diizopropilanilin Sentezi

250 ml bir balona 5 g (18,23 mmol) 2,6 diizopropil-4-((trimetilsillil)etinil anilin alınarak 100 mL MeOH ile çözüldü ve üzerine 5 g K_2CO_3 ilave edildi. Balonun ağzı kauçuk bir septum yardımı ile kapatıldıktan sonra oda sıcaklığında 18 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı süzüldü ve diklorometan ile ekstrasyon yapıldı. Na_2SO_4 ile kurutuldu döner buharlaştırıcıda çözücüsü uçuruldu. Katı ürün hegzan/EtOAc (7/3) çözücü sistemi kullanılarak silikagel kolon ile saflaştırıldı. Verim (% 54). 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.11 (s, 2H), 2.89 (s 1H), 2.75 (m, 2H),1.19 (d, 12H, J=6.8), 0,05 (s, 12H) ppm. ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ =140.26, 131.07, 126.07, 109.97, 84.48, 73,20, 26.80, 21.20 ppm.FT-IR:3494-349 (amin),3308 (alkin uç), 2958 (alifatik gruplar) 2361 (alkin grubu),2095 (alkin protonu esneme)

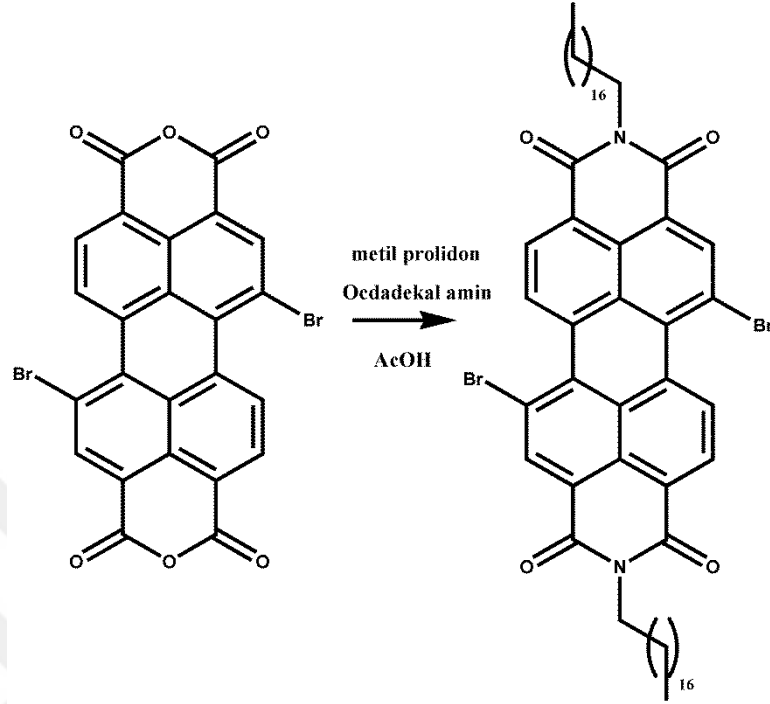
8.3.17. 1,7 Dibromo Perilen-3,4,9,10-Tetrakarboksilik Dianhidrit Sentezi



Şekil.40 1,7 Dibromo Perilen-3,4,9,10-Tetrakarboksilik Dianhidrit Sentezi

100 mL'lik bir balona 5 g (12,7 mmol) perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik dianhidrit(PDA) ve 150 mL H_2SO_4 ilave edilerek bir saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım üzerine 0,26 g (1,0 mmol) I_2 ilave edilerek sıcaklık $85\text{ }^\circ\text{C}$ çıkarıldı ve 45 dakika karıştırıldıktan sonra üzerine damlatma hunisi yardımı ile 12,2 g (76,5 mmol) Br_2 iki saatlik zaman dilimi içinde eşit oranlarda ilave edildi. Sistem $95\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 24 saat karıştırıldı. Balon ve muhteviyatı oda sıcaklığına kadar soğutularak 500 mL saf suyun bulunduğu behere yavaş yavaş döküldü. Katı ürün gözenek büyüklüğü 3 olan kroze yardımı ile süzülerek kalıntının pH değeri nötral olana kadar su ile yıkandı. Pas renkli bir ürün elde edildi. Verim: 6.9 g (%98,42). Analizler Ek Şekil 36-37. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 9.49(d, 2H, $j=8.5$ Hz), 8.92 (s, 2H), 8.71 (d, 2H, $j=8.55$ Hz) ^{13}C NMR (150 MHz, DMSO-d_6): δ = 149.92, 137.94, 133.19, 131.94, 129.76, 126.93, 123.22, 122.86,121.85, ppm.

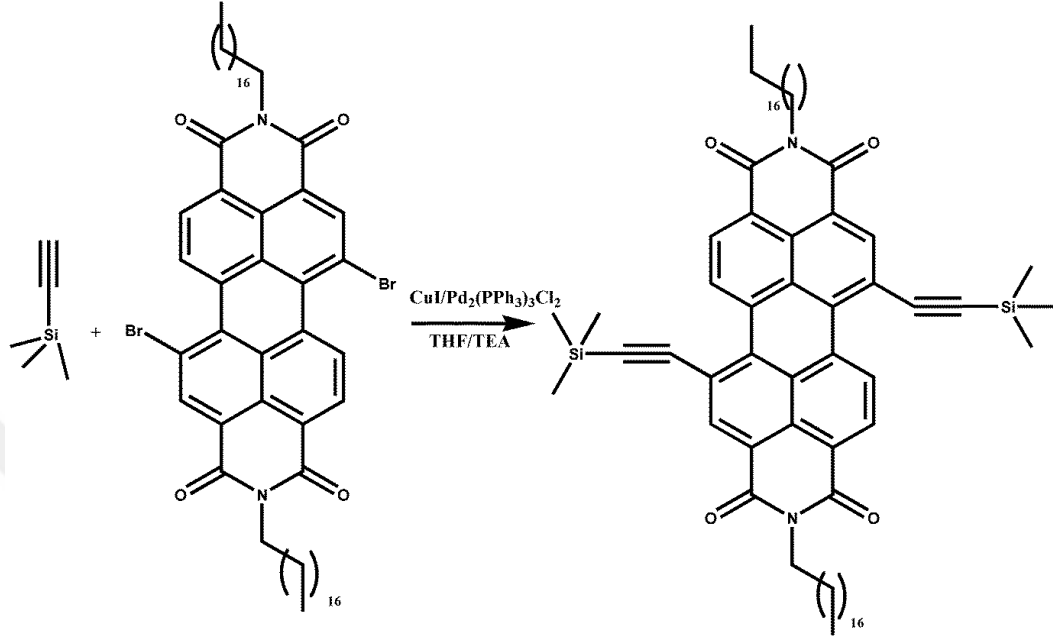
8.3.18. 1,7 Dibromo N,N'-Dioktadesil-3,4,9,10-Perilen Dikarboksimid Sentezi



Şekil.41 1,7 Dibromo N,N'-Dioktadesil-3,4,9,10-Perilen Dikarboksimid Sentezi

250 mL bir balona 12,5 g (22 mmol) 1,7 dibromo perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik dianhidrit(PDBr) alınarak üzerine 14,8 g (49,7 mmol) okta dekal amin ilave edildi. Sisteme 230 ml N-metil-2-prolidon ve 6,5 mL asetik asit ilave edilerek argon atmosferinde 85 °C' de 6 saat karıştırıldı. Elde edilen ürün suda çöktürüldü ve 3 nolu gözeneğe sahip krozede süzülerek bol su ile yıkandı. Elde edilen 1,7 dibromo N,N'-Dioktadesil-3,4,9,10-perilen dikarboksimid vakum etüvünde kurutuldu. Silikajel kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Verim: 7,1 g(%21,16). (%50 MeOH/DCM). Analizler Ek Şekil 38-39. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ= 9.37 (d, 2H, j=8.13 Hz), 8.80 (s, 2H), 8.60 (d, 2H, j=8.11 Hz), 4.18(t, 4H, j=7.55), 1.7 (m, 4H), 1.2 (s, 56H), 0.9 (t, 6H, j=6,79) ppm.¹³C NMR (150 MHz, DMSO-d₆): δ= 159.64, 138.17, 134.13, 133.06, 129.45, 127.13, 123.26,122.84,120.85,32.00,29.77,22.87,14.15 ppm. C₆₀H₈₀Br₂N₂O₄ için elementel analiz teorik:C, 68.43; H, 7.66; N, 2.66; O, 6.08 deneysel:C:67,21 H:7,81N:2,94.

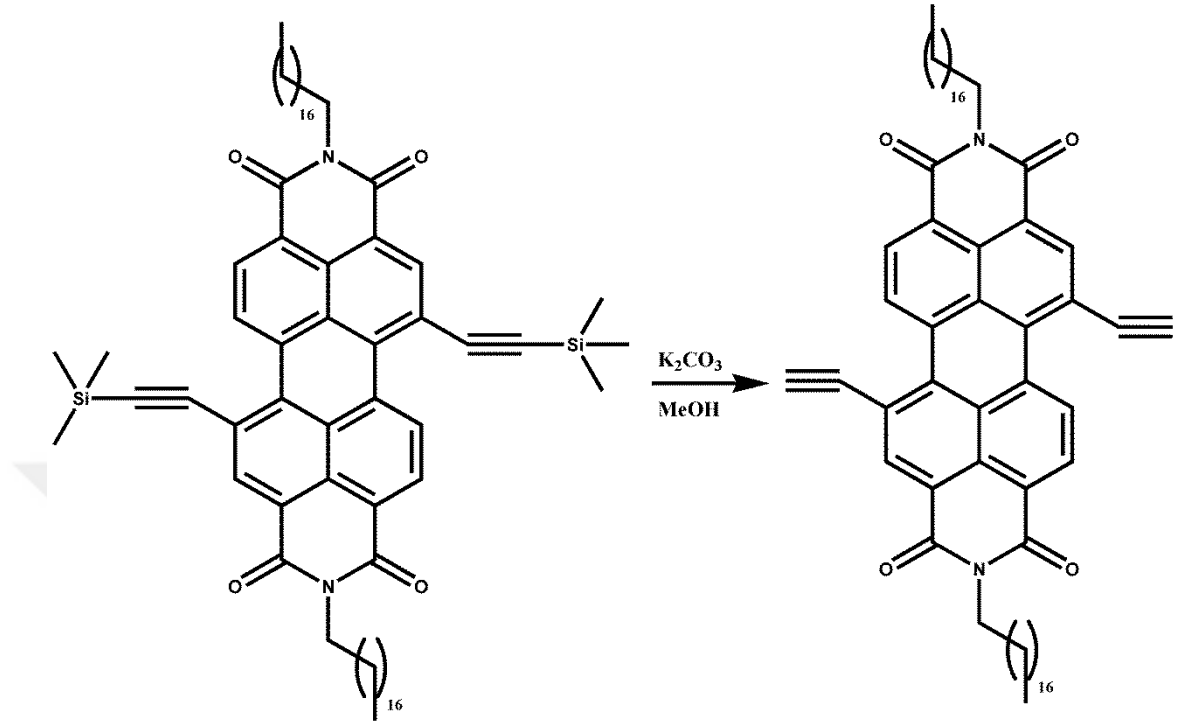
8.3.19. 1,7 Dietiniltrimetil Silane N,N'-Dioktadesil-3,4,9,10-Perilen Dikarboksimid Sentezi



Şekil.42 1,7 Dietiniltrimetil Silane N,N'-Dioktadesil-3,4,9,10-Perilen Dikarboksimid Sentezi

50 mL'lik bir balona 464,49 mg (0,499 mmol) 1,7 dibromo N,N'-Dioktadesil-3,4,9,10-perilen dikarboksimid(NDABr) , 34,4 mg (0,096 mmol) Pd(PPh₃)₃Cl₂ ve 6,375 mg (50,03 mmol) CuI ilave edilerek balonun ağzı lastik mantar ile kapatıldı. Reaksiyon balonu Shlenck vakum-hattı sistemine bağlandı ve azot gazı geçirilmek suretiyle inert ortam sağlandı. Sisteme bir iğne yardımı ile 50 mL kuru THF ve 40 mL trietilamin(TEA) ilave edildi. Reaksiyon karışımı homojen hale gelene kadar oda sıcaklığında karıştırıldı. Yine bir iğne yardımı ile üzerine 2 saat aralığında 2,55 mL alkin trimetil silan ilave edilerek 16 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi(TLC) ile takip edildi. Verim: 398,04 mg(%82,96). Analizler Ek Şekil 40-41. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ= 9.37 (d, 2H, j=8.13 Hz), 8.80 (s, 2H), 8.60 (d, 2H, j=8.11 Hz), 4.18(t, 4H, j=7.55), 1.7 (m, 4H), 1.2 (s, 56H), 0.9 (t, 6H, j=6,79) 0.15 (s,6H) ppm. ¹³C NMR (150 MHz, DMSO-d₆): δ= 162.83, 147.56, 137.93, 133.43, 132.19, 132.09, 131.95, 128.60,121.879, 119.47,107.02, 105.63,31.98,29.77,22.75,14.18,8.79 ppm.

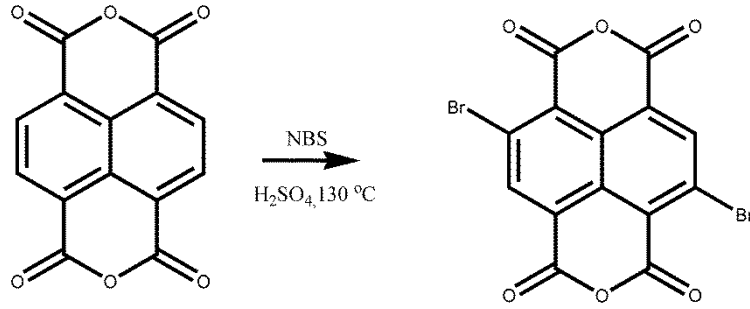
8.3.20. 1,7 Dietinil N,N'-Dioktadesil-3,4,9,10-Perilen Dikarboksimid Sentezi



Şekil.43 1,7 Dietiniltrimetil Silane N,N'-Dioktadesil-3,4,9,10-Perilen Dikarboksimid Sentezi

250 mL bir balona 5 g (0,499 mmol) AC-SN-43 kodlu kimyasaldan alınarak 200 ml MeOH ilave edildi, üzerine 9,02 g K₂CO₃ alınarak bir gece karıştırıldı. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ= 9.35 (d, 2H, j=8.11 Hz), 8.78 (s, 2H), 8.60 (d, 2H, j=8.11 Hz), 5.28 (s, 2H) 4.18(t, 4H, j=7.55), 1.7 (m, 4H), 1.2 (s, 56H), 0.9 (t, 6H, j=6,79) ppm. ¹³C NMR (150 MHz, DMSO-d₆): δ= 162.83, 147.56, 137.93, 133.43, 132.19, 132.09, 131.95, 128.60,121.879, 119.47,107.02, 105.63,31.98,29.77,22.75,14.18ppm.

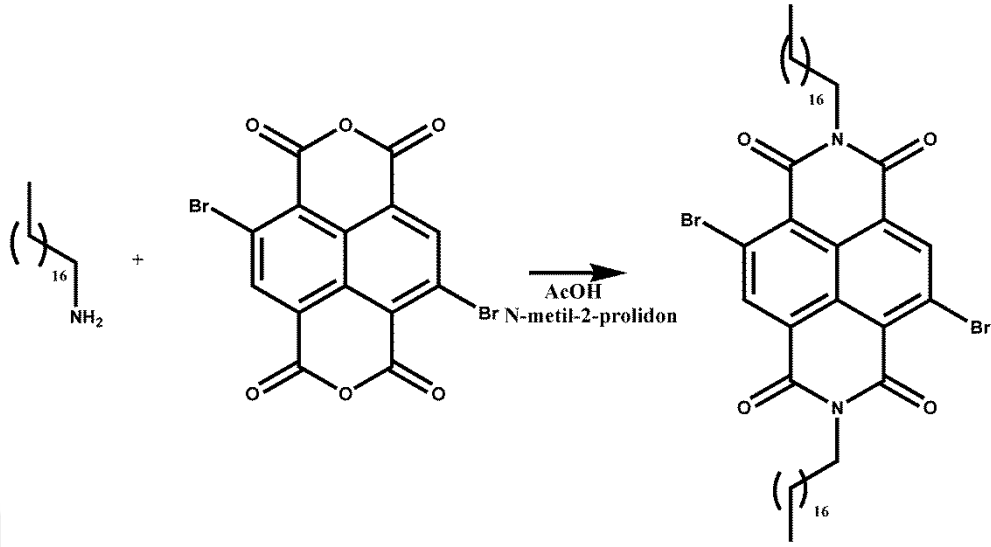
8.3.21. 2,7 Dibromo 1,4,5,8-Naftalintetrakarboksilik Dianhidrit Sentezi



Şekil.44 2,7 Dibromo 1,4,5,8-Naftalintetrakarboksilik Dianhidrit Sentezi

3 g(11,26 mmol) naftalintetrakarboksilik dianhidrit(NDI) 100 mL bir balonda 36 mL H₂SO₄ içerisinde çözüldü. 8 g (45 mmol) N-bromo süksinimid yavaş yavaş reaksiyon balonuna eklendi. Karışım 130 °C’ de 20 saat karıştırıldı. Homojen bir karışım elde edildikten sonra reaksiyon karışımı 200 mL buzlu suya döküldü 3 nolu gözenekli kroze yardımıyla ile çökelek süzüldü. Sarı renkli katı ürün elde edildi. Verim: 0,80 g (% 16,79). Analizler Ek Şekil 44-45. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ= 8.66 ppm. ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆): δ=168.71, 157.72, 137.71, 125.07, 122.37, 121.06

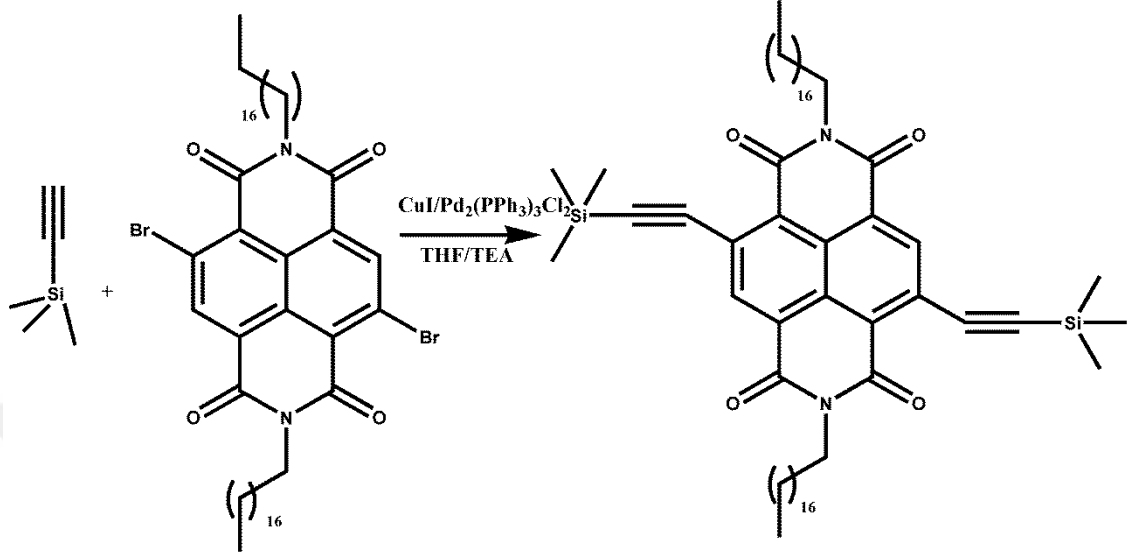
8.3.22. 2,7 Dibromo N,N'-Dioktadesil 1,4,5,8-Naftalintetrakarbonsilik Diimid Sentezi



Şekil.45 2,7 Dibromo N,N'-Dioktadesil 1,4,5,8-Naftalintetrakarbonsilik Diimid Sentezi

100 mL bir balona 2 g (4,7 mmol) NDBr ve 2,64 g (9.5 mmol) dioktasil amin alınarak üzerine 35 ml N-metil-2-prolidon ve 1,5 ml AcOH ilave edilerek bir septa yardı ile ağzı kapatıldı. İnert ortam oluşturabilmek için şlenkline sistemine mağruz bırakıldıktan sonra 85 °C'de 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon TLC takibi yapıldı. 300 mL MeOH'da çöktürüldükten sonra +4 dolabında bekletildi 3 nolu por genişliğine sahip krozedde süzülerek vakum etüvünde kurutuldu. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ= 8.66 ppm 4.18 (t,6H j=7.70), 1.75(m 4H), 1.26 (s, 60H), 0.88 (t, 6H, j=6.81) ppm. ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆): δ=164.81, 158.47, 135.71, 122,87, 119.47, 117.92, 29.78, 27.97, 23.68, 18.98, ppm. 100 mL bir balona 2 g (4,7 mmol) 2,7 dibromo 1,4,5,8-naftalintetrakarbonsilik dianhidrit (NDBr) ve 2,64 g (9.5 mmol) dioktasil amin alınarak üzerine 35 ml N-metil-2-pirolidon ve 1,5 ml asetik asit ilave edilerek bir lastik mantar ile ağzı kapatıldı. İnert ortamda Schlenck vakum hattına bağlandıktan sonra 85 °C'de 24 saat karıştırıldı. Reaksiyonun ilerlemesi ince tabaka kromatografisi(TLC) ile yapıldı. Oluşan ürün metanolden çöktürüldükten sonra bir gece buzdolabında bekletildi ve 3 nolu gözenek genişliğine sahip krozedde süzülerek vakum etüvünde 50 °C'de kurutuldu. Verim: 1,3 g((%29,81). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ= 8.66 ppm 4.18 (t,6H j=7.70), 1.75(m 4H), 1.26 (s, 60H), 0.88 (t, 6H, j=6.81) ppm. ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆): δ=164.81, 158.47, 135.71, 122,87, 119.47, 117.92, 29.78, 27.97, 23.68, 18.98, ppm.

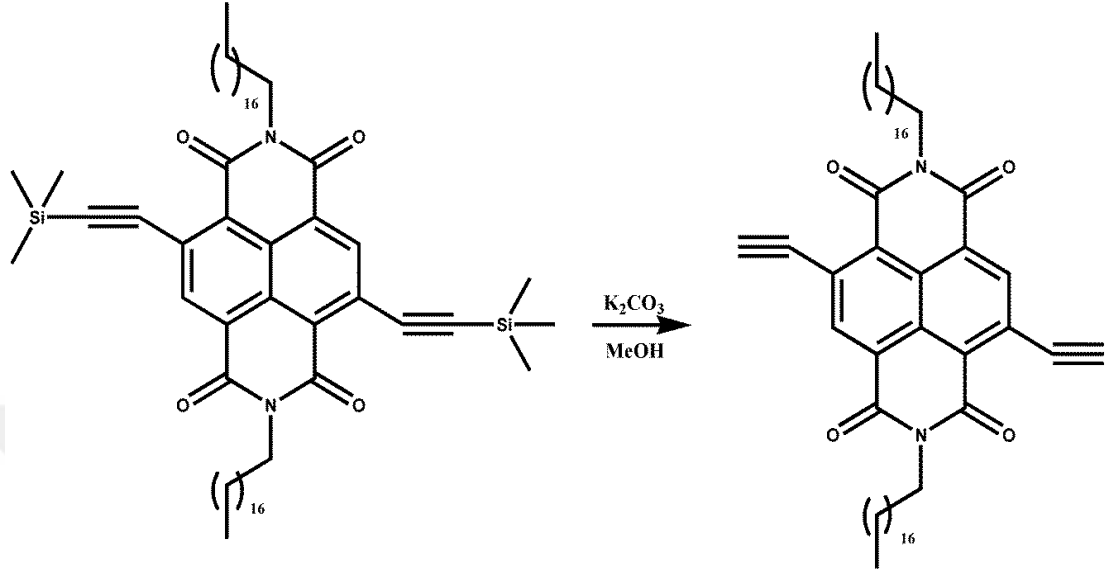
8.3.23. 2,7 Dietinil Trimetil Silan N,N'-Dioktadesil 1,4,5,8-Naftalintetrakarbonsilik Diimid Sentezi



Şekil.46 2,7 Dietinil Trimetil Silan N,N'-Dioktadesil 1,4,5,8-Naftalintetrakarbonsilik Diimid Sentezi

50 mL bir balona 464,49 mg (0,499 mmol) 2,7 dibromo 1,4,5,8-naftalin tetrakarbonsilik dianhidrit(NDABr), 34,4 mg (0,096 mmol) $Pd(PPh_3)_3Cl_2$ ve 6,375 mg (50,03 mmol) CuI ilave edilerek balonun ağzı lastik mantar ile kapatıldı. Reaksiyon balonu Schlenck vakum-hattı sistemine bağlanarak inert ortam oluşturuldu. Balona bir iğne yardımı ile 50 mL kuru THF ve 40 mL trietilamin(TEA) ilave edildi. Reaksiyon karışımı homojen hale gelene kadar oda sıcaklığında karıştırıldı. Tekrar bir iğne yardımı ile üzerine 2 saat aralığında 2,55 mL alkin trimetilsilan ilave edilerek 16 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile takip edildi. Verim: 420 mg (%87,27). Analizler Ek Şekil 48-49. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.66 ppm 4.18 (t, 6H $j=7.70$), 1.75(m 4H), 1.26 (s, 60H), 0.88 (t, 6H, $j=6.81$) 0.15 (s, 6H) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, $DMSO-d_6$): δ =164.81, 157.47, 135.71, 125.04, 119.47, 117.92, 105.56, 102.05, 29.78, 27.97, 23.68, 18.98, 9.66 ppm.

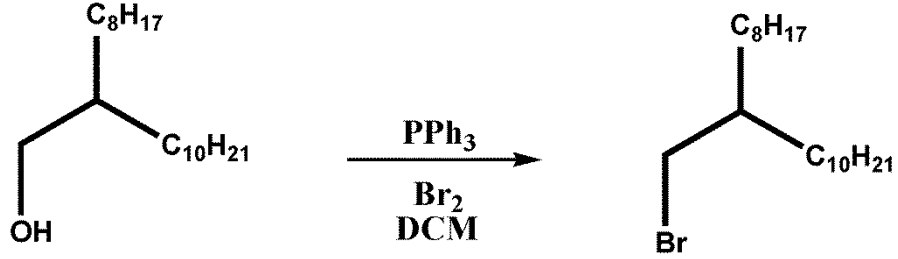
8.3.24. 2,7 Dietinil N,N'-Dioktadesil 1,4,5,8-Naftalintetrakarboksilik Diimid Sentezi



Şekil.47 2,7 Dietinil N,N'-Dioktadesil 1,4,5,8-Naftalintetrakarboksilik Diimid Sentezi

Hacmi 50 mL olan cam bir balona dietinil trimetil silan N,N'-Dioktadesil 1,4,5,8-naftalintetrakarboksilik diimid(PDASi) 0,5g (0.92 mmol) alınarak üzerine 30 mL MeOH ilave edildi. Balona 5 kısım halinde 4 g (29 mmol) K_2CO_3 eklenerek bir gece karıştırıldı. Oluşan ürün çözücüsü ile birlikte (4X50 mL) su ile ve yıkandı diklorometan(DCM) ile ile ekstrakte edildi. DCM döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Silika jel kolon kromatografisi ile saflaştırıldı(%100 DCM). Verim: 0,33 g (%97,04). Analizler Ek Şekil 50-51. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.76 (s, 2H), 5.29 (s, 2H), 4.20 (t,6H $j=7.71$), 1.75(m 4H), 1.26 (s, 60H), 0.88 (t, 6H, $j=6.81$) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6): δ =164.84, 157.53, 135.68, 125.04, 119.47, 117.92, 110.06, 102.05, 29.78, 27.97, 23.68, 18.98 ppm.

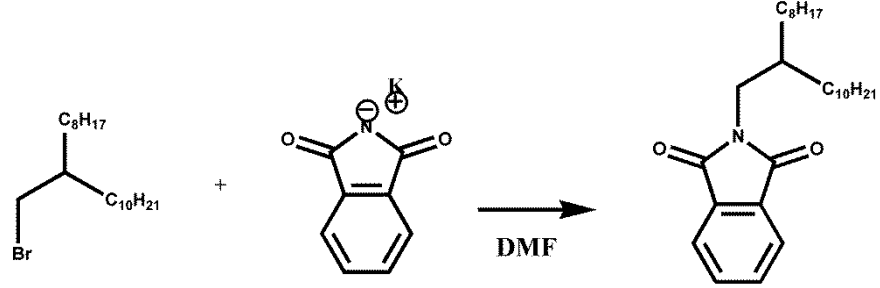
8.3.25. 2-(Bromometil)Nondekan Sentezi



Şekil.48 2-(Bromometil)Nondekan Sentezi

2-oktildodekanolden 19.4 g (65 mmol) 250 mL diklorometanda çözülerek 0°C'ye soğuması için beklendi. Soğuyan çözelti içerisine 17.9 g (68.25 mmol) trifenilfosfin eklenerek yarım saat 0°C'de karıştırıldı. Soğuk çözeltinin üzerine damla damla brom(154 mmol) ilave edildi. Brom ilavesi bittikten sonra ince takabaka kromatografisi(TLC) kontrolü ile reaksiyon 2 saat içerisinde tamamlandı. Fazla bromu uzaklaştırmak için 50 mL 1 M sodyumbisülfid ve 100 mL su ile yıkandı. Magnezyumsülfat ile kurtuldu ve döner buharlaştırıcıda DCM uzaklaştırıldı. Ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (Hekzan). Yağımsı renksiz malzeme elde edildi. Verim: 19,01 g (%98). Analizler Ek Şekil 22-23 ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ= 3.37 (d, j=4.7 Hz, 2H), 1.52 (m, 1.46-1.57, 1H), 1.20 (m, 1.15-1.32, 32H), 0.81 (t, j=6.58 6H) ppm. ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ=39.6, 39.5, 32.59, 31.9, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 26.6, 22.7, 14.1 ppm.

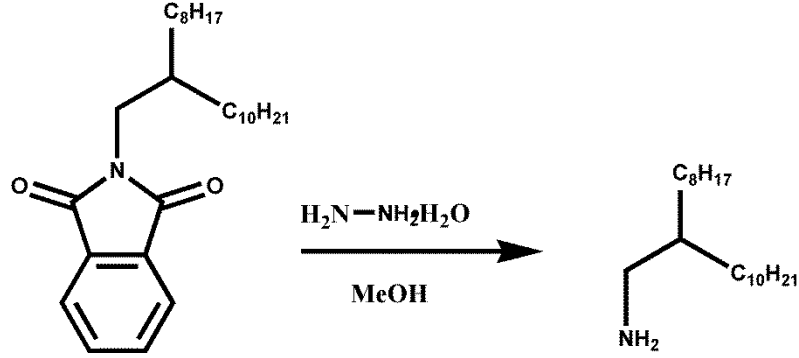
8.3.26. 2-(2-Oktildodesil)İzoindol-1,3dion Sentezi



Şekil.49 2-(2-Oktildodesil)İzoindol-1,3dion Sentezi

15 g (39.95 mmol) 2-(bromometil)nondekan ve 8.88 g (47.94 mmol) potasyum ftalimid iki boyunlu bir balona alınarak yarım saat geri soğutucu ve vakum-hattı(Schlenk Line) sistemi inert atmosferde oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon balonuna 40 mL kuru DMF ilave edilerek 90 °C’de 24 saat daha karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma 150 mL su ilave edildikten sonra ham ürün(3x100 mL) diklormetan(DCM) ile alındı. Organik tabaka sırasıyla 0.2 N 200 mL KOH, su, NH₄Cl tuzu ile yıkandı. Sodyum sülfat üzerinden kurutularak süzüldü. Çözücü döner buharlaştırıcı ile uçuruldu. Kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (%15 EtOAc/Hekzan). Verim: 12 g (%67,61). Analizler Ek Şekil 24-25. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ= 7.92(d,j=4.67, 2H), 7.55 (d, j=4,65 2H) 3.34 (d, j=4.7 Hz, 2H), 1.52 (m, 1.46-1.57, 1H), 1.20 (m,1.15-1.32, 32H), 0.81 (t, j=6.58 6H) ppm. ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ=167.02,132.97, 131.45,54.4, 31.26, 30.84, 29.32, 29.05, 28.76, 28.71, 25.57, 22.02, 26.6, 13.29ppm.

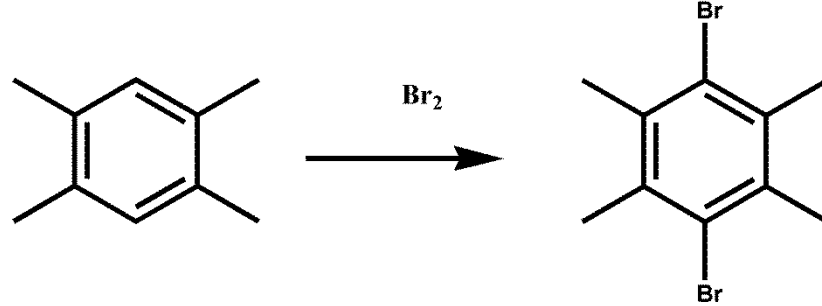
8.3.27. 2-Oktildodekan-1-Amin Sentezi



Şekil.50 2-Oktildodekan-1-Amin Sentezi

5.9 g (13.8 mmol) 2-(2-oktildodekil)izoindol-1,3 dion 70 mL metanolde çözülerek vakum-hattı(Schlenk-Line) sistemine bağlandı ve 95 °C'ye kadar ısıtıldı. Hidrazin mono hidrat kaynamakta olan reaksiyon balonuna damla damla ilave edildi. Reaksiyonun ilerleyişi ince tabaka kromatografisi(TLC) ile takip edildi. Reaksiyonda çıkış bileşiğinin bittiği TLC sisteminde gözlemlenirken reaksiyon balonunda mavi-beyaz renkli ftalimid oluştuğu saptandı. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon balonuna 300 mL diklorometan eklenerek üzerine ağırlıkça %20 200 mL KOH çözeltisi ilave edildi ve yarım saat karıştırıldı. Bu esnada reaksiyon sırasında oluşan beyaz renkli katının kaybolduğu gözlemlendi. Organik kısım ayrılarak döner buharlaştırıcıda çözücü uzaklaştırıldı. Ürün kolon kromografisi ile saflaştırıldı(%25 DCM/Hekzan). Verim: 3,9 g (%95). Analizler Ek Şekil 26-27. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ= 2.60 (d, j=4.7 Hz, 2H), 1.52 (m, 1.46-1.57, 1H), 1.20 (m,1.15-1.32, 32H), 0.87 (t, j=6.58 6H) ppm. ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ=45.19,40.77, 31.91, 31.54, 30.10, 29.68, 29.64, 29.34, 26.78,22.68, 14.10 ppm.

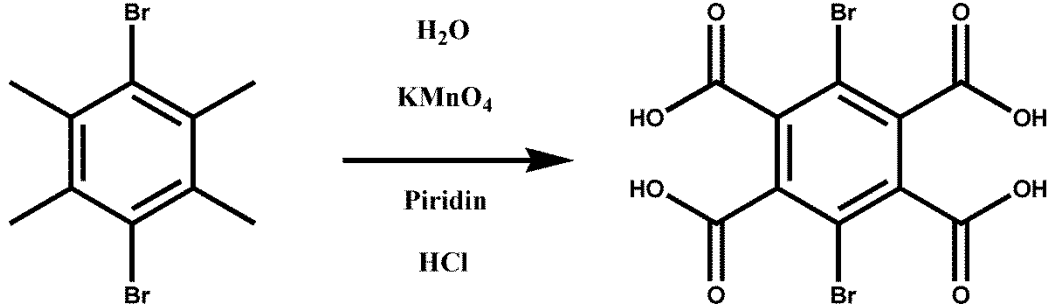
8.3.28. 1,4-Dibromo-2,3,5,6-Tetrametil Benzen Sentezi



Şekil.51 1,4-Dibromo-2,3,5,6-Tetrametil Benzen Sentezi

12.5 g (90 mmol) 1,2,4,5-tetrametil benzen 75 mL diklormetanda(DCM) çözüldü ve içerisine 0.5 g (≈ 2 mmol) I_2 eklenerek oda sıcaklığında 20 dakika karıştırıldı. Çözelti homojen hale geldikten sonra 50 mL diklorometan içinde çözülmüş 37,3 g (235 mmol) Br_2 damla damla ilave edildi. Ekleme işlemi sonlandığında oda sıcaklığında 1.5 saat süre ile karıştırıldı. Reaksiyon çözeltisi 1M 50 mL NaOH çözeltisi ile yıkanarak süzgeç kâğıdı yardımı ile süzüldü ve su ile yıkandı. Ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (%10 EtOAc/Hegzan). Verim: 27 g(%99,28). Analizler Ek Şekil 28-29. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.48$ (s, 12H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 135.04, 128.14, 42,99$ ppm.

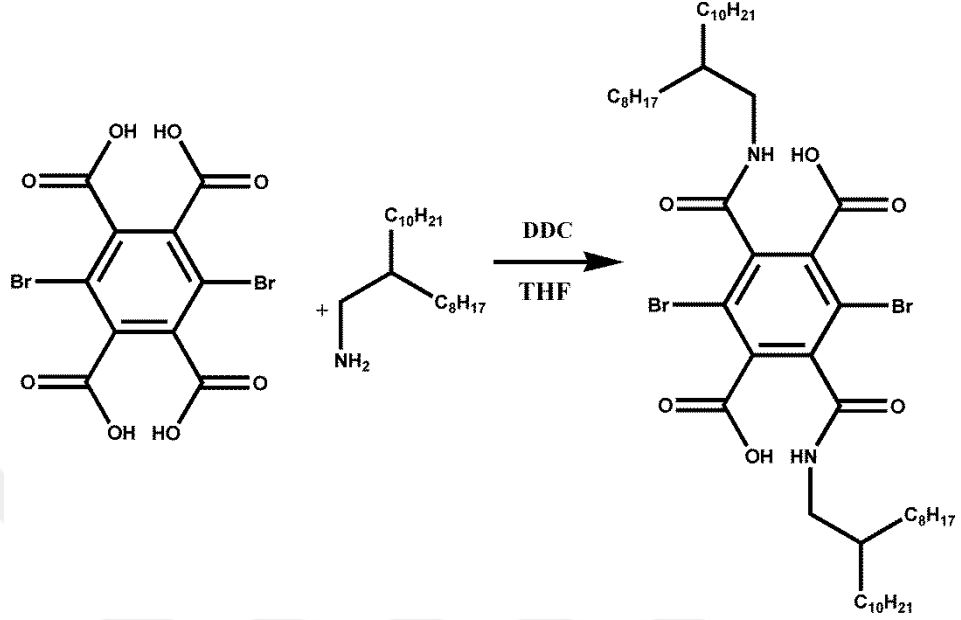
8.3.29. 3,6-Dibromobenzen-1,2,4,5-Tetrakarboksilik Asit Sentezi



Şekil.52 3,6-Dibromobenzen-1,2,4,5-Tetrakarboksilik Asit Sentezi

5 g (17.1 mmol) 1,4-dibromo-2,3,5,6-tetrametil benzen 210 mL piridin ve 28 mL H₂O ile çözülerek geri soğutucu sistemi altında 100 °C'ye ısıtılarak kaynatıldı. Reaksiyon balonuna 13.5 g (85.9 mmol) KMnO₄ küçük kısımlar halinde dikkatli bir şekilde ilave edildi. 5 saatlik kaynama sonucu oluşan MnO₂ süzgeç kağıdı ile süzmek suretiyle ayrıldı. Çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılarak 280 mL H₂O ve 11.2 g (280 mmol) NaOH ilave edilen reaksiyon balonu tekrar 100 °C'ye ısıtılarak kaynatıldı. Üzerine yeniden çok dikkatli bir şekilde küçük kısımlar halinde 13.5 g (85.9 mmol) KMnO₄ eklenerek bir gece daha kaynatıldı. 14 mL etil alkol dikkatle eklenerek KMnO₄'ün fazlası etkisiz hale getirildi. MnO₂ süzülerek sıcak çözeltiden ayrıldı. 5N 60 mL HCl asit ile yarım saat karıştırıldıktan sonra çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Elde edilen ürüne 200 ml aseton ilave edilerek iki saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Çözeltinin % 75'lik kısmı döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Soğumaya bırakılan çözeltide beyaz renkli iğne kristallerin oluştuğu gözlemlendi. Verim: 4,24 g(%84,85). Analizler Ek Şekil 30-31. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ= 8.6 (brd, 4H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ=162.14, 152,26, 128.14 ppm.

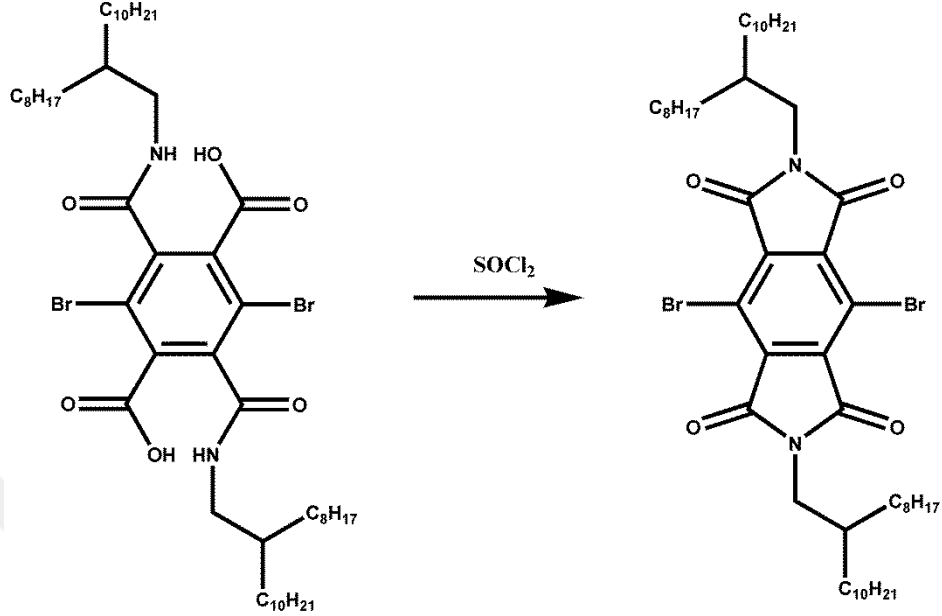
8.3.30. 2,5-Dibromo-3,6-Bis((2-Oktildodesil)Karbamoil)Teraftalik Asit Sentezi



Şekil.53 2,5-Dibromo-3,6-Bis((2-Oktildodesil)Karbamoil)Teraftalik Asit Sentezi

50 ml' bir cam balonda 0.3 g (0.728 mmol) 3,6-dibromobenzen-1,2,4,5-tetrakarboxilik asit 7 mL kuru THF ile karıştırılarak azot atmosferi altında vakum-hattı sistemine bağlandı. Bu karışıma 3 mL kuru THF'de çözülmüş 0.36 g (1.75 mmol) disikloheksil karbondiimin(DDC) çok dikkatli bir şekilde damla damla ilave edildi. Balon Schlenk vakum hattına bağlı olarak iki saat kaynatıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutularak oluşan çökelek hızlı bir şekilde süzüldü. Kalan çözelti hızlı bir şekilde Schlenk vakum-hattı sistemine tekrar bağlandı. Üzerine 0.425 g (1.49 mmol) 2-oktildodekan-1-amin damla damla ilave edildikten sonra oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı. Çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Ürün saflaştırılmadan ve karakterize edilmeden dibromo N,N'-2-oktildodesil promelitik dikarboksimid sentezinde kullanıldı.

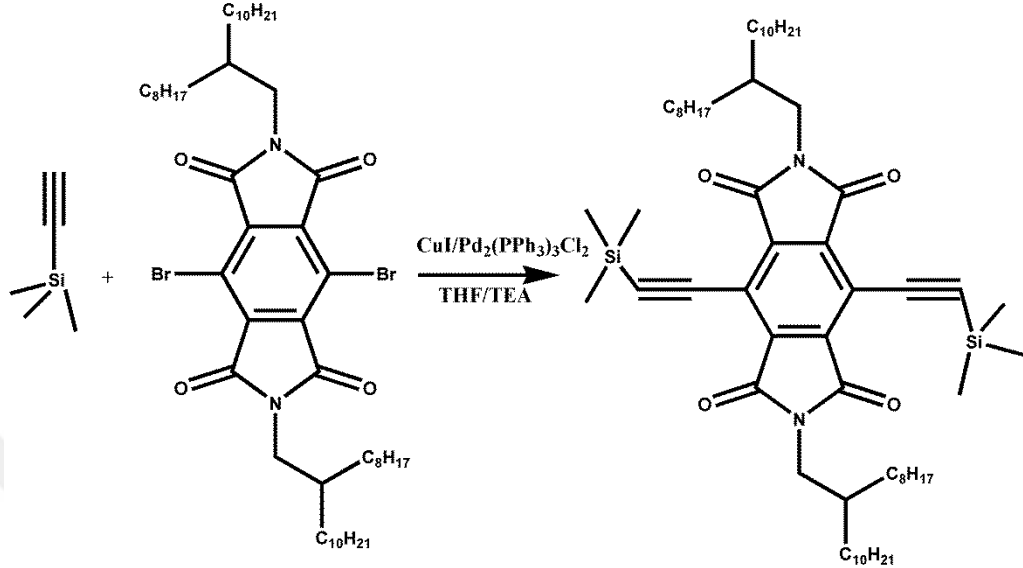
8.3.31. 2,5 Dibromo N,N'-2-Oktildodesil Promelitik Dikarboksimid Sentezi



Şekil.54 2,5 Dibromo N,N'-2-Oktildodesil Promelitik Dikarboksimid Sentezi

0.58 g (0.52 mmol) 2,5-dibromo-3,6-bis((2-oktildodesil)karbamoyl)tereftalik asit 10 mL kuru DMF içinde 50 mL'lik bir cam balonda çözülerek Schlenck vakum hattına bağlandı. 0.365 g SOCl₂ reaksiyon balonuna yavaşça ilave edildi. Sistem 18 saat N₂ atmosferi altında karıştırıldı. Balon içine 50 mL etil asetat ilave edildikten sonra doygun tuzlu su(13x50 mL) ile yıkandı. Organik tabaka ayrılarak çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Ürün soğuk etil alkolde çöktürüldü. Verim: 0,48 g(%98,95). Analizler Ek Şekil 32-33. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ= 3.15 (d, J=4.32, 2H), 1.76 (m 1H), 1.32 (s,22H), 0.88 (t, j= 4.21, 6H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ=156,03, 149.44, 123.69, 51.62, 38.17, 31.75, 31.41, 30.79, 29.91, 29.55, 29.50, 29.44, 29.20, 26.18, 22.51 ppm.

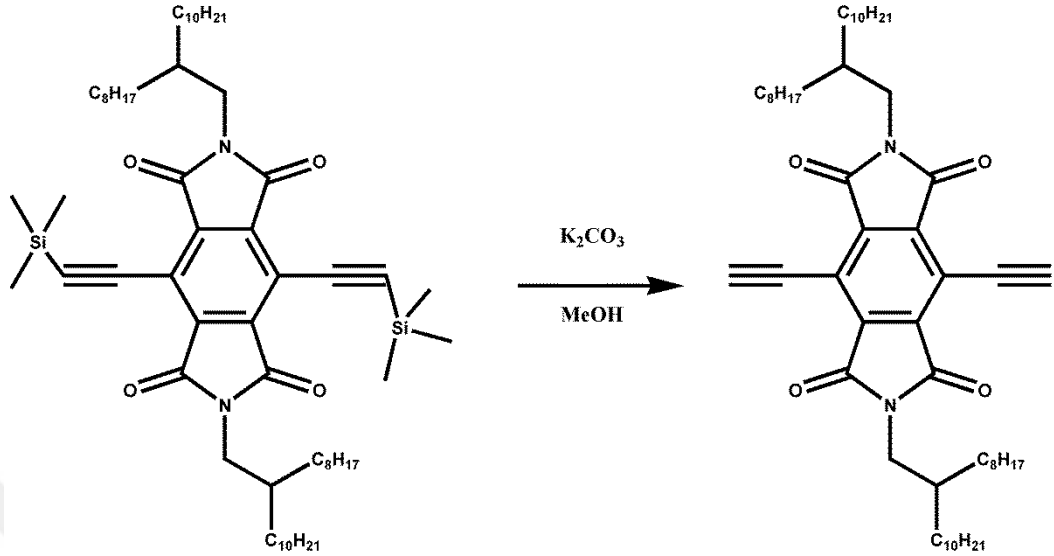
8.3.32. 2,5 Dietinil Trimetil Silan N,N'-2-Oktildodesil Promelitik Dikarboksimid Sentezi



Şekil.55 2,5 Dietinil Trimetil Silan N,N'-2-Oktildodesil Promelitik Dikarboksimid

50 mL'lik bir balona 464,49 mg (0,499 mmol) 2,5 dibromo N,N'-2-oktildodesil piromelitik dikarboksimid, 34,4 mg (0,096 mmol) Pd(PPh₃)₃Cl₂ ve 6,375 mg (50,03 mmol) CuI ilave edilerek balonun ağzı lastik mantar ile kapatıldı. Reaksiyon balonu Schlenk vakum hattına bağlanarak inert ortam oluşturuldu. Sisteme bir iğne yardımı ile 50 mL kuru THF ve 40 mL trietilamin(TEA) ilave edildi. Reaksiyon karışımı homojen hale gelene kadar oda sıcaklığında karıştırıldı. Tekrar sisteme bir iğne yardımı ile iki saat boyunca 2,55 mL alkin trimetilsilan ilave edilerek 16 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi(TLC) ile takip edildi. Verim: 0,400 g (%83,13). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ= 8.66 ppm 4.18 (t,6H j=7.70), 1.75(m 4H), 1.26 (s, 60H), 0.88 (t, 6H, j=6.81) 0.15 (s, 6H) ppm. ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆): δ=164.81, 157.47, 135.71, 125.04, 119.47, 117.92, 105.56, 102.05, 29.78, 27.97, 23.68, 18.98, 9.66 ppm.

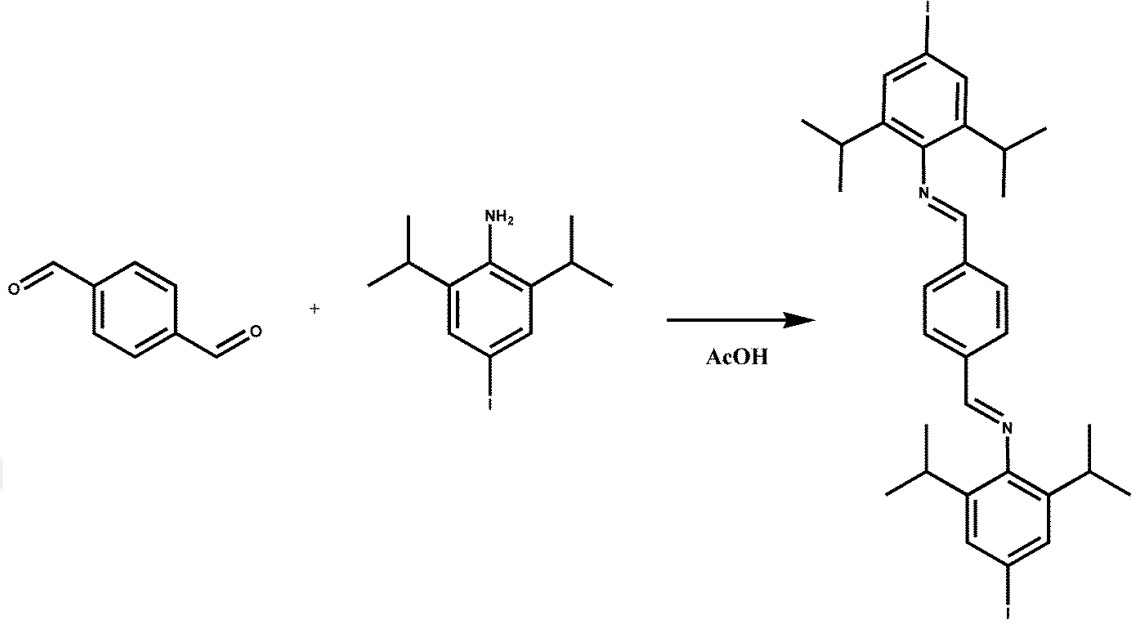
8.3.33. 2,5 Dietinil N,N'-2-Oktildodesil Promelitik Dikarboksimid Sentezi



Şekil.56 2,5 Dietinil N,N'-2-Oktildodesil Promelitik Dikarboksimid Sentezi

50 mL'lik bir balon içine 0,5 g (0.92 mmol) 2,5 dietinil trimetil silan N,N'-2-oktildodesil promelitik dikarboksimid (PDASi) alınarak üzerine 30 mL metanol ilave edildi. Balon içine 5 kısım halinde 4 g (29 mmol) K_2CO_3 eklenerek bir gece karıştırıldı. Çözücüsü döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırıldı. Diklormetan(DCM) ile ekstrakte edildi. Su dört defa 50 mL su ile yıkanıp $MgSO_4$ ile kurutulduktan sonra. DCM döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Ürün silika jel kolon kromatografisi ile saflaştırıldı(%100 DCM). Verim: 0,33 g (%83,13). Analizler Ek Şekil 34-35. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.76 (s, 2H), 5.29 (s, 2H), 4.20 (t,6H j =7.71), 1.75(m 4H), 1.26 (s, 60H), 0.88 (t, 6H, j =6.81) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, $DMSO-d_6$): δ =164.84, 157.53, 135.68, 125.04, 119.47, 117.92, 110.06, 102.05, 29.78, 27.97, 23.68, 18.98 ppm.

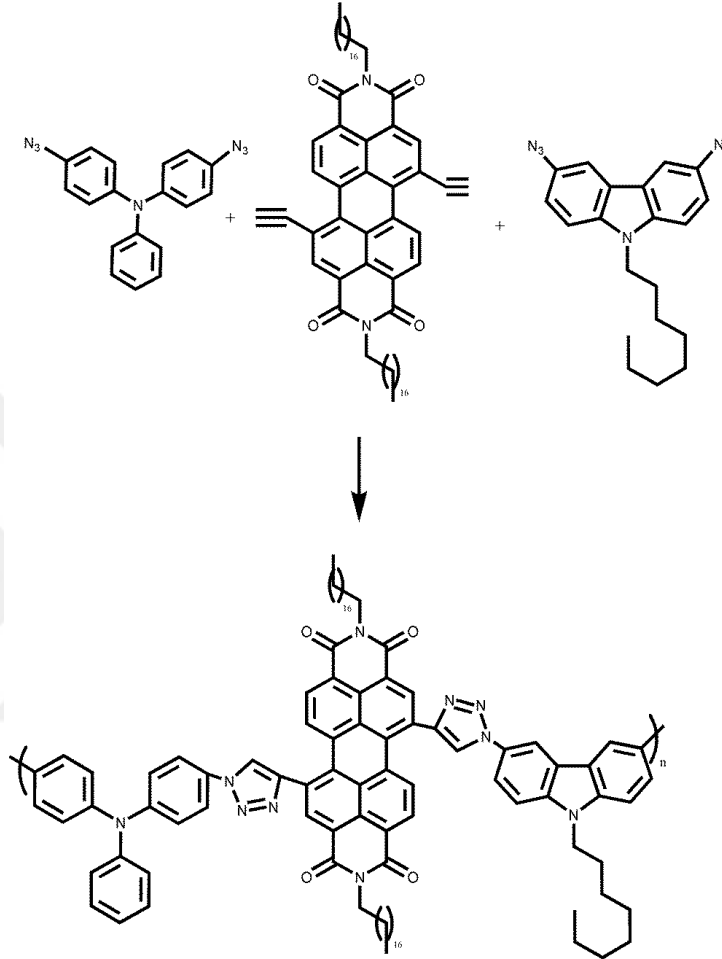
8.3.34.(E)-N-((E)-4-((E)-(4-İyodo-2,6-Diizopropilfenilimino)Metil)Benzilidin)-4-İyodo-2,6-Diizopropilbenzenamin Sentezi



Şekil.57 (E)-N-((E)-4-((E)-(4-İyodo-2,6-Diizopropilfenilimino)Metil)Benzilidin)-4-İyodo-2,6-Diizopropilbenzenamin Sentezi

0.774 g (5.77 mmol) taraftal aldehit 20 mL asetik asitle çözülerek geri soğutu altın 130 °C’de reflaks edildi. damlatma hunisi yardımıyla 4- iyodo-2-6-diizopropil anilin 1 saat içerisinde reaksiyona eklendi. Gece boyunca reflaks edildi. oda sıcaklına soğutuldu. Buzlu suya çöktürüldü. Süzelererek katı toplandı. EtOH ile kristalendirildi verim (%82.2).

8.3.35. 1,7-Dietiniltrimetil Silan N,N'-Dioktadesil-3,4,9,10-Perilen Dikarboksimid (PDA)-4-Azido-N-(4-Azidofenil)-N-Fenilanilin(TFDA1)-9-Butil-3,6diazido-9H-Karbazol(KDA) Kopolimer Sentezi

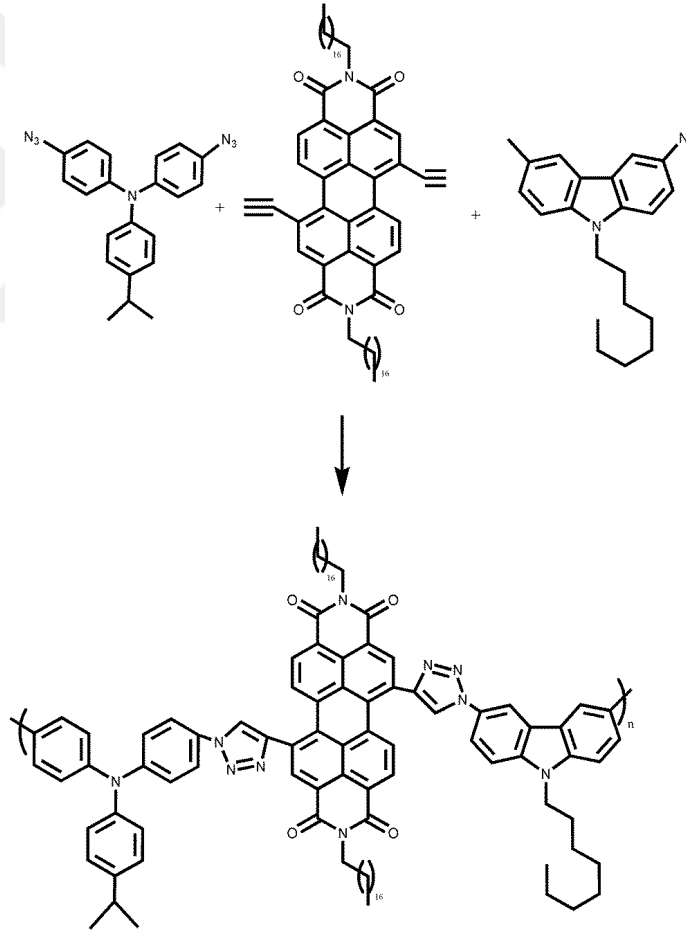


Şekil.58 1,7-Dietiniltrimetil Silan N,N'-Dioktadesil-3,4,9,10-Perilen Dikarboksimid (PDA)-4-Azido-N-(4-Azidofenil)-N-Fenilanilin(TFDA1)-9-Butil-3,6diazido-9H-Karbazol(KDA) Kopolimer Sentezi

0.35 g (371×10^{-4} mol) 1,7 dietiniltrimetil silan N,N'-Dioktadesil-3,4,9,10-perilen dikarboksimid (PDA) alınarak üzerine 0.1 g (0.259 mmol) 4-azido-N-(4-azidofenil)-N-fenilanilin (TFDA₁) ve 0.04 g (1.113×10^{-4}) 9-butil-3,6 diazido 9H-karbazol (KDA) ilave edilerek 7 mL DMF'de çözüldü ve buz banyosunda 15 dakika karıştırıldı. Üzerine klik ajanı olarak bilinen N,N,N',N'',N'''-pentametildietilentriamin(PMDETA) 0.064 g (0.774- 0.1 mL) konularak 1 saat daha karıştırılmaya devam edildi. Reaksiyon balonuna

0.073 g (371×10^{-4} mol) CuI ilave edilerek 2 gün karışmaya bırakılarak polimerleştirildi. Oluşan polimer suda çöktürülerek 3 nolu gözenek büyüklüğüne sahip krozeden süzülükten sonra metanol(3x50 mL) ile yıkandı. Polimer vakum etüvünde 50 °C 'de kurutuldu. Verim: 0,122 g. Ek Şekil 52. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 12-7$ ppm aralığı aromatik halkaya ait proton pikleri 5-4.0 ppm aralığı alifatik protonlara karşılık gelmektedir.

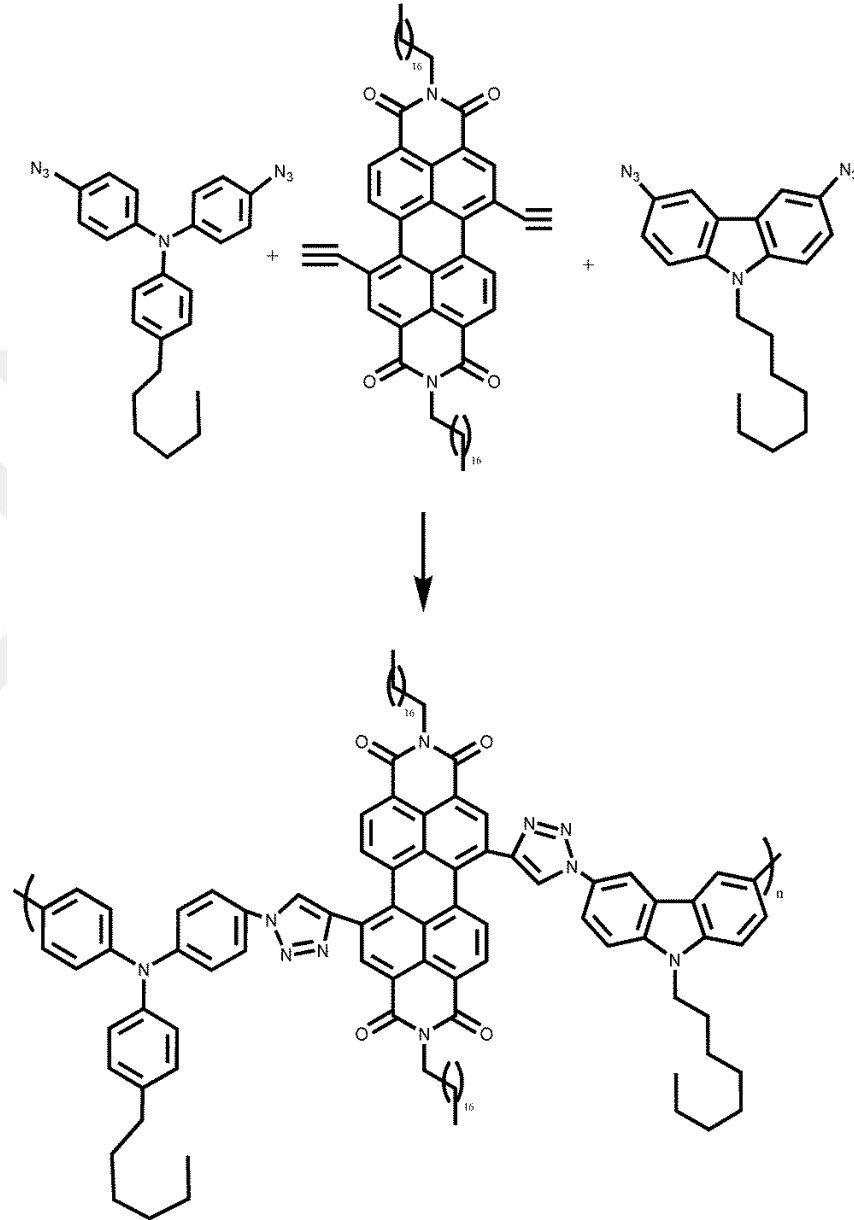
8.4.36. 1,7-Dietiniltrimetil Silane N,N'-Dioktadesil-3,4,9,10-Perilen Dikarboksimid (PDA) -4-İzopropil-N,N-Bis(4-Azidofenil)Anilin(TFDA₂)-9-Butil-3,6-Diazido-9H-Karbazol(KDA) Kopolimer Sentezi



Şekil.59 1,7-Dietiniltrimetil Silane N,N'-Dioktadesil-3,4,9,10-Perilen Dikarboksimid (PDA) -4-İzopropil-N,N-Bis(4-Azidofenil)Anilin(TFDA₂)-9-Butil-3,6-Diazido-9H-Karbazol(KDA) Kopolimer Sentezi

0.35 g (371×10^{-4} mol) PDA alınarak üzerine 0.1 g (0.259 mmol) TFDA₂ ve 0.04 g (1.113×10^{-4}) KDA ilave edilerek 7 mL DMF'de çözüldü. Ve buz banyosunda 15 dk karıştırıldı. Üzerine klik ajanı olarak bilinen DMDETA'den 0.064 g (0.774- 0.1 mL) alınarak 1 saat karıştırıldı. Ve reaksiyon balonuna 0.073 g (371×10^{-4} mol) CuI ilave edilerek 2 gün karışmaya bırakılarak polimerleştirildi. Polimer suda çöktürülerek 3 nolu gözenek büyüklüğüne sahip korozeden süzülerek metonelle (3x50 mL) yıkandı. Vakum etüvünde 50 °C 'de kurutuldu. . ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ= 12-7 ppm aralığı aromatik halkaya ait proton pikleri 5-4.0 ppm aralığı alifatik protonlara karşılık gelmektedir.

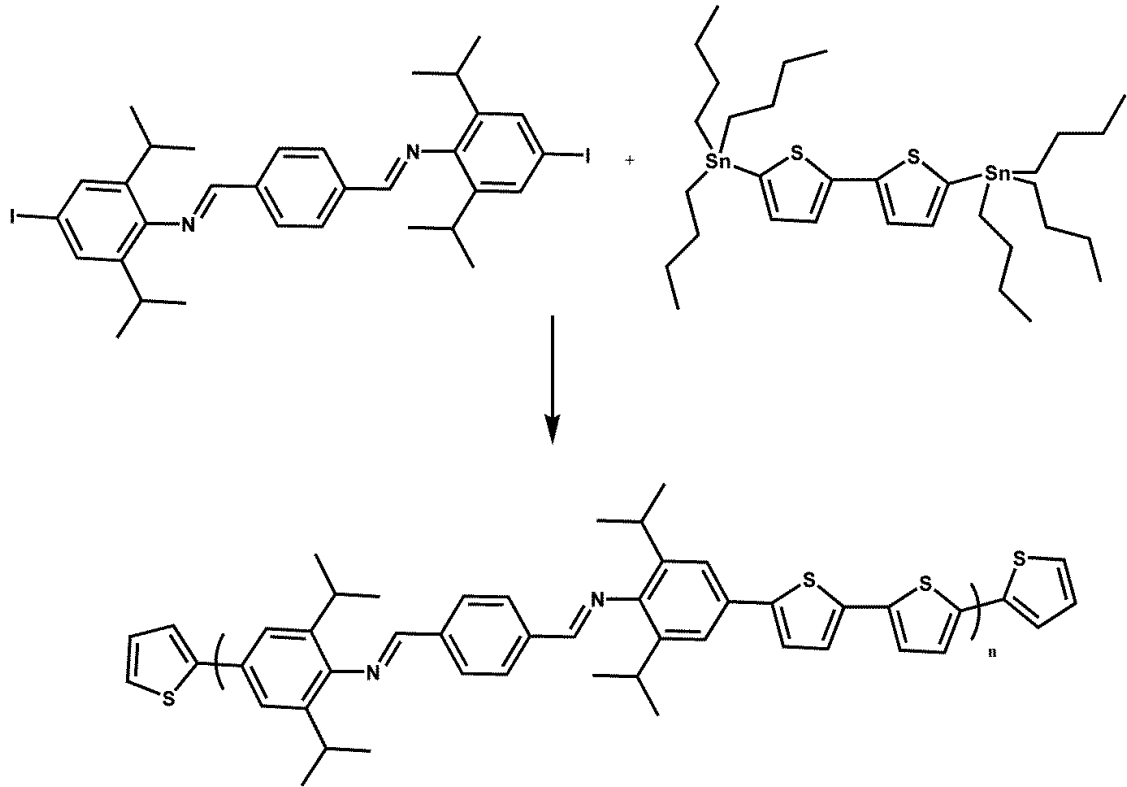
8.4.37. 1,7-Dietiniltrimetil Silane N,N'-Dioktadesil-3,4,9,10-Perilen Dikarboksimid (PDA)-4-Azido-N-(4-Azidofenil)-N-(4-Hegzilfenil)Anilin(TFDA₃) -9-Butil-3,6 Diazido 9H-Karbazol (KDA) Kopolimer Sentezi



Şekil.60 1,7-Dietiniltrimetil silane N,N'-Dioktadesil-3,4,9,10-perilen dikarboksimid (PDA)-4-azido-N-(4-azidofenil)-N-(4-hegzilfenil)anilin(TFDA₃) -9-Butil-3,6 Diazido 9H-Karbazol (KDA) kopolimer sentezi

0.35 g (371×10^{-4} mol) PDA alınarak üzerine 0.096 g (0.259 mmol) TFDA₃ ve 0.04 g (1.113×10^{-4}) KDA ilave edilerek 7 mL DMF'de çözüldü. Ve buz banyosunda 15 dk karıştırıldı. Üzerine klik ajanı olarak bilinen DMDETA'den 0.064 g (0.774- 0.1 mL) alınarak 1 saat karıştırıldı. Ve reaksiyon balonuna 0.073 g (371×10^{-4} mol) CuI ilave edilerek 2 gün karışmaya bırakılarak polimerleştirildi. Polimer suda çöktürülerek 3 nolu gözenek büyüklüğüne sahip koroleden süzülerek metonelle (3x50 mL) yıkandı. Vakum etüvünde 50 °C 'de kurutuldu. . ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ= 12-7 ppm aralığı aromatik halkaya ait proton pikleri 5-4.0 ppm aralığı alifatik protonlara karşılık gelmektedir.

8.4.38.(E)-N-((E)-4-((E)-(2,6-Diizopropil-4-(5-(Tiyofen-2-İl)Tiyofen-2-İl)Fenillimino)Metil)Benzilidin)-2,6-Diizopropil-4-(5-(Tiyofen-2-İl)Tiyofen-2-İl)Benzamin Diat Polimer Sentezi



Şekil.61 (E)-N-((E)-4-((E)-(2,6-Diizopropil-4-(5-(Tiyofen-2-İl)Tiyofen-2-İl)Fenillimino)Metil)Benzilidin)-2,6-Diizopropil-4-(5-(Tiyofen-2-İl)Tiyofen-2-İl)Benzamin Diat Polimer Sentezi

150 mg (0.21 mmol) s (BT) türevi 10 mL kuru THF çözülerek yarım saat şlenkline sistmine maruz bırakıldı. Üzerine 9.61 mg (0.00105 mmol(%5)) Pd₂(dba)₃ ve 25.57 mg (0.084 mmol(%40)) tri(o-tolil)fosfin eklenerek 70 °C'de 1 gece karıştırıldı. Polimer sonlandırıcı olarak tek taraflı tinli tiyofen 313.47 mg (0.84 mmol) ve tek tarafı bromlu tiyofen 68.47 mg (0.42 mmol) eklenerek polimerizasyon bitirildi. Oda sıcaklığına soğutularak çözücü rota-vapta uzaklaştırıldı. Sokslet abaratında sırasıyla aseton,hegzan ve kloroform ile saflaştırıldı. Kloroform fazı alınarak rota-vapda çözücü uzaklaştırıldı ve soğutulmuş metanolde çöktürüldü. Polimer süzülerek 50 °C'de vakumlu etüvde kurutuldu.

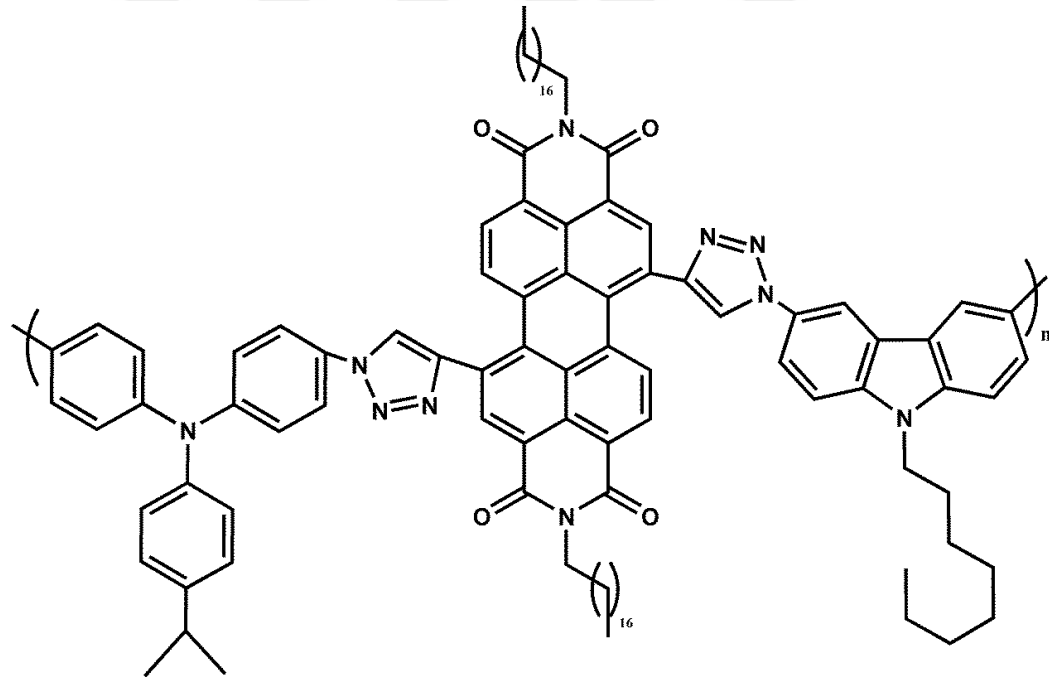
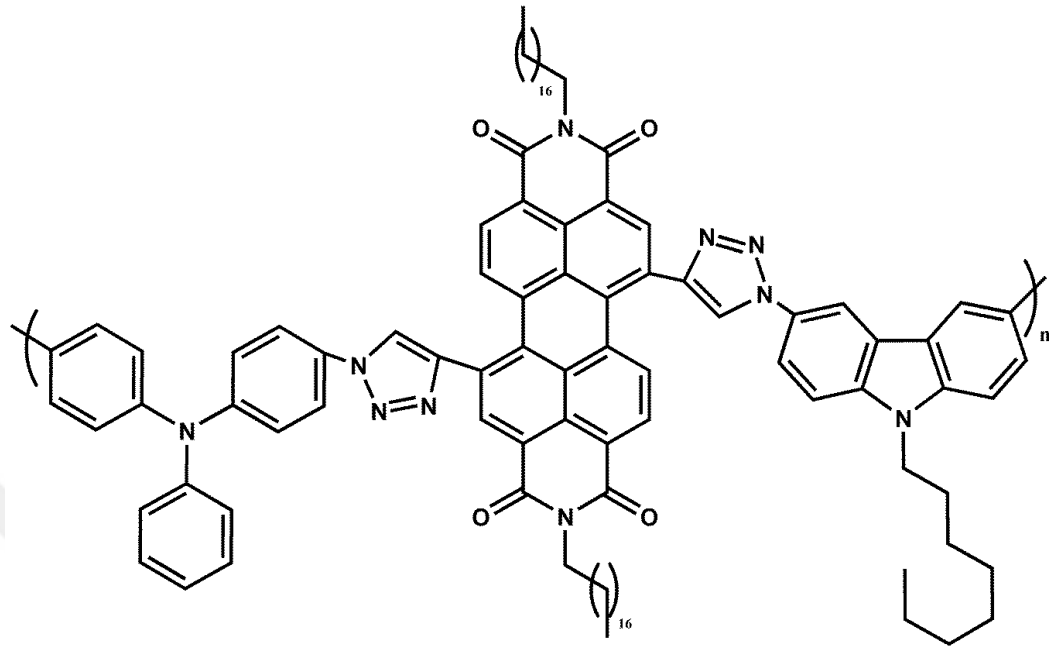


9. SONUÇ Ve TARTIŞMA

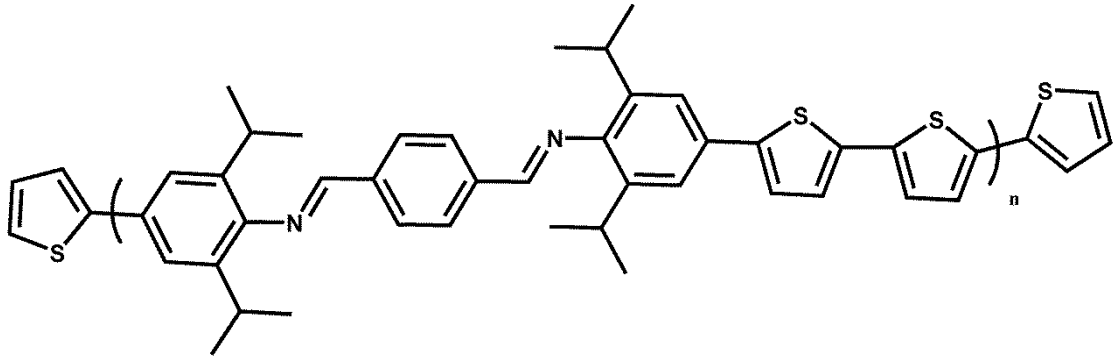
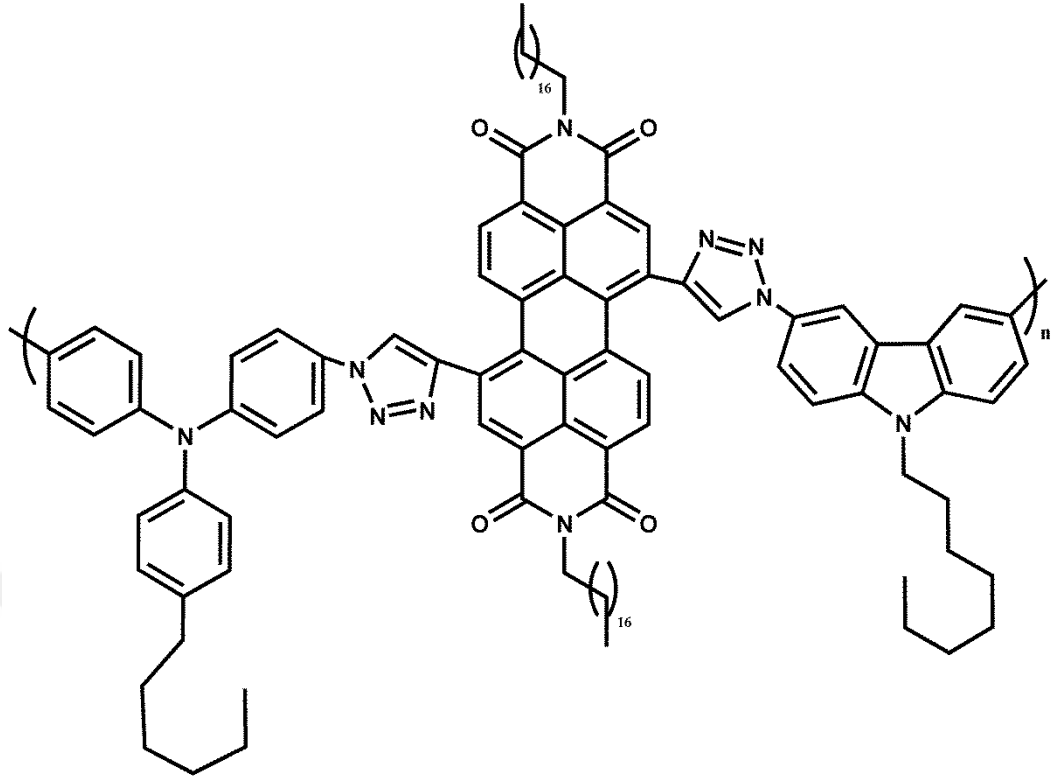
Planlanan çalışmada simetrik yapıda ki azid ve alkin grubu ihtiva eden monomerler sentezlendi ve bu monomerler klik polikondenzasyon yöntemi ve stille kapling sentez metodu i ile polimerleştirildi. Bu amaçla [1,7 dietinil N,N'-Dioktadesil-3,4,9,10-perilen dikarboksimid] akseptör özeliğine sahip monomer ile 9-Butil-3,6 Diazido 9H-Karbazol ve 4-azido-N-(4-azidofenil)-N-(4-hegzilfenil)anilin ve bu yapının diğeri iki türevi 4-azido-N-(4-azidofenil)-N-fenilanilin, 4-izopropil-N,N-bis(4-azidofenil)anilin donör tipli monomerlerin sentezi kikk polikondenzasyon yöntemi ile polimerleştirmek için sentezlenirken stille koplimg metodu ile polimerleşme için (E)-N-((E)-4-((E)-(4-iyodo-2,6-diizopropilfenilimino)metil)benzilidin)-4-iyodo-2,6-diizopropilbenzenamin sentezi gerçekleştirildi. Ayrıca koplimg polimer tekniğinde donör ünitesi özelliğinden dolayı ticari olarak teymin edilen bitiyofen kullanılmıştır.

Kimyasal olarak sentezlenen donör-akseptör (DA) tipi polimerlerin elektrokromik ve güneş hücresi uygulamaları gerçekleştirildi. Perilen grubu ihriva eden triad türevi polimerler ile tiyofen ihtiva eden diad türü polimerlerin sentezleri gerçekleştirilerek elektrokromik ve güneş hücresi uygulamalarının detayları incelendi.

Karbazol, trifenil amin türevleri ve perilene ait klik polimerizasyon tekniği ve sitille kapling tekniği ile elde edilen polimerlerin optik, elektrokromik, elektrokimyasal ve fotovoltaiik özelliklerinin incelediğimiz çalışmada karbazol ve trifenil amin türevleri ve bitiyofen yapısı donör ünitesi, perilen türevi ve teraftal aldehit türevi ise akseptör ünitesi olarak dizayn edildirek polimerizasyon tekniğinde yer aldı. [PDA-TFDA_{1,2,3}-KDA], ve TFADİPA-BT kodları ile verilen 4 polimer ve monomerleri ¹H-¹³C NMR, FT-IR, elementel analiz, GPC, siklik voltmetri uV spktrofotometre, gibi sepektroskopi yöntemleri ile karakterize edilmiştir. GPC ölçümleri sonucunda molekül ağırlıkları [PDA-TFDA_{1,2,3}-KDA] kodu ile verilen polimer için sırasıyla 40390 g/mol, 39582 g/mol ve 37838 g/mol olarak tespit edilmiştir. Bu polimerlerden hazırlanan fotovoltaiik cihazlarda yapılan ölçümlerde fotovoltaiik verimler Tablo4de gösterilmiştir. En yüksek verime 0.1% ile TFADİPA-BT kodlu polimere aittir. Bu polimer nötral haldeyken sarıdır.. Potansiyel uygulandııkça geri dönüşümlü olarak renk deıştirmekte olup şekil 71 gözlemlenmektedir. Bu tür polimerlerin elektrokromik özellikleri ve fotovoltaiik verimliliği polimer polimer optimizasyonunun daha detaylı yapılmasıyla artacağı düşünölmektedir.



Şekil.62 Sentezlenen Konjige Polimerlerin Kimyasal Yapısı

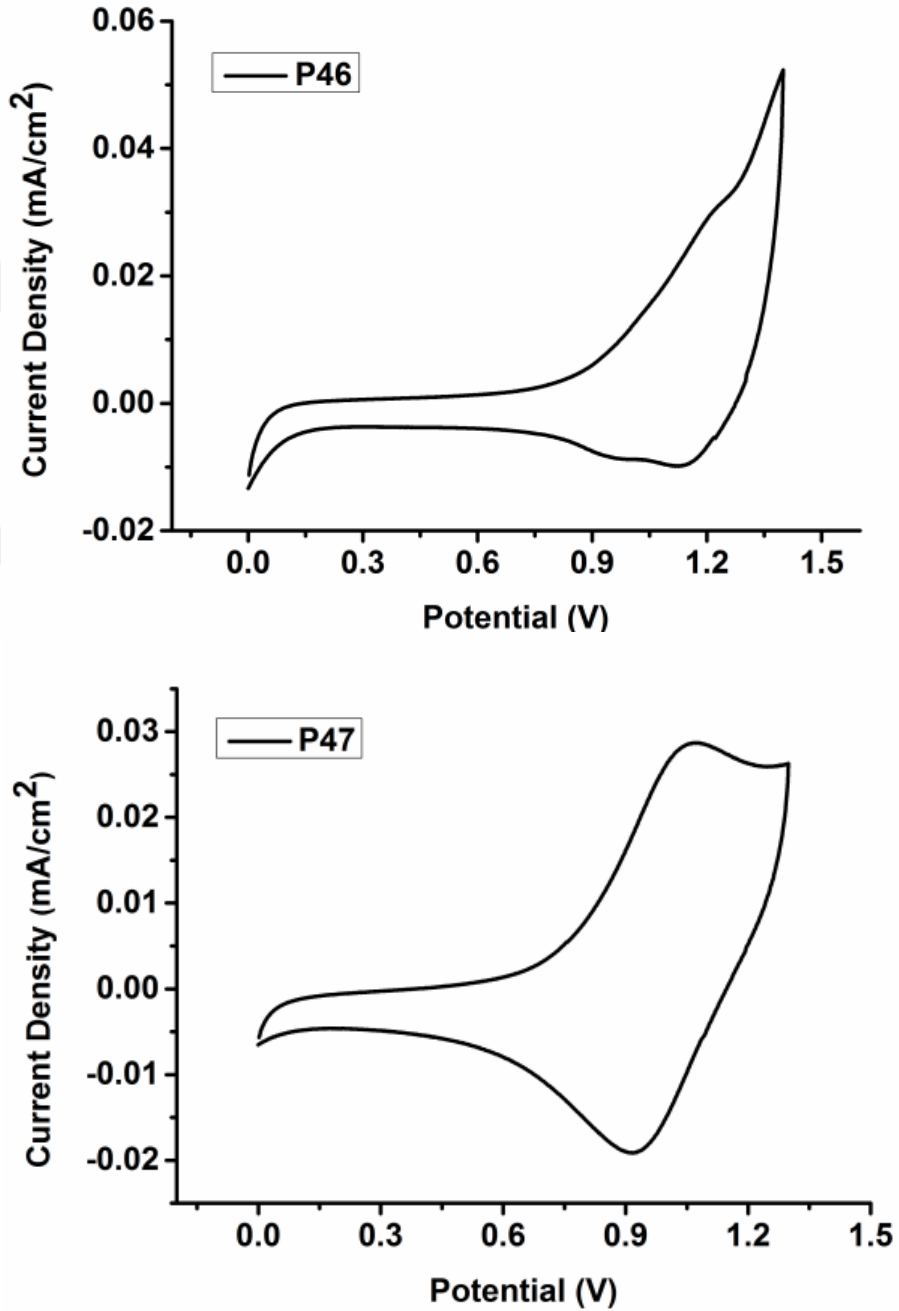


Şekil.63 Sentezlenen Konjige Polimerlerin Kimyasal Yapısı

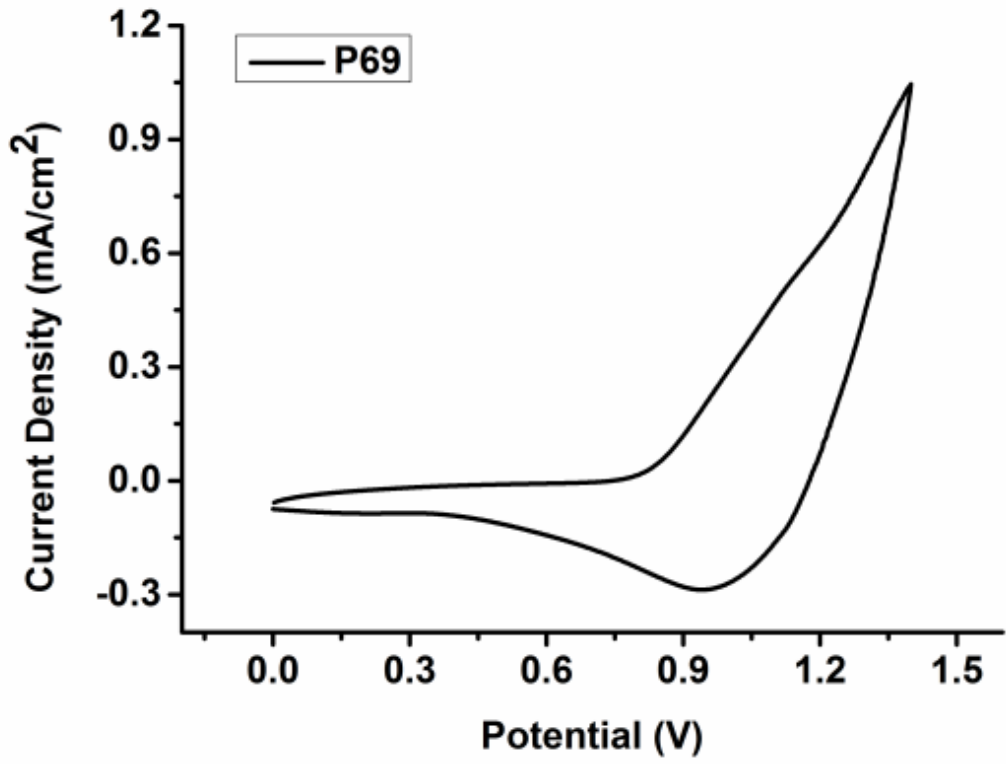
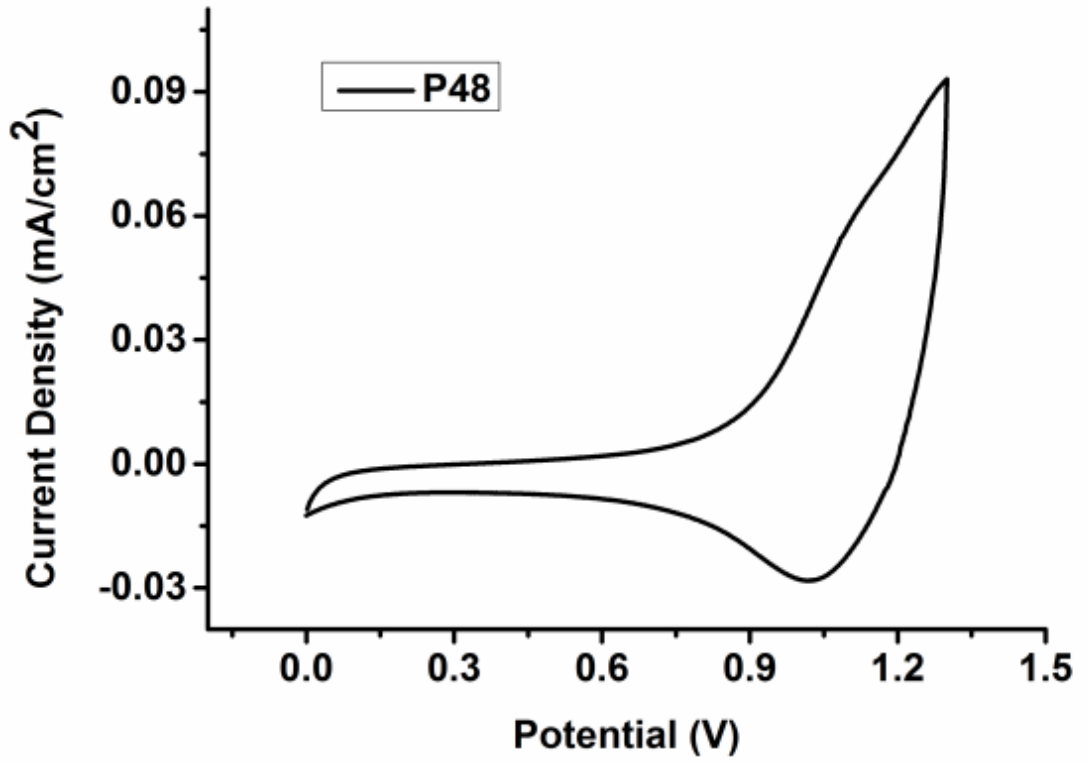
9.1.Elektrokimyasal Çalışmalar

Dönüşümlü Voltametri ile polimerlerin yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri, HOMO ve LUMO seviyeleri, band aralığı değerleri bulunabilir. Polimer sentzlendikten sonra çözünme problemi yaşandı. Polimeri çözmek için çözücü olarak kloroform kullanıldı, çözünmeyen kısımları filtre kağıdı ile süzüldü ve spray tabancasıyla indiyum tin oksit (ITO) kaplı cam üzerine spray atıldı. Elektrokimyasal çalışmaları, 3 elektrotlu

sistemde çalışılmıştır; çalışma elektrodu olarak indiyum tin oksit kaplı cam, karşıt elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak gümüş tel kullanılmıştır. Çözücü olarak asetonitril, destek elektrolit olarak da $\text{NaClO}_4 / \text{LiClO}_4$ kullanılmıştır. Ölçümler, Gamry Reference 600 potansiyostat kullanılarak ve tarama hızı 100 mV/s yapılarak alınmıştır.



Şekil.64 PDA-TFDA_{1,2}-KDA tridiat Polimerine Ait Siklik Voltogram

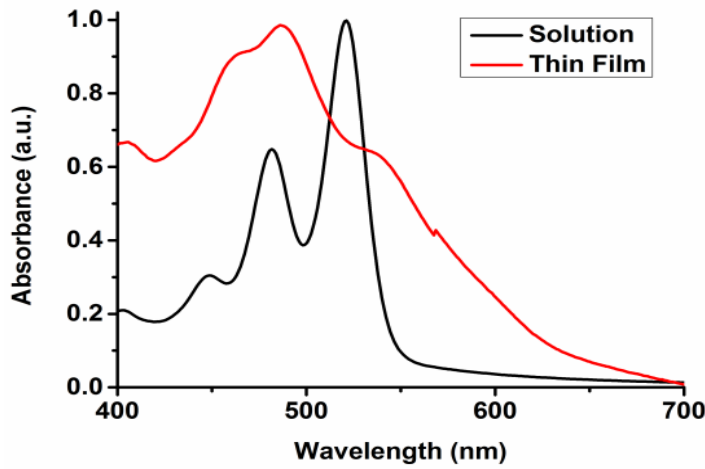
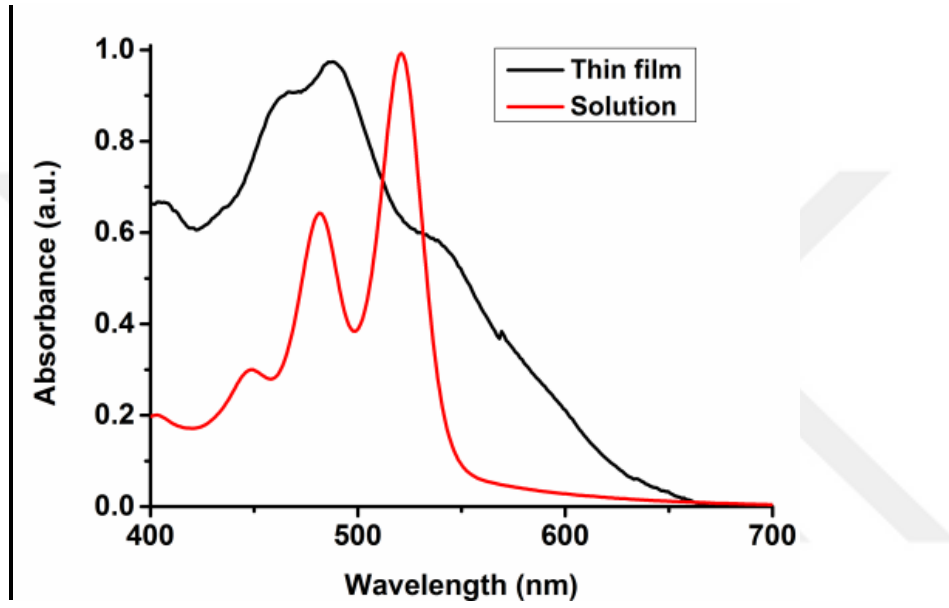


Şekil.65 PDA-TFDA₃-KDA ve TFADİPA-BT Polimerine Ait Siklik Voltogram

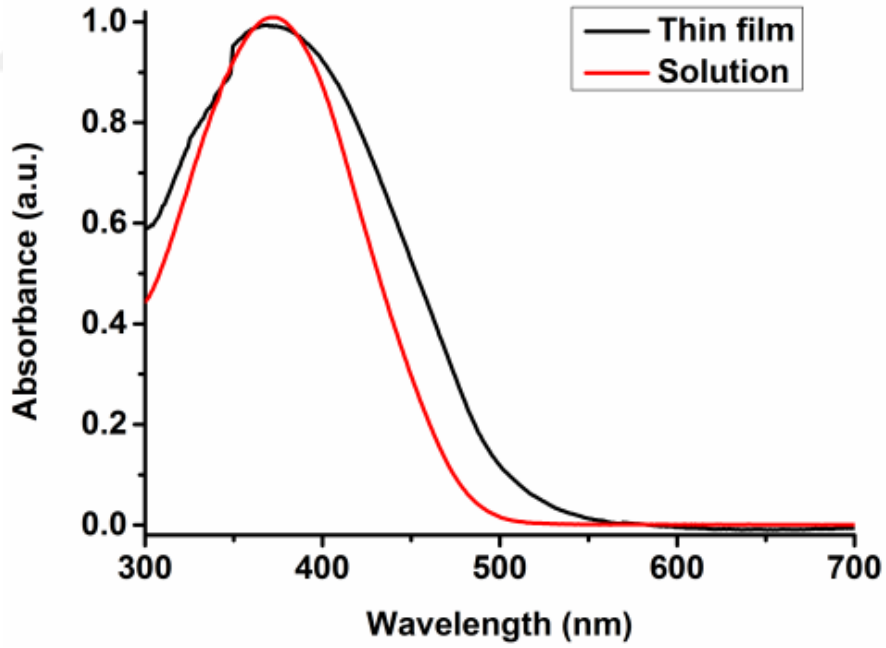
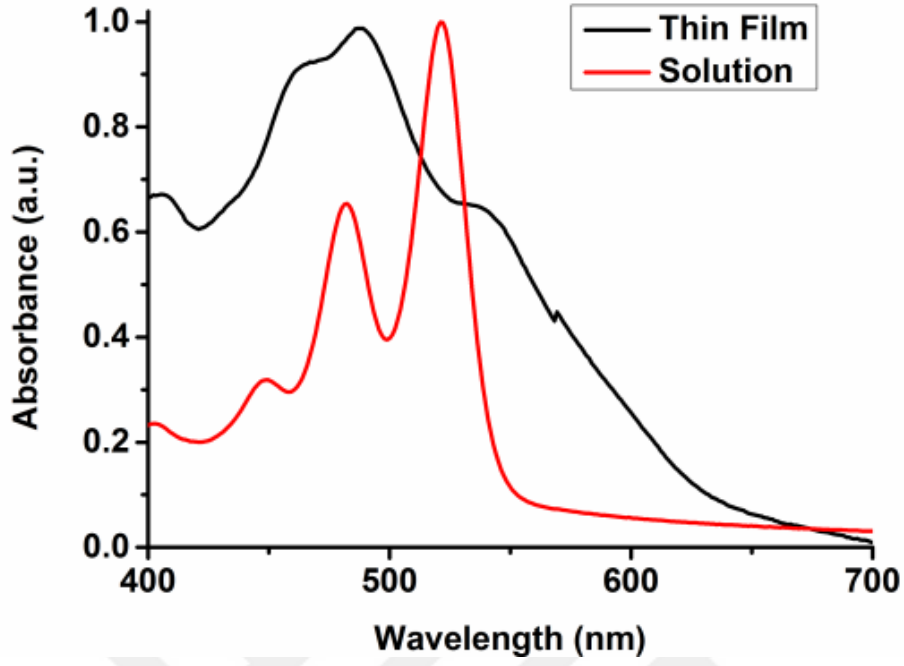
Polimerin dönüşümlü voltamogramından, polimerin sadece p-tipi katkılı olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, polimerin tersinir yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri 1.51 V / 1.32 V olarak belirlenmiştir. HOMO enerji seviyesi; $HOMO = -(4.75 + E_{ox}^{onset} + 0.35)$ denklemi kullanılarak - 6.22 eV olarak hesaplanmıştır. LUMO enerji seviyesi; polimer n-tipi katkılanamadığından dolayı dönüşümlü voltamogramdan hesaplanamamıştır, spektro elektrokimyasal çalışmalardan hesaplanmıştır. Bütün değerler Tablo x'de belirtilmiştir.

9.1.2. Spektroelektrokimyasal Çalışmaları

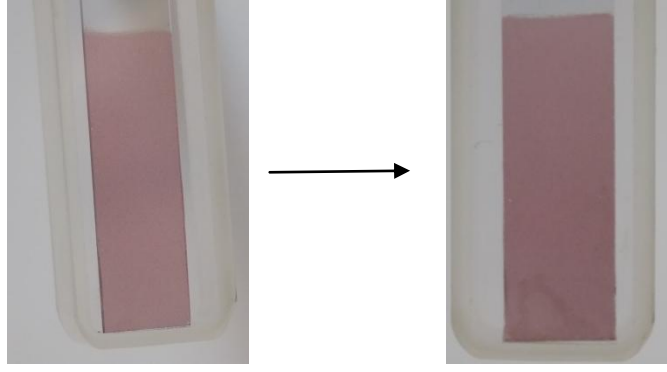
Polimerin absorpsiyon özelliklerini incelemek amacıyla spektroelektrokimyasal çalışmaları yapılmıştır. Polimerin, ITO kaplı cam üzerindeki ince film halinin ve THF çözücüsüyle hazırlanmış solüsyonunun spektroelektrokimyasal çalışmaları Varian Cary 100 spektrofotometre kullanılarak yapılmıştır.



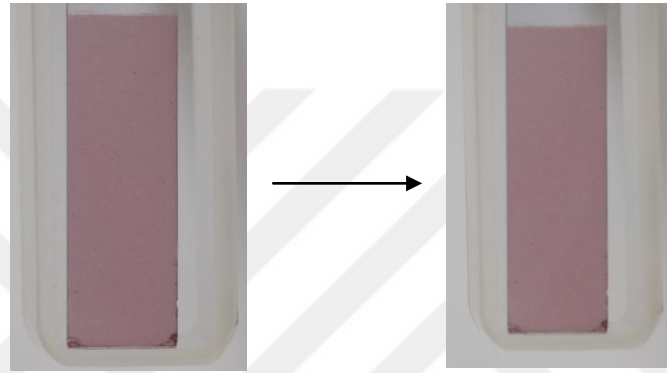
Şekil.66 PDA-TFDA_{1,2}-KDA Tridiat Polimerine Ait Çözelti-Film Spektroelektrokimyasal Çalışması



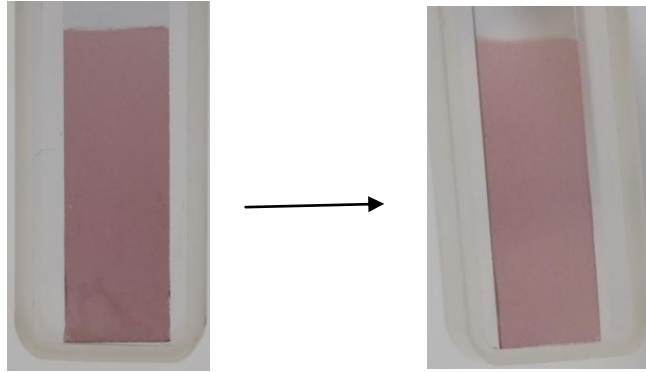
Şekil.67 PDA-TFDA₃-KDA Tridiat Polimerine Ve TFADİPA-BT Polimerine Ait Çözelti-Film Spektroelektrokimyasal Çalışması



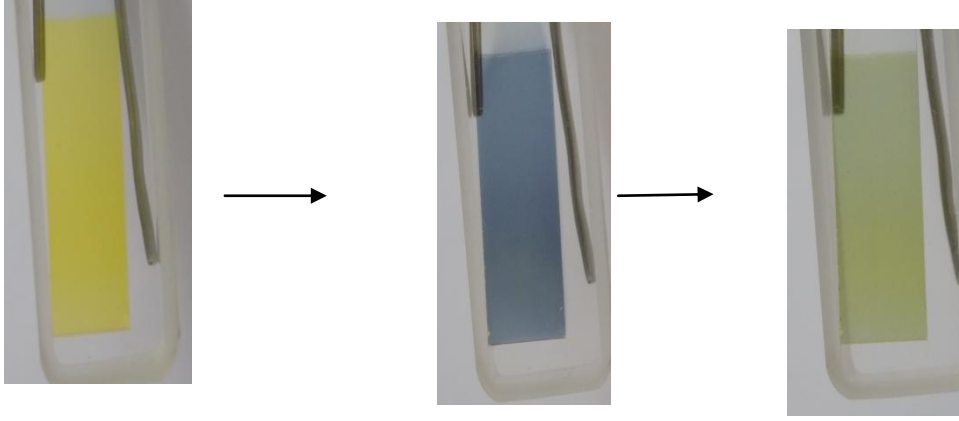
Şekil.68 PDA-TFDA₁-KDA Tridiat Polimerine Ait Renk Çalışması



Şekil.69 PDA-TFDA₂-KDA Tridiat Polimerine Ait Renk Çalışması



Şekil.70 PDA-TFDA₃-KDA Tridiat Polimerine Ait Renk Çalışması



Şekil.71 TFADİPA-BT Polimerine Ait Renk Çalışması

Optik band aralığı; polimer filminin maksimum absorpsiyonundan teğet çekilerek x ekseninde kestiği nokta belirlendi, $E_g^{op} = 1241 / \lambda_{max}^{onset}$ denkleminde yerine koyarak bulundu. Optik band aralıkları sırasıyla 2,125-2,169-2,132 eV olarak tespit edilmiştir. Ayrıca; $E_g = HOMO - LUMO$ denklemini kullanarak, LUMO enerji seviyeleri hesaplanarak tablo 3'de belirtilmiştir.

Polimer	$E_{yük.}$	$E_{ind.}$	HOMO	LUMO	E_g^{op}	λ_{max}
PDA-TFDA₁-KDA	1,17 V	1,01 V	-5,97 eV	-3,845 eV	2,125 eV	584 nm
PDA-TFDA₂-KDA	1,13 V	1,01 V	-5,89 eV	-3,421 eV	2,169 eV	572 nm
PDA-TFDA₃-KDA	1,18 V	1,05 V	-5,91 eV	-3,778 eV	2,132 eV	582 nm
TFADİPA-BT	1,14	1,04	-5,76 eV	-3,180 eV	2,580eV	481 nm

Tablo 3 Polimerlere Ait Elektro Kimyasal Ve Spektrokimyasal Çalışmaları

$E_{yük.}$: Yükseltgenme gerilimi

$E_{ind.}$: İndirgenme gerilimi

HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital

LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital

E_g^{op} : Optik band aralığı

λ_{max} : Maksimum dalga boyu

9.2.Fotovoltaik Çalışmalar

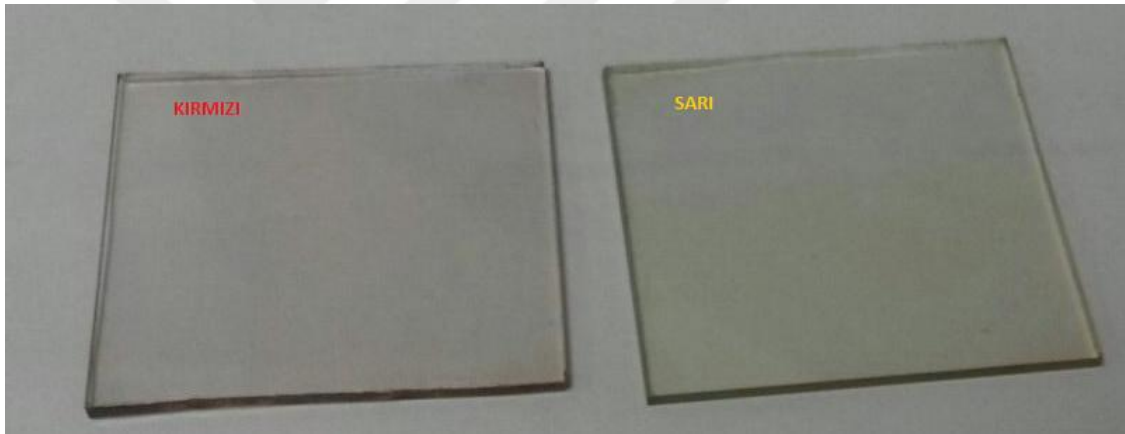
Polimerler yığın hetero eklem güneş hücreleri oluşturmak için Donor olarak dizayn edildi ve sentezlendi.

PDA-TFDA₁-KDA kodlu polimer donör, Fenil-C₆₁-bütirik asit metil esterini (PCBM_[60]) ise akseptör olarak güneş hücresinin aktif tabakası olarak kullanılmıştır. Bahsi geçen güneş hücrelerinin device yapısı ITO / polietilen dioksitiyofen: polistiren sülfonat (PEDOT:PSS) / aktif tabaka PDA-TFDA₁-KDA (:PCBM) / lityum florür (LiF) / alüminyum şeklindedir. PDA-TFDA₂-KDA, PDA-TFDA₃-KDA kodlu donör polimerlerin güneş hücrelerinin device yapısında kullanılarak çalışmalar ı şekilde devam etirilmiştir.

9.2.1 Fotovoltaik Hücre Hazırlanması

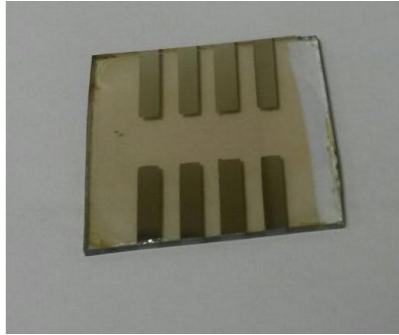
Vision Tek Systems'den temin edilen indiyum kalay oksit (ITO) kaplı camlar HCl, HNO₃, H₂O şeklinde hazırlanan solüsyon ile kenarları aşındırma işlemine tabi tutularak ve sırasıyla 15 dakikalık aralıklarla toluen, saf su, aseton ve son olarak 2-propanol çözücülerini ile ITO üzerindeki fiziksel kirlilikler giderildi. Temizlenen ITO'lar ineret ortamda kuruldu. Harrick Plasma Cleaner-PDC-002 (230 V) plazma temizleyici ile ITO yüzeyindeki plazma oluşturarak diğer kimyasal kirlilikler temizlendi. Temizlenmiş olan ITO kaplı camlar Specialty Coating Systems-G3P-8-SCS Spin Coater marka dönel kaplama cihazı yardımı ile 5000 rpm PEDOT:PSS (40-45 nm kalınlık) ile kaplandı, 150 °C'de 15 dakika tablalı ısıtıcı üzerinde kurutularak 1 gece saklandı. Polimer:PCBM_[60] oranı (1:1), (2:1) olarak hazırlanan %2, %4 lük derişimler deki polimer solüsyonu 35-40 °C'de 72 saat boyunca karıştırıldı. Ve Specialty Coating Systems-G3P-8-SCS Spin Coater marka dönel kaplama cihazı ile 400, 500, 650 rpm daha önceden hazırlanmış ITO ve PEDOT:PSS kaplı camlar üzerine kaplandı. Aktif tabak kaplamı işlemini bittikten sonra güneş hücresi katot kaplanmak üzere oksijen ve nemden korur sisteme sahip olan MBRAUN MB-200B marka glove box'a (H₂O < 0.1

ppm, $O_2 < 0.1$ ppm) alındı. Katot olarak belirlenen LiF ve Al kaplamak için metal buharlaştırma sistemine maske yardımı ile yerleştirildi. İlk önce 0.6 nm LiF hemen ardından 100 nm Al katot olarak kaplandı. Atlas marka güneş similatörü, Keithley 2400 ve Labtracer programı yardımı ile device'a ait V_{oc} (V), J_{sc} (mA/cm²), V_{max} (V), J_{max} (mA/cm²), FF değerleri ölçüldü. Ölçüm sonucu J-V grafikleri çizilerek device'nin verimi (η) hesaplanmıştır. Tablo 2'de polimerlere ait farklı derişimler ve çözücüler ile hazırlanan güneş hücrelerine ait J-V grafikleri verilmiştir. Aktif tabaka düşük hızlarda kaplanmıştır. Polimerler aktif olarak kullanan kloroform, THF, 1,2-diklorobenzen gibi çözücülerde çözünürlüğü kısmen iyide olsa film yapma koşunda zorluklar çekilmiştir.Yapılan filmler ise istenilen fiziksel morfolojiye sahip değildir Polimerin çözünmedeki kısmi problemi ve film yapma sorunu ölçümlere de yansımış olup bu nedenden dolayı güneş hücrelerine ait verimlerin çok düşük olduğu görülmektedir. Aşağıda tablo 2'de polimerlere ait alınan ölçümlerden elde edilen veriler gösterilmiştir.



(KIRMIZI → SARI)

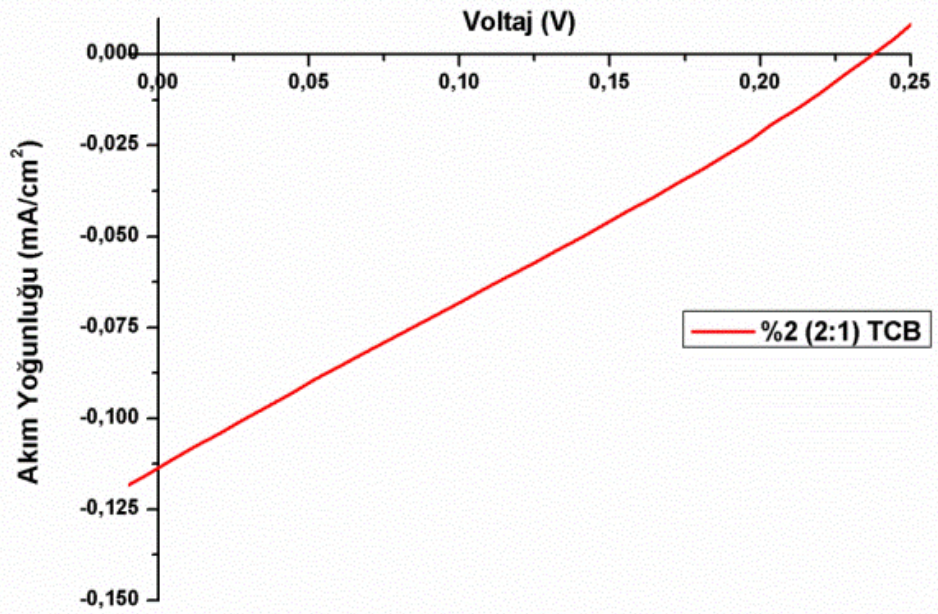
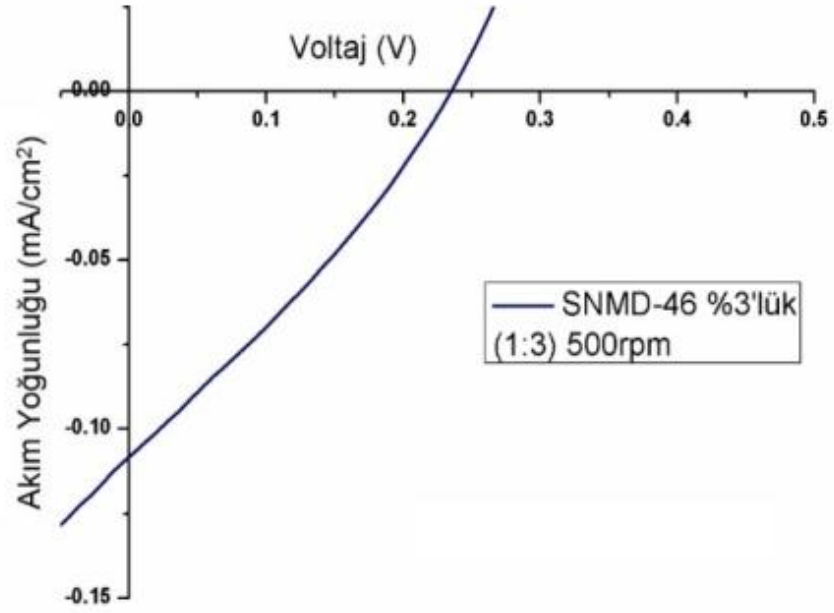
Şekil.72 PDA-TFDA₁-KDA kodlu polimerin PCBM ile karıştırıldıktan ve karıştırılmadan yapılan aygıtlar



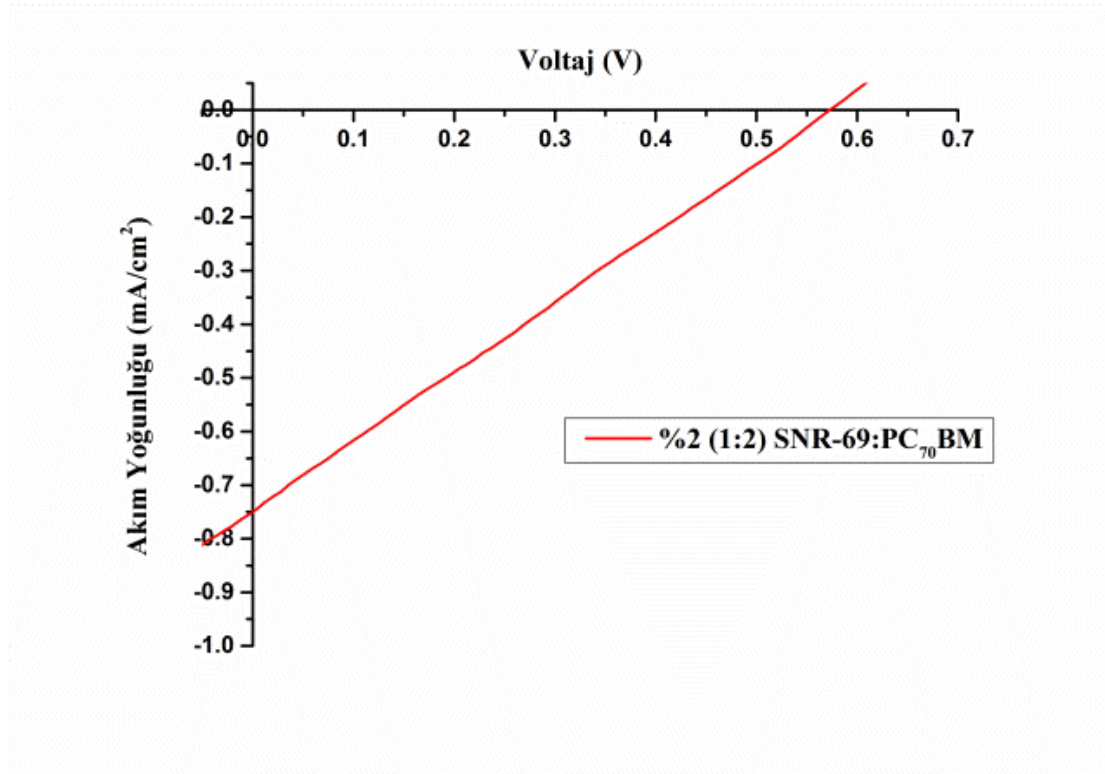
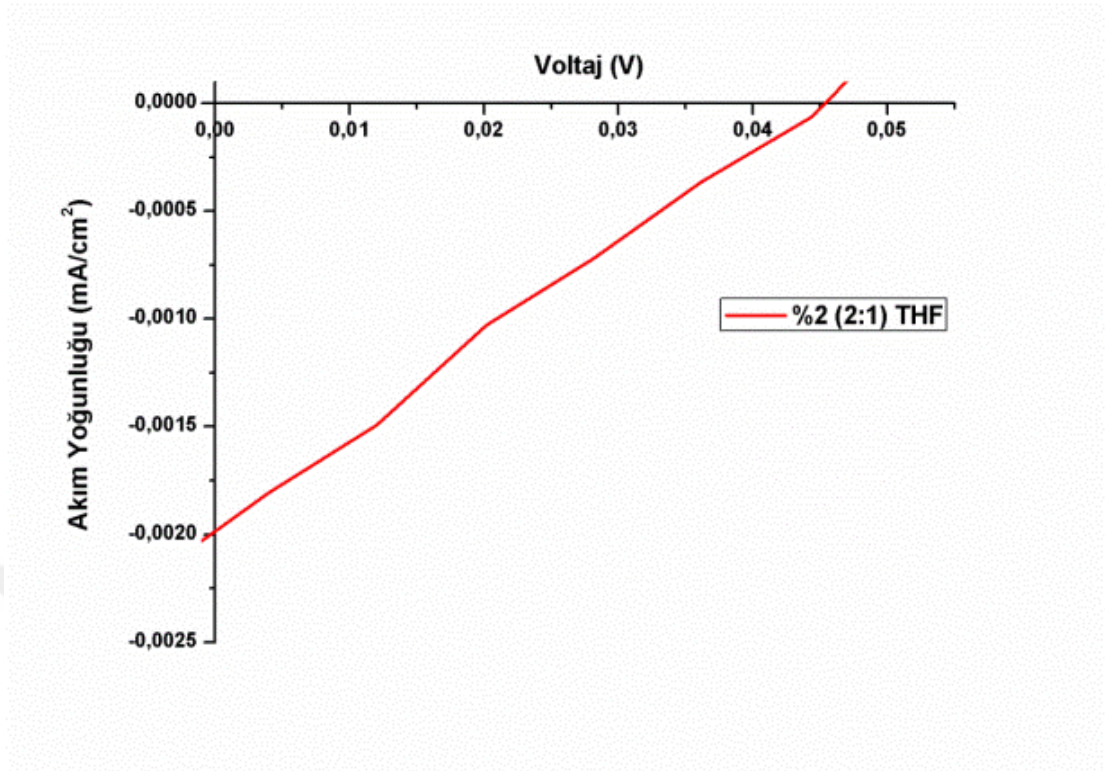
Şekil.73 PDA-TFDA₁-KDA kodlu polimerinin güneş hücresi yapısı

Polimer	Polimer:PC BM_[60] oranı	Solüsyon derişimi (%)	Kaplanma hızı (rpm)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm²)	V_{max} (V)	J_{max} (mA/cm²)	FF (%)	η (%)
PDA-TFDA ₁ -KDA	(1:3)	4	500	0.23	0.10	0.13	0.056	31	0.007
PDA-TFDA ₁ -KDA	(2:1)	2	500	0.045	0.0019	0.02	0.001	23	2.0x 10 ⁻⁵
PDA-TFDA ₁ -KDA	(2:1)	2	400	0.212	0.1150	0.0570	0.114	26	6.49x 10 ⁻⁸
TFADİPA-BT	(2:1)	2	500	0.74	0.27	0.65	0.39	24	0.1

Tablo 4 polimerlere ait organik güneş hücresi ölçümleri



Grafik 1 PDA-TFDA₁₋₂-KDA kodlu polimere ait IV grafikleri



Grafik 2 PDA-TFDA₃-KDA ve TFADİPA-BT kodlu polimere ait IV grafiği

10.KAYNAKLAR

- [1]. Saçak, M., ‘ Polimer Kimyası’, ISBN: 978-975-8640-27-0, Gazi Kitabevi Tic. Ltd.Şti., Ankara, (2002).
- [2]. O’Regan B. Ve Gratzel M., ‘ A Low-Cost, High-Efficiency Solar-Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films.’ *Nature*, 353: 737-740 (1991).
- [3]. Ohshita, J., Kangai,S., Yoshida,H., Kunai, A., Kajiwara,S.,Ooyama,Y., Harima, Y., Synthesis of organosilicon polymers containing donor–acceptor type p-conjugated units and their applications to dye-sensitized solar cells, *Journal of Organometallic Chemistry* 692 801–805, (2007).
- [4]. Y. Bourne, K. B. Sharpless, P. Taylor, and P. Marchot, “Steric and Dynamic Parameters Influencing In Situ Cycloadditions to Form Triazole Inhibitors with Crystalline Acetylcholinesterase,” *J. Am. Chem. Soc.*, p. jacs.5b11384, 2016.
- [5]. J. Dong, L. Krasnova, M. G. Finn, and K. Barry Sharpless, “Sulfur(VI) fluoride exchange (SuFEx): Another good reaction for click chemistry,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 53, no. 36, pp. 9430–9448, 2014.
- [6]. W. G. Lewis, L. G. Green, F. Grynszpan, Z. Radić, P. R. Carlier, P. Taylor, M. G. Finn, and K. B. Sharpless, “Click chemistry in situ: Acetylcholinesterase as a reaction vessel for the selective assembly of a femtomolar inhibitor from an array of building blocks,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 41, no. 6, pp. 1053–1057, 2002.
- [7]. S. Doran, G. Yilmaz, and Y. Yagci, “Tandem Photoinduced Cationic Polymerization and CuAAC for Macromolecular Synthesis,” *Macromolecules*, vol. 48, no. 20, pp. 7446–7452, 2015.
- [8]. R. Manetsch, A. Krasinski, Z. Radić, J. Raushel, P. Taylor, K. B. Sharpless, and H. C. Kolb, “In situ click chemistry: enzyme inhibitors made to their own specifications.,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 40, pp. 12809–12818, 2004.
- [9]. S. W. Millward, R. K. Henning, G. A. Kwong, S. Pitram, H. D. Agnew, K. M. Deyle, A. Nag, J. Hein, S. S. Lee, J. Lim, J. A. Pfeilsticker, K. B. Sharpless, and J. R. Heath, “Iterative in situ click chemistry assembles a branched capture agent and allosteric inhibitor for akt1,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 45, pp. 18280–18288, 2011.

- [10]. O. S. Taskin, G. Yilmaz, and Y. Yagci, "Fullerene-Attached Polymeric Homogeneous/Heterogeneous Photoactivators for Visible-Light-Induced CuAAC Click Reactions," *ACS Macro Lett.*, pp. 103–107, 2015.
- [11]. H. Kolb, "The growing impact of click chemistry on drug discovery," *Drug Discov. Today*, vol. 8, no. 24, pp. 1128–1137, 2003. electronically excited molecules and inorganic ions. *J. Phys. Chem.*, 78: 1885–1890 (1974).
- [12]. B. C. Boren, S. Narayan, L. K. Rasmussen, L. Zhang, H. Zhao, Z. Lin, G. Jia, and V. V. Fokin, "Ruthenium-catalyzed azide–alkyne cycloaddition: scope and mechanism," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 28, pp. 8923–8930, 2008.
- [13]. Ruvini S. Kularatne, Harsha D. Magurudeniya, Prakash Sista, Michael C. Biewer, Mihaela C. Stefan, 'Donor–Acceptor Semiconducting Polymers for Organic Solar Cells' *Polymer Chemistry*, (2012).
- [14]. Spanggaard, H., Krebs, F. C., A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 83, 125–146 (2004).
- [15]. O'Regan B. Ve Gratzel M., 'A Low-Cost, High-Efficiency Solar-Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films.' *Nature*, 353: 737–740 (1991).
- [16]. A. Y. Andreev, G. Matt, H. Sitter, C. J. Brabec, D. Badt, H. Neugebauer, and N. S. Sariciftci, "High oriented epitaxial oligomer/fullerene structures grown by hot wall epitaxy," *Synth. Met.*, vol. 116, no. 1–3, pp. 235–239, 2001.
- [17]. A. A. Argun, P. H. Aubert, B. C. Thompson, I. Schwendeman, C. L. Gaupp, J. Hwang, N. J. Pinto, D. B. Tanner, A. G. MacDiarmid, and J. R. Reynolds, "Multicolored electrochromism in polymers: Structures and devices," *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 23, pp. 4401–4412, 2004.
- [18]. Aubert P. H., Argun A. A., Cirpan A., Tanner D. B. ve Reynolds J. R., 'Microporous patterned electrodes for color-matched electrochromic polymer displays.' *Chem. Mater.*, 16: 2386–2393 (2004).
- [19]. Sönmez G. 'Polymeric electrochromics.' *Chem. Commun.*, 42: 5251–5259. (2005).
- [20] C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. Serdar Sariciftci, T. Fromherz, M. T. Rispen, L. Sanchez, and J. C. Hummelen, "Origin of the open circuit voltage of plastic solar cells," *Adv. Functional Mater.*, vol. 11, no. 5, pp. 374–380, 2001.

- [21] Y.-J. Cheng, S.-H. Yang, and C.-S. Hsu, "Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications," *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)*, vol. 109, no. 11, pp. 5868–5923, 2009.
- [22] R. Ciriminna and M. Pagliaro, "Industrial oxidations with organocatalyst TEMPO and its derivatives," *Org. Process Res. Dev.*, vol. 14, no. 1, pp. 245–251, 2010.
- [23] X. Li, W. C. H. Choy, L. Huo, F. Xie, W. E. I. Sha, B. Ding, X. Guo, Y. Li, J. Hou, J. You, and Y. Yang, "Dual plasmonic nanostructures for high performance inverted organic solar cells," *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 22, pp. 3046–3052, 2012.
- [24] S. K. Hau, H.-L. Yip, and A. K.-Y. Jen, "A Review on the Development of the Inverted Polymer Solar Cell Architecture," *Polym. Rev.*, vol. 50, no. 4, pp. 474–510, 2010.
- [25] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, and C. J. Brabec, "Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells - Towards 10 % energy-conversion efficiency," *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 6, pp. 789–794, 2006.
- [26] T. Yohannes, H. Neugebauer, S. A. Jenekhe, and N. S. Sariciftci, "Multiple reduction states with different conductivities of polybenzimidazobenzophenanthroline (BBL) studied with infrared spectroelectrochemistry," *Synth. Met.*, vol. 116, no. 1–3, pp. 241–245, 2001.
- [27] W. L. Yu, J. Pei, W. Huang, and A. J. Heeger, "Spiro-functionalized polyfluorene derivatives as blue light-emitting materials," *Adv. Mater.*, vol. 12, no. 11, pp. 828–831, 2000.
- [28] "Solar Energy Materials and Solar Cells .," p. 1999, 2002.
- [29] Zhang, X., Li, Z.C., Li, K.B., Lin, S., Du, F.S. Li, F.M., Donor/acceptor vinyl monomers and their polymers: Synthesis, photochemical and photophysical behavior, *Prog. Polym. Sci.* 31, 893–948, (2006)

11.ÖZGEÇMİŞ

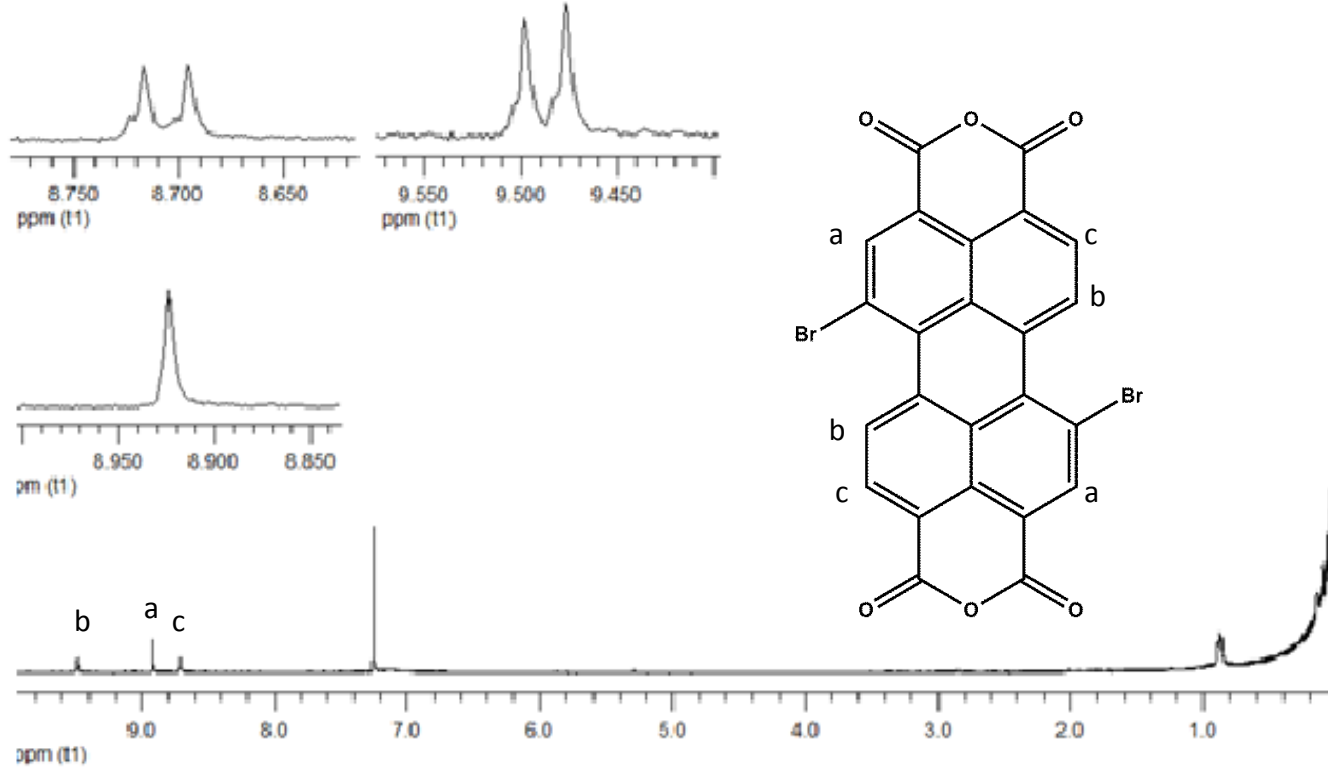
Ad-Soyad	: Soner ÖZTÜRK
Doğum Tarihi	: 21.11.1990
Doğum Yeri	: MALATYA
Medeni Hali	: Bekar
Yabancı Dili	: İngilizce
Öğrenim Durumu	:
Lise	: Turgut Özal Vakfı 20 Mayıs Lisesi (2004-2007)
Lisans	: Kafkas Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü (2009-2013).

Yayımları (SCI ve Diğer):

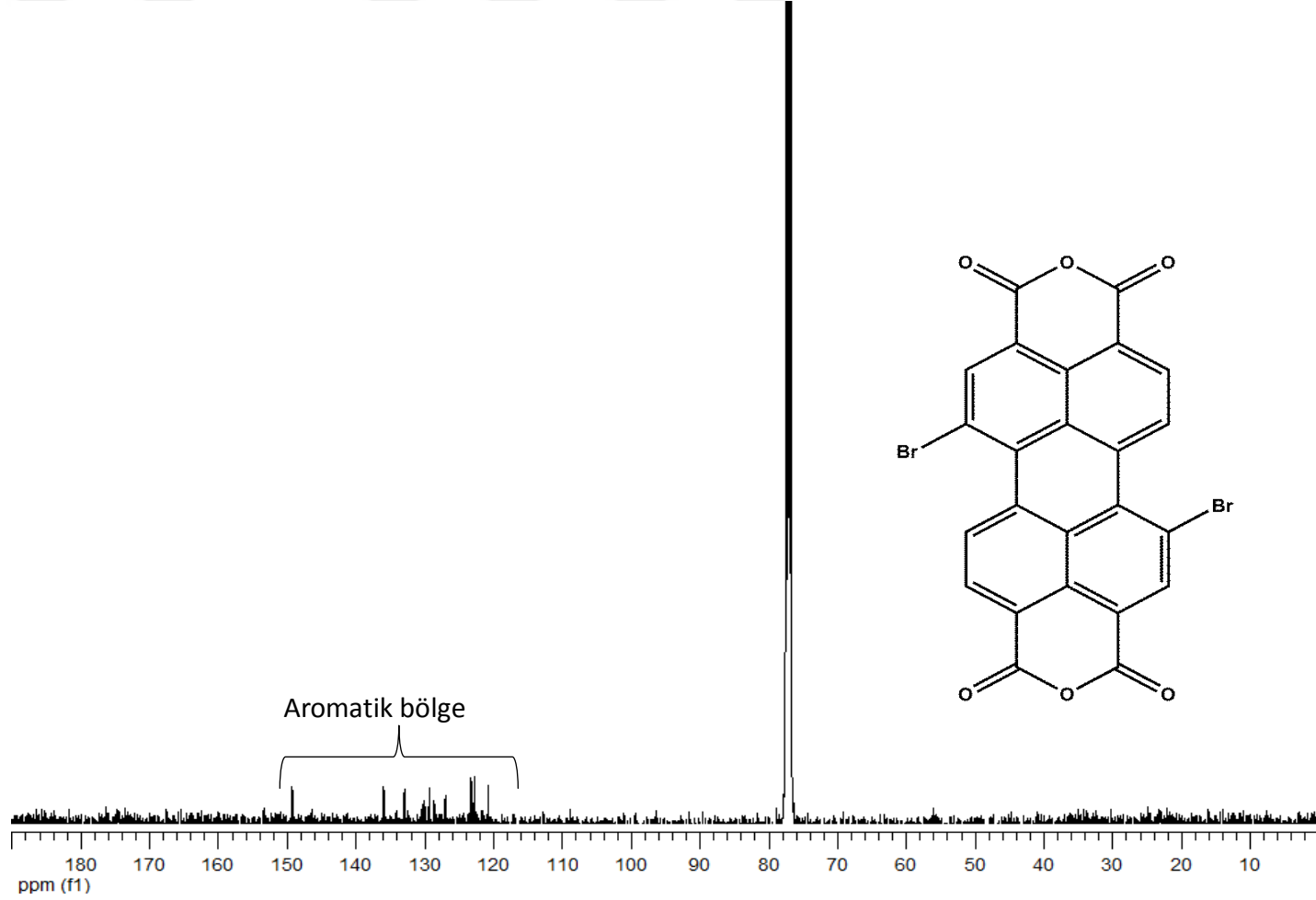
- 1.Study of Solution Polymerization of Styrene In the Presence of Poly(ethylene glycol)-RAFT Agents Possessing Benzoyl Xanthate Derivatives, Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry (2014) 51, 990–998 **BARIS KARTAL, UMIT YILDIKO, SONER OZTURK, AHMET C. ATA and ISMAIL ÇAKMAK***
- 2.Synthesis of a new copolymer possessing triazole groups via CuI-catalysed alkyne-azide click-polycondensation The 22nd Iranian Seminar of Organic Chemistry 19-21 August 2014 Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran p 1, (2014).
I. Çakmak, S. Oztürk and U. Yildiko
3. , ‘Azo Başlatıcı ve Ksantat Grubu İhtiva Eden RAFT Ajanlarının Sentezi Ve Kontrollü Radikal Polimerizasyonunda Kullanımı’ Pamukkale Üniversitesi, IV. Fiziksel Kimya Kongresi (2014) **YILDIKO Ü. , ÖZTÜRK S. ve ÇAKMAK İ.**
4. ‘Polietilen Glikol (PEG) Esaslı Benzoil Türevi Ksantat Grubu İhtiva Eden Makro Raft Ajanları İle Kontrollü Blok Kopolimerlerin Sentezi’ Pamukkale Üniversitesi, IV. Fiziksel Kimya Kongresi (2014) **YILDIKO Ü. , KARTAL B. , ÖZTÜRK S. ve ÇAKMAK İ.**
5. ‘Polivinil Alkol (PVA) Esaslı Benzoil Türevi Ksantat Grubu İhtiva Eden Graft Makro Raft Ajanları İle Kontrollü Graft Kopolimerlerin Sentezi’ Pamukkale Üniversitesi, IV. Fiziksel Kimya Kongresi (2014) **YILDIKO Ü. , ATA Ç. A. , ÖZTÜRK S. ve ÇAKMAK İ.**

12.EKLER

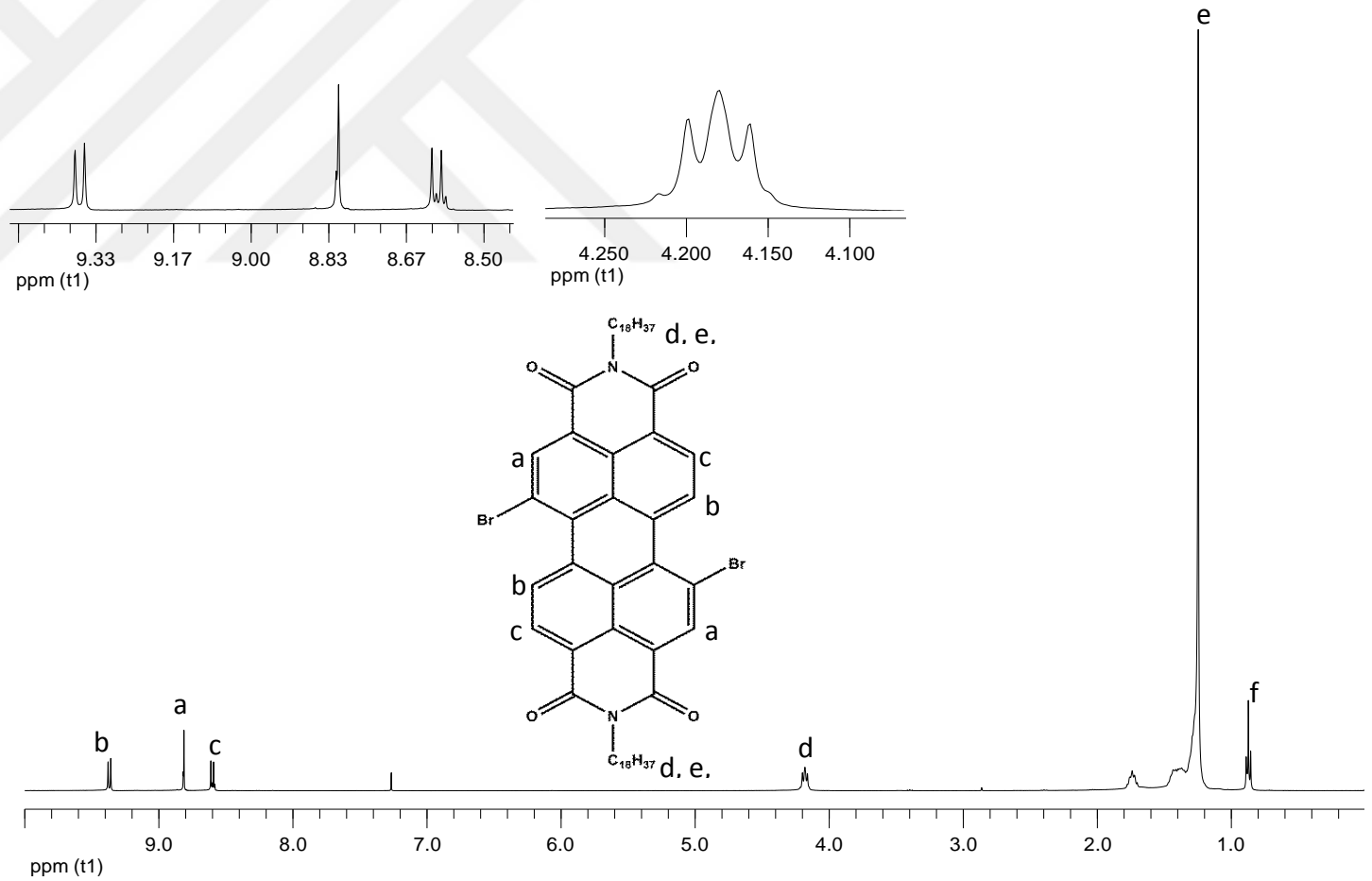
^1H ve ^{13}C NMR ve FT-IR Spektroskopisi Ve GPC ölçümleri



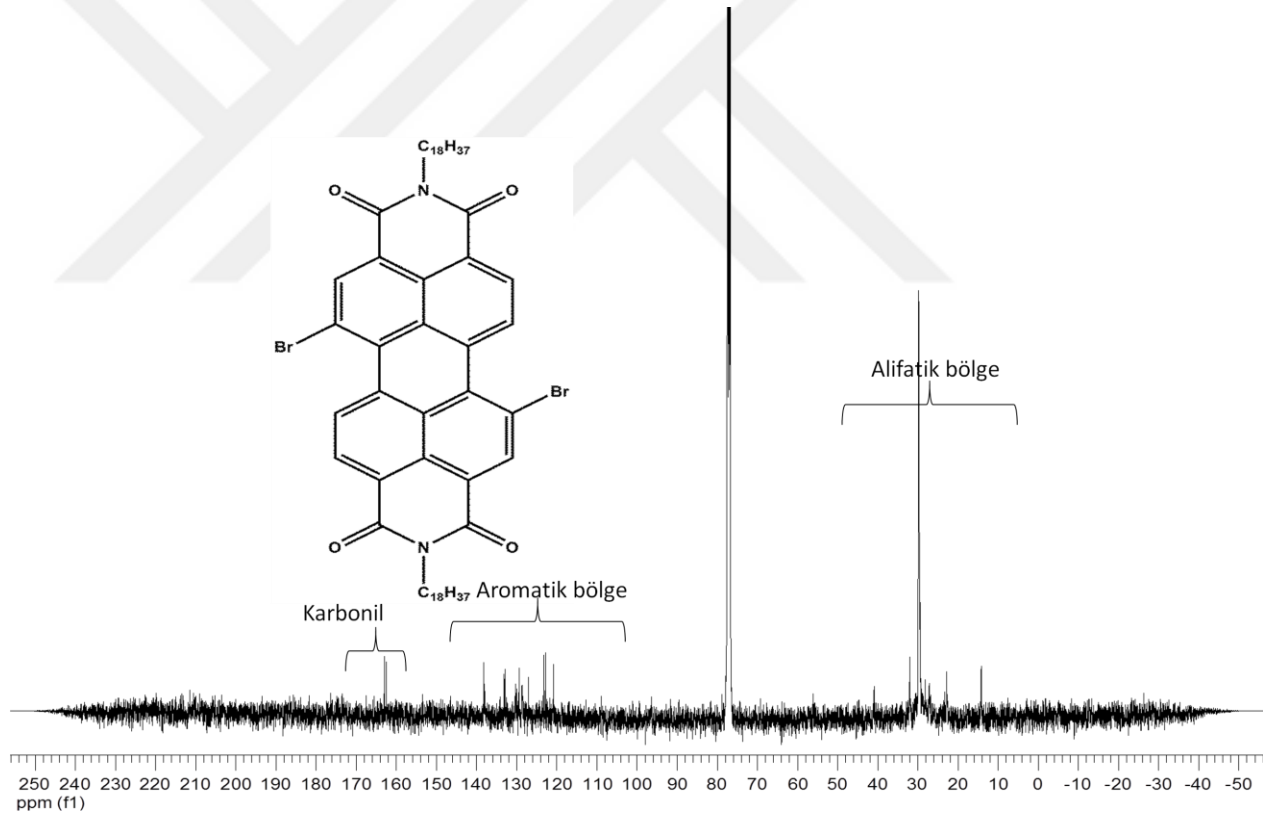
Şekil.74 1,7 Dibromo Perilen-3,4,9,10-Tetrakarboksilik Dianhidrit Ait ^1H NMR Spektrumu



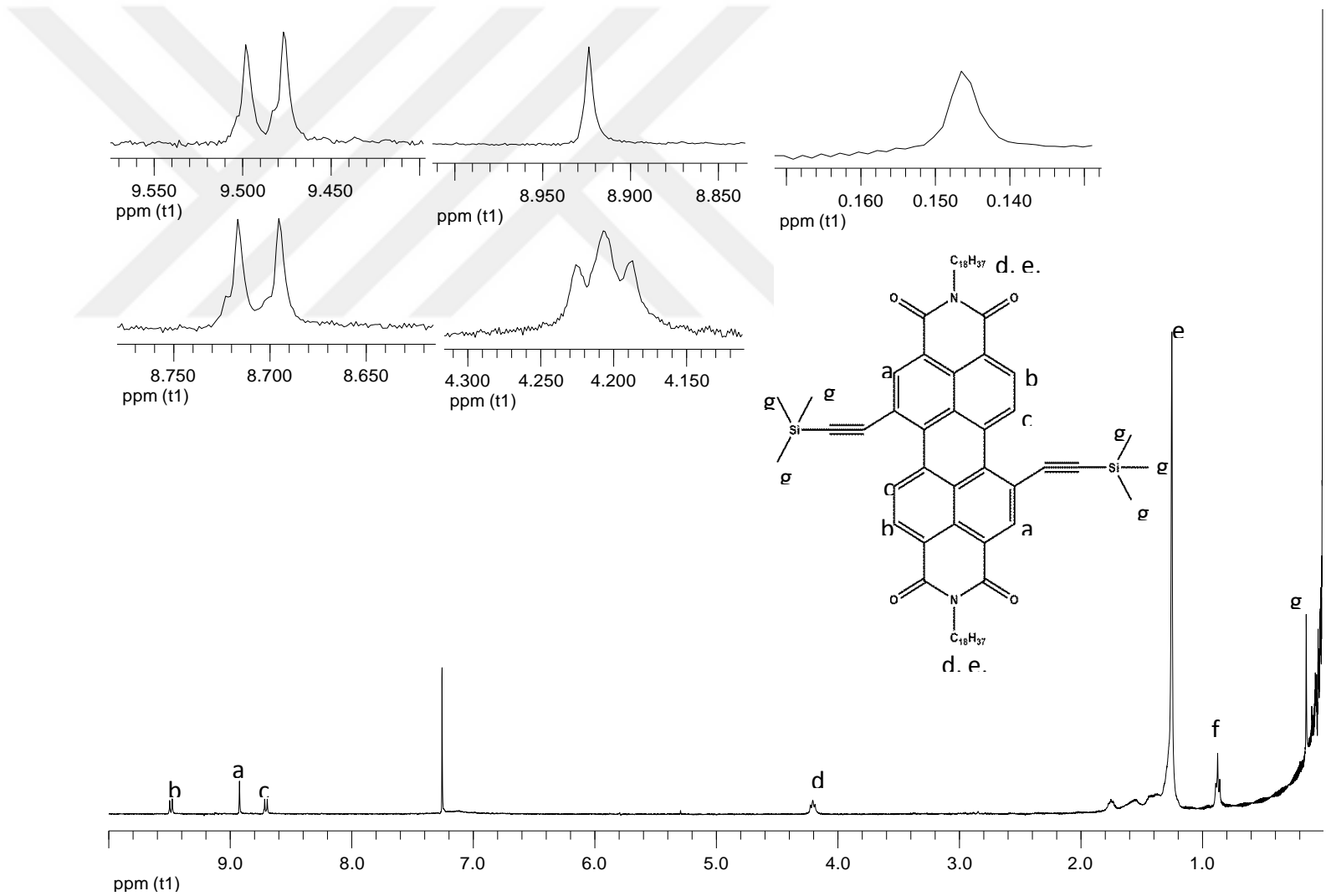
Şekil.75 1,7 Dibromo Perilen-3,4,9,10-Tetrakarboksilik Dianhidrit Ait ^{13}C NMR Spektrumu



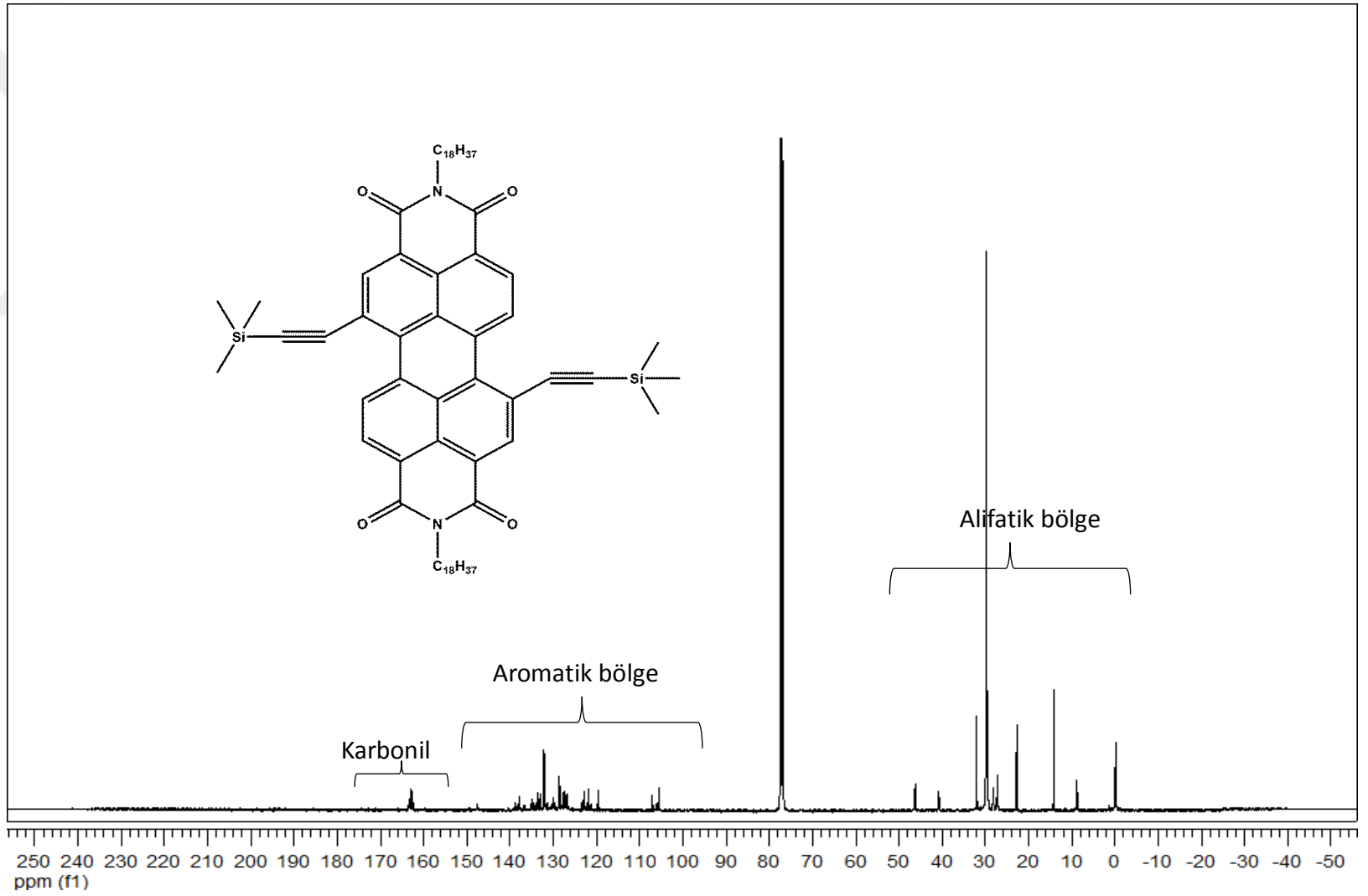
Şekil.76 1,7 Dibromo N,N'-Dioktadesil-3,4,9,10-Perilen Dikarboksimid Ait ^1H NMR Spektrumu



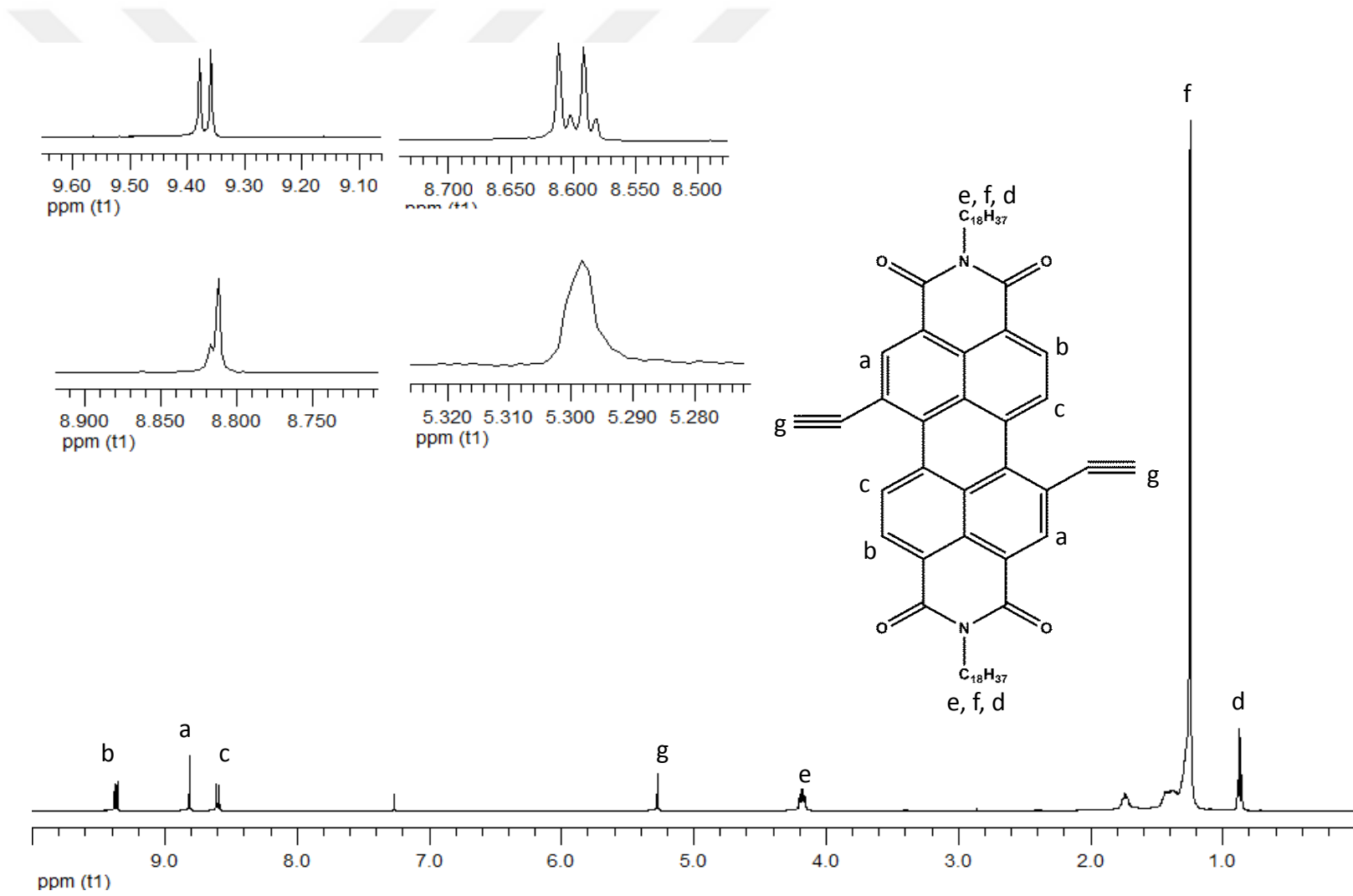
Şekil.77 1,7 Dibromo N,N'-Dioktadesil-3,4,9,10-Perilen Dikarboksimid Ait ^{13}C NMR Spektrumu



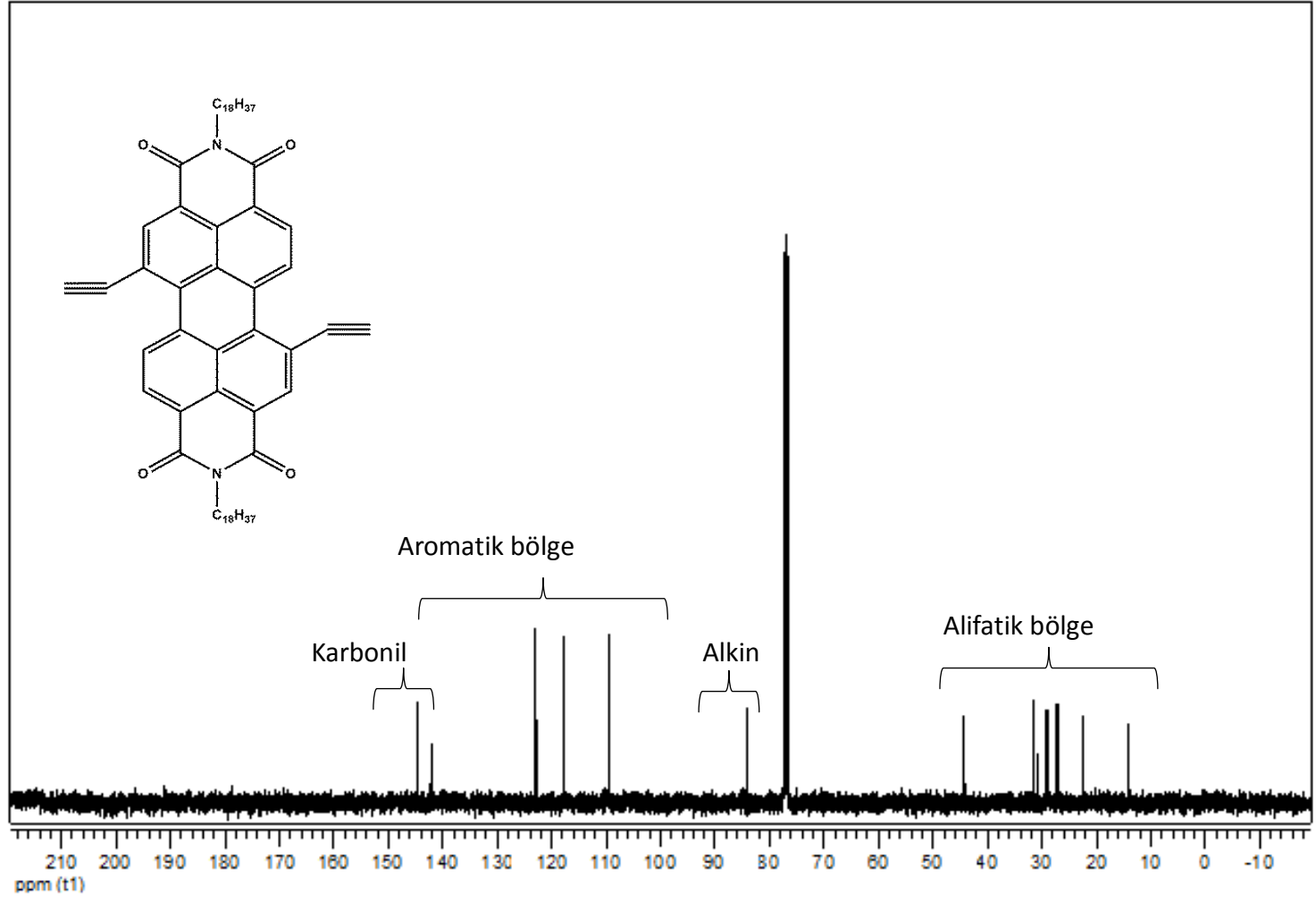
Şekil.78 1,7 Dietiniltrimetil Silane N,N'-Dioktadesil-3,4,9,10-Perilen Dikarboksimid¹h NMR Spektrumu



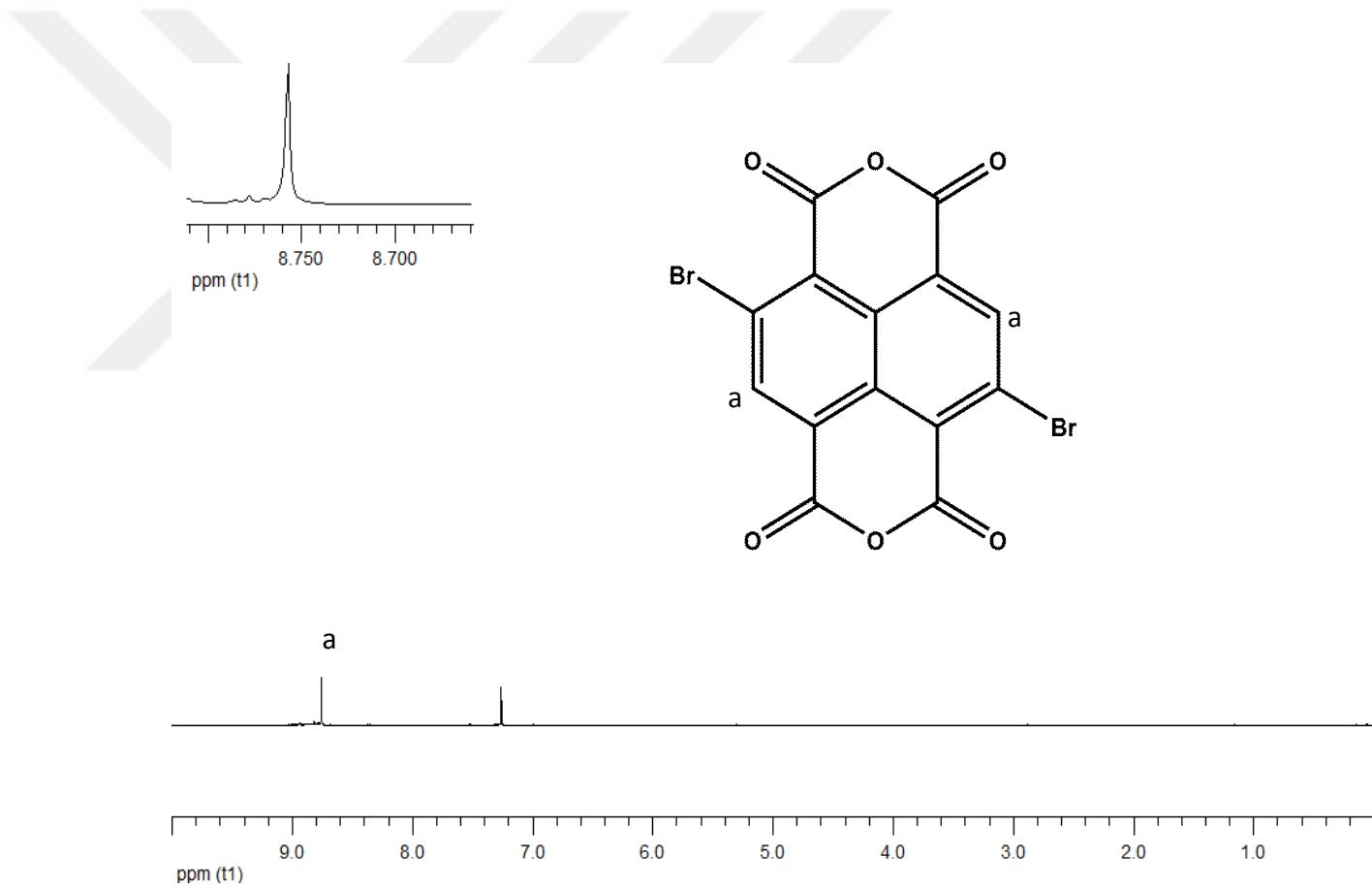
Şekil.79 1,7 Dietiniltrimetil Silane N,N'-Dioktadesil-3,4,9,10-Perilen Dikarboksimid ^{13}C NMR Spektrumu



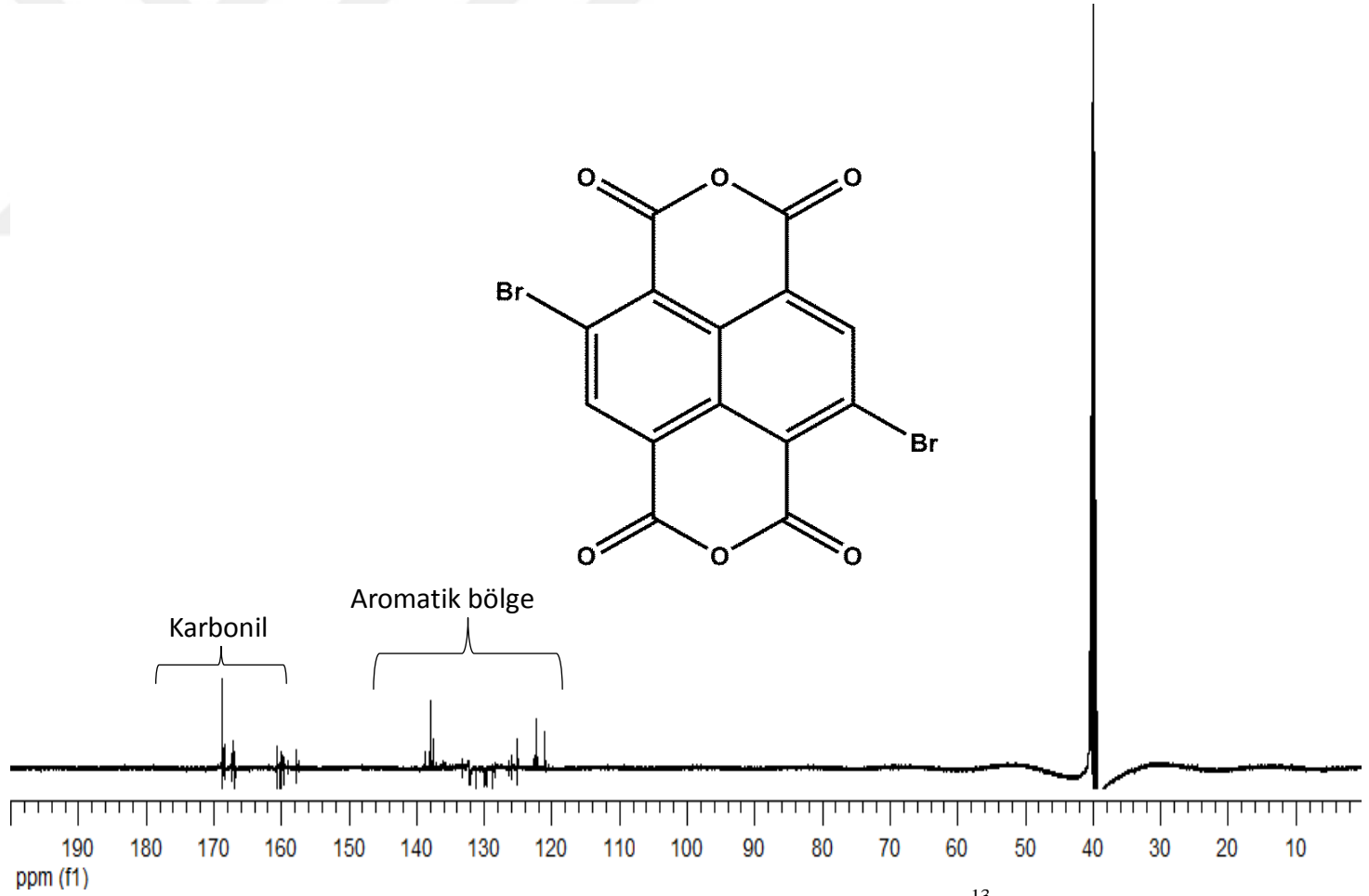
Şekil 80 1,7 Dietinil N,N'-Dioktadesil-3,4,9,10-Perilen ^1H NMR Spektrumu



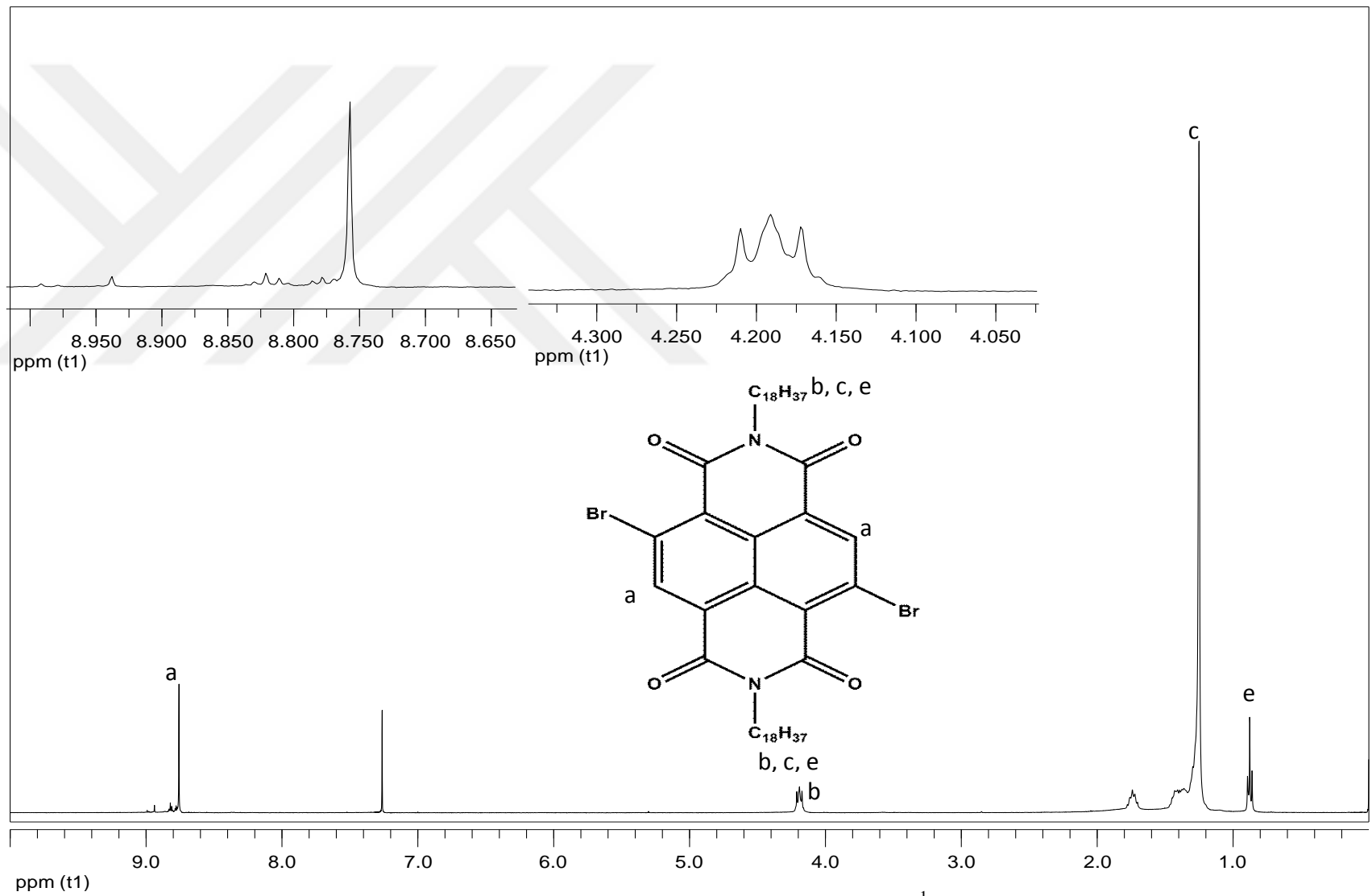
Şekil.81 1,7 Dietinil N,N'-Dioktadesil-3,4,9,10-Perilen Ait ^{13}C NMR Spektrumu



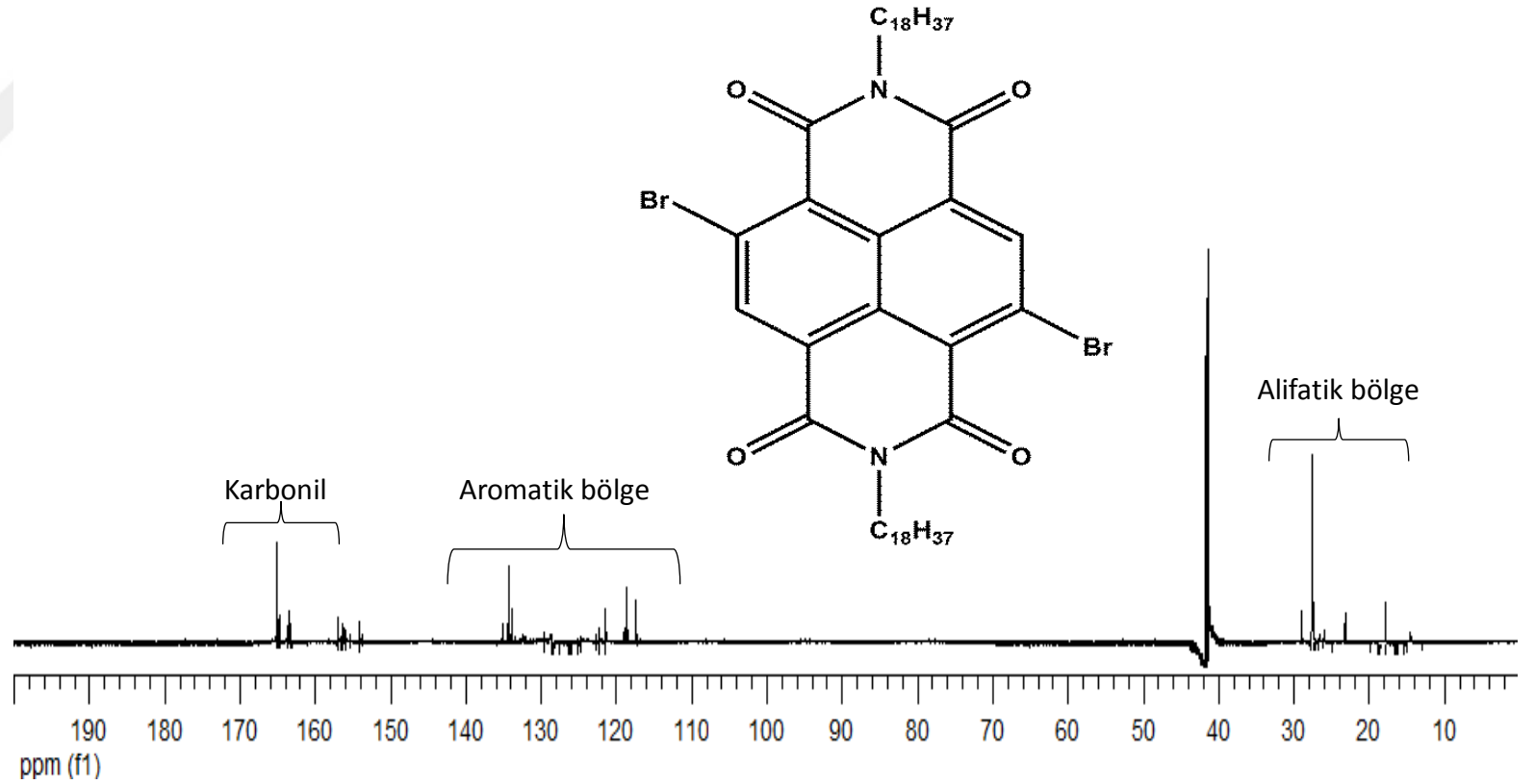
Şekil.82 2,7 Dibromo 1,4,5,8-Naftalintetrakarboksilik Dianhidrit ^1H NMR Spektrumu



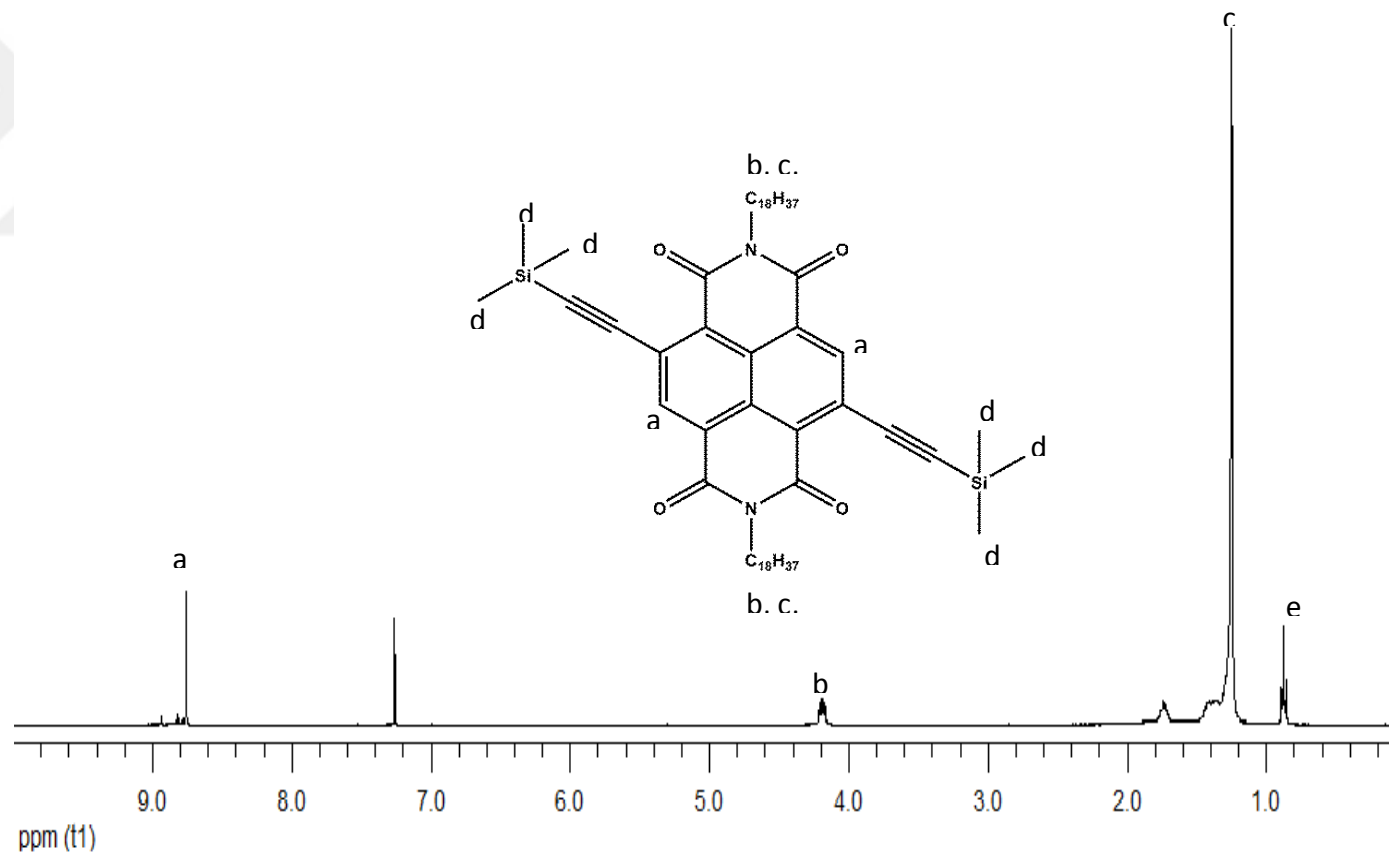
Şekil.83 2,7 Dibromo 1,4,5,8-Naftalintetrakarboksilik Dianhidrit ^{13}C NMR Spektrumu



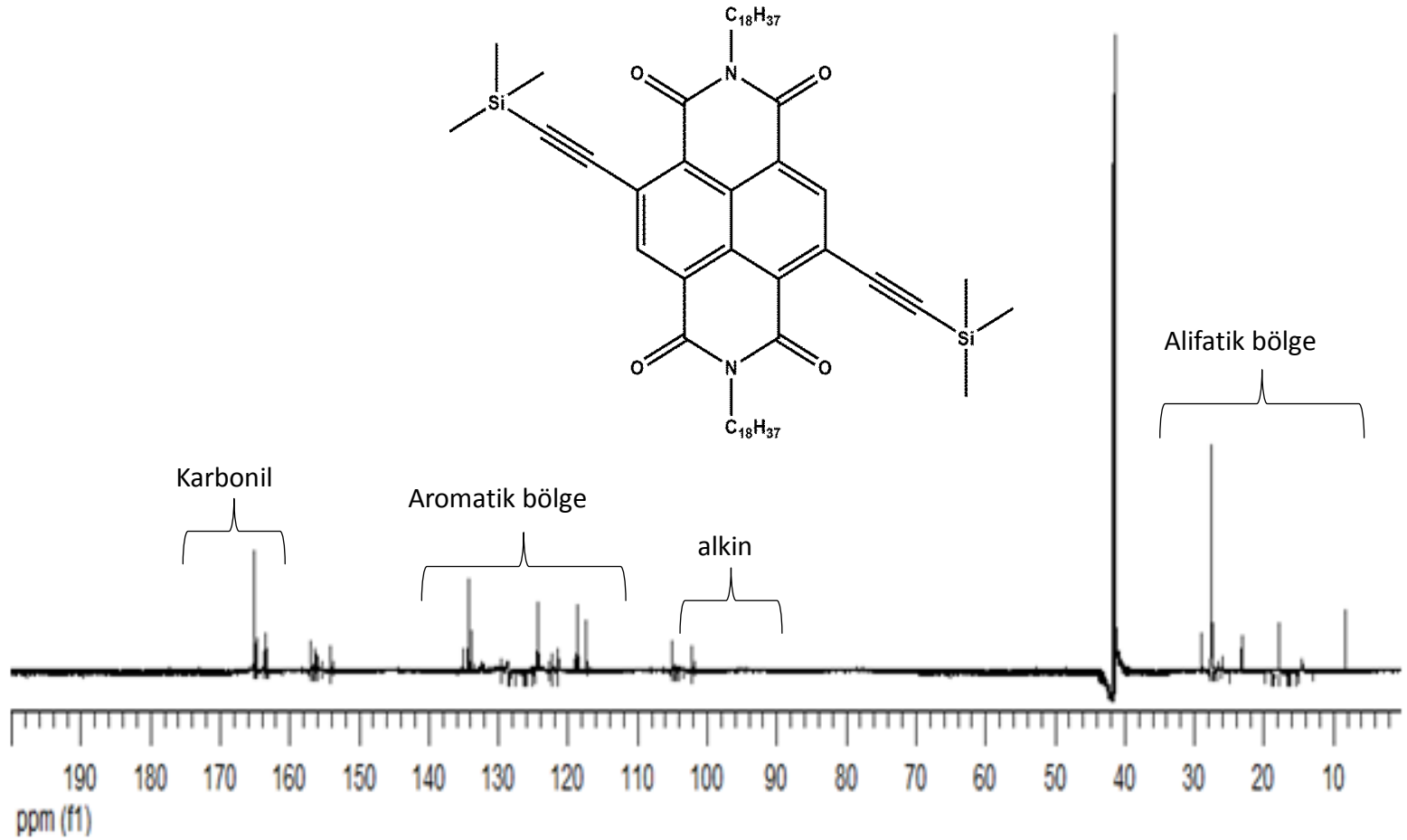
Şekil.84 2,7 Dibromo N,N'-Dioktadesil 1,4,5,8-Naftalintetrakarboksilik Diimid ^1H NMR Spektrumu



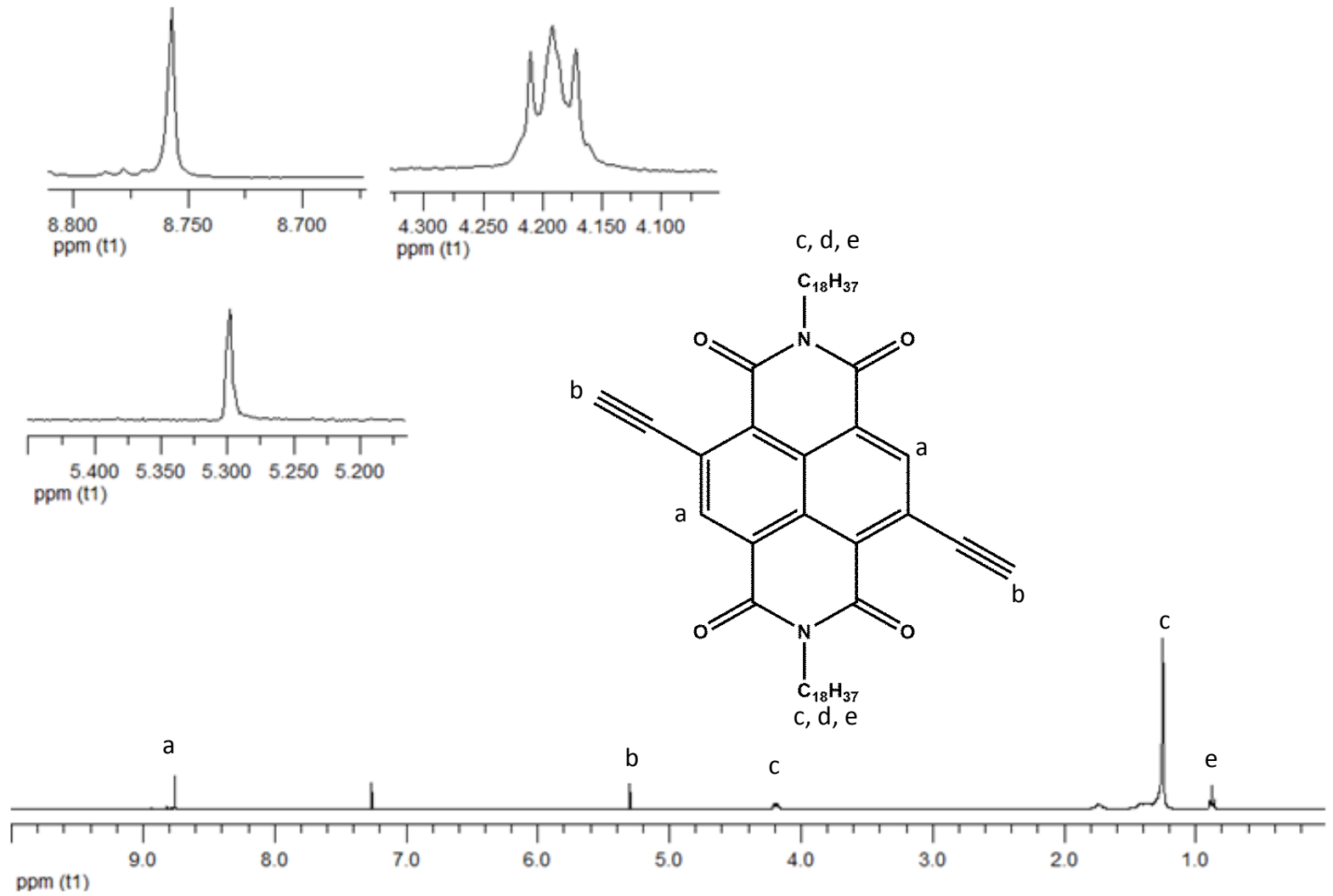
Şekil 85 2,7 Dibromo N,N'-Dioktadesil 1,4,5,8-Naftalintetrakarboksilik Diimid ^{13}C NMR Spektrumu



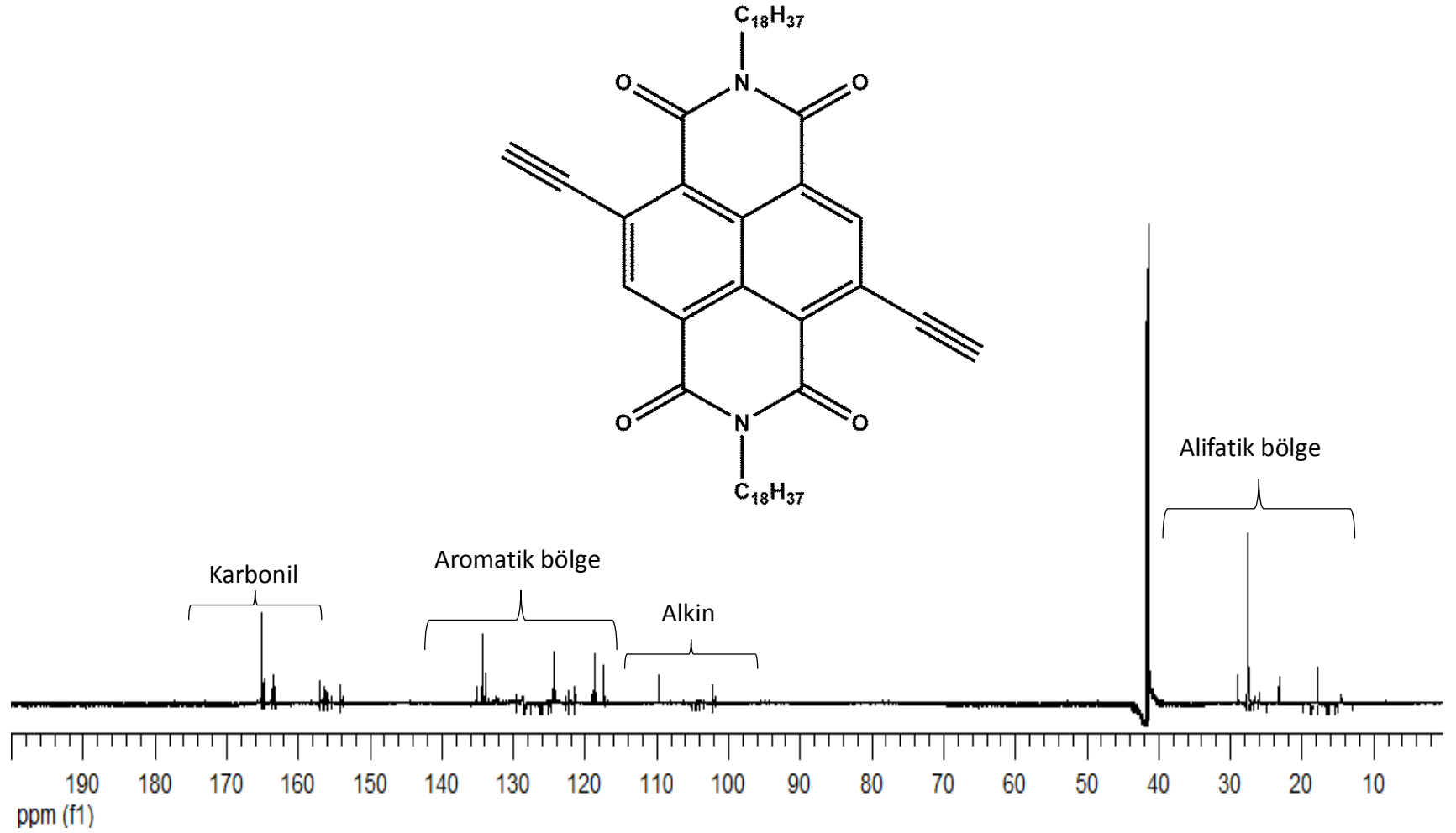
Şekil.86 2,7 Dietinil Trimetil Silan N,N'-Dioktadesil 1,4,5,8-Naftalintetrakarboksilik Diimid ¹H NMR Spektrumu



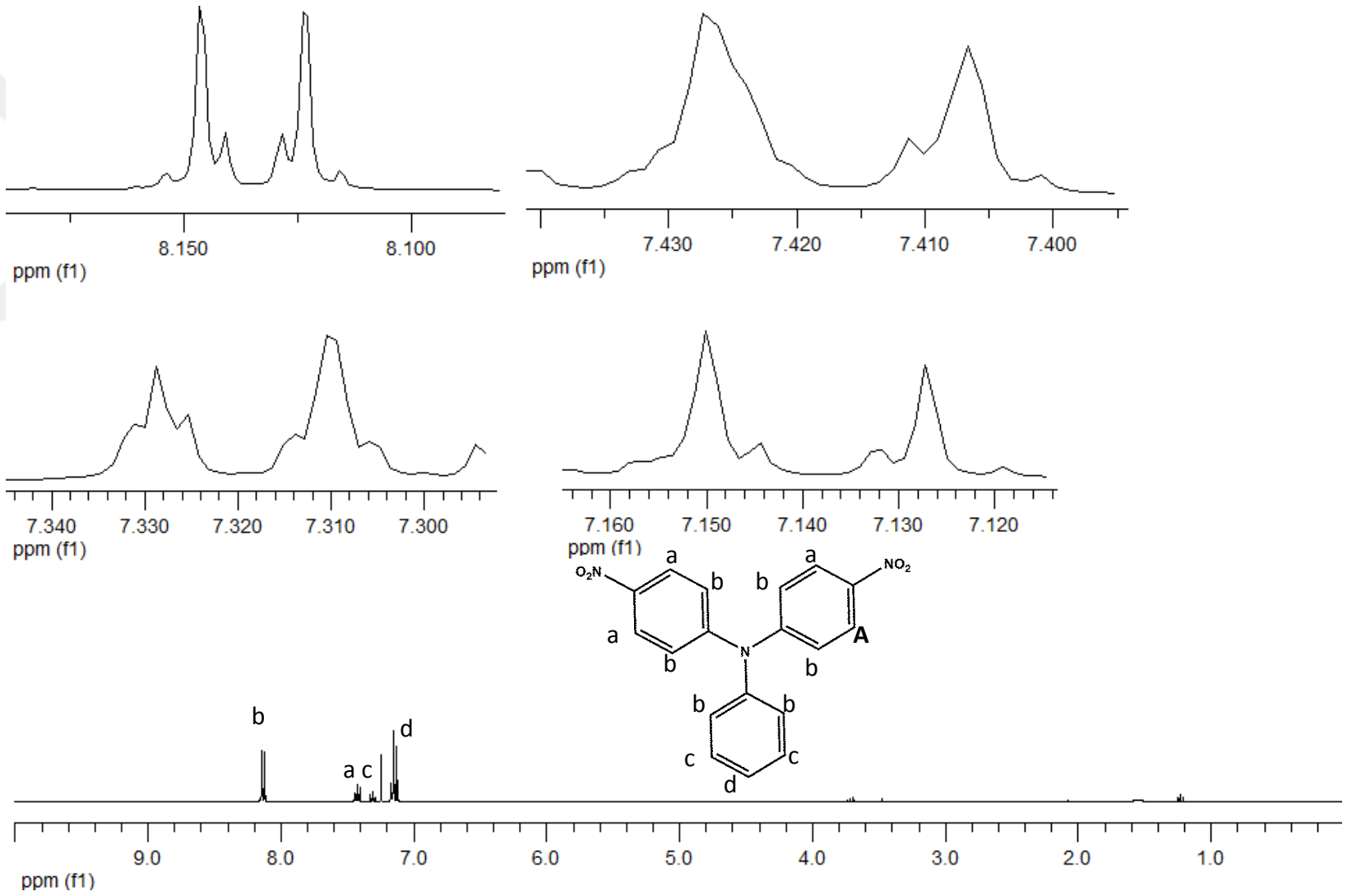
Şekil 87 2,7 Dietinil Trimetil Silan N,N'-Dioktadesil 1,4,5,8-Naftalintetrakarboksilik Diimid ^{13}C NMR Spektrumu



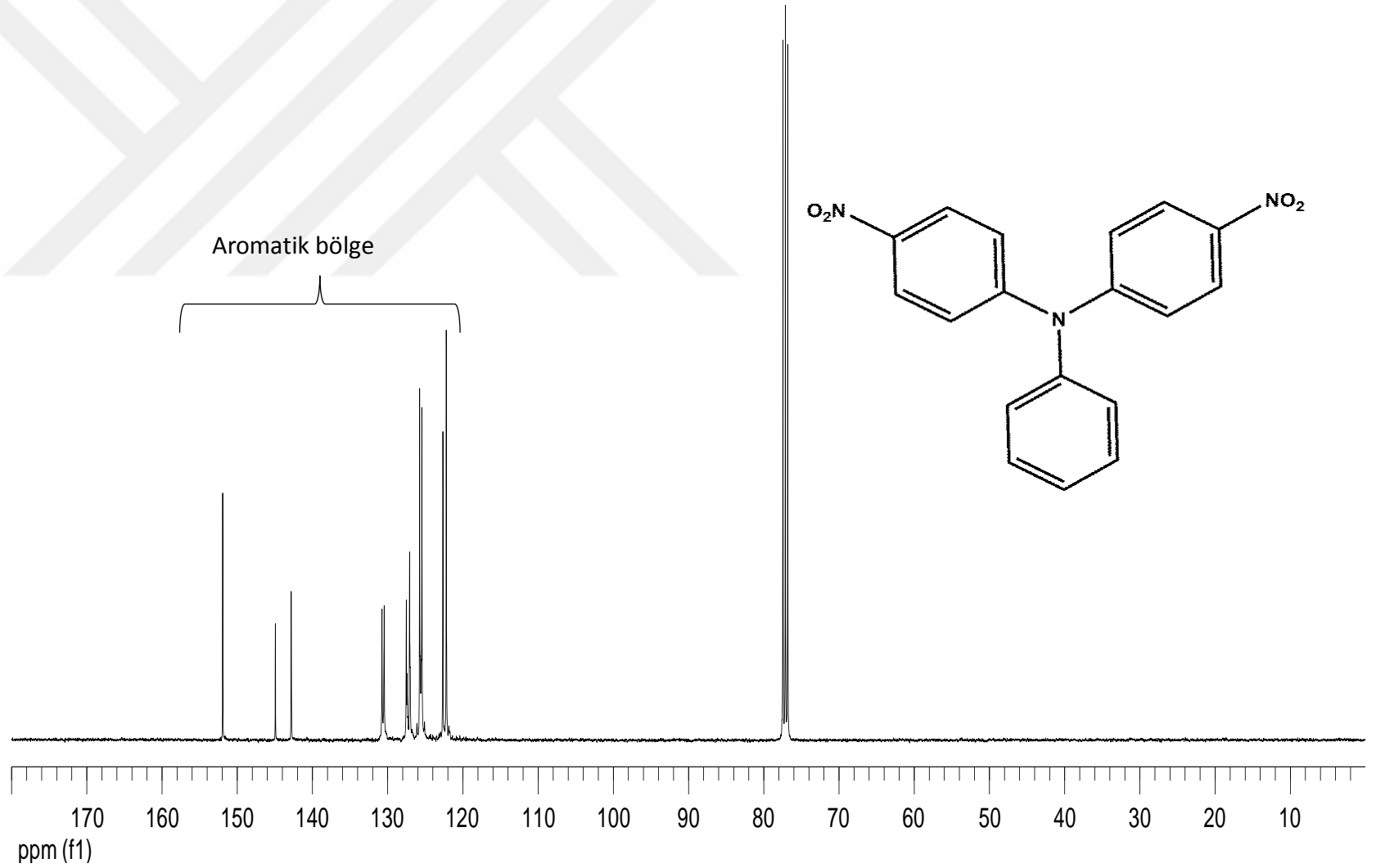
Şekil.88 2,7 Dietinil N,N'-Dioktadesil 1,4,5,8-Naftalintetrakarboksilik Diimid ^1H NMR Spektrumu



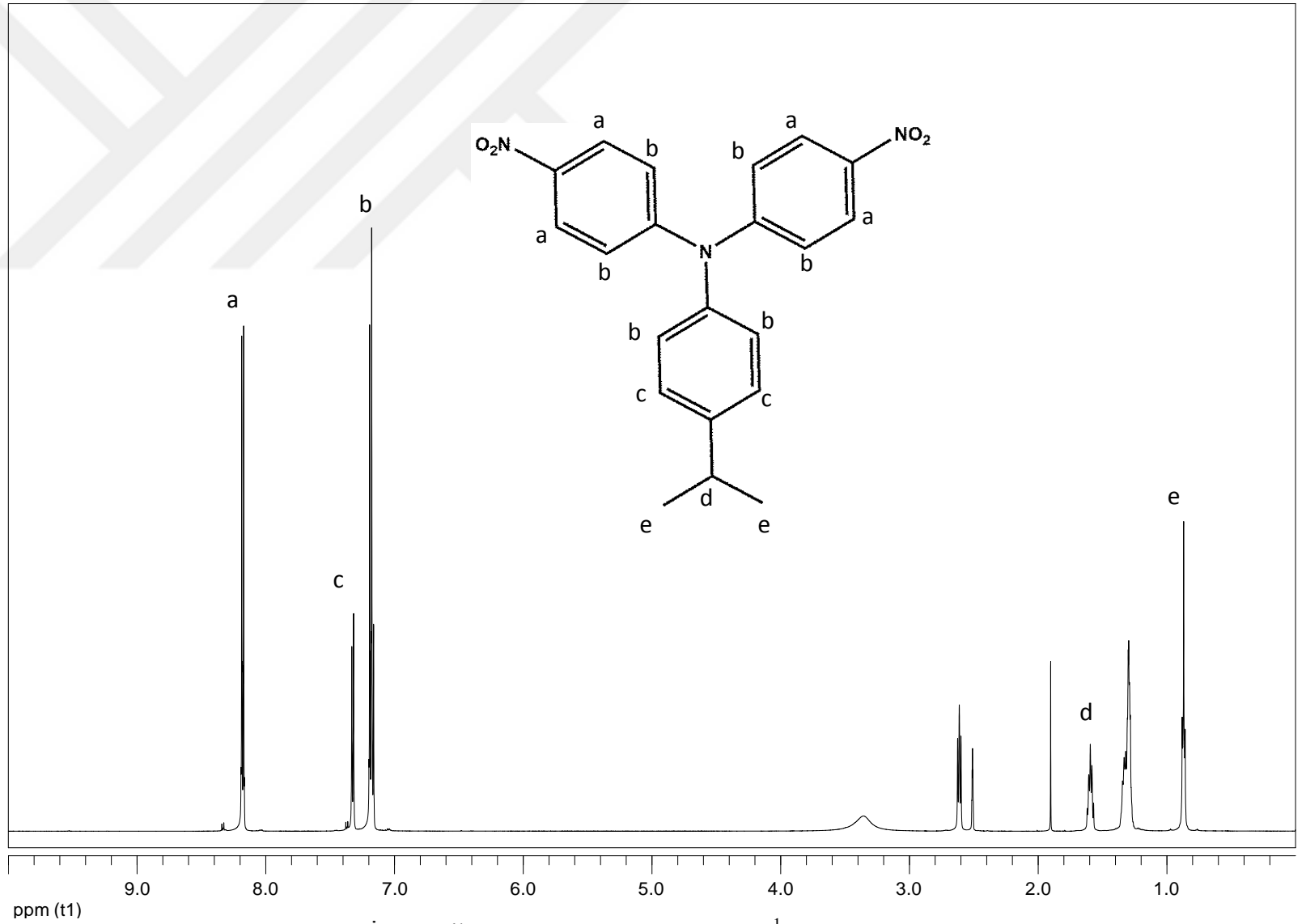
Şekil.89 2,7 Dietinil N,N'-Dioktadesil 1,4,5,8-Naftalintetrakarboksilik Diimid ^{13}C NMR Spektrumu



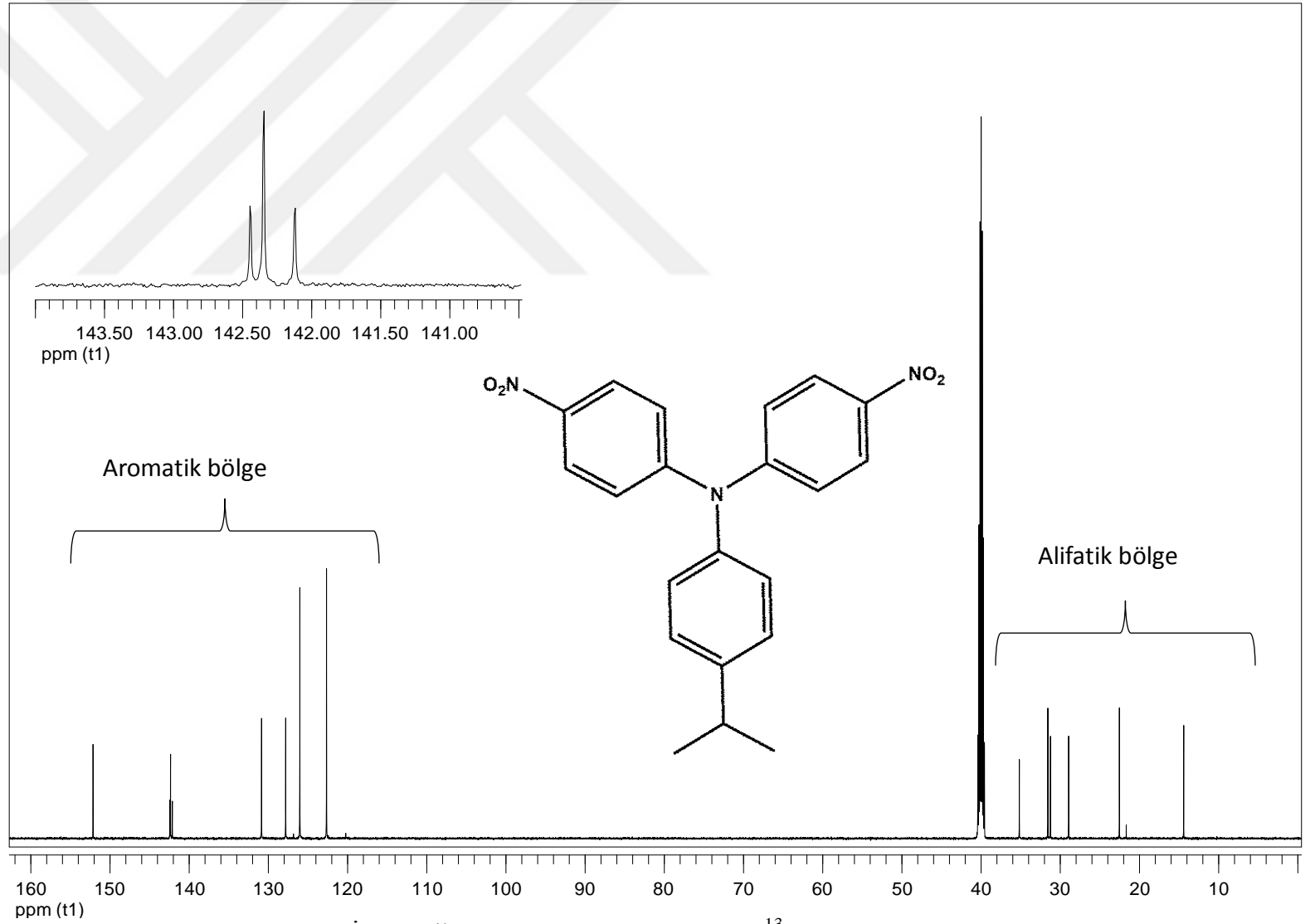
Şekil 90 4-Nitro-N-(4-Nitrofenil)-N-Fenilanilin ^1H NMR Spektrumu



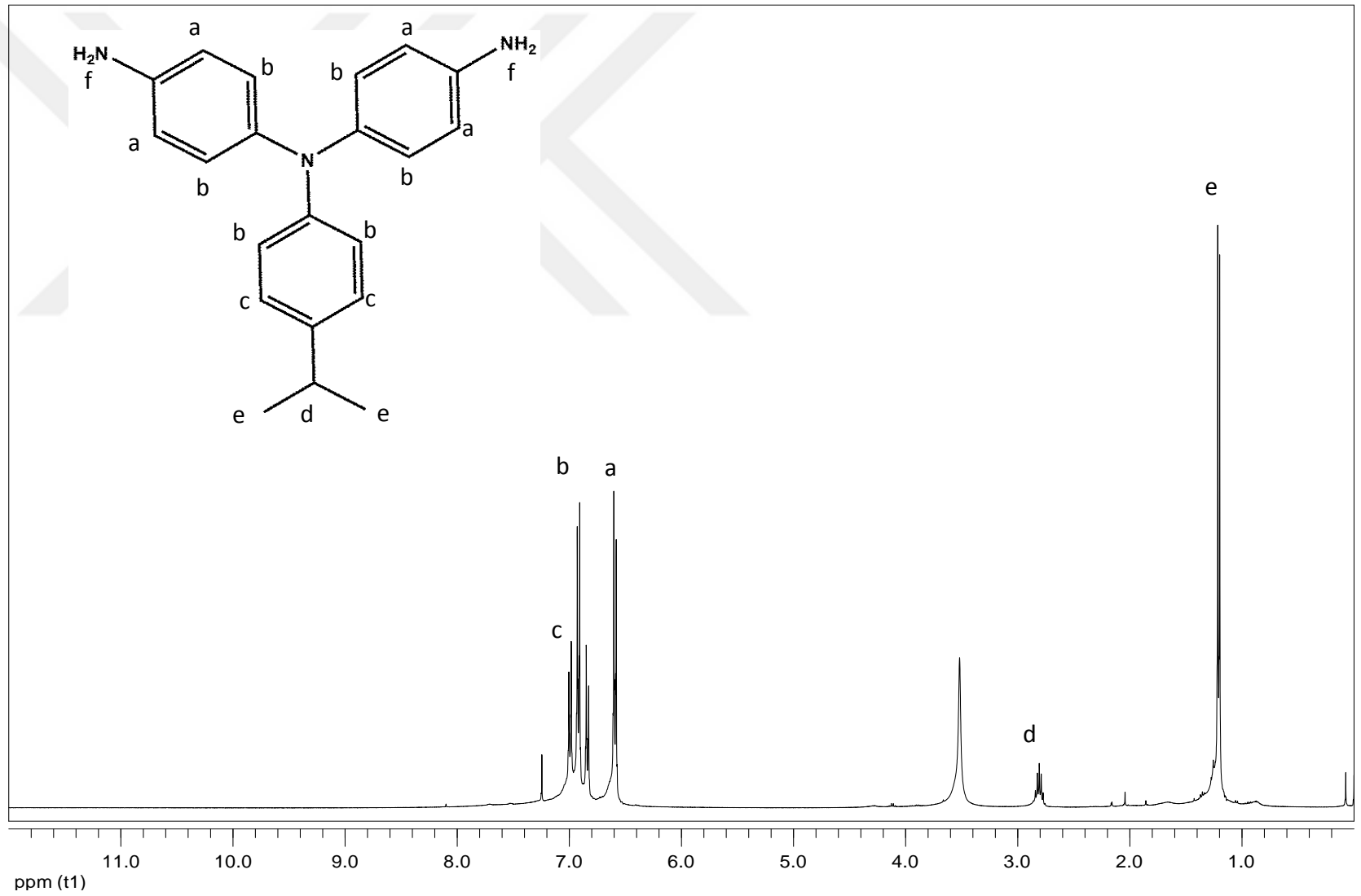
Şekil.91 4-Nitro-N-(4-Nitrofenil)-N-Fenilaminin ¹³C NMR Spektrumu



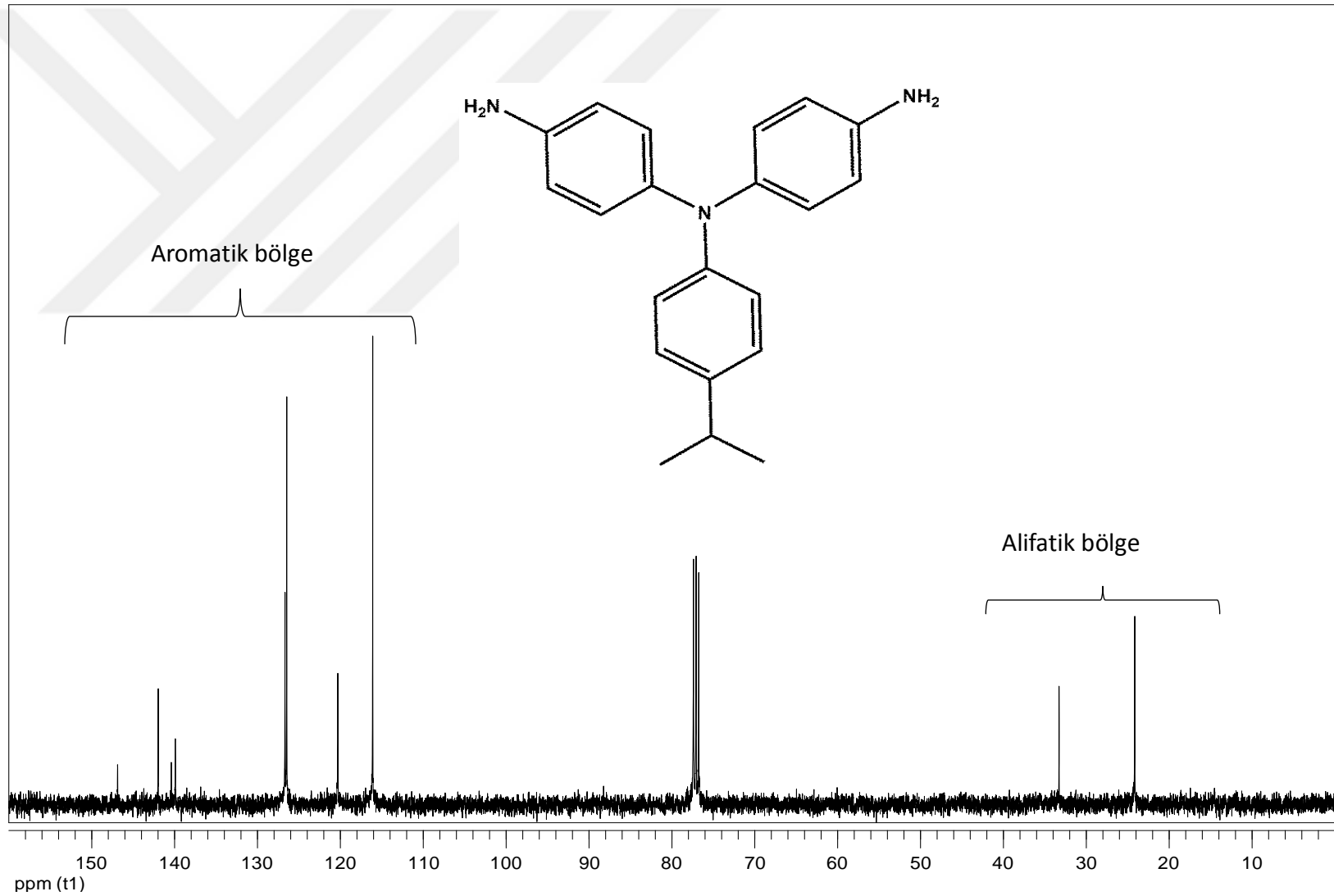
Şekil.92 4-İzopropil-N,N-Bis(4-Nitrofenil)Anilin ^1H NMR Spektrumu



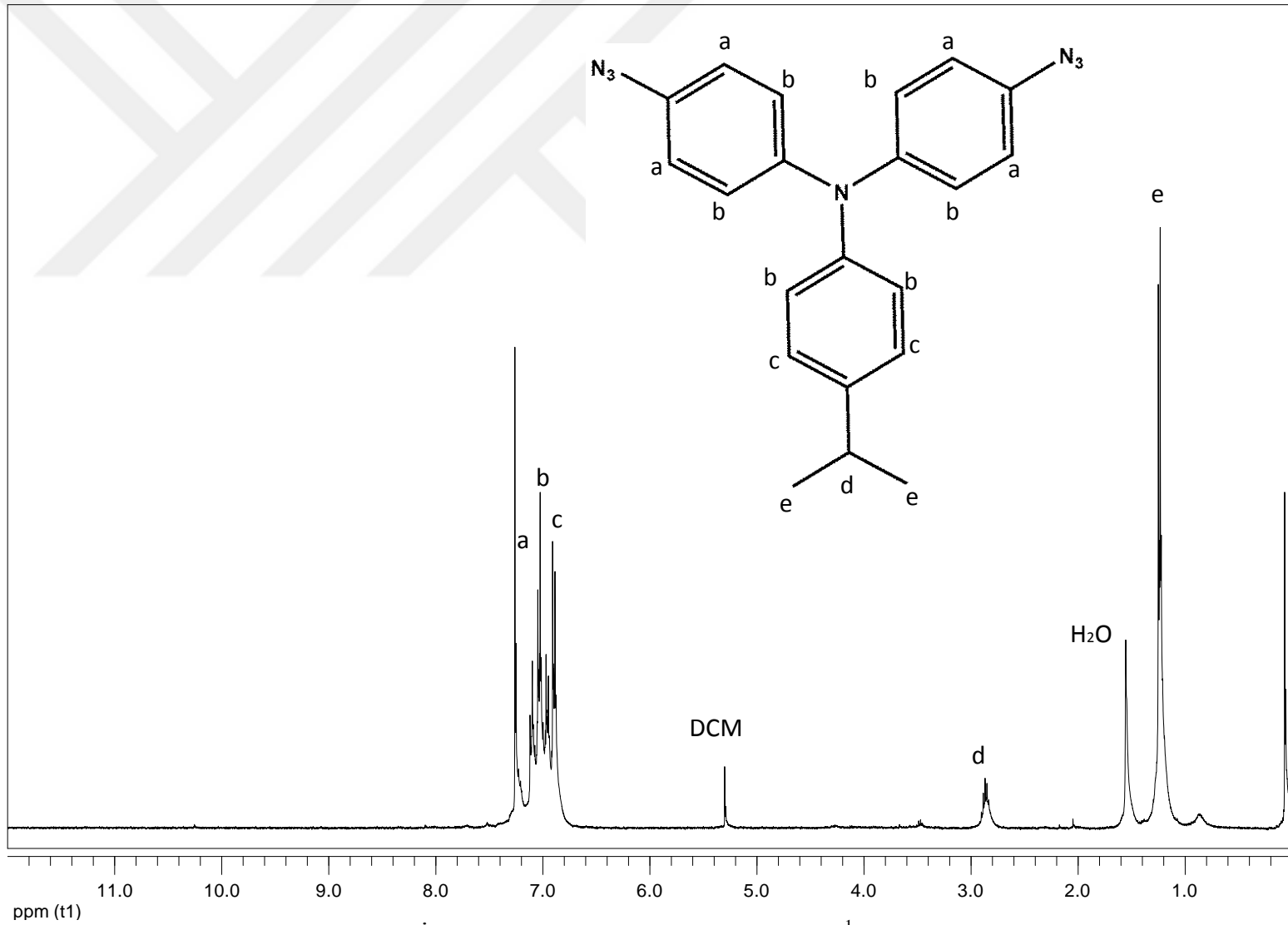
Şekil.93 4-İzopropil-N,N-Bis(4-Nitrofenil)Anilin ^{13}C NMR Spektrumu



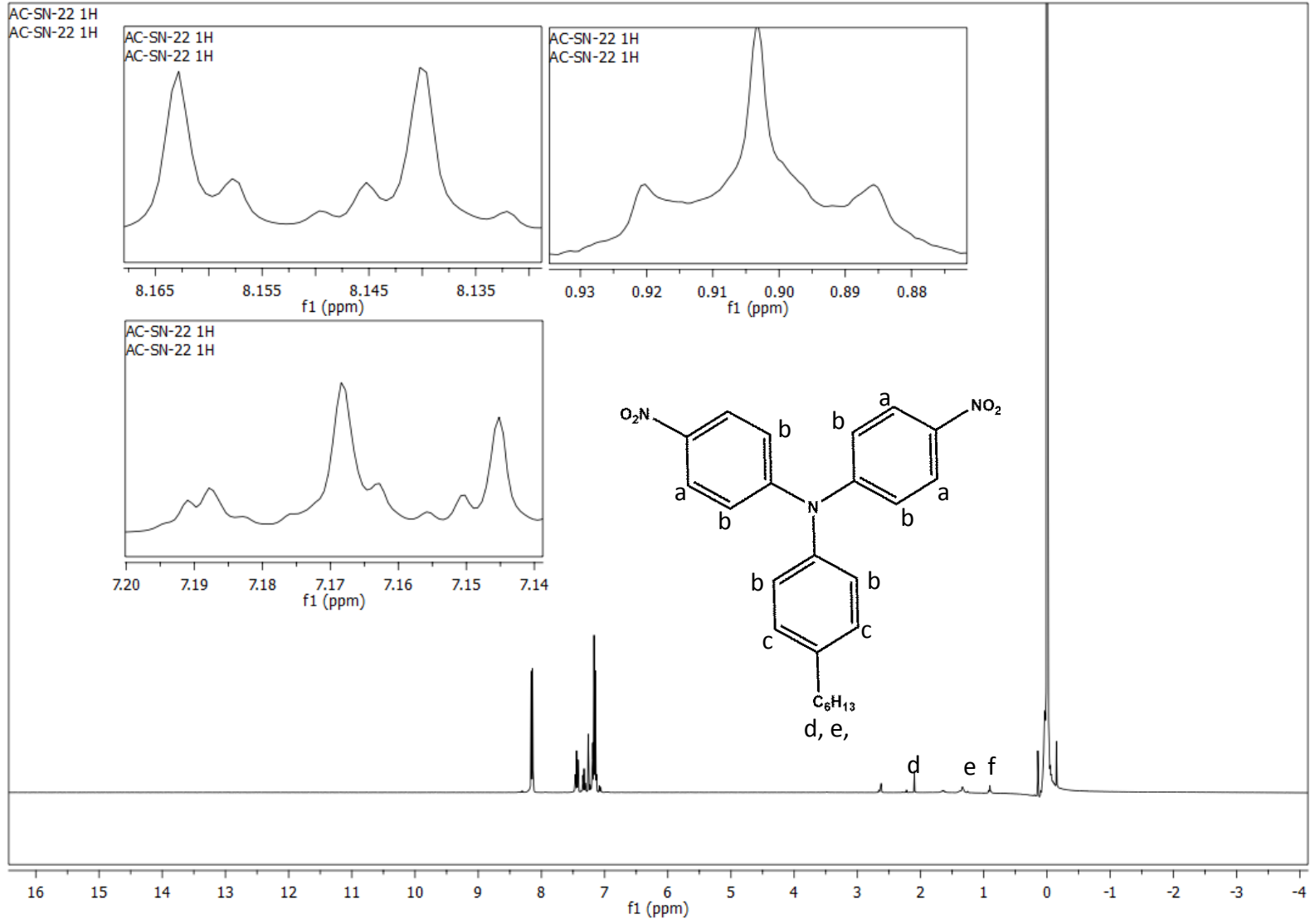
Şekil.94 4-İzopropil-N,N-Bis(4-Aminofenil)Anilin ^1H NMR Spektrumu



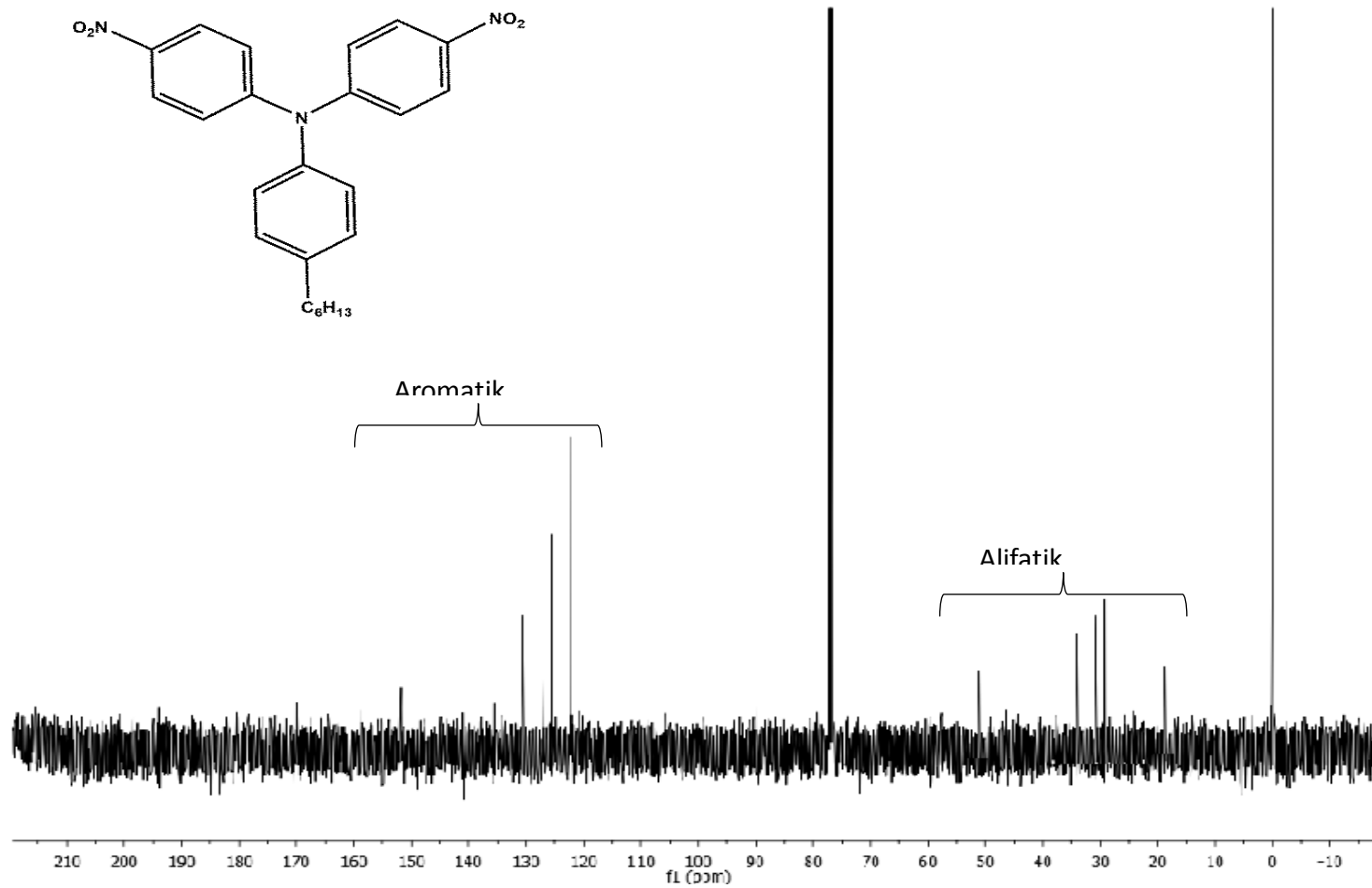
Şekil.95 4-İzopropil-N,N-Bis(4-Aminofenil)Anilin ^{13}C NMR Spektrumu



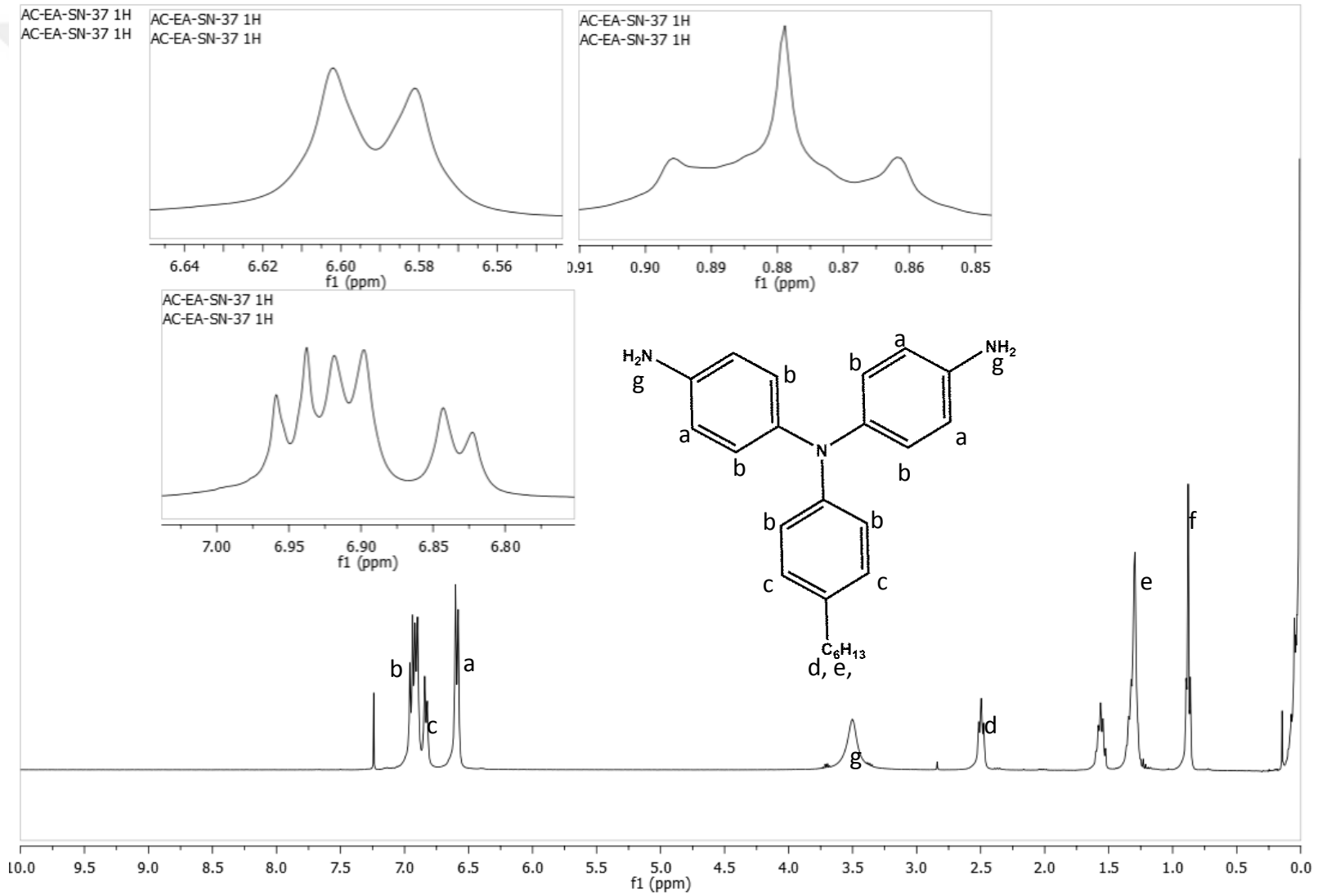
Şekil.96 4-İzopropil-N,N-Bis(4-Azidofenil)Anilin ^1H NMR Spektrumu



Şekil.97 N-(4-Aminofenil)-N'-(4-Hegzilfenil)Benzen-1,4-Diamin ^1H NMR Spektrumu

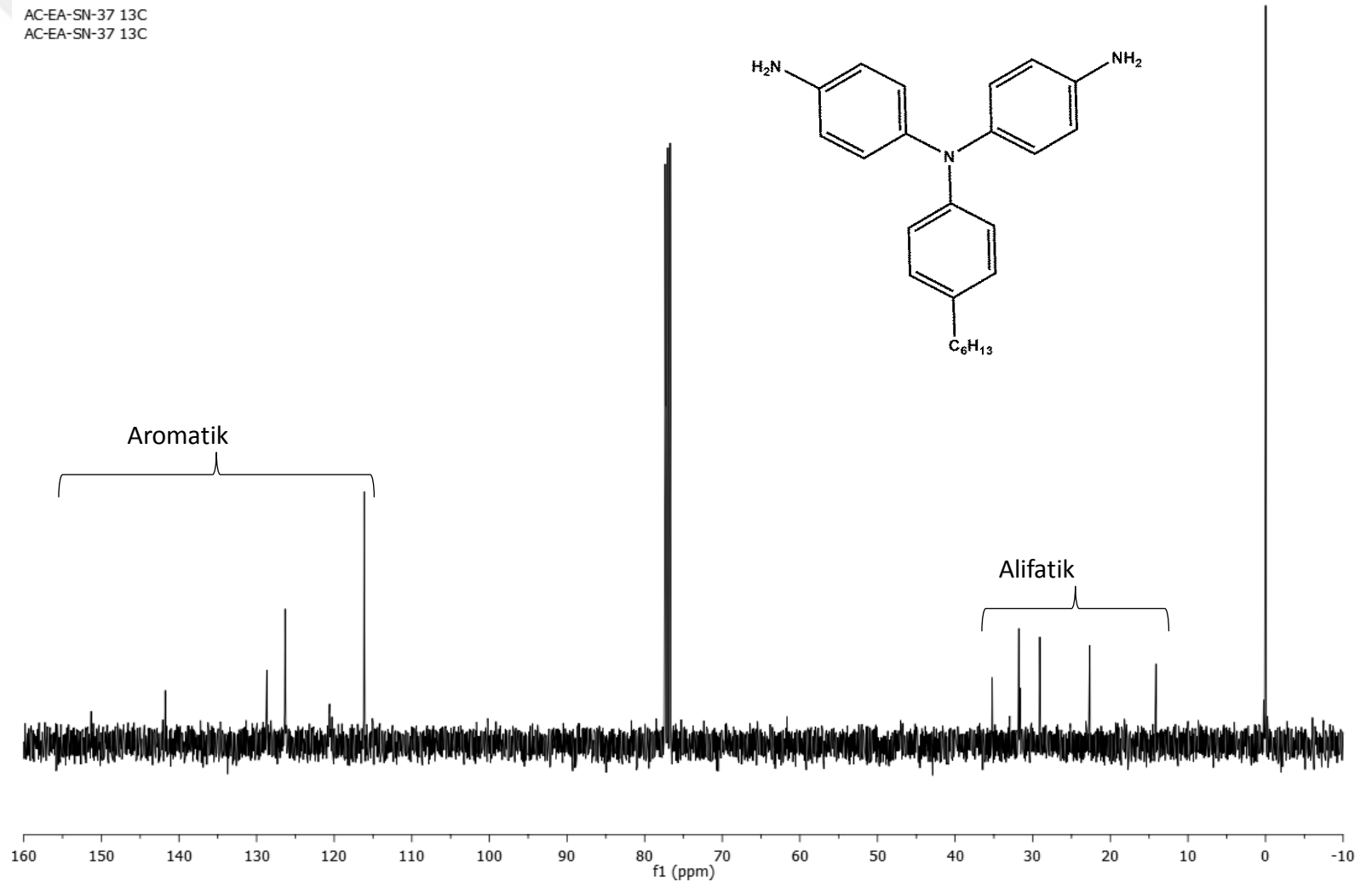


Şekil.98 N-(4-Aminofenil)-N'-(4-Hegzilfenil)Benzen-1,4-Diamin ^{13}C NMR Spektrumu

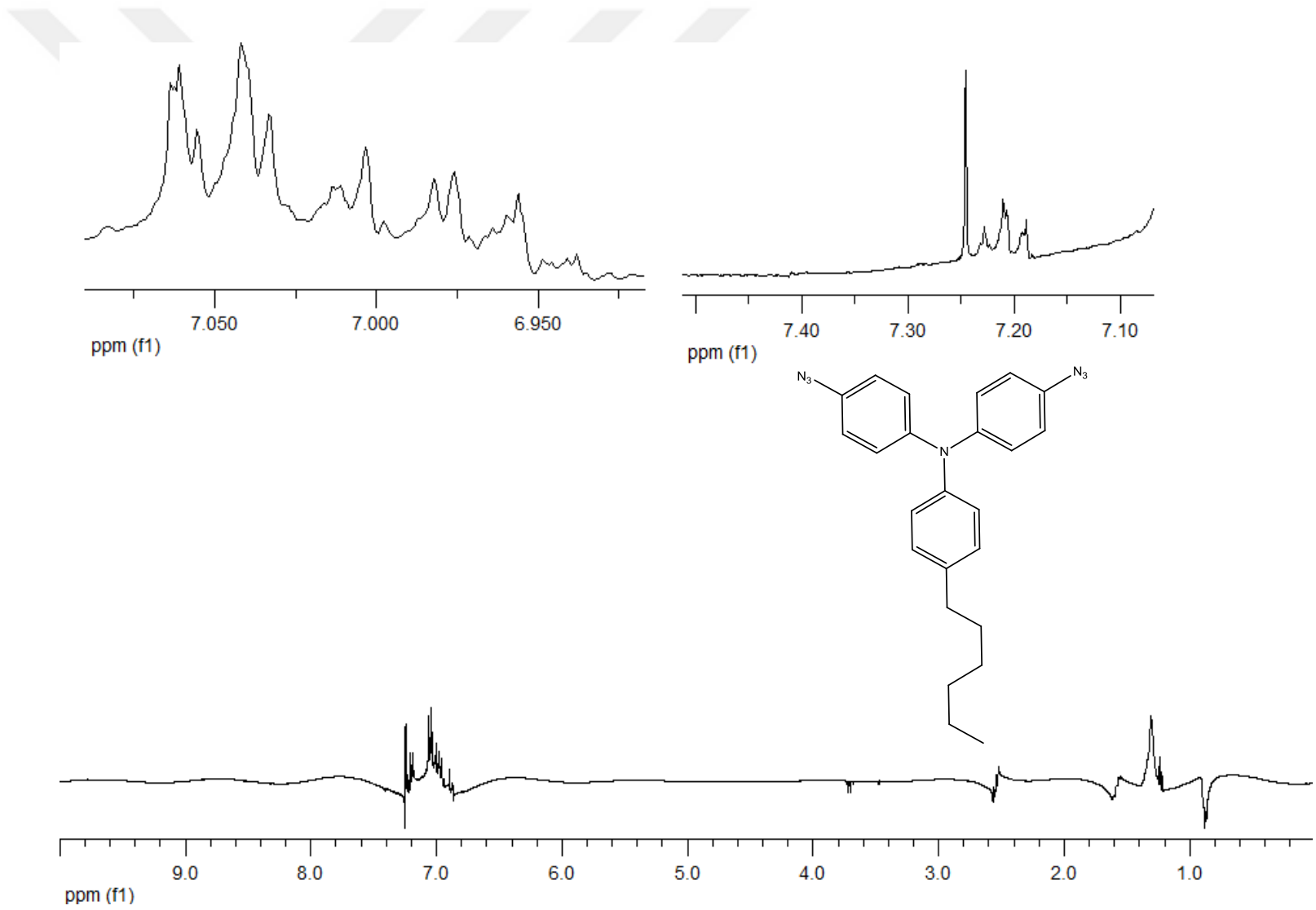


Şekil.99 N -(4-Aminofenil)- N' -Fenilbenzen-1,4-Diamin ^1H NMR Spektrumu

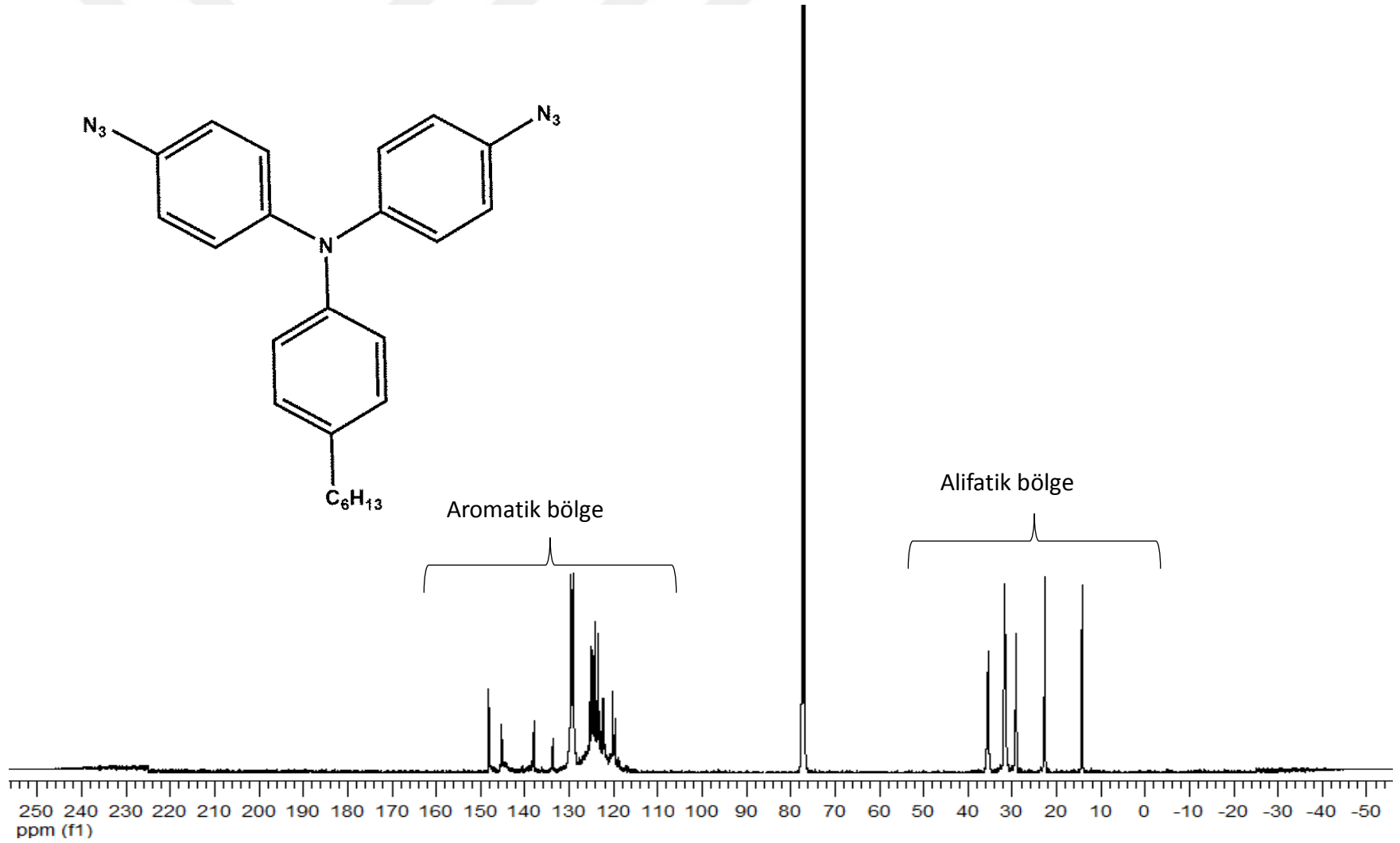
AC-EA-SN-37 13C
AC-EA-SN-37 13C



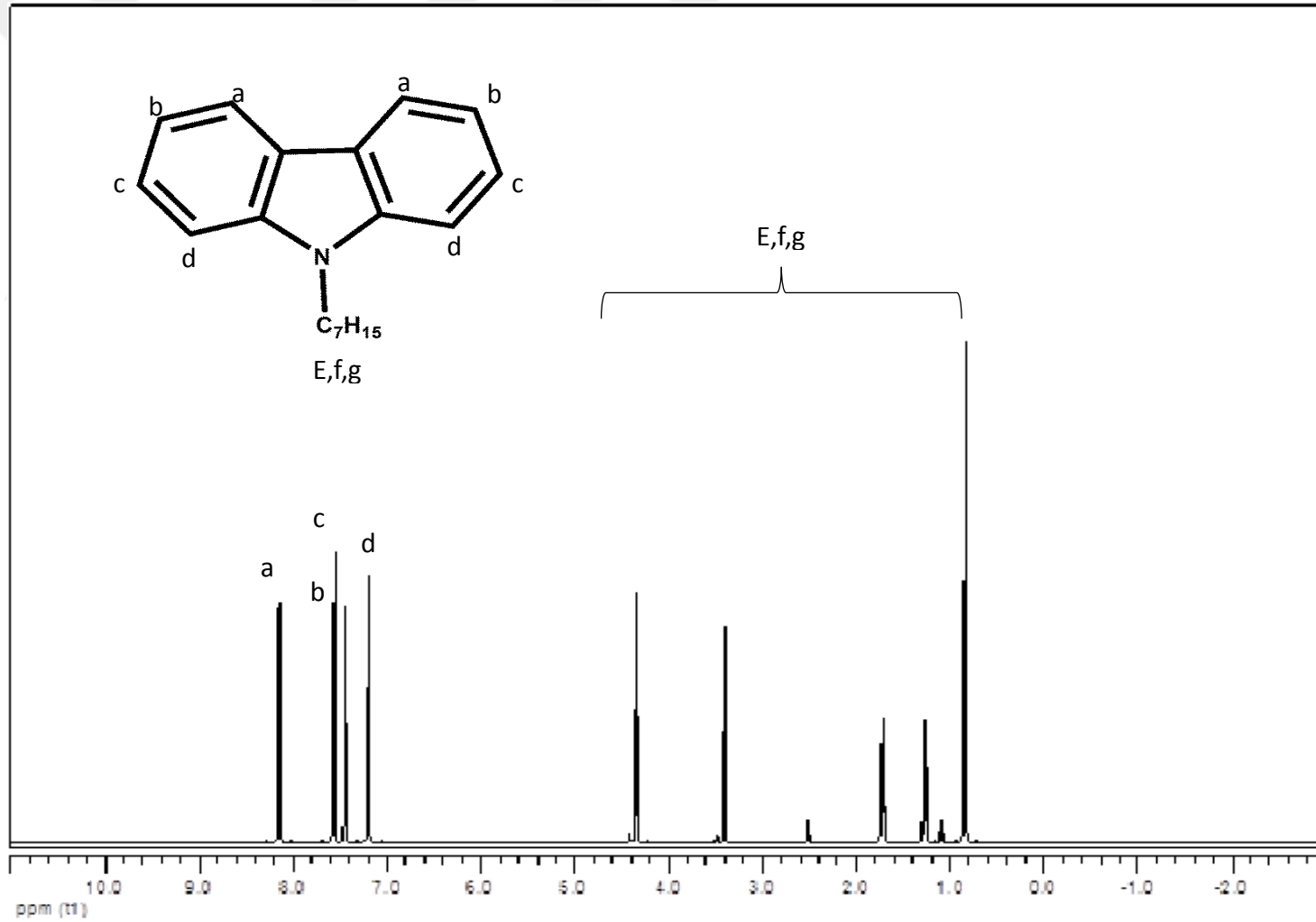
Şekil.100 N-(4-Aminofenil)-N'-Fenilbenzen-1,4-Diamin ^{13}C NMR Spektrumu



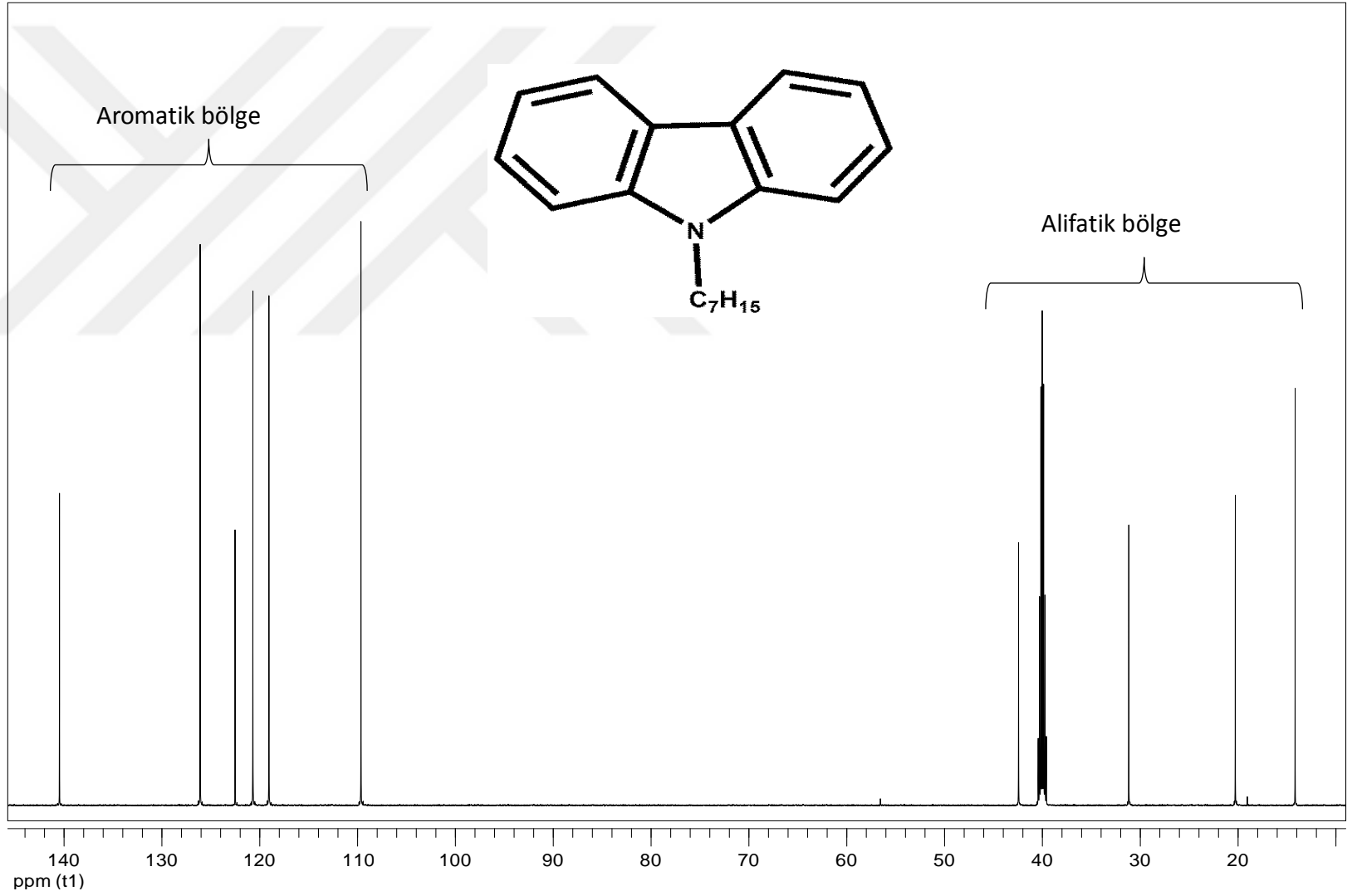
Şekil.101 4-Azido-N-(4-Azidofenil)-N-Fenilanilin ^1H NMR Spektrumu



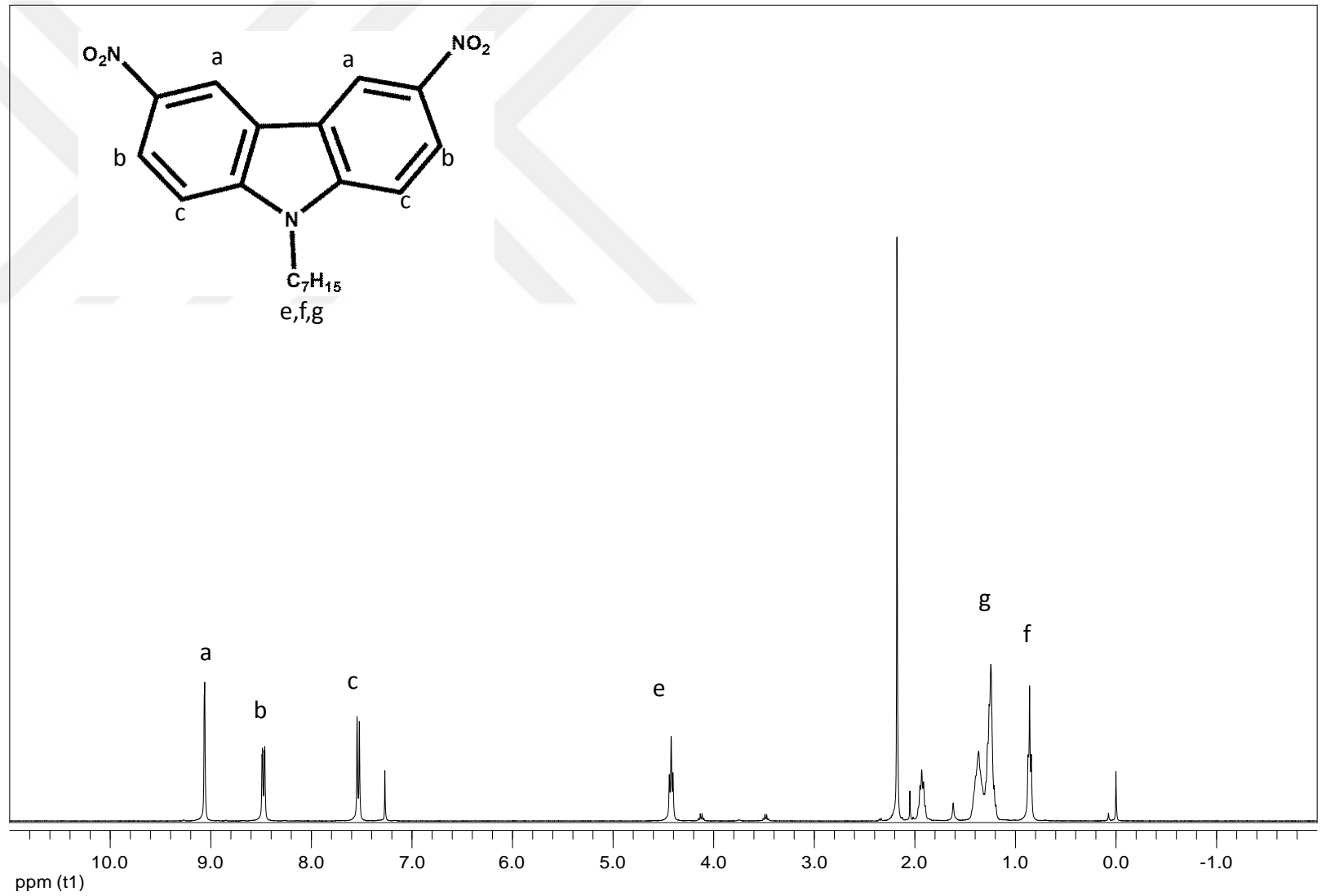
Şekil.102 4-Azido-N-(4-Azidofenil)-N-(4-Hegzilfenil)Anilin ^1H NMR Spektrumu



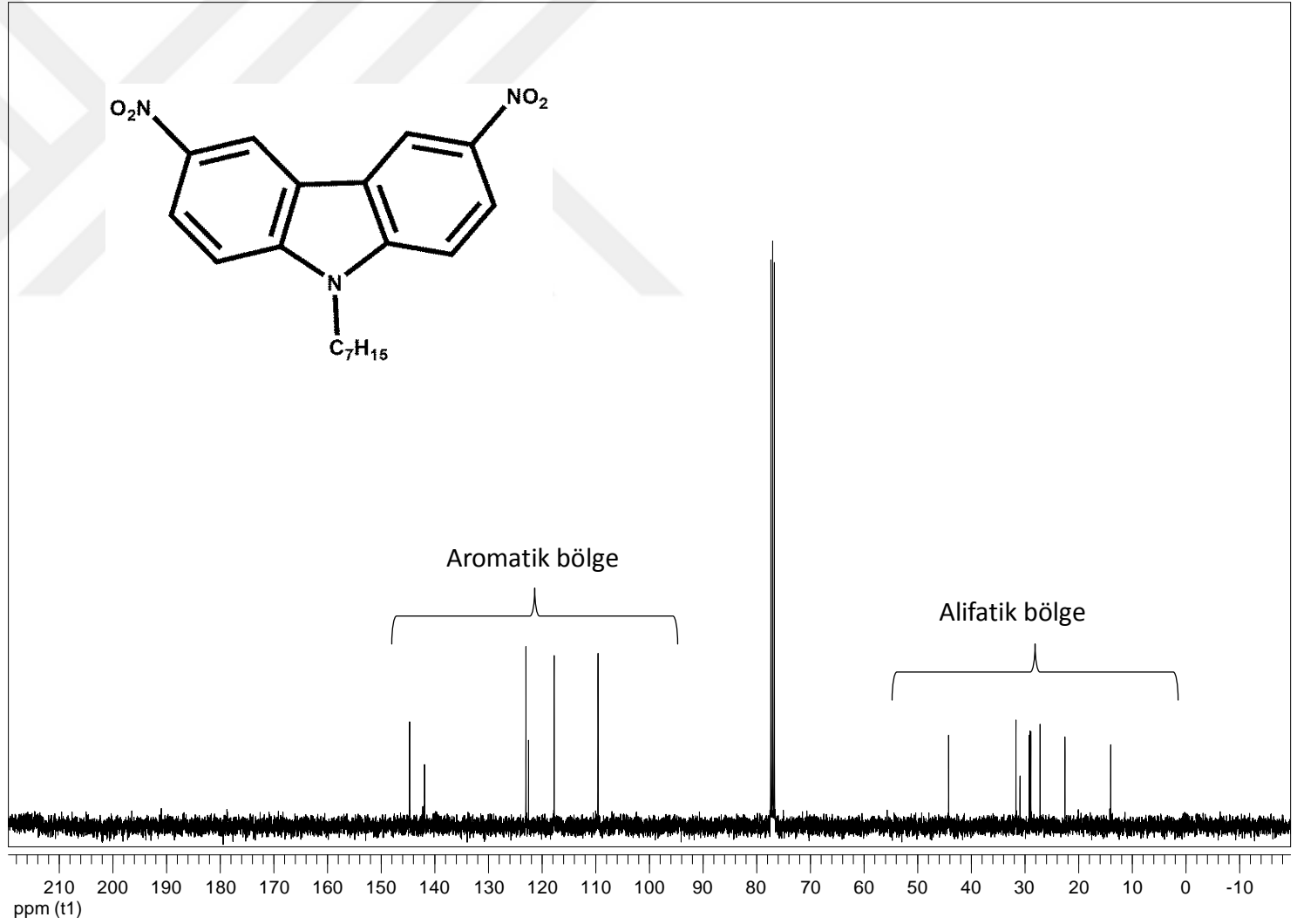
Şekil.103 Butil-9H-Karbazol ^1H NMR Spektrumu



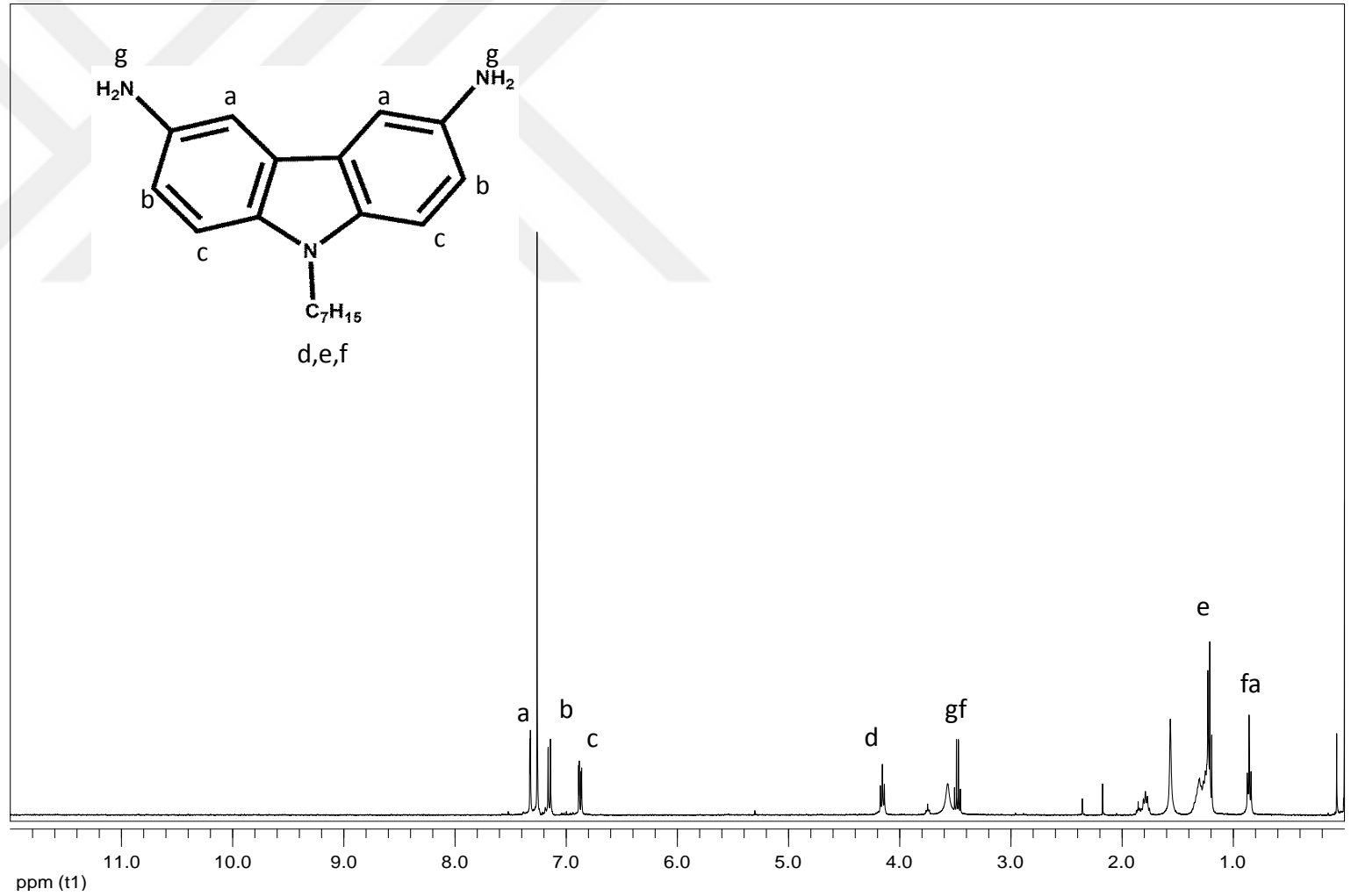
Şekil.104 Butil-9H-Karbazol ^{13}C NMR Spektrumu



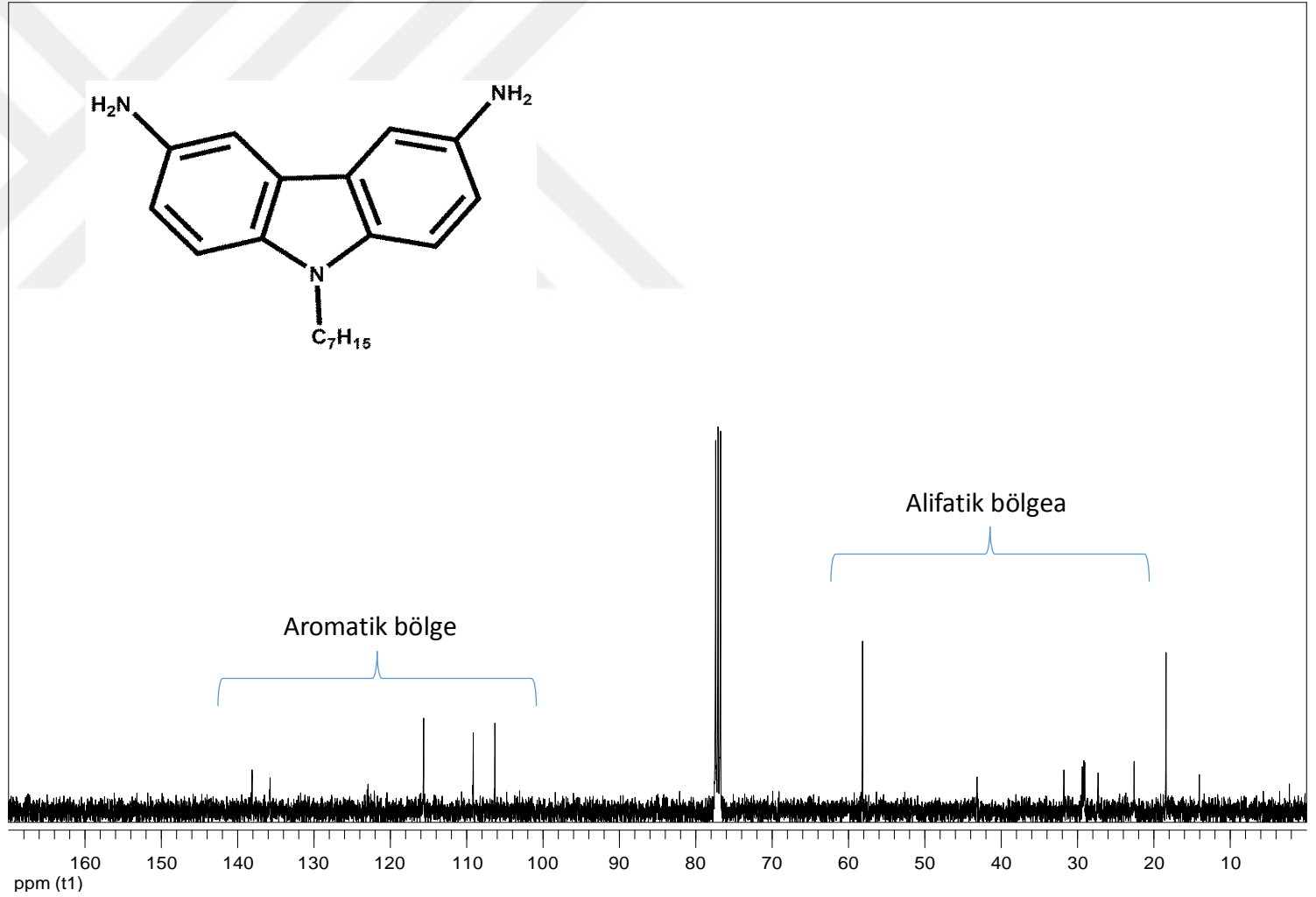
Şekil.105 9-Butil-3,6 Dinitro 9H-Karbazol ^1H NMR Spektrumu



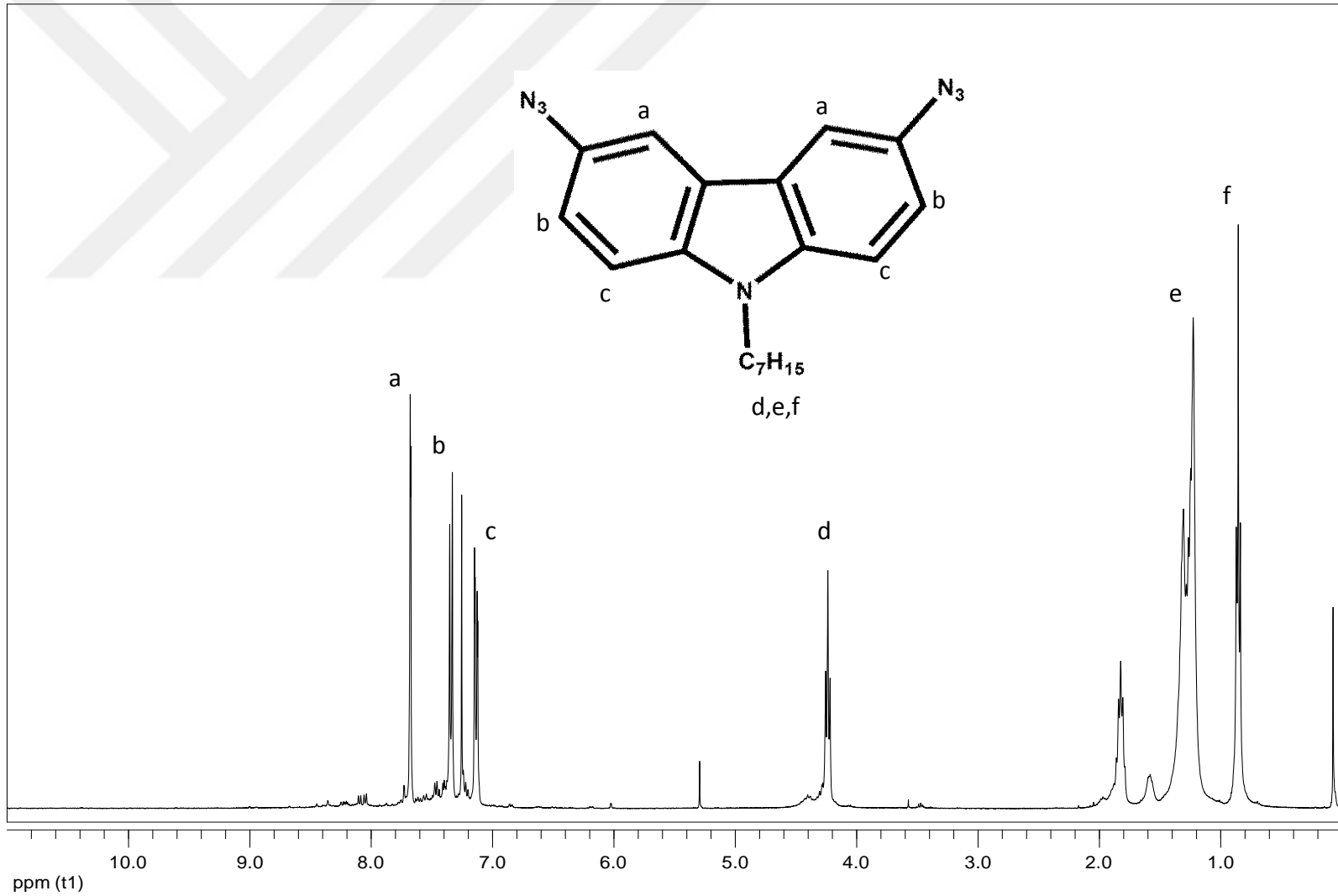
Şekil.106 9-Butil-3,6 Dinitro 9H-Karbazol ^{13}C NMR Spektrumu



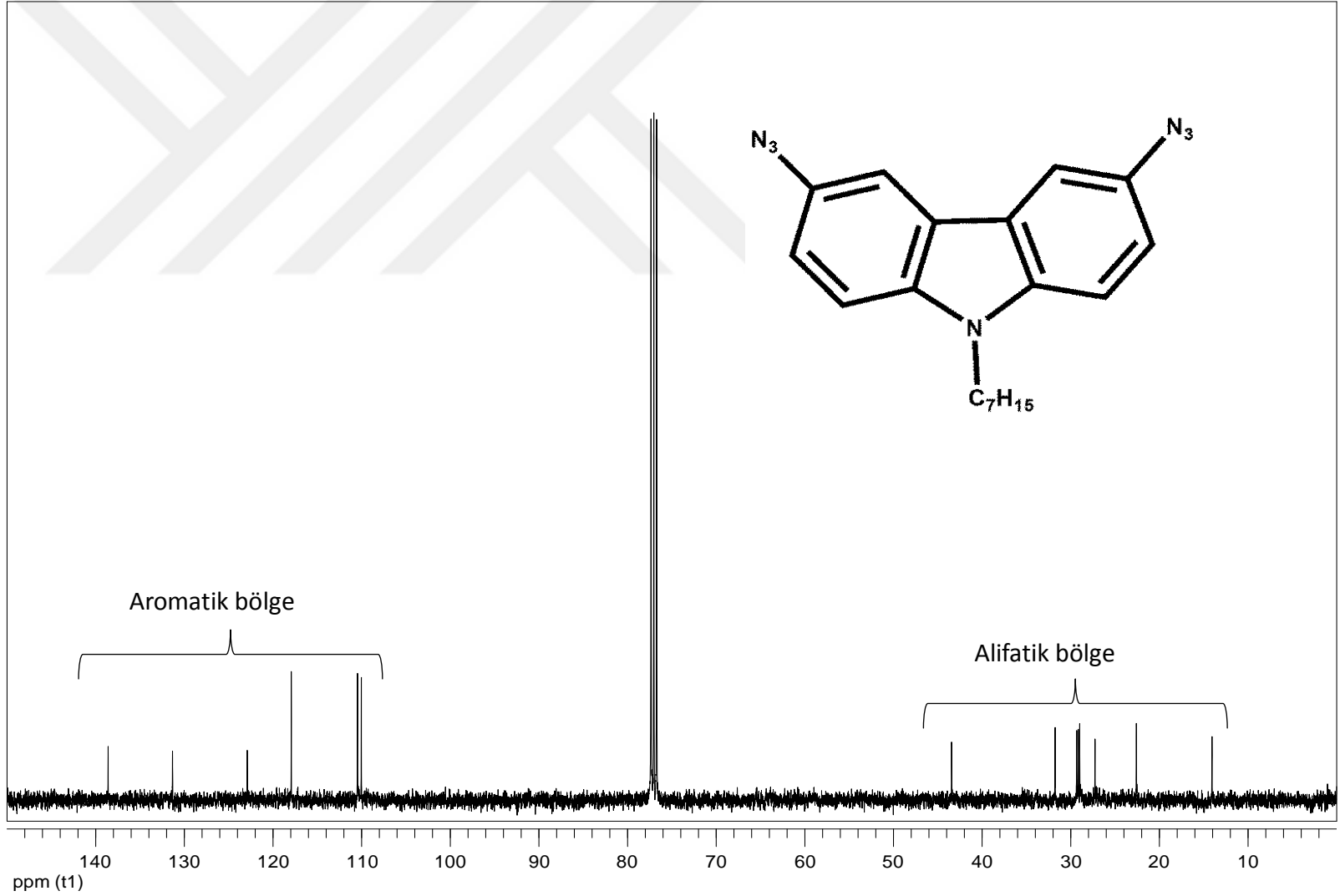
Şekil.107 9-Butil-3,6 Diamino 9H-Karbazol ^1H NMR Spektrumu



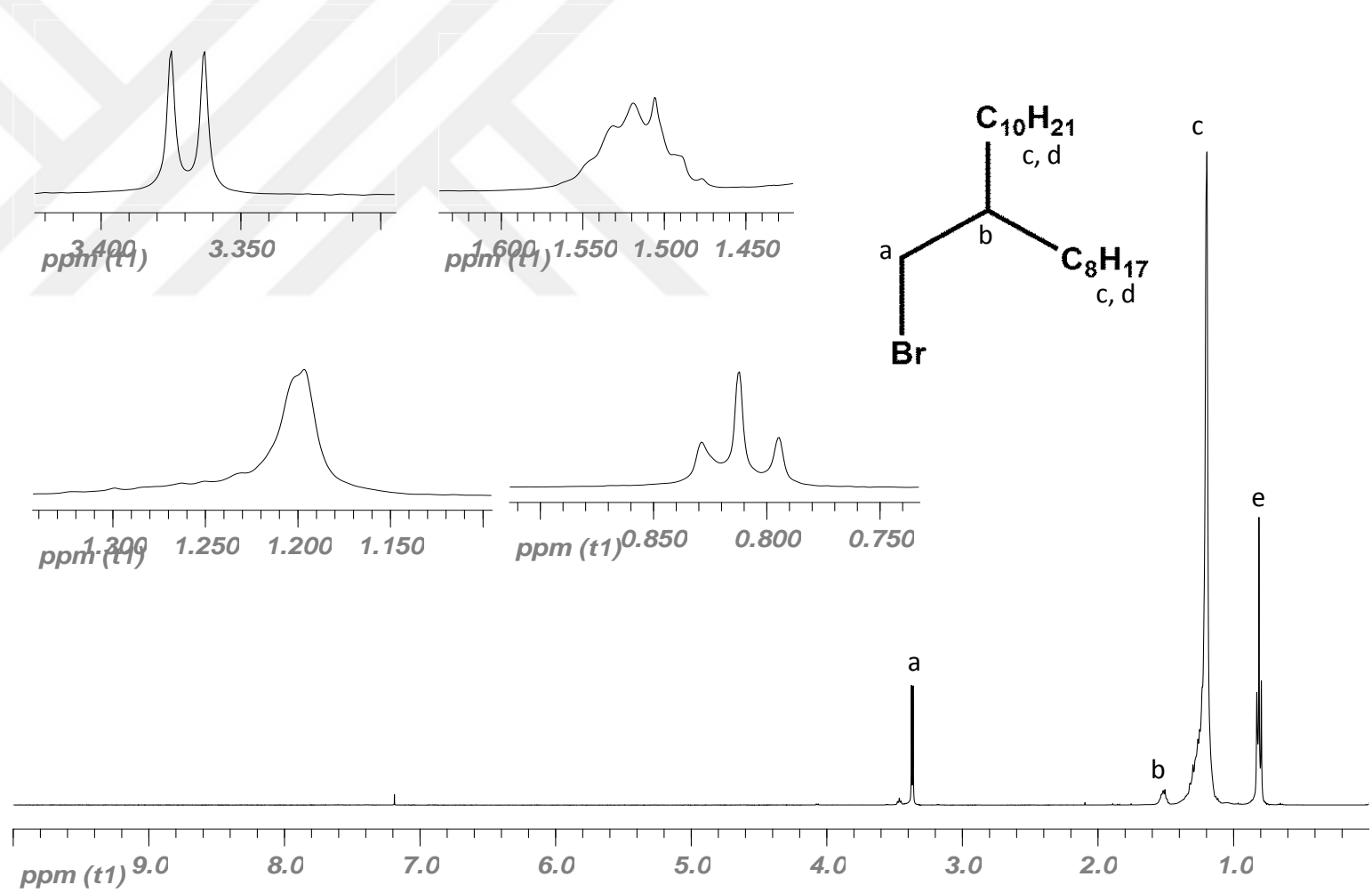
Şekil.108 9-Butil-3,6 Diamino 9H-Karbazol ^{13}C NMR Spektrumu



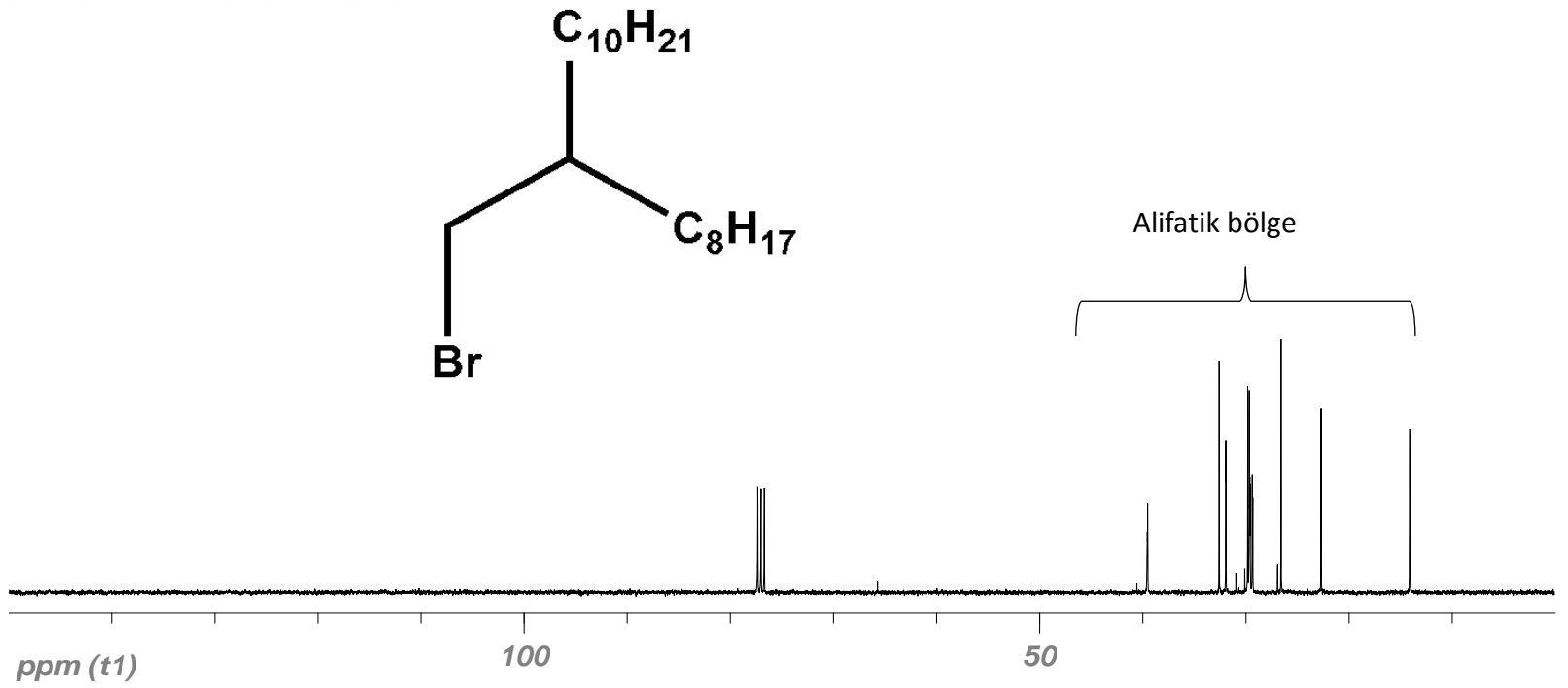
Şekil.109 9-Butil-3,6 Diazido 9H-Karbazol ¹H NMR Spektrumu



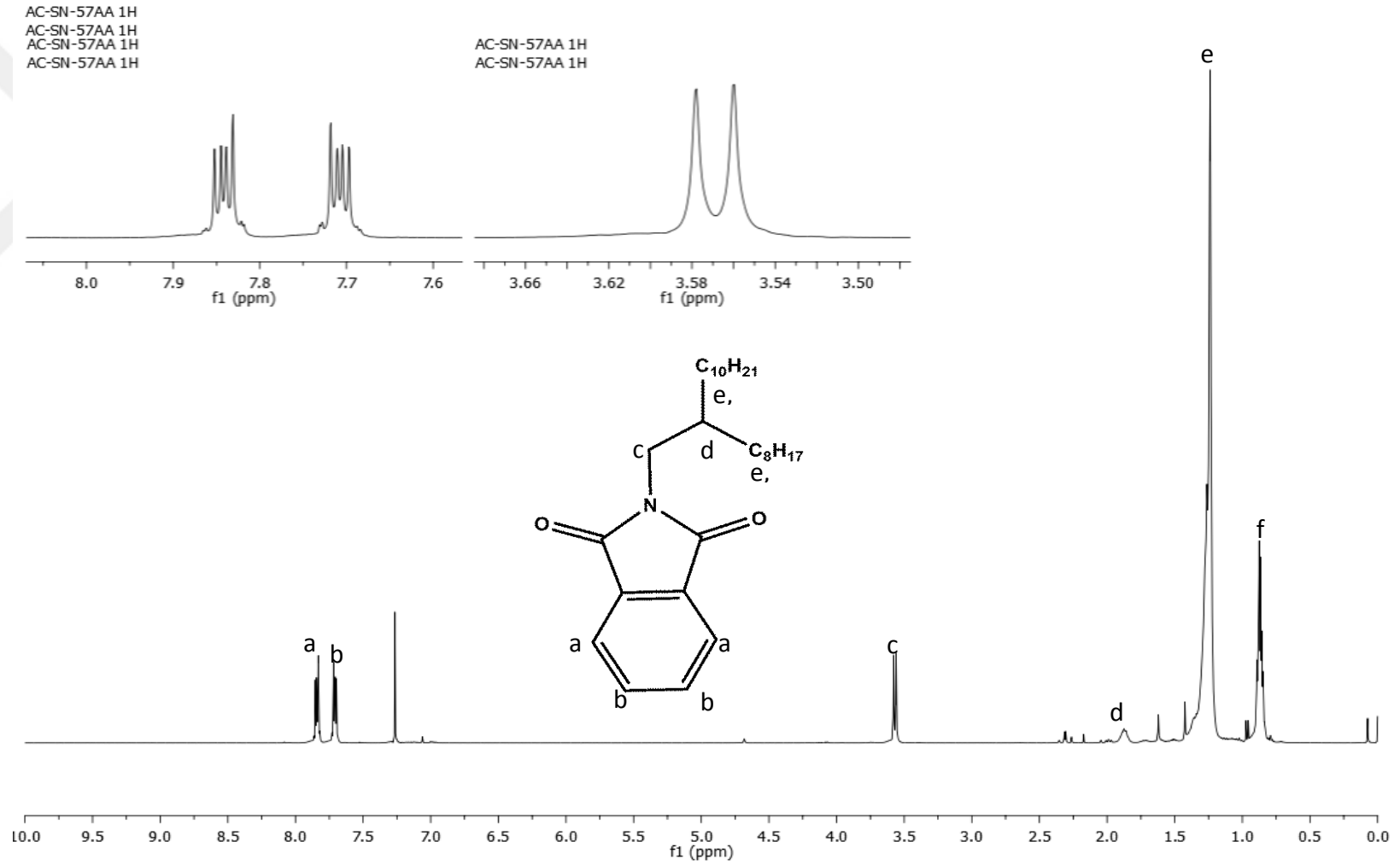
Şekil.110 9-Butil-3,6 Diazido 9H-Karbazol ^{13}C NMR Spektrumu



Şekil.111 2-(Bromometil)Nondekan ^1H NMR Spektrumu

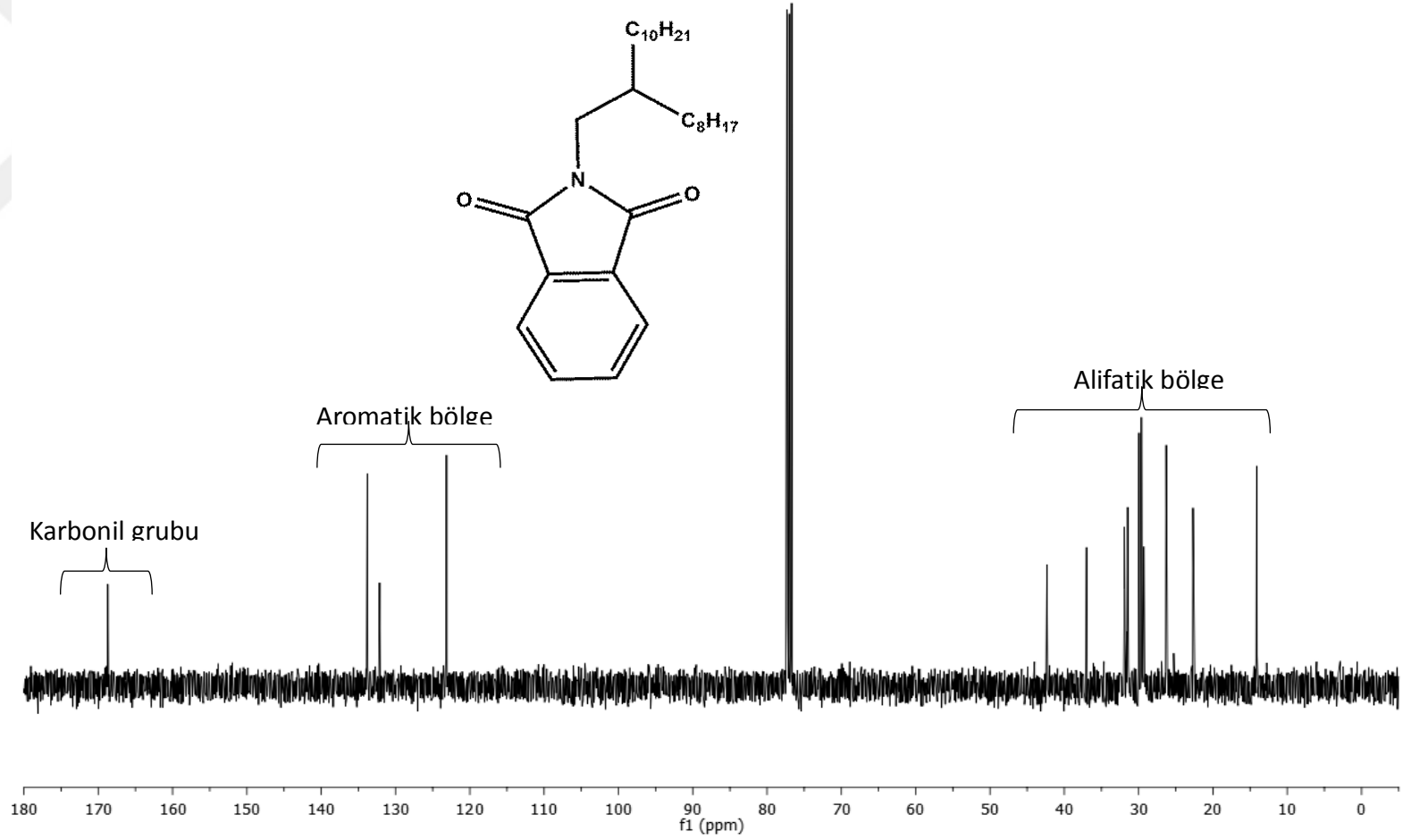


Şekil.112 2-(Bromometil)Nondekan ^{13}C NMR Spektrumu



Şekil.113 22-(2-Oktildodesil)İzoindol-1,3dion ¹H NMR Spektrumu

AC-SN-57AA 13C
AC-SN-57AA 13C

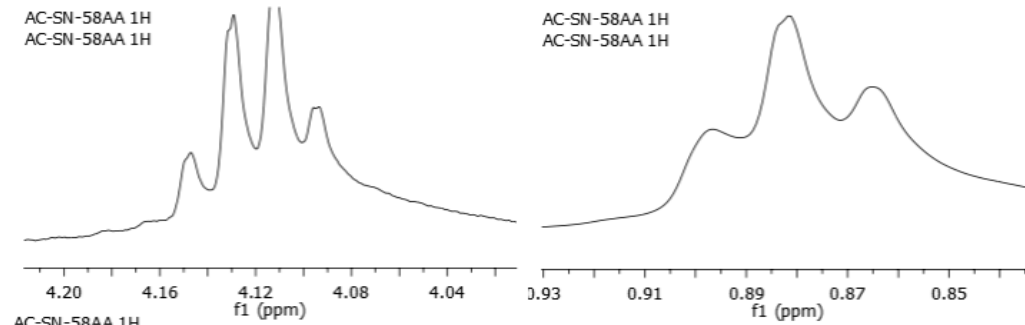


Şekil.114 22-(2-Oktildodesil)İzoindol-1,3dion ^{13}C NMR Spektrumu

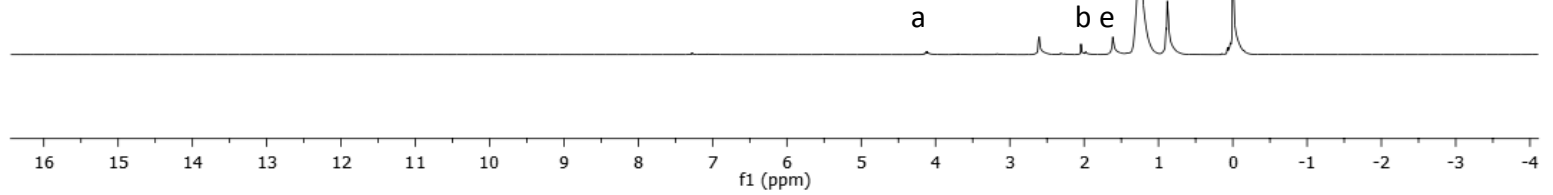
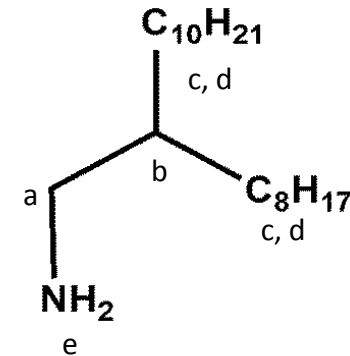
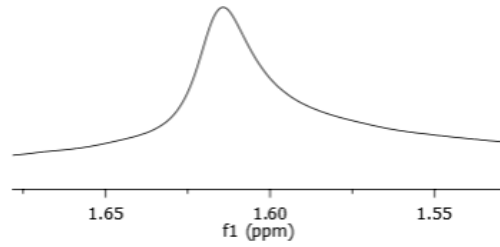
AC-SN-58AA 1H
AC-SN-58AA 1H

AC-SN-58AA 1H
AC-SN-58AA 1H

AC-SN-58AA 1H
AC-SN-58AA 1H

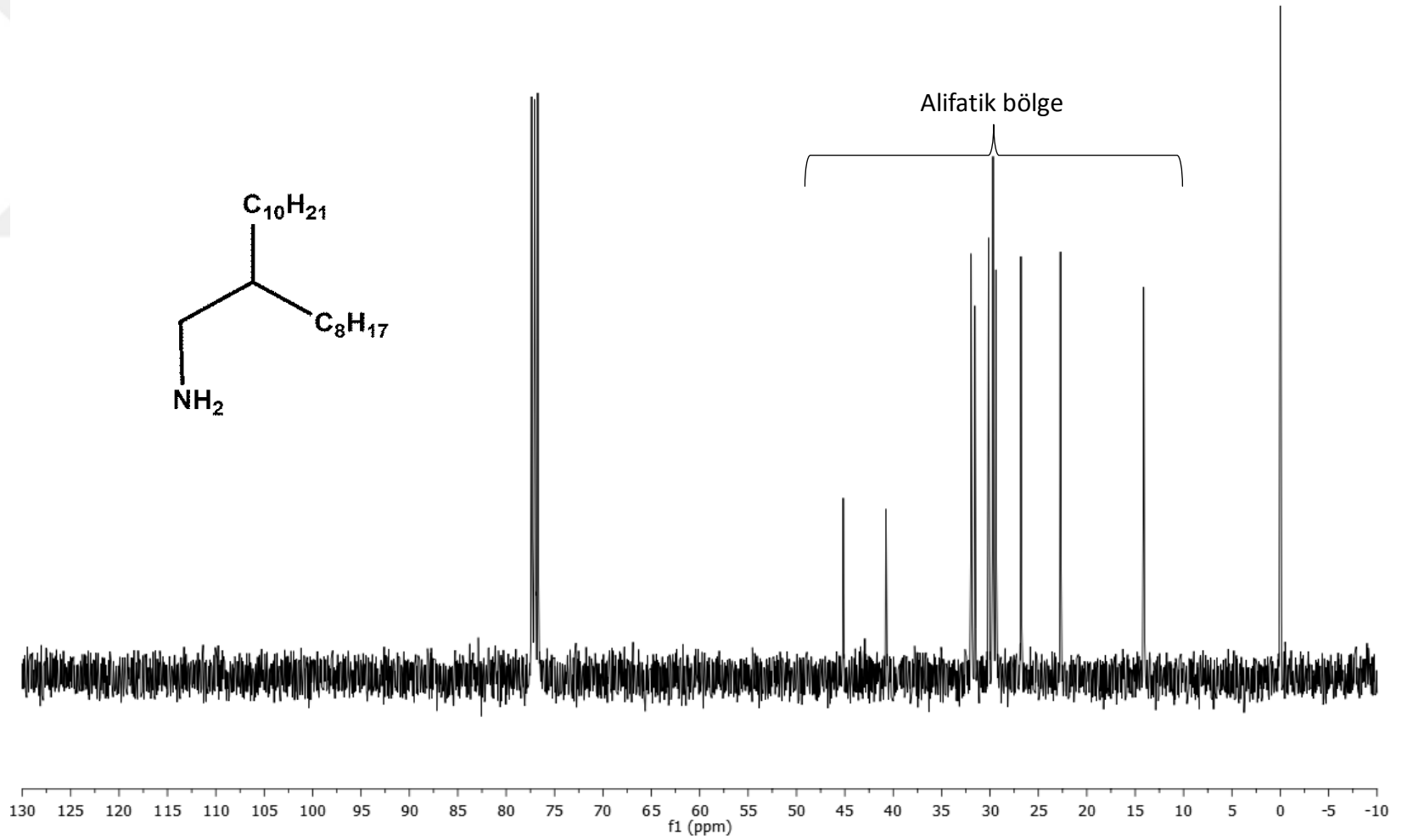


AC-SN-58AA 1H
AC-SN-58AA 1H



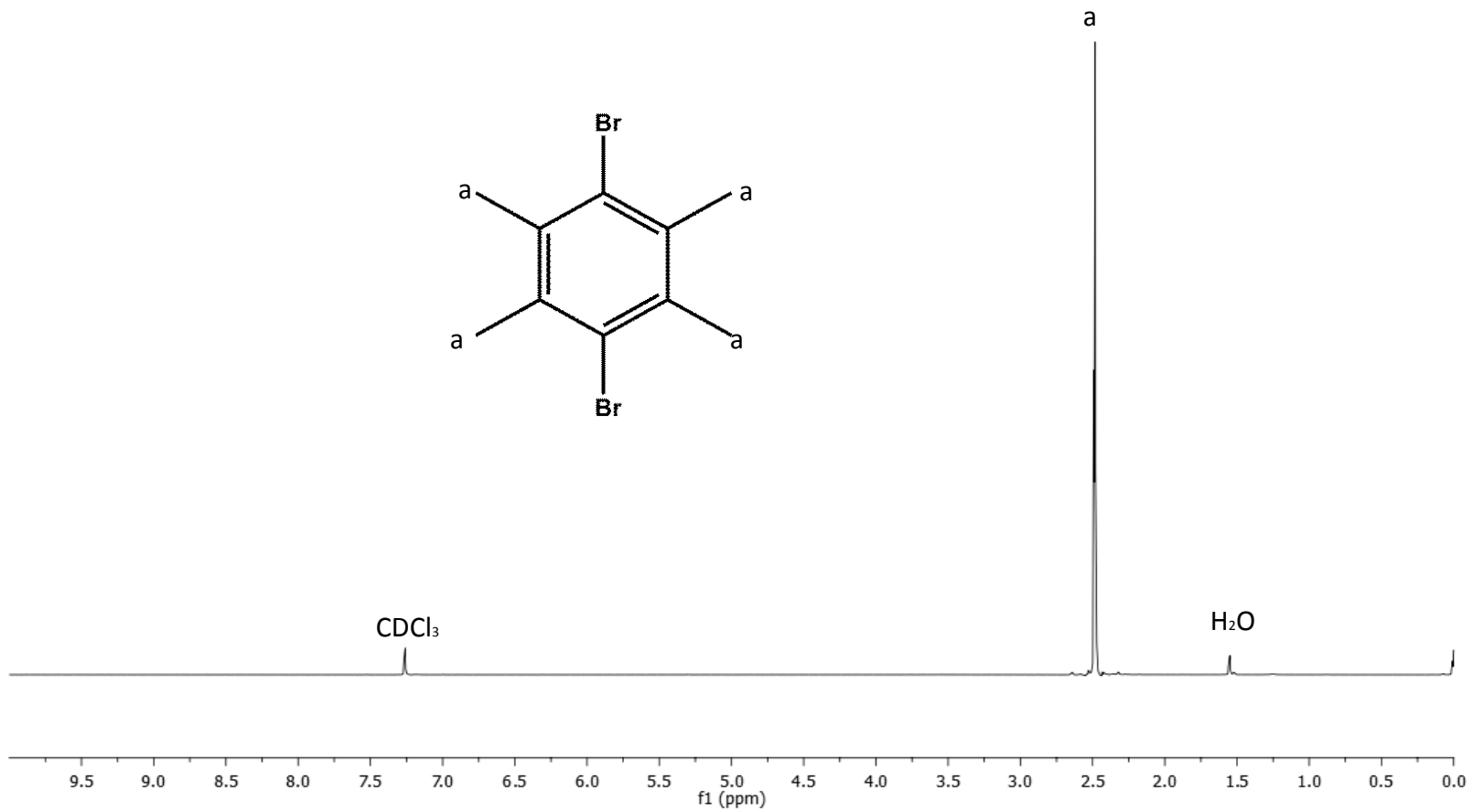
Şekil.115 2-Oktildodekan-1-Amin ¹H NMR Spektrumu

AC-SN-58AA 13C
AC-SN-58AA 13C



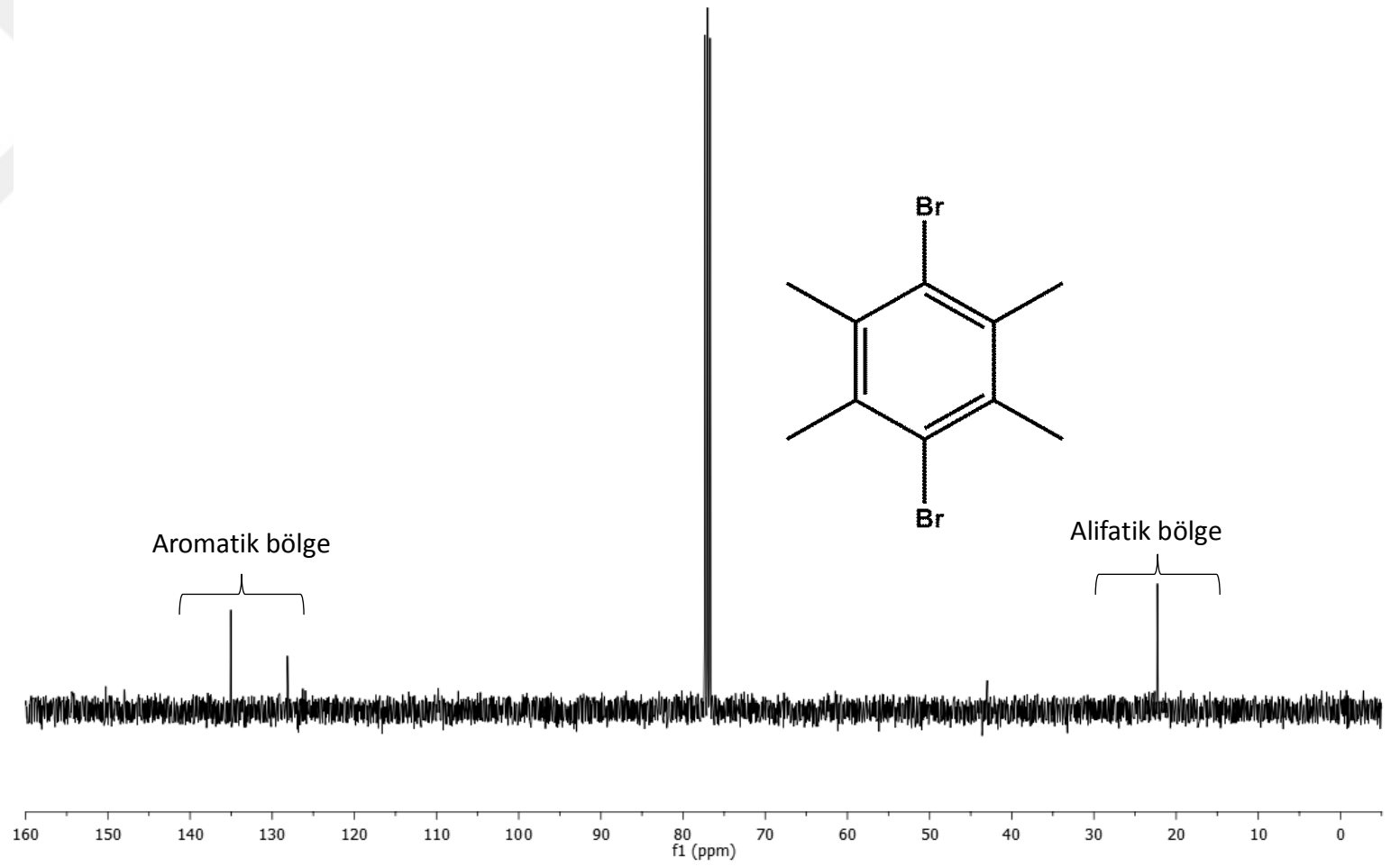
Şekil.116 2-Oktildodekan-1-Amin ^{13}C NMR Spektrumu

AC-SN-62 1H
AC-SN-62 1H

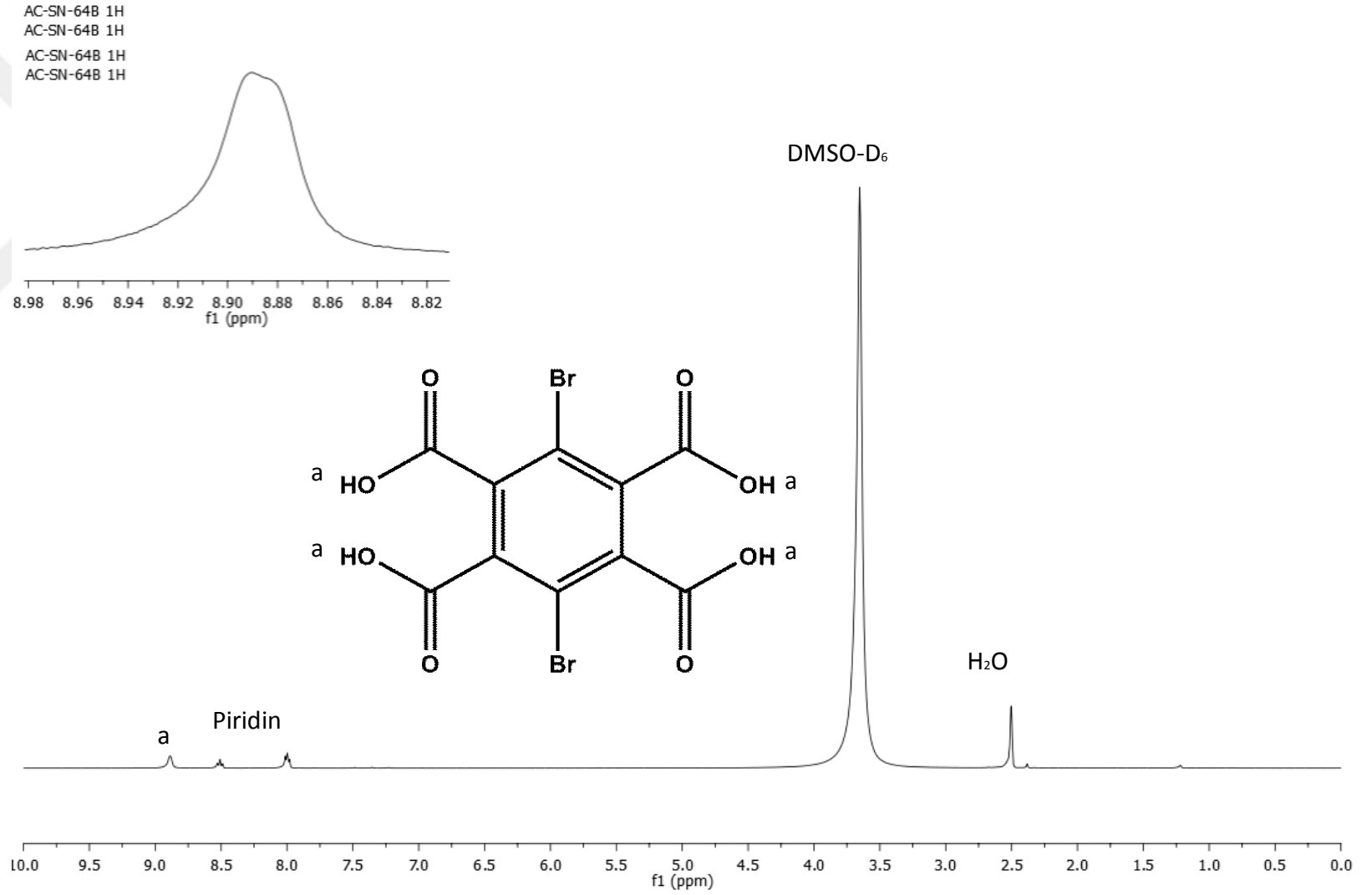


Şekil.117 1,4-Dibromo-2,3,5,6-Tetrametil Benzen ^1H NMR Spektrumu

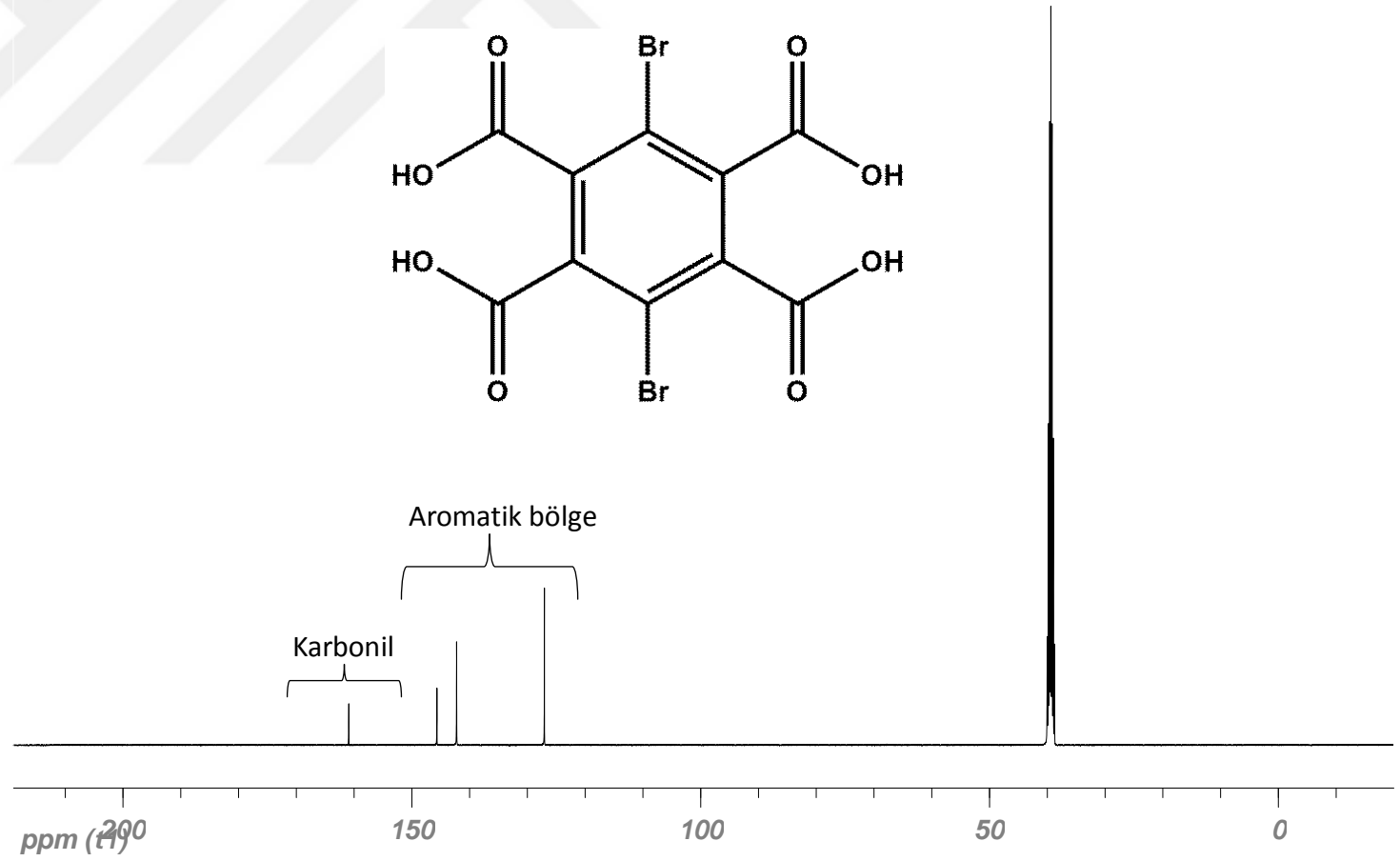
AC-SN-62 13C
AC-SN-62 13C



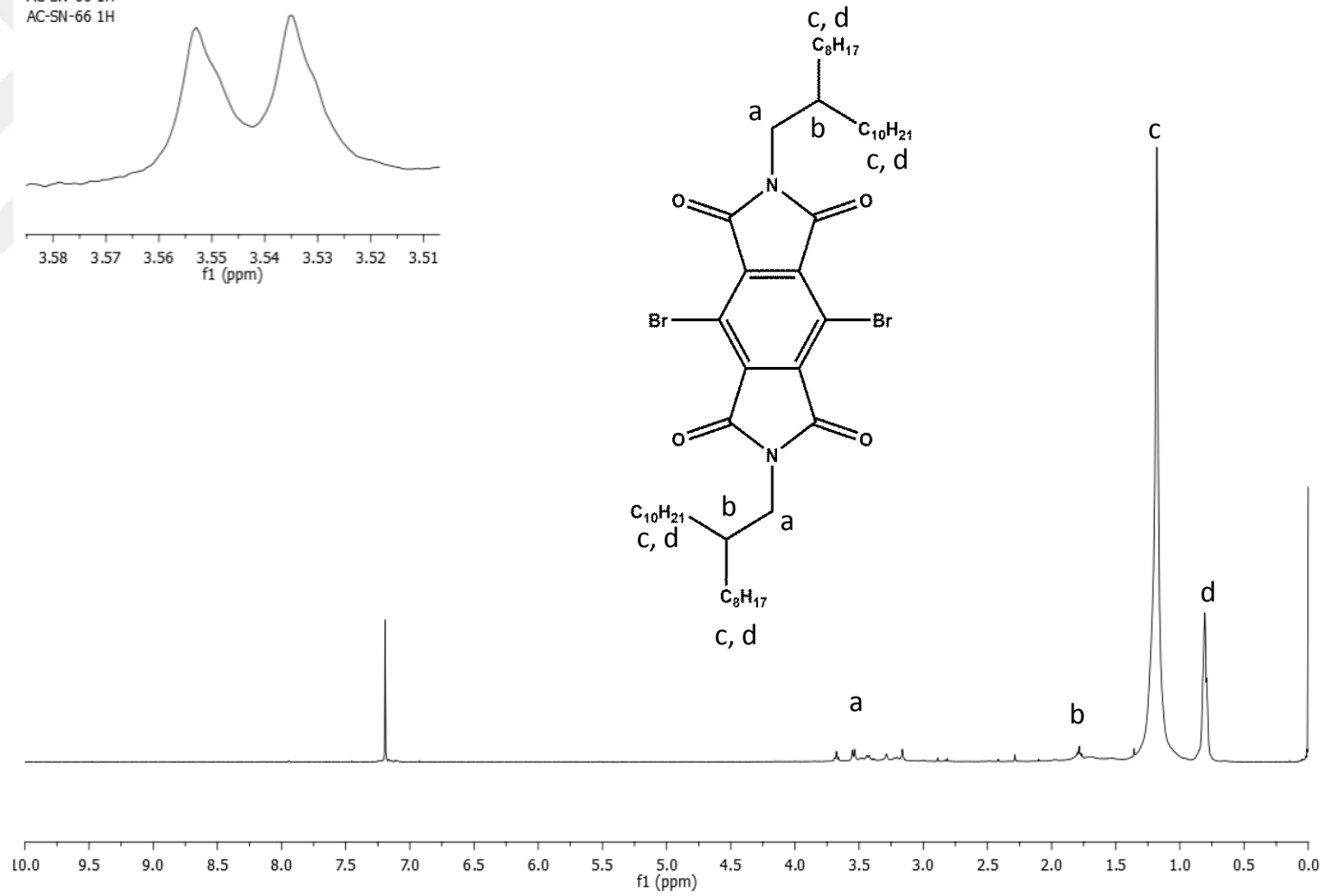
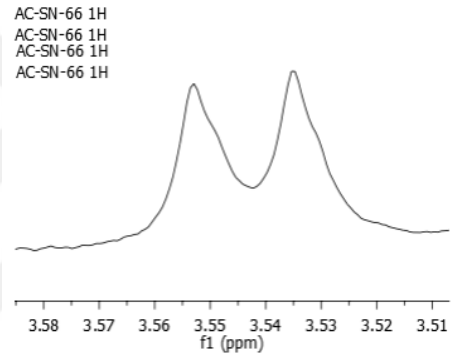
Şekil.118 1,4-Dibromo-2,3,5,6-Tetrametil Benzen ^{13}C NMR Spektrumu



Şekil.119 3,6-Dibromobenzen-1,2,4,5-Tetrakarboxilik Asit ¹H NMR Spektrumu

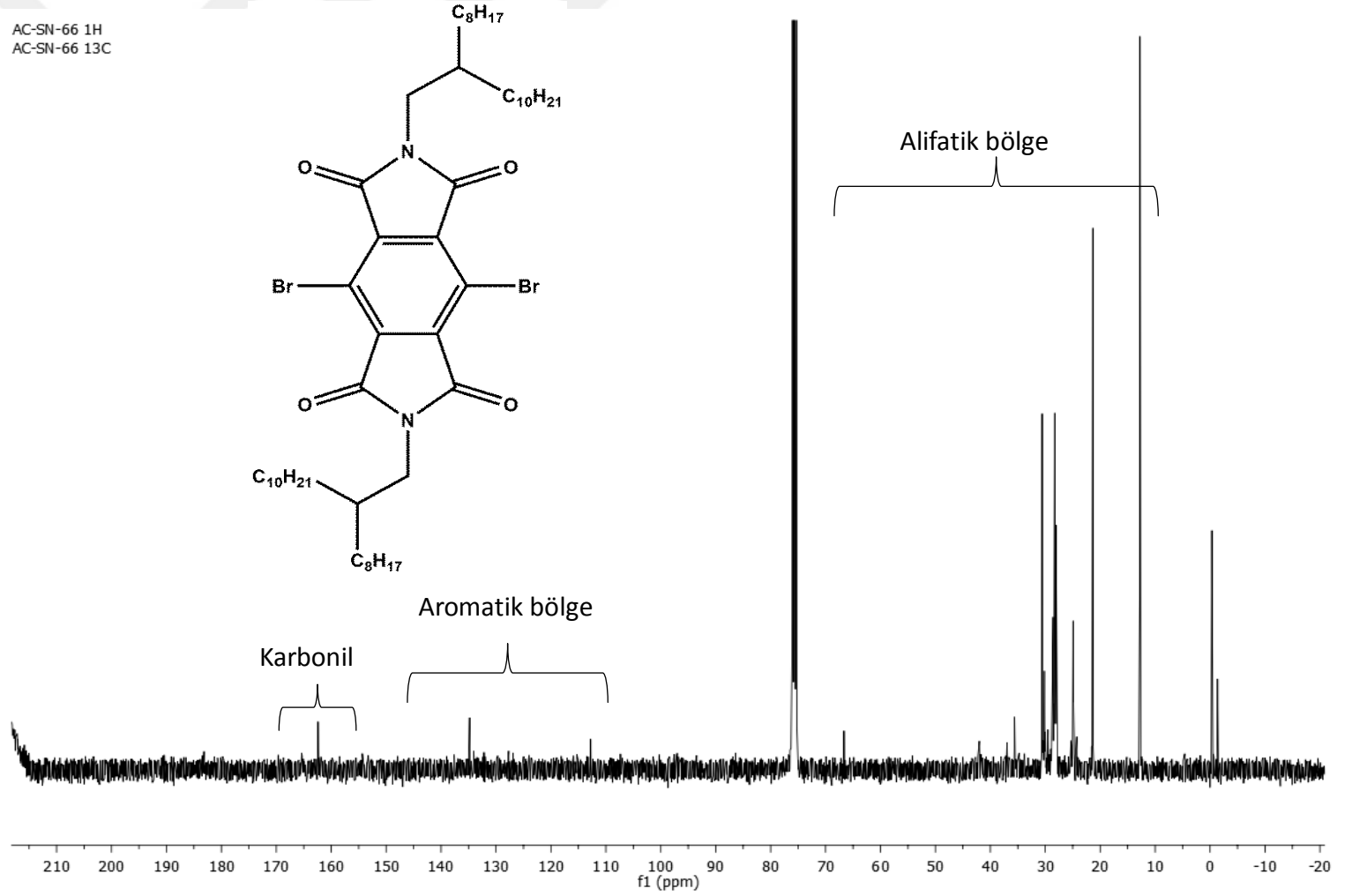


Şekil.120 3,6-Dibromobenzen-1,2,4,5-Tetrakarboksilik Asit ¹H NMR Spektrumu

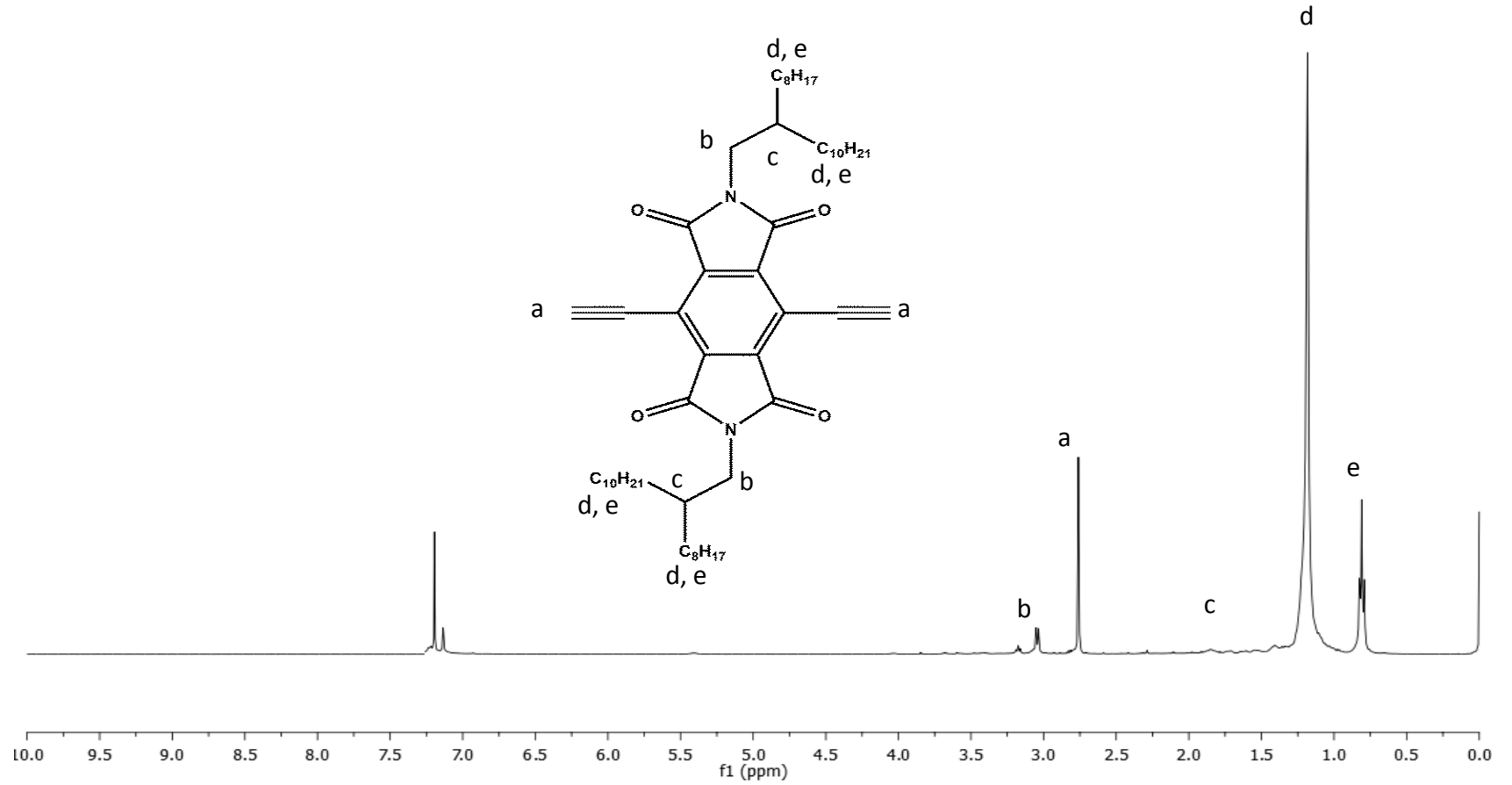


Şekil.121 2,5 Dibromo N,N'-2-Oktildodesil Promelitik Dikarbosimid ^1H NMR Spektrumu

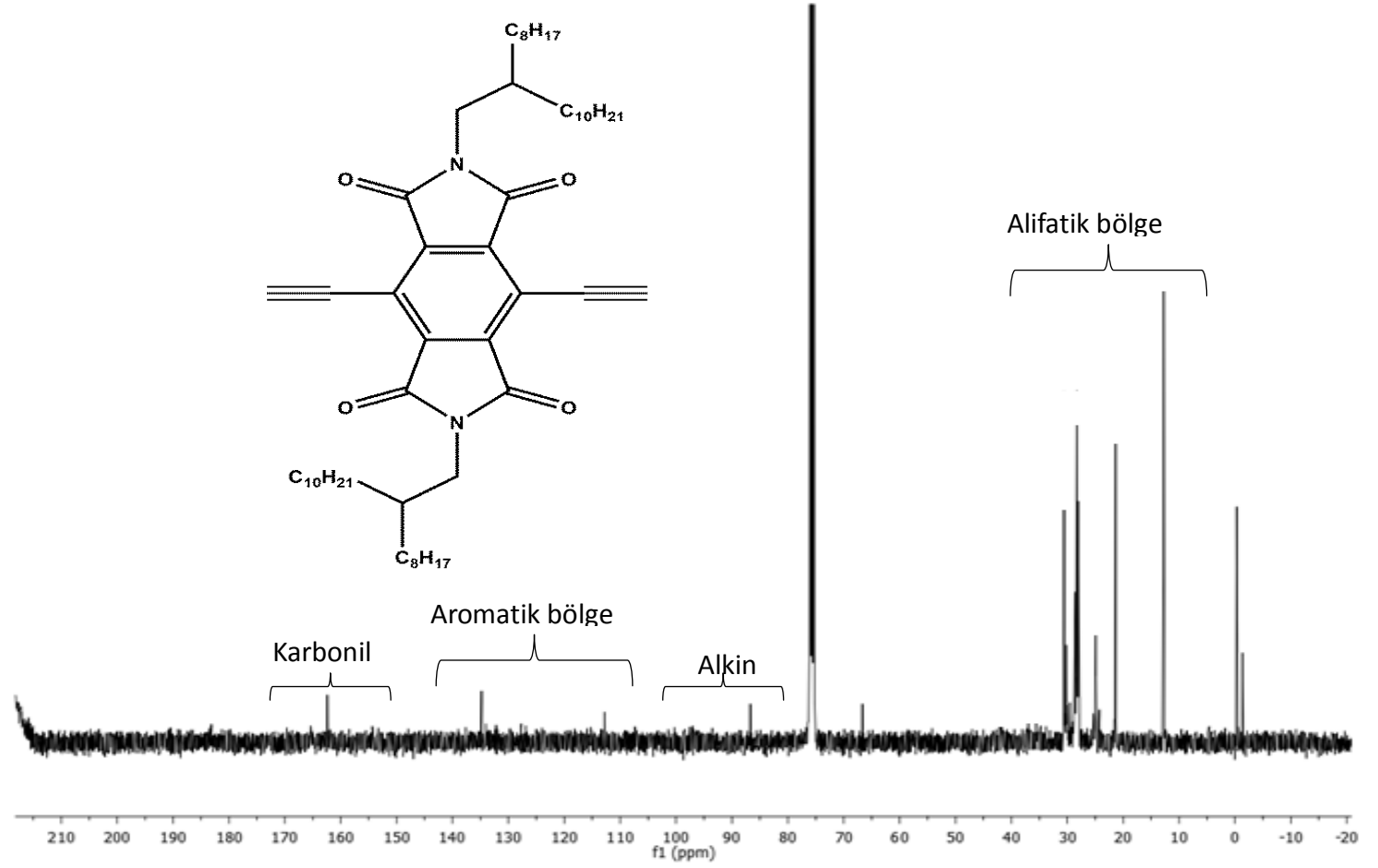
AC-SN-66 1H
AC-SN-66 13C



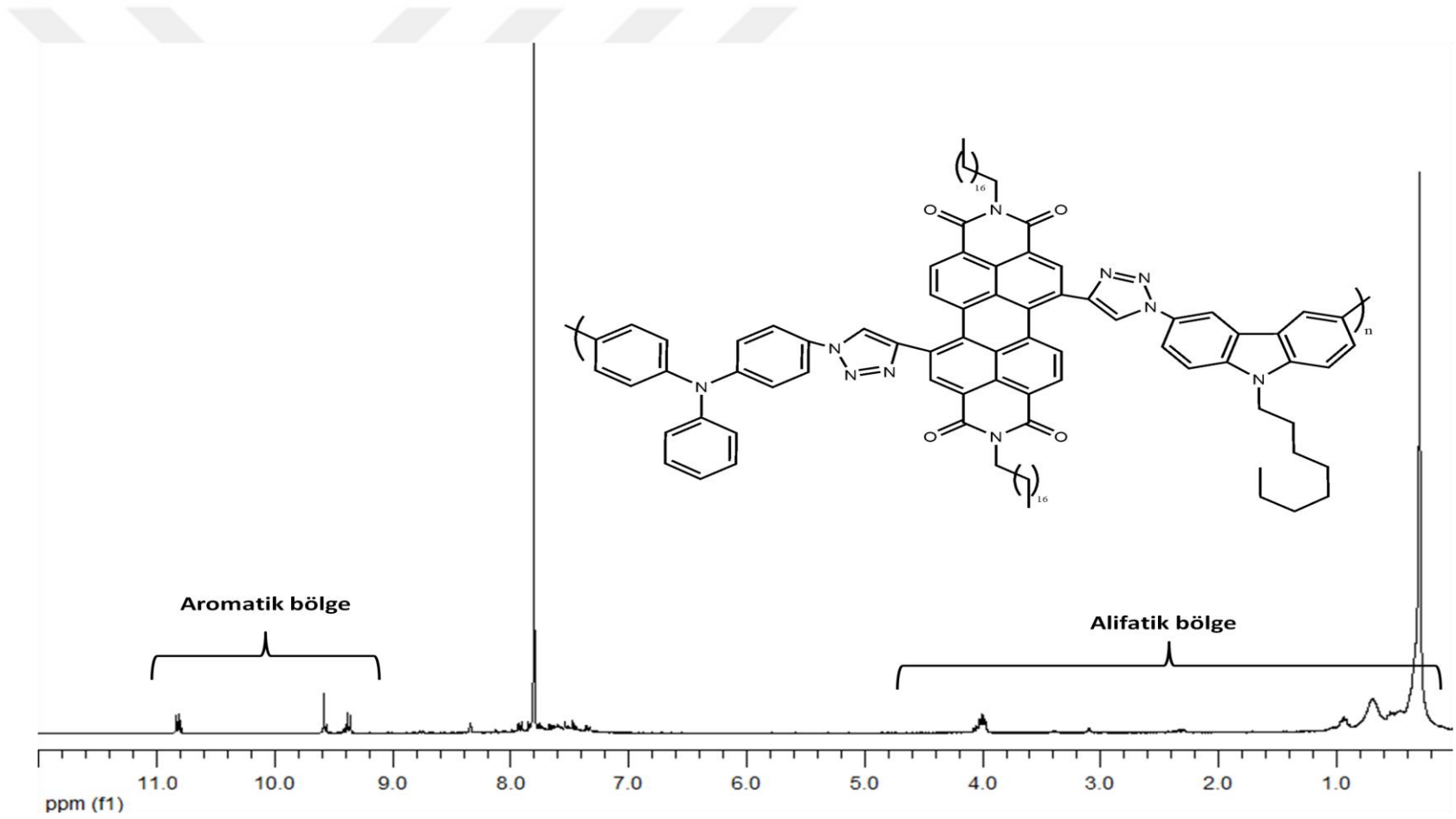
Şekil.122 2,5 Dibromo N,N'-2-Oktildodesil Promelitik Dikarboksimid ^{13}C NMR Spektrumu



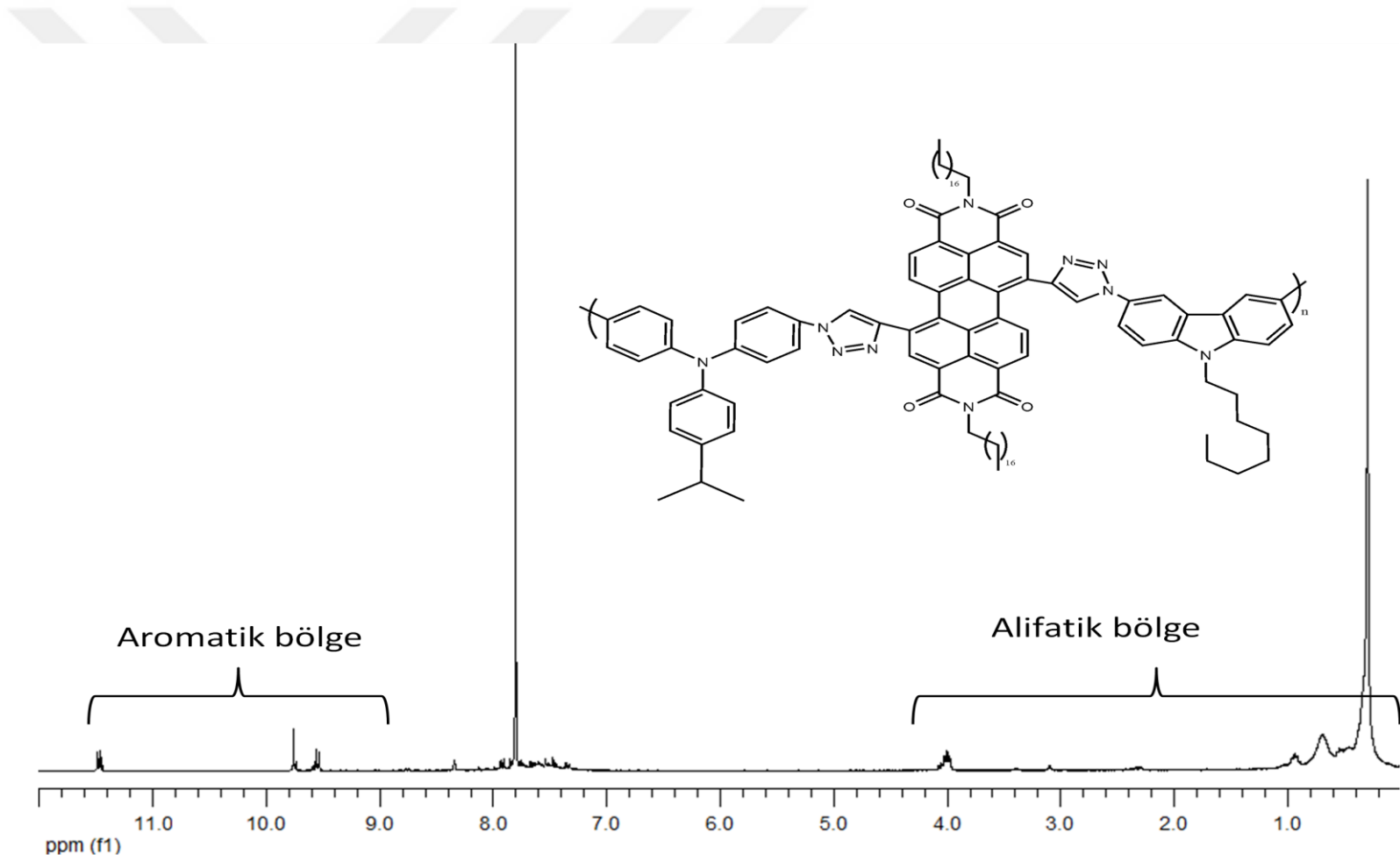
Şekil.123 2,5-Dietinil N,N'-2-Oktildodesil Promelitikdikarboksimid ¹H-NMR Spektrumu Spektrumu



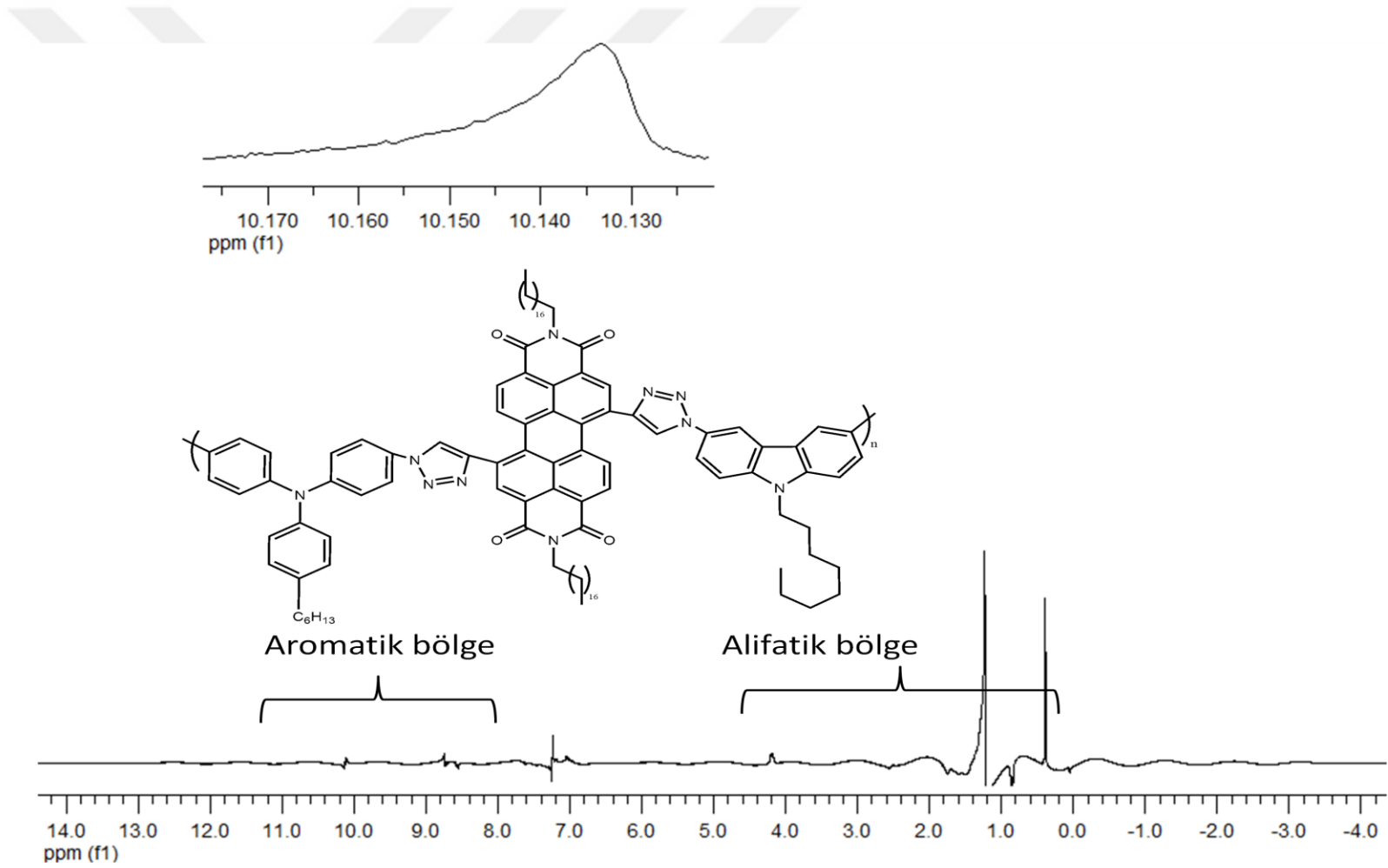
Ek Şekil.124 2,5-Dietinil N,N'-2-Oktildodesil Promelitikdikarboksimid ^{13}C -NMR Spektrumu Spektrumu



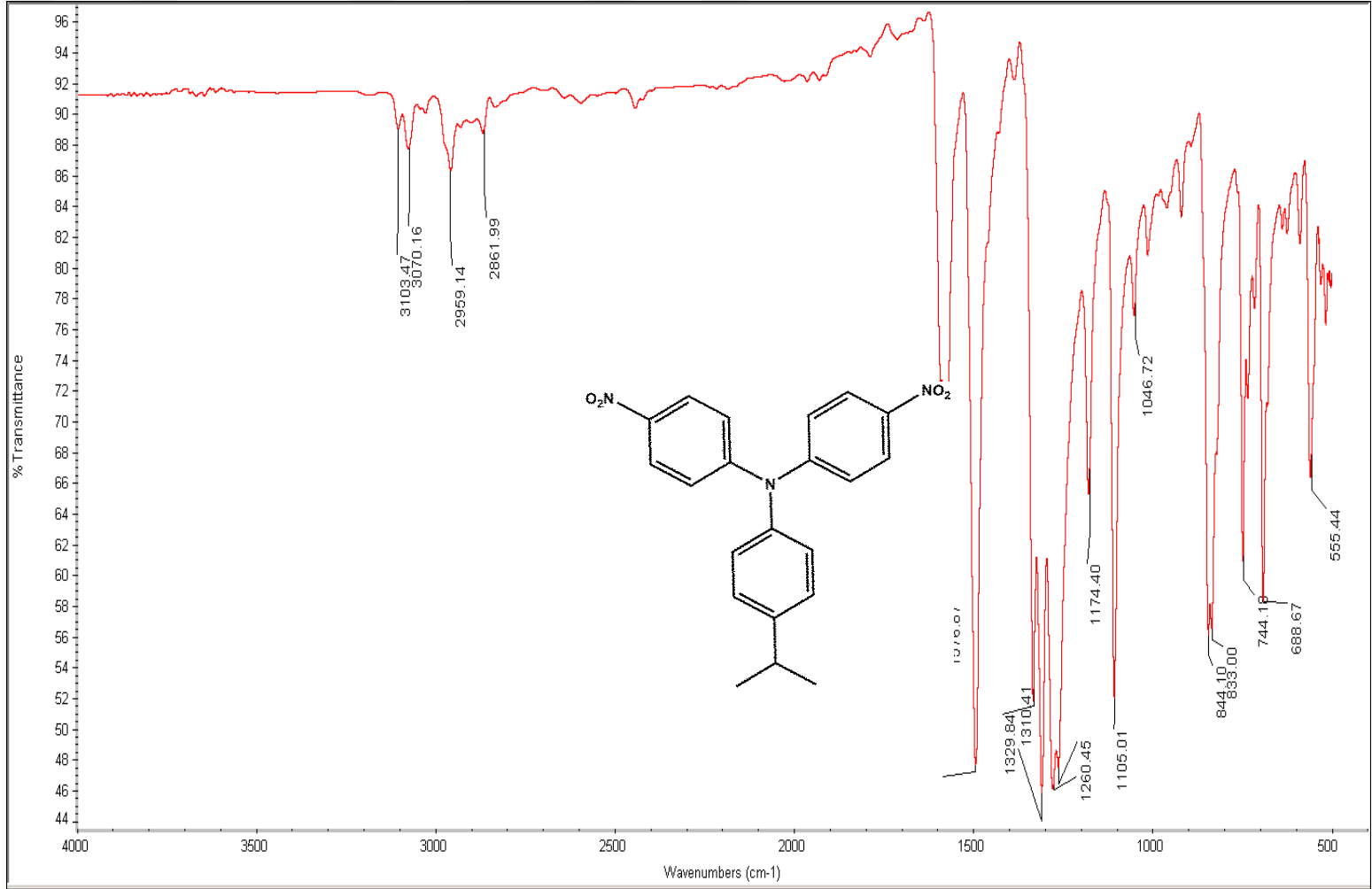
Şekil.125 PDA-TFDA₁-KDA Polimerin ¹H NMR Spektrumu



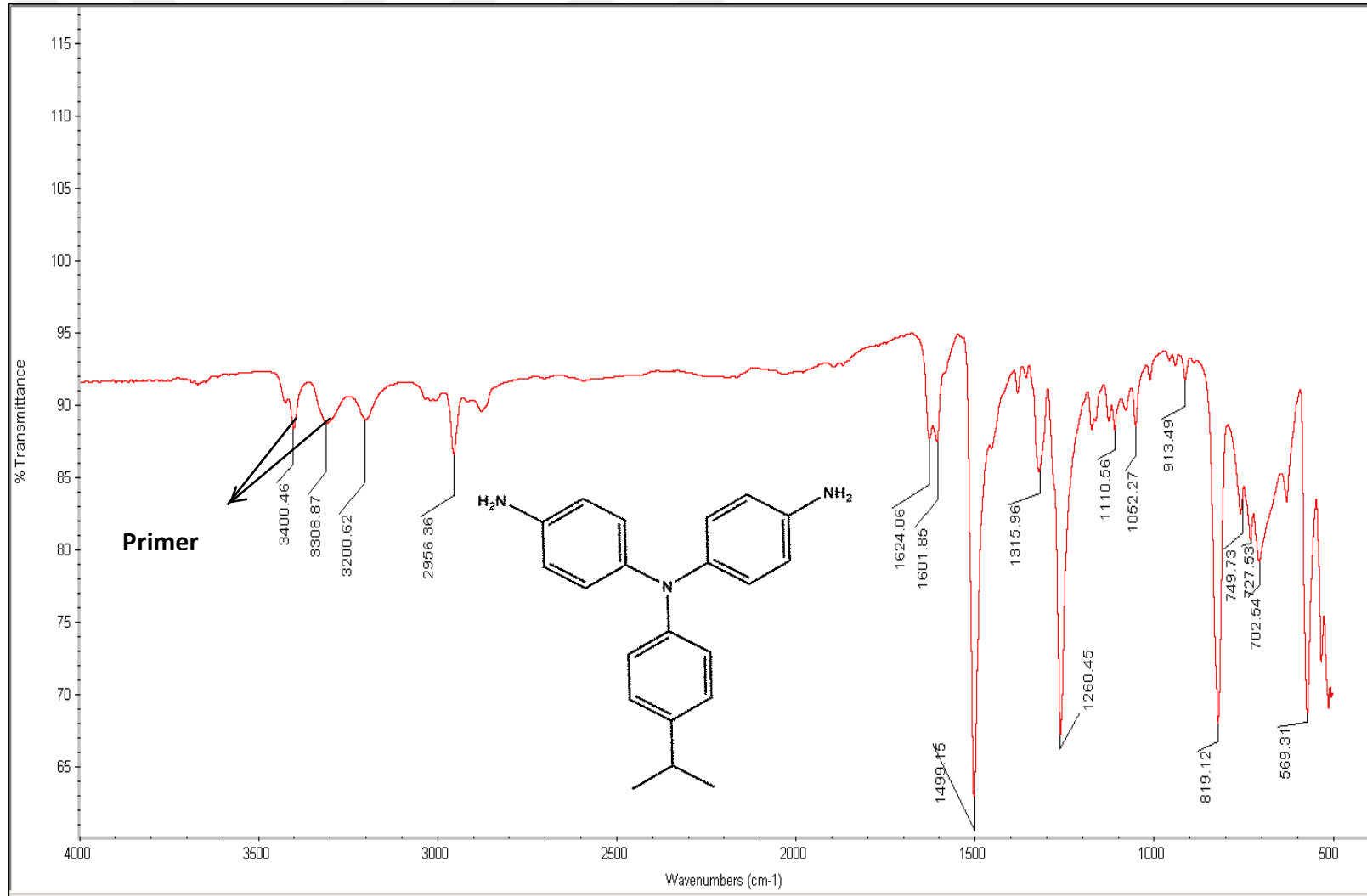
Şekil.126 PDA-TFDA₂-KDA Polimerin ^1H NMR Spektrumu



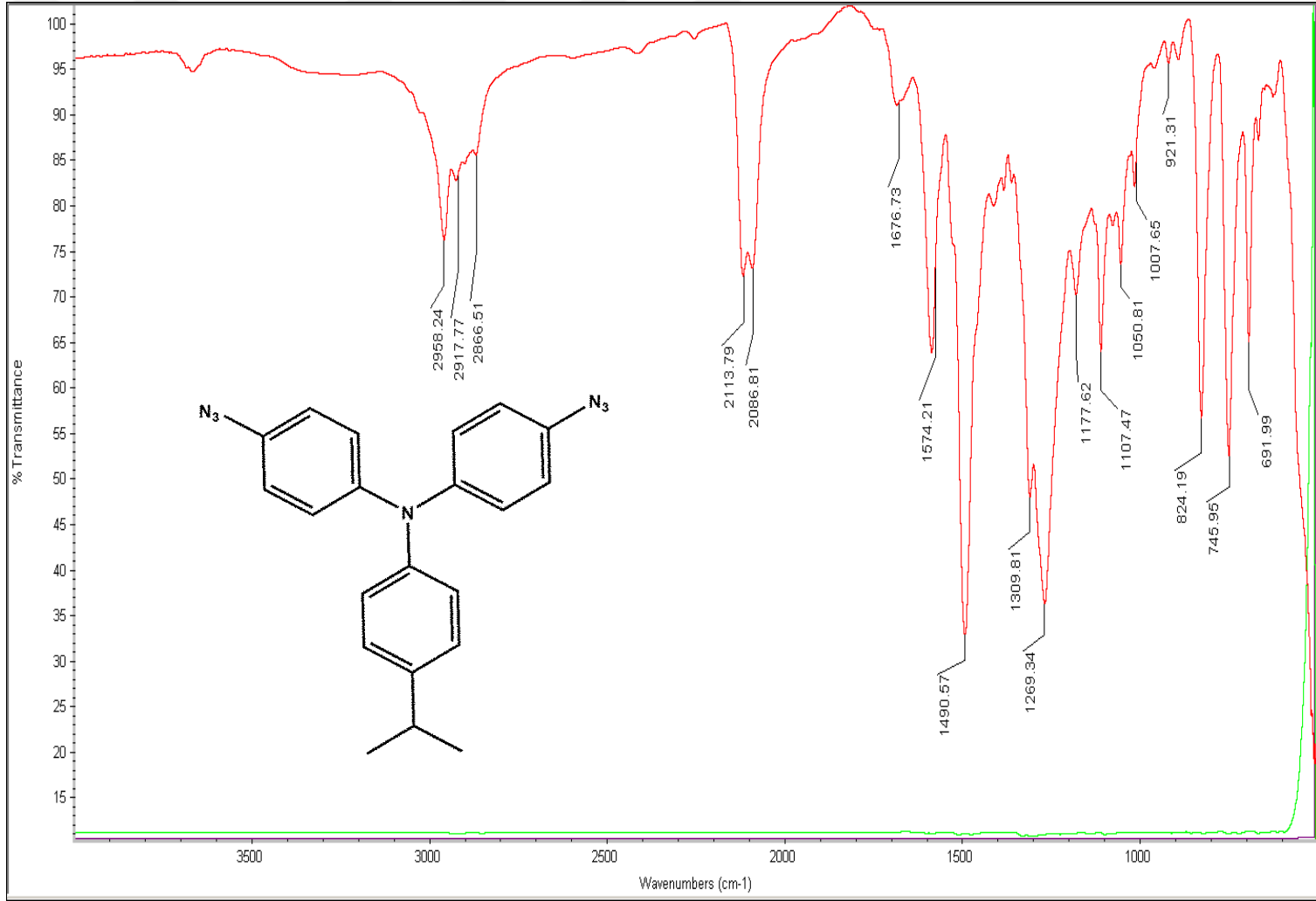
Şekil.127 PDA-TFDA₃-KDA Polimerin ^1H NMR Spektrumu



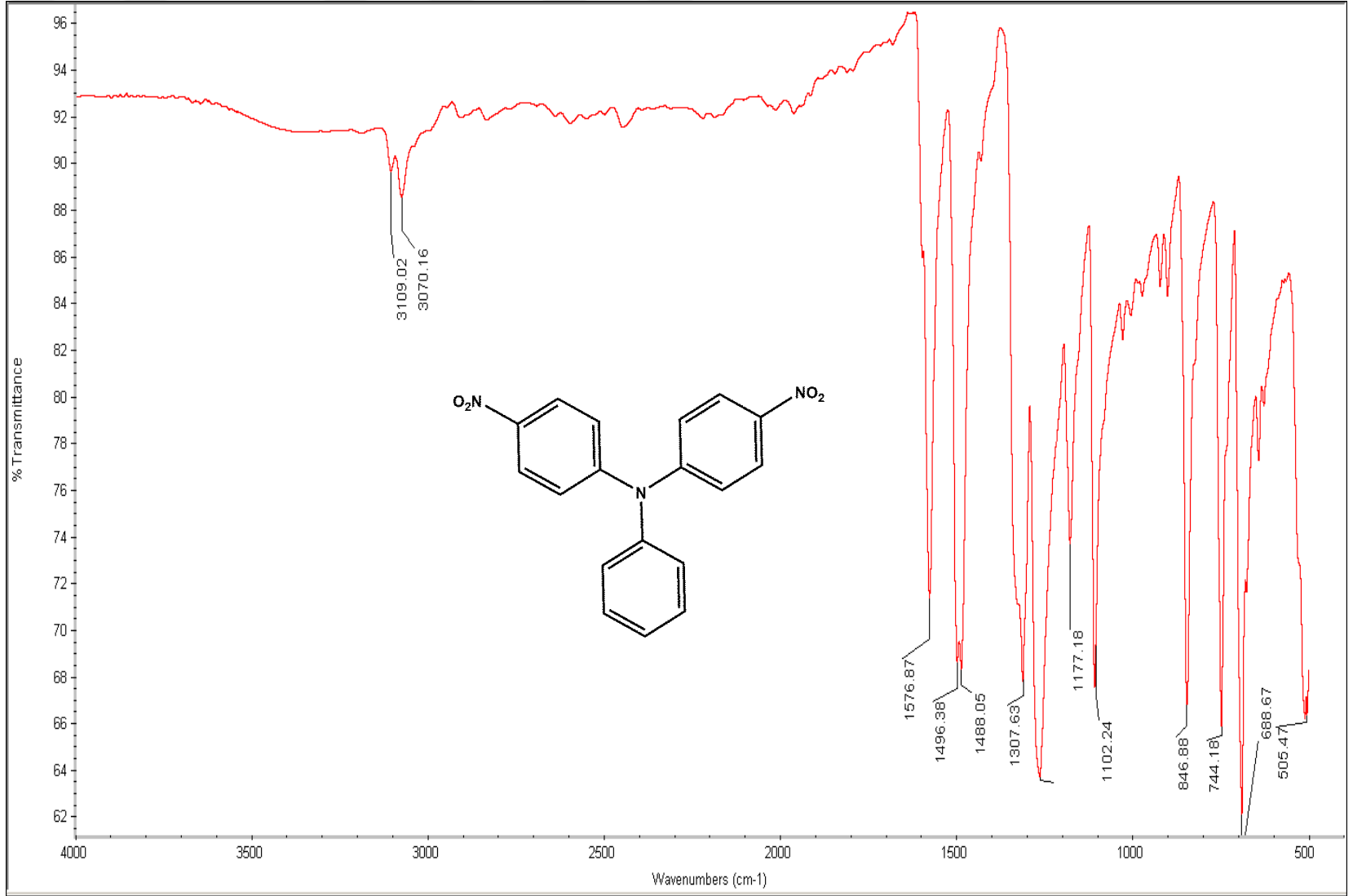
Şekil.128 4-İzopropil-N,N-Bis(4-Azidofenil)Anilin FT-IR Spektrumu



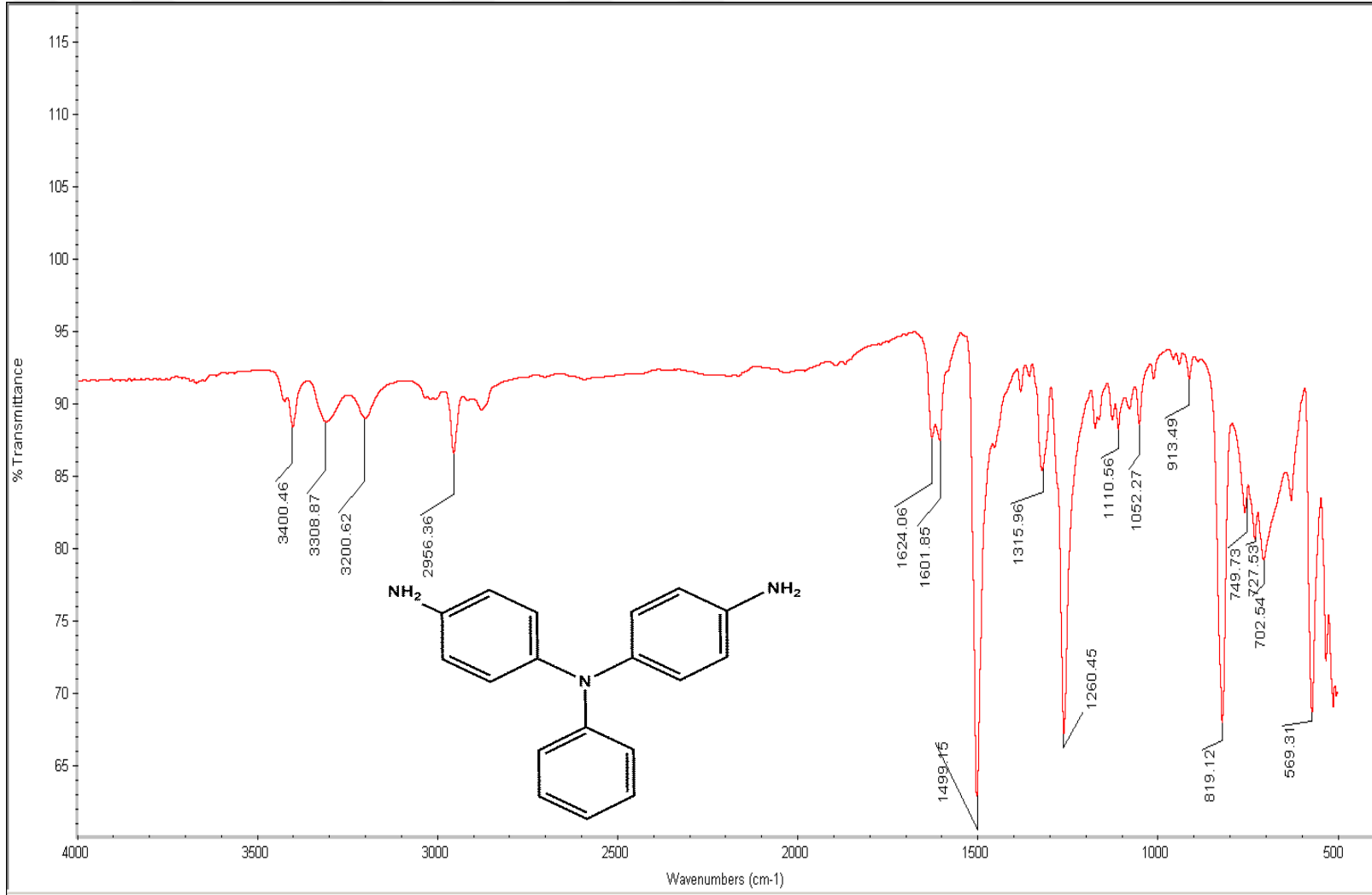
Şekil.129 4-İzopropil-N,N-Bis(4-Aminofenil)Aniline FT-IR Spektrumu



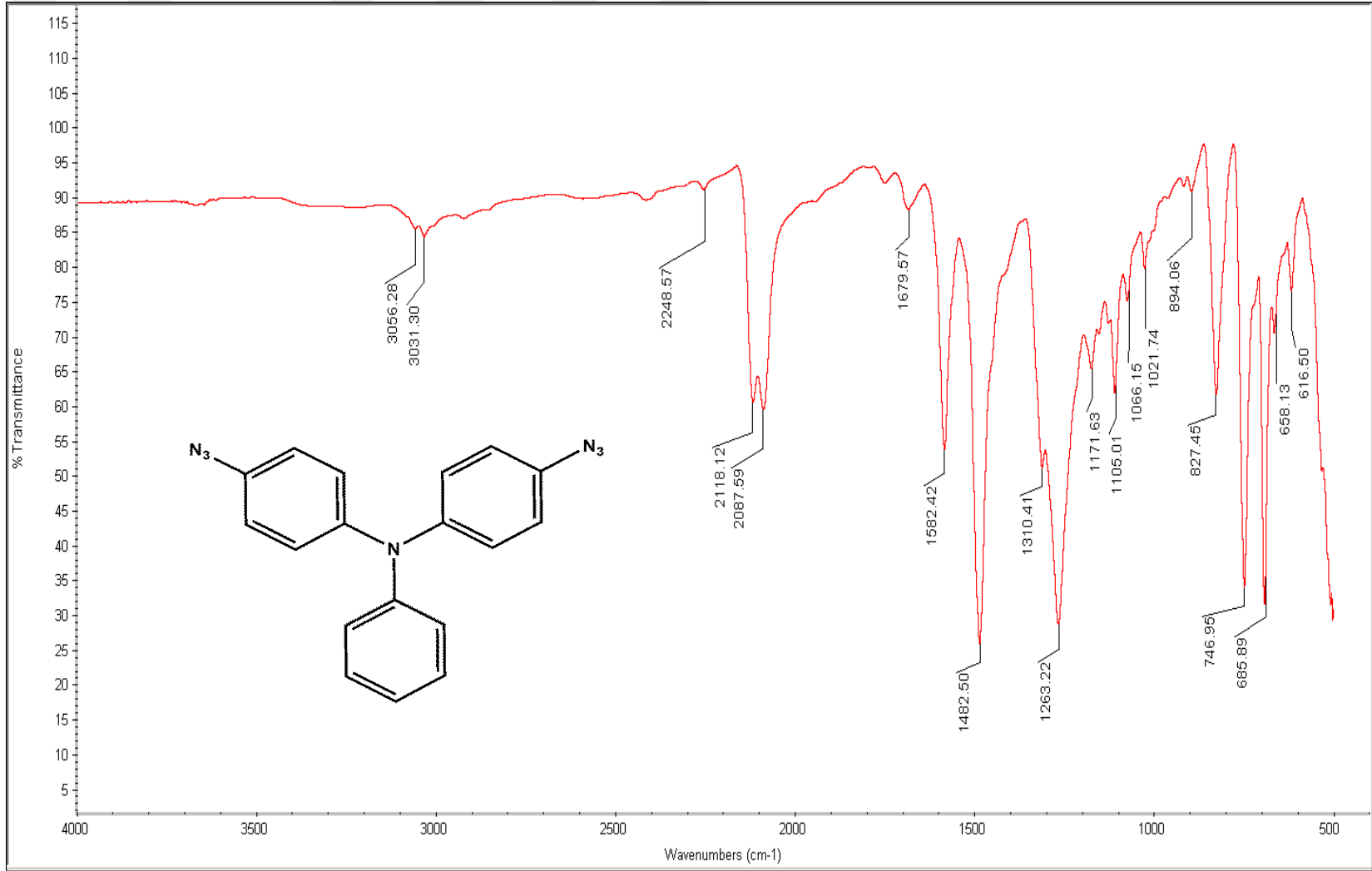
Şekil.130 4-Izopropil-N,N-Bis(4-Azidofenil)Aniline FT-IR Spektrumu



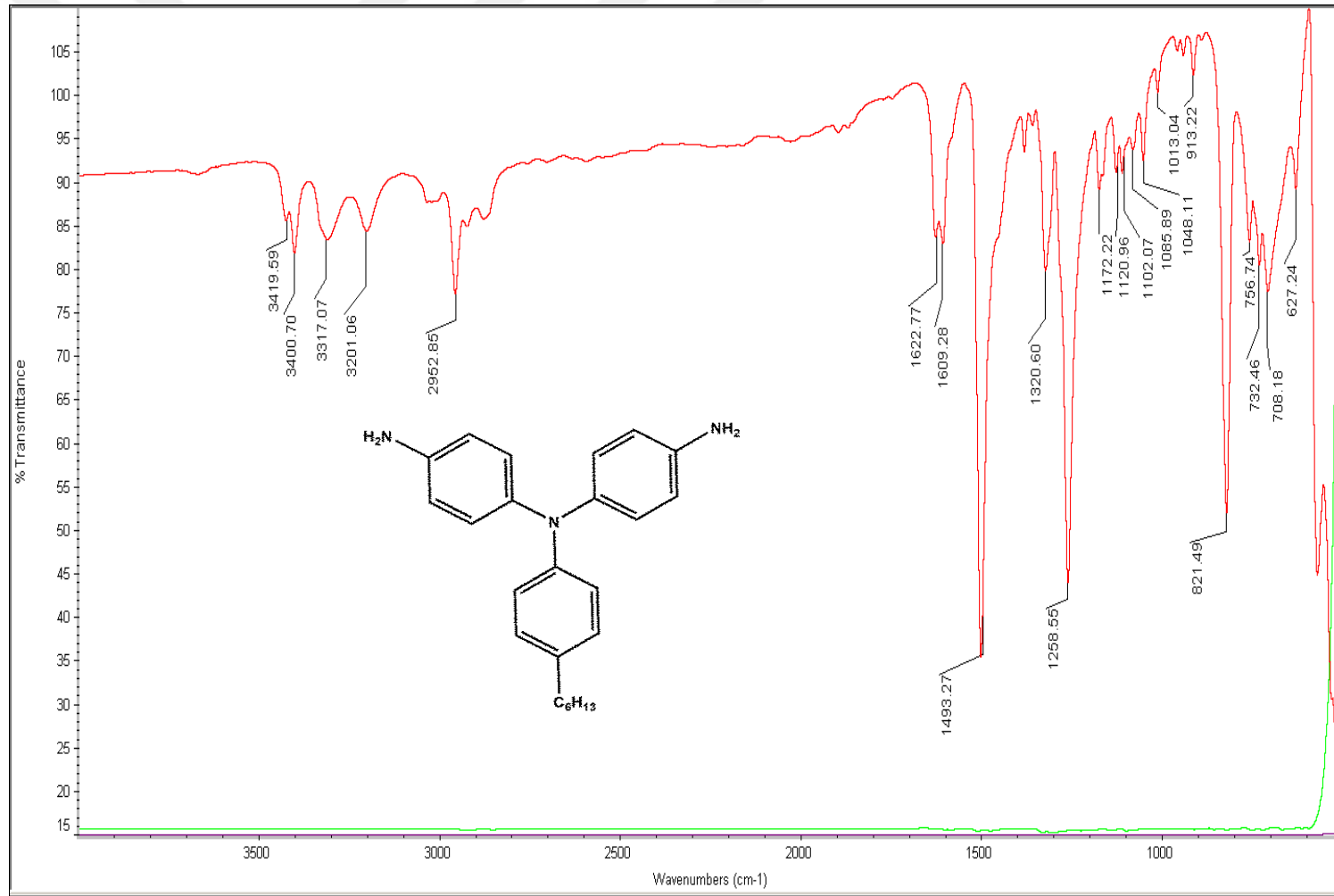
Şekil.131 4-Nitro-N-(4-Nitrofenil)-Nfenilanilin FT-IR Spektrumu



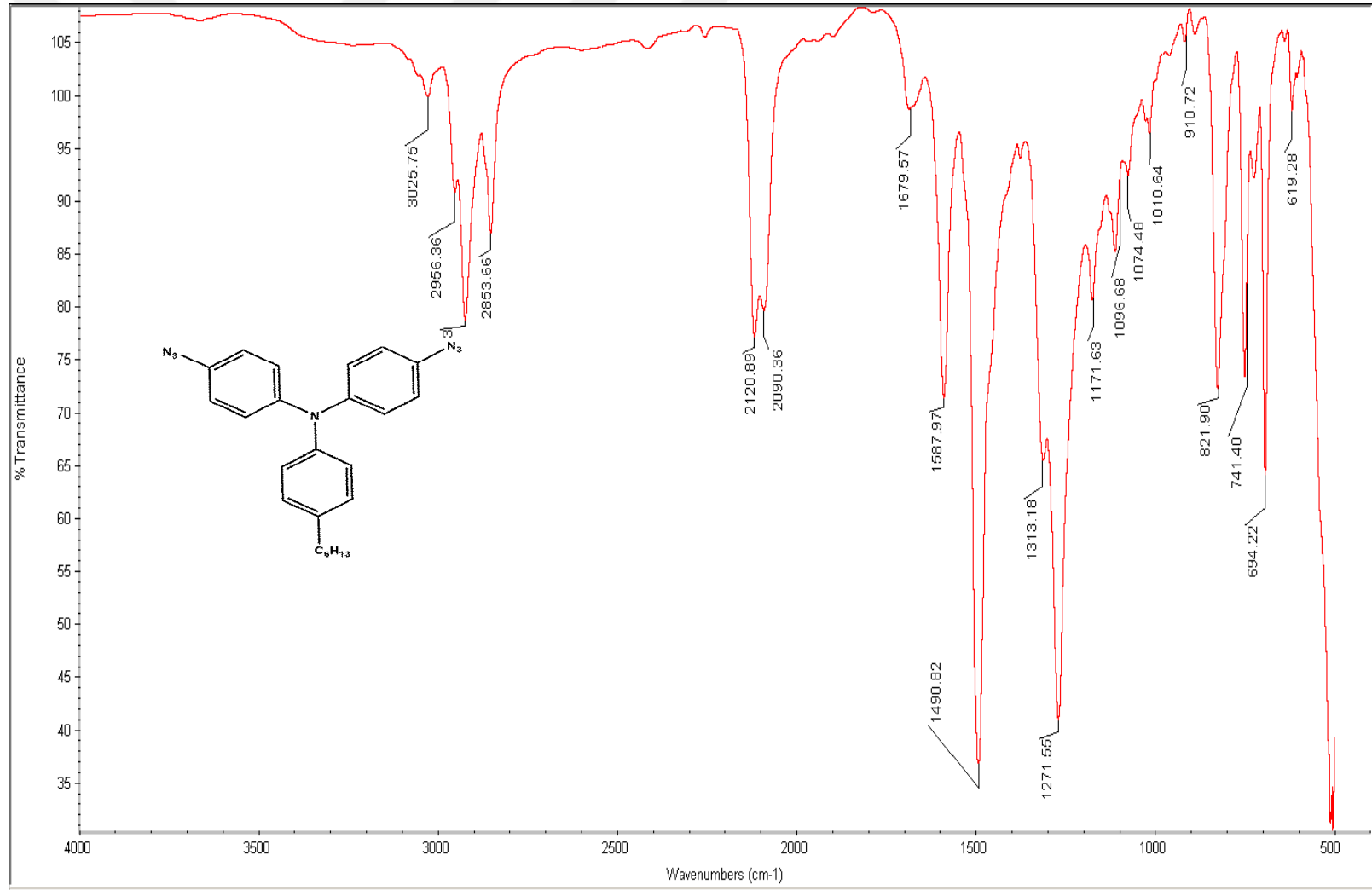
Şekil.132 N-(4-Aminofenil)-N'-Fenilbenzen-1,4-Diamin FT-IR Spektrumu



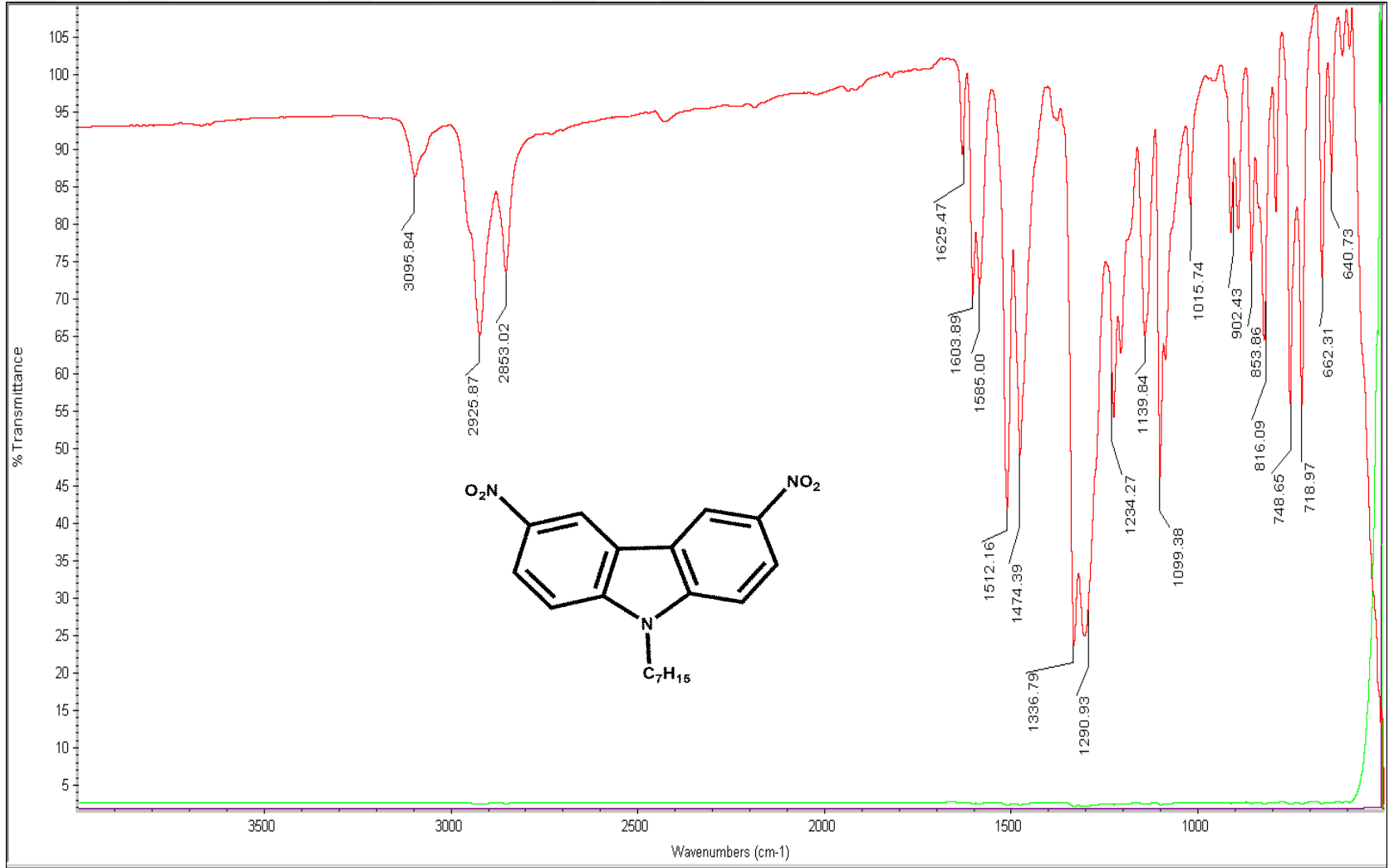
Şekil.133 4-Azido-N-(4-Azidofenil)-N-Fenilanilin FT-IR Spektrumu



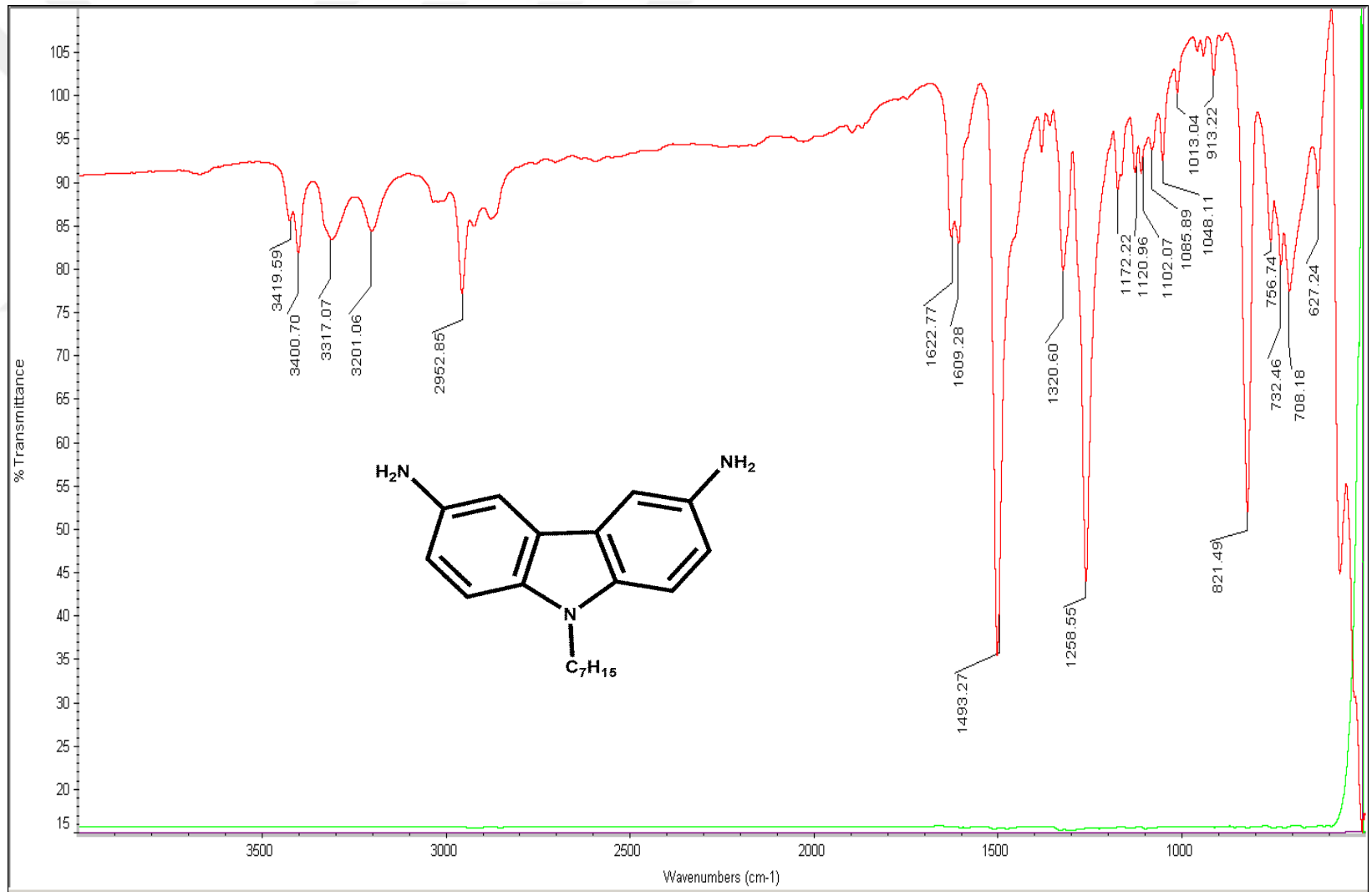
Şekil.134 N-(4-Aminofenil)-N'-(4-Hegzilfenil)Benzen-1,4-Diamin FT-IR Spektrumu



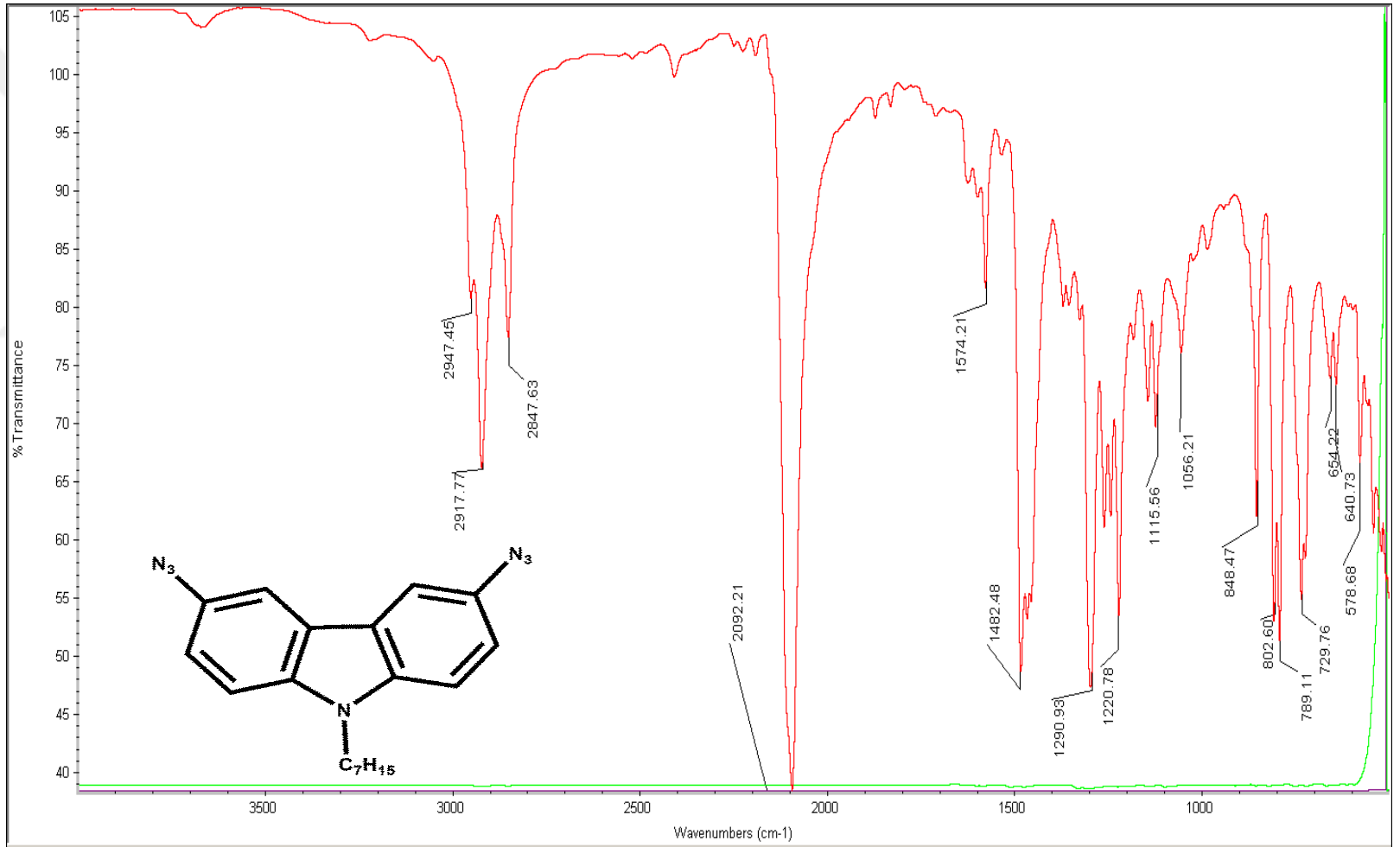
Şekil.135 4-Azido-N-(4-Azidofenil)-N-(4-Hegzilfenil)Anilin FT-IR Spektrumu



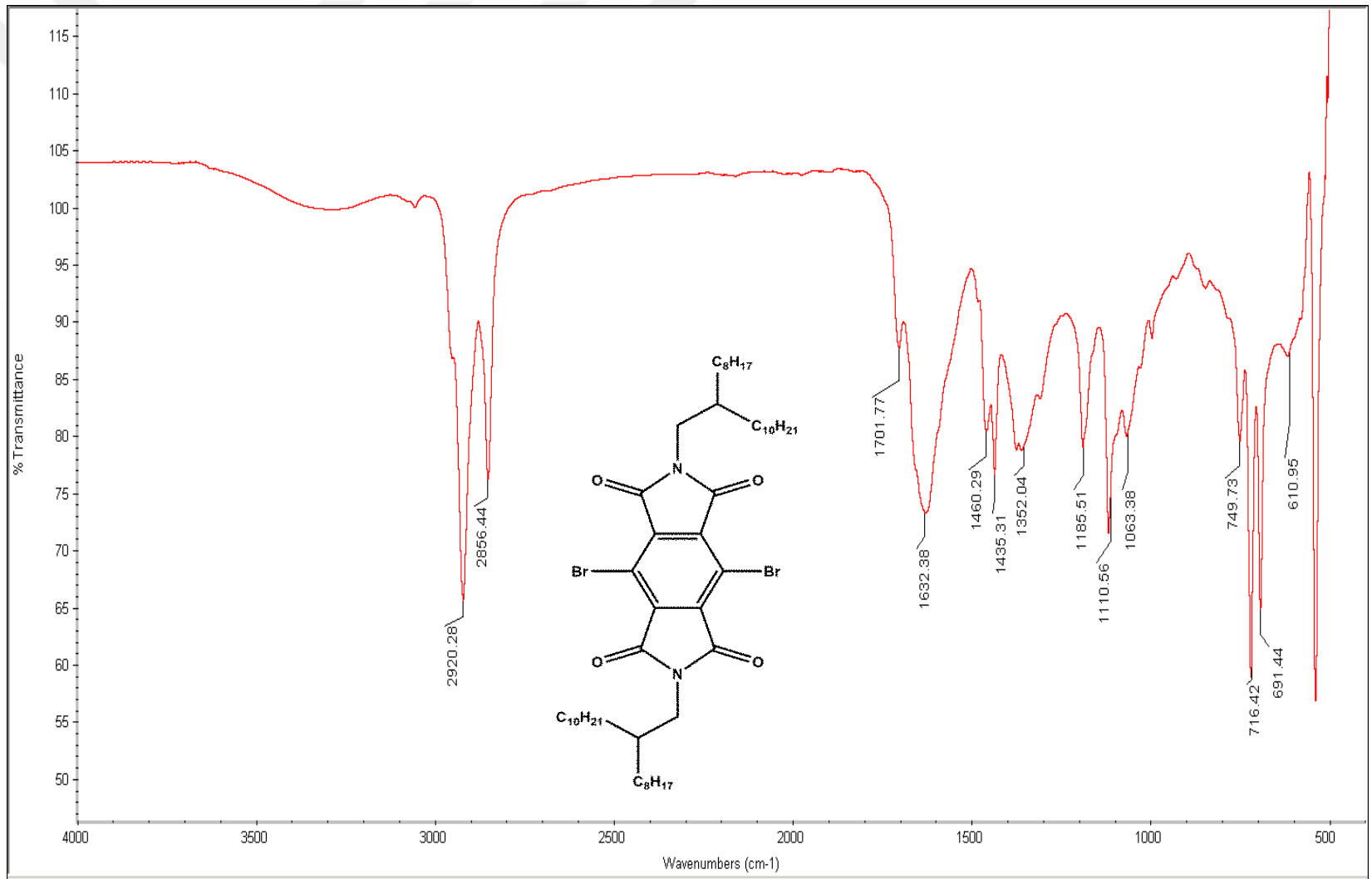
Şekil.136 9-Butil-3,6 Dinitro 9H-Karbazol FT-IR Spektrumu



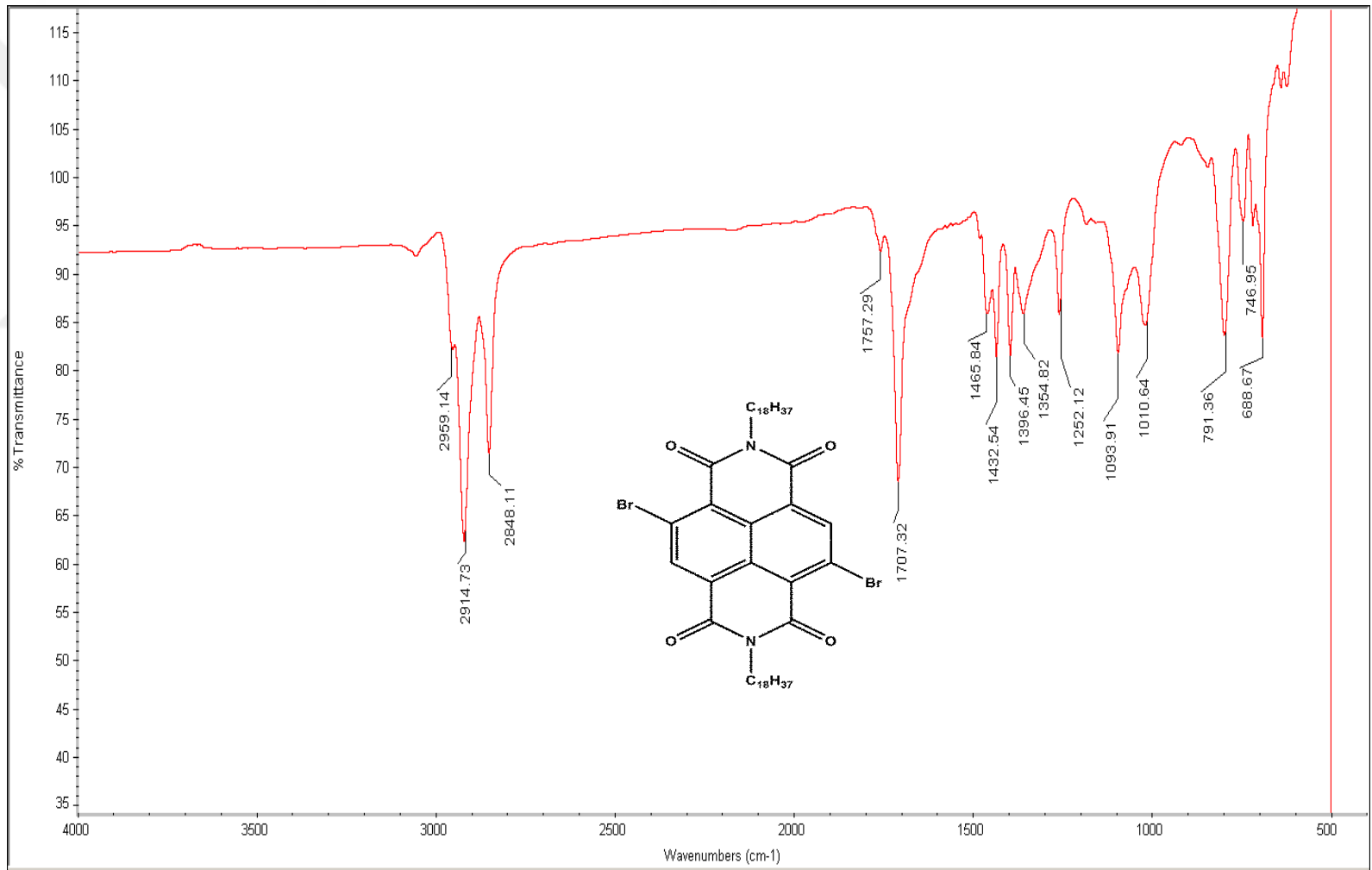
Şekil.137 9-Butil-3,6 Diamino 9H-Karbazol FT-IR Spektrumu



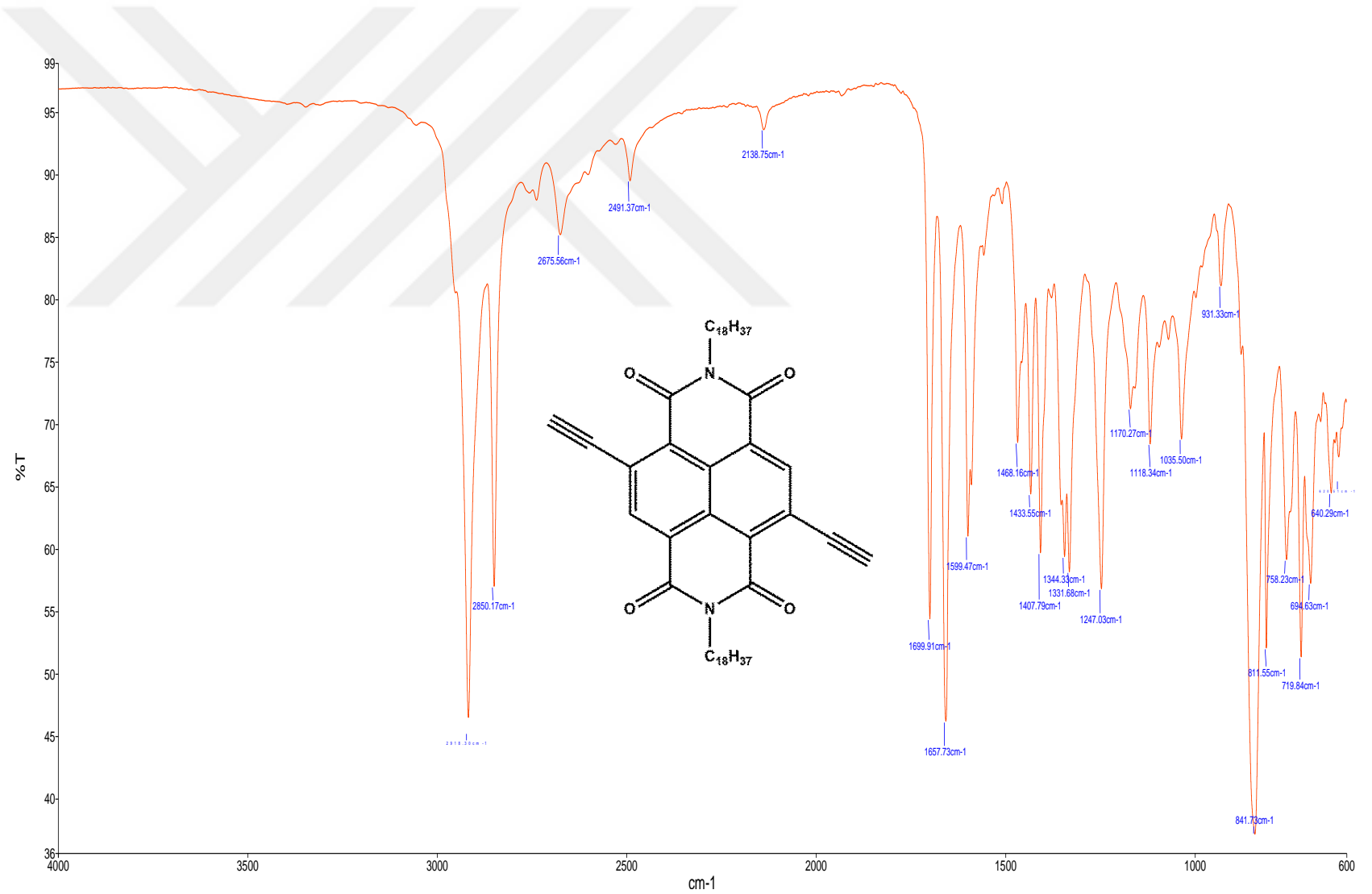
Şekil.138 9-Butil-3,6-Diazo 9H-Karbazol FT-IR Spektrumu



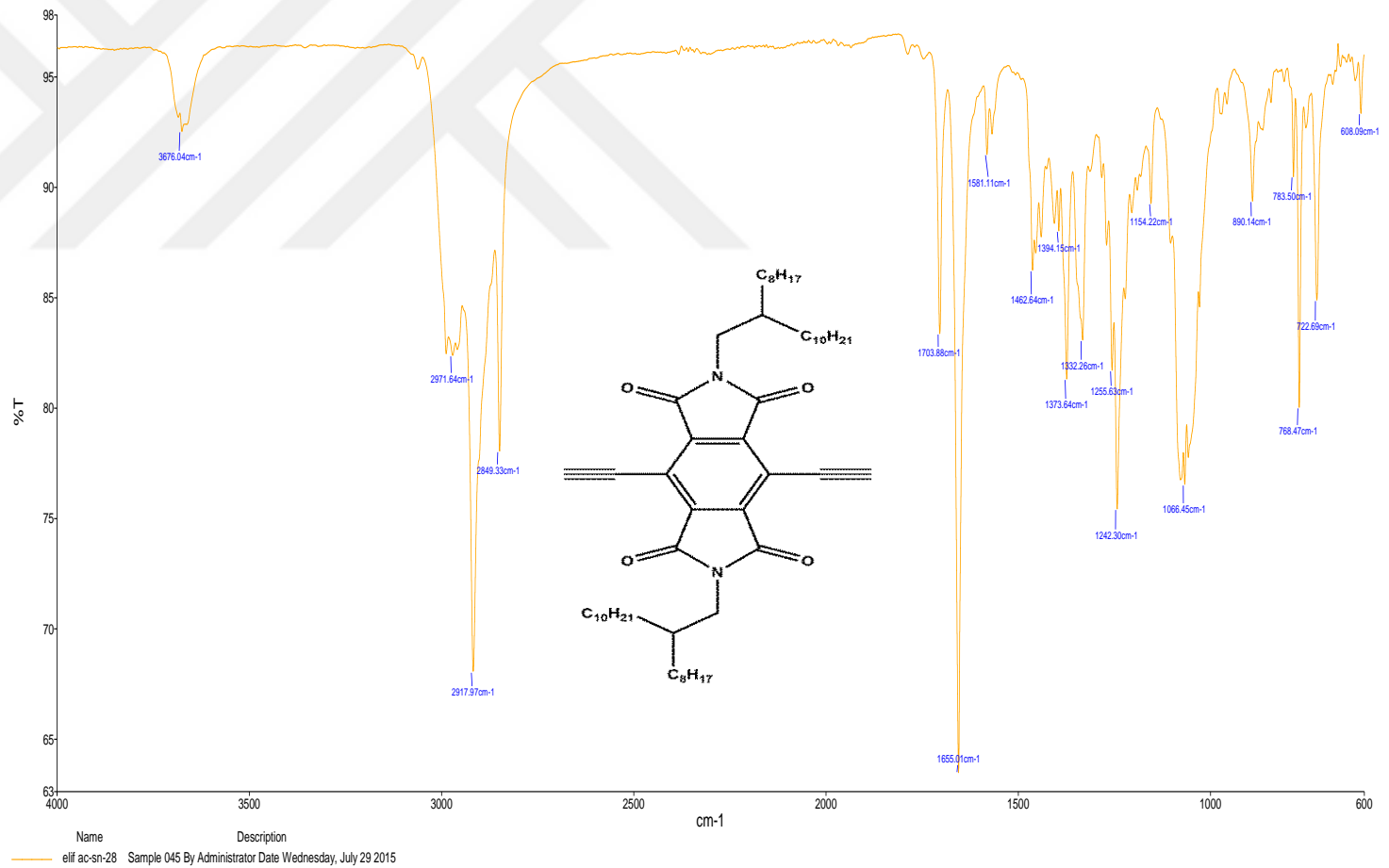
Şekil.139 2,5dibromo N,N'-2-Oktildodesil Promelitikdikarboksimid FT-IR Spektrumu



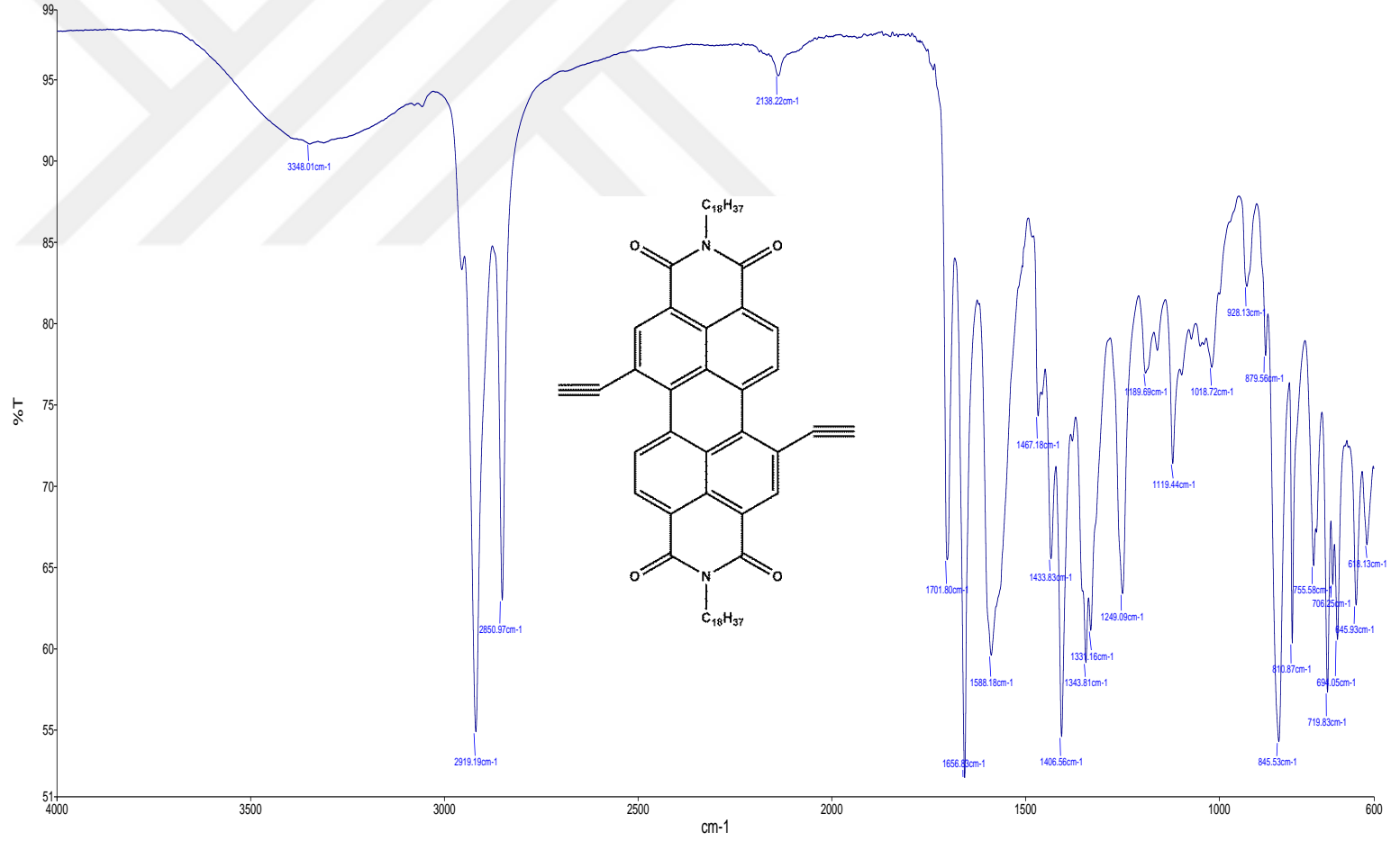
Şekil.140 2,7-Dibromo N,N'-Dioktadesil 1,4,5,8-Naftalintetrakarboksilik Diimid FT-IR Spektrumu



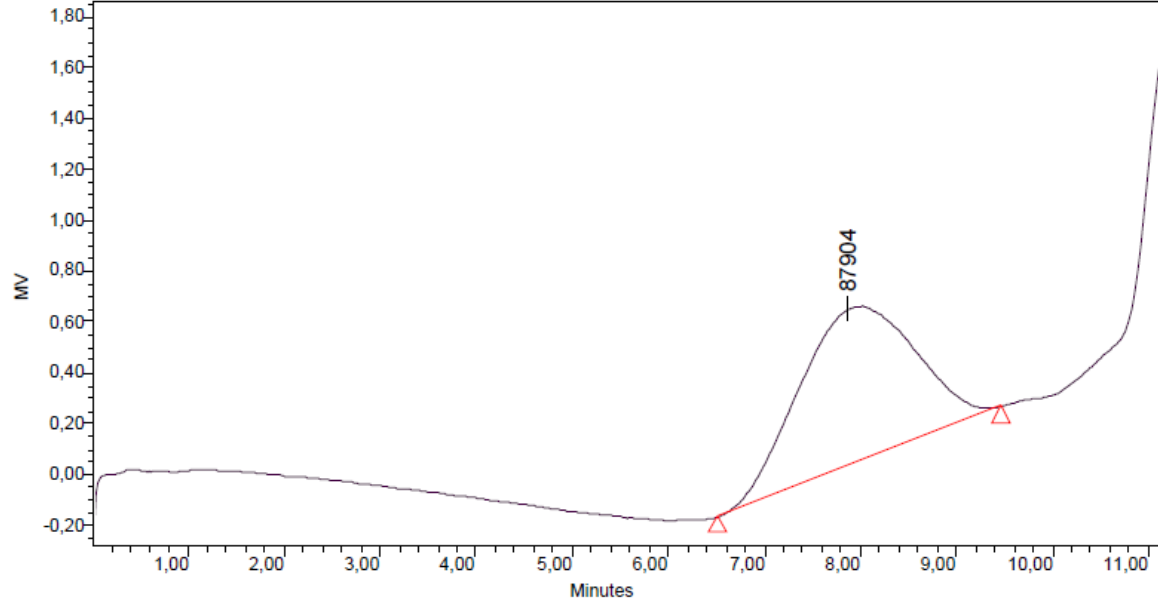
Şekil.141 2,7-Diethinil N,N'-Dioktadesil 1,4,5,8-Naftalintetrakarboksilik Diimid FT-IR Spektrumu



Şekil.142 1,7dietinil N,N'-Dioktadesil-3,4,9,10-Perilen Dikarboksimid FT-IR Spektrumu



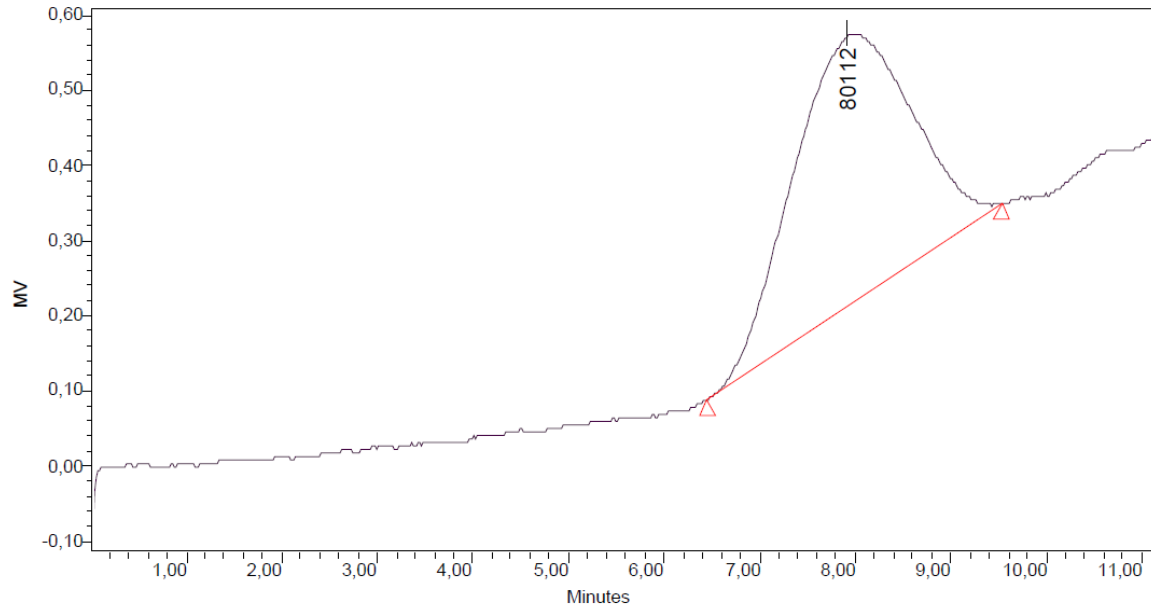
Şekil.143 2,5-Diethinil N,N'-2-Oktildodesil Promelitidikarboksimid FT-IR Spektrumu



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	7,867	7,867	7,867	40390	56159	87904	72978	86470	1,299480

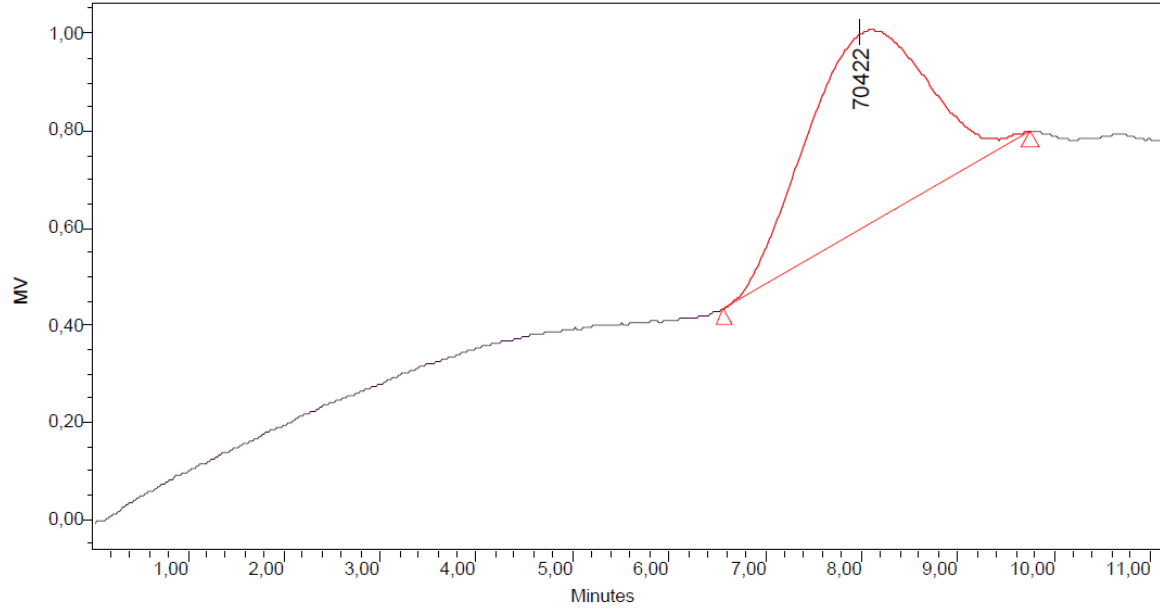
Şekil.144 PDA-TFDA₁-KDA Tridiat Polimerinin GPC Ölçümü



GPC Results

	Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1		7,917	7,917	7,917	39582	55536	80112	72654	86334	1,308237

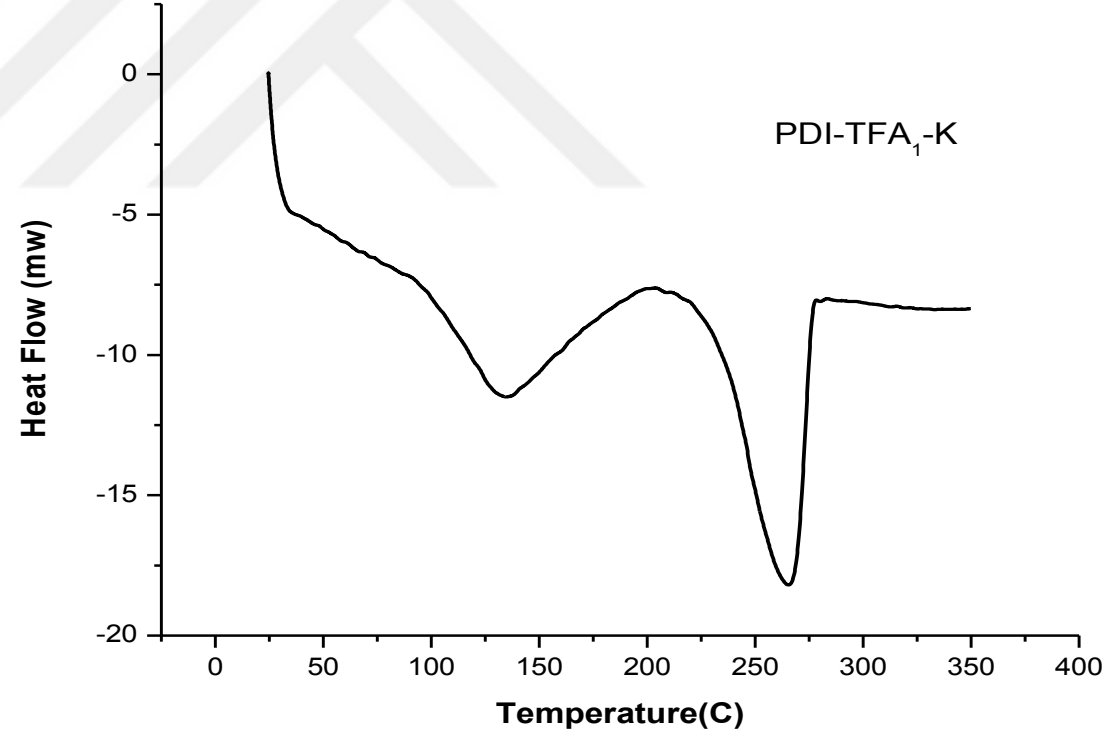
Şekil.145 PDA-TFDA₂-KDA Tridiat Polimerinin GPC Ölçümü



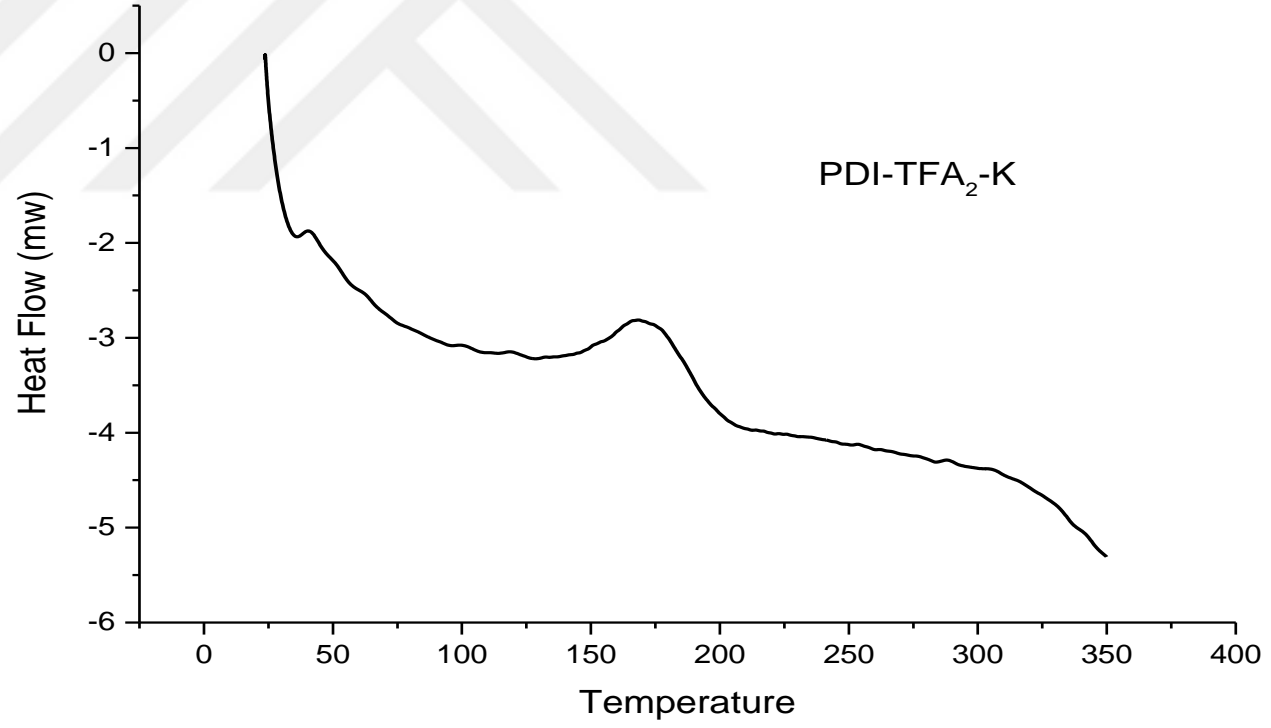
GPC Results

	Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1		7,986	7,986	7,986	37838	53335	70422	70707	84969	1,325696

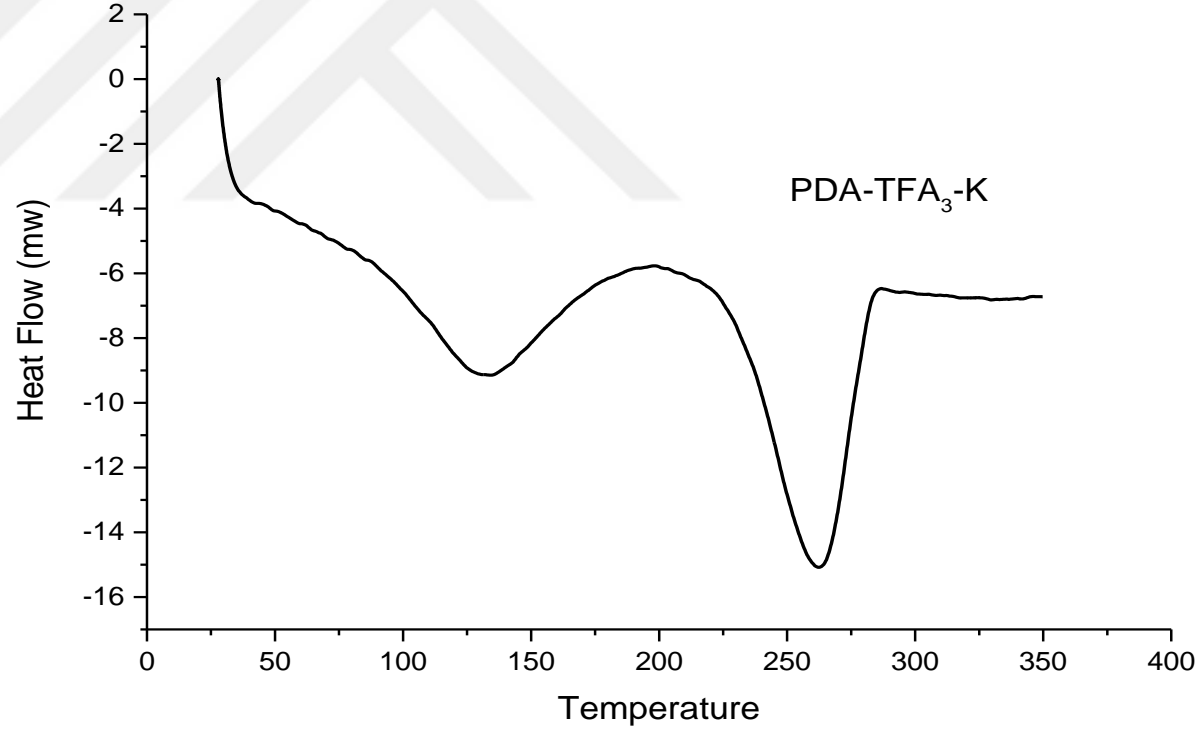
Şekil.146 PDA-TFDA₃-KDA Tridiat Polimerinin GPC Ölçümü



Şekil.147 PDA-TFDA₁-KDA Kopolimeri DSC Eğrisi(Tg: 110 °c)



Şekil.148 PDA-TFDA₂-KDA Kopolimeri DSC Eğrisi(Tg: 188 °C)



Şekil.149 PDA-TFDA₃-KDA Kopolimeri DSC Eğrisi(Tg: 110 °C)