

BAZI TİYENOTİYOFENLERİN SENTEZİ VE UYGULAMALARI

İBRAHİM DEMİRCİ

Yüksek Lisans Tezi

Organik Kimya Anabilim Dalı

Kimya Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. İlhami ÇELİK

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Ocak 2021

ÖZET

BAZI TİYENOTİYOFENLERİN SENTEZİ VE UYGULAMALARI

İBRAHİM DEMİRCİ

Organik Kimya Anabilim Dalı

Kimya Bilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Ocak 2021

Danışman: Prof. Dr. İlhami ÇELİK

Karbon ayak izini azaltmak için nükleer olmayan yenilebilir kaynaklara yönelmek insanlığın en büyük görevleri arasındadır. Fosil yakıtların özellikle sanayileşmenin gelişmesinden sonra son yıllarda çevreyi yüksek oranda kirlettiği ve buna bağlı olarak küresel ısınmadaki başrolünden dolayı, yerini daha temiz ve güvenilir kaynaklara bırakması gerekmektedir. Bu noktada nükleer olmayan yenilenebilir enerji kaynaklarının önemi bir kez daha ortaya çıkar. Dünyanın güneş kemeri olarak adlandırılan ekvator düzleminde bulunan ülkelerin solar hücre çalışmaları son yıllarda hızlanmıştır. Ticari olarak satılan silisyum temelli güneş panelleri yerine metal içermeyen, ucuz, işlenebilirliği yüksek, organik solar hücre sınıfı bulunmuştur. Fulleren molekülünün son yıllarda ortaya çıkan dezavantajlarını kapatmak için tasarlanan fulleren içermeyen solar hücre akseptör sınıfı gelecek vaat eden çalışmalar arasındadır.

Bu tez çalışmasında fulleren içermeyen tiyenotiyofenlerin sentezlenmesi, yapılarının aydınlatılması ve yapısal özelliklerinin teorik olarak hesaplanması amaçlanmıştır.

Anahtar Sözcükler: Fotovoltaik Cihaz, Organik Güneş Hücresi, Tiyenotiyofen

ABSTRACT

SYNTHESIS AND APPLICATIONS OF SOME THIENOTHIOPHENES

İBRAHİM DEMİRCİ

Department of Organic Chemistry

Programme in Chemistry

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, January 2021

Supervisor: Prof. Dr. İlhami ÇELİK

Face to non-nuclear renewable resources to reduce the carbon footprint is one of humanity's greatest duties. Fossil fuels, especially after the development of industrialization, have to leave the place to cleaner and more reliable resources due to the high pollution of the environment in recent years and the leading role of global warming. At this point, the importance of non-nuclear renewable energy sources emerges once again. The solar cell studies, where countries located on the equatorial plane, which is called the solar belt of the world, have accelerated in recent years. Instead of commercially sold silicon-based solar panels, metal-free, inexpensive, highly workable organic solar cell class has emerged. Non-fullerene based solar cell acceptors designed to cover the disadvantages of the fullerene one and gives promising candidate molecules on the literature.

In this thesis, it is aimed to synthesize non-fullerene based Thienothiophenes, to elucidate their structures and to calculate their structural properties theoretically.

Keywords: Photovoltaic Device, Organic Solar Cell, Thienothiophene

TEŞEKKÜR

Tezinizin bu bölümünde, tezinize önemli katkıları olan kişi veya kuruluşlara teşekkürlerinizi sunabilirsiniz

İBRAHİM DEMİRCİ



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

İBRAHİM DEMİRCİ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iii
ABSTRACT.....	IV
TEŞEKKÜR	V
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	VI
İÇİNDEKİLER	vii
TABLolar DİZİNİ.....	X
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
GÖRSELLER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Fotonun Enerjisi.....	3
1.2. Işık (Foton) Akısı.....	4
1.3. Solar Parlaklık (Spectral Irradiance).....	5
1.4. Air mass (A.M.)	6
2. FOTOVOLTAİK CİHAZLAR	9
2.1 Genel Mekanizma	13
2.2 Işık Absorpsiyonu	13
2.3 Eksiton Oluşumu	16
2.4 Eksiton Difüzyonu	16
2.5 Eksiton Ayrışması (Dissociation)	17
2.6 Yük Transferi (Charge Transfer)	17
2.7 Yük Ekstraksiyonu	17
2.8 Elektronik Özellikler	18
3. KATMANLAR	30
3.1 Elektron İletim Katmanı (Electron Transport Layer)(n-tipi materyaller) (ETL).....	30

3.2 Boşluk (hole) iletim katmanı (Hole Transport Layer)(p-type materyal) (HTL).....	31
4. TİYENOTİYOFEN[3,2-B] (TT)	37
4.1 1, 2, 3, Numaralı Analogların Sentezleri	38
5. TEORİK KISIM.....	41
5.1 Yoğunluk Alan Teorisi (Density Functional Theory, DFT).....	41
6. DENEYSEL KISIM	43
6.1 Aletler ve Analizler	43
6.2 Kimyasallar	43
6.3 DeneySEL Çalışmalar	44
6.3.1 1,2-Bis(3,3-dimetoksipropil)disulfane (12)	44
6.3.2 3-((2,2-Dimetoksietil)tiyo)tiyofen (13).....	45
6.3.3 Tiyeno[3,2-b]tiyofen (14)	46
6.3.4 (4-Florobenzil)trifenilfosforyum bromür (15)	47
6.3.5 2-(3-Oxo-2,3-dihidro-1H-inden-1-iliden)malononitril (IC) (16)	48
6.3.6 5,6-Dikloroisobenzofuran-1,3-dione (18)	49
6.3.7 2,5-Bis(bromometil)tereftalonitril (20)	50
6.3.8 Bis-ilid-2,5-disiyano-1,4-bis(bromoetil)benzen (21).....	51
6.3.9 2-(Furan-2-il)-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolane (22).....	52
6.3.10 2-Hekzilfuran (23).....	53
6.3.11 2-Kloro-1-(5-hekzilfuran-2-yl)ethan-1-one (26)	54
6.3.12 (Z)-2-(3-Oxo-2-(tiyofen-2-ilmtilen)-2,3-dihidro-1H-inden-1-ylidene) malononitrile (27)	55
6.3.13 1,4-Dibromo-2,5-dimetilbenzen (29)	56
6.3.14 2,5-Disiyano-p-ksilen (30).....	57
6.3.15 1,4-Bis(hekziloksi)benzen (31)	58
6.3.16 1,4-Dibromo-2,5-bis(hekziloksi)benzen (32).....	59
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	60
7.1 Teorik Sonuçlar	61
7.1.1 Geometri Hesaplama Sonuçları.....	61
7.1.2 Uyarılmış Durum Hesaplama Sonuçları.....	63

KAYNAKÇA.....	75
EKLER	91
ÖZGEÇMİŞ	



TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 1 Geçiş(transition) ve Bandgap Değerleri	70
---	----



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1-1 Elektromanyetik Spektrum	2
Şekil 2-1 Antrasen molekülü kimyasal yapısı	9
Şekil 2-2 Fulleren (C60)molekülü kimyasal yapısı	11
Şekil 2-3 MEH-PPV (Poli[2-metoksi-5-(2-etilhekzoloaksi)-1,4- fenilenvinilen])molekülü.....	11
Şekil 2-4 Bulk Heterojunction (BHJ) aktif katman morfolojisinin gösterimi	11
Şekil 2-5 PEDOT:PSS Poli(3,4-etilendioksitiyofen)-poli(sitirensülfonat) molekül yapısı	12
Şekil 2-6 P3HT (poli(3-heksiltiyofen)) molekül yapısı.....	14
Şekil 2-7 Poli (3-viniltiyofen) molekül yapısı	14
Şekil 2-8 [6,6]-Fenil-C61-butirik asit methyl ester (PCBM) molekül yapısı.....	14
Şekil 2-9 P3TEA (donör) molekülünün kimyasal yapısı.....	16
Şekil 2-10 SF-PDI2 (Akseptör) molekülünün kimyasal yapısı	16
Şekil 2-11 Disiyanovinilindan-1-on (IC) molekülü kimyasal yapısı.....	20
Şekil 2-12 ITIC-Th (PCE 9.6%) molekülünün kimyasal yapısı.....	21
Şekil 2-13 ITIC molekülünün kimyasal yapısı.....	21
Şekil 2-14 Foto-uyarılma sonucu eksiton oluşumu, CT ve CS fazları grafiği	25
Şekil 2-15 Organik solar cell için ideal aktif katman morfolojisi yapısı.....	26
Şekil 2-16 Regular (normal) ve İnverted (ters çevrilmiş) BHJ mimarisi yapısı.....	28
Şekil 2-17 ICBA molekülü kimyasal formülü.....	29
Şekil 3-1 Batofenantrolin molekülü kimyasal yapısı	30
Şekil 3-2 Batokuproin molekülü kimyasal yapısı.....	30
Şekil 3-3 PEDOT:PSS Poly(3,4-ettilendioksitiyofen)-poli(stirensülfonat) molekülü	31
Şekil 3-4 PTB ana iskelet molekülünün yapısı.....	33
Şekil 3-5 PTB7-Th molekülünün kimyasal yapısı	33
Şekil 3-6 Sırasıyla, Benzoditiyofen, alkil süstitüe tertiyofen, siyanoasetat, rhodanin	34
Şekil 3-7 1H İnden ve türevleri (1,1-disiyanometilen-3-indanon)	34
Şekil 3-8 IT-4F (PCE 13%)	35
Şekil 3-9 Y6 (PCE 15.7%)	35

Şekil 3-10 Y11 (PCE 16.11%)	35
Şekil 3-11 N3 PCE 16.74%	36
Şekil 3-12 N-C11 PCE 12.47%	36
Şekil 4-1 Tiyenotiyofen analoglarının yapıları.....	37
Şekil 4-2 Tiyenotiyofen moleküllerin isimlendirilme şeması	37
Şekil 4-3 Tiyeno[2,3-b]tiyofen ve tiyeno[3,2-b]tiyofen izomerleri sentez şeması [133].....	38
Şekil 4-4 Tiyeno[3,2-b]tiyofen molekülü sentez şeması	38
Şekil 4-5 Tiyeno[3,2-b]tiyofen molekülü alternatif sentez şeması.....	39
Şekil 4-6 Kullanılan Tiyeno[3,2-b]tiyofen prosedür şeması	40
Şekil 7-1 ID-1 molekülü Elektron Yoğunluğu Haritası (ESP)	63
Şekil 7-2 ID-2 molekülü Elektron Yoğunluğu Haritası (ESP)	63
Şekil 7-3 ID-1 molekülü GAS fazı HOMO gösterimi.....	64
Şekil 7-4 ID-1 molekülü GAS fazı LUMO gösterimi	64
Şekil 7-5 ID-1 molekülü CHCl ₃ fazı HOMO gösterimi	65
Şekil 7-6 ID-1 molekülü CHCl ₃ fazı LUMO gösterimi	65
Şekil 7-7 ID-1 molekülü DMSO fazı HOMO gösterimi	66
Şekil 7-8 ID-1 molekülü DMSO fazı LUMO gösterimi.....	66
Şekil 7-9 ID-2 molekülü GAS fazı HOMO gösterimi.....	67
Şekil 7-10 ID-2 molekülü GAS fazı LUMO gösterimi	67
Şekil 7-11 ID-2 molekülü CHCl ₃ fazı HOMO gösterimi	68
Şekil 7-12 ID-2 molekülü CHCl ₃ fazı LUMO gösterimi	68
Şekil 7-13 ID-2 molekülü DMSO fazı HOMO gösterimi	69
Şekil 7-14 ID-2 molekülü DMSO fazı LUMO gösterimi.....	69
Şekil 7-15 ID-1 ve ID-2 molekülleri Bandgap-Dalgaboyu çevrim grafiği	70
Şekil 7-16 ID-1 ve ID-2 molekülleri Teorik Bandgap değerleri Grafiği.....	71
Şekil 7-17 ID-1 Teorik UV spektrumu.....	71
Şekil 7-18 ID-2 Teorik UV spektrumu.....	72

GÖRSELLER DİZİNİ

Sayfa

Görsel 1.1 Sınırlı ve yenilenebilir gezegen enerji kaynakları (terawatt/yıl)	4
Görsel 1.2. Standard Referans Solar Spektra (ASTM standart test metot for spectral responsivity measurements of photovoltaic devices)	8
Görsel 2.1. (A) düz bilayer ara yüzey (B) düzensiz bilayer ara yüzey (C) kaba BHJ (D) düzenli BHJ (E) yük taşıyıcıların uzun zamanlı davranışları (cluster çapı 1nm'den küçük) aktif katman morfolojisi kırmızı bölgeler akseptör mavi bölgeler donör.....	13



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

BHJ	: Bulk Heterojunction
<i>n</i> -BuLi	: <i>n</i> -Butil Lityum
<i>t</i> -BuLi	: <i>t</i> -Butil Lityum
CO ₂	: Karbon Dioksit
CS	: Charge Separation
CT	: Charge Transfer
DCM	: Diklorometan
DFT	: Density Functional Theory (Yoğunluk Alan Teorisi)
DMF	: <i>N,N</i> -Dimetilformamid
E _g	: Bant Aralığı
eV	: Elektron-Volt
E.N.	: Erime Noktası
fs	: Femtosaniye (10 ⁻¹⁵ saniye)
HOMO	: Highest Occupied Molecular Orbital
IR	: Infrared
ITO	: Indium Tin Oxide
LUMO	: Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MoO ₃	: Molybdenum trioxide
NMR	: Nuclear Magnetic Resonance
ns	: Nanosaniye (10 ⁻⁹ saniye)
OFET	: Organic Field Effect Transistors
OPV	: Organic Photovoltaic (Organik Fotovoltaik)
PCE	: Power Conversion Efficiency (Güç Dönüşüm Verimi)
ppm	: Parts per million
ps	: Picosaniye (10 ⁻¹² saniye)
THF	: Tetrahidrofuran
TW	: TerraWatt
UV	: Ultraviolet

1. GİRİŞ

Modern toplumların ekonomik gelişmelerini devam ettirebilmeleri için güvenilir (patlamayan, dayanıklı, uzun ömürlü), ucuz, devamlılık arz eden enerji kaynaklarına ihtiyaçları vardır. Sınırlı miktarda olan fosil yakıt kaynaklarını (kömür, petrol ve doğalgaz) kullanmak, doğal kaynakları tüketmekle birlikte çevre açısından açık bir tehdit oluşturmaktadır (Karbondioksit (CO_2) ve sera gazı oluşumu). Son 50 yıldır, çevre açısından zararları son derece yüksek olan fosil yakıtların yerine temiz, güvenli ve ucuz enerji kaynakları bulmak bilimsel çalışmaların başında gelir.

Solar enerji (su ve rüzgâr enerjisi ile birlikte) yenilenebilir ve sınırsız enerji kaynaklarının başında gelir. Dünyanın yıllık solar enerji girdisi (5% UV, 43% Görünür, 52% IR) Şekil 1-1.de gösterildiği gibi olup yıllık 23.000 terawatt (TW) seviyesindedir. Dünya atmosferinde bulunan moleküllerden ve uzay çöplerinden dolayı 23.000 TW enerjinin %65'lik kısmı absorplanır ve kalan %35'lik solar radyasyon dünya atmosferine ulaşır. Dünya atmosferine giren %35 lik kısmın tamamı dünya topraklarına düşmez. Dünya iç atmosferinde bulunan bulutların bir kısmı bu solar radyasyonu absorplar, bir kısmı bulutlardan geri yansır veya sera etkisinden dolayı oluşan gazlarda absorpsiyon ve geri yansıtma olaylarına sebebiyet verir. Bu olayların sonucunda dünya topraklarına düşen solar enerji fotovoltaiik cihazlar tarafından kullanılabilir durumdadır.

Solar hücreler dünyaya düşen güneş enerjisini absorplayıp elektrik enerjisine çeviren cihazlardır. Solar hücrenin diğer solar cihazlardan farkları (rüzgâr enerjisi, hidroelektrik) sessiz olması, herhangi bir hareketli parçasının olmaması veya yan ürünü bulunmamasından dolayı solar hücreler bir adım öndedir.

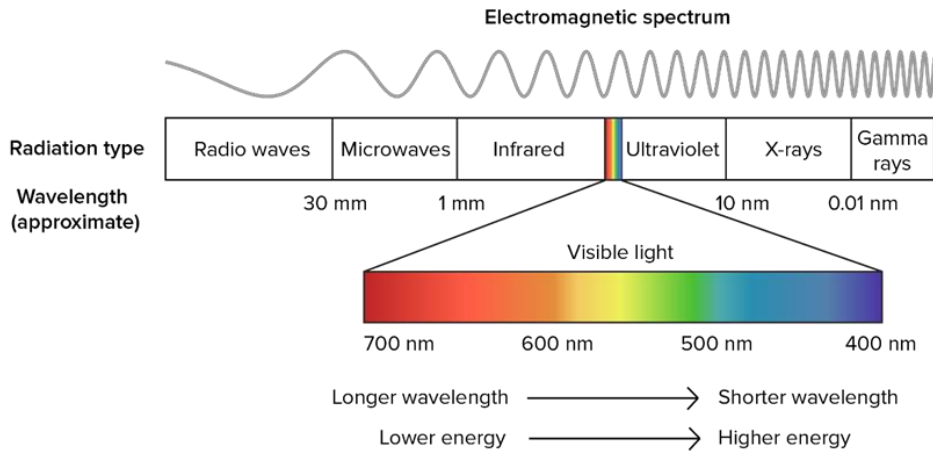
İsminden de anlaşılacağı üzere fotovoltaiik cihazlar (foto-ışık) ışığı elektriğe (voltaik) çeviren cihazlardır. 20. yüzyılda ortaya çıkan ve büyük gelişme gösteren kuantum fiziği ile solar hücrelerin çalışma prensibi açıklanabilir.

Günlük yaşantımızda gördüğümüz **ışık**, güneş ışınlarının dünya yer küresine düşen limitli bir kısmıdır. Güneş ışınları “*elektromanyetik radyasyon*’ dan oluşmuştur ve görünür ışık *elektromanyetik spektrum*’ un belli bir kısmıdır. Elektromanyetik spektrum, *ışığı* belli dalga boylarına sahip *dalga* olarak tanımlar. Işığın tanımı ilk olarak Thomas Young, François Arago ve Augustin Jean Fresnel isimli bilim insanlarının 1800’ lerin başında yapmış oldukları, ışık hüzmelerinin girişim deneyi sonucunda açıklanmıştır.

1860' ların sonuna kadar ışığın elektromanyetik spektrumun bir parçası olduğu görüşü hakimdi. Aynı yıllarda ışığın dalga özelliğine sahip olduğu görüşü baskın olmasına rağmen yine de belirsizlik durumu vardı. Isıtılmış nesneleri kullanarak spektrumun dalga boyları ölçümü ve ışığın dalga temelli denklemler ile açıklanamaması sorunu yüzünden belirsizlik devam ediyordu. Bu belirsizlik 1900 [1] ve 1905 [2] yıllarında yapılan çalışmalar ile ortadan kaldırıldı.

Planck, ışığın toplam enerjisini, birbirinden ayırt edilemez enerji kaynaklarından veya sınırlı (quanta) enerjiden meydana geldiğini öne sürmüştür. Bu sırada Einstein fotoelektrik etki ile (bazı metal ve yarı iletkenlerin üzerine düşen ışığın oluşturduğu elektron saçılmaları) ilgileniyordu. Bu çalışmalar sonucunda **ışık**, *foton* adı verilen enerji partiküllerinden “ışık paketlerinden” oluştuğu şeklinde açıklanmıştır. Bu alanda yaptıkları katkılardan dolayı sırasıyla 1918 ve 1921 de *Planck* ve *Einstein* Nobel ödülü almışlardır.

Günümüzde kuantum mekaniği ışığın hem dalga özelliğini hem de parçacık özelliğini açıklar. Kuantum mekaniğinde *foton*, diğer kuantum mekaniksel partiküller gibi (elektron, proton) dalga paketçikleri olarak tanımlanır. Dalga paketçikleri bazı durumlarda lokal olarak birbirleriyle etkileşimde halinde olan toplanmış dalgalar olarak veya bazı durumlarda basitçe dalga halinde açıklanır. Eğer dalga paketçikleri mekânsal olarak lokal durumda ise partikül olarak davranır. Duruma bağlı olarak foton, partikül - tanecik- veya dalga olarak davranır ve bu olaya dalga-tanecik ikililiği (wave-partical duality) denir.



Şekil 1-1 Elektromanyetik Spektrum

Solar enerjinin foto-voltaik çevirici ile etkileşiminin anlaşılabilmesi için birkaç ana kriter vardır. Bunlar;

- Gelen ışığın spektral içeriği,
- Güneşten gelen güç yoğunluğu parlaklığı,
- Foto-voltaik cihaza düşen solar radyasyonun geliş açısı,
- Bir yılda veya bir günde belli bir yüzeye düşen güneş enerjisinin parlaklığıdır.

1.1. Fotonun Enerjisi

Foton, dalga boyu olarak karakterize edilir ve λ işaretiyle gösterilir. Fotonun enerjisi ile ışığın dalga boyu arasındaki ilişki aşağıda gösterildiği şekildedir.

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

h Planck sabiti ($6,626 \times 10^{-34}$ J.s veya $4,135 \times 10^{-15}$ eV.s)

c ışık hızı (2.998×10^8 m/s)

hc tek bir sayı olarak Planck sabitinin ve ışık hızının çarpılması sonucunda $1,99 \times 10^{-25}$ J.m olarak yazılabilir.

Yukarıdaki formülden anlaşılacağı üzere, yüksek enerjili fotonlar (örneğin mavi renk) kısa dalga boyuna, düşük enerjili fotonlar (örneğin kırmızı renk) yüksek dalga boyuna sahip olduğu çıkarımı yapılabilir.

Foton veya elektron gibi taneciklerle çalışırken, *Joule* yerine daha geniş kullanım alanına sahip olan elektron-volt (eV) kullanılır. Joule ve eV arasında;

$$1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J} \text{ şeklinde bağıntı vardır.}$$

Formülde yerine koyarak

$$hc = (1,99 \times 10^{-25} \text{ J}) \frac{1 \text{ eV}}{1,602 \times 10^{-19} \text{ J}} = 1,24 \times 10^{-6} \text{ eV.m}$$

sonucunu buluruz.

Çıkan sonucu *dalga boyu* olarak kullanabilmek için birimi μm şeklinde;

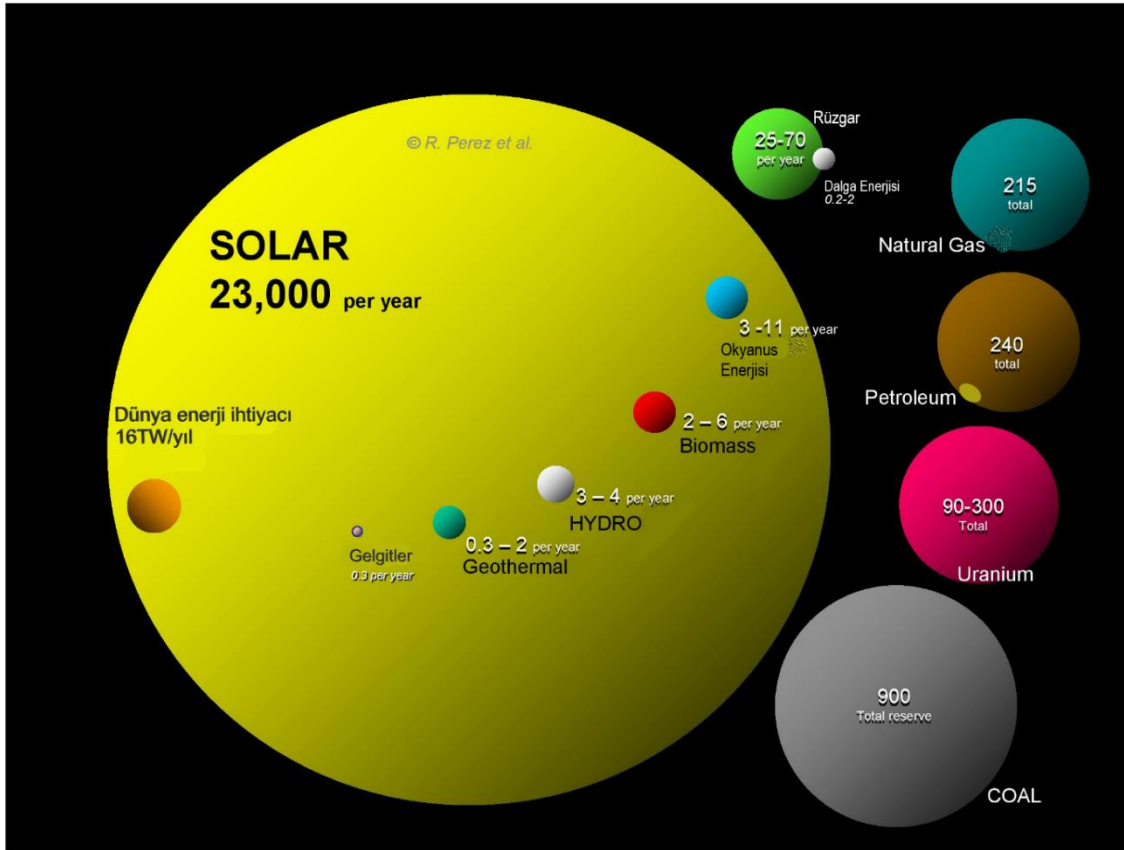
$$hc = (1,24 \times 10^{-6} \text{ eV.m}) \times (10^6 \mu\text{m} / \text{m}) = 1,24 \text{ eV.} \mu\text{m}$$

yazabiliriz.

Formülü düzenleyecek olursak Fotonun enerjisi için sıklıkla kullanılan eV ve μm cinsinden olan;

$$E(eV) = \frac{1.24}{\lambda (\mu m)}$$

denkliğini buluruz.



Görsel 1.1 Sınırlı ve yenilenebilir gezegen enerji kaynakları (terawatt/yıl)

1.2. Işık (Foton) Akısı

Işık akısı (Φ) bir saniyede bir birimlik alana düşen *foton sayısı* olarak tanımlanır.

$$\Phi = \frac{\text{foton sayısı}}{sn.m^2}$$

formülü ile bulunur.

Foton akısı, solar hücrede oluşacak elektron sayısını ve buna bağlı olarak üretilen elektrik akımının bulunmasında önemli bir parametredir. Belli dalga boyunda, foton dalga boyu veya enerjisi ile foton akısı kullanılarak fotonun güç yoğunluğu bulunabilir. Güç yoğunluğu, foton akısı ile bir foton enerjisinin çarpılması ile bulunur. Foton akısı belli zamanda yüzeye çarpan foton sayısını verirken, bu sayıyı foton enerjisi ile çarparak belli zamanda yüzeye düşen enerji bulunur. Bu enerji güç yoğunluğu ile aynı anlama gelir. Güç yoğunluğu birimi W/m^2 şeklinde olup, foton enerji birimi Joule olmak durumundadır.

$$H \left(\frac{W}{m^2} \right) = \phi \times \frac{hc}{\lambda}$$

$$H \left(\frac{W}{m^2} \right) = \phi \times q \frac{1,24}{\lambda(\mu m)}$$

$$H \left(\frac{W}{m^2} \right) = \phi \times qE(eV)$$

birim dönüşümlerini

gösterildiği şekilde yaparak μm veya eV cinsinden değerleri bulabiliriz.

(ϕ ışık akısı ve q elektrik yükü $1,6 \times 10^{-19}$ Coulomb)

1.3. Solar Parlaklık (Spectral Irradiance)

Spektral parlaklık foton dalga boyu ya da enerjisiyle bağlantılıdır, “ F ” ile gösterilir ve ışık kaynağını karakterize etmeyi sağlar. Belirli dalga boyundaki güç yoğunluğunu verir. Birimi $Wm^{-2}\mu m^{-1}$ dir. Wm^{-2} kısmı güç yoğunluğundan, μm kısmı da dalga boyundan gelir.

$$F(\lambda) = \phi E \frac{1}{\Delta\lambda}$$

$F(\lambda)$ spektral parlaklık, $Wm^{-2}\mu m^{-1}$;

ϕ foton akısındaki foton sayısı $m^{-2}sn^{-1}$;

E, λ , fotonun enerjisi ve dalga boyu.

Spektral parlaklık genel olarak dalga boyuyla kullanılır ve aşağıdaki formül ile ifade edilir;

$$F(\lambda) = \phi q \frac{1,24}{\lambda(\mu m)} \frac{1}{\Delta\lambda(\mu m)}$$

$F(\lambda)$ spektral parlaklık, $Wm^{-2}\mu m^{-1}$;

ϕ foton akısındaki foton sayısı $m^{-2}sn^{-1}$;

E, λ , fotonun enerjisi ve dalga boyu;

q elektrik yükü, $1,6 \times 10^{-19}$ Coulomb.

1.4. Air mass (A.M.)

Air mass, fotonların atmosferde kullandığı en kısa yoldur. Atmosferdeki toz ve hava asılı durumda bulunan moleküllerin absorptlamasından artı kalan *ışık gücünü* belirler ve aşağıdaki formül ile hesaplanır;

$$AM = \frac{1}{\cos \theta}$$

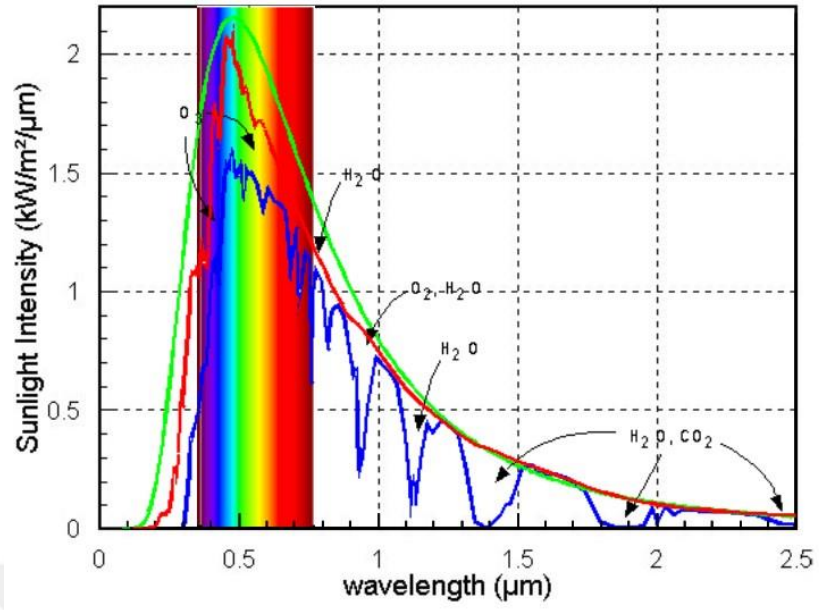
Dünya yer küresine ulaşan güneş ışınları ile dünyanın normali arasındaki teta açısı “0” veya birbirlerine paralel olurlar ise bu durumda $AM=1$ olur. $AM1$ durumunda güneş, dünyanın karşısında olduğu şeklinde yorumlanır. Eğer dünyaya gelen güneş ışınları 0’ dan farklı bir değer ile dünyaya düşerse bu durumda AM değeri teta açısı ile doğru orantılı olacak şekilde artar.

$AM0$ ise güneş ile dünyanın en dıştaki atmosferi arasındaki alan olarak değerlendirilir. Bu alan solar hücrenin uzaydaki *tahmini* performansını belirlemede kullanılır.

Dünya yüzeyine düşen güneş ışınları için kullanılan standart spektrum $AM1.5G$ (*G global*, dağılmış ve direkt ışığı temsil eder) ve $AM1.5D$ (sadece direkt ışığı temsil eder). $AM1.5D$ spektrumunda, $AM0$ durumunun %28’ lik kısmı (%18 absorpsiyon, %10 saçılma) olarak değerlendirilir. Bu hesaplamalar sonucunda $AM1.5G$ değeri $970W/m^2$ olarak hesaplanır. Solar hücre topluluğunda $AM1.5G$ değeri $1kW/m^2$ olarak normalize edilmiştir ve bu şekilde kullanılır.

Solar ışıma (radiation) dünya atmosferden geçerken atmosferde bulunan gaz ve tozlar tarafından absorplanır. Özellikle, ozon (O₃), karbon dioksit (CO₂) ve su buharı (H₂O) gazları yüksek absorplama özelliğine sahip olduğu için gelen fotonlar bu gazlar tarafından yüksek oranda absorplanır. Bunun sebebi, gelen fotonların enerjileri ile atmosferde bulunan bu gazların bağ enerjileri benzerdir. Bundan dolayı bu gazlar belli dalga boyuna sahip fotonları yüksek oranda absorplar. Örneğin, 2 μ m' nin üstünde bulunan uzak infrared ışığı su buharı ve karbon dioksit tarafından absorplanır. Benzer olarak 0.3 μ m' nin altındaki ultraviyole ışık ozon gazı tarafından absorplanır.

Dünya atmosferine ulaşan fotonların atmosferde bulunan gazlar tarafından absorplanması spektral içeriği değiştirir ancak genel foton gücüne çok az etkisi olur. Buna karşılık, solar ışımanın (radiation) en büyük engelleyicisi atmosferde bulunan tozlar ve havada asılı bulunan moleküllerdir. Toz ve moleküller gelen fotonları absorplar ve saçılma (scattering) olayına sebep olur. Güneş tepedeyken yani AM1 durumundayken, atmosferde oluşan absorpsiyon ve saçılma olayları, görünür bölgedeki fotonları eşit oranda etkiler ve gelen ışık beyaz görünür. Yüksek enerjili (düşük dalga boylu) ışınlar bu absorplama ve saçılmadan daha fazla etkilenir. Bundan dolayı güneş sabah ve akşam daha kırmızı görünür ve gün ortasındaki etkisinden daha az yoğunluğa sahiptir. Saçılmış ışınlar, gökyüzünün herhangi bir bölgesinden gelebilir. Bundan dolayı yayılmış (*diffuse*) ışık olarak isimlendirilebilir. Gökyüzünde güneşin bulunmadığı diğer alanlar genelde mavi renklidir. Çünkü saçılan ışınlar genelde daha düşük dalga boyuna sahip olduğu için mavi renklidir. Eğer atmosferde saçılma olayı gerçekleşmeseydi, gökyüzü siyah ve güneş disk şeklinde görünürdü. Bulutsuz, açık gökyüzünde, toplam solar ışımanın %10' luk kısmı dağılmaya uğrar. Dünya atmosferinden geçip yerküreye yaklaşan ışınların son engellendiği nokta bulutlardır. Bulutlar da aynı atmosferdeki gibi absorpsiyon, saçılma, dağılma olayları gerçekleşir. Bu olayların hepsinden çıkan ışınlar solar cihaza ulaşır ve sonucunda elektrik elde edilmeye bir adım daha yaklaşmış olur.



Görsel 1.2. Standard Referans Solar Spektra (ASTM standard test method for spectral responsivity measurements of photovoltaic devices)

Solar spektrum dünyanın kendi ve güneş etrafında dönmesinden dolayı gün boyunca sürekli değişim halindedir. Standart referans spektra (Görsel 1.2.) fotovoltaik cihazların performansları için son derece önemli bir harita olup solar enerjiye ihtiyaç duyan teknoloji üreten ticari firmalar ve Ar-ge laboratuvarları için olmazsa olmaz bir haritadır. Standart spektra 2000' li yılların başında yeniden düzenlenmiştir güncel şeklini almıştır ve hala aynı şekilde kullanılır.

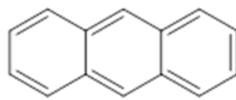
2. FOTOVOLTAİK CİHAZLAR

Organik foto-voltaik cihazlar (Organic Photovoltaic, OPV) aktif katman olarak küçük moleküllü veya polimerik yapılardan oluşur. 1986 yılında Tang et.al.' un yapmış olduğu çalışmada [3] güç dönüşüm verimi (Power Conversion Efficiency, PCE) %1 iken, günümüzde bu verim %20'lik sınıra yaklaşmıştır [4]. Bu yapılar literatürde *organik solar hücre*, *organik foto-voltaik cihaz* ya da *eksitonik hücre* şeklinde isimlendirilir. Organik elektronüğın alt dalı olan bu sınıfın çalışma prensibi en kaba haliyle; ince film π konjüge yarı iletken organik molekül, oligomer veya polimer yapılar kullanılarak ışık soğurması yapar. Soğurma sonrasında elektrik akımı oluşarak elektrik üretimi sağlanmış olur. Bu yapılar spin coating ya da roll-to-roll kaplama yöntemleri kullanılarak ucuz ve hızlı bir şekilde üretilebilir. OPV cihazların PCE verimleri diğır yenilenebilir teknolojilerle şu an için kıyaslanamasa da son yıllarda hızlı bir yükselme trendine girmiştir [4].

OPV cihazlar yapısal olarak ince (100-200nm), yarı iletken, enerji seviyeleri benzer Donör(D)-Akseptör(A) materyallerden oluşturulur ve bu oluşan kısma *aktif katman* adı verilir. Aktif katman, iki metal elektrot düzeneğı arasına yerleştirilerek devrenin tamamlanması sağlanır. Kullanılan iki elektrottan bir tanesi ışık absorplaması için şeffaf olmak zorundadır.

Organik yapıların düşük dielektrik sabitine sahip olmasından dolayı foto uyarılma sonucunda daha sonra serbest yük taşıyıcılarına dönüşmek üzere oluşan ve **eksiton** adı verilen yüksüz yapı çiftleri oluşur. Oluşan eksitonlar D-A ara yüzeyinde ayrılır ve serbest yük taşıyıcıları oluşur. Oluşan serbest yük taşıyıcıları yüklerine uygun elektrotlara, *sürüklenme* ya da *difüzyon* yoluyla iletilir ve bu iletim sonucunda devre tamamlanarak elektrik akımı oluşur. Donör-Akseptör aktif filminin morfolojisi, yük oluşumu ve sonrasında oluşan serbest yüklerin taşınması, cihaz performansında oldukça önemli parametrelerdir.

Organik fotovoltatik hücre ilk olarak 1959 yılında Kallman ve Pope çalışma gruplarının yapmış oldukları çalışmaya dayanır. Bu çalışmada organik materyal olarak tek kristal (single crystal) yapılı **antrasen** molekülü (Şekil 2.1.) kullanılmıştır.



Şekil 2-1 Antrasen molekülü kimyasal yapısı

Çalışma sonucunda PCE 10^{-5} seviyesindedir. Organik ya da polimerik temelli tasarlanan fotovoltaik hücrelerin, evlerde ve işyerlerinde kullanılan silikon temelli solar hücrelerin yerini alamamış olmasının birkaç sebebi bulunmaktadır. Bu sebeplerden en önemlisi foto-uyarılma sonucunda oluşan eksiton çiftlerinin bağlanma enerjisinin yüksek olmasıdır.

Günümüzdeki organik solar hücre mimarisinin temel çalışması olarak 1986 yılında Tang ve grubunun yapmış olduğu çalışma verilebilir. Tang, çift katmanlı (bilayer) OPV hücre tasarlayıp %1' lik çevrim verimi elde etmiştir [3].

Polimer yapılı olanlara kıyasla küçük molekül (small molecule) akseptör materyallerin avantajları bulunmaktadır. İyi aydınlatılmış molekül ağırlığı ve düzenlenebilir moleküler enerji seviyeleri gibi özelliklerinden dolayı son yıllarda oldukça ilgi çekmektedir.

Fotovoltaik cihazların performanslarını arttırmada en önemli bileşenlerden birisi donör ve akseptör materyalin oluşturduğu **aktif katmandır**. Donör ve akseptör materyallerin tasarımında başroldeki etmenlerin, örneğin organik çözücülerde iyi çözünmek, geniş absorpsiyon aralığına sahip olmak, düzenlenebilir enerji seviyeleri (HOMO, LUMO) ve yüksek mobilite kriterlerinin hassas şekilde ayarlanması gereklidir [5]–[11].

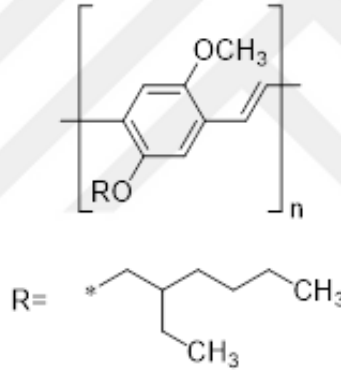
Eksitonlar birkaç nanometre uzunluğunda olup yeterince uzun süre bozunmadan (decay) hayatta kalarak D/A ara yüzeyinde serbest elektron ((-) yük) ve boşluk (hole, (+) yük) haline dönüşerek metalik elektrotlar üzerinden geçer ve devreyi tamamlar. Serbest yük taşıyıcıları ((+) ve (-) yük) oluştuktan sonra geri birleşme (recombination) durumu için çok kısa süreli olasılık vardır ancak uzun taşıma süresi ve aktif katmanın uzunluğu manipüle edilerek bu olasılık ortadan kaldırılabilir. Aktif katmanın uzunluğunu kısaltarak bu taşıma süresini oldukça düşürmek mümkündür.

Eksiton' dan serbest yük dönüşüm olayının D/A ara yüzeyinde gerçekleştiği ve OPV hücre veriminin artırılmasının aktif katman morfolojisine bağlı olduğu anlaşıldıktan sonra çalışmalar bu bölgeye odaklanmıştır. 1995 yılında iki farklı grubun yapmış olduğu çalışmalarda donör ve akseptör materyallerinin karışım (blend) (Şekil 2.4.) halinde aktif katman olarak kullanılması sonucunda verimin bir hayli yükseldiğini raporlamışlardır [12], [13].

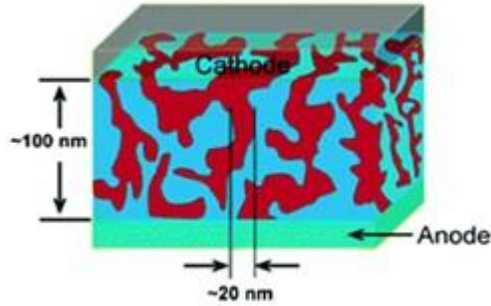
Heeger grubu yapmış olduğu cihaz ile %2,9' luk PCE elde etmiştir. Cihazlarında donör bileşen olarak iletken polimer (MEH-PPV, poli[2-metoksi-5-(2-etilheksoloksi)-1,4-fenilenvinilen]) (Şekil 2.3.) ve akseptör olarak buckminsterfulleren (C_{60}) (Şekil 2.2.) türevi yapı kullanmışlardır [12].



Şekil 2-2 Fulleren (C_{60})molekölü kimyasal yapısı



Şekil 2-3 MEH-PPV (Poli[2-metoksi-5-(2-etilheksoloksi)-1,4-fenilenvinilen])molekölü

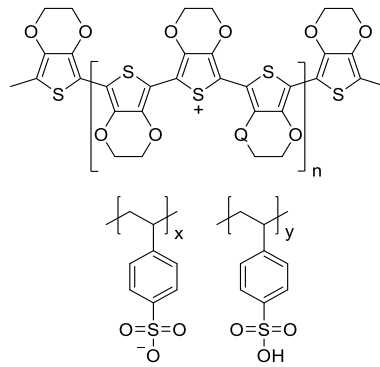


Şekil 2-4 Bulk Heterojunction (BHJ) aktif katman morfolojisinin gösterimi

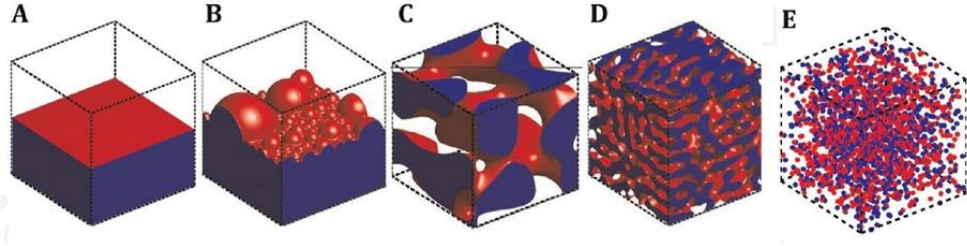
Materyallerin nanoboyutta (10-20 nm) blend edilmesi aktif katman morfolojisinin en optimum şekli almasını sağlar [14]. Böylece, foto-uyarılma ile oluşmuş eksitonlar, bozunmaya uğramadan kendilerine en yakın D/A ara yüzeyini bulup, yüklerine karşılık gelen elektrotlara doğru yük transferini gerçekleştirirler. Farklı elektron ilgilerine sahip blend edilmiş yarı iletken yapılar bulk-heterojunction (BHJ) [15] (Şekil 2.4.) ismiyle oldukça popüler bir hale gelmiştir ve solar hücre mimarisinde sıklıkla kullanılır.

Bulk-heterojunction solar hücreler, düşük molekül ağırlığına sahip olmaları, mekanik esneklik ve roll-to-roll baskılama özelliklerinden dolayı öne çıkar [12],[16]–[18].

Çift katman (bilayer) ve bulk-heterojunction (BHJ) aktif katman morfolojileri Görsel 2.1. de gösterildiği şekildedir. Organik solar hücrelerin mimarisinde, *destekleyici katman* göreviyle (cam, plastik, metal folyo) iletken materyalle kaplanmış bir elektrot bulunur. Bu destekleyici katman genelde iletken polimerle (PEDOT:PSS) (Şekil 2.5.) veya inorganik şeffaf iletken örneğin ZnO veya TiOx [14][19] ile kaplanır ve üzerine donör ve akseptör materyallerinden oluşmuş **,aktif katman,** ince film şeklinde kaplanır. Aktif katmanda foto-uyarılmanın gerçekleşmesi için en azından bir elektrotun şeffaf olması gerekir. ‘İTO’ kısaltmasıyla kullanılan **indium tin oxide** yapısı şeffaf iletken katman olarak kullanılır. İndium elementi rezervlerinin gittikçe azalması ve fiyatının aşırı artması sebebiyle araştırmacılar, İTO yerine kullanılabilecek alternatif şeffaf elektrot arayışına yönelmiştir [20]–[24].



Şekil 2-5 PEDOT:PSS Poli(3,4-etilendioksitiyofen)-poli(sitirensülfonat) molekül yapısı



Görsel 2.1. (A) düz bilayer ara yüzey (B) düzensiz bilayer ara yüzey (C) kaba BHJ (D) düzenli BHJ (E) yük taşıyıcıların uzun zamanlı davranışları (cluster çapı 1nm den küçük) aktif katman morfolojisi kırmızı bölgeler akseptör mavi bölgeler donör[25]

2.1 Genel Mekanizma

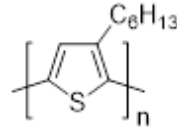
Enerji çevrimi 5 ana işlem sonucunda gerçekleşir; [26][27]

- 1- Fotonlar donör (akseptör) de absorbe olup eksiton oluşur,
- 2- Donör (akseptör) fazında eksiton difüzyona uğrar,
- 3- Eksitonlar bozunmaya (decay) uğramadan D/A ara yüzeyine ulaşırsa çok hızlı yük ayrılması gerçekleşir,
- 4- Oluşan serbest yük taşıyıcıları difüzyon ya da sürüklenme ile elektrotlara yönelir,
- 5- Serbest yükler elektrotlarda toplanır ve devre tamamlanarak akım oluşur.

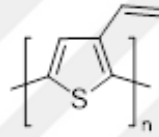
2.2 Işık Absorpsiyonu

Fotovoltaik enerji dönüşümünde ilk basamak ışığın absorbe olmasıdır. Organik yarı iletken yapılar genelde yüksek absorpsiyon katsayısı (e.g. $>10^5 \text{ cm}^{-1}$) değerine sahip olmasından dolayı birkaç yüz nanometre boyundaki incelik, tüm ışığın absorbe edilmesine yeterlidir. Ancak, bant aralıklarının nispeten yüksek ve absorpsiyon bantlarının görece dar (inorganik yapılara kıyasla) olmasından dolayı, gelen solar spektrumun küçük bir bölümü absorbe olmaktadır. Ayrıca AM 1.5 standart referans solar spektrumda (Görsel 1.2.) maksimum pik 700 nm civarlarında (1.8 eV) gelmesine karşın, genel olarak kullanılan donör polimerler daha yüksek enerjili dalga boyunda absorbe yapmaktadır. Örneğin 240 nm kalınlığındaki P3HT donör molekülü (Şekil 2.6.) 450-600 nm dalga boyu aralığında absorpsiyon yapmasından dolayı gelen fotonların büyük kısmını absorbe edemez [28].

Bu aralık solar spektrumun %20' lik kısmına denk gelmektedir. İyi tasarlanmış konjüge kromoforlar ile örneğin poli(3-viniltiyofen) 3-vinil köprüsü (Şekil 2.7.) ile absorpsiyon spektrumu genişletilebilir. Literatürde bu yapılar kullanılıp 3.2%lik verim raporlanmıştır [29]. Eğer donör (D-A blend) absorpsiyon aralığı 350-826 nm (3.5-1.5 eV) aralığına çekilebilirse, güneşten gelen fotonların 41% lik kısmı absorbe edilebilip cihaz performansı 2 katına çıkarılabilir.

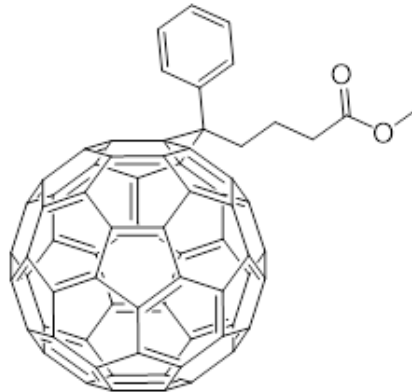


Şekil 2-6 P3HT (poli(3-heksiltiyofen)) molekül yapısı



Şekil 2-7 Poli (3-viniltiyofen) molekül yapısı

Ayrıca, bilinen çok sayıda polimer-fulleren karışımları ultra hızlı serbest yük transferi yapması sebebiyle tercih edilmektedir [15][30][31]. Çözünebilir fulleren türevi olan ([6,6]-fenil-C61-butric asit methyl ester (PCBM)), kristal yapısı etkili bir şekilde istiflenip iyi bir yük transferine imkân tanır [32].



Şekil 2-8 [6,6]-Fenil-C61-butirik asit methyl ester (PCBM) molekül yapısı

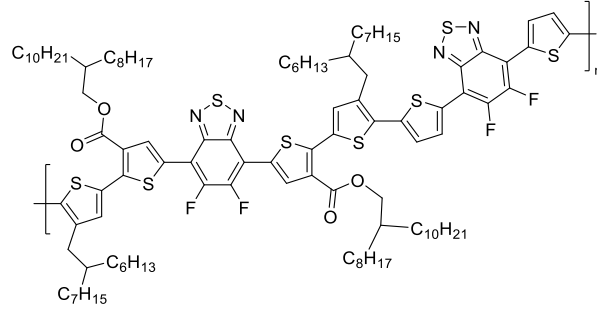
C₆₀ fulleren türevi yapıların en önemli dezavantajı görünür bölgede düşük absorpsiyon katsayısına sahip olmasıdır. Bunun sebebi C₆₀ yapısının yüksek simetrisidir (C₆₀ yapısı 1.8 eV bandgap enerji seviyesine sahip olmasına rağmen) [33]. Bu dezavantajı düzeltmek için daha büyük ancak daha az simetrik, organik çözücülerde çözünebilir ve görünür bölgede absorpsiyon yapan C₇₀, C₇₁ ve C₈₄ türevi fullerenler kullanılır.

Fulleren türevi yapıların yirmi yıla yakın bir süredir akseptör görevi pozisyonunu domine etmesi sebebiyle elektron akseptörü üzerine yapılan çalışmalar yerini yeni elektron donörü bulmaya devretmiştir. Buna karşın son yıllarda yapılan çalışmalarda fulleren türevi yapıların eksiklikleri fark edilmiştir. Örnek olarak, görünür bölgede düşük absorpsiyon, zor sentezlenebilmesi dolayısıyla pahalı olması ve mekanik olarak esnek olmaması gibi dezavantajlarından dolayı fulleren türevi yapıların yerine kullanılabilecek yeni akseptör arayışları ortaya çıkmıştır [34]–[45].

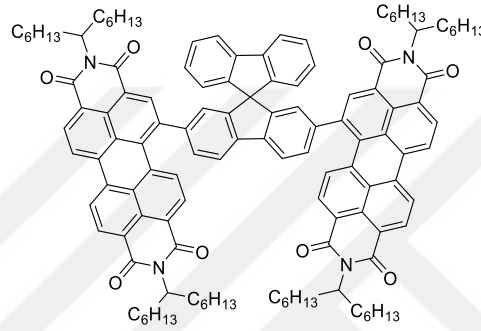
Fulleren içermeyen organik solar hücre (Non-fullerene based Organic Solar Cell, NFA-OSC), mimarisinin ana avantajları, donör ve akseptör yapılarının optik bant aralıkları (E_{gap} , D/A) arasındaki fark olarak tanımlanabilecek gerilim kaybının (V_{loss}) azaltılmış olması ve solar hücrelerin maksimum güç dönüşüm veriminin (PCE) hesaplanmasında ana faktör olan açık-devre geriliminin (V_{oc} , Open-Circuit Voltage) yüksek olmasıdır [43].

V_{loss} değerinin düşürülmesi, genelde donör ve akseptör arasındaki HOMO ya da LUMO enerji seviyelerinden birinin düşürülmesi sonucu gerçekleştirilebilir. P3TEA:SF-PDI₂, örneğinde *düşük LUMO seviyesi*, donör (P3TEA) (Şekil 2.9.) bandgap' i ile karışımın (E_{gap} , D-E_{CT}) yük transfer (CT, charge transfer) enerjisi arasındaki fark, donörden akseptöre **elektron transferini** sağlayan güçtür [46].

Fulleren içermeyen yapılar (NFA-OSC), fulleren içeren yapılara oranlara yüksek absorpsiyon özelliğine sahip olduğu için hem elektron hem de boşluk (hole) transferi ile foto-akımın oluşmasında oldukça etkilidir [47]. Fulleren içermeyen yapılarca oluşturulan eksitonlar, donörden akseptöre hole transferi ile D/A ara yüzeyinde ayrılarak total yük oluşumuna katkıda bulunur [48]. Bu durumda *HOMO offset değeri*, daha ayrıntılı olarak, akseptör molekülünün bandgap' i ile karışımın yük transfer (E_{gap} , A-E_{CT}) enerjisi arasındaki fark, akseptörden donöre **hole (boşluk) transferi** sağlar.



Şekil 2-9 P3TEA (donör) molekülünün kimyasal yapısı



Şekil 2-10 SF-PDI2 (Akseptör) molekülünün kimyasal yapısı

2.3 Eksiton Oluşumu

Absorplanan fotonun enerjisi, donör (akseptör) yapısının bandgap' ine eşit veya daha yüksek ise, elektron ve boşluğun (hole) temel hal enerjisinden düşük bağlanma enerjili elektron-hol ikilisi (**Eksiton**) oluşur.

2.4 Eksiton Difüzyonu

Exciton oluşuktan sonra donör ya da akseptör fazlarından birisi üzerinden difüzyona uğrar. Bu aşamada iki olasılık bulunur. Ya bozunma (decay) gerçekleşebilir ya da D/A ara yüzeyine ulaşıp serbest yük taşıyıcılarına dönüşür. Eksiton difüzyon boyu ile ilgili literatürde 1-20 nm arasında çeşitlilik gösterdiği raporlanmıştır [49]–[52]. Eksiton' ların boyu OPV hücrenin kalınlığından kısa olmalıdır.

2.5 Eksiton Ayrışması (Dissociation)

Donör-akseptör ara yüzeyine ulaşan eksiton, bu alanda serbest yük taşıyıcılarına ayrılır. Bu işlemin 100% e yakın kuantum veriminde olduğu raporlanmıştır [53]. Bu yüksek kuantum veriminin nedeni, BHJ tipi cihazlardaki donör-akseptör morfolojisi yük transfer hız kinetiğini oldukça hızlı bir hale getirir, 40-45 fs (femtosaniye 10^{-15} s) ve bu zaman aralığında optikçe uyarılmış elektron-boşluk çiftlerinin bozunmasının mümkün olmadığı raporlanmıştır [15][30][31].

2.6 Yük Transferi (Charge Transfer)

Exciton ayrılmasından sonra elektronlar akseptör fazına geçip, boşluklar (hole) donör fazında kalır. Elektron ve boşluk D/A ara yüzeyinde ayrılmaya uğradıktan sonra yüklerine karşılık gelen elektrotlara doğru hareket ederler ve sonucunda foto-akım oluşur. Akım yoğunluğu (J) sürüklenme (drift) ve difüzyon bileşenlerinin birleşimidir.

D/A ara yüzeyi morfolojisine bağlı olarak difüzyon ya da sürüklenme (drift) etmenleri baskın olur.

Diğer bir yandan BHJ cihazlarda, donör-akseptör ara yüzeyi rastgele dağıldığı için, net difüzyon akımı küçük ve sürüklenme (drift) baskın olur. Açıkça görülüyor ki difüzyon akımı morfolojiye yüksek oranda bağlıdır [54][55].

2.7 Yük Ekstraksiyonu

Yükler elektrotlara ulaştıktan sonra minimum kayıpla ekstrakte olmaları gerekir. Organik materyalden (boşluklar için HOMO, elektronlar için LUMO) elektrotun fermi seviyesine yük ekstraksiyonunu açıklamanın en sade yolu, zıplama (hopping) [56] veya tünelleme (tunneling) [57] olabilir.

Üretilen cihazlarda yük ekstraksiyonu morfolojik ve organik katman-elektrot ara yüzeyinin doğası gereği daha karmaşık problemlere sebebiyet verir.

Bu karmaşık problemler kullanılan materyalin özelliklerinden ve işleme durumundan kaynaklıdır. Organik katman-elektrot ara yüzeyinde gerçekleşen yük enjeksiyonu/ekstraksiyonu hakkında literatürde çalışmalar bulunmaktadır [58]-[59].

Optimum özelliklere sahip solar hücreden istenen davranışlar; hassas şekilde ayarlanmış donör-akseptör yapıları arasındaki elektronik etkileşimler sonucunda maksimum sayıda fotonun absorplanması ve buna bağlı olarak en yüksek sayıda serbest yük oluşumu ve devamında da en az enerji kaybının (termal ısı kaybı) oluşmasıdır. Sonraki aşamada ise oluşan yüklerin kayıpsız şekilde elektrotlara iletilmesi veya minimum sayıda birleşme sayısı (recombination) ile foto akımın oluşmasıdır.

Ek olarak belirtmek gerekir ki, elektronik özelliklerin belirlenmesinde donör-akseptör morfolojisinin payı büyüktür. Eksiton oluşması, excitonların ayrılması ve hemen sonrasında oluşan serbest yüklerin oluşumu, donör/akseptör fazları kesişimi yakınında veya üzerinde oluşan olaylardır. Bu olayların hassas şekilde modifiye edilmesi doğrudan donör-akseptör morfolojisine bağlıdır.

2.8 Elektronik Özellikler

Aktif katman tarafından absorplanan solar fotonlar donör ve akseptör moleküllerinin LUMO enerji seviyeleri ($\Delta E_{LUMO} = E_{LUMO,donor} - E_{LUMO,akseptör}$) ve HOMO enerji seviyeleri ($\Delta E_{HOMO} = E_{HOMO,donor} - E_{HOMO,akseptör}$) farkı ile D/A ara yüzeyinde ayrılmaya uğrar. Etkili bir eksiton ayrılması için ΔE_{LUMO} ve ΔE_{HOMO} 0.3eV değerinden fazla olmalıdır. Akseptör LUMO ile donör HOMO enerji seviyesi farkı V_{oc} (açık devre gerilimi) ile doğrudan bağlantılıdır ve

$$V_{oc} = \frac{\Delta E_{DA} - E_0}{q}$$

şeklinde formüllendirilir.

E_0 0,3-0,4eV ve q elektron yükü ($-1,602 \times 10^{-19}$ C) [60]–[62].

Son çalışmalarda ek olarak, V_{oc} değeri D/A ara yüzeyinin yük transfer durumu enerji seviyesi ile bağlantılı olabileceğini göstermiştir [63]–[66]. Çok sayıda donör-akseptör sistemi incelendiğinde, yüksek V_{oc} değeri için yüksek akseptör LUMO enerji seviyesi ile düşük donör HOMO enerji seviyesi gereklidir.

Solar hücrenin güç dönüşüm verimi (η_p) (PCE), hücrenin devreye verdiği maksimum elektriksel güç' ün, cihaza gelen ışığın enerjisine(P_{inc}) oranıdır.

$$\eta_p = \frac{V_M J_M}{P_{inc}} = \frac{V_{OC} J_{SC} FF}{P_{inc}} \quad FF = \frac{V_M J_M}{V_{OC} J_{SC}}$$

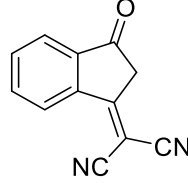
J_{SC} kısa-devre akım yoğunluğu, J_M ve V_M maksimum güç noktasındaki sırasıyla akım ve gerilim değerleri, V_{OC} açık devre gerilimi ve FF ise fill factor değerleridir.

FF (fill factor) elektrotlarda toplanan yükler ile yük geri-birleşimi (recombination) arasındaki farktır. Yük transferi sonrası oluşan serbest yük taşıyıcılarının elektrotlara verimli olarak iletimi, FF değerini de doğru oranda artırır. Diğer parametrelerin aksine FF, en az anlaşılmış parametredir. Yüksek yük mobilitesi, optimum aktif film morfolojisi ve düşük yük geri-birleşmesi FF değerini arttırmak için önemli parametrelerdir [67].

Fulleren içermeyen akseptörlerde bandgap düzenlemesi, solar hücrelerden yüksek verim almak adına yapılan etkili bir yöntemdir. Fotovoltaik hücrelerin çevrim verimlerinde önemli bir yer tutan Voc (açık devre gerilimi) kullanılan akseptörün LUMO enerji seviyesi ile donör molekülünün HOMO enerji seviyesi arasındaki enerji farkıdır. Ayrıca J_{sc} moleküllerin bandgap enerji seviyesi ile doğrudan orantılıdır. Yüksek Voc elde etmek için, donör(akseptör) molekülünün bandgap enerji seviyesini düşürmek için yüksek LUMO (A) veya düşük HOMO (D) enerji seviyeleri lazımdır. Bandgap enerji seviyesi düşürülünce solar spektrumdan yapılan absorpsiyon artar. Voc ile J_{sc} arasında ters orantılı bir ilişki bulunur. Eğer yüksek Voc elde etmek için LUMO (A) enerji seviyesine yükseltir veya HOMO (D) enerji seviyesini düşürürsek, molekülün (donör veya akseptör) bandgap enerji seviyesini genişletiriz, bu da düşük J_{sc} değeri demektir. Bundan dolayı verimli OSC tasarlamak için Voc ve J_{sc} parametrelerini dengelemek gereklidir [68]–[72].

Yapıların bandgap enerji seviyelerini manipüle etmek için, günümüzde yüksek verim elde edilmiş Y6, N3 gibi akseptörlerde de kullanılan disiyanovinilinden-1-on (IC) akseptörü kullanılabilir. Bu akseptör elektron çekici etkisi özelliği ile ve üzerine eklenen elektro-negatif flor ya da klor atomlarından dolayı molekül içi elektron alışverişini düzenler ve bu da yapının LUMO enerji seviyesini düşürür. Düşen LUMO enerji seviyesi bandgap enerji seviyesini daraltır ve sonucunda yüksek absorpsiyon, yüksek J_{sc} gözlemlenir. Ancak düşen LUMO seviyesi, Voc değerini düşürür [40]. Diğer bir seçenek ise, IC yapısına (Şekil 2.11.) zayıf elektron itici metil grubu eklemektir.

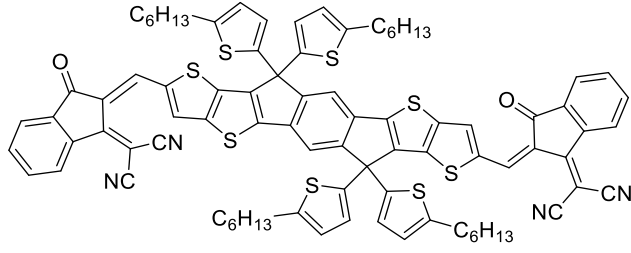
Böylece LUMO enerji seviyesi hafifçe yükselir ve buna bağlı olarak Voc değeri de yükselir [42]. Elektron donör zincirler (alkoksi örneğin), HOMO enerji seviyesini yükseltmekte etkili bir yöntemdir, böylece bandgap daralacaktır. Ancak, bu aşamada dikkat edilmesi gereken önemli bir nokta, akseptör molekülünün HOMO enerji seviyesi, donör yapının HOMO enerji seviyesinden aşağıda olmamalıdır. Bu durumda istenmeyen eksiton geri-birleşmesi (recombination) gerçekleşir [73].



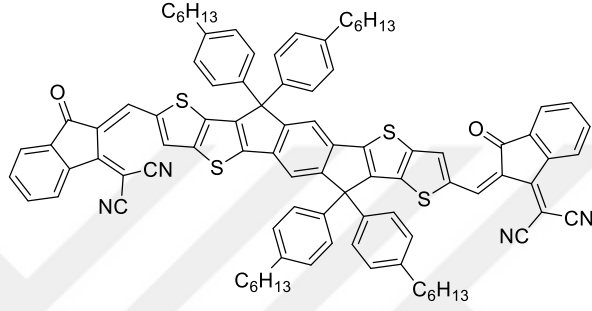
Şekil 2-11 Disyanovinilindan-1-on (IC) molekülü kimyasal yapısı

J_{sc} , yük oluşumu ile doğrudan orantılıdır. Yüksek mobiliteye sahip materyaller yük birikmesine neden olup J_{sc} değerinin yükselmesini sağlar. Uygulanan gerilimin V_{oc} değerine ulaşması durumunda foto-akım aniden yükselerek yüksek FF değeri oluşur. Bu optimum koşul ancak foto-uyarılmış taşıyıcıların hiçbir kayba uğramadan kendilerine karşılık gelen elektrotlarca ekstrakte edilmesiyle sağlanır.

Yüksek yük mobilitesi oluşan yüklerin geri-birleşmesini azaltır ve yüksek FF değerini oluşturur. Yüksek FF değeri de yüksek PCE değerini oluşturur [60]. Literatürdeki yüksek NFA solar hücrelerde, artırılmış yük mobilitesi yan zincirler eklenerek gerçekleştirilmiştir. Örneğin ITIC-Th (Şekil 2.12) yapısı, ITIC (Şekil 2.13.) yapısına oranla yüksek elektron mobilitesine sahiptir. ITIC-Th molekülünde bulunan yan tiyofenler ile ana iskeletteki tiyofenotiyofen kükürtleri etkileşimdedir bu da elektron mobilitelerini artırır. ITIC yapısındaki benzen üzerinde bulunan alifatik grup sebebiyle bu etki gözlemlenmez [74].



Şekil 2-12 ITIC-Th (PCE 9.6%)molekülünün kimyasal yapısı



Şekil 2-13 ITIC molekülünün kimyasal yapısı

FF, yük taşıyıcıları ve buna bağlı olarak yük taşıyıcı mobilitesi ile doğrudan bağlantılıdır [75] .

Ek olarak FF, yük sürüklenmesi uzunluğu L_d ile doğrudan bağlantılıdır ve aşağıdaki formül ile bu bağlantı açıklanır.

$$L_d = \mu \tau E$$

μ yük taşıyıcı mobilitesi, τ yük taşıyıcı geri birleşmesi (recombination) süresi ve E elektrik alanıdır.

L_d uzunluğu, geri birleşme sonucu oluşacak kayıpları önlemek için aktif katmandan daha uzun olmalıdır [75]. Yük mobilitesi ve ince film tabakası, etkili bir yük taşıma ekstraksiyonu için önemli parametrelerdir. Birkaç yüz nanometre kalınlığındaki aktif katmanda, ikincil geri birleşme (recombination) olasılığını önlemek için yük mobilitesi $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ civarlarında olmalıdır [60].

Diğer bir yandan çok yüksek yük mobilitesi V_{OC} değerini düşürerek hücre verimini düşürebilir [76]. Donör-akseptör çiftine bağlı olarak optimum μ değer aralığı bulunabilir. Ayrıca belirtmek gerekir ki yüksek FF değeri için yalnızca yük taşıyıcı mobilitesi değil diğer parametreleride hassas şekilde ayarlamak gerekir.

Shockley-Queisser limiti [77] kullanılarak single junction fotovolataik cihazların ulaşılabilir maksimum verimleri teorik olarak hesaplanabilir. Organik fotovoltaik cihazlar için bu limit teorik olarak %35 civarında olabileceği hesaplanmıştır [78]. Ancak bu hesaplama yönteminde sadece molekül içi (intrinsic) kayıplar hesaba katılmıştır. Gerçekte iç kayıpların haricinde PCE verimini doğrudan etkileyen çok sayıda dış kayıp bulunur.

OPV cihazlardaki kayıp 2 ana başlıkta sıralanabilir;

- Yük oluşumu sırasında oluşan ve termodinamik olarak kaçınılmaz olan ışımsal (radiative) kayıp,
- Yük ayrımı ve transferi sırasında oluşan ve geri birleşme (recombination) olarak adlandırılan ışımsal olmayan (non-radiative) kayıp.

OPV cihazlarda yük oluşumu güneşten gelen fotonların aktif katmanca absorbe edilmesi sonucu donör molekülün HOMO'unda bulunan elektron kendi LUMO enerji seviyesine çıkarak arkasında boşluk (hole) bırakır. Güneşten gelen fotonların enerjisi donör materyalin bandgap enerji seviyesine eşit veya daha fazla olmalıdır. Bu durumda donör molekülün HOMO'undaki elektron uyarılmış duruma geçerek LUMO enerji seviyesine çıkabilir (Şekil 2.14.(a)). Organik yarı iletken sistemlerde, bu elektron-hole çiftine "eksiton" adı verilir. Eksitonlar yüksüz yapılardır. Organik materyallerin düşük dielektrik sabitlerinden dolayı 0,3-1 eV'lik coulomb bağlanma enerjisiyle birbiriyle etkileşim halindedir ve bu durumdaki eksiton çiftine birincil eksiton denir [79]. 25 °C oda sıcaklığının termal enerjisi ~25 meV civarında olup elektron-hole çiftinin sahip olduğu coulomb enerji bariyerini geçecek değerde değildir ve eksiton' u serbest yük taşıyıcılarına dönüştüremez. Bu durumda eksiton, ışımalı (radiative) veya ışımasız (non-radiative) bozunmaya (decay) uğrayabilir. Eksitonların ortalama ömürleri 100 ps-1 ns (10^{-12} s, ns 10^{-9} s) arasındadır.

Bu coulomb enerji bariyerini aşan eksitonlar ise elektron (-) ve hole (+) olarak bir süre birbiriyle uzaktan elektrostatiksel etkileşim halinde olmaya devam edip belli bir süre sonra ya serbest yük taşıyıcılarına dönüşür (disassociation) veya yeniden birleşirler (recombination).

Foto-akım oluşturmak için eksiton mutlaka D/A arayüzeyine ulaşması gerekir. D/A arayüzeyine ulaşan eksiton bu aşamada yük ayrılması (charge separation) aşamasına geçerek serbest yük taşıyıcılarına dönüşür (Şekil 2.14 (b)). Foto-uyarılma sonucunda donör (akseptör) molekülün HOMO'unda bulunan elektron yine donör (akseptör) molekülün LUMO enerji seviyesine ve devamında akseptör molekülünün LUMO'suna geçiş yapar. Eğer ΔE_{DA} , donör molekülün iyonlaşma enerjisi ile akseptör molekülün elektron ilgisi farkı eksiton'un bağlanma enerjisinden büyükse bu aşama gerçekleşir. Bu olay *foto-induced* yük transferi olarak adlandırılır. Yüksek HOMO enerji seviyesine sahip olmasından dolayı boşluk, donör molekülde kalmaya devam ederse serbest yük taşıyıcıları oluşur. Eğer akseptör molekülünün HOMO enerji seviyesi yüksek olursa eksiton daha düşük bant enerji seviyesine kendiliğinden geçerek (geri giderek) yani donör molekülün HOMO enerji seviyesine geçer ve sonucunda enerji kaybı oluşur. Eğer yükler tam olarak birbirlerinden ayrılıp serbest yük taşıyıcılarına dönüşürse devre tamamlanarak foto-akım oluşur (Şekil 2.14 (c)).

Serbest yük taşıyıcılarının oluşumu (CT, charge transfer state) sırasında enerji kayıplarının birincisi olarak adlandırılabiliecek enerji kaybı ΔE_{CS} meydana gelir.

$$\Delta E_{CS} = E_g - E_{CT}.$$

E_{CT} , yük transfer (charge transfer) durumu enerjisi, E_g materyallerin en küçük band gap değeri.

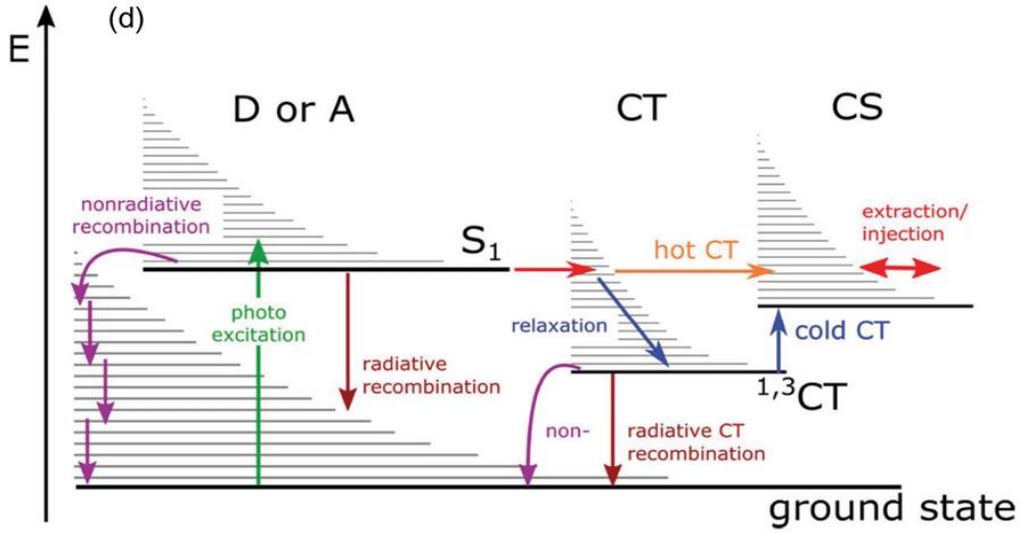
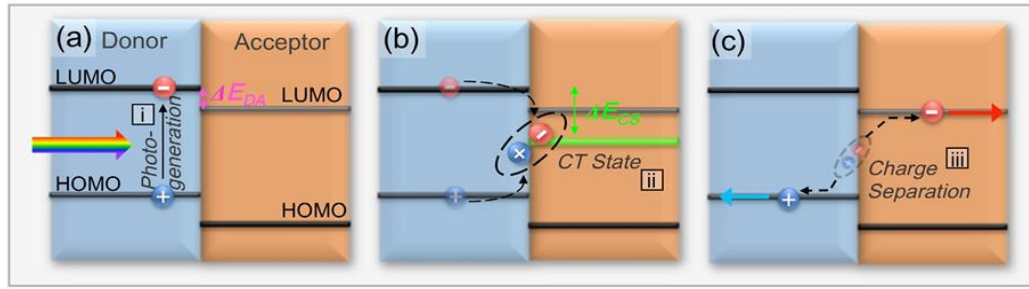
Enerji kayıplarının ikincisi ise, temel hale (ground state) dönen geri birleşme (recombination) süreci veya diğer geri birleşme süreçleridir (Şekil 2.13. (d)) ve $E_{CT} - qV_{OC}$ şeklinde değerlendirilebilir [80].

Toplam enerji kaybı ise;

$$E_{loss} = (E_g - E_{CT}) + (E_{CT} - qV_{OC}) = E_g - qV_{OC} [81]$$

OPV cihazlardaki yük transferi aşaması sırasındaki görece yüksek bağlanma enerjisini (0,3-1 eV) aşp yük ayrılması (charge separation) aşamasına geçmek için harekete geçirici bir kuvvete ihtiyaç vardır. Bunu aşmanın yolu ise donör ve akseptör moleküllerinin LUMO enerji seviyeleri arasında ΔE_{DA} enerji farkı oluşturmaktır ($\Delta E_{DA} = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) [35]. Literatürde yapılan çalışmalarda örneğin polimer-fulleren içeren sistemlerde 0,3 eV' luk enerji farkı oluşacak şekilde donör-akseptör molekülleri tasarlanır ve $E_{CT} < E_g$ farkı sağlanarak yüksek verimde serbest yük ayrılması gerçekleştirilir. 0,3 eV enerjisi olmadan bandgap değeri E_{CT} enerjisine yakın olan D/A çiftlerinin serbest yük taşıyıcıları ya geri birleşir (recombination) ya da excitonlar direkt olarak temel hale dönerek OPV hücrenin enerji kaybetmesi sonucu oluşur [82][83]. Literatürdeki bazı çalışmalarda harekete geçirici (driving force) için küçük (0,05-0,2 eV) farkında excitonların etkili bir şekilde yük ayrılması gerçekleştiği raporlanmıştır [84][85][43]. Harekete geçirici kuvvet V_{oc} değerini düşürerek enerji kaybına dolayısıyla çevrim verimi kaybına neden olur.

Birçok donör-akseptör çifti tasarlanırken ΔE_{DA} farkının yüksek olması göz önüne alınarak ve sonucunda geri-birleşme (recombination) yerine yük ayrımı (charge separation) işleminin gerçekleşmesi garanti edilmiş olur. Ancak yüksek ΔE_{DA} farkının getirdiği istenmeyen sonuçlar vardır. ΔE_{DA} farkı artarken bir yandan da iç kuantum verimi (IQE, internal quantum efficiency) değeri azalır. ΔE_{DA} farkının artması coulomb enerji bariyerinin aşılmasını sağlayarak geri-birleşme olasılığını çok azaltır ve eksiton' un serbest yük taşıyıcılarına dönmesini kolaylaştırır.



Şekil 2-14 Foto-uyarılma sonucu eksiton oluşumu, CT ve CS fazları grafiği

J_{SC} ve V_{OC} maksimum değerleri kullanılan materyalin özellikleriyle doğrudan bağlantılıdır. Maksimum foto-akım değeri materyalin absorpsiyon spektrumu ile güneş ışığının AM1.5G 1000 W m^{-2} lüminans değerindeki spektrumunun karşılaştırılmasıyla hesaplanır. Aktif katmanın $\lambda_1 - \lambda_2$ aralığında gelen tüm fotonları absorplayabilecek kalınlığa sahip olduğunu düşünürsek ve her bir fotonun bir elektronu uyardığını hesaba katarsak maksimum J_{SC} değeri formüldeki gibi hesaplanabilir:

$$J_{SC} = \frac{e}{hc} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} P_{inc} \lambda d\lambda \text{ ve } EQE(\lambda) \text{ ve } EQE(\lambda) \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} = 1$$

EQE (external quantum efficiency) iç kuantum verimi (ayrıca IPCE, incident photon to-electron conversion efficiency, foton-elektron çevirim verimi, olarak da bilinir), bu enerji hakkında fikir sahibi olursak, OSC' nin nasıl çalıştığı hakkında fikir sahibi olabiliriz.

Yük transferi enerjisi (E_{CT}) EQE spektrum ölçümü sonucunda belirlenebilir. Bu ölçümü (FTPS) fourier transform fotoakım spektroskopisi ile ultra hassas şekilde yük transfer excitonların oluşturduğu çok düşük alt-bandgap sinyallerini ölçebiliriz [63].

İdeal morfoloji Şekil 2.15' te gösterildiği üzere her bileşen sadece kendisine karşılık gelen elektrotla etkileşim halindedir. Donör (siyah) anot ile akseptör (beyaz) katot ile temas halindedir. Bulk-heterojunction morfolojisi ile D/A ara yüzeyi maksimum temas durumundadır. Maksimum D/A ara-yüzeyi morfolojisi sayesinde eksiton difüzyon uzunluğu optimum seviyede, 5-20 nm civarındadır [55][86].



Şekil 2-15 Organik solar cell için ideal aktif katman morfolojisi yapısı

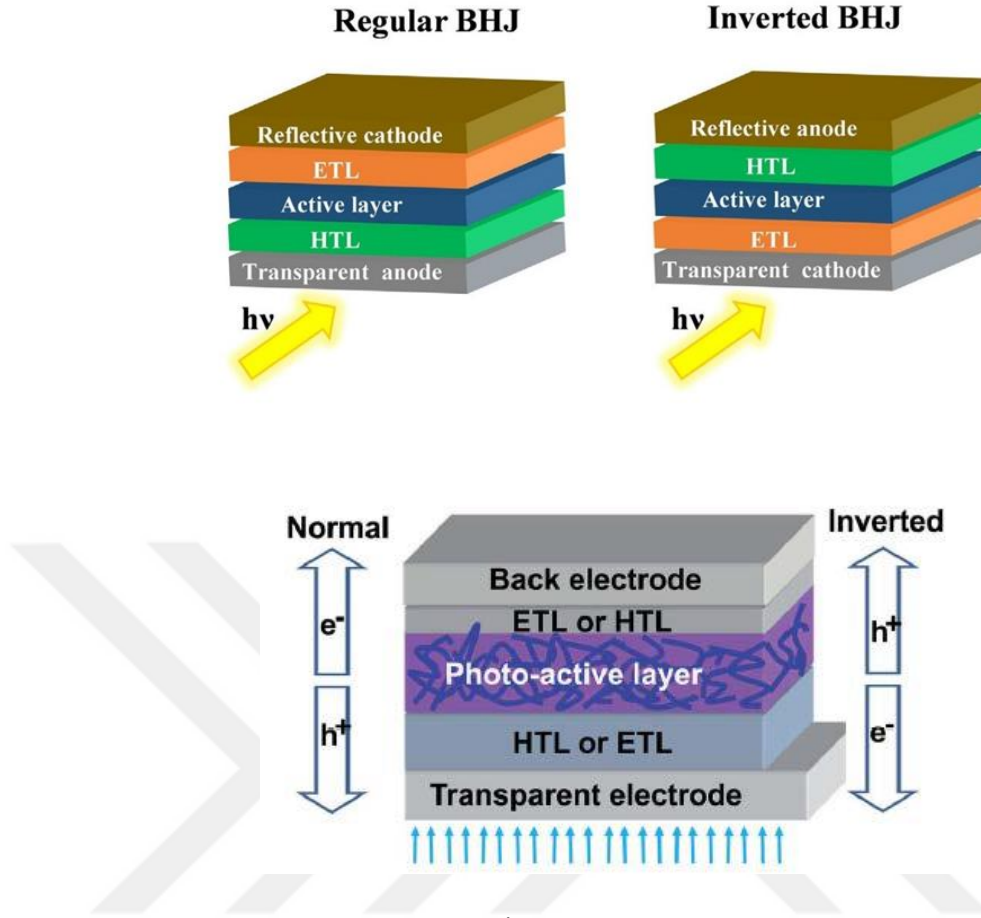
Eksiton difüzyonu, ayrılması ve yük transfer verimleri π -elektron etkileşimi ile doğrudan bağlantılıdır. Donör ve akseptör materyallerin katı hal düzenleri arttıkça, örneğin yüksek kaynama noktasına sahip ek çözücü ilavesi ile *geminate* (ikiz, aynı fotondan oluşan eksiton) geri-birleşme (recombination) kayıplarını ortadan kaldırır [87]. Ayrıca katı hal düzeni HOMO veya LUMO enerji seviyelerini etkileyebilir [88][89]. Donör-akseptör faz ayrımının hassas şekilde yapılması çok önemlidir. Çünkü faz safsızlığı yük taşıyıcıların geri-birleşme olasılığını arttıran etkendir ve bundan dolayı film morfolojisi tasarımı OSC topluluğunun üzerinde hassaslıkla durduğu önemli bir alandır. Molekül konformasyonunda yapılan en ufak bir değişiklik örneğin konjüge yapılarda veya yan zincirlerde yapılacak değişiklikler, zayıf non-kovalent kuvvet etkileşimlerini etkiler. Kullanılan molekülleri hassas şekilde tasarlayarak moleküllerin birbirleriyle yaptıkları non-kovalent etkileşimler kontrol altına alınabilir.

Bu aşamada film morfolojisi üzerinde kontrol sağlanır ve bu da foton-elektron dönüşümünü etkili biçimde kullanmayı sağlar. Molekül konformasyonu, konjüge iskelet ve yan zincirler etkili bir fotovoltaiik cihaz yapmak için 3 ana önemli parametredir.

Teoride, eksiton difüzyon boyu, organik yarı iletken filmlerde 5-20 nm arasındadır. Bu uzunluk aktif katman uzunluğundan çok daha kısadır (100-300 nm). BHJ film morfolojisi kısa eksiton difüzyon boyu ile kalın film boyu arasındaki bağlantının oluşmasına olanak tanır [12].

Fotovoltaiik cihazların performansını arttırmadaki diğer etkenler ise, foto-aktif katman ile elektrotların temas yüzey morfolojisidir. Anot/katot elektrotların ve elektrotlarla aktif katman arasında köprü görevi gören hole ve elektron transfer katmanlarının, kullanılan D/A çiftine uygun çalışma aralığında seçilmesi gereklidir [90][91].

Solar cihaz mimarisinde, üretilen hücrenin yapısı normal ya da ters çevrilmiş (normal/inverted) (Şekil 2.16) olması dikey faz ayrımı etkisinden dolayı hücrenin performansını etkiler [92].

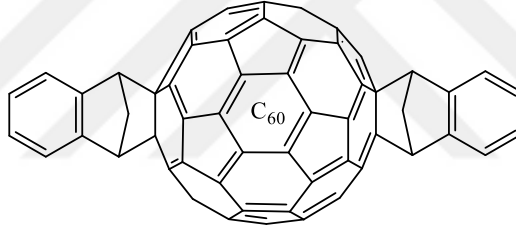


Şekil 2-16 Regular (normal) ve İverted (ters çevrilmiş) BHJ mimarisi yapısı

Organik solar hücrelerin mimari yapısı Schottky-junction [93] tipi olarak literatürde yer alan, farklı çalışma değerlerine (work function) sahip iki metal elektrot arasında bir organik yarı-iletken yapının sandviç halinde yerleştirilmesiyle dizayn edilir. Aktif katman, bir donör (p tipi yarı iletken) materyal ve bir akseptör (n tipi yarı iletken) materyalden oluşur [94]. OSC' nin performansını arttırmak için, elektron ve boşluk transfer katmanlarının performansı da önemlidir. Özellikle son 10 yıldaki OSC PCE veriminin artmasındaki en önemli faktörler, aktif katman için yeni donör/akseptör materyallerinin hassas şekilde dizayn edilmesi ve maksimuma yakın performans göstermesi, aynı zamanda yüksek performanslı elektron ve hol transfer materyallerinin bulunması [95][96], bunlara ek olarak aktif katmanın morfolojisi de [97][98] optimum şekilde üretilerek organik solar hücrelerin %20' lik dönüşüm verimine yaklaşması sağlanmıştır. Son yıllarda bulunan donör (p tipi) yarı iletken materyallerin geniş absorpsiyon aralığı ve düşük bant enerjisi, donör materyallerin yüksek hol (boşluk)

mobilitesine sahip olması ve hassas ayarlanmış elektronik enerji seviyeleri parametrelerinin verimli kullanılması sayesinde dönüşüm verim artışı bu derece yüksek olmuştur [88].

Literatürde kullanılan akseptör örneklerine baktığımızda fulleren türevi ($PC_{61}BM$ ve $PC_{71}BM$) örneklerine rastlanır. Fulleren türevi akseptörlerin kullanılma nedeni yüksek yük taşıma mobilitesine sahip olmasıdır. $PC_{61}BM$ ve $PC_{71}BM$ (Şekil 2.2.) haricinde farklı (örneğin ICBA) (Şekil 2.17) fulleren türevleri de sentezlenmiştir [99][100]. Fulleren türevlerinin avantajlarının yanı sıra dezavantajları da bulunur. Molekül yapısı gereği (intrinsic) solar spektrumda kısıtlı bir alanda absorplama yapar, zor sentezlendiğinden dolayı fiyatı yüksektir, hava temasında bozunmaya (degradation) uğrar [101] ve kötü mekanik özelliğinden dolayı bu yapıların filmleri diğer yapılara oranla daha kırılabilir (esnek değil) durumdadır [102][103].



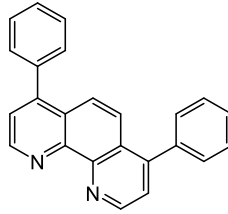
Şekil 2-17 ICBA molekülü kimyasal formülü

Son dönemde yeni akseptör bulmak için yapılan çalışmalarda odaklanılan nokta fulleren türevi yapıların sahip olduğu negatif özellikleri kapatmak ve ek olarak fullerenlerin sahip olduğu yüksek yük mobilitesine sahip olmak gibi avantajlı özellikleri bulunduran yeni akseptörler bulmaktır. Bu konuda yapılan çalışmalarda fulleren içermeyen (NFA, Non-Fullerene based Acceptor) sınıfı akseptörler ortaya çıkmıştır ve kısa bir dönem içerisinde %16,3' lük PCE verimine ulaşmıştır.

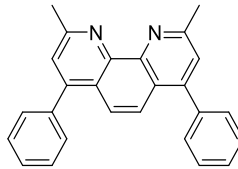
3. KATMANLAR

3.1 Elektron İletim Katmanı (Electron Transport Layer)(n-tipi materyaller)(ETL)

ETL ya da n-tipi materyaller aktif katman ile katot elektrotta elektron iletimi sağlayan ara katmandır. Bu katmanda TiOx ve ZnO [104] LiF ve Cs_2CO_3 [105] inorganik oksitleri kullanılır. Elektron iletim katmanında düşük çalışma gücüne (work function) sahip materyaller kullanılır. Örneğin fulleren temelli akseptörlerde ITO veya metal elektrotun çalışma gücünü düşürüp akseptörün LUMO enerjisi seviyesine denk gelmesi için düşük çalışma gücüne sahip ZnO ($\text{WF} = 4.30 \text{ eV}$) metal oksit kullanılır. TiOx veya TiO_2 görünüm olarak şeffaftır, nispeten yüksek elektron ilgisine sahip ve atmosferik kararlılığa sahip olmasından dolayı kullanılan n-tipi metal oksittir [106]. ETL, Al katot ile aktif katman arasında bulunur ve dış ortamdan gelecek oksijen/nem önlemek için kullanılan ara elemandır. Ters çevrilmiş mimaride (inverted), titanyum oksit (TiO_2) elektron iletici katman olarak ITO ve aktif katman arasına yerleştirildiğinde enerji seviyelerini düzenleyip, elektronları katot elektrotta iletir. ETL olarak kullanılan diğer türler ise LiF veya Cs_2CO_3 gibi tuzlar [105], veya Batofenantrolin (Şekil 3.1.) ve Batookuproin (Şekil 3.2.) [107].



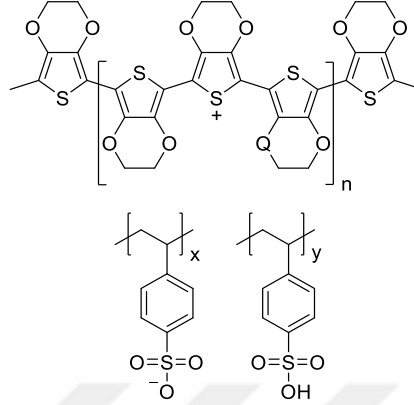
Şekil 3-1 Batofenantrolin molekülü kimyasal yapısı



Şekil 3-2 Batookuproin molekülü kimyasal yapısı

3.2 Boşluk (hole) iletim katmanı (Hole Transport Layer) (p-type materyal)(HTL)

p-Tipi materyal olarak literatürde en sık kullanılan yapı PEDOT kısaltmasıyla bilinen poli(2,3-dihidrotyieno-1,4-dioksin)-poli(stirensülfonat) molekülüdür (Şekil 3.3).



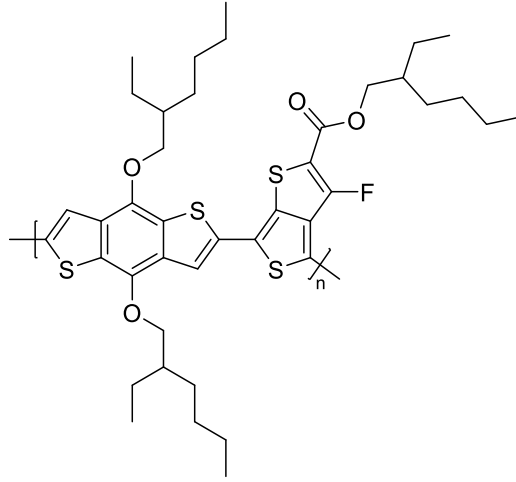
Şekil 3-3 PEDOT:PSS Poly(3,4-ettilendioksitiyofen)-poli(stirensülfonat) molekülü

PEDOT:PSS görünür bölgede şeffaftır. Aynı zamanda yüksek iletkenliğe sahiptir ve kullanılabilirliği kolaydır. PEDOT:PSS' in iş fonksiyonu 5.1 eV olup çoğu polimer donör' ün anot/aktif katman ara yüzeyiyle iyi bir temas sağlar. PEDOT:PSS, anot' un çalışma fonksiyonunu düzenler, seçiciliği ve bileşenlerin temas kalitesini artırır [108]. PEDOT:PSS' in en büyük dezavantajı normal mimaride kullanımında asitliğinden dolayı ITO elektrotu üzerinde korozyona neden olur [109]. Eğer kullanılan mimari ters çevrilmiş (inverted) yapı ise bu problem ortadan kalkar.

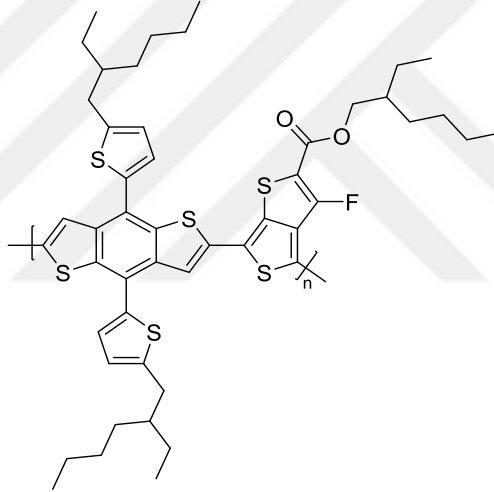
İnorganik oksitler örneğin NiO, V₂O₅, MoO₃ yapıları boşluk (hole) iletim katmanı olarak normal ve ters çevrilmiş OSC mimarisinde kullanılır [110]–[112]. Bu tip cihazlarda artırılmış fill factor ve azaltılmış seri direnç değerleri gözlemlenmiştir. Bu avantajlarından dolayı PEDOT:PSS yerine en iyi adaylardır. ETL yapıları düşük iş fonksiyonuna sahipken, HTL materyalleri donör yapının HOMO enerji seviyesine denk gelmesi için yüksek iş fonksiyonuna sahip olmalıdır. Hole iletim katmanının görevi boşlukları yüksek verimle anot' a iletip, seri direnç değerini minimize ederek OSC' nin fotovoltaiik performansını yükseltmektir. Günümüzde HTL olarak çok çeşitli materyaller kullanılır. Organik iletken polimerler, inorganik metal oksitler/sülfidler, grafen oksitler normal ya da ters çevrilmiş mimaride kullanılır. Diğer HTL materyallerinden farklı olarak MoO₃, yüksek iş fonksiyonu, şeffaf olması ve yüksek çevresel kararlılığa sahip olmasından dolayı en umut vaat eden metal oksittir. Ayrıca yapılar, üzerlerinde tuttukları

oksijen miktarları ile tasarlanan cihazların elektronik özelliklerinde önemli etkileri bulunur. Bundan dolayı cihazları ve mimari yapılarını tasarlarken yapıların oksijen tutabilme özelliklerini de göz önüne almak gereklidir.

Son yıllarda küçük bandgap ve düşük HOMO enerji seviyesine sahip donör materyaller geliştirilmiştir. Tasarlanan yeni donör moleküllerden en çok PTB türevi (Şekil 3.4.) materyaller tercih konusu olmuştur [113]. PTB ismiyle anılan bu donör yapıların iskeletleri konjüge durumda bulunan benzoditiyofen ve tiyeno[3,4-b]tiyofen komonomerlerinin birleşmesinden meydana gelir. Literatürdeki yüksek verimli OSC uygulamalarda en sıklıkla kullanılan donör iskelet yapısı Şekil 3.4' teki yapıdır [114]–[116]. İskeletin düzlemselliğini ve absorplama aralığını arttırmak için PTB7-Th (Şekil 3.5.) koduyla yeni bir donör yapı sentezlenmiştir. Bu polimer yapıda 2-etilhekzil-tiyenil grubu benzoditiyofen yapısına bağlanmıştır. Bu bağlanma sonucunda yapıdaki konjugasyon uzunluğu artması sonucu absorpsiyon spektrumu 25 nm kırmızıya kayma (yüksek dalga boyuna doğru) göstermiştir [117]. Sentezlenen polimer yapısı ve PC₇₁BM akseptör molekülü ile dizayn edilen fotovoltaiik hücre 11.3% PCE verimine ulaşmıştır [118]. Üstün özelliklerinin yanı sıra, konjüge polimerlerin bazı eksiklikleri bulunur. Sentez aşamasındaki tekrarlanabilirlik sorunu, sentez sonrasındaki saflaştırmada karşılaşılan zorluklardır [119]. Organik yarı iletken solar hücrelerde aktif katman olarak kullanılan diğer bir sınıf *küçük molekül (small molecule) yarı iletkenlerdir*. Bu sınıfın molekül yapıları daha iyi aydınlatılabilir, hafiftir, istenilen bandgap aralıklarına yapılar modifiye edilerek ulaşılabilir. Ayrıca oluşan yüklerin kendiliğinden hareket ederek (herhangi bir içsel yürütücü kuvvete ihtiyaç duymadan) yük transfer aşamasında oluşan kayıpları azaltır ve dolayısıyla dönüşüm verimi daha yüksektir.



Şekil 3-4 PTB ana iskelet molekülünün yapısı



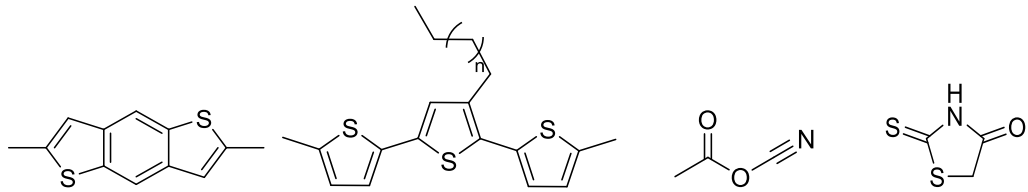
Şekil 3-5 PTB7-Th molekülünün kimyasal yapısı

Organik kromoforlar, örneğin it-çek (push-pull) sistemleri, istenilen bölgede absorpsiyon yapması gibi kullanışlı özelliğinden dolayı yüksek verimli solar hücrelerde sıklıkla kullanılır. Yapının push-pull özelliğinden dolayı moleküldeki *delokal* halde bulunan π -elektronları donör ve akseptör bölgeleri üzerinde rahatça dolanarak yapı içerisinde çok yoğun yük transfer durumu oluşturarak optik bant aralığının düşmesine neden olur [120]-[121].

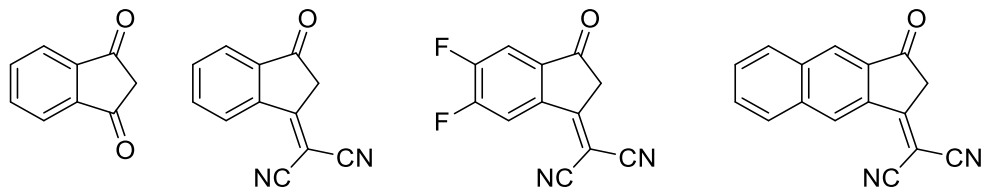
Son zamanlarda literatüre kazandırılan çalışmalarda aynı yapı üzerinde, iki adet elektron yoksunu son grup (akseptör) ve ortada bir adet elektron zengini iskelet (donör) türevi yapılar akseptör-donör-akseptör (A-D-A) sistemiyle ortaya çıkmıştır.

Bu iskelet yapısına sahip moleküller geniş absorpsiyon spektrumuna, ayarlanabilir enerji seviyelerine ve yüksek çevrim verimlerine sahiptir [122]. Küçük molekül donör yapıların düzlemsel olan örnekleri, elektron donör göreviyle tiyenil sübstitüe benzo[1,2-b:4,5-b']ditiyofen (BDT-T) ve π köprüsü göreviyle konjügasyonu uzatmak için alkil-sübstitüe tertiyofen [123] ve siyanoasetat [124], rhodanin [125], 1H-inden-1,3(2H) [126] gibi sonlandırıcı gruplar ile yüksek çevrim verimleri raporlanmıştır. Bilindiği üzere yapılara π köprüleri eklemek yapıda konjügasyon boyunu uzatarak absorpsiyon aralığını genişletip kırmızıya kayma (yüksek dalga boyuna kayma) davranışının görülmesini sağlar. Aynı zamanda $\pi - \pi$ istiflenmesi ile yapı ekstra düzlemsellik, güçlü kristal yapısı ve yüksek yük taşıma mobilitesi özelliklerini kazanır [127].

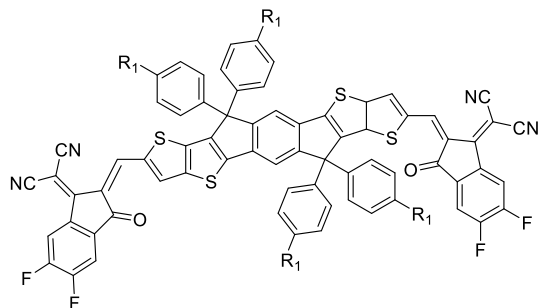
Yapılara [3,2-b]tiyofen yapısı π köprüsü göreviyle monte edilirse konjügasyon artar ve dolayısıyla yapı geniş bir alanda absorpsiyon yapabilir [128][129]. Günümüzde (Ocak 2021) en yüksek PCE gösteren yapıların ana iskeletinde [3,2-b]tiyofen molekülüne kaynamış benzothiadiazole yapısı bulunur. TT yapılara ekstra kararlılık sağlar ve konjügasyonu uzatarak daha geniş alanda absorpsiyon özelliği kazandırır. Bu yapılara örnek olarak IT-4F [36], aynı grup tarafından üretilen Y6, N3, N-C11, Y11 verilebilir [130][131].



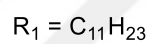
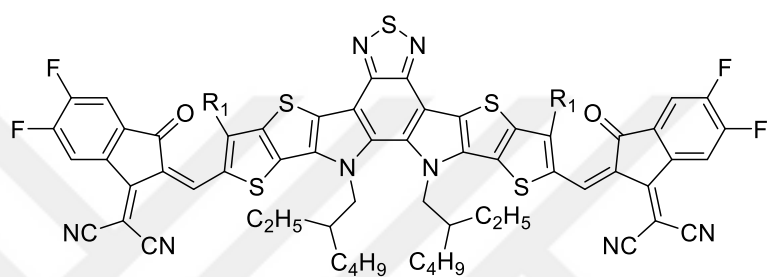
Şekil 3-6 Sırasıyla, Benzoditiyofen, alkil sübstitüe tertiyofen, siyanoasetat, rhodanin



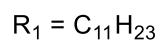
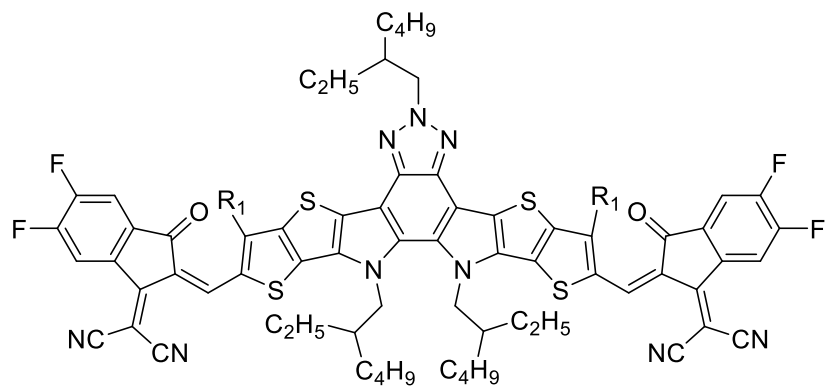
Şekil 3-7 1H İnden ve türevleri (1,1-disiyanometilen-3-indanon)



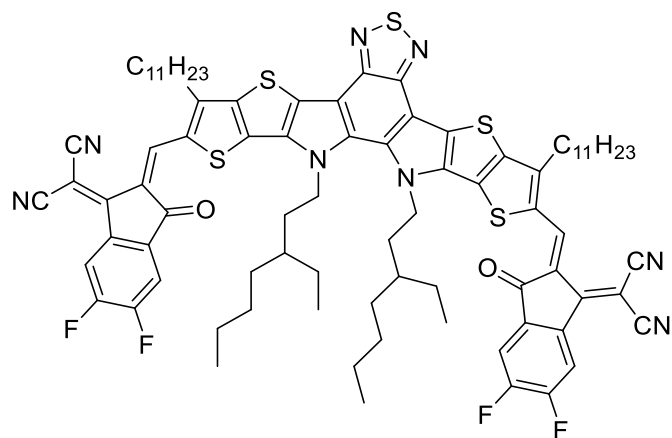
Şekil 3-8 IT-4F (PCE 13%)



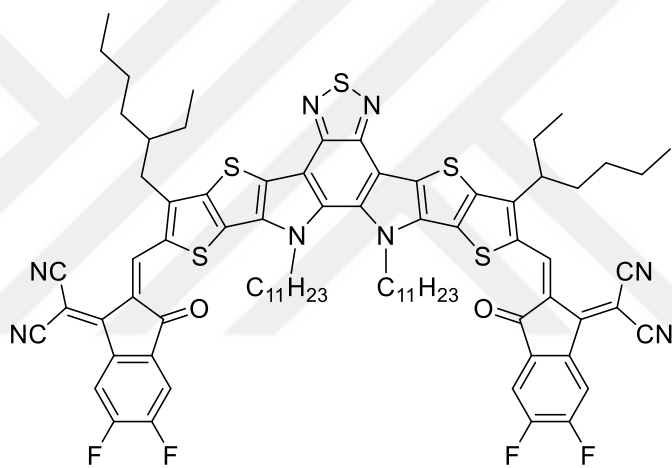
Şekil 3-9 Y6 (PCE 15.7%)



Şekil 3-10 Y11 (PCE 16.11%)



Şekil 3-11 N3 PCE 16.74%

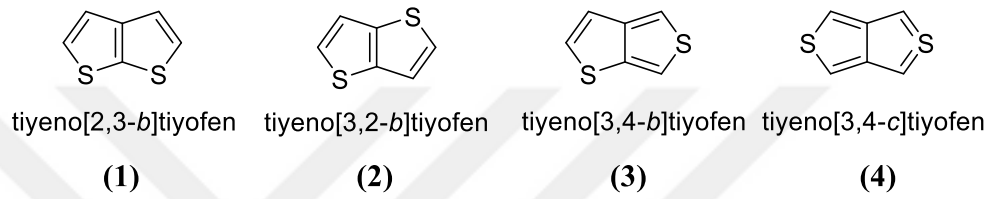


Şekil 3-12 N-C11 PCE 12.47%

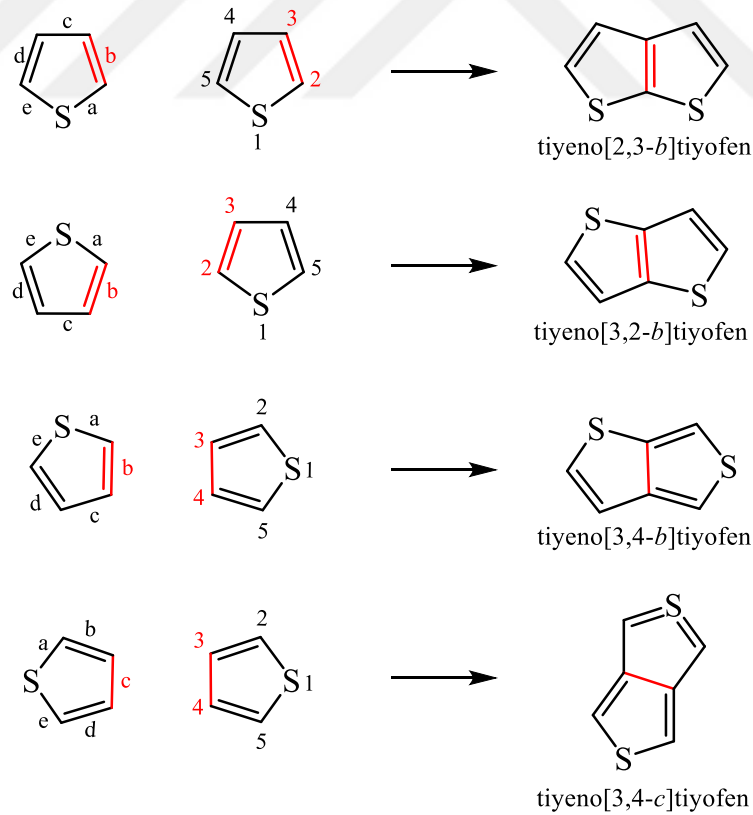
4. TİYENOTİYOFEN[3,2-B] (TT)

Araştırmacılar son 50 yıldır farklı kullanım alanları için Tiyenotiyofen (TT) içeren yapılarla ilgilenmiştir. Literatürdeki bulunan çoğu metot 1976 yılında yayınlanan Litvinov ve Gol'dfarb isimli bilim insanlarının yaptığı geniş kapsamlı çalışmayı kullanmıştır [132].

İki tane beş atomlu halkalı yapının birleşimi ile oluşan TT, tiyeno[2,3-b]tiyofen (1), tiyeno[3,2-b]tiyofen (2), tiyeno[3,4-b]tiyofen (3), tiyeno[3,4-c]tiyofen (4) olmak üzere 4 farklı izomere sahiptir.

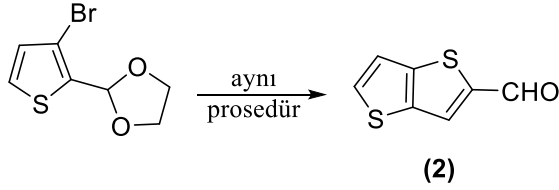
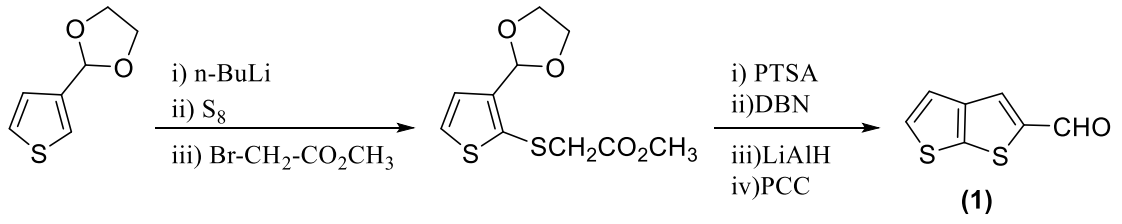


Şekil 4-1 Tiyenotiyofen analoglarının yapıları

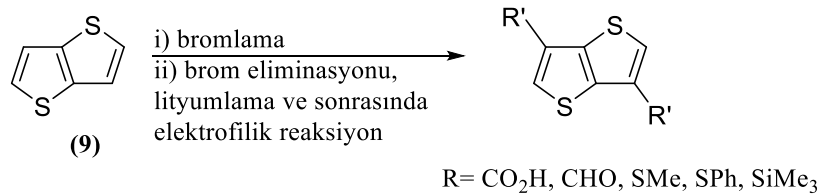
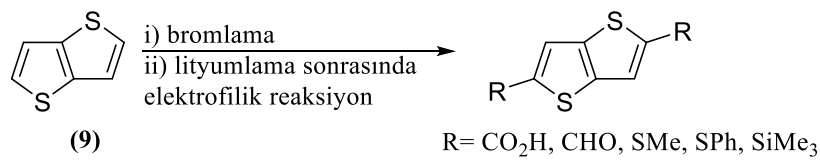
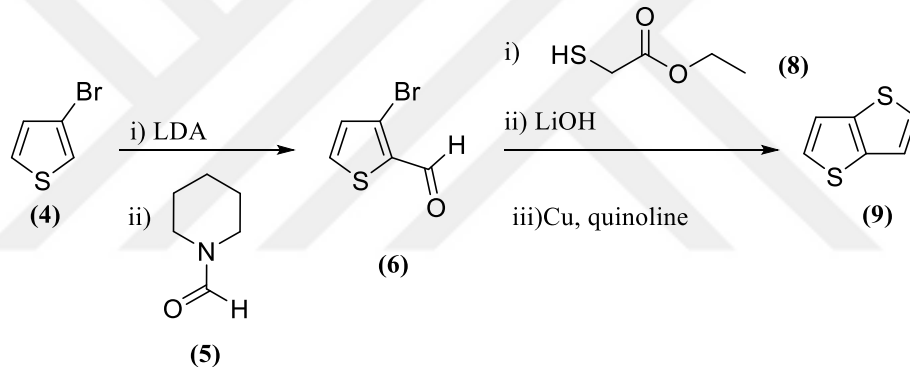


Şekil 4-2 Tiyenotiyofen moleküllerin isimlendirilme şeması

4.1 1, 2, 3, Numaralı Analogların Sentezleri



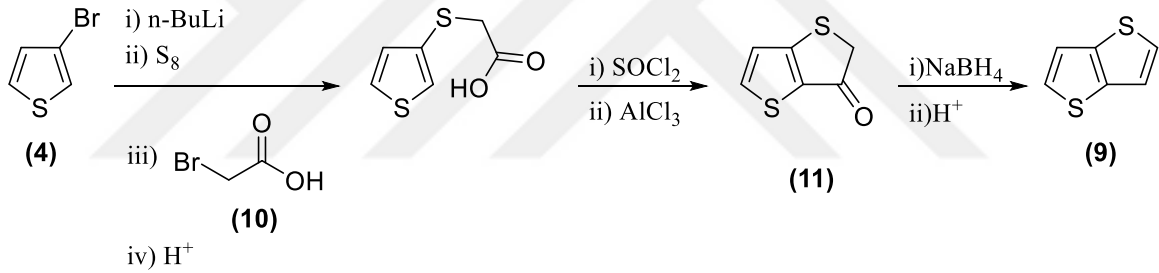
Şekil 4-3 Tiyeno[2,3-*b*]tiyofen ve tiyeno[3,2-*b*]tiyofen izomerleri sentez şeması [133]



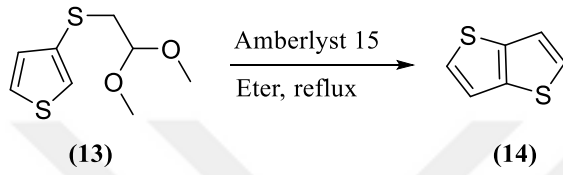
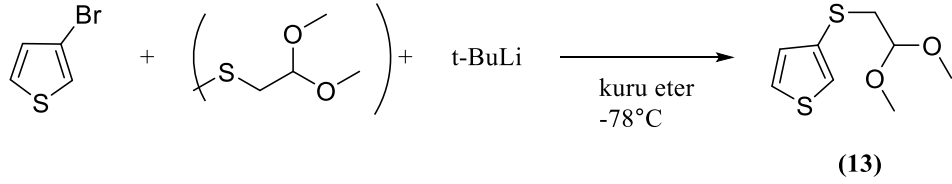
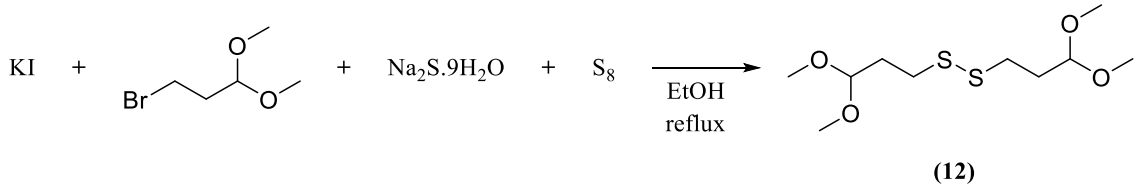
Şekil 4-4 Tiyeno[3,2-*b*]tiyofen molekülü sentez şeması

Şekil 4.1.2. de birinci adımda LDA (Lityum diisopropilamit) bazı (i), 3-bromotiyofen (**4**) molekülünün α konumundaki hidrojenini kopararak yapıyı nükleofilik ataklara hazır hale getirir. Oluşan iyonik yapı *N*-formilpiperidin (**5**) molekülünün karbonil karbonuna saldırarak formil grubunu tiyofen yapısına bağlamış olur. Oluşan 3-bromotiyofen-2-karbaldehit (**6**) ile tiyoglikolat (**8**) tepkimeye girerek yapıya ikinci kükürt atomu bağlamış olur. Yapı bromlanarak istenilen R grubu, ana iskelete eklenebilir.

Bazı yazarlar alternatif bir yöntem olarak dekarboksile adımını atlayarak, reaksiyonu 2 adım daha kısa hale getirmiştir (Şekil 4.1.2.) [134]. Bu yöntemde ikinci tiyofen halkası aromatik elektrofilik sübstütisyon reaksiyonu sonrasında oluşur. 3-bromotiyofen (**4**) lityumlandıktan sonra elemental kükürt (S_8) ilavesi ile yapıya kükürt bağlamıştır. Keton yapısının (**11**) indirgenmesi ve sonrasında asidik ortamda dehidrasyon basamağı ile hedef ürün olan tiyofen[3,2-*b*]tiyofen (**9**) elde edilmiş olur.



Şekil 4-5 Tiyeno[3,2-*b*]tiyofen molekülü alternatif sentez şeması



Şekil 4-6 Tez kapsamında kullanılan Tiyeno[3,2-b]tiyofen prosedür şeması

Matzger ve grubunun yapmış oldukları çalışmada tiyeno[3,2-b]tiyofen molekülünü toplam 3 basamakta gerçekleştirmişlerdir. Bu sentezin ilk basamağı **12** numaralı yapıdır. Bu yapı mono, di ve tri asetal halinde reaksiyon sonrasında ortamda bulunur ve herhangi bir saflaştırma işlemine gerek duyulmadan bir sonraki basamağa geçilir. İkinci basamakta 3-Bromotiyofenin β konumunda bulunan brom atomu, n-BuLi veya t-BuLi bazlarından birisi ile koparılıp nükleofilik merkez oluşturulur. Oluşan bu merkez daha sonra **12** numaralı yapının kükürtlerinden bir tanesine saldırır ve devamında **13** numaralı yapı oluşmuş olur. Final ürünü olan **14** numaralı yapı için **13** numaralı yapı susuz Amberlyst ile kuru eter varlığında gece boyunca kaynaması sağlanıp hedef ürünü sentezlenmiş olur [135]. Bu tez kapsamında yapılan çalışmada anlatılan sentez yöntemi kullanılmıştır.

5. TEORİK KISIM

5.1 Yoğunluk Alan Teorisi (Density Functional Theory, DFT)

DFT teorisinin arkasında yatan esas önerme, molekülün enerjisinin dalga fonksiyonu (wave function) yerine elektron yoğunluğundan bulunabilmesidir. Bu teori Hohenberg ve Kohn isimli bilim insanlarının yapmış olduğu teoremden gelir [136]. İlk teori sadece molekülün temel hal (ground-state) elektronik enerjisine uygulanabildi. Bu teorisinin pratik olarak uygulanabilmesi Kohn ve Sham isimli bilim insanlarının yaptıkları ve Hartree-Fock (HF) metoduna benzer şekilde formüllendirilerek olmuştur.

Bu formüllendirilmede, baz fonksiyonlarının lineer kombinasyonu ile elektron yoğunluğu matematiksel olarak yazılabilmektedir. Bu fonksiyonlar sonucunda oluşan determinant daha sonra Kohn-Sham orbitali olarak anılmaya başlamıştır.

Kohn-Sham orbital yorumunda bazı tartışmalar süre gelmektedir. Şurası kesindir ki Kohn-Sham orbitali matematiksel olarak ne HF orbitali ne de doğal orbital' e (Natural Bond Orbital, NBO) denk gelmektedir. Bununla beraber Kohn-Sham, moleküldeki elektronların davranışlarını aynı diğer orbital teorileri gibi açıklar. DFT orbital eigen değerleri, spektroskopik deneylerden alınan eigen değerleri ile birebir örtüşmez. Bu konu hakkında tartışmalar teorik kimya alanında devam etmektedir.

Fonksiyonel teori ile elektron yoğunluğunun (density) enerjisi elde edilebilir. Fonksiyonel tanım olarak, fonksiyonun fonksiyonudur ve bu durumda elektron yoğunluğunu fonksiyonel olarak yazabiliriz. Bu sebeple avantajları ve dezavantajları olan çok sayıda farklı fonksiyonel listesi oluşturabiliriz. Bu fonksiyonların bazıları kuantum mekaniğinden türetilmiştir.

Elektron yoğunluğunu fonksiyonel olarak kullanmanın temel avantajı coulomb itme (repulsion) integral hesabı sadece elektron yoğunluğu kullanılarak yapılır. Bu fonksiyon 3 boyutlu (x, y, z, koordinatları) olup N^3 mertebesinde. Bu durumda bazı elektron etkileşimleri (correlation) hesaplamaya katılır. Hesaplama işlemi süre olarak HF hesaplamalarından (N^4 mertebesinde) daha hızlı ve bir derece daha doğrudur.

Yoğunluk fonksiyonları birkaç alt dala ayrılır. En basit metot 'X α ' metodudur. Bu tip hesaplama, elektron değişimini (exchange) hesaplamaya dahil eder ancak elektron etkileşimini hesaplamaya katmaz. Bu yöntem ilk olarak J. C. Slater ile duyulmuştur. Slater bu yöntemde Hartree-Fock yaklaşımı yapmaya çalışırken farkında olmadan en sade

DFT yöntemini bulmuştur. $X\alpha$ metodu HF yöntemine yakın doğrulukta hatta bazı durumlarda daha iyi sonuçlar vermektedir.

Daha önce de açıklandığı üzere DFT hesaplamaları için baz setleri kullanmak gereklidir. Baz seti kısaca, tek parçacık (one-particle) fonksiyonu kullanıp moleküler orbitalleri açıklamayı sağlar. Aynı zamanda *orbital*, tek elektron fonksiyonu şeklinde de açıklanabilir. Başka bir tabirle orbital, uzayda, x, y, z, koordinatlarında ve sıfır anında, elektronların atomun etrafında bulunabilme olasılığıdır.

Slater in açıklamış olduğu orbital metodu en doğru sonuçlar vermesinin yanında hesaplamaları yapma süresi fazladır. Buna çözüm olarak yeterli sayıda gaussian tipi orbitalin (GTO) lineer birleşimi kullanılıp Slater tipi orbitali (STO) taklit edilerek bu sorun ortadan kaldırılabilir. Bu yöntem “*STO-nG*” şeklinde açıklanır. Günümüzde yapılan DFT hesaplamalarının çoğu HF-optimize GTO baz setleri kullanılarak yapılır. Hesaplamanın, deneysel ölçümlere yakın çıkması için, kullanılan en küçük baz seti 6-31G* veya eşlenik baz setleridir.

Genel olarak toparlamak gerekirse, yukarıda anlatılan teorik model ya da metot, bir sistemi açıklamak için spesifik yaklaşımların yapıldığı modeldir. Bu yaklaşımlar hesaplama algoritması ve atomik orbitallerin birleşimi ile yapılır. Ek olarak, moleküller orbitalleri ve enerjileri açıklamak için baz setleri kullanılır. Bu yöntemler 4 ana grupta incelenebilir. Semi-empirical, Ab initio, Density Functional ve Moleküler Mekanik. Hangi teorik modelin seçileceği sistemin hacmi ve yaklaşımın (approximation) seviyesi ile ilgilidir [137].

6. DENEYSEL KISIM

6.1 Aletler ve Analizler

UV-VIS analizleri SHIMADZU UV-3150 UV-VIS spektrofotometre cihazı ile yapıldı. FT-IR spektrumları Perkin Elmer Spectrum 100 spektrometresinde kaydedildi. ^1H 400MHz ve ^{13}C 100MHz NMR spektrumları DMSO- d_6 veya CDCl_3 - d_1 içinde Agilent Premium Compact+AR spektrometresi ile proton ve karbon kaymaları ppm olarak TMS referansına karşı kaydedildi. Erime noktaları MettlerToledo MP90 cihazı ile alındı.

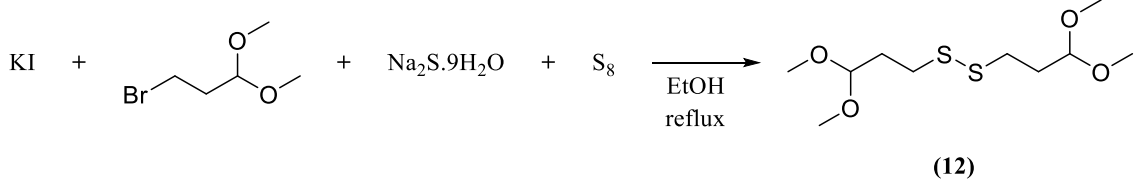
6.2 Kimyasallar

4,5-dikloroftalik asit (abcr), 4-floro-benzilbromür (abcr), malononitrile (Acros), sodyum sülfat (Acros), *t*-BuLi (1.7M, hekzan içinde), *n*-BuLi (2.5M hekzan içinde) (Across), *o*-fenilendiamin (Acros), Amberlyst 15 (Acros), 3-bromotiyofen (%97) (Acros), petrol eteri (Acros), trifenilfosfin (Acros), susuz sodyum asetat (Fluka), tiyonil klorür (Fluka), trietilamin (Merck), absolute etanol (Merck), metanol (Merck), hidroklorik asi t(Merck), NBS (*N*-Bromosüksinimit) (Merck), hekzan (Merck), etil asetat (Merck), furfural (Merck), sodyum hidroksit (Merck), potasyum florür (Merck), 2-izopropoksi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-diokzaborolane (Sigma-Aldrich), piridin (Sigma-Aldrich), potasyum karbonat (Sigma-Aldrich), brom (Sigma-Aldrich), tetrakstrifenilfosfinpalladium (0) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) (Sigma-Aldrich), tribütilkalay klorür (Sigma-Aldrich), 2-(Tribütilkalayil)thiophene (Sigma-Aldrich), 1,3-indandion (Sigma-Aldrich), asetik asit (Sigma-Aldrich), molekülleri ticari olarak satın alındı ve herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı. 2-Tiyofenkarboksialdehit (Sigma-Aldrich) ve furan (Merck) Buchi B-585 Kugelrohr cam fırın kullanılarak damıtıldı.

Dietileter (Sigma-Aldrich) ve tetrahidrafuran (THF)(Across) metalik sodyum/benzofenon ile toluene (Merck) sodyum ile kurutuldu. Diklorometan (Merck) ve kloroform (Acros) kalsiyum klorür ile DMF (*N,N'*-dimetilformamid) (Merck) kalsiyum hidrür ile kurutularak kullanıldı.

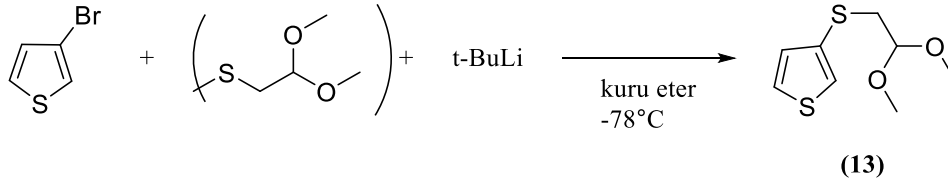
6.3 Deneysel Çalışmalar

6.3.1 1,2-Bis(3,3-dimetoksipropil)disulfan (12)



Sodyum sulfide nonahidrat (5.75 gr, 23.96 mmol, 0.81 eq), elemental kükürt (0.94 gr, 29.58 mmol, 1 eq), potasyum iyodat (0.24 gr, 1.43 mmol, 0.0481 eq) ve 2-bromo-1,1-dimetoksietan (5 gr, 3.49 mL, 29.58 mmol, 1 eq) 100 mL etanol içinde 12 saat boyunca kaynaması sağlandı. Süre sonrasında reaksiyon oda sıcaklığına getirildi. Etanol ortamdan uçuruldu, oluşan tuzlar filtre edildi. Süzüntü 3 defa saf suyla yıkandı. Yıkanan çözelti etil asetat ile ekstrakte edildi. Organik fazlar toplanıp tuzlu su ve sonrasında Na₂SO₄ ile yıkandı. Saflaştırma işlemine gidilmeden sonraki basamakta kullanıldı. Sarı renkli sıvı (%75).

6.3.2 3-((2,2-Dimetoksietil)tiyo)tiyofen (13)

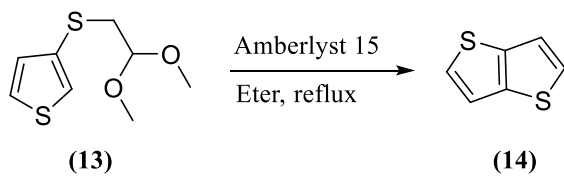


3-Bromotiyofen (48.6 gr, 0.3 mol, 1 eq), 2 litre kuru eterde -78°C de N₂ atmosferinde 1 saat karıştırıldıktan sonra üzerine şırınga ile (1.5M, 400 mL, 0.6 mol, 2 eq) t-Buli eklendi. Reaksiyon bu sıcaklıkta 30 dakika karıştıktan sonra **12** (89.4 gr, 0.3 mol, 1 eq) eklendi ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığına getirilerek 10 saat karışması sağlandı. Reaksiyon süresi bittikten sonra su ile yıkandı, toplanan organik fazlar 1M (3x30 mL) NaOH ile yıkandı. Devamında tuzlu suyla yıkanıp Na₂SO₄ ile kurutuldu. 1:6 (EtOAc:Hex) karışımı kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırma işlemi yapıldı.

Açık sarı renkli sıvı (%78).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃-d₁, 25°C): δ 7.31 (dd, *J* = 5.0, 3.0 Hz, 1H), 7.21 (dd, *J* = 3.0, 1.3 Hz, 1H), 7.05 (dd, *J* = 5.0, 1.3 Hz, 1H), 4.50 (t, *J* = 5.5 Hz, 1H), 3.35 (s, 6H), 3.02 (d, *J* = 5.6 Hz, 2H).

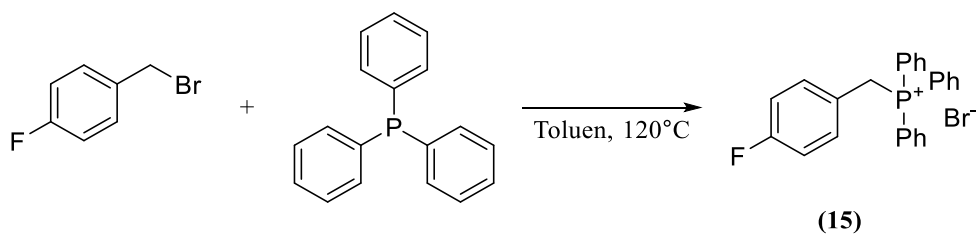
6.3.3 Tiyeno[3,2-b]tiyofen (14)



13 (32.4 gr, 140 mmol) 700 mL eter içinde çözüldü. Üzerine amberlyst 15 (32.8 gr, 154 mmol) eklenip 10 saat kaynatıldı. Çözücü dekantasyon yöntemi ile ortamdan alınıp taze hazırlanmış kuru dietileter ile amberlyst yıkandı. Süzüntüler toplanıp çözücü düşük basınçta uçuruldu. Petroleteri ile kolon kromatografisi uygulandı. Kirli beyaz katı (%15). E.N. 55°C.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3-d_1 , 25°C): δ (ppm) 7.42 – 7.34 (m, 1H), 7.29 – 7.22 (m, 1H).

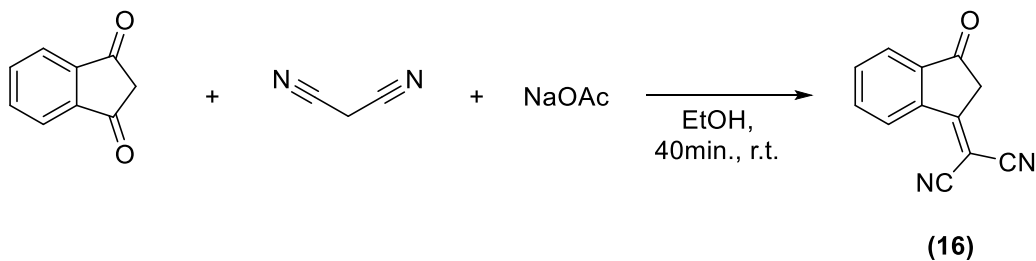
6.3.4 (4-Florobenzil)trifenilfosfonyum bromür (15)



4-Florobenzil bromür (1 gr, 5.29 mmol), 15 ml tolueen içinde çözöldü. Üzerine (1.66 gr, 6.33 mmol) trifenilfosfin eklendi. Karışım 120°C sıcaklığında 6 saat süresinde ısıtıldı. 6 saat sonra reaksiyon oda sıcaklığına getirildi. Oluşan katılar filtre edildi ve 10 mL (4:1 petroleter:EtOAc) ile yıkandı. Katılar vakum altında kurutuldu. Beyaz katı (%57)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃-d₁, 25°C): δ (ppm) 7.71 – 7.60 (m, 5H), 7.58 – 7.41 (m, 10H), 7.36 – 7.23 (m, 4H).

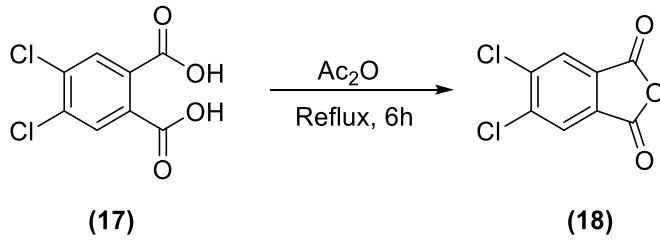
6.3.5 2-(3-Oxo-2,3-dihidro-1H-inden-1-iliden)malononitril (IC) (16)



1,3-indandion (4,4 gr., 30.1 mmol, 1 eq) ve malononitril (4 gr., 60.55 mmol, 2.01 eq) 30 mL etanol içinde çözünmesi sağlanıp karışıma 3.2 gr.(39 mmol, 1.3 eq) susuz sodyum asetat eklendi. Reaksiyon karışımı 40 dakika sonra saf su üzerine döküldü ve HCl ile asitlendirildi. Oluşan katılar filtre edildi ve asetik asit ile tekrar kristallendirildi. Gri katı (%85). E.N. 230-233 °C.

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, 25°C): δ (ppm) 8.66 (d,1H), 7.91 (m,1H), 7.88 (m,1H), 7.83(d,1H).

6.3.6 5,6-Dikloroisobenzofuran-1,3-dion (18)

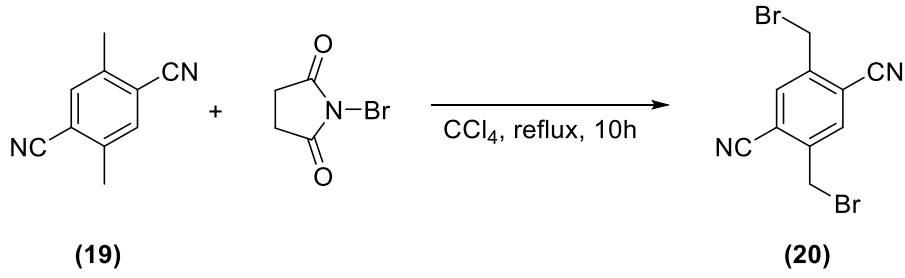


17 (0.1 mol), 50 mL asetik asit içerisinde 6 saat süresince kaynatıldı. Reaksiyon süresi bittikten sonra oda sıcaklığına gelmesi sağlandı. Oluşan katılar filtre edilip, petrol eteri ile yıkandı. Katılar asetik asit ile tekrar kristallendirildi.

Açık kırmızı katı (%65). E.N.188°C

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3-d_1 , 25°C): δ (ppm) 8.04 (s, 1H).

6.3.7 2,5-Bis(bromometil)tereftalonitril (20)

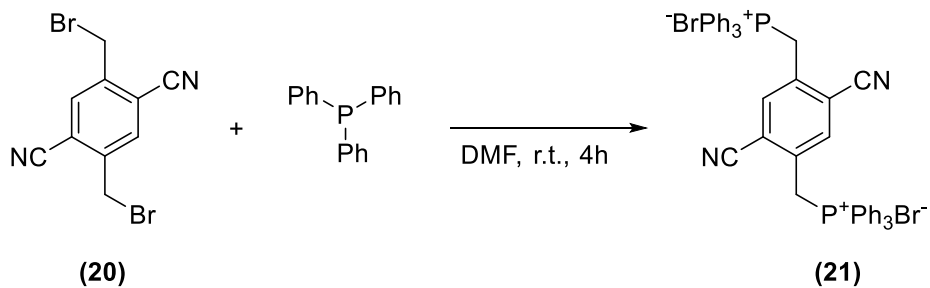


2,5-Disiyanop-ksilen (2 gr, 13 mmol) (19) ve *N*-Bromosüksinimit (4.6 gr, 26 mmol), 100 mL CCl₄ içinde 10 saat süresince kaynatıldı. Reaksiyon oda sıcaklığına getirilerek katılar filtre edildi.

Beyaz katı (>%99)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃-d₁, 25°C): δ (ppm) 7.55 (s, 1H), 7.26 (s, 1H).

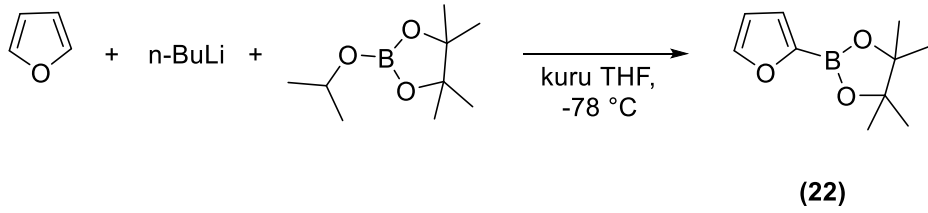
6.3.8 Bis-ilid-2,5-disiyano-1,4-bis(bromoetil)benzen (21)



50 mL DMF içinde **20** (10 mmol) eklenip üzerine trifenilfosfin (20 mmol) eklendi ve karışım 4 saat süresince oda sıcaklığında karışması sağlandı. Süre sonrasında oluşan katılar filtre edildi. Katılar taze hazırlanmış eter ile yıkandı. Beyaz katı (%95)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃-d₁, 25°C): δ (ppm) 7.81 – 7.70 (m, 8H), 7.66 – 7.57 (m, 5H), 7.19 – 7.11 (m, 1H), 6.84 – 6.74 (m, 2H).

6.3.9 2-(Furan-2-il)-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan (22)

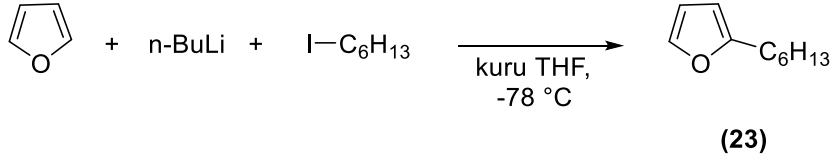


120 ml kuru THF içerisine furan (1.63 gr., 1.75 mL., 24 mmol, 1.2 eq) eklenip 0°C' de soğutuldu. Soğuyan karışım üzerine n-BuLi (2.26M, 8.84 mL., 20 mmol, 1 eq) cam şırınga ile damla damla eklendi. Reaksiyon karışımı sırasıyla 30 dakika 0°C' de ve 30 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Süre sonrasında sıvı azot/etanol banyosu ile -78°C' ye soğutulan dewar kabına yerleştirilen karışım üzerine 2-izopropoksi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan (5.81 gr., 6.36 mL., 31.2 mmol, 1.3 eq) damla damla eklendi. 10 dakika bu sıcaklıkta karıştırılan karışım, süre sonrasında oda sıcaklığına dönmesi sağlandı. Reaksiyon üzerine 10 mL saf su ilave edilip dietil eter ile ekstraksiyon yapıldı. Na₂SO₄ ile kurutulup çözücü uçuruldu. Buchi B-585 Kugelrohr ile 90°C, 100 mbar basınç altında distile edildi.

Şeffaf sıvı (%75).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃-d₁, 25°C): δ (ppm) 7.64 (dd, *J* = 1.6, 0.7 Hz, 1H), 7.07 (dd, *J* = 3.3, 0.6 Hz, 1H), 6.43 (dd, *J* = 3.4, 1.6 Hz, 1H), 1.34 (s, 12H).

6.3.10 2-Hekzilfuran (23)

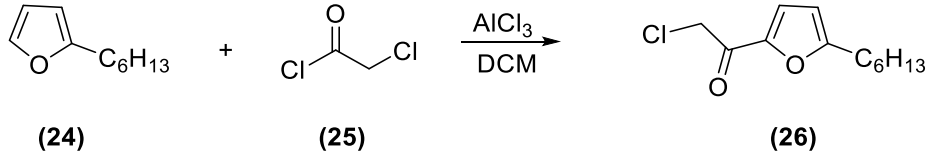


Furan (0.5 ml, 6.87 mmol), kuru THF (10 mL) içinde N₂ ortamında 0°C ye soğutuldu. Üzerine n-BuLi (1.6M, 4.3 mL, 6.88 mmol) şırınga yardımıyla eklendi. Reaksiyonun 1 saat bu sıcaklıkta karışması sağlandı. Kuru THF (3 mL) içinde iyodohekzan (0.508 mL, 3.44 mmol) karıştırılıp, ana çözelti üzerine kontrollü olarak eklendi. Reaksiyon oda sıcaklığına getirilip gece boyunca karışması sağlandı. Süre sonrasında NH₄Cl ile muamele edilip dietileter (15 mL) ile ekstraksiyon işlemi uygulandı. Toplanan organik fazlar önce saf su sonrasında tuzlu su ile yıkandı. Na₂SO₄ ile yıkanıp petrol eteri ile kolon kromatografisi uygulandı.

Şeffaf sıvı (%85).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃-d₁, 25°C): δ (ppm) 7.32 – 7.23 (m, 1H), 6.28 (dd, *J* = 3.1, 1.8 Hz, 1H), 6.00 – 5.94 (m, 1H), 2.61 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 1.67 – 1.59 (m, 2H), 1.41 – 1.21 (m, 6H), 0.90 (dd, *J* = 6.7, 1.9 Hz, 3H).

6.3.11 2-Kloro-1-(5-hekzilfuran-2-il)ethan-1-on (26)

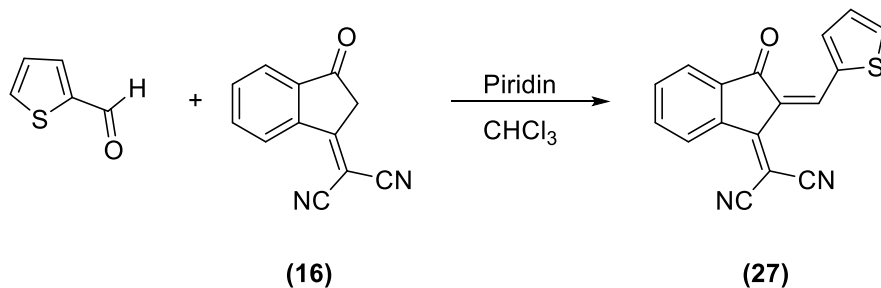


Soğuk, kuru diklorometan (5mL) içine kloroasetil klorür (25) (0.091mol) ve 5-(2-hekzilfuran) (24) 0 -5°C sıcaklıkta eklendi. Sonrasında AlCl₃ (0.091mol) porsiyonlar halinde kontrollü olarak karışıma eklendi ve 45 dakika boyunca bu sıcaklıkta karışması sağlandı. Sonrasında 45 dakika 10-20°C sıcaklıkta karıştırıldı. Süre sonrasında 100 mL soğuk DCM reaksiyon ortamına eklendi ve üzerine buzlu su kontrollü şekilde eklendi. Toplanan organik fazlar 100 mL %5 NaHCO₃ ile yıkandı ve Na₂SO₄ ile kurutularak hekzan ile kolon kromatografisi uygulandı.

Koyu sarı sıvı (%58)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃-d₁, 25°C): δ (ppm) 7.64 (d, *J* = 3.8 Hz, 1H), 6.87 (dt, *J* = 3.9, 0.9 Hz, 1H), 4.56 (s, 2H), 2.93 – 2.81 (m, 2H), 1.71 (p, *J* = 7.5 Hz, 2H), 1.44 – 1.24 (m, 6H), 0.96 – 0.85 (m, 3H).

6.3.12 (Z)-2-(3-Oxo-2-(tiyofen-2-ilmetlen)-2,3-dihidro-1H-inden-1-iliden)malononitril (27)

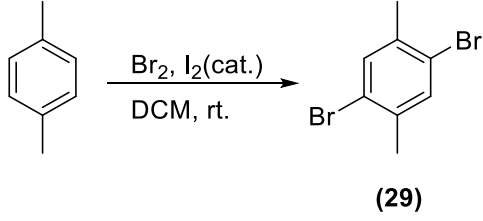


2-Tiyofenkarboksaldehit (1.12 mmol), **16** ve kuru kloroform (65 mL) N₂ atmosferinde karıştırıldı. Karışıma 3 damla piridin eklendikten sonra 12 saat süresince kaynatıldı. Süre sonrasında oda sıcaklığına gelmesi sağlandı ve kloroform ortamdan uzaklaştırıldı. Etanol ile kristallendirildi.

Turuncu katı (%90) E.N.>250°C

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃-d₁, 25°C): δ (ppm) 8.74 (s, 1H), 8.51 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 8.35 (dd, *J* = 5.1, 1.4 Hz, 1H), 8.04 – 7.85 (m, 4H), 7.38 (dd, *J* = 5.1, 3.8 Hz, 1H).

6.3.13 1,4-Dibromo-2,5-dimetilbenzen (29)

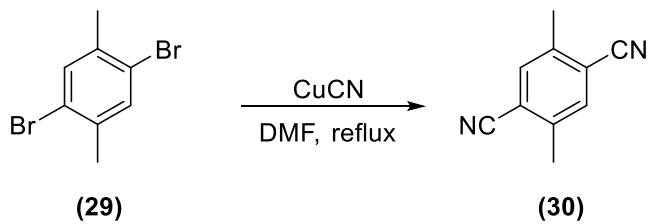


p-Ksilen (6.2 mL, 50 mmol) 20 mL diklorometan içerisinde ve buz banyosunda karıştırıldı. Karışım üzerine katalizör göreviyle I₂ (0.063 gr, 0.25 mmol) ve sonrasında brom (5.4 ml, 106 mmol) damla damla eklendi. Karışım 1 saat boyunca ışık alacak şekilde buz banyosunda karışmaya bırakıldı. Süre sonra 16 saat süresince ışık almayacak şekilde karışması sağlandı. Süre bittikten sonra %20 lik 100 mL KOH çözeltisi eklendi ve karışımın şiddetli şekilde karışması sağlandı. Reaksiyon karışımının sarı renkten şeffaf hale dönmesi beklendi. Şeffaflık sağlandıktan sonra karışım su ile ve sonrasında tuzlu su ile yıkandı. Na₂SO₄ ile kurutuldu.

Beyaz katı (>%99)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃-d₁, 25°C): δ (ppm) 7.38 (s, 2H), 2.33 (d, *J* = 1.6 Hz, 6H).

6.3.14 2,5-Disiyano-p-ksilen (30)

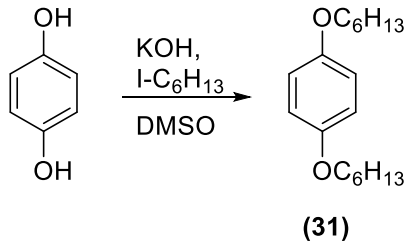


400 mL DMF içine önce **29** (76 mmol) peşinden CuCN (304 mmol) eklendi ve 24 saat boyunca kaynamaya bırakıldı. Süre sonrasında reaksiyon karışımı saf su üzerine döküldü ve katılar filtre edildi. Filtre edilen katılar DCM ile çözünerek su ile yıkandı ve MgSO₄ ile kurutuldu.

Beyaz pamuğumsu katılar (%95)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃-d₁, 25°C): δ (ppm) 7.55 (s, 1H), 2.54 (s, 3H).

6.3.15 1,4-Bis(hekziloksi)benzen (31)

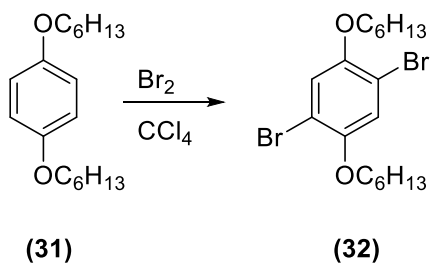


Hidrokinon (1.1 gr., 10 mmol), KOH (2.8 gr., 50 mmol) 8 mL DMSO içinde karıştırıldı. Karışım üzerine iyodoheksan (40 mmol) kontrollü şekilde eklendi ve karışım ışıktan almayacak şekilde 80°C' de gece boyunca karışmaya bırakıldı. Süre sonrasında NH₄Cl ile nötrleştirildi. 3x50 mL DCM ile ekstraksiyon yapıldı. Toplanan organik fazlar 5x100 mL saf su ile yıkandı. MgSO₄ kurutuldu. Metanol ile kristallendirildi.

Açık sarı katılar (%89)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃-d₁, 25°C): δ (ppm) 7.06 (dd, J = 16.9, 0.8 Hz, 2H), 3.97 – 3.92 (m, 4H), 1.83 – 1.74 (m, 4H), 1.50 – 1.45 (m, 4H), 1.35 – 1.32 (m, 8H), 1.02 – 0.76 (m, 8H).

6.3.16 1,4-Dibromo-2,5-bis(hekziloksi)benzen (32)



31 (16 mmol), 30 mL CCl₄ içinde ve 0°C' de karıştırıldı. 20 dakika süresince brom (2 mL) reaksiyon karışımının üzerine eklendi. Ekleme sonrasında reaksiyonun gece boyunca karışması sağlandı. Süre sonrasında reaksiyon karışımı doymuş Na₂CO₃ ile yıkandı ve sonrasında DCM (50mL x2) ve devamında saf su ile yıkandı. DCM-EtOH ile kristallendirme yapıldı.

Açık sarı katı (>%95)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃-d₁, 25°C): δ (ppm) 7.06 (dd, *J* = 16.9, 0.8 Hz, 2H), 3.97 – 3.92 (m, 4H), 1.83 – 1.74 (m, 4H), 1.50 – 1.45 (m, 4H), 1.35 – 1.32 (m, 8H), 1.02 – 0.76 (m, 8H).

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Sentezlenmesi hedeflenen final ürünleri belirlenen süre içerisinde sentezlenemedi. Elektron donörü konumunda bulunan ve yapıların ana iskeletini oluşturan **tiyeno[3,2-b]tiyofen (14)** molekülü ve bu molekülün bir önceki basamağında sentezlenen **13** numaralı molekül, oda koşullarında oldukça kararsız ve bozunur durumdadır. Bu yapıların oda koşullarındaki davranışları hakkında literatürde bulunan yayınlarda da herhangi bir bilgi bulunmaması sentez aşamasının ilerlemesini oldukça zor hale getirmiştir. Aralık 2019 da ortaya çıkan CoViD-19 pandemisi ve buna bağlı süreçte gerçekleşen karantina dolayısıyla laboratuvarında 4 ay süresince çalışılamadı. 1 yıl öncesinde gerçekleşen ve sentezlerin gerçekleştirildiği okul olan Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesinin yeni kurulan Eskişehir Teknik Üniversitesine geçişi esnasında yaşanan 8 aylık süreçte, sentezlenmesi hedeflenen ürünler için başlangıç maddesi konumunda bulunan moleküllerin satın alınamaması veya gümrükte oluşan sorunlar, hedef moleküllerin sentezlenme sürecini doğrudan etkilemiş ve bu süre boyunca sentez yapılamamıştır. Sentezlenmesi hedeflenen final ürünleri için kullanılan diğer tüm ürünler sentezlenmiş ve deneysel kısımda gösterilmiştir. Bu sentezlenen ürünlerin bir kısmı literatürde bulunurken bir kısmı da yeni(novel) yapılardır.

Final ürünleri olan **ID-1** ve **ID-2** ürünleri ana iskeletinde bulunan **tiyeno[3,2-b]tiyofen** molekülü için en kısa sürede tekrar denemelere başlanılıp final ürününün sentezinin tamamlanması amaçlanmaktadır.

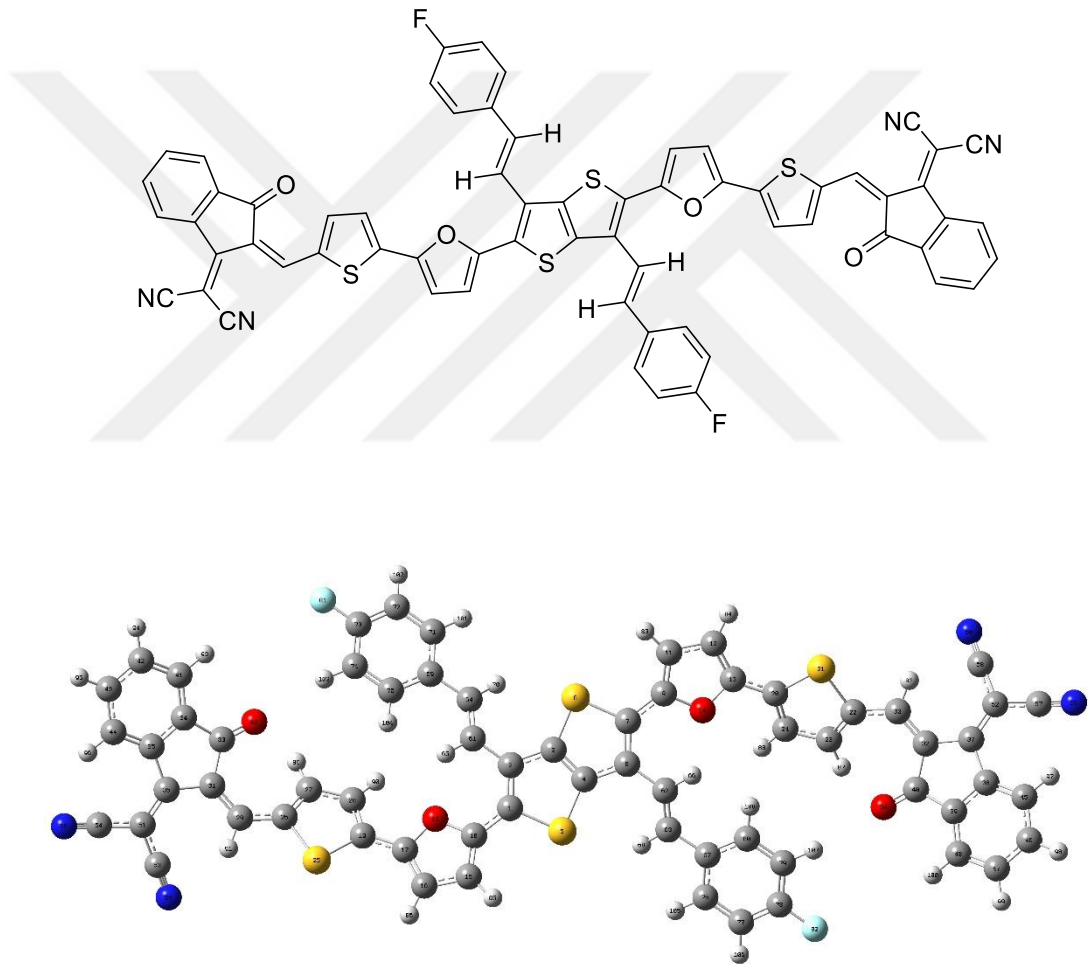
Teorik hesaplamalar Kubuntu 19.04 işletim sistemi kullanan Intel Core i7 Extreme 980x 3.33 GHz 6 çekirdek 12 izlek işlemci, 24GB (6x4GB) DDR3 1333 MHz RAM, 1366 soket Intel x58A çipset e sahip bilgisayar ile gerçekleştirilmiştir.

7.1 Teorik Sonuçlar

7.1.1 Geometri Hesaplama Sonuçları

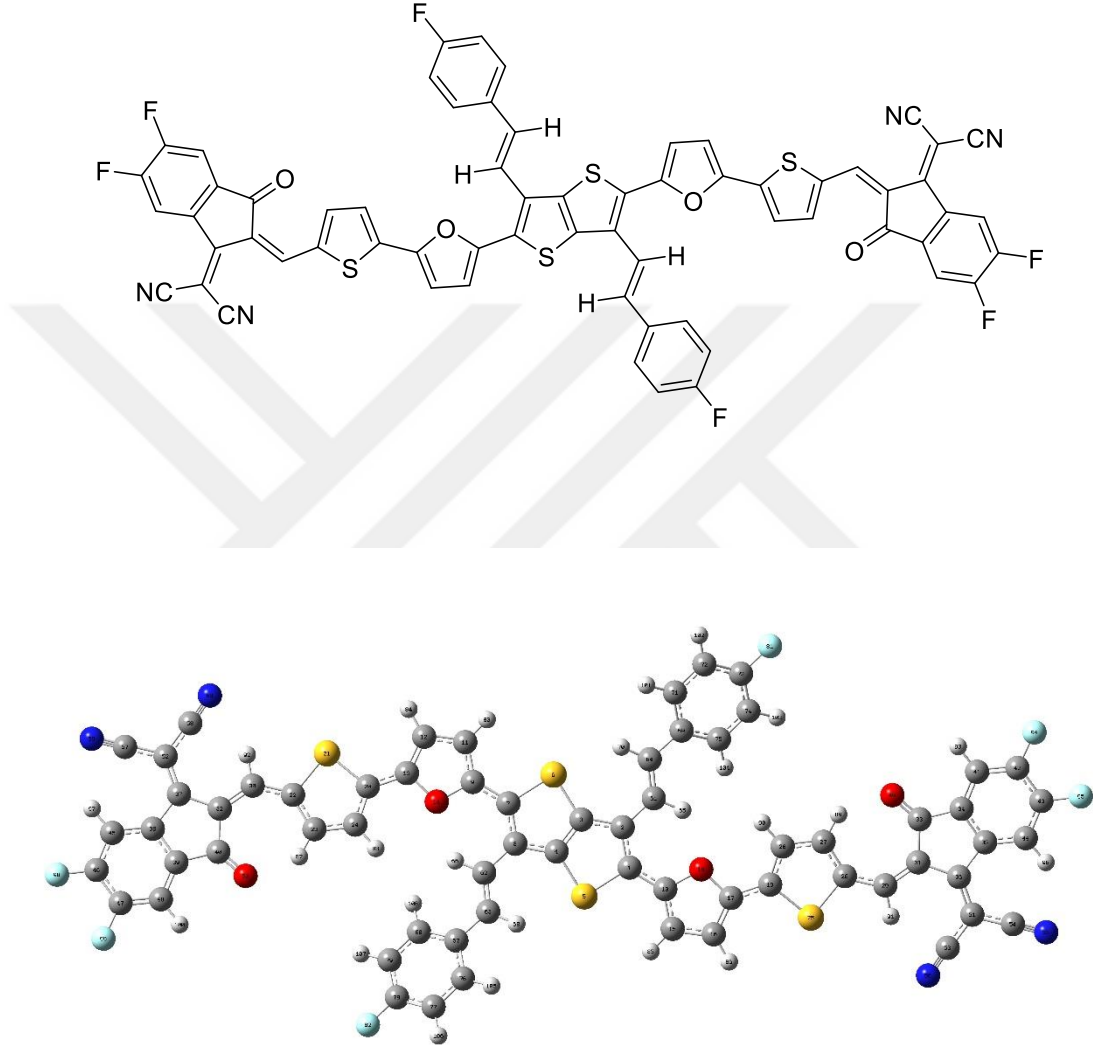
Geometri optimizasyonu DFT-B3LYP-6-31G parametrelerine göre yapıldı.

2,2'-((2Z,2'Z)-((((3,6-bis((E)-4-florostiril)tiyeno[3,2-b]tiyofen-2,5-diil)bis(furan-5,2-diil))bis(tiyofen-5,2-diil))bis(metanililiden))bis(3-oxo-2,3-dihidro-1H-inden-2,1-diiliden))dimalononitril (29) (ID-1)



Şekil 7.1. ID-1 molekülü 2D(üst) ve 3D(alt) gösterimi

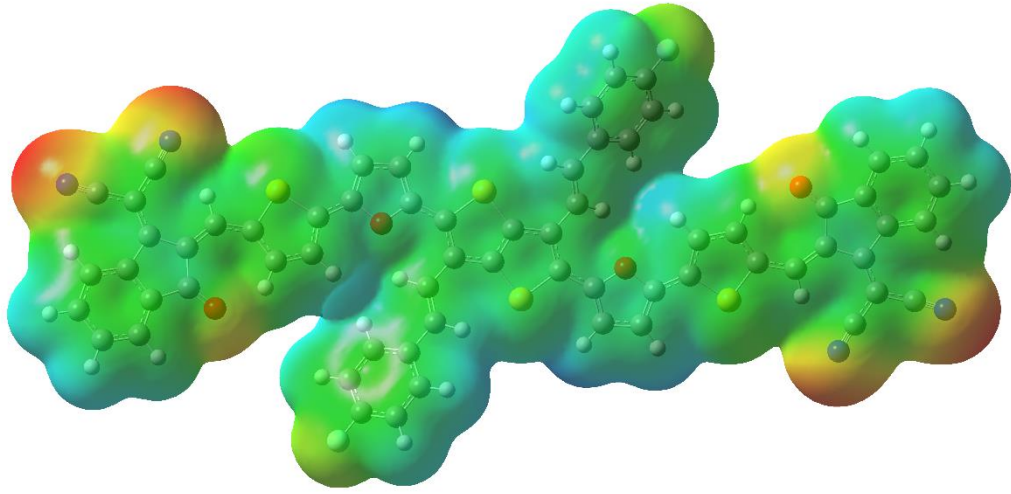
2,2'-((2Z,2'Z)-((((3,6-bis((E)-4-florostiril)tiyeno[3,2-b]tiyofen-2,5-diil)bis(furan-5,2-diil))bis(tiyofen-5,2-diil))bis(metanililiden))bis(5,6-difloro-3-oxo-2,3-dihidro-1H-inden-2,1-diiliden))dimalononitril (30) (ID-2)



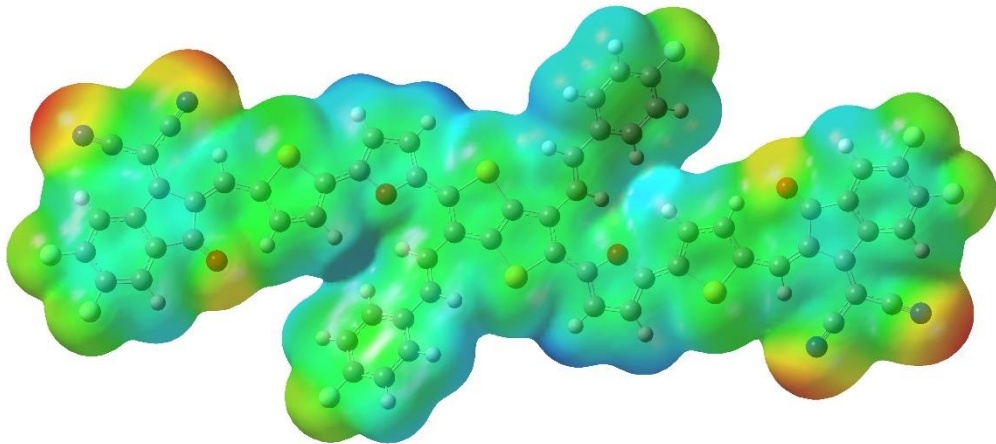
Şekil 7.1. ID-2 molekülü 2D(üst) ve 3D(alt) gösterimi

7.1.2 Uyarılmış Durum Hesaplama Sonuçları

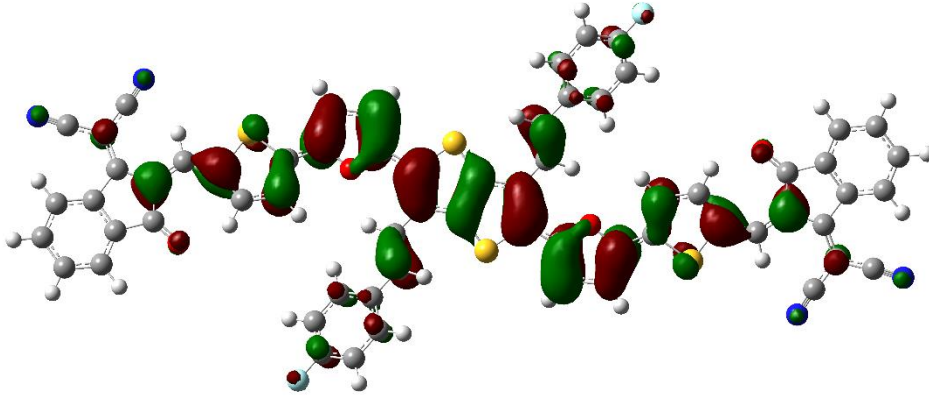
UV-Vis (Uyarılmış enerji hesaplamaları) teorik hesaplaması TDA (Tamm-Dancoff Approximation) yöntemi kullanılarak (TDA-B3LYP) yapıldı. Hesaplama sonucunda UV-Vis spektrumları, bandgap değerleri ve elektron yoğunluğu haritası oluşturuldu.



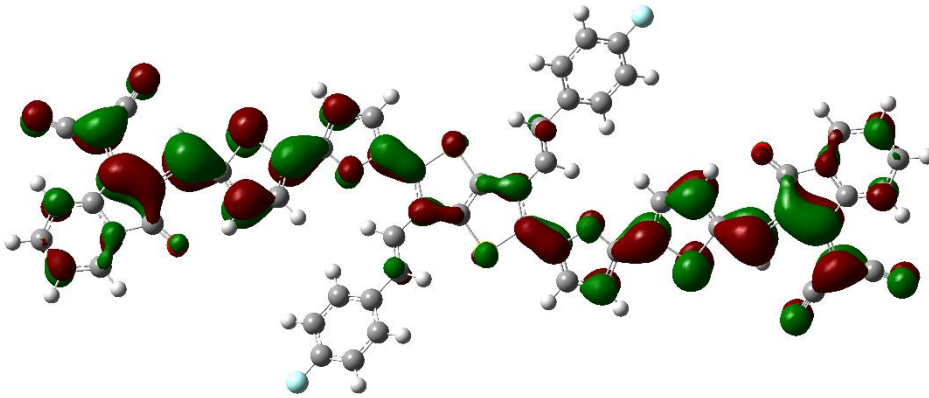
Şekil 7-1 ID-1 molekülü Elektron Yoğunluğu Haritası (ESP)



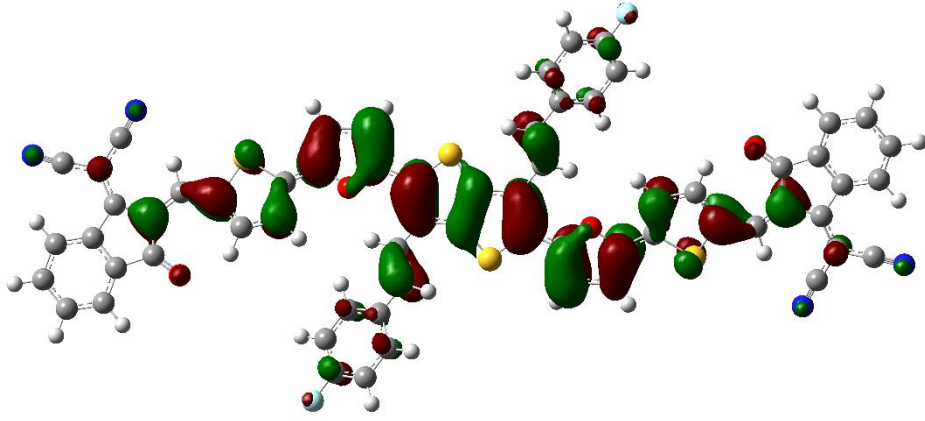
Şekil 7-2 ID-2 molekülü Elektron Yoğunluğu Haritası (ESP)



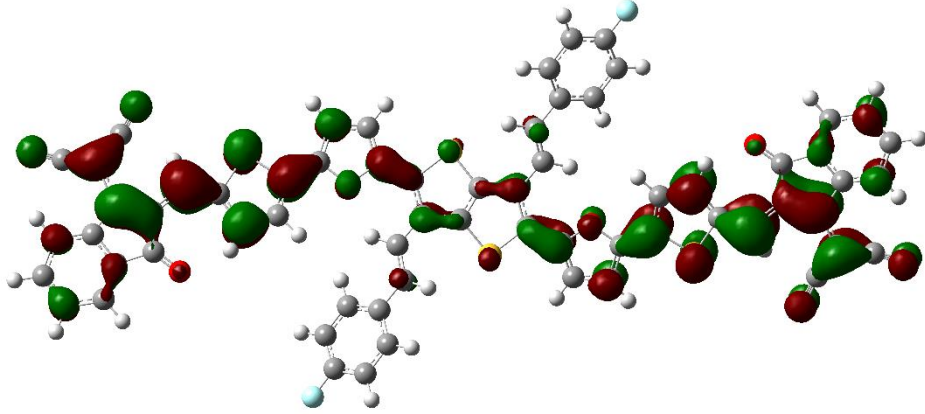
Şekil 7-3 ID-1 molekülü GAS fazı HOMO gösterimi



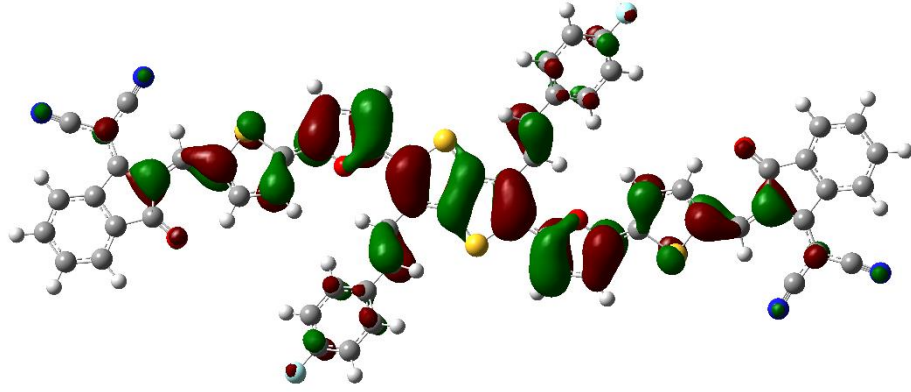
Şekil 7-4 ID-1 molekülü GAS fazı LUMO gösterimi



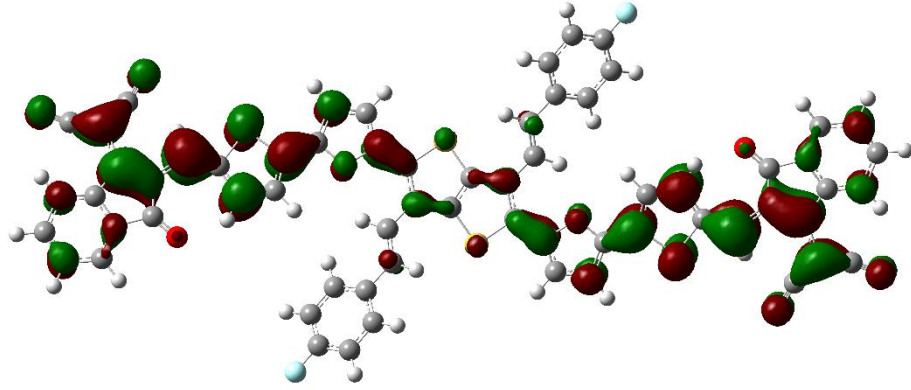
Şekil 7-5 ID-1 molekülü CHCl_3 fazı HOMO gösterimi



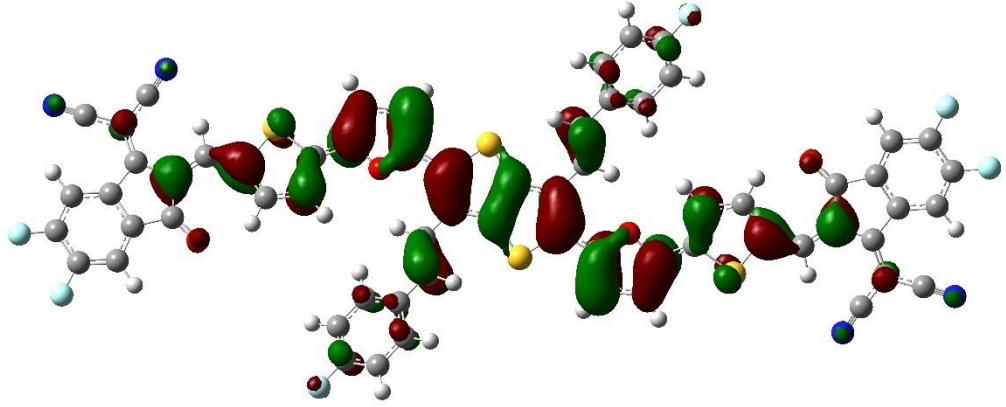
Şekil 7-6 ID-1 molekülü CHCl_3 fazı LUMO gösterimi



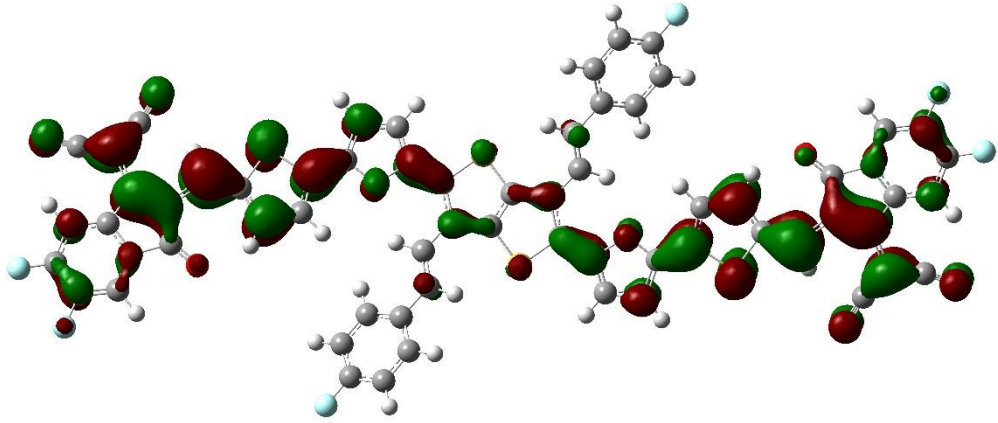
Şekil 7-7 ID-1 molekülü DMSO fazı HOMO gösterimi



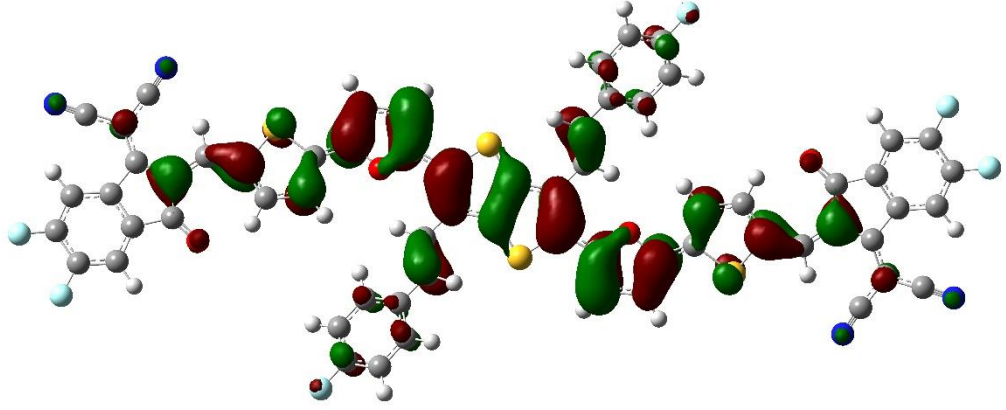
Şekil 7-8 ID-1 molekülü DMSO fazı LUMO gösterimi



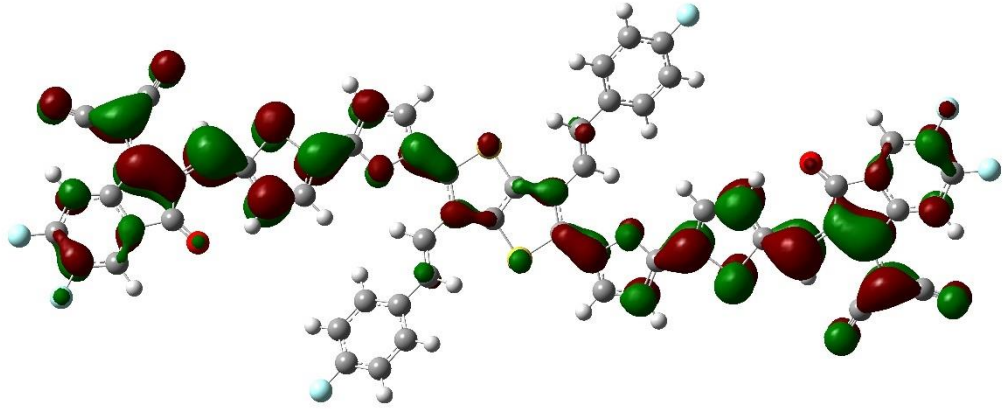
Şekil 7-9 ID-2 molekülü GAS fazı HOMO gösterimi



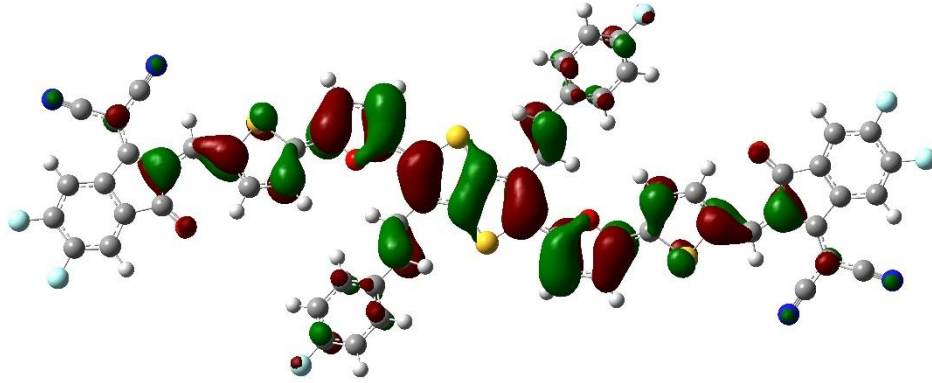
Şekil 7-10 ID-2 molekülü GAS fazı LUMO gösterimi



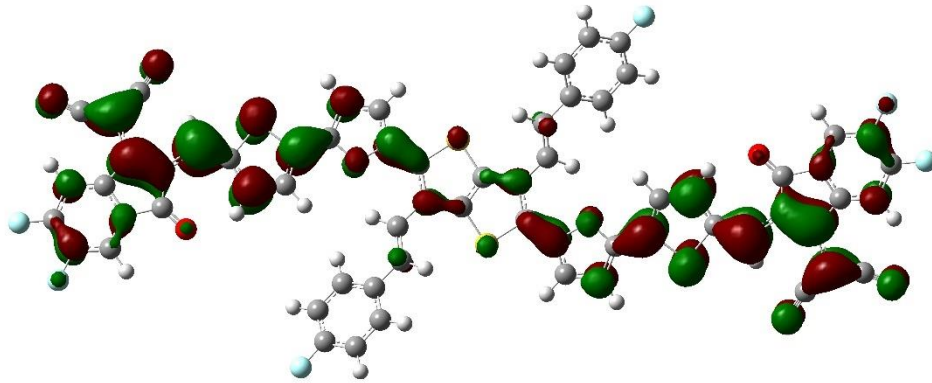
Şekil 7-11 ID-2 molekülü CHCl_3 fazı HOMO gösterimi



Şekil 7-12 ID-2 molekülü CHCl_3 fazı LUMO gösterimi



Şekil 7-13 ID-2 molekülü DMSO fazı HOMO gösterimi



Şekil 7-14 ID-2 molekülü DMSO fazı LUMO gösterimi

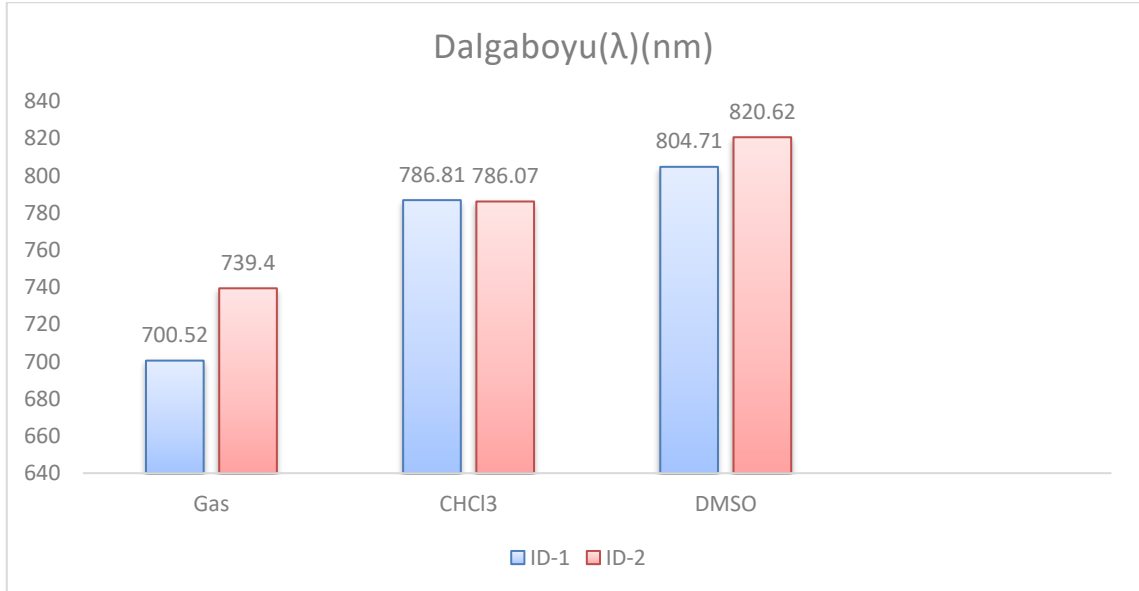
Sentezlenmesi amaçlanan **ID-1** ve **ID-2** moleküllerinin teorik hesaplamaları sonucunda bulunan band gap değerleri Tablo 1' de verilmiştir. Bulunan band gap değerlerine baktığımızda **ID-2** molekülünün DMSO çözücüsü içindeki band gap değerinin diğer değerlere oranla daha düşük olduğu görülmektedir (1.51 eV).

$E = \frac{hc}{\lambda}$ formülde ilgili yerlere bulunan değerleri yazdığımızda ortaya çıkan 820.62 nm değeri, yapının yakın IR bölgesine yakın absorpsiyon yaptığı görülebilir. Bu sonuç istenilen bir sonuçtur. Çünkü, literatürde son zamanlarda sentezlenen yüksek PCE değerine sahip fullerensiz organik solar hücre akseptör moleküllerinin bu bölgelerde absorpsiyon yaptığı

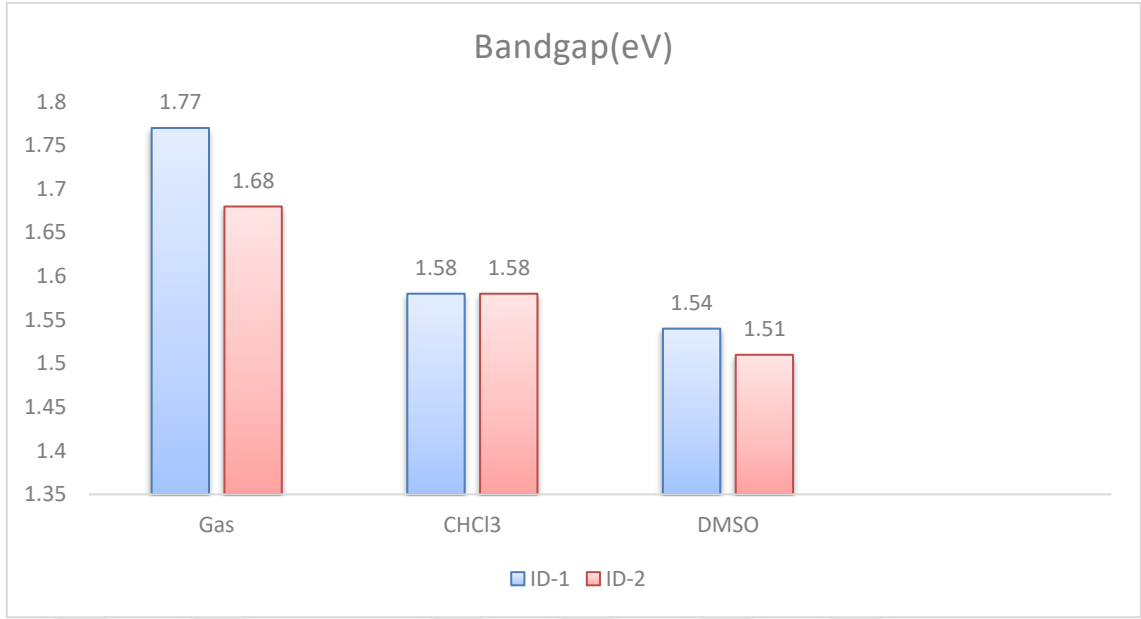
görülmektedir. Aynı zamanda solar spektrumun %52' lik kısmının IR bölgesinde geldiği bilindiği üzere ve genel organik solar hücre akseptörlerinin UV-Vis bölgesinde absorplama yapmasından dolayı IR bölgesinde absorplama yapan organik solar hücre akseptörü moleküllerine ihtiyaç vardır. Sentezlemeyi amaçladığımız moleküllerin teorik hesaplama sonucunda bulunan bandgap değerleri, yukarıda anlatılan sebeplerden dolayı yapının doğru tasarlandığını kanıtlar.

ID-1		ID-2	
GAS	Geçiş Değeri; 0.98597 $0.98597 \times 710.49 \text{ nm} = \mathbf{700.52 \text{ nm}}$ $1.24 \text{ eV} / 700.52 \text{ nm} = \mathbf{1.77 \text{ eV}}$	GAS	Geçiş Değeri; 0.99058 $0.99058 \times 746.43 \text{ nm} = \mathbf{739.40 \text{ nm}}$ $1.24 \text{ eV} / 739.40 \text{ nm} = \mathbf{1.68 \text{ eV}}$
CHCl₃	Geçiş Değeri; 0,97818 $0,97818 \times 804.36 \text{ nm} = \mathbf{786.81 \text{ nm}}$ $1.24 \text{ eV} / 786.81 \text{ nm} = \mathbf{1.58 \text{ eV}}$	CHCl₃	Geçiş Değeri; 0.97913 $0.97913 \times 802.83 \text{ nm} = \mathbf{786.07 \text{ nm}}$ $1.24 \text{ eV} / 786.07 \text{ nm} = \mathbf{1.58 \text{ eV}}$
DMSO	Geçiş Değeri; 0.98036 $0.98036 \times 820.83 \text{ nm} = \mathbf{804.71 \text{ nm}}$ $1.24 \text{ eV} / 804.71 \text{ nm} = \mathbf{1.54 \text{ eV}}$	DMSO	Geçiş Değeri; 0.98128 $0.98128 \times 836.27 \text{ nm} = \mathbf{820.62 \text{ nm}}$ $1.24 \text{ eV} / 820.62 \text{ nm} = \mathbf{1.51 \text{ eV}}$

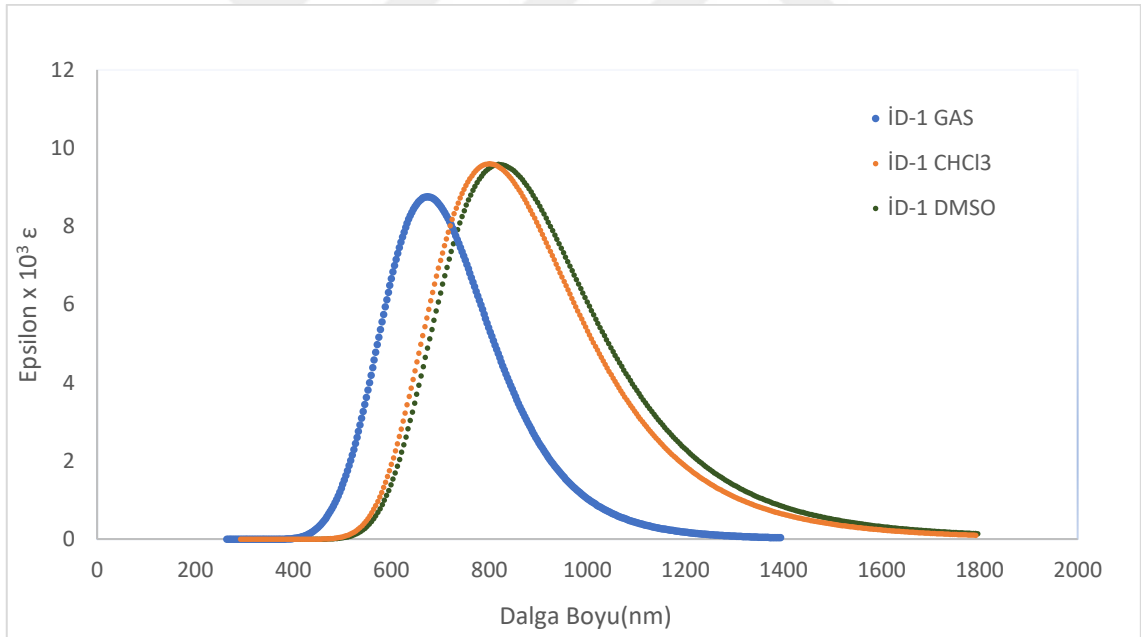
Tablo 1 Geçiş(transition) ve Bandgap Değerleri



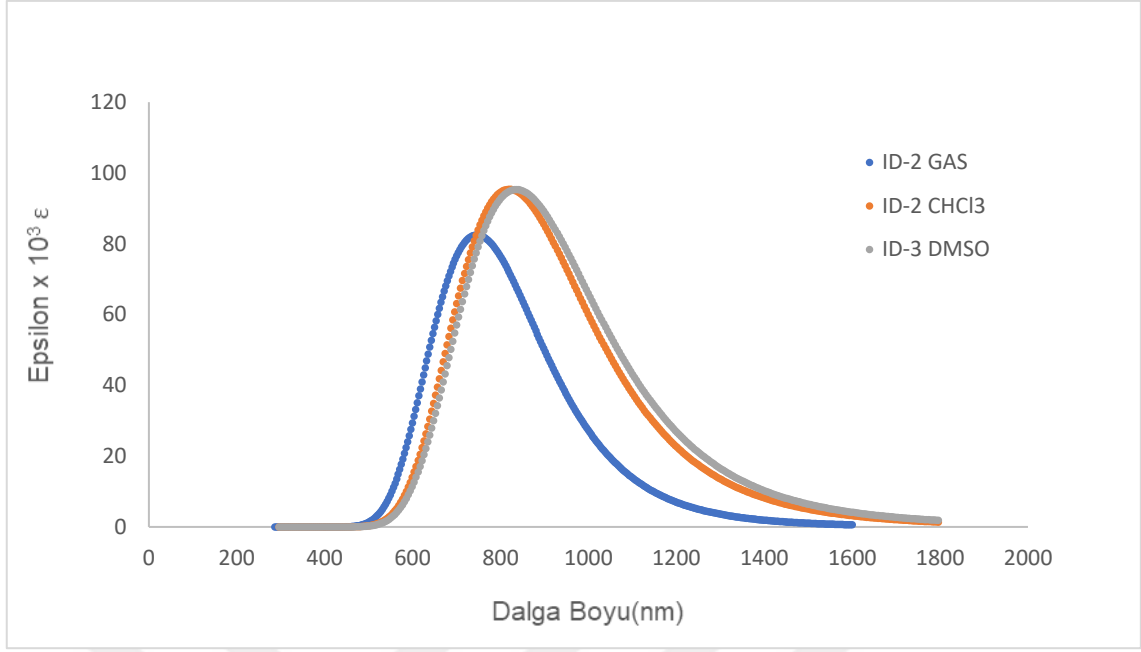
Şekil 7-15 ID-1 ve ID-2 molekülleri Bandgap-Dalgaboyu çevrim grafiği



Şekil 7-16 ID-1 ve ID-2 molekülleri Teorik Bandgap değerleri Grafiği



Şekil 7-17 ID-1 Teorik UV spektrumu



Şekil 7-18 ID-2 Teorik UV spektrumu

Elektron yoğunluğu haritasına baktığımızda (Şekil 7.1 ve 7.2) hem **ID-1** hem de **ID-2** moleküllerinin genel olarak yeşil renk ile gösterilen nötr bölgelere sahip olduğu, furan ve tiyofen moleküllerinin beta konumunda bulunan hidrojen atomlarının mavi yani elektrofilik ataklara karşı açık olduğu görülmektedir. İlerleyen çalışmalarda band gap değerini düşürmek için literatürde yapılan bazı çalışmalarda olduğu gibi, furan ve tiyofen moleküllerinin beta hidrojenleri yerine indüktif elektron iten gruplar (alkoksi veya alkil grupları) bağlanıp yapının band gap değeri daha da düşürülebilir. Yapıların bir diğer avantajı da budur. Yapıların her iki ucunda bulunan indanon molekül gruplarına bağlı olan siyano grupları indüktif ve mezomerik etki ile yapıdan elektron çekmesi sebebiyle siyano grubunun ucunda bulunan azot atomu kırmızı renkle gösterilip bu uçların nükleofilik saldırı yapabileceği sonucu çıkarılabilir. Ayrıca yapılarda bulunan flor atomlarının nötr (yeşil renk) olmasının sebebi, ana yapının hem mezomerik hemde indüktif olarak flor atomundan elektron çekerek florun üzerindeki elektron yoğunluğunu azaltmasıdır. Bundan dolayı yapılardaki flor atomları yeşil renkle gösterilmiştir.

ID-1 ve **ID-2** moleküllerinin ana iskeletini oluşturan **tiyeno[3,2-b]tiyofen (TT)** molekülü yapılarda elektronca zengin olan kükürt atomlarından dolayı elektron donörü göreviyle bulunmaktadır. Yapılan HOMO-LUMO teorik hesaplaması sonucunda ortaya çıkan HOMO-LUMO haritasına baktığımızda **TT** molekülünün en yüksek enerjili dolu orbitalin (HOMO) yoğun, en düşük enerjili boş orbitalin ise boş olduğu görülmektedir. HOMO haritasına baktığımızda **TT** molekülünde bulunan kükürt atomlarının üzerinde HOMO yoğunlaşmasının görmememizin sebebi ise yapının aromatik olmasından dolayıdır. HOMO haritası **TT** molekülünün elektron donörü olmasını teorik olarak açıklamaktadır. **TT** molekülüne bağlı olan furan ve tiyofen aromatik gruplarının da α konumlarının da HOMO yoğunluğuna sahip olduğu görülmektedir. Yapının konjügasyona sahip olmasından dolayı HOMO yoğunluğunun bu şekilde olması beklenmektedir.

Final moleküllerinin sonunda bulunan **IC** grupları ise yapıya akseptör göreviyle bağlanması düşünülmektedir. Literatüre baktığımızda bu grupların elektron yoksunu olması sebebiyle genel molekülün LUMO enerji seviyesini düşürmesi beklenmektedir.

Yukarıda sayılan sebeplerden dolayı final ürünlerinin A- π -D- π -A küçük molekül organik solar hücre sınıfına gireceği anlaşılmaktadır.

Final ürünü yapılarına baktığımızda yapılarda bulunan kükürt atomları molekülün band gap ve buna bağlı olarak konjügasyon boyunun arttırılıp azaltılmasına katkıda sağlayacağı çıkarımı yapılabilir. Kükürt atomlarının π elektronu kabul etme özelliği olması sebebiyle $p_{\pi}(C)-d_{\pi}(S)$ orbital örtüşmesine olanak sağlayarak yapıların ekstra kararlı ve düz olmasını sağlar. Ayrıca hem tiyofen' de hemde **TT** molekülünde bulunan kükürt atomlarının S-S etkileşimi sebebiyle ve buna bağlı olarak $\pi-\pi$ istiflenmesini sağlayarak molekülün daha iyi istiflenmesini sağlar ve bundan dolayı PCE veriminin artması sağlanmış olur. Yüksek istiflenme sebebiyle fiziksel olarak yapılacak olan solar hücrenin yük transfer mobilitesini arttırması ve bundan dolayı PCE veriminin artması beklenir.

Flor atomuna sahip organik solar hücrelerin birtakım avantajları olduğu bilinmektedir. Bunlardan bazıları, yüksek termal ve oksidatif dayanıklılık, bozunmaya karşı arttırılmış dayanıklılık, suya karşı yüksek hidrofil özelliği, yüksek yük yoğunluğudur. Bu özellikler flor atomundan kaynaklıdır. Flor atomu Pauling

elektronegativite ölçeğine göre en yüksek elektronegativiteye sahip atomdur. Aynı zamanda Van der Waals çapına baktığımızda 1.35 Å (angström) çapında olduğu ve en küçük elektron çekici atomdur (hidrojen atom çapı 1.2 Å). Aynı zamanda flor atomuna sahip yapılar molekül içi ve molekül dışı özelliğe sahiptir. F...H, F...S, C...F uzaktan etkileşimlerine sebebiyet vermesinden dolayı literatürdeki yapılarda sıklıkla flor atomuna sahip moleküller görmekteyiz. Bizde sentezlemeyi amaçladığımız molekülde flor atomlarını yukarıda sayılan sebeplerden dolayı yerleştirdik.

Ana iskelete bağlı olan furan ve tiyofen aromatik gruplarının yapıda π elektronlarının yolunu uzatarak uzun konjugasyon boyunu ve buna bağlı olarak düşük kısa devre akımı ve yüksek açık devre gerilimine sebebiyet vermesi istenmesi amacıyla yapıya yerleştirilmiştir. Yüksek konjugasyon boyu aynı zamanda absorpsiyon aralığını genişleterek organik solar hücre akseptörünün geniş bir aralıkta absorpsiyon yapmasını sağlar.

Final moleküllerinin spesifik olarak bu konformasyonda seçilmesinin sebebi ise şöyledir. Ana iskelete bağlı olan furan molekülünün oksijen atomu ile **TT** molekülünün beta konumundan bağlı olan metilen köprüsünde bulunan hidrojen atomunun uzaktan O...H, hidrojen bağı etkileşimi yapacağı düşünülmüştür ve bu sayede yapı daha düz bir geometriye sahip olacaktır. Aynı şekilde metilen köprüsünde bulunan hidrojen ile **TT** molekülünde bulunan kükürt atomu uzaktan S...H etkileşimi yaparak geometriyi düzleştireceği ve daha planar bir yapı oluşacağı düşünülmüştür. Yukarıda anlatılan etkileşimler molekülün simetrik yapıda olmasından dolayı molekülün her iki yanında da aynı etkiyi göstereceği sonucu çıkar. Final yapılarının akseptör kısımlarına bağlı olan metilen köprüsü üzerinde bulunan hidrojen atomu ile akseptör molekülü üzerinde bulunan siyano grubunun azot atomu da uzaktan N...H etkileşimi yapar ve molekülün her koordinatta düzlemselliği sağlanmış olur.

Yapıların sonunda bulunan ve end-capped (kapatıcı/sonlandırıcı) göreviyle, aynı zamanda band gap enerjisi seviyesini düşürmesi sebebiyle bağlı olan **IC** yapıları, tiyofen-2-karboksaldehit ile Knoevenagel reaksiyonu ile yapıya bağlanır. Bu deneyin yapılış aşaması deneysel kısmında yer almaktadır.

Yukarıda sayılan özelliklerinden dolayı **ID-1** ve **ID-2** molekülleri küçük molekül fulleren içermeyen solar hücre akseptörü sınıfında yer almaktadır.

KAYNAKÇA

- [1] M. Planck, “Distribution of energy in the normal spectrum,” *Verhandlungen der Dtsch. Phys. Gesellschaft*, vol. 2, pp. 237–245, 1900.
- [2] A. Einstein, “Generation and transformation of light,” *Ann. Phys.*, vol. 17, 1905.
- [3] C. W. Tang, “Two-layer organic photovoltaic cell,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 48, no. 2, pp. 183–185, Jan. 1986, doi: 10.1063/1.96937.
- [4] M. B. Salim, R. Nekovei, and R. Jeyakumar, “Organic tandem solar cells with 18.6% efficiency,” *Sol. Energy*, vol. 198, pp. 160–166, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.solener.2020.01.042.
- [5] B. Kan *et al.*, “A Series of Simple Oligomer-like Small Molecules Based on Oligothiophenes for Solution-Processed Solar Cells with High Efficiency,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 11, pp. 3886–3893, Mar. 2015, doi: 10.1021/jacs.5b00305.
- [6] D. Deng *et al.*, “Fluorination-enabled optimal morphology leads to over 11% efficiency for inverted small-molecule organic solar cells,” *Nat. Commun.*, vol. 7, no. 1, p. 13740, Dec. 2016, doi: 10.1038/ncomms13740.
- [7] J. Wan, X. Xu, G. Zhang, Y. Li, K. Feng, and Q. Peng, “Highly efficient halogen-free solvent processed small-molecule organic solar cells enabled by material design and device engineering,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 10, no. 8, pp. 1739–1745, 2017, doi: 10.1039/C7EE00805H.
- [8] Y. Liu *et al.*, “Solution-processed small-molecule solar cells: breaking the 10% power conversion efficiency,” *Sci. Rep.*, vol. 3, no. 1, p. 3356, Dec. 2013, doi: 10.1038/srep03356.
- [9] B. Qiu *et al.*, “All-Small-Molecule Nonfullerene Organic Solar Cells with High Fill Factor and High Efficiency over 10%,” *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 17, pp. 7543–7553, Sep. 2017, doi: 10.1021/acs.chemmater.7b02536.
- [10] Z. Ji, X. Xu, G. Zhang, Y. Li, and Q. Peng, “Synergistic effect of halogenation on

- molecular energy level and photovoltaic performance modulations of highly efficient small molecular materials,” *Nano Energy*, vol. 40, pp. 214–223, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.nanoen.2017.08.027.
- [11] P. M. Beaujuge and J. M. J. Fréchet, “Molecular Design and Ordering Effects in π -Functional Materials for Transistor and Solar Cell Applications,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 50, pp. 20009–20029, Dec. 2011, doi: 10.1021/ja2073643.
- [12] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, “Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions,” *Science (80-.)*, vol. 270, no. 5243, pp. 1789–1791, Dec. 1995, doi: 10.1126/science.270.5243.1789.
- [13] J. J. M. Halls *et al.*, “Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks,” *Nature*, vol. 376, no. 6540, pp. 498–500, Aug. 1995, doi: 10.1038/376498a0.
- [14] C. J. Brabec, “Organic photovoltaics: technology and market,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 83, no. 2–3, pp. 273–292, Jun. 2004, doi: 10.1016/j.solmat.2004.02.030.
- [15] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, and F. Wudl, “Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene,” *Science (80-.)*, vol. 258, no. 5087, pp. 1474–1476, Nov. 1992, doi: 10.1126/science.258.5087.1474.
- [16] Z. He, C. Zhong, S. Su, M. Xu, H. Wu, and Y. Cao, “Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure,” *Nat. Photonics*, vol. 6, no. 9, pp. 591–595, Sep. 2012, doi: 10.1038/nphoton.2012.190.
- [17] X. Guo *et al.*, “Polymer solar cells with enhanced fill factors,” *Nat. Photonics*, vol. 7, no. 10, pp. 825–833, Oct. 2013, doi: 10.1038/nphoton.2013.207.
- [18] J. Zhao *et al.*, “Efficient organic solar cells processed from hydrocarbon solvents,” *Nat. Energy*, vol. 1, no. 2, p. 15027, Feb. 2016, doi: 10.1038/nenergy.2015.27.
- [19] C.-Y. Li *et al.*, “An inverted polymer photovoltaic cell with increased air stability obtained by employing novel hole/electron collecting layers,” *J. Mater. Chem.*,

- vol. 19, no. 11, p. 1643, 2009, doi: 10.1039/b815523b.
- [20] F. A. Castro, P. Chabreck, R. Hany, and F. Nüesch, “Transparent, flexible and low-resistive precision fabric electrode for organic solar cells,” *Phys. status solidi - Rapid Res. Lett.*, pp. 278–280, Sep. 2009, doi: 10.1002/pssr.200903276.
 - [21] S.-I. Na, S.-S. Kim, J. Jo, and D.-Y. Kim, “Efficient and Flexible ITO-Free Organic Solar Cells Using Highly Conductive Polymer Anodes,” *Adv. Mater.*, vol. 20, no. 21, pp. 4061–4067, Nov. 2008, doi: 10.1002/adma.200800338.
 - [22] A. Du Pasquier, H. E. Unalan, A. Kanwal, S. Miller, and M. Chhowalla, “Conducting and transparent single-wall carbon nanotube electrodes for polymer-fullerene solar cells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 20, p. 203511, Nov. 2005, doi: 10.1063/1.2132065.
 - [23] S. Watcharotone *et al.*, “Graphene-silica composite thin films as transparent conductors,” *Nano Lett.*, vol. 7, no. 7, pp. 1888–1892, 2007, doi: 10.1021/nl070477+.
 - [24] K. S. Kim *et al.*, “Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes,” *Nature*, vol. 457, no. 7230, pp. 706–710, Feb. 2009, doi: 10.1038/nature07719.
 - [25] D. Christiansen and S. Mehraeen, “Impact of Active Layer Morphology, Density of States, Charge Carrier Concentration, and Local Charge Density Fluctuations on Bimolecular Recombination of Bulk Heterojunction Solar Cells: A Theoretical Perspective,” in *Solar Cells*, IntechOpen, 2020.
 - [26] L. Sims, H. J. Egelhaaf, J. A. Hauch, F. R. Kogler, and R. Steim, “Plastic solar cells,” *Compr. Renew. Energy*, vol. 1, no. 1, pp. 439–480, 2012, doi: 10.1016/B978-0-08-087872-0.00120-7.
 - [27] B. C. Thompson and J. M. J. Fréchet, “Polymer–Fullerene Composite Solar Cells,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 47, no. 1, pp. 58–77, Jan. 2008, doi: 10.1002/anie.200702506.
 - [28] K. M. Coakley and M. D. McGehee, “Conjugated Polymer Photovoltaic Cells,” *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 23, pp. 4533–4542, Nov. 2004, doi:

10.1021/cm049654n.

- [29] J. Hou, Z. Tan, Y. Yan, Y. He, C. Yang, and Y. Li, "Synthesis and Photovoltaic Properties of Two-Dimensional Conjugated Polythiophenes with Bi(thienylenevinylene) Side Chains," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 14, pp. 4911–4916, Apr. 2006, doi: 10.1021/ja060141m.
- [30] S. Günes, H. Neugebauer, and N. S. Sariciftci, "Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells," *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 4, pp. 1324–1338, Apr. 2007, doi: 10.1021/cr050149z.
- [31] C. J. Brabec *et al.*, "Tracing photoinduced electron transfer process in conjugated polymer/fullerene bulk heterojunctions in real time," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 340, no. 3–4, pp. 232–236, Jun. 2001, doi: 10.1016/S0009-2614(01)00431-6.
- [32] M. T. Rispens, A. Meetsma, R. Rittberger, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, and J. C. Hummelen, "Influence of the solvent on the crystal structure of PCBM and the efficiency of MDMO-PPV:PCBM 'plastic' solar cells," *Chem. Commun.*, no. 17, pp. 2116–2118, 2003, doi: 10.1039/B305988J.
- [33] M. M. Wienk *et al.*, "Efficient Methano[70]fullerene/MDMO-PPV Bulk Heterojunction Photovoltaic Cells," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 42, no. 29, pp. 3371–3375, Jul. 2003, doi: 10.1002/anie.200351647.
- [34] Y. Lin and X. Zhan, "Non-fullerene acceptors for organic photovoltaics: an emerging horizon," *Mater. Horizons*, vol. 1, no. 5, p. 470, Apr. 2014, doi: 10.1039/C4MH00042K.
- [35] S. Li, W. Liu, C.-Z. Li, M. Shi, and H. Chen, "Efficient Organic Solar Cells with Non-Fullerene Acceptors," *Small*, vol. 13, no. 37, p. 1701120, Oct. 2017, doi: 10.1002/sml.201701120.
- [36] W. Zhao *et al.*, "Molecular Optimization Enables over 13% Efficiency in Organic Solar Cells," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, no. 21, pp. 7148–7151, May 2017, doi: 10.1021/jacs.7b02677.
- [37] D. Meng *et al.*, "Three-Bladed Rylene Propellers with Three-Dimensional Network Assembly for Organic Electronics," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, no. 32,

- pp. 10184–10190, Aug. 2016, doi: 10.1021/jacs.6b04368.
- [38] N. Liang, W. Jiang, J. Hou, and Z. Wang, “New developments in non-fullerene small molecule acceptors for polymer solar cells,” *Mater. Chem. Front.*, vol. 1, no. 7, pp. 1291–1303, 2017, doi: 10.1039/C6QM00247A.
 - [39] G. Sauvé and R. Fernando, “Beyond Fullerenes: Designing Alternative Molecular Electron Acceptors for Solution-Processable Bulk Heterojunction Organic Photovoltaics,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, no. 18, pp. 3770–3780, Sep. 2015, doi: 10.1021/acs.jpcllett.5b01471.
 - [40] S. Dai *et al.*, “Fused Nonacyclic Electron Acceptors for Efficient Polymer Solar Cells,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, no. 3, pp. 1336–1343, Jan. 2017, doi: 10.1021/jacs.6b12755.
 - [41] F. Zhao *et al.*, “Single-Junction Binary-Blend Nonfullerene Polymer Solar Cells with 12.1% Efficiency,” *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 18, p. 1700144, May 2017, doi: 10.1002/adma.201700144.
 - [42] S. Li *et al.*, “Energy-Level Modulation of Small-Molecule Electron Acceptors to Achieve over 12% Efficiency in Polymer Solar Cells,” *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 42, pp. 9423–9429, Nov. 2016, doi: 10.1002/adma.201602776.
 - [43] H. Bin *et al.*, “11.4% Efficiency non-fullerene polymer solar cells with trialkylsilyl substituted 2D-conjugated polymer as donor,” *Nat. Commun.*, vol. 7, no. 1, p. 13651, Dec. 2016, doi: 10.1038/ncomms13651.
 - [44] B. Kan *et al.*, “Small-Molecule Acceptor Based on the Heptacyclic Benzodi(cyclopentadithiophene) Unit for Highly Efficient Nonfullerene Organic Solar Cells,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, no. 13, pp. 4929–4934, Apr. 2017, doi: 10.1021/jacs.7b01170.
 - [45] S. jie Xu *et al.*, “A Twisted Thieno[3,4- b]thiophene-Based Electron Acceptor Featuring a 14- π -Electron Indenoindene Core for High-Performance Organic Photovoltaics,” *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 43, p. 1704510, Nov. 2017, doi: 10.1002/adma.201704510.
 - [46] K. Vandewal, K. Tvingstedt, A. Gadisa, O. Inganäs, and J. V. Manca, “On the

- origin of the open-circuit voltage of polymer–fullerene solar cells,” *Nat. Mater.*, vol. 8, no. 11, pp. 904–909, Nov. 2009, doi: 10.1038/nmat2548.
- [47] Y. Lin *et al.*, “Mapping Polymer Donors toward High-Efficiency Fullerene Free Organic Solar Cells,” *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 3, p. 1604155, Jan. 2017, doi: 10.1002/adma.201604155.
- [48] H. Lin *et al.*, “High-Performance Non-Fullerene Polymer Solar Cells Based on a Pair of Donor-Acceptor Materials with Complementary Absorption Properties,” *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 45, pp. 7299–7304, Dec. 2015, doi: 10.1002/adma.201502775.
- [49] D. E. Markov, C. Tanase, P. W. M. Blom, and J. Wildeman, “Simultaneous enhancement of charge transport and exciton diffusion in poly(p-phenylene vinylene) derivatives,” *Phys. Rev. B*, vol. 72, no. 4, p. 045217, Jul. 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.72.045217.
- [50] J. J. M. Halls, K. Pichler, R. H. Friend, S. C. Moratti, and A. B. Holmes, “Exciton diffusion and dissociation in a poly(p -phenylenevinylene)/C 60 heterojunction photovoltaic cell,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, no. 22, pp. 3120–3122, May 1996, doi: 10.1063/1.115797.
- [51] J. J. M. Halls and R. H. Friend, “The photovoltaic effect in a poly(p-phenylenevinylene)/perylene heterojunction,” *Synth. Met.*, vol. 85, no. 1–3, pp. 1307–1308, Mar. 1997, doi: 10.1016/S0379-6779(97)80252-4.
- [52] D. E. Markov, E. Amsterdam, P. W. M. Blom, A. B. Sieval, and J. C. Hummelen, “Accurate Measurement of the Exciton Diffusion Length in a Conjugated Polymer Using a Heterostructure with a Side-Chain Cross-Linked Fullerene Layer,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 109, no. 24, pp. 5266–5274, Jun. 2005, doi: 10.1021/jp0509663.
- [53] P. Schilinsky, C. Waldauf, and C. J. Brabec, “Recombination and loss analysis in polythiophene based bulk heterojunction photodetectors,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, no. 20, pp. 3885–3887, Nov. 2002, doi: 10.1063/1.1521244.
- [54] J. Roncali, “Linear π -conjugated systems derivatized with C60-fullerene as molecular heterojunctions for organic photovoltaics,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 34, no.

- 6, p. 483, 2005, doi: 10.1039/b415941c.
- [55] R. A. Marsh, C. Groves, and N. C. Greenham, “A microscopic model for the behavior of nanostructured organic photovoltaic devices,” *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 8, p. 083509, Apr. 2007, doi: 10.1063/1.2718865.
- [56] S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- [57] I. D. Parker, “Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes,” *J. Appl. Phys.*, vol. 75, no. 3, pp. 1656–1666, Feb. 1994, doi: 10.1063/1.356350.
- [58] P. Mitrasinovic, “Electronic Processes at Organic/Metal Interfaces: Recent Progress and Pitfalls,” *Curr. Org. Chem.*, vol. 14, no. 2, pp. 198–211, Jan. 2010, doi: 10.2174/138527210790069857.
- [59] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, and K. Seki, “Energy level alignment and interfacial electronic structures at organic/metal and organic/organic interfaces,” *Adv. Mater.*, vol. 11, no. 8, pp. 605–625, 1999, doi: 10.1002/(SICI)1521-4095(199906)11:8<605::AID-ADMA605>3.0.CO;2-Q.
- [60] M. C. Scharber *et al.*, “Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells—Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency,” *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 6, pp. 789–794, Mar. 2006, doi: 10.1002/adma.200501717.
- [61] M. D. Perez, C. Borek, S. R. Forrest, and M. E. Thompson, “Molecular and Morphological Influences on the Open Circuit Voltages of Organic Photovoltaic Devices,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 26, pp. 9281–9286, Jul. 2009, doi: 10.1021/ja9007722.
- [62] D. Veldman, S. C. J. Meskers, and R. A. J. Janssen, “The Energy of Charge-Transfer States in Electron Donor–Acceptor Blends: Insight into the Energy Losses in Organic Solar Cells,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, no. 12, pp. 1939–1948, Jun. 2009, doi: 10.1002/adfm.200900090.
- [63] K. Vandewal *et al.*, “The Relation Between Open-Circuit Voltage and the Onset of Photocurrent Generation by Charge-Transfer Absorption in Polymer : Fullerene

- Bulk Heterojunction Solar Cells,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 18, no. 14, pp. 2064–2070, Jul. 2008, doi: 10.1002/adfm.200800056.
- [64] K. Tvingstedt, K. Vandewal, A. Gadisa, F. Zhang, J. Manca, and O. Inganäs, “Electroluminescence from Charge Transfer States in Polymer Solar Cells,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 33, pp. 11819–11824, Aug. 2009, doi: 10.1021/ja903100p.
- [65] E. T. Hoke *et al.*, “Recombination in Polymer:Fullerene Solar Cells with Open-Circuit Voltages Approaching and Exceeding 1.0 V,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 3, no. 2, pp. 220–230, Feb. 2013, doi: 10.1002/aenm.201200474.
- [66] T. M. Burke, S. Sweetnam, K. Vandewal, and M. D. McGehee, “Beyond Langevin recombination: How equilibrium between free carriers and charge transfer states determines the open-circuit voltage of organic solar Cells,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, no. 11, pp. 1–12, 2015, doi: 10.1002/aenm.201500123.
- [67] U. Würfel, D. Neher, A. Spies, and S. Albrecht, “Impact of charge transport on current–voltage characteristics and power-conversion efficiency of organic solar cells,” *Nat. Commun.*, vol. 6, no. 1, p. 6951, Nov. 2015, doi: 10.1038/ncomms7951.
- [68] F. Yang, C. Li, W. Lai, A. Zhang, H. Huang, and W. Li, “Halogenated conjugated molecules for ambipolar field-effect transistors and non-fullerene organic solar cells,” *Mater. Chem. Front.*, vol. 1, no. 7, pp. 1389–1395, 2017, doi: 10.1039/C7QM00025A.
- [69] A. Casey *et al.*, “Cyano substituted benzotriazole based polymers for use in organic solar cells,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 14, pp. 6465–6470, 2017, doi: 10.1039/C7TA00835J.
- [70] Y. Liang *et al.*, “Development of New Semiconducting Polymers for High Performance Solar Cells,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 1, pp. 56–57, Jan. 2009, doi: 10.1021/ja808373p.
- [71] H.-Y. Chen *et al.*, “Polymer solar cells with enhanced open-circuit voltage and efficiency,” *Nat. Photonics*, vol. 3, no. 11, pp. 649–653, Nov. 2009, doi: 10.1038/nphoton.2009.192.

- [72] D. Meng *et al.*, “High-Performance Solution-Processed Non-Fullerene Organic Solar Cells Based on Selenophene-Containing Perylene Bisimide Acceptor,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, no. 1, pp. 375–380, Jan. 2016, doi: 10.1021/jacs.5b11149.
- [73] Y. Li *et al.*, “A near-infrared non-fullerene electron acceptor for high performance polymer solar cells,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 10, no. 7, pp. 1610–1620, 2017, doi: 10.1039/C7EE00844A.
- [74] Y. Lin *et al.*, “High-Performance Electron Acceptor with Thienyl Side Chains for Organic Photovoltaics,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, no. 14, pp. 4955–4961, Apr. 2016, doi: 10.1021/jacs.6b02004.
- [75] P. Schilinsky, C. Waldauf, J. Hauch, and C. J. Brabec, “Simulation of light intensity dependent current characteristics of polymer solar cells,” *J. Appl. Phys.*, vol. 95, no. 5, pp. 2816–2819, Mar. 2004, doi: 10.1063/1.1646435.
- [76] M. M. Mandoc, L. J. A. Koster, and P. W. M. Blom, “Optimum charge carrier mobility in organic solar cells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 13, p. 133504, Mar. 2007, doi: 10.1063/1.2711534.
- [77] W. Shockley and H. J. Queisser, “Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells,” *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 3, pp. 510–519, Mar. 1961, doi: 10.1063/1.1736034.
- [78] M. C. Scharber and N. S. Sariciftci, “Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, no. 12, pp. 1929–1940, Dec. 2013, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2013.05.001.
- [79] N. Bansal *et al.*, “Influence of Crystallinity and Energetics on Charge Separation in Polymer–Inorganic Nanocomposite Films for Solar Cells,” *Sci. Rep.*, vol. 3, no. 1, p. 1531, Dec. 2013, doi: 10.1038/srep01531.
- [80] C. Deibel, T. Strobel, and V. Dyakonov, “Role of the Charge Transfer State in Organic Donor-Acceptor Solar Cells,” *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 37, pp. 4097–4111, Aug. 2010, doi: 10.1002/adma.201000376.
- [81] S. M. Menke, N. A. Ran, G. C. Bazan, and R. H. Friend, “Understanding Energy

- Loss in Organic Solar Cells: Toward a New Efficiency Regime,” *Joule*, vol. 2, no. 1, pp. 25–35, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.joule.2017.09.020.
- [82] J. T. Bloking *et al.*, “Comparing the Device Physics and Morphology of Polymer Solar Cells Employing Fullerenes and Non-Fullerene Acceptors,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, no. 12, p. 1301426, Aug. 2014, doi: 10.1002/aenm.201301426.
- [83] Z. Chen *et al.*, “Low Band-Gap Conjugated Polymers with Strong Interchain Aggregation and Very High Hole Mobility Towards Highly Efficient Thick-Film Polymer Solar Cells,” *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 16, pp. 2586–2591, Apr. 2014, doi: 10.1002/adma.201305092.
- [84] J. Liu *et al.*, “Fast charge separation in a non-fullerene organic solar cell with a small driving force,” *Nat. Energy*, vol. 1, no. 7, p. 16089, Jul. 2016, doi: 10.1038/nenergy.2016.89.
- [85] K. Kawashima, Y. Tamai, H. Ohkita, I. Osaka, and K. Takimiya, “High-efficiency polymer solar cells with small photon energy loss,” *Nat. Commun.*, vol. 6, no. 1, p. 10085, Dec. 2015, doi: 10.1038/ncomms10085.
- [86] P. K. Watkins, A. B. Walker, and G. L. B. Verschoor, “Dynamical Monte Carlo Modelling of Organic Solar Cells: The Dependence of Internal Quantum Efficiency on Morphology,” *Nano Lett.*, vol. 5, no. 9, pp. 1814–1818, Sep. 2005, doi: 10.1021/nl051098o.
- [87] A. Sharenko, D. Gehrig, F. Laquai, and T.-Q. Nguyen, “The Effect of Solvent Additive on the Charge Generation and Photovoltaic Performance of a Solution-Processed Small Molecule:Perylene Diimide Bulk Heterojunction Solar Cell,” *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 14, pp. 4109–4118, Jul. 2014, doi: 10.1021/cm5010483.
- [88] Z. He *et al.*, “Single-junction polymer solar cells with high efficiency and photovoltage,” *Nat. Photonics*, vol. 9, no. 3, pp. 174–179, Mar. 2015, doi: 10.1038/nphoton.2015.6.
- [89] W. C. Tsoi *et al.*, “Effect of Crystallization on the Electronic Energy Levels and Thin Film Morphology of P3HT:PCBM Blends,” *Macromolecules*, vol. 44, no. 8, pp. 2944–2952, Apr. 2011, doi: 10.1021/ma102841e.

- [90] Y. Zhou *et al.*, “A Non-Fullerene Small Molecule as Efficient Electron Acceptor in Organic Bulk Heterojunction Solar Cells,” *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 7, pp. 957–961, Feb. 2012, doi: 10.1002/adma.201103927.
- [91] T. V. Pho *et al.*, “Decacyclene Triimides: Paving the Road to Universal Non-Fullerene Acceptors for Organic Photovoltaics,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, no. 5, p. 1301007, Apr. 2014, doi: 10.1002/aenm.201301007.
- [92] Z. Xu *et al.*, “Vertical Phase Separation in Poly(3-hexylthiophene): Fullerene Derivative Blends and its Advantage for Inverted Structure Solar Cells,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, no. 8, pp. 1227–1234, Apr. 2009, doi: 10.1002/adfm.200801286.
- [93] B. Yang, Z. Xiao, and J. Huang, “Polymer aggregation correlated transition from Schottky-junction to bulk heterojunction organic solar cells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 14, p. 143304, Apr. 2014, doi: 10.1063/1.4871306.
- [94] J. Li and Q. Zhang, “Linearly Fused Azaacenes: Novel Approaches and New Applications Beyond Field-Effect Transistors (FETs),” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 51, pp. 28049–28062, Dec. 2015, doi: 10.1021/acsami.5b00113.
- [95] R. Po, C. Carbonera, A. Bernardi, and N. Camaioni, “The role of buffer layers in polymer solar cells,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 2, pp. 285–310, 2011, doi: 10.1039/C0EE00273A.
- [96] X. Ouyang, R. Peng, L. Ai, X. Zhang, and Z. Ge, “Efficient polymer solar cells employing a non-conjugated small-molecule electrolyte,” *Nat. Photonics*, vol. 9, no. 8, pp. 520–524, Aug. 2015, doi: 10.1038/nphoton.2015.126.
- [97] M. T. Dang, L. Hirsch, G. Wantz, and J. D. Wuest, “Controlling the Morphology and Performance of Bulk Heterojunctions in Solar Cells. Lessons Learned from the Benchmark Poly(3-hexylthiophene):[6,6]-Phenyl-C 61 -butyric Acid Methyl Ester System,” *Chem. Rev.*, vol. 113, no. 5, pp. 3734–3765, May 2013, doi: 10.1021/cr300005u.
- [98] Y. Liu *et al.*, “Aggregation and morphology control enables multiple cases of high-efficiency polymer solar cells,” *Nat. Commun.*, vol. 5, no. 1, p. 5293, Dec. 2014,

doi: 10.1038/ncomms6293.

- [99] F. Zhang *et al.*, “Influence of PC60BM or PC70BM as electron acceptor on the performance of polymer solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 97, pp. 71–77, Feb. 2012, doi: 10.1016/j.solmat.2011.09.006.
- [100] Y.-J. Cheng, C.-H. Hsieh, Y. He, C.-S. Hsu, and Y. Li, “Combination of Indene-C 60 Bis-Adduct and Cross-Linked Fullerene Interlayer Leading to Highly Efficient Inverted Polymer Solar Cells,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 49, pp. 17381–17383, Dec. 2010, doi: 10.1021/ja108259n.
- [101] Y. He and Y. Li, “Fullerene derivative acceptors for high performance polymer solar cells,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 6, pp. 1970–1983, 2011, doi: 10.1039/C0CP01178A.
- [102] S. Savagatrup *et al.*, “Mechanical degradation and stability of organic solar cells: molecular and microstructural determinants,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 1, pp. 55–80, 2015, doi: 10.1039/C4EE02657H.
- [103] D. Rodriguez *et al.*, “Mechanical Properties of Solution-Processed Small-Molecule Semiconductor Films,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 18, pp. 11649–11657, May 2016, doi: 10.1021/acsami.6b02603.
- [104] E. Polydorou *et al.*, “Solution-processed nanostructured zinc oxide cathode interfacial layers for efficient inverted organic photovoltaics,” *Microelectron. Eng.*, vol. 119, pp. 100–104, May 2014, doi: 10.1016/j.mee.2014.03.006.
- [105] M. Vogel, S. Doka, C. Breyer, M. C. Lux-Steiner, and K. Fostiropoulos, “On the function of a bathocuproine buffer layer in organic photovoltaic cells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 16, p. 163501, Oct. 2006, doi: 10.1063/1.2362624.
- [106] R. Steim, S. A. Choulis, P. Schilinsky, and C. J. Brabec, “Interface modification for highly efficient organic photovoltaics,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 9, p. 093303, Mar. 2008, doi: 10.1063/1.2885724.
- [107] N. Wang, J. Yu, Y. Zang, J. Huang, and Y. Jiang, “Effect of buffer layers on the performance of organic photovoltaic cells based on copper phthalocyanine and C60,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, no. 2, pp. 263–266, Feb. 2010, doi:

10.1016/j.solmat.2009.09.012.

- [108] K. Sun *et al.*, “Review on application of PEDOTs and PEDOT:PSS in energy conversion and storage devices,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 26, no. 7, pp. 4438–4462, Jul. 2015, doi: 10.1007/s10854-015-2895-5.
- [109] M. P. de Jong, L. J. van IJzendoorn, and M. J. A. de Voigt, “Stability of the interface between indium-tin-oxide and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) in polymer light-emitting diodes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, no. 14, pp. 2255–2257, Oct. 2000, doi: 10.1063/1.1315344.
- [110] K. X. Steirer *et al.*, “Solution deposited NiO thin-films as hole transport layers in organic photovoltaics,” *Org. Electron.*, vol. 11, no. 8, pp. 1414–1418, Aug. 2010, doi: 10.1016/j.orgel.2010.05.008.
- [111] W.-T. Chiang, S.-H. Su, Y.-F. Lin, and M. Yokoyama, “Increasing the Fill Factor and Power Conversion Efficiency of Polymer Photovoltaic Cell Using V₂O₅/CuPc as a Buffer Layer,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 49, no. 4, p. 04DK14, Apr. 2010, doi: 10.1143/JJAP.49.04DK14.
- [112] I. Hancox *et al.*, “Increased efficiency of small molecule photovoltaic cells by insertion of a MoO₃ hole-extracting layer,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 3, no. 1, pp. 107–110, 2010, doi: 10.1039/B915764F.
- [113] Y. Liang *et al.*, “Highly Efficient Solar Cell Polymers Developed via Fine-Tuning of Structural and Electronic Properties,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 22, pp. 7792–7799, Jun. 2009, doi: 10.1021/ja901545q.
- [114] S. Das *et al.*, “Correlating high power conversion efficiency of PTB7:PC 71 BM inverted organic solar cells with nanoscale structures,” *Nanoscale*, vol. 7, no. 38, pp. 15576–15583, 2015, doi: 10.1039/C5NR03332B.
- [115] L. Lu and L. Yu, “Understanding Low Bandgap Polymer PTB7 and Optimizing Polymer Solar Cells Based on It,” *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 26, pp. 4413–4430, Jul. 2014, doi: 10.1002/adma.201400384.
- [116] Y. Liang *et al.*, “For the Bright Future-Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells

- with Power Conversion Efficiency of 7.4%,” *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 20, pp. E135–E138, May 2010, doi: 10.1002/adma.200903528.
- [117] S.-H. Liao, H.-J. Jhuo, Y.-S. Cheng, and S.-A. Chen, “Fullerene Derivative-Doped Zinc Oxide Nanofilm as the Cathode of Inverted Polymer Solar Cells with Low-Bandgap Polymer (PTB7-Th) for High Performance,” *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 34, pp. 4766–4771, Sep. 2013, doi: 10.1002/adma.201301476.
- [118] H. Zhou *et al.*, “Polymer Homo-Tandem Solar Cells with Best Efficiency of 11.3%,” *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 10, pp. 1767–1773, Mar. 2015, doi: 10.1002/adma.201404220.
- [119] J. Roncali, P. Leriche, and P. Blanchard, “Molecular Materials for Organic Photovoltaics: Small is Beautiful,” *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 23, pp. 3821–3838, Jun. 2014, doi: 10.1002/adma.201305999.
- [120] P.-A. Bouit *et al.*, “Efficient Light Harvesters Based on the 10-(1,3-Dithiol-2-ylidene)anthracene Core,” *Org. Lett.*, vol. 15, no. 16, pp. 4166–4169, Aug. 2013, doi: 10.1021/ol401841u.
- [121] P.-A. Bouit *et al.*, “A ‘Cyanine–Cyanine’ Salt Exhibiting Photovoltaic Properties,” *Org. Lett.*, vol. 11, no. 21, pp. 4806–4809, Nov. 2009, doi: 10.1021/ol901764t.
- [122] Z. Li *et al.*, “Solution Processable Rhodanine-Based Small Molecule Organic Photovoltaic Cells with a Power Conversion Efficiency of 6.1%,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 2, no. 1, pp. 74–77, Jan. 2012, doi: 10.1002/aenm.201100572.
- [123] H. Wei *et al.*, “A Solution-Processable Molecule using Thieno[3,2- b]thiophene as Building Block for Efficient Organic Solar Cells,” *Chem. - An Asian J.*, vol. 10, no. 8, pp. 1791–1798, Aug. 2015, doi: 10.1002/asia.201500476.
- [124] T. Wang *et al.*, “Influence of a π -bridge dependent molecular configuration on the optical and electrical characteristics of organic solar cells,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 22, pp. 8784–8792, 2016, doi: 10.1039/C6TA02977A.
- [125] W. Ni *et al.*, “Fullerene-free small molecule organic solar cells with a high open circuit voltage of 1.15 V,” *Chem. Commun.*, vol. 52, no. 3, pp. 465–468, 2016, doi: 10.1039/C5CC07973J.

- [126] J. Zhang *et al.*, “Impact of the alkyl side chain position on the photovoltaic properties of solution-processable organic molecule donor materials,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 30, pp. 11747–11753, 2016, doi: 10.1039/C6TA03695C.
- [127] W. Zhang *et al.*, “Indacenodithiophene Semiconducting Polymers for High-Performance, Air-Stable Transistors,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 33, pp. 11437–11439, Aug. 2010, doi: 10.1021/ja1049324.
- [128] X. Guo, M. Zhang, L. Huo, F. Xu, Y. Wu, and J. Hou, “Design, synthesis and photovoltaic properties of a new D– π –A polymer with extended π -bridge units,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 39, p. 21024, 2012, doi: 10.1039/c2jm32931j.
- [129] X. Wang *et al.*, “Effects of π -Conjugated Bridges on Photovoltaic Properties of Donor- π -Acceptor Conjugated Copolymers,” *Macromolecules*, vol. 45, no. 3, pp. 1208–1216, Feb. 2012, doi: 10.1021/ma202656b.
- [130] K. Jiang *et al.*, “Alkyl Chain Tuning of Small Molecule Acceptors for Efficient Organic Solar Cells,” *Joule*, vol. 3, no. 12, pp. 3020–3033, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.joule.2019.09.010.
- [131] S. Liu *et al.*, “High-efficiency organic solar cells with low non-radiative recombination loss and low energetic disorder,” *Nat. Photonics*, vol. 14, no. 5, pp. 300–305, May 2020, doi: 10.1038/s41566-019-0573-5.
- [132] V. P. Litvinov and Y. L. Gol'dfarb, “The Chemistry of Thienothiophenes and Related Systems.”
- [133] J. D. Prugh *et al.*, “New isomeric classes of topically active ocular hypotensive carbonic anhydrase inhibitors: 5-substituted thieno[2,3-*b*]thiophene-2-sulfonamides and 5-substituted thieno[3,2-*b*]thiophene-2-sulfonamides,” *J. Med. Chem.*, vol. 34, no. 6, pp. 1805–1818, Jun. 1991, doi: 10.1021/jm00110a008.
- [134] P. Leriche *et al.*, “Linearly extended tetrathiafulvalene analogues with fused thiophene units as π -conjugated spacers,” *J. Mater. Chem.*, vol. 13, no. 6, pp. 1324–1332, 2003, doi: 10.1039/B301149F.
- [135] J. T. Henssler and A. J. Matzger, “Facile and Scalable Synthesis of the Fused-Ring Heterocycles Thieno[3,2-*b*]thiophene and Thieno[3,2-*b*]furan,” *Org. Lett.*, vol.

11, no. 14, pp. 3144–3147, Jul. 2009, doi: 10.1021/ol9010745.

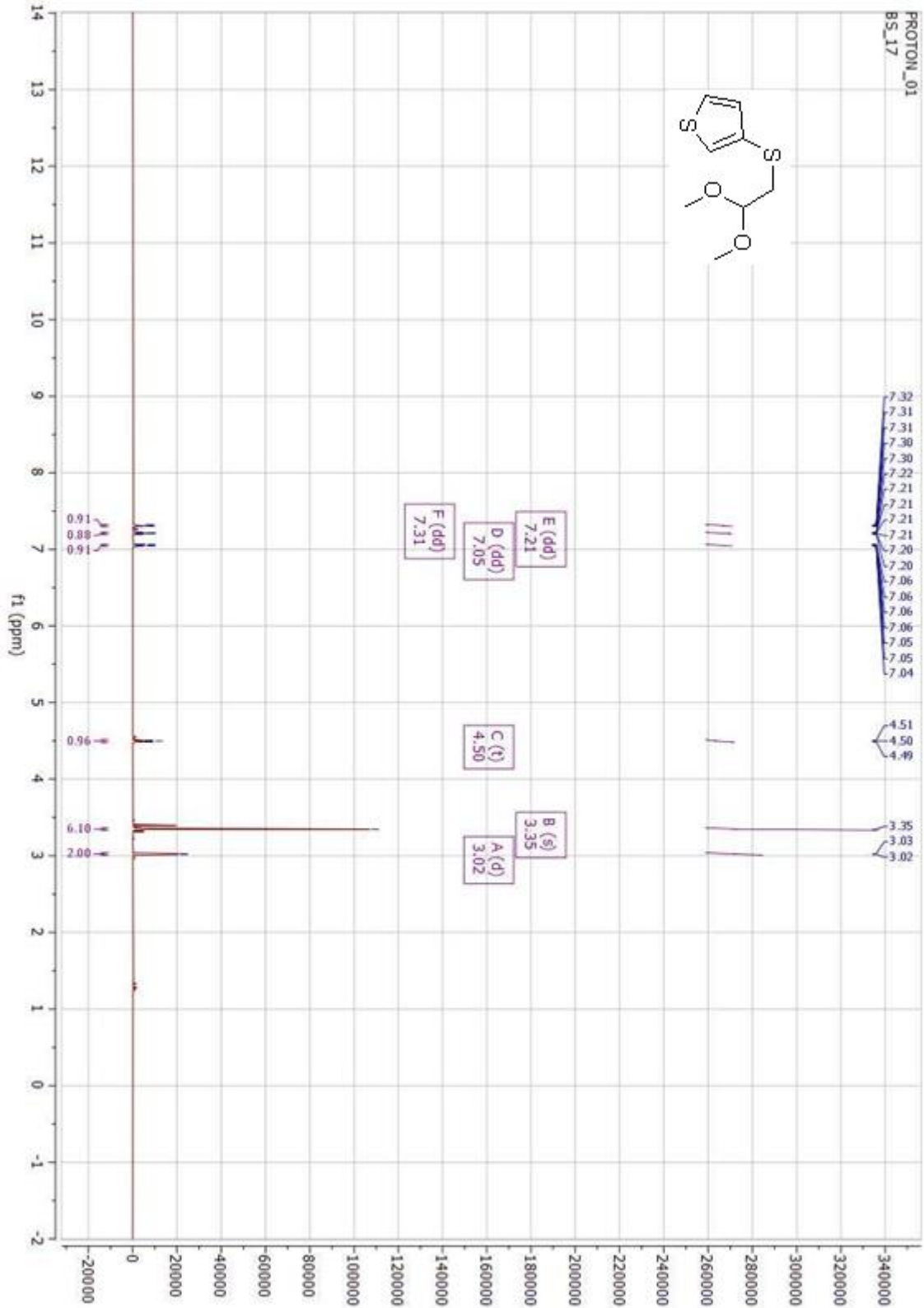
[136] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous Electron Gas,” *Phys. Rev.*, vol. 136, no. 3B, pp. B864–B871, Nov. 1964, doi: 10.1103/PhysRev.136.B864.

[137] D. Young and Young, David, *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems*. 2001.

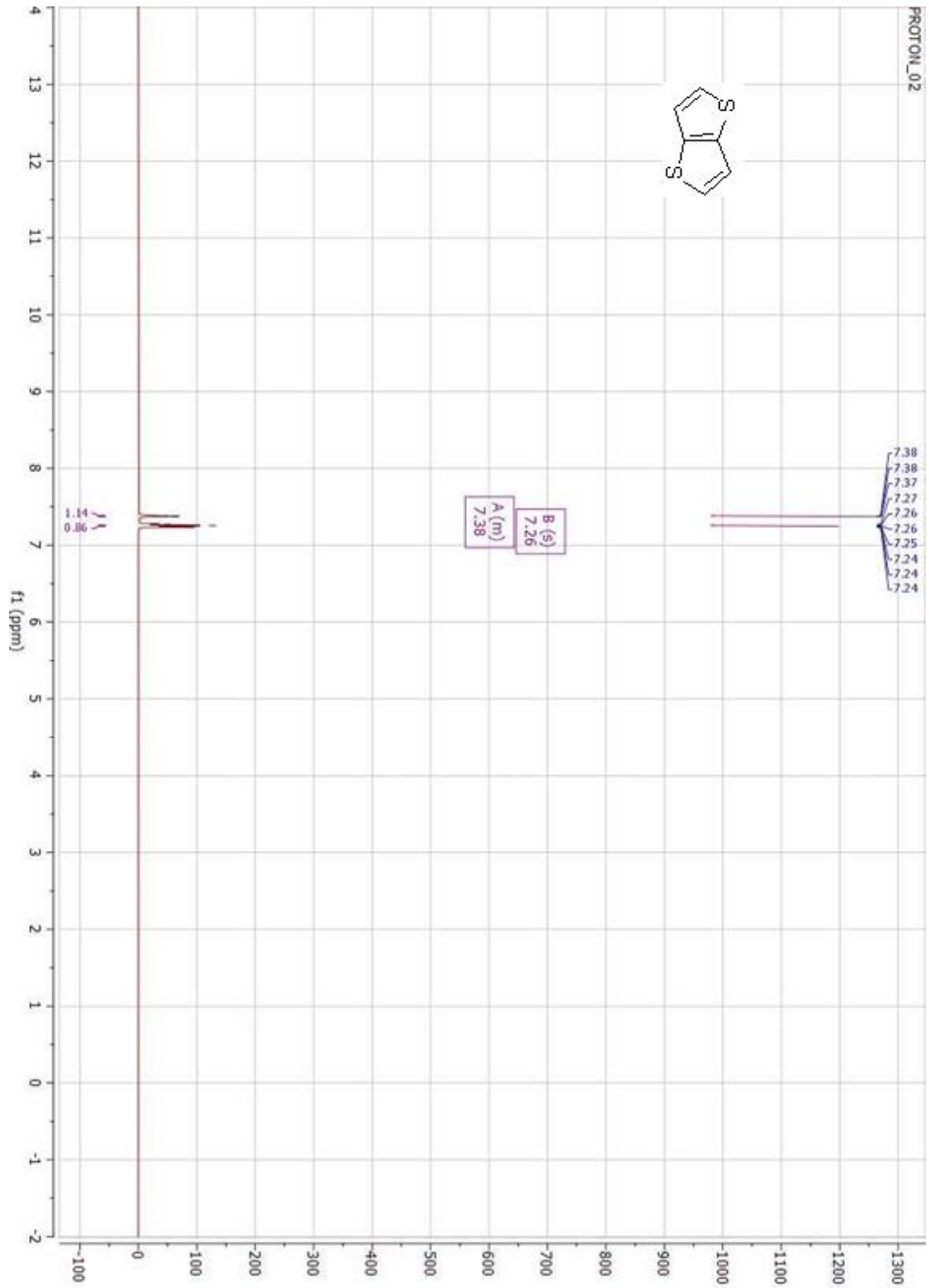


EKLER

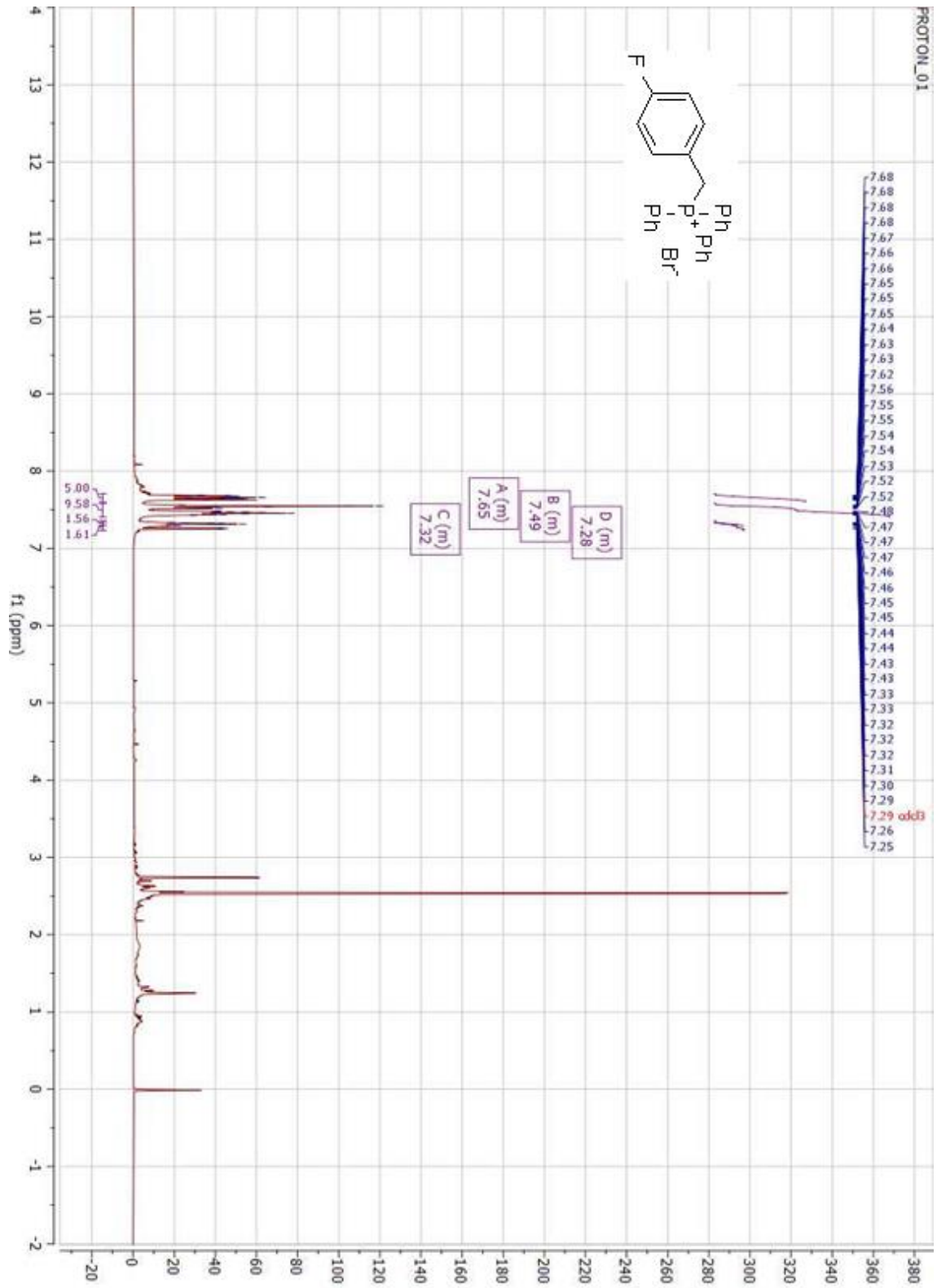
EK-1 13 numaralı yapının ^1H NMR spektrumu



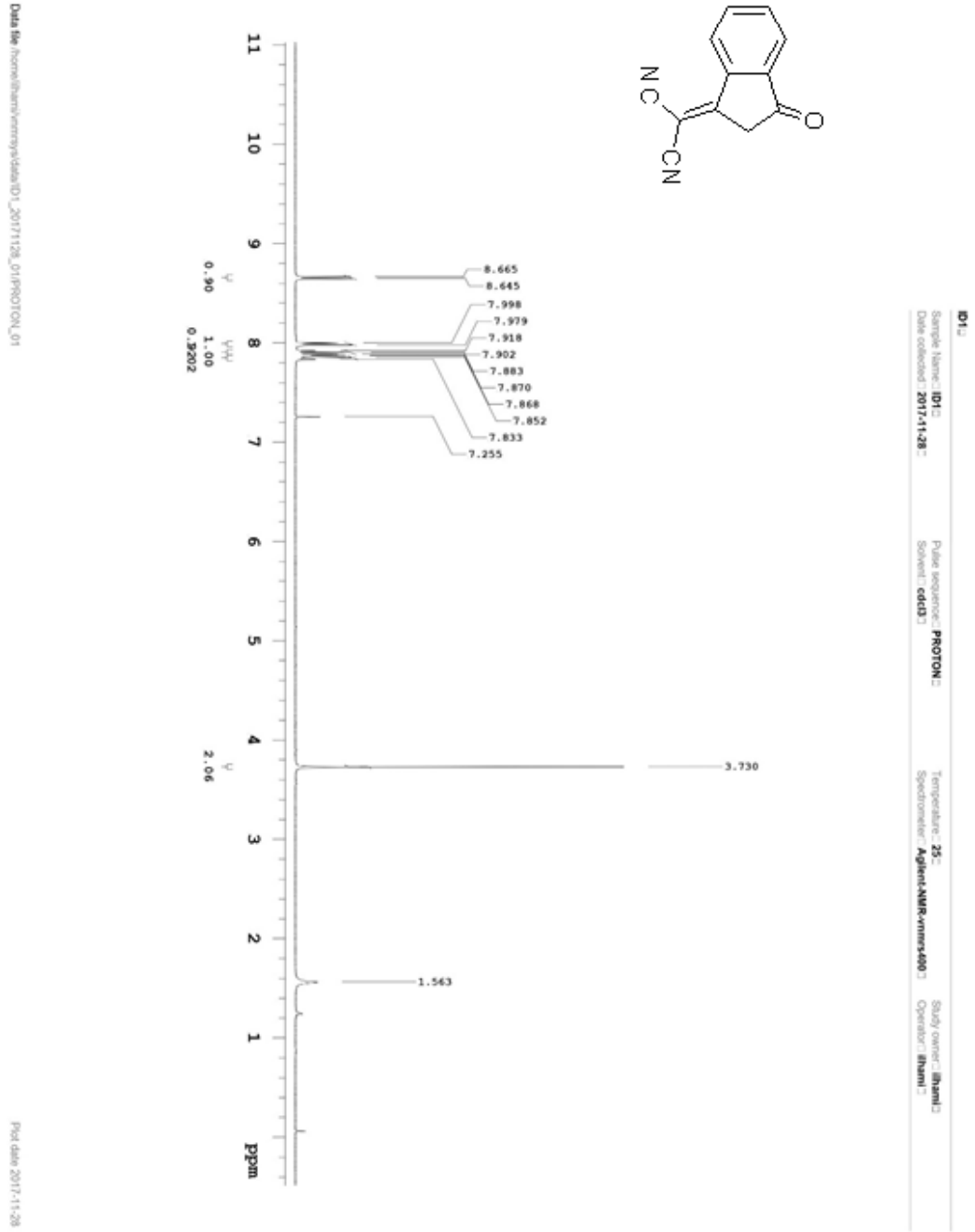
EK-2 14 numaralı yapının ^1H NMR spektrumu



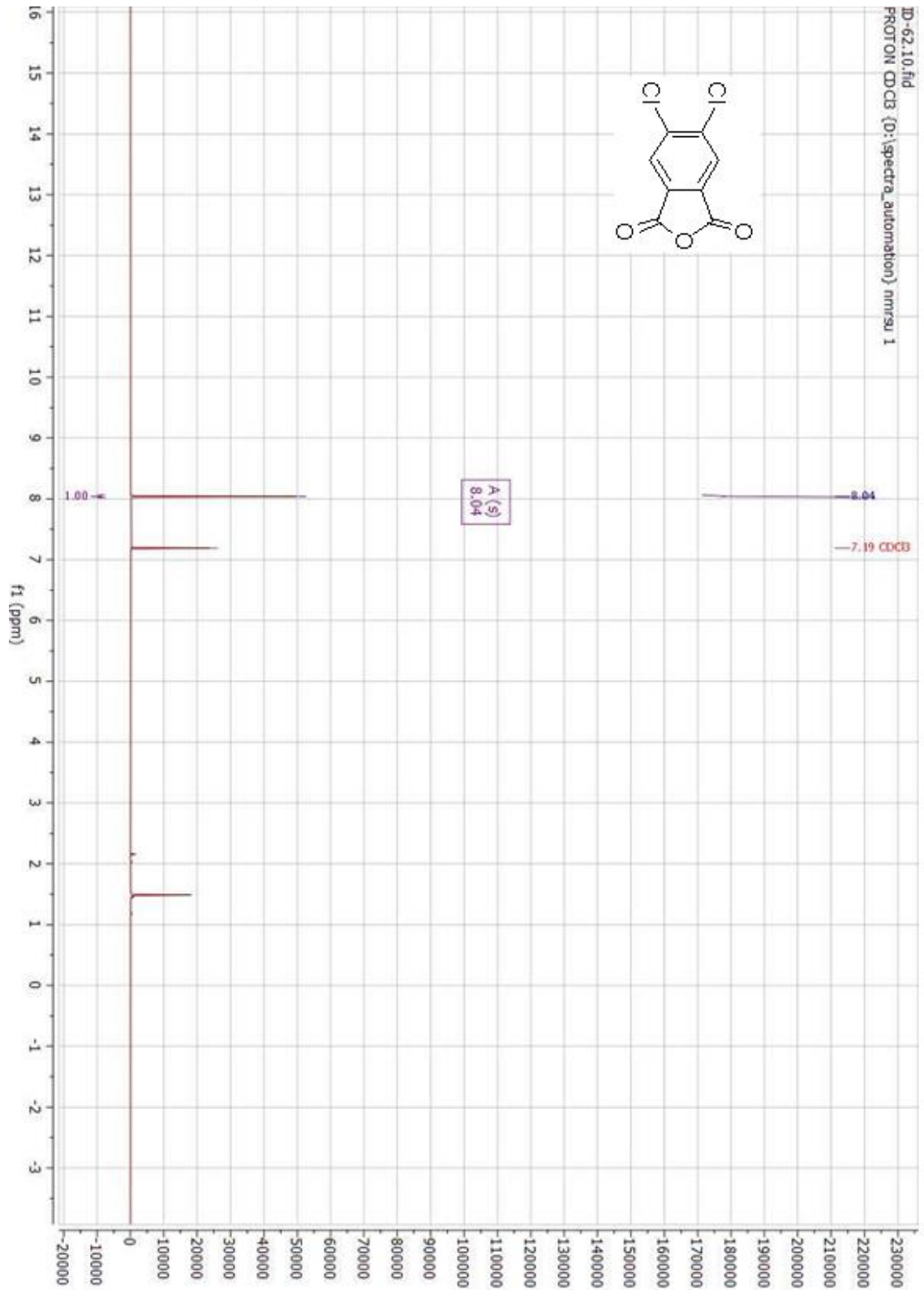
EK-3 15 numaralı yapının ^1H NMR spektrumu



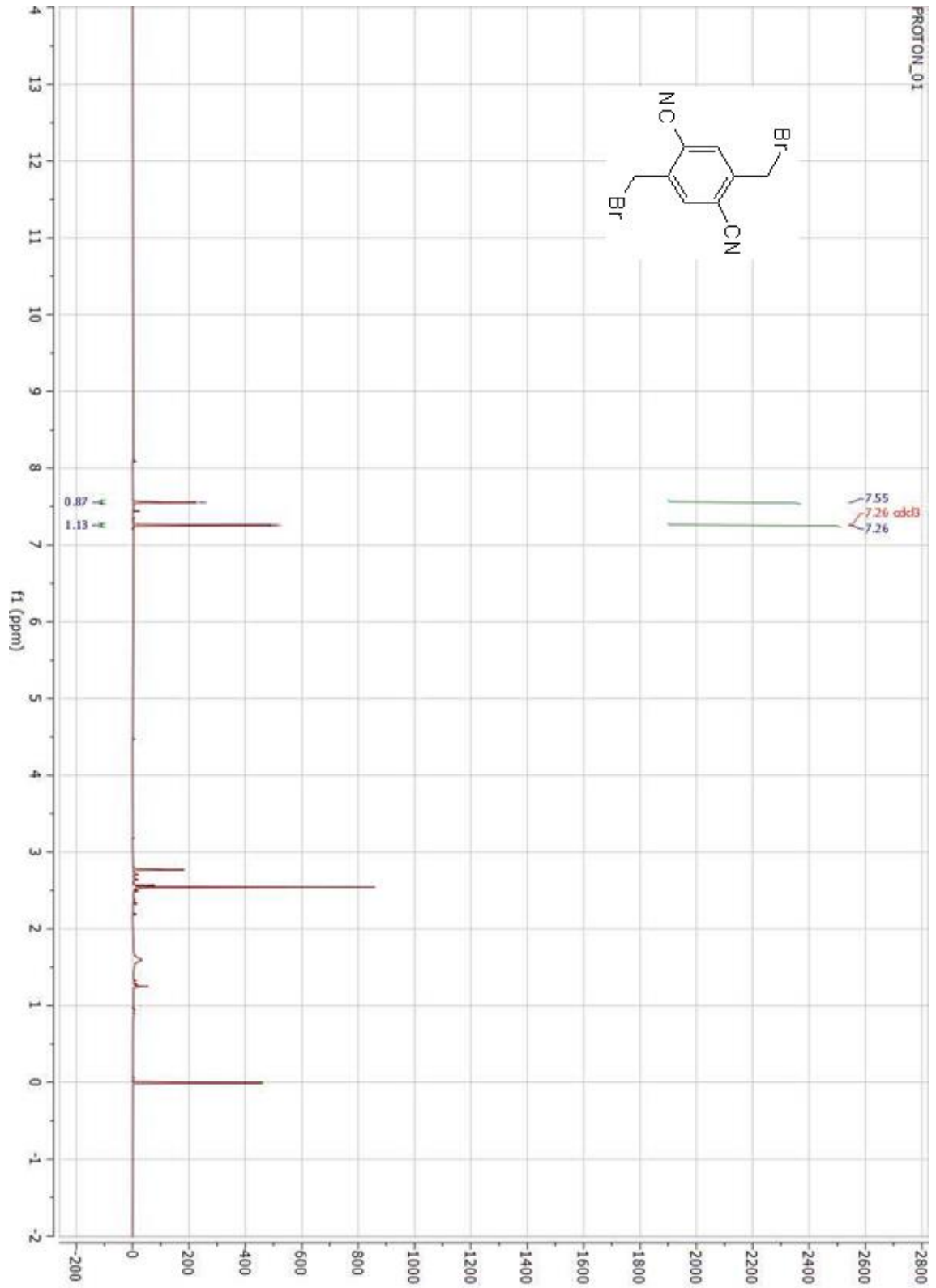
EK-4 16 numaralı yapının ^1H NMR spektrumu



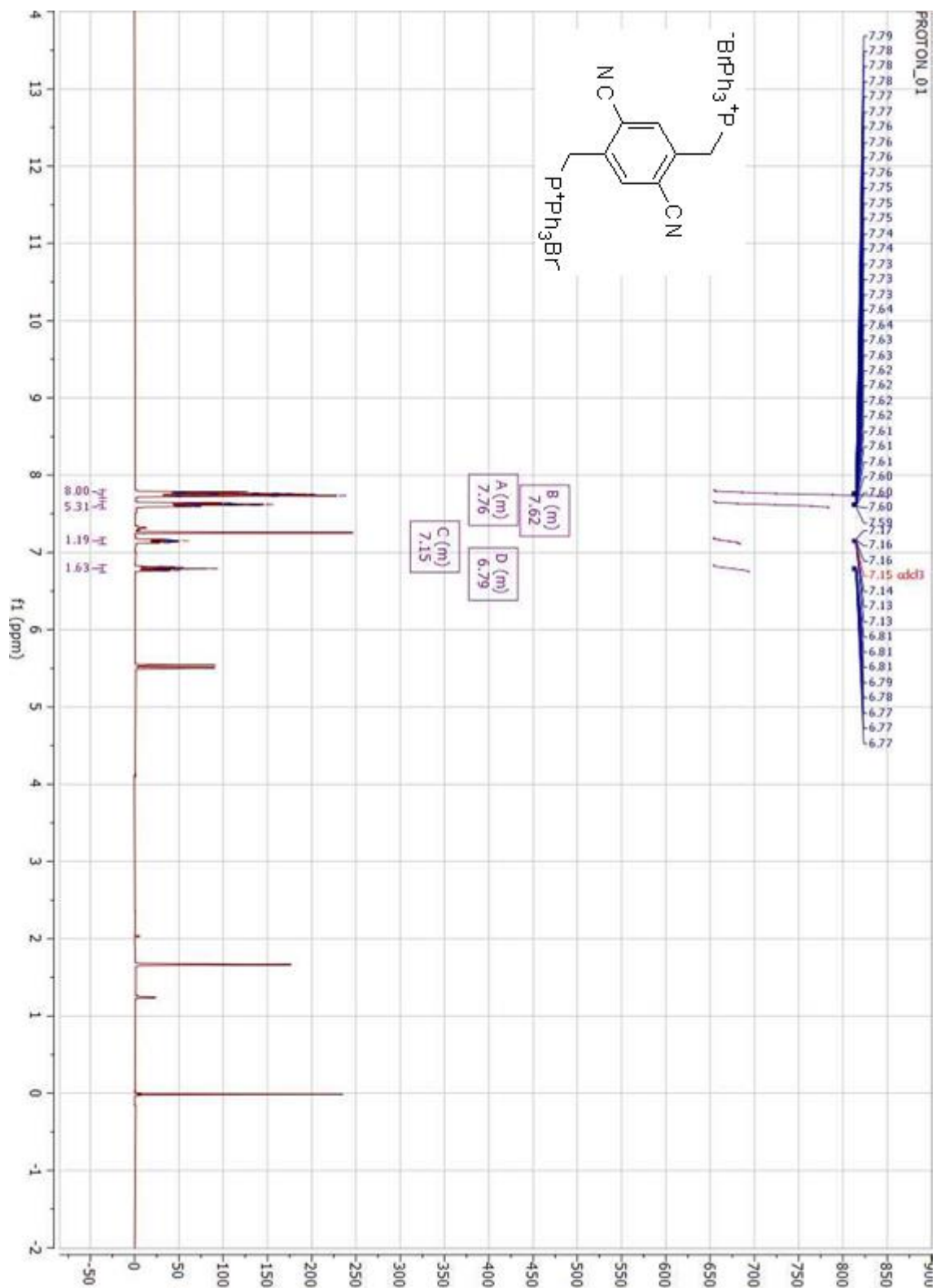
EK-5 18 numaralı yapının ^1H NMR spektrumu



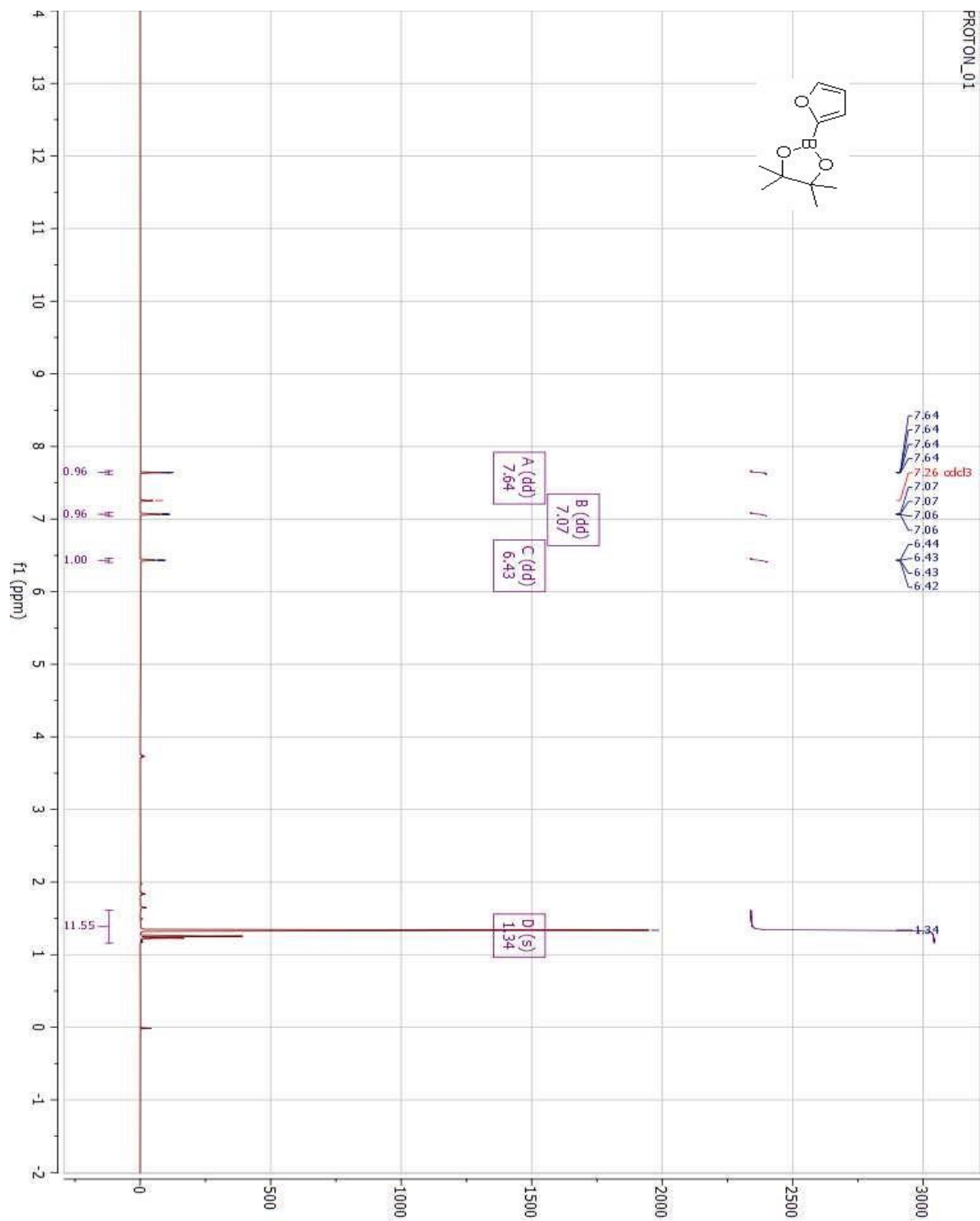
EK-6 20 numaralı yapının ^1H NMR spektrumu



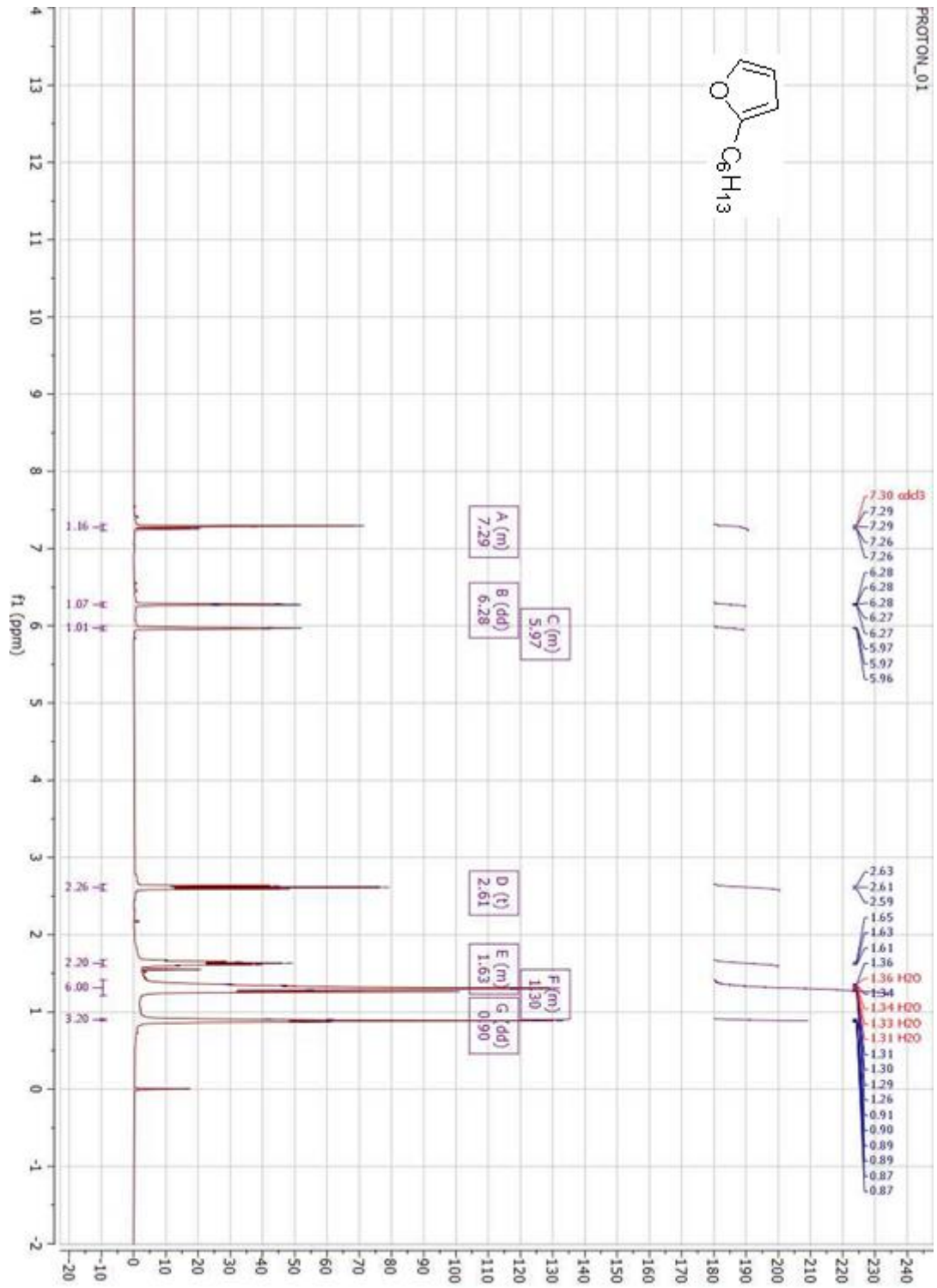
EK-7 21 numaralı yapının ^1H NMR spektrumu



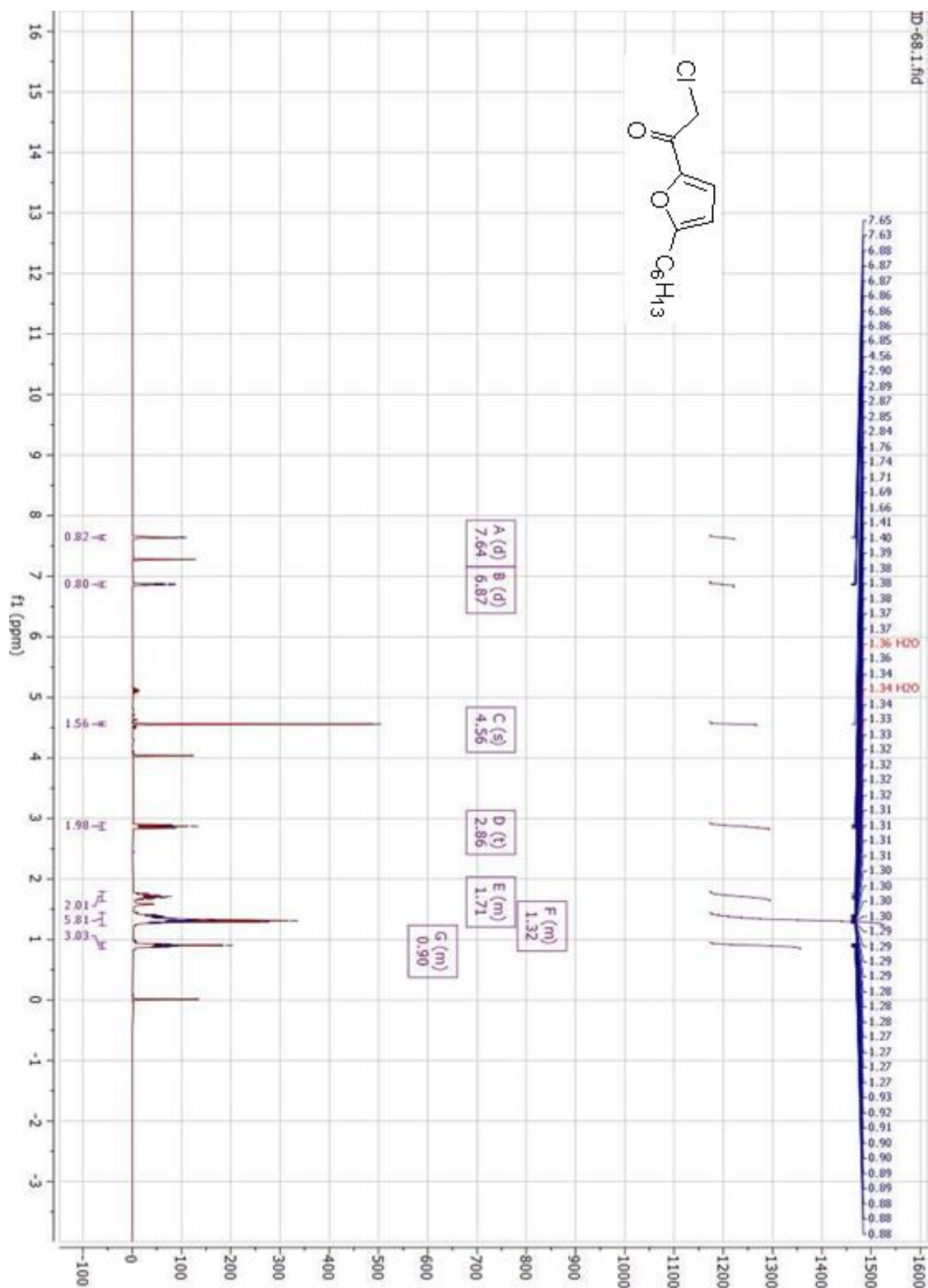
EK-8 22 numaralı yapının ^1H NMR spektrumu



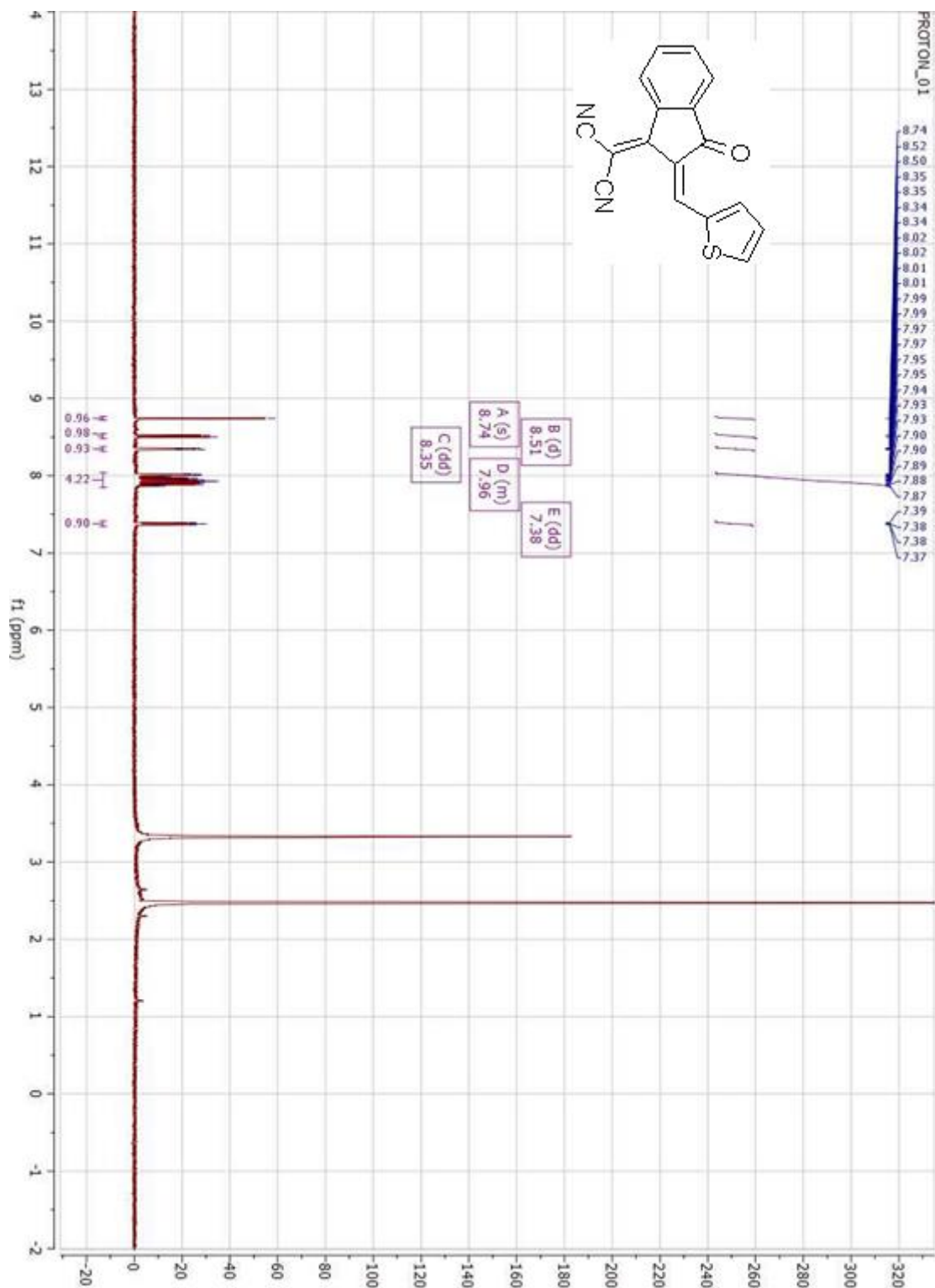
EK-9 23 numaralı yapının ^1H NMR spektrumu



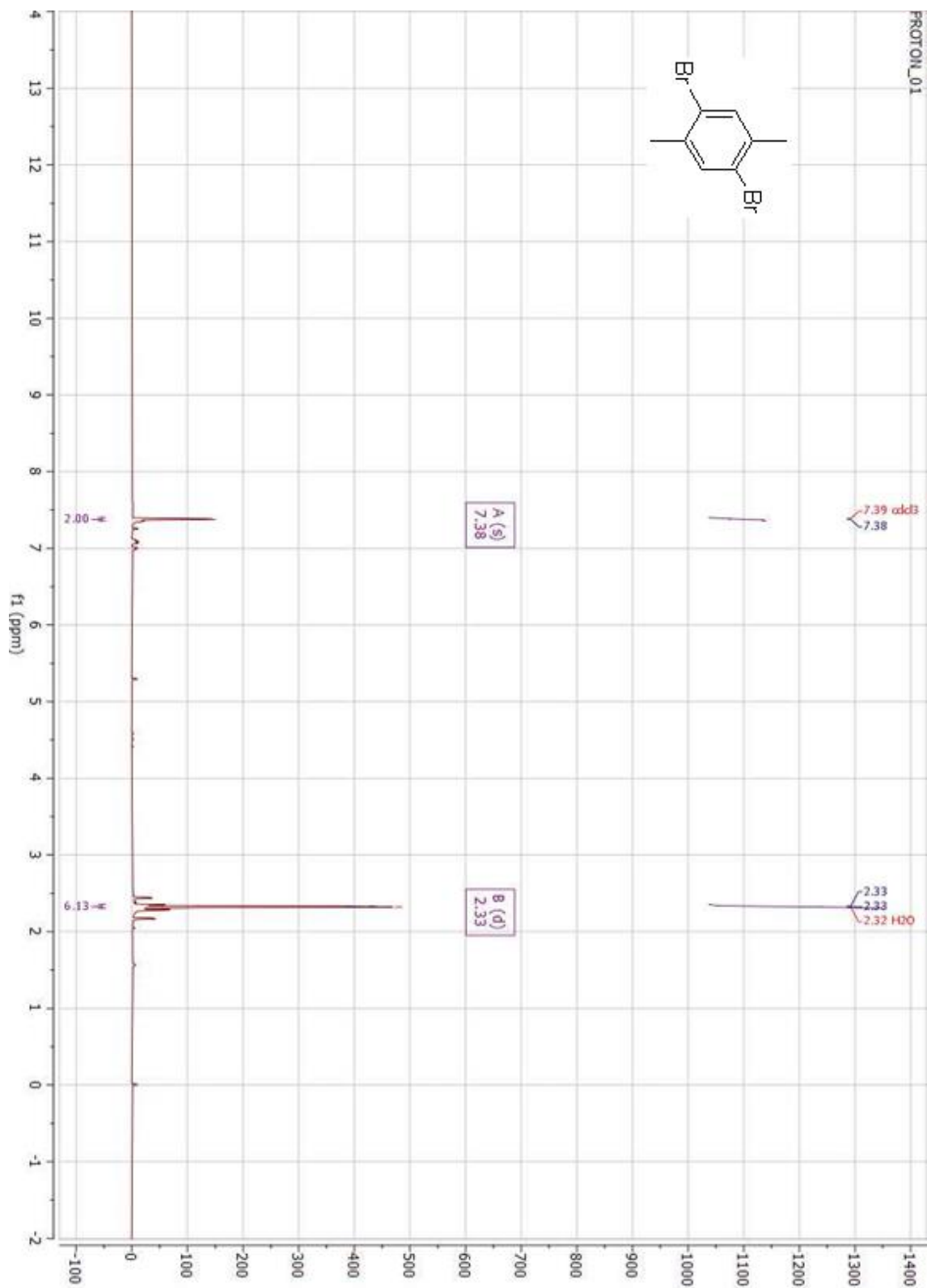
EK-10 26 numaralı yapının ^1H NMR spektrumu



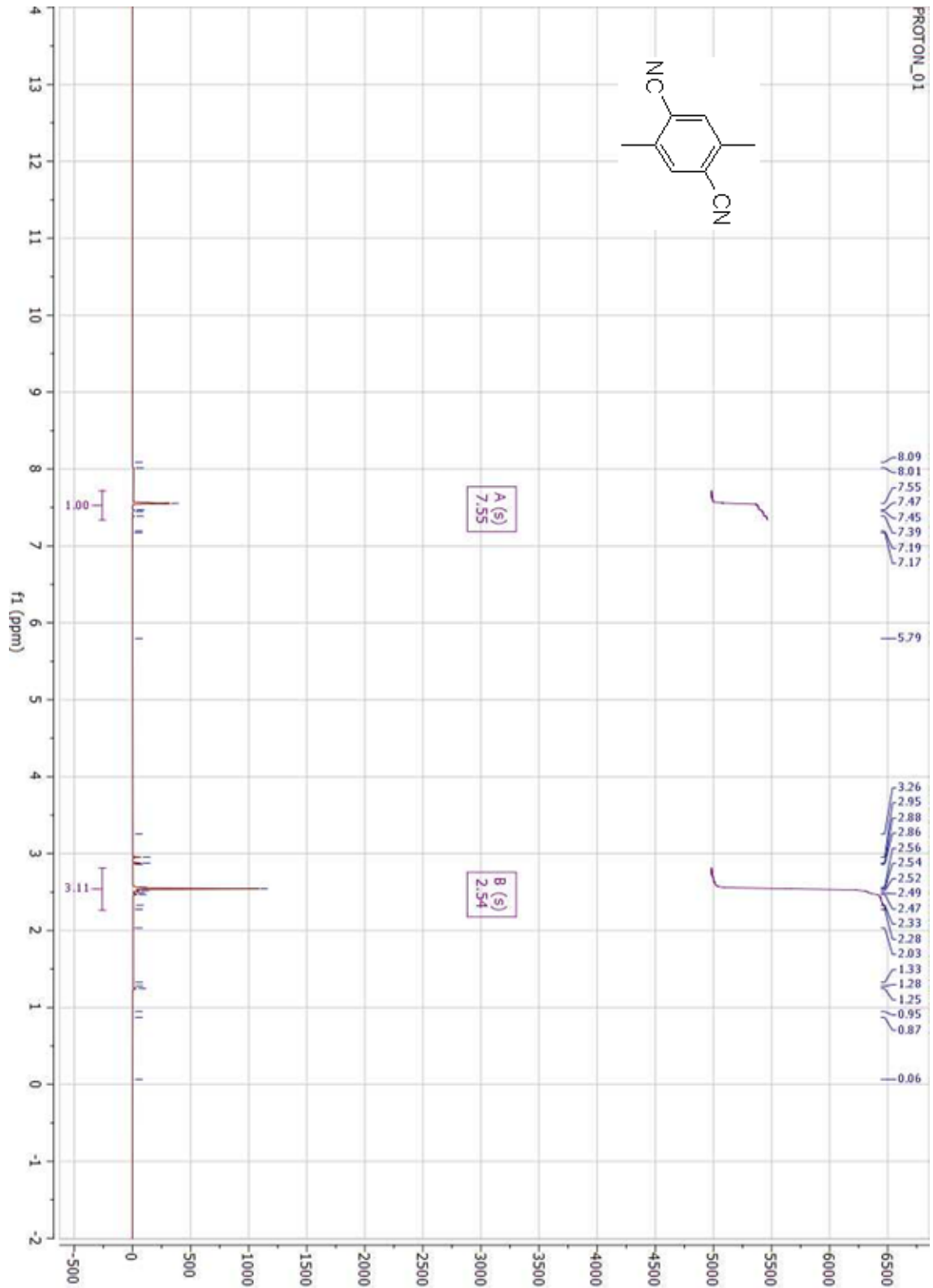
EK-11 27 numaralı yapının ^1H NMR spektrumu



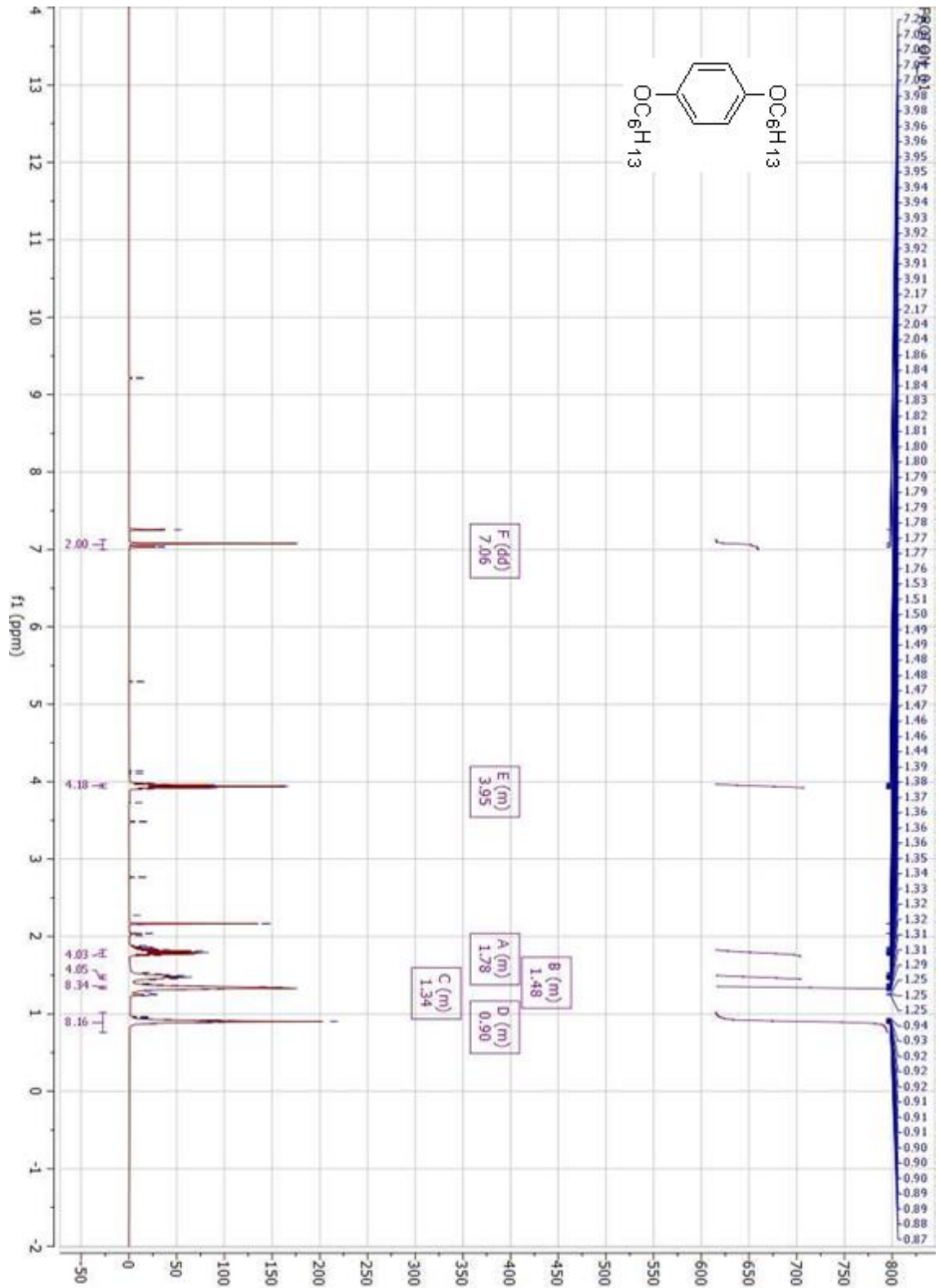
EK-12 29 numaralı yapının ^1H NMR spektrumu



EK-13 30 numaralı yapının ^1H NMR spektrumu



EK-14 31 numaralı yapının ^1H NMR spektrumu



Chemical structure: BrC1=CC(=C(C=C1)OC(=O)O)Br

¹H NMR spectrum (ppm):

- 7.24 (dd, 1H)
- 7.00 (dd, 1H)
- 6.98 (dd, 1H)
- 3.98 (m, 1H)
- 3.96 (m, 1H)
- 3.95 (m, 1H)
- 3.94 (m, 1H)
- 3.93 (m, 1H)
- 3.92 (m, 1H)
- 3.91 (m, 1H)
- 2.17 (m, 1H)
- 2.04 (m, 1H)
- 1.86 (m, 1H)
- 1.84 (m, 1H)
- 1.83 (m, 1H)
- 1.82 (m, 1H)
- 1.81 (m, 1H)
- 1.80 (m, 1H)
- 1.79 (m, 1H)
- 1.78 (m, 1H)
- 1.77 (m, 1H)
- 1.76 (m, 1H)
- 1.53 (m, 1H)
- 1.51 (m, 1H)
- 1.50 (m, 1H)
- 1.49 (m, 1H)
- 1.48 (m, 1H)
- 1.47 (m, 1H)
- 1.46 (m, 1H)
- 1.44 (m, 1H)
- 1.39 (m, 1H)
- 1.38 (m, 1H)
- 1.37 (m, 1H)
- 1.36 (m, 1H)
- 1.35 (m, 1H)
- 1.34 (m, 1H)
- 1.33 (m, 1H)
- 1.32 (m, 1H)
- 1.31 (m, 1H)
- 1.29 (m, 1H)
- 1.25 (m, 1H)
- 1.25 (m, 1H)
- 0.94 (m, 1H)
- 0.93 (m, 1H)
- 0.92 (m, 1H)
- 0.92 (m, 1H)
- 0.91 (m, 1H)
- 0.91 (m, 1H)
- 0.90 (m, 1H)
- 0.89 (m, 1H)
- 0.88 (m, 1H)
- 0.87 (m, 1H)

¹³C NMR spectrum (ppm):

- 177.7
- 177.6
- 153.3
- 151.1
- 150.0
- 149.4
- 149.1
- 148.8
- 147.7
- 146.6
- 146.4
- 144.4
- 139.3
- 138.2
- 137.1
- 136.0
- 135.9
- 134.8
- 133.7
- 132.6
- 131.5
- 131.4
- 129.3
- 125.2
- 125.1
- 125.0
- 124.9
- 124.8
- 124.7
- 124.6
- 124.5
- 124.4
- 124.3
- 124.2
- 124.1
- 124.0
- 123.9
- 123.8
- 123.7
- 123.6
- 123.5
- 123.4
- 123.3
- 123.2
- 123.1
- 123.0
- 122.9
- 122.8
- 122.7
- 122.6
- 122.5
- 122.4
- 122.3
- 122.2
- 122.1
- 122.0
- 121.9
- 121.8
- 121.7
- 121.6
- 121.5
- 121.4
- 121.3
- 121.2
- 121.1
- 121.0
- 120.9
- 120.8
- 120.7
- 120.6
- 120.5
- 120.4
- 120.3
- 120.2
- 120.1
- 120.0
- 119.9
- 119.8
- 119.7
- 119.6
- 119.5
- 119.4
- 119.3
- 119.2
- 119.1
- 119.0
- 118.9
- 118.8
- 118.7
- 118.6
- 118.5
- 118.4
- 118.3
- 118.2
- 118.1
- 118.0
- 117.9
- 117.8
- 117.7
- 117.6
- 117.5
- 117.4
- 117.3
- 117.2
- 117.1
- 117.0
- 116.9
- 116.8
- 116.7
- 116.6
- 116.5
- 116.4
- 116.3
- 116.2
- 116.1
- 116.0
- 115.9
- 115.8
- 115.7
- 115.6
- 115.5
- 115.4
- 115.3
- 115.2
- 115.1
- 115.0
- 114.9
- 114.8
- 114.7
- 114.6
- 114.5
- 114.4
- 114.3
- 114.2
- 114.1
- 114.0
- 113.9
- 113.8
- 113.7
- 113.6
- 113.5
- 113.4
- 113.3
- 113.2
- 113.1
- 113.0
- 112.9
- 112.8
- 112.7
- 112.6
- 112.5
- 112.4
- 112.3
- 112.2
- 112.1
- 112.0
- 111.9
- 111.8
- 111.7
- 111.6
- 111.5
- 111.4
- 111.3
- 111.2
- 111.1
- 111.0
- 110.9
- 110.8
- 110.7
- 110.6
- 110.5
- 110.4
- 110.3
- 110.2
- 110.1
- 110.0
- 109.9
- 109.8
- 109.7
- 109.6
- 109.5
- 109.4
- 109.3
- 109.2
- 109.1
- 109.0
- 108.9
- 108.8
- 108.7
- 108.6
- 108.5
- 108.4
- 108.3
- 108.2
- 108.1
- 108.0
- 107.9
- 107.8
- 107.7
- 107.6
- 107.5
- 107.4
- 107.3
- 107.2
- 107.1
- 107.0
- 106.9
- 106.8
- 106.7
- 106.6
- 106.5
- 106.4
- 106.3
- 106.2
- 106.1
- 106.0
- 105.9
- 105.8
- 105.7
- 105.6
- 105.5
- 105.4
- 105.3
- 105.2
- 105.1
- 105.0
- 104.9
- 104.8
- 104.7
- 104.6
- 104.5
- 104.4
- 104.3
- 104.2
- 104.1
- 104.0
- 103.9
- 103.8
- 103.7
- 103.6
- 103.5
- 103.4
- 103.3
- 103.2
- 103.1
- 103.0
- 102.9
- 102.8
- 102.7
- 102.6
- 102.5
- 102.4
- 102.3
- 102.2
- 102.1
- 102.0
- 101.9
- 101.8
- 101.7
- 101.6
- 101.5
- 101.4
- 101.3
- 101.2
- 101.1
- 101.0
- 100.9
- 100.8
- 100.7
- 100.6
- 100.5
- 100.4
- 100.3
- 100.2
- 100.1
- 100.0
- 99.9
- 99.8
- 99.7
- 99.6
- 99.5
- 99.4
- 99.3
- 99.2
- 99.1
- 99.0
- 98.9
- 98.8
- 98.7
- 98.6
- 98.5
- 98.4
- 98.3
- 98.2
- 98.1
- 98.0
- 97.9
- 97.8
- 97.7
- 97.6
- 97.5
- 97.4
- 97.3
- 97.2
- 97.1
- 97.0
- 96.9
- 96.8
- 96.7
- 96.6
- 96.5
- 96.4
- 96.3
- 96.2
- 96.1
- 96.0
- 95.9
- 95.8
- 95.7
- 95.6
- 95.5
- 95.4
- 95.3
- 95.2
- 95.1
- 95.0
- 94.9
- 94.8
- 94.7
-

ÖZGEÇMİŞ

ORCID NO: 0000-0002-6508-2225

Adı Soyadı :İBRAHİM DEMİRCİ
Doğum yeri ve yılı :ANKARA/1988
Yabancı Dil :İngilizce(ileri seviye)
E-mail :ibrahimdemirci@eskisehir.edu.tr

Eğitim Bilgileri

- 2017, Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü
- 2008-2011 Süleyman Demirel Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu/Elektrik programı
- 2006, Türk Telekom Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesi, Elektrik-Elektronik Teknolojisi/Haberleşme Sistemleri
- 2004, Türk Telekom Etlik Santrali, Stajyer

Kongre ve Seminerler

- 2018, 4th Organic Chemistry Congress with International Participation, Antalya, TR, Poster Sunumu