

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AKRIDİN ESASLI BAZI YENİ BİLEŞİKLERİN SENTEZİ VE
BOYA DUYARLI GÜNEŞ HÜCRELERİNDE UYGULAMALARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nagihan ÖZTÜRK

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Bilim Dalı

TEMMUZ 2023

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AKRIDİN ESASLI BAZI YENİ BİLEŞİKLERİN SENTEZİ VE
BOYA DUYARLI GÜNEŞ HÜCRELERİNDE UYGULAMALARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nagihan ÖZTÜRK

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mehmet NEBİOĞLU

TEMMUZ 2023

Nagihan ÖZTÜRK tarafından hazırlanan “Akridin Esaslı Bazı Yeni Bileşiklerin Sentezi ve Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinde Uygulamaları” adlı tez çalışması 14.07.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı : **Prof. Dr. Mehmet NEBİOĞLU (Danışman)**.....
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Prof. Dr. Fatih SÖNMEZ**
Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Dr. Öğr. Üyesi Barış Seçkin ARSLAN**
Sakarya Üniversitesi



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “AKRİDİN ESASLI BAZI YENİ BİLEŞİKLERİN SENTEZİ VE BOYA DUYARLI GÜNEŞ HÜCRELERİNDE UYGULAMALARI” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, etik kurul onay belgesi aldığımı (etik onayı gerekmiyorsa bu cümle metinden çıkartılır), çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(14/07/2023).

Nagihan Öztürk





Adnan Öztürk ve Aynur Öztürk'e



TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca beni hep destekleyen, her zaman maddi ve manevi olarak yanımda olan annem, babam ve kardeşlerime çok teşekkür ederim

Tez çalışmam boyunca bilgi birikimlerini benimle paylaşan, her durumda çalışmalarım ile ilgilenen tez danışman hocam Prof. Dr. Mehmet NEBİOĞLU ve Prof. Dr. İlkey ŞİŞMAN hocama sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Laboratuvar çalışmalarımda tüm bilgisini, becerilerini bana öğreten, bana karşı anlayış ve tahammül gösteren, bana her konuda hem maddi hemde manevi olarak destek olan çok kıymetli hocam Dr. Öğr. Üyesi Barış Seçkin ARSLAN hocama sonsuz teşekkür ederim.

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) (Proje No: 120Z664) ve Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeler Koordinatörlüğü (Proje No. 2022-7-24-171) tarafından desteklenmiştir.

Nagihan Öztürk



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xv
SİMGELER	xvii
TABLO LİSTESİ	xix
ŞEKİL LİSTESİ	xxi
ÖZET	xxiii
SUMMARY	xxvii
1. GİRİŞ	1
1.1. Güneş Pillerinin Tarihçesi	2
2. AKRIDİN	5
2.1. Akridinin Sentez Yöntemleri	6
2.1.1. Ullman sentezi.....	6
2.1.2. Bernthsen sentezi	6
2.1.3. Friedlander sentezi	7
2.1.4. C-asetil difenilaminlerden akridin sentezi	7
2.2. Akridin Bileşiklerinin Reaksiyonları	8
2.2.1. Elektrofilik yer değiştirme reaksiyonları	8
2.2.2. Nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları	8
2.2.3. İndirgenme reaksiyonları	8
2.2.4. Yükseltgenme reaksiyonları.....	9
2.2.5. Halojenleme reaksiyonları	9
2.3. Akridin Bileşiklerinin Biyolojik Uygulamaları.....	9
2.3.1. Akridinin DNA ile etkileşimleri	9
2.3.2. Akridin türevlerinin antiviral aktivitesi.....	9
2.3.3. Akridin türevlerinin antibakteriyel aktivitesi	10
2.3.4. Akridin türevlerinin antitümör aktivitesi	10
2.4. Paladyum Katalizörlü Bazı Çapraz Kenetlenme Reaksiyonları.....	11
2.4.1. Paladyum katalizörleri	13
2.4.2. Suzuki-Miyaura kenetlenmesi.....	13
2.4.3. Ullman kenetlenme tepkimesi.....	13
2.5. Boya Duyarlı Güneş Pilleri (BDGP).....	14
2.5.1. BDGP'lerinin çalışma prensibi	15
2.5.2. Boya/Duyarlaştırıcı dizaynı	16
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	19
3.1. Materyal	19
3.2. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar	20
3.3. Deneysel Çalışmalar.....	20
3.3.1. ((2-etilhekzil)oksi)-4-iyodobenzen (1) bileşiğinin sentezi.....	20

3.3.2. 4-bromo- <i>N,N</i> -bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)anilin (2) bileşiğinin sentezi	21
3.3.3. (4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)boronik asit (3) bileşiğinin sentezi.....	21
3.3.4. bis(4-bromofenil)amin (4) bileşiğinin sentezi.....	22
3.3.5. 2,7-dibromo-9-propilakridin (5) bileşiğinin sentezi.....	22
3.3.6. 4-(7-bromo-9-propilakridin-2-il)- <i>N,N</i> -bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)anilin (6) bileşiğinin sentezi	23
3.3.7. benzo[c][1,2,5]tiyadiazol (7) bileşiğinin sentezi.....	24
3.3.8. 4,7-dibromobenzo[c][1,2,5]tiyadiazol (8) bileşiğinin sentezi.....	24
3.3.9. 4-(7-bromobenzo[c][1,2,5]tiyadiazol-4-il)benzaldehit (9) bileşiğinin sentezi.....	25
3.3.10. 4-(7-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)benzo[c][1,2,5]tiyadiazol-4-il)benzaldehit (10) bileşiğinin sentezi.....	25
3.3.11. 3,6-dibromobenzen-1,2-diamin (11) bileşiğinin sentezi	26
3.3.12. 4,7-dibromo-2H-benzo[d][1,2,3]triazol (12) bileşiğinin sentezi.....	26
3.3.13. 4,7-dibromo-2-propil-2H-benzo[d][1,2,3]triazol (13) bileşiğinin sentezi	27
3.3.14. 4-(7-bromo-2-propil-2H-benzo[d][1,2,3]triazol-4-il)benzaldehit (14) bileşiğinin sentezi.....	27
3.3.15. 4-(2-propil-7-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)-2H-benzo[d][1,2,3]triazol-4-il)benzaldehit (15) bileşiğinin sentezi	28
3.3.16. 4-(7-(7-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-9-propilakridin-2-il)benzo[c][1,2,5]tiyadiazol-4-il)benzaldehit (16) bileşiğinin sentezi.....	28
3.3.17. 4-(7-(7-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-9-propilakridin-2-il)-2-propil-2H-benzo[d][1,2,3]triazol-4-il)benzaldehit (17) bileşiğinin sentezi.....	29
3.3.18. 3-(4-(7-(7-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-9-propilakridin-2-il)benzo[c][1,2,5]tiyadiazol-4-il)fenil)-2-siyanoakrilik asit (BIM25) bileşiğinin sentezi.....	30
3.3.19. 3-(4-(7-(7-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-9-propilakridin-2-il)-2-propil-2H-benzo[d][1,2,3]triazol-4-il)fenil)-2-siyanoakrilik asit (BIM26) bileşiğinin sentezi	31
3.4. Kullanılan Teknikler.....	32
3.5. BDGP'lerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu	33
4. DENEYSEL BULGULAR.....	37
4.1. Boya Duyarlı Güneş Pilleri İçin Sentezlenen Akridin Esaslı Organik Boyalar Ve Karakterizasyonu	37
4.1.1. ((2-etilhekzil)oksi)-4-iyodobenzen (1) bileşiği	37
4.1.2. 4-bromo- <i>N,N</i> -bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)anilin (2) bileşiği	37
4.1.3. (4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)boronik asit (3) bileşiği ..	38
4.1.4. bis(4-bromofenil)amin (4) bileşiği	38
4.1.5. 2,7-dibromo-9-propilakridin (5) bileşiği	39
4.1.6. 4-(7-bromo-9-propilakridin-2-il)- <i>N,N</i> -bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)anilin (6) bileşiği	39
4.1.7. benzo[c][1,2,5]tiyadiazol (7) bileşiği	40
4.1.8. 4,7-dibromobenzo[c][1,2,5]tiyadiazol (8) bileşiği	40
4.1.9. 4-(7-bromobenzo[c][1,2,5]tiyadiazol-4-il)benzaldehit (9) bileşiği	41
4.1.10. 4-(7-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)benzo[c][1,2,5]tiyadiazol-4-il)benzaldehit (10) bileşiği.....	41

4.1.11. 3,6-dibromobenzen-1,2-diamin (11) bileşigi	42
4.1.12. 4,7-dibromo-2H-benzo[d][1,2,3]triazol (12) bileşigi.....	42
4.1.13. 4,7-dibromo-2-propil-2H-benzo[d][1,2,3]triazol (13) bileşigi	42
4.1.14. 4-(7-bromo-2-propil-2H-benzo[d][1,2,3]triazol-4-il)benzaldehit (14) bileşigi	43
4.1.15. 4,7-dibromo-2H-benzo[d][1,2,3]triazol (12) bileşigi.....	43
4.1.16. 4-(7-(7-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-9-propilakridin-2-il)benzo[c][1,2,5]tiyadiazol-4-il)benzaldehit (16) bileşigi.....	44
4.1.17. 4-(7-(7-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-9-propilakridin-2-il)-2-propil-2H-benzo[d][1,2,3]triazol-4-il)benzaldehit (17) bileşigi	45
4.1.18. 3-(4-(7-(7-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-9-propilakridin-2-il)benzo[c][1,2,5]tiyadiazol-4-il)fenil)-2-siyanoakrilik asit (BIM25) bileşigi.....	46
4.1.19. 3-(4-(7-(7-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-9-propilakridin-2-il)-2-propil-2H-benzo[d][1,2,3]triazol-4-il)fenil)-2-siyanoakrilik asit (BIM26) bileşigi	47
4.2. BDGP' lerin Karakterizasyonu	47
4.2.1. Optik ve elektrokimyasal özellikleri	47
5. SONUÇLAR	61
KAYNAKLAR	63
EKLER	71
ÖZGEÇMİŞ.....	95



KISALTMALAR

A	: Akseptör
B	: Boya
BDGP	: Boya Duyarlı Güneş Pili
CDCA	: Kenodeoksikolik Asit
CV	: Dönüşümlü voltametri
DCM	: Diklorometan
DMSO	: Dimetil sülfoksit
d	: Dublet
D	: Donör
dd	: Dubletin dubleti
DMF	: N,N-dimetilformamid
EDV	: Enerji dönüşüm verimliliği
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
eV	: Elektron volt
Ek	: Eşdeğer
E.N.	: Erime noktası
FTO	: Flor katkılanmış kalay oksit
HOMO	: En yüksek enerjili dolu molekül orbitali
ICT	: Molekül içi yük transferi
IPCE	: Foton-akım verim oranı
IR	: Kızılötesi
LUMO	: En düşük enerjili boş molekül orbitali
m	: Multiplet
NHE	: Normal hidrojen elektrot
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
q	: Kuartet
s	: Singlet
TBAPF₆	: Tetrabütilamonyum Hegzaflorofosfat
TiCl₄	: Titanyum Tetraklorür
TiO₂	: Titanyum dioksit

t : Triplet
THF : Tetrahidrofuran
UV : Ultraviyole



SİMGELER

cm	: Santimetre
ϵ	: Molar absorpsiyon katsayısı
FF	: Doluluk faktörü
Hz	: Hertz
μM	: Mikromolar
η	: Enerji dönüşüm verimi
J	: Etkileşme sabiti
<i>J_{sc}</i>	: Kısa devre akımı
<i>J_{max}</i>	: Maksimum akım
MHz	: Megahertz
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
pKa	: Asitlik derecesi
ppm	: Milyonda bir
sa	: Saat
°C	: Santigrat derece
λ	: Işın dalga boyu
<i>P_{in}</i>	: Gelen ışın şiddeti
<i>V_{max}</i>	: Maksimum voltaj
<i>V_{oc}</i>	: Açık devre voltajı
Ω	: Ohm



TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1. Biyolojik olarak aktif bazı akridin türevleri.....	11
Tablo 2.2. Metal katalizli bazı çapraz kenetlenme reaksiyonları.	12
Tablo 4.1. Boyaların fotofiziksel ve elektrokimyasal özellikleri.	50
Tablo 4.2. Boyaların farklı çözücülerde elde edilen fotovoltaiik parametreleri.....	52
Tablo 4.3. Boyaların farklı adsorpsiyon sürelerinde elde edilen fotovoltaiik parametreler.....	54
Tablo 4.4. Boyaların farklı TiO ₂ anot tiplerindeki fotovoltaiik parametreleri.	55
Tablo 4.5. CDCA ile hassaslaştırılan BDGP' lerin fotovoltaiik parametreleri.....	57



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Akridinin yapısı.	5
Şekil 2.2. Ullman sentezi.	6
Şekil 2.3. Bernthensen sentezi.	7
Şekil 2.4. Friedlander sentezi.	7
Şekil 2.5. Asetil difenilamin sentezi.	7
Şekil 2.6. Akridinin nitrolanması.	8
Şekil 2.7. Akridinin anilinlenmesi.	8
Şekil 2.8. Akridinin indirgenmesi.	9
Şekil 2.9. Akridinin yükseltgenmesi.	9
Şekil 2.10. Akridinin halojenlenmesi.	9
Şekil 2.11. Antibakteriyel aktivite için değerlendirilen C9'da tiyoüre sübstitüentli akridin türevlerinin kimyasal yapısı.	10
Şekil 2.12. Suzuki-Miyaura reaksiyonu.	13
Şekil 2.13. Ullmann kenetlenme reaksiyonu.	14
Şekil 2.14. BDGP'deki elektron aktarım mekanizması.	16
Şekil 2.15. D- π -A organik boyaların sistematik gösterimi.	18
Şekil 3.1. ((2-etilhekzil)oksi)-4-iyodobenzen (1) bileşiğinin sentezi.	20
Şekil 3.2. 4-bromo- <i>N,N</i> -bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)anilin (2) bileşiğinin sentezi 21	
Şekil 3.3. (4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)boronik asit (3) bileşiğinin sentezi.	21
Şekil 3.4. bis(4-bromofenil)amin (4) bileşiğinin sentezi.	22
Şekil 3.5. 2,7-dibromo-9-propilakridin (5) bileşiğinin sentezi.	22
Şekil 3.6. 4-(7-bromo-9-propilakridin-2-il)- <i>N,N</i> -bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)anilin (6) bileşiğinin sentezi.	23
Şekil 3.7. benzo[c][1,2,5]tiyadiazol (7) bileşiğinin sentezi.	23
Şekil 3.8. 4,7-dibromobenzo[c][1,2,5]tiyadiazol (8) bileşiğinin sentezi.	24
Şekil 3.9. 4-(7-bromobenzo[c][1,2,5]tiyadiazol-4-il)benzaldehit(9) bileşiğinin sentezi.	24
Şekil 3.10. 4-(7-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2- il)benzo[c][1,2,5]tiyadiazol-4-il)benzaldehit (10) bileşiğinin sentezi.	25
Şekil 3.11. 3,6-dibromobenzen-1,2-diamin (11) bileşiğinin sentezi.	25
Şekil 3.12. 4,7-dibromo-2H-benzo[d][1,2,3]triazol (12) bileşiğinin sentezi.	26
Şekil 3.13. 4,7-dibromo-2-propil-2H-benzo[d][1,2,3]triazol (13) bileşiğinin sentezi 26	
Şekil 3.14. 4-(7-bromo-2-propil-2H-benzo[d][1,2,3]triazol-4-il)benzaldehit(14) bileşiğinin sentezi.	27
Şekil 3.15. 4-(2-propil-7-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)-2H- benzo[d][1,2,3]triazol-4-il)benzaldehit (15) bileşiğinin sentezi.	27
Şekil 3.16. 4-(7-(7-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-9-propilakridin-2- il)benzo[c][1,2,5]tiyadiazol-4-il)benzaldehit (16) bileşiğinin sentezi.	28

Şekil 3.17. 4-(7-(7-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-9-propilakridin-2-il)-2-propil-2H-benzo[d][1,2,3]triazol-4-il)benzaldehit (17) bileşiğinin sentezi.....	29
Şekil 3.18. 3-(4-(7-(7-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-9-propilakridin-2-il)benzo[c][1,2,5]tiyadiazol-4-il)fenil)-2-siyanoakrilik asit (BIM25) bileşiğinin sentezi.....	30
Şekil 3.19. 3-(4-(7-(7-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-9-propilakridin-2-il)-2-propil-2H-benzo[d][1,2,3]triazol-4-il)fenil)-2-siyanoakrilik asit (BIM26) bileşiğinin sentezi.....	31
Şekil 3.20. BIM25 ve BIM26 boyalarının genel sentez şeması.....	32
Şekil 3.21. Tipik bir boya duyarlı güneş pilinin akım-voltaj (<i>J-V</i>) grafiği.	35
Şekil 4.1. BIM25 bileşiğinin (a) ve BIM26 bileşiğinin (b) THF ve TiO ₂ üzerindeki, UV-vis absorpsiyon spektrumları.....	49
Şekil 4.2. 100 mV s ⁻¹ tarama hızında 0,1 M TBABF ₄ içeren DMSO içindeki BIM25 ve BIM26 boyaların dönüşümlü voltamogramları.	50
Şekil 4.3. Çeşitli konsantrasyonlarda THF içinde BIM25 ve BIM26 boyalarının absorpsiyon spektrumları. Grafik içindeki kısım, konsantrasyona karşı absorpsiyon grafiklerini gösterir.	51
Şekil 4.4. Farklı solventlerde 0,5 saat boyunca BIM25 (a) ve BIM26 (b) boyalarının akım-voltaj grafikleri.....	52
Şekil 4.5. Farklı adsorpsiyon süreleri için TSP/TSP TiO ₂ fotoanotlardan elde edilen BIM25 (a) ve BIM26 (b) boyalarının akım-voltaj grafikleri.	53
Şekil 4.6. TSP/TSP ve TSP/DSP TiO ₂ fotoanotlarında hassaslaştırılmış BIM25 (a) ve BIM26 (b) boyalarının akım-voltaj grafikleri.	55
Şekil 4.7. BIM25 (a) ve BIM26 (b) boyalarının CDCA varlığında BDGP' lerinin akım-voltaj grafikleri.	57
Şekil 4.8. BIM25, BIM25 + 0,1 mM CDCA ve BIM26, BIM26 + 0,3 mM CDCA boyalarının IPCE grafikleri.	58
Şekil 4.9. BIM25, BIM25 + 0,1 mM CDCA ve BIM26, BIM26 + 0,3 mM CDCA boyalarının IPCE grafikleri.	59
Şekil 5.1. D- π -A- π -A yapısındaki boyalar.....	62

AKRIDİN ESASLI BAZI YENİ BİLEŞİKLERİN SENTEZİ VE BOYA DUYARLI GÜNEŞ HÜCRELERİNDE UYGULAMALARI

ÖZET

Akridinler, azot içeren heterosiklik bileşiklerin önemli bir sınıfıdır. Düzlemsel trisiklik aromatik yapıya sahip akridin bileşikleri, pigment ve boyama özelliklerine, iyi derecede foto-kimyasal/fiziksel ve elektrokimyasal özelliklere sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı akridinler çeşitli kullanım alanlarına sahiptirler. Floresan özelliğinden dolayı yeni floresan problemlerin oluşturulmasında kullanılırlar. Bu bileşikler yakınlarındaki biyolojik dokular tarafından istenmeyen Emilimi, otofloresansı ve saçılmayı engellemek için daha uzun dalga boylarında ışık yayabilirler. Aynı zamanda lazer boyalar için aktif ortam olarak da kullanılmışlardır. Akridinlerin iridyum kompleksleri, OLED uygulamalarında ışık yayan malzemeler olarak kullanılmıştır. Bu bilgiler ışığında bazı yeni akridin türevleri sentezlenerek boya duyarlı güneş pillerinde (BDGP) duyarlaştırıcı olarak ilk kez kullanılmışlardır.

BDGP'lerde kullanılacak olan boyaların verimini arttırmak için belli bir yapısal dizilime sahip olması gerekmektedir. Temel olarak, organik boyaların tasarımı D- π -A yapısına dayanır, bu yapıda ilk kısım (D) verici grubu temsil ederken ikinci kısım (A) alıcı grubunu temsil eder. Orta kısım (π -köprü), D ve A arasında konjuge bir bağlayıcı olarak D- π -A yapı çerçevesinde önemli bir rol oynar. D- π -A yapısı, uyarılma durumunda intra-moleküler yük transferini (ICT) kolaylaştıran ve sentetik yaklaşılabirliği olan yüksek performanslı organik duyarlaştırıcılarla karakterize edilir. Son zamanlarda, farklı birçok çalışma, D- π -A yapısına sahip malzemelerin rolünü açıklamakta ve bu bileşiklerin organik güneş pillerindeki önemini ortaya koymaktadır. Yapılan yeni çalışmalarda D- π -A yapısındaki boyalara yardımcı olarak görev alacak akseptörler ve yeni π -köprüleri eklenmeye başlanmıştır. Bu yapılar ya D-A- π -A ya da D- π -A- π -A formuna dönüşmektedir. Bütün bu gelişmelere rağmen organik boyaların tamamı, güçlü moleküler etkileşimler nedeniyle uzun süreli π -konjugasyonu ve π - π istiflenmesine eğilimlidir ki bu da agregasyona yol açabilir. Bu, absorpsiyon spektrumunun genişlemesiyle ışık hasadı için avantaj sağlarken, π -istifli agregalar genellikle düşük güç dönüşüm verimliliği (PCE) ile sonuçlanan verimsiz elektron enjeksiyonuna neden olur. Bu sorunu önlemek için, boya molekülünün donör bölümlerini dallanmış alkoksil gruplarıyla modifiye etmek etkili bir stratejidir, ancak bazen hacimli sübstitüentlerin boya agregasyonunu tamamen bastıramayabileceği gözlemlenmiştir. Bu sorunu aşmak için, bir yardımcı adsorban kullanmak pratik bir yaklaşımdır. Yardımcı adsorbanlar, boya biriktirmesini baskılayarak elektron enjeksiyonunu iyileştirir ve yük rekombinasyonunu azaltır, böylece hücre performansını artırır. Ayrıca, boya ve yardımcı adsorbanların birleşimi, yarı iletken yüzeyinde boşlukları engelleyerek tek başına boya tabakasına göre daha kompakt bir tabaka oluşmasını sağlar. Bazı fosfonik asitler, organik bazlar, karboksilik asitler ve asetilaseton gibi yardımcı adsorbanlar, BDGP'lerin fotovoltaiik performansını artırmak için etkili olduğu gösterilmiştir. Doğal olarak doygun bir polisiklik molekül olan kenodeoksikolik asit (CDCA), bir karboksilik asit bağlayıcı grubu içeren steroid

yapısıyla en çok yönlü ve popüler yardımcı adsorbanlardan biridir. CDCA, bir ila üç hidroksil grubu ve esnek bir karboksilik asit zinciri içeren bileşiklerdir. Bu nedenle, amfifilik ve kiral bileşiklerdir. Daha sonra fotovoltaiik pillerde yarı iletken malzemenin yüzeyine de bağlanabilecekleri keşfedilerek boya ile yarı iletken malzeme arasında oluşabilen olumsuzlukların ortadan kaldırılmasına yardımcı olmuştur.

Tez çalışması kapsamında D- π -A- π -A yapısında sentezlenen boyalarda, donör olarak hacimli alkoksii gruplar içeren trifenilamin, π -köprüsü olarak ilk kez kullanılacak olan akrinin, yardımcı akseptör olarak benzotiyadiazol (BIM25) ve benzotriazol (BIM26) bileşikleri, yine π -köprüsü olarak fenil bileşiğı ve akseptör olarak da siyano akrilik asit bileşiğı ilk kez sentezlendi.

Boya duyarlı güneş pillerinde duyarlaştırmacı olarak kullanılan bir boyanın absorpladığı ışııkla söz konusu BDGP'nin enerji dönüşüm verimliliğı (EDV) genellikle paraleldir. Bu doğrultuda ilgili boyanın görünür spektral bölgede geniş absorpsiyon yapması önemlidir. Bilindiğı gibi görünür bölge 380-700 nm arasında olup, BDGP'nin etkili bir şekilde çalışabilmesi için boyanın belirtilen bu aralıkta absorpsiyon vermesi gerekmektedir. Hatta boyanın bu görünür bölge aralığını geçip yakın infrared bölgesinde (NIR) absorpsiyon vermesi daha da iyi olabilir.

BDGP'lerde yarı iletken malzeme olarak en yaygın TiO_2 ve elektrolit olarak ise I^-/I_3^- redoks çifti içeren iyodolit kullanılmaktadır. Bir boyanın BDGP'lerde etkili bir şekilde çalışabilmesi için boyaya ait HOMO enerji seviyesinin elektrolitin Nernst potansiyelinden (0,4 eV) daha pozitif olması ve LUMO enerji seviyesinde TiO_2 'nin iletim bandından (-0,5 eV) daha negatif olması gerekmektedir.

Çalışmada sentezlenen boyalar (BIM25 ve BIM26) ilk önce optik olarak karakterize edilmiş ve sırasıyla 402 nm ve 422 nm'de absorpsiyon verdikleri belirlenmiştir. Daha sonra elektrokimyasal olarak karakterize edilerek herbir boya için HOMO enerji seviyeleri (BIM25 için 0,96 eV, BIM26 için 0,99 eV) ve LUMO enerji seviyeleri (BIM25 için -1,47 eV, BIM26 için -1,46 eV) bulunmuştur. Tüm bu sonuçlar boyaların etkili bir şekilde ışık hasadı yapacağını ve hazırlanan BDGP'lerde yeterli elektron enjeksiyonu ve boya rejenerasyonu olaylarını kolaylıkla gerçekleştirebileceğini göstermiştir.

TiO_2 yüzeyine adsorbe olan boya miktarı enerji dönüşüm verimliliğini etkileyen faktörlerden biridir. Bunun için BIM25 ve BIM26 boyalarının fotovoltaiik performanslarını incelemeye başlamadan önce uygun çözücü araştırıldı. Bu işlemi gerçekleştirmek için hazırlanan anotlar tetrahidrofuran (THF) ve dikolorometan (DCM) içerisindeki boya çözeltilerinde uygun sürelerde tutularak boya duyarlı güneş pillerinin enerji dönüşüm verimliliğı tespit edildi. Verimin fazla olduğı çözücü saptanıp çalışmaya devam edildi. Çözücü seçimi için transparan özellikli iki katlı (TSP/TSP) TiO_2 anotlar çözücü içerisinde yarım saat bekletildi.

Çözücüü belirledikten sonra TiO_2 'nin yapısal özelliklerine göre iki farklı anot(pasta) tipi hazırlandı. Anotlar 18-20 nm partikül büyüklüğüne sahip olan transparan özellikli bir TiO_2 (TSP/TSP) iki kat olacak şekilde uygulandı. Diğer anot ise ilk katmanı transparan özellikli TiO_2 ikinci katmanı ise hem küçük partiküllü hemde büyük partiküllü karışım olan difüze özellikli TiO_2 'nin (TSP/DSP) uygulanması ile elde edildi. Her iki boya için hazırlanan bu anotlar daha önceden belirlenmiş olan THF çözeltisi içinde belli süre bekletildi. Elde edilen enerji dönüşüm verimliliğı yüksek gelen anot olan TSP/TSP fotoanotu ile çalışmaya devam edildi.

Uygun çözücüsü ve uygun TiO₂ pastaları seçilen BDGP'lerin çözücü içerisinde bekletilme süreleri belirlendi. Bu süre, yarı iletken yüzeye adsorbe olan boya miktarının en fazla olduğu süre yani enerji dönüşüm verimliliğinin maksimum olduğu süre belirlendi. BIM25 ve BIM26 boyası için seçilen çözücü THF, en uygun pasta olarak da TSP/TSP özellikli TiO₂ pastalar belirlendi. Enerji dönüşüm verimlilikleri BIM25 için; 24 saat adsorpsiyon süresi ile % 3,75, BIM26 için 16 saat adsorpsiyon süresi ile % 4,56 olduğu saptandı.

Sentezlenen boyaların büyük moleküller olmasına rağmen TiO₂ yüzeyine tam olarak düzgün dizilim göstermemişlerdir. Bu dizilimlerin düzgün olması için daha küçük molekül yapısına sahip CDCA kullanıldı. Her bir boya için hazırlanan karışımlara belirli konsantrasyonlarda CDCA eklenerek en iyi sonuca göre boyanın istiflenmesi hakkında yorum yapıldı. BIM25 boyası için 0,1 mM, 0,3 mM ve 0,5 mM CDCA denendi ve en iyi sonuç 0,3 mM CDCA ile % 5,58 verim elde edildi. BIM26 boyası için ise 0,1 mM ve 0,3 mM CDCA denenerek en iyi sonucun 0,1 mM CDCA konsantrasyonunda olup % 5,53 enerji dönüşüm verimliliği elde edildi. Sonuçların kıyaslanması ile daha az CDCA ile daha yüksek verim veren boyanın agregasyonunun yani istiflenmesinin daha az olduğu söylenebildi. Bu sonuçlar doğrultusunda; BIM26 boyası BIM25 boyasına göre daha az agregasyona uğradığı gözlemlendi.

Bu bileşiklerin BDGP'lerde çalışabildiğini göstermek için % enerji dönüşüm verimi (η), % foton akım dönüşüm verimliliği (IPCE), dönüşümlü voltametri (CV) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) teknikleri kullanılarak fotovoltaiik performansları bulunmuştur.



SYNTHESIS OF SOME NEW ACRIDINE-BASED COMPOUNDS AND APPLICATIONS IN DYE-SENSITIVE SOLAR CELL

SUMMARY

Acridines are an important class of nitrogen-containing heterocyclic compounds. Acridine compounds with planar tricyclic aromatic structures possess pigment and dyeing properties, as well as good photochemical/physical and electrochemical characteristics. Due to these properties, acridines find various applications. They are used in creating new fluorescent probes due to their fluorescent nature. These compounds can emit light at longer wavelengths to prevent undesired absorption, autofluorescence, and scattering by nearby biological tissues. Additionally, they have been used as active environment for laser dyes. Iridium complexes of acridines have been utilized as light-emitting materials in OLED applications. In light of this information, certain new acridine derivatives have been synthesized and for the first time applied as sensitizers in dye-sensitized solar cells (DSSCs).

In order to enhance the efficiency of dyes to be used in Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs), they need to possess a specific structural sequence. Fundamentally, the design of organic dyes is based on a D- π -A structure, where the first part (D) represents the donor group, and the second part (A) represents the acceptor group. The middle part (π -bridge) plays a crucial role as a conjugating linker between D and A within the D- π -A framework, facilitating intramolecular charge transfer (ICT) upon excitation and characterized by good synthetic accessibility and high-performance organic sensitizers. Recently, numerous studies have elucidated the role of materials with a D- π -A structure, highlighting the significance of these compounds in organic solar cells. In recent studies, acceptors and new π -bridges are being incorporated to assist the dyes with D- π -A structures, resulting in transformations to either D-A- π -A or D- π -A- π -A forms. Despite these advancements, due to strong molecular interactions, organic dyes tend to exhibit prolonged π -conjugation and π - π stacking, which can lead to aggregation. While this expansion of the absorption spectrum can benefit light harvesting, π -stacked aggregates often lead to inefficient electron injection, resulting in low Power Conversion Efficiency (PCE). To overcome this issue, modifying the donor portions of the dye molecule with branched alkoxy groups has proven to be an effective strategy, although bulky substituents may not entirely suppress dye aggregation. To address this concern, the use of a co-adsorbent is a practical approach. Co-adsorbents improve electron injection by suppressing dye aggregation and reduce charge recombination, thereby enhancing cell performance. Additionally, the combination of dye and co-adsorbent prevents the formation of gaps on the semiconductor surface, resulting in a more compact layer compared to the dye layer alone. Some effective co-adsorbents for enhancing the photovoltaic performance of DSSCs include phosphonic acids, organic bases, carboxylic acids, and acetylacetone. Naturally occurring saturated polycyclic molecules like chenodeoxycholic acid (CDCA), with a steroid structure containing a carboxylic acid binding group, have proven to be versatile and popular co-adsorbents. CDCA compounds contain one to

three hydroxyl groups and a flexible carboxylic acid chain. As a result, they are amphiphilic and chiral compounds. Later, it was discovered that they could also attach to the surface of the semiconductor material in photovoltaic cells, helping to eliminate drawbacks that could occur between the dye and semiconductor material.

As part of the thesis study, dyes were synthesized in the D- π -A- π -A structure, where tris(alkoxyphenyl)amine containing bulky alkoxy groups was utilized as the donor, acridine was employed as the π -bridge for the first time, and benzothiadiazole (BIM25) and benzotriazole (BIM26) compounds were introduced as co-acceptors. Additionally, a phenyl compound was incorporated as the π -bridge and cyano acrylic acid compound was synthesized as the acceptor, both for the first time.

In Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs), the most common semiconductor material is TiO₂, and the commonly used electrolyte contains the I⁻/I₃⁻ redox couple. For a dye to effectively function in DSSCs, the HOMO energy level of the dye needs to be more positive than the Nernst potential of the electrolyte (0,4 eV), and the LUMO energy level should be more negative than the conduction band of TiO₂ (-0,5 eV).

The synthesized dyes (BIM25 and BIM26) in the study were initially optically characterized, and it was determined that they exhibited absorption peaks at 402 nm and 422 nm, respectively. Subsequently, they were electrochemically characterized, revealing the HOMO energy levels for each dye (0,96 eV for BIM25, 0,99 eV for BIM26) and LUMO energy levels (-1,47 eV for BIM25, -1,46 eV for BIM26). All these findings have demonstrated that the dyes will effectively engage in light harvesting and can readily facilitate sufficient electron injection and dye regeneration processes in the prepared Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs).

The amount of dye adsorbed onto the TiO₂ surface is one of the factors that affect the power conversion efficiency. Therefore, before examining the photovoltaic performance of BIM25 and BIM26 dyes, an appropriate solvent was investigated. To carry out this process, the electrodes were immersed in dye solutions prepared in tetrahydrofuran (THF) and dichloromethane (DCM) for specific durations, and the power conversion efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs) was determined. The solvent with the highest efficiency was identified and used for further experimentation. For solvent selection, transparent bilayer (TSP/TSP) TiO₂ electrodes were immersed in the solvent for half an hour.

After determining the solvent, two different anode (substrate) types were prepared based on the structural characteristics of TiO₂. The anodes were applied onto a transparent bilayer (TSP/TSP) TiO₂ with particle sizes of 18-20 nm. The second type of anode was prepared by applying a layer of transparent bilayer (TSP/TSP) TiO₂ as the first layer and a mixture of small and large particle-sized diffused TiO₂ (TSP/DSP) as the second layer. Both types of anodes for each dye were immersed in the previously determined THF solution for a specific duration. The anode with the higher achieved power conversion efficiency, the TSP/TSP photoanode, was selected for further experimentation.

The suitable solvent and appropriate TiO₂ pastes were chosen, and the immersion durations of the selected Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs) in the solvent were determined. This duration corresponds to the time at which the maximum amount of dye is adsorbed onto the semiconductor surface, thus achieving the highest power conversion efficiency. THF was identified as the solvent for both BIM25 and BIM26 dyes, with TSP/TSP-type TiO₂ pastes selected. The power conversion efficiencies

were found to be 3,75% for BIM25 with a 24-hour adsorption duration and 4,56% for BIM26 with a 16-hour adsorption duration.

To demonstrate the functionality of these compounds in Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs), their photovoltaic performance was assessed using various techniques, including % power conversion efficiency (η), % incident photon-to-current conversion efficiency (IPCE), cyclic voltammetry (CV), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS).





1. GİRİŞ

İnsanlar, günlük yaşantılarında en çok enerjiye ihtiyaç duyarlar. Gelişen teknoloji, sanayileşmedeki yenilikler enerjiye daha fazla ihtiyaç duyulduğunu göstermiştir. Enerjinin çoğu kömür, doğal gaz ve petrol gibi fosil yakıtlardan temin edilmektedir. İhtiyacın fazla olması, sınırlı rezervlere sahip bu enerji kaynaklarının tükenmesi endişesini de beraberinde getirdi. Bunun yanı sıra, bu yakıtların kullanımı sera gazı salınımının ve iklim değişikliklerine sebep olduğu için çevreye zararları da gittikçe artmıştır. Enerji için kullanılan yakıtların çevreye verdiği zararlar göz önünde bulundurulduğunda çevre dostu olan ve tekrar tekrar kullanılabilen yani yenilenebilir enerji kaynaklarına yönlendirmiştir. Bunun en güzel ve en uygun örneği güneş enerjisidir. Güneş enerjisi, hem atığı olmayan hem de en önemlisi tükenmeyen bir enerji kaynağıdır. Örneğin; güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştürmek için kullanılan güneş panelleri veya fotovoltaik paneller ile yeryüzüne ulaşan güneş ışığının % 0,1'nin kullanılması dahi dünyanın ihtiyaç duyduğu enerjiyi sağlamaktadır (Lee ve ark, 2015). Ticari olarak kullanılan fotovoltaik panellerin çoğu silisyum esaslıdır. Bu panellerin en fazla % 25 enerji dönüşüm verimliliği kaydedilmiştir. Fotovoltaik panellerin enerji veriminin yüksek olması yanında toksik olması ve yüksek maliyetli olması bu panellerin kullanılmasını kısıtlamıştır (Wu ve ark, 2015).

Silisyum içerikli panellerin yerine 1991 yılında ilk kez boya duyarlı güneş pilleri (BDGP) geliştirilmiştir (Gratzel ve ark, 1991). Bu pillerde rutenyum içerikli metal boyalar (N719, N3 gibi) duyarlaştırıcı olarak kullanılmış ve sentezlenmesinin zor olmasının yanında BDGP için uygun olmadığı belirlenmiştir. Metal içerikli bu boyalara alternatif olarak son yıllarda metal içermeyen organik boyalar kullanılmaya başlanmıştır (Mishra ve ark, 2009). Bu boyaların düşük maliyetli olması, kolay sentezlenerek elde edilmesi, yüksek molar absorptiviteye sahip olması, çevre dostu olması, optik özelliklerinin uyarlanabilmesi gibi avantajlı özelliklerinden dolayı BDGP'leri için elverişli olmuştur. Metal içermeyen organik boyalar genel olarak; donör (D) olarak görev alan elektron verici bir grup, elektronun boya içinde hareket etmesini sağlayacak konjuge yapıda bir π -köprüsü (π) ve elektronu alarak sisteme

gönderecek akseptör (A) görevini alan D- π - A yapısına sahiptirler (Huang ve ark, 2016; Aeslan ve ark, 2020). Bu organik boyaların en önemli kısmı; molekül içi yük transferini gerçekleştiren ve molekülün absorpsiyon eğilimini etkileyen aromatik π -köprüsüdür (Zhou ve ark, 2015). Bu π sistemleri, kaynaşık ve elastik olmayan düzlemsel aromatik veya heteroaromatik yapıda organik moleküller üzerine yoğunlaştılar. Boya duyarlı güneş pillerinde; tiyofen ve türevleri, furan, antrasen, kinolin, benzotiadiazol, floren gibi π -köprüleri kullanılmıştır.

Tez çalışması kapsamında D- π -A- π -A donör olarak hacimli alkoksi gruplar içeren trifenilamin, π -köprüsü olarak ilk kez kullanılacak olan akridin, yardımcı akseptör olarak benzotiyadiazol (BIM25) ve benzotriazol (BIM26) bileşikleri, yine π -köprüsü olarak fenil bileşiği ve akseptör olarak da siyano akrilik asit bileşiği ilk kez sentezlendi. Bu bileşikler BDGP'lerinde % enerji dönüşüm verimi (η), % foton akım dönüşüm verimliliği (IPCE), dönüşümlü voltametri (CV) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) teknikleri kullanılarak fotovoltaiik performansları bulunmuştur.

1.1. Güneş Pillerinin Tarihçesi

Dünyadaki enerji kaynaklarının içinde sürdürülebilir ve yenilenebilir en temel enerji kaynağı güneştir. Güneş ışığından faydalanılarak; başta ısı enerjisi olmak üzere fotosentez enerjisi ve elektrik enerjisi gibi farklı enerji formlarına dönüştürülebilir.

Güneş ışığından elektrik enerjisi üreten güneş pilleri yenilenebilir, sürdürülebilir ve temiz enerji kaynağı olarak kullanılan cihazlar arasında yerini almıştır (Yamaguchi, 2001). İlk kez enerji üretimi için kullanılan güneş pilleri 1954 yılında silikon esaslı piller kullanılarak dönüşüm sağlanmıştır (Chapin ve ark, 1991). Bu silikon esaslı pilden % 6 verimlilik elde edilmiştir (Würfel, 2005). Sonrasında yapılan çalışmalarda % 20'ye kadar ulaşan enerji verimliliği sağlanmıştır. Ancak silikon esaslı güneş pillerinin yüksek maliyetli olması, kullanılan malzemelerin tedarik noktasındaki sıkıntılar, çevreye ve canlılara verdiği zararlardan dolayı sahip olduğu dezavantajları nedeniyle daha ucuz, daha çevreci ve daha kolay temin edilebilir boya duyarlı güneş pilleri üretilmiştir.

Boya duyarlı güneş pilleri; Alman bilim adamı olan Michael Gratzel, 1991 yılında İsviçre Federal Teknolojileri Enstitüsünde nano kristal yapıda olan TiO_2 yarı iletken

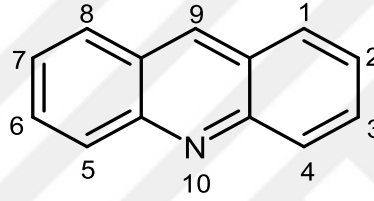
malzemesi 2000 yılında ise ince film TiO_2 kullanarak % 10 verim elde etmiştir (Gratzel ve ark, 1991; Gratzel, 2000).





2. AKRIDİN

Kimyasal olarak antrasenden elde edilen; dibenzopiridin, 2,3,5,6-dibenzopiridin ve 10-azaantrasen isimleriyle de bilinen, keskin kokusu olan akridinler heterosiklik yapıda aromatik bileşiklerdir (Şekil 2.1). 110 °C erime noktası ve 346 °C kaynama noktası olan renksiz veya açık sarı iğneler şeklinde kristalleşir. Cilt yüzeyinde tahriş edici etkisi olan tuzlarının çözeltileri mavi floresans özelliği gösterir (Eicher ve ark, 1995).



Şekil 2.1. Akridinin yapısı

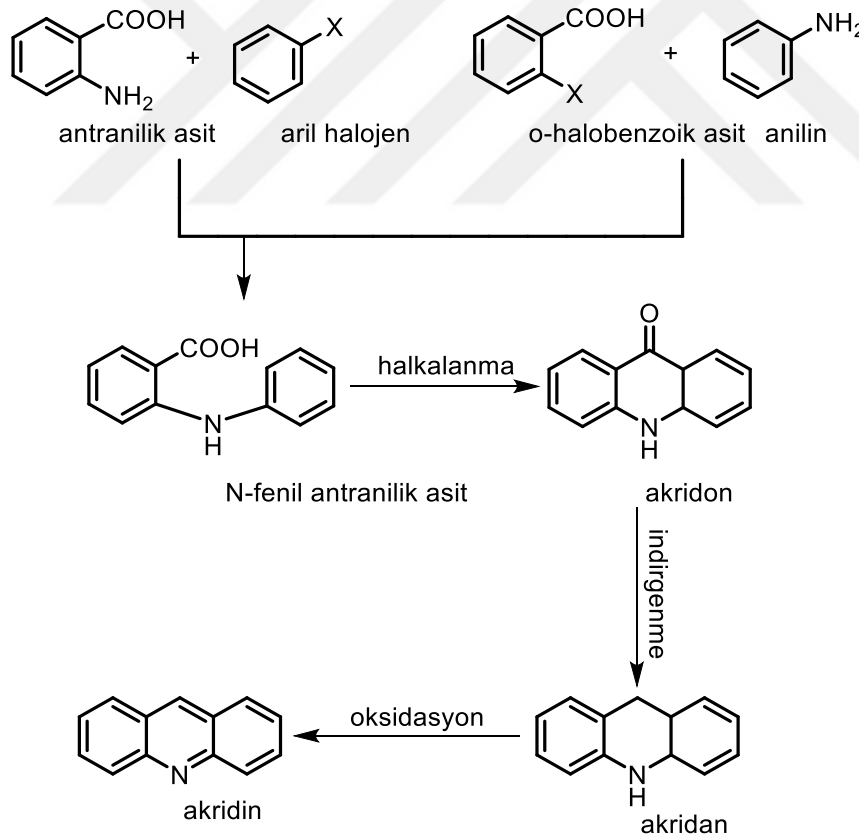
Akridinin ilk olarak 1870 yılında Almanya'da Carl Grabe ve Heinrich Caro tarafından kömür katranından yüksek kaynama noktalı fraksiyonundan elde edilmiştir (Mark, 2001). Akridinler; piridine benzer pK_b 'sı 5.6 olan zayıf bazik özellikte kararlı bir bileşiklerdir (Kumar ve ark, 2012). Akridin türevleri, benzersiz fiziksel ve kimyasal özellikler, biyolojik aktiviteler ve endüstriyel uygulamalar ile karakterize edilir (Gensicka ve ark, 2017). On dokuzuncu yüzyılda, akridin türevleri zaten endüstriyel olarak pigment ve boya olarak kullanılırken (Geddes, 2000), İlaç endüstrisi için daha kritik olan akridin türevleri, anti-inmatuar (Chen ve ark, 2002), (Yartseva ve ark, 2003), antikanser (Gamage ve ark, 1999) antimikrobiyal (Kaya ve ark, 2011), antitüberküler (Aly ve ark, 2004), (Tripathi ve ark, 2006) antiparaziter (Julien ve ark, 2005), antisıtma (Kumar ve ark, 2009), (Tomar ve ark, 2010), (Yu ve ark, 2012), antiviral (Gupta ve ark, 2010), (Tonelli ve ark, 2011) ve fungisidal aktiviteler gibi biyoaktiviteler sergilemiştir (Srivastava ve ark, 2004). Akridin türevlerinin asetilkolinesteraz inhibitörleri olarak etkili olduğu gösterilmiştir (Arya ve ark, 2015). Ayrıca, akridinlerin boya özellikleri kullanılarak, biyomoleküllerin görüntülenmesi için floresan malzemeler olarak ve lazer teknolojilerinde kullanılır (Niknam ve ark, 2009).

2.1. Akridinin Sentez Yöntemleri

Heterosiklik yapıdaki akridin bileşikleri, doğal kaynakların birçoğunda bulunduğu için akridin ve türevlerinin sentezi birçok yıldır tıp biliminde ve organik kimyada büyük ilgi çekmektedir (Demir, 2015). Kimyasal olarak akridin antrasenden oluşan bir alkaloid'dir (Eicher ve ark, 2003). Akridinlerin ve türevlerinin sentezleri için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Kullanılan yöntemler şu şekilde belirtilmiştir (Kumar ve ark, 2012).

2.1.1. Ullman sentezi

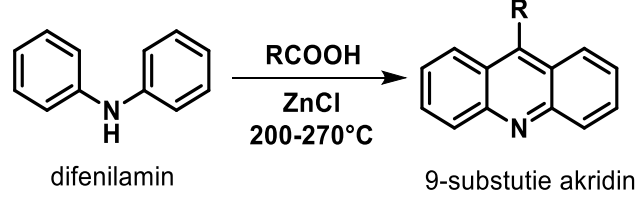
Reaksiyon Fritz Ullman tarafından keşfedilmiştir (Ullman ve ark, 1901). Ullman reaksiyonu aril halojenürler arasında olduğu gibi, birincil aminin güçlü mineral asitleri olan H₂SO₄/HCl asitlerinin varlığında bakır tarafından aromatik aldehit veya aromatik karboksilik asitler ile yoğunlaştırılması ve ardından dehidrojenasyon ile akridinleri oluşturur (Yin ve ark, 2007; Nelson ve ark, 2004) (Şekil 2.2.).



Şekil 2.2. Ullman sentezi

2.1.2. Bernthsen sentezi

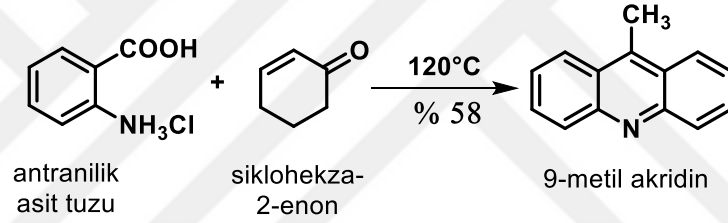
Bernthsen sentezi, difenilaminin çinko klorür varlığında karboksilik asit ile reaksiyona girerek akridin oluşumuyla sonuçlanan reaksiyondur (Mann ve ark, 1936) (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Bernthsen sentezi

2.1.3. Friedlander sentezi

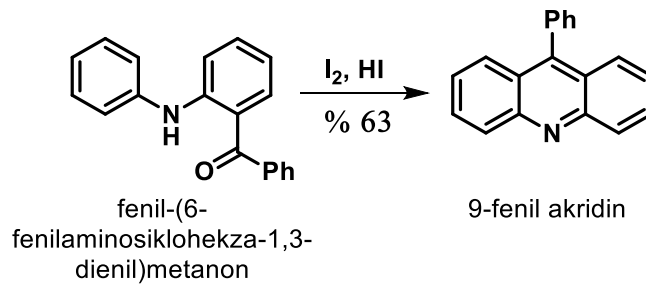
Adını Alman kimyager Paul Friedländer'den alan sentez; antranilik asidin tuzu ile siklohekza-2-enonun 120° C' de tepkime vermesi sonucunda 9-metilakridin elde edilir (Bruce ve ark, 1974) (Şekil 2.4.).



Şekil 2.4. Friedlander sentezi

2.1.4. C-asetil difenilaminlerden akridin sentezi

Bu reaksiyonda asetil sübstituenti içeren difenilamin bileşiği I₂/HI varlığında ısıtılarak 9-fenilakridin ürünü elde edilir. (Vlassa ve ark, 1995) (Şekil 2.5.).

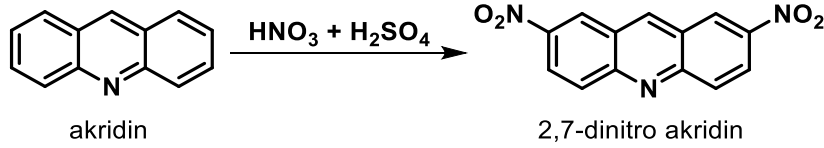


Şekil 2.5. Asetil difenilamin sentezi

2.2. Akridin Bileşiklerinin Reaksiyonları

2.2.1. Elektrofilik yer değiştirme reaksiyonları

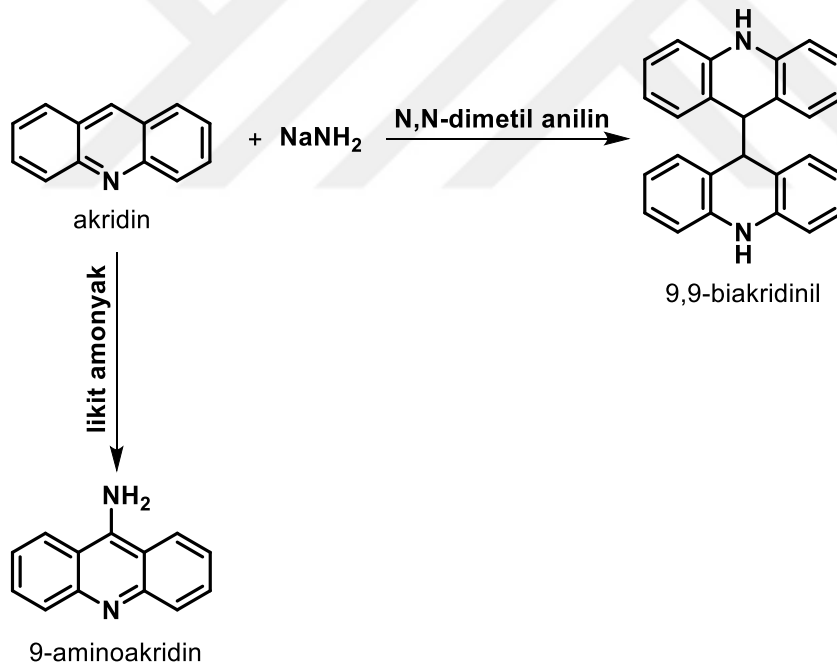
Akridinin elektrofilik sübstütisyonlar (nitrolama gibi) genellikle 2- ve 7-konumlarından gerçekleşerek disübstütisyon ürünü oluşur (Kumar ve ark, 2012) (Şekil 2.6.).



Şekil 2.6. Akridinin nitrolanması

2.2.2. Nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları

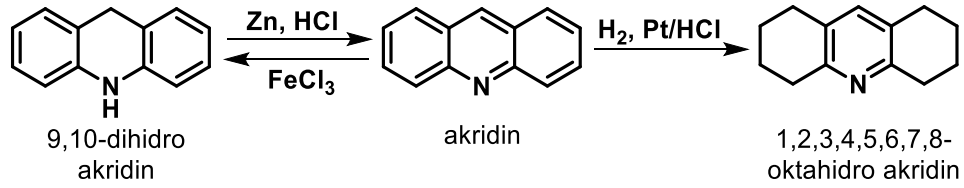
Akridin, nükleofillere karşı değişken konumlarından tepkime verir. NaNH_2 ile sıvı amonyak içindeki reaksiyonu 9-aminoakridin ürününü verirken, N,N-dimetilaniline ana ürün olarak 9,9-biakridinil oluşur (Kumar ve ark, 2012) (Şekil 2.7.).



Şekil 2.7. Akridinin anilinlenmesi

2.2.3. İndirgenme reaksiyonları

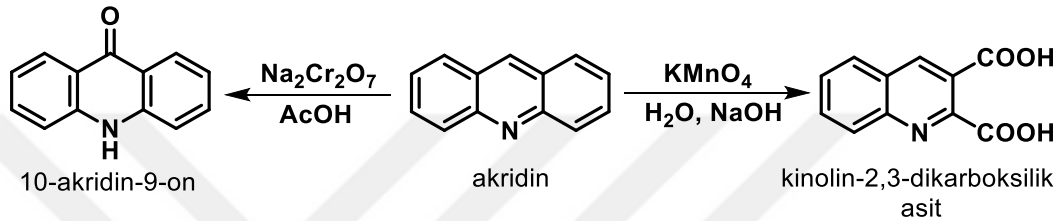
Akridinin Zn/HCl asidi ile indirgenerek 9,10-dihidroakridin ürünü oluşması ile sonuçlanırken, Pt/HCl ile indirgenmesinden ise akridindeki benzen halkalarının azalmasıyla sonuçlanır (Kumar ve ark, 2012) (Şekil 2.8.).



Şekil 2.8. Akridinin indirgenmesi

2.2.4. Yükseltgenme reaksiyonları

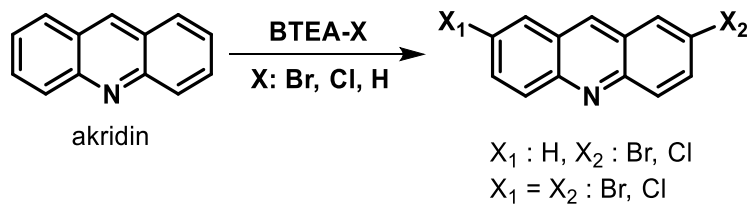
Akridin, asetik asit içerisinde dikromat tarafından oksitlenerek akridon bileşiğine dönüşürken, alkali ortamda permanganat tarafından parçalanarak kinolin-2,3-dikarboksilik asit oluşturur (Kumar ve ark, 2012) (Şekil 2.9.).



Şekil 2.9. Akridinin yükseltgenmesi

2.2.5. Halojenleme reaksiyonları

Akridin ve akridonun benziltriethylamonyum tribromür (BTEABr₃), benziltriethylamonyum dikloroiodat (BTEAICl₂) ve benziltriethylamonyum tetrakloroiodat (BTEAICl₄) ile doğrudan seçici halojenasyon tepkimesi verirler. Akridinin benziltriethylamonyum (BETA) polihalidleri ile mono- veya di-halojenasyonlu türevleri elde edilir (Vlassa ve ark, 1995) (Şekil 2.10.).



Şekil 2.10. Akridinin halojenlenmesi

2.3. Akridin Bileşiklerinin Biyolojik Uygulamaları

2.3.1. Akridinin DNA ile etkileşimleri

Akridin türevleri, DNA'daki baz çiftleri arasına girerek DNA ile etkileşebilir (Peacocke ve ark, 1956). Akridinin DNA ile olan ilişkisini absorpsiyon ve floresans spektroskopisi kullanılarak değerlendirildi (Choudhury ve ark, 1995). DNA bazlı elektrokimyasal biyosensörler, DNA ile proteinler ve farklı ilaçlar gibi diğer

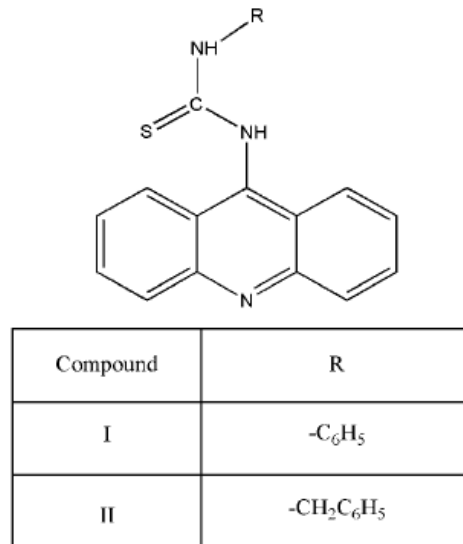
moleküller arasındaki etkileşimlerin araştırılmasında kullanılmıştır (Diculescu ve ark, 2016).

2.3.2. Akridin türevlerinin antiviral aktivitesi

Goodell ve arkadaşları bir grup akridin türevinin anti-herpes aktivitesini inceledi. Anti-herpes aktiviteleri, topoizomeraz-II katalitik inhibisyonu ile ilişkilidir. Ancak topoizomeraz-II enzimini yavaşlatmada aktivite göstermeyen bazı akridinler hala antiherpes aktivitesine sahiptir. Akridin sübstitüentleri bu bileşiklerin elektrpnik veya sterik özelliklerini etkileyerek farklı bağlanma eğilimlerine neden olurlar. C2 ve C3 pozisyonlarında dietilamin içeren karboksamidler en yüksek aktiviteye sahipti. C2 ve C3 pozisyonlarında karboksamid ve hacimli 9-amino grupları içeren akridin türevleri, herpes enfeksiyonlarını inhibe etti (Goodell ve ark, 2006).

2.3.3. Akridin türevlerinin antibakteriyel aktivitesi

Stewart adlı bilim adamı akridinin C9 konumunda karbamik ve tiokarbamik asit esterleri, üre ve tiyoüre sübstitüentleri ile akridin türevlerini sentezledi. Tiyoüre grubu (I ve II) içeren bileşikler Staphylococcus aureus, Proteus vulgaris, Salmonella pullorum, Salmonella typhimurium, Escherichia coli, Klebsiella pneumoniae ve Diplococcus pneumoniae'ye karşı antibakteriyel aktivite göstermiştir. Ayrıca tiyoüre grubu içeren II nolu bileşik Proteus mirabilis, Streptococcus pyogenes ve Pasteurella multocida'yı da inhibe etti (Şekil 2.11.) (Stewart, 1973).

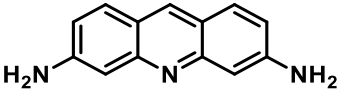
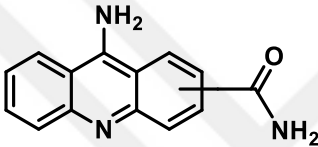
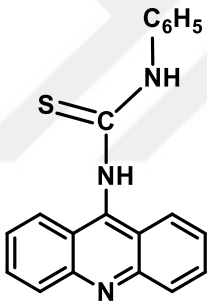
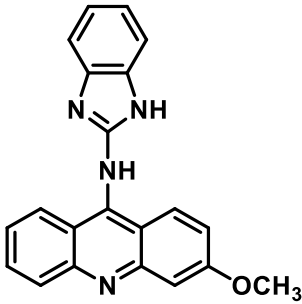


Şekil 2.11. Antibakteriyel aktivite için değerlendirilen C9'da tiyoüre sübstitüentli akridin türevlerinin kimyasal yapıları. (Stewart, 1973)

2.3.4. Akridin türevlerinin antitümör aktivitesi

9-anilinoakridin türevlerinin anilin halkası üzerinde elektron verici etkiye sahip olan -OCH₃ grubunun antitümör gücünü arttırdığını göstermiş ve -CH₃ grubunun -OCH₃ ile değiştirilmesinin 5-(9-akridinilamino) toluidinlerin sitotoksitesini artırabileceği önerilmiştir (Stewart, 1973).

Tablo 2.1. Biyolojik olarak aktif bazı akridin türevleri

Molekül	Biyolojik özellik	Kaynak
	DNA ile etkileşimi	Peacocke ve ark, 1956
	Antiviral aktivite	Goodell ve ark, 2006
	Antibakteriyel aktivite	Stewart ve ark, 1973
	Antitümör aktivite	Gao ve ark, 2015

2.4. Paladyum Katalizörlü Bazı Çapraz Kenetlenme Reaksiyonları

Günümüzde organometalik bileşiklerin kullanım alanları giderek artmaktadır. Bunun nedeni, klasik reaktifler ile sentezleri imkânsız gibi görünen bir çok bileşiğin organometalik bileşiklerin kullanılması ile kolayca sentez edilebilmesidir. Bu da sentetik organik kimyacılar çok daha geniş alanlar yaratmakta, daha kısa yöntemler

kullanılarak daha karmaşık bileşiklerin elde edilmesine olanak sağlamaktadır. Organometalik bileşikler bilindiği gibi metal atomunun doğrudan karbon atomuna bağlı olduğu bileşiklerdir (organik reaksiyon mekanizması KİTABI).

Çapraz kenetlenme reaksiyonlarında metal katalizörlerin yardımıyla iki molekülü birbiriyle birleştirir. Yaklaşık kırk yıl önce elde edilen paladyum katalizörleri vasıtasıyla karbon-karbon çapraz kenetlenme reaksiyonlarını keşfederek 2010 yılında Nobel ödülünü almaya hak kazanan bilim insanları; Heck, Negishi ve Suzuki'ye verildi. Böylece çapraz kenetlenme reaksiyonları modern sentetik organik kimyanın önemli bir unsur oldu. Bu reaksiyonlar periyodik tabloda d bloğundaki birinci ve ikinci periyotta bulunan bütün elementler için kullanılabilir olmasına rağmen en çok paladyum, nikel, demir ve bakır elementleri ile yapılır (Jaseer ve ark, 2011). Bazı çapraz kenetlenme reaksiyonları Tablo 2.1.' da belirtilmiştir.

Tablo 2.2. Metal katalizli bazı çapraz kenetlenme reaksiyonları

Reaksiyon Adı	Bağ Türü	Reaktant A	Reaktant B	Katalizör
Cadiot–Chodkiewicz Kenetlenmesi	C-C	R-C≡CH (sp)	RC≡CX (sp)	Cu
Corey–House Sentezi	C-C	R ₂ CuLi veya RMgX (sp ³)	R-X (sp ²) (sp ³)	Cu
Kumada Kenetlenmesi	C-C	Ar-MgBr (sp ²) (sp ³)	Ar-X (sp ²)	Pd Ni Fe
Heck reaksiyonu	C-C	Alken (sp ²)	Ar-X (sp ²)	Pd Ni
Sonogashira Kenetlenmesi	C-C	RC≡CH (sp)	R-X (sp ³) (sp)	Pd Cu
Stille çapraz kenetlenmesi	C-C	R-SnR ₃ (sp ³) (sp ²) (sp)	R-X (sp ³) (sp ²)	Pd Ni
Suzuki reaksiyonu	C-C	R-B(OR) ₂ (sp ²)	R-X (sp ³) (sp ²)	Pd Ni
Murahashi kenetlenmesi	C-C	R-Li (sp ²) (sp ³)	R-X (sp ²)	Pd Ru
Hiyama Kenetlenmesi	C-C	R-SiR ₃ (sp ²)	R-X (sp ³) (sp ²)	Pd
Fukuyama Kenetlenmesi	C-C	R-Zn-I (sp ³)	RCO(SEt) (sp ²)	Pd Ni

Tablo 2.2. Metal katalizli bazı çapraz kenetlenme reaksiyonları devamı

Reaksiyon Adı	Bağ Türü	Reaktant A	Reaktant B	Katalizör
(Li) Çapraz dehidrojenatif kenetlenme (CDC)	C-C	R-H (sp) (sp ²) (sp ³)	R'-H (sp) (sp ²) (sp ³)	Cu Fe Pd
Ullmann tipi reaksiyon	C-O C-N C-S	ArO-MM ArNH ₂ RS-M NC-M (sp ³)	Ar-X (X = OAr, N(H)Ar, SR, CN)	Cu
Chan–Lam kenetlenmesi	C-N	Ar-B(OR) ₂ (Sp ²)	Ar-NH ₂ (sp ²)	Cu
Buchwald–Hartwig reaksiyonu	C-N	R ₂ N-H (sp ³)	R-X (sp ²)	Pd

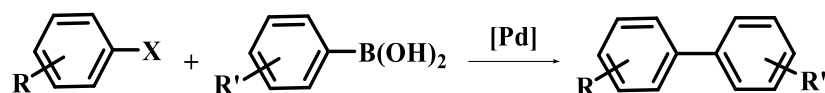
2.4.1. Paladyum katalizörleri

İlk olarak Wollaston tarafından 1803 yılında keşfedilen paladyum katalizörleri organik sentezlerde yer almaya başladı. Bu katalizörler karbon-karbon bağı ya da karbon-heteroatom bağının oluşmasına yardımcı olmaktadır (Lindh, 2010).

Son yıllarda; bis (trisikloheksilfosfin) paladyum(0) ve bis(tri-butilfosfin)palladium(0) gibi aktif fakat neme karşı hassas olan Pd(0) bileşikleri kullanılmaktadır. PdL₂ tipi paladyum katalizörlerinin çapraz kenetlenme reaksiyonlarında kullanımı yaygın değildir. Bu nedenle bu katalizörlerin yerine, ticari olarak daha kullanışlı, kolaylıkla değişime uğrayabilen katalizörler tercih edilir. Paladyum katalizörlerinin kullanıldığı çapraz kenetlenme reaksiyonlarında, çoğunlukla katalizör olarak paladyum(II)asetat bileşiği kullanılır (Fraser, 2013).

2.4.2. Suzuki-Miyaura kenetlenme tepkimesi

Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonları organobor bileşikleri yani boronik asit türevleri ile organik halojenürler arasında karbon-karbon(sp²-sp²) bağının oluşması için en önemli yöntemdir (Şekil 2.11) (Soomro, 2009).

**Şekil 2.12.** Suzuki-Miyaura reaksiyonu

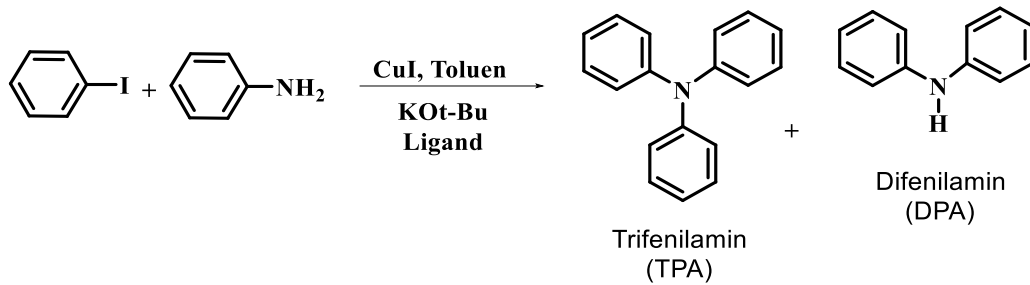
Yöntemlerin geliştirilmesi ve yeni katalizörler bu reaksiyonlarda çok geniş uygulamalar yapabilir. Reaksiyon sadece aril grubu bileşiklerle sınırlı değildir. Aril

gruplarının yanında alkiller, alkeniller ve alkinilleri de içerir. Organoboranlar veya boronat esterleri de boronik asit bileşikleri yerine kullanılabilir (Soomro, 2009).

2.4.3. Ullmann kenetlenme tepkimesi

Karbon-azot bağı oluşturmak için, aminler ve aril halojenür arasında gerçekleştirilen paladyum katalizli Buchwald ve Hartwig reaksiyonu, laboratuvarlarda son zamanlarda en etkili şekilde kullanılan aril amin elde etme metotlarından biridir. Bununla birlikte, kenetleme reaksiyonlarında kullanılan bakır metali, endüstriyel olarak arilaminlerin eldesi için hala tercih edilen bir yöntemdir. Triarilaminler geleneksel yöntemle; katalizör olarak metal, alaşım, Cu (I) veya Cu (II) tuzlarının kullanılmasıyla, diaril aminler ve aril iyodürler Ullmann reaksiyonu ile üretilir. Bu yöntemin en büyük dezavantajı; düşük yada orta düzeydeki reaksiyon verimidir. Sonrasında ise yüksek sıcaklık, katalizör çeşidine duyarlılıktır (Soloducho ve ark, 2013).

Son zamanlarda, Ullmann tipi yöntemin amidler, anilin, imidazoller ve azot içeren heterosikliklerin N-arilasyonu için daha ılımlı olduğu keşfedilmiştir (Şekil 2.20.). Bakır(I) iyodür varlığında ligand kullanılmadan, baz olarak potasyum tersiyer bütoksit kullanılması, 135 °C'de aminasyon tepkimesi için etkili bir ortam oluşturur. Yüksek katalitik aktiviteye sahip olan şelatlayıcı ligandların kullanılması durumunda, seçici olarak triarilamin türevlerinin oluşum (% 95) verimi ise çok daha yüksektir (Patil ve ark, 2004).



Şekil 2.13. Ullmann kenetlenme reaksiyonu

2.5. Boya Duyarlı Güneş Pilleri (BDGP)

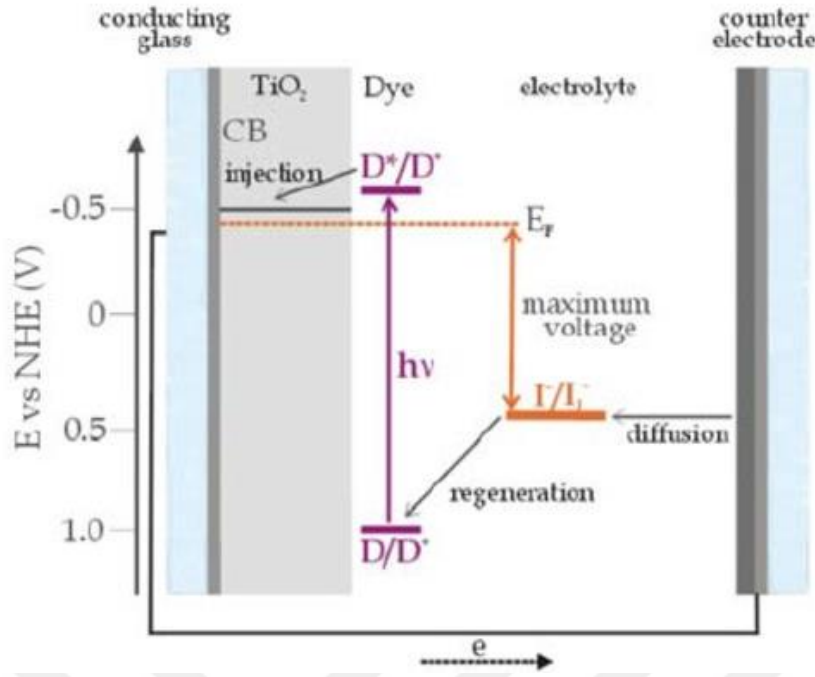
Artan fosil yakıt tüketimi küresel ısınmaya ve çevre kirliliğine neden olduğu için, sürdürülebilir ve yenilenebilir enerji kaynaklarına daha fazla odaklanılmasını sağlamıştır. Böyle büyük bir enerji kaynağı olarak güneş ışınlarını kullanarak güneş pilleri (gözeleri/hücreleri) birkaç yeni enerji teknolojisi arasında en umut verici olanlarıdır (Ooyama ve ark, 2009).

Endüstri, yıllar boyunca yüksek verimli silisyum merkezli güneş pilleriyle ilgilendi. Günümüzde silisyum güneş pillerinin bu teknolojilerle ilgili birçok problemi olduğu bir gerçektir. Var olan dezavantajlardan dolayı bilim insanları ve üreticiler bu silisyumlu güneş pillerine alternatif olarak yeni uygulamalar bulmaya çalıştılar. Alternatif uygulama; düşük maliyeti ve istenilen performansa sahip olan boya duyarlı güneş pilleridir (Dardaer ve ark, 2019).

Nanokristal yapıdaki yarı iletken malzeme olan TiO_2 elektrotlarına adsorbe edilen duyarlaştırıcılar sayesinde güneşten gelen ışınları elektrik enerjisine dönüştürme verimliliği, düşük maliyeti ve zararsız olması BDGP'lerine olan ilgiyi arttırmıştır (Ooyama ve ark, 2009).

2.5.1. BDGP'lerinin çalışma prensibi

BDGP'leri tıpkı fotosentez olayında olduğu gibi boya molekülleri; ışığı absorplayıp pozitif ve negatif yükler arasında enerji üretir (Sauvage ve ark, 2010). Boya duyarlı güneş pilleri sisteminde var olan karşıt elektrot, dış devreden gelen elektronların tekrar redoks çiftlerini oluşturmaya yarayan elektrolit çözeltisine iletilmesini sağlamaktır. Genellikle içerisinde I^-/I_3^- iyonları bulunan elektrolit çözelti anot ve karşıt elektrotun arasına ilave edilir (Zhou ve ark, 2011). BDGP'ler için yüzeyinde nano parçacıklar içeren oksit tabaka ve elektrik iletkenliği sağlayan yarı iletken malzemeler önemlidir. Bunlara örnek olarak ZnO , SnO_2 , TiO_2 verilebilir. İçlerinden ise; uygun bant aralığı, düşük maliyeti, kolay üretimi, optik ve elektriksel özelliklerinin uygun olmasından dolayı en çok tercih edilen malzeme TiO_2 'dir (Sayama ve ark, 1998).



Şekil 2.14. BDGP'deki elektron aktarım mekanizması (Colodrero ve ark, 2010)

Tipik bir BDGP'i;

- 1) Anot: Flor katkılı kalay oksit kaplanmış iletken bir cam (FTO)
- 2) Yarı iletken malzeme: TiO_2 , ZnO , SnO_2 gibi
- 3) Duyarlastırıcı: Boya (Organik boyalar, porfirinler gibi)
- 4) Elektrolit: I^-/I_3^-
- 5) Katot: Platin kaplanmış flor katkılı kalay oksit iletken cam (FTO)

olmak üzere beş bileşenden oluşur (Zhou ve ark, 2011).

2.5.2. Boya/Duyarlastırıcı dizaynı

Yüksek derecede BDGP performansları gösterebilen; indolin, porfirin, triifenilamin, kumarin, polien, hemisiyanin, tiyofen, ftalosiyenin, heteropolisiklik, ksanten, perilen, merosiyanin, katekol, polimerik, skuarını, siyanin boyaları çok çeşitli duyarlastırıcı boya tasarlanmış ve geliştirilmiştir (Fan ve ark, 2018, Ooyama ve ark, 2009).

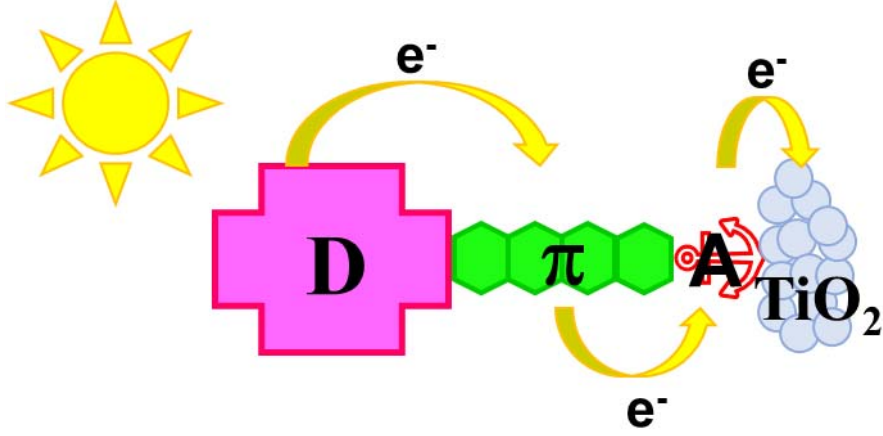
Boya duyarlı güneş gözelerinde kullanılacak boyalar aşağıda belirtilen özelliklere sahip olmalıdır (Faideci, 2017, Hagfeldt ve ark, 2010, Wu ve ark, 2008):

- ✓ Absorpsiyon spektrumunda görünür bölge ve yakın kızılötesi bölgesinin bir kısmını sergilemesi gerekmektedir.

- ✓ Boyanın TiO_2 gibi yarı iletken malzemelerin yüzeyine tutunabilecek $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{SCN}$ gibi gruplar içermesi gerekmektedir.
- ✓ Tasarlanan boyaların uyarılmış hal seviyelerinin (LUMO) kullanılan yarı iletken malzemenin iletim bandından daha üst seviyede olması gerekmektedir.
- ✓ Duyarlaştırıcının temel hal enerji seviyeleri (HOMO) yarı iletken malzemenin değerlik bandından daha düşük olmalıdır.
- ✓ Duyarlaştırıcıların HOMO seviyelerinin kullanılan elektrolitin redoks potansiyel seviyesinden daha pozitif olması gerekmektedir.
- ✓ Yarı iletken malzeme yüzeyinde istenmeyen boya yığılımları (agregasyon) BDGP'lerinde enerji dönüşüm verimliliğini olumsuz yönde etkilediği için kaçınılması gerek bir durumdur.
- ✓ Uyarılmış hal seviyesindeki elektronun elektrolite ve boyanın temel hal seviyesine kaçmasını yani rekombinasyonu engelleyecek hacimli molekül gruplarını içermesi gerekmektedir.
- ✓ Boyalar aynı zamanda termal, elektrokimyasal ve fotokaralılığa sahip olması gerekmektedir.

Bütün bu özellikler, BDGP'lerinde yeni ve verimli boyalar elde edebilmek için, boyaların sadece fotofiziksel ve elektrokimyasal özelliklerinin yanı sıra boyaların yarıiletken yüzeyindeki davranışlarının ve düzenlenmesinin de kontrol edilebildiği yeni moleküler tasarımlara ihtiyaç bulunmaktadır (Ooyama ve ark, 2009).

Şimdiye kadar sayısız olarak geliştirilen organik duyarlaştırıcılar, kimyasal yapıları ile bu boyalardan elde edilen BDGP'lerin fotovoltaiik performansları arasındaki ilişkiler araştırılmıştır. Donör- π köprüsü-akseptör (D- π -A) sistemi içeren boyalar Şekil 2.13' de gösterilen şablon gibidir (Ooyama ve ark, 2009). D- π -A boyalarında genellikle D olarak dialkil amin, trifenilamin veya difenil amin kısımları, A olarak ise karboksilik asit, siyano akrilik asit ya da rodanin-3-asetik asit gibi kısımlar bulunur. Karboksil grupları, yarıiletken yüzeyine sıkı bir şekilde bağlanarak ester yapısını oluştururarak, etkili bir şekilde elektron iletişimi sağlarlar (Ooyama ve ark, 2011).



Şekil 2.15. D- π -A organik boyaların sistematik gösterimi

D- π -A yapısına sahip duyarlaştırıcıların foto-absorpsiyon özellikleri, molekül içi yük transferi (ICT) donörden akseptöre doğrudur. Işık ile uyarılmış boyadan, akseptör aracılığıyla yarıiletkenin iletim bandına doğru yüksek oranda elektron transferi gerçekleştirilir. Sonuç olarak, D- π -A yapısındaki boyaların fizyolojik, elektrokimyasal ve molekül içi yük transfer özellikleri, donörün kısmının elektron verebilme, akseptör kısmının elektron kabul edebilme kapasitesine ve π köprüsünün elektronik özelliklerine bağlıdır (Ooyama ve ark, 2009).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Flor katkılı SnO₂ iletken cam (FTO, tabaka direnci 15 Ω /sq), şeffaf titanya macunu (15-20 nm partiküller içeren şeffaf tabaka, T/SP), yansıtıcı titanya macunu (15-20 nm partiküller içeren yansıtıcı tabaka, D/SP), platin pasta (Platisol T/SP), 2-siyano-3-(4-(7-(5-(4-(difenilamino)fenil)-4-oktiltiyofen-2-il)benzo[c][1, 2,5] tiadiazol-4-il)fenil) akrilik asit (RK1), sızdırmazlık filmi (Surlyn, Meltonix 1170–60) ve asetonitril içinde 30 mM iyodür/tri-iyodür içeren redoks elektroliti (Iodolyte HI-30) ve aşağıdaki katkı maddeleri iyonik sıvı Solaronix'ten satın alındı. 4-iyodofenol, 2-etilheksil bromür, potasyum karbonat (K₂CO₃), 4-bromoanilin, bakır(I) iyodür (CuI), 1,10-fenantrolin, potasyum hidroksit (KOH), toluen, n-bütillityum, trimetilborat, hidroklorik asit (HCl), etilasetoasetat, sülfürik asit (H₂SO₄), tetrakis(trifenilfosfin)paladyum(0) (Pd(PPh₃)₄), fosforil klorür (POCl₃), diklorometan (DCM), o-fenilendiamin, trietilamin (TEA), tiyonil klorür (SOCl₂), N-bromosüksinimit (NBS), 4-formilbenzen boronik asit, bis(pinocolato)diboron, [1,1'-bis(difenilfosfino)ferrosen]dikloropaladyum(II) (Pd(dppf)Cl₂), potasyum asetat (KOAc), 1,4-dioksan, sodyum borohidrit (NaBH₄), kobalt klorür heksahidrat (CoCl₂.6H₂O), asetik asit (AcOH), sodyum nitrit (NaNO₂), N,N-dimetilformamid (DMF), 1-iyodopropan, siyanoasetik asit, asetonitril (CH₃CN), piperidin, kenodeoksikolik asit (CDCA), dietilentriamin (DETA), tetrabütillamonyum hekzaflorofosfat (TBAPF₆), tetrahidrofuran (THF), dimetil sülfoksit (DMSO), etanol (EtOH), ferrosen/ferrosenyum (Fc/Fc⁺) ayrıca Sigma-Aldrich'ten satın alındı. Çözücüler standart prosedürler kullanılarak saflaştırıldı.

3.2. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar

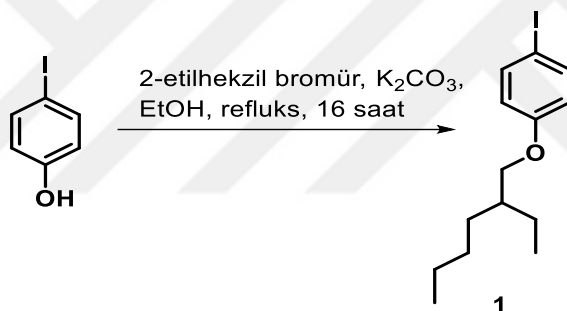
Kimyasal bileşiklerin tartımında KERN marka hassas terazi, ısıtma ve karıştırma işlemlerinde Heidolph marka ısıtıcılı magnetik karıştırıcılar, solventlerin vakum altında uzaklaştırılmasında IKA marka döner buharlaştırıcı evaporatör kullanıldı. Çalışma süresince sentezi gerçekleştirilen ara ürünler ve son ürünlerin erime noktaları Schorpp MPM-H1 cihazı ile tayin edildi. ¹H NMR ve ¹³C NMR analizleri VARIAN

Infinity Plus model 300 MHz NMR cihazı ve Agilent 600 MHz NMR cihazı ile gerçekleştirildi. FT-IR spektrumları Perkin Elmer Spectrum Two cihazı ile, UV-Vis spektrumları ise Shimadzu UV 2600 ile kaydedildi. Bazı ürünlerin molekül ağırlıklarını bulmak için HRMS spektrumları Waters SYNAPT MS cihazı ile LC-MS analizleri ise Shimadzu LCMS 9030 cihazı kullanıldı. Dönüşümlü voltamogram ölçümleri için potentiostat/galvanostat (PARSTAT 2273, Princeton Applied Research) kullanıldı.

Ürünlerin sentez, saflaştırma ve analiz basamaklarında kullanılan solventler ve gerekli kimyasal maddeler Sigma-Aldrich'ten temin edildi. Sentez, saflaştırma ve analiz için kullanılan solventler literatürlerde belirtilen metotlar ile yeniden saflaştırıldı.

3.3. Deneysel Çalışmalar

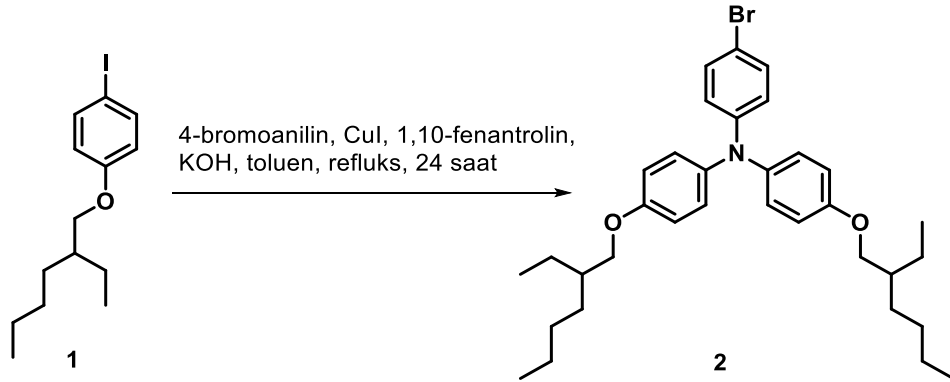
3.3.1. ((2-etilhekzil)oksi)-4-iyodobenzen (1) bileşiğinin sentezi



Şekil 3.1. ((2-etilhekzil)oksi)-4-iyodobenzen (1) bileşiğinin sentezi

100 mL'lik reaksiyon balonundaki 2-etilhekzilbromür (4,06 g, 20 mmol), 4-iyodofenol (4,62 g, 21 mmol), potasyum karbonat (4,14 g, 30 mmol) ve 40 mL mutlak etil alkolden ibaret karışım 16 saat yağ banyosunda ısıtılarak reflux edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra ortamdaki etil alkol evaporatörde uzaklaştırıldı. Balonda kalan yoğun kısım etil asetat-su ile ekstrakte edildi. Organik kısma susuz sodyum sülfat eklenerek kurutuldu ve daha sonra süzüldü. Çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Ham ürünü saflaştırmak için kolon kromatografisi (SiO₂; hekzan) kullanıldı.

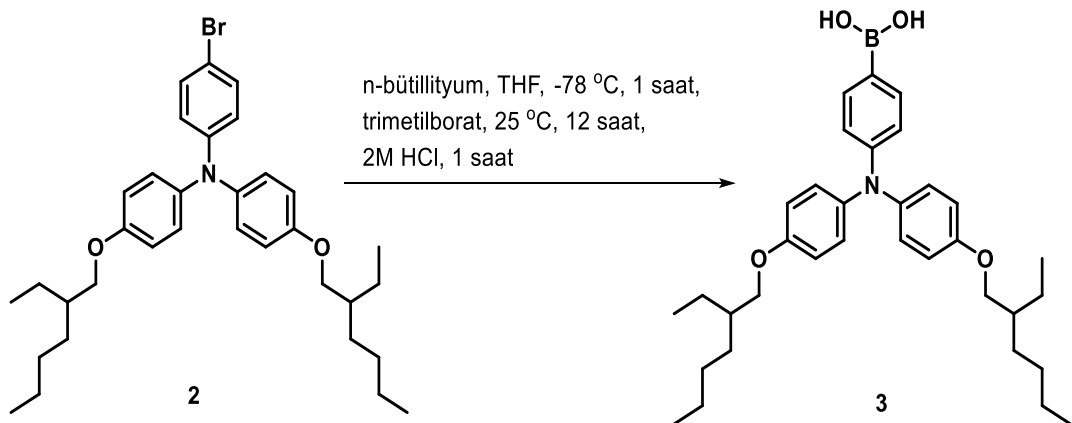
3.3.2. 4-bromo-*N,N*-bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)anilin (2) bileşiğinin sentezi



Şekil 3.2. 4-bromo-*N,N*-bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)anilin (2) bileşiğinin sentezi

100 mL'lik iki boyunlu reaksiyon balonundaki 1-((2-etilhekzil)oksi)-4-iyodobenzen (1) (4,15 g, 12,5 mmol), 4-bromoanilin (0,86 g, 5 mmol), bakır(I) iyodür (0,095 g, 0,5 mmol), 1,10-fenantrolin (0,90 g, 0,5 mmol), potasyum hidroksit (4,49 g, 80,0 mmol) ve 50 mL toluenden ibaret olan reaksiyon karışımı Dean-Stark aparatı eklenen düzenek kullanılarak 24 saat yağ banyosunda refluks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra ortamdaki toluen evaporatörde uzaklaştırıldı. Kalan yoğun kısım üzerine 1N HCl çözeltisi ilave edildikten sonra diklormetan ile ekstrakte edildi. Su ile yıkanan organik kısım ayrıldı ve sodyum sülfat ile kurutularak süzüldü ve çözücü uzaklaştırıldı. Ham ürünü saflaştırmak için kolon kromatografisi (SiO₂; hekzan:etil asetat (100:1)) kullanıldı.

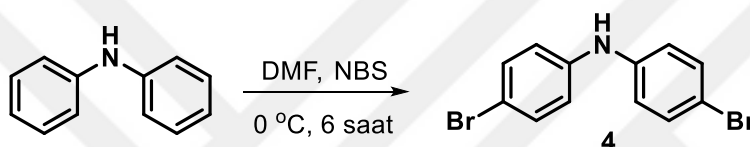
3.3.3. (4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)boronik asit (3) bileşiğinin sentezi



Şekil 3.3. (4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)boronik asit (3) bileşiğinin sentezi

100 mL'lik iki boyunlu reaksiyon balonundaki 4-bromo-*N,N*-bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)anilin (3) (3,48 g, 6,0 mmol) bileşiği 25 mL kuru THF içerisinde çözündürülerek içerisindeki gazlar vakumda uzaklaştırıldı. Karışım -78 °C'de azot atmosferinde 15 dakika karıştırıldı. Üzerine 2,5 M *n*-bütiliyum (3,0 mL, 7,5 mmol) damla damla ilave edilerek aynı sıcaklıkta 1 saat daha karıştırıldı. Karışım üzerine damla damla trimetilborat (1,36 mL, 12,0 mmol) eklenerek oda sıcaklığında 12 saat reaksiyona devam edildi. Daha sonra karışıma 50 mL 2 M HCl çözeltisi eklendi ve 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, etil asetatla ekstrakte edildi ve su ile yıkandı. Organik kısım ayrılarak Na₂SO₄ ile kurutuldu ve çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı.

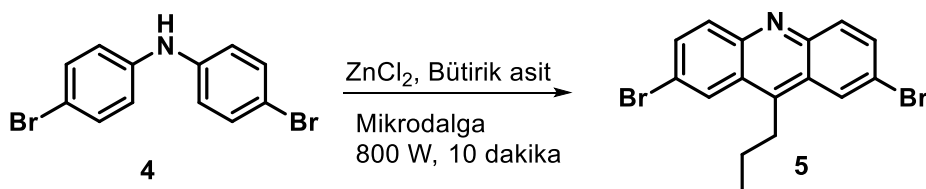
3.3.4. bis(4-bromofenil)amin (4) bileşiğinin sentezi



Şekil 3.4. bis(4-bromofenil)amin (4) bileşiğinin sentezi

100 mL'lik bir balon içerisindeki difenilamin (3,38 g, 20,0 mmol), 20 mL DMF içerisinde çözündürülerek buz banyosu içerisine alındı. Ayrı bir kap içerisinde 20 mL DMF içerisinde çözündürülen NBS (7,12 g, 40,0 mmol), damlatma hunisine koyularak yaklaşık yarım saat süresince karışım üzerine damla damla ilave edildi. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra, reaksiyon buz banyosu içerisinde 6 saat karıştırılarak sürdürüldü. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım 300 mL su içerisine döküldü. Bir süre şiddetli şekilde karıştırıldıktan sonra çöken katı krozedden süzüldü ve bol su ile yıkandı. Etüvde kurutularak istenen ürün (4) elde edildi.

3.3.5. 2,7-dibromo-9-propilakridin (5) bileşiğinin sentezi

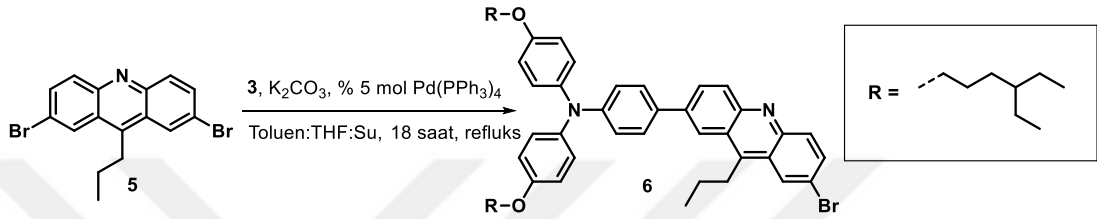


Şekil 3.5. 2,7-dibromo-9-propilakridin (5) bileşiğinin sentezi

25 mL'lik dibi düz uzun boyunlu bir balon içerisine bis(4-bromofenil)amin (4) (1,64 g, 5,0 mmol), ZnCl₂ (1,36 g, 10,0 mmol) ve bütirik asit (2,30 mL, 25,0 mmol)

koyularak mikrodalga ile 800 W 10 dakika reaksiyona devam edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra oda sıcaklığına getirilen karışım üzerine % 26'lık amonyum hidroksit çözeltisi eklenerek karıştırıldı. Etil asetat-su ile ekstraksiyon işlemi yapıldı. Organik kısım ayrıldı, susuz Na₂SO₄ ile kurutuldu ve çözücü uzaklaştırıldı. Ham ürün kolon kromatografisi (SiO₂; hekzan:etil asetat (100:3)) ile saflaştırılarak istenen ürün (5) elde edildi.

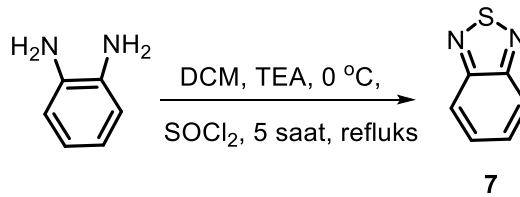
3.3.6. 4-(7-bromo-9-propilakridin-2-il)-N,N-bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)anilin (6) bileşiğinin sentezi



Şekil 3.6. 4-(7-bromo-9-propilakridin-2-il)-N,N-bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)anilin (6) bileşiğinin sentezi

100 mL'lik bir balon içerisindeki, 2,7-dibromo-9-propilakridin (5) (0,758 g, 2,0 mmol), 4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)boronik asit (3) (1,146 g, 2,10 mmol), K₂CO₃ (2,76 g, 20,0 mmol), % 5 mol Pd(PPh₃)₄ (0,116 g, 0,1 mmol), 20 mL toluen, 10 mL THF ve 10 mL sudan oluşan karışımdaki çözünmüş gazlar vakum ile uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı 18 saat süresince azot gazı (N₂) atmosferi altında refluks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Kalan kısım üzerine etil asetat-su ile ekstraksiyon işlemi yapıldı Birkaç kez su ile yıkandıktan sonra organik kısım ayrıldı, susuz Na₂SO₄ ile kurutuldu ve çözücü uzaklaştırıldı. Ham ürün kolon kromatografisi (SiO₂; hekzan:etil asetat (20:1)) ile saflaştırılarak istenen ürün (6) elde edildi.

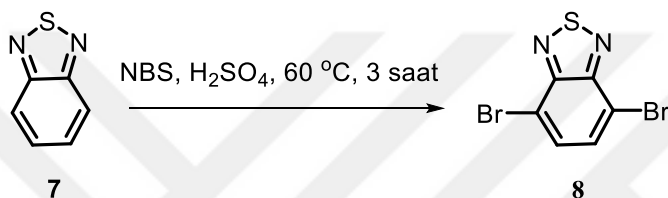
3.3.7. benzo[c][1,2,5]tiyadiazol (7) bileşiğinin sentezi



Şekil 3.7. benzo[c][1,2,5]tiyadiazol (7) bileşiğinin sentezi

500 mL'lik iki boyunlu içerisinde o-fenilendiamin (7,0 g, 64,75 mmol), 200 mL diklorometan ve trietilamin (36,1 mL, 259 mmol) koyularak o-fenilendiamin tamamen çözününceye kadar karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon balonu buz banyosu içerisinde alınarak üzerine damla damla tiyonil klorür (9,4 mL, 129,5 mmol) eklendi ve karışım 5 saat süreyle refluks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Kalan kısım 500 mL su içerisinde alınarak hidroklorik asit ile pH=1'e ayarlandı. Karışım üzerine diklorometan ile ekstraksiyon işlemi yapıldı. Birkaç kez su ile yıkandıktan sonra organik kısım ayrıldı, susuz Na₂SO₄ ile kurutuldu ve çözücü uzaklaştırıldı. Ham ürün süblimleştirme işlemi ile saflaştırıldı.

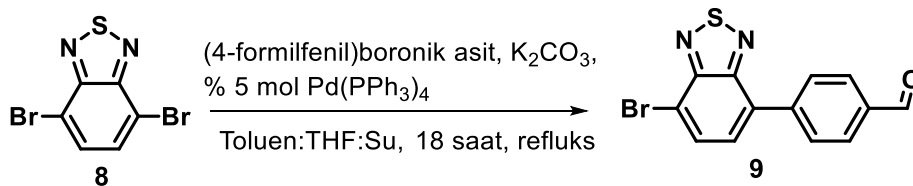
3.3.8. 4,7-dibromobenzo[c][1,2,5]tiyadiazol (8) bileşiğinin sentezi



Şekil 3.8. 4,7-dibromobenzo[c][1,2,5]tiyadiazol (8) bileşiğinin sentezi

50 mL'lik bir balon içerisinde benzo[c][1,2,5]tiyadiazol (7) (1.02 g, 7.36 mmol), NBS (2.71 g, 15.2 mmol) ve 10 mL %98'lik H₂SO₄ koyularak 60 °C'de 3 saat süreyle yağ banyosunda ısıtıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım 100 mL buzlu su içerisinde dökülerek 30 dakika şiddetli bir şekilde karıştırıldı. Çöken katı süzülerek bol su ile yıkandı ve kurutuldu. Ham ürün etil alkol ile kristallendirilerek saflaştırıldı.

3.3.9. 4-(7-bromobenzo[c][1,2,5]tiyadiazol-4-il)benzaldehit (9) bileşiğinin sentezi

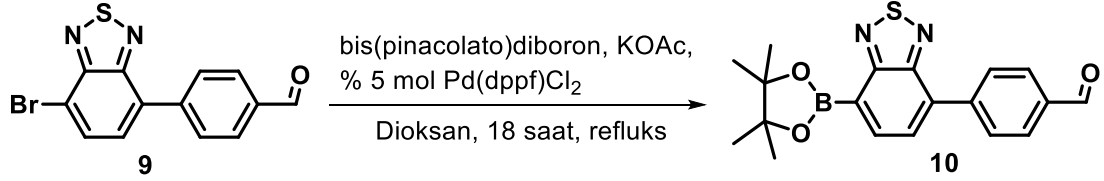


Şekil 3.9. 4-(7-bromobenzo[c][1,2,5]tiyadiazol-4-il)benzaldehit (9) bileşiğinin sentezi

100 mL'lik bir balon içerisindeki, 4,7-dibromobenzo[c][1,2,5]tiyadiazol (8) bileşiği (1,176 g, 4,0 mmol), (4-formilfenil)boronik asit (0,600 g, 4,0 mmol), K₂CO₃ (2,76 g, 20,0 mmol), % 5 mol Pd(PPh₃)₄ (0,232 g, 0,2 mmol), 25 mL toluen, 25 mL THF ve 10 mL sudan oluşan karışımdaki çözünmüş gazlar vakum ile uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı 18 saat süresince azot gazı (N₂) atmosferi altında refluks edildi. Reaksiyon

tamamlandıktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Kalan kısım üzerine etil asetat-su ile ekstraksiyon işlemi yapıldı. Birkaç kez su ile yıkandıktan sonra organik kısım ayrıldı, susuz Na₂SO₄ ile kurutuldu ve çözücü uzaklaştırıldı. Ham ürün kolon kromatografisi (SiO₂; hekzan:DCM (1:1)) ile saflaştırılarak istenen ürün (**9**) elde edildi.

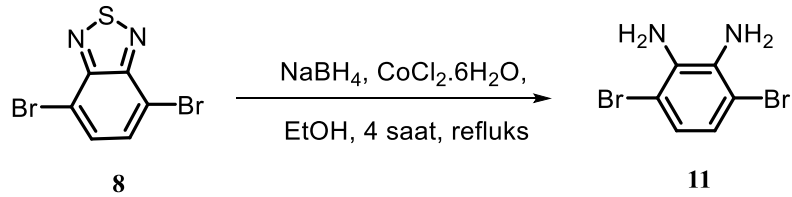
3.3.10. 4-(7-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)benzo[c][1,2,5]tiyadiazol-4-il)benzaldehit (**10**) bileşiğinin sentezi



Şekil 3.10. 4-(7-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)benzo[c][1,2,5]tiyadiazol-4-il)benzaldehit (**10**) bileşiğinin sentezi

50 mL'lik bir balon içerisindeki 4-(7-bromobenzo[c][1,2,5]tiyadiazol-4-il)benzaldehit (**9**) (0,32 g, 1,0 mmol), bis(pinacolato)diboron (0,305 g, 1,2 mmol), KOAc (0,295 g, 3,0 mmol), % 5 mol Pd(dppf)Cl₂ (0,037 g, 0,05 mmol) ve 20 mL kuru diokсандan oluşan karışımdaki çözünmüş gazlar vakum ile uzaklaştırıldı. Karışım azot atmosferi altında 18 saat reflüks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, etil asetat-su ile ekstraksiyon işlemi yapıldı. Birkaç kez su ile yıkandıktan sonra organik kısım ayrıldı, susuz Na₂SO₄ ile kurutuldu ve çözücü uzaklaştırıldı. Ham ürün kolon kromatografisi (SiO₂; hekzan:etil asetat (1:2)) ile saflaştırılarak istenen ürün (**10**) elde edildi.

3.3.11. 3,6-dibromobenzen-1,2-diamin (**11**) bileşiğinin sentezi

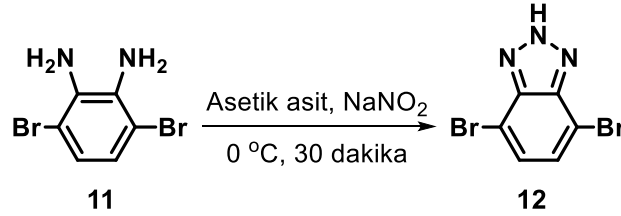


Şekil 3.11. 3,6-dibromobenzen-1,2-diamin (**11**) bileşiğinin sentezi

250 mL'lik iki boyunlu bir balon içerisindeki 4,7-dibromobenzo[c][1,2,5]tiyadiazol (**8**) (3,0 g, 10,21 mmol), NaBH₄ (0,78 g, 20,62 mmol) ve kobalt(II) klorür heksahidrat (0,245 g, 1,89 mmol) ve 120 mL etanolden oluşan karışım 4 saat süreyle reflüks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım oda sıcaklığına getirildi. Çözünmeyen siyahımsı kısım süzülerek ayrıldı. Süzüntü içerisindeki çözücü evaporatörde

uzaklaştırıldı. Kalan kısım üzerine diklorometan-su ile ekstraksiyon işlemi yapıldı. Birkaç kez su ile yıkandıktan sonra organik kısım ayrıldı, susuz Na₂SO₄ ile kurutuldu. Çözücü uzaklaştırılarak istenen ürün (**18**) elde edildi.

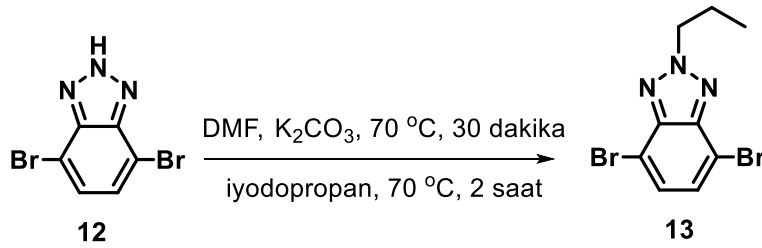
3.3.12. 4,7-dibromo-2H-benzo[d][1,2,3]triazol (**12**) bileşiğinin sentezi



Şekil 3.12. 4,7-dibromo-2H-benzo[d][1,2,3]triazol (**12**) bileşiğinin sentezi

50 mL'lik bir balon içerisine alınan 3,6-dibromobenzen-1,2-diamin (**11**) (1,33 g, 5,0 mmol) bileşiği 10 mL asetik asit içerisinde çözündürüldü. Buz banyosu içerisine alınan karışım üzerine 10 mL su içerisindeki NaNO₂ (0,38 g, 5,45 mmol) çözeltisi damla damla eklendi. Reaksiyon karışımı 30 dakika karıştırıldı ve ardından oda sıcaklığına getirildi. Çöken katı süzüldü ve bol su ile yıkandı. Ham ürün asetik asit içerisinde kristallendirilerek istenen ürün (**12**) elde edildi.

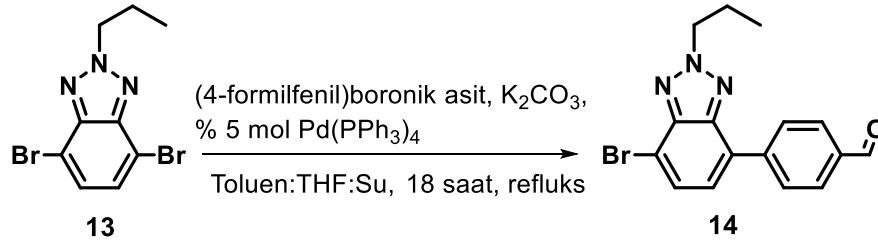
3.3.13. 4,7-dibromo-2-propil-2H-benzo[d][1,2,3]triazol (**13**) bileşiğinin sentezi



Şekil 3.13. 4,7-dibromo-2-propil-2H-benzo[d][1,2,3]triazol (**13**) bileşiğinin sentezi

100 mL'lik bir balon içerisindeki 4,7-dibromo-2H-benzo[d][1,2,3]triazol (**12**) (1,385 g, 5,0 mmol), K₂CO₃ (1,382 g, 10,0 mmol) ve 25 mL DMF'den oluşan karışımdaki çözünmüş gazlar vakum ile uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı azot atmosferi altında ve 70 °C'de 30 dakika karıştırıldı. Daha sonra iyodopropan (1,02 g, 6,0 mmol) eklenerek 70 °C'de 2 saat reaksiyona devam edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra 200 mL 1 M HCl içerisine dökülerek 1 saat karıştırıldı. Hekzan ile ekstraksiyon işlemi yapıldı. Birkaç kez su ile yıkandıktan sonra organik kısım ayrıldı, susuz Na₂SO₄ ile kurutuldu ve çözücü uzaklaştırıldı. Ham ürün kolon kromatografisi (SiO₂; hekzan:DCM (5:1)) ile saflaştırılarak istenen ürün (**13**) elde edildi.

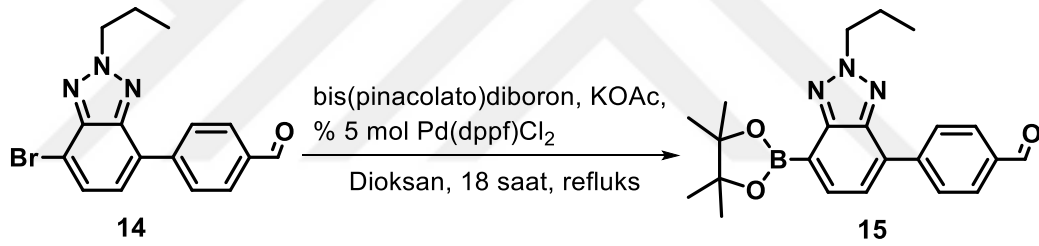
3.3.14. 4-(7-bromo-2-propil-2H-benzo[d][1,2,3]triazol-4-il)benzaldehit (14) bileşığının sentezi



Şekil 3.14. 4-(7-bromo-2-propil-2H-benzo[d][1,2,3]triazol-4-il)benzaldehit (14) bileşığının sentezi

4,7-dibromobenzo[c][1,2,5]tiyadiazol (8) yerine, 4,7-dibromo-2-propil-2H-benzo[d][1,2,3]triazol (13) (1,276 g, 4,0 mmol) kullanılarak 9 bileşığının eldesindeki yöntemle göre reaksiyon gerçekleştirildi. Ham ürün kolon kromatografisi (SiO₂; hekzan:DCM (2:1)) ile saflaştırılarak istenen ürün (14) elde edildi.

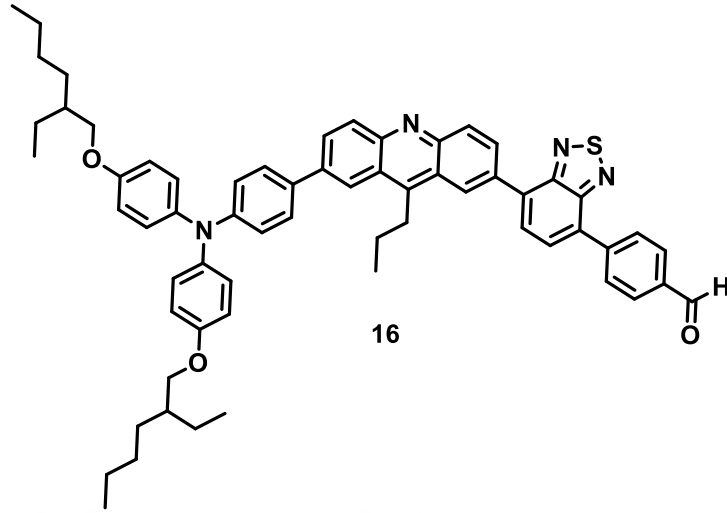
3.3.15. 4-(2-propil-7-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)-2H-benzo[d][1,2,3]triazol-4-il)benzaldehit (15) bileşığının sentezi



Şekil 3.15. 4-(2-propil-7-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)-2H-benzo[d][1,2,3]triazol-4-il)benzaldehit (15) bileşığının sentezi

4-(7-bromobenzo[c][1,2,5]tiyadiazol-4-il)benzaldehit (9) yerine, 4-(7-bromo-2-propil-2H-benzo[d][1,2,3]triazol-4-il)benzaldehit (14) (0,344 g, 1,0 mmol) kullanılarak 10 bileşığının eldesindeki yöntemle göre reaksiyon gerçekleştirildi. Ham ürün kolon kromatografisi (SiO₂; hekzan:etil asetat (1:2)) ile saflaştırılarak istenen ürün (15) elde edildi.

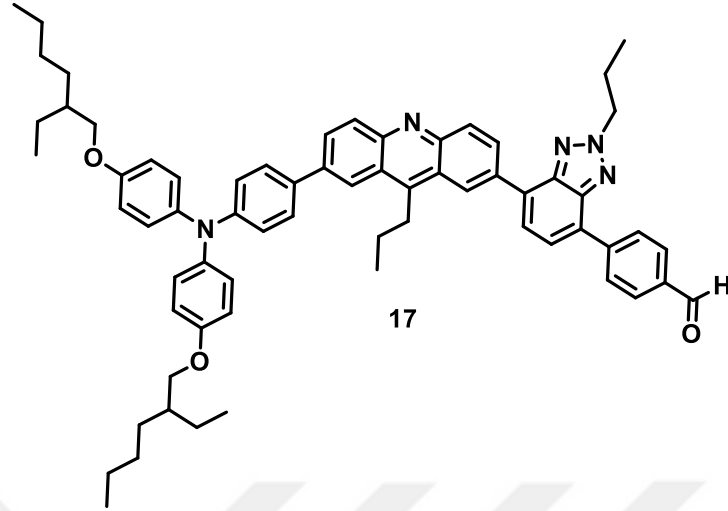
3.3.16. 4-(7-(7-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-9-propilakridin-2-il)benzo[c][1,2,5]tiyadiazol-4-il)benzaldehit (16) bileşığının sentezi



Şekil 3.16. 4-(7-(7-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-9-propilakridin-2-il)benzo[c][1,2,5]tiyadiazol-4-il)benzaldehit (16) bileşığının sentezi

100 mL'lik bir balon içerisindeki, 4-(7-bromo-9-propilakridin-2-il)-*N,N*-bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)anilin (6) (1,600 g, 2,0 mmol), 4-(7-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)benzo[c][1,2,5]tiyadiazol-4-il)benzaldehit (10) (0,769 g, 2,10 mmol), K₂CO₃ (2,76 g, 20,0 mmol), % 5 mol Pd(PPh₃)₄ (0,116 g, 0,1 mmol), 20 mL toluen, 10 mL THF ve 10 mL sudan oluşan karışımdaki çözünmüş gazlar vakum ile uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı 18 saat süresince azot gazı (N₂) atmosferi altında reflux edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Kalan kısım üzerine etil asetat-su ile ekstraksiyon işlemi yapıldı Birkaç kez su ile yıkandıktan sonra organik kısım ayrıldı, susuz Na₂SO₄ ile kurutuldu ve çözücü uzaklaştırıldı. Ham ürün kolon kromatografisi (SiO₂; hekzan:etil asetat (2:1)) ile saflaştırılarak istenen ürün (16) elde edildi.

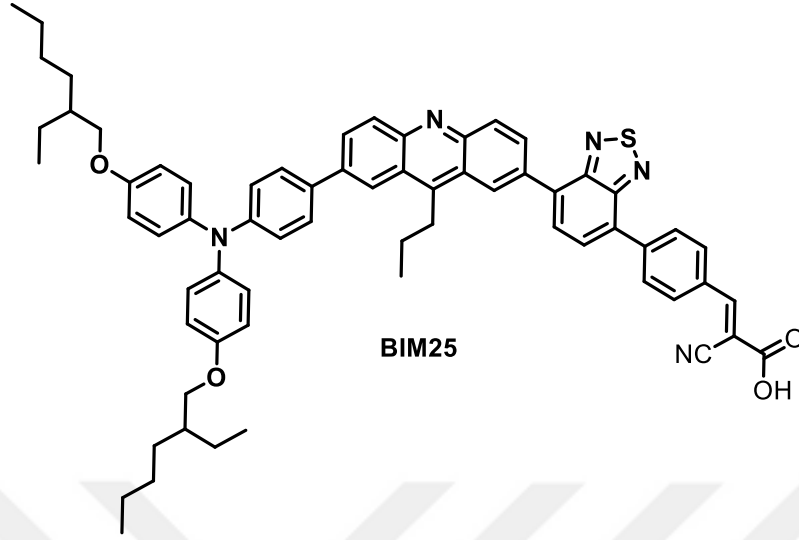
3.3.17. 4-(7-(7-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-9-propilakridin-2-il)-2-propil-2H-benzo[d][1,2,3]triazol-4-il)benzaldehit (17) bileşığının sentezi



Şekil 3.17. 4-(7-(7-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-9-propilakridin-2-il)-2-propil-2H-benzo[d][1,2,3]triazol-4-il)benzaldehit (17) bileşığının sentezi

4-(7-bromo-9-propilakridin-2-il)-N,N-bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)anilin (6) (1,600 g, 2,0 mmol) ve 4-(7-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)benzo[c][1,2,5]tiyadiazol-4-il)benzaldehit (10) yerine 4-(2-propil-7-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)-2H-benzo[d][1,2,3]triazol-4-il)benzaldehit (15) (0,822 g, 2,10 mmol) kullanılarak 16 no'lu bileşığın eldesindeki yönteme göre reaksiyon gerçekleştirildi. Ham  r n kolon kromatografisi (SiO₂; hekzan:etil asetat (1:1)) ile saflaştırılarak istenen ürün (17) elde edildi.

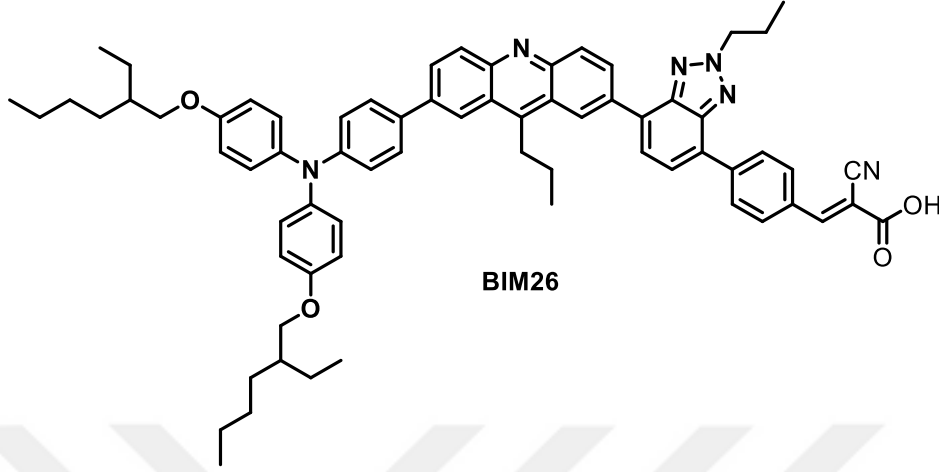
3.3.18. 3-(4-(7-(7-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-9-propilakridin-2-il)benzo[c][1,2,5]tiyadiazol-4-il)fenil)-2-siyanoakrilik asit (BIM25) bileşığının sentezi



Şekil 3.18. 3-(4-(7-(7-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-9-propilakridin-2-il)benzo[c][1,2,5]tiyadiazol-4-il)fenil)-2-siyanoakrilik asit (BIM25) bileşığının sentezi

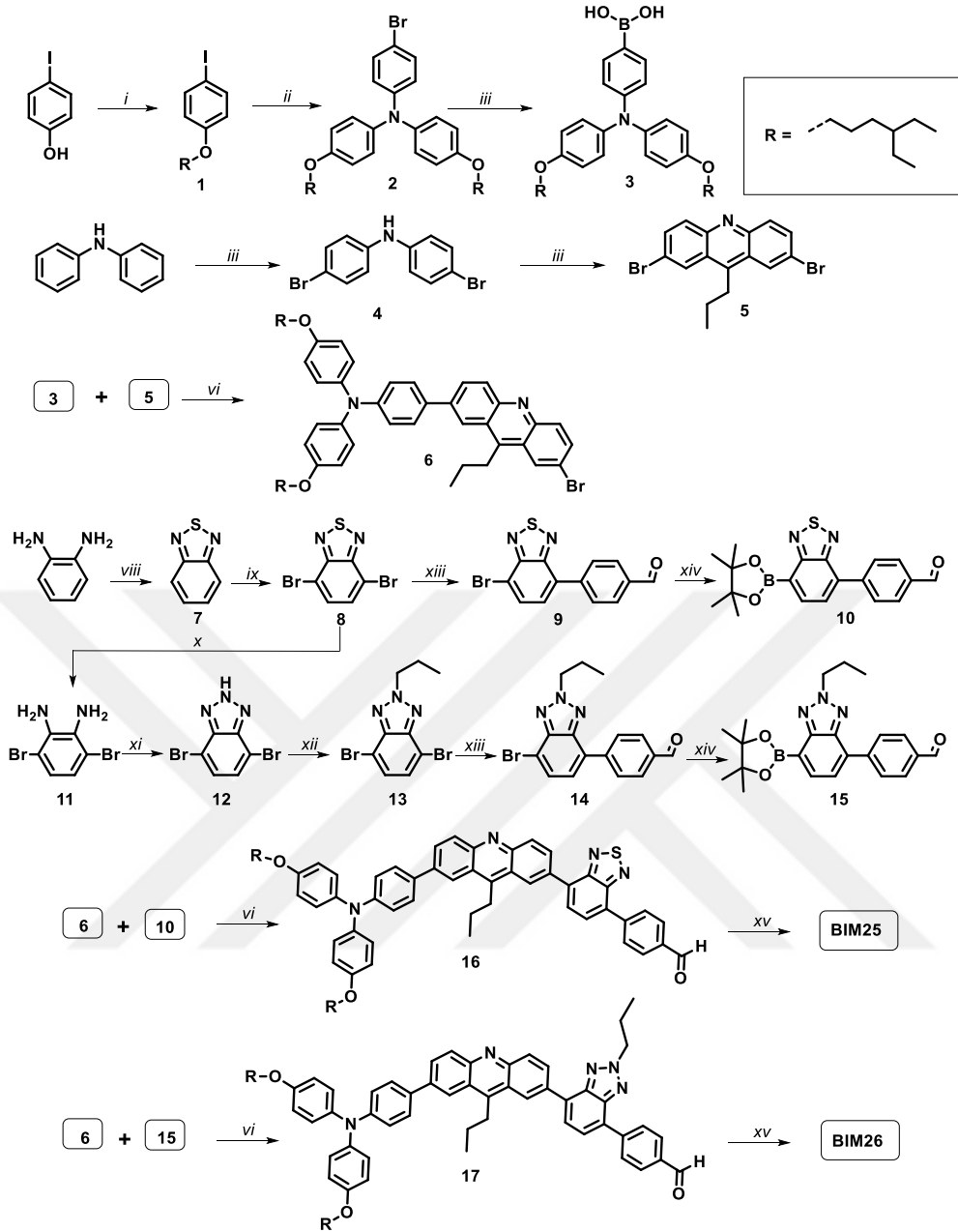
4-(7-(7-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-9-propilakridin-2-il)benzo[c][1,2,5]tiyadiazol-4-il)benzaldehit (16) (0,959 g, 1,0 mmol), siyanoasetik asit (0,255 g, 3,0 mmol) ve piperidinin (2-3 damla) THF (5 mL)-asetonitril (10 mL) içerisindeki çözeltisi azot atmosferi altında 12 saat süreyle refluks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, karışım 20 mL 1,0 M HCl çözeltisi içerisine döküldü ve 30 dakika karıştırıldı. Daha sonra etil asetat-su ile ekstraksiyon işlemi yapıldı. Birkaç kez su ile yıkandıktan sonra organik kısım ayrıldı, susuz Na₂SO₄ ile kurutuldu ve çözücü uzaklaştırıldı. Ham ürün kolon kromatografisi (SiO₂; DCM:metanol (10:1)) ile saflaştırılarak istenen ürün (BIM25) elde edildi.

3.3.19. 3-(4-(7-(7-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-9-propilakridin-2-il)-2-propil-2H-benzo[d][1,2,3]triazol-4-il)fenil)- 2-siyanoakrilik asit (BIM26) bileşığının sentezi



Şekil 3.19. 3-(4-(7-(7-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-9-propilakridin-2-il)-2-propil-2H-benzo[d][1,2,3]triazol-4-il)fenil)- 2-siyanoakrilik asit (BIM26) bileşığının sentezi

4-(7-(7-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-9-propilakridin-2-il)-2-propil-2H-benzo[d][1,2,3]triazol-4-il)benzaldehit (16) bileşığı yerine, 4-(7-(7-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-9-propilakridin-2-il)-2-propil-2H-benzo[d][1,2,3]triazol-4-il)benzaldehit (17) bileşığı (0,984 g, 1,0 mmol) kullanılarak, BIM25 bileşığının eldesindeki yöntemle göre reaksiyon gerçekleştirildi. Ham ürün kolon kromatografisi (SiO_2 ; DCM:metanol (10:1)) ile saflaştırılarak istenen ürün (BIM26) elde edildi.



(i): 2-etilhekzil bromit, K_2CO_3 , EtOH, reflaks, 16 h.; (ii): 4-bromoanilin, CuI, 1,10-fenantrolin, KOH, toluen, reflaks, 24 sa.; (iii): n-butillityum, THF, -78°C , 1 sa., trimetilborat, 25°C , 12 sa., 2 M HCl, 1 sa.; (vii): Etilasetoasetat, toluen, reflaks, 4 sa.; (viii): H_2SO_4 , 120°C , 90 dk.; (vi): **4**, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, K_2CO_3 , toluen:THF:su (2:1:1), reflaks, 18 sa.; (ix): POCl_3 , reflaks, 2 sa.; (x): DCM, TEA, 0°C , SOCl_2 , reflaks, 5 sa.; (xi): NBS, H_2SO_4 , 60°C , 3 sa.; (xii): 4-formilbenzen boronik asit, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, K_2CO_3 , toluen:THF:su (2:1:1), reflaks, 18 sa.; (xiii): bis(pinokolat)diboron, $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$, KOAc, 1,4-dioksan, reflaks, 18 sa.; (xiv): NaBH_4 , $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, EtOH, reflaks, 4 h.; (xv): AcOH, 0°C , NaNO_2 , su, 25°C , 30 dk.; (xvi): DMF, K_2CO_3 , 70°C , 30 dk., iyodopropan, 70°C , 3 sa.; (vi): $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, K_2CO_3 , toluen:THF:su (2:1:1), reflaks, 18 sa.; (xvii): siyanoasetik asit, asetonitril:THF (1:1), piperidin, reflaks, 12 sa.

Şekil 3.20. BIM25 ve BIM26 boyalarının genel sentez şeması

3.4. Kullanılan Teknikler

Shimadzu UV 2600 spektrofotometre cihazı ile çözelti ve film formundaki boyaların absorpsiyon spektrumları ölçüldü. Ayrıca belirli konsantrasyonlarda hazırlanan beş

farklı boya çözeltisi hazırlanıp, absorpsiyon değerleri not edilerek bir kalibrasyon grafiği çizilerek Lambert-Beer yasasına göre boyanın molar soğurma katsayısı hesaplandı. PARSTAT 2273, Princeton Applied Research markalı potansiyostat/galvanostat cihazı ile boyaların elektrokimyasal olarak ölçümleri alındı. DMSO içerisindeki 0,3 mM boya bileşiği ve 0,1 M TBABF₄ elektrolitini içeren çözeltilerinden, Pt tel (karşıt elektrot), Pt disk (referans elektrot) ve camsı karbon (çalışma elektrotu) kullanılarak bir hücre hazırlandı ve 0,100 V s⁻¹ tarama hızında dönüşümlü voltametri ölçümleri alındı. Fc/Fc⁺'nın potansiyeline göre dönüşümlü voltametri ölçümlerinden alınan pik potansiyelleri kalibre edildi.

3.5. BDGP'lerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Boya duyarlı güneş pillerini oluşturmak için öncelikle flor katkılı SnO₂ (FTO) kaplanmış cam malzeme bir kesici yardımıyla (16 x 25 mm ölçülerinde) kesilir. Bu küçük parçalara ayrılan FTO'lar temizlenir. Bu temizliğin amacı; cam malzemelerin homojen yapıda olmasını sağlamaktır. Kesilen bu camlar bir behere dizelerek sırasıyla 0,1 M HCl, aseton ve izopropil alkol içerisinde sonikatör cihazıyla ultrasonik işleme her bir çözeltide 10'ar dakika süre ile temizlendi. Ardından deiyonize su ve etanol ile yıkandı, kurutuldu.

Küçük parçalara ayrılan FTO'lar kuruduktan sonra iletken yüzeyi ampermetre yardımıyla tespit edildi. İletken kısmın aktif yüzey alanı 0.2826 cm² olacak şekilde ve yaklaşık 50 µm kalınlığına sahip yapışkan bant (Scotch TM, 3M) uygulandı. Küçük boyutlardaki cam malzemeler, bant ile tüm yüzeyi kaplandıktan sonra daha önceden hazırlanan 40 mM'lık sulu TiCl₄ çözeltisi içerisinde 70 °C'de 30 dakika boyunca bekletildi. Süre sonunda deiyonize su içerisine daldırılıp durulanması sağlandı. Kuruduktan sonra 0.2826 cm²'lik aktif yüzey alanı üzerine 15-20 nm parçacık kalınlığına sahip yarı iletken malzeme olan TiO₂ macunu (Solaronix Ti-Nanoxide T/SP) cam baget kullanılarak doktor blade yöntemiyle homojen olacak şekilde sürülüp (Zhang ve ark, 2012) bantlar dikkatli bir şekilde çıkarıldı. Bu camlara bir ısıtıcı yardımıyla tavlama işlemi yapıldı. TiO₂ ile kaplanmış camlar ısıtıcının üzerine düzenli aralıklar dizildi. Belirli sıcaklık artışları ile 500 °C'ye ulaşılnca bu sıcaklıkta 30 dakika boyunca bekletildi. Bu aşamada en önemli husus; filmlerin yüzeyinde ısıtma işleminden sonra bant kalıntılarının kalmamasına dikkat etmektir. Böylece bu malzeme TiO₂ kaplı film (anot) haline gelmiş oldu. Isıtma işleminden sonra tamamen

şeffaf hale gelen TiO_2 kaplanmış filmlerin oda sıcaklığına kadar kendiliğinden soğuması beklendi. Soğuduktan sonra aktif yüzeyi zarar görmeyecek şekilde ilk yapılan uygulamalar tekrarlanarak çift katmanlı TiO_2 yani TSP/TSP filmleri elde edildi. Tekrar soğuyan filmler $70\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 30 dakika süre boyunca 40 mM 'lık sulu TiCl_4 çözeltisinde tekrar bekletildi, yıkandı ve kurumaya bırakıldı. TiO_2 kaplı filmler kuruduktan sonra ilk aşamada yapılan tavlama işlemi ($500\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 30 dakika boyunca) yeniden yapıldı. Sonrasında oda sıcaklığında soğumaya bırakılarak TiO_2 filmi BDGP'lerinde kullanıma hazır hale getirildi. Bu tez çalışmasında ayrıca yine $15\text{-}20\text{ nm}$ partikül büyüklüğünde opak özellik gösteren yani; gelen ışığın bir bölümünü yansıtır bir bölümünü de absorplayan özellikte TiO_2 kullanılarak TSP/TSP anotları yapılırken uygulanan işlemler tekrarlanarak TSP/DSP özelliğine sahip anotlar elde edildi.

BDGP'lerinin kısımlarından biri olan katot olarak adlandırılan karşıt elektrot flor katkılı SnO_2 (FTO) cam kullanıldı. Anot hazırlanırken kullanılan ebatlarda kesildi. Isıtıcını üzerinde, H_2PtCl_6 çözeltisi (Platisol T, Solaronix) damlatılarak cam yüzeyinde boşluklar olmayacak şekilde önce $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'de sonra da $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 30'ar dakika kızdırıldı ve platin (Pt) ile kaplanmış karşıt elektrotlar hazırlandı. Daha sonra BDGP'lerinde elde edilen fotoanot ve katotun arasında oluşabilecek kısa devreyi önlemek amacıyla $60\text{ }\mu\text{m}$ kalınlığındaki meltonix 1170-60, Solaronix marka bir polimer film tatbik edildi.

Boya duyarlı güneş pillerinde sentezlenen boyalardan $0,3\text{ mM}$ (BIM25-BIM26) konsantrasyonunda iki farklı solventte (THF ve DCM) hazırlandı. Hazırlanan TiO_2 kaplı ince filmler $130\text{ }^\circ\text{C}$ 'de belli bir süre ısıtıldı ve hazırlanan boya çözeltilerine daldırıldı. Oda sıcaklığında belli sürelerde bekletildi. Böylece boya kaplanmış olan TiO_2 filmleri yani fotoanot oluşturulmuş oldu.

Katot ve fotoanot sandiviç gibi aktif yüzeyleri birbirine bakacak şekilde birleştirildi ve aralarına I^-/I_3^- içeren redoks çözeltisi (Iyodolit HI-30, Solaronix) enjekte edildi. 96000, Newport marka AM 1.5 güneş aydınlatmalı bir güneş simülatörü (100 mW cm^{-2}) kullanılarak akım-voltaj (J-V) ölçümleri alınarak grafikleri elde edildi. BIM25 ve BIM26 boyalarının solvent türleri, adsorpsiyon süreleri ve kullanılan TiO_2 filmlerinin türleri belirlendi.

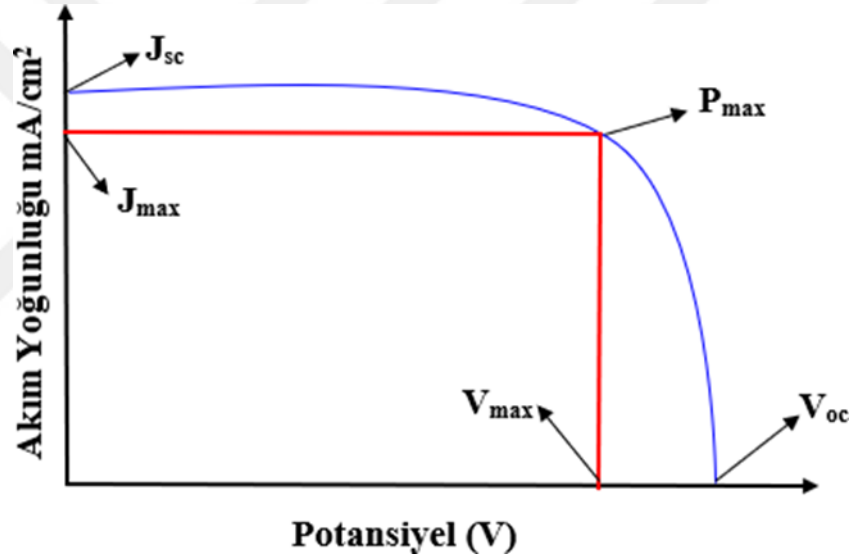
Elde edilen grafiklerdeki parametreler kullanılarak enerji dönüşüm verimlilikleri (η) hesaplandı. Bu hesaplamalar yapılırken;

$$\% \eta = [(V_{oc} \times J_{sc} \times FF) / P_{in}] \times 100 \quad (3.1)$$

$$FF = (V_{max} \times J_{max}) / (V_{oc} \times J_{sc}) \quad (3.2)$$

$$P_{max} = V_{max} \times J_{max} \quad (3.3)$$

Eşitliklerde V_{oc} ; akımın sıfır olduğu noktadaki potansiyel değeri ya da açık devre voltajıdır. J_{sc} ; potansiyelin sıfır olduğu noktadaki akım değeri ya da kısa devre akımını gösterir. FF ; doluluk oranını, P_{in} gelen ışığın şiddeti yani 100 mW/cm^2 'dir. J_{max} maksimum akımı V_{max} ise maksimum voltajı gösterir. Formüllerdeki voltajların birimi volt (V), akımların birimi ise mA/cm^2 'dir (Hou ve ark, 2015).



Şekil 3.21. Tipik bir boya duyarlı güneş pilinin akım-voltaj (J - V) grafiği

Boya duyarlı güneş pillerinde, foton-akım verim oranı (% IPCE) bir monokromatörden (74004, Oriel) (300 nm ile 800 nm arasında) gelen ışın altında alınan doğrusal taramalı voltamogramlar ile bulunur. % IPCE;

$$\% \text{IPCE} = 1240 \times [J_{sc} / (P_{in} \times \lambda)] \times 100 \quad (3.4)$$

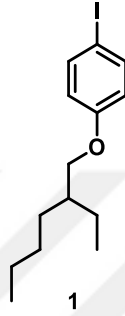
Eşitliği ile hesaplanır. Eşitlikteki λ ; ışığın dalga boyunun nm biriminden gösterimidir.



4. DENEYSEL BULGULAR

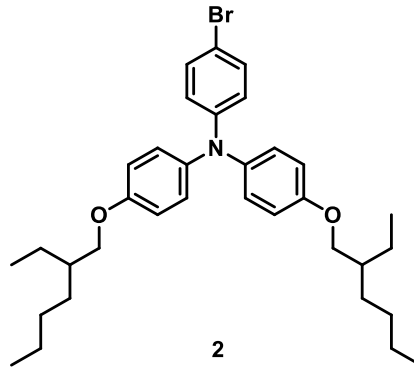
4.1. Boya Duyarlı Güneş Pilleri İçin Sentezlenen Akridin Esaslı Organik Boyalar ve Karakterizasyonu

4.1.1. ((2-etilhekzil)oksi)-4-iyodobenzen (1) bileşiği



3.2.1. deki metoda göre 1-((2-etilhekzil)oksi)-4-iyodobenzen (1) bileşiği sentezlendi. Renksiz sıvı madde (5,97 g, % 90). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.54 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 6.68 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 3.80 (d, J = 5.7 Hz, 2H), 1.79–1.64 (m, 1H), 1.55–1.25 (m, 8H), 0.98–0.82 (m, 6H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 159.46, 138.32, 117.16, 82.54, 70.76, 39.49, 30.69, 29.29, 24.03, 23.30, 14.38, 11.35. Sentezlenen bileşiğin yapısı; ^1H NMR ve ^{13}C NMR teknikleriyle aydınlatılarak ilgili spektrumlar sırası ile; EK 1 ve EK 2’de verilmiştir.

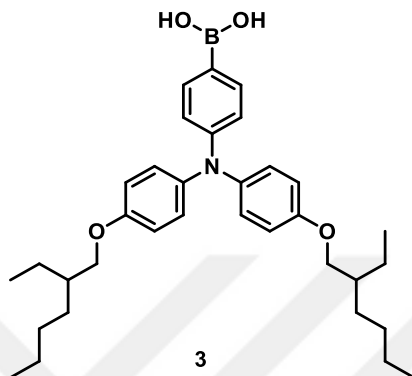
4.1.2. 4-bromo-*N,N*-bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)anilin (2) bileşiği



3.2.2. deki metoda göre 4-bromo-*N,N*-bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)anilin (2) bileşiği sentezlendi. Açık sarı yağışlı madde (6,93 g, % 64). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.22 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.01 (d, J = 8.6 Hz, 4H), 6.86–6.73 (m, 6H), 3.80 (d, J = 5.7

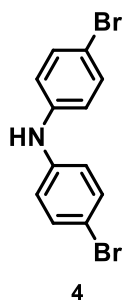
Hz, 4H), 1.82–1.60 (m, 2H), 1.54–1.21 (m, 16H), 1.00–0.80 (m, 12H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 156.11, 148.25, 140.48, 131.91, 126.80, 121.98, 115.53, 112.29, 70.89, 39.68, 30.77, 29.34, 24.09, 23.31, 14.36, 11.39. Sentezlenen bileşiğin yapısal karakterizasyonu; ^1H NMR ve ^{13}C NMR teknikleriyle yapılarak ilgili spektrumlar sırası ile; EK 3, EK 4’te verilmiştir.

4.1.3. (4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)boronik asit (3) bileşiği



3.2.3 deki metoda göre (4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)boronik asit (3) bileşiği sentezlendi. Ham ürün kolondan (SiO_2 ; hekzan:etil asetat (5:1)) saflaştırıldı ve istenen ürün (3) elde edildi. Renksiz yağmsı madde (1,99 g, % 61). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.94 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.11 (d, J = 8.9 Hz, 4H), 6.94 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 6.86 (d, J = 8.9 Hz, 4H), 3.84 (d, J = 5.7 Hz, 2H), 1.81–1.64 (m, 2H), 1.57–1.22 (m, 16H), 0.99–0.84 (m, 12H). Sentezlenen bileşiğin yapısal karakterizasyonu; ^1H NMR ve ^{13}C NMR teknikleriyle yapılarak ilgili spektrumlar sırası ile; EK 5’te verilmiştir.

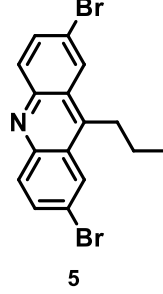
4.1.4. bis(4-bromofenil)amin (4) bileşiği



3.2.4. deki metoda göre bis(4-bromofenil)amin (4) bileşiği elde edildi. Kirli beyaz katı (6,40 g, % 98). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.36 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 6.92 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 5.66 (s, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 141.92, 132.54, 119.72, 113.60.

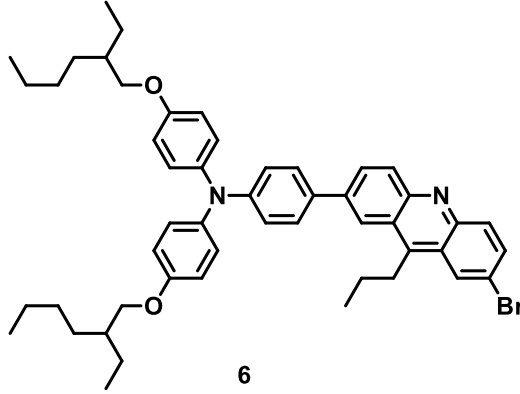
Sentezlenen bileşiğin yapısal karakterizasyonu; ^1H NMR ve ^{13}C NMR teknikleriyle yapılarak ilgili spektrumlar sırası ile; EK 6, EK 7’de verilmiştir.

4.1.5. 2,7-dibromo-9-propilakridin (5) bileşiği



3.2.5. deki metoda göre 2,7-dibromo-9-propilakridin (5) bileşiği elde edildi. Açık sarı katı (0,78 g, % 41). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.30 (d, J = 2.0 Hz, 2H), 8.01 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 7.78 (dd, J = 8.8, 2.0 Hz, 2H), 3.39 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 2.02–1.59 (m, 2H), 1.13 (t, J = 7.3 Hz, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 147.16, 145.39, 133.83, 132.29, 126.50, 126.17, 120.84, 29.83, 24.82, 14.88. Sentezlenen bileşiğin yapısal karakterizasyonu; ^1H NMR ve ^{13}C NMR teknikleriyle yapılarak ilgili spektrumlar sırası ile; EK 8, EK 9 ve EK 10’da verilmiştir.

4.1.6. 4-(7-bromo-9-propilakridin-2-il)-*N,N*-bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)anilin (6) bileşiği



3.2.6. deki metoda göre 4-(7-bromo-9-propilakridin-2-il)-*N,N*-bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)anilin bileşiği elde edildi. Yağımsı koyu turuncu (1,04 g, % 65). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.37 (s, 1H), 8.28 (s, 1H), 8.21 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 8.11–8.00 (m, 2H), 7.77 (dd, J = 9.2, 1.2 Hz, 1H), 7.57 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.12 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 7.06 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 6.87 (d, J = 8.5 Hz, 4H), 3.83 (d, J = 5.7 Hz, 4H), 3.61–3.48 (m, 2H), 1.97–1.80 (m, 2H), 1.79–1.66 (m, 2H), 1.57–1.26 (m, 16H),

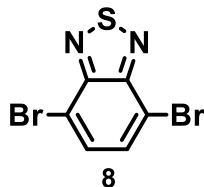
1.15 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H), 1.04–0.86 (m, 12H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 156.23, 149.12, 148.17, 146.87, 145.68, 140.45, 138.55, 133.07, 132.35, 131.83, 130.86, 130.48, 128.11, 127.16, 126.63, 126.40, 125.65, 120.39, 120.36, 120.04, 115.55, 70.86, 39.67, 30.76, 29.81, 29.35, 24.80, 24.08, 23.33, 14.99, 14.40, 11.41. Sentezlenen bileşiğin yapısal karakterizasyonu; ^1H NMR ve ^{13}C NMR teknikleriyle yapılarak ilgili spektrumlar sırası ile; EK 11, EK 12 ve EK 13'te verilmiştir.

4.1.7. benzo[c][1,2,5]tiyadiazol (7) bileşiği



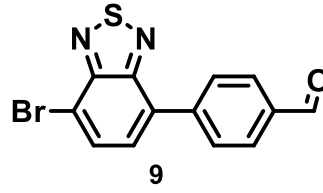
3.2.7. deki metoda göre benzo[c][1,2,5]tiyadiazol (7) bileşiği elde edildi. Beyaz kristal (7,49 g, % 85). E.N.: 43-44 °C. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.79 (dd, $J = 6.8, 3.2$ Hz, 2H), 7.35 (dd, $J = 6.7, 3.3$ Hz, 2H) ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 154.59, 129.29, 121.59. Sentezlenen bileşiğin yapısal karakterizasyonu; ^1H NMR ve ^{13}C NMR teknikleriyle yapılarak ilgili spektrumlar sırası ile; EK 14, EK 15'te verilmiştir.

4.1.8. 4,7-dibromobenzo[c][1,2,5]tiyadiazol (8) bileşiği



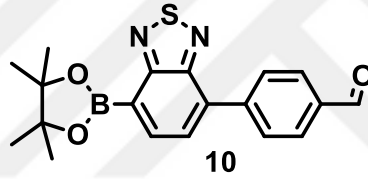
3.2.8. deki metoda göre 4,7-dibromobenzo[c][1,2,5]tiyadiazol (8) bileşiği elde edildi. Beyaz katı (2,06 g, % 95). E.N.: 177-178 °C. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.70 (s, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 153.14, 132.55, 114.11. Sentezlenen bileşiğin yapısal karakterizasyonu; ^1H NMR ve ^{13}C NMR teknikleriyle yapılarak ilgili spektrumlar sırası ile; EK 16, EK 17'de verilmiştir.

4.1.9. 4-(7-bromobenzo[c][1,2,5]tiyadiazol-4-il)benzaldehit (9) bileşiği



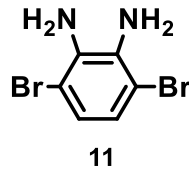
3.2.9. deki metoda göre 4-(7-bromobenzo[c][1,2,5]tiyadiazol-4-il)benzaldehit (9) bileşiği elde edildi. Açık sarı katı (0,575 g, % 45). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 10.10 (s, 1H), 8.13–8.00 (m, 4H), 7.96 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.65 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 192.04, 154.10, 152.96, 142.64, 136.25, 132.68, 132.41, 130.24, 129.98, 129.21, 114.89. Sentezlenen bileşiğin yapısal karakterizasyonu; ¹H NMR ve ¹³C NMR teknikleriyle yapılarak ilgili spektrumlar sırası ile; EK 18, EK 19’da verilmiştir.

4.1.10. 4-(7-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)benzo[c][1,2,5]tiyadiazol-4-il)benzaldehit (10) bileşiği



3.2.10. deki metoda göre 4-(7-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)benzo[c][1,2,5]tiyadiazol-4-il)benzaldehit (10) bileşiği elde edildi. Yağımsı kahverengi (0,293 g, % 80). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 10.11 (s, 1H), 8.28 (d, *J* = 6.9 Hz, 1H), 8.14 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 8.04 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.77 (d, *J* = 7.0 Hz, 1H), 1.46 (s, 12H). Sentezlenen bileşiğin yapısal karakterizasyonu; ¹H NMR ve ¹³C NMR teknikleriyle yapılarak ilgili spektrumlar sırası ile; EK 20, EK 21’de verilmiştir.

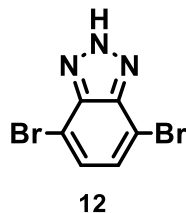
4.1.11. 3,6-dibromobenzen-1,2-diamin (11) bileşiği



3.2.11. deki metoda göre 3,6-dibromobenzen-1,2-diamin (11) bileşiği elde edildi. Gri katı (2,42 g, % 89). E.N.: 93-94  C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 6.85 (s, 2H), 3.89

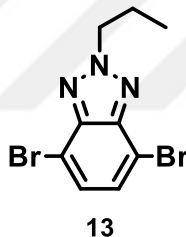
(s, 4H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 133.93, 123.48, 109.90. Sentezlenen bileşiğin yapısal karakterizasyonu; ^1H NMR ve ^{13}C NMR teknikleriyle yapılarak ilgili spektrumlar sırası ile; EK 22, EK 23’de verilmiştir.

4.1.12. 4,7-dibromo-2H-benzo[d][1,2,3]triazol (12) bileşiği



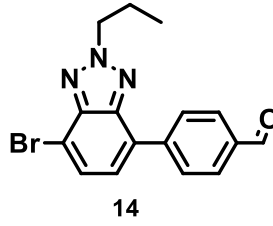
3.2.12. deki metoda göre 4,7-dibromo-2H-benzo[d][1,2,3]triazol (12) bileşiği elde edildi. Bej katı (1,18 g, % 85). E.N.: 257-258 °C. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.71 (s, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 153.17, 132.57, 114.13. Sentezlenen bileşiğin yapısal karakterizasyonu; ^1H NMR ve ^{13}C NMR teknikleriyle yapılarak ilgili spektrumlar sırası ile; EK 24, EK 25’de verilmiştir.

4.1.13. 4,7-dibromo-2-propil-2H-benzo[d][1,2,3]triazol (13) bileşiği



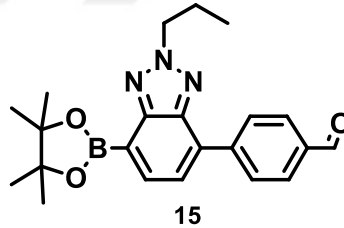
3.2.13. deki metoda göre 4,7-dibromo-2-propil-2H-benzo[d][1,2,3]triazol (13) bileşiği elde edildi. Yağımsı sarı (1,15 g, % 72). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.43 (s, 2H), 4.75 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 2.30–2.01 (m, 2H), 0.99 (t, J = 7.4 Hz, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 143.90, 129.77, 110.18, 59.13, 24.00, 11.33. Sentezlenen bileşiğin yapısal karakterizasyonu; ^1H NMR ve ^{13}C NMR teknikleriyle yapılarak ilgili spektrumlar sırası ile; EK 26, EK 27 ve EK 28’de verilmiştir.

4.1.14. 4-(7-bromo-2-propil-2H-benzo[d][1,2,3]triazol-4-il)benzaldehit (14) bileşiği



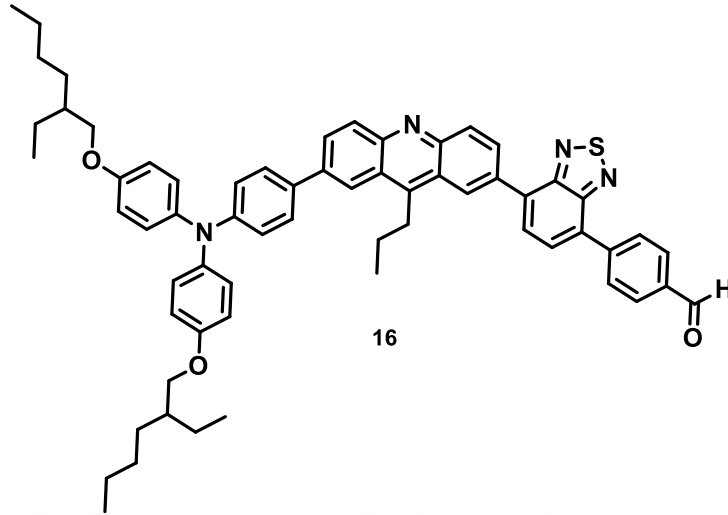
3.2.14. deki metoda göre 4-(7-bromo-2-propil-2H-benzo[d][1,2,3]triazol-4-il)benzaldehit (14) bileşiği elde edildi. Açık sarı katı (0,675 g, % 49). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 10.07 (s, 1H), 8.16 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 8.00 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.66 (dd, *J* = 7.7, 1.1 Hz, 1H), 7.48 (dd, *J* = 7.7, 1.1 Hz, 1H), 4.76 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 2.40–1.92 (m, 2H), 1.01 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 192.12, 144.68, 142.76, 142.74, 135.92, 130.34, 129.46 (X2), 129.25, 125.84, 111.28, 58.95, 23.94, 11.37. Sentezlenen bileşiğin yapısal karakterizasyonu; ¹H NMR ve ¹³C NMR teknikleriyle yapılarak ilgili spektrumlar sırası ile; EK 29, EK 30 ve EK 31’de verilmiştir.

4.1.15. 4-(2-propil-7-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)-2H-benzo[d][1,2,3]triazol-4-il)benzaldehit (15) bileşiğinin sentezi



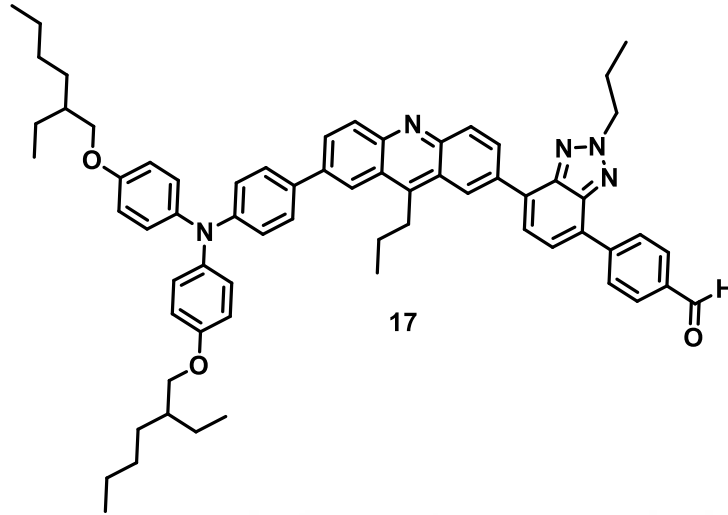
3.2.15. deki metoda göre 4-(2-propil-7-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)-2H-benzo[d][1,2,3]triazol-4-il)benzaldehit (15) bileşiği elde edildi. Yağımsı kahverengi (0,325 g, % 83). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 10.08 (s, 1H), 8.24 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H), 8.07–7.95 (m, 4H), 7.63 (d, *J* = 7.1 Hz, 1H), 4.77 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H), 2.34–2.09 (m, 2H), 1.44 (s, 12H), 1.03 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H). Sentezlenen bileşiğin yapısal karakterizasyonu; ¹H NMR ve ¹³C NMR teknikleriyle yapılarak ilgili spektrumlar sırası ile; EK 32’de verilmiştir.

4.1.16. 4-(7-(7-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-9-propilakridin-2-il)benzo[c][1,2,5]tiyadiazol-4-il)benzaldehit (16) bileşiği



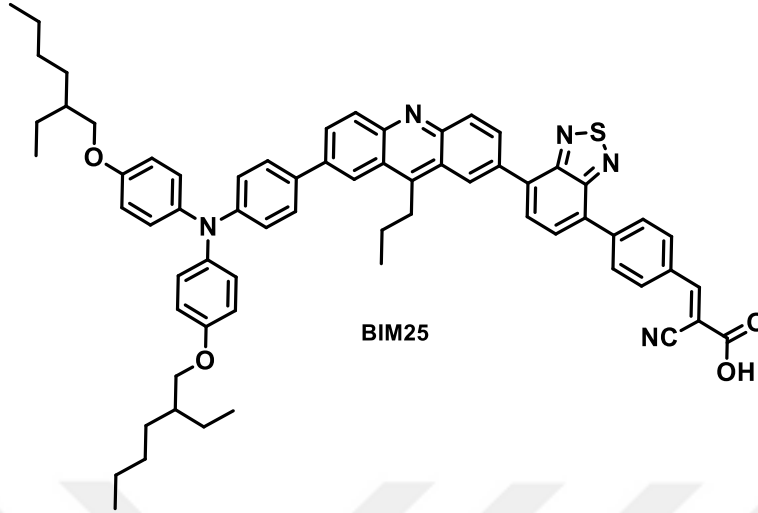
3.2.16. deki metoda göre 4-(7-(7-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-9-propilakridin-2-il)benzo[c][1,2,5]tiyadiazol-4-il)benzaldehit (16) bileşiği elde edildi. Yağımsı koyu turuncu (0,75 g, % 78). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 10.14 (s, 1H), 9.13 (s, 1H), 8.67 – 8.45 (m, 2H), 8.37 (s, 2H), 8.21 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 8.15 – 8.03 (m, 4H), 7.97 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 7.59 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.13 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H), 7.07 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 6.88 (d, *J* = 8.9 Hz, 4H), 3.84 (d, *J* = 5.7 Hz, 4H), 3.82 – 3.69 (m, 2H), 2.14 – 1.93 (m, 2H), 1.86 – 1.65 (m, 2H), 1.60 – 1.27 (m, 16H), 1.20 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H), 0.94 (t, *J* = 7.6 Hz, 12H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 192.03, 156.33, 154.30, 154.21, 149.55, 146.68, 140.75, 140.53, 140.49, 140.47, 140.42, 140.34, 139.45, 136.20, 130.37, 130.20, 130.12, 129.16, 128.14, 128.10, 127.37, 127.32, 127.26, 127.20, 125.88, 120.47, 120.34, 120.16, 115.79, 115.77, 115.74, 115.62, 70.98, 39.70, 30.79, 29.92, 29.35, 24.12, 24.07, 23.29, 15.04, 14.33, 11.38. LC-MS; *m/z*: C₆₃H₆₇N₄O₃S⁺ [M+H]⁺ için hesaplanan 959,49339; bulunan: 959,49141. Bileşiğin, ¹H NMR, ¹³C NMR ve LC-MS spektrumları sırası ile; EK 33, EK 34 ve EK 35’de verilmiştir.

4.1.17. 4-(7-(7-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-9-propilakridin-2-il)-2-propil-2H-benzo[d][1,2,3]triazol-4-il)benzaldehit (17) bileşiği



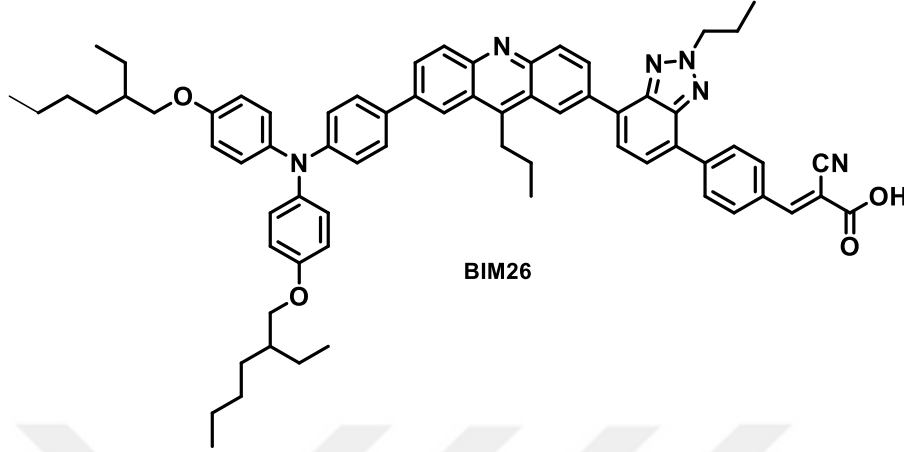
3.2.17. deki metoda göre 4-(7-(7-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-9-propilakridin-2-il)-2-propil-2H-benzo[d][1,2,3]triazol-4-il)benzaldehit (17) bileşiği elde edildi. Koyu turuncu katı (0,80 g, % 81). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 10.10 (s, 1H), 9.31 (s, 1H), 8.35 (d, *J* = 5.4 Hz, 3H), 8.30 (d, *J* = 8.2 Hz, 3H), 8.04 (d, *J* = 8.4 Hz, 3H), 7.87 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.78 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.60 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.14 (d, *J* = 8.9 Hz, 4H), 7.08 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 6.88 (d, *J* = 8.9 Hz, 4H), 4.84 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H), 3.85 (d, *J* = 5.6 Hz, 4H), 3.78 – 3.66 (m, 2H), 2.39 – 2.17 (m, 2H), 2.11 – 1.91 (m, 2H), 1.84 – 1.67 (m, 2H), 1.61 – 1.30 (m, 16H), 1.23 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H), 1.09 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H), 1.01 – 0.88 (m, 11H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 192.09, 156.25, 149.07, 148.06, 143.89, 143.75, 140.56, 135.79, 133.54, 132.09, 130.97, 130.67, 130.63, 130.60, 130.37, 130.31, 130.24, 129.73, 129.30, 129.21, 128.84, 128.08, 128.04, 127.25, 127.13, 125.79, 125.57, 124.89, 120.55, 120.47, 115.69, 115.61, 71.00, 58.82, 39.72, 30.80, 29.48, 29.36, 24.19, 24.14, 23.92, 23.30, 15.13, 14.34, 11.51, 11.39. LC-MS; *m/z*: C₆₆H₇₄N₅O₃⁺ [M+H]⁺ için hesaplanan 984,57917; bulunan: 984,57792. Bileşiğin, ¹H NMR, ¹³C NMR ve LC-MS spektrumları sırası ile; EK 36, EK 37 ve EK 38’de verilmiştir.

4.1.18. 3-(4-(7-(7-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-9-propilakridin-2-il)benzo[c][1,2,5]tiyadiazol-4-il)fenil)-2-siyanoakrilik asit (BIM25) bileşigi



3.2.18. deki metoda göre 3-(4-(7-(7-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-9-propilakridin-2-il)benzo[c][1,2,5]tiyadiazol-4-il)fenil)-2-siyanoakrilik asit (BIM25) bileşigi elde edildi. Yağımsı turuncu-kırmızı (0,87 g, % 85). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.58 – 8.25 (m, 1H), 8.18 – 8.05 (m, 1H), 8.05 – 7.93 (m, 1H), 7.84 – 7.59 (m, 5H), 7.60 – 7.36 (m, 7H), 7.18 – 6.99 (m, 6H), 6.87 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 3.84 (d, J = 5.3 Hz, 4H), 3.76 – 3.50 (m, 2H), 2.48 – 2.21 (m, 2H), 2.15 – 1.90 (m, 2H), 1.59 – 1.13 (m, 19H), 1.06 – 0.74 (m, 12H). ^{13}C NMR (176 MHz, DMSO) δ 163.16, 155.76, 155.64, 153.57, 153.56, 153.53, 153.40, 148.42, 147.85, 139.50, 137.02, 136.75, 130.49, 129.89, 129.67, 129.65, 129.23, 128.93, 128.65, 128.02, 127.98, 127.94, 127.13, 127.11, 126.97, 126.95, 126.62, 126.08, 125.11, 124.84, 124.68, 120.07, 119.34, 119.31, 115.57, 70.11, 38.73, 31.30, 29.95, 28.47, 23.33, 22.54, 22.10, 14.40, 13.98, 10.95. FT-IR (cm^{-1}): 3500-2800 (Karboksilli asit O-H), 2957 (Aromatik C-H), 2932-2867 (Alifatik C-H), 2217 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1733 ($\text{C}=\text{O}$), 1599 ($\text{C}=\text{N}$), 1505 ($\text{C}=\text{C}$), 1240 ($\text{C}-\text{O}$). LC-MS; m/z : $\text{C}_{66}\text{H}_{68}\text{N}_5\text{O}_4\text{S}^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ için hesaplanan 1026,49920; bulunan: 1026,74913. Bileşigin, FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR ve LC-MS spektrumları sırası ile; EK 39, EK 40 ve EK 41 ve EK 42’de verilmiştir.

4.1.19. 3-(4-(7-(7-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-9-propilakridin-2-il)-2-propil-2H-benzo[d][1,2,3]triazol-4-il)fenil)-2-siyanoakrilik asit (BIM26) bileşigi



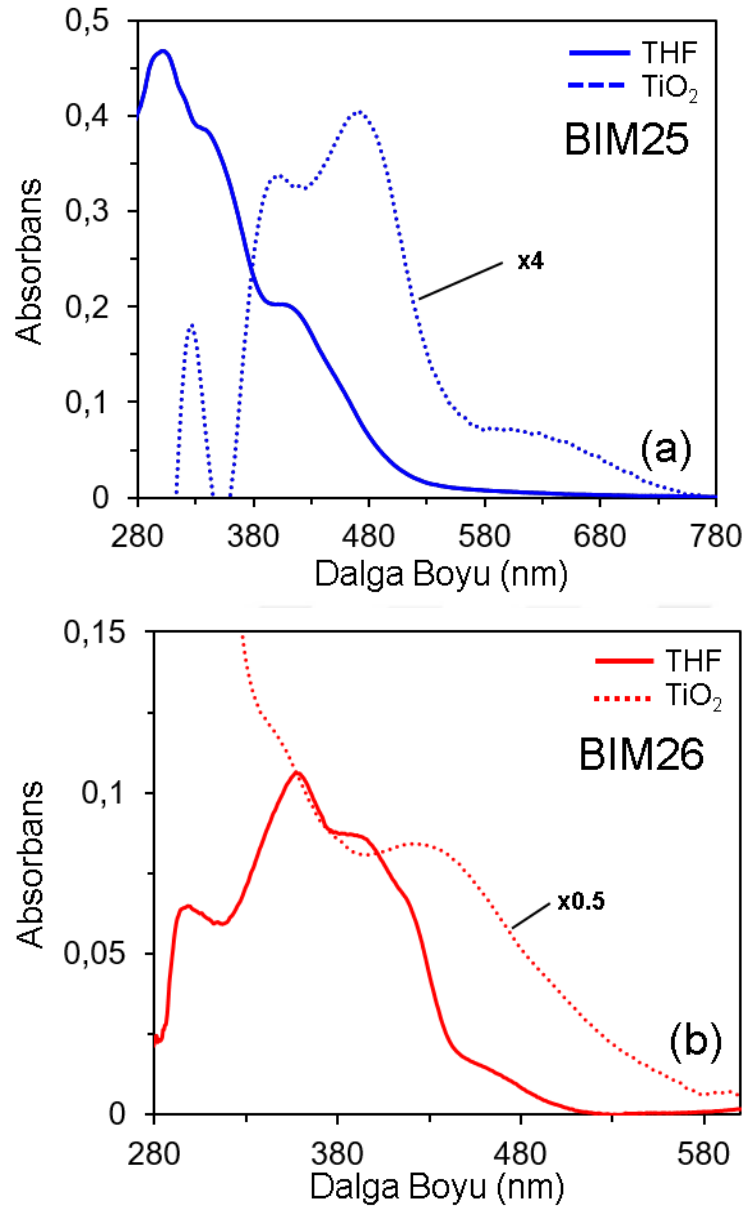
3.2.19. deki metoda göre 3-(4-(7-(7-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-9-propilakridin-2-il)-2-propil-2H-benzo[d][1,2,3]triazol-4-il)fenil)- 2-siyanoakrilik asit (BIM26) bileşigi elde edildi. Turuncu-kırmızı katı (0,92 g, % 88). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 9.60 – 9.43 (m, 1H), 9.26 – 9.01 (m, 2H), 8.81 – 8.63 (m, 1H), 8.52 – 8.40 (m, 3H), 8.36 – 8.15 (m, 3H), 8.16 – 7.95 (m, 2H), 7.70 – 7.47 (m, 3H), 7.14 (d, J = 9.0 Hz, 4H), 7.07 (d, J = 9.5 Hz, 2H), 6.89 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 4.95 – 4.74 (m, 2H), 3.94 – 3.73 (m, 6H), 2.36 – 2.21 (m, 2H), 2.19 – 1.96 (m, 2H), 1.56 – 1.20 (m, 21H), 1.13 – 1.02 (m, 3H), 1.00 – 0.88 (m, 12H). ^{13}C NMR (176 MHz, DMSO) δ 166.97, 155.63, 150.07, 148.39, 148.29, 147.63, 147.48, 142.93, 142.92, 142.79, 142.77, 139.69, 139.50, 138.82, 138.64, 137.00, 131.69, 131.54, 130.48, 129.09, 128.72, 128.67, 128.16, 127.95, 127.15, 127.11, 126.95, 126.76, 125.13, 125.09, 124.77, 119.97, 119.31, 118.02, 115.55, 70.09, 58.06, 38.73, 29.95, 29.01, 28.47, 23.33, 22.54, 22.10, 18.66, 14.53, 13.98, 11.03, 10.95. FT-IR (cm^{-1}): 3500-2500 (Karboksilli asit O-H), 2959 (Aromatik C-H), 2928-2868 (Alifatik C-H), 2221 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1720 ($\text{C}=\text{O}$), 1596 ($\text{C}=\text{N}$), 1502 ($\text{C}=\text{C}$), 1235 ($\text{C}-\text{O}$). LC-MS; m/z : $\text{C}_{69}\text{H}_{75}\text{N}_6\text{O}_4^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ için hesaplanan 1051,158498; bulunan: 1051,58590. Bileşigin, FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR ve LC-MS spektrumları sırası ile; EK 43, EK 44 ve EK 45 ve EK 46’de verilmiştir.

4.2. BDGP' lerin Karakterizasyonu

4.2.1. Optik ve elektrokimyasal özellikleri

Sentezlenen BIM25 ve BIM26 boyalarının absorpsiyon spektrumları boyaların optik özelliklerini belirlemek için UV spektrumları belirlenen çözücü (THF) içinde alındı ve Tablo 4.1.' de sonuçları belirtildi. Boyalar 280 nm ile 500 nm arasında birden fazla absorpsiyon pikleri vermiştir. Boya molekülleri, ankor yani TiO_2 yüzeyine tutunma işlemini sağlayan karboksilik asit içeren gruptan var olan H atomunu kaybederek TiO_2 ile ester bağı oluşturarak yüzeye tutunur. Fotoanotun absorpsiyon spektrumlarında gözlemlenen piklerdeki kırmızı bölgeye kayma boya ile TiO_2 arasında bir etkileşimin gözlemlendiğini onayladı.



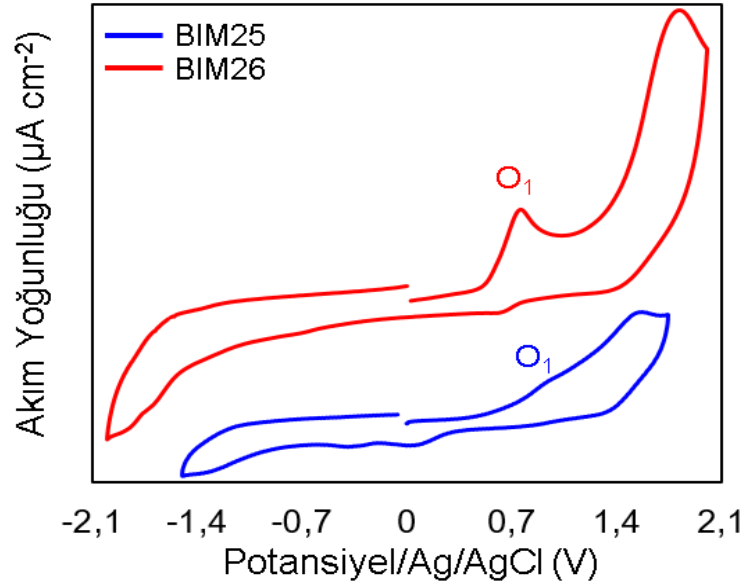


Şekil 4.1. BIM25 bileşiğinin (a) ve BIM26 bileşiğinin (b) THF ve TiO₂ üzerindeki, UV-vis absorpsiyon spektrumları

BDGP'lerde boyanın en yüksek enerjili dolu orbitalinde (HOMO) bulunan elektron, güneşten gelen foton tarafından uyarıldığında en düşük enerjili boş orbitale (LUMO) geçmektedir. Oradan TiO₂'nin iletkenlik bandına aktarılır. Bu olaya elektron enjeksiyonu adı verilir. Bu sırada boya, azalan elektronunu elektrolitteki I₃⁻ 'ten redoks çifti ile karşılaşır, bu olaya boyanın rejenerasyonu denilmektedir. Bu olayların meydana gelebilmesi için sırasıyla LUMO enerji seviyesinin TiO₂'nin iletkenlik bandından (normal hidrojen elektroda (NHE) göre -0,5 V) daha yüksek enerjide ve

HOMO seviyesinden de elektrolitin Nernst potansiyelinden (NHE'ye göre 0,4 V) daha düşük enerjide olması gerekir.

DMSO'da çözücüsü içinde 0,3 mM BIM25 ve BIM26 boya bileşikler, 0,1 M TBAPF₆ içeren çözeltiden 15 dakika boyunca azot gazı geçirildikten sonra dönüşümlü voltamogramları alındı. Optik ve elektrokimyasal olarak elde edilen veriler Tablo 4.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. 100 mV s⁻¹ tarama hızında 0.1 M TBAPF₄ içeren DMSO içindeki BIM25 ve BIM26 boyaların dönüşümlü voltamogramları.

Tablo 4.1. Boyaların fotofiziksel ve elektrokimyasal özellikleri.

Boya	λ_{abs} [nm] ^a (λ^a [$\times 10^4$ M ⁻¹ .cm ⁻¹])	$\lambda_{baş}^a$ [nm]	$\lambda_{max}^{(TiO_2)^b}$ [nm]	E_{o-o}^c [eV]	HOMO ^d [V]	LUMO ^e [V]
BIM25	302 (2,14), 337 (1,77), 402 (0,92)	510	474	2,43	0,96	-1,47
BIM26	358 (6,09), 387 (5,13), 422 (3,68)	507	421	2,45	0,99	-1,46

^a λ_{max} : absorpsiyon maksimum dalga boyu; ϵ : molar sönümlleme katsayısı; $\lambda_{baş}$: başlangıç absorpsiyon dalga boyu

^b $\lambda_{max}(TiO_2)$: TiO₂ filmi üzerinde absorpsiyon maksimum dalga boyu.

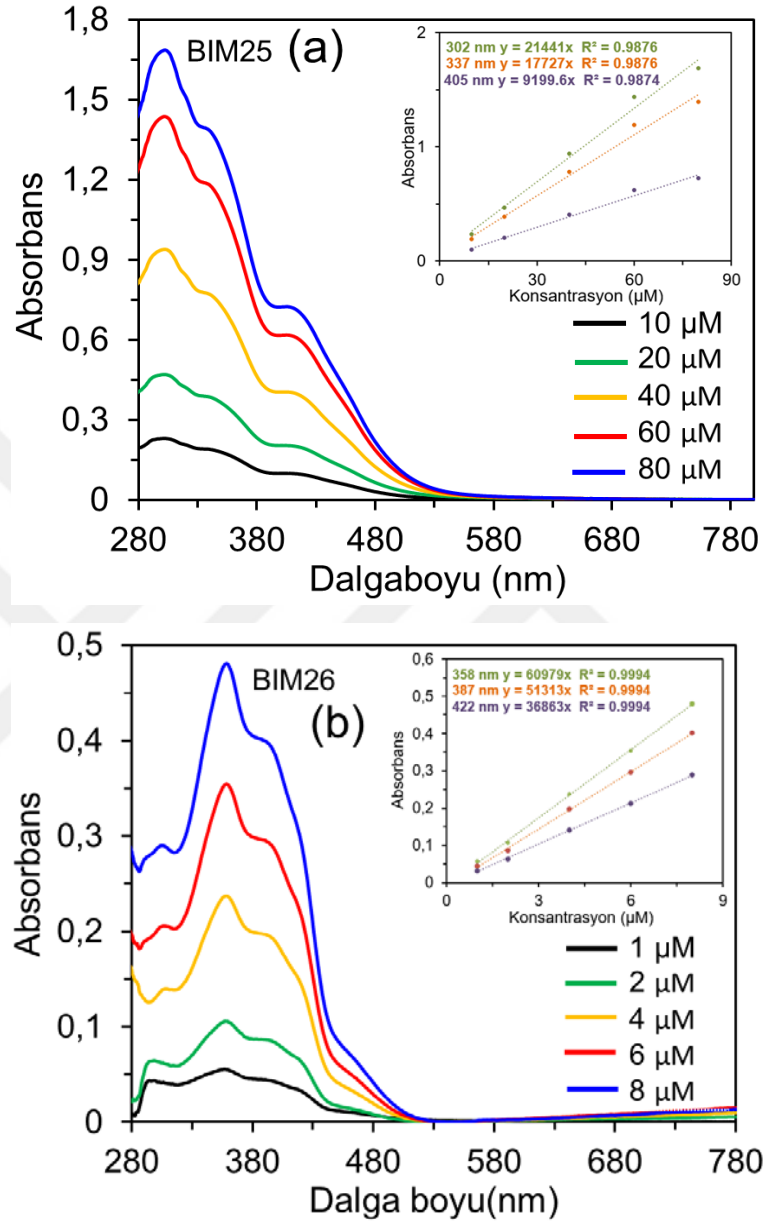
^c E_{0-0} : bant aralığı, $E_{0-0} = 1240/\lambda_{baş}$ denklemi ile bulundu.

^d HOMO (vs. NHE) DMSO'daki boya çözeltisinin oksidasyon potansiyelinden alınmıştır.

^e LUMO (vs. NHE) , HOMO – E_{0-0} ile elde edilmiştir.

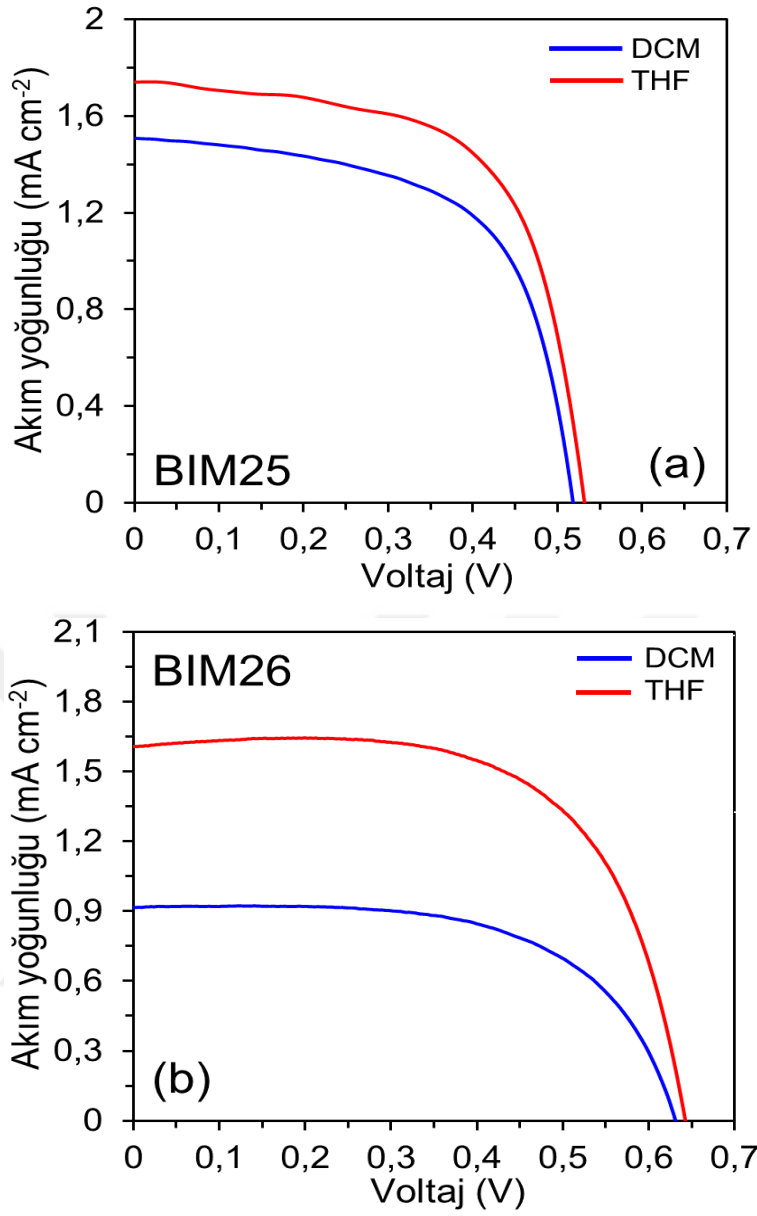
Boya türlerinin tamamı için konsantrasyon arttığı zaman, ICT (molekül içi yük tarsnaferi) bandının absorpsiyonu da artar. Bunu belirlemek için THF çözücüsü kullanılarak konsantrasyona karşılık absorpsiyonundaki artış için UV spektrumundan veriler elde edildi. Bu verileri elde edebilmek için beş farklı konsantrasyonda çözelti

hazırlandı. Konsantrasyonları ise; 10 μM 'dan 80 μM 'a kadar BIM25 boyası için, 1 μM 'dan 8 μM 'a kadar BIM26 boyası için ayarlandı. Bu konsantrasyonlar Lambert-Beer yasasına uygun olacak şekilde ayarlandı.



Şekil 4.3. Çeşitli konsantrasyonlarda THF içinde BIM25 ve BIM26 boyaalarının absorpsiyon spektrumları. Grafik içindeki kısım, konsantrasyona karşı absorpsiyon grafiklerini gösterir.

BIM25 ve BIM26 boyaalarının akım-voltaj grafikleri Şekil 4.4. 'de belirtildi. 30 dakika THF ve DCM çözeltileri içerisinde boyaalar TiO_2 yüzeyine adsorbe edildi. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.2.'de gösterildi.



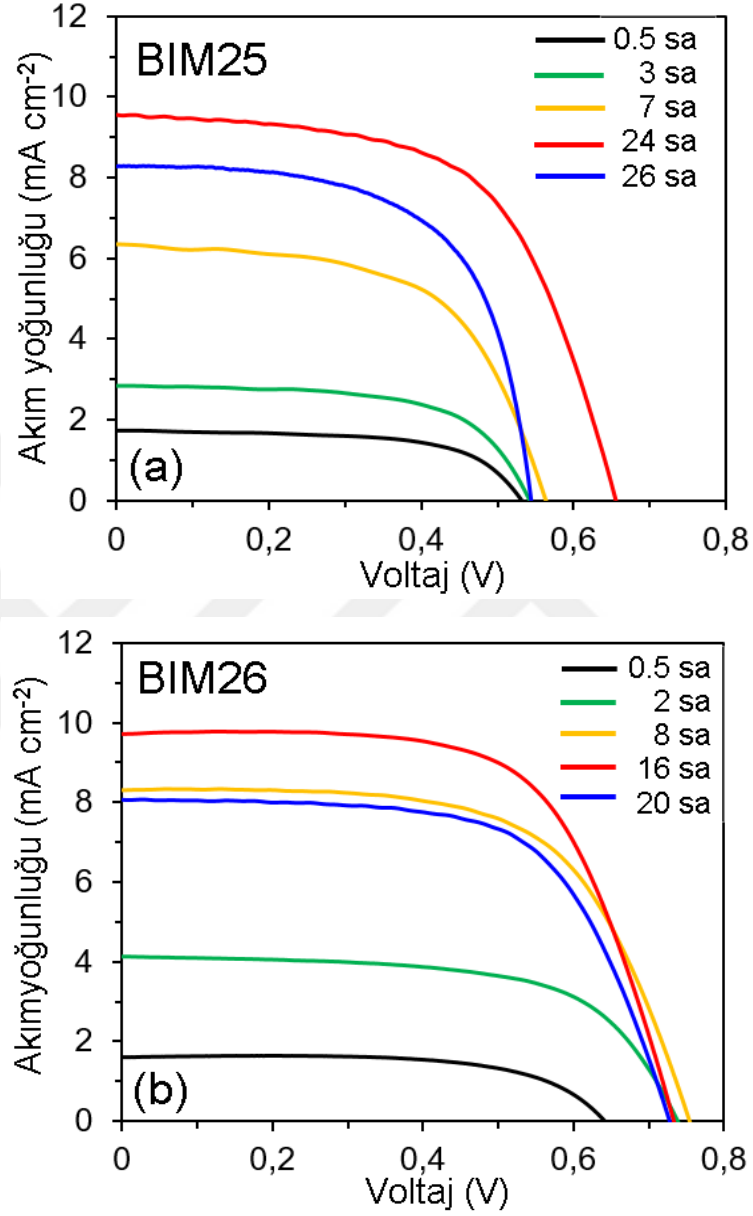
Şekil 4.4. Farklı solventlerde 0,5 saat boyunca BIM25 (a) ve BIM26 (b) boyalarının akım-voltaj grafikleri.

Tablo 4.2. Boyaların farklı çözücülerde elde edilen fotovoltaiik parametreleri.

Boya	TiO ₂ türü	Çözücü	Adsorpsiyon süresi (saat)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	EDV (%)
BIM25	TSP/TSP ^a	THF	0.5	1,74	0,531	0,63	0,58
		DCM		1,51	0,518	0,60	0,47
BIM26	TSP/TSP ^a	THF	0.5	1,61	0,643	0,65	0,67
		DCM		0,91	0,630	0,63	0,36

^a TSP/TSP: 2 kat transparan TiO₂ anotu.

BIM25 ve BIM26 boyaarı THF çözücüsü içerisinde boyanın TiO₂ yüzeyine tutunma süreleri belirlendi. Elde edilen değerler Tablo 4.3 'de, akım-voltaj grafikleri ise Şekil 4.5.' de gösterildi.

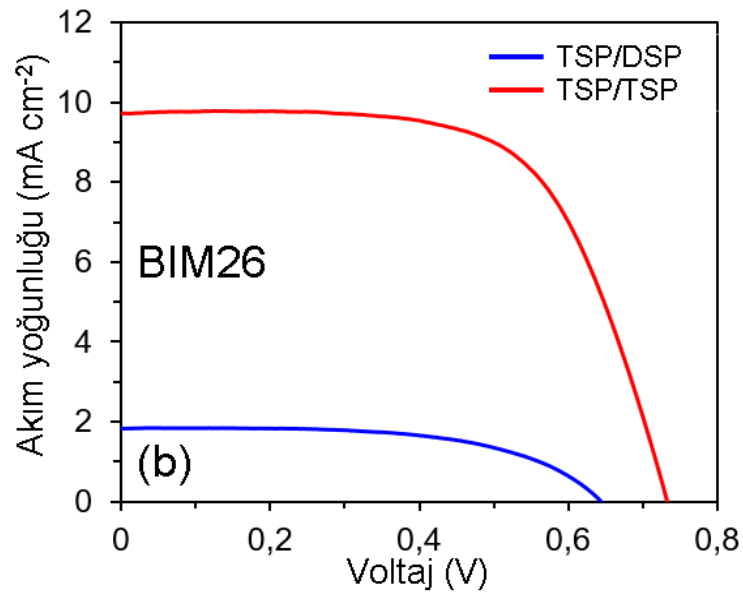
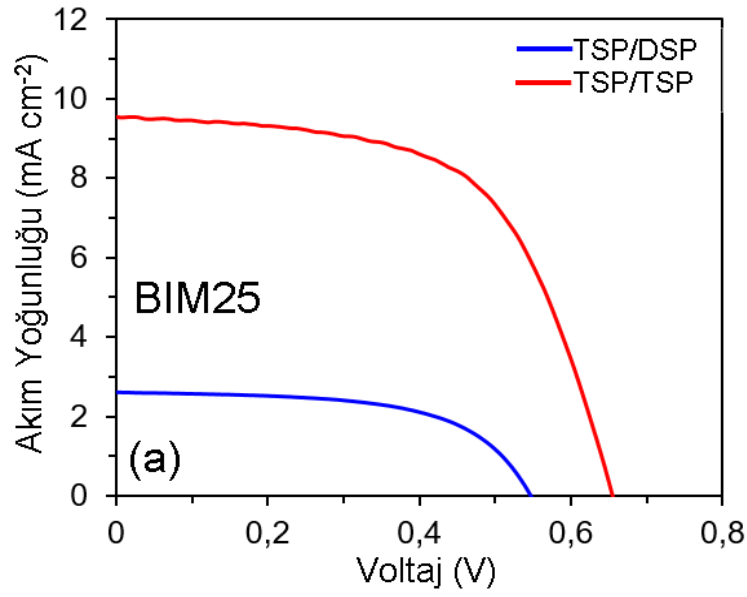


Şekil 4.5. Farklı adsorpsiyon süreleri için TSP/TSP TiO₂ fotoanotlardan elde edilen BIM25 (a) ve BIM26 (b) boyaarının akım-voltaj grafikleri.

Tablo 4.3. Boyaların farklı adsorpsiyon sürelerinde elde edilen fotovoltaiik parametreler

Boya	TiO ₂ türü	Çözücü	Adsorpsiyon süresi (saat)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	EDV (%)
BIM25	TSP/TSP	THF	0,5	1,74	0,531	0,63	0,58
			3	2,82	0,541	0,62	0,95
			7	6,36	0,563	0,59	2,11
			24	9,56	0,654	0,60	3,75
			26	8,29	0,545	0,62	2,80
BIM26	TSP/TSP	THF	0,5	1,61	0,643	0,65	0,67
			2	4,12	0,737	0,63	1,91
			8	8,31	0,754	0,63	3,95
			16	9,72	0,733	0,64	4,56
			20	8,08	0,727	0,64	3,76

BIM25 ve BIM26 boyaalarının THF çözücüsü içerisinde farklı partikül büyüklüklerine sahip TiO₂ türlerinde belirlenen optimum tutunma süreleri belirlendi. Elde edilen değerler Tablo 4.4 'de belirtilmiştir. Elde edilen akım-voltaj grafikleri Şekil 4.6'dadır.



Şekil 4.6. TSP/TSP ve TSP/DSP TiO₂ fotoanotlarında hassaslaştırılmış BIM25 (a) ve BIM26 (b) boyalarının akım-voltaj grafikleri.

Tablo 4.4. Boyaların farklı TiO₂ anot tiplerindeki fotovoltaiik parametreleri

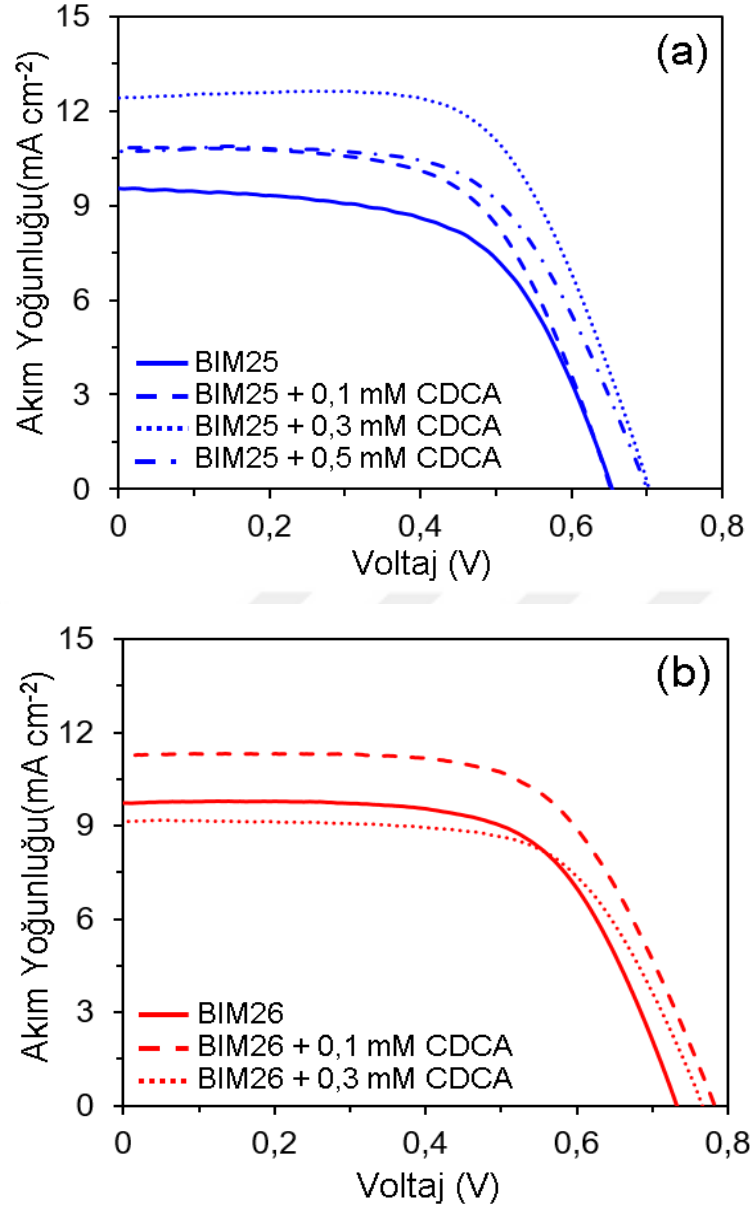
Boya	TiO ₂ türü	Çözücü	Süre Çalışması (saat)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	EDV (%)
BIM25	TSP/TSP ^a	THF	24	9,56	0,654	0,60	3,75
	TSP/DSP ^b			2,75	0,562	0,56	0,87
BIM26	TSP/TSP ^a	THF	16	9,72	0,733	0,64	4,56
	TSP/DSP ^b			1,84	0,645	0,59	0,70

^a TSP/TSP: Çift kat transparan TiO₂ anot.

^b TSP/DSP: Transparan TiO₂/Opak TiO₂ anot.

Boyaların dizaynından bahsederken sentezlenecek boyaların üst üste yığılmalarının yani agregasyona sebep olmalarının istenmemesinden bahsedildi. BDGP' lerinde oluşan bu agregasyon olayı, enerji dönüşüm verimliliğini etkileyen bir unsurdur. Bunu engellenmek için yardımcı bir adsorban olan kenodeoksokolik asit (CDCA-Chenodeoksikolik Aside) kullanılmaktadır. Yardımcı adsorbanların en önemlisi olan CDCA, TiO_2 yüzeyindeki yığılmaları önleyerek, uyarılan elektronun sistemde verimli bir şekilde hareket etmesini sağlarken elektronun sistem sıralaması dışında hareket etmesini engeller (Hou ve ar, 2015; Nguyen ve ark, 2017).

Sentezlenen BIM25 ve BIM26 boyaları hacimsel alkoksi grupları içerse de yarı iletken yüzeyde yığılmaların olup olmayacağı denendi. Bunun saptanması için hazırlanan boya solüsyonlarının için de belirli miktarlarda CDCA eklenip BDGP' lerinde enerji dönüşüm verimliliğinin nasıl değiştiği gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlara bakıldığında her iki boyanın da CDCA' ya tepki verdiği belli olmuştur. Sonuçlar Tablo 4.5' da ve Şekil 4.7' de gösterildi.

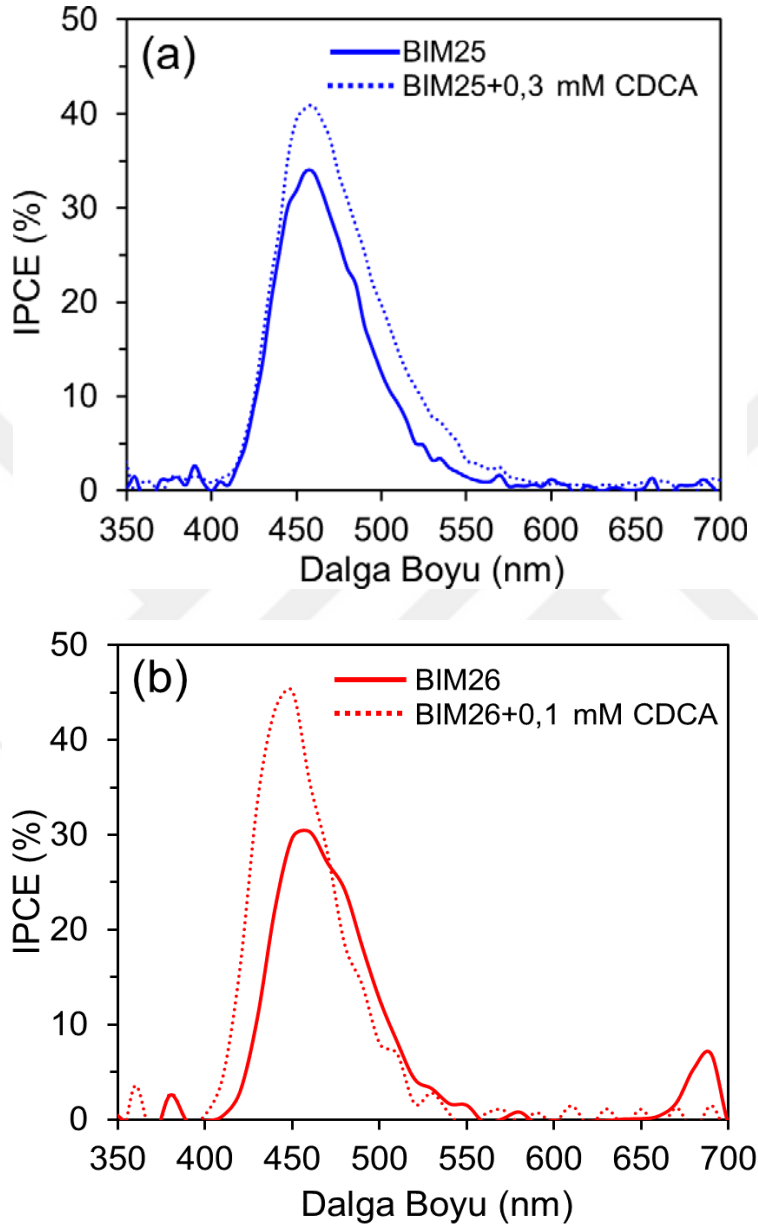


Şekil 4.7. BIM25 (a) ve BIM26 (b) boyaalarının CDCA varlığında BDGP' lerinin akım-voltaj grafikleri.

Tablo 4.5. CDCA ile hassaslaştırılan BDGP' lerin fotovoltaiik parametreleri

Boya	J_{sc} (mA cm^{-2})	V_{oc} (V)	FF	EDV (%)
BIM25	9,56	0,654	0,60	3,75
BIM25+0,1 mM CDCA	10,83	0,653	0,61	4,31
BIM25+0,3 mM CDCA	12,41	0,703	0,64	5,58
BIM25+0,5 mM CDCA	10,70	0,701	0,62	4,65
BIM26	9,72	0,733	0,64	4,56
BIM26+0,1 mM CDCA	11,24	0,781	0,63	5,53
BIM26+0,3 mM CDCA	9,13	0,765	0,65	4,54

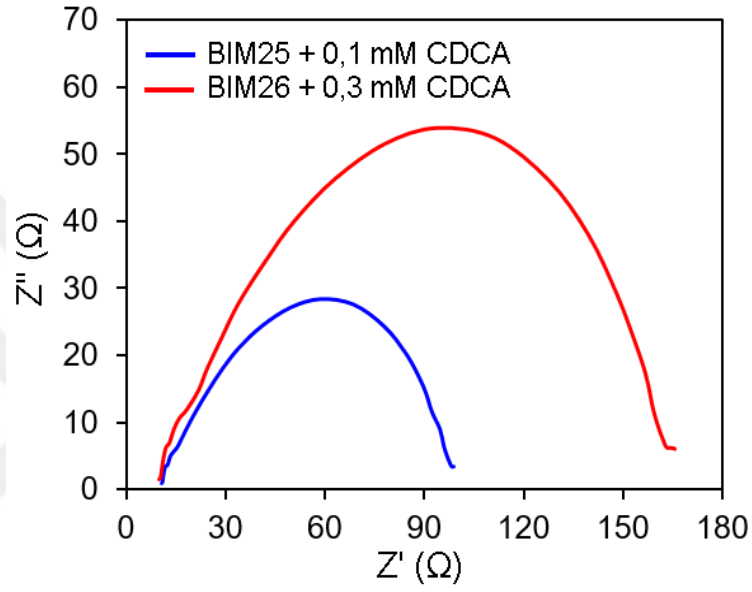
Foton akım dönüşüm verimi (IPCE) spektrumları BDGP' lerde J_{SC} değerleri arasındaki farklılığı doğrulamak için, Şekil 4.8'de verilen grafiklerde belirtilmiştir. Grafiklerde aynı zamanda hem BIM25 hem de BIM26 boyalarının akım değerlerindeki farklılık, boyaların agregasyon nedeniyle CDCA' ya ihtiyaç duyduklarını doğrulamıştır.



Şekil 4.8. BIM25, BIM25+0,1 mM CDCA ve BIM26, BIM26+0,3 mM CDCA boyalarının IPCE grafikleri.

V_{oc} ' nin BDGP' lerle ara yüzeyde meydana gelen yük rekombinasyonunu aydınlatmak için karanlık ortamda elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) deneylerinden nyquist ölçümü yapıldı. Nyquist grafiklerinde, düşük frekans bölgesindeki küçük ve

büyük yarım dairelerden oluşuru. Bu dairelerden küçük olanı, Pt karşıt elektrot/elektrolit (R_{Pt}) direncine karşı gelirken büyük olan yarım daire ise TiO_2 /boya/elektrolit arayüzündeki yük rekombinasyon direncini (R_{rec}) temsil eder. R_{rec} direnci doğrudan V_{OC} değerleriyle orantılı olarak artış gösterir. Elde edilen nyquist grafiğinde BIM26 + 0,3 mM CDCA (R_{rec} : 135 Ω) boyasının sahip olduğu 0,781 V değerindeki potansiyelin, BIM25 + 0,1 mM CDCA (R_{rec} : 69 Ω) boyasının 0,703 V'luk potansiyelinde büyük olduğu grafik tarafından da doğrulanmış oldu.



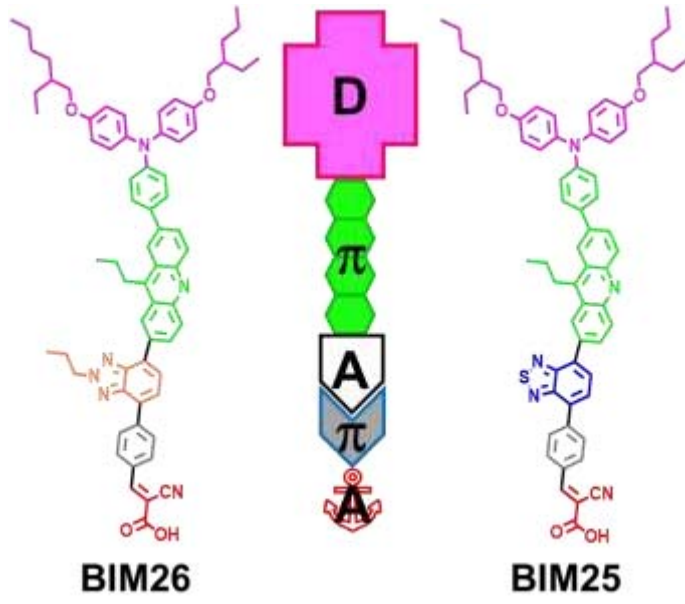
Şekil 4.9. BIM25, BIM25+0,1 mM CDCA ve BIM26, BIM26+0,3 mM CDCA boyalarının IPCE grafikleri.



5. SONUÇLAR

Projede akrinin π -köprüsü içeren D- π -A- π -A organik boyaları sentezlendi. Bu boyalar ortam ışığında BGDGP'lerinde uygulamaları incelenmiştir. Yardımcı akseptör olarak benzotiadiazol (BIM25) veya *N*-propilbenzotriazol (BIM26), donör olarak hacimli trifenilamin ve akseptör grubu olarak siyanoakrilik asit içeren iki yeni akrinin bazı boyalar tasarlanmış ve sentezlenmiştir. Sentezlenen boyalar yapısal olarak ^1H NMR, ^{13}C NMR ve Kütle (HRMS ve LC-MS) spektroskopileriyle karakterize edildi. Dönüşümlü voltametri (CV), UV-vis., ve FT-IR spektroskopisi teknikleriyle sırasıyla teorik, elektrokimyasal ve optik karakterizasyonları incelendi. Boyalar, BGDGP'lerinde deneyerek akım-voltaj (J-V) grafiklerinde güneş ışığı şartları altında (100 mW cm^{-2}) simülatör kullanılmış, akım dönüşüm verimine fotonun oranı (IPCE) özellikleri yine güneş ışığı şartları altında (100 mW cm^{-2}) monokromatör yardımıyla çalışmalar yapıldı. Hem BIM25 hemde BIM26 boyalarının kısmen de olsa agregasyonu nedeniyle CDCA adsorbanına ihtiyaç duyulduğu saptanmıştır. BIM25 boyasıyla üretilen pilin, 9.56 mA cm^{-2} 'lik bir J_{SC} , 0.654 V 'luk bir V_{OC} ve 0.60 'lık bir FF ile % 3.75 iken 0.3 mM CDCA ile 12.41 mA cm^{-2} 'lik bir J_{SC} , 0.703 V 'luk bir V_{OC} ve 0.64 'lük bir FF ile % 5.58 'lik enerji dönüşüm verimliliği bulunmuştur. BIM26 boyasıyla üretilen pilin, 9.72 mA cm^{-2} 'lik bir J_{SC} , 0.733 V 'luk bir V_{OC} ve 0.64 'lük bir FF ile % 4.56 iken 0.1 mM CDCA ile 11.24 mA cm^{-2} 'lik bir J_{SC} , 0.781 V 'luk bir V_{OC} ve 0.63 'lük bir FF ile % 5.53 'lük enerji dönüşüm verimliliği bulunmuştur.

D- π -A- π -A yapısına sahip olan BIM25 ve BIM26 boyalarının şekilsel gösterimi Şekil 5.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 5.1. D- π -A- π -A yapısındaki boyalar

KAYNAKLAR

- Aly, E. I., & Abadi, A. H. (2004). "Synthesis and antitubercular activity of 6-chloro (unsubstituted)-2-methoxy-9-substituted acridine derivatives". *Archives of pharmacal research*, 27, 713-719.
- Arslan, M., 4,5-Diazafluoren-9-on esaslı kobalt (II/III) redoks aracının boya duyarlı güneş pillerindeki performansları. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2017.
- Arslan, B. S., Ülüş, S. N., Gezgin, M., Arkan, B., Güzel, E., Avcı, D., ... & Şişman, İ. (2020). "Insight into the effects of the donors and pi-spacers on the photovoltaic performance of quinoline and pyridocarbazole based DSSCs". *Optical Materials*, 106, 109974. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109974>
- Arya, S., Kumar, A., Kumar, N., Roy, P., & Sondhi, S. M. (2015). "Synthesis and anticancer activity evaluation of some acridine derivatives". *Medicinal Chemistry Research*, 24, 1942-1951. <https://doi.org/10.1007/s00044-014-1268-6>.
- Azaid A, Raftani M, Alaqarbeh M, Kacimi R, Abram T, Khaddam Y, Nebbach D, Sbai A, Lakhlifi T, Bouachrine, M. (2022). "New organic dye-sensitized solar cells based on the D–A– π –A structure for efficient DSSCs: DFT/TD-DFT investigations". *RSC Adv*;12:30626-38. <https://doi.org/10.1039/D2RA05297K>.
- Błaszczuk A, (2018). "Strategies to improve the performance of metal-free dye-sensitized solar cells". *Dyes Pigm.* ;149:707-18. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.11.045>
- Bruce F.C., Ralph N.S., Graham J.A. (1974). "J. Med. Chem". 17, 923.
- Chapin, D. M., Fuller, C. S., & Pearson, G. L. (1991). "A new silicon pn junction photocell for converting solar radiation into electrical power". In *Semiconductor Devices: Pioneering Papers* (pp. 969-970). https://doi.org/10.1142/9789814503464_0138
- Chen, Y. L., Lu, C. M., Chen, I. L., Tsao, L. T., & Wang, J. P. (2002). "Synthesis and antiinflammatory evaluation of 9-anilinoacridine and 9-phenoxyacridine derivatives". *Journal of medicinal chemistry*, 45(21), 4689-4694. <https://doi.org/10.1021/jm020102v>
- Choudhury, M., & Basu, R. (1995). "Studies of charge transfer interaction of nucleotides with proflavine". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 85(1-2), 89-92. [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(94\)03888-2](https://doi.org/10.1016/1010-6030(94)03888-2)
- Colodrero, S., Calvo, M. E., & Míguez, H. (2010). *Photon management in dye sensitized solar cells*. InTech.

- Çaktı, K., “Boya hassasiyetli güneş pilleri için D- π -D türevli ftalosiyanınların sentezlenmesi, spektroskopik ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi”. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2015.
- Dardeer, H. M., & Ebnalwaled, A. A. (2019). “On improving the spectral response of organic dyes sensitizer based on β -cyclodextrin inclusion complex”. *Optik*, 178, 197-209. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.10.012>
- DEMİR, E., “Sülfapiridin İçeren Akridindion Türevi Yeni Bileşiklerin Sentezi Ve Karakterizasyonu” Yüksek Lisans Tezi Kimya Anabilim Dalı Ocak – 2015.
- Diculescu, V. C., Chiorcea-Paquim, A. M., & Oliveira-Brett, A. M. (2016). “Applications of a DNA-electrochemical biosensor”. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 79, 23-36. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.01.019>
- Eicher T., Hauptmann S. (1995). “The Chemistry of Heterocycles. Structure, Reactions, Syntheses and Applications”, pp. 354n35,. *George Thieme Verlag, Stuttgart, New York*.
- Eicher, & Hauptmann, S. (2003). “*The Chemistry of Heterocycles*”. Wiley VCH. Fan, W. J., Chang, Y. Z., Zhao, J. L., Xu, Z. N., Tan, D. Z. and Chen, Y. G., (2018). “A theoretical study of fused thiophene modified anthracene-based organic dyes for dye-sensitized solar cell applications”. *New Journal of Chemistry*. 42, (20163-20170). <https://doi.org/10.1039/C8NJ03592J>
- Fraser, A. W. (2013). “Investigations of a new and improved precatalyst for palladium catalyzed cross coupling reactions”. Queen's University (Canada).
- Gamage, S. A., Spicer, J. A., Atwell, G. J., Finlay, G. J., Baguley, B. C., & Denny, W. A. (1999). “Structure– activity relationships for substituted bis (acridine-4-carboxamides): a new class of anticancer agents”. *Journal of Medicinal Chemistry*, 42(13), 2383-2393. <https://doi.org/10.1021/jm980687m>
- Gao, C., Li, B., Zhang, B., Sun, Q., Li, L., Li, X., ... & Jiang, Y. (2015). “Synthesis and biological evaluation of benzimidazole acridine derivatives as potential DNA-binding and apoptosis-inducing agents”. *bioorganic & medicinal chemistry*, 23(8), 1800-1807. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2015.02.036>
- Geddes, C. D. (2000). “Optical thin film polymeric sensors for the determination of aqueous chloride, bromide and iodide ions at high pH, based on the quenching of fluorescence of two acridinium dyes”. *Dyes and pigments*, 45(3), 243-251. [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(00\)00025-5](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(00)00025-5)
- Gensicka-Kowalewska, M., Cholewiński, G., & Dzierzbicka, K. (2017). “Recent developments in the synthesis and biological activity of acridine/acridone analogues”. *RSC advances*, 7(26), 15776-15804. <https://doi.org/10.1039/C7RA01026E>.
- Gnida, P., Slodek A., Chulkin P., Vasylieva M., Pająk AK, Seweryn A., Godlewski M., Witkowski BS, Szafraniec-Gorol G, Schab-Balcerzak E. (2022). “Impact of blocking layer on DSSC performance based on new dye-indolo [3, 2, 1- jk] carbazole derivative and N719”. *Dyes Pigm.* ;200:110166. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110166>

- Goodell, J. R., Madhok, A. A., Hiasa, H., & Ferguson, D. M. (2006). "Synthesis and evaluation of acridine-and acridone-based anti-herpes agents with topoisomerase activity". *Bioorganic & medicinal chemistry*, 14(16), 5467-5480. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2006.04.044>
- Grätzel M. 2000. "Perspectives For Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells. Prog". Photovoltaic Res. Applic, 8: 171–185. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-159X\(200001/02\)8:1<171::AID-PIP300>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-159X(200001/02)8:1<171::AID-PIP300>3.0.CO;2-U)
- Gupta, H. C., & Jaiswal, V. (2010). "Synthesis and antiviral activity of some acridin-9-yl arylthiocarbamates". *Indian Journal of Heterocyclic Chemistry*, 19(4), 409-410.
- Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., Pettersson, H. (2010). "Dye-sensitized solar cells". *Chemical Reviews*, 110, 6595. <https://doi.org/10.1021/cr900356p>
- Hou, S., Yuan S, Ren X, Zhao Y, Wang Z, Zhang M, Li D, Shi L. (2015). Effects of acetyl acetonyl typed co-adsorbents on the interface charge recombination in dye-sensitized solar cell photoanodes". *Electrochim Acta* ;154:190-96. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.12.083>
- Huang, H., Chen, H., Long, J., Wang, G., & Tan, S. (2016). "Novel D–A– π –A organic dyes based on 3-dimensional triarylamine and benzothiadiazole derivatives for high-performance dye-sensitized solar cells". *Journal of Power Sources*, 326, 438-446. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.06.099>
- Jaseer, E. A., Prasad, D. J. C., Dandapat, A., & Sekar, G. (2011). "Metal catalyzed cross coupling reaction in organic synthesis". In 21st Annual Saudi-Japan Symposium, Catalysts in Petroleum Refining&Petrochemicals, Dhahran, Saudi Arabia.
- Julien, C., Florence, D., Anna, N., Séverine, J., Gérard, D., Pierre, T. D., & Jean-Pierre, G., (2005). "Synthesis and antileishmanial activities of 4, 5-di-substituted acridines as compared to their 4-mono-substituted homologues". *Bioorganic & medicinal chemistry*, 13(19), 5560-5568. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2005.06.045>
- Kaya, M., Yıldırım, Y., & Çelik, G. Y. (2011). "Synthesis and antimicrobial activities of novel bisacridine-1, 8-dione derivatives". *Medicinal chemistry research*, 20, 293-299. <https://doi.org/10.1007/s00044-010-9321-6>
- Kumar, A., Srivastava, K., Kumar, S. R., Puri, S. K., & Chauhan, P. M. (2009). "Synthesis of 9-anilinoacridine triazines as new class of hybrid antimalarial agents". *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 19(24), 6996-6999. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2009.10.010>
- Kumar, R., Kaur, M., & Kumari, M. (2012). "Acridine: A versatile heterocyclic nucleus". *Acta Pol. Pharm*, 69(1), 3-9.
- Lee, C. P., Lin, R. Y. Y., Lin, L. Y., Li, C. T., Chu, T. C., Sun, S. S. & Ho, K. C. (2015). "Recent progress in organic sensitizers for dye-sensitized solar cells". *RSC Advances*, 5(30), 23810-23825. <https://doi.org/10.1039/C4RA16493H>

- Li P, Wang Z, Song C, Zhang H. (2017). "Rigid fused π -spacers in D- π -A type molecules for dye sensitized solar cells: a computational investigation". *J Mater Chem C* ;5:1145465. <https://doi.org/10.1039/C7TC03112B>
- Lindh, J. (2010). "Palladium (II)-catalyzed coupling reactions" (Doctoral dissertation, Acta Universitatis Upsaliensis). Mann F.G., Saunders B.C. (1936). "Practical Organic Chemistry. 4th edn., p. 393", Orient Longman.
- Mark W. (2001). *J. Antimicrob. Chemother.* 47, 1.
- Mishra, A., Fischer, M. K., & Bäuerle, P. (2009). "Metal-free organic dyes for dye sensitized solar cells: From structure: Property relationships to design rules". *Angewandte Chemie International Edition*, 48(14), 2474- 2499. <https://doi.org/10.1002/anie.200804709>
- Nelson, T. D., & Crouch, R. D. (2004). "Cu, Ni, and Pd Mediated Homocoupling Reactions in Biaryl Syntheses: The Ullmann Reaction". *Organic Reactions*, 63, 265-555. <https://doi.org/10.1002/0471264180.or063.03>
- Nguyen P, Nguyen V, Phan T, Le T, Le D, Le D, Tran V, Huynh T, Lund T. (2017). "Nicotinic acid as a new co-adsorbent in dye-sensitized solar cells". *Applied Surface Science* 392 441-447. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.064>
- Niknam, K., & Damya, M. (2009). "1-Butyl-3-methylimidazolium Hydrogen Sulfate [Bmim] HSO₄: An Efficient Reusable Acidic Ionic Liquid for the Synthesis of 1, 8-Dioxo-Octahydroxanthenes". *Journal of the Chinese Chemical Society*, 56(3), 659-665. <https://doi.org/10.1002/jccs.200900098>
- Ooyama, Y., & Harima, Y. (2009). "Molecular designs and syntheses of organic dyes for dye-sensitized solar cells". *European Journal of Organic Chemistry*, 2009(18), 2903-2934. <https://doi.org/10.1002/ejoc.200900236>
- Ooyama, Y., Inoue, S., Nagano, T., Kushimoto, K., Ohshita, J., Imae, I., Komaguchi, K. and Harima, Y. (2011). "Dye-Sensitized Solar Cells Based On Donor- Acceptor p-Conjugated Fluorescent Dyes with a Pyridine Ring as an Electron-Withdrawing Anchoring Group". *Angewandte Chemie International Edition*. 50, (7429-7433). <https://doi.org/10.1002/ange.201102552>
- O'regan, B., & Grätzel, M. (1991). "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films". *nature*, 353(6346), 737-740. <https://doi.org/10.1038/353737a0>
- Organik Reaksiyon Mekanizmaları Prof. Dr. Olcay ANAÇ, Prof. Dr. E. Naciye TALINLI 2. Basım-2015
- Patil, N. M., Kelkar, A. A., & Chaudhari, R. V. (2004). "Synthesis of triaryl amines by copper-catalyzed amination of aryl halides". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 223(1-2), 45-50. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2003.09.038>
- Peacocke, A., & Skerrett, J. H. (1956). "The interaction of aminoacridines with nucleic acids". *Transactions of the Faraday Society*, 52, 261-279. <https://doi.org/10.1039/TF9565200261>

- Qian X, Wang X, Shao L, Li H, Yan R, Hou L. (2016). "Molecular engineering of D–D– π –A type organic dyes incorporating indoloquinoxaline and phenothiazine for highly efficient dye sensitized solar cells". *J Power Sources* ;326:129-36. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.06.127>
- Raj CC, Prasanth R. (2016). "A critical review of recent developments in nanomaterials for photoelectrodes in dye sensitized solar cells". *J Power Sources* ;317:120-32. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.03.016>
- Ren, Y., Sun, D., Cao, Y., Tsao, H. N., Yuan, Y., Zakeeruddin, S. M., ... & Grätzel, M. (2018). "A stable blue photosensitizer for color palette of dye-sensitized solar cells reaching 12.6% efficiency". *Journal of the American Chemical Society*, 140(7), 2405-2408. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b12348>
- Sauvage, F. D. F. F. L. B. A., Di Fonzo, F., Li Bassi, A., Casari, C. S., Russo, V., Divitini, G., ... & Graetzel, M. (2010). "Hierarchical TiO₂ photoanode for dye-sensitized solar cells". *Nano letters*, 10(7), 2562-2567. <https://doi.org/10.1021/nl101198b>
- Sayama, K., Sugihara, H., & Arakawa, H. (1998). "Photoelectrochemical properties of a porous Nb₂O₅ electrode sensitized by a ruthenium dye". *Chemistry of Materials*, 10(12), 3825-3832. <https://doi.org/10.1021/cm980111l>
- Soloduchko, J., Olech, K., Zajac, D., & Cabaj, J. (2013). "Recent Advances of Modern Protocol for CC Bonds—The Suzuki Cross-Coupling". <https://doi.org/10.4236/aces.2013.33A1003>
- Soomro, S. (2009). "CC coupling reactions catalyzed by supported palladium in liquid phase" (Doctoral dissertation, Technische Universität München).
- Srivastava, A., & Nizamuddin, A. (2004). "Synthesis and fungicidal activity of some acridine derivatives". *Indian Journal of Heterocyclic Chemistry*, 13(3), 261-264.
- Stewart, J. T. (1973). "Synthesis and biological activity of 9-substituted acridines". *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 62(8), 1357-1358. <https://doi.org/10.1002/jps.2600620830>
- Tomar, V., & Bhattacharjee, G. (2010). "Kamaluddin; Rajakumar, S.; Srivastava, K.; Puri, SK Synthesis of new chalcone derivatives containing acridinyl moiety with potential antimalarial activity". *Eur. J. Med. Chem*, 45(2), 745-751. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2009.11.022>
- Tonelli, M., Vettoretti, G., Tasso, B., Novelli, F., Boido, V., Sparatore, F., ... & La Colla, P. (2011). "Acridine derivatives as anti-BVDV agents". *Antiviral research*, 91(2), 133-141. <https://doi.org/10.1016/j.antiviral.2011.05.005>
- Tran, V.H., Ambade, R.B., Ambade, S.B., Lee, S.H., Lee, I.H. (2017). "Low-Temperature Solution-Processed SnO₂ Nanoparticles as a Cathode Buffer Layer for Inverted Organic Solar Cells". *Acs Appl. Mater. Inter.*, 9, 1645-1653. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b10857>

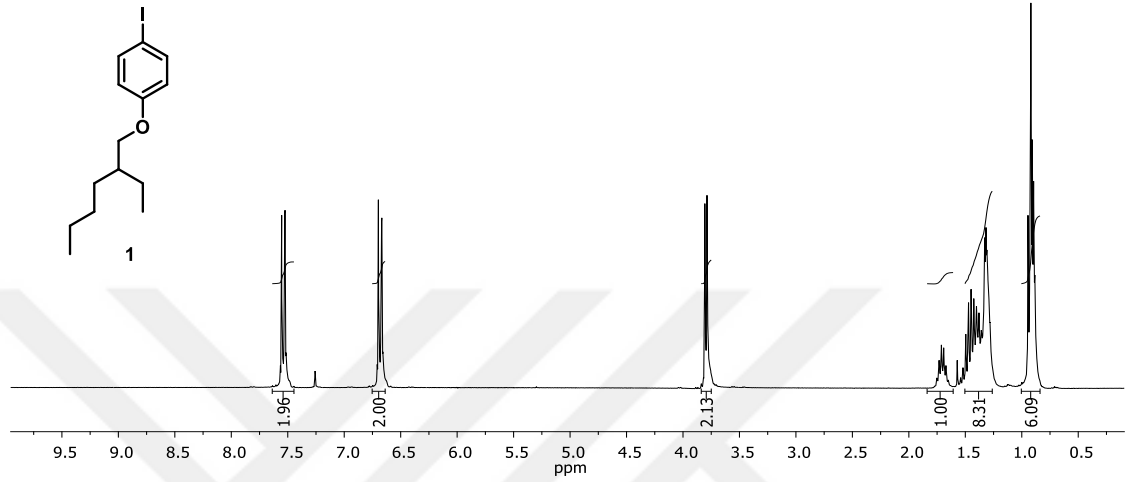
- Tripathi, R. P., Verma, S. S., Pandey, J., Agarwal, K. C., Chaturvedi, V., Manju, Y. K., & Sinha, S. (2006). "Search of antitubercular activities in tetrahydroacridines: Synthesis and biological evaluation". *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 16(19), 5144-5147. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2006.07.025>
- Ullmann, F., & Bielecki, J. (1901). "Ueber synthesen in der biphenylreihe. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*", 34(2), 2174-2185.
- Vlassa, M., Silberg, I. A., Custelceanu, R., & Culea, M. (1995). "Reactions of π Deficient Aromatic Heterocycles with Ammonium Polyhalides I. Halogenation of Acridone and Acridine Derivatives Using Benzyltriethylammonium (BTEA) Polyhalides. *Synthetic communications*", 25(21) 3493-3501. <https://doi.org/10.1080/00397919508013873>.
- Wu, J., Lan, Z., Hao, S., Li, P., Lin, J., Huang, M., Fang, L., Huang, Y. (2008). "Progress on the electrolytes for dye-sensitized solar cells". *Pure and Applied Chemistry*, 80-2241. <https://doi.org/10.1351/pac200880112241>
- Wu, J., Lan, Z., Lin, J., Huang, M., Huang, Y., Fan, L., & Luo, G. (2015). "Electrolytes in dye-sensitized solar cells". *Chemical reviews*, 115(5), 2136-2173. <https://doi.org/10.1021/cr400675m>
- Würfel, P. (2005). "Solar Cell Operational Principles. Physics of Solar Cells: From Principles to New Concepts", Wiley-VCH, Weinheim, 4-1.
- Yamaguchi, M. (2001). "Present status and prospects of photovoltaic technologies in Japan". *Renewable and sustainable energy reviews*, 5(2), 113-135. [https://doi.org/10.1016/S1364-0321\(00\)00013-7](https://doi.org/10.1016/S1364-0321(00)00013-7)
- Yartseva, L. V., Isayev, S. G., & Svechnikova, O. M. (2003). "Synthesis, physico-chemical properties, and biological activities of 9-acetylamino and arylamino derivatives of 5-nitroacridine". *Farm. Zh*, 9, 60-64.
- Yin, L., & Liebscher, J. (2007). "Carbon– carbon coupling reactions catalyzed by heterogeneous palladium catalysts". *Chemical Reviews*, 107(1), 133-173. <https://doi.org/10.1021/cr0505674>
- Yu, X. M., Ramiandrasoa, F., Guetzoyan, L., Pradines, B., Quintino, E., Gadelle, D., & Pethe, S. (2012). "Synthesis and biological evaluation of acridine derivatives as antimalarial agents". *ChemMedChem*, 7(4), 587-605. <https://doi.org/10.1002/cmdc.201100554>
- Zhang, Z., Wang, L., Wang, J., Jiang, X., Li, X., Hu, Z., ... & Chen, C. (2012). "Mesoporous silica-coated gold nanorods as a light-mediated multifunctional theranostic platform for cancer treatment". *Advanced materials*, 24(11), 1418-1423. <https://doi.org/10.1002/adma.201104714>
- Zhou, Z., Wu, L., Gao, Y., Ma, T. (2011). "Dye-Sensitized Solar Cells Using 20 Natural Dyes as Sensitizers". *Journal of Photochemistry and Photobiology a: Chemistry*, 219, 188-194. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2011.02.008>
- Zhou, N., Prabakaran, K., Lee, B., Chang, S. H., Harutyunyan, B., Guo, P., ... & Marks, T. J. (2015). "Metal-free tetrathienoacene sensitizers for high-performance dye-sensitized solar cells". *Journal of the American Chemical Society*, 137(13), 4414-4423. <https://doi.org/10.1021/ja513254z>

Zi M, Zhu M, Chen L, Wei H, Yang X, Cao B. (2014). "ZnO photoanodes with different morphologies grown by electrochemical deposition and their dye-sensitized solar cell properties". *Ceram Int*; 40:7965-70. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.12.146>

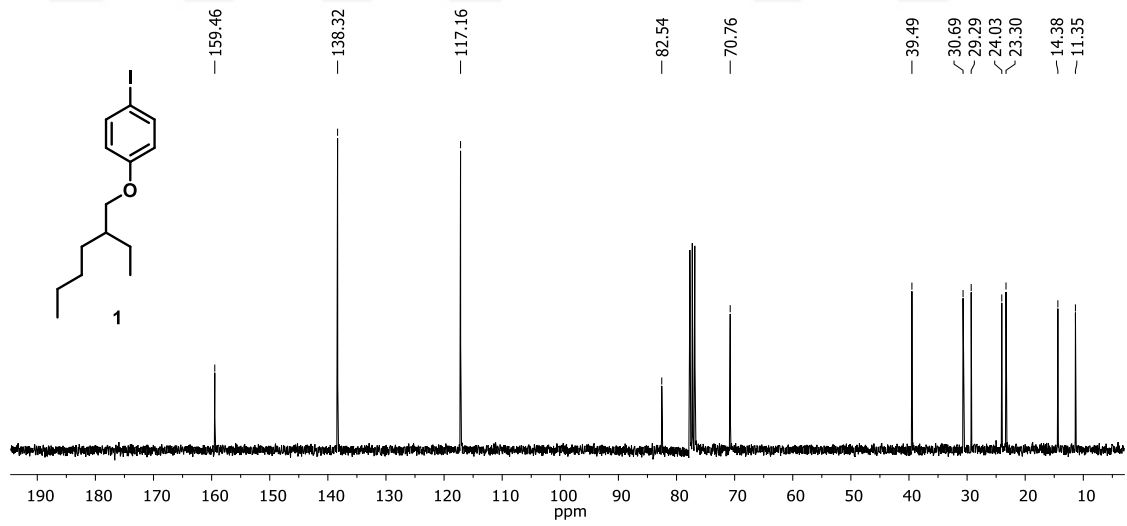




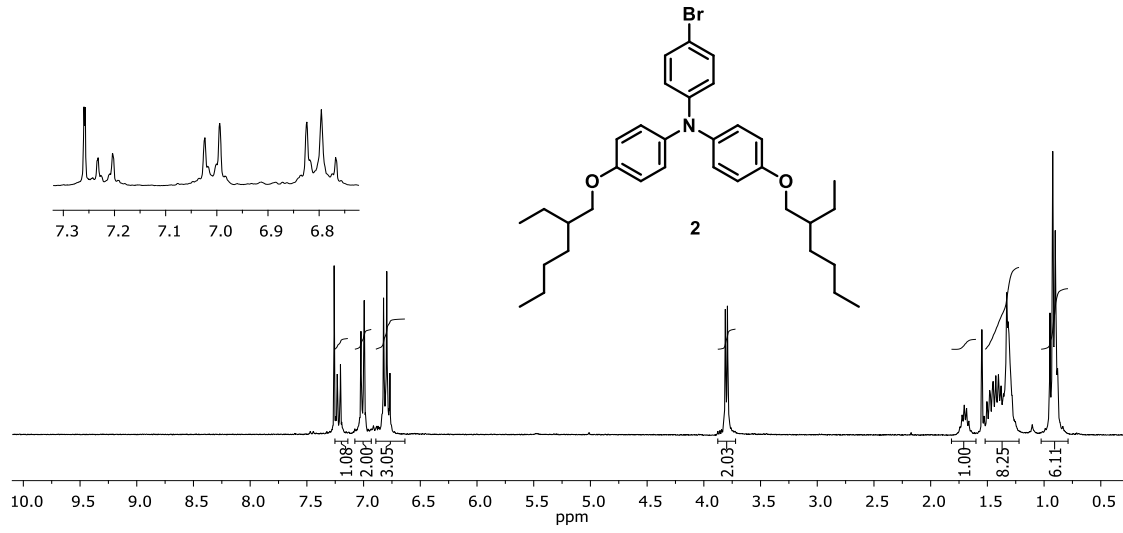
EKLER



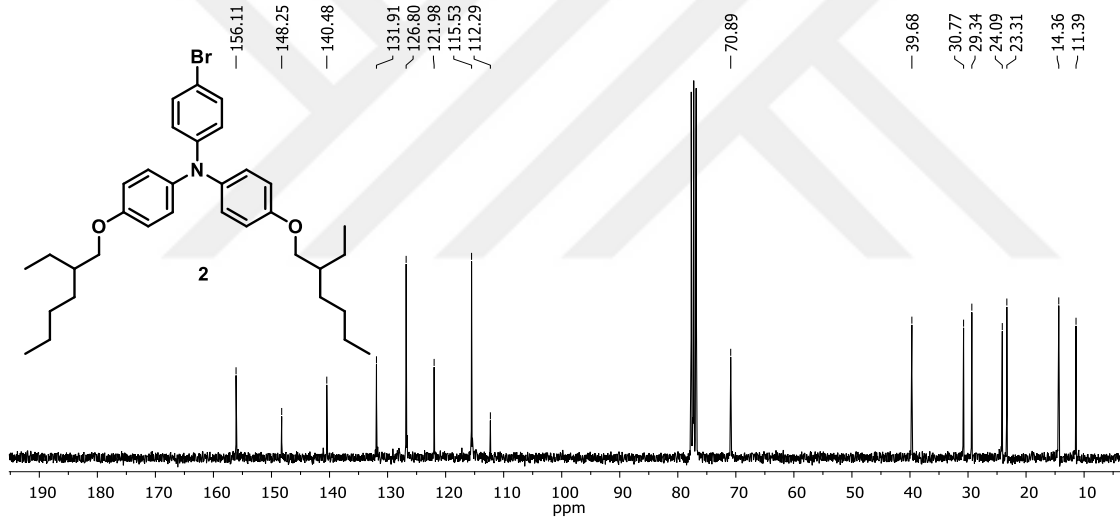
EK 1: 1 bileşığının ¹H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl₃)



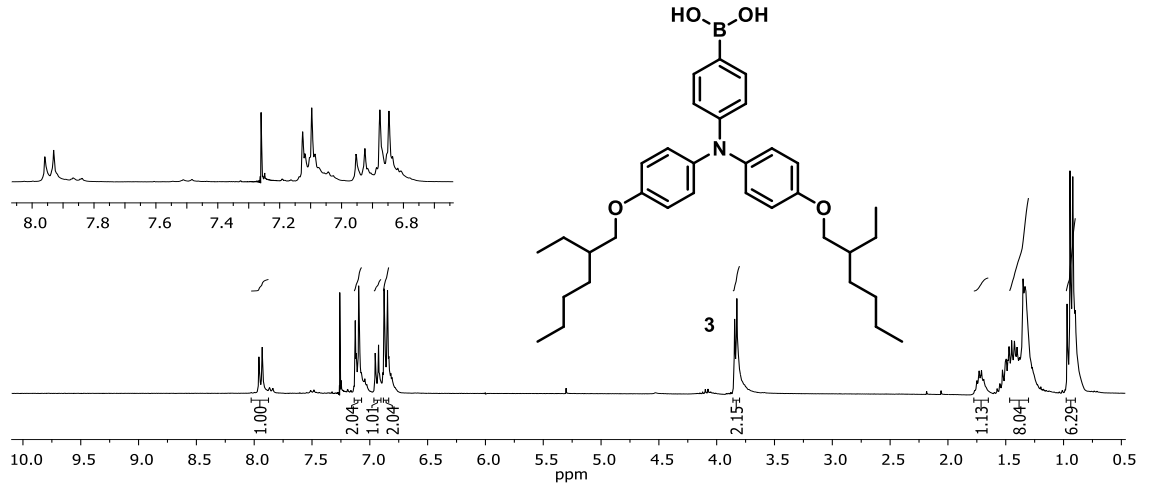
EK 2: 1 bileşığının ¹³C NMR spektrumu (75 MHz, CDCl₃)



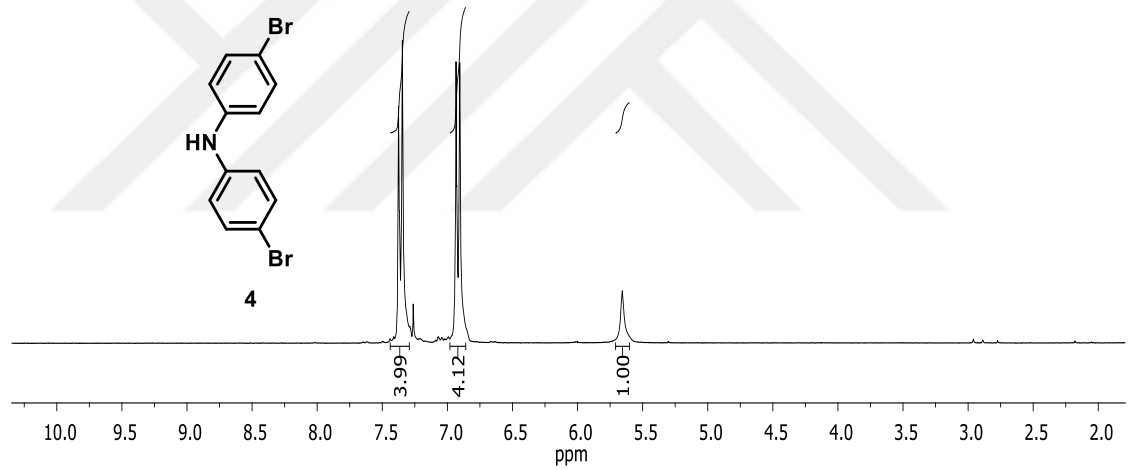
EK 3: 2 bileşğinin ¹H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl₃)



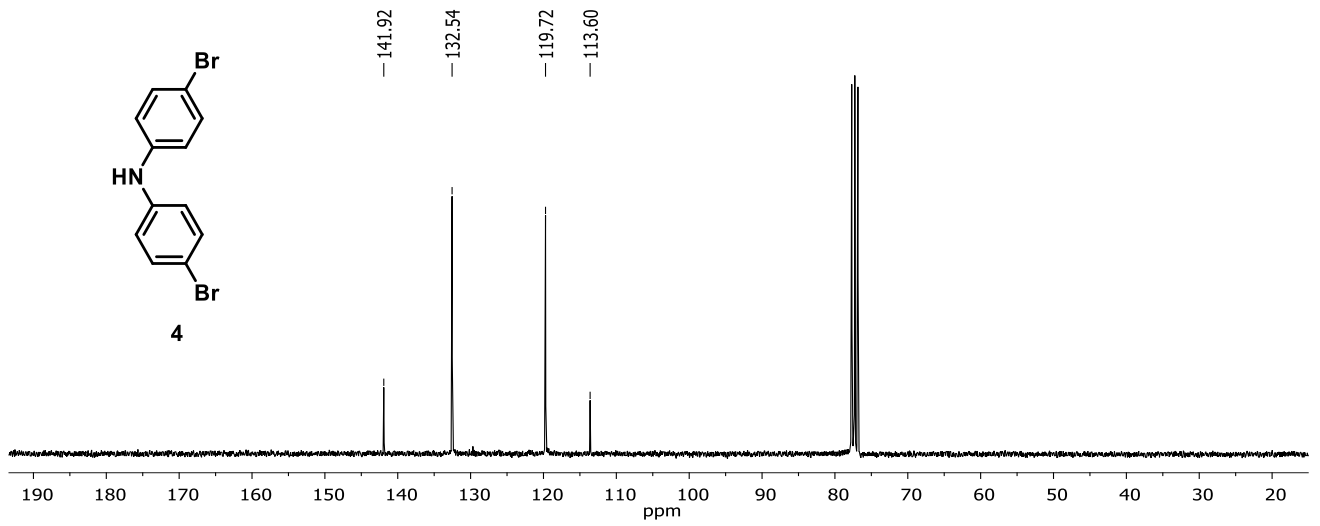
EK 4: 2 bileşğinin ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) spektrumu



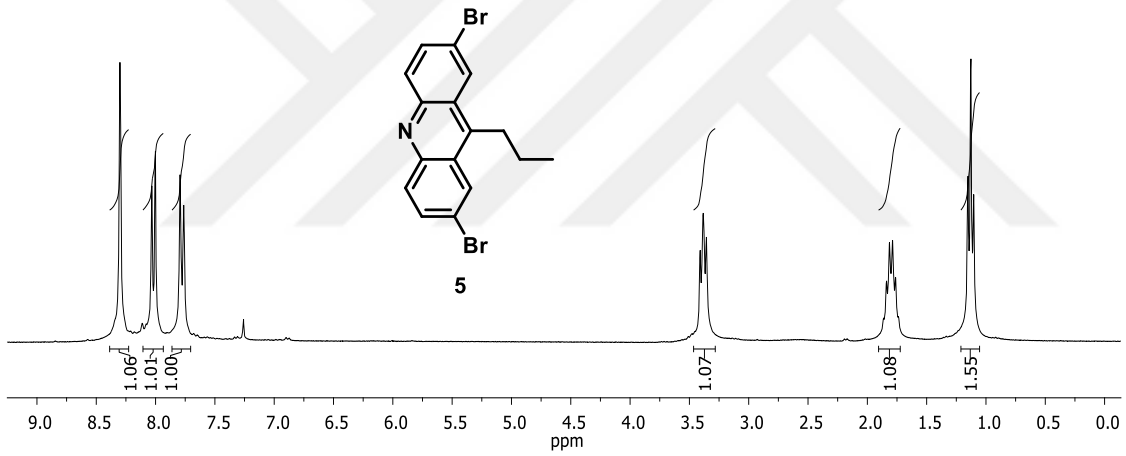
EK 5: 3 bileşığının ¹H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl₃)



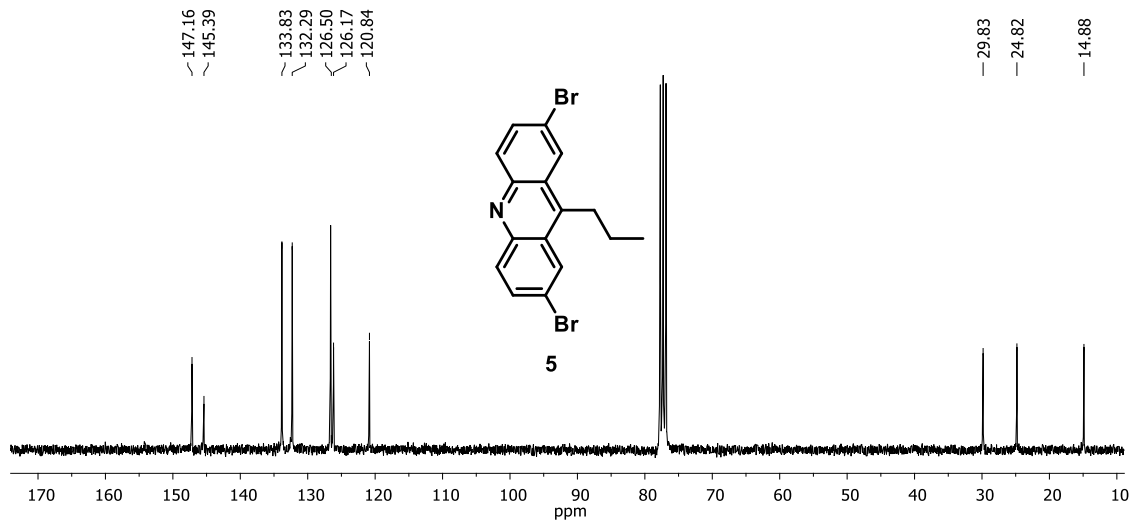
EK 6: 4 bileşığının ¹H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl₃)



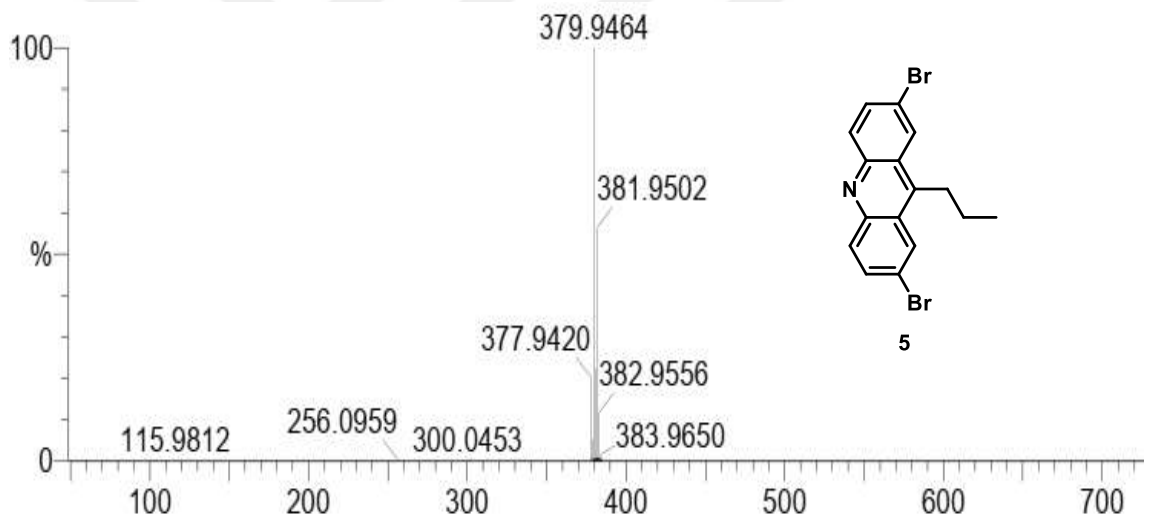
EK 7: 4 bileşğinin ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) spektrumu



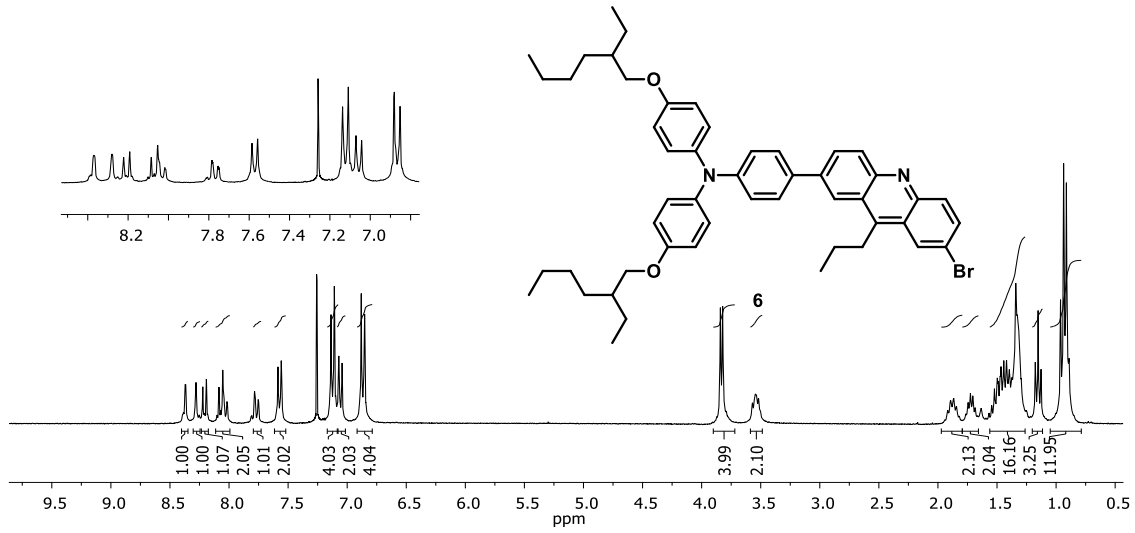
EK 8: 5 bileşğinin ¹H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl₃)



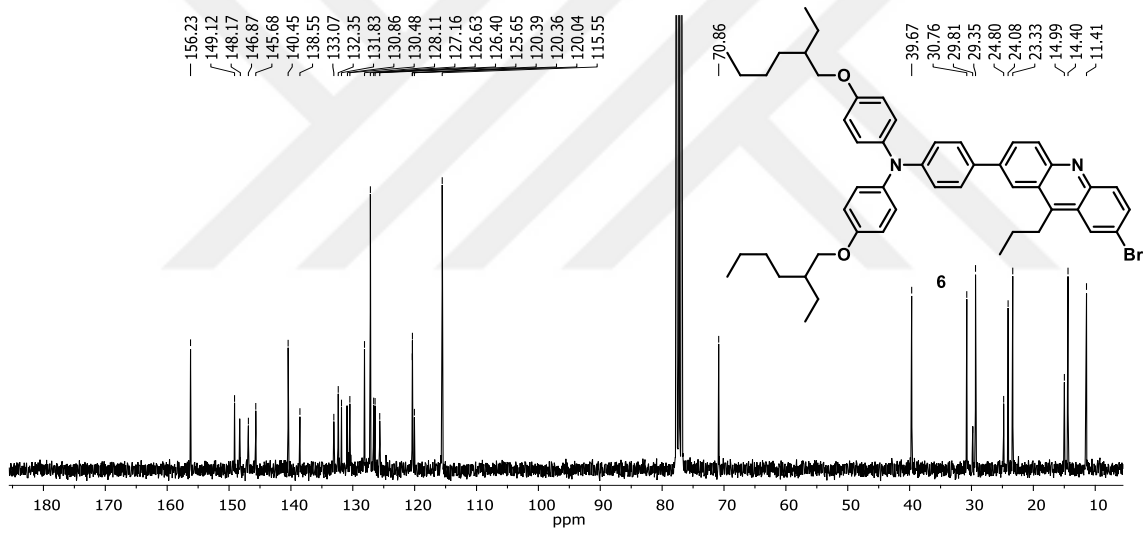
EK 9: 5 bileşiğinin ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) spektrumu



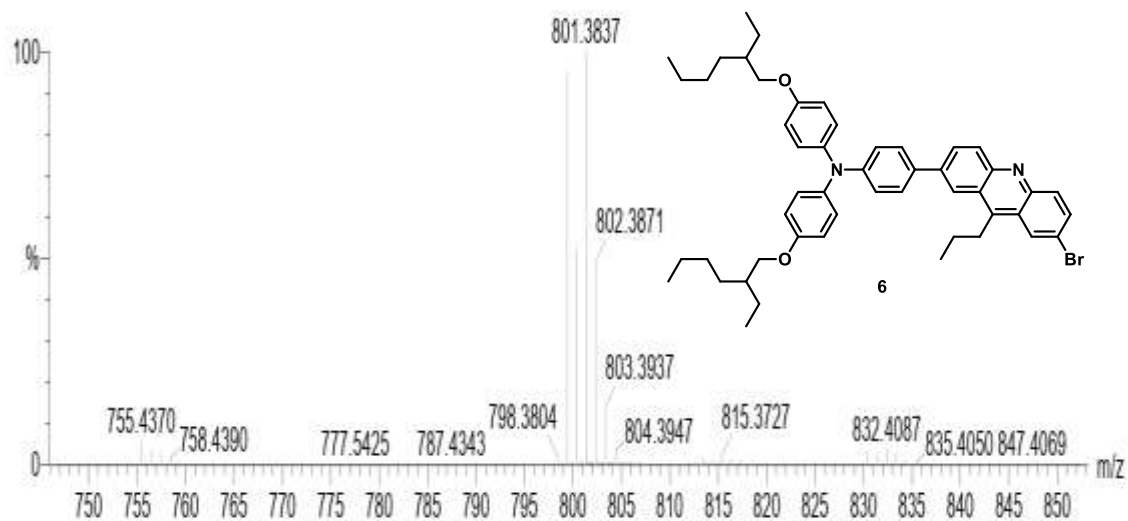
EK 10: 5 bileşiğinin HRMS-ESI(+) spektrumu



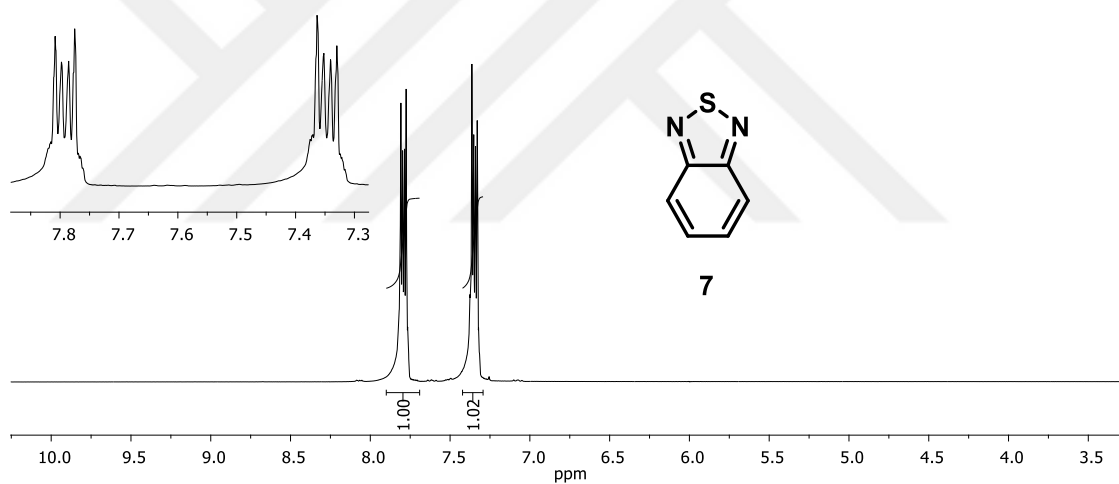
EK 11: 6 bileşığının ¹H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl₃)



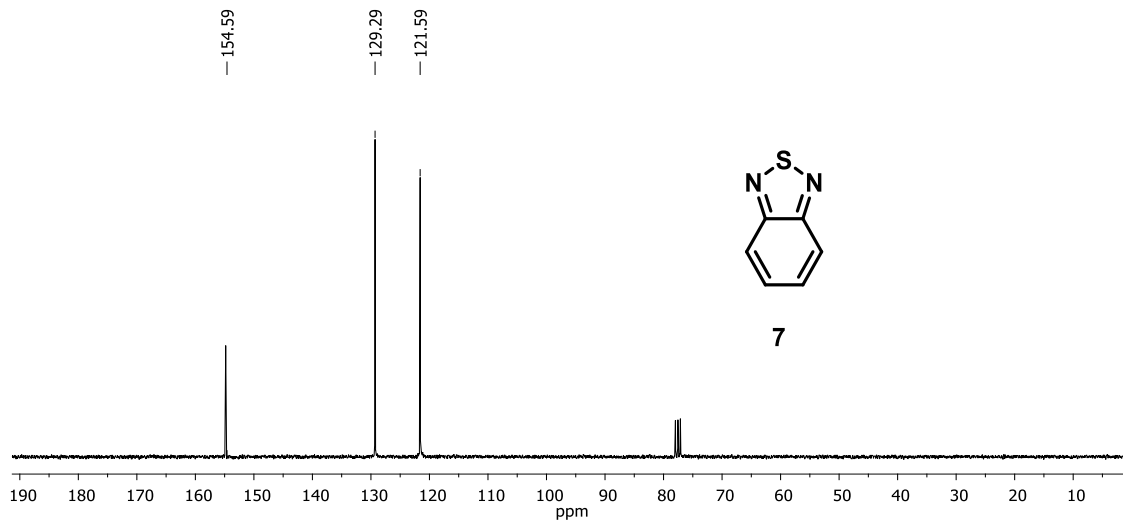
EK 12: 6 bileşığının ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) spektrumu



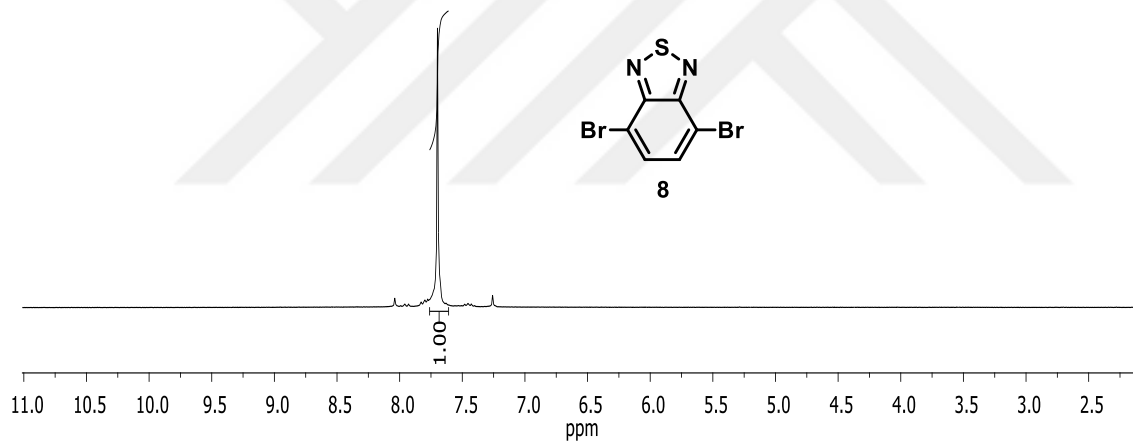
EK 13: 6 bileşığının HRMS-ESI(+) spektrumu



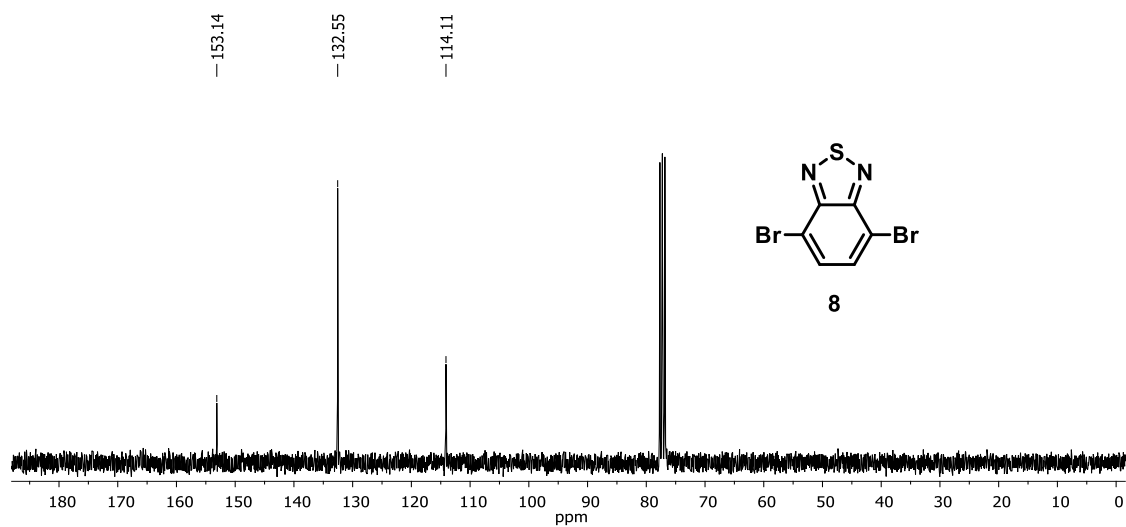
EK 14: 7 bileşığının ¹H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl₃)



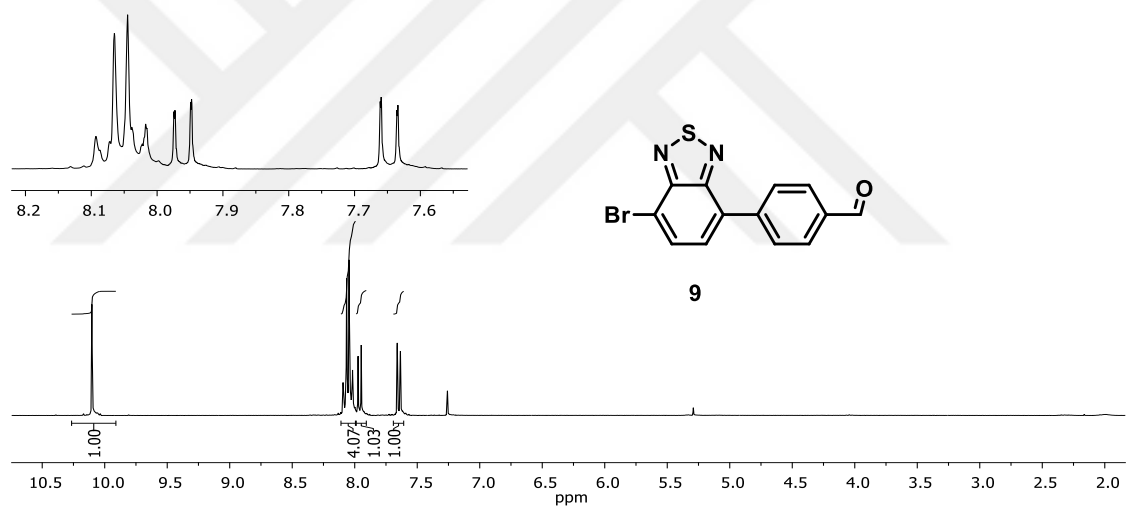
EK 15: 7 bileşiğinin ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu



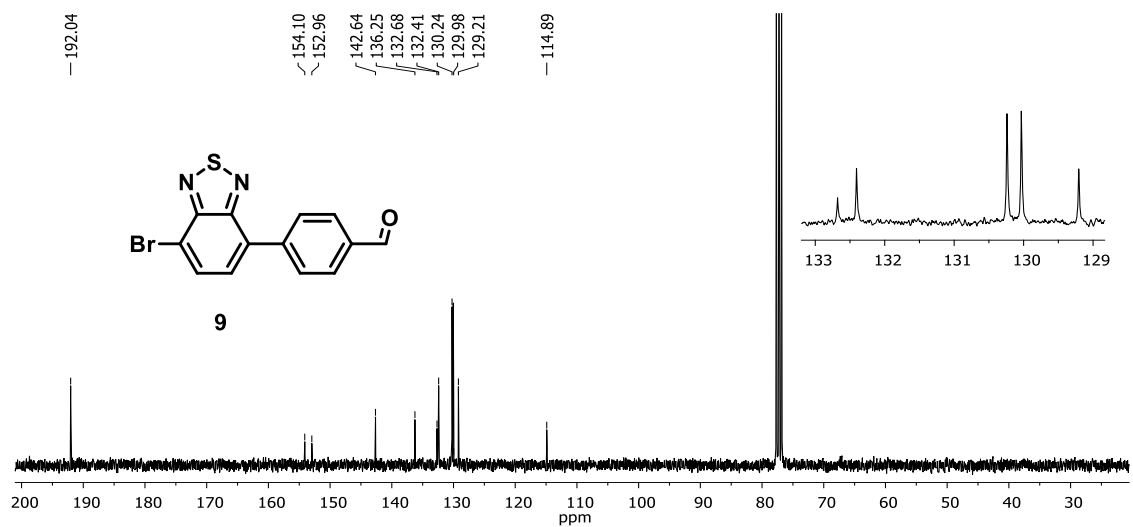
EK 16: 8 bileşiğinin ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



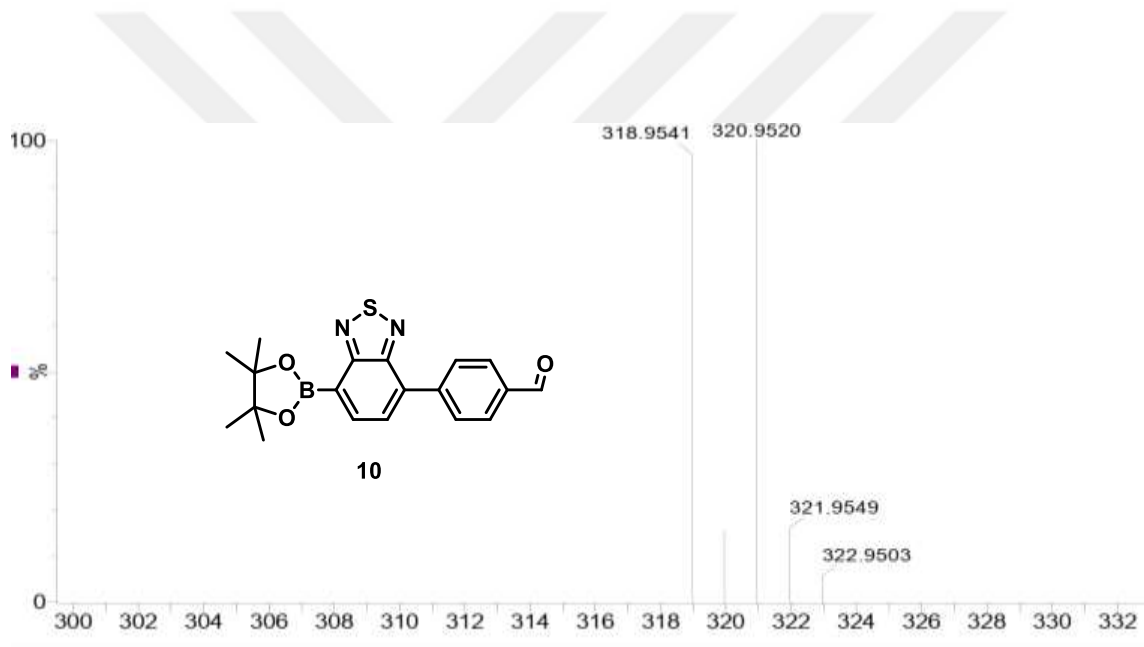
EK 17: 8 bileşığının ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu



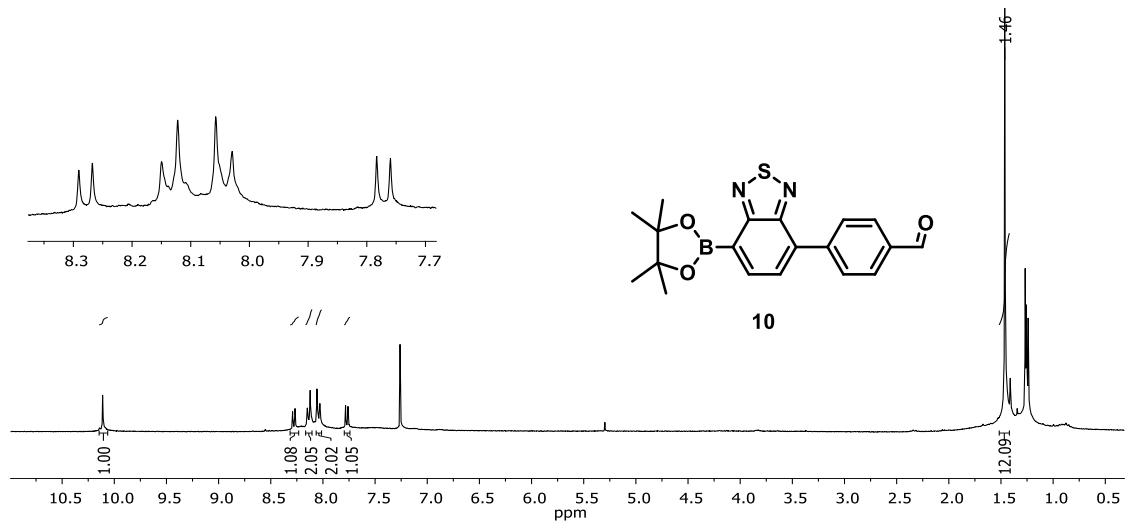
EK 18: 9 bileşığının ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



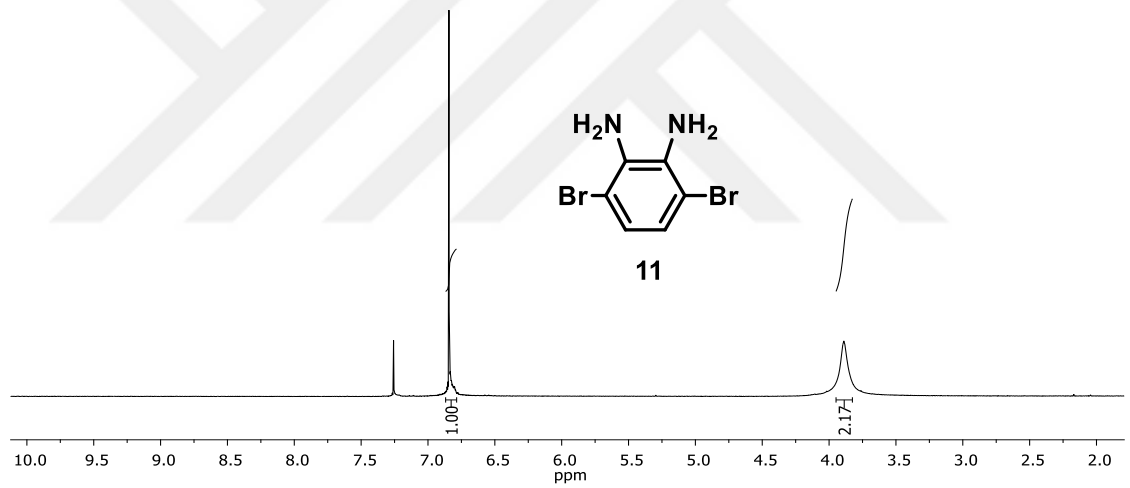
EK 19: 9 bileşiğinin ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) spektrumu



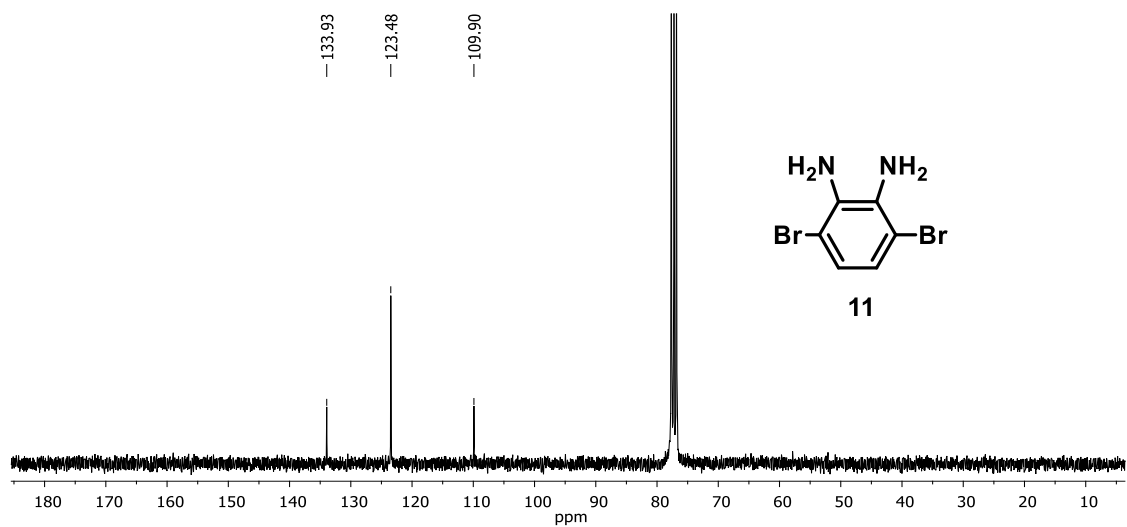
EK 20: 9 bileşiğinin HRMS-ESI(+) spektrumu



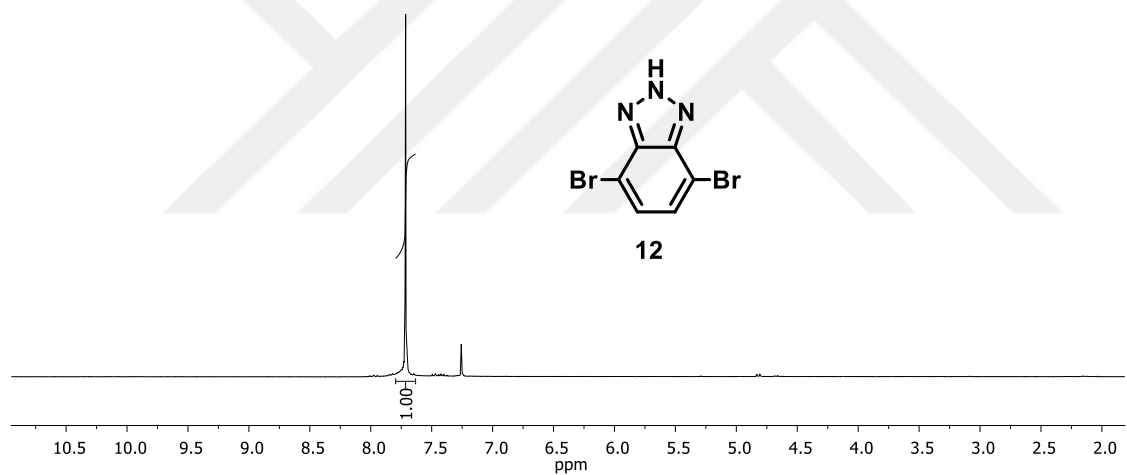
EK 21: 10 bileşığının ¹H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl₃)



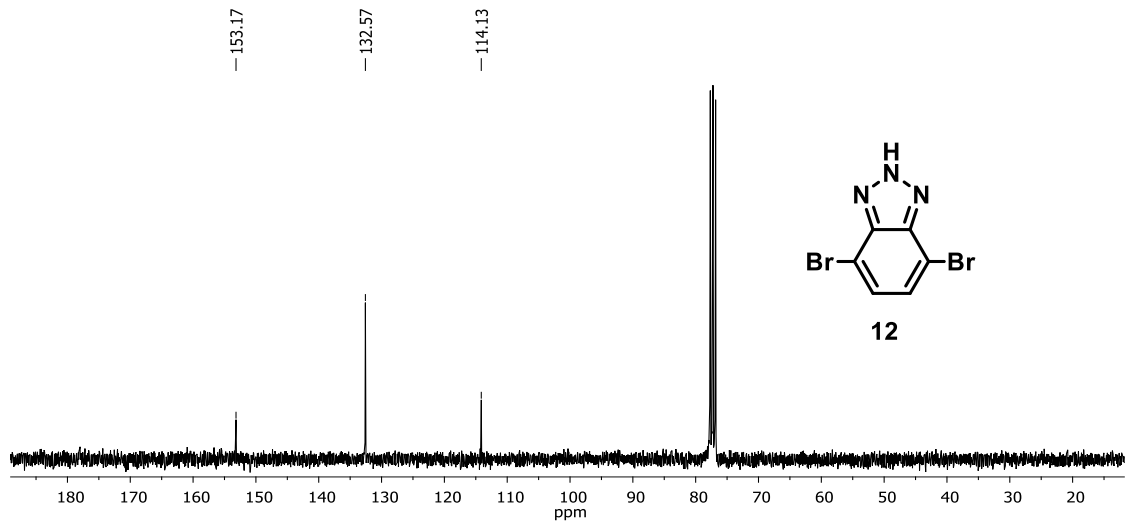
EK 22: 11 bileşığının ¹H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl₃)



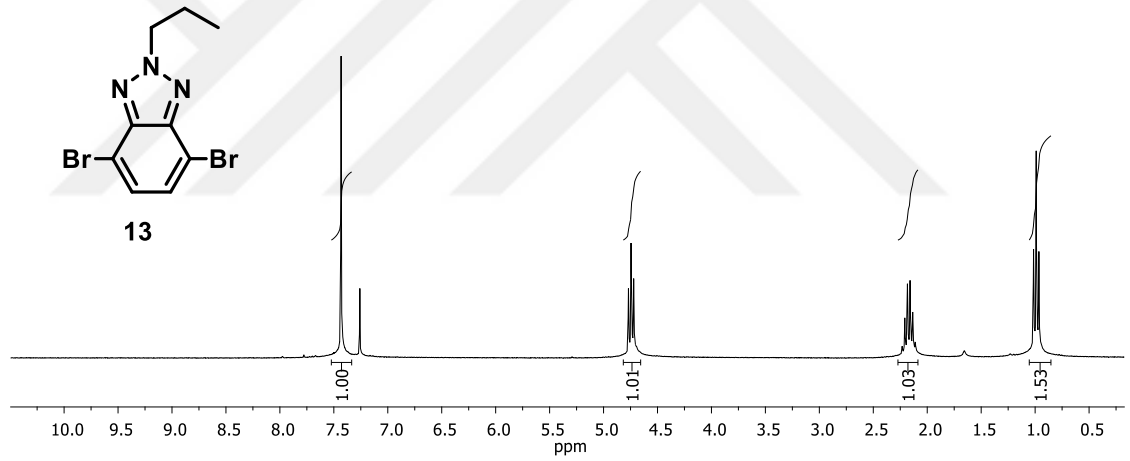
EK 23: 11 bileşiğinin ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu



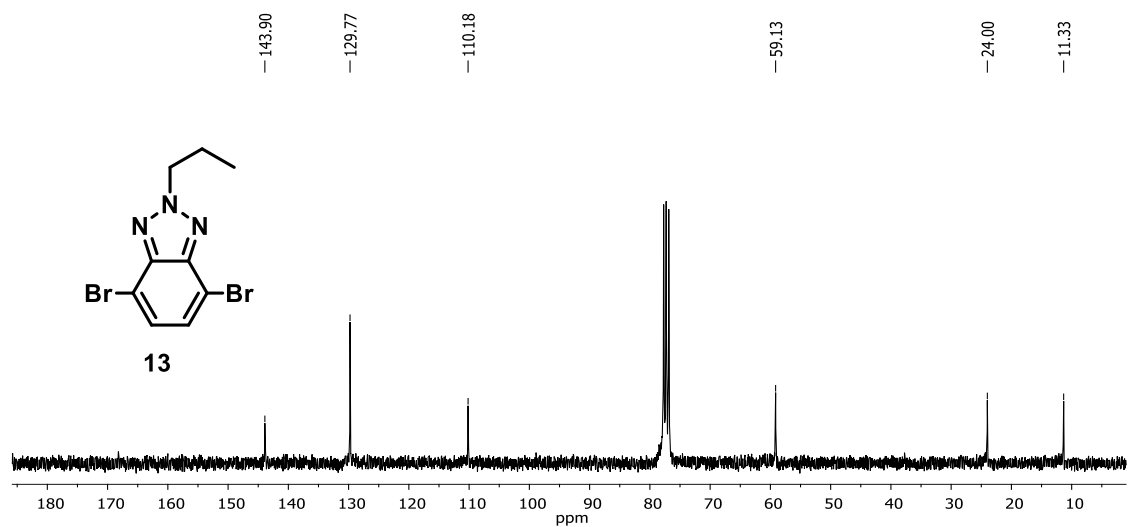
EK 24: 12 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl_3)



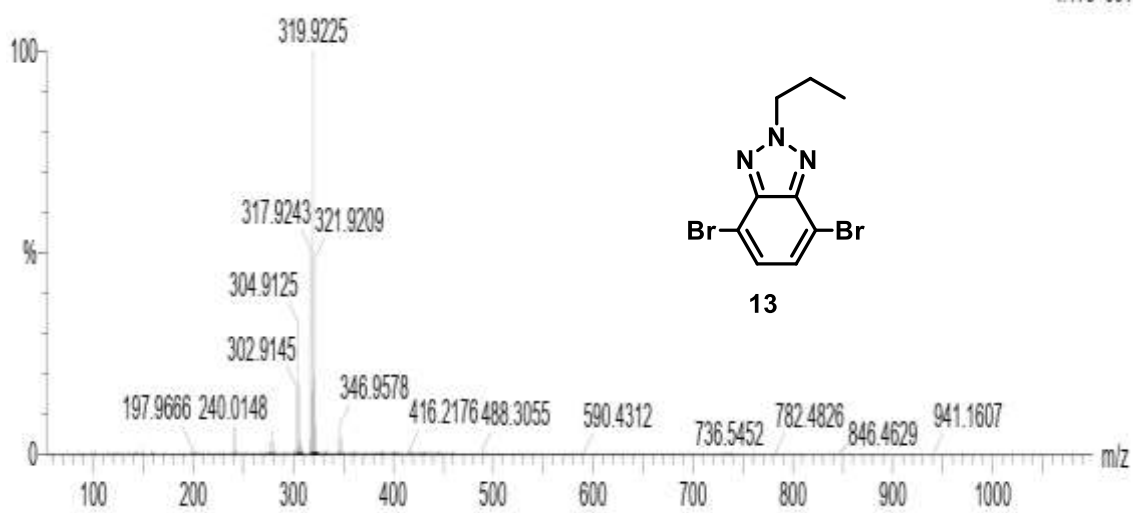
EK 25: 12 bileşığının ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) spektrumu



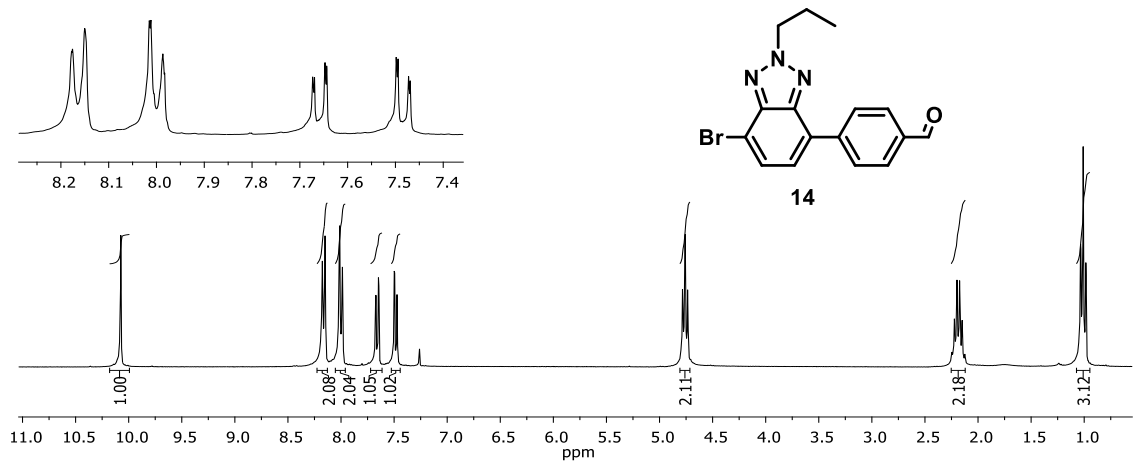
EK 26: 13 bileşığının ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) spektrumu



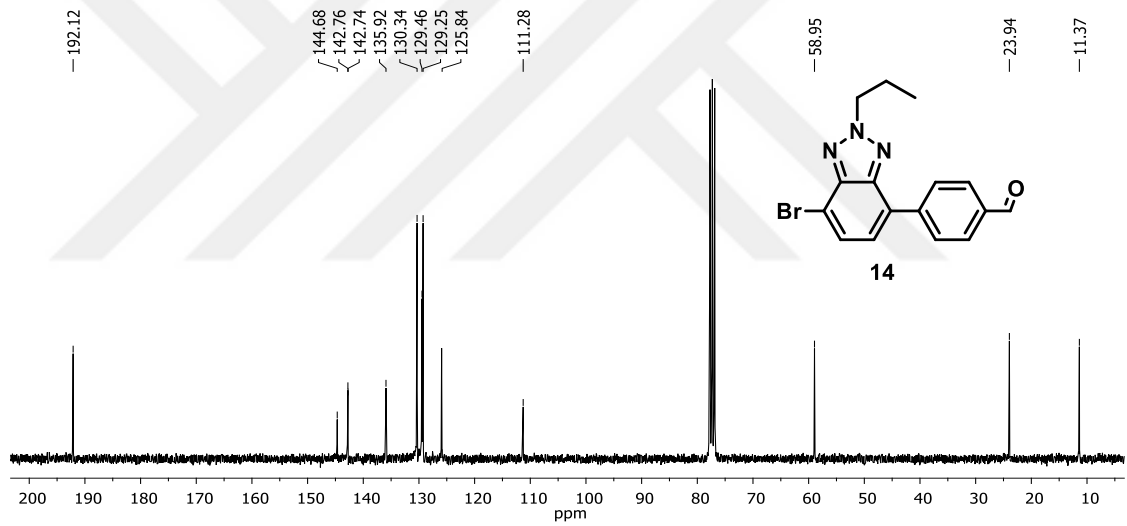
EK 27: 13 bileşiğinin ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) spektrumu



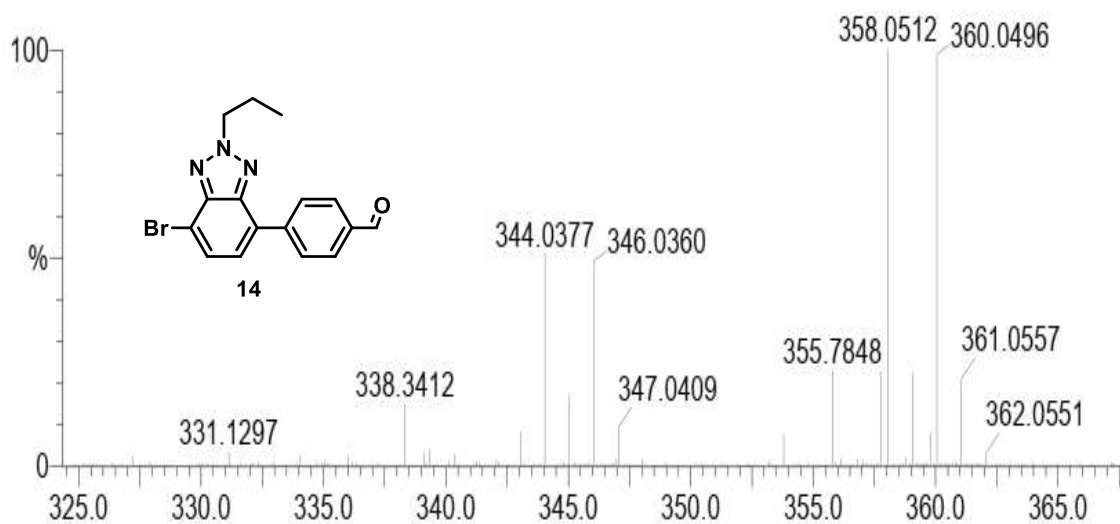
EK 28: 13 bileşiğinin HRMS-ESI(+) spektrumu



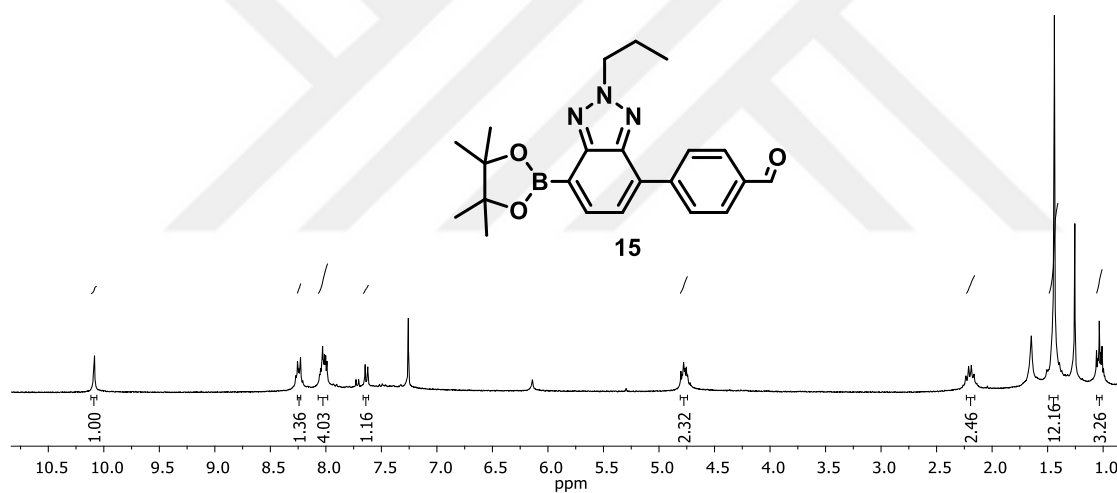
EK 29: 14 bileşığının ¹H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl₃)



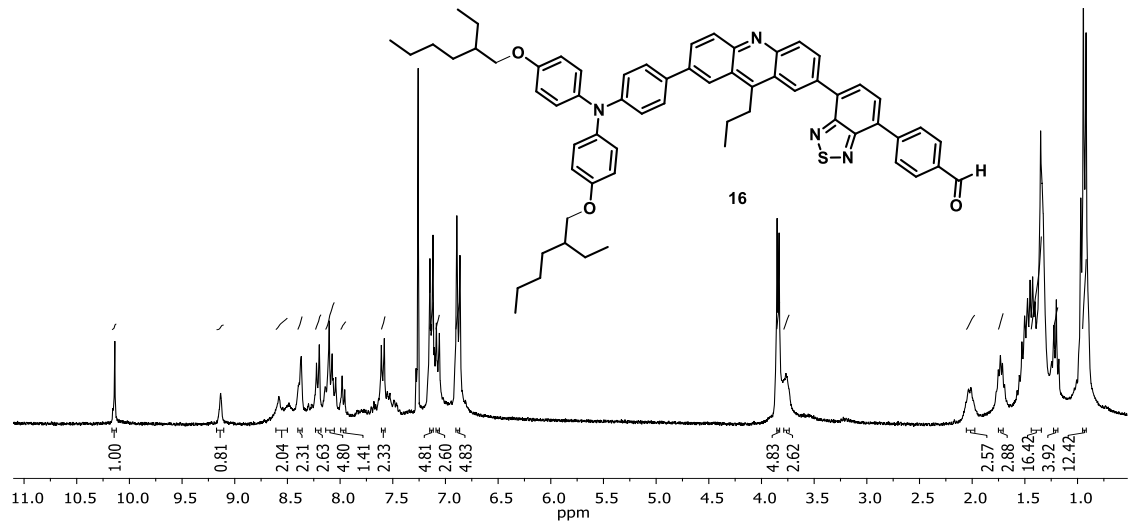
EK 30: 14 bileşığının ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) spektrumu



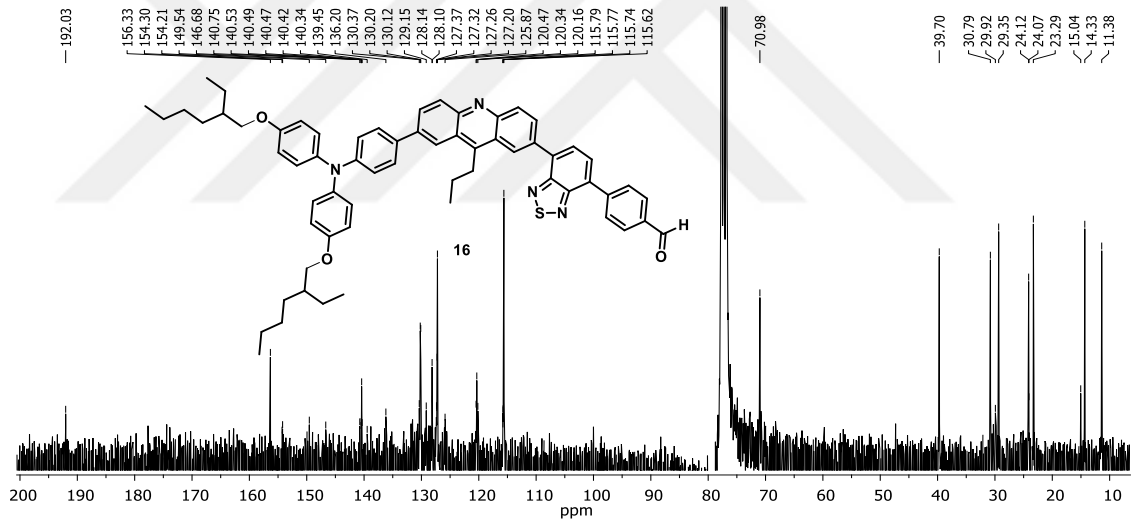
EK 31: 14 bileşiğinin HRMS-ESI(+) spektrumu



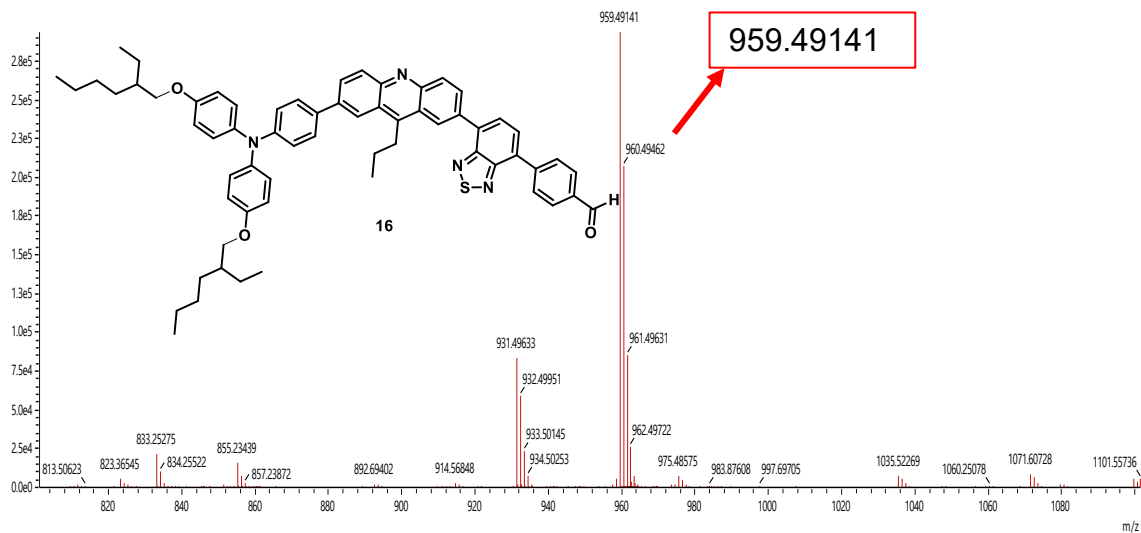
EK 32: 15 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl_3)



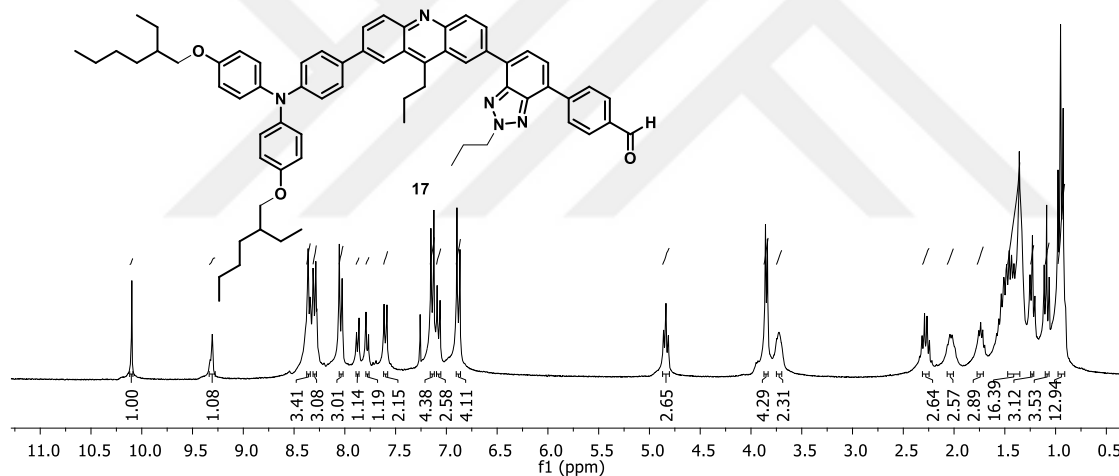
EK 33: 16 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl_3) bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl_3)



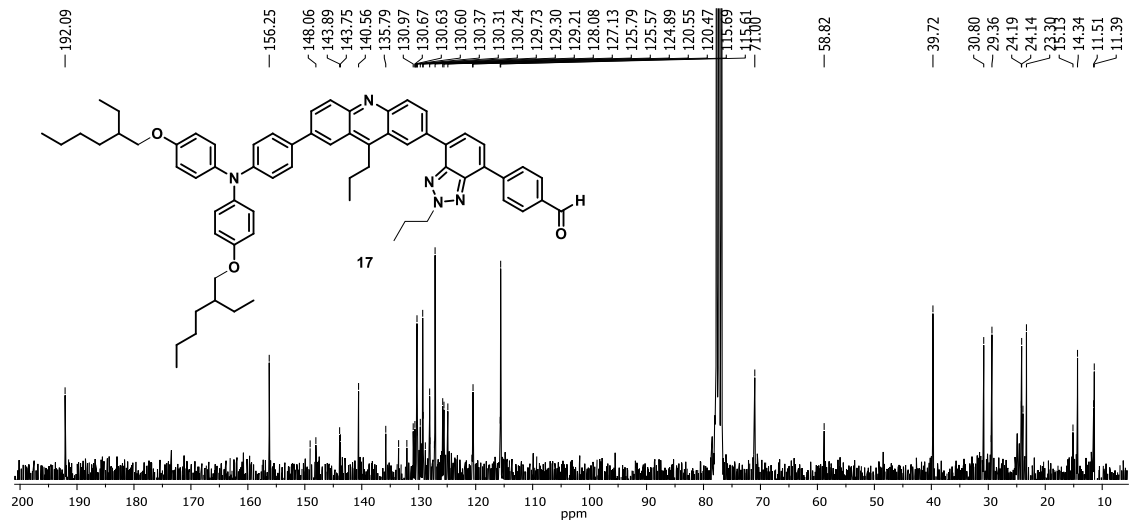
EK 34: 16 bileşiğinin ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu



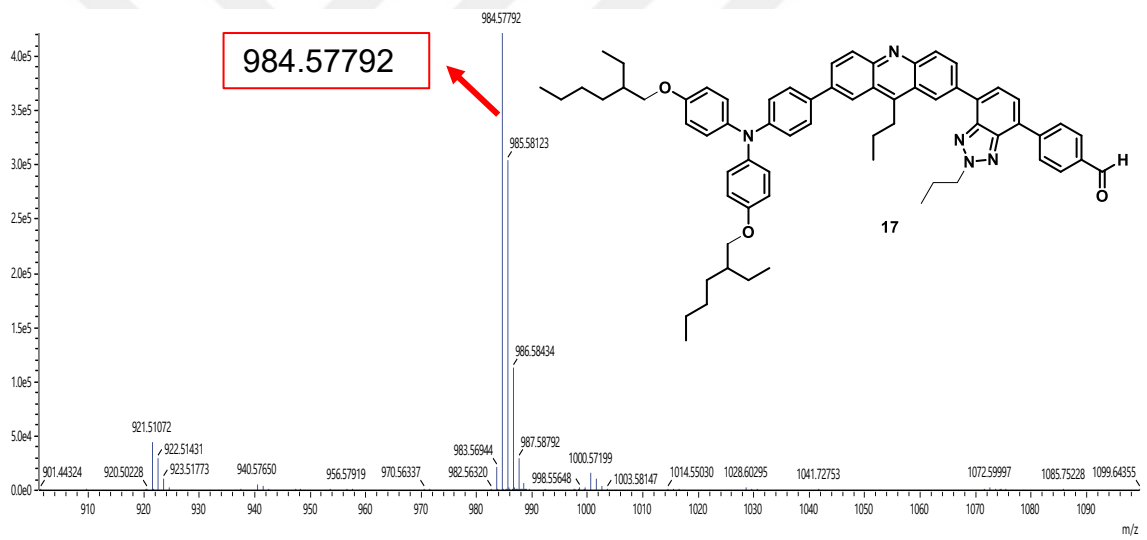
EK 35: 16 bileşiminin bileşiminin LC-MS spektrumu



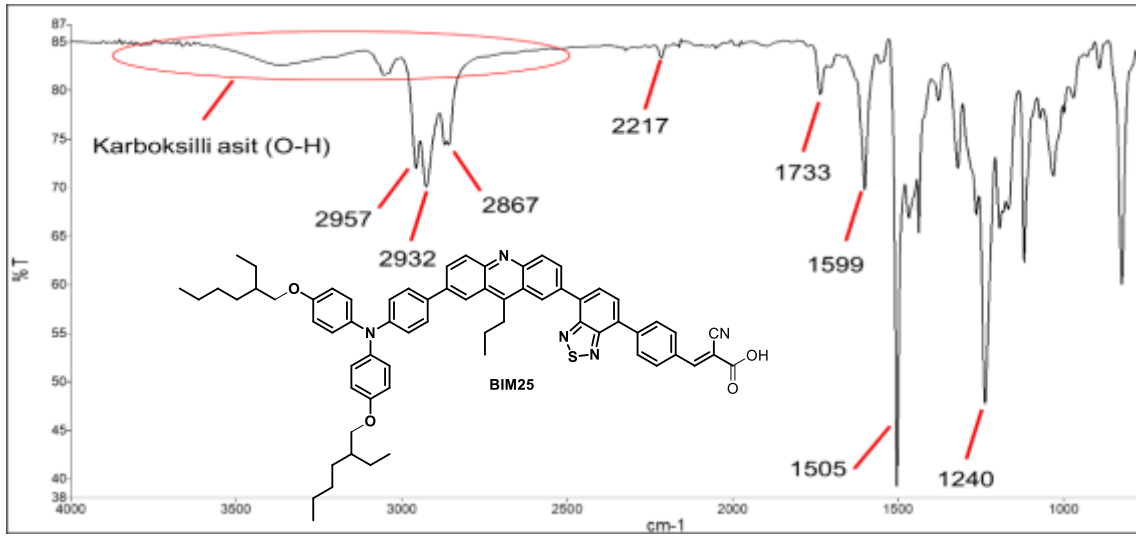
EK 36: 17 bileşiminin ^1H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl_3)



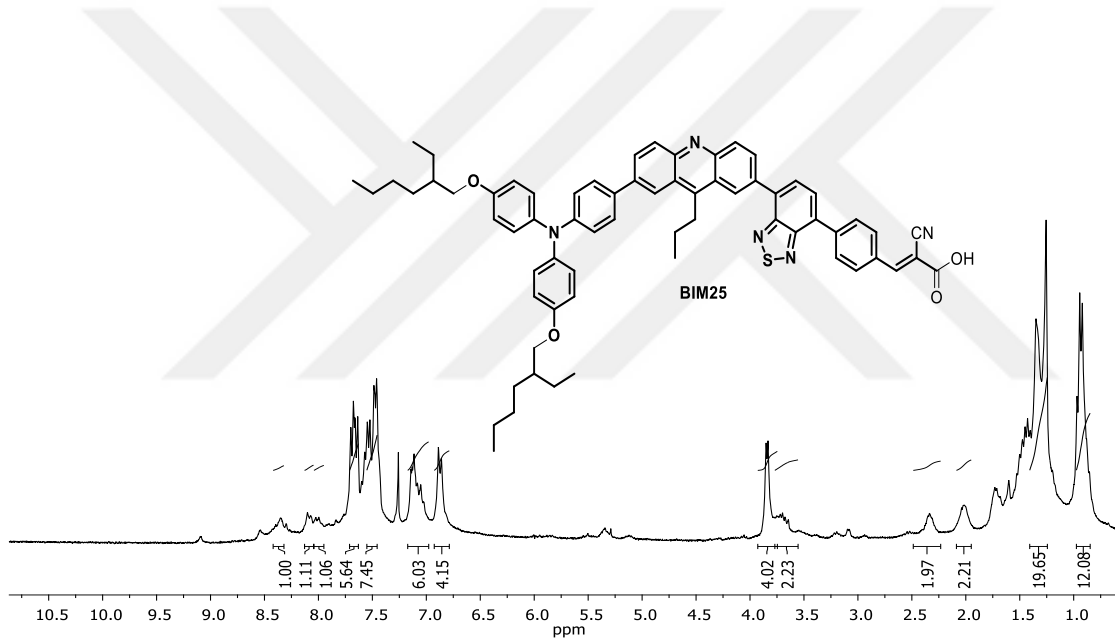
EK 37: 17 bileşiğinin ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu



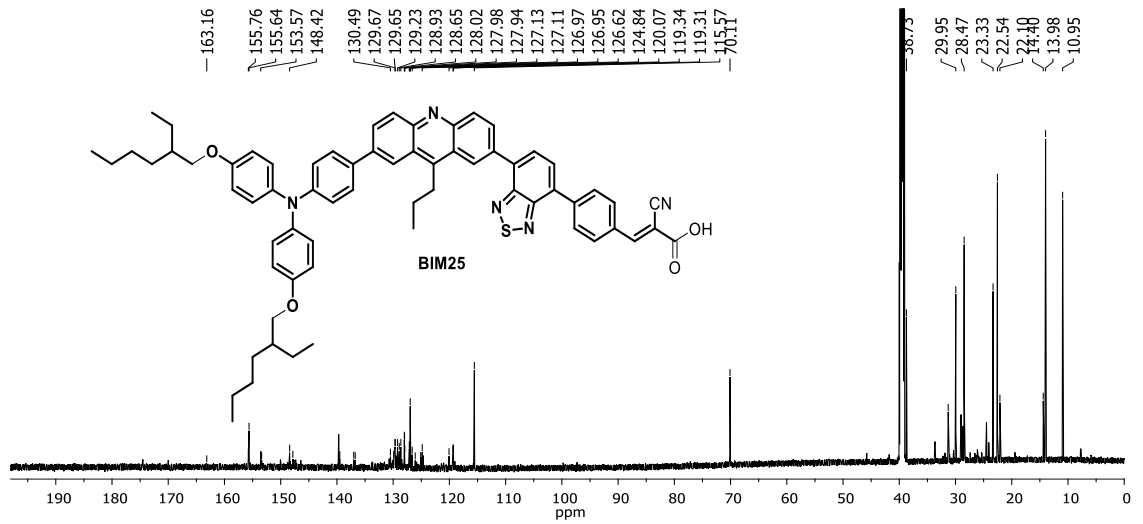
EK 38: 17 bileşiğinin bileşiğinin LC-MS spektrumu



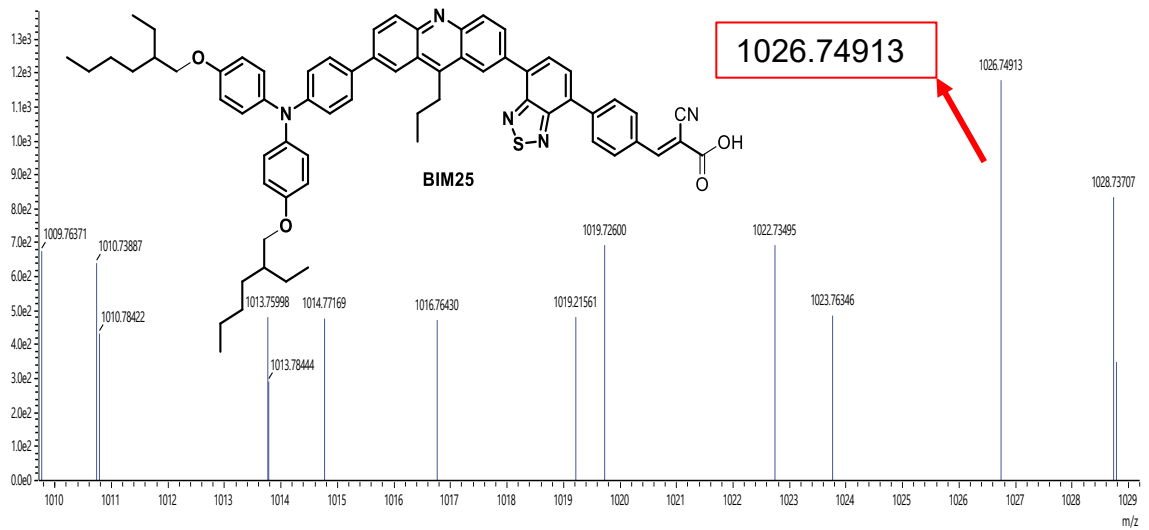
EK 39: BIM25 bileşığının FT-IR spektrumu (cm^{-1})



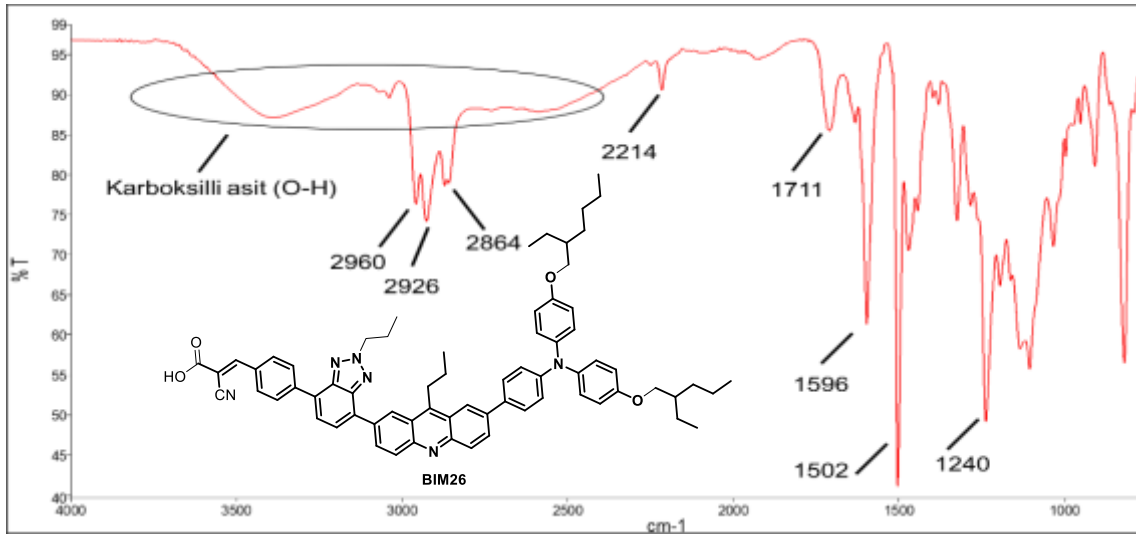
EK 40: BIM25 bileşığının ^1H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl_3)



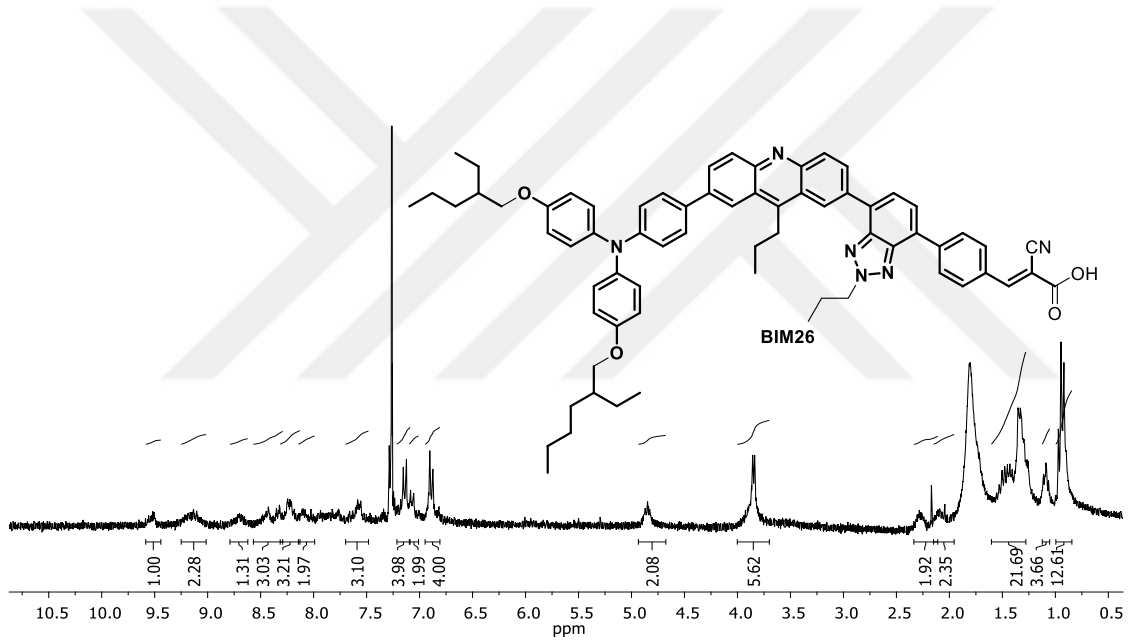
EK 41: BIM25 bileşiğinin ^{13}C NMR (176 MHz, DMSO- d_6) spektrumu



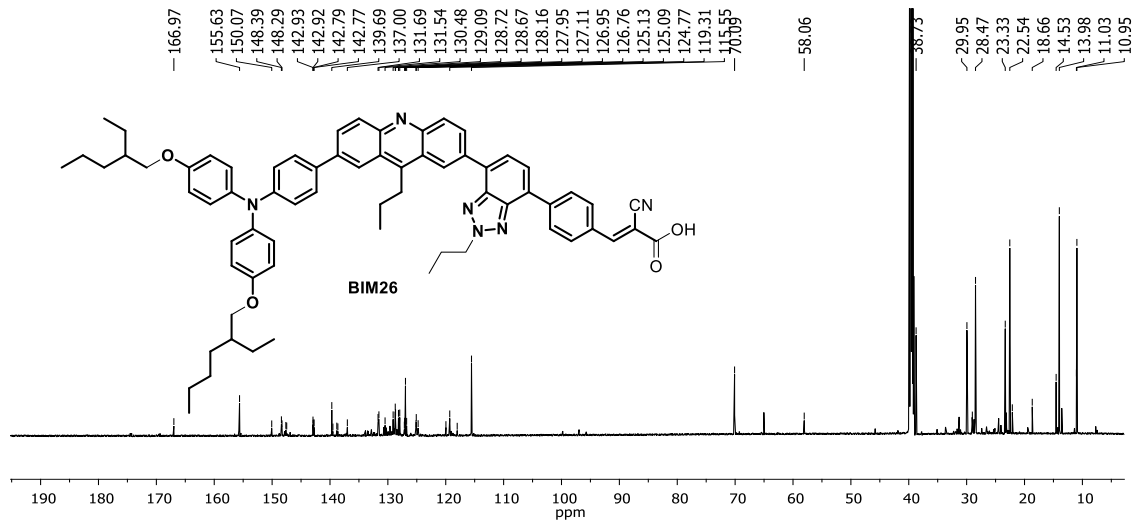
EK 42: BIM25 bileşiğinin bileşiğinin LC-MS spektrumu



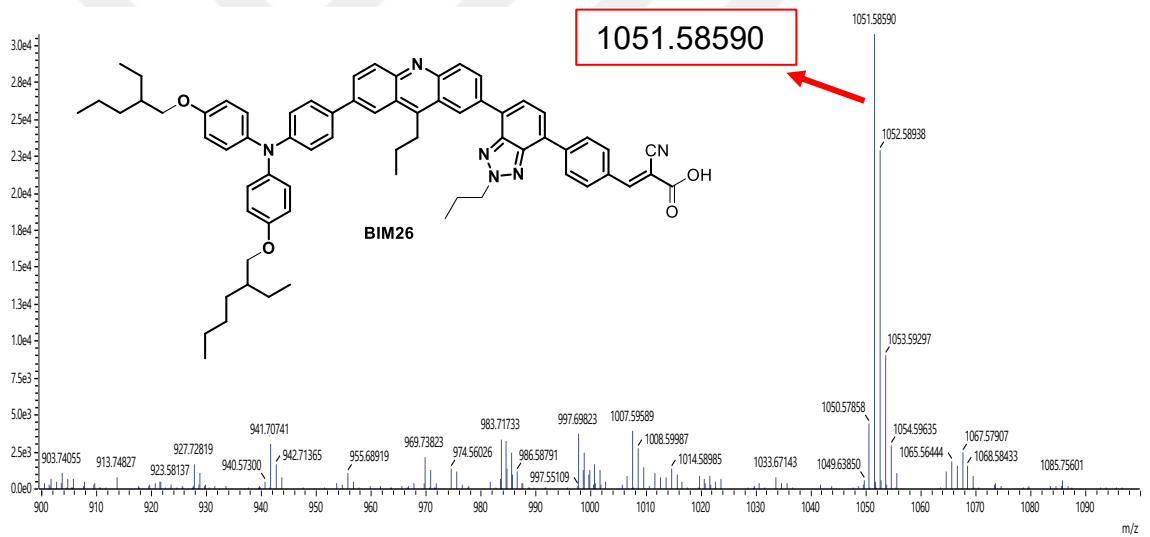
EK 43: BIM26 bileşığının FT-IR spektrumu (cm^{-1})



EK 44: BIM26 bileşığının ^1H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl_3)



EK 45: BIM26 bileşiğinin ^{13}C NMR (176 MHz, DMSO-d₆) spektrumu



EK 46: BIM26 bileşiğinin ^{13}C NMR (176 MHz, DMSO-d₆) spektrumu



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Nagihan ÖZTÜRK

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2019, Sakarya Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü
- **Yükseklisans** : 2023, Sakarya Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya Program

MESLEKİ DENEYİM:

- 2020-2022 yılları arasında Tübitak/1001 Projesinde bursiyer olarak çalıştı.

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

- Arslan, B. S., Öztürk, N., Gezin, M., Sevindik, S., Yılan, D., Kumbasar, R. A., ... & Şişman, İ. (2023). Optimization of fabrication parameters for efficient dye-sensitized solar cells based on dyes containing benzothiadiazole, indoline, and their co-sensitization. *Electrochimica Acta*, 458, 142523.

DİĞER ESERLER:

- Sevindik, S., Gezin, M., Öztürk, N., Arslan, B. S., Avcı, D., Nebioğlu, M., & Şişman, İ. (2023). Novel quinoline-based sensitizers coupled with diethylenetriamine as a new co-adsorbent to improve photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments*, 111476.