

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KİNOLİN ESASLI D- π -A- π -A BİLEŞİKLERİNİN BOYA DUYARLI
GÜNEŞ HÜCRELERİNDE UYGULAMALARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Saadet SEVİNDİK

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Bilim Dalı

TEMMUZ 2023

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KİNOLİN ESASLI D- π -A- π -A BİLEŞİKLERİNİN BOYA DUYARLI
GÜNEŞ HÜCRELERİNDE UYGULAMALARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Saadet SEVİNDİK

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İlkey ŞİŞMAN

TEMMUZ 2023

Saadet SEVİNDİK tarafından hazırlanan “Kinolin Esaslı D- π -A- π -A Bileşiklerinin Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinde Uygulamaları” adlı tez çalışması 14.07.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Analitik Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı :	Prof. Dr. İlkay ŞİŞMAN 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 “KİNOLİN ESASLI D- π -A- π -A BİLEŞİKLERİNİN 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, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(14/07/2023).

(imza)

Saadet Sevindik





Sevgili ağabeyim Murat Sevindik'e



TEŞEKKÜR

Eğitim hayatımın tamamı boyunca her anlamda yanımda olan aileme, bu süreçte sergiledikleri sabırlı ve destekçi tutumları için teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım. Çalışkanlığı ile her zaman bana örnek olan, karşılaştığım zorluklara karşı güçlü olmayı öğreten ve başaracağıma dair olan inancı ile beni teşvik eden babam Muhsin Sevindik'e özellikle teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Tez çalışmam boyunca bilgisi ve ufuk açıcı yaklaşımları ile yanımda olan, desteğini esirgemeyen ve titizlikte yönlendiren danışmanım Sayın Prof. Dr. İlkey ŞİŞMAN'a sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım. Yine bu süreçte tezin ilerleyişini adım adım izleyen Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. Mehmet Nebioğlu'na ve Dr. Öğr. Üyesi Barış Seçkin ARSLAN'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında tecrübesiyle ve arkadaşlığıyla bana destek olduğu için çalışma arkadaşım ve doktora öğrencisi olan Merve GEZGİN'e teşekkürü borç bilirim. Yine yardımlarından dolayı çalışma arkadaşım Nagihan ÖZTÜRK'e teşekkür ederim.

Bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu TÜBİTAK (Proje No: 120Z664) ve Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje No: 2022-7-24-114) ve teşekkür ederim.

Saadet Sevindik



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR.....	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR.....	xiii
SİMGELER	xv
TABLO LİSTESİ	xvii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xix
ÖZET.....	xxi
SUMMARY	xxv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	5
2.1. Güneş Enerjisi	5
2.2. Fotovoltaik Hücreler	7
2.3. BDGH.....	8
2.3.1. Fotovoltaik karakterizasyonları.....	10
2.3.2. Güneş hücrelerinin tarihsel gelişimi	12
2.4. Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinde Kullanılan Boyalar.....	13
2.4.1. Metal kompleks boyalar	15
2.4.2. Doğal boya türleri	15
2.4.3. Metal içermeyen boyalar.....	16
2.5. Kinolinler	17
2.5.1. Kinolin türevlerinin sentez yolları	19
2.6. Yardımcı Adsorbanlar	21
3. MATERYAL VE METOT	27
3.1. Materyal	27
3.2. Kullanılan Cihazlar	27
3.3. BDGH Yapımı ve Karakterizasyonu.....	28
4. DENEYSEL BULGULAR.....	47
4.1. Sentez	47
4.1.1. 1-((2-etilhekzil)oksi)-4-iyodobenzen sentezi (1)	47
4.1.2. 4-bromo-N,N-bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)anilin sentezi (2)	48
4.1.3. (4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)boronik asit sentezi (3)...	49
4.1.4. N-(4-bromofenil)-3-oksobütanamit sentezi (4).....	50
4.1.5. 6-bromo-4-metilkinolin-2(1H)-on sentezi (5).....	50
4.1.6. 6-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-4-metilkinolin-2(1H)-on sentezi (6).....	51
4.1.7. 4-(2-kloro-4-metilkinolin-6-il)-N,N-bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)anilin sentezi (7).....	52
4.1.8. . Benzo[c][1,2,5]tiadiazol sentezi (8).....	53

4.1.9. 4,7-dibromobenzo[c][1,2,5]tiadiazol sentezi (9).....	53
4.1.10. 4-(7-bromobenzo[c][1,2,5]tiadiazol-4-il)benzaldehit sentezi (10).....	54
4.1.11. 4-(7-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol-4-il)benzaldehit sentezi (11)	54
4.1.12. 3,6-dibromobenzen-1,2-diamin sentezi (12)	55
4.1.13. 4,7-dibromo-2H-benzo[d][1,2,3]triazol sentezi (13).....	56
4.1.14. 4,7-dibromo-2-propil-2H-benzo[d][1,2,3]triazol sentezi (14)	56
4.1.15. 4-(7-bromo-2-propil-2H-benzo[d][1,2,3]triazol-4-il)benzaldehit sentezi (15)	57
4.1.16. 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 sentezi (16)	58
4.1.17. 4-(7-(6-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-4-metilkinolin-2-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol-4-yl)benzaldehit sentezi (17)	58
4.1.18. 4-(7-(6-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-4-metilkinolin-2-il)-2-propil-2H-benzo[d][1,2,3]triazol-4-il)benzaldehit sentezi (18)	59
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	61
KAYNAKLAR.....	63
EKLER.....	75
ÖZGEÇMİŞ	101

KISALTMALAR

A	: Akseptör
B	: Boya
BDGH	: Boya Duyarlı Güneş Hücreleri
CDCA	: Kenodeoksikolik Asit
d	: Dublet
D	: Donör
DCM	: Diklormetan
DETA	: Dietilentriamin
DMF	: N,N-dimetilformamid
Ek	: Eşdeğer
E.N.	: Erime noktası
HOMO	: En yüksek enerjili dolu molekül orbitali
ICT	: Molekül içi yük transferi
IR	: Kızılötesi
LUMO	: En düşük enerjili boş molekül orbitali
m	: Multiplet
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
OLED	: Organik ışıık yayan diyot
PCE	: Güç dönüşüm verimliliği
t	: Triplet
TiCl₄	: Titanyum Tetraklorür
TiO₂	: Titanyum dioksit
THF	: Tetrahidrofur
UV	: Ultraviyole



SİMGELER

cm	: Santimetre
FF	: Doluluk faktörü
Hz	: Hertz
η	: Enerji dönüşüm verimi
°C	: Santigrat derece
J	: Etkileşme sabiti
J_{sc}	: Kısa devre akımı
J_{max}	: Maksimum akım
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
sa	: Saat
λ	: Işın dalga boyu
P_{in}	: Gelen ışın şiddeti
V_{max}	: Maksimum voltaj
V_{oc}	: Açık devre voltajı



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 3.1	Boyaların fotofiziksel ve elektrokimyasal özellikleri.	33
Tablo 3.2	Farklı çözücülerde üretilen BDGH'lerin fotovoltaiik parametreleri.	36
Tablo 3.3	Farklı daldırma süreleri için üretilen BDGH'lerin fotovoltaiik parametreleri	37
Tablo 3.4	Farklı TiO ₂ pasta tiplerinde üretilen BDGH'lerin fotovoltaiik parametreleri	39
Tablo 3.5	CDCA ve DETA ile hassaslaştırılan BDGH'lerin fotovoltaiik parametreleri.	42



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Tipik bir boya duyarlı güneş hücresi gösterimi	10
Şekil 2.2. Tipik bir boya duyarlı güneş hücresinin akım-voltaj (<i>J-V</i>) grafiği.....	11
Şekil 2.3. BDGH'lerde kullanılan boya türleri.....	17
Şekil 2.4. Kinolinin yapısı	17
Şekil 2.5. İzokinolinin yapısı	18
Şekil 2.6. Skraup Reaksiyonu	19
Şekil 2.7. Doebner-von Miller Reaksiyonu	19
Şekil 2.8. Friedländer Reaksiyonu	20
Şekil 2.9. Pfitzinger-Borsche Reaksiyonu	20
Şekil 2.10. Conrad-Limpach Reaksiyonunu	20
Şekil 2.11. Combes Reaksiyonu	21
Şekil 2.12. Deoksikolik (CDC) ve kenodeoksikolik asit (CDCA) yapıları	22
Şekil 2.13. 3-fenilpropionik asitin yapısı	23
Şekil 2.14. 3,3'-ditiyopropionik asit yapısı	24
Şekil 2.15. difenilfosfinik asit yapısı	24
Şekil 2.16. m-PEG süksinik asit yapısı	25
Şekil 2.17. 3,4,5-tris(dodesiloksi) benzoik asit yapısı	25
Şekil 2.18. Dietilentriamin yapısı	26
Şekil 3.1. (a) RK1 boyası ile duyarlaştırılan güneş hücresi oluşumunda kullanılan bileşenler (b) ölçüm için hazırlanan sandviç tipi güneş hücresi	29
Şekil 3.2. Çeşitli konsantrasyonlarda DETA'nın absorpsiyon spektrumları. Ekler konsantrasyona karşı absorbans grafiklerini gösterir.	30
Şekil 3.3. DETA'nın THF çözeltisi (1×10^{-5} M) ve TiO ₂ filmi üzerindeki absorpsiyonu spektrumlarını gösterir.	31
Şekil 3.4. THF'de (1×10^{-5} M) DETA (5×10^{-5} M) eklenmesinden önce ve sonra ve TiO ₂ filmi üzerinde RK1'in absorpsiyon spektrumları.	31
Şekil 3.5. 100 mV s ⁻¹ tarama hızında 0.1 M TBABF ₄ içeren DMSO içindeki boyaaların döngüsel voltamogramları.....	32
Şekil 3.6. Çeşitli konsantrasyonlarda THF içinde BIM27 ve BIM28'in absorpsiyon spektrumları. Ekler, konsantrasyona karşı absorbans grafiklerini gösterir.	33
Şekil 3.7. Farklı solventlerde 0,5 saat boyunca BIM27 (a) ve BIM28 (b)'ye dayalı BDGH'lerin <i>J – V</i> eğrileri.....	34
Şekil 3.8. Farklı daldırma süreleri için T/T TiO ₂ pastaları üzerinde üretilen BIM27 (a) ve BIM28 (b)'ye dayalı BDGH'lerin <i>J–V</i> eğrileri.....	36
Şekil 3.9. T/T ve T/R TiO ₂ fotoanotlarında hassaslaştırılmış BIM27 (a) ve BIM28 (b)'ye dayalı BDGH'lerin <i>J–V</i> eğrileri.....	37
Şekil 3.10. DETA'lı ve DETA'sız RK1 pastasında BDGH'lerin <i>J–V</i> eğrileri.....	38

Şekil 3.11. Yardımcı adsorbanlar içeren ve içermeyen BIM27 (a) ve BIM28 (b) ile duyarlaştırılan BDGH'lerin J–V eğrileri.....	40
Şekil 3.12. BIM27 ve BIM28+DETA ile hazırlanan BDGH'lerin IPCE eğrileri	41
Şekil 3.13. 0,3 mM CDCA'lı BIM28 ve 0,5 mM DETA'lı BIM28'e dayalı BDGH'lerin J–V eğrileri..	42
Şekil 3.14. BIM27 ve BIM28+DETA ile duyarlaştırılan BDGH'lerin Nyquist (a) ve Bode (b) grafikleri.....	43
Şekil 3.15. BIM27 ve BIM28'in DETA eklenmesinden önce ve sonra THF solüsyonunda (a) ve TiO ₂ 'de (b) absorpsiyon spektrumları.	44
Şekil 4.1. 1-((2-etilhekzil)oksi)-4-iyodobenzen (1).	47
Şekil 4.2. 4-bromo-N,N-bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)anilin (2).	48
Şekil 4.3. 4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)boronik asit (3).....	49
Şekil 4.4. 4.1.4. N-(4-bromofenil)-3-oksobütanamit sentezi (4).....	50
Şekil 4.5. 6-bromo-4-metilkinolin-2(1H)-on (5).....	50
Şekil 4.6. 6-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-4-metilkinolin-2(1H)-on (6).	51
Şekil 4.7. 4.1.7. 4-(2-kloro-4-metilkinolin-6-il)-N,N-bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)anilin sentezi (7).	52
Şekil 4.8. Benzo[c][1,2,5]tiadiazol sentezi (8).....	53
Şekil 4.9. 4,7-dibromobenzo[c][1,2,5]tiadiazol (9).....	53
Şekil 4.10. 4-(7-bromobenzo[c][1,2,5]tiadiazol-4-il)benzaldehit (10).	54
Şekil 4.11. 4-(7-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol-4-il)benzaldehit (11).	54
Şekil 4.12. 3,6-dibromobenzen-1,2-diamin (12).	55
Şekil 4.13. 4,7-dibromo-2H-benzo[d][1,2,3]triazol (13).	56
Şekil 4.14. 4,7-dibromo-2-propil-2H-benzo[d][1,2,3]triazol (14).	56
Şekil 4.15. 4-(7-bromo-2-propil-2H-benzo[d][1,2,3]triazol-4-il)benzaldehit (15). ...	57
Şekil 4.16. 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 sentezi (16).	58
Şekil 4.17. 4-(7-(6-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-4-metilkinolin-2-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol-4-yl)benzaldehit (17).	58
Şekil 4.18. 4-(7-(6-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-4-metilkinolin-2-il)-2-propil-2H-benzo[d][1,2,3]triazol-4-il)benzaldehit (18).	59

KİNOLİN ESASLI D- π -A- π -A BİLEŞİKLERİNİN BOYA DUYARLI GÜNEŞ HÜCRELERİNDE UYGULAMALARI

ÖZET

Nüfus ve ekonomik gelişmelere paralel olarak artan enerji talebi ağırlıklı olarak fosil yakıtlardan sağlanmakta ve ciddi çevre sorunlarına neden olmaktadır. Bu sorunları ortadan kaldırmak için yenilenebilir, sürdürülebilir ve düşük maliyetli enerji kaynaklarının kullanımı bir zorunluluk haline gelmiştir. Büyük ve temiz bir enerji kaynağı olan güneş ışığı kullanılarak, doğal yenilenebilir enerji, çevreye zarar vermeden kontrol edilebilir ve faydalı enerjiye dönüştürülebilir. Günümüzde güneş ışığı elektrik enerjisine dönüştürmede kullanılan fotovoltaiik paneller genellikle silisyum esaslıdır. % 25 civarında enerji dönüşüm verimliliğine sahip olan bu panellerin yapım sürecinin maliyetli olması ve toksik kimyasallar içermesi ticari olarak yaygınlaşmasını engellemektedir. Bu sebeple, bilim adamları sürekli olarak yeni arayışlar içerisine girmişlerdir. 1991'de Grätzel ve O'Regan tarafından keşfedildiğinden beri, boyaya duyarlı güneş hücreleri (BDGH'ler), güneş ışığını elektrik enerjisine dönüştürmek için cazip ve ucuz bir cihaz haline geldi. Boya duyarlı güneş hücreleri başlıca beş ana bileşenden oluşmaktadır. Bunlar, iletken şeffaf bir cam substrat, yarı iletken olarak kullanılan metal oksit, duyarlaştırıcı olarak kullanılan boya, karşıt elektrot olarak kullanılan platinlenmiş iletken cam ve redoks çiftinden oluşan elektrolittir. Boya duyarlı güneş hücrelerinin en kritik bileşenlerinden biri, fotovoltaiik performansı önemli ölçüde etkileyen, duyarlaştırıcı olarak kullanılan boyadır.

Kullanılacak boyanın BDGH için uygunluğu optik ve elektrokimyasal karakterizasyonları yapılarak tespit edilebilir. Bir boyanın BDGH'lerde etkili bir şekilde çalışabilmesi için görünür bölgede absorpsiyon yapması oldukça önemlidir. Bu sebeple kullanılacak boya molekülünün yaklaşık 380 nm'den daha yüksek bölgede absorpsiyon vermesi gerekir. Spektral alanda taranan bölge genişledikçe, boya daha fazla ışık hasatı yapacaktır. Bununla birlikte, ışıkla uyarılan elektronun yarıiletkenine geçmesi yani elektron enjeksiyonunun olabilmesi için boyaya ait LUMO enerji seviyesinin yarı iletkenin iletim bandından (TiO_2 için -0,5 eV) daha negatif olması gerekmektedir. Ayrıca, boyanın kaybettiği elektronu tekrar kazanabilmesi yani boya rejenerasyonu için boyanın HOMO seviyesinin elektrolitin Nernst potansiyelinden (iyodit/triiodit için 0,4 eV) daha pozitif olması gereklidir. Bu özellikler UV-Vis spektrumu ve dönüşümlü voltammogram teknikleriyle belirlenerek boyanın uygunluğuna karar vermek daha doğru olacaktır.

BDGH'lerde duyarlaştırıcı olarak; doğal boyalar, metal kompleks boyalar (rutenyum esaslı ve porfirin gibi) ve metal içermeyen organik boyalar kullanılmaktadır. Bir tür duyarlaştırıcı olan metal içermeyen organik boyalar, esneklikleri, yüksek molar katsayıları, düşük toksisiteleri ve nispeten kolay sentezlenmeleri nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Genel olarak, bu boyalar molekül içi yük transferini (ICT)

gerçekleştirmek için donör- π -alıcı (D- π -A) yapısına sahiptir. Bu boyaların tasarımında genellikle donör olarak trifenilamin, karbazol veya difenilamin gibi elektronca zengin gruplar tercih edilir. Yarı iletken ile güçlü ester bağları oluşturabilen karboksilik asit veya siyanoakrilik asit gibi elektron çeken gruplar, akseptör/bağlayıcı gruplar olarak kullanılır. Absorpsiyon özelliklerini önemli ölçüde etkileyen konjuge π köprüsü, boya molekülünün ana bileşenidir. π -köprüsü, donörden alıcıya elektron göçünü kolaylaştırarak fotovoltaiik performansı iyileştirmede hayati bir rol oynar. Üstün termal ve oksidatif stabiliteye sahip kaynaşık heteroaromatik kinolin türevleri, ilginç optoelektronik özelliklerinden dolayı organik ışık yayan diyotlarda (OLED'ler) kullanımlarının yanı sıra BDGH'lerde ışığa duyarlaştırıcılar olarak umut vericidir. Son yıllarda benzotriadiazol, benzotriazol, kinoksalin, ftalimid ve diketopirolopirol gibi düşük bant aralığına sahip elektronca eksik yardımcı akseptörler boyaların π - köprüsü ve elektron verici grupları arasına sokularak D-A- π -A yapıları boyalar elde edilmiştir. Bu grupların eklenmesi, konjugasyonu etkili bir şekilde arttırmaya, absorpsiyon bölgesini genişletmeye ve duyarlaştırıcının spektral tepkisini ve ışık-ısı stabilitesini iyileştirmeye yardımcı olur. Ayrıca, D-A- π -A yapısındaki boyalara fenil, benzen, tiyofen gibi ekstra π grubu eklenerek elde edilen D- π -A- π -A yapısındaki boyalar ile ilgili çalışmalarda literatürde mevcuttur. Bu yapının, ışıkla uyarılan süreçte daha iyi yük ayrımı ve daha akıcı ICT için gerekli olan düzlemselliği etkili bir şekilde arttırdığı kanıtlanmıştır. Ayrıca, daha iyi bir düzlemsel yapı, ışık hasadı kapasitesini geliştirmek, ters gevşemeden kaynaklanan enerji kaybını önlemek ve fotovoltaiik performansı iyileştirmek için bir girişimdir. Bununla birlikte, tamamen organik boyalar, uzun süreli π -konjugasyonu nedeniyle güçlü moleküller arası etkileşim ile π - π istifi oluşturarak agregasyona neden olma eğilimindedir. Agregasyon, absorpsiyon spektrumunun genişlemesi nedeniyle ışık hasadı için avantajlı olsa da, π -istifli agregalar genellikle verimsiz elektron enjeksiyonuyla sonuçlanarak düşük güç dönüştürme verimliliğine (PCE) yol açar. Bu durumdan kaçınmak için boya molekülünün donör kısımlarını dallı alkoksi gruplarıyla modifiye etmek mükemmel bir strateji olsa da, bazen hacimli süstituentler boya agregasyonunu bastırmada tamamen başarılı olmayabilir. Agregasyonu önlemek için başka bir pratik yaklaşım, bir yardımcı adsorban kullanmaktır. Yardımcı adsorbanlar, yarı iletken yüzeyindeki boya toplanmasını baskılayarak, elektron enjeksiyonunu iyileştirmenin yanı sıra yük rekombinasyonunu azaltarak hücre performansını iyileştirir. Ayrıca boyalar ve yardımcı adsorbanların kombinasyonu, yarı iletken yüzeydeki boşlukları bloke eder ve tek başına boya tabakasına göre daha kompakt bir tabaka oluşur. Yardımcı adsorbanlar olarak kullanılan bazı fosfonik asitler, organik bazlar, karboksilik asitler ve asetilaseton tipi bileşiklerin, BDGH'lerin fotovoltaiik performansını iyileştirmede etkili olduğu kanıtlanmıştır. Bir karboksilik asit bağlayıcı grubu içeren steroid yapısında doğal olarak doymuş bir polisiklik molekül olan kenodeoksikolik asit (CDCA), tüm yardımcı adsorbanlar arasında en çok yönlü ve popüler olanıdır. CDCA, ağırlıklı olarak hayvan karaciğerinden ekstraksiyon yoluyla üretilen, kimyasal olarak karmaşık bir yapıya sahip maliyetli bir bileşiktir. Bu nedenle araştırmacılar, düşük maliyet ve yüksek verimlilik elde etmek için alternatif yeni yardımcı adsorban moleküllerine odaklanmışlardır. Dietilentriamin (DETA), birincil ve ikincil amin gruplarının bir kombinasyonu ile benzersiz polar özelliklere sahip renksiz higroskopik zayıf bir baz, suda ve polar organik çözücülerde çözünen çok düşük maliyetli bir poliamindir.

Bu bilgiler ışığında, donör olarak 2-etilheksiloksi sübstitüenti içeren trifenilamin, π -konjuge köprüsü olarak kinolin, yardımcı akseptörler olarak benzotiyadiazol (BIM27) ve *N*-propilbenzotriazol (BIM28) ve akseptör grubu olarak siyanoakrilik asit içeren iki yeni metal içermeyen boya ilk kez sentezlenerek BDGH'lerde kullanılmıştır. Sentezlenen boyalar, FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR ve HRMS teknikleriyle yapısal olarak karakterize edilmiştir. Daha sonra boyalardan, BDGH'ler üretilerek fotovoltaiik performansları belirlenmiştir. Bunun için, her bir BDGH'nin akım-voltaj grafikleri, IPCE ve EIS spektrumları alınmıştır.

Yapılan fotovoltaiik araştırmalar sonucunda, BIM 27'nin agregasyon oluşturma eğilimde olmadığı, aksine BIM28'in ise istenmeyen agregaları oluşturduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle, BIM28'in boya agregasyonunu engellemek için yardımcı adsorbanlar olarak kenodeoksikolik asit (CDCA) ve dietilentriamin (DETA) molekülleri kullanıldı. AM 1.5G altında DETA'lı BDGH, %3,89'luk en yüksek güç dönüştürme verimliliği (PCE) sergiledi; bu, yardımcı adsorban olmadan üretilen hücrenin %3,11'ine kıyasla %25'lik kayda değer bir gelişme göstererek ve CDCA esaslı hücrenin dönüşüm verimliliğini (%3,57) aştı. Daha küçük bir molekül olan DETA, büyük olan CDCA'ya kıyasla hacimli boya molekülleri arasında etkili bir şekilde girebilir, bu da TiO_2 üzerinde daha az rekombinasyon yapabilen daha kompakt bir yapı ile sonuçlanır. Çalışmadan elde edilen sonuçlar, hacimli boyalar ile DETA'nın birlikte adsorpsiyonun daha verimli BDGH'ler oluşturacağını göstermektedir.

Çalışma sonucunda, elde edilen D- π -A- π -A yapısındaki kinolin esaslı boyaların BDGH'lerde kullanım için uygun olmalarının kanıtlanmasının yanı sıra, BDGH'lerde yardımcı adsorban olarak DETA bileşiğinin kullanılabileceği tespit edilmiştir. Bu sayede daha ucuz ve bol bulunan bir yardımcı adsorban literatüre kazandırılmıştır. Kullanılan yardımcı adsorbanların genel olarak asidik karakterde olması, bazik bir yardımcı adsorban olan DETA'nın kullanımını daha önemli hale getirmiştir.



APPLICATIONS OF D- π -A- π -A QUINOLINE COMPOUNDS FOR DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS

SUMMARY

Increasing energy demand in parallel with population and economic developments is mainly supplied from fossil fuels and causes serious environmental problems. In order to eliminate these problems, the use of renewable, sustainable, and low-cost energy sources has become a necessity. Using sunlight, a large and clean energy source, natural renewable energy can be converted into controllable and beneficial energy without harming the environment. Photovoltaic panels used today to convert sunlight into electrical energy are generally silicon-based. These panels, which have an energy conversion efficiency of around 25%, are costly process and contain toxic chemicals, preventing them from becoming commercially widespread. For this reason, scientists are constantly in search of new ones. Since the discovery by Grätzel and O'Regan in 1991, dye-sensitized solar cells (DSSCs) have become an attractive and inexpensive device for converting sunlight into electrical energy. Dye-sensitized solar cells consist of five main components. These are a conductive transparent glass substrate, metal oxide used as semiconductor, dye used as sensitizer, platinum conductive glass used as counter electrode, and electrolyte consisting of redox couple. One of the most critical components of the DSSC is the dye used as a sensitizer, which significantly affects the photovoltaic performance.

The suitability of the dye to be used for DSSC can be determined through optical and electrochemical characterizations. For a dye to function effectively in DSSCs, it is crucial for it to exhibit absorption in the visible region. Therefore, the dye molecule to be used should have absorption in the region higher than approximately 380 nm. As the scanned spectral range broadens, the dye will harvest more light. However, for the light-induced electron to transfer to the semiconductor, i.e., for electron injection to occur, the LUMO energy level of the dye must be more negative than the conduction band of the semiconductor (e.g., -0.5 eV for TiO₂). Furthermore, for the dye to regain the lost electron, for dye regeneration, the HOMO level of the dye must be more positive than the Nernst potential of the electrolyte (e.g., 0.4 eV for iodide/triiodide). Determining these characteristics through UV-Vis spectrum and cyclic voltammetry techniques would provide a more accurate assessment of the dye's suitability.

In DSSCs, sensitizers such as natural dyes, metal complex dyes (such as ruthenium-based and porphyrin dyes), and metal-free organic dyes are used. Metal-free organic dyes, a type of sensitizer, are of great interest due to their flexibility, high molar coefficient, low toxicity, and relatively easy synthesis. Generally, these dyes have a donor- π -acceptor (D- π -A) structure to perform intramolecular charge transfer (ICT). In the design of these dyes, electron-rich groups such as triphenylamine, carbazole, or diphenylamine are often preferred as donors. Electron-withdrawing groups such as

carboxylic acid or cyanoacrylic acid, which can form strong ester bonds with the semiconductor, are used as acceptor/anchoring groups. The conjugated π -bridge, which dramatically affects the absorption properties, is the main component of the dye molecule. The π -bridge plays a vital role in improving photovoltaic performance by facilitating electron migration from the donor to the acceptor. Fused heteroaromatic quinoline derivatives with superior thermal and oxidative stability are promising as photosensitizers in DSSCs as well as their use in organic light-emitting diodes (OLEDs) due to their interesting optoelectronic properties.

In recent years, auxiliary electron acceptors with low band gaps such as benzothiadiazole, benzotriazole, quinoxaline, phthalimide, and diketopyrrolopyrrole have been inserted between the π -bridge and electron donating groups of dyes, resulting in D-A- π -A structured dyes. Adding these groups help prolong the conjugation effectively, expand the absorption region, and improve the sensitizer's spectral response and light-heat stability. Also, there are reports for the D- π -A- π -A structure obtained by adding extra π group such as benzene, thiophene to the D-A- π -A. This structure has been proven to effectively enhance the planarity of the donor to the auxiliary acceptor, which is appropriate for better charge separation and more fluent ICT in the photoexcited process. Moreover, a better planar structure is an initiative to improve the light harvesting capability, prevent energy loss from inverse relaxation, and improve photovoltaic performance.

Nevertheless, all-organic dyes tend to cause aggregation by forming π - π stacking with strong intermolecular interaction because of extended π -conjugation. Although this is advantageous for light harvesting due to the broadening of the absorption spectrum, π -stacked aggregates often result in inefficient electron injection, resulting in low power conversion efficiency (PCE). While it is an excellent strategy to modify the donor parts of the dye molecule with branched alkoxy groups to avoid this situation, occasionally bulky substituents may not be entirely successful in suppressing dye aggregation.

Another practical approach to prevent aggregation is using a co-adsorbent. Co-adsorbents improve cell performance by suppressing the dye aggregation on the semiconductor surface, improving electron injection as well as reducing charge recombination. In addition, the combination of dyes and co-adsorbents, blocks the empty spaces on the semiconductor surface, and a more compact layer is formed compared to the dye layer alone. Some phosphonic acids, organic bases, carboxylic acids, and acetylacetone type compounds used as co-adsorbents have proven effective in improving the photovoltaic performance of DSSCs. Chenodeoxycholic acid (CDCA), a naturally saturated polycyclic molecule in steroid structure containing a carboxylic acid linker group, is the most versatile and popular among all co adsorbents. It is a costly compound with a chemically complex structure, produced predominantly by extraction from the animal liver. Thus, researchers have focused on alternative new co-adsorbent molecules to achieve low cost and high efficiency. Diethylenetriamine (DETA), a colorless hygroscopic weak base with unique polar properties with a combination of primary and secondary amine groups, is a very low-cost polyamine soluble in water and polar organic solvents.

In light of this information, two new metal-free dyes have been synthesized and utilized for DSSCs, incorporating a donor containing a 2-ethylhexyloxy substituent tris(4-phenylamine), quinoline as a π -conjugated bridge, benzothiadiazole (BIM27)

and N-propylbenzotriazole (BIM28) as auxiliary acceptors, and cyanoacrylic acid as an acceptor group. The synthesized dyes have been structurally characterized using FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, and HRMS techniques. Subsequently, DSSCs were fabricated from these dyes, and their photovoltaic performances were determined. For this purpose, current-voltage curves, incident photon-to-electron conversion efficiency (IPCE), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) spectra were obtained for each DSSC.

Two novel metal-free dyes with 2-ethylhexyloxy substituted triphenylamine as the donor, quinoline as the π -conjugated bridge, benzothiadiazole (BIM27) and N-propylbenzotriazole (BIM28) as the auxiliary acceptors and cyanoacrylic acid as the anchoring group were synthesized and used as the sensitizers for dye-sensitized solar cells (DSSCs). As a result of photovoltaic researches it was found that BIM 27 exhibits anti-aggregation ability, whereas BIM28 forms the undesired aggregates. Therefore, chenodeoxycholic acid (CDCA) and diethylenetriamine (DETA) molecules were employed as the co-adsorbents to suppress the dye aggregation of BIM28. The DSSC with DETA exhibited a highest power conversion efficiency (PCE) of 3.89%, a remarkable improvement of 25% compared with 3.11% of the cell fabricated without co-adsorbent, exceeding that of the benchmark CDCA-based cell (3.57%) under AM 1.5G conditions. The small DETA can effectively insert between the bulky dye molecules compared to the large CDCA, resulting a more compact dye packing on TiO_2 , able to less charge recombination. The results demonstrate that DETA may be more efficient for co-adsorption of the bulky dyes.

As a result of the study, it has been demonstrated that the quinoline-based dyes with a D- π -A- π -A structure are suitable for use in DSSCs. Furthermore, it has been determined that the compound DETA can be employed as an co-adsorbent in DSSCs. This introduces a more affordable and readily available co-adsorbent to the literature. The prevalent acidic nature of the commonly used co-adsorbents has highlighted the significance of using a basic co- adsorbent like DETA.

1. GİRİŞ

Enerji kaynakları, yenilenemeyen ve yenilenebilen kaynaklar olarak iki grupta toplanıp, yenilenemeyen enerji kaynakları; taş kömürü linyit, petrol ve doğalgazdan oluşan fosil yakıtlar ile nükleer enerji gibi rezervi sınırlı olan ve tüketildiğinde yenilenmesi çok uzun zaman alan kaynaklardır.

Dünyanın her yıl %4-5 oranında artan enerji ihtiyacına karşın yenilenemeyen enerji kaynaklarının kullanım oranının da günümüzde %80 civarında olduğu bilinmektedir(Yu ve ark, 2015). Bu yoğun tüketim sebebiyle çok yakın bir gelecekte doğalgaz ve petrol gibi yaygın olarak kullanılan fosil enerji kaynaklarının tükenmesi beklenmektedir. Petrol rezervlerinin 60-70 yıl içinde büyük ölçüde tükenmesi ve duyulan enerji ihtiyacını karşılamayacağı, kömür için ise bu sürenin 80-100 yıl, doğal gaz için 100-120 yıllık tahmini bir süre tanımlanmaktadır (Yerebakan, 2010).

Yenilenemeyen enerji kaynaklarının hızlı tüketimi ve sonrasında çevreye verdiği zararlar nedeniyle yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelimin artması gerektiği ortadadır. Yenilenebilir enerji kaynağı olan güneş enerjisi, güneşten gelen ışınların uygun cihazlarla elektrik enerjisine dönüştürülmesi işlemidir. Dünyanın sıcaklık farkları nedeniyle soğuk bölgelerde oluşan yüksek basıncın, ısınan bölgede oluşan alçak basınca doğru hareket eder ve buna rüzgar denir ve hareketin hızına göre rüzgarın şiddeti değişir. Rüzgarın hareket enerjisinin türbinler aracılığı ile elektrik enerjisine dönüştürülmesi ise rüzgar enerjisidir (İlkkılıç, 2003). Hidroelektrik enerji, suyun sahip olduğu potansiyel enerjiden elektrik enerjisi üretilmesidir. Yenilenebilir enerji kaynaklarının yaygın kullanılan bir türüdür ve yağış rejimine bağlıdır (Bozkurt ve ark, 2015). Biyokütle, doğada ortamında yaşayan hayvan ve bitki atıklarının kimyasal yapısındaki enerjinin değerlendirilmesidir. Dalga enerjisi, okyanus ve denizlerin yüzeyinde rüzgar nedeniyle oluşan dalgaların potansiyel ve kinetik enerji açığa çıkartmasıdır. Trübünlerle elde edilir ve dalganın boyu ile periyoduna bağlıdır (Kapluhan, 2014). Jeotermal enerji ise yerkabuğunun iç ısısının farklı enerji türlerine çevrilerek kullanılmasıdır (Çakar, 2017).

Yaygın olarak bilinen ve kullanılan güneş enerjisi, güvenli, çevre dostu ve uygun maliyetlidir. Bu enerjinin sınırsız oluşu ve çevresel açıdan temiz olması en önemli özelliklerindendir. Güneş enerjisi, fotovoltaik güneş pilleri söz konusu olduğunda, herhangi bir ısı çevrim olmaksızın doğrudan elektrığe dönüştürülebilmektedir. Bu da, özellikle elektrik üreten enerji sistemlerinin çok büyük bir kısmını oluşturan mekanik aksamdan önemli ölçüde tasarruf edilmesi anlamına gelmektedir.

Güneş hücreleri yüzeylerine gelen güneş ışığını doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren yarı iletken maddelerdir. Güneş hücreleri fotovoltaik ilkeye dayalı olarak çalışır. Kristal silisyum, amorf silisyum, galyum arsenik gibi pek çok farklı maddeden yararlanarak üretilen güneş pilleri, yapısına bağlı olarak ortalama %5 ile %20 arasında değişen bir verimle elektrik enerjisine çevirebilir.

Boya duyarlı güneş pillerinde Rutenyum metalli duyarlaştırıcılar sentez maliyeti ve kolay sentezlenememesi gibi sebeplerden dolayı artık pek tercih edilmemektedir (Arslan ve ark, 2021). Porfirinler ise toksik kimyasallar barındırmaktadır (Yao ve ark, 2015). Bu sebeplerle, kolay sentezlenebilen, ayarlanabilir optik özellikleri olan, uygun maliyetli, çevre dostu metal içermeyen organik boyaların geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır (Zheng ve ark, 2017; Yıldız ve ark, 2019). Genellikle, metalsiz organik boyalar, elektron veren grup (D), konjuge bir π -köprüsü ve elektron çekici grup (A) içeren D- π -A şeklindedir (Arslan ve ark, 2020).

Son yıllarda boyaların π köprüsü ve elektron veren grupları arasına benzotriadiazol, benzotriazol, kinoksalin, ftalimid ve diketopirolopirol gibi düşük bant açıklığına sahip yardımcı elektron alıcıları sokularak D-A- π -A yapılı boyalar elde edilmiştir (Arslan ve ark, 2021).

Bu grupların bazı yardımcı molekülleri değiştirilerek veya yeni grup (benzen, kinolin gibi ekstra π grubu) ekleyerek geliştirmeler yapılabilir. Ekstra bir π grubu eklenmesiyle elde edilen D- π -A- π -A yapısı sayesinde absorpsiyon spektrumu genişler ve fotoakım artışı sağlanabilir.

Kinolin, yapısında elektron verici grup olan azot atomu ve piridin halkasına kaynaşık konumda olan iki karbondan oluşan heterosiklik yapıdaki bir bileşiktir (Ajani ve ark, 2017; Pounraj ve ark, 2018). Kinolinler birçok doğal ürünün yapısında bulunan ve ilaçlarda sıkça kullanılan bileşiklerdir. En çok tıbbi uygulamalarıyla karşılaştığımız

kinolin, elektronik ve polimer kimyasında da karşımıza çıkmaktadır (Dos Santos ve ark, 2019). Termal ve oksidatif kararlılık açısından avantajlı bileşiklerdir (Slodek ve ark, 2016). Elektron afinitesini artıran doymamış azot atomundan dolayı, kaynaşık düzlemsel kinolin bileşiklerinin, BDGH'larda duyarlaştırıcı/boya olarak kullanımı umut vericidir (Mao ve ark, 2018). Buna rağmen BDGH'lerinde duyarlaştırıcı olarak kinolinlerle ilgili çalışmalar hala sayıca azdır (Mao ve ark, 2016).

Bu çalışmada; bazı kinolin bileşikleri sentezlenmiştir. Boya duyarlı güneş hücrelerinde duyarlaştırıcı/boya olarak kullanılabilecek D- π -A- π -A yapısındaki bu bileşiklerin verimi, dietilentriamin co-adsorbenti ile etkileşimi incelenmiştir.





2. GENEL BİLGİLER

2.1. Güneş Enerjisi

Dünya nüfusunun artmasının neticelerinden biri olan yükselen enerji talebi, sürdürülebilir ekonomik büyümenin önüne bir set çekmektedir. Enerjiye olan talebin artışı ve bunun orantılı olarak enerji fiyatına da yansımaları, küresel ısınmaya karşı daha tedbirli ve çevreci bir tutum sergilemek gerektiğini ortaya koymaktadır. Tüm bunların toplamında fosil yakıtların kullanımının bırakılıp yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmek gerekmektedir (Adenle, 2020). Enerji kaynaklarının kullanımının geçmişten günümüze geçişi incelendiğinde geleneksel yakıtlar, kömür, petrol ve doğal gaz sıralaması yapılabilmektedir. Enerji talebinin fosil yakıtlardan yenilenebilir kaynaklara geçişi yalnızca kaynakların tükenmesi ile ilgili değildir bunun yanında fosil yakıtların çevreye verdiği tahribattan kaçınmak için de yenilenebilir kaynaklara yönelmek büyük önem taşımaktadır. Öyle ki, fosil yakıtlar yüzünden salınan karbon ve etkileri gün geçtikçe ciddileşen bir sorun olmakla birlikte pek çok uluslararası kuruluş bu konuya dair çağrılarda bulunmaktadır. Kullanılan birincil enerji arzının %80'i hala sıvı fosil yakıtlardır (Devezas ve ark, 2008; Madsen ve ark, 2019; Marchetti, 1977).

Yenilenebilir enerji kaynaklarına teşvikle ve bazı yönetmeliklerin getirdiği kısıtlamalarla karbondioksit emisyonunun 2030 yılına kadar 2010'a kıyasla %45 civarında azalması hedeflenmektedir. (Johnsson ve ark, 2019; Madsen ve ark, 2019; Nizic ve ark, 2013).

Güneş enerjisi, Dünya yüzeyine, nispeten sabit bir hızda, yılda 365 gün ışıma yoluyla yayılan yenilenebilir bir enerji kaynağıdır. En bol enerji kaynaklarından biri olarak kabul edilen güneş enerjisi, atmosfere nüfuz ederken 1367 W/m^2 olan ışımasının yoğunluğu, yer yüzeyinde 1000 W/m^2 'ye düşmektedir. Dünyanın yüzeyine ulaşan güneş radyasyonunun gücü coğrafi konuma, çevre kirliliğine, hava koşullarına ve bina yoğunluğuna bağlıdır (Bailey ve ark, 1997; Pacesila, 2015).

Güneş enerjisi, toplumun enerji ihtiyacını karşılamak üzere geniş bir alanda uygulama imkanı sunmaktadır. Güneş ışığının bir fotovoltaiik hücre sistemi ile doğrudan elektriğe dönüştürülmesi ile fotovoltaiik elektrik elde edilen elektrik doğrudan kullanılabileceği gibi depolanabilir veya ulusal şebekeye verilir verilebilir. Ya da kollektörler yardımıyla termal enerji üretilebilir (Pacesila, 2015; Zamfir, 2014).

Yenilenemeyen enerji kaynaklarının hızlı tüketimi ve sonrasında çevreye verdiği zararlara karşın güneş enerjisinin sınırsız ve çevre dostudur. Güneş enerjisi teknolojilerinin pek çok ülkenin konut sektöründeki ısı ihtiyacının çoğunu karşılayabilir. Ülke konumunun değerlendirilmesi, konvansiyonel enerji kaynaklarının fiyatlarındaki dalgalanmalara karşı enerji güvenliğinde artış, dış ülkelere olan bağımlılığı azaltmak ve şebeke stabilizasyonuna katkıda bulunmak gibi çeşitli avantajları vardır (Jamar ve ark, 2016; Olsthoorn ve ark, 2016; Pinel ve ark, 2011; Raluy ve ark, 2014; Tulus ve ark, 2019).

Hala gelişen ve çevresel sorunların pek de ilgi görmediği ülkelerin ekonomik kalkınması açısından değerli bir enerji kaynağıdır. Güneş enerjisi doğal bir kaynak olduğundan konuma bağlı avantajlara sahiptir, yani güneş kuşağının içinde veya çevresindeki bir ülke için enerji potansiyeli yüksektir (Apaydın ve ark, 2019; Özsabuncuoğlu, 1995). Ülkemiz de konum avantajına sahip ülkeler arasındadır, Türkiye Güneş Enerjisi Potansiyeli Atlasına (GEPA) göre, ortalama yıllık toplam ışı nım değeri 1.527,46 kWh/m² olarak hesaplanmıştır.

Güneş enerjisi de dahil olmak üzere yenilenebilir kaynaklardan elde edilen enerji maliyetinin fosil yakıt tesislerinden üretilecek enerjiden daha maliyetlidir. Fakat yenilenebilir kaynakların, sosyal ve çevresel avantajları sayesinde, bu pahalılığa rağmen küresel ve ulusal olarak tercih edilmesi gerektiği ve gelişmiş ülkelerinde bu yolu izlediği ve teşvik ettiği ortadadır (Nizic ve ark, 2013).

2.2. Fotovoltaik Hücreler

Güneş enerjisini kullanmak için tercih edilen en yagın yöntem güneş ışığı enerjisini elektriğe dönüştürmek için yarıiletkenlerin fotovoltaik özelliğini kullanan güneş hücreleri üretmektir.

Güneş hücreleri (fotovoltaik hücreler), yüzeylerine gelen güneş ışığını doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren yarı iletken maddelerdir. Alanları genellikle 100 cm² civarında, kalınlıkları ise 0,2-0,4 mm arasında olan güneş hücrelerinin yüzeyleri kare, dikdörtgen ve daire şeklinde biçimlendirilir. Güneş hücreleri fotovoltaik ilkeye dayalı olarak çalışırlar, yani üzerlerine ışık düştüğü zaman uçlarında elektrik gerilimi oluşur. Yüzeye düşen güneş enerjisi sonucu hücre elektrik enerjisi üretir. Güneş enerjisi, güneş hücresinin yapısına bağlı olarak % 5 ile % 20 arasında bir verimle elektrik enerjisine çevrilebilir. Çok sayıda güneş hücresi birbirine paralel ya da seri bağlanarak bir yüzey üzerine monte edilmesi ile güneş hücresi modülü ya da fotovoltaik modül elde edilir ve böylelikle güç çıkışı artırılır (ETKB-YEGM, 2014a).

Ticari amaçla kullanılan en bilindik güneş hücresi türü silisyum levhaların kullanıldığı güneş hücreleridir ve güneş ışığı dönüşüm verimlilikleri %12 ila %16 arasındadır (Ünlü, 2017). Elde edilen verimler üretim yöntemleri ve levha niteliğine göre değişiklik göstermektedir. Si levhaların kullanıldığı güneş hücrelerinde depolama kurşun-asit piller ile sağlanmaktadır. Ancak yüksek maliyetleri, üretim sırasında zehirli mazleme kullanımı ve zehirli atık oluşumu gibi göz ardı edilemeyecek dezavantajları bulunmaktadır (Milichko ve ark, 2016).

Diğer bir tür ise ikinci nesil güneş hücresi olarak bilinen, ince film teknolojiden yararlanılarak oluşturulmuş güneş hücreleridir. Aamorf silisyum (a-Si), kadmiyum indiyum selenür (CIS) ve indiyum kalay oksit üzerine ince silisyum filmleri gibi çeşitli maddeler kullanılarak üretilmektedir. Silisyum levha hücrelerle kıyaslandığında ince film güneş hücrelerinin maliyeti daha düşüktür. Düşük sıcaklıklarda çalışılabilmesi ve seri üretimde yüksek otomasyon gibi avantajları vardır. İnce film güneş hücrelerinin verimleri %20'yi bulmaktadır. Ancak ince film güneş pilleri zor modül teknolojileri, kararlılıklarının az olması gibi dezavantajlara sahiptir (Badawy, 2015).

Nanoteknolojinin gelişmesi yenilenebilir enerji sistemlerinden güneş enerjisi sistemlerine katkı sağlamıştır. Nano yapıli maddelerin güneş hücrelerinde kullanımı üzerine çalışmalar yapılmıştır ve üçüncü nesil güneş hücreleri üretilmeye başlanmıştır. Üçüncü nesil güneş pilleri organik fotovoltaiik hücreler, kuantum dot güneş hücreler ve boya duyarlı güneş hücreleri olarak sınıflandırılmaktadır. Sentez yönteminin kolaylığı, dağınık gelen ışınımlara yüksek duyarlılık göstermeleri ve esnek güneş panellerinde kullanılabilirliği gibi avantajlara sahiplerdir (Kamat 2013).

İnce film güneş pillerinin verimleri; galyum arsenür (GaAs) güneş hücreleri %28-30, bakır indiyum galyum diselenit (CIGS) %17-20, amorf-silikon %10'dur. Diğer güneş hücrelerinin verimleri; boya duyarlı güneş hücreleri (DSSC) %7-11, organik güneş hücreleri %4-10 arasında değişmektedir (Razykov ve ark, 2011; Green ve ark, 2011; Narayan, 2012).

2.3. BDGH

Fotovolatik sistemler birinci, ikinci ve üçüncü nesil güneş pilleri olarak sınıflandırılmaktadır. Bunlar arasında, üçüncü nesil güneş hücrelerinin en çok araştırılan türü olan boya duyarlı güneş hücreleri (BDGH'ler), maliyet etkinlikleri ve çevre dostu olmaları nedeniyle araştırmacıların yüksek dönüşüm verimi elde edebildikleri için yoğunlaştıkları geleneksel Si tabanlı fotovoltaiik hücrelere, yüksek maliyetine karşın, alternatif olarak, temiz ve yenilenebilir enerji uygulamalarında büyük ilgi görmüştür (Hagfeldt ve ark., 2010; Dayan ve ark., 2021).

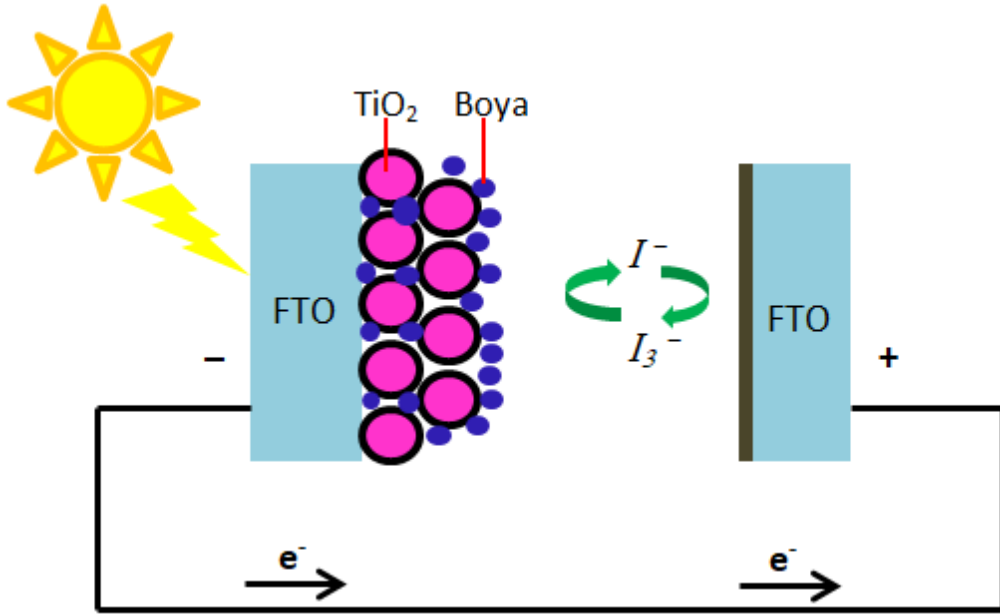
BDGH'lerin avantajları:

- Düşük maliyetli olmaları
- Dayanıklı olmaları
- Yüksek geçirgenliğe sahip olmaları
- Güneşte ve kapalı bir ortamda başka bir ışık kaynağı altında enerji üretebilmeleri
- Diğer güneş panelleri güneş ışınımını yalnızca dik açıdan alırken, BDGH panellerinin her açıdan alabilmeleri şeklinde sıralanabilir.

Boya duyarlı güneş hücreleri diğer adıyla Grätzel hücreleri 1991 yılında Grätzel ve O'Regan tarafından tanıtılmıştır. Nanopartikül titanyum dioksiti (TiO_2) rutenyum (Ru) bipiridil kompleksi ile duyarlı hale getirerek bitkilerdeki fotosentezi taklit eden güneş hücresi %7 güç dönüşüm verimi (PCE) göstermiştir (O'Regan and Grätzel, 1991). Bunun öncesinde de boya duyarlı güneş hücresi çalışmaları yapılmış ancak bu işin dönüm noktası en yüksek verimi yakalaması ve hücreye yaklaşımı ile Gratzel omuştur. Tabii günümüze kadar olan bu süreçte farklı BDGH bileşenleri, elektrolit sistemleri, sentez metotları ve diğer fiziksel özelliklerini değiştirerek verim iyileştirmesi amacıyla çalışmalar yapılmıştır (Boschloo ve Hagfeldt.,2010). Bu çalışmaların sonucunda bazı değişikliklerin, foto-anot gibi, BDGH verimini etkilediğini görebiliriz (Ku ve ark,2013; Sarkar ve ark, 2018).

Bir boya duyarlı güneş hücresi; duyarlaştırmacı bir boya, bir yarı iletken metal oksit (tipik olarak TiO_2), yarı iletken veya bir redoks elektroliti (tipik olarak I^-/I_3^- gibi bir redoks çifti) ve bir anot ve bir karşı elektrot (flor katkılı kalay oksit, FTO bazlı) bileşenlerinden oluşur.

Işıma altındaki bir boya duyarlı güneş hücresinde, elektron uyarılır ve ışıma enerjisiyle boya ışığı absorplayarak uyarılmış elektronun TiO_2 'nin iletim bandına aktarımı gerçekleşir. İletim bandına ulaşan elektronlar ilerler ve çalışma elektrotundan dış devreye geçer. Oluşan elektron boşluğu elektrolitin bir elektron vermesi sonucu indirgenir. Yükseltgenen elektrolitin karşıt elektrota gelen düşük enerjili elektron ile indirgenmesi ile devre tamamlanır (Şekil 2.1.). İşte bu sırada akım oluşur (Zafer, 2006).

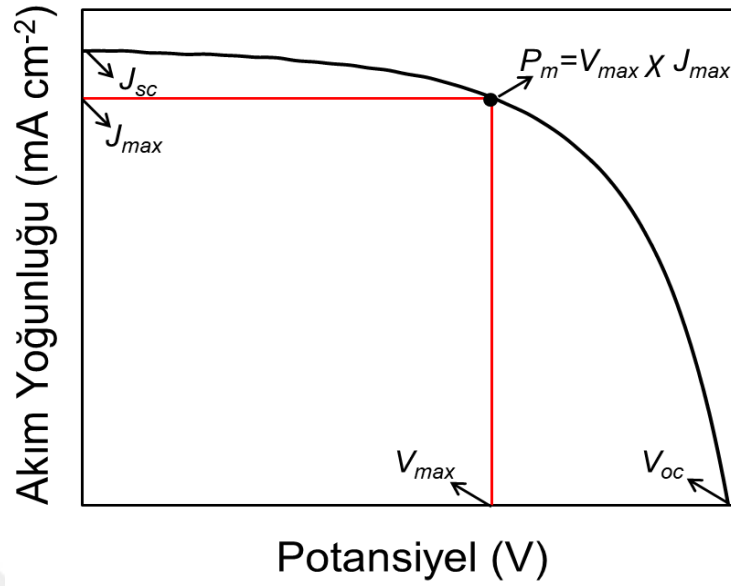


Şekil 2.1. Tipik bir boya duyarlı güneş hücresi gösterimi

BDGH'lerde genellikle TiO_2 tercih edilmesinin en önemli nedeni kimyasal açıdan yüksek kararlılığa ve yüksek bant aralığına sahip olmasıdır. Kullanılan sistemlerin geçmişten günümüze benzer olmasına rağmen bugünlerde üretilen fotoanot kaplamaların kalınlıkları ve yapılarının farklılığı ile verimde artış gözlemlenebileceği üzerine çalışmalar artmaktadır (Çakar 2017). BDGH'lerin verimi, gelen ışığın yoğunluğu, mevsim ve hava koşulları ve konumu özelliklerine bağlıdır. (Apaydın ve ark, 2019).

2.3.1. Fotovoltaik karakterizasyonları

Güneş hücrelerinin karakterizasyonları, akım yoğunluğu-voltaj (J - V) eğrileri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile açıklanır. Akım voltaj eğrileri güneş hücrelerinde karakterizasyon işleminde en çok kullanılan yöntemdir. Bu eğriler kullanılarak güneş pillerinin açık devre voltajı (V_{oc}), kısa devre akımı (J_{sc}), maksimum akım (J_{max}), maksimum voltaj (V_{max}), doluluk faktörü (FF) ve hücre verimi (η) saptanır. Güneş pillerinin karakterizasyonlarında Xe lambadan elde edilen ışık AM 1.5 filtreden geçirilerek güneş ışığından elde edilen elektromanyetik dalga spektrumuna en yakın elektromanyetik dalgalar altında gerçekleştirilir. Bahsedilen eğrilerin belirlenmesinde kullanılan değerler Şekil 2.2.'de verilmiştir.



Şekil 2.2. Tipik bir boya duyarlı güneş hücresinin akım-voltaj (J - V) grafiği

- a) Kısa Devre Akımı (I_{sc}): Hücrenin maruz kaldığı gerilim 0 V iken ölçülen akımdır.
- b) Açık Devre Gerilimi (V_{oc}): Devre üzerindeakım geçmezken ölçülen maksimum gerilimdir.
- c) Maksimum Güç (P_m): V_a gerilimi uygulanan güneş hücresinde açığa çıkan güç, aynı potansiyelde oluşan akım ve potansiyelin (V_a) çarpımıdır. Maksimum güç, elde edilen gücün zirveyi gördüğü değerdir.
- d) Doluluk Faktörü (FF): Doluluk faktörü, hücrenin bir güç kaynağı olarak kalitesinin bir ölçüsüdür. Maksimum gücün, açık devre gerilimi ile kısa devre gerilimi devre akımı çarpımına oranıdır.
- e) Verim (η): Hücrenin verimi (η), güneş hücresinin performansının ifadesidir. Üretilen maksimum gücün (P_m), güneş hücresi yüzeyine gelen ışığın gücüne (P_{in}) oranıdır.
- f) %IPCE : 350-800 nm dalga boyu (λ) arasında gönderilen ışının altında, BDGH'lerinin foton-akım dönüşüm verimliliğinin bir monokromatör (74004, Oriel) ile ölçülerek foton akım verimliliği eldesidir.

2.3.2. Güneş hücrelerinin tarihsel gelişimi

Katlı sayfa (A4 ebadından büyük olan) ve sayfa üzerine iliştirilmiş görsel malzeme Becquerel 1839 yılında elektrolit içerisine daldırılmış elektrotlar arasındaki gerilimin elektrolit üzerine düşen ışığa bağımlı olduğu gözlemleyerek, ışınları doğrudan elektriğe dönüştüren fotovoltaiik etkiyi bulmuştur. Becquerel, deneyinde ince bir gümüş klorür tabakasıyla kaplı, platin levhadan meydana gelen elektrot kullanmıştır. (Abid ve ark, 2017; Candan, 2016; Williams, 1960). 1873 yılında ise selenyum esaslı elektrotun fotoiletkenliği Smith tarafından raporlandı.

Katı cisimlerde ise ilk defa selenyum kristalleri ile 1876 yılında Alman bilimadamları G.W. Adams ve R.E. Day çalışma gerçekleştirmiştir (Abid ve ark, 2017). Fotovoltaiik hücre verimliliği 1914 yılında ancak %1 değerine ulaşabilmiştir. Tatmin edici ilk sonuçlarını ise 1946 yılında Russel Ohl silikon içerikli ilk güneş hücresini bulduktan sonra, 1954 yılında Chapin sayesinde silikon kristali üzerinde %6 değeri ile vermiştir (Sharma ve ark,2015). Fotovoltaiik enerji sistemlerinin bu gelişimi bir milat olarak kabul edilerek üzerine çokça araştırma yapıp uzay araçlarında kullanmak üzere tasarımlar yapılmıştır. O yıllardan beri hala uzay araçlarında tercih edilen sistemler olarak popülerliğini korumaktadır.

O'Regan ve Grätzel, 1991 yılında düşük maliyetli boya duyarlı güneş pillerini geliştirdiler. Michael Grätzel, ışığı verimli bir şekilde elektriğe dönüştüren moleküler ışık toplayıcılara dayalı fotosistemleri tasarlayarak moleküler fotovoltaiik alanına öncülük etti. Grätzel'in o yıllarda bulduğu hücrelerin verimliliği, simüle edilmiş güneş ışığı altında %7.1, dağınık gün ışığında ise %12'ye ulaşmıştır ve neredeyse silisyum esaslı güneş pillerinin performansı kadar iyi bir performans sergilemiştir. Üstelik kullanılan hammadelerin doğal kaynaklardan rahatlıkla bulunması maliyeti azaltmıştır (Toyoda, 2004). Bu avantajlar BDGH'lerin ticari alanda kullanıma yetecek dönüşüm verimliliğini yükseltmek için yapılan çalışmalara olan rağbeti arttırmıştır (Gong ve ark, 2012). Işık toplayıcı olarak boya molekülleri, pigmentler veya kuantum noktaları kullanılan, "Grätzel hücresi" olarak da anılan, boyaya duyarlı güneş hücreleri (BDGH), geleneksel fotovoltaiiklerin performansına rakip olabilir ve hatta performansını aşabilir. Elektron yakalama işlevi için TiO_2 veya SnO_2 gibi geniş

bant aralıklı bir yarı iletkenin bir dizi koloidal nanokristalinden oluşan bir yüzeye bağlıdır.

Yenilenebilir enerji kaynaklarından güneş enerjisi üzerine yoğunlaşarak elektrik enerjisi eldesi üzerine çalışmak üniversitelerin öncülük ettiği bir alandır. Fakat son 20 yılda çevre duyarlılığının evrensel olarak artmasıyla birlikte kamuoyunun ve çok uluslu büyük şirketlerin de dikkatini çeken bir alan haline gelmiştir.

2.4. Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinde Kullanılan Boyalar

Boya duyarlı güneş hücrelerinde kullanılan boya en önemli parametrelerden biridir, tercih edilen boya molekülünün dalga boyu aralığının geniş olması ve güneş ışığını soğurması beklenir. Güneşten gelen enerji ile uyarılan boya moleküllerinin elektronları, harici enerjiye gerek kalmadan yarıiletkenin iletkenlik bandına geçebilmelidirler (Calogero ve ark, 2012). Kullanılan boyaların yapısına göre verimde değişiklikler görülmektedir, boya duyarlı bir güneş hücresinde metal kompleks boya kullanılması ile organik boya kullanılması durumlarında verim sonuçları aynı olmayacaktır (Çakar 2017).

Boya duyarlı güneş hücrelerinde kullanılacak boyalarda aranan özellikler (Ülüş, 2020):

- Kızılötesi bölgesinin bir bölümünde yani görünür bölgede absorpsiyon spektrumu sergilemeleri gerekmektedir.
- Bünyesinde COOH , $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{H}_2\text{PO}_3^-$, $-\text{SCN}$ gibi yüzeye tutunabilecek gruplar bulundurması gerekmektedir.
- Tercih edilen boyaların uyarılmış hal seviyelerinin (LUMO) yarıiletkenin iletkenlik bant sınırından yüksek olması istenir.
- Boyaların temel hal seviyelerinin (HOMO) yarıiletkenin değerlik bant sınırından fazla ve iletkenlik bant sınırından da az olması şartı aranmaktadır.
- Boya rejenerasyonu için boyanın HOMO seviyesi elektrolitin redoks potansiyeline kıyasla daha fazla olması gerekir.

- Yüzeydeki istenmeyen boya yığılmaları (agregasyon) yardımcı adsorbantın eklenmesi ya da boyanın molekül yapısının optimizasyonu ile önlenabilir olmalıdır.
- Agregasyon halinde yardımcı adsorbent ilave edilerek bu durumun önüne geçilebilmeli. Boyanın yapısında iyileştirmeye giderek de agregasyon önlenabilir fakat boya yapısı iyileştirmeye uygun olmalıdır.
- Boyanın elektrokimyasal kararlılığı olmalıdır.

Boya duyarlı güneş hücrelerinde kullanılan boyalar metal kompleks boyalar (Rutenyum Kompleksler başta olmak üzere, Pt, Os, Re Kompleksler, Ftalosiyeninler, Porfirinler), organik boyalar (Karbazol, İndole, Kumarin, Squarine) ve doğal boyalar (Antosiyaninler, Betaninler, Karetonidler, Klorofiller, Taninler) olmak üzere Şekil 2.3.'de gösterildiği gibi üç sınıfta incelenebilir. Rutenyum kompleksli boya duyarlı güneş hücrelerinde çeşitli ligantlar ile rutenyum içeren güneş hücrelerinin incelenmesi yapılmıştır. Türlü porfirin çeşitleri duyarlaştırıcı boya olarak tercih edilmiştir. Son zamanlarda güneş hücrelerinde çinko porfirin boyası ile ulaşılan verim %13'tür (Mathew ve ark, 2014; Ercengiz, 2017; Panda ve ark, 2012). Ftalosiyeninler, geniş π -konjuge sistemleri, sönüm katsayılarının yüksekliği, TiO_2 filmlerinin duyarlılığı için uygun redoks özellikleri ve sağlamlığı sebebiyle boya duyarlı güneş hücrelerinde kullanılan metal içeren duyarlaştırıcılardan biridir.

Metal içermeyen organik boyalar yaygın olarak elektron alıcı (donör) bir grup ile elektron verici (akseptör) bir başka grubu konjuge π -köprüsüyle birleştirilmesidir ve yapısı D- π -A (donör-köprü-akseptör) şeklindedir (Arslan ve ark, 2019). Bu şekildeki boyaların avantajı HOMO ve LUMO enerji seviyelerini düzenlemek ve molekülün absorpsiyon spektrumunu genişletmenin mümkün olmasıdır. Metal kompleksleri ile kıyaslandığında metal içermeyen organik boyalar yüksek sönümlene yapabilmektedir. Kolayca değiştirilerek sentezlenebilirler. Ayrıca doğal olduklarından maliyet açısından değerlendirildiğinde soy metal komplekslerinden daha avantajlı ve daha çevreci bir boya türüdür.

Tiyofen türevleri, fenilen, perilen, flor, furan, antrasen, kinolin, benzotiadiazol ve tiyenoindol gibi çeşitli π -köprüleri boya duyarlı güneş hücrelerinde kullanılmıştır.

Kinolin molekülünün, yüksek elektron ilgisi nedeniyle güçlü elektronlara sahip olduğu düşünülmektedir (Mao ve ark, 2016). On tane π elektronu içeren bir heterosiklik halka yapısına ve elektron veren bir azot atomuna sahip olan kinolin, birçok doğal ürün ve ilaçta bulunur (Pounraj ve ark, 2018). Çeşitli tıbbi uygulamalarda kullanılmaktadır, boyar madde yapısında, elektronik ve polimer kimyasında sıkça karşılaşılabileceğimiz uygulamaları vardır.

2.4.1. Metal kompleks boyalar

Boya duyarlı güneş hücrelerinde çeşitli absorplayıcı boyaların geliştirilmesi, farklı nitelikte yarıiletkenlerin geliştirilmesi ve uygun karşıt elektrotların geliştirilmesi alanlarında yoğun çalışmalar yapılmaktadır (Thomas ve ark, 2014, Shalini ve ark, 2015). Boyaların türüne göre boya duyarlı güneş hücrelerinin verim özelliklerinin de farklı sonuçlar verdiği aşikardır.

Boya duyarlı güneş hücrelerinde yaygın olarak tercih edilen boyalar, elde edilen verimler sebebi ile, rutenyum esaslı kompleks boyalardır. Boya duyarlı güneş hücreleri O'Reagan ve Grätzel tarafından 1991 yılında ilk kez hayata geçirildiğinde rutenyum bipiridin kompleks boya kullanılmıştır ve günümüze kadar da kullanımları devam etmiştir (O'Regan ve ark, 1991).

Rutenyum bipiridin komplekslerinin uygulamalarına, geniş bir bölgeden ışın absorptasyonu sebebi ile boya duyarlı güneş hücrelerinde sıkça rastlanmaktadır. Ek olarak rutenyum kompleks boyaların foto kararlılıkları yüksektir. N3, N719 ve black dye kodları ile bilinen kompleksler en yaygın kullanılan türlerindendir.

Rutenyum kompleks boyaların kullanıldığı ilk hücrelerin verimleri yaklaşık %7 iken günümüzde bu verimler ~%12'ye çıkmıştır (Hagfeldt ve ark, 2010).

2.4.2. Doğal boya türleri

Doğal boyalar sınıfında antosiyanin, betanin, karotenoid, klorofil ve taninler'ler bulunmaktadır. Taninler pek çok bitkide bulunan polifenol yapıdaki bileşiklerdir, hidroliz olan ve kondanse taninler (antosiyaninler) olarak adlandırılan iki gruba ayrılmaktadır (Marais ve ark, 2006, 2016, Özacar ve ark, 2006). Antosiyaninler çoklu flavonoid gruplara sahiptir, bitkilerde farklı şekillerde bulunmaktadır ve bu alandaki çalışmalar son dönemlerde artmıştır. Bitkilerin çiçeklerine veya

yapraklarına rengini veren antosiyanin boyalar ile farklı pH değerlerinde mavi ve kırmızı arasında renkler elde edilebilir.

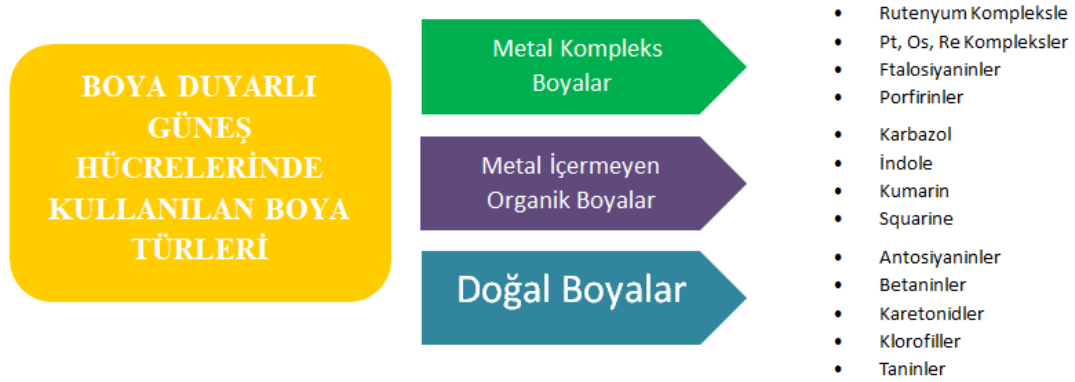
Doğal boyalar, boya duyarlı güneş hücrelerinde çevre dostu olmalarına karşın düşük verim özellikleri sergiledikleri için diğer boyalar kadar tercih edilmese de birçok sektörde kullanım alanı mevcuttur (Shahid ve ark, 2013).

2.4.3. Metal içermeyen boyalar

BDGH'lerde kullanılan boya molekül türlerini metal kompleks boyalar ve metal içermeyen boyalar olarak incelemek mümkündür. Bir tür hassaslaştırıcı olan metal içermeyen organik boyalar, esneklikleri, yüksek molar katsayıları, düşük toksisiteleri ve nispeten kolay sentezlenmeleri nedeniyle büyük ilgi görmektedir (Zhou ve ark, 2015).

Bu çalışmada üzerinde durulan metal içermeyen boyalar, metal kompleks boyalardan avantajlıdır. Soy metal içeren bileşenlerden daha uygun maliyetli olması ve çevresel problemler açısından incelendiğinde bu açıkça görülmektedir. Ayrıca organik boyalar kolaylıkla çeşitlendirilerek sentezlenebilirler. Molar sönümlleme katsayıları metal içeren boyalardan yüksek olduğundan ince filmlili BDGH'ler için daha iyi bir opsiyondur.

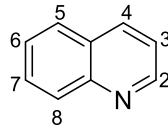
Boyanın absorpsiyon spektrumunu genişletmek ve HOMO ve LUMO enerji aralığını ayarlama amacıyla organik boyalar genelde donör-köprü-akseptör (D- π -A) şeklinde yapılandırılmaktadır. Boyanın ışığı emmesiyle molekülde yük transferi akseptörden donöre π köprüsü ile olur. Metal içermeyen organik boyalardan bazıları; kumarin, tetrahidrokinolin, karbazol, indolin, N,N-dialkilanili, merosiyanin, hemisiyanin, polimerik boyalar olarak örneklendirilebilir (Thomas ve ark, 2014.).



Şekil 2.3. BDGH'lerde kullanılan boya türleri

2.5. Kinolinler

Şekil 2.4.'te gösterilen C_9H_7N kimyasal formülüne sahip, renksiz heteroaromatik bileşikler kinolin olarak adlandırılmaktadır (Alaylar ve ark, 2021). Kinolin ve türevleri, pridin halkasının benzen halkasına kaynaşması sonucu bisiklik yapıların oluşmasıyla elde edilir. Tıbbi uygulamalar başta olmak üzere pek çok kullanım alanı vardır (Ülüş, 2020). Bu yapıların çözünürlüğünün suda az olmasına karşın organik çözücülerde iyi çözünmektedirler (Verma ve ark, 2020). İçerdikleri benzen ve pridin halkalarından dolayı elektrofilik ve nükleofilik yer değiştirme reaksiyonlarını gerçekleştirmeleri mümkündür (Marella ve ark, 2013). Doymamış azot atomlarından kaynaklanan yüksek elektron ilgisi nedeniyle elektronları kuvvetlice kabul eden bir moleküldür. Tüm bu özelliklerden dolayı boya duyarlı güneş hücrelerinde kullanımları uygundur. En bilinenleri kinolin ve izokinolindir.

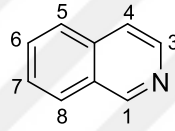


Şekil 2.4. Kinolinin yapısı

Kinolin ve türevleri; doğada bitkiler tarafından üretilen amin yapısında kimyasal bileşiklerden olan alkaloidlerde bulunur. 1820 yılında, kinin maddesinin sıtma tedavisinde kullanılmak üzere “kınakına” ağacının kabuğundan izole edilen doğal kinolin bileşiği iken önemli boyar madde olan siyanin yapay kinolin bileşiğidir (Bayram, 2015).

1-aza naftalen veya benzo[b]piridin olarak da adlandırılan kinolinler; ilk olarak bir 1885 yılında Alman bir kimyager olan Friedlieb Ferdinand Runge tarafında kömür katranının damıtmasıyla (izole edilmesiyle) elde edilmiştir (Nainwal ve ark, 2019). Oluşan izole ürün, Yunancada “quinoline leukok” anlamına gelen “beyaz yağ” olarak adlandırılmıştır. Kömür katranı, kinolin bileşiğinin birincil ticari kaynağı haline gelmiştir. Azotlu heterosiklik yapıları bileşiklerin su kirlenici özelliği bilinmektedir, kinolinin içerdiği piridin halkası da maalesef onu çevreye zarar veren kirlenicilerden birisi yapar (Verma ve ark, 2020).

İzokinolin (Şekil 2.5.), kinolin bileşiğindeki azotun, piridin halkasına göre 2 konumunda bulunan, 1885 yılında elde edilmiş heterosiklik yapıda katı bir maddedir. 24° C erime noktasına sahip izokinolin bileşiği; bazı özellik göstermektedir, pKa değeri 5,14, pKb değeri ise 8,16’dır (Sadat, 2021; Şahin, 2005).



Şekil 2.5. İzokinolinin yapısı

Azot içeren kinolin ve türevlerinin birçok doğal ürün, biyolojik açıdan güçlü olan sentetik moleküller, endüstriyel ve tıbbi uygulama alanlarında iskelet yapılarının modifiye edilerek faydalı uygulamalarda kullanılması oldukça yaygındır (Teja ve Khan, 2020; Ramann ve Cowen, 2016).

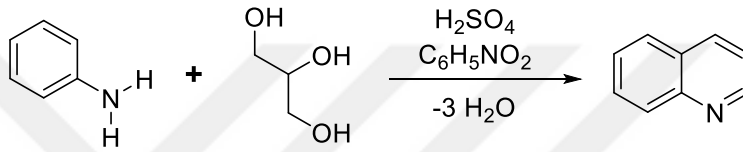
Özellikle tıbbi alanda kullanılmalarının sebebi ise kinolin ve yapılarında kinolin halkası bulunduran bileşikler antibakteriyel (Fang ve ark, 2000; Palit ve ark, 2009), antifungal (Jampilek ve ark, 2005; Musiol ve ark, 2006), antitümör (Ökten ve ark, 2013; Ökten ve ark, 2014), HIV replikasyon inhibitörü (Zouhiri ve ark, 2005) gibi geniş biyolojik aktivitelerinden kaynaklanmaktadır.

Farmasötik kimya ve materyal endüstrisinde yeni süstitüe kinolin türevlerinin sentezlenmesi amacıyla kullanılan bromo kinolinler, kimyacılar için önem teşkil eden yapılardır (Ökten ve ark, 2017).

2.5.1. Kinolin türevlerinin sentez yolları

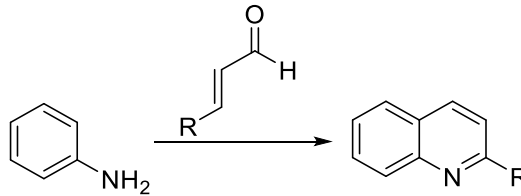
Kinolin türevlerinin sentezi için en bilinen yöntemler; Skraup Reaksiyonu, Doebner-von Miller, Friedländer, Pfitzinger, Conrad-Limpach ve Combes reaksiyonları'dır.

Çek kimyager Zdenko Hans Skraup tarafından 1880 yılında keşfedilen “Skraup Reaksiyonu” (Şekil 2.6.) kinolinlerin sentezi için kullanılan en eski yöntemlerden biridir. Sübstitüent içermeyen kinolinlerin sentezinde yaygın olarak kullanılır. Bu reaksiyon; anilinin sülfirik asit, gliserol ve nitrobenzen gibi yükseltgeyici bir ajan ile ısıtılmasıyla gerçekleştirilir. Reaksiyon şartlarının zorluğu ve toksik olması bu yöntemin kullanılmasını sınırlandırır (Skraup, 1980).



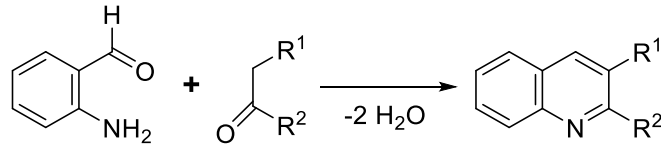
Şekil 2.6. Skraup Reaksiyonu

Oscar Döbner ve Wilhelm von Miller tarafından 1881 yılında bulunan Şekil 2.7’de gösterilen bu yöntem Skraub yöntemine göre daha basit ve şartlarının daha uygun olduğu belirlenmiştir. Bu yöntemde; anilinin güçlü bir asit olarak bilinen krotonaldehit ile reaksiyonu sonucunda elde edilen ürün karışımı oluşur. Bu karışımda, tepkimeye girmeyen anilin, N-alkilanilinler ve 1,2,3,4-tetrahidrokinolin bulunur. İşlem sonunda çok fazla ürün oluşması reaksiyon verimini olumsuz etkiler. İstenilen ürünün izolasyonu ve saflaştırılması zordur. Buda reaksiyonun en büyük tez avantajı olmasına sebep olur (Doebner ve ark, 1881).



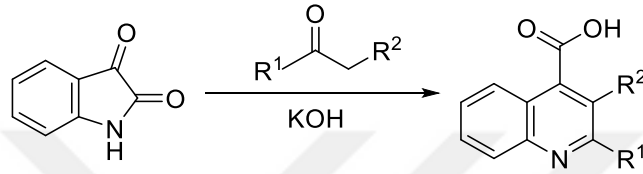
Şekil 2.7. Doebner-von Miller Reaksiyonu

Şekil 2.8’de gösterilen Friedländer reaksiyonu Alman kimyacı Paul Friedländer tarafından bulunmuştur. Reaksiyon; 2-aminobenzaldehit ile ketonunun trifloroasetik asit, tolüensülfonik asit, iyot ve Lewis asitlerinin katalizörlüğünde gerçekleştirilir (Friedländer ve ark, 1882).



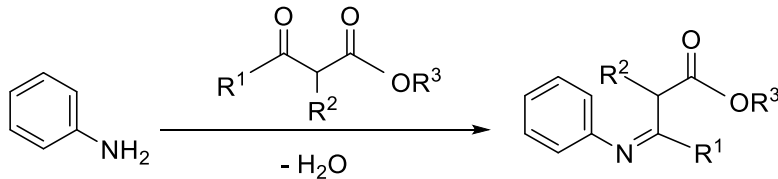
Şekil 2.8. Friedländer Reaksiyonu

Pfitzinger-Borsche reaksiyonu olarak da bilinen Pfitzinger reaksiyonu (Şekil 2.9); bazik ortamda (KOH) izatinin karbonil gruplarıyla oluşur. (Pfitzinger, 1885; Shvekhgeimer, 2004).



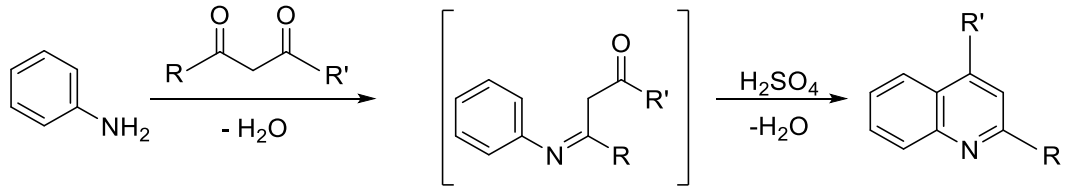
Şekil 2.9. Pfitzinger-Borsche Reaksiyonu

Conrad-Limpach reaksiyonunu (Şekil 2.10) Max Conrad ve Leonhard Limpach keşfetmiştir (Conrad, 1887). Bu reaksiyon; anilinlerin β -ketoesterler ile bir Schiff bazı elde ederek kendi içinde düzenlemesi sonucuyla kinolin türevleri elde edilmiş olur (Brouet ve ark, 2009).



Şekil 2.10. Conrad-Limpach Reaksiyonunu

Combes reaksiyonu (Şekil 2.11), Combes tarafında 1888 yılında bulunmuştur. Bu reaksiyonda bir Schiff bazının asit katalizörlüğünde halka kapanması ile elde edilen kinolinler; anilinden çıkılarak β -diketonlarla muamelesi sonucunda elde edilir (Bergstrom, 1944). Combes reaksiyonunda 2 ve 4 konumunda sübstituent içeren kinolinlerin sentezinde kullanılan bir yöntemdir.



Şekil 2.11. Combes Reaksiyonu

2.6. Yardımcı Adsorbanlar

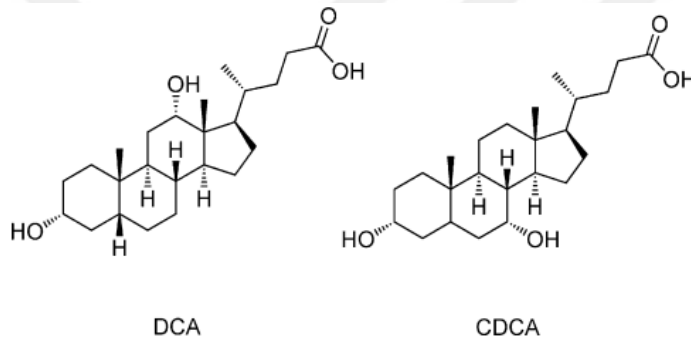
Boya duyarlı güneş hücreleri teknolojisi ortaya çıktığından beri büyük bir ilerlemeler kaydedilmiştir. Tüm ilerlemelere karşın Jsc'nin azalması, boya desorpsiyonu, boya agregasyonu gibi bazı sorunların giderimi üzerine hala çalışılmaktadır. Agregasyonu önlemek amacıyla bir yardımcı adsorban kullanmak pratik bir yaklaşım olarak kabul edilmektedir (Hou ve ark, 2015). Yardımcı adsorbanlar, yarı iletken yüzeyindeki boya toplanmasını baskılamakta ve yük rekombinasyonunu azaltarak hücre performansını iyileştirmektedir (Nguyen ve ark, 2017). Yardımcı adsorbanlar yarı iletken yüzeydeki boşlukları bloke eder ve tek başına boya tabakasından daha kompakt bir tabaka oluşmasını sağlar (Manthou ve ark, 2015). Yardımcı adsorban olarak kullanılan bazı fosfonik asitler, organik bazlar, karboksilik asitler ve asetilaseton tipi bileşiklerin, BDGH'lerin fotovoltaiik performansını iyileştirmede önemli bir etkiye sahip olduğu kanıtlanmıştır (Wang ve ark, 2016). Yardımcı adsorbanlar arasında en çok bilinen ve tercih edileni kenodeoksikolik asittir (CDCA) (Najm ve ark, 2020).

Hassaslaştırma işlemi sırasında veya sonrasında yarı iletken üzerine bir yardımcı adsorban maddesinin eklenmesi, güneş hücresi teknolojilerinin ortaya çıkmasıyla eş zamanlıdır. Güneş hücrelerinin gelişimi sırasında Jsc'nin azalması, boya desorpsiyonu, boya agregasyonu gibi sorunlarla karşılaşan araştırmacılar bu sorunları çözmek için yardımcı adsorbanlar üzerinde çalışmaya başlamıştır. 1993 yılından itibaren çeşitli yardımcı adsorbanlar kullanılmasına rağmen hala fotoelektrokimyasal özelliklere sahip yardımcı adsorban ihtiyacı vardır ve bahsedilen sorunların giderimi için hala geliştirme çalışmaları sürdürülmektedir.

İdeal bir yardımcı adsorbanın, yarı iletken malzeme üzerindeki boya molekülleri tarafından kaplanmayan boşlukları doldurarak, boya ile birlikte adsorbe edilebilmesi

gerekir. Böylece, yardımcı adsorban, yarı iletken yüzey ile redoks çiftini içeren elektrolit arasında yalıtkan bir bariyer oluşturur ve geri elektron transferi olma ihtimalini en aza indirir.

1993'te Kay ve Grätzel'in çalıştığı boya duyarlı güneş hücrelerinde duyarlaştırıcı olarak klorofil ve doğal porfirin türevi, yardımcı adsorban olarak CA türevleri kullanıldı ve güneş hücrelerinin fotoakım ve fotovoltaj değerlerinde iyileşme kaydedildi. Umut vaadeden sonuçlar ise, ilgili fotoelektrotların boya ile kaplandığı bir etanolik boya çözeltisine (sırasıyla 100 ve 20 mm) deoksikolik (DCA) veya kenodeoksikolik asit (CDCA) (Şekil 2.12) eklendiğinde elde edildi (Kay ve arkd. 1993).

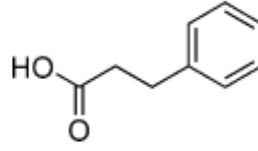


Şekil 2.12. Deoksikolik (CDC) ve kenodeoksikolik asit (CDCA) yapıları

Fotoakım ve fotovoltaj değerlerinin, DCA veya CDCA'nın adsorbe edilmesi ile dikkate değer ölçüde iyileştiği görülmüştür.

Gratzel ve çalışma arkadaşları, CDCA'nın çeşitli süstitüe edilmiş ZnII ve AlIII ftalo siyanin duyarlaştırıcılarla birlikte adsorbe edilmesiyle hem fotoakım hem de fotovoltajın iyileştirildiğini gözlemledikleri farklı bir çalışmayı 1999'da yayınlamıştır (Nazeeruddin ve ark, 1999).

2004'te Gratzel, Zakeeruddin ve arkadaşları solventsiz iyonik sıvı elektrolitlere dayalı güneş hücrelerinde yardımcı adsorban olarak 3-fenilpropionik asit (PPA) (Şekil 2.13) kullanmıştır (Wang ve arkd. 2004).



Şekil 2.13. 3-fenilpropionik asitin yapısı

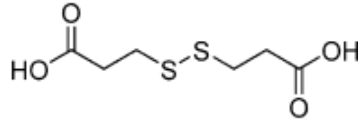
PPA, kullanılan TiO_2 fotoelektrotları üzerinde bir amfifilik referans RuII boyası ile birlikte kimyasal olarak emildiğinde, karşılık gelen cihazların genel güç dönüştürme verimliliği, PPA içermeyen cihazlardan daha yüksekti.

2005 yılında Gratzel, Frank ve arkadaşları, bir RuII boyası ile kombinasyon halinde ortak adsorban olarak tetrabutylamonyum kenodeoksikolat (TBACDC) kullandılar (Neale ve ark, 2005) .

2007 yılında yayınlanan bir çalışmada Wang, Hara ve çalışma arkadaşları bir kumarin ile kombinasyon halinde yardımcı adsorban olarak DCA kullandı (Wang ve ark, 2007).

CDCA, birçok araştırma grubu tarafından çeşitli duyarlaştırıcılar ile yardımcı adsorban olarak kullanılmıştır. CDCA konsantrasyonu arttıkça cihazların JSC, VOC ve güç dönüşüm verimliliği değerleri iyileşme gösterebilmektedir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) kullanılarak, bir yardımcı adsorbandan beklenildiği gibi, CDCA moleküllerinin TiO_2 yüzeyindeki boş alanı doldurduğunu ve istenmeyen yük rekombinasyonunu önlediğini ortaya koyan çalışmalar mevcuttur (Manthou ve ark, 2015).

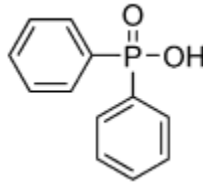
2010'da Saji ve Pyo, 3,3'-ditiyopropionik asidin (DTA) (Şekil 2.14) poli(etil tieno[3,4-b]tiyofen-2-karboksilat) tarafından boya duyarlı hücreler üzerinde ortak adsorban olarak etkisini çeşitli konsantrasyonlarda (20-100 mm) DTA kullanarak incelemiştir (Saji ve ark, 2010). Bu çalışmanın sonucunda yüksek konsantrasyonlardaki yardımcı adsorban kullanılan hücrelerin veriminin, daha düşük konsantrasyonlardaki yardımcı adsorbanların kullanıldığı hücrelerin verimlerinden daha düşük olduğu öğrenilmiştir. Bu, DTA varlığında TiO_2 elektrotlarında adsorbe edilen boya miktarının azalmasına bağlanmıştır.



Şekil 2.14. 3,3'-ditiyopropionik asit yapısı

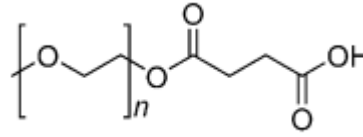
Daha düşük yardımcı adsorban konsantrasyonlarında kaydedilen hücre etkinliğinin artışı, boya adsorbsiyonundan ödün vermeden TiO_2 yüzeyindeki boya molekülleri arasındaki istifleme etkileşimleri ile açıklanmıştır. Bu durumdan yola çıkarak yardımcı adsorban konsantrasyonunun ne kadar önemli olduğunu anlayabiliriz.

2011'de Lin ve arkadaşları, difenilfosfinik asidin (DPPA) (Şekil 2.15), yaygın olarak kullanılan Ru bazlı bir boya ile duyarlı hale getirilen güneş hücrelerinde yardımcı adsorban olarak kullanıldığı bir çalışma yapmıştır (Shen ve ark, 2011). DPPA'yı seçmelerinin sebebini hidrofobikliği arttırmasını beklemeleri olarak açıklanmıştır. Sonuç olarak güneş hücrelerine DPPA eklenmesi ile TiO_2 üzerindeki boya yığılmasını azaltsa da, JSC'yi arttırdığı ve verimin dikkate değer ölçüde iyileştiği gözlemlendi.



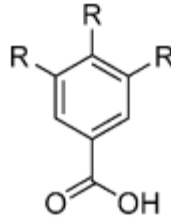
Şekil 2.15. difenilfosfinik asit yapısı

2012 yılında Kang, Char ve arkadaşları tarafından m-PEG (Şekil 2.16) süksinik asit yardımcı adsorban olarak kullanıldı (Lee ve ark, 2012). m-PEG süksinik asit, bağlayıcı grup işlevi gören bir karboksilik asit kısmı içermektedir. Ek olarak elektrolitteki katyonları düzenleyen hidrofilik etilen oksit grupları içermektedir. Kullanımı durumunda fotovoltaj ve fotoakım yoğunluğunda artışa sebep olmaktadır.



Şekil 2.16. m-PEG süksinik asit yapısı

Park ve iş arkadaşları, üç hidrofobik alkil zinciri olan bir yardımcı adsorban sentezlemek için 3,4,5-tris(dodesiloksi) benzoik asidi (DOPA) (Şekil 2.17) tasarladılar (Kwon ve ark, 2012). DOPA, bir amfifilik Ru boyası ile birlikte kullanıldığında yük rekombinasyonunu azalttığını, böylece fotoakım kaybının %51'ine kadar önüne geçilebildiğini kanıtladı.



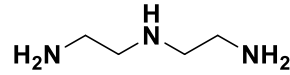
Şekil 2.17. 3,4,5-tris(dodesiloksi) benzoik asit yapısı

Araştırmacılar, daha düşük maliyetlere üretilip daha yüksek hücre performansını destekleyecek yeni yardımcı adsorban alternatifleri geliştirmek için hala çalışmaktadır. Yardımcı adsorbanlar geliştirilirken zincir uzunlukları ve hacimlerinin, iki önemli parametre olduğu fark edilmiştir. Daha verimli yardımcı adsorbanlar bulmak için, boya moleküllerine kıyasla adsorpsiyonda daha az rekabete giren ama TiO_2 'yi elektrolitlerden yalıtmak için uygun moleküllere yönelmek gerekmektedir (Hou ve ark, 2015).

Tamamen organik yapıdaki boyalar, uzun süreli π -konjugasyonu nedeniyle güçlü moleküller arası etkileşim ile π - π istifli oluşturarak agregasyona neden olma eğilimindedir (Kim ve Ark, 2013). Bu, absorpsiyon spektrumunun genişlemesi nedeniyle ışık hasadı için avantajlı olsa da, π -istifli agregalar genellikle verimsiz elektron enjeksiyonuyla sonuçlanarak düşük güç dönüştürme verimliliğine (PCE) yol açar (Song ve ark, 2012). Bu durumdan kaçınmak için boya molekülünün donör kısımlarını dallı alkoksi gruplarıyla modifiye etmek mükemmel bir strateji olsa da

(Lee ve ark, 2011), bazen hacimli sübstitüentler boya agregasyonunu bastırmada tamamen başarılı olmayabilir.

Dietilentriamin (DETA) (Şekil 2.18), birincil ve ikincil amin gruplarının bir kombinasyonu ile benzersiz polar özelliklere sahip renksiz higroskopik zayıf bir baz, suda ve polar organik çözücülerde çözünen çok düşük maliyetli bir poliamindir (Ma ve ark, 2019; Lee ve ark, 2017; Kang ve ark, 2017).



Şekil 2.18. Dietilentriamin yapısı

Herhangi bir boya toplanmasını önlemek için hacimli boya moleküllerinin DETA gibi küçük yardımcı adsorbanlar ile birlikte duyarlı hale getirilmesi daha iyi bir fikir olabilir. Bu fikirden yola çıkarak bu çalışmada hacimli BIM27 ve BIM28 boyalarının olası tagregasyonlarını önlemek için yardımcı adsorban olarak ilk kez DETA kullanıldı.

3. MATERİYAL VE METOT

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 (> 100 nm partiküller içeren yansıtıcı tabaka, R/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 1170–25) ve asetonitril içinde 30 mM iyodür/tri-iyodür içeren redoks elektroliti (Iodolyte HI-30) ve katkı maddeleri iyonik sıvı Solaronix'ten ve Sigma-Aldrich'ten satın alındı. Katkı maddeleri; 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), tetrabütülamonyum hekzaflorofosfat (TBAPF₆), tetrahidrofuran (THF), dimetil sülfoksit (DMSO), etanol (EtOH), ferrosen/ferrosenyum (Fc/Fc⁺). Çözücüler standart prosedürler kullanılarak saflaştırıldı.

3.2. Kullanılan Cihazlar

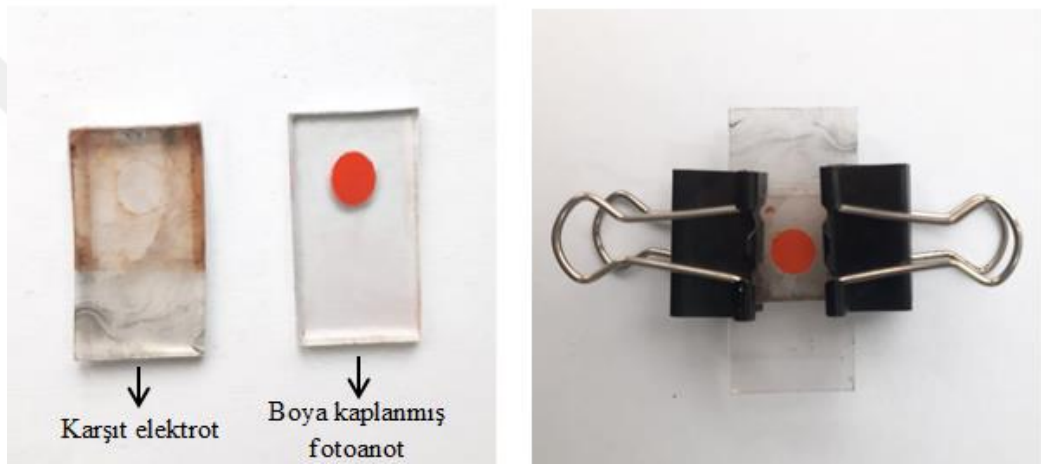
NMR ve HRMS ölçümleri, sırasıyla bir Varian 300 MHz, Agilent 600 MHz ve Waters SYNAPT MS ile gerçekleştirilmiştir. Bileşikler için FT-IR spektrumu, 4000-600 cm⁻¹ bölgesinde bir Perkin-Elmer FT-IR spektrofotometre üzerinde kaydedildi.

Boyaların ve hassaslaştırılmış filmlerin absorpsiyon spektrumları, Shimadzu UV 2600 spektrofotometre kullanılarak ölçüldü. Boya yükleme miktarları, Beer-Lambert yasası kullanılarak tahmin edildi. TiO_2 elektrodundaki boya miktarını ölçmek için, boya THF/ H_2O (1/1, v/v) içinde 0.1 M NaOH solüsyonuna desorpsiyona tabi tutuldu ve desorbe edilen boya solüsyonunun absorpsiyon spektrumları aynı spektrofotometre kullanılarak ölçüldü. Boyalar için döngüsel voltammetri deneyleri, bir potansiyostat/galvanostat (PARSTAT 2273, Princeton Applied Research) kullanılarak, çalışma elektrotu camsı karbon, referans elektrotu Ag/AgCl_2 , karşı elektrotu Pt teli olan üç elektrotlu bir hücre kullanılarak $0,100 \text{ V s}^{-1}$ tarama hızında yapıldı. Elektrolit solüsyonu DMSO içinde 2 mM boya ve 0.1 M TBAPF_6 içerir ve Fc/Fc^+ redoks çifti harici standart olarak kullanılmıştır. Fc/Fc^+ 'nin yarım dalga potansiyelinin ($E_{1/2}$) referans elektroda göre 0,39 V olduğu bulundu. Normal hidrojen elektrotuna (NHE) karşı potansiyeller, Fc/Fc^+ 'ya karşı potansiyellere 0.63 V eklenerek kalibre edildi.

3.3. BDGH Yapımı ve Karakterizasyonu

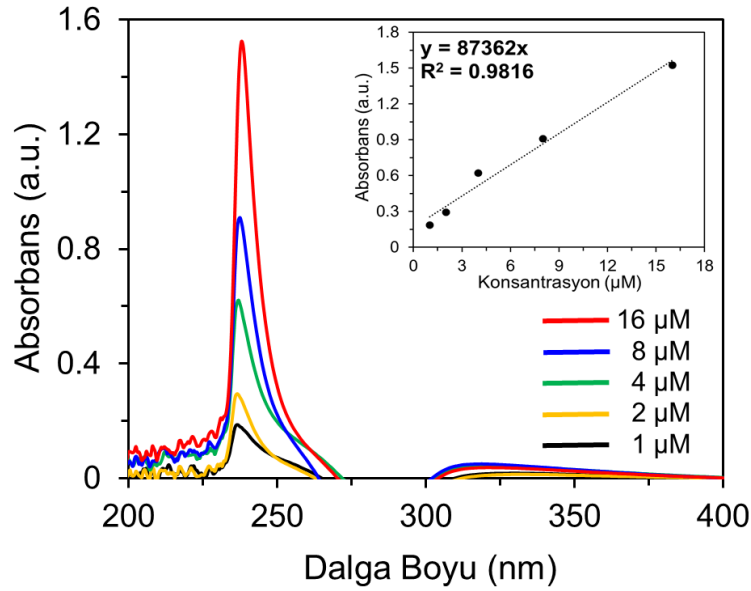
TiO_2 fotoanotlarını hazırlamak için, T/SP (15–20 nm TiO_2 parçacıkları içeren şeffaf katman) ve R/SP (>100 nm TiO_2 parçacıkları içeren yansıtıcı katman) dahil olmak üzere piyasada bulunan iki farklı titanya macunu kullanıldı, sırasıyla T ve R olarak etiketlendi. Doctor Blade yöntemiyle iki tip TiO_2 fotoanot hazırlandı. İlk olarak, FTO substratı ultrasonik bir banyo kullanılarak sırayla 0.1 M hidroklorik asit, aseton ve izopropanol ile temizlendi ve ardından su ve etanol ile durulandı. Kurutulduktan sonra FTO substratı, 30 dakika süreyle 70°C 'de 0.04 M sulu titanyum tetraklorür solüsyonuna daldırıldı, suyla yıkandı ve kurutuldu. Daha sonra, FTO substratı üzerine şeffaf bir tabaka (T) kaplandı ve 500°C 'de 30 dakika kalsine edildi. Soğutulduktan sonra, bu işlem birinci TiO_2 kaplaması üzerinde R katmanı için tekrarlandı. Son olarak, T/R olarak etiketlenen elde edilen çift katmanlı TiO_2 filmi, 70°C 'de 30 dakika süreyle tekrar titanyum tetraklorür çözeltisine daldırıldı ve 500°C 'de 30 dakika kalsine edildi. Ayrıca, bu işlemler T/T etiketli diğer çift katmanlı fotoanot için tekrarlandı. Fotoanotların aktif alanı ve kalınlığı sırasıyla 0.280 cm^2 ve 10–12 μm idi. Boya ile hassaslaştırılmış TiO_2 filmlerini (fotoanotlar) hazırlamak için, kaplanmış FTO substratları, farklı daldırma sürelerinde THF veya THF:EtOH

içindeki 0.3 mM BIM27 veya BIM28 çözeltisine daldırıldı. Ayrıca olası boya agregasyonunu önlemek için boya solüsyonlarına çeşitli konsantrasyonlarda CDCA veya DETA ilave edildi. Karşılaştırma için, TiO_2 filmi de 3 saat boyunca THF içinde 0.3 mM RK1'den yapılmış bir çözeltiye daldırıldı. Boya duyarlı güneş pillerinde katot elektrodu olarak Pt, Au, Ni, CoS, grafen ve karbon nanotüp, v.b. yapılar kullanılmaktadır (Sugathan ve ark, 2015). Pt karşı elektrotları, FTO substratları üzerine platin çözeltisi damlatma işlemiyle hazırlandı. Hem fotoanot hem de karşı elektrot, surlyn filmi ile kapatıldı. Redoks elektroliti, karşı elektrotta açılan bir delikten elektrotlar arasına enjekte edildi.



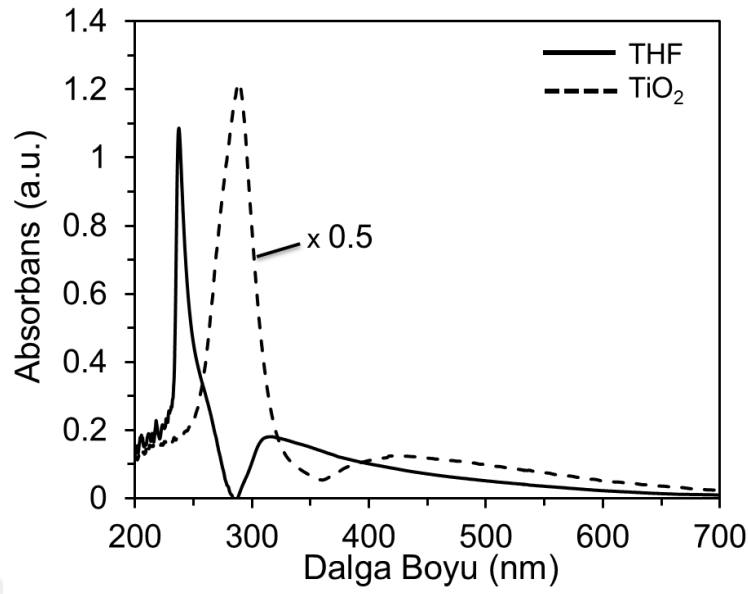
Şekil 3.1. (a) RK1 boyası ile duyarlaştırılan güneş hücresi oluşumunda kullanılan bileşenler (b) ölçüm için hazırlanan sandviç tipi güneş hücresi

Fabrikasyon BDGH'lerin fotoakım yoğunluk-voltaj ($J-V$) özellikleri, bir güneş simülatöründen (96000, Newport) AM 1.5 küresel bir güneş aydınlatması (100 mW cm^{-2}) altında potansiyostat/galvanostat kullanılarak ölçülmüştür. Ölçümler sırasında hücrelerin üzerine 0.280 cm^2 'lik delik alanı siyah bir maske kapatıldı. Elde edilen verilerin tekrarlanabilirliğini sağlamak için Şekil 3.1'de gösterildiği gibi üç ayrı BDGH üretildi ve ortalama bir değer elde edildi. BDGH'lerin gelen foton-akım dönüşüm verimliliği (IPCE), 350 ila 800 nm bölgesi bir monokromatör ile incelenerek gerçekleştirildi. Güneş pillerinin elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), potansiyostat/galvanostat ile, karanlık koşullar altında, 0,1 Hz-105 Hz frekans aralığında -0,60 V ileri sapmada kaydedildi.

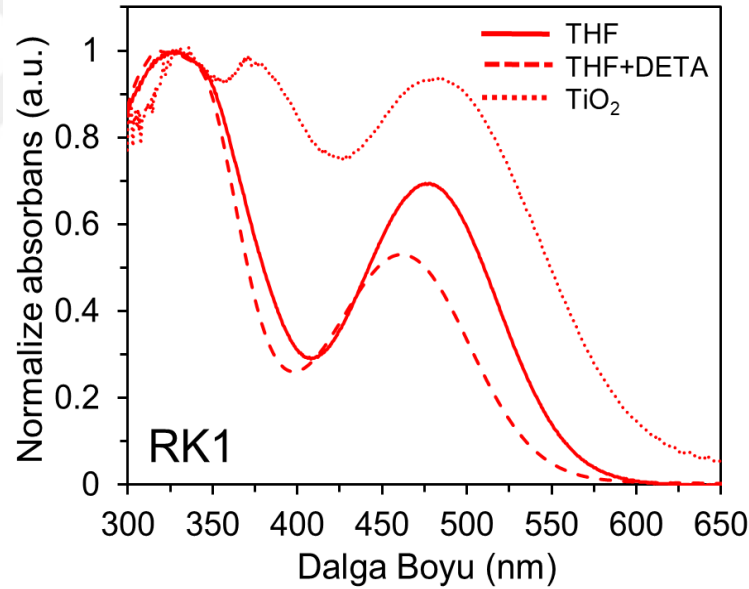


Şekil 3.2. Çeşitli konsantrasyonlarda DETA'nın absorpsiyon spektrumları. Ekler konsantrasyona karşı absorpsiyon grafiklerini gösterir.

DETA, solüsyonda, 238 nm'de ($\lambda_{\max}$) $8.74 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ molar sönme katsayısı ile keskin bir maksimum absorpsiyon piki sergiler (Şekil 3.2). Şekil 3.3, DETA'nın THF çözeltisi ($1 \times 10^{-5} \text{ M}$) ve TiO_2 filmi üzerindeki UV-vis absorpsiyon spektrumlarını göstermektedir ve ilgili veriler Tablo 3.1'de verilmiştir. TiO_2 'de DETA, nitrojen atomları ile Lewis asidi bölgeleri (Kalay^+ katyonları) arasındaki koordinat bağının oluşumuna atfedilmesi gereken çözelti spektrumu ile karşılaştırıldığında önemli bir kırmızıya kaymış absorpsiyon gösterir (Ooyama ve ark, 2011). Benzer şekilde, THF çözeltisinde siyanoakrilik asit ankraj grubu içeren RK1 boyası için ICT absorpsiyon piki 479 nm'dir ve TiO_2 'de 484 nm'dir (Şekil 3.4). Genellikle, karboksilik asidin deprotonasyonu, asidik kısmın elektron kabul etme gücünün azalmasına yol açar, bu da maviye kaymış bir absorpsiyon sergilemek için verici-alıcı etkileşimini azaltır (Kumar ve ark, 2015). Şekil 3.4'de gösterildiği gibi, zayıf bir baz DETA'nın RK1 çözeltisine eklenmesi, ICT piki için maviye kaymaya neden olmuştur ve bu sonuç, RK1'deki karboksilik asidin deprotonasyonunu göstermektedir. TiO_2 elektrodu ise DETA içeren RK1 çözeltisine daldırıldığında görünür bölgede herhangi bir absorpsiyon gözlenmemiştir. Yani, protanı giderilmiş RK1, TiO_2 yüzeyinde adsorbe edilmemiştir.



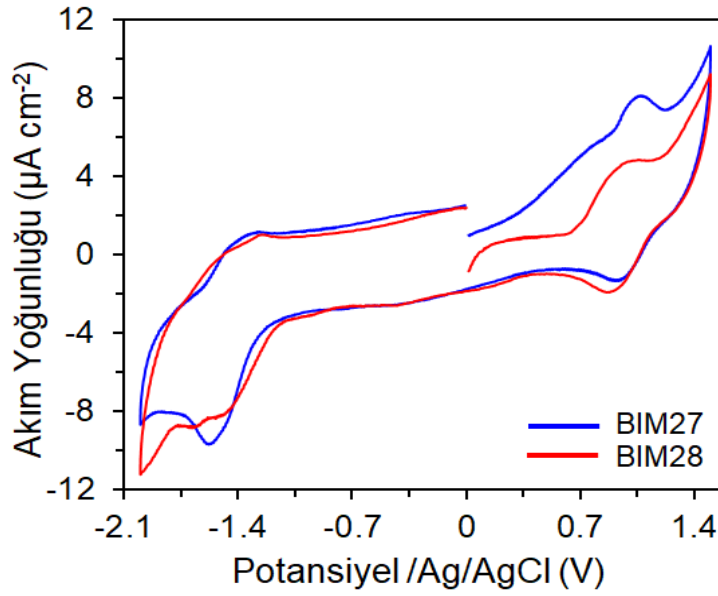
Şekil 3.3. DETA'nın THF çözeltisi (1×10^{-5} M) ve TiO_2 filmi üzerindeki absorpsiyonu spektrumlarını gösterir.



Şekil 3.4. THF'de (1×10^{-5} M) DETA (5×10^{-5} M) eklenmesinden önce ve sonra ve TiO_2 filmi üzerinde RK1'in absorpsiyon spektrumları.

Boyalardan TiO_2 'ye elektron enjeksiyonu olasılığını ve oksitlenmiş boyaların rejenerasyonunu araştırmak için, boyaların döngüsel voltamogramları DMSO'da yapıldı, sonuçlar Şekil 3.5 ve Tablo 3.1'de gösterilmektedir. BIM27'nin HOMO seviyesi (1,23 V), aynı elektron verici kısımlarından dolayı BIM28'in (1,20 V) seviyesine neredeyse eşittir (Arslan ve ark, 2021). Bununla birlikte, BIM27'nin (-

1,18 V) en düşük dolu olmayan moleküler orbitali (LUMO), benzotiadiazol parçasının daha güçlü elektron eksikliği olan doğası nedeniyle BIM28'inkinden ($-1,35$ V) daha pozitifdir (Yen ve ark, 2016). Ayrıca, deneysel HOMO-LUMO bant boşluklarının eğilimi teorik olanlarla tutarlıdır. Sonuç olarak, LUMO seviyeleri TiO_2 'nin iletim bandından ($-0,5$ V -NHE) daha negatif ve HOMO seviyeleri I^-/I_3^- redoks çiftinden ($0,4$ V - NHE) daha pozitifdir (Pathak ve ark, 2019). Bu yüzden, BDGH'lerinde verimli elektron enjeksiyonu ve boya rejenerasyonu beklenebilir.



Şekil 3.5. 100 mV s^{-1} tarama hızında 0.1 M TBABF_4 içeren DMSO içindeki boyaların döngüsel voltamogramları.

Tablo 3.1. Boyaların fotofiziksel ve elektrokimyasal özellikleri.

Boya	λ_{abs} [nm] ^a (ϵ^a [x 10 ⁴ M ⁻¹ .cm ⁻¹])	λ_{bas}^a [nm]	λ_{max} (TiO ₂) ^b [nm]	E _{o-o} ^c [eV]	HOMO ^d [V]	LUMO ^e [V]	
BIM27	315(2.57), (1.76)	413	515	422	2.41	1.23	-1.18
BIM28	306 (4.45), (3.85)	405.5	487	422	2.55	1.20	-1.35
DETA	238 (8.74)	250	288	4.96	-	-	

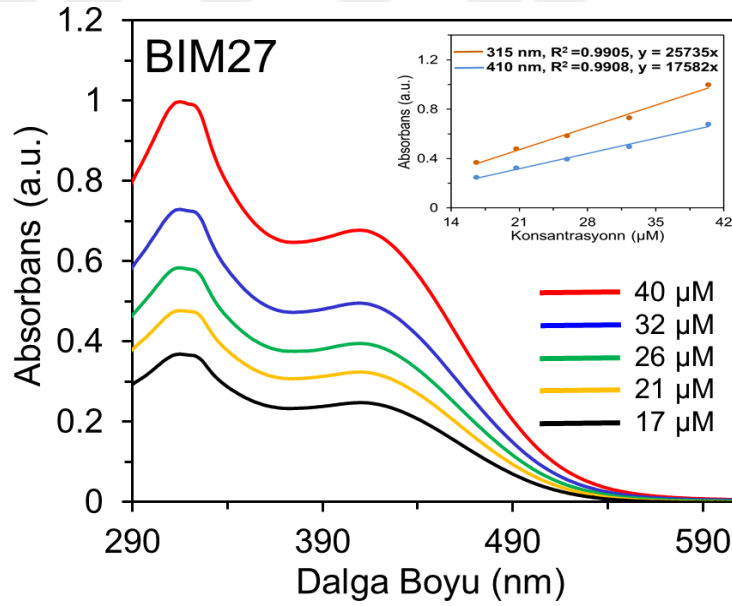
^a λ_{max} : absorpsiyon maksimum dalga boyu; ϵ : molar sönümleme katsayısı; $\lambda_{baş}$: başlangıç absorpsiyon dalga boyu

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

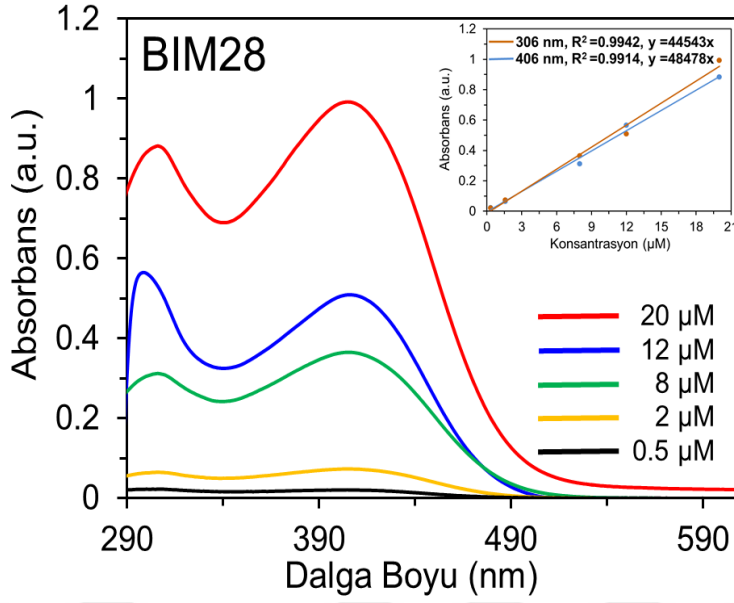
^c E_{0-0} : bant aralığı, $E_{0-0} = 1240/\lambda_{baş}$ denklemi ile bulundu.

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

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

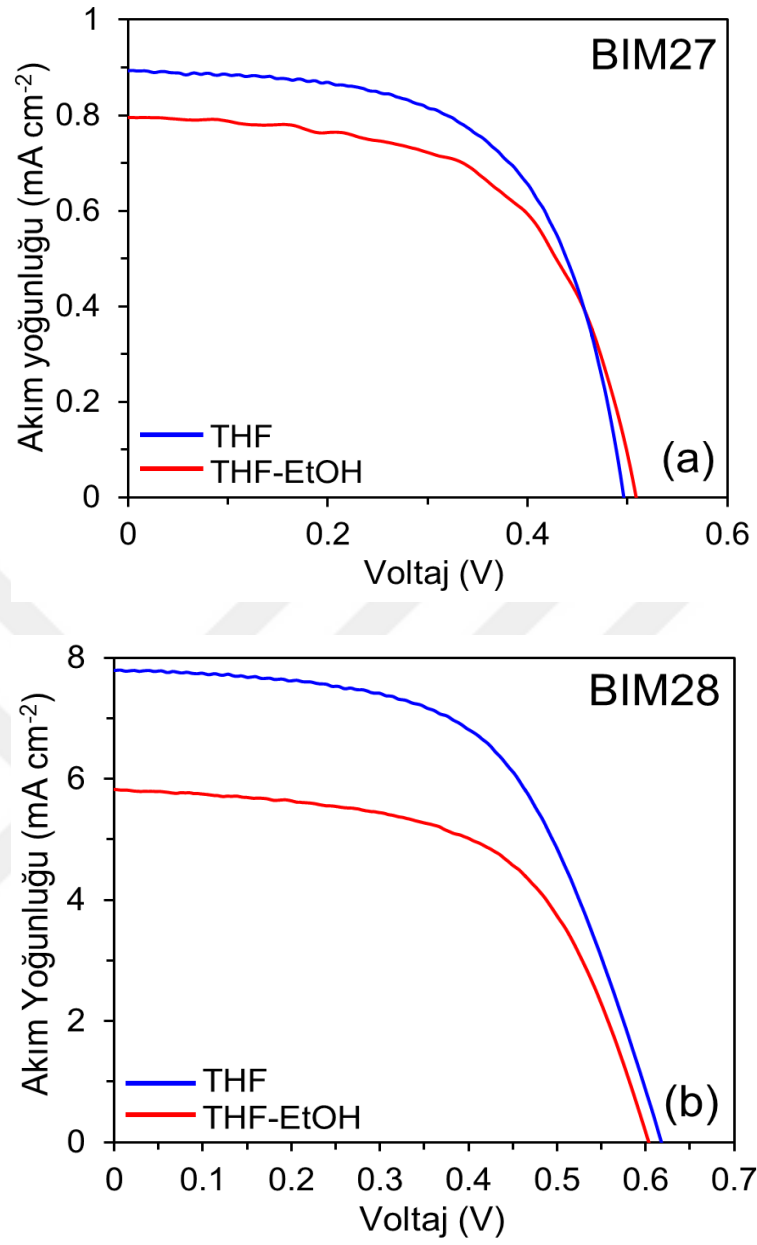


Şekil 3.6. Çeşitli konsantrasyonlarda THF içinde BIM27 ve BIM28'in absorpsiyon spektrumları. Ekler, konsantrasyona karşı absorbans grafiklerini gösterir.



Şekil 3.6. (Devamı) Çeşitli konsantrasyonlarda THF içinde BIM27 ve BIM28'in absorpsiyon spektrumları. Ekler, konsantrasyona karşı absorbans grafiklerini gösterir.

BDGH üretim süreci, solvent tipi seçimi, daldırma süresi ve TiO_2 fotoanot bileşimi açısından optimize edildi. İlk olarak solvent tipinin BIM27 ve BIM28'in simüle edilmiş güneş ışığı koşulunda ($\text{AM } 1.5$, 100 mW cm^{-2}) hücre performansları üzerindeki etkisi incelenmiştir. Farklı çözücülerdeki iki boyaya dayanan BDGH'lerin fotoakım yoğunluğu-voltaj (J - V) özellikleri, Şekil 3.7.'de gösterilirken, kısa devre akımı (J_{SC}), açık devre voltajı gibi elde edilen fotovoltaiik parametreler (V_{OC}), doldurma faktörü (FF) ve PCE, Tablo 3.2.'te gösterilmektedir. BIM27, THF solventinde hassaslaştırılmış TiO_2 fotoanot, EtOH:THF solvent karışımınıninkinden daha yüksek PCE sergiledi. Aynı davranış, BIM28'le duyarlaştırılan BDGH'lerde de gözlemlendi. THF'den farklı olarak, protik bir çözücü ortamı olarak EtOH:THF karışımı, TiO_2 yüzeyinde yeterli boya adsorpsiyonunu engelleyen hidrojen bağı yoluyla boya moleküllerindeki oksijen atomları ile etkileşime girebilir (Fang ve ark, 2021). Bu nedenle, bu boyalar için duyarlaştırma çözücüsü olarak THF seçilmiştir.



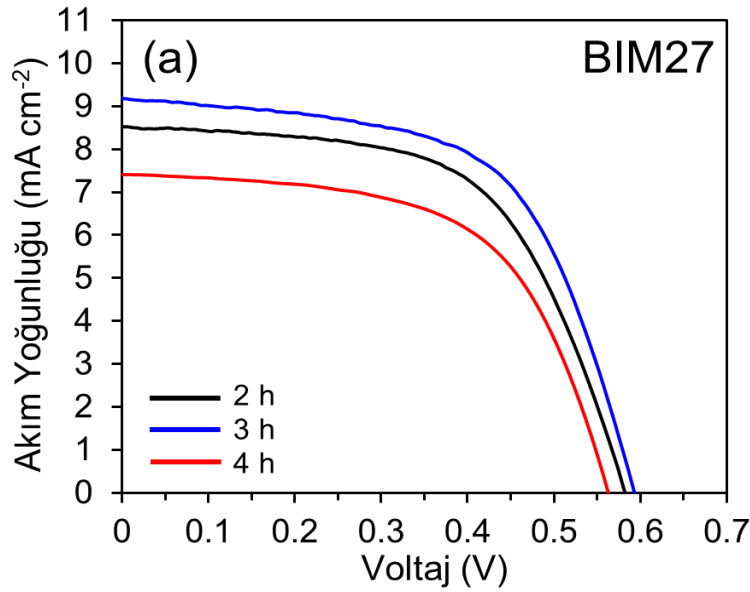
Şekil 3.7 Farklı solventlerde 0,5 saat boyunca BIM27 (a) ve BIM28 (b)'ye dayalı BDGH'lerin $J - V$ eğrileri.

Tablo 3.2. Farklı çözücülerde üretilen BDGH'lerin fotovoltaiik parametreleri.

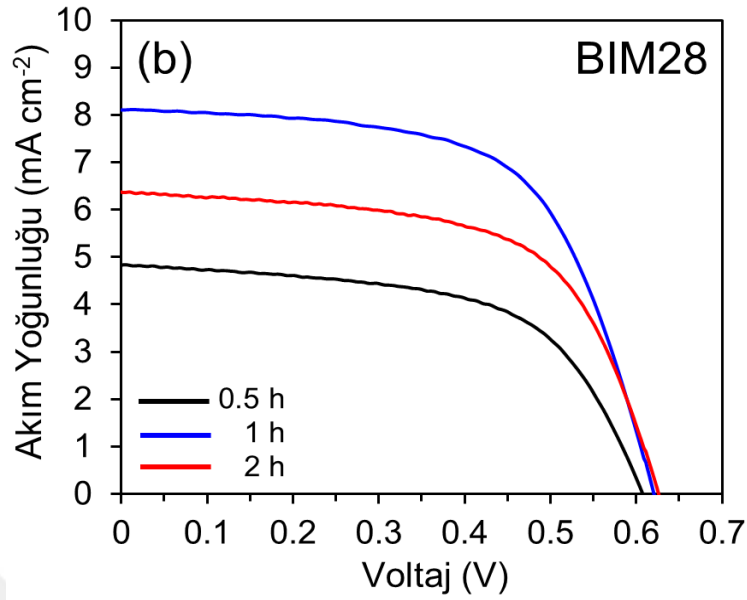
Boya	TiO ₂ türü	Çözücü	Süre Çalışması (sa)	J_{SC} (mA cm ⁻²)	V_{OC} (V)	FF	PCE (%)
BIM27	T/T ^a	THF	0.5	0.89	0.496	0.61	0.27
		EtOH:THF		0.80	0.508	0.59	0.24
BIM28	T/T ^a	THF	0.5	7.79	0.617	0.58	2.78
		EtOH:THF		5.82	0.603	0.59	2.07

^a T/T: 2 kat transparan.

Daha sonra fotoanotlar, farklı daldırma süreleri için THF'de hazırlanan boya çözeltilerine daldırılmıştır. Şekil 3.8 ve Tablo 3.3'te gösterildiği gibi, BIM27 ve BIM28'e dayalı BDGH'ler, 3 ve 1 saatlik daldırma sürelerinde sırasıyla %3,26 ve %3,11'lik optimum PCE değerleri sergiledi.



Şekil 3.8. Farklı daldırma süreleri için T/T TiO₂ pastaları üzerinde üretilen BIM27 (a) ve BIM28 (b)'ye dayalı BDGH'lerin J–V eğrileri



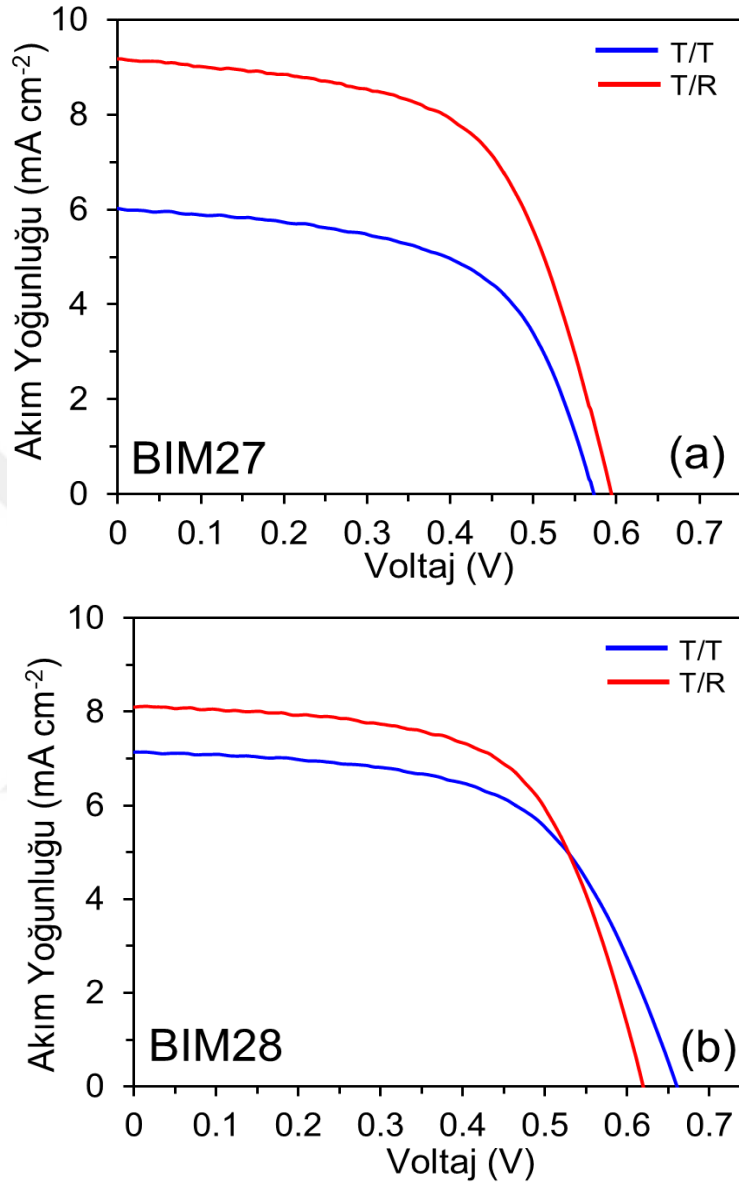
Şekil 3.8. (Devamı) Farklı daldırma süreleri için T/T TiO₂ pastaları üzerinde üretilen BIM27 (a) ve BIM28 (b)'ye dayalı BDGH'lerin J–V eğrileri

Tablo 3.3. Farklı daldırma süreleri için üretilen BDGH'lerin fotovoltaiik parametreleri

Boya	TiO ₂ türü	Çözücü	Süre Çalışması(h)	J_{SC} (mA cm ⁻²)	V_{OC} (V)	FF	PCE (%)
BIM27	T/T	THF	2	8.52	0.582	0.59	2.93
			3	9.17	0.592	0.60	3.26
			4	7.41	0.562	0.59	2.46
BIM28	T/T	THF	0.5	7.79	0.617	0.58	2.78
			1	8.11	0.619	0.62	3.11
			2	6.37	0.625	0.62	2.45

T/SP (15–20 nm TiO₂ partikülleri içeren şeffaf tabaka) ve R/SP (>100 nm TiO₂ partikülleri içeren yansıtıcı tabaka) olmak üzere iki farklı TiO₂ pastası kullanılmıştır ve sırasıyla T ve R olarak etiketlenmiştir. Bilindiği üzere küçük partiküllerden oluşan şeffaf tabaka boya adsorpsiyonu için yeterli bir yüzey alanı sağlarken, büyük

partiküllerden oluşan yansıtıcı tabaka bir ışık saçıcı görevi görerek şeffaf tabakaya gelen ışığın yol uzunluğunu artırır (Zhang ve ark, 2012).



Şekil 3.9. T/T ve T/R TiO₂ fotoanotlarında hassaslaştırılmış BIM27 (a) ve BIM28 (b)'ye dayalı BDGH'lerin *J*–*V* eğrileri

Boya duyarlaştırma işleminde, T/T (Bettucci ve ark, 2018) ve T/R (Colombo ve ark, 2019) olarak etiketlenmiş iki tür çift katmanlı fotoanot kullanılmıştır. BIM27 durumunda, T/T fotoanodu ile hazırlanan BDGH, T/R fotoanotundan (%2,03) daha yüksek bir PCE değeri (%3,26) sergiledi (Şekil 3.9).

RK1 etiketli ticari olarak temin edilebilen bir boyaya dayalı BDGH'nin benzer koşullar altında %8.40'lık bir PCE gösterdiğine dikkat edilmelidir (Şekil 3.10).

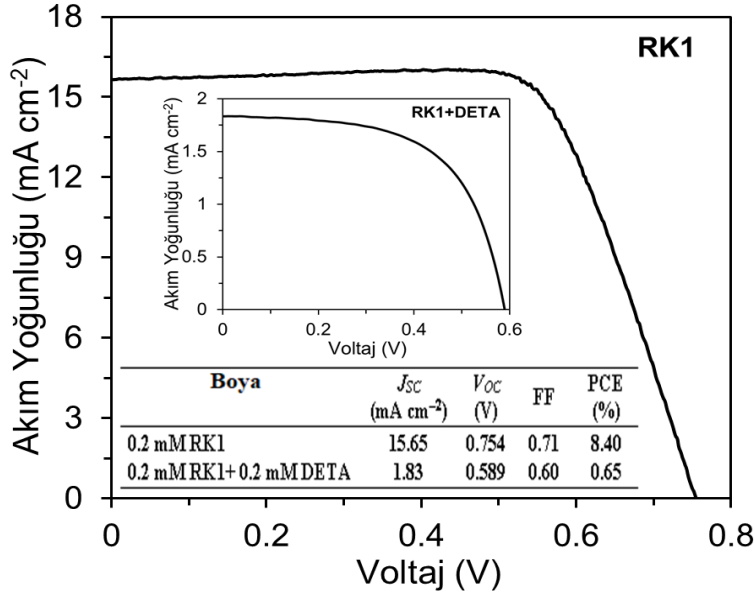
Tablo 3.4. Farklı TiO_2 pasta tiplerinde üretilen BDGH'lerin fotovoltaiik parametreleri.

Boya	TiO_2 türü	Çözücü	Süre Çalışması (h)	J_{SC} (mA cm^{-2})	V_{OC} (V)	FF	PCE (%)
BIM27	T/T ^a	THF	3	9.17	0.592	0.60	3.26
	T/R ^b			6.02	0.572	0.59	2.03
BIM28	T/T ^a	THF	1	8.11	0.619	0.62	3.11
	T/R ^b			7.14	0.660	0.59	2.78

^a T/T: Çift kat transparan pasta.

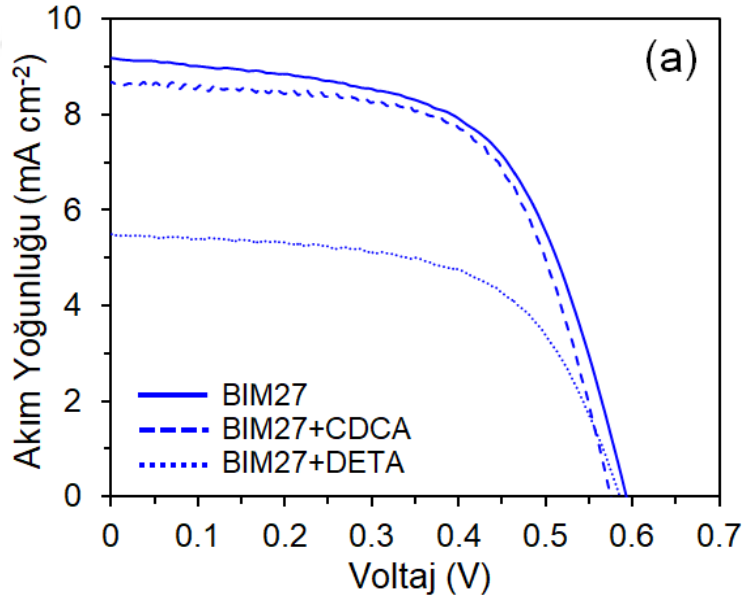
^b T/R: Transparan kat/Yansıtıcı kat.

Tablo 3.4'te gösterildiği gibi, BIM27 için PCE'deki artış, esas olarak J_{SC} 'deki artıştan kaynaklanmaktadır. Yüksek J_{SC} , T/R'ye göre TiO_2 yüzeyinde daha fazla boya adsorpsiyonu sağlayabilen T/T fotoanot yapısına atfedilir. Aynı eğilim BIM28 için de gözlemlendi. Sonuçlara bakılarak T/T TiO_2 fotoanot bileşimi içeren fotoanotun, bu boyalara dayanan BDGH'ler için optimum olduğu söylenebilir.

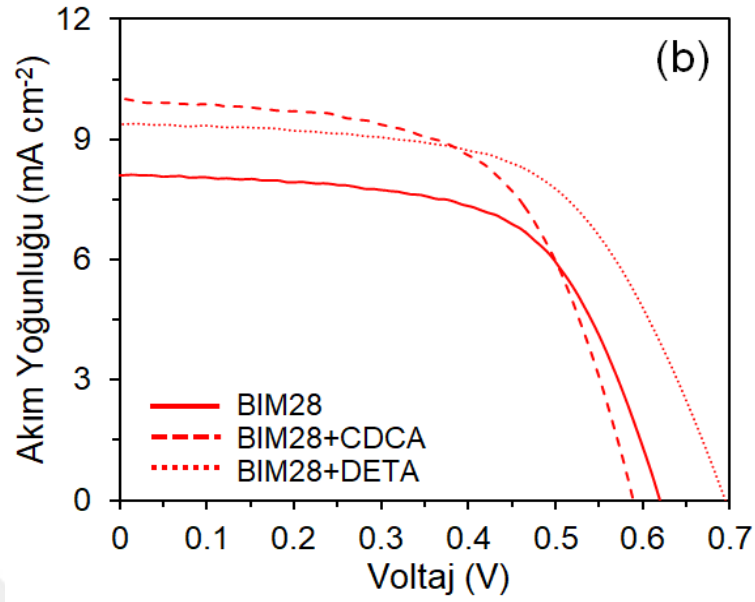


Şekil 3.10. DETA'lı ve DETA'sız RK1 pastasında BDGH'lerin J - V eğrileri.

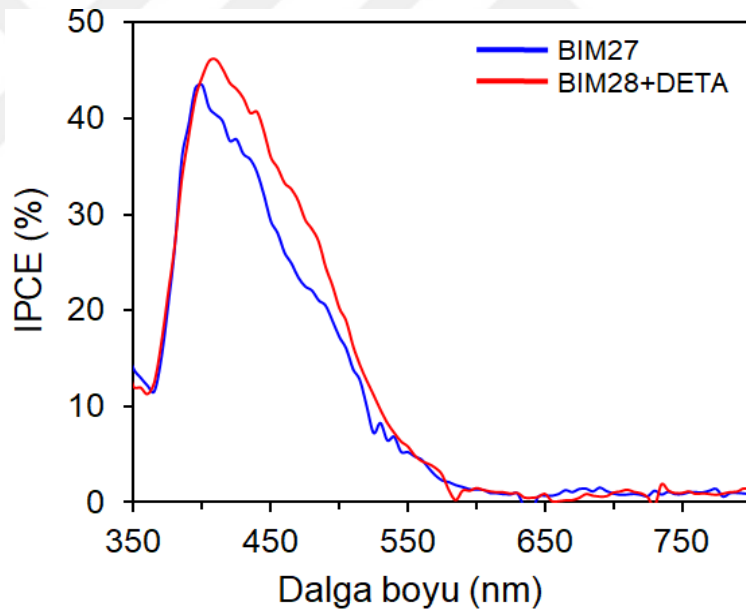
Yukarıda belirtilen optimum koşullar altında CDCA ve DETA içeren ve içermeyen BIM27 ve BIM28'e dayalı BDGH'lerin fotoakım-voltaj (J - V) eğrileri Şekil 3.11'de gösterilmektedir.



Şekil 3.11. Yardımcı adsorbanlar içeren ve içermeyen BIM27 (a) ve BIM28 (b) ile duyarlaştırılan BDGH'lerin J - V eğrileri

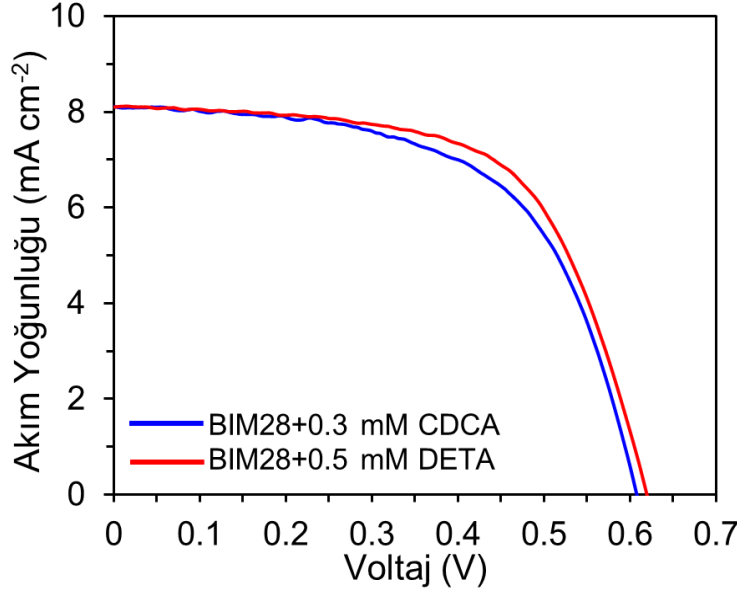


Şekil 3.11. (Devamı) Yardımcı adsorbanlar içeren ve içermeyen BIM27 (a) ve BIM28 (b) ile duyarlaştırılan BDGH'lerin $J-V$ eğrileri.



Şekil 3.12. BIM27 ve BIM28+DETA ile hazırlanan BDGH'lerin IPCE eğrileri.

BIM28+DETA, 405 nm'de %46'lık bir maksimum IPCE değeri verir; bu BIM27 (400 nm'de %44) BDGH'ninkinden biraz daha yüksektir. IPCE, TiO_2 üzerindeki absorpsiyon spektrumlarının sonuçlarıyla tutarlıdır. Daha yüksek IPCE, BIM27'ye kıyasla BIM28+DETA için daha yüksek bir J_{SC} 'ye yol açması $J-V$ deneyinin sonuçları ile uyumluluk göstermektedir.

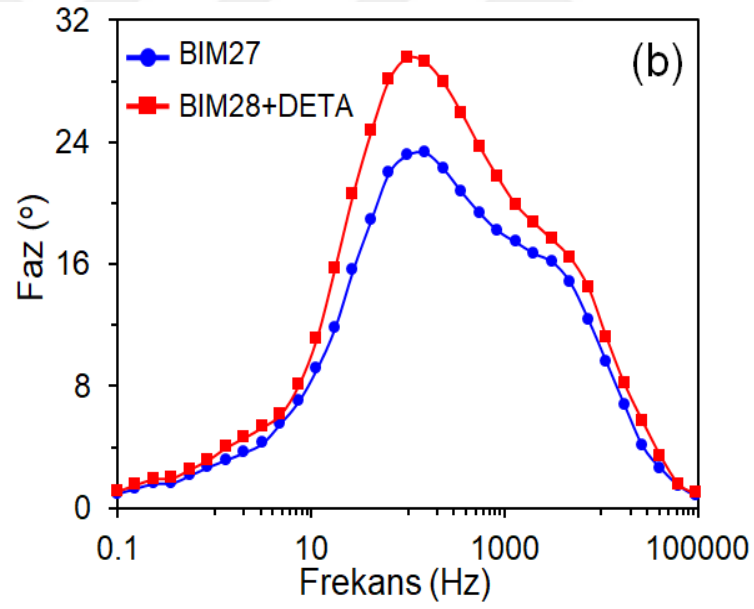
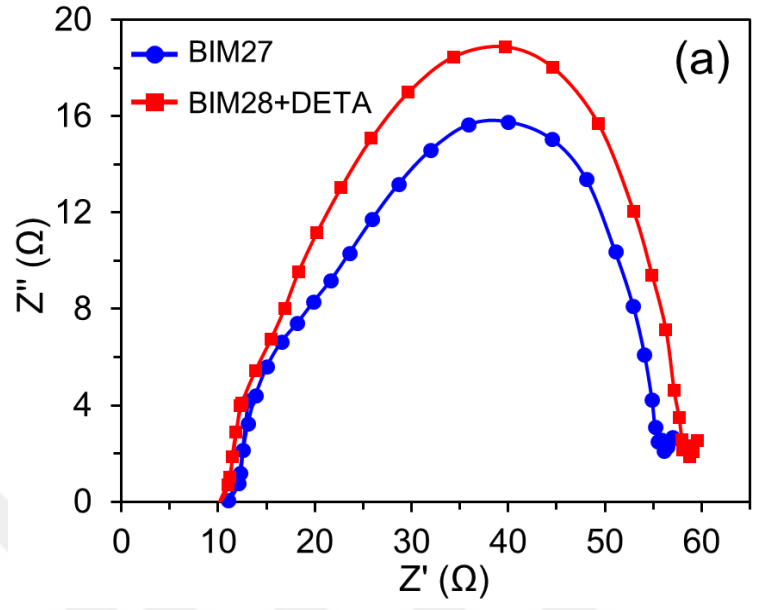


Şekil 3.13. 0.3 mM CDCA'lı BIM28 ve 0.5 mM DETA'lı BIM28'e dayalı BDGH'lerin J - V eğrileri.

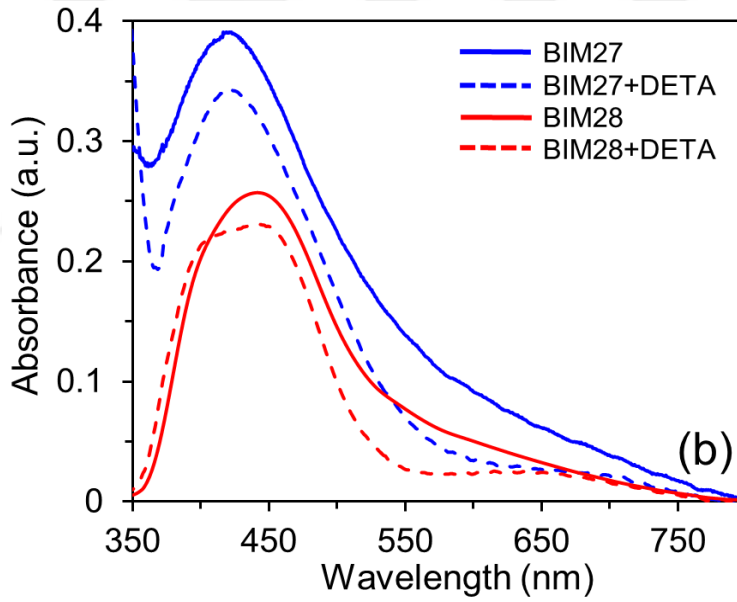
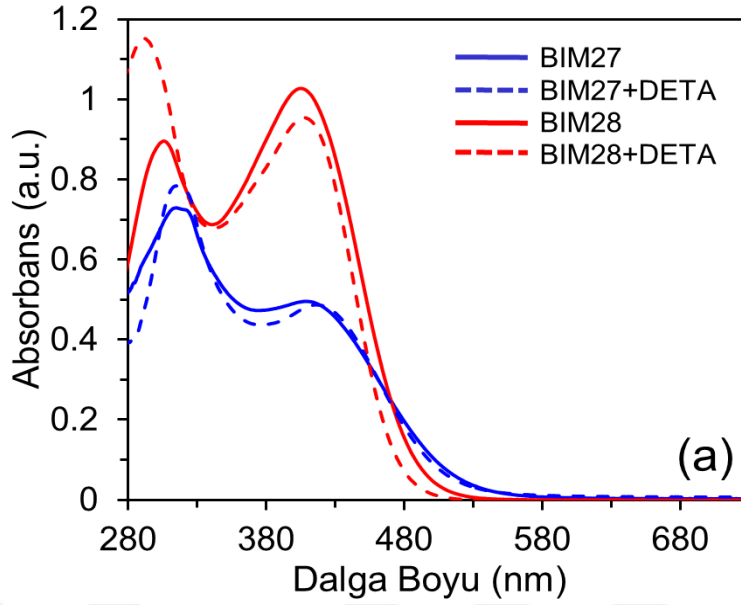
Tablo 3.5. CDCA ve DETA ile hassaslaştırılan BDGH'lerin fotovoltaiik parametreleri.

Boya	J_{SC} (mA cm ⁻²)	V_{OC} (V)	FF	PCE (%)
BIM28 + 0.3 mM CDCA	8.11	0.607	0.59	2.90
BIM28 + 0.5 mM DETA	8.10	0.619	0.62	3.11

V_{OC} 'nin BDGH'lerle korelasyonunu aydınlatmak için karanlıkta elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) deneyleri yapıldı. Nyquist grafiklerinin düşük frekans bölgesindeki büyük yarım daireler, büyük yarım daire genişliği tarafından hesaplanan TiO_2 /boya/elektrolit arayüzündeki yük rekombinasyon direncini (R_{rec}) temsil eder (Koumura ve ark, 2006). R_{rec} , gözlemlenen V_{OC} değerleriyle tutarlı olan $BIM27 < BIM28+DETA$ (Şekil 3.14) sırasında arttı. Bode grafiğindeki ana tepe için tepe frekansının tersi, elektron ömrü (τ_e) ile ilgilidir. Şekil 3.14'de görülebileceği gibi, $BIM28+DETA$ (1,61 ms) için τ_e , $BIM27$ 'ninkinden (1,05 ms) daha uzundur ve bu da V_{OC} değerleriyle oldukça uyumludur.



Şekil 3.14. BIM27 ve BIM28+DETA ile duyarlaştırılan BDGH'lerin Nyquist (a) ve Bode (b) grafikleri.



Şekil 3.15 BIM27 ve BIM28'in DETA eklenmesinden önce ve sonra THF solüsyonunda (a) ve TiO₂'de(b) absorpsiyon spektrumları.

Şekil 3.15., sentezlenen boyaların THF solüsyonunda (1×10^{-5} M) ve DETA'lı ve DETA'sız TiO₂ filmi üzerindeki absorpsiyon spektrumlarını göstermektedir. DETA'sız THF solüsyonunda, daha uzun dalga boyu bölgesindeki (>400 nm) BIM27 ve BIM28'in λ_{max} 'ı 410 nm ($\epsilon = 1,76 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ve 406 nm'dir ($\epsilon = 4,85 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). BIM27'nin absorpsiyon zirvesinin BIM28'e kıyasla hafif kırmızıya

kayması, temel olarak benzotiyadiazolün benzotriazol parçasından daha güçlü elektron kabul etme kabiliyetinden kaynaklanmaktadır (Lu ve ark, 2018). Boya solüsyonlarına DETA eklendiğinde, BIM27 ve BIM28'in $\lambda_{\max}$ 'ı neredeyse değişmedi. $\lambda_{\max}$ 'ın değişmemesi bu boyalar için protonasyon-deprotonasyon dengelerinin RK1'e göre daha az etkilenmesinin, boyaların deprotonasyonunda bir azalmaya yol açan elektron veren 2-etilheksiloksi gruplarından kaynaklanabileceğini düşündürmektedir. TiO_2 'de, boya çözeltilerine göre absorpsiyon piklerinin kırmızıya kayması, π^* seviyesinin enerjisini azaltan karboksilat ve Ti^{4+} iyonları arasındaki etkileşimden kaynaklanıyor olabilir (Duan ve ark, 2012). DETA varlığında, boyaların TiO_2 yüzeyindeki absorpsiyon pik şiddetlerinin diğerlerinden daha düşük olması, DETA ilavesinin boya yükleme miktarını azalttığını göstermektedir. Bu, TiO_2 yüzeyine tutunmada boyalar ve DETA arasındaki rekabete atfedilebilir.

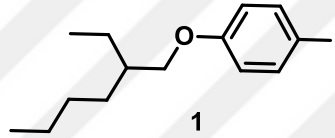


4. DENEYSEL BULGULAR

4.1. Sentez

Sentezi hedeflenen bileşiklerin eldesi için detaylı bir şekilde literatür araştırması yapılmıştır. Yüksek verimli olan metotlar tercih edilerek, reaksiyonda kullanılacak bileşiklerin yapısına ve çözünürlüğüne bağlı olarak birtakım değişiklikler yapıldı.

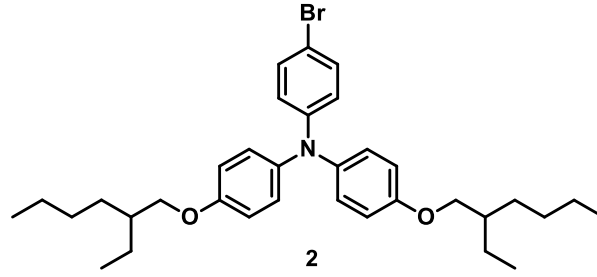
4.1.1. 1-((2-etilhekzil)oksi)-4-iyodobenzen sentezi (1)



Şekil 4.1. 1-((2-etilhekzil)oksi)-4-iyodobenzen (1).

2-etilheksil bromür (2.03 g, 10.0 mmol), 4-iyodofenol (2.31 g, 10.50 mmol), K_2CO_3 (2.07 g, 15 mmol) ve 25 mL susuz etil alkol karışımından oluşan 100 ml'lik yuvarlak dipli balonda 16 saat refluks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Kalan kısım, etil asetat-su karışımı ile ekstrakte edildi. Organik kısım ayrıldı, susuz Na_2SO_4 ile kurutuldu ve solvent uzaklaştırıldı. Ham ürün, renksiz bir sıvı (2.95 g, %89) halinde istenen ürünü (Şekil 4.1) elde etmek için kolon kromatografisiyle (SiO_2 ; heksan) saflaştırıldı. 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), 0.98–82 (m, 6H) (Ek 1). ^{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 (Ek 2).

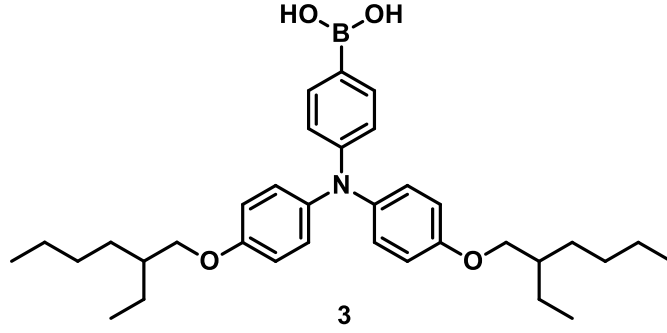
4.1.2. 4-bromo-N,N-bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)anilin sentezi (2)



Şekil 4.2. 4-bromo-N,N-bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)anilin (2).

Bileşik 1 (8,30 g, 25,0 mmol), 4-bromoanilin (9) (1,72 g 10,0 mmol), bakır(I) iyodür (0,19 g, 1,0 mmol), 1,10-fenantrolin (0,18 g, 1,0 mmol) karışımı), potasyum hidroksit (8,98 g, 160 0.0 mmol) ve 100 mL'lik iki boyunlu bir balonda 50 mL toluen, bir Dean-Stark aparatı kullanılarak 24 saat geri reflux edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücü, evaporatör ile uzaklaştırıldı. Kalan kısım, diklorometan-1 N HCl sulu solüsyonu ile ekstrakte edildi. Su ile birkaç kez yıkandıktan sonra organik kısım ayrıldı, susuz Na_2SO_4 ile kurutuldu ve çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Ham ürün kolon kromatografisi (SiO_2 ; hekzan:etil asetat (100:1)) ile saflaştırılarak istenen ürün (Şekil 4.2) elde edildi. Açık sarı yağimsı madde (3,77 g, % 65). FT-IR (cm^{-1}): 2957, 2926, 2864, 1583, 1502, 1483, 1465, 1238, 818. ^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) (Ek 3). ^{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 (Ek 4).

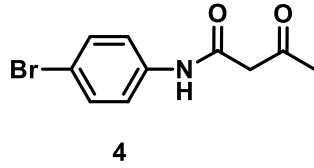
4.1.3. (4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)boronik asit sentezi (3)



Şekil 4.3. (4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)boronik asit (3)

100 mL'lik bir balon içindeki 1.742 g (3.0 mmol) bileşik 2, 15 mL kuru THF içinde çözüldü. Karışımdaki çözülmüş gazlar vakumla uzaklaştırıldı. Reaksiyon şişesi -78 °C'ye alındı ve nitrojen atmosferi altında 15 dakika karıştırıldı. Karışıma 1,50 mL n-bütillityum solüsyonu (heksanlar içinde 2,5 M) damla damla ilave edildikten sonra -78 °C'de 1 saat reaksiyona devam edildi. Süre sonunda damla damla trimetil borat (0,68 mL, 6,0 mmol) ilave edildi ve aynı sıcaklıkta 15 dakika karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon, oda sıcaklığında gece boyunca sürdürüldü. Son olarak karışıma 50 mL 2M HCl solüsyonu ilave edildi ve 1 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışımın özü, etil asetat-su ile çıkarıldı. Su ile birkaç kez yıkandıktan sonra organik kısım ayrıldı, susuz Na₂SO₄ ile kurutuldu ve çözücü uzaklaştırıldı. Ham ürün kolon kromatografisi (SiO₂; hekzan:etil asetat (5:1)) ile saflaştırılarak istenen ürün (Şekil 4.3) elde edildi. Renksiz yağmsı madde (1,03 g, % 63). FT-IR (cm⁻¹): 3204, 2960, 2926, 2860, 1596, 1502, 1458, 1268, 1234, 1171, 825. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) 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) (EK 5).

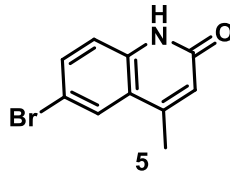
4.1.4. N-(4-bromofenil)-3-oksobütanamit sentezi (4)



Şekil 4.4. 4.1.4. N-(4-bromofenil)-3-oksobütanamit sentezi (4).

100 mL'lik iki boyunlu bir balonda 4-bromoanilin (1.72 g, 10.0 mmol), etil asetoasetat (1.56 mL, 12.0 mmol) ve 50 mL toluenden oluşan bir karışım, Dean-Stark aparatının mevcudiyetinde 4 saat reflux edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücünün fazlası buharlaştırıcıda uzaklaştırılarak geriye yaklaşık 20 mL toluen kaldı. Ürün, geri kalanına heksan eklenerek çöktüldü. Daha sonra krozeden süzüldü, heksan ile yıkandı ve kurutuldu. Ham ürün kristallendirilerek istenen ürün (Şekil 4.4) elde edildi. Beyaz katı (1,82 g, % 71). E.N.: 139-140 °C. FT-IR (cm⁻¹): 3288, 3248, 3185, 3123, 3070, 1708, 1655, 1602, 1537, 1483, 1415, 1393, 1337, 1156, 1071, 831. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 9.25 (s, 1H), 7.48–7.40 (m, 4H), 3.59 (s, 2H), 2.33 (s, 3H) (Ek 6). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 205.58, 163.75, 136.78, 132.29, 121.92, 117.37, 49.62, 31.57 (Ek 7).

4.1.5. 6-bromo-4-metilkinolin-2(1H)-on sentezi (5)

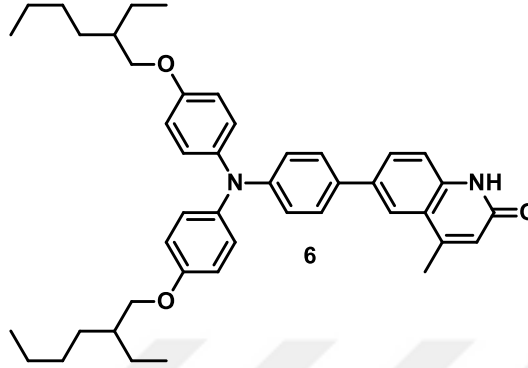


Şekil 4.5. 6-bromo-4-metilkinolin-2(1H)-on (5)

25 mL'lik tek boyunlu bir balonda bileşik 4'e (2.56 g, 10.0 mmol) 10 mL H₂SO₄ ilave edildi. Reaksiyona 120 °C'de 90 dakika karıştırılarak devam edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım 200 mL buzlu su içerisine döküldü ve 30 dakika kuvvetlice karıştırıldı. Çökelen kısım krozeden süzüldü, bol su ile yıkandı, etüvde kurutuldu ve bileşik 5 (Şekil 4.5) kirli beyaz bir katı (1.55 g, %65) olarak elde edildi. ¹H NMR (300 MHz, DMSO) δ 11.71 (s, 1H), 7.82 (s, 1H), 7.63 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 7.23 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 6.42 (s, 1H), 2.38 (s, 3H) (Ek 8). ¹³C NMR (75 MHz,

DMSO) δ 162.05, 147.84, 138.28, 133.55, 127.67, 122.56, 122.06, 118.21, 114.21, 19.06 (Ek 9).

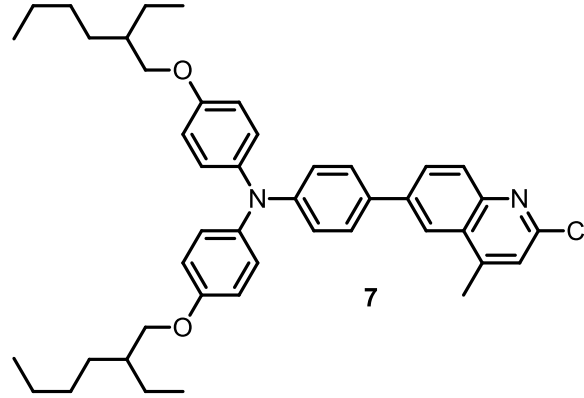
4.1.6. 6-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-4-metilkinolin-2(1H)-on sentezi (6)



Şekil 4.6. 6-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-4-metilkinolin-2(1H)-on (6).

Bileşik 5 (0.48 g, 2.0 mmol), bileşik 3 (1.38 g, 2.10 mmol), K_2CO_3 (2.76 g, 20.0 mmol), %5 mol $Pd(PPh_3)_4$ (0.116 g, 0.1 mmol), 20 mL karışımı 100 mL'lik balonda toluen, 10 mL THF ve 10 mL su hazırlandı ve bu karışımda çözünen gazlar vakumda uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı, nitrojen atmosferi altında 18 saat refluks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Kalan kısım, etil asetat-su ile ekstrakte edildi. Su ile birkaç kez yıkandıktan sonra organik kısım ayrıldı, susuz Na_2SO_4 ile kurutuldu ve çözücü uzaklaştırıldı. Ham ürün, istenen ürünü (Şekil 4.6) elde etmek için kolon kromatografisiyle (SiO_2 ; heksan:etil asetat (2:1)) saflaştırıldı. Açık sarı yağimsı madde (0.975 g, 74%). 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 11.87 (s, 1H), 7.80 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 7.71 (dd, J = 8.5, 1.9 Hz, 1H), 7.48–7.36 (m, 3H), 7.08 (d, J = 8.9 Hz, 4H), 7.01 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 6.84 (d, J = 9.0 Hz, 4H), 6.61 (s, 1H), 3.82 (d, J = 5.7 Hz, 4H), 2.55 (s, 3H), 1.80–1.66 (m, 2H), 1.55–1.28 (m, 16H), 1.04–0.74 (m, 12H) (Ek 10). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 164.54, 156.01, 149.55, 148.56, 140.74, 137.28, 135.78, 132.29, 129.55, 127.71, 126.85, 121.94, 121.07, 120.86, 117.31, 115.52, 70.91, 39.69, 30.78, 29.36, 24.11, 23.33, 19.51, 14.38, 11.41 (Ek 11). HRMS-ESI(+) m/z : $[M+H]^+$ $C_{44}H_{55}N_2O_3^+$, 659,4213 için hesaplandı; 659,4214 bulundu (Ek 12).

4.1.7. 4-(2-kloro-4-metilkinolin-6-il)-N,N-bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)anilin sentezi (7)



Şekil 4.7. 4.1.7. 4-(2-kloro-4-metilkinolin-6-il)-N,N-bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)anilin sentezi (7).

1.32 g bileşik 6 (2.0 mmol) 25 mL'lik bir balona alındı ve 5 mL POCl₃ eklendi. Karışım 2 saat karıştırılarak reflüks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra 200 mL buzlu su içerisine dökülerek %26'lık amonyum hidroksit solüsyonu ile nötralize edildi. Karışımın özü, etil asetat-su ile çıkarıldı. Organik katman ayrıldı, susuz Na₂SO₄ ile kurutuldu ve solvent uzaklaştırıldı. Ham ürün kolon kromatografisi (SiO₂; hekzan:etil asetat (8:1)) ile saflaştırılarak istenen ürün (Şekil4.7.) elde edildi. Yağımsı koyu sarı (1,26 g, % 93). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.00–7.91 (m, 2H), 7.86 (dd, *J* = 8.8, 1.8 Hz, 1H), 7.43 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.18 (d, *J* = 4.5 Hz, 2H), 7.03 (d, *J* = 8.9 Hz, 4H), 6.96 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 6.78 (d, *J* = 8.9 Hz, 4H), 3.75 (d, *J* = 5.6 Hz, 4H), 2.64 (s, 3H), 1.72–1.56 (m, 2H), 1.46–1.23 (m, 16H), 0.94–0.80 (m, 12H) (Ek 13). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 156.20, 150.05, 149.10, 147.86, 146.74, 140.51, 139.55, 131.69, 129.78, 129.52, 128.10, 127.45, 127.08, 122.95, 120.62, 120.47, 115.56, 70.91, 39.69, 30.78, 29.36, 24.11, 23.32, 18.99, 14.38, 11.41(Ek 14; Ek 15).

4.1.8. . Benzo[c][1,2,5]tiadiazol sentezi (8)

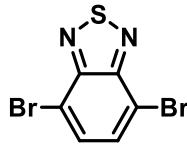


8

Şekil 4.8. Benzo[c][1,2,5]tiadiazol sentezi (8).

O-fenilendiamin (7.0 g, 64.75 mmol), 200 mL diklorometan ve trietilamin (36.1 mL, 259 mmol), 500 mL'lik iki boyunlu bir balona konuldu ve o-fenilendiamin tamamen çözülene kadar karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon balonu buz banyosuna alınarak tionil klorür (9.4 mL, 129.5 mmol) damla damla ilave edildi ve karışım 5 saat refluks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Geriye kalan kısım 500 mL su içerisine alındı ve hidroklorik asit ile pH=1'e ayarlandı. Karışım, diklorometan ile ekstrakte edildi. Su ile birkaç kez yıkandıktan sonra organik tabaka ayrıldı, susuz Na₂SO₄ ile kurutuldu ve çözücü uzaklaştırıldı. Ham ürün süblimasyon yoluyla saflaştırıldı. Beyaz kristal (7.49 g, 85%). Mp: 43-44 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.79 (dd, *J* = 6.8, 3.2 Hz, 2H), 7.35 (dd, *J* = 6.7, 3.3 Hz, 2H) (Ek 16). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 154.59, 129.29, 121.59 (Ek 17).

4.1.9. 4,7-dibromobenzo[c][1,2,5]tiadiazol sentezi (9)

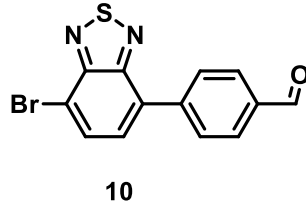


9

Şekil 4.9. 4,7-dibromobenzo[c][1,2,5]tiadiazol (9).

Benzo[c][1,2,5]tiadiazol (8) (1,02 g, 7,36 mmol), NBS (2,71 g, 15,2 mmol) ve 10 mL %98 H₂SO₄ 50 mL'lik bir şişeye konuldu ve bir yağ içinde ısıtıldı 60 °C'de 3 saat yıkandı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım 100 mL buzlu su içerisine döküldü ve 30 dakika kuvvetlice karıştırıldı. Çöken katı süzüldü, bol su ile yıkandı ve kurutuldu. Ham ürün, beyaz kristaller halinde (Şekil 4.9) verecek şekilde etanol ile kristalleştirildi (2.06 g, 95%). Mp: 177-178 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.70 (s, 2H) (Ek 18). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 153.14, 132.55, 114.11 (Ek 19).

4.1.10. 4-(7-bromobenzo[c][1,2,5]tiadiazol-4-il)benzaldehit sentezi (10)



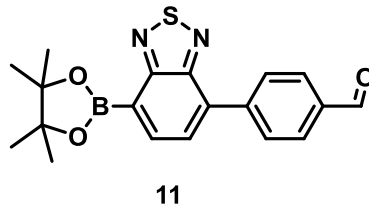
Şekil 4.10. 4-(7-bromobenzo[c][1,2,5]tiadiazol-4-il)benzaldehit (10).

Bileşik 9 (1,176 g, 4,0 mmol), 4-formilfenilboronik 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 su 100 mL'lik balona konuldu ve karışımda çözünen gazlar vakumla uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı, nitrojen atmosferi altında 18 saat refluks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra solvent, indirgenmiş basınç altında uzaklaştırıldı.

Tortu, etil asetat-su ile ekstrakte edildi. Su ile birkaç kez yıkandıktan sonra organik kısım ayrıldı, susuz Na₂SO₄ ile kurutuldu ve çözücü uzaklaştırıldı.

Ham ürün, istenen ürünü (Şekil 4.10) elde etmek için kolon kromatografisiyle (SiO₂; heksan:diklorometan (1:1)) saflaştırıldı. 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) (Ek 20). 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 (Ek 21). HRMS-ESI(+) *m/z*: [M+H]⁺ C₁₃H₈BrN₂OS⁺, 320,9520 için hesaplandı; 320,9557 bulundu (Ek 22).

4.1.11. 4-(7-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol-4-il)benzaldehit sentezi (11)

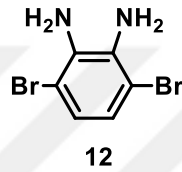


Şekil 4.11. 4-(7-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol-4-il)benzaldehit (11).

Bileşik 10 (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

dioksan 50 mL'lik bir balona konuldu. Karışımın gazı giderildi ve sonra nitrojen atmosferi altında 18 saat refluks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışımın özü, etil asetat-su ile çıkarıldı. Organik kısım ayrıldı, su ile yıkandı, susuz Na₂SO₄ ile kurutuldu ve çözücü uzaklaştırıldı. Ham ürün Şekil (4.11) kolon kromatografisiyle (SiO₂; heksan:etil asetat (1:2)) saflaştırılarak bileşik 11 kahverengi renkli bir yağ halinde elde edildi (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) (Ek 23).

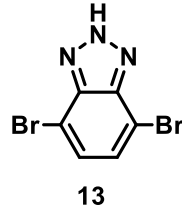
4.1.12. 3,6-dibromobenzen-1,2-diamin sentezi (12)



Şekil 4.12. 3,6-dibromobenzen-1,2-diamin (12).

250 mL'lik iki boyunlu bir balonda Bileşik 9 (3.0 g, 10.21 mmol), NaBH₄ (0.78 g, 20.62 mmol), CoCl₂.6H₂O (0.245 g, 1.89 mmol) ve 120 mL etanol 4 saat refluks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım, oda sıcaklığına gelene kadar soğutuldu. Çözünmeyen kısım süzüldü ve süzüntünün çözücüsü, bir evaporatör üzerinde düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Kalan kısım, diklorometan-su ile ekstrakte edildi. Su ile birkaç kez yıkandıktan sonra organik katman ayrıldı ve susuz Na₂SO₄ ile kurutuldu. İstenen ürünü (Şekil 4.12) elde etmek için çözücü uzaklaştırıldı. Kirli beyaz katı (2.42 g, %89). Mp: 93-94 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 6.85 (s, 2H), 3.89 (s, 4H) (Ek 24). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 133.93, 123.48, 109.90 (Ek25).

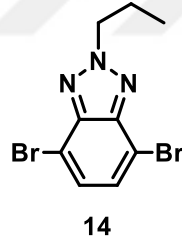
4.1.13. 4,7-dibromo-2H-benzo[d][1,2,3]triazol sentezi (13)



Şekil 4.13. 4,7-dibromo-2H-benzo[d][1,2,3]triazol (13).

50 mL'lik bir balona alınan Bileşik 12 (1.33 g, 5.0 mmol) 10 mL asetik asit içinde çözüldü. Buz banyosuna alınan karışıma 10 mL su içerisinde NaNO_2 (0.38 g, 5.45 mmol) çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, 30 dakika karıştırıldı ve daha sonra oda sıcaklığına gelene kadar bekletildi. Çöken katı süzüldü ve bol miktarda su ile yıkandı. İstenen ürünü (Şekil 4.13) elde etmek için asetik asitten kristalleştirilerek 1.18 g (%85) bej katı elde edildi. Mp: 257-258 °C. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.71 (s, 1H) (Ek 26). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 153.17, 132.57, 114.13 (Ek 27).

4.1.14. 4,7-dibromo-2-propil-2H-benzo[d][1,2,3]triazol sentezi (14)

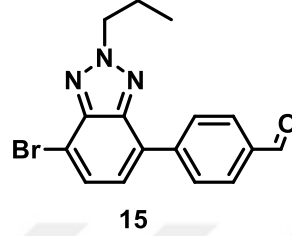


Şekil 4.14. 4,7-dibromo-2-propil-2H-benzo[d][1,2,3]triazol (14).

Bileşik 13 (1.385 g, 5.0 mmol), K_2CO_3 (1.382 g, 10.0 mmol) ve 25 mL DMF karışımı 100 mL'lik bir şişede hazırlandı ve bu karışımda çözünmüş gazlar vakumla uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı, nitrojen atmosferi altında 70°C'de 30 dakika karıştırıldı. Daha sonra 1-iyodopropan (1.02 g, 6.0 mmol) eklendi ve reaksiyon 70°C'de 2 saat sürdürüldü. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım, 200 mL 1M HCl içerisine döküldü, 1 saat karıştırıldı ve heksan ile ekstrakte edildi. Organik kısım ayrıldı, birkaç kez su ile yıkandı, susuz Na_2SO_4 ile kurutuldu ve solvent uzaklaştırıldı. Ham ürün (Şekil 4.14), yağlı sarı bir katı (1.15 g, %72) halinde arzu edilen ürünü (14) elde etmek için kolon kromatografisiyle (SiO_2 ; heksan:DCM (5:1))

saflaştırıldı. ^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) (Ek 26). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 143.90, 129.77, 110.18, 59.13, 24.00, 11.33 (Ek 27). HRMS-ESI(+) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{N}_3^+$, 319,9221 için hesaplandı; 319,9225 bulundu (Ek 30).

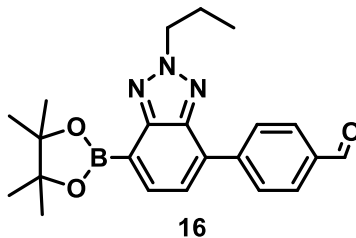
4.1.15. 4-(7-bromo-2-propil-2H-benzo[d][1,2,3]triazol-4-il)benzaldehit sentezi (15)



Şekil 4.15. 4-(7-bromo-2-propil-2H-benzo[d][1,2,3]triazol-4-il)benzaldehit (15).

Bileşik 10 için açıklanan prosedürün aynısı, Bileşik 9 yerine Bileşik 14 (1,276 g, 4,0 mmol) kullanılarak uygulandı. Ham ürün, açık sarı bir katı (0.675 g, %49) halinde arzu edilen ürünü (Şekil 4.15) elde etmek için kolon kromatografisiyle (SiO_2 ; heksan:DCM (2:1)) saflaştırıldı. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) 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) (Ek 31). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) 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 (Ek 32). HRMS-ESI(+) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{BrN}_3\text{O}^+$, 346,0378; için hesaplandı ve 346,0360 bulundu (Ek 33).

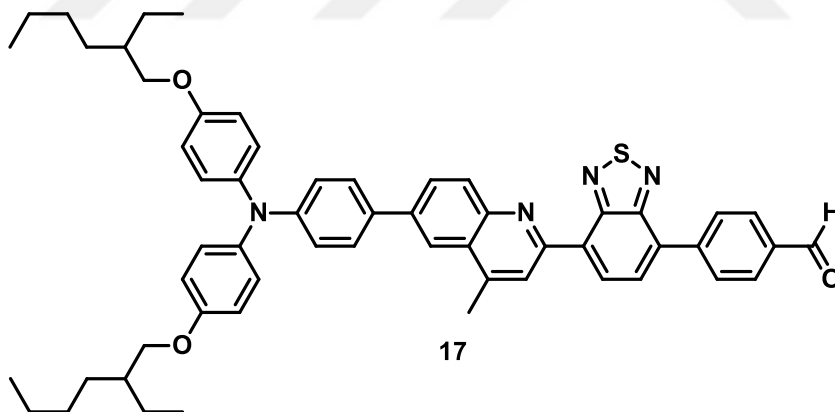
4.1.16. 4-(2-propil-7-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)-2H-benzo[d][1,2,3]triazol-4-il)benzaldehit sentezi (16)



Şekil 4.16. 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 sentezi (16).

Bileşik 11 için açıklanan prosedürün aynısı, 10 yerine bileşik 15 (0,344 g, 1,0 mmol) kullanılarak uygulandı. Ham ürün (Şekil 4.16), kolon kromatografisiyle (SiO₂; heksan:etil asetat (1:2)) saflaştırıldı. 0,325 g (%83) yağlı kahverengi katı oluştu. 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) (Ek 34).

4.1.17. 4-(7-(6-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-4-metilkinolin-2-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol-4-yl)benzaldehit sentezi (17)

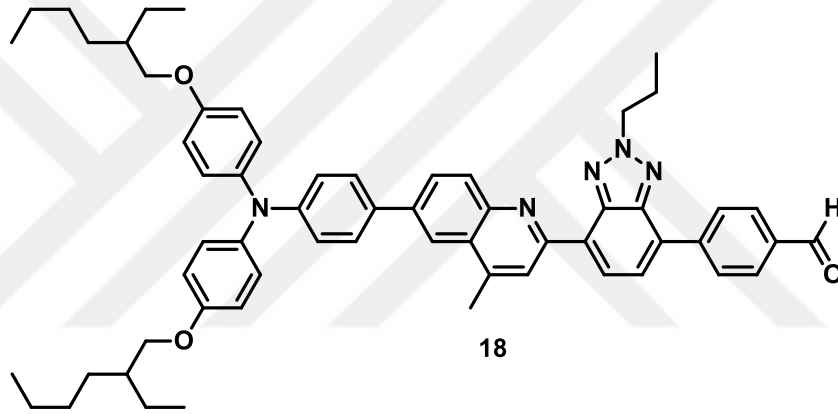


Şekil 4.17. 4-(7-(6-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-4-metilkinolin-2-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol-4-yl)benzaldehit (17).

Bileşik 6 için açıklanan prosedürün aynısı, 5 yerine bileşik 7 (1,355 g, 2,0 mmol) ve 3 yerine bileşik 11 (0,769 g, 2,10 mmol) kullanılarak uygulandı. Ham ürün (Şekil 4.17), kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (SiO₂; heksan:etil asetat (6:1)), 1,34 g (%76) yağlı koyu turuncu katı verdi. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 10.13 (s, 1H), 8.72 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 8.58 (s, 1H), 8.33 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 8.23–8.13 (m, 3H),

8.07 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 8.05–7.95 (m, 2H), 7.58 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.12 (d, $J = 8.8$ Hz, 4H), 7.06 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 6.87 (d, $J = 8.9$ Hz, 4H), 3.84 (d, $J = 5.6$ Hz, 4H), 2.90 (s, 3H), 1.81–1.65 (m, 2H), 1.58–1.21 (m, 16H), 1.01–0.80 (m, 12H) (Ek 35). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 192.08, 156.20, 154.15, 153.97, 153.20, 149.10, 145.50, 143.38, 141.69, 140.55, 140.51, 139.61, 136.20, 133.77, 131.91, 130.67, 130.23, 130.17, 129.52, 129.51, 129.26, 128.33, 128.13, 127.06, 123.93, 120.54, 120.43, 115.58, 70.97, 39.70, 30.79, 29.35, 24.12, 23.30, 19.64, 14.35, 11.39 (Ek 36). HRMS-ESI(+) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ $\text{C}_{57}\text{H}_{61}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}^+$, 881,4464 için hesaplandı; 881,4504 bulundu (Ek 37).

4.1.18. 4-(7-(6-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-4-metilkinolin-2-il)-2-propil-2H-benzo[d][1,2,3]triazol-4-il)benzaldehit sentezi (18)



Şekil 4.18. 4-(7-(6-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-4-metilkinolin-2-il)-2-propil-2H-benzo[d][1,2,3]triazol-4-il)benzaldehit (18).

Bileşik 6 için açıklanan prosedürün aynısı, 5 yerine bileşik 7 (1,355 g, 2,0 mmol) ve 3 yerine bileşik 16 (0,822 g, 2,10 mmol) kullanılarak uygulandı. Ham ürün (Şekil 4.18), saflaştırıldı: kolon kromatografisi (SiO_2 ; heksan:etil asetat (5:1)), 1,50 g (%83) koyu turuncu katı verdi. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 10.10 (s, 1H), 8.64 (s, 1H), 8.58 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 8.30 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 8.23 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 8.13 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H), 8.05 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.98 (dd, $J = 8.9, 1.5$ Hz, 1H), 7.84 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.59 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.12 (d, $J = 8.9$ Hz, 4H), 7.06 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 6.86 (d, $J = 8.9$ Hz, 4H), 4.84 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 3.84 (d, $J = 5.6$ Hz, 4H), 2.88 (s, 3H), 2.34–2.20 (m, 2H), 1.79–1.65 (m, 2H), 1.55–1.31 (m, 16H), 1.08 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H), 1.00–0.88 (m, 12H) (Ek 38). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 192.25, 156.11,

153.58, 148.91, 147.29, 147.27, 144.88, 143.77, 143.69, 143.52, 140.61, 138.99, 135.79, 132.24, 130.72, 130.57, 130.33, 129.48, 129.06, 128.23, 128.10, 127.00, 126.86, 125.90, 123.65, 120.64, 120.48, 115.53, 70.90, 58.75, 39.69, 30.78, 29.36, 24.10, 23.96, 23.34, 19.67, 14.40, 11.53, 11.43 (Ek 39). HRMS-ESI(+) m/z: $[M+H]^+$ $C_{60}H_{68}N_5O_3^+$, 906,5322 için hesaplandı; 906,5326 bulundu (Ek 40).



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Projede akridin π -köprüsü içeren kinolin esaslı D- π -A- π -A organik boyaları sentezlendi ve hem güneş ışığı hem de ortam ışığı şartları altında BGDH'lerde kullanımları incelenmiştir. Yardımcı alıcılar olarak benzotriazol (BIM27) veya Npropilbenzotriazol (BIM28), donör olarak hacimli trifenilamin ve sabitleme grubu olarak siyanoakrilik asit içeren iki yeni kinolin bazlı boya, BDGH'ler için tasarlanmış ve sentezlenmiştir. Yardımcı akseptörlerin boyaların optik, elektrokimyasal, teorik ve fotovoltaiik özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Sentezlenen boyalar yapısal olarak ^1H NMR, ^{13}C NMR ve Kütle (HRMS) spektroskopileriyle karakterize edildi ve dönüşümlü voltametri (CV), UV-vis., floresans ve FT-IR spektroskopisi teknikleriyle sırasıyla teorik, elektrokimyasal ve optik karakterizasyonları incelendi. Sentezlenen boyalardan üretilen BDGH'lerin fotoakım-voltaj (J - V) ve akım dönüşüm verimine fotonun oranı (IPCE) özellikleri güneş ışığı şartları altında (100 mW cm^{-2}) çalışmalar gerçekleştirildi. BDGH'lerde test edildiğinde, BIM28, toplanmayı önleme özelliğine sahip BIM27'ye kıyasla kolayca toplanır. CDCA ve DETA, BIM28'in boya toplanmasını engellemek için yardımcı adsorbanlar olarak kullanıldı. CDCA'lı BDGH ile karşılaştırıldığında, DETA ile üretilen hücre, 9.38 mA cm^{-2} 'lik bir J_{SC} , 0.694 V 'lik bir V_{OC} ve 0.60 'lık bir FF ile $\%3.89$ 'luk daha iyi güç dönüştürme verimliliği sergiledi. Sonuçlar, DETA'nın yalnızca boya agregasyonunu engellemekle kalmayıp aynı zamanda hacimli boyalar için şarj rekombinasyonunu da geciktirebileceğini göstermektedir.

Kinolin esaslı ve metal içermeyen, ilk kez sentezlenen bu boyalar, boya duyarlı güneş hücrelerinde kullanılabilecek özelliklere sahiptir. D- π -A- π -A yapısına sahip boyalar, D-A- π -A yapısına sahip boyalara göre daha konjügedir. Ayrıca metal içermeyen organik boyalarda aromatik π -köprüsü absorpsiyon kapasitesini etkilemektedir (Zhou vd., 2015), bu da fotovoltaiik performansı iyi yönde etkiler (Wang vd., 2016).

Elde edilen boyalardaki bazı yardımcı bileşenler değiştirilerek fotovoltaiik özellikleri geliştirilmiş bileşiklerin eldesi sağlanabilir. Bu şekilde boyalardan imal edilecek güneş hücrelerinin enerji dönüşüm verimlilikleri umut vaat edicidir.

Daha önceden yapılan çalışmalar gözönüne alındığında metal içermeyen boyalarda en çok kullanılan yardımcı akseptör gruplarının benzotiyadiazol, benzotriazol ve kinoksalindir (Velusamy ve ark, 2005; Liu ve ark, 2018; Tingare ve ark, 2017; Lan ve ark, 2015). Çeşitli başlangıç bileşikleri ya da reaktifler kullanılarak yardımcı akseptör kapsamı genişletilebilir.



KAYNAKLAR

- Adenle, A. A., 2020. Assessment of solar energy technologies in Africa- opportunities and challenges in meeting the 2030 agenda and sustainable development goals. *Energy Policy*, 137(111180). <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2019.111180>
- Akova, İ., 2008. Yenilenebilir Enerji Kaynakları, (1. Basım), Nobel Yayın Dağıtım. (59)
- Alaylar, B., Aygün, B., Turhan, K., Karadayi, G., Şakar, E., Sayyed, M.I., Pelit E., Karabulut, A., Güllüce, M., Turgut, Z. ve İsaoglu, M. (2021). Characterization of gamma-ray and neutron radiation absorption properties of synthesized quinoline derivatives and their genotoxic potential. *Radiation physics and chemistry*. 184. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2021.109471>
- Ajani, O.O., Iyaye, K.T., Audu, O.Y., Olorunshola, S.J., Kuye, A.O., Olanrewaju, I.O., (2017). "Microwave assisted synthesis and antimicrobial potential of quinoline based 4- hydrazide-hydrazone derivatives", *Journal of Heterocyclic Chemistry* 55, 302–312. <https://doi.org/10.1002/jhet.3050>
- Apaydın, Ş., ve Taşdoğan C. (2019). Türkiye'de iktisadi büyüme ve birincil enerji tüketiminin karbon salınımı üzerindeki etkisi: Yapısal VAR yaklaşımı. *Akademi Sosyal Bilimler Dergisi*, 6(16), 19-35.
- Arslan, B. S. (2016). Fosfonat grubu içeren bazı aminopirazol bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu. *Sakarya Üniversitesi Açık Akademik Arşiv Sistemi*. <https://hdl.handle.net/20.500.12619/76377>
- Arslan, B.S., Güzel, E., Kaya, T., Durmaz, V., Keskin, M., Avcı, D., Nebioğlu, M., Şişman, İ. (2019). Novel D- π -A organic dyes for DSSCs based on dibenzo[b,h][1,6]naphthyridine as a π -bridge. *Dyes and Pigments*, 164, 188–197.
- Arslan, B.S., Ulus, S.N., Gezgin, M., Arkan, B., Güzel, E., Avcı, D., Nebioğlu, M., 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>
- Arslan, B.S., Arkan, B., Gezgin, M., Derin, Y., Avcı, D., Tutar, A., Nebioğlu, M., Şişman, İ., (2021). "The improvement of photovoltaic performance of quinoline-based dye-sensitized solar cells by modification of the auxiliary acceptors", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 404, 112936. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112936>

- 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 Advances*, 12:30626-38. <https://doi.org/10.1039/D2RA05297K>.
- Badawy, W. A. (2015). A review on solar cells from Si-single crystals to porous materials and Quantum dots. *Journal of Advanced Research*, 6, 2, 123–132.
- Bailey, S., Brinker D., Curtis H., Jenkins P., Scheiman D. (1997). Solar cell calibration and measurement techniques. *NASA Technical Memorandum*, 113155. Retrieved from <https://ntrs.nasa.gov/>
- Bayram, N. (2015). *Kinolin ve Kinoksalin Aminoglioksimlerin Sentezi, Bunların Nikel Kompleksleri ve Antikanser Özelliklerinin İncelenmesi* [Yüksek lisans tezi]. Selçuk Üniversitesi.
- Błaszczuk A, Strategies to improve the performance of metal-free dye-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments*, 2018;149:707-18. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.11.045>
- Bergstrom, F. W. (1944). Heterocyclic Nitrogen Compounds. Part IIA. Hexacyclic Compounds: Pyridine, Quinoline, and Isoquinoline. *Chemical Reviews*, 35 (2): 156 <https://doi.org/10.1021/cr60111a001>
- Bozkurt, S., Tür R. (2015, 19-21, Kasım). TMMOB İnşaat Mühendisleri Odası (ed.). 4. Su Yapıları Sempozyumu (322-330). Antalya, Türkiye.
- Brouet, J. C., Gu, S., Peet, N. P. and Williams, J. D., (2009). A survey of solvents for the conrad–limpach synthesis of 4-Hydroxyquinolones. *National Library of Medicine*. <https://doi.org/10.1080/00397910802542044>
- Colerago, G., Yum J.H., Sinopoli A., Marco G. D., Gratzel M, Nazeeruddin M. K., 2012. Anthocyanins and betalains as light-harvesting pigments for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy*, 86(5), 1563–1575. doi:10.1016/j.solener.2012.02.018
- Conrad, M., Limpach L. (1887). " Synthesis of quinoline derivatives using acetoacetic ester ". *Reports of the German Chemical Society*. 20 (1): 944–948
- Çakar, S. (2017). *Yeni Yaklaşımlarla Tanin Esaslı Boya Duyarlı Güneş Pillerinin Geliştirilmesi*, [Doktora tezi]. Sakarya Üniversitesi.
- Dayan, O., Gencer Imer, A., Tercan, M., Dere, A., Al-Sehemi, A. G., Al-Ghamdi, A.A, Yakuphanoglu, F., (2021). Dye sensitized solar cell-based optoelectronic device using novel [Ru(L1)(L2)(NCS)₂] complex. *Journal of Molecular Structure*, 1238 (2021) 130464.
- Devezas, T. (2008), LePoire D. Joao C.O. Matias, Abílio M.P. Silva. Energy scenarios: Toward a new energy paradigm. *Scine Direct* 40;1-16. <https://doi.org/10.1016/j.futures.2007.06.005>

- Doebner, O., & Miller, W.V., (1881). About a base homologous to quinoline. *Reports of the German Chemical Society*, 14(2), (2812-2817). <https://doi.org/10.1002/cber.188101402258>
- Dos Santos, G.C., Oliveira, E.F., Lavarda, F.C., da Silva-Filho, L.C., 2019, "Designing new quinoline-based organic photosensitizers for dye-sensitized solar cells (DSSC): a theoretical investigation", *Journal of Molecular Modeling*, 25(3), 75(1)-75(13). <https://link.springer.com/article/10.1007/s00894-019-3958-y>
- Eom YK, Hong JY, Kim J, Kim HK. (2017). Triphenylamine-based organic sensitizers with π spacer structural engineering for dye-sensitized solar cells: Synthesis, theoretical calculations, molecular spectroscopy and structure-property-performance relationships. *Dyes and Pigments*, 36:496-504. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.09.007>
- Ercengiz, N.F. (2017). *Boya temelli güneş pillerine yönelik ftalosiyanın türevlerinin sentezi ve performans çalışmalarının yapılması* [Yüksek lisans tezi]. Mersin Üniversitesi.
- ETKB-YEGM, (25.01.2014), Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı (ETKB),Yenilenebilir Enerji Genel Müdürlüğü (YEGM), (2014a). http://www.eie.gov.tr/yenilenebilir/g_enj_tekno.aspx.
- Fang KC, Chen YL, Sheu JY, Wang TC, Tzeng CC (2000). Synthesis, antibacterial, and cytotoxic evaluation of certain 7-substituted norfloxacin derivatives. *Journal of Medicinal Chemistry*, 43: 3809-12.
- Freitag, M., Teuscher, J., Saygili, Y. Zhang X., Giordano F., Liska P., Hua J., Zakeeruddin S. M., Moser J-E., Gratzel M., Hagfeldt A. (2017). Dye-sensitized solar cells for efficient power generation under ambient lighting. *Nature Photonics*, 11, 372–378. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2017.60>
- Friedländer, P. (1882). *On o-amidobenzaldehyde*. Chemical Reports. Reports of the German Chemical Society. 15 (2), (2572–2575). <https://doi.org/10.1002/cber.188201502219>
- 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 and Pigments*, 200:110166. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110166>
- Green, M.A., Emery K., Hishikawa Y., Warta W., Dunlop E.D. (2016). Solar cell efficiency tables version 48. *Progress in Photovoltaics*, 24:905–913.
- Hagfeldt, A., Boschloo G., Sun L., Kloo L., Pettersson H. (2010). Dye-sensitized solar cells. *Chemical Reviews*, 110 (11): 6595-6663.
- Hao, Wu J, Huang Y, Lin J. (2006). Natural dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cell. *Solar Energy*, 80:209-14. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2005.05.009>

- Hou, S., Yuan S, Ren X, Zhao Y, Wang Z, Zhang M, Li D, Shi L. (2015). Effects of acetyl acetone typed co-adsorbents on the interface charge recombination in dye-sensitized solar cell photoanodes. *Electrochimica Acta*, 154:190-96. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.12.083>
- Huang, G. W., Li CT, Chen YC, Jeng RJ, Dai SA. (2019). Synthesis and properties of polyurea/malonamide dendritic co-adsorbents for dye-sensitized solar cells. *Polymer*, 179:121673. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.121673>
- Ito S, Miura H, Uchida S, Takata M, Sumioka K, Liska P, Comte P, Péchy P, Grätzel M. (2008). High-conversion-efficiency organic dye-sensitized solar cells with a novel indoline dye. *Chemical Communications*, 41:5194-96. <https://doi.org/10.1039/B809093A>
- İlkılıç, C., (2003). Rüzgar enerjisi ve kullanımı. *Fırat Üniversitesi Doğu Araştırmaları Dergisi* 2, 44-48. <https://dergipark.org.tr/tr/pub/fudad/issue/46988/589824>
- Jamar, A., Majid Z, Azmi W, Norhafana M, Razak A, (2016). A review of water heating system for solar energy applications. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 76, 178-187. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2016.05.028>
- Jampilek, J., Dohnal J., Kalinowski D. S., Richardson D. R., Boryczka S., Serafin K. Milczarek M., Finster J., Tabak D., Musiol R., Polanski J., Niedbala H., Podeszwa B. (2005). Investigating the antiproliferative activity of quinoline-5,8-diones and styrylquinolinecarboxylic acids on tumor cell lines. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 1: 591.
- Johnsson, F., Kjarstad, J. and Rootzen, J. (2019). The threat to climate change mitigation posed by the abundance of fossil fuels. *Climate Policy*, 19(2), 258-274. <https://doi.org/10.1080/14693062.2018.1483885>
- Kamat, PV. (2013). Quantum Dot Solar Cells . The Next Big Thing in Photovoltaics, *Journal of Physical Chemistry Letters*, 4, 908-918.
- Kang, H., Kwon S. (2017). Green hypergolic combination: Diethylenetriamine-based fuel and hydrogen peroxide. *Acta Astronaut*, 137:25-30. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2017.04.009>
- Karakoç, H., Karakoç N., Erbay B., Aras H. (2012). Enerji Analizi, Anadolu Üniversitesi Web-Ofset Tesisleri, Eskişehir.
- Kapluhan, E. (2014). Enerji Coğrafyası Açısından Bir İnceleme: Dalga Enerjisinin Dünyadaki Yeri ve Türkiye'deki Kullanım Durumu, *Uluslararası Avrasya Sosyal Bilimler Dergisi*, 5;17.
- Kay, A., Gratzel M. O'Regan B., Kavan L. (1993). Preparation of TiO₂ (anatase) films on electrodes by anodic oxidative hydrolysis of TiCl₃. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 97, 6272.
- Kim, BG., Chung K, Kim J. (2013). Molecular design principle of all-organic dyes for dye- sensitized solar cells. *Chemistry European Journal*, 19:5220-30. <https://doi.org/10.1002/chem.201204343>

- Ku, Z., Li X., Liu G., Wang H., Rong Y., Xu M., Liu L., Hu M., Yang Y., Han H., (2013). Transparent NiS counter electrodes for thiolate/disulfide mediated dyesensitized solar cells, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 : 237-2
- Kwon, Y. S., Song I. Y., Lim J., Park S.-H., Siva A., Park Y.-C., Jang H. M., Park T., (2012). Reduced charge recombination by the formation of an interlayer using a novel dendron coadsorbent in solid-state dye-sensitized solar cells. *RSC Advances*, 2, 3467.
- Lee, CG., Alvarez PJ., Nam A., Park S. J., Do T., Choi US., Lee SH. (2017). Arsenic (V) removal using an amine-doped acrylic ion exchange fiber: kinetic, equilibrium, and regeneration studies. *Journal Hazardous Materials*, 325:223-29. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.12.003>
- Lee, Y. G., Birkel A., Koll D., Meerbeek X. V., Frank S., Choi M. J., Kang Y. S., Char K., Tremel W. (2012). Highly efficient and stable dye-sensitized solar cells based on SnO₂ nanocrystals prepared by microwave-assisted synthesis⁺. *Energy and Environmental Science*, 5, 5392. <https://doi.org/10.1039/C1EE02115J>
- Lee DH, Lee MJ, Song HM, Song BJ, Seo KD, Pastore M, Anselmi C, Fantacci S, De Angelis F, Nazeeruddin MK, Grätzel M, Kim HK. (2011). Organic dyes incorporating low-band-gap chromophores based on π -extended benzothiadiazole for dye-sensitized solar cells. *Dyes and pigments*, 91:192-8. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2011.03.015>
- Li P, Wang Z, Song C, Zhang H. (2017). Rigid fused π -spacers in D- π -A type molecules for dyesensitized solar cells: a computational investigation. *Journal Material Chemistry C*, 5:1145465. <https://doi.org/10.1039/C7TC03112B>
- Ma, Zhu Y, Feng P, Song G, Huang Y, Liu H, Zhang J, Fan J, Hou H, Guo Z (2019). Reinforcing carbon fiber epoxy composites with triazine derivatives functionalized graphene oxide modified sizing agent. *Composites Part: B Engineering*, 176:107078. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107078>
- Madsen, D. N. and Hansen, J. P. (2019). Outlook of solar energy in Europe based on economic growth characteristics. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 114(109306). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109306>
- Manthou, VS, Pefkianakis EK, Falaras P, Vougioukalakis GC. (2015). Co-Adsorbents: A Key Component in Efficient and Robust Dye-Sensitized Solar Cells. *ChemSusChem*, 8:588- 99. <https://doi.org/10.1002/cssc.201403211>
- Mao, M., Wang J.B., Liu X.L., Wu G.H., Fang X.Q., Song Q.H., (2018). Insight into the effects of modifying chromophores on the performance of quinoline-based dye-sensitized solar cells. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 190, (23–32). <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.09.002>
- Mao, M., Zhang X., Zhu B., Wang J., Wu G., Yin Y. Song Q., (2016). Comparative studies of organic dyes with a quinazoline or quinoline chromophore as π -conjugated bridges for dye-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments*, 124, (72–81). <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.09.002>

- Marchetti, C. (1977). Primary energy substitution models: On the interaction between energy and society. *Technological Forecasting and Social Change*, 10(4), 345-356. [https://doi.org/10.1016/0040-1625\(77\)90031-2](https://doi.org/10.1016/0040-1625(77)90031-2)
- Marella, A., Tanwar, O. P., Saha, R., Ali, M. R., Srivastava, S., Akhter, M., Shaquiquzzaman, M. and Alam, M. M. (2013). Quinoline: A versatile heterocyclic. *Saudi Pharmaceutical Journal*, 21, (1–12). <https://doi.org/10.1016/j.jsps.2012.03.002>
- Marais, J.P.M., Deavours, B., Dixon, R.A., Ferreira, D. (2006). *The Science of Flavonoids*. Springer.
- Mathew, S., Yella, A., Gao, P., Humphry-Baker, R., Curchod, B. F. E., AshariAstani, N., Tavernelli, I., Rothlisberger, U., Nazeeruddin, Md. K., Gratzel, M. (2014). Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. *Nature Chemistry*, 6, 242-247.
- Milichko, V. A., Shalin A.S., Mukhin I.S., Kovrov A.E. (2016). Solar photovoltaics: current state and trends, *Physics-Uspekhi*, 59, 8, 727–772.
- Musiol R, Jampilek J, Buchta V, Silva L., Niedbala H., Podeszwa B., Palka A., Maniecka K. M., Oleksyn B., Polanski J. (2006). Antifungal properties of new series of quinoline derivatives. *Bioorganic Medicinal Chemistry*, 14: 3592-8.
- Nainwal, L.M., Tasneem S., Akhtar W., Verma G., Khan M. F., Parvez S., Shaquiquzzaman M., Akhter M., Alam M. M. (2019). Green recipes to quinoline: A review. *European Journal of Medicinal Chemistry*. 164 (121-170). <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2018.11.026>
- Najm, Ludin NA, Abdullah MF, Almessiere MA, Ahmed NM, Al-Alwani MA (2020). Areca catechu extracted natural new sensitizer for dye-sensitized solar cell: Performance evaluation. *Journal of Materials Science in Electronics*, 31:3564-75. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-02905-x>
- Narayan, M.R., (2012). Dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16:208–215, 2012.
- Nazeeruddin, M. K., Humphry-Baker R., Gratzel M., Wohrle D., Schnurpfeil G., Schneider G., Hirth A., Trombach N., J. (1999). Efficient Near-IR sensitization of nanocrystalline TiO₂ films by zinc and aluminium phthalocyanines. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 3, 230.
- Neale, N. R., Kopidakis N., J. van de Lagemaat, Gratzel M., Frank A. J. (2005). Effect of a co-adsorbent on the performance of dye-sensitized TiO₂ solar cells: shielding versus band-edge movement. *Journal of Phys. Chemistry B*, 109, 23183. <https://doi.org/10.1021/jp0538666>
- Ni JS, Yen YC., Lin JT. (2016). Organic sensitizers with a rigid dithienobenzotriazole-based spacer for high-performance dye-sensitized solar cells. *Journal of Material Chemistry A*, 4:6553-60. <https://doi.org/10.1039/C6TA02275H>
- Nizic, Rudan E, (2013). Economic possibilities and management of solar energy use in tourism. *Economia Seria Management*, 16(1), 93-105. <http://www.management.ase.ro/revec-onomia>

- 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>
- Olsthoorn, D., Haghighat F., Mirzaei P., (2016). Integration of storage and renewable energy into district heating systems: A review of modelling and optimization. *Solar Energy*, 136, 49-64. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2016.06.054>
- O'Regan, B., Grätzel, M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 353, 737-740. <https://doi.org/10.1038/353737a0>
- Ökten, S., Çakmak O., Erenler R., Şahin Ö. Y., Takin Ş. (2013). Simple and convenient preparation of novel 6,8-disubstituted quinoline derivatives and their promising anticancer activities. *Turkish Journal of Chemistry*, 37: 896-908.
- Özacar, M., Soykan, C., Şengil, İ.A., Studies on synthesis, characterization, and metal adsorption of mimosa and valonia tannin resins. *J. Appl. Polym. Sci.* 102:786-797, 2006.
- Özsabuncuoğlu, 1995. Economic analysis of flat plate collectors of solar energy. *Energy Policy*, 23(9), 755-763 [https://doi.org/10.1016/0301-4215\(95\)00063-O](https://doi.org/10.1016/0301-4215(95)00063-O)
- Pacesila, M., (2015). Solar energy policy developments in Europe. *Theoretical and Empirical Researches in Urban Management*, 10(1), 13-24.
- Palit, P., Paira P., Hazra A., Banerjee S., Gupta A. D., Dastidar S. G., Mondal N. B. (2009). Phase transfer catalyzed synthesis of bisquinolines: Antileishmanial activity in experimental visceral leishmaniasis and in vitro antibacterial evaluation. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 44: 845-853.
- Panda, M.K., Ladomenou, K., Coutsolelos, A.G. (2012). Porphyrins in bio-inspired transformations: light-harvesting to solar cell. *Coordination Chemistry Reviews*, 2601-2627. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.04.041>
- Pfützinger, W. (1885). Quinoline derivatives from isatinic acid. *Journal of practical chemistry*. 38(1), (582-584). <https://doi.org/10.1002/prac.18850330110>
- Pinel, P., Cruickshank C., Beausoleil-Morrison I., Wills A., (2011). A review of available methods for seasonal storage of solar thermal energy in residential applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(7), 3341-3359. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.04.013>
- Pounraj, P., Mohankumar, V., Pandian, M.S., Ramasamy, P., 2018, Donor functionalized quinoline based organic sensitizers for dye sensitized solar cell (DSSC) applications: DFT and TD-DFT investigations, *National Library of Medicine*, 24, (343). <https://doi.org/10.1007/s00894-018-3872-8>
- Qian X, Wang X, Shao L, Li H, Yan R, Hou L. (2016). Molecular engineering of D- π -A type organic dyes incorporating indoloquinoxaline and phenothiazine for highly efficient dyesensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 326:129-36. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.06.127>

- Raluy, R. G., Serra, L., Guadalfajara M., Lozano M., (2014). Life cycle assessment of central solar heating plants with seasonal storage. *Energy Procedia*, 48, 966-976. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.02.110>
- Ramann, G. A., Cowen B. J. (2016). Recent advances in metal-free quinoline synthesis. *Molecules*, 21(8), (986). <https://doi.org/10.3390/molecules21080986>
- Raj CC, Prasanth R. (2016). A critical review of recent developments in nanomaterials for photoelectrodes in dye sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 317:120-32. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.03.016>
- Razykov, T.M., Ferekides, C.S., Morel, D., Stefanakos, E., Ullal, H.S., Upadhyaya, H.M. (2011). Solar photovoltaic electricity, Current status and future prospects. *Solar Energy*, 85:1580–1608.
- Rodrigues, DF., Santos F, Abreu CM, Coelho JF, Serra AC, Ivanou D, Mendes A. (2021). Passivation of the TiO₂ surface and promotion of N719 dye anchoring with poly (4- vinylpyridine) for efficient and stable dye-sensitized solar cells. *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, 2021;9:5981-90. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c00842>
- Sadat, S. (2021). *Bazı sübstitüe kinolinlerin yeni bir yöntem ile sentezi* [Yüksek lisans tezi]. Eskişehir Teknik Üniversitesi.
- Saji, V., Pyo M., (2020). Effects of coadsorbents on DSSC sensitized by NIR absorbing poly(ethyl thieno[3,4-b]thiophene-2-carboxylate). *Current Applied Physics* 2010;10;410-413. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2010.02.011>
- Sarkar, A., Chakraborty A.K., Bera S. (2018). NiS/rGO nanohybrid: an excellent counter electrode for dye sensitized solar cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 182 : 314-320.
- Shahid, M., Shahid-ul-Islam, Mohammad, F. (2013). Recent advancements in natural dye applications, a review. *Journal of Cleaner Production*, 53:310–331.
- Shalini, S., Balasundara R., Prasanna S., Mallick T.K., Senthilarasu S. (2015). Review on natural dye sensitized solar cells, Operation , materials and methods. *Renewable Sustainable Energy Reviews*, 51:1306–1325.
- Shen, H., Lin H., Liu Y., Li X., Zhang J., Wang N., Li J. (2011). A novel diphenylphosphinic acis co-adsorbent for dye-sensitized solar cell. *Electrochimica Acta*, 56, 2092. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.11.087>
- Siu CH., Lee LTL, Ho PY, Majumdar P, Ho CL, Chen T, Zhao J, Li H, Wong WY (2014). Fluorenebridged organic dyes with di-anchoring groups for efficient co-adsorbent-free dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014;2:7086-95. <https://doi.org/10.1039/C4TC00661E>
- Skraup, Z. H. (1880). Quinoline synthesis Monthly journals for relevant departments of chemistry and other sciences, 1(1), 316-318.

- Slodek, A., Matussek, M., Filapek, M., Szafraniec-Gorol, G., Szlapa, A., Grudzka-Flak, I., Szczurek, M., Malecki, J.G., Maron, A., Schab-Balcerzak, E., Nowak, E.M., Sanetra, J., Olejnik, M., Danikiewicz, W. and Krompiec, S., (2016) Small donor–acceptor molecules based on a quinoline–fluorene system with promising photovoltaic properties. *European Journal of Organic Chemistry*. (2500–2508). <https://doi.org/10.1002/ejoc.201600318>
- Song, HM., Seo KD., Kang MS., Choi IT., Kim SK., Eom YK., Ryu JH., Ju MJ., Kim HK. (2012). A simple triaryl amine-based dual functioned co-adsorbent for highly efficient dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, 2012;22:3786-94. <https://doi.org/10.1039/C2JM16021H>
- Şahin, A. (2005). Kinolin grubu bileşiklerin n-bromsüksinimid(NBS) ile fotobromlanması, yeni kinolin türevlerinin sentezi [Yüksek lisans tezi]. Gaziosmanpaşa Üniversitesi.
- Teja , C. and Khan, F. R. N. (2020). Radical transformations towards the synthesis of quinoline: A review. *Chemistry in an Asian Journal*, 15, (4153–4167). <https://doi.org/10.1002/asia.202001156>
- Thomas, S., Deepak, T.G., Anjusree, G.S., Arun, T.A., Nair, S. V., Nair, A.S. (2014). A review on counter electrode materials in dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, 2:4474–4490.
- Tingare, Y.S., Vinh, N.S., Chou H.H., Liu Y.C., Long Y.S., Wu T.C., Wei T.C., Yeh C.Y. (2017). New Acetylene-Bridged 9,10-Conjugated Anthracene Sensitizers: Application in Outdoor and Indoor Dye-Sensitized Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 7, 30–36, 2017.
- Toyoda, T., Sano, T., Nakajima, J., Doi, S., Fukumoto, S., Ito, A., Tohyama, T., Yoshida, M., Kanagawa, T., Motohiro, T., Shiga, T., Higuchi, K., Tanaka, H., Takeda, Y., Fukano, T., Katoh, N., Takeichi, A., Takechi, K. and Shiozawa, M., (2004). Outdoor performance of large scale DSC modules. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 164, (203-207). <https://doi.org/10.1002/aenm.201700032>
- Tulus, V., Abokersh M., Cabeza L., Valles M., Jimenez L., Boer D., (2019). Economic and environmental potential for solar assisted central heating plants in the EU residential sector: Contribution to the 2030 climate and energy EU agenda. *Applied Energy*, 236, 318–339. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.11.094>
- Ünlü, B., (2017). Boya duyarlı güneş pilleri için ditizon metal kompleks boyalar geliştirilmesi [Yüksek lisans tezi]. Sakarya Üniversitesi.
- Velusamy, M., Thomas, K.R.J., Lin, J.T., Hsu, Y.C., Ho, K.C., Organic dyes incorporating low-band-gap chromophores for dye-sensitized solar cells. *Organic Letters*, 7, 1899–1902, 2005.
- Verma, C., Quraishi, M.A. and Ebenso, E. E. (2020). Quinoline and its derivatives as corrosion inhibitors: A review. *Surfaces and Interfaces*, 21, (100634). <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100634>

- Wang, Y., Sun P., Zhao J., Gao M., Yi Q., Su Y., Gao L., Zou G. (2016). A light-scattering co-adsorbent for performance improvement of dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta* 2016;194:67-73. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.02.070>
- Wang, P., Zakeeruddin S. M., Humphry-Baker R., Gratzel M. (2004). A binary ionic liquid electrolyte to achieve $\geq 7\%$ power conversion efficiency in dye-sensitized solar cells. *Chemistry Materials*, 16, 2694. <https://doi.org/10.1021/cm049916l>
- Wang, Z. S., Y. Cui, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, K. Hara (2007). A high light harvesting efficiency coumarin dye for stable dye-sensitized solar cells. *Advanced Materials*, 111, 7224.
- Williams, R. (1960). Becquerel Photovoltaic Effect in Binary Compounds. *The Journal of Chemical Physics*, 32(5), (1505-1514). <https://doi.org/10.1063/1.1730950>
- Yao, Z., Zhang, M., Li, R., Yang, L., Qiao, Y. and Wang, P. (2015). A metal-free N-annulated thienocyclopentaperylene dye: power conversion efficiency of 12% for dye-sensitized solar cells. *Angewandte Chemie International Edition*. 54, (5994–5998). <https://doi.org/10.1002/anie.201501195>
- Yerebakan, M., 2010. Güneş Kollektörü Uygulamaları (22-23)
- Yıldız, E.A., Sevinc, G., Yaglioglu, H.G., Hayvali, M., (2019). The effect of molecular structure and ultrafast electron injection dynamics on the efficiency of BODIPY sensitized solar cells. *Optical Materials*, 91, (50–57). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.02.025>
- Zafer, C., (2006). *Organik Boya Esaslı Nanokristal Yapılı İnce Film Güneş Pili Üretimi*. [Doktora Tezi]. Ege Üniversitesi.
- Zamfir, A., (2014). Developing urban renewable energy projects: Opportunities and challenges for Romania. *Theoretical and Empirical Researches in Urban Management*, 9(4), 52-64. Retrieved from <http://www.um.ase.ro/>
- Zhang Y, Cheng J, Deng W, Sun B, Liu Z, Yan L, Wang X, Xu B, Wang X. (2020). Theoretical study of D–A'– π –A/D– π –A'– π –A triphenylamine and quinoline derivatives as sensitizers for dye-sensitized solar cells. *RSC Advances*, 2020;10:17255-65. <https://doi.org/10.1039/D0RA01040E>
- Zhang Q, Dandaneau C. S., Zhou X., Cao G., (2009). ZnO Nanostructures for Dye Sensitized Solar Cells. *Advanced Materials*, 21(41), 4087–4108. doi:10.1002/adma.200803827
- Zheng, L., Cao, Q., Wang, J., Chai, Z., Chai, G., Ma, Z., Han, H., Li, Q., Li, Z. and Chen, H. (2017). Novel D-A-p-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/10.1021/acsomega.7b01387>

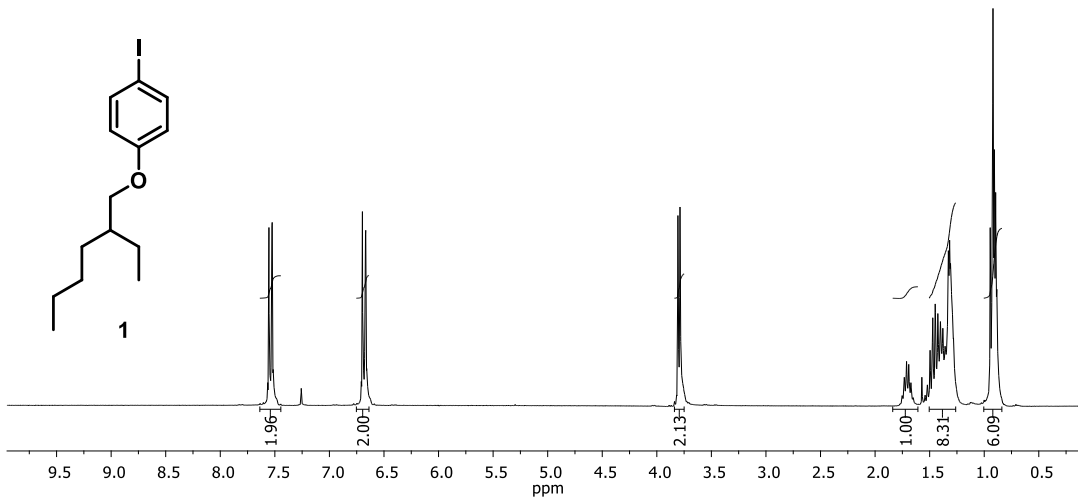
- Zhou, N., Prabakarn, K., Lee, B., Chang, S.H., Harutyunyan, B., Guo, P., Butler, M.R., Timalisina, A., Bedzyk, M.J., Ratner, M.A., Vegiraju, S., Yau, S., Wu, C.G., Chang, R.P.H., Facchetti, A., Chen, M.C. and Marks, T.J., (2015). Metal-free tetrathienoacene sensitizers for high-performance dye-sensitized solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 137, (4414–4423). <https://doi.org/10.1021/ja513254z>
- Zouhiri, F., Danet M, Benard C., Normand-Bayle M., Mouscadet J.F., Leh H., Thomas C. M., Mbeöba G., d'Angela J., Desmaele D. (2005). HIV-1 replication inhibitors of the styrylquinoline class: Introduction of an additional carboxyl group at the C-5 position of the quinoline. *Tetrahedron Letters*, 46, 2201–5.
- 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. *Ceramics International*, 40, 7965-70.



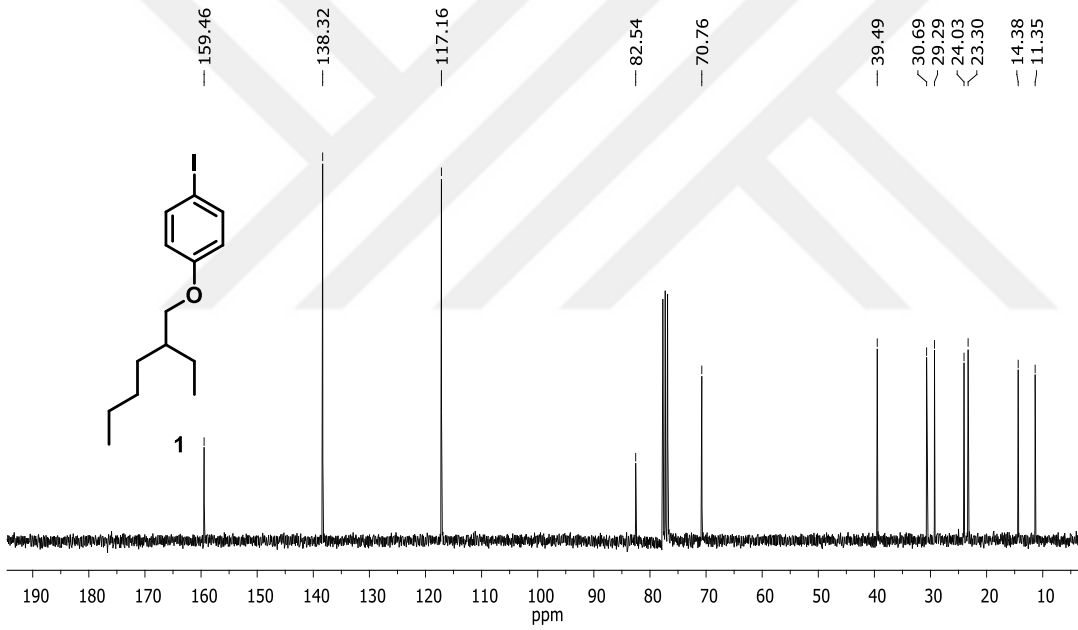
EKLER

EK A. NMR'lar

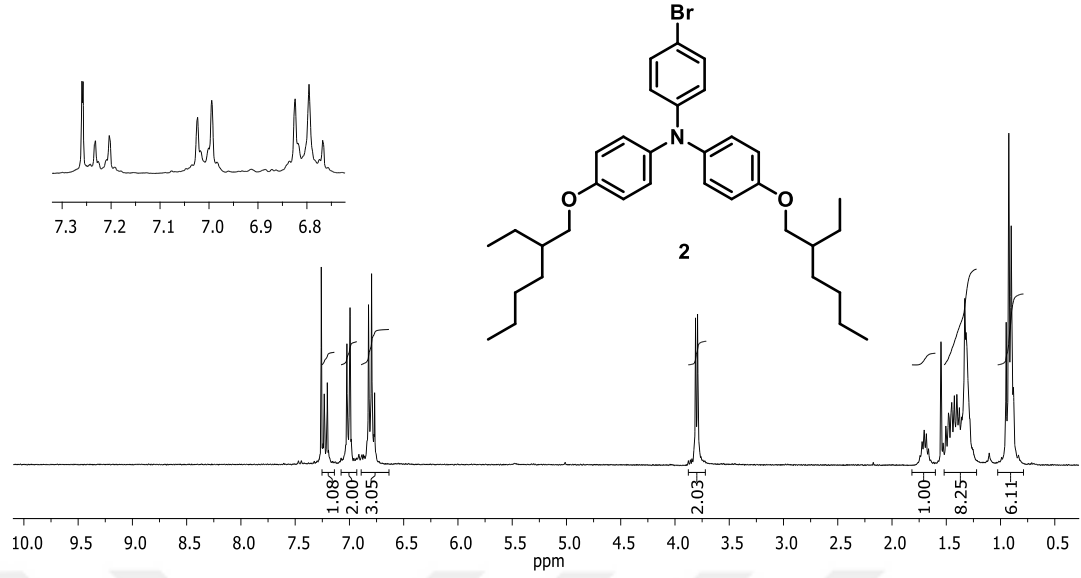




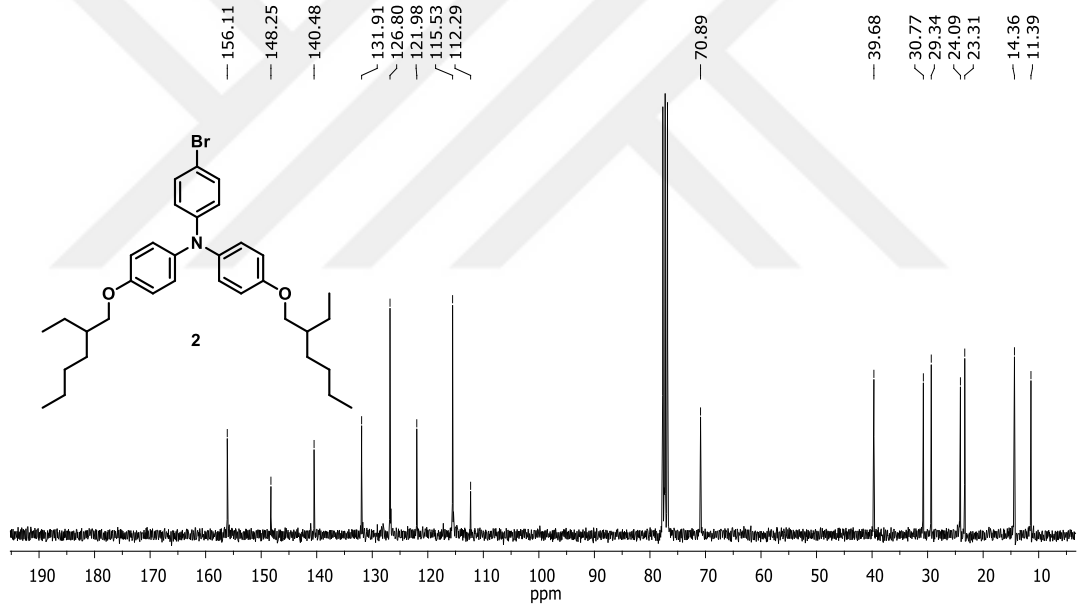
EK A.1: 1 bileşiğinin ¹H NMR spektrumu (cm⁻¹) (300 MHz, CDCl₃)



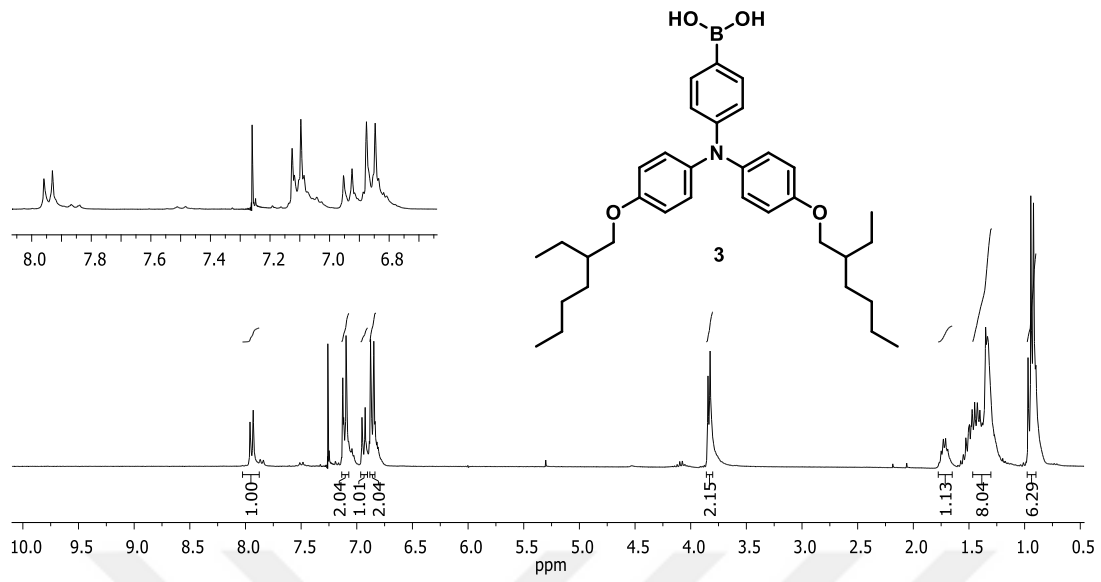
Ek A.2: 1 bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu (75 MHz, CDCl₃)



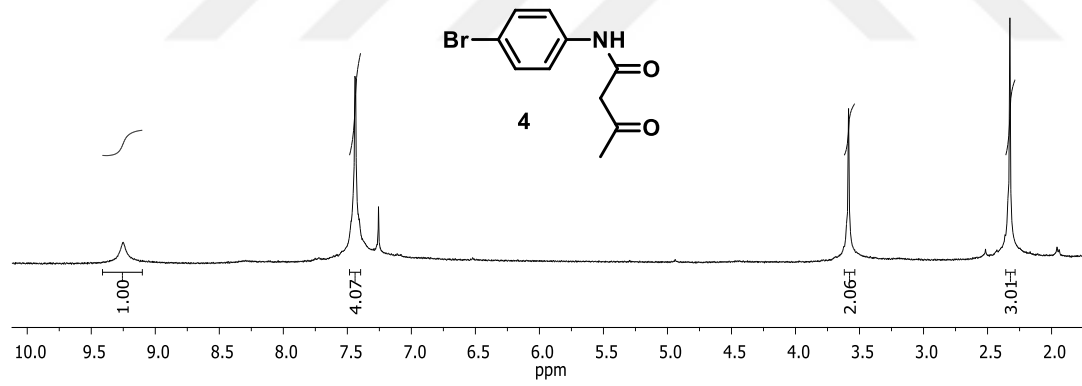
Ek A.3: 2 bileşığının ¹H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl₃)



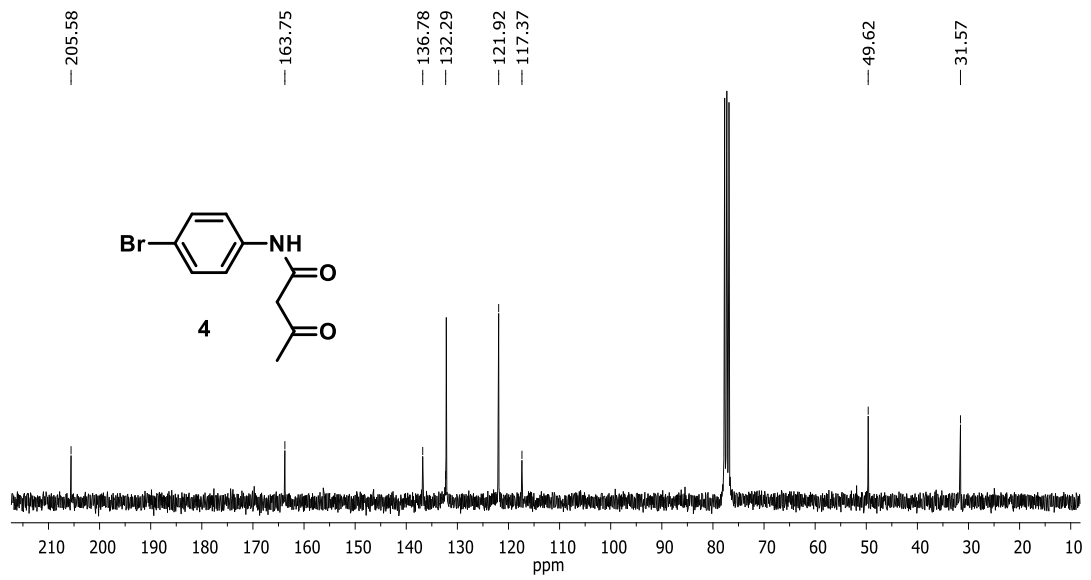
EK A.4: 2 bileşığının ¹³C NMR spektrumu (75 MHz, CDCl₃)



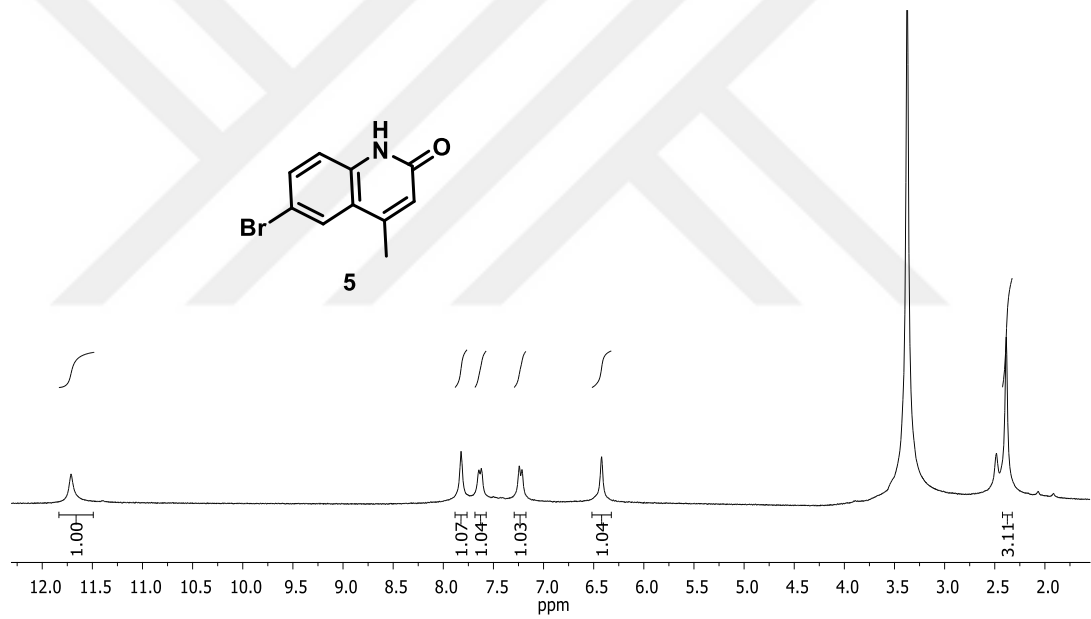
Ek A.5: 3 bileşiminin ¹H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl₃)



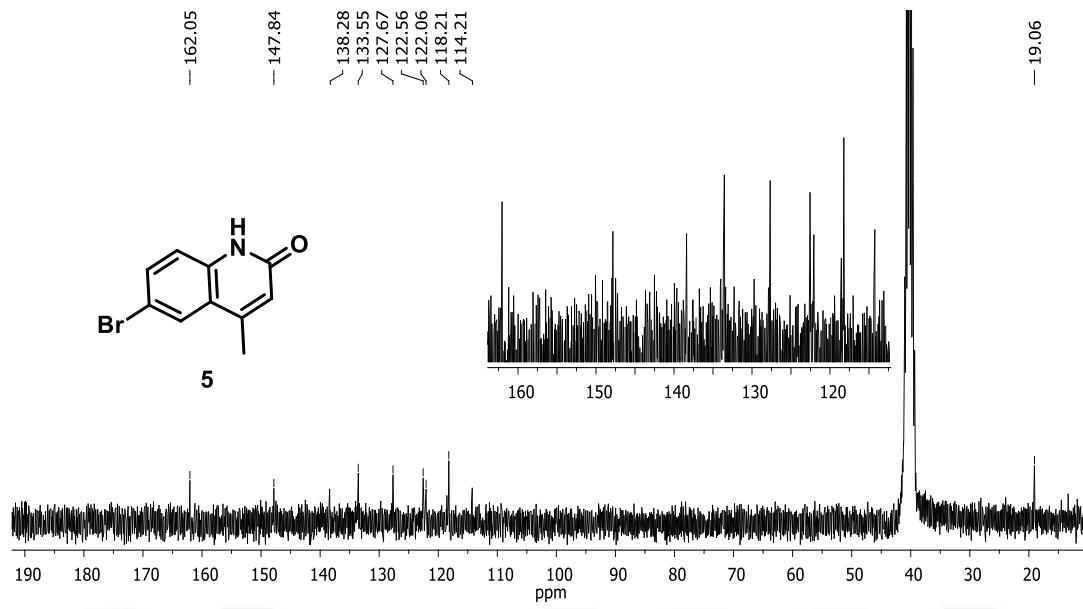
Ek A.6: 4 bileşiminin ¹H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl₃)



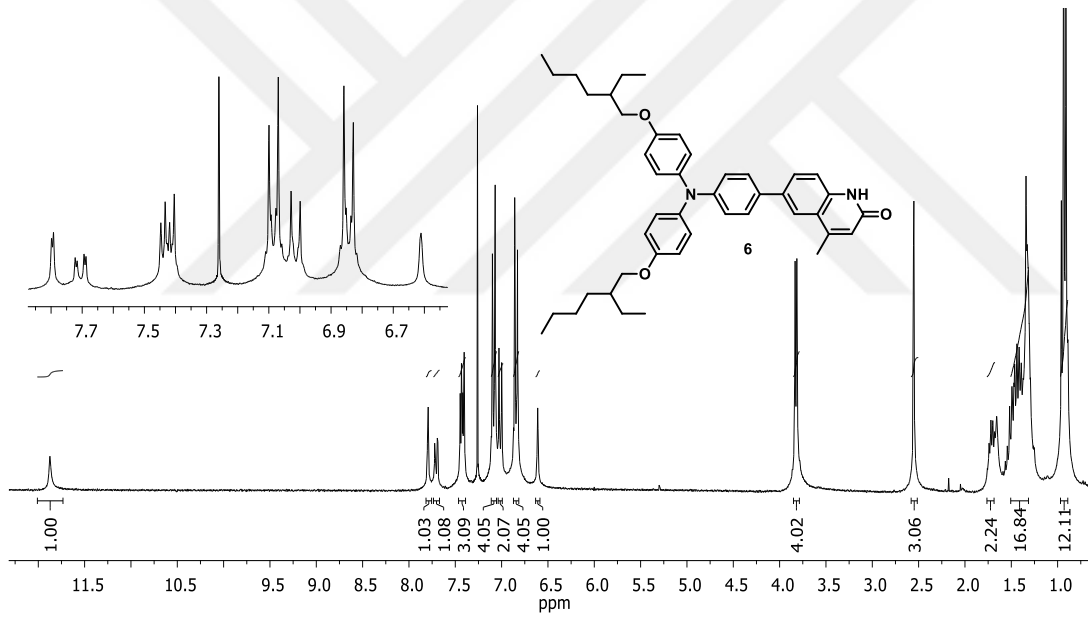
Ek A.7: 4 bileşığının ¹³C NMR spektrumu (75 MHz, CDCl₃)



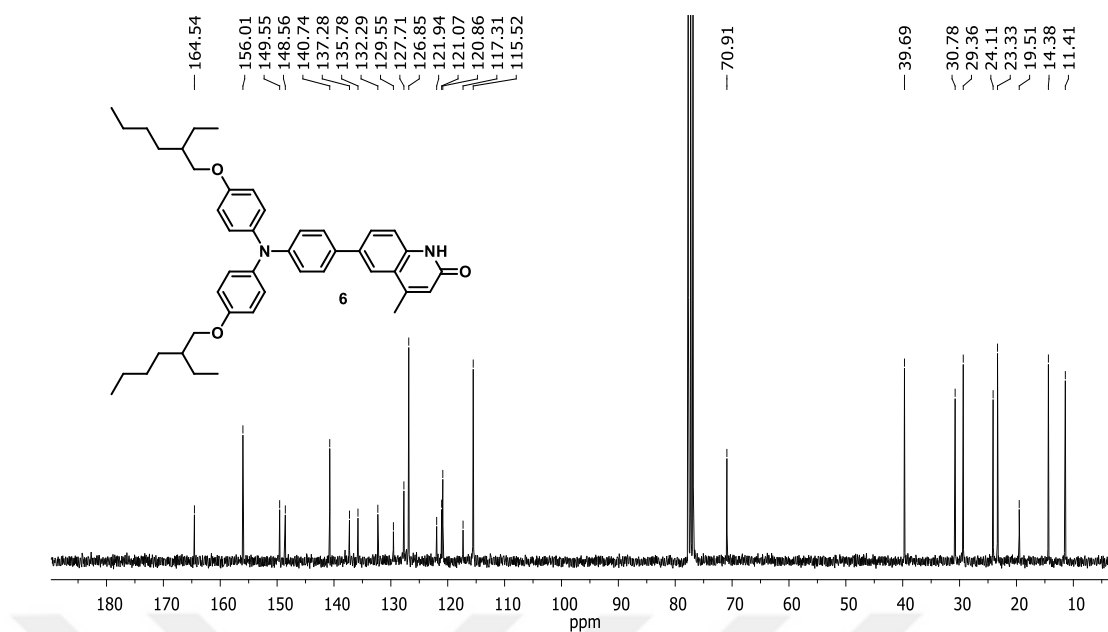
Ek A.8: 5 bileşığının ¹H NMR spektrumu (300 MHz, DMSO-d₆)



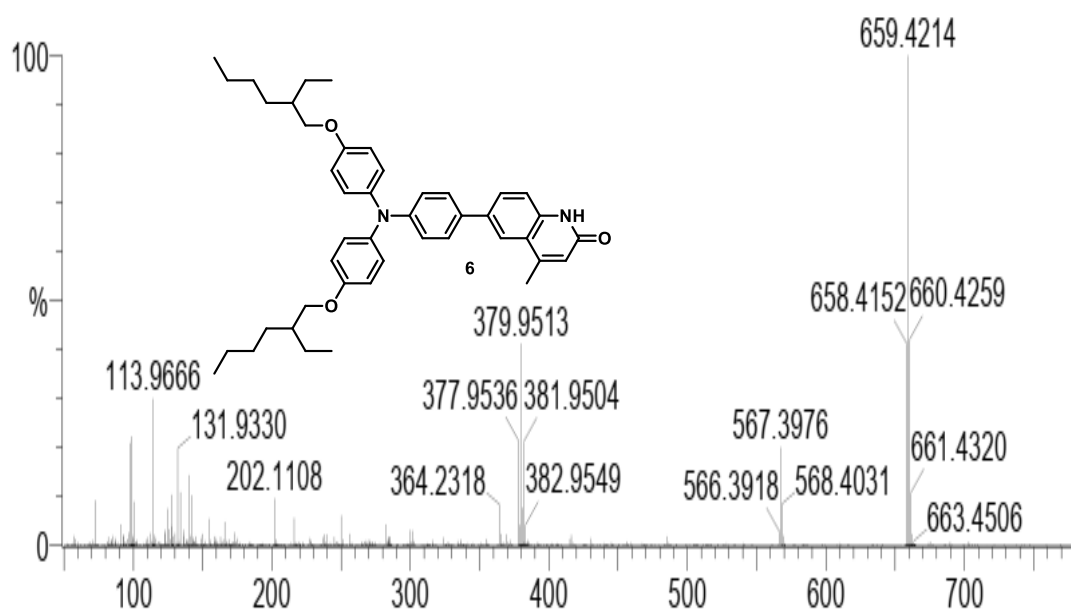
Ek A.9: 5 bileşiminin ¹³C NMR spektrumu (75 MHz, DMSO-d₆)



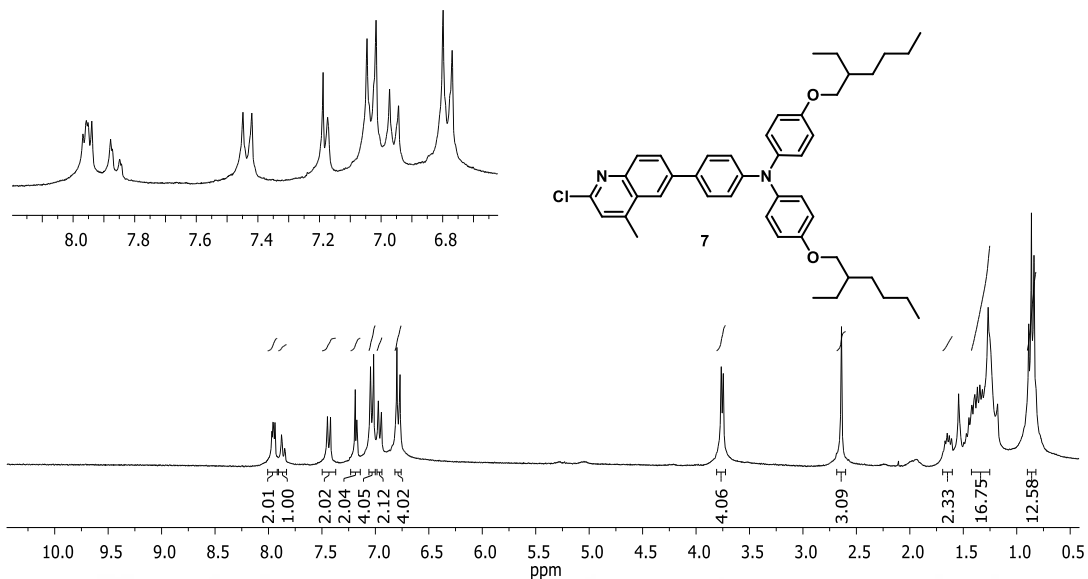
Ek A.10: 6 bileşiminin ¹H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl₃)



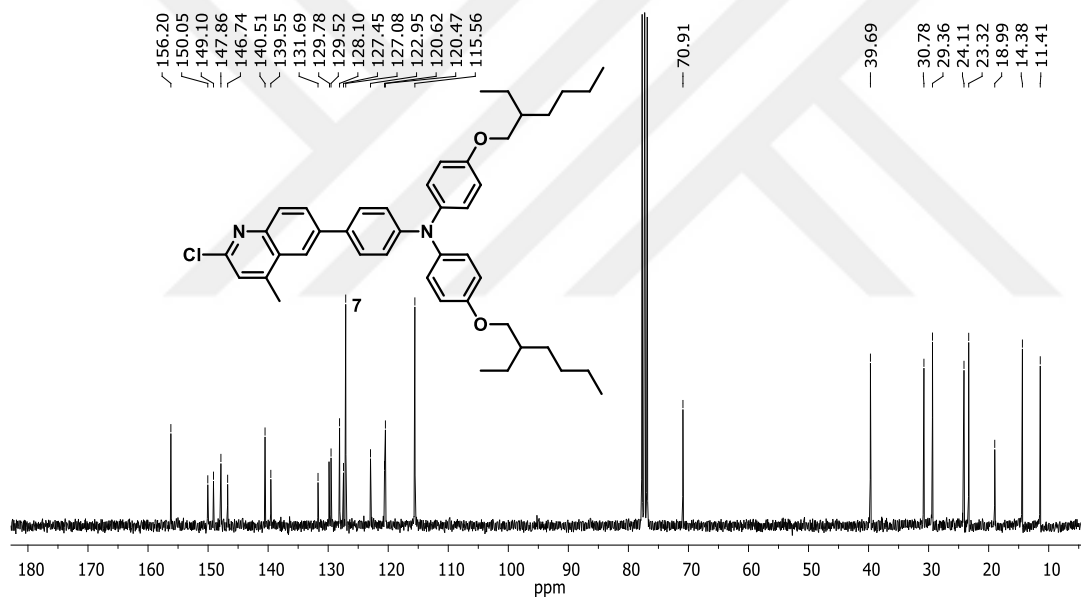
Ek A.11: 6 bileşiğinin ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃)



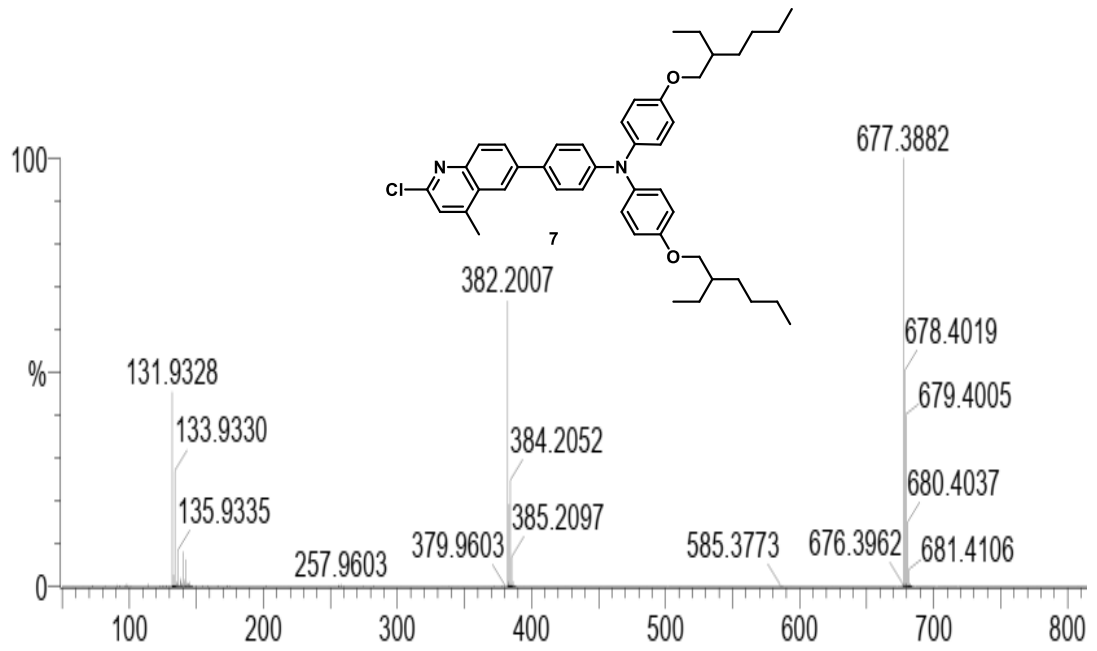
Ek A.12: 6 bileşiğinin HRMS spektrumu



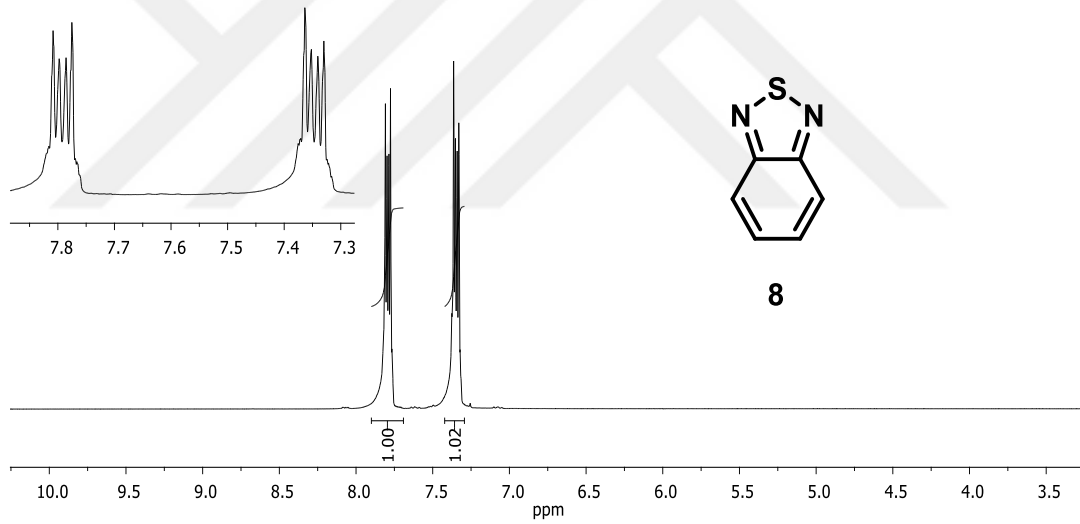
Ek A.13: 7 bileşiğinin ¹H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl₃)



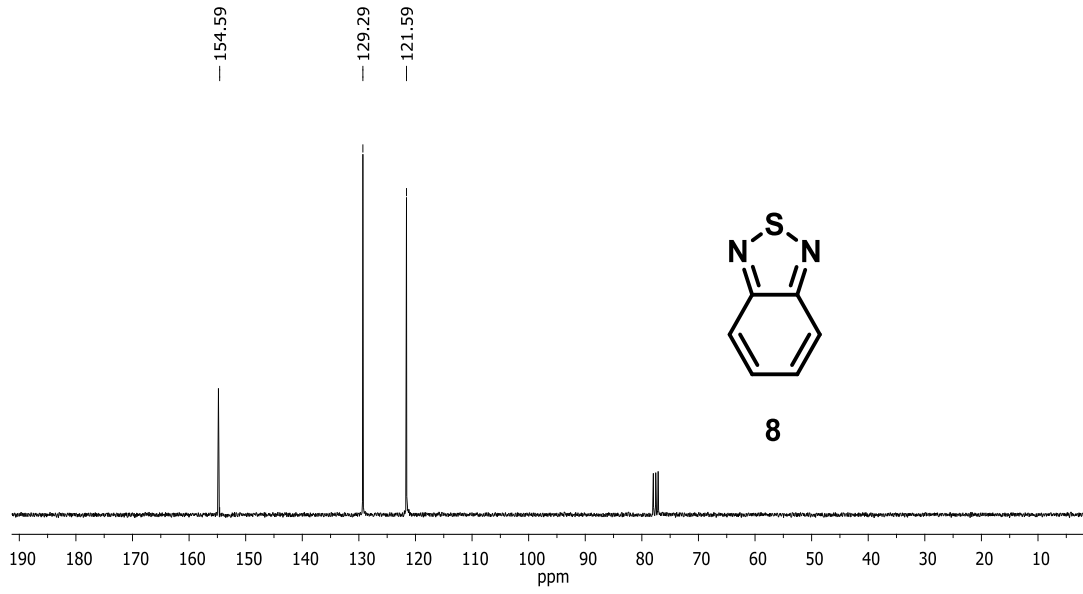
Ek A.14: 7 bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu (75 MHz, CDCl₃)



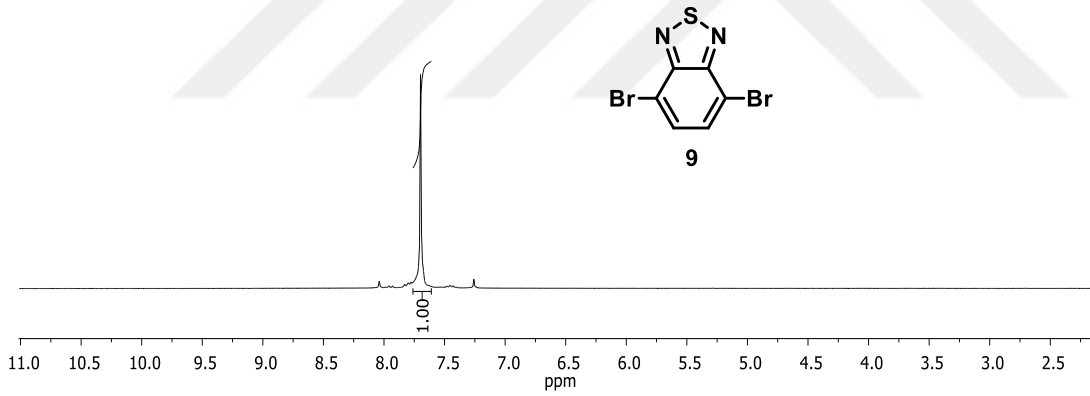
Ek A.15: 7 bileşığının HRMS spektrumu



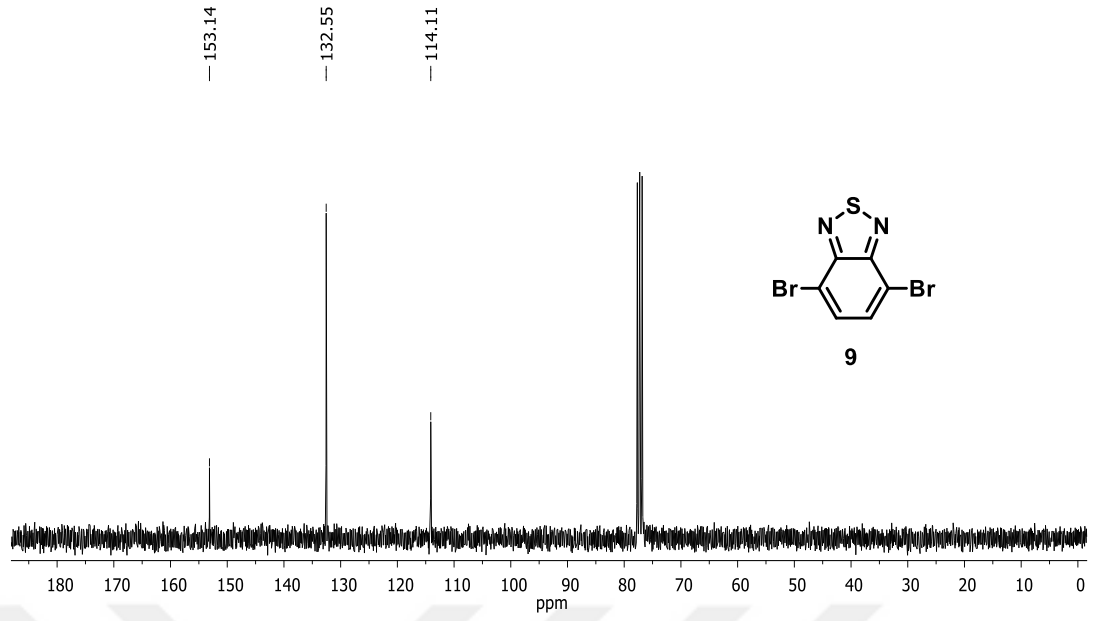
Ek A.16: 8 bileşığının ^1H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl_3)



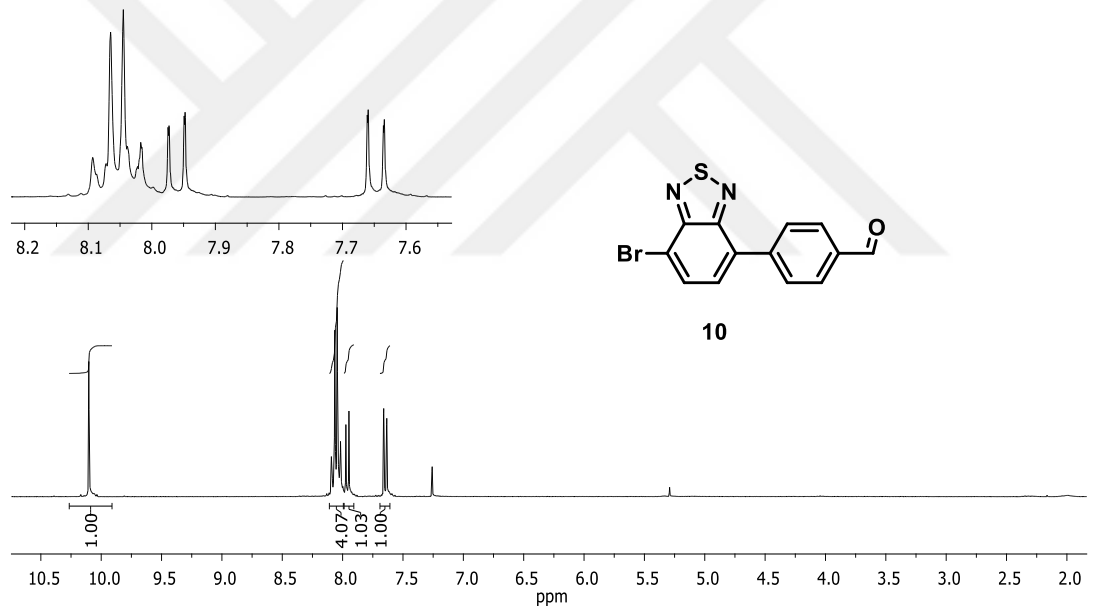
Ek A.17: 8 bileşğinin ¹³C NMR spektrumu (75 MHz, CDCl₃)



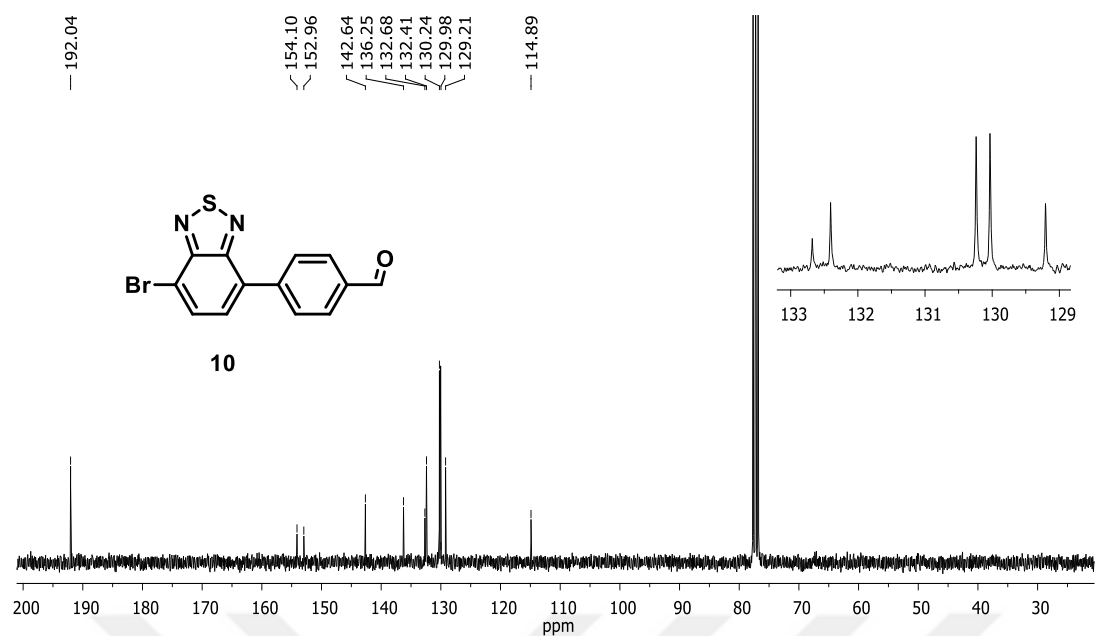
Ek A.18: 9 bileşğinin ¹H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl₃)



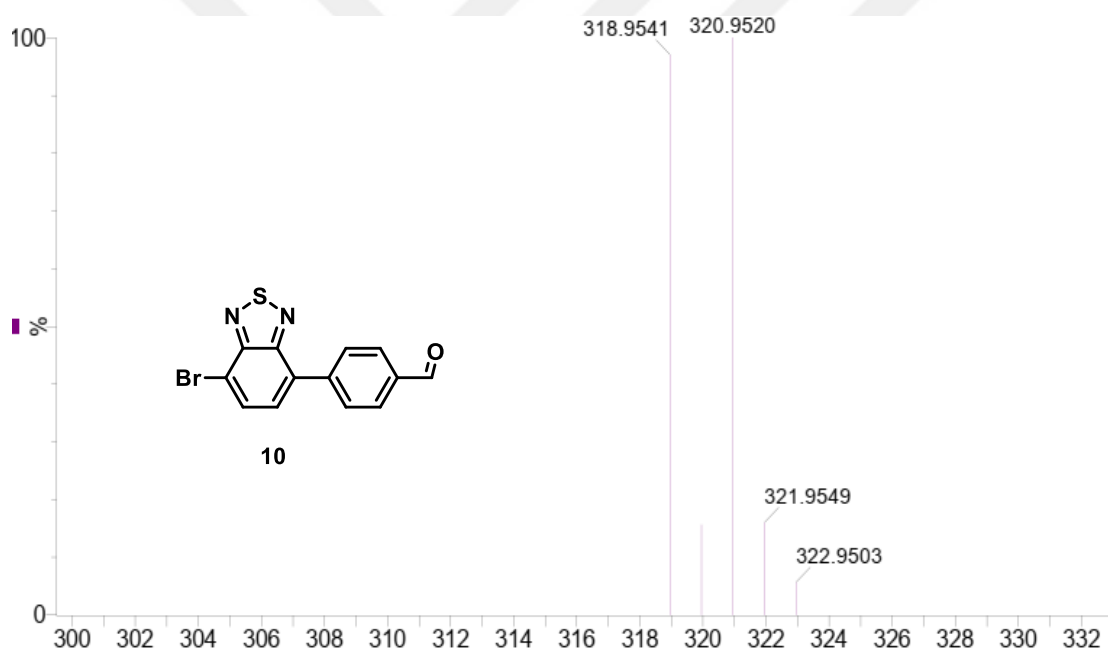
Ek A.19: 9 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu (75 MHz, CDCl_3)



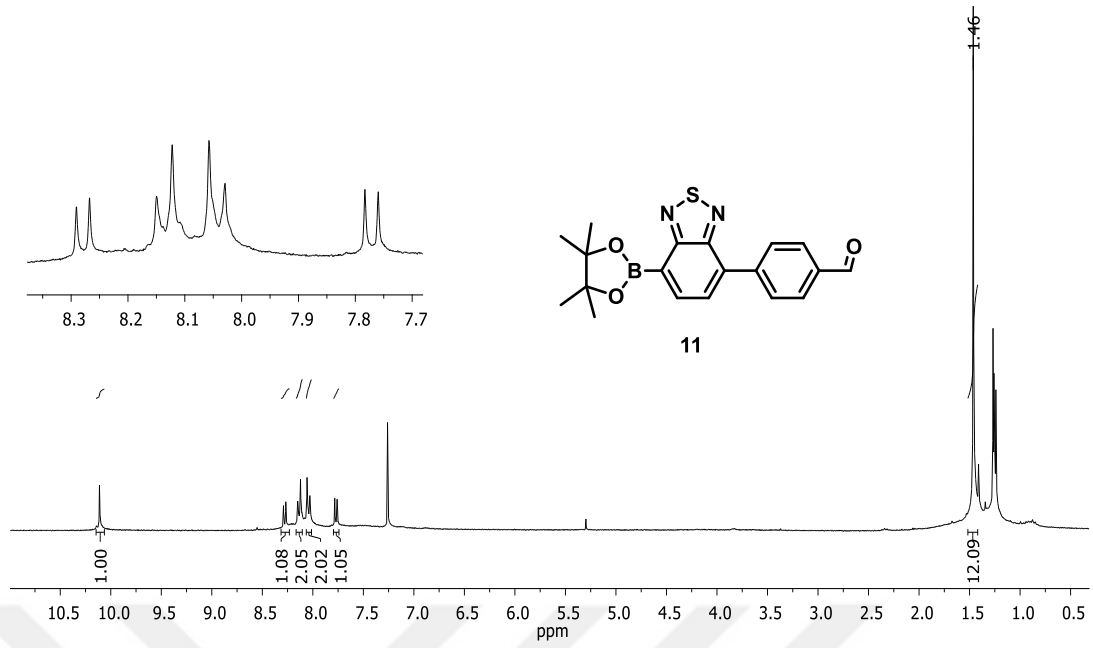
Ek A.20: 10 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl_3)



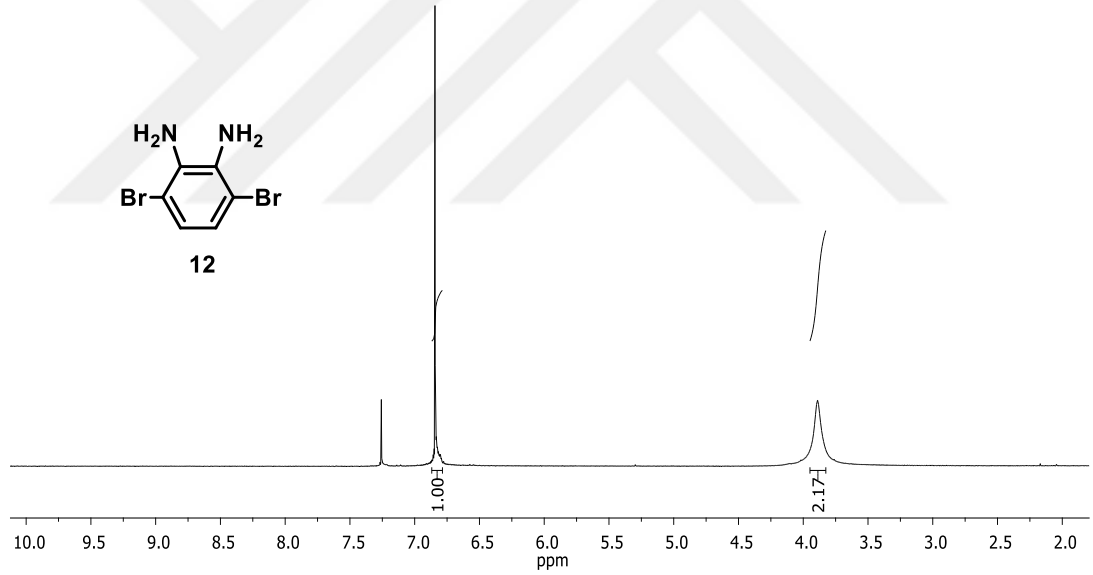
Ek 21: 10 bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu (75 MHz, CDCl₃)



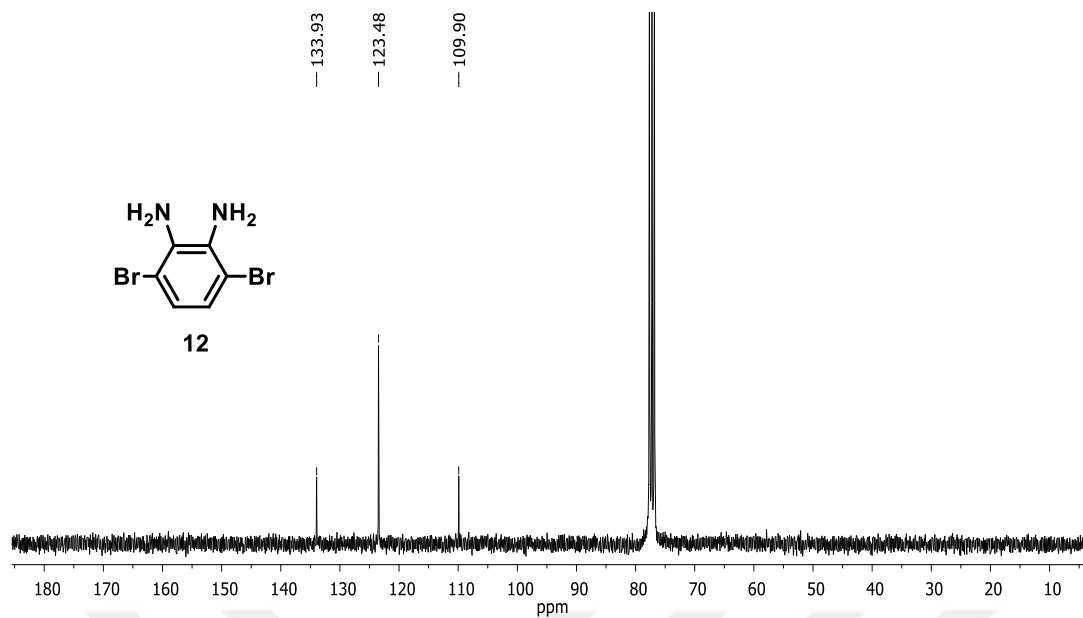
Ek A.22: 10 bileşiğinin HRMS spektrumu



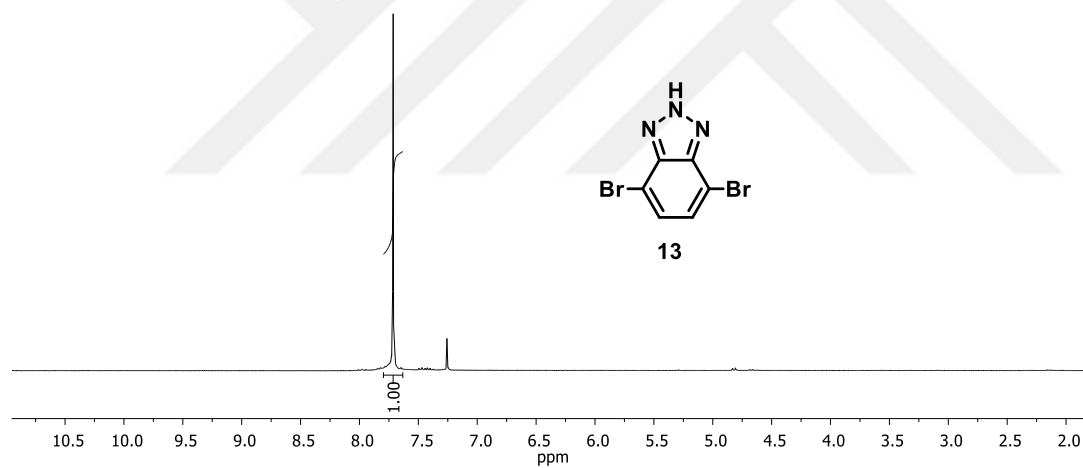
Ek A.23: 11 bileşiğinin ¹H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl₃)



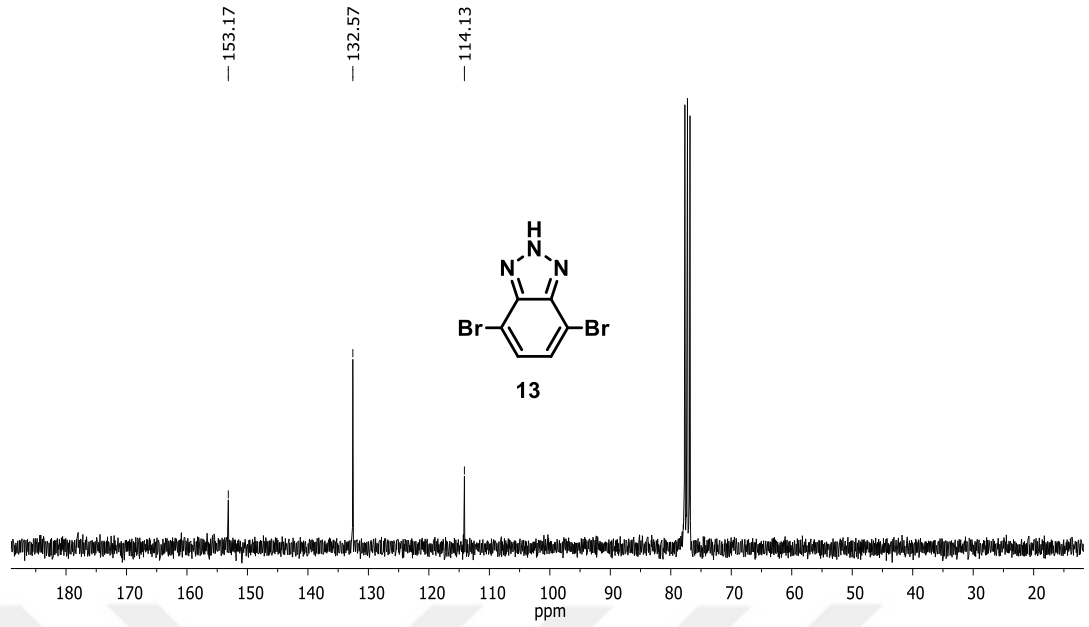
Ek A.24: 12 bileşiğinin ¹H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl₃)



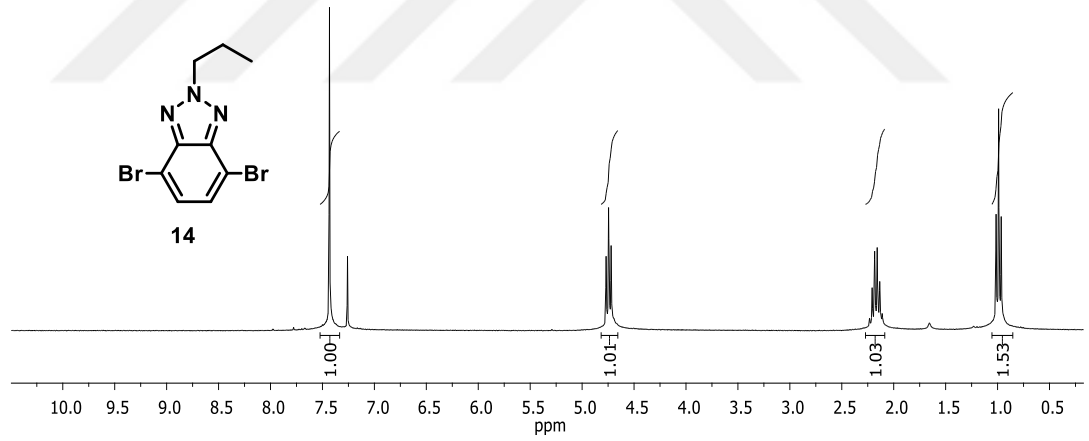
Ek A.25: 12 bileşiminin ^{13}C NMR spektrumu (75 MHz, CDCl_3)



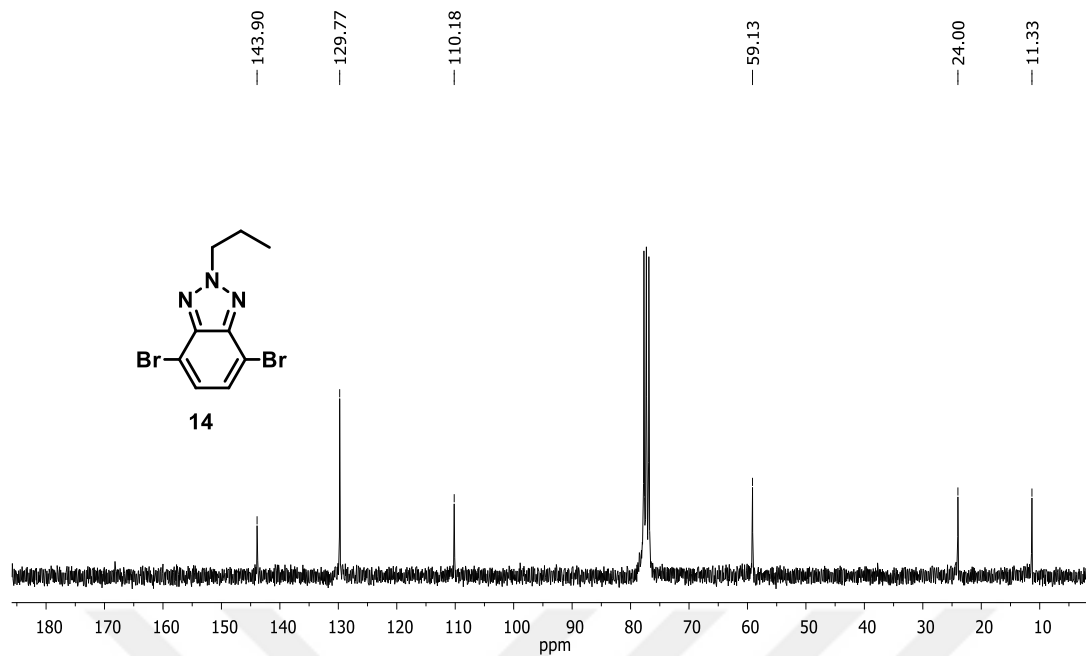
Ek A.26: 13 ^1H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl_3)



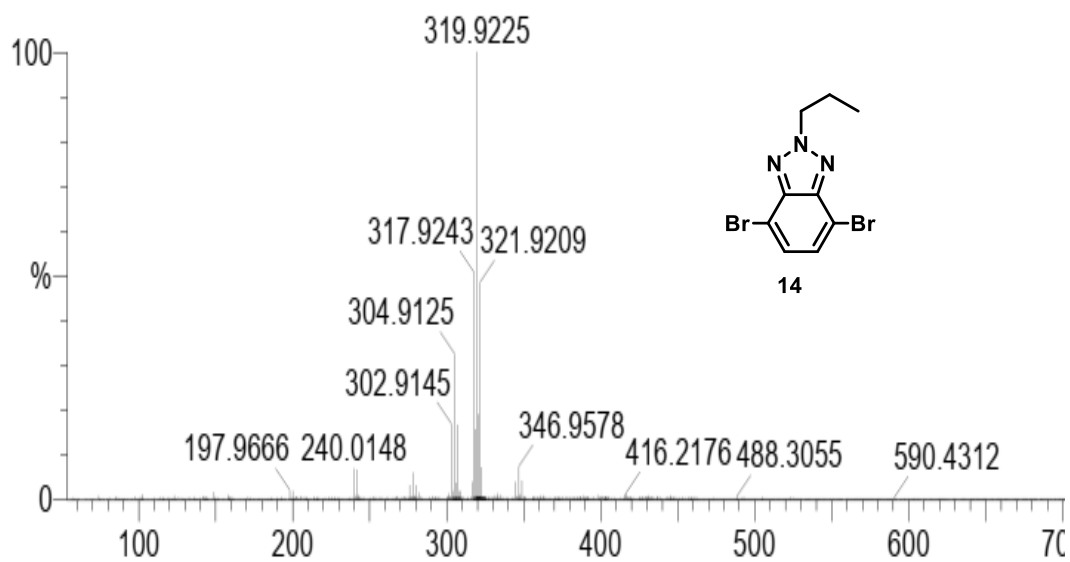
Ek A.27: 13 bileşğinin ¹³C NMR spektrumu (75 MHz, CDCl₃)



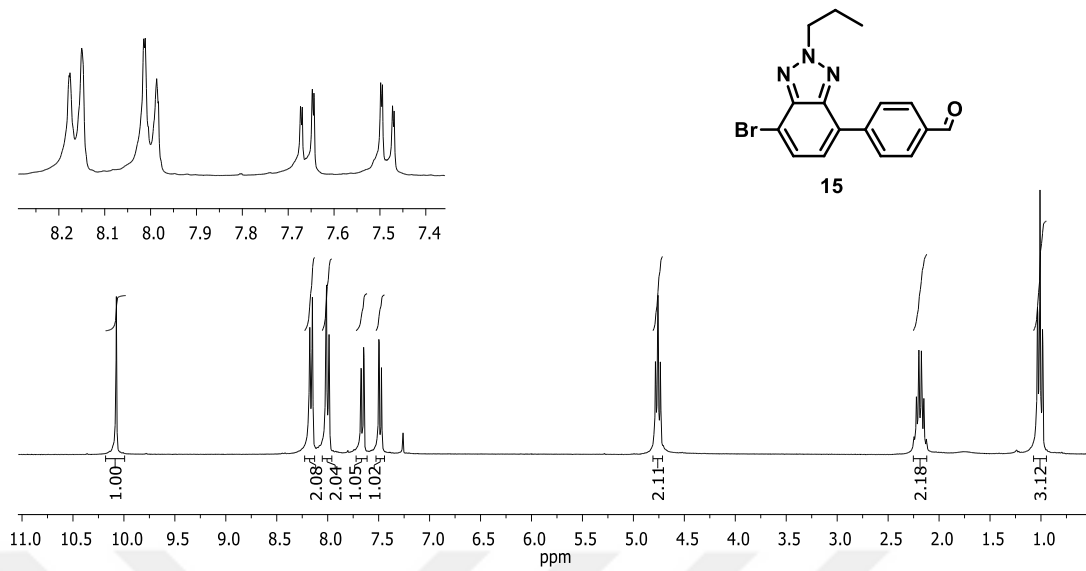
Ek A.28: 14 bileşğinin ¹H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl₃)



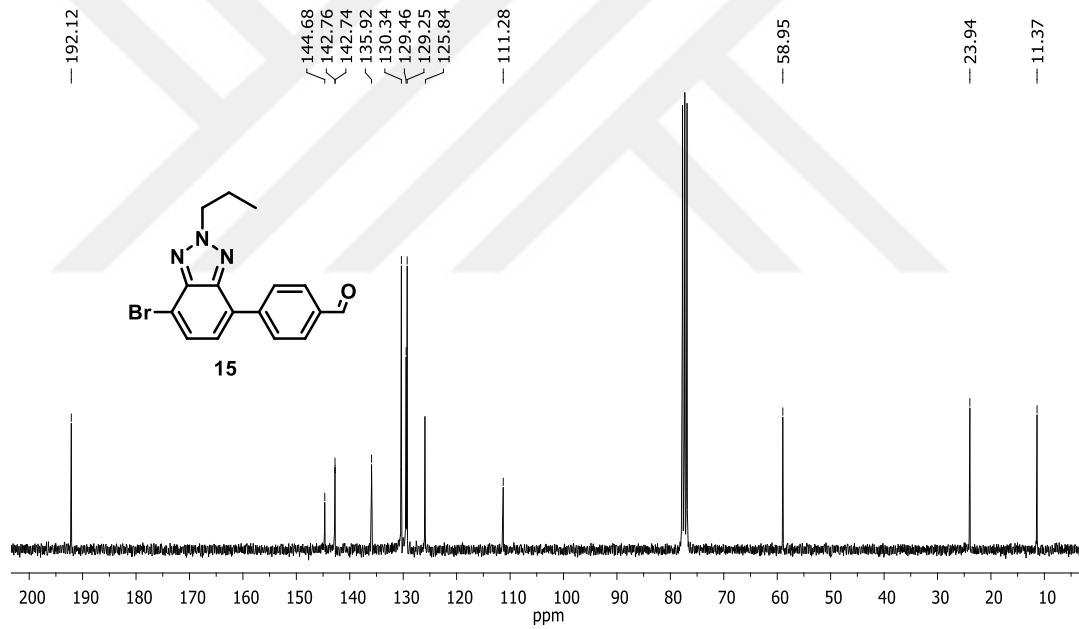
Ek A.29: 14 bileşığının ^{13}C NMR spektrumu (75 MHz, CDCl_3)



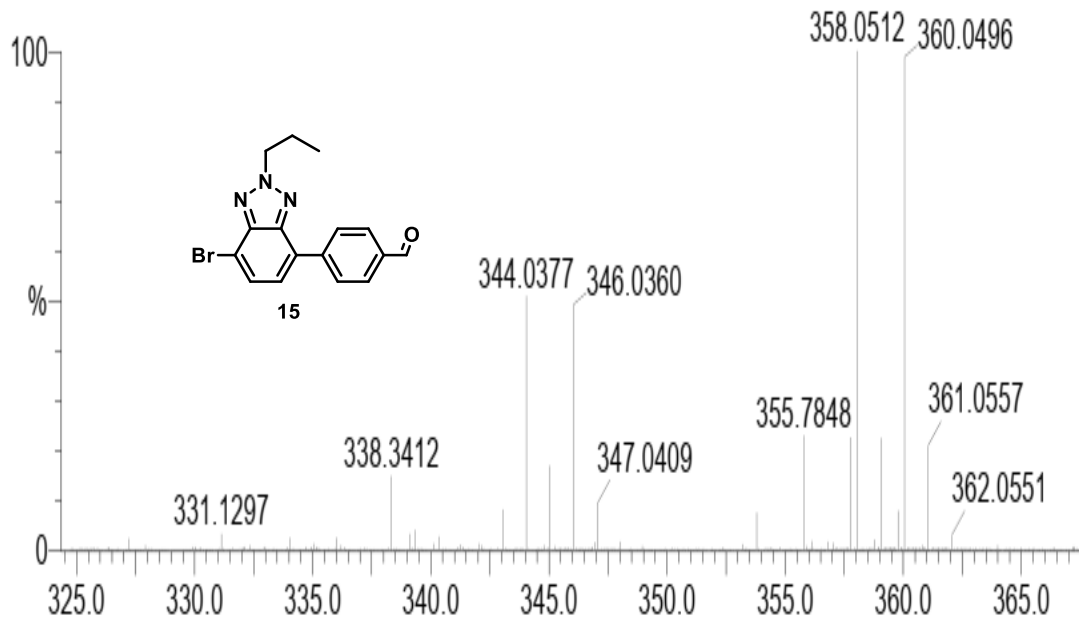
Ek A.30: 14 bileşığının HRMS spektrumu



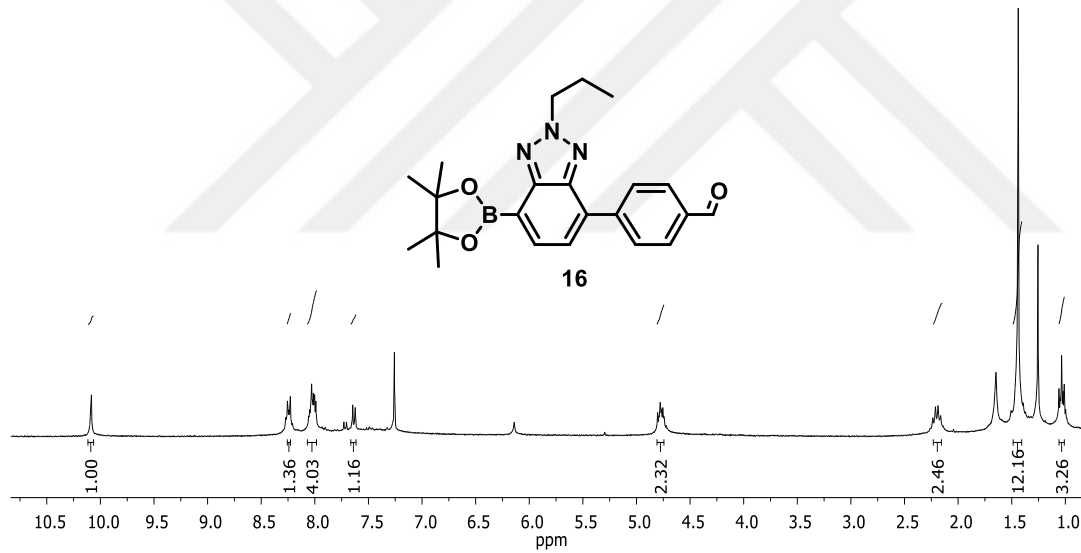
Ek A.31: 15 bileşiğinin ¹H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl₃)



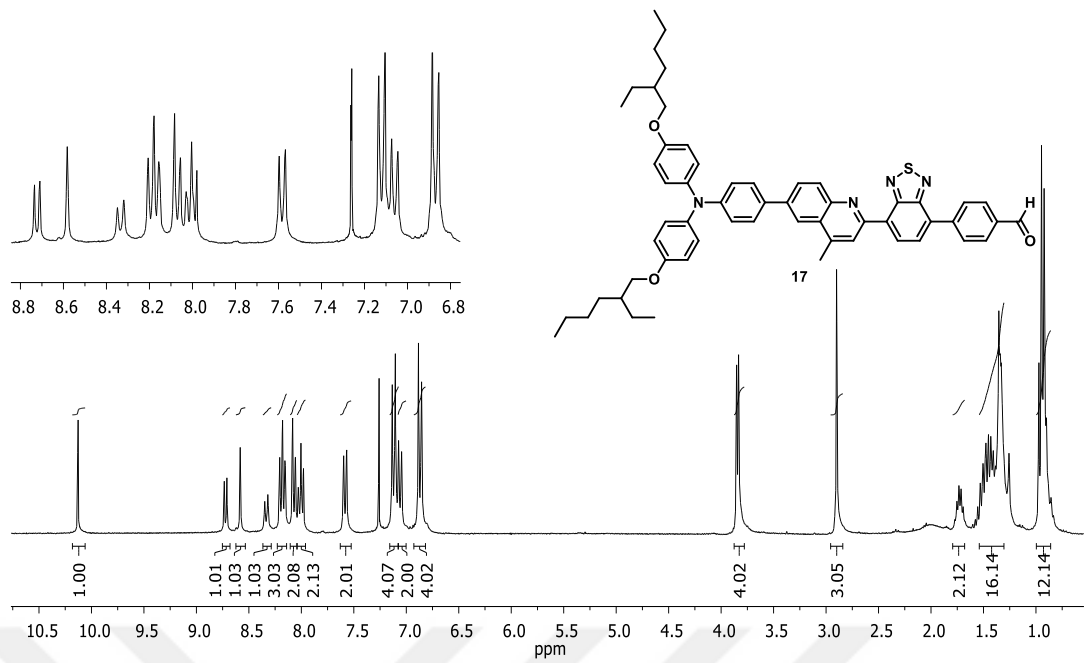
Ek A.32: 15 bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu (75 MHz, CDCl₃)



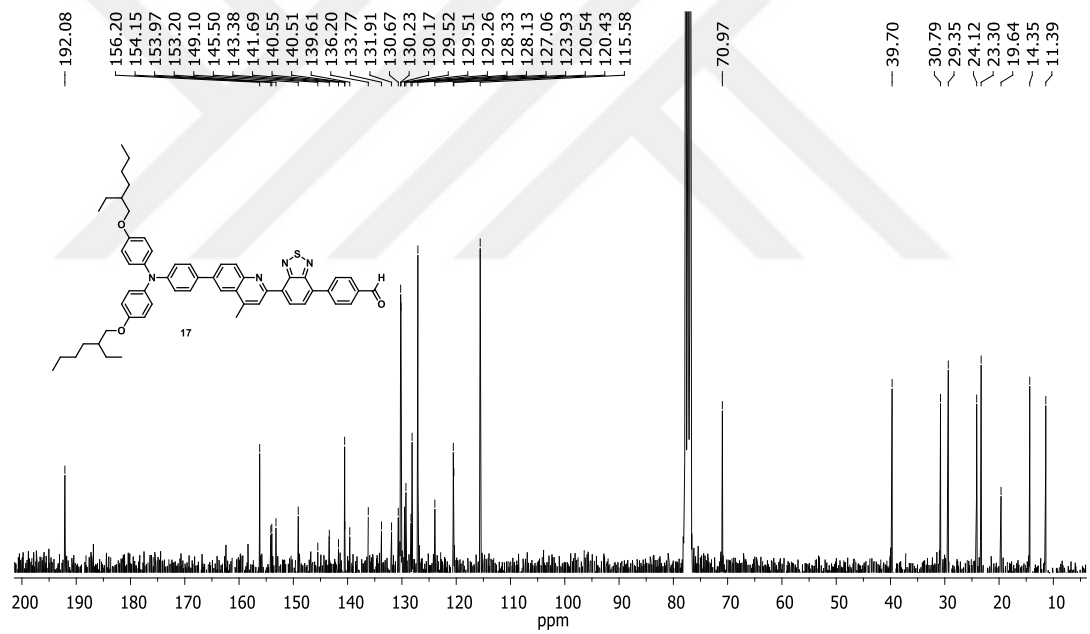
Ek 33: 15 bileşiğinin HRMS spektrumu



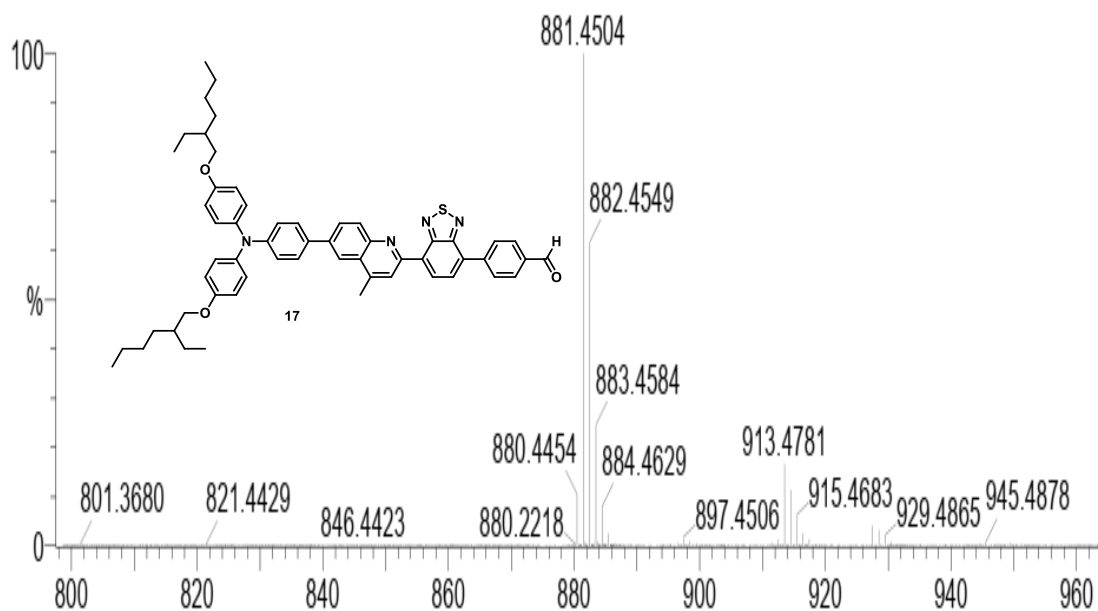
Ek A.34: 16 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl_3)



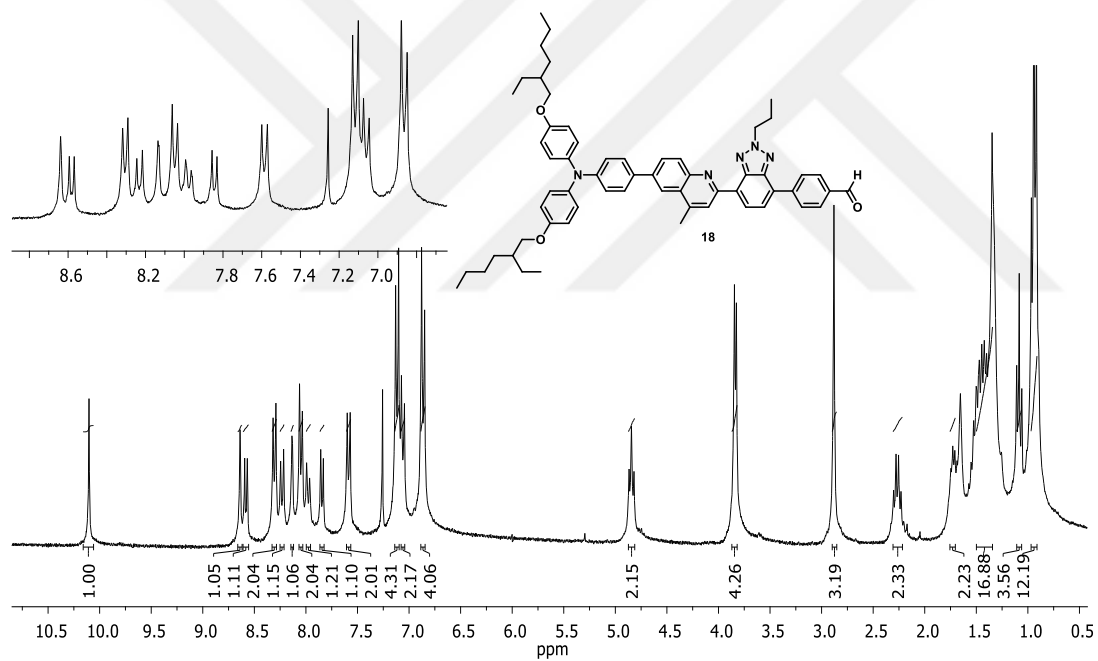
Ek A.35: 17 bileşiğinin ¹H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl₃)



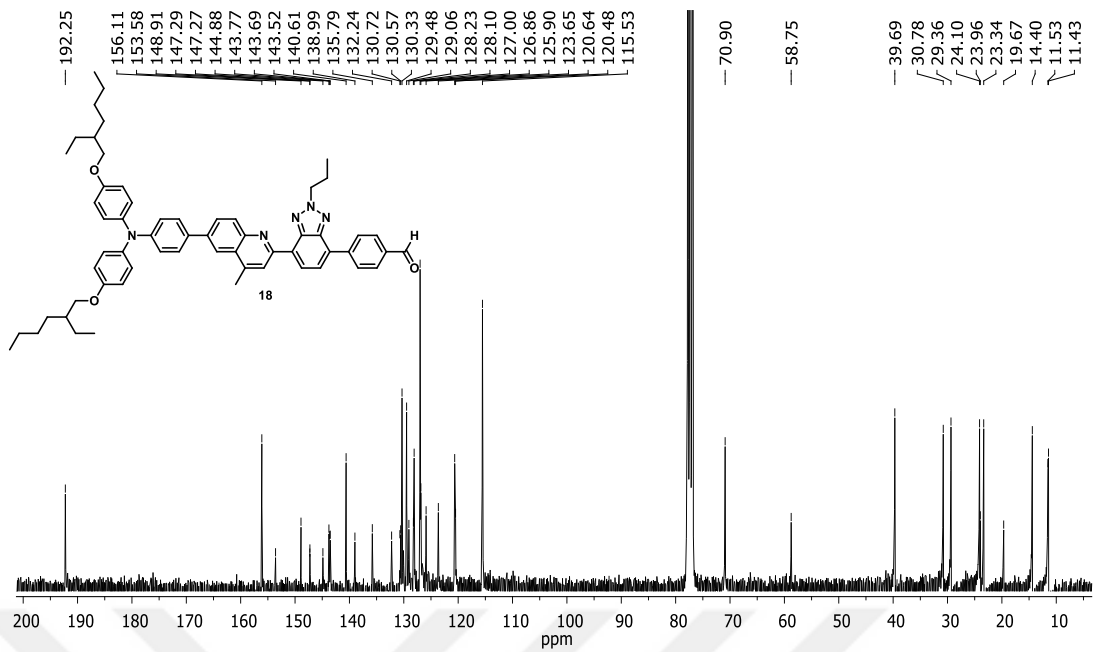
Ek A.36: 17 bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu (75 MHz, CDCl₃)



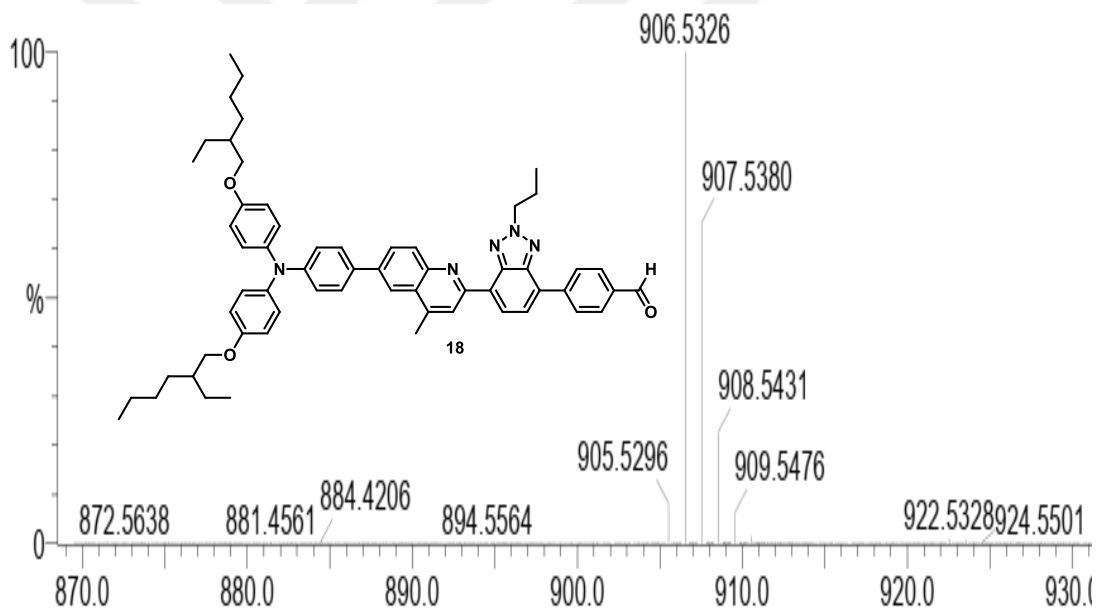
Ek A.37: 17 bileşiminin HRMS spektrumu



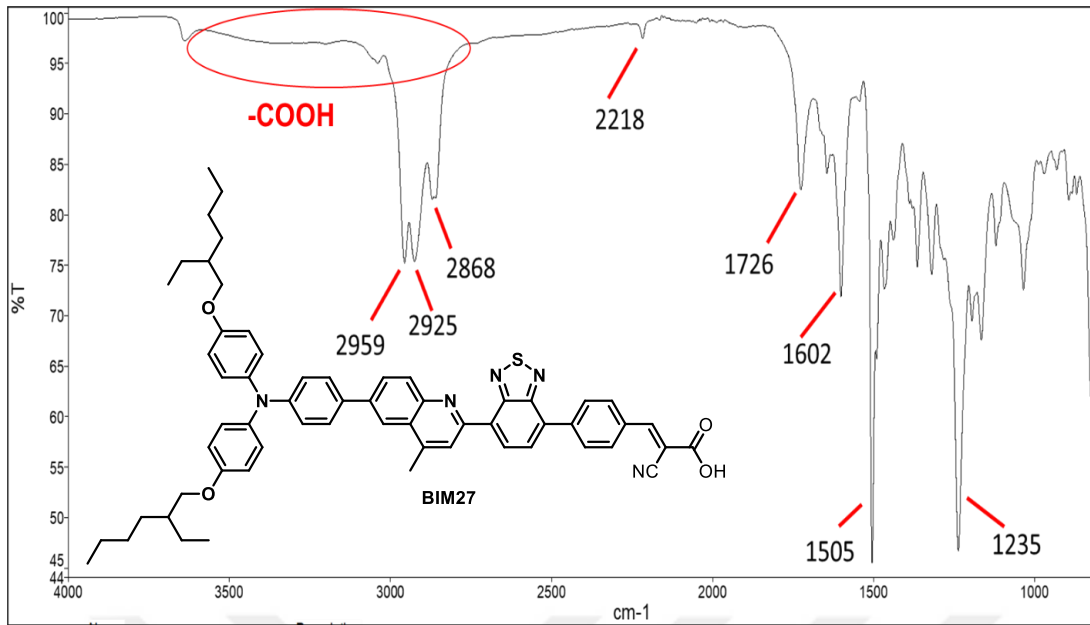
Ek A.38: 18 bileşiminin ^1H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl_3)



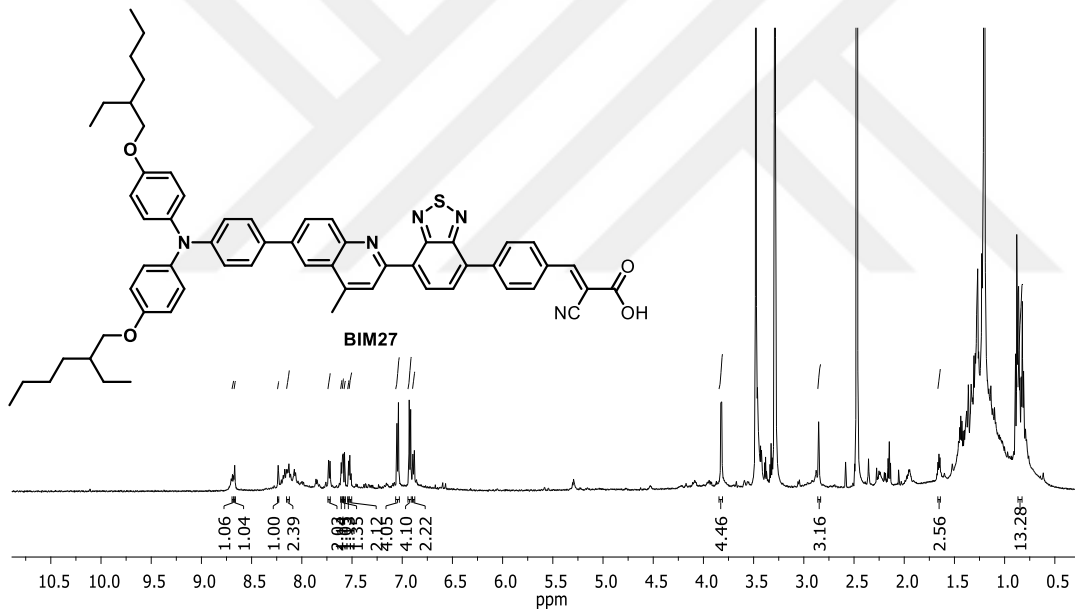
Ek A.39: 18 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu (75 MHz, CDCl_3)



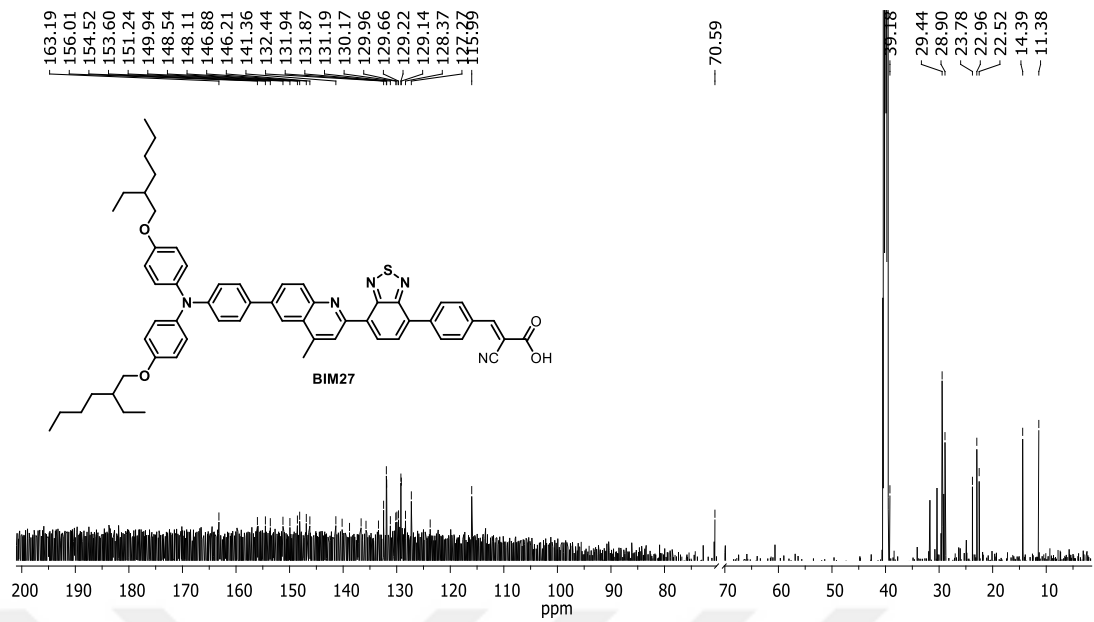
Ek A.40: 18 bileşiğinin HRMS spektrumu



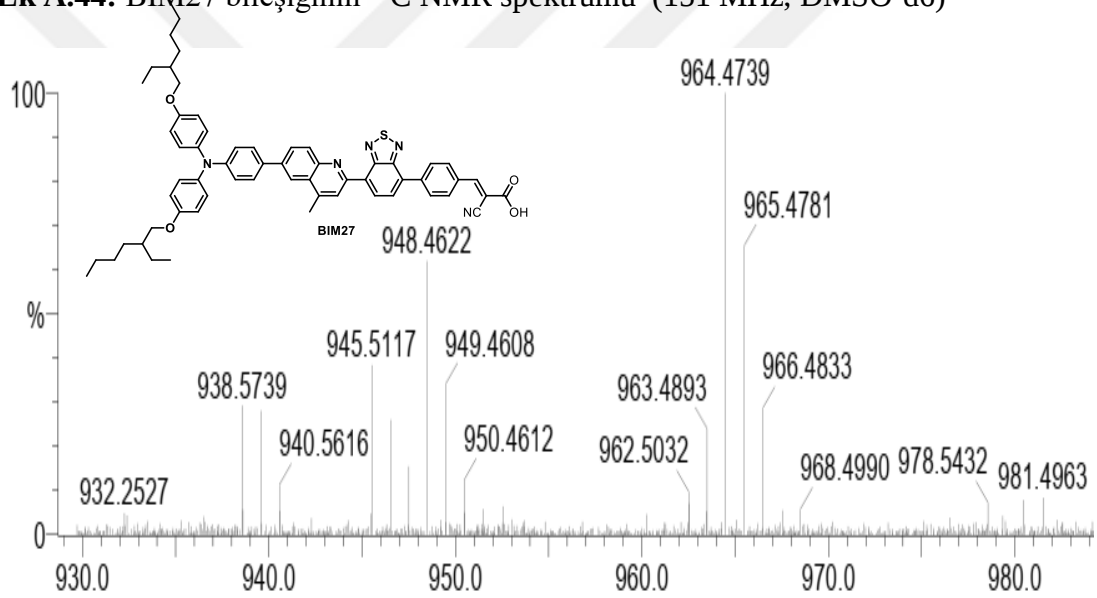
Ek A.41: BIM27 bileşiğinin FT-IR spektrumu (cm^{-1})



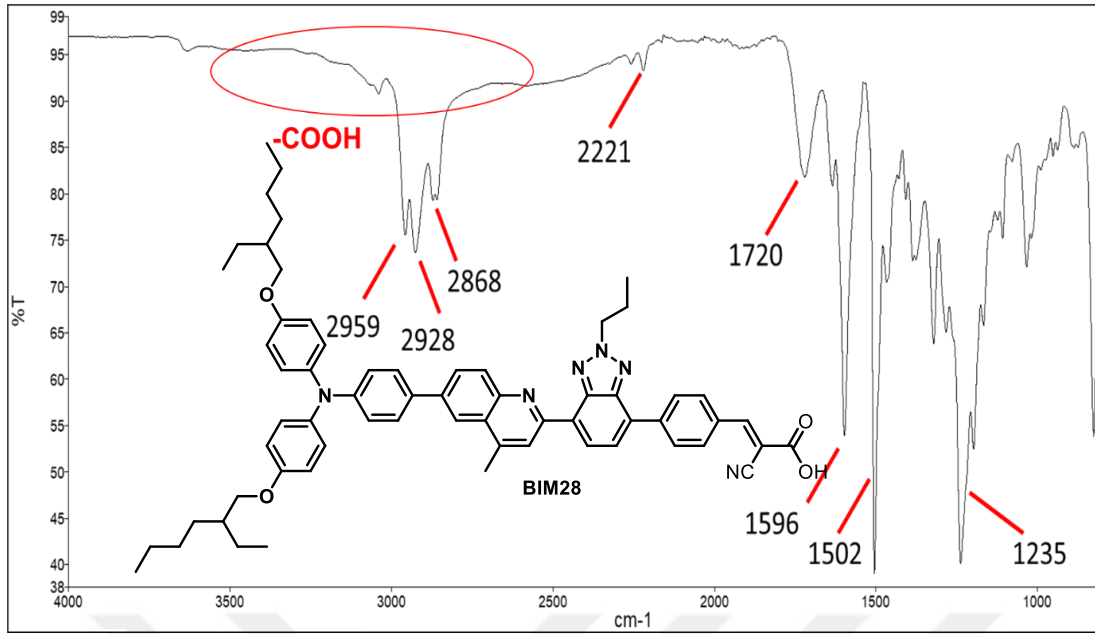
Ek A.42: BIM27 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (600 MHz, DMSO- d_6)



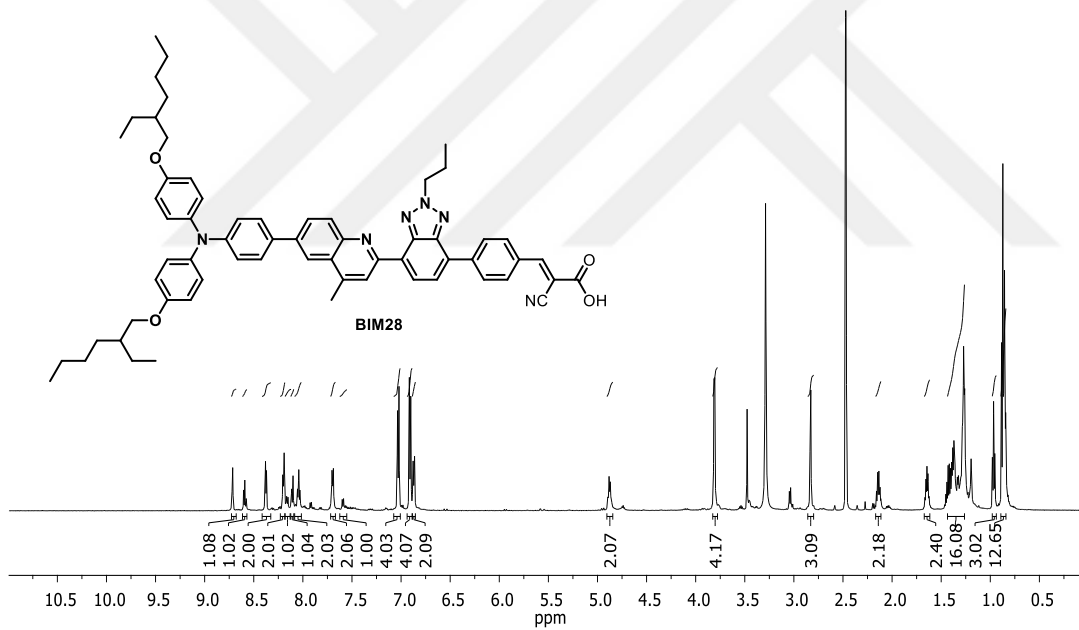
Ek A.44: BIM27 bileşiminin ^{13}C NMR spektrumu (151 MHz, DMSO-d₆)



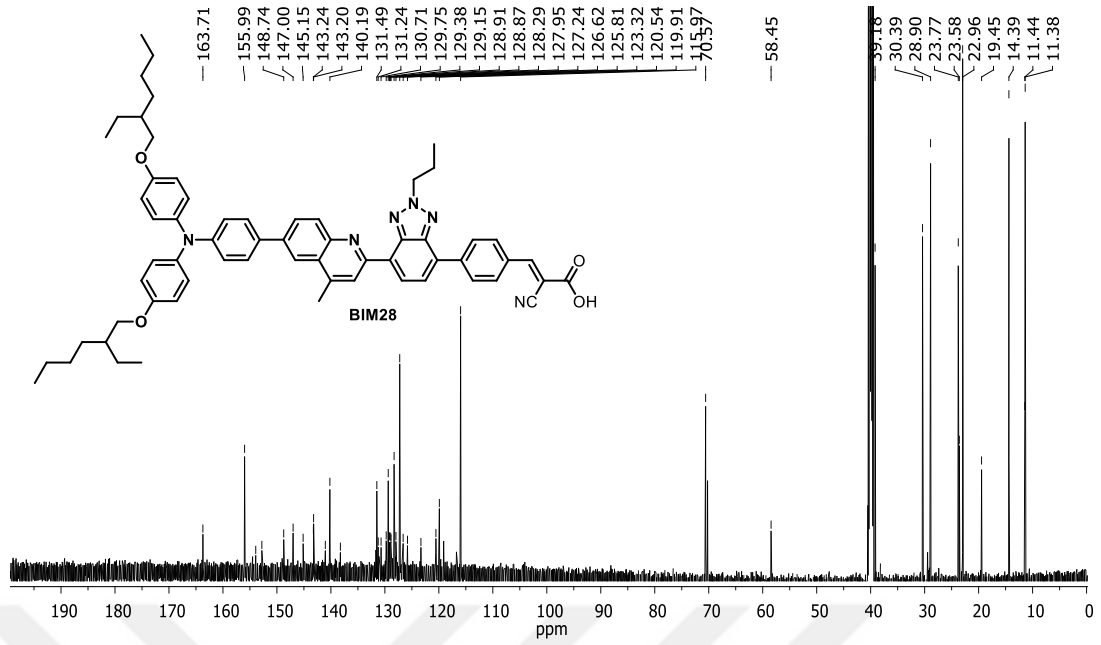
Ek A.45: BIM27 bileşiminin HRMS spektrumu



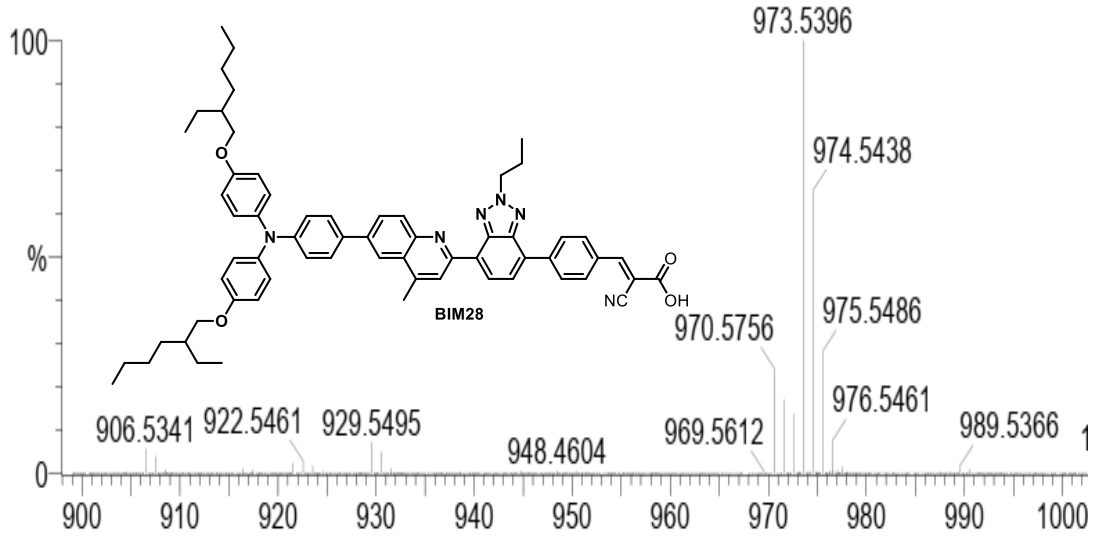
Ek A.46: BIM 28 bileşiğinin FT-IR spektrumu (cm^{-1})



Ek A.47: BIM28 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (600 MHz, DMSO- d_6)



Ek A.48: BIM28 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu (151 MHz, DMSO- d_6)



Ek A.49: BIM28 bileşiğinin HRMS spektrumu



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Saadet SEVİNDİK

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2016, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

- Sevindik, S., Gezgin, 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 imprve photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells, *Dyes and Pigments*, 218, 0143-7208.

DİĞER ESERLER:

-