



Atf için / For Citation: Ç. Erden, K. Görgün, "Boya Duyarlı Güneş Pilleri için Karbazol Tiyofen Türevli Moleküllerin Sentezi ve Karakterizasyonu", *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi*, 16(1), 179-188, 2021.

Boya Duyarlı Güneş Pilleri için Karbazol Tiyofen Türevli Moleküllerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Çiğdem ERDEN¹, Kamuran GÖRGÜN^{2*}

¹ Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye

² Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Eskişehir, Türkiye

*yazışılan yazar e-posta: kgorguntr@gmail.com

(Alınış / Received: 11.06.2020, Kabul / Accepted: 04.05.2021, Yayınlanma / Published: 27.05.2021)

Özet: Bu çalışmada ilk olarak, karbazol başlangıç maddesi kullanılarak, N-bromo süksinimid ile bromlama reaksiyonu yapılmış ve 3,6-dibromokarbazol (**II**) elde edilmiştir. Daha sonra, 3,6-dibromokarbazol (**II**) ve oktil bromür kullanılarak alkilleme reaksiyonu yapılmış ve 3,6-dibromo-9-oktilkarbazol (**III**) elde edilmiştir. Son aşamada ise Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu ile farklı arilboronik asitler kullanılarak, D-A sistemine uygun literatürde olmayan yeni karbazol türevli maddeler 3,6-bis-benzo[b]tiyofen-2-il-9-oktil-9H-karbazol (**IV**) ve 3,6-bis-(5-kloro-tiyofen-2-il)-9-oktilkarbazol (**V**) sentezlenmiştir. Sentezlenen bu maddelerin yapıları ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik yöntemler kullanılarak aydınlatılmıştır. Ayrıca yeni sentezlenen **IV** ve **V** numaralı moleküllerin, boya duyarlı güneş pillerinde (BDGP) boya malzemesi olarak kullanımı da araştırılmıştır. Bunun için BDGP-**IV** ve BDGP-**V** kodlu piller hazırlanıp, elektriksel karakterizasyonları yapılmıştır.

Anahtar kelimeler: Karbazol, Suzuki-Miyaura, Boya Duyarlı Güneş Pilleri

Synthesis and Characterization of Carbazole Thiophene Derived Molecules for Dye Sensitized Solar Cells

Abstract: In this study, firstly, the bromination reaction with N-bromo succinimide was carried out using the carbazole as a starting material and 3,6-dibromocarbazole (**II**) was obtained. Then, the alkylation reaction was carried out which was using octyl bromide with 3,6-dibromocarbazole to obtain 3,6-dibromo-9-octylcarbazole (**III**). In the last stage, the novel carbazole-derived substances 3,6-bis-benzo[b]tiyofen-2-il-9-oktil-9H-karbazol (**IV**) and 3,6-bis-(5-kloro-tiyofen-2-il)-9-oktilkarbazol (**V**) which is suitable for the D-A system and do not exist in the literature were synthesized with Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction by using different arylboronic acids. Characterizations of these synthesized substances were performed by using ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectroscopic methods. In addition, it has been investigated the usage as dye materials of these synthesized substances in dye sensitized solar cells (BDGP). In this scope, BDGP-**IV** and BDGP-**V** cells were fabricated and their electrical characterizations were performed.

Key words: Carbazole, Suzuki-Miyaura, Dye sensitized solar cells.

1. Giriş

Karbazol iki benzen halkası ile bir pirol halkası içeren heterohalkalı aromatik organik bir bileşiktir. Karbazol ilk defa Graebe ve Glaser tarafından 1872 yılında kömür katranından izole edilerek keşfedilmiştir [1]. Turunçgillerin kabuklarından ve kömür katranından antrasen eldesinde yan ürün olarak meydana gelen karbazol [2], UV (ultraviyole) ışığına maruz kaldığında kuvvetli floresans etkisi gösterir. Bu da karbazol'ün fotoğrafik levhaların yapımında ve boya üretiminde sıkça kullanılmasına neden olmaktadır [3]. Kolaylıkla elde edilebilirliği, çözünürlüğü artırmak istendiğinde kolayca modifiye edilebilir olması, farklı sübstitüentlerin karbazol halkalarına eklenme reaksiyonlarının rahat gerçekleşmesi ve kimyasal açıdan kararlı yapıya sahip olması karbazol'ün tercih edilme nedenleri arasında yer almasına sebep olmaktadır. Ayrıca karbazol içeren bileşikler yüksek termal ve foto kararlılığa da sahiptirler [4-6]. Karbazol türevlerinin sentezi yöntemlerinde ve kenetlenme reaksiyonlarında, -3 ve -6 konumunun daha aktif olması nedeniyle, yapıya farklı sübstitüentlerin ilave edilmesi bu konumların öncelikle tercih edildiğini göstermektedir [7]. Azotlu heterosiklik yapıya sahip olan karbazoller günümüzde tıp, teknoloji gibi alanlarda kullanılmaktadır. Özellikle tıp alanında bazı karbazol türevleri, gen mutasyonuna neden olmadığı için bazı kanser türlerinin tedavilerinin araştırılmasına katkı sağlamıştır. Ayrıca karbazoller konjuge ve yarıiletken özellik göstermesi sebebiyle elektrik akımının iletilmesini sağlarlar. Bu özellikleri organik güneş pillerinin temelini oluşturmuştur [7]. Geniş π -elektron konjuge sistemine sahip olduğundan dolayı ışığa duyarlı ve yük transfer materyali olarak kullanılır. Karbazoller iyi optik özelliklere, düşük redoks potansiyeline ve yüksek kimyasal stabiliteye sahiptir. Bu nedenle, sustitüye ve oligo/polikarbazoller, organik alan etkili transistör ve organik güneş pilleri gibi aygıtlarda kullanılmıştır [8, 9]. Ayrıca karbazol ve türevleri, iyi fotovoltajik performans göstermesi, boşluk transferinde etkili ve geniş bant aralığına sahip olmaları nedeniyle boya duyarlı güneş pillerinde (BDGP) boyaları hassaslaştırmak için yaygın olarak kullanılan donörlerdendir [10,11]. İlâveten birçok karbazol boyaları BDGP için tasarlanarak açık devre voltajı ve pil verimliliği açısından umut verici sonuçlar elde edilmiştir [12-13].

Günümüzde temiz enerji kaynağı bulmak ve bundan en iyi şekilde faydalanabilmek amacıyla yapılan çalışmalar gün geçtikçe devam etmekte ve gelecek nesillere daha temiz bir çevre bırakma farkındalığı artmaktadır. En temiz ve ömrü en uzun olan kaynakların başında gelen güneş enerjisi ile yapılan çalışmalar gün geçtikçe artmakta ve bundan sonra da bu konuda yapılacak çalışmalar devam edecektir. Özellikle güneş pillerinin daha ekonomik yoldan elde edilmeye çalışılması tüm bu araştırmaların başında gelmektedir [14]. Güneş pillerinin günümüze kadar olan teknolojik gelişimi göz önüne alındığında birinci nesil güneş pilleri, ikinci nesil güneş pilleri ve üçüncü nesil güneş pilleri olmak üzere üç farklı tipi bulunmaktadır. Birinci nesil güneş pilleri hem kristal hem de polikristal silisyum temelli güneş pillerinden oluşmaktadır. İkinci nesil güneş pilleri ise bakır indium galyum diselenid (CIGS), cadmium tellür (CdTe), bakır çinko kalay sülfid (CZTS), amorf silisyum (a-Si) ve ince film kristal silisyum kullanılarak oluşturulan pillerdir. Birinci nesil güneş pillerinin üretim maliyeti daha düşüktür. Ancak, bu güneş pili hücrelerinin daha düşük yük transferi yapması sebebiyle sınırlı bir alanda kullanılmaktadır. Bu sınırlandırılma ticarileşmeyi engellediğinden dolayı yeni nesil güneş pili teknolojisinde yeni araştırmalara yol açmaktadır [15]. Birinci ve ikinci nesil güneş hücrelerinin dezavantajlarından kaçınmak için, araştırmacılar üçüncü nesil güneş hücreleri üzerinde çalışmaya başlamışlardır. Bu piller, düşük maliyetli malzemelerden üretilmiş olup, güneş hücrelerinin fabrikasyonunda hem esnek hem de esnek olmayan tabakalara yazdırılabilir olması nedeniyle birinci ve ikinci nesil güneş hücrelerinden daha çok tercih edilmeye başlanmıştır.

BDGP ilk kez 1991 yılında Prof. Dr. Michael Graetzel tarafından geliştirilen üçüncü nesil güneş hücreleri arasında yer olan boya duyarlı güneş pilleri (BDGP) nin geliştirilmesiyle silisyum teknolojisinin modasını geride bırakan yeni bir teknoloji ortaya çıkmıştır [16]. Graetzel'in ürettiği BDGP'ler dünyada yeni bir teknolojik devrim için çığır açmıştır. BDGP'ler şeffaf olmaları, maliyeti ucuz malzemelerden yapılması nedeniyle binaların tüm yüzeylerine kaplanabilmeleri de bu teknolojinin önemini gözler önüne sermektedir.

BDGP'ler iletken cam, yarıiletken katman, duyarlılaştırıcı (boya), elektrolit çözeltisi ve katalizör gibi beş temel bileşenden oluşmaktadır. Bu temel bileşenlerin en iyi duruma getirilmesi pil verimini belirleyen en önemli faktördür. BDGP, güneşten gelen ışığı organik molekül tabakası ile absorbe eden ve doğrudan elektrik enerjisine çeviren bir cihazdır. BDGP'lerin çalışma prensibini açıklarsak; öncelikle güneş ışınları optik geçirgenliği yüksek olan iletken alttaş'dan geçer ve yarıiletken üzerine tutturulmuş boya malzemesine ulaşır. Gelen güneş ışınları boyar malzeme tarafından soğurulur. Meydana gelen fotonlar boya malzemesindeki elektronları uyarırlar. Uyarılan bu elektron yarıiletkenin iletim bandına çıkarlar. İletim bandındaki bu elektron difüzyon yoluyla FTO'ya ulaşır. Sonra FTO'dan devreye ulaşır. İlk duruma göre elektron kaybetmiş olan boya molekülü başlangıç durumuna dönmek için elektrolit çözeltisinden bir elektron alır. Alınan bu elektron karşıt elektrot dediğimiz platin kaplı FTO camına ulaşır ve son olarak iyon çözeltisine gelen elektron tarafından sistem indirgenir ve döngü tamamlanmış olur [16].

BDGP'lerde kullanılan boyalar organik ve inorganik olmak üzere iki çeşittir. İnorganik boyalar, polipiridil gibi metal kompleksleri rutenyum ve osmiyum kompleksleri, metal porfirin, ftalosiyenlerdir. Organik boyalar ise doğal ve sentetik organik boyaları içerir. Literatürde özellikle son yıllarda BDGP'lerinde kullanılabilecek metal-free yeni organik boyalar sentezlenmeye başlanmıştır [17].

Bu çalışmada, BDGP'lerde kullanımını araştırmak için, bromlama, alkilleme ve Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonları kullanılarak yeni karbazol türevleri sentezlenmiş ve yapıları ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopisiyle karakterize edilmiştir. Sentezlenen karbazol türevli bu maddeler boya duyarlılaştırıcı olarak kullanılarak TiO₂-BDGP pilleri hazırlanmış ve bu pillerin akım-voltaj (I-V) ölçümleri alınarak güneş pili performansları belirlenmiştir.

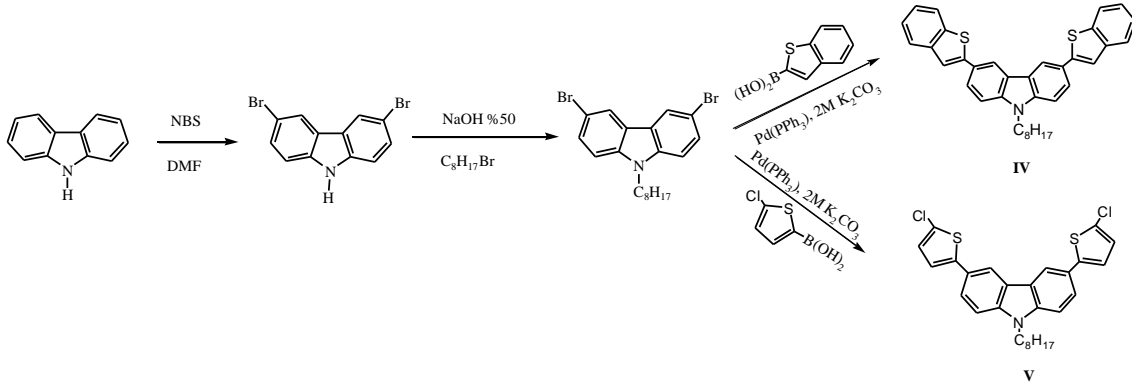
2. Materyal ve Metot

2.1. Genel Bilgi

Karbazol, *N*-bromo süksinimid, sodyum hidroksit, oktil bromür, benzo[b]thien-2-ylboronik asit, 5-kloro-2-thienilboronik asit, *N,N*-dimetil formamid, tetrakis(trifenilfosfin)palladyum(0), potasyum karbonat, 1,2-dimetoksietan (DME) ticari kalitede kullanılmış olup Sigma-Aldrich ve Merck firmasından temin edilmiştir. Tüm kimyasallar ve çözücüler yeniden saflaştırılmadan reaksiyonlarda kullanılmıştır. Reaksiyonlar Merck firmasından temin edilen silika jel 60 F254 kaplı analitik alüminyum plaka kullanılarak, ince tabaka kromatografisi (İTK) ile floresans ışık altında izlenmiştir. Tüm ürünlerin kolon kromatografisi, Merck silika jel 60 (70–230 mesh) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. TiO₂ kaplı FTO elektrot, platin kaplı elektrot ve iyot çözeltisi ise Solaronix firmasından satın alındı.

2.2. Sentezler

Sentezlenen maddelerin kimyasal yapıları ve sentez yolu Şema 1 de gösterildiği gibidir.



Şema 1. Sentezlenen (IV ve V) maddelerin genel reaksiyon şeması

Sentezlenecek olan bileşikler, karbazolün bromlama reaksiyonu sonucunda 3,6-dibromo-karbazol (II) oluşturulmuş ve oktil bromür ile alkilleme reaksiyonu gerçekleştirilerek 3,6-dibromo-9-oktilkarbazol (III) sentezlenmiş ve bu maddelerin yapıları ¹H-NMR ile aydınlatılmıştır. Hedeflenen maddelerin sentezini gerçekleştirmek için 3,6-dibromo-9-oktilkarbazol ve karşılık gelen aril boronik asitler ile Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Hedeflenen bu bileşikler (IV ve V) % 35 ve % 40 verimler arasında hazırlanmıştır. Bileşiklerin yapıları ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopisi ile aydınlatılmıştır.

2.2.1. 3,6-Dibromokarbazol Sentezi (II) [18]

Karbazol'ün (5 g, 29,9 mmol) 30 mL DMF (*N,N*-dimetilformamid)'de hazırlanmış 0°C'deki çözeltisi üzerine, DMF (30 mL)'de çözünmüş *N*-bromosüksinimid (10,643 g, 59,8 mmol) damlatma hunisi yardımıyla damla damla ilave edildi. Çözelti daha sonra oda sıcaklığına gelinceye kadar 2 saat boyunca karıştırıldı. Daha sonra bu karışıma saf su (250 mL) ilave edildi ve beyaz renkli katı madde oluştu. Vakumda süzme işlemi yapılarak oluşan beyaz çökelti, saflaştırılmak için etanolden yeniden kristallendirildi. %93 verimle 9,05 g madde elde edildi. Oluşan maddenin kimyasal yapısı (II) ve reaksiyon akış şeması Şekil 1'de gösterilmiştir. Erime noktası: 204–206 °C, ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ ppm): 8,12 (d, 2H, *J*=1,88 Hz), 8,09 (b, 1H, N-H), 7,51 (dd, 2H, *J*=8,66 Hz), 7,30 (d, 2H, *J*=8,67 Hz).

2.2.2. 3,6-Dibromo-9-oktilkarbazol Sentezi (III) [18]

3,6-dibromokarbazol (II) 250 mL'lik tek boyunlu balonda (1,936 g, 5,956 mmol), dimetilsülfoksit (DMSO) içerisinde (30 mL) çözündü. Çözünen karışımın üzerine oda koşullarında 1-bromooktan (1,725 g, 8,934 mmol) ve %50 NaOH (2,5 mL) eklendi. Çözelti oda koşullarında, manyetik karıştırıcı altında 4 saat karıştırıldı. Daha sonra dietileter (30 mL) ve saf su (30 mL) ile ekstrakte edilerek magnezyum sülfat (MgSO₄) üzerinden kurutuldu ve çözücünün vakum altında uçurulmasından sonra, elde edilen katı madde, silikajel üzerinden kolon kromatografisi (*n*-hekzan) kullanılarak saflaştırıldı ve %87 verimle 3,165 g madde elde edildi. Oluşan maddenin kimyasal yapısı (III) ve reaksiyon akış şeması Şekil 1'de gösterilmiştir. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ ppm): 8,14 (d, 2H, *J*=1,89 Hz), 7,55 (dd, 2H, *J*=8,67 Hz), 7,26 (d, 2H, *J*=8,68 Hz), 4,24 (t, 2H,

Solaronix firmasından temin edilen 20x20x2mm boyutlarındaki Pt kaplı FTO kullanıldı. İki elektrot 25 mikron kalınlığında termoplastik malzeme ile kapatılarak BDGB fabrikasyonu tamamlandı. Elektrotlar arasındaki boşluklar standart Γ/Γ^3 kullanılarak dolduruldu. BDGP'lerin aktif alanı yaklaşık 0.36 cm^2 ' dir.

2.4. Cihazlar

^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları için, CDCl_3 içinde oda sıcaklığında ^1H çekirdeği için rezonans frekansı 500 MHz ve ^{13}C çekirdeği için 125 MHz olarak ayarlanmış ve JEOL ECZ 500R marka spektrometre kullanılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları Gallenkamp marka erime noktası cihazı ile ölçülmüş ve $^\circ\text{C}$ birimiyle verilmiştir. BDGP'lerin akım-voltaj (I-V) ölçümleri, FYTRONIX OPTOSENSE marka güneş pili ölçüm sisteminde AM 1.5 ($100\text{mW}/\text{cm}^2$) uyarma şiddetinde ve oda sıcaklığında yapılmıştır.

3. Bulgular

Bromlama ve alkilleme reaksiyonları sonucunda 3,6-dibromokarbazol (**II**) ve 3,6-dibromo-9-oktil-karbazol (**III**) maddeleri sentezlenmiş ve bu maddelerin CDCl_3 içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumu ile yapıları aydınlatılarak literatür ile [18] uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu sonucunda sentezlenen 3,6-bis-benzo[b]tiyofen-2-il-9-oktil-9H-karbazol (**IV**) molekülün yapısını aydınlatmak için CDCl_3 içerisinde ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları alınmıştır. Yapılan yapısal analizler sonucunda, **IV** numaralı molekülde toplam 33 proton olduğu ve bu protonlar ^1H -NMR spektrumunda eşleşme sabitleri de hesaplanarak tek tek işaretlenmiştir. Sentezlenen 3,6-bis-benzo[b]tiyofen-2-il-9-oktil-9H-karbazol (**IV**) molekülünün Şekil 1'de verilen spektrumuna göre, 8,33 ve 8,24 ppm'de görülen 2 protonluk ikili sinyallerin, 7,53 ppm'de gözlenen bir protonluk ikili ve 7,55 ppm'de gözlenen bir protonluk ikili sinyallerin karbazol molekülünde bulunan toplam 6 protona karşılık geldiği düşünülmüştür. 7,84-7,76 ppm'de gözlenen 3 protonluk çoklu sinyallerin 7,77 ppm'de gözlenen 1 protonluk ikili sinyalin, 7,54 ppm'de gözlenen 2 protonluk tekli sinyalin, 7,40-7,24 ppm'de gözlenen 4 protonluk çoklu sinyallerin benzo[b]tiyofen halkasına sahip olabileceği ve toplam 10 protona karşılık gelebileceği düşünülmüştür. Bundan başka sentezlenmiş olduğumuz bu molekülde alkil gruplarının varlığı ise 4,25 ppm'de 2 protonluk triplet, 1,17-1,19 ppm'de 2 protonluk çoklu sinyal, 1,10-1,45 ppm'de 10 protonluk çoklu sinyaller ve 0,84 ppm'de gözlenen 3 protonluk üçlü sinyallerinde oktil grubuna sahip olabileceği düşünülmüş olup ^1H -NMR spektrumu kullanılarak 3,6-bis-benzo[b]tiyofen-2-il-9-oktil-9H-karbazol (**IV**)'ün yapısı aydınlatılmıştır.

3,6-Bis-(5-kloro-tiyofen-2-il)-9-oktilkarbazol (**V**) molekülün yapısını aydınlatmak için CDCl_3 içerisinde ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları alınmıştır. Yapılan yapısal analizler sonucunda, **V** numaralı molekülde toplam 27 proton olduğu ve bu protonlar ^1H -NMR spektrumunda eşleşme sabitleri de hesaplanarak tek tek işaretlenmiştir. Sentezlenen 3,6-Bis-(5-kloro-tiyofen-2-il)-9-oktilkarbazol (**V**) molekülünün Şekil 3'de verilen spektrumuna göre, 8,20 ve 8,13 ppm'de toplam 4 protonluk ikili sinyallerin, 7,06 ppm'de 1 protonluk ikili sinyallerin, 6,89 ppm'de 1 protonluk ikili sinyalin karbazol molekülünde bulunan toplam 6 protona karşılık geldiği düşünülmüştür. Yine aromatik bölgede bulunan 7,61 ppm'de 1 protonluk ikili sinyallerin, 7,53 ppm'de 1 protonluk ikilinin ikilisi sinyalleri, 7,36 ppm'de 1 protonluk ikili sinyallerin, 7,26 ppm'de 1 protonluk ikili sinyallerin tiyofen halkasına sahip olabileceği ve toplam 4 protona karşılık gelebileceği düşünülmüştür. Bundan başka sentezlenmiş olduğumuz bu

molekülde alkil gruplarının varlığı alifatik bölgede bulunan 4,25 ppm'de 2 protonluk triplet, 1,17-1,19 ppm'de 2 protonluk çoklu sinyal, 1,10-1,45 ppm'de 10 protonluk çoklu sinyaller ve 0,84 ppm'de de gözlenen 3 protonluk üçlü sinyallerinde oktil grubuna sahip olabileceği düşünülmüş olup ¹H-NMR spektrumu kullanılarak 3,6-bis-(5-klorotiyofen-2-il)-9-oktilkarbazol (**V**)'ün yapısı aydınlatılmıştır.

BDGP'lerin akım yoğunluğu (*J-V*) grafiklerinden yararlanılarak pillerin fotovoltaik parametreleri (kısa devre akımı (*I_{sc}*), açık devre gerilimi (*V_{oc}*), doldurma faktörü (*FF*) ve güneş pilinin verimi (*n%*) bulunur. *J-V* grafiğinin dördüncü bölgesinde, okunan maksimum akım (*I_{max}*) ve maksimum voltaj (*V_{max}*) değerlerinin yanı sıra *I_{sc}* ve *V_{oc}* de bu bölgede yer alır.

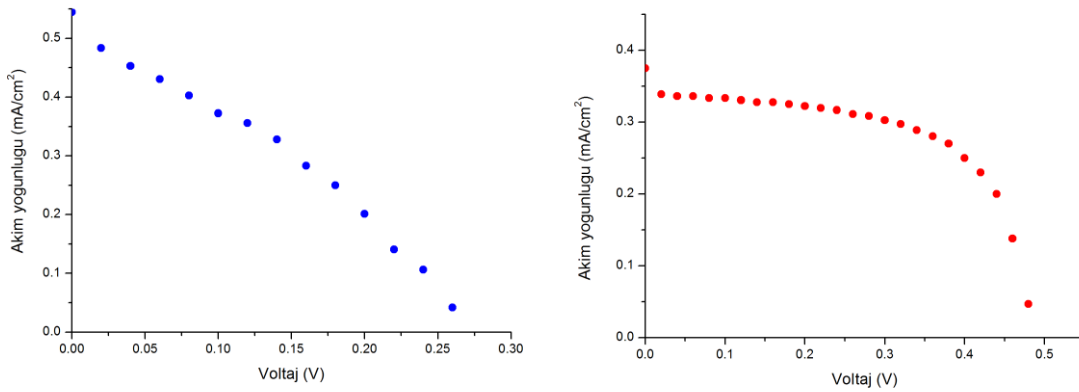
Güneş pilinin dolun faktörü,

$$FF = \frac{I_{max}V_{max}}{I_{sc}V_{oc}} \quad (1)$$

denklemleri kullanılarak bulunur. Güneş pilinin verimi ise,

$$n\% = \frac{I_{sc}V_{oc}FF}{PA} \quad (2)$$

denklemleri kullanılarak bulunur. Burada, $P=1000W/m^2$ dir. Fabrikasyonu yapılan BDGP'lerin oda sıcaklığındaki akım yoğunluğu-voltaj (*J-V*) grafikleri Şekil 3 de verilmiştir. Bu grafiklerden yararlanılarak, BDGP'lerin fotovoltaik parametre değerleri ise Denklem 1 ve Denklem 2 kullanılarak hesaplanmış ve Tablo 1'de verilmiştir.



Şekil 3. BDGP'lerin akım yoğunluğu-voltaj grafikleri (a) BDGP-IV (a) BDGP-V

Tablo 1. BDGP'lerin fotovoltaik parametre değerleri

BDGP kodu	<i>n</i> (%)	<i>V_{oc}</i> (V)	<i>J_{sc}</i> (A/cm ²)	<i>FF</i>
BDGP-IV	0,05	0,26	5,44X10 ⁻⁴	0,35
BDGP-V	0,13	0,48	3,75X10 ⁻⁴	0,72

Tablo 1 incelendiğinde, BDGP'ler arasında en yüksek verim ve en yüksek *V_{oc}* değerine sahip olan pil BDGP-V'dir. Bu durum, V kodlu molekülde tiyofen halkasında bulunan Cl atomu, karbozoldaki N atomu üzerinde bulunan ortaklaşmamış elektron çiftlerini indüktif olarak üzerine çekebileceğinden, üretilen BDGP'lerinin % veriminde artışa sebep olabileceği düşünülmektedir.

4. Sonuç ve Yorum

Bu çalışmada, BDGP'lerde boya duyarlaştırıcı olarak kullanılmak üzere karbazol ve *N*-bromosüksünimid yardımıyla karbazolün -3 ve -6 konumları bromlandırılarak 3,6-dibromokarbazol (II) sentezlenmiştir. Sentezlenen bu bileşik (II) ve oktilbromür ile karbazolün -9 konumunda bulunan azot grubu kullanılarak alkilleme reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve 3,6-dibromo-9-oktilkarbazol (III) sentezlenmiştir. Çalışmanın son aşamasında elde edilen 3,6-dibromo-9-oktilkarbazol ve tiyofen içerikli aril boronik asitler kullanılarak Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme yöntemiyle 3,6-bis-benzo[b]tiyofen-2-il-9-oktilkarbazol (IV) ve 3,6-bis-(5-kloro-tiyofen-2-il)-9-oktilkarbazol (V) maddeleri sentezlenmiş, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR ile yapıları aydınlatılmıştır. Sentezlenmiş olduğumuz karbazol bazlı ve tiyofen içerikli organik boya duyarlaştırıcı özelliğe sahip olan iki yeni molekülün (IV ve V) BDGP'lerin performansı üzerindeki etkileri araştırılmış ve oluşturulan BDGP-IV ve BDGP-V boya duyarlı güneş pillerinin verimleri sırasıyla 0,05 ve 0,13, V_{oc} değerleri ise 0,26 ve 0,48V olarak bulunmuştur. Hazırlanan BDGP'leri arasında en yüksek verim ve en yüksek V_{oc} değerine sahip olan pilin BDGP-V olduğu belirlenmiştir.

Araştırmacıların Katkı Oranı Beyanı

Kamuran Görgün: Kavramsallaştırma, İnceleme ve Düzenleme, Orijinal Taslak Yazımı.
Çiğdem Erden: Araştırma, Deney .

Destek ve Teşekkür Beyanı

Bu çalışma Çiğdem ERDEN'in yüksek Lisans tezinden türetilmiştir. Boya Duyarlı Güneş Pillerinin fabrikasyonu ve ölçümlerindeki katkılardan dolayı Eskişehir Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi öğretim üyesi Prof. Dr. Yasemin Çağlar'a teşekkür ederiz.

Çatışma Beyanı

Bu çalışmanın yazarları olarak herhangi bir çatışma beyanımız bulunmadığını bildiririz.

Etik Kurul Onayı ve/veya Aydınlatılmış Onam Bilgileri

Bu çalışmanın yazarları olarak herhangi bir etik kurul onayı ve/veya aydınlatılmış onam bilgileri beyanımız bulunmadığını bildiririz.

Kaynakça

- [1] Z. Bouaziz, S. Issa, J. Gentili, A. Gratz, A. Bollacke, and M. Kassack, "Biologically active carbazole derivatives: focus on oxazinocarbazoles and related compounds," *J. Enzyme Inhib.*, 30, 180-188, 2014.
- [2] T. H. Behrens, "Microchemical distinction of the hydrocarbons of coal tar," *Recl Trav. Chim Pays-Bas*, 19, 386-397, 1900.
- [3] E. Drechsel, "Borsche-Drechsel cyclization," *J. Prakt. Chem*, 38 (2), 69-72, 1858.
- [4] A. S. Sarac, E. Sezer, and B. Ustamehmetoglu, "Oxidative polymerization of N-substituted carbazoles," *Polym. Adv. Technol.*, 8 (9), 556-562, 1997.
- [5] G. Mengoli, M. M. Musiani, B. Schreck, and S. Zecchin, "Electrochemical synthesis and properties of polycarbazole films in protic acid media," *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.*, 246 (1), 73-86, 1988.
- [6] S. Özgün, "Bazı Karbazol Bileşiklerinin TCNE ve TNM ile Yük Transfer Kompleksleşmeleri," Yüksek Lisans Tezi, Kimya Bölümü, Balıkesir Üniv., Balıkesir, Türkiye, 2016.
- [7] M. Çağlı, "Süstitüe Karbazollerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Hesapsal Çalışmaları," Yüksek Lisans Tezi, Kimya Bölümü, Balıkesir Üniv., Balıkesir, Türkiye, 2014.

- [8] S. Ameen, S. B. Lee, S. C. Yoon, J. Lee and C. Lee, "Diphenylaminocarbazoles by 1,8-functionalization of carbazole: Materials and application to phosphorescent organic light-emitting diodes," *Dyes Pigm.*, 124, 35-44, 2016.
- [9] N. Berton, R. Nakar, and B. Schmaltz, "DMPA-containing carbazole-based hole transporting materials for perovskite solar cells: Recent advances and perspectives," *Synth. Met.*, 252, 91-106, 2019.
- [10] G. Sathiyar, E.K.T. Sivakumar, R. Ganesamoorthy, R. Thangamuthuc and P. Sakthivela, "Review of carbazole based conjugated molecules for highly efficient organic solar cell application," *Tetrahedron Lett.*, 57, 243-252, 2016
- [11] T.N. Murakami, N. Koumura, "Development of next-generation organic-based solar cells: Studies on de-sensitized and perovskite solar cells," *Adv. Energy Mater.*, 9, 1802967, 2019.
- [12] J. Massin, L. Ducasse, M. Abbas, L. Hirsch, T. Toupance, C. Olivier, "Molecularengineering of carbazole-fluorene sensitizers for high open-circuit voltage DSSCs: synthesis and performance comparison with iodine and cobalt electrolytes," *Dyes Pigments*, 118, 76-87, 2015.
- [13] K.S.V. Gupta, J. Zhang, G. Marotta, M.A. Reddy, S.P. Singh, A. Islam, L. Han, F. De Angelis, M. Chandrasekhran, M. Pastore, "Effect of the anchoring group in the performance of carbazole-phenothiazine dyads for dye-sensitized solar cells," *Dyes Pigments*, 113, 536-545, 2015.
- [14] F. Dinçer, "Türkiye'de Güneş Enerjisinden Elektrik Üretimi Potansiyeli – Ekonomik Analizi ve AB Ülkeleri ile Karşılaştırmalı Değerlendirme," *KSU J. Eng. Sci.*, 14, 8-17, 2011.
- [15] D.K. Kumar, J. Kr̄iz̄, N. Bennett, B. Chen, H. Upadhayaya, K.R. Reddy, and V. Sadhu, "Functionalized metal oxide nanoparticles for efficient dye-sensitized solar cells (DSSCs): A review," *Mater. Sci. Energ. Tech.*, 3, 472-481, 2020.
- [16] B. O'regan and M. Gratzel, "A low-cost high- efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films," *Nature*, 353, 737-740, 1991.
- [17] I. N. Obotowo, I.B. Obot, and U.J. Ekpe, "Organic sensitizers for dye-sensitized solar cell (DSSC): Properties from computation, progress and future perspective," *J. Mol. Struct.*, 1122, 80-87, 2016.
- [18] Y. Li, J. Ding, M. Day, Y. Tao, J. Lu, and M. D'iorio, "Synthesis and Properties of Random and Alternating Fluorene/Carbazole Copolymers for Use in Blue Light-Emitting Devices," *Chem. Mater.*, 16, 2165-2173, 2004.
- [19] Ç. Erden, "Karbazol türevli maddelerin sentezlenmesi, karakterizasyonu ve güneş pili uygulamaları," Yüksek Lisans Tezi, Kimya Bölümü, Eskişehir Osmangazi Üniv., Eskişehir, Türkiye, 2018.
- [20] P. Pansay, N. Prachumrak, S. Jungsuttiwong, T. Keawin, T. Taweesak Sudyoadsuk, and V. Promarak "Multibromo-N-alkylcarbazoles: synthesis, characterization, and their benzo[b]thiophene derivatives," *Tetrahedron Lett.*, 53, 4568-4572, 2012.