

# **YENİ FULLEREN TÜREVLİ ORGANİK BİLEŞİKLERİN SENTEZİ**

**Zehra KOZAK**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**YENİLENEBİLİR ENERJİ VE**  
**UYGULAMALARI ANABİLİM DALI**

**AMASYA ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Aralık 2017**  
**AMASYA**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ ONAY SAYFASI**

Amasya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne;

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Yenilenebilir Enerji ve Uygulamaları Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

22/12/2017

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Melek GÜL

Üye : Yrd. Doç. Dr. İrem KULU

Üye : Yrd. Doç. Dr. Engin Ufuk ERGÜL

**ONAY**

Bu tez Amasya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

**Prof. Dr. Mehmet KARA**  
**Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü**

## TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yaptığımı bildiririm.

(imza)

Zehra KOZAK

**YENİ FULLEREN TÜREVLİ ORGANİK BİLEŞİKLERİN SENTEZİ**  
(Yüksek Lisans Tezi)

**Zehra KOZAK**

**AMASYA ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**Aralık 2017**

**ÖZET**

1985 yılında keşfedilen ve 1990 yılından itibaren kullanılmaya başlanılan fullerenler yeni bir araştırma alanı olarak çok ilgi çekmektedir. Fullerenler transistör özelliklerinin yanı sıra güneş hücrelerinde de aktif olarak kullanılan organik elektronik malzemelerdir. Organik elektronik malzemeler karbon bazlı polimerik ve/veya küçük moleküller olarak tanımlanmaktadır. Bant aralığına bağlı olarak organik malzemenin işlevinin değişmesi, esnek-yumuşak-katlanabilir olması, çevre dostu biyobozunurluk gibi özellikleri nedeniyle artan ilgiye sahip bir konudur. Bu tez çalışmasında elektron akseptör özelliği olan fulleren molekülüne azometin ylid katılımıyla pirolidin halkası, 1,3-dipolar siklokatılma tepkimesiyle bağlanmıştır. Fotofiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenmiş ve spektroskopik yöntemler ile yapıları aydınlatılmıştır. Tek basamak ve tek -kap olarak gerçekleştirilen bu tepkimenin seçilmesindeki hedef sadece elektronik özelliklere katkı sağlamak değil aynı zamanda de çevre dostu bir yöntem olmasıdır. Elde edilen yapının güneş pili uygulaması yapılmıştır. Döngülü voltametri, UV-absorbsiyon ve floresans ölçümleri ile band aralığı belirlenmiştir.

Teze konu olan ikinci grup çalışmada izoforan bileşiğinin aldol türevleri sentezlenmiş ve yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. HOMO-LUMO enerjileri elektrokimyasal olarak döngüsel voltametrik ölçümleri alınarak elde edilmiş ve hesapsal olarak Gaussian 09 programı kullanılarak

hesapsal sonuçlar ile deneysel sonuçlar karşılaştırılmıştır. Fiziksel ve kimyasal olarak yapıların özellikleri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar literatür de ki benzer çalışmalar ile karşılaştırılmıştır.



**Bilim Kodu** :

**Anahtar Kelimeler** :Fulleren, güneş pili, 1,3-dipolar siklo katılma, izoforon.

**Sayfa Adedi** : 106

**Tez Yöneticisi** : Doç. Dr. Melek GÜL

**SYNTHESIS OF NEW FULLEREN DERIVATIVE ORGANIC COMPOUNDS**  
(M.Sc. Thesis)

**Zehra KOZAK**

**AMASYA UNIVERSITY**

**INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

**December 2017**

**ABSTRACT**

The fullerenes discovered in 1985 and started to be used since 1990, which have attracted much attention as a new research area. In addition to transistor features of fullerenes, organic electronic materials are also actively used in solar cells. Organic electronic materials are defined as carbon-based polymeric and / or small molecules. Organic materials have growing interest due to their properties such as changing of function depending on band gap, flexibility-soft-foldability, and environmentally-friendly biodegradability. In our thesis study, the pyrrolidine ring with the addition of azomethine ylide in the 1,3-dipolar cycloaddition reaction, which was attached to the fullerene molecule as an electron acceptor. Their photo-physical and chemical properties were determined and their structures were clarified with spectroscopic methods. The purpose of selecting this reaction which is single-step and single-pot, is not only to contribute to the electronic features but also to be an environmentally friendly method. The obtained structure was performed to solar cell application. Bandwidth was determined cycle voltammetry, UV-absorption and fluorescence spectrometry measurements.

In thesis topic of the second study group, the aldol derivatives of the isophorone compound were synthesized and the structures were clarified by spectroscopic methods. HOMO-LUMO energies were obtained by taking electrochemical

**cyclic voltammetry measurements and experimental results compared with calculated results using the Gaussian 09 program. The transistor characteristics were investigated by mixing with fullerene at different ratios. The properties of physical and chemical structures have been investigated. The results obtained were compared with similar studies in the literature.**



**Science Code :**

**Key Words : Fullerene, solar cell, 1,3-dipolar cycloaddition, isophorone.**

**Page Number : 106**

**Adsiver : Doç. Dr. Melek GÜL**

## TEŞEKKÜR

Tez konumun belirlenmesinde, tezimin her aşamasında desteğini ve yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve tecrübesiyle bana rehberlik eden saygıdeğer hocam Doç. Dr. Melek GÜL'e en içten dileklerle teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan ve hiçbir zaman yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Serpil ERYILMAZ'a, Doç. Dr. Betül ERTAN'a ve Dr. Betül CANIMKURBEY'e sonsuz teşekkür ederim.

Merkezi Araştırma ve Uygulama Laboratuvarı altyapı imkânlarını kullanımımıza sunan Doç. Dr. Tuba YILDIRIM'a ve tüm laboratuvar personeline teşekkürlerimi sunarım.

Bugünlere gelmemde büyük emekleri olan ve bana her zaman güvenen aileme tüm kalbimle teşekkür ederim.

Bu çalışma Amasya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi FMB-BAP-16-216 No'lu projeye desteklenmiştir. Maddi katkılarından dolayı Amasya Üniversitesi Rektörlüğü'ne teşekkür ederim.



## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
ÖZET .....	iv
ABSTRACT .....	vi
TEŞEKKÜR .....	viii
İÇİNDEKİLER .....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ .....	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xii
SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ .....	xv
1 GİRİŞ.....	1
2 GENEL BİLGİLER .....	2
2.1 Yenilenebilir Enerji .....	2
2.2 Güneş Enerjisi .....	3
2.2.1 Fotovoltaik olay hakkında tarihsel bilgi.....	3
2.2.2 Fotovoltaik olay .....	4
2.2.3 Fotovoltaik teknolojileri.....	6
2.3 Fullerenler .....	9
2.3.1 Fullerenlerin tarihçesi.....	9
2.3.2 Fulleren moleküllerinin elde edilme yöntemleri .....	10
2.3.3 Fullerenlerin çeşitleri .....	13
2.3.4 Fullerenlerin genel özellikleri .....	15
2.3.5 Fullerenlerin kullanım alanları.....	18
2.3.6 Fulleren molekülü ile yapılan pv hücre çalışmaları .....	18
2.4 1,3-Dipolar Siklo Katılma Reaksiyonları .....	21
2.5 Epoksitler.....	25
2.5.1 Epoksitlerin elde edilme reaksiyonları.....	25
2.5.2 Epoksitlerin reaksiyonları .....	25
2.6 Döngüsel Voltametri (CV) .....	25
2.7 Taramalı Elektron Mikroskobu .....	29
2.7.1 Taramalı elektron mikroskobu özellikleri.....	30
2.7.2 Çalışma prensibi.....	30

2.7.3	Elektron demeti-numune etkileşimi ve sonuçları.....	32
2.8	Floresans-Fosforesans .....	33
2.8.1	Uyarılmış haller.....	34
3	MATERYAL ve YÖNTEM .....	37
3.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	37
3.2	Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler .....	38
4	DENEYSEL ÇALIŞMA ve BULGULAR .....	40
4.1	Genel Aldol Türevlerinin Reaksiyonlarının Sentez Süreci (Bileşik 1-9)....	40
4.1.1	Epoksidasyon .....	61
4.1.2	C <sub>60</sub> türevli bileşiklerin eldesi .....	62
4.2	Foto Fiziksel Özelliklerin Belirlenmesi .....	69
4.2.1	Güneş pili üretilmesi .....	69
4.2.2	Optik özelliklerinin belirlenmesi.....	71
4.2.3	Elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi .....	71
4.2.4	Film yüzey analizi.....	72
4.2.5	Hesapsal çalışma .....	73
5	TARTIŞMA .....	74
6	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	81
	KAYNAKLAR .....	83
	ÖZGEÇMİŞ .....	88

## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge 2.1 C <sub>60</sub> farklı polaritedeki çözücülerde çözünürlüğü .....	17
Çizelge 3.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar .....	37
Çizelge 5.1 Sentezlenen bazı bileşiklerin farklı çözücülerdeki maksimum absorban değerleri.....	77
Çizelge 5.2 Deneysel ve hesapsal değerlerin karşılaştırılması.....	78
Çizelge 5.3 Elde edilen değerlerden bant aralıklarının karşılaştırılması.....	79
Çizelge 5.4 Sentezlenen bazı bileşiklerin kuantum verimleri .....	80

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 2.1. Genel PV sistemi .....	5
Şekil 2.2. P-tipi ve N-tipi yarı iletken içeren PV sistemi .....	5
Şekil 2.3. İnce film II. nesil güneş hücrelerinin yapısı.....	7
Şekil 2.4. Boya duyarlaştırıcılı organik güneş pili.....	8
Şekil 2.5. Zenginleştirilmiş hetero-katkılandırma ile oluşturulmuş güneş hücreleri ...	8
Şekil 2.6. Karbon kurumunun kütle spektrumu .....	9
Şekil 2.7. Lazer buharlaştırma yöntemi .....	11
Şekil 2.8. Grafitin rezistanslı ısıtılması şeması .....	11
Şekil 2.9. Ark-deşarj yöntemi şeması .....	12
Şekil 2.10. Güneş ışını üreticileri şeması .....	13
Şekil 2.11. Katkılı fulleren çeşitleri .....	14
Şekil 2.12. Fulleren molekülünün bağ uzunlukları .....	16
Şekil 2.13. Pirolidin türevli fullerenlerin sentezi .....	19
Şekil 2.14. Aziridin 1,3-dipolar siklo katılma şeması.....	19
Şekil 2.15. Sentezlenen yeni bileşiğin ticari bileşiklerle sınır orbital enerji karşılaştırması .....	20
Şekil 2.16. Katkılandırılmış fulleren ile OLED dizaynı .....	21
Şekil 2.17. Genel 1,3-dipolar siklo katılma reaksiyonu mekanizması.....	21
Şekil 2.18. 1,3-Dipollerin sınıflandırılması .....	22
Şekil 2.19. Allil anyon ve propargil/allenil anyon tipleri.....	23
Şekil 2.20. 1,3-Dipolar siklo katılma reaksiyonlarındaki dipol ve alken arasındaki FMO enerji sınıflandırması.....	24
Şekil 2.21. Döngüsel voltamogram örneği.....	26
Şekil 2.22. Elektrokimyasal hücre örneği .....	27
Şekil 2.23. Çalışma elektroduna uygulanan üçgen dalga formu .....	28
Şekil 2.24. Tipik bir döngüsel voltamogram.....	28
Şekil 2.25. İki elektronlu voltamogram örneği .....	29
Şekil 2.26. Taramalı elektron mikroskobu .....	31
Şekil 2.27. Auger elektronları .....	32

Şekil 2.28. Taramalı elektron mikroskobunda sinyal alımı .....	33
Şekil 2.29. Jablonski enerji diyagramı .....	35
Şekil 4.1. Bileşik 1'in FTIR spektrumu .....	41
Şekil 4.2. Bileşik 1'in $^1\text{H}$ NMR spektrumu .....	41
Şekil 4.3. Bileşik 1'in GCMS spektrumu.....	42
Şekil 4.4. Bileşik 2'nin ORTEP diyagramı .....	44
Şekil 4.5. Bileşik 2'nin FTIR spektrumu .....	44
Şekil 4.6. Bileşik 2'nin a) $^1\text{H}$ NMR ve b) $^{13}\text{C}$ NMR spektrumu.....	45
Şekil 4.7. Bileşik 3'ün FTIR spektrumu .....	46
Şekil 4.8. Bileşik 3'ün $^1\text{H}$ NMR spektrumu.....	47
Şekil 4.9. Bileşik 3'ün GCMS spektrumu.....	47
Şekil 4.10. Bileşik 4'ün FTIR spektrumu .....	48
Şekil 4.11. Bileşik 4'ün GCMS spektrumu.....	49
Şekil 4.12. Bileşik 5'in ORTEP diyagramı .....	51
Şekil 4.13. Bileşik 5'in FTIR spektrumu.....	51
Şekil 4.14. Bileşik 6'nın FTIR spektrumu.....	52
Şekil 4.15. Bileşik 6'nın a) $^1\text{H}$ , b) $^{13}\text{C}$ , c) APT spektrumu.....	54
Şekil 4.16. Bileşik 7'nin FTIR spektrumu.....	55
Şekil 4.17. Bileşik 8'in FTIR spektrumu.....	56
Şekil 4.18. Bileşik 8'in a) $^1\text{H}$ ve b) $^{13}\text{C}$ NMR spektrumu .....	57
Şekil 4.19. Bileşik 9'un FTIR spektrumu .....	58
Şekil 4.20. Bileşik 9'un a) $^1\text{H}$ ve b) $^{13}\text{C}$ NMR spektrumu .....	59
Şekil 4.21. Bileşik 9'un ORTEP diyagramı .....	61
Şekil 4.22. Bileşik 10'un FTIR spektrumu .....	62
Şekil 4.23. Bileşik 11'in FTIR spektrumu .....	63
Şekil 4.24. Bileşik 11'in $^1\text{H}$ NMR spektrumu .....	64
Şekil 4.25. Bileşik 12'nin FTIR spektrumu .....	65
Şekil 4.26. Bileşik 12'nin a) $^1\text{H}$ ve b) APT NMR spektrumları .....	66
Şekil 4.27. Bileşik 13'ün FTIR spektrumu .....	67
Şekil 4.28. Bileşik 13'ün $^1\text{H}$ NMR spektrumu.....	67
Şekil 4.29. Bileşik 14'ün FTIR spektrumu .....	68
Şekil 4.30. Bileşik 14'ün $^1\text{H}$ NMR spektrumu.....	69

Şekil 4.31. Oluşturulan güneş pilinin tasarım şeması .....	70
Şekil 4.32. Güneş pilinin J-V grafiği .....	70
Şekil 4.33. Bileşik 11 ait SEM görüntüsü .....	72
Şekil 4.34. Bileşik 12 ait SEM görüntüsü .....	72
Şekil 4.35. Bileşik 14 ait SEM görüntüsü .....	72
Şekil 4.36. Fulleren ve aldol türevli bileşiklere ait HOMO-LUMO gösterimi.....	73
Şekil 5.1. Sentezlenen izoforan aldollerini.....	74
Şekil 5.2. ORTEP diyagramı.....	75
Şekil 5.3. C <sub>60</sub> 'ın farklı çözücülerde UV-vis absorpsiyon spektrumları .....	75
Şekil 5.4. Toluen içerisinde C <sub>60</sub> türevlerinin UV-vis absorpsiyon spektrumunu.....	76
Şekil 5.5. Sentezlenen bileşiklerin şeması .....	76

## SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

Bu çalışmada kullanılan bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
Å	Angström
ACN	Asetonitril
Ag	Gümüş
a.k.b	Atomik kütle birimi
Al	Alüminyum
a.u.	Atomik birim
°C	Santigrat derece
Ca	Kalsiyum
Cl	Klor
cm <sup>3</sup>	Santimetre küp
D	Öz kütle
EtOH	Etanol
Ev	Elektron volt
g	Gram
H	Hidrojen
Hg	Civa
L	Litre
Mg	Magnezyum
Mg	Miligram
ml	Mili litre
Na	Sodyum
Nm	Nanometre
O	Oksijen

ppm	Milyonda bir
s	Saniye
sa	Saat
Si	Silisyum
T	Geçirgenlik
°	Derece
%	Yüzde
~	Yaklaşık





**Kısaltmalar****Açıklama**

a-Si:H	Hidrojenlenmiş amorf silikon
AIBN	Azobisisobütironitril
CDCl <sub>3</sub>	Dötoro kloroform
CdTe	Kadmiyum tellürid
CV	Döngüsel voltametri
DCM	Diklorometan
EA	Etil asetat
Epc	Katodik pik
Epa	Anodik pik
FCC	Yüzey merkezli kubik yapı
FMO	Sınır moleküler orbital
FT-IR	Fourier Dönüşümlü kızılötesi
HIV	İnsan bağışıklık yetmezlik virüsü
HOMO	En yüksek enerjili dolu molekül orbitali
IPR	İzole edilmiş pentagon kuralı
İTO	İndiyum kalay oksit
LCMS-MS	Sıvı Kromatografisi-Kütle/Kütle Spektrometresi
LUMO	En düşük enerjili boş molekül orbitali
NaOH	Sodyum hidroksit
NMR	Nükleer manyetik rezonans
OLED	Organik ışık yayan diyot
PCBM	Fenil bütrik asit metil ester
PCI	Polikaprolakton
P3HT	Poli(3-hekziltiyofen-2,5-diil)
PV	Fotovoltaik
QWSC	Kuantum kuyulu güneş pili
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu

TLC	İnce tabaka kromatografisi
TiO <sub>2</sub>	Titanyum dioksit
UV	Morötesi
UV-VIS	Ultraviyole ve görünür ışık



## 1 GİRİŞ

Yenilenebilir enerji, hem dünyada hem de ülkemizde öncelikli alanlar içerisinde yer almaktadır. Günümüzde gelişen teknolojilerde, organik özellikte elektronik malzemelerin kullanımları artmaktadır. Organik malzemelerin inorganik malzemelere oranla daha ince kaplanabilmeleri, üretim süreçlerindeki kolaylık, ısı ve ışığa karşı dirençli olmaları organik elektronik malzemelerin ticari önemini hızla arttırmıştır. Optoelektronik olarak tanımlanan bu malzemelerin yenilenebilir enerji kaynağı olarak da sınıflandırılması mümkündür.

Fulleren; yüksek optoelektronik özelliklere sahip aynı zamanda bir yüzeye katkılanırıldığında yüzeyin hem elektriksel hem de optik özelliklerini değiştiren nano yapılardan olan organik bir bileşiktir. Fullereni keşfetmeleri nedeniyle 1996 yılında Harold W. Kroto, Robert F. Curl ve Richard E. Smalley Nobel ödülüne layık görülmüşlerdir. Son on yıl içinde fulleren türevli bileşiklerin tepkimeleri bilimsel araştırma alanlarında oldukça önemli yer tutmaktadır. Hidrofobik özellikleri nedeniyle fulleren zengin bir tepkime aralığında olmayıp, türevlendirmede alternatif yöntemler kullanılmaktadır.

İzoforon ise hem optik özellikleri hem de dayanıklılığı sebebiyle motor yağ bileşeni ve mürekkep olarak yaygın kullanımının yanı sıra bilinen doğal gıda katkı maddelerindedir. Kolay türevlendirilebilme ve maliyetlerinin düşük olması nedeniyle organik sentezlerde kullanımı yaygındır.

Bu tez çalışması ile gelişmekte olan yenilenebilir enerji kullanımı alanında yapılan çalışmalara katkı sağlamak amacıyla, yeni organik bileşenlerin türevlendirilmesi planlanmış ve fonksiyonel özelliklere sahip bu yapıların farklı yöntemler ile sentezlenmesi sağlanmıştır. Oluşan yeni organik bileşiklerin yapısal ve optoelektronik özellikleri belirlenmiştir. Malzeme olabilme özelliği hem yüzey analizleri hem de spektroskopik analiz yöntemleri ile incelenmiştir.

## 2 GENEL BİLGİLER

### 2.1 Yenilenebilir Enerji

Yaşadığımız yüzyılda hayatımızın her alanında ihtiyaç duyduğumuz teknoloji, enerji olmaksızın düşünülemez. Artan teknolojinin ve üretim sektörünün ihtiyacı olan enerji çeşitli yollar ile elde edilmektedir. Enerjinin elde edilme şekli ve elde edildiği kaynaklar göz önüne alındığında dünya yaşamını önemli ölçüde etkilediği görülmektedir. Fosil yakıt ile enerji elde etmekte olduğumuz sistemler yakın zamana kadar en çok tercih edilen sistemlerdi. Fosil yakıtların sebep olduğu sera gazları sonucu dünyadaki kirlilik ve iklim değişimleri, fosil yakıtların dünya coğrafyasındaki adaletsiz dağılımı yeni enerji üretim sistemleri arayışına geçilmesine sebep olmuştur. Bu arayış sonucu geliştirilen yenilenebilir enerji kaynaklarından enerji üretimi daha yaşanılabilir dünya için önemli bir adım olmuştur. Yenilenebilir enerji kaynakları daha yeşil daha temiz daha adaletli bir enerji dağılımı ve sürdürülebilir bir dünya sağlamaktadır [Bayraç, 2009].

Başlıca yenilenebilir enerji kaynakları şunlardır;

- Rüzgâr enerjisi
- Hidrolik enerjisi
- Jeotermal enerjisi
- Biyokütle enerjisi
- Hidrojen enerjisi
- Dalga enerjisi
- Gelgit enerjisi
- Güneş enerjisi

Yenilenebilir enerji kaynakları, kaynağından doğrudan ya da dolaylı yollar ile enerji üretmeye dayanan çeşitli sistemler ile enerjiye dönüştürülmektedirler. Bu sistemler birçok temele dayanan çok çeşitli sistemlerdir ve sürekli gelişmektedirler.

Sistemlerin verimliliğinin artırılması temiz enerji üretim kapasitesini arttıracaktır [Bozkurt, 1980].

## 2.2 Güneş Enerjisi

İnsanların güneşten faydalanma çabaları insanlık tarihi kadar eskidir. Buna rağmen teknolojik ve bilimsel açıdan güneşten faydalanma konusunda geç kalınmıştır. Yakın tarihe kadar kömür, petrol gibi yenilenemeyen enerji kaynaklarından enerji üretimini tercih eden insanoğlu 1970'li yıllarda açığa çıkan petrol krizi ile yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmiştir. Yeryüzüne düşen güneş enerjisinin yaklaşık olarak binde biri ile bile tüm insanlığın enerji ihtiyacının karşılanabileceğinin gözlemlenmesi ile güneş enerjisi üzerine çalışmalar artmıştır. Halen devam etmekte olan çalışmaların hangi oranlardaki verimlere ulaşacağı, hangi sistemlerin ve kaynakların kullanımında yerini alacağı halen bilinmemektedir. Geliştirilen güneş enerjisinden yararlanma sistemlerinden birisi olan güneş pilleri dikkat çekmeye ve bu alanda yapılan yeni araştırmaların merkezi olmaya devam etmektedir. Güneş pilleri, güneş ışığını gerilime dönüştüren fotovoltaj sistemlerdir (PV). Basit olarak düşünmek gerekirse fotovoltaj olay elektrik enerjisinin ışığa çevriminin tersidir [Kürekci, 2009].

### 2.2.1 Fotovoltaj olay hakkında tarihsel bilgi

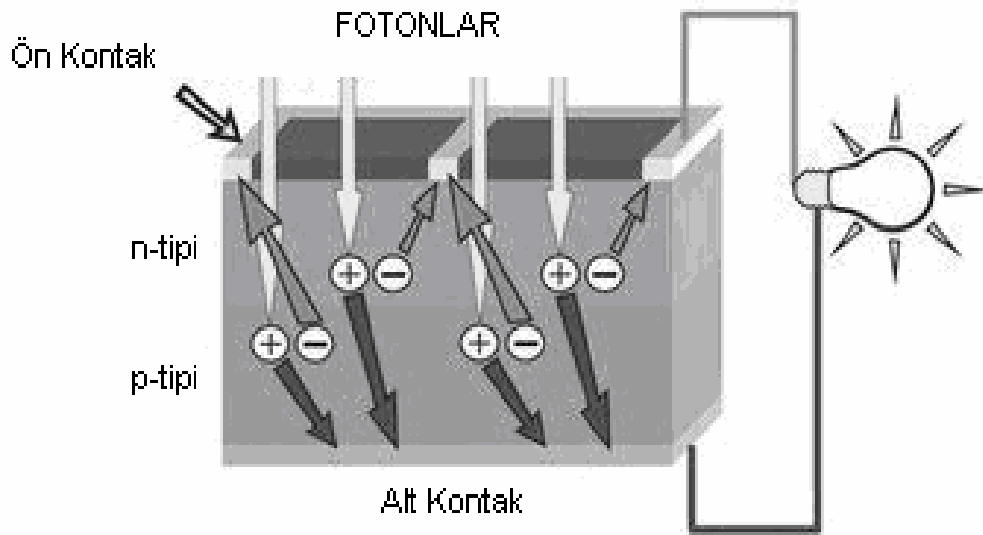
1839'da Edmund Becquerel kurduğu elektrolit içine batırılan elektrotlardan oluşan üzeri kapaklı sisteminde kapak açıkken düzeneğinin üzerine ışık düşürüldüğü zaman bunlar arasında bir gerilim farkı oluştuğunu gözlemlemesiyle fotovoltaj etkinin enerji dönüşüm sistemlerinde kullanılmasının çalışmaları başlamıştır. W.G. Adams ve R.E. Day'in selenyum ile yaptıkları çalışmalar sonucu 1877'li yıllarda katıllarda fotovoltaj olayın oluşumu gözlemlenmiş ve Schottky, Lange, Grondahl gibi bilim insanlarının bakır oksit ve selenyum ile yaptıkları çalışmalar ile fotovoltaj pil daha da önem kazanmıştır. Araştırma sürecinde araştırmacılar, 1954'de güç kaynağı yapımında fotovoltaj etkiyi kullanmaya başlamışlardır. RCA ve Bell Telephone laboratuvarlarındaki araştırma grupları kadmiyum sülfür ve silisyum foto diyotlar kullanarak P-tipi ve N-tipi yarı iletkenlerden oluşturulan P-N eklemi üzerine kurulu

hücreler ile % 6 verime ulaşmışlardır. Daha sonraları silisyum P-N eklemi ile % 15, hatta son yıllarda % 21'e varan dönüşüm verimi elde edilmiştir [Grätzel, 2005; Fahrenbruch, 2012].

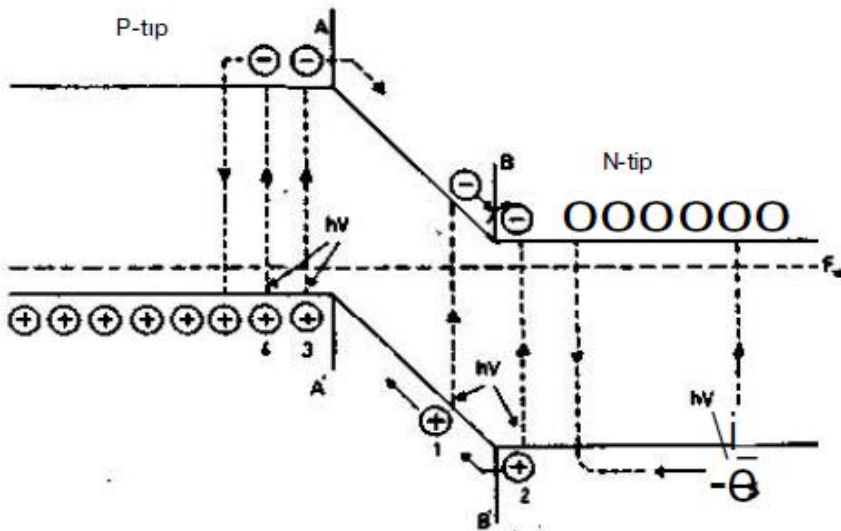
### 2.2.2 Fotovoltaik olay

Katı madde fiziği molekülleri iletken, yarı iletken ve yalıtkan olarak sınıflandırır. Bu özelliklerini belirlemek için elektronik konfigürasyonlarına bakılır. Değerlik elektronları, çekirdekten en uzakta ve çekirdeğe daha zayıf bir etkileşimle bağlıdır. Değerlik elektron sayısı dörtten fazla ise yalıtkan, dörtten küçük ise iletken olarak tanımlanmaktadır. Atomlarda bulunan eksik elektron nedeniyle oluşan boşluklar uygun enerjideki fotonlarla doldurulması olayı fotovoltaik olay olarak açıklanır. Bu durumda valans ve iletim bandı üzerinde değişiklikler gerçekleşir. Prensip olarak Schrodinger denklemlerinden yararlanarak açıklanır. Aynı şekilde yarı iletkenlerde yapılarındaki değerlik elektronunu soygaz düzeyine getirmek için sekize tamamlamaya çalışırlar. Oluşan valans ve değerlik bandı arasındaki boşluğa genellikle germanyum ve silisyum gibi atomların değerlik elektronları ile ortak kullanılır ve kararlı hale gelerek kristalize bir yapı kazanırlar. Bu katkılandırma elektronik özelliklerini belirler. Yarı iletkenleri sınıflandırmak içinde iletkenlik bandında bulunan elektron sayısı ve valans bandındaki boşluk konsantrasyonu kullanılır. Germanyum ve silisyuma yapılan pozitif katkı P tipi negatif katkı ise N tipi olarak isimlendirilir. Örneğin; silisyum fosfor ile katkılandırıldığında son yörüngesindeki 5 elektron ( 4) bulunduran fosfor kristale bir elektron aktarır ve N tipi olarak adlandırılır. 3 A grubu alüminyum ile katkılandırıldığında ise bir elektron kristalden aktarılır ve alıcı anlamında P tipi olarak isimlendirilir. P-N malzemeler bir araya gelerek yarı iletken özelliğe sahip eklemi oluşturur. Bu durumda N tipinden P tipine doğru bir akım oluşur (Şekil 2.1.). Eklem bölgesi P ve N yüzeylerinde kutuplar oluşturur. Yapısal elektrik alan oluşur. Güneş pili özelliği için burada fotovoltaik döngünün sağlanması gerekir. Eklem bölgesinin üzerine bir ışık demeti düşürülerek elektron ve boşluk çifti oluşturulur ve elektriksel alan ile bu bölgeler ayrılır.

Yarı iletken maddelerde iletim ve valans bandı arasındaki enerji taşıyan bölge yasak geçişli bölge olarak isimlendirilir. Bu bölge enerjisine sahip foton tarafından uyarılırsa elektron iletimlik bandına çıkabilir ve boşluk oluşur (Şekil 2.2.). Güneş pillerine bu eklem bölgeleri pompa görevi görür [Fahrenbruch, 2012; Boyle, 2004].



Şekil 2.1. Genel PV sistemi



Şekil 2.2. P-tipi ve N-tipi yarı iletken içeren PV sistemi

### 2.2.3 Fotovoltaik teknolojileri

Fotovoltaik hücreler kullanılan malzemeler ve yapım aşaması çeşitliliğinden dolayı oldukça fazladır. Güneş pili yapımında kullanılan günümüzde bir düzineden fazla madde çeşidi bulunmakta ve yüzlerce madde üzerinde de çalışılmaktadır. Belli başlı güneş pili çeşitlerini açıklamak için öncelikle I. Nesil, II. Nesil ve III. Nesil güneş pilleri şeklinde sınıflandırma yapmak daha kolay olacaktır.

I. Nesil olarak adlandıracağımız güneş pilleri silisyum kristalinin yapısına göre ikiye ayrılan ve silisyum oksit ile oluşturulmuş güneş pilleridir. Güneş pili malzemesi tek bir silisyum kristali büyütülerek elde edilmişse mono kristalin silisyum yarı iletkenli güneş hücresi olarak adlandırılır. Tek ve saf silisyum kristalini elde etmek oldukça zor ve maliyetlidir ve bunun için silisyum yarı iletkeni içeren güneş hücresi teknolojisi poli-kristal silisyum üzerinden gelişmiştir. Adından da anlaşıldığı gibi poli-kristal güneş pilleri çokça silisyum kristali içeren yarı iletken malzemeden yapılmış güneş pilleridir.

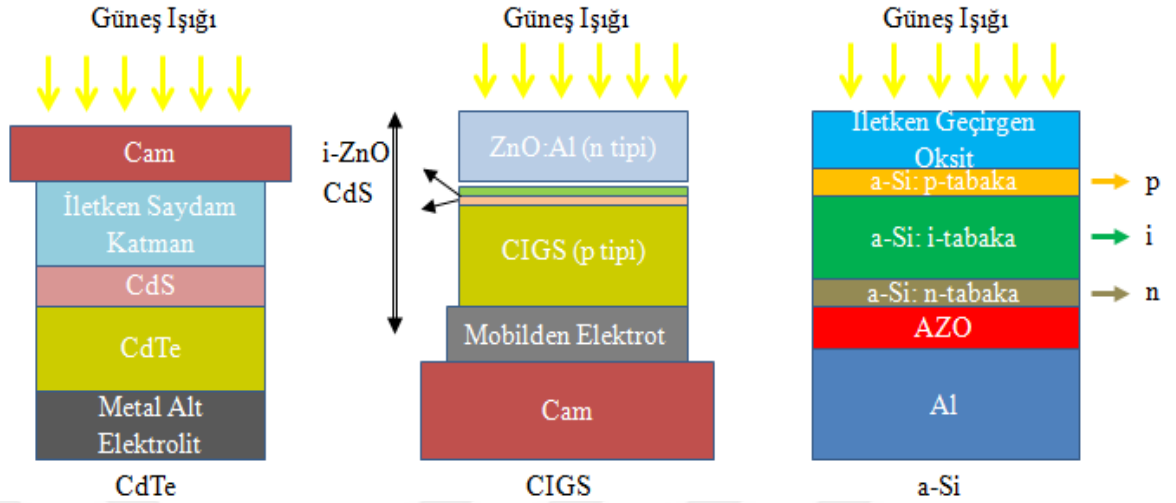
II. nesil güneş hücreleri daha çok düşük maliyetli ince film teknolojisi ile üretilen güneş hücreleridir. Bu teknikteki güneş pilleri absorbanı yüksek ve mono-kristal yapının neredeyse beş yüzde biri kadar incelikteki yapıya sahip malzemeler kullanılır. İnce film teknolojisini kullanılan iletkenlere göre kendi içinde üçe ayırmak mümkündür (Şekil 2.3.).

a) Amorf silisyum (a-Si:H) güneş pilleri iletken bir yüzeyin üzerine çöktürme yöntemi ile elde edilirler ve bu piller kısa sürede bozunuma uğrarlar.

b) Bakır indiyum diselenoid güneş pilleri diye genellenerek adlandırılabilen; periyodik tablonun bir, üç ve altıncı gruptan elementlerinin bir araya gelmesi ile soğurma katsayıları oldukça yüksek yarı iletkenler elde edilebilir.

c) Ayrıca bu yarı iletkenlerin oluşum elementleri ve oranları değiştirilerek yasadık enerji aralıkları güneşin spektrumu ile ideal bir şekilde uyuşacak yarı iletken elde edilebilir.





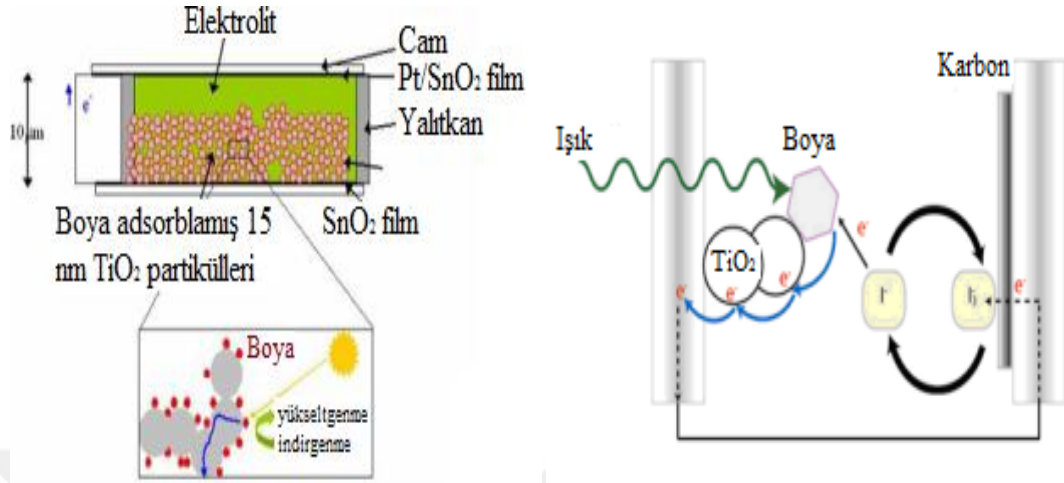
Şekil 2.3. İnce film II. nesil güneş hücrelerinin yapısı

III. nesil güneş hücreleri ise kuantum kuyulu fotovoltaik hücreler ve çok eklemlili fotovoltaik hücreler olarak adlandırabileceğimiz yeni nesil güneş pilleridir.

Kuantum kuyulu (QWSC) fotovoltaik hücrelerde, büyük bant aralığına sahip yarı iletken malzeme içerisinde soğurma özelliği yüksek olan küçük bant aralığına sahip malzemenin çok ince katmanlar halinde üretilmesi ile elde edilir. Küçük bant aralığından geçen fotoakımın artması ayrıca çıkış geriliminin de azalmaması amaçlanır. Kuantum kuyular P ve N katmanlarının arasına yerleştirilerek pillin solar spektrum uyumu artırılır [Shah, 1999].

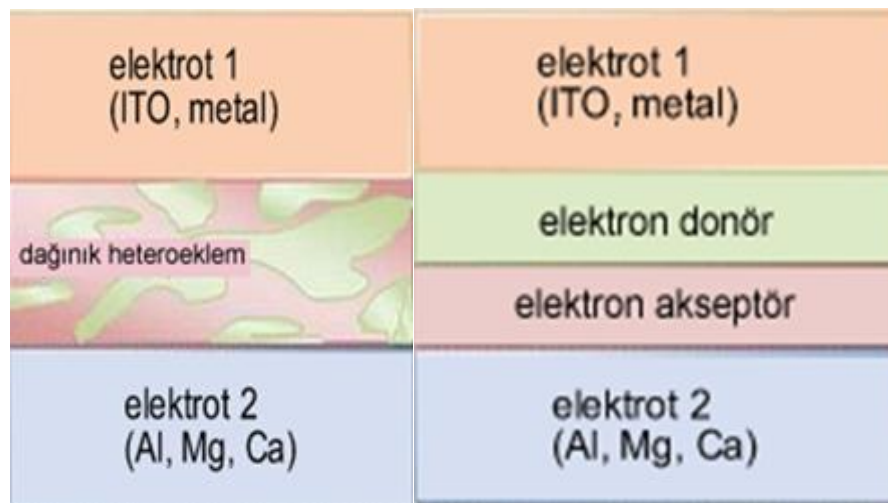
Çok eklemlili fotovoltaik hücreler içerisinde en yüksek güneş pili verimine sahip olan hücre tipi boya duyarlaştırıcı ve organik polimerli yapılardır. Boya duyarlılaştırıcılarda boyanın uyarılması elektron aktarımını izler. Boya duyarlılaştırıcılarda organik boyaların yanı sıra organik ligantlarla kompleksi yapılmış rutenyum bileşikleri de kullanılır (Şekil 2.4.) [Johansson, 1993].

Organik güneş pillerinin genel yapısı iki elektrot arasına yerleştirilmiş donör ve akseptörden oluşan iki katmanlı tabaka şeklindedir. Fotovoltajın oluşması için uyarılma sonucunda donörün HOMO'su ile akseptörün LUMO'su arasında elektron geçişleri oluşmalıdır.



Şekil 1.4. Boya duyarlaştırmalı organik güneş pili

Elektron geçişlerinin sebep olacağı yük ayrımı ve bu ayrımın elektrotlara iletilmesi ile bir elektrik alan oluşarak fotoakım oluşturmalıdır. Organik malzemelerin uyarılma ömürleri kısa olduğu için iletim mesafesi de kısadır. (<10nm) Organik pilin verimini ve ömrünü uzatmak için son zamanlarda organik piller zenginleştirilmiş hetero-katkılandırma olarak hazırlanmaktadır (Şekil 2.5.). Bu metotta donör ile akseptörden oluşan bir karışım hazırlanarak akseptör-donör temas yüzeyinin artırılması sağlanmaktadır [Peumans, 2003].

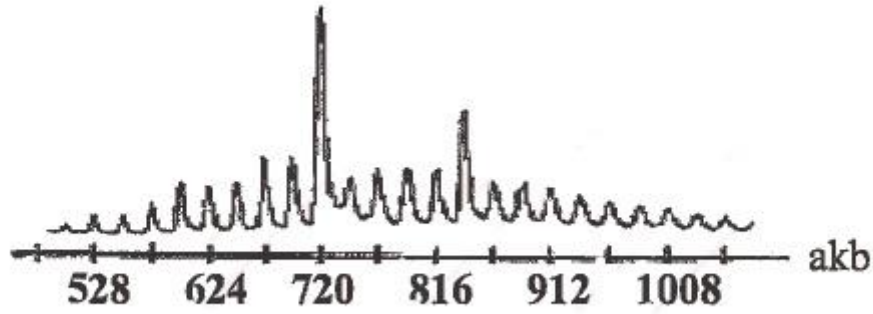


Şekil 2.5. Zenginleştirilmiş hetero-katkılandırma ile oluşturulmuş güneş hücreleri

## 2.3 Fullerenler

### 2.3.1 Fullerenlerin tarihçesi

Elmas ve grafitten sonra karbonun üçüncü alotropu olarak kabul edilen fullerenler ilk olarak 1985 yılında keşfedilmişlerdir. Richard Smalley, Robert Curl ve Harry Kroto tarafından inert bir gaz ortamında grafitin buharlaştırılıp yoğunlaştırılması ile elde edilen ürünlerin kütle spektrumu incelendiğinde 60 ve 70 karbondan oluşan kümeler daha bol olmak üzere çift sayıda karbon içeren birçok karbon kümeleri gözlemlenmiştir (Şekil 2.6.) [Kroto, 1987].



Şekil 2.6. Karbon kurumunun kütle spektrumu

Yıldızlar arası ortamın spektrumundaki kaynağı belirsiz soğurum bantlarının açıklanabilmesi; aslında fulleren türevlerine keşfine sebep olmuştur. Keşfedilen karbon kümelerinin içleri boş kafes yapısında oldukları görülmüştür. Fulleren diye adlandırılan yapılar 1996 yılında Kroto ve arkadaşlarına Nobel Kimya ödülünü de kazandırmıştır.

1985 yılında keşfedilen fullerenlerin yapılarının ve özelliklerinin incelenmesi 1990 yılından sonra gerçekleştirilebilmiştir. Çünkü fulleren çeşitlerinden biri olan  $C_{60}$ 'ın makroskopik miktarda sentezlenmesi ve izolasyonu 1990 yılında W. Krätschmer ve D. Huffman tarafından yapılmıştır. W. Krätschmer ve D. Huffman'ın iki grafit elektrot arasında ark oluşturarak sentezlediği fullerenler arasında en fazla oranda elde edilen  $C_{60}$  yapısının spektroskopik incelemeleri bu yıllardan itibaren başlamış ve kısa

zaman içerisinde fiziksel ve kimyasal birçok özelliği belirlenmiştir [Krätschmer, 1990].

### 2.3.2 Fulleren moleküllerinin elde edilme yöntemleri

Fullerenlerin elde edilme yöntemleri başlangıç maddesine göre iki gruba ayrılabilir.

#### Hidrokarbonlardan Fulleren Eldesi

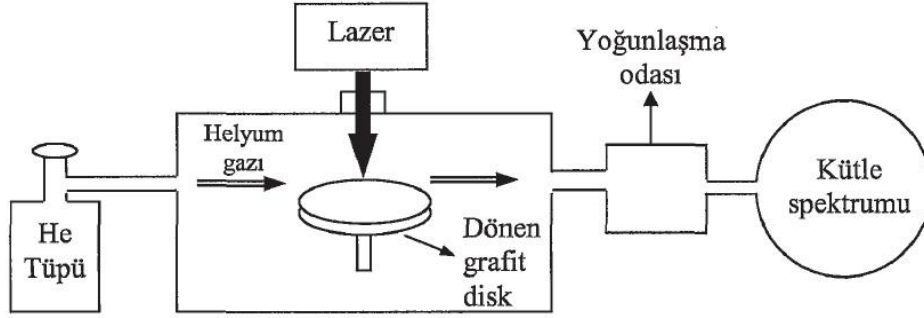
Bu yöntemde başlangıç maddesi olarak hidrokarbonlar kullanılır. Hidrokarbonların fırın, lazer ya da başka bir yöntemle ısıtılıp hidrojenlerinin uzaklaştırılması esasına dayanan bir yöntemdir. Bu yöntemde hidrojeni uzaklaşan hidrokarbon molekülleri bükülerek kase şeklindeki yapılara ve ardından da kafes şeklindeki fullerenlere dönüşürler.

#### Başlangıç Maddesi Grafit Olan Fulleren Elde Edilme Yöntemleri

Bu yöntemlerde grafit asal gaz ortamında ark, lazer ya da başka bir yöntemle buharlaştırılır ve elde edilen buhar yoğunlaştırarak içerisindeki fullerenlerin saflaştırılması esasına dayanır. Bu yöntemde buharlaştırma işlemindeki farklılıklara göre kendi içinde beşe ayrılır.

#### *Lazer Buharlaştırma Yaparak Fulleren Eldesi Yöntemi*

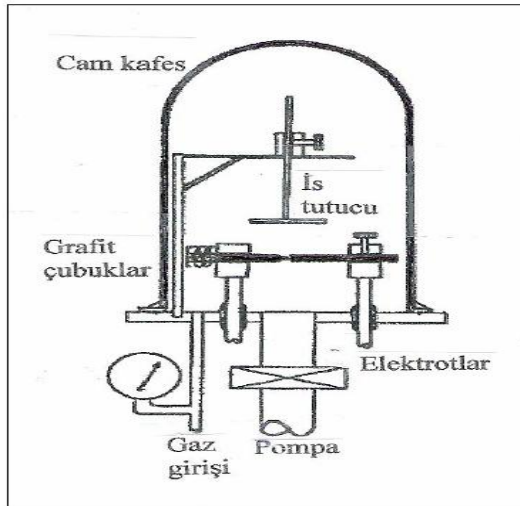
Bu yöntemde grafit disk orta şiddetli bir lazer ile ışınlanır ışınlama esnasında grafit disk döndürülerek diskteki aşınmanın eşit olması sağlanır. Oluşan buhar yoğunlaştırılır ve saflaştırılır fakat bu yöntemle elde edilen fullerenlerin analiz için kullanılabilmesi için bu sistemin hiç durmaksızın on yıl çalışması gerekmektedir. Çünkü yöntemin verimi çok düşüktür. Bu nedenle de verimi yüksek yeni yöntemler geliştirilmiştir (Şekil 2.7.).



Şekil 2.7. Lazer buharlaştırma yöntemi

### *Grafitin Rezistanslı Isıtılması ile Fulleren Eldesi Yöntemi*

Makroskopik miktarda fulleren üretimi için geliştirilmiş olan ilk yöntemdir. 1990 yılında W. Krätschmer tarafından geliştirilmiştir. Sistem Helyum ile yıkanır ve doldurulur. Sonra gerilim uygulanarak grafit elektrotlardan gerilim geçmesi sağlanır ve ark oluşturulur. Sıcaklık 2500-3000 °C' ye ulaşır. Oluşan fullerenler duman içinde cam fanusun üst kısmına taşınır ve buradan alınarak saflaştırılır (Şekil 2.8.).

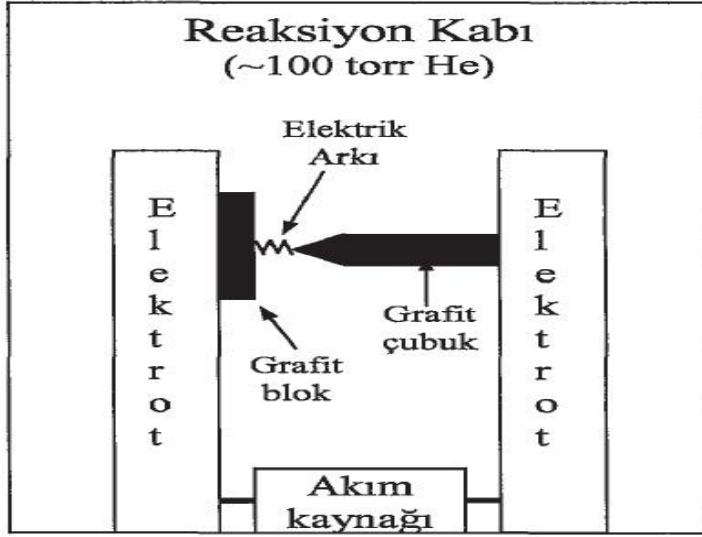


Şekil 2.8. Grafitin rezistanslı ısıtılması şeması

### *Ark-Deşarj Yöntemi ile Fulleren Eldesi*

Elektrik ark yöntemi oldukça yaygın kullanılan bir yöntemdir. W. Krätschmer ve D. Huffman tarafından geliştirilen bu yöntemde helyum ortamında iki grafit arasında

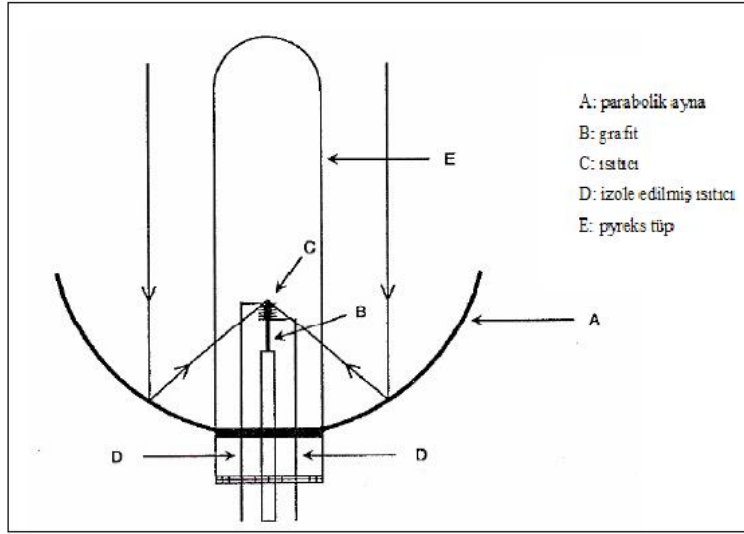
elektrik arkı oluşturularak grafit buharlaştırılmakta ve buharın yoğunlaşması ile karbon kurumu oluşturulmaktadır. Bu yöntem 1990 yılından bu güne ciddi bir değişime uğramadan gelmiştir (Şekil 2.9.).



Şekil 2.9. Ark-deşarj yöntemi şeması

### Güneş Işını Üreticileri

Bu yöntem Smalley tarafından 1991 yılında geliştirilmiştir. Güneş ışınlarının parabolik aynalarla toplanarak grafit elektrotun ucuna odaklanması esasına dayanır. Bu elektrot pyreks tüp içerisine yerleştirilmiştir ve sistemin ısı kaybını minimize etmek için grafit elektrot sarmal şeklinde tungsten ısıtıcı içerisine koyulmuştur (Şekil 2.10.). Ayrıca sistem veriminin artması için inert gaz ile doldurulur. Karbon buharı pyreks tüpün üst kısmında biriktirilir ve içerisinde bulunan fullerenler saflaştırılır. Sistemin verimi oldukça düşüktür.



Şekil 2.10. Güneş ışını üreticileri şeması

### *Yanma ile Alev İsinden Fulleren Eldesi*

1991 yılında geliştirilen bu yöntem değişik oranlarda benzen/oksijen/argon ve helyum içeren gaz ortamlarında denenmiştir. Burada elde edilen fulleren verimi yöntemin gaz ortamına bağlıdır. En iyi fullerenler ise helyum ortamında elde edilmiştir. Ortamdaki gazın derişimi ve basıncı dahi verimde etkin rol almaktadır yine ortamdaki farklı gazların varlığı kirliliğe sebep olmaktadır. Bu nedenle yöntemin verimi düşüktür [Curl, 1991].

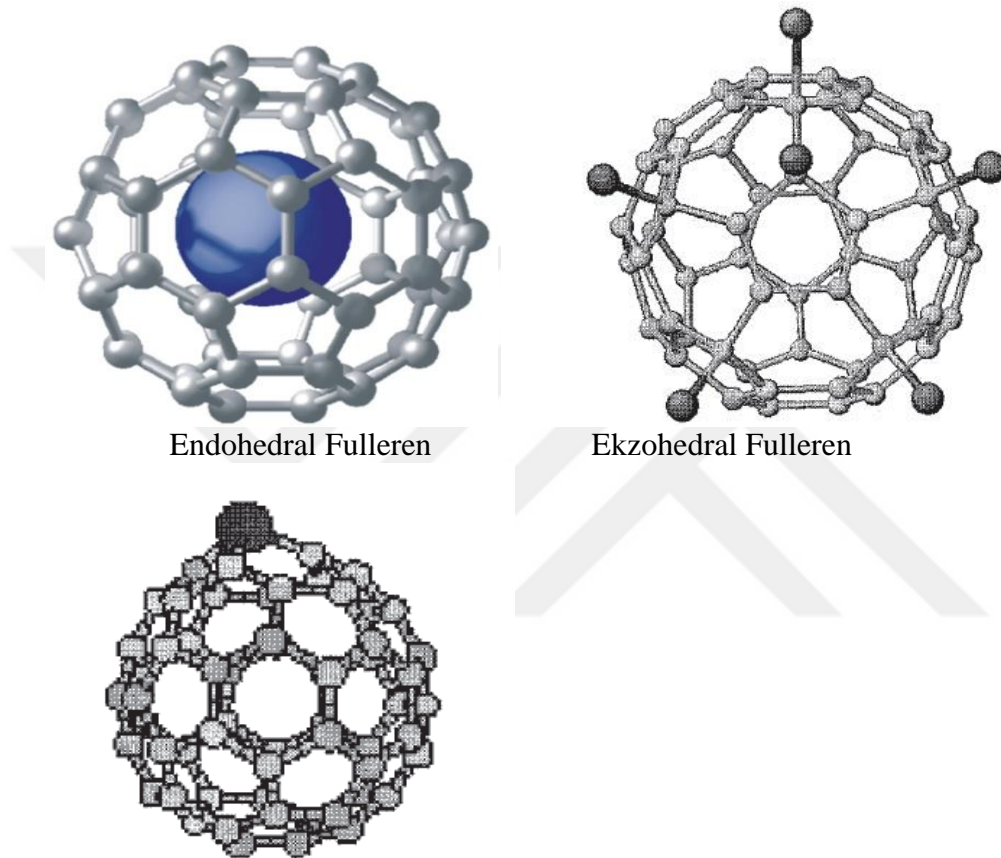
### **2.3.3 Fullerenlerin çeşitleri**

Fullerenler yapılarında farklı atom ya da elementin bulunup bulunmamasına göre, bulunuyorsa da bulunduğu konuma göre sınıflandırılmaktadırlar.

#### Katkılı Fullerenler

Molekül yapısında veya kristal örgüde karbon atomundan farklı elementlerin atomlarını içeren fullerenler bu grupta incelenmektedir. Katkılı fullerenler yabancı atomun moleküldeki yerine göre üç farklı şekilde adlandırılmaktadırlar (Şekil 2.11.).

- Endohedral fullerenler
- Ekzohedral fullerenler
- Hetero fullerenler



Hetero fullerene

Şekil 2.11. Katkılı fulleren çeşitleri

### Katkısız Fullerenler

Katkısız fullerenler kafes yapısında karbon atomundan başka hiçbir atom bulundurmeyen fullerenlerdir. Örneğin;  $C_{60}$ ,  $C_{72}$ ,  $C_{540}$ ,  $C_{980}$  en küçük katkısız fullerene sadece 12 beşgenden oluşan  $C_{20}$  molekülüdür [Akman, 2013].



### 2.3.4 Fullerenlerin genel özellikleri

Fullerenlerin genel özelliklerini karbonun diğer allotropu olan elmas ve grafitin yapısal özellikleri ile karşılaştırılmalıdır. Fullerenlerin özellikleri incelenirken fullerenler arasında en kararlı olması ile bilinen ve makroskopik ölçekte en fazla üretimi yapılabilen C<sub>60</sub> molekülünün özellikleri incelenmiştir.

Elmasta karbon atomları düzgün dörtyüzlü yapıdadır. Elmasta her bir karbon atomu sp<sup>3</sup> hibritleşmesi yapmaktadır ve kristal yapısına bakıldığında kovalent bağlı yüzey merkezli kübik yapıya ve 109° bağ açısına sahip olduğu bilinmektedir. Ayrıca elmasta C-C bağ uzunluğu 1,54 Å ve yoğunluğu 3,51g/cm<sup>3</sup> ile karbon allotropları arasında en fazla yoğunluğa sahiptir.

Grafit hekzagonal düzende yerleşmiş katmanlar halinde karbon atomlarından oluşur. Bu katmanların birbirine olan uzaklıkları 3,35 Å'dur. Grafitte karbon atomları sp<sup>2</sup> hibritleşmesi yapmışlardır ve bağ açıları 120°dir. Grafit iyi bir elektrik iletkenliğine sahiptir.

Fullerenlerden biri olan C<sub>60</sub> yapısına bakıldığında ise her bir karbon atomunun biri çift olmak üzere üç tane bağ yaptığı, bir C<sub>60</sub> molekülünün 30 tane çift 60 tane tek olmak üzere toplamda 90 tane bağ yaptığı görülmektedir. X-ışını kırınım sonuçlarına göre molekülün çapı 7,1 Å; yaklaşık olarak 1 nm olup bir insanın tırnağının bir saniyede uzadığı miktar kadardır. Molekül çapı büyük olduğundan kristal örgüde moleküller arasındaki mesafede oldukça büyüktür. Dolayısıyla safsızlık moleküller arasındaki boşluklara kolaylıkla girebilmekte ve C<sub>60</sub> saf kristal olarak büyütülmesini zorlaştırmaktadır. 1991 yılında Huffman C<sub>60</sub> molekülünün tek kristalinin büyütülmesini sağlamıştır, örgü yapısının yüzey merkezli kübik yapı (fcc) olduğunu hesaplamıştır (örgü sabiti=10,04 Å). C<sub>60</sub> kristalinin yoğunluğu 1,7 g/cm<sup>3</sup> olup elmas ve grafitin yoğunluğundan oldukça azdır.

Hidrostatik basınç altında C<sub>60</sub> yüksek sıkışabilirliğe sahiptir. Bu yönü ile grafitin altıgenlerinin dik doğrultudaki sıkışabilirliğine benzemektedir. 20 GPa basınca kadar

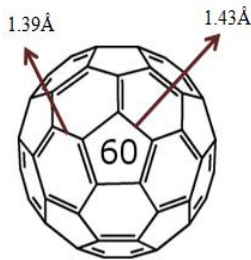
$C_{60}$  kristalinin yapısında faz geçişi gözlemlenmemiştir. Kristalin sıkılaşabilirliğinin molekül kafesleri birbirine temas etmeye başladığında azaldığı gözlemlenmiştir.

Optik soğurum ve direnç ölçümleri  $C_{60}$  molekülünün yalıtkan olduğunu göstermektedir. Fotoemiyon ölçümlerine göre ise gaz fazındaki  $C_{60}$  ile katı fazdaki  $C_{60}$  benzer spektrumlar vermektedir sonuç olarak  $C_{60}$  molekülünün katı ve gaz halindeki elektronik yapısı aynıdır.

$C_{60}$  molekülünün bant yapısı incelendiğinde ise en düşük bant aralığının 1,3 eV olduğu hesaplanmıştır. Alkali metallere katılan  $C_{60}$  ise iletken hale geçmekte iletim bandı yarıya kadar dolana kadar iletkenliği artmakta ve yarıdan itibaren tamamen dolana kadar azalarak yalıtkan hale geçmektedir. Rubidyum, Potasyum, Talyum gibi elementlerle katlandırılmış  $C_{60}$  kristalleri ise kritik sıcaklıklarda süperiletkenlik özelliği göstermektedir.

Karbon allotroplarını karşılaştırmaya devam edecek olursak fullerenler elmas ve grafitten daha kararsızdırlar. Bu kararsız yapılarının sebebi ise küresel yapıdaki kafes gerginliğidir. Fullerenlerin arasında bu kafes yapı gerginliğinin en az olduğu fulleren ise  $C_{60}$  molekülüdür. Bunun iki sebebi vardır:

- 1- İki hegzagonun birleştiği 6-6 bağlarının bir pentagon ile hegzagonun birleştiği 5-6 bağlarından kısa olmasıdır (Şekil 2.12.).
- 2-  $C_{60}$  molekülünün izole edilmiş pentagon kuralına (IPR) uymasındır. Yani bütün pentagonların etrafı hegzagonlar ile çevrilmiştir bu da gerginliği azaltmıştır.



Şekil 2.12. Fulleren molekülünün bağ uzunlukları

Fullerenlerin artan çapı ile çözünürlükleri azalmaktadır. Çizelge 2.1. de görüldüğü gibi aseton, eter ve alkolde hemen hemen hiç çözünmezler. Fullerenlerin çözünürlükleri mL çözücüde çözünen mg fulleren miktarı şeklinde ifade edilmektedir. Fullerenlerden C<sub>60</sub>'ın bazı çözücülerdeki çözünürlüğü Çizelge 2.1.' de belirtilmiştir [Diederich, 1999].

Çizelge 1.1. C<sub>60</sub> farklı polaritedeki çözücülerde çözünürlüğü

ÇÖZÜCÜ	C <sub>60</sub> mg/mL
n-pentan	0,005
n-hekzan	0,043
Siklohekzan	0,036
n-dekan	0,071
Karbondisülfid	7,9
Diklorometan	0,26
Kloroform	0,16
Tetraklorometan	0,32
Tetrahydroforan	0,000
Benzen	1,7
Toluen	2,8
Anisol	5,6
1,2-diklorobenzen	27
Aseton	0,001

### 2.3.5 Fullerenlerin kullanım alanları

Fullerenler; kozmetik, tıp, astronomi, kimya, ilâçbilim, makine mühendisliği, fizik, malzeme bilimi, inşaat, optik ve enerji gibi birçok alanda uygulama bulan bir moleküldür. Kafes yapısının elverişli olması ve katkılanabilirliğinin yanı sıra küre şeklinde olmaları ve net dipol momentlerinin bulunmamasından dolayı bazı bilimsel uygulamalarda yeri doldurulmayacak nitelikte malzeme görevi üslenmektedir fullerenler. Kısaca bazı uygulamalarına bakarsak;

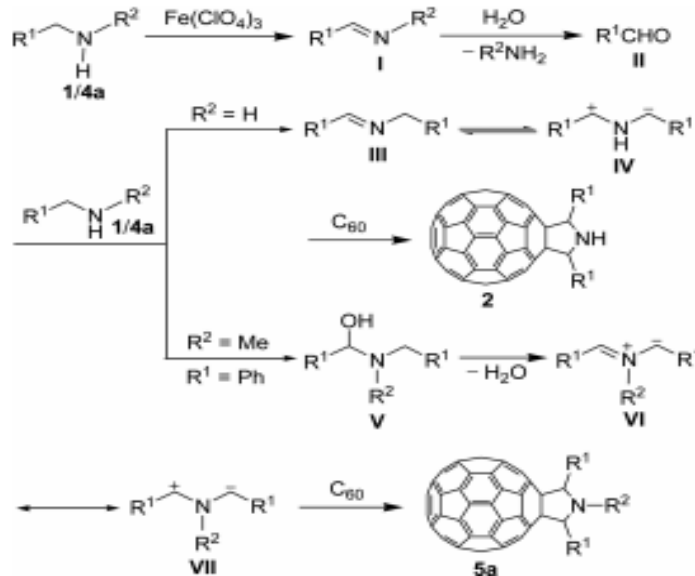
- Küresel yapıları sayesinde iki yüzey arasında zıplayabilmelerinden faydalanarak nano-transistörler, hatta tek elektron transistörler yapmak veya tek elektron akımı elde etmek dahi mümkündür.
- Hidrojen depolamada veya yüksek enerjili pil yapımında kullanılmaktadır.
- İki ayrı malzeme arasında sürtünmeyi azaltıcı madde olarak ta kullanılmaktadır.
- Türevlendirilmiş bir fullerenin HIV virüsünün faaliyetlerini kısıtladığı gözlemlenmiş ve farmakolojik olarak kullanılmaktadır.
- Kozmetik olarak geliştirilen  $C_{60}$  içeren kremlerin cilt altına yerleşmiş zararlı UV ışınlarını ve kirli sigara dumanı gibi yapıları cilt altından yüzeye çıkardığı ve cilt altına oksijen ile aktif karbon taşıdığı gözlemlenmiştir.

Fullerenlerin en etkin kullanımları fotovoltaiik hücre çalışmalarıdır. Bu tez çalışmasına konu olan ve literatürde farklı türevleri üzerine yarı iletken fonksiyonel özelliği araştırılan fulleren çalışmalarına rastlanılmaktadır.

### 2.3.6 Fulleren molekülü ile yapılan pv hücre çalışmaları

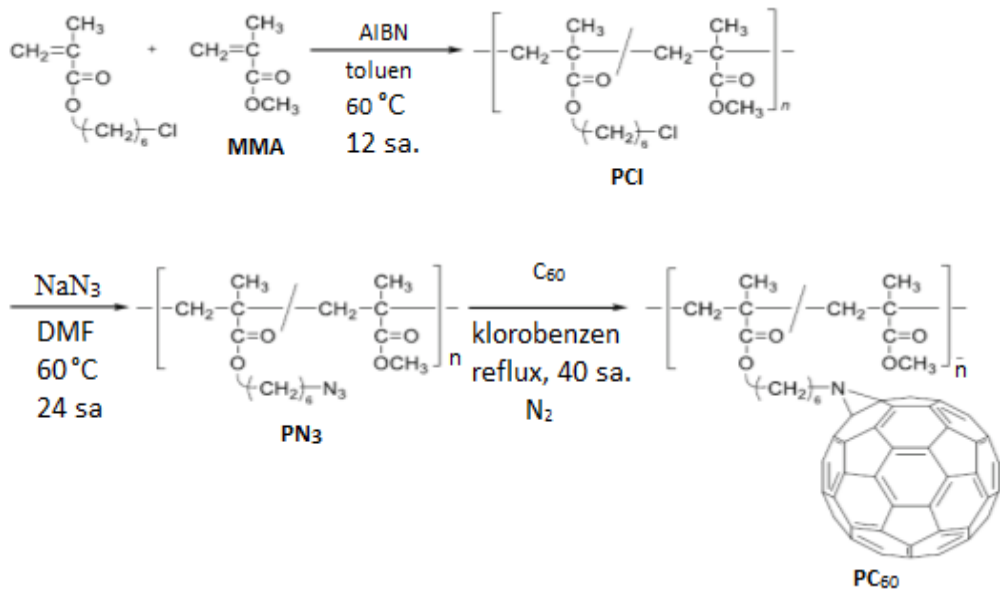
$C_{60}$  molekülünün hem sınır orbitallerinin enerji düzeylerini kullanarak donor-akseptor etkileşmesi sağlayabilmekte aynı zamanda molekülün yarı iletkenliği kullanılarak PV hücrelerdeki dipol oluşumlarının minimuma indirilmesi için OLED ve güneş pillerinde kullanılır.

Pirolidin türevli fullerenlerin, [6,6]- fenil-C<sub>61</sub>-bütirik asit metil ester (PCBM) göre daha fazla akseptör özelliğine sahip olduğu ve fotovoltaik hücre veriminin arttığı gözlemlenmiştir [Shi, 2016]. Sentez şeması Şekil 2.13. bulunmaktadır.



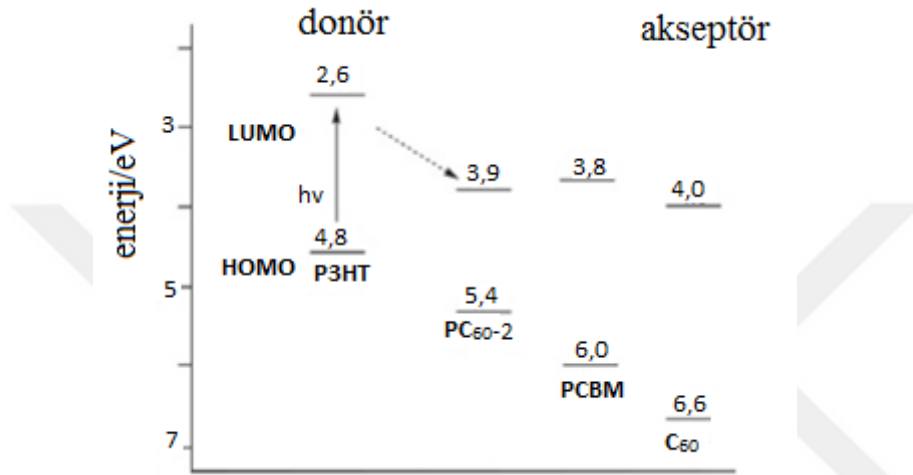
Şekil 2.13. Pirolidin türevli fullerenlerin sentezi

Ladelta yaptığı çalışmada polimerik bir fulleren türevinin organik güneş hücrelerinde N-tipi semikondüktör özelliklerini incelenmiştir.



Şekil 2.14. Aziridin 1,3-dipolar siklo katılma şeması

Reaksiyon şemasında AIBN radikal başlatıcısı eşliğinde klor süstitüe polimer (PCI) sentezlenmiştir (Şekil 2.14.). Azidasyonu sağlanıp 1,3-dipolar siklo katılma ile  $C_{60}$  molekülüne bağlanmıştır. Elde edilen organik fotovoltaik materyalin enerji diyagramı literatürde sıklıkla kullanılan PCBM ile karşılaştırılmıştır [Ladelta, 2015].

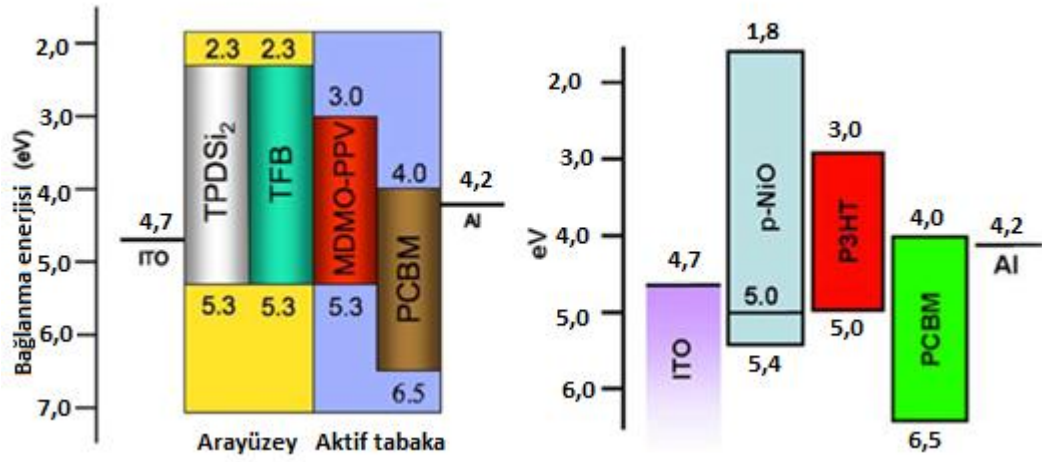


Şekil 2.15. Sentezlenen yeni bileşiğin ticari bileşiklerle sınır orbital enerji karşılaştırması

Enerji diyagramında görüldüğü gibi organik fotovoltaik  $PC_{60}$  materyalinin HOMO-LUMO enerji aralığı PCBM materyalinin HOMO-LUMO enerji aralığından daha düşüktür (Şekil 2.15.) [Ladelta, 2015].

Donör olarak kullanılan P3HT materyali ile akseptör olarak kullanılması hedeflenen  $PC_{60}$  materyali arasındaki enerji farkının da P3HT ile PCBM arasındaki enerji farkından daha az olduğu görülmektedir.

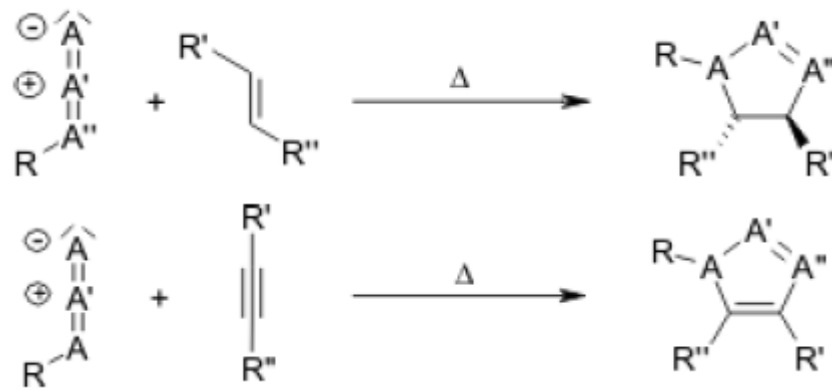
Ftalosiyenin ve  $C_{60}$ ; zenginleştirilmiş hetero-katkılandırma şeklinde tasarlanarak fotovoltaik bir hücrede çalışması incelenmiştir (Şekil 2.16.). Bu çalışmanın sonunda katot ile anot arasındaki enerji seviyelerinde  $C_{60}$  materyalinin artış sağladığı görülmüştür [Ma, 2016].



Şekil 2.16. Katkılandırılmış fulleren ile OLED dizaynı

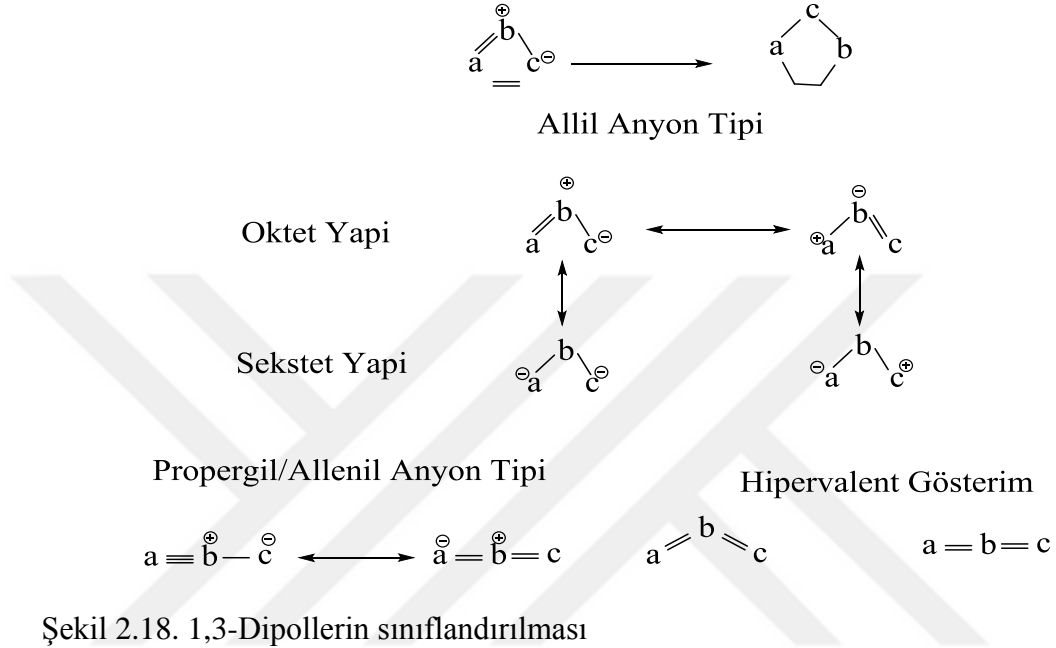
## 2.4 1,3-Dipolar Siklo Katılma Reaksiyonları

Organik bileşiklerin türevlendirilebilmesi yeni sentezlere olanak sağlanması sebebiyle önemlidir. Siklo katılma reaksiyonları da organik bileşiklerin türevlendirilebilmesinde farklı önemli özelliklere sahiptir. Bunlardan biri siklokatılma ürünü olan bir molekülün heteroatom içermesi ile molekülün önemli fonksiyonel özelliklerinin değiştirilebiliyor olmasıdır. Bu sentez yönteminin diğer önemli kılan özelliği ise bileşikte yeni stereomerkezlerin oluşturulabilir olmasıdır. Siklokatılma reaksiyonlarına ilginin artmasının bir diğer sebebi de reaksiyonun stereo-kimyasının reaktantlar tarafından kontrol edilebilir olmasıdır (Şekil 2.17.).



Şekil 2.17. Genel 1,3-dipolar siklo katılma reaksiyonu mekanizması

1,3-dipol yapıdaki bir bileşik a, b ve c yapıları ile kısımlandırılır ve reaksiyonlar bu kısımlar üzerinden yürür. Temelde ise 1,3-dipoller propargil/allenil anyon tipi ve alil anyon tipi olmak üzere ikiye ayrılırlar (Şekil 2.18.).



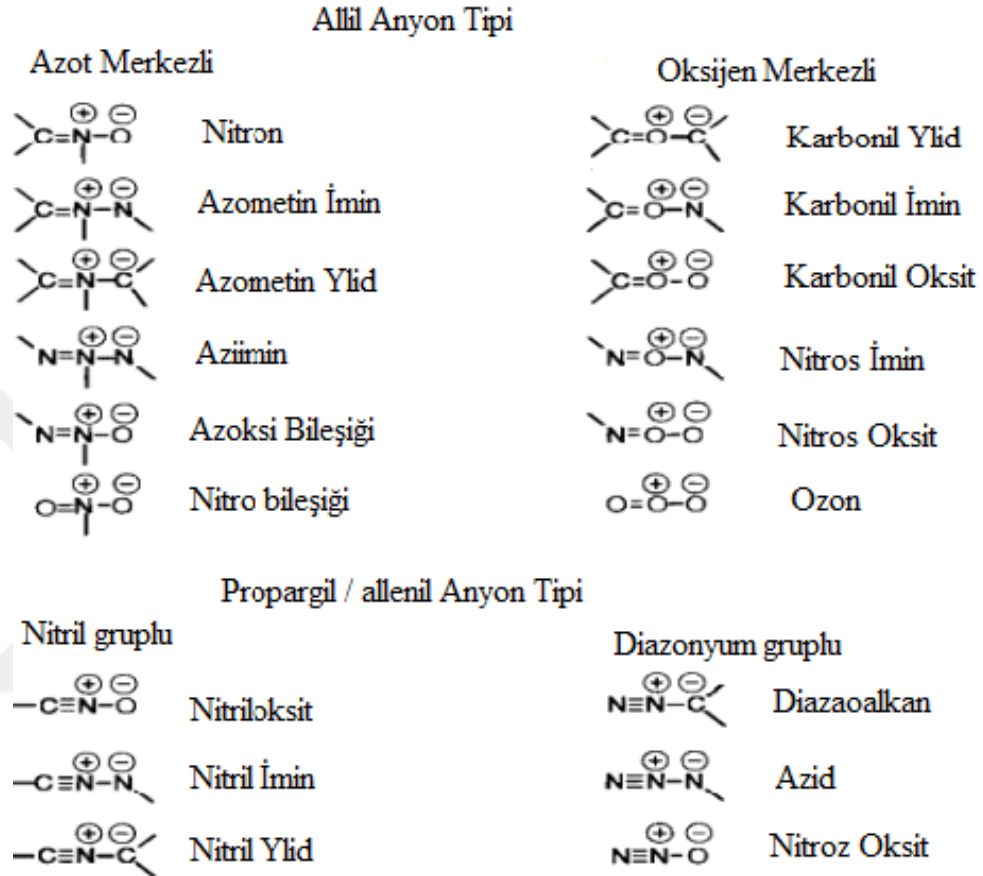
Dipol düzlemine dik dört elektrona sahip üç adet paralel konumlu  $p_z$  orbitalleri alil anyon tipinin karakteristiğidir ve dipolün geometrisi kıvrılmış şekildedir. Elektron oktedini sağlayan üç merkezli iki farklı rezonansa yapısı olan, elektron sekstedine sahip a ya da c içeren iki yapı yazılabilir ve bu yapılarda merkez atom olan b azot, oksijen veya kükürt olabilir.

Ortogonal düzlemde ekstra bir orbitale sahip olan propargil/allenil anyon tipi dipollerde bu orbital rezonans yapısına ve dipolün reaksiyonuna direkt olarak katılmamaktadır. Bu sebeple propargil/allenil tipi dipoller lineerdir ve merkez atomu azot ile kısıtlıdır.

1,3-dipoller genişletilmiş kabuğa sahip moleküller olarak bilinirler ve başlıca IV, V ve VI grubun ikinci sıra elementlerinden oluşurlar. Dipolün merkez atomu karbon, azot ve oksijen ile sınırlı olduğu için olası yapılar da sınırlıdır (12 adet alil anyon ve 6 adet propargil/allenil anyon). Kükürt ve fosfor aynı grup elementlerin bir alt

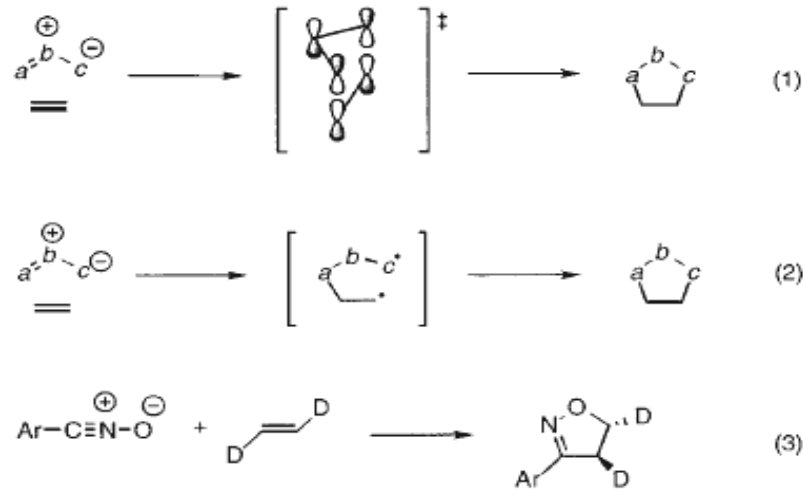


sırasında yer almaktadırlar ve sadece asimetrik sentez 1,3-dipollerde kullanılabilirler. (Şekil 2.19.)



Şekil 2.19. Allil anyon ve propargil/allenil anyon tipleri

Dipolden 4 elektron ile alkenden 2 elektron içeren 1,3-dipolar katılma reaksiyonu incelendiğinde, Woodward-Hoffmann kuralına göre [ $\pi_{4s} + \pi_{2s}$ ] termal olarak izinlidir ve bu aklenin iki  $p_z$  orbitali ile 1,3-dipolün üç  $p_z$  orbitalinin birleştiği anlamına gelmektedir. Reaksiyonun mekanizması çok fazla tartışmalara konu olmuş ve 1,3-dipolar siklo katılma reaksiyonunun stereospesifliğinin temelini üzerine olan bu tartışmalar birleşik mekanizmanın kabulü üzerinde noktalanmıştır (Şekil 2.20.).



Şekil 2.20. 1,3-Dipolar siklo katılma reaksiyonlarındaki dipol ve alken arasındaki FMO enerji sınıflandırması

Benzonitril oksit ile transdideuteroe etenin 1,3-dipolar siklo katılma reaksiyonu sonucunda tek ürün olarak transizoksazolin oluşmuştur. Reaksiyonda ara ürün oluşsa ve reaksiyon ara ürün üzerinden devam etmiş olsaydı terminal bağ 180° rotasyona uğrayacaktır ve trans-cis izomerler birlikte oluşacaktır ve ara ürün içeren basamak reaksiyonun stereospesifikliğini bozacaktır. Huisgen, yaptığı çalışmalarında birleşik 1,3-dipolar siklo katılma reaksiyonunun geçiş konumu, substratların sınır moleküler orbitalleri ile kontrol edildiğini söylemektedir.  $\text{HOMO}_{\text{alken}}$  ile  $\text{LUMO}_{\text{dipol}}$  ve  $\text{HOMO}_{\text{dipol}}$  ile  $\text{LUMO}_{\text{alken}}$  birbiri ile etkileşebilmektedir. Sustman, 1,3-dipolar siklo katılma reaksiyonlarını dipol ve alken arasındaki FMO relatif enerjileri üzerine temel olarak üç şekilde sınıflandırmıştır:

I. tipte; 1,3-dipolar siklo katılma reaksiyonlarında baskın FMO girişi,  $\text{HOMO}_{\text{dipol}}$ - $\text{LUMO}_{\text{alken}}$  arasındadır.

II. tipte; 1,3-dipolar siklo katılma reaksiyonlarında dipol ve alkenin FMO enerjileri benzer olup HOMO-LUMO girişimleri önemlidir.

III. tipte; 1,3-dipolar siklo katılma reaksiyonlarında  $\text{LUMO}_{\text{dipol}}$  ve  $\text{HOMO}_{\text{alken}}$  arasındaki girişim baskındır.

I. tipteki 1,3-dipolar siklo katılma reaksiyonlarında substratlar azometin ilidler ve azometin iminler olabilirken, II. tipteki substratlar nitronlar şeklinde sınıflandırılabilir [Tornøe, 2002].

## **2.5 Epoksitler**

Üç üyeli halkalı eter olarak tanımlanabilen epoksitler, aklenlerin yükseltgenmeleri ile kolaylıkla elde edilirler. Yüksek gerginliğe sahip üç üyeli epoksit halkası açılma reaktivesinin yüksek olması sebebi ile oldukça ilgi çekmekte ve pek çok reaktifle halka açılması tepkimesi vermektedir.

### **2.5.1 Epoksitlerin elde edilme reaksiyonları**

Epoksit oluşturmak için kullanılan iki yöntem vardır. Bu yöntemlerden biri karbon-karbon çift bağından halohidrin sentezi ve ardından halohidridinden molekül içi Williamson Eter Sentezi yöntemi ile epoksi halkasının elde edilmesidir. Diğer yöntem ise yine karbon-karbon çift bağının peroksiasitlerle ve ya hidrojen peroksit ile oksidasyonu sonucunda epoksit halkasının elde edilmesidir (Katsuki, 1980).

### **2.5.2 Epoksitlerin reaksiyonları**

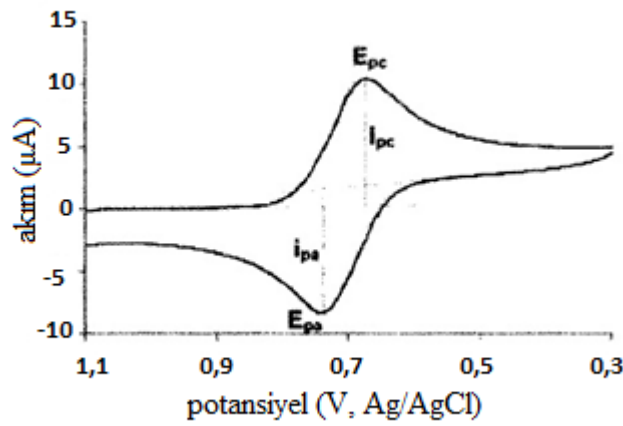
Halka gerginliğinden dolayı kolayca halka açılma tepkimesi verebildiğini belirttiğimiz epoksitler asit-baz katalizörlüğünde kolaylıkla su ile hidroksilasyona uğrarlar ve bunun sonucunda glikoller (1,2-dioller) elde edilirler. Su ile kolay tepkime veren epoksitler aynı zamanda birçok nükleofil ile de kolaylıkla tepkime vermektedirler [Santen, 1987].

## **2.6 Döngüsel Voltametri (CV)**

CV, önemli ve yaygın olarak kullanılan elektroanalitik bir yöntemdir. Başlıca; oksidasyon, redüksiyon reaksiyonları, ara maddelerin tespiti ve reaksiyon mekanizması çalışmalarındaki uygulamalarda kullanılır. Bu teknikte, uygulanan

potansiyel ilk önce bir yönde ve daha sonra ters yönde süpürülür ve her iki yönde de oluşan akımlar ölçülerek grafiğe dökülür.

Bu teknik kullanılarak katodik tepe potansiyeli, anotik tepe potansiyeli, katodik tepe akımı ve anotik tepe akımı belirlenebilir. Tipik bir döngüsel voltamogram Şekil 2.21. de gösterilmiştir [Kissinger, 1983].



Şekil 2.21. Döngüsel voltamogram örneği

CV eğrisi, katodik pik (E<sub>pc</sub>) ve anotik pik (E<sub>pa</sub>) olarak adlandırılır. E<sub>pc</sub> ve E<sub>pa</sub> işaretleri dışında eşitse, elektrokimyasal süreç tersine çevrilebilir. Her iki prosese karşılık gelen akımlar eşittir.

Yalnızca katodik pik mevcutsa ve anotik tepe yoksa işlem geri döndürülemez. Tersine geri çevrilebilir işlemde, işlemde birine karşılık gelen akım diğer işlemin yarısıdır. Dolayısıyla, CV, işlemi tersinir, geri döndürülemez veya kısmen geri çevrilebilir olup olmadığına karar vermek için çok kullanışlıdır. Bu teknik organik reaksiyon mekanizmasındaki uygulamaların sayısını bulmaktadır. Eczacılıkta, CV tekniği kullanılarak birçok tıbbi bileşik araştırılabilir. Çeşitli ilaçların etkinliği, CV çalışmalarına dayalı yapılarıyla ortaklaşa olabilir [Gau, 2005].

Ters çevrilebilir bir çift için pik akım Randles-Sevcik denkleminde (25 °C'de) elde edilir:

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2}$$

n = electron sayısı

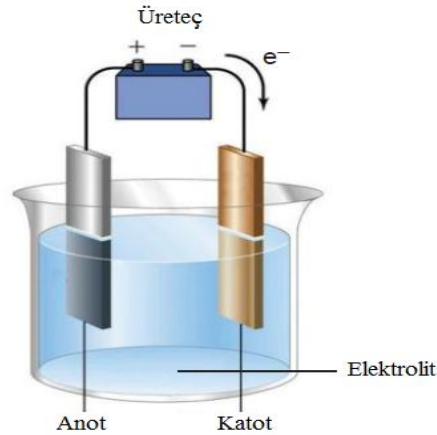
A = Elektrot alanı (cm<sup>2</sup>)

C = konsantrasyon (mol/cm<sup>3</sup>)

D = difüzyon katsayısı (cm<sup>2</sup>/s)

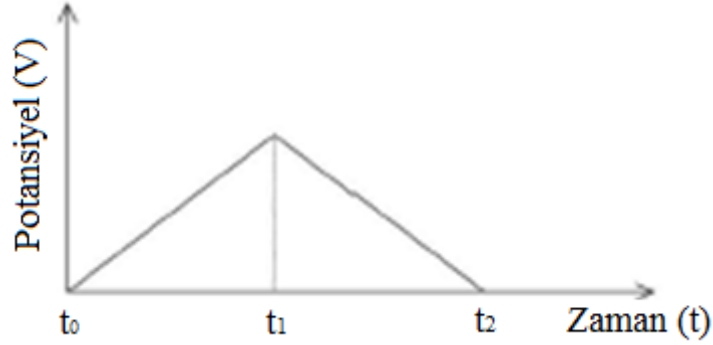
v = Olası tarama hızı (V/s)

Voltametik ölçümler üç elektrottan oluşan bir elektrokimyasal hücre kullanılarak gerçekleştirilir. Analit içeren bir çözelti ve destek elektrolit olarak adlandırılan reaktif olmayan bir elektrolit bulunur. Bu elektrod genel olarak platin, altın, gümüş, camısı karbon, nikel veya paladyumdur ve redoks işlemi bu elektrotta gerçekleşir. İkinci elektrot ise referans elektrottur ve uygulanan potansiyel bilinen yaygın referanslarla karşılaştırılması için kullanılır. Yaygın olarak kullanılan referans elektrotlar, hidrojen, Ag / AgCl ve kalomel (Hg / Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) elektrotlarıdır. Üçüncü elektrot, genellikle platin tel olan karşı elektrottur. Sadece sinyal kaynağından elektronu diğer elektrotlara iletmek için kullanılır (Şekil 2.22.).

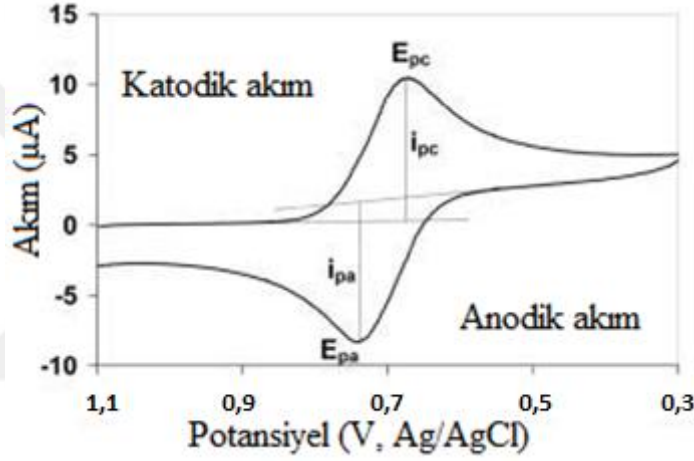


Şekil 2.22. Elektrokimyasal hücre örneği

'V', yüksek empedanslı bir voltmetreyi gösterir ve 'A', çalışma ve karşı elektrotlar arasındaki akımı ölçer. Çevrimsel bir voltametri deneyinde, referans elektrotunun potansiyeli değiştirilir ve çalışma elektronları ile referans elektrotlar arasındaki akım ölçülür (Şekil 2.23.).



Şekil 2.23. Çalışma elektroduna uygulanan üçgen dalga formu

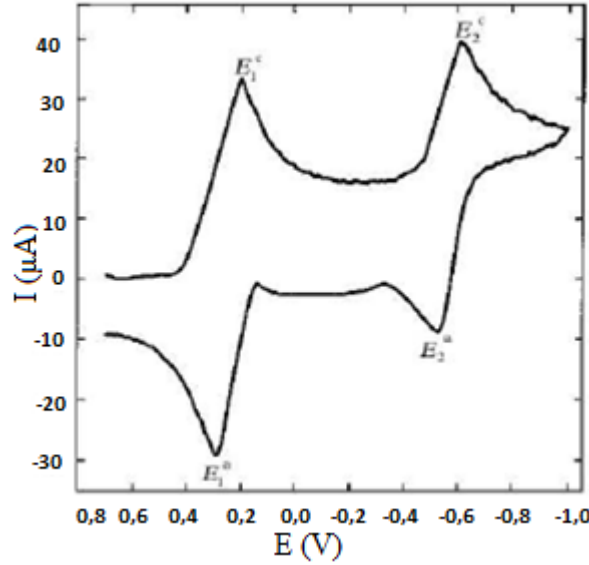


Şekil 2.24. Tipik bir döngüsel voltamogram

Gerilim azaltıldığında, ters oksidasyon işlemi oluşur ve moleküller başlangıç durumuna geri döndürülür. Şekil 2.24., tipik bir siklik voltamogramı göstermektedir. İki elektron indirgeme işlemi, elektron transferi işlemi için her iki tarafta da bir tepe gözlenir. Redoks potansiyeli, bir maddenin voltamogramında bulunan anodik ve katodik değerleri üzerinden hesaplanır. Örneğin, Şekil 2.25.'de gösterilen voltamogramda bir elektronlu ( $E_{1,1/2}$ ) ve iki elektronlu ( $E_{2,1/2}$ ) redoks potansiyeli eşitlikte gösterildiği gibi hesaplanır [Bailey, 1985].

$$E_{1,1/2} = \frac{E_1^c + E_1^a}{2} \text{ ve ya } E_{2,1/2} = \frac{E_2^c + E_2^a}{2}$$

Alt simge 1/2, potansiyelin yaklaşık olarak katodik ve anodik yarı yükseklikte elde edildiğini gösterir zirveleri ve dolayısıyla bazen yarım dalga potansiyeli olarak adlandırılır.



Şekil 2.25. İki elektronlu voltamogram örneği

İki elektronlu voltamogram da  $E_1^c$  ve  $E_2^c$  katodik dalga üzerindeki akım maksimumunu ve  $E_1^a$  ve  $E_2^a$  anodik dalga akımını gösterir.

Bu noktada azaltılmış ve oksitlenmiş türler eşittir ve konsantrasyon, toplu çözeltide bulunmayan elektrot üzerindeki belirli bir türün konsantrasyonunu ifade eder. Sadece bir elektron azalmasının meydana geldiği durumlarda, katodik dalgada sadece bir maksimum ve anodik dalgada da tek bir minimum değer gözlenir. Anodik ve katodik dalgalar birbirine göre simetrik olduğunda, redoks işlemi tersine çevrilebilir. Simetrik değilse, redoks türü kimyasal tepki gösterir ve geri dönen sinyal gözlenmez. Ölçülen değerler her zaman referans elektrotuna göre ifade edilir.

## 2.7 Taramalı Elektron Mikroskobu

Taramalı elektron mikroskobunu anlamak için öncelikle elektron mikroskobunu ele alalım. Elektron mikroskobu görüntü oluşturmak için ışıktan daha çok elektronları

kullanan bir mikroskop türüdür. İlk elektron mikroskobu Knoll ve Ruska tarafından Almanya'da 1932-1935 yılları arasında geliştirilmiştir. Elektronların dalga boyu ışığından daha kısa olduğu için elektron mikroskoplarının çözünürlüğü (2-20Å) aralığı çok daha iyidir.

Elektron mikroskopları Geçirimli (Transmission) Elektron Mikroskobu (TEM) ve Taramalı (Scanning) Elektron Mikroskobu (SEM) olmak üzere ikiye ayrılır. TEM örnekleri 600 000 kez büyüterek içyapılarını görüntüler [Oatley, 1966].

### **2.7.1 Taramalı elektron mikroskobu özellikleri**

Yapısı gereği insan gözü sınırlı alanı görebilmektedir. Tarih boyunca insanoğlunun görüntü kapsamını genişletmek için değişik teknolojiler geliştirilmiştir. Bunların kimi ışığın değişik kırınım ve yansımalarını kullanan mercek ve ayna içeren yapılarken kimi de elektron mikroskopları gibi daha farklı prensiplere dayanan sistemler olmuştur.

Yüksek enerjili elektronların çok küçük bir alana odaklanarak o alan yüzeyinin taranması prensibine dayanan ve 1930'lu yıllarda Manfred von Ardenne tarafından geliştirilen taramalı elektron mikroskopları birçok alanda kullanılmaktadır.

Bir elektron demetindeki yüksek voltaj ile hızlandırılmış olan elektronlar numune üzerine odaklandırılarak yüzeye yakın numune atomlarının elektron demeti ile etkileşirler ve uygun dedektörler ile sinyaller toplanır. Sinyal güçlendiriciler ile güçlendirilerek katot ışınları tüpünün ekranına aktarılır ve bu sayede taramalı elektron mikroskobunun görüntüsü elde edilir.

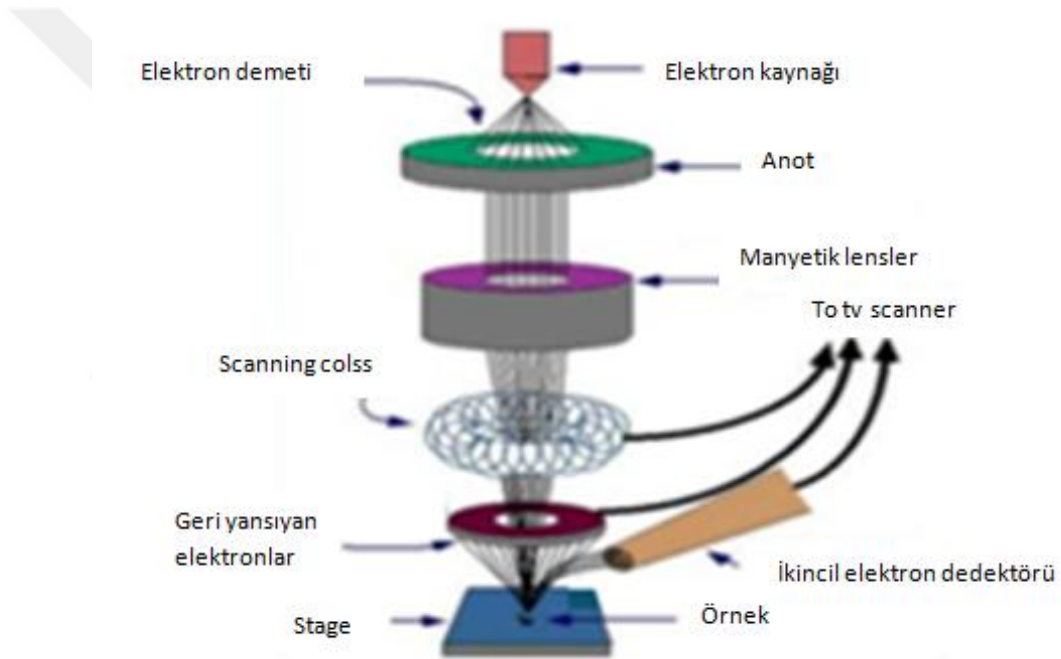
### **2.7.2 Çalışma prensibi**

Numunenin yüksek enerjili elektron demeti tarafından taranması ve tarama esnasında saçılan elektronların yakalanarak görüntü yüzeyine aktarılması prensibine dayanan topografik bir analiz yöntemi olduğunu söyleyebiliriz (Şekil 2.26.). Yöntemin



çözünürlüğünün yüksek olması da bu elektron demetinin nm boyutunda odaklanabilmesinden kaynaklanmaktadır. Taramalı Elektron Mikroskopunu genel anlamda üç kısımda inceleyebiliriz;

- Numune Hücresi,
- Optik Kolon,
- Görüntüleme Sistemi



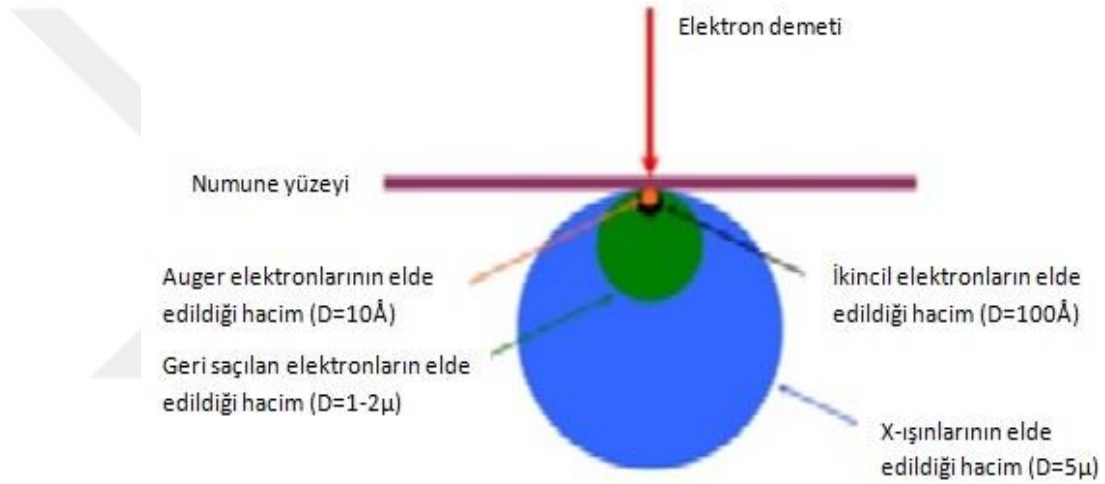
Şekil 2.26. Taramalı elektron mikroskobu

Örnek haznesi, uygun şartlarda numunenin elektronlar ile etkileşiminin sağlandığı kısımdır.

Optik kolon kısmı daha çok elektron demeti ile ilgili ara parçalar içermektedir ve en önemlisi elektron demeti kaynağı olan elektron tabancasıdır. Elektron tabancasından çıkan yüksek gerilimin uygulandığı elektronlar anottan katoda doğru hızlandırılırlar ve anot plakasından geçerek hareket eden elektron demetlerinin incelenmesi için mercek ve tarama bobinleri kullanılır. Elektro manyetik alan etkisi ile mercek

sistemleri elektron demetinin sadece odaklanmasını sağlamayıp inceltme işlemini de vakum altında gerçekleştirir.

Görüntü oluşumu kısmında ise numune ile elektron demetinin karşılaşması sonucu oluşan saçılma elektronları ve ışınlarını yakalayan dedektörler ile dedektörlerin yakaladığı sinyalleri artırarak ekrana transfer eden sinyal artırıcı manyetik bobinler bulunmaktadır [Panchakarla, 2009].



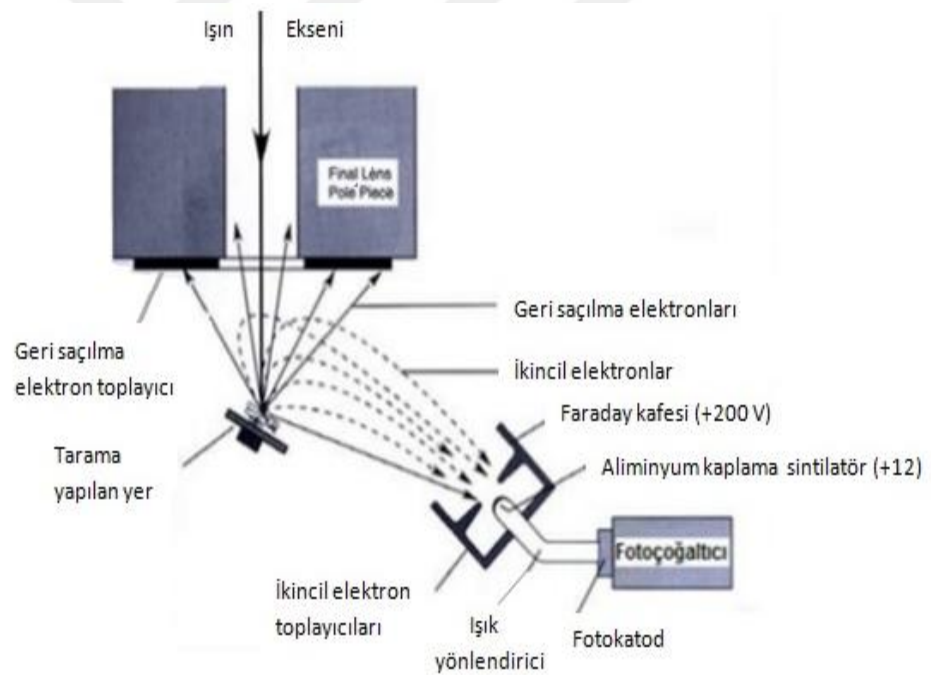
Şekil 2.27. Auger elektronları

### 2.7.3 Elektron demeti-numune etkileşimi ve sonuçları

Numune atomlarının valans elektronları ile yüksek enerjili elektron demeti karşılaştıklarında elastik olmayan girişim yaparlar. Bu girişime sebep olan elektronlara Auger elektronları denir ve bu elektronları incelemek için kullanılan spektroskopik yöntem de Auger spektroskopisi denir (Şekil 2.27.). Valans elektronları ile girişime sebep olan elektronlar etkileştiğinde elektronların enerjisi azalarak numune yüzeyine doğru toplanır yani yörüngeden atılırlar.

İkincil elektron adı verilen ve numunenin topografik görüntüsünü oluşturan bu veriler sintilatörlerde toplanarak görüntüye çevrilirler. X-ışınları elastik olmayan girişimler sonucu numunenin karakteristiği olarak karşımıza çıkar.

Elektron demeti numune ile etkileşmesi sonucunda elastik girişimler de ortaya çıkar. Elastik girişimlerde numunenin çekirdeği dolayısıyla ortaya çıkan çekime bağlı olarak elektronlar düzlemden sapacak ve numune yüzeyinden geri saçılmaya uğrayacaklardır. Özel detektörler ile bu geri saçılan elektronlardan elde edilen veriler kaydedilir ve bu elektron sayısı numunenin atom numarası ile doğru orantılıdır (Şekil 2.28.).



Şekil 2.28. Taramalı elektron mikroskobunda sinyal alımı

## 2.8 Floresans-Fosforesans

Bir atom veya molekülde elektronlar en düşük enerji düzeylerine yerleşerek temel hale ulaşmış olurlar. Elektronların daha yüksek enerji düzeylerine yerleşmesi ise uyarılmış hal olarak adlandırılır ve uyarılma elektronların dışarıdan enerji yüklenmesi ile gerçekleşir. Uyarılmış elektron veya molekül kararsızdır ve kararlı hale dönme eğilimindedir. Kararlı hale dönebilmek için fazla enerjisini atmak

zorundadır. Temel enerji düzeyine dönüş sırasında atılan enerji ışık emisyonu şeklinde gözlemlenir ve bu olay genel olarak lüminesans şeklinde adlandırılır.

- Uyarılma enerjisinin bir kimyasal tepkimeden elde edilmesi ile oluşan lüminesansa kimyasal ışımaya anlamına gelen kemilüminesans denilmektedir.
- Uyarılma enerjisinin bir elektrot tepkimesinden elde edilmesi ile oluşan lüminesansa ise elektrolüminesans veya elektro-kemilüminesans denilmektedir.
- Biyolojik sistemlerde gözlemlenen lüminesans olayı biyolüminesans şeklinde adlandırılır.
- Uyarılma aşaması atom veya molekülün fotonları absorplaması ile ortaya çıkıyorsa ortaya çıkan ışık emisyonuna fotolüminesans adı verilmektedir.

Fotolüminesans iki farklı şekilde oluşmaktadır,

- Floresans
- Fosforesans

Floresans ışınlandırma  $< 10^{-6}$  s sonrasında uyarılmış olan sistem singlet halden temel singlet hale geçiş yaparak emisyon olayını oluşturur. Fosforesans uzun süren emisyon sonrasında uyarılmış triplet sistemden singlet temel hale geçiş gerçekleşir. Floresans olayı saniyenin  $10^{-10}$ - $10^{-6}$  katı kadar sürerken, daha uzun süre devam eden fosforesans olayı ise saniyenin ortalama  $10^{-6}$ - $10^2$  katı kadardır [Çavar, 2005].

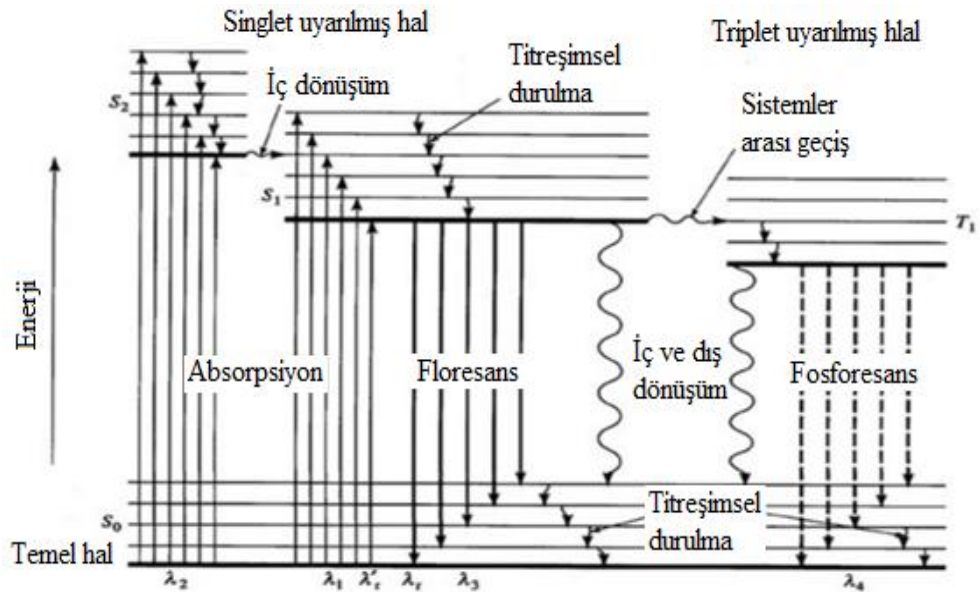
### 2.8.1 Uyarılmış haller

İki atom arasında oluşmuş olan moleküler bir bağ, bağları oluşturan elektronların atomik orbitallerinin üst üste örtüşmesi ile oluşmaktadır ve moleküler orbitaller adını almaktadır. Atomik orbitaller birisi bağ orbitali(düşük enerjili) ve diğer anti bağ orbitalinden (yüksek enerjili) oluşur. Hund kuralına göre elektronlar düşük enerjili yani bağ orbitallerine yerleşirler. Moleküler orbitaller arasındaki elektronik enerji

seviyeleri arasındaki geçişlere titreşim enerji seviyeleri eşlik eder. Bu sebeple absorpsiyona bağlı olarak titreşim sinyalleri gözlenir.

Pauli dışlama prensibine göre, bir orbitalde bulunan elektronlar zıt spinli olmak zorundadırlar. Bu şartları sağlayan spinler eşleşmiş sayılmaktadırlar ve diamanyetik olarak adlandırılırlar. Moleküler orbitallerde zıt spinli elektronlardan oluşan diamanyetik hal temel singlet hal olarak adlandırılır. Serbest radikaller eşleşmemiş elektrona sahip net manyetik momenti olan paramanyetik özelliktedirler ve temel halleri singlet değil dublettir.

Moleküler orbitallerde bulunan eşleşmiş elektronlar dış bir etki ile uyarıldığı zaman singlet veya triplet hal oluşur. Uyarılmış singlet halde uyarılan elektron spinini değiştirmezken uyarılmış triplet halde spin değişir. Uyarılmış düzeyler ve temel düzeyler arasında geçişlerde singlet-singlet geçişi olasılığı uyarılmış triplete göre daha fazladır; hatta bu süre birkaç saniye kadar uzayabilmektedir. Temel halden uyarılmış triplet hale geçmek için oluşan absorpsiyon piklerinin şiddeti singlet hale geçişten daha küçüktür. Fosforesans ise Jablonski diyagramında görüldüğü gibi sistemler arası geçiş ile uyarılmış triplet halden temel singlet hale geçişi gösterir.



Jablonski enerji diyagramında (Şekil 2.29.) görüldüğü üzere her bir olaya eşlik eden dalga boyu enerjiye bağlı olarak ortaya çıkar ve absorpsiyon, floresans, fosforesans gibi olaylara eşlik eder.

Fosforesans olayı sistem-arası geçiş ile başlar. Enerji seviyeleri birbirine yakın olan uyarılmış singlet düzeydeki zıt spinli bir elektronun triplet uyarılmış düzeye enerji farkı az olması nedeniyle kolaylıkla geçiş yapar. Hacimli atomlarda bu geçişler sıklıkla gözlenir. Çözeltilerden kaynaklanan çözünmüş moleküler oksijen seviyesi de bu geçişi arttırarak floresans olayını ters yönde etkiler [Zhang, 2014].



### 3 MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çizelge 2.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar

Madde adı	Firma adı	Katalog no
2-naftaldehit	Sigma-aldrich	66-99-9
2-klorobenzaldehit	Sigma-aldrich	89-98-5
4-bromobenzaldehit	Sigma-aldrich	1122-91-4
4-klorobenzaldehit	Sigma-aldrich	104-88-1
4-metiltiobenzaldehit	Sigma-aldrich	3446-89-7
4-metoksibenzaldehit	Sigma-aldrich	123-11-5
4-nitrobenzaldehit	Sigma-aldrich	555-16-8
4-siyanobenzaldehit	Sigma-aldrich	105-07-7
4-tertbütilbenzaldehit	Sigma-aldrich	939-97-9
8-hidroksi-2-kinolin karboksaldehit	Sigma-aldrich	145-10-06-6
Bakır iyodür	Sigma-aldrich	7681-65-4
Fulleren-C <sub>60</sub>	Sigma-aldrich	99685
Fulleren-C <sub>60</sub>	Tokyo chemical industry (TCI)	99685
Hidrojen peroksit	Sigma-aldrich	7722-84-1
Isophorone	Sigma-aldrich	78-59-1
Sarkozin	Sigma-aldrich	107-97-1
Sodium azide	Merck	26628

### 3.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler

Bileşiklerin elde edilmesi için ve kolondan ayırma işlemleri sırasında çözücülerin uzaklaştırılmasında, "Heldolph, Heizbad Hel-Vap" model döner buharlaştırıcı kullanıldı.

Elde edilen saf maddelerin erime noktaları açık kapiler tüplerle "Stuart" manuel termometreli erime noktası cihazında tayin edildi.

Kolon kromatografisinde "Merck Silikajel 60" dolgu maddesi ve TLC için floresans indikatörlü Merck (F<sub>254</sub>)-105554 silikajel tabakalar ile "Camag" (254/366 nm) UV lamba kullanıldı.

Infrared spektrumları Amasya Üniversitesi Kimya Bölümüne ait "Perkin Elmer, Frontier FT-IR" spektrofotometresinde alındı.

UV spektrumları Amasya Üniversitesi Kimya Bölümüne ait "Perkin Elmer, Lambda 35 UV-VIS" spektrofotometresinde alındı.

Floresans spektrumu ölçümleri Amasya Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında "Agilent Cary Eclipse G9800A" cihazı ile yapıldı.

Döngüsel voltametri ölçümleri Amasya Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında "Gamry Reference 3000" cihazı ile yapıldı.

Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi ölçümleri Amasya Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarına ait "Agilent GC-MSD, 7890B GC/5977MSD " cihazı ile yapıldı.

Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi ölçümleri Giresun Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma merkezine ait "Bruker Biospin, Avance III 400 MHz" cihazı, Çankırı Karatekin Üniversitesi Araştırma Merkezine ait "Agilent, 600 MHz'lik frekansta, 14,1 Tesla alan gücüne sahip Premium Compact



NMR" cihazı ve Yıldız Teknik Üniversitesi Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümüne ait olan "Bruker Avance III 500 MHz Spektrometresi, 1,74 Tesla alan gücünde Ultrashield Plus" cihazı ile alınmıştır.

X-Işınları difraktometresi ölçümlerini Sinop Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezine ait olan "Bruker/D8 QUEST" cihazı ile yapılmıştır.

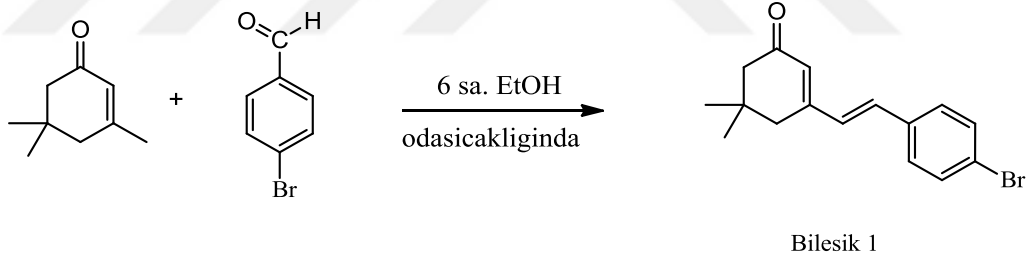
Sıvı Kromatografisi-Kütle/Kütle Spektrometresi (LC-MS/MS) ölçümleri Amasya Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında "AB Sciex, 3200 QTrap" cihazı ile yapılmıştır.

## 4 DENEYSEL ÇALIŞMA ve BULGULAR

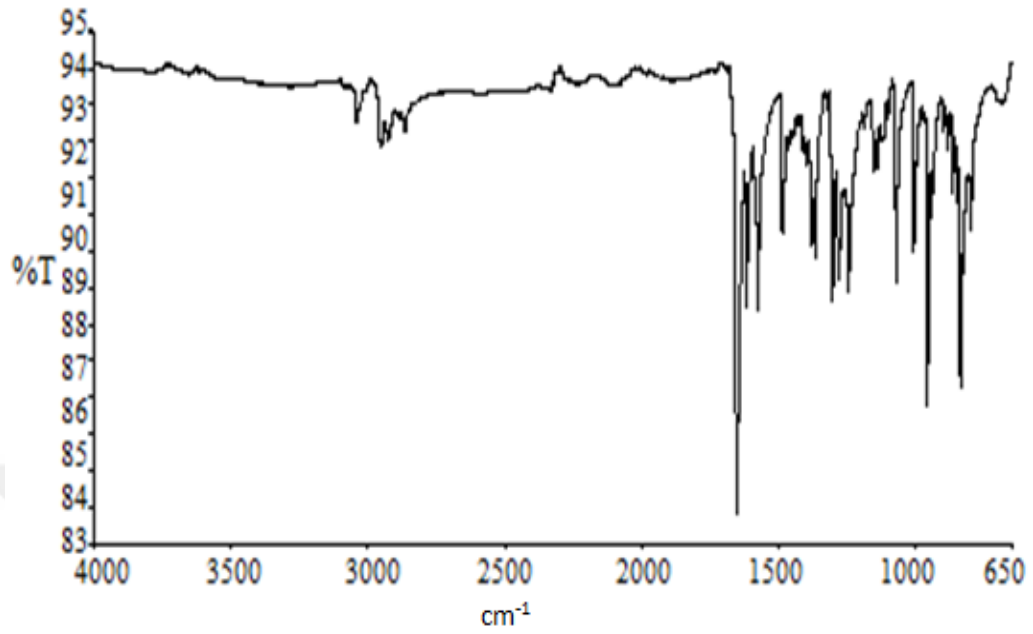
### 4.1 Genel Aldol Türevlerinin Reaksiyonlarının Sentez Süreci (Bileşik 1-9)

İki boyunlu balonda oda sıcaklığında 0,01 mmol aldehit 10 ml etanolde çözünmesi sağlandı ve 0,01 mmol izoforon eklendi. İzoforon ile aldehit homojen bir karışım haline geldikten sonra metonelde hazırlanmış %10'luk NaOH çözeltisi damla damla ilave edildi. Tepkime oda sıcaklığında 6 saat bekletildikten sonra buzlu su karışımına döküldü. Altı saatlik reaksiyon süresince çökmeye başlayan katılar soğuk suda tamamen çöktürüldü ve vakumlu süzme işlemi ile çözücüsünden süzülerek oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı [Mojtahedi, 2008].

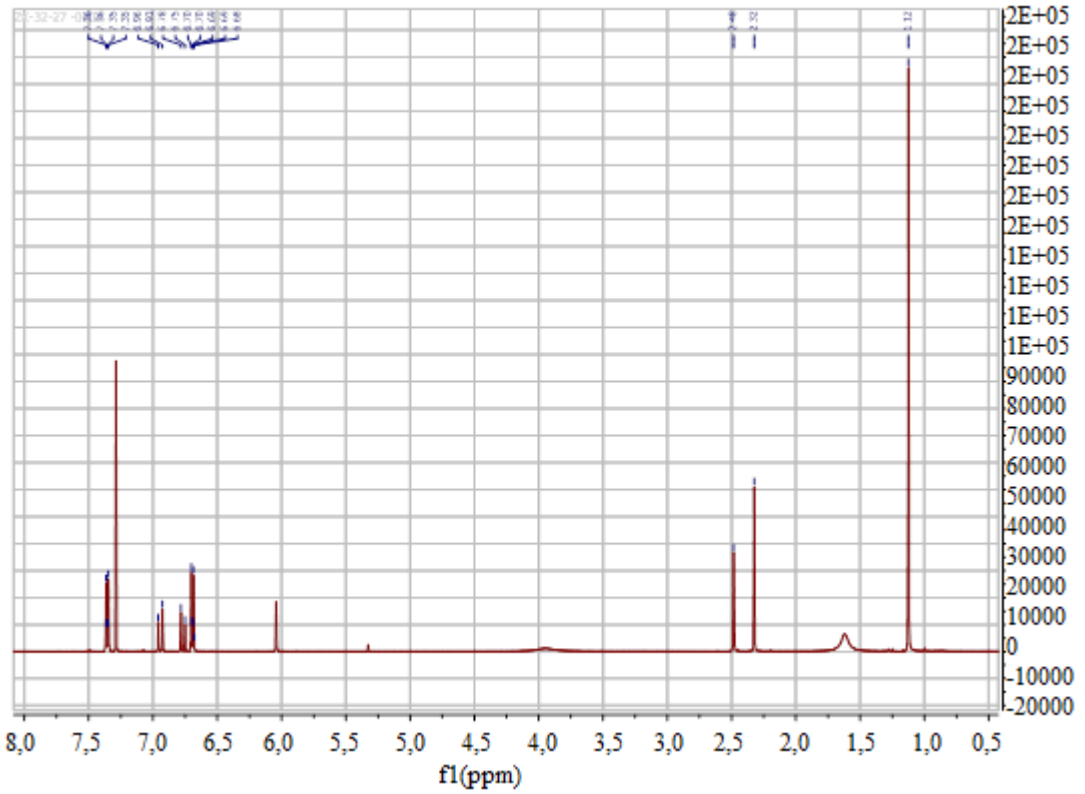
#### (E)-3-(4-bromostiril)-5,5-dimetilsikloheks-2-enon Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 1- $C_{16}H_{17}BrO$ ):



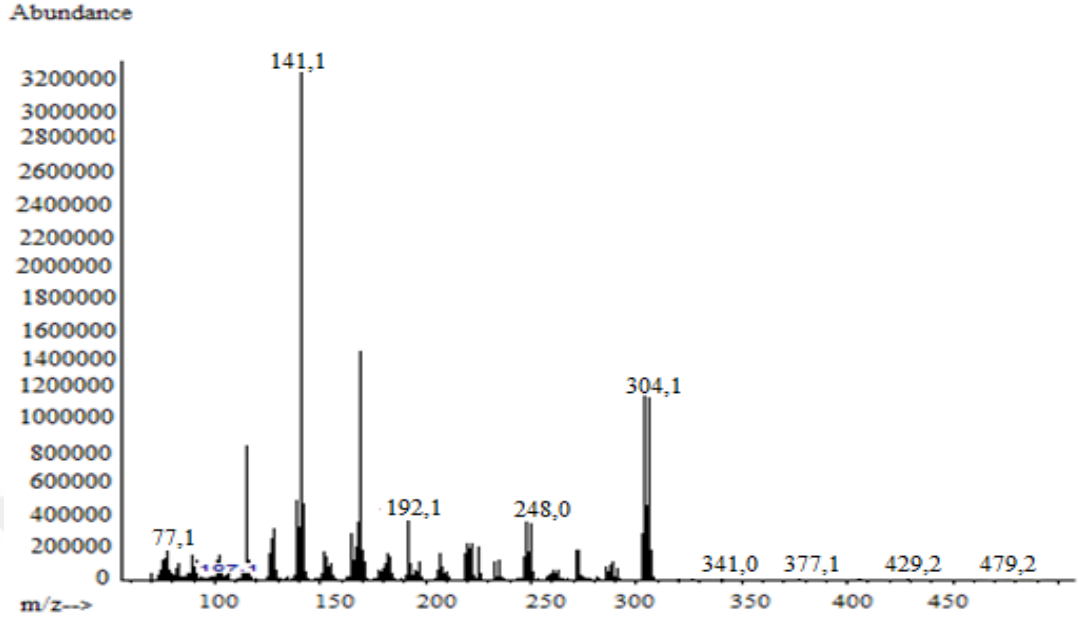
Açık sarı renkli katı; e.n.102°C;  $R_f = 0,56$  (2:1:1, hekzan/etil asetat/toluen); verim %77 [Mojtahedi, 2008]. IR (ATR):  $\nu = 3042-2958$  (aromatik =C-H gerilimleri), 2950-2932 (alifatik C-H gerilimleri), 1652 (C=O gerilmesi), 1618,1576 (aromatik, C=C gerilimi) 1486,1479 (alifatik düzlem içi C-H eğilimleri), 1303,1283 (aromatik düzlem içi C-H eğilimleri), 956 ve 835 (1,4-Disubstüie aromatik halka, düzlem dışı C-H eğilimleri)  $cm^{-1}$ .  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  7,42 (d,  $J = 8,6$  Hz, 2H), 7,34 (d,  $J = 8,5$  Hz, 2H), 6,91 (q,  $J = 16,2$  Hz, 2H), 6,08 (s, 1H), 2,46 (s, 2H), 2,27 (s, 2H), 1,11 (s, 6H) ppm,  $^{13}C$  NMR (151 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  200,06, 154,22, 134,75, 134,49, 133,48, 130,13, 129,06, 128,90, 128,34, 127,46, 51,40, 39,02, 33,32, 28,48 ppm. LCMS (EI, 70 eV):  $m/z = 306$  ( $M^+$ ), 207, ( $C_6H_4Br$ ), 141( $C_9H_{11}O^+$ ), 73( $C_6H_4^+$ ).



Şekil 4.1. Bileşik 1'in FTIR spektrumu

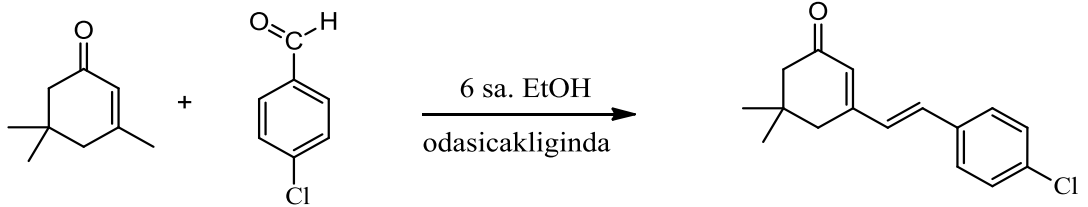


Şekil 4.2. Bileşik 1'in  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



Şekil 4.3. Bileşik 1'in GCMS spektrumu

**(E)-3-(4-klorostiril)-5,5-dimetilsikloheks-2-enon Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 2- $C_{16}H_{17}ClO$ ):**



Bileşik 2

Açık sarı renkli katı; e.n.105°C;  $R_f = 0,52$  (2:1:1, hekzan/etil asetat/toluen); verim %80. IR (ATR):  $\nu = 3062-3017$  (aromatik =C-H gerilimleri), 2950-2861 (alifatik C-H gerilimleri), 1655(C=O gerilmesi), 1611,1579 (aromatik, C=C gerilimi) 1487,1452 ve 1406 (alifatik düzlem içi C-H eğilimleri), 1298-1236 (aromatik düzlem içi C-H eğilimleri), 826 ve 802 (1,4-Disubstitue aromatik halka, düzlem dışı C-H eğilimleri)  $cm^{-1}$ .  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  7,42 (d,  $J = 8,6$  Hz, 2H), 7,34 (d,  $J = 8,5$  Hz, 2H), 6,91 (q,  $J = 16,2$  Hz, 2H), 6,08 (s, 1H), 2,46 (s, 2H), 2,27 (s, 2H), 1,11 (s, 6H) ppm,  $^{13}C$  NMR (151 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  200,06, 154,22, 134,75, 134,49, 133,48, 130,13, 129,06, 128,90, 128,34, 127,46, 51,40, 39,02, 33,32, 28,48 ppm. GCMS(EI,70Ev):

$m/z = 261 (M+1^+, 50), 260(M^+, 80), 227(C_{16}H_{18}O^+, 55), 125 (C_8H_{12}^+, 75), 115(C_6H_5Cl^+, 67).$

Experimental details: Gauswiev

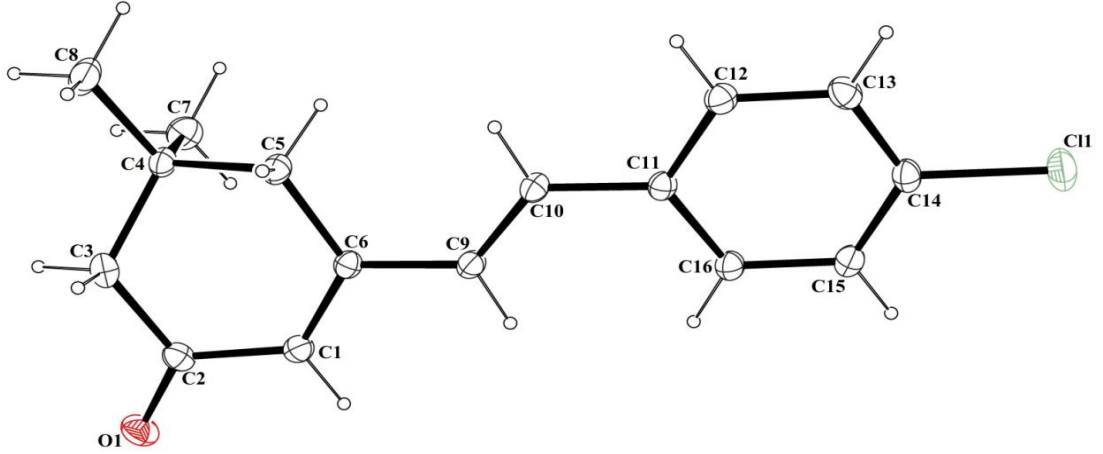
Chemical Formula	$C_{16}H_{16}ClO$
$M_r$	260,74
Crystal system, space group	Triclinic, $P\bar{1}$
Temperature(K)	296
a,b,c(Å)	6,1638 (9), 9,4790 (15), 12,764 (2)
$\alpha,\beta,\gamma(^{\circ})$	88,812 (6), 84,727 (5), 73,132 (5)
$V(\text{Å}^3)$	710,64 (19)
Z	2
Radiation type	Mo $K\alpha$
$\mu(\text{mm}^{-1})$	0,26
Crystal size (mm)	0,15 x 0,11 x 0,10
Data collection	
Diffractometer	Bruker APEX-II CCD
Absorption correction	Multi-scan
$T_{\min}, T_{\max}$	0,677, 0,746
No of measured, independent and	29210, 3566, 2000
Observed [ $I > 2\sigma(I)$ ] reflections	
$R_{\text{int}}$	0,060
$(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} (\text{Å}^{-1})$	0,670
Refinement	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], W_r(F^2), S$	0,048, 0,142, 1,05
No, of reflections	3566
No, of parameters	164
H-atom treatment	H-atom parameters constrained
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} (e\text{Å}^{-3})$	0,18, -0,21

Computer programs: Bruker *APEX2*, Bruker *SAINT*, *SHELXS97* (Sheldrick 2008), *SHELXL2014* (Sheldrick 2014), Bruker *SHELXTL*.

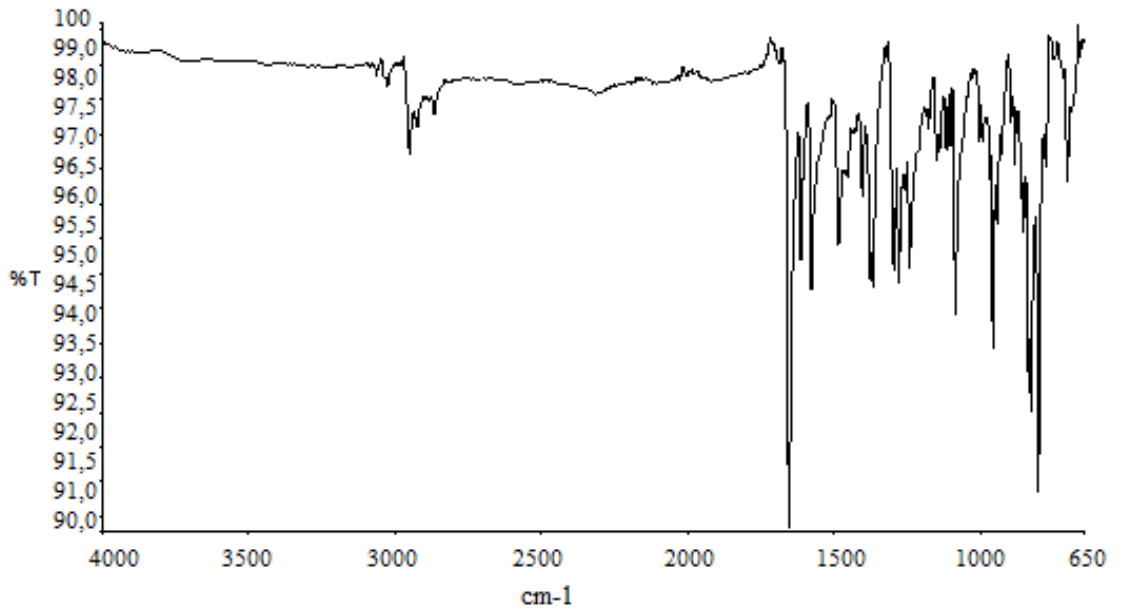
Hydrogen-bond geometry (Å, °)

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
$C16-H17\cdots O1^i$	0,93	2,50	3,220 (3)	134

Symmetry code: (i)  $-x-2, -y+2, -z$ .

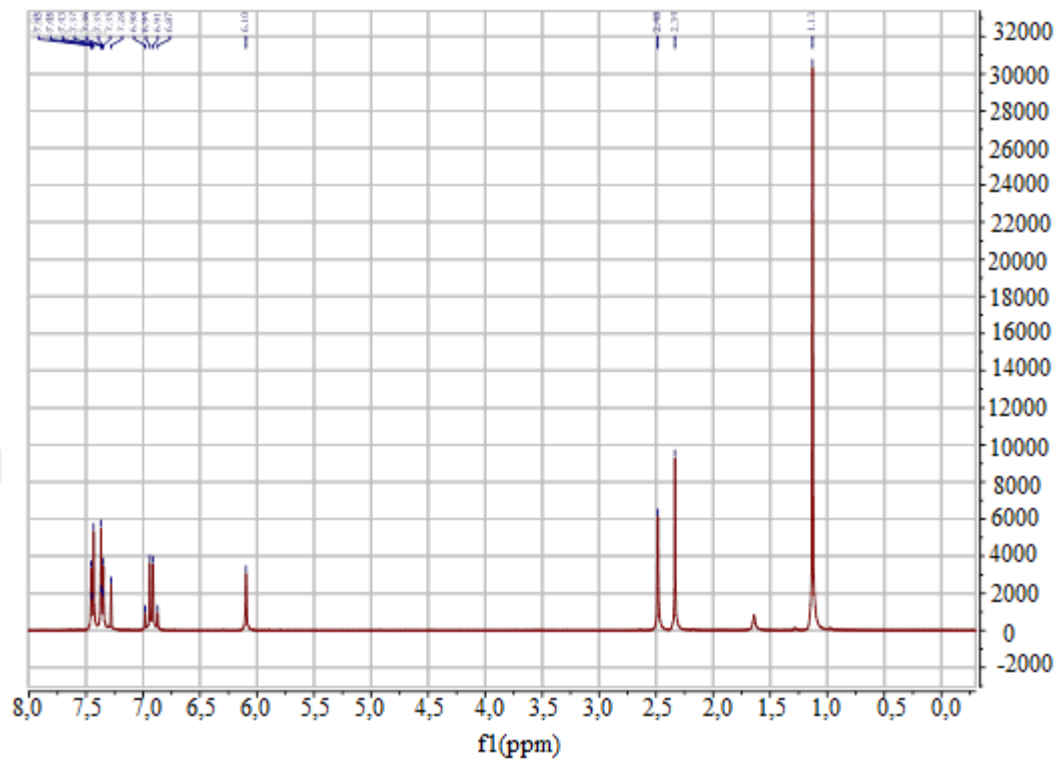


Şekil 4.4. Bileşik 2'nin ORTEP diyagramı

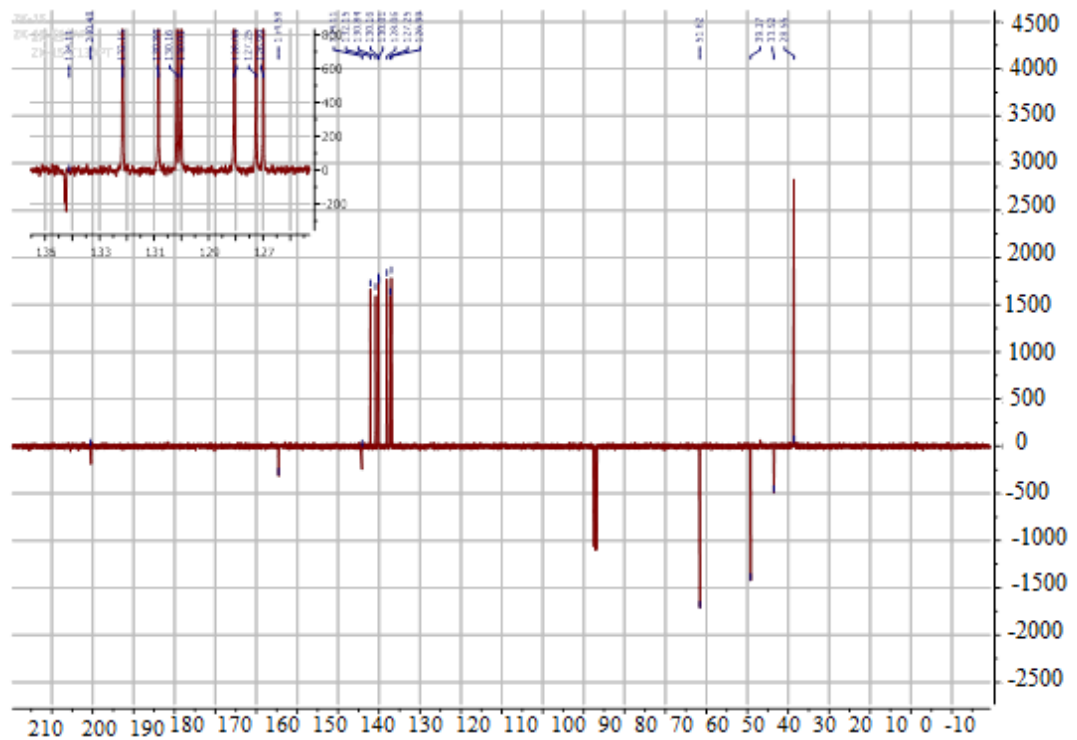


Şekil 4.5. Bileşik 2'nin FTIR spektrumu

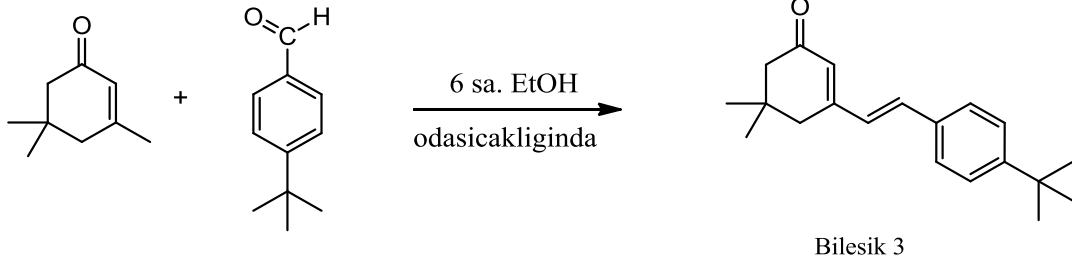
a)



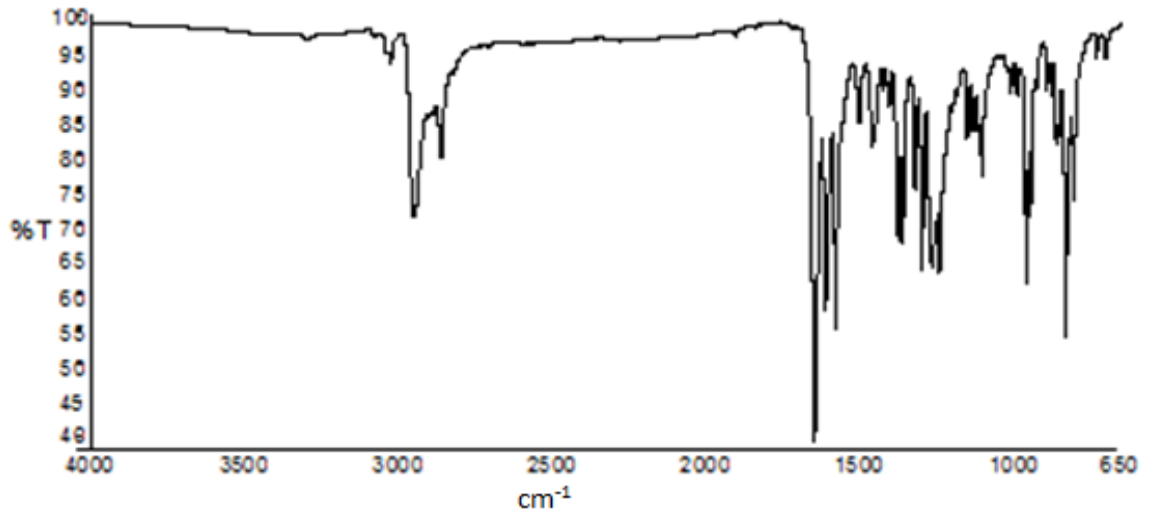
b)

Şekil 4.6. Bileşik 2'nin a)  $^1\text{H}$  NMR ve b)  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

**(E)-3-(4-(ter-bütil)stiril)-5,5-dimetilsikloheks-2-enon Bileşğinin Sentezi (Bileşik 3- C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O):**

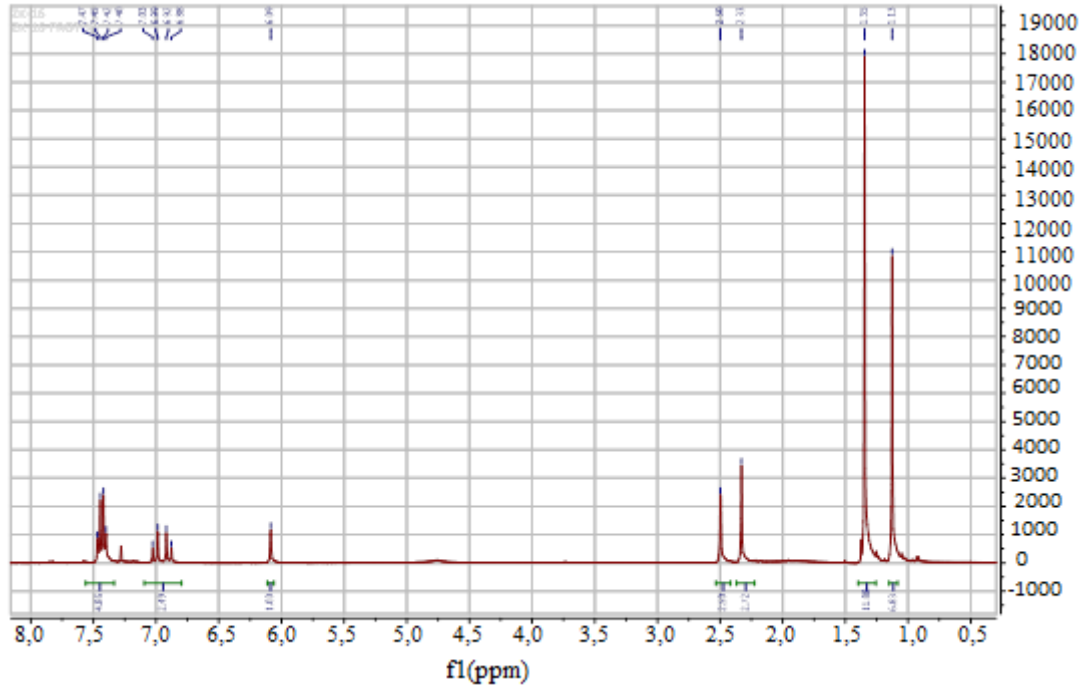


Açık sarı renkli katı; e.n.92°C; R<sub>f</sub>=0.8 (2:1:1, hekzan/etil asetat/toluen); verim % 78  
 IR (ATR):  $\nu$ = 3062-3017 (aromatik =C-H gerilimleri), 2950-2861 (alifatik C-H gerilimleri), 1655(C=O gerilmesi), 1611,1579 (aromatik, C=C gerilimi) 1487,1452 ve 1406 (alifatik düzlem içi C-H eğilimleri), 1298-1236 (aromatik düzlem içi C-H eğilimleri), 826 ve 802 (1,4-Disubstitue aromatik halka, düzlem dışı C-H eğilimleri)cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7,43 (m, 4H), 6,95 (dd,  $J$  = 43,7, 16,2 Hz, 2H), 6,09 (brs, 1H), 2,50 (s, 2H), 2,33 (s, 2H), 1,35 (s, 9H), 1,13 (s, 6H)ppm. <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  200,40, 155,14, 152,68, 133,38, 129,80, 128,94, 127,19, 126,90, 125,98, 51,58, 39,23, 34,92, 33,48, 31,33, 28,66 ppm. GCMS(EI,70Ev):  $m/z$ = 282(M+1<sup>+</sup>, 40), 282(M<sup>+</sup>, 90), 151(C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sup>+</sup>, 40), 134(C<sub>10</sub>H<sub>14</sub><sup>+</sup>, 35).

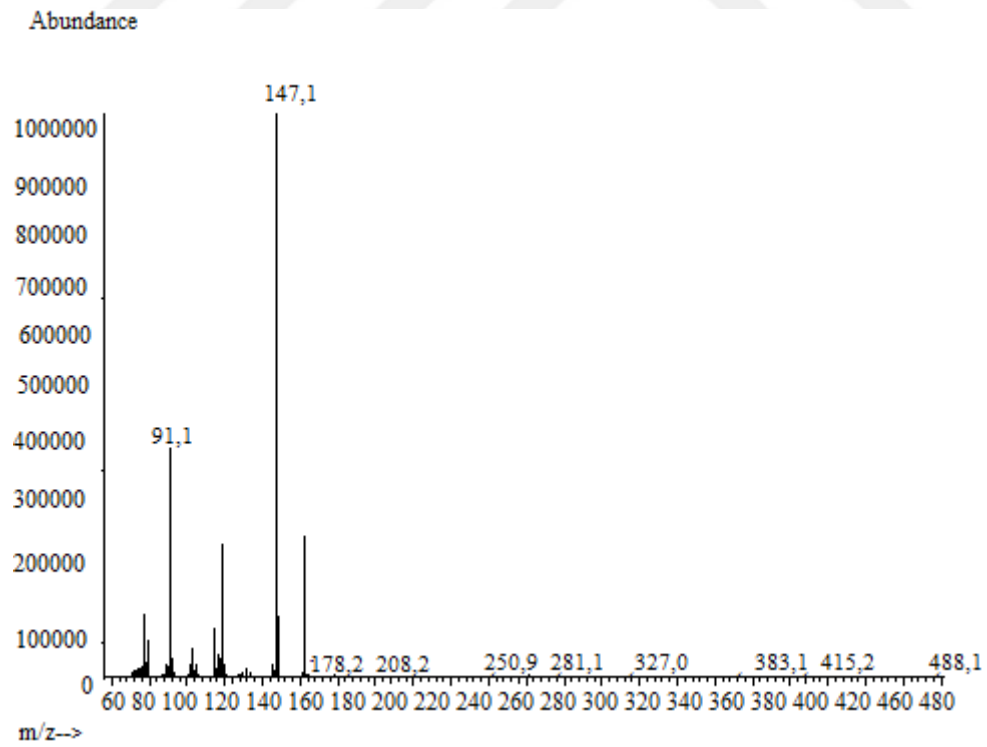


Şekil 4.7. Bileşik 3'ün FTIR spektrumu



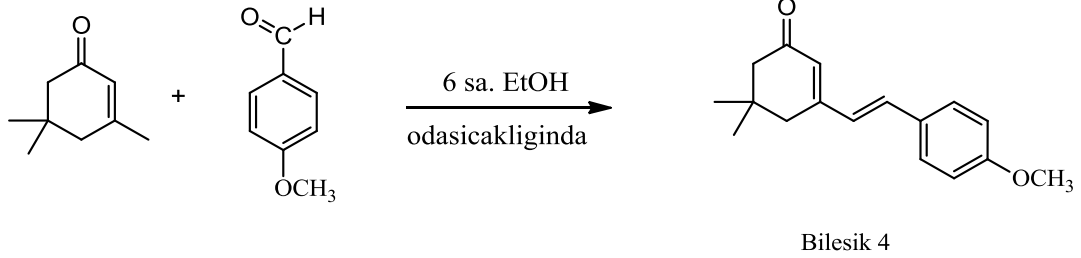


Şekil 4.8. Bileşik 3'ün  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

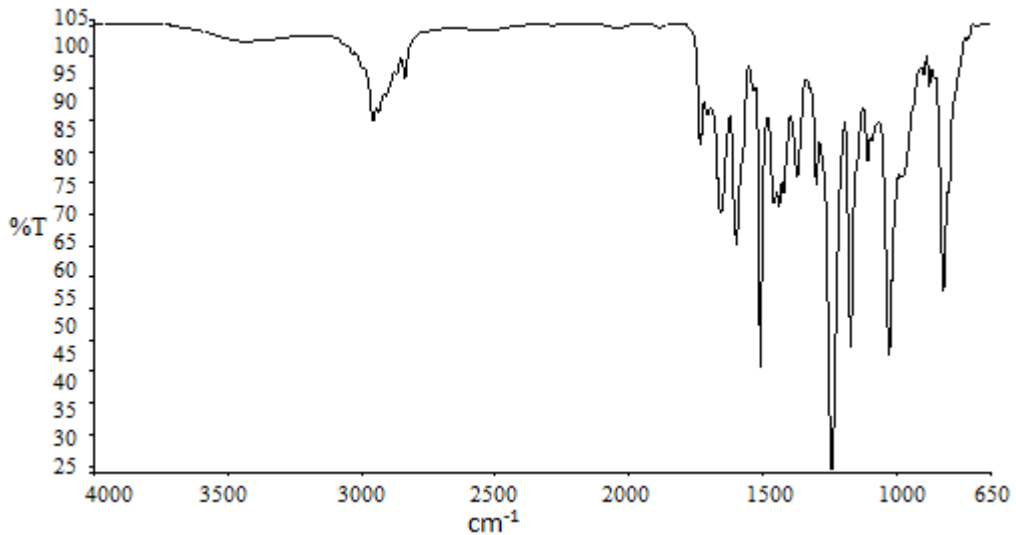


Şekil 4.9. Bileşik 3'ün GCMS spektrumu

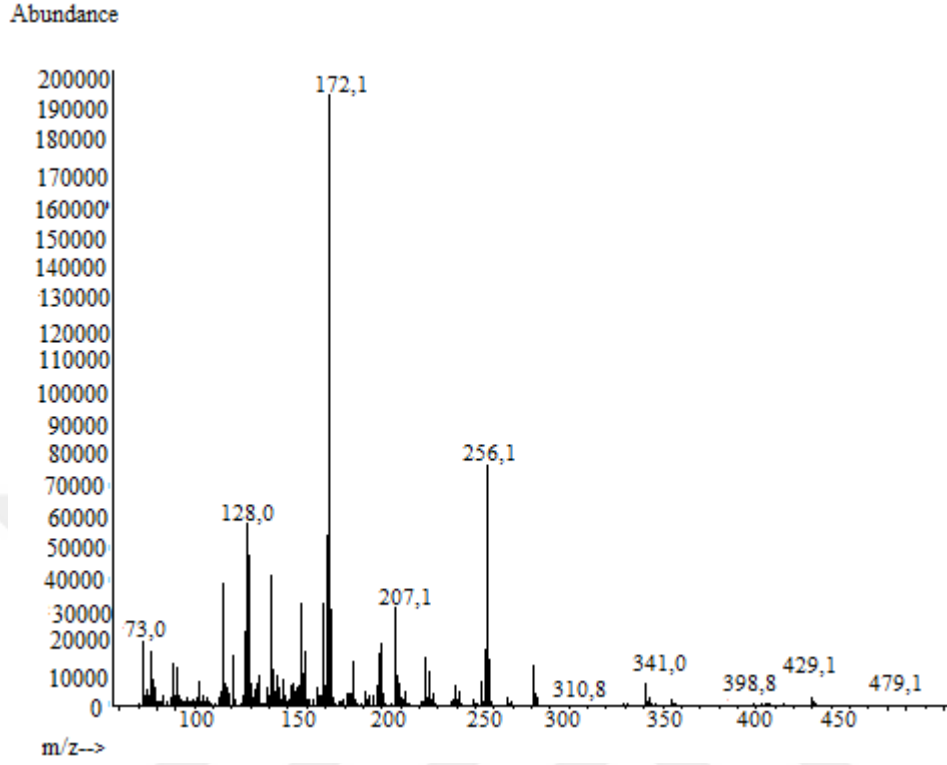
**(E)-3-(4-metoksisitiril)-5,5-dimetilsikloheks-2-enone Bileşğinin Sentezi (Bileşik 4-C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>):**



Kırmızımsı sarı renkli katı; e.n.64°C; R<sub>f</sub>=0,5 (2:1:1, hekzan/etil asetat/toluen); verim %80. IR (ATR):  $\nu$ = 3035-3004 (aromatik =C-H gerilimleri), 2955-2834 (alifatik C-H gerilimleri), 1658(C=O gerilmesi), 1600,1510 (aromatik, C=C gerilimi) 1461,1441 ve 1423 (alifatik düzlem içi C-H eğilimleri), 1244-1173 (aromatik düzlem içi C-H eğilimleri), 952, 828 (1,4-Disubstitue aromatik, düzlem dışı C-H eğilimleri) cm<sup>-1</sup>. GC-MS(EI,70Ev): m/z= 258(M<sup>+</sup>, 30), 256(M-1<sup>+</sup>, 45), 151(C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sup>+</sup>, 35), 108(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sup>+</sup>, 35).

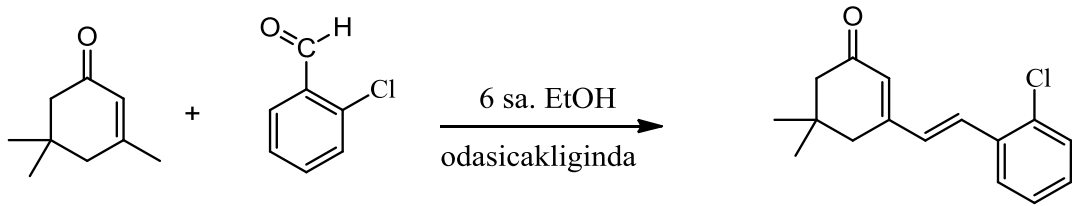


Şekil 4.10. Bileşik 4'ün FTIR spektrumu



Şekil 4.11. Bileşik 4'ün GCMS spektrumu

**(E)-3-(2-klorostiril)-5,5-dimetilsikloheks-2-enon Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 5- $C_{16}H_{17}ClO$ ):**



Bileşik 5

Sarı renkli katı; e.n.74°C;  $R_f=0.54$  (2:1:1, hekzan/etil asetat/toluen); verim %76.

IR (ATR):  $\nu= 3062-3019$  (aromatik =C-H gerilimleri), 2953-2884 (alifatik C-H gerilimleri),1661(C=O gerilmesi), 1614,1581 (aromatik, C=C gerilimi) 1466,1438 (alifatik düzlem içi C-H eğilimleri), 1279-1246 (aromatik düzlem içi C-H eğilimleri), 967 ve 752 (1,2-Disubstitue aromatik halka, düzlem dışı C-H eğilimleri)  $cm^{-1}$ .  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  7,67 (dd,  $J = 7,3, 2,0$  Hz, 1H), 7,45 – 7,37 (m, 1H), 7,33

– 7,21 (m, 2H), 6,90 (d,  $J = 16,2$  Hz, 2H), 6,12 (s, 1H), 2,53 (s, 2H), 2,34 (s, 2H), 1,14 (s, 6H) ppm. GCMS(EI,70Ev):  $m/z = 261$  ( $M+1^+$ , 50),  $260(M^+$ , 80),  $227(C_{16}H_{18}O^+$ , 55),  $125(C_8H_{12}^+$ , 75),  $115(C_6H_5Cl^+$ , 67).

#### Experimental details

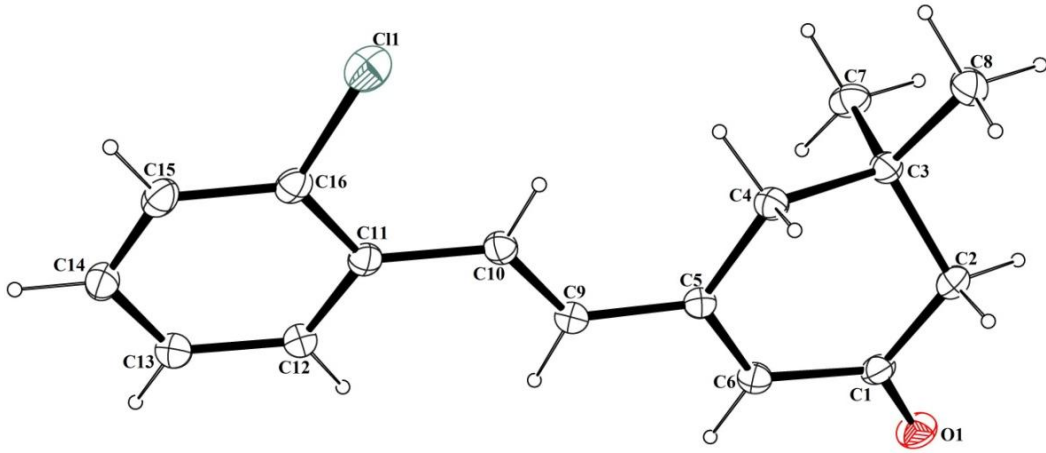
Chemical Formula	$C_{16}H_{15}ClO$
$M_r$	258,73
Crystal system, space group	Monoclinic, $P2_1/n$
Temperature(K)	296
a,b,c(Å)	5,7960 (5), 20,082 (2), 12,1977 (12)
$\beta$ (°)	99,575 (3)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	1400,0 (2)
Z	4
Radiation type	Mo $K\alpha$
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0,26
Crystal size (mm)	0,15 x 0,13 x 0,10
Data collection	
Diffractometer	Bruker APEX-II CCD
Absorption correction	Multi-scan
$T_{min}$ , $T_{max}$	0,560, 0,746
No of measured, independent and	38632, 3484, 2124
Observed [ $I > 2\sigma(I)$ ] reflections	
$R_{int}$	0,060
$(\sin\theta/\lambda)_{max}$ (Å <sup>-1</sup> )	0,668
Refinement	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$ , $W_r(F^2)$ , S	0,080, 0,323, 1,01
No, of reflections	3484
No, of parameters	163
H-atom treatment	H-atom parameters constrained
$\Delta\rho_{max}$ , $\Delta\rho_{min}$ (eÅ <sup>-3</sup> )	0,45, -0,43

Computer programs: Bruker *APEX2*, Bruker *SAINT*, *SHELXS97* (Sheldrick 2008), *SHELXL2014* (Sheldrick 2014), Bruker *SHELXTL*.

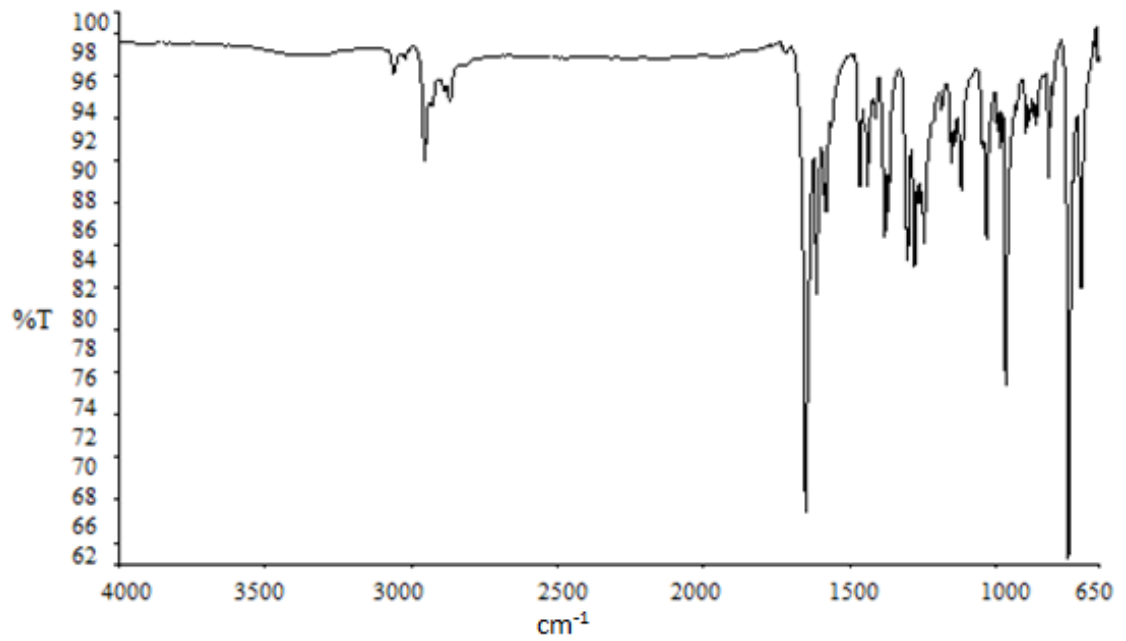
Hydrogen-bond geometry ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ )

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
<b>C10-H10<math>\cdots</math>C11</b>	0,93	2,62	3,055(4)	109
<b>C12-H12<math>\cdots</math>O1i</b>	0,93	2,59	3,483(5)	162

Symmetry code: (i)  $-x+1, -y, -z+1$ .

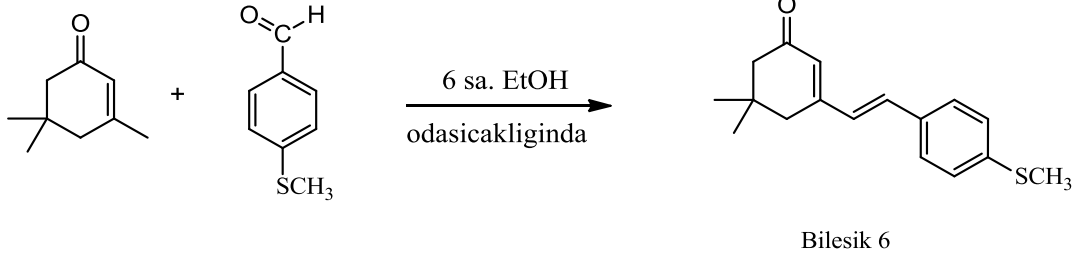


Şekil 4.12. Bileşik 5'in ORTEP diyagramı

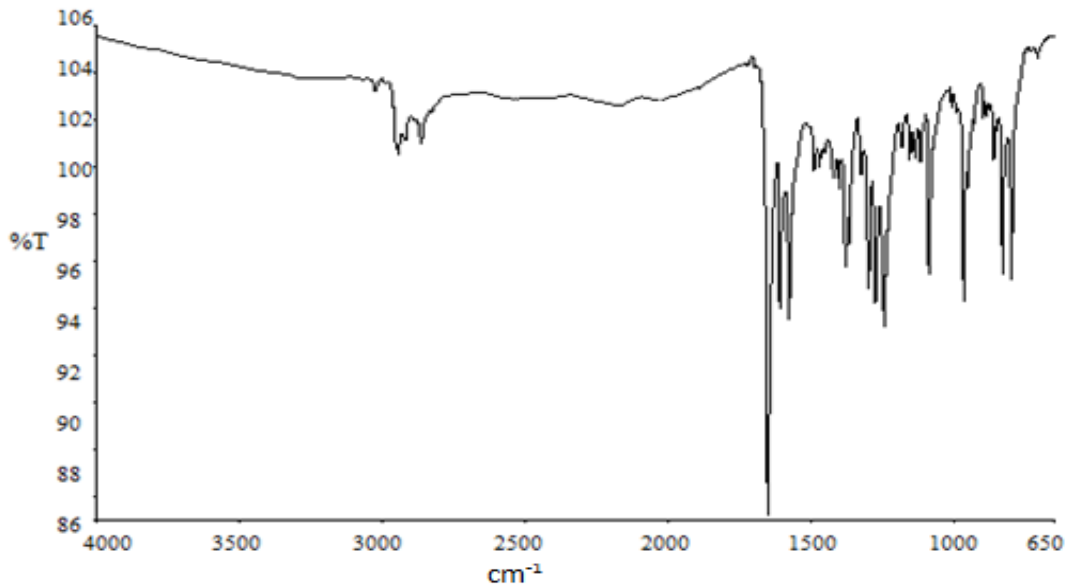


Şekil 4.13. Bileşik 5'in FTIR spektrumu

**(E)-5,5-dimetil-3-(4-metiltiy)stiril)sikloheks-2-enon Bileşğinin Sentezi (Bileşik 6-C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>OS):**

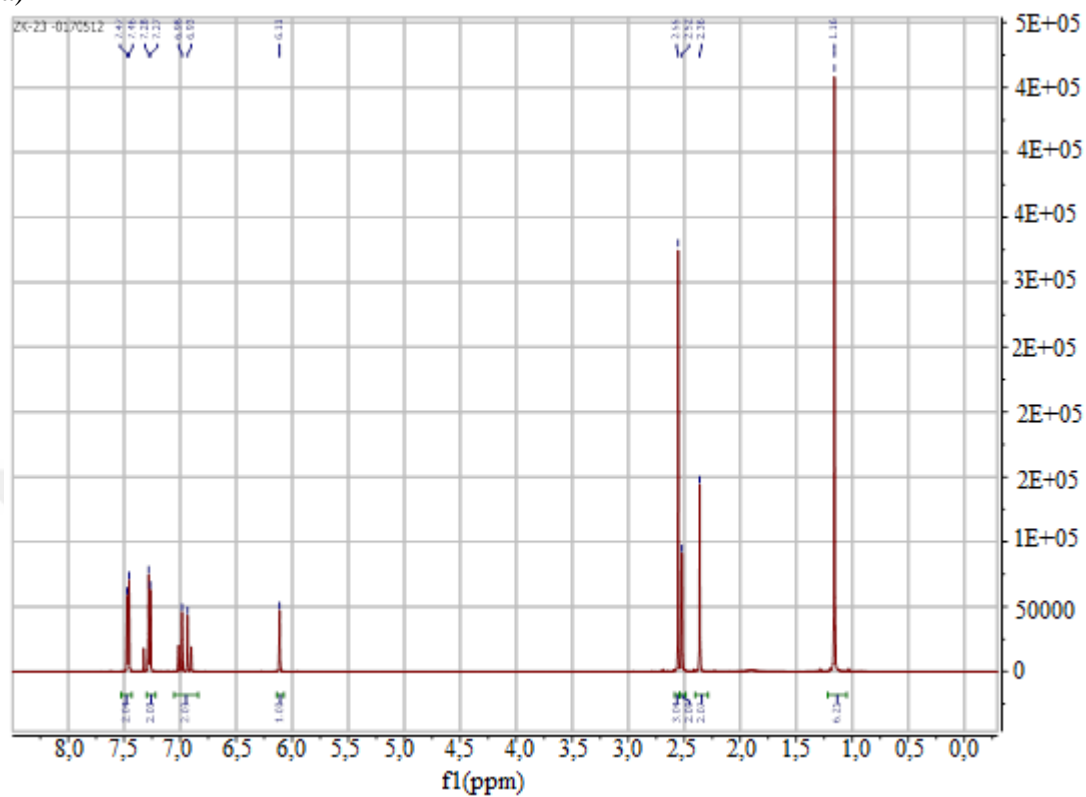


Sarı renkli katı; e.n.93°C; R<sub>f</sub>=0,7 (2:1: , hekzan/etil asetat/toluen); verim %80. IR (ATR):  $\nu$ = 3027-2990 (aromatik =C-H gerilimleri), 2945-2865 (alifatik C-H gerilimleri), 1653(C=O gerilmesi), 1611,1579 (aromatik, C=C gerilimi) 1492-1423 (alifatik düzlem içi C-H eğilimleri), 1277,1246 (aromatik düzlem içi C-H eğilimleri), 823 ve 801 (aromatik düzlem dışı C-H eğilimleri) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7,47 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H), 7,27 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H), 6,96 (d, *J* = 24,4 Hz, 2H), 6,11 (s, 1H), 2,55 (s, 3H), 2,52 (s, 2H), 2,36 (s, 2H), 1,16 (s, 6H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  200,27, 154,87, 140,26, 134,48, 132,70, 128,78, 127,66, 126,91, 126,90, 126,29, 51,48, 33,39, 28,58, 28,57, 15,42 ppm.

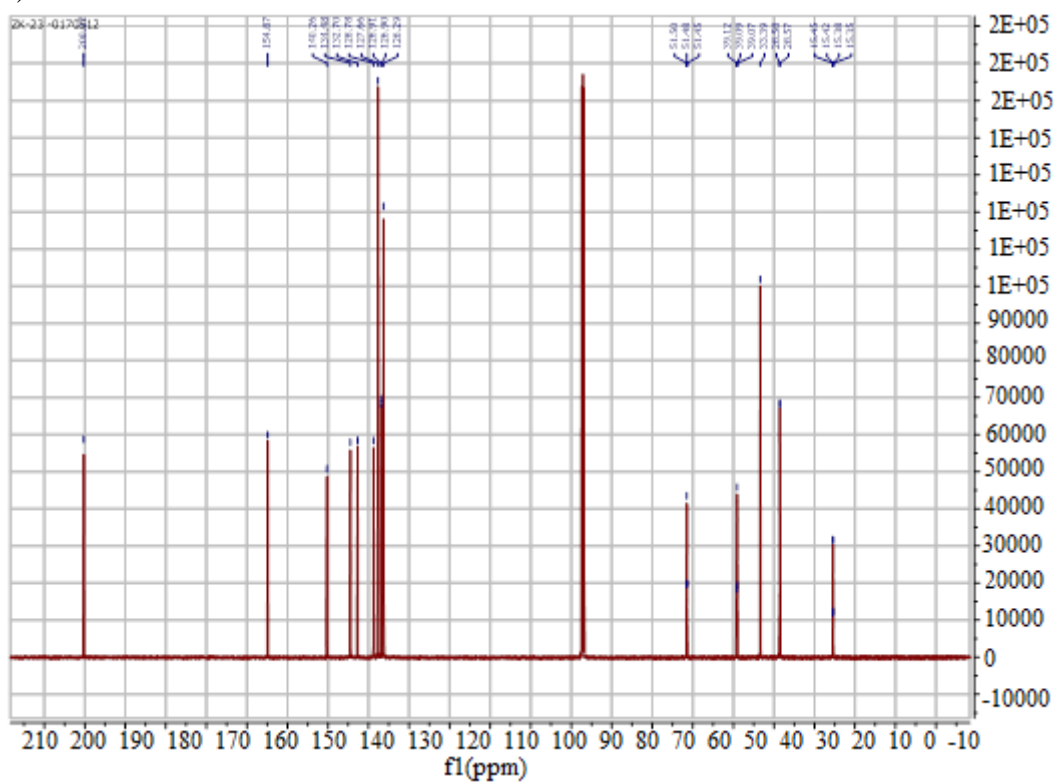


Şekil 4.14. Bileşik 6'nın FTIR spektrumu

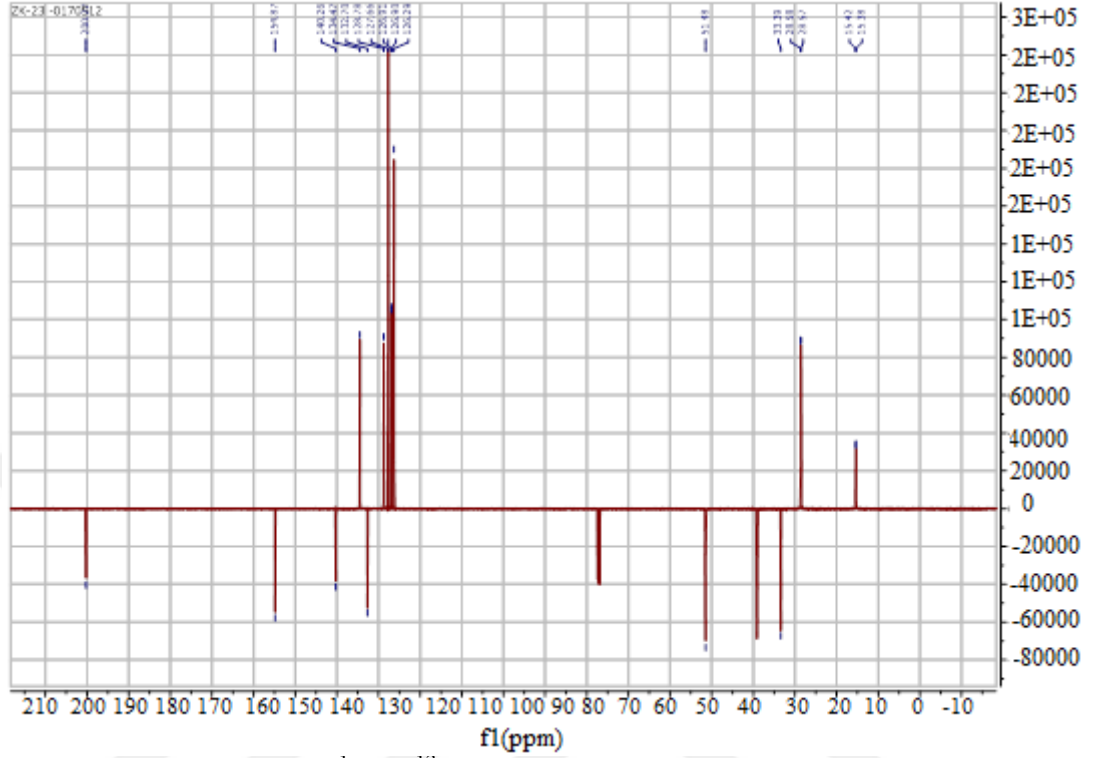
a)



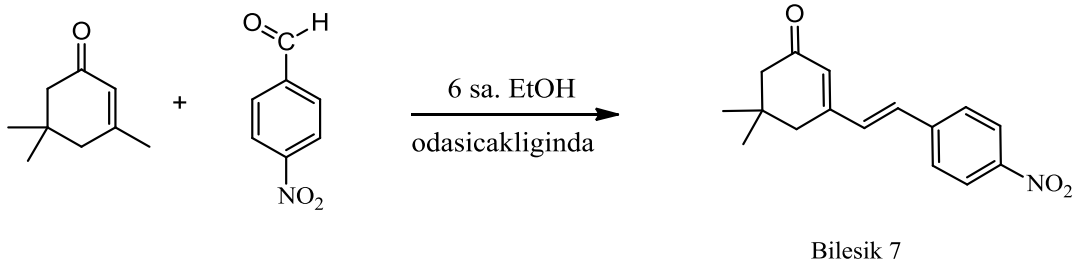
b)



c)

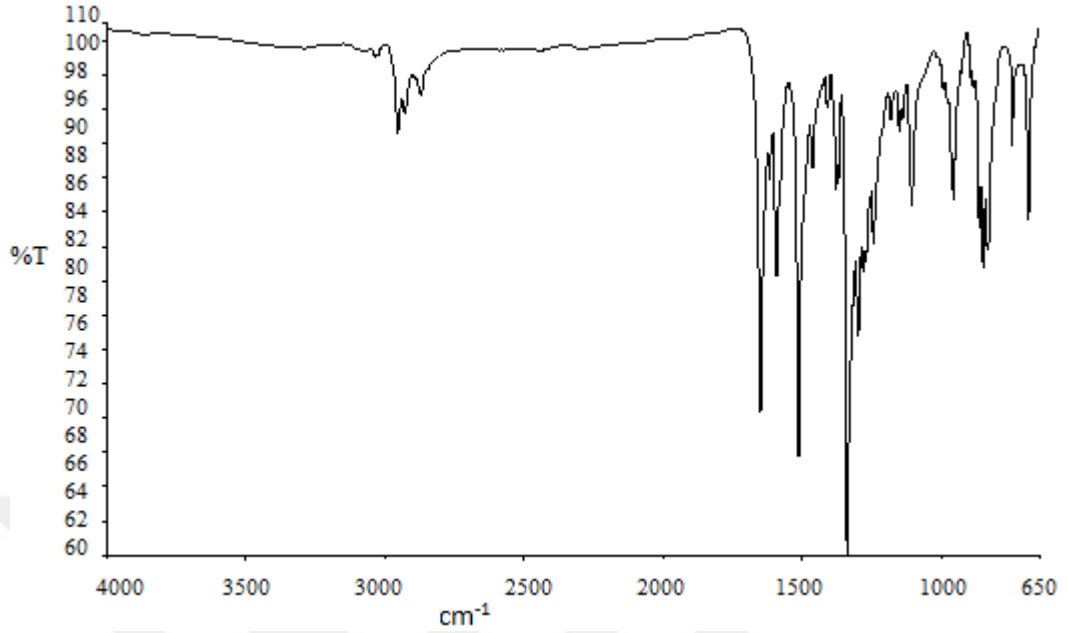
Şekil 4.15. Bileşik 6'nın a)  $^1\text{H}$ , b)  $^{13}\text{C}$ , c) APT spektrumu

**(E)-5,5-dimetil-3-(4-nitrostiril)sikloloheks-2-enon Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 7- $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_3$ ):**



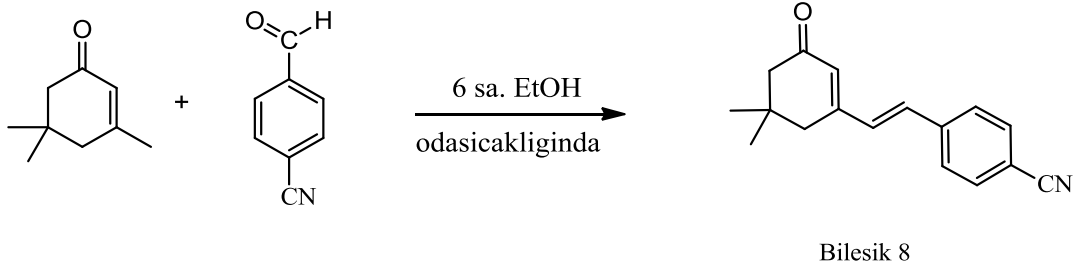
Kırmızımsı turuncu renkli katı;  $R_f = 0,6$  (2:1:1, hekzan/etil asetat/toluen); verim %75 [Abaee, 2011]. IR (ATR):  $\nu = 3081-3023$  (aromatik  $=\text{C-H}$  gerilimleri),  $2954-2871$  (alifatik  $\text{C-H}$  gerilimleri),  $1651$  ( $\text{C=O}$  gerilmesi),  $1618-1514$  (aromatik,  $\text{C=C}$  gerilimi)  $1464-1379$  (alifatik düzlem içi  $\text{C-H}$  eğilimleri),  $1340$  ( $\text{C-N}$  gerilimi),  $1299$ ,  $1282$  (aromatik düzlem içi  $\text{C-H}$  eğilimleri),  $832$  ve  $681$  (aromatik düzlem dışı  $\text{C-H}$  eğilimleri)  $\text{cm}^{-1}$ .



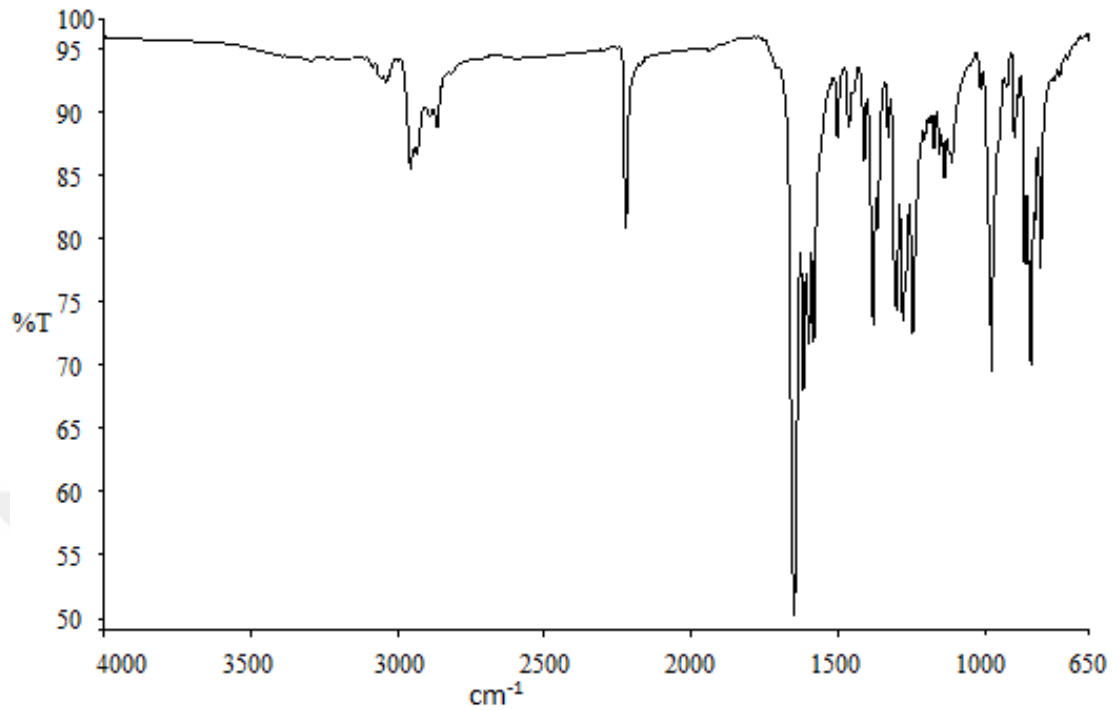


Şekil 4.16. Bileşik 7'nin FTIR spektrumu

**(E)-4-(2-(5,5-dimetil-3-oksosikloheks-1-en-1-il)vinil)benzonitril Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 8-C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>NO):**

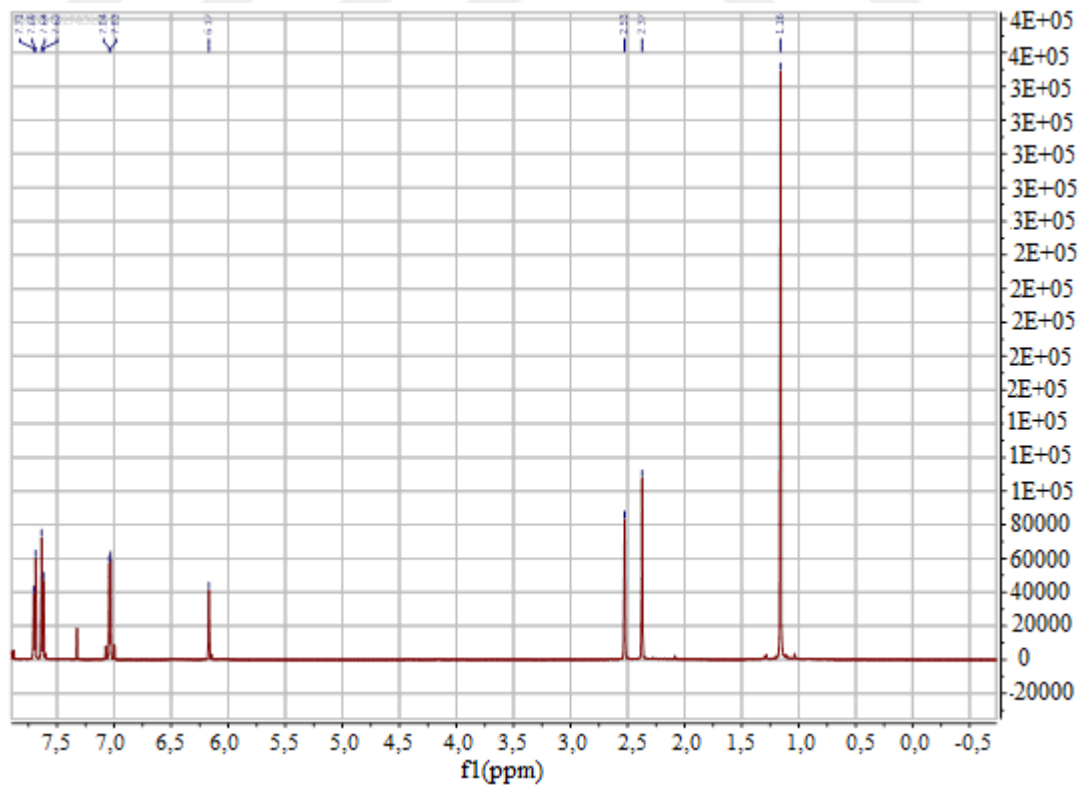


Açık sarı renkli katı;  $R_f = 0,52$  (2:1:1, hekzan/etil asetat/toluen); verim %78 [Chen, 2005]. IR (ATR):  $\nu = 3087-3037$  (aromatik =C-H gerilimleri), 2955-2864 (alifatik C-H gerilimleri), 2223 (C-N gerilimi), 1651 (C=O gerilmesi), 1620-1584 (aromatik, C=C gerilimi), 1303-1248 (aromatik düzlem içi C-H eğilimleri), 980 ve 845 (1,4-disubstitue aromatik düzlem dışı C-H eğilimleri)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,70 (d,  $J = 8,4$  Hz, 2H), 7,63 (d,  $J = 8,4$  Hz, 2H), 7,04 (d,  $J = 5,5$  Hz, 2H), 6,17 (s, 1H), 2,53 (s, 2H), 2,37 (s, 2H), 1,16 (s, 6H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  200,19, 153,61, 140,42, 133,14, 132,72, 132,66, 127,64, 118,70, 112,02, 51,44, 51,42, 38,99, 33,44, 28,52 ppm.

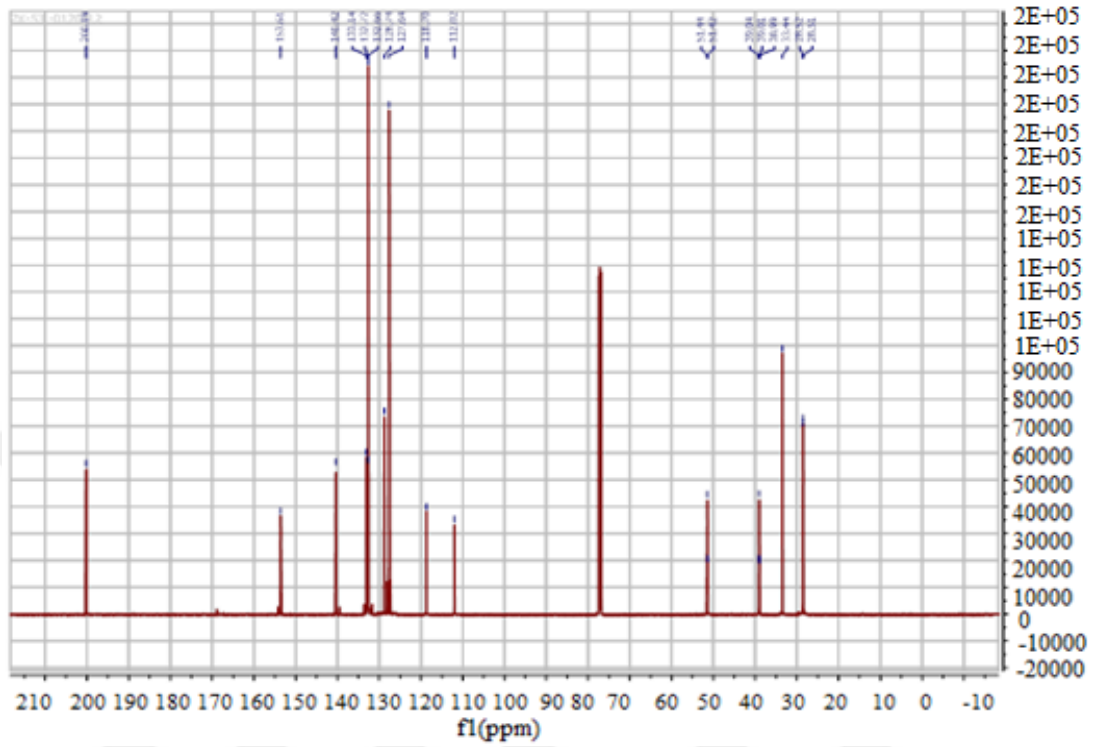


Şekil 4.17. Bileşik 8'in FTIR spektrumu

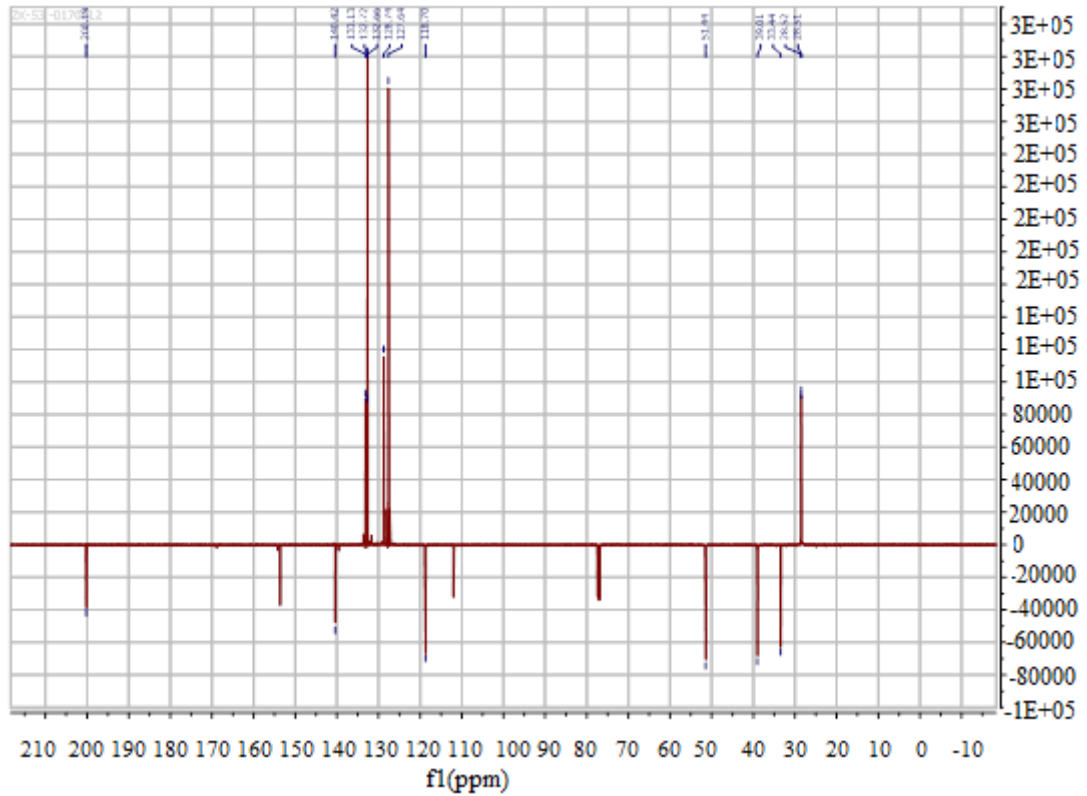
a)



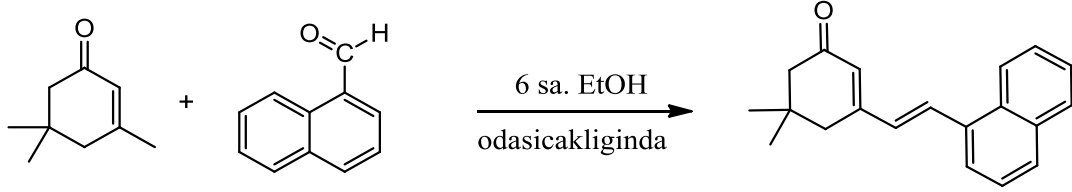
b)



c)

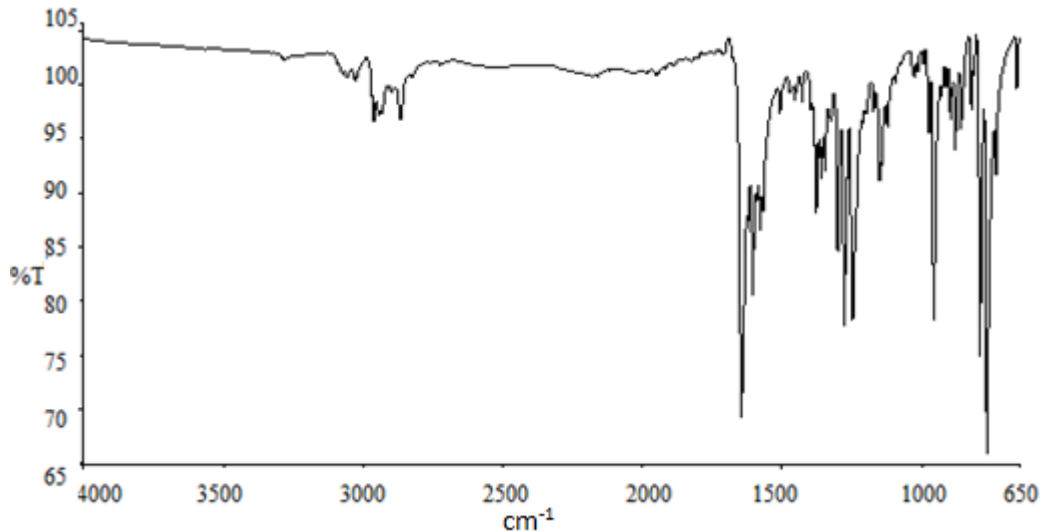
Şekil 4.18. Bileşik 8'in a) <sup>1</sup>H ve b) <sup>13</sup>C NMR spektrumu

**(E)-5,5-dimetil-3-(2-(naftalen-1-il)vinil)sikloheks-2-en-1-on Bileşğinin Sentezi (Bileşik 9-C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O):**



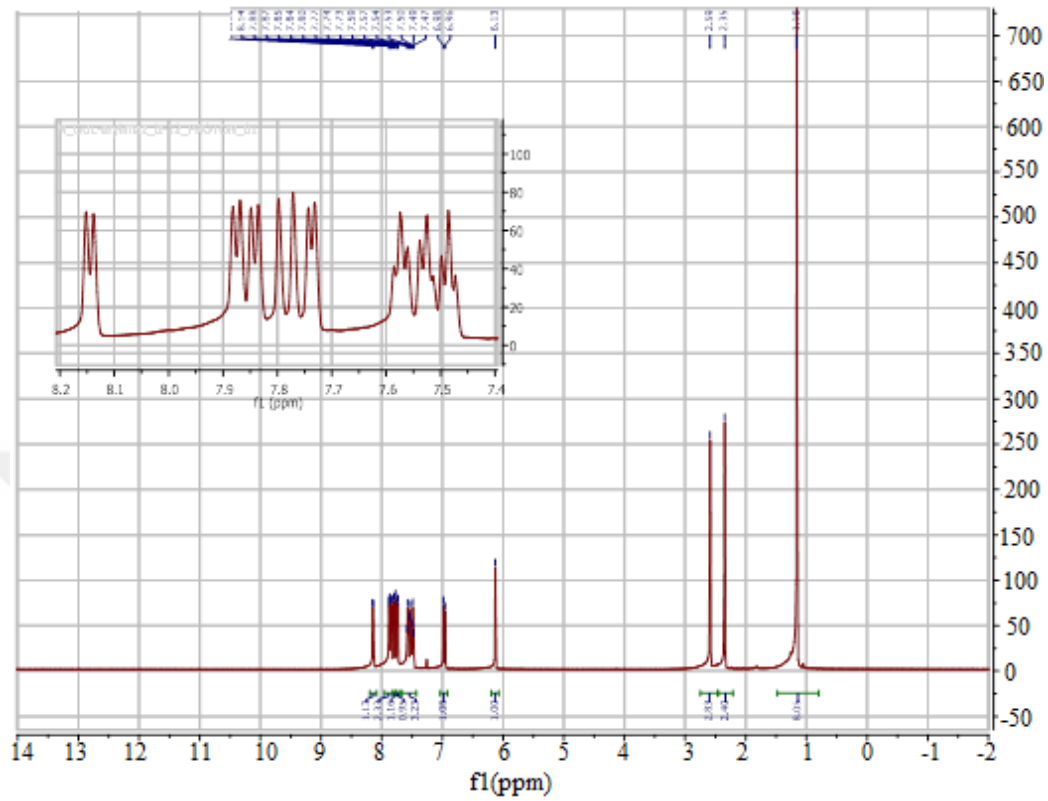
Bilesik 9

Krem renkli katı; e.n.=142°C, verim %90. IR (ATR):  $\nu$ = 3081-3027 (aromatik =C-H gerilimleri), 2961-2864 (alifatik C-H gerilimleri), 1646 (C=O gerilmesi), 1606, 1578 (aromatik, C=C gerilimi) 1455 (alifatik düzlem içi C-H eğilimleri), 1278-1247 (aromatik düzlem içi C-H eğilimleri), 957, 792 ve 768 (aromatik düzlem dışı C-H eğilimleri)  $\text{cm}^{-1}$ . <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  8,15 (d,  $J$  = 8,3 Hz, 1H), 7,86 (dd,  $J$  = 20,0, 8,0 Hz, 1H), 7,78 (d,  $J$  = 15,9 Hz, 1H), 7,74 (d,  $J$  = 6,9 Hz, 1H), 7,63 – 7,44 (m, 2H), 6,97 (d,  $J$  = 15,9 Hz, 1H), 6,97 (d,  $J$  = 15,9 Hz, 2H), 6,13 (s, 1H), 2,59 (s, 2H), 2,35 (s, 2H), 1,16 (s, 6H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  200,19, 154,69, 133,72, 133,39, 132,37, 131,63, 131,24, 129,40, 128,83, 127,36, 126,52, 126,07, 125,63, 124,30, 123,20, 51,47, 39,25, 33,40, 28,58 ppm.

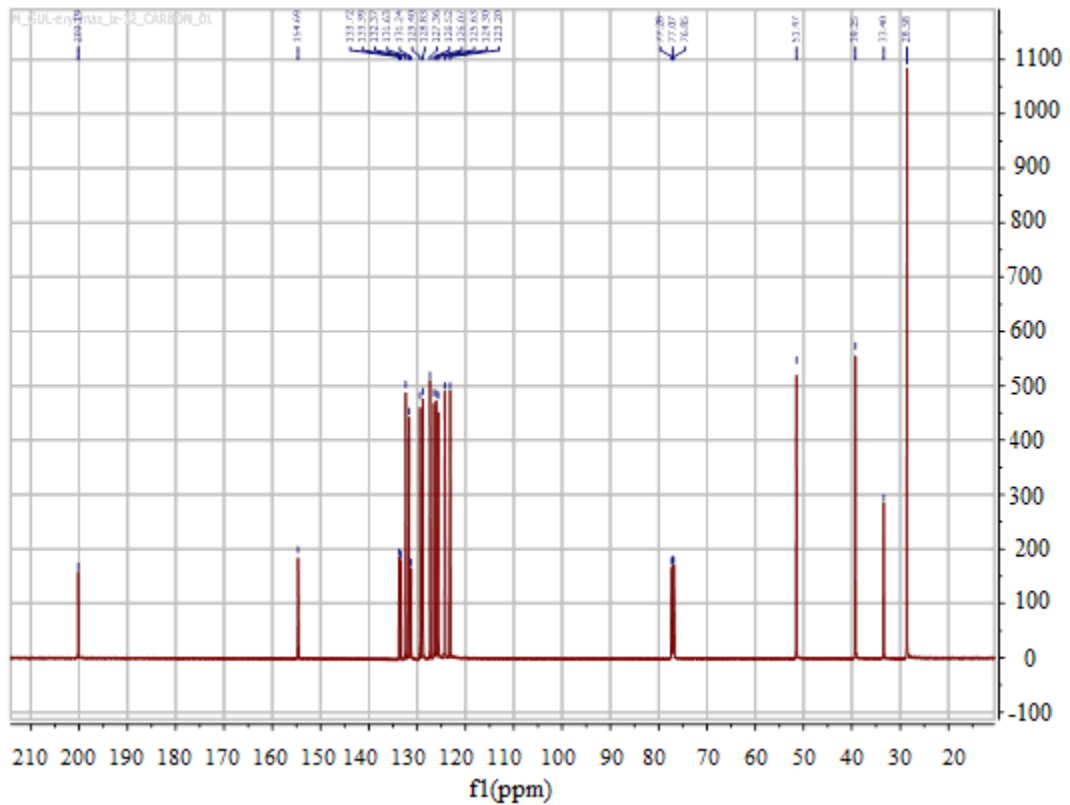


Şekil 4.19. Bileşik 9'un FTIR spektrumu

a)



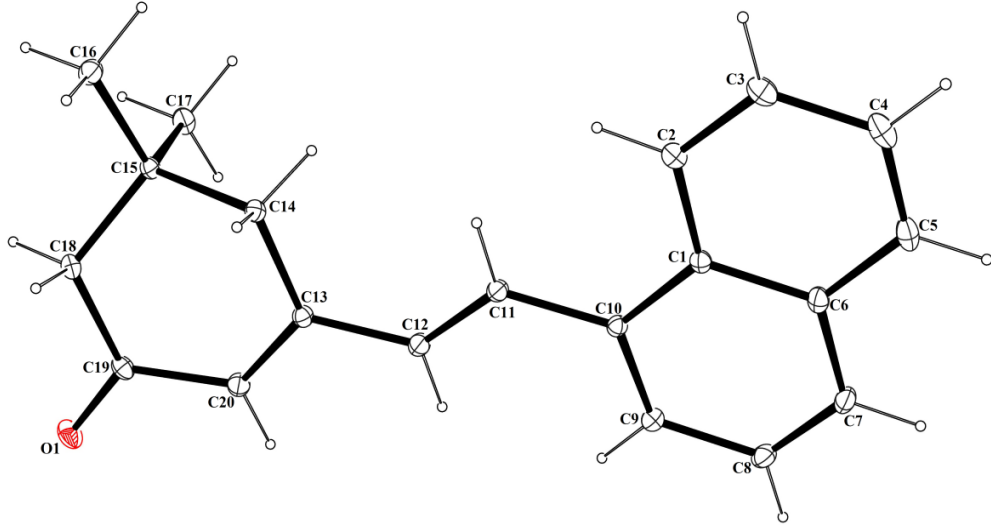
b)

Şekil 4.20. Bileşik 9'un a)  $^1\text{H}$  ve b)  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

## Experimental details

Chemical Formula	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> O
M <sub>r</sub>	276,36
Crystal system, space group	Monoclinic, P2 <sub>1</sub> /n
Temperature(K)	296
a,b,c(Å)	7,490(8), 13,9353(15), 15,0557(14)
B(°)	94,681(4)
V(Å <sup>3</sup> )	1566,2(17)
Z	4
Radiation type	Mo K $\alpha$
M(mm <sup>-1</sup> )	0,07
Crystal size (mm)	0,22 x 0,19 x 0,15
Data collection	
Diffractometer	Bruker APEX-II CCD
Absorption correction	Multi-scan
T <sub>min</sub> , T <sub>max</sub>	0,665, 0,736
No of measured, independent and	27081, 2953, 2254
Observed [ $I > 2\sigma(I)$ ] reflections	
R <sub>int</sub>	0,049
(sin $\theta/\lambda$ ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )	0,617
Refinement	
R[F <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ (F <sup>2</sup> )], W <sub>r</sub> (F <sup>2</sup> ), S	0,078, 0,267, 1,04
No, of reflections	2953
No, of parameters	191
H-atom treatment	H-atom parameters constrained
$\Delta\rho_{\max}$ , $\Delta\rho_{\min}$ (eÅ <sup>-3</sup> )	0,23, -0,17

Computer programs: Bruker *APEX2*, Bruker *SAINT*, *SHELXS97* (Sheldrick 2008), *SHELXL2014* (Sheldrick 2014), Bruker *SHELXTL*.



Şekil 4.21. Bileşik 9'un ORTEP diyagramı

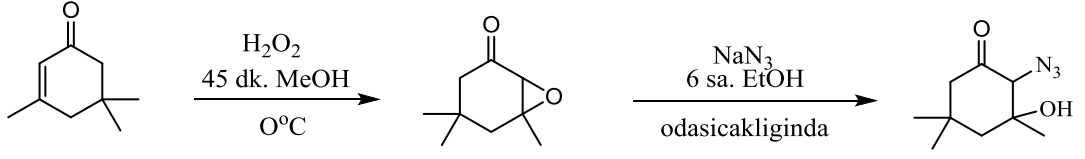
#### 4.1.1 Epoksidasyon

4,4,6-trimetil-7-oksabisiklo[4.1.0]heptan-2-on Bileşiğinin Eldesi;

0°C 25 ml metanolde 0,025 mol izoforanın çözünmesi sağlandı. Çözeltiye %30'luk 0,076 mol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile 10 ml metanolde hazırlanmış 6N NaOH çözeltisi eklendi. Reaksiyon 45 dakika buz banyosunda karışmaya bırakıldı. 45 dakika sonrasında buzlu su karışımına dökülerek 100 ml DCM ile ekstraksiyonu yapıldı. Bileşik kararsız yapıda olduğu için spektroskopik yapı tayini yapılamadı. Tepkime TLC ile kontrol edildi.

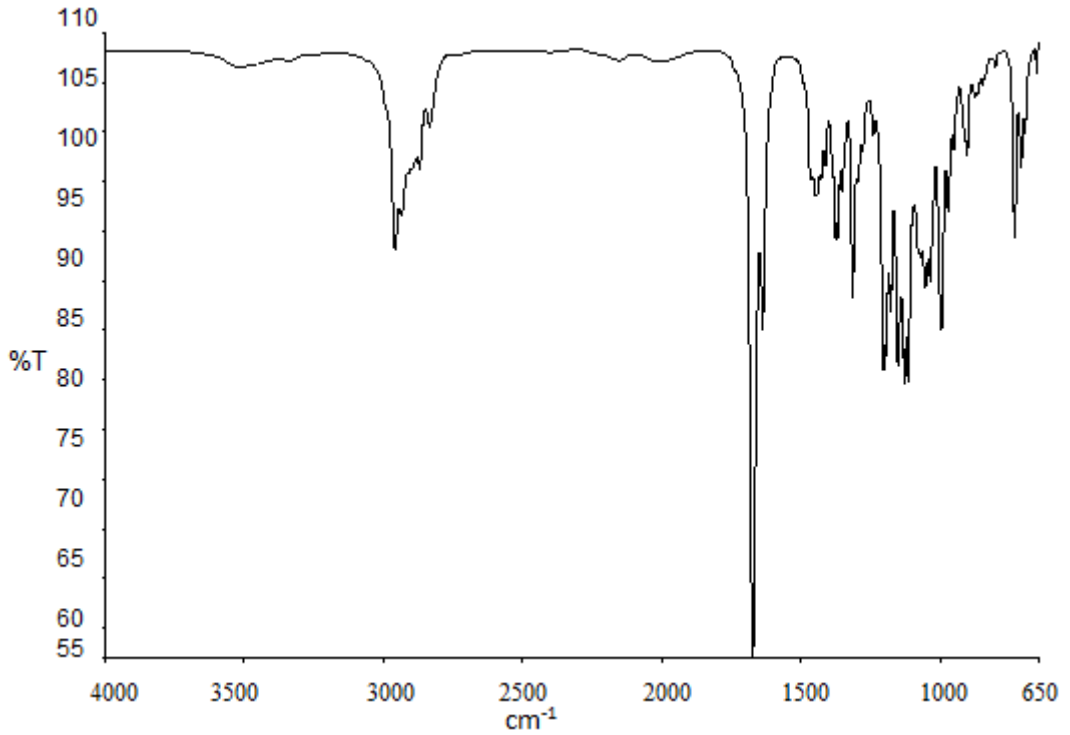
**3-Hidroksi-3,5,5-trimetil-2-azidsikloheksanon Bileşiğinin Eldesi (Bileşik 10-  
C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>):**

1 mmol epoksit halkası içeren bileşik 20 ml 1:1 oranında asetonitril-su çözücü karışımında çözüldü. Çözelti üzerine 3 mmol sodyum azid eklenerek 4,5 saat geri soğutucu altında reflux edildi. Reflux sonrası çözelti 150 ml(3x50) eter ile ekstrakte edildi ve hekzan: E.A (5:1) solventi ile kolonu yapıldı.



Bileşik 10

IR (ATR):  $\nu=3279$  (O-H gerilimleri), 2956-2870 (alifatik C-H gerilimleri), 2112 (C-sp-N gerilmesi), 1711 ve 1645 (C=O gerilmesi), 1576,1479 (C=C gerilimi) 1466 (alifatik düzlem içi C-H eğilimleri), 1365 (C-N gerilimi)  $\text{cm}^{-1}$ .



Şekil 4.22. Bileşik 10'un FTIR spektrumu

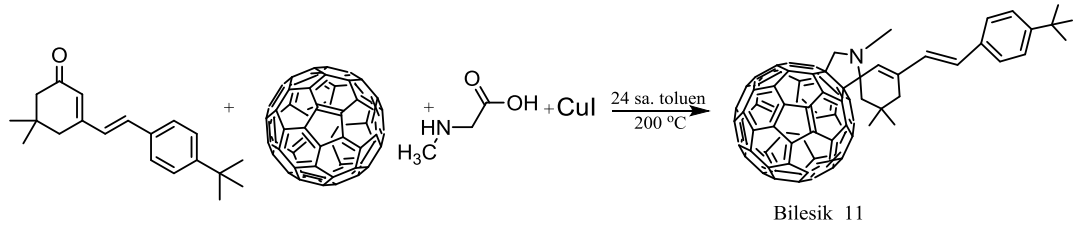
#### 4.1.2 C<sub>60</sub> türevli bileşiklerin eldesi

0,055 mol sarkozin ve 0,011 mol bakır iyodür toluende çözüldü ve üzerine 0,055 mol bileşik 2, bileşik 3 ve izoforan eklendi ve çözümleri sağlandıktan sonra 30 ml toluende çözülmüş C<sub>60</sub> damla damla reaksiyon ortamına eklenerek 24 saat 200°C'de

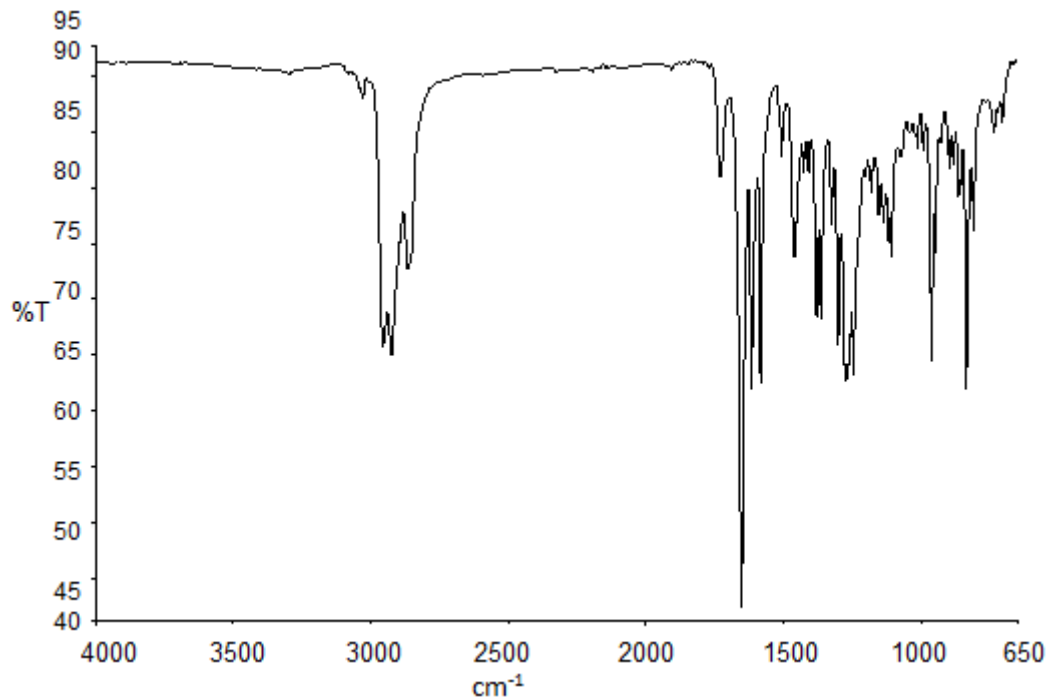


reflux edildi. TLC ile ürün oluşumu kontrol edilerek, ürünün toluen: ACN (9:1) çözücüsü ile kolon kromatografisi ile ayrılması sağlandı.

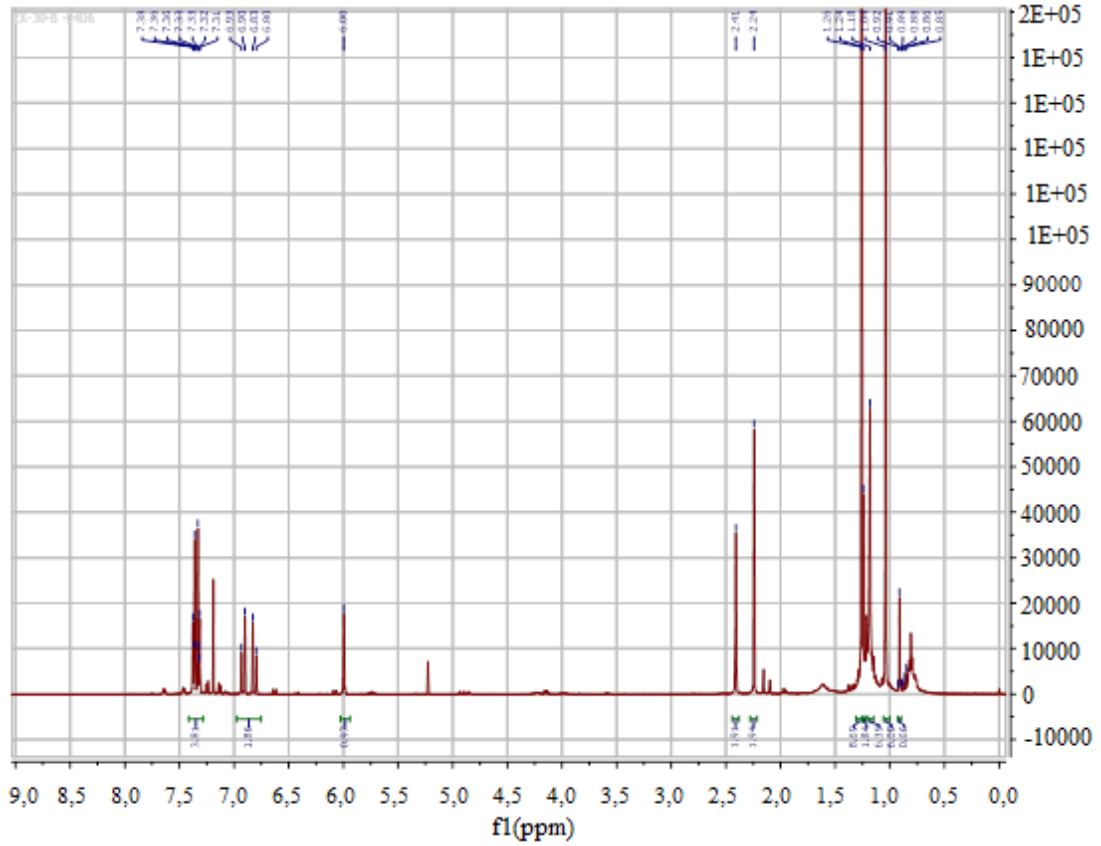
**Bileşik 11'in eldesi (C<sub>82</sub>H<sub>31</sub>N):**



IR (ATR):  $\nu = 3030$  (aromatik =C-H gerilimleri), 2955-2884 (alifatik C-H gerilimleri), 1653-1584 (aromatik, C=C gerilimi) 1482,1428 ve 1410 (alifatik düzlem içi C-H eğilimleri), 1365 (C-N gerilimi), 1278-1247 (aromatik düzlem içi C-H eğilimleri), 964 ve 837 (1,4-Disubstitue aromatik halka, düzlem dışı C-H eğilimleri)  $\text{cm}^{-1}$ . <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7,39 – 7,30 (m, 4H), 6,86 (dd,  $J = 52,1, 16,2$  Hz, 2H), 6,00 (s, 1H), 2,41 (s, 3H), 2,24 (s, 2H), 1,26 (s, 2H), 1,24 (s, 2H), 1,18 (s, 9H), 1,04 (s, 6H) ppm.

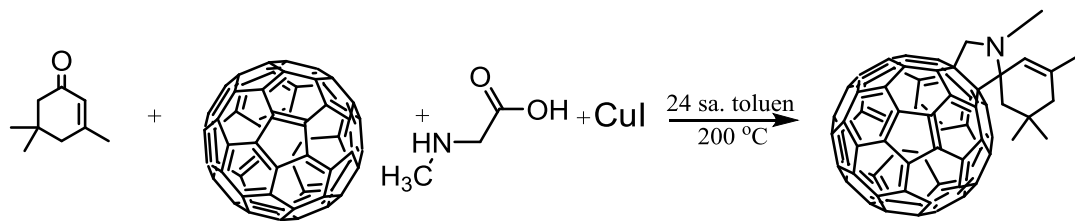


Şekil 4.23. Bileşik 11'in FTIR spektrumu



Şekil 4.24. Bileşik 11'in  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

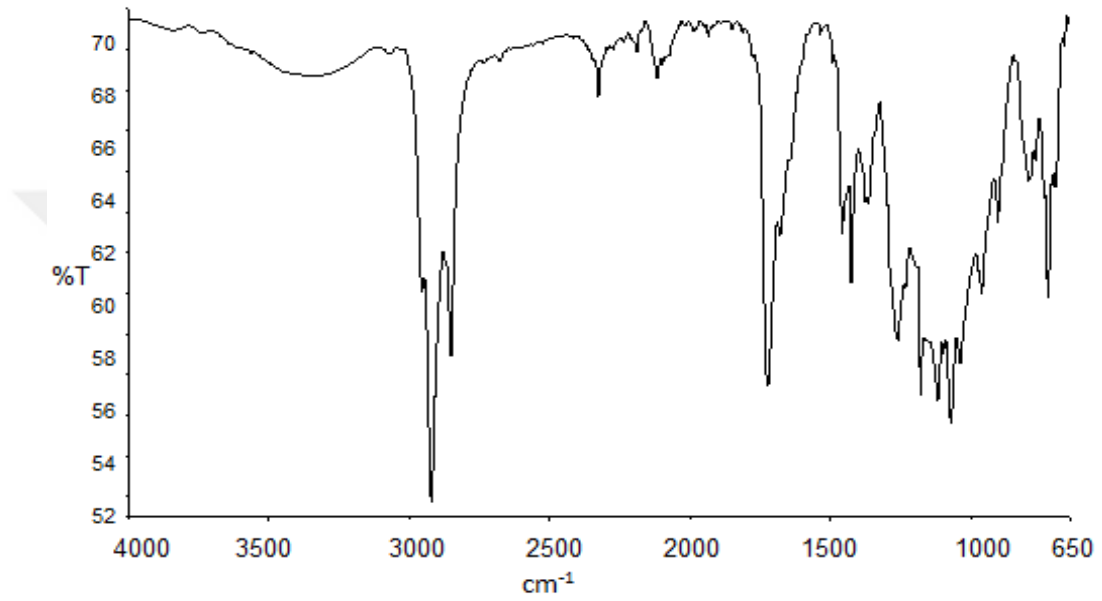
**İzoforan türevli pirolidin eldesi (Bileşik 12- $\text{C}_{71}\text{H}_{19}\text{N}$ ):**



Bileşik 12

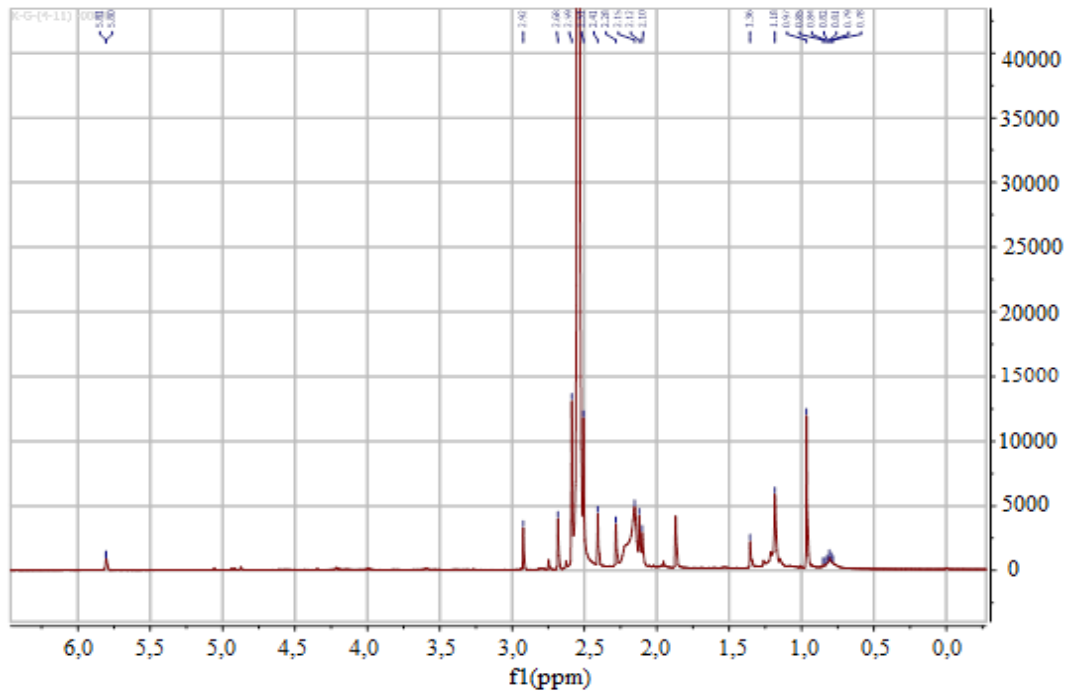
IR (ATR):  $\nu = 3065\text{-}3026$  (aromatik  $=\text{C-H}$  gerilimleri),  $2952\text{-}2867$  (alifatik  $\text{C-H}$  gerilimleri),  $1615,1579$  (aromatik,  $\text{C=C}$  gerilimi)  $1487,1457$  ve  $1405$  (alifatik düzlem içi  $\text{C-H}$  eğilimleri),  $1366$  ( $\text{C-N}$  gerilimi),  $1297\text{-}1244$  (aromatik düzlem içi  $\text{C-H}$  eğilimleri),  $829$  ve  $802$  ( $1,4$ -Disubstitue aromatik halka, düzlem dışı  $\text{C-H}$  eğilimleri)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  5,81 (d,  $J = 1,3$  Hz, 1H) 2,92 (s, 3H), 2,68 (s, 2H), 2,51 (s, 2H), 2,41 (s, 2H), 2,15 (s, 3H), 1,18(s, 6H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (126

MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  160,43, 153,43, 147,00-120,00 (147,37, 146,27, 145,92, 143,11, 142,34, 141,89, 140,15, 139,42, 130,89, 129,43, 129,04, 128,69, 128,52, 128,23, 125,52, 125,28, 124,74, 122,38,  $\text{C}_{60}$  ve alken karbonları), 83,84, 70,10, 50,80, 50,54, 44,99, 42,63, 41,51, 39,72, 30,56, 28,21, 24,73 ppm.

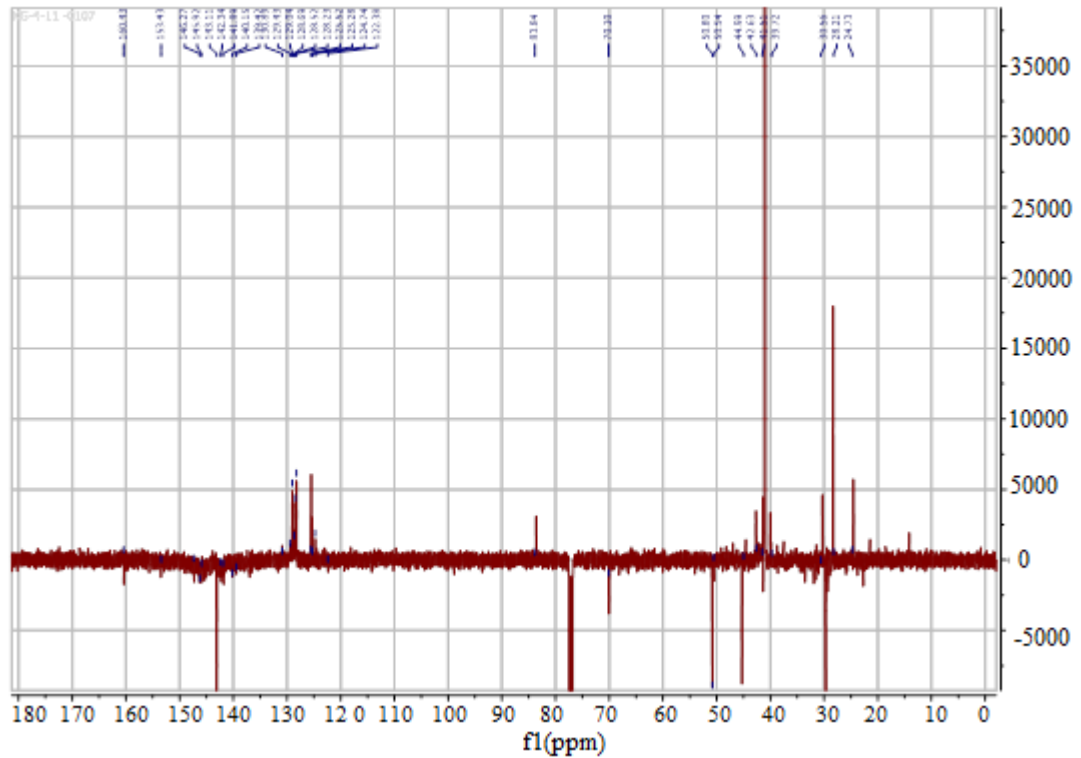


Şekil 4.25. Bileşik 12'nin FTIR spektrumu

a)

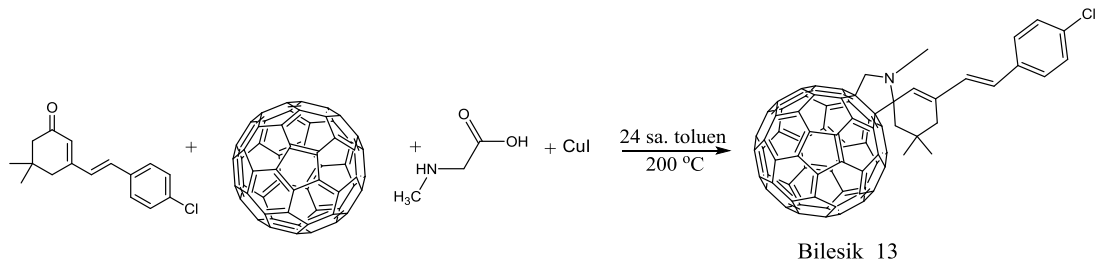


b)

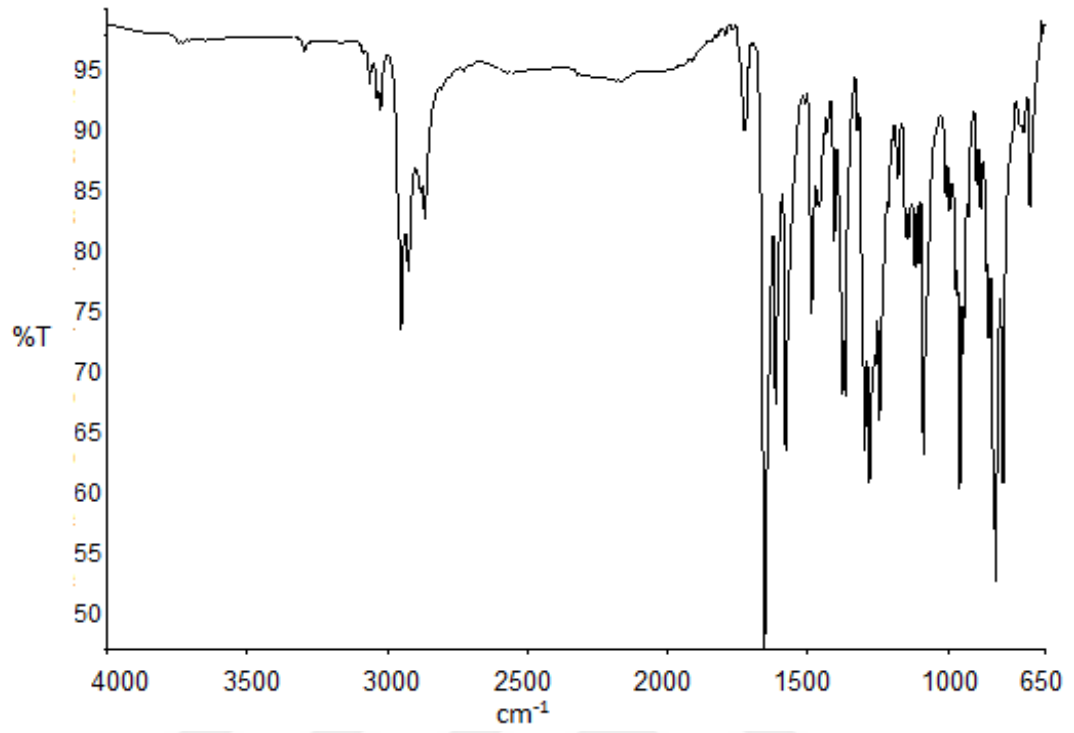


Şekil 4.26. Bileşik 12'nin a)  $^1\text{H}$  ve b) APT NMR spektrumları

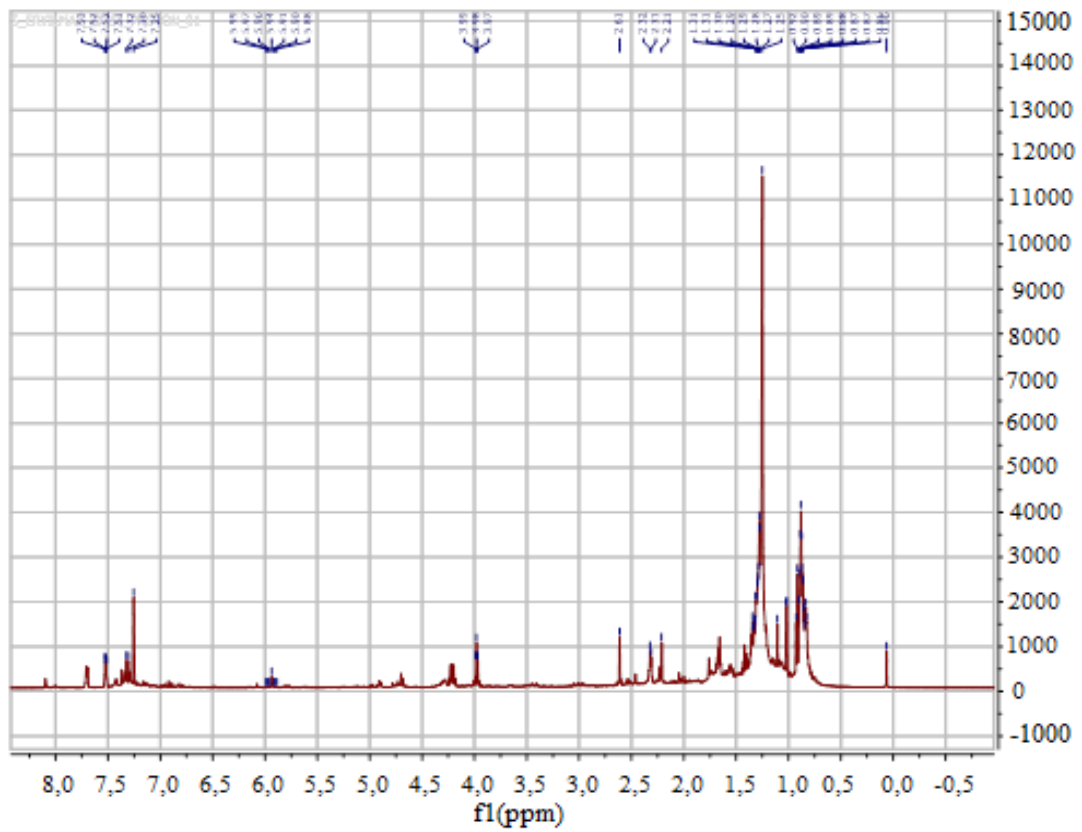
#### 4-Klorfenil türevli pirolidin bileşiği sentezi (Bileşik 13- $\text{C}_{78}\text{H}_{22}\text{ClN}$ ):



IR (ATR):  $\nu = 3065\text{-}3026$  (aromatik  $=\text{C-H}$  gerilimleri),  $2952\text{-}2867$  (alifatik  $\text{C-H}$  gerilimleri),  $1615,1579$  (aromatik,  $\text{C}=\text{C}$  gerilimi)  $1487,1457$  ve  $1405$  (alifatik düzlem içi  $\text{C-H}$  eğilimleri),  $1366$  ( $\text{C-N}$  gerilimi),  $1297\text{-}1244$  (aromatik düzlem içi  $\text{C-H}$  eğilimleri),  $829$  ve  $802$  ( $1,4$ -Disubstitue aromatik halka, düzlem dışı  $\text{C-H}$  eğilimleri)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,36 (d,  $J=2,0$  Hz, 2H), 7,34 (d,  $J=3,2$  Hz, 2H), 6,15 (d,  $J=16,3$  Hz, 2H), 6,08 (s, 1H), 2,61 (s, 3H), 2,46 (s, 2H), 2,23 (d,  $J=3,1$  Hz, 2H), 2,21 (s, 2H), 1,25 (s, 6H) ppm.



Şekil 4.27. Bileşik 13'ün FTIR spektrumu



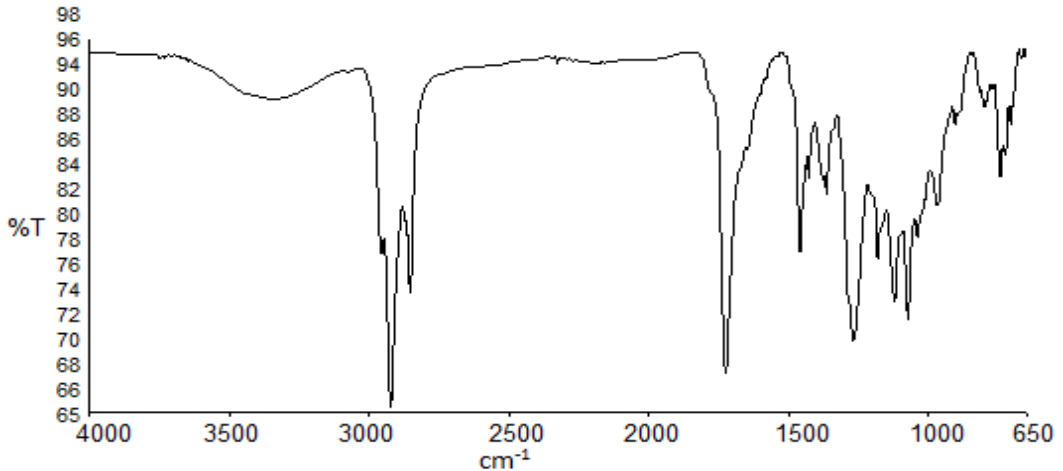
Şekil 4.28. Bileşik 13'ün <sup>1</sup>H NMR spektrumu

### Aziridin türevli C<sub>60</sub> sentezi (Bileşik 14-C<sub>69</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>):

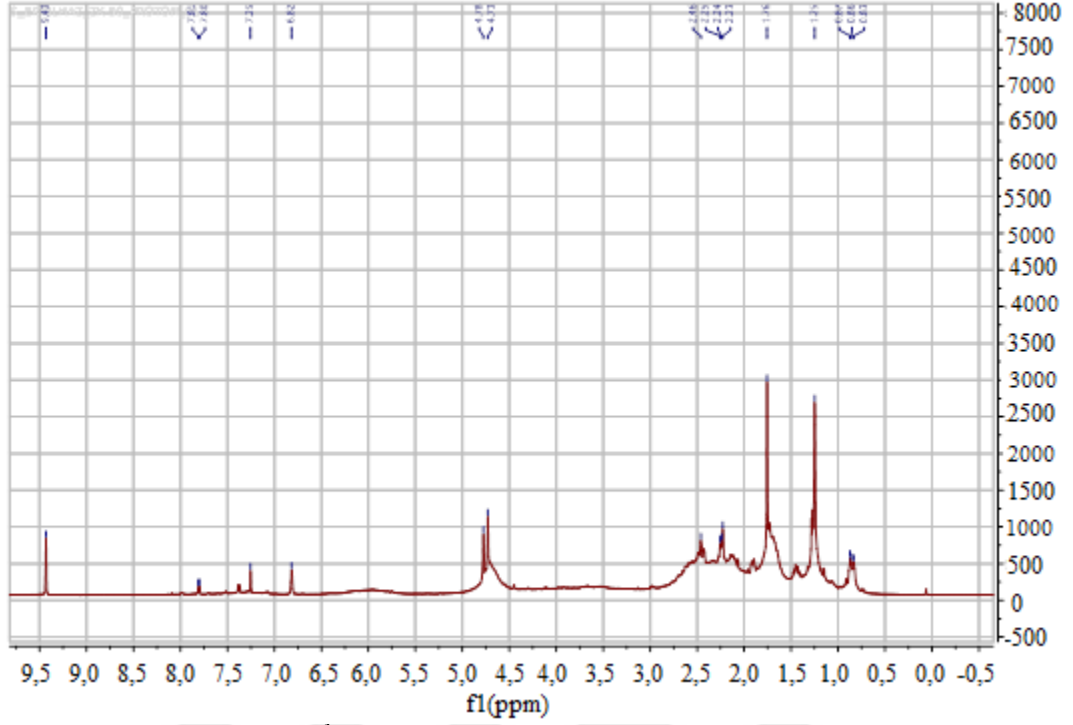
Tepkime azot atmosferi altında toluen içerisinde gerçekleştirildi. 1 mmol izoforan azid bileşiği 1,1 mmol sodyum(L)-askorbat, 0,01 mmol CuI, 0,6 mmol C<sub>60</sub> geri soğutucu altında iki boyunlu balonda 24 saat boyunca karıştırıldı. TLC kontrolü sonrası doygun tuzlu su ve etil asetat karışımı ile ekstraksiyonu yapılarak MgSO<sub>4</sub> üzerinden kurutulup döner buharlaştırıcıda çözücüsü uzaklaştırıldı. Kolon kromatografisi ile ayrıldı. Solvent sistemi olarak 9:1:1 toluen: etil asetat: asetonitril kullanıldı.



IR (ATR):  $\nu = 3498$  (O-H gerilimi), 2956-2853 (alifatik C-H gerilimleri), 1725 (C=O gerilmesi), 1459 ve 1428 (alifatik düzlem içi C-H eğilimleri), 1364 (C-N gerilimi), 967 (aromatik düzlem dışı C-H eğilimleri) $\text{cm}^{-1}$ . <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  4,74 (s, OH, 1H), 2,47 (dd,  $J = 26,0, 12,1$ , 2H), 2,34 - 2,16 (m, 2H), 2,16 - 2,00 (m, 1H), 1,34 (s, 3H), 1,12 (s, 6H) ppm.



Şekil 4.29. Bileşik 14'ün FTIR spektrumu



Şekil 4.30. Bileşik 14'ün  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

## 4.2 Foto Fiziksel Özelliklerin Belirlenmesi

### 4.2.1 Güneş pili üretilmesi

Üretilen güneş pilinin ölçümleri "Kiethley 4200" cihazı ile yapıldı ve aşağıda belirtilen formül ile güneş pili verimi hesaplandı.

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

Dolgu Faktörü: FF

Kısa devre akımı:  $I_{sc}$

Verim : $\eta$

Güç: P (1000 W/m<sup>2</sup>)

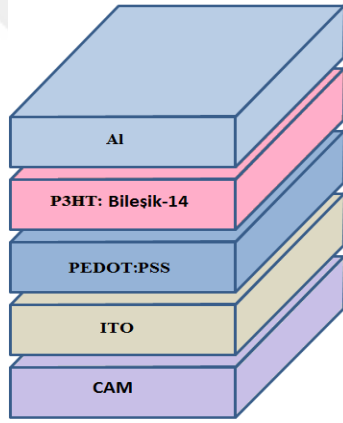
Açık devre gerilimi:  $V_{oc}$

Akım yoğunluğu: J ( A/cm<sup>2</sup>)

PEDOT: PSS'nin hazırlanışı; (5:1) oranında 2-propanol de PEDOT: PSS çözücüsü hazırlandı ve bir gece ultrasonik cihazında karıştırıldı.

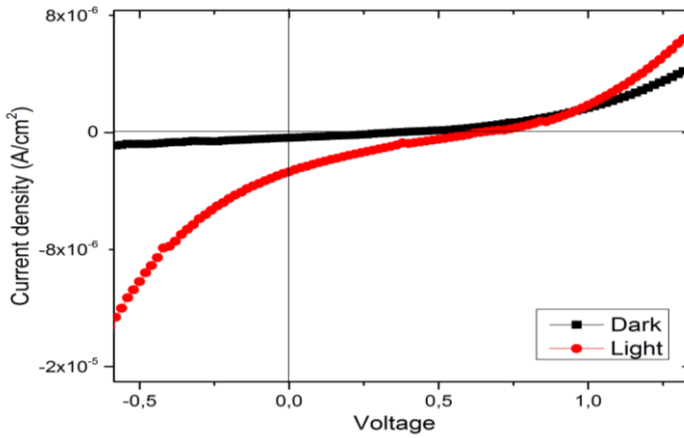
P3HT: Bileşik 14'ün hazırlanması; 20 mg P3HT ile 20 mg Bileşik 14 alınarak 1 mL diklorobenzen çözücüsü içerisinde 24 saat 50°C de karıştırılarak çözünmesi sağlandı.

Hazırlanmış olan PEDOT: PSS, İTO kaplı yüzey üzerine 2000 rpm de 45 saniye süreyle kaplandı ve 120°C de tavlandı. Tavlanan yüzey üzerine P3HT: Bileşik 14 çözeltisi 1500 rpm de 60 saniye süre ile kaplanarak 110°C de 10 dakika tavlandı. Kaplanan yüzeyler üzerine yaklaşık 100 nm olacak şekilde termal kaplama yöntemi ile alüminyum kaplandı. Oluşan yapının şematığı Şekil 4.31.'de görüldüğü gibidir.



Şekil 4.31. Oluşturulan güneş pilinin tasarım şeması

Elde edilen güneş pili "Kiethley 4200" cihazı ile metrekareye 100mW ışık düşecek şekilde ölçüm yapıldı ve alınan sonuçlar ile J-V grafiği oluşturuldu (Şekil 4.32.);



Şekil 4.32. Güneş pilinin J-V grafiği

Ölçümler sonucu elde edilen değerler;



$\eta$	$FF$	$V_{oc}$	$J_{sc}(A/m^2)$	$P(mW/cm^2)$
0,212	0,197	$640 \times 10^{-3}$	$168,571 \times 10^{-9}$	100

#### 4.2.2 Optik özelliklerinin belirlenmesi

##### UV-vis spektrumları:

UV-vis ölçümleri 250-700 nm aralığında QS kuvvetler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Üç farklı konsantrasyonda ( $10^{-1}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-7}$  M) beş farklı çözeltilerde gerçekleştirilmiştir. Polar protik metanol, polar aprotik DMF, asetonitril, toluen, THF gibi farklı özellikte çözücüler seçilmiştir. Solvatokromik etkinin aldol ve C<sub>60</sub> türevleri üzerine etkisi araştırılmıştır.

##### Floresans Spektrumları:

Optik konsantrasyonların eşitlendiği çözücü sistemi ile toluen içerisinde örneklerin maksimum absorpsiyon yaptıkları dalga boyunda emisyonları kaydedilmiş aynı zamanda artan eksitasyon değerlerinde de floresans spektrumları alınmıştır [Lakowicz, 1999]. Buradan elde edilen bilgiler kullanılarak Kuantum verimi  $\Phi_y$  hesaplanmıştır. Bu hesaplamada aşağıdaki formül kullanılmıştır [Du, 1998].

$$\Phi_y = \Phi_R (I/I_R) \cdot (OD_R/OD) \cdot (n^2/n_R^2)$$

$\Phi_y$ = Kuantum Verimi

$\Phi_R$ = Referansın Kuantum Verimi

$OD_R$ = Referansın Absorbansı

I= Numeneye Ait Floresans Şiddeti İntegrali

$I_R$ = Referansa Ait Floresans Şiddeti İntegrali

n= Refraktif indeks

OD= Numunenin Absorbansı

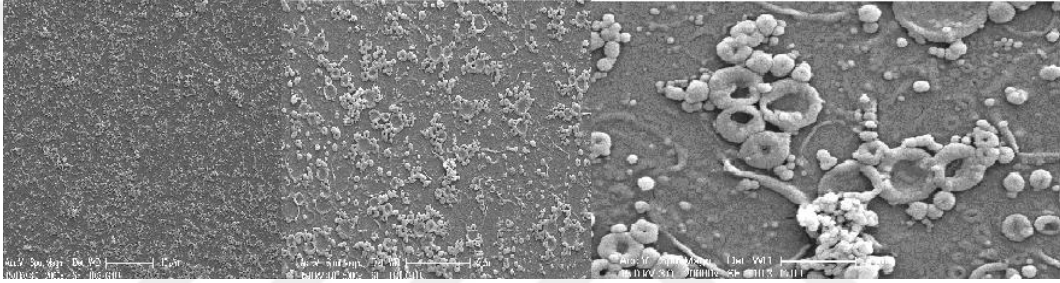
#### 4.2.3 Elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi

Elektrokimyasal ölçümler sulu Ag/AgCl referans elektrod ve Pt karşıt elektrot kullanılarak yapılmıştır.  $10^{-4}$  M orto-diklorobenzen/asetonitril ile 0,1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> elektrolit çözeltilisinde hazırlanan bileşiklerin farklı voltaj değerlerinde döngüsel voltametrik analizleri alınmıştır. Elde edilen diyagramlar üzerinden yükseltgenme ve

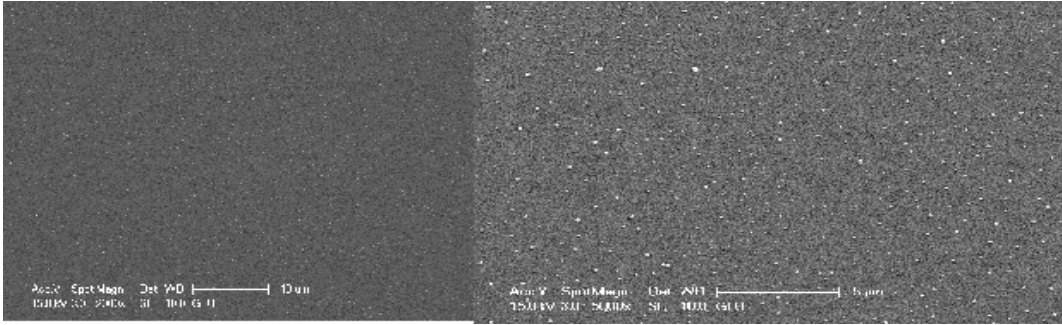
indirgenme gerilimleri bulunmuş ve bu değerler kullanılarak HOMO-LUMO enerjileri ve enerji boşlukları hesaplanmıştır.

#### 4.2.4 Film yüzey analizi

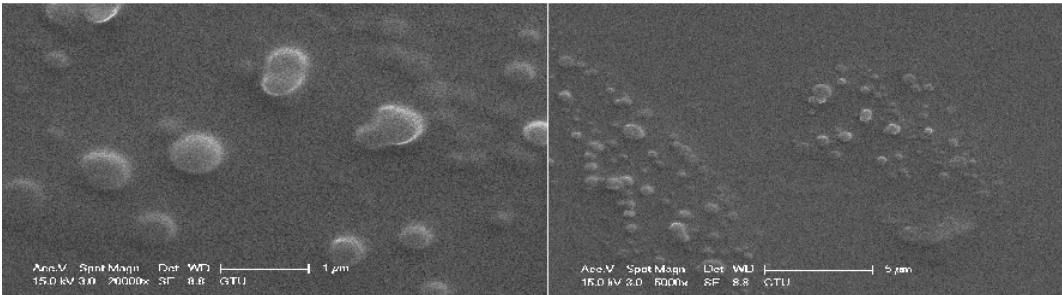
Film yüzey analizi için SEM yöntemi kullanılmıştır. Ölçüm için şartlar; çözücü olarak THF kullanılmıştır, film kalınlığı 250 nm olacak şekilde numune yüzeyi 150°C tavlansmıştır.



Şekil 4.33. Bileşik 11 ait SEM görüntüsü



Şekil 4.34. Bileşik 12 ait SEM görüntüsü

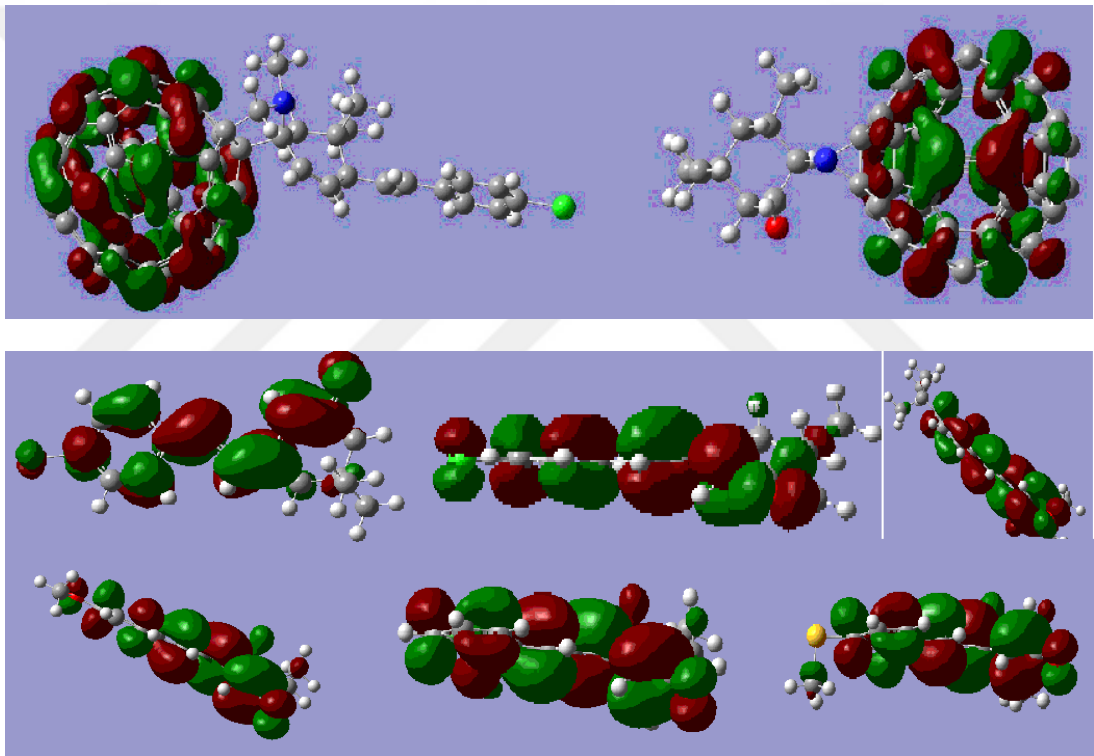


Şekil 4.35. Bileşik 14 ait SEM görüntüsü

#### 4.2.5 Hesapsal çalışma

Hesapsal çalışmalar Gaussian09 programı yardımıyla aldol türevli Bileşikler ve Fulleren türevli bileşiklerin geometrik optimizasyonu yapıldı. DFT/B3LYP ve 3-21G(d,p) baz seti ile optimizasyonu sağlanmıştır [Frisch, 2009].

Fulleren ve aldol türevli ilgili bileşiklere ait HOMO-LUMO moleküler orbital gösterimi

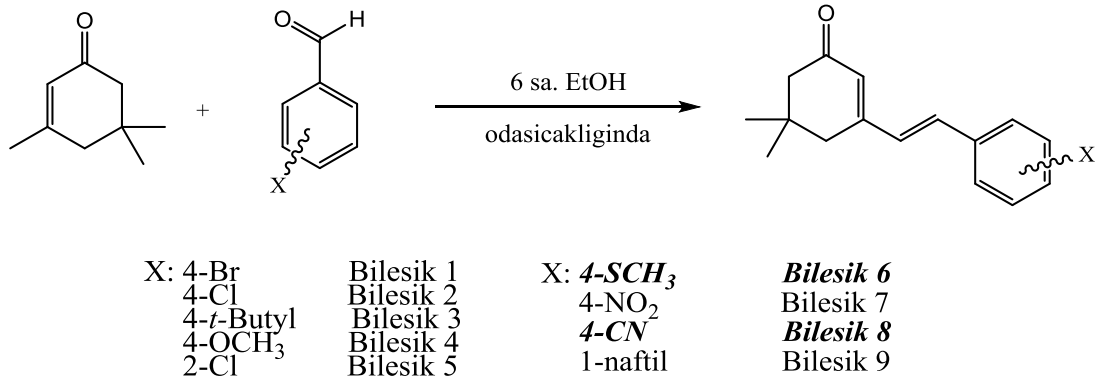


Şekil 4.36. Fulleren ve aldol türevli bileşiklere ait HOMO-LUMO gösterimi

## 5 TARTIŞMA

Optoelektronik malzeme olarak organik bileşiklerin kullanılması; kolaylıkla türevlendirilebilmeleri esnek katlanabilir ve farklı film kalınlıklarına ulaşılabilirliği sebebiyle tercih edilen bileşiklerdendir. Tez konusu olarak C<sub>60</sub> türevli bileşiklerin sentezi gerçekleştirildi. Ayrıca oldukça büyük konjugasyona sahip küçük organik moleküllerin sentezinde sağlanarak organik elektronik özellikleri incelendi.

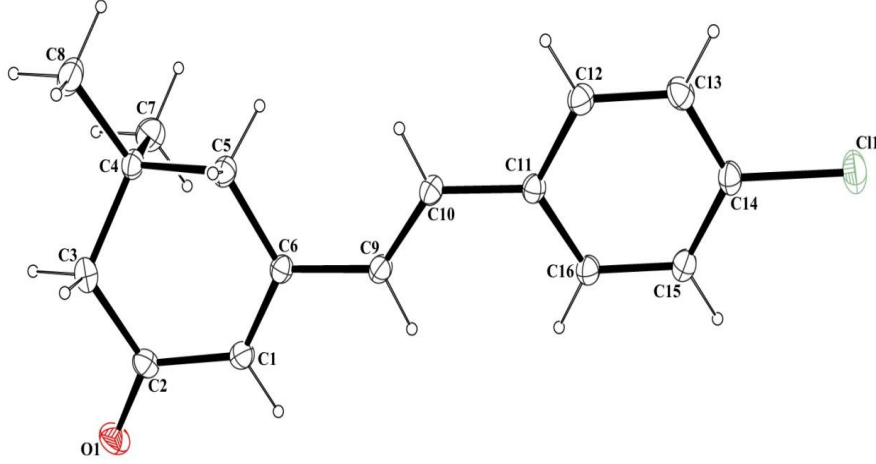
Kaynak verilerinden yola çıkarak izoforan ile substitue aromatik aldehit bileşiklerinden stirenil sikloheksenon bileşikleri sentezlenmiştir. Çalışmada izoforan aldol türevlerinden **Bileşik 1**, 4-Br; **Bileşik 2**, 4-Cl; **Bileşik 3**, 4-tert-Butil; **Bileşik 4**, 4-OCH<sub>3</sub>; **Bileşik 5**, 2-Cl; **Bileşik 7**, 4-NO<sub>2</sub> fenil türevleri ve **Bileşik 9**, 1-Naftil türevi literatürdeki veriler ışığında tekrar sentezlenilmiş ve spektroskopik yöntemlerle elde edilen sonuçlar literatür ile karşılaştırılmıştır. İlk defa **Bileşik 6**, 4-SCH<sub>3</sub> fenil türevi ve **Bileşik 8**, 4-CN fenil türevleri sentezlenilmiş ve yapıları X-ray, NMR, LCMS/MS gibi spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır (Şekil 5.1.).



Şekil 5.1. Sentezlenen izoforan aldoller

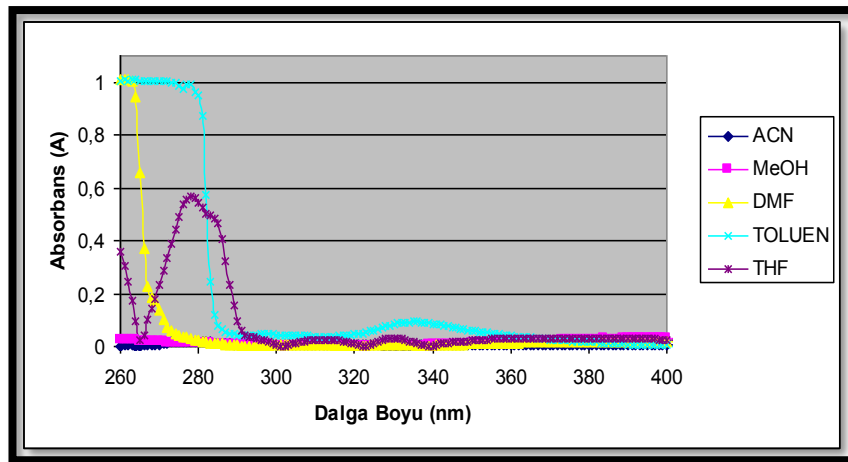
Aldol tepkimesinde sodyum hidroksit baz olarak kullanıldığı için daha zayıf asit özelliği gösteren ve sterik olarak daha az engelli konumda bulunan dien sistemine bağlı metil grubu hidrojeni uzaklaşmış ve aldol kondenzasyon tepkimesi gerçekleşmiştir. Tepkime sonucunda oluşan ürün tek geometrik izomeri olan (*E*) stereo yapısına sahiptir. Bu izomeri daha kararlı ürün olması sebebiyle

beklenmektedir ve hem NMR dan alınan bilgiler hem de X-ray sonuçları doğrulamaktadır (Şekil 5.2.).

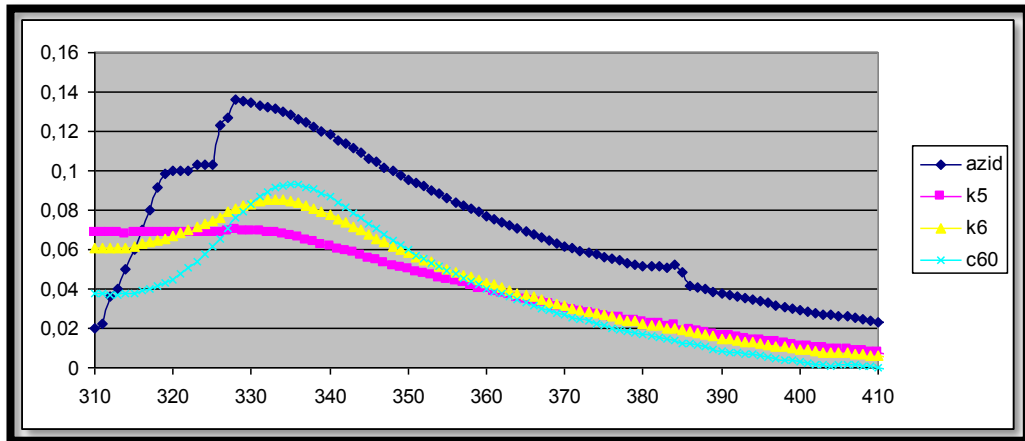


Şekil 5.2. ORTEP diyagramı

Tüm bileşiklerin UV-vis spektrumları, floresans ölçümleri, döngüsel voltametrik analizleri yapılmıştır. Bileşiklerin farklı çözücülerde solvatokromik etkisi araştırılmıştır. Solvatokromik etki bir molekülün Lewis asit-baz derecesi, dipolarite, dipol momenti ve polarlanabilirlik gibi ortama bağlı etkilerin UV-vis spektrumunda meydana getirdiği değişimdir. Bu çalışmada polar-apolar, protik-aprotik, aromatik ve aromatik olmayan çözücü sistemleri seçilerek aldol ürünlerinin karakteristikleri belirlendi. Tetrahidrofuran, toluen, asetonitril, metanol, N,N-dimetilformamit ile 25° C sabit sıcaklıkta absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir.

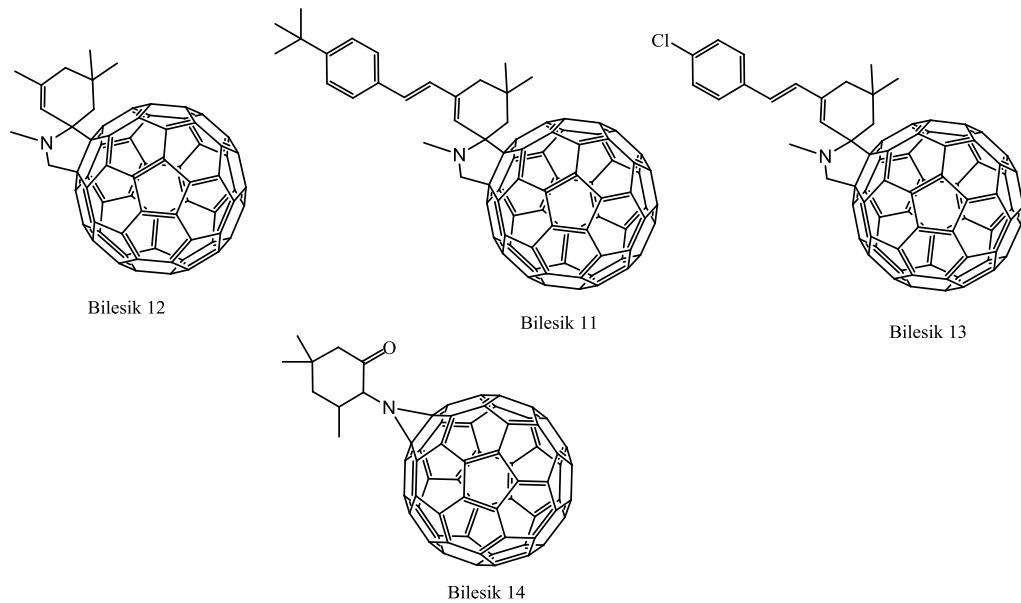


Şekil 5.3. C<sub>60</sub>'ın farklı çözücülerde UV-vis absorpsiyon spektrumları



Şekil 5.4. Toluen içerisinde  $C_{60}$  türevlerinin UV-vis absorpsiyon spekturumu

$C_{60}$  türevli tepkimlerde elde edilen üç türev pirolidin halkası içermekte ve azometin ylide bileşiğinin 1,3-dipolar siklo katılma tepkimesi sonucu oluşturulmuşlardır. Ayrıca izoforan enon sisteminin  $H_2O_2$  ile epoksidasyonu ve  $NaN_3$  ile azidleme işlemi sonrası 1,3-dipolar siklo katılma ile azid molekülü katılarak aziridin halkasına sahip fulleren türevi sentezlenilmiştir. Tepkime bir düzenlenme ile sonuçlanmış olduğu düşünülmektedir. Triazol halkasının düzenlenerek aziridin halkasına dönüştüğü literatürde yer almaktadır.



Şekil 5.5. Sentezlenen bileşiklerin şeması

Literatüre organik elektronik malzemesi olma potansiyeline sahip dört yeni bileşik ile katkıda bulunulmuştur. Bu bileşiklerin yapısı spektroskopik analiz yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Bileşikleri optik özelliklerinin belirlenmesinde UV-vis spektrumları, floresans ölçümleri, döngüsel voltametrik analizleri yapılarak kuantum verimleri enerji aralıkları belirlenmiştir. Çalışmada analizler film üzerinden yapılamadığı için optoelektronik bir genelleme yapmamız mümkün olmamakla birlikte bulunan değerler literatürde benzer moleküllerle karşılaştırılabilir.

Çizelge 5.1. Sentezlenen bazı bileşiklerin farklı çözücülerdeki maksimum absorbansa ait dalga boyu değerleri

Bileşik/nm	ACN	DMF	MeOH	Toluen	THF
C <sub>60</sub>	276-317	262-329	315-386	279-335	277-330
Bileşik 1	319	321	324	318	315
Bileşik 3	326	328	332	327	324
Bileşik 11	323	325	255-328	295-322	276-324
Bileşik 12	261-328	332	331	330	318
Bileşik 14	322	330	328	325	323

Solvatokromik etki çalışması beş farklı çözücü için yapılmıştır. Protik polar solvent olan metanol de batokromik etki ve THF de hipsokromik etki gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlarda polar protik, polar aprotik, aromatik apolar şeklinde maksimum absorbansı yaptığı dalga boyu azalmıştır ve daha yüksek enerjili ışınlar tespit edilmiştir.

Bileşiklerin optik konsantrasyonları belirlenerek maksimum absorpsiyon yaptıkları dalga boyunda floresans görüntüleri alınmıştır. Maksimum absorpsiyonu yaptığı dalga boyundan daha yüksek dalga boylarında uyarılarak floresans kayma tespit edilmiştir. Triptofan standardı kullanılarak kuantum verimleri hesaplanmıştır. Döngüsel voltametrik analiz ile elektrokimyasal özelliği belirlenmiştir.

Çizelge 3.2. Deneysel ve hesapsal değerlerin karşılaştırılması

Bileşik	$E_{OX}$	$E_{RED}$	HOMO	LUMO	$HOMO_T$	$LUMO_T$
Bileşik 1	-0,892	2,183	-5,312	-2,137	-6,0409	-2,1573
Bileşik 2	1,381	1,979	-3,039	-2,441	-6,1810	-2,2316
Bileşik 3	1,166	1,545	-3,254	-2,875	-5,8251	-1,9325
Bileşik 5	0,44	0,628	-3,98	-3,792	-6,1460	-2,1288
Bileşik 6	0,951	1,170	-3,469	-3,25	-6,0978	-2,1625
Bileşik 7	0,242	0,809	-4,178	-3,611	-6,4880	-2,4496
Bileşik 11	-0,808	0,546	-5,228	-3,874	-5,8230	-3,3990
Bileşik 12	1,307	1,614	-3,133	-2,806	-5,8900	-3,3385
Bileşik 13	0,257	0,382	-4,163	-4,038	-6,0186	-3,4191
Bileşik 14	-0,755	0,960	-5,175	-3,46	-9,4130	-2,8972
$C_{60}$	-0,724	0,372	-5,144	-4,048	-6,5095	-3,5690

Çizelge 5.2. de döngüsel voltametik analiz sonucu okunan oksidasyon ve redüksiyon gerilimleri kullanılarak HOMO-LUMO enerjileri hesaplanmıştır. Ayrıca; bazı aldol türevleri (Bileşik1-9) için Gaussian09 programı kullanılarak DFT/B3LYP ve 3-21G(d,p) baz setleri yardımıyla geometrik optimizasyonu sağlanmıştır. Hesapsal çalışma ile optimizasyonu yapılmış moleküllerin  $HOMO_T$ - $LUMO_T$  enerjileri ve enerji aralıkları belirlenmiştir. UV-vis spektrometre ile maksimum dalga boyu üzerinden ( $E_{OPT}$ ) CV ölçümleri ile yükseltgenme ( $E_{OX}$ ) ve indirgenme potansiyelleri( $E_{RED}$ ) üzerinden( $HOMO-LUMO-E_{GAP}$ ) deneysel olarak bulunan HOMO-LUMO enerji aralığı teorik çalışma sonuçları( $E_T-HOMO_T-LUMO_T$ ) ile karşılaştırılmıştır (Çizelge 5.2.). Hesaplama çalışmalarda sınır orbital enerji değerleri gaz fazında hesaplanmıştır. Çözelti ile UV çalışması gerçekleştirilmemiştir.



Elde edilen bileşiklerin teorik bant aralığı deneysel yöntemle uyum içinde olduğu görülmüştür. Elektrokimyasal CV ölçümü ile alınan sonuçlara göre elektronik boşluk en büyük değeri **Bileşik 1** de gözlenirken fulleren türevlerinde beklenildiği gibi elektronik boşluk daha küçük değerlerdedir. Malzeme olarak kullanılabilceğini göstermektedir. Özellikle N-tipi kullanımı HOMO enerji değerine bakılarak da görülmektedir.

Kuantum verimi; floresans spektrumu ve absorpsiyon spektrumları alınarak hesaplanmıştır. Bu hesaplamada maksimum absorpsiyonu yaptığı düşük enerjili dalga boyunda ışımaya yapan bir standart literatür verilerinden seçilmiştir. Triptofan molekülü 280 nm de ışımaya yaparak aldol ve diğer türevlerin kuantum verimlerinin hesaplanmasına olanak sağlamıştır.

Çizelge 5.3. Elde edilen değerlerden bant aralıklarının karşılaştırılması

Bileşik	$E_{GAP}$	$E_{OPT}$	$E_T$	Bileşik	$E_{GAP}$	$E_{OPT}$	$E_T$
Bileşik 1	3,175	3,2513	3,8836	Bileşik 11	1,354	3,375	2,4240
Bileşik 2	0,598	3,2259	3,9485	Bileşik 12	0,327		2,5515
Bileşik 3	0,379	3,3387	3,8926	Bileşik 13	0,125		2,5995
Bileşik 5	0,188	3,2343	3,4370	Bileşik 14	1,715		6,5158
Bileşik 6	0,219	3,2259	3,9354	C <sub>60</sub>	1,096	-	2,9405

Çalışmada çözelti ortamında kuantum verimleri ( $\Phi_y$ ) hesaplanmış film veya katı halde hesaplama yapılamamıştır. Çözelti fazında hesaplama sonucunda C<sub>60</sub> türevli bileşiklerin yüksek kuantum verimine sahip olduğu tespit edilmiştir. Literatürde kullanılan C<sub>61</sub>-butirik asit metil ester (PCBM) ile karşılaştırırsak HOMO enerji seviyesi 4,49 eV LUMO enerji seviyesi 3,76 eV olarak verilmiştir (Shen, 2011).

Çizelge 5.4. Sentezlenen bazı bileşiklerin kuantum verimleri

<b>Bileşik</b>	$\Phi_y$	$\lambda_{em}$	<b>Bileşik</b>	$\Phi_y$	$\lambda_{em}$
Bileşik 1	0,243	560,12	Bileşik 6	0,312	573,73
Bileşik 2	0,239	565,2	Bileşik 7	0,265	568,58
Bileşik 3	0,234	560,17	Bileşik 12	0,304	575,77
Bileşik 5	0,211	571,16	Bileşik11	0,339	570,84

## 6 SONUÇ VE ÖNERİLER

Fullerenler arasında en kararlı yapıya sahip olan  $C_{60}$ , tıpta ilaç taşıyıcı sistemlerde, kimyada katalizör uygulamalarında, malzeme mühendisliğinde katkılanmış malzemelerin ve metallerin özelliklerinin değiştirilmesinde, kozmetikte güneş koruyucu kremlerde, diagnostikte biyosensor gibi birçok önemli uygulama alanına sahip bir sınıfı oluştururlar. Organik elektronik alanında güneş hücreleri ve OFET, OLED gibi nanoteknolojik ve endüstriyel çalışmalarda fullerenler önemli rol oynamaktadır. Optik soğurma özelliklerine bakıldığında yarı iletken özelliğe sahip olup genellikle n tipi özellik sergilemekte ve polimerik maddelerle katkılanarak uygulama alanına göre özellikleri değiştirilebilen anahtar bileşiklerdir.

Bu tür aktif uygulama alanlarına sahip bileşikler sınıfına katkıda bulunmak ve optik-elektronik özelliklerinin aydınlatılması çalışmada amaçlanmıştır. Pirolidin, aziridin türevli fullerenlerin eldesi sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. 1,3-dipolar siklo katılma tepkimeleriyle türevlendirilerek yeni dört farklı fulleren türevi sentezlenmiştir. Bu çalışmada amaç fullerenin N-tipi özelliğine; elektron vermek üzere konjuge, izoforan türevli aldol tepkimesi ürünleri ve epoksit türevi üzerinden azid katılımının etkisinin incelenmesidir.

Deneyisel çalışmalar sonucu elde edilen yeni bileşiklerin ve literatürde daha önce yapılmış fakat optik özellikleri incelenmemiş bileşiklerin; sentezi, yapı karakterizasyonu, optik özellikleri ve teorik olarak en kararlı geometrileri optimizasyonu yapılmıştır. Çalışma; sentezlenen moleküllerin yapılarının aydınlatılması bunların teorik yöntemler ile karşılaştırılması ve uygulamada kullanımın tespit edilmesi kapsamında gerçekleştirilmiştir.

Sonuç olarak; organik elektronik özellik gösterme potansiyeli yüksek fulleren aziridin ve pirolidin türevli bileşikleri ve aldol bileşiklerinin aril substitue türevi olmak üzere yeni bileşikler sentezlenmiştir. Bu yeni bileşiklerle literatürde yer almayı ve diğer türevlerinde güneş hücrelerinin oluşturulması ve transistör özelliklerinin incelenmesinden sonra aktif olmaları durumunda organik elektronik

alanında önemli olacağının vurgulanması hedeflenmektedir.



## KAYNAKLAR

Akman, E. A., “Organik Güneş Pilleri”, *Trakya University Journal of Engineering Sciences* , 1-30 (2013).

Bailey, S. I., “A cyclic voltammetric study of the aqueous electrochemistry of some quinones”, *Electrochimica acta* , 3-12 (1985).

Bayraç, H. “Küresel Enerji Politikaları ve Türkiye: Petrol ve Doğal Gaz Kaynakları Açısından Bir Karşılaştırma”, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi* , 1-10 (2009).

Boyle, G. E., “Renewable energy. oxford”, *OXFORD university press* (2004).

Bozkurt, Y. &., “Yenilenebilir enerji kaynakları”, *Journal of the Faculty of Forestry Istanbul University* , 93-104 (1980).

Ćavar, E. B., “Fluorescence and phosphorescence from individual C 60 molecules excited by local electron tunneling”, *Physical review letters* , 196102 (2005).

Curl, R. F., “Fullerenes”, *Scientific American* , 54-63 (1991).

Diederich, F. &-L., “Supramolecular fullerene chemistry”, *Chemical Society Reviews* , 263-277 (1999).

Du, H., Fuh, R. C. A., Li, J., Corkan, L. A., & Lindsey, J. S., “PhotochemCAD: A computer-aided design and research tool in photochemistry”, *Photochemistry and photobiology*, 68(2), 141-142 (1998).

Fahrenbruch, A. &., “Fundamentals of solar cells: photovoltaic solar energy conversion”, *Elsevier* (2012).

Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A.F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J.L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J. A., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J. M., Klene, M., Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., Fox, D. J., “Gaussian 09, Revision B.01”, *Gaussian, Inc.*, Wallingford CT (2009).

Gau, V. M., “ Electrochemical molecular analysis without nucleic acid amplification”, *Methods*, 73-83 (2005).

Grätzel, M., “Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells”, *Inorganic chemistry*, 6841-6851 (2005).

Johansson, T. B., “ Renewable energy: sources for fuels and electricity”, *Island press* (1993).

Katsuki, T. &., “The first practical method for asymmetric epoxidation”, *Journal of the American Chemical Society*, 5974-5976 (1980).

Kissinger, P. T., “Cyclic voltammetry”, *J. Chem. Educ*, 702 (1983).

Krätschmer, W. F., “The infrared and ultraviolet absorption spectra of laboratory-produced carbon dust: evidence for the presence of the C<sub>60</sub> molecule”, *Chemical Physics Letters* , 167-170 (1990).

Kroto, H. W., “The stability of the fullerenes C<sub>n</sub>, with n= 24, 28, 32, 36, 50, 60 and 70”, *Nature* , 529-531 (1987).

Kürekci, Ö. C., “Yenilenebilir enerji kaynakları arasında jeotermal enerjinin yeri ve Türkiye açısından önemi”, *Ankara Üniversitesi Çevre Bilimleri Dergisi* , 83-91 (2009).

Ladelta, V. K., “C<sub>60</sub>-Containing polymethacrylates: synthesis, properties, and potential application as n-type semiconductor for organic solar cell”, *Polymer Bulletin* , 1265-1280 (2015).

Lakowicz, J. R., “Quenching of fluorescence”, *In Principles of fluorescence spectroscopy* (pp. 237-265) (1999).

Ma, Z. Z., “Effect of bulk and planar heterojunctions based charge generation layers on the performance of tandem organic light-emitting diodes”, *Organic Electronics* , 136-142 (2016).

Mojtahedi, M. M., Abaee, M. S., Zahedi, M. M., Jalali, M. R., Mesbah, A. W., Massa, W., ... & Forouzani, M., “Solvent-free synthesis and structural elucidation of styrylcyclohex-2-enone derivatives”, *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, 139(8), 917-921 (2008).

Oatley, C. W., “Scanning electron microscopy”, *Advances in Electronics and Electron Physics* , 181-247 (1966).

Panchakarla, L. S., "Synthesis, Structure, and Properties of Boron-and Nitrogen-Doped Graphene", *Advanced Materials* , 4726-4730 (2009).

Peumans, P. U., "Efficient bulk heterojunction photovoltaic cells using small-molecular-weight organic thin films", *nature* , 158-162 (2003).

Shah, A. T., "Photovoltaic technology: the case for thin-film solar cells", *science* , 692-698 (1999).

Shen, Y., Scudiero, L., & Gupta, M. C., "Temperature dependence of HOMO-LUMO levels and open circuit voltage for P3HT: PCBM organic solar cells", *MRS Online Proceedings Library Archive*, 1360 (2011).

Shi, J. L., "Synthesis and Functionalization of Symmetrical 2, 5-Diaryl Fulleropyrrolidines: Ferric Perchlorate-Mediated One-Step Reaction of [60] Fullerene with Arylmethanamines", *The Journal of organic chemistry* , 1769-1777 (2016).

Tornøe, C. W., "Peptidotriazoles on solid phase:[1, 2, 3]-triazoles by regiospecific copper (I)-catalyzed 1, 3-dipolar cycloadditions of terminal alkynes to azides", *The Journal of organic chemistry* , 3057-3064 (2002).

Van Santen, R. A., "The mechanism of ethylene epoxidation", *Advances in Catalysis* , 265-321 (1987).

Viko Ladelta, Y. K., "C60 -Containing polymethacrylates: synthesis, properties, and potential application as n-type semiconductor for organic solar cell", *Cross Mark* (2015).



Zhang, Q. L., “Efficient blue organic light-emitting diodes employing thermally activated delayed fluorescence”, *Nature Photonics* , 326-332 (2014).



## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : KOZAK, Zehra  
 Uyuğu : T.C.  
 Doğum tarihi ve yeri : 24.10.1989 Amasya  
 Medeni hali : Bekar  
 Telefon : 0 (543) 344 97 68  
 e-mail : [zhrkzk@gmail.com](mailto:zhrkzk@gmail.com)

### Eğitim

#### Derece

Yüksek lisans

Lisans

Lise

#### Eğitim Birimi

AMASYA Üniversitesi

Gaziosmanpaşa Üniversitesi

Amasya Lisesi

#### Mezuniyet tarihi

Devam ediyor

2013

2006

### Yabancı Dil

İngilizce

### Yayımlar

Eryilmaz, S., Gül, M., Kozak, Z., & İnkaya, E. (2017). The Computational Study on (E)-3-(2-Chlorostyryl)-5, 5-Dimethylcyclohex-2-Enone. *Acta Physica Polonica A*, 132(3), 738-741.

OR-123 Isophrone Derivatives; Synthesis of the 1,3-Dipolar Cycloaddition and Aldol Reaction, Optoelectronic Properties and Formation of Solar Cell Zehra KOZAK Betül CANIMKURBEY, Melek GÜL.