

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**IŞIĞA DUYARLI YENİ MOLEKÜLLERİN SENTEZİ VE OPTO-
ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

KEVSER HARMANDAR
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2022

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

IŞIĞA DUYARLI YENİ MOLEKÜLLERİN
SENTEZİ VE OPTO-ELEKTRONİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

KEVSER HARMANDAR
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. DEVRİM ATILLA

GEBZE
2022

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**NOVEL PHOTSENSITIZING
MOLECULES: SYNTHESIS AND
INVESTIGATION OF THEIR OPTO-
ELECTRONIC PROPERTIES**

KEVSER HARMANDAR
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
DOCTOR OF PHILOSOPHY
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. DEVRİM ATILLA

GEBZE

2022



DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 07/07/2022 tarih ve 2022/34 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 02/08/2022 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Kevser HARMANDAR'ın tez çalışması Kimya Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI)

: Prof. Dr. Devrim ATİLLA

ÜYE

: Prof. Dr. Ayşe GÜL GÜREK

ÜYE

: Prof. Dr. Ahmet ALTINDAL

ÜYE

: Prof. Dr. Muhammet Kasım ŞENER

ÜYE

: Doç. Dr. Ümit İŞÇİ

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

ÖZET

Bu tez çalışması ftalosiyanin türevlerinin sentez ve karakterizasyonu, boya duyarlı güneş hücresi çalışmaları ve fotoiletkenlik çalışmaları olmak üzere üç bölümden oluşmaktadır.

İlk bölümde içerdiği hacimli gruplarla agrege olmayacak şekilde tasarlanan yeni asimetrik Zn(II) ve simetrik Zn(II), Ti(IV) ve Cu(II) ftalosiyanin bileşiklerinin sentezi ve çeşitli spektroskopik teknikler kullanılarak karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

İkinci bölümde, ftalosiyanin iskeletinde hem elektron verici hem de elektron çekici grupların bir arada yer aldığı ‘push-pull’ tipi asimetrik (AB₃) çinko ftalosiyanin bileşiği, boya duyarlı güneş hücresinde boya tabanı olarak test edilmiştir. Daha iyi performans göstereceği düşünülen pankromatik bir güneş hücresi elde etmek amacıyla asimetrik ftalosiyanin türevi ile organik ticari boya molekülü co-duyarlaşma tekniği uygulanarak enerji dönüşüm verimleri incelenmiştir.

Son bölümde ise, sentezlenen simetrik ftalosiyanin bileşiklerinin ince film halindeki fotoiletkenlik ölçümleri yapılarak opto-elektronik cihazlarda kullanılabilme potansiyelleri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyanin, Güneş Hücresi, Fotoiletkenlik, Opto-elektronik.

SUMMARY

The current study have consisted of three main parts which are synthesis and cahracterization of asymmetrical and symmetrical phthalocyanine derivatives, studies of dye-sensitized solar cells and photoconductivity.

In the first part, new asymmetrical Zn(II) and symmetrical Zn(II), Ti(IV) and Cu(II) phthalocyanine compounds, designed as non-aggregated thanks to included bulky substituted groups, have been synthesized and characterized by using various spectroscopic tecniques.

In the second part, an asymmetrical, ‘push–pull’ (AB₃) zinc phthalocyanine bearing electron donating moieties and anchoring group, has been tested as a photosensitizer in dye-sensitized solar cells. To obtain a panchromatic solar cell for better photovoltaic performance, the co-sensitization technique was also applied to this asymmetrical phthalocyanine derivative together with a red-brown metal-free organic dye and it’s energy conversion efficieny was evaluated.

In the last part, thin-film photoconductivity measurements of synthesized phthalocyanine compounds were made and their potential to be used in opto-electronic devices was investigated.

Keywords: Phthalocyanine, Solar Cell, Photoconductivity, Opto-electronic.

TEŞEKKÜR

Destekleri ile bu çalışmanın gerçekleşmesini sağlayan danışman hocam sayın Prof. Dr. Devrim ATILLA'ya

Doktora eğitimim süresince desteğini esirgemeyerek yol gösteren sayın Prof. Dr. Ayşe Gül GÜREK'e,

Tez kapsamında sentezlenen bileşiklerin fotoiletkenlik ölçümlerini gerçekleştiren sayın Prof. Dr. Ahmet ALTINDAL'a,

Tez kapsamında güneş hücresi çalışmalarını gerçekleştiren sayın Prof. Dr. İlkay ŞİŞMAN ve ekibine,

Tez kapsamında hesapsal çalışmaları gerçekleştiren sayın Prof. Dr. Gloria Cárdenas-Jirón'a,

Çalışmalarım süresince desteklerini esirgemeyerek her zaman yanımda olan, bu yoğun süreci eğlenerek geçirmemi sağlayan sevgili dostlarım Tuğba KÜÇÜK ve Gülenay TUNÇ'a,

Bu uzun ve zorlu yolda, beni sürekli motive ederek hayallerime bir adım daha yaklaşmamı sağlayan, maddi ve manevi destekleri ile tüm problemlerimi çözen, aldığım her kararda yanımda olan canım AİLEM'e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK KISIM	2
2.1. Ftalosiyeninler	2
2.2. Güneş Hücreleri	4
2.2.1. Boya Duyarlı Güneş Hücreleri ve Çalışma Prensibi	5
2.2.2. Boya Duyarlı Güneş Hücreleri Literatür Özeti	6
2.3. Ftalosiyeninlerin Fotoiletkenlik Özellikleri	19
3. TEZ ÇALIŞMASININ KONUSU VE AMACI	22
4. DENEYSEL KISIM	24
4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar	24
4.2. Sentezler	26
4.2.1. 4-(2,6-Di- <i>tert</i> -bütıl-4-metilfenoksi)ftalonitril (1) Sentezi	30
4.2.2. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-(2,6-di- <i>tert</i> -bütıl-4-metilfenoksi) Zn(II) ftalosiyenin (KH2) Sentezi	31
4.2.3. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-(2,6-di- <i>tert</i> -bütıl-4-metilfenoksi) Cu(II) ftalosiyenin (KH3) Sentezi	32
4.2.4. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-(2,6-di- <i>tert</i> -bütıl-4-metilfenoksi) Ti(IV) oksit ftalosiyenin (KH4) Sentezi	33
4.2.5. 2-Karboksi-9(10),16(17),23(24)-tri-(2,6-di- <i>tert</i> -butıl-4 metil fenoksi) Zn(II) ftalosiyenin (KH1) Sentezi	34
4.2.6. 4-((1-İsopropilpiperidin-3-il)metoksi)ftalonitril (3) Sentezi	35

4.2.7. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-((1-isopropilpiperidin-3-il) metoksi) Zn(II) ftalosiyenin (KH5) Sentezi	36
4.2.8. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-((1-isopropilpiperidin-3-il) metoksi) Cu(II) ftalosiyenin (KH6) Sentezi	37
5. BULGULAR	39
5.1. Sentezlenen Bileşiklerin Yapısal Karakterizasyonu	39
5.1.1. Bileşik 1'in Yapı Analizi	39
5.1.2. Bileşik KH2'nin Yapı Analizi	41
5.1.3. Bileşik KH3'ün Yapı Analizi	45
5.1.4. Bileşik KH4'ün Yapı Analizi	47
5.1.5. Bileşik KH1'in Yapı Analizi	51
5.1.6. Bileşik 3'ün Yapı Analizi	55
5.1.7. Bileşik KH5'in Yapı Analizi	59
5.1.8. Bileşik KH6'nın Yapı Analizi	63
5.2. KH1 Bileşiğinin Hesapsal Çalışmaları	65
5.2.1. Moleküler Yapı	65
5.2.2. Teorik Elektronik Absorpsiyon Spektrumları	70
5.3. KH1 Bileşiğinin Boya Duyarlı Güneş Hücresinde Fotosensitizer Olarak Kullanımı	73
5.3.1. Optik ve Elektrokimyasal Özellikleri	73
5.3.2. DSSC'nin Hazırlanışı	76
5.3.3. DSSC'nin Fotovoltaik Performansı	77
5.4. Bileşiklerin Fotoiletkenlik Ölçümleri	83
5.4.1. DC Ölçümlerden Elde Edilen Sonuçlar	84
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	90
KAYNAKLAR	92
ÖZGEÇMİŞ	98
EKLER	99

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
E_A	: Aktivasyon enerjisi
J_{sc}	: Kısa devre akım yoğunluğu
k	: Boltzman sabiti
P_{in}	: Gelen ışık şiddeti
P_{max}	: Maksimum güç
S	: Siemens
V_{oc}	: Açık devre gerilimi
λ	: Dalga boyu
λ_{ex}	: Uyarılma dalga boyu
σ	: İletkenlik
σ_{phot}	: Fotoiletkenlik
BHT	: 3,5-di-tert-bütil-4-hidroksitoluen
$CDCl_3$	: Dötero kloroform
CDCA	: Kenodeoksikolik asit
CH_2Cl_2	: Diklorometan
C_2H_5OH	: Etanol
Cs_2CO_3	: Sezyum karbonat
$CuCl_2$	: Bakır (II) klorür
CV	: Dönüşümlü voltametri
DBU	: 1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en
dc	: Doğru akım
DFT	: Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
DHB	: 2,5-Dihidroksibenzoik asit
DIT	: 1,8,9-Antrasenetriol
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DSSC	: Boya duyarlı güneş hücresi
EtOH	: Etanol

FF	: Dolgu faktörü
FT-IR	: Fourier transform-infrared
FTO	: Flor katkılı kalay oksit
HOMO	: En yüksek enerjili dolu orbital
IPCE	: Gelen ışığın akıma dönüşüm verimi
K ₂ CO ₃	: Potasyum karbonat
LUMO	: En düşük enerjili boş orbital
MALDI-TOF-MS	: Matriks destekli lazer desorpsiyon/ionizasyon-uçuş zamanı-kütle spektrometresi
NIR	: Yakın infrared
NLO	: Doğrusal olmayan optik
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
NREL	: Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı
OPV	Organik fotovoltaiik
Pc	: Ftalosiyanin
PCE (η)	: Güneş ışığının elektrik enerjisine dönüşüm verimi
PDT	: Fotodinamik terapi
THAP	: 2',4',6'-Trihidroksiasetofenon monohidrat
TiO ₂	: Titanyum dioksit
Ti(OBu) ₄	: Titanyum (IV) bütoksit
THF	: Tetrahidrofuran
UV-Vis	: Ultraviyole-görünür bölge
Zn(OAc) ₂	: Çinko asetat

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Metalli ftalosiyanin molekülünün genel gösterimi.	2
2.2: Ftalosiyaninlerin uygulama alanlarının şematik gösterimi.	3
2.3: NREL verilerine göre hücre verimliliği tablosu.	4
2.4: Boya duyarlı güneş hücrelerinin şematik gösterimi.	5
2.5: Rutenyum komplekslerine ait yapı ve verim değerleri.	7
2.6: Farklı bağlayıcı gruplara sahip simetrik ftalosiyanin moleküllerinin yapısı ve verim değerleri.	8
2.7: PCH001 ve TT1 moleküllerinin yapısı.	9
2.8: TT3 molekülünün yapısı.	9
2.9: DMPCH-2 ve DMPCH-3 moleküllerinin yapısı.	10
2.10: PcS5 ve PcS6 moleküllerinin yapısı.	10
2.11: PcS13-PcS15 moleküllerinin yapısı.	11
2.12: PcS17 ve PcS18 moleküllerinin yapısı.	12
2.13: TT58 molekülünün yapısı.	12
2.14: PcS19-21 moleküllerinin yapısı.	13
2.15: ZnPc1-3 ve TT40 moleküllerinin yapısı.	14
2.16: ZnPc 1 molekülünün yapısı.	14
2.17: ZnPc 1 ve ZnPc 2 moleküllerinin yapısı.	15
2.18: Farklı bağlanma gruplarına sahip moleküllerin yapısı ve verim değerleri.	16
2.19: tCz-ZnPc molekülünün yapısı.	16
2.20: PCA-ZnPc-3 molekülünün yapısı.	17
2.21: Co-duyarlı sistem için TT1 ve JK2 moleküllerinin yapısı.	18
2.22: Co-duyarlı sistem için Zn-tri-PcNc-1 ve DH44 moleküllerinin yapısı.	18
2.23: Zn-tri-PcNc-1 ve DH-44'ün absorpsiyon spektrumları.	19
4.1: 1 numaralı bileşiğin sentez şeması.	30
4.2: KH2 numaralı bileşiğin sentez şeması.	31
4.3: KH3 numaralı bileşiğin sentez şeması.	32
4.4: KH4 numaralı bileşiğin sentez şeması.	33

4.5:	KH1 numaralı bileşimin sentez şeması.	34
4.6:	3 numaralı bileşimin sentez şeması.	35
4.7:	KH5 numaralı bileşimin sentez şeması.	36
4.8:	KH6 numaralı bileşimin sentez şeması.	37
5.1:	1 numaralı bileşimin yapısı.	39
5.2:	1 numaralı bileşimin IR Spektrumu.	39
5.3:	1 numaralı bileşimin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)	40
5.4:	1 numaralı bileşimin ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3)	41
5.5:	KH2 numaralı bileşimin yapısı.	41
5.6:	KH2 numaralı bileşimin IR Spektrumu.	42
5.7:	KH2 numaralı bileşimin MALDI-TOF spektrumu (DIT).	42
5.8:	KH2 numaralı bileşimin ^1H NMR spektrumu ($\text{THF}-d_8$).	43
5.9:	KH2 numaralı bileşimin ^{13}C NMR spektrumu ($\text{THF}-d_8$).	44
5.10:	KH2 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu (THF , 2×10^{-6} M) ve floresans spektrumu (THF , 2×10^{-6} M, $\lambda_{\text{ex}}=638$ nm).	44
5.11:	KH3 numaralı bileşimin yapısı.	45
5.12:	KH3 numaralı bileşimin IR Spektrumu.	46
5.13:	KH3 numaralı bileşimin MALDI-TOF spektrumu (DIT).	46
5.14:	KH3 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu (THF , 2×10^{-6} M).	47
5.15:	KH4 numaralı bileşimin yapısı.	47
5.16:	KH4 numaralı bileşimin IR Spektrumu.	48
5.17:	KH4 numaralı bileşimin MALDI-TOF spektrumu (DIT).	48
5.18:	KH4 numaralı bileşimin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).	49
5.19:	KH4 numaralı bileşimin ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3).	50
5.20:	KH4 numaralı bileşimin ^{13}C (APT) NMR spektrumu (CDCl_3).	50
5.21:	KH4 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu (THF , 2×10^{-6} M) ve floresans spektrumu (THF , 2×10^{-6} M, $\lambda_{\text{ex}}=657$ nm).	51
5.22:	KH1 numaralı bileşimin yapısı.	51
5.23:	KH1 numaralı bileşimin IR Spektrumu.	52
5.24:	KH1 numaralı bileşimin MALDI-TOF spektrumu (DHB).	52
5.25:	KH1 numaralı bileşimin ESI-HRMS kütle spektrumu.	53
5.26:	KH1 numaralı bileşimin ^1H NMR spektrumu ($\text{THF}-d_8$).	53
5.27:	KH1 numaralı bileşimin ^{13}C NMR spektrumu ($\text{THF}-d_8$).	54

5.28:	KH1 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu (THF, 2×10^{-6} M) ve floresans spektrumu (THF, 2×10^{-6} M, $\lambda_{ex}=640$ nm).	54
5.29:	3 numaralı bileşiğin yapısı.	55
5.30:	3 numaralı bileşiğin IR Spektrumu.	55
5.31:	3 numaralı bileşiğin MALDI-TOF spektrumu (THAP).	56
5.32:	3 numaralı bileşiğin ESI-HRMS kütle spektrumu.	56
5.33:	3 numaralı bileşiğin ^1H NMR spektrumu (DMSO- d_6).	57
5.34:	3 numaralı bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu (DMSO- d_6).	58
5.35:	3 numaralı bileşiğin ^{13}C (APT) NMR spektrumu (DMSO- d_6).	58
5.36:	KH5 numaralı bileşiğin yapısı.	59
5.37:	KH5 numaralı bileşiğin IR Spektrumu.	59
5.38:	KH5 numaralı bileşiğin MALDI-TOF spektrumu (DIT).	60
5.39:	KH5 numaralı bileşiğin ^1H NMR spektrumu (THF- d_8).	61
5.40:	KH5 numaralı bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu (THF- d_8).	61
5.41:	KH5 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu (THF, 2×10^{-6} M) ve floresans spektrumu (THF, 2×10^{-6} M, $\lambda_{ex}=641$ nm).	62
5.42:	KH6 numaralı bileşiğin yapısı.	63
5.43:	KH6 numaralı bileşiğin IR Spektrumu.	63
5.44:	KH6 numaralı bileşiğin MALDI-TOF spektrumu (DIT).	64
5.45:	KH6 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu (THF, 2×10^{-6} M).	64
5.46:	Ftalosiyanın halkasının numaralandırılmış şematik gösterimi.	65
5.47:	RK1 bileşiğinin yapısı.	73
5.48:	KH1, RK1 ve KH1+RK1'in THF (a) ve TiO_2 filmi (b) üzerindeki absorpsiyon spektrumları.	75
5.49:	0,1 M TBABF ₄ içeren DMSO çözeltisindeki KH1 bileşiğinin dönüşümlü voltamogramı.	76
5.50:	KH1 bileşiğinin yapısı ve PCE değeri.	78
5.51:	KH1, RK1, KH1+RK1 tabanlı DSSC'lerin $J-V$ (a) ve IPCE (b) eğrileri.	80
5.52:	KH1+CDCA tabanlı DSSc'lerin $J-V$ eğrileri ve fotovoltik performansları.	81
5.53:	KH1, RK1 ve KH1 + RK1 tabanlı DSSc'lerin karanlık ortamda Nyquist (a) ve Bode grafikleri (b)	82

5.54:	Bileşiklerin karanlık ve aydınlatma koşullarında ölçülen I-V karakteristikleri.	84
5.55:	Bileşiklerde foto akımın dalgaboyuna bağlılığı.	86
5.56:	Karanlık ortamda ölçülen iletkenliğin sıcaklığa bağlılığı.	87
5.57:	Aydınlatma koşullarında ölçülen iletkenliğin sıcaklığa bağlılığı.	88

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Literatürde yer alan bazı ftalosiyanin türevlerinin fotoiletkenlik değerleri.	21
4.1: Tez kapsamında tasarlanan bileşiklerin sentezi, saflaştırılması ve analizleri için kullanılan kimyasallar.	24
4.2: Tez kapsamında sentezlenen bileşiklerin yapı aydınlatılmasında ve güneş hücresi ölçüm çalışmalarında kullanılan cihazlar.	25
4.3: Tez kapsamında sentezlenen başlangıç bileşiklerinin yapıları.	26
4.4: Tez kapsamında sentezlenen ftalosiyanin bileşiklerinin yapıları.	27
5.1: KH1 Bileşiğinin geometri optimizasyonu, total ve bağıl enerji değerleri.	66
5.2: Çözelti fazındaki (THF) elektronik absorpsiyon spektrumunun hesaplanan parametreleri (TPSSh/def2-SVP): dalga boyu (λ), enerji (E), osilatör gücü (f), elektronik geçiş ve türü.	71
5.3: Boyaların fotofiziksel ve elektrokimyasal özellikleri.	76
5.4: Co-duyarlı sistemlerin fotovoltaiik parametreleri.	77
5.5: DSSC'lerin fotovoltaiik parametreleri.	79

1. GİRİŞ

Artan dünya nüfusu ve gelişen teknoloji ile birlikte insanoğlunun enerjiye duyduğu ihtiyaç da günden güne artmaktadır. Bu artan enerji ihtiyacını karşılayabilmek için kullanılan kaynakların büyük bir kısmı fosil yakıtlara dayanmaktadır. Fosil yakıt rezervlerinin hem tükenecek olması hem de yüksek miktardaki karbondioksit salınımı ile ekolojik sisteme verdiği zararlar nedeniyle günümüzde yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı zorunlu hale gelmiştir. Bu faktörlere ek olarak, ülkelerin enerjide dışa bağımlılığını minimum seviyeye indirebilmek için kendi enerji ihtiyaçlarını karşılayabilecek sistemler kurması gerekmektedir. Bütün bu etkenler ve sürdürülebilir bir ekosistem için bilim insanları rüzgar, güneş ve dalga enerjisi gibi temiz ve sonsuz kaynakların, daha yüksek verimde ve daha ucuz maliyette enerji üretiminde kullanımı üzerine çalışmalarını sürdürmektedir.

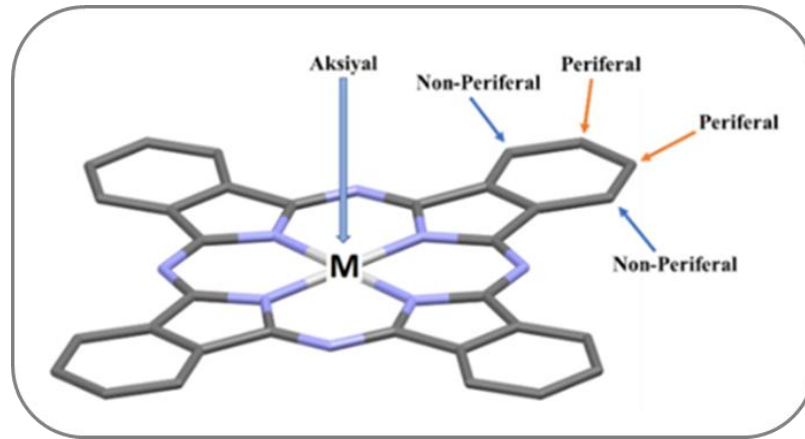
Sonsuz enerji kaynağı olan güneş enerjisinden yararlanmak için kullanılan güneş hücreleri, yüzeylerine gelen güneş ışığını doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren fotovoltaiik sistemlerdir. Fiziksel ve kimyasal olarak kararlı, elektromanyetik spektrumun kırmızı bölgesinde absorpsiyon yapabilen ftalosiyanin bileşikleriy boya duyarlı güneş hücrelerinde kullanılmakta olan fotosensitizerler sınıfında yer almaktadır. Tez kapsamında ftalosiyanin iskeletinde hem elektron verici hem de elektron çekici grupların bir arada yer aldığı yeni asimetrik çinko ftalosiyanin bileşiğı sentezlenerek, boya duyarlı güneş hücresinde boya tabanı olarak test edilmiştir. Kullanılan fotosensitizerin ışık hasadı yaptığı bölgeyi genişletebilmek için organik ticari boya molekülü ile co-duyarlaşma tekniğı uygulanıp pankromatik bir sistem elde edilmiştir.

Işığa duyarlı olan ftalosiyanin bileşikleriy pek çok elektronik uygulamada temel bileşen olarak kullanılmaktadır. Bu amaçla tez kapsamında sentezlenen simetrik ftalosiyanin bileşiklerinin ince film halindeki fotoiletkenlik ölçümleriy yapılarak opto-elektronik cihazlarda kullanılabilme potansiyelleriy incelenmiştir.

2. TEORİK KISIM

2.1 Ftalosiyaninler

Dört izoindol biriminin azot atomları aracılığıyla birbirine bağlanmasıyla oluşan ftalosiyaninler; iki boyutlu, $18-\pi$ elektron sistemine sahip olması nedeniyle solar spektrumun yakın kızılötesi (NIR) bölgesinde şiddetli absorpsiyon bandı veren, kimyasal ve termal olarak kararlı tetrapirolik makro halkalardır [1]. Ftalosiyaninlerin üstün optik, spektroskopik, elektronik ve elektrokimyasal özelliklerinin çoğu, Şekil 2.1.'de gösterildiği gibi ftalosiyanin makro halkasında veya metal merkezinde yapılan yapısal modifikasyonlar ve delokolize $18-\pi$ elektron sisteminden kaynaklanmaktadır.

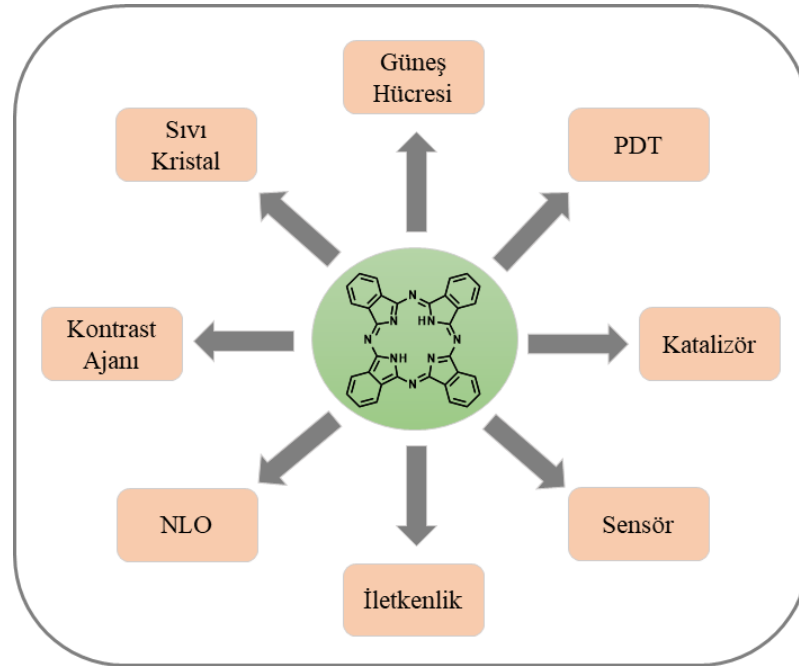


Şekil 2.1: Metalli ftalosiyanin molekülünün genel gösterimi.

Birçok farklı sentez yöntemiyle elde edilebilen ftalosiyanin bileşikleri, sübstitüe grubun ftalosiyanin iskeletindeki konumlarına göre periferel, non-periferel veya aksiyal sübstitüe olarak isimlendirilirken, sübstitüent sayısı da dikkate alındığında tetra (periferel veya non-periferel konumda tek sübstitüent içeren) ve okta (periferel veya non-periferel konumda iki sübstitüent içeren) sübstitüe ftalosiyanin bileşikleri olarak ifade edilir. Tetra sübstitüe ftalosiyanin bileşikleri izomer karışımı halinde bulunurken, okta sübstitüe ftalosiyanin bileşikleri tek izomerdir. Tetra sübstitüe ftalosiyanin bileşiklerinin hem izomer karışımı halinde bulunması hem de simetrik olmayan sübstitüsyondan kaynaklanan yüksek dipol moment nedeniyle çözünürlüğü genel olarak daha yüksektir.

Hückel kuralına uyan ftalosiyanin bileşikler, π elektronu yönünden zengin olup UV-Visible spektroskopisinde iki karakteristik banda sahiptir. Bunlar; genellikle 600-700 nm aralığında π - π^* geçişlerinden kaynaklanan Q bandı ve 300-400 nm aralığında yine π - π^* geçişlerinden kaynaklanan B (soret) bandıdır. Metalli ftalosiyanin bileşiklerinin Q bandı tek iken, metallsiz ftalosiyanin türevlerinin Q bandında simetrisinin değişmesi nedeniyle yarılmaya gözlenir.

Ftalosiyanin bileşikler ilk keşfedildiklerinde pigment olarak kullanılmışlardır. Ancak üstün fiziksel ve optik özelliklerine ek olarak farklı gruplarla süstitüe edilebilmeleri ve kaviterlerinde farklı metal atomları içermesi ile istenilen özellikte ftalosiyanin türevleri hazırlanarak güneş hücresi [1], fotodinamik terapi (PDT) [2], [3] katalizör [4], [5], sensör [6], [7], iletkenlik [8], sıvı kristal [9], [10], kontrast ajanı [11], doğrusal olmayan optik (NLO) [12], [13] gibi birçok uygulama alanında çalışılmaktadır (Şekil 2.2).



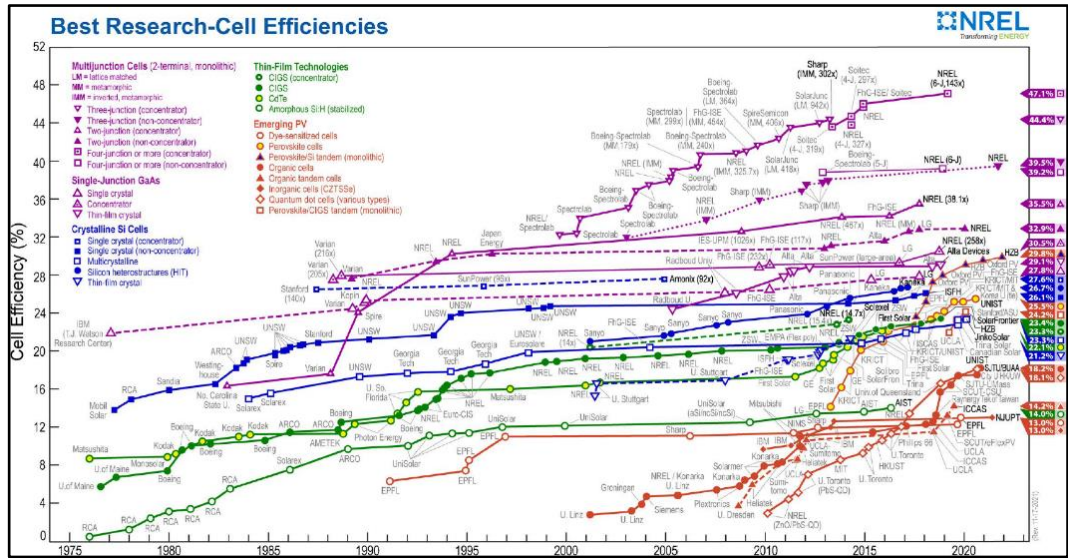
Şekil 2.2: Ftalosiyaninlerin uygulama alanlarının şematik gösterimi.

Ftalosiyanin bileşiklerinin en büyük problemleri çözünürlüklerinin düşük olması ve agrege olmalarıdır. Bu sorunları önleyebilmek için, ftalosiyanin halkasının hedeflenen uygulamaya yönelik özellikler gösterecek şekilde tasarımı yapılırken, aynı zamanda çözünürlüğü arttıracak gruplar ya da agregasyonu önleyecek hacimli gruplar içermesi gerekmektedir.

2.2. Güneş Hücreleri

Günümüzde artan dünya nüfusu ile birlikte enerji ihtiyacı da artmaktadır. Bu artan enerji ihtiyacının büyük bir kısmı çevre kirliliğine neden olan fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Fosil yakıtların gelecekte tükenecek olması ve çevreye verdikleri zarar nedeniyle yenilenebilir enerji kaynaklarına duyulan ihtiyaç artmaktadır. Bu kaynaklardan biri de temiz ve sonsuz enerji kaynağı olan güneş enerjisidir. Güneş enerjisinden yararlanabilmek için kullanılan güneş hücreleri, yüzeylerine gelen güneş ışığını doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren fotovoltaik sistemlerdir.

Güneş hücreleri üç nesil olarak sınıflandırılmaktadır. Birinci nesil güneş hücreleri silikon temelli olup, Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı (NREL) verilerine göre silikon temelli güneş hücreleri ile günümüzde maksimum enerji dönüşüm verimi (η) %27,6 olarak elde edilmiştir. İnce film fotovoltaikler olarak da adlandırılan ikinci nesil güneş hücreleri ile %23,4 verim değerine ulaşılmıştır (Şekil 2.3) [14].



Şekil 2.3: NREL verilerine göre hücre verimliliği tablosu.

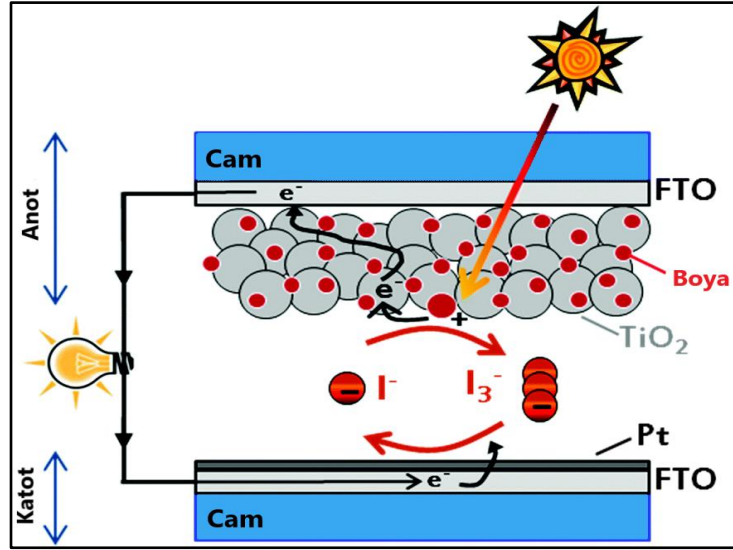
Birinci nesil güneş hücrelerinin maliyetinin yüksek olması, ikinci nesil güneş hücrelerinin enerji dönüşüm verim değerlerinin düşük olması üçüncü ve yeni nesil olarak adlandırılan güneş hücreleri sınıfının oluşumuna zemin hazırlamıştır. Üçüncü nesil güneş hücreleri; boya duyarlı güneş hücreleri, perovskitler, kuantum noktalı güneş hücreleri ve organik fotovoltaikler olarak sınıflandırılmaktadır [15].

2.2.1. Boya Duyarlı Güneş Hücreleri ve Çalışma Prensibi

Boya duyarlı güneş hücreleri, güneşten gelen fotonların devrede kullanılan boya molekülleri tarafından absorplanması ile ortaya çıkan enerjiyi elektrik enerjisine çevirmek için tasarlanmış fotovoltaik aygıtlardır [16].

Çalışma prensibi Şekil 2.4.'de [17] gösterilen boya duyarlı güneş hücresi aşağıdaki kısımlardan oluşur:

- Şeffaf iletken oksit (FTO) tabaka ile kaplanmış şeffaf cam anot
- Elektronik iletimi sağlamak için anot üzerinde biriktirilen TiO_2 tabakası
- Işık absorpsiyonunu sağlayacak TiO_2 yüzeyine tutturulmuş boya molekülü
- Boya rejenerasyonu için I^-/I_3^- içeren elektrolit
- Şeffaf iletken oksit (FTO) tabaka üzerine katalizör (platin) kaplanmış şeffaf cam katot [18], [19].



Şekil 2.4: Boya duyarlı güneş hücrelerinin şematik gösterimi.

Boya duyarlı güneş hücrelerinde, boya molekülünün elektronu gelen ışık ile uyarılarak temel halden (HOMO) uyarılmış hale (LUMO) geçer. LUMO enerji düzeyindeki elektron kullanılan yarı iletkenin (TiO_2) iletim bandına aktarılır. Metal oksitteki elektron anottan katoda geçerek triiyodürün (I_3^-) indirgenmesini sağlar. Yükseltgenmiş boya molekülü redox çiftinden gelen elektronu alarak indirgenir ve böylece boya molekülünün eksik elektronunu geri kazanması ile çevrim tekrarlanır.

Bir fotovoltaiik hücrede güneş ışığının elektrik enerjisine dönüşüm verimi (PCE; η), elde edilen maksimum gücün ($P_{\max}$), hücre yüzeyine gelen ışık şiddetine oranı olarak ifade edilir. Literatür karşılaştırmaları enerji dönüşüm verim değerleri ile ifade edilecek olup, PCE değeri aşağıdaki formül ile hesaplanmaktadır.

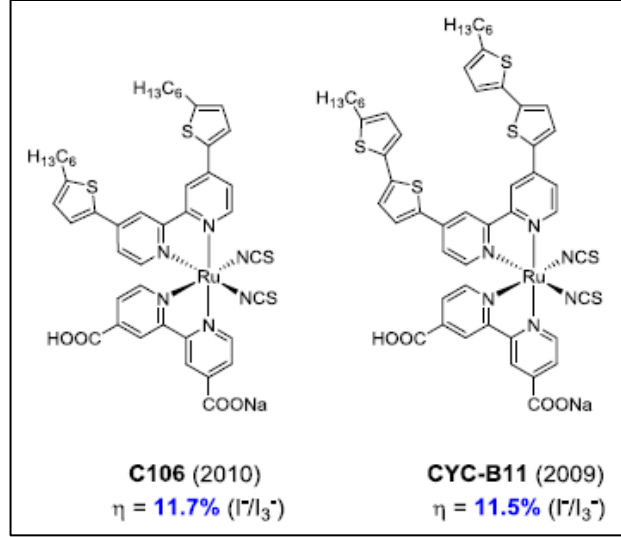
$$PCE = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}} \quad (1.1)$$

Eşitlikte yer alan; J_{sc} kısa devre akım yoğunluğu, V_{oc} açık devre gerilimi ve FF dolgu faktörü, P_{in} gelen ışık şiddetini belirtir [19].

Boya duyarlı fotovoltaiik hücrede kullanılan ışığa duyarlı moleküllerin (fotosensitizerlerin) sentezinde temel hedef, kararlı ve maksimum ışık absorpsiyonu yapabilecek fotosensitizerin tasarımıdır. Bu alanda dönüm noktası olan boyalara örnek olarak ftalosiyeninler [20], porfirinler [21], Ru(II) polipiridil kompleksleri [22] ve metal içermeyen tamamen organik boyalar [23] gösterilebilir.

2.2.2. Boya Duyarlı Güneş Hücreleri Literatür Özeti

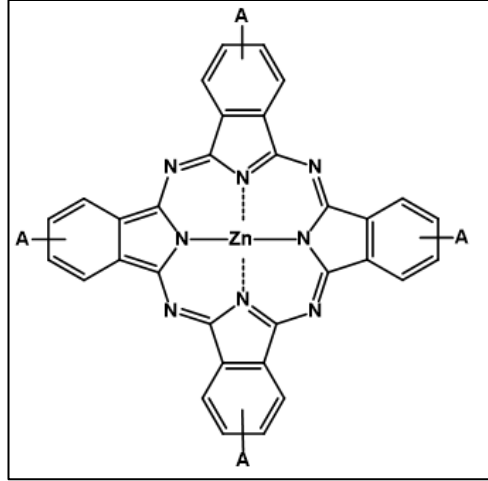
1991 yılında O'Regan ve Gratzel tarafından %7 verimle rutenyum tabanlı boya duyarlı güneş hücrelerinin tanıtılması ile bu alandaki çalışmalara öncülük edilmiştir [24]. 1993 yılında aynı grup rutenyum polipiridil kompleksleri ile ilk sistematik çalışmayı gerçekleştirerek %10 verim değerine ulaşmıştır [25]. Verim değerini arttırmak için analog yapılar sentezlenmeye devam edilmiş ve 2009 yılında CYC-B11 molekülü ile %11.5 [26], 2010 yılında C106 ile %11.7 [27] verim değerleri elde edilmiştir (Şekil 2.5). Ancak rutenyum komplekslerinin solar spektrumun NIR bölgesinde düşük absorpsiyon yapması, rutenyum metalinin pahalı ve toksik olması bu boyalarının kullanımını sınırlandırmış ve böylece alternatif moleküller aranmaya başlanmıştır [1].



Şekil 2.5: Rutenyum komplekslerine ait yapı ve verim değerleri.

Ftalosiyanın bileşikleri, NIR bölgesinde yaptıkları kuvvetli absorpsiyon ile boya duyarlı güneş hücreleri için uygun fotosensitizer adayları olarak düşünülmüştür. Ancak düzlemsel ve yüksek konjuge yapıya sahip olan aromatik makrosiklik bileşikler supramoleküler π - π etkileşimlerinin ortaya çıkmasıyla kendiliğinden yığınlar halinde düzenlenme eğilimindedirler. Ftalosiyanın moleküllerinin agrege olma eğilimi nedeniyle ftalosiyanın tabanlı boya hücrelerinin yapımı kolay değildir. Agregasyonu önleyerek yüksek verimli ftalosiyanın bileşiklerini elde edebilmek için ftalosiyanın halkasının periferel, non-periferel veya aksiyal konumlarına hacimli gruplar süstitüe edilebilir. Ayrıca boya duyarlı güneş hücresi uygulamalarında kenodeoksikolik asit (CDCA) gibi co-adsorbanların ilavesi ile agregasyon düşürülebilir [28].

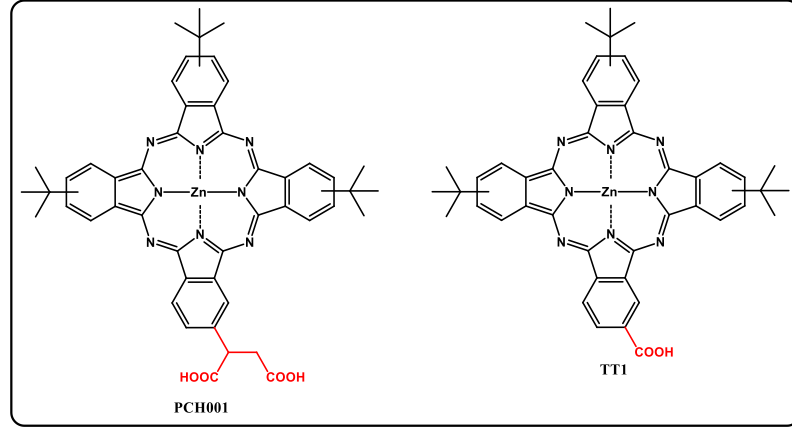
Boya duyarlı güneş hücrelerinde ftalosiyanın bileşiklerinin TiO_2 yüzeyine bağlanabilmesi için karboksilik asit [29], sülfonik asit [30], fosfonik asit [31] gibi uygun bağlayıcı gruplara ihtiyaç vardır. Bu bağlayıcı gruplar içerisinde yaygın olarak kullanılan ve en yüksek verim değerine sahip olan karboksilik asit grupları olmuştur. Nazeeruddin ve arkadaşları yaptıkları çalışmada periferel tetra süstitüe $-\text{SO}_3\text{H}$ ve $-\text{COOH}$ bağlayıcı gruplara sahip çinko ftalosiyanın moleküllerini sentezlemiş ve verim değerlerini karşılaştırmıştır. $-\text{COOH}$ süstitüe ftalosiyanın molekülünün verim değerini %1.00, $-\text{SO}_3\text{H}$ süstitüe ftalosiyanın molekülünün verim değerini ise %0.77 olarak bulmuştur. Aynı çalışmada bağlayıcı gruplar ile ftalosiyanın halkası arasına fenoksi grubu eklenmiş ve bunun sonucunda verim değerlerinin düştüğü gözlenmiştir [30] (Şekil 2.6).

	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Süstitüe Grup (A)</th><th>PCE (%)</th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>-COOH</td><td>1</td></tr> <tr> <td>-SO₃H</td><td>0.77</td></tr> <tr> <td>$\text{--}\frac{\text{O}}{\text{Z}}\text{--}\text{C}_6\text{H}_4\text{--COOH}$</td><td>0.59</td></tr> <tr> <td>$\text{--}\frac{\text{O}}{\text{Z}}\text{--}\text{C}_6\text{H}_4\text{--SO}_3\text{H}$</td><td>0.42</td></tr> </tbody> </table>	Süstitüe Grup (A)	PCE (%)	-COOH	1	-SO ₃ H	0.77	$\text{--}\frac{\text{O}}{\text{Z}}\text{--}\text{C}_6\text{H}_4\text{--COOH}$	0.59	$\text{--}\frac{\text{O}}{\text{Z}}\text{--}\text{C}_6\text{H}_4\text{--SO}_3\text{H}$	0.42
Süstitüe Grup (A)	PCE (%)										
-COOH	1										
-SO ₃ H	0.77										
$\text{--}\frac{\text{O}}{\text{Z}}\text{--}\text{C}_6\text{H}_4\text{--COOH}$	0.59										
$\text{--}\frac{\text{O}}{\text{Z}}\text{--}\text{C}_6\text{H}_4\text{--SO}_3\text{H}$	0.42										

Şekil 2.6: Farklı bağlayıcı gruplara sahip simetrik ftalosiyanin moleküllerinin yapısı ve verim değerleri.

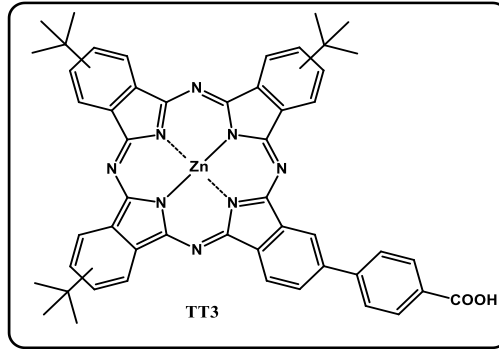
Simetrik ftalosiyanin moleküllerinin verim değerlerinin düşük olmasına rağmen, ftalosiyanin iskeletinin boya duyarlı güneş hücreleri için uygun fotosensitizer adayı olarak düşünülmesi nedeniyle verim değerini arttırabilmek için asimetrik ftalosiyanin bileşikleri sentezlenmeye başlanmıştır. Bu yaklaşımla hem elektron yoğunluğu sağlayacak hacimli gruplar ile agregasyonun önlenmesi hem de ftalosiyanin molekülünün TiO₂ yüzeyine bağlanmasını sağlayacak elektron çekici bağlayıcı grupların aynı molekül üzerinde yer aldığı ‘push-pull’ tipi asimetrik ftalosiyanin bileşiklerinin sentezlenmesi hedeflenmiştir.

İlk push-pull tipi asimetrik ftalosiyanin molekülü (PCH001) 2007 yılında Nazeeruddin ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir. PCH001 molekülünde elektron verici grup olarak tersiyer bütıl grupları, bağlanma grubu olarak da 2-süksinik asit grubu yer almaktadır (Şekil 2.7). Verim değeri ise %3.05 olarak ölçülmüştür [32]. Aynı yıl Nazeeruddin, Torres ve arkadaşları tarafından PCH001 molekülündeki bağlanma grubunun yerine ftalosiyanin iskeletine direk bağlı karboksilik asit grubu içeren TT1 molekülü ile %3.52 verim değerine ulaşılmıştır [33]. Böylece PCH001 ve TT1 molekülleri ile 2007 yılına kadar rapor edilen en yüksek verim değerleri elde edilmiş ve bunun sonucunda push-pull (AB₃) tipi asimetrik ftalosiyanin molekülleri üzerine çalışmalar artmıştır.



Şekil 2.7: PCH001 ve TT1 moleküllerinin yapısı.

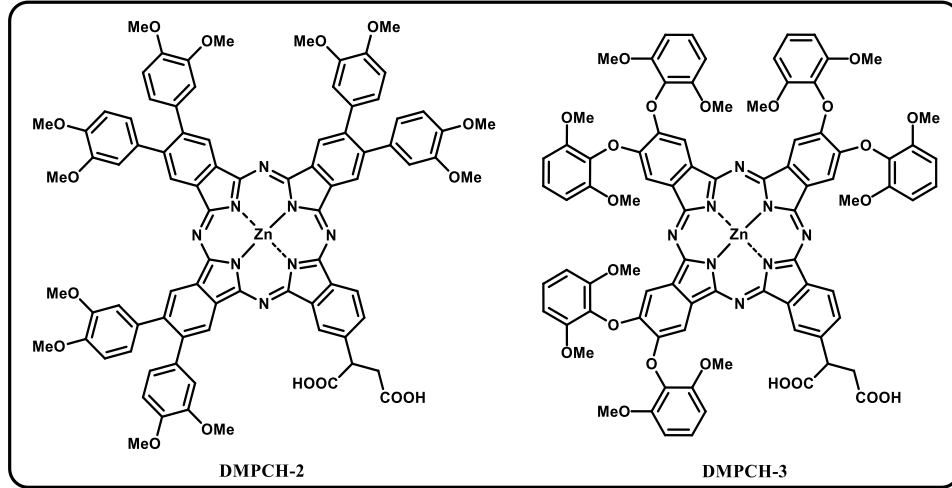
Bağlanma grubuna konjugasyonun etkisini incelemek amacıyla 2008 yılında Nagata ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, TT1 molekülünde ftalosiyanın iskeletinde yer alan karboksil grubu yerine, ftalosiyanın iskeleti bir fenil halkası uzatılmış karboksil grubu içeren TT3 molekülü (Şekil 2.8) ile %1.16 verim değeri elde edilirken, 2009 yılında Nazeeruddin, Torres ve arkadaşları tarafından farklı koşullar denenerek verim değeri iyileştirilmiş ve %2.2 olarak elde edilmiştir. Aynı molekül Mori ve arkadaşları tarafından %2.3 verim değeri ile rapor edilmiştir [1]. Bu sonuçlar doğrultusunda konjugasyon arttıkça verim değerinin düştüğü açık bir şekilde görülmektedir.



Şekil 2.8: TT3 molekülünün yapısı.

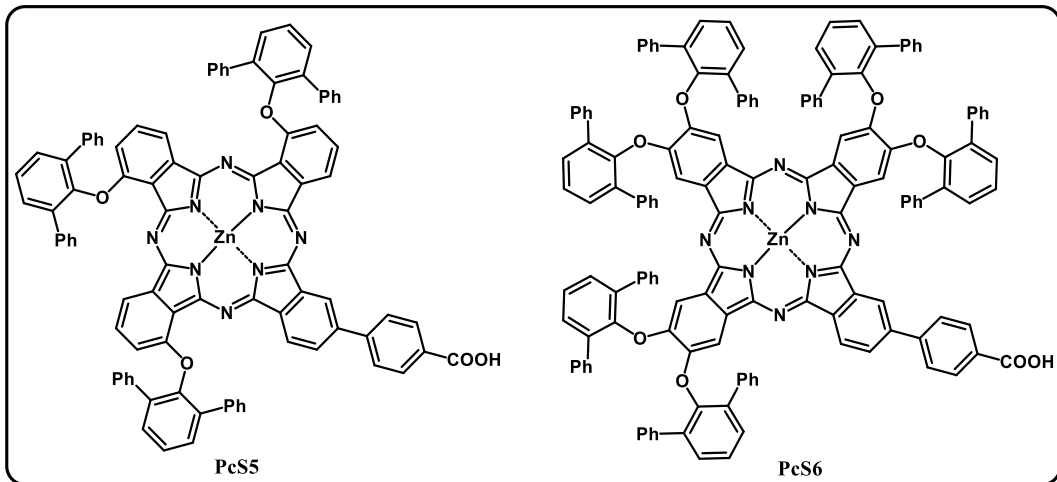
Giribabu ve arkadaşları PCH001 molekülü ile elde edilen verim değerini arttırmak amacıyla bağlanma grubunu sabit tutarak non-periferal konumda altı adet bütilloksi grubu içeren PCH003 molekülünü sentezleyerek %1.13 verim değerini elde etmiştir [34]. Aynı grup sterik etkiyi artırıp agregasyonu azaltmak amacıyla yine

bağlanma grubunu sabit tutarak periferel pozisyonda 6 adet 3,4-dimetoksifenil (DMPCH-2) ve 2,6-dimetoksifenoksi (DMPCH-3) süstitüe ftalosiyenin moleküllerinin (Şekil 2.9) sentezini gerçekleştirmiş ve verim değerlerini sırasıyla %1.07 ve %0.89 olarak bulmuştur [1], [35].



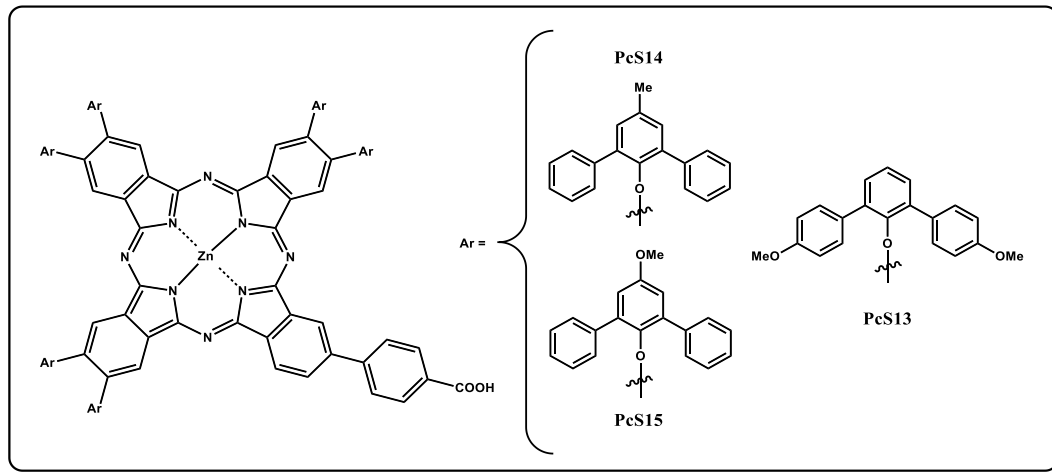
Şekil 2.9: DMPCH-2 ve DMPCH-3 molekülünün yapısı.

2010 yılında Mori ve arkadaşları tarafından, DMPCH-3 molekülündeki metoksi grupları yerine daha büyük sterik etki oluşturacak 2,6-difenilfenoksi süstitüe periferel okta (PcS6) ve non-periferel tetra süstitüe (PcS5) çinko ftalosiyenin moleülleri sentezlenmiştir (Şekil 2.10). Bağlanma grubu olarak benzoik asit içeren izomer karışımı PcS5 molekülü ile %2.1, izomer karışımı olmayıp tek bir yapı içeren PcS6 molekülü ile %4.6 verim değeri elde edilmiştir [36].



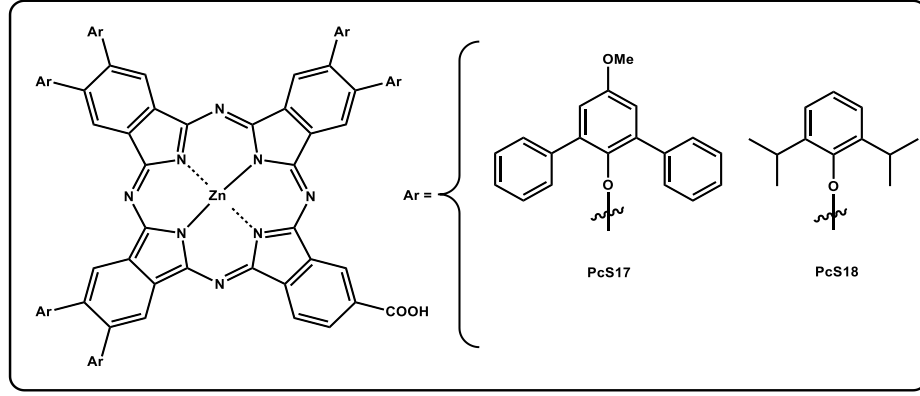
Şekil 2.10: PcS5 ve PcS6 molekülünün yapısı.

Mori ve arkadaşları 2012 yılında 2,6-difenilfenoksi halkasındaki elektron yoğunluğunu indüktif ve mezomerik etki ile artırabilmek için metil ve metoksi gruplarının yer aldığı PcS13-15 analog yapıların (Şekil 2.11) sentezini gerçekleştirmiş ve verim değerlerini PcS13 için %4.7, PcS14 için %4.8 ve PcS15 için ise %5.3 olarak bulmuştur. Aynı çalışmada PcS6 molekülünün verim değeri iyileştirilerek %4.7 olarak revize edilmiştir. Sonuç olarak para konumunda metoksi grubu içeren PcS15, metil grubu içeren PcS14'den daha yüksek verim değerine sahip iken, sübstitüe grup içermeyen PcS6'nın ise en düşük verim değerine sahip olduğu gözlenmiştir [37].



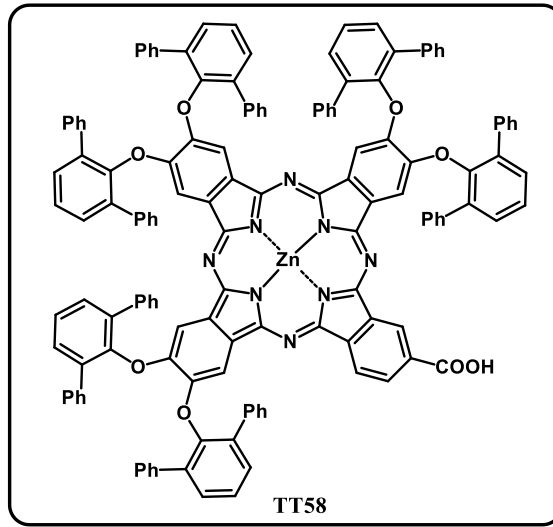
Şekil 2.11: PcS13-PcS15 moleküllerinin yapısı.

Mori ve arkadaşları PcS15 molekülü ile elde ettikleri yüksek verim değerini arttırabilmek amacıyla 2013 yılında analog yapı olan PcS17 molekülünün (Şekil 2.12) sentezini gerçekleştirmiştir. Bu molekülde PcS15'den farklı olarak bağlanma grubu ftalosiyanın iskeletine direkt bağlı karboksil grubu olarak dizayn edilip, verim değeri %4.6 olarak bulunmuştur. Aynı çalışmada bağlanma grubunu sabit tutup sübstitüe grup olarak 2,6-diizopropilfenol grubu içeren çinko ftalosiyanın bileşiğini sentezleyerek PcS18 molekülü ile %5.9 verim değerine ulaşılmıştır [1].



Şekil 2.12: PcS17 ve PcS18 moleküllerinin yapısı.

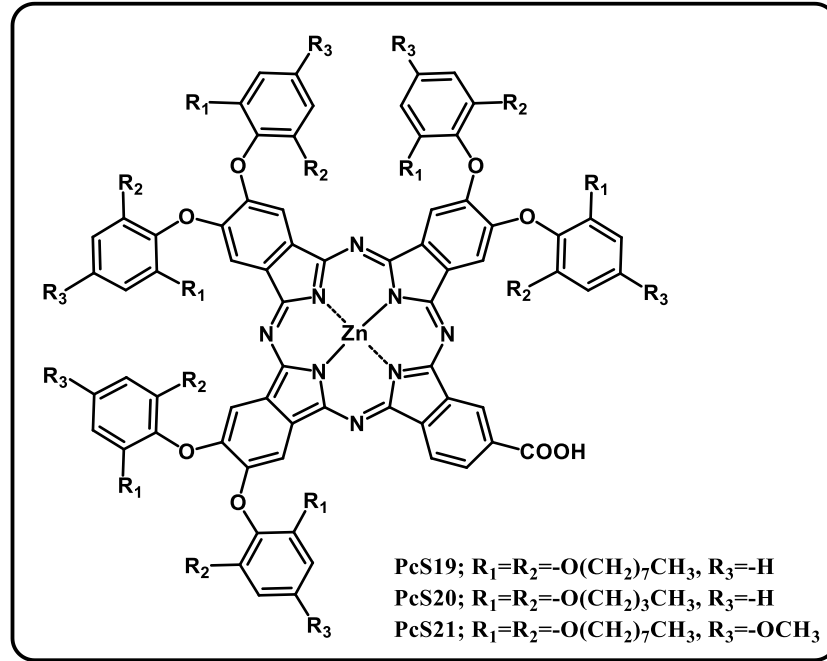
2014 yılında Nazeeruddin, Torres ve arkadaşları tarafından, bağlanma grubu olarak ftalosiyanın iskeletine bağlı karboksil grubu ve periferal pozisyonda 6 adet 2,6-difenilfenoksi süstitüe grupları içeren TT58 molekülüyle (Şekil 2.13) verim değeri %6.05 olarak elde edilmiştir [38].



Şekil 2.13: TT58 molekülünün yapısı.

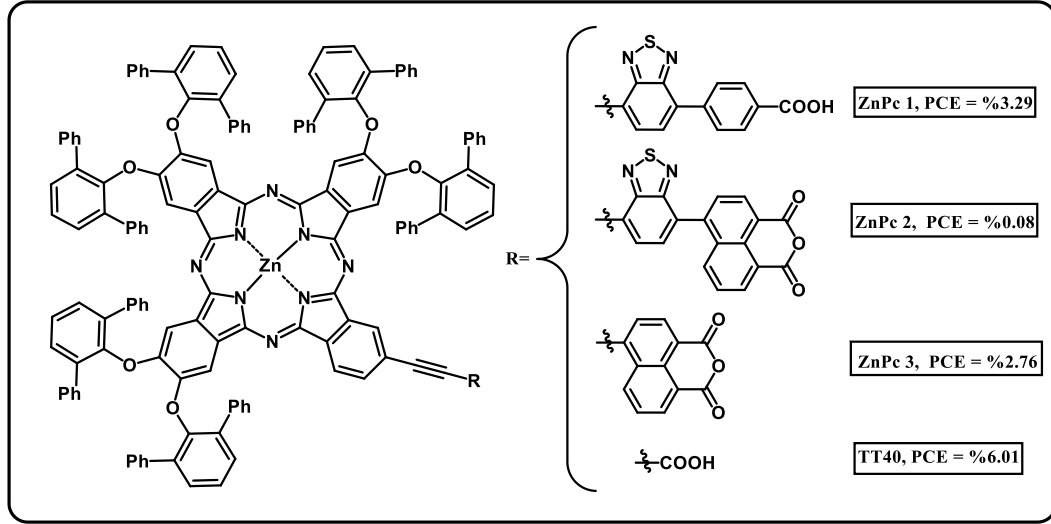
TT58 molekülünün agrege olmaması ve verim değerinin oldukça yüksek olması yeni analog yapıların geliştirilmesine öncü olmuştur. Mori ve arkadaşları 2014 yılında TT58 molekülündeki bağlanma grubunu sabit tutup, periferal konumda elektron verici 6 adet fenoksi grubunu farklı alkoksi grupları ile süstitüe ederek bir seri çalışma gerçekleştirmiştir (Şekil 2.14). Periferal konumda 2,6-bis(oktiloksi)fenoksi süstitüe PcS19 molekülü ile %5.9, 4-metoksi-2-(oktiloksi)fenoksi süstitüe PcS21 molekülü ile %4.2 verim değeri elde edilmiştir. 2,6-dibütoksifenoksi süstitüe PcS20 molekülü

ile %6.4 verim değeri elde edilerek ftalosiyanin duyarlı güneş hücrelerinde rekor değere ulaşılmıştır. %6.4 verim değeri günümüzde de ulaşılan maksimum değerdir [39].



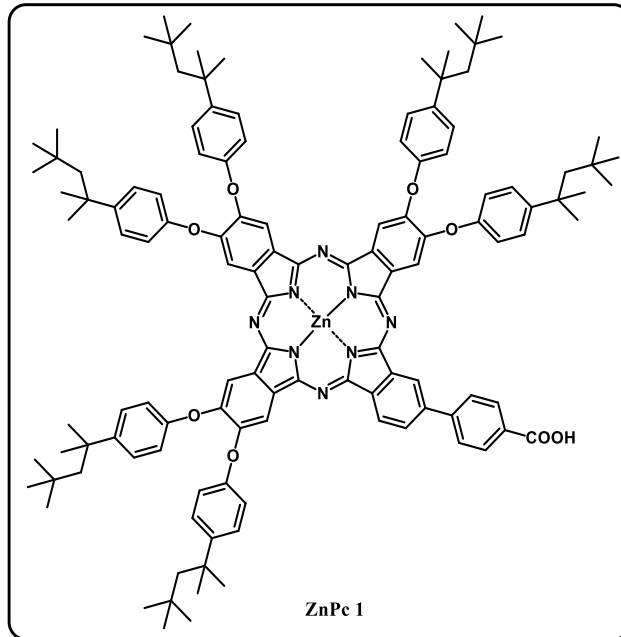
Şekil 2.14: PcS19-21 moleküllerinin yapısı.

2014 yılında İnce ve arkadaşları, periferik pozisyonda 2,6-difenilfenoksi grubu ile agregasyonu minimum düzeye indirebilmeyi amaçlarken aynı zamanda ftalosiyanin iskeleti ile bağlanma gruplarını etinil köprüsü ile bağlayarak absorpsiyon spektrumunu genişletmeyi hedeflemiştir (Şekil 2.15). Referans olarak 2014 yılında Eleni Ragoussi ve arkadaşları tarafından sentezlenen TT40 bileşiği [38] (karboksietinil bağlanma grubuna sahip, verim değeri %6.01) seçilmiştir. Bu amaçla akseptör grup olarak benzotiyadiazol, bağlanma grubu olarak karboksilik asit ve anhidrit grubu seçilerek tasarlanan ‘push-pull’ tipi yapılar TT40 ile karşılaştırıldığında hedeflenen verim değerlerine ulaşamamıştır. Bu zayıf performansın nedeni, TT40 ile karşılaştırıldığında sentezlenen yeni boyaların LUMO seviyelerinin daha düşük olması ile açıklanmıştır [40].



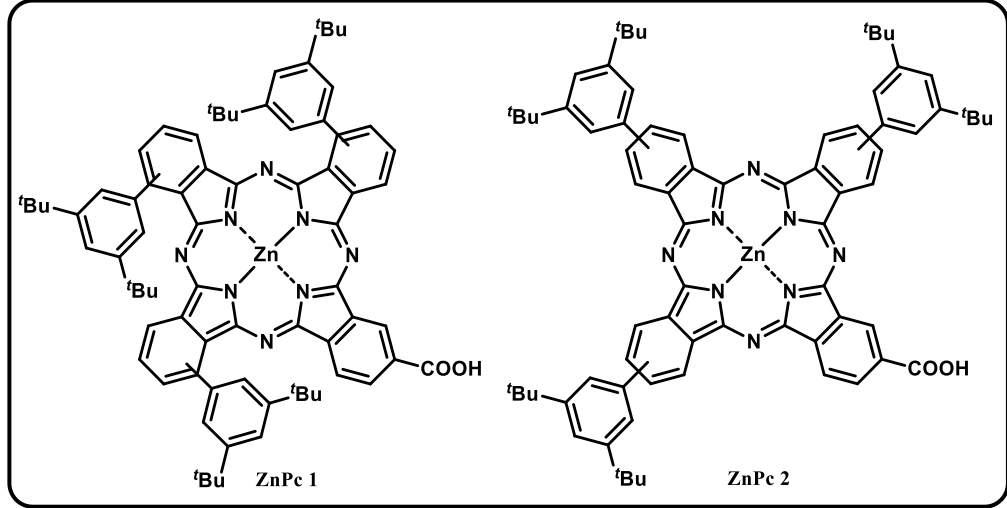
Şekil 2.15: ZnPc1-3 ve TT40 moleküllerinin yapısı.

2014 yılında PcS20 ile elde edilen umut verici sonuç ile araştırmacılar günümüze kadar boya duyarlı güneş hücreleri için uygun fotosensitizer olabilecek birçok ftalosiyanın molekülünün sentezini gerçekleştirmiş ancak PcS20 ile elde edilen verim değerine ulaşamamıştır. Örneğin, 2017 yılında Martín-Gomis ve arkadaşları, elektron verici grup olarak periferik konumda 6 adet *tert*-oktilfenoksi grubu ve bağlanma grubu olarak benzoik asit süstitüe ZnPc 1 bileşiği (Şekil 2.16) ile %0.73 verim değeri elde etmiştir [41].



Şekil 2.16: ZnPc 1 molekülünün yapısı.

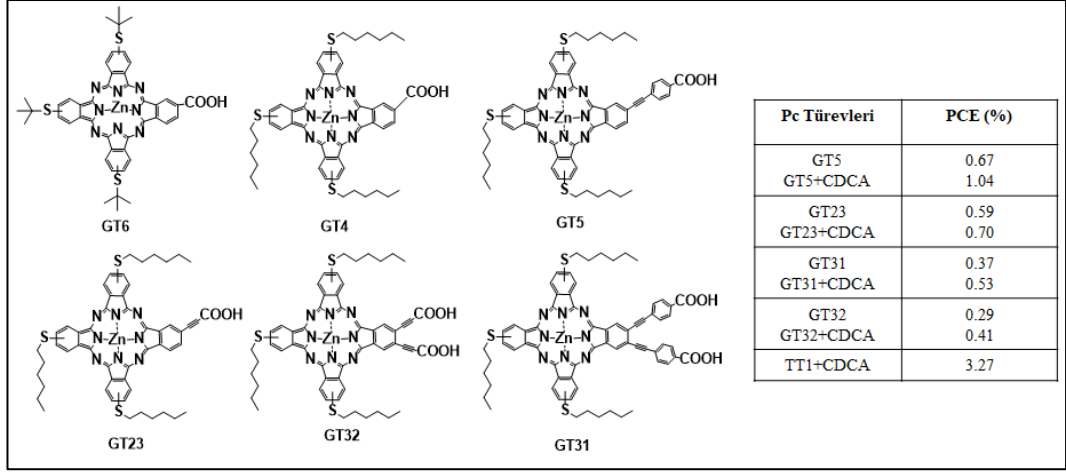
2016 yılında Tejerina ve arkadaşları tarafından, non-periferik ve periferik konumlarda donör grup olarak di-*tert*-bütilfenil grubu ve bağlanma grubu olarak periferik konumda karboksilik asit süstitüe izomer karışımı ZnPc 1 ve ZnPc 2 molekülleri (Şekil 2.17) ile sırasıyla %2.8 ve %2.1 verim değeri elde edilmiştir [42].



Şekil 2.17: ZnPc 1 ve ZnPc 2 moleküllerinin yapısı.

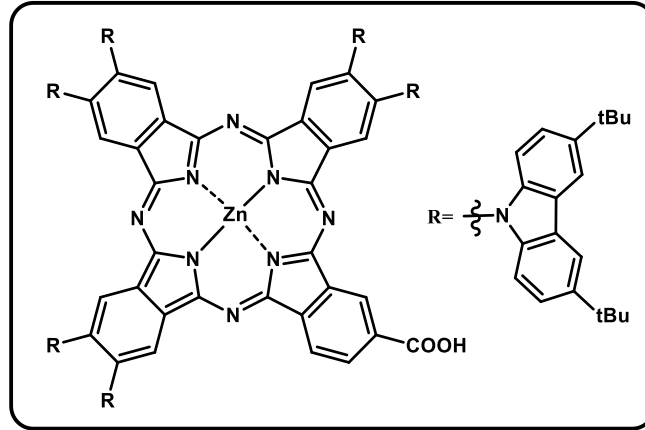
2019 yılında Tunç ve arkadaşları tarafından elektron verici grup olarak *tert*-bütiltiyo (GT6) ve heksiltiyo (GT4) süstitüe (Şekil 2.18), bağlanma grubu olarak ftalosiyanın halkasına bağlı karboksilik asit grubu içeren ftalosiyanın molekülleri sentezlenerek verim değeri sırasıyla %2.74 ve %2.51 olarak bulunmuştur. Aynı çalışmada boya moleküllerinin agregasyonunu engellemek için CDCA co-adsorbantı ilave edilmiş ve sırasıyla %3.08, %3.19 verim değeri ulaşılmıştır [43].

Aynı grup 2021 yılında bağlanma grubunun etkisini incelemek için elektron verici grubu sabit tutarak ftalosiyanın halkasına bağlı karboksilik asit, mono etinil karboksilik asit, dietinil karboksilik asit, mono etinilbenzoik asit ve dietinilbenzoik asit türevlerini sentezleyerek sistematik bir çalışma gerçekleştirmiş ve bunun sonucunda en yüksek verim değeri, ftalosiyanın halkasına direkt bağlı karboksilik asit grubu içeren türev ile elde edilmiştir (GT4, %2.51) [44].



Şekil 2.18: Farklı bağlanma gruplarına sahip moleküllerin yapısı ve verim değerleri.

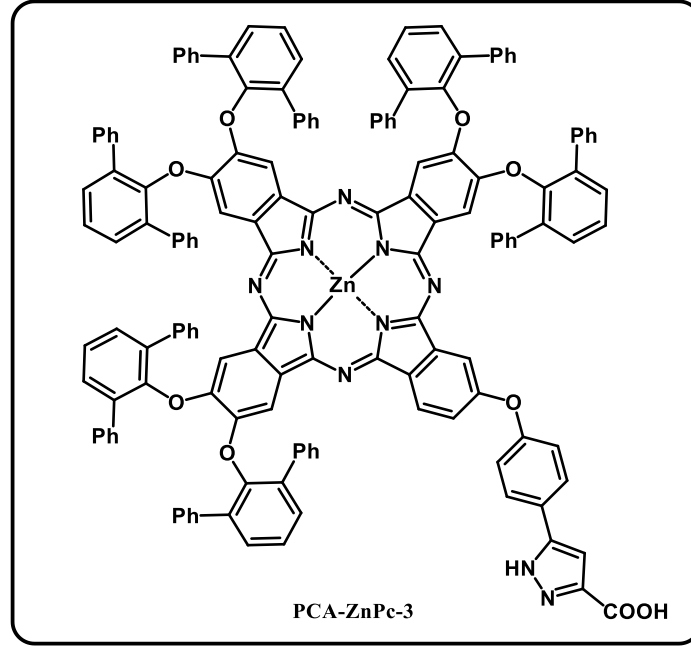
Ghazal ve arkadaşları 2020 yılında bağlanma grubu olarak karboksil grubu, elektron verici grup olarak *tert*-bütüilkarbazolil süstitüe ftalosiyanın molekülünü (Şekil 2.19) sentezleyerek %0.29 verim değeri elde etmiştir. Yapılan çalışmada verim değerinin düşük olmasının nedeni, kısa devre akım yoğunluğu (J_{SC}) değerinin düşük olması olarak belirtilmiştir [45].



Şekil 2.19: tCz-ZnPc molekülünün yapısı.

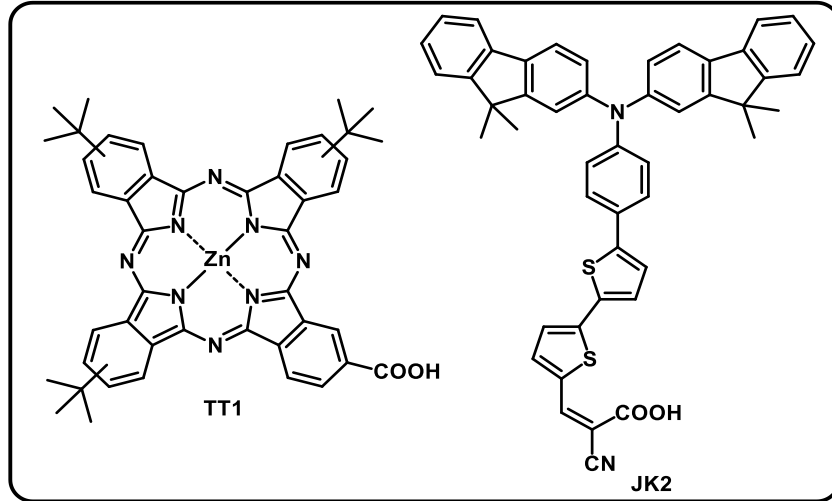
2021 yılında Yıldız ve arkadaşları tarafından bağlanma grubu olarak pirazol-3-karboksilik asit grubu ve elektron verici grup olarak ftalosiyanın iskeletinin periferik pozisyonlarında 2,6-difenilfenoksi süstitüe (TT58 bileşiği ile aynı) grupları içeren PCA-ZnPc-3 molekülünün (Şekil 2.20) sentezi gerçekleştirilmiştir. Ftalosiyanın moleküllerinin TiO_2 yüzeyine bağlanabilmesi için, karboksilik asit grubuna ek olarak

pirazol halkasında yer alan azot atomlarının güçlü şelat oluşturacağı öngörülerek yapı dizayn edilmiş ancak %1.97 verim değerine ulaşılmıştır [46].



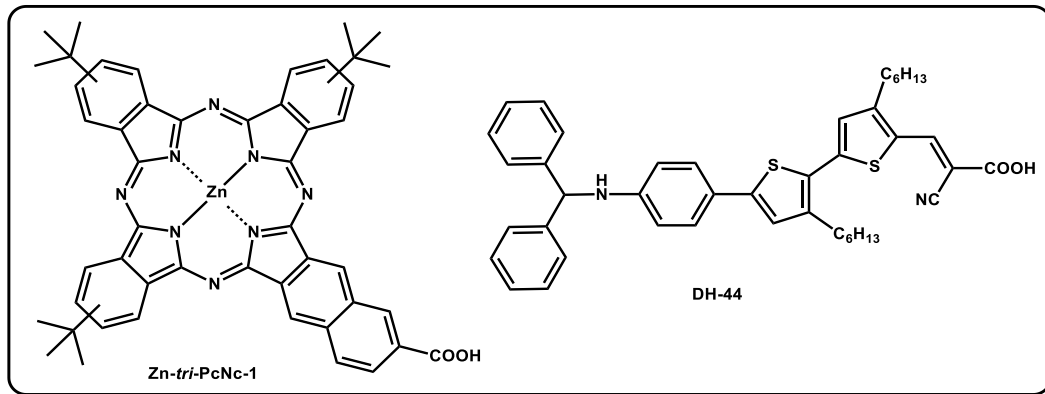
Şekil 2.20: PCA-ZnPc-3 molekülünün yapısı.

Ftalosiyanın bileşikleri, elektromanyetik spektrumun NIR bölgesinde kuvvetli absorpsiyon yaparken, spektrumun mavi ve yeşil bölgesinde absorpsiyon yapmazlar. Araştırmacılar literatürdeki bu eksikliği gidererek, özellikle asimetrik ftalosiyanın (AB₃) bileşikleriyle elde edilen verim değerlerini yükseltmek amacıyla, co-duyarlı sistemler üzerine çalışmalar yapmıştır. Burada hedef, ftalosiyanın bileşiklerinin soğurma yapamadığı bölgede absorpsiyon yapabilecek uygun boya moleküllerinin seçimi ile pankromatik bir güneş hücresi elde edebilmektir. Örneğin; Nazeeruddin, Torres ve arkadaşları tarafından TT1 molekülü ile elde edilen %3.52 verim değerini yükseltmek amacıyla, elektromanyetik spektrumun 400-500 nm aralığında absorpsiyon yapan JK2 organik boya molekülü kullanılarak co-duyarlı sistem oluşturulmuştur (Şekil 2.21). Sadece JK2 ile yapılan ölçümlerde %7.08 verim değeri elde edilirken, co-duyarlı sistem ile %7.74 verim değeri elde edilmiştir [33].

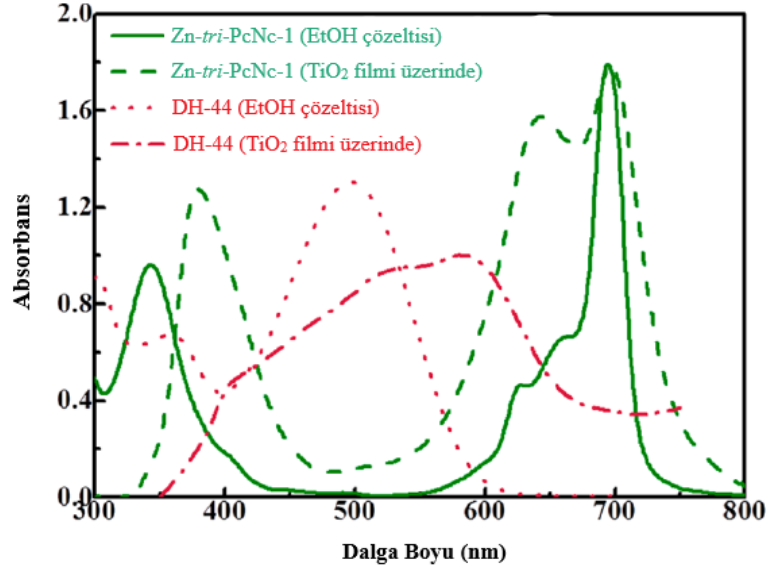


Şekil 2.21: Co-duyarlı sistem için TT1 ve JK2 moleküllerinin yapısı.

2014 yılında Yu ve arkadaşları tarafından elektron verici grup olarak *tert*-bütil grubu ve bağlayıcı grup olarak ftalosiyanın temel iskeleti bir benzen (disiyanonaftalen bileşiğinden yola çıkılarak sentezlenmiştir) halkası uzatılmış karboksil grubu içeren Zn-tri-PcNc-1 molekülü (Şekil 2.22) sentezlenerek %2.38 verim değeri elde edilmiştir. Elde edilen bu verim değerini yükseltmek amacıyla DH44 boya molekülü kullanılarak co-duyarlı sistem oluşturulmuştur. Böylece UV-Visible spektrumunda görüldüğü gibi (Şekil 2.23) 300-800 nm aralığında absorpsiyon yapabilecek boya tabanı hazırlanmıştır. Sadece DH44 tabanlı boya molekülü ile %5.16 verim değeri elde edilirken co-duyarlı sistem ile %6.61 verim değerine ulaşılmıştır [47].



Şekil 2.22: Co-duyarlı sistem için Zn-tri-PcNc-1 ve DH44 moleküllerinin yapısı.



Şekil 2.23: Zn-*tri*-PcNc-1 ve DH-44'ün absorpsiyon spektrumları.

2.3. Ftalosiyanın Fotoiletkenlik Özellikleri

1973 yılında Willoughby Smith'in yaptığı çalışmada, selenyum çubukları ışığa maruz bırakılmış ve bu durumun malzemenin iletkenlik değerini %15-20 oranında arttığını gözlemlemesi ile fotoiletkenlik kavramı ortaya çıkmıştır. Yalıtkanlar dışındaki malzemeler, absorpsiyon spektrumunun uygun bir dalga boyundaki ışığa maruz bırakıldığında daha yüksek iletkenlik gösterdikleri için fotoiletkenlik olgusu karanlık durumdan daha kapsamlıdır. Fotoiletkenliğin en ilgi çekici tarafı, gelen ışığın yoğunluğu ile iletkenliğin artmasıdır [48].

Fotoiletken malzeme, kızılötesi (IR), ultraviyole-görünür ışık (UV-Vis) veya gama radyasyonu gibi elektromanyetik radyasyon absorpsiyonu ile iletkenliği önemli ölçüde artan malzemelerdir. Işıkla birlikte artan iletkenlik ise yarı iletkenlerde gözlenen fotoiletkenlik olarak tanımlanır.

Elektrostatik görüntüleme ve güneş enerjisi gibi birçok alanda kullanım potansiyeline sahip organik fotoiletken malzemelere ilgi son zamanlarda artmıştır [49]. Ftalosiyanın türevleri, elektromanyetik spektrumun 300-400 nm ve 600–700 nm bölgelerinde güçlü absorpsiyon bantlarına sahip olması nedeniyle umut vaat eden fotoiletken malzemeler olarak sınıflandırılmaktadır [50]. Bu bileşiklerin, elektronik ve foto elektronik cihazlarda uygulamalarının olabilmesi için optik absorpsiyonların yanı sıra yarı iletken ve fotoiletken özellikler göstermesi de önemlidir [51].

Ftalosiyanin türevlerinin önemli katı hal özelliği olan fotoiletkenlik (σ_{phot}), ftalosiyanin filmlerinin görünür ışık altında iletkenliğinin (σ) artmasıdır [48][52]. Işık altında ve karanlıkta σ arasındaki fark olarak tanımlanan σ_{phot} , bir fotonun absorpsiyonu ile bir elektronun HOMO'dan (değerlik bant seviyesi) LUMO'ya (iletken bant seviyesi) hareket etmesi ve uygulanan elektrik alanında negatif ve pozitif yük taşıma sayısının artması anlamına gelir.

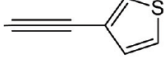
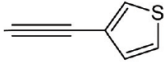
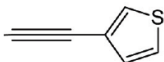
Yarı iletken ftalosiyanin türevleri, 1990'dan beri organik güneş ve fotovoltaik hücrelerin (OPV) aktif bileşenlerinden biridir. Ftalosiyaninler, OPV'ler için, katı halde yüksek kristal düzen, p-iletkenlik, fotoiletkenlik, büyük sönme katsayıları ile görünür aralıkta absorpsiyon, elektronik enerji seviyelerinin doğru konumu, iyi fotostabilite özelliklerine sahiptir.

Moleküllerinin düzenlenmesi, uzun dalga boyunda absorpsiyon yapabilmeleri, uyarılmış halde büyük yük taşıma mobilitesine sahip olmaları, molekülleri arasında kısa moleküller arası mesafeler olması, metalli ftalosiyanin bileşiklerine yüksek fotoiletkenlik özelliği sağlamaktadır [51]. Örneğin, TiOPc'nin iletkenliği, ışık altında 10^4 katı kadar artmaktadır [53]. Metalli ftalosiyaninlerin fotoiletkenlik özelliği, lazer yazıcılarda ve fotokopi makinelerinde büyük bir öneme sahiptir.

Ftalosiyanin türevlerinin fotoiletkenlik özellikleri ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde özellikle TiOPc türevlerinin fotoiletkenlik değerlerinin diğer metal türevlerine göre çok yüksek olduğu görülmüştür. Bunun nedeni ise TiOPc'nin X-ışını yapısı incelendiğinde, TiOPc'deki, titanyum atomuna eksenel olarak bağlı negatif polarize oksijenin de rol oynadığı iyi bir yük transferi olduğu düşünülmektedir [51].

Ftalosiyanin bileşiklerinin, fotoiletkenlik ölçümleri yapılarak opto-elektronik özellikleri hakkında fikir edinilebilir. Ftalosiyanin moleküllerinin fotoiletkenlikleri ile ilgili olarak literatür araştırması yapıldığında, fotoiletkenliği çalışılmış bazı ftalosiyanin türevleri ve fotoiletkenlik değerleri aşağıda Tablo 2.1'de özetlenmiştir.

Tablo 2.1: Literatürde yer alan bazı ftalosiyanin türevlerinin fotoiletkenlik değerleri.

Bileşik Kodu	R-GRUP	Metal	$\sigma_{\text{photo}} (\text{S.cm}^{-1})$	Referans
2	Periferal tetra süstitüe 	Co(II)	$9.41 \cdot 10^{-9}$	[49]
3	Periferal tetra süstitüe 	Zn(II)	1.18×10^{-8}	[49]
4	Periferal tetra süstitüe 	MnCl(II)	1.31×10^{-9}	[49]
3a	Periferal okta süstitüe R=C ₃ H ₇	TiO	$2.4 \cdot 10^{-7}$	[54]
3b	Periferal okta süstitüe R=C ₄ H ₉	TiO	$2.6 \cdot 10^{-11}$	[54]
3c	Periferal okta süstitüe R=C ₅ H ₁₁	TiO	$3.5 \cdot 10^{-10}$	[54]
3d	Periferal okta süstitüe R=C ₇ H ₁₅	TiO	$2.4 \cdot 10^{-12}$	[54]
4a	Periferal tetra süstitüe R=CF ₃	TiO	$9 \cdot 10^{-6}$	[55]
4b	Periferal tetra süstitüe R=OCH ₂ CF ₃	TiO	$3 \cdot 10^{-5}$	[55]
TiOPc	Unsüstitüe ftalosiyanin	TiO	$2 \cdot 10^{-6}$	[55]

3. TEZ ÇALIŞMASININ KONUSU VE AMACI

Kimyasal ve termal olarak kararlı bir yapıya sahip olan ftalosiyanin bileşikleri NIR bölgesinde yaptıkları kuvvetli absorpsiyon ile pek çok opto-elektronik cihazda ana bileşen olarak kullanılmaktadır. Ancak ftalosiyanin bileşiklerinin düzlemsel konumda π - π etkileşimlerinden kaynaklanan kümeleşme eğilimleri bu alandaki uygulamalarını sınırlandırmaktadır. Bu nedenle tez kapsamında içerdiği hacimli gruplar sayesinde agreve olmayacak ftalosiyanin türevlerinin sentezi amaçlanmıştır.

Bu doğrultuda yeni AB₃ yapısındaki asimetric Zn(II) ve simetric Zn(II), Ti(IV) ve Cu(II) ftalosiyanin bileşikleri tasarlanmıştır. AB₃ yapısındaki ftalosiyanin türevi, boya duyarlı güneş hücresinde boya tabanı olarak kullanılmaya yönelik tasarlanırken simetric yapıdaki ftalosiyanin türevleri opto-elektronik uygulamalara yönelik olarak tasarlanmıştır.

Boya duyarlı güneş hücrelerinde kullanılan ftalosiyanin bileşikleri ile ilgili literatür incelemeleri göz önüne alındığında en yüksek verime asimetric yapıdaki elektron verici ve çekici grupların bir arada bulunduğu ‘push-pull’ tipi asimetric (AB₃) ftalosiyanin bileşikleri ile ulaşıldığı görülmektedir. Yüksek verim değerine sahip bu tip ftalosiyanin türevleri incelendiğinde, hepsinin ortak özelliği bağlanma grubu olarak ftalosiyanin halkasına direk bağlı karboksilik asit grubu ve kavitede çinko metali içermesidir. Bu bileşiklerin elektron verici kısmı incelendiğinde dikkat çeken nokta ise, π - π etkileşimlerinden kaynaklanan kümeleşmeyi minimum seviyeye indirebilmek amacıyla hacimli ve çözünürlüğü arttıracak gruplar ile süstitüe edildiği görülmektedir. Bu amaçla tez kapsamında yenilenebilir enerji kaynağı olan güneşten faydalanmak üzere dizayn edilen ‘push-pull’ tipi asimetric (AB₃) orijinal ftalosiyanin bileşiğinde, bağlanma grubu olarak ftalosiyanin halkasına direk bağlı karboksilik asit grubu, metal olarak çinko metali ve elektron verici grup olarak ftalosiyanin bileşikleri arasında sterik etki oluşuracak ve agregasyon eğilimini azaltacağı öngörülen hacimli 3,5-di-*tert*-bütil-4-hidroksitoluen (BHT) grubu süstitüe KH1 bileşiği sentezlenerek boya duyarlı güneş hücresinde boya molekülü olarak kullanılmıştır.

Ftalosiyanin bileşiklerinin, opto-elektronik özelliklerinin incelenmesi ile potansiyel uygulama alanları belirlenebilmektedir. Bu amaçla tez kapsamında sentezlenen simetric ftalosiyanin bileşiklerinin ince film halindeki fotoiletkenlik ölçümleri yapılarak opto-elektronik cihazlarda kullanılabilme potansiyelleri

incelenmiştir. Seçilen gruplar ftalosiyanin halkasına oksijen hetero atomu üzerinden bağlanıp halkayı aktive ederek elektron yoğunluğunu artırmıştır. Sentezlenen BHT sübstitüe simetrik Zn(II), Cu(II) ve Ti(IV) ftalosiyanin bileşikleri ile metal atomunun fotoiletkenlik üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Ftalosiyanin halkasına periferel konumda sübstitüe edilen hacimli piperidin halkası ile hem Zn(II) hem de Cu(II) ftalosiyanin türevleri sentezlenmiştir. Piperidin grubunun içerdği metilen köprüsündeki rotasyon ile agregasyonun engellenmesi hedeflenmiş olup farklı metal atomlarının iletkenlik üzerindeki etkisinin incelenmesi hedeflenmiştir.

4. DENEYSEL KISIM

4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

Tablo 4.1: Tez kapsamında tasarlanan bileşiklerin sentezi, saflaştırılması ve analizleri için kullanılan kimyasallar.

Adı	Cas Numarası
Alüminyum oksit	1344-28-1
Bakır (II) klorür	7447-39-4
Çinko asetat	557-34-6
1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en	6674-22-2
Diklorometan	75-09-2
Dimetilformamit	68-12-2
3,4-Disiyanobenzoik asit	60469-86-5
3,5-Di-tert-4-butilhidroksitoluen	128-37-0
Dötero dimetilsülfoksit-d ₆	2206-27-1
Dötero kloroform	865-49-6
Dötero tetrahidrofuran-d ₈	1693-74-9
Etanol	64-17-5
n-Hekzan	110-54-3
(1-isopropilpiperidin-3-il)metanol	752970-45-9
4-Nitroftalonitril	31643-49-9

Tablo 4.1: Devam.

Pentanol	71-41-0
Potasyum karbonat	584-08-7
Sezyum karbonat	534-17-8
Silikajel	7631-86-9
Tetrahidrofuran	109-99-9
Titanyum (IV) bütoksit	5593-70-4
Üre	57-13-6

Tablo 4.2: Tez kapsamında sentezlenen bileşiklerin yapı aydınlatılmasında ve güneş hücresi ölçüm çalışmalarında kullanılan cihazlar.

Cihazın Adı	Cihazın Modeli	Cihazın Bulunduğu Yer
FT-IR Spektrofotometresi	Perkin Elmer Spectrum 100	Gebze Teknik Üniversitesi
Kütle Spektrometresi	Bruker Microflex-LT MALDI-TOF MS	Gebze Teknik Üniversitesi
NMR Spektrofotometresi	Varian 500 MHz	Gebze Teknik Üniversitesi
UV-Vis Spektrofotometresi	Schimadzu UV-1800	Gebze Teknik Üniversitesi
Floresans Spektrofotometresi	Varian Cary Eclipse	Gebze Teknik Üniversitesi
Yüksek Çözünürlüklü Kütle Spektrometresi	Agilent 6530 Accurate-Mass	Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DAYTAM)

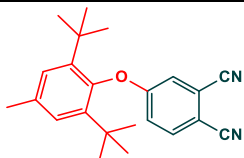
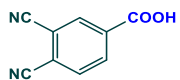
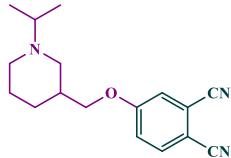
Tablo 4.2: Devam.

Elektrokimyasal Analiz Cihazı	PARSTAT 2273	Sakarya Üniversitesi
Solar simulator AM 1.5 (100 mW/cm ²)	96000, Newport	Sakarya Üniversitesi
Monokromatör	74004, Oriel	Sakarya Üniversitesi
Elektrometre	Keithley 617	Yıldız Teknik Üniversitesi

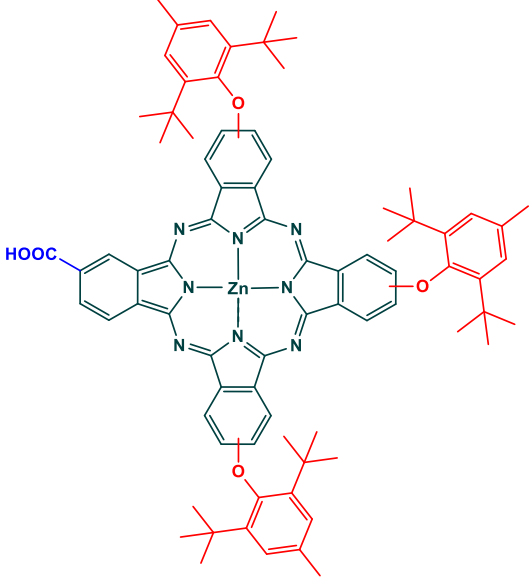
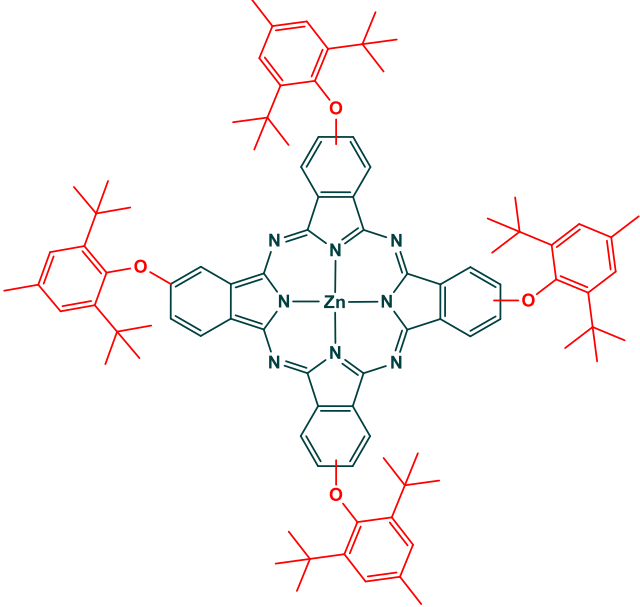
4.2. Sentezler

Tez kapsamında sentezlenen bileşiklerin yapıları tablo 4.3 ve 4.4'te verilmiş olup, 3,4-disiyanobenzoik asit bileşiği [56] numaralı literatüre göre sentezlenmiştir. Literatürde bulunan 1 numaralı nitril bileşiğinin [57] sentezinde modifikasyon yapılmıştır.

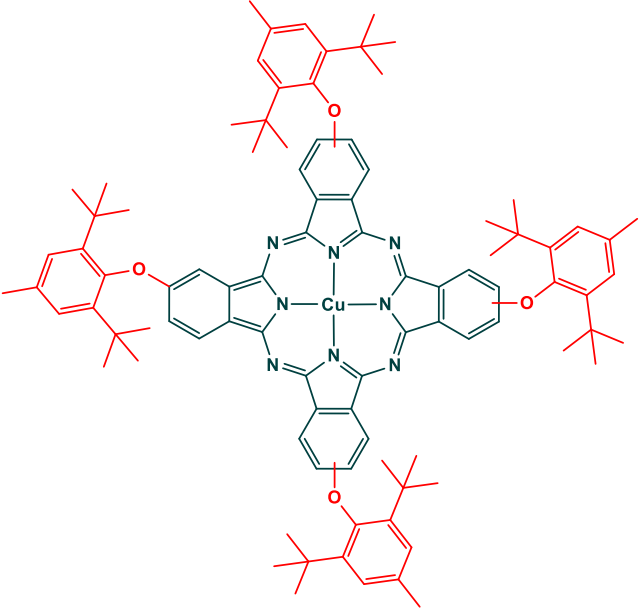
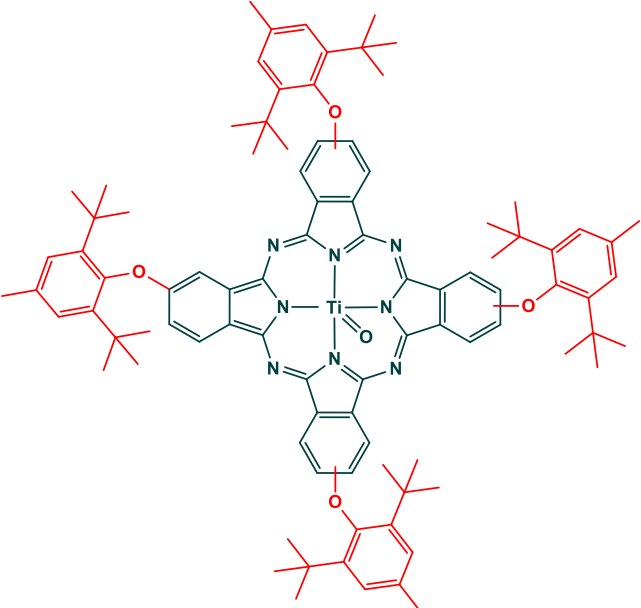
Tablo 4.3: Tez kapsamında sentezlenen başlangıç bileşiklerinin yapıları.

Bileşik No	Yapısı
1	
2	
3	

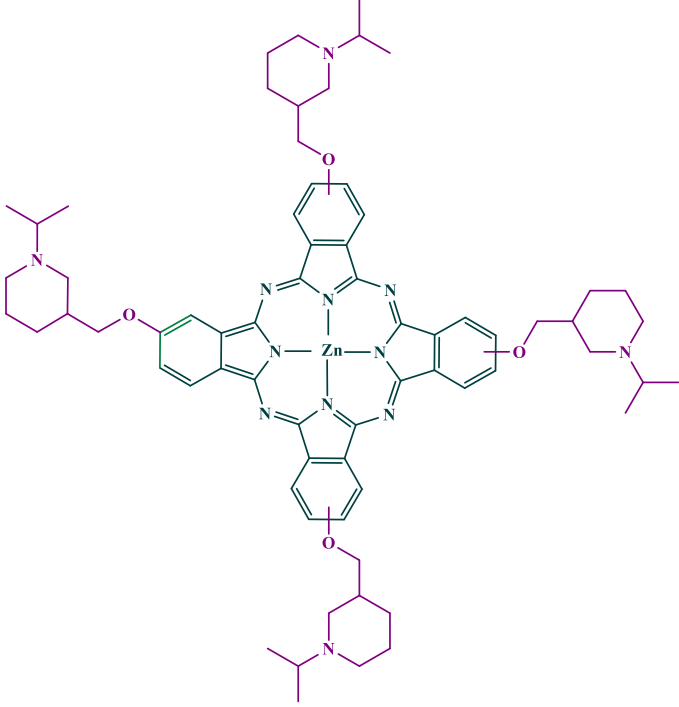
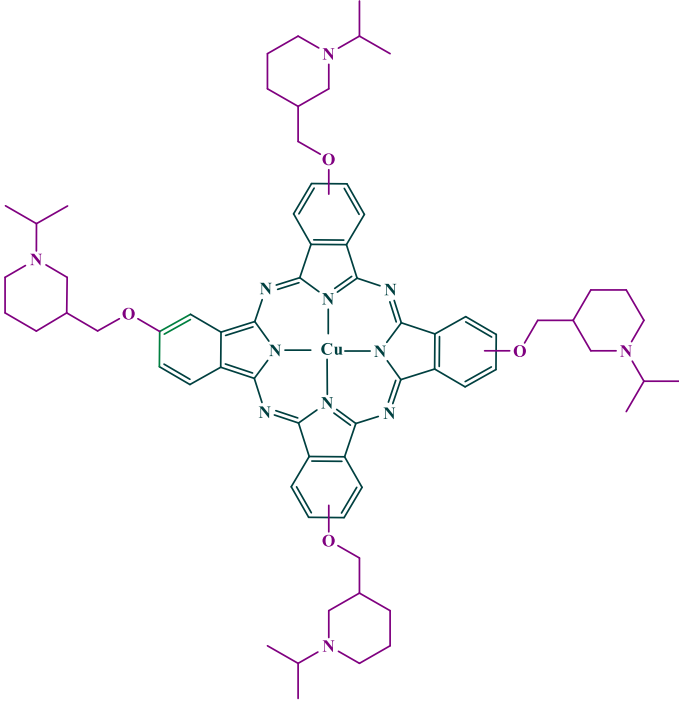
Tablo 4.4: Tez kapsamında sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin yapıları.

Bileşik No	Yapısı
KH1	
KH2	

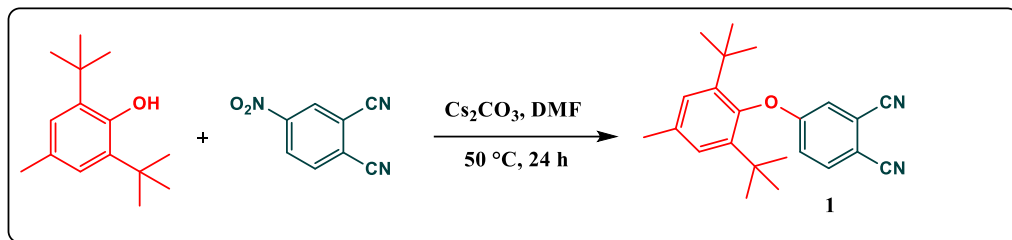
Tablo 4.4: Devam.

KH3	
KH4	

Tablo 4.4: Devam.

KH5	 The structure shows a central zinc atom coordinated by four nitrogen atoms in a square planar arrangement, forming a phthalocyanine core. Each of the four benzene rings of the phthalocyanine is substituted at the 4-position with a 4-(4-isopropylpiperidin-1-yl)butoxy group. The piperidine rings are drawn in purple, and the isopropyl groups are also in purple. The butoxy chains are in green.
KH6	 The structure is identical to KH5, except the central metal atom is copper (Cu) instead of zinc (Zn). The copper atom is coordinated by the four nitrogen atoms of the phthalocyanine core. The substituents and their colors are the same as in KH5.

4.2.1. 4-(2,6-Di-*tert*-bütil-4-metilfenoksi)ftalonitril (1) Sentezi

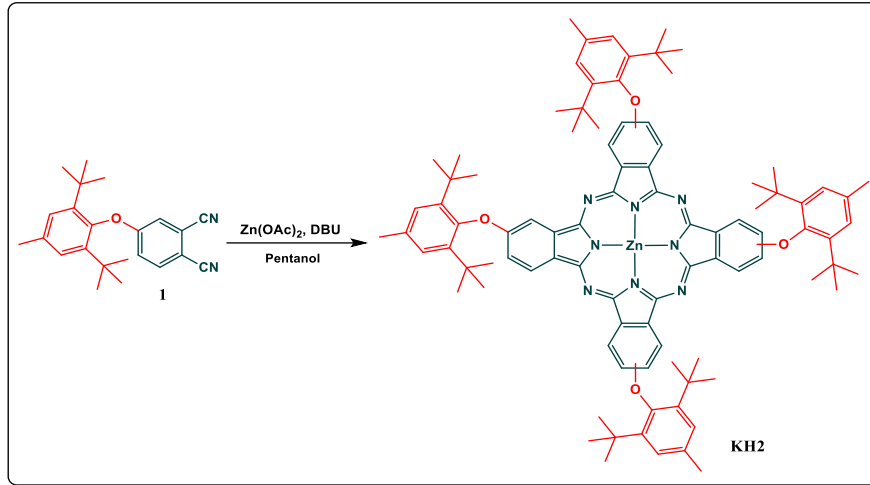


Şekil 4.1: 1 numaralı bileşiğin sentez şeması.

1 numaralı ftalonitril türevi [57] numaralı referansta modifikasyon yapılarak sentezlendi. Reaksiyon balonuna 4- nitroftalonitril (1.00 g, 5.78 mmol) ve BHT (1.27 g, 5.78 mmol) konuldu. Üzerine 4 mL kuru DMF ilave edildi. Reaktantlar tamamen çözüldükten sonra porsiyonlar halinde Cs_2CO_3 (5.65 g, 17.58 mmol) ilave edildi ve 50°C 'de 24 saat argon atmosferinde karıştırıldı. Reaksiyon karışımı buza çöktürüldükten sonra süzüldü ve su ile yıkandı. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (SiO_2 , CH_2Cl_2 :Hekzan (1:1); R_f 0.27). İzole edilen beyaz renkli katı ürün vakum etüvünde kurutuldu. Verim: %30 (597 mg, 1.72 mmol).

- **FT-IR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$):** 3075, 2997, 2955, 2911, 2870, 2234, 1654, 1628, 1592, 1489, 1458, 1396, 1365, 1292, 1245, 1170, 933, 913, 852, 742.
- **^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ (ppm):** 7.76 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.70 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H), 7.56 (dd, $J = 8.3, 1.8$ Hz, 1H), 6.45 (s, 2H), 1.67 (s, 3H), 1.23 (s, 18H).
- **^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ (ppm):** 185.5, 149.6, 147.0, 143.6, 134.1, 131.5, 131.4, 116.7, 115.5, 115.3, 114.5, 43.7, 35.1, 29.5, 25.0.

4.2.2. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-(2,6-di-*tert*-bütül-4-metilfenoksi) Zn(II) ftalosiyenin (KH2) Sentezi



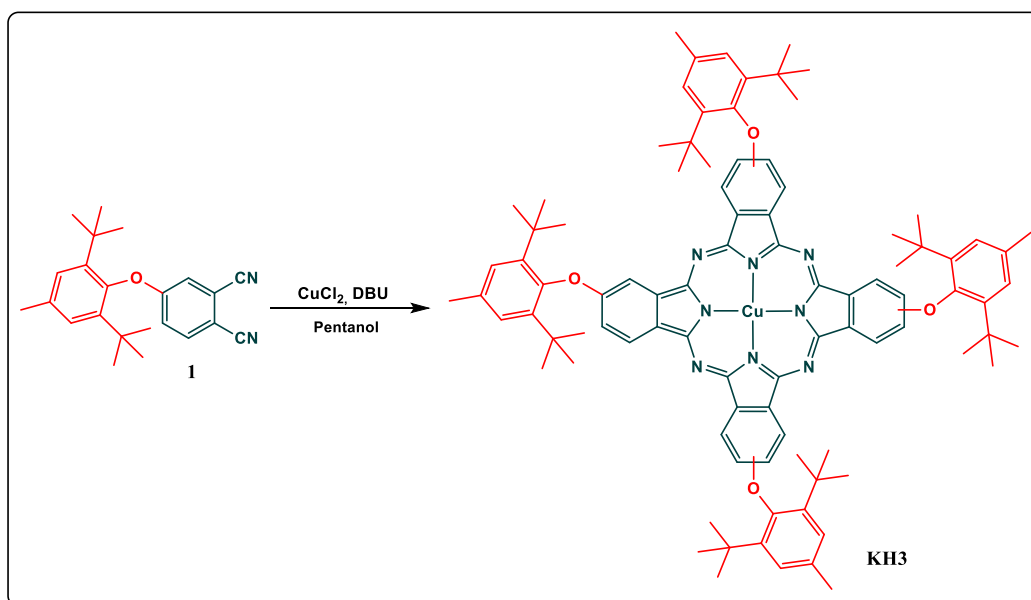
Şekil 4.2: KH2 numaralı bileşiğin sentez şeması.

5 mL’lik reaksiyon balonuna argon atmosferi altında 4-(2,6-di-*tert*-bütül-4-metilfenoksi)ftalonitril (1) (121 mg, 0.35 mmol) konuldu ve 1 mL kuru pentanol içerisinde çözüldü. Üzerine Zn(OAc)₂ tuzu (32.12 mg, 0.18 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı ısıtılmaya başlandı, sıcaklık ~120°C’ye geldiğinde 3 damla DBU ilave edildi ve 140°C’de 8 saat karıştırıldı. Reaksiyon çözücüsü vakum distilasyonu ile uzaklaştırıldı. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (SiO₂, CH₂Cl₂:C₂H₅OH (50:1)). İzole edilen mavi renkli katı ürün vakum etüvünde kurutuldu. Verim: %75 (95.3 mg, 0.07 mmol).

- **FT-IR (ν_{max} / cm^{-1}):** 2957, 2870, 1658, 1640, 1485, 1457, 1389, 1363, 1331, 1245, 1165, 1095, 1037, 927, 914, 879, 830, 746.
- **MALDI-TOF (m/z):** C₉₂H₁₀₄N₈O₄Zn için hesaplanan 1448.75; bulunan 1451.62 [M+3H]⁺.
- **¹H NMR (500 MHz, THF-*d*₈) δ (ppm):** 9.58-9.54 (m, 4H), 9.41-9.35 (m, 4H), 8.18- 8.06 (m, 4H), 7.15-7.12 (m, 4H), 7.12-7.10 (m, 4H), 2.19- 2.13 (m, 12H), 1.48-1.37 (m, 72H).
- **¹³C NMR (125 MHz, THF-*d*₈) δ (ppm):** 186.9, 154.7-154.4, 148.0, 146.1, 145.8-145.6, 140.6, 138.8, 138.7, 129.7, 129.6, 124.0, 121.1, 45.5, 35.9, 30.2, 25.98.

- **UV-Vis (THF, $\lambda_{\max}$ (nm), (log ϵ)):** 673 (5.59), 351 (5.12).
- **Floresans (THF, 2×10^{-6} M, λ_{em} (nm)):** 681 (λ_{ex} =638 nm).

4.2.3. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-(2,6-di-*tert*-bütıl-4-metılfenoksi) Cu(II) ftalosıyanın (KH3) Sentezi

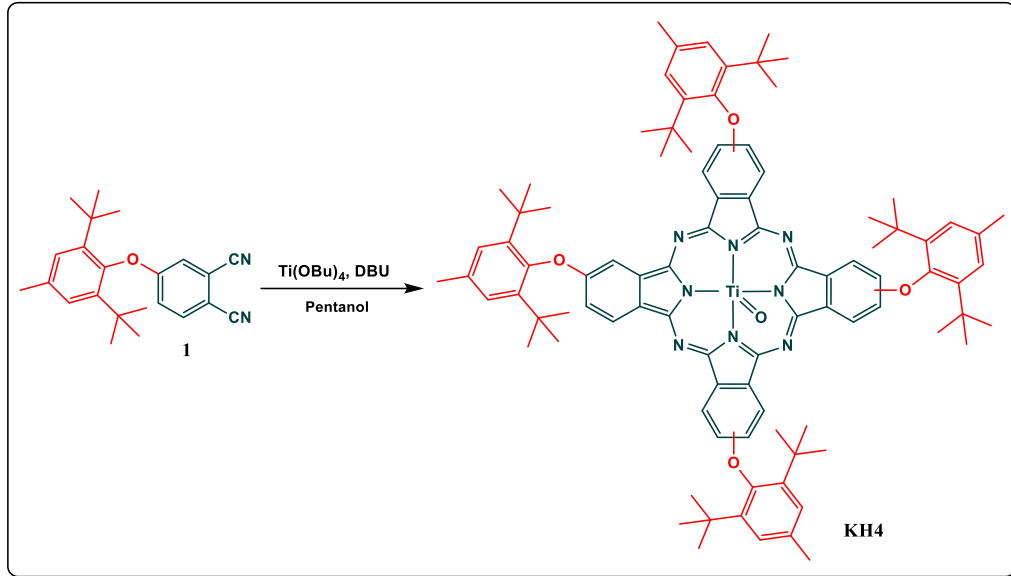


Şekil 4.3: KH3 numaralı bileşiğin sentez şeması.

5 mL'lik reaksiyon balonuna argon atmosferi altında 4-(2,6-di-*tert*-butıl-4-metılfenoksi)ftalonitrıl (1) (100 mg, 0.29 mmol) konuldu ve 1 mL kuru pentanol içerisinde çözüldü. Üzerine CuCl_2 tuzu (19.4 mg, 0.14 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı ısıtılmaya başlandı, sıcaklık $\sim 120^\circ\text{C}$ 'ye geldiğinde 3 damla DBU ilave edildi ve 140°C 'de 8 saat karıştırıldı. Reaksiyon çözücüsü vakum distilasyonu ile uzaklaştırıldı. Geriye kalan ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (50:1)). İzole edilen mavi renkli katı ürün vakum etüvünde kurutuldu. Verim: %70 (73.2 mg, 0.05 mmol).

- **FT-IR ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$):** 2957, 2907, 2866, 1659, 1641, 1457, 1390, 1362, 1321, 1245, 1165, 1098, 1037, 931, 878, 830, 750, 719.
- **MALDI-TOF (m/z):** $\text{C}_{92}\text{H}_{104}\text{N}_8\text{O}_4\text{Cu}$ için hesaplanan 1447.75; bulunan: 1449.48 $[\text{M}+2\text{H}]^+$.
- **UV-Vis (THF, $\lambda_{\max}$ (nm), (log ϵ)):** 673 (5.56), 348 (5.10).

4.2.4. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-(2,6-di-*tert*-bütül-4-metilfenoksi) Ti(IV)oksit ftalosiyenin (KH4) Sentezi



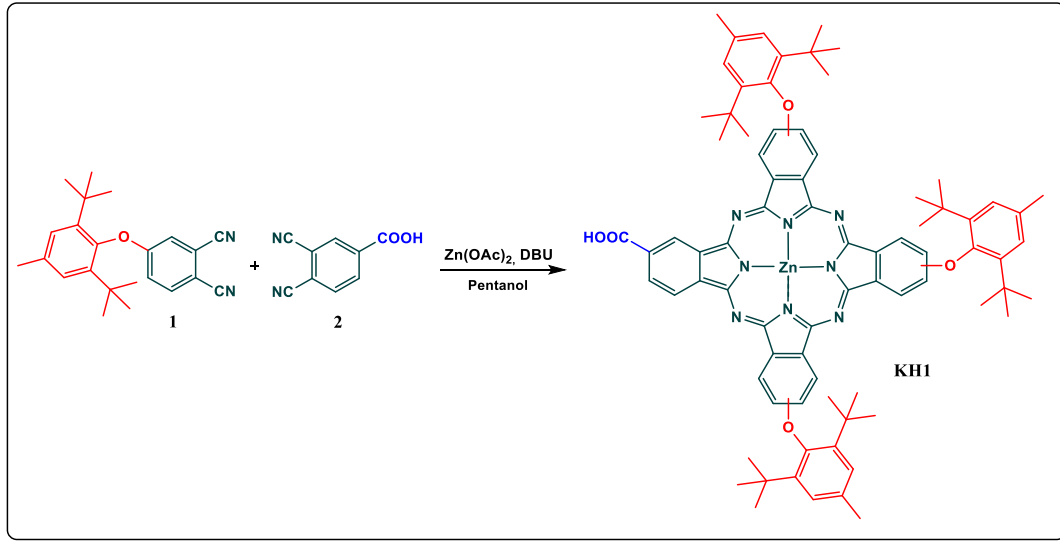
Şekil 4.4: KH4 numaralı bileşiğin sentez şeması.

5 mL’lik reaksiyon balonuna argon atmosferi altında 4-(2,6-di-*tert*-bütül-4-metilfenoksi)ftalonitril (1) (100 mg, 0.29 mmol) konuldu ve 1 mL kuru pentanol içerisinde çözüldü. Üzerine 12 mg (0.2 mmol) üre eklendi ve ısıtılmaya başlandı, sıcaklık ~90°C’ye geldiğinde 4 damla DBU ve Ti(OBu)₄ tuzu (47.65 mg, 0.14 mmol) tuzu ilave edildi ve 120°C’de 5 saat karıştırıldı. Reaksiyon çözücüsü vakum distilasyonu ile uzaklaştırıldı. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (SiO₂, CH₂Cl₂:C₂H₅OH (50:1)). İzole edilen mavi renkli katı ürün vakum etüvünde kurutuldu. Verim: %15 (16 mg, 0.01 mmol).

- **FT-IR** ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 2955, 2866, 1732, 1658, 1640, 1456, 1362, 1326, 1245, 1165, 1067, 1037, 975, 929, 879, 831, 750.
- **MALDI-TOF** (m/z): C₉₂H₁₀₄N₈O₅Ti için hesaplanan 1448.76; bulunan: 1449.11 [M+H]⁺, 1467.69 [M+H+H₂O]⁺, 1655.84 [M+9Na]⁺, 1786.43 [M+2H+4Na+H₂O+DIT]⁺.
- **¹H NMR** (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 9.71-9.62 (m, 4H), 9.61-9.52 (m, 4H), 8.22-8.14 (m, 4H), 7.07-7.01 (m, 4H), 7.00-6.93 (m, 4H), 2.25-2.14 (m, 12H), 1.48-1.38 (m, 72H).

- **^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ (ppm):** 186.65, 152.6, 152.5, 152.4, 152.3, 152.2, 146.7, 146.6, 146.5, 145.8, 144.9, 44.8, 35.2, 29.8, 25.5.
- **UV-Vis (THF, λ_{max} (nm), (log ϵ)):** 692 (5.37), 356 (4.98).
- **Floresans (THF, 2×10^{-6} M, λ_{em} (nm)):** 700 (λ_{ex} =657 nm).

4.2.5. 2-Karboksi-9(10),16(17),23(24)-tri-(2,6-di-*tert*-butil-4 metil fenoksi) Zn(II) ftalosiyenin (KH1) Sentezi



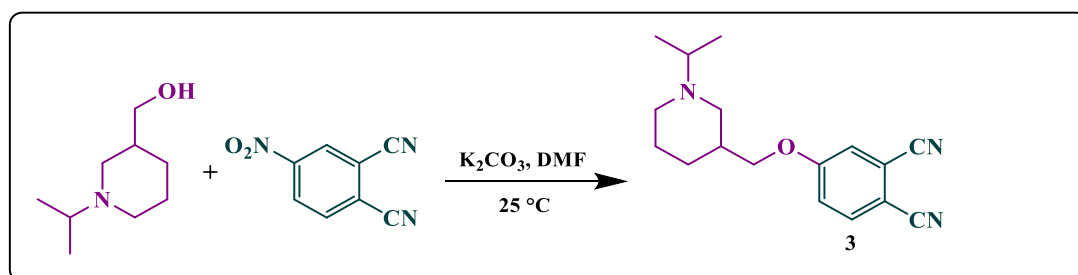
Şekil 4.5: KH1 numaralı bileşiğin sentez şeması.

5 mL'lik reaksiyon balonuna argon atmosferi altında 4-(2,6-di-*tert*-butil-4-metilfenoksi)ftalonitril (1) (200 mg, 0.58 mmol), 3,4-disiyano benzoik asit (2) (33.1 mg, 0.19 mmol) konuldu ve 1 mL kuru pentanol içerisinde çözüldü. Üzerine $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ tuzu (70.05 mg, 0.38 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı ısıtılmaya başlandı, sıcaklık $\sim 120^\circ\text{C}$ 'ye geldiğinde 3 damla DBU ilave edildi ve 140°C 'de 8 saat karıştırıldı. Reaksiyon çözücüsü vakum distilasyonu ile uzaklaştırıldı. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (SiO_2 , CH_2Cl_2 : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (15:1)). İzole edilen mavi renkli katı ürün vakum etüvünde kurutuldu. Verim: %8 (20 mg, 0.02 mmol).

- **FT-IR (ν_{max} / cm^{-1}):** 3274, 2955, 2870, 1657, 1638, 1614, 1485, 1457, 1365, 1333, 1244, 1163, 1091, 1039, 928, 830, 744
- **MALDI-TOF (m/z):** $\text{C}_{78}\text{H}_{82}\text{N}_8\text{O}_5\text{Zn}$ için hesaplanan 1274.57; bulunan 1276.43 $[\text{M}+2\text{H}]^+$.

- **HRMS (m/z):** C₇₈H₈₂N₈O₅Zn [M+H]⁺ için hesaplanan 1275.57; bulunan 1275.77 [M+H]⁺.
- **¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ(ppm):** 10.90 (s, 1H), 9.71-8.74 (m, 9H), 8.26-7.90 (m, 3H), 7.42-7.01 (s, 6H), 2.33-2.16 (m, 9H), 1.62-1.38 (m, 54H).
- **¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 186.9, 154.2, 148.1, 146.1, 141.2, 139.0, 129.5, 129.4, 124.2, 120.2, 74.0, 45.7, 35.9, 30.3, 26.0
- **UV-Vis (THF, λ_{max} (nm), (logε)):** 675 (5.44), 350 (5.07).
- **Floresans (THF, 2x10⁻⁶ M, λ_{em} (nm)):** 685 (λ_{ex}=640 nm).

4.2.6. 4-((1-İsopropilpiperidin-3-il)metoksi)ftalonitril (3) Sentezi



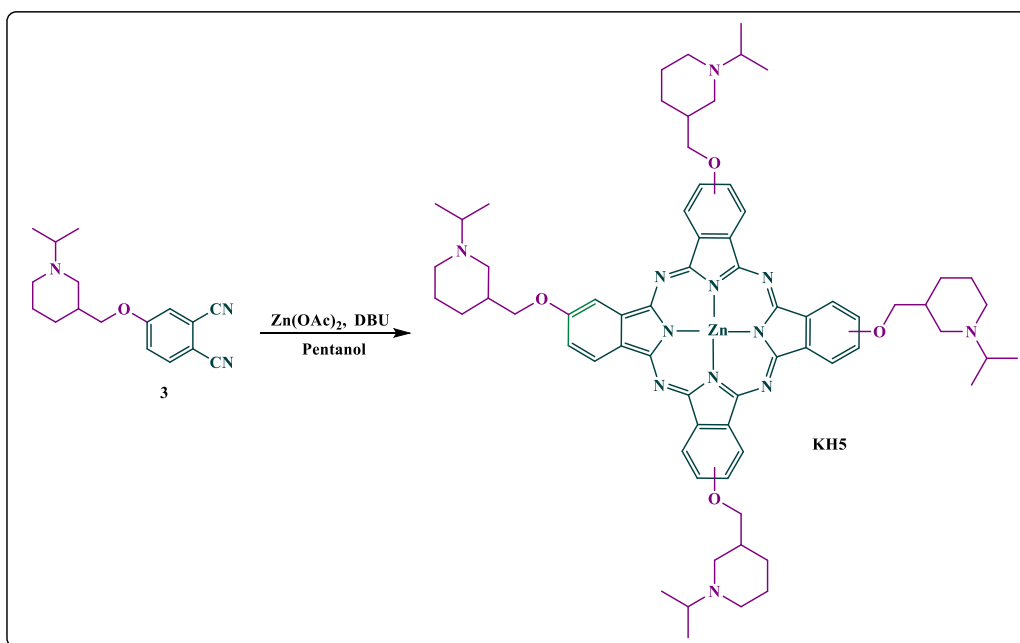
Şekil 4.6: 3 numaralı bileşiğin sentez şeması.

Reaksiyon balonuna 4-nitroftalonitril (1,1 g, 6,4 mmol) ve (1-isopropilpiperidin-3-il)metanol (1 g, 6,4 mmol) konuldu. Üzerine 3 ml kuru DMF ilave edildi ve karıştırıldı. Reaktanlar tamamen çözüldükten sonra üzerine K₂CO₃ (2.64 g, 19.1 mmol) ilave edildi ve 50 °C’de 24 saat argon atmosferinde karıştırıldı. Reaksiyon karışımı buza çöktürüldükten sonra süzülde ve su ile yıkandı. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. (SiO₂, CH₂Cl₂:EtOH (1:1)). İzole edilen beyaz jel şeklindeki ürün vakum etüvünde kurutuldu. Verim: %60 (1.08 g, 3.81 mmol).

- **FT-IR (ν_{max}/ cm⁻¹):** 2962, 2931, 2799, 2230, 1596, 1561, 1492, 1464, 1320, 1253, 1179, 1094, 1019, 835.
- **MALDI-TOF (m/z):** C₁₇H₂₁N₃O için hesaplanan 283.17; bulunan: 283 [M]⁺, 328.86 [M+2Na]⁺, 376.16 [M+H+4Na]⁺, 398.31 [M+5Na]⁺.
- **HRMS (m/z):** C₁₇H₂₁N₃O [M+H]⁺ için hesaplanan 284.17; bulunan: 284.17 [M+H]⁺.

- **NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm):** 8.02 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 7.76 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H), 7.44 (dd, *J* = 8.8, 2.6 Hz, 1H), 4.02 (d, *J* = 6.4 Hz, 2H), 2.83–2.75 (m, 1H), 2.71–2.59 (m, 2H), 2.17–2.08 (m, 1H), 2.06 – 1.89 (m, 2H), 1.75–1.67 (m, 1H), 1.67 – 1.59 (m, 1H), 1.49 – 1.36 (m, 1H), 1.13 – 1.01 (m, 1H), 0.93 (d, *J* = 6.6 Hz, 6H).
- **¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm):** 162.1, 135.8, 120.3, 120.1, 116.3, 115.7, 105.8, 71.8, 54.0, 51.3, 48.6, 35.7, 27.0, 24.5, 18.0, 17.5.

4.2.7. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-((1-isopropilpiperidin-3-il)metoksi) Zn(II) ftalosiyenin (KH5) Sentezi

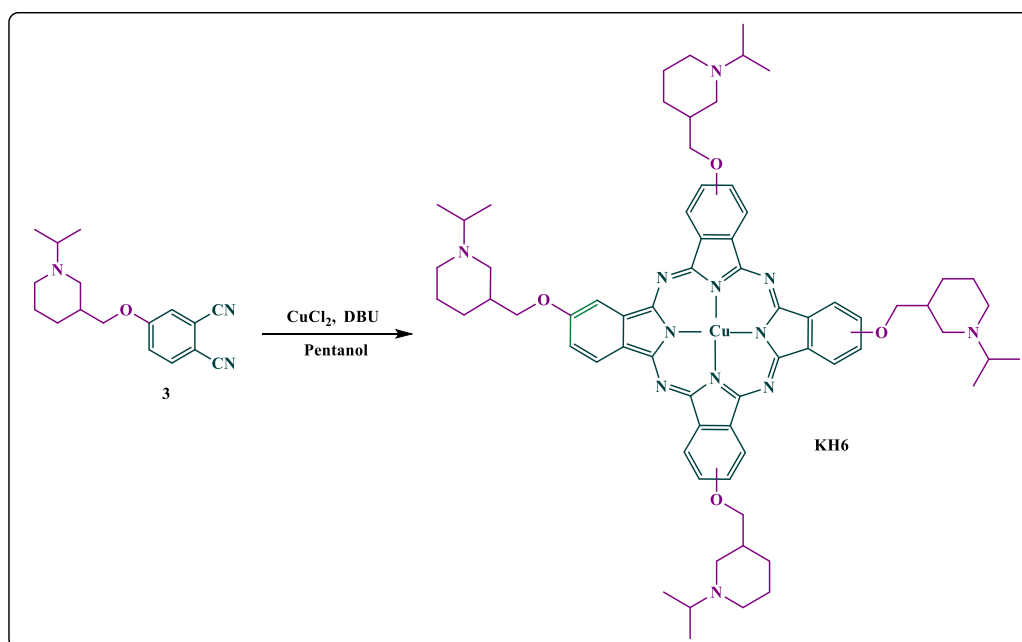


Şekil 4.7: KH5 numaralı bileşiğin sentez şeması.

5 mL’lik reaksiyon balonuna argon atmosferi altında 4-((1-isopropilpiperidin-3-il)metoksi)ftalonitril (3) (120 mg, 0.42 mmol) konuldu ve 1 mL kuru pentanol içerisinde çözüldü. Üzerine Zn(OAc)₂ tuzu (38.9 mg, 0.21 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı ısıtılmaya başlandı, sıcaklık ~120°C’ye geldiğinde 3 damla DBU ilave edildi ve 140°C’de 6 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı etanole çöktürüldü, santrifüj yapıldı. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (Al₂O₃, CH₂Cl₂:C₂H₅OH (20:1)). İzole edilen mavi renkli katı ürün vakum etüvünde kurutuldu. Verim: %23 (29 mg, 0.03 mmol).

- **FT-IR ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$):** 2959, 2925, 2855, 2796, 1607, 1487, 1460, 1384, 1335, 1276, 1221, 1086, 1047, 851, 822, 744.
- **MALDI-TOF (m/z):** $\text{C}_{68}\text{H}_{84}\text{N}_{12}\text{O}_4\text{Zn}$ için hesaplanan 1196.60; bulunan 1201.87 $[\text{M}+5\text{H}]^+$.
- **^1H NMR (600 MHz, $\text{THF}-d_8$) δ (ppm):** 9.01-8.70 (m, 4H), 8.61-8.46(m, 2H), 8.46-8.29 (m, 2H), 7.65-7.37 (m, 4H), 4.47-4.27 (m, 8H), 3.37-3.15 (m, 4H), 3.01-2.80 (m, 8H), 2.63-2.49 (m, 4H), 2.49-2.27 (m, 12H), 2.22- 2.02 (m, 4H), 1.97-1.85 (m, 4H), 1.57-1.37 (m, 4H), 1.26-1.08 (m, 24H).
- **^{13}C NMR (125 MHz, $\text{THF}-d_8$) δ (ppm):** 162.1, 161.9, 152.8, 141.4, 132.6, 132.4, 124.2, 118.5, 117.8, 106.4, 106.1, 72.7, 56.0, 54.0, 50.3, 38.4, 30.8, 29.4, 26.7, 18.9, 18.5.
- **UV-Vis (THF, $\lambda_{\max}$ (nm), ($\log\epsilon$)):** 677 (5.45), 350 (5.14).
- **Floresans (THF, 2×10^{-6} M, λ_{em} (nm)):** 690 ($\lambda_{\text{ex}}=641$ nm).

4.2.8. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetra-((1-isopropilpiperidin-3-il)metoksi) Cu(II) ftalosiyanın (KH6) Sentezi



Şekil 4.8: KH6 numaralı bileşiğin sentez şeması.

5 mL'lik reaksiyon balonuna argon atmosferi altında 4-((1-isopropilpiperidin-3-il)metoksi)ftalonitril (3) (190 mg, 0.67 mmol) konuldu ve 1 mL kuru pentanol içerisinde çözüldü. Üzerine CuCl_2 tuzu (45 mg, 0.34 mmol) ilave edildi. Reaksiyon

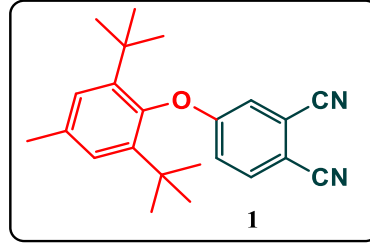
karışımı ısıtılmaya başlandı, sıcaklık $\sim 120^{\circ}\text{C}$ 'ye geldiğinde 3 damla DBU ilave edildi ve 140°C 'de 6 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı etanole çöktürüldü, santrifüj yapıldı. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (Al_2O_3 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (20:1)). İzole edilen mavi renkli katı ürün vakum etüvünde kurutuldu. Verim: %18 (36 mg, 0.03 mmol).

- **FT-IR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$):** 2959, 2925, 2851, 2792, 1608, 1461, 1385, 1343, 1233, 1092, 1054, 849, 820, 746.
- **MALDI-TOF (m/z):** $\text{C}_{68}\text{H}_{84}\text{N}_{12}\text{O}_4\text{Cu}$ için hesaplanan 1195.60; bulunan 1199.98 $[\text{M}+4\text{H}]^+$.
- **UV-Vis (THF, λ_{max} (nm), ($\log \epsilon$)):** 678 (5.38), 344 (5.08).

5. BULGULAR

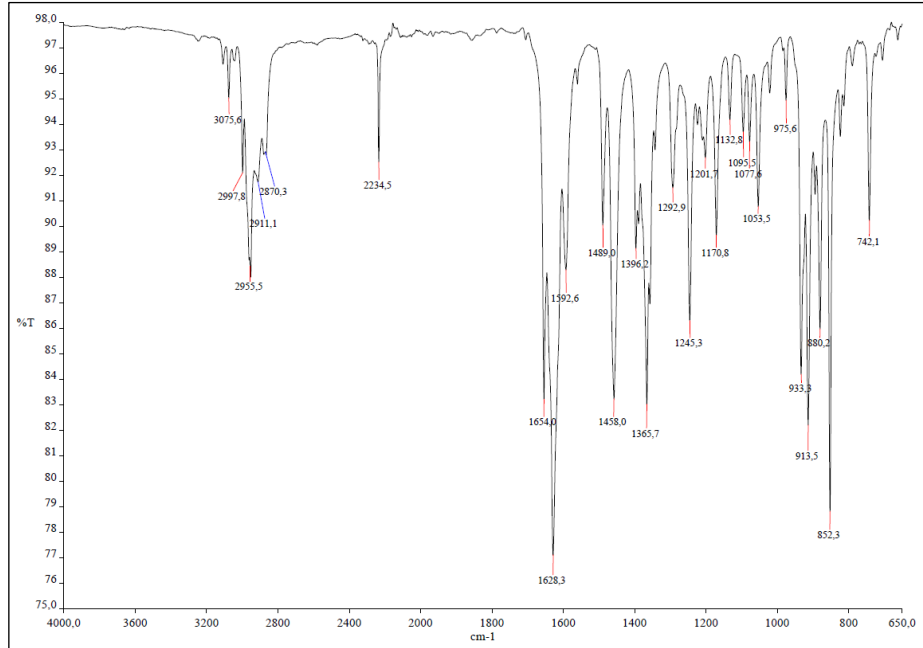
5.1. Sentezlenen Bileşiklerin Yapısal Karakterizasyonu

5.1.1. Bileşik 1'in Yapı Analizi



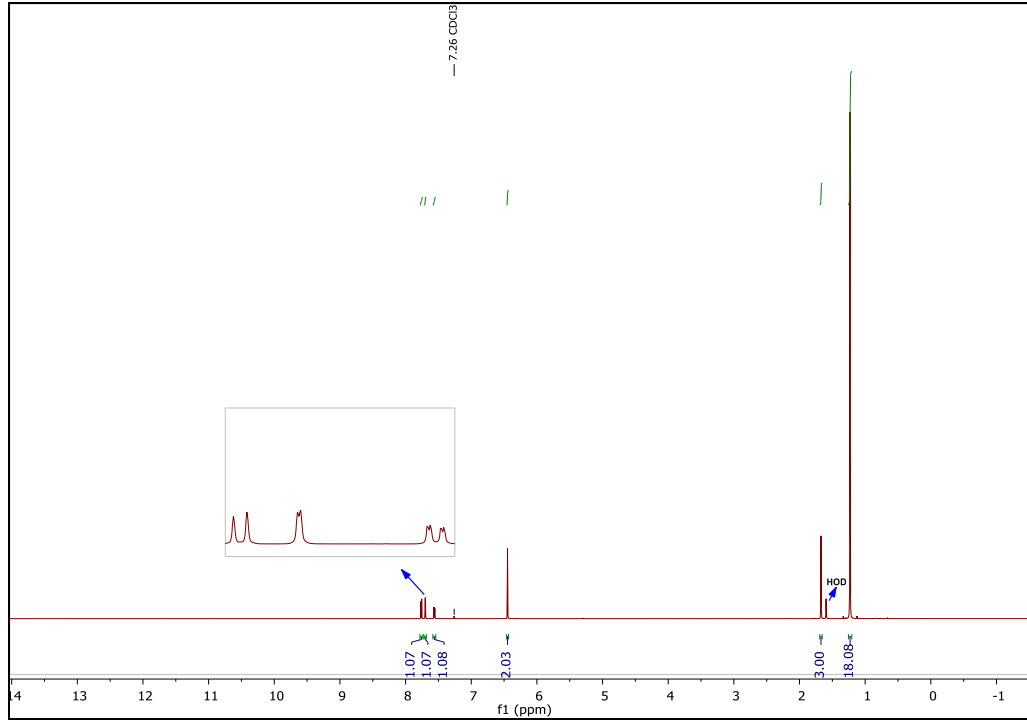
Şekil 5.1: 1 numaralı bileşiğin yapısı.

1 numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu incelendiğinde, 3075 cm^{-1} 'de gözlenen aromatik C-H gerilmeleri, 2999-2870 cm^{-1} 'de gözlenen alifatik C-H gerilmeleri, 2234 cm^{-1} 'de gözlenen $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesi, 1654, 1628 cm^{-1} 'de gözlenen aromatik C-C gerilmeleri yapıyı desteklemektedir.



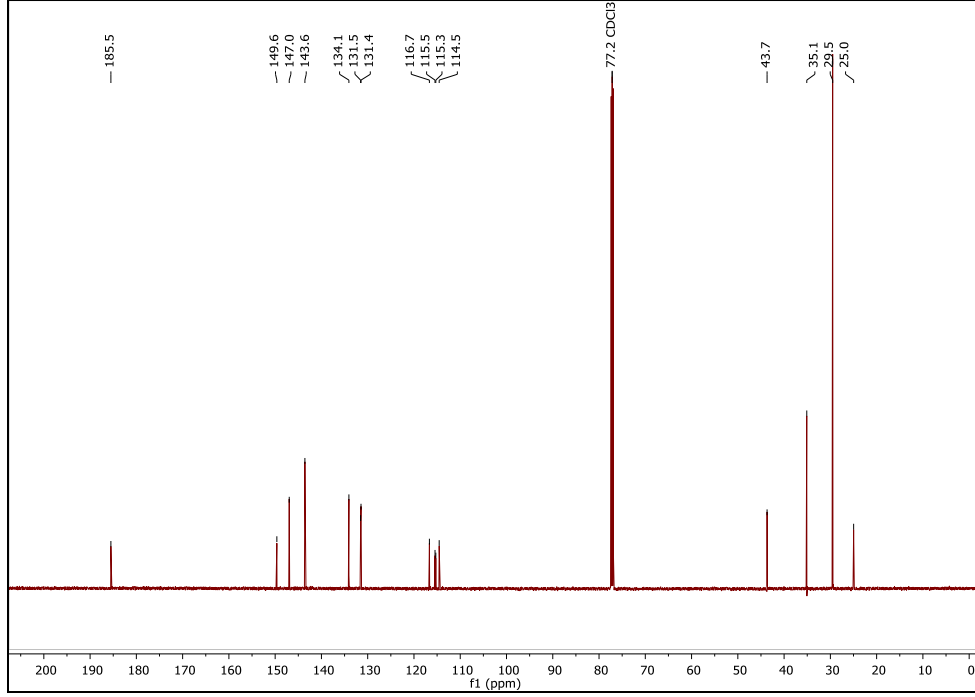
Şekil 5.2: 1 numaralı bileşiğin IR spektrumu.

^1H NMR spektrumu incelendiğinde 1.23 ppm'deki singlet pik tersiyer metil protonlarına, 1.67 ppm'deki singlet pik benzen halkasına bağlı metil protonlarına, 6.45 ppm'deki singlet pik BHT halkasına ait aromatik protonlara ve en aşağı alandaki pikler (7.56-7.76 ppm) ise nitril halkasına ait aromatik protonlara karşılık gelmektedir. İntegraller toplam proton sayısı ile uyumlu olup yapıyı doğrulamaktadır.



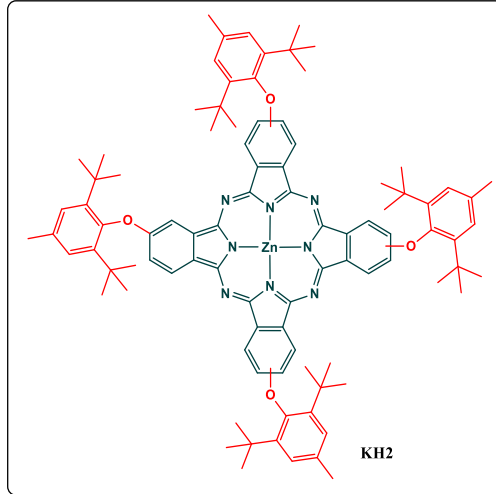
Şekil 5.3: 1 numaralı bileşiğin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).

^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde 25 ve 30 ppm'deki piklerin metil karbon atomlarına, 35 ve 43 ppm'deki piklerin metin karbon atomlarına, 185 ppm'de gözlenen pikin ise nitril halkasındaki oksijene komşu kuaterner karbon atomuna karşılık geldiği görülmektedir. Aromatik ve nitril karbon atomlarına ait piklerin ise 114.5-149.6 ppm aralığında geldiği görülmektedir.



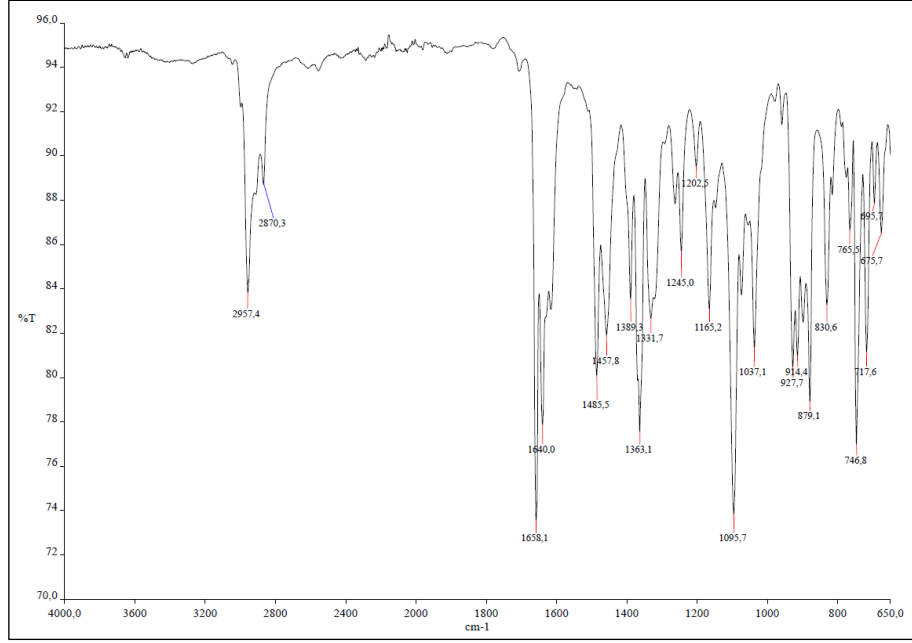
Şekil 5.4: 1 numaralı bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3).

5.1.2. Bileşik KH2'nin Yapı Analizi



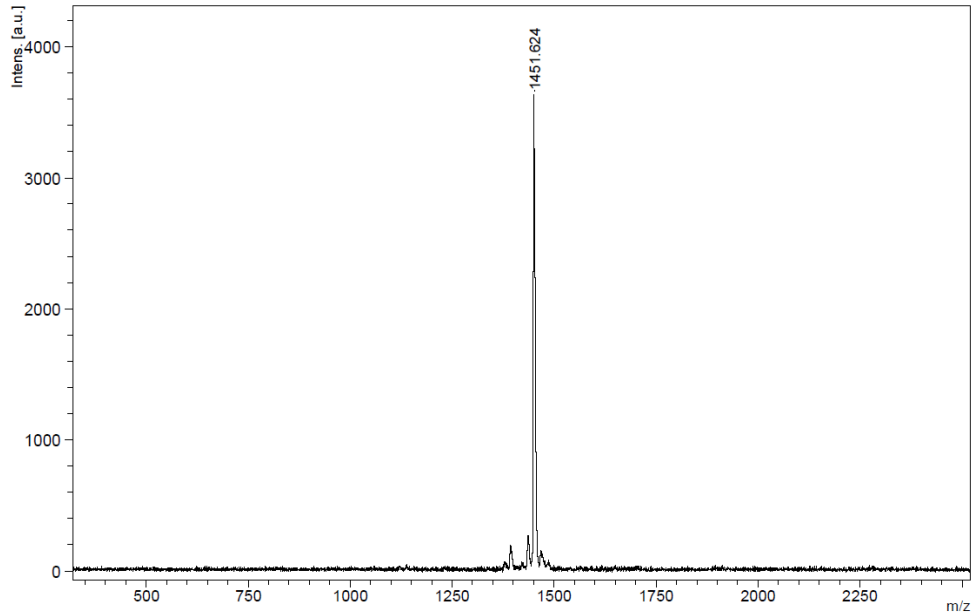
Şekil 5.5: KH2 numaralı bileşiğin yapısı.

KH2 numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu incelendiğinde, ftalonitrile ait 2234 cm^{-1} 'de gözlenen $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesinin kaybolduğu görülmektedir. $2957, 2870\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen alifatik C-H gerilmeleri ve $1658, 1640\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen aromatik C-C gerilmeleri yapıyı desteklemektedir.



Şekil 5.6: KH2 numaralı bileşiğin IR spektrumu.

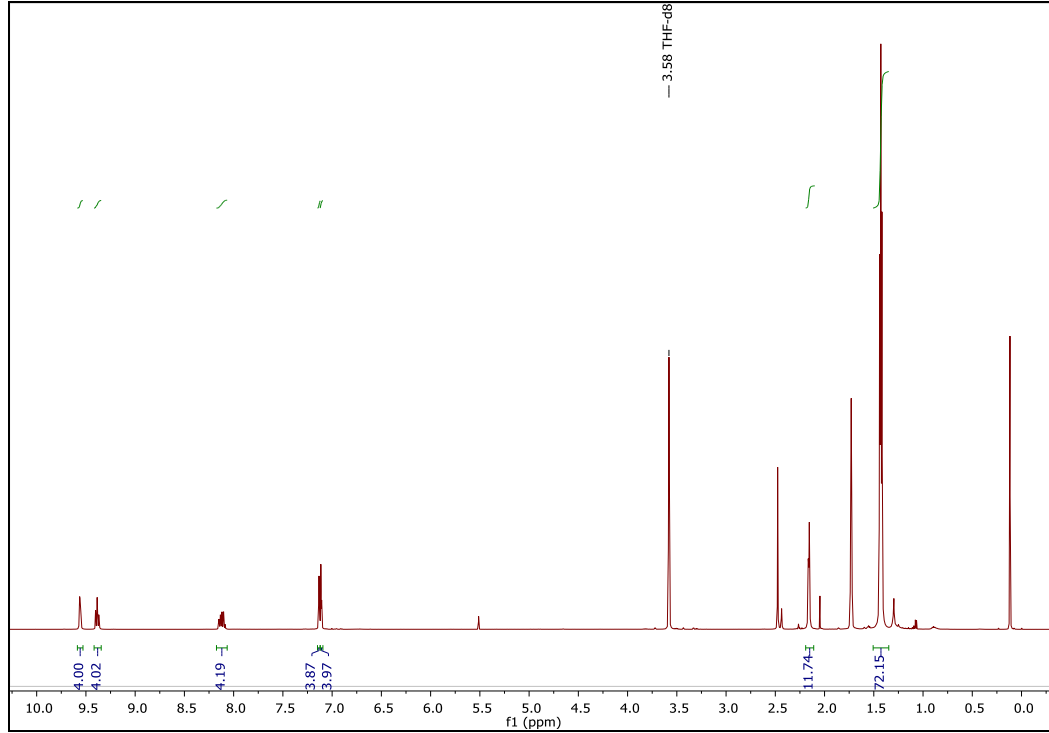
MALDI-TOF kütle spektrumu incelendiğinde 1451.62'de gözlenen $[M+3H]^+$ iyon piki yapıyı desteklemektedir.



Şekil 5.7: KH2 numaralı bileşiğin MALDI-TOF spektrumu (DIT).

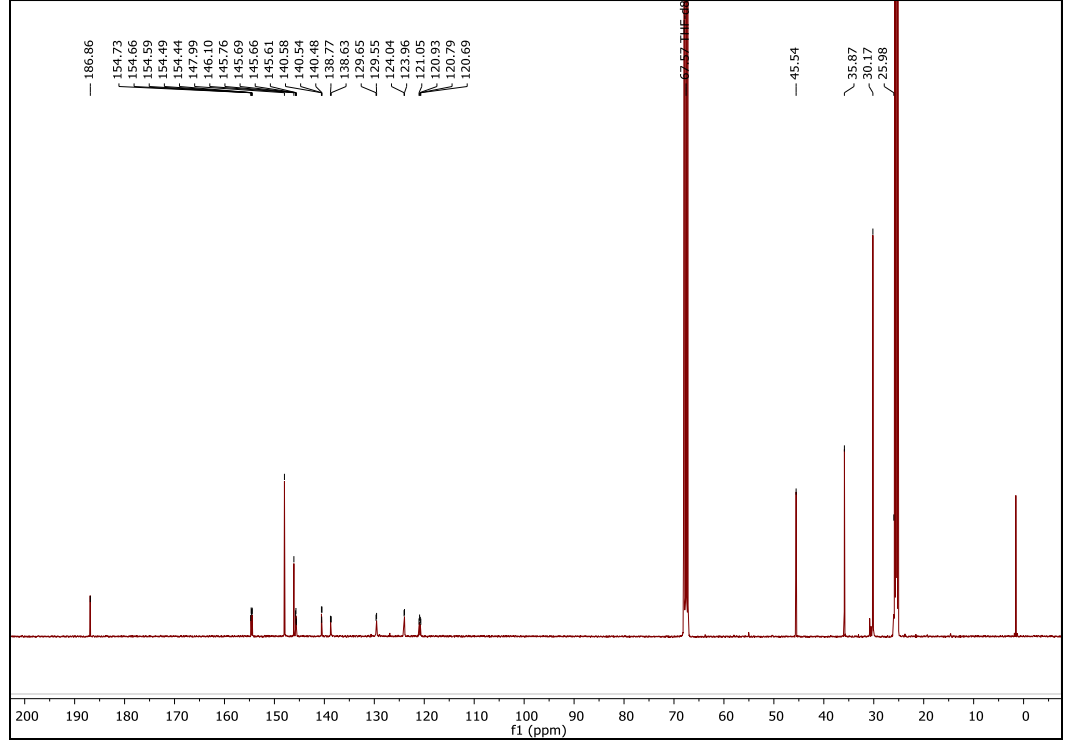
^1H NMR spektrumu incelendiğinde, 1.37-1.48 ppm aralığındaki pikin tersiyer metil protonlarına, 2.13-2.19 ppm aralığındaki pikin benzen halkasına bağlı metil protonlarına, 7.10-7.15 ppm aralığındaki piklerin BHT halkasına ait aromatik

protonlara karşılık geldiği görülmektedir. Ftalosiyanin iskeletine ait aromatik protonlar ise 8.06-9.58 ppm aralığında yer alıp integralleri yapı ile uyumludur.

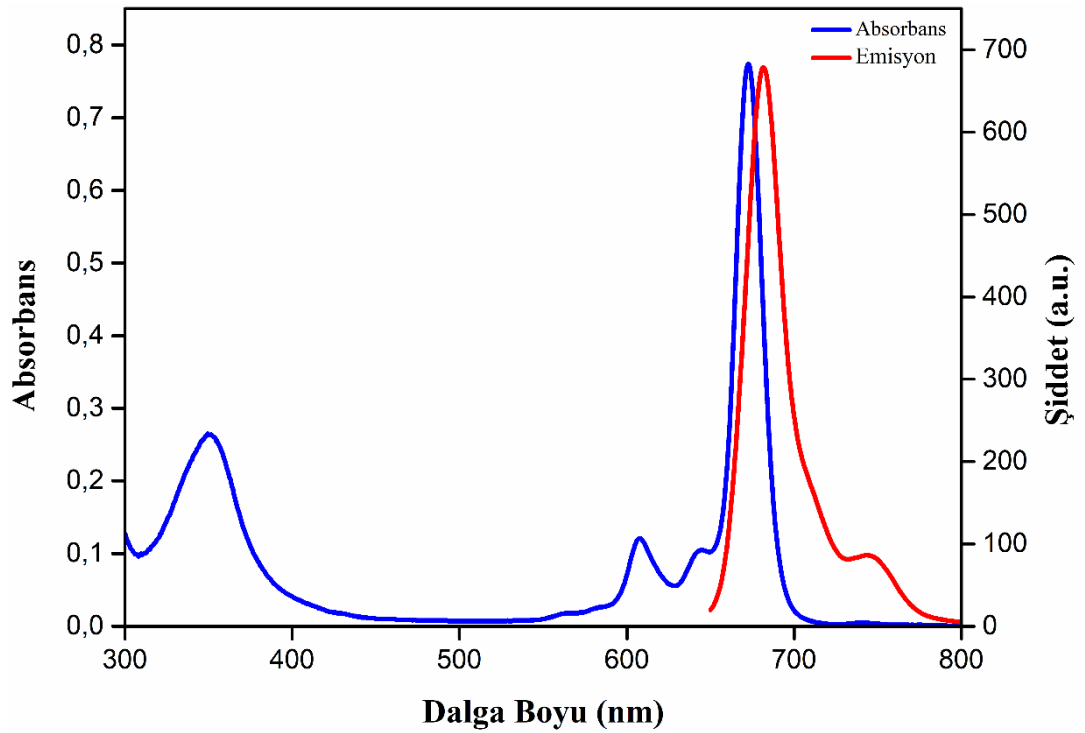


Şekil 5.8: KH2 numaralı bileşiğin ^1H NMR spektrumu ($\text{THF-}d_8$).

^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde 26 ve 30 ppm'deki piklerin metil karbon atomlarına, 35 ve 45 ppm'deki piklerin metin karbon atomlarına, 186 ppm'de gözlenen pikin ise nitril halkasındaki oksijene komşu kuaterner karbon atomuna karşılık geldiği görülmektedir. BHT halkası ve ftalosiyanin iskeletine ait aromatik karbon pikleri ise 120.7-154.7 ppm aralığında gözlenmektedir.



Şekil 5.9: KH2 numaralı bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu ($\text{THF-}d_8$).



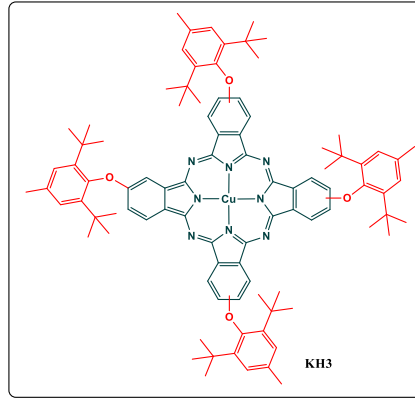
Şekil 5.10: KH2 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu (THF , 2×10^{-6} M) ve floresans spektrumu (THF , 2×10^{-6} M, $\lambda_{\text{ex}}=638$ nm).

KH2 numaralı bileşiğe ait THF içerisinde 2×10^{-6} M konsantrasyonda hazırlanan çözeltinin UV-Vis spektrumunda (Şekil 5.10) gözlenen maksimum absorpsiyon dalga boyu değeri 673 nm olup molar absorplama katsayısı logaritma cinsinden 5.59 L/mol.cm'dir.

KH2 numaralı bileşiğin THF içerisinde 2.0×10^{-6} M konsantrasyonda hazırlanan çözeltinin $\lambda_{ex}=638$ nm'de uyarılması sonucunda elde edilen emisyon dalga boyu 681 nm'de gözlenmiştir

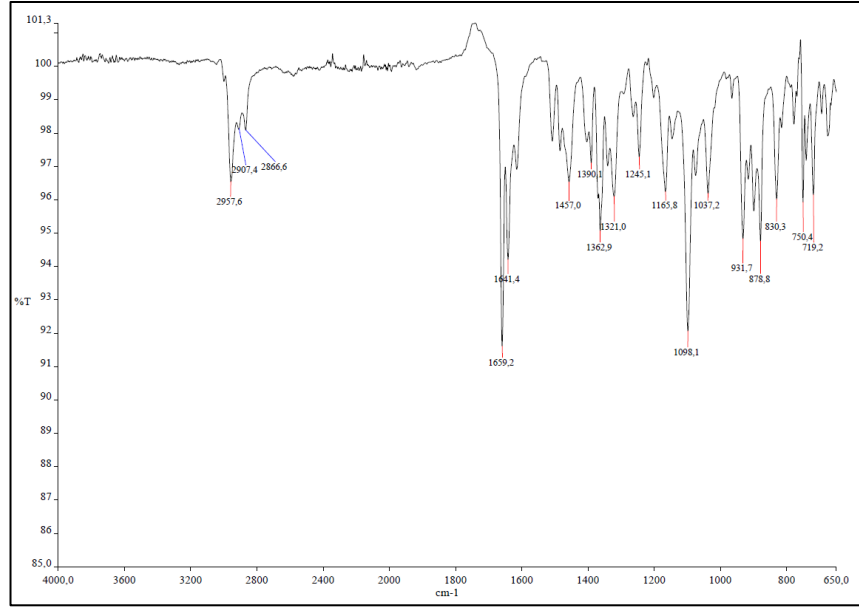
5.1.3. Bileşik KH3'ün Yapı Analizi

KH3 numaralı ftalosiyanın bileşiğinin merkezindeki Cu(II) atomunun paramanyetik olması nedeniyle NMR spektrumunda iyi sonuç vermeyeceğinden, bileşiğin yapı aydınlatılmasında kütle, IR ve UV-Vis spektrumları değerlendirilerek yapı analizi yapılmıştır.



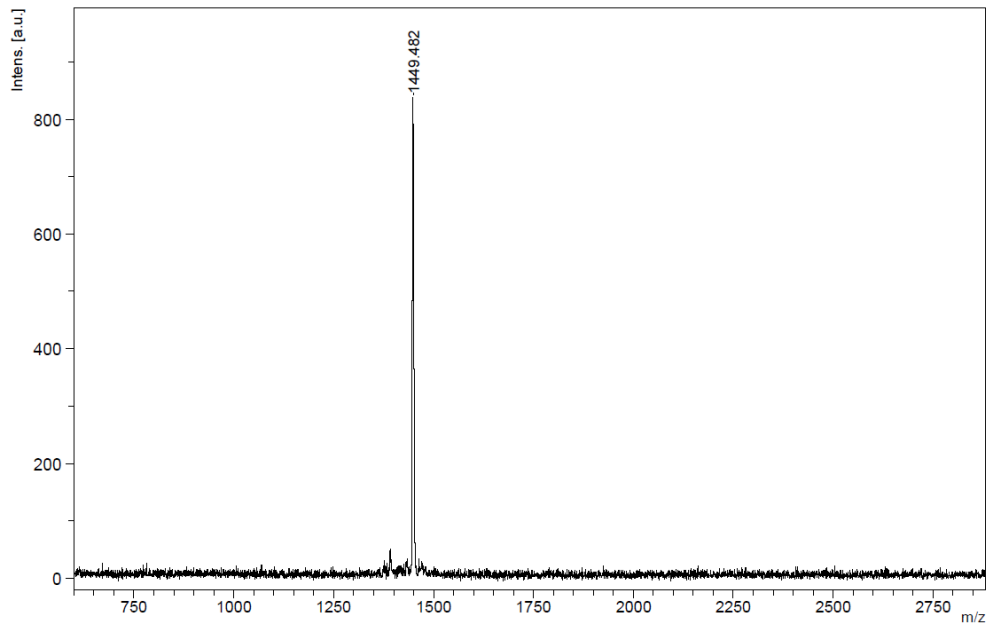
Şekil 5.11: KH3 numaralı bileşiğin yapısı.

KH3 numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu incelendiğinde, ftalonitrile ait 2234 cm^{-1} 'de gözlenen $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesinin kaybolduğu görülmektedir. $2957\text{-}2866 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen alifatik C-H gerilmeleri ve $1659, 1641 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen aromatik C-C gerilmeleri yapıyı desteklemektedir.

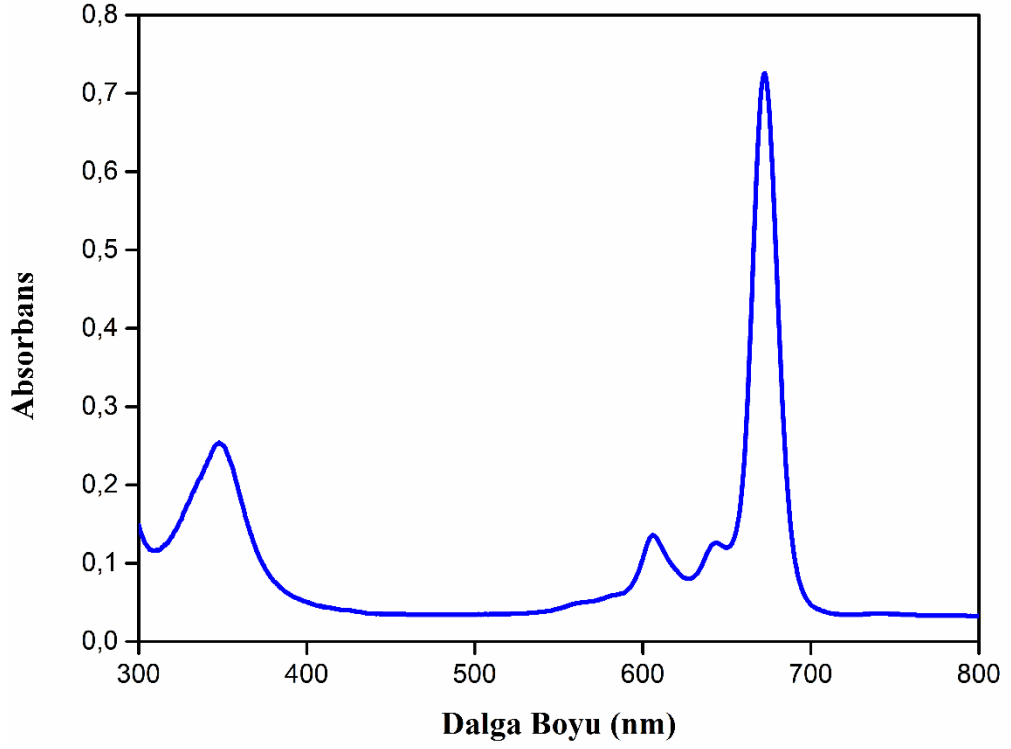


Şekil 5.12: KH3 numaralı bileşiğin IR spektrumu.

MALDI-TOF kütle spektrumu incelendiğinde 1449.482’de gözlenen $[M+2H]^+$ iyon piki yapıyı desteklemektedir.



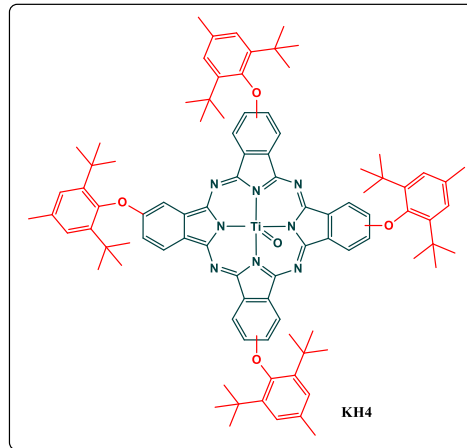
Şekil 5.13: KH3 numaralı bileşiğin MALDI-TOF spektrumu (DIT).



Şekil 5.14: KH3 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu (THF, 2×10^{-6} M).

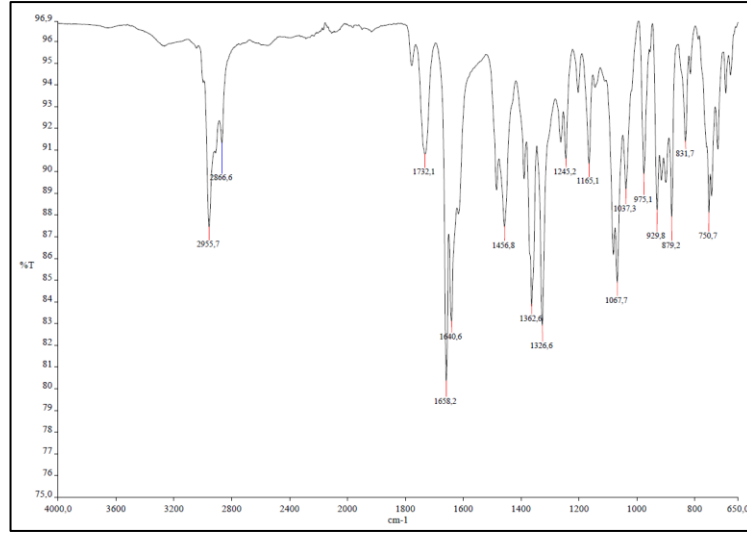
KH2 numaralı bileşiğe ait THF içerisinde 2×10^{-6} M konsantrasyonda hazırlanan çözeltinin UV-Vis spektrumunda (Şekil 5.14) gözlenen maksimum absorpsiyon dalga boyu değeri 673 nm olup molar absorplama katsayısı logaritma cinsinden 5.56 L/mol.cm'dir.

5.1.4. Bileşik KH4'ün Yapı Analizi



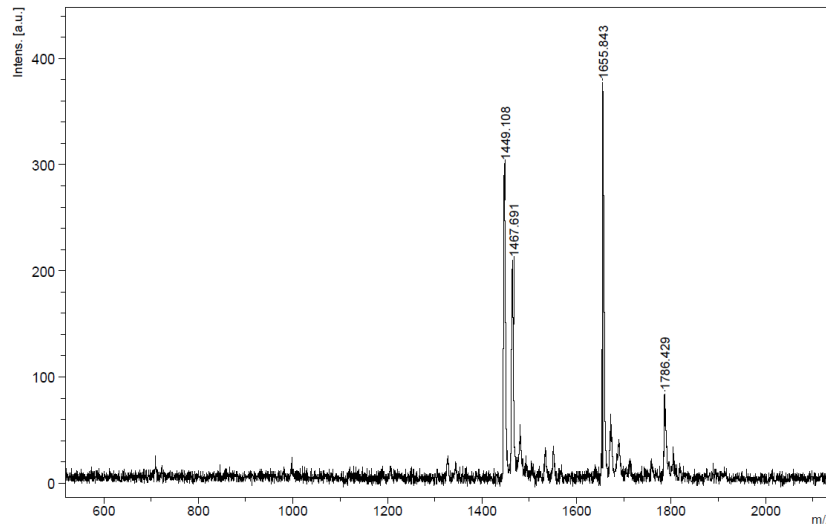
Şekil 5.15: KH4 numaralı bileşiğin yapısı.

KH4 numaralı bileşğin FT-IR spektrumu incelendiğinde, ftalonitrile ait 2234 cm^{-1} 'de gözlenen $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesinin kaybolduğu görülmektedir. 2955, 2866 cm^{-1} 'de gözlenen alifatik C-H gerilmeleri, 1732 cm^{-1} 'de gözlenen Ti-O gerilmesi ve 1658, 1640 cm^{-1} 'de gözlenen aromatik C-C gerilmeleri yapıyı desteklemektedir.



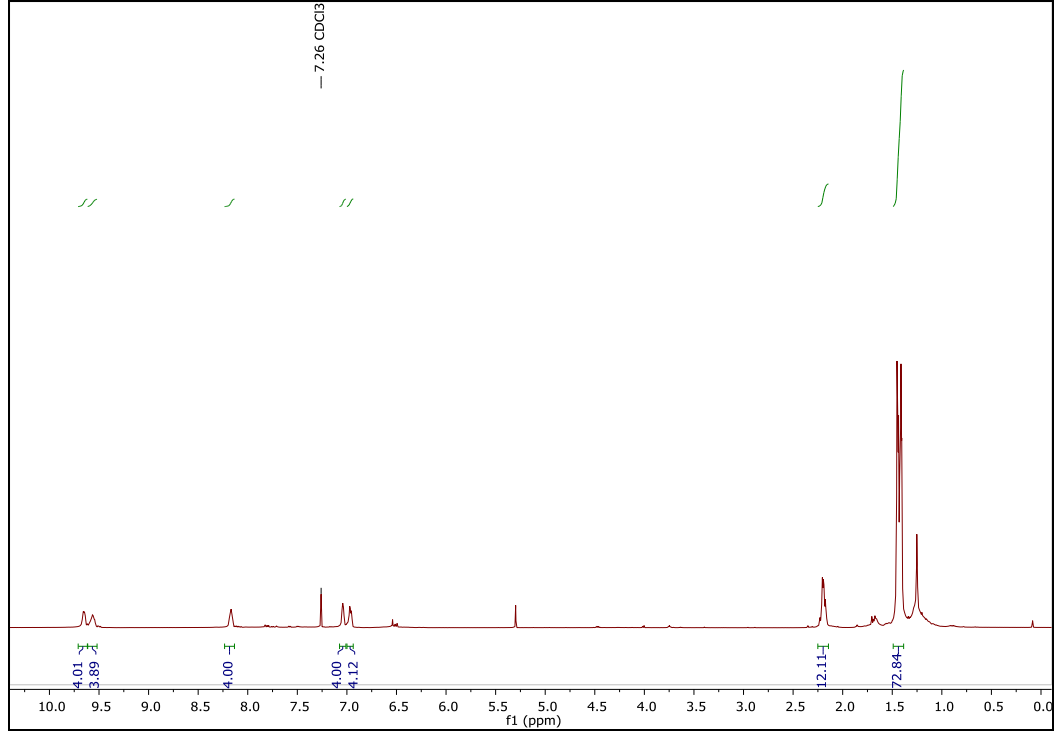
Şekil 5.16: KH4 numaralı bileşğin IR spektrumu.

MALDI-TOF kütle spektrumu incelendiğinde 1449.11 gözlenen $[\text{M}+\text{H}]^+$ iyon piki ve 1467.69'da gözlenen $[\text{M}+\text{H}+\text{H}_2\text{O}]^+$ moleküler iyon piki, 1655.84'de gözlenen $[\text{M}+9\text{Na}]^+$ iyon piki ve 1786.43'de gözlenen $[\text{M}+2\text{H}+4\text{Na}+\text{H}_2\text{O}+\text{DIT}]^+$ iyon pikleri yapıyı desteklemektedir.



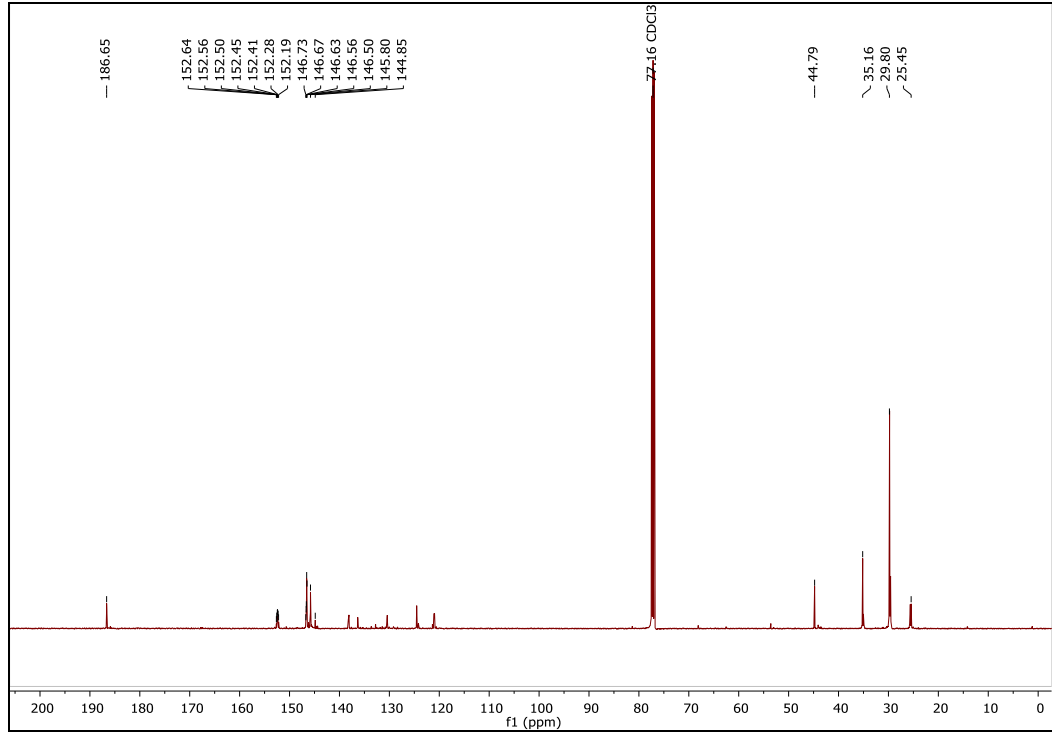
Şekil 5.17: KH4 numaralı bileşğin MALDI-TOF spektrumu (DIT).

^1H NMR spektrumu incelendiğinde, 1.38-1.48 ppm aralığındaki pikin tersiyer metil protonlarına, 2.14-2.25 ppm aralığındaki pikin benzen halkasına bağlı metil protonlarına, 6.93-7.07 ppm aralığındaki piklerin BHT halkasına ait aromatik protonlara karşılık geldiği görülmektedir. Ftalosiyanın iskeletine ait aromatik protonlar 8.14-9.71 ppm aralığında yer alıp integralleri yapı ile uyumludur.

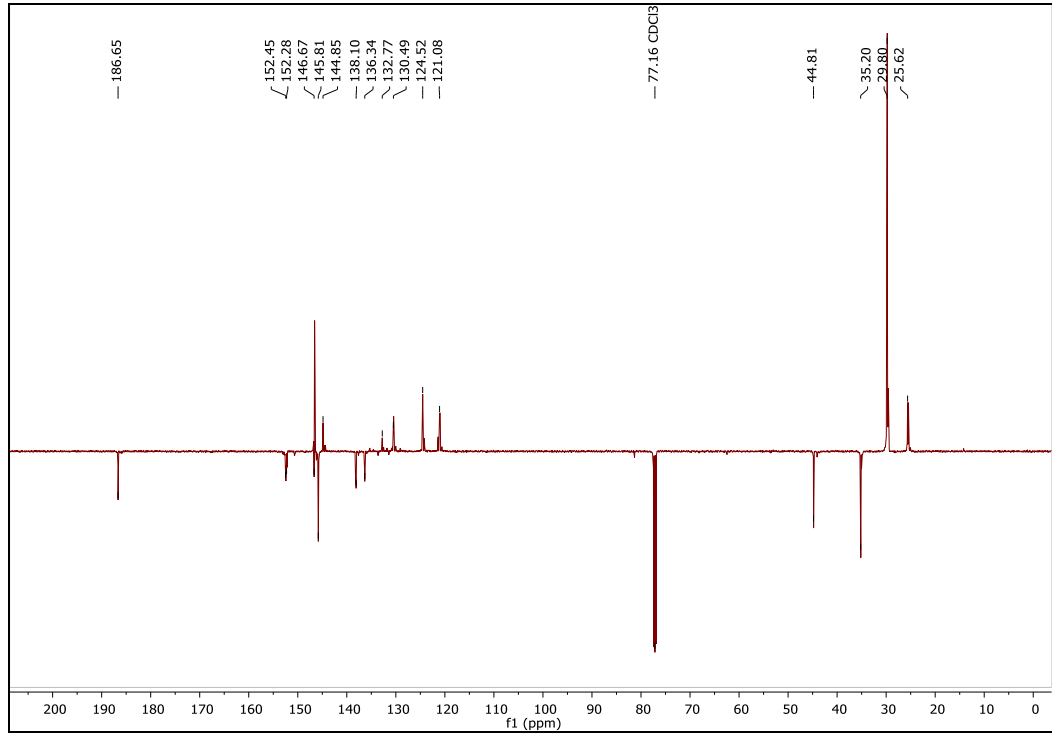


Şekil 5.18: KH4 numaralı bileşiğin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).

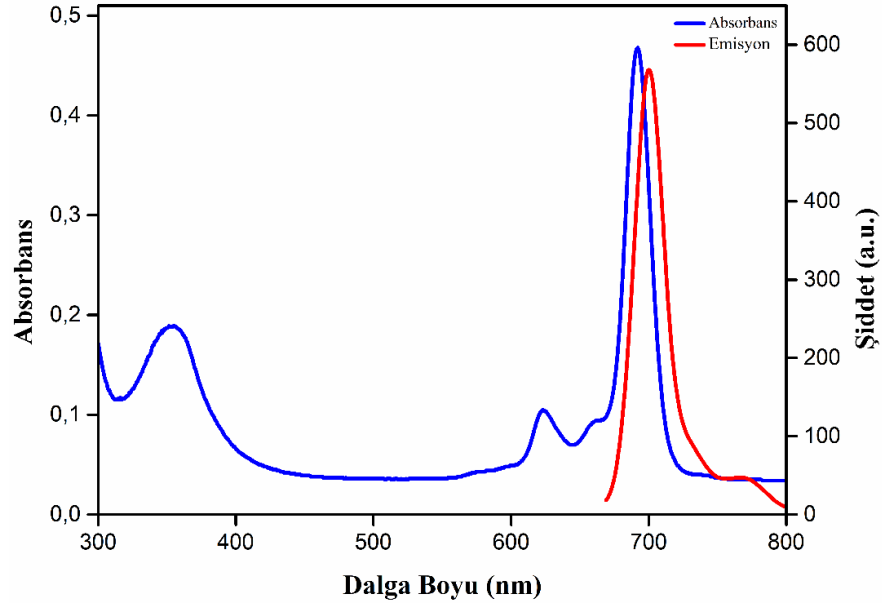
^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde, APT spektrumundan 25 ve 29 ppm'deki piklerin metil karbon atomlarına, 35 ve 44 ppm'deki piklerin metin karbon atomlarına, 186 ppm'de gözlenen pikin ise nitril halkasındaki oksijene komşu kuaterner karbon atomuna karşılık geldiği görülmektedir. BHT halkası ve ftalosiyanın iskeletine ait aromatik karbon pikleri 121.1-152.5 ppm aralığında gözlenmektedir.



Şekil 5.19: KH4 numaralı bileşiğin ¹³C NMR spektrumu (CDCl₃).



Şekil 5.20: KH4 numaralı bileşiğin ¹³C (APT) NMR spektrumu (CDCl₃).

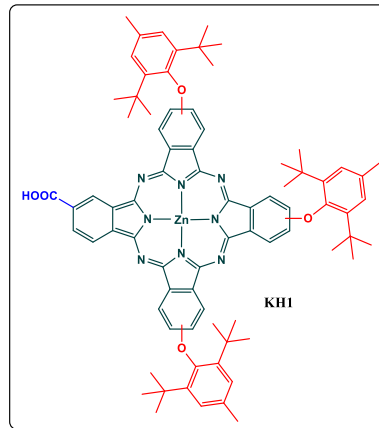


Şekil 5.21: KH4 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu (THF, 2×10^{-6} M) ve floresans spektrumu (THF, 2×10^{-6} M, $\lambda_{ex}=657$ nm).

KH4 numaralı bileşiğe ait THF içerisinde 2×10^{-6} M konsantrasyonda hazırlanan çözeltinin UV-Vis spektrumunda (Şekil 5.21) gözlenen maksimum absorpsiyon dalga boyu değeri 692 nm olup molar absorplama katsayısı logaritma cinsinden 5.37 L/mol.cm'dir.

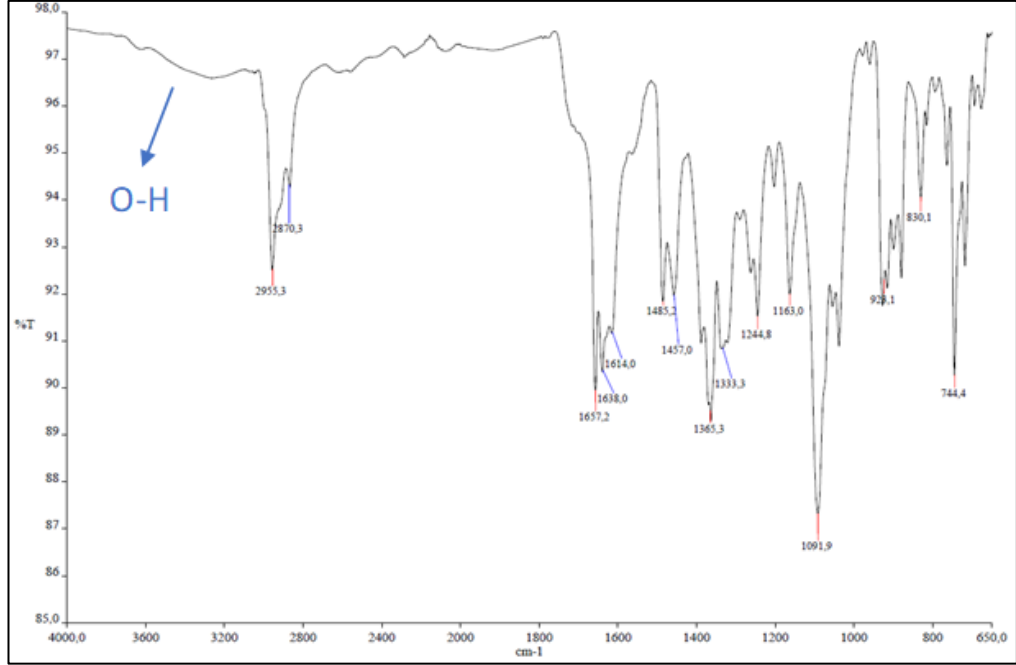
KH4 numaralı bileşiğin THF içerisinde 2.0×10^{-6} M konsantrasyonda hazırlanan çözeltinin $\lambda_{ex}=657$ nm'de uyarılması sonucunda elde edilen emisyon dalga boyu 700 nm'de gözlenmiştir.

5.1.5. Bileşik KH1'in Yapı Analizi



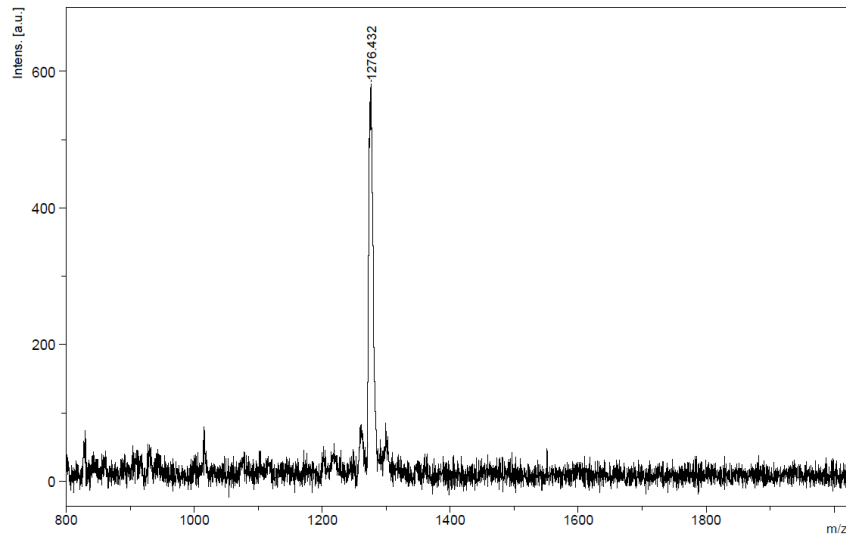
Şekil 5.22: KH1 numaralı bileşiğin yapısı.

KH1 numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu incelendiğinde, 3274 cm^{-1} 'de gözlenen O-H gerilmesi, 2955, 2870 cm^{-1} 'de gözlenen alifatik C-H gerilmeleri ve 1657, 1638 cm^{-1} 'de gözlenen aromatik C-C gerilmeleri yapıyı desteklemektedir.

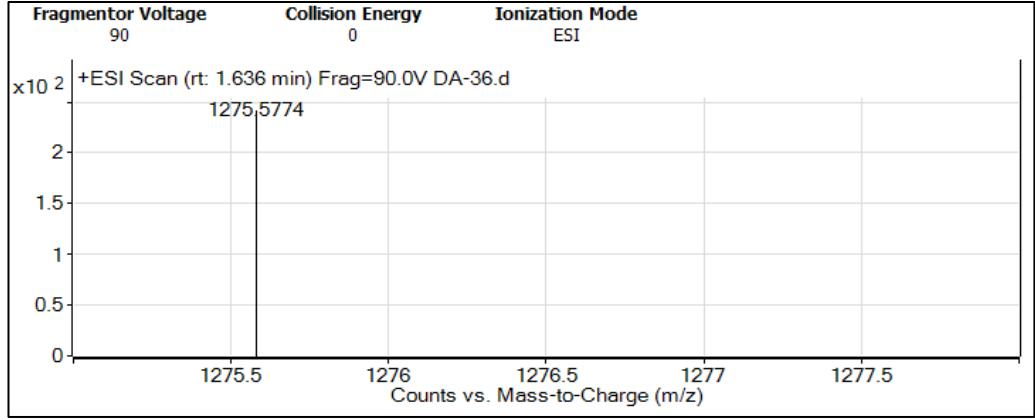


Şekil 5.23: KH1 numaralı bileşiğin IR spektrumu.

MALDI-TOF kütle spektrumu incelendiğinde 1276.43'de gözlenen $[\text{M}+2\text{H}]^+$ iyon piki yapıyı desteklemektedir.

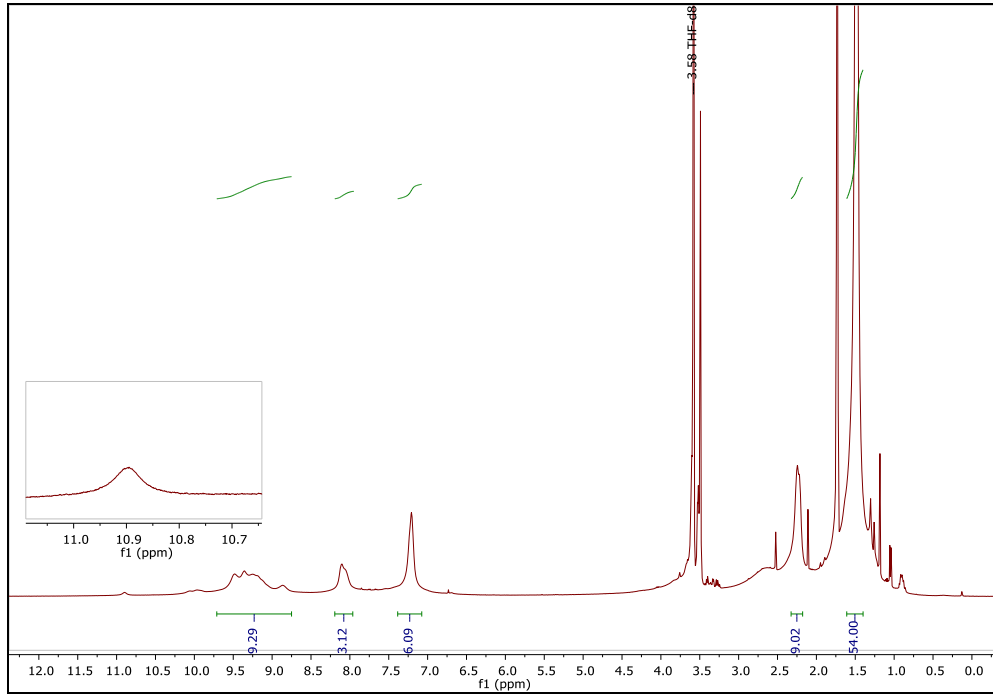


Şekil 5.24: KH1 numaralı bileşiğin MALDI-TOF spektrumu (DHB).



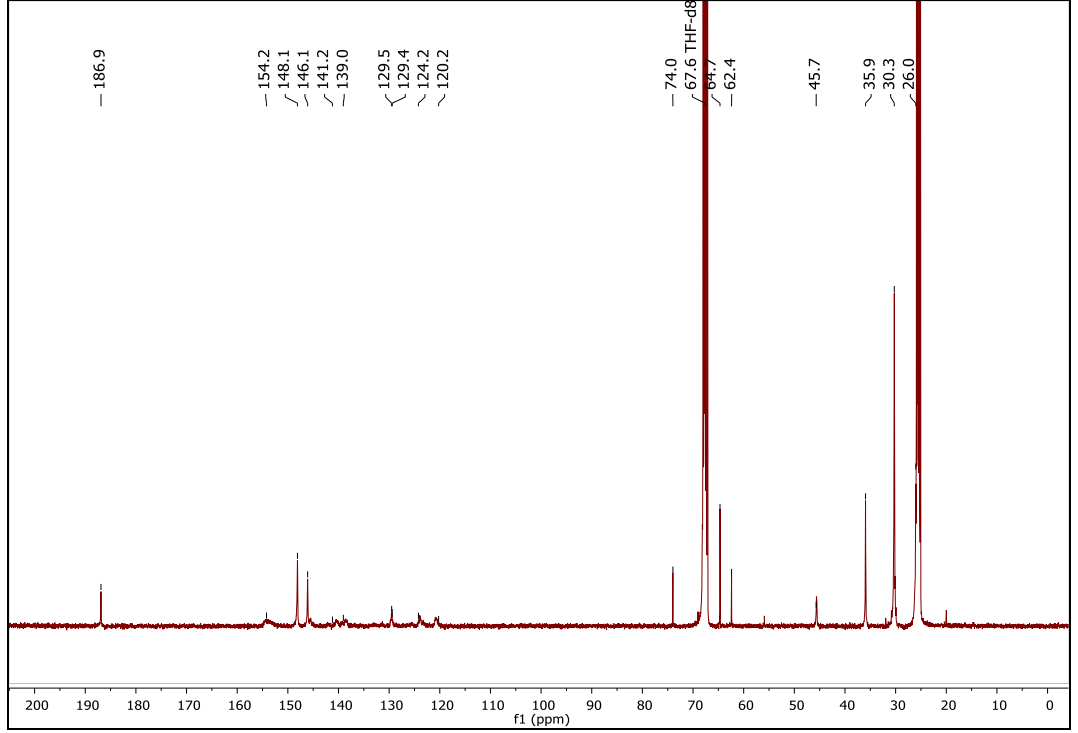
Şekil 5.25: KH1 numaralı bileşiğin ESI-HRMS kütle spektrumu.

^1H NMR spektrumu incelendiğinde, 1.38-1.62 ppm aralığındaki pikin tersiyer metil protonlarına, 2.16-2.33 ppm aralığındaki pikin benzen halkasına bağlı metil protonlarına, 10.9 ppm'deki broad singlet pikin karboksilik asit O-H protonuna karşılık geldiği görülmektedir.

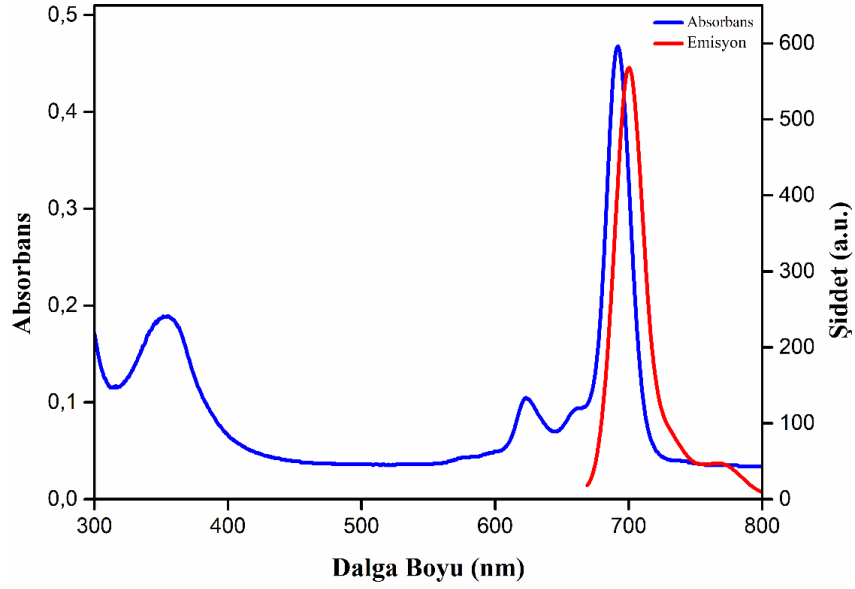


Şekil 5.26: KH1 numaralı bileşiğin ^1H NMR spektrumu ($\text{THF-}d_8$).

^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde 26 ve 30 ppm'deki piklerin metil karbon atomlarına, 35 ve 45 ppm'deki piklerin metin karbon atomlarına, 186 ppm'de gözlenen pikin ise oksijene komşu kuaterner karbon atomuna karşılık geldiği görülmektedir.



Şekil 5.27: KH1 numaralı bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu (THF- d_8).

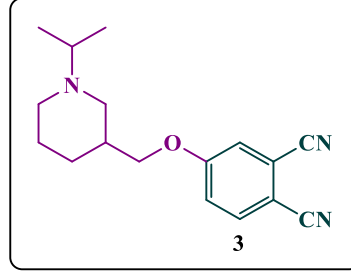


Şekil 5.28: KH1 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu (THF, 2×10^{-6} M) ve floresans spektrumu (THF, 2×10^{-6} M, $\lambda_{\text{ex}}=640$ nm).

KH1 numaralı bileşiğe ait THF içerisinde 2×10^{-6} M konsantrasyonda hazırlanan çözeltinin UV-Vis spektrumunda (Şekil 5.28) gözlenen maksimum absorpsiyon dalga boyu değeri 675 nm olup molar absorplama katsayısı logaritma cinsinden 5.44 L/mol.cm'dir.

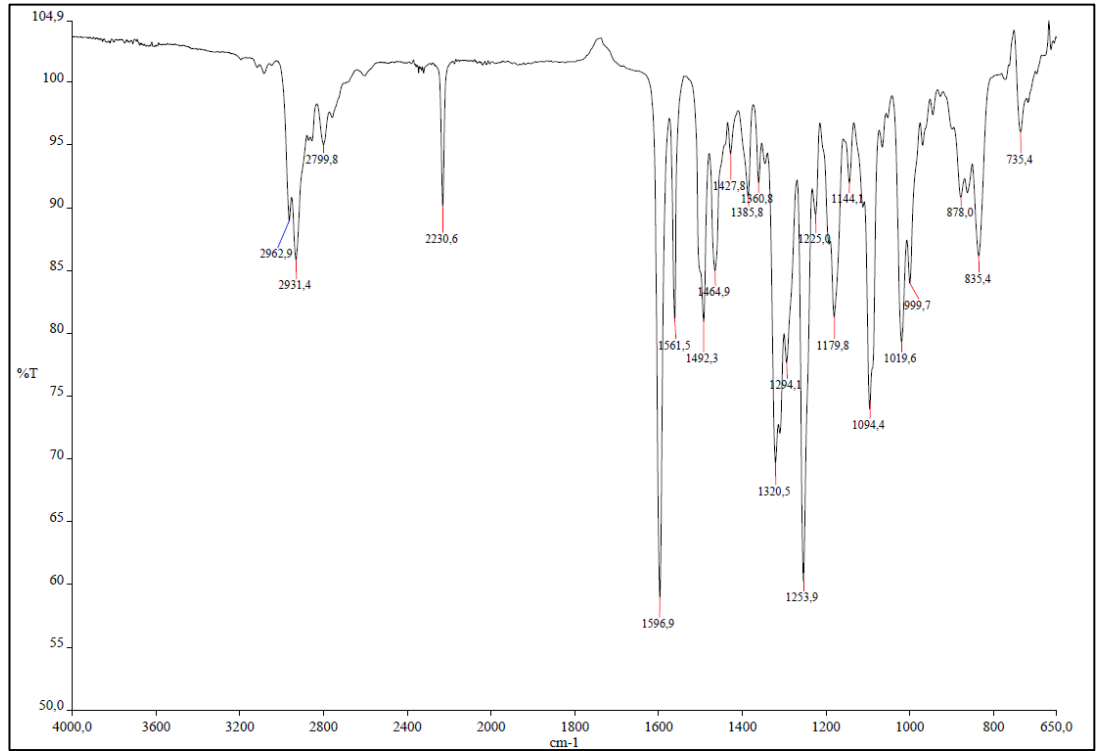
KH4 numaralı bileşiğin THF içerisinde 2.0×10^{-6} M konsantrasyonda hazırlanan çözeltinin $\lambda_{\text{ex}}=640$ nm’de uyarılması sonucunda elde edilen emisyon dalga boyu 685 nm’de gözlenmiştir.

5.1.6. Bileşik 3’ün Yapı Analizi



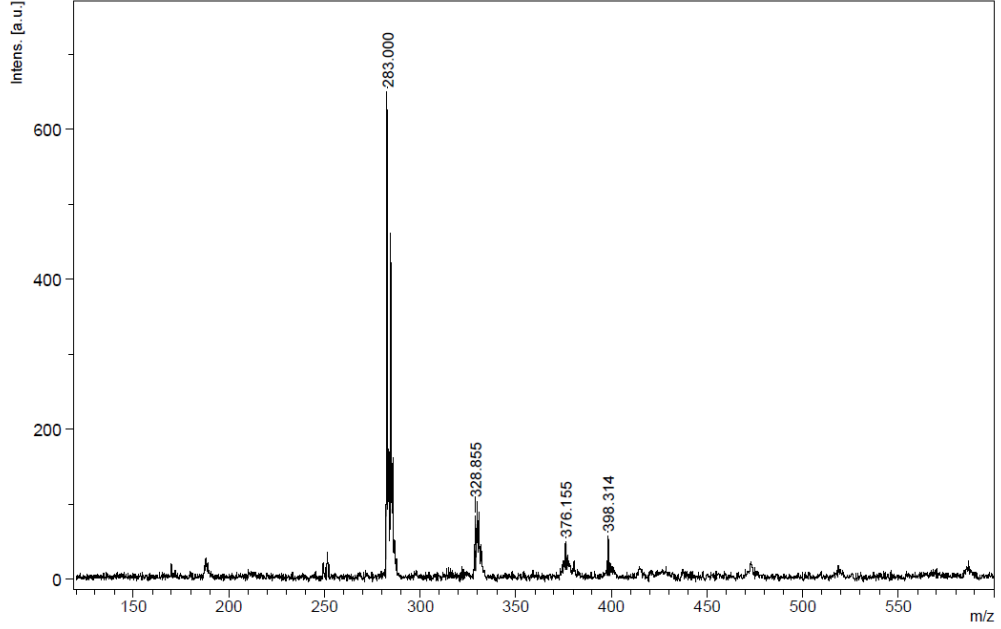
Şekil 5.29: 3 numaralı bileşiğin yapısı.

3 numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu incelendiğinde; 2962, 2931 ve 2799 cm^{-1} ’de gözlenen alifatik C-H gerilmeleri, 2230 cm^{-1} ’de gözlenen $\text{C} \equiv \text{N}$ gerilmesi yapıyı desteklemektedir.



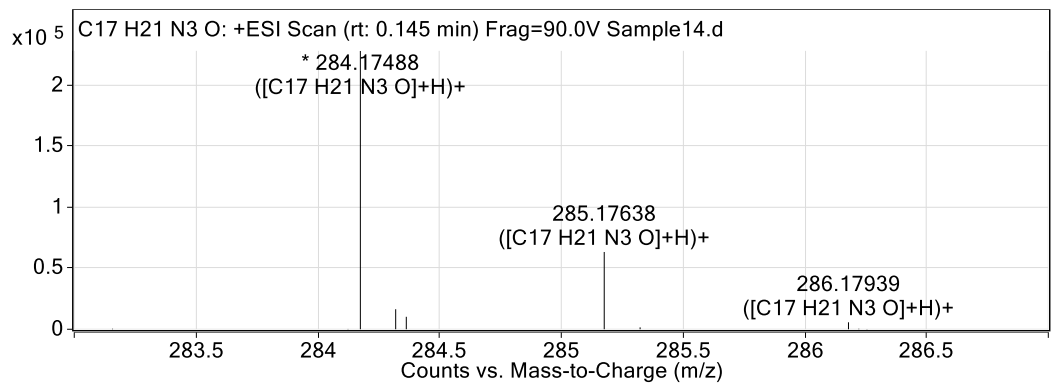
Şekil 5.30: 3 numaralı bileşiğin IR spektrumu.

MALDI-TOF kütle spektrumu incelendiğinde 283’de gözlenen $[M]^+$ moleküler iyon piki, 328.86’da gözlenen $[M+2Na]^+$ iyon piki, 376.16’da gözlenen $[M+H+4Na]^+$ iyon piki, 398.31’de gözlenen $[M+5Na]^+$ iyon pikleri yapıyı desteklemektedir.



Şekil 5.31: 3 numaralı bileşiğin MALDI-TOF spektrumu (THAP).

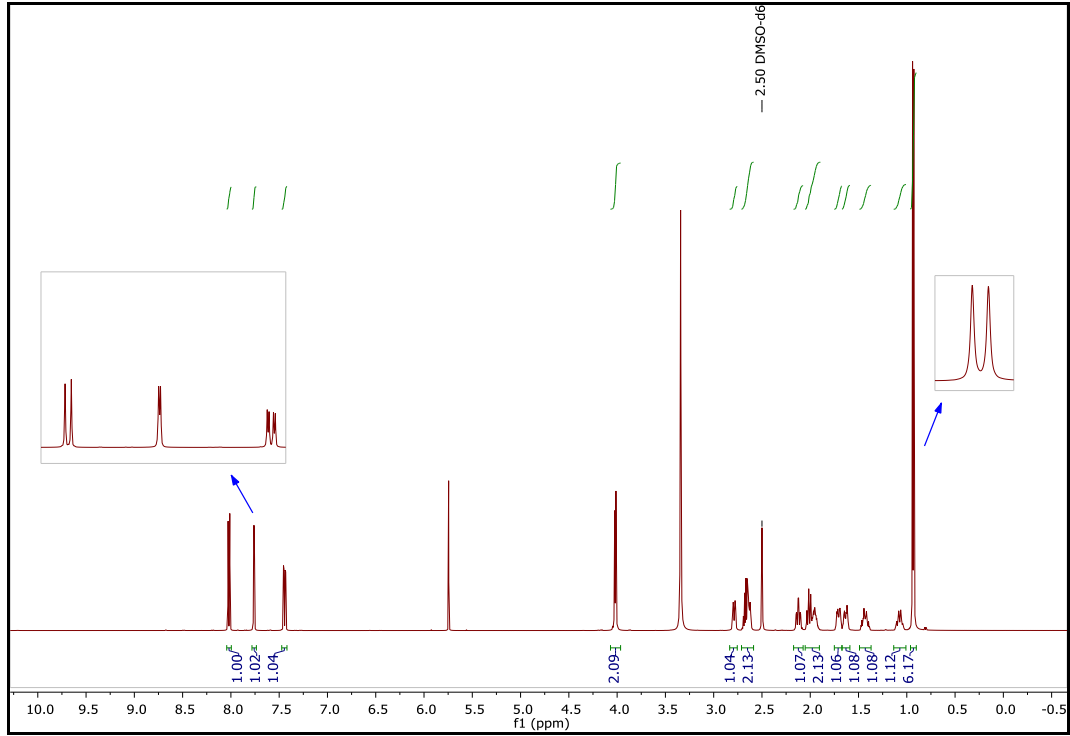
ESI-HRMS kütle spektrumunda 284.18’de gözlenen $[M+H]^+$ iyon piki, 285.18’de gözlenen $[M+2H]^+$ iyon piki ve 286.18’de gözlenen $[M+3H]^+$ iyon piki yapıyı desteklemektedir.



Şekil 5.32: 3 numaralı bileşiğin ESI-HRMS kütle spektrumu.

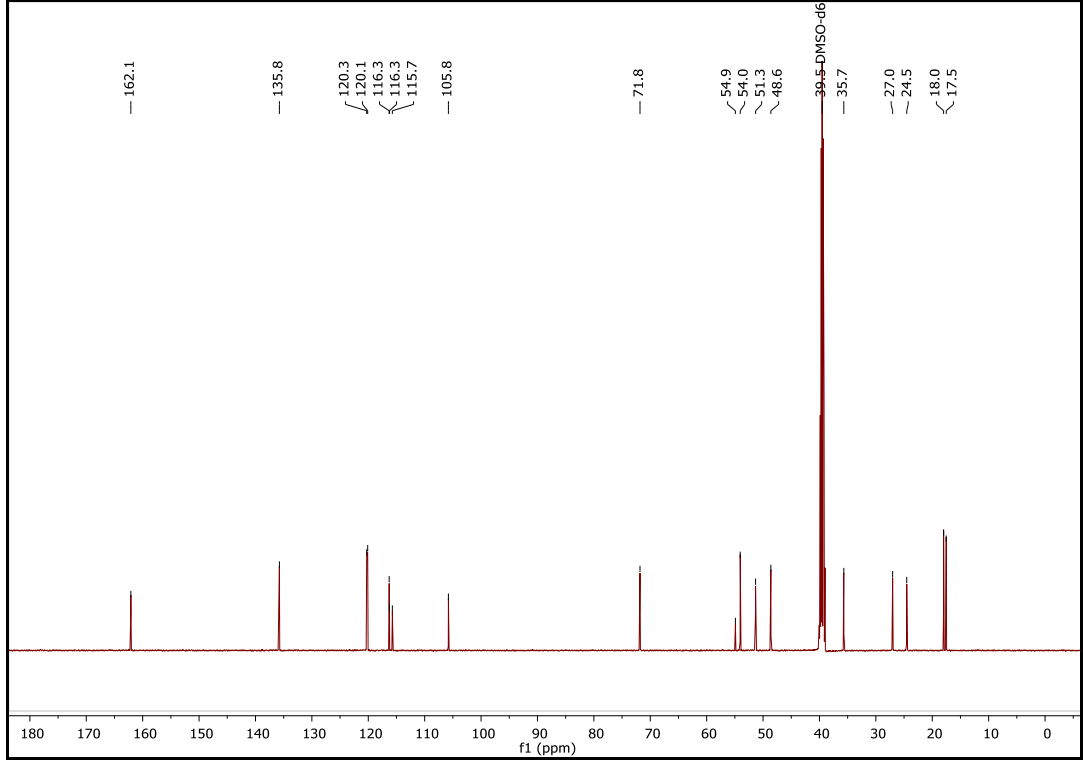
^1H NMR spektrumu incelendiğinde 0.93 ppm’deki dublet pik metil protonlarına, 4.02 ppm’deki dublet pik oksijene komşu metilen protonlarına karşılık gelmektedir.

Benzen halkasındaki 3 adet aromatik protonun integrali yapı ile uyumlu olup, spektrumun düşük alan bölgesinde (7.44-8.02 ppm) görülmektedir.

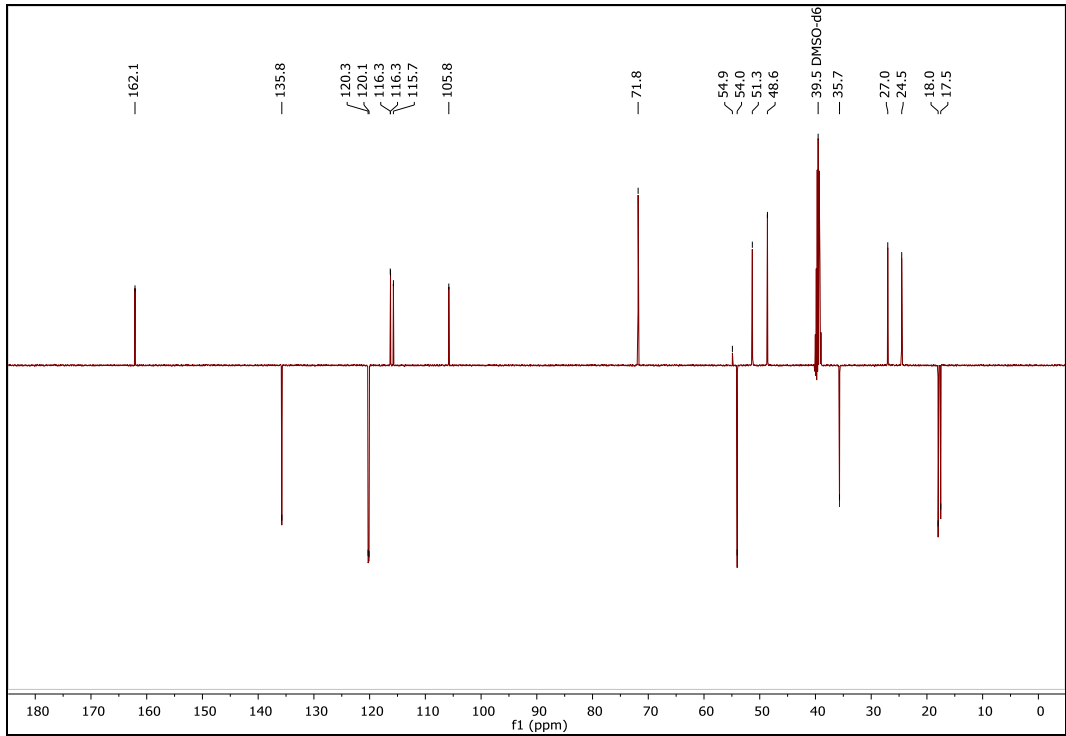


Şekil 5.33: 3 numaralı bileşiğin ^1H NMR spektrumu ($\text{DMSO-}d_6$).

^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde, APT spektrumundan 17 ve 18 ppm'deki piklerin metil karbon atomlarına, 71 ppm'deki pikin oksijene komşu metilen karbon atomuna ve 162 ppm'deki pikin ise oksijene komşu kuaterner karbon atomuna karşılık geldiği görülmektedir. Benzen halkasında bulunan 3 adet metin karbon atomu ise APT spektrumunun alt kısmında yer alıp (120.1, 120.3, 135 ppm) yapı ile uyumludur.

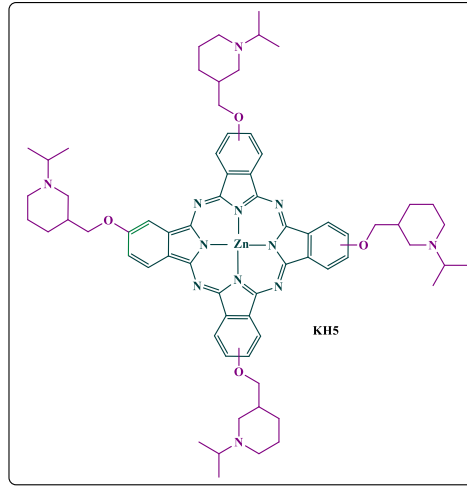


Şekil 5.34: 3 numaralı bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu ($\text{DMSO-}d_6$).



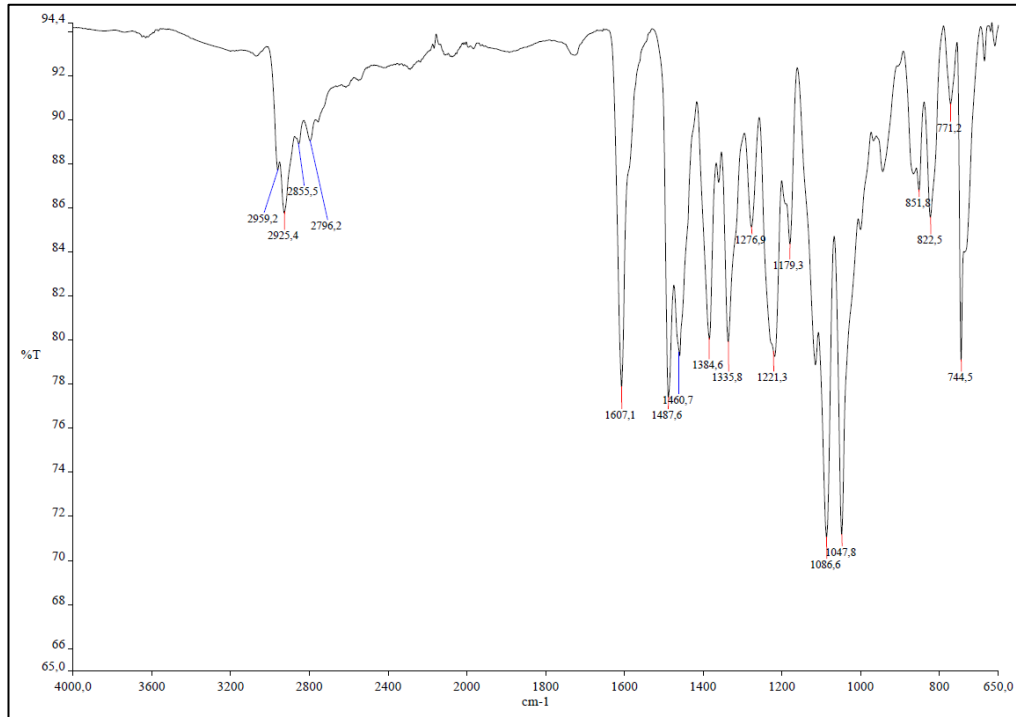
Şekil 5.35: 3 numaralı bileşiğin ^{13}C (APT) NMR spektrumu ($\text{DMSO-}d_6$).

5.1.7. Bileşik KH5'in Yapı Analizi



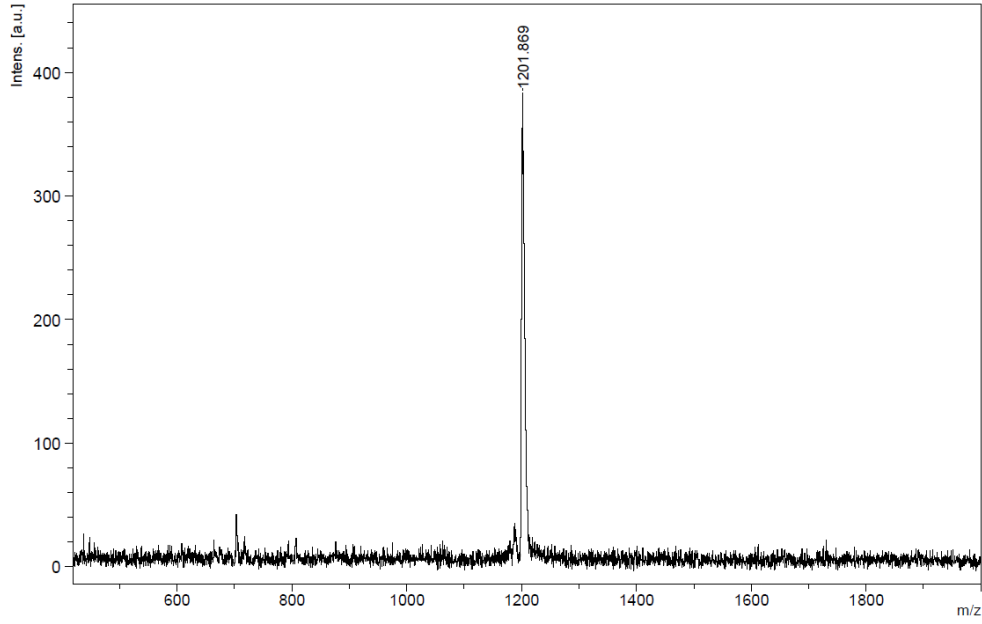
Şekil 5.36: KH5 numaralı bileşiğin yapısı.

KH5 numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu incelendiğinde, ftalonitrile ait 2300 cm^{-1} 'de gözlenen $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesinin kaybolduğu görülmektedir. $2796\text{-}2959\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen alifatik C-H gerilmeleri, 1607 cm^{-1} 'de gözlenen aromatik C-C gerilmeleri yapıyı desteklemektedir.



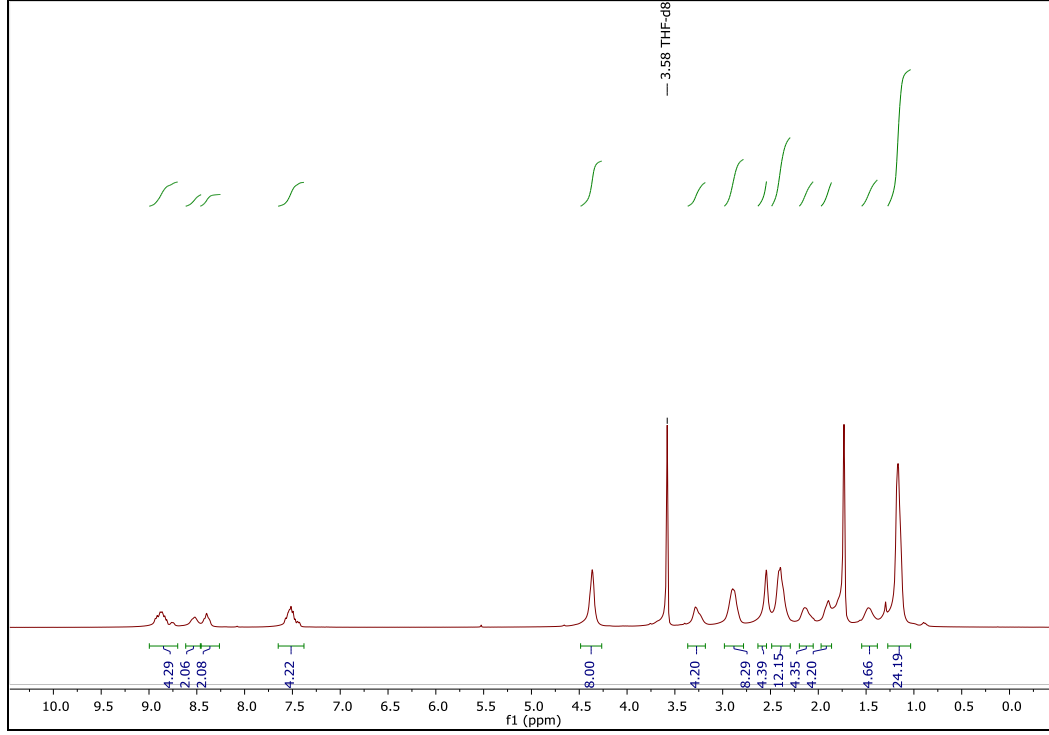
Şekil 5.37: KH5 numaralı bileşiğin IR spektrumu.

MALDI-TOF kütle spektrumu incelendiğinde 1201.869'da gözlenen $[M+5H]^+$ iyon piki yapıyı desteklemektedir.



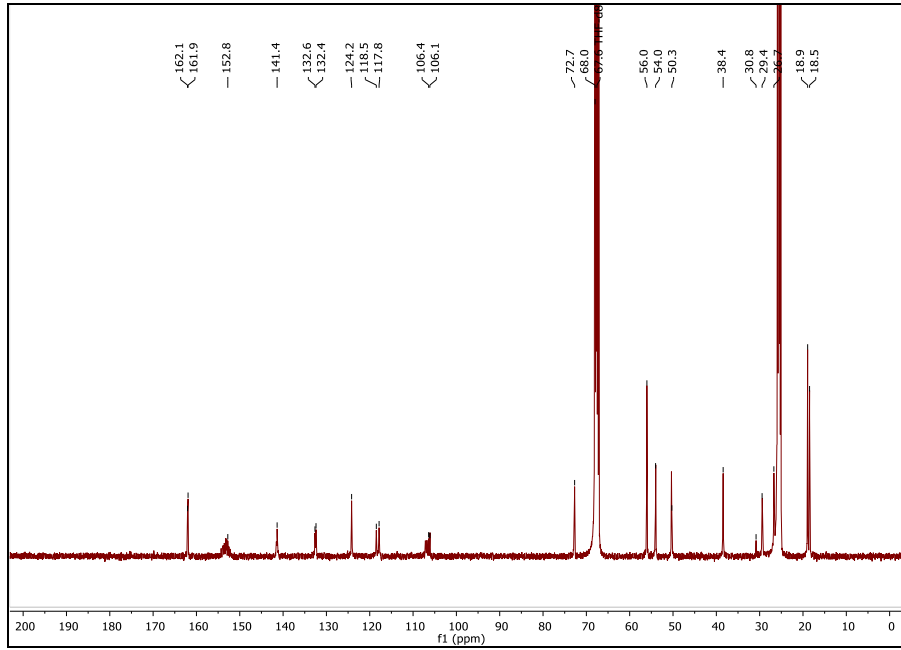
Şekil 5.38: KH5 numaralı bileşiğin MALDI-TOF spektrumu (DIT).

^1H NMR spektrumu incelendiğinde, 1.08-1.26 ppm aralığındaki pikin metil protonlarına, 4.27-4.47 ppm'deki pikin oksijene komşu metilen protonlarına karşılık geldiği görülmektedir. Ftalosiyanın iskeletine ait aromatik protonlar 7.37-9 ppm aralığında yer alıp integralleri yapı ile uyumludur.

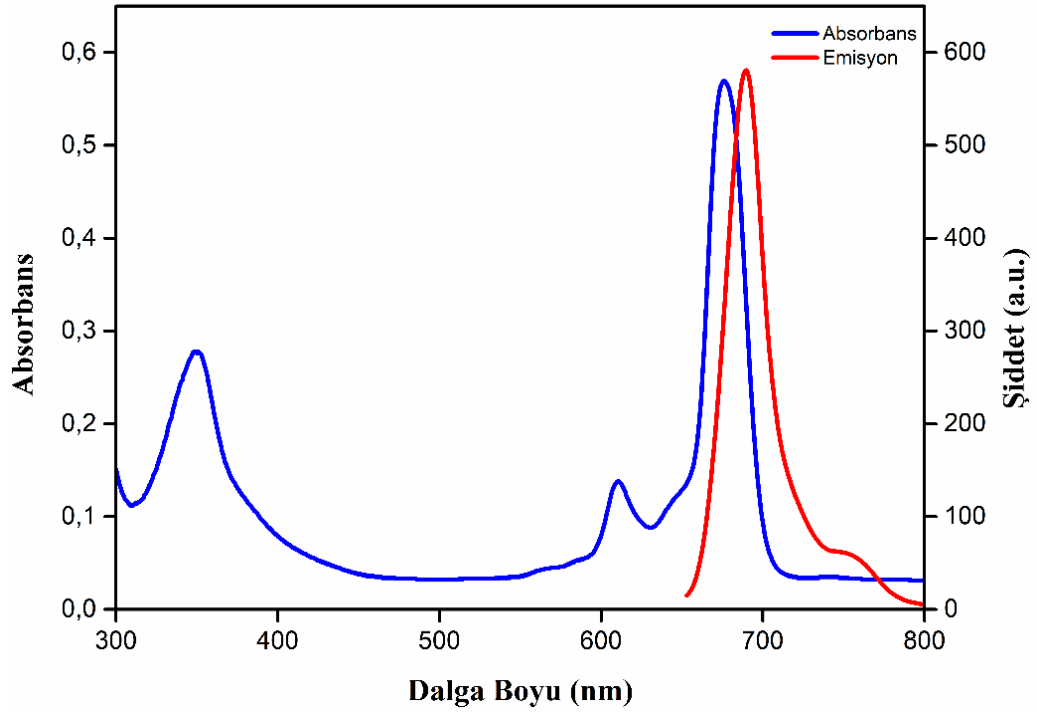


Şekil 5.39: KH5 numaralı bileşiğin ¹H NMR spektrumu (THF-d₈).

¹³C NMR spektrumu incelendiğinde 18 ppm’de gözlenen pikler metil karbon atomlarına, 72 ppm’de gözlenen pik ise oksijene komşu metilen karbon atomuna karşılık gelmektedir.



Şekil 5.40: KH5 numaralı bileşiğin ¹³C NMR spektrumu (THF-d₈).

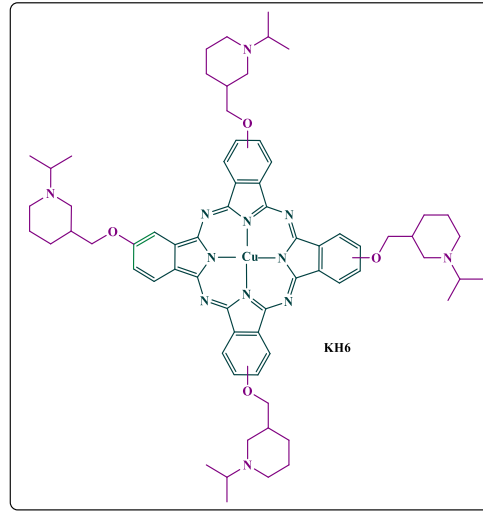


Şekil 5.41: KH5 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu (THF, 2×10^{-6} M) ve floresans spektrumu (THF, 2×10^{-6} M, $\lambda_{\text{ex}}=641$ nm).

KH5 numaralı bileşiğe ait THF içerisinde 2×10^{-6} M konsantrasyonda hazırlanan çözeltinin UV-Vis spektrumunda (Şekil 5.41) gözlenen maksimum absorpsiyon dalga boyu değeri 677 nm olup molar absorplama katsayısı logaritma cinsinden 5.45 L/mol.cm'dir.

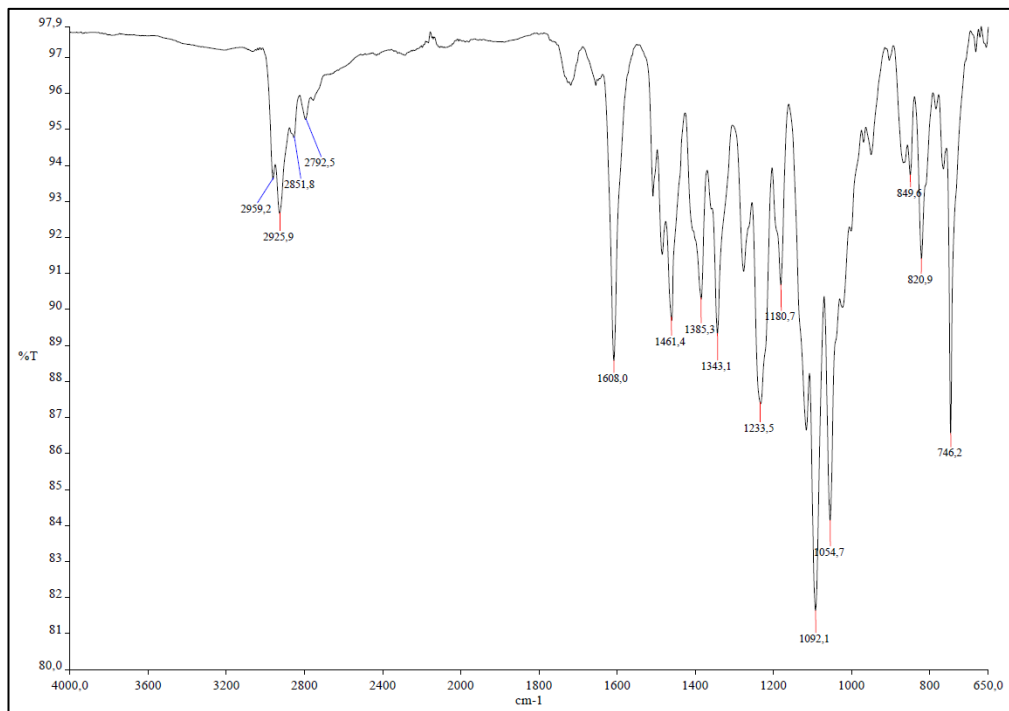
KH5 numaralı bileşiğin THF içerisinde 2.0×10^{-6} M konsantrasyonda hazırlanan çözeltinin $\lambda_{\text{ex}}=641$ nm'de uyarılması sonucunda elde edilen emisyon dalga boyu 690 nm'de gözlenmiştir.

5.1.8. Bileşik KH6'nın Yapı Analizi



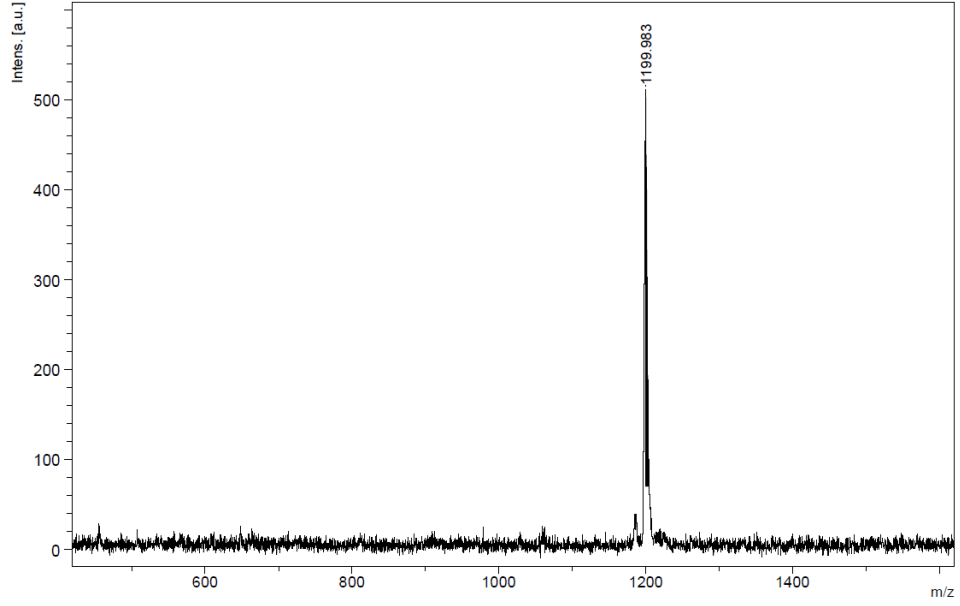
Şekil 5.42: KH6 numaralı bileşiğin yapısı.

KH6 numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu incelendiğinde, ftalonitrile ait 2300 cm^{-1} 'de gözlenen $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesinin kaybolduğu görülmektedir. $2792\text{-}2959\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen alifatik C-H gerilmeleri ve 1608 cm^{-1} 'de gözlenen aromatik C-C gerilmeleri yapıyı desteklemektedir.

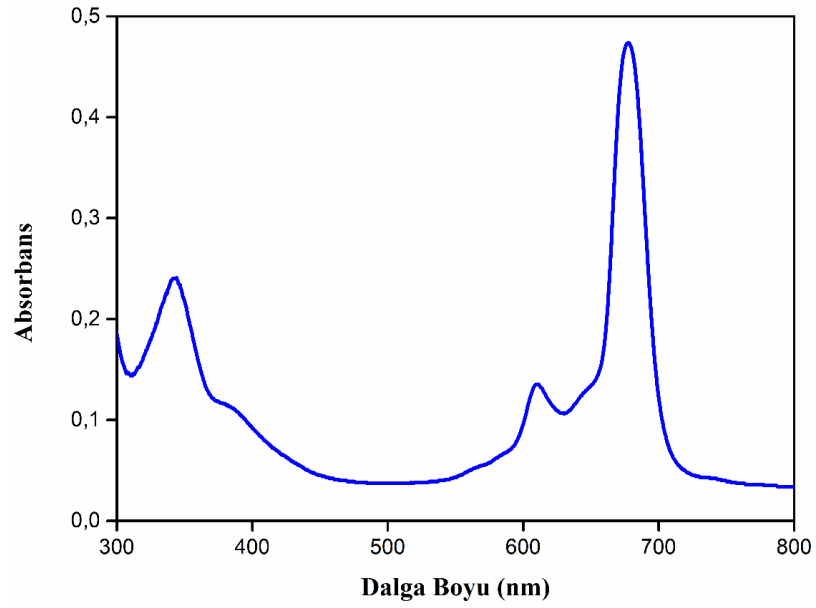


Şekil 5.43: KH6 numaralı bileşiğin IR spektrumu.

MALDI-TOF kütle spektrumu incelendiğinde 1199.983'de gözlenen $[M+4H]^+$ iyon piki yapıyı desteklemektedir.



Şekil 5.44: KH6 numaralı bileşiğin MALDI-TOF spektrumu (DIT).



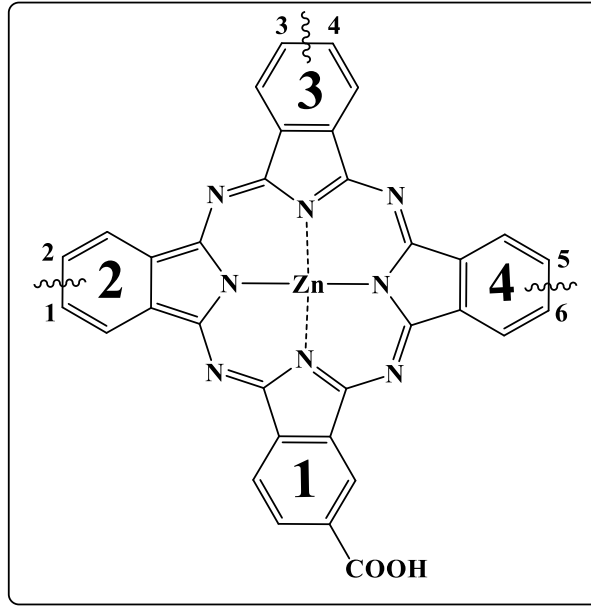
Şekil 5.45: KH6 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu (THF, 2×10^{-6} M).

KH6 numaralı bileşiğe ait THF içerisinde 2×10^{-6} M konsantrasyonda hazırlanan çözeltinin UV-Vis spektrumunda (Şekil 5.45) gözlenen maksimum absorpsiyon dalga boyu değeri 678 nm olup molar absorplama katsayısı logaritma cinsinden 5.38 L/mol.cm'dir.

5.2. KH1 Bileşiğinin Hesapsal Çalışmaları

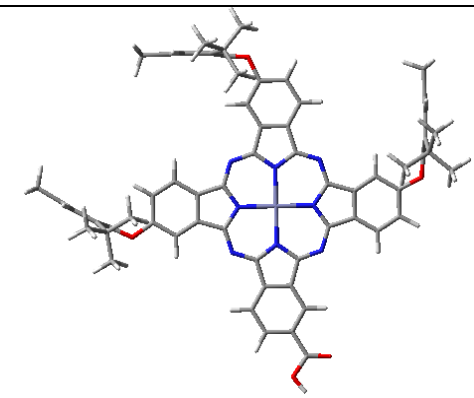
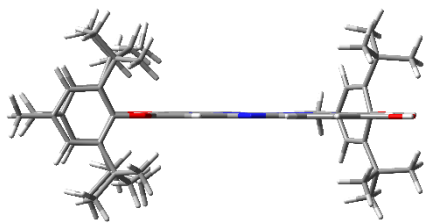
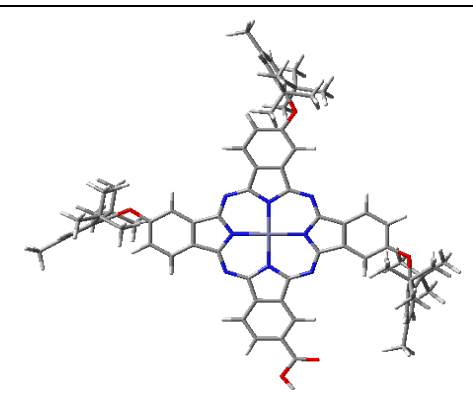
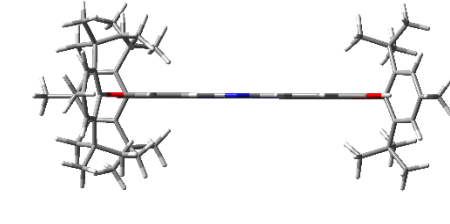
5.2.1. Moleküler Yapı

Tetra sübstitüe asimetrik (AB_3) ftalosiyanin türevleri, sübstitüe grupların farklı bağlanma konumları nedeniyle sekiz yapısal izomer karışımı içermektedir [58]. Teorik çalışmalar ile KH1 bileşiğinin sekiz izomerinin yapısal ve elektronik özellikleri incelenmiştir. KH1 bileşiğinin geometrik optimizasyon çalışmaları DFT (Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi)/B3LYP metodu ve def2-SVP seti kullanılarak yapılmıştır. Tablo 5.1.'de incelenen sekiz izomer yapının total ve bağıl enerji değerleri verilmiş olup, en kararlı konformasyon d'ye karşılık gelmektedir.

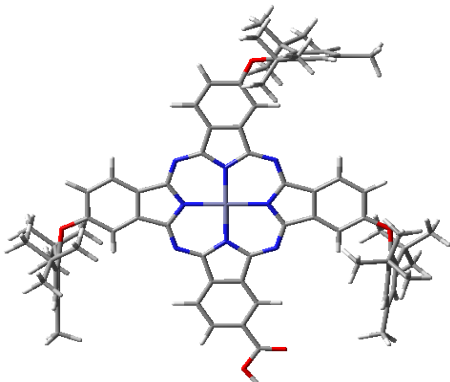
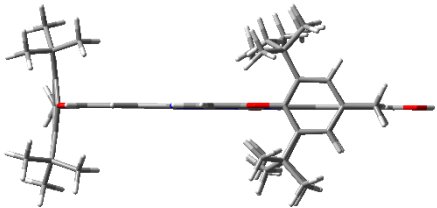
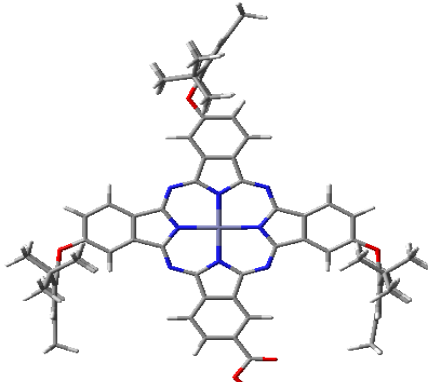
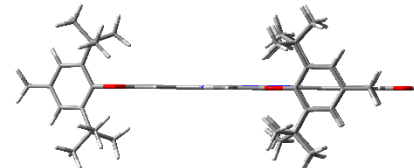


Şekil 5.46: Ftalosiyanin halkasının numaralandırılmış şematik gösterimi.

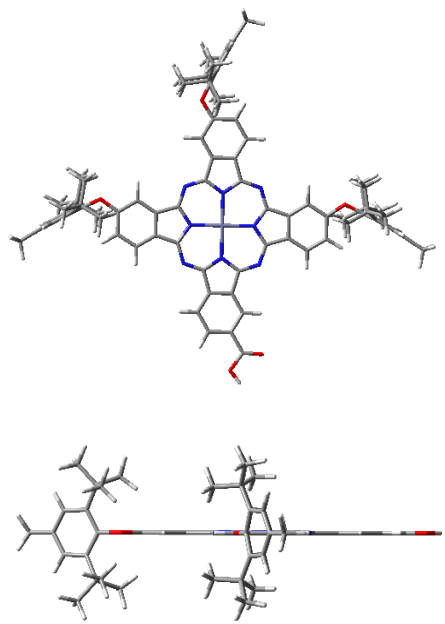
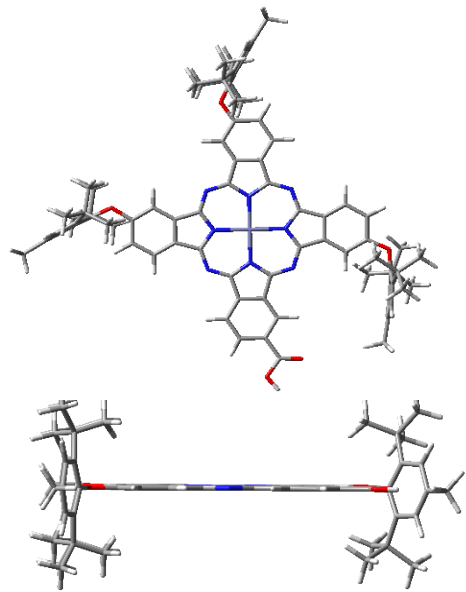
Tablo 5.1: KH1 Bileşiğinin geometri optimizasyonu, total ve bağıl enerji değerleri.

Izomer	a	b
	 	 
$E_{\text{tot}}/\text{a.u.}$	-5612.446404	-5612.44641
$E_{\text{rel}}/\text{kcal/mol}$	0.38	0.38

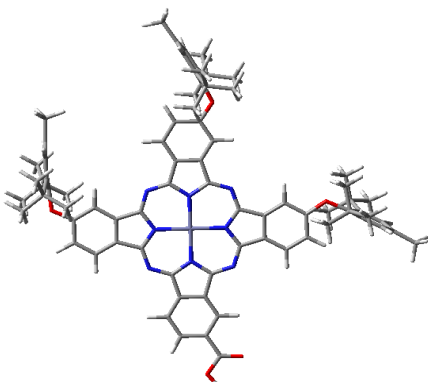
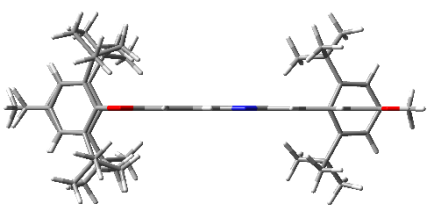
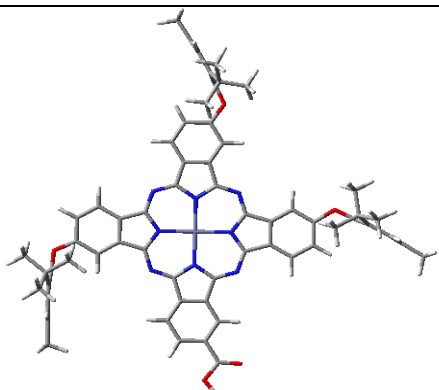
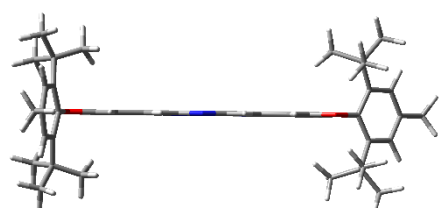
Tablo 5.1: Devam.

İzomer	c	d
	 	 
$E_{\text{tot}}/\text{a.u.}$	-5612.446335	-5612.447008
$E_{\text{rel}}/\text{kcal/mol}$	0.42	0.00

Tablo 5.1: Devam.

İzomer	e	f
		
$E_{\text{tot}}/\text{a.u.}$	-5612.445486	-5612.445299
$E_{\text{rel}}/\text{kcal/mol}$	0.96	1.07

Tablo 5.1: Devam.

İzomer	g	h
	 	 
$E_{\text{tot}}/\text{a.u.}$	-5612.445902	-5612.445963
$E_{\text{rel}}/\text{kcal/mol}$	0.69	0.66

5.2.2. Teorik Elektronik Absorpsiyon Spektrumları

Tablo 5.2.'de Q ve B bantları için zamana bağlı DFT (TD-DFT) hesaplamalarından elde edilen ilgili parametreler ve elektronik geçişlere katkıda bulunan ana moleküler orbitaller belirtilmiştir. Çözelti fazındaki (THF) izomerlerin (a-h) her biri için elektronik spektrumu hesaplanmıştır. Beklendiği gibi, elektronik spektrumun sonuçları, yukarıda gösterildiği gibi, toplam enerjileri ~ 1 kcal/mol değerine kadar farklılık gösteren izomerler için çok benzerdir. Bileşiklerin sadece bir Q deneysel bandı bulunmasına rağmen, teorik hesaplamalar tüm izomerler için görünür bölgede (625-660 nm) iki güçlü Q bandı ve UV bölgesinde yaklaşık 345-350 nm'de daha az şiddette bir B bandı öngörür. İncelenen sistem için bu çalışmanın deneysel spektrumu göz önüne alındığında, Q ve B bantları için hesaplanan sapma 0.0-0.15 eV aralığındadır. Bu hatalar en az düzeyde olup, bu tür hesaplamalar için kabul edilebilir aralıktadır [59]. Tablo 5.2'de her bir izomerin temel hali için dipol momenti hesaplanmış ve tüm izomerlerin 0.83-5.03 Debye aralığında bir polarite sergilediği gösterilmiştir. Polarite değerlerinin birbirine çok yakın olması izomerleri ayırmanın zorluğunu da göstermektedir.

Tablo 5.2: Çözelti fazındaki (THF) elektronik absorpsiyon spektrumunun hesaplanan parametreleri (TPSSH/def2-SVP): dalga boyu (λ), enerji (E), osilatör gücü (f), elektronik geçiş ve türü.

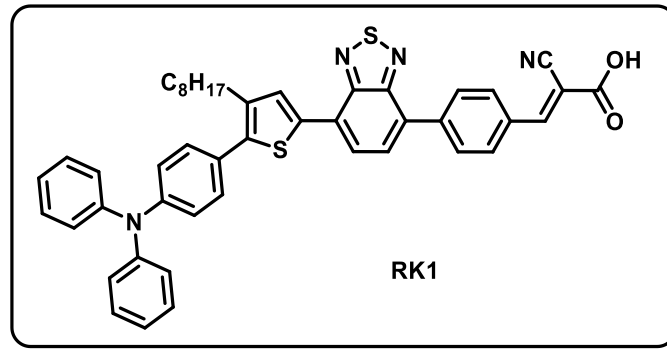
İzomer	μ/D	λ/nm	E/eV	f	Bant	Sapma/eV	Geçiş	Geçiş Türü
a	5.03	654	1.90	0.636	Q (1)	0.06	H→L	$\pi \rightarrow \pi^*$
		625	1.98	0.723	Q (2)	0.15	H→L+1	$\pi \rightarrow \pi^*$
		346	3.58	0.612	B (35)	0.04	NTO _{occ} →NTO _{virt}	$\pi \rightarrow \pi^*$
b	3.68	652	1.90	0.663	Q (1)	0.06	H→L	$\pi \rightarrow \pi^*$
		630	1.97	0.716	Q (2)	0.13	H→L+1	$\pi \rightarrow \pi^*$
		348	3.56	0.677	B (32)	0.01	NTO _{occ} →NTO _{virt}	$\pi \rightarrow \pi^*$
c	0.83	650	1.91	0.615	Q (1)	0.07	H→L	$\pi \rightarrow \pi^*$
		624	1.99	0.634	Q (2)	0.15	H→L+1	$\pi \rightarrow \pi^*$
		347	3.58	0.380	B (33)	0.03	NTO _{occ} →NTO _{virt}	$\pi \rightarrow \pi^*$
d	1.18	647	1.92	0.650	Q (1)	0.08	H→L	$\pi \rightarrow \pi^*$
		629	1.97	0.646	Q (2)	0.13	H→L+1	$\pi \rightarrow \pi^*$
		345	3.59	0.697	B (35)	0.04	NTO _{occ} →NTO _{virt}	$\pi \rightarrow \pi^*$

Tablo 5.2: Devam.

e	1.41	656	1.89	0.686	Q (1)	0.05	H→L	$\pi \rightarrow \pi^*$
		632	1.96	0.742	Q (2)	0.12	H→L+1	$\pi \rightarrow \pi^*$
		350	3.55	0.519	B (32)	0.00	NTO _{occ} →NTO _{virt}	$\pi \rightarrow \pi^*$
f	2.22	653	1.90	0.658	Q (1)	0.06	H→L	$\pi \rightarrow \pi^*$
		632	1.96	0.694	Q (2)	0.12	H→L+1	$\pi \rightarrow \pi^*$
		340	3.65	0.460	B (39)	0.10	NTO _{occ} →NTO _{virt}	$\pi \rightarrow \pi^*$
g	3.20	657	1.89	0.640	Q (1)	0.05	H→L	$\pi \rightarrow \pi^*$
		628	1.97	0.747	Q (2)	0.13	H→L+1	$\pi \rightarrow \pi^*$
		349	3.55	0.626	B (32)	0.00	NTO _{occ} →NTO _{virt}	$\pi \rightarrow \pi^*$
h	1.65	660	1.88	0.649	Q (1)	0.04	H→L	$\pi \rightarrow \pi^*$
		623	1.99	0.730	Q (2)	0.15	H→L+1	$\pi \rightarrow \pi^*$
		346	3.58	1.002	B (35)	0.04	NTO _{occ} →NTO _{virt}	$\pi \rightarrow \pi^*$

5.3. KH1 Bileşiğinin Boya Duyarlı Güneş Hücresinde Fotosensitizer Olarak Kullanımı

Bu bölüm, sentezlenen asimetrik ‘push-pull’ tipi KH1 bileşiğinin boya duyarlı güneş hücresinde fotovoltaiik performans çalışmalarını içermektedir. Ayrıca daha iyi fotovoltaiik performans için pankromatik bir güneş pili elde etmek amacıyla, mavi renkli ftalosiyanın bileşiği (KH1) ile kırmızı-kahverengi metal içermeyen organik boyanın (RK1) [60] birlikte kullanılması ile co-duyarlaştırma tekniği uygulamalarını da içermektedir.

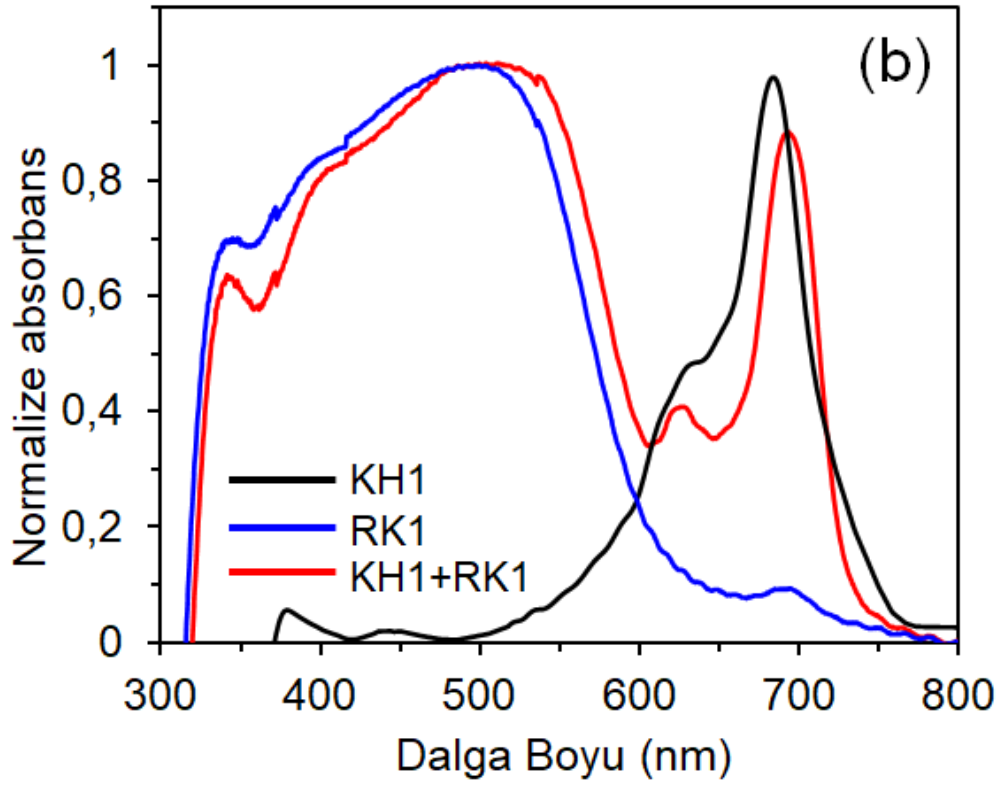
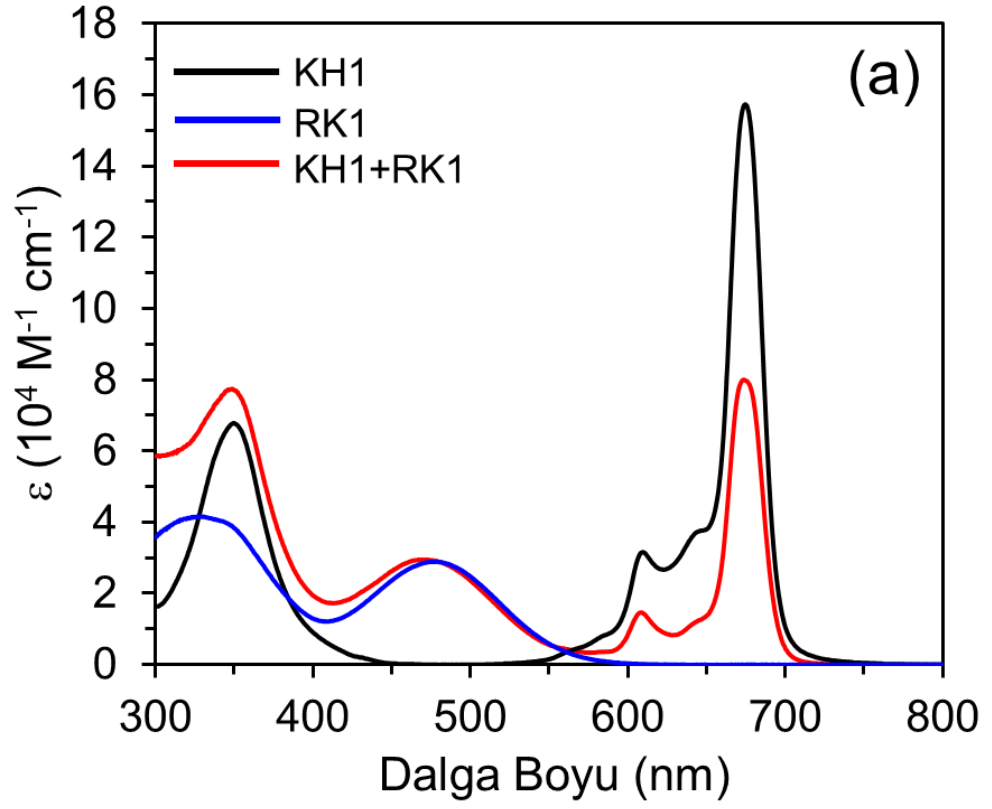


Şekil 5.47: RK1 bileşiğinin yapısı.

5.3.1. Optik ve Elektrokimyasal Özellikleri

KH1, RK1 ve KH1+RK1’in THF içerisindeki UV-Visible absorpsiyon spektrumları (Şekil 5.48.a) ve ilgili parametreler Tablo 5.3.’de listelenmiştir. THF çözeltisindeki KH1 boyasının absorpsiyon bantları; 300-400 nm aralığında ($\lambda_{\max} = 350$ nm) bir Soret bandından ve $\pi-\pi^*$ geçişleri nedeniyle 650-750 nm aralığında ($\lambda_{\max} = 675$ nm) keskin bir Q bandından oluşmaktadır. RK1 boyası iki farklı absorpsiyon bandına sahiptir. Bunlar; 250-400 nm aralığında ($\lambda_{\max} = 327$ nm) $\pi-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan absorpsiyon bandı ve 400-600 nm aralığında ($\lambda_{\max} = 478$ nm) intermoleküler yük transferinden kaynaklanan absorpsiyon bandıdır. KH1 ve RK1’den 1:1 oranında alınarak hazırlanan KH1+RK1 çözeltisi UV bölgesinden yakın IR bölgesine genişletilmiş spektrum sergiler. Şekli 5.48.b TiO₂ üzerinde adsorbe olmuş KH1, RK1 ve KH1+RK1’in absorpsiyon spektrumlarını göstermektedir. KH1 ve RK1 boyalarının TiO₂ yüzeyi ile etkileşimleri ve J-agregasyonu nedeniyle, çözeltiye kıyasla

maksimum absorpsiyon dalga boyları sırasıyla 10 ve 21 nm kırmızıya kaymıştır. Benzer şekilde, co-duyarlaştırılmış sistemin (KH1+RK1) absorpsiyon bantları, sadece KH1 ve RK1 boyalarının bantlarına kıyasla hafif batokromik etki göstermiştir, ki bu da bu boyaların TiO₂ yüzeyi ile etkileşimlerini ve zayıf *J*-agregasyonu sergilediğini göstermektedir. TiO₂ üzerinde adsorbe olmuş KH1 boyasının absorpsiyon spektrumu, çözeltidekine göre çok az genişlemiştir, bu ise; KH1 bileşiğinin hacimli donör gruplara sahip olması nedeniyle TiO₂ yüzeyi üzerinde zayıf agregasyon sergilediği anlamına gelmektedir [61]. KH1 ve RK1 boyalarının kombinasyonunun, absorpsiyon spektrum aralığını genişletmesi ile, DSSC’de ışık hasadı verimliliğini arttırması beklenmektedir [47]. Şekil 5.48.b’de görüldüğü gibi KH1+RK1 kombinasyonu için ~ 400–600 nm aralığındaki ışık absorpsiyonu KH1’e göre artmıştır.

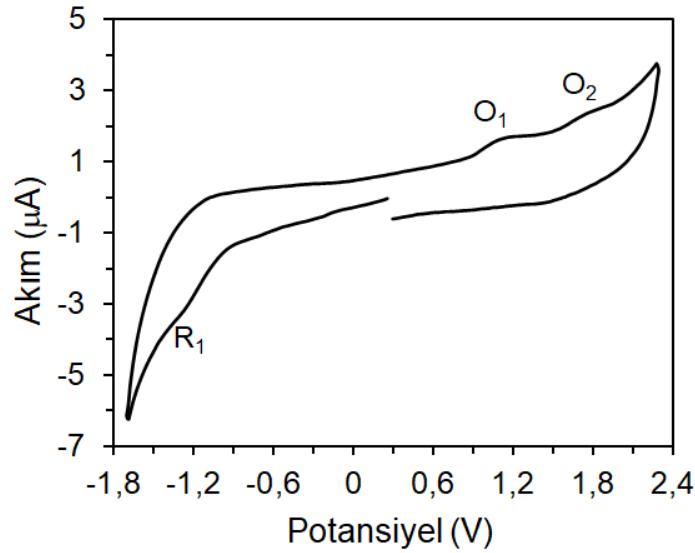


Şekil 5.48: KH1, RK1 ve KH1+RK1'in THF (a) ve TiO₂ filmi (b) üzerindeki absorpsiyon spektrumları.

Tablo 5.3: Boyaların fotofiziksel ve elektrokimyasal özellikleri.

Boya	$\lambda_{\max}$ [nm]	λ_{onset} [nm]	$\lambda_{\max}(\text{TiO}_2)$ [nm]	E_{0-0} [eV]	HOMO [V]	LUMO [V]
KH1	350, 675	700	685	1.77	0.82	-0.95
RK1	327, 478	565	499	2.20	–	–

KH1 bileşiğinin HOMO-LUMO enerji seviyelerini belirlemek için dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanıldı (Şekil 5.49). KH1 bileşiğinin LUMO enerji seviyesi TiO_2 'in iletim bandının üzerinde, HOMO enerji seviyesi ise; elektrolitin (I^-/I_3^-) redoks potansiyelinden daha düşük enerji düzeyindedir. Bu sonuçlar sırasıyla verimli bir elektron enjeksiyonu ve iyi bir boya rejenerasyonu sağlamaktadır.



Şekil 5.49: 0,1 M TBABF₄ içeren DMSO çözeltisindeki KH1 bileşiğinin dönüşümlü voltamogramı.

5.3.2. DSSC'nin Hazırlanışı

DSSC üretimi için, FTO substratının iletken yüzeyi Doctor Blade metodu kullanılarak şeffaf TiO_2 pastası ile kaplandı. Boya duyarlı TiO_2 filmlerini (fotoanotları) hazırlamak için, TiO_2 kaplanmış FTO yüzeyleri 3 saat boyunca THF içerisindeki 0,3 mM'lık KH1 çözeltisine daldırıldı. Boya çözeltisine co-adsorban olarak 0.1 ve 0.3 mM CDCA ilave edildi. Karşılaştırma için TiO_2 filmi 6 saat boyunca

THF içerisindeki 0,3 mM'lık RK1 çözeltisine daldırıldı. Ek olarak, iki boyayı birlikte duyarlı hale getirebilmek için, elektrot önce karanlıkta 3 saat boyunca KH1 (0.3 mM) çözeltisine daldırıldı ve ardından etanol ile yıkandı. Daha sonra karanlıkta 6 saat boyunca RK1 (0.3 mM) çözeltisine daldırıldı ve ardından yine etanol ile yıkandı. Pt karşıt elektrot hazırlanarak hem fotoanot hemde karşıt elektrot Surlyn filmi ile kaplandı ve I^-/I_3^- redoks çifti içeren elektrolit çözeltisi sandviç şeklinde bir araya getirilerek DSSC'ler hazırlanmıştır. Tablo 5.4'te farklı daldırma sürelerine ait fotovoltajik parametreler yer almaktadır.

Tablo 5.4: Co-duyarlı sistemlerin fotovoltajik parametreleri.

Boya	Daldırma süresi (h)	J_{SC} (mA cm ⁻²)	V_{OC} (V)	FF	PCE (%)
RK1+KH1^a	6h+1h	11.55	0.727	0.69	5.79
RK1+KH1^a	6h+2h	11.59	0.729	0.69	5.83
RK1+KH1^a	6h+3h	11.64	0.730	0.70	5.95
RK1+KH1^a	6h+4h	11.58	0.728	0.70	5.90
KH1+RK1^b	3h+3h	11.06	0.712	0.70	5.51
KH1+RK1^b	3h+4h	11.84	0.731	0.72	6.23
KH1+RK1^b	3h+5h	12.01	0.738	0.72	6.38
KH1+RK1^b	3h+6h	12.20	0.749	0.73	6.67
KH1+RK1^b	3h+7h	11.97	0.733	0.72	6.32

^a TiO₂ filmi belirlenen zamanlar için önce RK1 çözeltisine sonra KH1 çözeltisine daldırıldı

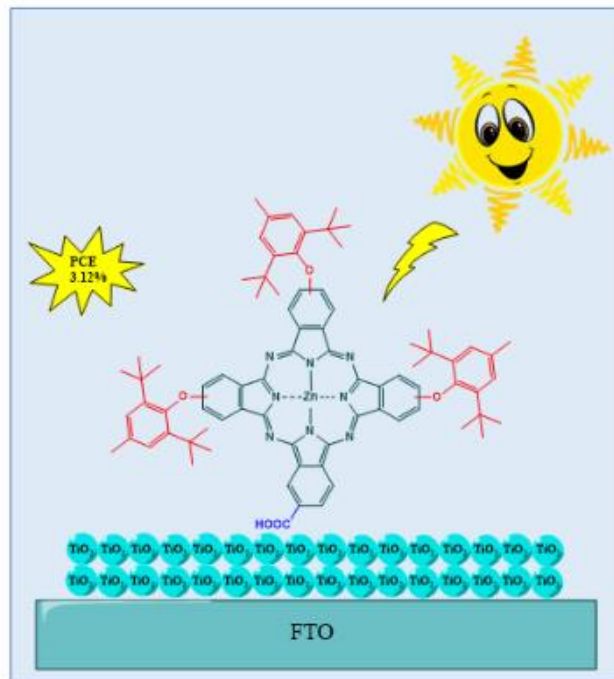
^b TiO₂ filmi belirlenen zamanlar için önce KH1 çözeltisine sonra RK1 çözeltisine daldırıldı

5.3.3. DSSC'nin Fotovoltajik Performansı

KH1 bileşiğinin fotovoltajik performansını değerlendirmek için, akım yoğunluğu-voltaj (J - V) özellikleri hazırlanan potansiyostat/galvanostat yardımıyla güneş similatörünün (Newport, 9600), 1.5 AM standart aydınlatması altında (100 mW cm⁻²) elde edilmiştir. Boya duyarlı güneş hücrelerine gelen ışığın akıma dönüşüm verimliliği (IPCE) bölgeden 350 ile 800 nm arasında bir monokromatör (74004, Oriel) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Güneş hücrelerinin elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) karanlık koşullar altında potansiyostat/galvanostat ile 0,62 V'ta ve 0.1 Hz–10⁵ Hz aralığında gerçekleştirildi.

KH1, RK1, KH1+RK1 sistemlerine dayalı DSSC'lerin *J-V* eğrileri Şekil 5.51.a ve fotovoltaik parametreleri Tablo 5.5.'de listelenmiştir. KH1+CDCA sistemlerine dayalı DSSC'lerin *J-V* eğrileri ve fotovoltaik parametreleri ise Şekil 5.52'de listelenmiştir.

Tek başına KH1 boya tabanlı DSSC ile %3.12'lik enerji dönüşüm verimliliği (PCE, η) elde edildi ($J_{sc} = 7.18 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{oc} = 0.649 \text{ V}$, $FF = 0.67$). KH1 boya çözeltisine co-adsorban olarak 0.1 mM CDCA ilave edildiğinde, PCE değeri %3.21'e iyileştirildi ($J_{sc} = 7.23 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{oc} = 0.653 \text{ V}$, $FF = 0.68$).



Şekil 5.50: KH1 bileşiğinin yapısı ve PCE değeri.

KH1 için PCE değerinin çok az iyileşmesi, boya agregasyonunun zayıf veya ihmal edilebilir düzeyde olduğunu göstermektedir [62], [63]. CDCA miktarı 0,3 mM seviyesine yükseltildiğinde, co-adsorban TiO_2 yüzeyinde adsorbe edilen boya miktarını azalttığı için J_{sc} , V_{oc} ve PCE değerleri düşmüştür (Şekil 5.52).

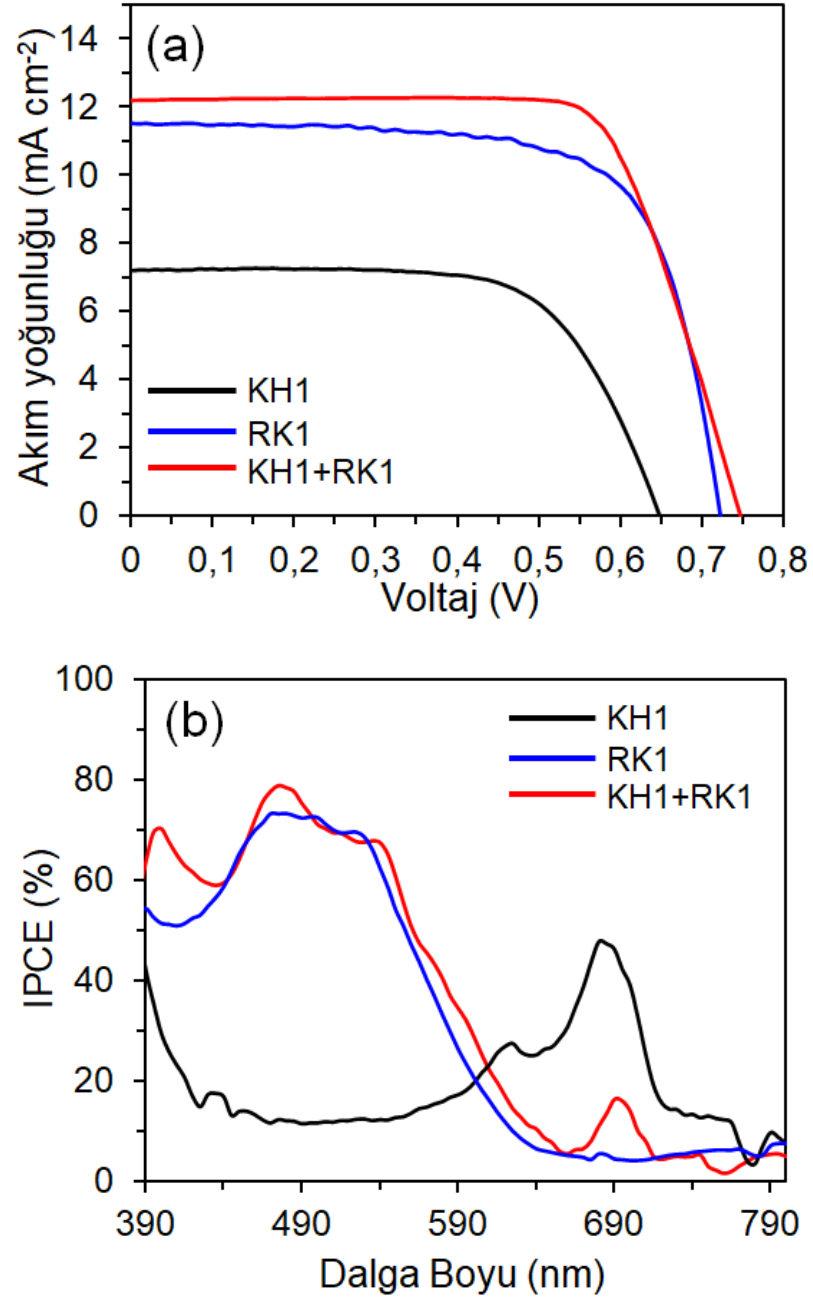
Co-duyarlaştırma için, TiO_2 elektrotu önce 6 saat boyunca RK1 çözeltisine daldırıldı ve daha sonra farklı daldırma süreleri uygulanarak KH1 çözeltisine daldırıldı (Tablo 5.4). Benzer şekilde, elektrot sırasıyla önce 3 saat boyunca KH1 çözeltisine daldırıldı ve daha sonra farklı daldırma süreleri uygulanara RK1 çözeltisine daldırıldı.

En iyi PCE değeri %6.67 ($J_{sc} = 12.20 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{oc} = 0.749 \text{ V}$, $FF = 0.73$) olarak KH1+RK1 (3h+6h) co-duyarlı sistemli DSSC ile elde edildi (Şekil 5.51.a, Tablo 5.5). RK1 boyası tek başına %5.75 verim değeri ($J_{sc} = 11.53 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{oc} = 0.723 \text{ V}$, $FF = 0.69$) gösterdi (Şekil 5.51.a, Tablo 5.5). Etkileyici bir şekilde, hem J_{sc} hem de V_{oc} değeri artış gösterdi ve PCE %16 arttı. KH1+RK1 için J_{sc} 'nin artması, esas olarak daha fazla ışık hasadı sağlayan KH1 ile karşılaştırıldığında, (Şekil 5.51.b) ~400-600 nm bölgesindeki ışık absorpsiyonunun artışına bağlanmaktadır. RK1'in moleküler boyutu KH1'den daha küçük olduğundan, küçük moleküller büyük moleküllerin boşluklarını doldurur ve birlikte duyarlaştırma işlemi sırasında TiO_2 yüzeyinde kompakt bir tabaka oluşturur. Beklendiği gibi, kompakt katman, enjekte edilen elektronların elektrolit ile rekombinasyonunu etkili bir şekilde bloke ederek daha yüksek bir V_{oc} ile sonuçlanır.

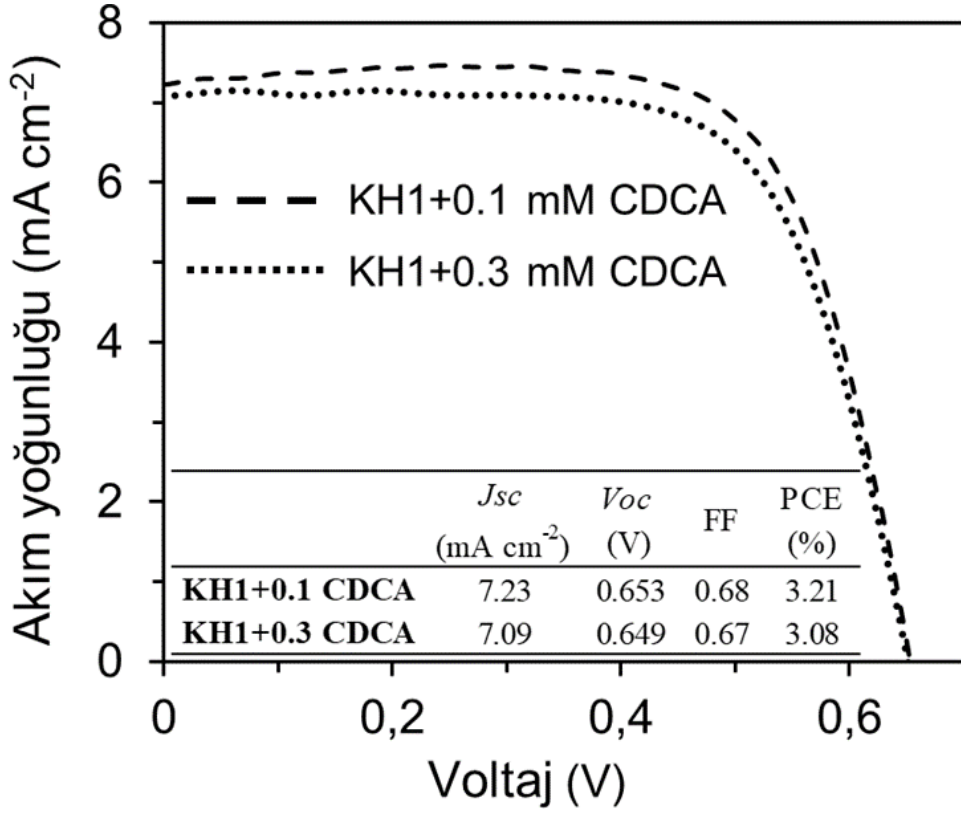
Tablo 5.5: DSSC'lerin fotovoltaiik parametreleri.

Boya	J_{sc} (mA cm^{-2})	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)
KH1	7.18	0.649	0.67	3.12
RK1	11.53	0.723	0.69	5.75
KH1+RK1	12.20	0.749	0.73	6.67

J_{sc} 'deki farklılıkları daha fazla analiz etmek için, KH1, RK1 ve KH1+RK1 tabanlı DSSC'lerin yüzeylerine gelen ışığı akıma dönüştürme verimlilikleri (IPCE) ölçüldü (Şekil 5.51.b). TiO_2 filmi üzerindeki absorpsiyon spektrumlarına uygun olarak, KH1 tabanlı DSSC, ~650-750 nm aralığında yüksek IPCE gösterirken (685 nm'de maksimum IPCE değeri %47), RK1 tabanlı DSSC ise ~400–600 nm (480 nm'de maksimum %73 IPCE değeri) aralığında etkilidir. Co-duyarlaştırılmış sistemde, KH1 boyasının ~400–600 nm aralığındaki foto-tepki boşluğu, RK1'in katkısıyla doldurulmuş ve bu da geliştirilmiş bir J_{sc} ile sonuçlanmıştır. IPCE değerlerinin RK1 bölgesinde gözle görülür şekilde arttığı ve KH1'in Q bandı bölgesinde azaldığı da görülebilir. Bu durum, RK1'in TiO_2 yüzeyindeki KH1 alanlarının bazı kısımlarını kapladığı anlamına gelir.



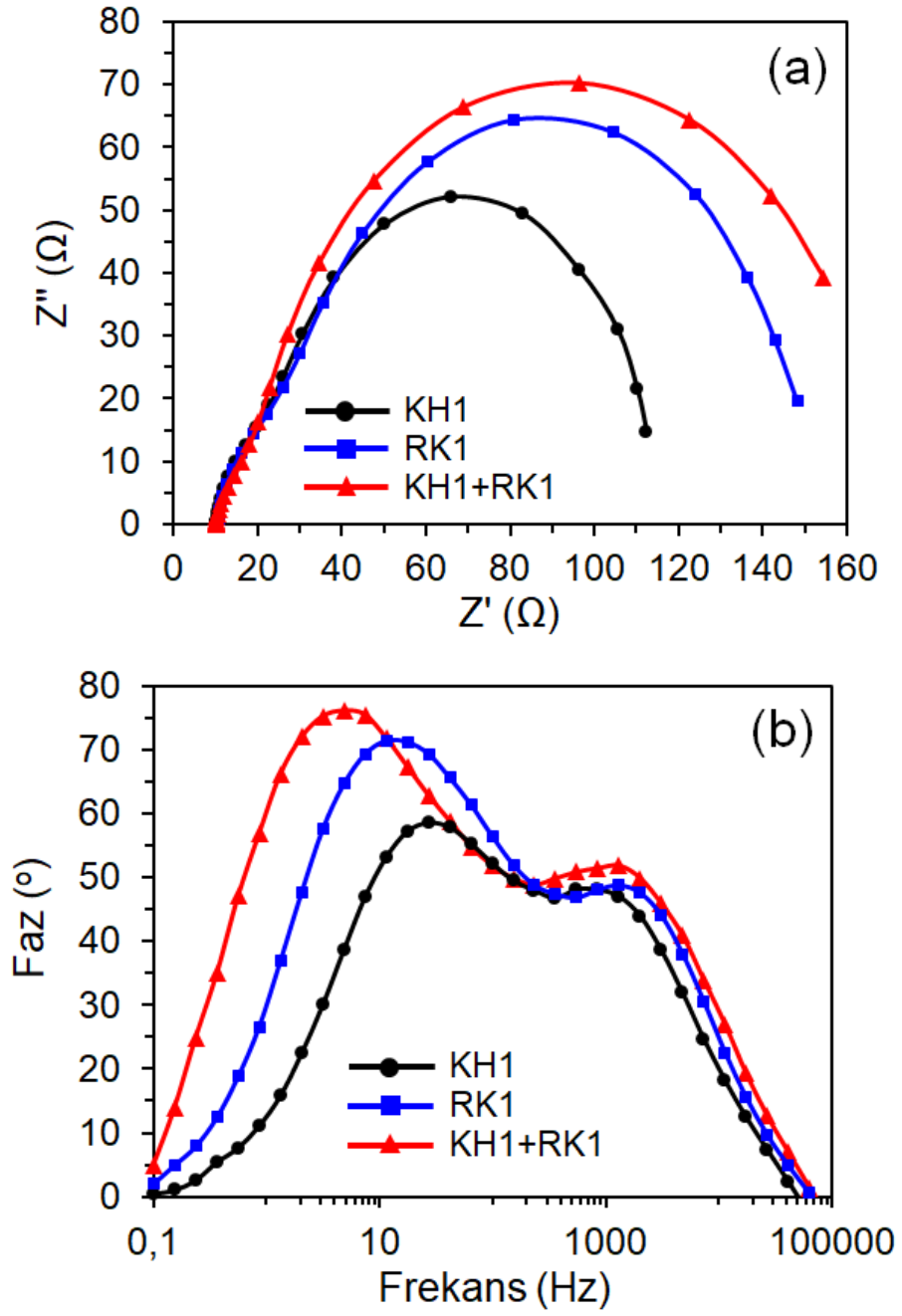
Şekil 5.51: KH1, RK1, KH1+RK1 tabanlı DSSc'lerin J - V (a) ve IPCE (b) eğrileri.



Şekil 5.52: KH1+CDCA tabanlı DSSC'lerin J - V eğrileri ve fotovoltaiik performansları.

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi, DSSC'lerin ara yüzeylerindeki yük rekombinasyon süreçlerini araştırmak için yapıldı. Nyquist grafiklerindeki ana yarım daire, TiO_2 elektrot/boya/elektrolit ara yüzeyindeki yük rekombinasyon direncini (R_{rec}) belirtir (Şekil 5.53a). DSSC'lerin R_{rec} değerleri, V_{oc} değerleri ile uyumlu olup KH1 (84Ω) < RK1 (119Ω) < $\text{KH1} + \text{RK1}$ (125Ω) şeklinde artış göstermektedir.

Bode grafiklerinden hesaplanan elektron ömürleri (τ_e) KH1 , RK1 ve $\text{KH1}+\text{RK1}$ için sırasıyla 5.87, 13.89 ve 32.90 ms'dir ve bu değerler V_{oc} değerleriyle de uyumludur.



Şekil 5.53: KH1, RK1 ve KH1+RK1 tabanlı DSSc'lerin karanlık ortamda Nyquist (a) ve Bode grafikleri (b).

5.4. Bileşiklerin Fotoiletkenlik Ölçümleri

Bileşiklerin gerek aydınlatma koşullarındaki gerekse aydınlatma olmayan koşullardaki elektriksel davranışlarının incelenmesinde 50 µm aralıklı ve 50 µm genişlikli 25 çift parmaklı yapıdan oluşan interdiijital elektrot yapısı kullanılmıştır. (Burada aydınlatma koşullarından kastedilen filmlerin yüzeyinin bir solar simülatör vasıtasıyla aydınlatılmasıdır). Söz konusu elektrot yapısı yalıtkan bir altlık üzerine fotolitografi tekniği ile oluşturulmuştur. Bileşiklerin foto elektriksel karakterizasyonlarının yapılmasında dc (doğru akım) yöntemi kullanılmıştır. Söz konusu karakterizasyon çalışmaları bileşiklerin ince filmleri (katı halleri) üzerinde yapılmıştır. Bu amaçla, döndürerek kaplama yöntemiyle bileşiklerin interdiijital elektrot yapısı üzerine ince filmleri hazırlanmıştır. Bileşiklerin ince filmlerinin hazırlanması esnasında, döndürme hızı (kalınlık), çözücü etkisi, çözelti konsantrasyonu gibi foto elektriksel özellikler üzerinde etkisi olduğu bilinen parametrelerin elimine edilmesi amacıyla, tüm bileşiklerin konsantrasyonu aynı olacak şekilde (7×10^{-4} M) aynı çözücü kullanılarak (THF) çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra, hazırlanan bu çözeltilerden belirli miktarda alınarak (60 µl) interdiijital elektrot yapısı üzerine damlatılarak 2700 rpm hızda döndürülmüştür. Elde edilen ince filmler, film içerisindeki çözücünün tamamen buharlaştığından emin olmak için, 120°C’de 25 dakika süreyle ısıtılma tutulmuşlardır. Hazırlanan ince filmlerin gerek karanlık ve gerekse aydınlatma koşullarındaki elektriksel davranışları akım-gerilim (I-V) karakteristikleri ve frekansa bağlı empedans spektroskopisi yöntemiyle incelenmiştir. Bileşiklerin dc iletkenlikleri (σ_{dc}),

$$\sigma_{dc} = \frac{E \cdot k}{(2n - 1)l \cdot h} \quad (5.1)$$

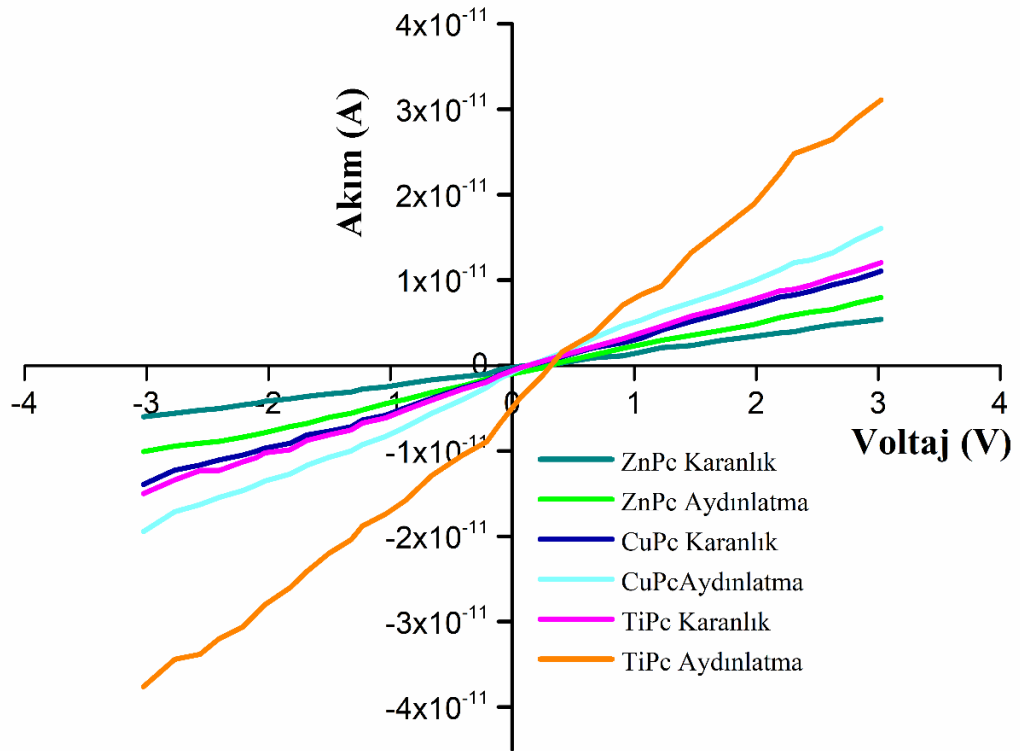
ifadesi kullanılarak hesaplanmıştır. Burada, E ölçülen I-V karakteristiğinin eğimini, k interdiijital elektrot yapısında elektrotlar arasındaki mesafeyi, n elektrot çifti sayısını, l ise elektrotların örtüşme uzunluğunu h ’de elektrotların kalınlığını göstermektedir. İnce filmlerin gerek karanlık gerekse aydınlatma koşullarındaki I-V karakteristiklerinin ölçülmesinde Keithley marka 617 Model Elektrometre kullanılmıştır. Fotoiletkenlik-dalgaboyu ölçümlerinde ışık kaynağı olarak bir Xenon lamba ve bir monokromatör kullanılmıştır.

Sıcaklığın bileşiklerin elektrik/foto elektrik özelliklerine etkisinin belirlenmesi amacıyla ölçümler oda sıcaklığı ile 160°C aralığındaki farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir.

İnce filmlerin aydınlatma koşullarındaki ölçümlerinde bir solar simülatör kullanılmış olup dalga boyuna bağlı iletkenlik davranışlarının belirlenmesinde ışık kaynağı olarak Xenon lamba ve monokromatör kullanılmıştır.

5.4.1. DC Ölçümlerden Elde Edilen Sonuçlar

İnce filmleri interdiijital elektrot yapısı üzerine hazırlanan bileşiklerin karanlık ve solar aydınlatma koşullarında ölçülen akım-gerilim (I-V) karakteristikleri Şekil 5.54’de gösterilmiştir. I-V karakteristiklerinin ölçümlerinde voltaj taraması eksi değerlerden artı değerlere olacak şekilde yapılmıştır.



Şekil 5.54: Bileşiklerin karanlık ve aydınlatma koşullarında ölçülen I-V karakteristikleri.

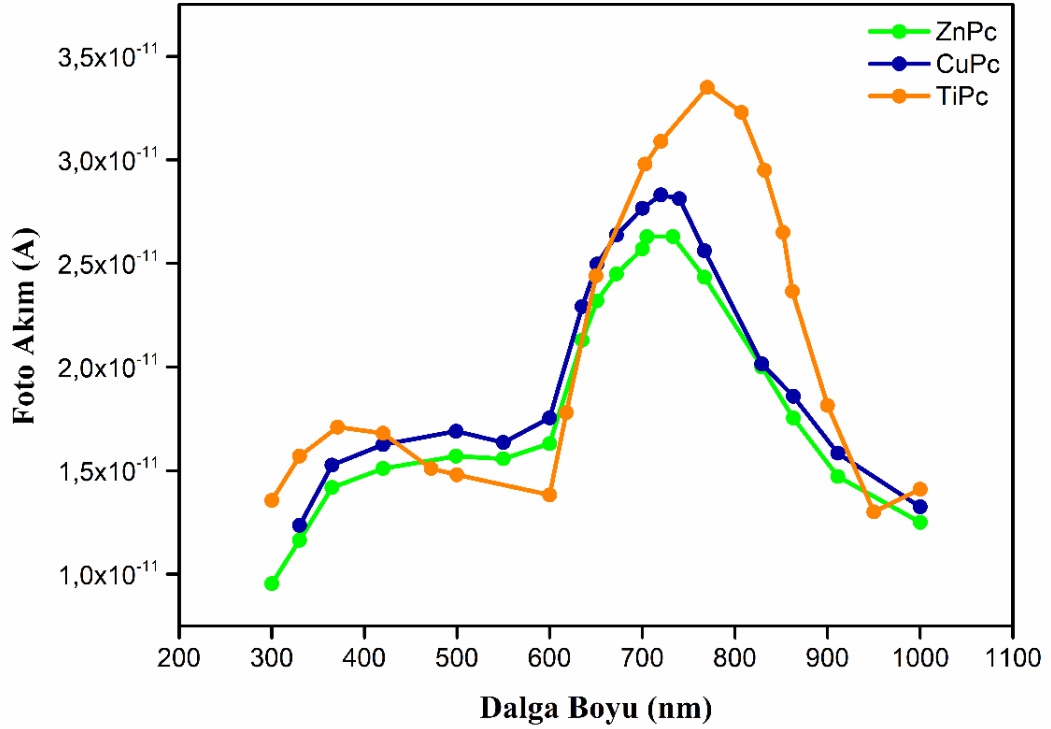
Şekil 5.54’de gösterilen I-V karakteristiklerinin analizinden gerek karanlık ve gerekse aydınlatma koşullarındaki davranışların, ölçülen voltaj aralığında, ohmik

davranış sergiledikleri açık bir şekilde görülmektedir. Bileşiklerin ölçülen I-V karakteristiklerinin karşılaştırılmasında (Şekil 5.54) dikkat çeken bir diğer noktada aydınlatma koşullarında ölçülen I-V karakteristiklerinin eğiminin karanlık ortamda ölçülen I-V karakteristiklerin eğiminden daha büyük olmasıdır. Yukarıda bahsedildiği gibi ölçülen I-V karakteristiklerinin eğimi aydınlatma ile büyük oranda artmaktadır. Örneğin, TiPc için karanlık ve aydınlatma koşullarında ölçülen I-V karakteristiklerinin eğimleri arasında en az 2.5 katlık bir fark (aydınlatma koşullarında ölçülen I-V karakteristiğinin eğimi karanlık ortamda ölçülen I-V karakteristiğinin eğiminden 2.5 kat daha büyük) vardır. Bu da, bileşiklerde foton soğurulmasına bağlı bir iletkenlik değişiminin olduğu anlamına gelmektedir.

Bilindiği gibi fotoiletkenlik; bir malzemenin üzerine düşen ışığı soğurması sonucu iletkenliğindeki değişim olarak tanımlanır. Ftalosiyanin bileşiklerinde gözlemlenen fotoiletkenlik davranışın bileşiklerin kendi öz davranışları mı yoksa dış parametre/parametrelere bağlı bir davranış mı olduğu uzun yıllardır üzerinde tartışılan konuların başında gelmektedir. Literatürde ftalosiyanin bileşiklerinin fotoiletkenlik davranışları üzerine yapılan çalışmalar merkezi metal atomunun yanı sıra [64] film tarafından adsorplanmış olan oksijenin (dış parametre) önemli bir rol oynadığını göstermektedir.

Özellikle TiPc bileşiklerinde gözlemlenen yüksek fotoiletkenlik davranışı ilgili literatür ışığında şöyle açıklanabilir: iyi bilindiği gibi ftalosiyanin bileşikleri birisi görünür bölgede diğride yakın infrared bölgede olmak üzere iki absorpsiyon bandına sahiptirler. Ftalosiyanin bileşiğinin üzerine düşen elektromanyetik dalga bileşik tarafından absorplandığında elektron-boşluk çiftleri oluşur ve oluşan elektron-boşluk çiftleri, film-elektrot arayüzeyinde oluşan elektrik alan nedeniyle, arayüzeye doğru difüze olur ve orada ayrılmak suretiyle serbest taşıyıcılar oluştururlar. Fotoiletkenlik mekanizmasında dominant rolü oynayan arayüzeyde oluşan serbest taşıyıcıların oranıdır. Yapılan çalışmalar arayüzeyde yüksek ayrışma olasılığına sahip eksitonların “kuvvetle” absorbe edilen fotonlar tarafından oluşturulduğunu göstermektedir. Diğer yandan “zayıf” olarak soğurulan fotonlar tarafından oluşturulan elektronların yüzeye ulaşmak için daha fazla mesafe katetmeleri gerektiğini ve dolayısıyla bu eksitonların yeniden birleşme olasılıklarının daha yüksek olduğunu göstermektedir. Bu tartışmalar gözlemlenen fotoiletkenlik davranışı ile absorpsiyon bandları arasında bir ilişki olması gerektiğini çağrıştırmaktadır. Dolayısıyla, ftalosiyanin bileşiklerinin absorpsiyon

bandı ile gözlemlenen foto akım arasında bir ilişki olması beklenir. Gelen ışığın enerjisi ile gözlemlenen foto akım arasında bir ilişki olup olmadığını anlamak için bileşiklerde, dalga boyuna bağlı fotoiletkenlik ölçümleri yapılmıştır. ZnPc, CuPc ve TiPc için bu ölçümlerden elde edilen veriler Şekil 5.55’de gösterilmiştir.



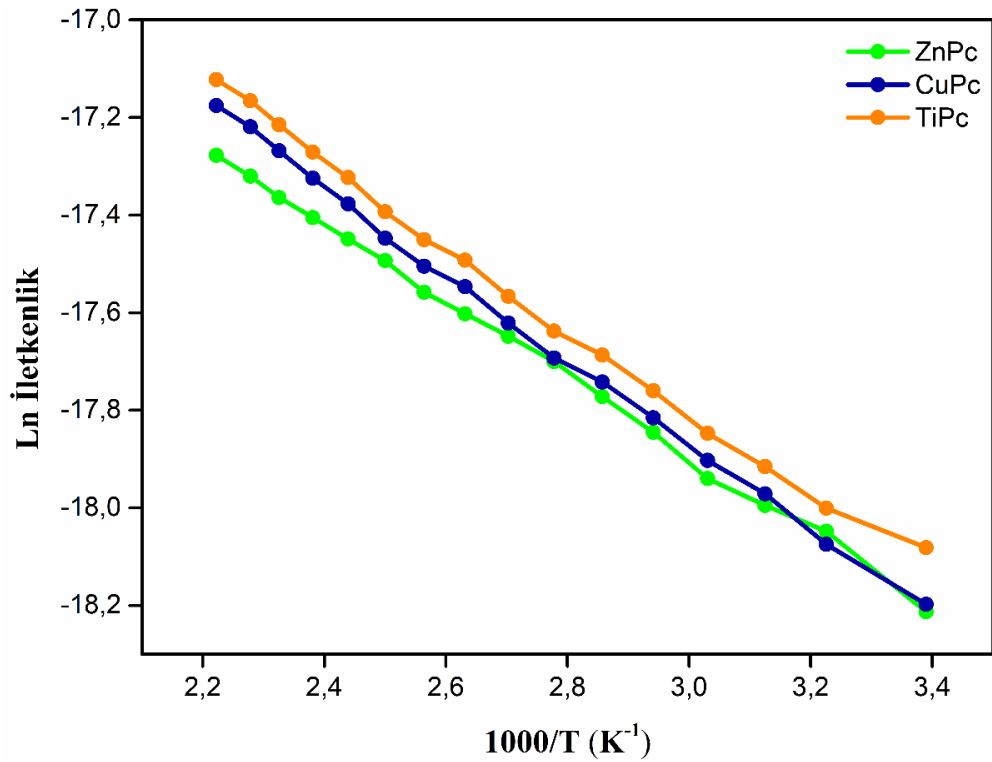
Şekil 5.55: Bileşiklerde foto akımın dalga boyuna bağlılığı.

Şekil 5.55’den açık bir şekilde görüldüğü gibi her üç bileşik için foto akım, artan ışık dalga boyu ile artmakta ve bir maksimumdan geçtikten sonra tekrar düşmeye başlamaktadır. Fotoiletkenlik davranışları incelenen bileşiklerde maksimum foto akım ZnPc’de yaklaşık olarak 705 nm’de gözlemlenirken TiPc’de yaklaşık 770 nm’de gözlemlenmiştir. Bu kapsamda yapılan çalışmalar, daha önce de bahsedildiği gibi, ftalosiyanın bileşiklerinde gözlemlenen fotoiletkenlik davranışlarında eksiton oluşumunun yanı sıra “kuvvetli” absorplanan fotonların birinci derecede rol oynadığını göstermektedir. Bu arada, ftalosiyanın bileşiklerinde foto akım mekanizmasının tam olarak anlaşılmadığının altını çizmek isteriz. Ftalosiyanın bileşiklerinde yük iletim mekanizmalarının yapısal özellikler yanında kontrol edilemeyen ya da kontrol edilmesi özel koşullar gerektiren şartlara bağlı olduğu da bilinmektedir.

Ftalosiyanin bileşiklerinde fotoiletkenlik mekanizması tam olarak anlaşılmamış olmasına rağmen, foto akımın sıcaklığa bağlılığının incelenmesi bu konunun anlaşılmasına katkı sağlayacaktır. Bu nedenle, bileşiklerde gerek karanlık gerekse aydınlatma koşullarında sıcaklığa bağlı iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. Şekil 5.56 bileşiklerin karanlık ortamda ölçülen iletkenliklerinin sıcaklığın tersi ile değişimini göstermektedir. Bileşiklerin iletkenlikleri denklem (5.1) kullanılarak hesaplanmıştır. Bileşiklerin karanlık ortamdaki iletkenliklerinin sıcaklığa bağlılığının incelenmesinde, iletkenliğin sıcaklığa bağlılığı;

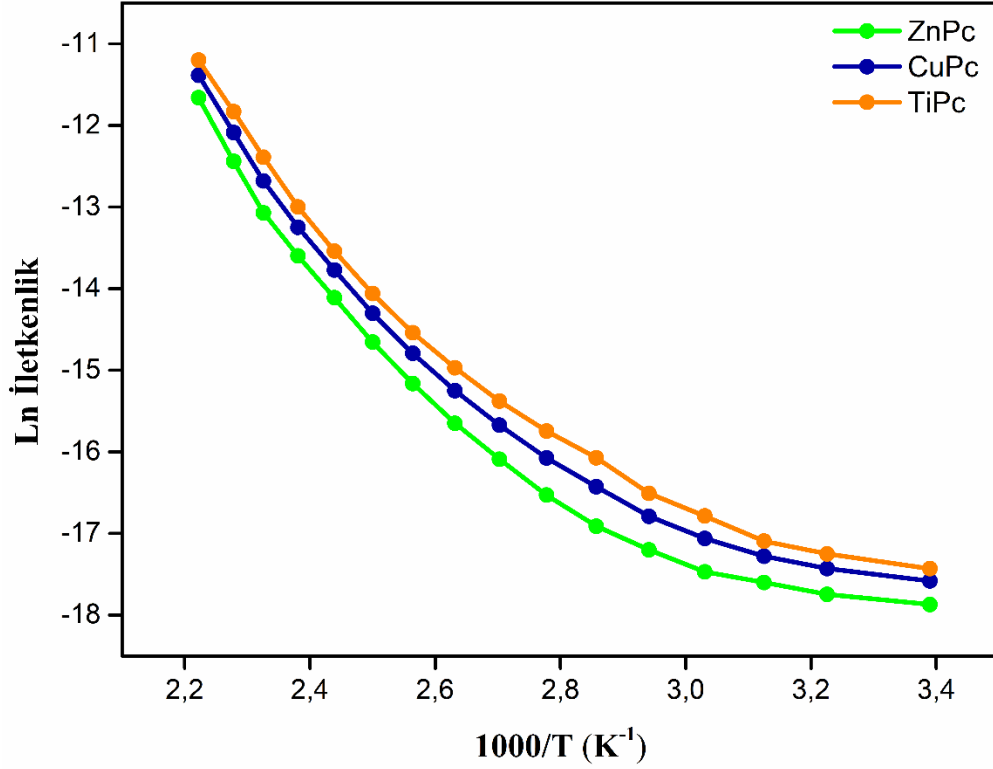
$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) \quad (5.2)$$

ifadesine uygun olarak gerçekleştiği görülecektir. Burada, σ_0 sıcaklığa bağlı bir sabit, E_A aktivasyon enerjisi, k Boltzman sabiti ve T 'de sıcaklıktır. Elde edilen sonuçlar, bileşiklerde karanlık ortamda gözlemlenen iletkenlik mekanizmasında iletim ve valans bandlarının dominant seviyeler olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.56: Karanlık ortamda ölçülen iletkenliğin sıcaklığa bağlılığı.

Diğer yandan, aydınlatma koşulları altında gözlemlenen iletkenliğin sıcaklığa bağlılığının denklem (5.2) ile açıklanamayacağı açık bir şekilde görülmektedir (Şekil 5.57). Aydınlatma koşullarında gözlemlenen iletkenliğin sıcaklıkla değişimi, $\ln$ iletkenlik - $1/T$ grafiğinin doğrudan sapması, band iletim modelinin bileşiklerdeki yük iletimini açıklamak için uygun bir model olmadığı anlamına gelmektedir.



Şekil 5.57: Aydınlatma koşullarında ölçülen iletkenliğin sıcaklığa bağlılığı.

Ftalosiyanın bileşiklerinde yük iletim mekanizmalarının aydınlatılması için değişik modeller geliştirilmiştir. Bu modellerden birisi değişken erimli hoplama modelidir. Bu modelde iletkenliğin sıcaklığa bağlılığı;

$$\sigma(T) = B_0 \exp \left[-\left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \right] \quad (5.3)$$

ifadesi ile verilir. Burada, B_0 iletkenliğin yüksek sıcaklık sınırını belirleyen bir ön çarpan, T_0 ise karakteristik sıcaklıktır [65]. Denklem (5.3)'de B_0 ve T_0 'ın sıcaklığa bağlı olmadığı kabul edilerek, eğer yük taşınımı hoplama mekanizması ile gerçekleşiyorsa iletkenliğin doğal logaritmasının $1/T^{-1/4}$ 'e karşı grafiği bir doğru

olmalıdır. Söz konusu bileşikler için $\ln(\sigma)$ 'nın $T^{-1/4}$ ile değişimi incelenmiş ve elde edilen verilerden korelasyon katsayısının 0.993 ile 0.997 arasında değiştiği gözlemlenmiştir. Bu da, bileşiklerde aydınlatma koşullarında gözlemlenen yük iletiminin değişken erimli hoplama modeline uygun olarak gerçekleştiğini göstermektedir.

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Tez kapsamında asimetrik KH1 bileşiği ile simetrik KH2, KH3, KH4, KH5 ve KH6 ftalosiyanın bileşikler sentezlenerek yapıları IR, MALDI-TOF kütle spektrumu, UV-Vis, ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrometre teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Sentezlenen bileşiklerden asimetrik yapıdaki KH1 bileşiği boya duyarlı duyarlı güneş hücresi için fotosensitizer olarak tasarlanırken, simetrik ftalosiyanın türevlerinin opto-elektronik cihazlarda kullanılabilme potansiyelleri incelenmek üzere tasarlanmıştır.

Ftalosiyanın iskeletinin periferik konumlarında üç adet 2,6-di-*tert*-bütil-4-metilfenoksi donör grubu ve bağlayıcı grup olarak karboksilik asit grubu taşıyan asimetrik çinko ftalosiyanın bileşiği (KH1), boya duyarlı güneş hücresi için fotosensitizer olarak sentezlenmiştir. KH1 bileşiğinin sekiz izomerinin yapısal, elektronik ve optik özelliklerini incelemek için DFT (TPSSH/def2-SVP) yöntemi kullanılmış ve bunun sonucunda izomerlerin neredeyse izoenerjetik yapılar (0.38-1.07 kcal mol⁻¹) olduğu bulunmuştur. Tek başına KH1 boya tabanlı DSSC ile 1.5G koşullarında %3.12'lik enerji dönüşüm verimliliği (η) elde edilmiştir. Bu değer literatür ile kıyaslandığında benzer türevlerine göre daha iyi olup, KH1 boya çözeltisine co-adsorban olarak CDCA (0.1 mM) ilave edildiğinde, PCE değeri %3.21'e iyileştirilmiştir. Bu sonuç, boya agregasyonunun zayıf veya ihmal edilebilir düzeyde olduğunu göstermektedir. CDCA miktarı artırıldığında (0.3 mM) ise, TiO₂ yüzeyinde adsorbe edilen boya miktarını azalttığı için PCE değerinin azaldığı görülmüştür. KH1 bileşiği ile metal içermeyen organik ticari boyanın (RK1) birlikte kullanılması ile co-duyarlaştırma tekniği uygulanmıştır. RK1 boyası ile tek başına %5.75 verim değeri elde edilirken KH1 + RK1 ile %6.67 verim değeri elde edilmiştir.

Sentezlenen periferik 2,6-di-*tert*-bütil-4-metilfenoksi tetra süstitüe ZnPc (KH2), CuPc (KH3) ve TiPc (KH4) bileşiklerinin gerek aydınlatma gerekse aydınlatma olmayan koşullardaki elektriksel davranışları incelenmiş ve bunun sonucunda her iki ortamda da en yüksek iletkenliğe literatür ile uyumlu olarak KH4 numaralı TiPc bileşiğinin sahip olduğu bulunmuştur.

Ftalosiyanın halkasının periferik konumlarına piperidin süstitüe edilerek, doymamış halkanın hem kendi hem de içerdiği izopropil grubu ile düzenli kümeleşmeyi engellemesi ve bunun sonucunda agregasyonun minimuma seviyeye indirilerek boya moleküllerinin birbirini sönmemesi engellenecek şekilde dizayn

edilen KH6 (ZnPc) ve KH7 (CuPc) numaralı bileşiklerin opto-elektronik özellikleri ise ileriki çalışmalarda değerlendirilecektir.

KAYNAKLAR

- [1] Urbani M., Ragoussi M. E., Nazeeruddin M. K., Torres T., (2019), "Phthalocyanines for dye-sensitized solar cells", *Coordination Chemistry Reviews*, 381, 1–64.
- [2] Lo P. C., Rodríguez-Morgade M. S., Pandey R. K., Ng D. K. P., Torres T., Dumoulin F., (2020), "The unique features and promises of phthalocyanines as advanced photosensitisers for photodynamic therapy of cancer", *Chemical Society Reviews*, 49 (4), 1041–1056.
- [3] Harmandar K., Saglam M. F., Sengul I. F., Ekineker G., Balcik-Ercin P., Göksel M., Atilla D., (2021), "Novel triazole containing zinc(II)phthalocyanine Schiff bases: Determination of photophysical and photochemical properties for photodynamic cancer therapy", *Inorganica Chimica Acta*, 519.
- [4] Makarov S. G., Ketkov S. Y., Wöhrle D., (2020), "A planar binuclear cobalt(ii) phthalocyanine as a highly efficient catalyst for the oxidation of a mercaptan", *Chemical Communications*, 56 (42), 5653–5656.
- [5] Wang M., Torbensen K., Salvatore D., Ren S., Joulié D., Dumoulin F., Mendoza D., Lassalle-Kaiser B., Işci U., Berlinguette C. P., Robert M., (2019), "CO₂ electrochemical catalytic reduction with a highly active cobalt phthalocyanine", *Nature Communications*, 10 (1).
- [6] Duan X., Zhang Y., Wang H., Dai F., Yang G., Chen Y., (2020), "A phthalocyanine sensor array based on sensitivity and current changes for highly sensitive identification of three toxic gases at ppb levels", *New Journal of Chemistry*, 44 (31), 13240–13248.
- [7] Şahin Z., Meunier-Prest R., Dumoulin F., Kumar A., İsci Ü., Bouvet M., (2021), "Tuning of organic heterojunction conductivity by the substituents' electronic effects in phthalocyanines for ambipolar gas sensors", *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 332, 129505.
- [8] Varghese A. C., Menon C. S., (2005), "Electrical conductivity studies of mixed phthalocyanine thin films", *Central European Journal of Physics*, 3 (1), 8–14.
- [9] Tuncel S., Banimuslem H. A. J., Durmuş M., Gürek A. G., Ahsen V., Basova T. V, Hassan A. K., (2012), "Liquid crystalline octasubstituted lead (II) phthalocyanines: effects of alkoxy and alkylthio substituents on film alignment and electrical properties", *New Journal of Chemistry*, 36 (8), 1665–1672.
- [10] Erdoğan B. S., Atilla D., Gürek A. G., Ahsen V., (2014), "Liquid crystalline alkylthia-substituted novel phthalocyanines: synthesis and characterization", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 18 (01n02), 139–148.
- [11] Attia A. B. E., Balasundaram G., Driessen W., Ntziachristos V., Olivo M., (2015), "Phthalocyanine photosensitizers as contrast agents for in vivo photoacoustic tumor imaging", *Biomedical Optics Express*, 6 (2), 591.
- [12] O'Flaherty S. M., Hold S. V, Cook M. J., Torres T., Chen Y., Hanack M., Blau W. J., (2003), "Molecular engineering of peripherally and axially modified

- phthalocyanines for optical limiting and nonlinear optics", *Advanced materials*, 15 (1), 19–32.
- [13] Chen Y., O’Flaherty S. M., Hanack M., Blau W. J., (2003), "New axially aryloxy substituted gallium phthalocyanines for nonlinear optics", *Journal of Materials Chemistry*, 13 (10), 2405–2408.
- [14] Web 1, (2021), <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>, (Erişim Tarihi: 11/12/2021).
- [15] Cali L., Kazim S., Gr M., Ahmad S., (2016), "Hole-Transport Materials for Perovskite Solar Cells Angewandte", 14522–14545.
- [16] Yavuz Y., (2018), “Ftalosiyanin Tabanlı Malzemeler İle Boya Duyarlı Güneş Hücresi Üretim Ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi.
- [17] Bella F., Gerbaldi C., Barolo C., Grätzel M., (2015), "Aqueous dye-sensitized solar cells", *Chemical Society Reviews*, 44 (11), 3431–3473.
- [18] Gong J., Liang J., Sumathy K., (2012), "Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (8), 5848–5860.
- [19] Eşgin H., (2021), “ZNO:CU Ve ZNO:MN Tabanlı Boya Duyarlı Güneş Pillerinin Fabrikasyonu Ve Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, Eskişehir Teknik Üniversitesi.
- [20] Singh V. K., Kanaparthi R. K., Giribabu L., (2014), "Emerging molecular design strategies of unsymmetrical phthalocyanines for dye-sensitized solar cell applications", *RSC Advances*, 4 (14), 6970–6984.
- [21] Mathew S., Yella A., Gao P., Humphry-Baker R., Curchod B. F. E., Ashari-Astani N., Tavernelli I., Rothlisberger U., Nazeeruddin M. K., Grätzel M., (2014), "Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers", *Nature Chemistry*, 6 (3), 242–247.
- [22] Yin J. F., Velayudham M., Bhattacharya D., Lin H. C., Lu K. L., (2012), "Structure optimization of ruthenium photosensitizers for efficient dye-sensitized solar cells - A goal toward a “ bright” future", *Coordination Chemistry Reviews*, 256 (23–24), 3008–3035.
- [23] Ooyama Y., Harima Y., (2009), "Molecular designs and syntheses of organic dyes for dye-sensitized solar cells", *European Journal of Organic Chemistry*, (18), 2903–2934.
- [24] O’regan B., Grätzel M., (1991), "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films", *Nature*, 353 (6346), 737–740.
- [25] Nazeeruddin M. K., Kay A., Rodicio I., Humphry-Baker R., Müller E., Liska P., Vlachopoulos N., Grätzel M., (1993), "Conversion of light to electricity by cis-X₂bis (2, 2’-bipyridyl-4, 4’-dicarboxylate) ruthenium (II) charge-transfer sensitizers (X= Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes", *Journal of the American Chemical Society*, 115 (14), 6382–6390.

- [26] Chen C. Y., Wang M., Li J. Y., Pootrakulchote N., Alibabaei L., Ngoc-Le C. H., Decoppet J. D., Tsai J. H., Grätzel C., Wu C. G., Zakeeruddin S. M., Grätzel M., (2009), "Highly efficient light-harvesting ruthenium sensitizer for thin-film dye-sensitized solar cells", *ACS Nano*, 3 (10), 3103–3109.
- [27] Yu Q., Wang Y., Yi Z., Zu N., Zhang J., Zhang M., Wang P., (2010), "High-efficiency dye-sensitized solar cells: The influence of lithium ions on exciton dissociation, charge recombination, and surface states", *ACS Nano*, 4 (10), 6032–6038.
- [28] Güzel E., Şişman İ., Gül A., Kocak M. B., (2019), "Role of hexyloxy groups in zinc phthalocyanines bearing sulfonic acid anchoring groups for dye-sensitized solar cells", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 23 (03), 279–286.
- [29] Shi W., Peng B., Lin L., Li R., Zhang J., Peng T., (2015), "Effect of carboxyl anchoring groups in asymmetric zinc phthalocyanine with large steric hindrance on the dye-sensitized solar cell performance", *Materials Chemistry and Physics*, 163, 348–354.
- [30] Nazeeruddin M. K., Humphry-Baker R., Grätzel M., Wöhrle D., Schnurpfeil G., Schneider G., Hirth A., Trombach N., (1999), "Efficient Near-IR Sensitization of Nanocrystalline TiO₂ Films by Zinc and Aluminum Phthalocyanines", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 3 (3), 230–237.
- [31] López-Duarte I., Wang M., Humphry-Baker R., Ince M., Martínez-Díaz M. V., Nazeeruddin M. K., Torres T., Grätzel M., (2012), "Molecular engineering of zinc phthalocyanines with phosphinic acid anchoring groups", *Angewandte Chemie - International Edition*, 51 (8), 1895–1898.
- [32] Reddy P. Y., Giribabu L., Lyness C., Snaith H. J., Vijaykumar C., Chandrasekharam M., Lakshmikantam M., Yum J. H., Kalyanasundaram K., Grätzel M., Nazeeruddin M. K., (2007), "Efficient sensitization of nanocrystalline TiO₂ films by a near-IR-absorbing unsymmetrical zinc phthalocyanine", *Angewandte Chemie - International Edition*, 46 (3), 373–376.
- [33] Cid J. J., Yum J. H., Jang S. R., Nazeeruddin M. K., Martínez-Ferrero E., Palomares E., Ko J., Grätzel M., Torres T., (2007), "Molecular cosensitization for efficient panchromatic dye-sensitized solar cells", *Angewandte Chemie - International Edition*, 46 (44), 8358–8362.
- [34] Giribabu L., Vijay Kumar C., Gopal Reddy V., Yella Reddy P., Srinivasa Rao C., Jang S. R., Yum J. H., Nazeeruddin M. K., Grätzel M., (2007), "Unsymmetrical alkoxy zinc phthalocyanine for sensitization of nanocrystalline TiO₂ films", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91 (17), 1611–1617.
- [35] Giribabu L., Singh V. K., Jella T., Soujanya Y., Amat A., De Angelis F., Yella A., Gao P., Nazeeruddin M. K., (2013), "Sterically demanded unsymmetrical zinc phthalocyanines for dye-sensitized solar cells", *Dyes and Pigments*, 98 (3), 518–529.
- [36] Mori S., Nagata M., Nakahata Y., Yasuta K., Goto R., Kimura M., Taya M., (2010), "Enhancement of incident photon-to-current conversion efficiency for phthalocyanine-sensitized solar cells by 3D molecular structuralization", *Journal of the American Chemical Society*, 132 (12), 4054–4055.

- [37] Kimura M., Nomoto H., Masaki N., Mori S., (2012), "Dye molecules for simple co-sensitization process: Fabrication of mixed-dye-sensitized solar cells", *Angewandte Chemie - International Edition*, 51 (18), 4371–4374.
- [38] Ragoussi M. E., Yum J. H., Chandiran A. K., Ince M., De La Torre G., Grätzel M., Nazeeruddin M. K., Torres T., (2014), "Sterically hindered phthalocyanines for dye-sensitized solar cells: Influence of the distance between the aromatic core and the anchoring group", *ChemPhysChem*, 15 (6), 1033–1036.
- [39] Ikeuchi T., Nomoto H., Masaki N., Griffith M. J., Mori S., Kimura M., (2014), "Molecular engineering of zinc phthalocyanine sensitizers for efficient dye-sensitized solar cells", *Chemical Communications*, 50 (16), 1941–1943.
- [40] Ince M., Yum J. H., Kim Y., Mathew S., Grätzel M., Torres T., Nazeeruddin M. K., (2014), "Molecular engineering of phthalocyanine sensitizers for dye-sensitized solar cells", *Journal of Physical Chemistry C*, 118 (30), 17166–17170.
- [41] Martín-Gomis L., Parejo C., Álvarez J. C., Fernández-Lázaro F., Sastre-Santos Á., (2017), "Dye sensitized solar cells (DSSCs) based on bulky tert-octylphenoxy-carboxyphenyl substituted phthalocyanine without the presence of co-adsorbents", *Inorganica Chimica Acta*, 468, 327–333.
- [42] Tejerina L., Martínez-Díaz M. V., Nazeeruddin M. K., Torres T., (2016), "The Influence of Substituent Orientation on the Photovoltaic Performance of Phthalocyanine-Sensitized Solar Cells", *Chemistry - A European Journal*, 22 (13), 4369–4373.
- [43] Tunç G., Güzel E., Şişman I., Ahsen V., Cárdenas-Jirón G., Gürek A. G., (2019), "Effect of new asymmetrical Zn(ii) phthalocyanines on the photovoltaic performance of a dye-sensitized solar cell", *New Journal of Chemistry*, 43 (36), 14390–14401.
- [44] Tunç G., Zambrano-Angulo M., Arslan B. S., Güzel E., Nebioğlu M., Ahsen V., Şişman İ., Cárdenas-Jirón G., Gürek A. G., (2021), "Insight into the effects of the anchoring groups on the photovoltaic performance of unsymmetrical phthalocyanine based dye-sensitized solar cells", *Dalton Transactions*, 50 (8), 2981–2996.
- [45] Ghazal B., Azizi K., Ewies E. F., Youssef A. S. A., Mwalukuku V. M., Demadrille R., Torres T., Makhseed S., (2020), "Push–Pull Zinc Phthalocyanine Bearing Hexa-Tertiary Substituted Carbazolyl Donor Groups for Dye-Sensitized Solar Cells", *Molecules*, 25 (7), 1692.
- [46] Yıldız B., Arslan B. S., Güzel E., Nebioğlu M., Menges N., Şişman İ., Kasım Şener M., (2021), "Non-aggregating zinc phthalocyanine sensitizer with bulky diphenylphenoxy donor groups and pyrazole-3-carboxylic acid anchoring group for coadsorbent-free dye-sensitized solar cells", *Solar Energy*, 226, 173–179.
- [47] Yu L., Fan K., Duan T., Chen X., Li R., Peng T., (2014), "Efficient panchromatic light harvesting with Co-sensitization of zinc phthalocyanine and bithiophene-based organic dye for dye-sensitized solar cells", *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2 (4), 718–725.

- [48] Dini D., Hanack M., Kadish K. M., Smith K. M., Guillard R., (2003), "The Porphyrin Handbook", 2nd Edition, Academic Press".
- [49] Kumral E., Yenilmez H. Y., Albayrak S., Şahin A. N., Altındal A., Bayir Z. A., (2020), "Investigation of the photoconductive properties of thiophene substituted metallo-phthalocyanines", Dalton Transactions, 49 (27), 9385–9392.
- [50] Hohnholz D., Steinbrecher S., Hanack M., (2000), "Applications of phthalocyanines in organic light emitting devices", Journal of Molecular Structure, 521 (1–3), 231–237.
- [51] Wöhrle D., Schnurpfeil G., Makarov S. G., Kazarin A., Suvorova O. N., (2012), "Practical Applications of Phthalocyanines – from Dyes and Pigments to Materials for Optical, Electronic and Photo-electronic Devices", Macroheterocycles, 5 (3), 191–202.
- [52] Tong L. F., Li L. W., Shangguan Y. G., Zheng Q., (2003), "Influence of thermal treatment on photoconductive properties for TiOPc/SAN composites", Journal of Materials Science Letters, 22 (24), 1763–1765.
- [53] Pfeiffer M., Beyer A., Plönnigs B., Nollau A., Fritz T., Leo K., Schlettwein D., Hiller S., Wöhrle D., (2000), "Controlled p-doping of pigment layers by cosublimation: basic mechanisms and implications for their use in organic photovoltaic cells", Solar Energy Materials and Solar Cells, 63 (1), 83–99.
- [54] Haisch P., Winter G., Hanack M., Lürer L., Egelhaaf H., Oelkrug D., (1997), "Soluble alkyl-and alkoxy-substituted titaniumoxo phthalocyanines: Synthesis and photoconductivity", Advanced Materials, 9 (4), 316–321.
- [55] Winter G., Heckmann H., Haisch P., Eberhardt W., Hanack M., Lürer L., Egelhaaf H. J., Oelkrug D., (1998), "Study of substituent effects on the photoconductivity of soluble 2,(3)- and 1,(4)-substituted phthalocyaninato- and naphthalocyaninatotitanium(IV) oxides", Journal of the American Chemical Society, 120 (45), 11663–11673.
- [56] Tunç G., Canımurbey B., Dedeoğlu B., Zorlu Y., Eryılmaz S., Gürek A. G., (2021), "Synthesis, crystal structure and electronic applications of monocarboxylic acid substituted phthalonitrile derivatives combined with DFT studies", Journal of Molecular Structure, 1240.
- [57] Brewis M., Clarkson G. J., Humberstone P., Makhseed S., McKeown N. B., (1998), "The synthesis of some phthalocyanines and naphthalocyanines derived from sterically hindered phenols", Chemistry - A European Journal, 4 (9), 1633–1640.
- [58] Tejerina L., Martínez-Díaz M. V., Torres T., (2015), "Convergent strategy for the regioselective synthesis of nonaggregated α -triaryl- β -carboxy zinc phthalocyanines", Organic letters, 17 (3), 552–555.
- [59] Borges-Martínez M., Montenegro-Pohlhammer N., Cárdenas-Jirón G., (2021), "The bimetallic and the anchoring group effects on both optical and charge transport properties of hexaphyrin amethyrin", New Journal of Chemistry, 45 (14), 6521–6534.

- [60] Joly D., Pellejà L., Narbey S., Oswald F., Chiron J., Clifford J. N., Palomares E., Demadrille R., (2014), "A robust organic dye for dye sensitized solar cells based on iodine/iodide electrolytes combining high efficiency and outstanding stability", *Scientific Reports*, 4, 1–7.
- [61] Matsuzaki H., Murakami T. N., Masaki N., Furube A., Kimura M., Mori S., (2014), "Dye aggregation effect on interfacial electron-transfer dynamics in zinc phthalocyanine-sensitized solar cells", *Journal of Physical Chemistry C*, 118 (31), 17205–17212.
- [62] Tian H., Yang X., Cong J., Chen R., Teng C., Liu J., Hao Y., Wang L., Sun L., (2010), "Effect of different electron donating groups on the performance of dye-sensitized solar cells", *Dyes and Pigments*, 84 (1), 62–68.
- [63] Arslan B. S., Arkan B., Gezgin M., Derin Y., Avcı D., Tutar A., Nebioğlu M., Şişman İ., (2021), "The improvement of photovoltaic performance of quinoline-based dye-sensitized solar cells by modification of the auxiliary acceptors", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 404 (June 2020), 1–10.
- [64] Mott N. F., Davis E. A., (2012), "Electronic Processes in Non-Crystalline Materials", 2nd Edition, Oxford university press.
- [65] Altindal A., Abdurrahmanoğlu Ş., Bulut M., Bekaroğlu Ö., (2005), "Charge transport mechanism in bis(double-decker lutetium(III) phthalocyanine) (Lu₂Pc₄) thin film", *Synthetic Metals*, 150 (2), 181–187.

ÖZGEÇMİŞ

İlk, orta ve lise eğitimini İstanbul’da tamamlayan Kevser HARMANDAR, 2013 yılında Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden mezun olmuştur. 2016 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi Organik Kimya Anabilim dalında yüksek lisansını tamamlamıştır. 2017 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında doktora öğrenimine başlamış, 2018 yılında Enerji Depolama ve Enerji Malzemeleri öncelikli alanında açılan araştırma görevlisi kadrosuna atanmıştır.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Harmandar K., Granados-Tavera K., Gezgin M., Nebioğlu M., Şişman İ., Cárdenas-Jirón G., Atilla D., Gürek A.G., (2022), “A new sterically hindered asymmetric zinc phthalocyanine as an efficient sensitizer for dye-sensitized solar cells”, New Journal of Chemistry, 46, 714-725.

Harmandar K., Kaya E. N., Sağlam M. F., Sengul, I. F., Atilla, D. (2021). “Synthesis and photo-physicochemical properties of phthalocyanines substituted with sterically hindered phenol”, Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly, 152(12), 1561-1569.