

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BOYA DUYARLI GÜNEŞ HÜCRELERİNDE KULLANILACAK
ASİMETRİK ÇİNKO FTALOSİYANİNLER

GÜLENAY TUNÇ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2017

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BOYA DUYARLI GÜNEŞ HÜCRELERİNDE
KULLANILACAK ASİMETRİK ÇİNKO
FTALOSİYANİNLER

GÜLENAY TUNÇ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF.DR AYŞE GÜL GÜREK

GEBZE

2017

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

**ASYMETRIC PHTHALOCYANINE AS A DYE-
SENSITIZED SOLAR CELL**

GÜLENAY TUNÇ
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF MASTER OF
SCIENCE**
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. AYŞE GÜL GÜREK

GEBZE
2017



YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 07/06/2017 tarih ve 2017/30 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 22/06/2017 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Gülenay TUNÇ'un tez çalışması KİMYA Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Ayşe Gül GÜREK

ÜYE

: Prof. Dr. Vefa AHSEN

ÜYE

: Prof. Dr. Ahmet ALTINDAL

ONAY

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

İMZA/MÜHÜR

Doç. Dr. Arif Çağdaş AYDINOĞLU
Gebze Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

Son zamanlarda, boya duyarlı güneş hücreleri (DSSC), kolay üretim yöntemleri, düşük üretim maliyetleri, yüksek foton verimliliği ve toksik etki barındırmaması gibi nedenlerle dikkat çekmeyi başarmıştır. Ftalosiyanın (Pc) ve türevleri, porfirinler gibi mükemmel termal ve kimyasal stabilite gösterirler. Bu aromatik moleküller, diğer moleküllere kıyasla, solar spektrumunun kırmızı / yakın-IR bölgesinde daha yüksek molar absorpsiyona sahiplerdir. Bunun yanında, görünür bölge spektrumunda içine alacak şekilde geniş bir aralıkta absorpsiyona sahip olmaları nedeniyle Pcler DSSC uygulamaları için uygundur. Bugüne kadar DSSC'ler için çok sayıda ftalosiyanın bileşiği sentezlenmiştir. Özellikle çeşitli Zn (II) ftalosiyanın türevi birçok grup tarafından geniş bir şekilde incelenmiştir.

Literatürdeki mevcut çalışmalar göz önüne alındığında, özellikle donör-akseptör çiftleri içinde barındıran AB3 asimetrik ftalosiyanınlar için, elektron çeken grup olarak karboksilik asitlerin kullanıldığı DSSC uygulaması çalışan gruplarda yaygın olarak gözlemlenmektedir. Bu nedenle, karboksilik asit gruplarının, güneş hücrelerinin güç dönüşüm verimliliği üzerindeki etkisini anlamak için, üç farklı karboksilli asit grubu seçilerek, bu grupların aromatik halkaya doğrudan veya konjuge ara bağlayıcı gruplar üzerinden bağlanmalarının güneş pilinin dönüşüm verimliliğine olan etkileri belirlenmek istenmektedir. Kırmızı/ yakın kızılötesi (NIR) bölgede, geniş bir aralıkta yüksek absorpsiyona sahip ftalosiyanın türevleri elde edebilmek için heksiltiya grupları seçilmiştir. Öte yandan, alkiltiya gruplarının ftalosiyanın halkası üzerindeki pozisyonel etkisini de belirlemek amaçlı periferel ve non-periferel pozisyonlarda farklı sayıda heksil tiya grupları içeren bir seri 'push-pull' tipinde AB3 asimetrik ftalosiyanın türevlerinin sistematik bir yaklaşımla sentezlenmesi ve güneş pili uygulamalarının yapılması hedeflenmiştir. Bu ftalosiyanın türevlerinden DSSCler, daldırma süreleri ve TiO₂ film kalınlıkları gibi farklı parametreler için 4'er kez üretilmiştir. Üretilen hücreler Keithley Yarı iletken karakterizasyon cihazı ve solar simülatör ile karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Boya Duyarlı Güneş Hücresi, Ftalosiyanın, Fotovoltaik, Güneş Hücresi, Asimetrik Ftalosiyanın, Karboksilik Asit.

SUMMARY

Recently, Dye-sensitized solar cells (DSSC) have received increased interest due to their easy manufacturing methods, low production costs, high photon efficiency and no toxic effects. Phthalocyanine (Pc) and its derivatives that are similar to porphyrins, exhibit excellent thermal and chemical stability. These aromatic molecules have higher molar absorption coefficients in the red / near-IR region of the solar spectrum than many other molecules. Moreover, it is particularly well suited for DSSC applications due to the large overlap in visible spectrum. To date, a large number of phthalocyanine dyes have been synthesized for applications in DSSCs. Zn(II) phthalocyanines have been studied widely by many groups.

Considering the studies are available in literature, especially using carboxylic acid as electron withdrawing groups in push- pull type AB3 asymmetric phthalocyanines are seen to be appropriate in the application of DSSC. Hence, to realize the effect of the carboxylic acid groups on the power conversion efficiency of the solar cells, three different carboxylic acid groups was chosen as electron-withdrawing groups bounded to Pc core directly or via conjugated linker groups in this study scope. Hexylthio groups are selected to obtain high absorption over a wide range in red / near IR region, where the solar flux of photons is maximum. On the other hand, it has been aimed to synthesize push-pull type AB3 asymmetric phthalocyanine derivatives containing in different numbers of hexyl thio groups on positions of peripheral and non-peripheral by using a systematic approach for determining the positional effect of alkyl- thia groups on DSSC performance. All cells were fabricated for 4 times for different parameters which is different dipping time and TiO₂ thickness. Fabricated cells characterized with Keithley Semiconductor Characterization system and Solar Simulator.

Key Words: DSSC, Phthalocyanine, Photovoltaic, Solar cell, Asymmetric Phthalocyanine, Carboxylic Acid.

TEŞEKKÜRLER

Sahip olduğu örnek kişiliği, bilim insanı duruşu, bilgi birikimi, tecrübesi ve kişisel özellikleriyle kendini ispatlamış, danışmanlığını yaptığı süre boyunca benden bu özelliklerini hiçbir zaman esirgemeyen, bana yol gösterici ve destek olan çok sevgili ve kıymetli hocam Prof. Dr. Ayşe Gül GÜREK' e;

Bilgi ve tecrübeleri ışığında her zaman, her konuda bana destek olan ve her daim varlığını hissettiğim, aynı projeyi paylaşmaktan onur duyduğum çok kıymetli arkadaşım Yunus YAVUZ'a;

Yüksek lisansa başladığım süre zarfında her zaman yanımda olan bana destek olan sevgili arkadaşım Merve KORANOZ'a;

Çalışmalarım sırasında her anımı verimli, aynı zamanda eğlenceli kılan yaptığımız yararlı sohbetlerle ufkumu ve zihnimi açmama yardım eden sevgili arkadaşlarıma;

Son olarak beni, hayatım boyunca sevgi ve ilgileriyle hep mutlu eden, göstermiş oldukları sabırla, yürüdüğüm yolda hep arkamda duran desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, mensubu olmaktan her zaman gurur duyduğum ailemin üyeleri, canımdan çok sevdiğim annem, babam ve kardeşime;

Tüm kalbimle teşekkür ediyorum...

Bu tez çalışmasına verdiği maddi destekten dolayı Tübitak Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)'na (Proje no:114M488) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	viii
SUMMARY	x
TEŞEKKÜRLER	xi
İÇİNDEKİLER	v
KISALTMALAR VE KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
TABLolar DİZİNİ	xiii
1.GİRİŞ	1
2.LİTERATÜR ÖZETİ	3
2.1. Ftalosiyeninler	3
2.1.1. Asimetrik Ftalosiyeninler	6
2.2. Güneş Hücreleri	8
2.3. Güneş Hücrelerinin Sınıflandırılması	9
2.3.1. Birinci Nesil Güneş Hücreleri	9
2.3.2. İkinci Nesil Güneş Hücreleri	10
2.3.3. Üçüncü Nesil Güneş Hücreleri	10
2.4. Organik Güneş Hücreleri	10
2.4.1. Tek Katmanlı Organik Güneş Hücreleri	11
2.4.3. Yığın Heteroeklem Yapıdaki Organik Güneş Hücresi	13
2.4.3. Hibrit Yapıları ve Tersine Çevrilmiş Geometrideki Güneş Hücreleri	14
2.5. Boya duyarlı güneş hücreleri	16
2.6. Tezin Literatürdeki Yeri	19
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	24
3.1. Literatürde Bulunan Bileşikler	24
3.2. Tez Kapsamında Sentezlenen Yeni Bileşikler	26
3.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi	30
3.3.2. 4,5-dikloroftalimid (B2) sentezi	31

3.3.3. 4,5-dikloroftalamid (B3) sentezi	31
3.3.5. 4-Nitroftalimid (B5) Sentezi	33
3.3.6. 4-Nitroftalamid (B6) Sentezi	34
3.3.7. 4-Nitroftalonitril (B7) Sentezi	34
3.3.8. 3-Nitroftalimid (B8) Sentezi	35
3.3.10. 3-Nitroftalonitril (B10) Sentezi	36
3.3.11. 3,6-Bis(4'-metilfenilsülfoniloksi) ftalonitril (B11) Sentezi	37
3.3.12. 4-(Etil) benzoik asit (B12) Sentezi	38
3.4. Mono- karboksilli asit süstitüe dinitril türevlerinin sentezi	40
3.4.1. 3,4-Disiyano benzoik asit (PN-1) Sentezi	40
3.4.2. 4-((3,4-disiyanofenil) etinil) benzoik asit (PN-2) sentezi	45
3.5. Hekzil tiya süstitüe dinitril türevlerinin sentezi	49
3.5.1. 4,5-Bis(heksiltiyo) ftalonitril (PN-3) sentezi	49
3.5.3. 4-(hekziltiyo) ftalonitril (PN-5) sentezi	55
3.5.4. 3-(hekziltiyo) ftalonitril (PN-6) sentezi	58
3.6. Push –Pull-AB3 Tipindeki Ftalosiyeninlerin Sentezi Ve Karakterizasyonu	61
3.6.1. 2,3,9,10,16,17 – Hekzakis (n-heksiltiyo)-23(24) -(karboksi) ftalosiyeninato Zn(II) sentezi (Pc1)	61
3.6.2. 2,9(10),16(17) Tris (n-heksiltiyo)-23(24) -(karboksi) ftalosiyeninato Zn(II) sentezi (Pc 2)	66
3.6.3. 1,4,8,11,15,18- Hekzakis (heksiltiyo)-23(24) -(karboksi) ftalosiyeninato Zn(II) Sentezi (Pc3)	71
3.6.4. 1,8(11),15(18)-Tris(heksiltiyo)-22(25) -(karboksi) ftalosiyeninato Zn(II) Sentezi(Pc4)	76
3.6.5. 2,3,9,10,16,17- Hekzakis (heksiltiyo)-23(24) -(4-etinil) benzoik asit ftalosiyeninato Zn(II) sentezi (Pc5)	80
3.6.6. 2,9(10),16(17)- Tris (heksiltiyo)-23(24) -(4-etinil) benzoik asit ftalosiyeninato Zn(II) sentezi (Pc6)	85
3.6.7. 1,4,8,11,15,18- Hekzakis (heksiltiyo)-23(24) -(4-etinil) benzoik asit ftalosiyeninato Zn(II) Sentezi (Pc7)	90
3.7. Push–Pull AB3 tipindeki ftalosiyeninlerin elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi	98

3.8. Güneş Pili Optimizasyon Çalışmaları, DSSC'lerin Üretimleri ve Karakterizasyonları	104
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	119
4.1. Bileşiklerinin sentezi ve yapısal karakterizasyonları	119
4.2. Ftalosiyanınların elektrokimyasal özellikleri	122
4.3. DSSClerin üretimleri ve karakterizasyonları	122
KAYNAKLAR	123
ÖZGEÇMİŞ	130

KISALTMALAR VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Açıklamalar

Kısaltmalar

Pc	: Ftalosiyanin
DBU	: 1, 8-Diazabisiklo[5.4.0] undec-7-ene(1,5,5)
DSSC	: Dye-sensitized solar cell (Boya duyarlı güneş hücresi)
LUMO	: Lowest Unoccupied Molecular Orbital
HOMO	: Highest Occupied Molecular Orbital
UV-VIS	: Ultraviyole/Visible
FT-IR	: Fourier Transform Infrared
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans
TLC	: Thin Layer Chromatography (İnce tabaka kromatografisi)
DMF	: Dimetilformamit
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DCM	: Diklorometan
THF	: Tetrahidrofuran
CV	: Cyclic voltammetry (Döngülü voltametri)
IP	: İyonlaşma viiiotansiyel i
SCE	: Doymuş kalomel elektrot
ITO	: Indium Tin oxide (İndiyum kalay oksit)
FTO	: Fluorine Doped Tin Oxide (Fluorin Doplu Kalay oksit)
FF	: Fill Factor (Dolum faktörü)
I_{sc}	: Kısa devre akımı
V_{oc}	: Açık devre voltajı
N	: Verim
PN	: Ftalonitril

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Ftalosiyanin molekülünün yapısı.	4
2.2: Asimetrik ftalosiyaninlerin yapısı.	6
2.3: İki farklı başlangıç maddesinden asimetrik ftalosiyaninlerin sentezi.	7
2.4: Tek katmanlı organik güneş hücresi.	11
2.5: Çift katmanlı organik güneş hücresi.	12
2.6: Yığın heteroeklem yapıdaki organik güneş hücresi.	13
2.7: Normal yapılı ve tersine çevrilmiş güneş hücreleri.	14
2.8: Boya duyarlı güneş hücresinin genel şeması.	16
2.9: Boya duyarlı güneş hücresinin çalışma prensibi.	17
2.10: Boya duyarlı güneş hücrelerinde kullanılan porfirinler.	20
2.11: Boya duyarlı güneş hücrelerinde kullanılan Ftalosiyaninler.	21
3.1: 4,5-dikloroftalikanhidrit sentezi.	30
3.2: 4,5-dikloroftalimid sentezi.	31
3.3: 4,5-dikloroftalamid sentezi.	31
3.4: 4,5-dikloroftalonitril sentezi.	32
3.5: 4-Nitroftalimid Sentezi.	33
3.6: 4-Nitroftalamid Sentezi.	34
3.7: 4-Nitroftalonitril Sentezi.	34
3.8: 3-Nitroftalimid Sentezi.	35
3.9: 3-Nitroftalamid Sentezi.	36
3.10: 3-Nitroftalonitril Sentezi.	36
3.11: 3,6-Bis(4'-metilfenilsülfoniloksi) ftalonitril Sentezi.	37
3.12: 4-(Etil) benzoik asit Sentezi.	38
3.13: 4-(Etil) benzoik asit (B12) ait FT-IR spektrumu.	38
3.14: 4-(Etil) benzoik asit (B12) ait ¹ H-NMR spektrumu (çözücü d ₆ -DMSO).	39
3.15: 4-(Etil) benzoik asit(B12) ait ¹³ C-NMR spektrumu (d ₆ -DMSO).	39
3.16: Doğrudan benzene bağlı karboksilli asit grubu içeren dinitril türevinin (PN-1) sentezi.	40
3.17: 4-karboksiftalimid bileşiğine ait FT-IR spektrumu.	41

3.18:	4-karboksiftalamide bileşiğine ait FT-IR spektrumu.	41
3.19:	PN-1 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.	42
3.20:	PN-1 bileşiğinin moleküler yapısının görüntüsü (kırmızı, gri, mavi ve beyaz renkli atomlar sırasıyla O, C, N ve H).	43
3.21:	4-((3,4-disiyanofenil) etinil) benzoik asit (PN-2) sentezi.	45
3.22:	PN-2 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.	46
3.23:	PN-2 bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu.	46
3.24:	PN-2 bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu.	47
3.25:	PN-2 bileşiğinin moleküler yapısının görüntüsü. (Kırmızı, gri, mavi ve beyaz renkli atomlar sırasıyla O, C, N ve H)	47
3.26:	4,5-Bis(heksiltiyo) ftalonitril (PN-3) sentezi.	49
3.27:	PN-3 Bileşiğine ait FT-IR spektrum.	50
3.28:	PN-3 Bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu.	50
3.29:	PN-3 bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu.	51
3.30:	3,6-bis(heksiltiyo) ftalonitril (PN-4) sentezi.	52
3.31:	PN-4 Bileşiğine ait FT-IR spektrumu.	53
3.32:	PN-4 bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu.	54
3.33:	PN-7 bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu.	54
3.34:	4-(hekziltiyo) ftalonitril (PN-5) sentezi.	55
3.35:	PN-5 Bileşiğine ait FT-IR spektrumu.	56
3.36:	PN-5 Bileşiğine ait ^1H -NMR spektrum.	56
3.37:	PN-5 bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu.	57
3.38:	3-(hekziltiyo) ftalonitril (PN-6) sentezi.	58
3.39:	PN-6 Bileşiğine ait FT-IR spektrumu.	58
3.40:	PN-6 Bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu.	59
3. 41:	PN-6 Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu.	60
3. 42:	Pc1 Bileşiğinin Sentezi.	61
3.43:	Pc1 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.	62
3.44:	Pc1 bileşiğinin MALDI-MS tekniği ile elde edilen kütle spektrumu.	63
3.45:	Pc1 bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu.	64
3.46:	Pc1 bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu.	64
3.47:	Pc1 bileşiğinin THF içerisinde farklı konsantrasyonlarda gözlenen Uv-VİS spektrumları.	65
3. 48:	Pc1 Bileşiğine ait floresans spektrumu. (Çözücü:THF)	65

3.49:	Pc2 Bileşığının Sentezi.	66
3.50:	Pc2 bileşığıne ait FT-IR spektrumu.	67
3.51:	Pc2 Bileşığının MALDI-MS tekniğı ile elde edilen kütle spektrumu.	68
3.52:	Pc2 Bileşığıne ait ^1H -NMR spektrumu.	68
3.53:	Pc2 Bileşığıne ait ^{13}C -NMR spektrumu.	69
3.54:	Pc2 bileşığının THF içerisinde farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-VİS spektrumları.	70
3.55:	Pc2 Bileşığıne ait floresans spektrumu. (Çözücü:THF)	70
3.56:	Pc3 Bileşığının Sentezi.	71
3.57:	Pc3 bileşığıne ait FT-IR spektrumu.	72
3.58:	Pc3 bileşığının MALDI-MS tekniğı ile elde edilen kütle spektrumu.	73
3.59:	Pc3 bileşığıne ait ^1H -NMR spektrumu.	73
3.60:	Pc3 bileşığıne ait ^{13}C -NMR spektrumu.	74
3.61:	Pc3 bileşığının THF içerisinde farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-VİS spektrumları.	75
3.62:	Pc3 Bileşığıne ait floresans spektrumu. (Çözücü: THF)	75
3.63:	Pc4 Bileşığının Sentezi.	76
3.64:	Pc4 bileşığıne ait FT-IR spektrumu.	77
3.65:	Pc4 bileşığının MALDI-MS tekniğı ile elde edilen kütle spektrumu.	78
3.66:	Pc4 bileşığıne ait ^1H -NMR Spektrumu.	78
3.67:	Pc4 bileşığının DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-VİS Spektrumları.	79
3.68:	Pc4 bileşığıne ait floresans spektrumu. (Çözücü: DMSO)	79
3.69:	Pc5 Bileşığının Sentezi.	80
3.70:	Pc5 bileşığıne ait FT-IR spektrumu.	81
3.71:	Pc5 bileşığının MALDI-MS tekniğı ile elde edilen kütle spektrumu.	82
3.72:	Pc5 bileşığının THF içerisinde farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-VİS spektrumları.	83
3.73:	Pc5 bileşığıne ait Floresans Spektrumu. (Çözücü: THF)	83
3.74:	Pc5 bileşığıne ait ^1H -NMR spektrumu.	84
3.75:	Pc6 Bileşığının Sentezi.	85
3.76:	Pc6 bileşığıne ait FT-IR spektrumu.	86
3.77:	Pc6 bileşığının MALDI-MS tekniğı ile elde edilen kütle spektrumu.	87
3.78:	Pc6 bileşığıne ait ^1H -NMR spektrumu.	88

3.79:	Pc6 bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu.	88
3.80:	Pc6 bileşiğinin THF içerisinde farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-VİS spektrumları.	89
3.81:	Pc6 bileşiğine ait floresans spektrumu. (Çözücü: THF)	89
3.82:	Pc7 Bileşiğinin Sentezi.	90
3.83:	Pc7 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.	91
3.84:	Pc7 bileşiğinin MALDI-MS tekniği ile elde edilen kütle spektrumu.	92
3.85:	Pc7 bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu.	92
3.86:	Pc7 bileşiğinin DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-VİS spektrumları.	93
3.87:	Pc7 bileşiğine ait floresans spektrumu. (Çözücü: DMSO)	93
3.88:	Pc8 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.	95
3. 89:	Pc8 bileşiğinin MALDI-MS tekniği ile elde edilen kütle spektrumu.	96
3.90:	Pc8 bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu.	96
3.91:	Pc8 bileşiğinin DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-VİS spektrumları.	97
3.92:	Pc8 bileşiğine ait floresans spektrumu. (Çözücü: DMSO)	97
3.93:	Pc1 bileşiğine ait döngülü voltametri (CV) grafiği (Çözücü: DCM)	100
3.94:	Pc2 bileşiğine ait döngülü voltametri (CV) grafiği. (Çözücü: DCM)	101
3.95:	Pc3 bileşiğine ait döngülü voltametri (CV) grafiği. (Çözücü: DCM)	101
3.96:	Pc4 bileşiğine ait döngülü voltametri (CV) grafiği. (Çözücü: DMF)	102
3.97:	Pc5 bileşiğine ait döngülü voltametri (CV) grafiği. (Çözücü: DCM)	102
3.98:	Pc6 bileşiğine ait döngülü voltametri (CV) grafiği. (Çözücü: DCM)	103
3. 99:	Güneş hücresi üretim basamakları 1-6.	104
3.100:	Güneş hücresi üretim basamakları 7-12.	105
3.101:	Üretilen hücrelerin şematik gösterimi.	106
3.102:	AY2 ile üretilen 4 farklı hücreye ait I-V grafiği [Pc2, Pc6, Pc3, Pc4].	108
3.103:	BC ile üretilen 4 farklı hücreye ait I-V grafiği [Pc2, Pc6, Pc3, Pc4].	108
3.104:	Güneş hücresi üretim basamakları 1-6.	109
3.105:	Güneş hücresi üretim basamakları 7-10.	110
3.106:	Güneş Hücresi Üretim Basamakları 13-15.	111
3.107:	Hollanda da üretilen hücrelere ait I-V grafiği.	115
3.108:	Pc1 ftalosiyanın ile üretilen hücreye ait aydınlık ve karanlık ölçümler.	116
3.109:	Yüksek verime sahip hücrelere ait I-V grafiği.	118

3. 110: Üretilen diğer ftalosiyaninlere ait I-V grafiği.

118

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
3.1: Bu tez kapsamında literatüre göre hazırlanan bileşikler.	24
3.2: Bu tez kapsamında sentezlenen yeni bileşikler.	26
3.3: PN-1 bileşiğinin kristal dataları.	44
3.4: PN-2 bileşiğinin kristal dataları.	48
3.5: Pc1, Pc2, Pc3, Pc4, Pc5, Pc6 bileşiklerinin elektrokimyasal özellikleri.	100
3.6: Kullanılan iyonik sıvıların içerikleri.	107
3.7: Hollanda da üretilen tüm hücrelere ait karakterizasyon tablosu.	114
3.8: Üretilen tüm hücrelere ait karakterizasyon tablosu.	117
3.9: Pc1, Pc2, Pc3, Pc4, Pc5, Pc6, Pc7, Pc8 bileşiklerinin UV-VİS ve Floresans spektrum verileri.	121

1. GİRİŞ

Enerji üretimi, yüzyılın önemli teknolojik ve bilimsel olaylarından bir tanesidir. Güneş hücreleri, güneş enerjisinden yararlanma yöntemlerinden yalnızca birisi ve en verimli olanıdır. Güneş hücreleri (fotovoltaik hücreler), yüzeylerine gelen güneş ışığını doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren düzeneklerdir. Temel olarak, yarıiletken bir diyot gibi çalışan güneş hücreleri ile enerji kazanımı için, güneş hücresi alanı ve hücrenin kalitesi, ışığın hücreye geldiği açı, havanın nem oranı, güneş hücresinin kurulduğu coğrafi konum oldukça önemli faktörlerdir. Güneş enerjisini kullanıma sokacak teknolojiler her geçen gün daha verimli ve ulaşılabilir hale gelmektedir. Günümüzde bu konuyla ilgili bilimsel olarak yapılan çalışmalar, güneş hücrelerinin anorganik ve organik bazlı olmak üzere ikiye ayrılmıştır. Silikon içerikli olan güneş hücreleri anorganik, organik içerikli olan güneş hücreleri ise organik güneş hücreleri olarak adlandırılır. Anorganik güneş hücreleri yüksek maliyetli olması, güneş hücresi yapımında kullanılan malzemelerin rezerv sıkıntısının olması, doğaya ve canlı yaşamına zarar veriyor olması gibi dezavantajlara sahiptir. Organik güneş hücreleri ise yapılarında organik malzeme kullanıldığı için daha düşük maliyetli, fotovoltaik enerji sektörü için önerilen alternatif sistemlerdir [1]. 1991 yılında Graetzel tarafından geliştirilen ve bir bitki yaprağındaki fotosentez basamaklarını kopyalayan teknolojisi çok zor olmayan fakat çok fazla bilgi birikiminin gerektiği boya esaslı organik güneş hücrelerinin geliştirilmesiyle silisyum teknolojisini geride bırakan yeni bir teknoloji ortaya çıkarmıştır.[1] Graetzel'in iki iletken cam arasına yerleştirdiği metal oksit tabaka, organometalik Rutenyum boyası ve elektrolit sistemi yardımıyla ürettiği boya duyarlı organik güneş hücreleri ile ilk kez Nature dergisinde yayınlanarak dünyada yeni bir teknolojik devrimin temelini atmıştır. Perilen mono/diimid boyalar, ftalosiyanın(Pc), ve porfirin türevleri, rutenyum kompleksleri, tiyofen kompleksleri bu amaçla kullanılabilen bileşiklerdir. Moleküler yapı, organik esaslı güneş hücrelerinde(DSSC) önemli rol oynamaktadır. Fotovoltaik hücrenin performansı elektron transfer kinetiğine ve kullanılan sensitizerin bağlı enerji seviyesine bağlıdır.

Sensitizer yani ışığa duyarlı madde, geliştirilen fotovoltaik hücre

için önemli bir bileşendir.

Bugüne kadar, DSSC’lerde en yüksek enerji dönüşüm verimliliği %12 olarak, mono-asit grupları içeren π -konjuge makrosiklik çinko porfirin türevi olan (YD2-o-C8) bileşiği ile elde edilebilmiştir [2,3]. DSSC lerin dönüşüm verimliliğini genişletmek için çok sayıda porfirin türevi tasarlanmış ve sentezlenmiş olmasına rağmen, kırmızı/yakın-IR bölgede absorpsiyon yapabilen Pc esaslı DSSC’lerin kullanımları halen verimlilik açısından istenilen seviyede değildir. Bunun nedeni, ftalosiyanin bileşiklerinin agregasyon yapmaya eğilimli moleküller olmaları ve uyarılmış halde elektron transferindeki yönelim eksiklikleridir. Ftalosiyanin esaslı DSSC’lerin uygulama açısından bu dezavantajları, agregasyonu önleyici çeşitli süstitüe grupların kullanılması, elektron itici ve çekici grupların aynı molekül üzerinde yer aldığı push-pull tipindeki asimetrik yapıların sentezlenmesi ve adsorpsiyon konumlarının optimasyonu gibi çeşitli yaklaşımlarla giderilebileceği ile ilgili literatürde çalışmalar yer almaktadır [4]. Halen de bu konuda çalışmalar devam etmektedir. Şu ana kadar yapılan yeni Pc bileşiklerinin sentezleriyle, ftalosiyanin temelli DSSClerde güç dönüşüm verimliliği en fazla % 6,4’e yükseltilebilmiştir [5].

Bu tez kapsamında, elektron çekici grup olarak iki farklı karboksilik asit grubu seçilerek, bu grupların aromatik halkaya doğrudan veya konjuge ara bağlayıcı gruplar üzerinden bağlanmalarının güneş hücresinin dönüşüm verimliliğine olan etkileri belirlenmek istenmektedir. Kırmızı/ yakın IR bölgede, geniş bir aralıkta yüksek absorpsiyona sahip ftalosiyanin türevleri elde edebilmek için heksiltiya grupları seçilmiştir. Ayrıca bu grupların ftalosiyanin halkası üzerindeki pozisyonel etkisini de belirlemek amaçlı periferel ve non-periferel pozisyonlarda farklı sayıda hekzil tiya grupları içeren bir seri push-pull tipinde AB3 asimetrik ftalosiyanin türevlerinin sistematik bir yaklaşımla sentezlenmesi ve güneş hücresi uygulamalarının yapılması hedeflenmiştir.

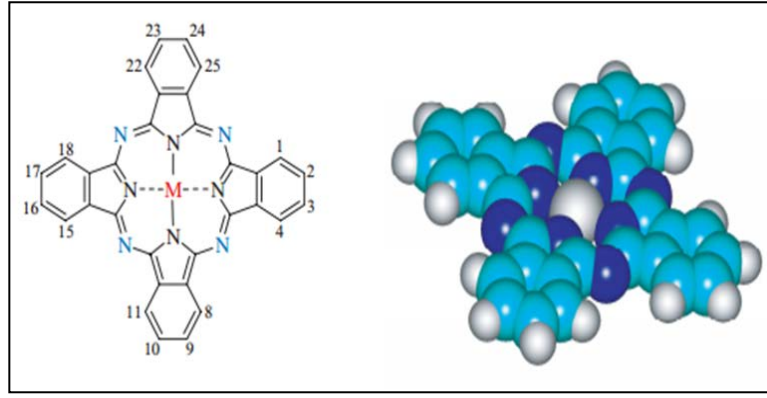
2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Ftalosiyaninler

Ftalosiyaninler, yüksek konjugasyonlu $18-\pi$ elektronuna sahip 16 üyeli (8 karbon, 8 azot) sağlam yapıya sahip renkli, makrosiklik bileşiklerdir. Fftalosiyaninler tetrabenzotetraazaporfirinler veya dört diiminoizoindolin biriminin kondenzasyon ürünleri olarak kabul edilmektedir. Porfirinler gibi tetrapirel türevi olan ftalosiyaninler, ilk kez 1907 yılında Londra’da bulunan South Metropolitan Gas Company’de çalışan A. Braun ve J. Tcherniac tarafından tesadüf eseri sentezlenmiştir [6]. 1927 yılında Diesbach ve Vonderweid bakır (I) siyanür, o-dibromobenzen ve piridin kullanılarak, 1,2-disiyanobenzen sentezi sırasında yaklaşık %23 verimle bakır kompleksi olarak elde etmiştir [7].

Ftalosiyanin 1928’de, ftalimid üretimi esnasında demir bir reaktörde çözünmüş ftalikanhidrit içerisinden amonyak geçirilirken tesadüfen ilgi görmüş ve bu reaksiyonda görülen koyu mavi renkli madde Dunworth ve Drescher tarafından izole edilmiş ve bu maddenin ftalosiyanin olduğu kanıtlanmıştır. Linstead ve arkadaşları 1929 yılında ftalosiyanin yapılarının porfirinler ile olan ilişkilerini ve düzlemsel yapılarını incelemişlerdir [8]. 1930’dan sonra ftalosiyaninlerin X-ışınları spektrumu, magnetik, katalitik, yükseltgenme, indirgenme, fotoiletkenlik, fotokimyasal, çözünürlük, dielektrik ve yarıiletkenlik özellikleri araştırılmıştır. 1935 yılında ilk kez üretilip piyasaya sürülen ve patenti alınan ftalosiyanin boyası ftalosiyanin polisulfonattır [9].

Geçmişten günümüze kadar metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin sentezi ve özelliklerinin incelenmesiyle alakalı çok sayıda makale yayınlanmıştır. Ftalosiyaninlerin geniş bir uygulama alanının olması, günümüzde araştırmacıların üzerinde yoğun bir şekilde çalışmalarına neden olmaktadır [10].



Şekil 2. 1: Ftalosiyanin molekülünün yapısı.

Ftalosiyanin molekülünün merkezini oluşturan isoindolinin hidrojen atomları metal iyonu ile kolaylıkla yer değiştirerek metal içeren ftalosiyaninlerin oluşumunu sağlar (Şekil 2.1). Ftalosiyaninler kimyasal ve termodinamik kararlılığa sahip yapılardır. Havada ve yüksek sıcaklıkta bozunmaya uğramazlar. Kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklıdırlar. Genellikle kare düzlem ftalosiyanin yapılarının koordinasyon sayısı dördtür. Daha yüksek bir koordinasyon sayısını tercih eden metaller ile birleşme sonucu kare piramit, düzgün dört yüzlü ya da düzgün sekiz yüzlü yapılar oluştururlar. Bu gibi durumlarda merkez metal atomu klor, su ya da piridin gibi aksiyal ligandların bir ya da ikisi ile koordine olur. Lantanid ve aktinitlerde ise bir metal atomu ve iki ftalosiyanin yapısı ile sandviç yapıya sahip kompleks oluşur [11].

Ftalosiyaninler, başlangıç maddelerinin bir veya iki substituent içermesine göre tetra veya okta süstitüe olarak ayrıldıkları gibi içerdikleri grupların aynı veya farklı olmasına göre simetrik veya asimetrik süstitüe olarak da ayrılmaktadırlar. Tetra süstitüe ftalosiyaninler genellikle birbirinden nadiren ayrılabilen dört yapısal izomerin bir karışımı olarak elde edilirler. Ancak tetra süstitüe ftalosiyaninler organik çözücülerde çoğunlukla okta süstitüe ftalosiyaninlerden daha yüksek çözünürlük gösterirler. Bu davranış izomer karışımından dolayı katı haldeki düşük düzenli yapı ve süstitüentlerin simetrik olmayan düzenlenmelerinden kaynaklanan yüksek dipolmoment ile açıklanmaktadır. Uzun tetra veya okta alkil, alkoksi veya alkiltiyo süstitüentlerinin periferel pozisyonlarda ftalosiyaninlere bağlanması bu bileşiklerin polar olmayan çözücülerdeki çözünürlüğünü arttırmaktadır. Sülfo ve kuaterner amonyum grupları ise ftalosiyaninlerin geniş bir pH aralığında sulu çözeltilerde çözünürlüğünü sağlamaktadır [12]. Ftalosiyaninler periferel

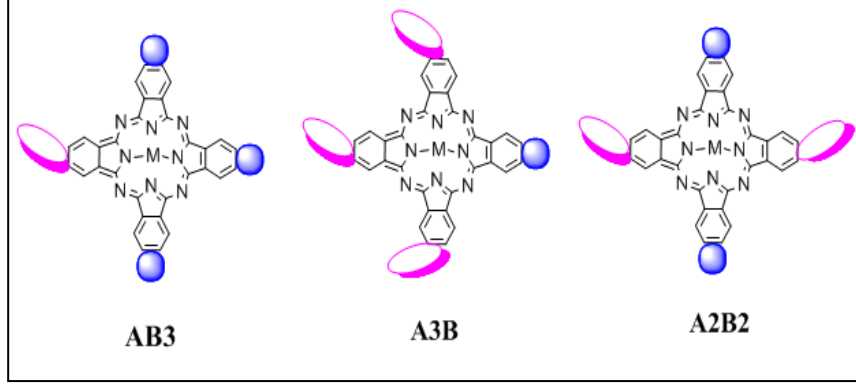
konumlarında pentaoksa, 9 tetraaza, tetraoksamonoaza, tetratiya ve diazaditiya gibi ilave makro halkalar bulundurmaları durumunda değişik metal iyonları ile multi nükleer yapılar oluşturabilmektedirler. Ftalosiyanınların moleküler yapısında, halkanın π -sisteminin büyütülmesi, isoindol ünitelerinin sayısının değiştirilmesi veya bazı isoindol ünitelerinin farklı heterosiklik gruplarla yer değiştirmesi gibi yaklaşımlarla rasyonel değişiklikler yapılabilmektedir. Bu nedenle zenginleştirilmiş özelliklere sahip yeni ftalosiyanınların sentezi için çok fazla çaba harcanmaktadır.

Ftalosiyanınlar π elektronları bakımından zengin oldukları için görünür bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler ve bu nedenle çok keskin mavi-yeşil renkleri vardır. Ftalosiyanınların, bilinen organik çözücülerde 10^{-4} – 10^{-5} M konsantrasyon aralığında alınan UV/VİS ölçümlerinde, şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri 600-700 nm(Q bandları) aralığında görülmektedir. Bu aralık aynı zamanda metalsiz ve metalli ftalosiyanınları birbirinden ayırt etmek için de karakteristik bir bölgedir. Metalsiz ftalosiyanınlar 600-700 nm aralığında eşit iki band verirler.

Ftalosiyanınlar genellikle suda çözünmezler. Bu ürünler periferel pozisyondaki substitue gruplar sayesinde sulfonik asit, karbonik asit veya tez kapsamında kullanılan poliokso etilen glikol/metil (tetraetilen glikol/metil) grupları gibi uzun zincirler sayesinde suda çözünür hale getirilirler [13]. Bu tür bir sentez yöntemiyle elde edilen ftalosiyanınlarda ise izomer karışımları oluşmakta ve izomer ayırması da oldukça güç veya mümkün olamamaktadır.

2.1.1. Asimetrik Ftalosiyaninler

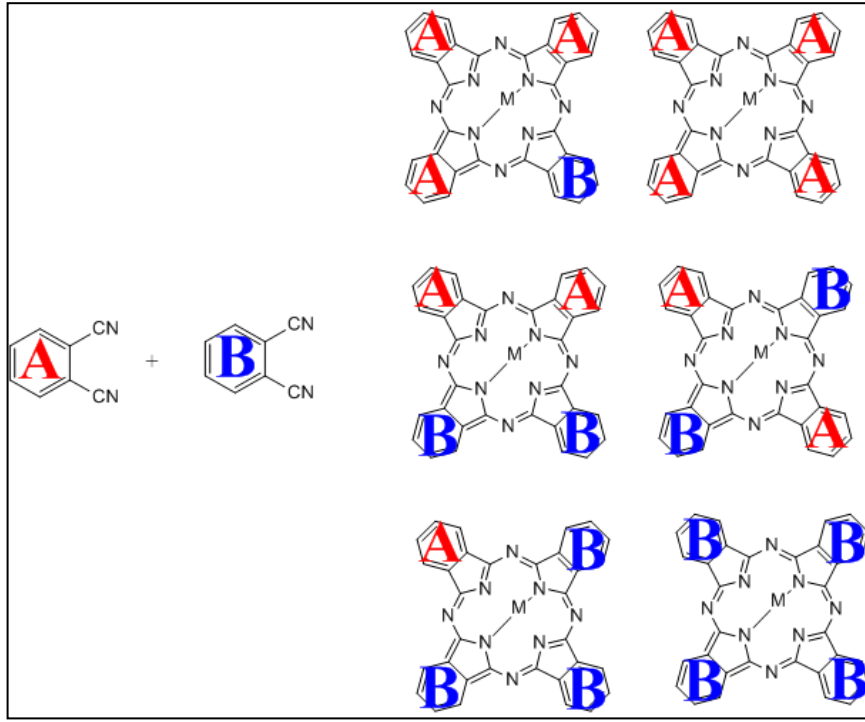
Asimetrik ftalosiyaninler düzensiz olarak süstitüe olmuş bileşiklerdir. Genel olarak üç tip kabul edilir. Bunlar A3B, A2B2 ve AB3 adlandırılır (Şekil 2.2).



Şekil 2. 2: Asimetrik ftalosiyaninlerin yapısı.

Asimetrik ftalosiyaninler, ftalosiyanin halkasındaki dört iminoizoindolin biriminden birisinde diğer üç birimden farklı süstitüe grupların bulunduğu yapılardır. Asimetrik ftalosiyaninler süstitüe grubun benzen halkaları üzerindeki pozisyonlarına bağlı olarak periferel ve non-periferel süstitüe olarak sentezlenebilir. Asimetrik ftalosiyanin sentezinde kullanılan en yaygın yol ftalonitril veya diiminoizoindolin karışımının siklotetramerizasyonudur [13].

Teorik olarak iki farklı ftalonitrilden altı farklı ftalosiyanin oluşur. Başlangıç maddelerinin miktarları kontrol edilerek istenen asimetrik ftalosiyanin verimi artırılabilir. Bununla birlikte pratikte ftalonitril karışımının reaksiyonu önemli miktarlarda en az iki ftalosiyanin verir. İstenen ftalosiyanin bunların arasından kromatografik yöntemle ayrılır (Şekil 2.3).



Şekil 2. 3: İki farklı başlangıç maddesinden asimetrik ftalosiyanın sentezi.

İki farklı ftalonitrilin kombinasyonu ile yüksek fonksiyonelliğe sahip ftalosiyanın elde etmek mümkündür. Prensipde A ve B gibi iki farklı ftalonitril kullanılarak istatistiksel olarak altı farklı ftalosiyanın elde edilir. A ve B'deki istatistiksel sentezde iki nitril arasındaki oran değiştirilerek elde edilen her izomerin miktarı değiştirilebilir. Böylelikle istenilen izomer iyi bir verimle elde edilebilir.

2.2. Güneş Hücreleri

Fotovoltaik hücrelerin tarihsel gelişimi 1800'lü yıllara kadar uzanmaktadır. Fotovoltaik etki ilk olarak Becquerel tarafından gözlemlenmiştir. Becquerel elektrolit çözeltisi içerisine daldırılmış gümüş çubuklar üzerine ışık düşmesi ile akım oluşumunu gözlemlenmiş ve raporlamıştır. Bu deney sonucunda fotoelektrokimyasal etkiyi gözlemlenmiştir [14]. Çok önceden fotovoltaik hücreler, metal / yarıiletken ara yüzeyinden meydana gelmekteydi. Bunların verimlerin düşük olmasının nedeni, fotovoltaik etkiyi azaltan karanlık akımın var olmasıydı. Daha sonraları, yarıiletken / yarıiletken ara yüzeylerin daha iyi verim verdiği gözlemlenmiştir. P-N eklemine sahip bu hücreler, ilk olarak 1941'de Ohl tarafından silika kullanılarak rapor edilmiştir.[15]. 1954 yılında Chapin, Fuller ve Pearson tarafından ilk silikon fotovoltaik hücre yapılmış ve bu hücrelerde önceki fotovoltaik hücrelerden 6 kat yüksek olan ve fotovoltaik güç sistemleri için dönüm noktası olarak kabul edilen %6 verim elde edilmiştir. Güneş hücreleri o dönemde, uzay araçlarında kullanım alanı bulmuştur. Uzay çalışmalarındaki kullanımı ile güneş hücresi teknolojisinin çok hızlı gelişmesi sağlanmış ve 1960'ların başında verimleri %15'lere ulaşmıştır. O zamandan bu yana anorganik yarıiletkenler temeline dayanan klasik fotovoltaik güneş hücreleri üretilmeye ve gelişmeye devam etmişlerdir.

İlk organik güneş hücresi ise 1986 yılında Tang ve ark. tarafından Kodak firmasında üretilmiştir [16]. Güneşten gelen enerji ile oluşan elektron-boşluk çiftinin ayrımı sadece katmanların ara yüzünde gerçekleştiği için %1 verime sahip olan iki katmanlı bu organik güneş hücrelerinin keşfinden sonra organik güneş hücresi araştırmaları adım adım ilerlemiştir.

Güneş enerjisi kullanımının önemi her geçen yıl biraz daha artmaktadır. Yirminci yüzyılda, dünya nüfusu 4 kat artarken enerji talebi 16 kat artmıştır. Günümüzde 6,5 milyar insanın şu anki yaşam tarzını sürdürebilmesi için gerekli olan enerji miktarı, yaklaşık olarak 13 terawatt'tır (TW). Yapılan ileriye dönük projeksiyonlara göre 2050 yılına gelindiğinde, insan neslinin enerji talebi günümüze nazaran 10 terawatt daha fazla olacaktır. Bu ise şu anlama gelir; eğer küresel ısınmaya sebep olmaksızın enerji elde edilmek istenirse, 2050'ye kadar her gün 1 gigawatt (GW)'lık nükleer enerji santrali kurmak gerekecektir. Dünya üzerinde sağlanabilecek toplam enerji potansiyeline bakıldığında, rüzgâr enerjisi 2-4 TW, hidroelektrik enerji 0,5TW, jeotermal enerji 12TW, gelgit ve okyanus akıntılarından

üretilebilecek enerji 2TW ve dünya üzerinde kullanılabilir güneş enerjisi miktarı ise 120.000 TW civarındadır [17]. Bu veriler, güneş enerjisi kullanımının önemini somut bir şekilde ortaya koymaktadır. Dünya, petrol ve kömür gibi fosil yakıtların kullanılmasının sonucu olan küresel ısınma tehdidiyle karşı karşıyaydı. Günümüzde küresel ısınmanın günlük hayata yansımaları iklimlerdeki değişme, ortalama sıcaklıklardaki ani artış/düşüş ya da kuraklık sinyalleri olarak görülmektedir. Bu tehditlere, fosil yakıt kaynakların sınırlı olması ve kaynaklar azaldıkça satın maliyetin artması gibi sebepler de eklenince temiz, sürdürülebilir ve ucuz enerji üretimi için çalışmalar hız kazanmıştır. Bu amaca uygun olarak hiç bitmeyecek güneş enerjisini kullanılabilir enerjiye dönüştürebilen güneş hücreleri ilgi odağı haline gelmiştir [18,19]. Güneş hücrelerinin üretim maliyetlerinin azaltılması yolundaki bir yaklaşım da daha az dikkat gerektiren koşullarda uygulanabilen organik malzemelerin kullanılması olmuştur.

2.3. Güneş Hücrelerinin Sınıflandırılması

Literatür çalışmaları göz önüne alındığında güneş hücreleri uygulama alanları, kullanılan malzemenin türü, optik karakteristikleri veya teknolojik gelişim aşamaları gibi birçok başlık altında sınıflandırabiliriz. Güneş hücrelerinin günümüze kadar olan teknolojik gelişimi göz önüne alarak sınıflandıracak olursak,

- Birinci Nesil (kristal silisyum, galyum arsenik güneş hücreleri)
- İkinci Nesil (ince filmler: CuInSe₂, CdTe, a-Si güneş hücreleri)
- Üçüncü Nesil (boya duyarlı güneş hücreleri, organik güneş hücreleri) olmak üzere üç başlık altında incelenebilir.

2.3.1. Birinci Nesil Güneş Hücreleri

Bu güneş hücrelerinin yapımında en yaygın kullanılan malzemeler, silisyum (Si) ve galyum arsenik (GaAs)'tir. İlk kez 1954 yılında Bell laboratuvarında kullanılan silisyum, güneş hücresi yapımında en çok öne çıkan malzemedir. Rezerv sıkıntısının olmadığı bir hammadde olan silisyumun veriminin ilk üretiminden bu zamana kadar oldukça artmış olması, dayanıklı kristal yapısı, zehirli olmaması gibi özelliklerinden dolayı güneş hücresi kullanımında en popüler malzeme olmasını

sağlamıştır. Silisyumun kristal yapısının kolay bozulmaması, optiksel ve elektriksel özelliklerinin kalıcı olmasını sağlar. Bunlara ek olarak kristal silisyum teknolojisi yoğun kullanımı sayesinde oldukça ilerlemiştir [20].

2.3.2. İkinci Nesil Güneş Hücreleri

İkinci nesil güneş hücreleri arasında üç farklı hücre ön plana çıkmaktadır. Bunlar; amorf silisyum (a-Si), kadmiyum ve tellür elementlerinden meydana gelen yarıiletken kadmiyum tellür (CdTe) ve bakır, indiyum, selenyum elementlerinin birleşimi olan kalkoprit yapı CuInSe_2 (CIS) bileşik yarı iletkenidir.

2.3.3. Üçüncü Nesil Güneş Hücreleri

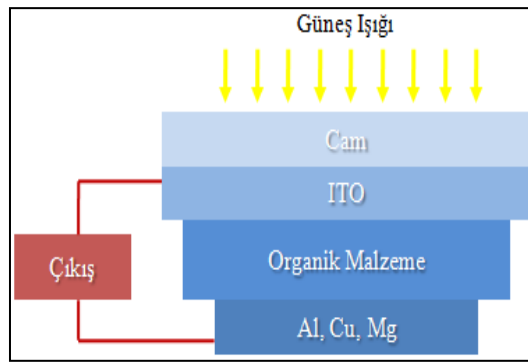
Günümüzde anorganik malzemelerle yapılan güneş hücrelerinin esnek yapıda olmaması, uygulama alanlarının kısıtlı olması, pahalı ve rezerv sıkıntısının olması bilim dünyasını farklı malzeme arayışlarına sürüklenmesine sebep olmuştur. Bu arayışlar ucuz olması, iletken ve yüksek molekül ağırlığına sahip olması gibi avantajlarından dolayı, araştırmacıları organik moleküllere yöneltmiştir. Yarıiletken polimerlerin kullanıldığı organik güneş hücreleri, iletken polimerlerin keşfinden ve gelişmesinden sonra önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir. Güneş hücresinde anorganik malzemeler yerine organik malzemeler kullanılmasının sağladığı önemli üstünlüklerden dolayı gelecekte araştırmaların bu yöne kayacağı düşünülmektedir. Organik malzemeler kullanılarak üretilen güneş hücrelerini boya duyarlı güneş hücreleri (DSSC) ve organik güneş hücreleri olmak üzere iki sınıfta inceleyebiliriz.

2.4. Organik Güneş Hücreleri

Organik güneş hücreleri güneşten gelen ışığı organik molekül tabakası ile absorbe eden ve doğrudan elektrik enerjisine çeviren cihazlardır. Güneş hücrelerinde kullanılan organik malzemeler arasında iletken polimerler, boyalar, pigmentler ve sıvı kristaller yer almaktadır. Bunların içerisinde iletken polimerler, foto fiziksel özellikleri en iyi bilinen ve çalışılan malzemelerdir. Ticari uygulamadaki en büyük problem kimyasal kararsızlıklarıdır. Organik güneş hücrelerinin, inorganik güneş hücrelerine nazaran kolay üretilebilir, düşük maliyetli ve geniş yüzeylere kaplanabilir

olmaları en büyük avantajları arasındadır. Kullanılan malzemeye göre hücrenin esneklik kazanabilmesi uygulama alanının artmasına olanak sağlamaktadır. Ayrıca organik kimyadaki gelişmelere paralel olarak, farklı çıkış bileşikleri ile sentezlenen organik bileşiklere daha üstün özellikler kazandırılması, bu teknolojinin hızla gelişmesine neden olmaktadır. Organik yarıiletken malzemeler kullanılarak üretilen güneş hücreleri dört farklı grupta sınıflandırılabilir:

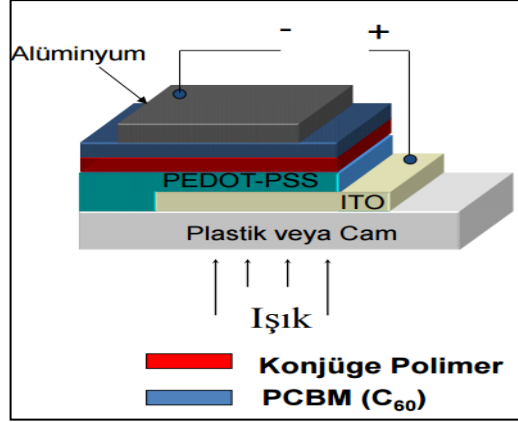
2.4.1. Tek Katmanlı Organik Güneş Hücreleri



Şekil 2. 4: Tek katmanlı organik güneş hücresi.

Tek katmanlı organik fotovoltaiik güneş hücrelerinin yapısı (Şekil 2.4), bir tarafındaki şeffaf özellikte olmak üzere iki elektrot arasına sıkıştırılmış haldeki organik ve ışığa duyarlı yarıiletkenlerden oluşmaktadır. Birinci kuşak organik fotovoltaiik güneş hücreleri, farklı iş fonksiyonları olan metal elektrotlar arasında sandviç yapılan tek katmanlı organik tabakalar kullanılması prensibine dayanarak yapılmıştır [21,22]. Tek katmanlı cihazların doğrultucu özelliklerinin, elektron ve boşluğun sırasıyla moleküler π^* ve π -orbitallerine enjeksiyonundaki asimetriden ve p-tipi olan organik katman ve düşük iş fonksiyonlu metalin oluşturdukları Schottky bariyerden ileri geldiği düşünülmüştür [22]. Raporlanmış olan güç dönüşüm verimleri genellikle düşüktür (10^{-3} - 10^{-2} % mertebelerinde) fakat ilk zamanlar için kayda değer olarak merocyanine boya ile 0,7 % verime ulaşılmıştır [23,24]. Burada organik katman metal/metal oksit tabaka ve metal elektrot arasında sandviç yapılmış ve Schottky bariyer etkisi (metal/insulator/semiconductor (MIS) cihaz yapısı beklenmiştir. Bu cihaz için 0.1 mW/cm^2 'lik ışık şiddeti altında elde edilen kuantum verimleri 0.1 % olarak raporlanmıştır [25]. Bu düşük verim değerinin sebebi organik yarıiletkenlerde yük taşıyıcılarının düşük mobiliteli olmalarıdır.

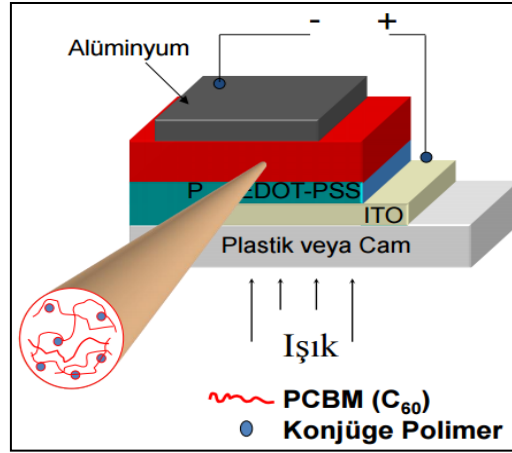
2.4.2. Çift Katmanlı Organik Güneş Hücreleri



Şekil 2. 5: Çift katmanlı organik güneş hücresi.

Burada elektron ve hole ileten iki farklı organik katman ve metal elektrotlar arasına konularak oluşturulmuş bir yapı vardır (Şekil 2.5). Tang 1986 yılında yaptığı çalışmada, iki farklı organik malzemeyi (p-tipi yarıiletken olan bir ftalosiyenin türevi ve n-tipi yarıiletken olan bir perilen türevi) şeffaf iletken oksit bir tabaka ve yarı geçirgen metal bir tabaka arasına koyarak yaklaşık 1% lik bir güç dönüşüm verimi değerini raporlamıştır [26]. İndiyum kalay oksit/ bakır ftalosiyenin/PV/gümüş ITO/CuPc/PV/Ag yapısı kullanılarak hazırlanan cihaz, AM₂ standardındaki güneş simülatörü ile test edilmiştir. Bu sonuç uzun yıllar boyunca göz önüne alınan bir referans noktası niteliği kazanmıştır [27,28]. Bu sonuç çift katmanlı yapı için elde edilen verim değerleri anorganik malzeme tabanlı güneş hücrelerinden çok düşüktür. Bunun sebebi öncelikle, organik yarıiletkenlerde eksiton difüzyon uzunluğunun çok kısa oluşudur (yaklaşık 10-20 nm civarında). Bu sorunu gidermek için eksiton difüzyon uzunluğu 20 nm olan buckminsterfullerene, C₆₀ kullanılmaya başlanmıştır. P. Peumans ve ark. yaptıkları cihazlarında akseptör olarak C₆₀ kullandıklarında elde ettikleri güç dönüşüm verimi 3.5 % olmuştur [29].

2.4.3 Yığın Heteroeklem Yapıdaki Organik Güneş Hücresi



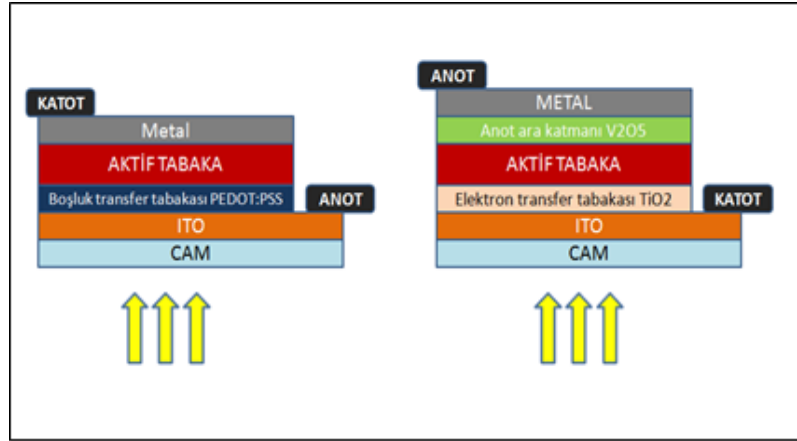
Şekil 2. 6: Yığın heteroeklem yapıdaki organik güneş hücresi.

Yığın heteroeklem yapıda donör ve akseptör malzemenin karışımı şeklinde hazırlanan aktif tabaka içerisindeki genişlemiş ara yüzey sayesinde daha çok miktarda yük elektrotlara ulaşır. Optik olarak uyarılmış konjuge polimerlerden C_{60} molekülüne, fotoindüklenmiş elektron transferinin gözlemlenmesi ve konjuge polimerlere C_{60} molekülü eklenmesinden sonra oldukça yüksek fotoiletkenlik değerlerinin gözlemlenmesi, yığın heteroeklem yapısının geliştirilmesine sebep olmuştur [30,31]. Fotoindüklenmiş yük transferinin gerçekleşmesi için polimerin S-uyarılmış seviyesindeki elektronun çok daha yüksek elektronegatifliği olan C_{60} 'a transferinin enerji açısından müsait olması gerekmektedir. Aksi takdirde bu yükseklik polimerin eksiton kaynaklı fotoluminesans miktarında ciddi miktarlarda azalmaya sebep olacaktır [32]. Elektron p-tipi, yani boşluk iletken polimerden daha çok n-tipi yani elektron iletken C_{60} molekülüne transfer edildikten sonra adlandırmaları elektron geçişine göre sırasıyla donör (D) ve akseptör (A) olarak yapılabilir (Şekil 2.6).

Yığın heteroeklem yapısının içeriği Hiramoto'nun eş zamanlı buharlaştırılmış moleküler yapısına benzemektedir. Yığın heteroeklemde de donör (D) ve akseptör (A) tipinde iki polimer karıştırılarak hazırlanan çözeltiler kullanılmaktadır. Spin kaplama yöntemi ile kaplanan çözelti halindeki yapı, ısı işlemleri sonunda bu iki farklı polimerin katı yapıdaki ikili karışımı şeklini almaktadır. Diğer bir yaklaşım da iki polimer tabakayı ayrı katmanlar halinde kaplayarak D ve A katmanların ara yüzeyinde aktif bir yapı oluşturmak olmuştur. Bu şekilde hazırlanmış hücrelerde

hesaplanmış 2% lik PCE değerleri raporlanmıştır [33]. İçerik olarak yığın heteroekleme benzer şekilde, boya duyarlaştırılmış elektrokimyasal güneş hücreleri de büyük ölçekte gelişmekte olan bir alandır. İlk adımları Graetzel grubu tarafından atılmış ve büyük bir ilerleme kat edilmiştir [1,34,35]. Pratikteki uygulamalar için ise sadece verimlerdeki iyileştirmeler değil organik güneş hücrelerinin uzun ömürlü hale gelmesini sağlayacak iyileştirmeler de büyük önem arz etmektedir. Organik güneş hücrelerinin kararlılıklarının incelendiği çalışmalarda 10.000 saatin üzerindeki ömür değerlerine ulaşıldığı görülmektedir [36,37].

2.4.3. Hibrit Yapıları ve Tersine Çevrilmiş Geometrideki Güneş Hücreleri

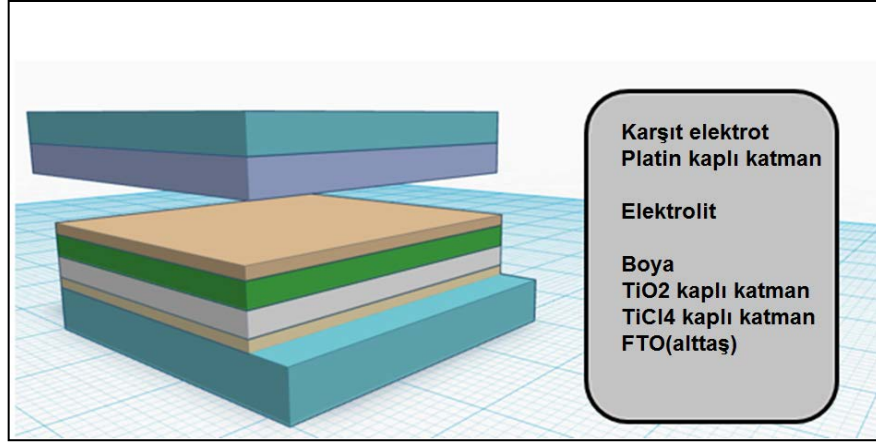


Şekil 2. 7: Normal yapılı ve tersine çevrilmiş güneş hücreleri.

Yapısında hem organik hem de anorganik yarıiletkenler bulunan güneş hücreleri hibrit güneş hücreleri olarak adlandırılır. Anorganik yarıiletkenlerin eşsiz özellikleri ile konjuge polimerlerin üstün film yapma özellikleri hibrit güneş hücrelerinde bir araya gelmiştir. Organik malzemeler genellikle ucuz ve kolay uygulanabilir olmalarının yanı sıra bant genişlikleri ve fonksiyonel özellikleri moleküler yapılarının mimarisi ile değiştirilebilmektedir. Diğer taraftan anorganik yarı iletkenler de farklı formlarda işlenebilir nano-parçacıklar halinde üretilebilirler. Nano-parçacıkların boyutları değiştirilerek bant genişlikleri, ışıma ve soğurma spektrumları ayarlanabilmektedir [38]. Hibrit yapı güneş hücreleri üretiminde normal güneş hücresi yapısından farklı olarak tersine çevrilmiş yapı da kullanılabilir. Burada ITO tabakası anodik katman yerine katodik katman olarak görev

yapmaktadır. Üst elektrot metali ise anodik kontak olarak çalışır (Şekil 2.7). Ara katmanlar ise bant genişlikleri iş fonksiyonları ve soğurma spektrumları göz önünde bulundurularak seçilir ve cihaz mimarisi tanımlanır. Tersine çevrilmiş yapıdaki güneş hücrelerinde kullanılan malzemeler Cs_2CO_3 , ZnO , CdTe , PbS , TiO_2 dir [39-40]. Tersine çevrilmiş yapıdaki güneş hücrelerinin ömür çalışmaları bu hücrelerin daha dayanıklı olduklarını göstermiştir [41]. Her ne kadar verim değerleri normal yapıdaki güneş hücrelerinden düşük olsa da dayanıklıları ve rulodan ruloya seri üretim koşullarında uygulanabilir oluşları sebebiyle tersine çevrilmiş yapıdaki güneş hücreleri büyük bir önem arz etmektedir. Organik güneş hücreleri üretim teknikleri, kullanılan malzeme karakterleri ve cihaz tasarımları ile silisyum tabanlı güneş hücrelerinden farklılık göstermektedir. Üretim teknikleri açısından termal buharlaştırma ve çözeltiden kaplama şeklinde iki ana grupta değerlendirilebilir. Cihaz tasarımları tek katmanlı, çift katmanlı heteroeklem veya yığın heteroeklem olarak ayrılabilir.

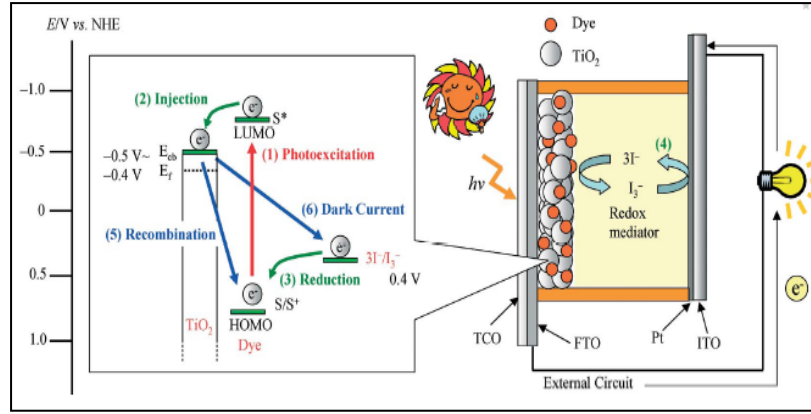
2.5. Boya Duyarlı Güneş Hücreleri



Şekil 2. 8: Boya duyarlı güneş hücresinin genel şeması.

Boya Duyarlılaştırılmış güneş hücreleri (DSSC), güneşten gelen ışınları doğrudan elektrik enerjisine çeviren boya tabanlı fotovoltaiik aygıtlardır (Şekil 2.8). Boya duyarlı güneş hücreleri, aynı zamanda Graetzel hücresi olarak da bilinir ilk olarak 1988 yılında M. Graetzel ve Brian O'Regan tarafından yayınlanmıştır [1].

Bu tip güneş hücrelerinin temelinde foto duyarlı anot, elektrolit ve bir foto elektrokimyasal sistem arasında oluşan yarıiletken tabaka esastır. Tipik bir DSSC cam veya optik geçirgenliği olan flor (F) katkılı kalay oksit (FTO) gibi iki adet şeffaf iletken oksit (TCO) ile oluşturulur [41]. Devrenin tamamlanması için, platin kaplı FTO'dan yapılmış bir karşı elektrot, foto-anodun üstünde sandviç haline getirilir. Son olarak, elektrolit aralığına redoks elektrolit çifti (iyodür / triiyodid) eklenerek son fonksiyonel kısım tamamlanır.



Şekil 2. 9: Boya duyarlı güneş hücresinin çalışma prensibi.

Boya duyarlı güneş hücresinin çalışma prensibi (Şekil 2.9) da şematize edilmiştir. Organik boya temelli güneş pilinin çalışmaya başlaması, ışığın nano-kristal TiO_2 üzerine adsorblanmış olan boya molekülleri tarafından soğurulması ile olmaktadır. Işığı soğuran boya uyarılmış hale geçer (HOMO seviyesinden LUMO seviyesine geçiş) ve uyarılan boya molekülü bir elektronunu titanyum oksidin iletkenlik bandına (CB) iletir. İletilen elektronlar, TiO_2 filmindeki nano-kristal yapıyı ağ boyunca ilerleyerek elektroda ulaşır ve buradan dış devreye geçer. Bir elektronunu TiO_2 'in iletkenlik bandına aktarmasıyla oluşan boya katyonları, redoks çifti (iyodür / triiyodid) içeren elektrolit tarafından nötral hale indirgenir. Yükseltgenen elektrolit ise dış devre üzerinden platinlenmiş elektroda gelen elektron tarafından indirgenir. Bu şekilde organik boya esaslı güneş pilinin çalışması sırasında net yük her zaman sıfırdır, dolayısı ile kimyasal olarak bir değişme meydana gelmez. Bu elektron aktarım süreçleri sonunda foto-akım meydana gelir. Boya duyarlı güneş hücresinde sürekli akım elde etmek için bu indirgenme-yükseltgenme işlemlerinin sürekli tekrar etmesi gerekir.

DSSC'ler standart silikon fotovoltaiklere, düşük maliyetli bir alternatif olma potansiyeline sahiptir. DSSC'lerde en yüksek verim rutenyum boyalar ile elde edilmiştir. (Gratzel pillerinin ilk öncüsü) fakat rutenyumun doğada bol miktarda bulunmaması, maliyetinin yüksek olması, sentezlerinin zor olması ve molar soğurma katsayılarının düşük olması kullanımın kısıtlayan faktörler arasındadır. DSSC olarak çok çeşitli sınıflara ait boyalar kullanılmaktadır. Porfirinler, ftalosiyeninler, polipiridiller, kumarinler, indolinler, trifenilaminler, konjüge polimerler, perilenler bu sınıflar içinde yer almaktadır. Organik boyalar rutenyum tabanlı boyalara göre

daha yüksek molar absorpsiyon katsayısına ve modifikasyon alternatifine sahiptirler. Böylece istenilen aralıkta absorpsiyon yapan boyar maddelerin sentezi mümkündür.

Boya duyarlı güneş hücrelerinin en önemli bölümlerinden biri olan boyar katmanın bazı temel özelliklere sahip olması gerekir; [42].

- Boyar maddenin absorpsiyon spektrumu tüm görünür bölgeyi ve yakın kızılötesi (NIR) bölgesini kapsamalıdır.
- Boyar madde, boyayı yarı iletken yüzey üzerine güçlü bir şekilde bağlayabilmelidir. Bunun için bağlayıcı gruplara ($-\text{COOH}$, $-\text{H}_2\text{PO}_3$, $-\text{SO}_3\text{H}$, vb.) sahip olmalıdır.
- Boyar maddenin uyarılmış hal seviyesi, n-tipi yarı iletken (n-tipi DSSC'lerin) iletim bandı kenarından daha yüksek enerjide bulunmalıdır; Uyarılmış boya ile yarı iletkenin iletim bandı (CB) arasında, etkin elektron transfer işlemi gerçekleşebilir. Buna karşılık, p-tipi DSSC'ler için, boyar maddenin HOMO seviyesi, p-tipi yarı iletkeninin valans bandı (VB) seviyesinden daha pozitif bir potansiyele sahip olmalıdır.
- Boyanın rejenerasyonu için, boyar maddenin oksitlenmiş hali, elektrolitin redoks potansiyelinden daha pozitif olmalıdır.
- Boya moleküler yapısının optimizasyonu veya oluşabilecek bir agregasyonu önleyen moleküller eklenmesi sırasında yarıiletken yüzey üzerindeki olumsuz boya birikmesi oluşumuna izin verilmemelidir. Bununla birlikte, boyama agregatları kontrol edilebilir (H- ve J-agregatları)
- Boyar maddenin fotona karşı verdiği tepki stabil olmalıdır. Bunun yanı sıra elektrokimyasal ve termal kararlılık da gerekir.

Bu gerekliliklere dayanarak, metal kompleksleri, porfirinler, ftalosiyanınlar ve metal içermeyen organik boyalar dahil olmak üzere birçok farklı boyar madde, DSSC'lerde kullanılmak üzere tasarlanmış ve uygulanmıştır.

2.6. Tezin Literatürdeki Yeri

Boya duyarlı güneş hücrelerinde kullanılan Rutenyum komplekslerinin dezavantajlarından biri, güneş spektrumunun yakın kızılötesi (NIR) bölgesindeki emiliminin sınırlı olmasıdır. Porfirin ve ftalosiyanin tabanlı moleküller NIR bölgesinde yoğun spektrumlu tepki bantları sergiler. Ayrıca kimyasal, optik ve termal kararlılığa sahiptir. Bu sebeple fotovolttaik uygulamalarda kullanıma potansiyeline sahiptirler. Temel özellikler göz önüne alındığında DSSC’de kullanılan porfirinin ve ftalosiyaninlerin bitkilerin yapraklarında bulunan klorofilin işlevselliği açısından pek de bir farkı yoktur.

Porfirinlerin DSSC uygulamalarında kullanılabilmesine olanak sağlayan birtakım özellikleri vardır. Bunların başında, uygun HOMO ve LUMO seviyeleri, 400-450 nm bölgesinde Soret bandındaki ve 500-700 nm bölgesindeki Q bandında absorpsiyonlarının kuvvetli olması gelir. Yapılan birçok çalışma, Boyar madde olarak Porfirin kullanılması, TiO_2 ’nin iletkenlik bandında foton ile aktiveleşen bir elektron enjeksiyonu olduğunu göstermiştir. [43-46]

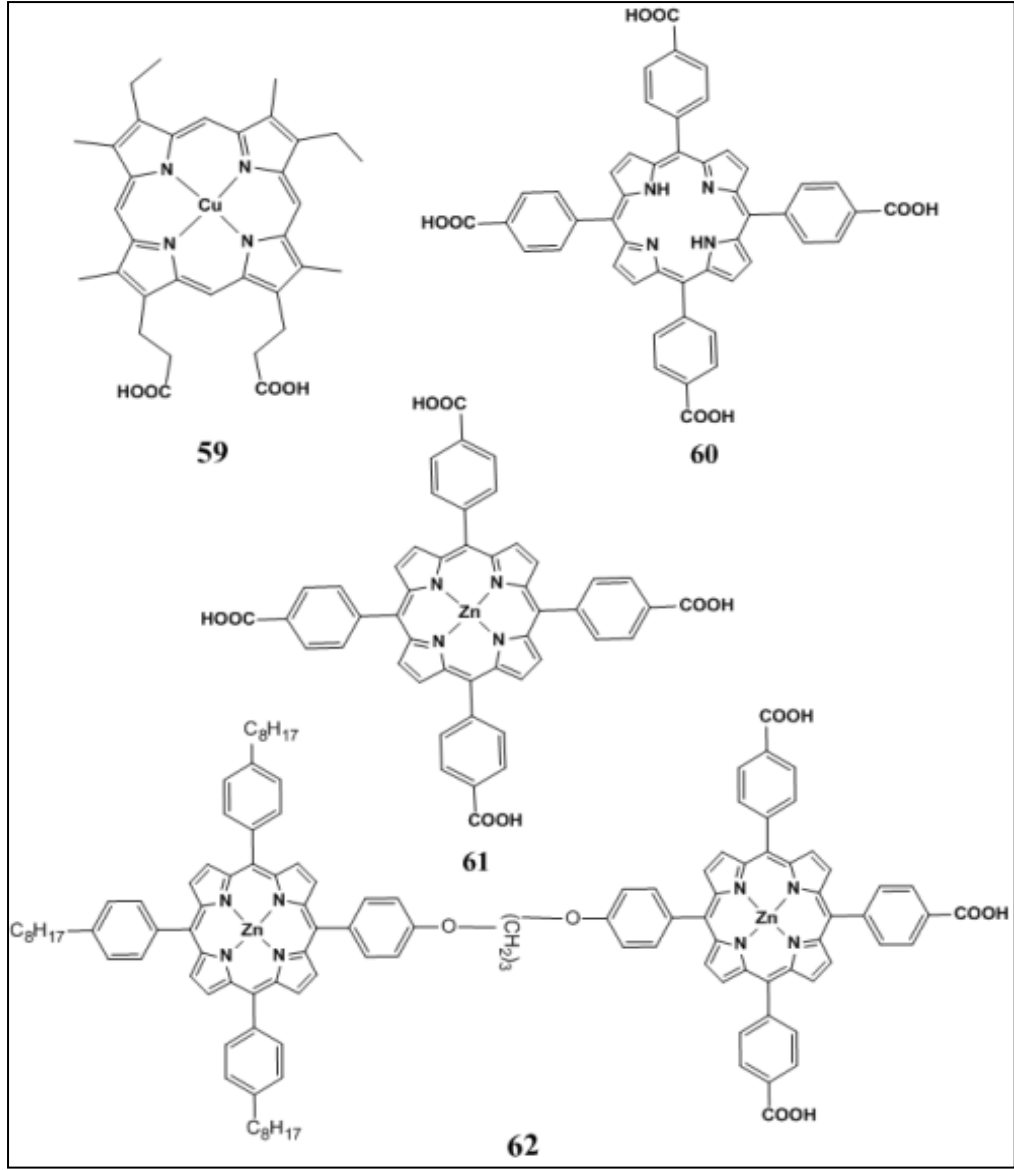
Boya duyarlı güneş hücresi uygulamalarında kullanılan birkaç porfirin türevidir. Şekil 2.10’da gösterilmektedir.

Kay ve Gratzel, mezoporfirin IX boya (boya 59) üzerine yaptığı çalışmalarda %80’in üzerinde foto-akım dönüşüm verim (IPCE) değeri ve %2,6’lık verim değeri elde etmiştir ve bu çalışmada co-adsorber kullanımının agregasyonu minimuma indirmede önemli bir rol oynadığını belirtmişlerdir [47]. Hiçbir metal iyonu içermeyen boya 60 (TCPP) boya duyarlı güneş hücrelerinde en yaygın kullanılan porfirin çeşididir.

Durrant ve arkadaşları, 60 ve 61 adlı boyaların (Zn-TCPP) TiO_2 üzerindeki elektron enjeksiyon etkilerini ve yük rekombinasyon özelliklerini incelemiştir. Katyon halindeki porfirin boyalarının konjuge makrosiklin üzerine tutunamadığını keşfettiler. Bununla beraber bu boyalar arasındaki ayırt edilemez elektronların rekombinasyon olma isteğinin katyonun konumuyla pek de ilgisi olmadığını da yine bu çalışmada fark edilmiştir. DSSC’lerde kullanılan porfirinlerin verimlerinin düşük olmasının sebebi TiO_2 yüzeyinde uyarılmış durumdaki boya agregasyonunun yüksek olması olabilir.

Koehorst ve grubu Zn tabanlı ve metalsiz diporfirin heterodimerler ile (boyalar 62 ve 63) (Şekil 2.10) ile güneş hücresi üretmişlerdir ve verim değerleri üzerindeki

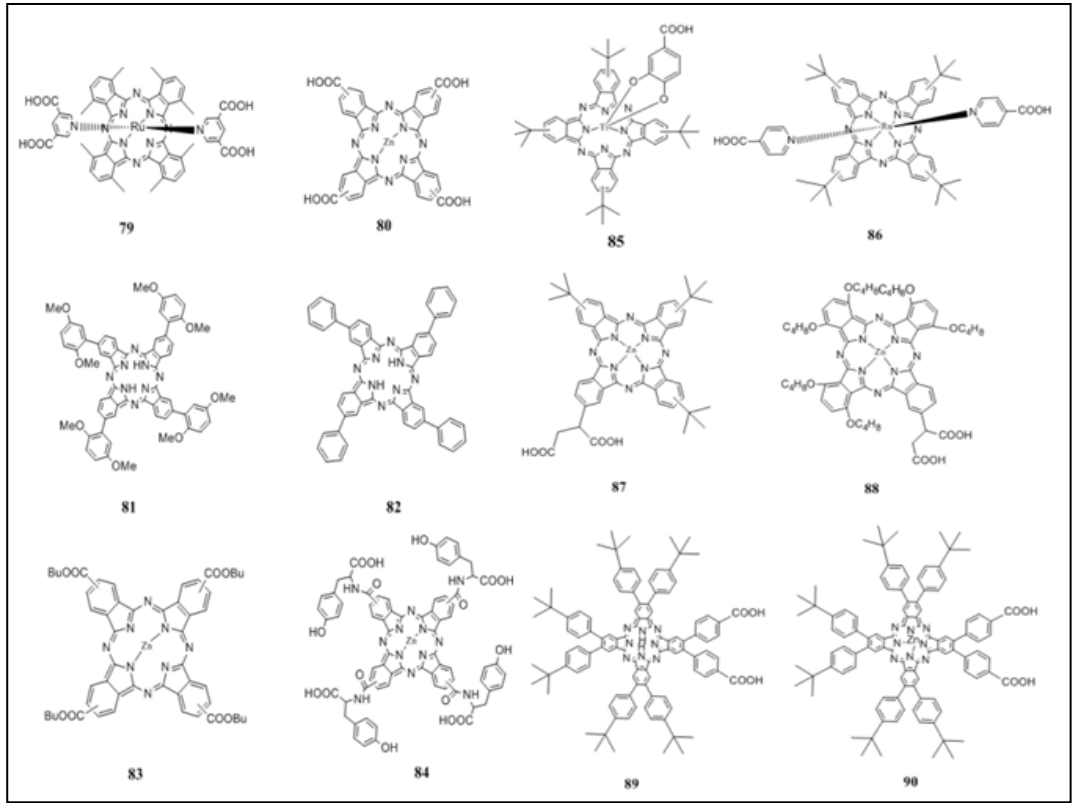
anten etkisini araştırmışlardır. İki boyanın da simülatör altında benzer IPCE değerleri göstermiştir.



Şekil 2. 10: Boya duyarlı güneş hücrelerinde kullanılan porfirinler.

Ftalosiyaninler Q bandındaki (700nm) absorpsiyon yeteneklerinin yanı sıra elektrokimyasal, fotokimyasal ve termal özellikleriyle de öne çıkan malzemelerdendir. Bu özellikler ve NIR bölgedeki foton duyarlılığı sebebi ile boya duyarlı güneş hücrelerinde kullanıma uygundurlar.

Bu boyaların çözünürlüğü normalde çok zayıftır ve boya duyarlılaştırma işlemini kolaylaştırmak için yapısal optimizasyon ile geliştirilmesi gerekmektedir. Ftalosiyeninlerle ilgili bir diğer önemli problem ise, yarı iletken yüzey üzerinde uygulandığında agrege oluşturma eğiliminin yüksek olmasıdır. Bu agregasyon sonucu meydana gelen boya toplanmasını engellemek için aralarına adsorbe edici bir katman gereklidir. Bugüne kadar boya duyarlı güneş hücreleri uygulamalarında boya duyarlı katman olarak kullanılmak üzere çok sayıda ftalosiyenin sentezlenmiştir [48]. Özellikle Zn(II) ftalosiyenin türevleri birçok grup tarafından yaygın olarak incelenmiştir ve uygulanabilirliği üzerine çalışmalara konu olmuştur [49-52]. Bazı ftalosiyeninler Şekil 2.11’ de listelenmiştir.



Şekil 2. 11: Boya duyarlı güneş hücrelerinde kullanılan Ftalosiyeninler.

Boya duyarlı güneş hücreleri ile ilgili ilk çalışmalar Gratzel ve ekibinin bu alanda kullanmak üzere sentezlenmiş olan Rutheniyum kompleksi (boya 79) ile başladı ve bu boya %60’ın üzerinde IPCE değerine sahipti [53]. Bu öncü çalışmanın en önemli sonuçları, ftalosiyeninlerin eksenal olarak tutturulmuş piridin ligandları vasıtasıyla yarı iletken yüzeylere tutturulması ve bu çalışma ile DSSC'lerin kırmızı ötesi bölgedeki duyarlılığını iyileştirmek için yeni bir yol açmış olmasıdır. Ayrıca,

etkili boya 80 olarak tanımlanan bir Zn ftalosiyanın bileşiği geliştirmişlerdir. Bu boya kullanılarak geliştirilen hücrelerde, NIR bölgesinde %45 gibi yüksek bir IPCE değeri ve %1'lik bir güneş hücresi verimi elde edilmiştir [54].

Greenberg ve arkadaşları Zn içermeyen ftalosiyanınlar sentezlemişlerdir. Bu boyar maddeler organik çözücülerde karboksil gruplarına kıyasla daha iyi çözünürlüğe sahip ester grupları barındırmaktadır [51]. Ancak bu boyalar arasında yalnızca 81 ve 82 yarı iletken tarafından emilebilir ve bunun sebebi de makrosiklik halka düzlemi ve yarı iletken yüzey arasındaki etkileşimin sınırlı olmasıdır. Bu sorunu ortadan kaldırmak içine ester grupları ile sübstitüe edilmiş ftalosiyanınların bağlanması için bir yöntem geliştirilmiştir. [50] TiO_2 filmin yüzeyi, ester fonksiyonlu ftalosiyanınlere karşı daha reaktif olması için $(\text{CH}_3)_3\text{COLi}$ ile önceden işlenmiştir. Bu işlem ile yüzeydeki hidroksil gruplarını protonsuz oksijen anyonlarına dönüştürmeyi başarmışlardır ve bu sayede emilim kolaylaştırılmıştır. Bu yöntemler sonrasında boya 83 ile üretilen hücrelerden 690 nm'de %4,3'lük bir IPCE değeri elde edilmiştir.

Sun ve çalışma arkadaşları tirosin grupları içeren bir ftalosiyanın molekülü sentezlenmiştir (boya 84) [55]. Tirosin grubu, okside klorofille bir elektron bağışlayabileceğinden, reaksiyon merkezinde önemli bir rol oynamaktadır. Tirosin gruplarının ftalosiyanın içerisine sokulması, Tirosin ile oksitlenmiş ZnPc 'ye bir elektron transferi sağlayacak ve böylece ters yöndeki elektron eğilimini bastırmaktadır. Ayrıca, daha büyük sübstie tirosin grupları, yarı iletken yüzey üzerindeki boyaların toplanarak tepelenmeler oluşturmalarını azaltabilir. Şekil 2.11'de 84 ile gösterilen molekül kullanılarak üretilen DSSC'lerle, 690 nm'de %24'lük bir IPCE değeri ve %0.54'lük hücre verimi elde edilmiştir. Sun ve Sundstrom ayrıca TiO_2 üzerindeki tirosin-sübstie ftalosiyanın boyasının spektroskopik yöntemler yardımıyla kinetiğini araştırmışlardır. Ftalosiyanın kaplı katmanın uyarılmış durumundan TiO_2 iletim bandına elektron enjeksiyonunun çok hızlı olduğunu bulmuşlardır. Bununla birlikte, yük rekombinasyonun da hızlı olduğu tespit edilmiştir. Rekombinasyonun bu denli hızlı olması, bu tür boya duyarlı hücrelerin düşük verime sahip olmalarının sebebi olarak açıklanabilir. Akabinde, Durrant ve arkadaşları, karboksil gruplar ile eksenel ligandlar içeren çeşitli metal ftalosiyanınlar (Şekil 2.11, 85-86) üzerine birtakım çalışmalar yürütmüşlerdir [56-58]. Çalışmaları, bu tür bir yapının rekombinasyonu azaltabilmek adına etkili olduğunu göstermiş ve ftalosiyanın esaslı DSSC'lerde daha fazla gelişme elde etmede anahtar faktörün üçlü

elektron enjeksiyon veriminin optimizasyonu ile mümkün olabileceğini ortaya koymuşlardır. Yaklaşık aynı zamanlarda Nazeeruddin ve arkadaşları yine bu alanda kullanılmak için simetrik olmayan çinko ftalosiyeninleri geliştirdiler. (Şekil 2.11, 87-88) [59,60] Şekil 2.11’de 87 ile gösterilen molekül kullanılarak üretilen DSSC’ler standart güneş ışığı altında %75’lik bir IPCE değeri ve %3,0’luk bir hücre verimi elde edilmiştir. Aynı boya, bulk yapılu güneş hücrelerinde kullanıldığında %43’lük bir IPCE verimi elde edilmiştir. İlerleyen zamanlarda Imahori ve arkadaşları, boya duyarlı hücrelerde kullanılmak üzere, yüksek periferel sübstitüsyonlu iki yeni ftalosiyenin boyası sentezlediler. (Şekil 2.11 89 ve 90) [61] 90 no’lu Zn-ftalosiyenin bileşikleri, NIR bölgesinde %0.57 hücre verimi ve %4,9 IPCE ile hücre üretimleri gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte 89 no’lu metal içermeyen ftalosiyenin ile üretilen hücrelerde, boyar katmanın TiO_2 ’nin iletim bandından daha düşük LUMO seviyesine sahip olmasından dolayı DSSC’ler den bir cevap alınamamıştır. Bu iki boyanın TiO_2 üzerindeki agregasyonu sübstitüe gruplarla yüksek oranda azaltılmaya çalışılmıştır.

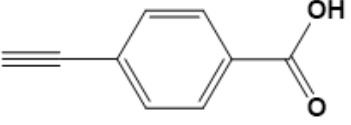
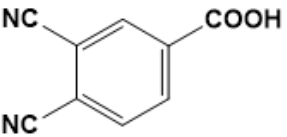
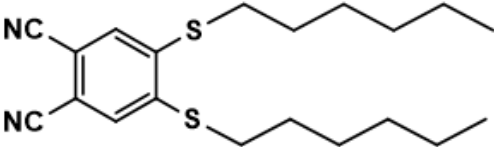
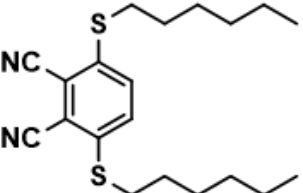
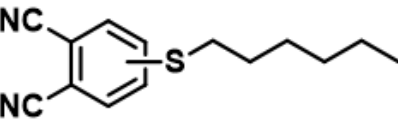
Literatürde yer alan çalışmalar genel olarak değerlendirildiğinde, karboksilli asit grupları içeren push-pull ftalosiyeninlerin, NIR bölgede gösterdikleri absorpsiyon spektrumları ile DSSC ler için gelecek vadeden fotosensitizerler arasında yer aldıkları belirlenmiştir. Özet olarak, özellikle push-pull tipinde ftalosiyeninler DSSCler olarak büyük verimlilik elde etmek üzere önemli bir potansiyele sahiptir. Literatürdeki çalışmalar değerlendirildiğinde, karboksilli asit gruplarının çeşitli bağlayıcı gruplar üzerinden ftalosiyenin halkasına bağlanması güneş pili uygulamalarında TiO_2 iletim bandına elektron enjeksiyon için son derece önemli olduğu ve bu grupları içeren çinko ftalosiyeninlerin DSSC için aday moleküller olduğu görülmektedir. Ancak literatürde çinko ftalosiyeninlerin karboksilli asit ve alkil tiya grupları içeren analogları ile ilgili sentezler ve önerideki gibi bir sistematik çalışma bulunmamaktadır.

Bu tez kapsamında DSSC uygulamalar için yeni moleküller sentezlenerek literatürdeki bu boşluğun giderilmesine çalışılmıştır.

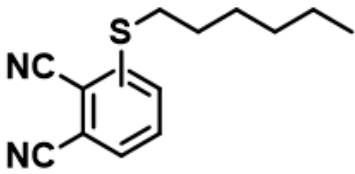
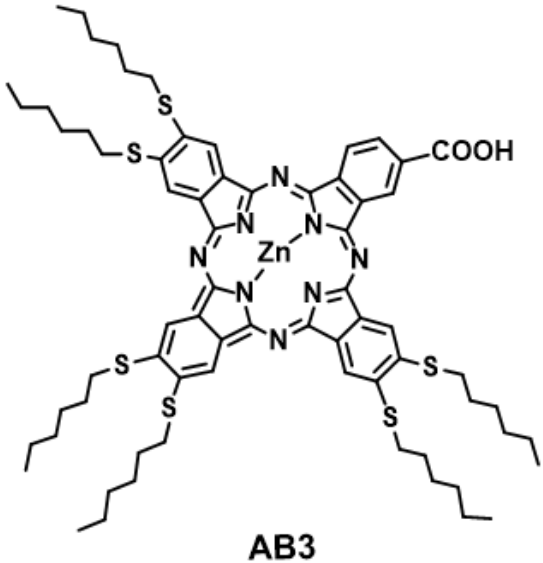
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Literatürde Bulunan Bileşikler

Tablo 3. 1: Bu tez kapsamında literatüre göre hazırlanan bileşikler.

Bileşik No	Formülü	Referans
(B12)		(İnce vd., 2016)
PN-1		(Woherle vd., 1993)
PN-3		(Gürek vd., 1994)
PN-4		(Nyokong vd., 2007, 2011)
PN-5		(Gürek vd., 1994)

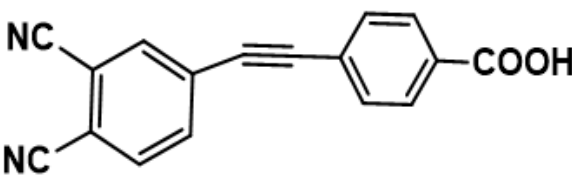
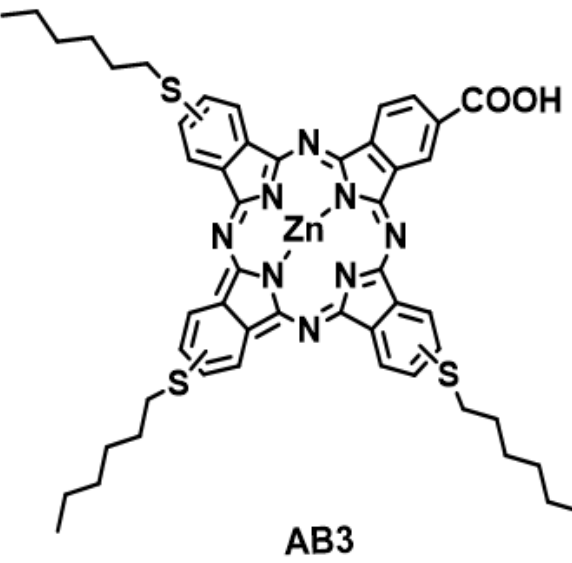
Tablo 3.1: Devam

PN-6		(Gürek vd., 1994)
Pc1	 AB3	(Nyokong vd., 2011)

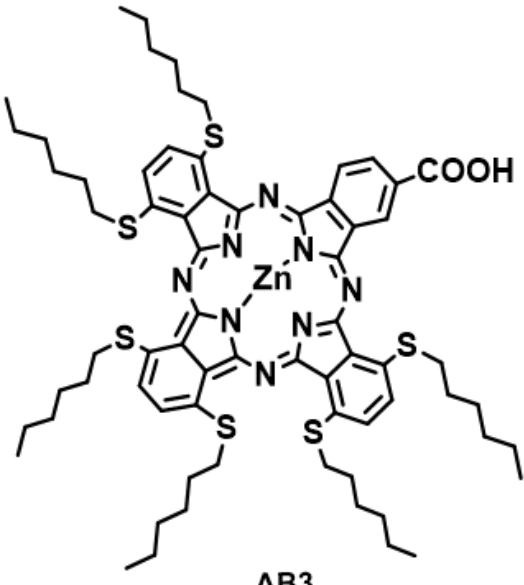
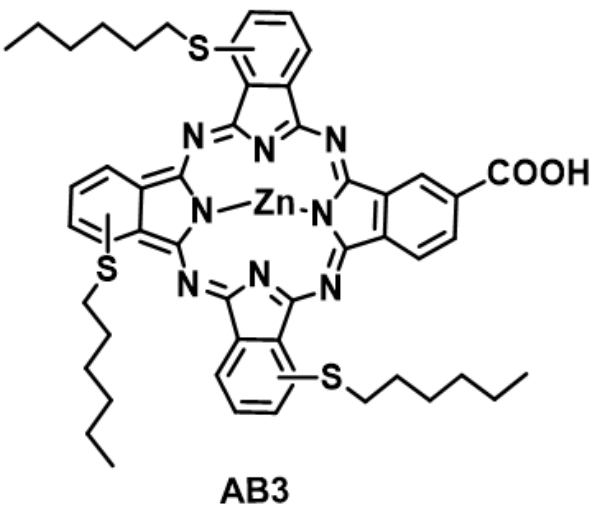
3.2. Tez Kapsamında Sentezlenen Yeni Bileşikler

İlk defa bu tez kapsamında sentezlenmiş ve karakterize edilmiş olan yeni başlangıç maddeleri ve ftalosiyanın türevleri Tablo 3.2’de yer almaktadır.

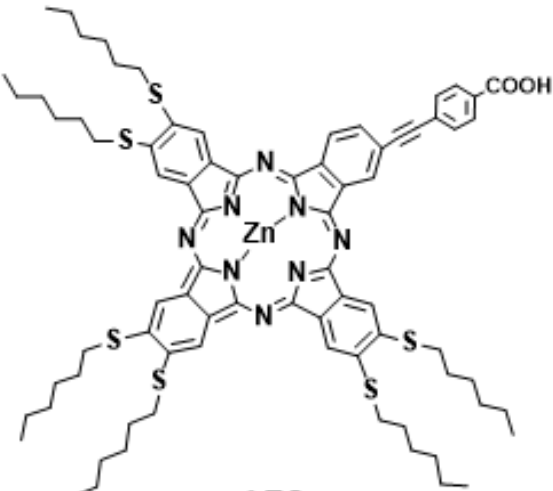
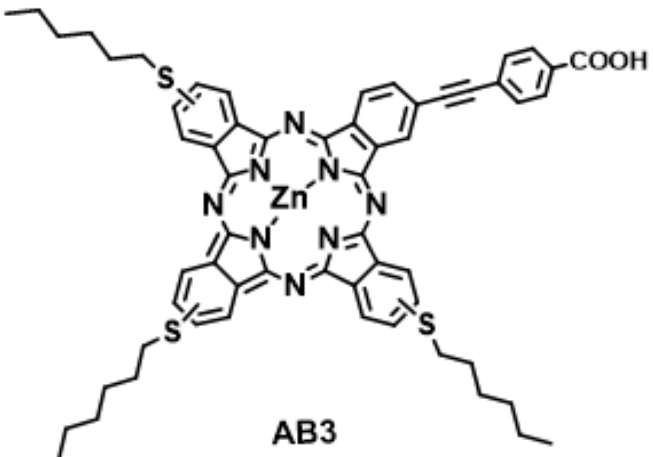
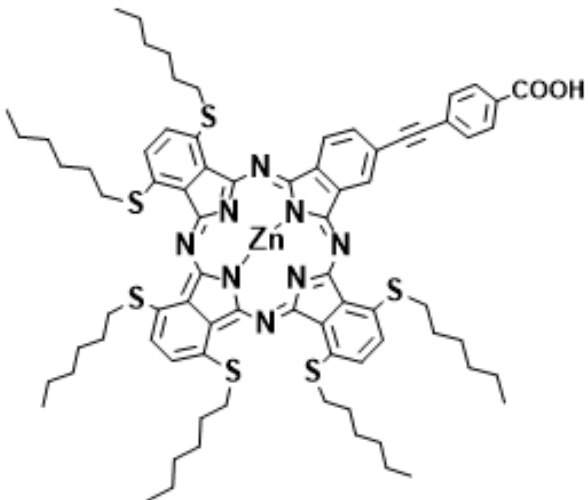
Tablo 3. 2: Bu tez kapsamında sentezlenen yeni bileşikler.

Bileşik No	Formülü
PN-2	
Pc2	 AB3

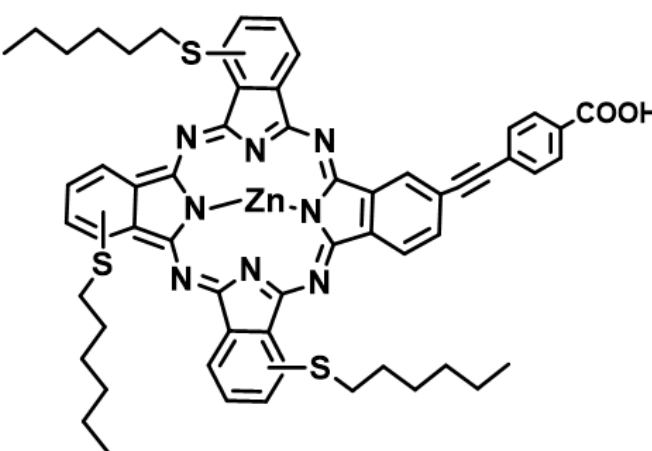
Tablo 3.2: Devam

Pc3	 AB3
Pc4	 AB3

Tablo 3.2: Devam

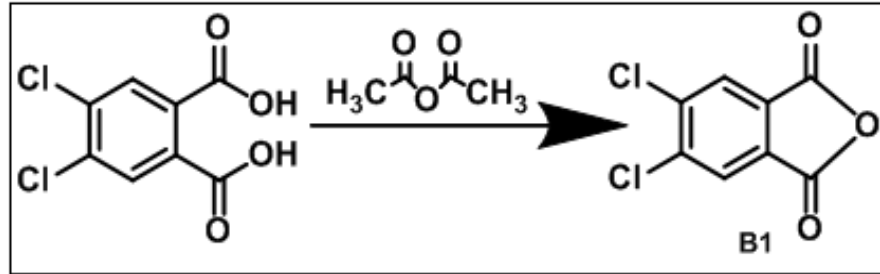
Pc5	 AB3
Pc6	 AB3
Pc7	 AB3

Tablo 3.2: Devam

Pc8	 AB3
------------	---

3.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

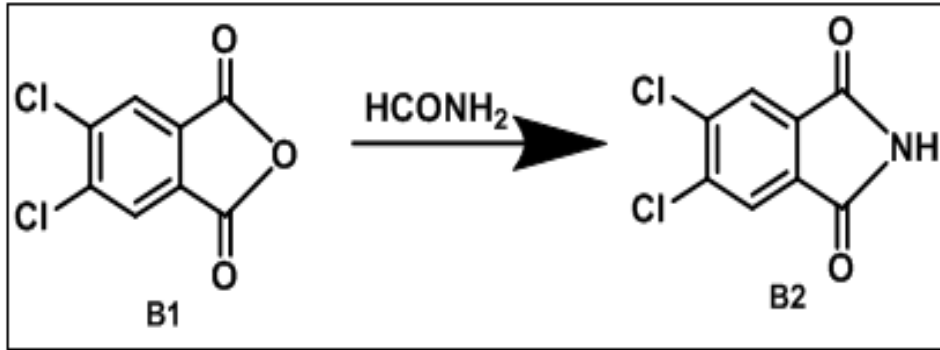
3.3.1. 4,5-dikloroftalikanhidrit (B1) Sentezi



şekil 3. 1: 4,5-dikloroftalikanhidrit sentezi.

4,5-dikloroftalikanhidrit (**B1**) bileşiği literatüre uygun olarak sentezlenmiştir (şekil 3.1) [60].100 mL'lik reaksiyon balonuna 30 g (0.127 mol) 4,5-dikloroftalikasit ve 50 mL asetik anhidrit alındı. Reaksiyon karışımı 140 °C sıcaklıkta 5 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Karıştırma işlemi bittikten sonra oluşan asetik asit bir yatık soğutucu yardımıyla distillendi. Katı madde süzöldü saf su, etanol ve daha sonra dietileter ile yıkandı. Elde edilen gri-beyaz ürün vakum etövinde kurutuldu. Kapalı formölü C₈H₂Cl₂O₃ olan bileşiğin erime noktası 184-186°C olup literatür [62] ile uyumludur. Erişilebilen verim %97'dir.

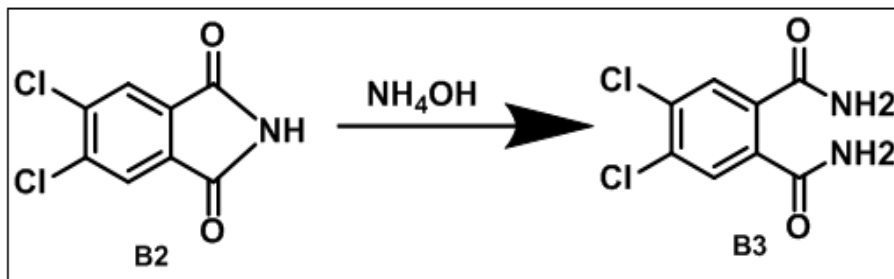
3.3.2. 4,5-dikloroftalimid (B2) Sentezi



Şekil 3. 2: 4,5-dikloroftalimid sentezi.

4,5-dikloroftalimid (**B2**) bileşiği literatüre uygun olarak sentezlenmiştir (Şekil 3.2)[60]. 100 mL'lik reaksiyon balonuna 25 g (0.115 mol) 4,5-dikloroftalikanhidrit(B1), 35 mL formamid alındı ve geri soğutucu altında üç saat karıştırıldı. Karıştırma işlemi bittikten sonra karışım oda sıcaklığına soğutuldu. Oluşan çökelti süzüldü ve ele geçen katı madde saf suyla yıkandı. Elde edilen katı madde vakumda P₂O₅ üzerinde kurutuldu. Kapalı formülü C₈H₃Cl₂O₂N olan bileşiğin erime noktası 193-195°C olup literatür [62] ile uyumludur. Erişilebilen verim %83 dür.

3.3.3. 4,5-dikloroftalamid (B3) Sentezi

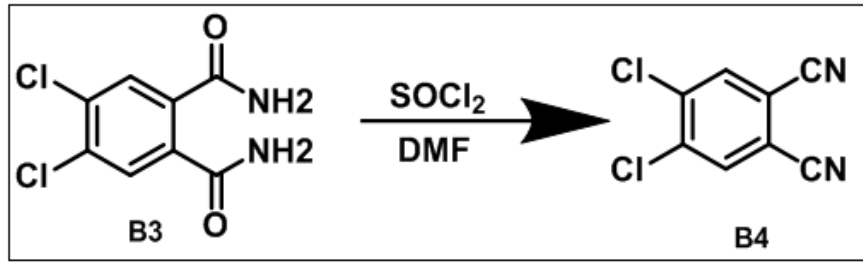


Şekil 3. 3: 4,5-dikloroftalamid sentezi.

4,5-dikloroftalamid (**B3**) bileşiği literatüre uygun olarak sentezlenmiştir (Şekil 3.3) [60]. 500 mL'lik balona 20.6 gr (0,095 mol) 4,5-dikloroftalimid (B2) ve 170 mL %32 'lik NH₄OH(aq) çözeltisi alındı. 2 saat karıştırıldıktan sonra 130 mL %25 'lik NH₄OH(aq) çözeltisi ilave edildi. Karıştırmaya oda sıcaklığında 24 saat devam

edildi. Reaksiyon karışımı süzüldü ve soğuk saf suyla yıkandı. Alınan beyaz çökeltiler 150 mL THF ile karıştırıldı ve süzüldü. Elde edilen beyaz renkli katı madde vakum etüvünde 110°C'de kurutuldu. Kapalı formülü $C_8H_6Cl_2O_2N_2$ olan bileşiğin erime noktası 245-247°C olup literatür [62] ile uyumludur. Erişilebilen verim %56'dır.

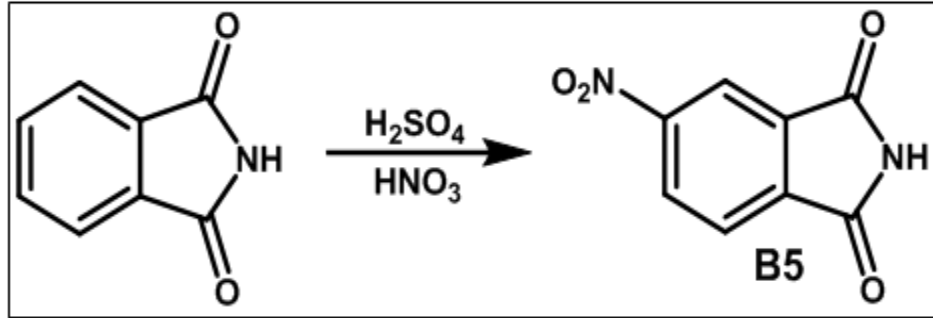
3.3.4. 4,5-dikloroftalonitril (B4) Sentezi



Şekil 3. 4: 4,5-dikloroftalonitril sentezi.

4,5-dikloroftalonitril (**B4**) bileşiği literatüre uygun olarak sentezlenmiştir (Şekil 3.4) [62]. 500 mL'lik üç boyunlu reaksiyon balonu içerisine argon atmosferinde 62 mL DMF alındı. Reaksiyon balonu buz banyosu üzerine yerleştirilerek 0°C ye soğutuldu. Reaksiyon karışımı üzerine 44 mL tiyonil klorür sıcaklık 5°C'yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra karışım 10 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu karışım üzerine 12.4 g (0.053 mol) 4,5-dikloroftalamid (B3) sıcaklık 5°C'yi geçmeyecek şekilde yavaşça ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon karışımı 4 saat buz banyosunda, bir gece de oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra 600 g buz üzerine yavaşça döküldü. Buzlar tamamen eridikten sonra oluşan katı madde süzüldü. Ele geçen katı madde önce %5' lik $NaHCO_3(aq)$ çözeltisiyle daha sonra bol soğuk su ile yıkandı. Elde edilen açık sarı renkli katı madde etüvde 65°C de kurutuldu. Kapalı formülü $C_8H_2Cl_2N_2$ olan bileşiğin erime noktası 182-184°C olup literatür [62] ile uyumludur. Erişilebilen verim %76 dır.

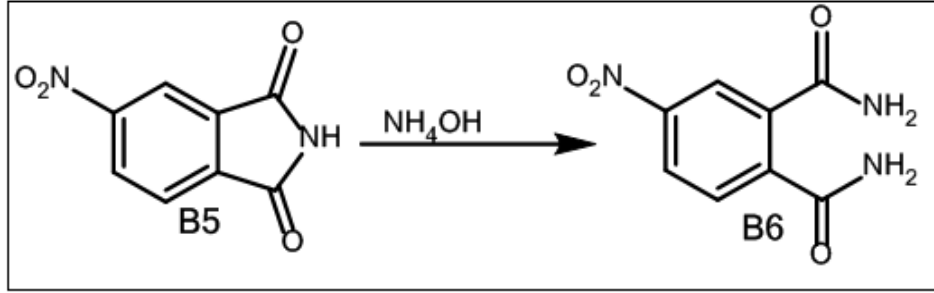
3.3.5. 4-Nitroftalimid (B5) Sentezi



Şekil 3. 5: 4-Nitroftalimid Sentezi.

Reaksiyon balonuna 250 ml H_2SO_4 eklenerek buz banyosunda soğutulur. $15^\circ C$ 'yi geçmeyen sıcaklıktaki H_2SO_4 üzerine 50 ml %65'lik HNO_3 damlatma hunisi yardımıyla damla damla eklenir. Damlatma işlemi bittiğinde reaksiyon ortamı oda sıcaklığına getirilerek 40 g (0,272 mol) Ftalimid parça parça eklenir (Şekil 3.5). Reaksiyon karışımının 1,5 saat sonra sarı olduğu gözlenir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımı bir miktar buzun üzerine yavaş yavaş ve karıştırılarak ilave edilir. Buzlar eridikten sonra karışım sinterli filtre üzerinden süzülür ve asitlik giderilinceye kadar soğuk su ile yıkanır. Katılar etanolde kristallendirilerek safsızlıklardan arındırılır. 100/1 DCM/ Etanol TLC sistemi ile ürünün saflığı kontrol edilir. Elde edilen katılar vakum etüvünde kurutulur. Kapalı formülü $C_8H_4O_4N_2$ olan bileşiğin erime noktası $202^\circ C$ olup literatür [63] ile uyumludur. Erişilebilen verim %65'dir.

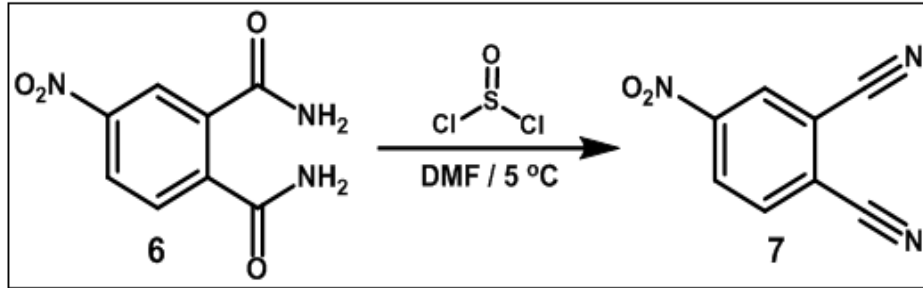
3.3.6. 4-Nitroftalamid (B6) Sentezi



Şekil 3. 6: 4-Nitroftalamid Sentezi.

Reaksiyon balonuna 33 g (0,172 mol) 4-Nitroftalimid (**B5**) eklendikten sonra üzerine %32 'lik 231 ml NH_4OH ilave edilir. Reaksiyon karışımı 24 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Süre sonunda reaksiyon sonlandırılarak sinterli filtre üzerinden süzülür ve katılar soğuk su ile yıkanır. Etanolde, TLC (ince tabaka kromatografisi) (silika jel) ile ürünün saflığı kontrol edilir. Elde edilen katılar vakum etüvünde kurutulur. Kapalı formülü $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_3$ olan bileşiğin erime noktası $200\text{ }^\circ\text{C}$ olup literatür (Şekil 3.6) [63] ile uyumludur. Erişilebilen verim %69'dir.

3.3.7. 4-Nitroftalonitril (B7) Sentezi

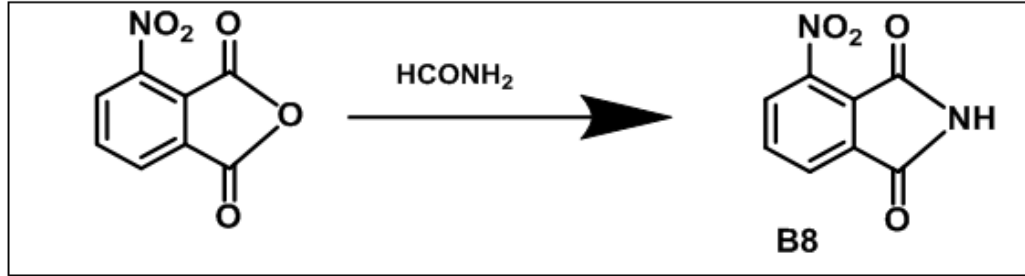


Şekil 3. 7: 4-Nitroftalonitril Sentezi.

4-nitroftalonitril (**B7**) bileşiği literatüre uygun olarak sentezlenmiştir (Şekil 3.7)[63]. 250 ml'lik üç boyunlu balon içerisine argon atmosferi altında 40 ml DMF konulur. Reaksiyon balonu buz banyosu üzerine yerleştirilerek 0°C ' ye soğutulur. Reaksiyon karışımı üzerine 25 ml tiyonül klorür reaksiyon karışımının sıcaklığı 5°C ' yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edilir. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon oda sıcaklığına getirilir. Bu karışım üzerine 7.01 gr (0.033 mol) 4-nitroftalamid (B6)

sıcaklık 5 °C' yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edilir. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon karışımı 3 saat oda sıcaklığında karıştırılır ve 160 gr buz üzerine yavaş yavaş dökülür. Buzlar tamamen eridikten sonra oluşan katı madde G3 filtreden süzülür. Ele geçen katı madde önce %5'lik NaHCO₃ çözeltisiyle daha sonra bol soğuk su ile yıkanır. TLC ile 5/2 DCM/ Hekzan sisteminde ürünün saflığı kontrol edilir. Elde edilen katılar vakum etüvünde kurutulur Kapalı formülü C₈H₃O₂N₃ olan bileşiğin erime noktası 141 °C olup literatür [63] ile uyumludur. Erişilebilen verim %80' dir.

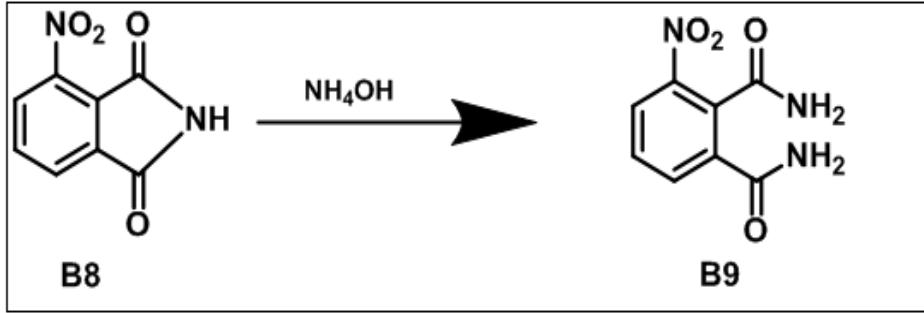
3.3.8. 3-Nitroftalimid (B8) Sentezi



Şekil 3. 8: 3-Nitroftalimid Sentezi.

3-nitroftalimid (**B8**) bileşiği literatüre uygun olarak sentezlenmiştir (Şekil 3.8) [64]. 22.2 gr (0.115 mol) 3-nitroftalik anhidrit 35 ml formamid içerisinde geri soğutucu altında 3 saat karıştırılır. Karıştırma işlemi bittikten sonra karışım oda sıcaklığına soğutulur. Oluşan çökelti G3 filtreden süzüldü ve ele geçen madde saf su ile yıkandı. Elde edilen sarı renkli katı madde vakum etüvünde kurutulur. Kapalı formülü C₈H₄O₄N₂ olan bileşiğin erime noktası 203 °C olup literatür [64] ile uyumludur. Erişilebilen verim %90'dır.

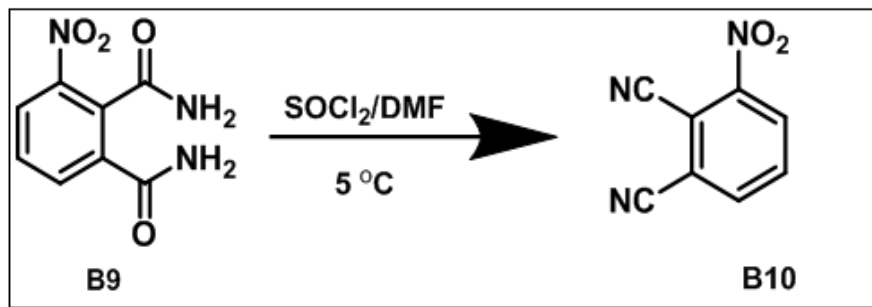
3.3.9. 3-Nitroftalamid (B9) Sentezi



Şekil 3. 9: 3-Nitroftalamid Sentezi.

3-nitroftalamid (**B9**) bileşiği literatüre uygun olarak sentezlenmiştir (Şekil 3.9) [64]. 23.6 gr (0.123 mol) 3-nitroftalimid 60 ml %25'lik NH₄OH çözeltisinde karıştırılarak ilave edilir. Sarı-kahverengi reaksiyon karışımı karıştırılarak yavaşça 45 °C' ye ısıtılır ve 5 saat bu sıcaklıkta karıştırılır. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulan karışım G3 filtreden süzülür ve katı madde soğuk su ile yıkanır. Elde edilen beyaz renkli katı madde etüvde kurutuldu. Kapalı formülü C₈H₇O₄N₃ olan bileşiğin erime noktası 219 °C olup literatür [64] ile uyumludur. Erişilebilen verim %80'dir.

3.3.10. 3-Nitroftalonitril (B10) Sentezi

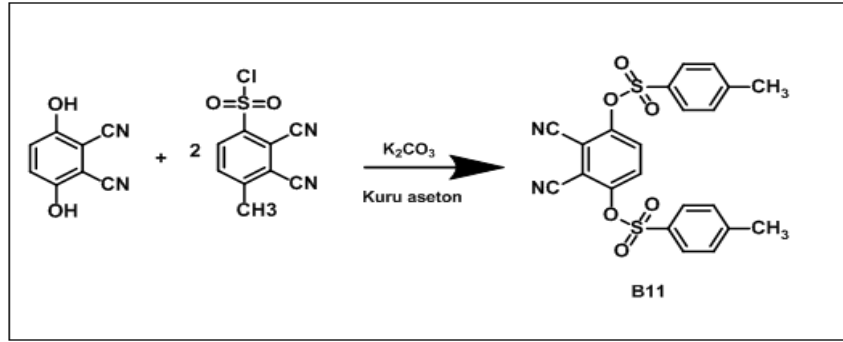


Şekil 3. 10: 3-Nitroftalonitril Sentezi.

3-nitroftalonitril (**B10**) bileşiği literatüre uygun olarak sentezlenmiştir (Şekil 3.10)[64]. 250 ml'lik üç boyunlu balon içerisine argon atmosferi altında 40 ml DMF konulur. Reaksiyon balonu buz banyosu üzerine yerleştirilerek 0°C' ye soğutulur. Reaksiyon karışımı üzerine 25 ml tiyonül klorür reaksiyon karışımının sıcaklığı 5°C'

yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edilir. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon oda sıcaklığına getirilir. Bu karışım üzerine 7.01 gr (0.033 mol) 3-nitroftalamid sıcaklık 5 °C' yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edilir. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon karışımı 3 saat oda sıcaklığında karıştırılır ve 160 gr buz üzerine yavaş yavaş dökülür. Buzlar tamamen eridikten sonra oluşan katı madde G3 filtreden süzülür. Ele geçen katı madde önce %5'lik NaHCO₃ çözeltisiyle daha sonra bol soğuk su ile yıkanır. Elde edilen beyaz katı madde etüvde kurutulur. Kapalı formülü C₈H₃O₂N₃ olan bileşiğin erime noktası 160 °C olup literatür [64] ile uyumludur. Erişilebilen verim %70' dir.

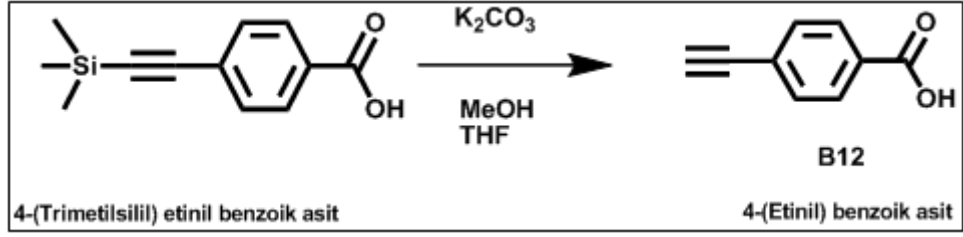
3.3.11. 3,6-Bis(4'-metilfenilsülfoniloksi) Ftalonitril (B11) Sentezi



Şekil 3. 11: 3,6-Bis(4'-metilfenilsülfoniloksi) ftalonitril Sentezi.

2,3-disiyono hidrokinon (4 g, 25 mmol) ve kuru K₂CO₃'ün (13,8 g, 100 mmol) kuru aseton (45 mL) içerisindeki süspansiyonu argon altında, yarım saat oda sıcaklığında karıştırıldı. p-toluen sülfonil klorür (10,4 g, 54 mmol) argon gazı geçerken reaksiyon karışımına ilave edildi. Krem renkli süspansiyon argon altında 3 saat riflaks edildi. Sürenin sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulularak saf suya (120 mL) döküldü. Bir saat karıştırıldıktan sonra krem renkli katılar süzüldü ve metanolden kristallendirildi (Şekil 3.11). Verim 7,97 g (%68). Erime noktası: 180 °C [65,66].

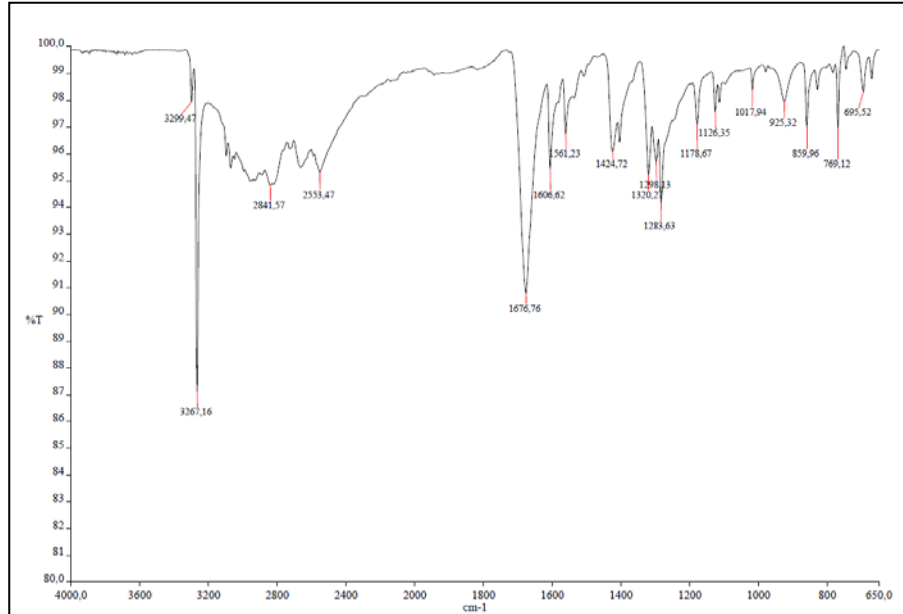
3.3.12. 4-(Etilil) benzoik asit (B12) Sentezi



Şekil 3. 12: 4-(Etilil) benzoik asit Sentezi.

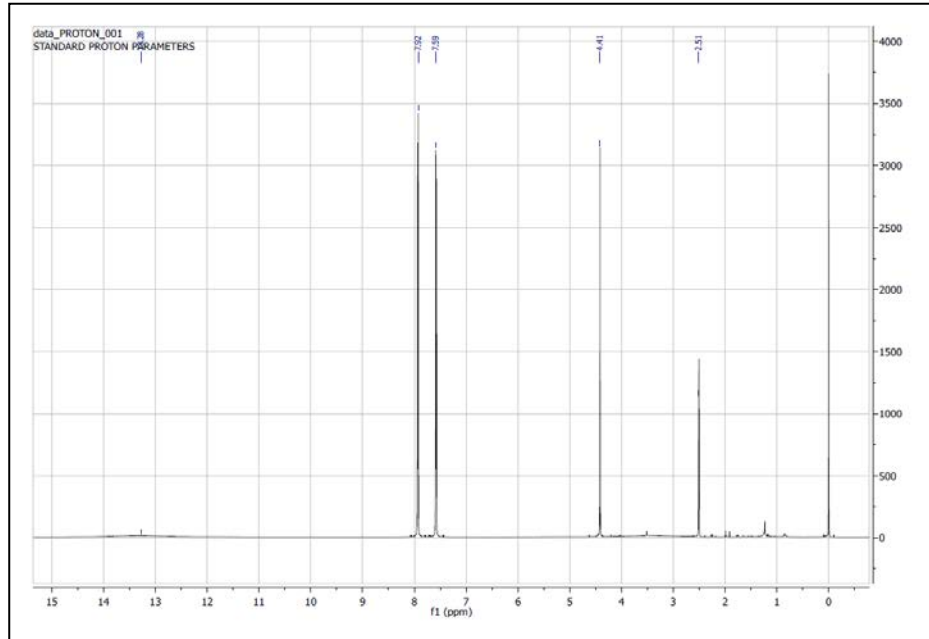
4-(Etilil) benzoik asit (**B12**) literatüre uygun olarak sentezlenmiştir (Şekil 3.12) [68]. 4-(Trimetilsilil) etinil benzoik asit (0.5 g, 2.3 mmol) THF: MeOH (10:15mL) karışımında çözüldü ve K_2CO_3 (0.57 g, 4.1 mmol) ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında bir gün karıştırıldı. Solvent karışımı vakumla uzaklaştırıldıktan sonra reaksiyon karışımı silika jel kolonda CH_2Cl_2 : MeOH/ 5:1 solvent sistemiyle saf olarak ayrıldı. Beyaz renkli maddenin verimi 0.15 g (%44)

FT-IR (ATR) (cm^{-1}), Spektrumda 3267 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C-H}$), 1678 cm^{-1} (asit CO), 1424, 1320, 1283 gerilmelerine ait piklerin gözlenmesi oluşan ürünün yapısını desteklemektedir (Şekil 3.13).



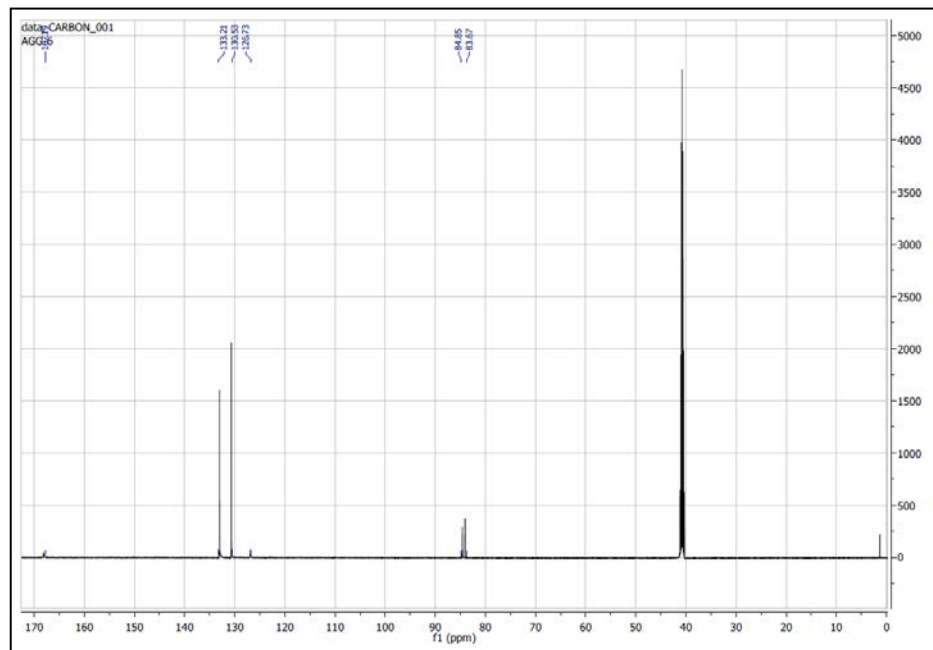
Şekil 3. 13: 4-(Etilil) benzoik asit (B12) ait FT-IR spektrumu.

^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm), 13.28 (br s, OH) 7.92 (d, 2H, ArH), 7.59 (d, 2H, ArH), 4.41 (s, 1H, $\text{C}\equiv\text{C-H}$) (Şekil 3.14).



Şekil 3. 14: 4-(Etilin) benzoik asit (B12) ait ^1H -NMR spektrumu (çözücü d_6 -DMSO).

^{13}C NMR (125 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm), 167.79 (CO). 133.21(ArCH), 130.51 (ArCH), 126.71 (ArC), 84.80($\text{C}\equiv\text{C-H}$), 84.08 ($\text{C}\equiv\text{C-H}$) (Şekil 3.15).



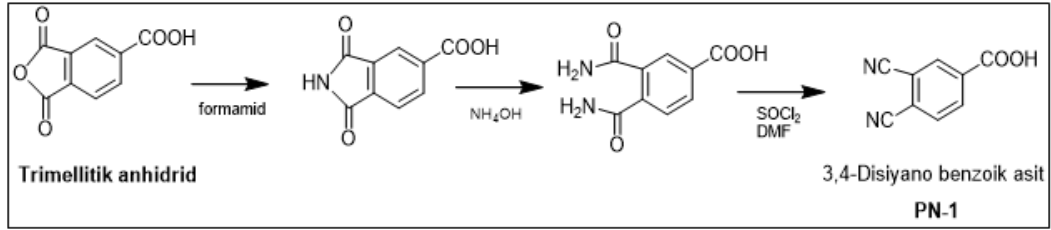
Şekil 3. 15: 4-(Etilin) benzoik asit(B12) ait ^{13}C -NMR spektrumu (d_6 -DMSO).

3.4. Mono- Karboksilli Asit Sübstitüe Dinitril Türevlerinin Sentezi

Elektron çekici gruplar olarak seçilen karboksilli asitlerin güneş pili veriminde etkisini belirleyebilmek için asit grubu içeren 2 farklı dinitril türevi sentezlenmeye çalışılmıştır. Bunlardan **PN-1**, **PN-2** mono karboksil grubu içeren dinitril türevlerinin sentezlerinde literatürde mevcut olan yöntemler dikkate alınmıştır. Ayrıca **PN-1** ve **PN-2** bileşiklerinin tek kristalleri elde edilmiş ve X-ray verileri tezde detaylı olarak verilmiştir.

3.4.1. 3,4-Disiyano Benzoik Asit (PN-1) Sentezi

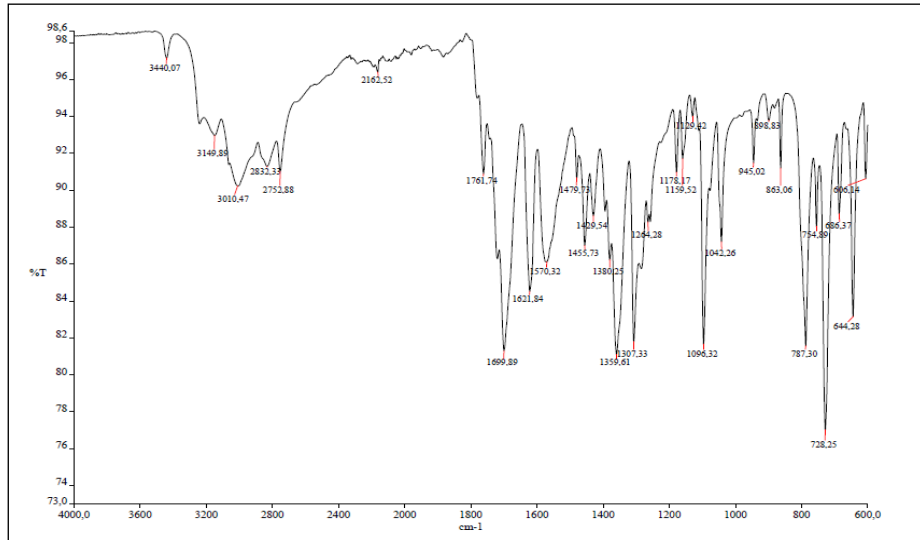
Karboksilli asit grubunun benzene doğrudan bağlı olduğu PN-1 bileşiği literatüre uygun olarak sentezlenmiştir [61,68] trimellitik anhidritten başlanarak üç adımda sentezlenmiştir (Şekil 3.16).



Şekil 3. 16: Doğrudan benzene bağlı karboksilli asit grubu içeren dinitril türevinin (**PN-1**) sentezi.

1.Adım (4-karboksiftalimid sentezi), Trimellitik anhidrid (10g 0,052mol) üzerine 16 ml formamid ilave edilir ve geri soğutucu altında 3 saat karıştırılır. Karıştırma işlemi bittikten sonra karışım oda sıcaklığına soğutulur. Oluşan çökelti G3 filtreden süzülür ve bol saf suyla yıkanarak 100 °C de vakum etüvünde kurutulur. Elde edilen beyaz katıların erime noktası 210°C. Verim: 7,75g (%71)

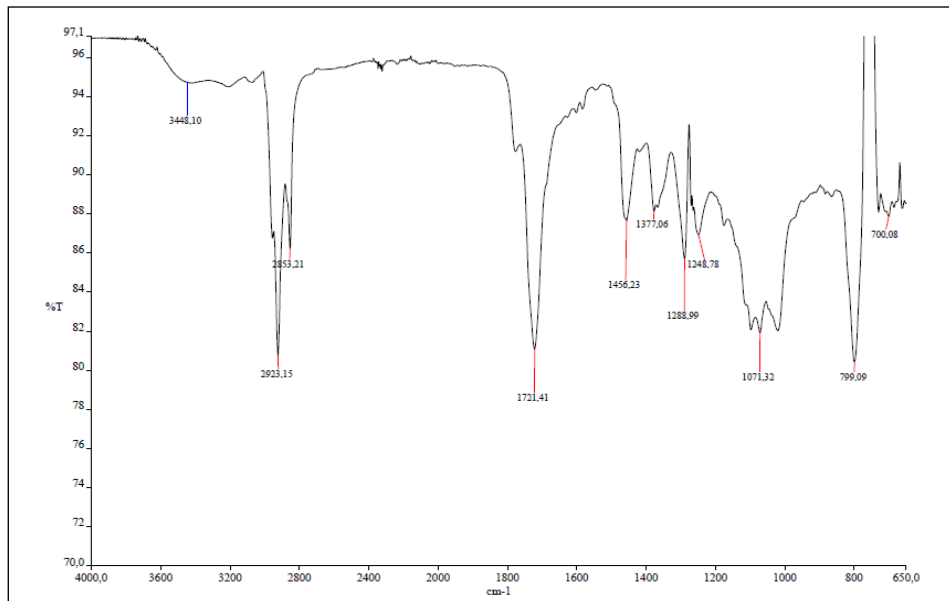
FT-IR (ATR), Spektrumda -NH gerilmesi (3440,07 cm⁻¹), -C=O (1761-1699cm⁻¹) ve-OH (yayvan pik) (3149cm⁻¹) gerilmesine ait piklerin gözlenmesi oluşan ürünün yapısını desteklemektedir (Şekil 3.17).



Şekil 3. 17: 4-karboxisiftalimid bileşiğine ait FT-IR spektrumu.

2.Adım, 4-karboxisiftalimid (16,8g, 0.087mol) üzerine %32'lik saflıkta 113 ml NH_4OH ilave edilir ve oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Daha sonra reaksiyon karışımı süzülür ve bol suyla yıkanarak 100°C vakum etüvünde kurutulur. Erime Noktası: 184°C Verim:13g (%76)

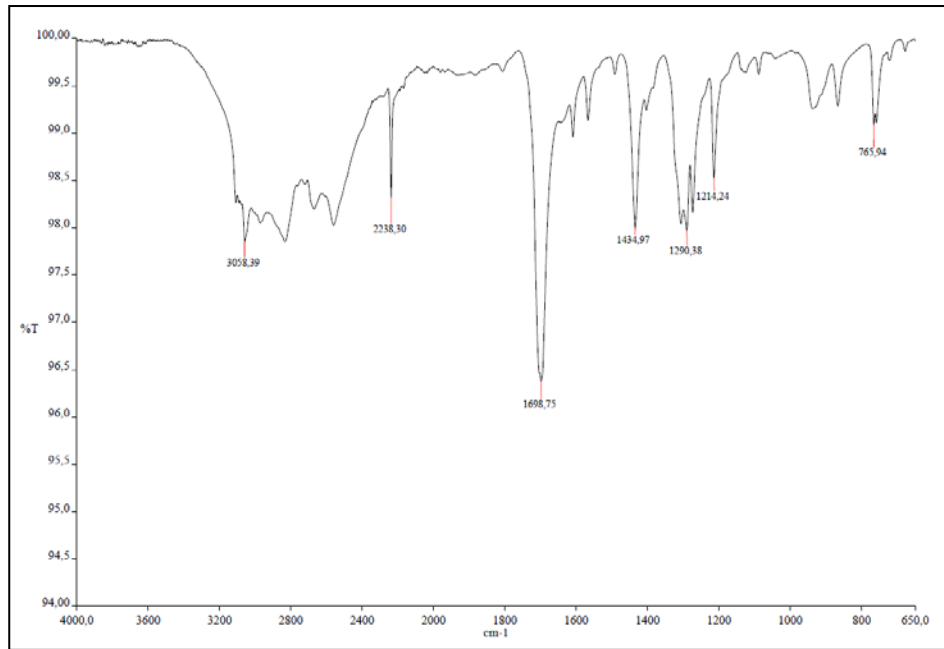
FT-IR (ATR), Spektrumda $-\text{NH}_2$ gerilmesi ($3316,86\text{ cm}^{-1}$), $-\text{C}=\text{O}$ (1659 cm^{-1}) ve $-\text{OH}$ (yayvan pik) ($3106,90\text{ cm}^{-1}$) gerilmesine ait piklerin gözlenmemesi oluşan ürünün yapısını desteklemektedir (Şekil 3.18).



Şekil 3. 18: 4-karboxisiftalamide bileşiğine ait FT-IR spektrumu.

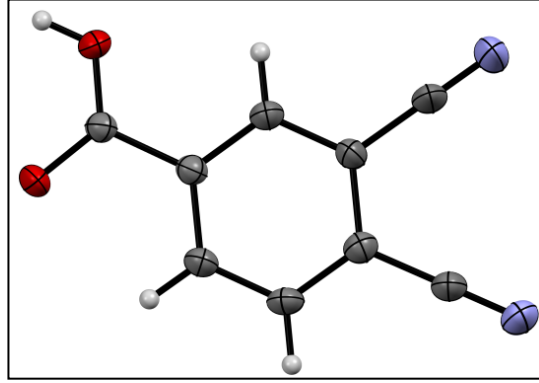
3.Adım (3,4-Disiyano benzoikasit sentezi), 46 ml DMF buz banyosunda soğutuldu sıcaklığın 0 °C geçmemesine dikkat edildi. 20 ml SOCl₂ huni yardımıyla damla damla ilave edilir. Daha sonra 8,14 g (0,039mol) 4-karboksiftalamide yavaş yavaş bu karışıma ilave edildi. Reaksiyon 2 gün oda sıcaklığında karıştırılır ve 200 ml su+buz karışımı üzerine yavaş yavaş dökülür Oluşan beyaz renkli çökeltiler süzülür bol suyla yıkanır. Elde edilen beyaz katıların erime noktası 158°C Verim:3,3 g (%50)

FT-IR (ATR) (cm⁻¹), Spektrumda 3200-2400 (OH), 2238 (-C≡N), 1698 (C=O) gerilmelerine ait piklerin gözlenmesi oluşan ürünün yapısını desteklemektedir (Şekil 3.19).



Şekil 3. 19: PN-1 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.

PN-1 bileşiğinin EtOH cözeltisinden yavaş buharlaşma yöntemi ile elde edilen beyaz renkli ve iğne formda elde edilen kristallerinden uygun bir tek kristal seçildi ve Bruker APEX II QUAZAR difraktometrede Molibden ($\lambda = 0.71073 \text{ Å}$) X-ışını kaynağı kullanılarak 120(2) K’de data toplandı (Şekil 3.20).



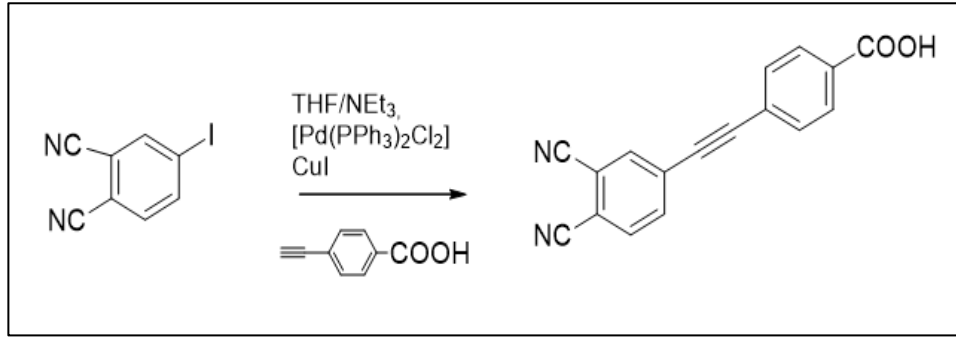
Şekil 3. 20: PN-1 bileşiğinin moleküler yapısının görüntüsü (kırmızı, gri, mavi ve beyaz renkli atomlar sırasıyla O, C, N ve H).

Tablo 3. 3: PN-1 bileşığının kristal dataları.

Bileşik	PN-1
CCDC Number	CCDC 1435210
Empirical Formula	C ₉ H ₄ N ₂ O ₂
Formula weight (g. mol⁻¹)	172.14
Temperature (K)	120(2)
Wavelength (Å)	0.71073
Crystal system	Orthorhombic
Space group	<i>Pccn</i>
a (Å)	13.9507(3)
b (Å)	20.4746(4)
c (Å)	13.3456(3)
α(°)	90
β(°)	90
γ(°)	90
Crystal size (mm)	0.066 x 0.238 x 0.283
V (Å³)	3811.97(14)
Z	16
ρ_{calcd} (g. cm⁻³)	1.200
μ (mm⁻¹)	0.088
F(000)	1408
θ range for data collection (°)	1.77 - 25.50
h/k/l	-16/16, -24/24, -16/16
Reflections collected	29081
Independent reflections	3541 [R(int) = 0.0618, R(sigma) = 0.0334]
Absorption correction	Multi-scan
Data/restraints/parameters	3541 / 2 / 241
Goodness-of-fit on F²	1.026
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0553, wR ₂ = 0.1340
R indices (all data)	R ₁ = 0.0777, wR ₂ = 0.1446
Largest diff. peak and hole (e. Å⁻³)	0.303 and -0.413

Arada konjuge bağlayıcı alkin grupları içeren mono-karboksilli asit süstitüe dinitril bileşiği (**PN-2**), iyodo ftalonitril ile karboksilli asitlerin alkin türevleri arasındaki Sonogashira reaksiyonu ile tek kademede elde edilmiştir.

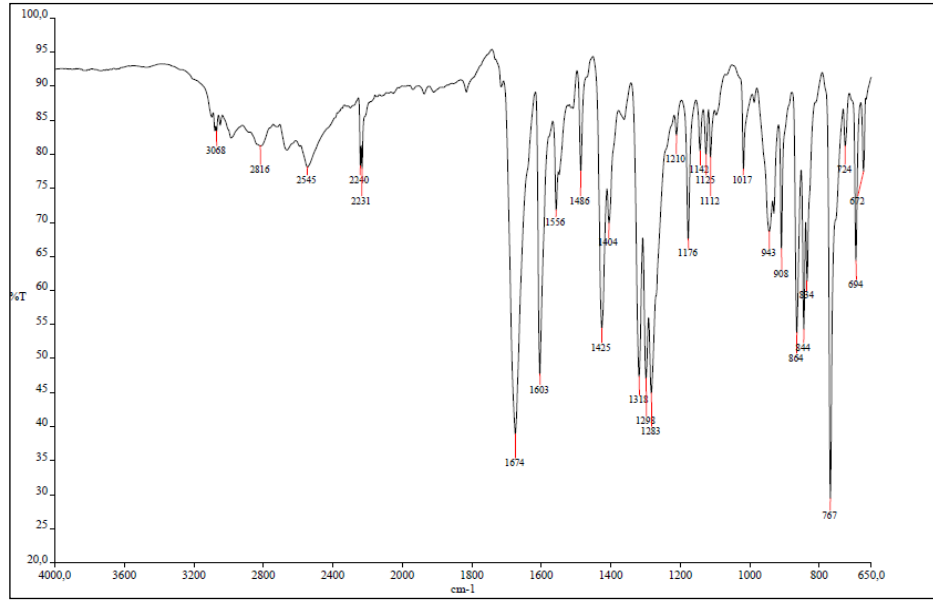
3.4.2. 4-((3,4-disiyanofenil) etinil) Benzoik Asit (**PN-2**) Sentezi



Şekil 3. 21: 4-((3,4-disiyanofenil) etinil) benzoik asit (**PN-2**) sentezi.

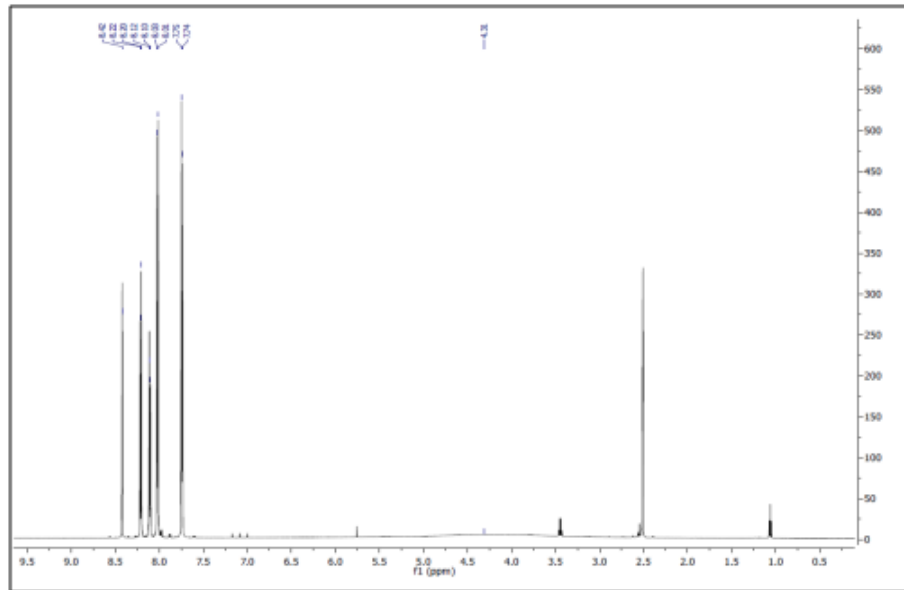
PN-2 bileşiği literatürde belirtilen yöntemle benzer şekilde sentezlenmiştir (Şekil 3.21) [66,69]. İyodoftalonitril (540mg, 2,12mmol) 4-etinil benzoik (360 mg, 2,46mmol) asit CuI(19mg) ve Pd(PPh₃)Cl₂ (148,4mg, 0,211mmol) argon atmosferi altında 10ml toluen ve 6ml TEA içerisinde çözüldü. Reaksiyon 90 °C de 1 gün geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra reaksiyon karışımına 10 mL %15'lik NaH₄Cl çözeltisi ilave edildi. Bu sulu karışım etil asetat ile 2-3 kez ekstrakte edildi. Tüm etil asetat fazları birleştirildi, Na₂SO₄ ile kurutuldu, süzüldü. Elde edilen turuncu renkli katı madde silikajel kolonda 50:1/CH₂Cl₂: EtOH sistemi ile kolan yüklendi ve solvent karışımını polaritesi 40:1, 30:1, 10:1, 5:1/ CH₂Cl₂: EtOH şeklinde artırılarak açık sarı renkli ürün elde edildi. Erime Noktası:235 °C Verim: 338mg (%58)

FT-IR (ATR) (cm⁻¹), Spektrumda 3200-2400 (OH), 2241 (C≡N), 2231(C≡C), 1670 (-C=O) gerilmesine ait piklerin gözlenmesi oluşan ürünün yapısını desteklemektedir (Şekil 3.22).



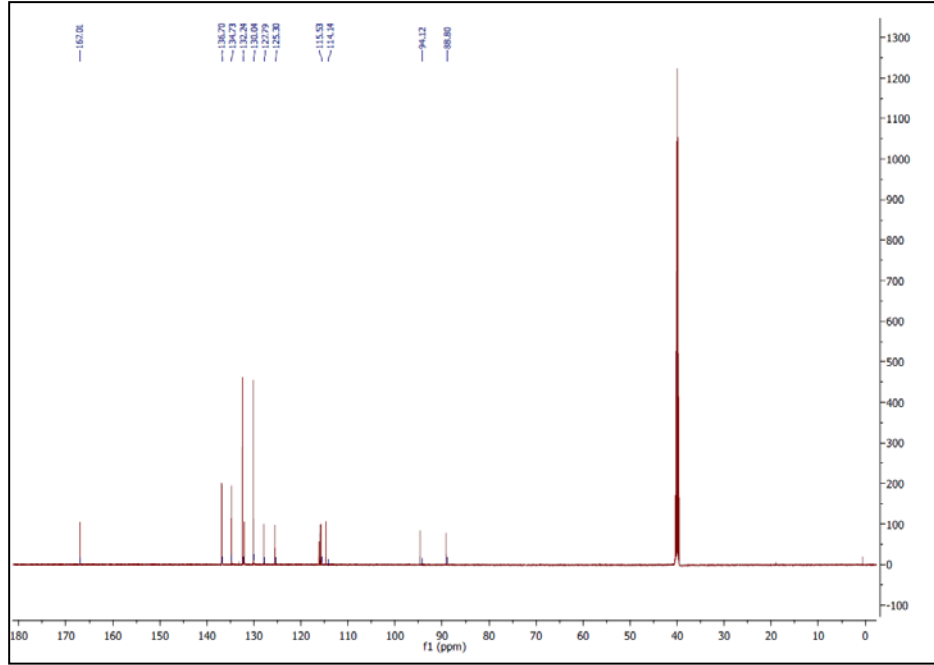
Şekil 3. 22: PN-2 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.

^1H NMR (500 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO-}$, δ ppm), 8.42 (s, 1H, ArH), 8.21 (d, 2H, ArH), 8.11(d, 2H, ArH), 8.01 (d, 2H, ArH), 7.74 (d, 2H, ArH) (Şekil 3.23).



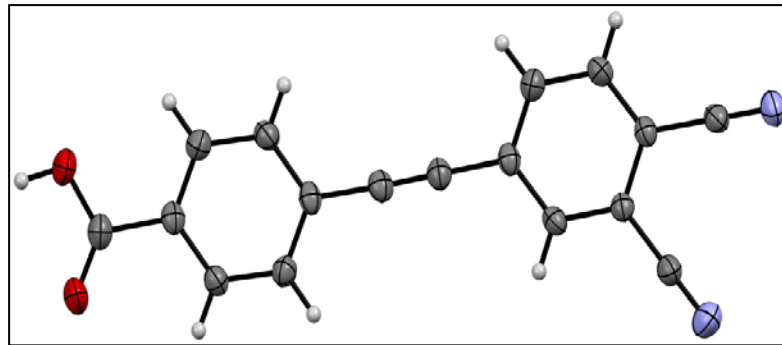
Şekil 3. 23: PN-2 bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu.

^{13}C NMR (125 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$, δ ppm), 167.01 (CO). 136.70 (ArCH), 134.71(ArCH), 132.24(ArCH), 130.04 (ArCH), 127.79 (ArC), 125.30 (ArC), 115.51 (C $\equiv$ N), 114.31 (ArC), 94.12 (C $\equiv$ C), 88.80 (C $\equiv$ C) (Şekil 3.24).



Şekil 3. 24: PN-2 bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu.

PN-2 bileşiğinin EtOH çözeltisinden yavaş buharlaşma yöntemi ile elde edilen beyaz renkli ve iğne formda elde edilen kristallerinden uygun bir tek kristal seçildi ve Bruker APEX II QUAZAR difraktometrede Molibden ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) X-ışını kaynağı kullanılarak 120(2) K'de data toplandı (Şekil 3.25).



Şekil 3. 25: PN-2 bileşiğinin moleküler yapısının görüntüsü. (Kırmızı, gri, mavi ve beyaz renkli atomlar sırasıyla O, C, N ve H)

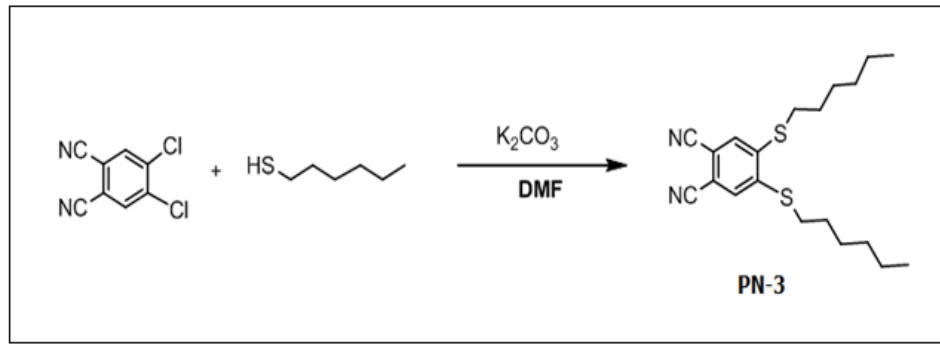
Tablo 3. 4: PN-2 bileşığının kristal dataları.

Bileşik	PN-2
CCDC Number	CCDC 1435211
Empirical Formula	C ₃₆ H ₂₂ N ₄ O ₅
Formula weight (g. mol⁻¹)	590.57
Temperature (K)	173(2)
Wavelength (Å)	0.71073
Crystal system	Triclinic
Space group	<i>P</i> -1
a (Å)	9.7732(12)
b (Å)	11.7106(14)
c (Å)	14.5356(18)
α(°)	79.125(7)
β(°)	75.930(7)
γ(°)	66.012(6)
Crystal size (mm)	0.237 x 0.243 x 0.461
V (Å³)	1466.7(3)
Z	2
ρ_{calcd} (g. cm⁻³)	1.337
μ (mm⁻¹)	0.091
F(000)	612
θ range for data collection (°)	2.96- 25.68
h/k/l	-11/11, -13/14, -17/17
Reflections collected	18389
Independent reflections	5561 [R(int) = 0.0411, R(sigma) = 0.0452]
Absorption correction	Multi-scan
Data/restraints/parameters	5561 / 72 / 444
Goodness-of-fit on F²	1.014
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0463, wR ₂ = 0.1077
R indices (all data)	R ₁ = 0.0767, wR ₂ = 0.1252
Largest diff. peak and hole (e.Å⁻³)	0.210 and -0.203

3.5. Hekzil Tiya Süstitüe Dinitril Türevlerinin Sentezi

Periferal ve non-periferal alkiltiya süstitüe ftalosyanin türevlerinin sentezi için mono ve di-süstitüe hekzil tiya grupları içeren dört farklı dinitril türevi, *n*-hekzil tiyolün DMF ve K₂CO₃ varlığında uygun dinitril türevi ile süstitüsyon reaksiyonundan literatüre uygun şekilde elde edilmiştir.

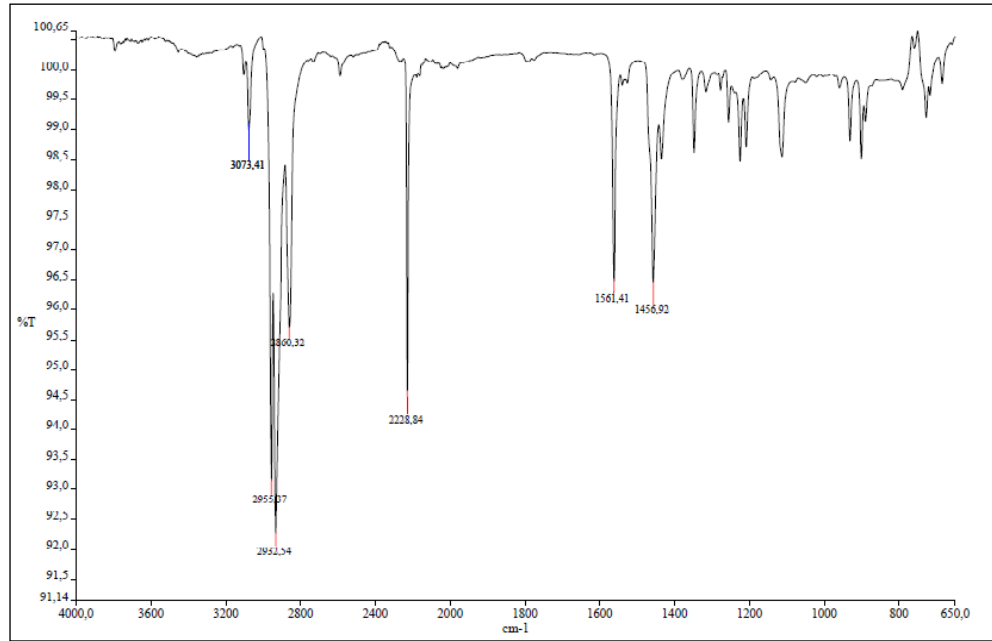
3.5.1. 4,5-Bis(heksiltiyo) Ftalonitril (PN-3) Sentezi



Şekil 3. 26: 4,5-Bis(heksiltiyo) ftalonitril (PN-3) sentezi.

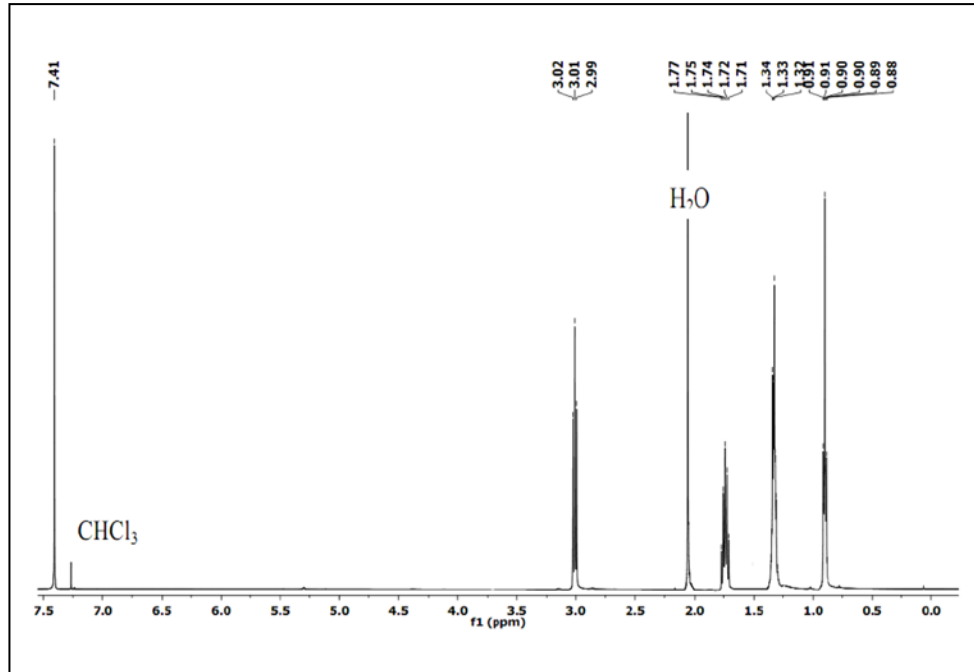
PN-3 bileşiği literatüre uygun olarak sentezlenmiştir (Şekil 3.26) [70]. (10g, 0,051mol) Dikloroftalonitril argon atmosferinde 100 ml DMF ile çözüldü. Daha sonra dikkatli bir şekilde üzerine (15,6ml 0,112mol) *n*-hekzantiyol ve parça parça (10g, 0,072mol) K₂CO₃ ilave edildi. Reaksiyon 2 gün sonra yavaş yavaş 600 ml su üzerine dökülerek sonlandırıldı ve oluşan katılar süzüldü. Elde edilen katılar EtOH de kristallendirildi. Erime Noktası: 77 °C Verim: 16.5g (%89)

FT-IR (ATR) (cm⁻¹), Spektrumda 3073 (aromatik CH), 2955-2860 (alifatik C-H) ve 2228 (-C≡N) gerilmelerine ait piklerin gözlenmesi oluşan ürünün yapısını desteklemektedir (Şekil 3.27).



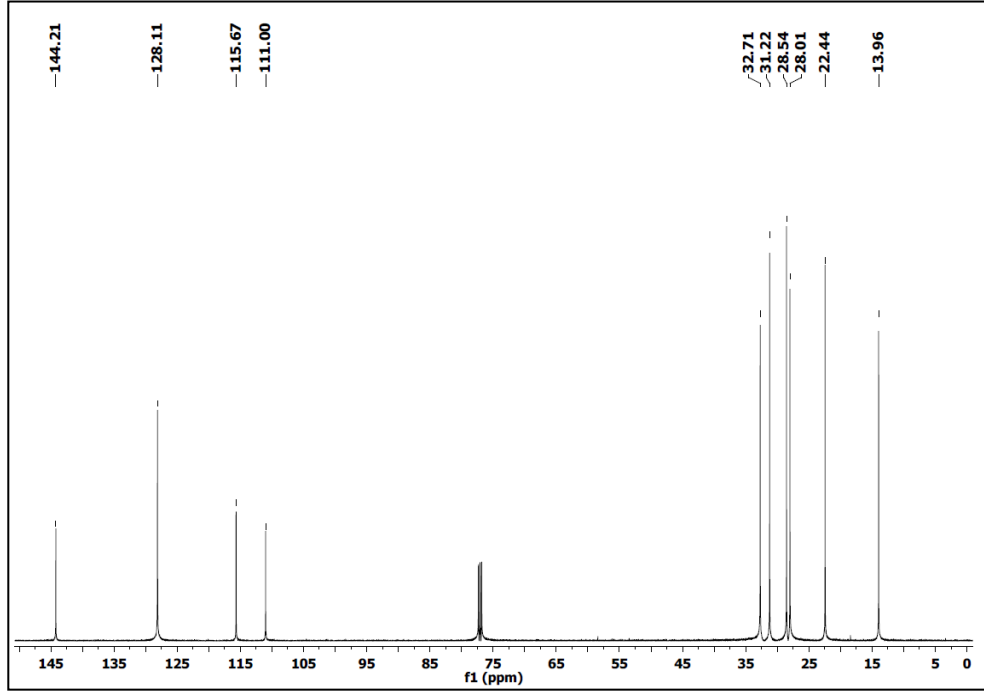
Şekil 3. 27: PN-3 Bileşiğine ait FT-IR spektrum.

^1H NMR: (500 MHz, $\text{d}_1\text{-CDCl}_3$, δ ppm), 7.41 (s, 2H), 3.01 (-SCH₂, 4H), 1.74 (-CH₂, 4H), 1.33(CH₂,12H),0.90(-CH₃,6H) (Şekil 3.28).



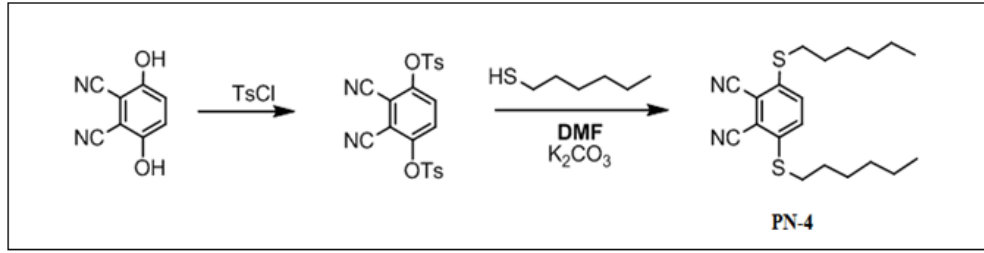
Şekil 3. 28: PN-3 Bileşiğine ait ^1H -NMR spektrum.

^{13}C NMR: (151 MHz, $\text{d}_1\text{-CDCl}_3$, δ ppm), 13.96 (CH_3), 22.44(CH_2), 28.01(CH_2), 28.54(CH_2), 31.22(CH_2), 111.00 (C_{ar}), 115.67($\text{C}\equiv\text{N}$), 128.11($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$), 144.21 (S- C_{ar}), (Şekil 3.29).



Şekil 3. 29: PN-3 bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu.

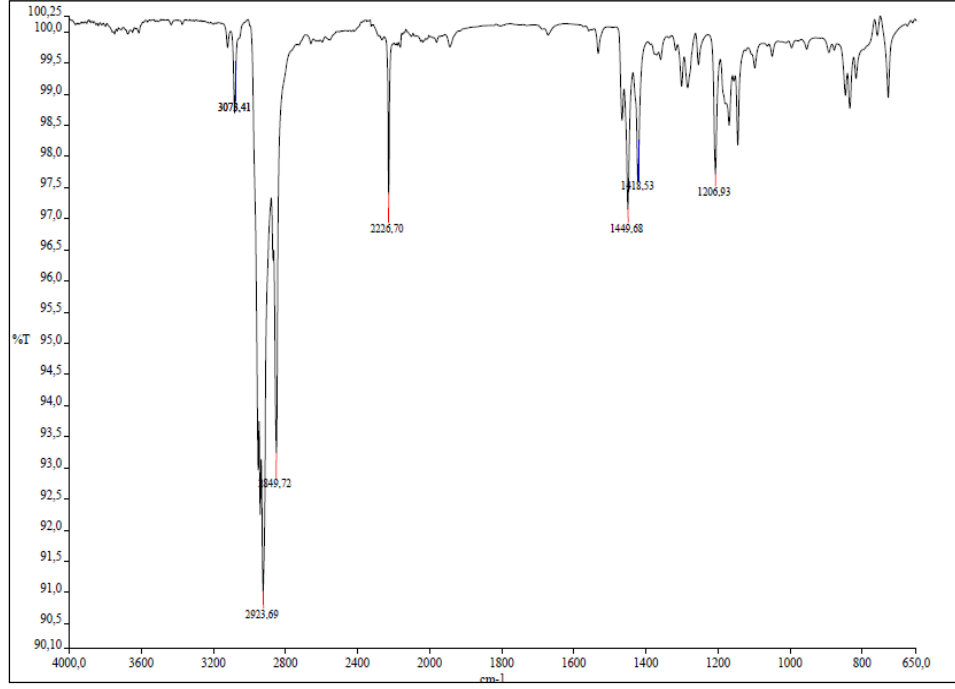
3.5.2. 3,6-bis(heksiltiyo) Ftalonitril (PN-4) Sentezi



Şekil 3. 30: 3,6-bis(heksiltiyo) ftalonitril (PN-4) sentezi.

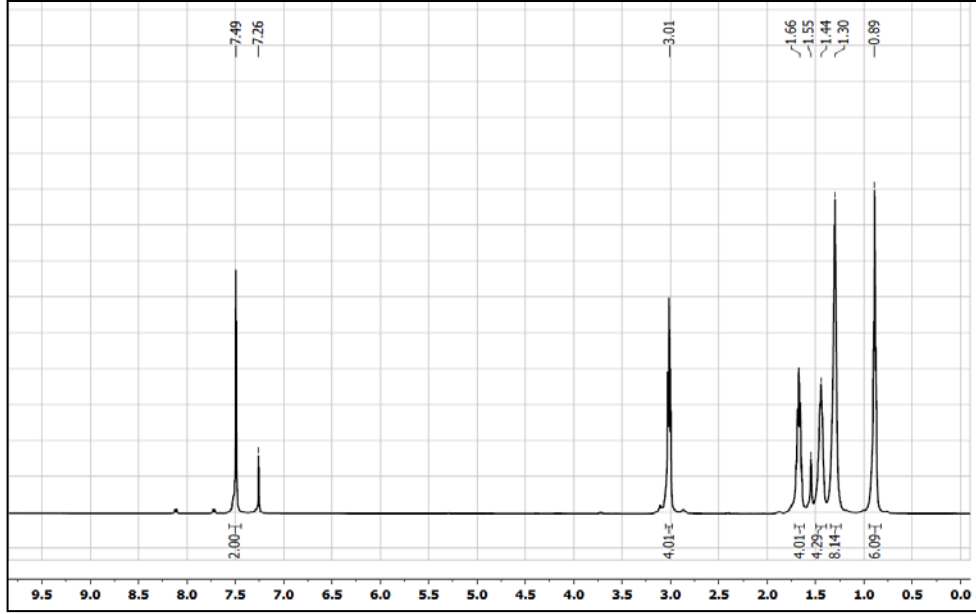
PN-7 bileşiği literatüre uygun olarak sentezlenmiştir (Şekil 3.30)[64,65,68]. 3,6-Bis(4-metilfenilsülfoniloksi) ftalonitril (7,22g,15,14mmol) 60 mL kuru DMF de çözüldü. Bu karışıma n-hekzantiyol (6,5ml,46,23mmol) konuldu ve ardında argon atmosferinde kuru K₂CO₃ (10,63g,77,05mmol) porsiyonlar halinde ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında iki gün karıştırıldı. Reaksiyon 500 ml buzlu-su üzerine dökülerek oluşan katılar süzüldü. Elde edilen katılar EtOH ile kristallendirildi. Verim: 2.4 g (%44). EN: 93-96 °C.

FT-IR (ATR) (cm⁻¹), Spektrumda 3073 (aromatik CH), 2923-2850 (alifatik C-H) ve 2226 (-C≡N) gerilmelerine ait piklerin gözlenmesi oluşan ürünün yapısını desteklemektedir (Şekil 3.31).



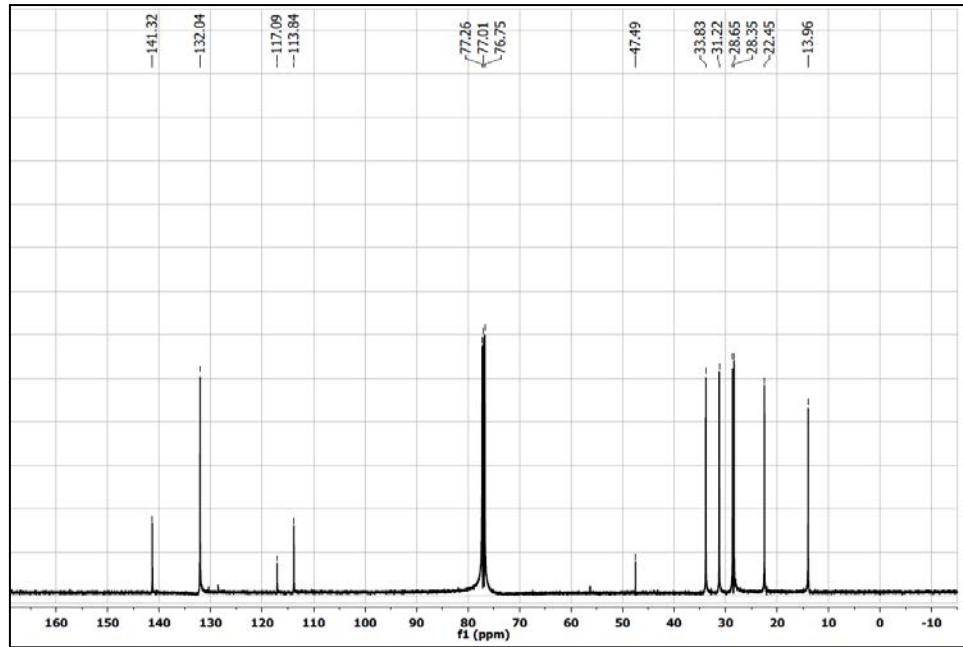
Şekil 3. 31: PN-4 Bileşiğine ait FT-IR spektrumu.

^1H NMR (500 MHz, $\text{d}_1\text{-CDCl}_3$, δ ppm), 7.49 (2H, s, Ar-H), 3.01 (4H, t, $-\text{SCH}_2$), 1.66 (4H, m, $-\text{CH}_2$), 1.44 (4H, m, $-\text{CH}_2$), 1.30 (8H, m, $-\text{CH}_2$), 0.89 (6H, m, $-\text{CH}_3$) (Şekil 3.32).



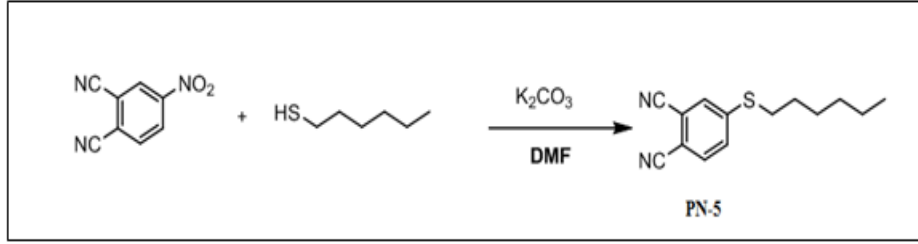
Şekil 3. 32: PN-4 bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu.

^{13}C NMR (125 MHz, $\text{d}_1\text{-CDCl}_3$, δ ppm), 13.96 (CH_3), 22.45 (CH_2), 28.35 (CH_2), 28.65 (CH_2), 31.22 (CH_2), 33.83 (S-CH_2), 113.84 (C_{ar}), 117.09 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 132.04 ($\text{C}_{\text{ar-H}}$), 141.32 (S-C_{ar}) (Şekil 3.33).



Şekil 3. 33: PN-7 bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu.

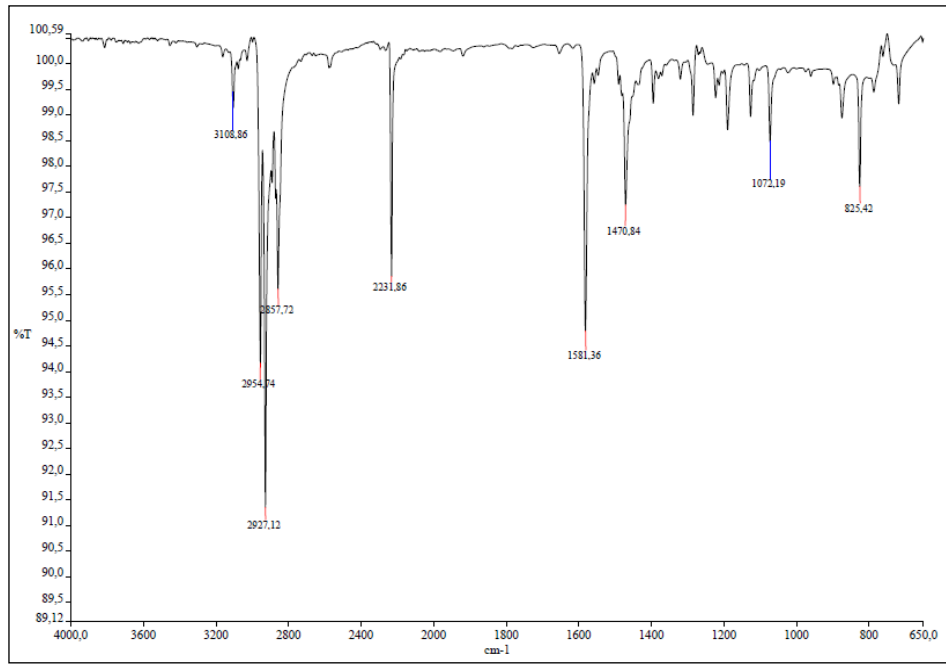
3.5.3. 4-(Hekziltiyo) Ftalonitril (PN-5) Sentezi



Şekil 3. 34: 4-(hekziltiyo) ftalonitril (PN-5) sentezi.

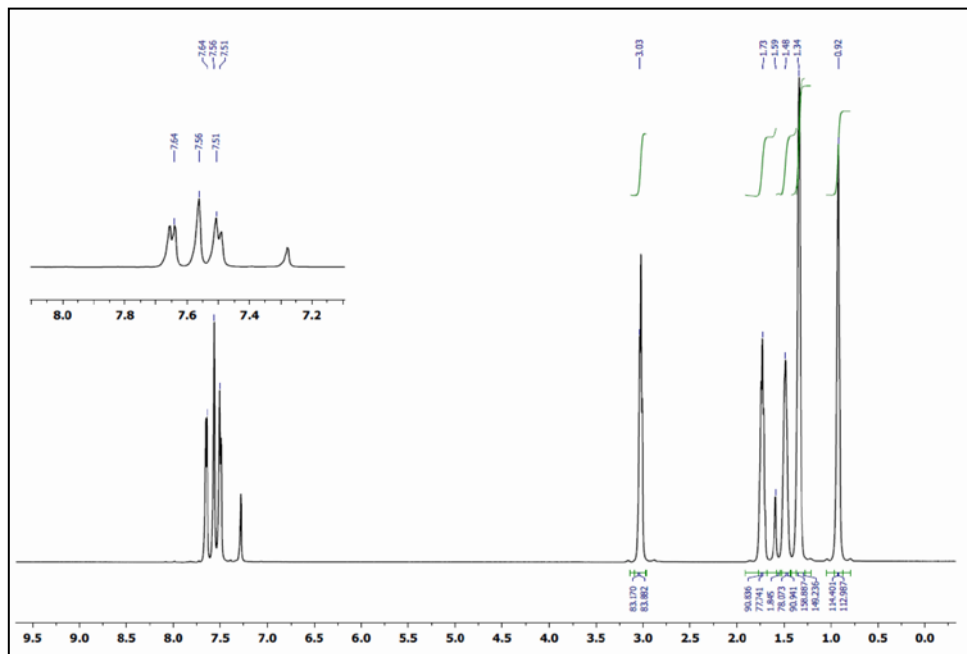
PN-8 bileşiği literatüre uygun olarak sentezlenmiştir (Şekil 3.34) [71]. 4-nitroftalonitril (10g,0.058mol) n-hekzantiyol (8.85ml,0.0635mol) kuru 100 ml DMF içinde çözülür. Bu karışıma argon atmosferinde kurutulmuş K₂CO₃ (30g, 0,217mol) porsiyonlar halinde ilave edildi ve karışım oda sıcaklığında 2 gün karıştırıldı. Reaksiyon karışımı daha sonra 200 g buz üzerine dökülerek oluşan katılar süzüldü. Elde edilen katılar EtOH de çözülerek kristallendirildi. Verim: 9.3g (%65). EN: 68⁰C

FT-IR (ATR) (cm⁻¹), Spektrumda 3106 (aromatik CH), 2954-2857 (alifatik C-H) ve 2231 (-C≡N) gerilmelerine ait piklerin gözlenmesi oluşan ürünün yapısını desteklemektedir (Şekil 3.35).



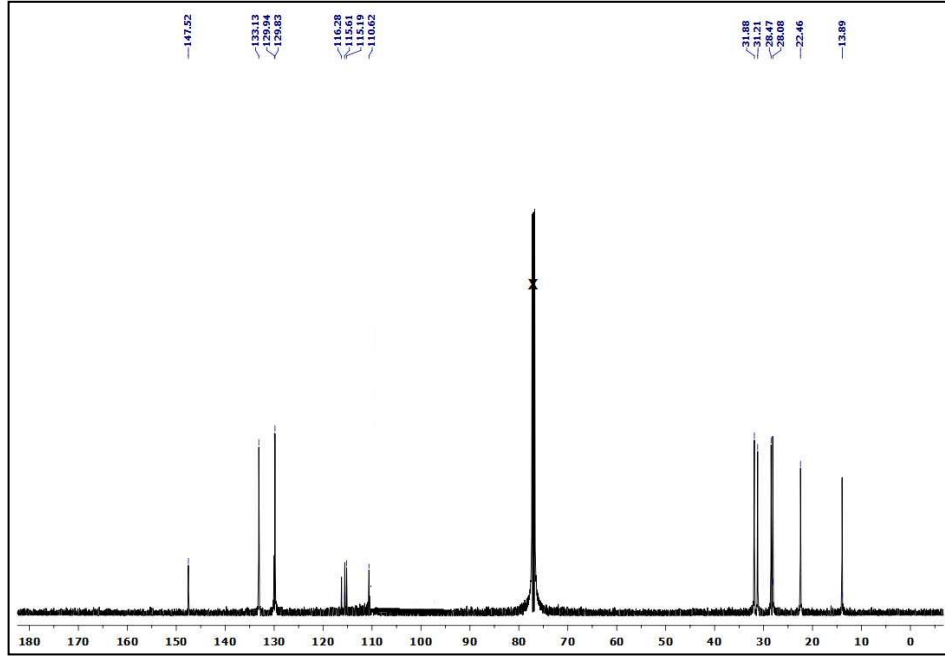
Şekil 3. 35: PN-5 Bileşiğine ait FT-IR spektrumu.

^1H NMR (500 mHz, $\text{d}_1\text{-CDCl}_3$, δ ppm), 7.49 (2H, s, Ar-H), 3.01 (4H, t, $-\text{SCH}_2$), 1.66 (4H, m, $-\text{CH}_2$), 1.44 (4H, m, $-\text{CH}_2$), 1.30 (8H, m, $-\text{CH}_2$), 0.89 (6H, m, $-\text{CH}_3$) (Şekil 3.36).



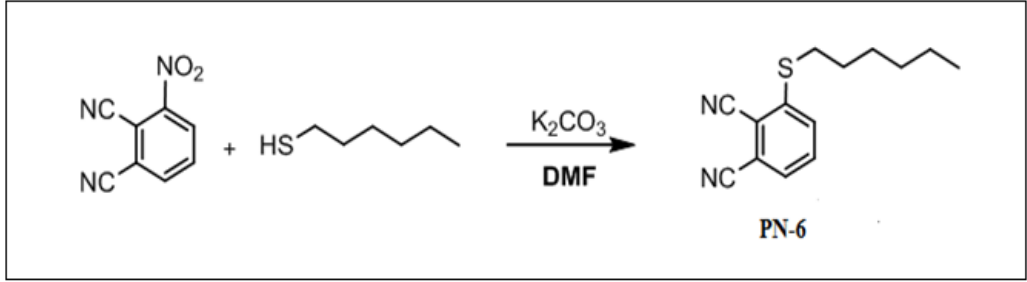
Şekil 3. 36: PN-5 Bileşiğine ait ^1H -NMR spektrum.

^{13}C NMR (125 MHz, $\text{d}_1\text{-CDCl}_3$, δ ppm), 13.89 (CH_3), 22.46 (CH_2), 28.08 (CH_2), 28.47 (CH_2), 31.21 (CH_2), 31.88 (S-CH_2), 129.94(C_{arH}), 129.83(C_{arH}), 116.28(C_{ar}), 115.61($\text{C}\equiv\text{N}$), 115.19($\text{C}\equiv\text{N}$), 110.62(C_{ar}), 133.013 ($\text{C}_{\text{ar-H}}$), 147.52 (S-C_{ar}) (Şekil 3.37).



Şekil 3. 37: PN-5 bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu.

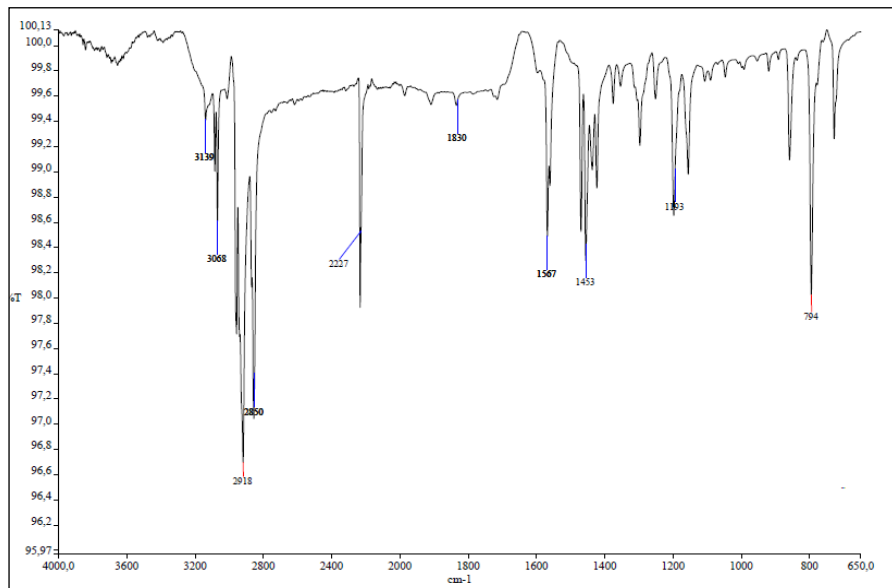
3.5.4. 3-(Hekziltiyo) Ftalonitril (PN-6) Sentezi



Şekil 3. 38: 3-(hekziltiyo) ftalonitril (PN-6) sentezi.

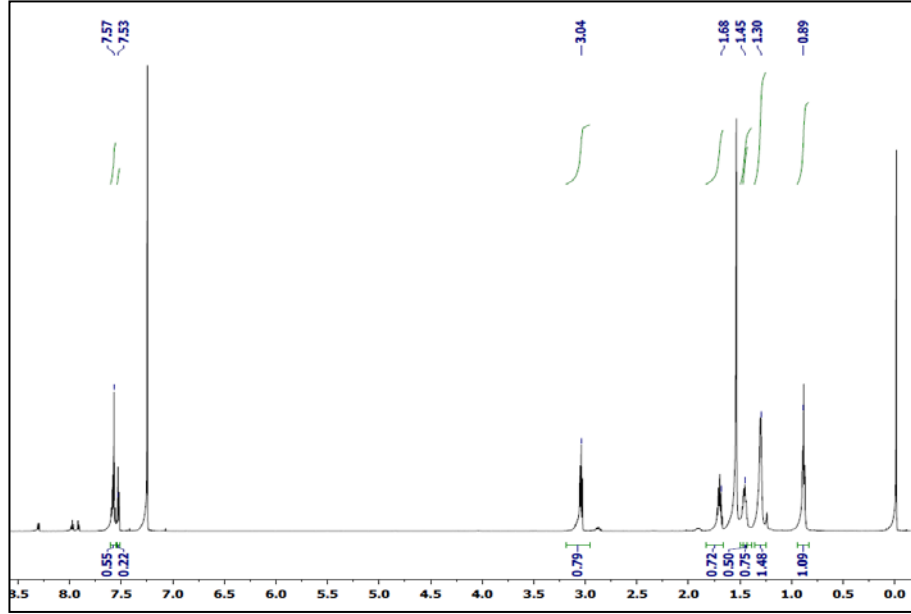
PN-6 bileşiği literatüre uygun olarak sentezlenmiştir (Şekil 3.38) [71]. 3-nitroftalonitril (4,79 g, 0,027mol), 30mL kuru DMF de çözüldü ve karışıma n-hekzantiyol (5,8ml, 0,040mol) konuldu. Argon atmosferinde bu karışıma kuru K₂CO₃ (11,19 g, 0,081mol) porsiyonlar halinde eklendi. Karışım 40 °C su banyosunda 2 gün karıştırıldı. Reaksiyon karışımı 200 ml buz-su karışımı üzerine dökülerek oluşan katılar süzüldü. Elde edilen katılar EtOH de kristallendirildi. Verim: 4,663g (%71). EN: 66°C

FT-IR (ATR) (cm⁻¹), Spektrumda -C≡N gerilmesi (nitril piki) (2227 cm⁻¹) alifatik C-H (2850-2918 cm⁻¹) gerilmesi ve aromatik C-H (3068-3139cm⁻¹) gerilmesine ait piklerin gözlenmesi oluşan ürünün yapısını desteklemektedir (Şekil 3.39).



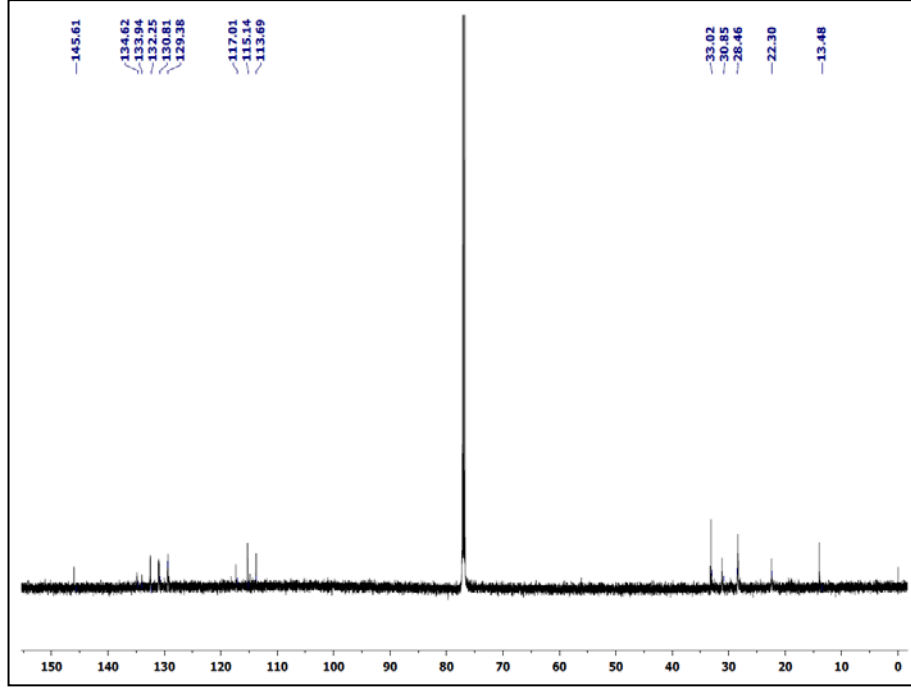
Şekil 3. 39: PN-6 Bileşiğine ait FT-IR spektrumu.

^1H NMR (600 MHz $\text{d}_1\text{-CDCl}_3$, δ ppm), 7.57 (m, 2H, ArH), 7.53 (m, 1H, ArH), 3.04(t, 2H, SCH_2), 1.68 (m, 2H, CH_2), 1.45 (m, 2H, CH_2), 1.30 (m, 4H), 0.89 (t, 3H, CH_3) (Şekil 3.40).



Şekil 3. 40: PN-6 Bileşigine ait ^1H -NMR spektrumu.

^{13}C NMR (151 MHz, $\text{d}_1\text{-CDCl}_3$, δ ppm), 145.61, 134.62, 133.94, 132.25, 130.81, 129.38, 117.01, 115.14, 113.69, 33.02(CH_2), 30.85 (CH_2), 28.46(CH_2), 22.30(CH_2), 13.48(CH_3) (Şekil 3.41).

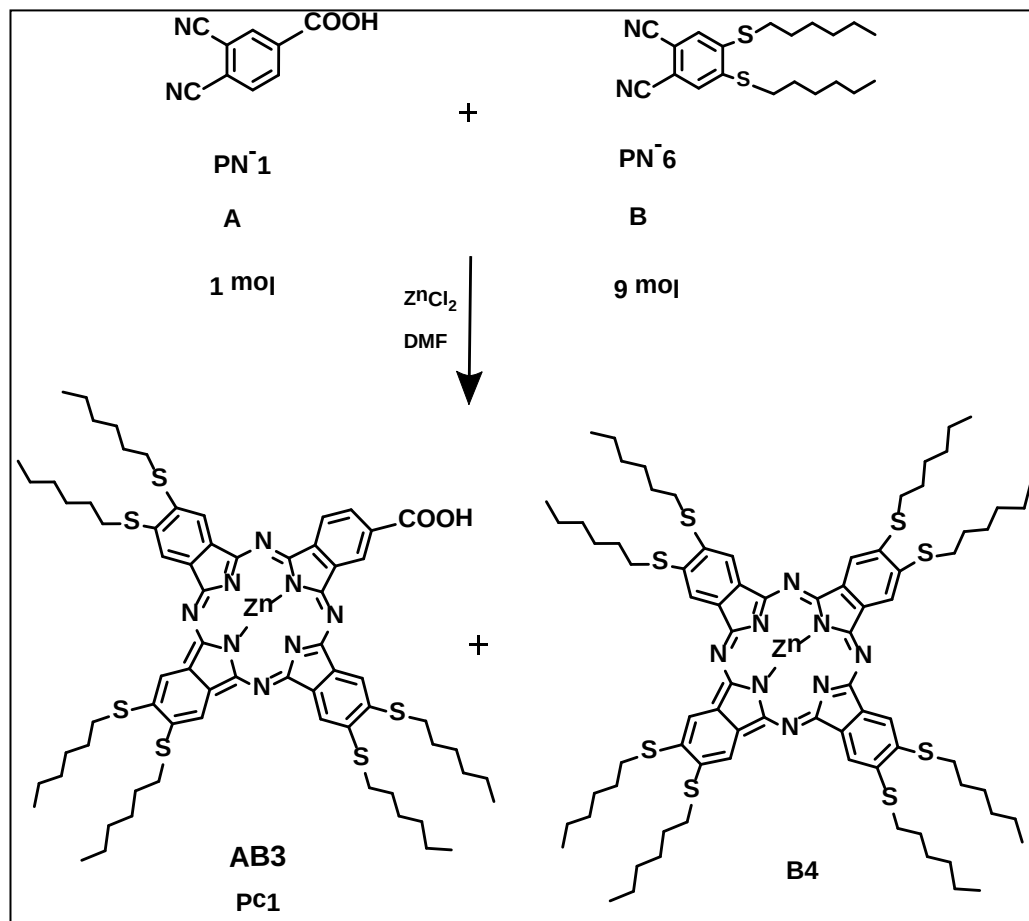


Şekil 3. 41: PN-6 Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu.

3.6. Push –Pull-AB3 Tipindeki Ftalosiyanın Sentezi Ve Karakterizasyonu

Tez kapsamında hedeflenen AB3 asimetrik ftalosiyanın türevlerinden sekiz tanesinin sentezi (Pc1, Pc2, Pc3, Pc4, Pc5, Pc6, Pc7, Pc8) 2 farklı karboksilli asit süstitüe dinitril türevi(A) ile dört farklı heksil tiya grupları içeren dinitril türevlerinin (B) 1:9 veya 1:10 mol oranında (A/B) karışımları ile bir çinko(II) klorür [ZnCl₂] ve organik baz olarak DBU varlığında DMF (dimetilformamid) içinde geri soğutucu altında kaynatılması ile sentezlenmiştir.

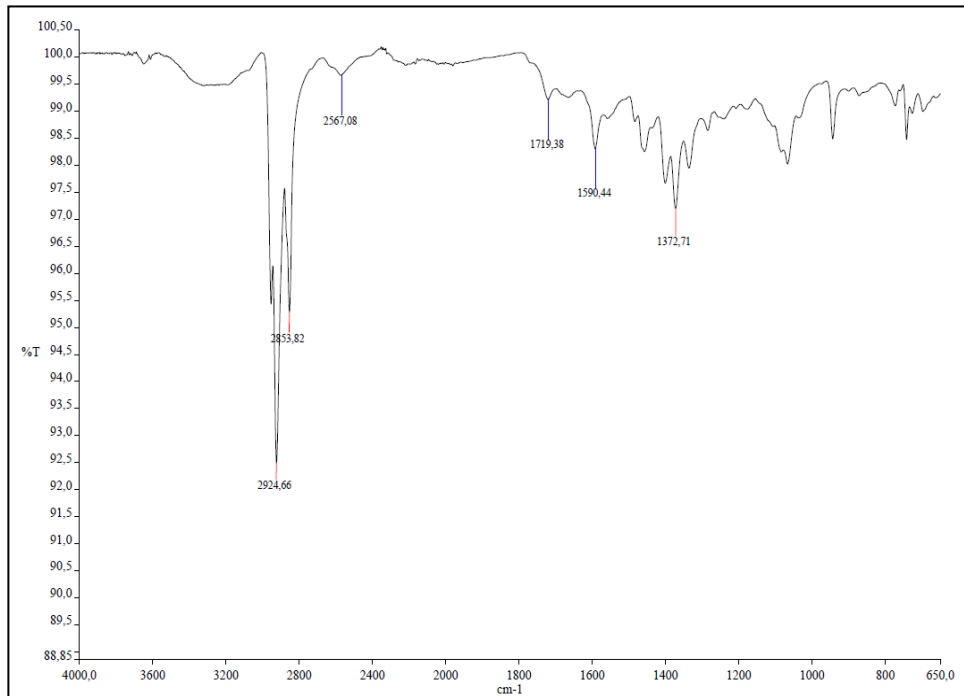
3.6.1. 2,3,9,10,16,17 – Hekzakis (N-Heksiltiyo)-23(24) -(Karboksi) Ftalosiyaninato Zn(II) Sentezi (Pc1)



Şekil 3. 42: Pc1 Bileşiğinin Sentezi.

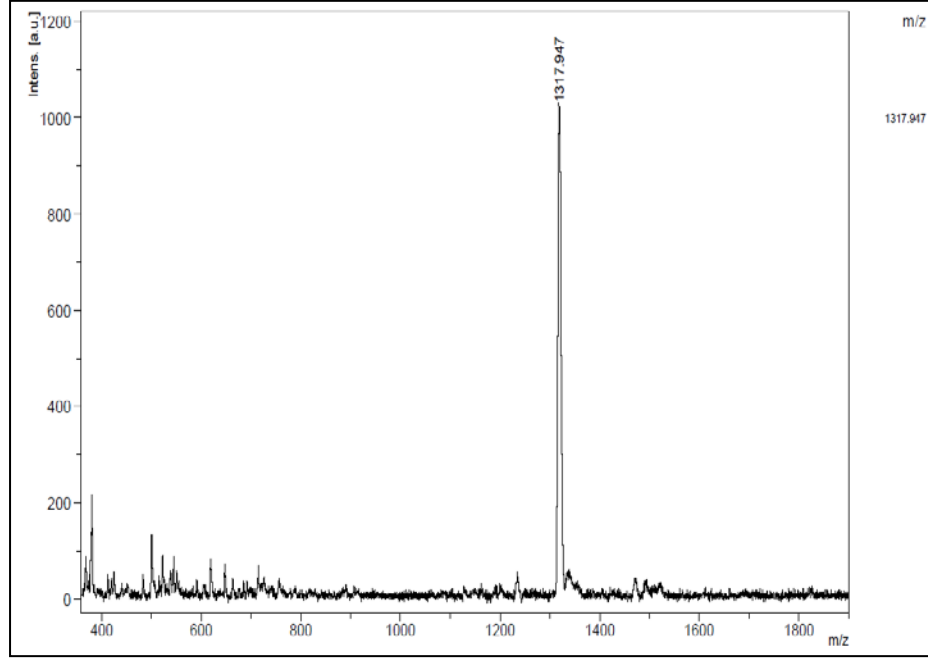
10 mL'lik reaksiyon balonuna argon atmosferinde 4,5 bis-(hekziltiyo) ftalonitril (471mg, 1,3mmol) 3,4-disiyano benzoik asit (25mg, 0,145mmol) ve $ZnCl_2$ (222 mg, 1,62mmol) ve 2ml DMF (dimetilformamid) yaklaşık 1 saat karıştırıldıktan sonra, karışıma, dört damla organik baz olarak DBU (1,8-diazabisiklo[5,4,0]undec-7-en) eklendi. Reaksiyon 170-180°C'de 24 saat karıştırıldı. Bu sürede reaksiyon, TLC ile kontrol edildi. Reaksiyon karışımında ana ürün olarak simetrik ftalosiyanın (B4) ve istenilen asıl ürün olarak asimetrik ftalosiyanın (AB3, **Pc1**) yanında eser miktarda (A2B2) yarı simetrik ftalosiyanın türevlerini içeren bir karışımın elde edildi. Reaksiyon karışımı ETOH a dökülerek yıkama işlemi uygulandı. Daha sonra karışım kolon kromatografisi (silika jel) ile 100:1/50:1/10:1 DCM/EtOH solvent sistemi kullanılarak ayrıldı. Kolon kromatografisi tekniği ile en önde simetrik onun arkasında asimetrik ve en arkada ise yarı simetrik ftalosiyanın türevleri olarak karışım ayrıldı. Elde edilen asimetrik ftalosiyanın kapalı formülü $C_{69}H_{88}N_8O_2S_6Zn$ ve molekül kütlesi 1316,49 g/mol'dür (Şekil 3.42). Verim: 28 mg (%14) (AB3)

FT-IR(ATR) (cm^{-1}), Spektrumda 3400 cm^{-1} gözlenen -OH, 1719 cm^{-1} gözlenen (C=O) gerilmeleri yapının varlığını kanıtlamaktadır. (Şekil 3.43)



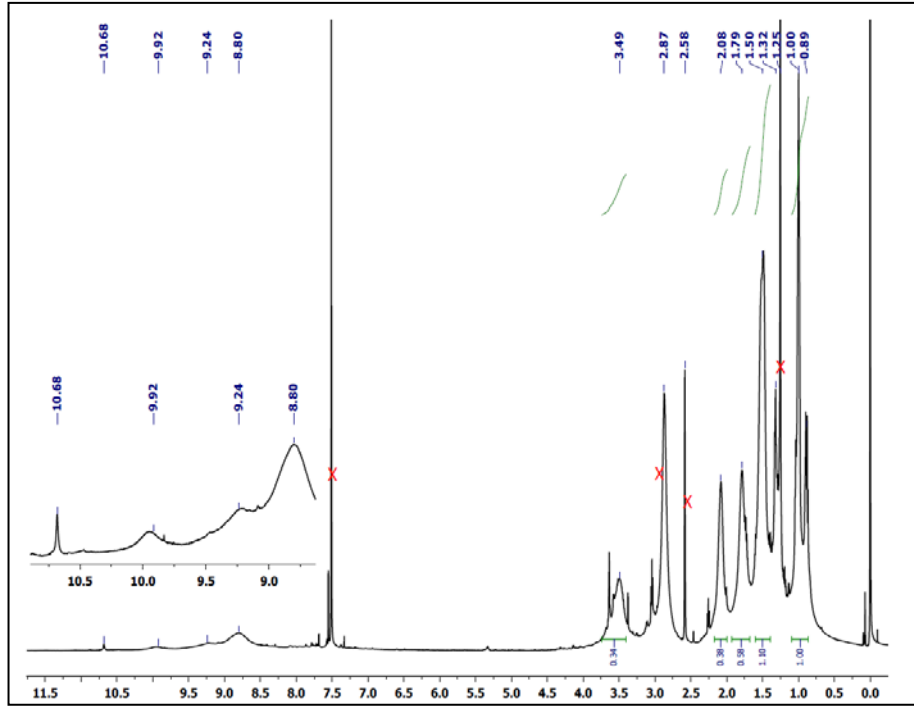
Şekil 3. 43: Pc1 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.

Kütle Spektrumu, MALDI-MS tekniği kullanılarak elde edilen kütle spektrumu incelendiğinde 1317.947 de gözlenen $[M+1]^+$ pikinin varlığı yapıyı desteklemektedir (Şekil 3.44).



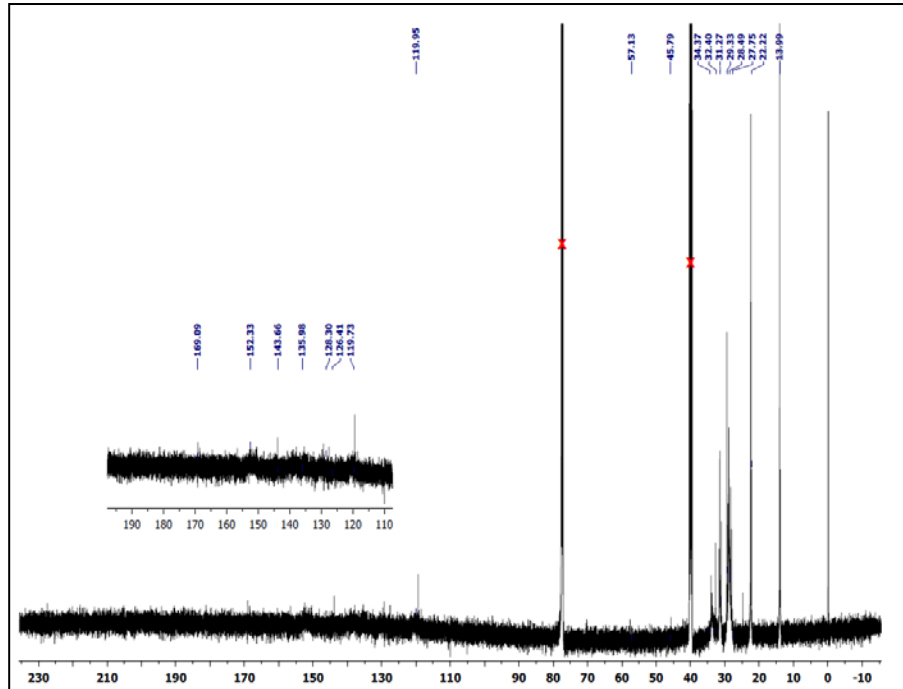
Şekil 3. 44: Pc1 bileşiğinin MALDI-MS tekniği ile elde edilen kütle spektrumu.

^1H - NMR (600 MHz, $\text{d}_1\text{-CDCl}_3 + \text{d}_6\text{-DMSO}$ - δ ppm), 10.68 (br s, 1H, OH), 9.92 (m, 3H, ArH), 9.24 (m, 2H, ArH), 8.80(m, 4H, ArH), 3.49 (t, 12 H, SCH_2), 2.08(m, 12 H, CH_2), 1.79 (m, 12 H, CH_2), 1.50(m, 24H, CH_2), 1.00(t, 18 H, CH_3) (Şekil 3.45).

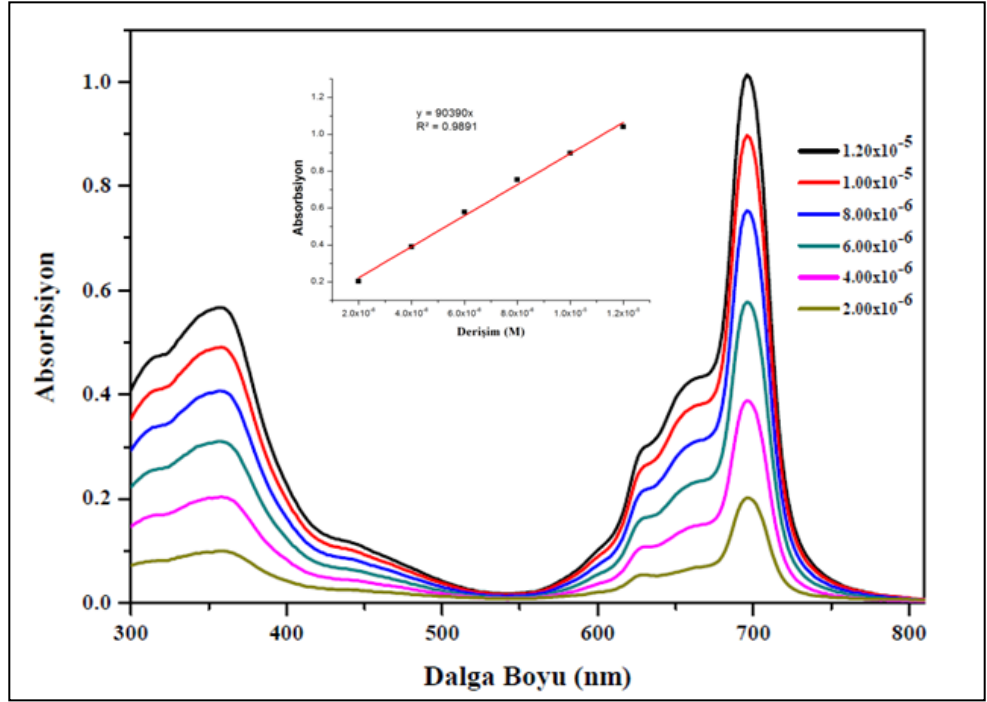


Şekil 3. 45: Pc1 bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu.

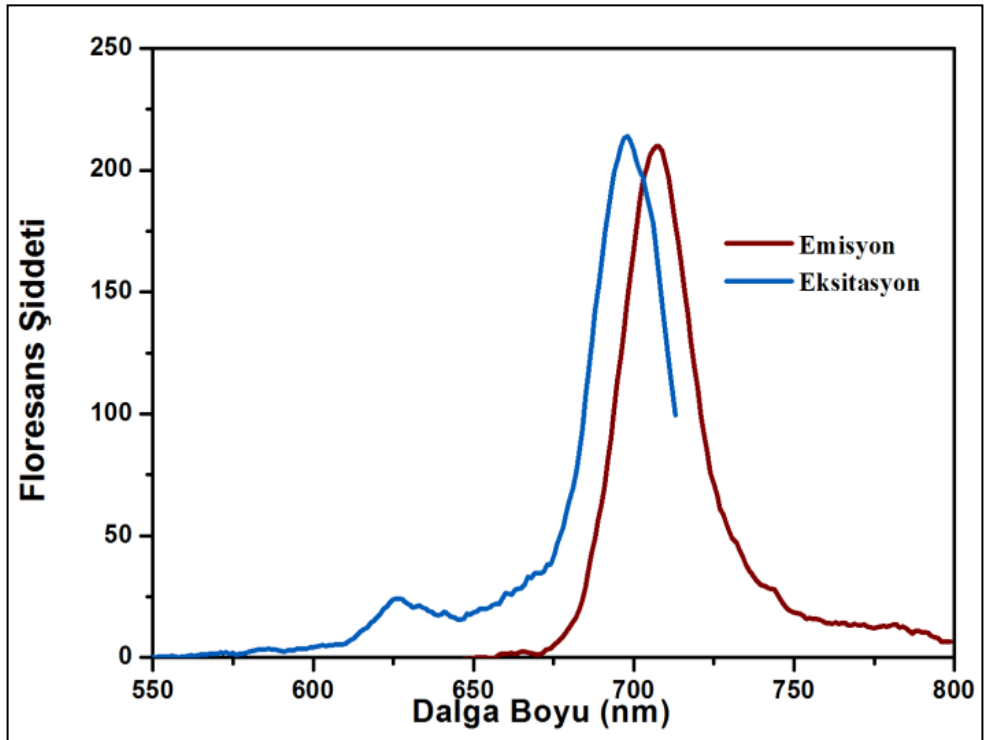
^{13}C - NMR (151 MHz, $\text{d}_1\text{-CDCl}_3$ + $\text{d}_6\text{-DMSO}$ δ ppm), 13.99 (CH_3), 27.22(CH_2), 27.75(CH_2), 28.49(CH_2), 29.33(CH_2), 31.27(CH_2), 32.40, 34.37(CH_2), 119.73, 126.41, 128.30, 135.98, 143.66, 152.33, 169.09(C=O) (Şekil 3.46).



Şekil 3. 46: Pc1 bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu.

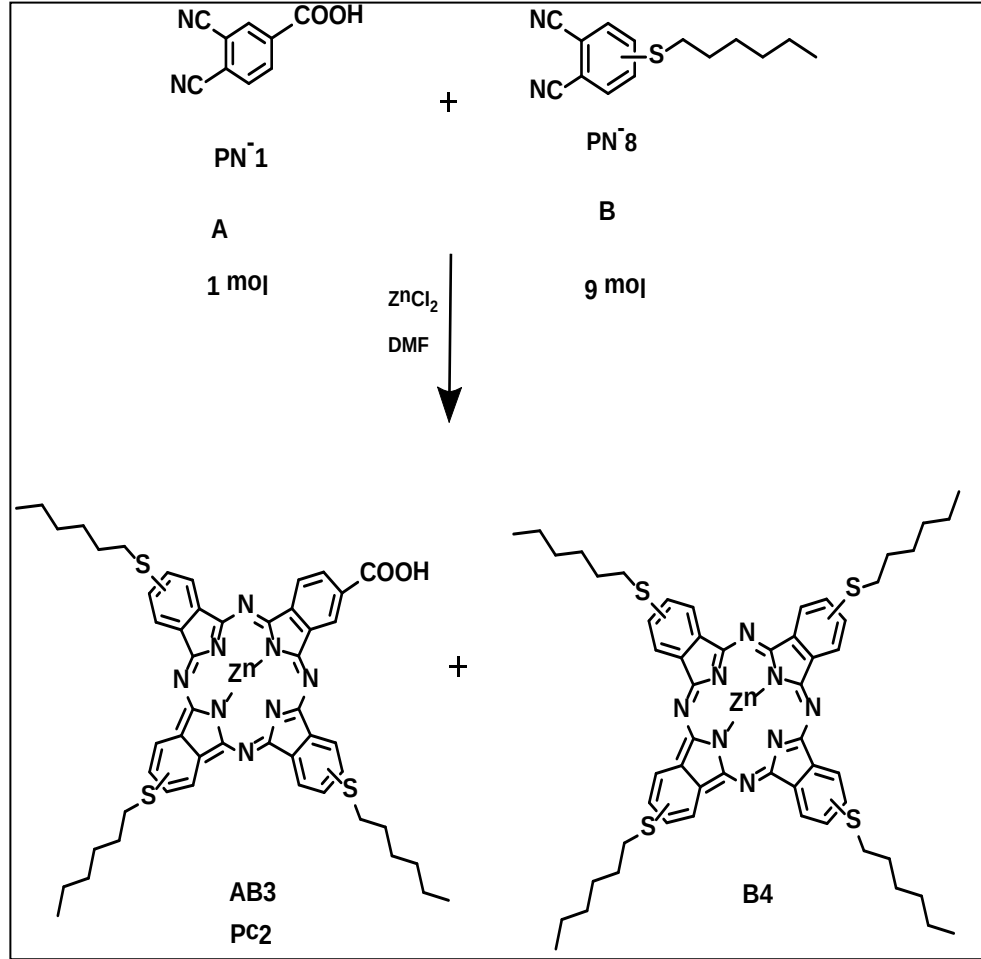


Şekil 3. 47: Pc1 bileşiğinin THF içerisinde farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-VİS spektrumları.



Şekil 3. 48: Pc1 Bileşiğine ait floresans spektrumu (Çözücü:THF).

3.6.2. 2,9(10),16(17) Tris (n-heksiltiyo)-23(24) -(karboksi) ftalosiyenin Zn(II) sentezi (Pc 2)

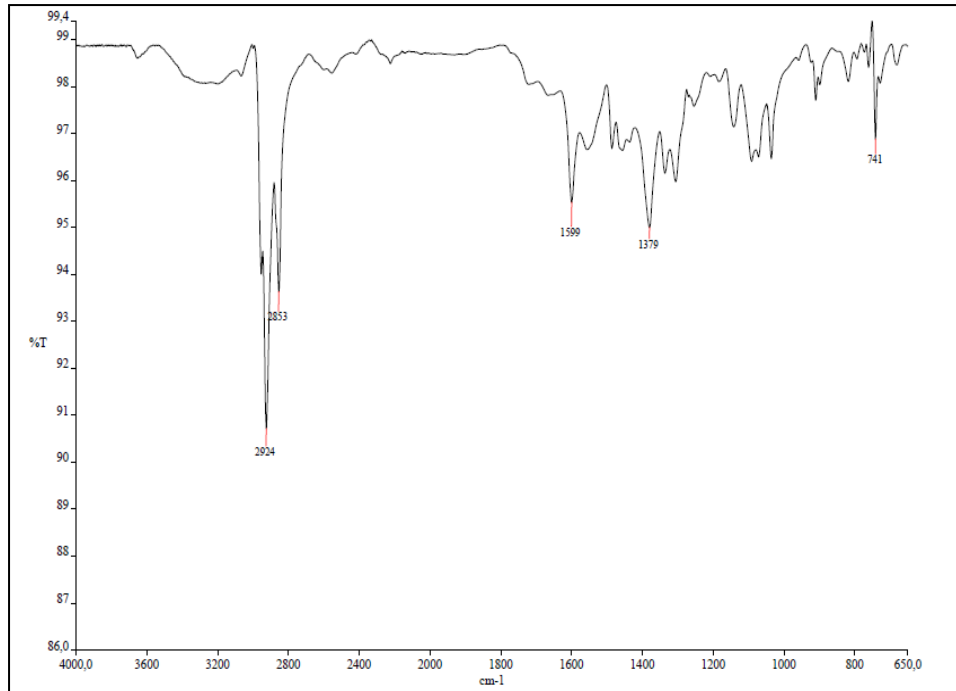


Şekil 3. 49: Pc2 Bileşiğinin Sentezi.

25 mL'lik reaksiyon balonuna argon atmosferinde (0,976g, 4mmol) 4-(heksiltiyo) ftalonitril (PN-8) ve 3,4-disiyano benzoik asit (PN-1) (0,078g, 0,45mmol), ZnCl₂ (0,272g, 2mmol) ve 4ml DMF (dimetilformamid) yaklaşık 1 saat 120 °C'de karıştırıldıktan sonra karışıma dört damla organik baz olarak DBU (1,8-diazabisiklo[5,4,0]undec-7-en) eklendi. Reaksiyon 170-180°C'de 24 saat karıştırıldı. Bu sürede reaksiyon, TLC ile kontrol edildi. Reaksiyon karışımında ana ürün olarak simetrik ftalosiyenin (B4) ve istenilen asıl ürün olarak asimetrik ftalosiyenin (AB3, **Pc2**) yanında eser miktarda (A2B2) yarı simetrik ftalosiyenin türevlerini içeren bir karışımın elde edildi. Reaksiyon karışımı ETOH a dökülerek oluşan çökeltili santrüjle ayrıldı. Daha sonra ham ürün kolon kromatografisi (silika jel) ile 100:1 50:1

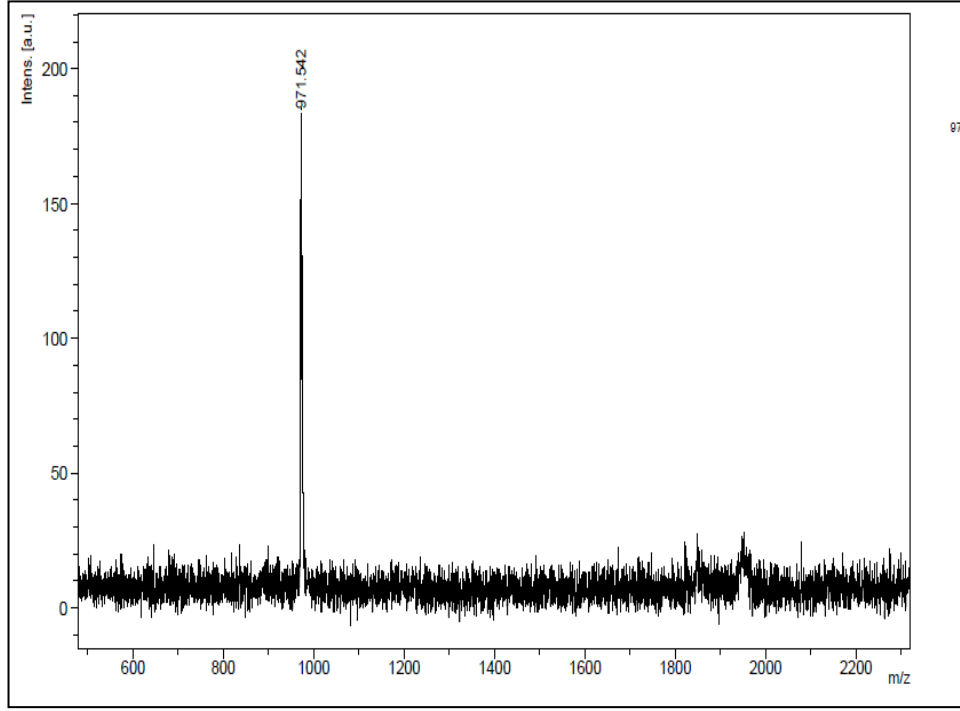
ve 10:1 DCM/EtOH solvent sistemleri kullanılarak ayrıldı. Kolon kromatografisi tekniği ile en önde simetrik onun arkasında asimetrik ve en arkada ise yarı simetrik ftalosiyanin türevleri ayrıldı. Elde edilen asimetrik ftalosiyanin kapalı formülü $C_{51}H_{52}N_8O_2S_3Zn$ ve molekül kütlesi 970,62 g/mol'dür (Şekil 3.49). Verim: 80 mg (%18) (AB3)

FT-IR(ATR) (cm^{-1}), Spektrumda gözlenen 3400 cm^{-1} (OH) $2924\text{--}2853\text{ cm}^{-1}$ (CH_2 , CH_3), 1599 cm^{-1} ($C=O$), gerilmeleri yapının varlığını kanıtlamaktadır. (Şekil 3.50)



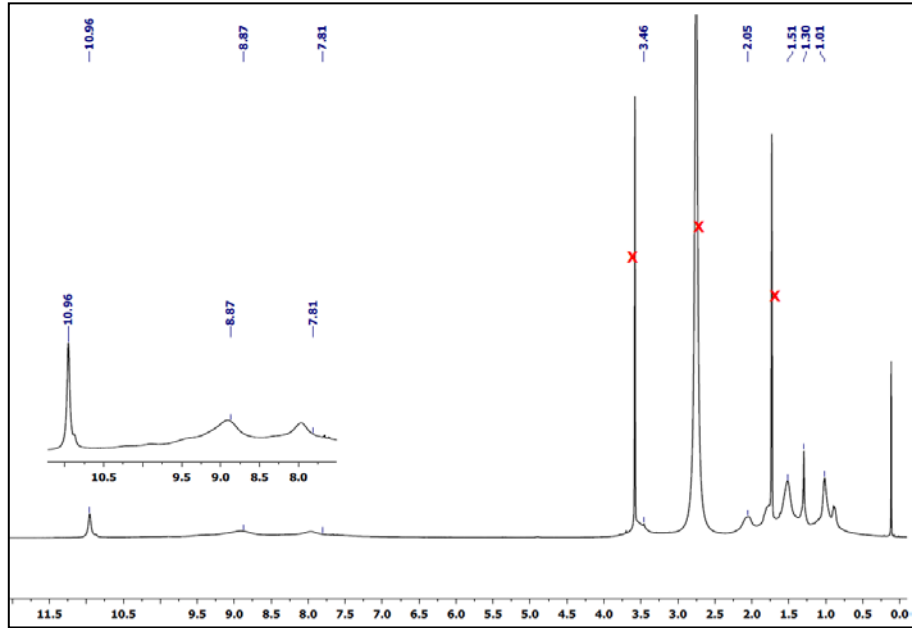
Şekil 3. 50: Pc2 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.

Kütle Spektrumu, MALDI-MS tekniği kullanılarak elde edilen kütle spektrumu incelendiğinde 971,542 de gözlenen $[M]^+$ pikinin varlığı yapıyı desteklemektedir (Şekil 3.51).



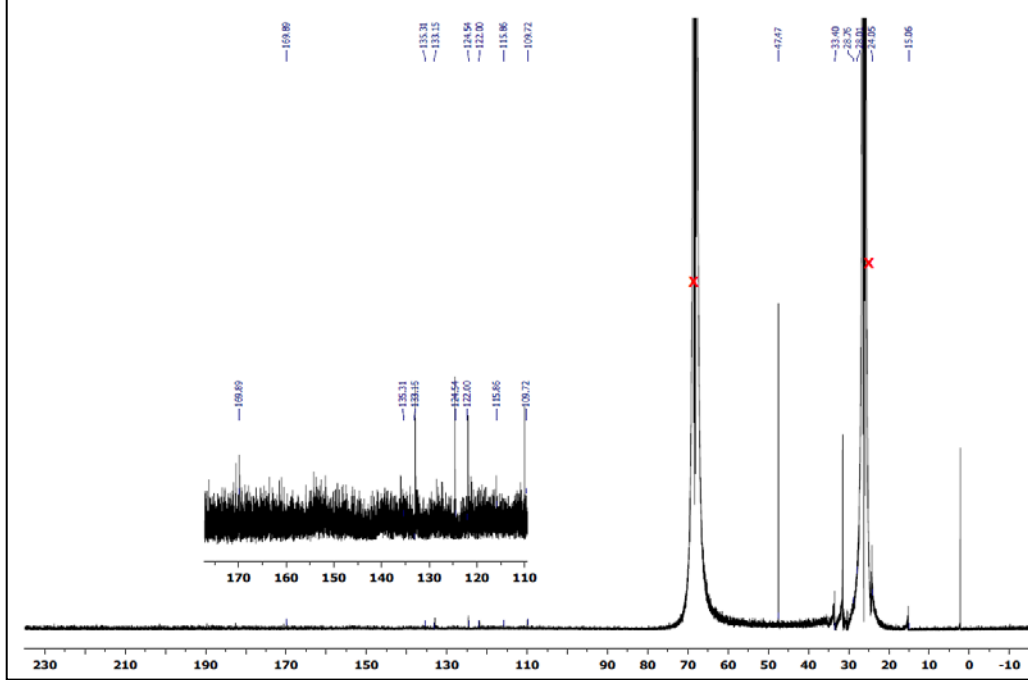
Şekil 3. 51: Pc2 Bileşiğinin MALDI-MS tekniği ile elde edilen kütle spektrumu.

^1H NMR (600 MHz $\text{d}_8\text{-THF}$, δ ppm), 10.96 (s, 1H, OH), 8.87 (m, 6H, ArH), 7.81 (m, 6H, ArH), 3.46 (m, 6H, SCH_2), 2.05 (m, 6H, CH_2), 1.51 (m, 6H, CH_2), 1.30 (m, 24H), (Şekil 3.52).

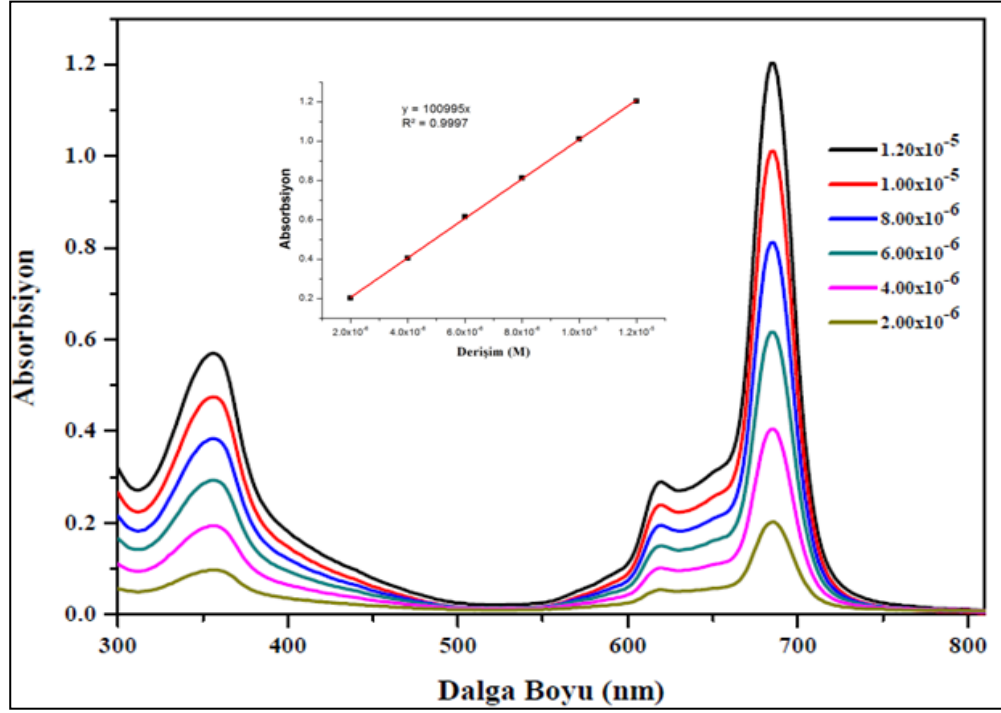


Şekil 3. 52: Pc2 Bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu.

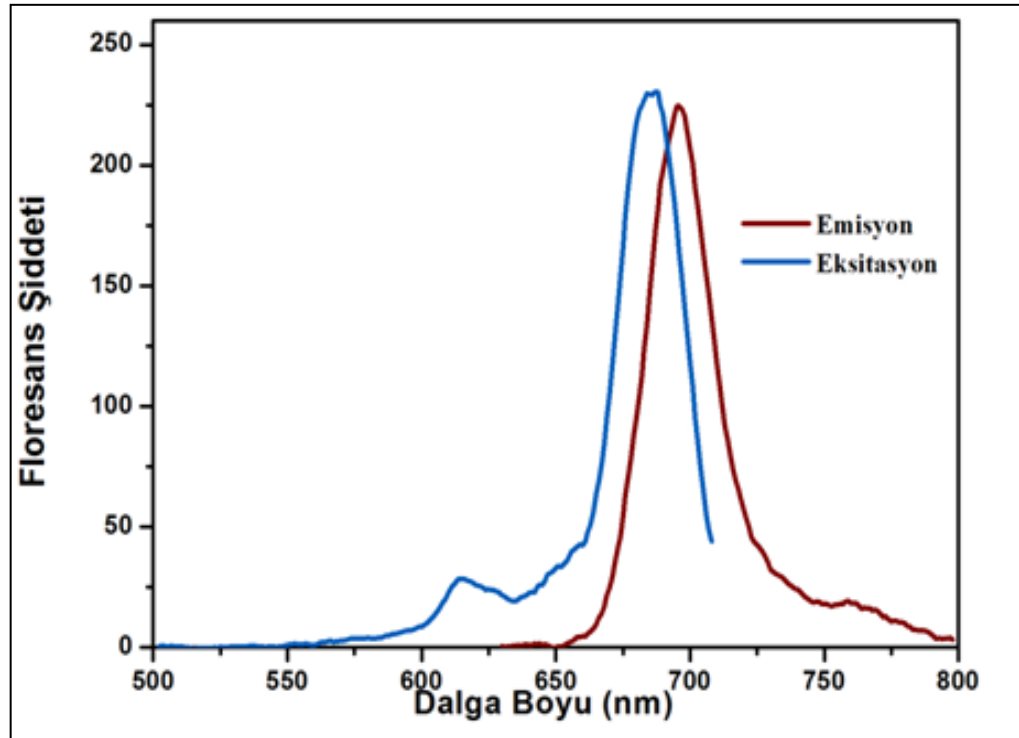
^{13}C NMR (151 MHz, $\text{d}_8\text{-THF}$, δ ppm), 15.06 (CH_3), 24.05(CH_2), 27.75(CH_2), 28.01(CH_2), 28.76(CH_2), 31.40(CH_2), 47.47(CH_2), 109.72, 115.06, 122.00, 124.54, 133.15, 135.31, 152.33, 169.89(C=O) (Şekil 3.53).



Şekil 3. 53: Pc2 Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu.

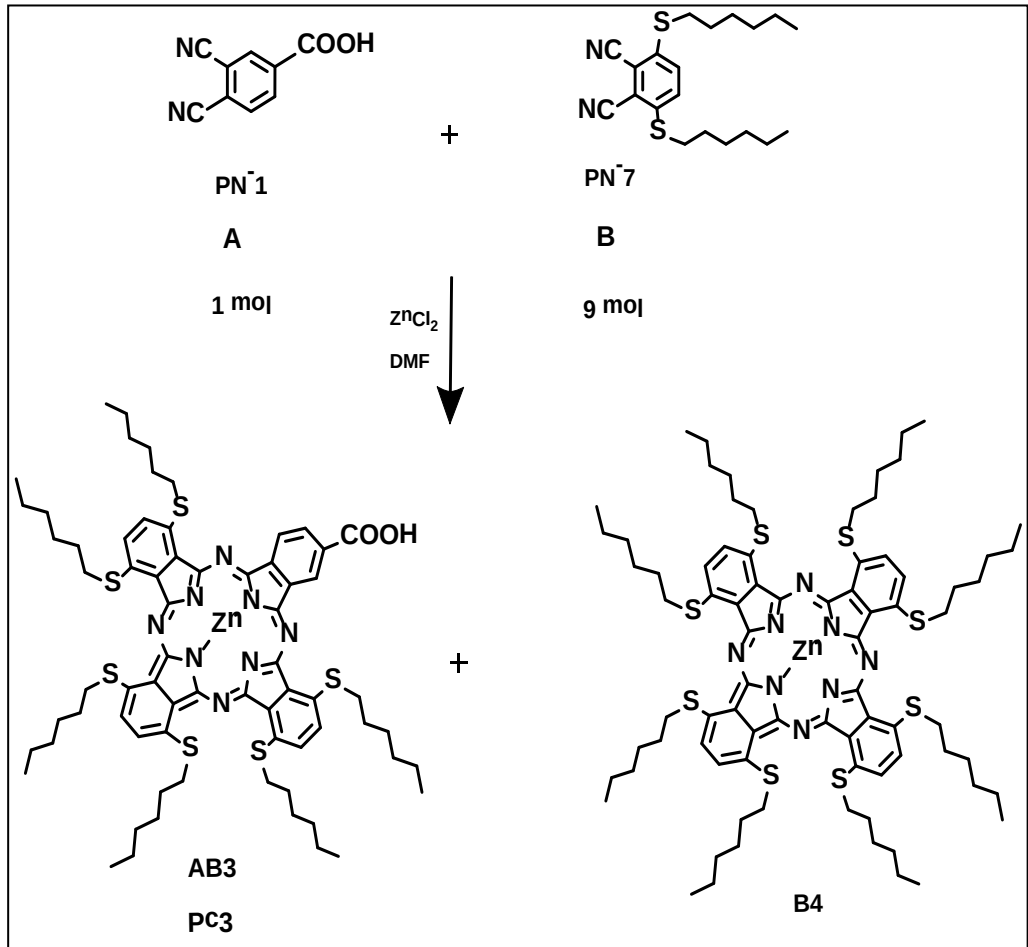


Şekil 3. 54: Pc2 bileşiğinin THF içerisinde farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-VİS spektrumları.



Şekil 3. 55: Pc2 Bileşiğine ait floresans spektrumu (Çözücü: THF).

3.6.3. 1,4,8,11,15,18- Hekzakis (heksiltiyo)-23(24) -(karboksi) ftalosiyanimato Zn(II) Sentezi (Pc3)

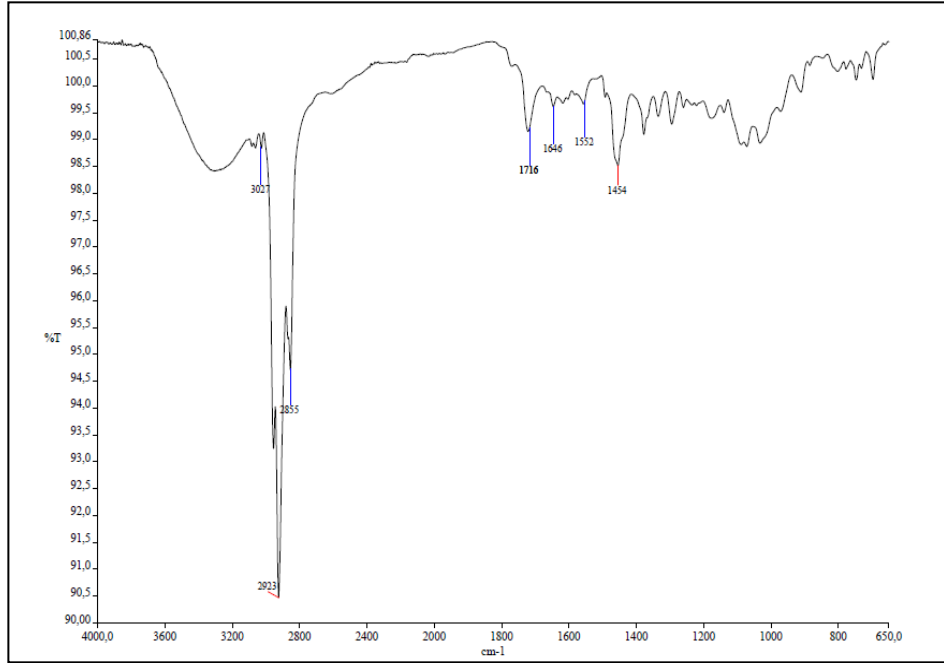


Şekil 3. 56:Pc3 Bileşiğinin Sentezi.

10 mL'lik reaksiyon balonuna argon atmosferinde (460mg, 1,28mmol) 3,6bis-(hekziltiyo) ftalonitril ve (24,4mg, 0,14mmol) 3,4-disiyano benzoik asit (96mg, 0,72mmol) ZnCl₂ ve 4ml DMF (dimetilformamid) yaklaşık 1 saat karıştırıldıktan sonra, karışıma, dört damla organik baz olarak DBU (1,8-diazabisiklo[5,4,0]undec-7-en) eklendi. Reaksiyon 170-180°C'de 24 saat karıştırıldı. Bu sürede reaksiyon, TLC ile kontrol edildi. Reaksiyon karışımında ana ürün olarak simetrik ftalosiyanim (B₄) ve istenilen asıl ürün olarak asimetrik ftalosiyanim (AB₃, Pc3) yanında eser miktarda (A₂B₂) yarı simetrik ftalosiyanim türevlerini içeren bir karışımın elde edildi. Reaksiyon karışımı ETOH a dökülerek yıkama işlemi uygulandı. Daha sonra karışım kolon kromatografisi (silika jel) ile 100:1/50:1/10:1/5:1 DCM/EtOH solvent sistemi kullanılarak ayrıldı. Kolon kromatografisi tekniği ile en önde simetrik onun

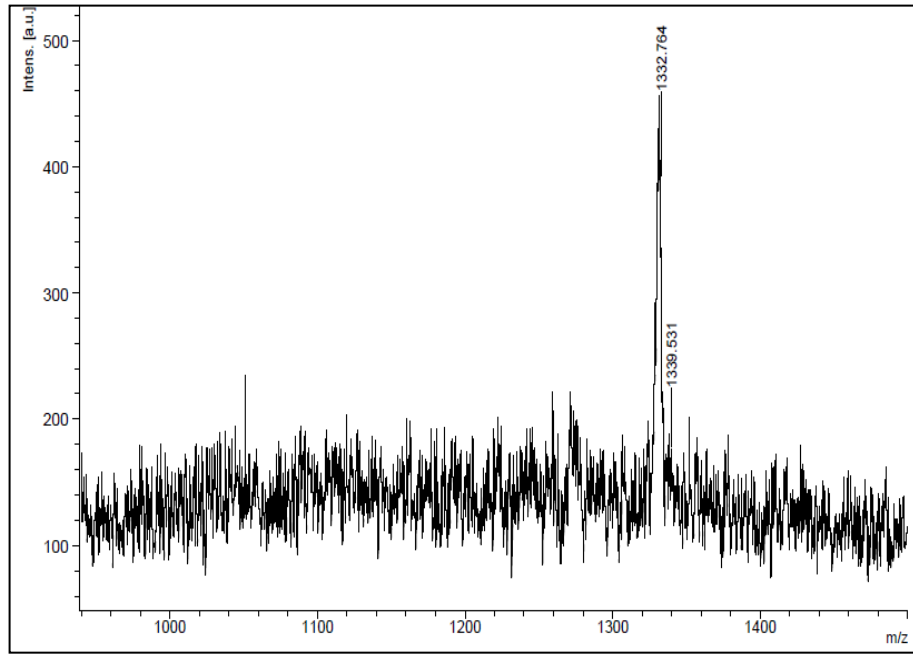
arkasında asimetrik ve en arkada ise yarı simetrik ftalosiyanın türevleri olarak karışım ayrıldı. Elde edilen asimetrik ftalosiyanın kapalı formülü $C_{69}H_{88}N_8O_2S_6Zn$ ve molekül kütlesi 1316,49 g/mol'dür (Şekil 3.56). Verim: 28 mg (%14) (AB3)

FT-IR(ATR) (cm^{-1}), Spektrumda gözlenen 3400 cm^{-1} OH (yayvan pik) $2923\text{--}2855\text{ cm}^{-1}$ (CH_2 , CH_3), 1716 cm^{-1} ($C=O$) gerilmeleri yapının varlığını kanıtlamaktadır (Şekil 3.57).



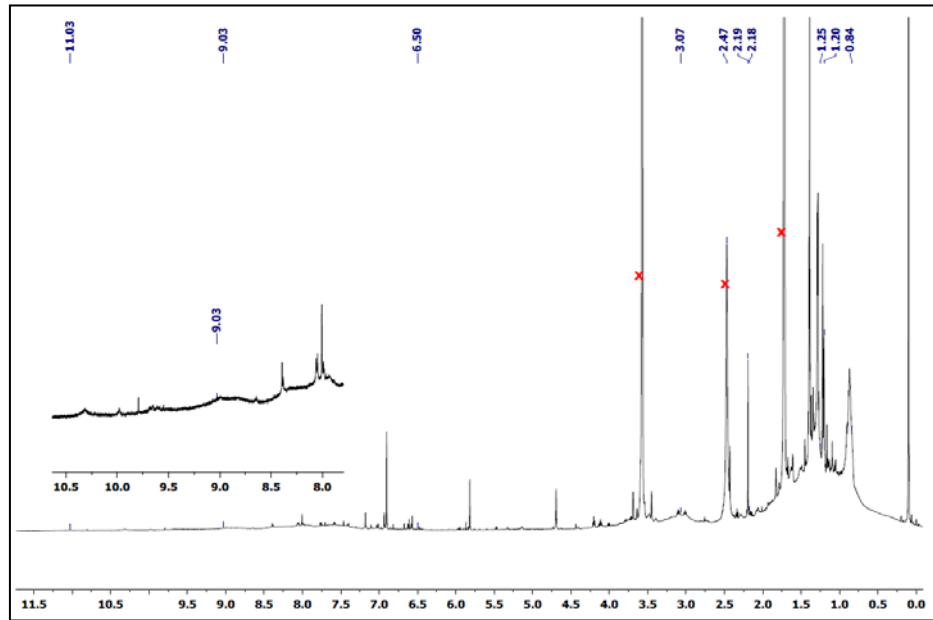
Şekil 3. 57: Pc3 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.

Kütle Spektrumu, MALDI-MS tekniği kullanılarak elde edilen kütle spektrumu incelendiğinde 1332,764, de gözlenen $[M+H_2O]^+$ ve 1339,531 de gözlenen $[M+Na]$ pikinin varlığı yapıyı desteklemektedir (Şekil 3.58).



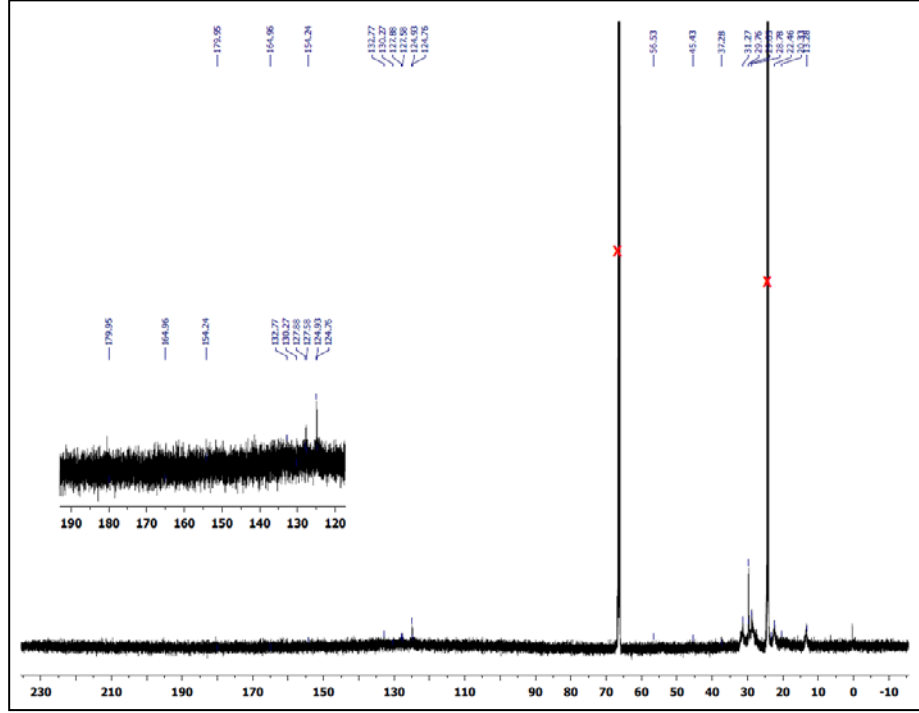
Şekil 3. 58: Pc3 bileşiğinin MALDI-MS tekniği ile elde edilen kütle spektrumu.

^1H NMR (600 MHz, d_8 -THF, δ ppm), 11.03(br s, 1H, OH), 9.60- 8.50 (m, 9H, ArH), 3.07 (t, 12H, SCH₂), 2.19 (m, 12H, CH₂), 2.18 (m, 12H, CH₂), 1.25 (m, 24H, CH₂), 0.84 (t,) (Şekil 3.59).

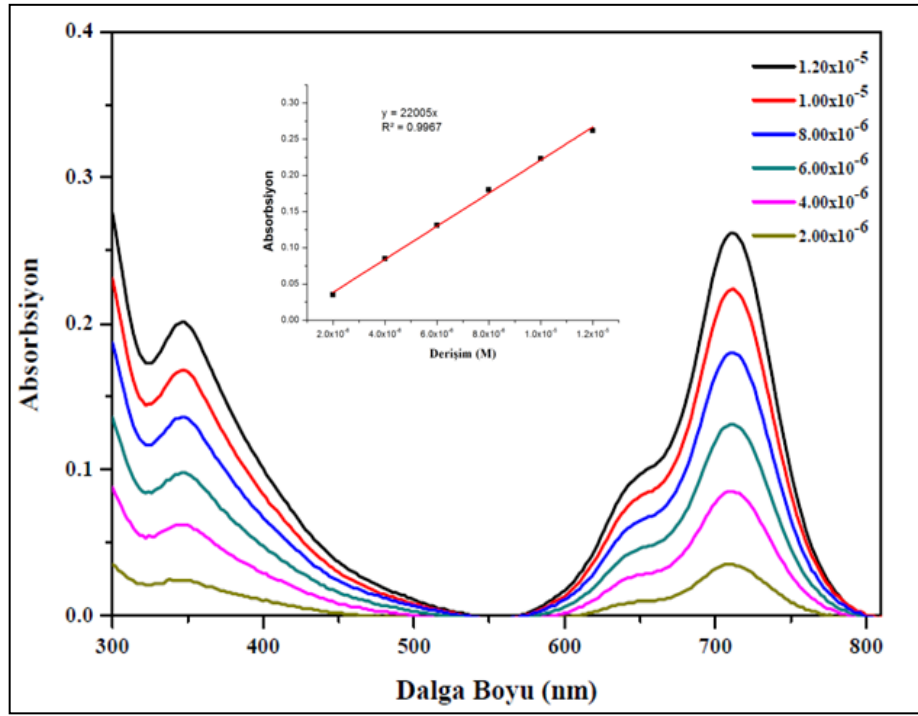


Şekil 3. 59: Pc3 bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu.

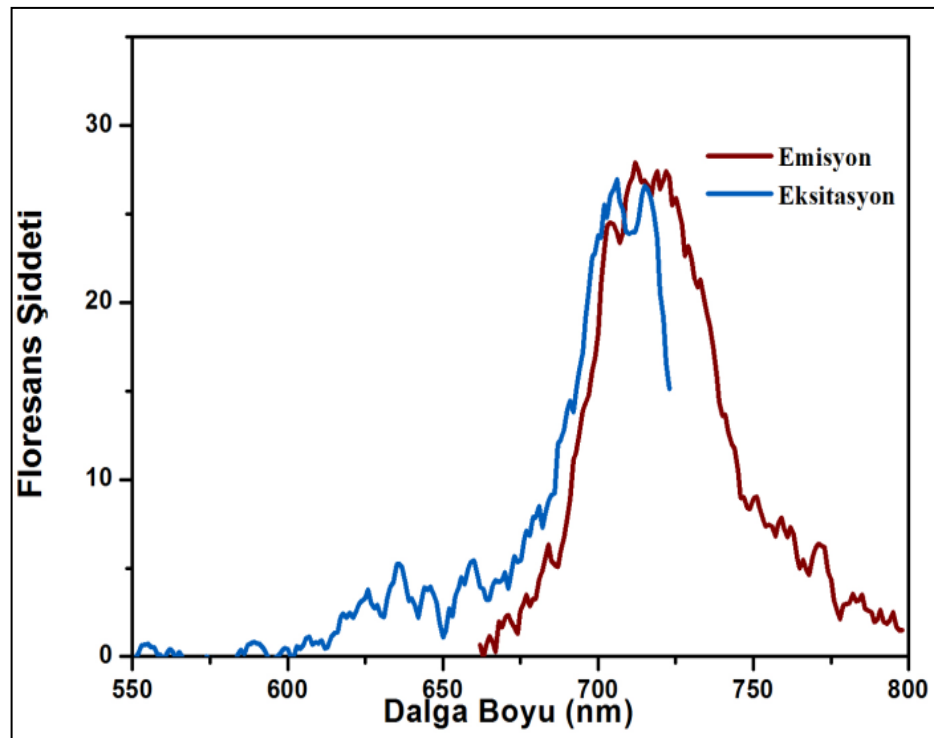
^{13}C NMR (151 MHz, $\text{d}_8\text{-THF}$, δ ppm), 13.28 (CH_3), 22.46(CH_2), 28.78(CH_2), 29.09(CH_2), 29.76(CH_2), 31.27(CH_2), 37.28, 124.76, 124.93, 127.88, 130.27, 132.77, 154.24, 164.96($\text{C}=\text{O}$) (Şekil 3.60).



Şekil 3. 60: Pc3 bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu.

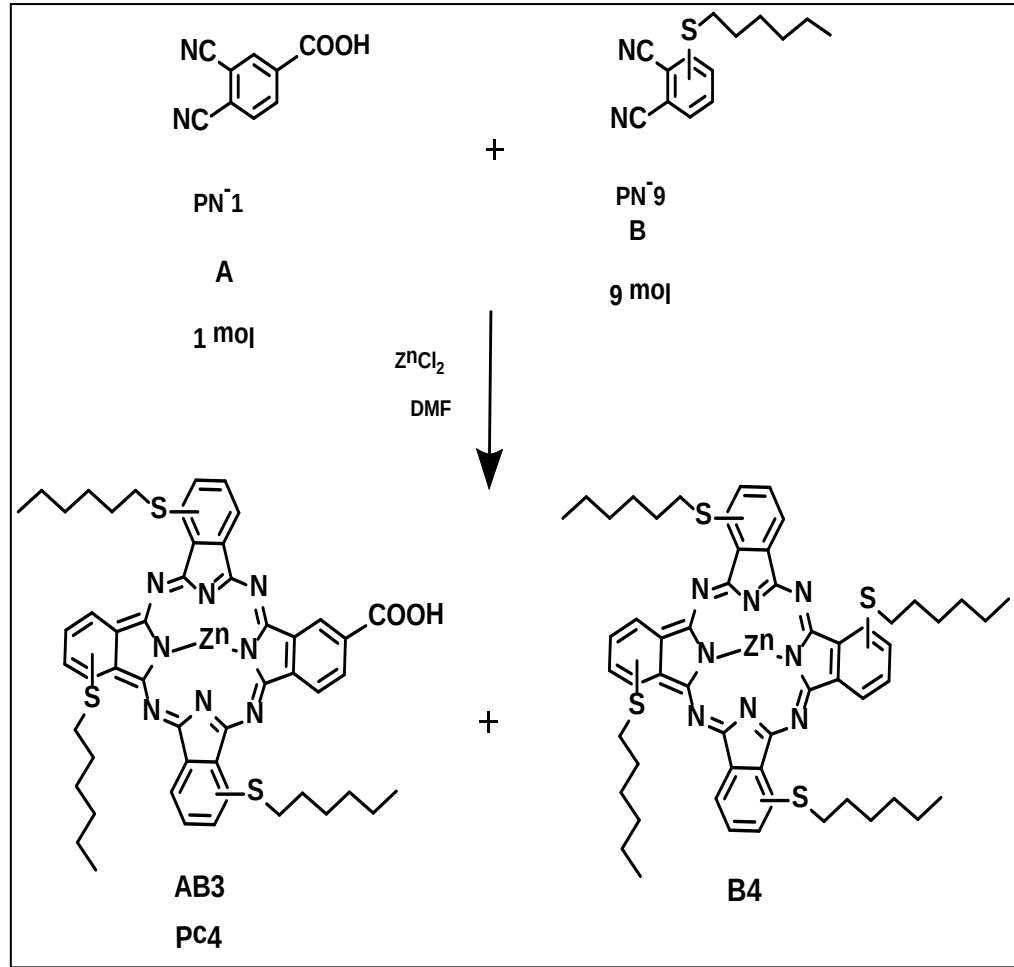


Şekil 3. 61: Pc3 bileşiğinin THF içerisinde farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-VİS spektrumları.



Şekil 3. 62: Pc3 Bileşiğine ait floresans spektrumu (Çözücü: THF).

3.6.4. 1,8(11),15(18)-Tris(heksiltiyo)-22(25) -(karboksi) ftalosiyano Zn(II) Sentezi(Pc4)

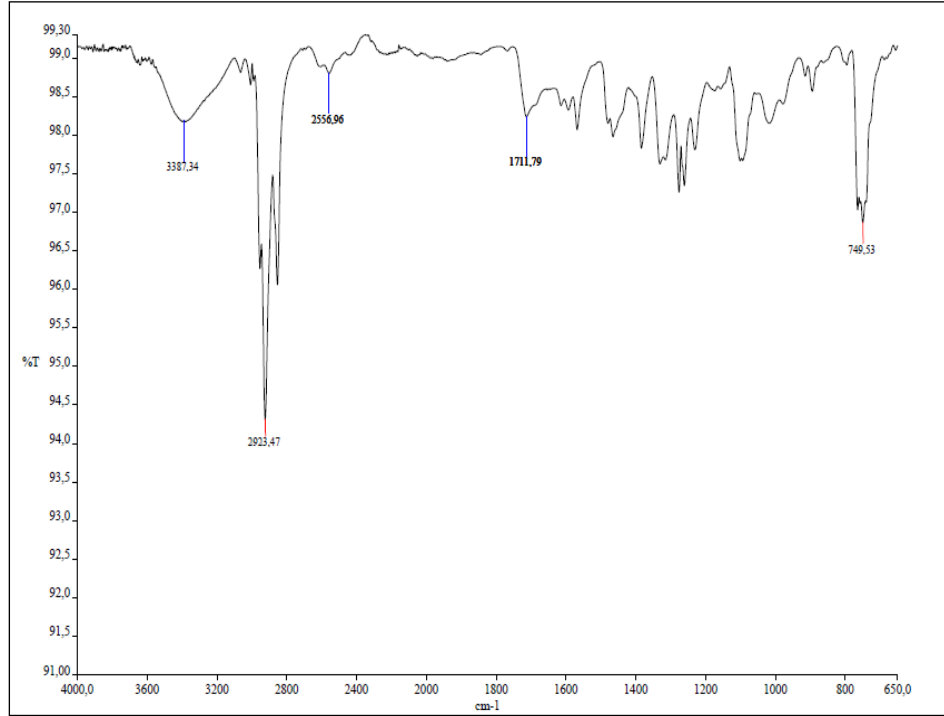


Şekil 3. 63:Pc4 Bileşiğinin Sentezi.

10 mL'lik reaksiyon balonuna argon atmosferinde (793mg, 3,24mmol) 3,6bis-(heksiltiyo) ftalonitril ve (62mg, 0,36mmol) 3,4-disiyano benzoik asit (245mg, 1,805mmol) $ZnCl_2$ ve 4ml DMF (dimetilformamid) yaklaşık 1 saat karıştırıldıktan sonra, karışıma, dört damla organik baz olarak DBU (1,8-diazabisiklo[5,4,0]undec-7-en) eklendi. Reaksiyon 170-180°C'de 24 saat karıştırıldı. Bu sürede reaksiyon, TLC ile kontrol edildi. Reaksiyon karışımında ana ürün olarak simetrik ftalosiyanın (B4) ve istenilen asıl ürün olarak asimetrik ftalosiyanın (AB3, **Pc4**) yanında eser miktarda (A2B2) yarı simetrik ftalosiyanın türevlerini içeren bir karışımın elde edildi. Reaksiyon karışımı ETOH a dökülerek yıkama işlemi uygulandı. Daha sonra karışım kolon kromatografisi (silika jel) ile 100:1/50:1/10:1/5:1 DCM/EtOH solvent sistemi kullanılarak ayrıldı. Kolon kromatografisi tekniği ile en önde simetrik onun

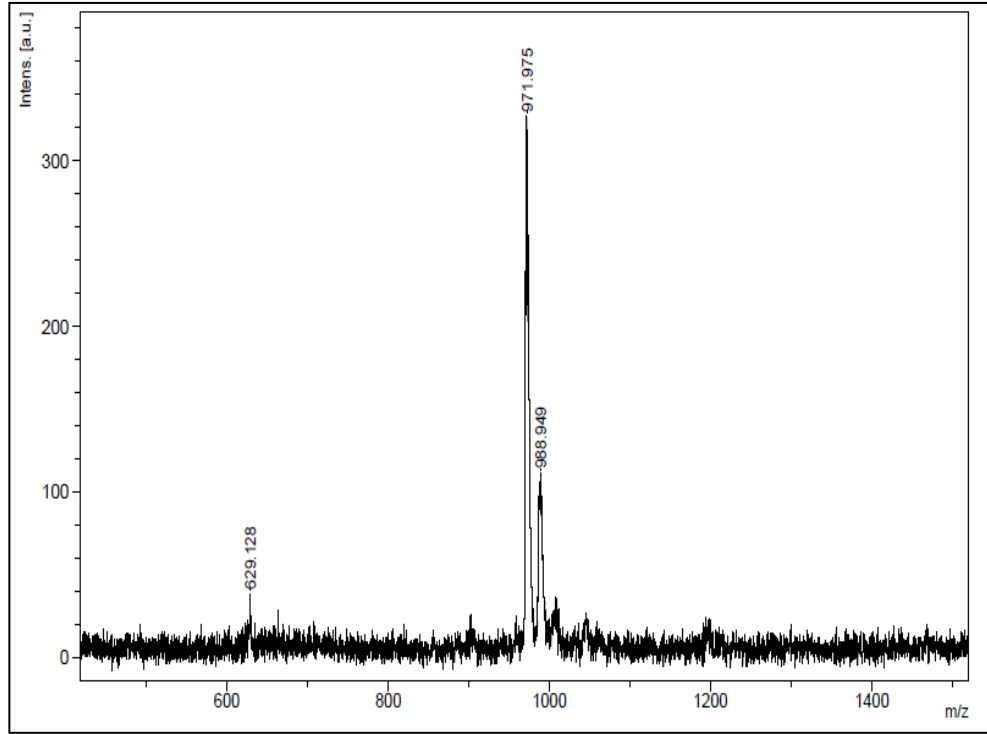
arkasında asimetrik ve en arkada ise yarı simetrik ftalosiyanın türevleri olarak karışım ayrıldı. Elde edilen asimetrik ftalosiyanın kapalı formülü $C_{51}H_{52}N_8O_2S_3Zn$ ve molekül kütlesi 970,62g/mol'dür (Şekil 3.63). Verim: 28 mg (%14) (AB3)

FT-IR(ATR) (cm^{-1}), Spektrumda gözlenen 3387 cm^{-1} OH (yayvan pik) 2923 cm^{-1} (CH_2 , CH_3), 1711 cm^{-1} (C=O) gerilmeleri yapının varlığını kanıtlamaktadır.(Şekil 3.64)



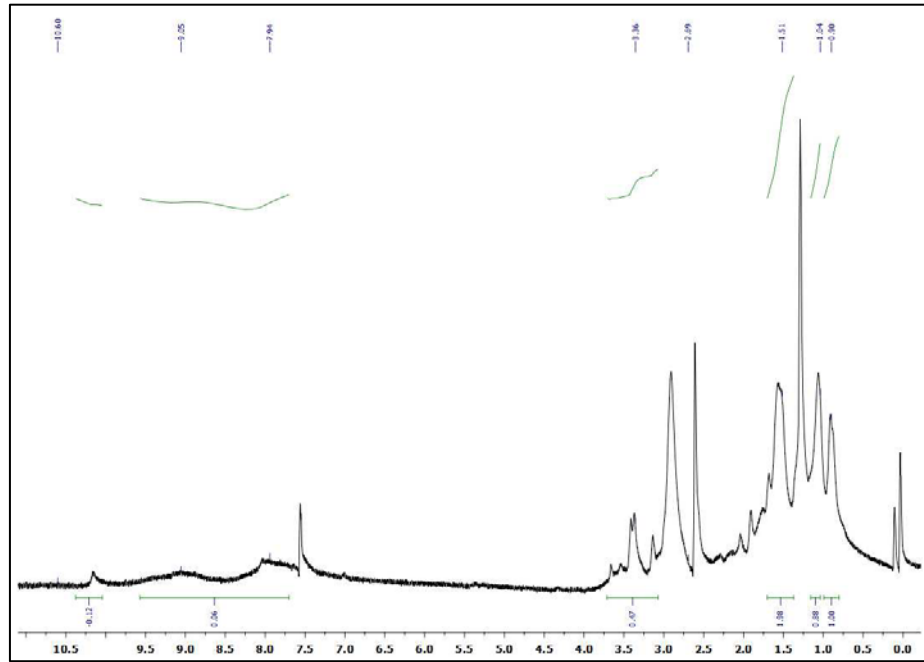
Şekil 3. 64: Pc4 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.

Kütle Spektrumu, MALDI-MS tekniği kullanılarak elde edilen kütle spektrumu incelendiğinde, 971,975 de gözlenen $[M+1]^+$ pikinin varlığı yapıyı desteklemektedir (Şekil 3.65).

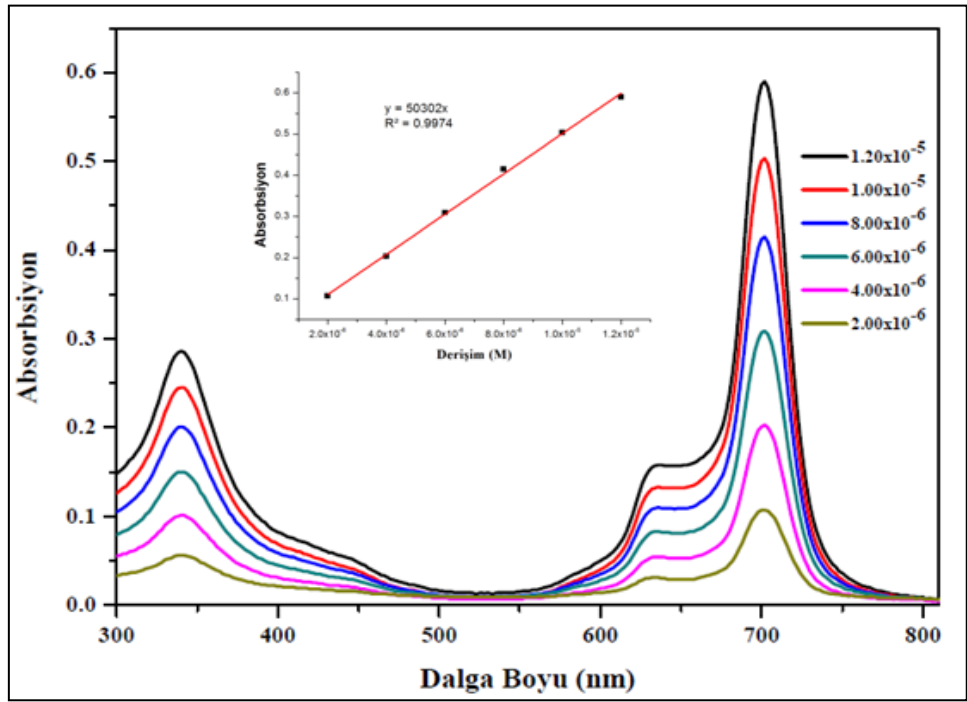


Şekil 3. 65: Pc4 bileşiğinin MALDI-MS tekniği ile elde edilen kütle spektrumu.

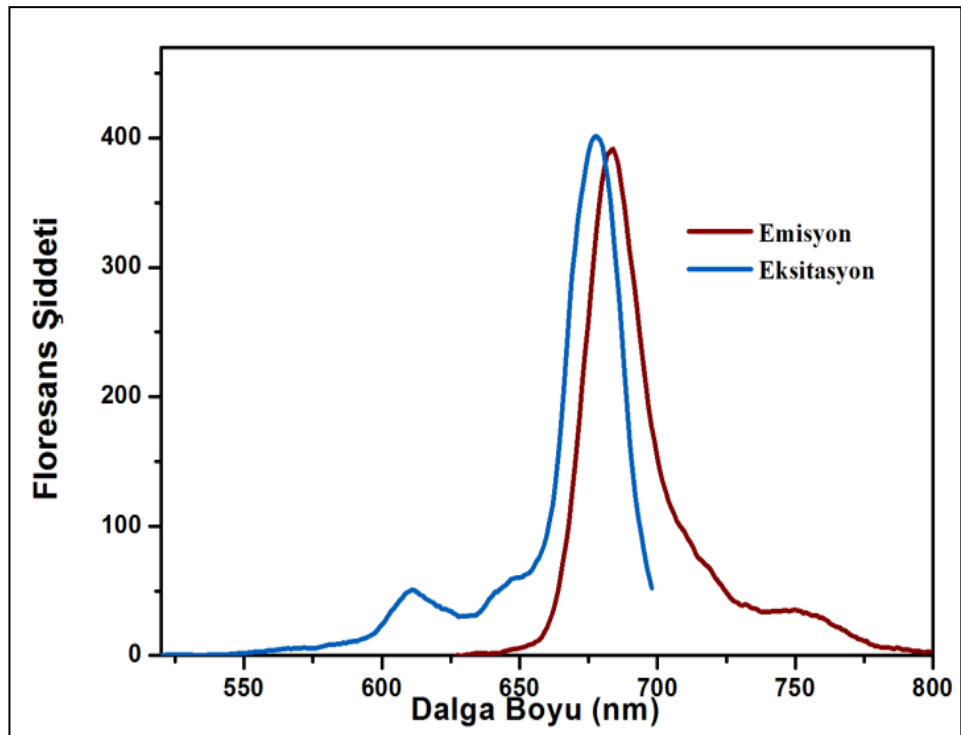
^1H NMR (600 MHz $\text{d}_1\text{-CDCl}_3 + \text{d}_6\text{-DMSO}$ δ ppm), 10.96 (s, 1H, OH), 8.87 (m, 6H, ArH), 7.81 (m, 6H, ArH), 3.36 (m, 6H, SCH_2), 1.51 (m, 18H, CH_2), 1.04 (m, 6H), 0.90 (t, 9H, CH_3) (Şekil 3.66).



Şekil 3. 66: Pc4 bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu.

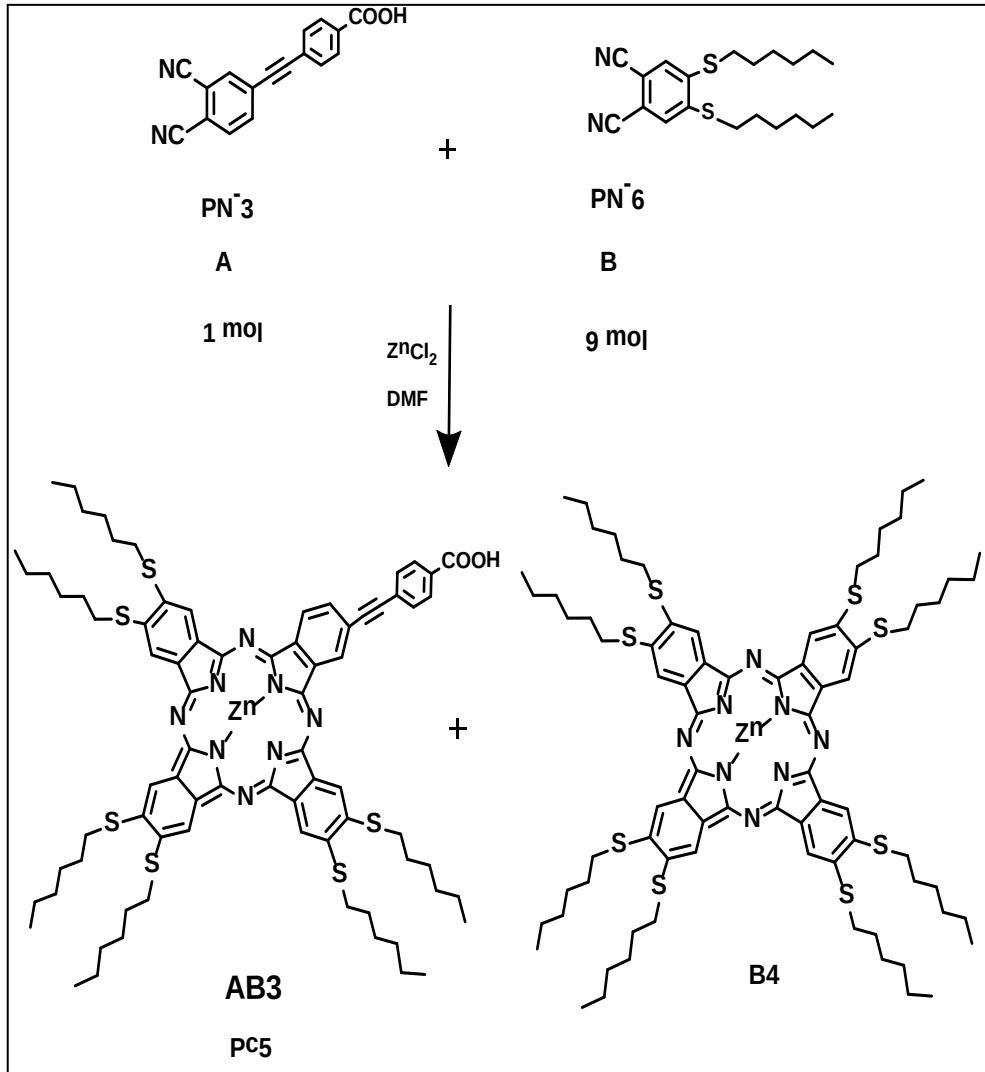


Şekil 3. 67: Pc4 bileşiğinin DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-VİS Spektrumları.



Şekil 3. 68: Pc4 bileşiğine ait floresans spektrumu (Çözücü: DMSO).

3.6.5. 2,3,9,10,16,17- Hekzakis (Heksiltiyo)-23(24) -(4-Etinil) Benzoik Asit Ftalosiyanimato Zn(II) Sentezi (Pc5)

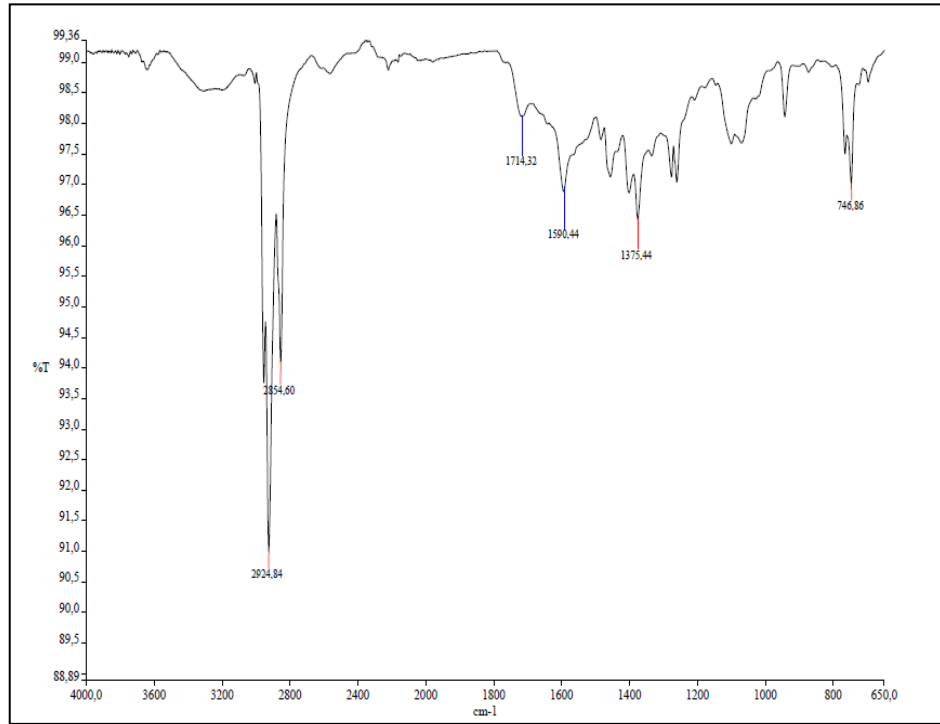


Şekil 3. 69: Pc5 Bileşiğinin Sentezi.

10 mL'lik reaksiyon balonuna argon atmosferinde (595mg, 1,65mmol) 3,6bis-(heksiltiyo) ftalonitril ve (50mg, 0,18mmol) 4-((3,4-disiyanofenil) eteniyl) benzoik asit (245mg, 0,9mmol) $ZnCl_2$ ve 4ml DMF (dimetilformamid) yaklaşık 1 saat karıştırıldıktan sonra karışıma dört damla organik baz olarak DBU (1,8-diazabisiklo[5,4,0]undec-7-en) eklendi. Reaksiyon 170-180°C'de 24 saat karıştırıldı. Bu sürede reaksiyon, TLC ile kontrol edildi. Reaksiyon karışımı ETOH a dökülerek yıkama işlemi uygulandı. Çöken katılar santrifüjlendi. Reaksiyon karışımında ana ürün olarak simetrik ftalosiyanın (B4) ve istenilen asıl ürün olarak asimetrik ftalosiyanın (AB3, **Pc5**) yanında eser miktarda (A2B2) yarı simetrik ftalosiyanın

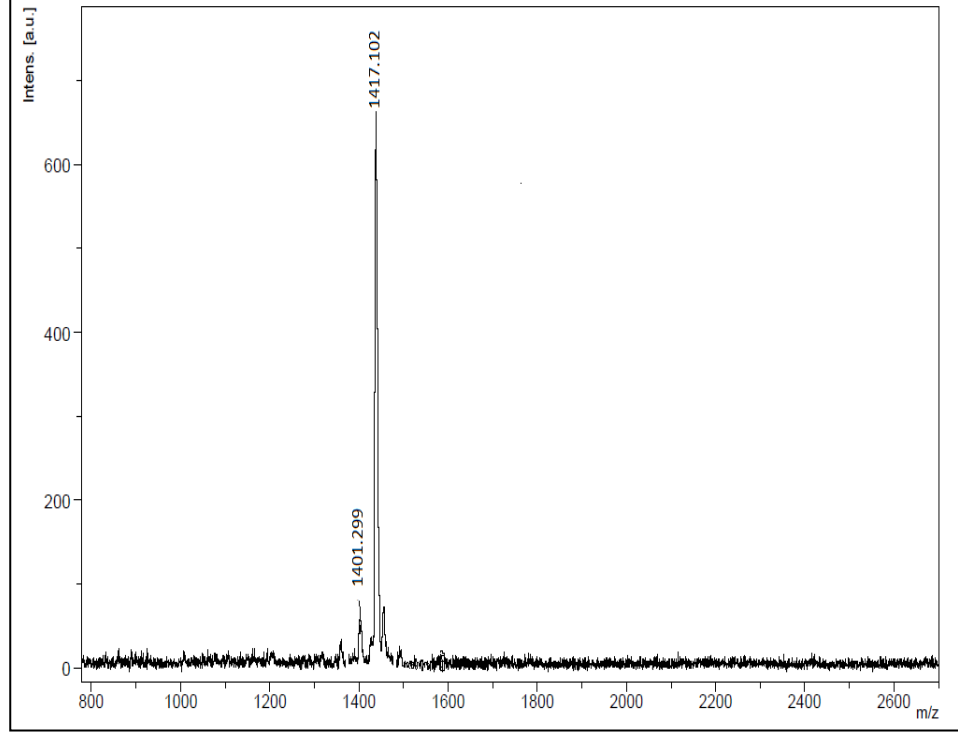
türevlerini içeren bir karışımın elde edildi. Reaksiyon karışımı ETOH a dökülerek yıkama işlemi uygulandı. Daha sonra karışım kolon kromatografisi (silika jel) ile 100:1/50:1/10:1/5:1 DCM/EtOH solvent sistemi kullanılarak ayrıldı. Kolon kromatografisi tekniği ile en önde simetrik onun arkasında asimetrik ve en arkada ise yarı simetrik ftalosiyanın türevleri olarak karışım ayrıldı. Elde edilen asimetrik ftalosiyanın kapalı formülü $C_{77}H_{92}N_8O_2S_6Zn$ ve molekül kütlesi 1416,50 g/mol'dür (Şekil 3.69). Verim: 28 mg (%14) (AB3)

FT-IR(ATR) (cm^{-1}), Spektrumda gözlenen 3400 cm^{-1} OH (yayvan pik) $2924\text{--}2854\text{ cm}^{-1}$ (CH_2 , CH_3), 1714 cm^{-1} ($C=O$) gerilmeleri yapının varlığını kanıtlamaktadır (Şekil 3.70).

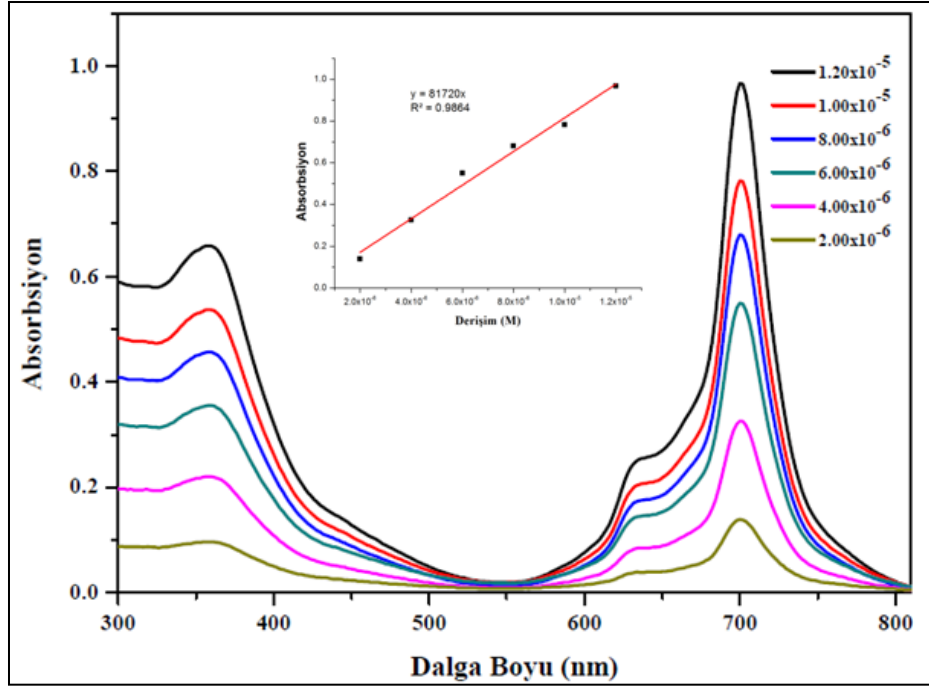


Şekil 3. 70: Pc5 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.

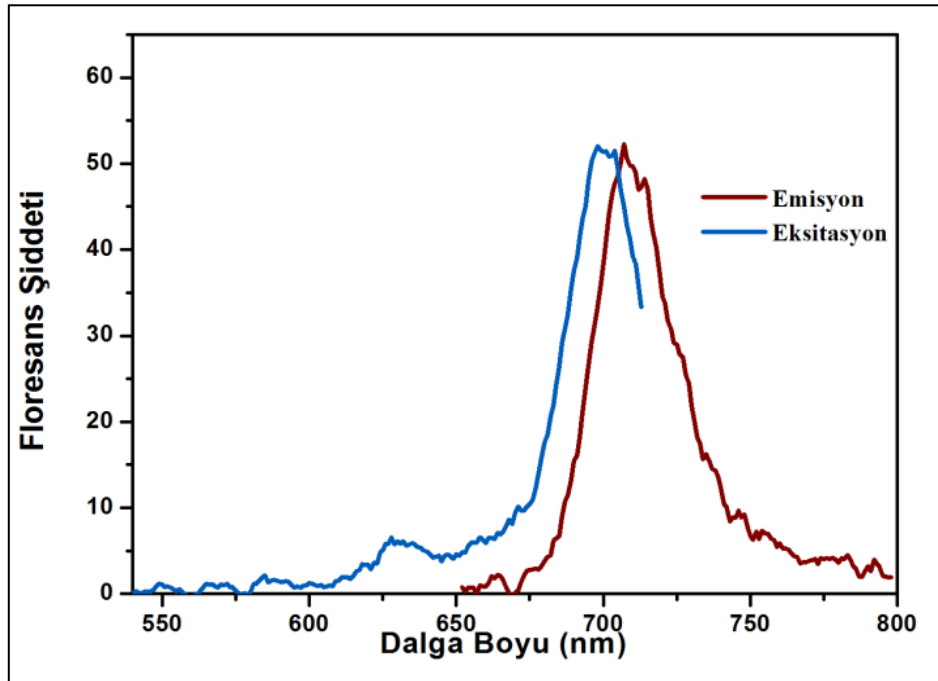
Kütle Spektrumu, MALDI-MS tekniği kullanılarak elde edilen kütle spektrumu incelendiğinde, 1417.102 de gözlenen $[M+1]^+$ pikinin varlığı yapıyı desteklemektedir (Şekil 3.71).



Şekil 3. 71: Pc5 bileşiğinin MALDI-MS tekniği ile elde edilen kütle spektrumu.



Şekil 3. 72: Pc5 bileşiğinin THF içerisinde farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-VİS spektrumları.

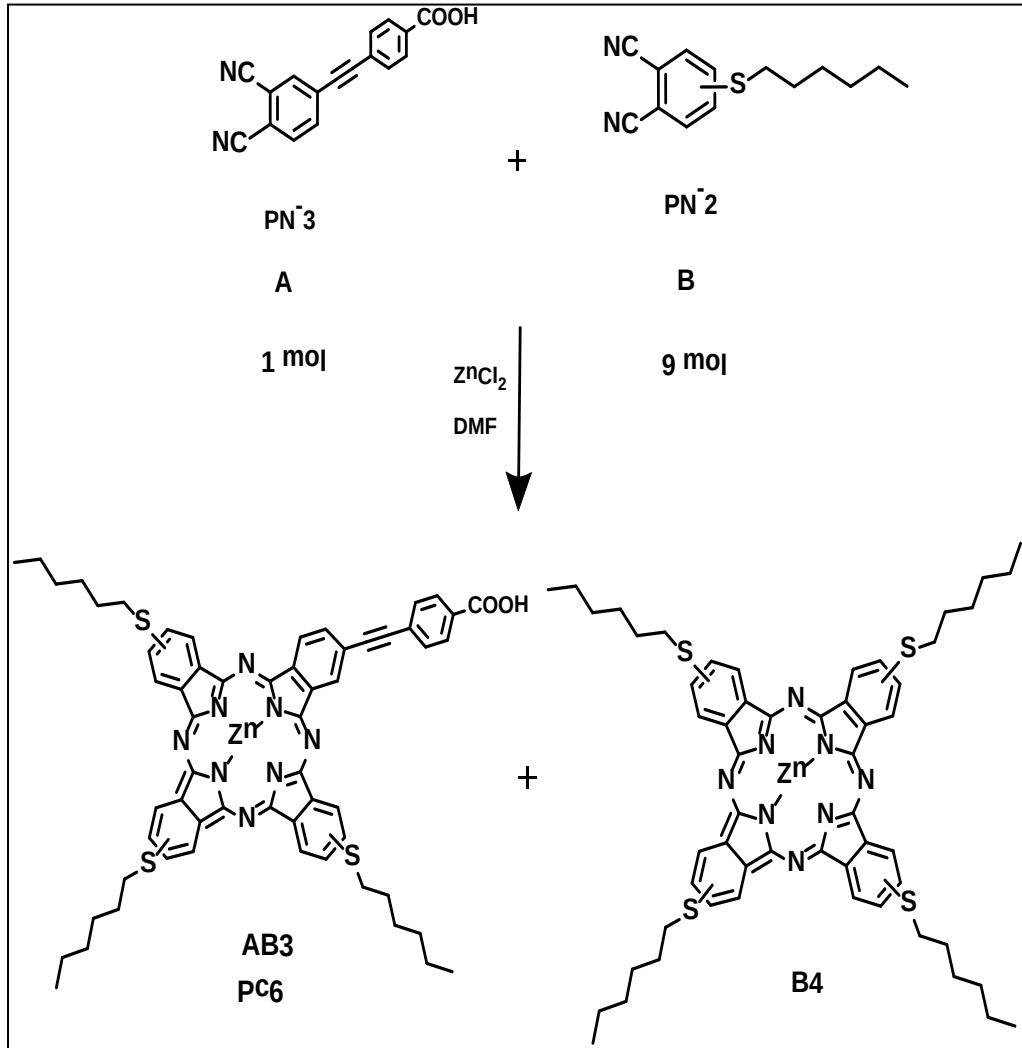


Şekil 3. 73: Pc5 bileşiğine ait Floresans Spektrumu (Çözücü: THF).

The figure displays two ^1H NMR spectra of compound **1**. The top spectrum, recorded in CDCl_3 , shows peaks at δ 9.32, 9.23, 8.25, 8.01, 7.60, 3.33, 1.88, 1.54, 1.26, 0.73, and 0.64 ppm. The bottom spectrum, recorded in $\text{DMSO}-d_6$, shows peaks at δ 9.32, 9.23, 8.25, 8.01, 7.60, 3.33, 1.88, 1.54, 1.26, 0.73, and 0.64 ppm. Integration values are provided for both spectra.

84

3.6.6. 2,9(10),16(17)- Tris (heksiltiyo)-23(24) -(4-etinil) benzoik asit ftalosiyaninato Zn(II) sentezi (Pc6)

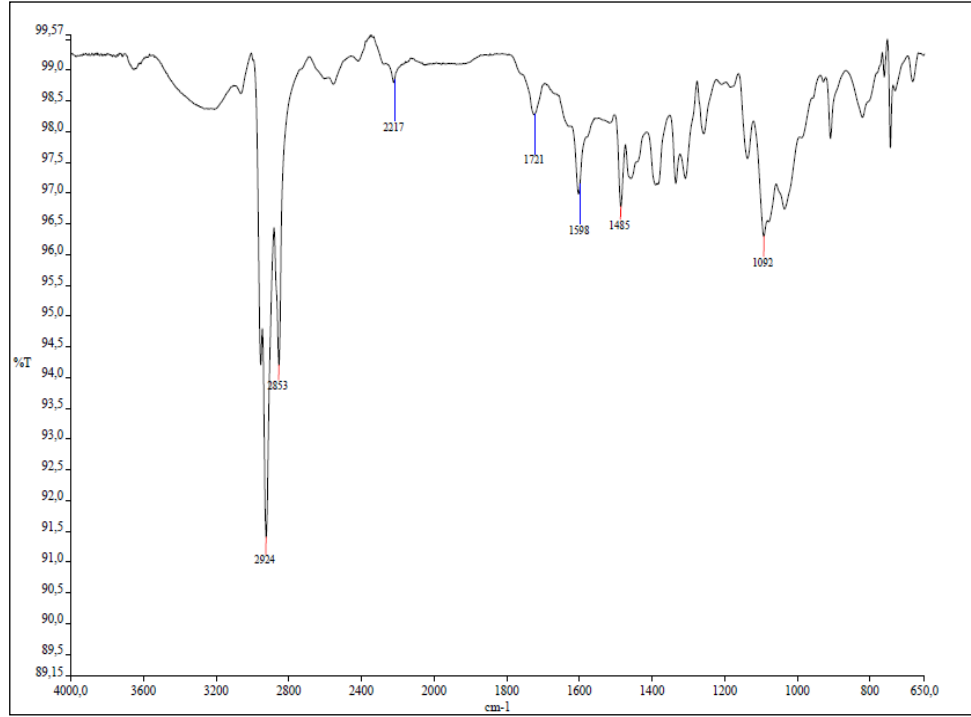


Şekil 3. 75: Pc6 Bileşiğinin Sentezi.

10 mL'lik reaksiyon balonuna argon atmosferinde (420mg, 1,72mmol) 4-(hekziltiyo) ftalonitril ve (52mg, 0,19mmol) 4-((3,4-disiyanofenil)etheniyl) benzoik asit, (130mg, 0,95mmol) ZnCl₂ ve 2ml DMF (dimetilformamid) yaklaşık 2 saat karıştırıldıktan sonra, karışıma dört damla organik baz olarak DBU (1,8-diazabisiklo[5,4,0]undec-7-en) eklendi. Reaksiyon 170-180°C'de 24 saat karıştırıldı. Bu sürede reaksiyon, TLC ile kontrol edildi. Reaksiyon karışımında ana ürün olarak simetrik ftalosiyanin (B4) ve istenilen asıl ürün olarak asimetrik ftalosiyanin (AB3, **Pc6**) yanında eser miktarda (A2B2) yarı simetrik ftalosiyanin türevlerini içeren bir karışımın elde edildi. Reaksiyon karışımı ETOH'a dökülerek yıkama işlemi

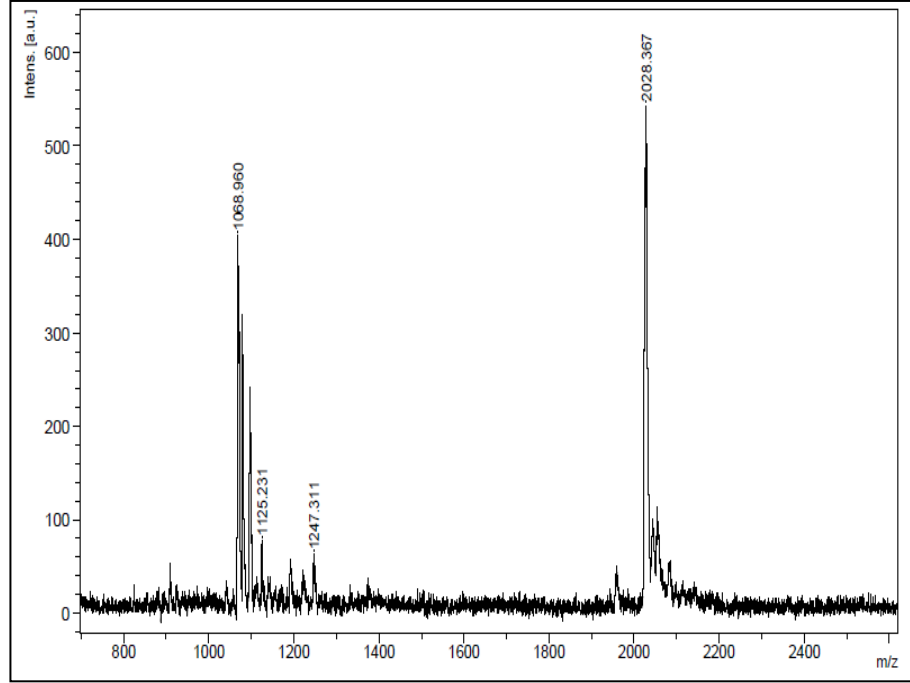
uygulandı. Çöken maddeler santrifüjle ayrıldı. Katı kısım DCM (diklorometan) ile çözüldü. Daha sonra çözünen kısım kolon kromatografisi (silika jel) ile 100:1/50:1/10:1 DCM/EtOH solvent sistemleri kullanılarak ayrıldı. Kolon kromatografisi tekniği ile en önde simetrik onun arkasında asimetrik ve en arkada ise yarı simetrik ftalosiyanın türevleri olarak karışım ayrıldı. Elde edilen asimetrik ftalosiyanın kapalı formülü $C_{59}H_{56}N_8O_2S_3Zn$ ve molekül kütlesi 1068,73 g/mol'dür. (Şekil 3.75) Verim: 30 mg (%14) (AB3).

FT-IR(ATR) (cm^{-1}), Spektrumda gözlenen 3400 cm^{-1} (OH) $2924\text{--}2853\text{ cm}^{-1}$ (CH_2 , CH_3), 2217 cm^{-1} ($-C\equiv C$), 1721 cm^{-1} ($C=O$) gerilmeleri yapının varlığını kanıtlamaktadır (Şekil 3.76).



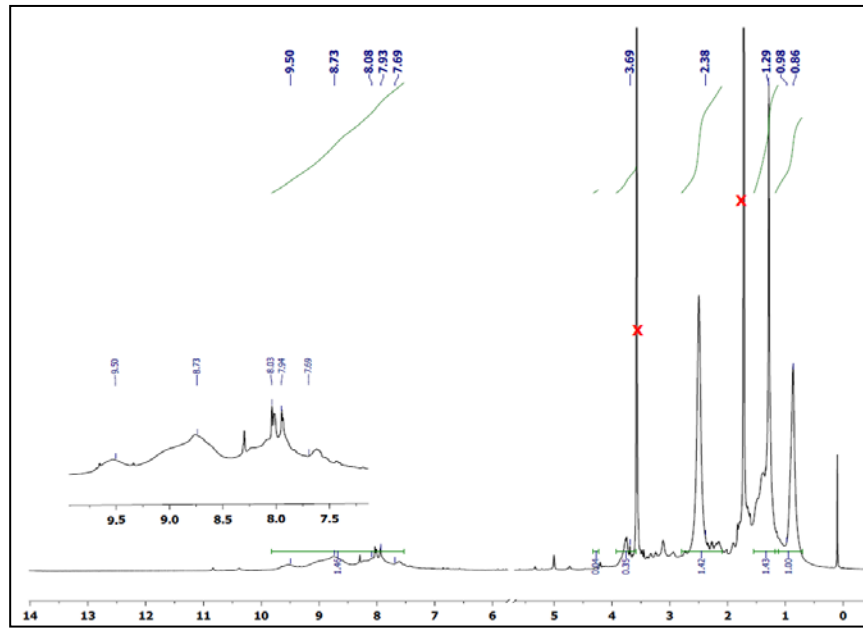
Şekil 3. 76: Pc6 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.

Kütle Spektrumu, MALDI-MS tekniği kullanılarak elde edilen kütle spektrumu incelendiğinde 1068,960 de gözlenen $[M]^+$ pikinin varlığı yapıyı desteklemektedir (Şekil 3.77).



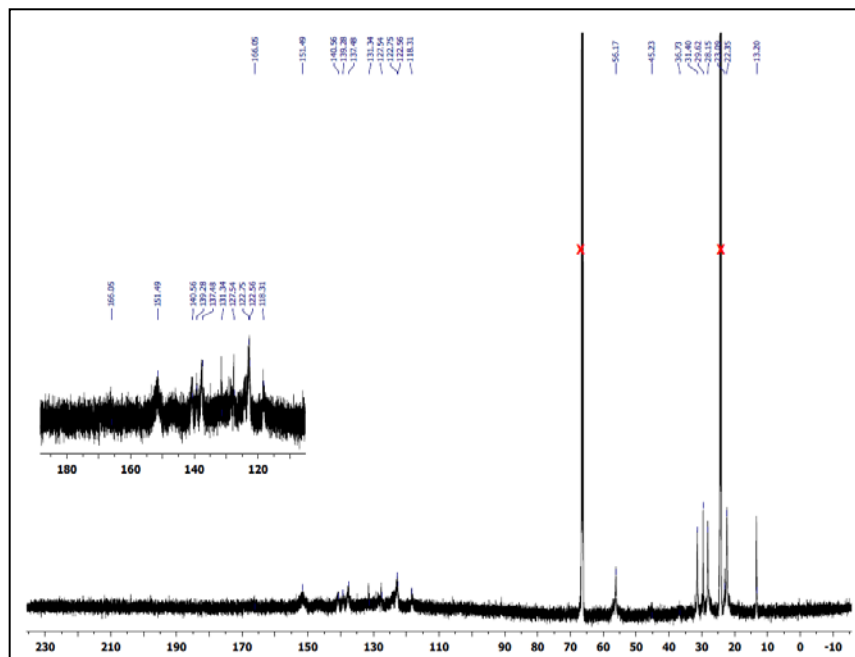
Şekil 3. 77: Pc6 bileşiğinin MALDI-MS tekniği ile elde edilen kütle spektrumu.

^1H NMR (500 MHz, THF-d_8 , δ ppm), 9.50- 7.69 (m, ArH, 16H) 3.69(m, 6H, SCH_2), 2.38(m, 12H, CH_2), 1.29 (m, 12H, CH_2), 0.86(t, 9H, CH_3) (Şekil 3.78).

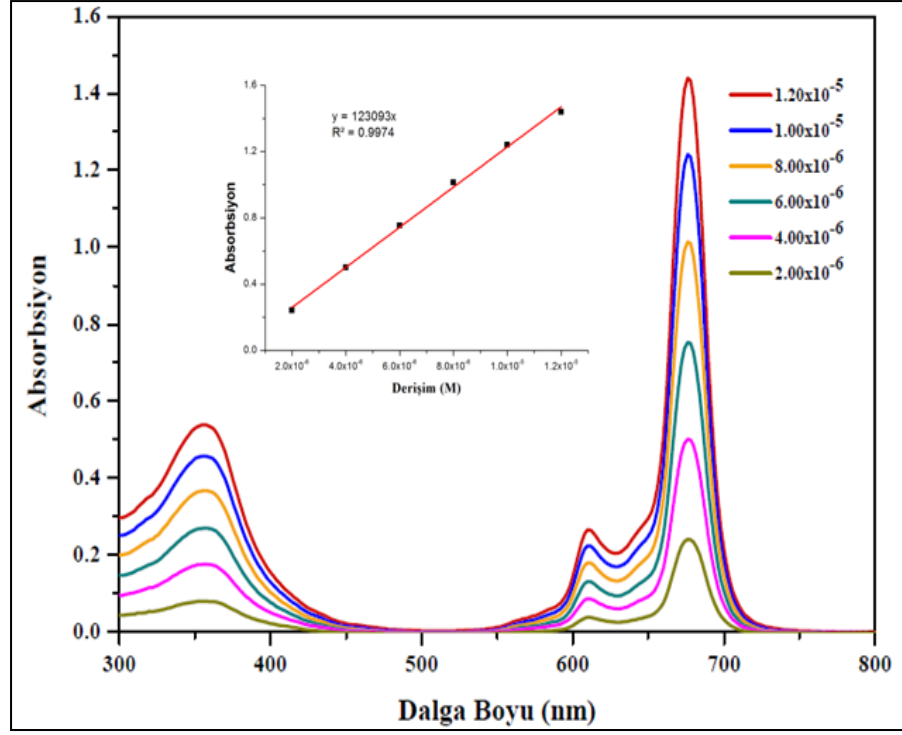


Şekil 3. 78: Pc6 bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu.

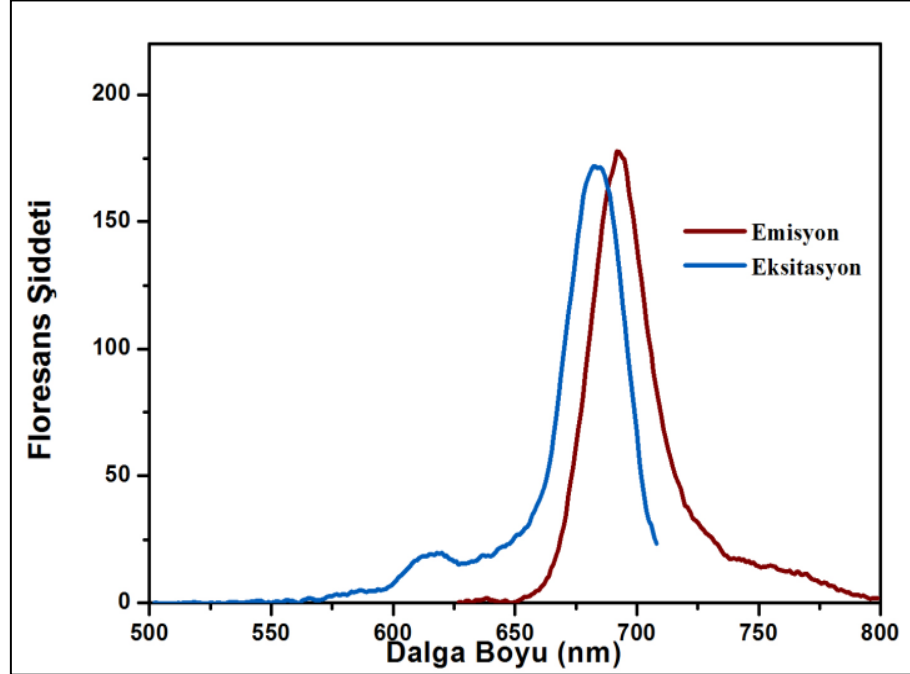
^{13}C NMR (500 MHz, $\text{d}_8\text{-THF}$, δ ppm), 13.20 (CH_3), 22.35(CH_2), 23.09(CH_2), 28.15(CH_2), 29.62(CH_2), 31.40(CH_2), 36.73, 56.17, 118.31, 122.56, 122.75, 127.54, 131.34, 132.77, 137.48, 139.28, 140.56, 151.49, 166.05(C=O) (Şekil 3.79).



Şekil 3. 79: Pc6 bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu.

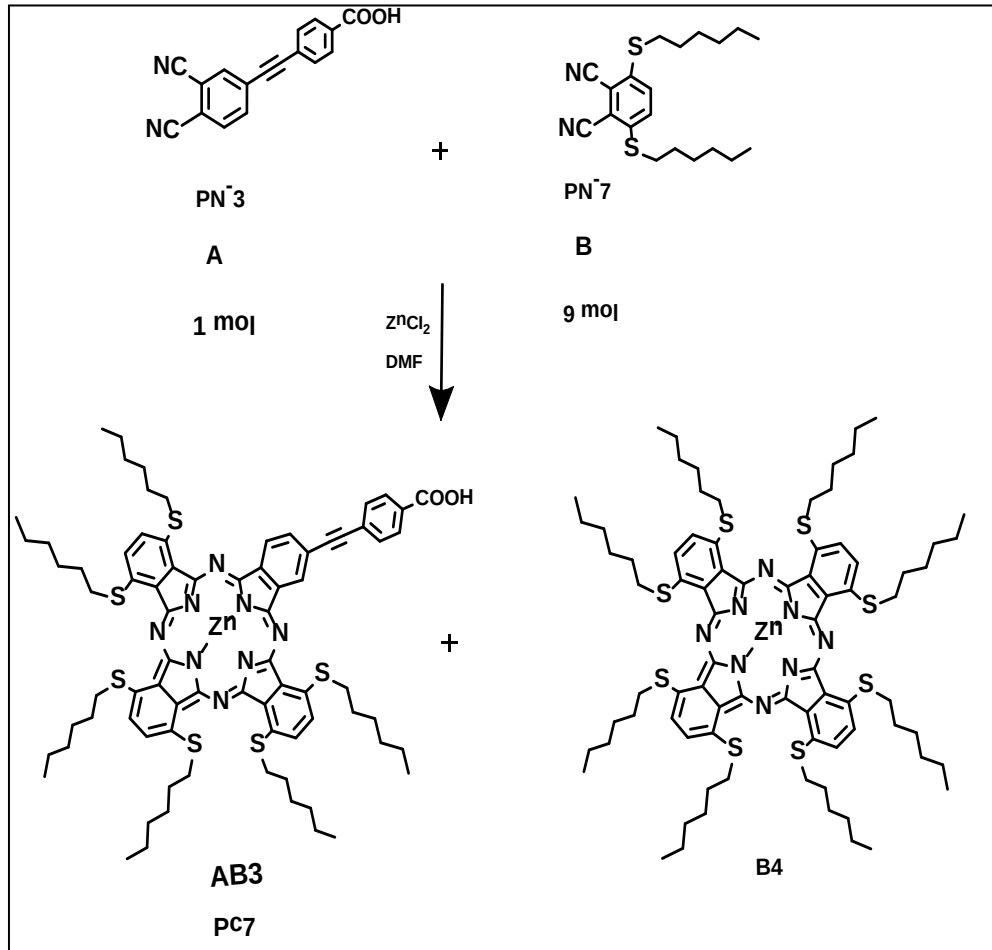


Şekil 3. 80: Pc6 bileşiğinin THF içerisinde farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-VİS spektrumları.



Şekil 3. 81: Pc6 bileşiğine ait floresans spektrumu (Çözücü: THF).

3.6.7. 1,4,8,11,15,18- Hekzakis (Heksiltiyo)-23(24) -(4-Etinil) Benzoik Asit Ftalosiyanimato Zn(II) Sentezi (Pc7)

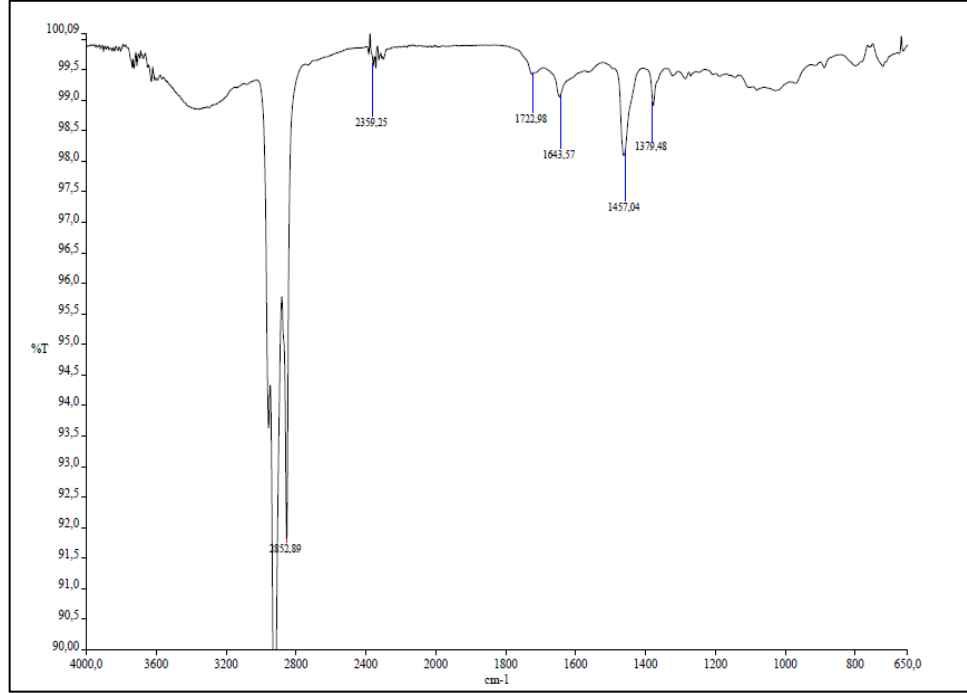


Şekil 3. 82:Pc7 Bileşiğinin Sentezi.

10 mL'lik reaksiyon balonuna argon atmosferinde 3,6bis-(hekziltiyo) ftalonitril (500 mg, 1,38mmol), 4-((3,4-disiyanofenil) etinil) benzoik asit (41.9mg, 0.15mmol) ZnCl₂ (102 mg, 0.75mmol) ve 3ml DMF yaklaşık 1 saat karıştırıldıktan sonra, karışıma, dört damla organik baz olarak DBU (1,8-diazabisiklo[5,4,0]undec-7-en) eklendi. Reaksiyon 170-180°C'de 24 saat karıştırıldı. Bu sürede reaksiyon, TLC ile kontrol edildi. Reaksiyon karışımında ana ürün olarak simetrik ftalosiyanın (B₄) ve istenilen asıl ürün olarak asimetrik ftalosiyanın (AB₃, Pc₇) içeren bir karışım elde edildi. Reaksiyon karışımı EtOH a dökülerek yıkama işlemi uygulandı. Daha sonra karışım kolon kromatografisi (silika jel) ile 100:1 DCM/EtOH solvent sistemi kullanılarak, önden simetrik ürün arkadan ise asimetrik ürün alınarak karışım ayrıldı. Elde edilen asimetrik ftalosiyanın kapalı formülü C₇₇H₉₂N₈O₂S₆Zn ve molekül

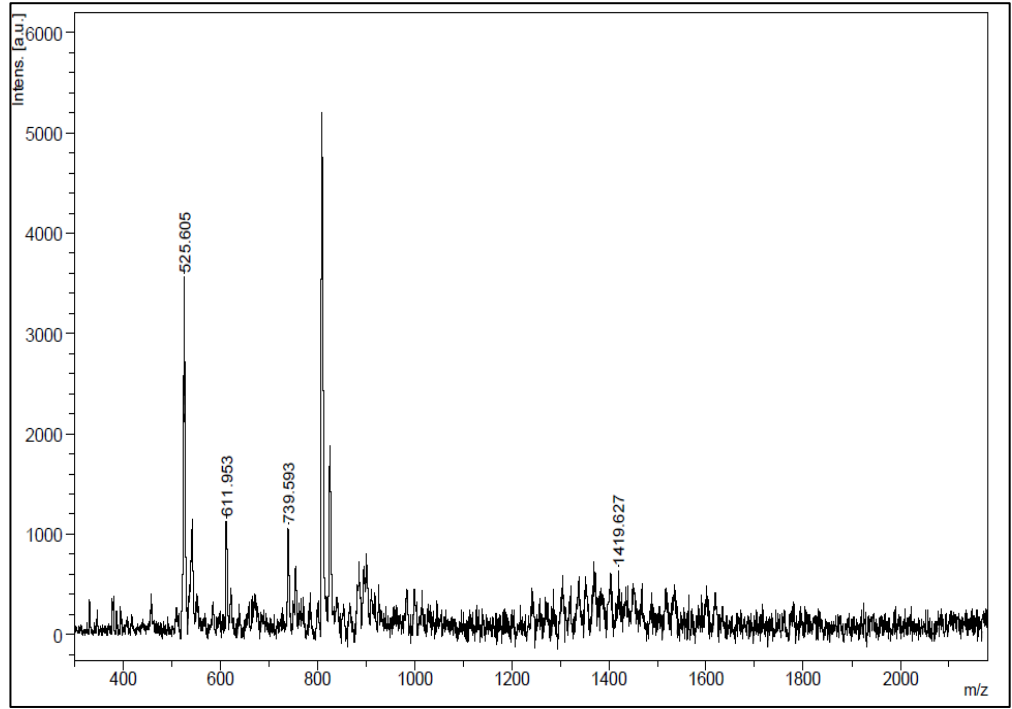
kütlesi 1416,50 g/mol'dür (Şekil 3. 82). Verim: 28 mg (%14) (AB3)

FT-IR(ATR) (cm^{-1}), Spektrumda gözlenen 3400 cm^{-1} OH (yayvan pik) $2923\text{-}2855 \text{ cm}^{-1}$ (CH_2 , CH_3), 1722 cm^{-1} (C=O) gerilmeleri yapının varlığını kanıtlamaktadır (Şekil 3.83).



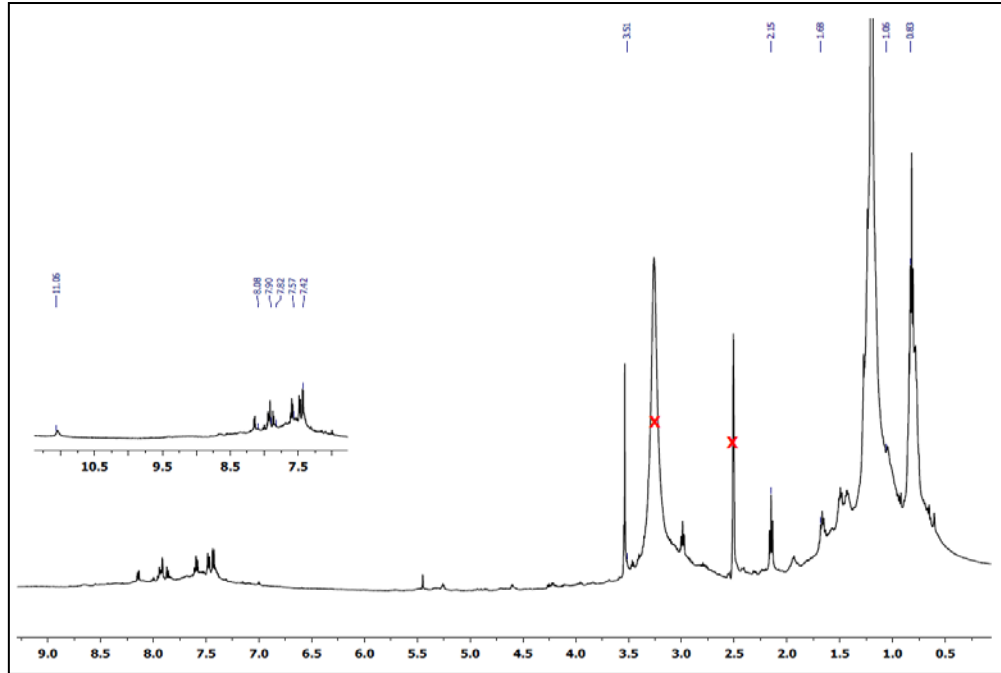
Şekil 3. 83: Pc7 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.

Kütle Spektrumu, MALDI-MS tekniği kullanılarak elde edilen kütle spektrumu incelendiğinde $1419,627 \text{ g/mol}$ de gözlenen $[\text{M}+3]^+$ pikinin varlığı yapıyı desteklemektedir (Şekil 3.84).

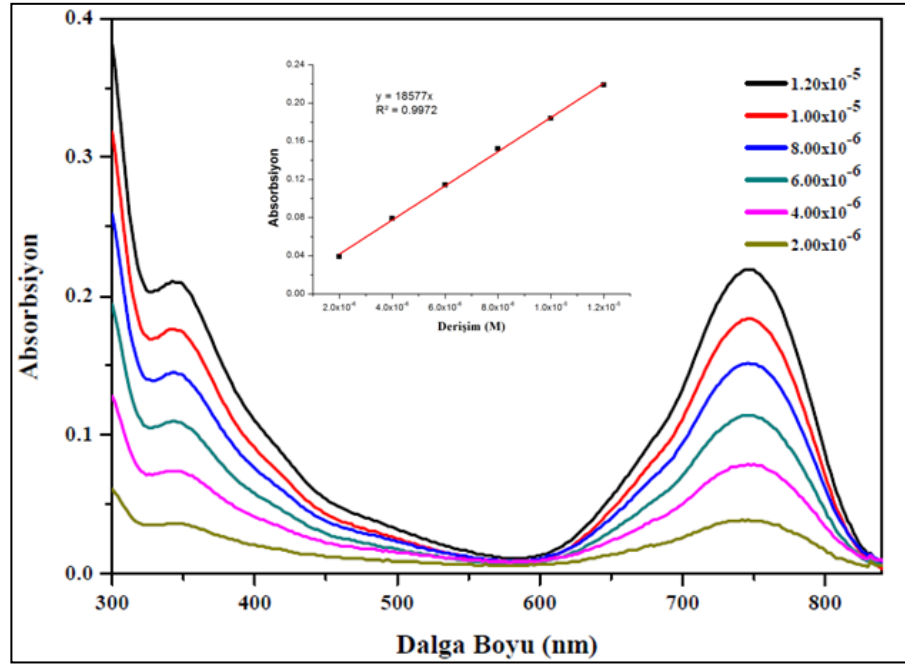


Şekil 3. 84: Pc7 bileşiğinin MALDI-MS tekniği ile elde edilen kütle spektrumu.

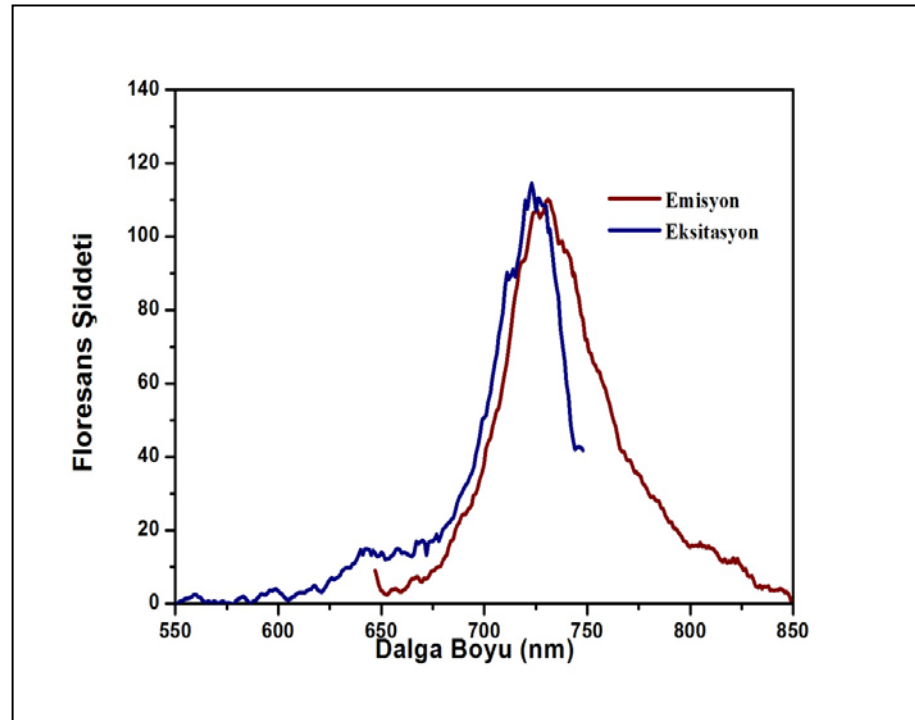
^1H NMR (500 MHz, $\text{d}_1\text{-CDCl}_3 + \text{d}_6\text{-DMSO}$, δ ppm), 11.06 (s, 1H, OH), 8.50- 7.42 (m, ArH, 13H), 3.51(m, 12H, SCH_2), 1.68-1.06 (m, 48H, CH_2), 0.83(t, 18H, CH_3) (Şekil 3.85).



Şekil 3. 85: Pc7 bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu.

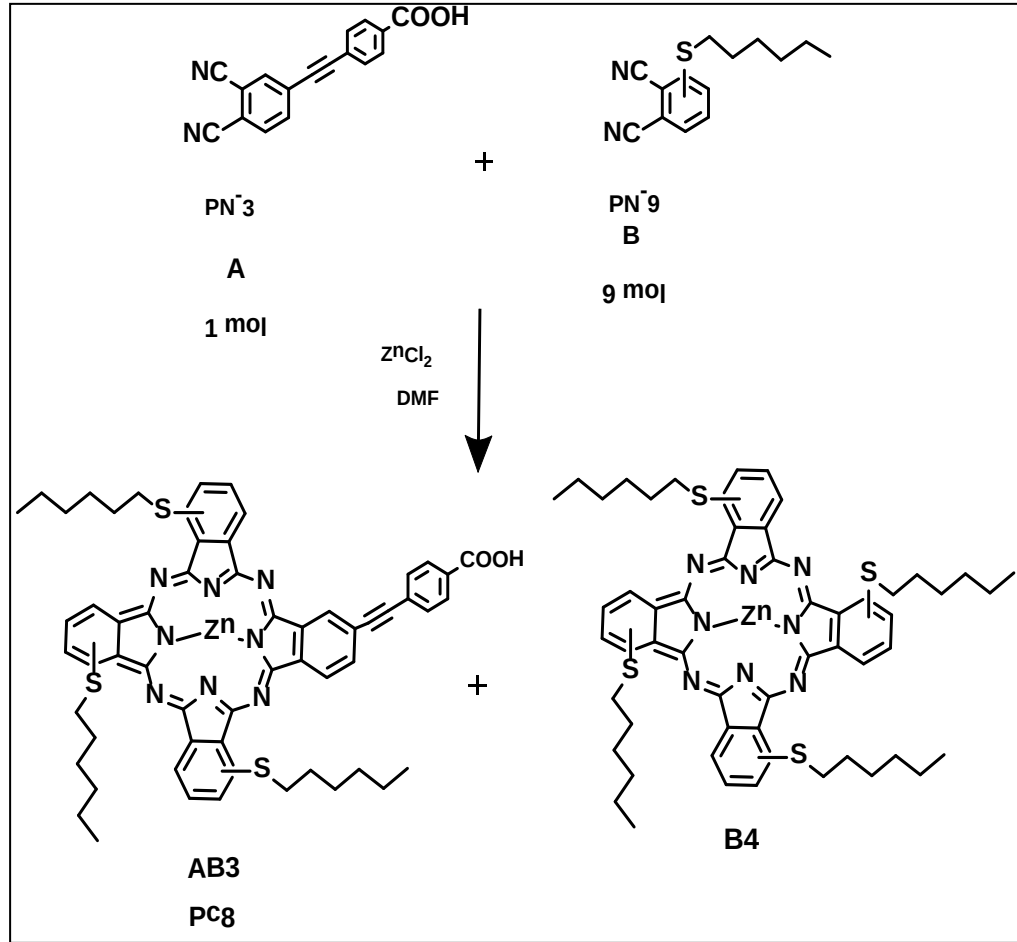


Şekil 3. 86: Pc7 bileşiğinin DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-VİS spektrumları.



Şekil 3. 87: Pc7 bileşiğine ait floresans spektrumu (Çözücü: DMSO).

3.6.8. 1,8(11),15(18)- Tris (Heksiltiyo)-22(25)-(4-Etinil) Benzoik Asit Ftalosiyaninato Zn(II) Sentezi (Pc8)

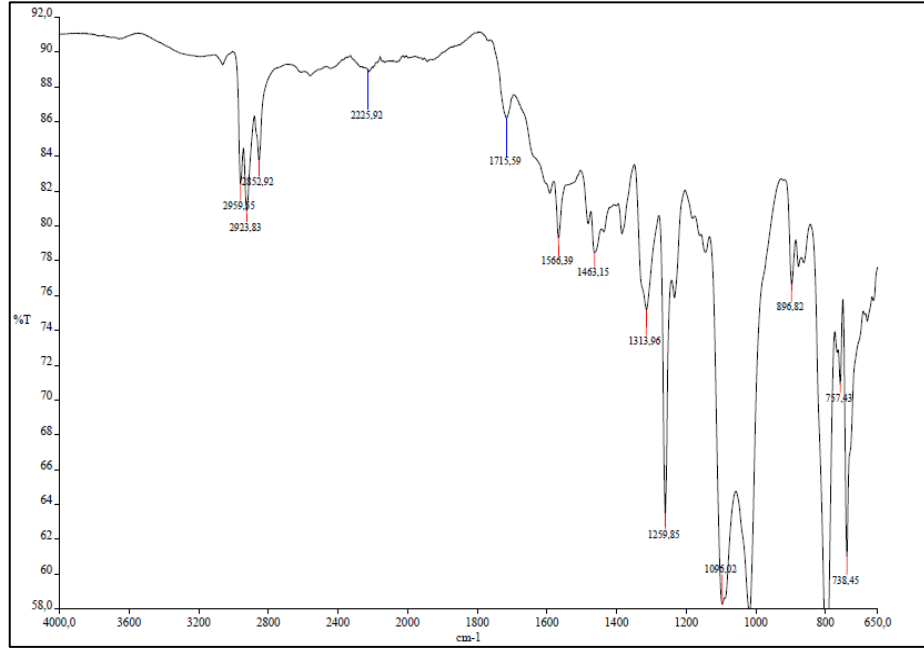


Şekil 3. 87: Pc8 Bileşiğinin Sentezi.

10 mL'lik reaksiyon balonuna argon atmosferinde 3-(heksiltiyo) ftalonitril (500mg, 2mmol) 4-((3,4-disiyanofenil)etinil) benzoik asit (62mg, 0.22mmol) ZnCl₂ (149mg, 1.1mmol) ve 2ml DMF konularak yaklaşık 2 saat karıştırıldı, sonra bu karışıma dört damla organik baz olarak DBU (1,8-diazabisiklo[5,4,0]undec-7-en) eklendi. Reaksiyon 170-180°C'de 24 saat karıştırıldı. Bu sürede reaksiyon, TLC ile kontrol edildi. Reaksiyon karışımında ana ürün olarak simetrik ftalosiyanin (B4) ve istenilen asıl ürün olarak asimetrik ftalosiyanin (AB3, **Pc8**) içeren bir karışım elde edildi. Reaksiyon karışımı EtOH'a dökülerek ham ürün çöktürüldü. Çöken maddeler santrifüjle ayrıldı. Katı kısım DCM (diklorometan) ile çözüldü. Daha sonra kolon kromatografisi (silika jel) ile 100:1/50:1/10:1 DCM/EtOH solvent sistemleri kullanılarak ayrıldı. Kolon kromatografisi tekniği ile en önde simetrik onun

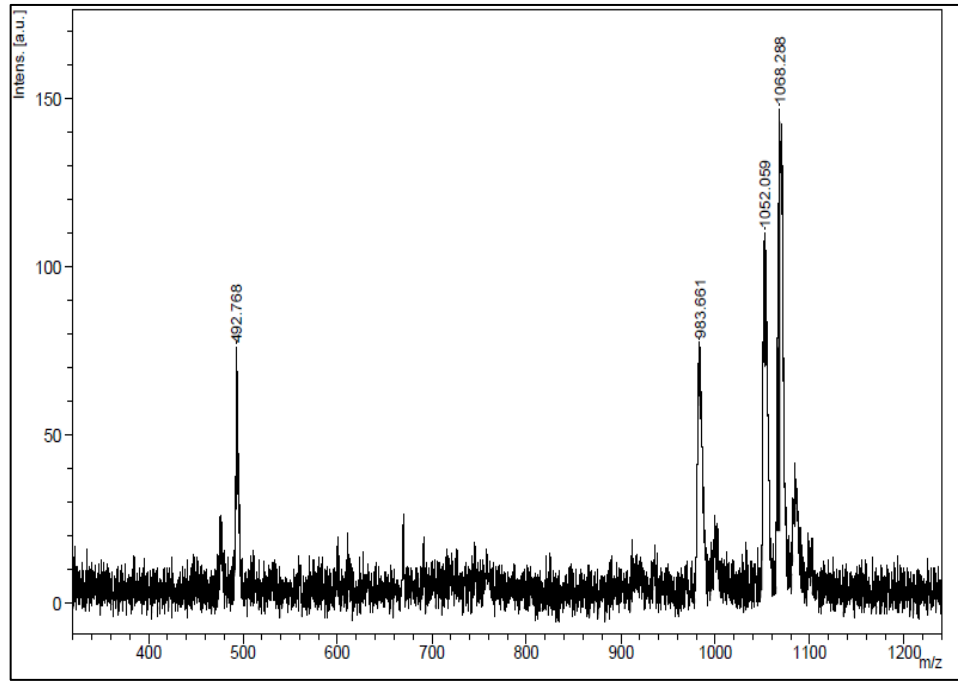
arkasında asimetrik ürün alınarak, karışım ayrıldı. Elde edilen asimetrik ftalosiyanin kapalı formülü $C_{59}H_{56}N_8O_2S_3Zn$ ve molekül kütlesi 1068,73 g/mol'dür (Şekil 3.87). Verim: 30 mg (%14)

FT-IR(ATR) (cm^{-1}), Spektrumda gözlenen 3400 cm^{-1} -OH (yayvan pik) $2959\text{--}2852\text{ cm}^{-1}$ (CH_2 , CH_3), 1715 cm^{-1} ($C=O$) gerilmeleri yapıyı desteklemektedir.(Şekil 3.88)



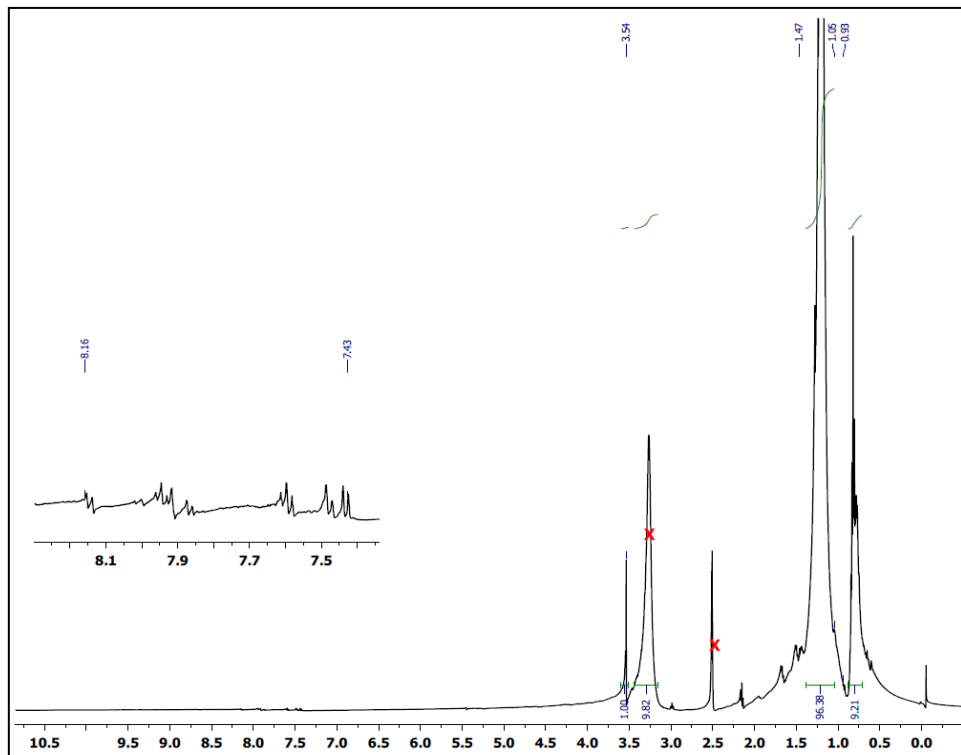
Şekil 3. 88: Pc8 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.

Kütle Spektrumu, MALDI-MS tekniği kullanılarak elde edilen kütle spektrumu incelendiğinde 1068,288 de gözlenen $[M]^+$ pikinin varlığı yapıyı desteklemektedir (Şekil 3.89).

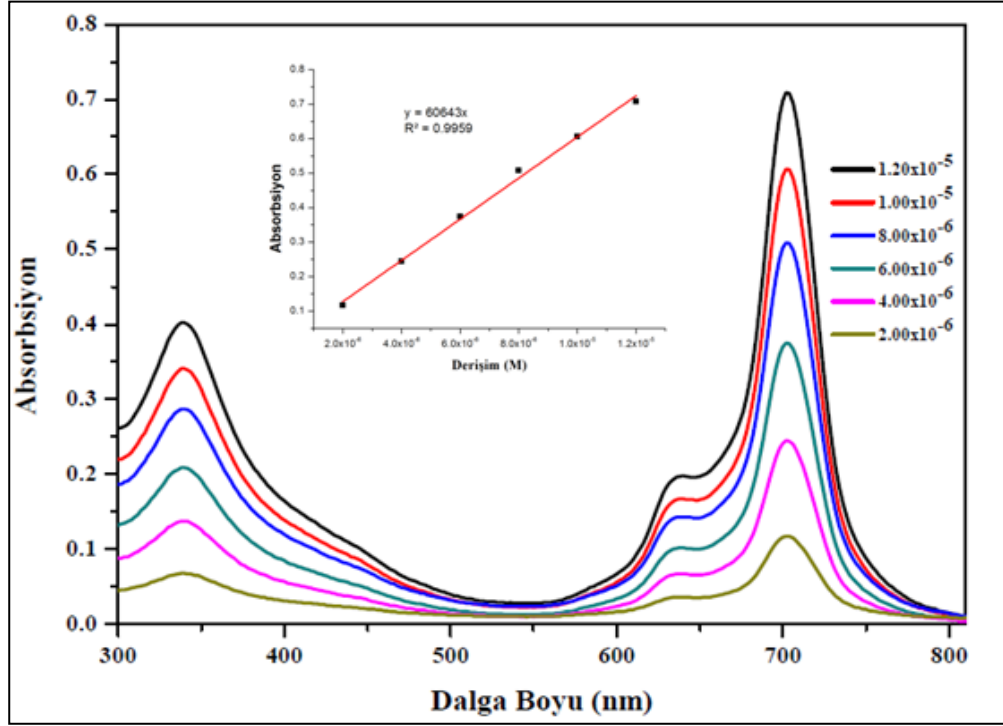


Şekil 3. 89: Pc8 bileşiğinin MALDI-MS tekniği ile elde edilen kütle spektrumu.

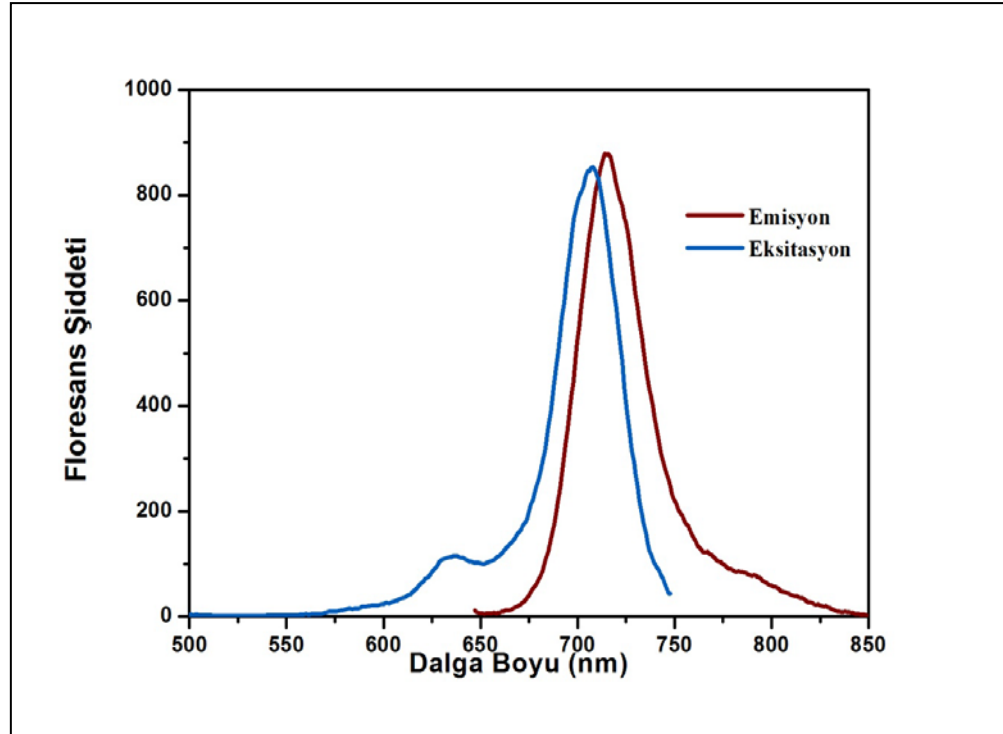
^1H NMR (500 MHz, $\text{d}_1\text{-CDCl}_3 + \text{d}_6\text{-DMSO}$, δ ppm), 8.28- 7.43 (m, ArH, 16H) 3.56 (m, 6H, SCH_2), 1.47-1.03 (m, 24H, CH_2), 0.86(t, 9H, CH_3) (Şekil 3.90).



Şekil 3. 90: Pc8 bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 3. 91: Pc8 bileşiğinin DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-VİS spektrumları.



Şekil 3. 92: Pc8 bileşiğine ait floresans spektrumu (Çözücü: DMSO).

3.7. Push–Pull AB3 Tipindeki Ftalosiyanın Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

Tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen **Pc1, Pc2, Pc3 Pc4 Pc5 ve Pc6** bileşiklerinin elektrokimyasal özellikleri CV (döngüsel voltametri) tekniği ile incelendi. Bu amaçla, çalışma elektrodu olarak glassy karbon elektrot, yarı referans elektrot olarak Ag tel, karşıt elektrot olarak Pt tel, destek elektrolit olarak 0.1 M $^n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ (%99,9) ve çözücü olarak elektrokimyasal saflıkta dikolorometan kullanıldı. Bu elektrolit ve elektrotlardan teşkil edilen üç elektrot hücreli sistem içerisine 10^{-3} M derişimde alınan test numuneleri, IviumStat.XR^e elektrokimyasal analizör ile, -1.5V– 1.25 V aralığında, 50 mVs⁻¹ tarama hızında analiz edildi. Elde edilen veriler değerlendirilirken yarı referans elektrot (Ag) potansiyeli Fc/Fc⁺ redoks çifti ile kontrol edildi ve tüm veriler NHE (+0.59V) elektrot potansiyeline göre verildi.

Elektrokimyasal ölçümlerde oksidasyonun test numunesinden bir elektron koparmak için gerekli olan enerji (iyonlaşma potansiyeli, IP), indirgenmenin ise numuneye bir elektron ilave etmek için gerekli olan enerji ile (elektron ilgisi, E_a) ile ilişkili olduğu bilinmektedir [72]. Dolayısıyla bu değerler numunenin en yüksek enerjili dolu moleküler orbitali (HOMO) ve en düşük enerjili boş moleküler orbitali (LUMO) enerjisi ile ilişkilidir ($\text{IP} = E_{\text{on}}^{\text{ox}} + 6.3\text{eV}$ ve $E_a = E_{\text{on}}^{\text{red}} + 6.3\text{eV}$). Gaz fazındaki IP ve E_a için verilen bu ilişkiyi genel elektrokimyasal deneylerde kullanabilmek için eklenen 6.3eV'luk düzeltme faktörü, doymuş kalomel elektrodun (SCE) vakum seviyesine denk gelen 4.7eV ve gaz fazı değerlerinin katı faza göre 1,5-2eV luk polarizasyon enerjisi düzeltmesi faktörü eklenmiş halidir [7]. Elektrokimyasal deneylerde SCE görece az kullanılan bir referans elektrot olduğundan bu elektrodun referans potansiyeli yerine deneyde kullanılan referans elektrot potansiyeline göre düzeltilerek kullanılabilir. Dolayısıyla elde edilen verilerden HOMO ve LUMO enerji seviyelerinin hesaplanmasında genel olarak polarizasyon enerji farkı 1.9eV alınır ve; $E_a(E_{\text{LUMO}}) = (E'_{\text{red}} + 4.4) \text{ eV}$, $\text{IP}(E_{\text{HOMO}}) = (E'_{\text{ox}} + 4.4) \text{ eV}$

Bağıntıları indirgenme (E'_{red} vs. NHE) ve yükseltgenme (E'_{ox} vs NHE) potansiyellerinden (-1eV/V) hesaplanır. Bu bağıntılarda kullanılan indirgenme (E_{red}) ve yükseltgenme (E_{ox}) potansiyellerinin hangi değerlerinin kullanılacağı (onset/ pik ortalama) konusunda tartışmalar sürmekle birlikte, organik bileşiklerde genel kanı

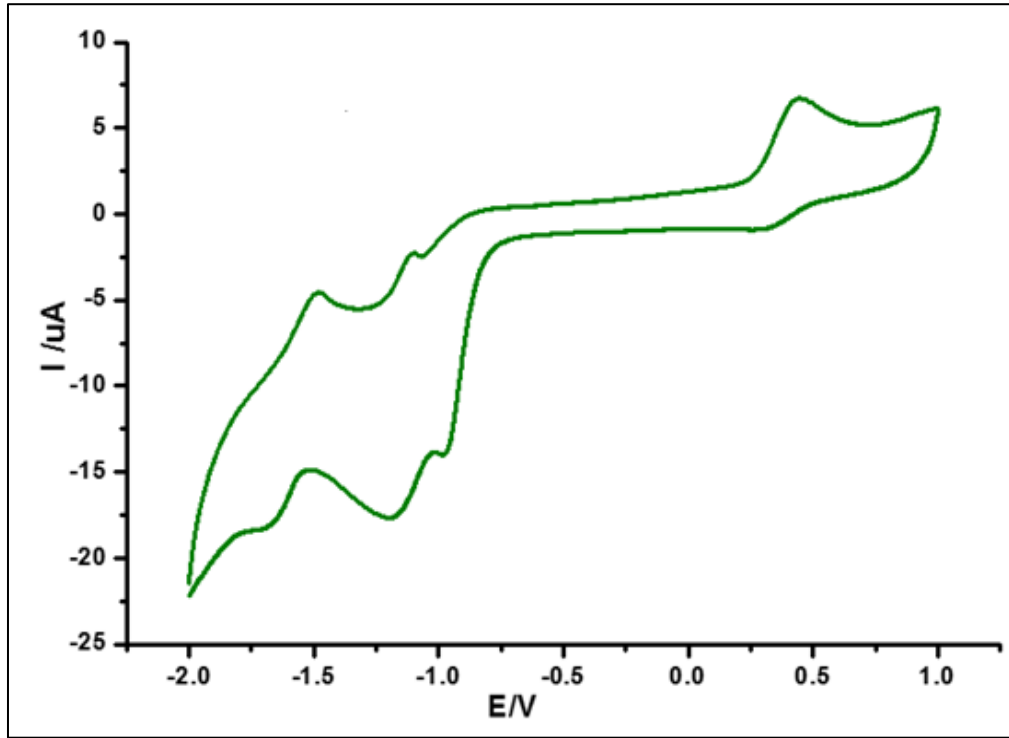
onset değerleri yerine pik ortalama değerlerinin kullanımı yönündedir [72].

Elektrokimyasal ölçümlerden elde edilen HOMO ve LUMO verilerinden maddenin bu iki moleküler orbitali arasında ne kadar enerji farkı olduğu (E_g), basitçe bu değerlerin birbirinden çıkarılmasıyla elde edilir ($E_g = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$ veya $E_g^{\text{EC}} = E_{\text{ox}} - E_{\text{red}}$). Elektrokimyasal yöntemlerle hesaplanan enerji farkı (E_g^{EC}) değeri, maddenin elektronik spektrumundaki maksimum absorpsiyonun onset değerinden plank eşitliği kullanılarak hesaplanan ($E_g^{\text{opt}} = 1242 \text{ eV nm} / \lambda_{\text{nm}}$) optik enerji farkı (E_g^{opt}) değerinden genellikle daha küçüktür [73,74]. Bunun birçok nedeni olmakla birlikte farklı çözücülerde farklı E_g^{opt} değeri elde edildiği de unutulmamalıdır.

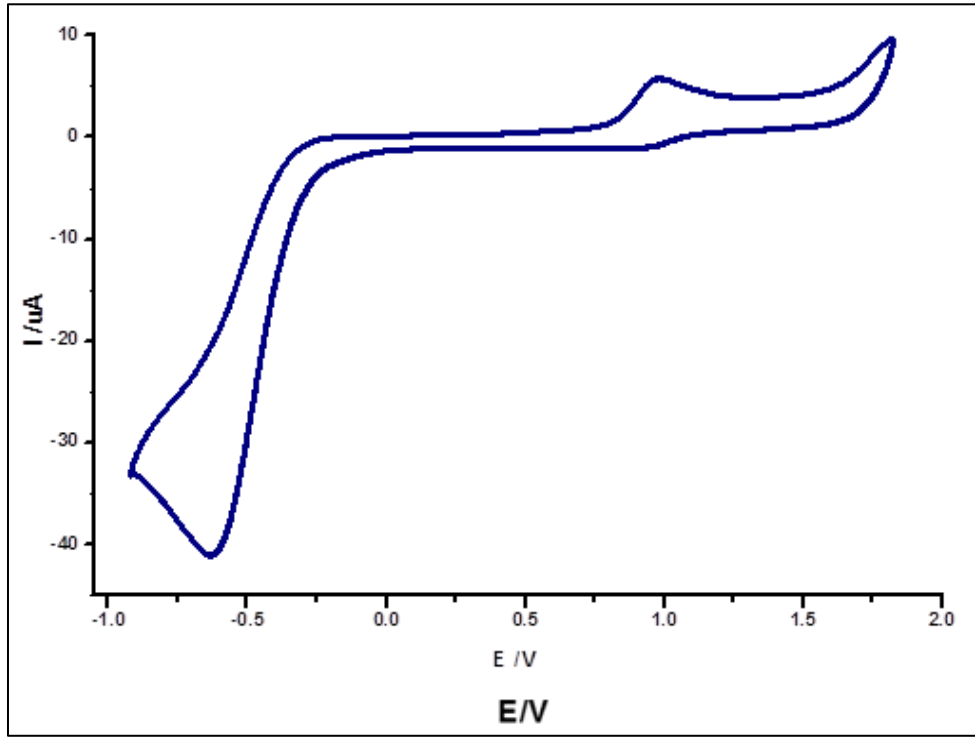
Pc6 bileşiğinin CV grafiği incelendiğinde anodik ve katodik bölgelerde geri dönüşümlü olarak birer indirgenme-yükseltgenme piki görülmektedir. Bu grafikten **Pc6** bileşiğinin pik ortalama yöntemi [$E = (E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}}) / 2$] ile yükseltgenme potansiyeli 1.01V, indirgenme potansiyeli ise -0.52V olarak hesaplanmaktadır. Benzer şekilde **Pc2** bileşiğinin yükseltgenme potansiyeli 0.96V ve indirgenme potansiyeli ise -0.47V olarak hesaplanmaktadır. Tez kapsamında **Pc1**, **Pc2**, **Pc3**, **Pc4**, **Pc5** ve **Pc6** bileşikleri için yapılan elektrokimyasal ölçümler sonucunda elde edilen veriler ve UV-Vis spektrumlarından elde edilen optik enerji farkı değerleri Tablo.3.5'te gösterilmiştir.

Tablo 3. 5: Pc1, Pc2, Pc3, Pc4, Pc5, Pc6 bileşiklerinin elektrokimyasal özellikleri.

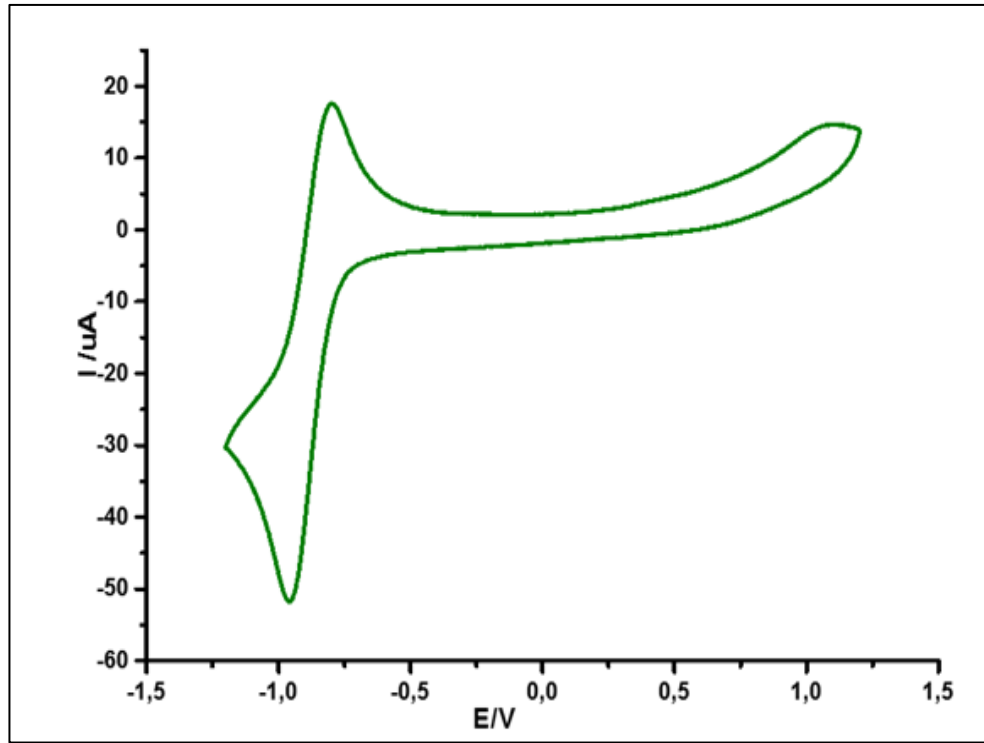
Bileşik	$E_{ox}(V)$	$E_{red}(V)$	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g^{EC} (eV)	λ_{onset} (nm)	E_g^{opt} (eV)
Pc1	0.41	- 1.15	-4.81	-3.25	1.56	734	1.69
Pc2	0.96	-0.47	-5.36	-3.93	1.43	730	1.70
Pc3	1.04	-0.87	-5.44	-3.53	1.91	764	1.63
Pc4	0.92	-0.62	-5.32	-3.78	1.54	724	1.72
Pc5	0.86	-1.06	-5.46	-3.54	1.92	781	1.59
Pc6	1.01	-0.52	-5.41	-3.88	1.53	726	1.71



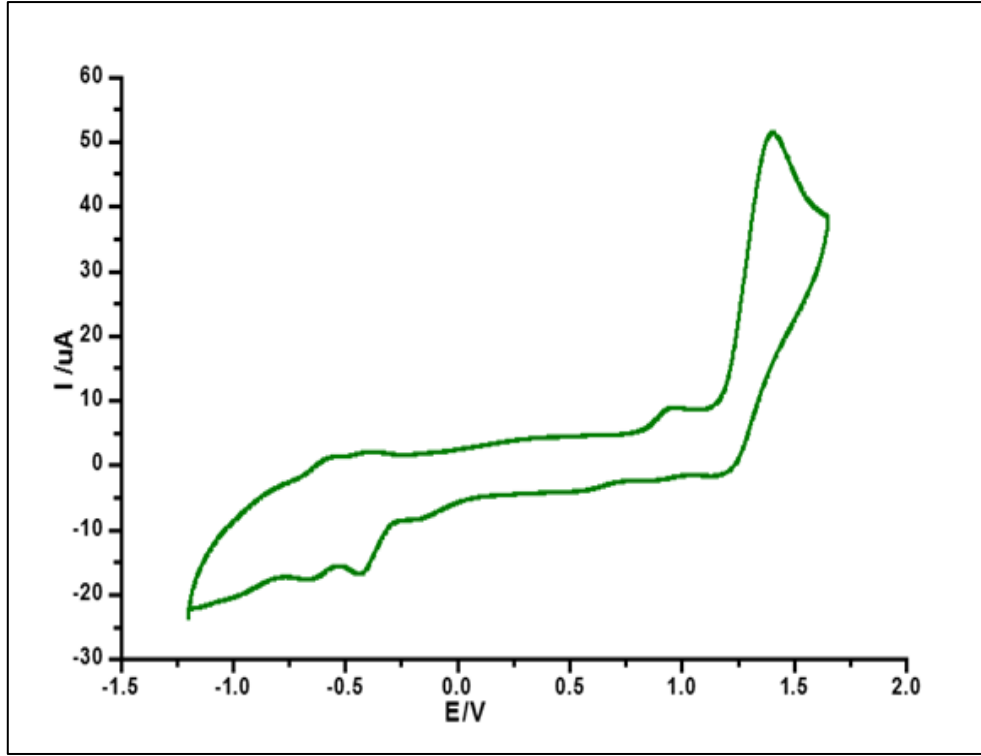
Şekil 3. 93: Pc1 bileşiğine ait döngülü voltametri (CV) grafiği (Çözücü: DCM).



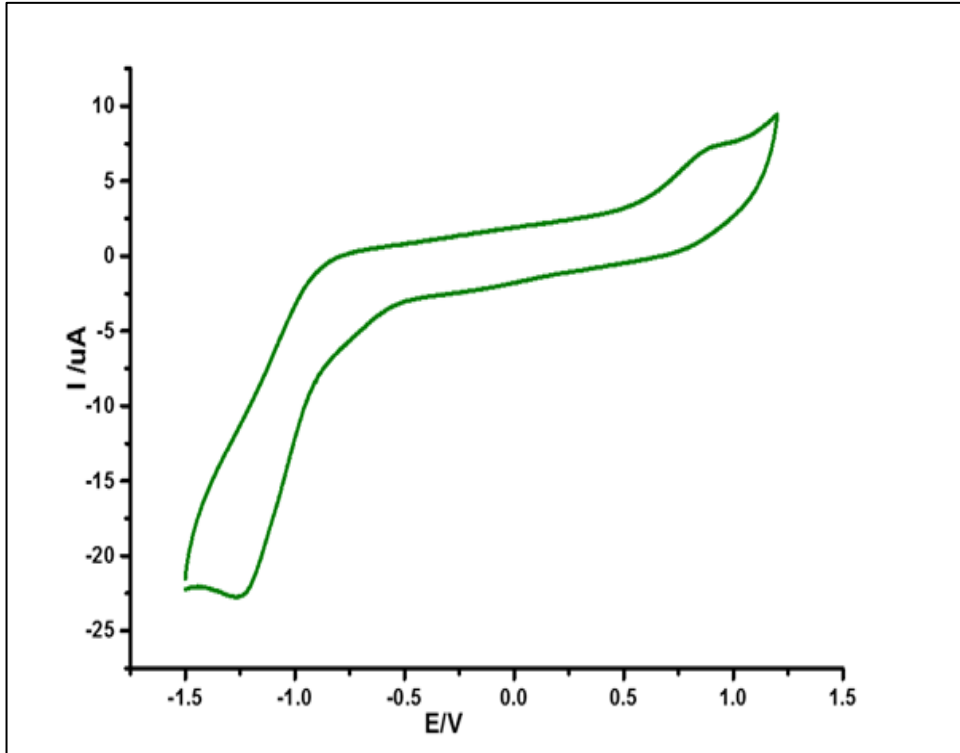
Şekil 3. 94: Pc2 bileşiğine ait döngülü voltametri (CV) grafiği (Çözücü: DCM).



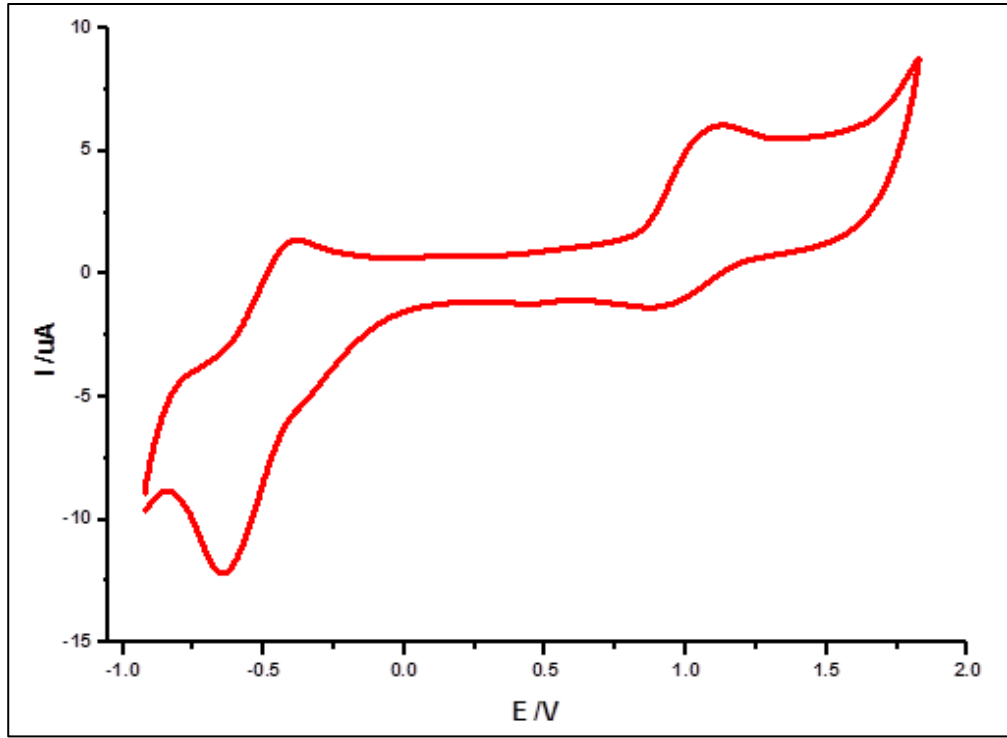
Şekil 3. 95: Pc3 bileşiğine ait döngülü voltametri (CV) grafiği (Çözücü: DCM).



Şekil 3. 96: Pc4 bileşiğine ait döngülü voltametri (CV) grafiği. (Çözücü: DMF).



Şekil 3. 97: Pc5 bileşiğine ait döngülü voltametri (CV) grafiği (Çözücü: DCM).

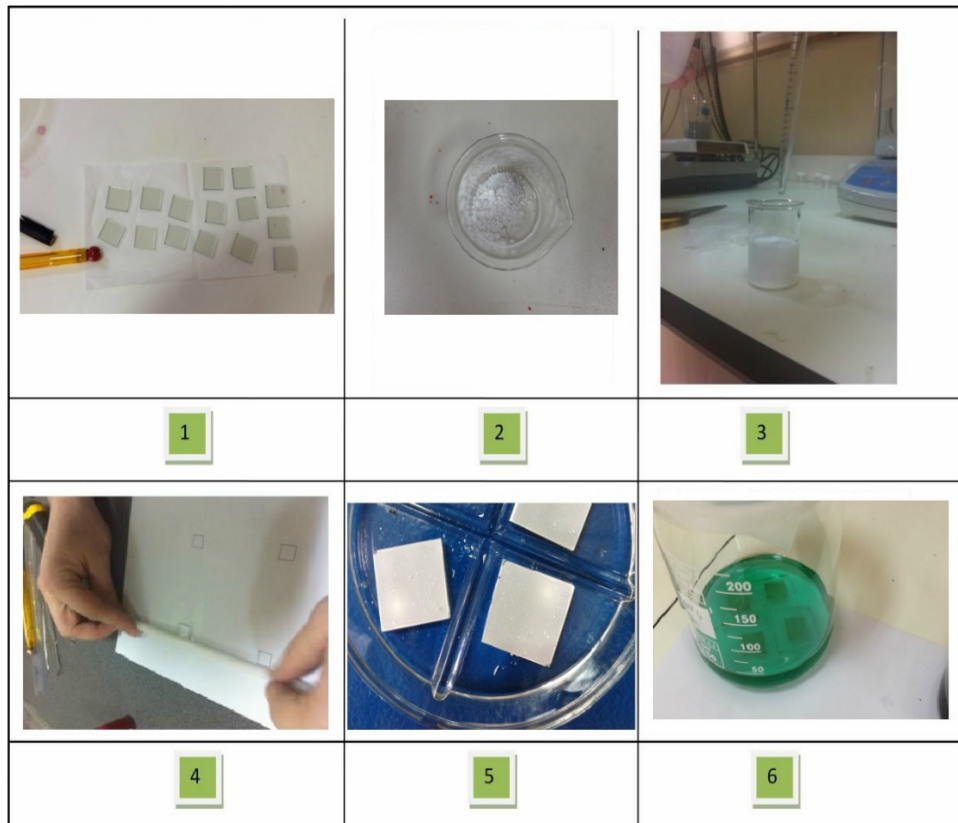


Şekil 3. 98: Pc6 bileşiğine ait döngülü voltametri (CV) grafiği (Çözücü: DCM).

Tez kapsamında sentezlenen ftalosiyanın türevlerinden **Pc1**, **Pc2**, **Pc3**, **Pc4**, **Pc5**, **Pc6** çeşitli organik çözücülerde çözünürlükleri iyidir. Bundan dolayı bu bileşiklerinin döngüsel voltametri (CV) yöntemi ile elektrokimyasal özellikleri çözücü ortamında incelendi. Ayrıca bu bileşiklerin enerji boşluğu değerleri ($E_g^{opt.}$) UV-Vis spektrumlarından da hesaplandı. E_g^{EC} ve $E_g^{opt.}$ değerlerinin birbiri ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Diğer yandan bu değerler arasındaki farkın kullanılan çözücü ve elektrolitten ileri geldiği söylenebilir. Bu bileşikler dışında kalan diğer iki ftalosiyanın türevinin (**Pc7**, **Pc8**) elektrokimyasal çalışmalar için uygun çözücülerde yeterince çözünmediği için CV çalışmaları yapılamamıştır.

3.8. Güneş Pili Optimizasyon Çalışmaları, DSSC'lerin Üretimleri ve Karakterizasyonları

Bu tez kapsamında sentezlenen tüm ftalosiyanın bileşiklerinden Boya Bazlı Güneş Hücrelerinin üretimi GTÜ-Fizik Bölümü Laboratuvarlarında ve bir kısım madde içinde COST Action MP1307 tarafından sağlanan kısa süreli laboratuvarlar arası bilimsel çalışma desteği (**Short Term Scientific Missions (STSM)**) ile Hollanda'daki Hybrid Solar Energy Conversion Department of Physics and Astronomy'de Dr. Elizabeth von Hauff 'un labında gerçekleştirilmiştir. GTÜ de üretilen hücrelerin üretim basamakları Şekil 3.99 de verilmiştir.



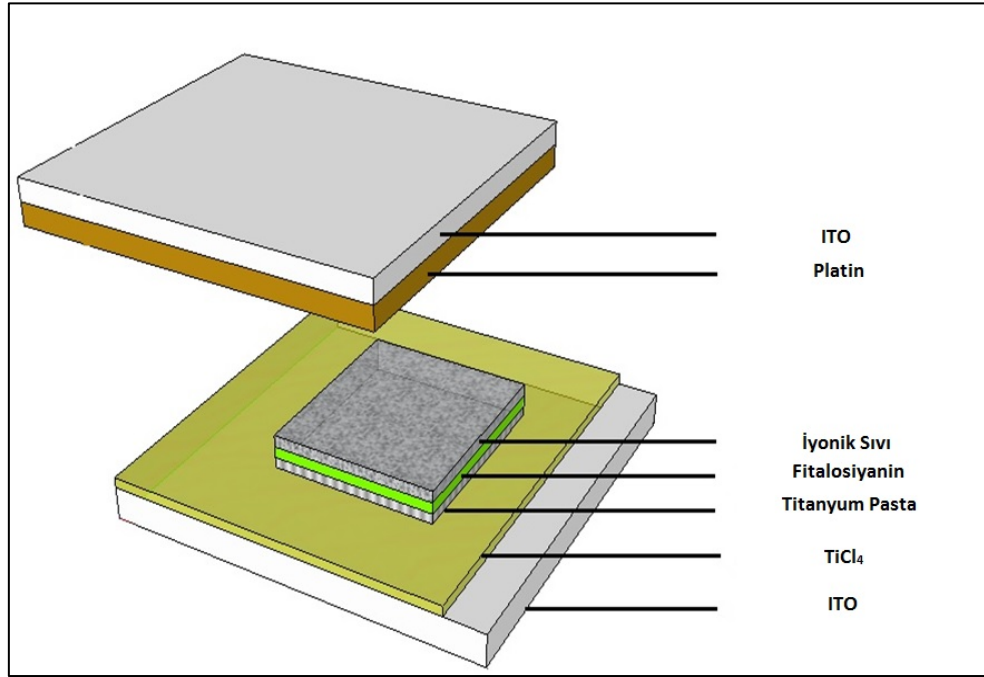
Şekil 3. 99: Güneş hücresi üretim basamakları 1-6.

Hücre üretim basamakları, 1. İletken altlıklar uygun ölçülerde kesilerek temizlenme işlemi gerçekleştirildi. Temizlenen altlıklar $TiCl_4$ çözeltisi (10ml Etanol, 0,2 ml $TiCl_4$) ile kaplandı. Kaplama işlemi spin coater yöntemi ile gerçekleştirildi. Kaplama işleminden hemen sonra, altlıkların bir kenarından 2 mm lik bir kısımdaki kaplama ölçümler sırasında direk ITO'dan kontak alınabilmesi için kaldırıldı. Daha sonra iletken altlıklar 500° de 30 dakika tavlandı ve kendi kendine soğumaya bırakıldı. 2. Bir sonraki fabrikasyon aşaması Titanyum pasta uygulamasıdır. Titanyum pasta hazırlanırken çözücü olarak yüksek saflıkta etanol kullanıldı. 3. Pasta homojen bir karışım olana kadar karıştırıldı ve daha sonra içerisine Titanyum İzopropoksit ilave edildi. 4. Titanyum pasta Doctor Blade yöntemi ile kaplandı. 5. ITO ların yüzeylerinin tamamı kaplandıktan sonra orta kısmından $1,00\text{ cm}^2$ kısım haricinde yüzey temizlendi. ITO'lar ortasında pasta kaplı ancak kenarları boş olacak şekilde hazırlandı. Hazırlanan örnekler 500°C de 30 dakika tavlandı ve kendi kendine soğumaya bırakıldı. 6. Daha sonra ftalosiyanimler için çözelti hazırlandı. Çözeltide daha önceden belirlenen molaritelerde olacak şekilde çözücü olarak etanol kullanıldı.



Şekil 3. 100: Güneş hücresi üretim basamakları 7-12.

Devamı, 7. Tavlanan ITO'lar çözeltilerin içerisinde oda sıcaklığında 48 saat bekletildi. 8. Bu sırada üretilen pil sayısınca ITO platisol kaplandı ve 300° de tavlandı. 9. Ftalosiyanin çözeltilerinden çıkartılan Pillerin Titanyum pasta kaplı olmayan 3 kenarı Teflon bant ile kapatılarak üzerine Platin kaplanan ITO'lar yerleştirildi ve kısıkaçlar yardımıyla sıkıştırıldı. 10. Açık kalan kenardan iletken sıvı döküldü. 11. Böylelikle piller ölçüme hazır hale getirildi.12. Ölçümler aydınlık ortamda (solar simülatör altında) gerçekleştirildi.



Şekil 3. 101: Üretilen hücrelerin şematik gösterimi.

Tez kapsamında üretilen 5 farklı iletkenliği arttırmak amaçlı, literatürde mevcut iyonik sıvı karışımları hazırlanarak kullanılmıştır [75,76]. Bunları içerikleri Tablo 3.6'da verilmiştir.

Tablo 3. 6: Kullanılan iyonik sıvıların içerikleri.

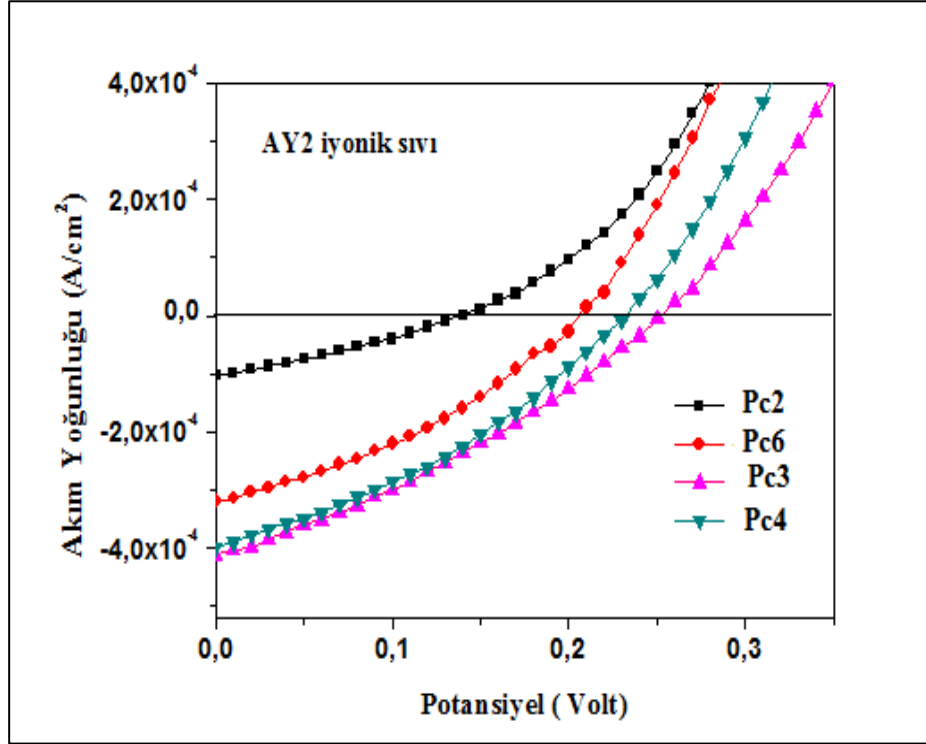
959	960	AY ₂	BC	AY ₃
DM 11 (2.24g)	DM 11 (2.24g)	Lil (1.338g)	BM11 (1.596g)	Lil (669.35mg)
Iodine (76.14mg)	Lil (66.92mg)	Iodine (126.90mg)	Iodine(126.90m g)	Nal (749.45mg)
GT (118.16mg)	I ₂ (76.14 mg)		Lil (133.85mg)	I ₂ (126.90mg)
TBP (0.732ml)	TBP (0.732ml)		TBP (0.732ml)	
	GNCS(118.16mg)			
in 85/15 AN/VN	in 85/15 AN/VN	in AN	in 85/15 AN/VN	in AN

DM11: 1,3-dimetilimidazolyum iyodat; **GT:** Guanidinyum trisiyanat; **TBP:** Tetrabutylpridin **GNCS:** Guanidinium tiyosiyanat; **AN:** Asetonitril; **VN:** Valeronitril

Hazırlanan iyonik sıvılar boyar malzemeler ile denenmiş en yüksek verim sonuçlarının elde edilebildiği iyonik sıvı karışımı belirlenmiştir.

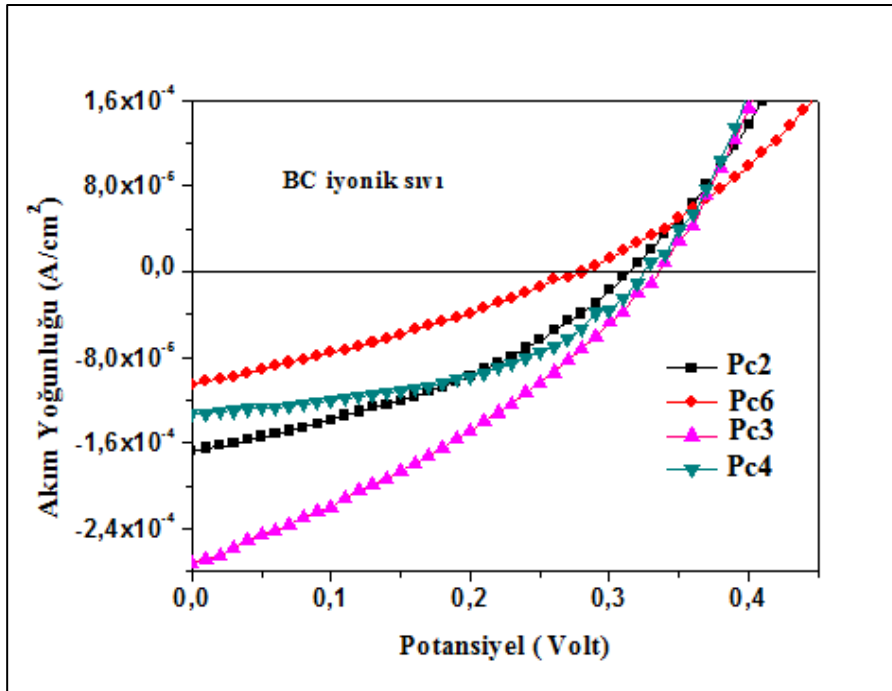
Karakterizasyon, Hazırlanan piller Keitley 4200SCS cihazı ile karakterize edildi. Her pil için aydınlık (solar simülatör altında) ölçüm alındı. Alınan veriler bilinen yöntemler ile işlendi. Dolum faktörü ve verim hesaplandı. Güneş hücreleri için klasik verim hesabı yapıldı [77].

Tez çalışmasında sentezlenen 8 farklı ftalosiyanın farklı parametreler uygulanarak güneş hücresi üretiminde boyar katman olarak kullanılmış ve bu hücrelere ait elektriksel ölçüm sonuçları aşağıdaki tabloda verilmiştir.



Şekil 3. 102: AY2 ile üretilen 4 farklı hücreye ait I-V grafiği [Pc2, Pc6, Pc3, Pc4].

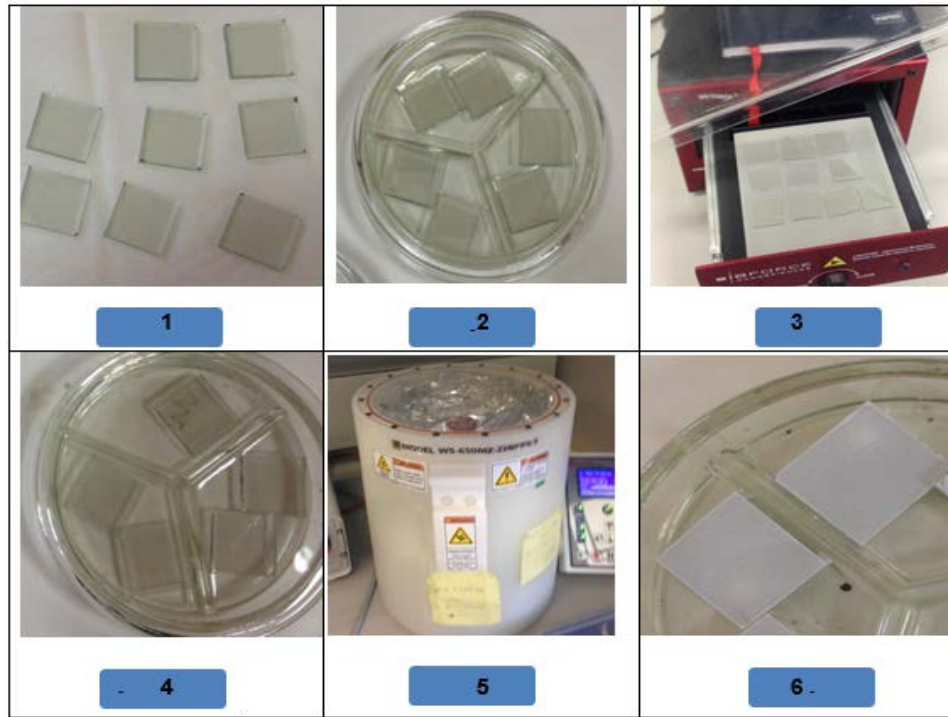
Daha sonra aynı metodlar ile BC iyonik sıvısı kullanılarak hücre üretimi tekrarlandı.



Şekil 3. 103: BC ile üretilen 4 farklı hücreye ait I-V grafiği [Pc2, Pc6, Pc3, Pc4].

Şekil 3:102 ve şekil 3:103 de görüldüğü gibi iyonik sıvıların verime katkısı pilin boyar maddesine bağlıdır. AY_2 iyonik sıvısı için en düşük verim **Pc2** ile üretilen hücreden alınmasına rağmen, BC iyonik sıvısında **Pc2** ile üretilen hücrenin verimi **Pc6** ile üretilen hücrenin veriminden yüksektir. Görüldüğü gibi farklı boyar malzemeler için uygun iyonik sıvı seçilmesi gerekmektedir. Yapılan ölçümler neticesinde alınan en yüksek verim AY_2 ve BC iyonik sıvıları için **Pc3** adlı ftalosiyanın türevi ile üretilen hücrelerde görülmüştür. Ancak BC iyonik sıvısı için **Pc3** kullanılarak üretilen hücrelerin verimi daha düşüktür.

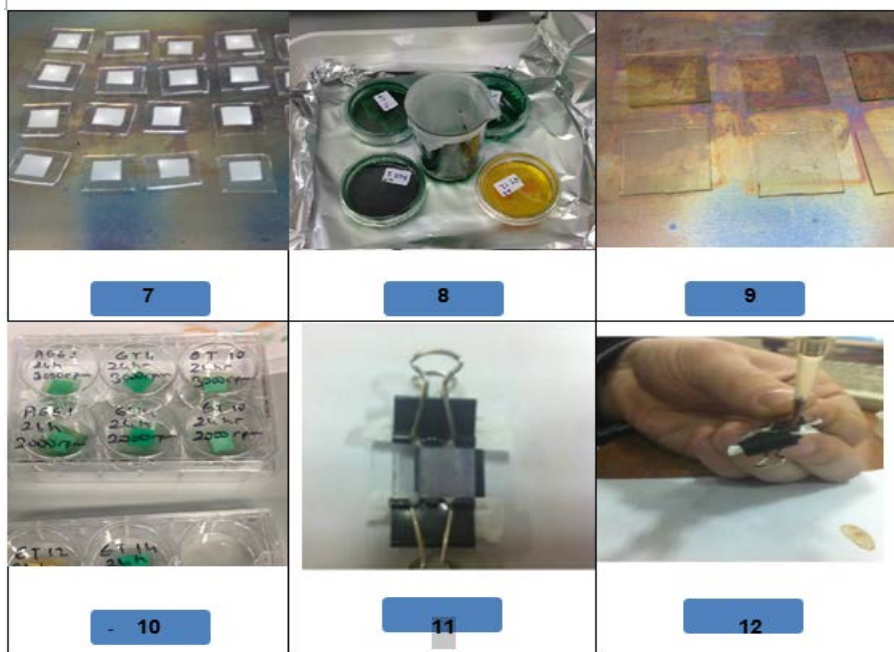
Hollanda da alınan ölçümler, COST Action MP1307 tarafından sağlanan kısa süreli laboratuvarlar arası bilimsel çalışma desteği (**Short Term Scientific Missions (STSM)**) ile fizik bölümü yüksek lisans öğrencisi Yunus Yavuz tarafından Hollanda'daki Hybrid Solar Energy Conversion Department of Physics and Astronomy'de Dr. Elizabeth von Hauff 'un labında da **Pc1, Pc5, Pc3, Pc2, Pc4, Pc8** nolu maddeler için hücre üretimi ve verimliliği çalışmaları yapılmıştır.



Şekil 3. 104: Güneş hücresi üretim basamakları 1-6.

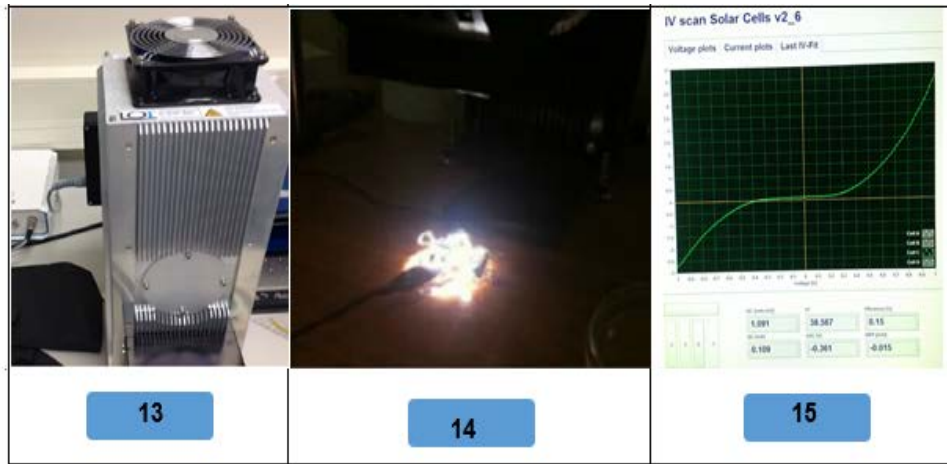
Hazırlık aşamaları (Şekil 3.104, Şekil 3.105) 1. Ticari olarak alınan 10x10 cm ebatlarındaki FTO (Fluorine doped Tin Oxide) camlar, hücre üretimi için uygun ölçülerde kesildi. Kesim işlemi hassas cam kesici ile 2x2 cm ölçülerinde olacak şekilde yapıldı. 2. Kesilen FTO'lar Saf su ile durulandı ve 10 dakika titreşime bırakıldı. Ardından Aseton ve Etanol ile temizlenip son aşamada gaz ile kurutuldu. 3. Daha sonra yüzey dağılımını düzenlemek ve temizlik işlemini tamamlamak için UV Ozone Cleaner yardımı ile 15 dakika UV ışığa maruz bırakıldı.

Hücre üretim aşamaları, 4. Daha sonra $TiCl_4$ kaplandı ve 500° C de 30 dakika tavlandı. 5. Tavlanan FTO'lar titanyum pasta kaplaması için spin coater içine yerleştirildi. Titanyum pasta için Ticari olarak alınan TiO_2 ve etanol çözeltisi pasta kıvamına gelinceye kadar karıştırıldı ve içine İzopropoksit ilave edildi. Karıştırma işlemi soğuk tampon yardımı ile 60 dakika gerçekleştirildi. Spin coater'da kaplama hızı için iki farklı parametre değeri dikkate alındı ve 2000 rpm ve 3000 rpm değerlerinde kademeli olarak hız artışı olacak şekilde ayarlandı. Bunun sebebi kaplama esnasındaki dönüş hızının, kaplanacak tabakanın kalınlığı ile orantılı olmasıdır. 6,50 saniye dönen FTO'ların kuruması beklendi. Ardından orta noktasında 1 cm² lik bir alan kaplı kalacak şekilde kenarları alkol yardımı ile temizlendi.



Şekil 3. 105: Güneş hücresi üretim basamakları 7-10.

Hücre üretim aşamaları, 7. Sadece orta kısmı kaplı kalan FTO'lar 500° C de 30 dakika tavlandı ve sonrasında kendi kendine soğumaya bırakıldı. 8. Belirlenen çözelti oranlarında Ftalosiyanınlar ile Kloroform veya etanol kullanılarak çözelti hazırlandı. Yüksek sıcaklıkta tavlanan FTO'lar ftalosiyanın çözeltileri içinde beklemeye bırakıldı. 9. Bu sırada karşıt elektrot hazırlandı. Bunun için daha önceden temizlenen FTO'lar platisol sürülerek platin kaplandı ve yüksek sıcaklıkta tavlandı. 10. FTO'lar ftalosiyanın çözeltilisinde 24 saat ve 48 saat olmak üzere 2 farklı zaman parametresinde bekletildikten sonra çıkartıldığında gaz ile kurutuldu. 11. Ftalosiyanın ve platin kaplanan FTO'lar yan tarafları ataçlar (paperclips) yardımıyla sıkıştırılacak şekilde tutturuldu ve boş kalan kenarlardan kontak alınacak şekilde timsah uçlu bağlantı kabloları şekildeki gibi bağlandı. Ataçların Ftalosiyanın kaplı aktif alanın üzerine gelmemesine dikkat edilmelidir (Şekil 3.105). Gelen güneş ışınlarının aktif alana düşmesini engellemek için ataçlar sadece FTO'ların boş kalan uç kısımlarına bağlanmıştır. 12. Daha sonra kontak alınacak tarafların birinden FTO'lar arasına iyonik sıvı mikro pipet yardımı ile enjekte edildi.



Şekil 3. 106: Güneş Hücresi Üretim Basamakları 13-15.

Karakterizasyon aşamaları, (Şekil 3.106) 13. Ölçümler güneş ışığının ölçüm standartlarına uygun olarak solar simülatör altında yapıldı. 14. Üretilen her hücre için hem aydınlık hem de karanlık ölçümler sağlıklı bir ölçüm olması için üçer defa tekrarlandı. 15. Simülatöre bağlı bilgisayarda bulunan IV SCAN SOLAR CELLS v2_6 programı yardımı ile dolun faktörü (FF), Kısa devre akımı (I_{sc}), açık devre voltajı (V_{oc}) ve verim (n) ölçümleri kaydedildi.

Hücre üretimi sırasında bir takım üretim metotları değiştirilmiş ve neticesinde optimum fabrikasyon teknikleri belirlenmiştir. Ftalosiyanin katmanı kaplanırken FTO'lar hem 24 saat hem de 48 saat çözelti içerisinde bekletilerek iki farklı katman kalınlığı elde edildi. Ftalosiyanin çözeltisi içerisinde bekletildiği süre boyunca çözelti ve FTO'nun ışıktan etkilenmemesi için, bekletme işlemi karanlık ortamda (alüminyum folyo ile sarılarak) bekletildi.

Pc1 ftalosiyanin türevi için; 20ml Kloroform için 13 mg madde kullanılarak çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözelti içerisinde farklı kalınlıklarda titanyum kaplanmış hücrelerden (2000rpm ve 3000rpm) 4 tanesi 24 saat ve diğer 4 tanesi ise 48 saat bekletildi. Toplamda Pc1 ile hazırlanan 8 tane hücreye ait ölçüm elde edildi. Hücreler 2 farklı iyonik sıvı ile ölçüme hazır hale getirildi. Alınan en yüksek verim değeri %0.169 ve dolum faktörü %45,79 olarak bulunmuştur.

Pc2 ftalosiyanin türevi için; 20ml Kloroform için 9,6 mg madde kullanılarak çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözelti içerisinde farklı kalınlıklarda titanyum kaplanmış hücrelerden (2000rpm ve 3000rpm) 4 tanesi 24 saat ve diğer 4 tanesi ise 48 saat bekletildi. Toplamda Pc7a ile hazırlanan 8 tane hücreye ait ölçüm elde edildi. Hücreler 2 farklı iyonik sıvı ile ölçüme hazır hale getirildi. Alınan en yüksek verim değeri %0.070 ve dolum faktörü %44,96 olarak bulunmuştur.

Pc3 ftalosiyanin türevi için; 20ml THF için 13 mg madde kullanılarak çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözelti içerisinde farklı kalınlıklarda titanyum kaplanmış hücrelerden (2000rpm ve 3000rpm) 4 tanesi 24 saat ve diğer 4 tanesi ise 48 saat bekletildi. Toplamda Pc3 ile hazırlanan 8 tane hücreye ait ölçüm elde edildi ancak üretilen hücrelerden birinde 3 defa denenmesine karşın verim gözlenmedi. Hücreler 2 farklı iyonik sıvı ile ölçüme hazır hale getirildi. Alınan en yüksek verim değeri %0.032 ve dolum faktörü %37,62 olarak bulunmuştur.

Pc4 ftalosiyanin türevi için; 20ml THF için 9,6 mg madde kullanılarak çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözelti içerisinde farklı kalınlıklarda titanyum kaplanmış hücrelerden (2000rpm ve 3000rpm) 4 tanesi 24 saat ve diğer 4 tanesi ise 48 saat bekletildi. Toplamda Pc4 ile hazırlanan 8 tane hücreye ait ölçüm elde edildi. Hücreler 2 farklı iyonik sıvı ile ölçüme hazır hale getirildi. Alınan en yüksek verim değeri %0.054 ve dolum faktörü %40,72 olarak bulunmuştur.

Pc5 ftalosiyanin türevi için; 12ml Kloroform için 5,8 mg madde kullanılarak çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözelti içerisine Spin Coater'da 1500 rpm hız ile

kaplanmış 2 adet Titanyum kaplı FTO yerleştirildi ve bu hücrelere ait ölçüm elde edildi. Hücreler 2 farklı iyonik sıvı ile ölçüme hazır hale getirildi. Alınan en yüksek verim değeri %0.011 ve dolum faktörü %27,91 olarak bulunmuştur.

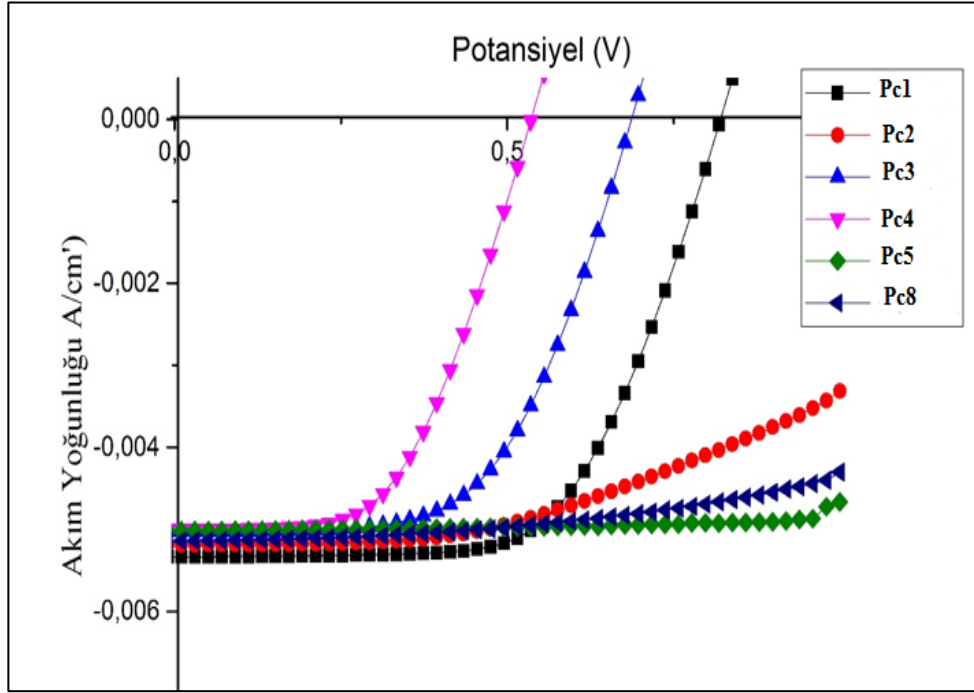
Pc8 adlı ftalosiyanın türevi için; 12ml Kloroform için 4,7 mg madde kullanılarak çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözelti içerisine Spin coater'da 1500 rpm hız ile kaplanmış 2 adet Titanyum kaplı FTO yerleştirildi ve bu hücrelere ait ölçüm elde edildi. Hücreler 2 farklı iyonik sıvı ile ölçüme hazır hale getirildi. Alınan en yüksek verim değeri %0.027 ve dolum faktörü %33,72 olarak bulunmuştur.

Tablo 3. 7: Hollanda da üretilen tüm hücelere ait karakterizasyon tablosu.

Boyar madde	Boyanma Süresi	İyonik Sıvı	Verim	Dolum Faktörü	Kısa Devre Akımı	Açık Devre Voltajı	TiO ₂ kaplama hızı
Pc1	24	AY2	0.141790	39,44828	0.100702	0.356926	2000
Pc1	24	Z150	0.033610	72,93259	0.003508	0.311376	3000
Pc1	48	AY2	0.169655	45,79487	0.083467	0.443848	3000
Pc1	48	Z150	0.082386	51,09740	0.039391	0.409316	2000
Pc2	24	AY2	0.014857	29,18716	0.035414	0.143735	2000
Pc2	24	Z150	0.027424	36,65964	0.031418	0.238100	3000
Pc2	48	AY2	0.024963	30,90433	0.043729	0.184719	2000
Pc2	48	Z150	0.070206	44,86836	0.047013	0.332826	3000
Pc3	24	AY2					3000
Pc3	24	Z150	0.032617	37,62380	0.006254	0.138618	2000
Pc3	48	AY2	0.015588	26,42995	0.005646	0.104459	2000
Pc3	48	Z150	0.022634		0.003969		3000
Pc4	24	AY2	0.001710	30,80037	0.004236	0.131069	3000
Pc4	24	Z150	0.054494	40,72557	0.055896	0.239386	3000
Pc4	48	AY2	0.005026	32,87946	0.025821	0.059202	3000
Pc4	48	Z150	0.004039		0.003337		2000
Pc5*	24	Z150	0.011432	27,91092	0.004705	0.087051	1500
Pc5*	24	AY2	0.009285	26,10117	0.004482	0.079364	1500
Pc8*	24	Z150	0.027751	33,72087	0.036124	0.227818	1500
Pc8*	24	AY2	0.025022	33,03161	0.034387	0.220286	1500

***Pc5** ve **Pc8** ya ait üretim ve karakterizasyon işlemleri Gebze Teknik Üniversitesi bünyesinde yapılmıştır.

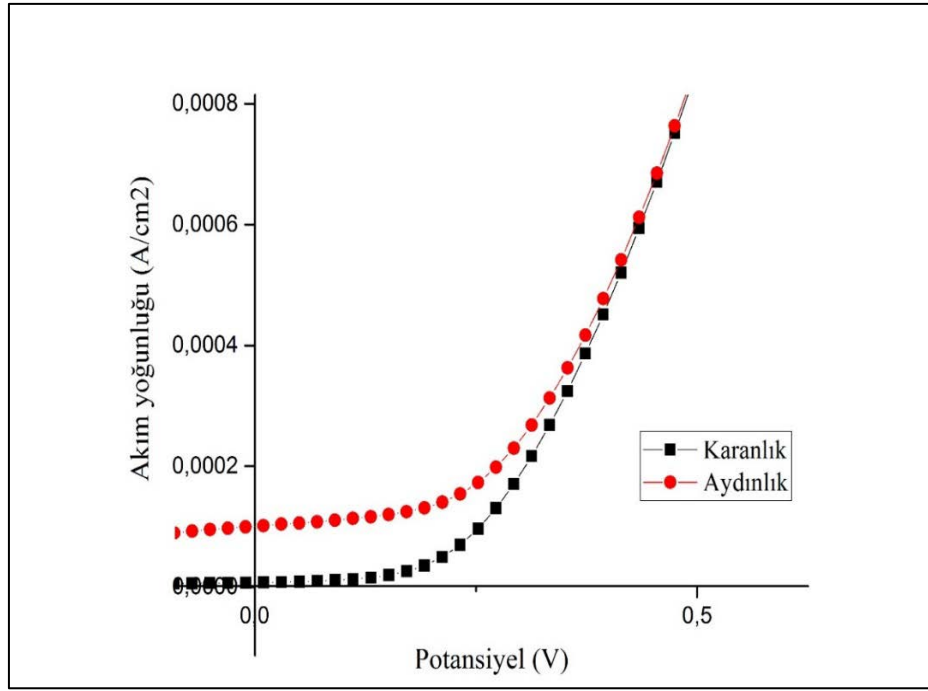
Yukarıdaki tabloda görülen değişken parametrelerden “iyonik sıvı” elektron akışını sağlayıcı kimyasaldır. “TiO₂ kaplama hızı” ise Spin Coater ile kaplanan Titanyum katmanının kalınlığına ilişkin bilgi vermektedir. Tüm hücrelerin aydınlık ölçümleri (solar simülatör altında) ise şöyledir;



Şekil 3. 107. Hollanda da üretilen hücelere ait I-V grafiği.

Yapılan ölçümler neticesinde farklı ftalosiyanimler ile üretilen hücrelerin farklı iyonik sıvılarda en yüksek verimi verdiği görülmüştür. Titanyum kaplanan FTO’lar ftalosiyanim çözeltisi içerisinde 48 saat bekletildiğinde daha iyi verim gözlenmiştir. Bir önceki çalışmada aynı boyar malzemenin çözelti içerisinde bekletilme süreleri değiştirilmiş ve optimum kaplama süresi 48 saat olarak belirlenmişti. Bu çalışmada da 48 saatlik numunelerin 24 saatlik numunelerden daha iyi verim verdiği tekrar gözlenmiştir.

En yüksek verimin elde edildiği **Pc1** ftalosiyanimini ile üretilen hücreye ait hem aydınlık hem de karanlık ortamdaki ölçüm sonuçları ise şöyledir;



Şekil 3. 108: Pc1 ftalosiyanın ile üretilen hücreye ait aydınlık ve karanlık ölçümler.

Yukarıdaki grafikte de görüldüğü gibi **Pc1** için yapılan karanlık ve aydınlık ölçümleri arası farkın fazla olması, güneş hücresi uygulamalarında kullanılabilir bir molekül olduğunu göstermektedir. Ancak verimlerin az olması sebebiyle hücre üretim tekniklerinin geliştirilmeye ihtiyacı vardır.

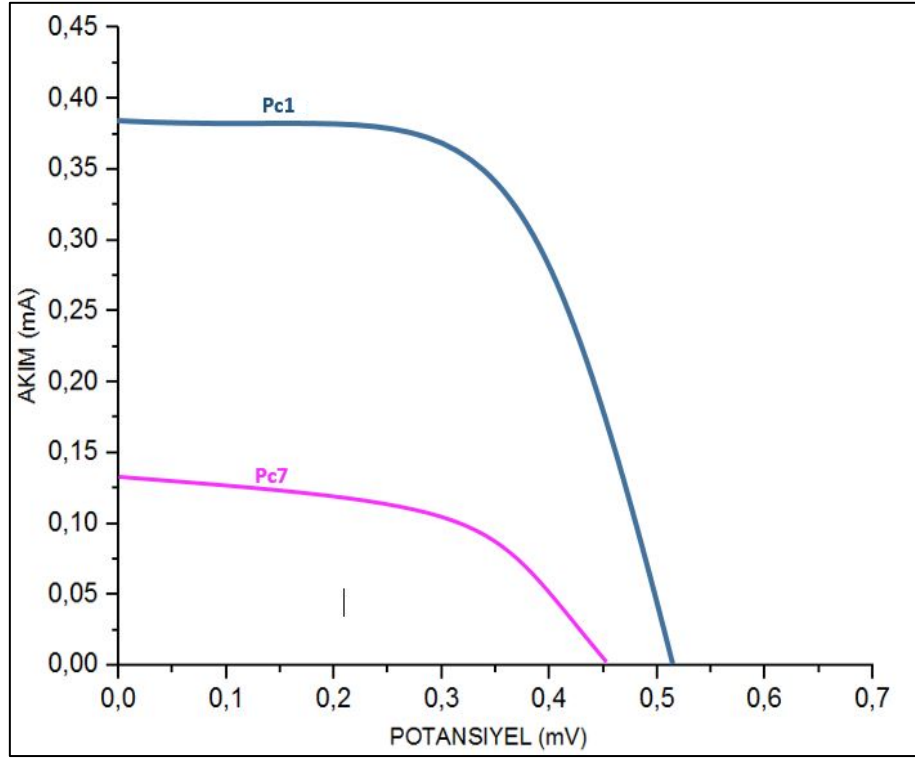
Ölçüm aşamasında her hücre 5er defa ölçülerek ortalama verim hesabı yapıldı. Aşağıda yer alan Tablo 3.8 de farklı iyonik sıvı, farklı TiO₂ kaplama hızı ve ftalosiyanın çözeltisi içerisinde bekletilme süresine göre her bir hücreye ilişkin elde edilen sonuçlar gösterilmiştir.

Elektrolit olarak Z-150 iyodolit kullanılarak, GTÜ ve Hollanda da üretimi yapılan DSSC lerden elde edilen elektriksel ölçüm sonuçları Tablo 3.7 de toplu olarak gösterilmiştir.

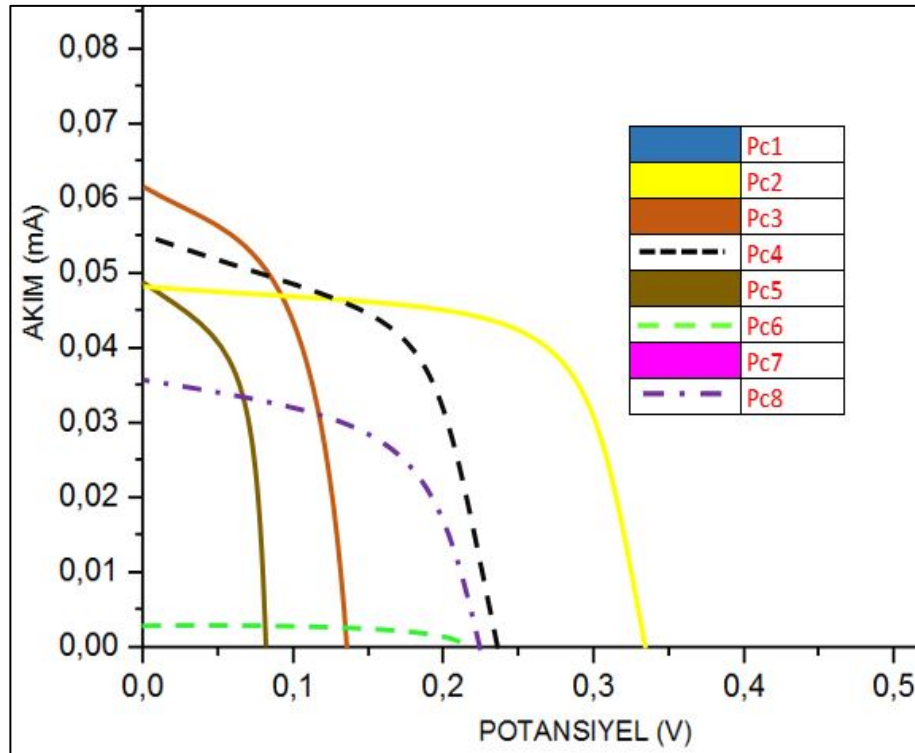
Tablo 3. 8: Üretilen tüm hücrelere ait karakterizasyon tablosu.

Boya	Voc (mV)	Isc (mA)	Ip (mA/cm²)	FF	n	Çözücü
Pc1	514	0,383	1,532	50,73	0,541	Kloroform
Pc2	332	0,047	0,188	44,86	0.070	Etanol
Pc3	138	0,062	0,248	37,62	0.032	Etanol
Pc4	239	0,056	0,224	40,72	0.054	Etanol
Pc5	87	0,047	0,188	27,91	0.011	Etanol
Pc6	215	0,003	0,012	35,57	0,024	Etanol
Pc7	451	0,13	0,52	54,07	0,114	THF
Pc8	227	0,036	0,144	33,72	0.027	Etanol

Tabloda yer alan tez çalışmasında sentezlenen tüm ftalosiyanin bileşiklerine ait akım gerilim grafikleri de Şekil 3.109 ve 3.110' de verilmiştir.



Şekil 3. 109: Yüksek verime sahip hücrelere ait I-V grafiği.



Şekil 3. 110: Üretilen diğer ftalosiyaninlere ait I-V grafiği.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Bileşiklerinin Sentezi Ve Yapısal Karakterizasyonları

Yapılan tez çalışmasında periferel ve non periferel pozisyonlarda heksil tiya ve iki farklı karboksilik asit grubu içeren bir seri push-pull tipinde AB3 asimetrik ftalosiyenin türevlerinin sistematik bir yaklaşımla sentezlenmesi ve güneş pili uygulamalarının yapılması gerçekleştirilmiştir.

Tez kapsamında öncelikle dinitril türevlerinin sentezi için gerekli başlangıç maddelerinin ve bunlardan heksil tiya süstitüe dinitril türevlerinin (**PN-3, PN-4, PN-5 ve PN-6**) sentezleri yapılmıştır. Elektron çekici gruplar olarak seçilen karboksilli asitlerin güneş pili veriminde etkisini belirleyebilmek için tez kapsamında asit grubu içeren iki farklı dinitril türevinin (**PN-1, PN-2**) sentezleri yapılmıştır.

Tez kapsamında hedeflenen AB3 asimetrik ftalosiyenin türevlerinden sekiz tanesinin sentezi 2 farklı karboksilli asit (A) ile dört farklı heksil tiya grupları içeren dinitril türevlerinin (B) 1:9 veya 1:10 mol oranında (A/B) karışımları ile bir çinko(II) klorür [$ZnCl_2$] ve organik baz olarak DBU varlığında DMF (dimetilformamid) içinde geri soğutucu altında kaynatılması ile sentezlenmiştir. Tabiki bu reaksiyonlar sırasında aşırısı alınan heksil tiya süstitüe dinitril türevinden dolayı ana ürün olarak B4 ftalosiyenin türevleri ile birlikte çok az miktarlarda A2B2 (yarı simetrik) yapısında ftalosiyeninler yan ürün olarak oluşmuştur. Tüm ftalosiyenin türevleri için kolon kromatografisi ve ince tabaka kromatografisi tekniği kullanılarak saflaştırma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Özellikle bu saflaştırma sırasında $-COOH$ gruplarından dolayı ftalosiyenin türevlerinin silikagel kolon dolgu maddesine yapışması ayırma işlemlerinde zorlukların yaşanmasına neden olmuştur.

Bu da bize alkin grubunun direk karboksilik asit grubuna bağlı olmasının Sonigashira reaksiyonun oluşumunu zorlaştırdığını göstermiştir. Asit gruplarının varlığı özellikle ftalosiyenin türevlerinin temizleme işlemlerini zorlaştırmıştır. Ayrıca karboksilik asit grupları ftalosiyenin moleküllerinin çözücü içinde agregasyonun arttırmakta ve buna bağlı olarak da maddelerin CH_2Cl_2 , $CHCl_3$ gibi organik çözücülerdeki çözünürlüğünü düşürmektedir. Ftalosiyeninlerin saflaştırma işlerinde ftalosiyenin bileşiklerinin Silica jel ve Al_2O_3 kolon dolgu maddeler üzerine yapışmasından dolayı temizlik işlerinde farklı bir yöntem kullanılmıştır. Bu sebeple

bazı ftalosiyaninler temizlik işlemleri THF ile biobeds kolonlar kullanılarak yapılabilmektedir.

Ayrıca **Pc7** ve **Pc8** molekülünün çözünürlüğünün diğer moleküllere oranla düşük olması bu bileşiğin çözücü ortamında CV'sinin alınmasını da engellemiştir. Agregasyonu kırabilmek için NMR ölçümlerinde özellikle polar çözücüler seçilerek spektrumların alınmasına çalışılmıştır. Sadece DMSO içinde maddeler çözünmediği için $CDCl_3-d_1+DMSO-d_6$, $pridin-d_5$, $TFA-d_1+DMSO-d_6$ gibi dötoro çözücü karışımları, kullanılmıştır. Ancak yine de agregasyon bu çözücü karışımlarda bile tam olarak kırılmadığından NMR için iyi spektrumlar elde edilememiştir (numuneler 2 gün cihazda bekletilmiş olmalarına rağmen)

Sentezlenen tüm ftalosiyanin türevlerinin UV-vis ve luminesans spektrumları genelde THF veya DMSO kullanılarak alınmıştır. Alınan spektrumlardan elde edilen veriler Tablo 3.9 da topluca verilmiştir.

Tablo 3. 9: Pc1, Pc2, Pc3, Pc4, Pc5, Pc6, Pc7, Pc8 bileşiklerinin UV-VİS ve Floresans spektrum verileri.

Ftalosiyenin	$\lambda_{\max}^{abs}$	λ_{ex} (nm)	$\lambda_{\max}^{em}$ (nm)	$\lambda_{\max}^{ex}$ (nm)	$\Delta\lambda_{ST}$ (nm)
Pc1	699	629	707	698	9
Pc2	684	618	696	688	8
Pc3	711	645	716	711	5
Pc4	679	612	684	678	6
Pc5	701	636	707	699	8
Pc6	677	610	692	685	7
Pc7	736	605	730	724	6
Pc8	709	635	615	707	8

$\lambda_{\max}^{abs}$: Q band maksimum absorpsiyonu; λ_{ex} : eksitasyon dalga boyu; $\lambda_{\max}^{em}$: maksimum emisyon dalga boyu; $\lambda_{\max}^{ex}$: maksimum eksitasyon dalga boyu; $\Delta\lambda_{st}$:Stokes kayması

Periferal süstitüe türevlerde genel olarak maksimum absorpsiyon değeri 680-690 nm ler olup, non-periferal süstitüe türevlerde ise absorpsiyon değeri literatürle de uyumlu olarak 700 nm nin üzerine kaydığı görülmektedir.

4.2. Ftalosiyenin Elektrokimyasal Özellikleri

Tez kapsamında sentezlenen ftalosiyenin türevlerinden **Pc1**, **Pc2**, **Pc3**, **Pc4**, **Pc5**, **Pc6**, bileşiklerinin döngüsel voltametri (CV) yöntemi ile elektrokimyasal özellikleri incelendi. Bu bileşikler için CV ölçümleri sonucunda hesaplanan HOMO, LUMO ve enerji boşluğu (E_g^{EC}) değerleri Tablo 3.5 de verilmiştir. Ayrıca bu bileşiklerin enerji boşluğu değerleri ($E_g^{opt.}$) UV-Vis spektrumlarından da hesaplandı. E_g^{EC} ve $E_g^{opt.}$ değerlerinin birbiri ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Diğer yandan bu değerler arasındaki farkın kullanılan çözücü ve elektrolitten ileri geldiği söylenebilir.

4.3. Dssclerin Üretimleri Ve Karakterizasyonları

Boya duyarlı güneş hücreleri son yıllarda birçok avantajından ötürü dünya çapında gelecek vadeden bir araştırma konusu olmuştur. Bu tez çalışmasında hem boya duyarlı hücre katmanında kullanılmak üzere gerekli ftalosiyenin sentezi hem de hücre uygulamaları gerçekleştirilmiştir.

Farklı üniversitelerde yapılan üretim ve karakterizasyon teknikleri ile üretim basamakları ve sistemler arası bir mukayese fırsatı doğmuştur.

Hücre üretim teknikleri geliştirilerek nihai bir optimum değer yakalanmış ve geliştirilen basamaklar ilk sentezlenen kimyasallar ile tekrar denenerek yapılan iyileştirme çalışmalarının sonuçları görülmüştür. Örneğin **Pc1** adlı ftalosiyenin kullanılarak üretilen hücrelerde uygulanan hücre üretim basamakları daha sonraları geliştirilmiş ve **Pc1** ile tekrar denendiğinde verim artışı görülmüştür. Bunun gibi birçok iyileştirme ile üretilen ve üretilecek olan hücrelerin verim değerlerinin artırılması hedeflenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] O'regan B., Graetzel M., (1991), "High-Efficiency Solar Cell Based On Dye Sensitized Colloidal TiO₂ Films", *Nature*, 353, 737-740.
- [2] Yella A. H., Lee W., Tsao H. N., Chandiran A. K., Nazeeruddin M. K., Diau E. W. G., Yeh C. Y., Zakeeruddin S. M., and Gratzel M., (2011), "Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III) -Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency", *Science*, 334, 629-634.
- [3] Wang C. L., Lan C. M., Hong S. H., Wang Y.F., Pan T.Y., Chang C. W., Kuo H. H., Kuo M. Y., Lin C. Y., (2012), "Enveloping Porphyrins for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells", *Energy & Environmental Science*, 5, 6933-6940.
- [4] Mori S., M. Nagata Y., Nakahata K., Yasuta R., Goto M., Kimuraand 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, 4054-4055.
- [5] 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", *Chememical Communication* 50, 1941-1943.
- [6] Braun A., and Tcherniac J., (1907), "Über die Produkte auf Pro Acetanhydrid von der Einwirkung Phthalamid", *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 40, 2709-2714
- [7] De Biesbach H., Von Der Weid E., (1927), "Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine", *Helvetica*, 10, 886.
- [8] Linstead R. P., "Phtalocyanines", (1934), *Journal of the Chemical Society*, 1016-1031.
- [9] Lever A. B. D., "The Phtalociyanines", (1965), *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, 7 (30).
- [10] Yılmaz İ., (1996), "16-Üyeli Diazaditia-Makrohalkaları İçeren Yeni Tip Ftalosiyeninler", *Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi*
- [11] Turek P., Petit P., Andre J. J., Simon J., Even R., Boudjema B., Guillaud G., Ve Maitrot M., (1987), "A New Series of Molecular Semiconductors: Phthalocyanine Radicals", *Journal of the American Chemical Society*, 109 (5), 5119-5122.

- [12] Dinçer H.A., Gül A., Koçak M.B., (2004), "A Novel Route to 4-chloro-5-alkyl Phthalonitrile and Phthalocyanines Derived from It", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 8, 1204-1208.
- [13] Tuncel S., Dumoulin F., Gailer J., Sooriyaarachchi M., Atilla D., Durmus M., Bouchu D., Savoie H., Boyle R. W. and Ahsen V., (2011), "A set of highly water-soluble tetraethyleneglycol-substituted Zn(II) phthalocyanines: synthesis, photochemical and photophysical properties, interaction with plasma proteins and in vitro phototoxicity", *Dalton Transactions*, 40 (16), 4067-4079.
- [14] Becquerel A. E., (1893), "Note on the action of magnetism on all bodies", *Comptes Rendus del' Académie des Sciences*, 145 (9), 240-247
- [15] Würfel P., (2005), "Physics of solar cells: from principles to New concepts", Wiley, Weinheim.
- [16] Tang C.W., (1986), "Layer organic photovoltaic cell", *Applied Physics Letters*, 48, 183-185.
- [17] Prashant V.K., (2007), "Quantum Dot Solar Cells", *The Journal of Physical Chemistry C*, 111, 2834-2860.
- [18] Hagfeldt A., Boschloo G., Licheng Sun L., Kloo L., Pettersson H., (2010), "Dye-Sensitized Solar Cells", *Chemical Reviews*, 110, 6595–6663.
- [19] Green M. A., Emery K., Hishikawa Y., Warta W. and Dunlop E. D. (2012), "Solar cell efficiency tables (version 39)", *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 20, 12–20.
- [20] Küpeli A. Ö., (2005), "Güneş pilleri ve verimleri", Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi
- [21] Chamberlain A., "Organic Solar Cells", (1983), A Review, *Solar Cells* 8, 47.
- [22] Wohrle D., Meissner, D., (1991), "Organic Solar Cells", *Advanced Materials*, 3, 129.
- [23] Morel D.L., Gosh A.K., Feng T., Stogryn E.L., Purwin P.E., Shaw R.F., Fishman C., (1978), "High-efficiency organic solar cells", *Applied Physics Letters*, 32, 495.
- [24] Gosh A.K., Feng T., (1978), "Merocyanine organic solar cells", *Journal of Applied Physics*, 49, 5982.
- [25] Marks R.N., (1994), "The photovoltaic response in poly (p-phenylene vinylene) thin-film devices", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 6, 1379.

- [26] Hummelen J.C., Knight B.W., LePeq F., Wudl F., Yao J., Wilkins C.L., (1995), "Preparation and Characterization of Fulleroid and Methanofullerene Derivatives", *The Journal of Organic Chemistry*, 60, 532.
- [27] Rostalski J., Meissner D., (2000), "Monochromatic versus solar efficiencies of organic solar cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 61, 87.
- [28] Peumanns P., Bulovic V., Forrest S.R., (2000), "Efficient photon harvesting at high optical intensities in ultrathin organic double-heterostructure photovoltaic diodes", *Applied Physics Letters*, 76, 2650.
- [29] Peumans P., Yakimov A., Forrest S.R., (2003), "Small molecular weight organic thin-film Photodetectors and solar cells", *Journal of Applied Physics*, 93, 3693.
- [30] Yu G., Gao J., Hummelen J.C., Wudl F., Heeger A.J., (1995), "Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions", *Science*, 270, 1789.
- [31] Yang C.Y., Heeger A.J., (1996), "Morphology of composites of semiconducting polymers mixed with C₆₀", *Synthetic Metals*, 83, 85.
- [32] Sariciftci N.S., Smilowitz L., Heeger A.J., Wudl F., (1992), "Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene", *Science*, 258, 1474.
- [33] Granström K., Petritsch A.C., Arias A., Lux M.R., Andersson and Friend R.H., (1998), "Laminated fabrication of polymeric photovoltaic diodes", *Nature*, 395, 257.
- [34] Tributsch H., Calvin M., (1971), "Electrochemistry of excited molecules. Photoelectrochemical reactions of chlorophylls", *Photochemistry and Photobiology*, 14, 95.
- [35] Fujihira M., Ohishi N., Osa T., (1977), "Photocell using covalently-bound dyes on semiconductor surfaces", *Nature*, 268, 226.
- [36] Jorgensen M., Norrman K., Krebs F. C., (2008), "Stability/degradation of polymer solar cells", *Solar Energy Materials*, 92, 686-714.
- [37] Krebs F. C., Norrman K., (2007), "Analysis of the failure mechanism for a stable organic photovoltaic during 10 000 h of testing", *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 15, 697-712.
- [38] Günes S., Neugebauer H., Sariciftci N.S., (2007), "Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells", *Chemical Reviews*, 107, 1324-1338.
- [39] Steim R., Choulis S. A., Schilinsky P., (2008), "Interface modification for highly efficient organic photovoltaics", *Applied Physics Letters*, 92, 093303.

- [40] Alparslan Z., Kösemen A., Örnek O., Yerli Y., San S. E., (2011), "TiO₂-Based Organic Hybrid Solar Cells with Mn⁺² Doping", volume, 2011 Article ID 734618, 8 pages
- [41] Hau S. K. H. L. Yip, N., Baek S., Zou J., O'Malley K., and Jen A. K. Y., (2008), "Air-stable inverted flexible polymer solar cells using zinc oxide nanoparticles as an electron selective layer", *Applied Physics Letters*, 92, 253301.
- [42] Mann J. R., Gannon, M. K., Fitzgibbons T. C., Dettyb M. R., Watson D. F. J., (2008), "Optimizing the Photocurrent Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells through the Controlled Aggregation of Chalcogenoxanthylum Dyes on Nanocrystalline Titania Films", *The Journal of Physical Chemistry C*, 112, 13057.
- [43] Cherian S., Wamser C. C., (2000), "Adsorption and Photoactivity of Tetra(4-carboxyphenyl) porphyrin (TCPP) on Nanoparticulate TiO₂", *The Journal of Physical Chemistry*, 104, (15), 3624–3629.
- [44] Fungo F., Otero L., Durantini E. N., Silber J. J., Sereno L. E. J., (2000), "Photosensitization of Thin SnO₂ Nanocrystalline Semiconductor Film Electrodes with Metallodiporphyrin", *The Journal of Physical Chemistry B*, 104, 7644.
- [45] Fungo F., Otero L. A., Sereno, L., Silber J. J., Durantini E. N., (2000), "Synthesis of porphyrin dyads with potential use in solar energy conversion", *Journal of Materials Chemistry*, 10, 645-650.
- [46] Tachibana Y., Haque S. A., Mercer I. P., Durrant J. R., Klug D. R., (2000), "Electron injection and recombination in dye-sensitized nanocrystalline titanium dioxide films: comparison of ruthenium bipyridyl and porphyrin sensitizer dyes", *The Journal of Physical Chemistry*, 104, 1198-1205.
- [47] Kay A., Gratzel M., (1993), "Artificial photosynthesis. 1. Photosensitization of titania solar cells with chlorophyll derivatives and related natural porphyrins", *The Journal of Physical Chemistry*, 97, 6272-6277.
- [48] O'Regan B. C., Lopez-Duarte I., Martinez-Diaz M. V., Forneli A., Albero J., Morandeira A., Palomares E., Torres T., Durrant J. R. J., (2008), "Catalysis of recombination and its limitation on open circuit voltage for dye sensitized photovoltaic cells using phthalocyanine dyes", *Journal of the American Chemical Society*, 130, 2906.
- [49] Nazeeruddin M. K., Humphry-Baker R., Grätzel M., Wöhrle D., Schnurpfeil G., Schneider G., Hirth A., Trombach N., (1999), "Efficient Far Red Sensitization of Nanocrystalline TiO₂ Films by an Unsymmetrical Squaraine Dye", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 3, 230.

- [50] Aranyos V., Hjelm J., Hagfeldt A., Grennberg H., (2001), "Electropolymerisable bipyridine ruthenium(II) complexes. Synthesis and electrochemical characterisation of 4-(3-methoxystyryl)- and 4,4'-di(3-methoxystyryl)-2,2'-bipyridine ruthenium complexes", *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1319-1325.
- [51] Komori T., Amao Y., (2003), "Dye-Sensitized Solar Cell Using a TiO₂ Nanocrystalline Film Electrode Modified by an Aluminum Phthalocyanine and Myristic Acid Coadsorption Layer", *J. Porphyrins Phthalocyanines* 19 (21), 8872-8875.
- [52] Giribabu L., Kumar C. V., Reddy V. G., Reddy, P. Y., Rao, C. S., Jang, S. R., Yum, J. H., Nazeeruddin M. K., Graetzel M., (2000), "Unsymmetrical alkoxy zinc phthalocyanine for sensitization of nanocrystalline TiO₂ films", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91,1611.
- [53] Nazeeruddin M. K., Humphry-Baker R., Gratzel M., Murrer B. A., (1998), "Stepwise Assembly of Tris-Heteroleptic Polypyridyl Complexes of Ruthenium(II) ", *Inorganic Chemistry* 37, 5251-5259.
- [54] Nazeeruddin M. K., Humphry-Baker R., Graetzel M., Wohrle 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, 230.
- [55] He J. J., Hagfeldt A., Lindquist S. E., Grennberg H., Korodi F., Sun, L. C., Akermark B., (2001), "Phthalocyanine-Sensitized Nanostructured TiO₂ Electrodes Prepared by a Novel Anchoring Method", *Langmuir*, 17, 2743.
- [56] He J., Benko G., Korodi F., Polivka T., Lomoth R., Akermark B., Sun L., Hagfeldt A., Sundstrom V., (2002), "Modified Phthalocyanines for Efficient Near-IR Sensitization of Nanostructured TiO₂ Electrode", *Journal of the American Chemical Society*, 124, 4922.
- [57] O'Regan B. C., Lopez-Duarte I., Martinez-Diaz M. V., Forneli A., Alberio, J., Morandeira A., Palomares E., Torres T., Durrant J. R., (2008), "Catalysis of Recombination and Its Limitation on Open Circuit Voltage for Dye Sensitized Photovoltaic Cells Using Phthalocyanine Dyes", *Journal of the American Chemical Society*, 130, 2906.
- [58] Palomares E., Martinez-Diaz M. V., Haque S. A., Torres T., Durrant J. R., (2004), "State selective electron injection in non-aggregated titanium phthalocyanine sensitised nanocrystalline TiO₂ films", *Chemical Communications*, 18, 2112.
- [59] Morandeira A., Lopez-Duarte I., Martinez-Diaz M. V., O'Regan B., Shuttle C., Haji-Zainulabidin N. A., Torres T., Palomares E., Durrant J. R., (2007), "Slow Electron Injection on Ru-Phthalocyanine Sensitized TiO₂", *Journal of the American Chemical Society*, 129, 9250.

- [60] Reddy P. Y., Giribabu L., Lyness C., Snaith H. J., Vijaykumar C., Chandrasekharam M., Lakshmikantam M.; Yum J. H., Kalyanasundaram K., Graetzel M., Nazeeruddin M. K., (2007), "Efficient Sensitization of Nanocrystalline TiO₂ Films by a Near-IR-Absorbing Unsymmetrical Zinc Phthalocyanine", *Angewandte Chemie International Edition*, 46, 373.
- [61] Eu S., Katoh T., Umeyama T., Matano Y., Imahori H., (2008), "Synthesis of sterically hindered phthalocyanines and their applications to dye-sensitized solar cells", *Dalton Transactions*, 40, 5476.
- [62] Woehrle D., Eske M., Shigehara K., Yamada A., (1993), "A Simple Synthesis of 4,5Disubstituted 1,2-Dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-Octasubstituted Phthalocyanines", *Synthesis*, 194-196.
- [63] Young J., Onyebuagu G. W., (1990), "Synthesis and characterization of di-disubstituted phthalocyanines", *The Journal of Organic Chemistry*, 55, 2155-2159.
- [64] Gerorge R. D., Snow A.W., (1995) "Synthesis of 3-nitrophthalonitrile and tetra- α -substituted phthalocyanines", *Journal of Heterocyclic Chemistry* 32, 495- 498.
- [65] Mbambisa G., Tau P., Antunes E., Nyokong T., (2007), "Synthesis and electrochemical properties of purple manganese(III) and red titanium(IV) phthalocyanine complexes octa-substituted at non-peripheral positions with pentylthio groups", *Polyhedron*, 26, 5355-5364.
- [66] Nombona N, Chidawanyika W., Nyokong T., (2011), "Photophysical behaviour of asymmetrically substituted metal free, Mg and Zn phthalocyanines in the presence of folic acid", *Polyhedron* 30, 654-659.
- [67] Ince M., Medina A., Yum J-H., Yella A., Claessens C.G., Martinez-Diaz M. V., Gratzel, M., Nazeeruddin, M.K., Torres, T., (2014), "Peripherally and Axially Carboxylic Acid Substituted Subphthalocyanines for Dye-Sensitized Solar Cells", *Chemistry A European Journal*, 20, 2016- 2021.
- [68] Terekhov D.S. Nolan K.J.M, McArthur C.R., Leznoff C.C., (1996), "Synthesis 2,3,9,10,16,17,23,24-Octaalkynylphthalocyanines and the Effects of Concentration and Temperature on Their ¹H NMR Spectra", *The Journal of Organic Chemistry*, 61, 3034-3040.
- [69] Canlica M., Nyokong T., (2011), "Synthesis and photophysical properties of metal free, tantanium, magnesium and zinc phthalocyanines substituted with a single carboxyl and hexylthio groups", *Polyhedron*, 30, 1975-1981.
- [70] Poon K-W., Liu W., Chan P.K., Yang Q, Chan Dominic T.W., Mak T.C.W., Ng D.K.P., (2001), "Tetrapyrrole Derivatives substituted with Ferrocenylethynyl Moieties Synthesis and Electrochemical Studies", *The Journal of Organic Chemistry*, 66, 1553-1559.

- [71] Gürek A.G., Bekaroğlu, Ö., (1994), "Octakis (alkylthio)-substituted Phthalocyanines and their Interactions with Silver(I) and Palladium(II) Ions", *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1419-1423.
- [72] Admassie S., Inganäs O., Mammo W., Perzon E., M., Andersson MR., (2006), "Electrochemical and optical studies of the band gaps of alternating polyfluorene copolymers", *Synthetic Metals*, 156, 614–623.
- [73] Johansson T., Mammo W., Mattias Svensson M., Andersson MR., Inganäs O., (2003), "Electrochemical bandgaps of substituted polythiophenes", *Journal of Materials Chemistry*, 13, 1316–1323.
- [74] Yeşilot S., Çoşut B., Alidağı H.A., Özpınar GA., Kılıç A., (2014), "Intramolecular excimer formation in hexakis(prenyloxy)cyclotriphosphazene: photophysical properties, crystal structure, and theoretical investigation", *Dalton Trans.*, 43, 3428–3433.
- [75] Çoğal S., Ela Ş, E., Ocakoğlu K., Oksuz A, U., (2015), "Asymmetric phthalocyanine derivatives containing 4-carboxyphenyl substituents for dye-sensitized solar cells", *Dyes and Pigments*, 113, 474-480.
- [76] Liu F., Zhu J., Hu L., Zhang B., Yao J., Nazeeruddin K., Grätzel M., Dai S., (2015), "Low-temperature, solution-deposited metal chalcogenide films as highly efficient counter electrodes for sensitized solar cells", *Journal of Materials Chemistry A*, (3), 6315.
- [77] Seigo ITO., Murakami N, T., Comte P., Liska P., Grätzel C., Nazeeruddin K, M., Grätzel M., (2008), "Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%", *Thin Solid Films*, 516, 4613–4619.

ÖZGEÇMİŞ

Gülenay TUNÇ, 1991 yılında Samsun’da doğmuş, ilk, orta ve lise öğrenimini Samsun’da tamamlamıştır. 2013 yılında Düzce Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nden mezun olmuş ve 2015 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başlamıştır. Bu süre zarfında Tübitak tarafından desteklenen 114M488 numaralı, ‘Fotovoltaik Teknolojiler için Asimetrik Ftalosiyanınların sentezi ve uygulamaları’ başlıklı projede proje asistanı olarak görev almıştır.