T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

IŞIK TOPLAYICI GRUPLAR İLE FONKSİYONLANDIRILMIŞ YENİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE GÜNEŞ PİLİ UYGULAMALARININ ARAŞTIRILMASI

İPEK ÖMEROĞLU
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2020

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

IŞIK TOPLAYICI GRUPLAR İLE FONKSİYONLANDIRILMIŞ YENİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE GÜNEŞ PİLİ UYGULAMALARININ ARAŞTIRILMASI

İPEK ÖMEROĞLU

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. MAHMUT DURMUŞ

GEBZE
2020

T.R.

GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

SYNTHESIS OF NOVEL SUBSTITUTED WITH LIGHT HARVESTING GROUPS PHTHALOCYANINES AND INVESTIGATION OF THEIR SOLAR CELL APPLICATIONS

İPEK ÖMEROĞLU

A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF

DOCTOR OF PHILOSOPHY

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

THESIS SUPERVISOR

PROF. DR. MAHMUT DURMUŞ

GEBZE

2020

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	**DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU**

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 05/12/2019 tarih ve 2019/53 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 23/12/2019 tarihinde tez savunma sınavı yapılan İpek Ömeroğlu'nun tez çalışması Kimya Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE (TEZ DANIŞMANI)	: Prof. Dr. Mahmut DURMUŞ
ÜYE	: Prof. Dr. Serkan YEŞİLOT
ÜYE	: Prof. Dr. H. Yüksel GÜNEY
ÜYE	: Prof. Dr. Devrim ATİLLA
ÜYE	: Prof. Dr. Zekeriya BIYIKLIOĞLU

ONAY

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

ÖZET

Enerji kaynakları arasında en önemlilerinden biri olan fosil yakıtların tükenmek üzere olduğu bu günlerde alternatif enerji kaynaklarına olan ilgi artmıştır. Temiz ve güvenilir olması, tükenme sorunu bulunmaması ve çevre sorunlarına neden olmamasından dolayı enerji üretiminde en önemli kaynağın güneş olduğu düşünülmektedir.

En iyi verimler elde edilen ve ticari olarak kullanılan tek ve çok kristal yapıdaki silisyum pillerin yüksek maliyetli olmasından dolayı iyi performans gösteren maliyeti daha düşük güneş pillerinin üretilmesi için yeni malzemeler üzerinde araştırmalara devam edilmektedir. Güneş pili verimlerinin artırılması için kullanılan malzeme gruplarından biri de ftalosiyanin bileşikleridir. Ftalosiyanin bileşikleri yüksek fiziksel ve kimyasal kararlılığa ve görünür bölgede yüksek dalga boyunda şiddetli absorpsiyona sahip olduklarından güneş pillerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu nedenden dolayı farklı gruplar içeren ftalosiyanin bileşiklerinin sentezlenmesi ve fotovoltaik performanslarının araştırılması çalışmalarına devam edilmektedir.

Bu tez kapsamında, elektronik absorpsiyon spektrumunun farklı bölgelerinde absorpsiyon yapan (piren, kumarin, porfirin ve BODIPY) ve ışık toplayıcı özellik göstermesi amaçlanan gruplar ile fonksiyonlandırılmış yeni asimetrik çinko(II) ftalosiyanin bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Işık toplayıcı gruplardan (piren, kumarin, porfirin ve BODIPY) ftalosiyanin halkasına elektron transferini ve molekül içi konjügasyonun sürekliliğini sağlamak amacıyla bu gruplar (piren, kumarin, porfirin ve BODIPY) doğrudan ftalosiyanin halkasına Sonogashira kenetlenme reaksiyonu yöntemiyle sübstitüe edilmiştir. Bu tez kapsamında ilk defa sentezi gerçekleştirilen yeni asimetrik çinko(II) ftalosiyanin bileşiklerinin yapı aydınlatılması, optimize geometrilerinin ve bant aralıklarının belirlenmesi çalışmaları gerçekleştirilerek yeni asimetrik çinko(II) ftalosiyanin bileşiklerinin güneş pili performansları değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyanin, Piren, Kumarin, Porfirin, BODIPY, Sonogashira Kenetlenme, Güneş Pili.

SUMMARY

One of the most important energy sources is fossil fuels and these resources are depleting rapidly. For this reason, nowadays there is increasing interest in alternative energy sources. The most important renewable source is solar power due to clean and reliable, possibility of endless and not to causing environmental problem.

Commercially used single and multi-crystalline silicon based solar cells show high yields but these devices have high manufacturing cost. Research on new materials with good performance and low cost are proceeding and one of materials used to increase solar cell yields is phthalocyanine compounds. Because the phthalocyanine compounds have high physical and chemical stabilities and intense high wavelength absorption, these compounds are used in solar cell applications. Therefore, the synthesis of phthalocyanine compounds containing different groups and the evaluation of photovoltaic performances are investigate by the researchers.

In this thesis, light harvesting groups (pyrene, coumarin, porphyrin and BODIPY) giving wide range absorption spectra were substituted to phthalocyanine ring through Sonogashira coupling reaction and novel asymmetrical zinc(II) phthalocyanine derivatives were synthesized. It was aimed to provide electron transfer from light harvesting groups to phthalocyanine ring and intramolecular conjugation. In this thesis were performed synthesis, characterization and determination of optical geometry and band gaps of novel asymmetrical zinc(II) phthalocyanines, as well as solar cell performances of these novel phthalocyanine compounds were studied for the first time.

Key Words: Phthalocyanine, Pyrene, Coumarin, Porphyrin, Sonogashira Coupling, Solar Cell.

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim süresince, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım, destek ve fedakarlığını esirgemeyen değerli danışman hocam Prof. Dr. Mahmut DURMUŞ'a,

Tez jürimde yer alan sayın hocalarım Prof. Dr. Serkan YEŞİLOT, Prof Dr. H. Yüksel Güney, Prof. Dr. Devrim ATİLLA ve Prof. Dr. Zekeriya BIYIKLIOĞLU'na,

Tez kapsamında sentezlenen bileşiklerin hacim heteroeklem (BHJ) yapıdaki güneş pili çalışmalarının gerçekleştirilmesine imkan sağlayan Prof. Dr. H. Yüksel Güney ve ekibine,

Tez kapsamında sentezlenen bileşiklerin perovskit yapıdaki güneş pili çalışmalarının gerçekleştirilmesine imkan sağlayan Prof. Dr. Mohammad Khaja Nazeeruddin ve ekibine,

Tez kapsamında sentezlenen bileşiklerin geometrik optimizasyon ve elektrokimyasal ölçüm çalışmalarına katkı sağlayan Öğretim Görevlisi Ahmet ŞENOCAK'a,

Doktora eğitimim süresince bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan değerli çalışma arkadaşlarıma,

Yaşadığım olumlu ya da olumsuz her duyguyu benimle paylaşan, başarabileceğime inanan, sabrını, özverisini, sevgisini, inancını, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen değerli annem Vildan ÖMEROĞLU, babam Ömer ÖMEROĞLU, kardeşlerim Pınar ÖMEROĞLU ve Burak ÖMEROĞLU'na,

Bu sürecin tüm zorluklarını benimle birlikte yaşayıp zor olan her şeyi kolaylaştıran, her koşulda başaracağıma inanan ve güvenen, sabır, sevgi ve özveriyle desteğini üzerimden eksik etmeyen değerlim Oğuz AYYILDIZ'a,

Bu tez çalışmasını 2211-C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Doktora Burs Programı kapsamında destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna (TÜBİTAK) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
ŞEKİLLER DİZİNİ	xviii
TABLOLAR DİZİNİ	xxviii
1. GİRİŞ	1
2. ENERJİ VE ENERJİ KAYNAKLARI	2
2.1. Enerji Nedir?	2
2.2. Enerji Kaynakları	3
2.3. Yenilenebilir Enerji Kaynakları	7
2.3.1. Hidroelektrik Enerjisi	10
2.3.2. Biyokütle Enerjisi	10
2.3.3. Rüzgar Enerjisi	11
2.3.4. Güneş Enerjisi	11
2.3.5. Jeotermal Enerji	12
2.3.6. Hidrojen Enerjisi	12
2.3.7. Dalga Enerjisi	12
3. GÜNEŞ ENERJİSİ VE GÜNEŞ PİLLERİ	13
3.1. Güneş ve Güneş Enerjisi	13
3.2. Güneş Pillerinin Tarihçesi	14
3.3. Güneş Pillerinin Sınıflandırılması	16
3.4. Fotovoltaik Cihazların Genel Çalışma Prensibi	18
3.5. Fotovoltaik Parametreler ve Pil Verimini Etkileyen Faktörler	21
3.5.1. Fotovoltaik Parametreler	21
3.5.2. Pil Verimini Etkileyen Faktörler	24
3.6. İnorganik (Organik Olmayan) Güneş Pilleri	26
3.7. Organik Güneş Pilleri	30

3.7.1. Boya Duyarlı Güneş Pilleri (DSSCs) 31
3.7.1.1. Boya Duyarlı Güneş Pillerinin (DSSCs) Çalışma Prensibi 32
3.7.1.2. Boya Duyarlı Güneş Pillerinde (DSSCs) Kullanılan Şeffaf İletken Oksit (TCO) Tabakasının Özellikleri 33
3.7.1.3. Boya Duyarlı Güneş Pillerinde (DSSCs) Kullanılan Yarı İletkenlerin Özellikleri 34
3.7.1.4. Boya Duyarlı Güneş Pillerinde (DSSCs) Kullanılan Fotoduyarlaştırıcıların Özellikleri 36
3.7.1.5. Boya Duyarlı Güneş Pillerinde (DSSCs) Kullanılan Elektrolitin Özellikleri 36
3.7.1.6. Boya Duyarlı Güneş Pillerinde (DSSCs) Kullanılan Karşıt Elektrotun Özellikleri 37
3.7.2. Plastik (Polimer) Güneş Pilleri (PCSs) 37
3.7.2.1. Tek (Monolayer) ve Çift Katmanlı (Bilayer) Güneş Pilleri 39
3.7.2.2. Hacim Heteroeklem (Bulk Heterojunction) Güneş Pilleri 40
3.7.2.3. Ters (Inverted) Güneş Pilleri 43
3.7.2.4. Çok Eklemli (Tandem) Güneş Pilleri 45
3.8. Hibrit Güneş Pilleri 46
3.8.1. Perovskit Güneş Pilleri (PSC) 46
3.8.1.1. Perovskit Güneş Pilinin Çalışma Prensibi ve Cihaz Yapısı 48
3.8.1.2. Perovskit Güneş Pilinde Kullanılan Perovskit Malzemesinin Özellikleri 53
3.8.1.3. Perovskit Güneş Pilinde Kullanılan Elektron Transfer Malzemesinin Özellikleri 54
3.8.1.4. Perovskit Güneş Pilinde Kullanılan Boşluk Transfer Malzemesinin Özellikleri 55
4. TEZ KAPSAMINDA SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ 58
4.1. Ftalosiyanin Bileşikleri 58
4.2. Piren Bileşikleri 59
4.3. Kumarin Bileşikleri 61
4.4. Porfirin Bileşikleri 62
4.5. BODIPY Bileşikleri 64
5. FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNİN GÜNEŞ PİLİ UYGULAMALARI 65

5.1. Ftalosiyanin Bileşiklerinin Boya Duyarlı Güneş Pili (DSSC) Uygulamaları 65
5.2. Ftalosiyanin Bileşiklerinin Hacim Heteroeklem (BHJ) Güneş Pili Uygulamaları 82
5.3. Ftalosiyanin Bileşiklerinin Perovskit Güneş Pili Uygulamaları 87
5.4. Tez Kapsamında Kullanılan Işık Toplayıcı Gruplar ile Fonksiyonlandırılmış Ftalosiyanin Bileşiklerinin Güneş Pili Uygulamaları 92
5.4.1. Piren Sübstitüe Ftalosiyanin Bileşiklerinin Güneş Pili Uygulamaları 92
5.4.2. Kumarin Sübstitüe Ftalosiyanin Bileşiklerinin Güneş Pili Uygulamaları 95
5.4.3. Porfirin Sübstitüe Ftalosiyanin Bileşiklerinin Güneş Pili Uygulamaları 98
5.2.4. BODIPY Sübstitüe Ftalosiyanin Bileşiklerinin Güneş Pili Uygulamaları 100
6. DENEYSEL KISIM 101
6.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar 101
6.2. Sentezler 105
6.2.1. 4-Karboksiftalonitril (B) Bileşiğinin Sentezi 105
6.2.2. 2-Karboksi-9 (10), 16 (17), 23 (24)-tri-(iyodo)ftalosiyaninato çinko(II) Asimetrik Ftalosiyanin (1) Bileşiğinin Sentezi 106
6.2.3. Trimetil(piren-1-il-etinil)silan (3a) Bileşiğinin Sentezi 107
6.2.4. 1-Etinilpiren (3) Bileşiğinin Sentezi 108
6.2.5. 7-Hidroksi-3-(3,4,5-trimetoksifenil)kumarin (6) Bileşiğinin Sentezi 109
6.2.6. 7-Triflorometansülfo-3-(3,4,5-trimetoksifenil)kumarin (7) Bileşiğinin Sentezi 110
6.2.7. 3-(3,4,5-Trimetoksifenil)-7-((trimetilsilil)etinil)kumarin (8) Bileşiğinin Sentezi 111
6.2.8. 3-(3,4,5-Trimetoksifenil)-7-etinilkumarin (9) Bileşiğinin Sentezi 112
6.2.9. 5-(4-[(Trimetilsilil)etinil]fenil)-10,15,20-trisfenilporfirin (13) Bileşiğinin Sentezi 113
6.2.10. 5-(4-[(Trimetilsilil)etinil]fenil)-10,15,20-trisfenilporfirinato

çinko(II) (13a) Bileşiğinin Sentezi 114
6.2.11. 5-(4-(Etinil)fenil)-10,15,20-trisfenilporfirinato çinko(II) (14) Bileşiğinin Sentezi 115
6.2.12. 4,4'-Difloro-8-(4-iyodo)-fenil-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indasen (17) Bileşiğinin Sentezi 116
6.2.13. 4,4'-Difloro-8-(4-etiniltrimetilsilan)-fenil-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (18) Bileşiğinin Sentezi 117
6.2.14. 4,4'-Difloro-8-(4-etinil)-fenil-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indasen (19) Bileşiğinin Sentezi 118
6.2.15. 4,4'-Difloro-8-(4-iodo)-fenil-1,5,7-trimetil-3-(4-4''dietilamino fenil)etenil)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (21) Bileşiğinin Sentezi 120
6.2.16. 4,4'-Difloro-8-(4-etiniltrimetilsilan)-fenil-1,5,7-trimetil-3-(4-4'' dietilaminofenil)etenil)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (22) Bileşiğinin Sentezi 121
6.2.17. 4,4'-Difloro-8-(4-etinil)-fenil-1,5,7-trimetil-3-(4-4''dietilamino fenil)etenil)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (23) Bileşiğinin Sentezi 122
6.2.18. 2-Karboksi-9 (10), 16 (17), 23 (24)-tri-(1-etinilpiren) ftalosiyaninato çinko(II) Asimetrik Ftalosiyanin (Pc1) Bileşiğinin Sentezi 124
6.2.19. 2-Karboksi-9 (10), 16 (17), 23 (24)-tri-(3-(3,4,5-trimetoksi fenil)-7-etinilkumarin)ftalosiyaninato çinko(II) Asimetrik Ftalosiyanin (Pc2) Bileşiğinin Sentezi 125
6.2.20. 2-Karboksi-9 (10), 16 (17), 23 (24)-tri-(5-(4-(etinil)fenil)-10,15, 20-trisfenilporfirinato çinko(II)) ftalosiyaninato çinko(II) Asimetrik Ftalosiyanin (Pc3) Bileşiğinin Sentezi 126
6.2.21. 2-Karboksi-9 (10), 16 (17), 23 (24)-tri-(4,4'-difloro-8-(4-etinil)-fenil-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indasen) ftalosiyaninato çinko(II) Asimetrik Ftalosiyanin (Pc4) Bileşiğinin Sentezi 127
6.2.22. 2-Karboksi-9 (10), 16 (17), 23 (24)-tri-(4,4'-difloro-8-(4-etinil)-fenil-1,5,7-trimetil-3-(4-4''dietilaminofenil)etenil)-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indasen)ftalosiyaninato çinko(II)

Asimetrik Ftalosiyanin (Pc5) Bileşiğinin Sentezi 129
6.2.23. 2-Karboksi-9 (10), 16 (17), 23 (24)-tri-(iyodo)ftalosiyaninato çinko(II) (1) Asimetrik Ftalosiyanin Bileşiğinin Yapısındaki Karboksilik Asit Grubunun Varlığının Tespiti İçin Yeni Asimetrik Çinko(II) Ftalosiyanin Bileşiğinin (26) Sentezi 130
6.2.23.1. 4,4'-Difloro-8-(4-aminobifenil)-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (25) Bileşiğinin Sentezi 130
6.2.23.2. 2-(4,4'-Difloro-8-(4-aminobifenil)-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen)-9 (10), 16 (17), 23 (24)-tri-(iyodo) ftalosiyaninato çinko(II) Asimetrik Ftalosiyanin (26) Bileşiğinin Sentezi 131
7. BULGULAR 136
7.1. Sentezlenen Bileşiklerin Yapı Aydınlatılması 139
7.1.1. 4-Karboksiftalonitril (B) Bileşiğinin Yapı Aydınlatılması 139
7.1.2. 2-Karboksi-9 (10), 16 (17), 23 (24)-tri-(iyodo)ftalosiyaninato çinko(II) Asimetrik Ftalosiyanin (1) Bileşiğinin Yapı Aydınlatılması 142
7.1.3. Trimetil(piren-1-il-etinil)silan (3a) Bileşiğinin Yapı Aydınlatılması 147
7.1.4. 1-Etinil piren (3) Bileşiğinin Yapı Aydınlatılması 150
7.1.5. 7-Hidroksi-3-(3,4,5-trimetoksifenil)kumarin (6) Bileşiğinin Yapı Aydınlatılması 153
7.1.6. 7-Triflorometansülfo-3-(3,4,5-trimetoksifenil)kumarin (7) Bileşiğinin Yapı Aydınlatılması 156
7.1.7. 3-(3,4,5-Trimetoksifenil)-7-((trimetilsilil)etinil)kumarin (8) Bileşiğinin Yapı Aydınlatılması 159
7.1.8. 3-(3,4,5-Trimetoksifenil)-7-etinil kumarin (9) Bileşiğinin Yapı Aydınlatılması 162
7.1.9. 5-(4-[(Trimetilsilil)etinil]fenil)-10,15,20-trisfenilporfirin (13) Bileşiğinin Yapı Aydınlatılması 165
7.1.10. 5-(4-[(Trimetilsilil)etinil]fenil)-10,15,20-trisfenilporfirinato çinko(II) (13a) Bileşiğinin Yapı Aydınlatılması 167
7.1.11. 5-(4-(Etinil)fenil)-10,15,20-trisfenilporfirinato çinko(II) (14) Bileşiğinin Yapı Aydınlatılması 170

7.1.12. 4,4’-Difloro-8-(4-iodo)-fenil-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indasen (17) Bileşiğinin Yapı Aydınlatılması 174
7.1.13. 4,4’-Difloro-8-(4-etiniltrimetilsilan)-fenil-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (18) Bileşiğinin Yapı Aydınlatılması 178
7.1.14. 4,4’-Difloro-8-(4-etinil)-fenil-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indasen (19) Bileşiğinin Yapı Aydınlatılması 183
7.1.15. 4,4’-Difloro-8-(4-iodo)-fenil-1,5,7-trimetil-3-(4-4’’dietilamino fenil)etenil)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (21) Bileşiğinin Yapı Aydınlatılması 187
7.1.16. 4,4’-Difloro-8-(4-etiniltrimetilsilan)-fenil-1,5,7-trimetil-3-(4-4’’ dietilaminofenil)etenil)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (22) Bileşiğinin Yapı Aydınlatılması 192
7.1.17. 4,4’-Difloro-8-(4-etinil)-fenil-1,5,7-trimetil-3-(4-4’’dietilamino fenil)etenil)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (23) Bileşiğinin Yapı Aydınlatılması 197
7.1.18. 2-Karboksi-9 (10), 16 (17), 23 (24)-tri-(1-etinilpiren) ftalosiyaninato çinko(II) Asimetrik Ftalosiyanin (Pc1) Bileşiğinin Yapı Aydınlatılması 202
7.1.19. 2-Karboksi-9 (10), 16 (17), 23 (24)-tri-(3-(3,4,5-trimetoksi fenil)-7-etinil kumarin) ftalosiyaninato çinko(II) Asimetrik Ftalosiyanin (Pc2) Bileşiğinin Yapı Aydınlatılması 205
7.1.20. 2-Karboksi-9 (10), 16 (17), 23 (24)-tri-(5-(4-(etinil)fenil)-10,15, 20-trisfenilporfirinato çinko(II)) ftalosiyaninato çinko(II) Asimetrik Ftalosiyanin (Pc3) Bileşiğinin Yapı Aydınlatılması 208
7.2.21. 2-Karboksi-9 (10), 16 (17), 23 (24)-tri-(4,4’-difloro-8-(4-etinil)-fenil-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indasen) ftalosiyaninato çinko(II) Asimetrik Ftalosiyanin (Pc4) Bileşiğinin Yapı Aydınlatılması 210
7.1.22. 2-Karboksi-9 (10), 16 (17), 23 (24)-tri-(4,4’-difloro-8-(4-etinil)-fenil-1,5,7-trimetil-3-(4-4’’dietilamino fenil)etenil)-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indasen) ftalosiyaninato çinko(II) Asimetrik Ftalosiyanin (Pc5) Bileşiğinin Yapı Aydınlatılması 213
7.1.23. 4,4'-Difloro-8-(4-aminobifenil)-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indasen (25) Bileşiğinin Yapı Aydınlatılması 214

7.1.24. 2-(4,4'-Difloro-8-(4-aminobifenil)-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indasen)-9 (10), 16 (17), 23 (24)-tri-(iyodo) ftalosiyaninato çinko(II) Asimetrik Ftalosiyanin (26) Bileşiğinin Yapı Aydınlatılması 219
7.2. Sentezlenen Bileşiklerin Bant Aralıklarının Belirlenmesi 224
7.3. Dönüşümlü ve Kare Dalga Voltametrisi Kullanılarak Sentezlenen Bileşiklerin Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi 226
7.4. Sentezlenen Bileşiklerin Geometrik Optimizasyonu ve Teorik Bant Aralıklarının Belirlenmesi 236
7.5. Sentezlenen Bileşiklerin Güneş Pili Performanslarının Değerlendirilmesi 242
7.5.1. (1) ve (26) Numaralı Asimetrik Çinko(II) Ftalosiyanin Bileşiklerinin Hacim Heteroeklem (BHJ) Yapıdaki Güneş Pili Performasları 242
7.5.1.1. ITO/PEDOT:PSS/P3HT:(1):PCBM/Al Yapısındaki Hacim Heteroeklem (BHJ) Pil Geometrisi 243
7.5.1.2. ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(1)/Al Yapısındaki Hacim Heteroeklem (BHJ) Pil Geometrisi 244
7.5.1.3. ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(26)/Al Yapısındaki Hacim Heteroeklem (BHJ) Pil Geometrisi 254
7.5.2. Pc1, Pc2 ve Pc4 Asimetrik Çinko(II) Ftalosiyanin Bileşiklerinin Perovskit Güneş Pili Performasları 258
8. SONUÇLAR 262

KAYNAKLAR 266
ÖZGEÇMİŞ 278
EKLER 279

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Kısaltmalar		**Açıklamalar**
λ_{Ex}	:	Eksitasyon dalga boyu
λ_{max}	:	Maksimum dalga boyu
q	:	Elektronik yük
k	:	Boltzmann sabiti
µM	:	Mikrometre
mΩ	:	Miliohm
eV	:	Elektronvolt
FF	:	Dolgu faktörü
I_0	:	Ters doygunluk akımı
I	:	Yük akımı
I_d	:	Diyotun birleşme akımı
I_L	:	Fotovoltaik akım
I_m	:	P_m'deki akım
I_{ph}	:	Fotojenlenmiş akım
I_S	:	Diyotun ters doygunluk akımı
I_{SC}	:	Kısa devre akımı
I-V	:	Akım-gerilim
J_{SC}	:	Kısa devre akım yoğunluğu
n	:	Diyotun idealite faktörü
η	:	Verim
P_{in}	:	Gelen ışık yoğunluğu
P_m	:	Maksimum güç
R_S	:	Seri direnç
R_{SH}	:	Paralel direnç
V_m	:	P_m'deki voltaj
V_{OC}	:	Açık devre gerilimi
T	:	Mutlak sıcaklık
W	:	Watt
kW	:	KiloWatt

MW	:	MegaWatt
Ag	:	Gümüş
AgBr	:	Gümüş bromür
AgCl	:	Gümüş klorür
Al	:	Alüminyum
ATO	:	Antimon katkılı kalay oksit (SnO_2:Sb)
AZO	:	Alüminyum katkılı çinko oksit
BHJ	:	Hacim heteroeklem
BODIPY	:	4,4-Difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen
$CDCl_3$	:	Dötero kloroform
CdS	:	Kadmiyum sülfür
CdSe	:	Kadmiyum selenür
CdTe	:	Kadmiyum tellürid
CIGS	:	Bakır indiyum galyum diselenid
CO_2	:	Karbondioksit
Cu	:	Bakır
CuO	:	Bakır(II) oksit
Cu_2S	:	Bakır(I) sülfür
CVD	:	Kimyasal buhar biriktirme
D_2O	:	Döteryum oksit
DDQ	:	Diklorodisiyanobenzokinon
DIPEA	:	*N*,*N*-Diizopropil etilamin
DMF	:	Dimetilformamid
DMSO	:	Dimetilsülfoksit
DMSO-d_6	:	Dötero dimetilsülfoksit-d_6
DSSC	:	Boya duyarlı güneş pili
EtOH	:	Etanol
FT-IR	:	Fouirer Transform Infrared
FTO	:	Flor katkılı kalay oksit (SnO_2:F)
Ga	:	Galyum
GaAs	:	Galyum arsenit
GaInP	:	Galyum indiyum fosfür
H	:	Hidrojen

He	:	Helyum
HOMO	:	En yüksek enerjili dolu orbital
IPCE	:	Gelen fotonun akıma dönüşüm verimliliği
In	:	İndiyum
ITO	:	İndiyum kalay oksit (In_2O_3:Sn)
LUMO	:	En düşük enerjili boş orbital
MeOH	:	Metanol
Mo	:	Molibden
NHE	:	Normal hidrojen elektrot
NiO	:	Nikel oksit
NMR	:	Nükleer Magnetik Rezonans
Piridin-d_5	:	Dötero piridin-d_5
P3HT	:	Poli(3-hekziltiyofen)
PEDOT:PSS	:	(Poli3,4-etilendioksitiyofen):poli(stiren sülfonat)
PbS	:	Kurşun(II) sülfür
PCE	:	Güç dönüşüm verimi
PSC	:	Polimer (plastik) güneş pili
Pt	:	Platin
S	:	Kükürt
SiH_4	:	Silan
Se	:	Selenyum
TBAF	:	Tetrabütilamonyumflorür
TCO	:	Şeffaf iletken oksit
TEA	:	Trietilamin
TFA	:	Trifloroasetik asit
THF	:	Tetrahidrofuran
THF-$_8$	:	Dötero tetrahidrofuran-d_8
TiO_2	:	Titanyumdioksit
TMSA	:	Trimetilsililasetilen
UV-Vis	:	Ultraviolet/Visible (Mor Ötesi/Görünür)
ZnO	:	Çinko oksit

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No:		Sayfa
2.1:	Enerji kaynaklarının sınıflandırılması.	4
2.2:	U. S. Enerji Bilgi Yönetimi (EIA) tarafından yayınlanan 2017 enerji kaynağına göre enerji tüketim verileri.	4
2.3:	T. C. Enerji İşleri Genel Müdürlüğünün 2019 yılı Mart ayı verilerine göre Türkiye'deki enerji üretim verileri.	5
3.1:	Işığın elektromanyetik spektrumu.	14
3.2:	Güneş pillerinin aktif malzemeye göre sınıflandırılması.	16
3.3:	Güneş pillerinin hücre yapılarına göre sınıflandırılması.	17
3.4:	Birinci (Wafer tabanlı), ikinci (ince film) ve üçüncü (ileri ince film) nesil güneş pillerinin şematik gösterimi.	18
3.5:	İletken, yarı iletken ve yalıtkan malzemelerin değerlik bandı (VB), iletkenlik bandı (CB) ve bant aralığının (GAP) şematik gösterimi.	18
3.6:	Elektron boşluk-çiftinin oluşumu ve rekombinasyonu.	19
3.7:	Katkısız, n-tipi ve pi-tipi silisyum yapılarının şematik gösterimi.	20
3.8:	p-Tipi ve n-tipi bölgelerin bir araya getirilmesiyle oluşan p-n eklemi.	20
3.9:	Güneş pilinin standart *I-V* karakteristiği.	21
3.10:	Güneş pilinin eşdeğer devresi.	21
3.11:	Güneş pilinin standart *J-V* karakteristiği.	23
3.12:	Farklı sıcaklıklarda *I-V* (a) ve *P-V* (b) eğrileri.	25
3.13:	Farklı ışımalarda *I-V* (a) ve *P-V* (b) eğrileri.	26
3.14:	Tek ve çok kristal güneş pilleri.	27
3.15:	Amorf silisyum (a:Si-H) güneş pillinin şematik gösterimi.	28
3.16:	Kadmiyum tellürid (CdTe) ve bakır indiyum galyum diselenid (CIGS) güneş pillerinin şematik gösterimi.	30
3.17:	Boya duyarlı güneş pilinin şematik gösterimi.	31
3.18:	n-Tipi ve p-tipi boya duyarlı güneş pillerinin şematik gösterimi.	33
3.19:	Bazı yarı iletkenlerin ve redoks çiftlerinin normal hidrojen elektrot kullanılarak (NHE) belirlenen bant aralıkları.	35
3.20:	Polimer güneş pillerinde fotoakım oluşumunun şematik gösterimi.	38
3.21:	Çift katmanlı güneş pilinin şematik gösterimi.	39

3.22: Hacim heteroeklem (BHJ) güneş pillinin genel cihaz yapısı. 40
3.23: Hacim heteroeklem (BHJ) güneş pillinin genel çalışma prensibi. 41
3.24: PEDOT:PSS iletken polimerin kimyasal yapısı. 42
3.25: $PC_{61}BM$ ve $PC_{71}BM$ fulleren türevlerinin kimyasal yapısı. 43
3.26: P3HT'nin kimyasal yapısı. 43
3.27: Ters organik güneş pilinin şematik gösterimi. 44
3.28: Tamamlayıcı absorpsiyon spektrumuna sahip iki alt hücreden oluşan çok eklemli güneş pilinin şematik gösterimi. 45
3.29: AMX_3 perovskit kristal yapısı. 46
3.30: Perovskit güneş pili yapısının şematik gösterimi. 47
3.31: Perovskit güneş pilinin çalışma prensibi ve bant diyagramı. 48
3.32: Sıvı-elektrolit boya duyarlı perovskit güneş pilinin şematik gösterimi. 49
3.33: Normal n-i-p mezofor ve düzlemsel yapıdaki güneş pillerinin şematik gösterimi. 50
3.34: Ters p-i-n mezofor ve düzlemsel yapıdaki güneş pillerinin şematik gösterimi. 52
3.35: İnorganik ve organik elektron transfer malzemelerinin enerji seviyeleri. 54
3.36: Boşluk transfer malzemelerinin enerji seviyeleri. 56
4.1: a) Ftalosiyanin bileşiğinin moleküler yapısı, b) Metalli ftalosiyanin bileşiğinin tipik absorpsiyon spektrumu, c) Sübstitüe edilmemiş ftalosiyanin bileşiğinin HOMO-LUMO orbitalleri. 58
4.2: Piren bileşiğinin numaralandırılması ve HOMO-LUMO orbitallerinin gösterimi. 60
4.3: Piren bileşiğinin eksimer formunun şematik gösterimi. 60
4.4: Piren bileşiğinin eksimer ve monomer formunun floresans spektrumu. 61
4.5: Kumarin bileşiğinin kimyasal yapısı ve numaralandırma şeması. 62
4.6: Porfirin bileşiğinin kimyasal yapısı ve numaralandırma şeması. 63
4.7: a) Porfirin bileşiğinin absorpsiyon spektrumu. b) Enerji diyagramı. 64
4.8: BODIPY bileşiğinin kimyasal yapısı ve numaralandırma şeması. 64
5.1: Piren sübstitüe asimetrik Ref-60 ve Ref-61 ftalosiyanin bileşikleri. 92
5.2: Simetrik (Ref-62) ve asimetrik (Ref-63) ftalosiyanin bileşikleri. 93
5.3: Farklı uzunluklarda alkil grubu içeren piren sübstitüe silisyum(IV) ftalosiyanin bileşikleri. 94
5.4: Kumarin sübstitüe *bis*-ftalosiyanin bileşikleri (Ref-68 ve Ref-69). 95

5.5: Kumarin sübstitüe Ref-70, Ref-71, Ref-72 ve Ref-73 ftalosiyanin bileşikleri. 96
5.6: Kumarin sübstitüe Ref-74, Ref-75, Ref-76, Ref-77 ve Ref-78 ftalosiyanin bileşikleri. 97
5.7: Kumarin sübstitüe Ref-79, Ref-80, Ref-81 ve Ref-82 çinko(II) ftalosiyanin bileşikleri. 98
5.8. Porfirin sübstitüe Ref-83, Ref-84 ve Ref-85 ftalosiyanin bileşikleri. 99
5.9. Porfirin sübstitüe Ref-86 ftalosiyanin bileşiği. 100
6.1: B Bileşiğinin sentezi. 105
6.2: 1 Numaralı bileşiğin sentezi. 106
6.3: 3a Numaralı bileşiğin sentezi. 107
6.4: 3 Numaralı bileşiğin sentezi. 108
6.5: 6 Numaralı bileşiğin sentezi. 109
6.6: 7 Numaralı bileşiğin sentezi. 110
6.7: 8 Numaralı bileşiğin sentezi. 111
6.8: 9 Numaralı bileşiğin sentezi. 112
6.9: 13 Numaralı bileşiğin Sentezi. 113
6.10: 13a Numaralı bileşiğin sentezi. 114
6.11: 14 Numaralı bileşiğin sentezi. 115
6.12: 17 Numaralı bileşiğin sentezi. 116
6.13: 18 Numaralı bileşiğin sentezi. 117
6.14: 19 Numaralı bileşiğin sentezi. 118
6.15: 21 Numaralı bileşiğin sentezi. 120
6.16: 22 Numaralı bileşiğin sentezi. 121
6.17: 23 Numaralı bileşiğin sentezi. 122
6.18: Pc1 Bileşiğinin sentezi. 124
6.19: Pc2 Bileşiğinin sentezi. 125
6.20: Pc3 Bileşiğinin sentezi. 126
6.21: Pc4 Bileşiğinin sentezi. 127
6.22: Pc5 Bileşiğinin sentezi. 129
6.23: 25 Numaralı bileşiğin sentezi. 130
6.24: 26 Numaralı bileşiğin sentezi. 131
7.1: Tez kapsamında sentezlenen uç alkin içeren (3, 9, 14, 19 ve 23) ışık toplayıcı gruplar ve yeni asimetrik karboksil çinko(II) ftalosiyanin

(1, Pc1, Pc2, Pc3, Pc4 ve Pc5) bileşikleri. 136
7.2: B Bileşiğinin yapısı. 139
7.3: B Bileşiğine ait FT-IR spektrumu. 139
7.4: B Bileşiğine ait kütle spektrumu (Matriksiz). 140
7.5: B Bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu (DMSO-d_6). 140
7.6: B Bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu (DMSO-d_6/D_2O). 141
7.7: 1 Numaralı bileşiğin yapısı. 142
7.8: 1 Numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu. 142
7.9: 1 Numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu (Matriks: DIT). 143
7.10: 1 Numaralı bileşiğe ait ^{1}H NMR spektrumu (THF-d_8). 143
7.11: 1 Numaralı bileşiğe ait ^{1}H NMR spektrumu (THF-d_8/D_2O). 144
7.12: 1 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu (DMSO, 1.2×10^{-5} M) ve floresans spektrumu (DMSO, 1.2×10^{-5} M, λ_{ex}=650 nm). 145
7.13: 3a Numaralı bileşiğin yapısı. 147
7.14: 3a Numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu. 147
7.15: 3a Numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu (Matriksiz). 148
7.16: 3a Numaralı bileşiğe ait ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$). 148
7.17: 3a Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu ($CHCl_3$, 1.0×10^{-5} M) ve floresans spektrumu ($CHCl_3$, 2.0×10^{-6} M, λ_{ex}=348 nm). 149
7.18: 3 Numaralı bileşiğin yapısı. 150
7.19: 3 Numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu. 150
7.20: 3 Numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu (Matriks: DHB). 151
7.21: 3 Numaralı bileşiğe ait ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$). 151
7.22: 3 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu ($CHCl_3$, 1.0×10^{-5} M) ve floresans spektrumu ($CHCl_3$, 2.0×10^{-6} M, λ_{ex}=342 nm). 152
7.23: 6 Numaralı bileşiğin yapısı. 153
7.24: 6 Numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu. 153
7.25: 6 Numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu (Matriks: DHB). 154
7.26: 6 Numaralı bileşiğe ait ^{1}H NMR spektrumu (DMSO-d_6). 154
7.27: 6 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu ($CHCl_3$, 1.0×10^{-5} M) ve floresans spektrumu ($CHCl_3$, 2.0×10^{-6} M, λ_{ex}=346 nm). 155
7.28: 7 Numaralı bileşiğin yapısı. 156
7.29: 7 Numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu. 156
7.30: 7 Numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu (Matriks: DIT). 157

7.31: 7 Numaralı bileşiğe ait ^{1}H NMR spektrumu (DMSO-d_6). 157
7.32: 7 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu ($CHCl_3$, 1.0×10^{-5} M) ve floresans spektrumu ($CHCl_3$, 2.0×10^{-6} M, λ_{ex}=340 nm). 158
7.33: 8 Numaralı bileşiğin yapısı. 159
7.34: 8 Numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu. 159
7.35: 8 Numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu (Matriks: DIT). 160
7.36: 8 Numaralı bileşiğe ait ^{1}H NMR spektrumu (DMSO-d_6). 160
7.37: 8 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu ($CHCl_3$, 1.0×10^{-5} M) ve floresans spektrumu ($CHCl_3$, 2.0×10^{-6} M, λ_{ex}=356 nm). 161
7.38: 9 Numaralı bileşiğin yapısı. 162
7.39: 9 Numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu. 162
7.40: 9 Numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu (Matriks: DIT). 163
7.41: 9 Numaralı bileşiğe ait ^{1}H NMR spektrumu (DMSO-d_6). 163
7.42: 9 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu ($CHCl_3$, 1.0×10^{-5} M) ve floresans spektrumu ($CHCl_3$, 2.0×10^{-6} M, λ_{ex}=353 nm). 164
7.43: 13 Numaralı bileşiğin yapısı. 165
7.44: 13 Numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu (Matriks: DIT). 165
7.45: 13a Numaralı bileşiğin yapısı. 167
7.46: 13a Numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu. 167
7.47: 13a Numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu (Matriks: DIT). 168
7.48: 13a Numaralı bileşiğe ait ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$). 168
7.49: 13a Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu ($CHCl_3$, 2.0×10^{-6} M) ve floresans spektrumu ($CHCl_3$, 1.0×10^{-5} M, λ_{ex}=400 nm). 169
7.50: 14 Numaralı bileşiğin yapısı. 170
7.51: 14 Numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu. 171
7.52: 14 Numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu (Matriks: DHB). 171
7.53: 14 Numaralı bileşiğe ait ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$). 172
7.54: 14 Numaralı bileşiğe Ait UV-Vis spektrumu ($CHCl_3$, 1.0×10^{-5} M). 173
7.55: 17 Numaralı bileşiğin yapısı. 174
7.56: 17 Numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu. 174
7.57: 17 Numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu (Matriks: DIT). 175
7.58: 17 Numaralı bileşiğe ait ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$). 175
7.59: 17 Numaralı bileşiğe ait ^{11}B NMR spektrumu ($CDCl_3$). 176
7.60: 17 Numaralı bileşiğe Ait ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$). 177

7.61: 17 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu ($CHCl_3$, 1.0×10^{-5} M) ve floresans spektrumu ($CHCl_3$, 6.0×10^{-7} M, λ_{ex}=475 nm). 177
7.62: 18 Numaralı bileşiğin yapısı. 178
7.63: 18 Numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu. 179
7.64: 18 Numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu (Matriks: DHB). 179
7.65: 18 Numaralı bileşiğe ait ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$). 180
7.66: 18 Numaralı bileşiğe ait ^{11}B NMR spektrumu ($CDCl_3$). 181
7.67: 18 Numaralı Bileşiğe Ait ^{19}F NMR Spektrumu ($CDCl_3$). 181
7.68: 18 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu ($CHCl_3$, 1.0×10^{-5} M) ve floresans spektrumu ($CHCl_3$, 6.0×10^{-7} M, λ_{ex}=475 nm). 182
7.69: 19 Numaralı bileşiğin yapısı. 183
7.70: 19 Numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu. 183
7.71: 19 Numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu (Matriksiz). 184
7.72: 19 Numaralı bileşiğe ait ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$). 184
7.73: 19 Numaralı bileşiğe ait ^{11}B NMR spektrumu ($CDCl_3$). 185
7.74: 19 Numaralı bileşiğe ait ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$). 186
7.75: 19 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu ($CHCl_3$, 1.0×10^{-5} M) ve floresans spektrumu ($CHCl_3$, 6.0×10^{-7} M, λ_{ex}=475 nm). 186
7.76: 21 Numaralı bileşiğin yapısı. 187
7.77: 21 Numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu. 188
7.78: 21 Numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu (Matriksiz). 188
7.79: 21 Numaralı bileşiğe ait ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$). 189
7.80: 21 Numaralı bileşiğe ait ^{11}B NMR spektrumu ($CDCl_3$). 190
7.81: 21 Numaralı bileşiğe ait ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$). 190
7.82: 21 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu (THF, 1.0×10^{-5} M) ve floresans spektrumu (THF, 2.0×10^{-6} M, λ_{ex}=565 nm). 191
7.83: 22 Numaralı bileşiğin yapısı. 192
7.84: 22 Numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu. 193
7.85: 22 Numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu (Matriksiz). 193
7.86: 22 Numaralı bileşiğe ait ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$). 194
7.87: 22 Numaralı bileşiğe ait ^{11}B NMR spektrumu ($CDCl_3$). 195
7.88: 22 Numaralı bileşiğe ait ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$). 195
7.89: 22 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu (THF, 1.0×10^{-5} M) ve floresans spektrumu (THF, 2.0×10^{-6} M, λ_{ex}=565 nm). 196

7.90: 23 Numaralı bileşiğin yapısı. 197
7.91: 23 Numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu. 197
7.92: 23 Numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu (Matriksiz). 198
7.93: 23 Numaralı bileşiğe ait ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$). 198
7.94: 23 Numaralı bileşiğe ait ^{11}B NMR spektrumu ($CDCl_3$). 199
7.95: 23 Numaralı bileşiğe ait ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$). 200
7.96: 23 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu (THF, 1.0×10^{-5} M) ve floresans spektrumu (THF, 2.0×10^{-6}M, λ_{ex}=565 nm). 200
7.97: Pc1 Bileşiğinin yapısı. 202
7.98: Pc1 Bileşiğine ait FT-IR spektrumu. 202
7.99: Pc1 Bileşiğine ait kütle spektrumu (Matriksiz). 203
7.100: Pc1 Bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu (DMSO-d_6/Piridin-d_5). 203
7.101: Pc1 Bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (DMF, 1.0×10^{-5} M) ve floresans spektrumu (DMF, 1.0×10^{-5} M, λ_{ex}=370 nm (yeşil), λ_{ex}=640 nm (kırmızı)). 204
7.102: Pc2 Bileşiğinin yapısı. 205
7.103: Pc2 Bileşiğine ait FT-IR spektrumu. 206
7.104: Pc2 Bileşiğine ait kütle spektrumu (Matriks: DIT). 206
7.105: Pc2 Bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (DMF, 1.0×10^{-5} M) ve floresans spektrumu (DMF, 1.0×10^{-5} M, λ_{ex}=365 nm (yeşil), λ_{ex}=645 nm (kırmızı)). 207
7.106: Pc3 Bileşiğinin yapısı. 208
7.107: Pc3 Bileşiğine ait FT-IR spektrumu. 208
7.108: Pc3 Bileşiğine ait kütle spektrumu (Matriksiz). 209
7.109: Pc3 Bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (DMF, 1.0×10^{-5} M). 209
7.110: Pc4 Bileşiğinin yapısı. 210
7.111: Pc4 Bileşiğine ait FT-IR spektrumu. 211
7.112: Pc4 Bileşiğine ait kütle spektrumu (Matriks: DIT). 211
7.113: Pc4 Bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (DMF, 1.0×10^{-5} M) ve floresans spektrumu (DMF, 1.0×10^{-5} M, λ_{ex}=470 nm (yeşil), λ_{ex}=640 nm (kırmızı)). 212
7.114: Pc5 Bileşiğinin yapısı. 213
7.115: Pc5 Bileşiğine ait FT-IR spektrumu. 214
7.116: 25 Numaralı bileşiğin yapısı. 214

7.117: 25 Numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu. 215
7.118: 25 Numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu (Matriksiz). 215
7.119: 25 Numaralı bileşiğe ait ^{1}H NMR spektrumu (DMSO-d_6). 216
7.120: 25 Numaralı bileşiğe ait ^{1}H NMR spektrumu (DMSO-d_6/D_2O). 216
7.121: 25 Numaralı bileşiğe ait ^{11}B NMR spektrumu (DMSO-d_6). 217
7.122: 25 Numaralı bileşiğe ait ^{19}F NMR spektrumu (DMSO-d_6). 218
7.123: 25 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu (THF, 1.0×10^{-5} M) ve floresans spektrumu (THF, 1.0×10^{-5} M, λ_{ex}=470 nm). 218
7.124: 26 Numaralı bileşiğin yapısı. 219
7.125: 26 Numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu. 220
7.126: 26 Numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu (Matriks: DIT). 220
7.127: 26 Numaralı bileşiğe ait ^{1}H NMR spektrumu (THF-d_8). 221
7.128: 26 Numaralı bileşiğe ait ^{11}B NMR spektrumu (THF-d_8). 222
7.129: 26 Numaralı bileşiğe ait ^{19}F NMR spektrumu (THF-d_8). 222
7.130: 26 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu (THF, 1.0×10^{-5} M) ve floresans spektrumu (THF, 1.0×10^{-5} M, λ_{ex}=480 nm (yeşil), λ_{ex}=640 nm (kırmızı)). 223
7.131: 1 Numaralı bileşiğin DMSO içerisindeki CV ve SWV voltamogramları. 229
7.132: 3 Numaralı bileşiğin DMSO içerisindeki CV ve SWV voltamogramları. 229
7.133: 9 Numaralı bileşiğin DMSO içerisindeki CV ve SWV voltamogramları. 230
7.134: 14 Numaralı bileşiğin DMSO içerisindeki CV ve SWV voltamogramları. 230
7.135: 19 Numaralı bileşiğin DMSO içerisindeki CV ve SWV voltamogramları. 231
7.136: 23 Numaralı bileşiğin DMSO içerisindeki CV ve SWV voltamogramları. 232
7.137: Pc1 Bileşiğinin DMSO içerisindeki CV ve SWV voltamogramları. 232
7.138: Pc2 Bileşiğinin DMSO içerisindeki CV ve SWV voltamogramları. 233
7.139: Pc3 Bileşiğinin DMSO içerisindeki CV ve SWV voltamogramları. 233
7.140: Pc4 Bileşiğinin DMSO içerisindeki CV ve SWV voltamogramları. 234
7.141: 25 Numaralı Bileşiğin DMSO içerisindeki CV ve SWV

voltamogramları. 235
7.142: 26 Numaralı Bileşiğin DMSO içerisindeki CV ve SWV voltamogramları. 235
7.143: ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(**1**)/Al geometrisinde 5 mg PCBM ve 0.20 mg karboksilik asit sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (1) bileşiği kullanılarak hazırlanan Pil 3'e ait *I-V* eğrisi. 245
7.144: ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(**1**)/Al geometrisinde 5 mg PCBM ve 0.20 mg karboksilik asit sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (1) bileşiği kullanılarak hazırlanan Pil 4'e ait *I-V* eğrisi. 245
7.145: ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(1)/Al geometrisinde 12.5 mg PCBM ve 0.30 mg karboksilik asit sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (1) bileşiği kullanılarak hazırlanan Pil 5'e ait *I-V* eğrisi. 247
7.146: ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(1)/Al geometrisinde 12.5 mg PCBM ve 0.30 mg karboksilik asit sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (1) bileşiği kullanılarak hazırlanan Pil 6'ya ait *I-V* eğrisi. 247
7.147: ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(1)/Al geometrisinde 12.5 mg PCBM ve 0.30 mg karboksilik asit sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (1) bileşiği kullanılarak hazırlanan Pil 5'e ait IPCE eğrisi. 248
7.148: ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(1)/Al geometrisinde 12.5 mg PCBM ve 0.30 mg karboksilik asit sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (1) bileşiği kullanılarak hazırlanan Pil 6'ya ait IPCE eğrisi. 248
7.149: ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(1)/Al geometrisinde 5 mg PCBM ve 0.44 mg karboksilik asit sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (1) bileşiği kullanılarak hazırlanan Pil 7'ye ait *I-V* eğrisi. 249
7.150: ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(1)/Al geometrisinde 5 mg PCBM ve 0.44 mg karboksilik asit sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (1) bileşiği kullanılarak hazırlanan Pil 8'e ait *I-V* eğrisi. 250
7.151: ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(1)/Al geometrisinde 5 mg PCBM ve 0.44 mg karboksilik asit sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (1) bileşiği kullanılarak hazırlanan Pil 7'ye ait IPCE eğrisi. 250
7.152: ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(1)/Al geometrisinde 5 mg PCBM ve 0.44 mg karboksilik asit sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (1) bileşiği kullanılarak hazırlanan Pil 8'e ait IPCE eğrisi. 251
7.153: ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(1)/Al geometrisinde 5 mg PCBM ve 0.82 mg

karboksilik asit sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (1) bileşiği kullanılarak hazırlanan Pil 9'a ait *I-V* eğrisi. 252
7.154: ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(1)/Al geometrisinde 5 mg PCBM ve 0.82 mg karboksilik asit sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (1) bileşiği kullanılarak hazırlanan Pil 10'a ait *I-V* eğrisi. 252
7.155: ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(1)/Al geometrisinde 5 mg PCBM ve 0.82 mg karboksilik asit sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (1) bileşiği kullanılarak hazırlanan Pil 9'a ait IPCE eğrisi. 253
7.156: ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(1)/Al geometrisinde 5 mg PCBM ve 0.82 mg karboksilik asit sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (1) bileşiği kullanılarak hazırlanan Pil 10'a ait IPCE eğrisi. 253
7.157: ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(26)/Al geometrisindeki pilin şematik gösterimi. 254
7.158: ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(26)/Al geometrisinde 5 mg PCBM ve 0.84 mg BODIPY sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (26) bileşiği kullanılarak hazırlanan Pil 11'e ait *I-V* eğrisi. 255
7.159: ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(26)/Al geometrisinde 5 mg PCBM ve 0.84 mg BODIPY sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (26) bileşiği kullanılarak hazırlanan Pil 11'e ait IPCE eğrisi. 256
7.160: ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(26)/Al geometrisinde 5 mg PCBM ve 3.2 mg BODIPY sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (26) bileşiği kullanılarak hazırlanan Pil 12'ye ait *I-V* eğrisi. 257
7.161: ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(26)/Al geometrisinde 5 mg PCBM ve 3.2 mg BODIPY sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (26) bileşiği kullanılarak hazırlanan Pil 12'ye ait IPCE eğrisi. 257
7.162: Perovskit yapıdaki güneş pillerinin hazırlanmasında kullanılan malzemelerin bant aralıklarının şematik gösterimi. 259
7.163: Spiro-OMeTAD bileşiğine ait *I-V* eğrisi. 260
7.164: Pc1 bileşiğine ait *I-V* eğrisi. 261
7.165: Pc4 bileşiğine ait *I-V* eğrisi. 261

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo No:		Sayfa
2.1:	2002-2017 yılları arasındaki Türkiye'nin kurulu enerji kapasitesi.	6
2.2:	Yenilenebilir enerjinin avantajları ve dezavantajları.	9
5.1:	Literatürdeki bazı ftalosiyanin bileşiklerinin DSSC performansları.	72
5.2:	Literatürdeki bazı ftalosiyanin bileşiklerinin hacim heteroeklem güneş pili performansları.	84
5.3:	Literatürdeki bazı ftalosiyanin bileşiklerinin perovskit güneş pili performansları.	89
6.1:	Sentez ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler.	101
6.2:	Yapı aydınlatılması ve güneş pili ölçüm çalışmalarında kullanılan cihazlar.	104
6.3:	Tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen ışık toplayıcı gruplar ve elde edilen reaksiyon verimleri.	133
6.4:	Tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen yeni asimetrik çinko(II) ftalosiyanin bileşikleri ve elde edilen reaksiyon verimleri.	134
7.1:	1 numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu ölçümünde gözlenen dalga boyları (λ_{max}) ve molar absorplama katsayıları (log Ɛ).	145
7.2:	3a Numaralı bileşiğine ait UV-Vis spektrumu ölçümünde gözlenen dalga boyları (λ_{max}) ve molar absorplama katsayıları (log Ɛ).	149
7.3:	3 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu ölçümünde gözlenen dalga boyları (λ_{max}) ve molar absorplama katsayıları (log Ɛ).	152
7.4:	6 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu ölçümünde gözlenen dalga boyu (λ_{max}) ve molar absorplama katsayısı (log Ɛ).	156
7.5:	7 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu ölçümünde gözlenen dalga boyu (λ_{max}) ve molar absorplama katsayısı (log Ɛ).	159
7.6:	8 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu ölçümünde gözlenen dalga boyu (λ_{max}) ve molar absorplama katsayısı (log Ɛ).	162
7.7:	9 Numaralı bileşiğe Ait UV-Vis spektrumu ölçümünde gözlenen dalga boyu (λ_{max}) ve molar absorplama katsayısı (log Ɛ).	165
7.8:	13a Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu ölçümünde gözlenen dalga boyları (λ_{max}) ve molar absorplama katsayıları (log Ɛ).	170

7.9: 14 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu ölçümünde gözlenen dalga boyları (λ_{max}) ve molar absorplama katsayıları (log Ɛ). 173
7.10: 17 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu ölçümünde gözlenen dalga boyu (λ_{max}) ve molar absorplama katsayısı (log Ɛ). 178
7.11: 18 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu ölçümünde gözlenen dalga boyu (λ_{max}) ve molar absorplama katsayısı (log Ɛ). 182
7.12: 19 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu ölçümünde gözlenen dalga boyu (λ_{max}) ve molar absorplama katsayısı (log Ɛ). 187
7.13: 21 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu ölçümünde gözlenen dalga boyları (λ_{max}) ve molar absorplama katsayıları (log Ɛ). 191
7.14: 22 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu ölçümünde gözlenen dalga boyları (λ_{max}) ve molar absorplama katsayıları (log Ɛ). 196
7.15: 23 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu ölçümünde gözlenen dalga boyları (λ_{max}) ve molar absorplama katsayıları (log Ɛ). 201
7.16: Pc1 Bileşiğine ait UV-Vis spektrumu ölçümünde gözlenen dalga boyları (λ_{max}) ve molar absorplama katsayıları (log Ɛ). 205
7.17: Pc2 Bileşiğine ait UV-Vis spektrumu ölçümünde gözlenen dalga boyları (λ_{max}) ve molar absorplama katsayıları (log Ɛ). 207
7.18: Pc3 Bileşiğine ait UV-Vis spektrumu ölçümünde gözlenen dalga boyları (λ_{max}) ve molar absorplama katsayıları (log Ɛ). 210
7.19: Pc4 Bileşiğine ait UV-Vis spektrumu ölçümünde gözlenen dalga boyları (λ_{max}) ve molar absorplama katsayıları (log Ɛ). 213
7.20: 25 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu ölçümünde gözlenen dalga boyu (λ_{max}) ve molar absorplama katsayısı (log Ɛ). 219
7.21: 26 Numaralı bileşiğe Ait UV-Vis spektrumu ölçümünde gözlenen dalga boyları (λ_{max}) ve molar absorplama katsayıları (log Ɛ). 223
7.22: Sentezlenen bileşiklerin (1, 3, 9, 14, 19, 23, 25, 26, Pc1, Pc2, Pc3, Pc4 ve Pc5) HOMO-LUMO enerji seviyeleri ve bant aralığı değerleri. 225
7.23: Sentezlenen bileşiklerin (1, 3, 9, 14, 19, 23, 25, 26, Pc1, Pc2, Pc3 ve Pc4) redoks basamakları ve yarı dalga pik potansiyelleri. 227
7.24: Işık toplayıcı yan grup olarak sentezlenen (3, 9, 14, 19, 23 ve 25) bileşiklerin geometri optimizasyonu ve HOMO-LUMO orbital görünümleri. 237
7.25: Yeni asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (1, Pc1, Pc2, Pc3, Pc4, Pc5 ve 26)

bileşiklerinin geometri optimizasyonu ve HOMO-LUMO orbital görünümleri. 239
7.26: ITO/PEDOT:PSS/P3HT:(1):PCBM/Al geometrisindeki güneş pillerinden elde edilen fotovoltaik parametreler. 244
7.27: 5 mg PCBM ve 0.20 mg karboksilik asit sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (1) bileşiği ile hazırlanan ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(1)/Al geometrisindeki güneş pillerinden elde edilen fotovoltaik parametreler. 244
7.28: 12.5 mg PCBM ve 0.30 mg karboksilik asit sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (1) bileşiği ile hazırlanan ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(1)/Al geometrisindeki güneş pillerinden elde edilen fotovoltaik parametreler. 246
7.29: 5 mg PCBM ve 0.44 mg karboksilik asit sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (1) bileşiği ile hazırlanan ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(1)/Al geometrisindeki güneş pillerinden elde edilen fotovoltaik parametreler. 249
7.30: 5 mg PCBM ve 0.82 mg karboksilik asit sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (1) bileşiği ile hazırlanan ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(1)/Al geometrisindeki güneş pillerinden elde edilen fotovoltaik parametreler. 251
7.31: 5 mg PCBM ve 0.84 mg BODIPY sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (26) bileşiği ile hazırlanan ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(26)/Al geometrisindeki güneş pilinden elde edilen fotovoltaik parametreler. 255
7.32: 5 mg PCBM ve 3.2 mg BODIPY sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (26) bileşiği ile hazırlanan ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(26)/Al geometrisindeki güneş pilinden elde edilen fotovoltaik parametreler. 256
7.33: Spiro-OMeTAD, Pc1 ve Pc4 bileşikleriyle hazırlanan perovskit yapıdaki güneş pillerinden elde edilen fotovoltaik parametreler. 260

1. GİRİŞ

En önemli enerji kaynaklarımızdan biri olan fosil yakıtların tükenmek üzere olduğu ve enerji temininin zorlaştığı günümüzde, alternatif enerji kaynaklarının geliştirilmesi ve kullanılması önem kazanmaktadır. Yenilenebilir enerji, alternatif enerji kaynakları arasında gelecek için en çok umut vaat eden enerji türüdür ve bu enerjinin üretiminde kullanılan en önemli kaynaklardan biri de güneştir. Temiz ve güvenilir olması, çevre sorunlarına yol açmaması, elektrik elde edilebilmesi ve tükenme olasılığının bulunmaması gibi nedenlerden dolayı güneş enerjisi alternatif yenilenebilir enerji kaynakları arasında önemli bir yere sahiptir.

Güneş pili, ışığı doğrudan elektrik akımına dönüştüren ve yarı iletken malzeme olarak çalışan bir cihazdır. Ticari güneş pili olarak günümüzde çoğunlukla tekli veya çoklu kristal yapıda silisyum içeren sistemler üretilmekte olup sistemlerin maliyeti oldukça yüksektir. Üretim sürecinin kolay ve maliyetinin kristal teknolojisine göre oldukça düşük olması polimer tabanlı güneş pillerine olan ilgiyi arttırmaktadır. Polimer iletken malzeme olarak poli(3-hekziltiyofen) (P3HT) kullanılırken kadmiyum selenür (CdSe) ve kurşun(II) sülfür (PbS) gibi malzemeler bu sistemlerde inorganik nanokristaller olarak kullanılmaktadır. Bu malzemelerin toksik olması nedeniyle daha uygun fiyatlı ve toksik olmayan titanyumdioksit (TiO_2) nanokristalleri kullanılmaya başlanmıştır. Polimer/inorganik nanokristal hibrit yapılarından elde edilen güneş pillerinin verimleri %1'in altında olduğu için nanokristal TiO_2 yüzeyleri değişik boyar maddeler ile kaplanarak verimlerin daha yüksek seviyelere çıkması sağlanmıştır.

Ftalosiyaninler, yüksek fiziksel ve kimyasal kararlılık ile yüksek dalga boyunda şiddetli absorpsiyon spektrumuna sahip olmalarından dolayı güneş pili malzemesi olarak kullanılabilmektedir. Bu tez kapsamında, güneş enerjisinin daha etkili kullanılabilmesi için ftalosiyanin çekirdeği bulunduran ve görünür bölgenin farklı yerlerinde absorpsiyon yapabilen ışık toplayıcı gruplar (piren, kumarin, porfirin ve BODIPY) ile fonksiyonlandırılmış yeni asimetrik çinko(II) ftalosiyanin bileşikleri sentezlenerek yüksek performansa sahip güneş pillerinin elde edilmesi amaçlanmıştır. Böylece bu tez kapsamında yenilenebilir enerji kaynağı olan güneşten daha fazla miktarda faydalanıp, yaşadığımız çevreye daha az zararlı ve temiz enerji üretimi sağlamak amacıyla yeni malzemelerin geliştirilmesi ve güneş pili performanslarının değerlendirilmesi çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

2. ENERJİ ve ENERJİ KAYNAKLARI

2.1. Enerji Nedir?

Günlük yaşantımızda enerjiyi ulaşım ve ısıtma için yakıt olarak, aydınlatma ve elektrikli cihazlar için elektrik olarak veya tükettiğimiz yiyeceklerle eşdeğer olarak kullanmamıza rağmen bu yaklaşımlar enerjiyi tam olarak tanımlamamaktadır. Enerji birçok farklı türde meydana gelmesine rağmen potansiyel ve kinetik enerji olmak üzere iki ana formda incelenmektedir. Cismin hareketinden dolayı sahip olduğu enerji kinetik enerji, iş yapabilen veya kinetik enerjiyi dönüştürebilen sistemin depoladığı enerji de potansiyel enerji olarak adlandırılmaktadır [Serway and Jewett, 2004].

Enerji evrende mekanik, elektromanyetik, kimyasal ya da nükleer enerji gibi değişik türlerde bulunmakta olup enerji bir türden diğer bir türe dönüştürülebilmektedir. Enerji bir türden diğerine dönüştüğü zaman biçim olarak değişmekte olup toplam mevcut miktar değişmemektedir. Bir cisim veya sistem enerji kaybettiği zaman aynı miktardaki enerjinin başka bir cisimde veya cismin çevresinde görülebileceği ifade edilmektedir [Serway and Jewett, 2004].

Enerji türleri aşağıda maddeler halinde sıralanmaktadır.

- Termal Enerji

Isı ya da termal enerji olarak adlandırılan bu enerji türü atom ya da moleküllerin titreşim ve hareketleri sayesinde oluşan enerji türüdür. Burada en önemli kavram sıcaklık olup madde içindeki atomların ortalama kinetik enerjisinin bir ölçüsü olarak tanımlanmaktadır [Narbel et al., 2014].

- Kimyasal Enerji

Moleküllerde depolanan enerji türüdür ve kimyasal bir reaksiyon sonucunda açığa çıkan enerji olarak tanımlanmaktadır [Narbel et al., 2014].

- Nükleer Enerji

Çekirdeklerin birleşmesi ya da parçalanması sonucunda ortaya çıkan enerji türüdür. Bir nükleer reaksiyonda açığa çıkan enerji bir kimyasal reaksiyonda açığa çıkan enerjiden oldukça büyüktür [Narbel et al., 2014].

- Elektrik Enerjisi

İletken malzemelerde ve elektrik yüklü parçacıkların hareketi ile oluşan enerji türüdür [Narbel et al., 2014].

- Radyasyon Enerjisi

Elektromanyetik dalgaların dalga veya foton adı verilen parçacıkların taşıdığı enerji türüdür [Narbel et al., 2014].

- Mekanik Enerjisi

Cisimlerin hareketinden kaynaklanan kinetik enerji ile konumlarından kaynaklanan potansiyel enerjinin toplamıdır [Narbel et al., 2014].

- Ses Enerjisi

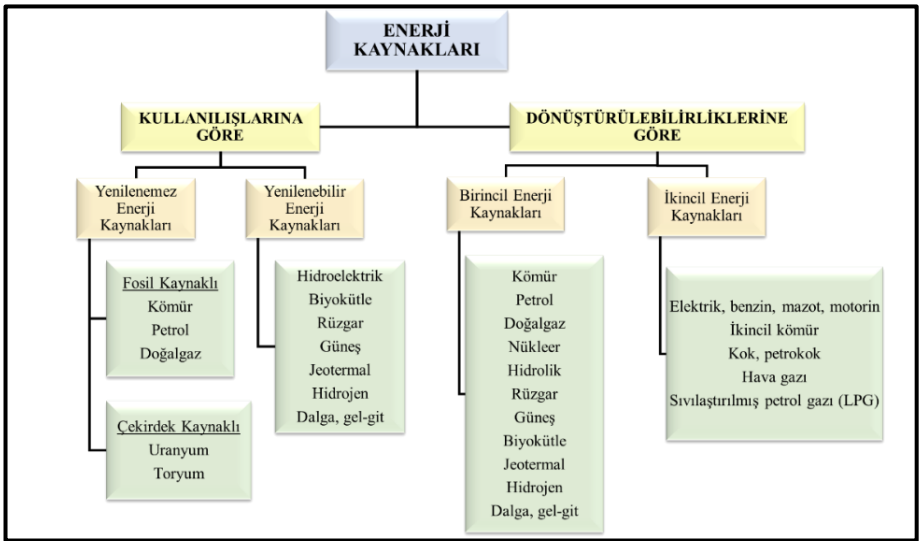
Bir nesnenin titreşimlerinin ürettiği enerjidir. Bir tür mekanik enerjidir ve ses titreşimlerinin ürettiği basınç ile ilişkilendirilir [Demirel, 2016].

2.2. Enerji Kaynakları

Enerji, modern ekonomilerin oluşumunda ve sürdürülebilmesinde önemli rol oynamaktadır. Temel ihtiyaçlar, tarım, sağlık hizmetleri, istihdam, eğitim ve sürdürülebilirlik de dahil olmak üzere tüm yönleriyle insan refahının önemli bir parçasıdır. Enerjinin ülke ekonomisi için hayati, başarısı için ise merkezi bir unsur olduğu bilinmektedir [Shakeel et al., 2016].

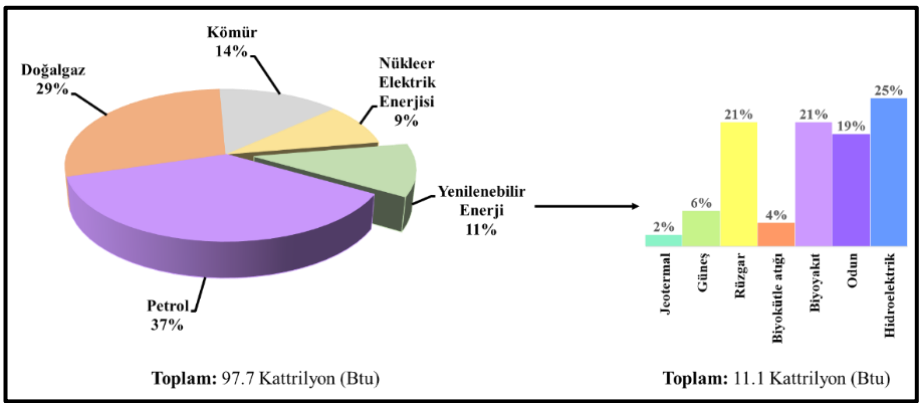
Enerji kaynakları kullanılışlarına ve dönüştürülebilirliklerine göre iki sınıfa ayrılmaktadır (Şekil 2.1). Kullanılışlarına göre sınıflandırılan enerji kaynaklarını yenilenebilir ve yenilenemez enerji kaynakları oluşturmaktadır. Yenilenemez enerji kaynakları, dünyada belirli bir rezerv düzeyine sahip ve zamanla tükeneceği öngörülen kaynaklar olmasına rağmen yenilenebilir enerji kaynakları daima kullanıma açık doğal yollar ile elde edilen ve uzun bir gelecek vaat eden enerji kaynaklarından oluşmaktadır. Dönüştürülebilirliğine göre sınıflandırma yapıldığı zaman, dışarıdan müdahale edilmeyen ve hiçbir değişime uğramayan enerji türü birincil enerji kaynakları, birincil enerji kaynağına dışarıdan müdahale sonucunda farklı enerji çeşitlerine dönüştürülmesi ile elde edilen enerji türüne ikincil enerji kaynakları adı verilmektedir.

Yaşamın her alanında kullanılan enerji, geçmiş dönemlerde fosil kaynaklardan elde edilirken günümüzde daha çok yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilmeye başlanmıştır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının doğaya zarar vermemek adına karbon salınımı azaltması konusunda bir potansiyele sahip olmasından dolayı dünya genelinde bu enerji kaynaklarına yapılan yatırımlar artmaktadır [Koç vd., 2018].



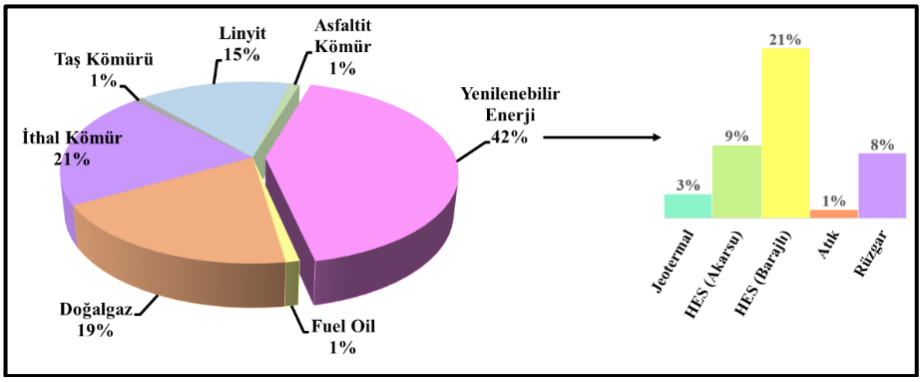
Şekil 2.1: Enerji kaynaklarının sınıflandırılması.

U. S. Enerji Bilgi Yönetimi (EIA) tarafından yayınlanan 2017 enerji kaynağına göre enerji tüketimi verileri incelendiğinde, enerjinin büyük çoğunluğunun birincil enerji kaynaklarından olan fosil yakıtlardan (petrol, doğalgaz ve kömür) elde edilen enerjiden tüketildiği görülmektedir. Yenilenebilir enerji kaynaklarından enerji tüketimi tüm kaynakların %11'ini oluşturmaktadır (Şekil 2.2) [Web 1, 2019].



Şekil 2.2: U. S. Enerji Bilgi Yönetimi (EIA) tarafından yayınlanan 2017 enerji kaynağına göre enerji tüketim verileri.

T. C. Enerji İşleri Genel Müdürlüğünün resmi internet sitesinde 2019 yılı Mart ayında 329/2019-11.Hafta sayılı Enerji İstatistik Bülteninde yayınlanan kaynak bazında elektrik üretim verileri Şekil 2.3'de gösterilmektedir [Web 2, 2019]. Yenilenebilir enerji kaynaklarından enerji üretimi tüm kaynakların %42'sini oluşturmaktadır.



Şekil 2.3: T. C. Enerji İşleri Genel Müdürlüğünün 2019 yılı Mart ayı verilerine göre Türkiye'deki enerji üretim verileri.

Türkiye'nin 2002-2017 yılları arasındaki enerji kaynaklarının kurulu kapasitesi MegaWatt (MW) cinsinden Tablo 2.1'de gösterilmektedir. Bu tablo incelendiğinde en fazla enerjinin sırasıyla hidroelektrik, doğalgaz ve kömürden elde edildiği görülmektedir [Uğurlu and Gokcol, 2017].

Tablo 2.1: 2002-2017 yılları arasındaki Türkiye'nin kurulu enerji kapasitesi.

Yıllar	Kömür (MW)	Doğalgaz (MW)	Hidroelektrik (MW)	Rüzgar (MW)	Jeotermal (MW)	Güneş (MW)	Diğer (MW)
2002	6,983	8,438	12,241	19	18	-	4,147
2003	8,239	10,053	12,579	19	15	-	4,683
2004	8,296	11,349	12,645	19	15	-	4,500
2005	9,117	12,275	12,906	20	15	-	4,487
2006	10,197	12,641	13,063	59	23	-	4,520
2007	10,097	12,853	13,395	146	23	-	4,322
2008	10,095	13,428	13,829	364	30	-	4,072
2009	10,501	14,555	14,553	792	77	-	4,284
2010	11,891	16,112	15,831	1,320	94	-	4,276
2011	12,491	16,005	17,137	1,729	114	-	5,436
2012	12,530	17,164	19,620	2,261	162	-	5,335
2013	12,563	20,255	22,289	2,760	311	-	5,830
2014	14,771	21,476	23,643	3,630	405	40	5,555
2015	15,483	21,261	25,868	4,503	624	249	5,159
2016	17,316	22,217	26,681	5,751	821	833	4,878
2017 (Haziran)	17,346	22,641	27,044	6,161	861	1,363	4,928

2.3. Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Geleneksel enerji sistemlerinin kullanımından kaynaklanan sera gazı emisyonunun artması önemli bir çevre sorunu haline gelmiştir. Özellikle fosil yakıtların yanması sonucunda salınan karbondioksit gazı, küresel ısınma ve iklim değişikliği de dahil olmak üzere ciddi çevresel sorunlara neden olan sera gazı etkilerinden biridir. Bu zorlukların üstesinden gelebilmek için, birçok ülke karbon tutma-depolama sistemlerini geliştirme ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımının teşvik edilmesi gibi enerji sistemlerini sürdürülebilir hale getirmenin yollarını aramaktadır [Kim et al., 2019].

2000 yılından önce sürdürülebilir enerjinin gelişimi, enerji kaynakları ve geliştirilmesi, verimlilik değerlendirilmesi, temiz hava teknolojileri, bilgi teknolojileri, yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları, çevresel kapasiteler ve nükleer enerjinin çevre için oluşturduğu tehditin azaltılması gibi temel başlıklar altında incelenmekteydi. Daha sonrasında, genel sürdürülebilirlik göstergesi olarak yenilenebilir enerji kaynaklarının üzerinde durulmaya başlanmıştır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı, özellikle kırsal bölgelerde, yerel enerji değer zincirinin gelişimine olumlu etkileri yapılan çalışmalar ile vurgulanmaktadır. Bunlara ek olarak yerel istihdam ve refah, gelir elde etme, kırsal alandaki insanların hızlı yaşlanmasını azaltma, kırsal alandaki ekonomik faaliyetlerin çeşitlendirilmesi, sosyal bütünlüğün artması, endojen kaynakların kullanımı, iklim değişikliğinin hafifletilmesi ve sağlıklı bir çevre oluşturulması için temiz enerji teknolojilerinin kullanımı yenilenebilir enerji kaynaklarının sağladığı çeşitli sosyoekonomik ve çevresel yararlar olarak görülmektedir [Benedek et al., 2018].

Yenilenebilir enerji kaynakları kolayca yararlanabileceğimiz bazı avantajlara sahiptir. Bizim ve çevremiz için yararlı olan yenilenebilir enerjinin bazı ortak özellikleri aşağıda maddeler halinde sıralanmaktadır [Islam et al., 2018].

- Yenilenebilir enerji çevre dostudur ve sera gazı yaymaz. Fosil yakıtlar gibi su ve hava kirliliğine neden olmaz.
- Yenilenebilir enerji kaynağından kurulan bir tesisi işletecek kaynaklar sürekli yenilendiğinden maliyet düşük ya da sınırlıdır. Başlangıç maliyeti yüksek olsa da

bir fabrika kurulduktan sonra çok fazla harcama yapılmadan yıl boyunca enerji üretilebilmektedir.

- Yenilenebilir enerji, Birleşmiş Milletler Kalkınma Programı (UNDP), Dünya Bankası ve diğer birçok uluslararası kuruluşun gündemini oluşturmaktadır. Yenilenebilir kaynakların kullanımını kabul ettirmek amacıyla ilk harcamaları azaltmak için hükümet, çeşitli Sivil Toplum Örgütleri (STK) ve uluslararası kuruluşlar bu projelere faizsiz kredi ve teknik destek sağlamaktadır.
- Fosil yakıtlar sınırlıdır ve fiyatı her zaman değişkenlik göstermektedir. Oysaki, yenilenebilir enerji kaynakları sınırsızdır ve tüm ülkelerin erişim imkanı bulunmaktadır.
- Yenilenebilir enerji sektörü çok sayıda personele iş imkanı sağlar ve bu da insanların çevrelerini koruyarak finansal olarak büyümelerine yardımcı olmaktadır.
- Fosil yakıtların çıkarılması sırasında toprağa zarar verilirken yenilenebilir enerji kaynakları toprağa zarar vermez. Yenilenebilir enerji tesisleri hem görsel hem de çevresel açıdan estetik bir görüntü oluşturmaktadır.
- Kırsal bölgelerde gelişim sağlayabilir. Şebeke bağlantısının neredeyse imkansız olduğu durumlarda en verimli çözüm yenilenebilir enerjidir.
- Yerel halkın gelişmesine yardımcı olur.
- Yenilenebilir enerji geleceğe yönelik enerji tasarrufu yaparak sürdürülebilir kalkınmayı sağlar. Fosil yakıtlara bağımlılığın azaltılmasının ekonomik ve sosyal faydaları bulunmaktadır.
- Büyük ölçekli arızalar oluştuğunda esnek ve daha güvenilirdir. Yenilenebilir kaynaklar modülerdir. Bu nedenle, herhangi bir parçada hasar oluştuğunda diğer modüllerden temiz ve kesintisiz güç sağlanabilir.

Yenilenebilir enerji kaynaklarının her biri farklı türde çevresel, sosyal ve ekonomik faydalara sahiptir. Yenilenebilir enerjinin avantajları ve dezavantajları Tablo 2.2'de listelenmiştir [Islam et al., 2018].

Tablo 2.2: Yenilenebilir enerjinin avantajları ve dezavantajları.

Enerji Türü	**Avantajlar**	**Dezavantajlar**
Rüzgar Enerjisi	• Hava veya su kirliliğine sebep olmaması • Serbest enerji kaynağı olması • Rüzgar santrallerinin nispeten uygun olması • Rüzgar santrallerinin bulunduğu arazilerin başka amaçlar için kullanıma uygun olması	• Sürekli ve önemli miktarda havanın gerekli olması • Büyük alana ihtiyaç olması • Peyzajı görsel olarak etkilemesi
Güneş Enerjisi	• Sonsuz enerji kaynağı sağlaması • Hava veya su kirliliğine sebep olmaması	• Güneş panellerinin üretim ve uygulama maliyetinin yüksek olması • Depolama ve yedeklemenin zorunlu olması • Çalışabilirliğin güneş ışığının elde edilişine bağlı olması
Hidroelektrik Enerjisi	• Kaynakların bol, açık ve güvenli olması • Bekleme kaybının olmaması • Nispeten uygun olması	• Tesis inşaatının pahalı olması • Taşkınlara sebep olabilmesi • Su mevcudiyetinin belirsizliği
Biyokütle Enerjisi	• Tesis inşaatının ucuz olması • Yanmış atık ürünlerinin kullanılması	• Yandığında sera gazı da dahil olmak üzere atmosferik kirlilikler içermesi • Biyokütlenin mahsullerin ekilmesi durumunda yenilenebilir olması
Jeotermal Enerji	• Potansiyel olarak sonsuz enerji sağlaması • Hava veya su kirliliğine sebep olmaması	• Kurulum ve geliştirme maliyetinin yüksek olması • Korozyon nedeniyle bakım maliyetinin yüksek olabilmesi
Dalga Enerjisi	• Ada ülkeleri için ideal olması	• İnşaatının pahalı olması • Deniz ekosistemine olumsuz etkileri yüzünden bölge halkının ve bazı çevreci grupların karşı çıkması • Gemilerin ve su taşıtlarının hareketinin zor olmasından dolayı geniş alana ihtiyaç olması

2.3.1. Hidroelektrik Enerjisi

Genellikle elektrik şeklinde enerji üretmek için akan suyun kullanılması anlamına gelen hidroelektrik terimi ilk olarak tahıl üretmek veya su pompalamak için kullanılmıştır. Hidroelektrik, elektrik üretimi için yaygın olarak kullanılan ve dayanıklı yenilenebilir kaynakların en köklülerinden biridir. Hidroelektrik santralleri su baskınlarının kontrolü, su temini ve depolanan suyun pompalanması dahil diğer kullanımların birleşiminden oluşmaktadır. Hidroelektrik üretimi yıllık yağış, su toplama ve kurulu kapasiteye bağlı olarak değişmektedir [Twidell and Weir, 2015].

Dünya çapındaki toplam hidroelektrik tesislerin kapasitesi yılda yaklaşık %2 oranında artmaya devam etmekte olup, hidroelektrik santraller dünya çapındaki elektriğin yaklaşık %16'sını karşılamaktadır. Ancak, hidroelektrik enerjisinin yayılmaya devam etmesinin önündeki en büyük zorluk çevresel ve sosyal kaygılar olduğu için dikkatli bir şekilde yönetilmesi gerekmektedir [Twidell and Weir, 2015].

2.3.2. Biyokütle Enerjisi

Bitki ve hayvanların atık ve kalıntılarını içeren materyallere biyokütle adı verilmektedir. Oksijen ile reaksiyona girerek ve özellikle 400 °C'den büyük sıcaklıklarda ısı açığa çıkarmak için yanarak elektrik üretmek amacıyla kullanılabilecek karbon bazlı malzemelerdir. Biyokütle daha uygun bir formda işlenerek biyolojik ve kimyasal süreçler ile biyoyakıtlara dönüştürülebilmektedir. Biyoyakıtlara örnek olarak metan gazı, sıvı etanol, metil esterler, yağlar ve katı kömür verilebilir. Biyoenerji terimi hem biyokütleyi hem de biyoyakıtları tanımlamak için kullanılmaktadır [Twidell and Weir, 2015].

Enerji değerine göre en çok kullanılan yenilenebilir enerji kaynağı olan biyoenerji, atıkların ticari ve yemek pişirmek için gerekli olan odunun ticari olmayan kullanımı dahil edildiği zaman küresel olarak toplamda birincil enerji kaynaklarının %10'unu oluşturmaktadır. Tüm yaşamın görevlerini sürdüren fotosentezle doğal olarak elde edilen biyokütle, insanların müdahalesi olmadan doğal ve başarılı bir şekilde gerçekleşen süreçlerin sürdürülebilmesi için gerekli olan ekolojik sistemlerin anahtar fonksiyonudur. Fotosentezin başka bir özelliği de güneş enerjisini kararlı bir formda hızlıca depolayan baskın bir süreç olmasıdır. Biyoyakıtların kullanımı eskiye

dayanmasına rağmen, sürdürülebilir kullanıma sahip olduğu ve daha verimli enerji eldesine olanak sağladığı için biyoyakıtlar gelişen ve gelişmekte olan ülkeler için büyük bir potansiyele sahiptir [Twidell and Weir, 2015].

2.3.3. Rüzgar Enerjisi

Gemi ve teknelerin ilerlemesini sağlamak amacıyla kullanılan rüzgar enerjisinin tarihi eski çağlara kadar dayanmaktadır. Rüzgar enerjisi insanlığa hizmet etmek için tahıl değirmenleri ve su pompalarına enerji vermek amacıyla da kullanılmıştır. Teknoloji çeşitli aşamalardan geçerek, eski basit ve ağır cihazlardan günümüzde kullanılan etkili ve gelişmiş makinalara dönüşmüştür [Mathew, 2006].

Dünya yüzeyinde hareket eden büyük miktardaki hava kütlesinin kinetik enerjisi, rüzgarda mevcut olan enerji olarak tanımlanmaktadır. Rüzgar türbininin kanatları kinetik enerjiyi alarak kullanıma bağlı olarak mekanik ya da elektriksel enerjiye dönüştürmektedir. Rüzgarı diğer faydalı enerji formlarına dönüştürmenin etkinliği, rüzgar akımı ile etkileşime giren pervanelerin verimine bağlı olarak değişmektedir [Mathew, 2006].

2.3.4. Güneş Enerjisi

Güneş enerjisi tüm bitkiler, hayvanlar ve insanlar için yaşamı sürdürebilir kılan enerji gücüdür. Toplumların gelecekteki enerji ihtiyaçlarını karşılamak için çözüm sunmaktadır. Güneş enerjisinin kaynağı, güneşin çekirdeğindeki hidrojenin helyuma dönüşmesi sırasında açığa çıkan enerjiden oluşan nükleer etkileşimlerdir. Güneş ışığı kolayca temin edilebilmekte olup çevremize ve küresel iklim sistemlerine kirlilik kaynağı olarak bir tehdit oluşturmaz [Foster et al., 2009].

Güneş enerjisi temel olarak fotonların temsil ettiği elektromanyetik dalgalar tarafından dünyaya iletilmektedir. Bitkilerin fotosentez için doğrudan kullandığı güneş ışığı, rüzgara neden olan sıcak hava kütleleri, yağmur oluşturan okyanus buharları gibi çeşitli şekillerde ortaya çıkan güneş enerjisinin büyük miktarını kullanan dünya, güneş enerjisi toplayıcısı olarak adlandırılmaktadır [Foster et al., 2009].

2.3.5. Jeotermal Enerji

Jeotermal enerji yerkabuğunun derinliklerinde biriken ısıdan elde edilen enerji olarak tanımlanmakta olup ısı kaynağı gezegenin iç yapısı ve orada meydana gelen fiziksel süreçlerle bağlantılı olarak değişmektedir. Isı yer kabuğunda çok büyük miktarda bulunmasına rağmen, eşit olmayan şekilde belirli bölgelerde yoğunlaşarak genellikle mekanik olarak kullanılamayacak kadar büyük derinliklerde bulunmaktadır. Isı, sondaj kuyuları ve diğer araçlar kullanılarak jeotermal rezervuarlardan çıkartılmaktadır [Owusu and Asumadu-Sarkodie, 2016].

2.3.6. Hidrojen Enerjisi

Hidrojen enerjisinin fosil yakıtların yerini alarak dünyanın enerji geleceğinde önemli bir rol oynaması beklenmektedir. Hidrojenin ısı ve enerjiye dönüşüm sistemi oldukça basittir. Oksijenle yandığı zaman sadece doğaya geri dönebilen su üreterek hiçbir kirletici madde üretimine neden olmamaktadır. Hidrojen gezegendeki en yaygın element olmasına rağmen doğada saf olarak bulunmamaktadır. Hidrokarbonlardan ve diğer hidrojen taşıyıcılarından kimyasal işlemlerle ya da sudan elektrolizle elde edilmektedir. Elektroliz için gerekli olan enerji, güneş ışınımı, rüzgar ve suyun kinetik enerjisi ya da jeotermal ısı gibi temiz yenilenebilir kaynaklardan üretilebilmektedir. Bu nedenle hidrojen yenilenebilir fiziksel ve kimyasal enerji taşıyıcıları arasında önem kazanmaktadır [Panwar et al., 2011].

2.3.7. Dalga Enerjisi

Dalgalarda depolanan ve taşınan üçüncül güneş enerjisi türüdür. Güneş enerjisinin bir kısmı rüzgara, rüzgar enerjisinin bir kısmı da dalgalar tarafından taşınan enerjiye aktarılmaktadır. Rüzgarın hızına bağlı olarak dalgaların hızı ve yüksekliği değişmektedir [Narbel et al., 2014].

3. GÜNEŞ ENERJİSİ VE GÜNEŞ PİLLERİ

3.1. Güneş ve Güneş Enerjisi

Güneş, farklı doğa olaylarının özellikle fosil ve yenilenebilir enerji kaynaklarının oluşumu için dünyada ve evrende önemli bir rol oynamaktadır. Güneş, Dünya başta olmak üzere diğer gezegenlerin enerji üreticisi ve dağıtıcısıdır. Güneşin yarıçapı R:1.39×10^6 km olup üretilen enerjinin %90'ı güneşin kütlesinin %40'ını oluşturan 0R ve 0.23R çapları arasında gerçekleştiği tahmin edilmektedir. İç sıcaklığı 8×10^6 K ve 40×10^6 K arasında değişmektedir ve yoğunluğunun suyun yaklaşık 100 katı olduğu tahmin edilmektedir [Şen, 2008].

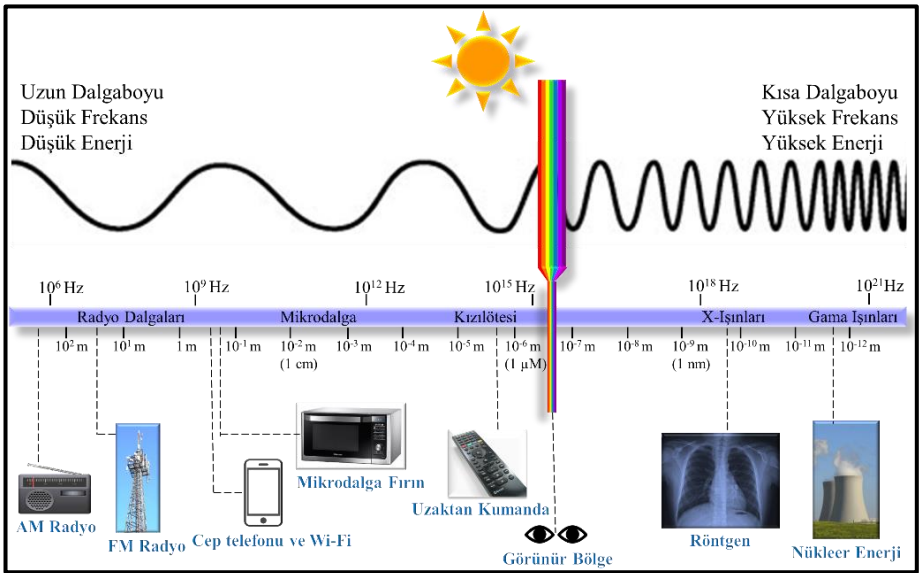
Güneşin en alt tabakası olan fotosferden dünyaya yayılan güneş ışığının spektroskopik ölçümleri sayesinde, güneş kütlesinin ağırlıklı olarak yaklaşık %70'inin hidrojen (H), yaklaşık %27'sinin helyum (He) ve geriye kalan %3'ünün 90 kadar elementten oluştuğu belirlenmiştir [Şen, 2008].

Güneş büyük çoğunluğu H ve He'dan oluşan büyük bir plazma topu olarak adlandırılmaktadır. Sıcaklığın çok yüksek olmasının yanı sıra elektronların ve çekirdeğin kinetik enerjisi de çok yüksek olduğu için elektronların çekirdekten ayrıldığı durum plazma hali olarak tanımlanmaktadır [Şen, 2008].

Güneşten gelen ve uzayın her köşesine yayılan güneş ışınım emisyonları ışık hızında enerji taşıyan elektromanyetik dalgalar halinde görünmektedir. Güneş ışınımı hava, iklim, tarım ve sosyoekonomik hareketler gibi pek çok faaliyete bağlı olan herhangi bir yerde özellikle yeryüzünde bulunan katı partiküller tarafından emilir, yansıtılır ve yayılır. Herhangi bir noktadan saçılan ışık, dünyanın geometrisine, dünyadaki herhangi bir noktanın güneşe olan uzaklığına, astronomik koordinatlara ve atmosferin bileşimine bağlı olarak farklı şekillerde oluşmaktadır. Güneş ışınımının önemli bir kısmı atmosferik olaylar yoluyla emilip tekrar uzaya yansıtılmaktadır. Böylece dünyanın güneş enerjisi dengesi aynı kalmaktadır [Şen, 2008].

Elektromanyetik enerji uzun dalga boylu radyo dalgalarından kısa dalga boylu gama ışınlarına kadar geniş bir alanda yayılarak dalgalar halinde hareket etmektedir (Şekil 3.1). İnsan gözü elektromanyetik spektrumun görünür bölge olarak adlandırılan sadece küçük bir kısmını ışık olarak algılayabilmektedir. Güneş elektromanyetik spektrumda yer alan farklı dalga boylarındaki ışımaları sürekli olarak Dünya'ya

göndermektedir. Dünya'nın atmosferi yaşayan canlıları yaşam için tehlikeli olan yüksek enerjili ışımalara maruz kalmaktan korumaktadır. Elektromanyetik ışıma en önemlileri arasında su buharı, karbondioksit (CO_2) ve ozon olmak üzere Dünya atmosferindeki bazı gazlar tarafından yansıtılmakta veya absorbe edilmektedir [Web 3, 2019].



Şekil 3.1: Işığın elektromanyetik spektrumu.

3.2. Güneş Pillerinin Tarihçesi

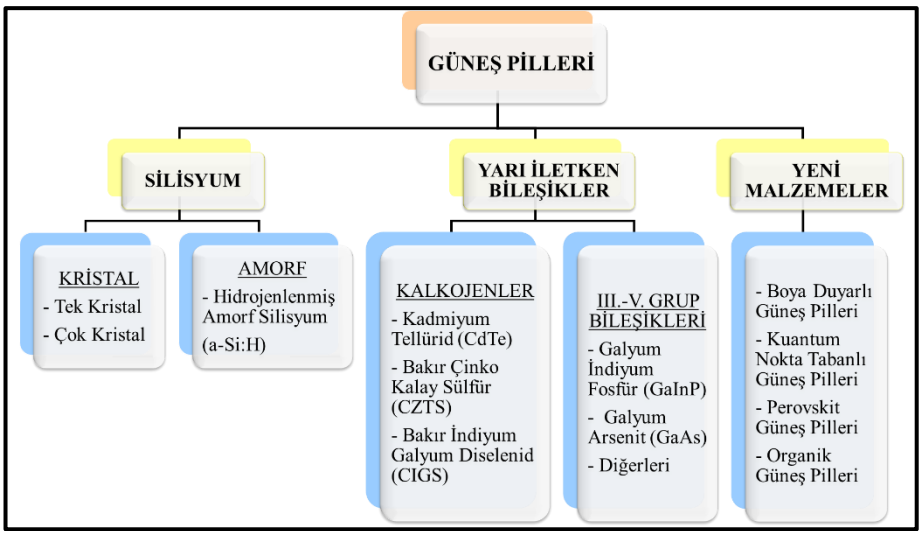
Güneş pili teknolojisi 1839'da Fransız fizikçi Alexandre-Edmond Becquerel tarafından fotovoltaik etkinin keşfedilmesiyle başlamıştır. Işığa duyarlı malzemeler olarak kullandığı gümüş bromür (AgBr) ve gümüş klorür (AgCl) kaplı iki elektrotu asit çözeltisi içeren siyah bir kutuda muhafaza ederek sadece ışığa maruz bıraktığı zaman fotovoltaik etkinin oluştuğunu gözlemlemiştir. Daha sonra 1873'de Willoughby Smith selenyumun (Se) foto iletkenliğini, 1876'da ise William Grylls Adams ve Richard Evans Day selenyumun güneş ışığına maruz bırakıldığı zaman elektrik akımı oluşturduğunu keşfetmiştir. Ancak bu çalışmalar sonucunda herhangi bir elektrikli cihazı çalıştırmak için yeterli ve güneş pili üretmek için verimli enerji elde edilememiştir. 1893'de Charles Fritts Se plakadan oluşan ilk güneş pili hücresini ortaya koymuştur. Daha sonra Charles Fritts 1894'de ince bir altın tabaka ile Se'u kaplayarak elde ettiği güneş pili hücresini %1'lik düşük verim nedeniyle enerji sağlayıcı olarak değil ışık sensörü olarak kullanmıştır. 1904'de Alman fizikçi Wilhelm

Ludwig Franz Hallwachs bakır (Cu) ve bakır(II) oksit (CuO) birleşiminin ışığa duyarlı olduğunu gözlemlemiştir. 1905'de Albert Einstein ışığın fotoelektrik etkiye fotovoltaik olarak nasıl etki ettiğini keşfetmiştir. Bu etkiyi ışığın fotonlar ya da enerji paketleri içeren bir akışı olarak tanımlamıştır. Bu tarihi teori, ışık frekansı açısından foton absorpsiyonuna açıklama getirmiştir. Bu teoriyi 1916'da Robert Millikan'ın elektronların yükünü ölçerek fotoelektrik etki üzerinde yaptığı çalışmalar sayesinde kazandığı Nobel ödülü takip etmiştir [Kumavat et al., 2017].

Tüm bu çalışmalar sonrasında Polonyalı kimyager Jan Czochralski tek kristal silisyumun silisyum temelli hücrelerde verim artışına etkisini belirlemiştir. 1950 yılında Bell Laboratuvarları güneş ışığı kullanarak elektrikli cihazları çalıştırabilen ilk güneş hücresini ve uzay faaliyetleri için kullanılabilecek silisyum güneş pilinin üretimini gerçekleştirmiştir. Bell Laboratuvarlarının bu etkileyici keşfi 1962'de güneş pilleri vasıtasıyla enerji üretebilen (14 W) Telstar haberleşme uydusunun fırlatılmasıyla sonuçlanmıştır. 1954'de kadmiyum sülfür (CdS) p-n eklemi %6'lık verimle ve 1960'da Hoffman Electronics %14 verime sahip bir güneş pili ile gündeme gelmiştir. Dünyanın ilk fotovoltaik araştırma ve geliştirme laboratuvarı 1972'de Delaware Üniversitesi'nde "The Institute of Energy Conversion" adı altında güneş ısıl sistemleri ve ince film fotovolatikler üzerinde araştırma ve geliştirme öncelikli hedefleri ile kurulmuştur. 1972'de David Carlson ve Christopher Wronski RCA Laboratuvarlarında %1.1 verime sahip ilk amorf silikon fotovoltaik hücreleri hazırlamışlardır. 1980 yılında Delaware Üniversitesi %10 verimi aşan bakır(I) sülfür (Cu_2S) ve kadmiyum sülfür (CdS) ince film güneş pili geliştirmiştir. 1981'de Paul Maccready tarafından 3 kW enerji üreten kanatları üzerinde 1600 tane hücrenin bir araya getirilmesi ile yapılan uçak Fransa'dan İngiltere'ye uçmuştur. 1989'da yansıtıcı kullanarak üretilen güneş yoğunlaştırıcılar rapor edilmiştir. 1992'de Güney Florida Üniversitesi tarafından %15.9 verime sahip kadmiyum tellürid (CdTe) içeren ince film fotovoltaik hücre yapılmıştır. %30 dönüşüm verimliliğini aşan ilk güneş pili 1994'de Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı tarafından galyum indiyum fosfür (GaInP) ve galyum arsenit (GaAs) kullanılarak ve yine aynı laboratuvar tarafından 1999'da %32.3'lük verim rapor edilmiştir. 2007'de Delaware Üniversitesi tarafından güneş pili teknolojisinde %42.8'lik ses getiren enerji dönüşüm verimi rapor edilmiştir. [Kumavat et al., 2017].

3.3. Güneş Pillerinin Sınıflandırılması

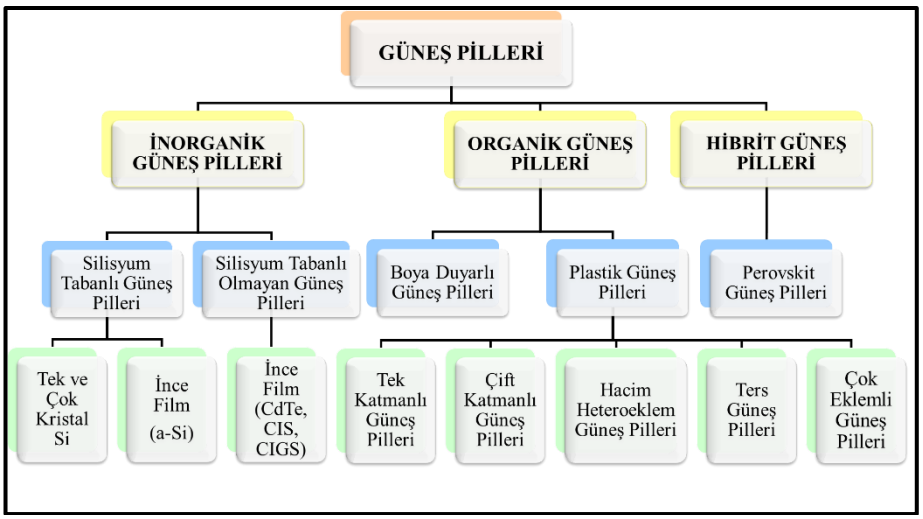
Güneş hücresi (fotovoltaik) enerji dönüşümü, bir güneş pili güneş ışığı ile aydınlatıldığı zaman elektrik üretme ve ışığı elektriğe dönüştürerek fotovoltaik etki oluşturma ilkesine dayanmaktadır. Hücre materyali (silisyum, yarı iletken bileşikler gibi), hücre boyutu (boyut arttıkça hücreler daha fazla akım ve voltaja dönüşürler), ışık kaynağının yoğunluğu ve kalitesi üretilen elektrik miktarını belirlemektedir. Bu nedenle güneş pilleri genellikle hücre yapıları ya da güneş hücreleri için kullanılan aktif malzemelere göre sınıflandırılmaktadır. Güneş pillerinin kullanılan aktif malzemeye göre sınıflandırılması Şekil 3.2'de gösterilmektedir [Ibn-Mohammed et al., 2017].



Şekil 3.2: Güneş pillerinin aktif malzemeye göre sınıflandırılması.

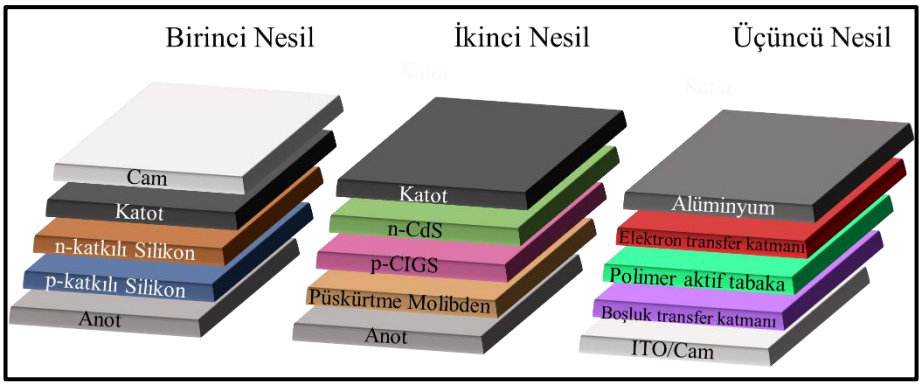
Güneş pilleri (PVs) cihaz yapısı ve mimarisi açısından wafer (saf silisyum içeren dairesel plaka) ve ince film teknolojileri olarak sınıflandırılmaktadırlar. Wafer tabanlı fotovoltaikler saf silisyum içeren yarı iletken dairesel plakalardan üretilirken, ince film hücreleri cihaz yapısını oluşturacak yarı iletken malzemelerin kaplanması için cam veya esnek plastikler gibi yalıtkan alt tabakalar kullanılarak üretilmektedir. Wafer teknolojisi kristal yapılı ve III.-V. Grup bileşiklerinin güneş pilleri üretilirken, ince film teknolojisi ise amorf, kalkojen, boya duyarlı, kuantum nokta tabanlı, perovskit ve organik güneş pilleri üretilirken kullanılmaktadır [Ibn-Mohammed et al., 2017].

Güneş pilleri hücre yapılarına göre inorganik bazlı güneş pilleri, organik bazlı güneş pilleri ve organik-inorganik malzemelerin karışımı ile elde edilen hibrit güneş pilleri olarak sınıflandırılmaktadır (Şekil 3.3) [Ganesamoorthy et al., 2017].



Şekil 3.3: Güneş pillerinin hücre yapılarına göre sınıflandırılması.

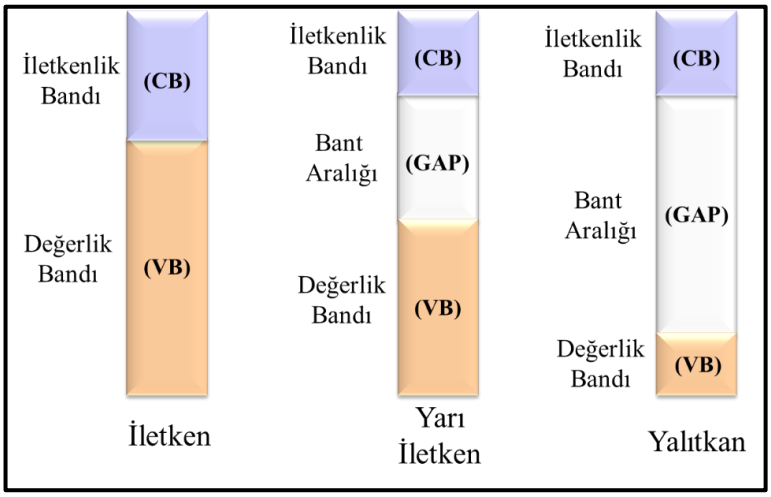
Geliştirilen güneş pilleri daha genel bir sınıflandırma ile birinci, ikinci ve üçüncü nesil fotovoltaikler olarak üç gruba ayrılmaktadır. Birinci nesil güneş pilleri kristal silikon malzemelerden üretilen geleneksel güneş pilleri olarak adlandırılmaktadır. Bu hücreler oldukça pahalı olup kırılgan yapılarından dolayı büyük ölçekli uygulamalarda fazla miktarda saf silisyum boşa harcanmaktadır. Bu nedenlerden dolayı ikinci nesil güneş pilleri olarak adlandırılan kadmiyum tellürid (CdTe) ve bakır indiyum galyum diselenid (CIGS) tabanlı güneş pilleri geliştirilmiştir. İnce film fotovoltaikler olarak adlandırılan bu güneş pilleri birkaç mikrometre (μm) kalınlığına sahip yarı iletken malzeme katmanlarından oluşmaktadır. Tek ve çok kristal silikon güneş pillerine kıyasla daha az toksik, esnek ve aşınmaya dayanıklı amorf silikon güneş pilleri olarak kabul edilmektedirler. Üçüncü nesil güneş pilleri üretim sırasında maliyet, dayanıklılık ve uygulanabilirliğe çok dikkat edilerek organik boyalar ve iletken polimerler, geleneksel baskı makinaları tarafından kullanılan nanotüpler, silikon teller ve güneş mürekkepleri gibi çeşitli malzemeler kullanılarak üretilmektedir. Organik, boya duyarlı, çok eklemli ve perovskit güneş pilleri üçüncü nesil güneş pilleri arasında yer almaktadır. Bu üç nesil fotovoltaik güneş pilleri şematik olarak Şekil 3.4'de gösterilmektedir [Mrinalini et al., 2019].



Şekil 3.4: Birinci (Wafer tabanlı), ikinci (ince film) ve üçüncü (ileri ince film) nesil güneş pillerinin şematik gösterimi.

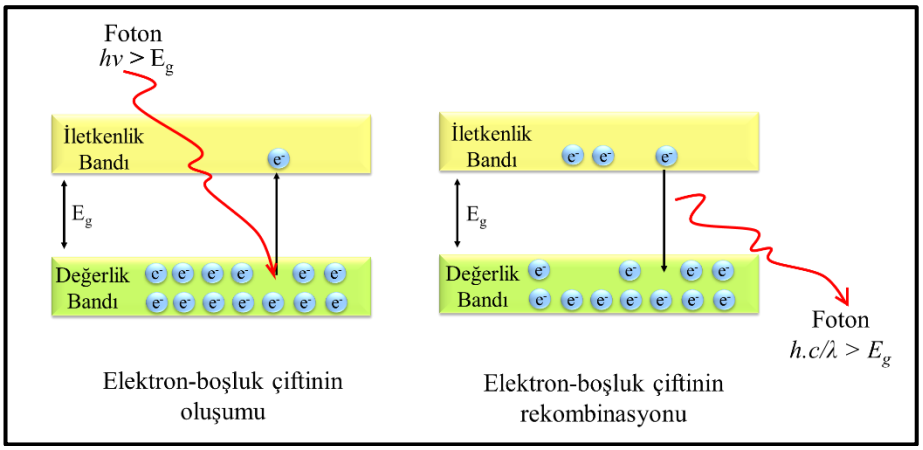
3.4. Fotovoltaik Cihazların Genel Çalışma Prensibi

İlk kez 1839 yılında Becquerel tarafından güneş ışınımının elektriğe dönüşmesinin fotovoltaik etkiden kaynaklandığı gözlemlenmiştir. Bu etki, biri elektronların bulunduğu değerlik bandı (VB) diğeri ise tamamen boş iletkenlik bandından (CB) oluşan iki enerji bandına sahip yarı iletken olarak bilinen malzemelerde meydana gelmektedir (Şekil 3.5). Fotovoltaik etki üzerindeki güneş ışığının görevi, elektronun değerlik bandından iletim bandına geçmesini ve böylece elektrik üretimini mümkün kılmak için en dıştaki elektrona bir miktar enerji sağlamaktır. [Sampaio and González, 2017].



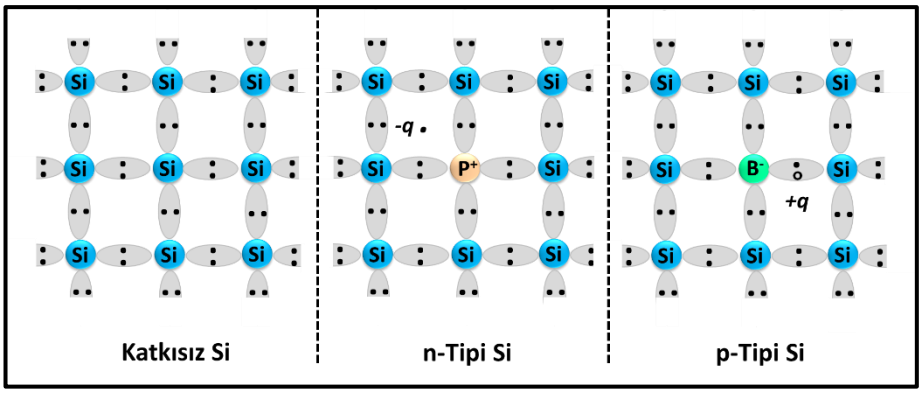
Şekil 3.5: İletken, yarı iletken ve yalıtkan malzemelerin değerlik bandı (VB), iletkenlik bandı (CB) ve bant aralığının (GAP) şematik gösterimi.

Uygun bant aralığına sahip yarı iletken malzemeler güneş ışığını absorpladığı zaman değerlik bandından iletkenlik bandına elektron geçişi gerçekleşerek değerlik bandında boşluk oluşmaktadır. Elektron-boşluk çiftinin oluşumu ve rekombinasyonu Şekil 3.6'da gösterilmektedir [Spagnolo et al., 2019].



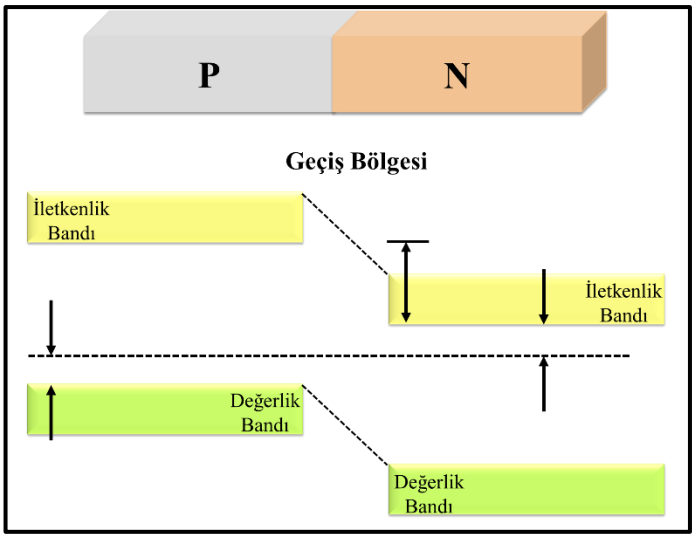
Şekil 3.6: Elektron boşluk-çiftinin oluşumu ve rekombinasyonu.

Yarı iletken malzemenin en önemli özelliği farklı tür ve konsantrasyondaki atomlar kullanılarak katkılanabilmesi olarak tanımlanmaktadır. Şekil 3.7'de yarı iletken malzeme olan silisyumun katkısız, n-tipi ve p-tipi katkılı yapıları şematik olarak gösterilmektedir. Katkısız saf silisyum yapısında her Si atomu 4 adet değerlik elektronunu komşusundaki dört atomla paylaşarak kovalent bağ oluşturmaktadır. n-Tipi katkılı yarı iletken malzemede donör olarak adlandırılan 5 değerlik elektronuna sahip P atomunun Si atomu yerine yerleştirilmesiyle bir negatif yüklü elektron oluşturularak bu negatif yüklü elektron iletkenlik bandına verilmektedir. p-Tipi katkılı yarı iletken malzemede ise akseptör olarak adlandırılan 3 değerlik elektronuna sahip B atomunun Si atomu yerine yerleştirilmesi sonucunda değerlik bandında pozitif yüklü bir boşluk oluşturulmaktadır. Böylece B atomunun 4 adet kovalent bağ oluşturabilmek için 1 elektron alması gerekmektedir [Sze and Kwok, 2007].



Şekil 3.7: Katkısız, n-tipi ve pi-tipi silisyum yapılarının şematik gösterimi.

Farklı iş fonksiyonlarına sahip p-tipi ve n-tipi bölgelerin ara yüzeyinde elektrik alanın oluştuğu bir geçiş bölgesi bulunmaktadır. Yük taşıyıcıların ayrılmasında büyük öneme sahip olan bu bölge fotovoltaik cihazların çalışma prensibinin temelini oluşturmaktadır (Şekil 3.8). Işık yarı iletken tarafından absorplandığında p-n ekleminin hacmi boyunca yarı iletkenin değerlik bandındaki elektronlar iletkenlik bandına uyarılmaktadır. İletkenlik bandındaki elektronlar p-tipi bölgeden n-tipi bölgeye hareket ederken değerlik bandında kalan boşluklar ters yöne hareket etmektedir [Green, 2002].

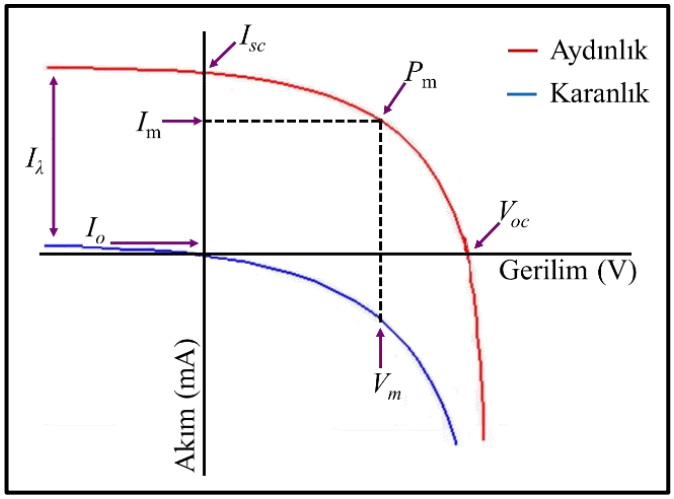


Şekil 3.8: p-Tipi ve n-tipi bölgelerin bir araya getirilmesiyle oluşan p-n eklemi.

3.5. Fotovoltaik Parametreler ve Pil Verimini Etkileyen Faktörler

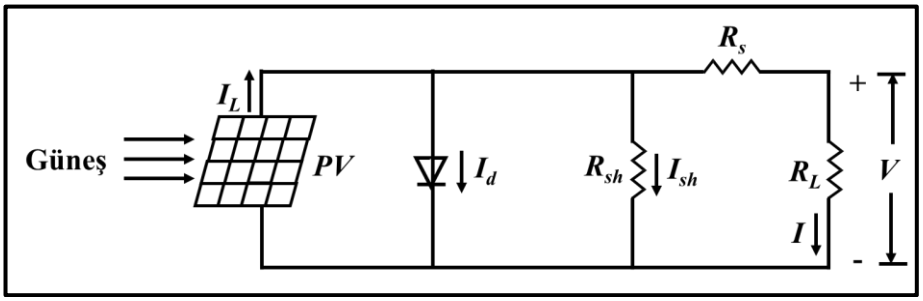
3.5.1. Fotovoltaik Parametreler

Güneş pilinin en önemli parametreleri akım-gerilim (*I-V*) karakteristiği kullanarak ve eşdeğer devreler analiz edilerek belirlenmektedir. Bu parametreler, fotojenlenmiş akım (I_{ph}), kısa devre akımı (I_{SC}), açık devre gerilimi (V_{OC}), diyotun idealite faktörü (n), seri direnç (R_S), paralel direnç (R_{SH}), ters doygunluk akımı (I_0), maksimum güç (P_m), P_m'deki voltaj (V_m), P_m'deki akım (I_m), dolgu faktörü (FF) ve verim (η) olarak sıralanmaktadır [Cotfas et al., 2013]. Güneş pilinin standart *I-V* karakteristiği Şekil 3.9'da gösterilmektedir [Muhammad et al., 2019].



Şekil 3.9: Güneş pilinin standart *I-V* karakteristiği.

Elektronik teorisine göre yükün saf direnç olduğu zamandaki güneş pili eşdeğer devresi Şekil 3.10'da gösterilmektedir [Dinçer and Meral, 2010].



Şekil 3.10: Güneş pilinin eşdeğer devresi.

Denklem 3.1 ve 3.2'de belirtilen eşitliklerde, I yük akımı, I_L fotovoltaik akım (güneş pili tarafından sağlanan akım), I_0 ters doygunluk akımı, I_d diyotun birleşme akımı, q elektronik yük, k Boltzmann sabiti, T mutlak sıcaklık, A diyot kalite faktörü, R_S seri direnç ve R_{SH} paralel direnç olarak tanımlanmaktadır [Dinçer and Meral, 2010].

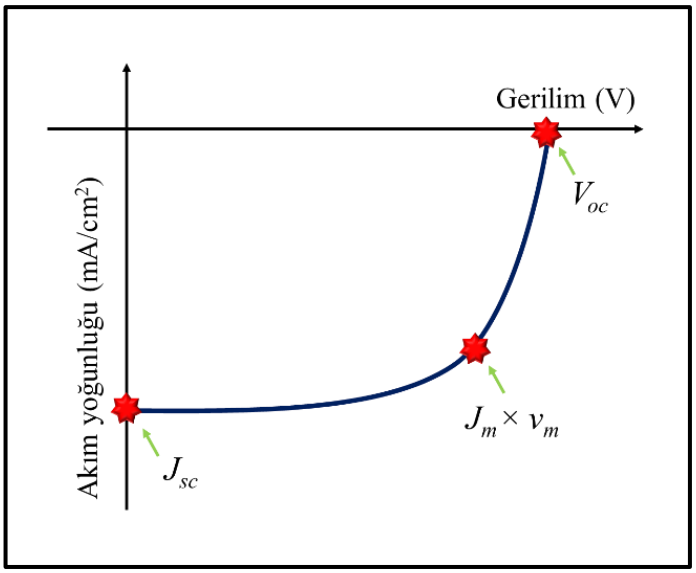
$$I = I_L - I_0 \left[exp\left(\frac{q\,(V + IR_S)}{AkT} \right) - 1 \right] - \frac{V + IR_S}{R_{SH}} \tag{3.1}$$

$$I_d = I_0 \left[exp\left(\frac{q\,(V + IR_S)}{AkT} \right) - 1 \right] \tag{3.2}$$

Güneş pilinin güç dönüşüm verimliliği (PCE),

$$PCE = \frac{J_{SC} \times V_{OC} \times FF}{P_{in}} \tag{3.3}$$

denklemindeki ilişki ile belirlenmektedir. Bu denklemdeki *Jsc* kısa devre akım yoğunluğu, *Voc* açık devre gerilimi, *FF* dolgu faktörü ve P_{in} gelen ışık yoğunluğu ile tanımlanmaktadır. Cihaz performanslarını geçerli sayılacak şekilde karşılaştırabilmek için uluslararası standartlara uygun giriş gücü kullanılmaktadır. Bu giriş gücü standardı hücre 25 °C sıcaklıktayken 1000 W/m^2 (100 mW/cm^2) yoğunlukta AM 1.5 G olarak belirlenmiştir. Cihazın verimliliğini belirleyen üç temel özellik bulunmaktadır ve Şekil 3.11'de bu üç özelliği gösteren *J-V* karakteristik eğrisi gösterilmektedir [Wright and Uddin, 2012].



Şekil 3.11: Güneş pilinin standart *J-V* karakteristiği.

- Kısa Devre Akımı (I_{SC})

Güneş hücresinin elektrotları kısa devre yaptığında dış devreden geçen akım olarak tanımlanmaktadır. Güneş pilinin kısa devre akımı, gelen ışığın spektrumuyla belirlenen güneş pilindeki foton akışına bağlı olarak değişmektedir. I_{SC} güneş hücresinin alanına bağlı olduğundan, güneş pili alanının I_{SC}'ye bağımlılığını ortadan kaldırmak için güneş pilindeki maksimum akımı tanımlarken genellikle kısa devre akım yoğunluğu (J_{SC}) kullanılmaktadır. Güneş pilinin maksimum bir şekilde sağlayabildiği akım absorplayıcı tabakadaki absorpsiyon ve yansıma gibi güneş pilinin özelliklerine bağlı olarak değişmektedir [Web 4, 2019].

- Açık Devre Gerilimi (V_{OC}):

Hücre herhangi bir yüke bağlı olmadığı zaman akım gerçekleşmemekte ve fotovoltaik hücrenin gerilimi maksimuma ulaşmaktadır. Bu gerilime açık devre gerilimi denilmektedir. Fotovoltaik hücreye yük bağlandığında akım devre boyunca akar ve gerilim düşmektedir [Chikate and Sadawarte, 2015]. Araştırmalar sonucunda V_{OC} değerinin bant aralığıyla ilişkili olduğu belirlenmiş ve Denklem 3.4'de gösterilen doğrusal ilişki elde edilmiştir. Buradaki E_g yük transfer malzemesinin etkin bant aralığı olarak tanımlanmaktadır [Wright and Uddin, 2012].

$$V_{OC} \cong \frac{E_g}{q} - 0.43V \tag{3.4}$$

- Dolgu Faktörü (*FF*)

Dolgu faktörü Denklem 3.5'de gösterildiği gibi *J-V* eğrisinin karakteristiğini yani J_m ve V_m maksimum güç noktasının akım yoğunluğu ve voltajı olarak tanımlanmaktadır [Wright and Uddin, 2012].

$$FF = \frac{J_m \times V_m}{J_{SC} \times V_{OC}} \tag{3.5}$$

- Verim (η)

Bir fotovoltaik hücrenin verimi (η), fotovoltaik hücre elektrik devresine bağlandığında absorplanan ışıktan elektrik enerjisine dönüştürülen ve toplanan gücün yüzdesi olarak tanımlanmaktadır (Denklem 3.6). Verim bir güneş pilinin performansını bir diğeri ile karşılaştırmak için kullanılan en yaygın parametre olup güneş spektrumuna, güneş ışığının yoğunluğuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir [Chikate and Sadawarte, 2015].

$$\eta = \frac{maksimum\ pil\ g\ddot{u}c\ddot{u}}{gelen\ ışık\ yoğunluğu} = \frac{V_m \times I_m}{P_{in}} = \frac{V_{OC} \times I_{SC} \times FF}{P_{in}} \tag{3.6}$$

3.5.2. Pil Verimini Etkileyen Faktörler

Fotovoltaik güç verimini etkileyen bazı faktörler bulunmaktadır. Modül sıcaklığı sistem verimini ve üretim enerjisini değiştirdiği için fotovoltaik sistem davranışına en büyük etkisi olan parametredir. Buna ek olarak, ışıma seviyesi, ortam sıcaklığı, kir, toz ve belirli üretim koşulları gibi atmosferik parametrelerin de verim üzerinde etkisi bulunmaktadır [Chikate and Sadawarte, 2015].

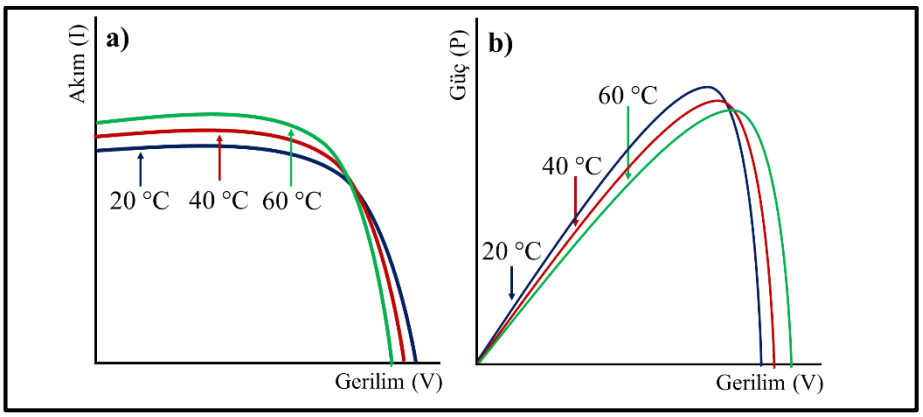
- Hücre Sıcaklığının Etkisi

Sıcaklık arttığında katkısız yarı iletkenin bant aralığı küçülmekte ve açık devre gerilimi (V_{OC}) q/kT diyot faktöründe görülen p-n eklem gerilimi sıcaklık bağımlılığından dolayı azalmaktadır. Bu nedenden dolayı güneş pilleri açık devre gerilimi (V_{OC}) negatif sıcaklık katsayısına sahip olmaktadır. Enerjinin büyük bir oranı yük taşıyıcılarını değerlik bandından iletkenlik bandına yükseltmek için yeterli enerjiye sahip olduğundan sıcaklık arttıkça daha fazla enerji absorpladığı için yarı

iletkenin bant aralığı küçülmektedir. Bunun sonucunda kısa devre akımı (I_{SC}) yalıtım için artarak pozitif sıcaklık katsayısına sahip olmaktadır. Denklem 3.7'de gösterilen ilişkiye bağlı olarak teorik maksimum gücü arttırmaktadır [Chikate and Sadawarte, 2015].

$$P_{max} = I_{SC} \times V_{OC} \tag{3.7}$$

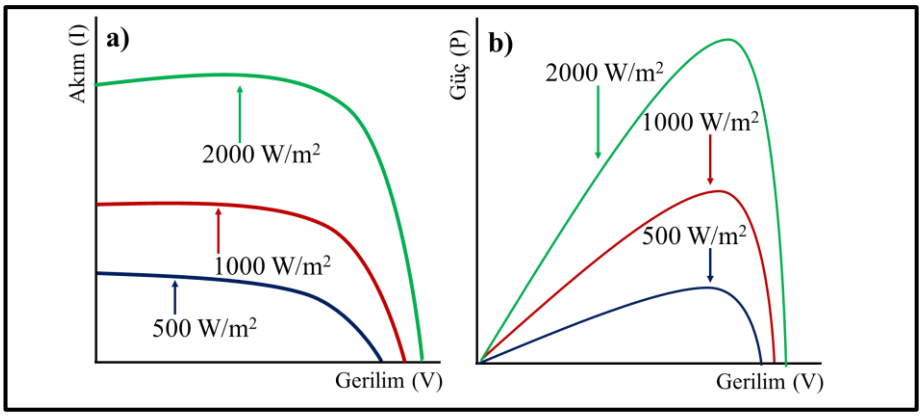
Sonuç olarak, sıcaklığı arttırdığımızda kısa devre akımı (I_{SC}) artarken açık devre gerilimi (V_{OC}) azalmaktadır. Farklı sıcaklıklarda *I-V* ve P-V eğrileri Şekil 3.12'de gösterilmektedir [Ahmed et al., 2016].



Şekil 3.12: Farklı sıcaklıklarda *I-V* (a) ve *P-V* (b) eğrileri.

- Güneş Işımasının Etkisi

Güneş ışıması arttığında *I-V* eğrisi ve maksimum noktası artar ve Şekil 3.13a'da gösterildiği gibi 500 W/m^2'den 2000 W/m^2'ye geçildiği zaman I_{SC} ve V_{OC} değerlerinde artış gözlenmektedir. *P-V* eğrisinde (Şekil 3.13b) *I-V* eğrisindeki gibi güneş ışınımı artarken maksimum güç çıkışı olur ve *P-V* eğrisi artar, P ve V_{OC} değerlerinde de artış gözlenmektedir [Ahmed et al., 2016].



Şekil 3.13: Farklı ışımalarda *I-V* (a) ve *P-V* (b) eğrileri.

- Seri Direnç (R_S) Etkisi

Fotovoltaik hücrede seri direnç (R_S) çok düşük olduğundan değişiminin çok az etkisi bulunmaktadır. Seri direnç 1 mΩ'dan 6 mΩ'a kadar arttırıldığında kısa devre akımının (I_{SC}) çok az değiştiği ve açık devre geriliminin (V_{OC}) değişmediği belirlenmiştir. Seri direncin artmasıyla birlikte *I-V* eğrisinde azalma ve maksimum güç noktasındaki değişikliğe bağlı olarak da *P-V* eğrisinde azalma gözlenmektedir. Seri direncin azalmasıyla *I-V* ve *P-V* eğrilerinde seri dirence bağlı olan maksimum güç noktasında artış gözlenmektedir [Ahmed et al., 2016].

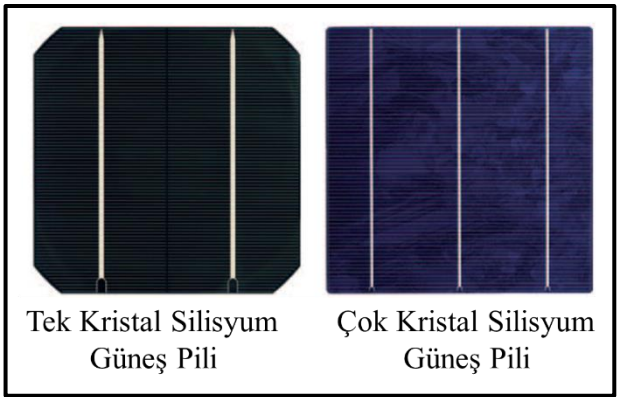
- Paralel Direnç (R_{SH}) Etkisi

Paralel direnç *I-V* eğrisi üzerinde önemli etkiye sahip olup paralel direnç arttığında kısa devre akımı (I_{SC}) neredeyse aynı kalırken açık devre gerilimi (V_{OC}) arttığından *I-V*'de artmaktadır. Ayrıca bu durum dolgu faktörünü (*FF*) de arttırmaktadır. Aynı şekilde maksimum güç çıkışı arttığından *P-V*'de artmaktadır. Paralel direnç yüksek akımları ayarlamak için paralel olarak devreye bağlanmaktadır [Ahmed et al., 2016].

3.6. İnorganik (Organik Olmayan) Güneş Pilleri

İnorganik güneş pilleri (klasik güneş pilleri) silisyum veya silisyum olmayan malzemelerden üretilmektedir. Silisyum tabanlı güneş pilleri yüksek verim ve piyasada bulunabilirliğinden dolayı önem kazanmıştır. Silisyum tabanlı güneş pillerinin hazırlanmasında saf silisyumun tek ya da çok kristalleri kullanılmaktadır [Ganesamoorthy et al., 2017]. Fotovoltaik hücre yarı iletken bir yapıya sahip diyot

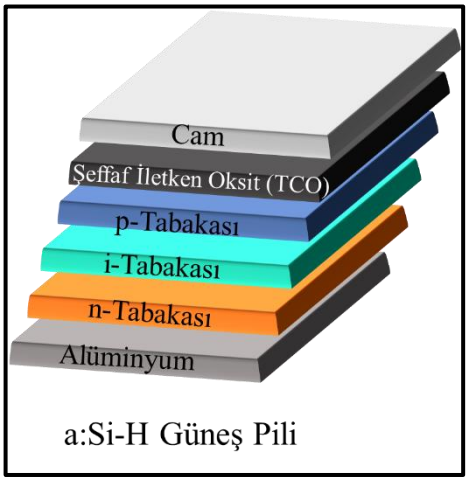
olup güneş hücresinin üretiminin ilk yıllarında kristal silisyum güneş pilleri için pek çok teknoloji önerilmiştir. Şekil 3.14'de tek ve çok kristal silisyum güneş pillerinin yapıları gösterilmektedir [Saga, 2010].



Şekil 3.14: Tek ve çok kristal güneş pilleri.

Silisyum güneş pilleri sokak lambalarında, uydularda, uzay mekiklerinde, savunmada ve çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır. Tek kristal silisyum güneş pili diğer silisyum güneş pillerinden daha yüksek güç dönüşüm verimine (PCE) sahip olmasından dolayı güneş pili piyasasında önemli rol oynamaktadır. Tek kristal güneş pillerinde kaliteli tek kristalin kusursuz şekilde üretilmesi için gerekli olan üretim maliyeti ve yüksek enerji bu pillerin üretimi için temel sorun haline gelmektedir. Kristallerde oluşan kusur nedeniyle düşük olan cihaz performansı amorf ya da ince film inorganik pilleri kullanılarak giderilmektedir. İnce film tabanlı silisyum güneş pilleri ince yapılı ve düşük maliyetli olmasına rağmen pil performansları kristal silisyum güneş pili performansından daha düşük olmaktadır. Amorf ince film silisyum güneş pili çelik, cam ve plastik gibi malzemelerle desteklenen saydam ve iletken bir tabakaya bir veya daha fazla ince film silisyum katmanının yerleştirilmesiyle oluşturulmaktadır. Amorf silisyum güneş pilleri bilimsel hesap makinelerinde, bahçe lambalarında sıklıkla kullanılmasının yanı sıra amorf paneller büyük uygulamalarda daha fazla kullanılmaktadır. Kadmiyum tellürid (CdTe), bakır indiyum galyum diselenid (CIGS) ve amorf ince film silisyum ticari olarak kullanılan ince film güneş pillerini oluşturmaktadır. Amorf ya da ince film güneş pilleri ucuz ancak tek kristal silisyum bazlı güneş pillerinden daha az verim göstermektedir [Ganesamoorthy et al., 2017].

Amorf silisyum ince filmleri silan (SiH_4) içeren gazlardan kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi kullanılarak üretilmektedir. Kullanım çeşitliliği ve üretimin sürekliliğini sağlamak için cam gibi sert yüzeyler ve ince metalik levhalar veya plastikler gibi esnek yüzeyler üzerine bu katmanlar yerleştirilmektedir. Güneş pillerinde kullanılan malzeme silisyum atomlarının rastgele düzenlenmesi sonucunda asılı kalan bağların etkisizleştirilmesinde önemli rol oynayan hidrojen ve silisyum alaşımı olan (%5-20atomik hidrojen) hidrojenlenmiş amorf silisyumdan (a-Si:H) oluşmaktadır. Hidrojenlenmiş amorf silisyumun 1.7 eV'luk enerji bant aralığına sahip olduğu belirlenmiştir [Miles et al., 2005]. Amorf silisyum güneş pilinin şematik gösterimi Şekil 3.15'de gösterilmektedir [Bradshaw et al., 2013].



Şekil 3.15: Amorf silisyum (a:Si-H) güneş pillinin şematik gösterimi.

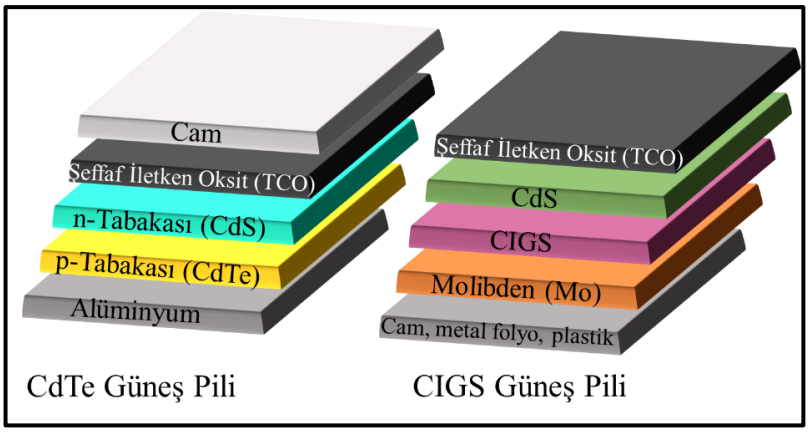
Amorf silisyum (a:Si-H), kadmiyum tellürid (CdTe) ve bakır indiyum galyum diselenid (CIGS) güneş pilleri dünya çapında ticarileşmiş güneş pilleri arasında yer almaktadır. CdTe ve CIGS güneş hücreleri amorf silisyum güneş pili teknolojisinden daha yeni bir teknoloji olarak gelecek vaat etmektedir. Bunun yanı sıra amorf silisyum güneş pili CdTe ve CIGS teknolojilerinden toplam pazar payı, verim ve güvenilirlik açısından daha önde gelmektedir [Sinha et al., 2019].

CdTe/CdS ince film güneş pili teknolojisi pahalı silisyum wafer teknolojisinin yerini alarak düşük maliyetle enerji üretme potansiyeline sahip olduğu belirtilmektedir. Pek çok çalışma endüstriyel üretim ve araştırmaları geliştirmek amacıyla yaygın olarak kullanılan geniş bant aralığı ve yüksek absorpsiyon katsayısına sahip bu yarı iletkenlerin (CdTe/CdS) temel katkılarına odaklanmaktadır [Sinha et al., 2019]. CdTe/CdS güneş pilinin yapısı, üst katman olarak görev yapan şeffaf iletken

oksit (TCO), pencere katmanı olarak CdS filmi, üzerinde absorpsiyon katmanı olarak CdS bulunan bir CdTe filmi ve CdTe katmanın üzerinde bulunduğu bir alt katmandan oluşmaktadır. CdTe'ün doğrudan bant aralığı 1.5 eV olarak belirtilmektedir [Morales-Acevedo, 2006].

Bakır (Cu), gümüş (Ag), indiyum (In), galyum (Ga) ve alüminyum (Al) gibi katyonlarla selenyum (Se) ve kükürt (S) gibi anyonların komposizyonlarını ayarlayarak bant aralığı değiştirilebilen yarı iletken CIGS bileşikleri elde edilmektedir. Bu malzemelerin yüksek maliyeti, nadir bulunuşu (In, Ga, Te) ve toksikliği (Cd) gibi ticarileşmesine sebep olan kısıtlamalara rağmen CIGS güneş pillerinin küçük alanlara yerleştirilebilmesi için yüksek fiyatlı silisyum güneş pillerinin yerini alması beklediğinden araştırma ve geliştirme çalışmaları bu alanda yoğunlaşmaktadır [Jun et al., 2019]. CIGS güneş pilleri güneş spektrumu ile iyi uyum sağlayan galyum (Ga) fraksiyonunun çeşitlendirilmesiyle bant aralığının 1.01 ve 1.68 eV arasında olmasına olanak sağlamaktadır [Belghachi and Limam, 2017]. Neme karşı güçlü dirence ve yüksek termal kararlılığa sahip olması, uzun süre ışığa maruz kalmanın neden olduğu ısıdan bile veriminin etkilenmemesi ve güneş pillerinde ışığı absorplayan mükemmel bir katman olması CIGS ince film güneş pilinin özellikleri arasında yer almaktadır. Küçük ölçekli tesislerde yüksek fiyatlı silisyum tabanlı güneş pilleri kullanmak yerine CdS ile çok eklemli yarı iletken cihazlar üretmek için kullanılmaktadır. Gelecekte silisyum tabanlı güneş pillerinin yerini alması beklendiğinden araştırma ve geliştirme çalışmaları CIGS ince filmleri üzerine yoğunlaşmaktadır. Belirtilen pek çok avantajına rağmen CIGS güneş pilleri genellikle absorplayıcı tabaka olarak kullanılan CdS tabakasında ağır metal olan kadmiyum bileşiğinin çevre üzerindeki tehlikeleri endişe uyandırmaktadır [Kim et al., 2019]. Genel olarak CIGS güneş pili yapısı p-tipi geniş bant aralığına sahip molibden (Mo) kaplı alt katman, n-tipi pencere katmanı ve n-tipi tampon (buffer, CDS) katmanından oluşmaktadır [Mostefaoui et al., 2015].

CdTe ve CIGS güneş pillerinin şematik gösterimi Şekil 3.16'da verilmektedir [Bradshaw et al., 2013].



Şekil 3.16: Kadmiyum tellürid (CdTe) ve bakır indiyum galyum diselenid (CIGS) güneş pillerinin şematik gösterimi.

3.7. Organik Güneş Pilleri

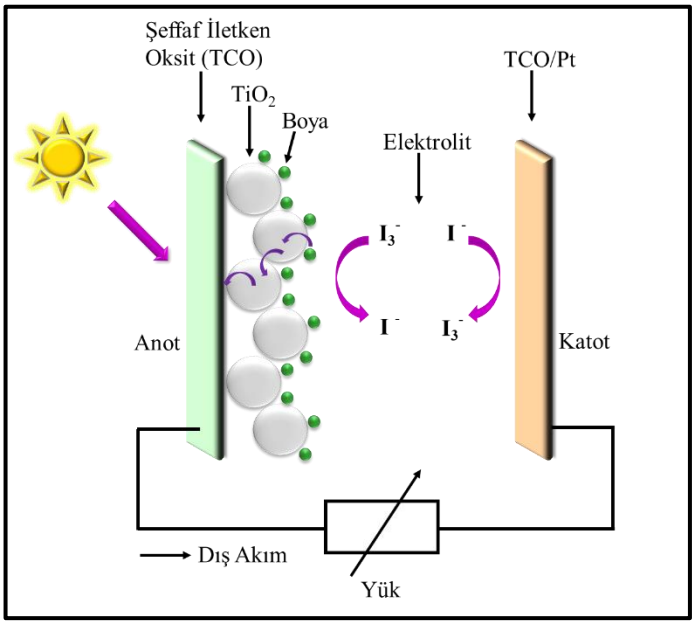
Fotovoltaik malzeme olarak polimerlerin ya da organik moleküllerin kullanıldığı organik fotovoltaik cihazlar (OPV) inorganik fotovoltaik cihazlara kıyasla bazı avantajlar sunmaktadır. Organik kromoforlar silisyum gibi malzemelerden daha büyük absorpsiyon katsayısına sahip olabildiği için aktif katmanlar ince ve esnek filmlerden oluşabilmektedir. Organik fotovoltaik malzemeler çözelti oluşturmaya elverişli olduğundan bu malzemelerle kaplama yapılabilmektedir. Düzgün bir şekilde optimize edilmiş bir organik fotovoltaik cihaz hızlı ve uygun bir şekilde esnek ve taşınabilir bir güneş pili sağlamaktadır. Bunun yanı sıra, bu teknolojinin mevcut sistemler ile rekabet edebilmesi için organik fotovoltaiklerin kullanımını sınırlayıcı özelliklerin ele alınması gerekmektedir [Mitchell and Jones, 2018].

Bir elektron en yüksek enerjili dolu orbitalden (HOMO) en düşük enerjili boş orbitale (LUMO) uyarıldığı zaman HOMO'nun boş kalan pozitif yüklü boşluğuna coulomb kuvveti ile bağlı kalmaktadır. Bu sebepten dolayı, düşük elektron ilgisine sahip bir malzeme (donör) ile yüksek elektron ilgisine sahip bir malzemenin (akseptör) katmanlar haline getirilmesi ile organik fotovoltaik cihazlar oluşturulmaktadır. Uyarım iki malzeme arasındaki ara yüze ulaştığında, boşluk donör (elektron verici) malzemeye hareket ederken elektron akseptör (elektron alıcı) malzemeye doğru hareket etmektedir [Mitchell and Jones, 2018].

3.7.1. Boya Duyarlı Güneş Pilleri (DSSCs)

Boya duyarlı güneş pili (DSSC) güneş ışığını doğrudan elektrik akımına dönüştüren yarı iletken fotovoltaik bir cihaz olarak çalışmaktadır. DSSC'nin çalışma prensibi Şekil 3.17'de gösterilmiş olup cihazın sahip olduğu sistem aşağıda maddeler halinde sıralanmaktadır [Gong et al., 2012].

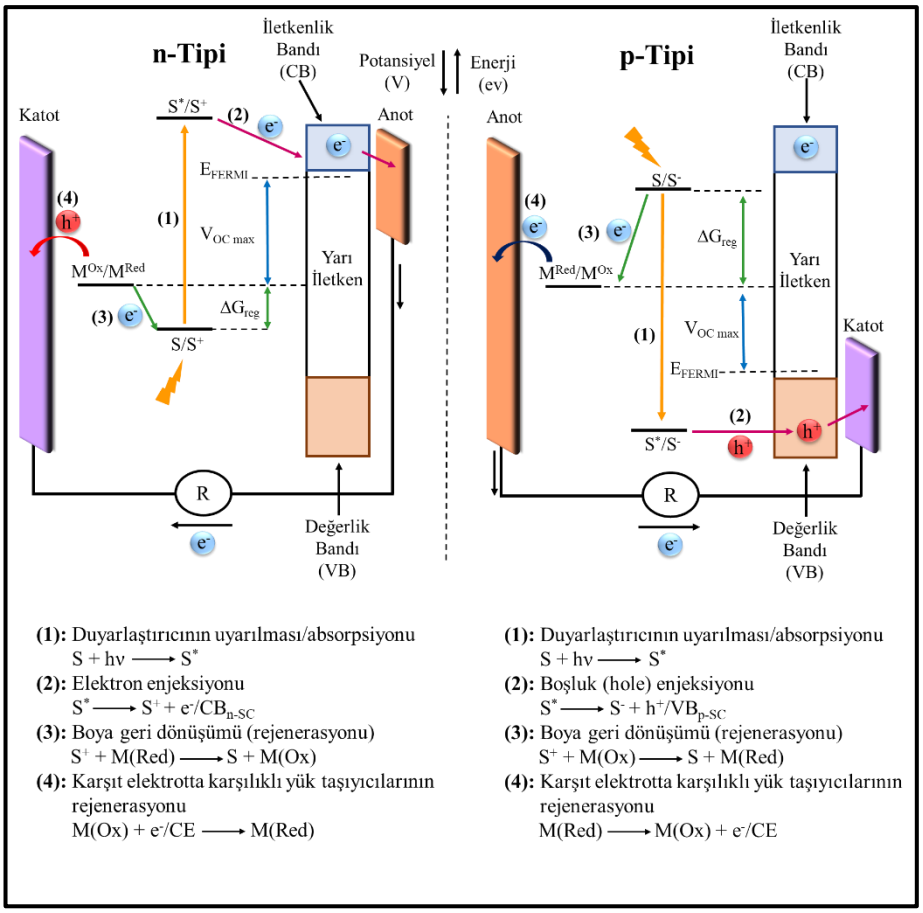
- Şeffaf iletken oksit tabakası ile muamele edilmiş cam tabakalardan oluşan bir anot.
- Elektronik iletimini etkinleştirmek için anota yerleştirilen gözenekli oksit katmanı (genellikle TiO_2).
- Işık emilimini arttırmak için gözenekli tabakanın yüzeyine kovalent olarak bağlanmış bir tek tabakalı yük transfer boyası.
- Boyanın geri dönüşümünü (rejenerasyonu) etkileyen redoks arabulucu olarak inorganik çözücü içeren bir elektrolit.
- Elektron kopmasını kolaylaştırmak için katalizör (genellikle Pt) ile kaplı cam levhadan yapılmış bir katot.



Şekil 3.17: Boya duyarlı güneş pilinin şematik gösterimi.

3.7.1.1. Boya Duyarlı Güneş Pillerinin (DSSCs) Çalışma Prensibi

n-Tipi bir boya duyarlı güneş pilinin çalışma prensibi dört adımda açıklanmaktadır. Boyanın uyarılmış durumuna sebep olan duyarlaştırıcı tarafından ışığın absorplanması (**(1):** $S+h\nu \rightarrow S^{*}$), boyanın yükseltgenmesine sebep olan yarı iletkenin (genellikle TiO_2) iletkenlik bandına uyarılmış boya tarafından bir elektron enjekte edilmesi (**(2):** $S^{*} \rightarrow S^{+}+e^{-}/CB_{n\text{-}SC}$), yükseltgenmiş boyanın elektrolitte bulunan redoks arabulucu ile temel durumuna geri döndürülmesi (**(3):** $S^{+}+M(Red) \rightarrow S+M(Ox)$) ve fotoanottaki elektronların okside olan aracının yenilendiği karşıt elektrota ulaşmak için harici bir devre boyunca akması (**(4):** $M(Ox)+e^{-}/CE \rightarrow M(Red)$ adımlarından oluşmaktadır. p-Tipi boya duyarlı güneş pilinin çalışma prensibi ters akışa sahiptir ve bu sebepten dolayı bu tür hücreler ters (inverted) boya duyarlı güneş pili olarak adlandırılmaktadır. Dört adımdan oluşan çalışma prensibi, duyarlaştırıcı tarafından ışığın absorplanması (**(1):** $S+h\nu \rightarrow S^{*}$), boyanın indirgenmesine sebep olan yarı iletkenin (genellikle NiO, CuO) değerlik bandına uyarılmış boya tarafından bir boşluk (hole) enjekte edilmesi (**(2):** $S^{*} \rightarrow S^{-}+h^{+}/VB_{p\text{-}SC}$), indirgenmiş boyanın elektrolitte bulunan redoks arabulucu ile temel durumuna geri döndürülmesi (**(3):** $S^{+}+M(Ox) \rightarrow S+M(Red)$) ve fotoanottaki elektronların okside olan aracının yenilendiği karşıt elektrota ulaşmak için harici bir devre boyunca akması (**(4):** $M(Red) \rightarrow M(Red)+e^{-}/CE$ olarak sıralanmaktadır (Şekil 3.18). Ftalosiyanin bileşikleri p-tipi boya duyarlı güneş pilleri için duyarlaştırıcı olarak kullanılmamakla birlikte bu konuda çok az sayıda çalışma bulunmaktadır [Urbani et al., 2019].



Şekil 3.18: n-Tipi ve p-tipi boya duyarlı güneş pillerinin şematik gösterimi.

3.7.1.2. Boya Duyarlı Güneş Pillerinde (DSSCs) Kullanılan Şeffaf İletken Oksit (TCO) Tabakasının Özellikleri

Şeffat iletken oksit tabakası (TCO) yarı iletken tabakasının destekleyicisi ve akım toplayıcısı olarak ince katmanlı filmler halinde kullanılmaktadır. Şeffaf iletken oksit tabakasının sahip olması gereken en önemli özellikler güneş spektrumunu absorplamadan güneş ışığının aktif malzemenin altından geçmesini sağlayan yüksek optik şeffaflığa sahip ve enerji kaybını azaltan, elektron transfer işlemini kolaylaştıran düşük elektrik direncine sahip olması olarak sıralanmaktadır [Gong et al., 2012].

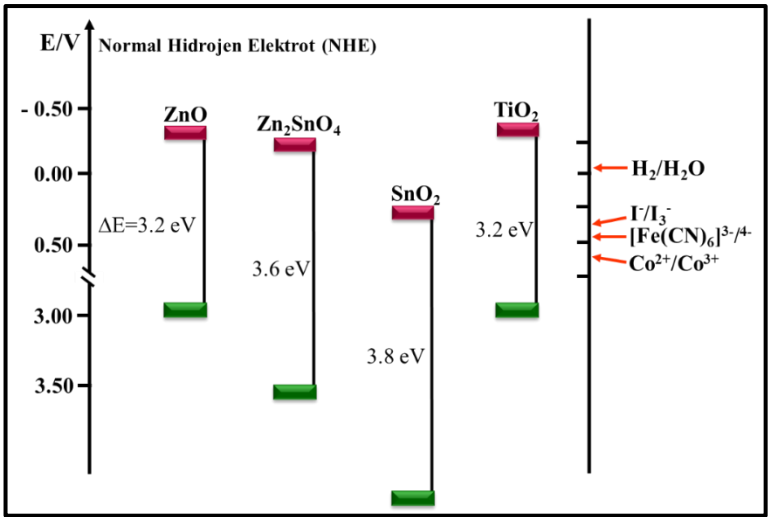
İndiyum kalay oksit (ITO, In_2O_3:Sn) filmleri oda sıcaklığında ideal bir şeffaflık (geçirgenlik>%80) ve direnç (~10^{-4} Ω cm) göstermesinden dolayı optoelektronik cihazlarda şeffaf iletken oksit olarak kullanılmaktadır. Fotoelektrotlar elektronik teması artırmak için yüksek sıcaklıklarda (~450 °C) iletken alt katman üzerine TiO_2 pastasının kaplanması ve sinterlenmesi sonucunda üretilmektedir. ITO filmi 300 °C'nin üzerindeki sıcaklığa maruz kaldığı zaman tabaka direncinin büyük ölçüde

artmasına ve cihaz veriminin çok düşük olmasına neden olmaktadır. Direncin artması taşıyıcı yoğunluğunun azalması ile açıklanmaktadır. ITO filmleri yüksek sıcaklıkta tavlandığı zaman atmosferdeki oksijen elektron sağlayıcısı olarak görev yapan oksijen boşluğunu doldurmaya başlamaktadır. Yüksek sıcaklıkta yük taşıma kaybını önlemek ve ITO tabanlı yüzeylerin ısıl kararlılığını sağlamak için çift katmanlı yapı kullanılmaktadır. Tek katmanlı ITO yapısından daha iyi olduğunu kanıtlayan çift katmanlı yapılar ITO yüzeyine ATO (SnO_2:Sb, antimon katkılı kalay oksit), AZO (alüminyum katkılı çinko oksit) ve SnO_2 ince tabaka metal oksitler serpilerek oluşturulmaktadır. Bunlara ek olarak ITO ile benzer yapı ve çalışma prensibine sahip florür katkılı kalay oksitte (FTO, SnO_2:F) şeffaf iletken oksit olarak kullanılmaktadır. FTO kaplı alt katmanlar yaklaşık olarak ITO'dan %10 daha az 750 nm kalınlığında ve görünür aralıkta %70-80 geçirgenliğe sahiptir. FTO kaplı camın direnci ITO kaplı camdan %20 daha düşük olup şeffaflık ve iletkenliği kıyaslandığında FTO kaplı cam ITO kaplı camdan daha uygun olduğu görülmektedir. ITO ve FTO şeffaf iletken oksitleri yaygın olarak kullanılmasına rağmen indiyumun nadir bulunabilirliği ve yüksek maliyeti, pH değişimine ve ısıya karşı hassas olması, yakın-IR bölgesinde şeffaflığının sınırlı olması ve mekanik olarak kırılgan olması gibi dezavantajları bulunmaktadır. Bu sebeplerden dolayı ultra ince grafen filmlerin katı halde DSSCs'de ITO ve FTO kaplı camlara alternatif olarak kullanıldığı görülmektedir [Gong et al., 2012].

3.7.1.3. Boya Duyarlı Güneş Pillerinde (DSSCs) Kullanılan Yarı İletkenlerin Özellikleri

TiO_2 rutil, anatas ve brokit olmak üzere üç doğal formda bulunmaktadır. Herhangi bir sıcaklıkta dengede bulunabilen rutil en kararlı form olarak bilinmektedir. Rutil formu daha kararlı olmasına rağmen DSSCs'de anatas formunun daha aktif olduğu belirlenmiştir. Ancak anatas formu yarı kararlı ve ısıtıldığı zaman rutil formuna dönüşme eğilimi göstermektedir. Aynı kalınlıkta rutil ve anatas filmlerle üretilen DSSCs temsili standart hava kütlesi güneş ışığına (AM=1.5) maruz bırakıldığında bu iki hücre aynı açık devre gerilimi (V_{OC}) değeri gösterirken anatas temelli hücre rutil temelli hücreden %30 daha yüksek kısa devre akımı (I_{SC}) göstermektedir. Kısa devre akımları arasındaki fark rutil formunun nispeten daha düşük yüzey alanına sahip olduğu için daha az boyayı absorplamasından kaynaklanmaktadır [Gong et al., 2012].

TiO_2'e benzer enerji bant yapısına sahip çeşitli yarı iletkenler Şekil 3.19'da gösterilmektedir. Yapı benzerliği bu yarı iletkenlere kendilerine özgü karakteristik özellikler getirirken aynı zamanda DSSC'de TiO_2 yerine kullanımı için olanak sağlamaktadır. ZnO (çinko oksit) benzer bant yapısı ve kısmen yüksek elektron hareketliliği (1-5 $cm^2V^{-1}s^{-1}$) nedeniyle TiO_2'e umut verici bir alternatif olarak gösterilmektedir. SnO_2 (kalay oksit) yüksek hareketlilik ve geniş bant aralığı sayesinde TiO_2 yerine kullanımı konusunda ilgi çekmektedir. Oda sıcaklığında (300 K) SnO_2'in elektron hareketliliğinin (~100-200 $cm^2V^{-1}s^{-1}$) TiO_2'e (~0.1-1 $cm^2V^{-1}s^{-1}$) göre çok yüksek olduğu ölçülmüştür. SnO_2'in (3.8 eV) daha büyük bant aralığı TiO_2 (3.2 eV) ile kıyaslandığında UV (morötesi) ışık altında değerlik bandında daha az oksidatif boşluklar oluşturabilir ve burada boyanın bozulma oranını azaltarak DSSC'nin daha uzun süre kararlı kalmasına olanak sağlayacağı düşünülmektedir. Daha yüksek bant aralığı boya moleküllerinden elektron enjeksiyonunu kolaylaştırmasına rağmen SnO_2'e dayalı güneş pillerinin performansı TiO_2'e göre çok daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Geniş bant aralığına sahip üçlü oksit (Zn_2SnO_4) nano parçacıkları DSSC'de test edilmiş ancak elektron difüzyon yoğunluğu kısa olması Zn_2SnO_4 hücrelerinin performansı için sınırlayıcı faktör olduğu belirlenmiştir [Gong et al., 2012].



Şekil 3.19: Bazı yarı iletkenlerin ve redoks çiftlerinin normal hidrojen elektrot kullanılarak (NHE) belirlenen bant aralıkları.

3.7.1.4. Boya Duyarlı Güneş Pillerinde (DSSCs) Kullanılan Fotoduyarlaştırıcıların Özellikleri

Verimli bir fotosensitizer görünür bölgede şiddetli absorpsiyon, yarı iletken yüzeyine güçlü adsorpsiyon, yarı iletkenin iletkenlik bandına verimli elektron enjeksiyonu, TiO_2 yüzeyindeki Ti(IV) bölgeleri ile şelat yapabilmesi için =O veya -OH grubuna sahip olmak gibi koşulları sağlaması gerekmektedir. Benzer şekilde hem temel halde hem de uyarılmış durumda oldukça kararlı olmalı ve elektron rekombinasyonundan kaçınmak için aracı tabaka tarafından hızlıca yenilenmesi gerekmektedir. Standart hava kütlesi güneş ışığını (AM=1.5) elektriğe çeviren fotovoltaik bir hücre için ideal duyarlaştırıcı 1.4 eV bant aralığına sahip bir yarı iletkene eş değer olan 900 nm'lik dalga boyunun altındaki tüm ışığı absorbe etmesi gerekmektedir. Genellikle hücre performansı molekülün fotonları absorplaması, fotonların elektron-boşluk çiftine dönüşmesi ve ayrılma-toplanmanın gerçekleşmesi gibi faktörlere bağlı olarak değişmektedir [Narayan, 2012].

3.7.1.5. Boya Duyarlı Güneş Pillerinde (DSSCs) Kullanılan Elektrolitin Özellikleri

Kısa devre akım yoğunluğu (J_{SC}) ve açık devre gerilimi (V_{OC}) önemli ölçüde elektrolite bağlı olup genellikle DSSC'de karşı elektrot ile TiO_2 fotoelektrodu arasında arabulucu olarak I^-/I_3^- redoks iyonları içeren elektrolit kullanılmaktadır. Organik çözücü sıvı elektrolitlerin temel bir bileşeni olup I^-/I_3^-'ün çözünmesi ve yayılması için ortam sağlamaktadır. Elektrolit I^-/I_3^-çiftinin hızlı redoks reaksiyonu ile elektrolit kütlesinde redoks potansiyelini koruyan, elektrotları ve reaksiyonları besleyen I^- ve I_3^- nötr havuzundan oluşmaktadır. TiO_2 elektrodunda, TiO_2'e enjekte edilen elektronun geride bıraktığı oksitlenmiş boya karşı elektrotta I_3^- I^-'ye indirgenirken reaksiyondaki elektrolitte I^- tarafından yeniden oluşturulmaktadır. Diğer bir ifade ile I_3^- TiO_2 elektrodunda üretilerek karşı elektrotta tüketilmektedir. Donör sayısı, dielektrik sabiti ve viskozite gibi parametreler hücrenin verimini etkilemektedir [Narayan, 2012].

Oda sıcaklığında iyonik sıvının iyi kimyasal ve termal kararlılığa, ihmal edilebilir buhar basıncına, yanmazlığa ve yüksek iyonik iletkenliğe sahip olması gerekmektedir. Elektrolit DSSC'de hem iyodür kaynağı hem de çözücü olarak yer almaktadır. Sıvı elektrolit bazlı organik çözücü genellikle yüksek iyonik iletkenliğe ve mükemmel ara yüzey temas özelliğine sahip olmasına rağmen hala DSSC'nin uzun

süreli performansını etkileyen uçuculuk ve sızıntı gibi problemleri bulunmaktadır. Sıvı elektrolit cihaz kusurlu bir şekilde kapatıldığında sıvının buharlaşması nedeniyle cihazın kararlılığını sınırlamakta olup ayrıca su veya oksijen moleküllerinin nüfuz etmesi ve elektrolitle reaksiyonları hücre performansını etkilemektedir [Narayan, 2012].

3.7.1.6. Boya Duyarlı Güneş Pillerinde (DSSCs) Kullanılan Karşıt Elektrotun Özellikleri

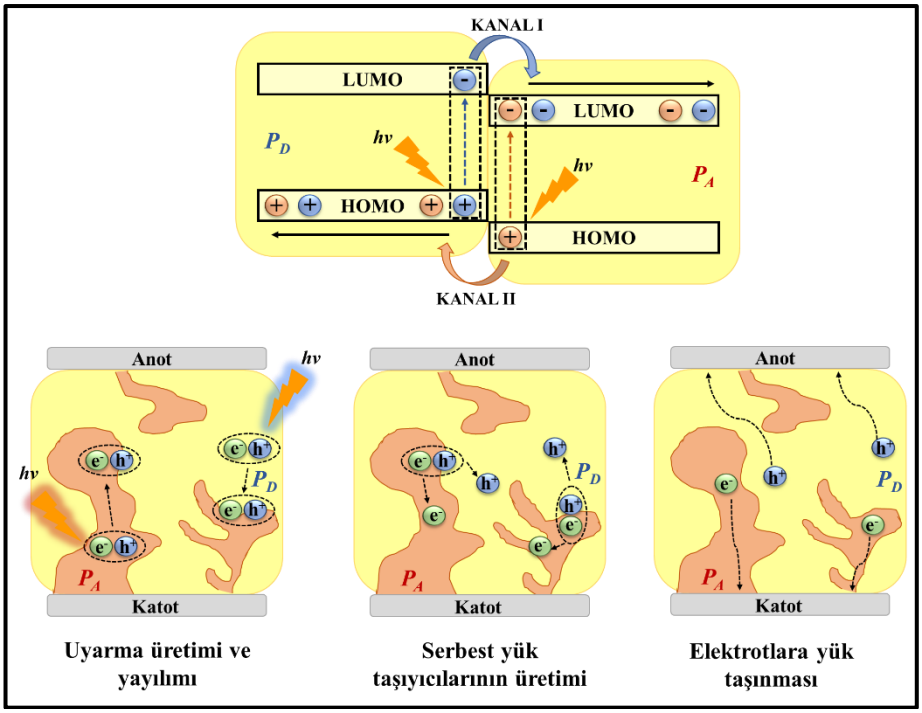
DSSC'de karşıt elektrot olarak kullanılan malzemenin yük arabulucusunun okside formunun indirgenmesi için düşük yük transfer direncine ve yüksek akım yoğunluğu değişimine sahip olması gerekmektedir. Karşı elektrot dış devreden gelen elektronları redoks elektrolitine aktarma görevini sağlamaktadır. Fotoakımı güneş enerjisinin genişliği boyunca taşımak zorunda olduğundan dolayı redoks çiftinin indirgenmesi için iyi iletken olarak düşük gerilim sergilemesi gerekmektedir. Karşıt elektrot olarak platin (Pt) I_3^-'ün indirgenmesi için mükemmel bir katalizör görevi görmektedir. Karbon (C) ısıya ve korozyona direnci, yeterli iletkenliği ve elektrokatalitik aktivite göstermesi gibi özellikleri sayesinde I_3^-'ün indirgenmesi için Pt'e düşük maliyetli alternatif olarak gösterilmektedir [Narayan, 2012].

3.7.2. Plastik (Polimer) Güneş Pilleri (PCSs)

On yıldan daha kısa sürede polimer tabanlı güneş pillerinin güç dönüşüm verimliliği %6'dan %17'ye ciddi bir artış gösterdiğinden dolayı bu güneş pillerine olan ilgi artmıştır. Düşük bant aralığına sahip polimerler, yeni fulleren türevleri ve diğer akseptör moleküllerin kullanılması, fullerenlerin bant aralığı ve çözünürlüğü gibi mevcut malzemelerin özelliklerinin iyileştirilmesi, cihaz mimarisindeki gelişmeler, geleneksel mimarideki cihazlara yeni tampon katmanların ilave edilmesi, ısıl ve çözücü tavlama işlemleri için yeni yaklaşımların benimsenmesi bu güneş pillerinin önemli bir başarı elde etmesine olanak sağlamıştır. Bu avantajların yanı sıra, polimer tabanlı güneş pillerinin diğer organik ya da hibrit güneş pillerine kıyasla daha düşük verime sahip olması cihaz mimarisi, güneş pillerinin üretimi için kullanılan malzemeler ve özellikleri (donör polimerin molekül ağırlığı, malzemelerin saflığı, enerji seviyelerinin uyuşması ve bant aralığı), spin kaplama gibi güneş pillerinin

üretimi sırasındaki koşullar, kullanılan çözücü ve katkı maddeleri, çeşitli organik katmanların ve ara yüzeylerin kalınlıklarını ve morfolojisini belirleyen ısıl ve çözücü tavlama işlemleri ve süreleri gibi faktörlere bağlı olduğu düşünülmektedir [Gusain et al., 2019].

π-Konjuge organik yarı iletken malzemelerin kullanıldığı polimer güneş pilleri (PSCs) düşük maliyet, hafiflik ve şeffaflık gibi özelliklerinden dolayı rekabetçi güneş pili piyasasında güçlü avantaj elde etmektedir. Fotoaktif katmanlar güneş ışığını absorpladığı zaman π-konjuge polimerin en yüksek enerjili dolu moleküler orbitalinde (HOMO) bulunan elektronlar en düşük enerjili boş moleküler orbitaline (LUMO) uyarılarak Coulomb çekimi sayesinde elektron-boşluk çiflerini oluşturmaktadır. Polimer donörler (P_Ds) ve polimer akseptörler (P_As) arasındaki farklı elektron ve boşluk eğilimleri, kanal I (P_D'den P_A'ya elektron transferi) ve kanal II'nin (P_A'dan P_D'ye boşluk transferi) yük transferlerini kolaylaştırmak için gerekli olan itici güçlerden oluşmaktadır. P_A- P_D çiftinin HOMO-HOMO ve LUMO-LUMO enerjileri tüm PSCs'de kanal I ve kanal II işlemleriyle yakından ilişkili olduğu için P_D ve P_A enerji seviyelerinin sınırını ayarlamak önem kazanmaktadır. Tüm PCSs'de fotoakım oluşumunun şematik gösterimi Şekil 3.20'de gösterilmektedir [Lee et al., 2019].

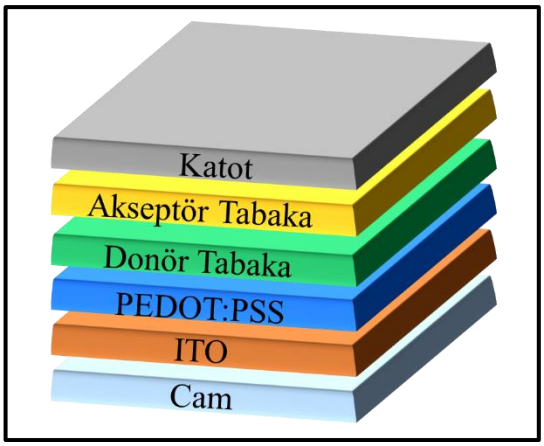


Şekil 3.20: Polimer güneş pillerinde fotoakım oluşumunun şematik gösterimi.

3.7.2.1. Tek (Monolayer) ve Çift Katmanlı (Bilayer) Güneş Pilleri

Tek katmanlı güneş pilleri organik güneş pillerinin başlangıç noktasını oluşturmaktadır. Elektron verici ya da elektron alıcı malzeme düşük iş fonksiyonlar arasına yerleştirilerek oluşturulmaktadır. Işık aktif katmana çarptığı zaman elektrot yüzeyine bir elektron göndermektedir. Düşük absorpsiyondan dolayı elektronun küçük bir kısmı uyarıldığı için toplam pil performansları oldukça düşük olmaktadır. Çift katmanlı güneş pilleri geliştirilerek tek katmanlı güneş pillerindeki kusurlar giderilmektedir [Ganesamoorthy et al., 2017].

Çift katmanlı güneş pilleri ITO kaplı cam elektrot yüzeyine birbiri ardına PEDOT:PSS (poli(3,4-etilendioksitiyofen):poli(stiren sülfonat)), elektron verici p-tipi tabaka ve elektron alıcı n-tipi katmanlar ile kaplanarak hazırlanmaktadır (Şekil 3.21). Çift katmanlı güneş pillerinde donör ve akseptör olarak görev yapan aktif tabakalar organik güneş pillerinin absorpsiyon verimliliğinin artmasına olanak sağladığından çift katmanlı güneş pillerinde eksiton oluşma ihtimali tek katmanlı güneş pillerinden daha yüksek olmaktadır. Bu güneş pilleri tek katmanlı güneş pillerinden daha gelişmiş absorpsiyon ve güç dönüşüm verimliliğine (PCE) sahip olmasına rağmen elektron ve boşluğun verimli bir şekilde üretilmesi için gerekli olan eksiton üretimi elektron verici ve alıcı katmanlar arasındaki ara yüzeyin çok düşük olması nedeniyle kısıtlanmaktadır. Çift katmanlı güneş pillerindeki bu kusur hacim heteroeklem (BHJ) yapısındaki güneş pilleri kullanılarak giderilmektedir [Ganesamoorthy et al., 2017].

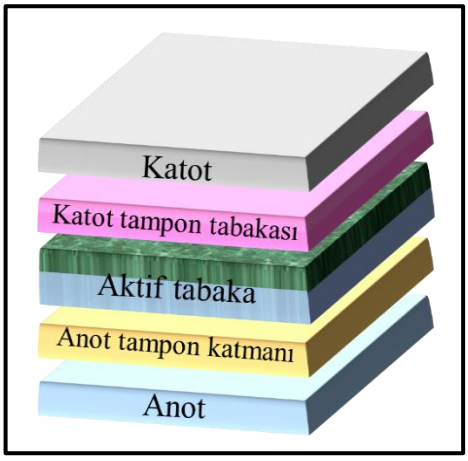


Şekil 3.21: Çift katmanlı güneş pilinin şematik gösterimi.

3.7.2.2. Hacim Heteroeklem (Bulk Heterojunction) Güneş Pilleri

Hacim heteroeklem (BHJ) güneş pilleri ticari silisyum tabanlı güneş pillerine alternatif olabilecek organik güneş pillerinin (OCSs) bir parçası olarak gelecek vaat eden teknolojiler arasında yer almaktadır. İnorganik hücrelerden daha avantajlı olmalarının temel nedenleri BHJ güneş pillerinin düşük ağırlığı, mekanik özellikleri (esneklik gibi), üretim kolaylığı ve bu teknolojiye bağlı olarak maliyetlerin azaltılması olarak sıralanmaktadır [Bucher et al., 2017].

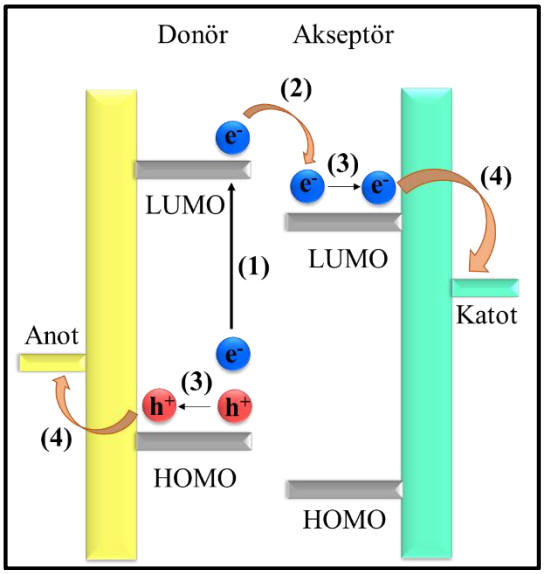
BHJ organik güneş pilleri her tabakanın ayrı ayrı kaplanmasıyla çok tabakalı yapılardan oluşmaktadır. Bu güneş pillerinde bulunan absorplayıcı tabaka genellikle bir konjüge polimer, konjüge pigment veya oligomerden oluşan bir donör malzeme ve fulleren türevinden oluşan bir akseptör malzemeden oluşmakta olup fotoaktif tabaka anot ve katot arasına yerleştirilmektedir. BHJ güneş pillerinin performansını ve kararlılığını arttırmak için anot ve katot arasına ara yüzey katmanları olarak bilinen boşluk transfer katmanı (HTL) ve elektron transfer katmanı (ETL) kullanılmaktadır. BHJ güneş pilinin genel cihaz yapısı Şekil 3.22'de gösterilmektedir [Rafique et al., 2018].



Şekil 3.22: Hacim heteroeklem (BHJ) güneş pillinin genel cihaz yapısı.

Fotovoltaik süreç ışık emilimiyle başlayarak elektrotlara yük aktarımı ile son bulmaktadır. BHJ yapıdaki cihazların genel çalışma prensibi optik emilim ve eksiton oluşumu (**1**), eksiton difüzyonu (**2**), donör-akseptör ara yüzeyinde eksiton ayrışması (**3**), elektrotlara yüklerin taşınması (**4**) ve elektrotlarda yüklerin toplanması (**5**) aşamalarıyla tanımlanmaktadır (Şekil 3.23) [Olivares-Amaya et al., 2011]. Işık donör

malzeme tarafından absorplandığı zaman elektron en yüksek enerjili dolu orbitalden (HOMO) en düşük enerjili boş orbitale (LUMO) uyarılmaktadır. Bu uyarım sonucunda eksitonlar olarak da bilinen elektron-boşluk çiftlerinin oluşabilmesi için malzemenin sahip olduğu bant aralığının 0.1-1.4 eV değerleri arasında olması gerekmektedir. Yeterli potansiyel düşüşünün olduğu donör-akseptör ara yüzeyine elektronlar ve boşluklar yayılır ve serbest yük taşıyıcılarının ayrılmasından sonra yüklerin taşınması ve elektrotlara aktarılması gerçekleşmektedir. Bu güneş pillerinde spektral uyumsuzluğa bağlı absorpsiyon kaybı, termalizasyon kaybı, eksiton ayrışması için enerjinin yetersiz olması ve yük rekombinasyonu gibi bazı sınırlamalar ve kayıplar meydana gelebilmektedir [Rafique et al., 2018].

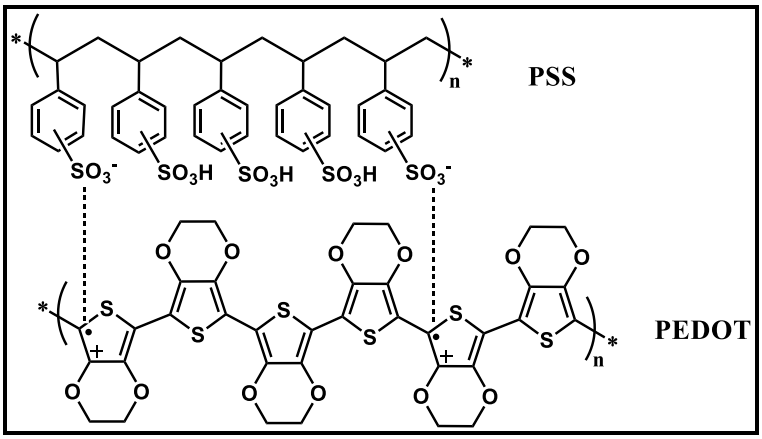


Şekil 3.23: Hacim heteroeklem (BHJ) güneş pillinin genel çalışma prensibi.

BHJ güneş pillerinde en yaygın olarak ITO/boşluk transfer tabakası (HTL)/P3HT:PCBM/elektrot geometrisi kullanılmaktadır. HTL genellikle çözelti içerisinde bulunan PEDOT:PSS (poli(3,4-etilendioksitiyofen):poli(stiren sülfonat)) iletken polimerinden oluşmasına rağmen çalışmalarda MoO_3 gibi diğer ilgi çekici malzemelerin kullanımına da rastlanmaktadır. Üst elektrot olan anot, düşük iş fonksiyonuna sahip Al ve Ca gibi metallerden ya da LiF/Al'den oluşmaktadır [Dang et al., 2011].

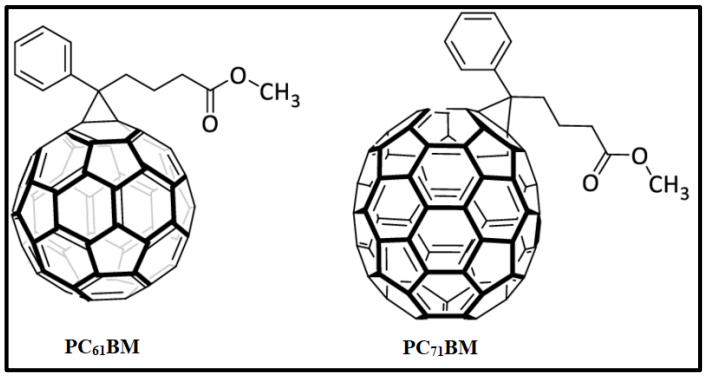
PEDOT:PSS güneş pillerinde kullanılan en başarılı iletken polimer olma özelliğine sahiptir ve PEDOT:PSS sulu dispersiyonu piyasada koyu mavi opak çözelti olarak bulunmaktadır. Bu iletken polimerin çok yönlü üretim teknikleriyle iyi film

oluşturma, görünür bölgede üstün optik şeffaflık, havada yüksek fiziksel ve kimyasal kararlılık, yüksek elektrik iletkenliği, doğası gereği yüksek iş fonksiyonu gösterme gibi bazı ilgi çekici özelliklere sahip olduğu belirtilmektedir. PEDOT:PSS sahip olduğu bu özelliklerinden dolayı enerji dönüştürme ve depolama cihazları gibi geniş uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Şekil 3.24'de gösterilen PEDOT:PSS iletken polimerin kimyasal yapısı incelendiğinde pozitif yüklü PEDOT ve negatif yüklü PSS'den oluşan bir polimer elektrolit olduğu görülmektedir. PEDOT'un su ve diğer çözücülerde dağılması ve kararlı olması polimer yüzey aktif maddesi olan PSS sayesinde olmaktadır [Sun et al. 2015].



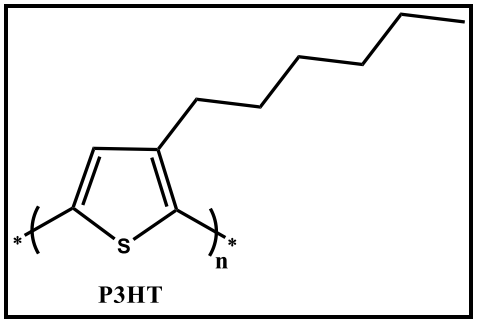
Şekil 3.24: PEDOT:PSS iletken polimerin kimyasal yapısı.

BHJ güneş pillerinin oluştuğu katmanlar iş fonksiyonuna sahip pozitif elektrot olan ITO ve düşük iş fonksiyonuna sahip metal negatif elektrot olan Al arasına donör olarak elektron bakımından oldukça zengin poli(3-hekziltiyofen) (P3HT) ile akseptör olarak elektron bakımından oldukça eksik [6,6]-fenil-C_{61}-bütirik asit metil esterin ($PC_{61}BM$) karışımıyla oluşturulmaktadır ve bu güneş pilleri kullanılarak çift katmanlı güneş pili yapılarından daha iyi sonuçlar elde edildiği görülmektedir. Fulleren türevlerinin kullanıldığı BHJ güneş pilleri yüksek donör-akseptör (D-A) ara yüzeyi, yüksek açık devre gerilimi (V_{OC}), kolay hazırlama ve termal kararlılık gibi özelliklere sahip olmasından dolayı bu güneş pillerinden yüksek verimler elde edilmektedir. $PC_{61}BM$ ve $PC_{71}BM$ fulleren akseptör malzemeler farklılandırılarak bu malzemelere yüksek verim, daha yüksek LUMO seviyesi ve çözünürlük artışı kazandırılmaktadır. $PC_{61}BM$ ve $PC_{71}BM$ fulleren türevlerinin kimyasal yapısı Şekil 3.25'de gösterilmektedir [Ganesamoorthy et al., 2017].



Şekil 3.25: $PC_{61}BM$ ve $PC_{71}BM$ fulleren türevlerinin kimyasal yapısı.

Organik güneş pili uygulamalarında kullanılan π-konjuge polimerler sınıfında yer alan politiyofenlerin termal kararlılık, elektriksel iletkenlik, işlenebilirlik ve halkanın kolayca fonksiyonlandırılmasına uygun olması gibi özelliklere sahip olduğu belirtilmektedir. Şekil 3.26'da gösterilen poli(3-hekzil tiyofen) (P3HT) bu yarı iletkenler arasında yer alıp BHJ güneş pillerinde en yaygın boşluk iletken malzemesi olarak kullanılmaktadır [Marrocchi et al., 2012].



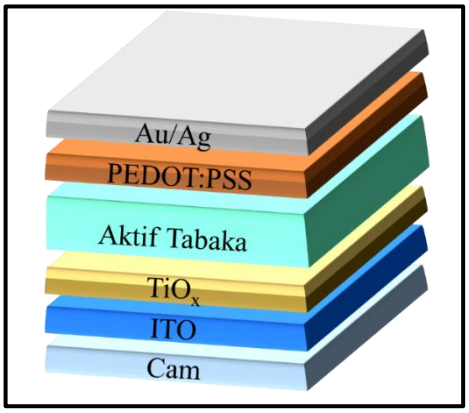
Şekil 3.26: P3HT'nin kimyasal yapısı.

3.7.2.3. Ters (Inverted) Güneş Pilleri

Organik fotovoltaik cihazların mimarisi yük akış yönü normal ya da ters yapıdaki geometriler olarak iki gruba ayrılmaktadır. Normal geometrideki organik güneş pilleri şeffaf iletken elektrot olarak ITO, fotoaktif tabaka ve genellikle oksijen ve nem varlığında kararsız olması nedeniyle hızlıca bozunan alüminyumun kullanıldığı metal elektrottan oluşmaktadır. Ters geometrideki organik güneş pillerinde oksidasyon problemini ortadan kaldıran altın ve gümüş gibi daha kararlı

metaller ve elektron toplayıcı tabaka olarak TiO_2 ve ZnO gibi metal oksitler kullanılmaktadır [Ongul et al., 2016].

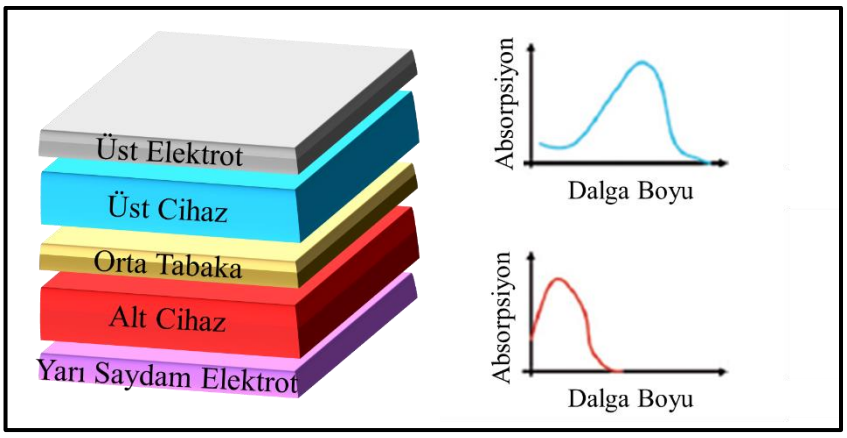
Ters geometrideki güneş pilleri normal geometrideki güneş pillerine kıyasla bazı avantajlar sağlamaktadır. Birincisi, neme ve oksijene karşı hassas düşük işleve sahip metallerin kullanımına gerek duyulmaması ve asidik iletken polimerin (poli(3,4-etilendioksitiyofen):poli(stiren sülfonat), PEDOT:PSS) ITO elektrotunu aşındırıcı özelliğe sahip olmasından dolayı ters geometrideki güneş pili yapısı normal geometrideki güneş pili yapısından daha iyi kararlılığa sahip olmaktadır. İkincisi, ters geometrideki donör bakımından zengin üst yüzeye yakın ve akseptör bakımından zengin alt yüzeye yakın dikey bileşim sayesinde fotoaktif tabaka elektrotlardan yük toplama konusunda normal geometriye kıyasla daha elverişli olmaktadır. Katot tampon tabakası ters polimer güneş pillerinde performansı arttırmak için kullanılan vazgeçilmez parça olarak yerini almaktadır. TiO_2 ve ZnO gibi yarı iletken metal oksitler katotu modifiye etmek için iyi işlem görmesine rağmen 150 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kalsine edilmeleri gerekmektedir. Alkolde çözünebilen organik malzemeler fotoaktif katmanın tortulaşmasını ve fotoaktif katmanla katot arasında ohmik bir temas oluşmasını tolere edebilmesine rağmen bunların su ve nem çekme özellikleri cihazın kararlılığını azaltmaktadır [Qin et al., 2016]. Ters güneş pilinin genel yapısı Şekil 3.27'de gösterilmektedir [Ganesamoorthy et al., 2017].



Şekil 3.27: Ters organik güneş pilinin şematik gösterimi.

3.7.2.4. Çok Eklemli (Tandem) Güneş Pilleri

Tek eklemli organik güneş pillerinin güneş spektrumunun belirli bölgelerinde absorpsiyon yapma ve bant aralığından daha yüksek enerjili fotonların absorpsiyonundan kaynaklanan ısıl enerji kaybı gibi problemlere sahip olduğu bilinmektedir [Yue et al., 2018]. Tek eklemli hücrelerin kısıtlamalarının üstesinden gelebilmek için tamamlayıcı absorpsiyon spektrumuna sahip iki veya daha fazla tek eklemli hücrenin art arda dizildiği çok eklemli güneş pillerinin gelecek vaat ettiği düşünülmektedir. Çok eklemli yapılar, tamamlayıcı absorpsiyon spektrumuna sahip malzemenin geniş bir bölgede absorpsiyona sahip olması, her bir alt hücrenin açık devre gerilimi (V_{OC}) toplaması ve iç direnci arttırmadan güneş spektrumunun daha geniş bir fraksiyonunda tek bir hücreninkinden daha yüksek optik yoğunluğa bağlı olarak kayda değer bir dolgu faktörüne (FF) sahip olması gibi bazı avantajlar sağlamaktadır. Bu avantajları en üst seviyeye çıkarmak için çok eklemli cihazlarda iki bitişik alt hücrenin eş zamanlı olarak birinin anot birinin katot gibi davrandığı nitelikli yük birleşme katmanı bulunmaktadır. Yük birleşme katmanı düşük elektrik direncine, görünür bölgede yüksek optik şeffaflığa ve yük birleşmesi için düşük bariyere sahip olması gerekmektedir [Choi et al., 2019]. Şekil 3.28'de donör ve akseptör malzemeler içeren iki ayrı cihazın birbiri üzerine istiflenmesiyle elde edilen çok eklemli güneş pili hücresi gösterilmektedir [Ameri et al., 2009].



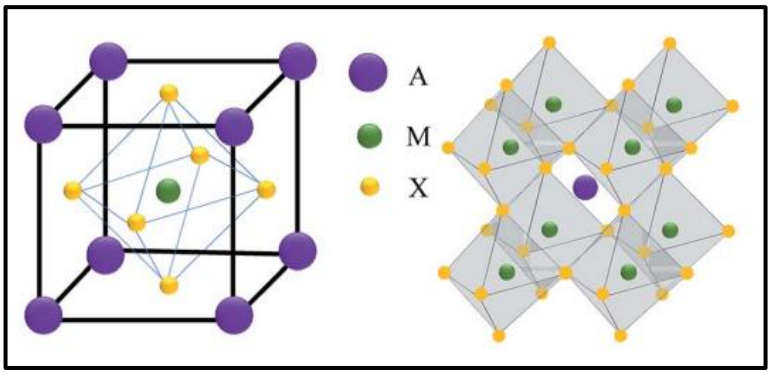
Şekil 3.28: Tamamlayıcı absorpsiyon spektrumuna sahip iki alt hücreden oluşan çok eklemli güneş pilinin şematik gösterimi.

3.8. Hibrit Güneş Pilleri

3.8.1. Perovskit Güneş Pilleri (PSC)

Sanayileşmeye elverişli ve yüksek güç dönüşüm verimliliğine (PCE) sahip olmasından dolayı en göze çarpan gelişmeler kristal silisyum teknolojisinde ortaya çıkmaktadır. Ancak, yenilenemeyen silisyum kaynakları ve üretim süreci maliyetinin yüksek olmasından dolayı araştırmalar diğer olası kaynaklar üzerine yoğunlaşmaktadır. Bu nedenle; organik, boya duyarlı ve hacim heteroeklem (BHJ) güneş pilleri ortaya çıkmış olup bu güneş pillerinin zayıf güç dönüşüm verimi ve kararlılıklarının düşük olması gibi dezavantajlarından dolayı yeni malzemeler araştırılmaya başlanmıştır [Targhi et al., 2018].

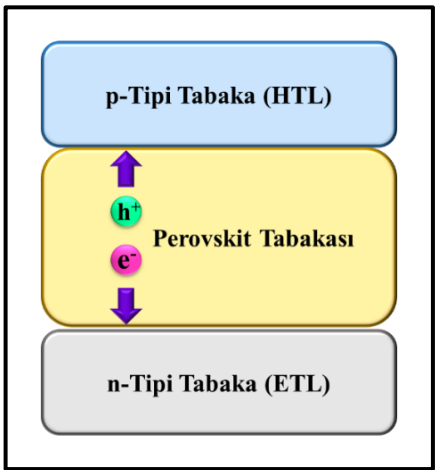
Hibrit organik-inorganik perovskitler özellikle AMX_3 yapılı organometalik halojenür perovskitler, A'nın metilamonyum ($CH_3NH_3^+$ ya da MA) ve formamidinyum ($NH_2CH{=}NH_2^+$ ya da FA) gibi organik bir katyon, M'nin Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Pd^{2+}, Cd^{2+}, Ge^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}, Eu^{2+} gibi iki değerlikli metal katyonu ve X'in F^-, Cl^-, Br^-, I^- gibi tek değerlikli bir anyon olduğu fotovoltaik bir malzeme sınıfından oluşmaktadır. Bu bileşiklerin en iyilerine örnek olarak metilamonyum kurşun iyodür ($CH_3NH_3PbI_3$, $MAPbI_3$), metilamonyum kurşun bromür ($CH_3NH_3PbBr_3$, $MAPbBr_3$), formamidinyum kurşun iyodür ($HC(NH_2)_2PbI_3$, $FAPbI_3$) ve klorür katkılı metilamonyum triiyodür karışımı ($CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$) verilmektedir [Targhi et al., 2018]. AMX_3 genel kimyasal formülüne sahip hibrit organik-inorganik perovskit malzemelerin kübik birim hücresi Şekil 3.29'da gösterilmektedir [Li et al., 2016].



Şekil 3.29: AMX_3 perovskit kristal yapısı.

Ayarlanabilir bant aralığı (1.4-1.5 eV), yüksek absorpsiyon katsayısı (10^4-10^5 cm^{-1}), yüksek güç dönüşüm enerjisi (PCE=%14-20) sayesinde dikkat çeken fotovoltaik özellikleri, düşük eksiton bağlama verimi (<50 meV), uzun süre kararlılık göstermesi, düşük sıcaklıkta kolay kristalleşme ve üretimin basit olması bu malzemelerin önemli özellikleri arasında yer almaktadır [Targhi et al., 2018]. Halojenür perovskitlerin uygulama alanları fotovoltaiklerden, ışık yayan diyotlar, fotodedektörler ve hafıza kartlarına kadar uzanmaktadır. Ayrıca, halojenür perovskitler termal buharlaştırma, spin kaplama, dip kaplama, atomik katman biriktirme (ALD), şablon baskısı (serigrafi), enjeksiyon baskı ve rulo baskı gibi neredeyse tüm ince film teknolojileriyle hazırlanabilmektedir. Bu özellikler halojenür perovskitleri geleceğin elektronik endüstrisi için en ilgi çekici malzemelerden biri yapmaktadır [Wang et al., 2019].

Organik, hibrit ve boya duyarlı güneş pilleri yaygın bir şekilde araştırılmasına rağmen, bu cihazlardan elde edilen maksimum güç dönüşüm verimleri (PCE) inorganik güneş pillerinden daha düşük olduğu için ticarileştirilmeleri sorun olarak görülmektedir. PSCs'nin yanı sıra organik malzemelerin oksijene ve neme karşı hassas olmasından dolayı organik/hibrit güneş pillerinin kararlılık sorunları henüz çözülememiştir. Ayrıca DSSCs'de elektrotun hazırlanması için yüksek sıcaklıkta işlem görmesi, sıvı elektrolitin sızıntı ve buharlaşma sorunları ve boşluk taşıma malzemesinin kararlılığı DSSC için çözülmesi gereken konular arasında yer almaktadır. Tipik bir PSC'de elektron (ETL) ve boşluk (HTL) transfer tabakaları arasına absorplayıcı olarak ince bir perovskit tabakası yerleştirilmektedir (Şekil 3.30) [Sankir and Sankir, 2017].

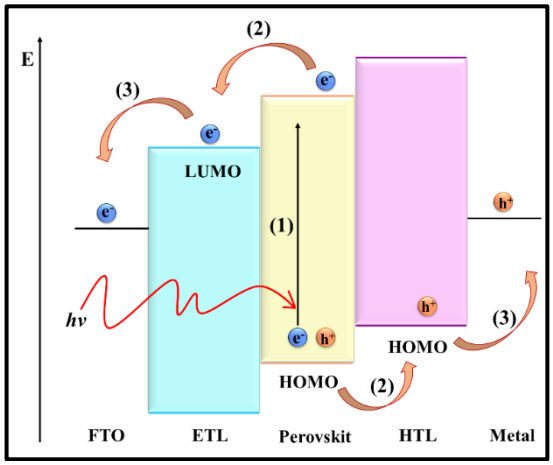


Şekil 3.30: Perovskit güneş pili yapısının şematik gösterimi.

$MAPbI_3$ ve $FAPbI_3$ hem teorik hem de deneysel olarak yapılan çalışmalar sonucunda en başarılı bileşiğin Au/Spiro-OMeTAD/$CH_3NH_3PbI_3$/Mezofor TiO_2/Kompakt TiO_2/FTO alt katman olduğu bildirilmiştir. Mezofor TiO_2/Kompakt TiO_2 elektron transfer tabakası (ETL) ve Spiro-OMeTAD boşluk transfer tabakası (HTL) olarak kullanılmaktadır [Targhi et al., 2018].

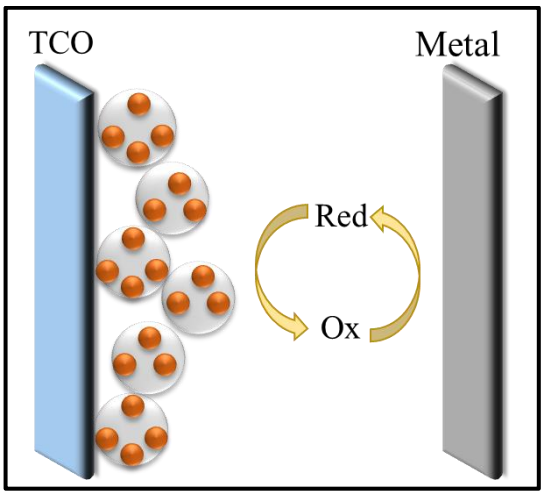
3.8.1.1. Perovskit Güneş Pilinin Çalışma Prensibi ve Cihaz Yapısı

Organik fotovoltaiklerin ve DSSC'lerin çalışma mekanizmaları PSC'lerin çalışma mekanizmasını anlamaya yardımcı olmaktadır. Boya duyarlı güneş pillerinde ışık toplamak için boya/yarı iletken ara yüzeyi kullanılırken perovskit güneş pillerinde fotovoltaik aktivite için ışık absorplayıcı yapı olarak perovskit kullanılmaktadır. Bu fotovoltaik sistem fotonların absorpsiyonu ve ardından serbest yük üretimi (**1**), yük transferi (**2**) ve yükün ayrılması (**3**) basamaklarından oluşmaktadır (Şekil 3.31). Güneş ışığı perovskit güneş pilinin üzerine düştüğü zaman, perovskit ışığı absorplayarak eksitonların ve yük taşıyıcıların (elektronlar ve boşluklar) üretilmesini sağlamaktadır. Eksiton ayrışması perovskit ve yük taşıma katmanı arasındaki ara yüzeyde meydana gelmektedir. Elektron boşluktan ayrılıp elektron transfer (ETL) tabakasına geçiş yaptığında flor katkılı kalay oksit (FTO) cam tabakası olan anota göç etmesiyle eş zamanlı olarak boşluk, boşluk transfer tabakasından (HTL) geçerek katota (genellikle metal) göç etmektedir. Elektronlar ve boşluklar akım üretmek için dış devreye taşınarak sırasıyla çalışma ve karşıt elektrotlarda toplanmaktadır [Hussain et al., 2018].



Şekil 3.31: Perovskit güneş pilinin çalışma prensibi ve bant diyagramı.

Perovskit güneş pillerinin üretilmesinde çıkış noktası olan sıvı-elektrolit boya duyarlı piller şeffaf iletken oksit (TCO) alt katmanı, nano gözenekli TiO_2, perovskit duyarlaştırıcı, elektrolit ve metal karşıt elektrottan oluşmaktadır (Şekil 3.32). Boya duyarlı güneş pillerinde TiO_2 için duyarlaştırıcı olarak ilk defa CH_3NH_3PbBr kullanıldığında %2.2'lik PCE ve $CH_3NH_3PbI_3$ kullanıldığında %3.8'lik PCE elde edilmiştir. İyodür absorplayıcı daha düşük bant aralığı ve daha geniş absorpsiyon spektrumuna sahip olduğundan dolayı kısa devre akım yoğunluğunun (J_{SC}) artışına olanak sağlamaktadır. Sıvı elektrolit boya duyarlı güneş pilleri oldukça kararsız (10 dakika içerisinde PCE'de %80 azalma) ve absorplayıcı malzemenin kararlı olduğu bir elektrolit bulunamadığından bu piller üzerine yapılan araştırmalara devam edilmemiştir [Zuo et al., 2016].

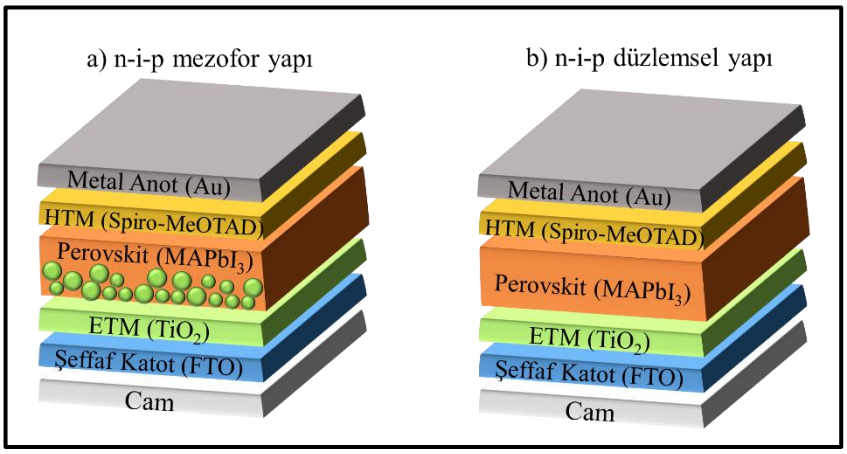


Şekil 3.32: Sıvı-elektrolit boya duyarlı perovskit güneş pilinin şematik gösterimi.

PSC'ler ilk gelen ışıkla karşılaşan hücrenin dış kısmında hangi transfer malzemesi (elektron/boşluk) olduğuna bağlı olarak normal (n-i-p) ve ters (p-i-n) yapılar olarak sınıflandırılmaktadır. Bu iki yapı da küçük gözenekli tabakaya sahip mezofor yapı ve düzlemsel tabakalardan oluşan düzlemsel yapı olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır. Bugüne kadar mezofor n-i-p konfigürasyonu, düzlemsel n-i-p konfigürasyonu, düzlemsel p-i-n konfigürasyonu, mezofor p-i-n konfigürasyonu, ETL içermeyen konfigürasyon ve HTL içermeyen konfigürasyon olmak üzere altı çeşit perovskit güneş pili yapıları çalışılmıştır [Hussain et al., 2018].

- Mezofor ve Düzlemsel Normal n-i-p Yapı

Geleneksel DSSC yapısındaki ışık toplayıcı boyanın kurşun halojenür perovskit yarı iletkeniyle yer değiştirmesi sonucunda elde edilen n-i-p mezofor yapısı perovskit fotovoltaiklerde ilk test edilen yapı olarak yerini almıştır. Sıvı elektrolit yerine katı boşluklu iletken malzeme kullanılmasıyla elde edilen mezofor perovskit güneş pilleri üretilmekte olup son zamanlarda bu cihazlara ilgi artmıştır. Klasik n-i-p mezofor güneş pili sırasıyla şeffaf cam katot (FTO ya da ITO), elektron transfer malzemesi (ETM), perovskit içeren gözenekli metal oksit (TiO_2 ya da Al_2O_3), boşluk taşıma malzemesi (HTM) ve metalik anottan (Au) oluşmaktadır (Şekil 3.33a). PSC'ler de geliştirilen n-i-p mezofor yapısı diğer cihaz yapılarının gelişmesine olanak sağlamıştır (Şekil 3.34) [Hussain et al., 2018]. Perovskit katmanının morfolojisi (yüzey kaplaması, gözenek büyüklüğü ve homojenliği, pürüzlülük) cihaz performansını önemli ölçüde etkilemektedir [Zuo et al., 2016].



Şekil 3.33: Normal n-i-p mezofor ve düzlemsel yapıdaki güneş pillerinin şematik gösterimi.

Kim ve arkadaşları tarafından 2,2′,7,7′-tetrakis(N,N′-di-metoksifenilamin)-9,9′-spirobiflorür (Spiro-MeOTAD) olarak adlandırılan katı boşluk taşıma malzemesi (HTM), absorplayıcı olarak $CH_3NH_3PbI_3$ ve mezofor madde olarak TiO_2 kullanılarak ilk katı perovskit güneş pilleri başarıyla üretilmiş olup %9.7 PCE elde edilmiştir [Kim et al., 2012]. Lee ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada absorplayıcı olarak karışık halojenür perovskit ($CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$) ve Al_2O_3 kullanılarak %10.9 PCE elde edilmiştir. Bu çalışmalar sonucunda, sıvı elektrolit kullanılmadığı zaman pillerin kararlılığının önemli ölçüde arttığı gözlenmiştir [Lee et al., 2012].

Düzlemsel yapı ETM ve HTM tabakaları arasındaki ışık toplayıcı perovskitin bulunduğu mezofor yapının gelişimi ile oluşmaktadır (Şekil 3.33b). PSC'leri oluşturan farklı katmanlar arasındaki ara yüzeyleri dikkatlice kontrol ederek (perovskit ışık absorplayıcı tabaka, elektron transfer tabakası, boşluk transfer tabakası, elektrotlar ve perovskit katmanının kendisi) mezofor tabaka olmadan yüksek verim elde etmek mümkün olup gözenekli metal oksit tabakası kullanılmaması daha basit bir yapı oluşturmaya yardımcı olmaktadır [Hussain et al., 2018].

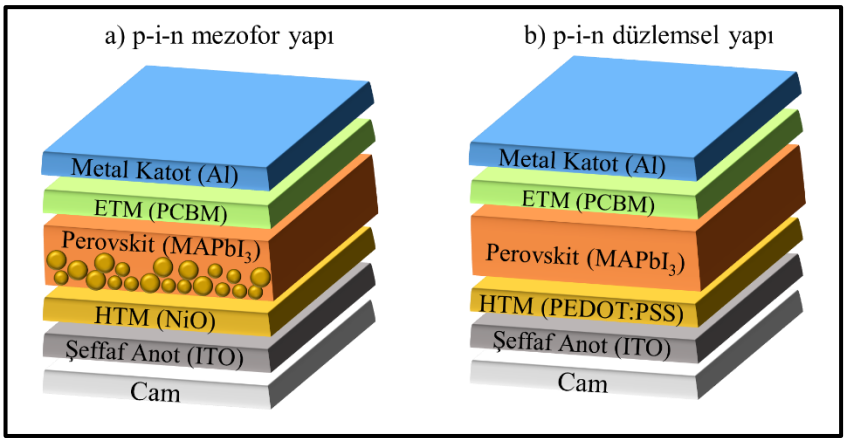
Ball ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada FTO/kompakt TiO_2/perovskit/ Spiro-MeOTAD/Au düzlemsel yapıda ilk perovskit güneş pili üretilmiştir ve yine aynı grup tarafından optimize edilmiş koşullarda (atmosfer, tavlama sıcaklığı, film kalınlığı) %11.4 PCE verim elde edilmiştir [Ball et al., 2013], [Eperon et al., 2014].

- Mezofor ve Düzlemsel Ters p-i-n Yapı

Ters p-i-n PSC yapısı organik güneş pillerinden türetilmektedir ve bu yapıda HTM tabakası ETM tabakasından önce kullanılmaktadır. Perovskitin boşlukları taşıma kapasitesine sahip olduğu keşfedilince Jeng ve arkadaşları tarafından ters yapıya sahip düzlemsel heteroeklem PSC'nin gelişimine zemin hazırlamıştır. Bu gelişime mezofor p-i-n yapısının oluşturulmasını sağlayan HTM oksit kullanımı ve seçici tabaka için organikten inorganik malzemeye kadar daha fazla araştırma yapmanın yolunu açmaktadır [Hussain et al., 2018].

Normal n-i-p ve ters p-i-n yapıları arasındaki fark yük transfer tabakalarının konumlarının farklı olmasından kaynaklanmaktadır (Şekil 3.34). Ters p-i-n yapısı incelendiğinde yük transfer tabakasının (HTL) şeffaf iletken alt katmanının üzerinde olduğu görülmektedir. Ters p-i-n yapısında boşluk ve elektron taşıma tabakaları, HTL olarak PEDOT:PSS (poli(3,4-etilendioksitiyofen):poli(stiren sülfonat)) ve ETL olarak [6,6]-fenil-C_{61}-bütirik asit metil ester ($PC_{61}BM$) ya da [6,6]-fenil-C_{71}-bütirik asit metil ester ($PC_{71}BM$) gibi fulleren türevleri sıklıkla kullanılmaktadır. Ters p-i-n yapısına sahip güneş pilleri organik elektronik üretim işlemlerine uyumluluğu ve düşük sıcaklıklarda hazırlanma imkanı gibi avantajlara sahip olduğu belirtilmektedir [Zuo et al., 2016].

Guo ve arkadaşları tarafından üretilen ITO/PEDOT:PSS/$CH_3NH_3PbI_3$ alt tabakası üzerine C_{60}, 2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantirolin (BCP) ve Al kaplanmasıyla elde edilen ilk ters p-i-n perovskit güneş pili %3.9 PCE göstermiştir [Zuo et al., 2016].



Şekil 3.34: Ters p-i-n mezofor ve düzlemsel yapıdaki güneş pillerinin şematik gösterimi.

- Elektron Transfer Tabakası (ETL) İçermeyen Yapı

ETL olarak kullanılan TiO_2 ve n-tipi yarı iletkenlerin perovskit güneş pili üretimi için gerekli olduğu düşünülmüş olmasına rağmen ETL kullanılmadan da yüksek PCE'ler elde edilmektedir. Liu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ITO yüzeyine doğrudan $CH_3NH_3PbI_3$ kaplanarak üretilen pil yapısında %13.5 PCE elde edildiği görülmektedir. ETL içermeden yüksek verimler elde etmenin yolu olarak ITO ve HTL arasına iyi kristal düzenine sahip perovskit filmler hazırlamak olduğu belirtilmektedir. Bazı ETL içermeyen hücrelerde *J-V* ölçümlerinden iyi PCE'ler elde edilse de düşük istikrarda güç çıkışları göstermesinden dolayı bu hücrelerin çalışma mekanizması araştırılmaya ihtiyaç duymaktadır [Zuo et al., 2016].

- Boşluk Transfer Tabakası (HTL) İçermeyen Yapı

HTL içermeyen perovskit güneş pilleri HTL kullanılmadan doğrudan perovskit tabakasının üzerine Au kaplanmasıyla oluşturulmaktadır. Au ve iyodür arasındaki düşük kimyasal reaksiyondan pratik olarak ilginin düşük olmasına rağmen bu tür piller perovskit güneş pili çalışma mekanizmasını anlamak için büyük ilgi görmektedir. Burada perovskit TiO_2 benzeri bir ETL ile heteroeklem oluşturarak absorplayıcı ve boşluk taşıyıcı olarak görev almaktadır. İlk HTL içermeyen perovskit güneş pilinin %5.5 PCE gösterdiği rapor edilmektedir [Etgar et al., 2012].

3.8.1.2. Perovskit Güneş Pilinde Kullanılan Perovskit Malzemesinin Özellikleri

Işık toplayıcı malzeme olarak kullanılan perovskitler genel olarak tek değerlikli katyon, iki değerlikli katyon ve halojenür iyonu içermektedir. Işık toplayıcı malzeme olarak $MAPbI_3$ en yaygın malzeme olarak kullanılmaktadır. Ancak katyon karışımı, halojenür karışımı ve halojenür-katyon karışımı gibi diğer perovskit malzemeleri bazı avantajlara sahip olduğundan dikkat çekmeye başlamıştır. Araştırmacılar Pb'un toksisitesinden kaçınabilmek için alternatif malzemeler araştırmaktadır [Hussain et al., 2018].

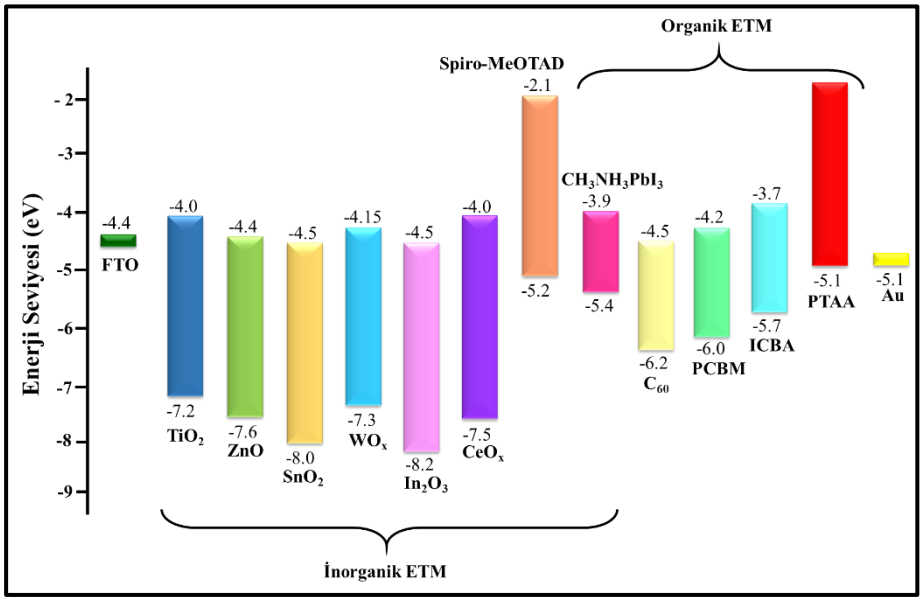
Uzun süre kararlılık konusu ve en uyguna yakın bant aralığı nedeniyle $MAPbI_3$'nin yerini alacak fonksiyonel malzemeler için çalışmalar devam etmektedir. Tek eklemli bir güneş pili için ideal bant aralığı 1.1-1.4 eV arasındayken $MAPbI_3$'ün bant aralığı 1.50-1.61 eV arasında yer almaktadır. Kurşun halojenür temelli perovskitlerde Pb-I bağının uzunluğunu ve açısını değiştirebilecek tek değerlikli başka katyon kullanılması durumunda bant aralığında değişiklik yapılabilmekte olup $MAPbI_3$'den daha düşük bant aralığına sahip perovskitler kullanılarak güneş ışığı toplama etkinliği artırılabilmektedir. MA iyonu daha büyük FA iyonu ile değiştirildiğinde bant aralığı 1.42-1.52 eV'a düşmektedir. Ayrıca, tek değerlikli katyonlar kararlı alkali metallerle (A=Li, Na, K, Rb, Cs) değiştirilebilmektedir [Hussain et al., 2018]

Halojen iyon değiştirme ya da karıştırma perovskitlerin optoelektronik özelliklerini değiştirmektedir. $MAPbI_3$ yapısında iyot, klor ve brom içerebilmektedir. Halojenürün iyonik boyutu arttıkça bant aralığı enerjisi azalarak Cl, Br ve I perovskit için sırasıyla 2.97, 2.24 ve 1.53 eV olarak belirtilmektedir [Hussain et al., 2018].

Pb'un toksisitesinden kaçınmak için iki değerlikli Pb katyonuna alternatif Sn, Ge, Cu, Sb, Bi ve Sr elementleri araştırılmaktadır. Bu iki değerlikli metaller arasında kalay tabanlı perovskit ($MASnI_3$) için %6 PCE elde edilmiştir ama bu tür perovskit Sn^{2+}'dan Sn^{4+}'ya okside olmaya eğilim göstermektedir. Bu nedenden dolayı Pb-Sn perovskit toksisiteyi azalttığı ve performansı arttırdığı için umut vaat etmektedir [Hussain et al., 2018].

3.8.1.3. Perovskit Güneş Pilinde Kullanılan Elektron Transfer Malzemesinin Özellikleri

Elektron transfer malzemesinin optimizasyonu perovskit güneş pilinin performansı için önem kazanmaktadır. Hem organik hem de inorganik maddeler ETM olarak kullanılmakta olup inorganik malzemeler normal yapılarda organik malzemeler ise ters yapılarda kullanılmaktadır. Üretilen elektronun enjeksiyonuna yardımcı olmak, enerji kaybını azaltmak için perovskit malzemesi ile uyumlu enerji seviyesine ve hızlı elektron transferini sağlayabilmek için yüksek elektron hareketliliğine sahip olmak ideal bir ETM'de bulunması gereken özellikler arasında yer almaktadır. Perovskit güneş pillerinde kullanılan inorganik ve organik ETM'nin enerji seviyeleri Şekil 3.35'de gösterilmektedir [Hussain et al., 2018].



Şekil 3.35: İnorganik ve organik elektron transfer malzemelerinin enerji seviyeleri.

Fotovoltaik güneş pillerinin çoğu anota elektron transferi için seçici bağlantı görevi gören elektron transfer katmanı olarak geçiş metal oksitleri kullanılmaktadır. TiO_2 elektron transfer özellikleri gösterdiğinden dolayı n-i-p yapısındaki perovskit güneş pillerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak TiO_2 tabakasını oluşturmak için kullanılan geleneksel yüksek sıcaklıkta (~500 °C) sinterleme süreci bu sıcaklığa hassas malzemeleri etkilemektedir. Bu sebepten dolayı TiO_2 tabakasını düşük sıcaklıkta oluşturmak sıcaklığa hassas malzemelerin kullanıldığı hücrelerin

araştırılması ve düşük fiyatlı pillerin üretimi önem kazanmaktadır [Hussain et al., 2018].

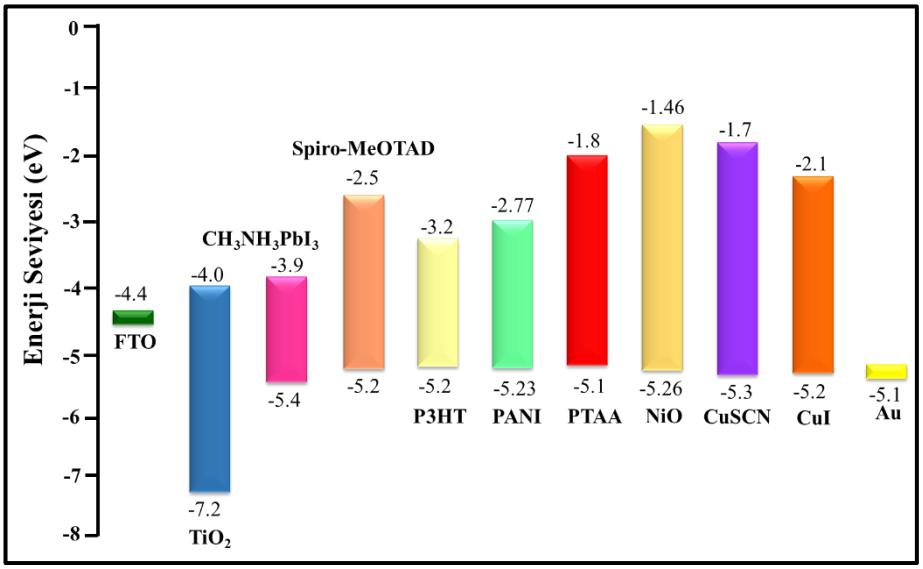
Diğer inorganik ETM'leri incelediğimiz zaman ZnO'in yüksek elektron hareketliliği gösterme ve ısıtma ya da sinterleştirmeye ihtiyaç olmadan düşük sıcaklıkta kolayca üretilebilme avantajına sahip olduğu görülmektedir. Bu sebeplerden dolayı ZnO ETM için ideal bir aday olarak gösterilmektedir. Bunun yanı sıra, ZnO'in kimyasal olarak kararsız olması ticarileşme ve uzun süreli kararlılık konularında yetersiz kalmasına neden olmaktadır. SnO_2 geniş bant aralığı, yüksek şeffaflık ve yüksek elektron hareketliliği gibi özelliklerinden dolayı umut vaat eden bir diğer ETM olarak görülmektedir. SnO_2 mükemmel optik ve elektriksel özelliklere sahip olması ve düşük sıcaklıkta çözelti bazlı bir teknikle hazırlanabilmesine rağmen SnO_2 kullanılan cihazlarda gözlenen önemli derecedeki histerezis bu malzemenin kullanımına engel oluşturmaktadır. In_2O_3 geniş bant aralığı, yüksek elektron hareketliliği ve iyi ışık geçirgenliği özellikleri dahil olmak üzere mükemmel optik ve elektriksel özelliklere sahip olan bir diğer n-tipi malzeme olarak umut vaat etmektedir. WO_x iyi kimyasal kararlılık, geniş bant aralığı ve yüksek elektron hareketliliğine sahipken, CeO_x geniş bant aralığı ve yüksek termal ve kimyasal kararlılık özellikleri göstermektedir [Hussain et al., 2018].

Fulleren (C_{60}) ve [6,6]-fenil-C_{61}-bütirik asit metil ester ($PC_{61}BM$) ve [6,6]-fenil-C_{71}-bütirik asit metil ester ($PC_{71}BM$) gibi fulleren türevleri iyi bant aralığı, yeterli elektron hareketliliği ve düşük sıcaklıkta çözelti tabanlı çökeltme işlemine uyumluluğundan dolayı ters perovskit güneş pillerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. PCBM en yüksek elektrik iletkenliğine sahip olduğundan yaygın olarak kullanılmaktadır [Hussain et al., 2018].

3.8.1.4. Perovskit Güneş Pilinde Kullanılan Boşluk Transfer Malzemesinin Özellikleri

Boşluk transfer malzemesi perovskit güneş pillerinin performansında önemli rol oynamaktadır. HTM'nin temel görevleri boşluk seçici bağlantı olarak hareket etme, üretilen boşlukları almak ve boşlukları metale taşımak olarak sıralanmaktadır. karşıt elektrot ve perovskit/fotoaktif tabaka arasındaki doğrudan teması engelleyen ETM yük rekombinasyonunu engelleyerek PCE'nin artmasını sağlamaktadır. İdeal bir HTM'nin ara yüzey boşluk transferi için perovskit katmanına göre iyi eşleştirilmiş HOMO

enerjisi, iyi boşluk hareketliliği ve iyi termal ve fotokimyasal kararlılık gibi bazı temel karakteristik özelliklere sahip olması gerekmektedir. Farklı HTM türlerinin (küçük moleküller, polimerik, inorganik) hem yararları hem de dezavantajları bulunmaktadır. Perovskit güneş pillerinde kullanılan farklı HTM türlerinin enerji seviyeleri Şekil 3.36'da gösterilmektedir [Hussain et al., 2018].



Şekil 3.36: Boşluk transfer malzemelerinin enerji seviyeleri.

Küçük moleküller modifiye edilebilirlik ve nispeten basit işlemlerinden dolayı HTM olarak tercih edilmekte ve yaygın olarak Spiro-MeOTAD kullanılmaktadır. Boşlukların karşıt elektroda etkili şekilde taşınmasını, yüzey rekombinasyon kayıplarını ve seri direnci en aza indirerek perovskit güneş pillerinde dolgu faktörünü (*FF*) ve açık devre gerilimini (V_{OC}) arttırmaya yardımcı olmaktadır. Spiro-MeOTAD HTM tabanlı perovskit güneş pillerinde PCE'yi arttırmasına rağmen uzun ve düşük verimli sentez yöntemiyle maliyetin yüksek olması ticarileştirme için bir engel olmaya devam etmektedir. Spiro-MeOTADın iletkenliğini ve boşluk hareketliliğini artırmak için bis(triflorometan)sülfonamid lityum tuzu (Li-TFSI) ve 4-tert-bütilpiridin (TBP) gibi iyonik katkı maddelerine ihtiyaç duyulmaktadır ve bu sebepten dolayı Spiro-MeOTAD içeren pillerin üretim maliyeti artmaktadır [Hussain et al., 2018].

Polimerik HTM'lerin küçük moleküllere kıyasla maliyet olarak daha düşük olduğu kabul edilmektedir. Polianilin (PANI), poli(triarilamin) (PTAA), poli(3-hekzil tiyofen) (P3HT) gibi polimerler küçük moleküllere göre daha fazla boşluk hareketliliği

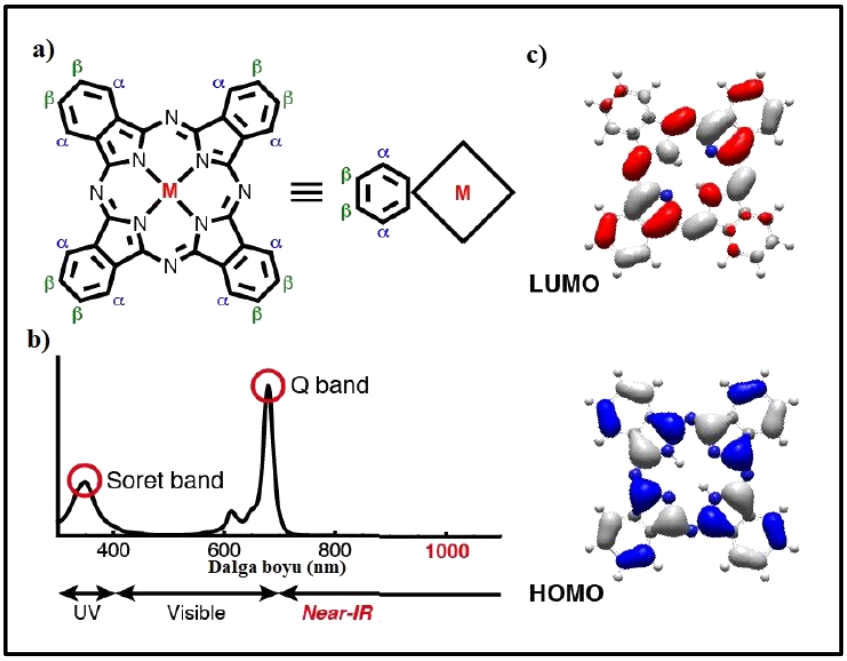
sunmakta ve polimerik yapıları sayesinde mükemmel filmler oluşturulmaktadır [Hussain et al., 2018].

İnorganik malzemeler genellikle düşük maliyet, yüksek iç yük hareketliliği ve kendi içlerinde yüksek kararlılığa sahip olmasından dolayı HTM için kullanılan diğer malzemeler arasında yer almaktadır. İnorganik HTM'leri kaplamak için kullanılan çözücüler perovskit malzemesini kısmen çözmekte ya da bozmaktadır. Bu nedenden dolayı n-i-p yapısındaki pillerin PCE performansı ve kararlılığı etkilenmektedir. İnorganik HTM'lerin geliştirilmesinin yavaş olmasının bir başka nedeni olarak diğer HTM'lere kıyasla malzeme seçiminin sınırlı olması olarak gösterilmektedir [Hussain et al., 2018].

4. TEZ KAPSAMINDA SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ

4.1. Ftalosiyanin Bileşikleri

Doğal olarak bulunan porfirinlerle yakından ilişkili olan simetrik 18π elektron aromatik makrosikliğine sahip ftalosiyaninler (Pcs) bilinen en iyi yapay boyalardan biridir (Şekil 4.1a). Özellikle yakın-IR bölgesinde absorpsiyon yapan ftalosiyaninler yakın-IR görüntüleme, kanserin fotodinamik terapisi ve organik güneş pilleri gibi çeşitli alanlarda kullanılmakta olup Şekil 4.1b'de metalli bir ftalosiyanin bileşiğine ait tipik absorpsiyon spektrumu gösterilmektedir. Bu uygulamaların çoğunda farklı gruplar ile sübstitüe edilen ftalosiyaninlerin optik özelliklerinden (özellikle Q bandı) yararlanılmaktadır [Furuyama et al., 2013].



Şekil 4.1: a) Ftalosiyanin bileşiğinin moleküler yapısı, b) Metalli ftalosiyanin bileşiğinin tipik absorpsiyon spektrumu, c) Sübstitüe edilmemiş ftalosiyanin bileşiğinin HOMO-LUMO orbitalleri.

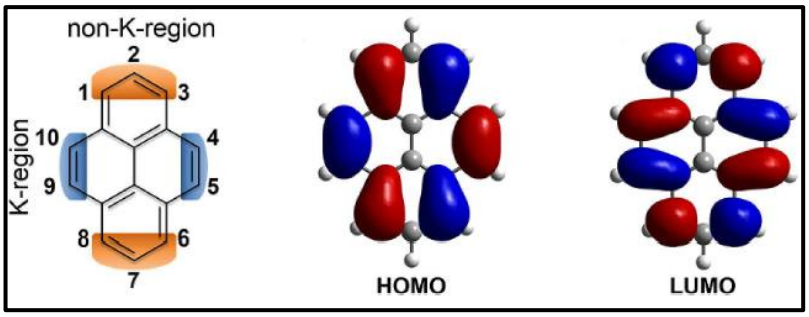
Ftalosiyanin bileşiklerinin en bilinen dezavatajı sübstitüe edilmemiş türevlerinin çözünürlüğünün oldukça düşük olmasıdır. Pigment olarak kullanıldığında malzemeye sabitlenme, ışığa, sıcağa ve kimyasallara karşı dayanıklılık ftalosiyaninlerin çözünmezliği sayesinde sağlanırken ftalosiyanin bileşiklerinin uygulamalarının çoğu

yaygın organik çözücü ya da suda çözünürlük gerektirmektedir. Farklı gruplar sübstitüe edilerek çözünürlük arttırılabilmektedir. Ftalosiyaninlerin fiziksel, kimyasal ve elektronik özellikleri ftalosiyanin bileşiğine fonksiyonel gruplar ve uygun sübstitüentler ilave edilerek değiştirilebilmektedir. Alkil zincirleri, eter, amin, tiyol, halojenür ve çeşitli asit grupları ftalosiyanin bileşiklerinin genel özelliklerini geliştirmek için kullanılmaktadır [Kadish et al., 2003].

4.2. Piren Bileşikleri

Polisiklik aromatik hidrokarbonların (PAHs) en küçüğü olan piren bileşiği, zengin fotokimyasal özellikleri ve sübstitüsyon reaksiyonlarına elverişli olmasından dolayı organik kimyada, ilaç endüstrisinde ve malzeme biliminde önemli uygulamalarda kullanılır [Wu et al., 2009]. Piren türevleri, PAH'ların önemli üyeleridir ve yapısında dört adet benzen halkası bulunduran mükemmel bir düzlemsel organik moleküldür. Bu bileşikler düşük molekül ağırlığı, düşük maliyet, yüksek kararlılık ve gelişmiş yük taşıyıcı hareketliliği gibi bazı dikkat çekici avantajlar sağlamaktadır [Shi et al., 2017].

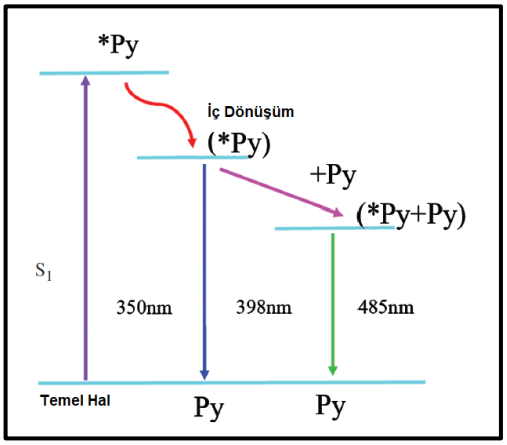
Piren bileşiği, yeni sistemler geliştirmek için temel yapı taşı olarak kullanılan ümit verici bir kromofor grup olma özelliğine sahiptir. Şekil 4.2'de gösterildiği gibi elektrofilik yer değiştirme reaksiyonları ile 1-, 3-, 6- ve 8-pozisyonlarından, oksidayon ile 4-, 5-, 9- ve 10-pozisyonlarından kolayca fonksiyonlandırılabilir. Bunun aksine, 2- ve 7-pozisyonları fonksiyonlandırma için daha az aktiftir. Bu durum Şekil 4.2'de gösterilen piren bileşiğinin en yüksek enerjili dolu moleküler orbitali (HOMO) ve en düşük enerjili boş moleküler orbitaline (LUMO) bakılarak açıklanabilir. 2- ve 7-pozisyonlarından geçen bir düğüm düzlemi bulunduğu için bu pozisyonlardan fonksiyonlandırma işleminin oldukça zor olduğu görülmektedir [Yao et al., 2018].



Şekil 4.2: Piren bileşiğinin numaralandırılması ve HOMO-LUMO orbitallerinin gösterimi.

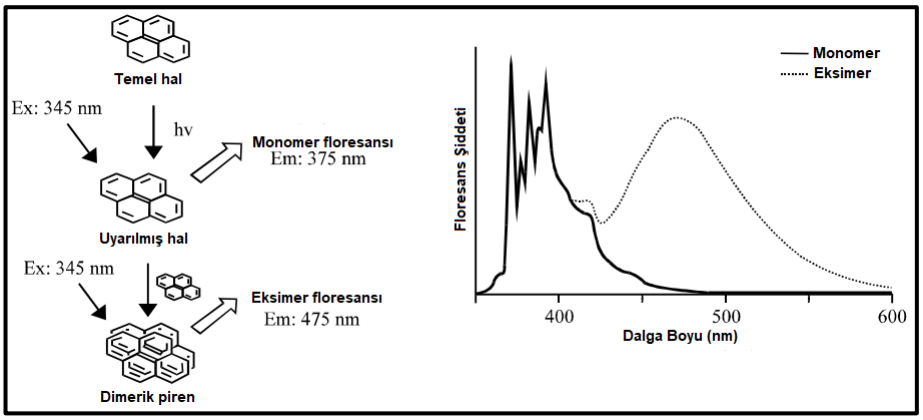
Piren çözeltisinde molekül içi eksimer oluşumu ilk defa Förster ve Kasper tarafından 1954'de rapor edilmiştir. Uzun süreli uyarılmış halde bulunabilmeleri, yüksek floresans kuantum verimine sahip olmaları, monomer ve eksimer formlarının floresans bantlarının farklı olması ve bu uyarılma spektrumlarının mikroortam değişikliklerine duyarlılığı sayesinde bu eksimer formu piren bileşiklerinin önem kazanmasını sağlamıştır. Bu ilgi çekici özellikleri sayesinde, piren ve türevleri fotofiziksel özellikleri bakımından en çok çalışılan organik moleküllerden biri haline gelmiştir [Figueira-Duarte and Mullen, 2011].

Uyarılmış haldeki piren molekülü başka bir temel haldeki piren molekülü ile etkileşimi sonucunda uyarılmış dimerler yani eksimerler oluşturabilir. İlk olarak, bir piren molekülü uyarılarak temel halden uyarılmış hale geçirilir. Daha sonrasında molekül iç dönüşümle en kararlı temel hal durumuna geçebilir ya da uyarılmış haldeki piren molekülü temel haldeki ikinci bir piren molekülü ile karşılaşarak daha düşük enerjili bir kompleks oluşur. Bu kompleks de eksimer olarak adlandırılır ve oluşum şeması Şekil 4.3'de gösterilmektedir [Wu, et al., 2009].



Şekil 4.3: Piren bileşiğinin eksimer formunun şematik gösterimi.

Eksimer oluşumu, piren bileşiğinin floresans dalga boyunun (monomer için 375 ve 398 nm'den) daha uzun bir dalga boyuna (470-490 nm) kaymasına neden olur [Gai et al., 2012]. Piren bileşiğinin monomer ve eksimer emisyon spektrumu Şekil 4.4'de gösterilmektedir [Uddin and Azam, 2013].

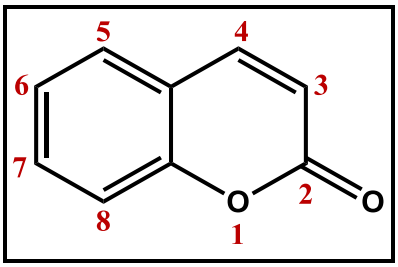


Şekil 4.4: Piren bileşiğinin eksimer ve monomer formunun floresans spektrumu.

Piren ve türevleri, floresans sensör ve prob olarak kimya, çevre ve biyomedikal bilimlerde yaygın olarak kullanılmaktadır [Mitra et al., 2016]. Ayrıca piren bazlı türevler, organik ışık yayan diyotlar (OLEDs), organik alan etkili transistörler (OFETs) ve çoğunlukla da organik güneş hücreleri (OSCs) gibi elektronik cihazlarda aktif bileşenler olarak kullanılmaktadır [Liu et al., 2014].

4.3. Kumarin Bileşikleri

Benzen halkası ve α-piron yapısı içeren oldukça önemli bir lakton sınıfı olan kumarin bileşikleri, zengin elektron ve iyi yük taşıma özellikleri sayesinde π-π konjuge sistemler içerisinde yer alır [Peng et al., 2013]. Kimyasal yapısı ve numaralandırma şeması Şekil 4.5'de gösterilen kumarin bileşiği ilk olarak 1820'de bir fasulye türevinden izole edilmiş olup, doğada yaygın olarak bulunan bileşikler arasında yer almaktadır [Wagner, 2009].



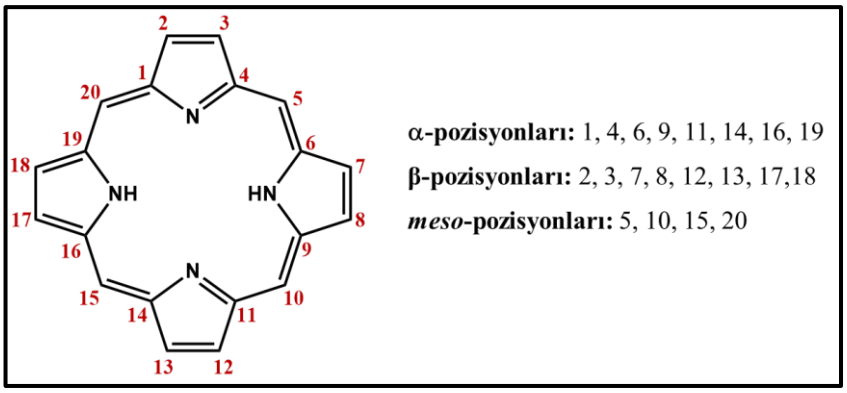
Şekil 4.5: Kumarin bileşiğinin kimyasal yapısı ve numaralandırma şeması.

Kumarin ve türevleri yoğun floresans özellikleri sayesinde ticari uygulama alanlarına büyük oranda organik malzeme sağlamaktadır ve bu sebepten dolayı sarımsı-yeşil floresans boyalar olarak özel ilgi görmektedir. İlk olarak, bu boyalar polyester gibi sentetik elyafların renklendirilmesi için geliştirilmiş olup daha sonra bu bileşiklerin uygulama alanları genişletilmiştir [Christie et al., 2008].

Kumarinler geniş spektrumlu cevap, yüksek kuantum verimi ve üstün fotostabilite gibi optik özellikleri göstermesinden dolayı, bu bileşiklerin lazer boyalar, doğrusal olmayan optik kromoforlar, floresans beyazlatıcılar, floresans problar, polimerler, optik kayıt ve güneş enerjisi toplayıcıları gibi uygulamaları geniş çapta araştırılmaktadır. Ayrıca, bu heterosiklik yapısını içeren bileşikler, kozmetik ürünlerinde, ışık yayan materyallerde, yiyeceklerde katkı maddesi ve farmasötik ajanlar olarak kullanılırlar [Medina et al, 2015].

4.4. Porfirin Bileşikleri

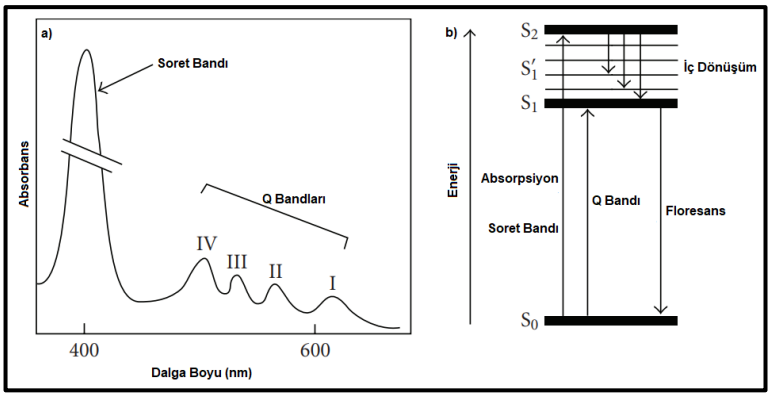
Porfirinler, meso-metin karbon atomları yoluyla birbirine bağlı dört adet pirol halkası içeren 18 π elektronuna sahip aromatik makrosiklik bileşiklerdir (Şekil 4.6). Çeşitli oksidasyon koşullarında metalleri bağlama kabiliyetleri ve belirli biyolojik fonksiyonları yerine getirmek için istenen konformasyonu kabul etme esneklikleri sayesinde çeşitli biyomoleküllerin aktif bölgelerinde bulunan moleküllerdir [Ananthnag and Shetti, 2017]. Biyolojik önemlerinin yanı sıra porfirinler, elektronik özellikleri sayesinde uygun yapısal modifikasyonlar yapabildiğinden materyallerden ilaca kadar hemen hemen her araştırma alanında uygulamalara sahiptir [Chatterjee et al., 2017].



Şekil 4.6: Porfirin bileşiğinin kimyasal yapısı ve numaralandırma şeması.

Porfirinler, enzimleri taklit etmede, katalitik reaksiyonlarda, fotodinamik terapide, moleküler elektronik cihazlarda ve güneş enerjisinin dönüştürülmesinde ileriye dönük uygulamalara sahip oldukları ve doğal sistemlerde her yerde bulundukları için büyük ilgi görmeye devam etmektedir. Porfirinler, konjuge çift bağların karakteristik halka yapılarının bir sonucu olarak, özel absorpsiyon, emisyon, yük transferi ve kompleks özellikleri nedeniyle doğada önemli rol oynarlar [Uddin, 2012].

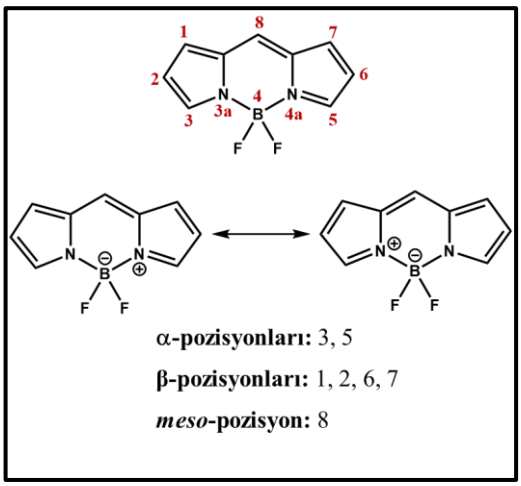
Yüksek konjuge yapılarından dolayı, porfirinler karakteristik ultraviyole görünür bölge (UV-Vis) spektrumuna sahiptirler. Bu spektrum, Soret veya B bandı olarak bilinen yaklaşık 400 nm civarında keskin ve şiddetli absorpsiyon bandından ve daha uzun dalga boyunda zayıf absorpsiyon yapan dört adet (450-700 nm) Q bandından oluşmaktadır (Şekil 4.7a). Porfirin bileşiğinin Soret bandı temel halden ikinci uyarılmış singlet durumuna güçlü bir elektronik geçişten ortaya çıkarken (S0→S2), Q bandı ilk uyarılmış singlet halden zayıf bir geçişin (S0→S1) sonucunda ortaya çıkar. Buna ek olarak, enerjinin iç dönüşümünün çok hızlı gerçekleşmesi sonucunda ilk uyarılmış halden düşük enerjili temel hale geçişi (S1→S0) floresans olarak gözlenmektedir (Şekil 4.7b) [Josefsen and Boyle, 2008].



Şekil 4.7: a) Porfirin bileşiğinin absorpsiyon spektrumu. b) Enerji diyagramı.

4.5. BODIPY Bileşikleri

4,4-Difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen daha çok bilinen adı ile BODIPY (Şekil 4.8) bileşiği floresans özellik gösteren çok sayıdaki boyalar arasında en yüksek potansiyele ve giderek artan popülerliğe sahiptir. Işığa ve kimyasallara karşı direnci, nispeten yüksek molar absorpsiyon katsayısı ve floresans kuantum verimi, göz ardı edilebilir triplet hal durumu, keskin ve şiddetli absorpsiyon bandı, iyi çözünürlük, çözelti içinde kendi kendine agregasyon oluşturmaya karşı gösterdiği direnç, nano saniye aralığında floresans ömrü ve görünür bölgede (≥500 nm) eksitasyon/emisyon dalga boylarına sahip olması bu bileşiklerin ilgi görme nedenlerindendir. Sahip oldukları bu özelliklerin yanı sıra BODIPY bileşiğinin uygun pozisyonlardan fonksiyonlandırılması ile bu bileşiklere yeni spektroskopik ve fotofiziksel özellikler kazandırılabilir [Boens et al., 2012].



Şekil 4.8: BODIPY bileşiğinin kimyasal yapısı ve numaralandırma şeması.

5. FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNİN GÜNEŞ PİLİ UYGULAMALARI

5.1. Ftalosiyanin Bileşiklerinin Boya Duyarlı Güneş Pili (DSSC) Uygulamaları

1999 yılında Nazeeruddin ve arkadaşları tarafından TiO_2 yüzeyine adsorpsiyonu kolaylaştırmak amacıyla karboksilik ve sülfonik asit grupları içeren simetrik çinko(II) ve alüminyum(III) ftalosiyanin bileşikleri (Ref-1, Ref-2, Ref-3 ve Ref-4) sentezlenmiştir (Tablo 5.1). Sentezlenen bu bileşikler arasında tetrakarboksilik asit çinko(II) ftalosiyanin bileşiği (Ref-1) %1'lik en yüksek enerji dönüşüm verimliliği (η) göstermiş olup bu bileşiklerin gelen fotonun akıma dönüşüm verimliliği (IPCE) %10 ve %43 arasında değişmektedir. Düzlemsel konfigürasyondan kaynaklanan yüksek agregasyondan dolayı uyarılan ftalosiyanin bileşiklerinin etkinliğinin azalması sonucunda bu ftalosiyanin bileşiklerinin düşük verime sahip oldukları düşünülmektedir [Nazeeruddin et al., 1999].

2009 yılında Balraju ve arkadaşları tarafından seyreltik nitrik asitle (HNO_3) muamele edilmiş TiO_2 ve karşıt elektrot olarak Pt yerine PEDOT:PSS kaplı flor katkılı kalay oksit (FTO) cam kullanarak tetrasülfonik asit içeren demir(II) ftalosiyanin bileşiği (Ref-5) için %4.10'luk enerji dönüşüm verimliliği (η) elde edilmiştir (Tablo 5.1). Aynı ftalosiyanin bileşiğinin yalın TiO_2 ve TiO_2'in hidroklorik asitle (HCl) muamelesi sonucunda elde edilen enerji dönüşüm verimleri (η) sırasıyla %3.08 ve %3.65 olarak belirlenmiştir. HNO_3 ile muamele edilen foto-elektrotun elektrolit ara yüzeyinde elektron transferini yavaşlattığı ve boya miktarını arttırdığı belirlenmiştir. HNO_3 muamelesine bağlı olarak boya duyarlı güneş pillerinde gözlemlenen enerji dönüşüm verimliliğindeki (η) artış fotoakımdaki artışa bağlanmaktadır [Balraju et al., 2009].

2002 yılında He ve arkadaşları tarafından çözünürlüğü arttırmak ve yarı iletken yüzeyindeki agregasyonu azaltmak için tirozin (Ref-6) ve glisin (Ref-7) içeren çinko(II) ftalosiyanin bileşikleri sentezlenmiştir (Tablo 5.1). Ancak tirozin ve glisin gruplarının oksidasyon potansiyeli ftalosiyanin halkasından daha fazla olduğundan bu gruplardan ftalosiyanin halkasına elektron transferi mümkün olmamaktadır. Bu sebepten dolayı sentezlenen çinko(II) ftalosiyanin bileşikleri sırasıyla %24.2 ve %5.5

gelen fotonun akıma dönüşüm verimliliği (IPCE) ile %0.54 ve %0.13'lük enerji dönüşüm verimliliği (η) göstermiştir [He et al., 2002].

2007 yılında Reddy ve arkadaşları tarafından agregasyonu azaltmak ve çözünürlüğü arttırmak için hacimli tert-bütil grupları içeren asimetrik çinko(II) ftalosiyanin bileşiği (Ref-8) sentezlenmiştir (Tablo 5.1). Bu bileşikte bulunan tert-bütil grupları elektron verici ve iki adet karboksilik asit grubu da TiO_2 yüzeyine tutunmak için elektron çekici görevi görmektedir. Asimetrik çinko(II) ftalosiyanin bileşiği (Ref-8) %75'lik gelen fotonun akıma dönüşüm verimliliği (IPCE) göstermiş olup iyodür-triiyot elektroliti kullanılarak %3.05'lik enerji dönüşüm verimliliği (η) elde edilmiştir [Reddy et al., 2007]. 2007 yılında yapılan başka bir çalışmada Giribabu ve arkadaşları tarafından sentezlenen bütoksi grubu içeren asimetrik çinko(II) ftalosiyanin bileşiğinin (Ref-9) fotovoltaik performansı tert-bütil grubu içeren asimetrik çinko(II) ftalosiyanin bileşiği (Ref-8) ile kıyaslanmıştır (Tablo 5.1). Bu asimetrik çinko(II) ftalosiyanin bileşiği (Ref-9) α-pozisyonunda altı adet elektron verici grup bulundurmasına rağmen %25'lik gelen fotonun akıma dönüşüm verimliliği (IPCE) ile %1.13'lük enerji dönüşüm verimliliği (η) göstermiştir. Verimin düşük olmasının temel nedeni düşük elektron salınımından kaynaklı olarak kısa devre akım yoğunluğu (J_{SC}) değerinin düşük olmasına bağlanmıştır [Giribabu et al., 2007]. Son olarak 2007 yılında Cid ve arkadaşları tarafından tert-bütil grupları ve bir karboksilik asit ucu içeren asimetrik çinko(II) ftalosiyanin bileşiğinin (Ref-10) sentezi gerçekleştirilmiştir (Tablo 5.1). Ref-10 bileşiğinden elde edilen sonuçlar iki adet karboksilik asit ucu içeren çinko(II) ftalosiyanin bileşiği (Ref-8) ile kıyaslandığı zaman %80'lik gelen fotonun akıma dönüşüm verimliliği (IPCE) ile %3.52'lik enerji dönüşüm verimliliği (η) elde edildiği görülmektedir. Aromatikliği bozmadan ftalosiyanin halkasına direk bağlı karboksilik asit grubunun bulunmasının verim artışına neden olduğu belirtilmiştir [Cid et al., 2007]. Giribabu ve arkadaşları tarafından 2009 yılında yapılan başka bir çalışmada molekül üzerinde genişletilmiş π-konjügasyonunu sağlamak için bağlayıcı grup olarak malonik asit içeren asimetrik çinko(II) ftalosiyanin bileşiğinin (Ref-11) sentezi gerçekleştirilmiştir (Tablo 5.1). Ref-8 ile aynı koşullar altında yapılan fotovoltaik ölçümlerin sonuçları kıyaslandığı zaman Ref-8 ve Ref-11 bileşiklerinden sırasıyla %71 ve %47'lik gelen fotonun akıma dönüşüm verimliliği (IPCE) ile %2.80 ve %2.35'lik enerji dönüşüm verimliliği (η) sonuçları elde edilmiştir. Molekülde genişletilmiş π-konjügasyonu sağlamanın verim artışı üzerinde bir etkisi olmamıştır [Giribabu et al., 2009]. Ftalosiyanin bazlı duyarlaştırıcı sentezlenmesi üzerine yapılan

benzer çalışmalarda en yüksek %3.52'lik verim elde edilmiş olup bu bileşiklerin etkinlikleri ticarileştirme için yeterli olmamıştır (Tablo 5.1).

Cid ve arkadaşları tarafından 2009 yılında yapılan çalışmada kullanılan karboksilik asit grubunun ftalosiyanin çekirdeğinden uzaklığının güneş pili verimlerinin belirlenmesinde önemli rol oynadığı belirtilmiştir. Esnek ve konjuge olmayan pentoksi grubu içeren Ref-12 bileşiği ile karboksilik asit grubunun ftalosiyanin halkasına direk bağlı olduğu Ref-10 bileşiği kıyaslandığı zaman karboksilik asit grubunun ftalosiyanin halkasından uzaklaşmasıyla %9'luk gelen fotonun akıma dönüşüm verimliliği (IPCE) ile %0.40'lık düşük enerji dönüşüm verimliliği (η) elde edilmiştir. Ayrıca fenoksi grubu içeren Ref-13 bileşiği kullanılarak %16'lık gelen fotonun akıma dönüşüm verimliliği (IPCE) ile %0.67'lik düşük enerji dönüşüm verimliliği (η) elde edilmiştir (Tablo 5.1). TiO_2 ile donörün zayıf elektron bağlantısından dolayı bu güneş pillerinden oldukça düşük verimler elde edilmiştir. Oksijen bağlantısı sağlayan pentoksi ve fenoksi gruplarının doğrusal ve esnek olmayan yapılarından dolayı ftalosiyanin halkalarının TiO_2 yüzeyinde düzlemsel durmasının mümkün olamadığı ihtimali üzerinde durulmuştur. Bunun yanı sıra sentezlenen Ref-14 (IPCE=%56 ve η=%2.20) ve Ref-15 (IPCE=%65 ve η=%3.10) bileşiklerinin Ref-10 ile kıyaslanabilecek verime sahip oldukları belirlenmiştir (Tablo 5.1) [Cid et al., 2009].

García-Iglesias ve arkadaşları tarafından 2011 yılında yapılan çalışmada uyarılmış durumdaki yönlendirmeyi arttırmak için iki adet karboksilik asit grubu içeren Ref-16 bileşiği sentezlenmiştir. Uçucu ve uçucu olmayan elektrolitlerin varlığında ftalosiyanin bileşiğinin etkinliği Ref-10 ile kıyaslanmıştır. Bu bileşik uçucu ve uçucu olmayan elektrolitlerin varlığında sırasıyla %3.33 ve %4.10'luk enerji dönüşüm verimliliği (η) göstermiştir (Tablo 5.1). Geniş absorpsiyon ve arttırılmış fotoakım sayesinde bu bileşiğin yüksek verim gösterdiği belirtilmiştir [García-Iglesias et al., 2011a]. Daha sonrasında enjeksiyon verimini arttıran nedenleri araştırmak için Ref-17, Ref-18, Ref-19, Ref-20 ve Ref-21 bileşikleri sentezlenmiş ve bu bileşiklerin etkinlikleri Ref-10 ile kıyaslanmıştır (Tablo 5.1). Elektron verici makrosiklik halkası ile bağlayıcı grup olan karboksilik asit grubu arasına bir çift bağ eklendiğinde (Ref-17) gelen fotonun akıma dönüşüm verimliliğinde (IPCE) küçük bir azalma gözlenerek enerji dönüşüm verimliliği (η) %3.28 olarak belirlenmiştir. Bağlayıcı grup olarak siyanoakrilik asit ile fonksiyonlandırılmış Ref-18 (η=%2.55*)* ve Ref-19 (η=%2.64*)* bileşikleri sentezlenmiş olup bu bileşikler Ref-10 bileşiğine kıyasla

daha düşük enerji dönüşüm verimliliği göstermiştir. Ftalosiyanin halkası ile siyanoakrilik asit grubu arasındaki konjugasyonu uzatmak daha iyi verim elde edilmesine yardımcı olmamıştır. Bunun yanı sıra, bağlayıcı grup olarak malonik asit kullanıldığında Ref-20 bileşiği daha yüksek %3.96'lık enerji dönüşüm verimliliği (η) göstermesinin yanı sıra bu bileşik için artan fotoakım tepkisi ve düşen fotovoltaj gözlenmiştir. Fotovoltajdaki azalma karboksilik asit grubu sayısındaki artış ve düşük elektron ömrüne bağlanmaktadır. Malonik asit bağlama grubu ile makrosiklik arasındaki konjugasyon uzatıldığında Ref-21 bileşiğinde daha düşük enerji dönüşüm verimliliği (η) %2.87 gözlenmiştir. Bu sonuçlardan elde edilen verilere göre malonik asit grubunun bağlayıcı grup olarak kullanılabileceği belirlenmiştir (Tablo 5.1) [García-Iglesias et al., 2011b].

2012 yılında yapılan çalışmada Ragoussi ve arkadaşları ftalosiyanin halkasına direk konjuge karboksilik asit içeren etinil grubunun etkisini incelemişlerdir. Bu sert ve düzlemsel bağlayıcı sayesinde ftalosiyanin çekirdeğinin elektron bağlanmasını güçlendiren TiO_2 yüzeyine daha yakın ve dik durması beklenmiştir. Etinil grubunun etkisini anlayabilmek için Ref-22 ve Ref-23 bileşikleri sentezlenmiştir. Ref-22 bileşiğinde %68'lik gelen fotonun akıma dönüşüm verimliliği (IPCE) ile %3.26'lık düşük enerji dönüşüm verimliliği (η) elde edilirken Ref-23 bileşiğinde sadece %22'lik gelen fotonun akıma dönüşüm verimliliği (IPCE) ile %1.24'lük düşük enerji dönüşüm verimliliği (η) elde dilmiştir (Tablo 5.1). Bir karboksilik asit grubu bulunduran bileşikte daha yüksek verim elde edilmesinin sebebi yüksek kısa devre akım yoğunluğu (J_{SC}) ve elektron süresinin uzunluğu olarak belirtilmektedir. Bunun yanı sıra verimin düşük olmasının temel nedeni uyarılan ftalosiyanin halkasından TiO_2'in iletim bandına yük aktarımının az olmasına bağlı olarak kısa devre akım yoğunluğu (J_{SC}) değerinin düşük olmasından kaynaklanmaktadır (Tablo 5.1) [Ragoussi et al., 2012].

López-Duarte ve arkadaşları 2012 yılında yapılan çalışmada bağlayıcı grup olarak fosfonik asit içeren Ref-24 ve Ref-25 bileşiklerini sentezleyerek bu bileşiklerin fotovoltaik performanslarını Ref-10 ile kıyaslamışlardır (Tablo 5.1). Küçük gözenekli yarı iletken yüzeyine zayıf absoprsiyon gerçekleştirmesinden dolayı Ref-24 düşük IPCE (%36) göstermektedir. Karboksilik asit bağlama grubu ile kıyaslandığı zaman fosfonik asitin ftalosiyanin bileşiğinin uzun süreli fotostabilitesini arttırdığı gözlenmektedir. Ancak bu bileşiklerin yarı iletken yüzeyindeki düşük absorpsiyonları nedeniyle genel etkinliklerinin bir miktar düşük olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanı

sıra yardımcı absorban olarak kenodeoksikolik asit kullanıldığı zaman Ref-24 ve Pc-25 (η=%2.97 ve %3.24) ftalosiyanin bileşiklerinin yüksek enerji dönüşüm verimliliği gösterdiği tespit edilmiştir (Tablo 5.1) [López-Duarte et al., 2012].

Ftalosiyanin bileşikleri yakın kızılötesi (NIR) bölgesinde yüksek emilim katsayısına sahip olmalarına rağmen bu bileşiklerde 400-600 nm bölgesinde absorpsiyon eksikliği bulunmaktadır. Pankromatik özellik gösteren ftalosiyanin bileşikleri sentezlenerek verimliliğin arttırılacağı düşünülmektedir [Giribabu et al., 2011]. Bu sebepten dolayı Ince ve arkadaşları 2012 yılında TiO_2 nanopartikülleri üzerine bağlantıyı sağlamak amacıyla karboksilik asit ve ftalosiyanin çekirdeği içeren, üç pozisyonda kovalent olarak bağlı ve istenilen bölgede absorpsiyon yapan organik bir kromofor bulunan pankromatik fotosensitizerler geliştirmişlerdir. Ref-26 bileşiği (η=%2.07) periferal pozisyonda triarilamin ucu bulunduran bistiyofen birimi ve Ref-27 (η=%1.98) bileşiği periferal pozisyonda hekzilbistiyofen birimi bulundurmaktadır. Bu bileşiklerde yardımcı absorban kullanıldığında gelen fotonun akıma dönüşüm verimliliği (IPCE) %40 olarak belirlenmiştir. Zayıf elektron enjeksiyonu ve agregasyondan dolayı bu boyalar düşük enerji dönüşüm verimliliği (η) göstermektedir (Tablo 5.1) [Ince et al., 2012a].

Mori ve arkadaşları tarafından Ref-14, Ref-28 ve Ref-29 bileşikleri sentezlenmiş olup bu bileşiklerin azalan agregasyon sırası Ref-29>Ref-28>Ref-14 olarak belirlenmiştir. Ref-29 bileşiği için %78'lik gelen fotonun akıma dönüşüm verimliliği (IPCE) ile %4.60'lık enerji dönüşüm verimliliği (η) tespit edilmiştir. Agregasyonun tamamen baskılanmasıyla geliştirilmiş elektron enjeksiyon verimi ve artan elektron transfer davranışı sayesinde Ref-29 için yüksek verim elde edilmesine olanak sağlamıştır (Tablo 5.1) [Mori et al., 2010].

Ragoussi ve arkadaşları 2012 yılında sübstitüe grup olarak karboksietinil kullanarak Ref-30 ve Ref-31 bileşiklerinin sentezini gerçekleştirmiştir. Bir etinil grubu bulunduran Ref-30 bileşiğinde bu tarihe kadar ftalosiyanin kullanılarak rapor edilen en yüksek verim olan %85'lik gelen fotonun akıma dönüşüm verimliliği (IPCE) ile %6.13'lük enerji dönüşüm verimliliği (η) elde edilmiştir. İki etinil grubu bulunduran Ref-31 bileşiği için %50'lik gelen fotonun akıma dönüşüm verimliliği (IPCE) ile %3.54'lük enerji dönüşüm verimliliği (η) elde edilmiştir (Tablo 5.1). Elektrokimyasal teknikler kullanılarak belirlenen LUMO değerinden de anlaşılacağı gibi Ref-31 bileşiğinin veriminin daha düşük olması düşük enjeksiyon veriminden kaynaklanmaktadır. Ftalosiyanin ve TiO_2 arasındaki elektronik geçişi sağlamak için

etinil grubunun ftalosiyanin çekirdeği ile bağlayıcı karboksilik asit grubu arasındaki en uygun köprü olduğu bu sonuçlardan elde edilmektedir. Bunun yanı sıra iki etinil grubu kullanılması TiO_2'in iletim bandına uyarılmış boyanın elektron enjeksiyonunda azalmaya sebep olduğundan verimin düştüğü belirlenmiştir (Tablo 5.1) [Ragoussi et al., 2012].

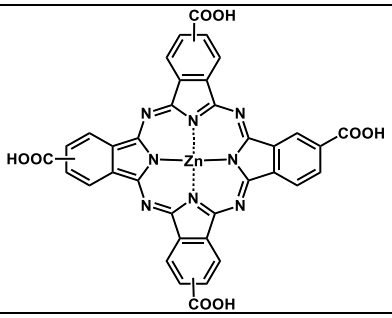
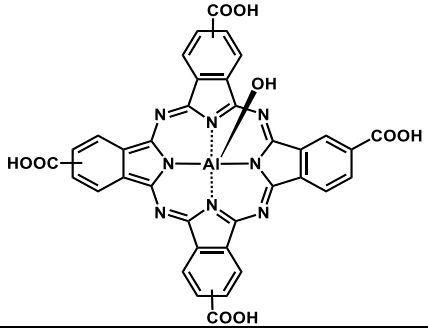
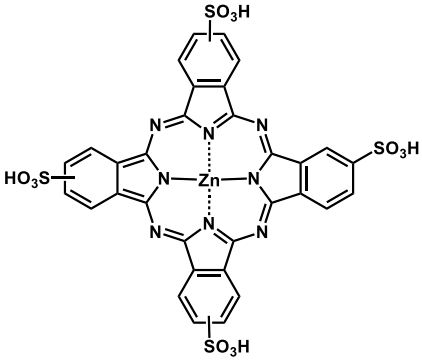
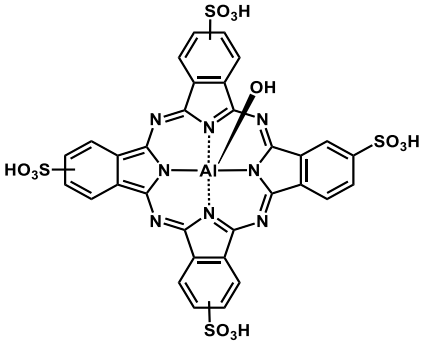
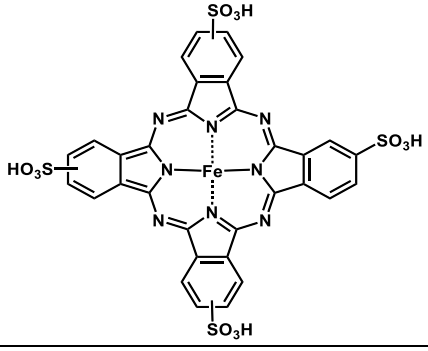
Kimura ve arkadaşları tarafından periferal pozisyonda metoksi grubu içeren Ref-32 ve Ref-33 bileşikleri sentezlenmiş olup, Ref-32 bileşiğinin daha iyi çözünürlük ve elektron verici özelliğe sahip olduğu bildirilmiştir. Ref-32'nin Ref-29'dan farkı periferal pozisyonda difenilfenol kısmı üzerinde metoksi grubu bulundurmasıdır. Ref-32 yüksek fotoakım cevabı göstererek bu bileşikten %72'lik gelen fotonun akıma dönüşüm verimliliği (IPCE) ile %5.30'luk enerji dönüşüm verimliliği (η) elde edilmiştir (Tablo 5.1). 2,6-Difenil-4-metoksifenoksi ile sübstitüe edilen Ref-32 bileşiğindeki metoksi gruplarının enjeksiyon verimi arttırmaya yardımcı olarak daha iyi elektron salıcı grup olduğu ve böylece genel dönüşüm verimliliğini arttırdığı tespit edilmiştir. Ftalosiyanin bileşiğinin TiO_2 yüzeyine sıkıca bağlanmasını kolaylaştırmak için Ref-33 bileşiğinde hacimli 2,6-difenil-4-metoksifenoksi grubu yerine 2,6-diisopropilfenoksi grubu kullanılarak yapısal optimizasyon gerçekleştirilmiştir. Ref-33 bileşiği Ref-32 bileşiği ile kıyaslandığı zaman %82'lik gelen fotonun akıma dönüşüm verimliliği (IPCE) ile %5.90'lık daha yüksek enerji dönüşüm verimliliği (η) elde edilmiştir (Tablo 5.1). Enjeksiyon verimliliği ve yük ayrımı esas alınarak, yeni duyarlaştırıcıların tasarlanmasında karboksilik asit grubunun ftalosiyanin çekirdeğine direk bağlı olduğu durumların tercih edilmesi önerilmektedir. Moleküler modelleme çalışmaları Ref-32 için elde edilen düşük absorpsiyon yoğunluğunun ve düşük verimin temel nedeni olarak Ref-32 bileşiğinin TiO_2 yüzeyine istenmeyen yönlenmesi olduğunu doğrulamaktadır. Ayrıca bu çalışma bağlayıcı grubu aynı tutarak sterik engel arttıkça verim artacak düşüncesinin her zaman doğru olmadığını ortaya koymaktadır. Verimlilik büyük ölçüde TiO_2 yüzeyine bağlanan bileşiğin absorpsiyonunun yoğunluğuna bağlıdır (Tablo 5.1) [Kimura et al., 2012], [Kimura et al., 2013].

Giribabu ve arkadaşları tarafından 2013 yılında yapılan çalışmada elektron verici grup olarak β-pozisyonunda 3,4-dimetoksifenil grubu içeren Ref-34 ve 2,6-dimetoksifenoksi grubu içeren Ref-35 bileşikleri sentezlenmiştir. Ref-34 bileşiğinde uyarılmış durumda yönlenme eksikliğinden dolayı %1.07'lik enerji dönüşüm verimliliği (η) elde edilmiştir. Ref-35 bileşiğinde agregasyonun az

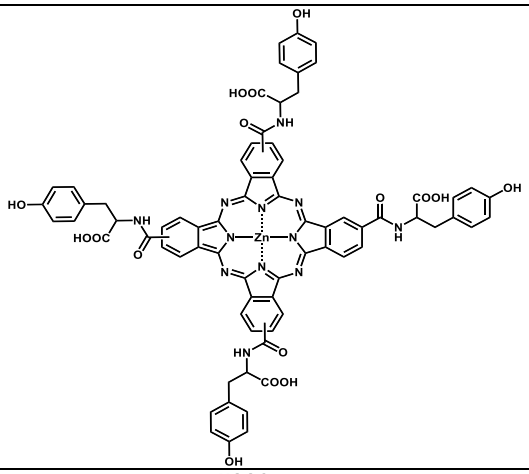
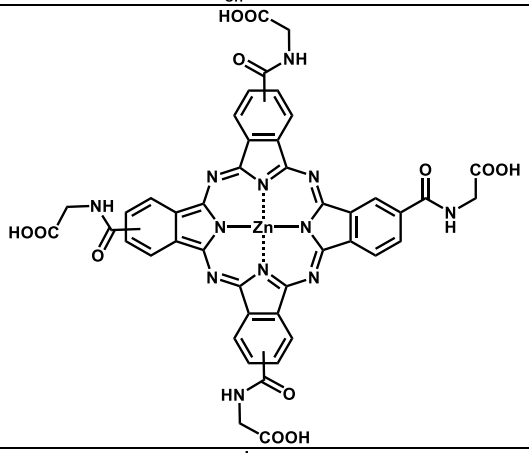
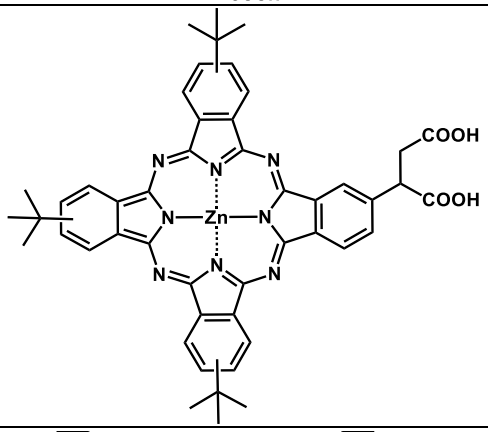
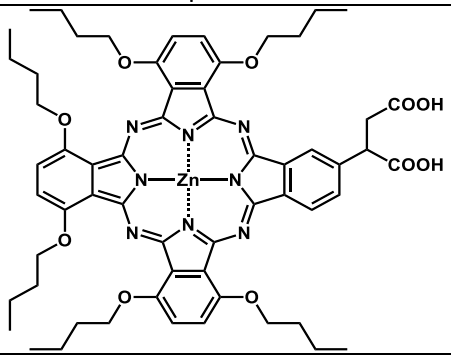
olmasından dolayı Ref-34'den daha iyi verim göstermesi beklenirken %0.89'luk düşük enerji dönüşüm verimliliği (η) göstermiştir (Tablo 5.1) [Giribabu et al., 2013].

Sevim ve arkadaşları tarafından 2018 yılında yapılan çalışmada farklı heteroatomlarla (S ve O gibi) fonksiyonlandırılmış simetrik Ref-36, Ref-37 ve Ref-38 bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Okso köprülü Ref-36 (Zn(II) ftalosiyanin, η=%2.99) ve Ref-37 (Co ftalosiyanin, η=%3.70) bileşikleri kıyaslandığında Co(II) ftalosiyanin bileşiği için daha iyi performans elde edildiği belirtilmiştir. Okso köprülü Co(II) ftalosiyanin bileşiğinden (Ref-37) üretilen cihazın uzun elektron ömrü ve daha düşük dirence sahip olduğu elektrokimyasal çalışmalar sayesinde tespit edilmiştir. Heteroatom köprüsünün etkisini araştırmak için okso köprülü CoPc (Ref-37) ve sülfür köprülü CoPc ftalosiyanin (Ref-38) bileşiklerinin performansları karşılaştırılmıştır. Sülfür köprülü ftalosiyanin bileşiğinin (η=%4.18) elektron rekombinasyonunu azalttığı ve daha etkili elektron enjeksiyonu gerçekleştirdiği ileri sürülmüştür (Tablo 5.1). Kükürt atomu varlığında ftalosiyanin bileşiğinin fotovoltaik performansını değerlendirme çalışmalarında daha iyi ışık toplama özelliği gösterebileceği sonucuna varılmıştır [Sevim et al., 2018].

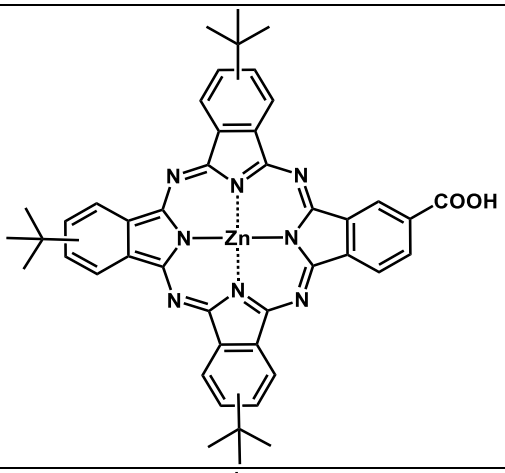
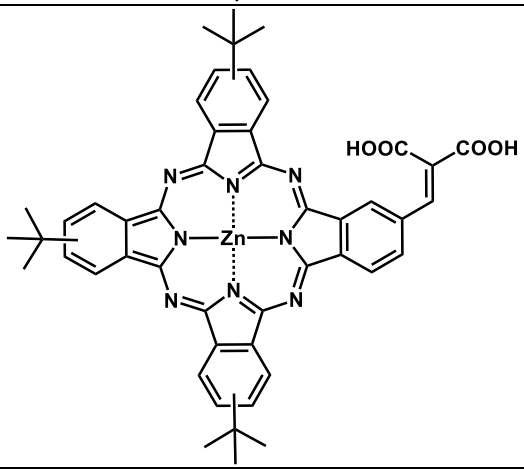
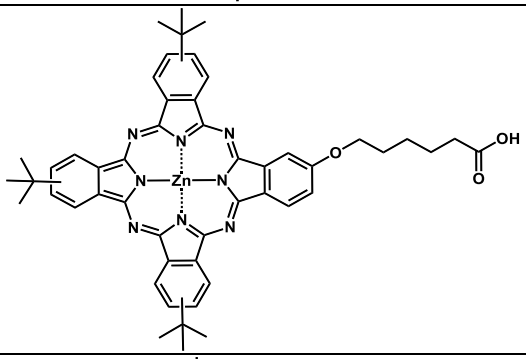
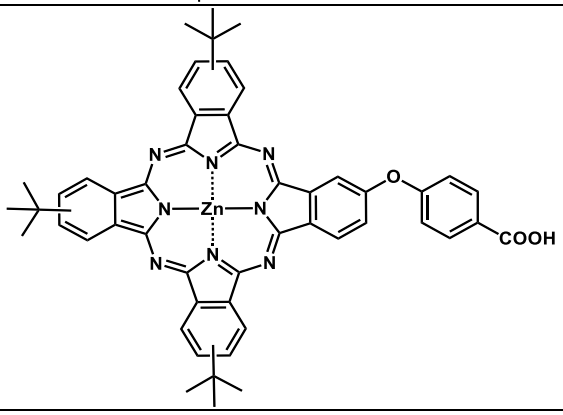
Tablo 5.1: Literatürdeki bazı ftalosiyanin bileşiklerinin DSSC performansları.

Bileşiğin Adı	**Molekül Yapısı**	**%IPCE**	***%η***
Ref-1		43	1.00
Ref-2		13	0.42
Ref-3		30	0.77
Ref-4		10	0.14
Ref-5		-	4.10

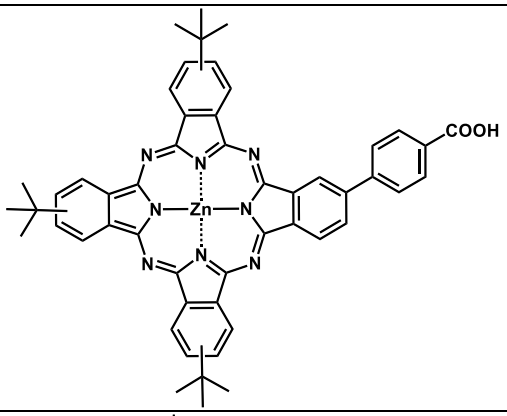
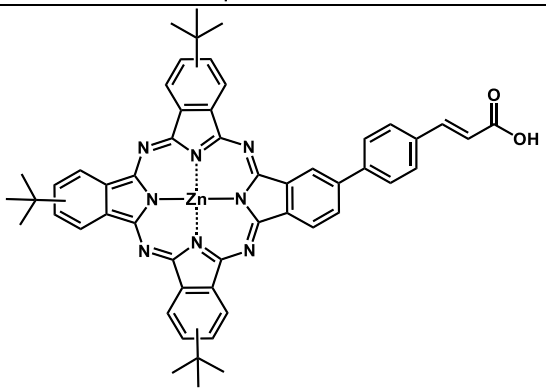
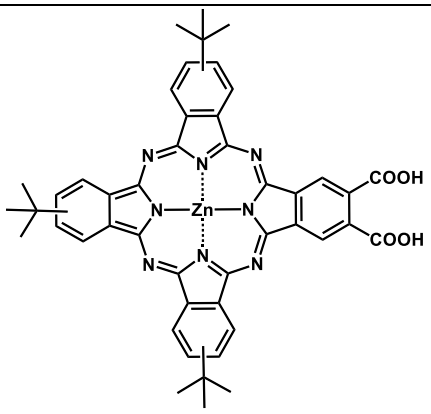
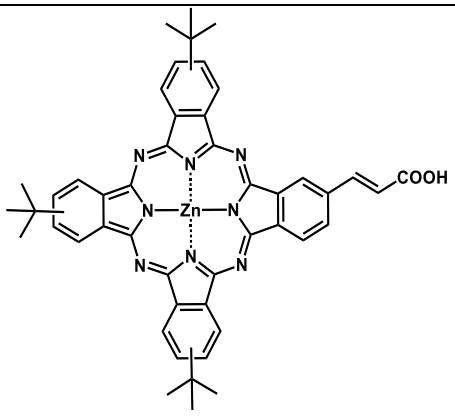
Tablo 5.1: Devam.

Bileşiğin Adı	Molekül Yapısı	%IPCE	%η
Ref-6		24.2	0.54
Ref-7		5.5	0.13
Ref-8		75	3.05
Ref-9		25	1.13

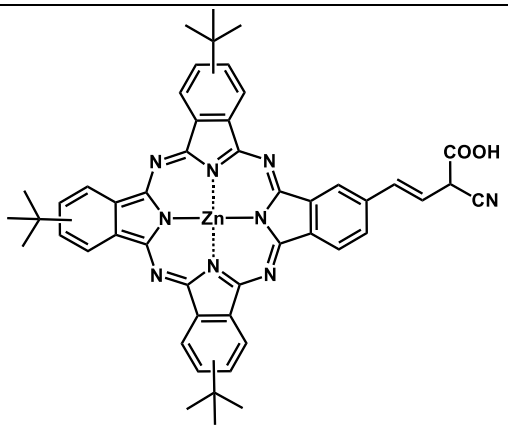
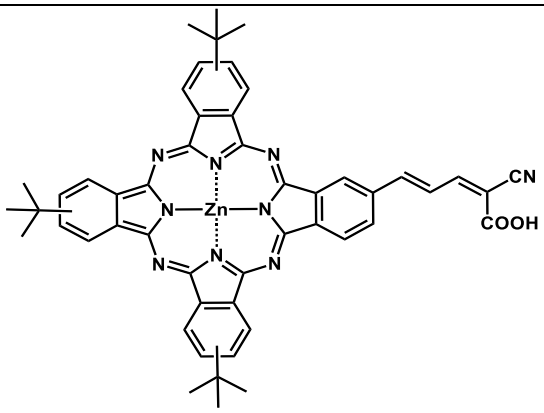
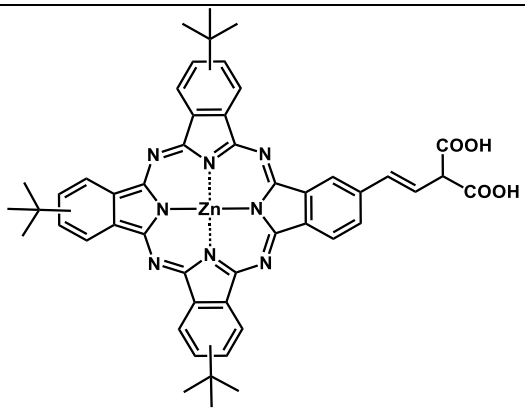
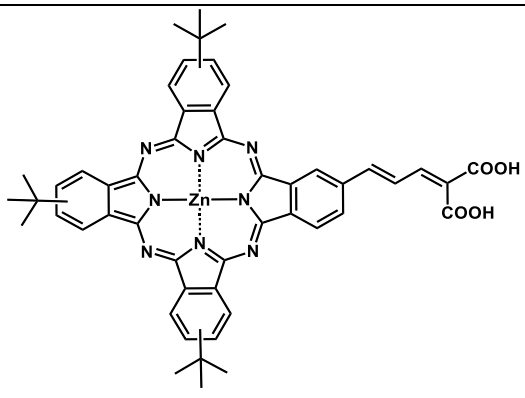
Tablo 5.1: Devam.

Bileşiğin Adı	Molekül Yapısı	%IPCE	*%η*
Ref-10		80	3.52
Ref-11		47	2.35
Ref-12		9	0.40
Ref-13		16	0.67

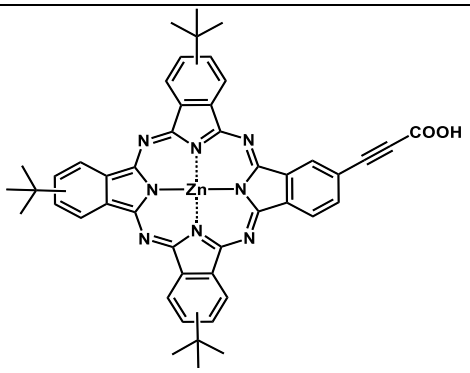
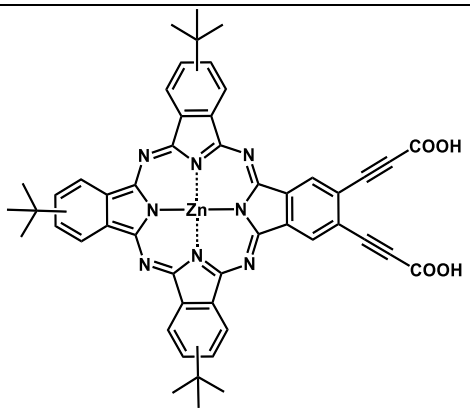
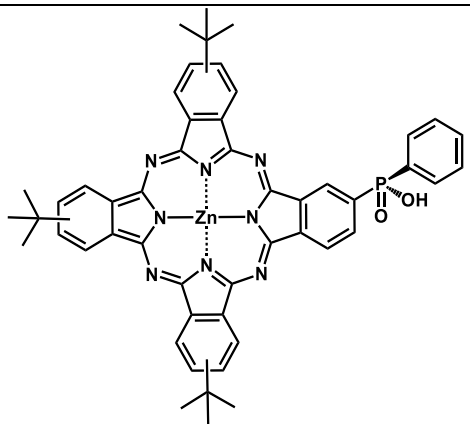
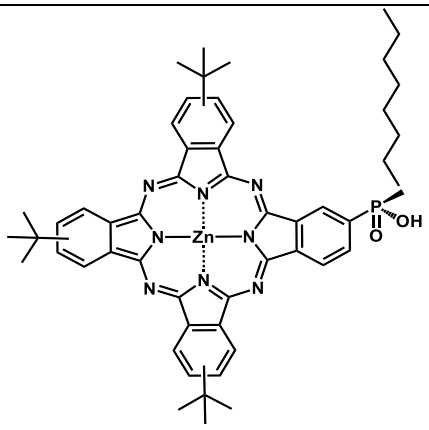
Tablo 5.1: Devam.

Bileşiğin Adı	Molekül Yapısı	%IPCE	%η
Ref-14		56	2.20
Ref-15		65	3.10
Ref-16		65	4.10
Ref-17		75	3.28

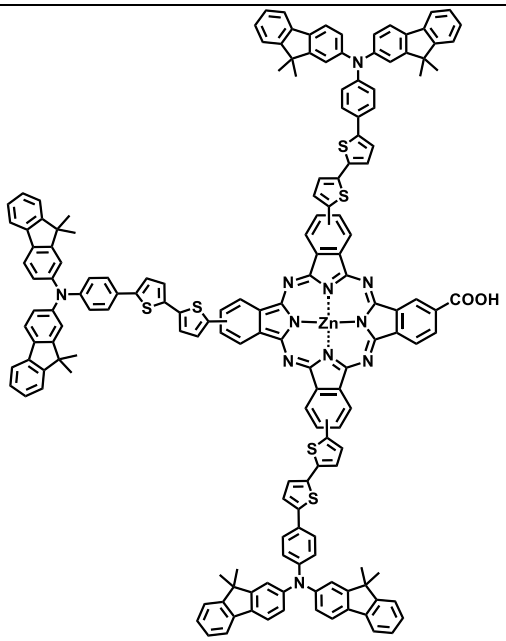
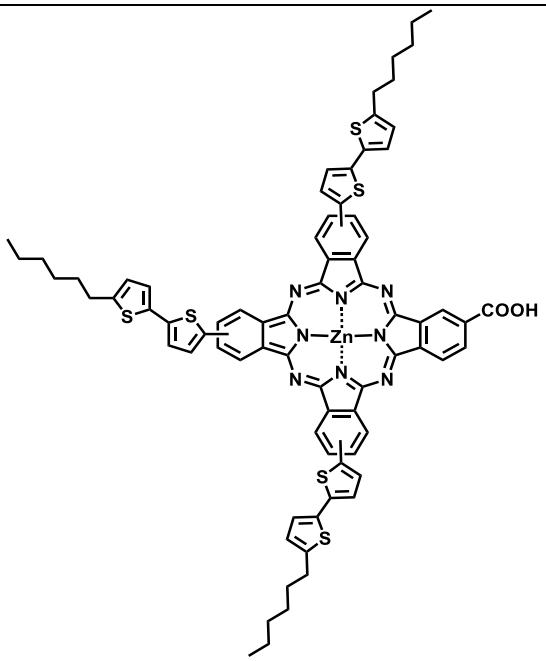
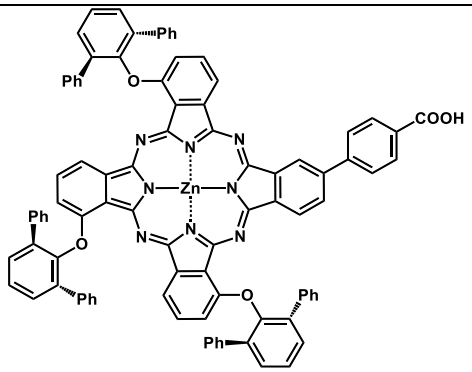
Tablo 5.1: Devam.

Bileşiğin Adı	Molekül Yapısı	%IPCE	*%η*
Ref-18		50	2.55
Ref-19		55	2.64
Ref-20		67	3.96
Ref-21		40	2.87

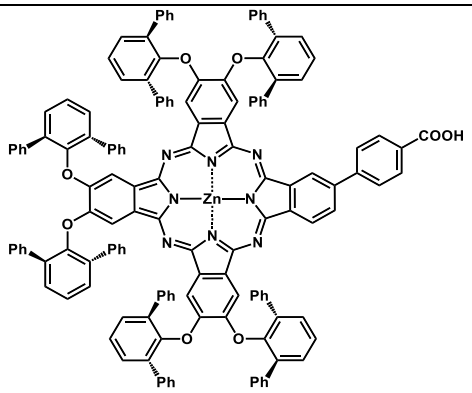
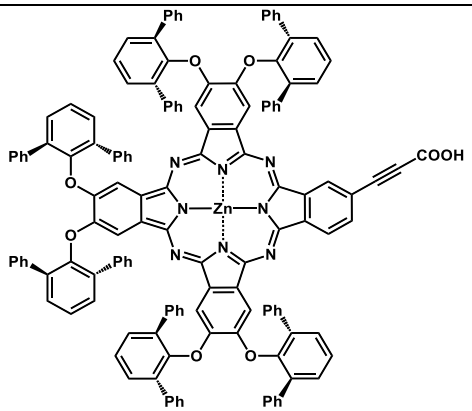
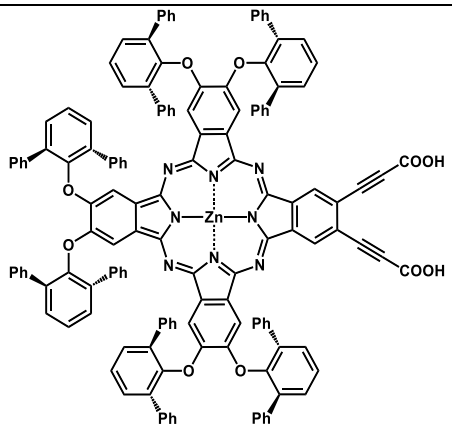
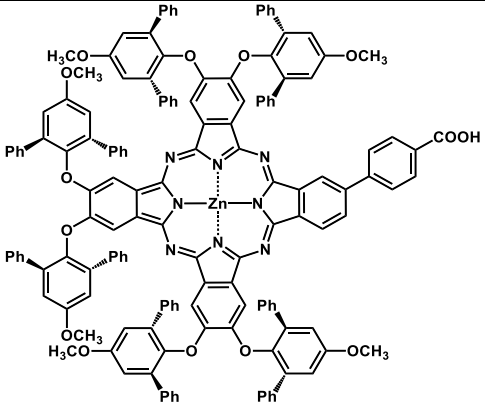
Tablo 5.1: Devam.

Bileşiğin Adı	Molekül Yapısı	%IPCE	*%η*
Ref-22		68	3.26
Ref-23		22	1.24
Ref-24		36	2.97
Ref-25		85	3.24

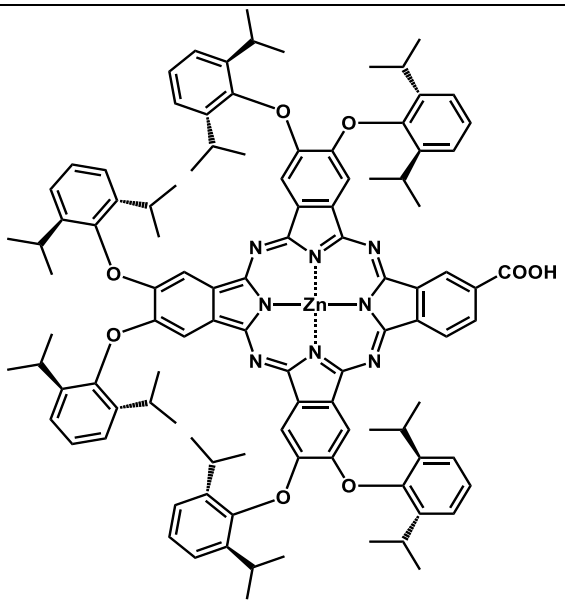
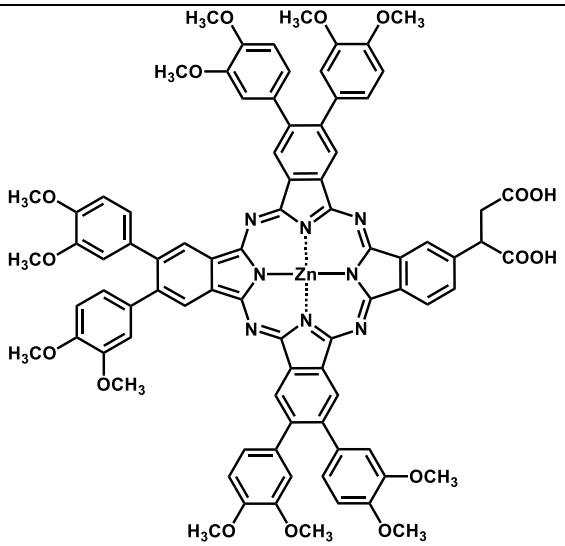
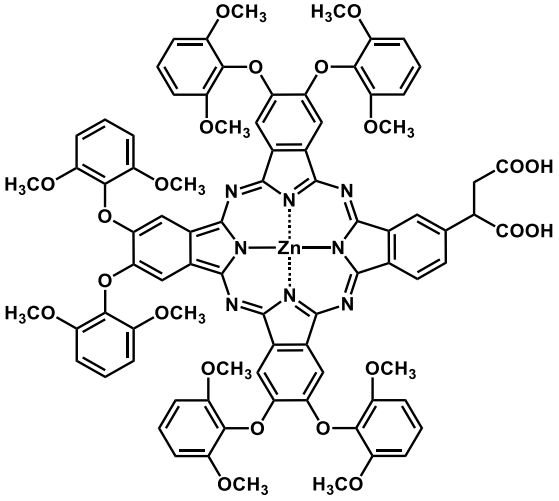
Tablo 5.1: Devam.

Bileşiğin Adı	Molekül Yapısı	%IPCE	*%η*
Ref-26		40	2.07
Ref-27		40	1.98
Ref-28		50	2.10

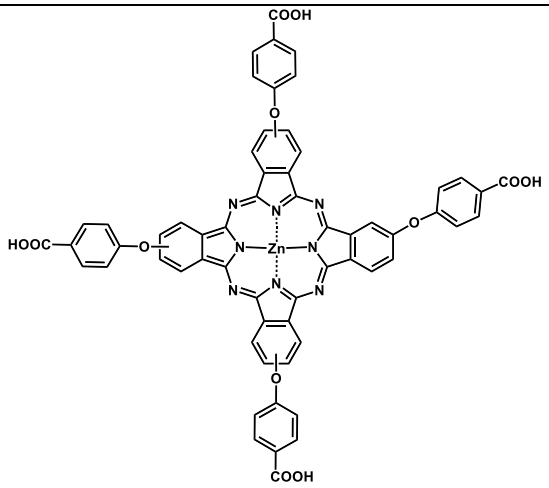
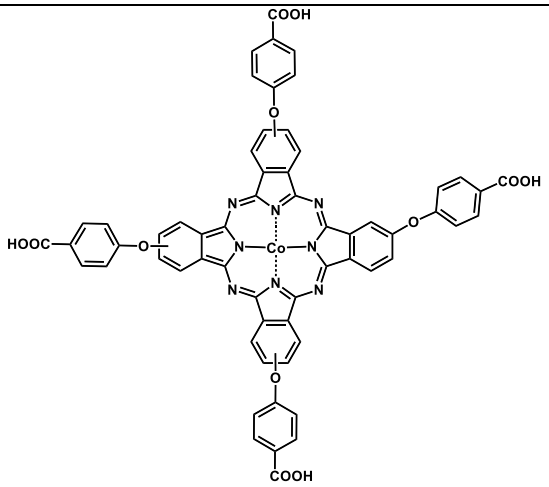
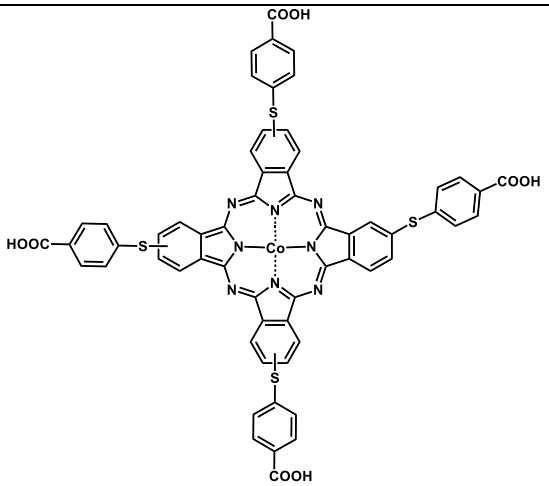
Tablo 5.1: Devam.

Bileşiğin Adı	Molekül Yapısı	%IPCE	*%η*
Ref-29		78	4.60
Ref-30		85	6.13
Ref-31		50	3.54
Ref-32		65	5.30

Tablo 5.1: Devam.

Bileşiğin Adı	Molekül Yapısı	%IPCE	*%η*
Ref-33		82	5.90
Ref-34		-	1.07
Ref-35		-	0.89

Tablo 5.1: Devam.

Bileşiğin Adı	Molekül Yapısı	%IPCE	*%η*
Ref-36		-	2.99
Ref-37		-	3.70
Ref-38		-	4.18

5.2. Ftalosiyanin Bileşiklerinin Hacim Heteroeklem (BHJ) Güneş Pili Uygulamaları

Lee ve arkadaşları P3HT ve PCBM ara yüzeyinde yük transferini arttırmak ve fotoakım üretmek amacıyla çinko(II) ftalosiyanin bileşiklerini kullanmıştır. Donör akseptör ara yüzeyinde çinko(II) ftalosiyanin bileşiklerinin daha etkili şekilde konumlanabilmesi için fulleren ile fonksiyonlandırılmış asimetrik çinko(II) ftalosiyanin bileşiğinin (Ref-39) sentezi gerçekleştirilmiş ve P3HT zinciri ile çinko metalinin etkileşimi sağlanmıştır. Ayrıca tert-bütil grubu içeren simetrik Ref-40 bileşiği sentezlenerek P3HT zinciri ile etkileşimi gerçekleştirilmiştir. Zincir ucunda P3HT bulunan bileşiklerin karışım içerisinde agrege olmadıkları, P3HT/PCBM ara yüzeyinde bulundukları, P3HT kristal yapısını bozmadığı ve ara yüzey gerilimini düşürdüğü belirtilmiştir. Fulleren ile fonksiyonlandırılmış asimetrik ftalosiyanin bileşiği (Ref-39) etkili fotoakım oluşturarak %3.56'lık güç dönüşüm verimi (PCE) gösterirken tert-bütil grubu içeren simetrik Ref-40 bileşiği %3.27'lik güç dönüşüm verimi (PCE) göstermiştir (Tablo 5.2) [Lee et al., 2011].

2013 yılında Adegoke ve arkadaşları tarafından dendritik oligotienilen-etinilen (DOT) grupları içeren asimetrik çinko(II) ftalosiyanin bileşikleri (Ref-41 ve Ref-42) sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin ışık toplama gücünü artırmak için 380 ve 550 nm arasında absorpsiyon yapan DOT grupları kullanılmıştır. 1:2 oranında elektron verici olarak Ref-41 ve Ref-42 ftalosiyanin bileşikleri ve elektron alıcı olarak PCBM kullanılan hacim heteroeklem güneş pili yapısında Ref-41 için %0.56'lık enerji dönüşüm verimliliği (η) ve Ref-42 için %0.13'lük enerji dönüşüm verimliliği (η) elde edilmiştir (Tablo 5.2) [Adegoke et al., 2013].

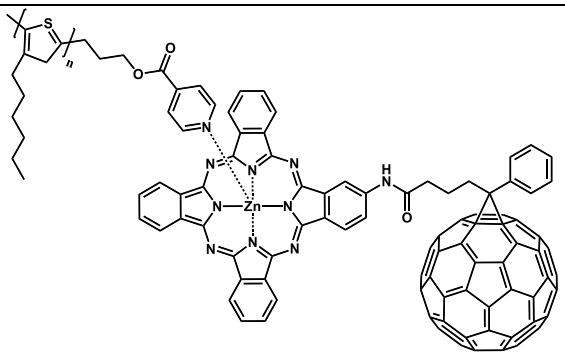
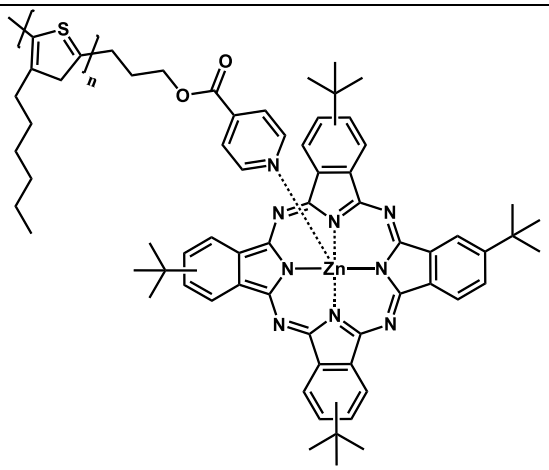
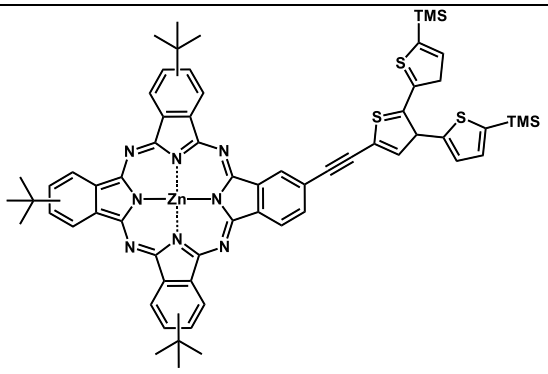
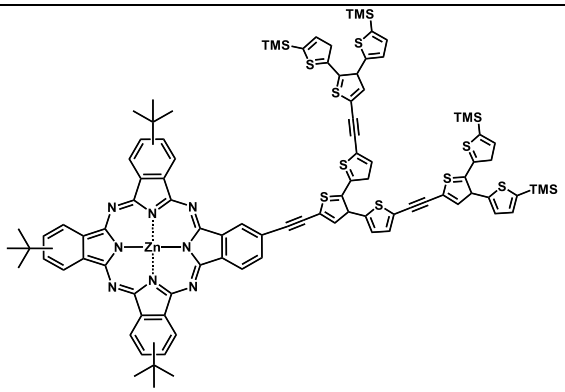
2013 yılında Yamamoto ve Kimura tarafından yakın IR bölgesinde absorpsiyon yapabilen çinko(II) ftalosiyanin bileşikleri hacim heteroeklem yapılar için yardımcı absorban olarak sentezlenmiştir. Sentezlenen Ref-43, Ref-44 ve Ref-45 bileşikleri arasında Ref-45 bileşiği kısa devre akım yoğunluğunun (J_{sc}) artışına neden olduğundan dolayı daha yüksek güç dönüşüm verimine (PCE) sahip olduğu tespit edilmiştir. Güç dönüşüm verimleri (PCE) Ref-43, Ref-44 ve Ref-45 için sırasıyla %1.1, 2.4 ve 3.0 olarak belirlenmiştir. Ftalosiyanin bileşiklerinin ışık absorplama alanlarının genişletilmesinin hücre performansını arttırmaya yardımcı olduğu belirtilmektedir (Tablo 5.2) [Yamamoto and Kimura, 2013].

Molina ve arkadaşları tarafından 2014 yılında 400 nm'den 900 nm'ye kadar güçlü absorpsiyon gösteren ve düşük bant aralığına sahip Ref-46 bileşiğinin sentezi gerçekleştirilmiştir. PEDOT:PSS kullanılarak oluşturulan pil yapısında %0.47'lik düşük güç dönüşüm verimi (PCE) elde edilmiştir. Bu düşük verime PEDOT:PSS'nin asidik yapısının sebep olduğu düşünüldüğünden PEDOT:PSS yerine MoO_3 kullanılarak yeni pil hazırlanmıştır. Bunun sonucunda %1.04'lük güç dönüşüm verimi (PCE) elde edildiği ve ara yüzey tabakası ile etkileşimin önemli olduğu vurgulanmıştır (Tablo 5.2) [Molina et al., 2014].

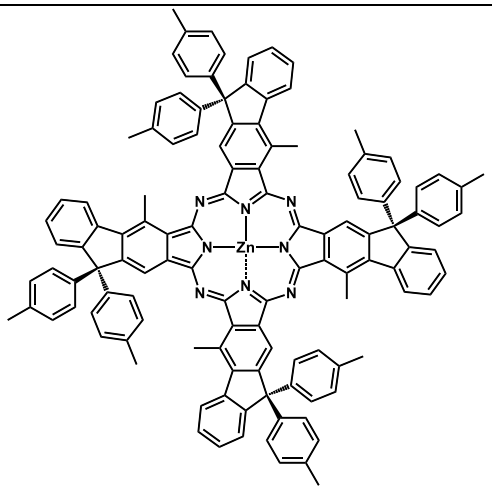
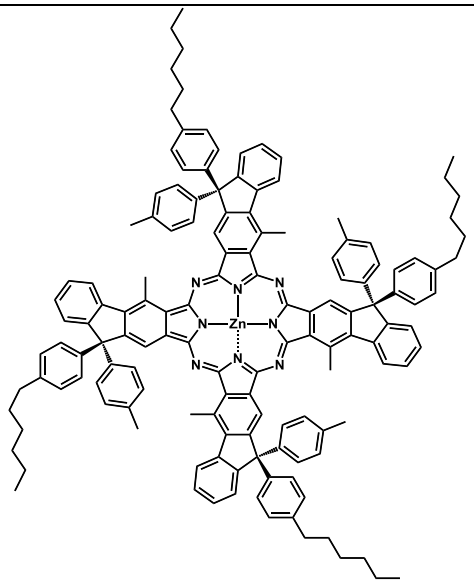
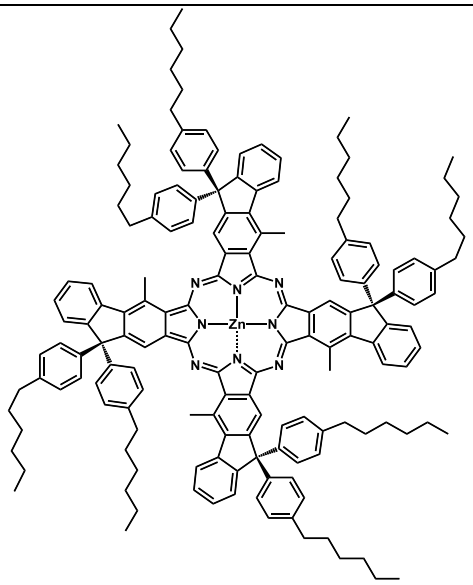
Sarı ve arkadaşları tarafından 2018 yılında elektron verici oktil-tiyol grubu (Ref-47) ya da elektron alıcı oktil-sülfonil grubu (Ref-48) kullanılarak çinko(II) ftalosiyanin bileşikleri sentezlenerek hacim heteroeklem güneş pili performansları değerlendirilmiştir. Aktif tabakada elektron verici olarak ftalosiyanin, elektron alıcı olarakta fulleren türevi olan PCBM kullanılmıştır. Farklı oranlarda PCBM kullanılarak pil performansları test edilmiştir. Ref-47:PCBM konsantrasyon oranı 1:2, 1:4, 1:8 olduğunda sırasıyla %0.11, %0.43 ve %0.30 güç dönüşüm verimleri (PCE) elde edilirken Ref-48:PCBM konsantrasyon oranı 1:2, 1:4, 1:8 olduğunda sırasıyla %0.07, %0.054 ve %0.45 verimleri elde edilmiştir. Ref-48:PCBM yapısında elde edilen düşük verimlerin nedeni aktif tabakanın kötü film oluşturması ve karışabilirliğine dayandırılmaktadır. Ayrıca, sülfonil gruplarının elektron çekme özelliği Ref-48'in HOMO enerjisinin düşmesine neden olarak daha düşük açık devre gerilimine (V_{OC}) yol açtığı düşünülmektedir (Tablo 5.2) [Sarı et al., 2018].

2018 yılında Nar ve arkadaşları tarafından ferrosenil ile fonksiyonlandırılmış hekzadeka ftalosiyanin bileşiği (Ref-49) sentezlenmiş ve bu bileşiğin hacim heteroeklem güneş pili yapısında elektron verici malzeme olarak kullanımı araştırılmıştır. Karışım oranının pil performansları üzerine etkisi incelenerek Ref-49:PCBM oranı 0.5:1, 0.7:1, 1.0:1, 1.3:1, 1.7:1 ve 2.0:1 olacak şekilde karıştırılmış ve sırasıyla %0.56, %1.09, %1.94, %3.87, %5.08 ve %5.98 dikkat çekici fotovoltaik dönüşüm verimleri (η) elde edilmiştir (Tablo 5.2) [Nar et al., 2018].

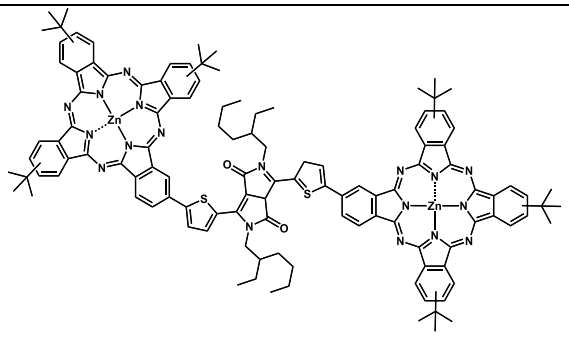
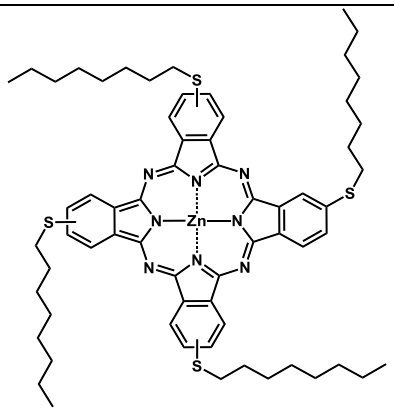
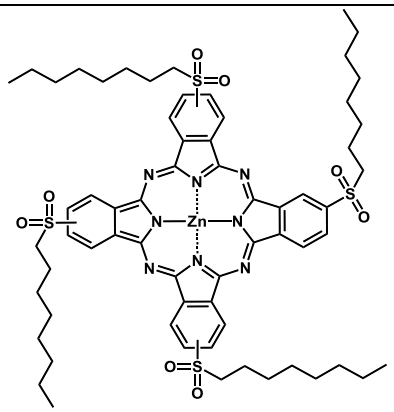
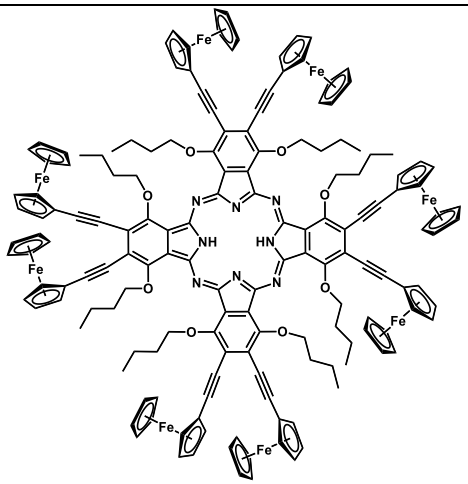
Tablo 5.2: Literatürdeki bazı ftalosiyanin bileşiklerinin hacim heteroeklem güneş pili performansları.

Bileşiğin Adı	Molekül Yapısı	%PCE	%η
Ref-39		3.56	-
Ref-40		3.27	-
Ref-41		-	0.56
Ref-42			0.13

Tablo 5.2: Devam.

Bileşiğin Adı	**Molekül Yapısı**	**%PCE**	***%η***
Ref-43		1.1	-
Ref-44		2.4	-
Ref-45		3.0	-

Tablo 5.2: Devam.

Bileşiğin Adı	Molekül Yapısı	%PCE	*%η*
Ref-46		1.04	-
Ref-47		0.43	-
Ref-48		0.054	-
Ref-49		-	5.98

5.3. Ftalosiyanin Bileşiklerinin Perovskit Güneş Pili Uygulamaları

Güç dönüşüm verimliliğini (PCE) ve kararlılığı arttırabilmek için perovskit güneş pillerinde farklı boşluk transfer malzemeleri araştırılmaktadır. Bu amaçla Guo ve arkadaşları tarafından 2016 yılında asimetrik kobalt(II) ftalosiyanin bileşiğinin (Ref-50) sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu bileşikte üç adet fenoksi grubunun bulunması çözünürlüğü arttırarak agregasyonuda engellemiştir. Boşluk transfer malzemesi olarak 0 mg/mL, 10 mg/mL, 20 mg/mL ve 30 mg/mL gibi farklı konsantrasyonlardaki Ref-50 bileşiğinin kullanılmasıyla sırasıyla %5.27, %7.22, %8.24 ve %6.01 güç dönüşüm verimleri (PCE) elde edilmiştir. Yüksek kararlılıkta perovskit güneş pilleri elde etmek için ftalosiyanin bileşiğinin kullanımının alternatif bir yaklaşım olabileceği bildirilmiştir (Tablo 5.3) [Guo et al., 2016].

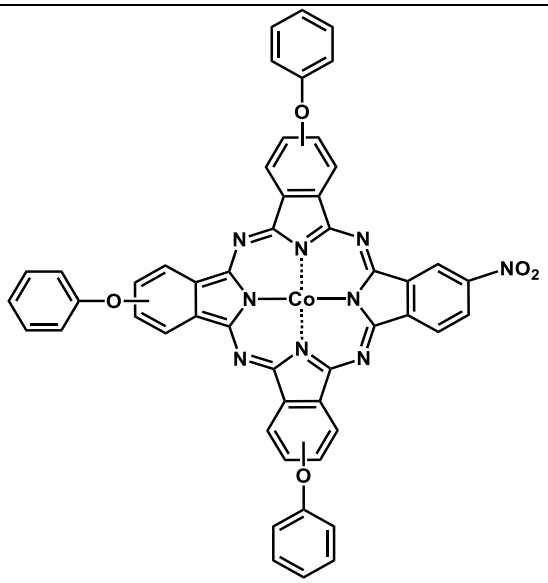
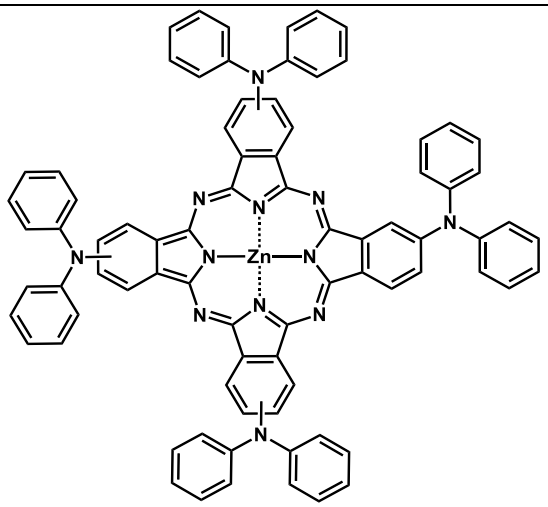
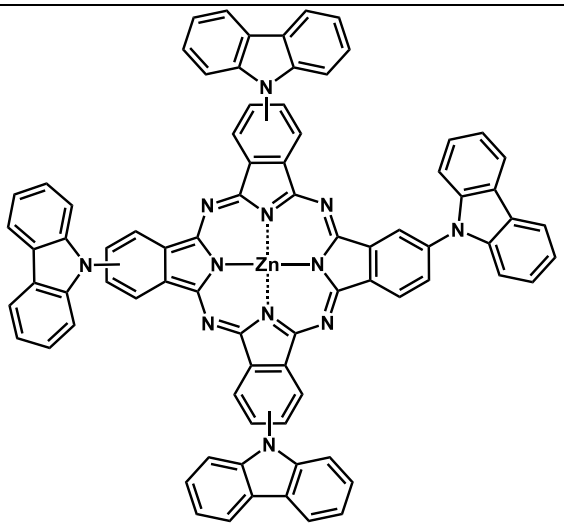
2016 yılında Cho ve arkadaşları perovskit güneş pillerinde boşluk transfer malzemesi olarak amino grubu içeren çinko(II) ftalosiyanin bileşiklerinin (Ref-51, Ref-52 ve Ref-53) sentezini gerçekleştirmiştir. Bu tarihe kadar boşluk transfer malzemesi olarak kullanılan ftalosiyanin tabanlı perovskit güneş pillerinden daha yüksek güç dönüşüm verimleri (PCE) Ref-51, Ref-52 ve Ref-53 bileşikleri için sırasıyla %11.75, %6.65 ve %11.44 olarak elde edilmiştir (Tablo 5.3) [Cho et al., 2016].

Boşluk malzemesi olarak kullanılan en iyi aday olan yüksek fiyatlı Spiro-MeOTAD yerine ucuz ve kararlı olmalarından dolayı ftalosiyanin bileşikleri p-tipi umut verici malzeme olarak görülmektedir. Caliò ve arkadaşları tarafından yaygın olarak kullanılan organik çözücülerde iyi çözünürlüğe sahip tert-oktilfenol grubu içeren bakır(II) ftalosiyanin (Ref-54) bileşiği sentezlenmiştir. Ref-54 ve onun analoğu olan çinko(II) ftalosiyanin (Ref-55) bileşiklerinin $(FAPbBr_3)_{0.85}(MAPbI_3)_{0.15}$ perovskit karışımında performansları değerlendirilmiştir. Diğer boşluk transfer malzemelerine kıyasla bu ftalosiyanin temelli güneş pilleri yüksek kararlılık ve rekabetçi güç dönüşüm verimleri (PCE) sergilemişlerdir. Boşluk seçici tabakanın kalınlığı konsantrasyon ayarlanarak optimize edilmiş ve Ref-54 için en ince tabaka oluşturularak üretilen pilin daha iyi performans gösterdiği belirlenmiştir. 10 mM, 20 mM ve 30 mM malzeme kullanılarak üretilen pillerde Ref-54 için sırasıyla %8.33, %4.29 ve %3.35 ve Ref-55 için sırasıyla %5.75, %7.25 ve %2.45'lik güç dönüşüm verimleri (PCE) elde edilmiştir (Tablo 5.3) [Caliò et al., 2017].

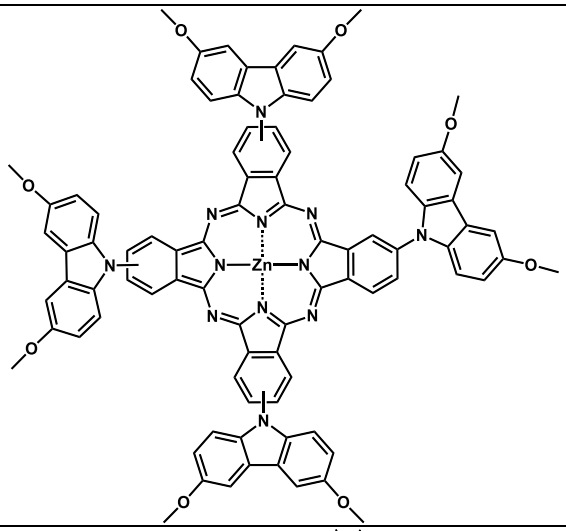
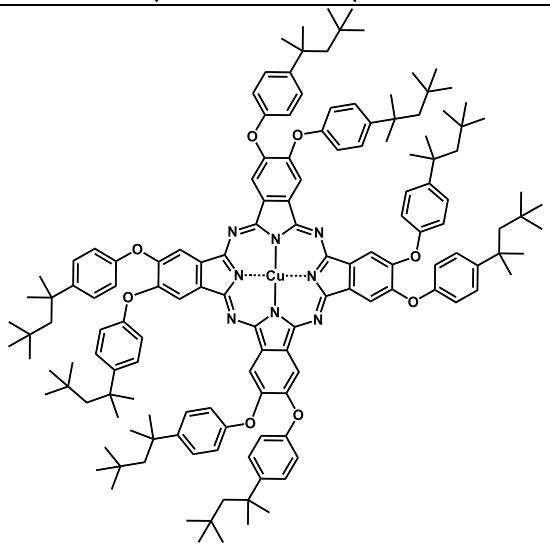
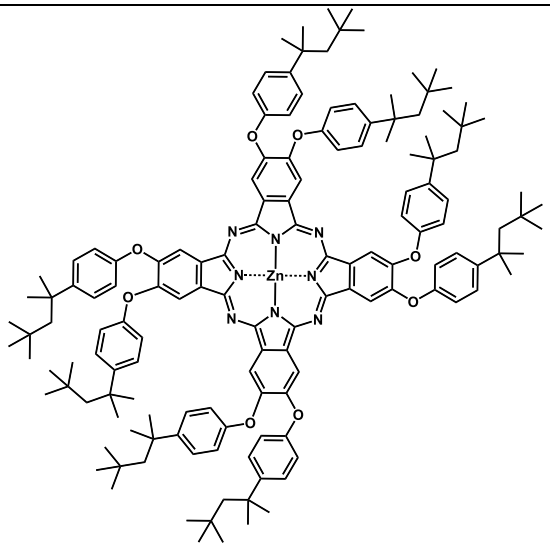
Zhang ve arkadaşları tarafından bir adet karboksil ve üç adet tert-bütil grubu bulunduran asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (Ref-56) ve dört adet tert-bütil grubu içeren simetrik çinko(II) ftalosiyanin (Ref-57) bileşikleri sentezlenmiş ve $[HC(NH_2)_2]_{0.1}(CH_3NH_3)_{0.9}PbI_3$ karışımı kullanılarak perovskit güneş pilleri performansları değerlendirilmiştir. Boşluk transfer malzemesinin her bir molü için LiTFSI (Li-bis(triflorometan) sülfonamid, 0.8 eq), Co(III)TFSI (Co(III)-bis(triflorometan)sülfonamid, 0.08 eq) ve TBP (4-tert-butilpiridin, 5.1 eq) katkı maddeleri kullanılarak Ref-56 için tekrarlanabilir %13.7'lik güç dönüşüm verimi (PCE) ve referans olarak kullanılan Ref-57 bileşiği içinde benzer performasla %14.0'lük güç dönüşüm verimi (PCE) elde edilmiştir (Tablo 5.3) [Zhang et al., 2018].

Feng ve arkadaşları tarafından yeni, düşük fiyatlı ve katkı maddesi içermeyen, boşluk transfer malzemesi kullanılarak güç dönüşüm verimi (PCE) %19.7'ye ulaşan ve karışık iyon çözletisi içeren perovskit güneş pili üretilmiştir. Arilamin içeren bakır(II) ftalosiyanin (Ref-58 ve Ref-59) türevleri sentezlenmiştir. Katkı maddesi içermeyen termal ve kimyasal kararlılığa sahip Ref-58 ve Ref-59 bileşikleri uzun süre kararlılıkla Spiro-MeOTAD'dan daha iyi performans sergilemektedir. Bu bileşikler yüksek verim ve düşük maliyetle sentezlenebildiği için ticari ölçekli üretime elverişli olduğu düşünülmektedir. Perovskit olarak $MAPbI_3$ kullanıldığında Ref-58 %14.38, Ref-59 %17.03 ve Spiro-MeOTAD (katkılı) %17.13'lük güç dönüşüm verimi (PCE) gösterirken $Cs_{0.05}(MA_{0.13}FA_{0.87})_{0.95}Pb(I_{0.87}Br_{0.13})_3$ kullanıldığında Ref-58 %16.73, Ref-59 %19.67 ve Spiro-MeOTAD (katkılı) %20.19'luk güç dönüşüm verimi (PCE) elde edilmiştir (Tablo 5.3) [Feng et al., 2019].

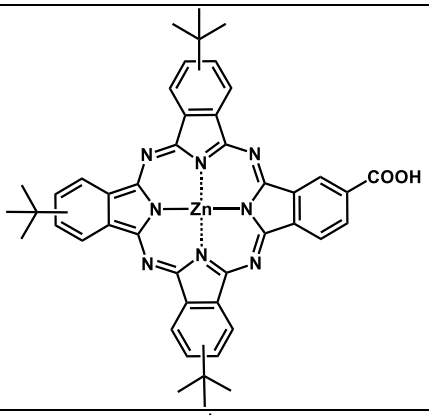
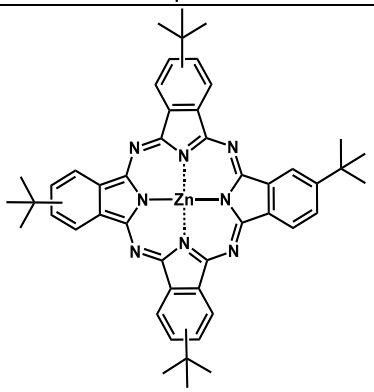
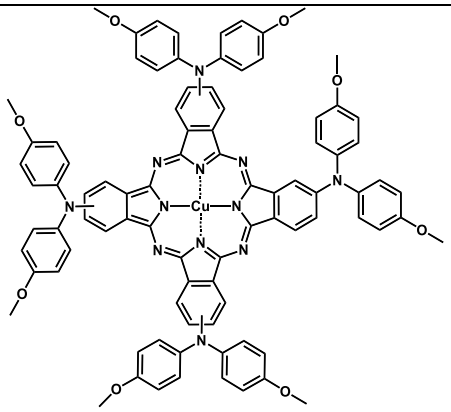
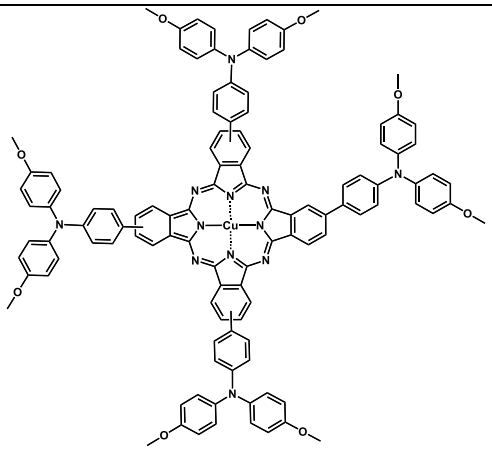
Tablo 5.3: Literatürdeki bazı ftalosiyanin bileşiklerinin perovskit güneş pili performansları.

Bileşiğin Adı	Molekül Yapısı	%PCE
Ref-50		8.24
Ref-51		11.75
Ref-52		6.65

Tablo 5.3: Devam.

Bileşiğin Adı	Molekül Yapısı	%PCE
Ref-53		11.44
Ref-54		8.33
Ref-55		7.25

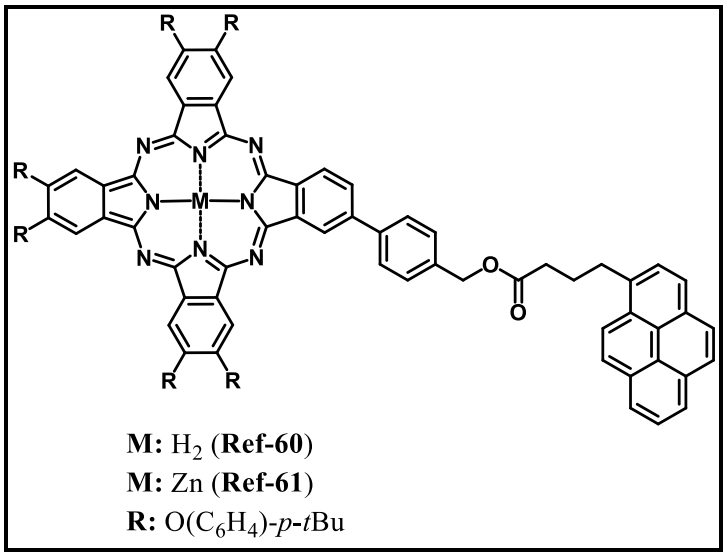
Tablo 5.3: Devam.

Bileşiğin Adı	Molekül Yapısı	%PCE
Ref-56		13.70
Ref-57		14.0
Ref-58		16.73
Ref-59		19.67

5.4. Tez Kapsamında Kullanılan Işık Toplayıcı Gruplar ile Fonksiyonlandırılmış Ftalosiyanin Bileşiklerinin Güneş Pili Uygulamaları

5.4.1. Piren Sübstitüe Ftalosiyanin Bileşiklerinin Güneş Pili Uygulamaları

Piren sübstitüe ftalosiyaninlerin güneş pillerinde kullanımı ilk olarak 2010 yılında Bartelmess ve arkadaşları tarafından yeni piren sübstitüe metalsiz ve metalli ftalosiyaninlerin (Ref-60 ve Ref-61) sentezlenmesi ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.1). Bu çalışmada ftalosiyanin bileşiklerinin tek duvarlı karbon nanotüplerle (SWNTs) etkileşimi incelenmiştir. Piren molekülleri π-π etkileşimleri aracılığıyla tek duvarlı karbon nanotüplerin (SWNTs) kovalent olmayan bağlar oluşturmasına olanak sağlamaktadır. Böyle çok yönlü bir yaklaşım karbon nanotüpün elektronik özelliklerinin karbon iskeletinin kimyasal modifikasyonundan etkilenmemesine yardımcı olmaktadır [Bartelmess et al., 2010].

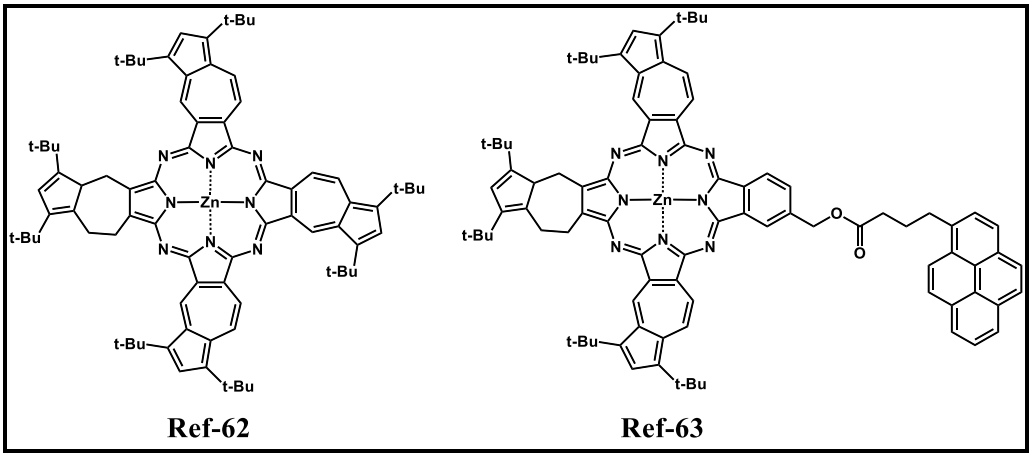


Şekil 5.1: Piren sübstitüe asimetrik Ref-60 ve Ref-61 ftalosiyanin bileşikleri.

Bu çalışmada, piren konjuge asimetrik Ref-60 ve Ref-61 ftalosiyanin bileşikleri, tek duvarlı karbon nanotüp (SWNT) içeren elektron verici-alıcı hibritlerin çekirdek molekülünü oluşturmaktadır. Yük-transfer özellikleri ile desteklenen güneş enerjisi dönüşüm potansiyellerini test etmek için fotoelektrokimyasal hücrelerde Ref-60/SWNT ve Ref-61/SWNT ince filmleri kullanılmıştır. Spektrumun görünür ve

yakın kızılötesi (yakın-IR) bölgesinde aynı absorpsiyonu gösteren bileşiklerin, gelen fotonun akıma dönüşüm verimliliği (IPCE) değerleri SWNT için %0.4, Ref-61/SWNT için %0.75 ve Ref-60/SWNT için %2.40 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar sayesinde elektron verici-alıcı hibritlerin hazırlanmasında kovalent olmayan yaklaşımlardan yararlanılabileceği vurgulanmaktadır [Bartelmess et al., 2010].

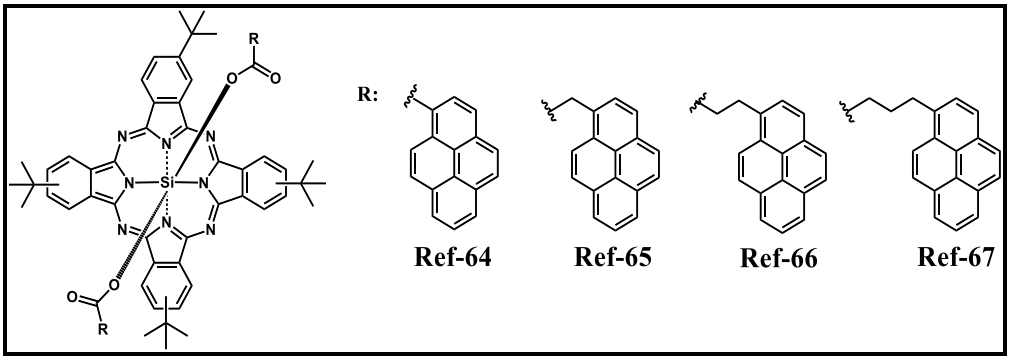
2012 yılında İnce ve arkadaşları tarafından simetrik ve asimetrik çinko(II) ftalosiyanin bileşikleriyle (Şekil 5.2) SWNT'ler arasındaki supramoleküler etkileşimler değerlendirilmiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar ışığında, SWNT/Ref-62 ve SWNT/Ref-63 hibritlerinin temel halde güçlü etkileşimlere sahip olduğu ve uyarılmış durumda hızlı yük ayrımı gerçekleştiği belirlenmiştir. %2.5'lik maksimum gelen fotonun akıma dönüşüm verimliliğine (IPCE) sahip olan bu bileşiklerin fotoelektrokimyasal prototipin yapımı için kullanışlı olduğu ortaya konulmuştur [Ince et al., 2012b].



Şekil 5.2: Simetrik (Ref-62) ve asimetrik (Ref-63) ftalosiyanin bileşikleri.

Ana yapının içine yakın-IR duyarlaştırıcıların ilave edilmesi, polimer/fulleren bazlı hacim heteroeklem (BHJ) güneş hücrelerinin absorpsiyon bant aralığını genişletmek için kullanılan bir metottur. Bu amaç doğrultusunda silisyum(IV) ftalosiyanin bileşiklerinin aksiyel sübstitüsyonları sayesinde kimyasal, termodinamik, elektronik ve optik gibi özellikleri değiştirilmektedir. Farklı aksiyel gruplar kullanılarak ftalosiyaninlerin termodinamik özellikleri değiştirilmiş ancak alkil ara halkasının uzunluğunun fonksiyonu olarak optoelektronikler üzerinde aksiyel ligandın π-konjugasyonunu genişletme etkisi henüz araştırılmamıştır. Bu amaçla 2016 yılında, Ke ve arkadaşları, değişen uzunluklarda alkil zincirleri içeren piren grupları sübstitüe

edilmiş yeni silisyum(IV) ftalosiyanin bileşikleri sentezlemişlerdir (Şekil 5.3). Periferal pozisyonlara sübstitüte edilmiş tert-bütil grupları büyük ölçüde agregasyon olasılığını azaltarak yaygın organik çözücülerde çözünürlüğü arttırmaya yardımcı olurken, aksiyel pozisyondaki piren grupları piren ve ftalosiyanin halkası arasına π-elektronlarının yığılmasına sağlayarak bsorpsiyonun kırmızıya kaymasını ve moleküller arası etkileşimleri kontrol etmeye yardımcı olmaktadır [Ke et al., 2016].

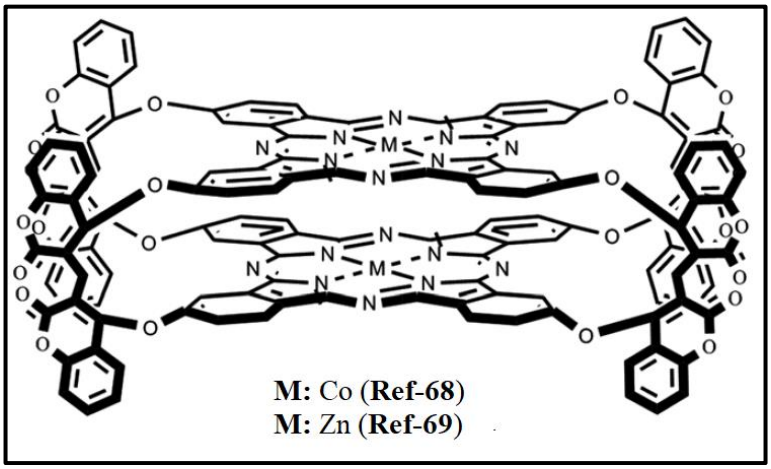


Şekil 5.3: Farklı uzunluklarda alkil grubu içeren piren sübstitüe silisyum(IV) ftalosiyanin bileşikleri.

Güneş pili tasarımı yapılırken öncelikli olarak farklı piren grupları içeren silisyum(IV) ftalosiyanin bileşikleri yakın-IR duyarlaştırıcı olarak P3HT:$PC_{61}BM$ ikili sistemin içine ilave edilmiştir. Elektron taşıyıcı katman olarak ZnO, boşluk taşıyıcı katman olarak MoO_x ve boşluk toplamak için havaya dayanıklı yüksek işlevselli metalik Ag anodik elektrot olarak kullanılmıştır. Tüm bu katmanlar sayesinde Cam/ITO/ZnO/P3HT:SiPc:$PC_{61}BM$/MoO_x/Ag geometrisine sahip hacim heteroeklem (BHJ) güneş hücreleri oluşturulmuştur. Duyarlaştırıcı silisyum(IV) ftalosiyanin bileşiklerinin (Ref-64, Ref-65, Ref-66 ve Ref-67) ağırlıkça farklı oranlarda kullanılması sonucunda elde edilen en yüksek güç dönüşüm verimliliği (PCE) Ref-64 için ağırlıkça %15 iken %3.92, Ref-65 için ağırlıkça %15 iken %3.79, Ref-66 için ağırlıkça %15 iken %3.80 ve Ref-67 için ağırlıkça %15 iken %4.14 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar yüksek verimli üç parçalı güneş pilleri elde etmek, absorpsiyon sınırlamalarının üstesinden gelebilmek ve farklı boya duyarlaştırıcıların seçimi için yol gösterici olmuştur [Ke et al., 2016].

5.4.2 Kumarin Sübstitüe Ftalosiyanin Bileşiklerinin Güneş Pili Uygulamaları

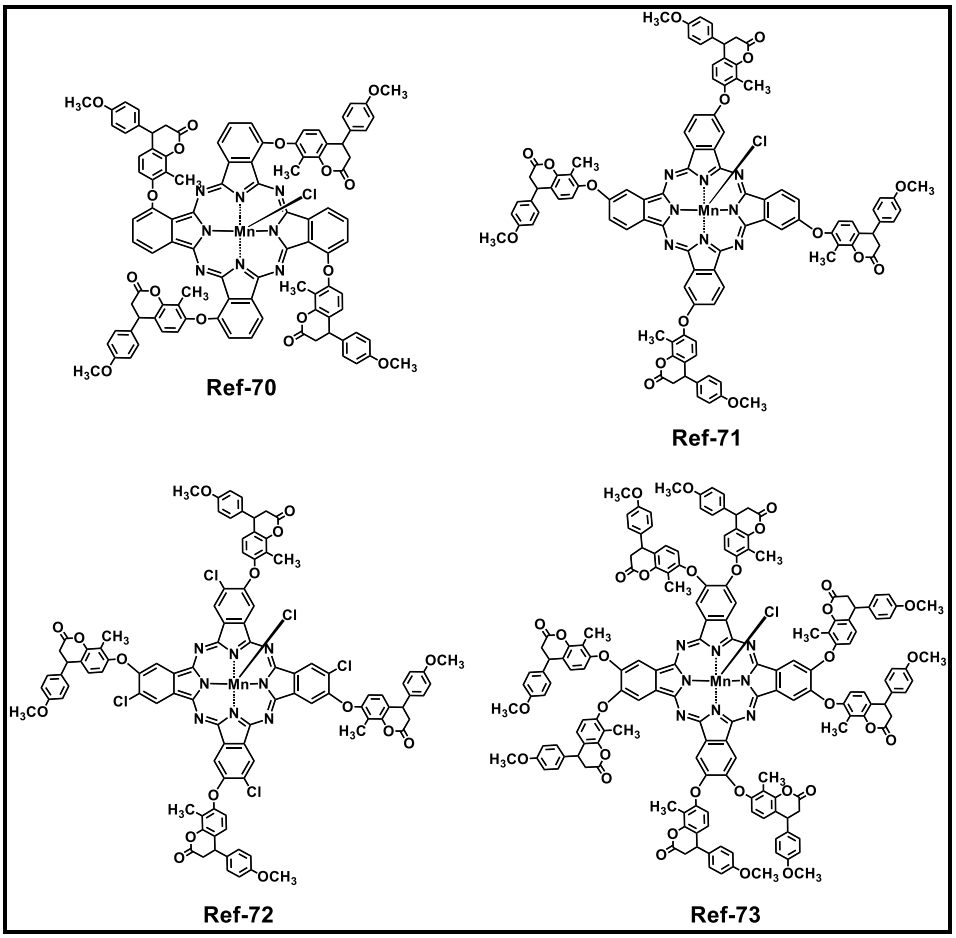
Kumarin sübstitüe ftalosiyaninlerin güneş pillerinde ilk kullanımı, 2012 yılında Salan ve arkadaşları tarafından Ref-68 ve Ref-69 ftalosiyanin bileşiklerinin (Şekil 5.4) sentezlenmesi ile gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bu *bis*-ftalosiyanin bileşiklerinden ITO/Ref-68/C_{60}/Al ve ITO/Ref-69/C_{60}/Al geometrisine sahip güneş pili hücreleri oluşturulmuştur. Aktif ftalosiyanin katmanının kalınlığının (15 ve 80 nm arasında) güneş pillerine etkisi araştırılmıştır. Maksimum fotovoltaik dönüşüm verimliliği (η), kısa devre akımı (I_{SC}) ve dolgu faktörü (*FF*) ITO/Ref-69/C_{60}/Al geometrisinde 80 nm kalınlıkta ftalosiyanin katmanı içeren güneş pili için %0.255 olarak gözlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlara göre Ref-69 ftalosiyanin bileşiğinin fotovoltaik uygulamalar için iyi bir potansiyele sahip olduğu belirtilmektedir [Salan et al., 2012].



Şekil 5.4: Kumarin sübstitüe *bis*-ftalosiyanin bileşikleri (Ref-68 ve Ref-69).

Altun ve arkadaşları tarafından 2014 yılında farklı sübstitüsyon pozisyonlarına sahip mangan(III) ftalosiyanin bileşikleri sentezlenmiş ve bu ftalosiyanin bileşiklerinin fotovoltaik performansları değerlendirilmiştir (Şekil 5.5). Güneş pili hücrelerinde alt katman olarak indiyum kalay oksit (ITO) kaplı cam, elektron alıcı katman olarak C_{60}, elektron verici katman olarak ftalosiyanin ve elektrot olarak da alüminyum (Al) kullanılmış olup sentezlenen bu bileşiklerin her biri için ITO/MnPcs/C_{60}/Al geometrisine sahip güneş pili hücreleri oluşturulmuştur. İlk olarak tüm ftalosiyanin bileşikleri için 30 nm kalınlıkla ftalosiyanin katmanı kullanılarak ölçümler yapılmış Ref-70, Ref-71, Ref-72 ve Ref-73 için sırasıyla %0.039, %0.070,

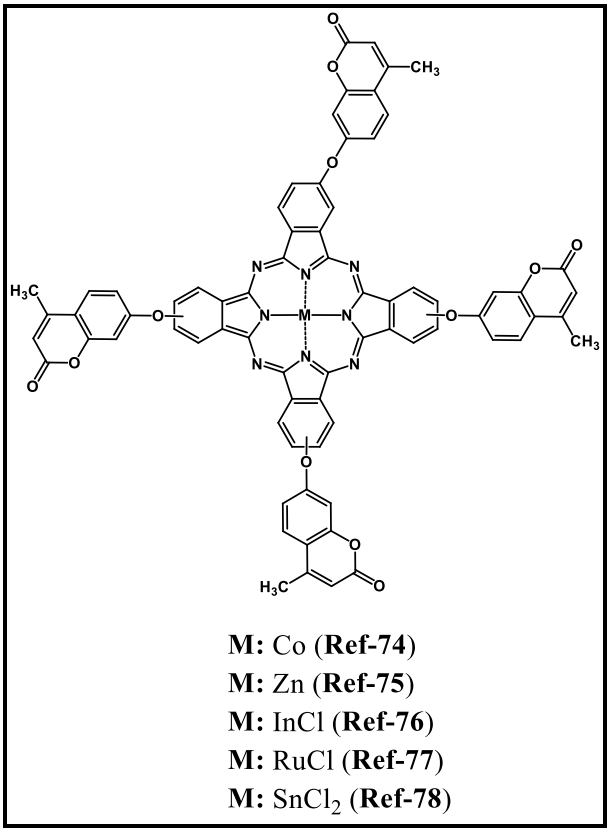
%0.160 ve %0.191 fotovoltaik dönüşüm verimlilikleri (η) elde edilmiştir. En iyi performans Ref-73 bileşiğinden elde edildiği için bu ftalosiyanin bileşiğinin güneş pili hücresindeki katman kalınlığı değiştirilerek güneş pili performansı değerlendirilmiştir. 170 nm kalınlıkta Ref-73 ftalosiyanin katmanı kullanılmasıyla elde edilen fotovoltaik dönüşüm verimliliği (η) %0.532 olarak bildirilmiştir [Altun et al., 2014].



Şekil 5.5: Kumarin sübstitüe Ref-70, Ref-71, Ref-72 ve Ref-73 ftalosiyanin bileşikleri.

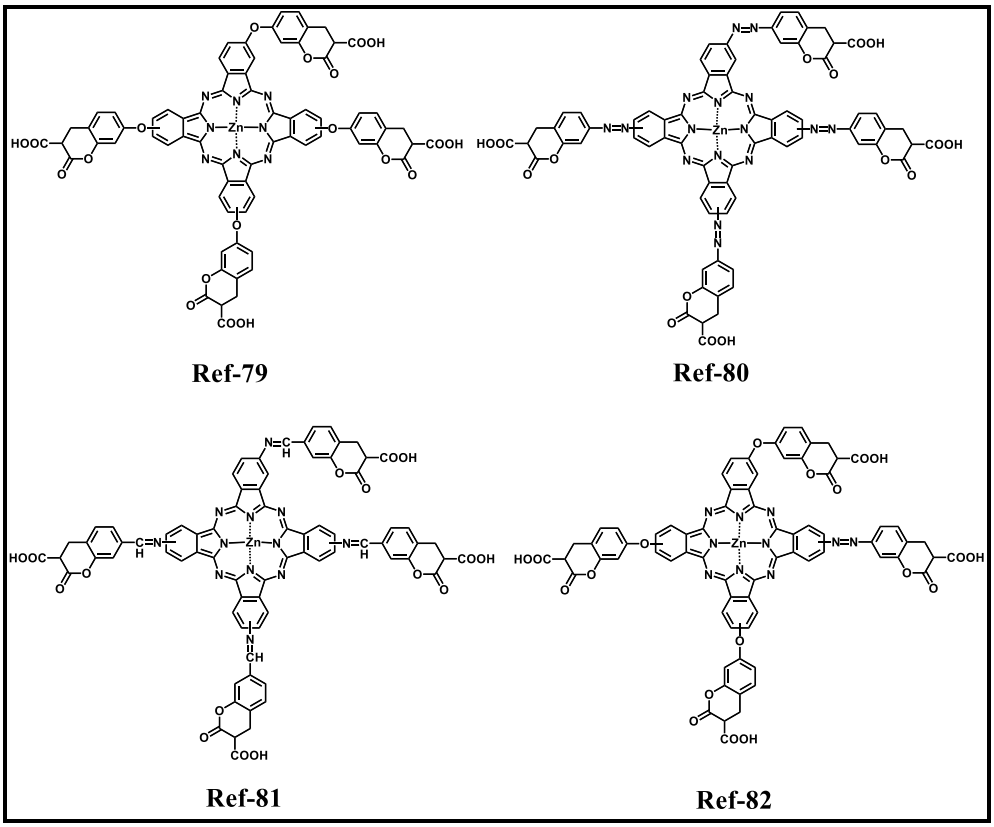
2015 yılında Guo ve arkadaşları tarafından farklı metal atomu içeren tetrasübstitüe ftalosiyanin bileşikleri sentezlenmiştir (Şekil 5.6). Bu ftalosiyanin bileşiklerinin güneş pili performanslarını değerlendirmek için boya duyarlaştırıcı (DSSC) temelinde güneş pili hücreleri oluşturulmuştur. Öncelikli olarak ftalosiyanin bileşikleri TiO_2 ile film haline getirilmiş, daha sonra elde edilen MPc/TiO_2 filmleri, elektrolit ve karşıt elektrot olarak Pt kullanılarak sandviç tipi güneş pili hücreleri oluşturulmuştur. Ref-74, Ref-75, Ref-76, Ref-77ve Ref-78 metalli ftalosiyaninler için elde edilen fotovoltaik dönüşüm verimleri (η) sırasıyla %0.060, %0.152, %0.090,

%0.050 ve 0.095% olarak belirlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlardan da görüldüğü üzere Ref-75 ftalosiyanin bileşiğinin güneş pili performansının diğer metalli ftalosiyanin bileşiklerine göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir [Guo et al., 2015].



Şekil 5.6: Kumarin sübstitüe Ref-74, Ref-75, Ref-76, Ref-77 ve Ref-78 ftalosiyanin bileşikleri.

Zhang ve arkadaşları tarafından 2017 yılında karboksilik asit grubu ve -O-, -N=N- ve -N=C- köprüleri içeren kumarin bileşikleri kullanılarak çinko(II) ftalosiyanin bileşikleri (Ref-79, Ref-80, Ref-81 ve Ref-82) sentezlenmiş ve boya duyarlaştırıcı (DSSC) temelinde güneş pili performansları değerlendirilmiştir (Şekil 5.7). Bu ftalosiyanin bileşiklerinin fotovoltaik performanslarını değerlendirmek için TiO_2 elektrotları kullanılarak hazırlanan güneş pili hücrelerinin akım-gerilim eğrilerinden yararlanılmıştır. Ref-79, Ref-80, Ref-81 ve Ref-82 çinko(II) ftalosiyanin bileşikleri için elde edilen fotovoltaik dönüşüm verimleri (η) sırasıyla %0.90, %1.70, %1.90 ve %2.40 olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiği zaman -O- ve -N=N- köprüleri içeren kumarin bileşikleri ile sübstitüe edilmiş simetrik çinko(II) ftalosiyanin bileşiğinin (Ref-82) en yüksek verime sahip olduğu gözlenmektedir [Zhang et al., 2017].



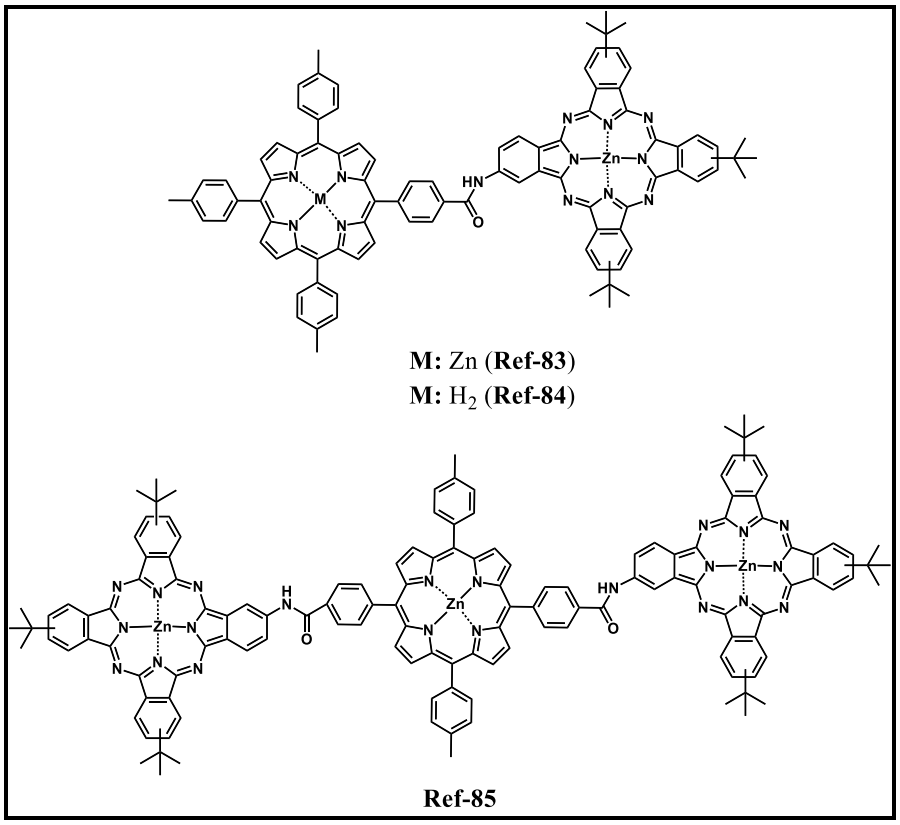
Şekil 5.7: Kumarin sübstitüe Ref-79, Ref-80, Ref-81 ve Ref-82 çinko(II) ftalosiyanin bileşikleri.

5.4.3. Porfirin Sübstitüe Ftalosiyanin Bileşiklerinin Güneş Pili Uygulamaları

Ftalosiyanin bileşiklerinin güneş pili performanslarının değerlendirilmesine yönelik çalışmalar incelendiğinde kovalent bağ ile ftalosiyanin halkasına sübstitüe edilmiş porfirin bileşikleri ile ilgili az sayıda çalışmanın olduğu görülmektedir.

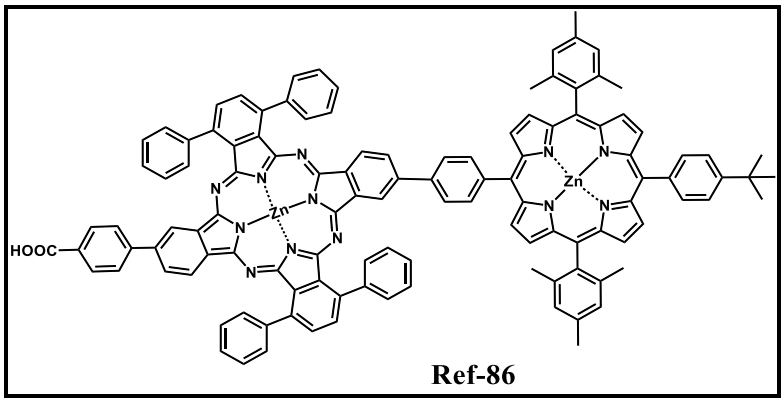
Chandra ve arkadaşları tarafından 2013 yılında yapılan çalışmada geniş bir alanda güneş enerjisi elde edebilmek amacıyla amid bağı içeren porfirin konjuge asimetrik ftalosiyanin bileşikleri sentezlenmiştir (Şekil 5.8). Ref-83 bileşiği fenil imidazol ile fonksiyonlandırılmış yarı iletken TiO_2 yüzeyine porfirin bileşiğindeki çinko atomu üzerinden aksiyel olarak koordine edilmiştir. Koordinasyonun hangi bileşikteki metal atomundan gerçekleşeceği konusundaki yapılan deneyler sonucunda porfirin bileşiğindeki çinko metalinin ftalosiyanin bileşiğindeki çinko metalinden daha güçlü koordinasyon yapabilme yeteneğine sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Ref-85 bileşiği fenil imidazol ile fonksiyonlandırılmış yarı iletken TiO_2 yüzeyine koordine edilmeye çalışılmış ancak kayda değer bir sonuç elde edilememiştir. Bu bileşikte

koordinasyonun gerçekleşmemesinin sebebi olarak zıt konumlarda bulunan ftalosiyanin halkasının bağlanmayı engellediği düşünülmektedir. En iyi performans gösteren Ref-83 bileşiğinden elde edilen güneş pili verimi %0.9 olarak belirlenmiştir [KC et al. 2013].



Şekil 5.8. Porfirin sübstitüe Ref-83, Ref-84 ve Ref-85 ftalosiyanin bileşikleri.

Yamamoto ve arkadaşları tarafından 2016 yılında yapılan çalışmada, porfirin sübstitüe asimetrik ftalosiyanin bileşiği sentezlenmiştir (Şekil 5.9). Çift katmanlı TiO_2 elektrot kullanılarak güneş pili ölçümleri gerçekleştirilmiş olup farklı elektrolit kullanılarak güneş pili performansları değerlendirilmiştir. Yardımcı absorban kullanılmadan elde edilen güç dönüşüm verimliliği (PCE) %0.67, yardımcı absorban olarak kenodeoksikolik asit (CDCA) kullanılarak elde edilen güç dönüşüm verimliliği (PCE) %2.70 olarak belirlenmiştir [Yamamoto et al., 2016].



Şekil 5.9. Porfirin sübstitüe Ref-86 ftalosiyanin bileşiği.

5.2.4. BODIPY Sübstitüe Ftalosiyanin Bileşiklerinin Güneş Pili Uygulamaları

Literatürde ftalosiyanin halkasına kovalent olarak bağlı bulunan BODIPY sübstitüe ftalosiyanin bileşiklerinin güneş pili performanslarının değerlendirilmesiyle ilgili bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Tez kapsamında üç adet iyot ve bir adet karbosilik asit grubu bulunduran asimetrik çinko(II) ftalosiyanin bileşiği (**1**) ile anilin-BODIPY'nin (**25**) reaksiyonu sonucunda asimetrik BODIPY sübstitüe çinko(II) ftalosiyanin (**26**) bileşiğinin sentezi gerçekleştirilmiştir. BODIPY sübstitüe ftalosiyanin bileşiğiyle (**26**) hacim heteroeklem (BHJ) geometrisinde güneş pili oluşturularak BODIPY sübstitüe ftalosiyanin bileşiğinin güneş pili performansı ilk defa bu tez kapsamında değerlendirilmiştir [Ömeroğlu et al., 2019].

6. DENEYSEL KISIM

6.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

Tablo 6.1: Sentez ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler.

Kimyasal Adı	**CAS-No**
4-Aminofenilboronik asit pinakol ester	214360-73-3
%25 Amonyum hidroksit	1336-21-6
%32 Amonyum hidroksit	1336-21-6
Amonyum klorür	12125-029
Asetik asit	64-19-7
Asetonitril	75-05-8
Bakır(I) iyodür	7681-65-4
Bis(trifenilfosfin)paladyum(II) diklorür	13965-03-2
Benzaldehit	100-52-7
Bortriflorür dietil eterat	109-63-7
1-Bromopiren	1714-29-0
Çinko asetat	557-34-6
Dietilaminobenzaldehit	120-21-8
2,4-Dihidroksibenzaldehit	95-01-2
N,*N*-Diizopropiletilamin	7087-68-5
Diklorometan	75-09-02
2,3-Dikloro-5,6-disiyano-p-benzokinon	84-58-2
N,*N*-Dimetilformamid	68-12-2
2,4-Dimetilpirol	625-82-1
Dimetilsülfoksit	67-68-5

Tablo 6.1: Devam.

Kimyasal Adı	**CAS-No**
Dötero dimetilsülfoksit-d_6	2206-27-1
Dötero piridin-d_5	7291-22-7
Dötero tetrahidrofuran-d_8	1693-74-9
1,4-Dioksan	123-75-0
N,*N*′-Disiklohekzilkarbodiimid	538-75-0
Dötero kloroform	865-49-6
Döteryum oksit	7789-20-0
Etanol	64-17-5
Etil asetat	141-78-6
N-Fenil-bis(triflorometansülfonamid)	37595-74-7
Formamid	75-12-7
n-Hekzan	110-54-3
Hidroklorik asit	7647-01-0
1-Hidroksibenzotriazolhidrat	123333-53-9
4-İyodobenzaldehit	15164-44-0
4-İyodoftalonitril	69518-17-8
Kloroform	67-66-3
Magnezyum perklorat	10034-81-8
Magnezyum sülfat (susuz)	7487-88-9
Metanol	67-56-1
Piperidin	110-89-4
Pirol	109-97-7
Potasyum karbonat	584-08-7
Propiyonik asit	79-04-4

Tablo 6.1: Devam.

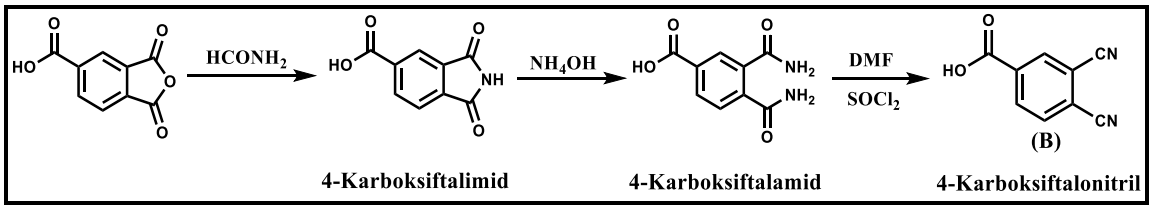
Kimyasal Adı	**CAS-No**
Silikajel	7631-86-9
Sodyum asetat	127-09-3
Sodyum hidroksit	1310-73-2
Sodyum sülfat	7757-82-6
Tetrabütilamonyumflorür trihidrat	87749-50-6
Tetrahidrofuran	109-99-9
Tetrakis(trifenilfosfin)paladyum(0)	14221-01-3
Toluen	108-88-3
Tiyonil klorür	7719-09-7
Trietilamin	121-44-8
Trifloroasetik asit	76-05-1
Trimellitik anhidrit	552-30-7
Trimetilsilil asetilen	1066-54-2
4-(Trimetilsilil)etinil benzaldehit	77123-54-0
3,4,5-Trimetoksifenil asetik asit	951-82-6

Tablo 6.2: Yapı aydınlatılması ve güneş pili ölçüm çalışmalarında kullanılan cihazlar.

Cihazın Adı	**Modeli**	**Bulunduğu Yer**
FT-IR Spektrofotometresi	Perkin Elmer Spektrum 100	Gebze Teknik Üniversitesi
Kütle Spektrometresi	Bruker Microflex-LT MALDI-TOF MS	Gebze Teknik Üniversitesi
NMR Spektrofotometresi	Varian 500 MHz	Gebze Teknik Üniversitesi
NMR Spektrofotometresi	Bruker 500 MHz	Gebze Teknik Üniversitesi
UV-Visible Spektrofotometresi	Shimadzu 1800 UVPc	Gebze Teknik Üniversitesi
Floresans Spektrofotometresi	Varian Cary Eclipse	Gebze Teknik Üniversitesi
Elektrokimyasal Analiz Cihazı	CHI440B	Gebze Teknik Üniversitesi
Spin Kaplama Cihazı	MTI/VTC-100	Kocaeli Üniversitesi
Glow Box	Innovative Technology PL-3GB	Kocaeli Üniversitesi
Yarı iletken Karakterizasyon Sistemi	Keithley 2612B	Kocaeli Üniversitesi
Photon To Current Conversion Efficiency (IPCE)	Oriel Quantum Efficiency Measurement Kit	Kocaeli Üniversitesi
Solar simulator AM 1.5 (100 mW/cm^2)	Solar Light XPS 150	Kocaeli Üniversitesi
Metal Buharlaştırma Cihazı	UNIVEX 300	Kocaeli Üniversitesi

6.2. Sentezler

6.2.1. 4-Karboksiftalonitril (B) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 6.1: B Bileşiğinin sentezi.

Trimellitik anhidrit bileşiği (30 g, 0.156 mol) 47 mL $HCONH_2$ (formamid) içerisinde çözülerek iki saat kaynama sıcaklığında karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve oluşan katılar filtreden süzüldü. Elde edilen katı madde soğuk su ile yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu. Kapalı formülü $C_9H_5NO_4$ olan 4-karboksiftalimid bileşiği literatürdeki yönteme göre [Wöhrle et al., 1993] sentezlenmiş olup erişilebilen verim %73'dür.

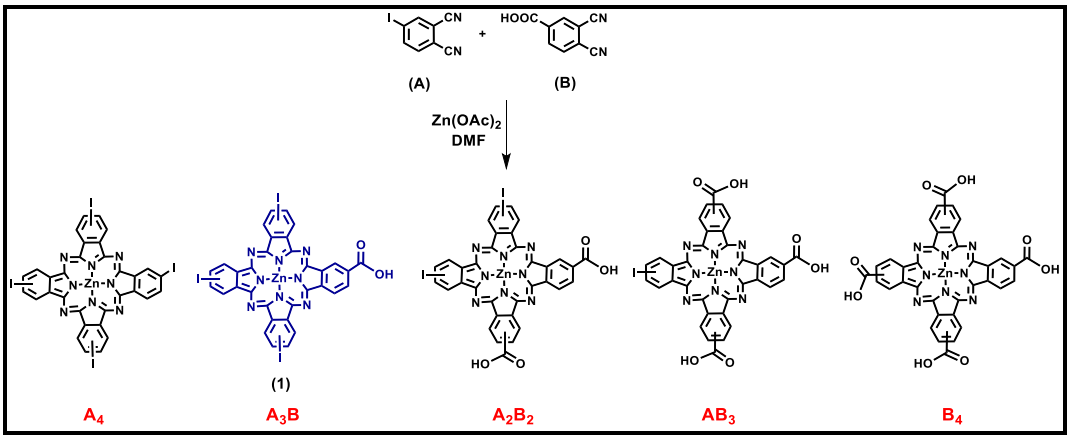
4-Karboksiftalimid (18 g, 0.094 mol) bileşiğine 282 mL %25'lik NH_4OH (amonyum hidroksit) ilave edilerek 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra karışıma 94 mL %32'lik NH_4OH ilave edilerek 24 saat daha oda sıcaklığında karıştırmaya devam edildi. Süre sonunda elde edilen katı madde filtreden süzüldü, soğuk su ile yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu. Kapalı formülü $C_9H_8N_2O_4$ olan 4-karboksiftalamid bileşiği literatürdeki yönteme göre [Wöhrle et al., 1993] sentezlenmiş olup erişilebilen verim %60'dır.

250 mL'lik üç boyunlu reaksiyon balonu içerisine argon atmosferi altında 55 mL DMF (*N*,*N*-dimetilformamid) konularak reaksiyon balonu buz banyosu üzerine yerleştirildi ve 0 °C'ye soğutuldu. 40 mL $SOCl_2$ (tiyonil klorür) reaksiyon ortamının sıcaklığı 5 °C'yi geçmeyecek şekilde DMF üzerine yavaş yavaş ilave edildi. $SOCl_2$ ilavesinden sonra karışım 3 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Süre sonunda ortama 4-karboksiftalamid (9.8 g, 0.047 mol) reaksiyon sıcaklığı 5 °C'yi geçmeyecek şekilde küçük miktarlar halinde ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon karışımı 3 saat oda sıcaklığında karıştırıldı ve süre sonunda buz üzerine yavaş yavaş dökülerek çöktürüldü. Buzlar tamamen eridikten sonra oluşan katı madde filtreden süzüldü, ele geçen katı ürün soğuk su ile yıkandı ve elde edilen ürün vakum etüvünde kurutuldu.

Kapalı formülü $C_9H_4N_2O_2$ olan 4-karboksiftalonitril bileşiği literatürdeki yönteme göre [Wöhrle et al., 1993] sentezlenmiş olup erişilebilen verim %68'dir.

- FT-IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3243-3111 (-OH), 3054 (aromatik-CH), 2237 (-C≡N), 1696 (-C=O).
- MALDI-TOF (+) (m/z): $C_9H_4N_2O_2$ için hesaplanan 172.140, bulunan 127.127 $[M\text{-}COOH]^+$, 144.061 $[M\text{-}CO]^+$, 155.538 $[M\text{-}OH]^+$.
- ^1H NMR (DMSO-d_6, 500 MHz, δ ppm): 14.01 (br, 1H, -OH), 8.51 (s, 1H, Ar-H), 8.34 (d, 1H, Ar–H, *J*: 8.13 Hz), 8.26 (d, 1H, Ar–H, *J*: 8.11 H).
- ^1H NMR (DMSO-d_6/D_2O, 500 MHz, δ ppm): 9.36 (s, 1H, Ar-H), 9.23 (d, 1H, Ar–H, *J*: 8.02 Hz), 9.08 (d, 1H, Ar–H, *J*: 7.52 Hz).

6.2.2. 2-Karboksi-9 (10), 16 (17), 23 (24)-tri-(iyodo)ftalosiyaninato çinko(II) Asimetrik Ftalosiyanin (1) Bileşiğinin Sentezi



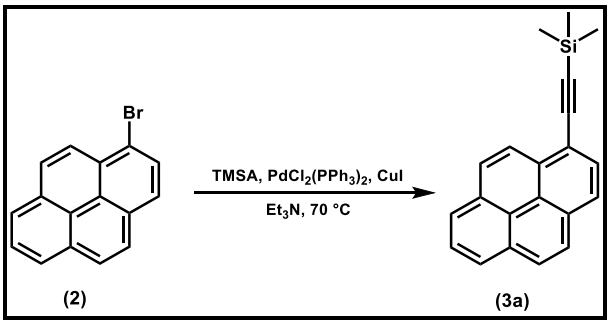
Şekil 6.2: 1 Numaralı bileşiğin sentezi.

27 mg (0.157 mmol) 4-karboksiftalonitril (**B**) bileşiği 1 mL DMF içerisinde çözüldü. Üzerine 200 mg (0.787 mmol) 4-iyodoftalonitril (**A**) ve 55 mg (0.300 mmol) $Zn(OAc)_2$ (çinko asetat) ilave edilerek reaksiyon karışımı 18 saat 160 °C'de karıştırıldı. Süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve su içerisine ilave edilerek çöktürüldü, elde edilen katı madde filtreden süzülerek kurutuldu. Ham ürün kolon kromatografisi yöntemi ile silikajel doldurulmuş kolonda yürütücü olarak önce THF:n-hekzan (1:1) daha sonra THF:su (40:1) çözücü sistemleri kullanılarak sırasıyla 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-tetra(iyodo)ftalosiyaninato çinko(II) ve **1**

numaralı asimetrik çinko(II) ftalosiyanin bileşiklerinin ayrımı gerçekleştirildi. Kapalı formülü $C_{33}H_{13}I_3N_8O_2Zn$ olan **1** numaralı bileşik için erişilebilen verim 95 mg'dır.

- FT-IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3500-3150 (-COOH, monomer), 3061 (aromatik-CH), 2959, 2920, 2849 (-COOH, dimer), 1687 (-C=O).
- MALDI-TOF (+) (m/z): $C_{33}H_{13}I_3N_8O_2Zn$ için hesaplanan 999.610, bulunan 999.179 $[M]^+$.
- ^1H NMR (THF-d_8, 500 MHz, δ ppm): 11.95 (br, 1H, -OH), 9.65 (s, 1H, Ar–H), 9.38-9.23 (m, 3H, Ar–H), 9.08-9.04 (m, 1H, Ar–H), 8.79-8.63 (m, 4H, Ar–H), 8.39 (s, 3H, -Ar-H).
- ^1H NMR (THF-d_8/D_2O, 500 MHz, δ ppm): 9.68 (s, 1H, Ar–H), 9.37-9.26 (m, 3H, Ar–H), 9.08 (br, 1H, Ar–H), 8.81-8.66 (m, 4H, Ar–H), 8.40 (s, 3H, Ar-H).
- UV-Vis (DMSO, λ_{max}/nm (log Ɛ)): 683 (4.88), 616 (4.20), 355 (4.52).
- Floresans (DMSO, $1.2x10^{-5}$ M, λ_{em}/nm): 696 (λ_{ex}=650 nm).

6.2.3. Trimetil(piren-1-il-etinil)silan (3a) Bileşiğinin Sentezi



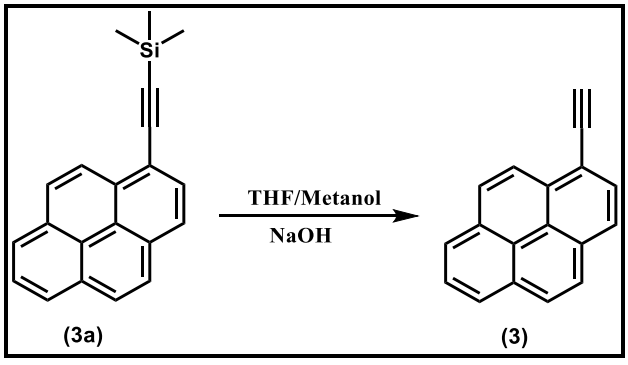
Şekil 6.3: 3a Numaralı bileşiğin sentezi.

Musluklu ve şilifli bir reaksiyon tüpünün içerisine 750 mg (2.667 mmol) 1-bromopiren (**2**) bileşiği konularak üzerine 40 mL Et_3N (trietilamin) ilave edildi. Lastik tıpa ve enjektör iğnesi yardımıyla karışımın içerisinden yarım saat argon gazı geçirildi. Bu süre sonunda 1.11 mL (790 mg, 8.040 mmol) TMSA (trimetilsilil asetilen) ilave edilerek 10 dakika daha argon atmosferinde karıştırıldı. Karışıma 564 mg (0.804 mmol) $PdCl_2(PPh_3)_2$ (bis(trifenilfosfin)paladyum(II)diklorür) ve 76 mg (0.402 mmol) CuI (bakır(I) iyodür) ilave edildi. Bu reaksiyon karışımı 70 °C'de

24 saat boyunca argon atmosferinde karıştırıldı. Süre sonunda karışıma CH_2Cl_2 (diklorometan) ilave edilerek NH_4Cl (amonyum klorür) çözeltisi ile ekstrakte edildi. Organik faz susuz $MgSO_4$ (magnezyum sülfat) ile kurutuldu, süzüldü ve çözücü döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisi yöntemi ile silikajel doldurulmuş kolonda yürütücü olarak n-hekzan kullanılarak saflaştırıldı. Kapalı formülü $C_{21}H_{18}Si$ olan bileşiğin analiz sonuçları literatürdeki değerler ile uyumludur [Yu et al., 2016] ve erişilebilen verim %82 (460 mg)'dir.

- FT-IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3044-3034 (Aromatik-CH), 2962-2851 (alifatik-CH), 2066 (-C≡C).
- MALDI-TOF (+) (m/z): $C_{21}H_{18}Si$ için hesaplanan 298.460, bulunan 298.004 $[M]^+$.
- ^1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, δ ppm): 8.57 (d, 1H, Ar–H, *J*: 10.92 Hz), 8.23-8.14 (m, 4H, Ar-H), 8.09 (d, 2H, Ar-H, *J*: 7.55 Hz), 8.03 (d, 2H, Ar-H, *J*: 9.63 Hz), 0.40 (s, 9H, $-Si(CH_3)_3$).
- UV-Vis ($CHCl_3$, $1x10^{-5}$ M, λ_{max}/nm (log Ɛ)): 367 (4.58), 348 (4.46).
- Floresans ($CHCl_3$, $2x10^{-6}$ M, λ_{em}/nm): 407, 387 (λ_{ex}=348 nm).

6.2.4. 1-Etinilpiren (3) Bileşiğinin Sentezi



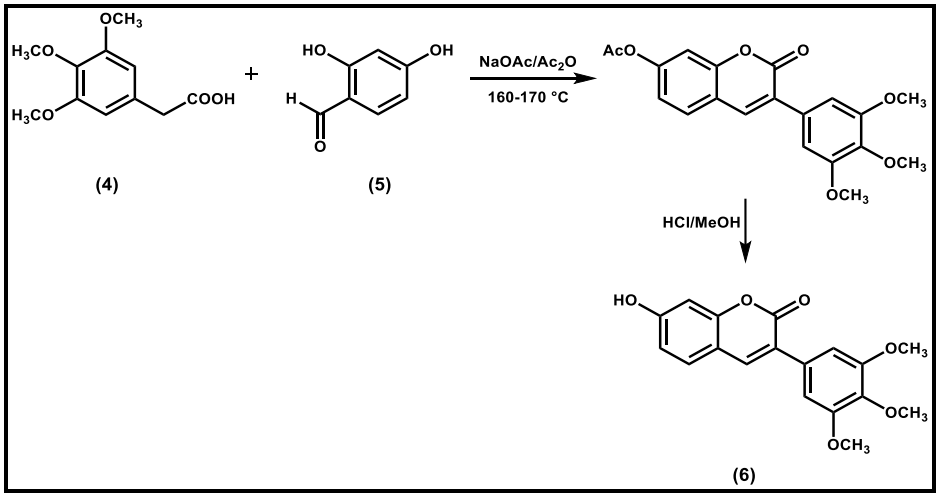
Şekil 6.4: 3 Numaralı bileşiğin sentezi.

500 mg (1.675 mmol) trimetil(piren-1-il-etinil)silan (**3a**) bileşiği 20 mL THF ve 20 mL MeOH (metanol) içerisinde çözüldü. Karışıma 20 mg (0.500 mmol) NaOH (sodyum hidroksit) ilave edildi ve 6 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Süre sonunda reaksiyon karışımına su ilave edilerek üç defa CH_2Cl_2 ile ekstrakte edildi. Organik faz $MgSO_4$ ile kurutuldu, süzüldü ve çözücü döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı.

Elde edilen ham ürün kolon kromatografisi yöntemi ile silikajel doldurulmuş kolonda yürütücü olarak n-hekzan kullanılarak saflaştırıldı. Kapalı formülü $C_{18}H_{10}$ olan bileşiğin analiz sonuçları literatürdeki değerler ile uyumludur [Yu et al., 2016] ve erişilebilen verim %86 (325 mg)'dır.

- FT-IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3301 (-C≡CH), 3044-3034 (aromatik-CH), 2955-2848 (alifatik-CH).
- MALDI-TOF (+) (m/z): $C_{18}H_{10}$ için hesaplanan 226.280, bulunan 226.056 $[M]^+$.
- ^1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, δ ppm): 8.60 (d, 1H, Ar–H, *J*: 8.99 Hz), 8.24-8.17 (m, 4H, Ar-H), 8.11 (d, 2H, Ar-H, *J*: 8.24 Hz), 8.05 (d, 2H, Ar-H, *J*: 9.35 Hz), 3.63 (s, 1H, -C≡CH).
- UV-Vis ($CHCl_3$, $1x10^{-5}$ M, λ_{max}/nm (log Ɛ)): 359 (4.45), 342 (4.34).
- Floresans ($CHCl_3$, $2x10^{-6}$ M, λ_{em}/nm): 406, 385 (λ_{ex}=342 nm).

6.2.5. 7-Hidroksi-3-(3,4,5-trimetoksifenil)kumarin (6) Bileşiğinin Sentezi



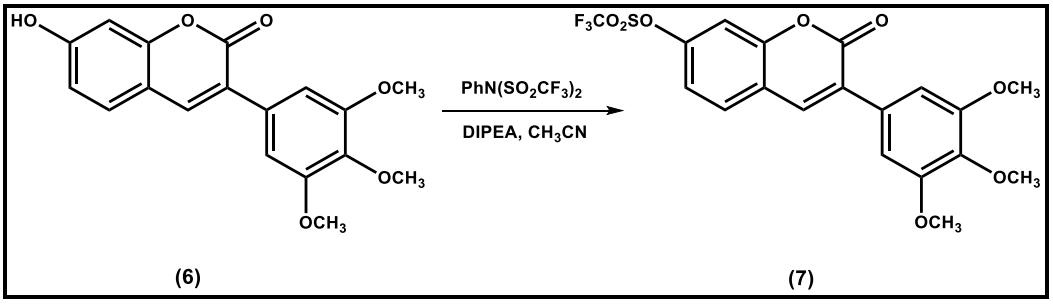
Şekil 6.5: 6 Numaralı bileşiğin sentezi.

2.50 g (0.011 mol) 3,4,5-trimetoksifenilasetik asit (**4**), 1.53 g (0.011 mol) 2,4-dihidroksibenzaldehit (**5**) ve 4.55 g (0.055 mol) NaOAc (sodyum asetat) 13 mL Ac_2O (asetik anhidrit) içerisinde vakum altında 160 °C'de 9 saat ısıtıldı. Oluşan ürün buzlu suda çöktürülerek vakum altında süzüldü ve asitliği gidene kadar saf su ile yıkandı. Bu ürün 250 mL'lik balonda 100-110 mL etanol içinde pH:3 olacak şekilde %10'luk HCl (hidroklorik asit) ile asitlendirildikten sonra geri soğutucu altında

65 °C'de 72 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra etanol uzaklaştırıldı ve ürün asitliği gidene kadar saf su ile yıkandı. Oluşan ürün etanolde kristallendirilerek saflaştırıldı. Kapalı formülü $C_{18}H_{16}O_6$ olan bileşiğin analiz sonuçları literatürdeki değerler ile uyumludur [Kaya et al., 2014] ve erişilebilen verim %57 (2.05 g)'dir.

- FT-IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3208 (-OH), 3072-3011 (aromatik-CH), 2982-2907 (alifatik-CH), 1720 (-C=O).
- MALDI-TOF (+) (m/z): $C_{18}H_{16}O_6$ için hesaplanan 328.320, bulunan 329.326 $[M+H]^+$, 351.328 $[M+Na]^+$, 367.361 $[M+K]^+$.
- ^1H NMR (DMSO-d_6, 500 MHz, δ ppm): 10.60 (br, 1H, -OH), 8.18 (s, 1H, lakton-H), 7.59 (d, 1H, Ar-H, *J*: 8.54 Hz), 7.03 (s, 2H, Ar-H), 6.83 (dd, 1H, Ar-H, *J*: 8.49 ve 2.29 Hz), 6.75 (d, 1H, Ar-H, *J*: 2.26 Hz), 3.82 (s, 6H, $-OCH_3$), 3.70 (s, 3H, $-OCH_3$).
- UV-Vis ($CHCl_3$, λ_{max}/nm (log Ɛ)): 346 (4.25).
- Floresans ($CHCl_3$, $2x10^{-6}$ M, λ_{em}/nm): 470 (λ_{ex}=346 nm).

6.2.6. 7-Triflorometansülfo-3-(3,4,5-trimetoksifenil)kumarin (7) Bileşiğinin Sentezi



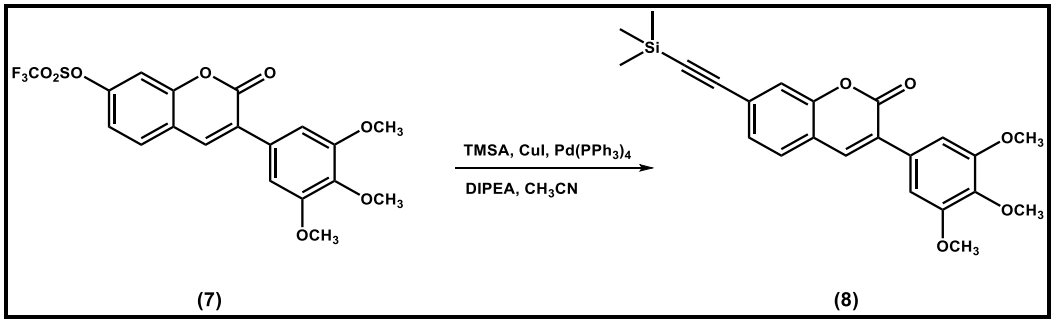
Şekil 6.6: 7 Numaralı bileşiğin sentezi.

250 mg (0.761 mmol) 7-hidroksi-3-(3,4,5-trimetoksifenil)kumarin (**6**) bileşiği üzerine sırasıyla 6 mL CH_3CN (asetonitril), 385 mg (1.078 mmol) $PhN(SO_2CF_3)_2$ (*N*-fenil-bis(triflorometansülfonamid)) ve 0.15 mL (0.880 mmol) DIPEA (*N*,*N*-diizopropil etilamin) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 12 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Süre sonunda reaksiyon karışımına CH_2Cl_2 ilave edilerek üç defa su ile ekstrakte edildi, CH_2Cl_2 fazı susuz $MgSO_4$ ile kurutuldu, süzüldü ve organik faz döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisi

yöntemi ile silikajel doldurulmuş kolonda yürütücü olarak CH_2Cl_2:etanol (50:1) çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı. Kapalı formülü $C_{19}H_{15}F_3O_8S$ olan bileşik için erişilebilen verim %84 (295 mg)'dür.

- FT-IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3000-3081 (Aromatik-CH), 2940-2829 (alifatik-CH), 1725 (-C=O).
- MALDI-TOF (+) (m/z): $C_{19}H_{15}F_3O_8S$ için hesaplanan 460.380, bulunan 327.748 $[M\text{-}CF_3SO_2]^+$, 460.276 $[M]^+$, 478.394 $[M+H_2O]^+$.
- ^1H NMR (DMSO-d_6, 500 MHz, δ ppm): 8.35 (s, 1H, lakton-H), 7.97 (d, 1H, Ar–H, *J*: 8.69 Hz), 7.82 (s, 1H, Ar–H, *J*: 2.23 Hz), 7.56 (dd, 1H, Ar–H, *J*: 8.65 ve 2.38 Hz), 7.09 (s, 2H, Ar-H), 3.84 (s, 6H, -OCH_3), 3.73 (s, 3H, -OCH_3).
- UV-Vis ($CHCl_3$, λ_{max}/nm (log Ɛ)): 340 (4.35).
- Floresans ($CHCl_3$, $2x10^{-6}$ M, λ_{em}/nm): 497 (λ_{ex}=340 nm).

6.2.7. 3-(3,4,5-Trimetoksifenil)-7-((trimetilsilil)etinil)kumarin (8) Bileşiğinin Sentezi



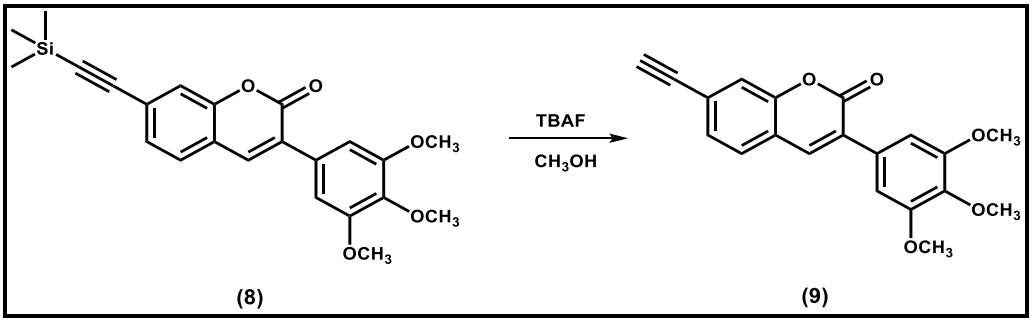
Şekil 6.7: 8 Numaralı bileşiğin sentezi.

Musluklu ve şilifli bir reaksiyon tüpünün içine 250 mg (0.543 mmol) 7-triflorometansülfo-3-(3,4,5-trimetoksifenil)kumarin (**7**) bileşiği ve 6 mL kuru CH_3CN konuldu. Lastik tıpa ve enjektör iğnesi yardımıyla yarım saat karışımın içerisinden argon gazı geçirildi. Bu süre sonunda 0.4 mL (265 mg, 2.690 mmol) TMSA eklendi ve 10 dakika daha karıştırıldı. Karışıma 60 mg (0.054 mmol) $Pd(PPh_3)_4$ (tetrakis(trifenilfosfin)paladyum(0)) ve 22 mg (0.110 mmol) CuI eklendi. Son olarak, 0.35 mL (261 mg, 2.020 mmol) DIPEA ilave edilerek 18 saat boyunca oda sıcaklığı ve argon atmosferinde karıştırıldı. Süre sonunda karışıma CH_2Cl_2 ilave edilerek NH_4Cl çözeltisi ile ekstrakte edildi. Organik faz susuz $MgSO_4$ ile kurutuldu, süzüldü ve

çözücü döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisi yöntemi ile silikajel doldurulmuş kolonda yürütücü olarak CH_2Cl_2:etanol (50:1) çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı. Kapalı formülü $C_{23}H_{24}O_5Si$ olan bileşik için erişilebilen verim %86 (190 mg)'dır.

- FT-IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3051 (Aromatik-CH), 2996-2825 (alifatik-CH), 2153 (-C≡C), 1727 (-C=O).
- MALDI-TOF (+) (m/z): $C_{23}H_{24}O_5Si$ için hesaplanan 408.530, bulunan 377.335 $[M\text{-}OCH_3]^+$, 408.176 $[M]^+$, 431.381 $[M+Na]^+$.
- ^1H NMR (DMSO-d_6, 500 MHz, δ ppm): 8.28 (s, 1H, lakton-H), 7.75 (d, 1H, Ar–H, *J*: 7.99 Hz), 7.50 (s, 1H, Ar–H), 7.44 (d, 1H, Ar–H, *J*: 7.95 Hz), 7.07 (s, 2H, Ar–H), 3.83 (s, 6H, $-OCH_3$), 3.71 (s, 3H, $-OCH_3$), 0.26 (s, 9H, $-Si(CH_3)_3$).
- UV-Vis ($CHCl_3$, λ_{max}/nm (log Ɛ)): 356 (4.41).
- Floresans ($CHCl_3$, $2x10^{-6}$ M, λ_{em}/nm): 497 (λ_{ex}=356 nm).

6.2.8. 3-(3,4,5-Trimetoksifenil)-7-etinilkumarin (9) Bileşiğinin Sentezi

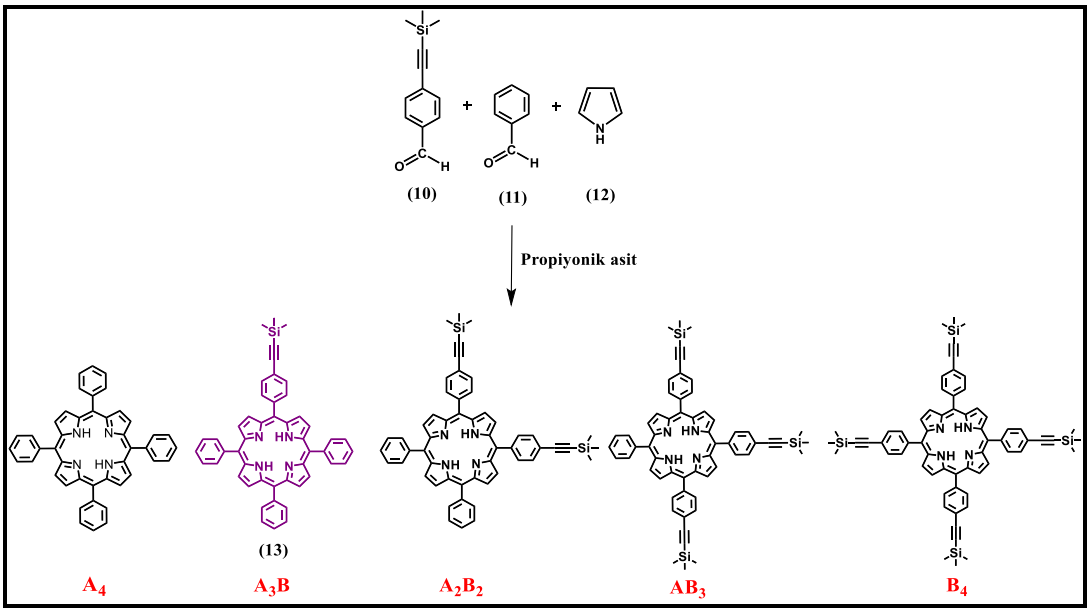


Şekil 6.8: 9 Numaralı bileşiğin sentezi.

175 mg (0.428 mmol) 3-(3,4,5-trimetoksifenil)-7-((trimetilsilil)etinil)kumarin (**8**) bileşiği 17 mL MeOH'de çözüldü ve 1.38 mL TBAF (tetrabütilamonyum florür trihidrat, 1 M THF'deki çözeltisi, 1.380 mmol) ilave edilerek 1 saat 60 °C'de karıştırıldı. Reaksiyon karışımı süre sonunda oda sıcaklığına soğutuldu ve su ilave edilerek etil asetat ile ekstraksiyon yapıldı. Organik faz susuz $MgSO_4$ ile kurutuldu, süzüldü ve organik faz döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisi yöntemi ile silikajel doldurulmuş kolonda yürütücü olarak CH_2Cl_2 kullanılarak saflaştırıldı. Kapalı formülü $C_{20}H_{16}O_5$ olan bileşik için erişilebilen verim %82 (120 mg)'dir.

- FT-IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3271, 3239 (-C≡CH), 3051, 3007 (aromatik-CH), 2955-2850 (alifatik-CH), 1715 (-C=O).
- MALDI-TOF (+) (m/z): $C_{20}H_{16}O_5$ için hesaplanan 336.340, bulunan 336.001 $[M]^+$.
- ^1H NMR (DMSO-d_6, 500 MHz, δ ppm): 8.31 (s, 1H, lakton-H), 7.78 (d, 1H, Ar–H, *J*: 7.83 Hz), 7.58 (s, 1H, Ar–H), 7.48 (d, 1H, Ar–H, *J*: 7.86 Hz), 7.09 (s, 2H, Ar–H), 4.53 (s, 1H, -C≡CH), 3.84 (s, 6H, $-OCH_3$), 3.73 (s, 3H, $-OCH_3$).
- UV-Vis ($CHCl_3$, λ_{max}/nm (log Ɛ)): 353 (4.16).
- Floresans ($CHCl_3$, $2x10^{-6}$ M, λ_{em}/nm): 497 (λ_{ex}=353 nm).

6.2.9. 5-(4-[(Trimetilsilil)etinil]fenil)-10,15,20-trisfenilporfirin (13) Bileşiğinin Sentezi



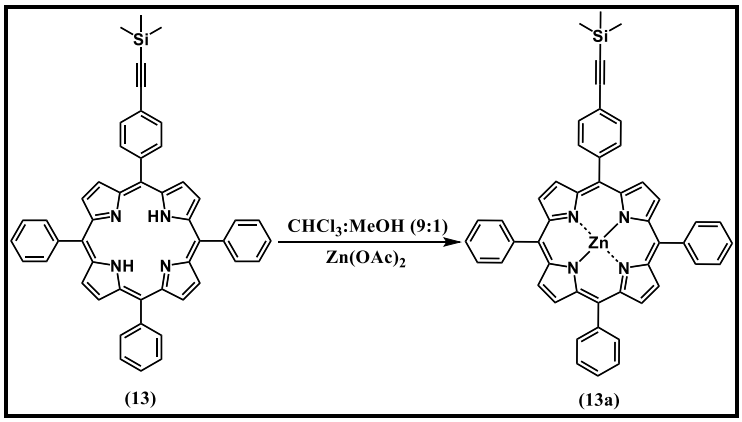
Şekil 6.9: 13 Numaralı bileşiğin Sentezi.

75 mL Propiyonik asit kaynama sıcaklığına kadar ısıtıldıktan sonra içerisine 500 mg (2.470 mmol) 4-[(trimetilsilil)etinilbenzaldehit] ve 1.50 mL benzaldehit (1.57 g, 14.83 mmol) ilave edildi. Aldehitler propiyonik asit içerisinde çözündükten sonra karışıma 1.20 mL pirol (1.16 g, 17.29 mmol) ilave edilerek bir saat kaynatıldı. Süre sonunda vakum altında propiyonik asit uzaklaştırılarak ham ürün elde edildi. Literatürdeki yönteme göre [McDonald et al., 2009] sentezlenen ham ürün A_4, A_3B ve A_2B_2 izomer karışımlarından oluşmakta olup bu reaksiyon sonucunda elde edilen ham

bu ürün 700 mg'dır. A_4, A_3B ve A_2B_2 izomer karışımlarının ayrımı gerçekleştirilmeden bir sonraki sentez aşamasına geçilmiştir.

- MALDI-TOF (+) (m/z): $C_{44}H_{30}N_4$ (A_4) için hesaplanan 614.750, bulunan 614.050; $C_{49}H_{38}N_4Si$ (A_3B) için hesaplanan 710.960, bulunan 710.691; $C_{54}H_{46}N_4Si_2$ (A_2B_2) için hesaplanan 807.160, bulunan 807.074.

6.2.10. 5-(4-[(Trimetilsilil)etinil]fenil)-10,15,20-trisfenilporfirinato çinko(II) (13a) Bileşiğinin Sentezi



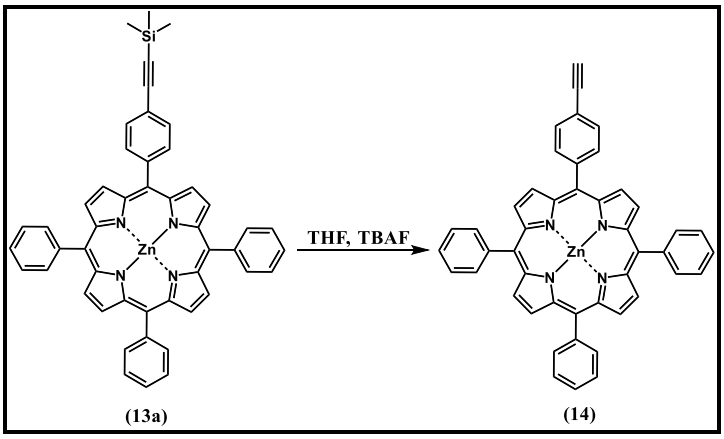
Şekil 6.10: 13a Numaralı bileşiğin sentezi.

Bir önceki basamakta elde edilen 700 mg ham ürün 100 mL $CHCl_3$:metanol (9:1) çözücü karışımında çözülerek üzerine aşırı miktarda $Zn(OAc)_2$ ilave edildi. Bu reaksiyon karışımı 1 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Süre sonunda oda sıcaklığına soğutuldu, içerisine CH_2Cl_2 ilave edilerek 3 defa su ile ekstrakte edildi. Elde edilen organik faz susuz Na_2SO_4 (sodyum sülfat) ile kurutuldu, süzüldü ve çözücü döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün A_4, A_3B ve A_2B_2 izomer karışımlarından oluşmakta olup preparatif kromatografi yöntemiyle n-hekzan:etilasetat (5:1) çözücü sistemi kullanılarak **13a** bileşiği saflaştırıldı. Kapalı formülü $C_{49}H_{36}N_4SiZn$ olan bileşik için erişilebilen verim 150 mg'dır.

- FT-IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3051, 3022 (Aromatik-CH), 2955-2848 (alifatik-CH), 2151 (-C≡C).
- MALDI-TOF (+) (m/z): $C_{49}H_{36}N_4SiZn$ için hesaplanan 774.320, bulunan 774.003 $[M]^+$.

- ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, δ ppm): 8.99-8.98 (m, 6H, *β*-H), 8.94 (d, 2H, *β*-H, *J*: 4.65 Hz), 8.25-8.24 (m, 6H, o-H), 8.20 (d, 2H, Ar-H, *J*: 8.07 Hz), 7.90 (d, 2H, Ar-H, *J*: 8.06 Hz), 7.82-7.66 (m, 9H, m-H ve p-H), 0.41 (s, 9H, -Si(CH_3)$_3$).
- UV-Vis ($CHCl_3$, λ_{max}/nm (log Ɛ)): 593 (3.81), 550 (4.32), 423 (5.67).
- Floresans ($CHCl_3$, 1x10^{-5} M, λ_{em}/nm): 650, 603, 435 (λ_{ex}=400 nm).

6.2.11. 5-(4-(Etinil)fenil)-10,15,20-trisfenilporfirinato çinko(II) (14) Bileşiğinin Sentezi



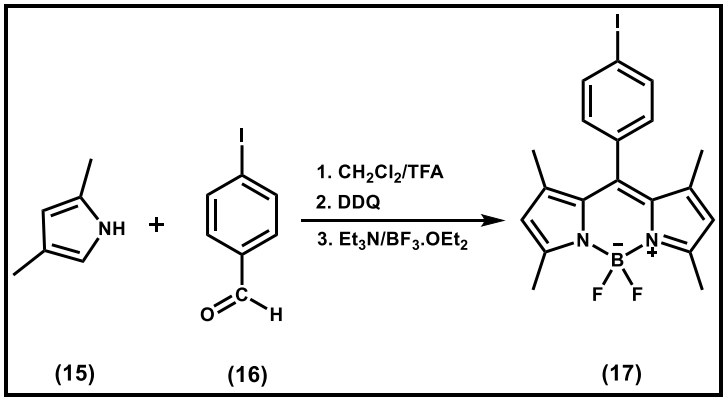
Şekil 6.11: 14 Numaralı bileşiğin sentezi.

50 mg (0.065 mmol) 5-(4-[(Trimetilsilil)etinil]fenil)-10,15,20-trisfenilporfirinato çinko(II) (**13a**) bileşiği 30 mL THF içerisinde çözüldü ve 0.12 mL TBAF (1 M THF' deki çözeltisi, 0.12 mmol) ilave edilerek 30 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Süre sonunda reaksiyon çözücüsü uzaklaştırıldı ve CH_2Cl_2 ile ekstraksiyon yapıldı, organik faz susuz $MgSO_4$ ile kurutuldu süzüldü ve organik faz döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisi yöntemi ile silikajel doldurulmuş kolonda yürütücü olarak CH_2Cl_2 kullanılarak saflaştırıldı. Kapalı formülü $C_{46}H_{28}N_4Zn$ olan bileşik için erişilebilen verim %77 (35 mg)'dir.

- FT-IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3272 (-C≡CH), 3051, 3026 (aromatik-CH) ve 2922, 2852 (alifatik-CH).
- MALDI-TOF (+) (m/z): $C_{46}H_{28}N_4Zn$ için hesaplanan 702.140, bulunan 702.135 $[M]^+$.

- ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, δ ppm): 8.99 (d, 2H, *β*-H, *J:* 4.64 Hz), 8.98 (s, 4H, *β*-H), 8.95 (d, 2H, *β*-H, *J:* 4.64 Hz), 8.25-8.24 (m, 6H, o-H), 8.22 (d, 2H, Ar-H, *J:* 8.13 Hz), 7.92 (d, 2H, Ar-H, *J:* 8.06 Hz), 7.82-7.66 (m, 9H, m-H ve p-H), 3.34 (s, 1H, -C≡CH).
- UV-Vis ($CHCl_3$, λ_{max}/nm (log Ɛ)): 593 (3.17), 551 (3.73), 422 (5.11).

6.2.12. 4,4'-Difloro-8-(4-iyodo)-fenil-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (17) Bileşiğinin Sentezi

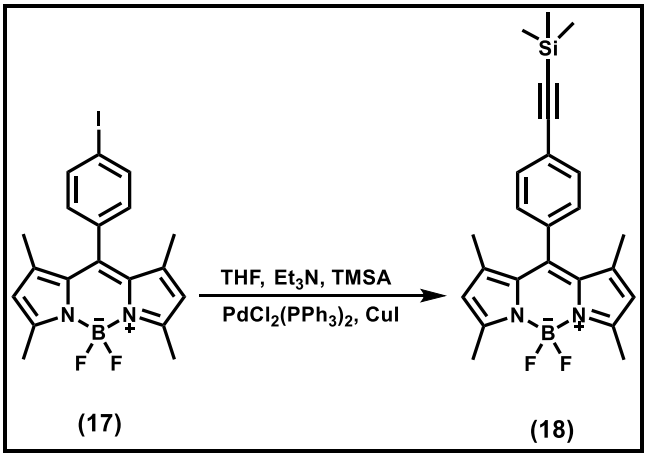


Şekil 6.12: 17 Numaralı bileşiğin sentezi.

250 mL kuru CH_2Cl_2 500 mL'lik 3 boyunlu reaksiyon balonuna konularak üzerine 450 mg (1.940 mmol) 4-iyodobenzaldehit (**16**) eklendi. Bu karışım 20 dakika argon atmosferinde karıştırıldı. Reaksiyon karışımına 0.4 mL (370 mg, 3.890 mmol) 2,4-dimetilpirol (**15**) eklendi ve 10 dakika daha karıştırıldıktan sonra karışıma 1 damla TFA (trifloroasetik asit) ilave edilerek 6 saat karanlıkta karışmaya bırakıldı. Süre sonunda damlatma hunisi yardımıyla yaklaşık 75 mL CH_2Cl_2 içerisinde çözünmüş 0.50 g (2.2 mmol) DDQ (diklorodisiyanobenzokinon) 2 saat içerisinde damla damla ilave edildi. Damlatma işlemi bittikten sonra bu karışım 45 dakika daha karıştırıldı. Süre sonunda 1.5 mL Et_3N ve 3 mL (3.450 g, 24.3 mmol) $BF_3.OEt_2$ (bortriflorür dietileterat) ilave edilerek karışım 12 saat karıştırıldı. Süre sonunda reaksiyon karışımı su ile 3 defa ekstrakte edildi. Elde edilen organik faz susuz $MgSO_4$ ile kurutuldu, süzüldü ve çözücü döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisi yöntemiyle silikajel doldurulmuş kolonda yürütücü olarak n-hekzan:CH_2Cl_2 (3:1) çözücü sistemi kullanılarak ürün saflaştırıldı. Kapalı formülü $C_{19}H_{18}BF_2IN_2$ olan bileşik literatürdeki yönteme göre [Yin et al., 2010] sentezlenmiş olup erişilebilen verim %33 (285 mg)'dür.

- FT-IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3107-3050 (Aromatik-CH), 2959-2852 (alifatik-CH), 1466 (-B-N).
- MALDI-TOF (+) (m/z): $C_{19}H_{18}BF_2IN_2$ için hesaplanan 450.080, bulunan 431.082 $[M-F]^+$, 450.289 $[M]^+$, 473.269 $[M+Na]^+$.
- ^1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, δ ppm): 7.87 (d, 2H, Ar-H, *J*: 7.65 Hz), 7.07 (d, 2H, Ar-H, *J*: 7.63 Hz), 6.01 (s, 2H, Pirol-H), 2.57 (s, 6H, $-CH_3$), 1.44 (s, 6H, $-CH_3$).
- ^{11}B NMR ($CDCl_3$, 160 MHz, δ ppm): 0.73 (t, *J*: 32.95 Hz).
- ^{19}F NMR ($CDCl_3$, 470 MHz, δ ppm): -146.26 (q, *J*: 32.86 Hz).
- UV-Vis ($CHCl_3$, λ_{max}/nm (log Ɛ)): 504 (4.92).
- Floresans ($CHCl_3$, $6x10^{-7}$ M, λ_{em}/nm): 515 (λ_{ex}=475 nm).

6.2.13. 4,4'-Difloro-8-(4-etiniltrimetilsilan)-fenil-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indasen (18) Bileşiğinin Sentezi



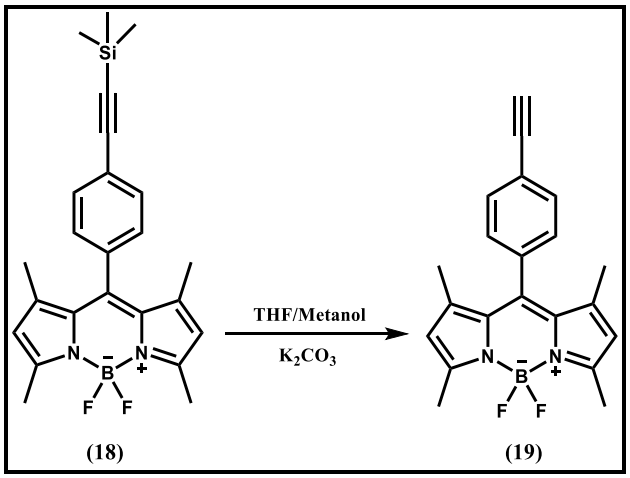
Şekil 6.13: 18 Numaralı bileşiğin sentezi.

11 mL kuru THF ve 5 mL Et_3N musluklu ve şilifli bir reaksiyon tüpünün içerisine konuldu. Bu çözücü karışımının üzerine 150 mg (0.330 mmol) 4,4'-difloro-8-(4-iyodo)-fenil-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (**17**) bileşiği ilave edildi. Lastik tıpa ve enjektör iğnesi yardımıyla yarım saat karışımın içerisinden argon gazı geçirildi. Bu süre sonunda 0.5 mL (327 mg, 3.330 mmol) TMSA eklendi ve 10 dakika daha karışım içerisinden argon gazı geçirildi. Karışıma 11 mg (0.015 mmol) $PdCl_2(PPh_3)_2$ ve 6.9 mg (0.034 mmol) CuI eklendi. 16 saat boyunca argon atmosferinde karıştırıldı. Elde edilen reaksiyon karışımı NH_4Cl çözeltisi ile 2 defa ekstrakte edildi. Organik faz susuz $MgSO_4$ ile kurutuldu, süzüldü ve döner

buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisi yöntemi ile silikajel doldurulmuş kolonda yürütücü olarak n-hekzan:CH_2Cl_2 (2:1) çözücü sistemi kullanılarak istenilen ürün saflaştırıldı. Kapalı formülü $C_{24}H_{27}BF_2N_2Si$ olan bileşik literatürdeki yönteme göre [Godoy et al., 2010] sentezlenmiş olup erişilebilen verim %86 (120 mg)'dır.

- FT-IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3088-3048 (Aromatik-CH), 2964-2857 (alifatik-CH), 2157 (-C≡C), 1467 (-B-N).
- MALDI-TOF (+) (m/z): $C_{24}H_{27}BF_2N_2Si$ için hesaplanan 420.390, bulunan 382.457 $[M-2F]^+$, 401.769 $[M-F]^+$ ve 420.633 $[M]^+$.
- ^1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, δ ppm): 7.63 (d, 2H, Ar-H, *J*: 7.97 Hz), 7.28 (d, 2H, Ar-H, *J*: 5.36 Hz), 6.00 (s, 2H, Pirol-H), 2.58 (s, 6H, $-CH_3$), 1.42 (s, 6H, $-CH_3$), 0.30 (s, 9H, $-Si(CH_3)_3$).
- ^{11}B NMR ($CDCl_3$, 160 MHz, δ ppm): 0.75 (t, *J*: 32.98 Hz).
- ^{19}F NMR ($CDCl_3$, 470 MHz, δ ppm): -146.28 (q, *J*: 32.87).
- UV-Vis ($CHCl_3$, λ_{max}/nm (log Ɛ)): 504 (4.85).
- Floresans ($CHCl_3$, $6x10^{-7}$ M, λ_{em}/nm): 515 (λ_{ex}=475 nm).

6.2.14. 4,4'-Difloro-8-(4-etinil)-fenil-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (19) Bileşiğinin Sentezi



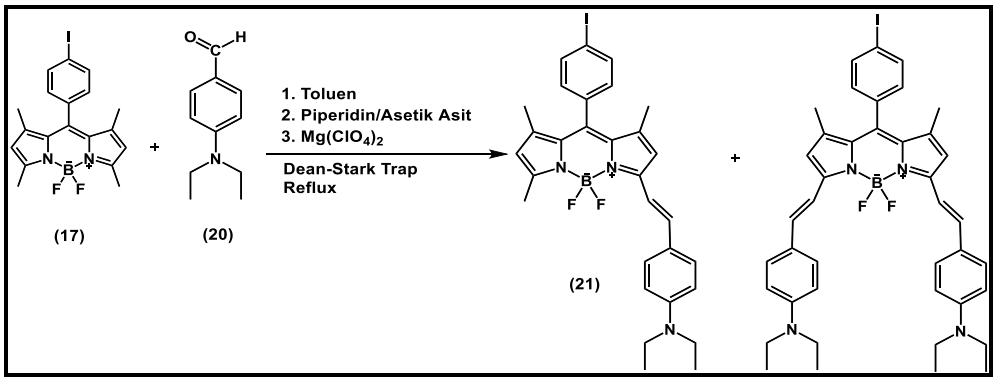
Şekil 6.14: 19 Numaralı bileşiğin sentezi.

100 mg (0.237 mmol) 4,4'-difloro-8-(4-etiniltrimetilsilan)-fenil-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (**18**) bileşiği 25 mL'lik reaksiyon balonunda

5 mL THF ve 5 mL MeOH içerisinde çözüldü. 28 mg (204 mmol) K_2CO_3 (potasyum karbonat) ilave edildi ve 2 saat karıştırıldı. Süre sonunda reaksiyon karışımı ayırma hunisine alındı ve CH_2Cl_2 ilave edilerek 2 defa ekstraksiyon yapıldı. Elde edilen organik faz susuz $MgSO_4$ ile kurutuldu, süzüldü ve çözücü döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisi yöntemi ile silikajel doldurulmuş kolonda yürütücü olarak n-hekzan:CH_2Cl_2 (2:1) çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı. Kapalı formülü $C_{21}H_{19}BF_2N_2$ olan bileşik literatürdeki yönteme göre [Godoy et al., 2010] sentezlenmiş olup erişilebilen verim %82 (68 mg)'dir.

- FT-IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3255 (-C≡CH), 3056 (aromatik-CH), 2955-2851 (alifatik-CH), 1467 (-B-N).
- MALDI-TOF (+) (m/z): $C_{21}H_{19}BF_2N_2$ için hesaplanan 348.200, bulunan 329.426 $[M-F]^+$, 348.030 $[M]^+$.
- ^1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, δ ppm): 7.65 (d, 2H, Ar-H, *J*: 7.61 Hz), 7.30-7.29 (d, 2H, Ar–H), 6.01 (s, 2H, Pirol-H), 3.20 (s, 1H, -C≡C-H), 2.58 (s, 6H, $-CH_3$), 1.42 (s, 6H, $-CH_3$).
- ^{11}B NMR ($CDCl_3$, 160 MHz, δ ppm): 0.75 (t, *J*: 32.97 Hz).
- ^{19}F NMR ($CDCl_3$, 470 MHz, δ ppm): -146.27 (q, *J*: 32.88).
- UV-Vis ($CHCl_3$, λ_{max}/nm (log Ɛ)): 504 (4.77).
- Floresans ($CHCl_3$, $6x10^{-7}$ M, λ_{em}/nm): 515 (λ_{ex}=475 nm).

6.2.15. 4,4'-Difloro-8-(4-iodo)-fenil-1,5,7-trimetil-3-(4-4''dietilamino fenil)etenil)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (21) Bileşiğinin Sentezi

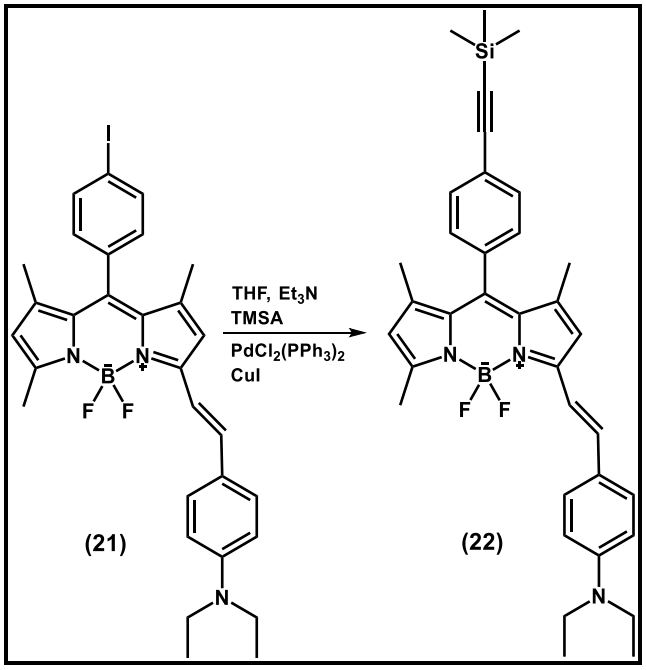


Şekil 6.15: 21 Numaralı bileşiğin sentezi.

300 mg (0.666 mmol) 4,4'-Difloro-8-(4-iyodo)-fenil-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (**17**) bileşiği ve 177 mg (0.999 mmol) 4-dietilaminobenzaldehit (**20**) 250 mL'lik reaksiyon balonuna konuldu ve üzerine 135 mL kuru toluen ilave edildi. Bu karışımın üzerine katalitik miktarda $Mg(ClO_4)_2$ (magnezyum perklorat), 1:1 oranında piperidin (1.5 mL) ve buzlu asetik asit (1.5 mL) eklenerek Dean-Stark tuzak sisteminde 4 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda toluen distillenerek uzaklaştırıldı ve elde edilen ham ürün kolon kromatografisi yöntemi ile silikajel doldurulmuş kolonda yürütücü olarak n-hekzan:THF (9:1) çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı. Kapalı formülü $C_{30}H_{31}BF_2IN_3$ olan bileşik için erişilebilen verim %42 (170 mg)'dir.

- FT-IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3066 (Aromatik-CH), 2961-2851 (alifatik-CH), 1462 (-B-N).
- MALDI-TOF (+) (m/z): $C_{30}H_{31}BF_2IN_3$ için hesaplanan 609.310, bulunan 590.838 $[M-F]^+$, 609.022 $[M]^+$.
- ^1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, δ ppm): 7.86 (d, 2H, Ar-H, *J*: 7.57 Hz), 7.51 (d, 2H, Ar-H, *J*: 8.55 Hz), 7.46 (s, 1H, Pirol-H), 7.24 (d, 1H, Alken-H, *J*: 16.02), 7.10 (d, 2H, Ar-H, *J*: 7.80 Hz), 6.67 (d, 2H, Ar-H, *J*: 8.45 Hz), 6.63 (s, 1H, Alken-H), 5.99 (s, 1H, Pirol-H), 3.43 (q, 4H, $-CH_2$, *J*: 20.28 Hz), 2.60 (s, 3H, $-CH_3$), 1.57 (s, 3H, $-CH_3$), 1.44 (s, 3H, $-CH_3$), 1.22 (t, 6H, $-CH_3$, *J*: 13.58 Hz).
- ^{11}B NMR ($CDCl_3$, 160 MHz, δ ppm): 1.01 (t, *J*: 33.58 Hz).
- ^{19}F NMR ($CDCl_3$, 470 MHz, δ ppm): -142.58 (q, *J:* 32.75).
- UV-Vis (THF, λ_{max}/nm (log Ɛ)): 614 (4.96), 438 (4.08), 389 (4.31), 317 (4.41).
- Floresans (THF, $2x10^{-6}$ M, λ_{em}/nm): 674 (λ_{ex}=565 nm).

6.2.16. 4,4'-Difloro-8-(4-etiniltrimetilsilan)-fenil-1,5,7-trimetil-3-(4-4'' dietilaminofenil) etenil)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (22) Bileşiğinin Sentezi

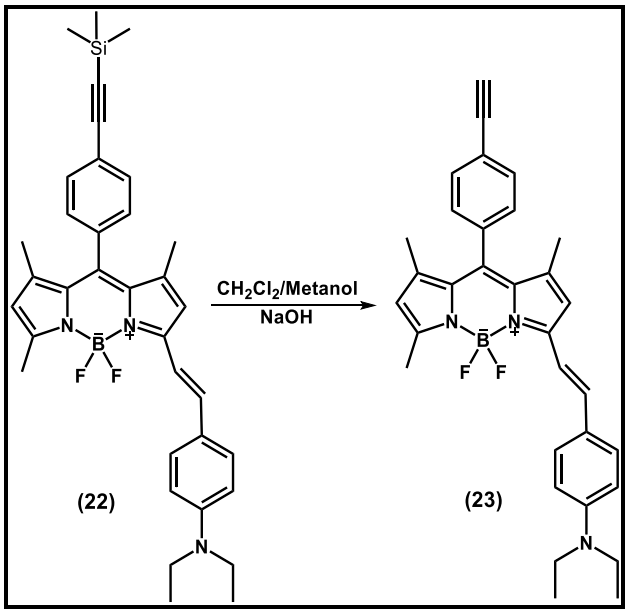


Şekil 6.16: 22 Numaralı bileşiğin sentezi.

7.5 mL kuru THF ve 3.5 mL Et_3N musluklu ve şilifli bir reaksiyon tüpünün içerisine konuldu. Bu çözücü karışımının üzerine 100 mg (0.164 mmol) 4,4'-difloro-8-(4-iyodo)-fenil-1,5,7-trimetil-3-(4-4''dietilaminofenil) etenil)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (**21**) bileşiği ilave edildi. Lastik tıpa ve enjektör iğnesi yardımıyla yarım saat karışımın içerisinden argon gazı geçirildi. Bu süre sonunda 0.25 mL (162 mg, 1.65 mmol) TMSA eklendi ve 10 dakika daha karışım içerisinden argon gazı geçirildi. Daha sonra karışıma 5.25 mg (0.007 mmol) $PdCl_2(PPh_3)_2$ ve 3.22 mg (0.017 mmol) CuI ilave edildi. 16 saat boyunca argon atmosferinde ve oda sıcaklığında karıştırıldı. Süre sonunda elde edilen reaksiyon karışımına CH_2Cl_2 ilave edilerek NH_4Cl çözeltisi ile 2 defa ekstrakte edildi. Elde edilen organik faz susuz $MgSO_4$ ile kurutuldu, süzüldü ve çözücü döner buharlaştırıcı yardımıyla buharlaştırıldı. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisi yöntemi ile silikajel doldurulmuş kolonda yürütücü olarak n-hekzan:CH_2Cl_2 (2:1) çözücü sistemi kullanılarak istenilen ürün saflaştırıldı. Kapalı formülü $C_{35}H_{40}BF_2N_3Si$ olan bileşik için erişilebilen verim %84 (80 mg)'dür.

- FT-IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3070 (Aromatik-CH), 2961-2859 (alifatik-CH), 2160 (-C≡C), 1466 (-B-N).
- MALDI-TOF (+) (m/z): $C_{35}H_{40}BF_2N_3Si$ için hesaplanan 579.620, bulunan 579.386 $[M]^+$.
- ^1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, δ ppm): 7.61 (d, 2H, Ar-H, *J:* 7.87 Hz), 7.50 (d, 2H, Ar-H, *J:* 8.08 Hz), 7.46 (s, 1H, Pirol-H), 7.29-7.30 (br, 2H, Ar-H), 7.23 (d, 1H, Alken-H, *J:* 15.37), 6.66 (d, 2H, Ar-H, *J:* 8.69 Hz), 6.61 (s, 1H, Alken-H), 5.97 (s, 1H, Pirol-H), 3.43 (q, 4H, $-CH_2$, *J:* 24.19 Hz), 2.60 (s, 3H, $-CH_3$), 1.46 (s, 3H, $-CH_3$), 1.42 (s, 3H, $-CH_3$), 1.22 (t, 6H, $-CH_3$, *J:* 13.13 Hz), 0.30 (s, 9H, $(-Si(CH_3)_3)$).
- ^{11}B NMR ($CDCl_3$, 160 MHz, δ ppm): 1.02 (t, *J*: 34.68 Hz).
- ^{19}F NMR ($CDCl_3$, 470 MHz, δ ppm): -142.58 (q, *J:* 32.79).
- UV-Vis (THF, λ_{max}/nm (log Ɛ)): 614 (4.91), 438 (4.04), 389 (4.27), 316 (4.37).
- Floresans (THF, $2.0x10^{-6}$ M, λ_{em}/nm): 674 (λ_{ex}=565 nm).

6.2.17. 4,4'-Difloro-8-(4-etinil)-fenil-1,5,7-trimetil-3-(4-4''dietilamino fenil)etenil)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (23) Bileşiğinin Sentezi



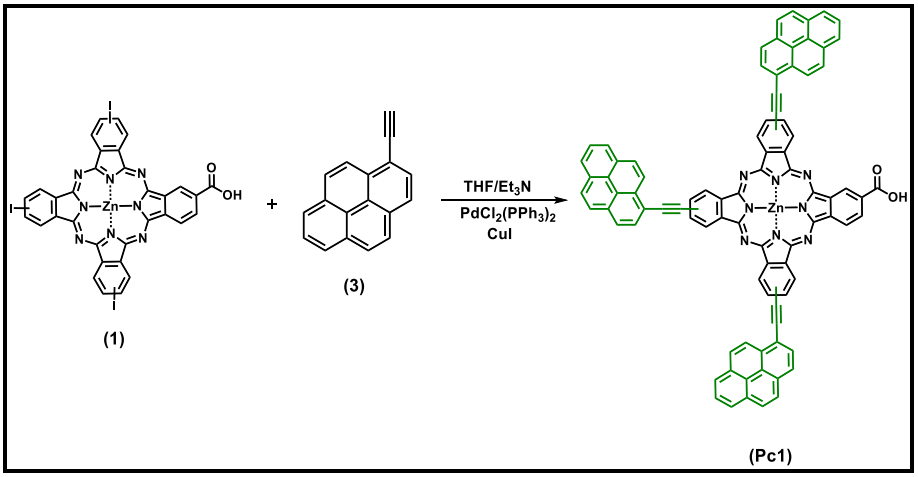
Şekil 6.17: 23 Numaralı bileşiğin sentezi.

50 mg (0.086 mmol) 4,4'-Difloro-8-(4-etiniltrimetilsilan)-fenil-1,5,7-trimetil-3-(4-4''dietilaminofenil)etenil)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (**22**) bileşiği 25 mL'lik reaksiyon balonunda 5 mL CH_2Cl_2 ve 5 mL metanol içerisinde çözüldü, karışımdan

15 dakika argon gazı geçirildi. Bu karışıma 100 mg (2.5 mmol) NaOH eklenerek 15 dakika argon atmosferinde ve oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyonu sonlandırmak için reaksiyon karışımına su ilave edildi ve CH_2Cl_2 ilave edilerek 2 defa ekstrakte edildi. Elde edilen organik faz susuz $MgSO_4$ ile kurutuldu, süzüldü ve çözücü döner buharlaştırıcı yardımıyla buharlaştırıldı. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisi yöntemi ile silikajel doldurulmuş kolonda yürütücü olarak n-hekzan:CH_2Cl_2 (2:1) çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı. Kapalı formülü $C_{32}H_{32}BF_2N_3$ olan bileşik için erişilebilen verim %46 (20 mg)'dır.

- FT-IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3257 (-C≡C-H), 3067 (aromatik-H), 2966-2852 (alifatik-H), 1461 (-B-N).
- MALDI-TOF (+) (m/z): $C_{32}H_{32}BF_2N_3$ için hesaplanan 507.440, bulunan 507.517 $[M]^+$.
- ^1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, δ ppm): 7.64 (d, 2H, Ar-H, *J:* 8.10 Hz), 7.51 (d, 2H, Ar–H, *J:* 8.68 Hz), 7.47 (s, 1H, Pirol-H), 7.32 (d, 2H, Ar-H, *J:* 8.16 Hz), 7.24 (d, 1H, Alken-H, *J:* 16.10), 6.67 (d, 2H, Ar-H, *J:* 8.80 Hz), 6.63 (s, 1H, Alken-H), 5.98 (s, 1H, Pirol-H), 3.43 (q, 4H, $-CH_2$, *J:* 21.15 Hz), 3.20 (s, 1H, -C≡C-H), 2.61 (s, 3H, $-CH_3$), 1.47 (s, 3H, $-CH_3$), 1.42 (s, 3H, $-CH_3$), 1.22 (t, 6H, $-CH_3$, *J:* 14.10 Hz).
- ^{11}B NMR ($CDCl_3$, 160 MHz, δ ppm): 1.03 (t, *J*: 33.62 Hz).
- ^{19}F NMR ($CDCl_3$, 470 MHz, δ ppm): -142.55 (q, *J:* 32.76).
- UV-Vis (THF, λ_{max}/nm (log Ɛ)): 614 (4.92), 438 (4.05), 388 (4.28), 318 (4.35).
- Floresans (THF, $2.0x10^{-6}$ M, λ_{em}/nm): 673 (λ_{ex}=565 nm).

6.2.18. 2-Karboksi-9 (10), 16 (17), 23 (24)-tri-(1-etinilpiren) ftalosiyaninato çinko(II) Asimetrik Ftalosiyanin (Pc1) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 6.18: Pc1 Bileşiğinin sentezi.

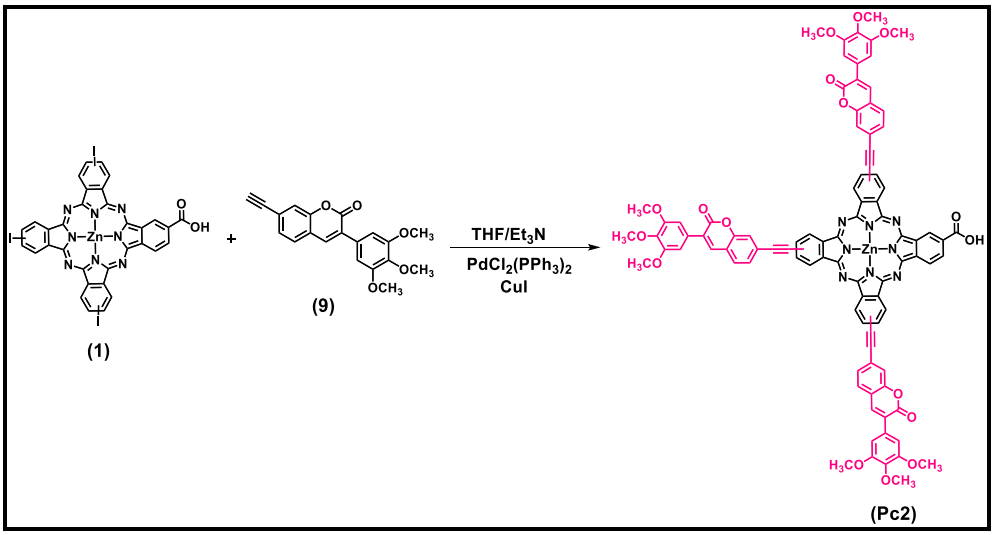
8.5 mL kuru THF ve 3.5 mL Et_3N musluklu ve şilifli bir reaksiyon tüpünün içerisine konuldu. Bu çözücü karışımının üzerine 50 mg (0.050 mmol) 2-karboksi-9(10),16(17),23(24)-tri-(iyodo)ftalosiyaninato çinko(II) (**1**) ve 68 mg (0.300 mmol) 1-etinil piren (**3**) bileşikleri ilave edildi. Lastik tıpa ve enjektör iğnesi yardımıyla yarım saat karışımın içerisinden argon gazı geçirildi. Karışıma 8.4 mg (0.012 mmol) $PdCl_2(PPh_3)_2$ ve 2.8 mg (0.015 mmol) CuI eklendi ve 24 saat boyunca oda sıcaklığında argon atmosferinde karıştırıldı. Bu süre sonunda döner buharlaştırıcı yardımıyla reaksiyon çözücüsü uzaklaştırıldı ve elde edilen ham ürün NH_4Cl çözeltisi ile yıkandı. Yıkama sonunda elde edilen ham ürün 1 mL DMF içerisinde çözülerek etil asetat içerisine damlatıldı ve oluşan katı ürün süzülerek çözücü ortamından uzaklaştırıldı. Bu şekilde etil asetat, etanol ve aseton ile yıkamalar yapılarak safsızlıklar uzaklaştırıldı. Kapalı formülü $C_{87}H_{40}N_8O_2Zn$ olan bileşik için erişilebilen verim %40 (26 mg)'dır.

- FT-IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3329 (-OH), 3040 (aromatik-CH) ve 2948-2844 (-COOH, dimer).
- MALDI-TOF (+) (m/z): $C_{87}H_{40}N_8O_2Zn$ için hesaplanan 1294.710, bulunan 1294.734 $[M]^+$.
- ^1H NMR (DMSO-d_6/Piridin-d_5, 65 °C, 500 MHz, δ ppm): 7.69 (br, 5H, Ar-.H), 7.68-7.67 (d, 4H, Ar-H), 7.67 (br, 3H, Ar-H), 7.65 (d, 4H, Ar-H), 7.62-7.61 (d,

2H, Ar-H), 7.60 (br, 4H, Ar-H), 7.59-7.58 (br, 2H, Ar-H), 7.55-7.54 (d, 7H, Ar-H), 7.53 (m, 6H, Ar-H), 7.52-7.51 (m, 2H, Ar-H).

- UV-Vis (DMF, λ_{max}/nm (log Ɛ)): 691 (4.65), 643 (4.17), 365 (4.67).
- Floresans (DMF, 1x10^{-5} M, λ_{em}/nm): 715 (λ_{ex}=640).
- Floresans (DMF, 1x10^{-5} M, λ_{em}/nm): 717, 408, 387 (λ_{ex}=370).

6.2.19. 2-Karboksi-9 (10), 16 (17), 23 (24)-tri-(3-(3,4,5-trimetoksi fenil)-7-etinilkumarin)ftalosiyaninato çinko(II) Asimetrik Ftalosiyanin (Pc2) Bileşiğinin Sentezi



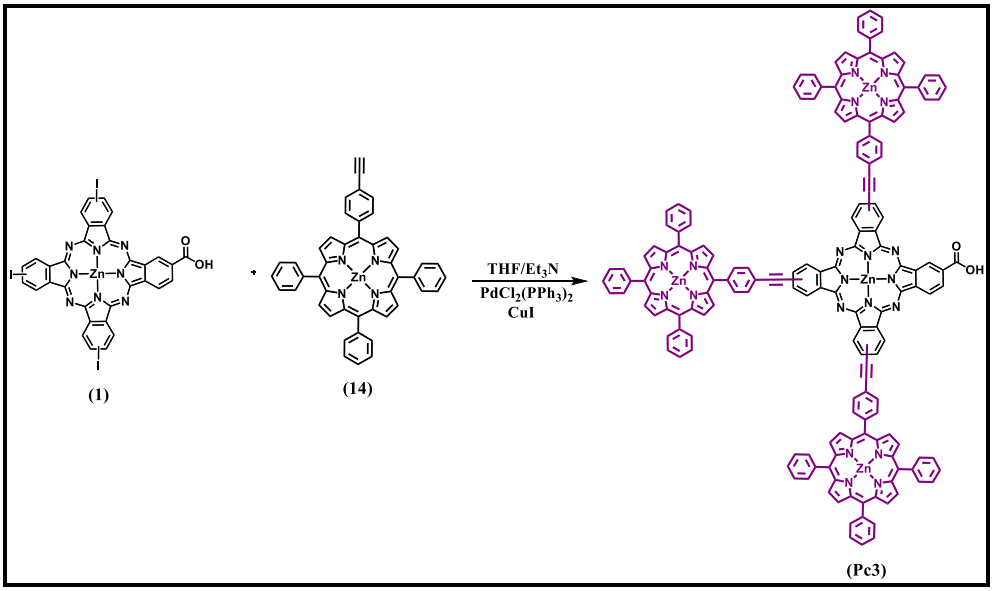
Şekil 6.19: Pc2 Bileşiğinin sentezi.

8.5 mL kuru THF ve 3.5 mL Et_3N musluklu ve şilifli bir reaksiyon tüpünün içerisine konuldu. Bu çözücü karışımının üzerine 50 mg (0.050 mmol) 2-karboksi-9(10),16(17),23(24)-tri-(iyodo)ftalosiyaninato çinko(II) (**1**) ve 101 mg (0.300 mmol) 3-(3,4,5-trimetoksifenil)-7-etinil kumarin (**9**) bileşikleri ilave edildi. Lastik tıpa ve enjektör iğnesi yardımıyla yarım saat karışımın içerisinden argon gazı geçirildi. Daha sonra karışıma 8.4 mg (0.012 mmol) $PdCl_2(PPh_3)_2$ ve 2.8 mg (0.015 mmol) CuI eklendi ve 24 saat boyunca oda sıcaklığında argon atmosferinde karıştırıldı. Bu süre sonunda döner buharlaştırıcı yardımıyla reaksiyon çözücüsü uzaklaştırıldı ve elde edilen ham ürün NH_4Cl çözeltisi ile yıkandı. Yıkama sonunda elde edilen ham ürün 1 mL DMF içerisinde çözülerek etil asetat içerisine damlatıldı ve oluşan katı ürün süzülerek çözücü ortamından uzaklaştırıldı. Bu şekilde etil asetat, etanol ve aseton ile yıkamalar

yapılarak safsızlıklar uzaklaştırıldı. Kapalı formülü $C_{93}H_{58}N_8O_{17}Zn$ olan bileşik için erişilebilen verim %52 (42 mg)'dir.

- FT-IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3312 (-OH), 3062 (aromatik-CH), 2970-2833 (alifatik-CH) ve 1721 (-C=O).
- MALDI-TOF (+) (m/z): $C_{93}H_{58}N_8O_{17}Zn$ için hesaplanan 1624.910, bulunan 1215.904 $[M\text{-}COOH\text{-}OCH_3\text{-}2(C_9H_{11}O_3)]^+$, 1412.027 $[M\text{-}COOH\text{-}C_9H_{11}O_3]^+$, 1625.203 $[M]^+$.
- UV-Vis (DMF, λ_{max}/nm (log Ɛ)): 691 (4.65), 643 (4.17), 366 (4.67).
- Floresans (DMF, $1x10^{-5}$ M, λ_{em}/nm): 711 (λ_{ex}=645).
- Floresans (DMF, $1x10^{-5}$ M, λ_{em}/nm): 711, 519 (λ_{ex}=365).

6.2.20. 2-Karboksi-9 (10), 16 (17), 23 (24)-tri-(5-(4-(etinil)fenil)-10,15,20-trisfenilporfirinato çinko(II)) ftalosiyaninato çinko(II) Asimetrik Ftalosiyanin (Pc3) Bileşiğinin Sentezi



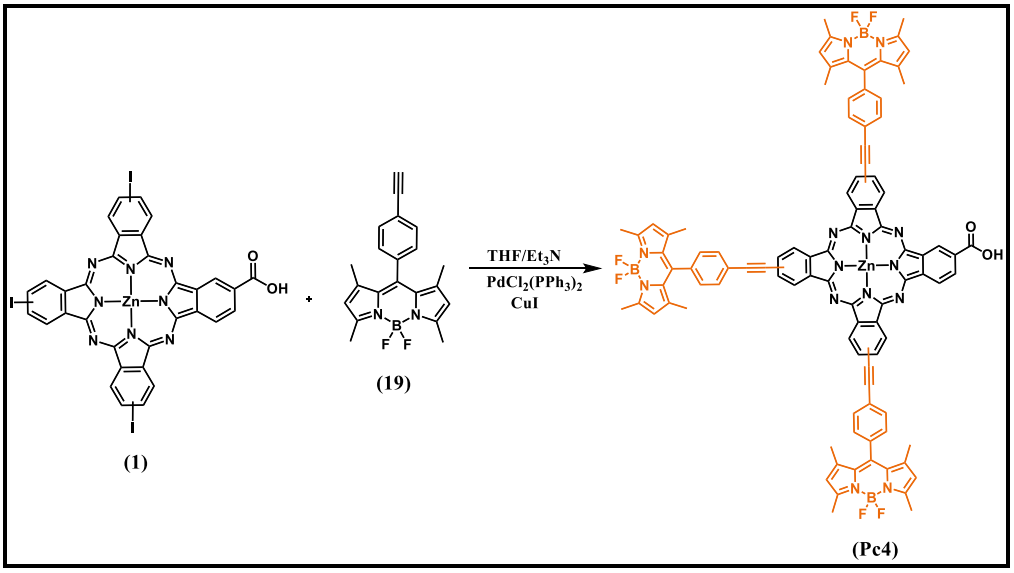
Şekil 6.20: Pc3 Bileşiğinin sentezi.

4.5 mL kuru THF ve 2 mL Et_3N musluklu ve şilifli bir reaksiyon tüpünün içerisine konuldu. Bu çözücü karışımının üzerine 25 mg (0.025 mmol) 2-karboksi-9(10),16(17),23(24)-tri-(iyodo)ftalosiyaninato çinko(II) (**1**) ve 105 mg (0.150 mmol) 5-(4-(etinil)fenil)-10,15,20-trisfenilporfirinato çinko(II) (**14**) bileşikleri ilave edildi. Lastik tıpa ve enjektör iğnesi yardımıyla yarım saat karışımın içerisinden argon gazı

geçirildi. Daha sonra karışıma 4.2 mg (0.006 mmol) $PdCl_2(PPh_3)_2$ ve 1.3 mg (0.007 mmol) CuI eklendi ve 24 saat boyunca oda sıcaklığında argon atmosferinde karıştırıldı. Bu süre sonunda döner buharlaştırıcı yardımıyla reaksiyon çözücüsü uzaklaştırıldı ve elde edilen ham ürün NH_4Cl çözeltisi ile yıkandı. Yıkama sonunda elde edilen ham ürün 1 mL DMF içerisinde çözülerek etil asetat içerisine damlatıldı ve oluşan katı ürün süzülerek çözücü ortamından uzaklaştırıldı. Bu şekilde etil asetat, etanol ve aseton ile yıkamalar yapılarak safsızlıklar uzaklaştırıldı. Kapalı formülü $C_{171}H_{94}N_{20}O_2Zn_4$ olan bileşik için erişilebilen verim %40 (27 mg)'dır.

- FT-IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3317 (-OH), 3051 (aromatik-CH) ve 2922-2848 (-COOH, dimer).
- MALDI-TOF (+) (m/z): $C_{171}H_{94}N_{20}O_2Zn_4$ için hesaplanan 2722.290, bulunan 2015.493 $[M\text{-Porfirin}]^+$ ve 2722.351 $[M]^+$.
- UV-Vis (DMF, λ_{max}/nm (log ε)): 684 (4.71), 617 (4.13), 560 (3.89), 427 (5.22), 351 (4.53).

6.2.21. 2-Karboksi-9 (10), 16 (17), 23 (24)-tri-(4,4'-difloro-8-(4-etinil)-fenil-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indasen) ftalosiyaninato çinko(II) Asimetrik Ftalosiyanin (Pc4) Bileşiğinin Sentezi



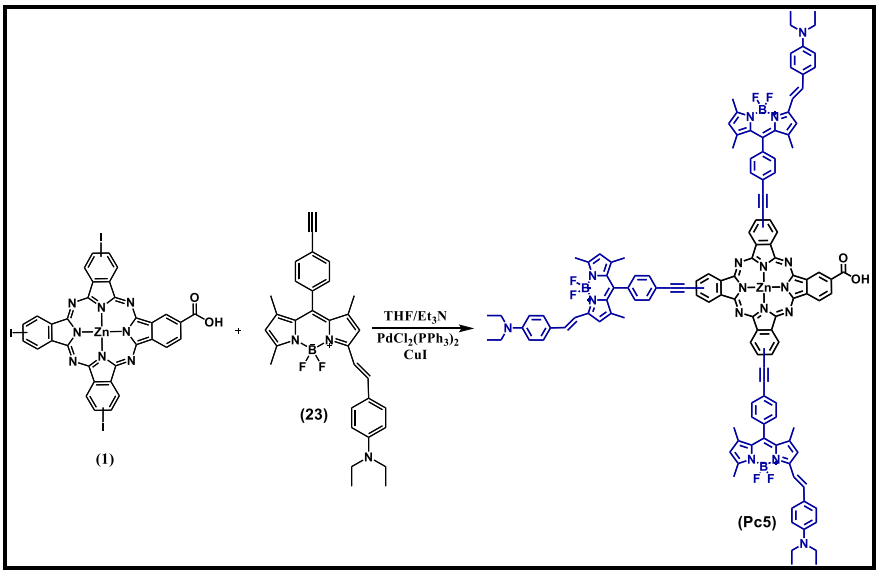
Şekil 6.21: Pc4 Bileşiğinin sentezi.

8.5 mL kuru THF ve 3.5 mL Et_3N musluklu ve şilifli bir reaksiyon tüpünün içerisine konuldu. Bu çözücü karışımının üzerine 50 mg (0.050 mmol) 2-karboksi-

9(10),16(17),23(24)-tri-(iyodo)ftalosiyaninato çinko(II) (**1**) ve 105 mg (0.30 mmol) 4,4'-difloro-8-(4-etinil)-fenil-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4adiaza-s-indasen (**19**) bileşikleri ilave edildi. Lastik tıpa ve enjektör iğnesi yardımıyla yarım saat karışımın içerisinden argon gazı geçirildi. Daha sonra karışıma 8.4 mg (0.012 mmol) $PdCl_2(PPh_3)_2$ ve 2.8 mg (0.015 mmol) CuI eklendi ve 24 saat boyunca oda sıcaklığında argon atmosferinde karıştırıldı. Bu süre sonunda döner buharlaştırıcı yardımıyla reaksiyon çözücüsü uzaklaştırıldı ve elde edilen ham ürün NH_4Cl çözeltisi ile yıkandı. Yıkama sonunda elde edilen ham ürün 1 mL DMF içerisinde çözülerek etil asetat içerisine damlatıldı ve oluşan katı ürün süzülerek çözücü ortamından uzaklaştırıldı. Bu şekilde etil asetat, etanol ve aseton ile yıkamalar yapılarak safsızlıklar uzaklaştırıldı. Kapalı formülü $C_{96}H_{67}B_3F_6N_{14}O_2Zn$ olan bileşik için erişilebilen verim %40 (33 mg)'dır.

- FT-IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3340 (-OH), 3062, 3022 (aromatik-CH), 2970-2855 (alifatik-CH) ve 1469 (-B-N).
- MALDI-TOF (+) (m/z): $C_{96}H_{67}B_3F_6N_{14}O_2Zn$ için hesaplanan 1660.490, bulunan 1641.565 $[M-F]^+$ ve 1661.037 $[M+H]^+$.
- UV-Vis (DMF, λ_{max}/nm (log ε)): 695 (4.79), 620 (4.18), 502 (4.88), 362 (4.75).
- Floresans (DMF, $1x10^{-5}$ M, λ_{em}/nm): 706 (λ_{ex}=640).
- Floresans (DMF, $1x10^{-5}$ M, λ_{em}/nm): 707, 519 (λ_{ex}=470).

6.2.22. 2-Karboksi-9 (10), 16 (17), 23 (24)-tri-(4,4'-difloro-8-(4-etinil)-fenil-1,5,7-trimetil-3-(4-4''dietilamino fenil)etenil)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen)ftalosiyaninato çinko(II) Asimetrik Ftalosiyanin (Pc5) Bileşiğinin Sentezi



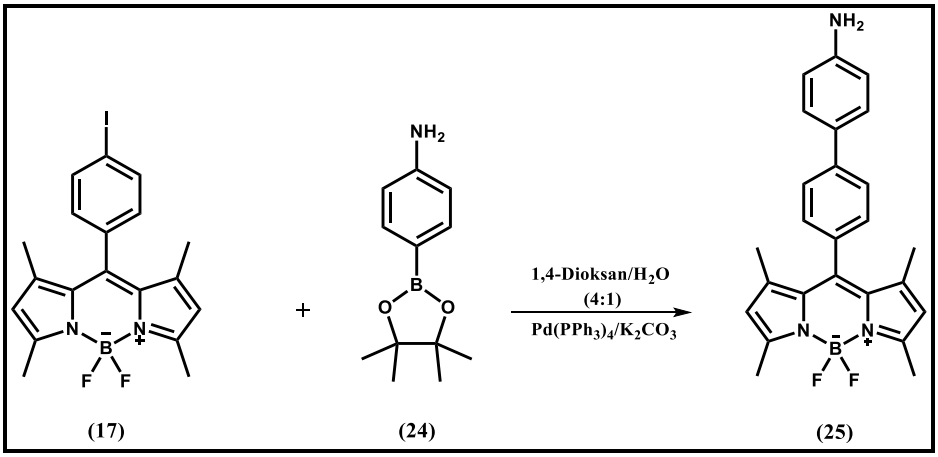
Şekil 6.22: Pc5 Bileşiğinin sentezi.

8.5 mL kuru THF ve 3.5 mL Et_3N musluklu ve şilifli bir reaksiyon tüpünün içerisine konuldu. Bu çözücü karışımının üzerine 50 mg (0.050 mmol) 2-karboksi-9(10),16(17),23(24)-tri-(iyodo)ftalosiyaninato çinko(II) (**1**) ve 153 mg (0.30 mmol) 4,4'-difloro-8-(4-etinil)-fenil-1,5,7-trimetil-3-(4-4''dietilaminofenil) etenil)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (**23**) bileşikleri ilave edildi. Lastik tıpa ve enjektör iğnesi yardımıyla yarım saat karışımın içerisinden argon gazı geçirildi. Daha sonra karışıma 8.4 mg (0.012 mmol) $PdCl_2(PPh_3)_2$ ve 2.8 mg (0.015 mmol) CuI eklendi ve 24 saat boyunca oda sıcaklığında argon atmosferinde karıştırıldı. Bu süre sonunda döner buharlaştırıcı yardımıyla reaksiyon çözücüsü uzaklaştırıldı ve elde edilen ham ürün NH_4Cl çözeltisi ile yıkandı. Yıkama sonunda elde edilen ham ürün 1 mL DMF içerisinde çözülerek etil asetat içerisine damlatıldı ve oluşan katı ürün süzülerek çözücü ortamından uzaklaştırıldı. Bu şekilde etil asetat, etanol ve aseton ile yıkamalar yapılarak safsızlıklar uzaklaştırıldı. Kapalı formülü $C_{129}H_{106}B_3F_6N_{17}O_2Zn$ olan bileşik için erişilebilen verim %35 (37 mg)'dir.

- FT-IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3438-3340 (-OH), 3061 (aromatik-CH), 2966-2862 (alifatik-CH) ve 1435 (-B-N).

6.2.23. 2-Karboksi-9(10),16(17),23(24)-tri-(iyodo)ftalosiyaninato çinko(II) (1) Asimetrik Ftalosiyanin Bileşiğinin Yapısındaki Karboksilik Asit Grubunun Varlığının Tespiti İçin Yeni Asimetrik Ftalosiyanin Bileşiğinin (26) Sentezi

6.2.23.1. 4,4'-Difloro-8-(4-aminobifenil)-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (25) Bileşiğinin Sentezi



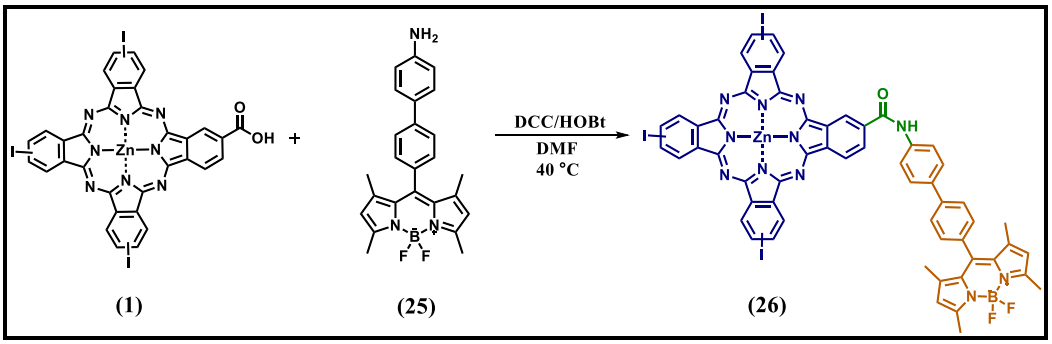
Şekil 6.23: 25 Numaralı bileşiğin sentezi.

100 mg (0.222 mmol) 4,4'-Difloro-8-(4-iodo)-fenil-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (**17**) bileşiği, 73.01 mg (0.333 mmol) 4-aminofenilboronik asit pinakol ester (**24**) ve 182 mg (1.320 mmol) K_2CO_3 8 mL 1,4-dioksan ve 2 mL su içerisinde çözüldü. Bu reaksiyon karışımı içerisinden 15 dakika argon gazı geçirilerek 30 mg $Pd(PPh_3)_4$ (0.026 mmol) ilave edildi ve 24 saat 80 °C'de karıştırıldı. Süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutularak bu karışıma su ilave edildi ve CH_2Cl_2 ile 3 defa ekstrakte edildi. Elde edilen organik faz susuz $MgSO_4$ ile kurutuldu, süzüldü ve organik faz döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisi yöntemi ile silikajel doldurulmuş kolonda yürütücü olarak n-hekzan:$CHCl_3$ (1:1) çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı. Kapalı formülü $C_{25}H_{24}BF_2N_3$ olan bileşiğin analiz sonuçları literatürdeki değerler ile uyumludur [Gupta et al., 2015] ve erişilebilen verim %60 (55 mg)'dır.

- FT-IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3498-3399 (-NH_2), 3033 (aromatik-CH), 2959-2851 (alifatik-CH) ve 1466 (-B-N).

- MALDI-TOF (+) (m/z): $C_{25}H_{24}BF_2N_3$ için hesaplanan 415.290, bulunan 396.450 $[M-F]^+$ ve 415.119 $[M]^+$.
- ^{1}H NMR (DMSO-d_6, 500 MHz, δ ppm): 7.77 (d, 2H, Ar-H, *J*: 8.19 Hz), 7.50 (d, 2H, Ar-H, *J*: 8.52 Hz), 7.34 (d, 2H, Ar-H, *J*: 8.15 Hz,), 6.68 (d, 2H, Ar-H, *J*: 8.50 Hz), 6.19 (s, 2H, Pirol-H), 5.40 (br, 2H, -NH_2), 2.46 (s, 6H, -CH_3), 1.44 (s, 6H, -CH_3).
- ^{1}H NMR (DMSO-d_6/D_2O, 500 MHz, δ ppm): 7.76 (d, 2H, Ar-H, *J*: 7.73 Hz), 7.50 (d, 2H, Ar-H, *J*: 7.95 Hz), 7.32 (d, 2H, Ar-H, *J*: 7.65 Hz), 6.70 (d, 2H, Ar-H, *J*: 7.62 Hz), 6.19 (s, 2H, Pirol-H), 2.44 (s, 6H, -CH_3), 1.42 (s, 6H, -CH_3).
- ^{11}B NMR ($CDCl_3$, 160 MHz, δ ppm): 0.61 (t, *J*: 33.14 Hz).
- ^{19}F NMR ($CDCl_3$, 470 MHz, δ ppm): -143.53 (q, *J*: 32.05).
- UV-Vis (THF, λ_{max}/nm (log Ɛ)): 500 (4.90).
- Floresans (THF, 1x10^{-5} M, λ_{em}/nm): 516 nm (λ_{ex}=470).

6.2.23.2. 2-(4,4'-Difloro-8-(4-aminobifenil)-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen)-9 (10), 16 (17), 23 (24)-tri-(iyodo) ftalosiyaninato çinko(II) Asimetrik Ftalosiyanin (26) Bileşiğinin Sentezi



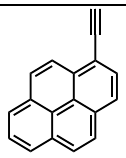
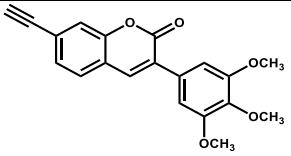
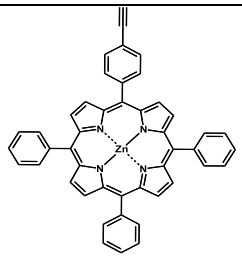
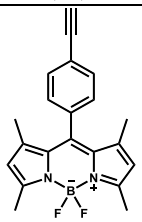
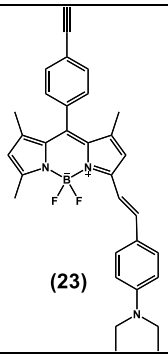
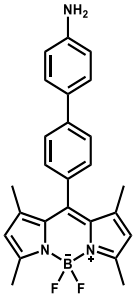
Şekil 6.24: 26 Numaralı bileşiğin sentezi.

25 mg (0.025 mmol) 2-karboksi-9(10),16(17),23(24)-tri-(iyodo) ftalosiyaninato çinko(II) (**1**) bileşiği 5 mL DMF içerisinde çözüldü. 10.32 mg (0.05 mmol) DCC (*N*,*N'*-disiklohekzilkarbodiimid) ve 5.07 mg (0.05 mmol) HOBt (1-hidroksibenzotriazolhidrat) ilave edilerek bu karışım oda sıcaklığında 2 saat süre ile karıştırıldı. Bu aşamadan sonra, 15.6 mg (0.038 mmol) 4,4'-difloro-8-(4-aminobifenil)-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (**25**) bileşiği ilave edilerek 40 °C'de 16 saat süre ile karıştırıldı. Bu süre sonunda, reaksiyon oda

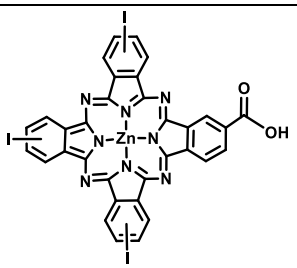
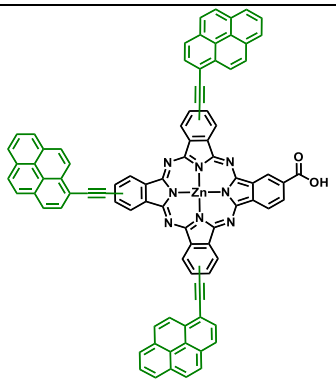
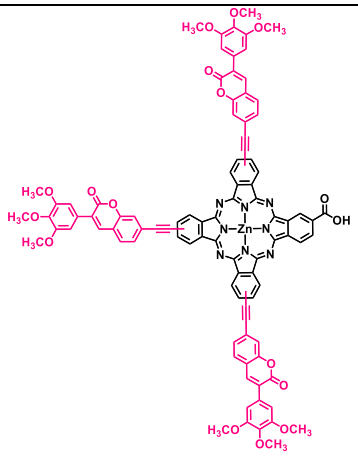
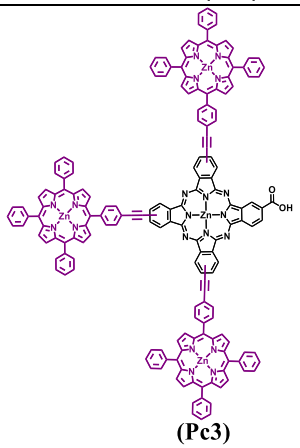
sıcaklığına soğutuldu ve elde edilen ürün n-hekzan ilave edilerek çöktürüldü. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisi yöntemiyle silikajel doldurulmuş kolonda yürütücü olarak THF:n-hekzan (1:1) çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı. Kapalı formülü $C_{58}H_{35}BF_2I_3N_{11}OZn$ olan bileşik için erişilebilen verim %63 (22 mg)'dür.

- FT-IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3339 (-NH), 3061 (aromatik-CH), 2955, 2881 (alifatik-CH), 1719 (-C=O).
- MALDI-TOF (+) (m/z): $C_{58}H_{35}BF_2I_3N_{11}OZn$ için hesaplanan 1396.890, bulunan 997.372 $[M-C_{25}H_{22}BF_2N_2]^+$, 1377.262 $[M-F]^+$, 1397.143 $[M+H]^+$.
- ^1H NMR (THF-d_8, 500 MHz, δ ppm): 10.44 (s, 1H, -NH), 9.40-9.27 (m, 3H, Pc-ArH), 9.08-9.04 (m, 1H, Pc-ArH), 8.81-8.70 (m, 6H, Pc-ArH ve BODIPY-ArH), 8.49-8.40 (m, 5H, Pc-ArH ve BODIPY-ArH), 8.08 (d, 2H, BODIPY-ArH, *J*: 7.42 Hz), 8.02-8.00 (m, 1H, Pc-ArH), 7.56 (d, 2H, BODIPY-ArH, *J*: 7.62 Hz), 6.12 (s, 2H, Pirol-H), 2.49 (s, 6H, -CH_3), 1.62 (s, 6H, -CH_3).
- ^{11}B NMR ($CDCl_3$, 160 MHz, δ ppm): 0.75 (t, *J*: 32.65 Hz).
- ^{19}F NMR (CDCl3, 470 MHz, δ ppm): -146.89 (q, *J*: 32.40).
- UV-Vis (THF, λ_{max}/nm (log ε)): 675 (5.29), 610 (4.55), 501 (4.60), 353 (4.89).
- Floresans (THF, $1x10^{-5}$ M, λ_{em}/nm): 691 (λ_{ex}=640).
- Floresans (THF, $1x10^{-5}$ M, λ_{em}/nm): 691, 513 (λ_{ex}=480).

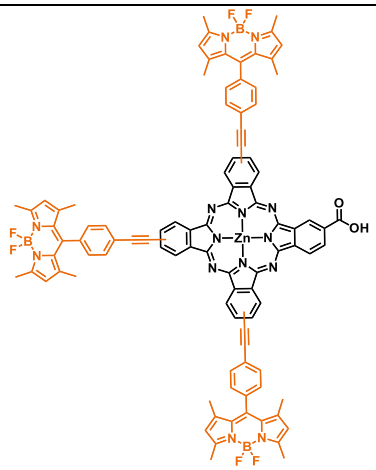
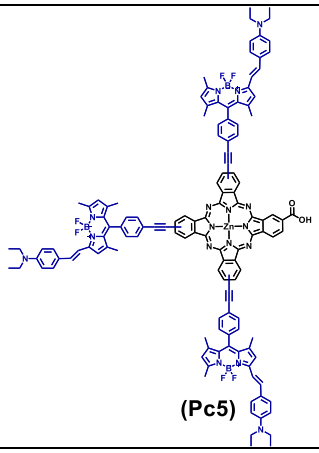
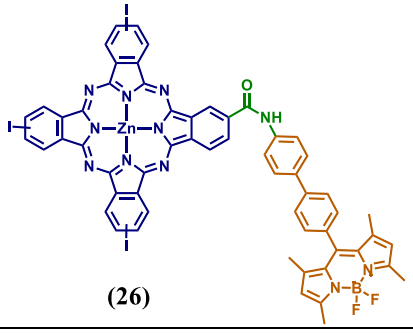
Tablo 6.3: Tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen ışık toplayıcı gruplar ve elde edilen reaksiyon verimleri.

Bileşik	**Bileşiğin Yapısı**	**Verim**
Alkin piren	 **(3)**	%86 (325 mg)
Alkin kumarin	 **(9)**	%82 (120 mg)
Alkin porfirin	 **(14)**	%77 (35 mg)
Alkin BODIPY	 **(19)**	%82 (68 mg)
Alkin mono-stiril BODIPY	 **(23)**	%46 (20 mg)
Anilin BODIPY	 **(25)**	%60 (55 mg)

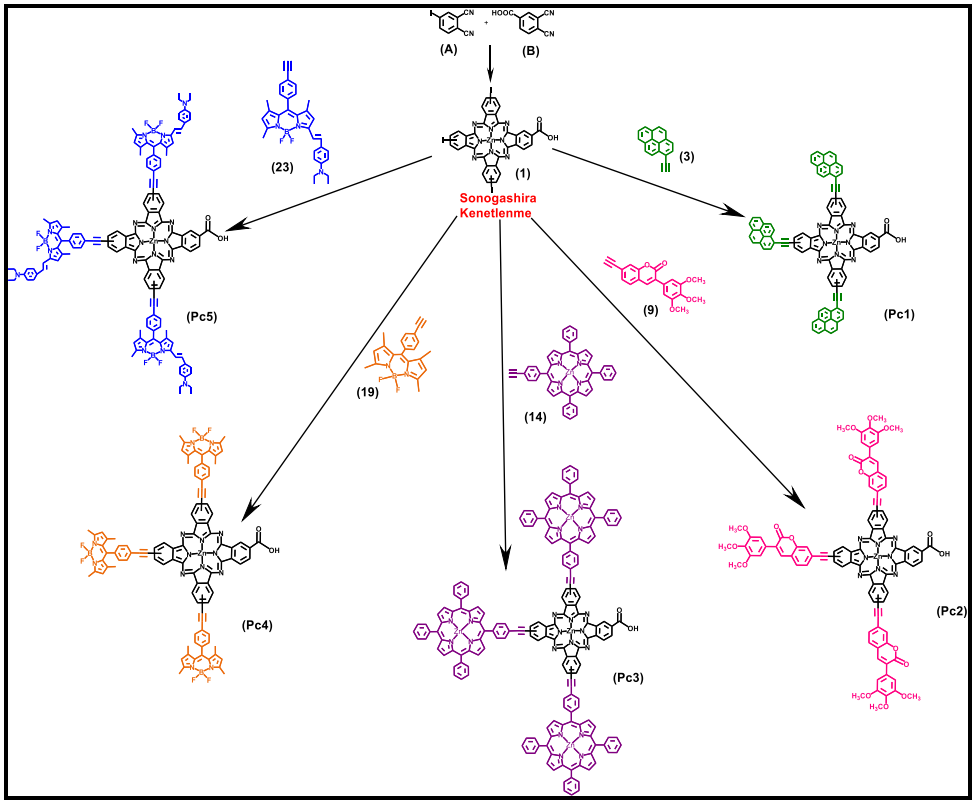
Tablo 6.4: Tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen yeni asimetrik çinko(II) ftalosiyanin bileşikleri ve elde edilen reaksiyon verimleri.

Bileşik	Bileşiğin Yapısı	Verim
İyot sübstitüe asimetrik karboksil ftalosiyanin	 **(1)**	95 mg
Piren sübstitüe asimetrik karboksil ftalosiyanin	 **(Pc1)**	%40 (26 mg)
Kumarin sübstitüe asimetrik karboksil ftalosiyanin	 **(Pc2)**	%52 (42 mg)
Porfirin sübstitüe asimetrik karboksil ftalosiyanin	 **(Pc3)**	%40 (27 mg)

Tablo 6.4: Devam.

Bileşik	Bileşiğin Yapısı	Verim
BODIPY sübstitüe asimetrik karboksil ftalosiyanin	 **(Pc4)**	%40 (33 mg)
Mono-stiril BODIPY sübstitüe asimetrik karboksil ftalosiyanin	 **(Pc5)**	%35 (37 mg)
Anilin BODIPY sübstitüe asimetrik karboksil ftalosiyanin	 **(26)**	%63 (22 mg)

7. BULGULAR



Şekil 7.1: Tez kapsamında sentezlenen uç alkin içeren (3, 9, 14, 19 ve 23) ışık toplayıcı gruplar ve yeni asimetrik karboksil çinko(II) ftalosiyanin (1, Pc1, Pc2, Pc3, Pc4 ve Pc5) bileşikleri.

Bu çalışmada, ilk olarak trimetil(piren-1-il-etinil)silan (**3a**), 1-etinil piren (**3**), 7-hidroksi-3-(3,4,5-trimetoksifenil)kumarin (**6**), 7-triflorometansülfo-3-(3,4,5-tri metoksifenil)kumarin (**7**), 3-(3,4,5-trimetoksifenil)-7-((trimetilsilil)etinil)kumarin (**8**), 3-(3,4,5-trimetoksifenil)-7-etinilkumarin (**9**), 5-(4-[(trimetilsilil)etinil]fenil)-10,15,20-trisfenilporfirin (**13**), 5-(4-[(trimetilsilil)etinil]fenil)-10,15,20-trisfenilporfirinato çinko(II) (**13a**), 5-(4-(etinil)fenil)-10,15,20-trisfenilporfirinato çinko(II) (**14**), 4,4'-difloro-8-(4-iodo)-fenil-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (**17**), 4,4'-difloro-8-(4-etiniltrimetilsilan)-fenil-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indasen (**18**), 4,4'-difloro-8-(4-etinil)-fenil-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (**19**), 4,4'-difloro-8-(4-iodo)-fenil-1,5,7-trimetil-3-(4-4''dietilaminofenil) etenil)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (**21**), 4,4'-difloro-8-(4-etiniltrimetilsilan)-fenil-1,5,7-trimetil-3-(4-4''dietilaminofenil)etenil)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (**22**) ve

4,4’-difloro-8-(4-etinil)-fenil-1,5,7-trimetil-3-(4-4’’dietilaminofenil) etenil)-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indasen (**23**) bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilmiştir.

Asimetrik ftalosiyanin bileşiklerinin sentezi için gerekli olan 2-karboksi-9(10),16(17),23(24)-tri-(iyodo)ftalosiyaninato çinko(II) asimetrik ftalosiyanin bileşiği (**1**); 4-karboksi ftalonitril (**B**) ve ticari olarak satın alınan 4-iyodoftalonitril (**A**) bileşiklerinin DMF içerisindeki reaksiyonu sonucunda ilk kez bu tez kapsamında sentezlenmiştir. Daha sonra, sentezi gerçekleştirilen **3**, **9**, **14**, **19** ve **23** numaralı uç alkin grubu içeren bileşikler ile **1** numaralı yeni asimetrik çinko(II) ftalosiyanin bileşiği Sonogashira kenetlenme reaksiyonu sonucunda sübstitüe edilmiş ve **Pc1**, **Pc2**, **Pc3**, **Pc4** ve **Pc5** numaralı yeni asimetrik çinko(II) ftalosiyanin bileşikleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, kütle, ^{1}H NMR, UV-Vis ve floresans spektroskopisi yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır. BODIPY bileşiklerinin (**17**, **18**, **19**, **21**, **22**, **23**) yapı aydınlatılması için ^{11}B NMR ve ^{19}F NMR teknikleri de kullanılmıştır. Tez kapsamında sentezlenen alkin (**3**, **9**, **14**, **19** ve **23**) ve asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (**1**, **Pc1**, **Pc2**, **Pc3**, **Pc4** ve **Pc5**) bileşiklerinin sentez metodu şematik olarak Şekil 7.1’de gösterilmektedir.

Bu sentezlere ek olarak, 2-karboksi-9(10),16(17),23(24)-tri-(iyodo) ftalosiyaninato çinko(II) (**1**) asimetrik ftalosiyanin bileşiğinin karboksilik asit grubunun varlığını ve sübstitüe asimetrik ftalosiyanin bileşiklerinin (**Pc1**, **Pc2**, **Pc3**, **Pc4** ve **Pc5**) ^{1}H NMR spektrumlarında karşılaşılan sorunların agregasyon ve çözünürlük probleminden kaynaklandığını belirleyebilmek için öncelikli olarak 4,4'-difloro-8-(4-aminobifenil)-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (**25**) BODIPY bileşiği sentezlenmiştir. Daha sonra sentezlenen **25** numaralı anilin-BODIPY bileşiğinin **1** numaralı asimetrik çinko(II) ftalosiyanin bileşiğiyle DCC/HOBt reaksiyonu sonucunda yeni anilin BODIPY sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin bileşiği (**26**) elde edilmiştir. **25** numaralı anilin-BODIPY ve **26** numaralı asimetrik çinko(II) ftalosiyanin bileşiklerinin yapıları FT-IR, kütle, ^{1}H NMR, ^{11}B NMR, ^{19}F NMR UV-Vis ve floresans spektroskopisi yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

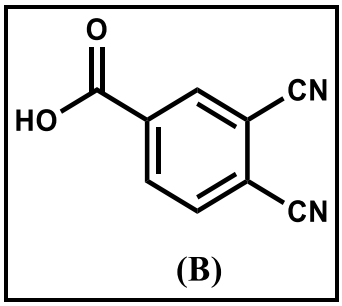
Sentezlenen alkin piren (**3**), alkin kumarin (**9**), alkin porfirin (**14**), alkin BODIPY (**19** ve **23**), anilin-BODIPY (**25**) ve asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (**1**, **Pc1**, **Pc2**, **Pc3**, **Pc4**, **Pc5** ve **26**) bileşiklerinin DFT metodu (B3LYP) ile LanL2DZ basis seti kullanılarak geometrik optimizasyonları yapılmış olup, HOMO-LUMO enerji seviyeleri ve bant aralıkları teorik olarak belirlenmiştir. Bu bileşiklerin (**1**, **3**, **9**, **14**, **19**,

23, **25**, **26**, **Pc1**, **Pc2**, **Pc3** ve **Pc4**) DMSO içerisinde dönüşümlü (CV) ve kare dalga (SWV) voltamogramları alınarak elektrokimyasal yöntemle bu bileşiklerin indirgenme ve yükseltgenme prosesleri, HOMO-LUMO enerji seviyeleri ve bant aralıkları belirlenmiştir. Son olarak da sentezlenen bileşiklerin (**1**, **3**, **9**, **14**, **19**, **23**, **25**, **26**, **Pc1**, **Pc2**, **Pc3** ve **Pc4**) UV-Vis absorpsiyon spektrumları kullanılarak (λ_{onset}) optik olarak bant aralıkları tespit edilmiştir.

Tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen yeni 2-karboksi-9(10),16(17),23(24)-tri-(iyodo)ftalosiyaninato çinko(II) asimetrik ftalosiyanin (**1**) ve BODIPY sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (**26**) bileşiklerinin hacim heteroeklem (BHJ) yapıda güneş pili performansları ve yeni piren sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (**Pc1**), kumarin sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (**Pc2**) ve BODIPY sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (**Pc4**) bileşiklerinin de perovskit yapıda güneş pili performansları değerlendirilerek perovskit güneş pili performansları Spiro-MeOTAD ile kıyaslanmıştır.

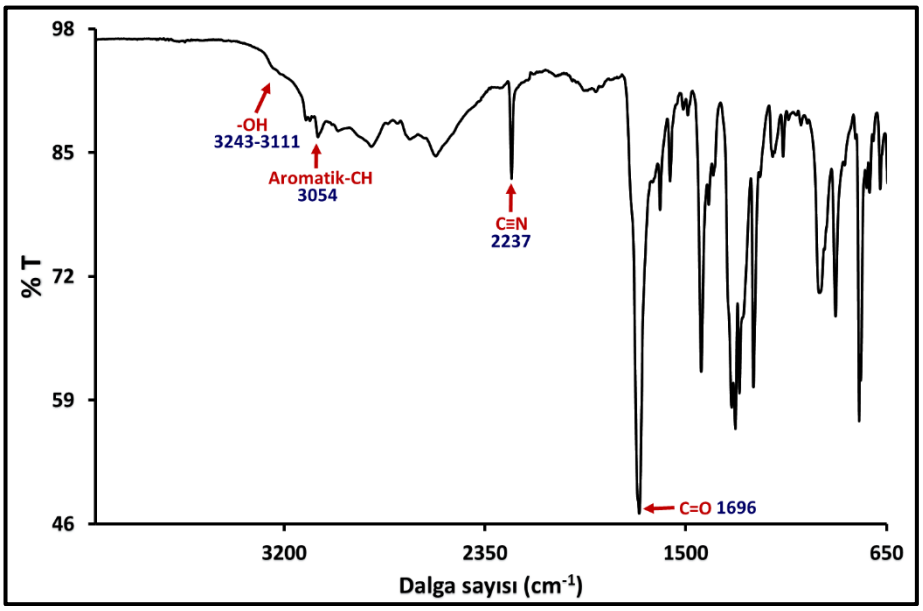
7.1. Sentezlenen Bileşiklerin Yapı Aydınlatılması

7.1.1. 4-Karboksiftalonitril (B) Bileşiğinin Yapı Aydınlatılması



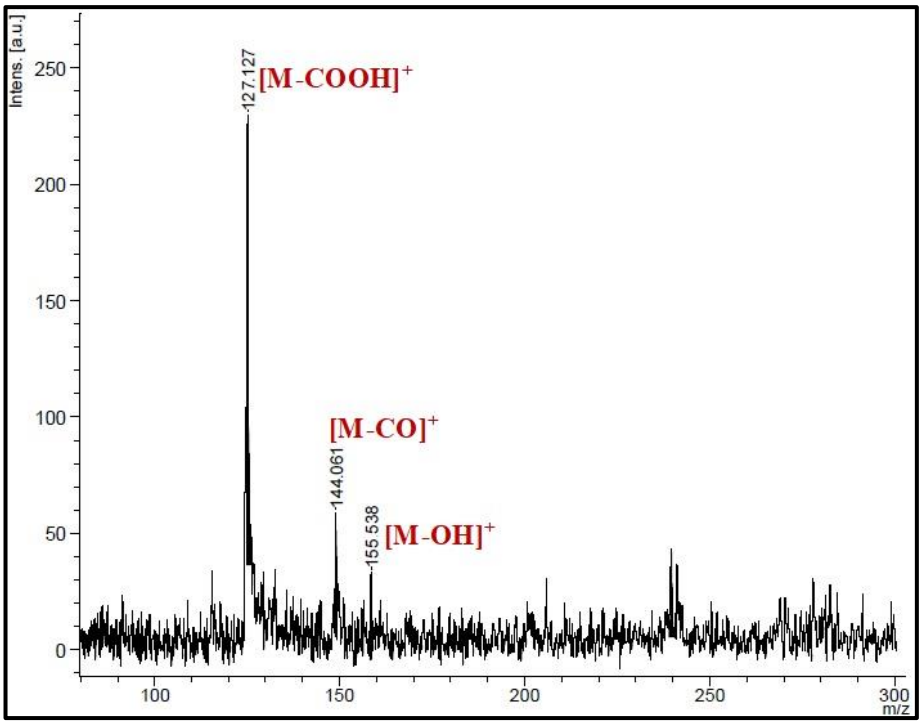
Şekil 7.2: B Bileşiğinin yapısı.

B bileşiğine (Şekil 7.2) ait FT-IR, kütle ve ^{1}H NMR spektrumları aşağıda verilmiştir.



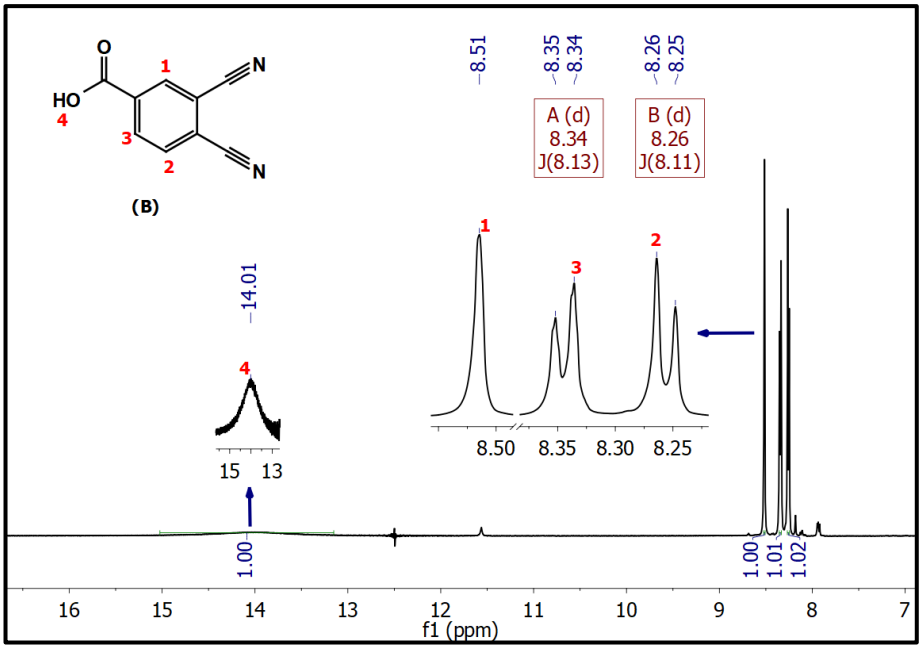
Şekil 7.3: B Bileşiğine ait FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu (ν_{max}/cm^{-1}): 3243-3111 (-OH), 3054 (aromatik-CH), 2237 (-C≡N) ve 1696 (-C=O) 'da gözlenen gerilim titreşimleri beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.3).

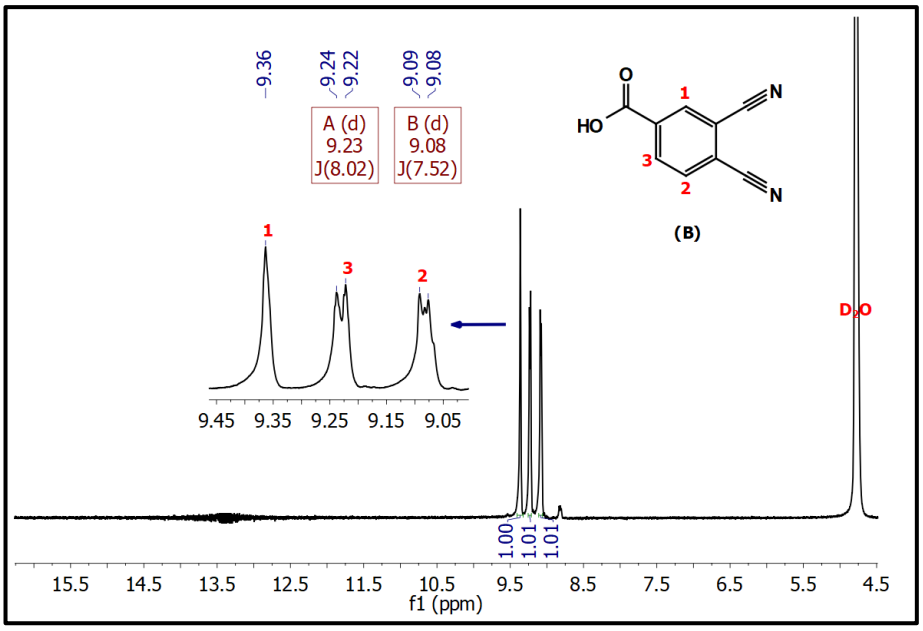


Şekil 7.4: B Bileşiğine ait kütle spektrumu (Matriksiz).

Kütle spektrumu (MALDI-TOF, (+) (m/z)): 127.127'de gözlenen $[M\text{-}COOH]^+$ -COOH kopması, 144.061' de gözlenen $[M\text{-}CO]^+$ -CO kopması ve 155.538'de gözlenen $[M\text{-}OH]^+$ -OH kopması beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.4).



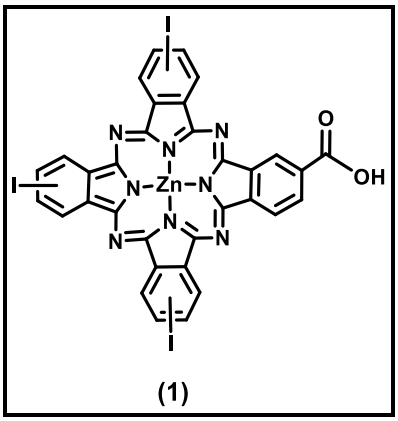
Şekil 7.5: B Bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu (DMSO-d_6).



Şekil 7.6: B Bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu (DMSO-d_6/D_2O).

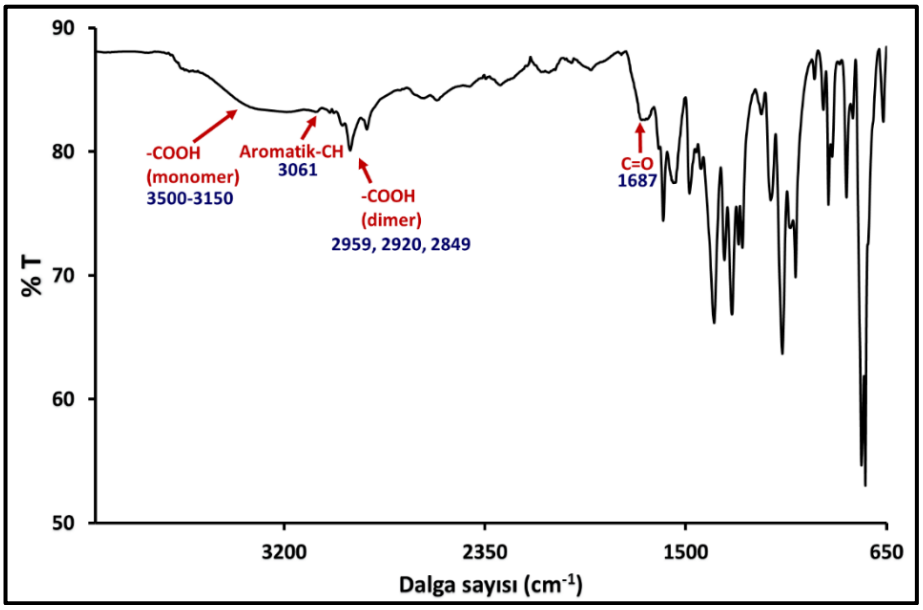
^{1}H NMR (DMSO-d_6, 500 MHz, δ ppm): 14.01 ppm'de 4 numaralı karboksilik asit protonuna (-COOH) ait 1H'lik yayvan bir pik, 8.51 ppm'de 1 numaralı aromatik protona ait 1H'lik singlet bir pik, 8.34 ppm'de 3 numaralı aromatik protona ait 1H'lik dublet bir pik (*J*: 8.13 Hz) ve 8.26 ppm'de 2 numaralı aromatik protona ait 1H'lik dublet bir pik (*J*: 8.11 Hz) olarak gözlenmiştir (Şekil 7.5). Şekil 7.6'da verilen spektrumda görüldüğü gibi D_2O ilavesinden sonra 4 numaralı karboksilik asit protonuna (-COOH) ait 14.01 ppm'deki pik gözlenmemiştir. Bu iki ^{1}H NMR spektrumundan elde edilen bulgular **B** bileşiğinin yapısı ile uyumludur.

7.1.2. 2-Karboksi-9 (10), 16 (17), 23 (24)-tri-(iyodo)ftalosiyaninato çinko(II) Asimetrik Ftalosiyanin (1) Bileşiğinin Yapı Aydınlatılması



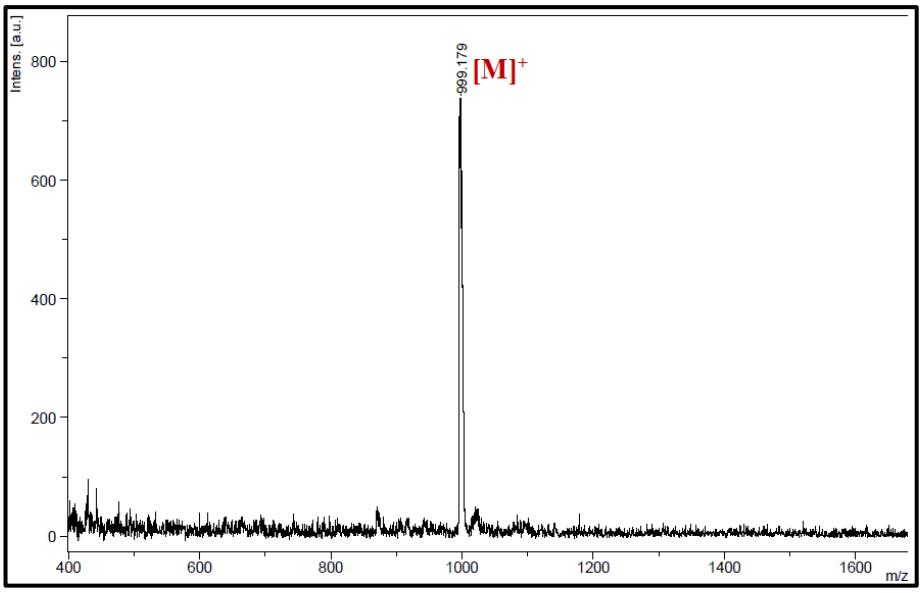
Şekil 7.7: 1 Numaralı bileşiğin yapısı.

1 numaralı bileşiğe (Şekil 7.7) ait FT-IR, kütle, ^{1}H NMR, UV-Vis ve floresans spektrumları aşağıda verilmiştir.



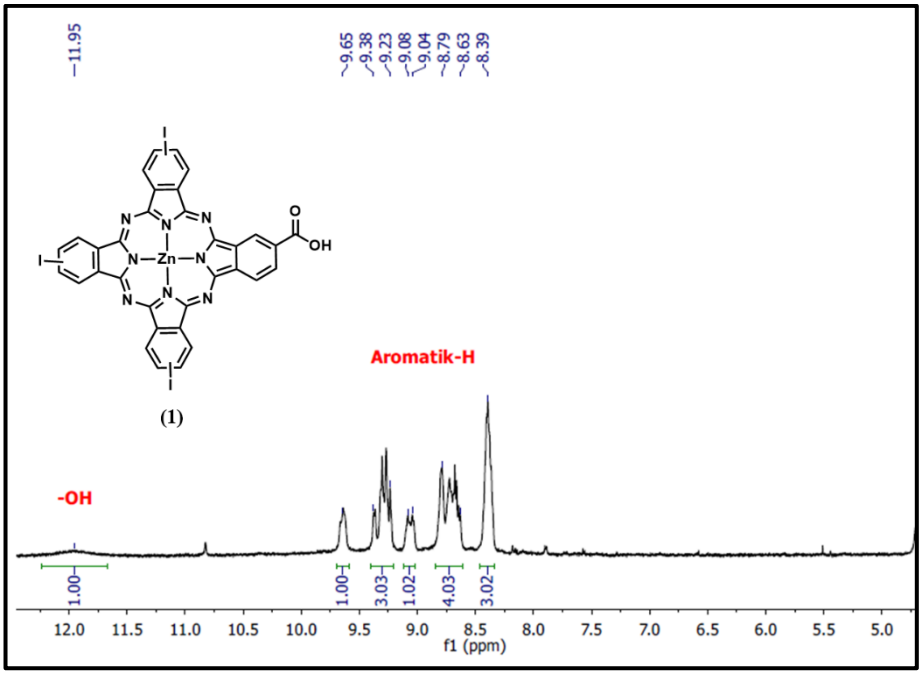
Şekil 7.8: 1 Numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu (ν_{max}/cm^{-1}): 3500-3150 (-COOH, monomer), 3061 (aromatik-CH), 2959, 2920, 2849 (-COOH, dimer) ve 1687 (-C=O)'de gözlenen gerilim titreşimleri beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.8).

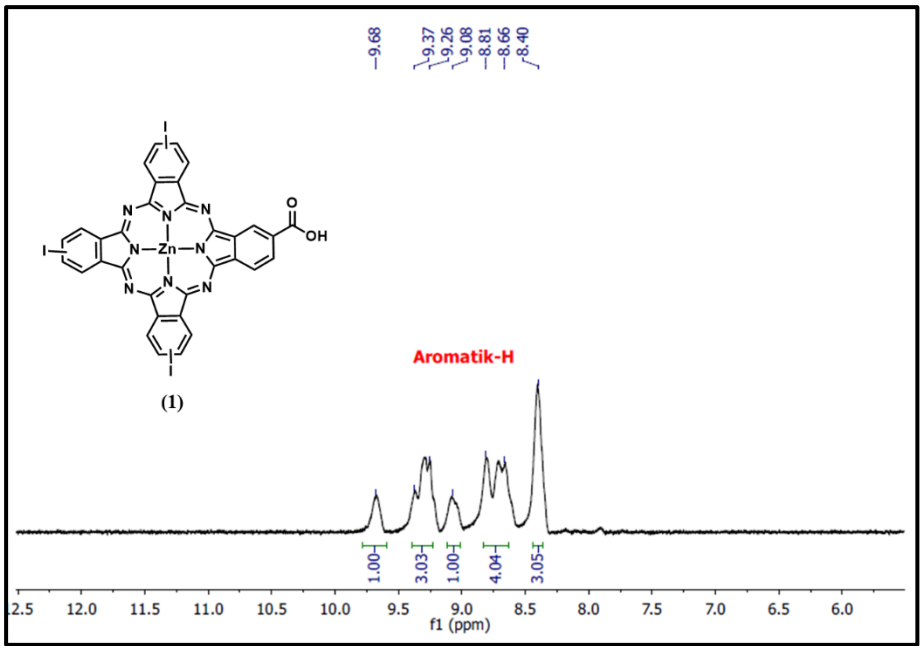


Şekil 7.9: 1 Numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu (Matriks: DIT).

Kütle spektrumu (MALDI-TOF, (+) (m/z)): 999.179'da gözlenen $[M]^+$ moleküler iyon piki beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.9).

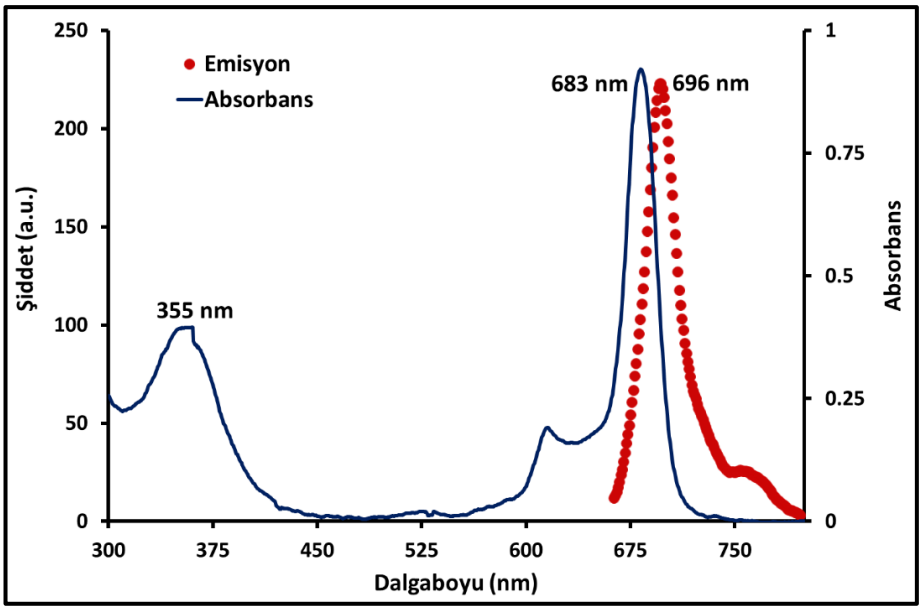


Şekil 7.10: 1 Numaralı bileşiğe ait ^{1}H NMR spektrumu (THF-d_8).



Şekil 7.11: 1 Numaralı bileşiğe ait ^{1}H NMR spektrumu (THF-d_8/D_2O).

^{1}H NMR (THF-d_8, 500 MHz, δ ppm): Aromatik protonlara ait pikler, 9.65 ppm'de 1H'lik singlet bir pik, 9.38-9.23 ppm'ler arasında 3H'lik multiplet bir pik, 9.08-9.04 ppm'leri arasında 1H'lik multiplet bir pik, 8.79-8.63 ppm'leri arasında 4H'lik multiplet bir pik ve 8.39 ppm'de 3H'lik singlet bir pik olarak gözlenmektedir. Buna ek olarak 11.95 ppm'de karboksilik asit protonuna (-COOH) ait 1H'lik yayvan bir pik gözlenmiştir (Şekil 7.10). Şekil 7.11'de verilen spektrumda görüldüğü gibi D_2O ilavesinden sonra karboksilik asit protonuna (-COOH) ait 11.95 ppm'deki pik gözlenmemiştir. Bu iki ^{1}H NMR spektrumundan elde edilen bulgular **1** numaralı bileşiğinin yapısı ile uyumludur.



Şekil 7.12: 1 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu (DMSO, 1.2×10^{-5} M) ve floresans spektrumu (DMSO, 1.2×10^{-5} M, λ_{ex}=650 nm).

UV-Vis Spektrumu (DMSO, λ_{max}/nm): **1** numaralı bileşiğin DMSO içerisinde 1.2×10^{-5} M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin UV-Vis spektrumunda (Şekil 7.12) gözlenen dalga boyu değerleri (λ_{max}) ve bu değerlere karşılık gelen molar absorplama katsayıları (Ɛ) Tablo 7.1'de verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde **1** numaralı bileşiğe ait Q bandı 683 nm'de ve Soret bandı ise 355 nm'de gözlenmiştir.

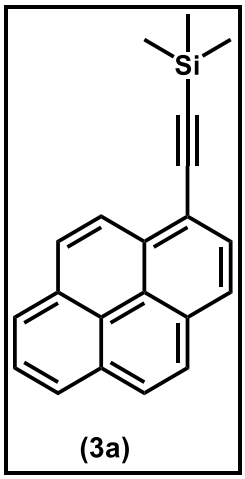
Floresans Spektrumu (DMSO, 1.2×10^{-5} M): **1** numapralı bileşiğin DMSO içerisinde 1.2×10^{-5} M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin λ_{ex}=650 nm'de uyarılması sonucunda elde edilen emisyon dalga boyu 696 nm'de gözlenmiştir (Şekil 7.12).

Tablo 7.1: 1 numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu ölçümünde gözlenen dalga boyları (λ_{max}) ve molar absorplama katsayıları (log Ɛ).

Bileşik	**λ_{max} (nm)**	**Log Ɛ**
1	683	4.88
	616	4.20
	355	4.52

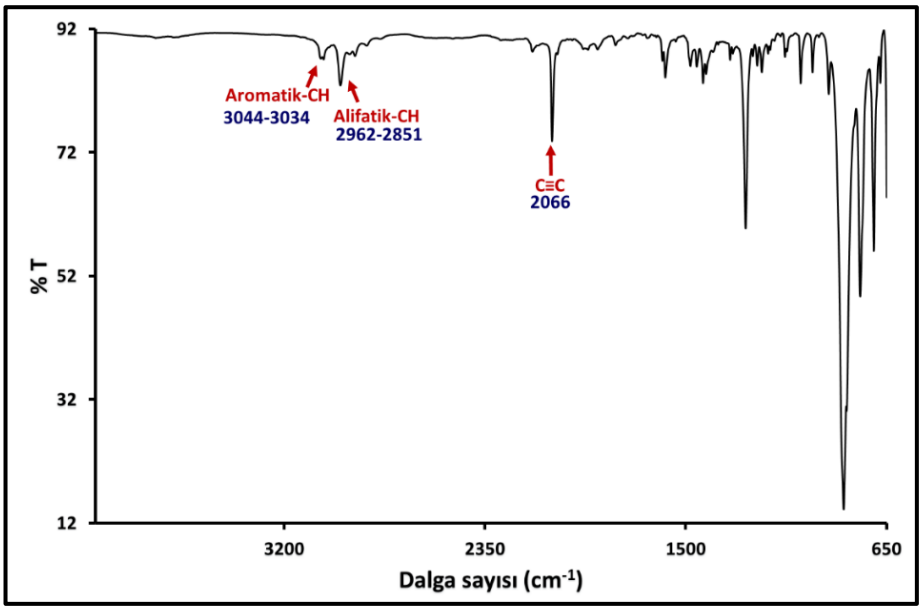
1 Numaralı asimetrik çinko(II) ftalosiyanin bileşiğinin (**1**) sentezini gerçekleştirmek için öncelikli olarak n-pentanol/DBU sistemi kullanılmıştır. Ancak reaksiyon ortamında bir süre sonra beyaz katılar halinde çökeltiler oluşmuş ve reaksiyonun gerçekleşmediği gözlenmiştir. 4-Karboksi ftalonitril (**B**) ve 4-iyodoftalonitril (**A**) bileşiklerinin DMF içerisindeki çözünürlüklerinin iyi olmasından dolayı reaksiyon çözücüsü olarak DMF kullanılarak **1** numaralı asimetrik çinko(II) ftalosiyanin bileşiğinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Asimetrik ftalosiyanin bileşiklerinin sentezinde en önemli nokta kullanılacak olan ftalonitril bileşiklerinin stokiyometrik oranlarının belirlenmesi olduğundan farklı oranlarda 4-karboksi ftalonitril (**B**) ve 4-iyodoftalonitril (**A**) bileşikleri kullanılarak reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. En iyi sonucun 1 eqv. 4-karboksi ftalonitril (**B**) bileşiğine karşılık olarak 5 eqv. 4-iyodoftalonitril (**A**) bileşiğinin kullanılmasıyla elde edildiği tespit edilmiştir. Stokiyometrik oran olarak 4-karboksi ftalonitril (**B**) bileşiğinin reaksiyon ortamında fazla kullanılması durumunda kolaylıkla H bağı yapabilen -COOH bulunduran diğer izomerlerin (A_2B_2, AB_3 ve B_4) daha fazla oranda oluşma ihtimalide arttığından dolayı saflaştırma işlemi daha zor bir hal almaktadır. Bu sebepten dolayı 4-karboksi ftalonitril (**B**) ve 4-iyodoftalonitril (**A**) bileşikleri için belirlenen 1:5 oranı kullanıldığında 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-tetra(iyodo) ftalosiyaninato çinko(II) (A_4) bileşiğinin reaksiyon ortamındaki oranı arttırılıp -COOH bulunduran diğer izomerlerin (A_2B_2, AB_3 ve B_4) reaksiyon ortamındaki oranı azaltılmaktadır. Saflaştırma sırasında çözünürlüğü daha iyi olan 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-tetra(iyodo) ftalosiyaninato çinko(II) (A_4) bileşiğini 2-karboksi-9(10),16(17),23(24)-tri-(iyodo) ftalosiyaninato çinko(II) asimetrik ftalosiyanin bileşiğinden (**1**) ayrıma işleminin diğer izomerleri ayırma işleminden daha kolay olduğu gözlenmiştir. Silikajel doldurulmuş kolonda önce THF:n-hekzan (1:1) daha sonra THF:su (40:1) çözücü sistemleri kullanılarak 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-tetra(iyodo) ftalosiyaninato çinko(II) (A_4) ve 2-karboksi-9(10),16(17),23(24)-tri-(iyodo)ftalosiyaninato çinko(II) asimetrik ftalosiyanin bileşiklerinin (**1**) ayrımı en iyi biçimde gerçekleştirilmiştir. Diğer izomerlerin (A_2B_2, AB_3 ve B_4) ham ürün içerisinde oran olarak az bulunmasından dolayı bu izomerler için ayırma işlemine ihtiyaç duyulmamıştır.

7.1.3. Trimetil(piren-1-il-etinil)silan (3a) Bileşiğinin Yapı Aydınlatılması



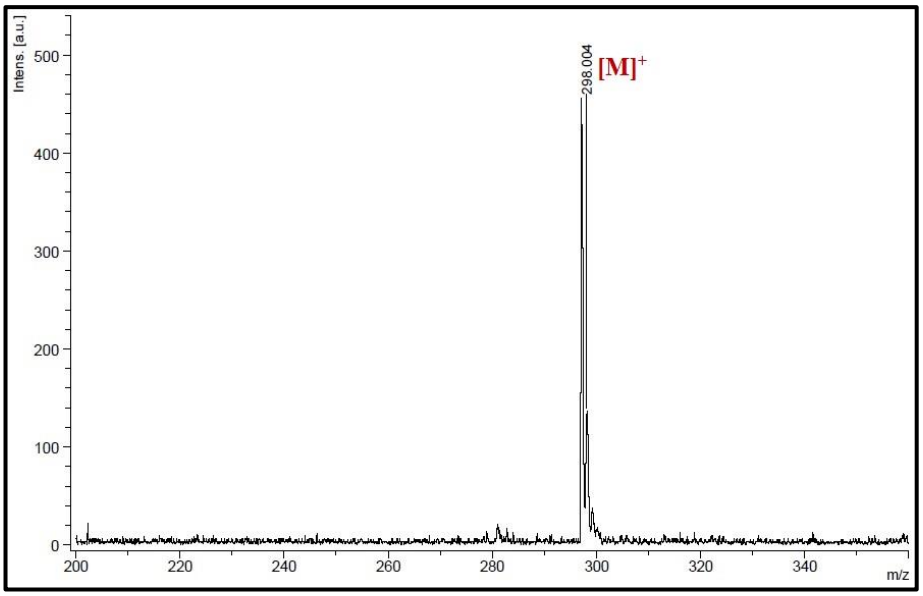
Şekil 7.13. 3a Numaralı bileşiğin yapısı.

3a numaralı bileşiğe (Şekil 7.13) ait FT-IR, kütle, ^{1}H NMR, UV-Vis ve floresans spektrumları aşağıda verilmiştir.



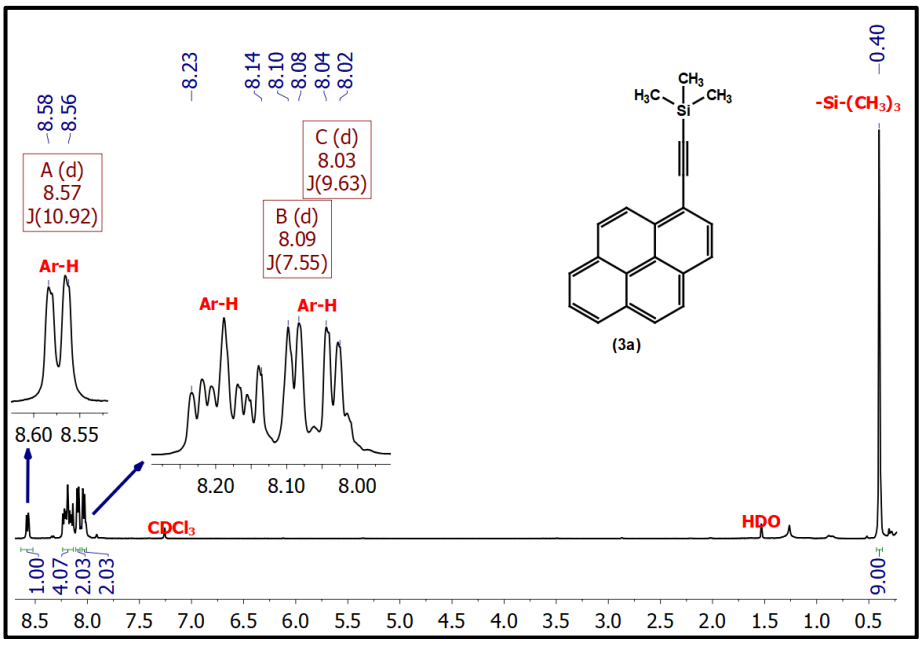
Şekil 7.14: 3a Numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu (ν_{max}/cm^{-1}): 3044-3034 (Aromatik-CH), 2962-2851 (alifatik-CH) ve 2066 (-C≡C)'da gözlenen gerilim titreşimleri beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.14).



Şekil 7.15: 3a Numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu (Matriksiz).

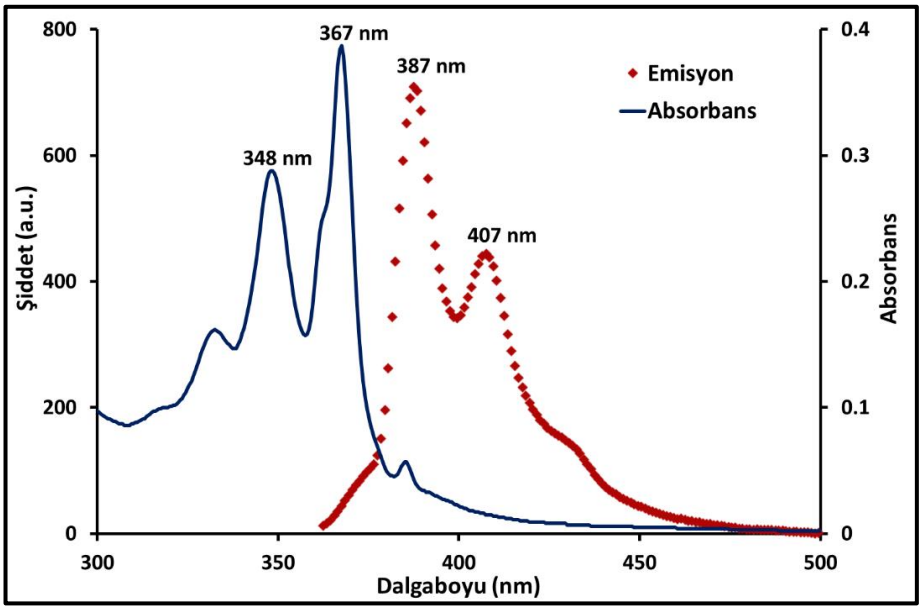
Kütle spektrumu (MALDI-TOF, (+) (m/z)): 298.004'de gözlenen $[M]^+$ moleküler iyon piki beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.15).



Şekil 7.16: 3a Numaralı bileşiğe ait ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$).

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, δ ppm): Aromatik protonlara ait pikler, 8.57 ppm'de 1H'lik dublet bir pik (*J*: 10.92 Hz), 8.23-8.14 ppm'leri arasında 4H'lik multiplet bir pik, 8.09 ppm'de 2H'lik dublet bir pik (*J*: 7.55 Hz) ve 8.03 ppm'de 2H'lik dublet bir pik (*J*: 9.63 Hz) olarak gözlenmiştir. -Si(CH_3)$_3$ alifatik protonlarına ait pik

0.40 ppm'de 9H'lik singlet bir pik olarak gözlenmiş olup **3a** numaralı bileşiğin yapısı ile uyumludur (Şekil 7.16).



Şekil 7.17: 3a Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu ($CHCl_3$, 1.0×10^{-5} M) ve floresans spektrumu ($CHCl_3$, 2.0×10^{-6} M, λ_{ex}=348 nm).

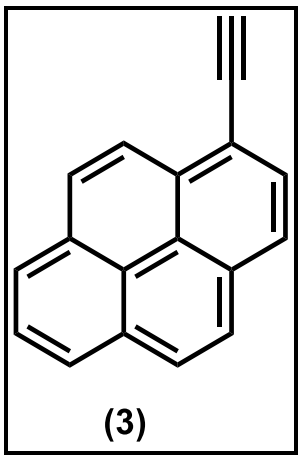
UV-Vis Spektrumu ($CHCl_3$, λ_{max}/nm): **3a** bileşiğinin $CHCl_3$ içerisinde 1.0×10^{-5} M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin UV-Vis spektrumunda (Şekil 7.17) gözlenen dalga boyu değerleri (λ_{max}) ve bu değerlere karşılık gelen molar absorplama katsayıları (log Ɛ) Tablo 7.2'de verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde piren bileşiğine ait bantlar 367 ve 348 nm'de gözlenmiştir.

Floresans Spektrumu ($CHCl_3$, 2.0×10^{-6} M): **3a** bileşiğinin $CHCl_3$ içerisinde 2.0×10^{-6} M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin λ_{ex}=348 nm'de uyarılması sonucunda elde edilen emisyon dalga boyları 407 ve 387 nm'de gözlenmiştir (Şekil 7.17).

Tablo 7.2: 3a Numaralı bileşiğine ait UV-Vis spektrumu ölçümünde gözlenen dalga boyları (λ_{max}) ve molar absorplama katsayıları (log Ɛ).

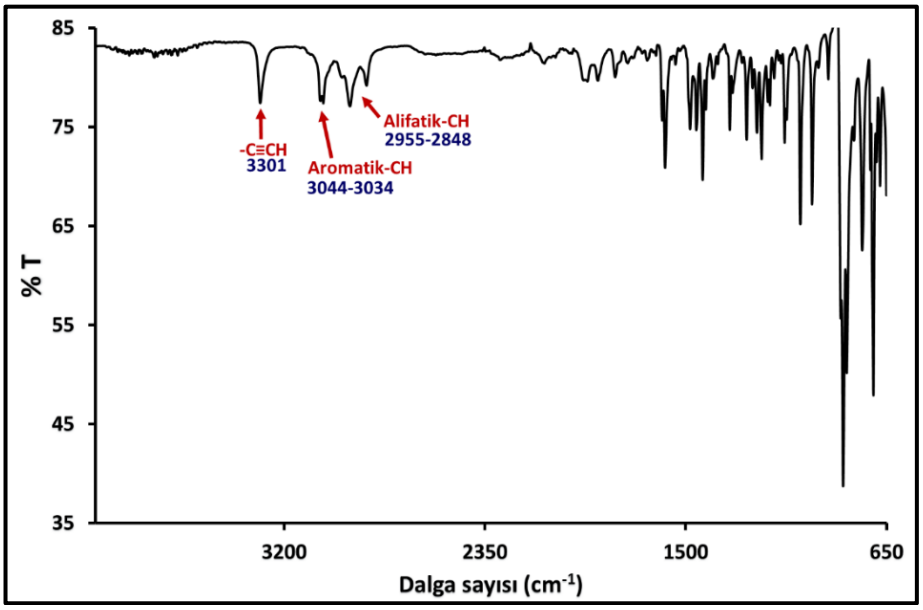
Bileşik	**λ_{max} (nm)**	**Log Ɛ**
3a	367	4.58
	348	4.46

7.1.4. 1-Etinil piren (3) Bileşiğinin Yapı Aydınlatılması



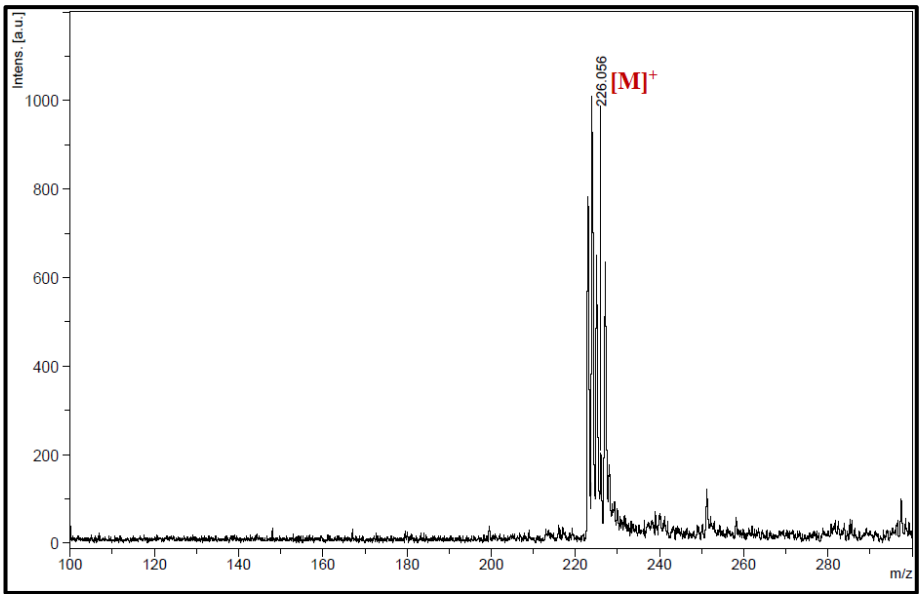
Şekil 7.18: 3 Numaralı bileşiğin yapısı.

3 numaralı bileşiğe (Şekil 7.18) ait FT-IR, kütle, ^{1}H NMR, UV-Vis ve floresans spektrumları aşağıda verilmiştir.



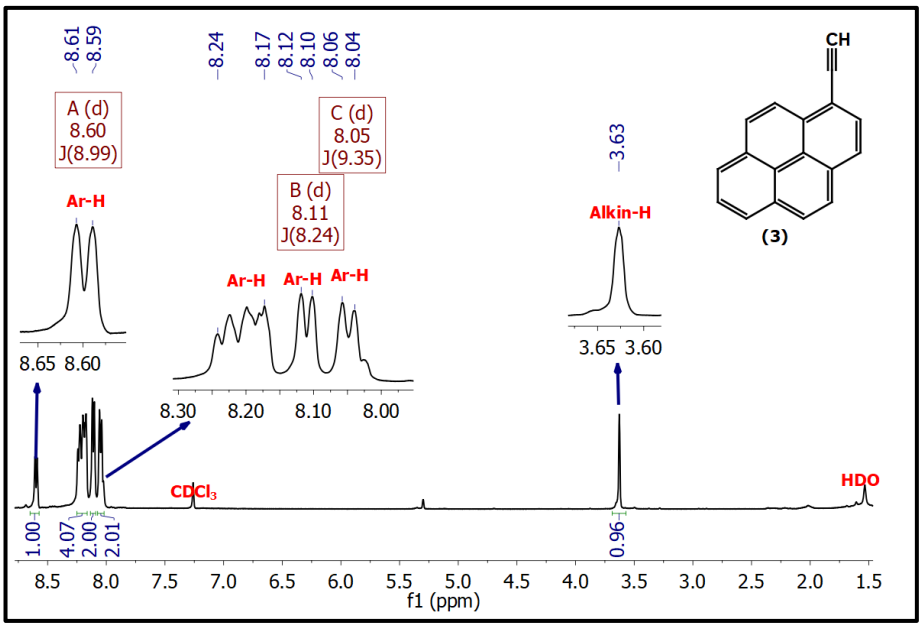
Şekil 7.19: 3 Numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu (ν_{max}/cm^{-1}): 3301 (-C≡CH), 3044-3034 (aromatik-CH) ve 2955-2848 (alifatik-CH)'de gözlenen gerilim titreşimleri beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.19).



Şekil 7.20: 3 Numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu (Matriks: DHB).

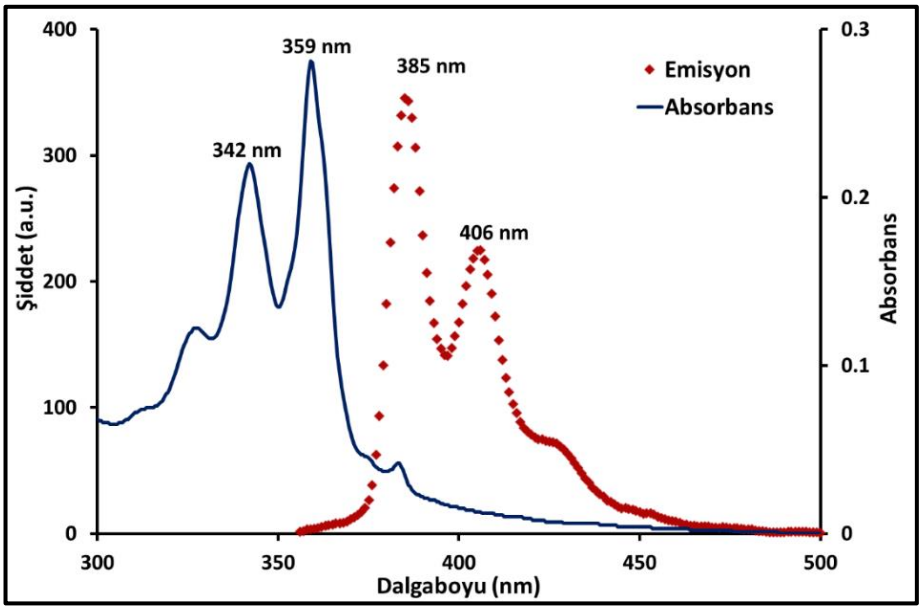
Kütle spektrumu (MALDI-TOF, (+) (m/z)): 226.056'da gözlenen $[M]^+$ moleküler iyon piki beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.20).



Şekil 7.21: 3 Numaralı bileşiğe ait ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$).

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, δ ppm): Aromatik protonlara ait pikler, 8.60 ppm'de 1H'lik dublet bir pik (*J*: 8.99 Hz), 8.24-8.17 ppm'leri arasında 4H'lik multiplet bir pik, 8.11 ppm'de 2H'lik dublet bir pik (*J*: 8.24 Hz) ve 8.05 ppm'de 2H'lik dublet bir pik (*J*: 9.35 Hz) olarak gözlenmiştir. -C≡CH alifatik protona ait pik 3.63 ppm'de 1H'lik

singlet bir pik olarak gözlenmiş olup **3** numaralı bileşiğin yapısı ile uyumludur (Şekil 7.21).



Şekil 7.22: 3 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu ($CHCl_3$, 1.0×10^{-5} M) ve floresans spektrumu ($CHCl_3$, 2.0×10^{-6} M, λ_{ex}=342 nm).

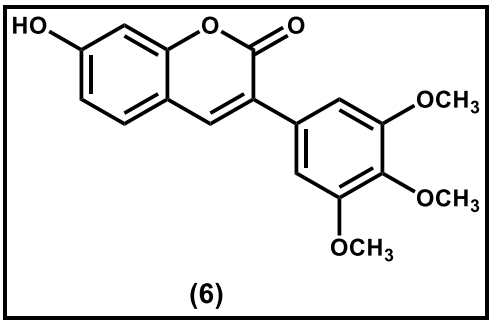
UV-Vis Spektrumu ($CHCl_3$, λ_{max}/nm): **3** numaralı bileşiğe ait $CHCl_3$ içerisinde 1.0×10^{-5} M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin UV-Vis spektrumunda (Şekil 7.22) gözlenen dalga boyu değerleri (λ_{max}) ve bu değerlere karşılık gelen molar absorplama katsayıları (log Ɛ) Tablo 7.3'de verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde piren bileşiğine ait bantlar 359 ve 342 nm'de gözlenmiştir.

Floresans Spektrumu ($CHCl_3$, 2.0×10^{-6} M): **3** numaralı bileşiğin $CHCl_3$ içerisinde 2.0×10^{-6} M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin λ_{ex}=342 nm'de uyarılması sonucunda elde edilen emisyon dalga boyları 406 ve 385 nm'de gözlenmiştir (Şekil 7.22).

Tablo 7.3: 3 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu ölçümünde gözlenen dalga boyları (λ_{max}) ve molar absorplama katsayıları (log Ɛ).

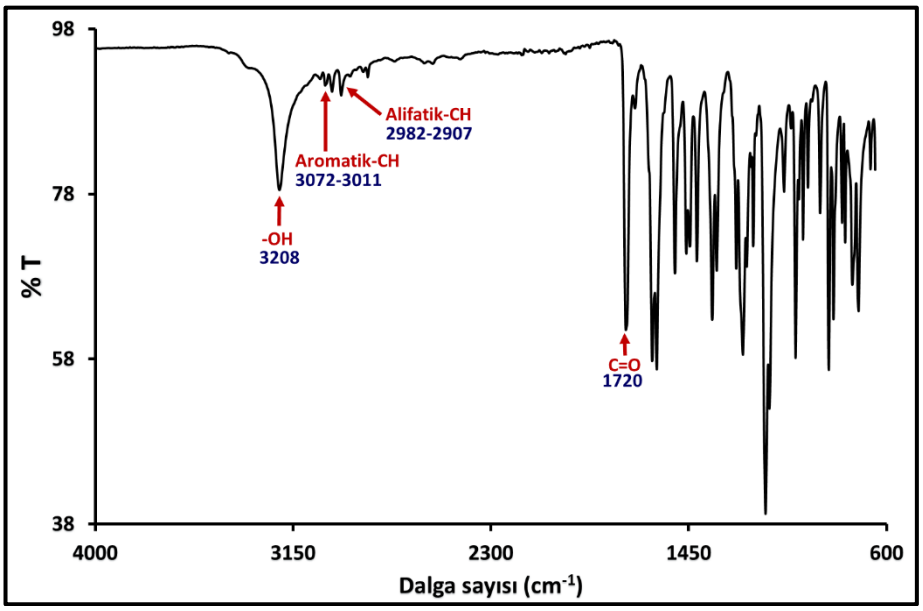
Bileşik	**λ_{max} (nm)**	**Log Ɛ**
3	359	4.45
	342	4.34

7.1.5. 7-Hidroksi-3-(3,4,5-trimetoksifenil)kumarin (6) Bileşiğinin Yapı Aydınlatılması



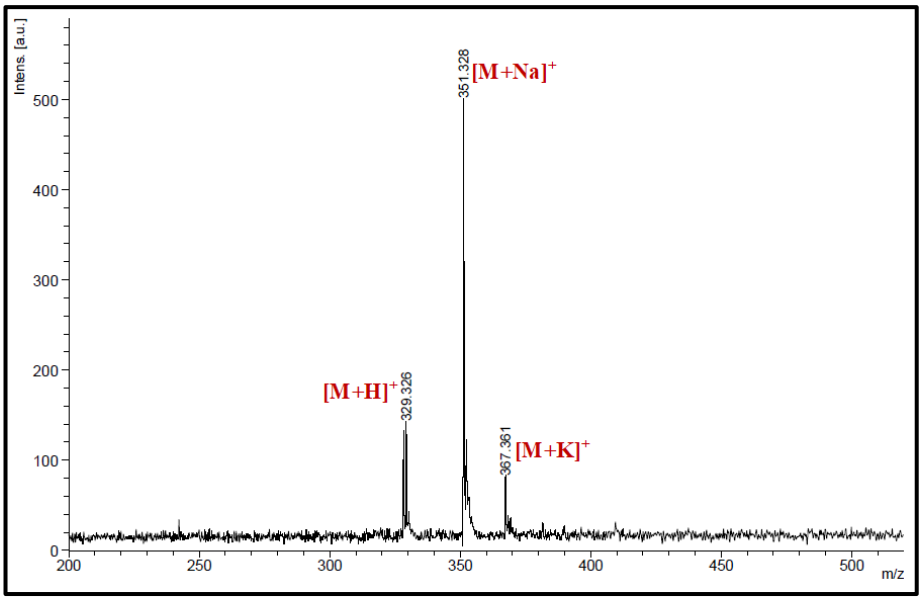
Şekil 7.23: 6 Numaralı bileşiğin yapısı.

6 numaralı bileşiğe (Şekil 7.23) ait FT-IR, kütle, ^{1}H NMR, UV-Vis ve floresans spektrumları aşağıda verilmiştir.



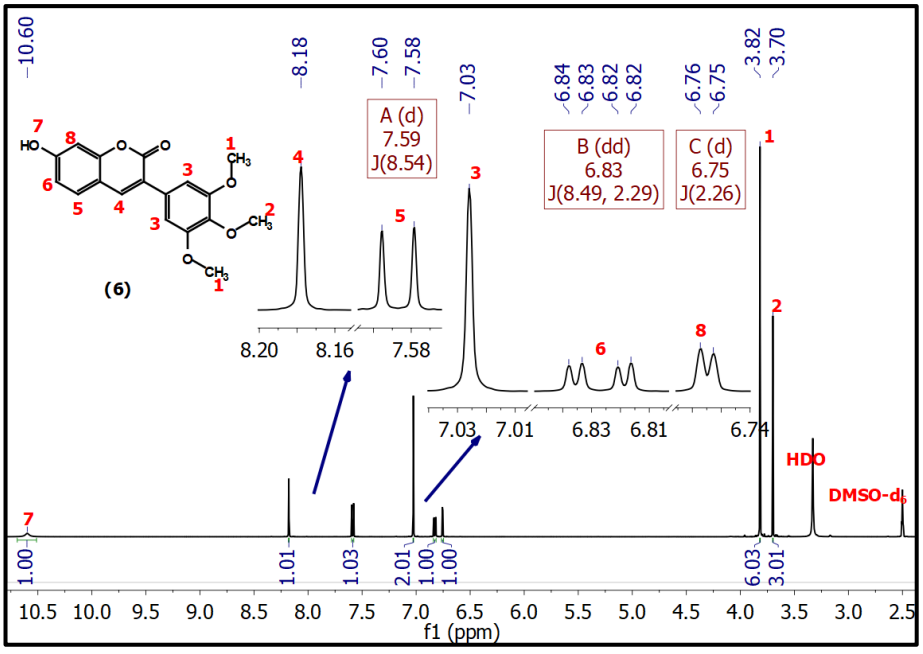
Şekil 7.24: 6 Numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu (ν_{max}/cm^{-1}): 3208 (-OH), 3072-3011 (aromatik-CH), 2982-2907 (alifatik-CH) ve 1720 (-C=O)'de gözlenen gerilim titreşimleri beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.24).



Şekil 7.25: 6 Numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu (Matriks: DHB).

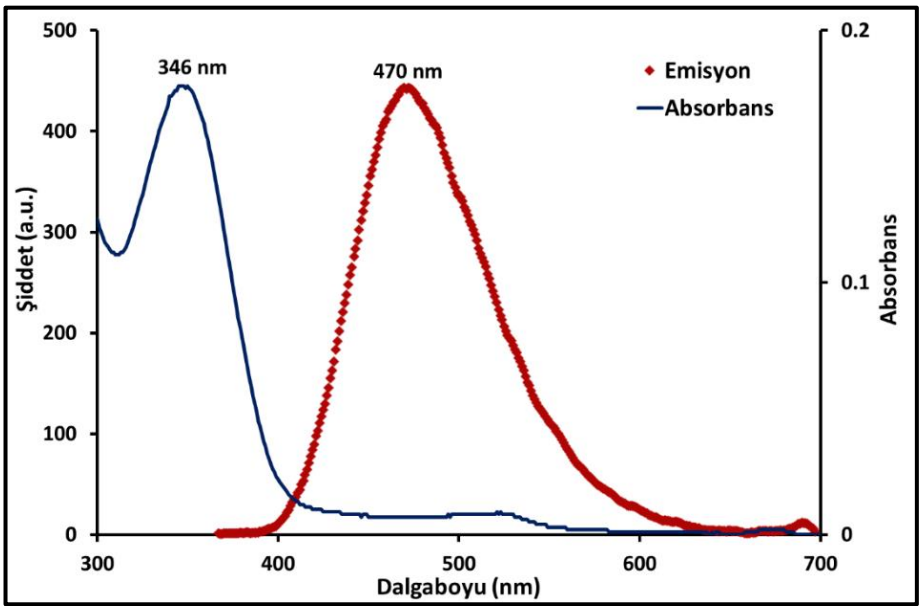
Kütle spektrumu (MALDI-TOF, (+) (m/z)): 329.326'da gözlenen $[M+H]^+$, 351.328'de gözlenen $[M+Na]^+$ ve 367.361'de gözlenen $[M+K]^+$ pikleri beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.25).



Şekil 7.26: 6 Numaralı bileşiğe ait ^{1}H NMR spektrumu (DMSO-d_6).

^{1}H NMR (DMSO-d_6, 500 MHz, δ ppm): 10.60 ppm'de 7 numaralı -OH protonuna ait 1H'lik yayvan bir pik ve 8.18 ppm'de 4 numaralı lakton halkası protonuna ait 1H'lik singlet bir pik gözlenmiştir. 5, 3, 6 ve 8 numaralı aromatik

protonlara ait pikler sırasıyla 7.59 ppm'de 1H'lik dublet bir pik (*J*: 8.54 Hz), 7.03 ppm'de 2H'lik singlet bir pik, 6.83 ppm'de 1H'lik dubletin dubleti bir pik (*J*: 8.49, 2.29 Hz) ve 6.75 ppm'de 1H'lik dublet bir pik (*J*: 2.26 Hz) olarak gözlenmiştir. 1ve 2 numaralı alifatik protonlara ait pikler, 3.82 ppm'de 6H'lik singlet bir pik ve 3.70 ppm'de 3H'lik singlet bir pik gözlenmiş olup **6** numaralı bileşiğin yapısı ile uyumludur (Şekil 7.26).



Şekil 7.27: 6 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu ($CHCl_3$, 1.0×10^{-5} M) ve floresans spektrumu ($CHCl_3$, 2.0×10^{-6} M, λ_{ex}=346 nm).

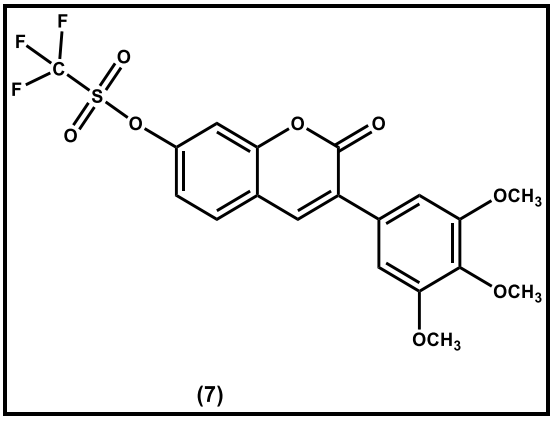
UV-Vis Spektrumu ($CHCl_3$, λ_{max}/nm): **6** numaralı bileşiğe ait $CHCl_3$ içerisinde 1.0×10^{-5} M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin UV-Vis spektrumunda (Şekil 7.27) gözlenen dalga boyu değeri (λ_{max}) ve bu değerlere karşılık gelen molar absorplama katsayısı (log Ɛ) Tablo 7.4'de verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde kumarin bileşiğine ait bant 346 nm'de gözlenmiştir.

Floresans Spektrumu ($CHCl_3$, 2.0×10^{-6} M): **6** numaralı bileşiğin $CHCl_3$ içerisinde 2.0×10^{-6} M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin λ_{ex}=346 nm'de uyarılması sonucunda elde edilen emisyon dalga boyu 470 nm'de gözlenmiştir (Şekil 7.27).

Tablo 7.4: 6 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu ölçümünde gözlenen dalga boyu (λ_{max}) ve molar absorplama katsayısı (log Ɛ).

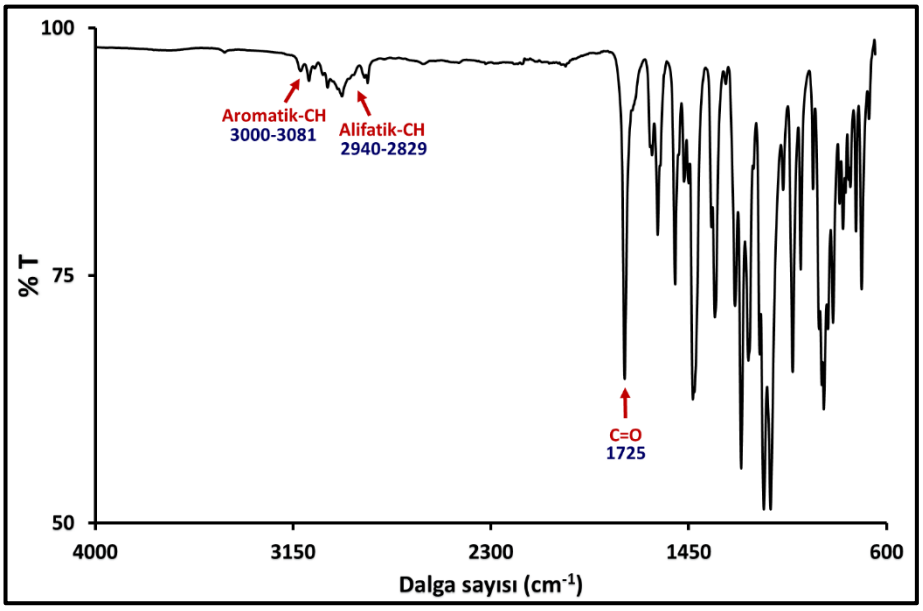
Bileşik	λ_{max} (nm)	Log Ɛ
6	346	4.25

7.1.6. 7-Triflorometansülfo-3-(3,4,5-trimetoksifenil)kumarin (7) Bileşiğinin Yapı Aydınlatılması



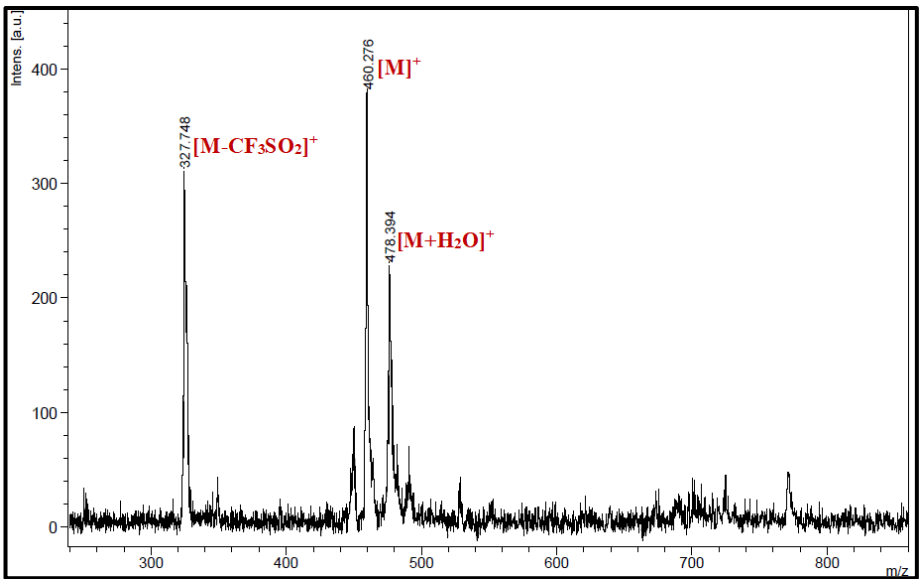
Şekil 7.28: 7 Numaralı bileşiğin yapısı.

7 numaralı bileşiğe (Şekil 7.28) ait FT-IR, kütle, ^{1}H NMR, UV-Vis ve floresans spektrumları aşağıda verilmiştir.



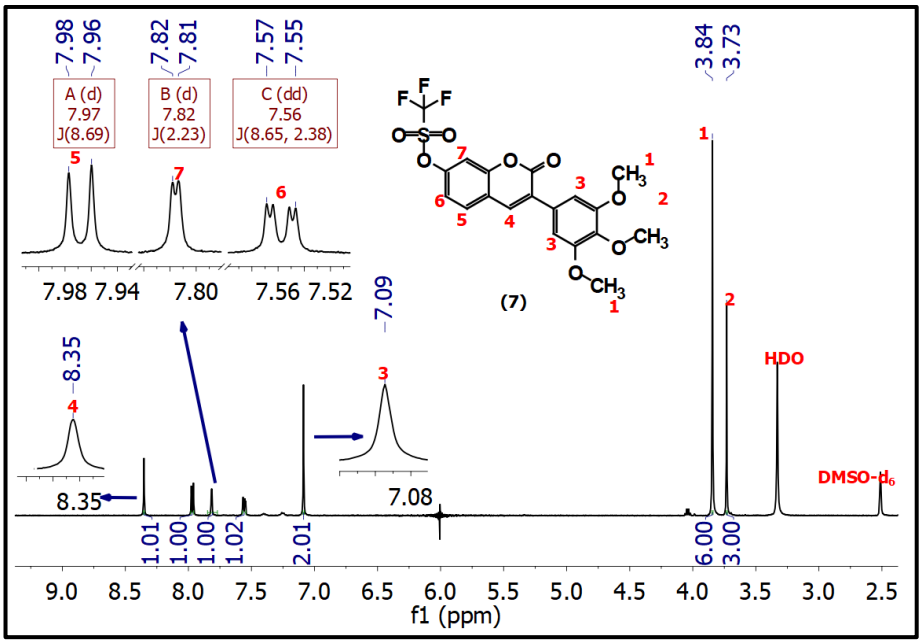
Şekil 7.29: 7 Numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu (ν_{max}/cm^{-1}): 3000-3081 (Aromatik-CH), 2940-2829 (alifatik-CH) ve 1725 (-C=O)'de gözlenen gerilim titreşimleri beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.29).



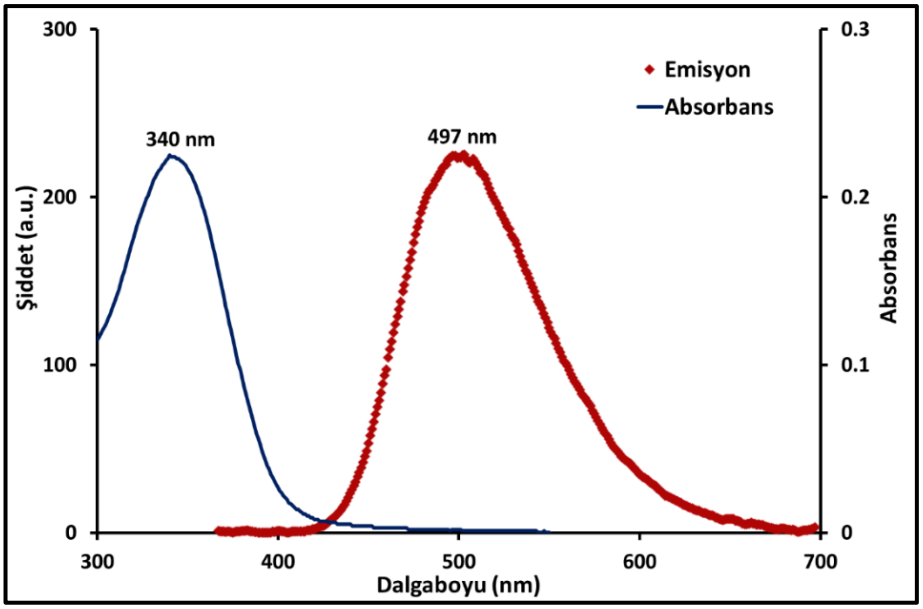
Şekil 7.30: 7 Numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu (Matriks: DIT).

Kütle spektrumu (MALDI-TOF, (+) (m/z)): 327.748'de gözlenen $[M\text{-}CF_3SO_2]^+$ triflorometansülfo grubunun kopması, 460.276'da gözlenen $[M]^+$ moleküler iyon piki ve 478.394'de gözlenen $[M+H_2O]^+$ pik beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.30).



Şekil 7.31: 7 Numaralı bileşiğe ait ^1H NMR spektrumu (DMSO-d_6).

^{1}H NMR (DMSO-d_6, 500 MHz, δ ppm): 8.35 ppm'de 4 numaralı lakton halkası protonuna ait 1H'lik singlet bir pik gözlenmiştir. 5, 7, 6 ve 3 numaralı aromatik protonlara ait pikler sırasıyla 7.97 ppm'de 1H'lik dublet bir pik (*J*: 8.69 Hz), 7.82 ppm'de 1H'lik bir dublet pik (*J*: 2.23 Hz), 7.56 ppm'de 1H'lik bir dubletin dubleti pik (*J*: 8.65, 2.38 Hz) ve 7.09 ppm'de 2H'lik singlet bir pik olarak gözlenmiştir. 1 ve 2 numaralı alifatik protonlara ait pikler, 3.84 ppm'de 6H'lik singlet bir pik ve 3.73 ppm'de 3H'lik singlet bir pik olarak gözlenmiş olup **7** numaralı bileşiğin yapısı ile uyumludur (Şekil 7.31).



Şekil 7.32: 7 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu ($CHCl_3$, 1.0×10^{-5} M) ve floresans spektrumu ($CHCl_3$, 2.0×10^{-6} M, λ_{ex}=340 nm).

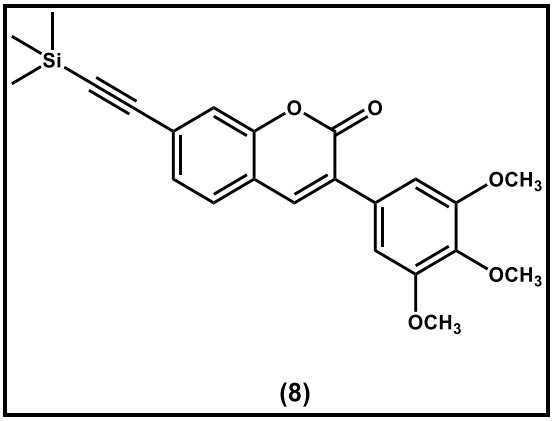
UV-Vis Spektrumu ($CHCl_3$, λ_{max}/nm): **7** numaralı bileşiğe ait $CHCl_3$ içerisinde 1.0×10^{-5} M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin UV-Vis spektrumunda (Şekil 7.32) gözlenen dalga boyu değeri (λ_{max}) ve bu değerlere karşılık gelen molar absorplama katsayısı (log Ɛ) Tablo 7.5'de verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde kumarin bileşiğine ait bant 340 nm'de gözlenmiştir.

Floresans Spektrumu ($CHCl_3$, 2.0×10^{-6} M): **7** numaralı bileşiğin $CHCl_3$ içerisinde 2.0×10^{-6} M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin λ_{ex}=340 nm'de uyarılması sonucunda elde edilen emisyon dalga boyu 497 nm'de gözlenmiştir (Şekil 7.32).

Tablo 7.5: 7 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu ölçümünde gözlenen dalga boyu (λ_{max}) ve molar absorplama katsayısı (log Ɛ).

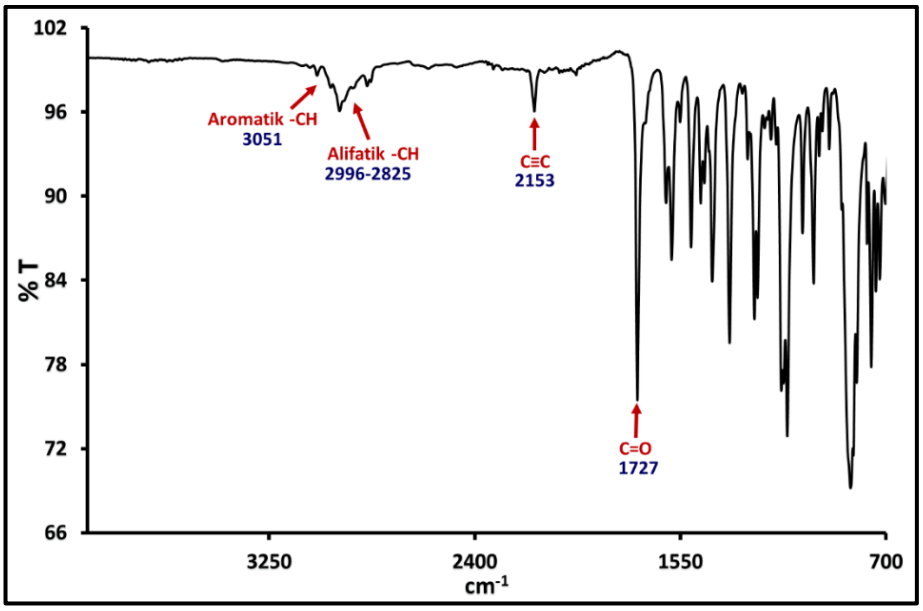
Bileşik	λ_{max} (nm)	Log Ɛ
7	340	4.35

7.1.7. 3-(3,4,5-Trimetoksifenil)-7-((trimetilsilil)etinil)kumarin (8) Bileşiğinin Yapı Aydınlatılması



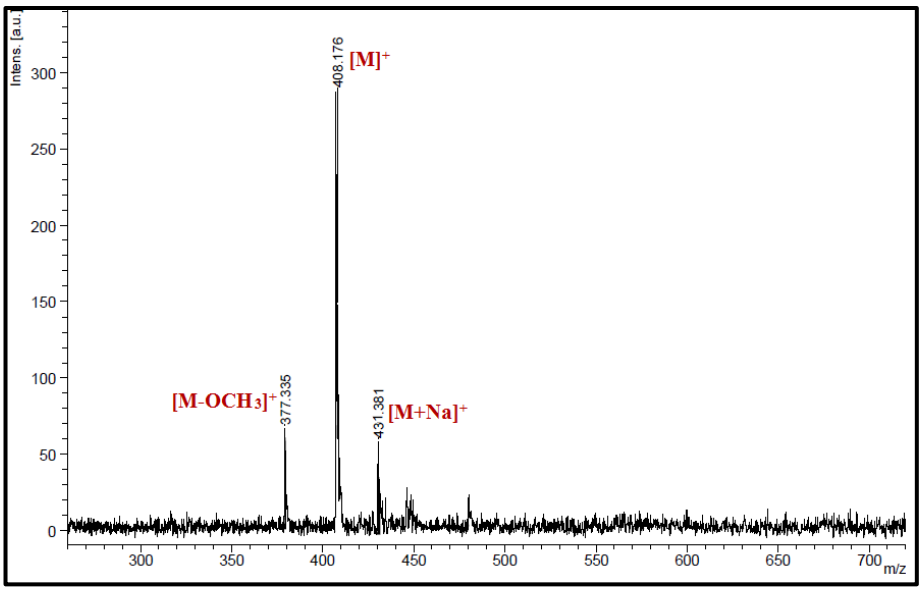
Şekil 7.33: 8 Numaralı bileşiğin yapısı.

8 numaralı bileşiğe (Şekil 7.33) ait FT-IR, kütle, ^{1}H NMR, UV-Vis ve floresans spektrumları aşağıda verilmiştir.



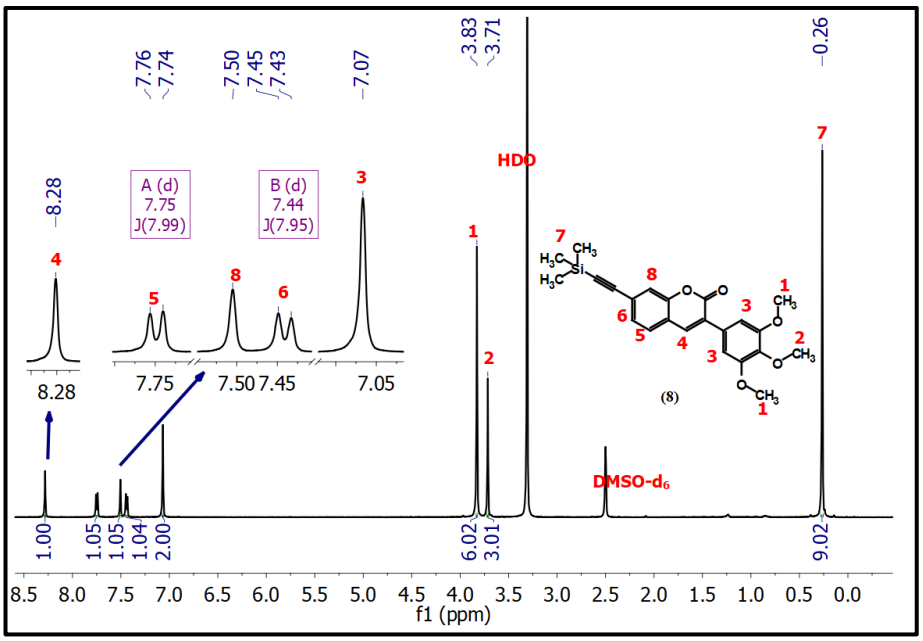
Şekil 7.34: 8 Numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu (ν_{max}/cm^{-1}): 3051 (Aromatik-CH), 2996-2825 (alifatik-CH), 2153 (-C≡C) ve 1727 (-C=O)'de gözlenen gerilim titreşimleri beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.34).



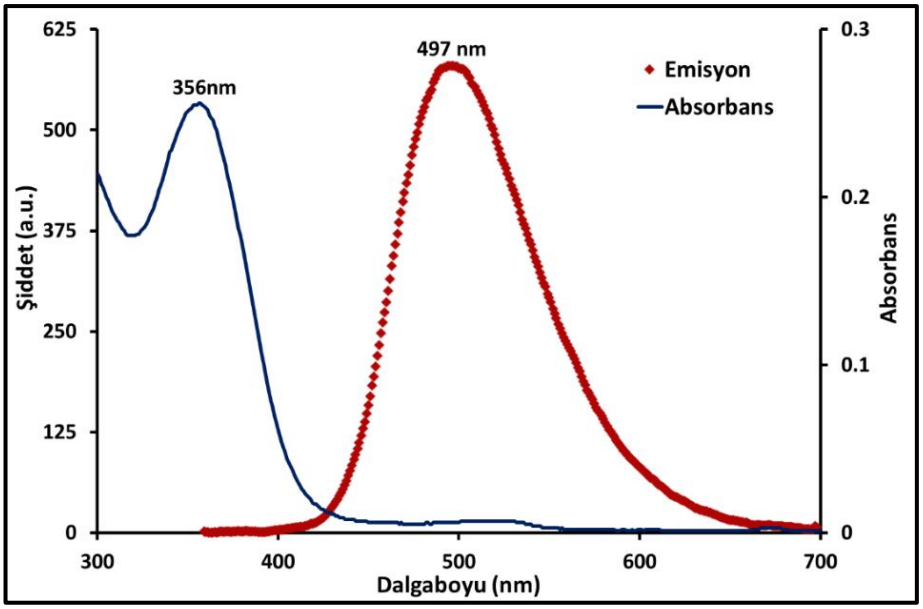
Şekil 7.35: 8 Numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu (Matriks: DIT).

Kütle spektrumu (MALDI-TOF, (+) (m/z)): 377.335'de gözlenen $[M\text{-}OCH_3]^+$ metoksi grubunun kopması, 408.176'da gözlenen $[M]^+$ moleküler iyon piki ve 431.381'de gözlenen $[M+Na]^+$ pik beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.35).



Şekil 7.36: 8 Numaralı bileşiğe ait ^1H NMR spektrumu (DMSO-d_6).

^{1}H NMR (DMSO-d_6, 500 MHz, δ ppm): 8.28 ppm'de 4 numaralı lakton halkası protonuna ait 1H'lik singlet bir pik gözlenmiştir. 5, 8, 6 ve 3 numaralı aromatik protonlarına ait pikler sırasıyla 7.75 ppm'de 1H'lik dublet bir pik (*J*: 7.99 Hz), 7.50 ppm'de 1H'lik singlet bir pik, 7.44 ppm'de 1H'lik dublet bir pik (*J*: 7.95 Hz) ve 7.07 ppm'de 2H'lik singlet bir pik olarak gözlenmiştir. 1 ve 2 numaralı alifatik protonlarına ait pikler 3.83 ppm'de 6H'lik singlet bir pik, 3.73 ppm'de 3H'lik singlet bir pik ve 7 numaralı -Si(CH_3)$_3$ protonlarına ait 0.26 ppm'de 9H'lik singlet bir pik gözlenmiş olup **8** numaralı bileşiğin yapısı ile uyumludur (Şekil 7.36).



Şekil 7.37: 8 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu ($CHCl_3$, 1.0×10^{-5} M) ve floresans spektrumu ($CHCl_3$, 2.0×10^{-6} M, λ_{ex}=356 nm).

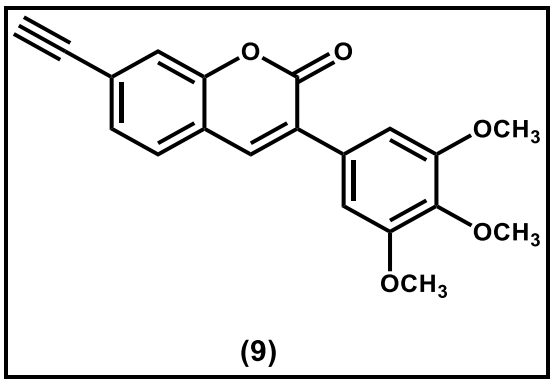
UV-Vis Spektrumu ($CHCl_3$, λ_{max}/nm): **8** numaralı bileşiğe ait $CHCl_3$ içerisinde 1.0×10^{-5} M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin UV-Vis spektrumunda (Şekil 7.37) gözlenen dalga boyu değeri (λ_{max}) ve bu değerlere karşılık gelen molar absorplama katsayısı (log Ɛ) Tablo 7.6'da verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde kumarin bileşiğine ait bant 356 nm'de gözlenmiştir.

Floresans Spektrumu ($CHCl_3$, 2.0×10^{-6} M): **8** numaralı bileşiğin $CHCl_3$ içerisinde 2.0×10^{-6} M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin λ_{ex}=356 nm'de uyarılması sonucunda elde edilen emisyon dalga boyu 497 nm'de gözlenmiştir (Şekil 7.37).

Tablo 7.6: 8 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu ölçümünde gözlenen dalga boyu (λ_{max}) ve molar absorplama katsayısı (log Ɛ).

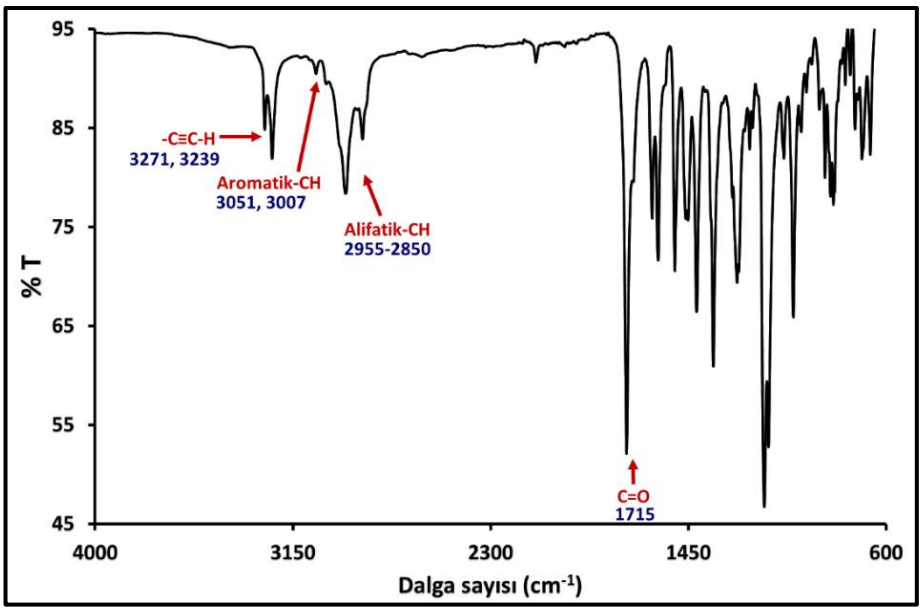
Bileşik	λ_{max} (nm)	Log ε
8	356	4.41

7.1.8. 3-(3,4,5-Trimetoksifenil)-7-etinil kumarin (9) Bileşiğinin Yapı Aydınlatılması



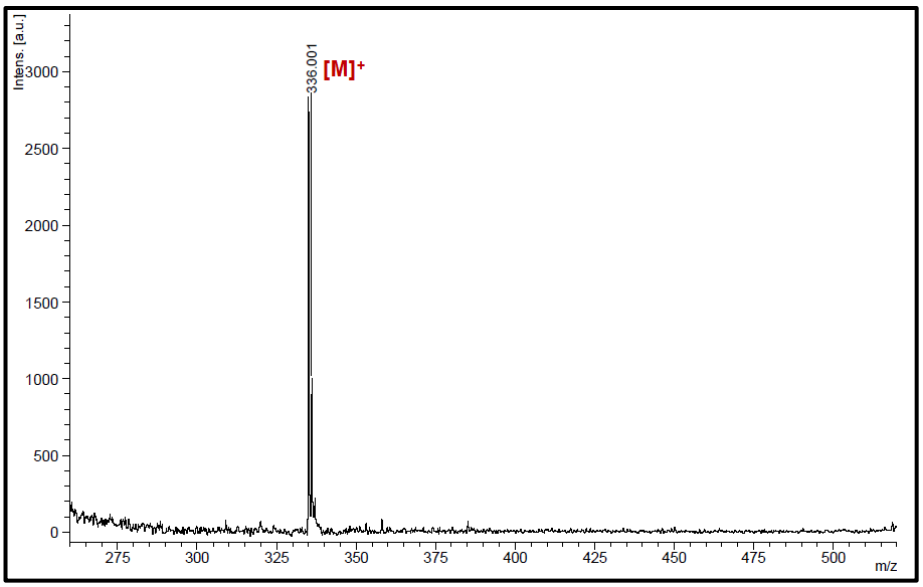
Şekil 7.38: 9 Numaralı bileşiğin yapısı.

9 numaralı bileşiğe (Şekil 7.38) ait FT-IR, kütle, ^{1}H NMR, UV-Vis ve floresans spektrumları aşağıda verilmiştir.



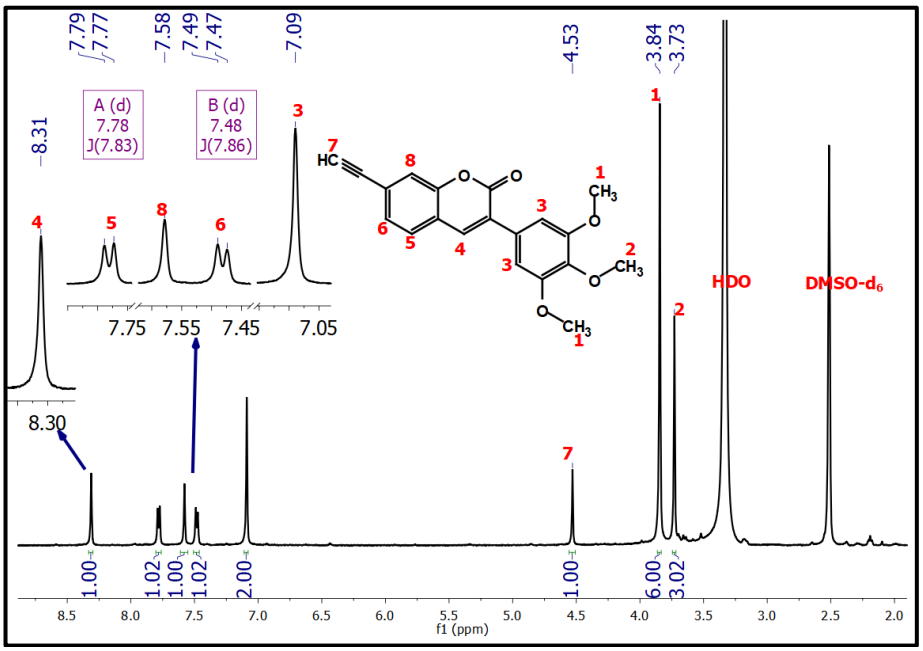
Şekil 7.39: 9 Numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu (ν_{max}/cm^{-1}): 3271, 3239 (-C≡CH), 3051, 3007 (aromatik-CH), 2955-2850 (alifatik-CH) ve 1715 (-C=O)'de gözlenen gerilim titreşimleri beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.39).



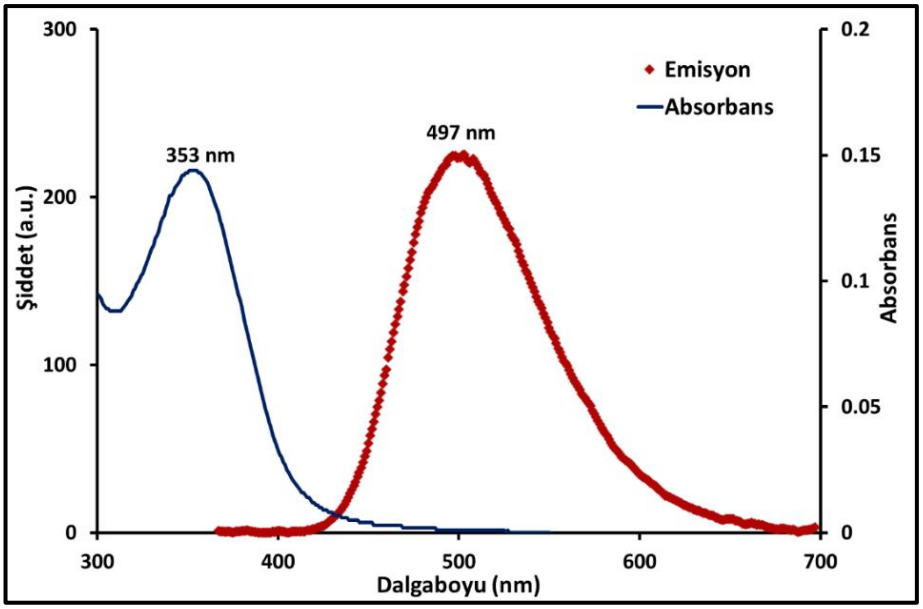
Şekil 7.40: 9 Numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu (Matriks: DIT).

Kütle spektrumu (MALDI-TOF, (+) (m/z)): 336.001'de gözlenen $[M]^+$ moleküler iyon piki beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.40).



Şekil 7.41: 9 Numaralı bileşiğe ait ^1H NMR spektrumu (DMSO-d_6).

^{1}H NMR (DMSO-d_6, 500 MHz, δ ppm): 8.31 ppm'de 4 numaralı lakton halkası protonuna ait 1H'lik singlet bir pik gözlenmiştir. 5, 8, 6 ve 3 numaralı aromatik protonlarına ait pikler sırasıyla 7.78 ppm'de 1H'lik dublet bir pik (*J*: 7.83 Hz), 7.58 ppm'de 1H'lik singlet bir pik, 7.48 ppm'de 1H'lik dublet bir pik (*J*: 7.86 Hz) ve 7.09 ppm'de 2H'lik singlet bir pik olarak gözlenmiştir. 7 numaralı -C≡CH protonuna ait pik 4.53 ppm'de 1H'lik singlet bir pik, 1 ve 2 numaralı alifatik protonlara ait pikler 3.84 ppm'de 6H'lik singlet bir pik ve 3.73 ppm'de 3H'lik singlet bir pik olarak gözlenmiş olup **9** numaralı bileşiğin yapısı ile uyumludur (Şekil 7.41).



Şekil 7.42: 9 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu ($CHCl_3$, 1.0×10^{-5} M) ve floresans spektrumu ($CHCl_3$, 2.0×10^{-6} M, λ_{ex}=353 nm).

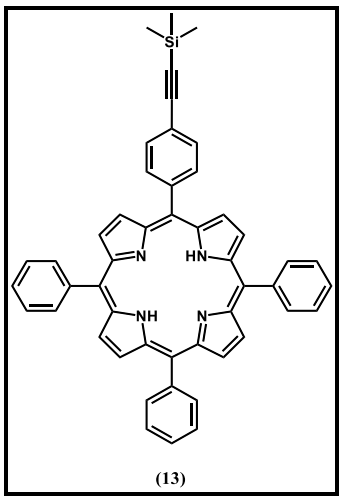
UV-Vis Spektrumu ($CHCl_3$, λ_{max}/nm): **9** numaralı bileşiğe ait $CHCl_3$ içerisinde 1.0×10^{-5} M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin UV-Vis spektrumunda (Şekil 7.42) gözlenen dalga boyu değeri (λ_{max}) ve bu değerlere karşılık gelen molar absorplama katsayısı (log Ɛ) Tablo 7.7'de verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde kumarin bileşiğine ait bant 353 nm'de gözlenmiştir.

Floresans Spektrumu ($CHCl_3$, 2.0×10^{-6} M): **9** numaralı bileşiğin $CHCl_3$ içerisinde 2.0×10^{-6} M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin λ_{ex}=353 nm'de uyarılması sonucunda elde edilen emisyon dalga boyu 497 nm'de gözlenmiştir (Şekil 7.42).

Tablo 7.7: 9 Numaralı bileşiğe Ait UV-Vis spektrumu ölçümünde gözlenen dalga boyu (λ_{max}) ve molar absorplama katsayısı (log Ɛ).

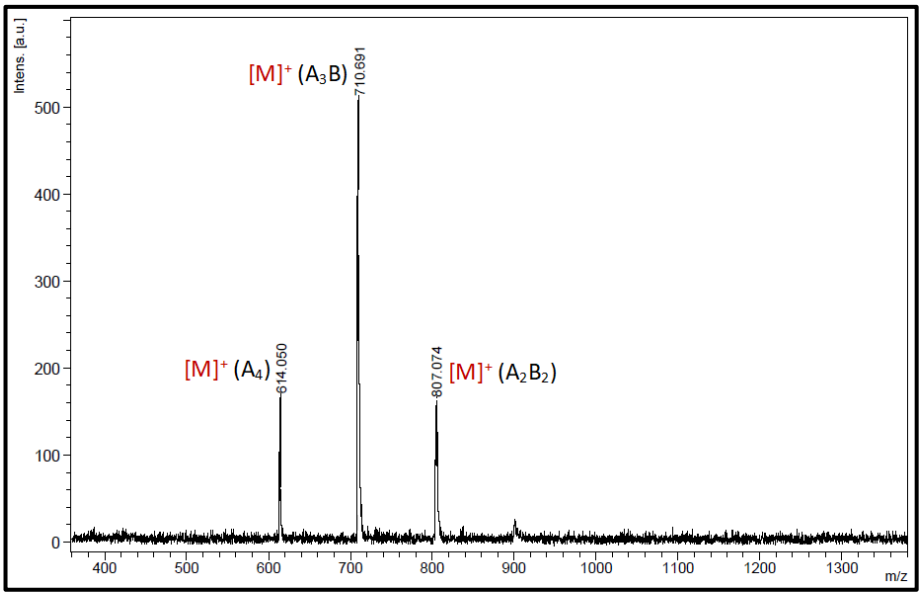
Bileşik	λ_{max} (nm)	Log Ɛ
9	353	4.16

7.1.9. 5-(4-[(Trimetilsilil)etinil]fenil)-10,15,20-trisfenilporfirin (13) Bileşiğinin Yapı Aydınlatılması



Şekil 7.43: 13 Numaralı bileşiğin yapısı.

13 numaralı bileşiğe (Şekil 7.43) ait kütle spektrumu aşağıda verilmiştir.

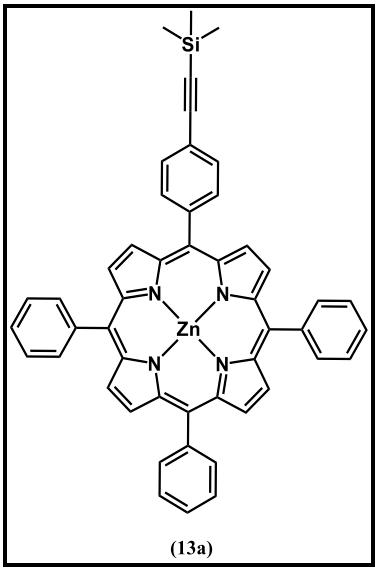


Şekil 7.44: 13 Numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu (Matriks: DIT).

Kütle spektrumu (MALDI-TOF, (+) (m/z)): $C_{44}H_{30}N_4$ (A_4) için 614.050'de gözlenen $[M]^+$ moleküler iyon piki, $C_{49}H_{38}N_4Si$ (A_3B) için 710.691'de gözlenen $[M]^+$ moleküler iyon piki ve $C_{54}H_{46}N_4Si_2$ (A_2B_2) için 807.074'de gözlenen $[M]^+$ moleküler iyon piki beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.44).

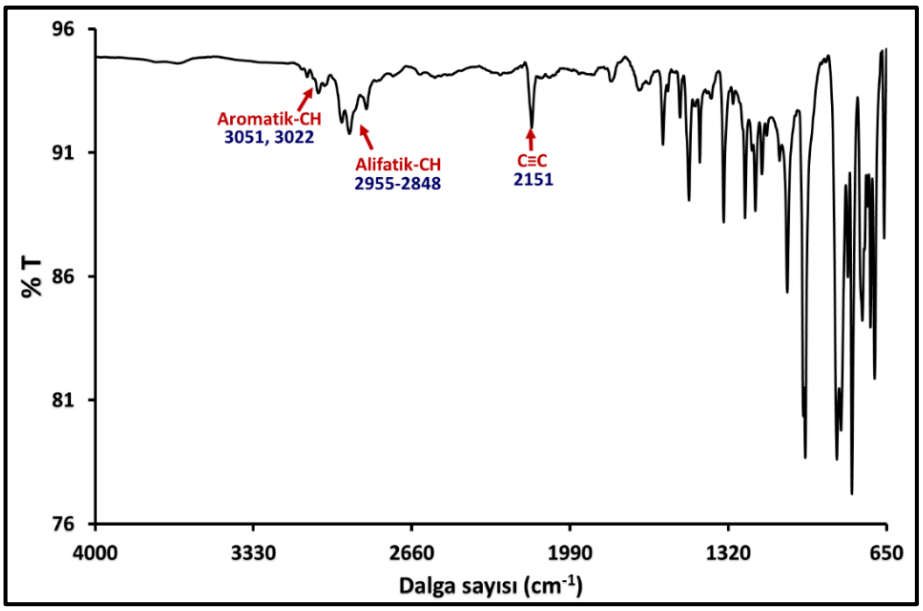
5-(4-[(Etinil)fenil)-10,15,20-trisfenilporfirinato çinko(II) (**14**) bileşiğinin sentezini gerçekleştirmek için başlangıç bileşiği olarak kullanılan 5-(4-[(trimetilsilil) etinil]fenil)-10,15,20-trisfenilporfirin (**13**) bileşiğinin sentezi literatüre göre [McDonald et al., 2009] gerçekleştirilmiştir. Ancak 5-(4-[(trimetilsilil)etinil]fenil)-10,15,20-trisfenilporfirin (**13**) bileşiğinin sentezi sırasında oluşan A_4, A_3B ve A_2B_2 izomerlerinin kolon kromatografisi kullanılarak ayrılmasıyla ilgili sorunlar yaşanmıştır. Öncelikli olarak silikajel TLC kartı kullanılarak izomer ayrımlarının gerçekleştiği çözücü sistemleri belirlenmiştir. Belirlenen bu çözücü sistemleri silikajel doldurulmuş kolonda kullanılmasına rağmen elde edilen fraksiyonların her seferinde istenilen A_3B izomerinin yanı sıra A_4 ve A_2B_2 izomerlerini de içerdiği gözlenmiştir. Aynı yöntemler alüminyum oksit dolgu malzemesi kullanılarak da gerçekleştirilmiş ancak izomerlerin ayrımı için bir sonuç elde edilememiştir. Bu sebepten dolayı reaksiyon ortamında oluşan kirlilikleri uzaklaştırmak için kaba bir saflaştırma işlemi gerçekleştirilmiş ve izomer karışımları ayrılmadan ham ürün kullanılarak bir sonraki 5-(4-[(trimetilsilil)etinil]fenil)-10,15,20-trisfenilporfirinato çinko(II) (**13a**) bileşiğinin sentez aşamasına geçilmiştir. İzomerlerin ayrımı **13a** numaralı bileşik sentezlendikten sonra preparatif kromatografi yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

7.1.10. 5-(4-[(Trimetilsilil)etinil]fenil)-10,15,20-trisfenilporfirinato çinko(II) (13a) Bileşiğinin Yapı Aydınlatılması



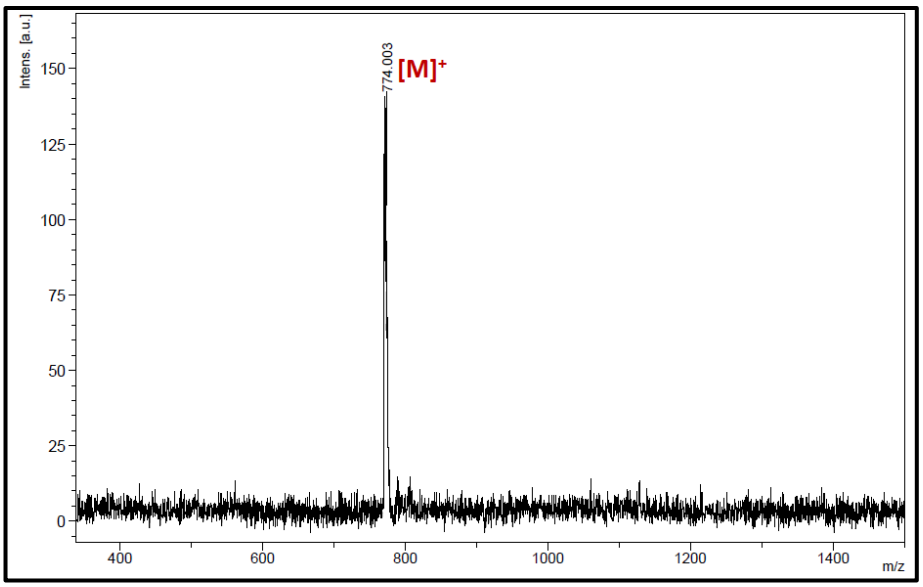
Şekil 7.45: 13a Numaralı bileşiğin yapısı.

13a Numaralı bileşiğe (Şekil 7.45) ait FT-IR, kütle, ^{1}H NMR, UV-Vis ve floresans spektrumları aşağıda verilmiştir.



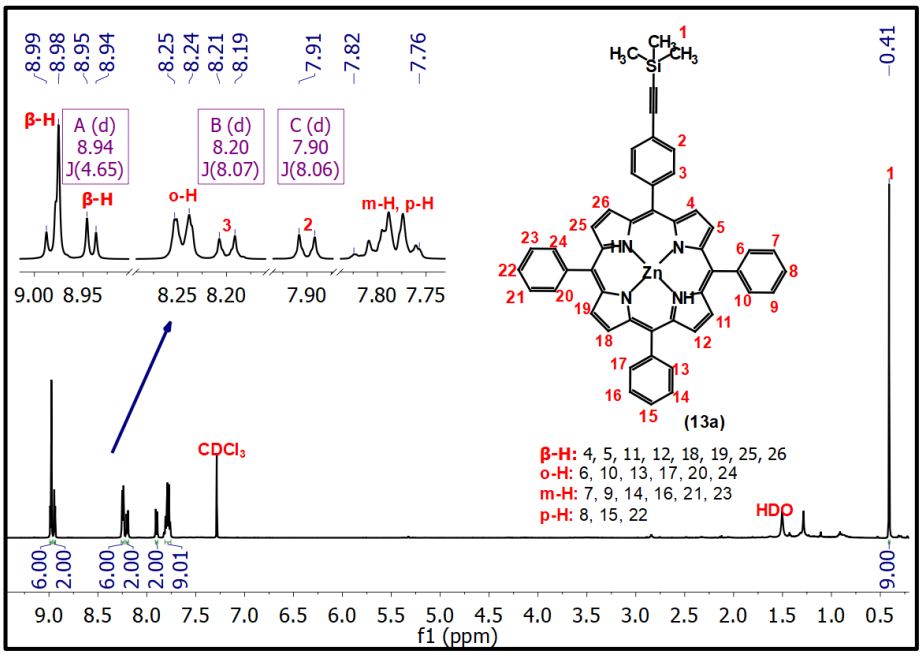
Şekil 7.46: 13a Numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu (ν_{max}/cm^{-1}): 3051, 3022 (Aromatik-CH), 2955-2848 (alifatik-CH) ve 2151 (-C≡C)'de gözlenen gerilim titreşimleri beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.46).



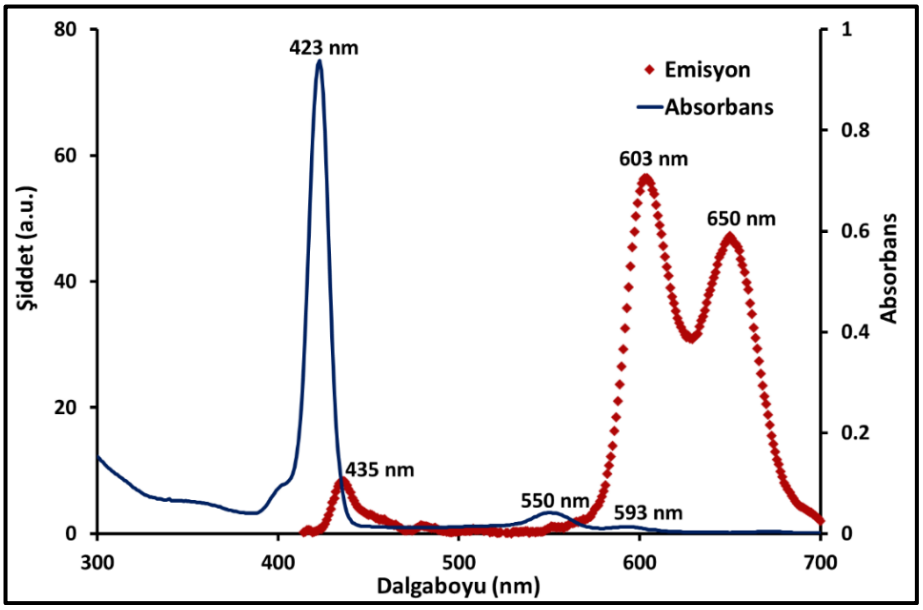
Şekil 7.47: 13a Numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu (Matriks: DIT).

Kütle spektrumu (MALDI-TOF, (+) (m/z)): 774.003'de gözlenen $[M]^+$ moleküler iyon piki beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.47).



Şekil 7.48: 13a Numaralı bileşiğe ait ^1H NMR spektrumu ($CDCl_3$).

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, δ ppm): 4, 5, 11, 12, 18, 19, 25 ve 26 numaralı aromatik *β*-H protonlarına ait pikler 8.99-8.98 ppm'ler arasında 6H'lik multiplet bir pik, 8.94 ppm'de 2H'lik dublet bir pik (*J*: 4.65 Hz) olarak gözlenmiştir. 6, 10, 13, 17, 20 ve 24 numaralı aromatik o-H protonlarına ait pikler 8.25-8.24 ppm'ler arasında 6H'lik multiplet bir pik, 3 numaralı aromatik protonlara ait pik 8.20 ppm'de 2H'lik dublet bir pik (*J*: 8.07 Hz), 2 numaralı aromatik protonlara ait pik 7.90 ppm'de 2H'lik dublet bir pik (*J*: 8.06 Hz), son olarak m-H ve p-H aromatik protonlarına ait pikler de 7.82-7.66 ppm'ler arasında 9H'lik multiplet bir pik olarak gözlenmiştir. 1 numaralı -Si(CH_3)$_3$ protonlarına ait 0.41 ppm'de 9H'lik singlet bir pik gözlenmiş olup bu spektrum **13a** numaralı bileşiğin yapısı ile uyumludur (Şekil 7.48).



Şekil 7.49: 13a Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu ($CHCl_3$, 2.0×10^{-6} M) ve floresans spektrumu ($CHCl_3$, 1.0×10^{-5} M, λ_{ex}=400 nm).

UV-Vis Spektrumu ($CHCl_3$, λ_{max}/nm): **13a** Numaralı bileşiğe ait $CHCl_3$ içerisinde 2.0×10^{-6} M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin UV-Vis spektrumunda (Şekil 7.49) gözlenen dalga boyu değerleri (λ_{max}) ve bu değerlere karşılık gelen molar absorplama katsayıları (log Ɛ) Tablo 7.8'de verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde porfirin bileşiğine ait bantlar 593, 550 ve 423 nm'de gözlenmiştir.

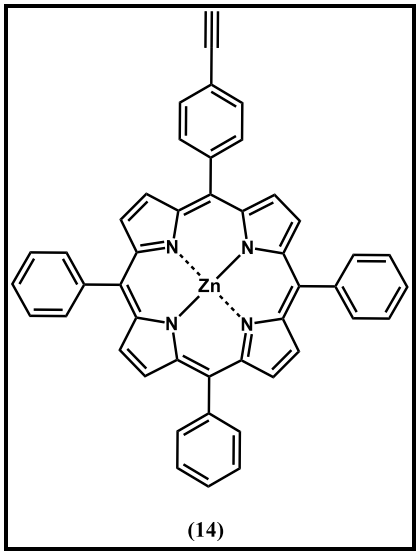
Floresans Spektrumu ($CHCl_3$, 1.0×10^{-5} M): **13a** Numaralı bileşiğin $CHCl_3$ içerisinde 1.0×10^{-5} M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin λ_{ex}=400 nm'de

uyarılması sonucunda elde edilen emisyon dalga boyları sırasıyla 650, 603 ve 435 nm'de gözlenmiştir (Şekil 7.49).

Tablo 7.8: 13a Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu ölçümünde gözlenen dalga boyları (λ_{max}) ve molar absorplama katsayıları (log Ɛ).

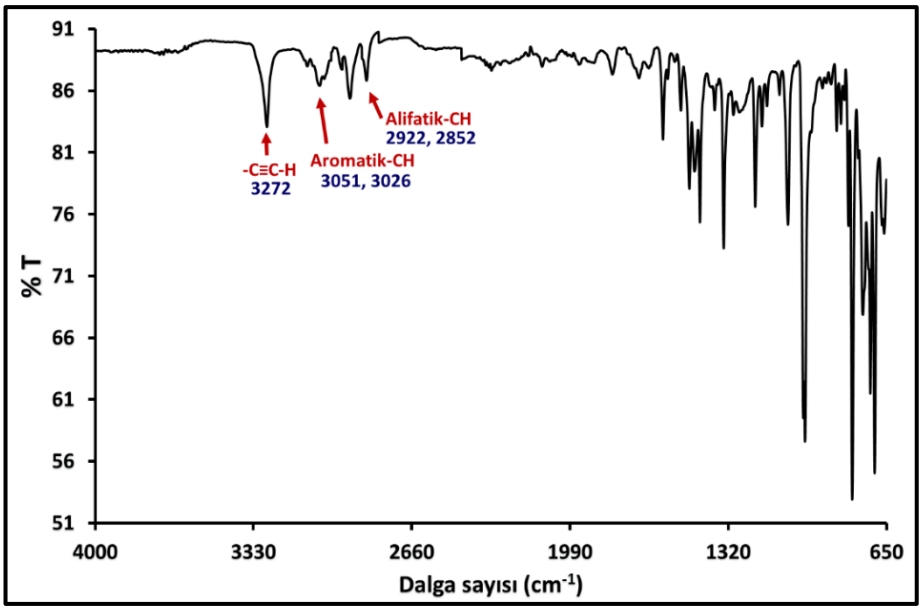
Bileşik	λ_{max} (nm)	Log Ɛ
13a	593	3.81
	550	4.32
	423	5.67

7.1.11. 5-(4-(Etinil)fenil)-10,15,20-trisfenilporfirinato çinko(II) (14) Bileşiğinin Yapı Aydınlatılması



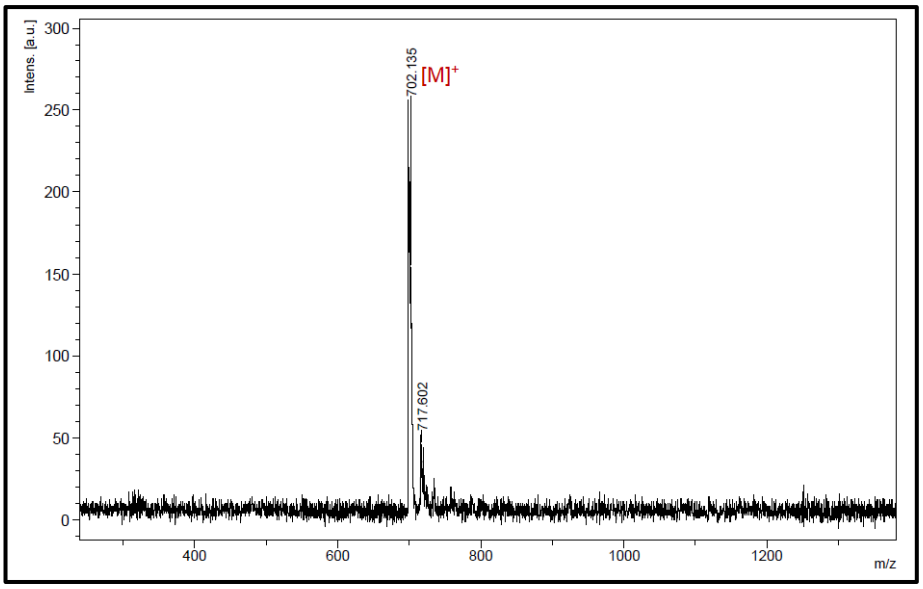
Şekil 7.50: 14 Numaralı bileşiğin yapısı.

14 Numaralı bileşiğe (Şekil 7.50) ait FT-IR, kütle, ^{1}H NMR ve UV-Vis spektrumları aşağıda verilmiştir.



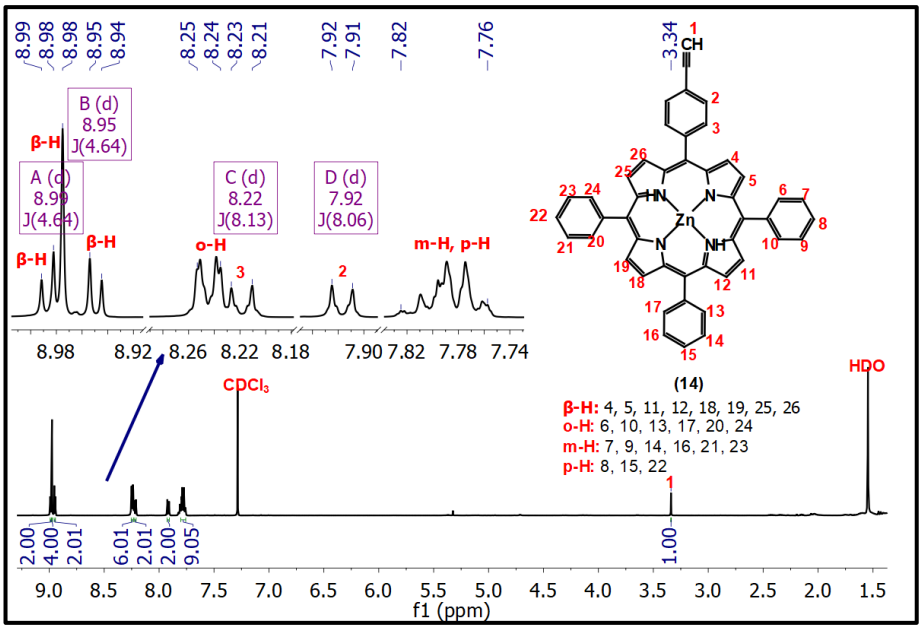
Şekil 7.51: 14 Numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu (ν_{max}/cm^{-1}): 3272 (-C≡CH), 3051, 3026 (aromatik-CH) ve 2922, 2852 (alifatik-CH)'de gözlenen gerilim titreşimleri beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.51).



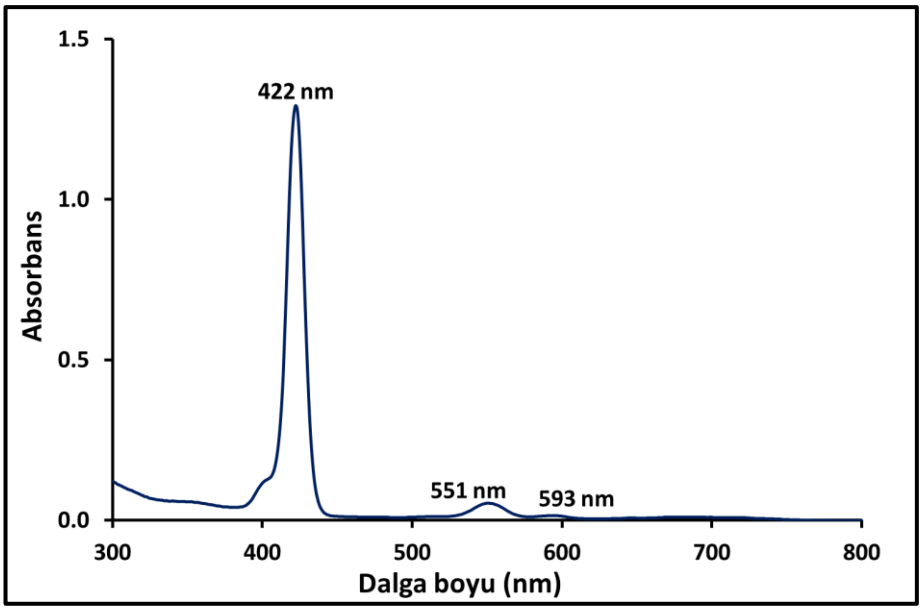
Şekil 7.52: 14 Numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu (Matriks: DHB).

Kütle spektrumu (MALDI-TOF, (+) (m/z)): 702.135'de gözlenen $[M]^+$ moleküler iyon piki beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.52).



Şekil 7.53: 14 Numaralı bileşiğe ait ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$).

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, δ ppm): 4, 5, 11, 12, 18, 19, 25 ve 26 numaralı aromatik *β*-H protonlarına ait pikler 8.99 ppm'de 2H'lik dublet bir pik (*J*: 4.64 Hz), 8.98 ppm'de 4H'lik singlet bir pik, 8.95 ppm'de 2H'lik dublet bir pik (*J*: 4.64 Hz) olarak gözlenmiştir. 6, 10, 13, 17, 20 ve 24 numaralı aromatik o-H protonlarına ait pikler 8.25-8.24 ppm'ler arasında 6H'lik multiplet bir pik, 3 numaralı aromatik protonlara ait pik 8.22 ppm'de 2H'lik dublet bir pik (*J*: 8.13 Hz), 2 numaralı aromatik protonlara ait pik 7.92 ppm'de 2H'lik dublet bir pik (*J*: 8.06 Hz), son olarak m-H ve p-H aromatik protonlarına ait pikler de 7.82-7.66 ppm'ler arasında 9H'lik multiplet bir pik olarak gözlenmiştir. 1 numaralı -C≡CH protonuna ait 3.34 ppm'de 1H'lik singlet bir pik gözlenmiş olup bu spektrum **14** numaralı bileşiğin yapısı ile uyumludur (Şekil 7.53).



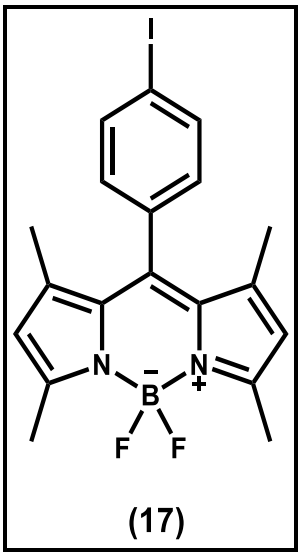
Şekil 7.54: 14 Numaralı bileşiğe Ait UV-Vis spektrumu ($CHCl_3$, 1.0×10^{-5} M).

UV-Vis Spektrumu ($CHCl_3$, λ_{max}/nm): **14** Numaralı bileşiğin $CHCl_3$ içerisinde 1.0×10^{-5} M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin UV-Vis spektrumunda (Şekil 7.54) gözlenen dalga boyu değerleri (λ_{max}) ve bu değerlere karşılık gelen molar absorplama katsayıları (log Ɛ) Tablo 7.9'da verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde porfirin bileşiğine ait bant 593, 551 ve 422 nm'de gözlenmiştir.

Tablo 7.9: 14 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu ölçümünde gözlenen dalga boyları (λ_{max}) ve molar absorplama katsayıları (log Ɛ).

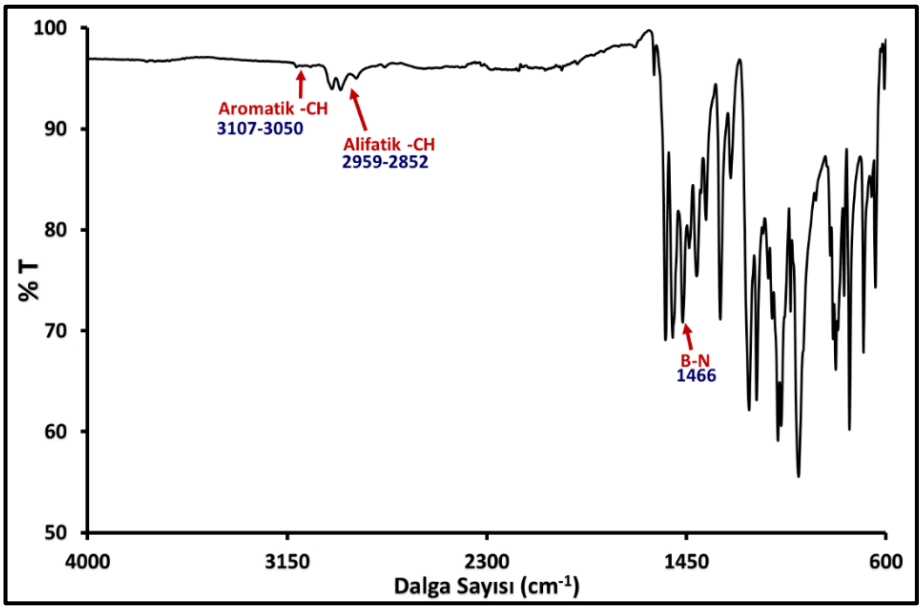
Bileşik	**λ_{max} (nm)**	**Log Ɛ**
14	593	3.17
	551	3.73
	422	5.11

7.1.12. 4,4'-Difloro-8-(4-iodo)-fenil-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (17) Bileşiğinin Yapı Aydınlatılması



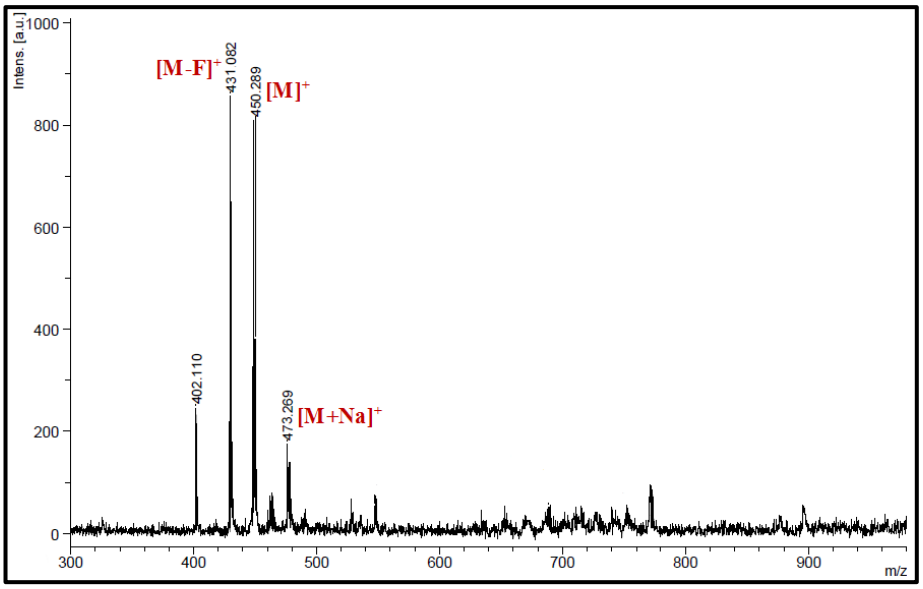
Şekil 7.55: 17 Numaralı bileşiğin yapısı.

17 numaralı bileşiğe (Şekil 7.55) ait FT-IR, kütle, ^{1}H NMR, ^{11}B NMR, ^{19}F NMR, UV-Vis ve floresans spektrumları aşağıda verilmiştir.



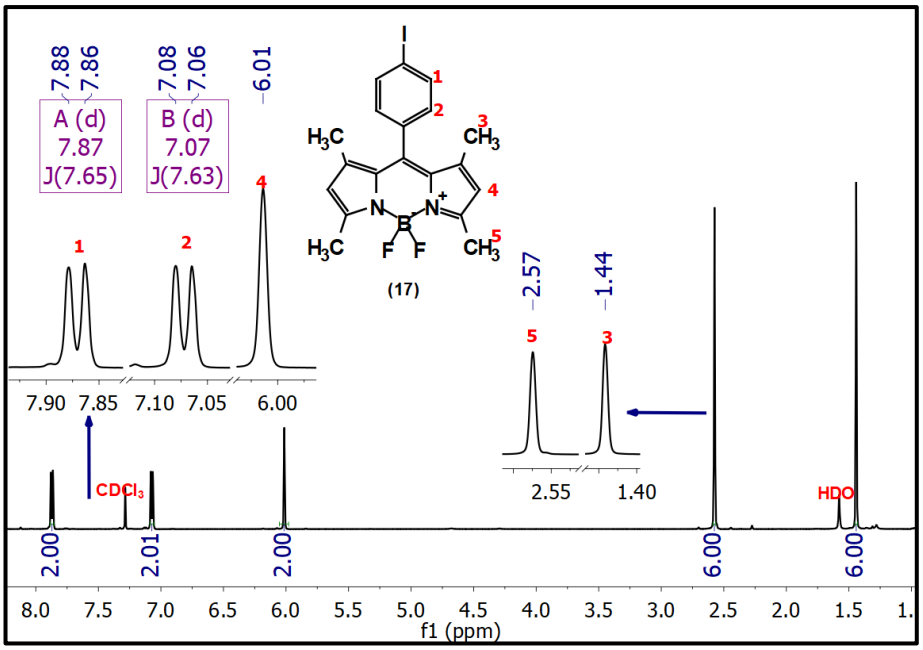
Şekil 7.56: 17 Numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu (ν_{max}/cm^{-1}): 3107-3050 (Aromatik-CH), 2959-2852 (alifatik-CH) ve 1466 (-B-N)'da gözlenen gerilim titreşimleri beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.56).



Şekil 7.57: 17 Numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu (Matriks: DIT).

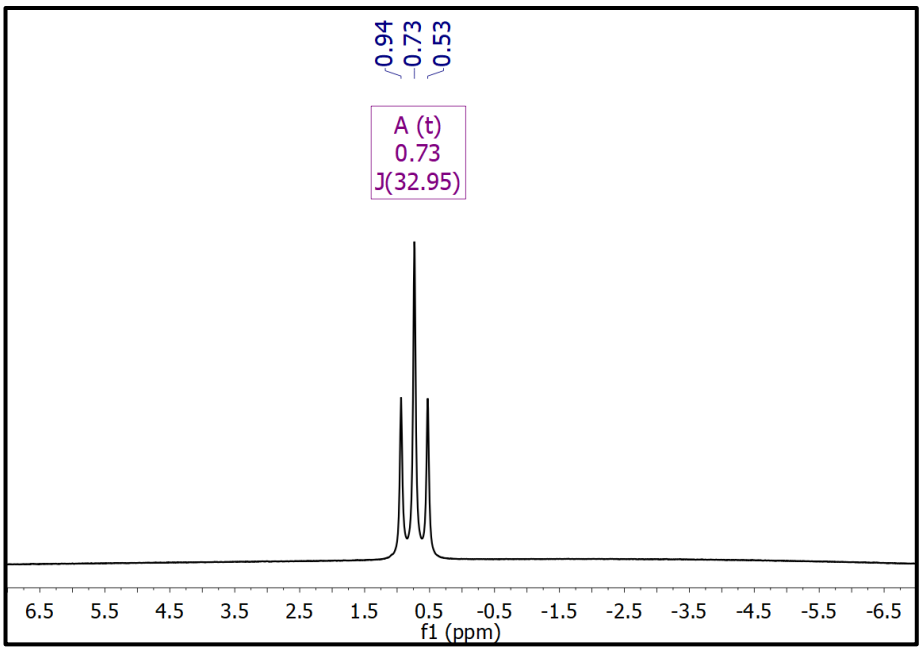
Kütle spektrumu (MALDI-TOF, (+) (m/z)): 431.082'de gözlenen $[M-F]^+$ flor kopması, 450.289'da gözlenen $[M]^+$ moleküler iyon piki ve 473.269'da gözlenen $[M+Na]^+$ pik beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.57).



Şekil 7.58: 17 Numaralı bileşiğe ait ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$).

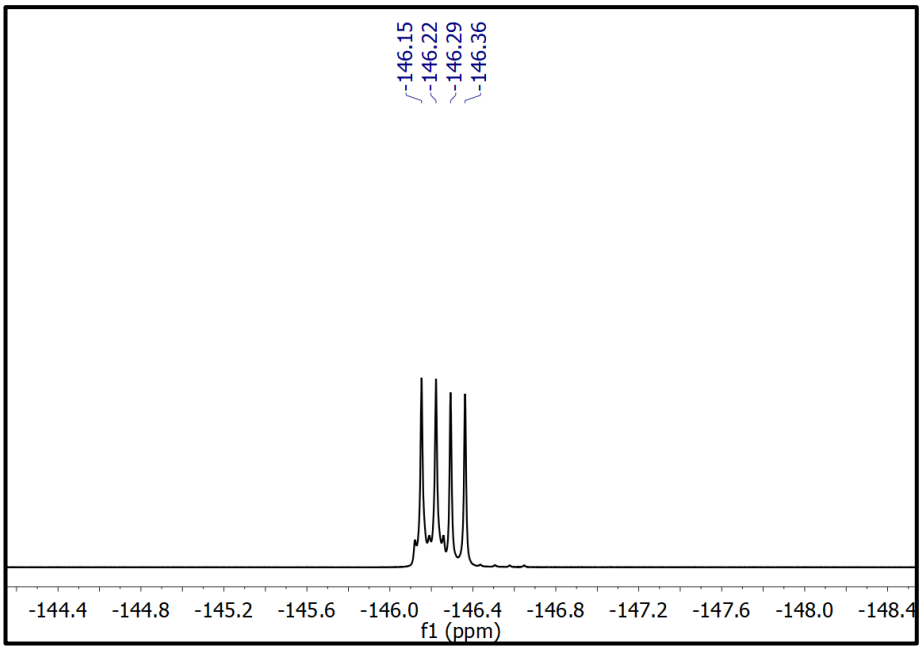
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, δ ppm): 1 ve 2 numaralı aromatik protonlara ait pikler, 7.87 ppm'de 2H'lik dublet bir pik (*J*: 7.65 Hz) ve 7.07 ppm'de 2H'lik dublet bir pik (*J*: 7.63 Hz) olarak gözlenmiştir. 4 numaralı pirol halkasına ait protonlar

6.01 ppm'de 2H'lik singlet bir pik olarak, 5 ve 3 numaralı alifatik protonlara ait pikler, 2.57 ppm'de 6H'lik singlet bir pik ve 1.44 ppm'de 6H'lik singlet bir pik olarak gözlenmiş olup **17** numaralı bileşiğin yapısı ile uyumludur (Şekil 7.58).



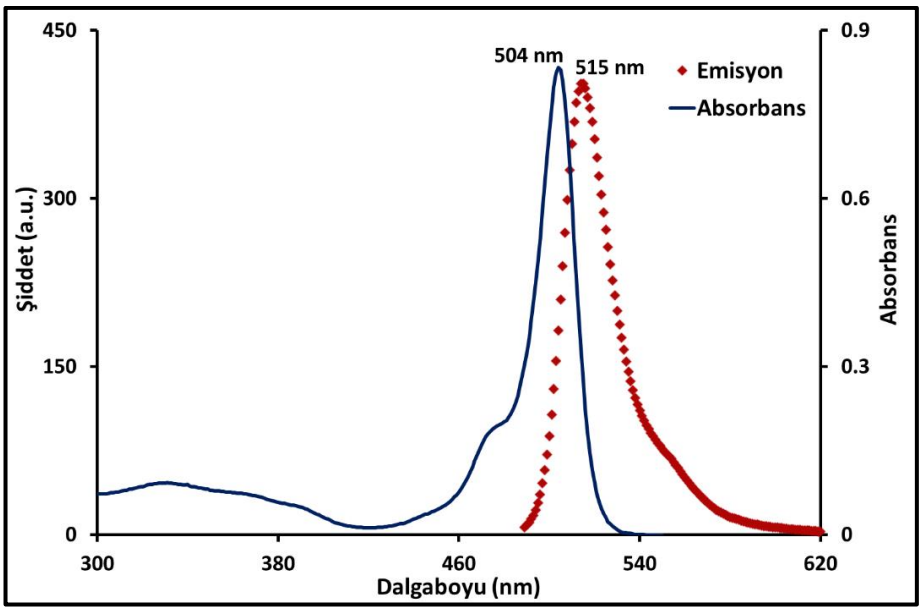
Şekil 7.59: 17 Numaralı bileşiğe ait ^{11}B NMR spektrumu ($CDCl_3$).

^{11}B NMR ($CDCl_3$, 160 MHz, δ ppm): B atomuna ait pik 0.73 ppm' de triplet bir pik (*J*: 32.95 Hz) olarak gözlenmiştir (Şekil 7.59).



Şekil 7.60: 17 Numaralı bileşiğe Ait ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$).

^{19}F NMR ($CDCl_3$, 470 MHz, δ ppm):): F atomlarına ait pik -146.26 ppm'de kuartet bir pik (*J:* 32.86 Hz) olarak gözlenmiştir (Şekil 7.60).



Şekil 7.61: 17 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu ($CHCl_3$, 1.0×10^{-5} M) ve floresans spektrumu ($CHCl_3$, 6.0×10^{-7} M, λ_{ex}=475 nm).

UV-Vis Spektrumu ($CHCl_3$, λ_{max}/nm): **17** numaralı bileşiğe ait $CHCl_3$ içerisinde 1.0×10^{-5} M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin UV-Vis spektrumunda (Şekil 7.61) gözlenen dalga boyu değeri (λ_{max}) ve bu değere karşılık gelen molar

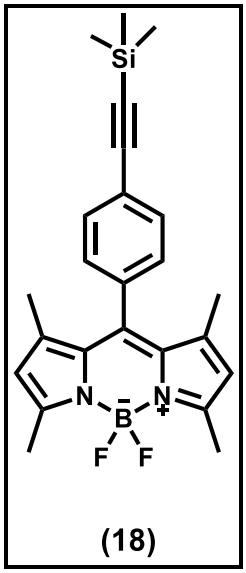
absorplama katsayısı (log Ɛ) Tablo 7.10'da verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde BODIPY bileşiğine ait bant 504 nm'de gözlenmiştir.

Floresans Spektrumu ($CHCl_3$, 6.0×10^{-7} M): **17** numaralı bileşiğin $CHCl_3$ içerisinde 6.0×10^{-7} M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin λ_{ex}=475 nm'de uyarılması sonucunda elde edilen emisyon dalga boyu 515 nm'de gözlenmiştir (Şekil 7.61).

Tablo 7.10: 17 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu ölçümünde gözlenen dalga boyu (λ_{max}) ve molar absorplama katsayısı (log Ɛ).

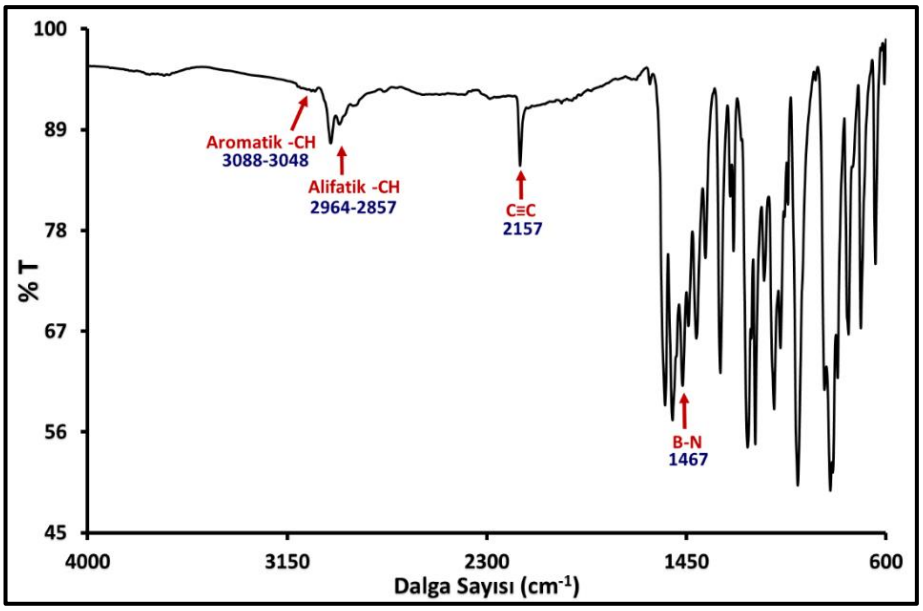
Bileşik	**λ_{max} (nm)**	**Log Ɛ**
17	504	4.92

7.1.13. 4,4'-Difloro-8-(4-etiniltrimetilsilan)-fenil-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indasen (18) Bileşiğinin Yapı Aydınlatılması



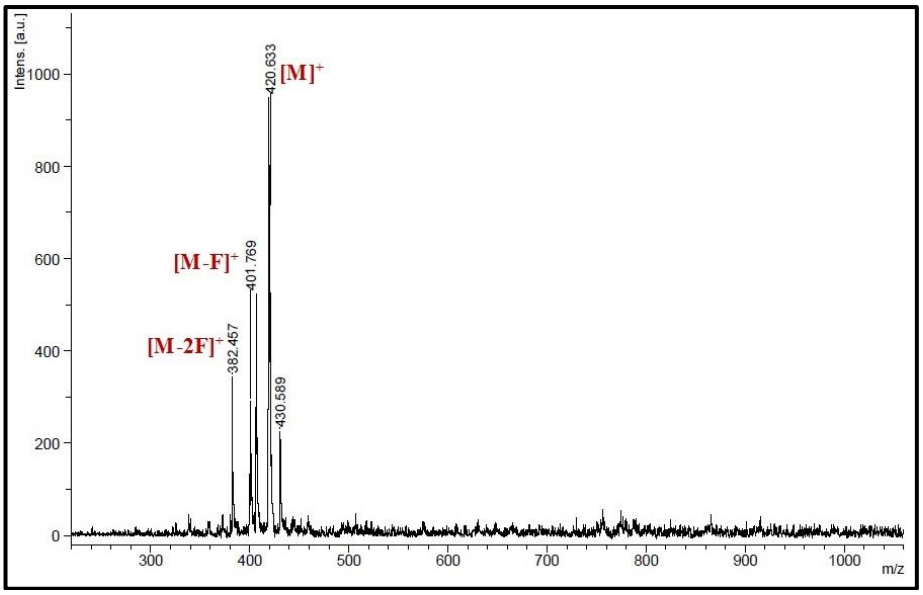
Şekil 7.62: 18 Numaralı bileşiğin yapısı.

18 numaralı bileşiğe (Şekil 7.62) ait FT-IR, kütle, ^{1}H NMR, ^{11}B NMR, ^{19}F NMR, UV-Vis ve floresans spektrumları aşağıda verilmiştir.



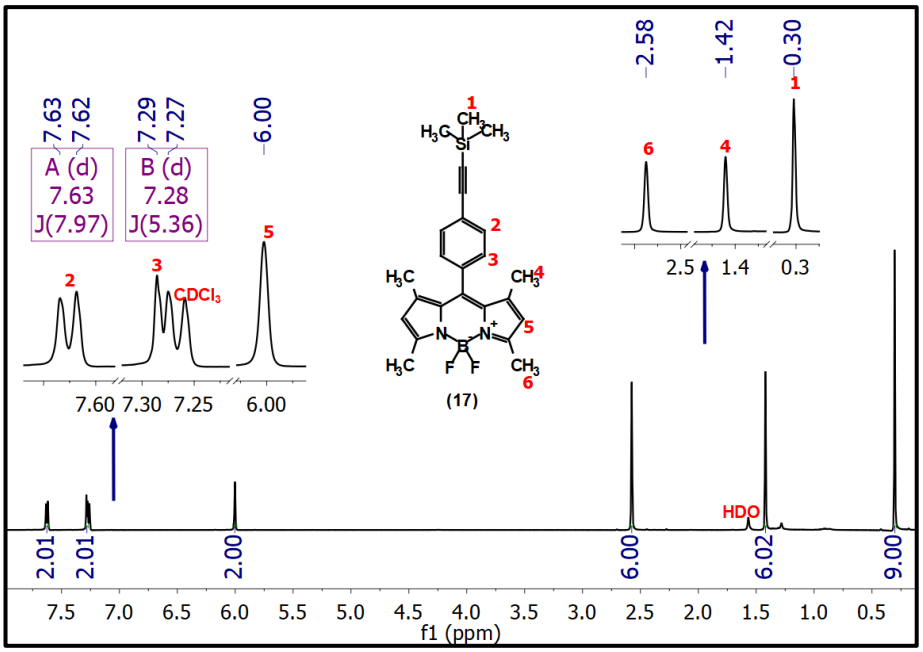
Şekil 7.63: 18 Numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu (ν_{max}/cm^{-1}): 3088-3048 (Aromatik-CH), 2964-2857 (alifatik-CH), 2157 (-C≡C) ve 1467 (-B-N)'de gözlenen gerilim titreşimleri beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.63).



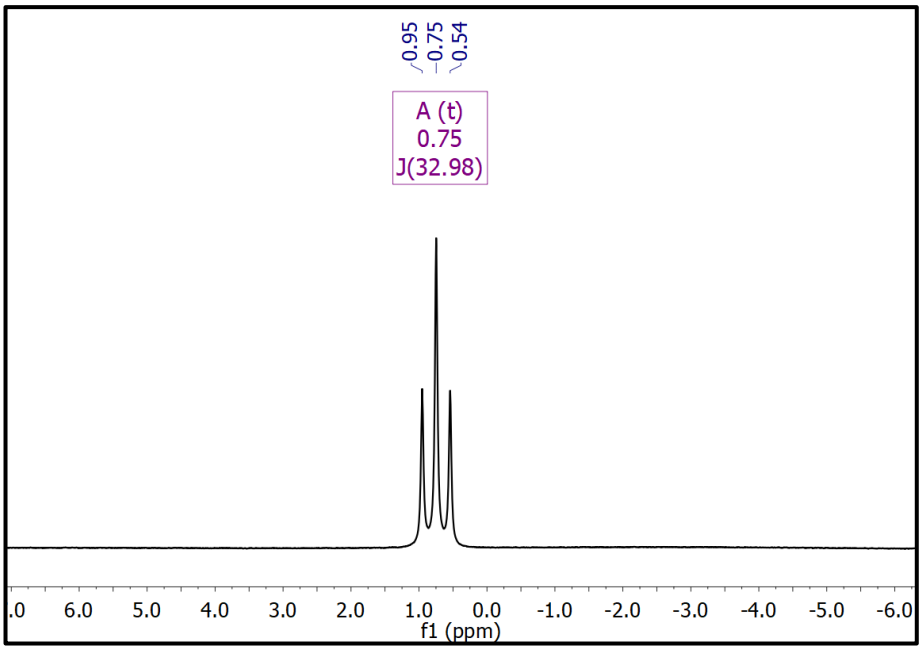
Şekil 7.64: 18 Numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu (Matriks: DHB).

Kütle spektrumu (MALDI-TOF, (+) (m/z)): 382.457'de gözlenen $[M-2F]^+$ iki flor kopması, 401.769'da gözlenen $[M-F]^+$ bir flor kopması ve 420.633'de gözlenen $[M]^+$ moleküler iyon piki beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.64).



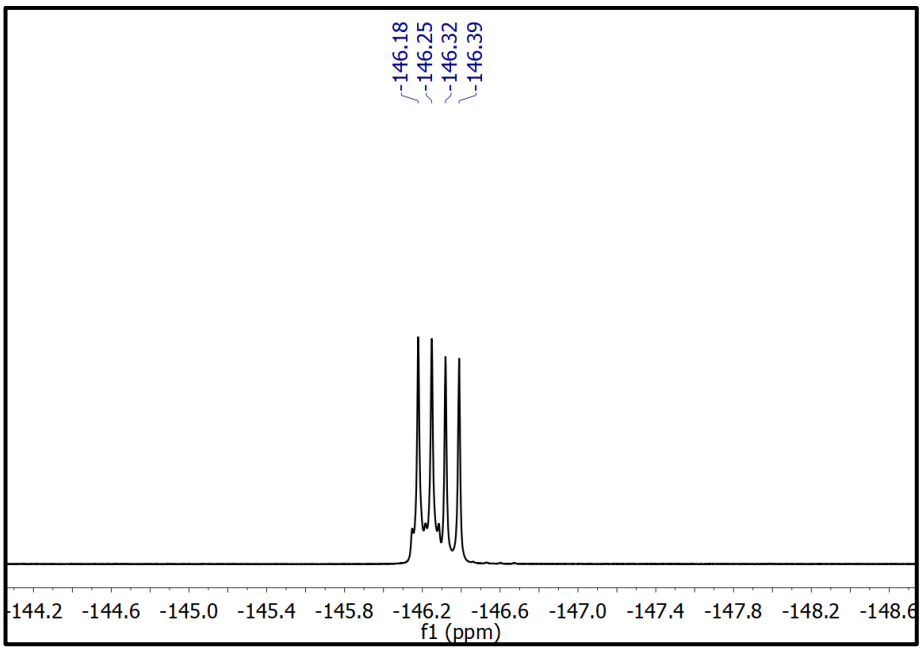
Şekil 7.65: 18 Numaralı bileşiğe ait ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$).

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, δ ppm): 2 ve 3 numaralı aromatik protonlara ait pikler, 7.63 ppm'de 2H'lik dublet bir pik (*J*: 7.97 Hz) ve 7.28 ppm'de 2H'lik dublet bir pik (*J*: 5.36 Hz) olarak gözlenmiştir. 5 numaralı pirol halkasına ait protonlar 6.00 ppm'de 2H'lik singlet bir pik olarak, 6 ve 4 numaralı alifatik protona ait pikler, 2.58 ppm'de 6H'lik singlet bir pik ve 1.42 ppm'de 6H'lik singlet bir pik olarak, 1 numaralı -Si(CH_3)$_3$ protonlarına ait pik 0.30 ppm'de 9H'lik singlet bir pik olarak gözlenmiş olup **18** numaralı bileşiğin yapısı ile uyumludur (Şekil 7.65).



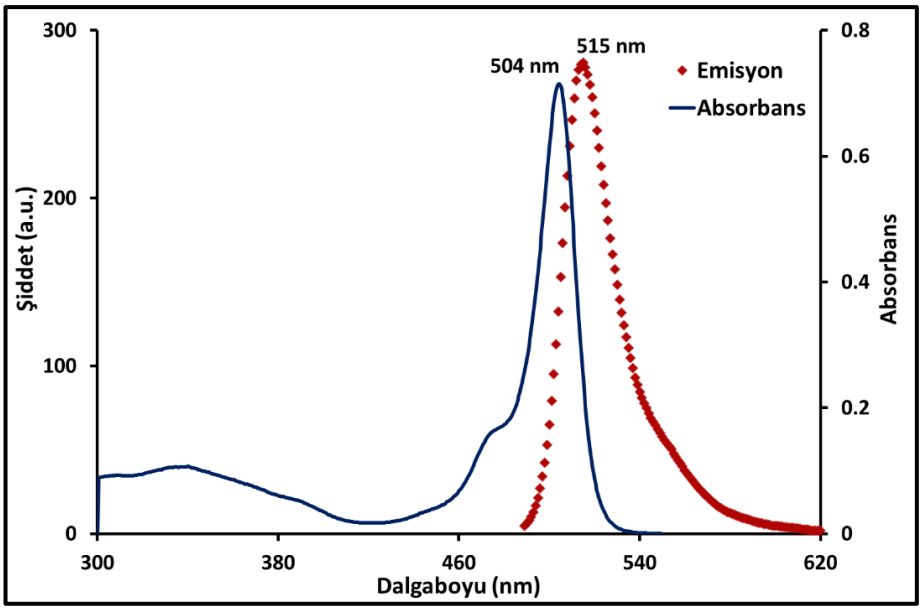
Şekil 7.66: 18 Numaralı bileşiğe ait ^{11}B NMR spektrumu ($CDCl_3$).

^{11}B NMR (160 MHz, $CDCl_3$, δ ppm): B atomuna ait pik 0.75 ppm' de triplet bir pik (*J*: 32.98 Hz) olarak gözlenmiştir (Şekil 7.66).



Şekil 7.67: 18 Numaralı Bileşiğe Ait ^{19}F NMR Spektrumu ($CDCl_3$).

^{19}F NMR (470 MHz, $CDCl_3$, δ ppm): F atomlarına ait pik -146.28 ppm'de kuartet bir pik (*J:* 32.87 Hz) olarak gözlenmiştir (Şekil 7.67).



Şekil 7.68: 18 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu ($CHCl_3$, 1.0×10^{-5} M) ve floresans spektrumu ($CHCl_3$, 6.0×10^{-7} M, λ_{ex}=475 nm).

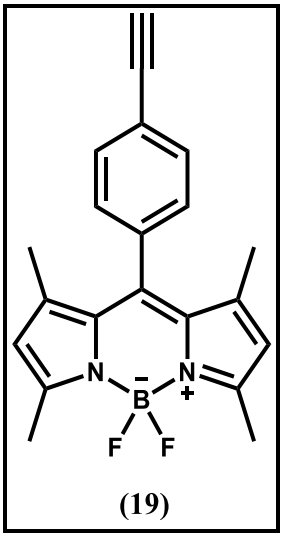
UV-Vis Spektrumu ($CHCl_3$, λ_{max}/nm): **18** numaralı bileşiğe ait $CHCl_3$ içerisinde 1.0×10^{-5} M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin UV-Vis spektrumunda (Şekil 7.68) gözlenen dalga boyu değeri (λ_{max}) ve bu değere karşılık gelen molar absorplama katsayısı (log Ɛ) Tablo 7.11'de verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde BODIPY bileşiğine ait bant 504 nm'de gözlenmiştir.

Floresans Spektrumu ($CHCl_3$, 6.0×10^{-7} M): **18** numaralı bileşiğin $CHCl_3$ içerisinde 6.0×10^{-7} M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin λ_{ex}=475 nm'de uyarılması sonucunda elde edilen emisyon dalga boyu 515 nm'de gözlenmiştir (Şekil 7.68).

Tablo 7.11: 18 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu ölçümünde gözlenen dalga boyu (λ_{max}) ve molar absorplama katsayısı (log Ɛ).

Bileşik	**λ_{max} (nm)**	**Log Ɛ**
18	504	4.85

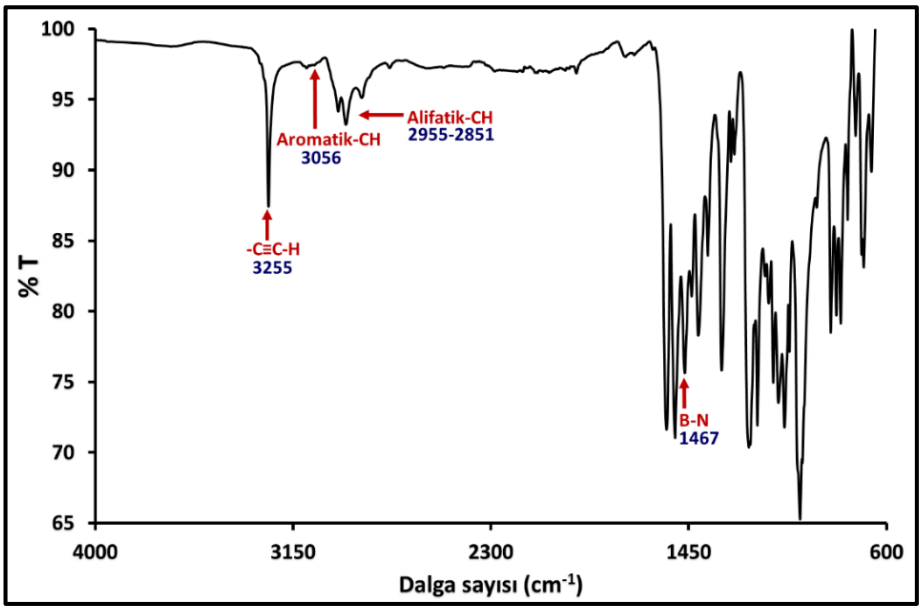
7.1.14. 4,4'-Difloro-8-(4-etinil)-fenil-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a, 4adiaza-s-indasen (19) Bileşiğinin Yapı Aydınlatılması



(19)

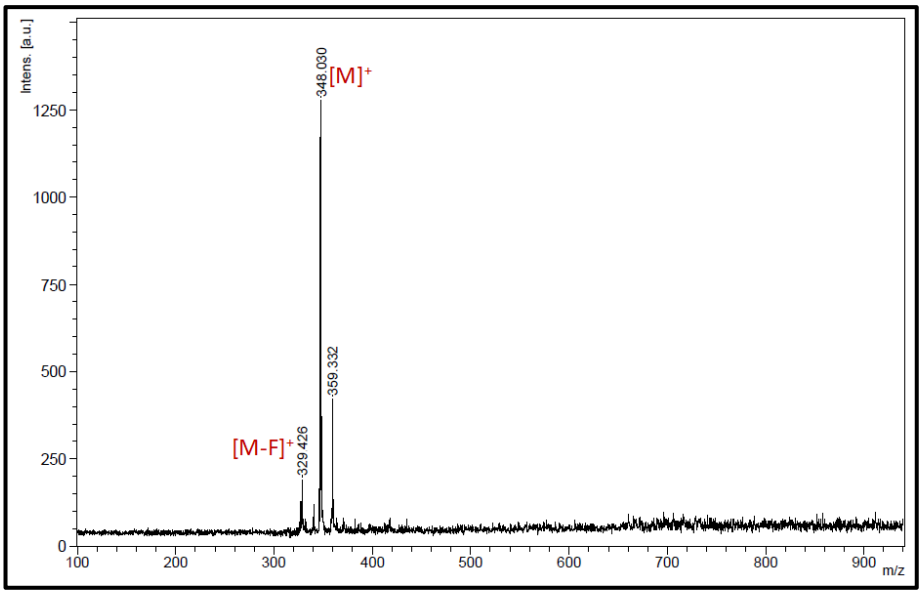
Şekil 7.69: 19 Numaralı bileşiğin yapısı.

19 numaralı bileşiğe (Şekil 7.69) ait FT-IR, kütle, ^{1}H NMR, ^{11}B NMR, ^{19}F NMR, UV-Vis ve floresans spektrumları aşağıda verilmiştir.



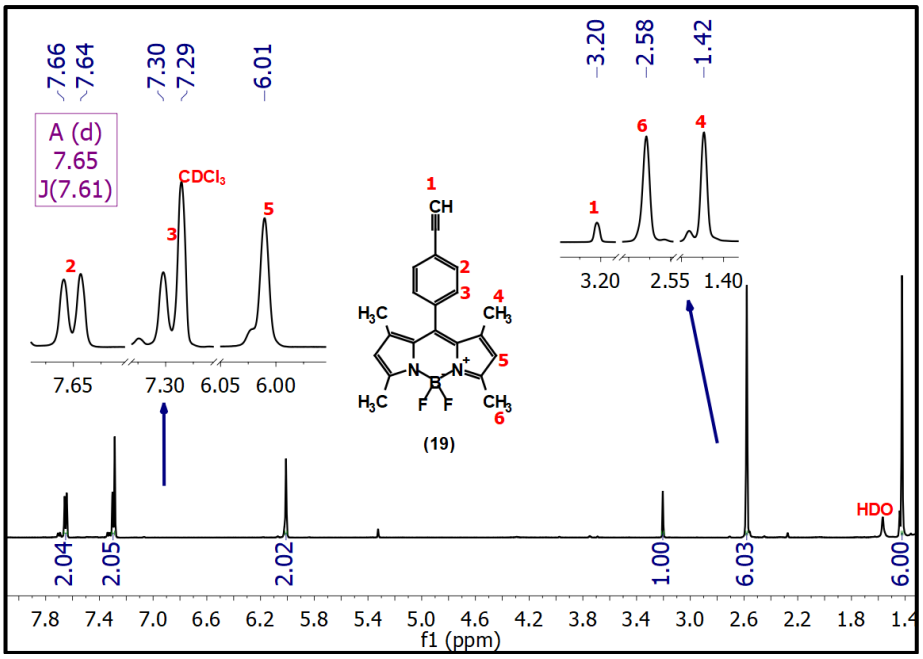
Şekil 7.70: 19 Numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu (ν_{max}/cm^{-1}): 3255 (-C≡C-H), 3056 (aromatik-CH), 2955-2851 (alifatik-CH) ve 1467 (-B-N)'de gözlenen gerilim titreşimleri beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.70).



Şekil 7.71: 19 Numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu (Matriksiz).

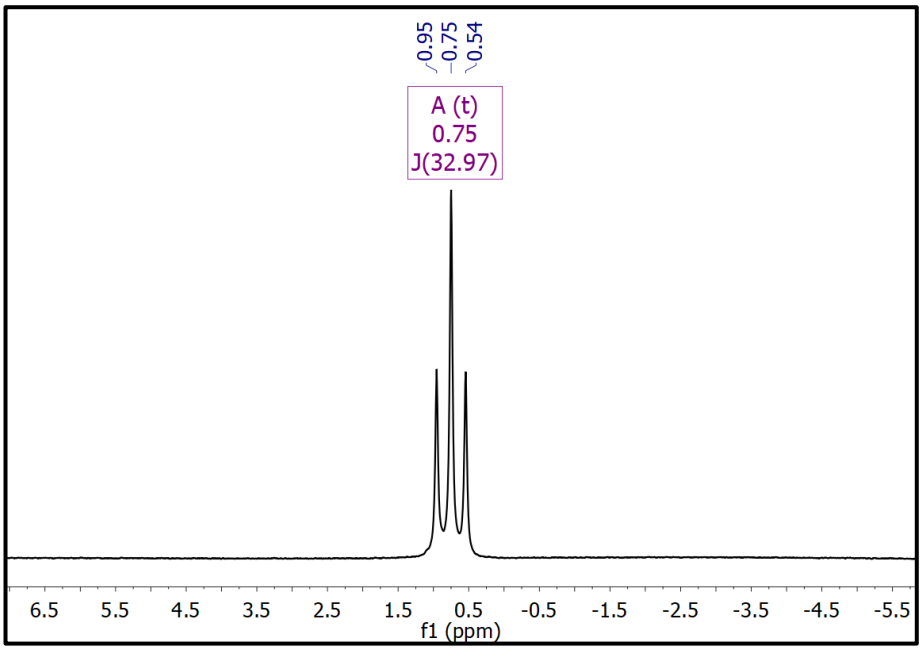
Kütle spektrumu (MALDI-TOF, (+) (m/z)): 329.426'da gözlenen $[M-F]^+$ flor kopması ve 348.030'da gözlenen $[M]^+$ moleküler iyon piki beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.71).



Şekil 7.72: 19 Numaralı bileşiğe ait ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$).

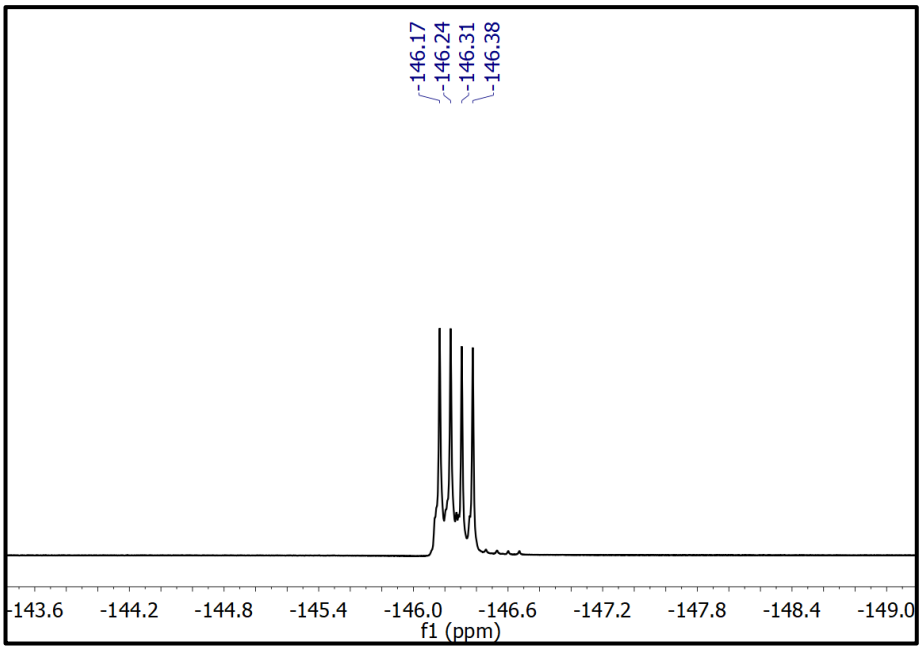
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, δ ppm): 2 ve 3 numaralı aromatik protonlara ait pikler 7.65 ppm'de 2H'lik dublet bir pik (*J*: 7.61 Hz) ve 7.30-7.29 ppm'leri arasında 2H'lik dublet bir pik olarak gözlenmiştir. 5 numaralı pirol halkasına ait protonlar

6.01 ppm'de 2H'lik singlet bir pik olarak, 1 numaralı -C≡C-H protonuna ait proton 3.20 ppm'de 1H'lik singlet bir pik olarak, 6 ve 4 numaralı alifatik protonlara ait pikler 2.58 ppm'de 6H'lik singlet bir pik ve 1.42 ppm'de 6H'lik singlet bir pik olarak gözlenmiş olup **19** numaralı bileşiğin yapısı ile uyumludur (Şekil 7.72).



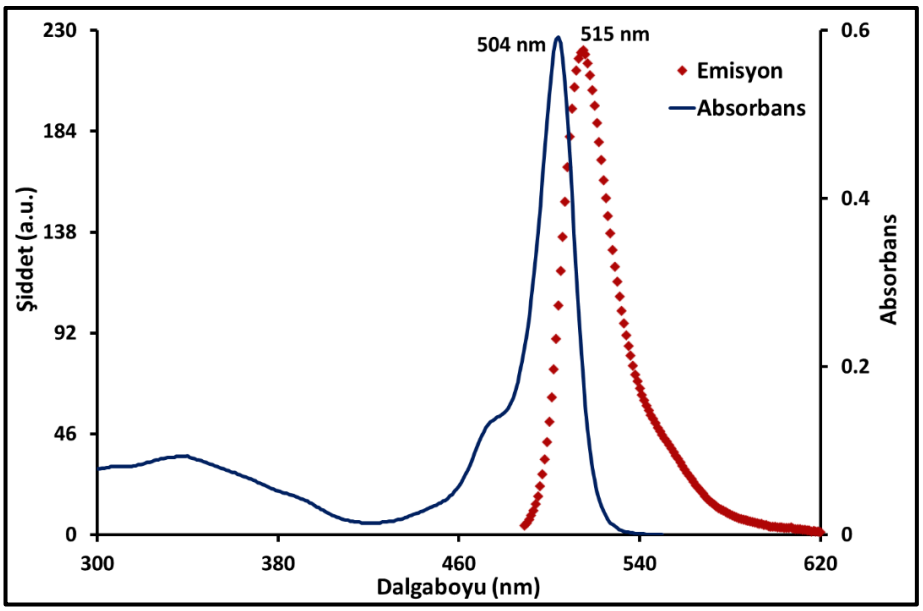
Şekil 7.73: 19 Numaralı bileşiğe ait ^{11}B NMR spektrumu ($CDCl_3$).

^{11}B NMR ($CDCl_3$, 160 MHz, δ ppm): B atomuna ait pik 0.75 ppm' de triplet bir pik (*J*: 32.97 Hz) olarak gözlenmiştir (Şekil 7.73).



Şekil 7.74: 19 Numaralı bileşiğe ait ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$).

^{19}F NMR ($CDCl_3$, 470 MHz, δ ppm): F atomlarına ait pik -146.27 ppm'de kuartet bir pik (*J:* 32.88 Hz) olarak gözlenmiştir (Şekil 7.74).



Şekil 7.75: 19 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu ($CHCl_3$, 1.0×10^{-5} M) ve floresans spektrumu ($CHCl_3$, 6.0×10^{-7} M, λ_{ex}=475 nm).

UV-Vis Spektrumu ($CHCl_3$, λ_{max}/nm (log): **19** numaralı bileşiğe ait $CHCl_3$ içerisinde 1.0×10^{-5} M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin UV-Vis spektrumunda (Şekil 7.75) gözlenen dalga boyu değeri (λ_{max}) ve bu değere karşılık

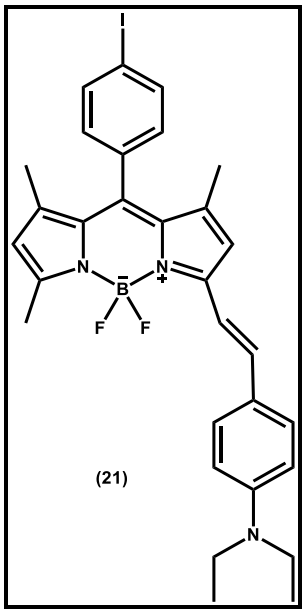
gelen molar absorplama katsayısı (log Ɛ) Tablo 7.12'de verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde BODIPY bileşiğine ait bant 504 nm'de gözlenmiştir.

Floresans Spektrumu ($CHCl_3$, 6.0×10^{-7} M): **19** numaralı bileşiğin $CHCl_3$ içerisinde 6.0×10^{-7} M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin λ_{ex}=475 nm'de uyarılması sonucunda elde edilen emisyon dalga boyu 515 nm'de gözlenmiştir (Şekil 7.75).

Tablo 7.12: 19 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu ölçümünde gözlenen dalga boyu (λ_{max}) ve molar absorplama katsayısı (log Ɛ).

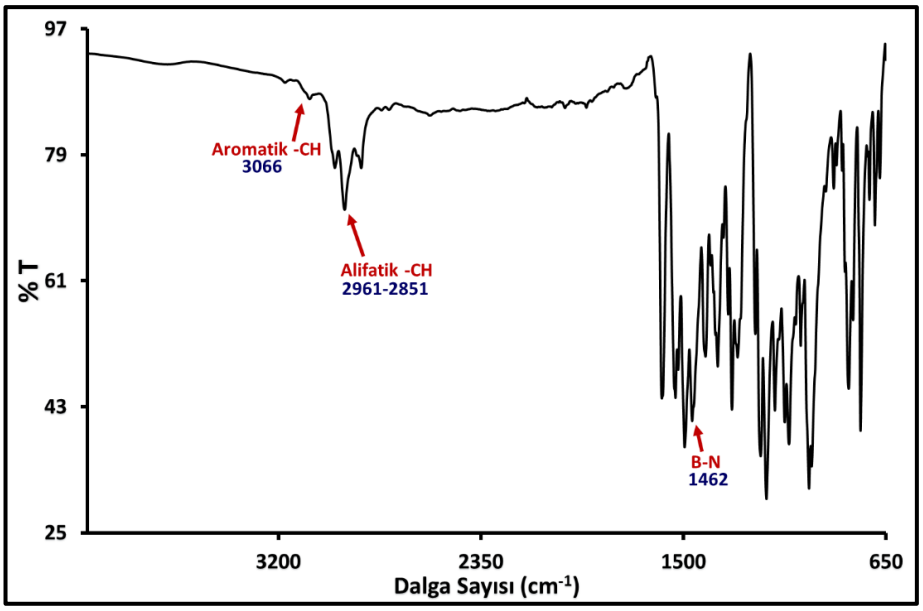
Bileşik	**λ_{max} (nm)**	**Log Ɛ**
19	504	4.77

7.1.15. 4,4'-Difloro-8-(4-iodo)-fenil-1,5,7-trimetil-3-(4-4'' dietilamino fenil)etenil)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (21) Bileşiğinin Yapı Aydınlatılması



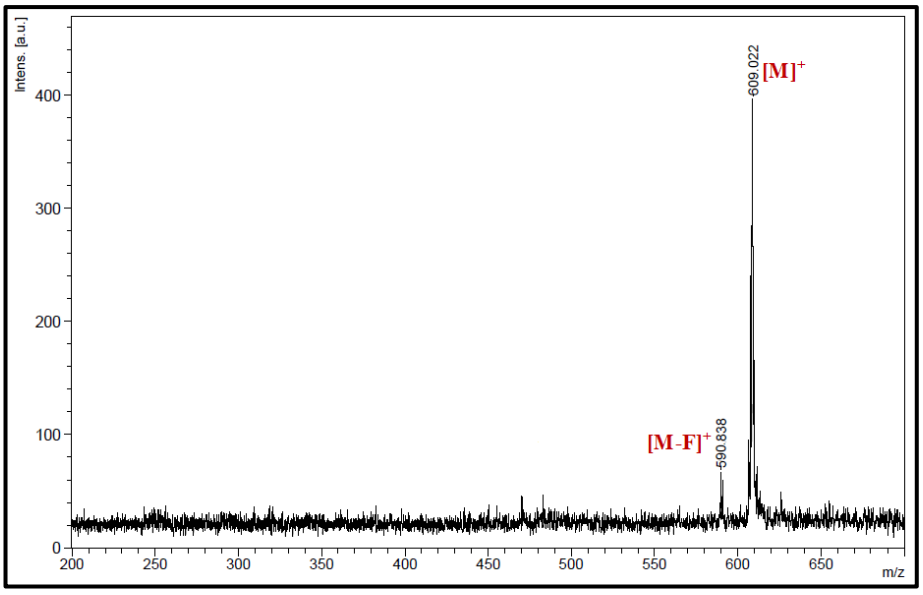
Şekil 7.76: 21 Numaralı bileşiğin yapısı.

21 numaralı bileşiğe (Şekil 7.76) ait FT-IR, kütle, ^{1}H NMR, ^{11}B NMR, ^{19}F NMR, UV-Vis ve floresans spektrumları aşağıda verilmiştir.



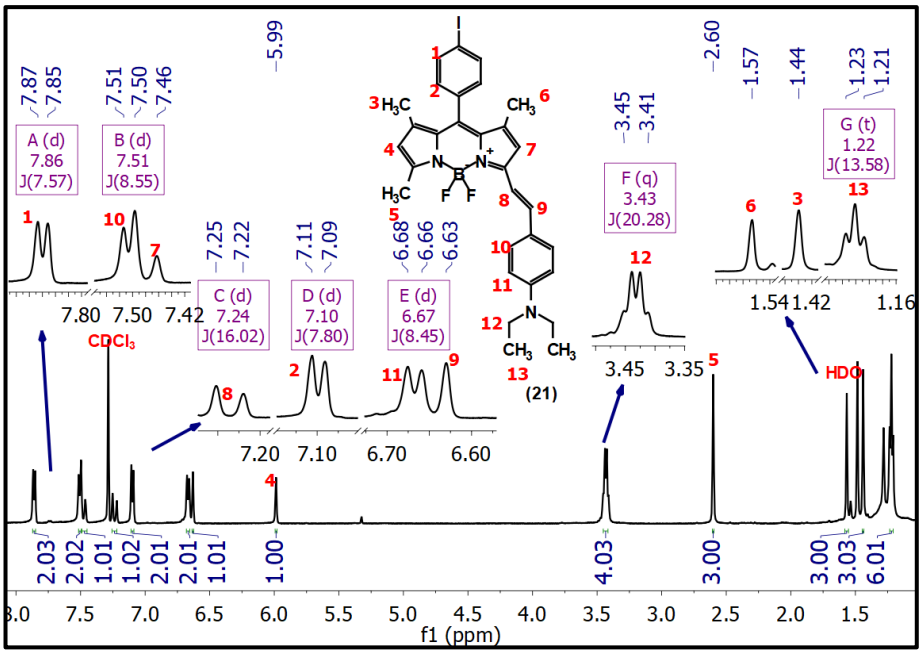
Şekil 7.77: 21 Numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu (ν_{max}/cm^{-1}): 3066 (Aromatik-CH), 2961-2851 (alifatik-CH) ve 1462 (-B-N)'de gözlenen gerilim titreşimleri beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.77).



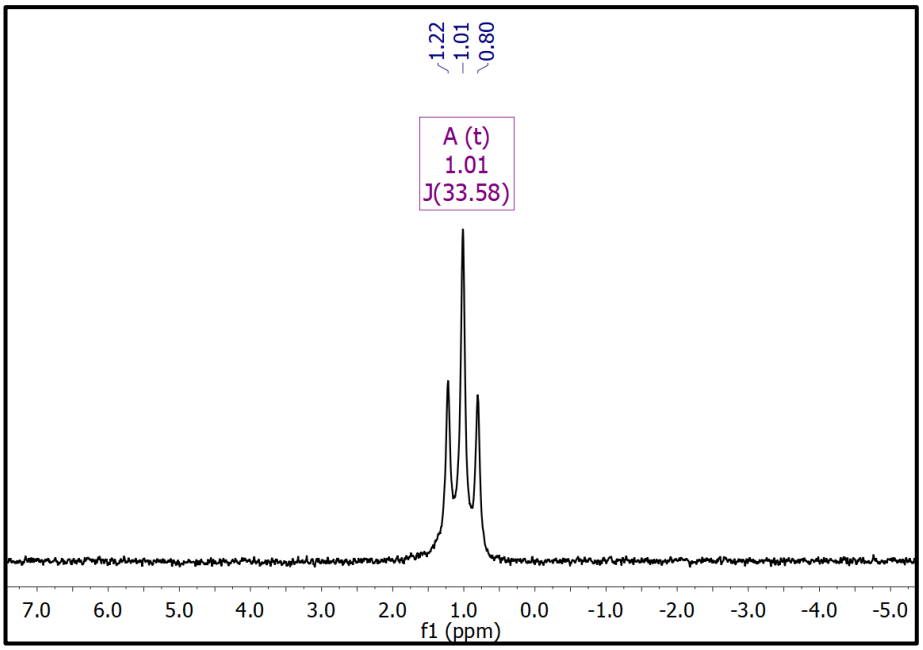
Şekil 7.78: 21 Numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu (Matriksiz).

Kütle spektrumu (MALDI-TOF, (+) (m/z)): 590.838'de gözlenen $[M-F]^+$ flor kopması ve 609.022'de gözlenen $[M]^+$ moleküler iyon piki beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.78).



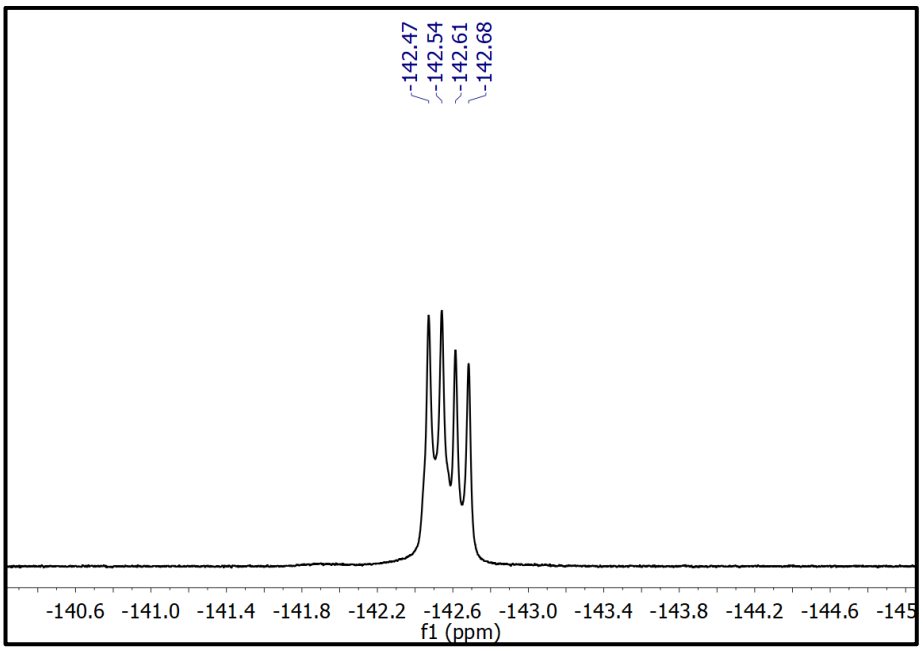
Şekil 7.79: 21 Numaralı bileşiğe ait ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$).

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, δ ppm): 1, 10, 2 ve 11 numaralı aromatik protonlara ait pikler sırasıyla 7.86 ppm'de 2H'lik dublet bir pik (*J*: 7.57 Hz), 7.51 ppm'de 2H'lik dublet bir pik (*J*: 8.55 Hz), 7.10 ppm'de 2H'lik dublet bir pik (*J*: 7.80 Hz) ve 6.67 ppm'de 2H'lik dublet bir pik (*J*: 8.45 Hz) olarak gözlenmiştir. 12, 5, 6, 3 ve 13 numaralı alifatik protonlara ait pikler sırasıyla 3.43 ppm'de 4H'lik kuartet bir pik (*J*: 20.28 Hz), 2.60 ppm'de 3H'lik singlet bir pik, 1.57 ppm'de 3H'lik singlet bir pik, 1.44 ppm'de 3H'lik singlet bir pik ve 1.22 ppm'de 6H'lik triplet bir pik (*J*: 13.58 Hz) olarak gözlenmiştir. Aromatik ve alifatik protonlara ek olarak, 7 ve 4 numaralı pirol halkasına ait pikler 7.46 ve 5.99 ppm'de 1H'lik singlet pikler olarak, 8 ve 9 numaralı alken protonlarına ait pikler 7.24 ppm'de 1H'lik dublet bir pik (*J*: 16.02) ve 6.63 ppm'de 1H'lik singlet bir pik olarak gözlenmiş olup **21** numaralı bileşiğin yapısı ile uyumludur (Şekil 7.79).



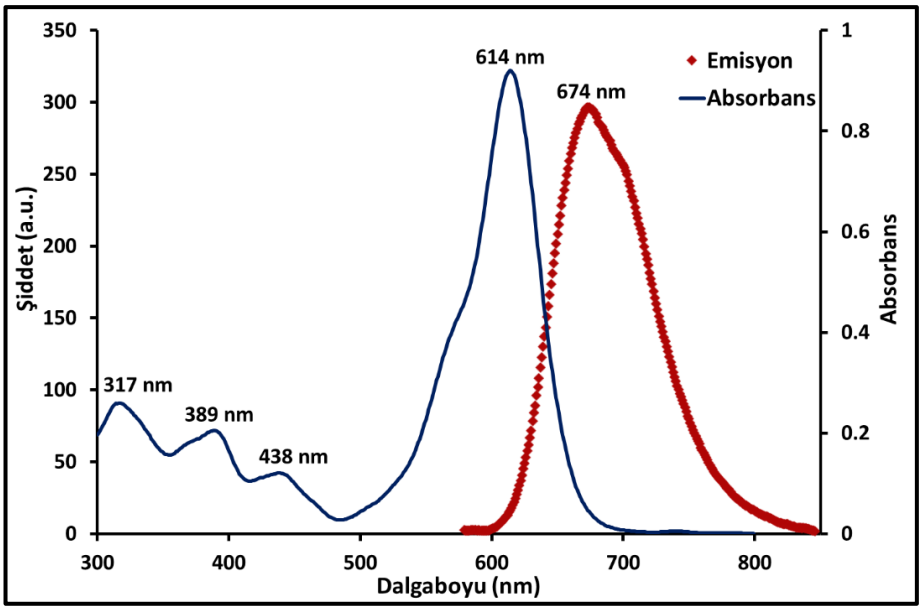
Şekil 7.80: 21 Numaralı bileşiğe ait ^{11}B NMR spektrumu ($CDCl_3$).

^{11}B NMR ($CDCl_3$, 160 MHz, δ ppm): B atomuna ait pik 1.01 ppm'de triplet bir pik (*J*: 33.58 Hz) olarak gözlenmiştir (Şekil 7.80).



Şekil 7.81: 21 Numaralı bileşiğe ait ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$).

^{19}F NMR ($CDCl_3$, 470 MHz, δ ppm): F atomlarına ait pik -142.58 ppm'de kuartet bir pik (*J:* 32.75 Hz) olarak gözlenmiştir (Şekil 7.81).



Şekil 7.82: 21 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu (THF, 1.0×10^{-5} M) ve floresans spektrumu (THF, 2.0×10^{-6} M, λ_{ex}=565 nm).

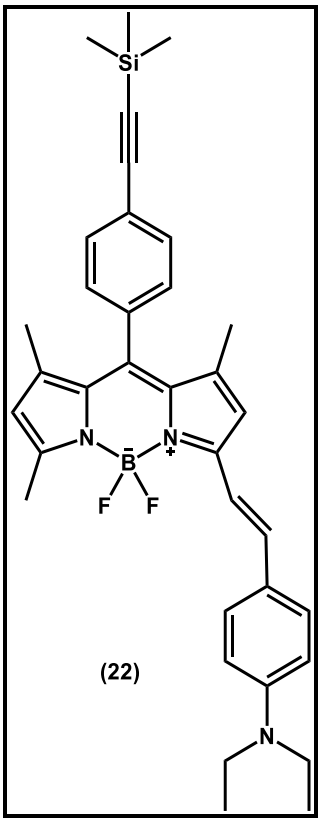
UV-Vis Spektrumu (THF, λ_{max}/nm): **21** numaralı bileşiğe ait THF içerisinde 1.0×10^{-5} M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin UV-Vis spektrumunda (Şekil 7.82) gözlenen dalga boyu değerleri (λ_{max}) ve bu değerlere karşılık gelen molar absorplama katsayıları (log Ɛ) Tablo 7.13'de verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde BODIPY bileşiğine ait bantlar sırasıyla 614, 438, 389 ve 317 nm'de gözlenmiştir.

Floresans Spektrumu (THF, 2.0×10^{-6} M): **21** numaralı bileşiğin THF içerisinde 2.0×10^{-6} M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin λ_{ex}=565 nm'de uyarılması sonucunda elde edilen emisyon dalga boyu 674 nm'de gözlenmiştir (Şekil 7.82).

Tablo 7.13: 21 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu ölçümünde gözlenen dalga boyları (λ_{max}) ve molar absorplama katsayıları (log Ɛ).

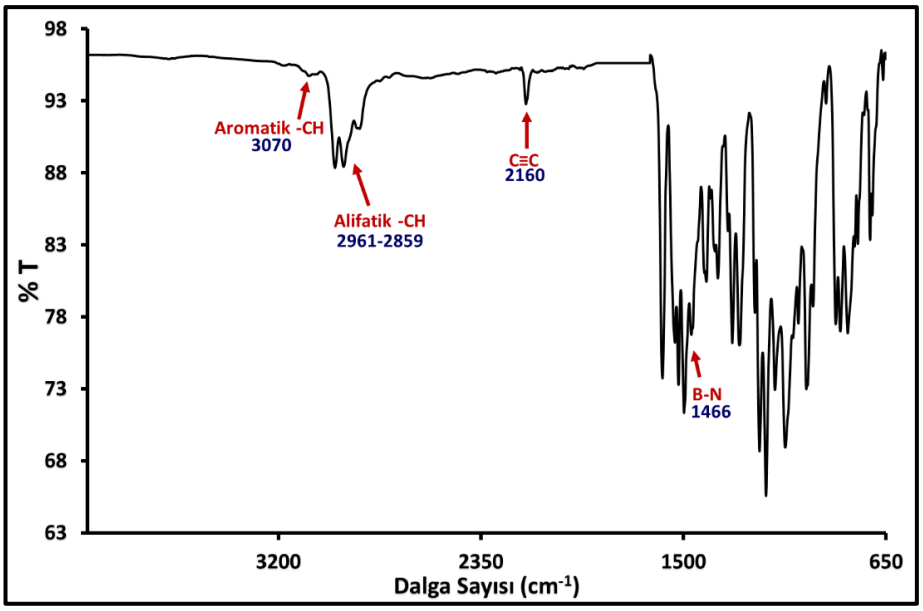
Bileşik	**λ_{max} (nm)**	**Log Ɛ**
21	614	4.96
	438	4.08
	389	4.31
	317	4.41

7.1.16. 4,4'-Difloro-8-(4-etiniltrimetilsilan)-fenil-1,5,7-trimetil-3-(4-4'' dietilaminofenil) etenil)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (22) Bileşiğinin Yapı Aydınlatılması



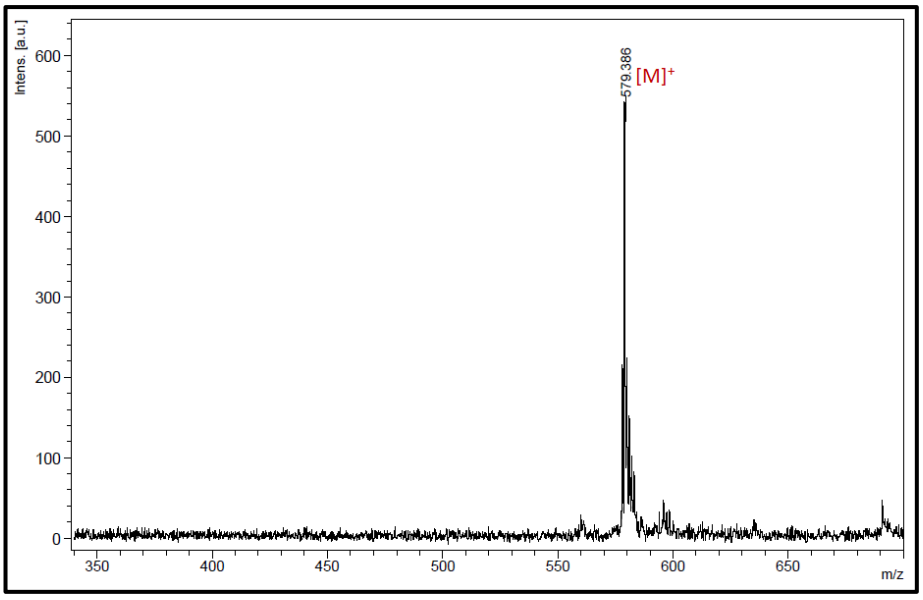
Şekil 7.83: 22 Numaralı bileşiğin yapısı.

22 numaralı bileşiğe (Şekil 7.83) ait FT-IR, kütle, ^{1}H NMR, ^{11}B NMR, ^{19}F NMR, UV-Vis ve floresans spektrumları aşağıda verilmiştir.



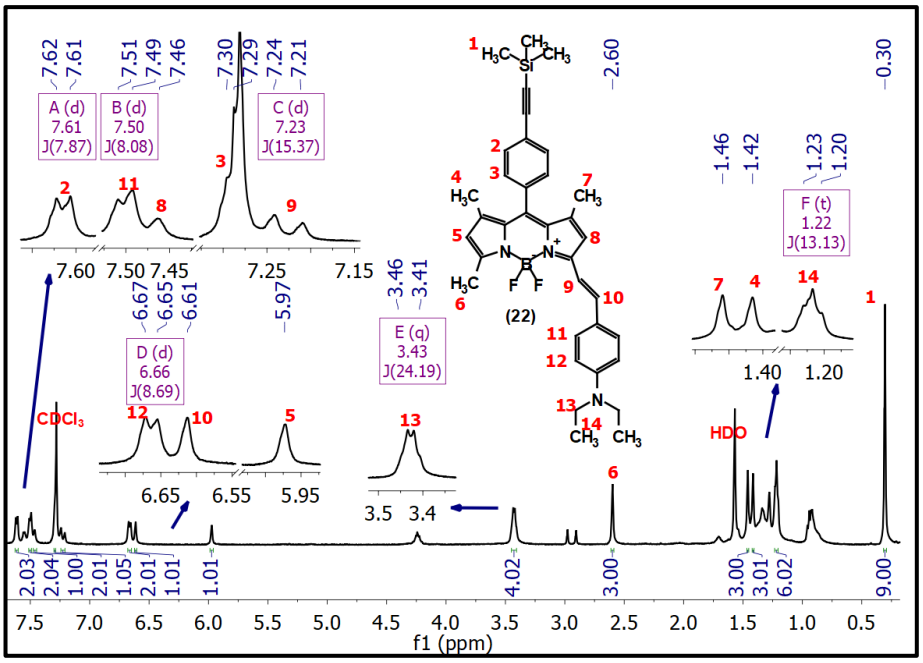
Şekil 7.84: 22 Numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu (ν_{max}/cm^{-1}): 3070 (Aromatik-CH), 2961-2859 (alifatik-CH). 2160 (-C≡C) ve 1466 (-B-N)'da gözlenen gerilim titreşimleri beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.84).



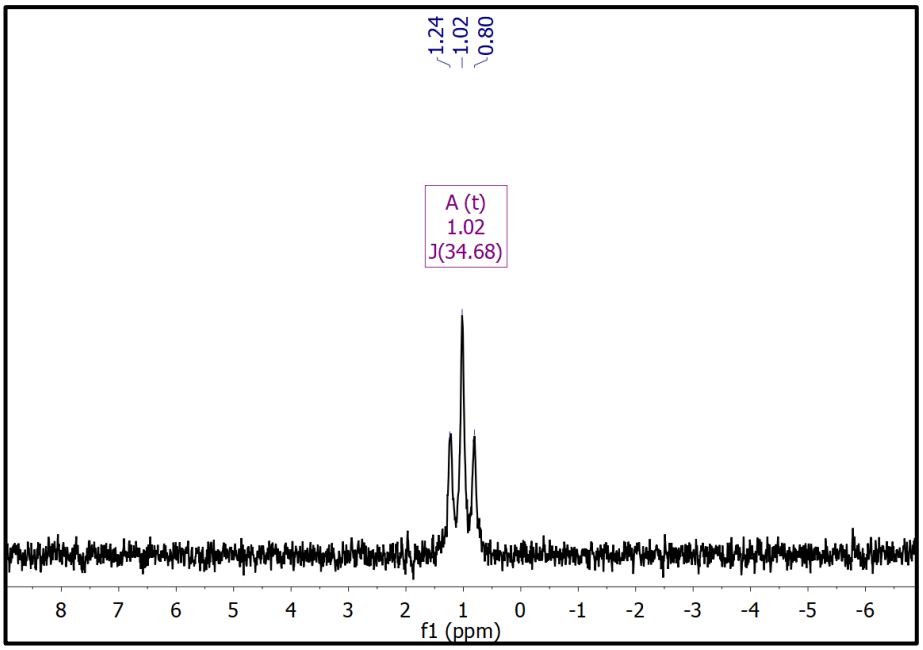
Şekil 7.85: 22 Numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu (Matriksiz).

Kütle spektrumu (MALDI-TOF, (+) (m/z)): 579.386'da gözlenen $[M]^+$ moleküler iyon piki beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.85).



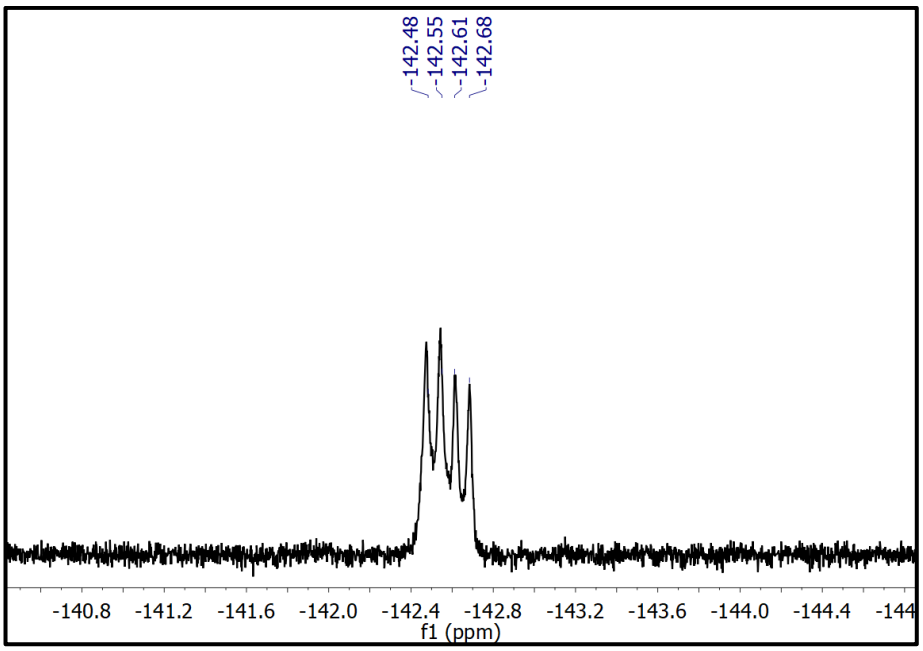
Şekil 7.86: 22 Numaralı bileşiğe ait ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$).

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, δ ppm): 2, 11, 3 ve 12 numaralı aromatik protonlara ait pikler sırasıyla 7.61 ppm'de 2H'lik dublet bir pik (*J*: 7.87 Hz), 7.50 ppm'de 2H'lik dublet bir pik (*J*: 8.08 Hz), 7.30-7.29 ppm'ler arasında 2H'lik yayvan bir pik ve 6.66 ppm'de 2H'lik dublet bir pik (*J*: 8.69 Hz) olarak gözlenmiştir. 13, 6, 7, 4 ve 14 numaralı alifatik protonlara ait pikler sırasıyla 3.43 ppm'de 4H'lik kuartet bir pik (*J*: 24.19 Hz), 2.60 ppm'de 3H'lik singlet bir pik, 1.46 ppm'de 3H'lik singlet bir pik, 1.42 ppm'de 3H'lik singlet bir pik ve 1.22 ppm'de 6H'lik triplet bir pik (*J*: 13.13 Hz) olarak gözlenmiştir. Aromatik ve alifatik protonlara ek olarak, 8 ve 5 numaralı pirol halkasına ait pikler 7.46 ve 5.97 ppm'de 1H'lik singlet pikler olarak, 9 ve 10 numaralı alken protonlarına ait pikler 7.23 ppm'de 1H'lik dublet bir pik (*J*: 15.37 Hz) ve 6.61 ppm'de 1H'lik singlet bir pik olarak ve 1 numaralı -$Si(CH_3)_3$ protonlarına ait pik 0.30 ppm'de 9H'lik singlet bir pik gözlenmiş olup **22** numaralı bileşiğin yapısı ile uyumludur (Şekil 7.86).



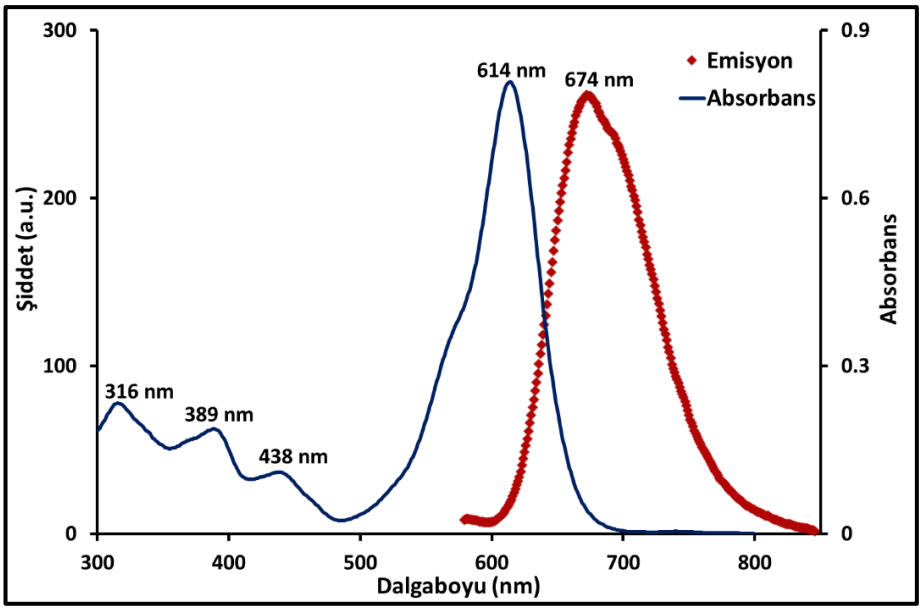
Şekil 7.87: 22 Numaralı bileşiğe ait ^{11}B NMR spektrumu ($CDCl_3$).

^{11}B NMR ($CDCl_3$, 160 MHz, δ ppm): B atomuna ait pik 1.02 ppm'de triplet bir pik (*J*: 34.68 Hz) olarak gözlenmiştir (Şekil 7.87).



Şekil 7.88: 22 Numaralı bileşiğe ait ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$).

^{19}F NMR ($CDCl_3$, 470 MHz, δ ppm): F atomlarına ait pik -142.58 ppm'de kuartet bir pik (*J:* 32.79 Hz) olarak gözlenmiştir (Şekil 7.88).



Şekil 7.89: 22 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu (THF, 1.0×10^{-5} M) ve floresans spektrumu (THF, 2.0×10^{-6} M, λ_{ex}=565 nm).

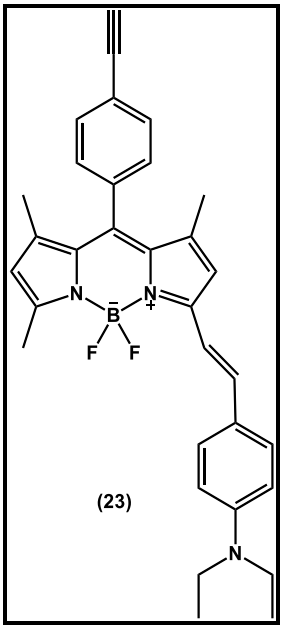
UV-Vis Spektrumu (THF, λ_{max}/nm): **22** numaralı bileşiğe ait THF içerisinde 1.0×10^{-5} M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin UV-Vis spektrumunda (Şekil 7.89) gözlenen dalga boyu değerleri (λ_{max}) ve bu değerlere karşılık gelen molar absorplama katsayıları (log Ɛ) Tablo 7.14'de verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde BODIPY bileşiğine ait bantlar sırasıyla 614, 438, 389 ve 316 nm'de gözlenmiştir.

Floresans Spektrumu (THF, 2.0×10^{-6} M): **22** numaralı bileşiğin THF içerisinde 2.0×10^{-6} M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin λ_{ex}=565 nm'de uyarılması sonucunda elde edilen emisyon dalga boyu 674 nm'de gözlenmiştir (Şekil 7.89).

Tablo 7.14: 22 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu ölçümünde gözlenen dalga boyları (λ_{max}) ve molar absorplama katsayıları (log Ɛ).

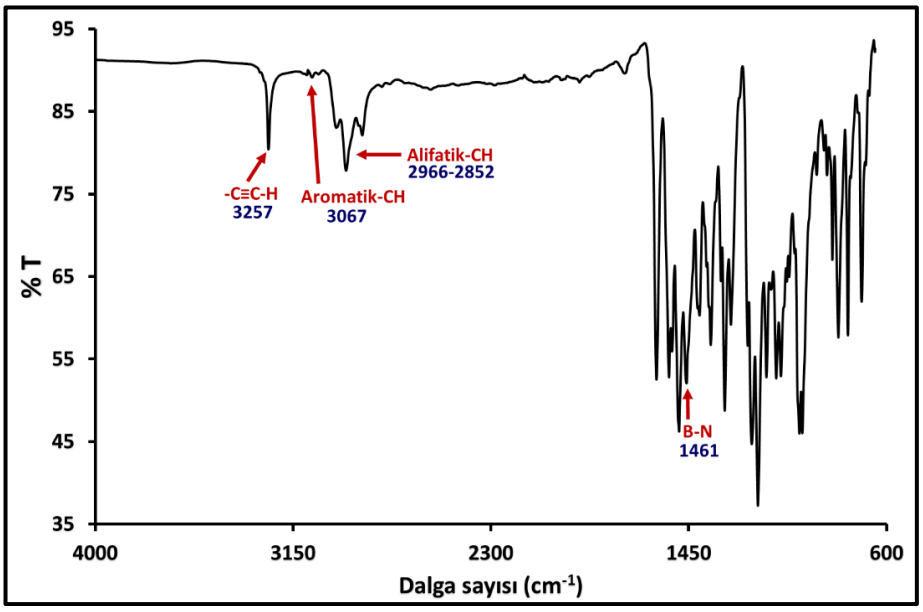
Bileşik	**λ_{max} (nm)**	**Log Ɛ**
21	614	4.91
	438	4.04
	389	4.27
	316	4.37

7.1.17. 4,4'-Difloro-8-(4-etinil)-fenil-1,5,7-trimetil-3-(4-4'' dietil aminofenil)etenil)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (23) Bileşiğinin Yapı Aydınlatılması



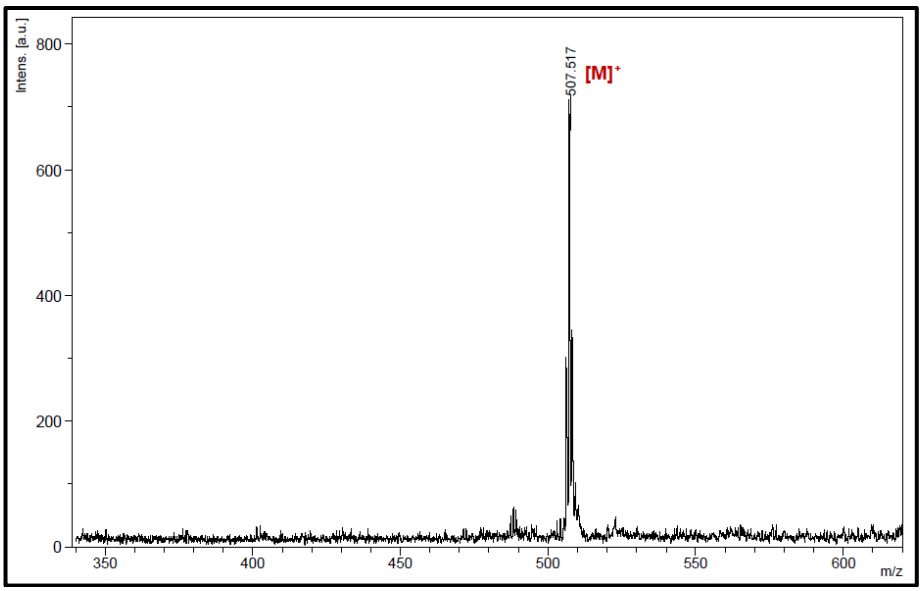
Şekil 7.90: 23 Numaralı bileşiğin yapısı.

23 numaralı bileşiğe (Şekil 7.90) ait FT-IR, kütle, ^{1}H NMR, ^{11}B NMR, ^{19}F NMR, UV-Vis ve floresans spektrumları aşağıda verilmiştir.



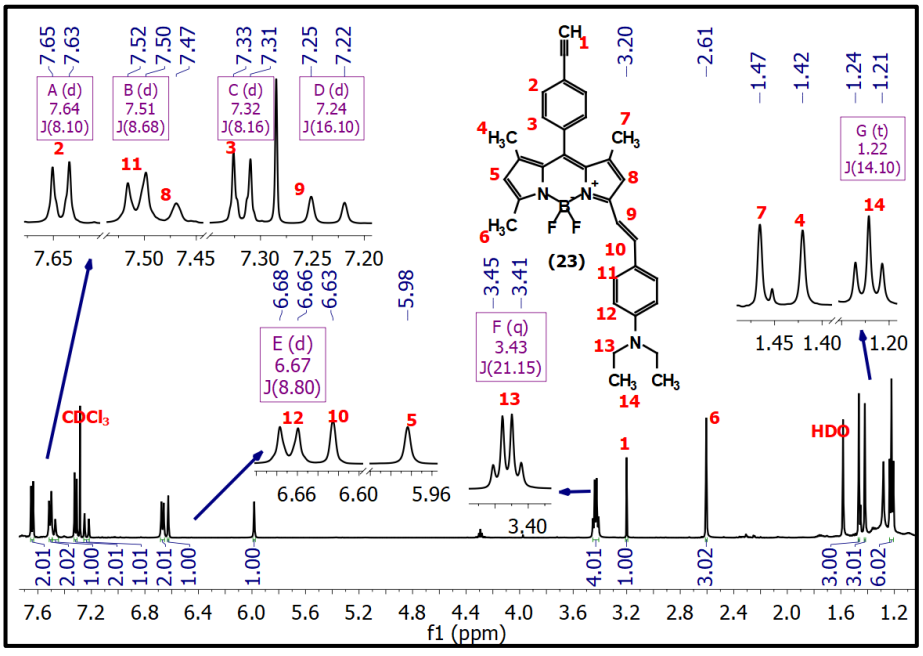
Şekil 7.91: 23 Numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu (ν_{max}/cm^{-1}): 3257(-C≡C-H), 3067 (aromatik-CH), 2966-2852 (alifatik-CH) ve 1461 (-B-N)'de gözlenen gerilim titreşimleri beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.91).



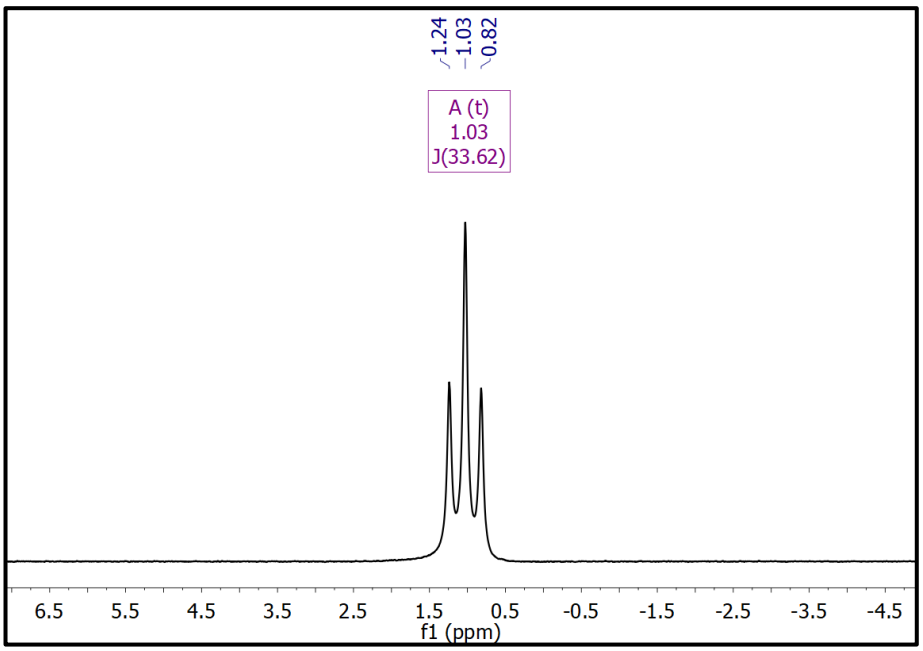
Şekil 7.92: 23 Numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu (Matriksiz).

Kütle spektrumu (MALDI-TOF, (+) (m/z)): 507.517'de gözlenen $[M]^+$ moleküler iyon piki beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.92).



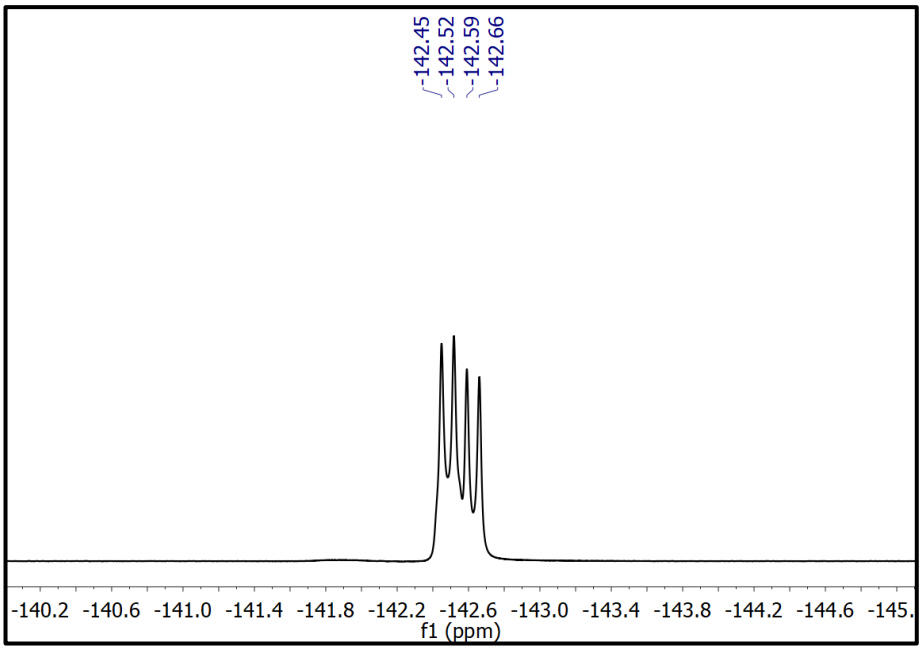
Şekil 7.93: 23 Numaralı bileşiğe ait ^1H NMR spektrumu ($CDCl_3$).

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, δ ppm): 2, 11, 3 ve 12 numaralı aromatik protonlara ait pikler sırasıyla 7.64 ppm'de 2H'lik dublet bir pik (*J*: 8.10 Hz), 7.51 ppm'de 2H'lik dublet bir pik (*J*: 8.68 Hz), 7.32 ppm'de 2H'lik dublet bir pik (*J*: 8.16 Hz) ve 6.67 ppm'de 2H'lik dublet bir pik (*J*: 8.80 Hz) olarak gözlenmiştir. 13, 6, 7, 4 ve 14 numaralı alifatik protonlara ait pikler sırasıyla 3.43 ppm'de 4H'lik kuartet bir pik (*J*: 21.15 Hz), 2.61 ppm'de 3H'lik singlet bir pik, 1.47 ppm'de 3H'lik singlet bir pik, 1.42 ppm'de 3H'lik singlet bir pik ve 1.22 ppm'de 6H'lik triplet bir pik (*J*: 14.10 Hz) olarak gözlenmiştir. Aromatik ve alifatik protonlara ek olarak, 8 ve 5 numaralı pirol halkasına ait pikler 7.47 ve 5.98 ppm'de 1H'lik singlet pikler olarak, 9 ve 10 numaralı alken protonlarına ait pikler 7.24 ppm'de 1H'lik dublet bir pik (*J*: 16.10) ve 6.63 ppm'de 1H'lik singlet bir pik olarak ve 1 numaralı -C≡C-H protonuna ait pik 3.20 ppm'de 1H'lik singlet bir pik gözlenmiş olup **23** numaralı bileşiğin yapısı ile uyumludur (Şekil 7.93).



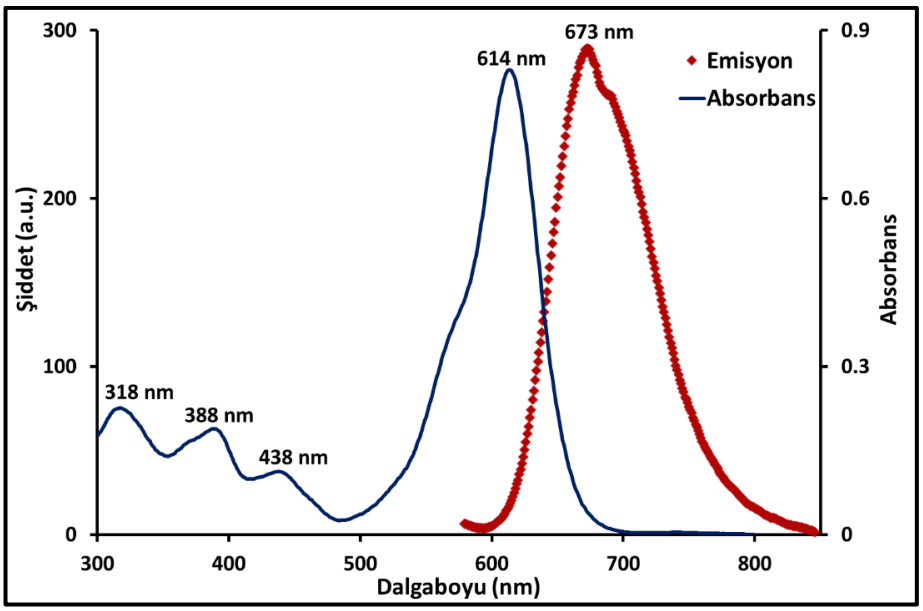
Şekil 7.94: 23 Numaralı bileşiğe ait ^{11}B NMR spektrumu ($CDCl_3$).

^{11}B NMR ($CDCl_3$, 160 MHz, δ ppm): B atomuna ait pik 1.03 ppm'de triplet bir pik (*J*: 33.62 Hz) olarak gözlenmiştir (Şekil 7.94).



Şekil 7.95: 23 Numaralı bileşiğe ait ^{19}F NMR spektrumu ($CDCl_3$).

^{19}F NMR ($CDCl_3$, 470 MHz, δ ppm): F atomlarına ait pik -142.55 ppm'de kuartet bir pik (*J:* 32.76 Hz) olarak gözlenmiştir (Şekil 7.95).



Şekil 7.96: 23 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu (THF, 1.0×10^{-5} M) ve floresans spektrumu (THF, 2.0×10^{-6}M, λ_{ex}=565 nm).

UV-Vis Spektrumu (THF, λ_{max}/nm): **23** numaralı bileşiğe ait THF içerisinde 1.0×10^{-5} M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin UV-Vis spektrumunda (Şekil 7.96) gözlenen dalga boyu değerleri (λ_{max}) ve bu değerlere karşılık gelen molar

absorplama katsayıları (log Ɛ) Tablo 7.15'de verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde BODIPY bileşiğine ait bantlar sırasıyla 614, 438, 388 ve 318 nm'de gözlenmiştir.

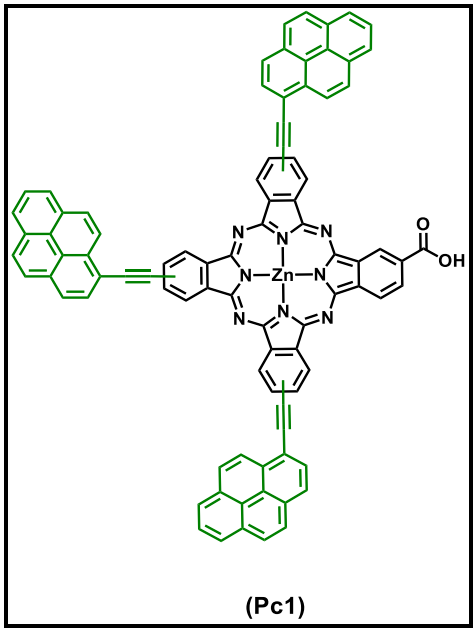
Floresans Spektrumu (THF, 2.0×10^{-6} M): **23** numaralı bileşiğin THF içerisinde 2.0×10^{-6} M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin λ_{ex}=565 nm'de uyarılması sonucunda elde edilen emisyon dalga boyu 673 nm'de gözlenmiştir (Şekil 7.96).

Tablo 7.15: 23 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu ölçümünde gözlenen dalga boyları (λ_{max}) ve molar absorplama katsayıları (log Ɛ).

Bileşik	**λ_{max} (nm)**	**Log Ɛ**
23	614	4.92
	438	4.05
	388	4.28
	318	4.35

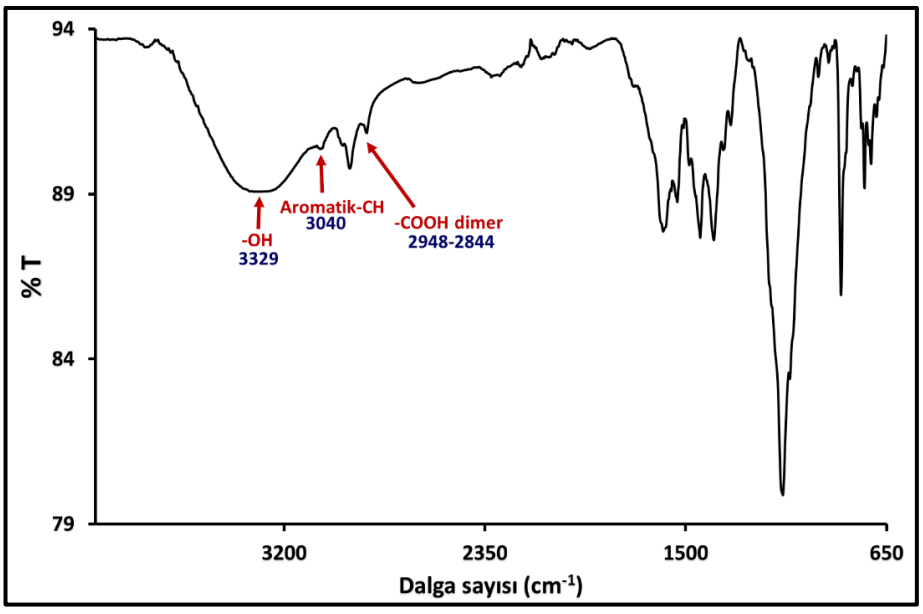
4,4'-Difloro-8-(4-etinil)-fenil-1,5,7-trimetil-3-(4-4''dietilaminofenil) etenil)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (**23**) bileşiğinin sentezi için reaksiyonlar oda sıcaklığında THF/MeOH/K_2CO_3, THF/MeOH/TBAF ve CH_2Cl_2/Metanol/K_2CO_3 sistemleri 60 °C'de THF/MeOH/TBAF sistemi kullanılarak argon atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Ancak bu sistemler kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda sürenin kısa tutulması durumunda reaksiyon gerçekleşmemesi, sürenin uzun tutulması durumunda da dimer oluşumu sorunuyla karşılaşılmıştır. THF ve K_2CO_3 kullanımından kaynaklı sorunlar yaşandığı düşünülerek argon gazı hiç kesilmeden CH_2Cl_2/Metanol/NaOH sistemi kullanılarak 4,4'-difloro-8-(4-etinil)-fenil-1,5,7-trimetil-3-(4-4''dietilaminofenil)etenil)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (**23**) bileşiğinin sentezi sorunsuz bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

7.1.18. 2-Karboksi-9 (10), 16 (17), 23 (24)-tri-(1-etinilpiren) ftalosiyaninato çinko(II) Asimetrik Ftalosiyanin (Pc1) Bileşiğinin Yapı Aydınlatılması



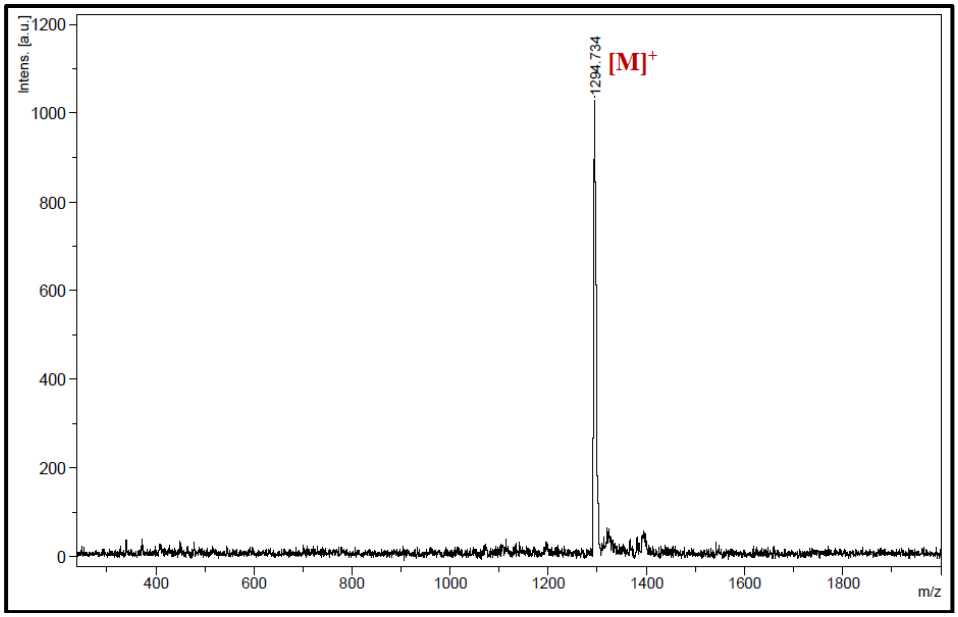
Şekil 7.97: Pc1 Bileşiğinin yapısı.

Pc1 bileşiğine (Şekil 7.97) ait FT-IR, kütle, ^{1}H NMR, UV-Vis ve floresans spektrumları aşağıda verilmiştir.



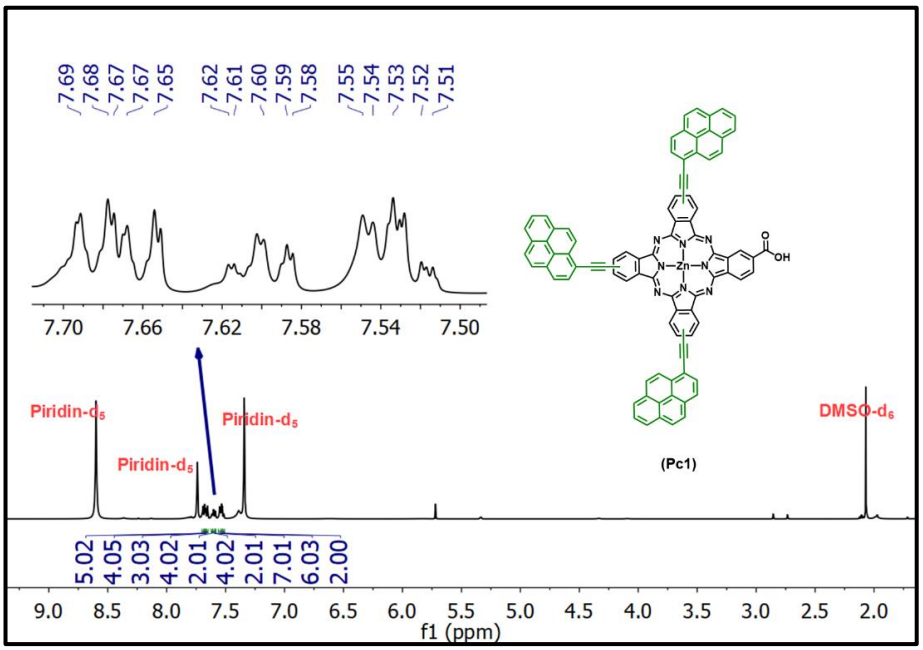
Şekil 7.98: Pc1 Bileşiğine ait FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu (ν_{max}/cm^{-1}): 3329 (-OH), 3040 (aromatik-CH) ve 2948-2844 (-COOH, dimer)'de gözlenen gerilim titreşimleri beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.98).



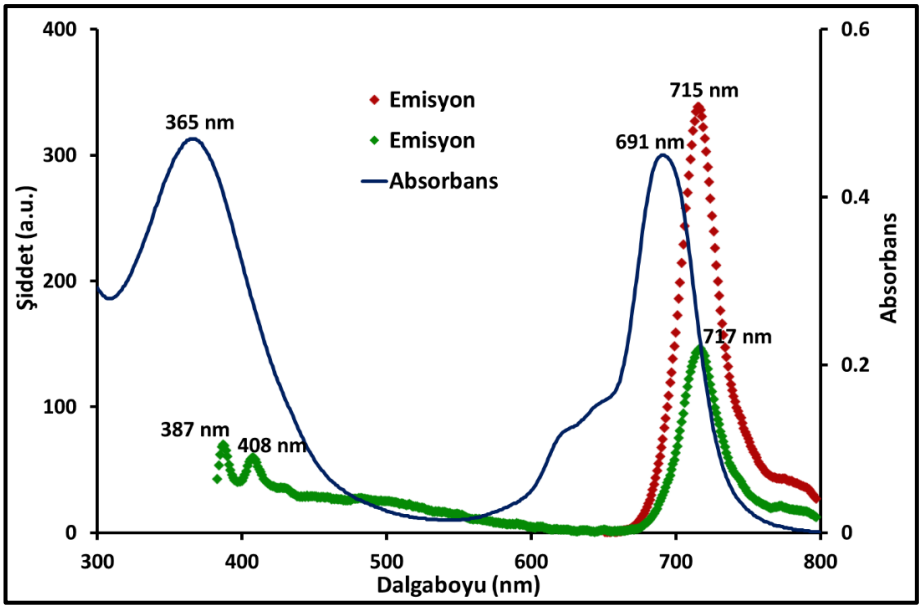
Şekil 7.99: Pc1 Bileşiğine ait kütle spektrumu (Matriksiz).

Kütle spektrumu (MALDI-TOF, (+) (m/z)): 1294.734'de gözlenen $[M]^+$ moleküler iyon piki beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.99).



Şekil 7.100: Pc1 Bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu (DMSO-d_6/Piridin-d_5).

^{1}H NMR (DMSO-d_6/Piridin-d_5, 65 °C, 500 MHz, δ ppm): Aromatik protonlara ait pikler, 7.69 ppm'de 5H'lik yayvan bir pik, 7.68-7.77 ppm'ler arasında 4H'lik dublet bir pik, 7.67 ppm'de 3H'lik yayvan bir pik, 7.65 ppm'de 4H'lik dublet bir pik, 7.62-7.61 ppm'ler arasında 2H'lik dubler bir pik, 7.60 ppm'de 4H'lik yayvan bir pik, 7.59-7.58 ppm'ler arasında 2H'lik yayvan bir pik, 7.55-7.54 ppm'ler arasında 7H'lik dublet bir pik, 7.53 ppm'de 6H'lik multiplet bir pik ve 7.52-7.51 ppm'ler arasında 2H'lik multiplet bir pik olarak gözlenmiş olup **Pc1** bileşiğinin yapısı ile uyumludur (Şekil 7.100).



Şekil 7.101: Pc1 Bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (DMF, 1.0×10^{-5} M) ve floresans spektrumu (DMF, 1.0×10^{-5} M, λ_{ex}=370 nm (yeşil), λ_{ex}=640 nm (kırmızı)).

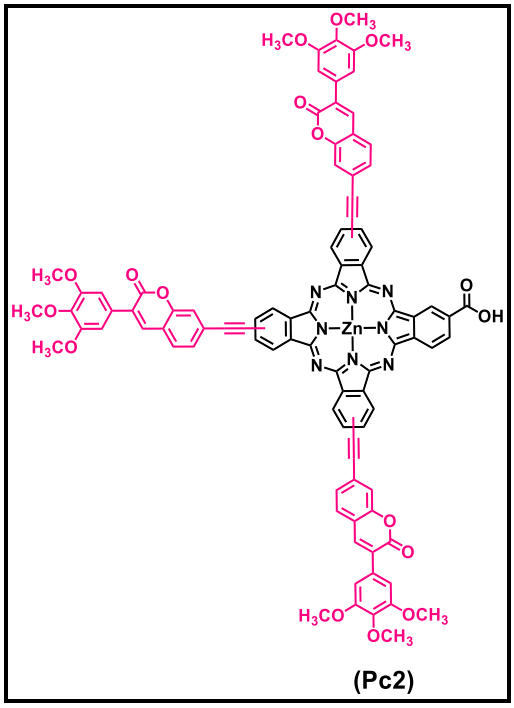
UV-Vis Spektrumu (DMF, λ_{max}/nm): **Pc1** bileşiğine ait DMF içerisinde 1.0×10^{-5} M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin UV-Vis spektrumunda (Şekil 7.101) gözlenen dalga boyu değerleri (λ_{max}) ve bu değerlere karşılık gelen molar absorplama katsayıları (log Ɛ) Tablo 7.16'da verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde ftalosiyanin bileşiğine ait bant 691 nm'de ve piren bileşiğine ait bant 365 nm'de gözlenmiştir.

Floresans Spektrumu (DMF, 1.0×10^{-5} M,): **Pc1** bileşiğinin DMF içerisinde 1.0×10^{-5} M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin λ_{ex}=370 nm'de uyarılması sonucunda elde edilen emisyon dalga boyları 717, 408 ve 387 nm'de gözlenirken λ_{ex}=640 nm'de uyarılması sonucunda 715 nm'de gözlenmiştir. (Şekil 7.101).

Tablo 7.16: Pc1 Bileşiğine ait UV-Vis spektrumu ölçümünde gözlenen dalga boyları (λ_{max}) ve molar absorplama katsayıları (log Ɛ).

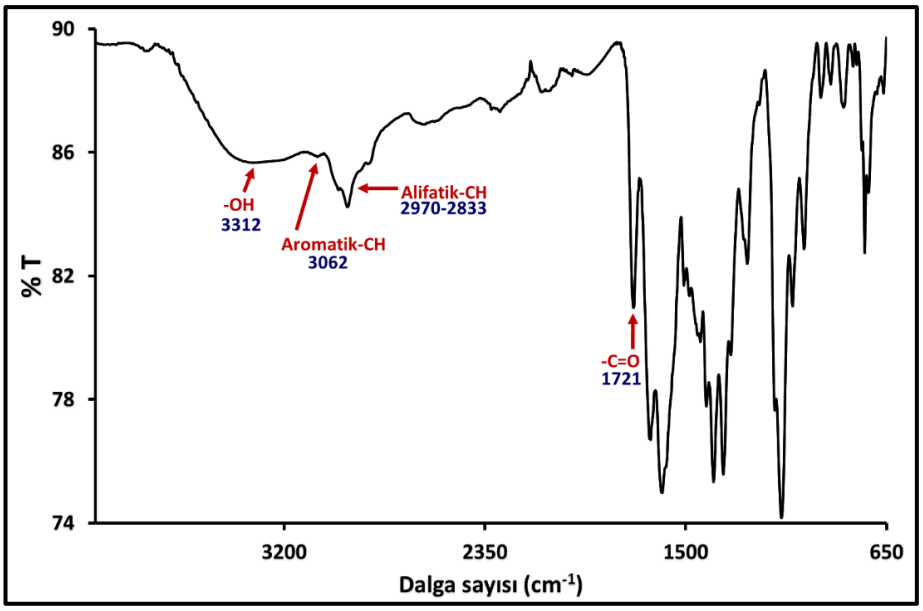
Bileşik	λ_{max} (nm)	Log Ɛ
	691	4.65
Pc1	643	4.17
	365	4.67

7.1.19. 2-Karboksi-9 (10), 16 (17), 23 (24)-tri-(3-(3,4,5-trimetoksi fenil)-7-etinil kumarin) ftalosiyaninato çinko(II) Asimetrik Ftalosiyanin (Pc2) Bileşiğinin Yapı Aydınlatılması



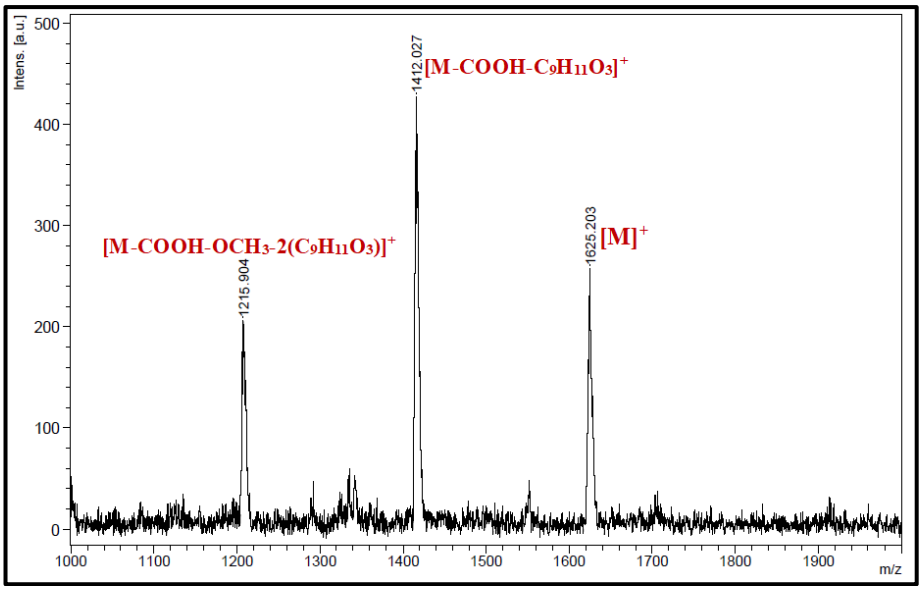
Şekil 7.102: Pc2 Bileşiğinin yapısı.

Pc2 bileşiğine (Şekil 7.102) ait FT-IR, kütle, UV-Vis ve floresans spektrumları aşağıda verilmiştir.



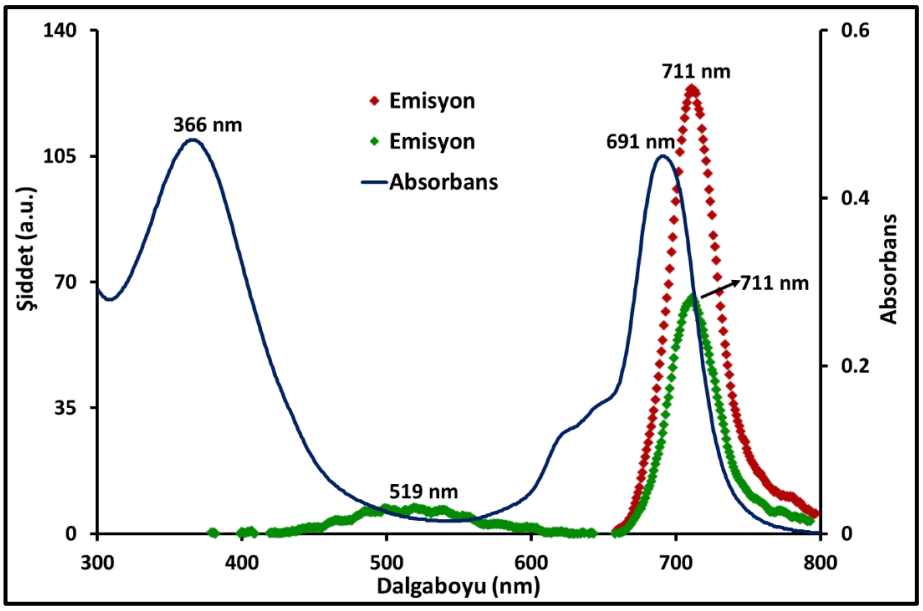
Şekil 7.103: Pc2 Bileşiğine ait FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu (ν_{max}/cm^{-1}): 3312 (-OH), 3062 (aromatik-CH), 2970-2833 (alifatik-CH) ve 1721 (-C=O)'de gözlenen gerilim titreşimleri beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.103).



Şekil 7.104: Pc2 Bileşiğine ait kütle spektrumu (Matriks: DIT).

Kütle spektrumu (MALDI-TOF, (+) (m/z)): 1215.904'de gözlenen $[M\text{-}COOH\text{-}OCH_3\text{-}2(C_9H_{11}O_3)]^+$ pik, 1412.027'de gözlenen $[M\text{-}COOH\text{-}C_9H_{11}O_3]^+$ pik ve 1625.203'de gözlenen $[M]^+$ moleküler iyon piki beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.104).



Şekil 7.105: Pc2 Bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (DMF, 1.0×10^{-5} M) ve floresans spektrumu (DMF, 1.0×10^{-5} M, λ_{ex}=365 nm (yeşil), λ_{ex}=645 nm (kırmızı)).

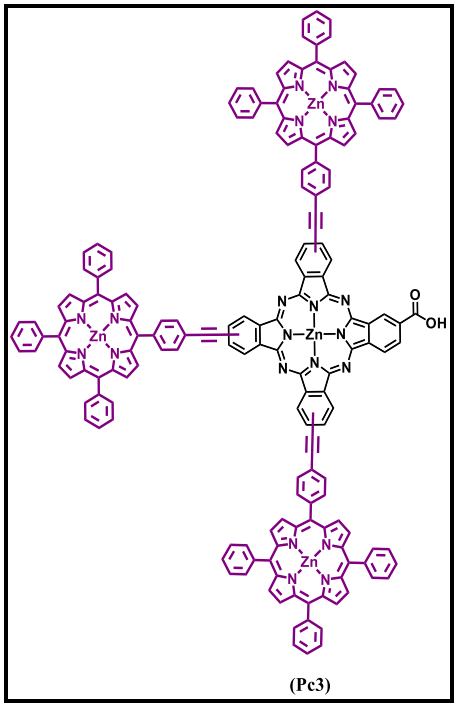
UV-Vis Spektrumu (DMF, λ_{max}/nm): **Pc2** bileşiğine ait DMF içerisinde 1.0×10^{-5} M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin UV-Vis spektrumunda (Şekil 7.105) gözlenen dalga boyu değerleri (λ_{max}) ve bu değerlere karşılık gelen molar absorplama katsayıları (log Ɛ) Tablo 7.17'de verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde ftalosiyanin bileşiğine ait bant 691 nm'de ve kumarin bileşiğine ait bant 366 nm'de gözlenmiştir.

Floresans Spektrumu (DMF, 1.0×10^{-5} M): **Pc2** bileşiğinin DMF içerisinde 1.0×10^{-5} M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin λ_{ex}=365 nm'de uyarılması sonucunda elde edilen emisyon dalga boyları 711 ve 519 nm'de gözlenirken λ_{ex}=645 nm'de uyarılması sonucunda 711 nm'de gözlenmiştir. (Şekil 7.105).

Tablo 7.17: Pc2 Bileşiğine ait UV-Vis spektrumu ölçümünde gözlenen dalga boyları (λ_{max}) ve molar absorplama katsayıları (log Ɛ).

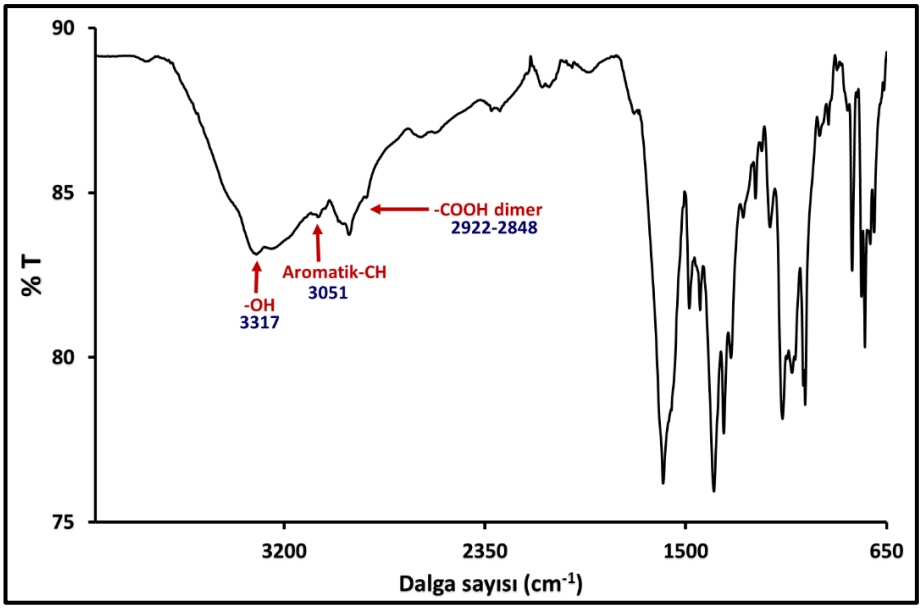
Bileşik	**λ_{max} (nm)**	**Log Ɛ**
Pc2	691	4.65
	643	4.17
	366	4.67

7.1.20. 2-Karboksi-9 (10), 16 (17), 23 (24)-tri-(5-(4-(etinil)fenil)-10,15,20-trisfenilporfirinato çinko(II)) ftalosiyaninato çinko(II) Asimetrik Ftalosiyanin (Pc3) Bileşiğinin Yapı Aydınlatılması



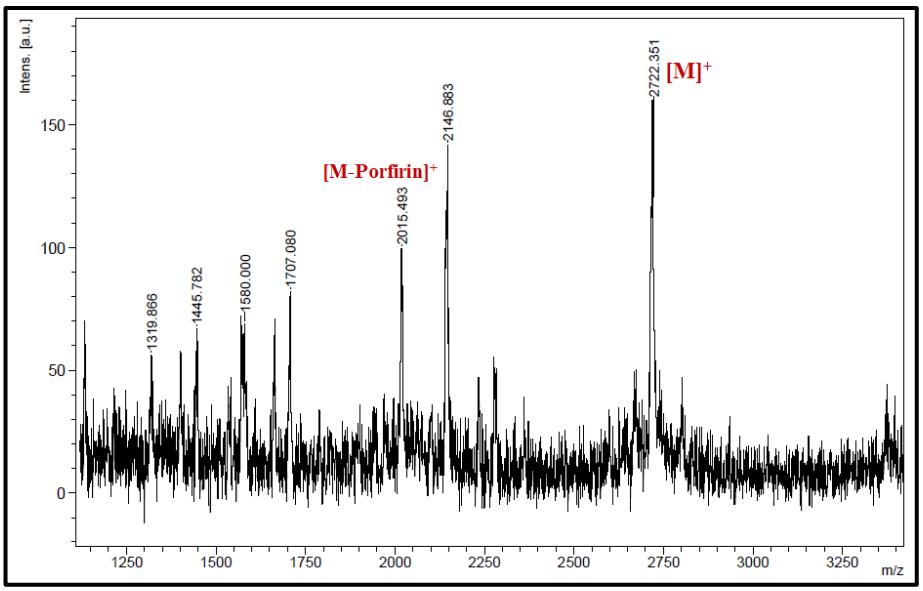
Şekil 7.106: Pc3 Bileşiğinin yapısı.

Pc3 bileşiğine (Şekil 7.106) ait FT-IR, kütle ve UV-Vis spektrumları aşağıda verilmiştir.



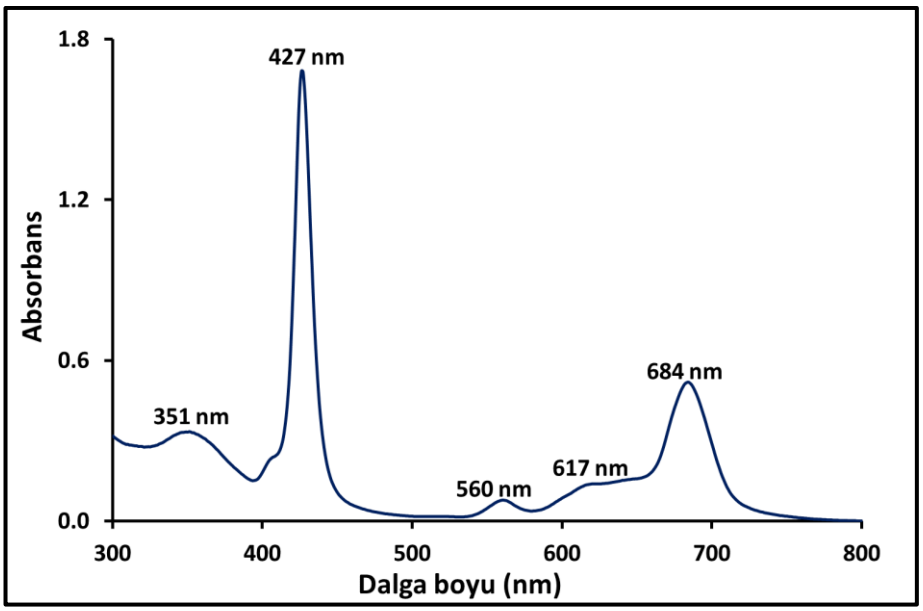
Şekil 7.107: Pc3 Bileşiğine ait FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu (ν_{max}/cm^{-1}): 3317 (-OH), 3051 (aromatik-CH) ve 2922-2848 (-COOH, dimer)'de gözlenen gerilim titreşimleri beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.107).



Şekil 7.108: Pc3 Bileşiğine ait kütle spektrumu (Matriksiz).

Kütle spektrumu (MALDI-TOF, (+) (m/z)): 2015.493'de gözlenen $[M\text{-Porfirin}]^+$ pik ve 2722.351 $[M]^+$ moleküler iyon piki beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.108).



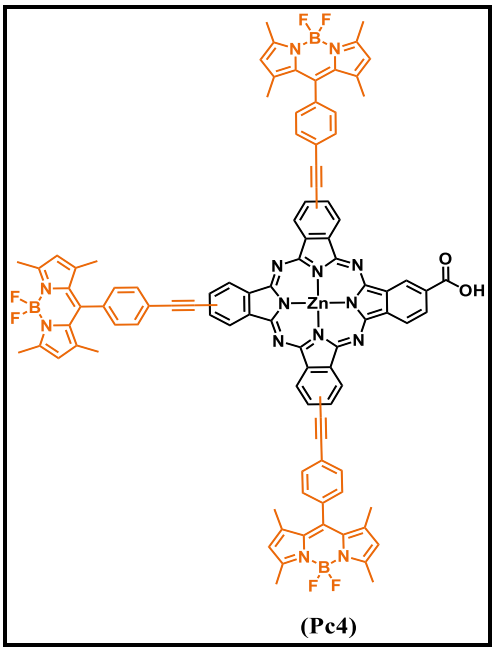
Şekil 7.109: Pc3 Bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (DMF, 1.0×10^{-5} M).

UV-Vis Spektrumu (DMF, λ_{max}/nm): **Pc3** bileşiğine ait DMF içerisinde 1.0×10^{-5} M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin UV-Vis spektrumunda (Şekil 7.109) gözlenen dalga boyu değerleri (λ_{max}) ve bu değerlere karşılık gelen molar absorplama katsayıları (log Ɛ) Tablo 7.18'de verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde ftalosiyanin bileşiğine ait bant 684 nm'de ve porfirin bileşiğine ait bant 427 nm'de gözlenmiştir.

Tablo 7.18: Pc3 Bileşiğine ait UV-Vis spektrumu ölçümünde gözlenen dalga boyları (λ_{max}) ve molar absorplama katsayıları (log Ɛ).

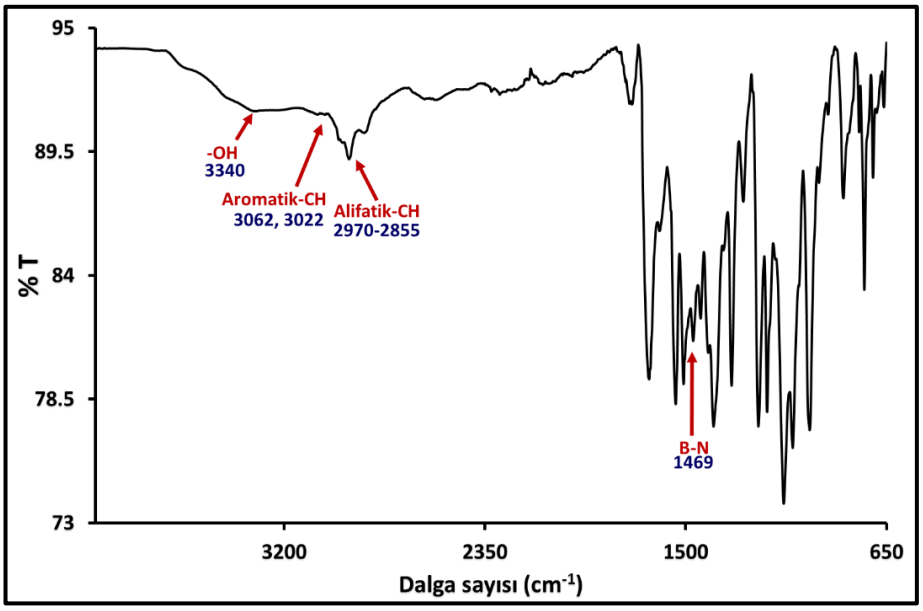
Bileşik	**λ_{max} (nm)**	**Log Ɛ**
	684	4.71
	617	4.13
Pc3	560	3.89
	427	5.22
	351	4.53

7.2.21. 2-Karboksi-9 (10), 16 (17), 23 (24)-tri-(4,4'-difloro-8-(4-etinil)-fenil-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indasen) ftalosiyaninato çinko(II) Asimetrik Ftalosiyanin (Pc4) Bileşiğinin Yapı Aydınlatılması



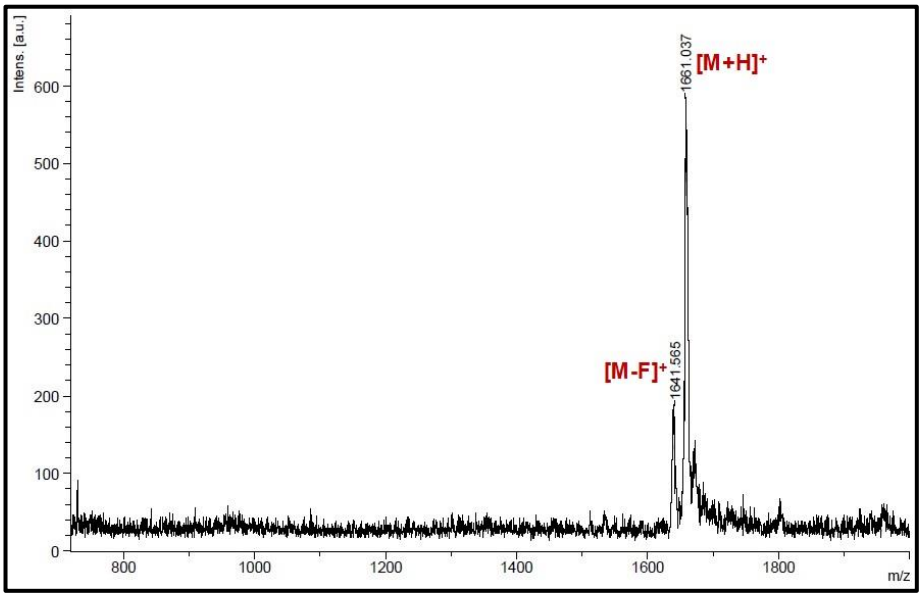
Şekil 7.110: Pc4 Bileşiğinin yapısı.

Pc4 bileşiğine (Şekil 7.110) ait FT-IR, kütle, UV-Vis ve floresans spektrumları aşağıda verilmiştir.



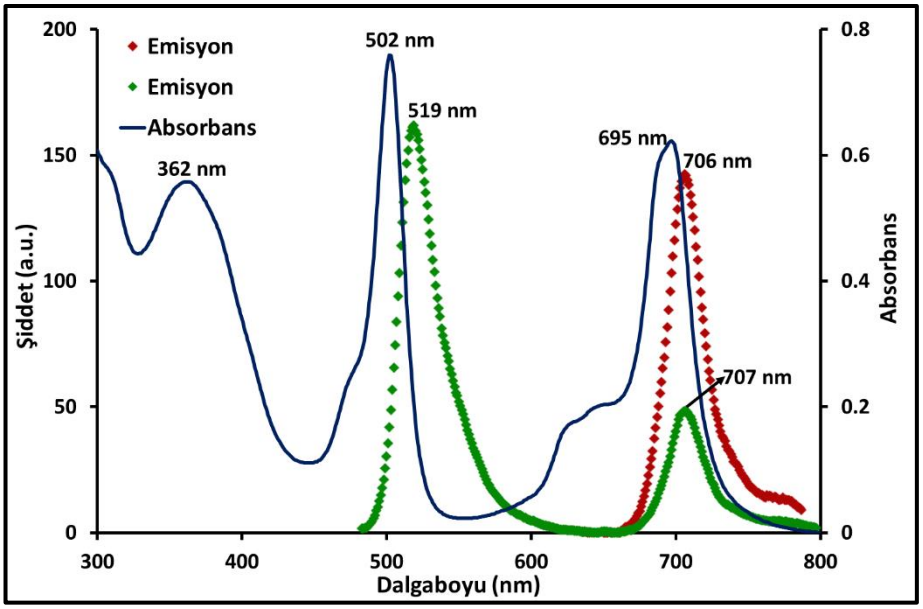
Şekil 7.111: Pc4 Bileşiğine ait FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu (ν_{max}/cm^{-1}): 3340 (-OH), 3062, 3022 (aromatik-CH), 2970-2855 (alifatik-CH) ve 1469 (-B-N)'da gözlenen gerilim titreşimleri beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.111).



Şekil 7.112: Pc4 Bileşiğine ait kütle spektrumu (Matriks: DIT).

Kütle spektrumu (MALDI-TOF, (+) (m/z)): 1641.565'de gözlenen $[M-F]^+$ flor kopması ve 1661.037'de gözlenen $[M+H]^+$ pik beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.112).



Şekil 7.113: Pc4 Bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (DMF, 1.0×10^{-5} M) ve floresans spektrumu (DMF, 1.0×10^{-5} M, λ_{ex}=470 nm (yeşil), λ_{ex}=640 nm (kırmızı)).

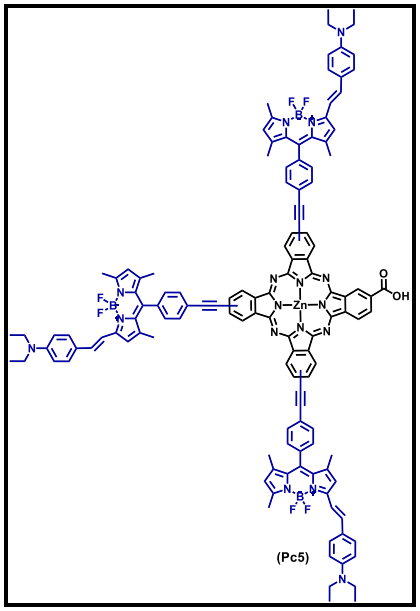
UV-Vis Spektrumu (DMF, λ_{max}/nm): **Pc4** bileşiğine ait DMF içerisinde 1.0×10^{-5} M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin UV-Vis spektrumunda (Şekil 7.113) gözlenen dalga boyu değerleri (λ_{max}) ve bu değerlere karşılık gelen molar absorplama katsayıları (log Ɛ) Tablo 7.19'da verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde ftalosiyanin bileşiğine ait bant 695 nm'de ve BODIPY bileşiğine ait bant 502 nm'de gözlenmiştir.

Floresans Spektrumu (DMF, 1.0×10^{-5} M,): **Pc4** bileşiğinin DMF içerisinde 1.0×10^{-5} M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin λ_{ex}=470 nm'de uyarılması sonucunda elde edilen emisyon dalga boyları 707 ve 519 nm'de gözlenirken λ_{ex}=640 nm'de uyarılması sonucunda 706 nm'de gözlenmiştir. (Şekil 7.113).

Tablo 7.19: Pc4 Bileşiğine ait UV-Vis spektrumu ölçümünde gözlenen dalga boyları (λ_{max}) ve molar absorplama katsayıları (log Ɛ).

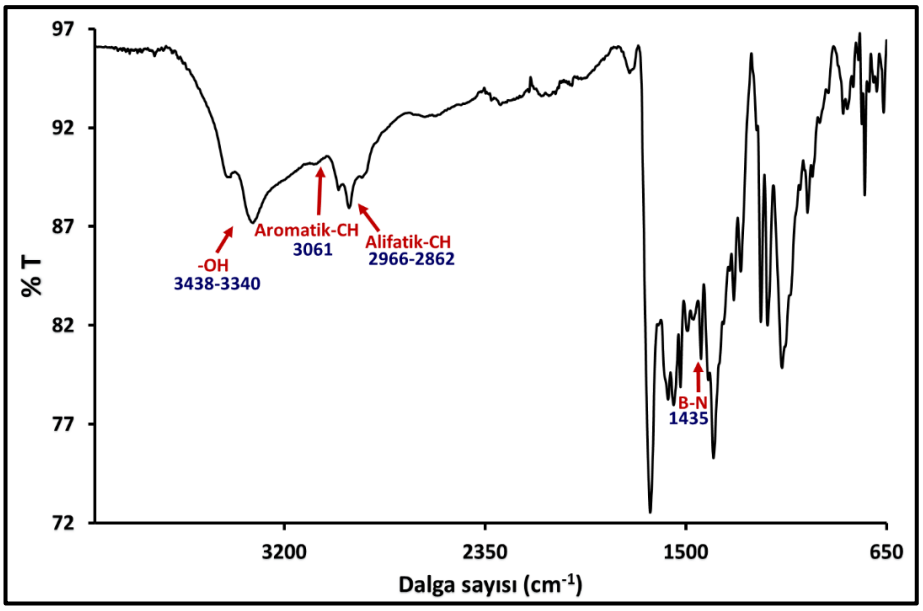
Bileşik	λ_{max} (nm)	Log Ɛ
Pc4	695	4.79
	620	4.18
	502	4.88
	362	4.75

7.1.22. 2-Karboksi-9 (10), 16 (17), 23 (24)-tri-(4,4'-difloro-8-(4-etinil)-fenil-1,5,7-trimetil-3-(4-4''dietilamino fenil)etenil)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen) ftalosiyaninato çinko(II) Asimetrik Ftalosiyanin (Pc5) Bileşiğinin Yapı Aydınlatılması



Şekil 7.114: Pc5 Bileşiğinin yapısı.

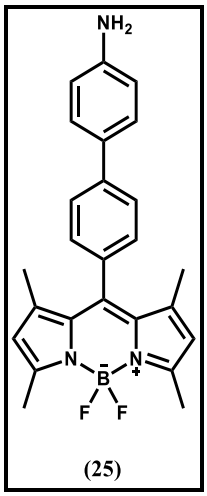
Pc5 bileşiğine (Şekil 7.114) ait FT-IR spektrumu aşağıda verilmiştir.



Şekil 7.115: Pc5 Bileşiğine ait FT-IR spektrumu.

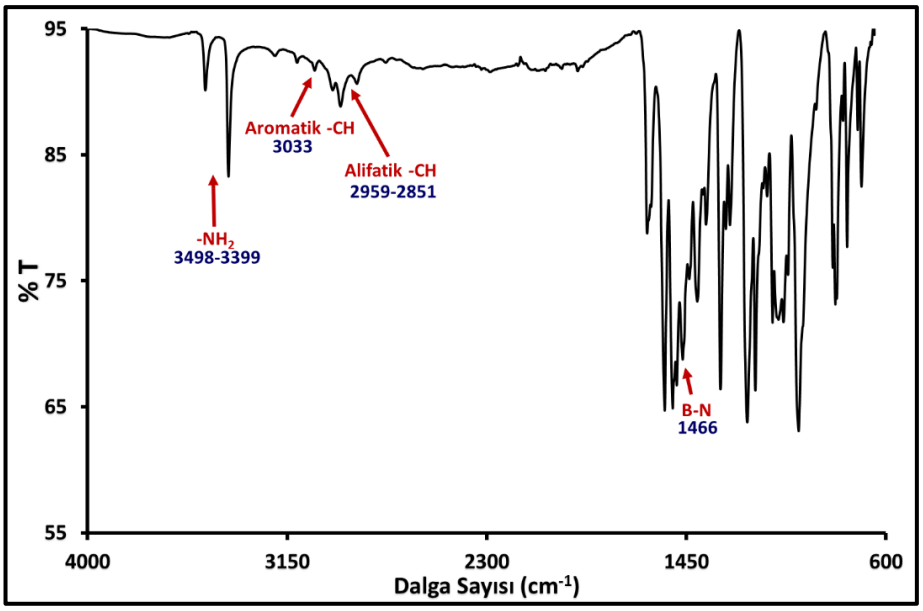
FT-IR Spektrumu (ν_{max}/cm^{-1}): 3438-3340 (-OH), 3061 (aromatik-CH), 2966-2862 (alifatik-CH) ve 1435 (-B-N)'de gözlenen gerilim titreşimleri beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.115).

7.1.23. 4,4'-Difloro-8-(4-aminobifenil)-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (25) Bileşiğinin Yapı Aydınlatılması



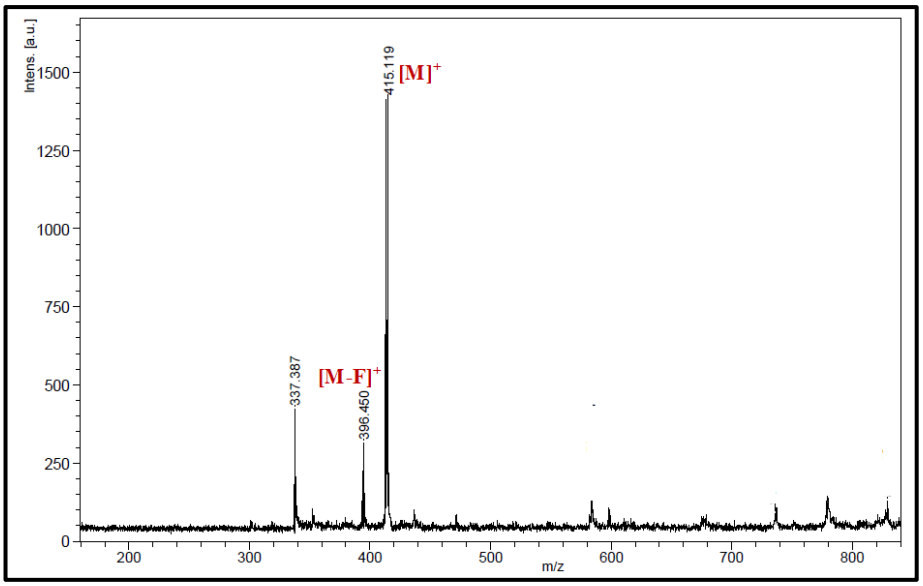
Şekil 7.116: 25 Numaralı bileşiğin yapısı.

25 numaralı bileşiğe (Şekil 7.116) ait FT-IR, kütle, ^{1}H NMR, ^{11}B NMR, ^{19}F NMR, UV-Vis ve floresans spektrumları aşağıda verilmiştir.



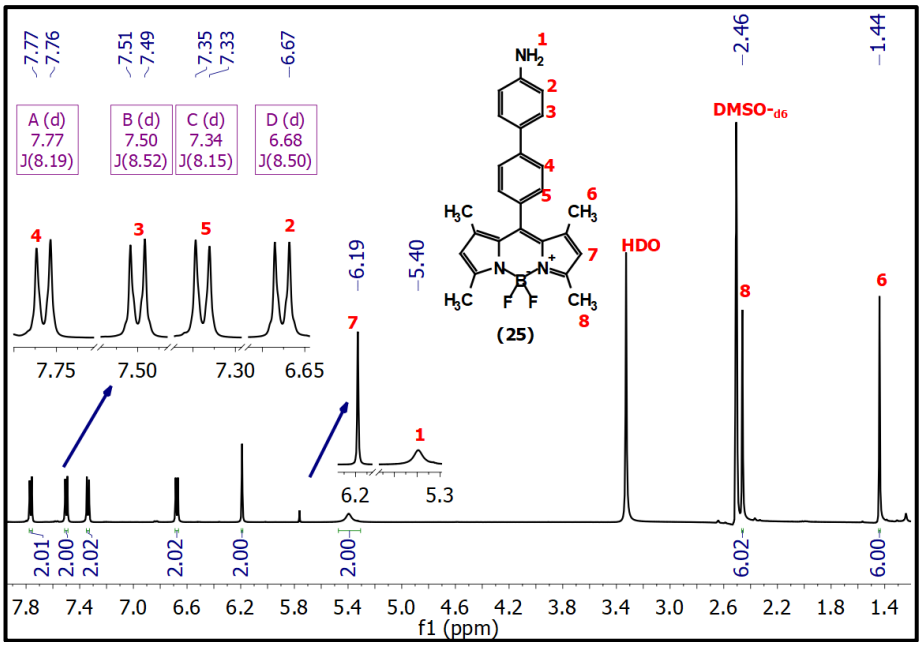
Şekil 7.117: 25 Numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu (ν_{max}/cm^{-1}): 3498-3399 ($-NH_2$), 3033 (aromatik-CH), 2959-2851 (alifatik-CH) ve 1466 (-B-N)'da gözlenen gerilim titreşimleri beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.117).

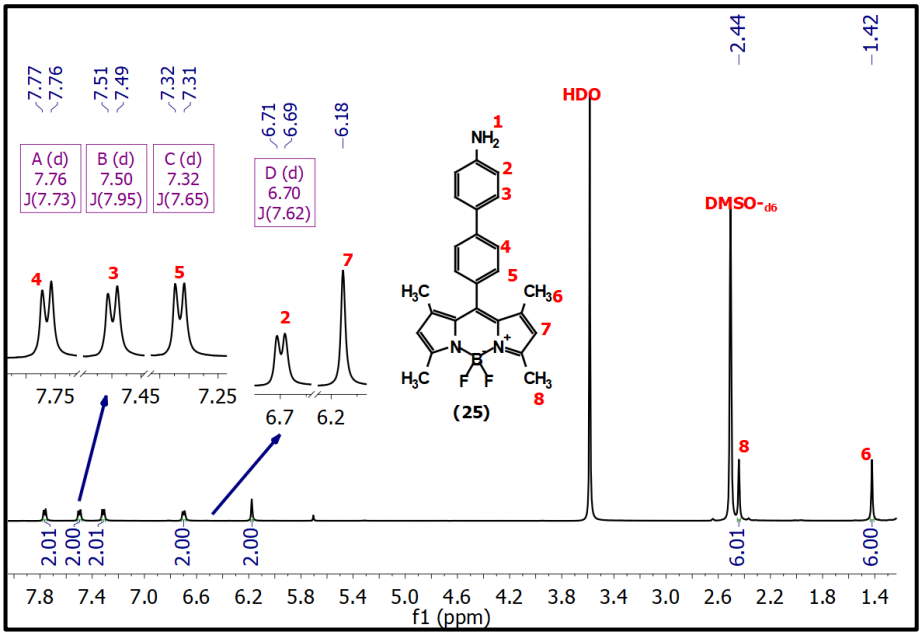


Şekil 7.118: 25 Numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu (Matriksiz).

Kütle spektrumu (MALDI-TOF, (+) (m/z)): 396.450'de gözlenen $[M-F]^+$ flor kopması ve 415.119'da gözlenen $[M]^+$ moleküler iyon piki beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.118).



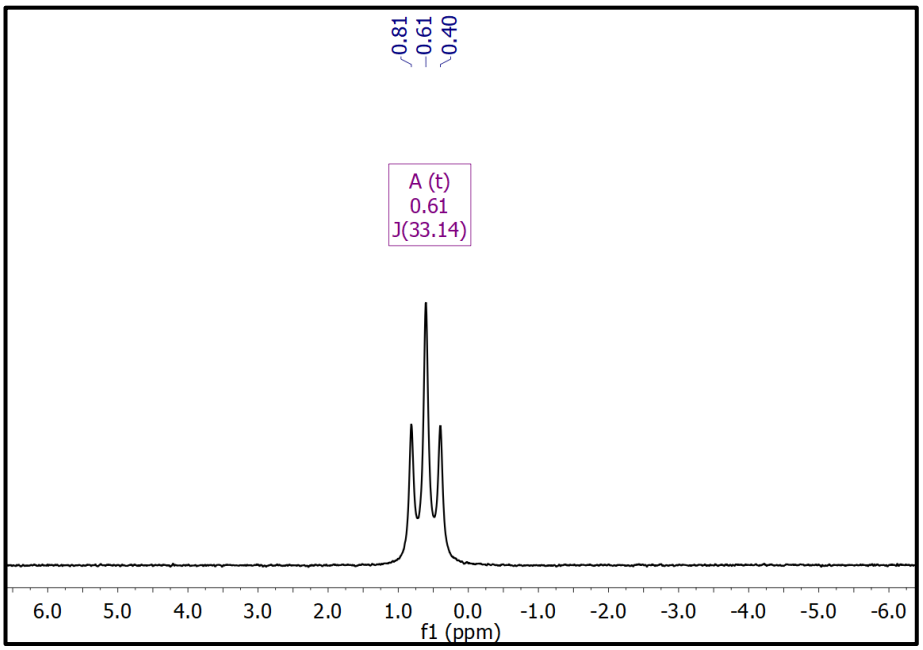
Şekil 7.119: 25 Numaralı bileşiğe ait ^{1}H NMR spektrumu (DMSO-d_6).



Şekil 7.120: 25 Numaralı bileşiğe ait ^{1}H NMR spektrumu (DMSO-d_6/D_2O).

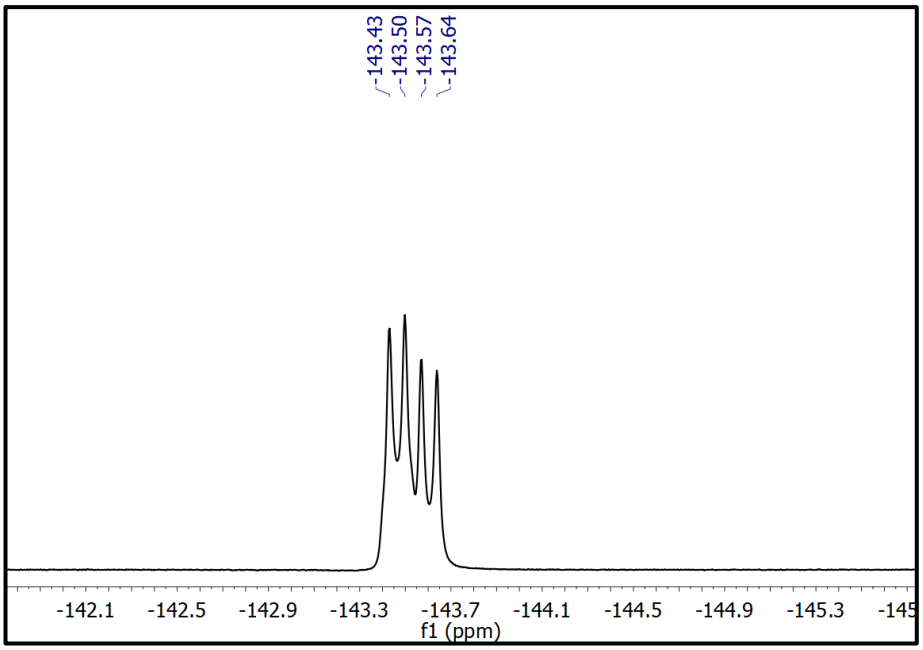
^{1}H NMR (DMSO-d_6, 500 MHz, δ ppm): 4, 3, 5 ve 2 numaralı aromatik protonlara ait pikler sırasıyla 7.77 ppm'de 2H'lik dublet bir pik pik (*J*: 8.19 Hz), 7.50 ppm'de 2H'lik dublet bir pik (*J*: 8.52 Hz), 7.34 ppm'de 2H'lik dublet bir pik (*J*: 8.15 Hz) ve 6.68 ppm'de 2H'lik dublet bir pik (*J*: 8.50 Hz) olarak gözlenmiştir. 7 numaralı pirol halkasına ait protonlar 6.19 ppm'de 2H'lik singlet bir pik olarak gözlenmiştir. 8 ve 6 numaralı alifatik protonlara ait pikler 2.46 ppm'de 6H'lik singlet

bir pik ve 1.44 ppm'de 6H'lik singlet bir pik olarak gözlenmiştir. Buna ek olarak 1 numaralı -NH_2 protonuna ait pik 5.40 ppm'de 2H'lik yayvan bir pik olarak gözlenmektedir (Şekil 7.119). Şekil 7.120'de verilen spektrumda da gösterildiği gibi D_2O ilavesinden sonra 1 numaralı -NH_2 protonuna ait 5.40 ppm'deki pik gözlenmemiştir. Bu iki ^1H NMR spektrumundan elde edilen bulgular **25** numaralı bileşiğin yapısı ile uyumludur.



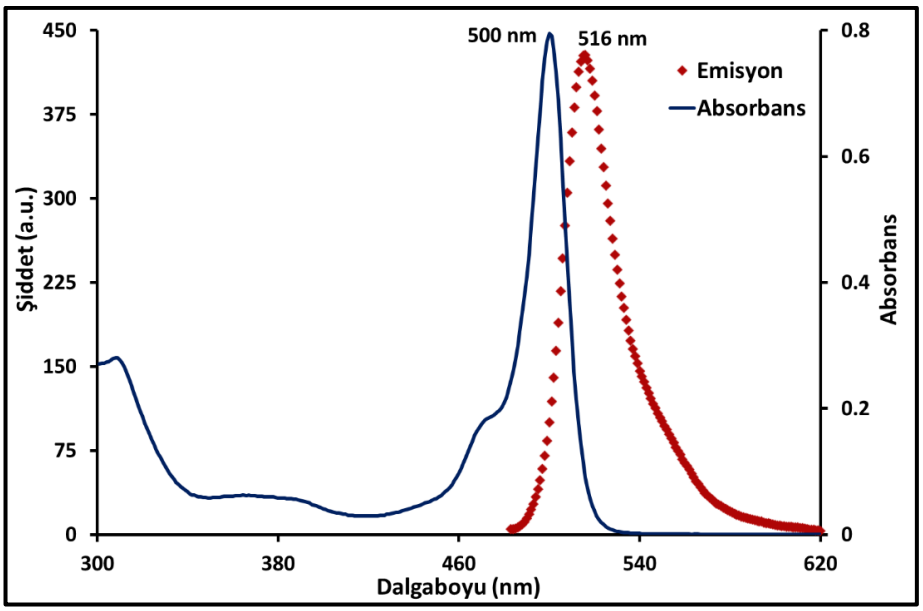
Şekil 7.121: 25 Numaralı bileşiğe ait ^{11}B NMR spektrumu (DMSO-d_6).

^{11}B NMR (DMSO-d_6, 1600 MHz, δ ppm): B atomuna ait pik 0.61 ppm'de triplet bir pik (*J*: 33.14 Hz) olarak gözlenmiştir (Şekil 7.121).



Şekil 7.122: 25 Numaralı bileşiğe ait ^{19}F NMR spektrumu (DMSO-d_6).

^{19}F NMR (DMSO-d_6, 470 MHz, δ ppm): F atomlarına ait pik -143.53 ppm'de kuartet bir pik (*J:* 32.05 Hz) olarak gözlenmiştir (Şekil 7.122).



Şekil 7.123: 25 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu (THF, 1.0×10^{-5} M) ve floresans spektrumu (THF, 1.0×10^{-5} M, λ_{ex}=470 nm).

UV-Vis Spektrumu (THF, λ_{max}/nm): **25** numaralı bileşiğe ait THF içerisinde 1.0×10^{-5} M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin UV-Vis spektrumunda (Şekil 7.123) gözlenen dalga boyu değeri (λ_{max}) ve bu değerlere karşılık gelen molar

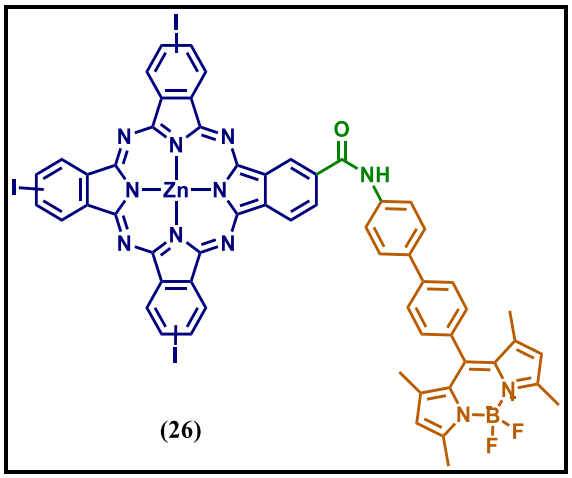
absorplama katsayısı (log Ɛ) Tablo 7.20'de verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde BODIPY bileşiğine ait bant 500 nm'de gözlenmiştir.

Floresans Spektrumu ($CHCl_3$, 1.0×10^{-5} M): **25** numaralı bileşiğin $CHCl_3$ içerisinde 6.0×10^{-7} M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin λ_{ex}=470 nm'de uyarılması sonucunda elde edilen emisyon dalga boyu 516 nm'de gözlenmiştir (Şekil 7.123).

Tablo 7.20: 25 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu ölçümünde gözlenen dalga boyu (λ_{max}) ve molar absorplama katsayısı (log Ɛ).

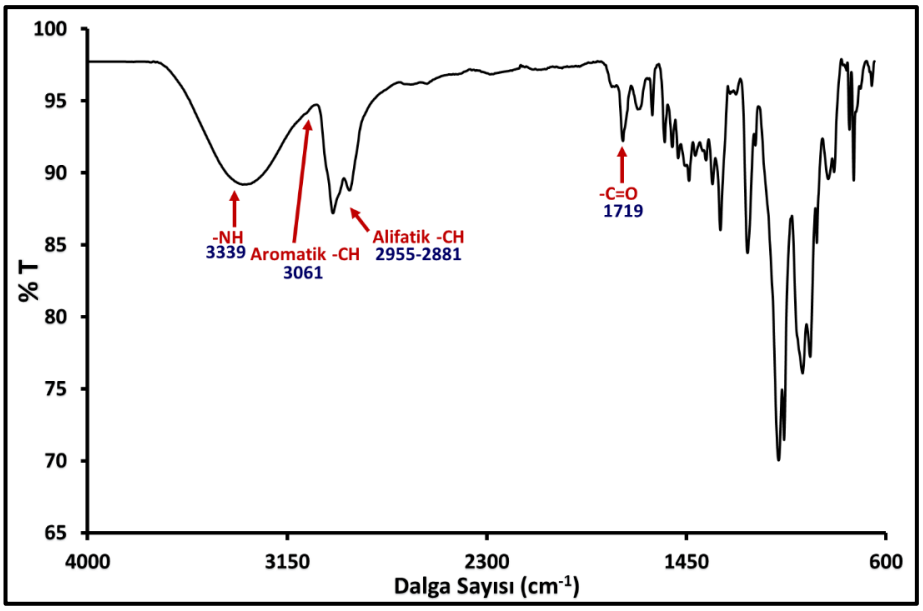
Bileşik	**λ_{max} (nm)**	**Log Ɛ**
25	500	4.90

7.1.24. 2-(4,4'-Difloro-8-(4-aminobifenil)-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen)-9 (10), 16 (17), 23 (24)-tri-(iyodo) ftalosiyaninato çinko(II) Asimetrik Ftalosiyanin (26) Bileşiğinin Yapı Aydınlatılması



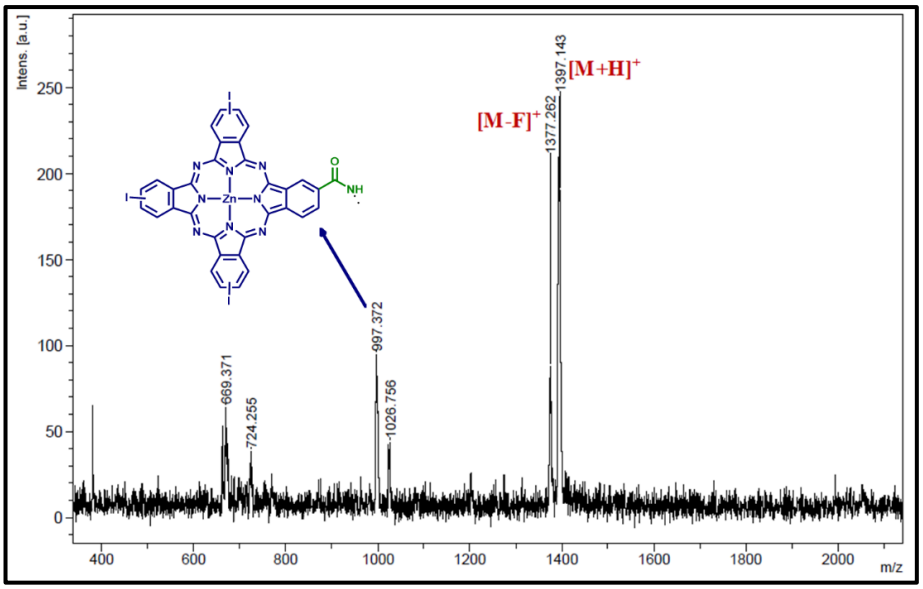
Şekil 7.124: 26 Numaralı bileşiğin yapısı.

26 numaralı bileşiğe (Şekil 7.124) ait FT-IR, kütle, ^{1}H NMR, ^{11}B NMR, ^{19}F NMR, UV-Vis ve floresans spektrumları aşağıda verilmiştir.



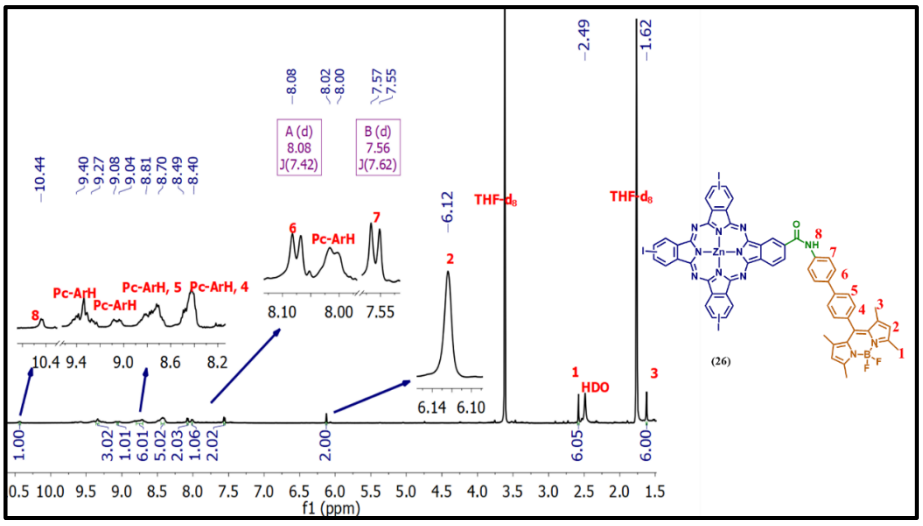
Şekil 7.125: 26 Numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu (ν_{max}/cm^{-1}): 3339 (-NH), 3061 (aromatik-CH), 2955-2881 (alifatik-CH) ve 1719 (-C=O)'da gözlenen gerilim titreşimleri beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.125).



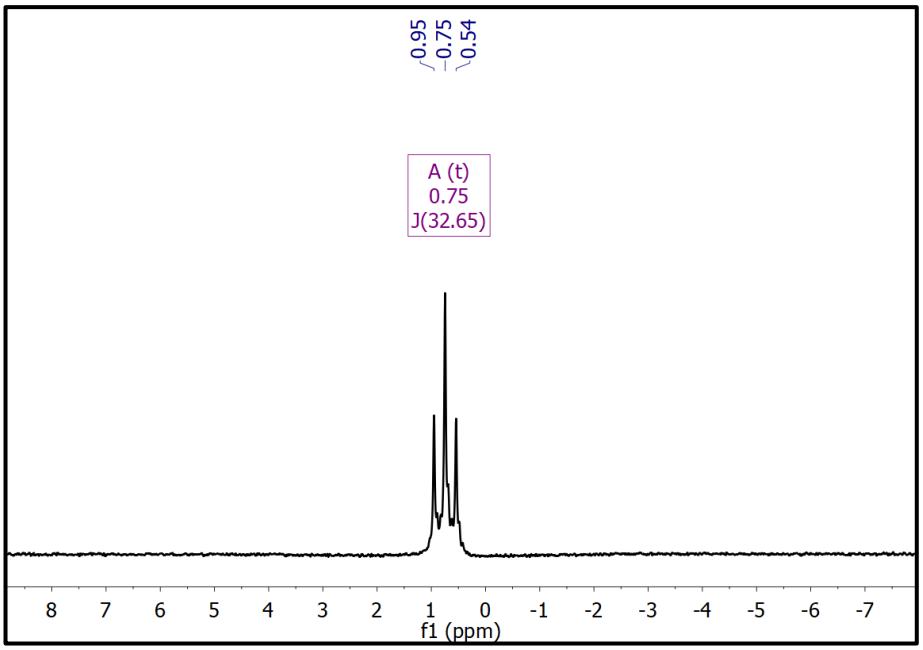
Şekil 7.126: 26 Numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu (Matriks: DIT).

Kütle spektrumu (MALDI-TOF, (+) (m/z)): 997.372'de gözlenen $[M\text{-}C_{25}H_{22}BF_2N_2]^+$ pik, 1377.262'de gözlenen $[M\text{-}F]^+$ flor kopması ve 1397.143'de gözlenen $[M+H]^+$pik beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.126).



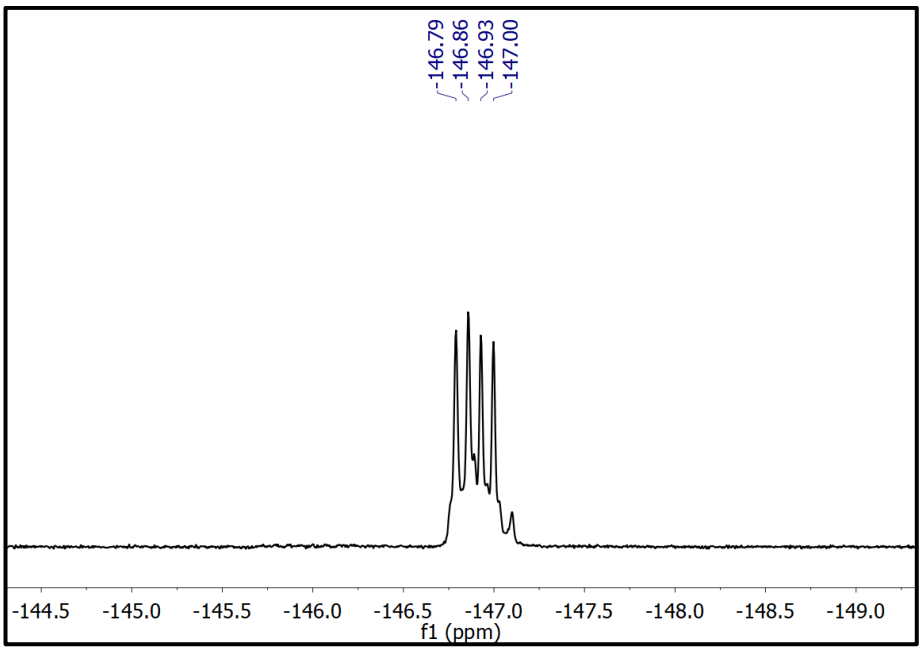
Şekil 7.127: 26 Numaralı bileşiğe ait ^{1}H NMR spektrumu (THF-d_8).

^{1}H NMR (THF-d_8, 500 MHz, δ ppm): Ftalosiyanin (Pc-ArH) ve BODIPY (5, 4, 6 ve 7 numaralı aromatik protonlar) bileşiklerinin aromatik protonlarına ait pikler sırasıyla, Pc-ArH protonlarına ait 9.40-9.27 ppm'ler arasında 3H'lik multiplet bir pik, Pc-ArH protonuna ait 9.08-9.04 ppm'ler arasında 1H'lik multiplet bir pik, Pc-ArH ve 5 numaralı BODIPY-ArH protonlarına ait 8.81-8.70 ppm'ler arasında 6H'lik multiplet bir pik, Pc-ArH ve 4 numaralı BODIPY-ArH protonlarına 8.49-8.40 ppm'ler arasında 5H'lik çoklu bir pik, 6 numaralı BODIPY-ArH protonuna ait 8.08 ppm'de 2H'lik dublet bir pik (*J*: 7.42 Hz), Pc-ArH protonuna ait 8.02-8.00 ppm'ler arasında 1H'lik çoklu bir pik ve 7 numaralı BODIPY-ArH protonuna ait 7.56 ppm'de 2H'lik dublet bir pik (*J*: 7.62 Hz) olarak gözlenmiştir. 2 numaralı pirol halkasına ait olan protonlar 6.12 ppm'de 2H'lik singlet bir pik olarak, 1 ve 3 numaralı alifatik protonlara ait piklerde 2.49 ppm'de 6H'lik singlet bir pik ve 1.62 ppm'de 6H'lik singlet bir pik olarak gözlenmiştir. Buna ek olarak 8 numaralı -NH protonuna ait 10.44 ppm'de 1H'lik yayvan bir pik gözlenmiş olup **26** numaralı bileşiğin yapısı ile uyumludur (Şekil 7.127).



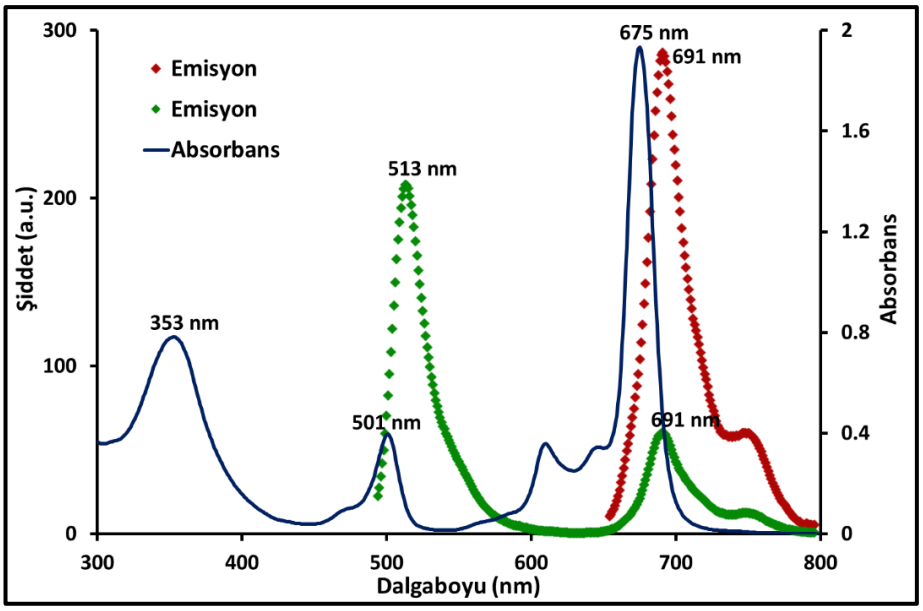
Şekil 7.128: 26 Numaralı bileşiğe ait ^{11}B NMR spektrumu (THF-d_8).

^{11}B NMR (THF-d_8, 160 MHz, δ ppm): B atomuna ait pik 0.75 ppm' de triplet bir pik (*J*: 32.65 Hz) olarak gözlenmiştir (Şekil 7.128).



Şekil 7.129: 26 Numaralı bileşiğe ait ^{19}F NMR spektrumu (THF-d_8).

^{19}F NMR (THF-d_8, 470 MHz, δ ppm): F atomlarına ait pik -146.89 ppm'de kuartet bir pik (*J:* 32.40 Hz) olarak gözlenmiştir (Şekil 7.129).



Şekil 7.130: 26 Numaralı bileşiğe ait UV-Vis spektrumu (THF, 1.0×10^{-5} M) ve floresans spektrumu (THF, 1.0×10^{-5} M, λ_{ex}=480 nm (yeşil), λ_{ex}=640 nm (kırmızı)).

UV-Vis Spektrumu (THF, λ_{max}/nm): **26** numaralı bileşiğe ait THF içerisinde 1.0×10^{-5} M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin UV-Vis spektrumunda (Şekil 7.130) gözlenen dalga boyu değerleri (λ_{max}) ve bu değerlere karşılık gelen molar absorplama katsayıları (log Ɛ) Tablo 7.21'de verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde ftalosiyanin bileşiğine ait bant 675 nm'de ve BODIPY bileşiğine ait bant 501 nm'de gözlenmiştir.

Floresans Spektrumu (THF, 1.0×10^{-5} M,): **26** numaralı bileşiğe THF içerisinde 1.0×10^{-5} M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin λ_{ex}=480 nm'de uyarılması sonucunda elde edilen emisyon dalga boyları 691 ve 513 nm'de gözlenirken λ_{ex}=640 nm'de uyarılması sonucunda 691 nm'de gözlenmiştir. (Şekil 7.130).

Tablo 7.21: 26 Numaralı bileşiğe Ait UV-Vis spektrumu ölçümünde gözlenen dalga boyları (λ_{max}) ve molar absorplama katsayıları (log Ɛ).

Bileşik	**λ_{max} (nm)**	**Log Ɛ**
26	675	5.29
	610	4.55
	501	4.60
	353	4.89

7.2. Sentezlenen Bileşiklerin Bant Aralıklarının Belirlenmesi

Sentezlenen alkin (**3**, **9**, **14**, **19** ve **23**), anilin-BODIPY (**25**) ve asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (**1**, **26**, **Pc1**, **Pc2**, **Pc3**, **Pc4** ve **Pc5**) bileşiklerinin bant aralıklarının belirlenmesinde kullanılan yöntemler aşağıda belirtilmiştir.

- Denklem 7.1 ve Denklem 7.2'deki eşitlikler sayesinde dönüşümlü voltametriyle (CV) elektrokimyasal olarak,

$$E_{HOMO} = -\left[\left(E_{ox} - E_{1/2(ferrosen)}\right) + 4.8\right] \quad (7.1)$$

$$E_{LUMO} = -\left[\left(E_{red} - E_{1/2(ferrosen)}\right) + 4.8\right] \quad (7.2)$$

- Denklem 7.3'deki eşitlik sayesinde UV-Vis spektrumundaki λ_{onset} değeri kullanılarak optik olarak,

$$E(ev) = \frac{1240}{\lambda_{onset}} \quad (7.3)$$

- DFT metodu (B3LYP) ile LanL2DZ basis seti kullanılarak teorik olarak belirlenmiştir.

Bu yöntemlerle belirlenen HOMO-LUMO enerji seviyeleri ve bant aralıkları Tablo 7.22'de belirtilmektedir.

Tablo 7.22: Sentezlenen bileşiklerin (1, 3, 9, 14, 19, 23, 25, 26, Pc1, Pc2, Pc3, Pc4 ve Pc5) HOMO-LUMO enerji seviyeleri ve bant aralığı değerleri.

Bileşik	E_{ox} **(İlk)**	E_{red} **(İlk)**	**HOMO**		**LUMO**		Eg **(elektrokimyasal) (eV)**	Eg **(teorik) (eV)**	Eg **(optik) (eV)**
			CV	**DFT**	**CV**	**DFT**			
1	0.76	-0.83	-5.16	-5.76	-3.57	-3.61	1.59	2.15	1.72
3	1.39	-1.63	-5.79	-5.56	-2.77	-2.03	3.02	3.53	3.35
9	1.06	-1.35	-5.46	-5.94	-3.05	-2.57	2.41	3.37	3.02
14	0.28	-1.25	-4.68	-5.17	-3.15	-2.47	1.53	2.70	2.81
19	1.10	-0.40	-5.50	-5.78	-4.00	-2.79	1.50	2.99	2.38
23	0.72	-0.44	-5.12	-4.81	-3.96	-2.59	1.16	2.22	1.85
25	0.80	-1.05	-5.20	-5.51	-3.35	-2.60	1.85	2.91	2.85
26	0.59	-0.72	-4.99	-5.75	-3.68	-3.64	1.31	2.06	1.76
Pc1	0.67	-0.81	-5.07	-5.30	-3.59	-3.38	1.48	1.92	1.65
Pc2	0.50	-0.91	-4.90	-5.66	-3.49	-3.62	1.41	2.04	1.67
Pc3	0.31	-0.76	-4.71	-5.15	-3.64	-3.40	1.07	1.75	1.72
Pc4	0.97	-0.38	-5.37	-5.74	-4.02	-3.66	1.35	2.08	1.69
Pc5	-	-	-	-4.90	-	-3.62	-	1.28	-

7.3. Dönüşümlü ve Kare Dalga Voltametresi Kullanılarak Sentezlenen Bileşiklerin Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

Sentezlenen alkin sübstitüe ışık toplayıcı yan grupların (**3**, **9**, **14**, **19**, **23** ve **25**) ve yeni asimetrik çinko(II) ftalosiyanin bileşiklerinin (**1**, **26**, **Pc1**, **Pc2**, **Pc3** ve **Pc4**) dönüşümlü voltametri (CV) ve kare dalga voltametri (SWV) ölçümleri 25 °C'de üç elektrot kombinasyonu kullanarak CH Instruments 440B elektrokimyasal analizör cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan elektrokimyasal ölçümlerde, çalışma elektrotu olarak 3 mm çapında camsı karbon elektrot, karşıt elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrot (SCE) kullanılmıştır.

Elektrokimyasal işlemler sırasında (CV ve SWV) ortamdaki çözünmüş oksijeni uzaklaştırmak için çözeltiden ölçüme başlamadan en az 10 dakika önce saf azot gazı geçirilmiş olup, ölçüm sırasında da hücreye oksijen girişini engellemek için hücreden saf azot gazı geçirilmesine devam edilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin elektrokimyasal davranışlarını incelemek için ekstra saf DMSO içerisinde hazırlanan 0.5 mM'lık çözeltilere destek elektrolit çözeltisi olarak 0.1 M ekstra saf DMSO içerisindeki tetra(*n*-bütil)amonyumhekzaflorofosfat (*n*-Bu_4NPF_6) ilave edilerek katodik ve anodik bölgede 100 mVs^{-1} tarama hızında voltamogramları alınmıştır.

Yarı dalga pik potansiyelleri ($E_{1/2}$) yükseltgenme ve indirgenme pik potansiyellerinin toplanıp ikiye bölünmesiyle Denklem 7.4'deki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$E_{1/2} = \left[\left(E_{pox} + E_{pred}\right)/2\right] \qquad (7.4)$$

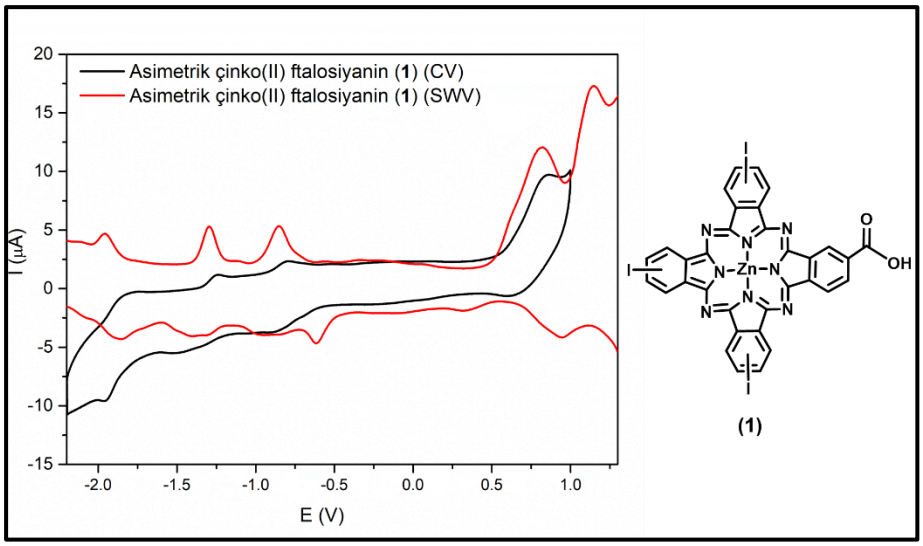
Sentezlenen alkin sübstitüe ışık toplayıcı yan grupların (**3**, **9**, **14**, **19**, **23** ve **25**) ve asimetrik çinko(II) ftalosiyanin bileşiklerinin (**1**, **26**, **Pc1**, **Pc2**, **Pc3** ve **Pc4**) redoks basamakları ve yarı dalga pik potansiyelleri Tablo 7.23'de belirtilmiştir.

Tablo 7.23: Sentezlenen bileşiklerin (1, 3, 9, 14, 19, 23, 25, 26, Pc1, Pc2, Pc3 ve Pc4) redoks basamakları ve yarı dalga pik potansiyelleri.

Bileşik	Redoks Basamağı	$E_{1/2}$
1	R_1	-0.83
	R_2	-1.28
	R_3	-1.86
	O_1	0.76
	O_2	1.13
3	R_1	-1.63
	R_2	-1.87
	R_3	-2.09
	O_1	1.39
9	R_1	-1.35
	O_1	1.06
	O_2	1.22
14	R_1	-1.25
	R_2	-0.69
	O_1	0.28
	O_2	0.52
	O_3	0.93
	O_4	1.11
19	R_1	-0.40
	R_2	-1.02
	O_1	1.10
23	R_1	-0.44
	R_2	-0.90
	O_1	0.72
	O_2	1.07
25	R_1	-1.05
	O_1	0.80
	O_2	1.18

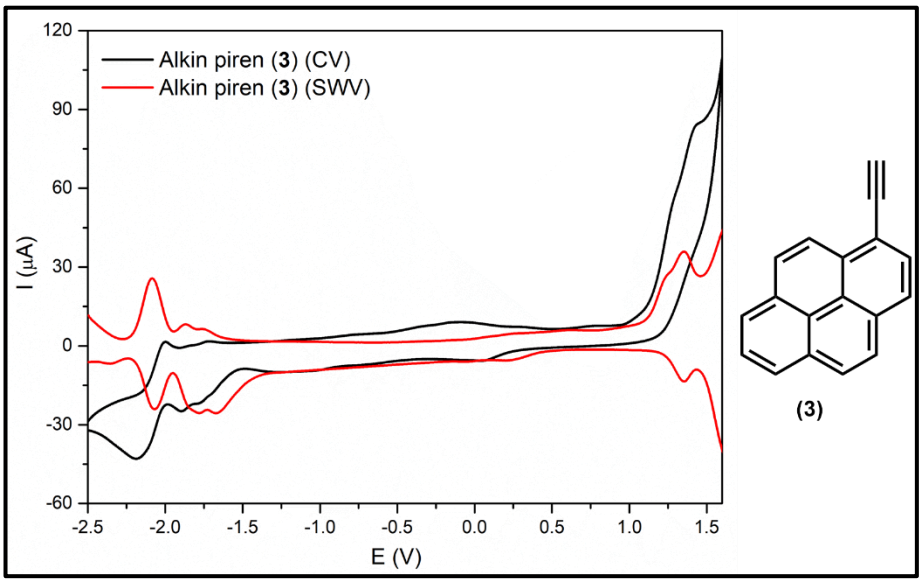
Tablo 7.23: Devam.

Bileşik	Redoks Basamağı	$E_{1/2}$
Pc1	R_1	-0.81
	R_2	-1.32
	R_3	-1.61
	R_4	-1.87
	R_5	-2.12
	O_1	0.67
	O_2	1.15
Pc2	R_1	-0.91
	R_2	-1.28
	O_1	0.50
	O_2	1.04
Pc3	R_1	-0.76
	R_2	-0.96
	R_3	-1.25
	O_1	0.31
	O_2	0.63
	O_3	0.93
Pc4	R_1	-0.38
	R_2	-0.88
	R_3	-1.28
	O_1	0.97
26	R_1	-0.72
	R_2	-1.04
	R_3	-1.25
	O_1	0.59
	O_2	0.97
	O_3	1.27



Şekil 7.131: 1 Numaralı bileşiğin DMSO içerisindeki CV ve SWV voltamogramları.

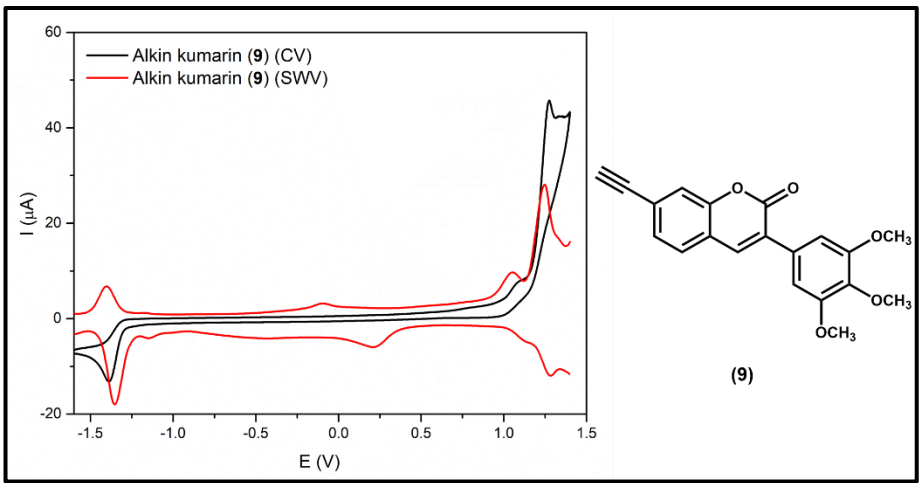
Yeni asimetrik çinko(II) ftalosiyanin bileşiğinin (**1**) DMSO içerisinde destek elektrolit varlığında 100 mVs^{-1} tarama hızında katodik ve anodik bölgede alınan CV ve SWV voltamogramlarından elde edilen indirgenme piklerinin yarı dalga pik potansiyelleri -0.83 V (R_1), -1.28 V (R_2) ve -1.86 V (R_3) ve yükseltgenme piklerinin yarı dalga pik potansiyelleri 0.76 V (O_1) ve 1.13 V (O_2) olarak hesaplanmıştır (Şekil 7.131).



Şekil 7.132: 3 Numaralı bileşiğin DMSO içerisindeki CV ve SWV voltamogramları.

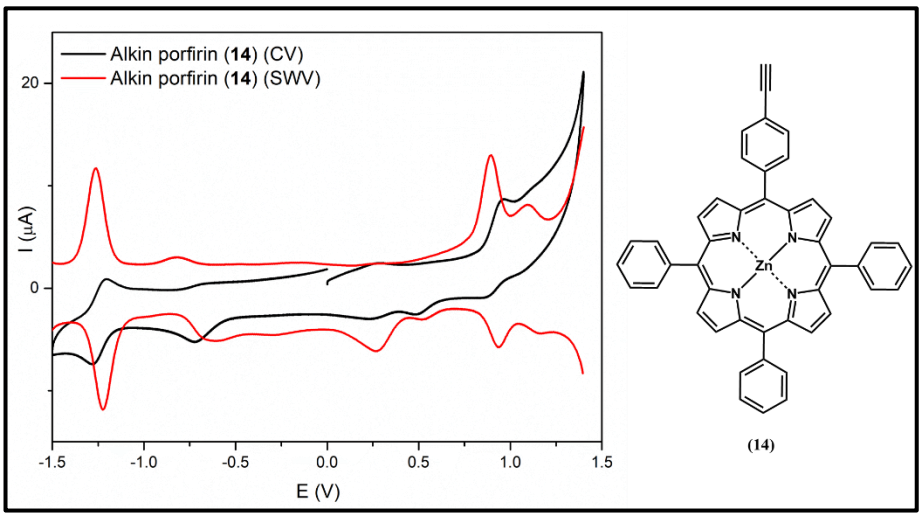
Alkin piren bileşiğinin (**3**) DMSO içerisinde destek elektrolit varlığında 100 mVs^{-1} tarama hızında katodik ve anodik bölgede alınan CV ve SWV

voltamogramlarından elde edilen indirgenme piklerinin yarı dalga pik potansiyelleri -1.63 V (R_1), -1.87 V (R_2) ve -2.09 V (R_3) ve yükseltgenme pikinin yarı dalga pik potansiyeli 1.39 V (O_1) olarak hesaplanmıştır (Şekil 7.132).



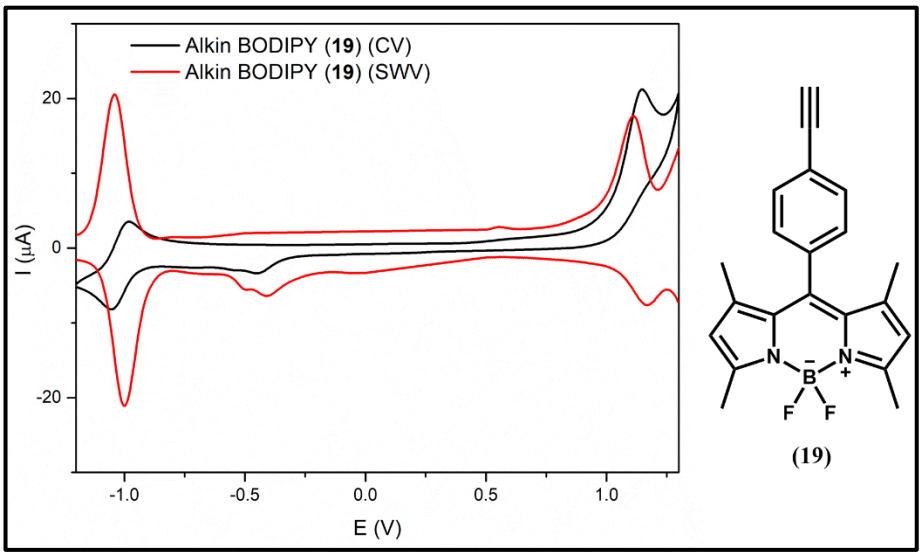
Şekil 7.133: 9 Numaralı bileşiğin DMSO içerisindeki CV ve SWV voltamogramları.

Yeni alkin kumarin bileşiğinin (**9**) DMSO içerisinde destek elektrolit varlığında 100 mVs^{-1} tarama hızında katodik ve anodik bölgede alınan CV ve SWV voltamogramlarından elde edilen indirgenme pikinin yarı dalga pik potansiyeli -1.35 V (R_1) ve yükseltgenme piklerinin yarı dalga pik potansiyelleri 1.06 V (O_1) ve 1.22 V (O_2) olarak hesaplanmıştır (Şekil 7.133).



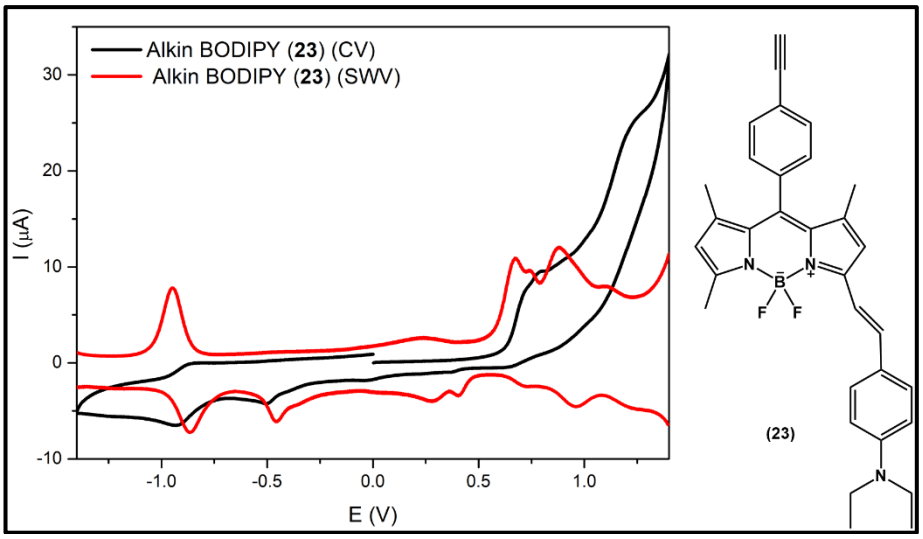
Şekil 7.134: 14 Numaralı bileşiğin DMSO içerisindeki CV ve SWV voltamogramları.

Alkin porfirin bileşiğinin (**14**) DMSO içerisinde destek elektrolit varlığında 100 mVs^{-1} tarama hızında katodik ve anodik bölgede alınan CV ve SWV voltamogramlarından elde edilen indirgenme pikinin yarı dalga pik potansiyeli -1.25 V (R_1) ve -0.69 V (R_2) ve yükseltgenme piklerinin yarı dalga pik potansiyelleri 0.28 V (O_1), 0.52 V (O_2), 0.93 V (O_3) ve 1.11 V (O_4) olarak hesaplanmıştır (Şekil 7.134).



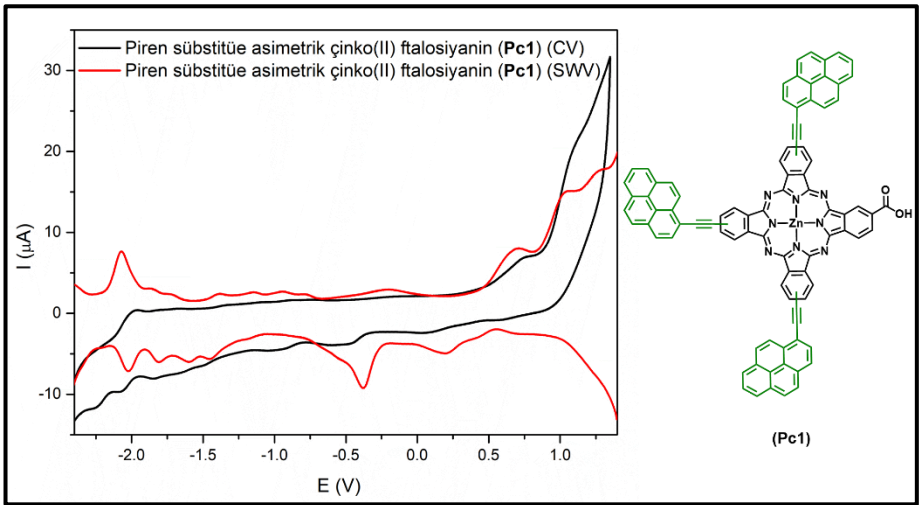
Şekil 7.135: 19 Numaralı bileşiğin DMSO içerisindeki CV ve SWV voltamogramları.

Alkin BODIPY bileşiğinin (**19**) DMSO içerisinde destek elektrolit varlığında 100 mVs^{-1} tarama hızında katodik ve anodik bölgede alınan CV ve SWV voltamogramlarından elde edilen indirgenme piklerinin yarı dalga pik potansiyelleri -0.40 V (R_1) ve -1.02 V (R_2) ve yükseltgenme pikinin yarı dalga pik potansiyeli 1.10 (O_1) olarak hesaplanmıştır (Şekil 7.135).



Şekil 7.136: 23 Numaralı bileşiğin DMSO içerisindeki CV ve SWV voltamogramları.

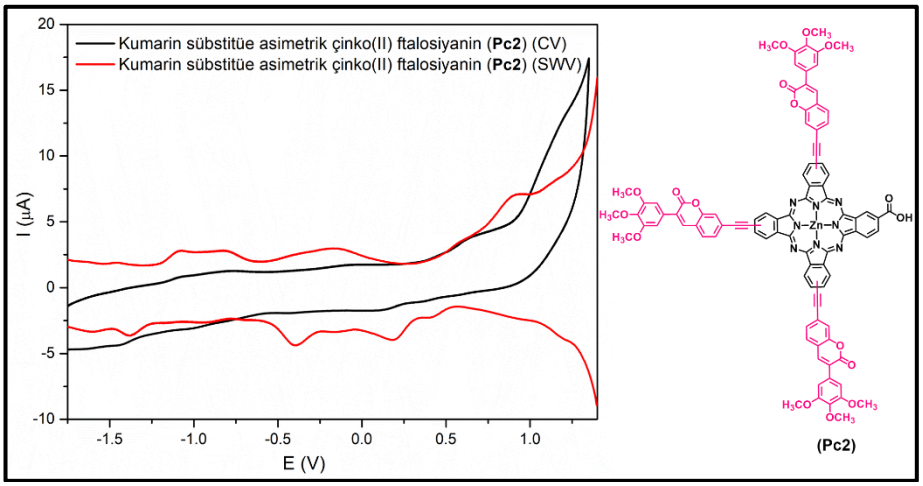
Yeni mono-stiril alkin BODIPY bileşiğinin (**23**) DMSO içerisinde destek elektrolit varlığında 100 mVs^{-1} tarama hızında katodik ve anodik bölgede alınan CV ve SWV voltamogramlarından elde edilen indirgenme piklerinin yarı dalga pik potansiyelleri -0.44 V (R_1) ve -0.90 V (R_2) ve yükseltgenme piklerinin yarı dalga pik potansiyelleri 0.72 V (O_1) ve 1.07 V (O_2) olarak hesaplanmıştır (Şekil 7.136).



Şekil 7.137: Pc1 bileşiğinin DMSO içerisindeki CV ve SWV voltamogramları.

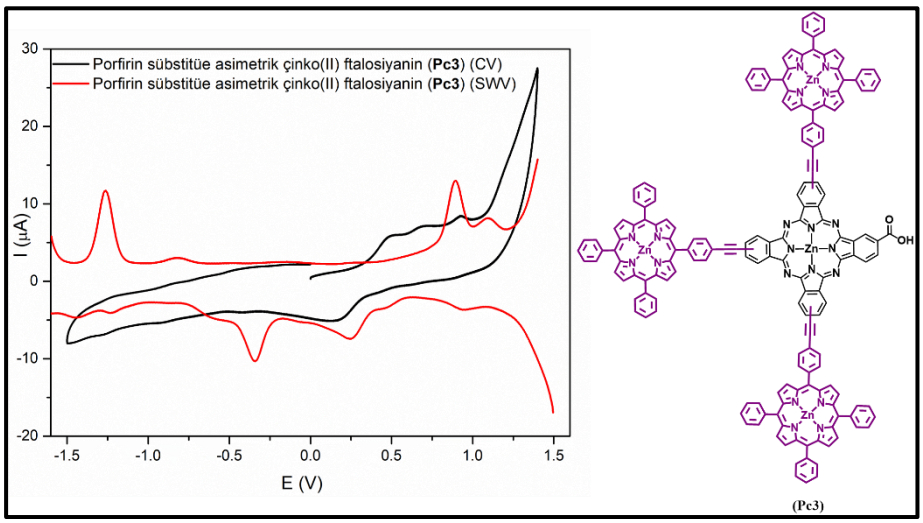
Yeni piren sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin bileşiğinin (**Pc1**) DMSO içerisinde destek elektrolit varlığında 100 mVs^{-1} tarama hızında katodik ve anodik bölgede alınan CV ve SWV voltamogramlarından elde edilen indirgenme piklerinin yarı dalga pik potansiyelleri -0.81 V (R_1), -1.32 V (R_2), -1.61 V (R_3), -1.87 V (R_4) ve

-2.12 V (R_5) ve yükseltgenme piklerinin yarı dalga pik potansiyelleri 0.67 V (O_1) ve 1.15 V (O_2) olarak hesaplanmıştır (Şekil 7.137).



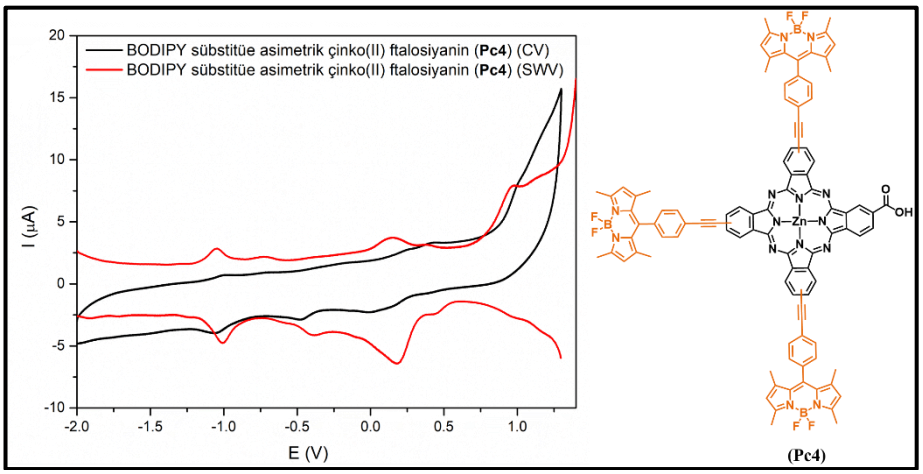
Şekil 7.138: Pc2 bileşiğinin DMSO içerisindeki CV ve SWV voltamogramları.

Yeni kumarin sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin bileşiğinin (**Pc2**) DMSO içerisinde destek elektrolit varlığında 100 mVs^{-1} tarama hızında katodik ve anodik bölgede alınan CV ve SWV voltamogramlarından elde edilen indirgenme piklerinin yarı dalga pik potansiyelleri -0.91 V (R_1) ve -1.28 V (R_2) ve yükseltgenme piklerinin yarı dalga pik potansiyelleri 0.50 V (O_1) ve 1.04 V (O_2) olarak hesaplanmıştır (Şekil 7.138).



Şekil 7.139: Pc3 bileşiğinin DMSO içerisindeki CV ve SWV voltamogramları.

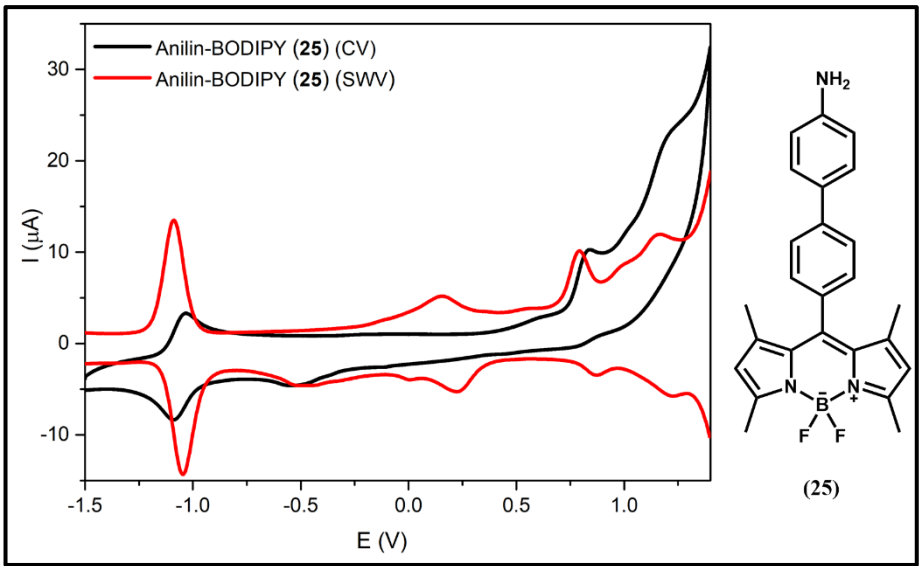
Yeni porfirin sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin bileşiğinin (**Pc3**) DMSO içerisinde destek elektrolit varlığında 100 mVs^{-1} tarama hızında katodik ve anodik bölgede alınan CV ve SWV voltamogramlarından elde edilen indirgenme piklerinin yarı dalga pik potansiyelleri -0.76 V (R_1), -0.96 V (R_2) ve -1.25 V (R_3) ve yükseltgenme piklerinin yarı dalga pik potansiyelleri 0.31 V (O_1), 0.63 V (O_2) ve 0.93 V (O_3) olarak hesaplanmıştır (Şekil 7.139).



Şekil 7.140: Pc4 bileşiğinin DMSO içerisindeki CV ve SWV voltamogramları.

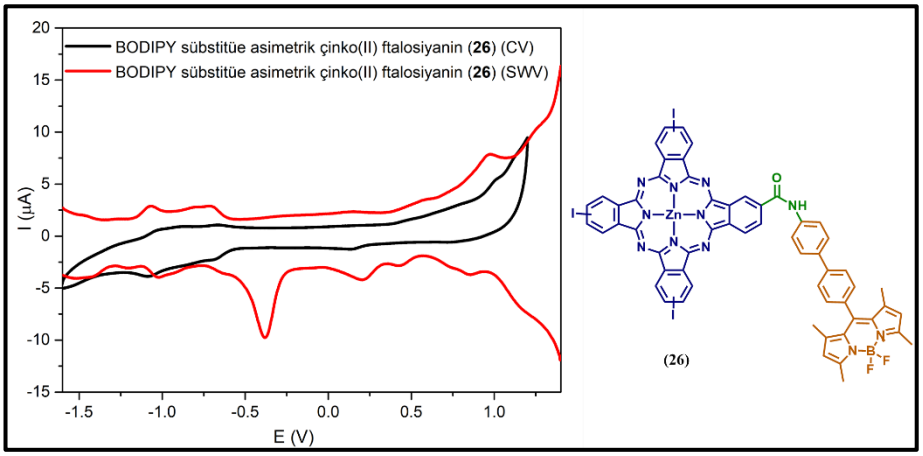
Yeni BODIPY sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin bileşiğinin (**Pc4**) DMSO içerisinde destek elektrolit varlığında 100 mVs^{-1} tarama hızında katodik ve anodik bölgede alınan CV ve SWV voltamogramlarından elde edilen indirgenme piklerinin yarı dalga pik potansiyelleri -0.38 V (R_1), -0.88 V (R_2) ve -1.28 V (R_3) ve yükseltgenme pikinin yarı dalga pik potansiyeli 0.97 V (O_1) olarak hesaplanmıştır (Şekil 7.140).

Mono-stiril BODIPY sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (**Pc5**) bileşiğinde karşılaşılan çözünürlük probleminden dolayı CV ve SWV voltamogramları alınamamıştır



Şekil 7.141: 25 Numaralı bileşiğin DMSO içerisindeki CV ve SWV voltamogramları.

Anilin-BODIPY bileşiğinin (**25**) DMSO içerisinde destek elektrolit varlığında 100 mVs^{-1} tarama hızında katodik ve anodik bölgede alınan CV ve SWV voltamogramlarından elde edilen indirgenme pikinin yarı dalga pik potansiyeli -1.05 V (R_1) ve yükseltgenme piklerinin yarı dalga pik potansiyelleri 0.80 V (O_1) ve 1.18 V (O_2) olarak hesaplanmıştır (Şekil 7.141).



Şekil 7.142: 26 Numaralı bileşiğin DMSO içerisindeki CV ve SWV voltamogramları.

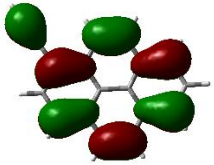
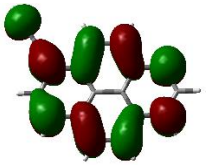
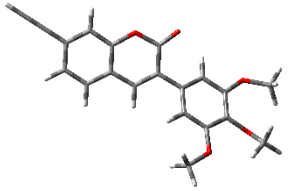
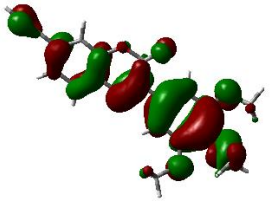
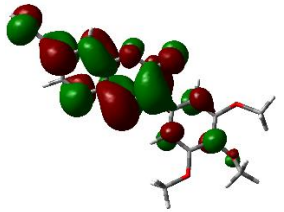
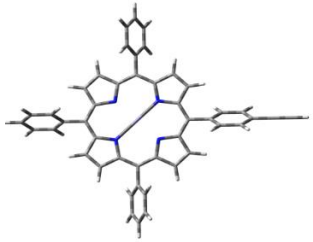
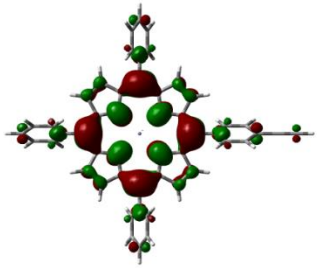
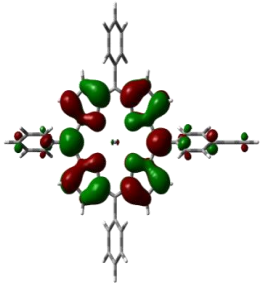
Yeni BODIPY sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin bileşiğinin (**26**) DMSO içerisinde destek elektrolit varlığında 100 mVs^{-1} tarama hızında katodik ve anodik bölgede alınan CV ve SWV voltamogramlarından elde edilen indirgenme piklerinin

yarı dalga pik potansiyelleri -0.72 V (R_1), -1.04 V (R_2) ve -1.25 V (R_3) ve yükseltgenme piklerinin yarı dalga pik potansiyelleri 0.59 V (O_1), 0.97 V (O_2) ve 1.27 V (O_3) olarak hesaplanmıştır (Şekil 7.142).

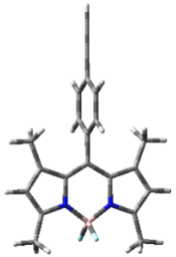
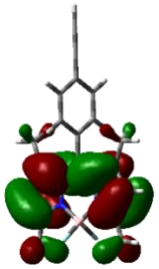
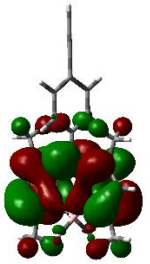
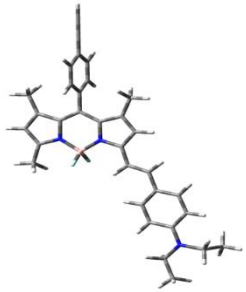
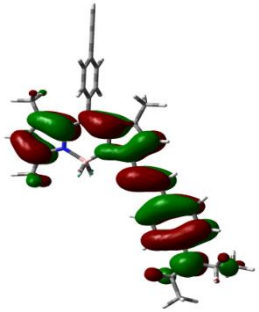
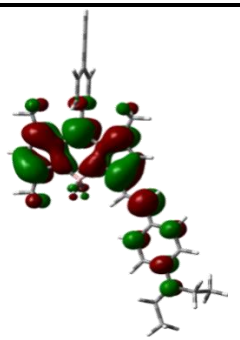
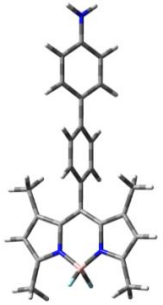
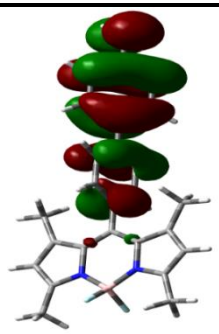
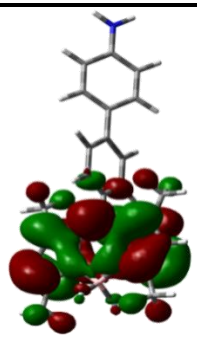
7.4. Sentezlenen Bileşiklerin Geometrik Optimizasyonu ve Teorik Bant Aralıklarının Belirlenmesi

Geometrik optimizasyonu çalışmaları DFT metodu (B3LYP) ile LanL2DZ basis seti kullanılarak yapılmıştır. Tez kapsamında sentezlenen 1-etinil piren (**3**), 3-(3,4,5-trimetoksifenil)-7-etinil kumarin (**9**), 5-(4-[etinil]fenil)-10,15,20-trisfenilporfirinato çinko(II) (**14**), 4,4'-difloro-8-(4-etinil)-fenil-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4adiaza-s-indasen (**19**) ve 4,4'-difloro-8-(4-etinil)-fenil-1,5,7-trimetil-3-(4-4'' dietilaminofenil) etenil)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (**23**), anilin-BODIPY (**25**) ve yeni asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (**1**, **26**, **Pc1**, **Pc2**, **Pc3**, **Pc4** ve **Pc5**) bileşiklerinin geometri optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bu bileşiklerin HOMO-LUMO görünümleri şematik olarak Tablo 7.24 ve Tablo 7.25'de ve sayısal olarak HOMO-LUMO enerji seviyeleri ve bant aralıkları Tablo 7.22'de belirtilmektedir.

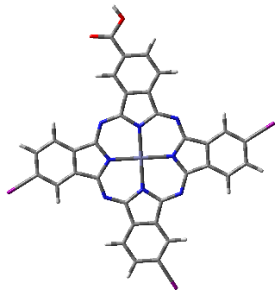
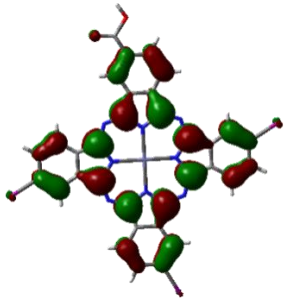
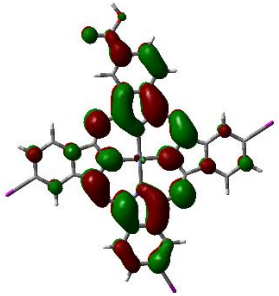
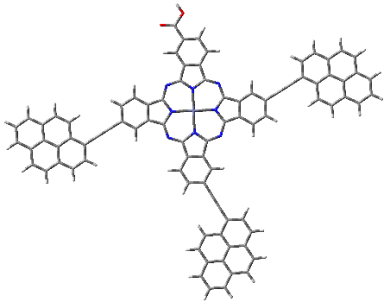
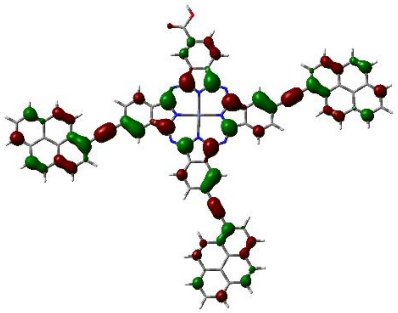
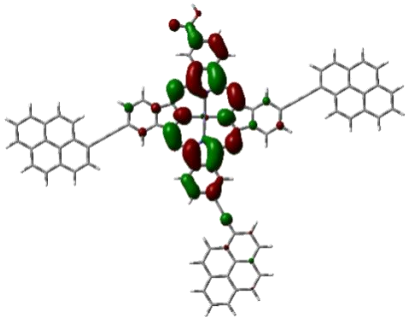
Tablo 7.24: Işık toplayıcı yan grup olarak sentezlenen (3, 9, 14, 19, 23 ve 25) bileşiklerin geometri optimizasyonu ve HOMO-LUMO orbital görünümleri.

Bileşik	Optimize Geometri	HOMO	LUMO
(3)			
(9)			
(14)			

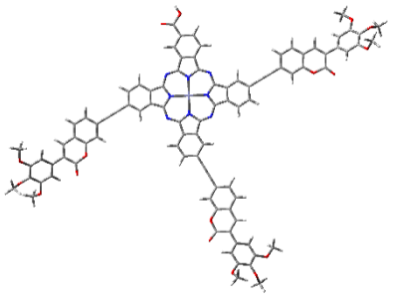
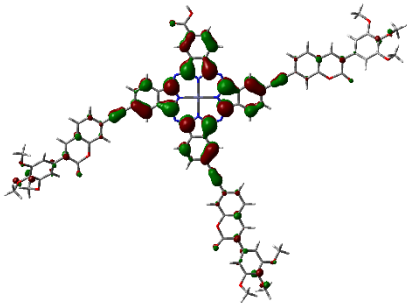
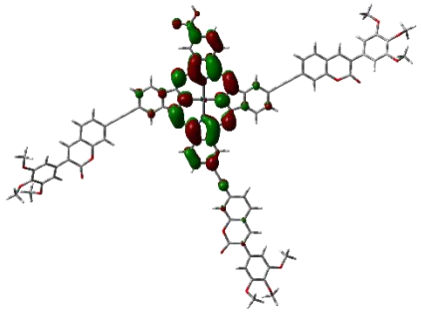
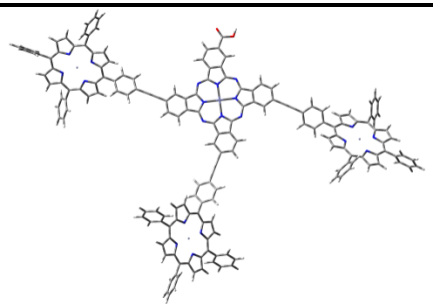
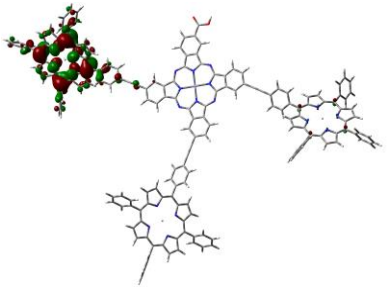
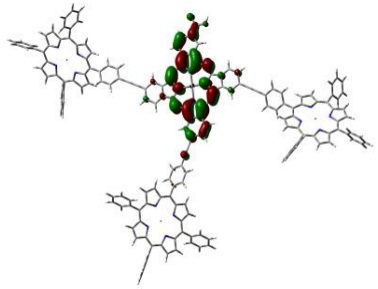
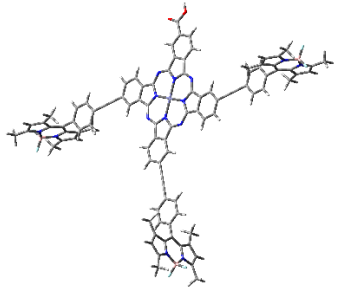
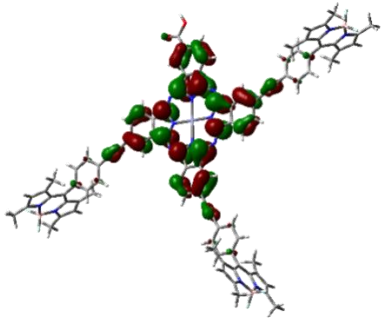
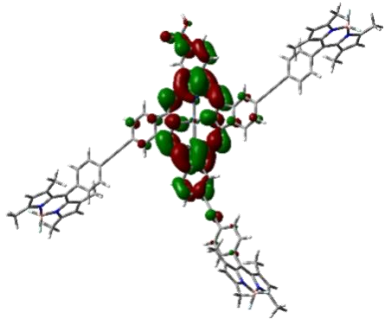
Tablo 7.24: Devam.

(19)			
(23)			
(25)			

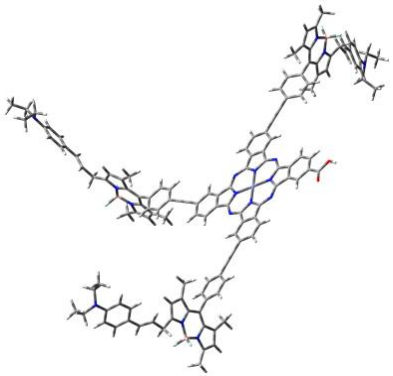
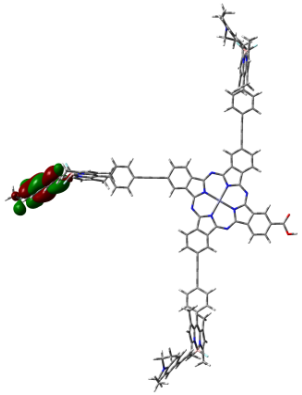
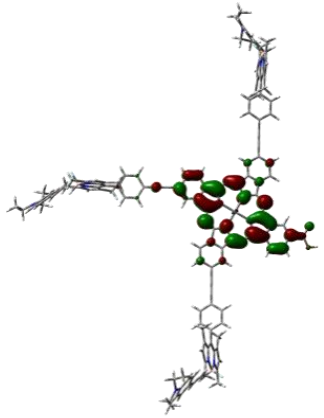
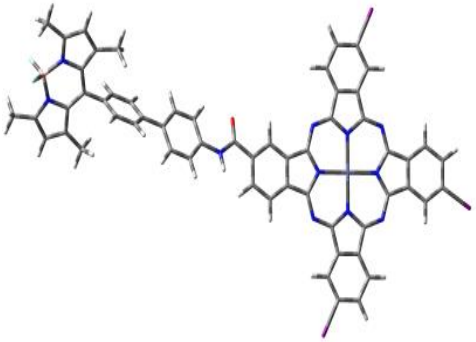
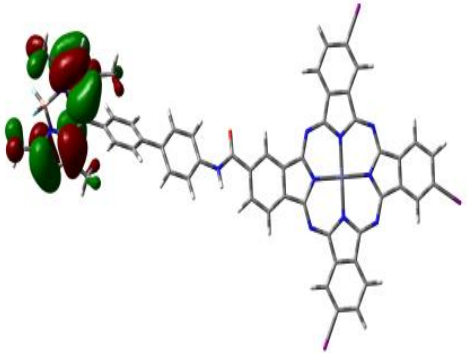
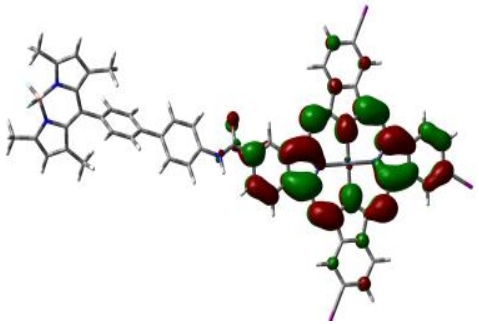
Tablo 7.25: Yeni asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (1, Pc1, Pc2, Pc3, Pc4, Pc5 ve 26) bileşiklerinin geometri optimizasyonu ve HOMO-LUMO orbital görünümleri.

Bileşik	Optimize Geometri	HOMO	LUMO
(1)			
(Pc1)			

Tablo 7.25: Devam.

(Pc2)			
(Pc3)			
(Pc4)			

Tablo 7.25: Devam.

(Pc5)			
(26)			

7.5. Sentezlenen Bileşiklerin Güneş Pili Performansları

7.5.1. (1) ve (26) Numaralı Asimetrik Çinko(II) Ftalosiyanin Bileşiklerinin Hacim Heteroeklem (BHJ) Yapıdaki Güneş Pili Performasları

Hacim heteroeklem (BHJ) yapıdaki güneş pili çalışmaları Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü araştırma laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Pil ölçümlerinde alt katman olarak kare başına direnci 15 Ω ve kalınlığı 100 nm olan ITO kaplı camlar kullanıldı. ITO kaplı camların kısa devre oluşturmaması için pilin 1/3'lük kısmında bulunan ITO yüzeyinin kaldırılması gerektiğinden pilin 2/3'lük kısmı hava almayacak şekilde bantla kaplandı. Camlar 250 mL saf su, 230 mL HCl ve 20 mL HNO_3'den oluşan asit çözeltisine daldırıldı ve 25 dakika bekletilerek bantlanmayan 1/3'lük ITO kaplı yüzeyin kaldırılması sağlandı. Camlar asit çözeltisinden çıkartılarak saf su ile yıkandı, bantlar çıkarıldı ve kalıntıların giderilmesi için toluen ile silindi. Camlar 1.5 cm × 1.5 cm boyutunda olacak şekilde kesildi, temizleme işlemi için 500 ml'lik beher içerisine yerleştirildi. ITO kaplı camların ilk olarak saf suyla hazırlanan %2'lik helmanex içerisinde 25 dakika, daha sonra sırasıyla su, aseton, izopropil alkol ve tekrar su kullanılarak 25'er dakika ultrasonik banyoda bekletilerek temizlendi. Temizlenen ITO kaplı camlar yüksek saflıktaki hava kullanılarak kurutuldu. Aktif tabaka olarak kullanılan malzemeler koyu renkli şişe içerisinde ağırlıkça farklı oranlarda kullanılan P3HT (poli(3-hekziltiyofen)) ve PCBM ([6,6]-fenil-C-bütirik asit metil ester) klorobenzen içerisinde, **1** ve **26** numaralı asimetrik çinko(II) ftalosiyanin bileşikleri THF içerisinde çözülerek hazırlandı. Hazırlanan çözeltiler karanlıkta ve azot ortamında Glove Box içerisinde oda sıcaklığında 20 saat süre ile karıştırıldı. Temizlenen ITO kaplı camların üzerine 45 µm'lik Wattman filtre kullanılarak boşluk transfer malzemesi olan PEDOT:PSS (poli(3,4-etilendioksitiyofen):poli(stiren sülfonat)) 1500 rpm devirde 20 saniye 2000 rpm devirde 40 saniye spin kaplama yöntemiyle kaplandı. Bir önceki aşamada asit ile kaldırılan 1/3'lük kısmın karşıt ucundan 1/3'lük kısım saf su ile silindi. PEDOT:PSS kaplanan camlar Glove Box içerisinde ısıtıcı üzerinde 150 °C'de 25 dakika boyunca tavlandı ve süre sonunda oda sıcaklığına soğutuldu. Glove Box içerisinde PEDOT:PSS kaplı ITO üzerine hazırlanan aktif tabaka çözeltilerinden 60 µL damlatılarak 1000 rpm devirde 60 saniye spin kaplama yöntemi kullanılarak

aktif tabakanın kaplama işlemi gerçekleştirildi. PEDOT:PSS'de silme işleminin yapıldığı 1/3'lük kısım üzerinden toluen kullanılarak aktif tabakanın da silme işlemi gerçekleştirildi. Hazırlanan piller Glove Box içeriside azot atmosferinde 1 saat kurutuldu. Son olarak aktif tabaka üzerine üst elektrot olan Al (alüminyum) kaplamak için hazırlanan piller termal buharlaştırıcıya yerleştirildi ve ~1.6×10^{-5} mbar basınç altında ~100 nm kalınlığında Al kontaklar kaplandı. Üretilen pillerin Glove Box içerisinde solar simülatörle 1.5 AM (100 mW/cm²) ışık altında *I-V* ölçümleri alındı.

Farklı geometri ve farklı ağırlıkça oranlar kullanılarak hazırlanan pillerin performans değerlendirmeleri aşağıda sıralanmaktadır.

7.5.1.1. ITO/PEDOT:PSS/P3HT:(1):PCBM/Al Yapısındaki Hacim Heteroeklem (BHJ) Pil Geometrisi

ITO/PEDOT:PSS/P3HT:(**1**):PCBM/Al geometrisinde kullanılan aktif tabakalar P3HT:PCBM için 0.5 mL klorobenzen ve **1** numaralı bileşik için 0.5 mL THF kullanılarak toplamda 1 mL çözelti içerisinde P3HT:(**1**):PCBM ağırlıkça oranı 3.3mg:0.13mg:3.3mg (1:0.04:1) olacak şekilde iki adet pil hazırlandı. Ölçümler sonucunda karboksilik asit sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (**1**) bileşiği için elde edilen fotovoltaik parametrelerin önceden bilinen ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al geometrisinden elde edilen fotovoltaik parametreler ile kıyaslandığında daha düşük düzeyde olduğu belirlendi (Tablo 7.26). ITO/PEDOT:PSS/P3HT:(**1**):PCBM/Al geometrisinde hazırlanan iki ayrı pil (**Pil 1** ve **Pil 2**) için yapılan ölçümler sonucunda iki aktif tabaka bulunmasına rağmen karboksilik asit sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (**1**) bileşiği için daha düşük parametreler elde edildi (Tablo 7.26). Daha düşük parametrelerin elde edilmesinin nedeni olarak hacim heteroeklem (BHJ) yapıda karboksilik asit sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (**1**) bileşiğinin P3HT:PCBM morfolojisini bozması olarak tespit edildi. Bundan sonraki yapılan çalışmalarda P3HT kullanmadan aktif tabaka görevi gören karboksilik asit sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (**1**) bileşiğinin farklı oranlardaki konsantrasyonları kullanılarak piller üretildi.

Tablo 7.26: ITO/PEDOT:PSS/P3HT:(1):PCBM/Al geometrisindeki güneş pillerinden elde edilen fotovoltaik parametreler.

Pil Geometrisi	I_{SC} **(μA)**	V_{OC} **(V)**	J_{SC} **(mA/cm^2)**	***FF***	**%*η***
P3HT:PCBM	730	0.65	8.10	0.61	3.23
P3HT:(**1**):PCBM (Pil 1)	65	0.23	0.65	0.28	0.043
P3HT:(**1**):PCBM (Pil 2)	41	0.21	0.47	0.29	0.029

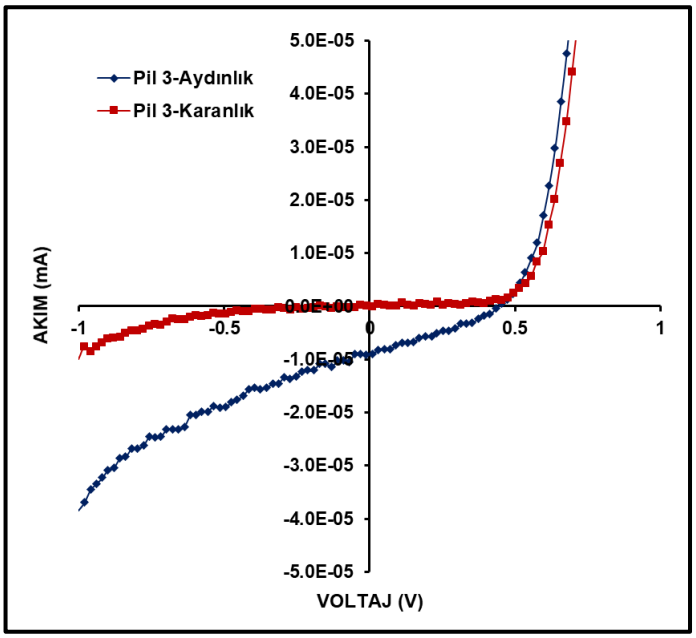
7.5.1.2. ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(1)/Al Yapısındaki Hacim Heteroeklem (BHJ) Pil Geometrisi

ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(**1**)/Al geometrisinde kullanılan aktif tabakalar PCBM için 0.5 mL klorobenzen ve **1** numaralı bileşik için 0.5 mL THF kullanılarak toplamda 1 mL çözelti içerisinde PCBM:(**1**) ağırlıkça oranı 5mg:0.20mg (1:0.04) olacak şekilde aynı geometride iki ayrı pil (**Pil 3** ve **Pil 4**) hazırlandı. Ölçümler sonucunda karboksilik asit sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (**1**) bileşiği için (**Pil 3** ve **Pil 4**) elde edilen fotovoltaik parametreler Tablo 7.27'de belirtilmektedir.. Bu piller hazırlanırken aktif tabakada tavlama işlemi yapmanın morfolojiyi iyileştireceği düşünülerek tavlama işlemi gerçekleştirildi ancak pil yapılarında bozulma gözlendi. Bu geometrideki pillerin V_{OC} değerleri iyi olmasına rağmen akımın düşük olmasının donör-akseptör ara yüzeyinin oluşumunun az olmasından kaynaklandığı düşünülerek bir sonraki pil denemesinde PCBM miktarını arttırarak çalışmalara devam edildi.

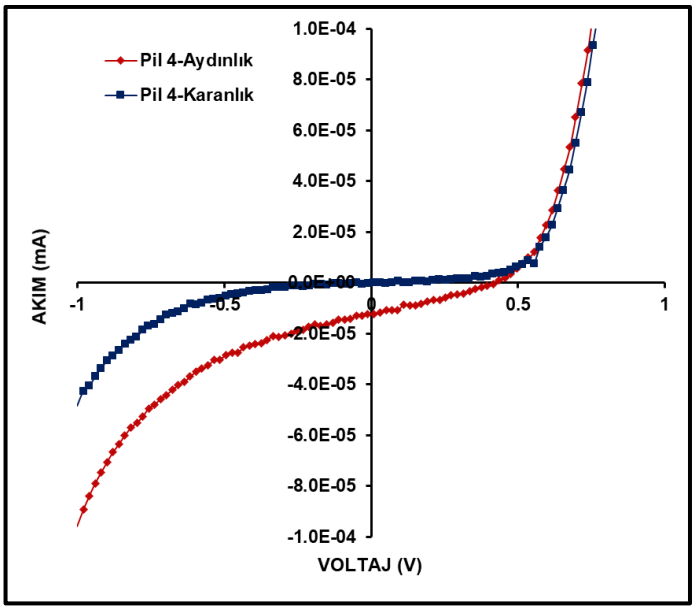
Tablo 7.27: 5 mg PCBM ve 0.20 mg karboksilik asit sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (1) bileşiği ile hazırlanan ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(1)/Al geometrisindeki güneş pillerinden elde edilen fotovoltaik parametreler.

Pil Geometrisi	I_{SC} **(μA)**	V_{OC} **(V)**	J_{SC} **(mA/cm^2)**	***FF***	**%*η***
PCBM:**(1)** (Pil 3)	8	0.47	0.084	0.33	0.013
PCBM:**(1)** (Pil 4)	12.5	0.46	0.134	0.27	0.017

ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(**1**)/Al geometrisinde 5 mg PCBM ve 0.20 mg karboksilik asit sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (**1**) bileşiğinin kullanılmasıyla hazırlanan **Pil 3** ve **Pil 4** için elde edilen *I-V* eğrileri Şekil 7.143 ve Şekil 7.144'de gösterilmektedir.



Şekil 7.143: ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(**1**)/Al geometrisinde 5 mg PCBM ve 0.20 mg karboksilik asit sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (1) bileşiği kullanılarak hazırlanan Pil 3'e ait *I-V* eğrisi.



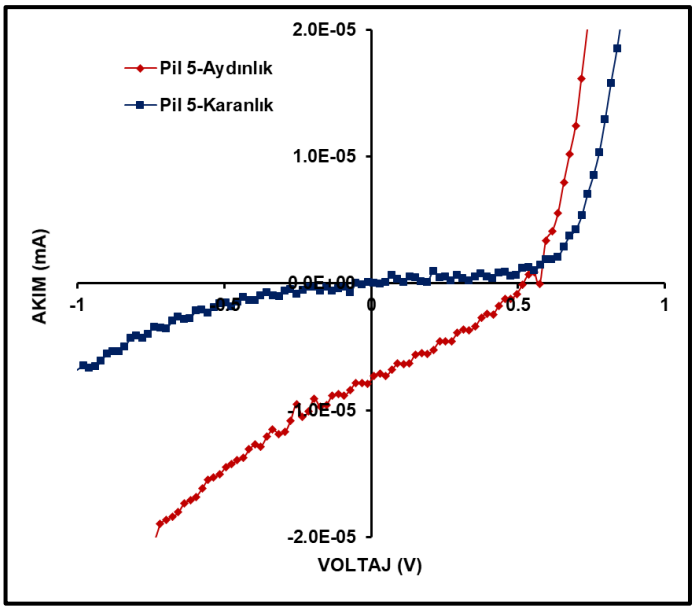
Şekil 7.144: ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(**1**)/Al geometrisinde 5 mg PCBM ve 0.20 mg karboksilik asit sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (1) bileşiği kullanılarak hazırlanan Pil 4'e ait *I-V* eğrisi.

ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(**1**)/Al geometrisinde kullanılan aktif tabakalar PCBM için 0.5 mL klorobenzen ve **1** numaralı bileşik için 0.5 mL THF kullanılarak toplamda 1 mL çözelti içerisinde PCBM:(**1**) ağırlıkça oranı 12.5mg:0.30mg (1:0.024) olacak şekilde aynı geometride iki ayrı pil (**Pil 5** ve **Pil 6**) hazırlandı. Ölçümler sonucunda ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(**1**)/Al geometrisinde hazırlanan pillerden (**Pil 5** ve **Pil 6**) elde edilen fotovoltaik parametreleri Tablo 7.28'de belirtilmektedir. Elde edilen V_{OC} değerlerinin iyi olmasına rağmen karboksilik asit sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (**1**) bileşiğinin ağırlıkça oranının bir önceki denemeye göre daha az olmasının düşük akıma sebep olduğu düşünülerek donör-akseptör ara yüzeyi oluşumunun arttırılması için karboksilik asit sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (**1**) bileşiğinin ağırlıkça oranının arttırılması gerektiği belirlendi.

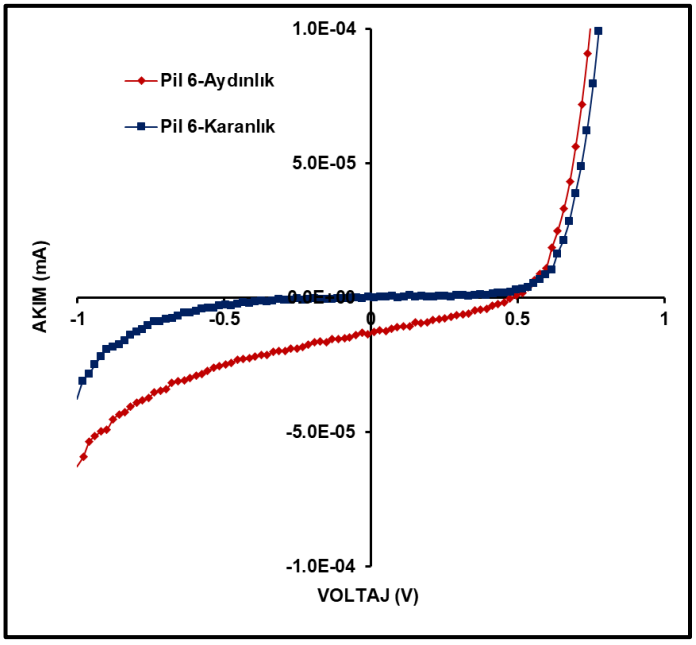
Tablo 7.28: 12.5 mg PCBM ve 0.30 mg karboksilik asit sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (1) bileşiği ile hazırlanan ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(1)/Al geometrisindeki güneş pillerinden elde edilen fotovoltaik parametreler.

Pil Geometrisi	I_{SC} **(μA)**	V_{OC} **(V)**	J_{SC} **(mA/cm^2)**	***FF***	**%*η***
PCBM:**(1)** (Pil 5)	7.3	0.59	0.076	0.47	0.021
PCBM:**(1)** (Pil 6)	12.8	0.52	0.131	0.30	0.020

ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(**1**)/Al geometrisinde 12.5 mg PCBM ve 0.30 mg karboksilik asit sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin bileşiğinin (**1**) kullanılmasıyla hazırlanan **Pil 5** ve **Pil 6** için elde edilen *I-V* eğrileri Şekil 7.145 ve Şekil 7.146'da gösterilmektedir.



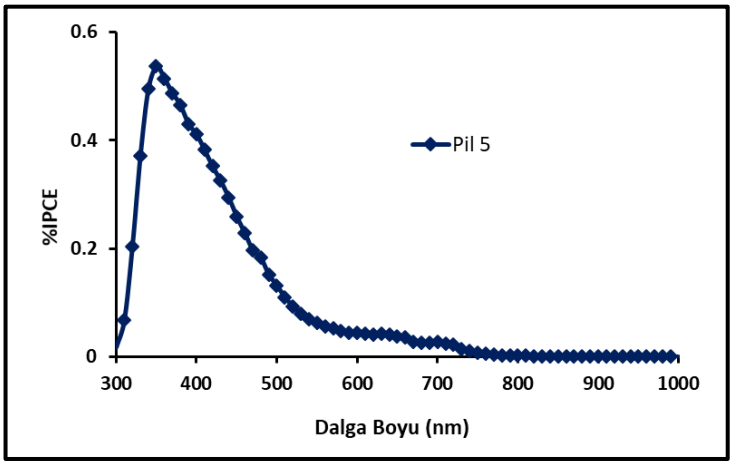
Şekil 7.145: ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(1)/Al geometrisinde 12.5 mg PCBM ve 0.30 mg karboksilik asit sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (1) bileşiği kullanılarak hazırlanan Pil 5'e ait *I-V* eğrisi.



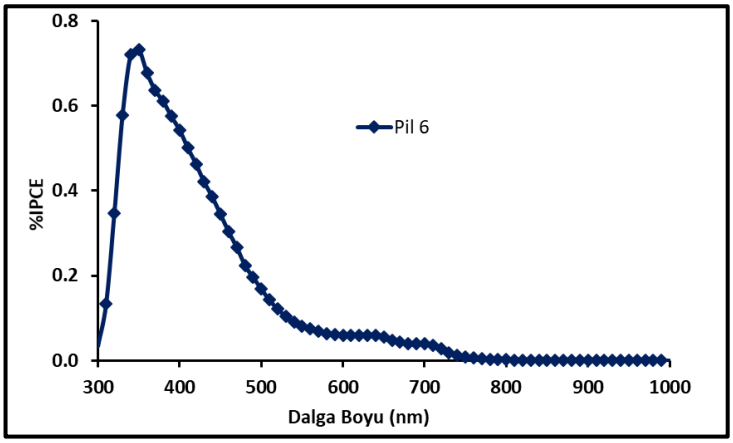
Şekil 7.146: ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(1)/Al geometrisinde 12.5 mg PCBM ve 0.30 mg karboksilik asit sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (1) bileşiği kullanılarak hazırlanan Pil 6'ya ait *I-V* eğrisi.

Pil 5 ve **Pil 6**'dan elde edilen IPCE eğrileri incelendiğinde pillerin aktif olduğu ancak çok düşük düzeyde kuantum verimine sahip oldukları görülmektedir. Şekil 7.147 ve Şekil 7.148'de verilen IPCE eğrilerinde 620 ve 680 nm civarlarında elde edilen piklerin karboksilik asit sübstitüe asimetrik çinko(II) (**1**) ftalosiyanin

bileşiğinin UV-Vis spektrumundan elde edilen absorpsiyon pikleri ile benzer olduğunun belirlenmesi hazırlanan pillerin bu dalga boyunda aktif olduğunu göstermektedir. Ancak hem kuantum veriminin düşük hem de IPCE grafiğinden elde edilen piklerin daha da belirginleşmesi için PCBM'in ağırlıkça oranını sabit tutup karboksilik asit sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (**1**) bileşiğinin ağırlıkça oranının arttırılması gerektiği belirlendi.



Şekil 7.147: ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(1)/Al geometrisinde 12.5 mg PCBM ve 0.30 mg karboksilik asit sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (1) bileşiği kullanılarak hazırlanan Pil 5'e ait IPCE eğrisi.



Şekil 7.148: ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(1)/Al geometrisinde 12.5 mg PCBM ve 0.30 mg karboksilik asit sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (1) bileşiği kullanılarak hazırlanan Pil 6'ya ait IPCE eğrisi.

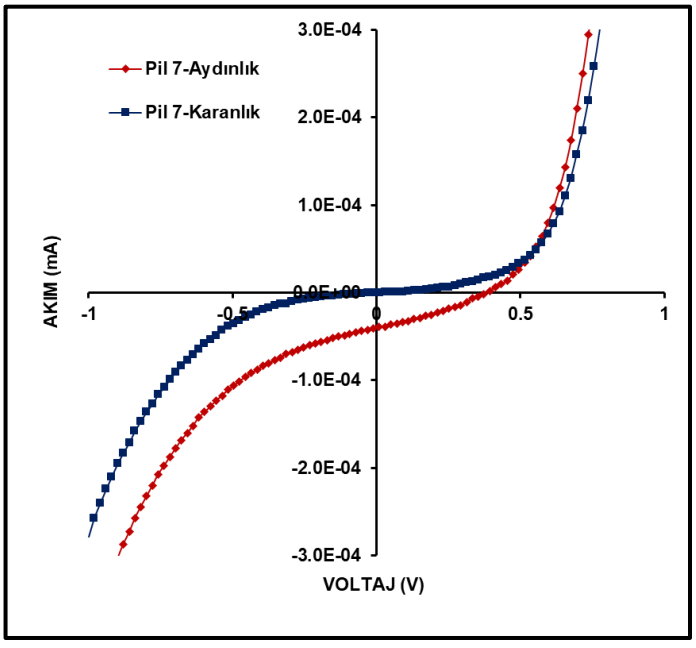
ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(**1**)/Al geometrisinde kullanılan aktif tabakalar PCBM için 0.5 mL klorobenzen ve **1** numaralı bileşik için 0.5 mL THF kullanılarak toplamda 1 mL çözelti içerisinde PCBM:(**1**) ağırlıkça oranı 5mg:0.44mg (1:0.088) olacak

şekilde iki ayrı pil (**Pil 7** ve **Pil 8**) hazırlandı. Ölçümler sonucunda ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(**1**)/Al geometrisinde hazırlanan pillerden (**Pil 7** ve **Pil 8**) elde edilen fotovoltaik parametreler Tablo 7.29'da verilmiştir.

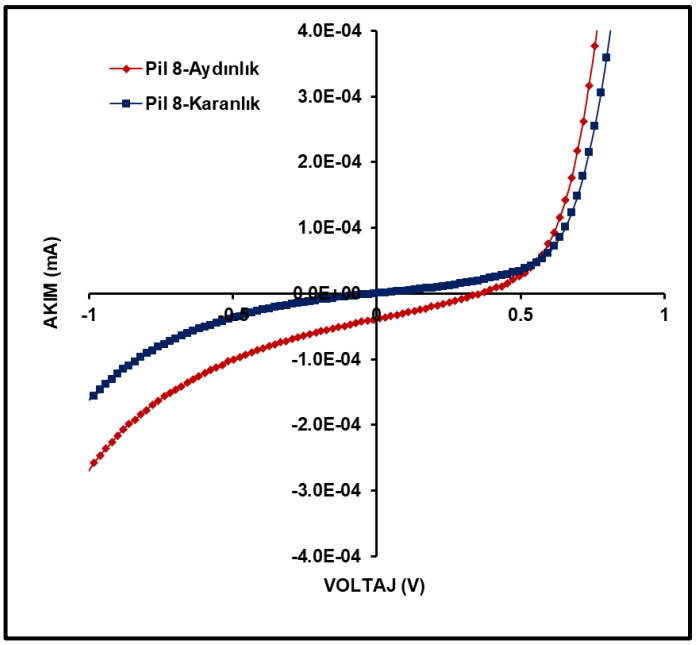
Tablo 7.29: 5 mg PCBM ve 0.44 mg karboksilik asit sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (1) bileşiği ile hazırlanan ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(1)/Al geometrisindeki güneş pillerinden elde edilen fotovoltaik parametreler.

Pil Geometrisi	I_{SC} **(μA)**	V_{OC} **(V)**	J_{SC} **(mA/cm^2)**	***FF***	**%*η***
PCBM:**(1)** (Pil 7)	39	0.41	0.47	0.31	0.060
PCBM:**(1)** (Pil 8)	37.5	0.37	0.43	0.28	0.044

ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(**1**)/Al geometrisinde 5 mg PCBM ve 0.44 mg karboksilik asit sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin bileşiğinin (**1**) kullanılmasıyla hazırlanan **Pil 7** ve **Pil 8** için elde edilen *I-V* eğrileri Şekil 7.149 ve Şekil 7.150'de gösterilmektedir.

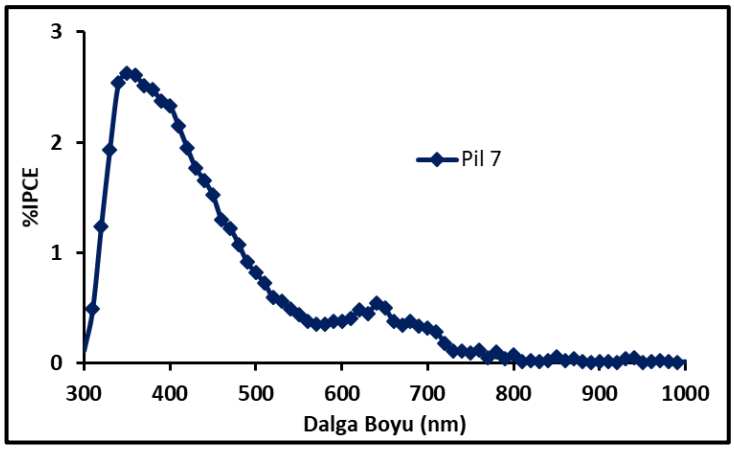


Şekil 7.149: ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(1)/Al geometrisinde 5 mg PCBM ve 0.44 mg karboksilik asit sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (1) bileşiği kullanılarak hazırlanan Pil 7'ye ait *I-V* eğrisi.

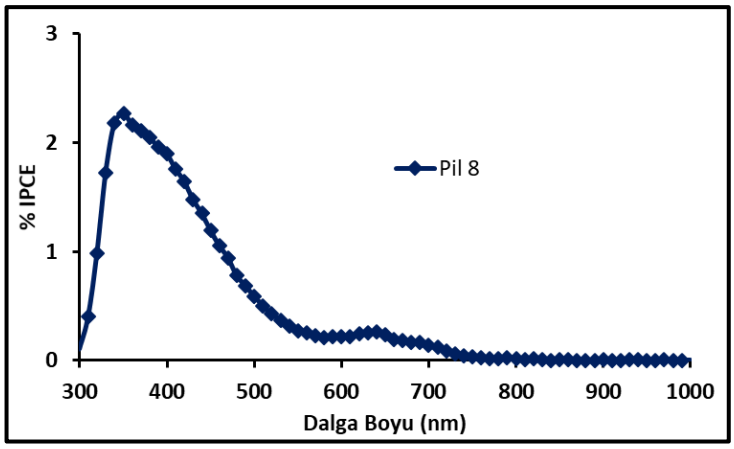


Şekil 7.150: ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(1)/Al geometrisinde 5 mg PCBM ve 0.44 mg karboksilik asit sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (1) bileşiği kullanılarak hazırlanan Pil 8'e ait *I-V* eğrisi.

Pil 7 ve **Pil 8**'den elde edilen IPCE eğrileri incelendiğinde bir önceki pil ölçümlerine göre IPCE değerlerinin yükseldiği 620 ve 680 nm civarlarında elde edilen piklerin belirginleştiği gözlemlendi (Şekil 7.151 ve Şekil 7.152). Karboksilik asit sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin bileşiğinin (**1**) ağırlıkça oranı iki katına çıkarılarak bir sonraki çalışmalara devam edildi.



Şekil 7.151: ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(1)/Al geometrisinde 5 mg PCBM ve 0.44 mg karboksilik asit sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (1) bileşiği kullanılarak hazırlanan Pil 7'ye ait IPCE eğrisi.



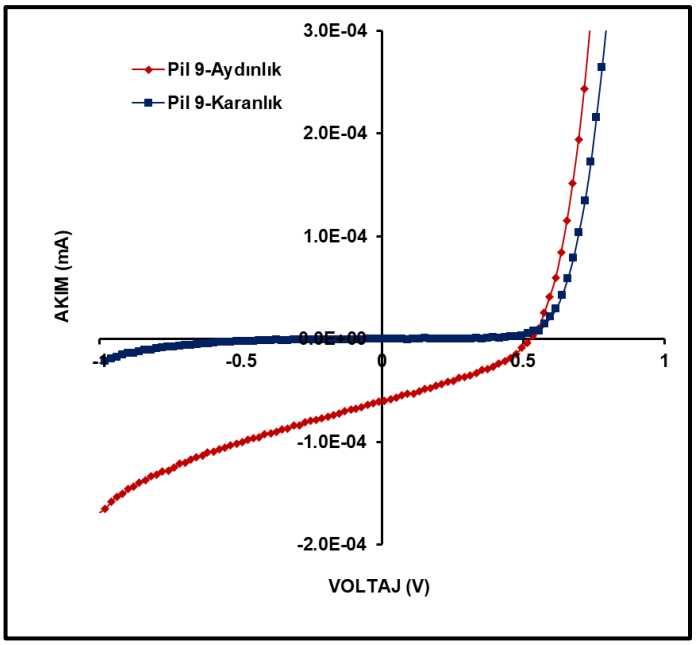
Şekil 7.152: ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(1)/Al geometrisinde 5 mg PCBM ve 0.44 mg karboksilik asit sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (1) bileşiği kullanılarak hazırlanan Pil 8'e ait IPCE eğrisi.

ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(**1**)/Al geometrisinde kullanılan aktif tabakalar PCBM için 0.5 mL klorobenzen ve **1** numaralı bileşik için 0.5 mL THF kullanılarak toplamda 1 mL çözelti içerisinde PCBM:(**1**) ağırlıkça oranı 5mg:0.82mg (1:0.164) olacak şekilde iki ayrı pil (**Pil 9** ve **Pil 10**) hazırlandı. Ölçümler sonucunda ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(**1**)/Al geometrisinde hazırlanan pillerden (**Pil 9** ve **Pil 10**) elde edilen fotovoltaik parametreler Tablo 7.30'da belirtilmektedir. Karboksilik asit sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (**1**) bileşiğinin ağırlıkça oranı iki katına çıkarıldığında V_{OC} değerlerinin yükseldiği gözlemlendi.

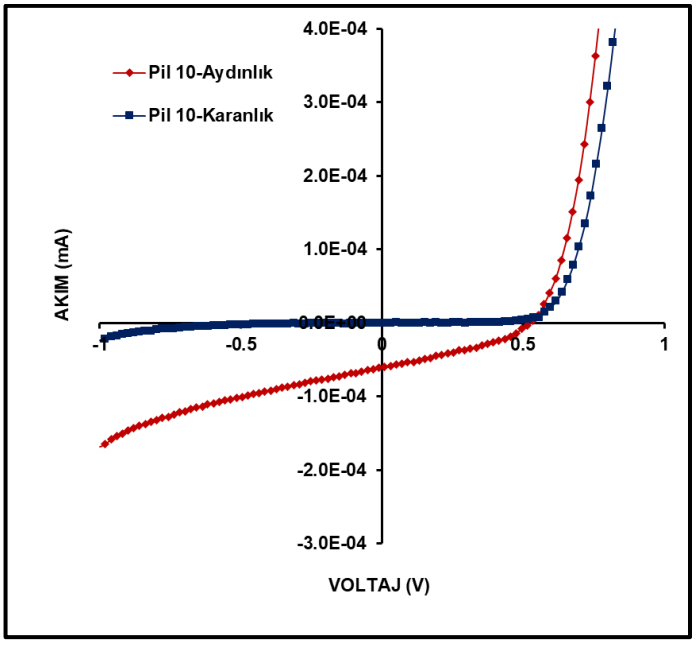
Tablo 7.30: 5 mg PCBM ve 0.82 mg karboksilik asit sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (1) bileşiği ile hazırlanan ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(1)/Al geometrisindeki güneş pillerinden elde edilen fotovoltaik parametreler.

Pil Geometrisi	I_{SC} **(μA)**	V_{OC} **(V)**	J_{SC} **(mA/cm^2)**	***FF***	**%*η***
PCBM:**(1)** (Pil 9)	60	0.53	0.75	0.35	0.14
PCBM:**(1)** (Pil 10)	59	0.49	0.75	0.35	0.12

ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(**1**)/Al geometride 5 mg PCBM ve 0.82 mg karboksilik asit sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (**1**) bileşiğinin kullanılmasıyla hazırlanan **Pil 9** ve **Pil 10** için elde edilen *I-V* eğrileri Şekil 7.153 ve Şekil 7.154'de gösterilmektedir.



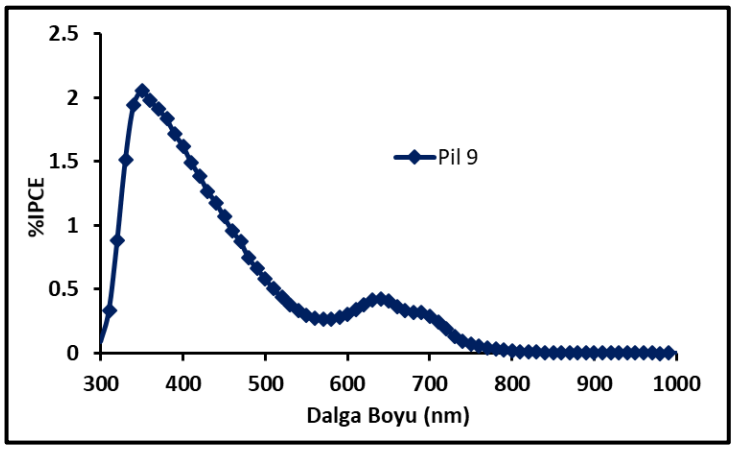
Şekil 7.153: ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(1)/Al geometrisinde 5 mg PCBM ve 0.82 mg karboksilik asit sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (1) bileşiği kullanılarak hazırlanan Pil 9'a ait *I-V* eğrisi.



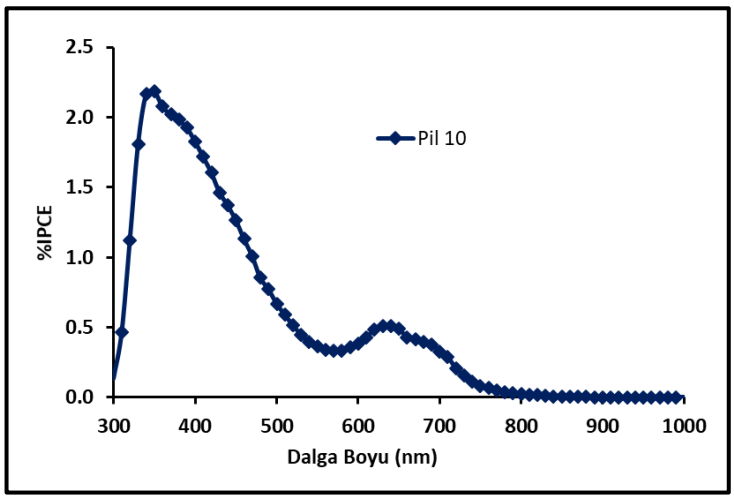
Şekil 7.154: ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(1)/Al geometrisinde 5 mg PCBM ve 0.82 mg karboksilik asit sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (1) bileşiği kullanılarak hazırlanan Pil 10'a ait *I-V* eğrisi.

Karboksilik asit sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (**1**) bileşiğinin ağırlıkça oranı iki katına çıkarıldığında IPCE eğrilerinde elde edilen piklerin daha belirgin hale gelmesine rağmen UV-Vis bölgesine karşılık gelen kuantum veriminin

sabit kaldığı belirlendi (Şekil 7.155 ve Şekil 7.156). UV-Vis bölgede daha yüksek I_{SC} ve V_{OC} değerleri elde edebilmek için PCBM miktarının sabit kalıp karboksilik asit sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (**1**) bileşiğinin ağırlıkça daha yüksek oranda kullanılması gerektiği ancak bunun yanı sıra yüksek oranda karboksilik asit sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (**1**) bileşiğinin kullanılmasının aktif tabakanın film yüzeyinde mikro boyutta pürüzlerin oluşumuna neden olduğu belirlendi.



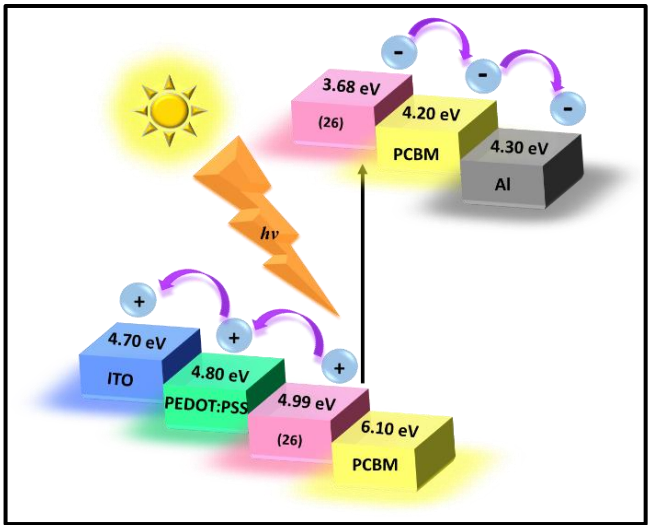
Şekil 7.155: ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(1)/Al geometrisinde 5 mg PCBM ve 0.82 mg karboksilik asit sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (1) bileşiği kullanılarak hazırlanan Pil 9'a ait IPCE eğrisi.



Şekil 7.156: ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(1)/Al geometrisinde 5 mg PCBM ve 0.82 mg karboksilik asit sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (1) bileşiği kullanılarak hazırlanan Pil 10'a ait IPCE eğrisi.

7.5.1.3. ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(26)/Al Yapısındaki Hacim Heteroeklem (BHJ) Pil Geometrisi

BODIPY sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (**26**) bileşiği ve PCBM arasında elektron transferinin olup olmadığını belirlemek amacıyla karboksilik asit sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (**1**) bileşiğiyle hazırlanan pillerden elde edilen sonuçlar doğrultusunda ağırlıkça oran 1:0.168 (PCBM:(**26**)) olacak şekilde çalışmalara başlandı. Bu amaç doğrultusunda ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(**26**)/Al geometrisinde hazırlanan fotovolatik cihazın enerji bant diyagramı Şekil 7.157'de gösterilmektedir.



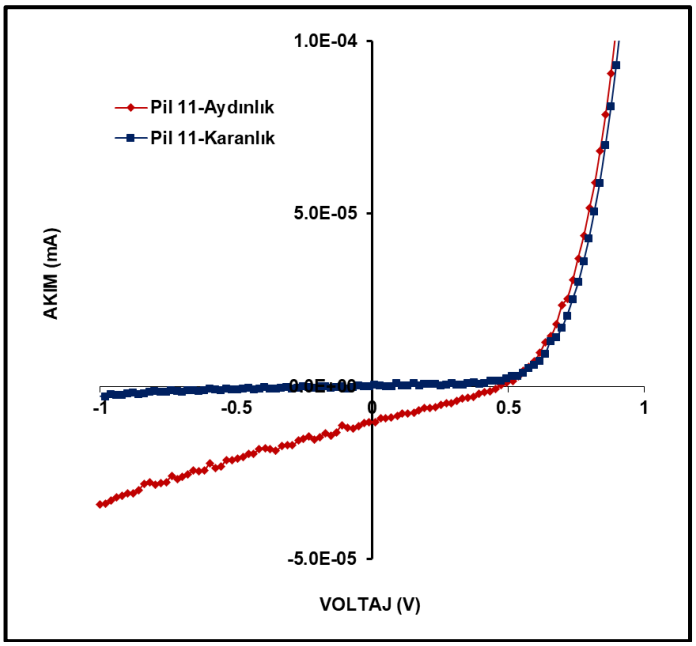
Şekil 7.157: ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(26)/Al geometrisindeki pilin şematik gösterimi.

ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(**26**)/Al geometrisinde kullanılan aktif tabakalar PCBM için 0.5 mL klorobenzen ve **26** numaralı bileşik için 0.5 mL THF kullanılarak toplamda 1 mL çözelti içerisinde PCBM:(**26**) ağırlıkça oranı 5mg:0.84mg (1:0.168) olacak şekilde bir adet pil (**Pil 11**) hazırlandı. Ölçümler sonucunda ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(**26**)/Al geometrisinde hazırlanan pilden (**Pil 11**) elde edilen fotovoltaik parametreler Tablo 7.31'de belirtilmektedir. Bu geometride hazırlanan pil çalışmasına rağmen düşük akım elde edilmiştir.

Tablo 7.31: 5 mg PCBM ve 0.84 mg BODIPY sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (26) bileşiği ile hazırlanan ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(26)/Al geometrisindeki güneş pilinden elde edilen fotovoltaik parametreler.

Pil Geometrisi	I_{SC} **(µA)**	V_{OC} **(V)**	J_{SC} **(mA/cm^2)**	***FF***	**%η**
PCBM:**(26)** (Pil 11)	10.4	0.47	0.098	0.29	0.014

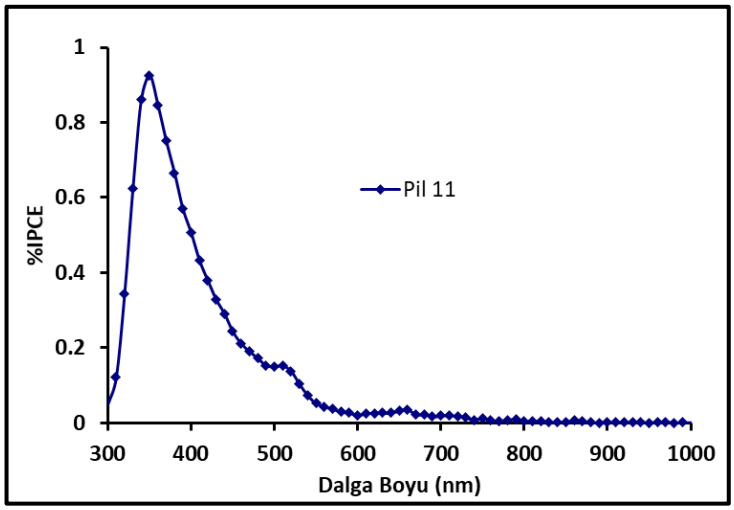
ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(**26**)/Al geometrisinde 5 mg PCBM ve 0.84 mg BODIPY sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin bileşiğinin (**26**) kullanılmasıyla hazırlanan **Pil 11** için elde edilen *I-V* eğrisi Şekil 7.158'de gösterilmektedir.



Şekil 7.158: ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(26)/Al geometrisinde 5 mg PCBM ve 0.84 mg BODIPY sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (26) bileşiği kullanılarak hazırlanan Pil 11'e ait *I-V* eğrisi.

Pil 11'den elde edilen IPCE eğrisinde 510 ve 650 nm civarlarında gözlemlenen pikler BODIPY sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (**26**) bileşiğinin UV-Vis spektrumundan elde edilen absorpsiyon pikleri ile benzer olduğunun belirlenmesi hazırlanan pillerin bu dalga boyunda aktif olduğunu göstermektedir (Şekil 7.159). Ancak hem kuantum veriminin düşük olması hem de IPCE eğrisinde elde edilen piklerin daha da belirgin hale getirilmesi için PCBM'in ağırlıkça oranını sabit tutup

BODIPY sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin bileşiğinin (**26**) ağırlıkça oranının arttırılması gerektiği belirlendi.



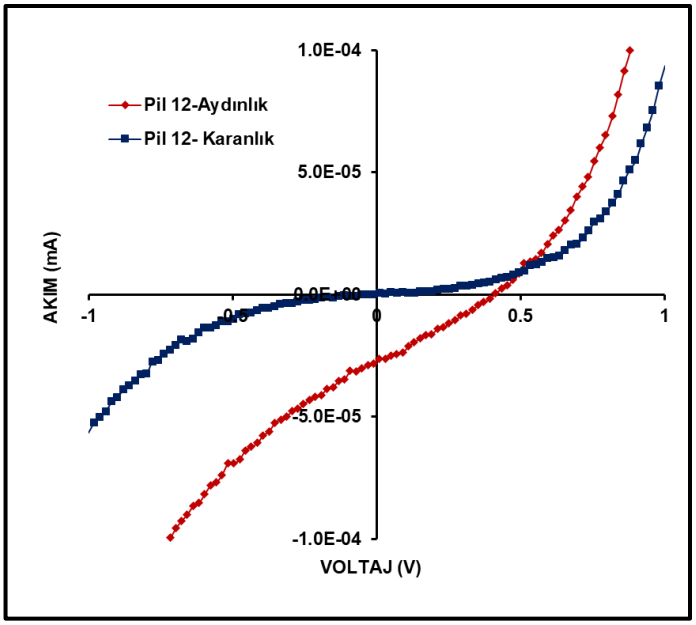
Şekil 7.159: ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(26)/Al geometrisinde 5 mg PCBM ve 0.84 mg BODIPY sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (26) bileşiği kullanılarak hazırlanan Pil 11'e ait IPCE eğrisi.

ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(**26**)/Al geometrisinde kullanılan aktif tabakalar PCBM için 0.5 mL klorobenzen ve **26** numaralı bileşik için 0.5 mL THF kullanılarak toplamda 1 mL çözelti içerisinde PCBM:(**26**) ağırlıkça oranı 5mg:3.2mg (1:0.64) olacak şekilde bir adet pil (**Pil 12**) hazırlandı. Ölçümler sonucunda ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(**26**)/Al geometrisinde hazırlanan pilden (**Pil 12**) elde edilen fotovoltaik parametreler Tablo 7.32'de verilmiştir. BODIPY sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin bileşiğinin (**26**) ağırlıkça oranı arttırılmasına rağmen kısa devre akımı (I_{SC}) ancak 26 μA değerine ulaşabilmiştir.

Tablo 7.32: 5 mg PCBM ve 3.2 mg BODIPY sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (26) bileşiği ile hazırlanan ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(26)/Al geometrisindeki güneş pilinden elde edilen fotovoltaik parametreler.

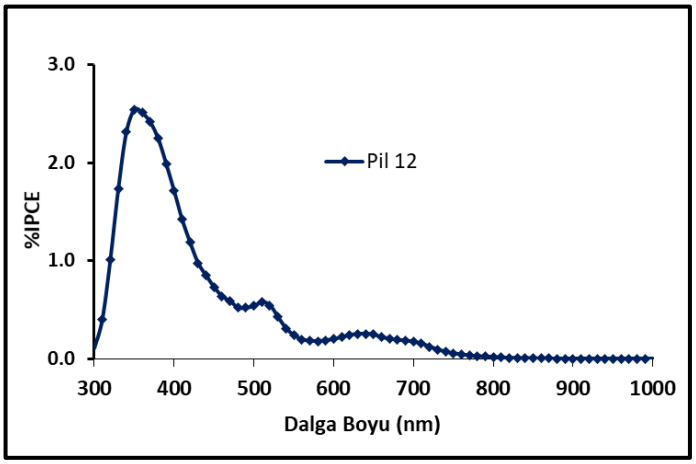
Pil Geometrisi	I_{SC} **(μA)**	V_{OC} **(V)**	J_{SC} **(mA/cm^2)**	***FF***	**%*η***
PCBM:**(26)** (Pil 12)	26	0.41	0.25	0.29	0.030

ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(**26**)/Al geometride 5 mg PCBM ve 3.2 mg BODIPY sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin bileşiğinin (**26**) kullanılmasıyla hazırlanan **Pil 12** için elde edilen *I-V* eğrisi Şekil 7.160'da gösterilmektedir.



Şekil 7.160: ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(26)/Al geometrisinde 5 mg PCBM ve 3.2 mg BODIPY sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (26) bileşiği kullanılarak hazırlanan Pil 12'ye ait *I-V* eğrisi.

BODIPY sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (**26**) bileşiğinin IPCE eğrisinden elde edilen piklerin daha belirgin hale gelmesine rağmen UV-Vis bölgeye karşılık gelen kuantum verimleri düşük kalmaya devam etmiştir (Şekil 7.161).



Şekil 7.161: ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(26)/Al geometrisinde 5 mg PCBM ve 3.2 mg BODIPY sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (26) bileşiği kullanılarak hazırlanan Pil 12'ye ait IPCE eğrisi.

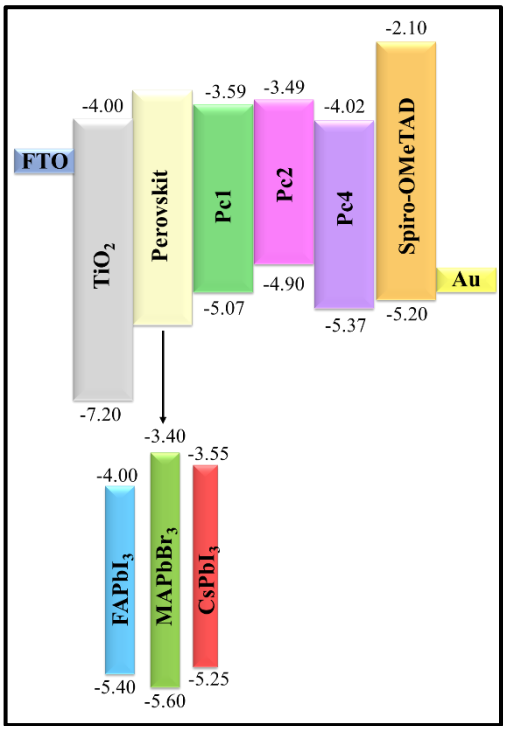
7.5.2. Pc1, Pc2 ve Pc4 Asimetrik Çinko(II) Ftalosiyanin Bileşiklerinin Perovskit Güneş Pili Performasları

Perovskit yapıdaki güneş pili çalışmaları İsviçre'de EPFL (École Polytechnique Fédérale de Lausanne)'de Kimya ve Kimya Mühendisliği bölümü araştırma laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Pil ölçümlerinde alt katman olarak kare başına direnci 10 Ω olan FTO kaplı camlar kullanıldı. FTO kaplı camların ilk olarak saf suyla hazırlanan %2'lik helmanex içerisinde 25 dakika, daha sonra sırasıyla su, aseton, izopropil alkol ve tekrar su kullanılarak 25'er dakika ultrasonik banyoda bekletilerek temizlendi. Temas edici yüzey olarak kullanılan TiO_2 tabakası (25 nm) 18 mL susuz etanol içerisinde 1.2 mL titanyum izopropoksitbis(asetilasetonat)'ın 450 °C'de püskürtülerek emdirilmesiyle hazırlandı. Daha sonrasında 40 µL TiO_2 pasta (Dyesol-30NRD, 9 mL etanol içerisinde 1 g) 10 saniye boyunca 2000 rpm devirde spin kaplama yöntemiyle kaplandı ve 20 dakika boyunca 500 °C'de tavlandı. Perovskit çözeltisi ($(FAPbI_3)_{0.8}(MAPbBr_3)_{0.12}(CsPbI_3)_{0.08}$) inert ortamda hazırlandı ve 1000 rpm devirde 10 saniye ve 4000 rpm devirde 30 saniye spin kaplama yöntemi kullanılarak kaplandı. Daha sonrasında işlemi tamamlamak için hazırlanan pilin üzerine 0.1 mL klorobenzen yavaşça damlatıldı ve 1 saat boyunca 100 °C'de tavlandı. Hazırlanan pil oda sıcaklığına soğutulduktan sonra Spiro-OMeTAD çözeltisinden (Spiro-OMeTAD miktarı 1 mL klorobenzen içerisinde 91 mg ve içerisine 1 mL asetonitril içerisinde 520 mg olacak şekilde hazırlanan Li-bis(trifloromethansülfonil)imid çözeltisinden 21 µL, 1 mL asetonitril içerisinde 375 mg olacak şekilde hazırlanan tris(2-(1H-pirazol-1-il)-4-tert-3-bütilpiridin)-Co(III)tris(bis(trifloro metilsülfonil)imid çözeltisinden 16 µL ve 36 µL 4-tertbütilpiridin ilave edilerek hazırlanan çözelti) 40 µL damlatılarak 20 saniye 4000 rpm devirde kaplandı. Daha sonra aktif tabaka üzerine 70 nm kalınlığında Au kontaklar kaplandı. **Pc1**, **Pc2** ve **Pc4** asimetrik çinko(II) ftalosiyanin bileşikleri içinde aynı yöntemler kullanılarak perovskit yapıdaki güneş pilleri hazırlandı. **Pc5** bileşiğinde yaşanan çözünürlük probleminden dolayı güneş pili performansı test edilememiştir.

Perovskit yapıdaki güneş pili çalışmalarında kullanılan malzemelere ait bant diyagramları Şekil 7.162'de şematik olarak gösterilmektedir. Karışık katyon ve halojenür kullanılarak hazırlanan perovskit yapıdaki güneş pillerinden iyi sonuçlar elde edilmesinden dolayı bu tez kapsamında perovskit yapıda hazırlanan güneş pili

çalışmalarında $(FAPbI_3)_{0.8}(MAPbBr_3)_{0.12}(CsPbI_3)_{0.08}$ içeren perovskit çözeltisi kullanılmıştır. Üçlü katyon (FA/MA/Cs) ve ikili anyon (Br ve I) karışık perovskitler ısı, nem ve çözücüler gibi çevresel faktörlerden daha az etkilenmekte olup daha kararlı halde bulunmaktadırlar [Zhang et al., 2018].



Şekil 7.162: Perovskit yapıdaki güneş pillerinin hazırlanmasında kullanılan malzemelerin bant aralıklarının şematik gösterimi.

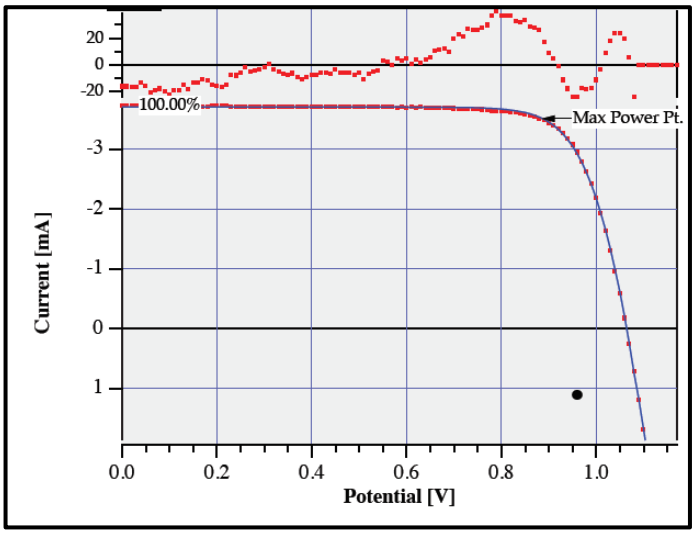
Bu tez kapsamında sentezlenen ve yapı aydınlatılması çalışmaları tamamlanan piren sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (**Pc1**), kumarin sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (**Pc2**) ve BODIPY sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (**Pc1**) bileşiklerinin perovskit yapıda güneş pilleri hazırlanmış ve referans madde olarak kullanılan Spiro-OMeTAD bileşiği ile elde edilen sonuçlar ile kıyaslanmıştır. Elektron transfer tabakası olarak TiO_2 ve boşluk transfer tabakası olarak da Spiro-OMeTAD, **Pc1**, **Pc2** ve **Pc4** asimetrik çinko(II) ftalosiyanin bileşikleri kullanılmıştır. Ayrıca boşluk transfer malzemelerine en iyi verimleri elde edebilmek için Li-bis(triflorometansülfonil)imid (Li-TFSI), tris(2-(1H-pirazol-1-il)-4-tert-3-bütilpiridin)-Co(III)tris(bis(triflorometilsülfonil)imid (Co(III)-TFSI) ve 4-tertbütilpiridin (TBP) katkı maddeleri ilave edilerek uygun koşullar belirlenmiştir. Referans madde olarak kullanılan Spiro-OMeTAD, bu tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen piren sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (**Pc1**) ve BODIPY

sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (**Pc4**) bileşiklerine ait fotovoltaik parametreler Tablo 7.33'de belirtilmektedir. Kumarin sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin bileşiği (**Pc2**) etkinlik göstermediğinden fotovoltaik parametreleri verilememiştir.

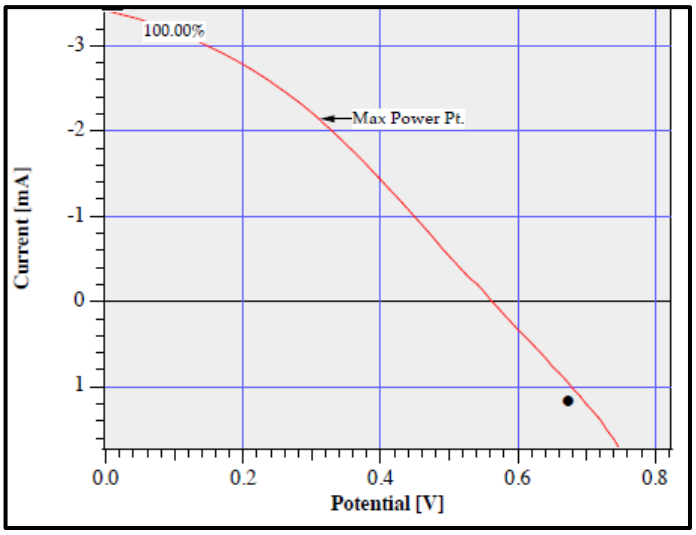
Tablo 7.33: Spiro-OMeTAD, Pc1 ve Pc4 bileşikleriyle hazırlanan perovskit yapıdaki güneş pillerinden elde edilen fotovoltaik parametreler.

Bileşik	I_{SC} **(mA)**	V_{OC} **(V)**	J_{SC} **(mA/cm^2)**	***FF***	**%η**
Spiro-OMeTAD	3.719	1.064	23.25	0.781	19.32
Pc1	3.410	0.563	21.31	0.346	4.15
Pc4	3.361	0.749	21.01	0.423	6.65

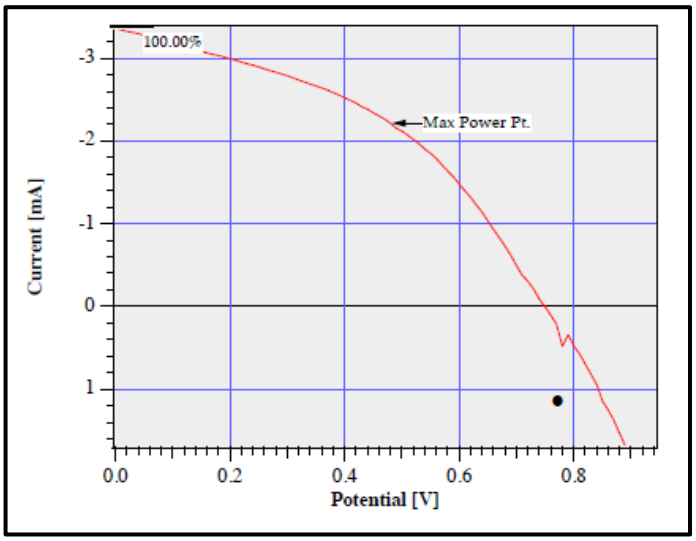
Spiro-OMeTAD, **Pc1** ve **Pc4** kullanılmasıyla elde edilen perovskit yapıdaki güneş pillerine ait *I-V* eğrileri sırasıyla Şekil 7.163, Şekil 7.164 ve Şekil 7.165'de belirtilmektedir.



Şekil 7.163: Spiro-OMeTAD Bileşiğine ait *I-V* eğrisi.



Şekil 7.164: Pc1 Bileşiğine ait *I-V* eğrisi.



Şekil 7.165: Pc4 Bileşiğine ait *I-V* eğrisi.

8. SONUÇLAR

Işık toplayıcı gruplar içeren asimetrik ftalosiyanin bileşiklerinin güneş pili performanslarını değerlendirmek amacıyla piren sübstitüe asimetrik çinko(II) (**Pc1**), kumarin sübstitüe asimetrik çinko(II) (**Pc2**), porfirin sübstitüe asimetrik çinko(II) (**Pc3**) ve BODIPY sübstitüe asimetrik çinko(II) (**Pc4** ve **Pc5**) ftalosiyanin bileşiklerinin sentezi ilk defa bu tez kapsamında gerçekleştirilmiştir. Işık toplayıcı gruplardan ftalosiyanin halkasına elektron transferinin ve molekül içi konjügasyonun sürekliliğini sağlayabilmek için çekirdek molekül olan ve tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen 2-karboksi-9(10),16(17),23(24)-tri-(iyodo) ftalosiyaninato çinko(II) asimetrik ftalosiyanin bileşiğine (**1**) ışık toplayıcı gruplar direk bağlı olarak sübstitüe edilmiştir. Ayrıca literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde aromatikliği bozmadan ftalosiyanin halkasına direk bağlı karboksilik asit gruplarının güneş pillerinde verim artışına neden olduğu belirtildiğinden direk bağlı karboksilik asit grubunun kullanılması tercih edilmiştir.

Işık toplayıcı gruplar içeren yeni asimetrik çinko(II) ftalosiyanin bileşiklerinin (**Pc1**, **Pc2**, **Pc3**, **Pc4** ve **Pc5**) sentezini gerçekleştirebilmek için öncelikli olarak 4-karboksi ftalonitril (**B**) ve ticari olarak satın alınan 4-iyodoftalonitril (**A**) bileşikleri kullanılarak yeni 2-karboksi-9(10),16(17),23(24)-tri-(iyodo) ftalosiyaninato çinko(II) asimetrik ftalosiyanin bileşiğinin (**1**) sentezi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Daha sonrasında alkin grubu içeren 1-etinilpiren (**3**), 3-(3,4,5-trimetoksifenil)-7-etinilkumarin (**9**), 5-(4-[(etinil)fenil)-10,15,20-trisfenilporfirinato çinko(II) (**14**), 4,4'-difloro-8-(4-etinil)-fenil-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (**19**) ve 4,4'-difloro-8-(4-etinil)-fenil-1,5,7-trimetil-3-(4-4''dietilaminofenil) etenil)-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indasen (**23**) bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Çekirdek molekül olarak sentezlenen yeni 2-karboksi-9(10),16(17),23(24)-tri-(iyodo) ftalosiyaninato çinko(II) asimetrik ftalosiyanin bileşiğinin (**1**) ışık toplayıcı gruplar (**3**, **9**, **14**, **19** ve **23**) ile Sonogashira kenetlenme reaksiyonu yöntemiyle piren sübstitüe asimetrik çinko(II) (**Pc1**), kumarin sübstitüe asimetrik çinko(II) (**Pc2**), porfirin sübstitüe asimetrik çinko(II) (**Pc3**) ve BODIPY sübstitüe asimetrik çinko(II) (**Pc4** ve **Pc5**) ftalosiyanin bileşiklerinin sentezi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Bu ışık toplayıcı gruplar içeren asimetrik çinko(II) ftalosiyanin bileşiklerinin (**Pc1**, **Pc2**, **Pc3**, **Pc4** ve **Pc5**) sentez aşamasında 1 eqv. 2-karboksi-9(10),16(17),23(24)-tri-(iyodo)

ftalosiyaninato çinko(II) asimetrik ftalosiyanin bileşiğine (**1**) karşılık olarak 6 eqv. alkin bileşikleri (**3**, **9**, **14**, **19** ve **23**) kullanılarak reaksiyon sırasında diğer izomerlerin oluşma ihtimali ortadan kaldırılmıştır.

İlk defa bu tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen asimetik çinko(II) ftalosiyanin (**Pc1**, **Pc2**, **Pc3**, **Pc4** ve **Pc5**) bileşiklerinin yapılarında bulunan -COOH grubunun oluşturduğu hidrojen bağı etkisinden kaynaklanan agregasyon ve çözünürlük problemlerinden dolayı yapı aydınlatılması çalışmalarında zorluklar yaşanmıştır. **Pc1** bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu 65 °C'de DMSO-d_6/piridin-d_5 çözücü sistemi içerisinde başarıyla elde edilebilmiştir. Yaygın çözücülerde çözünürlükleri kısıtlı olan **Pc2**, **Pc3** ve **Pc4** bileşikleri için de ^{1}H NMR spektrumu çalışmaları yapılmış ancak istenilen sonuçlar elde edilememiştir. **Pc1**, **Pc2**, **Pc3** ve **Pc4** bileşiklerinin DMSO ve DMF içerisindeki çözünürlüklerinin nispeten **Pc5** bileşiğinden daha iyi olduğu gözlemlenmiştir. **Pc5** bileşiğinin çözünürlüğü çok zayıf olduğundan yapı aydınlatılması çalışmalarında FT-IR spektrumu verilebilmiştir. Bu tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen **23** numaralı mono-stiril BODIPY bileşiği ile sübstitüe edilen **Pc5** bileşiğinde bulunan mono-stiril BODIPY üzerindeki N atomlarının da etkisiyle hidrojen bağı yapma eğiliminin arttığı ve bu sebepten dolayı da çözünürlüğün daha düşük olduğu düşünülmektedir.

Başarıyla sentezi gerçekleştirilen ışık toplayıcı gruplar içeren yeni asimetrik çinko(II) ftalosiyanin bileşiklerinin (**Pc1**, **Pc2**, **Pc3**, **Pc4** ve **Pc5**) yapı aydınlatılması çalışmalarında karşılaşılan çözünürlük ve agregasyon problemlerine açıklık getirebilmek için öncelikli olarak anilin-BODIPY (**25**) bileşiğinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu bileşiğin **1** numaralı asimetrik çinko(II) ftalosiyanin bileşiğiyle DCC/HOBt reaksiyonu sonucunda yeni BODIPY sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (**26**) bileşiği sentezlenmiştir. Yeni sentezlenen bu bileşikte -COOH grubunun bulunmamasıyla birlikte çözünürlüğün arttığı ve yapı aydınlatılması çalışmalarında bir sorunla karşılaşılmadığı gözlemlenmiştir. Bu tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen BODIPY sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (**26**) bileşiğinin THF-d_8 içerisinde ^{1}H NMR, ^{11}B NMR ve ^{19}F NMR spektrumları alınabilmiştir. Böylelikle ^{1}H NMR ile yapı aydınlatılması çalışmalarında karşılaşılan sorunların sebebi de başarıyla tespit edilmiştir.

Sentezlenen alkin piren (**3**), alkin kumarin (**9**), alkin porfirin (**14**), alkin BODIPY (**19** ve **23**), anilin-BODIPY (**25**) ve asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (**1**, **Pc1**, **Pc2**, **Pc3**, **Pc4**, **Pc5** ve **26**) bileşiklerinin geometri optimizasyonu gerçekleştirilerek, HOMO-

LUMO enerji seviyeleri ve bant aralıkları belirlenmiştir. Ayrıca, bu bileşiklerin dönüşümlü (CV) ve kare dalga (SWV) voltamogramları alınarak elektrokimyasal yöntemle HOMO-LUMO enerji seviyeleri ve bant aralıkları belirlenmiştir.

Sentezlenen yeni asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (**1**) ve BODIPY sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (**26**) bileşiklerinin güneş pili performanslarını değerlendirmek amacıyla hacimli heteroeklem (BHJ) yapıda güneş pilleri hazırlanmıştır. Aktif tabakalar farklı oranlarda karıştırılarak ITO/PEDOT:PSS/P3HT:(**1**):PCBM/Al, ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(**1**)/Al ve ITO/PEDOT:PSS/PCBM:(**26**)/Al geometrisine sahip güneş pilleri üretilmiştir. Hazırlanan pillerin IPCE eğrileri incelendiğinde pillerin aktif olduğu, ftalosiyanin ve BODIPY bileşiklerine ait UV-Vis spektrumunda elde edilen absorpsiyon pikleri ile benzer pikler elde edildiği görülmektedir. Kullanılan ftalosiyanin bileşiğinin ağırlıkça oranı arttırıldığı zaman verimlerin ve IPCE eğrilerinde elde edilen piklerin şiddetinin de arttığı gözlenmektedir. Hacim heteroeklem (BHJ) yapıda hazırlanan pillerden elde edilen verimler "Sentezlenen Bileşiklerin Güneş Pili Performansları" başlığı altında tablolar halinde verilmiştir. Ayrıca ilk kez bu tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (**1**) ve BODIPY sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (**26**) bileşiklerinin hacim heteroeklem (BHJ) yapıda değerlendirilen güneş pili performansları literatüre kazandırılmıştır.

Boşluk malzemesi olarak kullanılan en iyi aday olan yüksek fiyatlı Spiro-MeOTAD yerine ftalosiyanin bileşikleri umut vaat edici malzemeler olarak görülmektedir. Kararlılık ve güç dönüşüm verimlerini (PCE) arttırabilmek için farklı boşluk transfer malzemeleri perovskit güneş pillerinde kullanılmaktadır. Yeni malzemelerin sentezlenmesi ve güneş pili performanslarının değerlendirilmesi önem kazandığından yüksek kararlılıkta güneş pilleri elde edebilmek için ftalosiyanin bileşiklerinin kullanımının alternatif bir yaklaşım olduğu düşünülmektedir. Bu sebepten dolayı bu tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen yeni **Pc1**, **Pc2** ve **Pc4** asimetrik çinko(II) ftalosiyanin bileşiklerinin fotovoltaik özellikleri araştırılmıştır. Yeni **Pc1**, **Pc2** ve **Pc4** asimetrik çinko(II) ftalosiyanin bileşiklerinin perovskit güneş pili performansları değerlendirilerek elde edilen verimler Spiro-MeOTAD bileşiği ile kıyaslanmıştır. Hazırlanan pillerde perovskit çözeltisi olarak $((FAPbI_3)_{0.8}(MAPbBr_3)_{0.12}(CsPbI_3)_{0.08})$ kullanılmış ve Spiro-OMeTAD, **Pc1** ve **Pc4** bileşikleri için sırasıyla 19.32%, 4.15% ve 6.65%'lik verimler elde edilmiştir. Bu bileşiklerin sahip olduğu agregasyon ve çözünürlük problemlerinden kaynaklı olarak

kumarin sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin bileşiğinin (**Pc2**) etkinlik göstermediği, piren sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (**Pc1**) ve BODIPY sübstitüe asimetrik çinko(II) ftalosiyanin (**Pc4**) bileşiklerinden elden edilen verimlerin çok düşük olmamasına rağmen son zamanlarda ftalosiyanin kullanılarak elde edilen perovskit güneş pillerinden geride kaldığı görülmektedir. Ancak perovskit yapıda hazırlanan güneş pillerinden elde edilen sonuçlar incelendiği zaman hacim heteroeklem (BHJ) yapıya kıyasla çok daha yüksek sonuçlar elde edildiği görülmektedir. Görünür bölge spektrumunun farklı bölgelerinde absorpsiyon yapan ışık toplayıcı gruplar içeren bileşiklerin katkısını arttırabilmek için bu bileşiklerin yaygın olarak kullanılan çözücülerdeki çözünürlüklerinin iyileştirilmesi ve agregasyon problemlerinin çözülmesiyle birlikte pil performanslarının iyileşebileceği öngörülmektedir.

Ayrıca tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen yeni asimetrik çinko(II) ftalosiyanin bileşiklerinin (**1**, **26**, **Pc1**, **Pc2**, **Pc3** ve **Pc4**) boya duyarlı güneş pili performansları da ileriki çalışmalarda değerlendirilip hacim heteroeklem (BHJ) ve perovskit yapıdaki güneş pillerinden elde edilen sonuçlar ile kıyaslanması düşünülmektedir.

Tez kapsamında kullanılan UV-Vis spektrumun farklı bölgelerinde absorpsiyon yapan ışık toplayıcı gruplar ile fonksiyonlandırılmış ftalosiyanin bileşiklerinin literatürde bulunan güneş pili uygulamalarının çok az sayıda olduğu görülmektedir. Bu sebepten dolayı tez kapsamında yeni asimetrik çinko(II) ftalosiyanin bileşiklerinin (**1**, **26**, **Pc1**, **Pc2**, **Pc3** ve **Pc4**) sentez ve yapı aydınlatılması çalışmaları gerçekleştirilmiş olup elde edilen sonuçların bundan sonraki çalışmalara ışık tutacağı öngörülmektedir. Umut vaat edici malzeme olarak yeni ftalosiyanin bileşiklerinin sentezlenmesi ve güneş pili performanslarının değerlendirilerek literatüre kazandırılması önem kazanmaktadır.

KAYNAKLAR

Adegoke O. O., Ince M., Mishra A., Green A., Varnavski O., Martínez-Díaz M. V., Bauerle P., Goodson III T., (2013), "Synthesis and ultrafast time resolved spectroscopy of peripherally functionalized zinc phthalocyanine bearing oligothienylene-ethynylene subunits", The Journal of Physical Chemistry C, 117 (40), 20912-20918.

Ahmed M. T., Gonçalves T., Albino A., Rashel M. R., Veiga A., Tlemcani M., (2016), "Different parameters variation analysis of a PV cell", 2016 International Conference for Students on Applied Engineering (ICSAE), 176-180, Newcastle upon Tyne, UK, 20-21 Ekim.

Altun S., Odabaş Z., Altındal A., Özkaya A. R., (2014), "Coumarin-substituted manganese phthalocyanines: Synthesis, characterization, photovoltaic behaviour, spectral and electrochemical properties", Dalton Transactions, 43 (21), 7987-7997.

Ameri T., Dennler G., Lungenschmied C., Brabec C. J., (2009), "Organic tandem solar cells: A review", Energy & Environmental Science, 2 (4), 347-363.

Ananthnag G. S., Shetti, V. S., (2017), "Synthesis, structure and catalysis of organometallic porphyrin–pincer hybrids: a review", Dalton Transactions, 46 (41), 14062-14082.

Ball J. M., Lee M. M., Hey A., Snaith H. J., (2013), "Low-temperature processed meso-superstructured to thin-film perovskite solar cells", Energy & Environmental Science, 6 (6), 1739-1743.

Balraju P., Kumar M., Roy M. S., Sharma G. D., (2009), "Dye sensitized solar cells (DSSCs) based on modified iron phthalocyanine nanostructured TiO_2 electrode and PEDOT:PSS counter electrode", Synthetic Metals, 159 (13), 1325-1331.

Bartelmess J., Ballesteros B., de la Torre G., Kiessling D., Campidelli S., Prato M., Torres T., Guldi, D. M., (2010), "Phthalocyanine-pyrene conjugates: A powerful approach toward carbon nanotube solar cells", Journal of the American Chemical Society, 132 (45), 16202-16211.

Belghachi A., Limam N., (2017), "Effect of the absorber layer band-gap on CIGS solar cell", Chinese Journal of Physics, 55 (4), 1127-1134.

Benedek J., Sebestyén T. T., Bartók B., (2018), "Evaluation of renewable energy sources in peripheral areas and renewable energy-based rural development", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 90, 516-535.

Boens N., Leen V., Dehaen, W., (2012), "Fluorescent indicators based on BODIPY", Chemical Society Reviews, 41 (3), 1130-1172.

Bradshaw A. M., Reuter B., Hamacher T., (2013), "The potential scarcity of rare elements for the Energiewende", Green, 3 (2), 93-111.

Bucher L., Desbois N., Harvey P. D., Sharma G. D., Gros C. P., (2017), "Porphyrins and BODIPY as building blocks for efficient donor materials in bulk heterojunction solar cells", Solar RRL, 1 (12), 1700127.

Caliò L., Follana-Berná J., Kazim S., Madsen M., Rubahn H. G., Sastre-Santos Á., Ahmad S, (2017), "Cu(II) and Zn(II) based phthalocyanines as hole selective layers for perovskite solar cells", Sustainable Energy & Fuels, 1 (10), 2071-2077.

Chatterjee T., Shetti V. S., Sharma R., Ravikanth, M., (2017), "Heteroatom-containing porphyrin analogues", Chemical Reviews, 117 (4), 3254-3328.

Chikate B. V., Sadawarte Y., (2015), "The factors affecting the performance of solar cell" International Journal of Computer Applications", 1 (1), 0975-8887.

Christie R. B., Morgan K. M., Islam M. S., (2008), "Molecular design and synthesis of *N*-arylsulfonated coumarin fluorescent dyes and their application to textiles", Dyes and Pigments, 76 (3), 741-747.

Cho K. T., Rakstys K., Cavazzini M., Orlandi S., Pozzi G., Nazeeruddin M. K., (2016), "Perovskite solar cells employing molecularly engineered Zn(II) phthalocyanines as hole-transporting materials", Nano Energy, 30, 853-857.

Choi J. W., Jin J. W., Tondelier D., Bonnassieux Y., Geffroy B., (2019), "Low temperature solution-processable 3D-patterned charge recombination layer for organic tandem solar cells", Materials, 12 (1), 162.

Cid J. J., Yum J. H., Jang S. R., Nazeeruddin M. K., Martínez-Ferrero E., Palomares E., Ko J., Grätzel M, Torres T., (2007), "Molecular cosensitization for efficient panchromatic dye-sensitized solar cells", Angewandte Chemie International Edition, 46 (44), 8358-8362.

Cid J. J., García-Iglesias M., Yum J. H., Forneli A., Albero J., Martínez-Ferrero E., Vázquez P., Grätzel M, Nazeeruddin, M. K., Palomares E., Torres T. (2009), "Structure-function relationships in unsymmetrical zinc phthalocyanines for dye-sensitized solar cells", Chemistry-A European Journal, 15 (20), 5130-5137.

Cotfas D. T., Cotfas P. A., Kaplanis S., (2013), "Methods to determine the dc parameters of solar cells: A critical review", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 28, 588-596.

Dang M. T., Hirsch L., Wantz G., (2011), "P3HT:PCBM, best seller in polymer photovoltaic research", Advanced Materials, 23 (31), 3597-3602.

Demirel Y., (2016), "Energy: Production, Conversion, Storage, Conservation, and Coupling", 2nd Edition, Springer.

Dinçer F., Meral M. E., (2010), "Critical factors that affecting efficiency of solar cells", Smart Grid and Renewable Energy, 1 (01), 47-50.

Eperon G. E., Burlakov V. M., Docampo P., Goriely A., Snaith, H. J., (2014), "Morphological control for high performance, solution-processed planar heterojunction perovskite solar cells", Advanced Functional Materials, 24 (1), 151-157.

Etgar L., Gao P., Xue Z., Peng Q., Chandiran, A. K., Liu B., Nazeeruddin M. K., Grätzel M., (2012), "Mesoscopic $CH_3NH_3PbI_3/TiO_2$ heterojunction solar cells", Journal of the American Chemical Society, 134 (42), 17396-17399.

Feng Y., Hu Q., Rezaee E., Li M., Xu Z. X., Lorenzoni A., Mercuri F., Muccini M., (2019), "High-performance and stable perovskite solar cells based on dopant-free arylamine-substituted copper(II) phthalocyanine hole-transporting materials", Advanced Energy Materials, 9 (26), 1901019.

Figueira-Duarte T. M., Mullen K., (2011), "Pyrene-based materials for organic electronics", Chemical Reviews, 111 (11), 7260-7314.

Foster R., Ghassemi M., Cota A., (2009), "Solar Energy: Renewable Energy and the Environment", CRC Press.

Furuyama T., Satoh K., Kushiya T., Kobayashi N., (2013), "Design, synthesis, and properties of phthalocyanine complexes with main-group elements showing main absorption and fluorescence beyond 1000 nm", Journal of the American Chemical Society, 136 (2), 765-776.

Gai L., Chen H., Zou B., Lu H., Lai G., Li, Z., Shen Z., (2012), "Ratiometric fluorescence chemodosimeters for fluoride anion based on pyrene excimer/monomer transformation", Chemical Communications, 48 (87), 10721-10723.

Ganesamoorthy R., Sathiyan G., Sakthivel P., (2017), "Review: Fullerene based acceptors for efficient bulk heterojunction organic solar cell applications", Solar Energy Materials and Solar Cells, 161, 102-148.

García-Iglesias M., Yum J. H., Humphry-Baker R., Zakeeruddin S. M., Péchy P., Vázquez P., Palomares E., Grätzel M, Nazeeruddin, M. K., Torres T., (2011a), "Effect of anchoring groups in zinc phthalocyanine on the dye-sensitized solar cell performance and stability", Chemical Science, 2 (6), 1145-1150.

García-Iglesias M., Cid J. J., Yum J. H., Forneli A., Vázquez P., Nazeeruddin M. K., Palomares E., Grätzel M, Torres T., (2011b), "Increasing the efficiency of zinc-phthalocyanine based solar cells through modification of the anchoring ligand", Energy & Environmental Science, 4 (1), 189-194.

Giribabu L., Kumar C. V., Reddy V. G., Reddy P. Y., Rao C. S., Jang S. R., Yum J. H., Nazeeruddin M. K., Grätzel, M, (2007), "Unsymmetrical alkoxy zinc phthalocyanine for sensitization of nanocrystalline TiO_2 films", Solar Energy Materials and Solar Cells, 91 (17), 1611-1617.

Giribabu L., Kumar C. V., Reddy P. Y., Yum J. H., Grätzel M., Nazeeruddin M. K. (2009), "Unsymmetrical extended π-conjugated zinc phthalocyanine for sensitization of nanocrystalline TiO_2 films", Journal of Chemical Sciences, 121 (1), 75-82.

Giribabu L., Singh V. K., Kumar C. V., Soujanya Y., Reddy P. Y., Kantam M. L., (2011), "Triphenylamine-phthalocyanine based sensitizer for sensitization of nanocrystalline TiO_2 films", Solar Energy, 85 (6), 1204-1212.

Giribabu L., Singh V. K., Jella T., Soujanya Y., Amat A., De Angelis F., Yella A., Gao P., Nazeeruddin M. K., (2013), "Sterically demanded unsymmetrical zinc phthalocyanines for dye-sensitized solar cells", Dyes and Pigments, 98 (3), 518-529.

Godoy J., Vives G., Tour J. M., (2010), "Synthesis of highly fluorescent BODIPY-based nanocars", Organic Letters, 12 (7), 1464-1467.

Gong J., Liang J., Sumathy K., (2012), "Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16 (8), 5848-5860.

Green M. A., (2002), "Photovoltaic principles", Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 14 (1-2), 11-17.

Guo J. J., Wang S. R., Li X. G., Zhang,F., Xiao Y., Teng C., (2015), "The synthesis, characterisation, photophysical and thermal properties, and photovoltaic performance of 7-coumarinoxy-4-methyltetrasubstituted metallophthalocyanines", Australian Journal of Chemistry, 68 (7), 1025-1034.

Guo J. J., Meng X. F., Niu J., Yin Y., Han M. M., Ma X. H., Song G. S., Zhang F., (2016), "A novel asymmetric phthalocyanine-based hole transporting material for perovskite solar cells with an open-circuit voltage above 1.0 V", Synthetic Metals, 220, 462-468.

Gupta N., Reja S. I., Bhalla V., Gupta M., Kaur G., Kumar M., (2015), "A bodipy based dual functional probe for the detection of hydrogen sulfide and H_2S induced apoptosis in cellular systems", Chemical Communications, 51 (54), 10875-10878.

Gusain A., Faria R. M., Miranda P. B., (2019), "Polymer solar cells-interfacial processes related to performance issues", Frontiers in chemistry, 7, 61.

He J., Benkö G., Korodi F., Polívka T., Lomoth R., Åkermark B., Sun L., Hagfeldt A., Sundström V. (2002), "Modified phthalocyanines for efficient near-IR sensitization of nanostructured TiO_2 electrode", Journal of the American Chemical Society, 124 (17), 4922-4932.

Hussain I., Tran H. P., Jaksik J., Moore J., Islam N., Uddin M. J. (2018), "Functional materials, device architecture, and flexibility of perovskite solar cell", Emergent Materials, 1 (3-4), 133-154.

Ibn-Mohammed T., Koh S. C. L., Reaney I. M., Acquaye A., Schileo G., Mustapha K. B., Greenough R., (2017), "Perovskite solar cells: An integrated hybrid lifecycle

assessment and review in comparison with other photovoltaic technologies", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 80, 1321-1344.

Ince M., Cardinali F., Yum J. H., Martínez-Díaz M. V., Nazeeruddin M. K., Grätzel M., Torres T., (2012a), "Convergent synthesis of near-infrared absorbing, "push-pull", bisthiophene-substituted, zinc(II) phthalocyanines and their application in dye-sensitized solar cells", Chemistry-A European Journal, 18 (20), 6343-6348.

Ince M., Bartelmess J., Kiessling D., Dirian K., Martínez-Díaz M. V., Torres T., Guldi D. M., (2012b), "Immobilizing NIR absorbing azulenocyanines onto single wall carbon nanotubes-from charge transfer to photovoltaics", Chemical Science, 3 (5), 1472-1480.

Islam R. Md., Roy N. K., Rahman S., (2018), "Renewable Energy and The Environment", Springer.

Josefsen L. B., Boyle R. W., (2008), "Photodynamic therapy and the development of metal-based photosensitisers", Metal-Based Drugs, 2008, 276109.

Jun B. M., Kim G., Kim E., Kim H., Lee D. J., Kim H. S., Choi S. G., Shan F., Kim S. J., (2019), "High-efficiency Cu(In,Ga)Se_2 thin film solar cells using ZnS and CdS buffer layers", Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 19 (3), 1814-1819.

Kadish K. M., Smith K. M., Guilard R., (2003), "The Porphyrin Handbook". In: Sharman V. M., van Lier J. E., "Synthesis of Phthalocyanine Precursors", Elsevier.

Kaya E. N., Yuksel F., Özpınar G. A., Bulut M., Durmuş M., (2014), "7-Oxy-3-(3,4,5-trimethoxyphenyl) coumarin substituted phthalonitrile derivatives as fluorescent sensors for detection of Fe^{3+} ions: experimental and theoretical study", Sensors and Actuators B: Chemical, 194, 377-388.

KC C. B., Stranius K., D'Souza P., Subbaiyan N. K., Lemmetyinen H., Tkachenko N. V., D'Souza F., (2013), "Sequential photoinduced energy and electron transfer directed improved performance of the supramolecular solar cell of a zinc porphyrin-zinc phthalocyanine conjugate modified TiO_2 surface", The Journal of Physical Chemistry C, 117 (2), 763-773.

Ke L., Min J., Adam M., Gasparini N., Hou Y., Perea J. D., Chen W., Zhang H., Fladischer S., Sale A. C., Spiecker E., Tykwinski R. R., Brabec C. J., Ameri T., (2016), "A series of pyrene-substituted silicon phthalocyanines as near-IR sensitizers in organic ternary solar cells", Advanced Energy Materials, 6 (7), 1502355.

Kim H. S., Lee C. R., Im J. H., Lee K. B., Moehl T., Marchioro A., Moon S. J., Humphry-Baker R., Yum J. H., Moser J. E., Grätzel M., Park N. G., (2012), "Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%", Scientific Reports, 2, 591.

Kim H. S., Kim G., Kim E., Cho S. J., Lee D. J., Choi S. G., Shan F., Kim S. J., (2019), "Improvement of the electrical properties of a Cu(In,Ga)Se_2 solar cell based on a ZnS

buffer layer from radio frequency magnetron sputtering", Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 19 (3), 1799-1803.

Kim M., Kim K., Kim T. H., Kim J, (2019), "Economic and environmental benefit analysis of a renewable energy supply system integrated with carbon capture and utilization framework", Chemical Engineering Research and Design, 147, 200-213.

Kimura M., Nomoto H., Masaki N., Mori S. (2012), "Dye molecules for simple co-sensitization process: Fabrication of mixed-dye-sensitized solar cells", Angewandte Chemie International Edition, 51 (18), 4371-4374.

Kimura M., Nomoto H., Suzuki H., Ikeuchi T., Matsuzaki H., Murakami T. N., Furube A., Masaki N., Griffith M. J., Mori S. (2013), "Molecular design rule of phthalocyanine dyes for highly efficient near-IR performance in dye-sensitized solar cells", Chemistry-A European Journal, 19 (23), 7496-7502.

Koç A., Yağlı H., Koç Y., Uğurlu İ., (2018), "Dünyada ve Türkiye'de enerji görünümünün genel değerlendirilmesi", Mühendis ve Makina, 59 (692), 86-114.

Kumavat P. P., Sonar P., Dalal D. S., (2017), "An overview on basics of organic and dye sensitized solar cells, their mechanism and recent improvements", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 78, 1262-1287.

Lee C., Lee S., Kim G. U., Lee W., Kim B. J., (2019), "Recent advances, design guidelines, and prospects of all-polymer solar cells", Chemical Reviews, 119 (13), 8028-8086.

Lee M. M., Teuscher J., Miyasaka T., Murakami T. N., Snaith H. J., (2012), "Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites", Science, 338 (6107), 643-647.

Lee J. U., Kim Y. D., Jo J. W., Kim J. P., Jo W. H., (2011), "Efficiency enhancement of P3HT/PCBM bulk heterojunction solar cells by attaching zinc phthalocyanine to the chain-end of P3HT", Journal of Materials Chemistry, 21 (43), 17209-17218.

Li D., Liao P., Shai X., Huang W., Liu S., Li H., Shen Y., Wang M., (2016), "Recent progress on stability issues of organic-inorganic hybrid lead perovskite-based solar cells", RSC Advances, 6 (92), 89356-89366.

Liu S. Y., Liu W. Q., Xu J. Q., Fan C. C., Fu W. F., Ling J., Wu J. Y., Shi M. M., Jen A. K. Y., Chen, H. Z., (2014), "Pyrene and diketopyrrolopyrrole-based oligomers synthesized via direct arylation for OSC applications", ACS Applied Materials & Interfaces, 6 (9), 6765-6775.

López-Duarte I., Wang M., Humphry-Baker R., Ince M., Martínez-Díaz M. V., Nazeeruddin M. K., Torres T., Grätzel, M., (2012)., "Molecular engineering of zinc phthalocyanines with phosphinic acid anchoring groups", Angewandte Chemie International Edition, 51 (8), 1895-1898.

Marrocchi A., Lanari D., Facchetti A., Vaccaro, L., (2012), “Poly (3-hexylthiophene): Synthetic methodologies and properties in bulk heterojunction solar cells”, Energy & Environmental Science, 5 (9), 8457-8474.

Mathew S., (2006), “Wind Energy: Fundamentals, Resource Analysis and Economics”, Springer.

McDonald A. R., Franssen N., van Klink,G. P., van Koten G., (2009), “Click’silica immobilisation of metallo-porphyrin complexes and their application in epoxidation catalysis”, Journal of Organometallic Chemistry, 694 (14), 2153-2162.

Medina F. G., Marrero J. G., Macías-Alonso M., González M. C., Córdova-Guerrero I., García A. G. T., Osegueda-Robles S., (2015), “Coumarin heterocyclic derivatives: chemical synthesis and biological activity”, Natural Product Reports, 32 (10), 1472-1507.

Miles R. W., Hynes K. M., Forbes I., (2005), “Photovoltaic solar cells: An overview of state-of-the-art cell development and environmental issues”, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 51 (1-3), 1-42.

Mitchell V. D., Jones D. J., (2018), “Advances toward the effective use of block copolymers as organic photovoltaic active layers”, Polymer Chemistry, 9 (7), 795-814.

Mitra K., Singh S., Hira S. K., Patel V. K., Singh D., Vishwakarma S., Singh R., Kumari, A., Manna P. P., Ray, B, (2016)., “Study of the fluorescence based applications of pyrene-tagged poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)”, ACS Biomaterials Science & Engineering, 2 (9), 1630-1640.

Molina D., Guerrero A., Garcia-Belmonte G., Fernández-Lázaro F., Sastre-Santos Á., (2014), “Synthesis of a fully conjugated phthalocyanine-diketopyrrolopyrrole-phthalocyanine triad as low band gap donor in small molecule bulk heterojunction solar cells”, European Journal of Organic Chemistry, 2014 (21), 4585-4591.

Morales-Acevedo A., (2006), “Thin film CdS/CdTe solar cells: Research perspectives”, Solar Energy, 80 (6), 675-681.

Mori S., Nagata M., Nakahata Y., Yasuta K., Goto R., Kimura M., Taya M., (2010), “Enhancement of incident photon-to-current conversion efficiency for phthalocyanine-sensitized solar cells by 3D molecular structuralization”, Journal of the American Chemical Society, 132 (12), 4054-4055.

Mostefaoui M., Mazari H., Khelifi S., Bouraiou A., Dabou R., (2015), “Simulation of high efficiency CIGS solar cells with SCAPS-1D software”, Energy Procedia, 74, 736-744.

Mrinalini M., Islavath N., Prasanthkumar S., Giribabu L., (2019), “Stipulating low production cost solar cells all set to retail…!”, The Chemical Record, 19 (2-3), 661-674.

Muhammad F. F., Sangawi A. W. K., Hashim S., Ghoshal S. K., Abdullah I. K., Hameed S. S., (2019), "Simple and efficient estimation of photovoltaic cells and modules parameters using approximation and correction technique", PLoS ONE, 14 (5), e0216201.

Nar I., Atsay A., Altındal A., Hamuryudan E., Koçak M. B., Gül A., (2018), "Ferrocenyl phthalocyanine as donor in non-poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl) bulk heterojunction solar cell", Chemistry–A European Journal, 24 (27), 6946-6949.

Narayan M. R., (2012), "Review: Dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16 (1), 208-215.

Narbel P. A., Hansen J. P., Lien J. R., (2014), "Energy Technologies and Economics", Springer.

Nazeeruddin M. K., Humphry-Baker R., Grätzel M., Wöhrle D., Schnurpfeil G., Schneider G., Hırth A., Trombach N., (1999), "Efficient near-IR sensitization of nanocrystalline TiO_2 films by zinc and aluminum phthalocyanines", Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 3 (03), 230-237.

Olivares-Amaya R., Amador-Bedolla C., Hachmann J., Atahan-Evrenk S., Sánchez-Carrera R. S., Vogt L., Aspuru-Guzik A., (2011), "Accelerated computational discovery of high-performance materials for organic photovoltaics by means of cheminformatics", Energy & Environmental Science, 4 (12), 4849-4861.

Ömeroglu I., Şenocak A., Yetkin H., Güney H. Y., Demirbaş E., Durmuş M., (2019), "BODIPY substituted Zinc(I) phthalocyanine and its bulk heterojunction application in the solar cells", Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 23, 1132-1143.

Ongul F., Ulutas U., Yuksel S. A., Yesilkaya S. S., Gunes S., (2016), "Influences of annealing temperature and thickness on ZnS buffer layers for inverted hybrid solar cells", Synthetic Metals, 220, 1-7.

Owusu P. A., Asumadu-Sarkodie S., (2016), "A review of renewable energy sources, sustainability issues and climate change mitigation", Cogent Engineering, 3 (1), 1167990.

Panwar N. L., Kaushik S. C., Kothari S., (2011), "Role of renewable energy sources in environmental protection: A review", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15 (3), 1513-1524.

Peng X. M., Damu G. L. V., Zhou C. H., (2013), "Current developments of coumarin compounds in medicinal chemistry", Current Pharmaceutical Design, 19 (21), 3884-3930.

Qin D., Cheng P., Wang Y., Fan Y., Zhan X., (2016), "Electron-transporting third component modifying cathode for simplified inverted ternary blend solar cells", Journal of Materials Chemistry C, 4 (5), 1051-1056.

Rafique S., Abdullah S. M., Sulaiman K., Iwamoto M., (2018), "Fundamentals of bulk heterojunction organic solar cells: An overview of stability/degradation issues and strategies for improvement", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 84, 43-53.

Ragoussi M. E., Cid J. J., Yum J. H., de la Torre G., Di Censo D., Grätzel M., Nazeeruddin M. K., Torres T., (2012), "Carboxyethynyl anchoring ligands: A means to improving the efficiency of phthalocyanine-sensitized solar cells", Angewandte Chemie International Edition, 51 (18), 4375-4378.

Reddy P. Y., Giribabu L., Lyness C., Snaith H. J., Vijaykumar C., Chandrasekharam M., Lakshmikantam M., Yum J. H., Kalyanasundaram K., Grätzel M., Nazeeruddin, M. K, (2007), "Efficient sensitization of nanocrystalline TiO_2 films by a near-IR-absorbing unsymmetrical zinc phthalocyanine", Angewandte Chemie International Edition, 46 (3), 373-376.

Saga T., (2010), "Advances in crystalline silicon solar cell technology for industrial mass production", NPG Asia Materials, 2 (3), 96-102.

Salan Ü., Altındal A., Özkaya A. R., Salih B., Bekaroğlu Ö., (2012), "Photovoltaic and electrocatalytic properties of novel ball-type phthalocyanines bridged with four dicumarol", Dalton Transactions, 41 (17), 5177-5187.

Sampaio P. G. V., González M. O. A., (2017), "Photovoltaic solar energy: Conceptual framework", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 74, 590-601.

Sankir N. D., Sankir M., (2017), "Printable Solar Cells", John Wiley & Sons.

Sarı F. A., Kazici M., Harputlu E., Bozar S., Koyun Ö., Sahin Y., Ugur N, Ince M., Günes S., (2018), "Zn phthalocyanine derivatives for solution-processed small molecule organic solar cells", ChemistrySelect, 3 (48), 13692-13699.

Serway R. A., Jewett J. W., (2004), "Physics for Scientists and Engineers", 6th Edition, Brooks/Cole Publishing Co.

Sevim A. M., Çakar S., Özacar M., Gül, A., (2018), "Electrochemical and photovoltaic properties of highly efficient solar cells with cobalt/zinc phthalocyanine sensitizers", Solar Energy, 160, 18-24.

Shakeel S. R., Takala J., Shakeel W., (2016), "Renewable energy sources in power generation in Pakistan", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 64, 421-434.

Shi Y. R., Wei H. L., Shi Y. T., Liu Y. F., (2017), "Theoretical study of pyrene derivatives as high performance organic semiconductor materials", Synthetic Metals, 223, 218-225.

Sinha T., Lilhare D., Khare A., (2019), "A review on the improvement in performance of CdTe/CdS thin-film solar cells through optimization of structural parameters", Journal of Materials Science, 54, 12189-12205.

Şen Z., (2008), “Solar Energy Fundamentals and Modeling Techniques: Atmosphere, Environment, Climate Change and Renewable Energy”, Springer.

Spagnolo G. S., Leccese F., Leccisi M., (2019), “LED as transmitter and receiver of light: A simple tool to demonstration photoelectric effect”, Crystals, 9 (10), 531.

Sun K., Zhang S., Li P., Xia Y., Zhang X., Du D., Isikgor F. H., Ouyang J., (2015), “Review on application of PEDOTs and PEDOT:PSS in energy conversion and storage devices”, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 26 (7), 4438-4462.

Sze S. M., Kwok K. Ng., (2007), “Physics of Semiconductor Devices”, 3rd Edition, John Wiley & Sons.

Targhi F. F., Jalili Y. S., Kanjouri F., (2018), “$MAPbI_3$ and $FAPbI_3$ perovskites as solar cells: Case study on structural, electrical and optical properties”, Results in Physics, 10, 616-627.

Twidell J., Weir T., (2015), “Renewable Energy Resources”, 3rd Edition, Routledge.

Uddin J., (2012), “Macro to Nano Spectroscopy”. In: Giovannetti R., “The Use of Spectrophotometry UV-Vis for the Study of Porphyrins”, INTECH.

Uddin Md. G., Azam, A. T. M. Z, (2013), “A novel oligo-DNA probe carrying non-nucleosidic silylated pyrene derivatives: synthesis and excimer forming ability”, American Journal of Biochemistry and Molecular Biology, 3 (1), 175-181.

Uğurlu A., Gokcol C., (2017), “An overview of Turkey's renewable energy trend”, Journal of Energy Systems, 1 (4), 148-158.

Urbani M., Ragoussi M. E., Nazeeruddin M. K., Torres T., (2019), “Phthalocyanines for dye-sensitized solar cells”, Coordination Chemistry Reviews, 381, 1-64.

Wagner B. D., (2009), “The use of coumarins as environmentally-sensitive fluorescent probes of heterogeneous inclusion systems”, Molecules, 14 (1), 210-237.

Wang Q., Phung N., Girolamo D. D., Vivo P., Abate A., (2019), “Enhancement in lifespan of halide perovskite solar cells”, Energy & Environmental Science, 12 (3), 865-886.

Web 1, (2019), https://www.eia.gov/energyexplained/?page=us_energy_home, (Erişim Tarihi: 04/06/2019).

Web 2, (2019), https://www.eigm.gov.tr/tr-TR/Istatistik-Raporlari, (Erişim Tarihi: 05/06/2019).

Web 3, (2019), https://science.nasa.gov/ems/01_intro, (Erişim Tarihi: 03/07/2019).

Web 4, (2019), https://ocw.tudelft.nl/wp-content/uploads/solar_energy_section_9_1_9_3.pdf, (Erişim Tarihi: 08/10/2019).

Wöhrle D., Eskes M., Shigehara,K., Yamada A., (1993), “A simple synthesis of 4,5-disubstituted 1,2-dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-octasubstituted phthalocyanines”, Synthesis, 1993 (02), 194-196.

Wright M., Uddin A., (2012), “Organic-inorganic hybrid solar cells: A comparative review”, Solar Energy Materials and Solar Cells, 107, 87-111.

Wu C., Wang C., Yan L., Yang C. J., (2009), “Pyrene excimer nucleic acid probes for biomolecule signaling”, Journal of Biomedical Nanotechnology, 5 (5), 495-504.

Wu J. I., Dobrowolski M. A., Cyrański M. K., Merner B. L., Bodwell G. J., Mo Y., Schleyer P. v. R., (2009), “On the aromatic stabilization energy of the 4N π electron pyrene”, Molecular Physics, 107 (8-12), 1177-1186.

Yamamoto S., Kimura M., (2013), “Extension of light-harvesting area of bulk-heterojunction solar cells by cosensitization with ring-expanded metallophthalocyanines fused with fluorene skeletons”, ACS Applied Materials & Interfaces, 5 (10), 4367-4373.

Yamamoto S., Mori S., Wagner P., Mozer A. J., Kimura M., (2016), “A novel covalently linked Zn phthalocyanine-Zn porphyrin dyad for dye-sensitized solar cells”, Israel Journal of Chemistry, 56 (2-3), 175-180.

Yao X., Zhang K., Müllen K., Wang X. Y., (2018), “Direct C-H borylation at the 2- and 2,7-positions of pyrene leading to brightly blue- and green-emitting chromophores”, Asian Journal of Organic Chemistry, 7 (11), 2233-2238.

Yin X., Li Y., Zhu Y., Jing X., Li Y., Zhu D., (2010), “A highly sensitive viscosity probe based on ferrocene-BODIPY dyads”, Dalton Transactions, 39 (41), 9929-9935.

Yu D., Liu Y., Fan Q., Xiao M., Tan H., Wang Y., Yang R., Zhu, W., (2016), “Improved photovoltaic performance of D-A-D-type small molecules with isoindigo and pyrene units by inserting different π-conjugated bridge”, Tetrahedron, 72 (30), 4543-4549.

Yue Q., Zhou Z., Xu S., Zhang J., Zhu X., (2018), “Design and synthesis of medium-bandgap small-molecule electron acceptors for efficient tandem solar cells”, Journal of Materials Chemistry A, 6 (28), 13588-13592.

Zhang X., Pei X., Liao C., Zou L., (2017), “Synthesis and properties of carboxyl-substituted coumarin-phthalocyanine dyad dyes: effect of linker unit”, Research on Chemical Intermediates, 43 (5), 2737-2752.

Zhang T., Wu J., Zhang P., Ahmad W., Wang Y., Alqahtani M., Chen H., Gao C., Chen Z. D., Whang Z., Li S., (2018), “High speed and stable solution-processed triple cation perovskite photodetectors”, Advanced Optical Materials, 6 (13), 1701341.

Zhang Y., Paek S., Urbani M., Medel M., Zimmermann I., Cho K. T., Ince M., Nazeeruddin M. K., Torres T., (2018), “Unsymmetrical and symmetrical Zn(II)

phthalocyanines as hole-transporting materials for perovskite solar cells", ACS Applied Energy Materials, 1 (6), 2399-2404.

Zuo C., Bolink H. J., Han H., Huang J., Cahen D., Ding L., (2016), "Advances in perovskite solar cells", Advanced Science, 3 (7), 1500324.

ÖZGEÇMİŞ

İpek ÖMEROĞLU 1989 yılında Trabzon'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini İstanbul'da tamamladı. 2011 yılında Giresun Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden mezun oldu. Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimini 2014 yılında tamamlayarak, 2015 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında doktora eğitimine başladı. Mayıs 2015-Ekim 2016 tarihleri arasında TÜBİTAK tarafından desteklenen 212M053 no'lu Uluslararası projede doktora bursiyeri olarak çalıştı. Sonrasında TÜBİTAK 2211-C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Doktora Burs Programı kapsamında burs almaya hak kazanarak Ekim 2016-Şubat 2019 tarihleri arasında TÜBİTAK bursiyeri olarak doktora eğitimine devam etti. Mart 2019 tarihinden itibaren TÜBİTAK tarafından desteklenen 118Z725 no'lu 1001-Araştırma projesinde doktora bursiyeri olarak çalışmaya devam etmektedir.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Ömeroglu I., Şenocak A., Yetkin H., Güney H. Y., Demirbaş E., Durmuş M., (2019), "BODIPY substituted Zinc(I) phthalocyanine and its bulk heterojunction application in the solar cells", Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 23, 1132-1143.

Ek B: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Bildiriler

Ömeroğlu I., Durmuş M., (2018), "Asymmetrical phthalocyanines as light harvesting materials for solar cell applications", 4th Organic Chemistry Congress with International Participation, 234, Side/Antalya, Türkiye, 04-07 Ekim (Poster sunum).