

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BOYA HASSASİYETLİ GÜNEŞ PİLLERİ İÇİN D- π -D TÜREVLİ FLUORENLERİN
SENTEZLENMESİ VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

CANER CEBECİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ORGANİK KİMYA PROGRAMI

DANIŞMAN
DOÇ. DR. İBRAHİM ERDEN

İSTANBUL, 2016

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BOYA HASSASİYETLİ GÜNEŞ PİLLERİ İÇİN D- π -D TÜREVLİ FLUORENLERİN
SENTEZLENMESİ VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Caner CEBECİ tarafından hazırlanan tez çalışması 25.07.2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. İbrahim Erden
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. İbrahim ERDEN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Metin TÜLÜ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Celalettin ERGUN
İstanbul Teknik Üniversitesi



Bu tez çalışması, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından “D- π -A / D- π -D Özellikli Organik Maddeler ile Bunların Rutentum, Çinko Komplekslerinin Sentezi ve Güneş Piline Uygulamaları” 113Z910 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

TÜBİTAK projesinde çalışma fırsatı sunan, deneysel çalışmalarım sırasında beni özgür bırakarak bilimsel düşünce yeteneği kazanmamı sağlayan, güler yüzlü ve güven veren danışmanım Doç. Dr. İbrahim ERDEN'e,

Kimya Bölümü'ne ve Organik Kimya Öğretim Üyeleri'ne, bütün destekleri için Tayfun ACAR'a, Arş. Gör. Dr. Fatma A. KILIÇARSLAN'a, fotovoltaiik ölçümleri için Arş. Gör. Osman GÜRBÜZ'e ve maddi ve manevi destekleri için annem Sevim CEBECİ ve babam Besim CEBECİ'ye teşekkür ederim.

Temmuz, 2016

Caner CEBECİ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	vii
KISALTMA LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xii
ÖZET.....	xiii
ABSTRACT	xiv
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	1
1.3 Hipotez	2
BÖLÜM 2	3
GENEL BİLGİ	3
2.1 4,5-diazafluoren Bileşikleri	3
2.1.1 4,5-diazafluoren Türevlerinin Uygulamaları.....	4
2.1.1.1 Kataliz	4
2.1.1.2 Işık Hassasiyeti	8
2.1.1.3 Işık Yayıcı Olarak Kullanımı	11
2.1.1.4 Doğrusal Olmayan Optiklerde Harmonopor Olarak Kullanımı	14
2.1.1.5 Lüminisans Sensörü Olarak Kullanımı.....	15
2.1.1.6 4,5-diazafluorenlerin Biyoorganik Kimyası.....	16
2.2 Boya Hassasiyetli Güneş Pilleri	16
2.2.1 Boya Hassasiyetli Güneş Pillerinin Bileşenleri	19
2.2.1.1 Nano Yapılı Metal Oksit Elektrotlar	19
2.2.1.2 Boya Molekülleri.....	19
2.2.1.3 Karşı Elektrotlar	21

2.2.1.4 Elektrolit Çözeltisi	21
BÖLÜM 3	22
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	22
3.1 Materyaller	22
3.1.1 Kullanılan Kimyasal Listesi	22
3.1.2 Kullanılan Cihaz Listesi	23
3.2 Ara Reaktiflerin Sentezi ve Karakterizasyonu	24
3.2.1 4,5-diazafluoren-9-on (Dafo) Sentezi ve Karakterizasyonu.....	24
3.2.2 4,5-diazafluoren-9-hidrazon (Dafen) Sentezi ve Karakterizasyonu...	25
3.2.3 4-metil-N-(4-nitrophenil)-N-(p-tolil)anilin (TFA-NO ₂) Sentezi ve Karakterizasyonu	27
3.2.4 N ¹ ,N ¹ -di-p-tolilbenzen-1,4-diamin (TFA-NH ₂) Sentezi ve Karakterizasyonu	29
3.2.5 4-metil-N-(4-nitrofenil)anilin (DFA-NO ₂) Sentezi ve Karakterizasyonu	32
3.2.6 N ¹ -(p-tolil)benzen-1,4-diamin (DFA-NH ₂) Sentezi ve Karakterizasyonu	34
3.2.7 cis-(bpy) ₂ RuCl ₂ .2H ₂ O Sentezi ve Karakterizasyonu.....	37
3.3 Hedef Bileşiklerin Sentezi ve Karakterizasyonu	39
3.3.1 4-(((5H-siklopenta[1,2-b:5,4-b']dipiridin-5-yilidin)hidrazono)metil)- N,N-difenilanilin (F1) Sentezi ve Karakterizasyonu	39
3.3.1.1 [Ru(F1-Ligand)(bpy) ₂] ⁺² Kompleksi (F1-Ru) Sentezi ve Karakterizasyonu	43
3.3.2 N ¹ -(5H-siklopenta[1,2-b:5,4-b']dipiridin-5-yilidin)-N ⁴ ,N ⁴ -di-p- tolilbenzen-1,4-diamin (F2) Sentezi ve Karakterizasyonu	45
3.3.2.1 [Ru(F2-Ligand) (bpy) ₂] ⁺² Kompleksi (F2-Ru) Sentezi ve Karakterizasyonu	49
3.3.3 N ¹ -(5H-siklopenta[1,2-b:5,4-b']dipiridin-5-yilidin)-N ⁴ -(p-tolil)benzen- 1,4-diamin (F3-Ligand) Sentezi ve Karakterizasyonu.....	51
3.3.3.1 [Ru(F3-Ligand) (bpy) ₂] ⁺² Kompleksi (F3-Ru) Sentezi ve Karakterizasyonu	55
3.4 Fotovoltaik Hücrelerin Hazırlanışı ve Ölçümlerin Yapılışı	57
BÖLÜM 4	61
SONUÇ VE ÖNERİLER	61
4.1 Sonuçlar	61
4.2 Öneriler	67
KAYNAKLAR.....	68
ÖZGEÇMİŞ.....	73

SİMGE LİSTESİ

(η) Hücre verimi
Å Ångström



KISALTMA LİSTESİ

BET	Brunauer–Emmett–Teller
DSSC	Boya Hassasiyetli Güneş Pili
ESI-MS	Elektron Spray İyonizasyon- Kütle Spektroskopisi
FF	Dolum Faktörü
ITO	İndiyum Kalay Oksit
LEC	Işık Yayan Elektrokimyasal Hücreler
MALDI-TOF	Matriks Yardımlı Lazer İyonizasyon Kütle Spektrometresi
MİD	Minimum İnhibitör Derişimi
NLO	Lineer Olmayan Optik
nm	Nanometre
OLED	Organic Light-Emitting Diode
PCE	Fotovoltaik Pil Verimi
SKMN	Silika Kaplı Nanopartikül

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1	4,5-diazafluoren sentezi [1], [2], [3], [4], [5]..... 3
Şekil 2. 2	2,2'-biridin ile dafenin azot atomları arasındaki mesafe [6]..... 4
Şekil 2. 3	Dafenin numaralandırılması ve 9-pozisyonu [6] 4
Şekil 2. 4	C-9 pozisyonundan koordinasyon örneği [7] 4
Şekil 2. 5	Asetoksillenme reaksiyonunun kullanılan ligandların verime etkileri [9]..... 5
Şekil 2. 6	4,5-diazafluorenlerin katalitik etkisi 6
Şekil 2. 7	Dafo'nun katalizör olarak kullanımı [11], [12] 6
Şekil 2. 8	Dafo'nun altın katalizörle birlikte kullanımı [14] 7
Şekil 2. 9	Dafo'nun karbozol oluşumunda katalizör olarak kullanımı [15]..... 7
Şekil 2. 10	4,5-diazafluoren ile fonksiyonelleştirilmiş SKMN nanokataliz [17] 8
Şekil 2. 11	Ara bağlantılar ile oluşturulmuş kompleksler [21] 9
Şekil 2. 12	Ara bağlantılar ile türevlendirilmiş kompleksler [22] 9
Şekil 2. 13	Ruthenium dafo kompleksi [23]..... 10
Şekil 2. 14	K1 Kompleksi [24] 10
Şekil 2. 15	[Ru(dafo)(dcbpy)-(SCN) ₂] kompleksi [25] 10
Şekil 2. 16	[Ru(dafo)(dcbpy)-(SCN) ₂] kompleksi termal kararlılığı [25]..... 11
Şekil 2. 17	S1 ve S2 kompleksleri [26] 11
Şekil 2. 18	Complex 1 ve Complex 2 [29] 12
Şekil 2. 19	Işık yayıcı metal kompleksleri [30]..... 12
Şekil 2. 20	-NPh ₂ grubu içeren 4,5-diazafluoren [28]..... 13
Şekil 2. 21	4,5-diazafluorenlerin LEC uygulamaları [27]..... 13
Şekil 2. 22	OLED performansı araştırılan 4,5-diazafluorenler [31], [32] 14
Şekil 2. 23	4,5-diazafluorenlerin gümüş kompleksi [33] 14
Şekil 2. 24	NLO özelliği araştırılan 4,5-diazafluoren-İr kompleksleri [34]..... 15
Şekil 2. 25	Lüminisans sensörü olarak 4,5-diazafluorenler [35] 15
Şekil 2. 26	Staphylococcus aureus bakterisine karşı 5-diazafluorenlerin Ru(II) kompleksleri [36] 16
Şekil 2. 27	Dafo-Ag Kompleksleri [37] 16
Şekil 2. 28	DSSC temel bileşenleri şematik gösterim [39]..... 18
Şekil 2. 29	DSSC çalışma prensibi [39]..... 18
Şekil 2. 30	N3 Boyası [40] 20
Şekil 3. 1	Reaksiyon düzeneği 24
Şekil 3. 2	Dafo molekülünün Sentezi..... 25
Şekil 3. 3	Dafo molekülüne ait FT-IR spektrumu 25

Şekil 3. 4	Dafen molekülünün sentezi	26
Şekil 3. 5	Dafen molekülüne ait FT-IR spektrumu	26
Şekil 3. 6	TFA-NO ₂ molekülünün sentezi	28
Şekil 3. 7	TFA-NO ₂ molekülüne ait FT-IR spektrumu	28
Şekil 3. 8	TFA-NO ₂ molekülüne ait GC-MS kromatogramı ve kütle spektrumu	29
Şekil 3. 9	TFA-NH ₂ molekülünün sentezi	30
Şekil 3. 10	Hidrazin hidrat'ın şırıngadan eklenmesi (1).....	30
Şekil 3. 11	TFA-NH ₂ molekülüne ait FT-IR spektrumu.....	31
Şekil 3. 12	TFA-NH ₂ molekülüne ait Q-TOF kromatogramı	31
Şekil 3. 13	TFA-NH ₂ molekülüne ait Q-TOF MS spektrumu	32
Şekil 3. 14	DFA-NO ₂ molekülünün sentezi [43]	33
Şekil 3. 15	DFA-NO ₂ molekülüne ait FT-IR Spektrumu	33
Şekil 3. 16	DFA-NO ₂ molekülüne ait GC-MS kromatogramı ve kütle spektrumu.....	34
Şekil 3. 17	DFA-NH ₂ molekülünün sentezi	35
Şekil 3. 18	Hidrazin hidrat'ın şırıngadan eklenmesi (2).....	35
Şekil 3. 19	DFA-NH ₂ molekülüne ait FT-IR spektrumu	36
Şekil 3. 20	DFA-NH ₂ molekülüne ait Q-TOF kromatogramı.....	36
Şekil 3. 21	DFA-NH ₂ molekülüne ait Q-TOF kütle spektrumu	37
Şekil 3. 22	cis-(bpy) ₂ RuCl ₂ .2H ₂ O kompleksinin sentezi	37
Şekil 3. 23	cis-(bpy) ₂ RuCl ₂ .2H ₂ O kompleksine ait FT-IR Spektrumu.....	38
Şekil 3. 24	cis-(bpy) ₂ RuCl ₂ .2H ₂ O kompleksine ait MALDI-TOF MS spektrumu	38
Şekil 3. 25	F1-Ligand molekülünün sentezi	39
Şekil 3. 26	F1 molekülüne ait FT-IR spektrumu.....	40
Şekil 3. 27	F1-Ligand molekülüne ait Q-TOF kromatogramı	40
Şekil 3. 28	F1-Ligand molekülüne ait Q-TOF MS spektrumu.....	40
Şekil 3. 29	F1 molekülüne ait ¹ H-NMR spektrumu.....	41
Şekil 3. 30	F1 molekülüne ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	41
Şekil 3. 31	F1 molekülünün ¹ H-NMR spektrumu açıklaması.....	42
Şekil 3. 32	F1 molekülünün ¹³ C-NMR spektrumu açıklaması.....	43
Şekil 3. 33	F1-Ru kompleksinin sentezi	43
Şekil 3. 34	F1-Ru kompleksine ait FT-IR spektrumu	44
Şekil 3. 35	F1-Ru kompleksine ait MALDI-TOF MS spektrumu	44
Şekil 3. 36	Dean-Stark ile kurulan reaksiyon düzeneği	45
Şekil 3. 37	F2 molekülünün sentezi.....	46
Şekil 3. 38	F2-Ligand molekülüne ait FT-IR spektrumu.....	46
Şekil 3. 39	F2-Ligand molekülüne ait Q-TOF Kromatogramı.....	46
Şekil 3. 40	F2-Ligand molekülüne ait Q-TOF MS spektrumu.....	47
Şekil 3. 41	F2 molekülüne ait ¹ H-NMR Spektrumu	47
Şekil 3. 42	F2 molekülüne ait ¹³ C-NMR Spektrumu	48
Şekil 3. 43	F2 molekülüne ait ¹ H-NMR spektrumu açıklaması	48
Şekil 3. 44	F2 molekülüne ait ¹³ C-NMR spektrumu açıklaması.....	49
Şekil 3. 45	F2-Ru kompleksinin sentezi	50
Şekil 3. 46	F2-Ru kompleksine ait FT-IR spektrumu	50
Şekil 3. 47	F2-Ru kompleksine ait MALDI-TOF kütle spektrumu	51
Şekil 3. 48	F3-Ligand molükülünün sentezi.....	52
Şekil 3. 49	F3-Ligand molekülüne ait FT-IR spektrumu.....	52

Şekil 3. 50	F3-Ligand molekülüne ait Q-TOF kromatogramı	53
Şekil 3. 51	F3-Ligand molekülüne ait Q-TOF kütle spektrumu.....	53
Şekil 3. 52	F3-Ligand molekülüne ait ¹ H-NMR Spektrumu	53
Şekil 3. 53	F3 molekülüne ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	54
Şekil 3. 54	F3 molekülünün ¹ H-NMR spektrum açıklaması	54
Şekil 3. 55	F3 molekülünün ¹³ C-NMR spektrum açıklaması	55
Şekil 3. 56	F3-Ru kompleksinin sentezi	56
Şekil 3. 57	F3-Ru kompleksine ait FT-IR spektrumu	56
Şekil 3. 58	F3-Ru kompleksine ait MALDI-TOF MS spektrumu	57
Şekil 3. 59	TiO ₂ 'in ITO cama uygulanması	57
Şekil 3. 60	TiO ₂ 'nin ITO kaplı cama yaydırılması	58
Şekil 3. 61	Sinterleme işlemi	58
Şekil 3. 62	Boyanın TiO ₂ 'ye uygulanması (1)	58
Şekil 3. 63	Boya molekülünün TiO ₂ 'ye uygulanması (2)	59
Şekil 3. 64	Keithley 2400 Digital Source Meter	60
Şekil 3. 65	Yapay güneş ışığıyla fotovoltmik ölçüm yapılması	60
Şekil 3. 66	Keithley 2400 Digital Source Meter cihazında fotovoltmik hücrenin konulduğu bölge	60
Şekil 4. 1	F1-Ligand, F2-Ligand, F3-Ligand moleküllereine ait UV-Vis spektrumları	61
Şekil 4. 2	F1-Ru, F2-Ru, F3-Ru komplekslerine ait UV-Vis spektrumları.....	62
Şekil 4. 3	F1-Ligand ve F1-Ru bileşiklerine ait Akım yoğunluğu-Voltaj (J-V) Grafiği....	62
Şekil 4. 4	F2-Ligand ve F2-Ru bileşiklerine ait Akım yoğunluğu-Voltaj(J-V) Grafiği.....	63
Şekil 4. 5	F3-Ligand ve F3-Ru bileşiklerine ait Akım yoğunluğu-Voltaj(J-V) Grafiği.....	63
Şekil 4. 6	F3-Ru kompleksine ait ¹ H-NMR spektrumu	65
Şekil 4. 7	F3-Ru kompleksinin olası 7-koordinasyonu	65
Şekil 4. 8	F1-Ru, F2-Ru, F3-Ru komplekslerine ait Akım yoğunluğu-Voltaj (J-V) grafiği	66
Şekil 4. 9	F1-Ligand, F2-Ligand, F3-Ligand bileşiklerine ait Akım yoğunluğu-Voltaj (J-V) Grafiği.....	66

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 3. 1 Kimyasal Listesi	22
Çizelge 3. 2 Cihaz listesi	23
Çizelge 4. 1 Güneş pilleri için fotovoltaik parametre değerleri.....	64

**BOYA HASSASİYETLİ GÜNEŞ PİLLERİ İÇİN D- π -D TÜREVLİ FLUORENLERİN
SENTEZLENMESİ VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Caner CEBECİ

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. İbrahim ERDEN

4,5-diazafluoren metal komplekslerinde iki azot donör atomu ile 2-koordinasyon yapan heterohalkalı bileşik türüdür. Bu bileşiklerin biyolojik, fotofiziksel, fotokimyasal ve kataliz uygulamaları araştırılmaktadır.

Enerji ihtiyacını karşılayacak ucuz, kolay üretilebilen, kararlı, çevre dostu ve dayanıklı malzemeler geliştirmek dünyada bilim insanlarının üzerinde en çok çalıştıkları konulardan biridir. Bu alanda güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştürmeyi amaçlayan son yıllardaki boya hassasiyetli güneş pilleri (DSSCs) araştırmaların sayısı, yapılan farklı boyalar ve kullanılan diğer farklı malzemeler ile artmıştır.

Bu çalışmada 4,5-diazafluoren'in 9-pozisyonundan türevli üç farklı D- π -D özellikli ligand ve bu ligandların Rutenyum kompleksleri sentezlenerek karakterizasyonu yapıldı ve mezo gözenekli TiO₂ ile kaplanmış ITO cam üzerine uygulandı. Her bir ligand ve Rutenyum kompleksinin fotovoltajik ölçümleri kalibre edilmiş silikon fotodiyot tarafından üretilen 1-güneş şiddeti (100 mW/cm²) altında yapıldı. Kayda değer sonuçlara göre F1-Ru ve F2-Ru komplekslerinin güneş enerjisinden elektrik enerjisine dönüşüm verimlilikleri sırasıyla %2.01 ve %1.26 olarak elde edildi.

Anahtar Kelimeler: 4,5-diazafluoren, boya hassasiyetli güneş pili, Ru kompleksleri

SYNTHESIS OF D- π -D DERIVATIVE FLUORENES FOR DYE-SENSITIZED SOLAR CELL AND INVESTIGATION OF THEIR ELECTRICAL PROPERTIES

Caner CEBECİ

Department of Chemistry

MSc. Thesis

Adviser: Assoc. Prof. Dr. İbrahim ERDEN

4,5-diazafluorene is the type of heterocyclic compound containing two nitrogen donor atoms which 2-coordinate in the its metal complexes. Biological photophysical, photochemical and catalytic applications of these compounds are being researched.

Developing materials to meet the needs of cheap energy, which can be produced easily, stable, environmentally friendly and durable is one of the top priority issues that scientists work on. In this field, numbers of the dye-sensitized solar cell researches with the help of produced various dyes and materials have increased in recent years which aim converting solar energy into electrical energy.

In this study, 9-position derived three different D- π -D type, 4,5-diazafluorene ligands and their Ru complex were synthesized, characterized and applied on mesoporous TiO₂ coated ITO glass. Each ligand and their Ru complex's photovoltaic measurements were performed under 1-sun intensity (100 mW/cm²) which generated by calibrated silicon photodiode. As remarkable results, the solar energy conversion to electrical energy efficiency of F1-Ru and F2-Ru complex was obtained respectively 2.01% and 1.26%.

Keywords: 4,5-diazafluorene, dye-sensitized solar cell, Ru complexes

1.1 Literatür Özeti

4,5-diazafluoren-9-on bileşiği, 1,10-fenantrolin bileşiğinin $KMnO_4$ ile yüksetgenme reaksiyonu sonucunda elde edilir. Karbonil grubunun amin grubu ile reaksiyonu sonucu imin bağı (-C=N-) oluşturularak farklı yapılar da ligandlar sentezlenebilir. 4,5-diazafluoren bileşiğinin sahip olduğu iki azot donör atomu, geçiş metalleri ile iki koordinasyon yapmasını sağlar. 2,2'-bipiridinle kıyaslandığında azot atomları arasındaki uzaklığın daha fazla olması 4,5-diazafluoren bileşiklerine olan ilgiyi ve araştırmaları artırmıştır.

Trifenilamin bileşikleri Ullmann tipi katılma reaksiyonu ile yüksek verimlerde sentezlenebilir. Yan ürün olarak diarilamin bileşikleri de oluşmaktadır. H. Bruce Goodbrand ve çalışma arkadaşlarının sırasıyla 1999 ve 2005 yıllarındaki triarilamin bileşiklerinin yüksek verimlerde sentezlenmesi çalışmaları bu tezde de kullanılmıştır.

1991 yılında O'Regan ve Grätzel çalışmaları ile ortaya çıkan boya hassasiyetli güneş pilleri akımı günümüzde de farklı boya türleri, farklı karşı elektrotlar, farklı yarı iletkenler, vb çeşitlendirilmeler ile yenilikler ile güneş enerjisinde elektrik enerjisi üretimi verimi yükseltme çalışmaları günümüzde de sürmektedir.

1.2 Tezin Amacı

4,5-diazafluoren C-9 pozisyonundan türevli farklı liganlar ve bu ligandların Ru komplekslerinin sentezlenip, karakterize edilmesi hedefimizin ilk aşamasıdır.

4,5-diazafluoren türevi ligandların Ru⁺² komplekslerinden elde edilen boya moleküllerinin, mezo gözenekli TiO₂ ile kaplanmış ITO cam üzerine uygulandığında güneş enerjisinden elektrik enerjisine dönüşümde kayda değer oranda verimde elde edebilmek en temel amacımızdır.

1.3 Hipotez

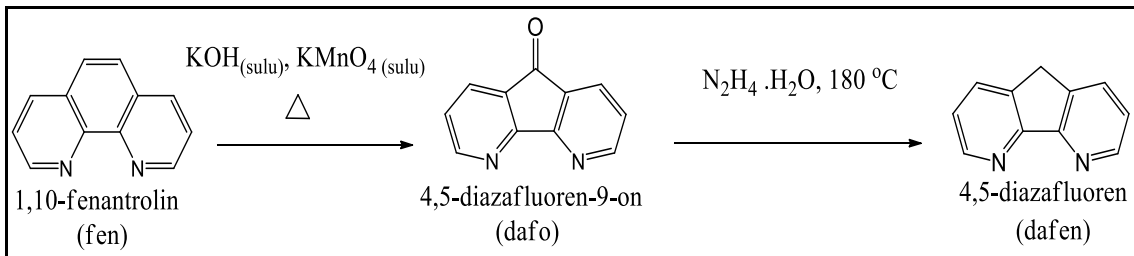
Triarilamin bileşikleri güneş ışınlarını absorblama özelliğine sahiptir. 4,5-diazafluoren bileşikleri iki azot donör atomu ile geçiş metalleri ile ikili koordinasyona girebilen iki dişli ligandır. Bu iki özelliğin birleşimi ile yüksek verimde güneş enerjisinden elektrik enerji üretimi düşünülmektedir.

Triarilamin ve diarilamin donör grupları ile sentezlenen 4,5-diazafluoren ligand ve bu ligandların metal komplekslerinin güneş enerjisinden elektrik enerjisi dönüşüm verimliliklerini molekül yapısı ile karşılaştırılması sonucunda konjugasyon kaybından dolayı verimin düşebileceği öngörülmüştür.

Tezin oluşumunda literatür de bulunan bilgiler dikkate alınarak 4,5-diazafluorene bileşiklerinde konjugasyonu yüksek imin ve benzen grupların bulunması ve bu bileşiklerin rutenyum komplekslerinin sentezlenmesi ve DSSCs özelliklerinin belirlenmesi tasarlandı. Sentezlenecek moleküllerde konjugasyonu sağlayan imin ve benzen gruplarının etkilerini ayrı ayrı belirlemek üzere farklı sayıda imine ve benzen grubu içeren moleküller bulunmaktadır. Ayrıca bu grupların bulunması ile HOMO-LUMO enerji düzeyinin düşürülmesi hedeflendi. Hedefimiz ve beklentimiz sentezlenecek bileşiklerin diğer özelliklerin yanında yüksek dielektrik sabiti ve molar soğurma katsayısına sahip olmasıdır.

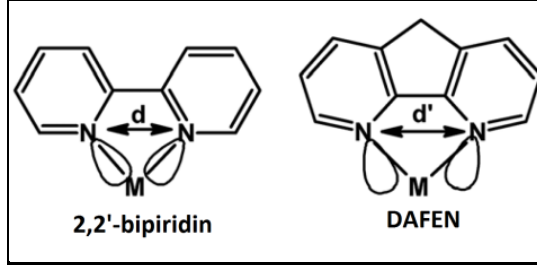
2.1 4,5-diazafluoren Bileşikleri

4,5-Diazafluoren (dafen), ilk olarak 1970’li yılların sonuna doğru iki basamaklı reaksiyon sonucunda sentezlendi [1], [2]. Birinci basamak sulu bazik ortamda KMnO_4 ile yükseltgenmeli halka daralması reaksiyonu ile 4,5-diazafluoren-9-on (dafo) sentezi [3] ve ikinci basamakta yüksek sıcaklıkta hidrazin monohidrat ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ile dafo bileşiğinin Wolff-Kishner indirgenmesi reaksiyonudur [4], [5].



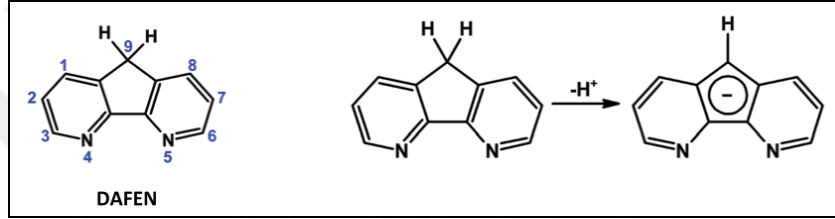
Şekil 2. 1 4,5-diazafluoren sentezi [1], [2], [3], [4], [5]

Halka daralması sonucunda azot atomları arasındaki uzaklığı 1,10-fenantrolin (fen)’nin 2.70 \AA iken; dafo ile dafenin 3.05 \AA ’dür. Koordinasyon kimyasında dafen bileşikleri, ortadaki metilen bağlacı grubunun iki piridin halkasını bağladığı 2,2’-dipiridin türevi olarak düşünülür. Metilen grubunun iki piridin halkasını efektif olarak geriye çekmesi, 2,2’-bipiridin ile karşılaştırıldığında dafen’in N-N atomları arasındaki mesafesinin daha uzun olmasına neden olur [6].

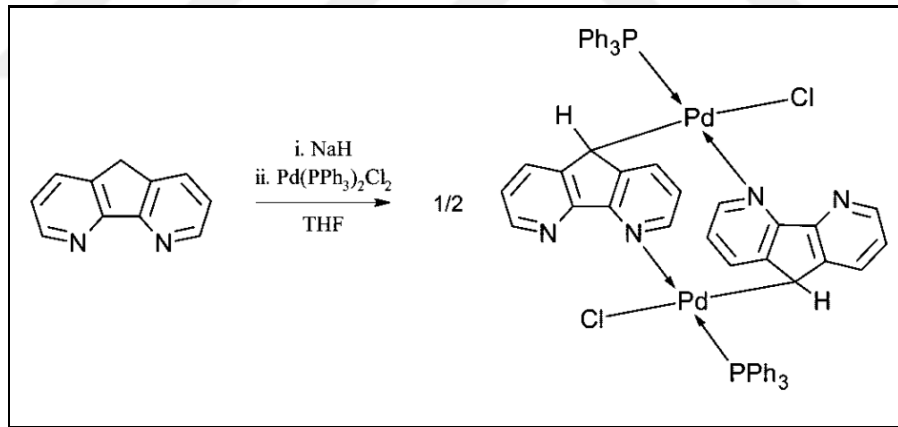


Şekil 2. 2 2,2'-biridin ile dafenin azot atomları arasındaki mesafe [6]

Dafen'in metal (M) ile koordinasyonu yukarıdaki şekilde gösterilmiştir [6]. İki dişli ligand olarak adlandırılan bu tip ligandların kompleksleri iki azot-metal(M) arasında oluşur. Aynı zamanda dafen'in C-9 pozisyonundan da koordinasyon yapabildiği bildirilmiştir [7].



Şekil 2. 3 Dafenin numaralandırılması ve 9-pozisyonu [6]



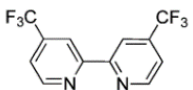

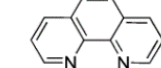
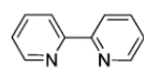
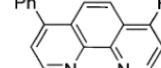
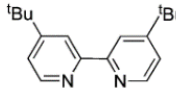
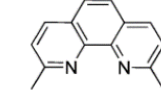
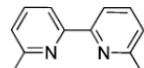
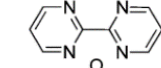
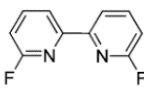
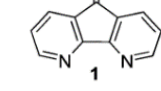
Şekil 2. 4 C-9 pozisyonundan koordinasyon örneği [7]

2.1.1 4,5-dizafluoren Türevlerinin Uygulamaları

2.1.1.1 Kataliz

Azot-Donör ligandları, özellikle dayanıklılık bakımından yükseltgenme reaksiyonu koşullarında geleneksel fosfor ligandlarına göre daha iyi olduklarından dolayı yaygın olarak oksidatif aerobik organik dönüşümlerde kullanılır.

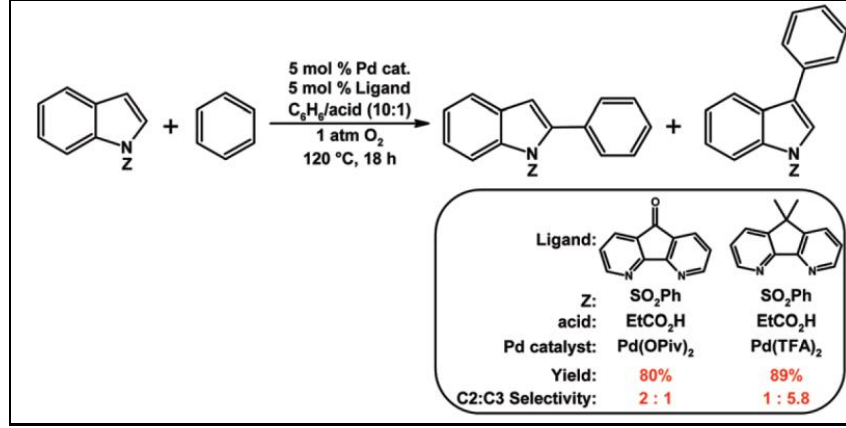
Stahl ve çalışma arkadaşları [8] de başlangıçta 4,5-diazafluoren bileşiklerinin O₂'nin yükseltgeyici olarak kullanıldığı oksidatif organik reaksiyolarda kullanımını keşif etti. Azot-Donör ligand çeşitlerinin çoğunun Pd-Katalizli allil benzenin aerobik alillik asetoksillenmesinde düşük verimler ile sinamil asetat ürününü verdiği görüldü. Tam tersine 9,9-dimetil-4,4-diazafluoren ligand olarak kullandığında verim %50; dafo kullanıldığında ise %81 verim elde edildi. 4,5-diazafluoren türevlerinin diğer azot içerikli ligandlara göre güçlü katalitik etkisi Şekil 2. 5 te olduğu görüldü [9].

<chem>c1ccc(cc1)C=CC + AcOH + 1/2 O2 >> c1ccc(cc1)C=CC(=O)OC + H2O</chem> 5% Pd(OAc) ₂ , 5% Ligand, 1 atm O ₂ , AcOH, 80 °C, 18h					
Entry	Ligand	Yield ^b	Entry	Ligand	Yield ^b
1	None	4%	7		0%
2		4%	8		9%
3		4%	9		0%
4		0%	10		0%
5		0%	11		4%
6		3%	12		81%

Şekil 2. 5 Asetoksillenme reaksiyonunun kullanılan ligandların verime etkileri [9]

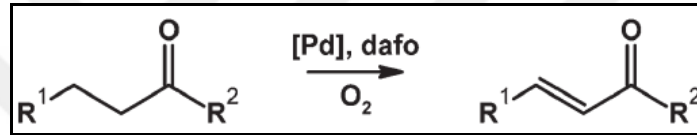
Hem dafonun elektron yoğunluğunu π geri-bağlarına içine çekiş yeteneği hem de özgün kavrama açısı katalizlemede etkin rol oynamış olabilir.

Stahl ve çalışma arkadaşları [10] da 4,5-diazafluoren türevlerinin yardımcı ligand olarak Pd-Katalizli indollerin benzen ile aerobik çapraz katılma reaksiyonunda kullanıldığını da göstermişlerdir. İndol bileşiğinin C₂ ya da C₃ pozisyonundan arillenmesinin bölgesel seçiciliğini, 4,5-diazafluoren türevinin sahip olduğu özelliği ve anyonik ligand kullanımı etkiler (Şekil 2. 6).



Şekil 2. 6 4,5-dizafluorenlerin katalitik etkisi

Stahl aynı anda bağımsız olarak Zhao ve Huang [11], [12] de ile birlikte dafo ligandının Pd-Katalizli aerobik dehidrojenasyonu ile α , β doymamış aldehit, keton, ester ve azabenzen elde ettiklerini bildirmişlerdir (Şekil 2. 7).

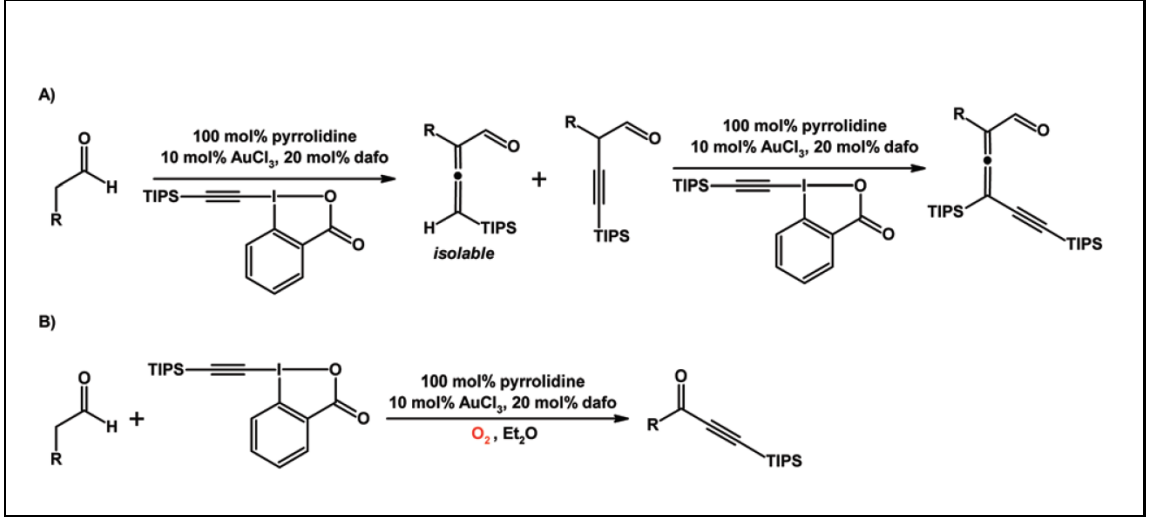


Şekil 2. 7 Dafo'nun katalizör olarak kullanımı [11], [12]

Tipik yinon ve α,β doymamış karbonil bileşikleri çok adımlı protokoller ile hazırlanır. Aerobik Pd-Dafo katalizli reaksiyon daha efektif alternatiftir [6].

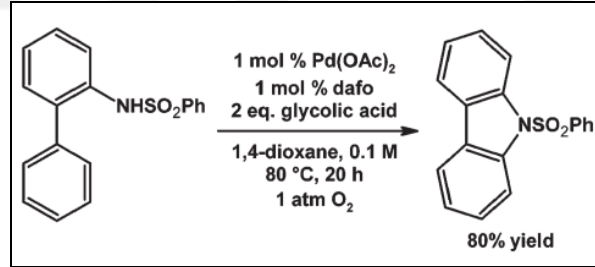
Günümüzde dafonun, sinamik asit ve stilben türevleri ile tiyofen ve furanın Pd-Katalizli aerobik dehidrojenatif Heck reaksiyonu katılmasında etkili bir ligand olduğu gözlemlenmiştir. Kinetik kombinasyonlar, yarışma ve katalitik ara ürünlerin karakterize edilmesinde ESI-MS deneyleri, dafonun katalitik döngünün bütün kısımlarında rol oynadığı öne sürmektedir [13]. Dafo; C-H bağı aktivasyonunu, alkenin sokulmasını, stereo seçici reaksiyon basamağını ve katalizörün O₂ ile yeniden oluşmasını etkiler.

Huang ve çalışma arkadaşları [14] te dafonun, altın katalizli ve sekonder aminin sinejistikli çalışma vasıtalı organic dönüşümlerde ligand olarak kullanıldığını bildirmiştir. Trisübstüte allenil aldehit ürünü elde edilmiştir. Altın-Amin sistemi O₂'ye karşı hassas tır ve oksidatif C-C bağı kırılması sonucu yinon bileşikleri ürün olarak oluşur (Şekil 2. 8).



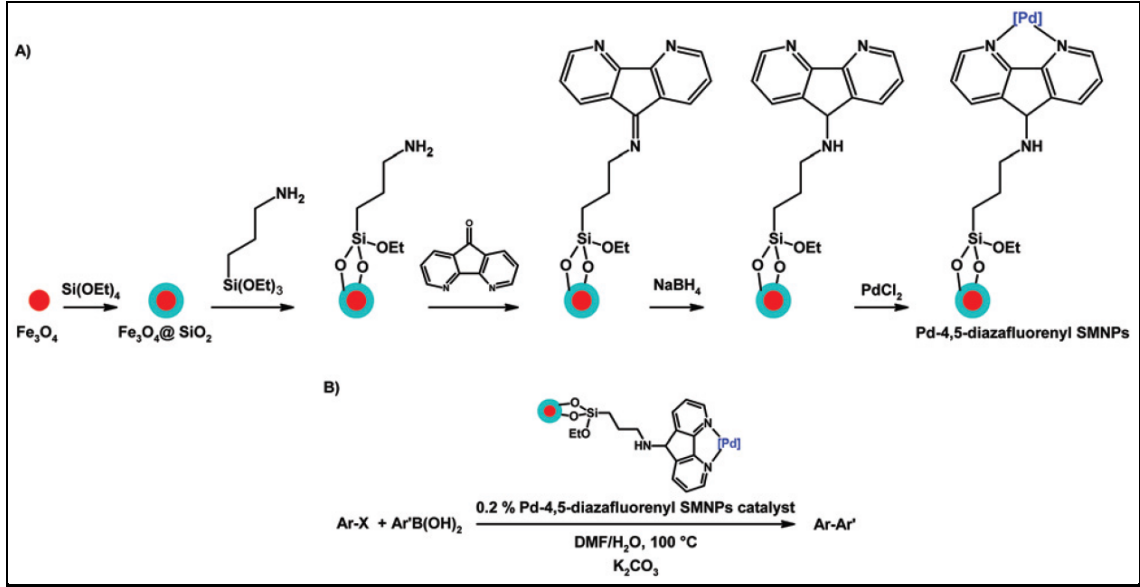
Şekil 2. 8 Dafo'nun altın katalizörle birlikte kullanımı [14]

Stahl ve çalışma arkadaşları [15] te yaptıkları çalışmada dafonun Pd-Katalizli aerobic intramoleküler aril C-H aminasyonunun karbazol türevlerini ürün verdiğini gösterdiler. 1,4-dioksan çözücüsü O₂ varlığında reaksiyon ortamında peroksit dönüşür ve bu da Pd-Katalizli aril C-H aminasyonunun verimini destekler. Nötral dafo ligandı, N-benzensülfonil-2-aminobifenil test sübstratından başlayarak karbazol sentezinde etkili destekleyici olarak %80 verim sağlanmıştır (Şekil 2. 9).



Şekil 2. 9 Dafo'nun karbazol oluşumunda katalizör olarak kullanımı [15]

4,5-diazafluorenlerin türevlerinin ilginç katalitik uygulamalarından biri de katalitik aktif metallerin, nanopartiküllerin yüzeyine girişinin nanokristalleri oluşturmasıdır. Silika kaplı magnetik nanopartiküller (SKMN) 3-aminopropiltrioksilan ile silanlandı, korumasız -NH₂ ile dafon reaksiyona sokularak imin oluşturuldu; son olarak sekonder amine indirildi [16]. 4,5-diazafluorenle fonksiyonelleştirilmiş SKMN Pd(II) ile Pd-4,5-diazafluorenil, C(sp²-sp²) katalizör vermesi için koordinasyon bağı yapıldı (Şekil 2. 10) .



Şekil 2. 10 4,5-diazafluoren ile fonksiyonelleştirilmiş SKMN nanokataliz [17]

Heterojen SKMN nanokatalizin en önemli özelliği dışarıdan mıknatis kullanarak reaksiyon karışımından ayrılabilmesi ve sonraki çapraz katılma reaksiyonunda tekrar kullanılabilmesidir [17].

Benzer protokol kullanılarak silika nanoküreler 4,5-diazafluoren-imin grubu ile fonksiyonlandırılabilir ve devamında demir klorürle reaksiyona sokulabilir. Ek olarak silika nanoküre tabanlı demir katalizörler en az yedi defa katalitik aktivitesinden farkedilebilir kayıp olmadan geri kazanılabilir [18].

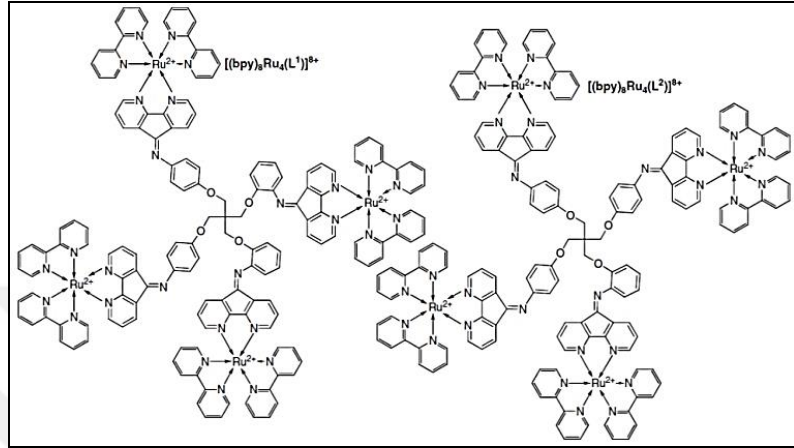
2.1.1.2 Işık Hassasiyeti

Dafen'in $[Ru(daf)_x(bipiridin \text{ ligand})_n]^{+2}$ tipi Ru kompleksleri, iyi bilinen $[Ru(bpy)_3]^{+2}$ komplekslerinin benzerleri olarak fotokimyasal yolla suyu hidrojen ve oksijene ayırma işleminde, ışık hassasiyetinde ve boya hassasiyetli güneş pillerinde çalışıldı.

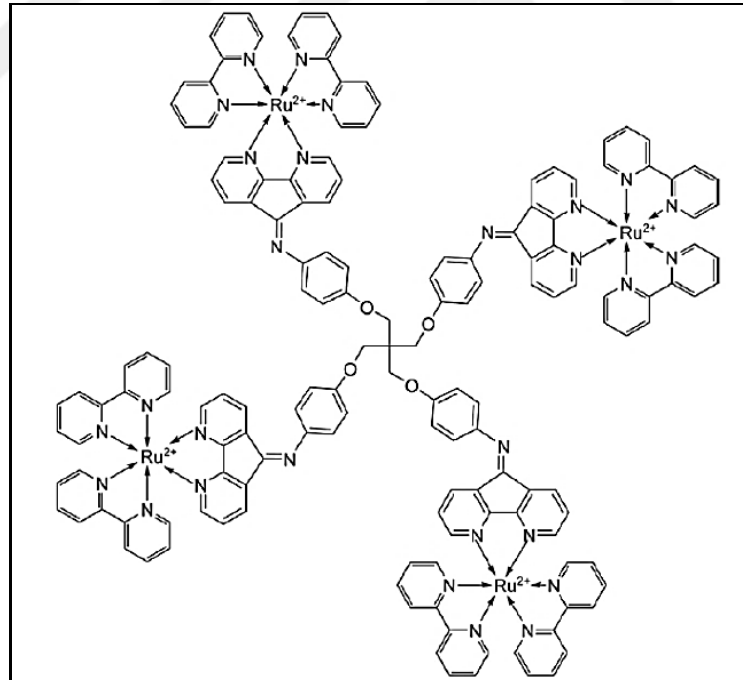
Bir tane bipiridin $[Ru(bpy)_3]^{+2}$ kompleksinden daf ile yer değiştirmesi absorpsiyon ve emisyon spektrumlarında Etanol/Metanol (4:1)'de oda sıcaklığında çok küçük bir değişiklikle sonuçlanmıştır ($\lambda_{max}(77 \text{ K}) = 578 \text{ nm}$ $[Ru(bpy)_3]^{+2}$ ve $\lambda_{max}(77 \text{ K}) = 574 \text{ nm}$ $[Ru(dafen) (bpy)_2]^{+2}$). En önemli fark şu; $[Ru(bpy)_3]^{+2}$ 'in sudaki emisyon kuantum verimi ($\phi(298 \text{ K}) = 0.042$, $T(298 \text{ K}) = 680 \text{ ns}$) yaklaşık 50 kat $[Ru(dafen) (bpy)_2]^{+2}$ 'den ($\phi(298 \text{ K}) = 8 \times 10^{-1}$) daha geniş ve $[Ru(dafen) (bpy)_2]^{+2}$ 'nin ömründen daha belirlenemeyecek kadar kısadır. Dafen ligandı, daha uzun N-N ile bipiridine göre spektrokimyasal serileri

daha düşük bulundu; buda oda sıcaklığında ligandın uyarılmış halinin düşük olması ve emisyon şiddeti azalması anlamına gelir [19], [20].

Koordine 4,5-diazafluorenil parçaları arasındaki ara bağlantılar, metal-metal ayrımı imkânı vermesi ve intramoleküler şarj transferinin derecesi iyi ayarlanması için çeşitlendirilmiştir [21], [22] (Şekil 2. 11 ve Şekil 2. 12).



Şekil 2. 11 Ara bağlantılar ile oluşturulmuş kompleksler [21]

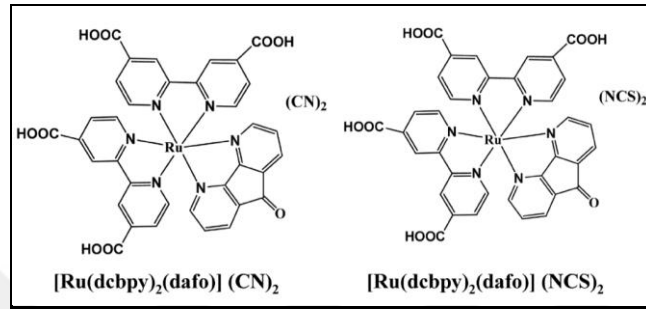


Şekil 2. 12 Ara bağlantılar ile türevlendirilmiş kompleksler [22]

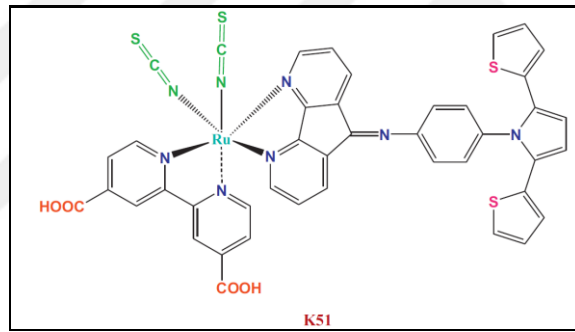
DSSC alanındaki en önemli zorluklardan biri de mezogözenekli TiO_2 gibi mezoskopik yarı iletken ince filmler içine birleştirildiğinde güneş ışığını verimli olarak toplayacak molekülün belirlenmesidir. 4,5-diazafluoren türevlerinin Ru(II) kompleksleri özellikle

uyarılmış hallerinden TiO₂ içine elektron yerleştirme yeterlilikleri konusunda hassasiyetçi olarak araştırılmıştır.

Bir ya da iki 4,4'-dikarboksi-2,2'-bipiridin ligandı Ru(II)-dafo kompleksleri TiO₂ üzerinde araştırıldı. [Ru(dcbpy)₂(dafo)] (CN)₂ 'nin %2.98, [Ru(dcbpy)₂(dafo)](NCS)₂ 'nin %1.22 olarak enerji verimlilikleri hesaplanmıştır. K51 kompleksi için enerji verimliliği %2.52 olarak hesaplanmıştır [23], [24].

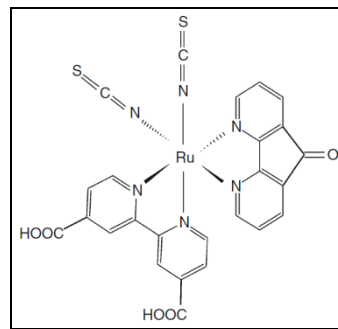


Şekil 2. 13 Rutheniyum dafo kompleksi [23]

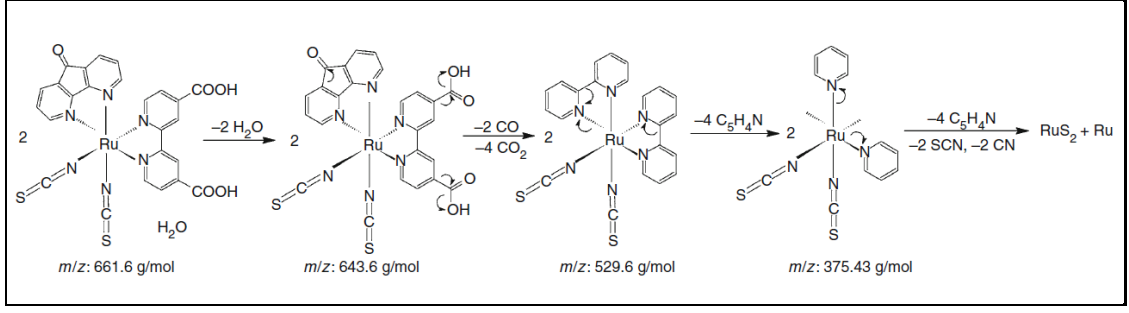


Şekil 2. 14 K1 Kompleksi [24]

[Ru(dafo)(dcbpy)-(SCN)₂] kompleksinin yüksek sıcaklıklardaki termal kararlılığı da incelenmiştir. Son ürün olarak Ru ve RuS₂ çıkmıştır. Dafonun halka açılmasının kompleks bozulmasında rol oynadığı görülmektedir [25].

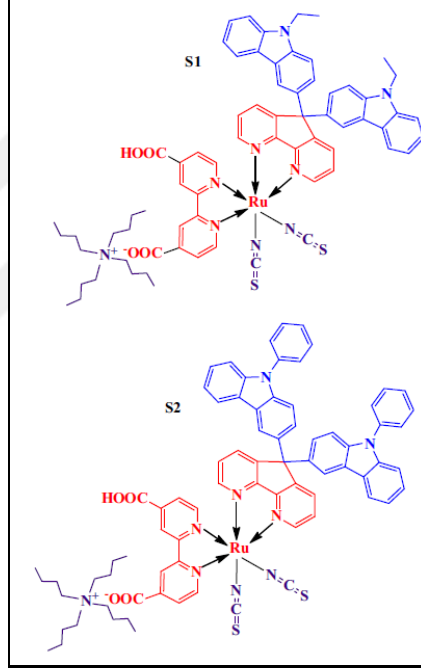


Şekil 2. 15 [Ru(dafo)(dcbpy)-(SCN)₂] kompleksi [25]



Şekil 2. 16 $[Ru(dafo)(dcbpy)-(SCN)_2]$ kompleksi termal kararlılığı [25]

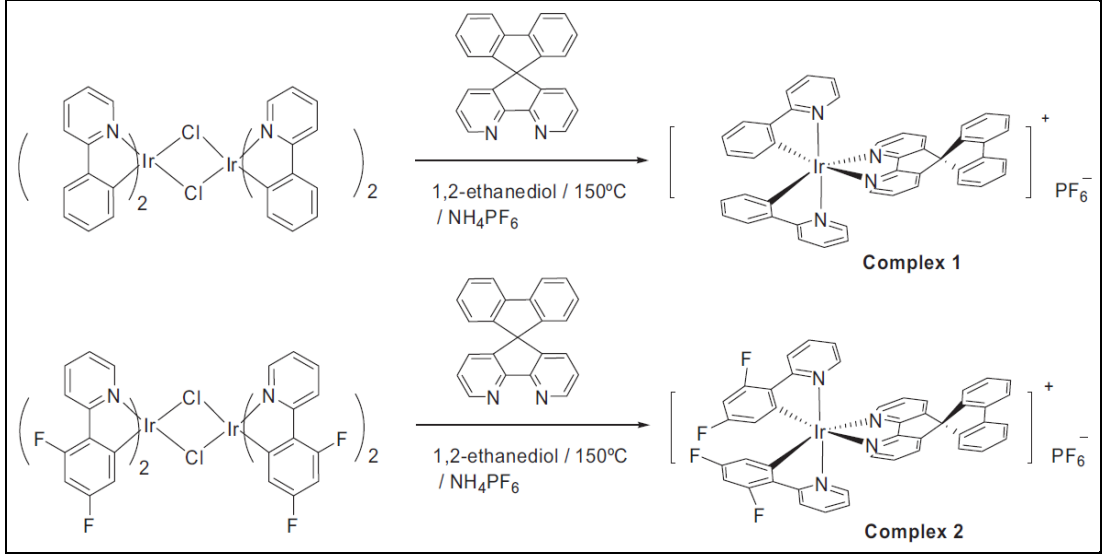
Karbazol grubu ile fonksiyonlandırılmış 4,5-diazafluorenlerin Ru(II) kompleksleri DSSC uygulamalarında TiO_2 üzerine uygulanmıştır. S1 ve S2 ile yapılan denemelerde enerji dönüşüm verimlilikleri sırasıyla % 0.36 ve % 0.42 elde edilmiştir [26].



Şekil 2. 17 S1 ve S2 kompleksleri [26]

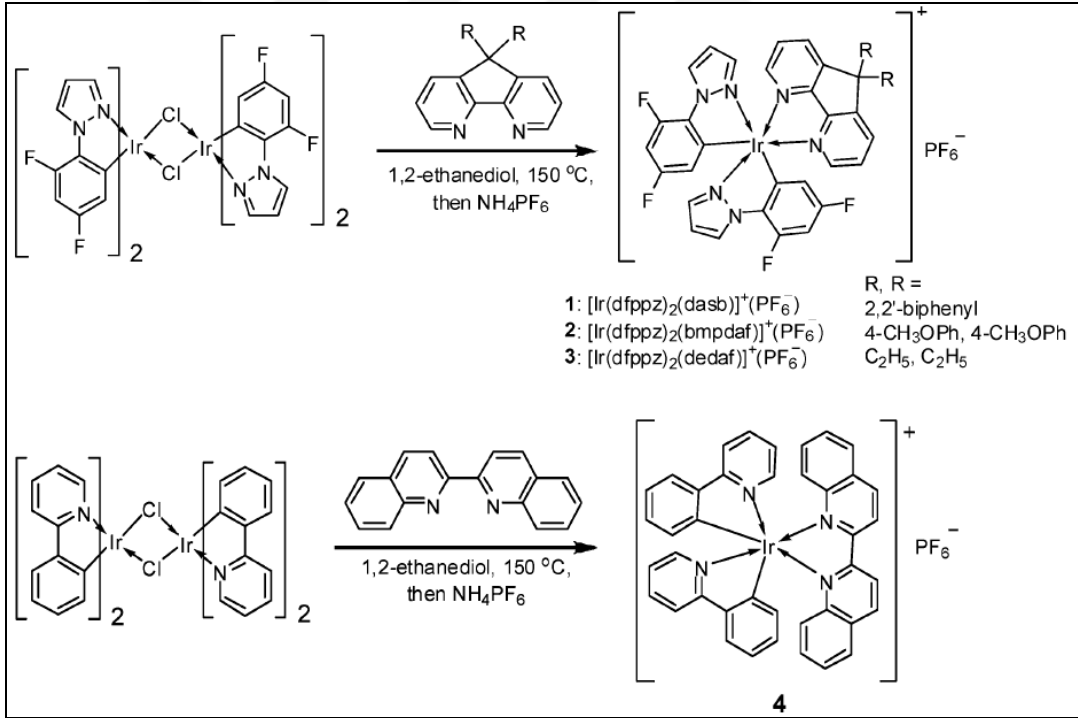
2.1.1.3 Işık Yayıcı Olarak Kullanımı

Işık-yayan elektrokimyasal hücreler (LEC), Organik ışık-yayan diotlara (OLED) ilgi çekici alternatif malzemelerdir. LEC'ler solüsyon tabanlı yöntemlerle kolayca hazırlanabilir. LEC'lerin sadece tek yayıcı katmanı olması gerekir, altın gibi hava koşullarında kararlı elektrotların kullanılır ve yüksek verimlilik için düşük voltajlarla çalıştırılabilir [27], [28], [29], [30].



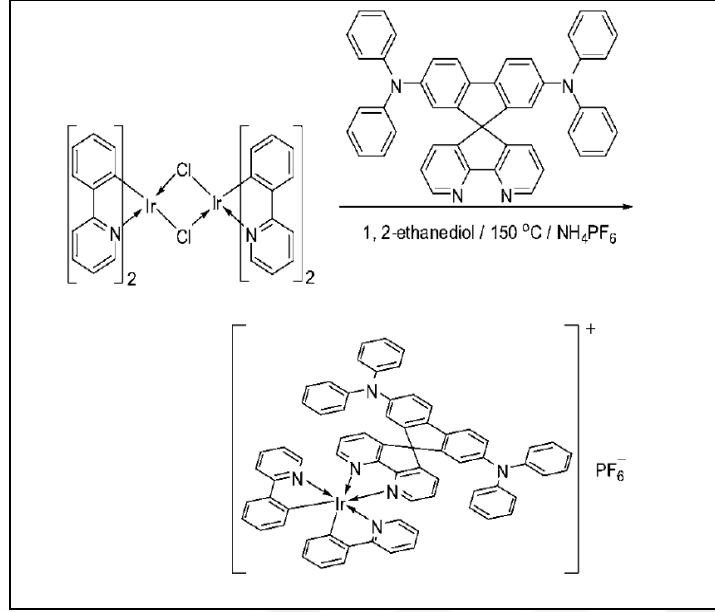
Şekil 2. 18 Complex 1 ve Complex 2 [29]

Complex 1 ve Complex 2 bileşiklerinin LEC uygulamalarının yüksek verimlilikte olduğu bulunmuştur [29].



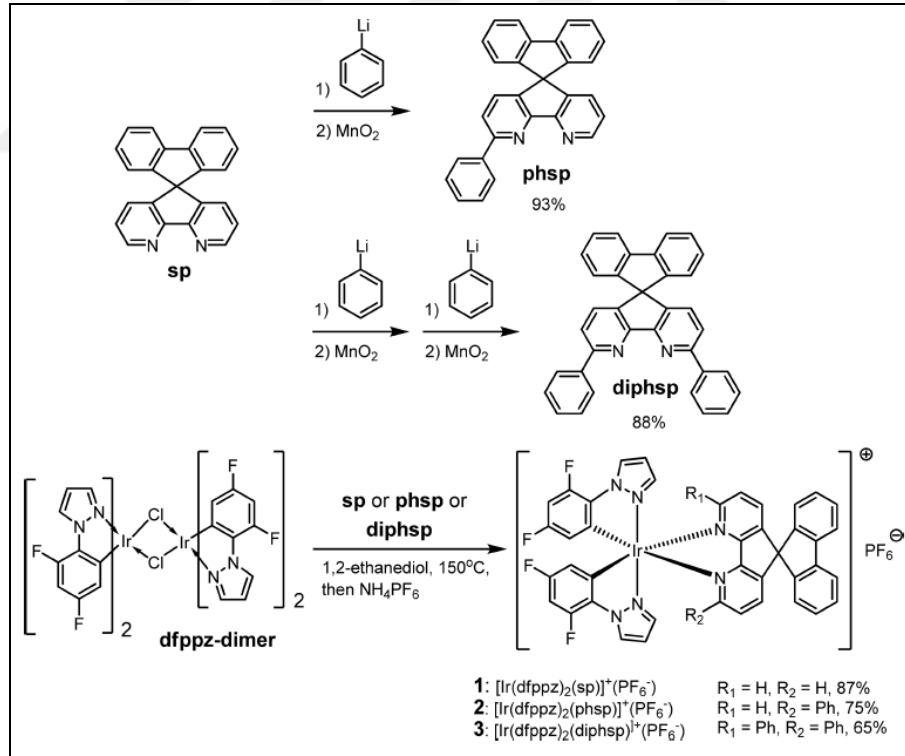
Şekil 2. 19 Işık yayıcı metal kompleksleri [30]

Şekil 2. 19 da gösterilen çalışmada katyonik yeşil-mavi (1-3) ve kırmızı (4) ışık yayıcı kompleksleri sentezlenip karakterize edilmiştir. Orantılı bir şekilde bu bileşiklerin konak-konuk sisteminde bileştirilmesiyle ilk defa iyi renk ve verimlilikle beyaz ışık yayan katı faz LEC oluşturuldu [30].



Şekil 2. 20 -NPh₂ grubu içeren 4,5-diazafluoren [28]

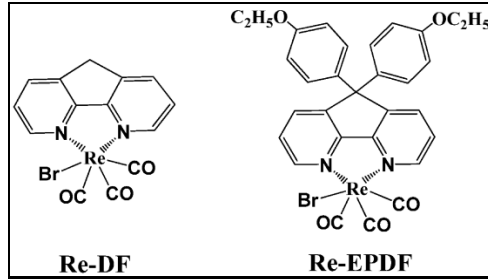
Şekil 2. 20 de gösterilen çalışmada -NPh₂ grubu içeren yukarıdaki çalışmada LEC performansı düşük bulunmuştur [28].



Şekil 2. 21 4,5-diazafluorenlerin LEC uygulamaları [27]

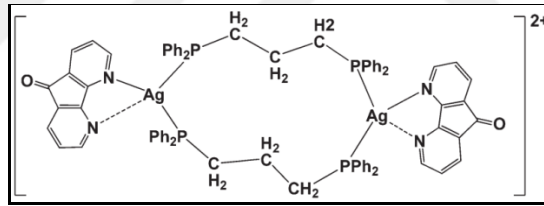
Şekil 2. 21 de gösterilen çalışmada yapıya eklenen (R₁ ve R₂) fenil grupları ile uyarılmış halde metal-ligand bağının genişlemesi en aza indirilmiştir. Bu da LEC cihazlarında cihazın ömrünü uzatan bir durumdur [27].

4,5-diazafluoren türevlerinin yeşil fosforesans Re(I) kompleksleri OLED performansları araştırılmıştır. Yüksek verimli ve ticari üretim açısından üretilebilir aday olarak gösterilmiştir [31], [32].



Şekil 2. 22 OLED performansı araştırılan 4,5-diazafluorenler [31], [32]

Hem karboran tabanlı difosfinler hem de basit klasik difosfin ile Ag-Dafo kompleksleri lüminisans özellik göstermiştir. Bu komplekslerin emisyonları hem Ag^+ iyonunun koordinasyon doğasından hem de fosfin ligandından bağımsız olduğu gözükmektedir. Ag-Dafo, lüminisansı maviden turuncu bölge spektrumuna doğru yayarken, tek başına dafo da aynı yaymaktadır. Buradan Dafo merkezli geçişlerin lüminisans davranıştan sorumlu olduğu anlaşılmaktadır [33].



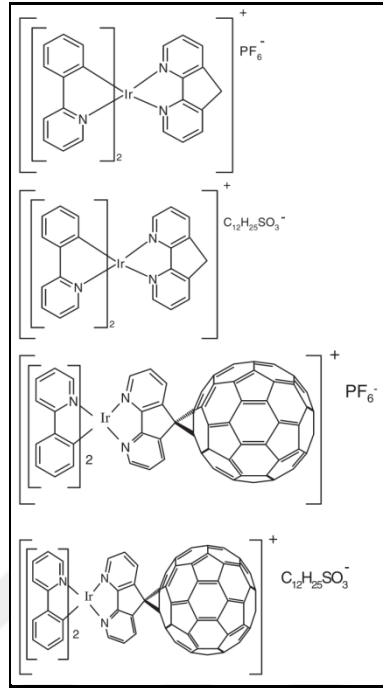
Şekil 2. 23 4,5-diazafluorenlerin gümüş kompleksi [33]

2.1.1.4 Doğrusal Olmayan Optiklerde Harmonopor Olarak Kullanımı

Koordinasyon komplekslerinin ikinci dereceden doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleri ile harmonopor olarak kullanımı konusunda büyük ilgi vardır. Metal merkezi elektronik özelliklerinin ayarlanması konusunda NLO özelliğini etkilemektedir. Metal merkezi, metalden liganda şarj transferi ve ligandan metale şarj transferine izin vermesinin yanında aynı zamanda intraligand şarj transferi de ayarlamaktadır. Metal merkezi; metalin cinsi, oksidasyon durumu ve koordinasyon küresi açısından ayarlanabilir. 4,5-diazafluoren çeşitlerinin bu alanda kullanımı bulunmaktadır.

Yapılan iridyum kompleksleri iyi derecede NLO özelliği göstermiştir. Katyonik kompleks içinde fulleren uç grubu, iyon çifti içinde anyon ve katyon arasındaki etkileşim

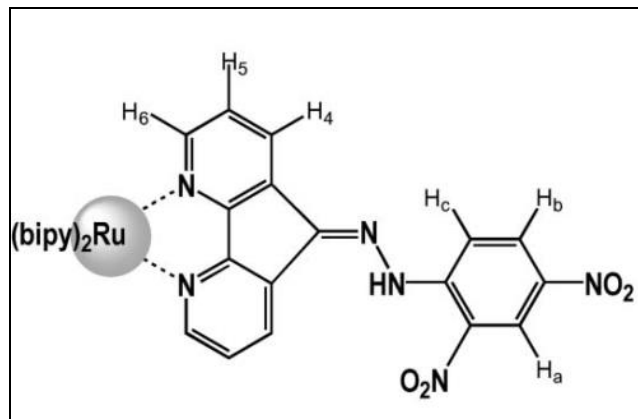
kuvvetlerini zayıflatması sonucunda NLO cevabının artmasını sağlaması açısında anahtar rol oynamıştır [34].



Şekil 2. 24 NLO özelliği araştırılan 4,5-diazafluoren-Ir kompleksleri [34].

2.1.1.5 Lüminisans Sensörü Olarak Kullanımı

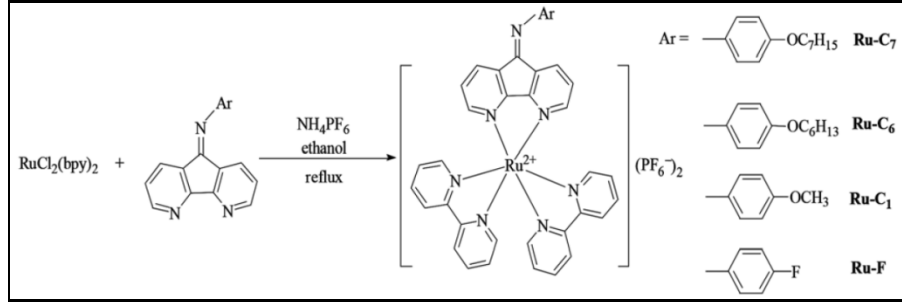
Duan, Bai ve arkadaşları [35] yaptıkları çalışmada selektif kromo - ve florojenik çift yanıtı florür sensörünü bildirmiştir. Sadece F^- iyonunun varlığı lüminisans şiddetini artırmıyor, aynı zamanda sarıdan magentaya renk değişimini tetiklemektedir. Ru(II) kompleksi, kâğıt üzerine adsorblandırılıp sudaki F^- konsantrasyonu için kolorimetrik test şeritleri hazırlanabilmesine izin vermektedir. İlginç bir şekilde F^- konsantrasyonu 1 mg/L kadar düşük bile olsa renk değişimi çıplak gözle gözükmemektedir.



Şekil 2. 25 Lüminisans sensörü olarak 4,5-diazafluorenler [35]

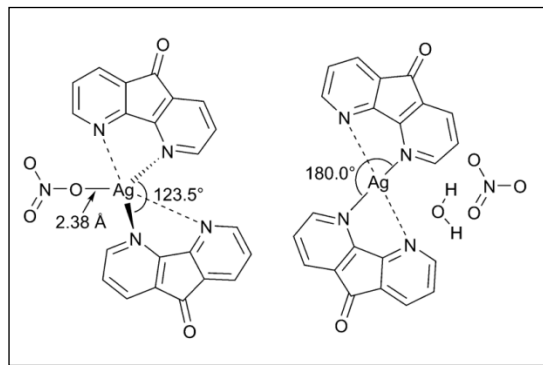
2.1.1.6 4,5-diazafluorenlerin Biyoinorganik Kimyası

2014 yılında yayınlanan çalışmada 4,5-diazafluorenlerin Ru(II) kompleksleri *Staphylococcus aureus* bakterisine karşı etkili lokal bir antibiyotik olarak tespit edilmiştir [36]. Bu bakteri metisilin antibiyotiğine karşı dirençlidir.



Şekil 2. 26 *Staphylococcus aureus* bakterisine karşı 5-diazafluorenlerin Ru(II) kompleksleri [36]

Dafo ligandının iki gümüş kompleksi ile yapılan çalışmada dafo ligandı klinik olarak dirençli altı farklı diyabetik ayak bakterisi türüne karşı geniş spektrum sergilemiştir. Dafo ligandının gümüş kompleksleri günümüzde ticari olarak mevcut antibiyotikler ile karşılaştırıldığında önemli ölçüde düşük minimum inhibitör derişimine (MİD) sahiptir. Başlangıçtaki çalışmalar gümüş komplekslerinin hidrojel içine yüklenip birleştirilmesi ile muhtemel yara kapatici olduğunu da gösterdi. In vitro lineer dikroizm çalışmaları hem dafo hem de gümüş kompleksinin dana timüs DNA sına bağlandığını göstermektedir. Gümüş kompleksinin dafo ligandından daha güçlü bağlandığı da rapor edilmiştir [37].



Şekil 2. 27 Dafo-Ag Kompleksleri [37]

2.2 Boya Hassasiyetli Güneş Pilleri

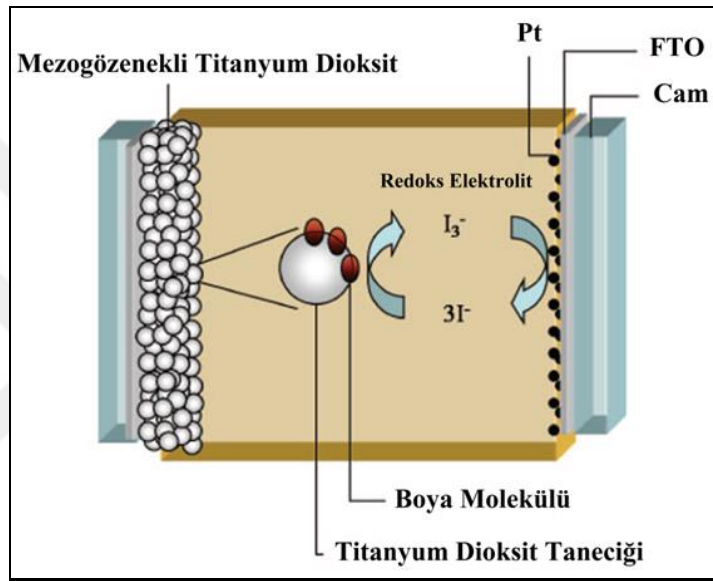
Boya hassasiyetli güneş pilleri ikinci ile üçüncü nesil güneş pillerinin arasında düşünülebilir. Fakat cihazın nano ölçekli özellikleri kullanıldığında üçüncü nesil teknoloji

olma potansiyeline sahiptir. Mevcut aşamada teknoloji bize aşağıdaki satış hedeflerini sunuyor:

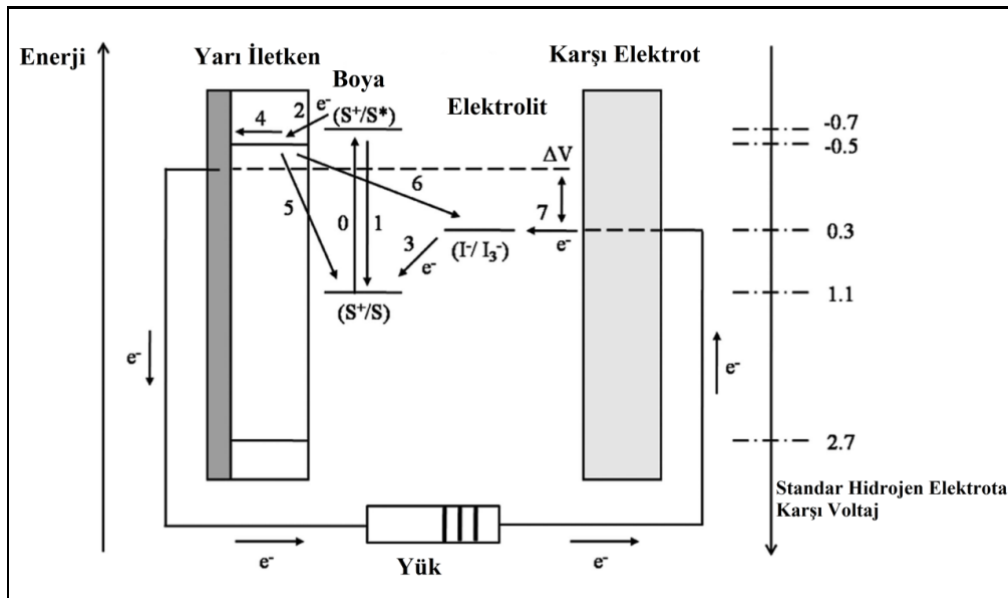
- Diğer fotovoltaiklere göre karşılaştırıldığında ucuz üretim, ucuz yatırım maliyetleri
- Renk, transparantlık gibi müşteri tercihlere göre istenilen şekilde dizayn
- Esneklik
- Hafiflik
- Terawatt ölçeğine ulaşmak için hammadde mevcudiyeti
- Yatırımı kısa zamanda geri enerji ödeme
- Gerçek ortam koşullarında performans
- İki yüzeyli hücreler her açıdan ışığı yakalama
- Dış mekân uygulamaları iç mekân uygulamaları ile yarışma

1991 yılında O'Regan ve Grätzel tarafından yayınlanan meşhur yayını bildirmesi çok şaşırtıcıydı [38]. Bu yayın mezo gözenekli yarı iletken elektrot kullanımı yüksek iç yüzey alanıyla genel olarak fotoelektrokimya ve fotovoltaik alanında paradigmanın değişmesine öncü oldu. Boya hassasiyetli güneş pili geliştirme çabalarında önceden yapılan temel yanlış sadece pürüzsüz yüzeyin kullanılması inancıydı. Boya hassasiyetçilerinin monomoleküler katmanda ışık toplama verimi hem porfiriazin hem de ftalosiyanın bile %1'den azdı. Daha fazla ışık toplama çabaları için kullanılan çok katman boyalarda başarısız oldu. Yarı iletken yüzeyinin pürüzlülüğü artırmanın olasılıklarının belirtileri fazla sayıda direkt olarak yüzeye boya adsorblanabilme ve aynı anda direkt redoks elektrolit ile temas 1991 yılından önce rapor edildi. Örnek olarak sinterlenmiş ZnO elektrotların kullanımı rose bengal ve benzer boyaların verimliliğini artırabilirdi. Elektrige dönüşüm verimlilikleri hala %1'in altında sürdü ve bu sistemdeki boyalar kararsızdı. Grätzel, Augustynski, ve çalışma arkadaşları 1985 yılında yüksek yüzey alanlı TiO₂ ile yapılmış sonuçları sundu. O'Regan ve Grätzel'in [38] de 1991 yılında %7-8 arasında verimliliği rapor ettiği boya hassasiyetçi güneş pilinin en büyük artışı oldu. O zamandan günümüze birçok elektrolit, boya ve mezogözenekli filmler denendi ve denenmeye de devam etmektedir [39].

DSSC nin çalışması prensibi ışıkla uyarılan yüzey oksitin iletkenlik bandının içine bir elektron enjekte eder ve boya molekülü uyarılmış hale geçer. Genellikle organik çözücüde hazırlanmış iyodür/triiyodür sistemi içinde boya molekülü, elektronu elektrolite taşıyarak yeniden temel hale döner. İyodür tarafından hassasiyetçinin yenilenmesi uyarılan boya tarafından iletim bandındaki elektronun yeniden yakalanmasını durdurur. I_3^- iyonları I^- yükseltgenerek oluşur ve elektrolitin içinden katoda geçer. Böylece rejeneratif döngü elektron transgeri ile I_3^- ün I^- ye indirgenmesi ile tamamlanır [39].



Şekil 2. 28 DSSC temel bileşenleri şematik gösterim [39]



Şekil 2. 29 DSSC çalışma prensibi [39]

2.2.1 Boya Hassasiyetli Güneş Pillerinin Bileşenleri

2.2.1.1 Nano Yapılı Metal Oksit Elektrotlar

TiO₂ yüksek verimliliğe sahip bir elektrotudur. Fakat ZnO, SnO₂, Nb₂O₅ diğer metal oksit sistemlerde test edilmiştir. Bunların dışında SrTiO₃ ve Zn₂SnO₄ gibi üç atomlu oksitlerde araştırılmıştır [39].

TiO₂ kararlı, toksik olmayan oksit, yüksek refraktif indekse sahip (n=2.4-2.5) ve geniş kullanım alanına sahiptir. TiO₂'in rutil, anataz, brukit gibi çeşitli kristal yapıları bulunmaktadır. Rutil yapısı termodinamik olarak en kararlı bulunan formudur. Ancak anataz yapısı boya hassasiyetçi güneş pillerinde geniş bant aralığı ve yüksek iletim bandı sınırı enerjisinden dolayı tercih edilmektedir [39].

ZnO boya hassasiyetçi güneş pillerinde ilk kullanılan yarı iletkenidir. Band aralığı ve iletim band sınırı TiO₂ ile benzerdir. Elektron hareketliliği TiO₂ den daha iyidir fakat kimyasal kararlılığı oldukça zayıftır. Hem asidik hem de bazik koşullar altında çözünmektedir [39].

SnO₂ kimyasal olarak kararlıdır fakat iletim band sınırı TiO₂ den düşüktür [39].

Zn₂SnO₄ kimyasal olarak kararlı ve geniş band aralığına sahiptir. Boya hassasiyetli güneş pilleri testlerinde %3.8 elde edilmiştir [39].

SrTiO₃, TiO₂'den yüksek iletkenlik bandı sınırına sahiptir fakat boya hassasiyetli güneş pilleri uygulamaları verimliliği TiO₂ den düşük çıkmıştır [39].

Nb₂O₅'in %5'e kadar boya hassasiyetli güneş pili verimliliği sergilediği rapor edilmiştir [39].

2.2.1.2 Boya Molekülleri

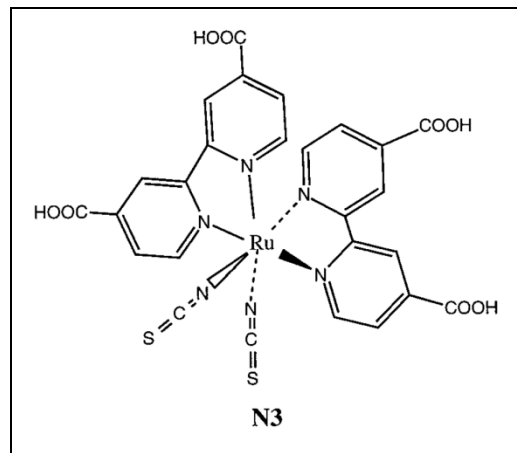
Boya hassasiyetli güneş pillerinde çok önemli ışık hassasiyetçileri bazı önemli özellikleri yerine getirmesidir [39].

- Işık hassasiyetçisi görünür bölgenin tamamında hatta yakın infrared bölgesinin bir kısmında da absorpsiyon spektrumu göstermelidir.

- Işık hassasiyetçisi boyanın yarı iletkenin yüzeyine kuvvetli bağlanabilmesi için $-COOH$, $-SO_3H$, vb. gibi b gruplara sahip olmalıdır.
- Işık hassasiyetçisinin uyarılmış hal seviyesi n-tipi yarı iletkenin iletken band sınırından yüksek olmalıdır ki böylece uyarılmış boya ile iletim bandı arasında verimli elektron transferi meydana gelebilir. Bunun aksine, p-tipi DSSC için boya hassasiyetçisinin HOMO seviyesi p-tipi yarı iletkenin valen bandından daha fazla pozitif potansiyelde olmalıdır.
- Boya rejenerasyonu için, ışık hassasiyetçisinin oksitlenmiş durum düzeyi elektrolitin redoks potansiyelinden daha pozitif olmalıdır.
- Yarı iletken yüzeyi üzerinde istenmeyen boya yığılmaları boyanın molekül yapısının optimizasyonu veya yardımcı adsorbantın eklemesi ile önlenmelidir.
- Işık hassasiyetçisi ışıktan etkilenip bozulmamalı, termal ve elektrokimyasal olarak kararlı olmalıdır.

Bu gereksinimler göre son 25 yılda birçok metal kompleksi, porfirin, ftalosiyanın ve metallsiz organik boyalar içeren ışık hassasiyetçi dizayn edilmiş ve DSSC uygulamaları yapılmıştır [39].

Bütün kompleksler arasında geniş absorpsiyon spektrumu, uygun uyarılmış ve temel hal seviyesi, nispeten uzun uyarılmış hal ömrü ve iyi elektrokimyasal kararlılığı ile Ru kompleksleri en iyi fotovoltatik özelliklere sahiptir. Birkaç Ru kompleksi %10'un üzerinde güneş hücresi verimliliğine ulaşmıştır [39].



Şekil 2. 30 N3 Boyası [40]

2.2.1.3 Karşı Elektrotlar

Boya hassasiyetli güneş pilleri için karşı elektrotlar iyodür/triiyodür elektrolitler ile iletken cam yüzeyin üzerine platinin kalay katalitik katmanın kaplanması ile oldukça kolay hazırlanabilir. Platin olmadan kalay oksit iletken cam çok zayıf bir elektrot ve yüksek şarj transfer dirençlidir. En iyi performans ve uzun dönem kararlılığa, platin klorür bileşiklerinin termal ayrışmasından hazırlanan nano boyutta Pt kümeleri ile ulaşılmıştır [39].

Karbon malzemeleri triiyodürün indirgenmesi için uygundur. Kay ve Grätzel grafit ve siyah karbon karışımından boya hassasiyetçi güneş pillerlerde kullanım için karşı elektrot geliştirdi. Garifitin fonksiyonu elektronik iletkenlik ve katalitik aktivitedir. Siyah karbon ise geniş yüzey alanı ile katalitik etkiyi artırması için eklenmiştir [39].

1000 m² g⁻¹ BET alanı ile aktif karbon ile siyah karbon karıştırıldı ve uygun karşı elektrot olarak görüldü. Tek duvarlı karbon nano tüp, triiyodür indirgenmesi için iyi katalitik özellik ve iletkenlik gösterdi [39].

Poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) doplanmış tolüensülfonat anyonları triiyodürün indirgenmesinde iyi katalitik özellik göstermiştir ve başarılı bir şekilde DSSC uygulaması yapılmıştır. PEDOT a göre polianilin, polipirol gibi diğer iletken polimerler çok daha az uygundur [39].

Elektrokaplama CoS ün, iyodür/triiyodür redoks çifti için uygun olarak tanımlanmıştır [39].

2.2.1.4 Elektrolit Çözeltisi

İyonik iletken ortama elektrolit denir. DSSC de çoğunlukla redoks elektroliti olarak I₃⁻ ve I⁻ içeren çözeltiler kullanılır. Basitçe 0.5 M potasyum iyodür ile 0.05 M iyodürün susuz etilen glikol içinde karıştırılmasıyla hazırlanabilir [41].

DENEYSEL ÇALIŞMALAR**3.1 Materyaller****3.1.1 Kullanılan Kimyasal Listesi**

Çizelge 3. 1 Kimyasal Listesi

ADI	MARKASI	KATALOG NO
1,10-fenantrolin	ACROS	157530250
Potasyum hidroksit	Merck	1.05012.1000
Potasyum permanganat	Horasan kimya	-
Metanol	Merck	1.06009.2511
Asetik asit	Atabay kimya	-
Rutenyum klorür	Merck	1.19247.0005
2,2'-dipiridin	Merck	1.03098.0005
Lityum klorür	Merck	1.05679.0100
Dimetilformamid	Merck	1.03053.2500
Aseton	Merck	1.00014.2500
Dietileter	Riedel De Haen	24005
İyodür	Merck	1.04761.0100
Bakır iyodür	Merck	8.18311.0100

Çizelge 3. 1 Kimyasal Listesi (Devamı)

4-nitro anilin	Aldrich	185310
4-nitro tolüen	Merck	8.41394.0025
Potasyum iyodür	Merck	1.05040.1000
Dikloro metan	Merck	1.06050.2500
Kloroform	Merck	1.02445.2500
Hegzan	Merck	1.04368.2500
Toluen	Merck	1.08389.2500
Silika jel-60	Merck	1.07734.1000
Etanol	Merck	1.00983.2511
Paladyum/aktif karbon (Pd/C)	Merck	8.07104.0005
p-toluen sülfonik asit	Sigma	402885
Etilen glikol	Merck	1.00949.2500
Titanyum (IV)dioksit	Merck	1.00808.1000

3.1.2 Kullanılan Cihaz Listesi

Çizelge 3. 2 Cihaz listesi

CİHAZ LİSTESİ	
Adı	MARKASI
NMR	Bruker Avance III 500 MHz Spektrometresi, 1.74 Tesla alan gücünde Ultrashield Plus™ magnete
QTOF-MS	Agilent Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografi- Agilent 6530
Saf Su Cihazı	Milipore-Q Gradient Ultra Saf Su Cihazı

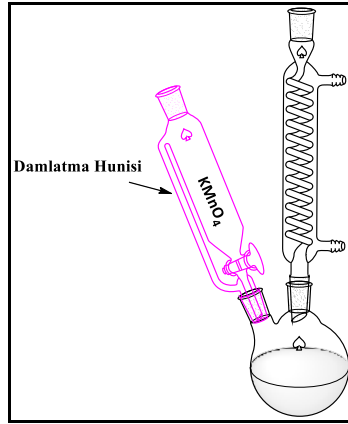
Çizelge 3. 2 Cihaz listesi (Devamı)

ATR FT-IR	Shimadzu, Prestige 2100
MALDI-TOF	Bruker microflex LT MALDI-TOF MS
Güneş Simülatörü	Keithley 2400 Digital Source Meter
UV-Visible Spektrometresi	Shimadzu 2001 Uv Spectrometer
FT-IR	Bruker
GC-MS	Agilent 6890N GC-System-5973 MSD

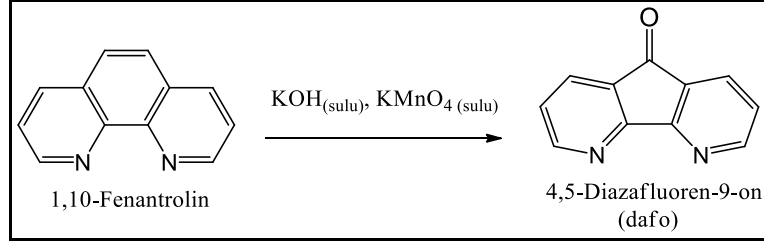
3.2 Ara Reaktiflerin Sentezi ve Karakterizasyonu

3.2.1 4,5-diazafluoren-9-on (Dafo) Sentezi ve Karakterizasyonu

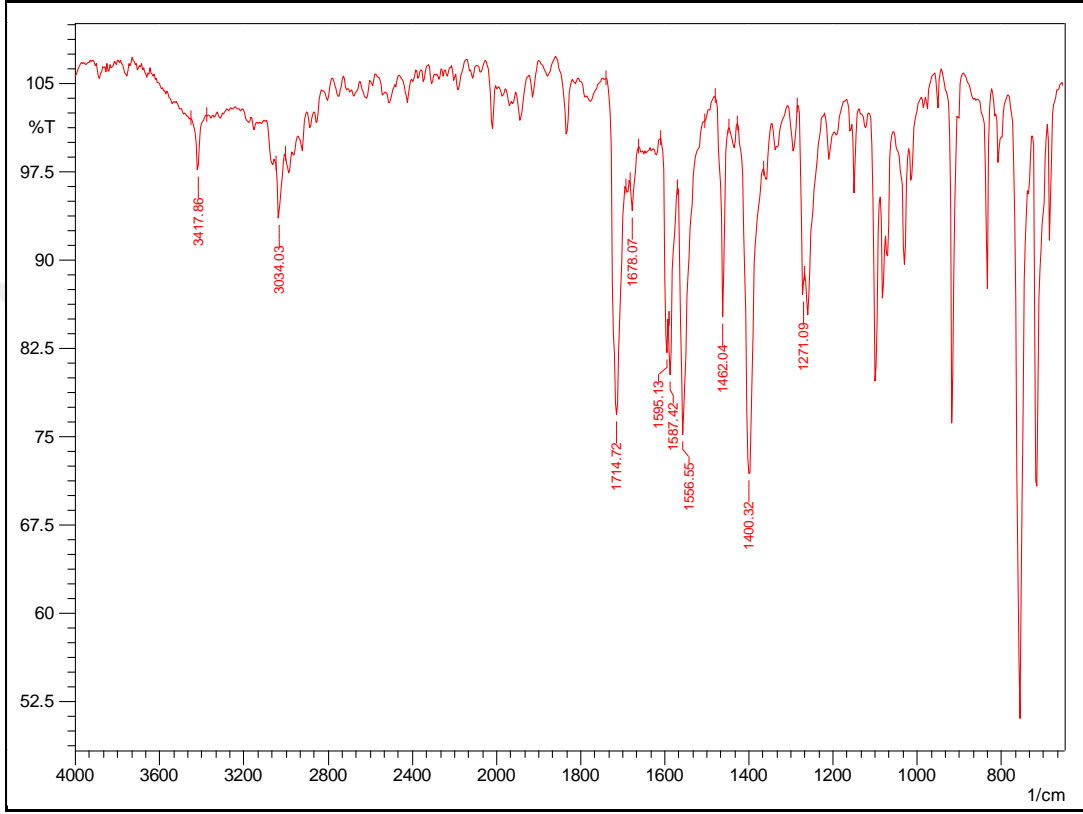
1,10-fenantrolin (5 g, 27.767 mmol), KOH (2.8 g, 49.551 mmol) ile birlikte 170 mL suda 140 °C sıcaklığa kadar iki boyunlu 500 mL balon içerisinde ısıtılarak çözüldü. Aynı zamanda $KMnO_4$ (14.1 g, 89.221 mmol) 50 °C'de 175 mL suda 250 mL lik beher içinde çözüldü. $KMnO_4$ sulu çözeltisi damlatma hunisine eklendi (Şekil 3.1). $KMnO_4$ damlatma hunisinden kaynamakta olan karışımın olduğu balona damla damla eklendi. Damlatma işlemi sonlandırılmasının ardından 5 saat karışım kaynatıldıktan sonra sonlandırıldı. Karışım sıcakken adi süzgeç kâğıdı ile süzüldü. Süzüntü buz banyosunda soğutuldu ve bir gece kristallendirilmek üzere bekletildi. Elde edilen açık sarı iğne şeklindeki kristaller sinterli gooch krozesinde (por 4) süzüldü ve soğuk saf 100 mL su ile yıkandı ve 50 °C'de bir gece kurutuldu. 0,72 gram madde dafo elde edildi [42]. Verim: % 14,56



Şekil 3. 1 Reaksiyon düzeneği



Şekil 3. 2 Dafo molekülünün Sentezi



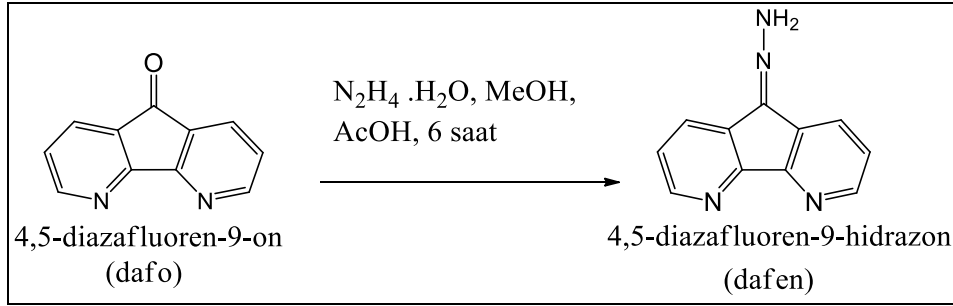
Şekil 3. 3 Dafo molekülüne ait FT-IR spektrumu

1714 cm^{-1} de karbonil grubuna C=O gerilme bandı, 3417 cm^{-1} de karbonile ait overton, 3034 cm^{-1} de aromatik Ar-H gerilme bandı bize maddenin sentezinin başarılı olduğunu göstermiştir.

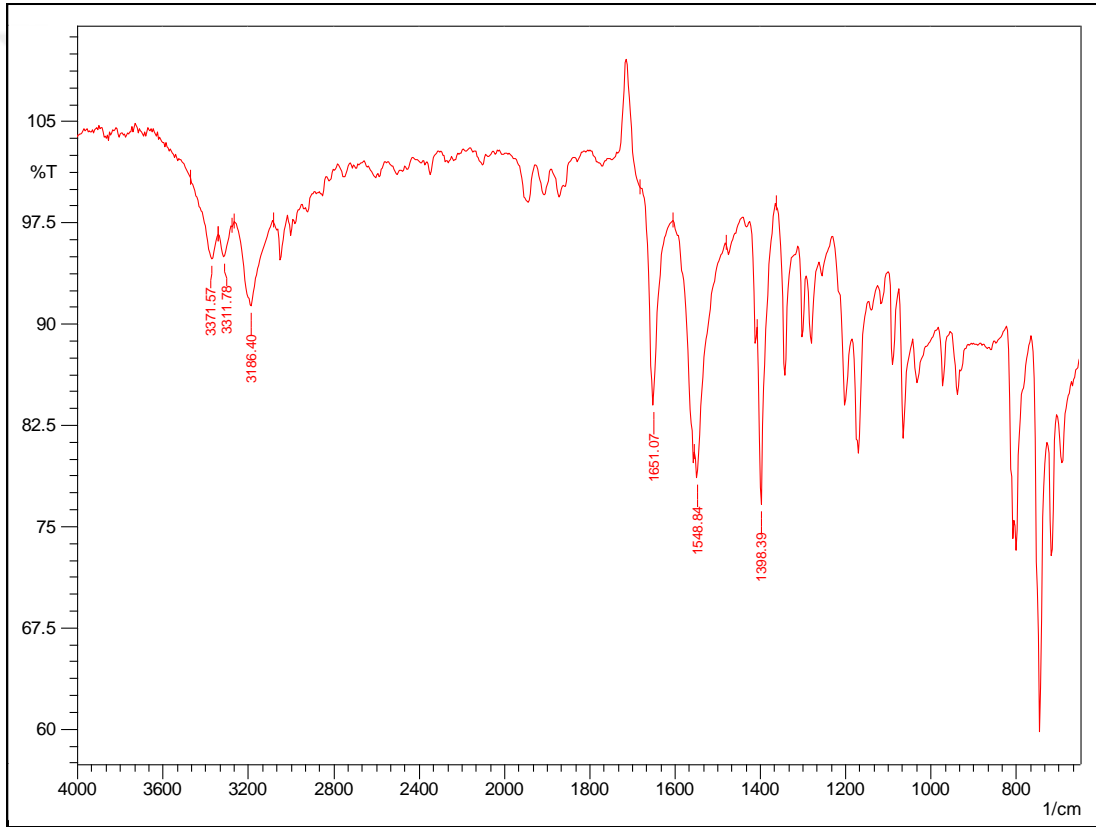
3.2.2 4,5-diazafluoren-9-hidrazon (Dafen) Sentezi ve Karakterizasyonu

Dafo (0.72 g, 3.9 mmol) 25 mL MeOH ile yan boyunlu yuvarlak dipli 50 mL lik balon içerisinde çözüldü ve geri soğutucu altında 60 °C'ye ısıtıldı. Daha sonra hazırlanan 3 mL glacial asetik asit ve 3 mL hidrazin hidrat (hidrazin hidratın aşırısı kullanıldı) çözelti karışımına damla damla eklendi. Damlatma işlemi tamamlandıktan altı saat sonra reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyon balonu ağzı açık bir şekilde çeker ocak altında

metanolün uçması için bir gece bekletildi. Elde edilen yarı ıslak ürün sinterli gooch krozesi por 4'te süzüldü; önce 5mL su sonra da 5 mL etanolle yıkandı ve 50 °C'de kurutuldu [42]. 0,5 gram sarı-beyaz pamuksu katı dafen elde edildi. Verim: % 64,9



Şekil 3. 4 Dafen molekülünün sentezi

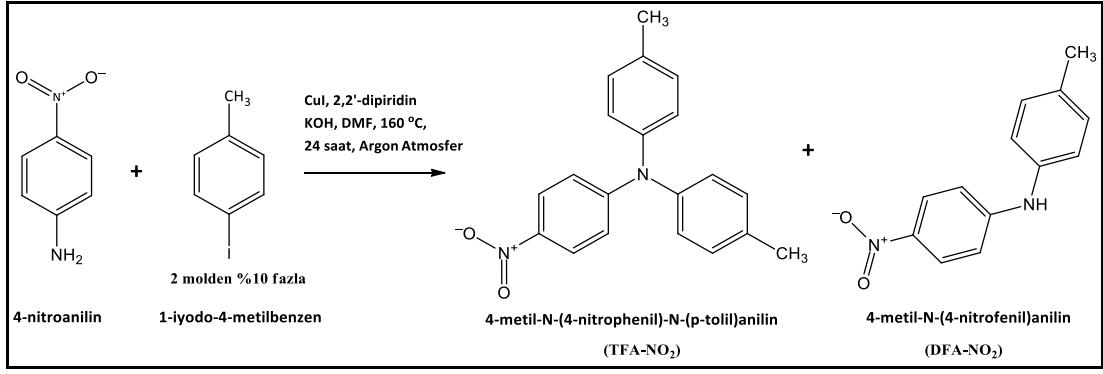


Şekil 3. 5 Dafen molekülüne ait FT-IR spektrumu

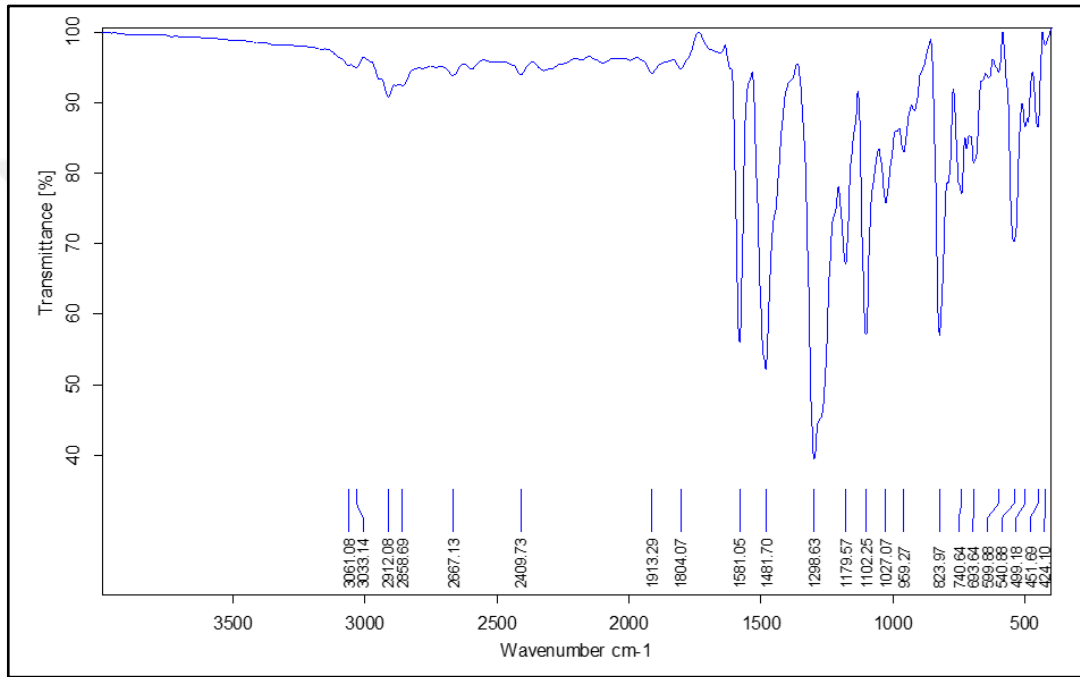
3371 ve 3311 cm⁻¹ de amin grubuna ait –NH₂ gerilme bandı ve 3186 cm⁻¹ de aromatik Ar-H gerilme bandlarının varlığı ve 1714 cm⁻¹ de ki karbonil grubuna ait -C=O gerilme bandının kaybolması bize maddenin sentezinin başarılı olduğunu göstermiştir.

3.2.3 4-metil-N-(4-nitrophenil)-N-(p-tolil)anilin (TFA-NO₂) Sentezi ve Karakterizasyonu

4-nitroanilin (0.5 gram, 3.62 mmol), 1-iyodo-4-metilbenzen(iyodotaluen) (1.7364 gram, 8 mmol), Cul (0.069 gram, 0.362 mmol), 2,2'-bipiridin (0.0565 gram, 0.362 mmol), KOH (1.95168 gram, 0.03424 mol) ve 15 mL DMF 50 mL lik armudi dipli balona konuldu. İyodotoluen, 4-nitroanilin 2 molünden %10 fazlası şeklinde reaksiyon karışımına konuldu. Argon gazı altında reaksiyon karışımı kademeli olarak önce 100 °C sonra da 160 °C'ye kadar ısıtıldı. Reaksiyon 24 saat sonra sonlandırıldı. Reaksiyon balonuna 25 mL CH₂Cl₂ konuldu, eklenen CH₂Cl₂ 250 mL lik armudi dipli başka bir balona aktarıldı. Reaksiyon balonu üç sefer daha 25 mL lik CH₂Cl₂ ile yıkandı ve 250 mL lik armudi dipli balona aktarıldı. Balonun etrafında ve içinde kalan katı H₂O ve CH₂Cl₂ eklenerek çözüldü. Balonda kalan katı madde suda çözünmektedir. Organik faz (CH₂Cl₂ fazı) ayırma hunisi kullanılarak ekstraksiyonla ayrıldı ve 250 mL lik balona eklendi. 250 mL lik armudi dipli balonda toplanan CH₂Cl₂ ve reaksiyon çözücüsü olan DMF evaoparatörde uçuruldu ve yağmsı katı elde edildi. Yapılan TLC sonucunda ve daha önceden de deneyimlediğimiz gibi TFA-NO₂ ve DFA-NO₂ olmak üzere iki madde elde edildi. 250 mL lik armudi balon içerisindeki yağmsı maddeye kolon kromatografisinde kullanacağımız Kloroform/n-Hegzan (1:1) yürütücü fazından 15 mL eklendi ve sıcak su banyosunda ağzı kapalı bir şekilde ısıtılmaya başlandı. Daha sonra çözücü miktarı göz kararı kolona verilecek miktara kadar sıcak su banyosunda uçurulmak üzere su banyosunda balonun ağzı açılarak uçuruldu ve kalan miktar silika jel 60 katı durucu fazın kullanıldığı Kloroform/n-Hegzan (1:1) yürütücü fazında kolona sıcak bir şekilde verildi ve saflaştırıldı. Elde edilen sarı katı TFA-NO₂ miktarı 0,71 gram olarak belirlendi. Verim: % 61,68. Ullmann Tipi Katılma Reaksiyonu olarak bilinen bu reaksiyon yapılan değişikliklerle literatürdeki gibi gerçekleştirilmiştir [43].

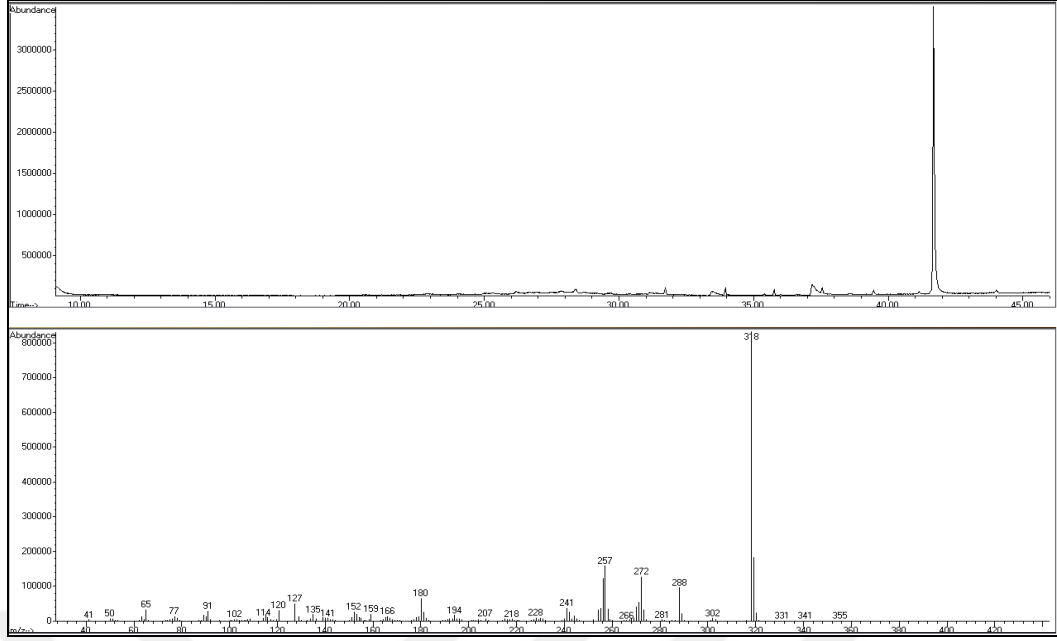


Şekil 3. 6 TFA-NO₂ molekülünün sentezi



Şekil 3. 7 TFA-NO₂ molekülüne ait FT-IR spektrumu

3000 cm⁻¹ civarında aromatik Ar-H bandı, 2900 cm⁻¹ de metil grubuna ait alifatik -CH bandı 1581 ve 1481 cm⁻¹ -NO₂ grubuna asimetrik gerilme bandları başlangıç maddemizin sentezlendiği konusunda ön bilgi verdi.

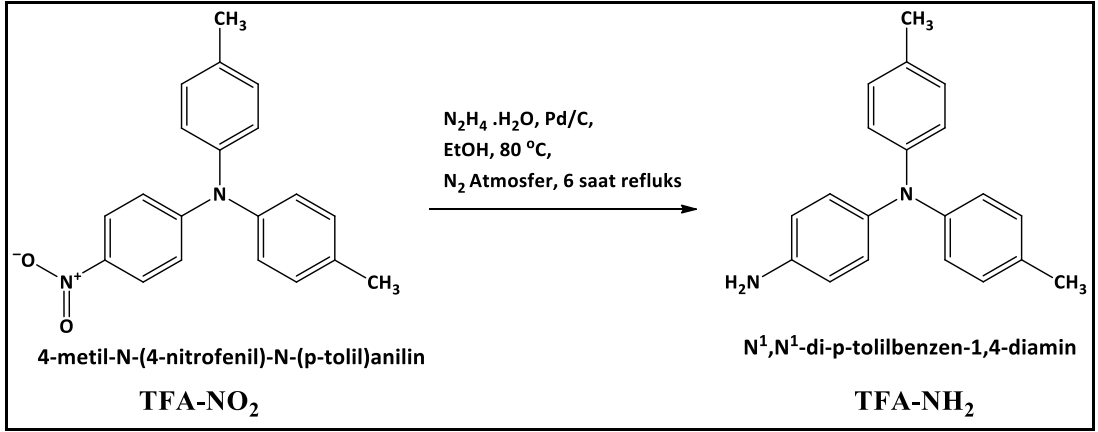


Şekil 3. 8 TFA-NO₂ molekülüne ait GC-MS kromatogramı ve kütle spektrumu

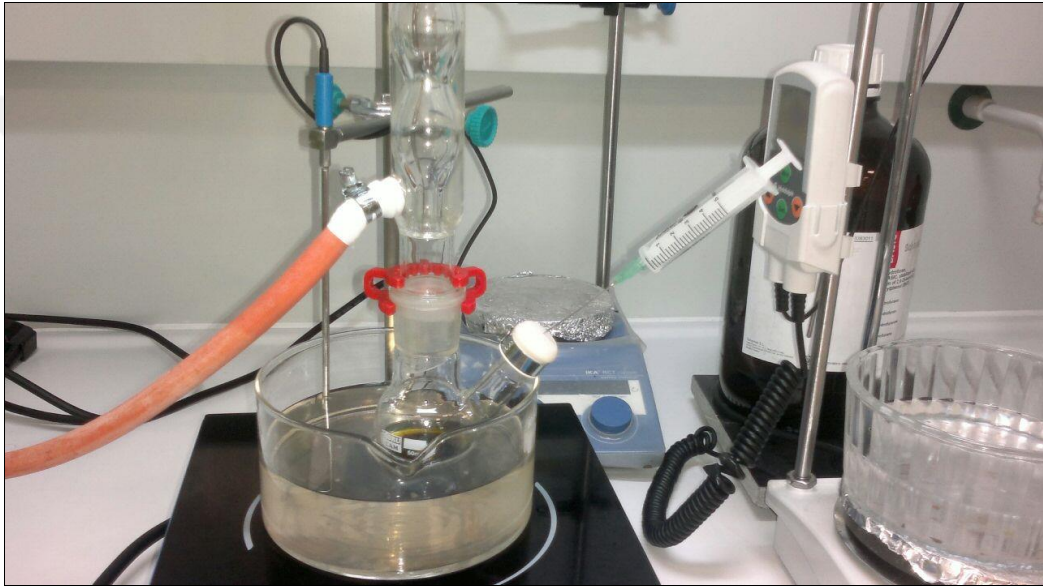
Kütle spektroskopisi ölçümlerinde maddemizin hem yüksek saflıkta olduğu görüldü hem de molekül iyon piki m/z: 318 [M⁺] ölçülerek sentezin başarılı bir şekilde yapıldığı anlaşıldı.

3.2.4 N¹,N¹-di-p-tolilbenzen-1,4-diamin (TFA-NH₂) Sentezi ve Karakterizasyonu

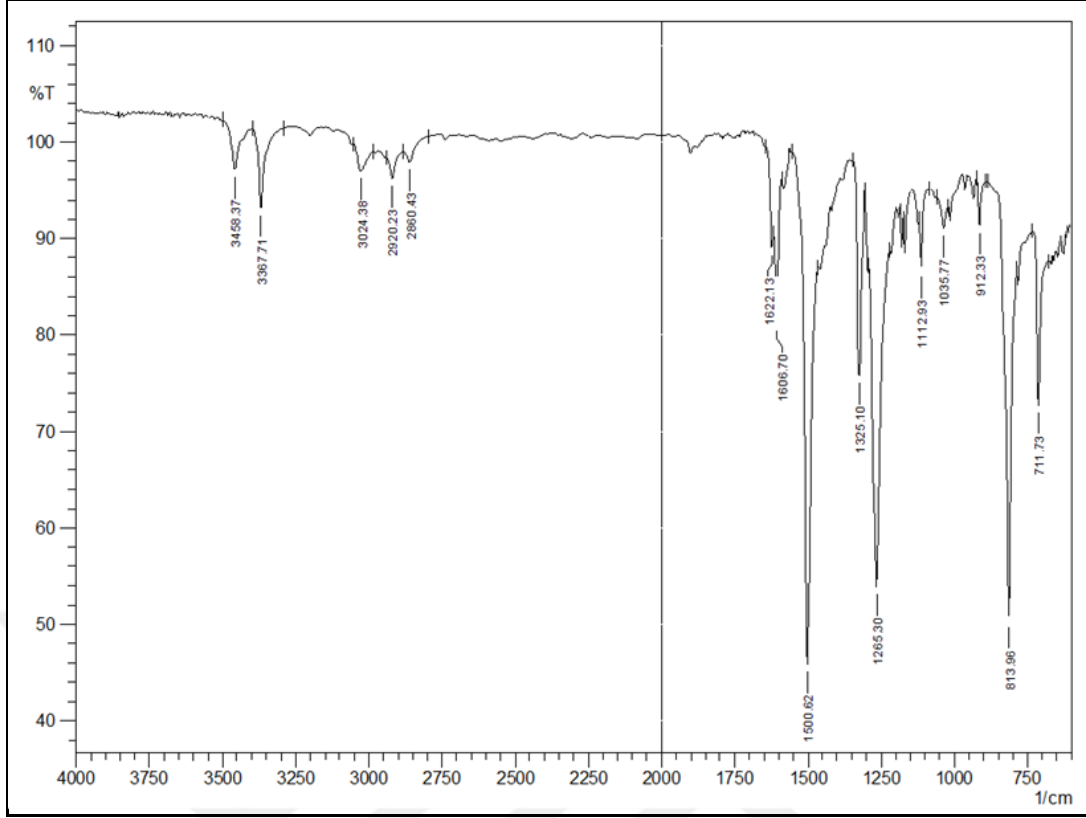
TFA-NO₂ (0,5 gram, 1,57 mmol), 0.0137 gram Pd/C ve 5 ml etanol tek boyunlu 50 mL lik balona konuldu. Yan boyuna plastik tıpa takıldı. Reaksiyon karışımı azot gazı altında 80 °C'de kaynatıldı. Süspansiyon halindeki reaksiyon karışımına 0,40 mL N₂H₄.H₂O yan boyundaki plastik tıpadan şırınga yardımı ile damla damla 15 dakikada eklendi (Şekil 3. 24). Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımı 6 saat kaynatıldı. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra mavi band süzgeç kâğıdında ile Pd/C katalizörünün ayrılması için süzüldü. Süzüntü evaoparatörde uçuruldu. Elde edilen katı madde CHCl₃ yürütücü fazında kolon kromatografisinde ayrıldı [44]. Elde edilen gri katı ürün miktarı 0,275 gram olarak belirlenmiştir. Verim: %60,73



Şekil 3. 9 TFA-NH₂ molekülünün sentezi

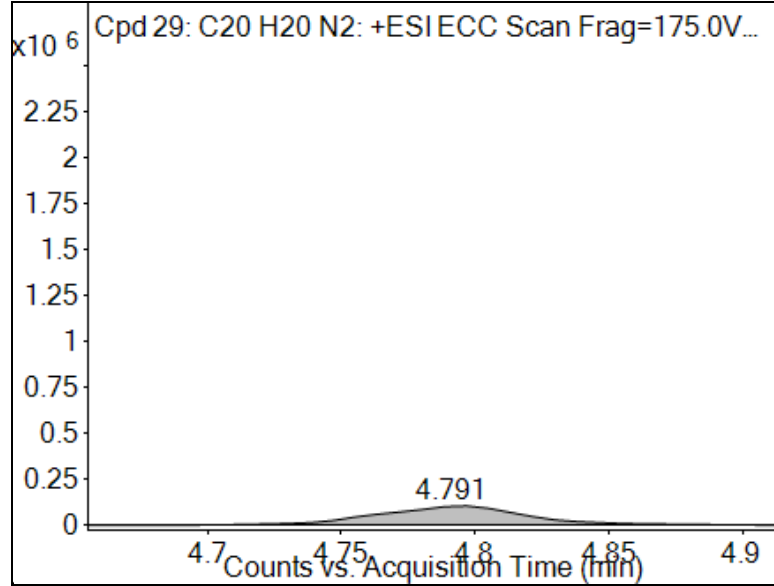


Şekil 3. 10 Hidrazin hidrat'ın şırıngadan eklenmesi (1)

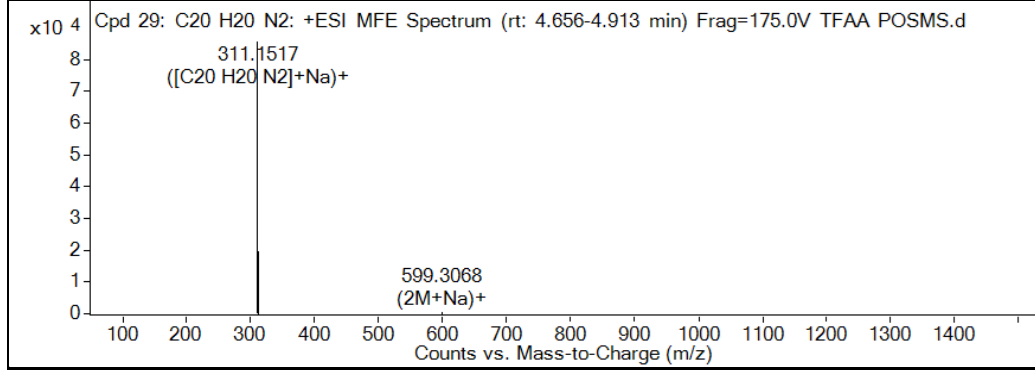


Şekil 3. 11 TFA-NH₂ molekülüne ait FT-IR spektrumu

3458 ve 3367 cm⁻¹ de -NH₂ grubuna ait gerilme bandları, 3024 cm⁻¹ de aromatik Ar-H bandı, 2920 cm⁻¹ de alifatik C-H gerilme bandları gözükmemektedir.



Şekil 3. 12 TFA-NH₂ molekülüne ait Q-TOF kromatogramı



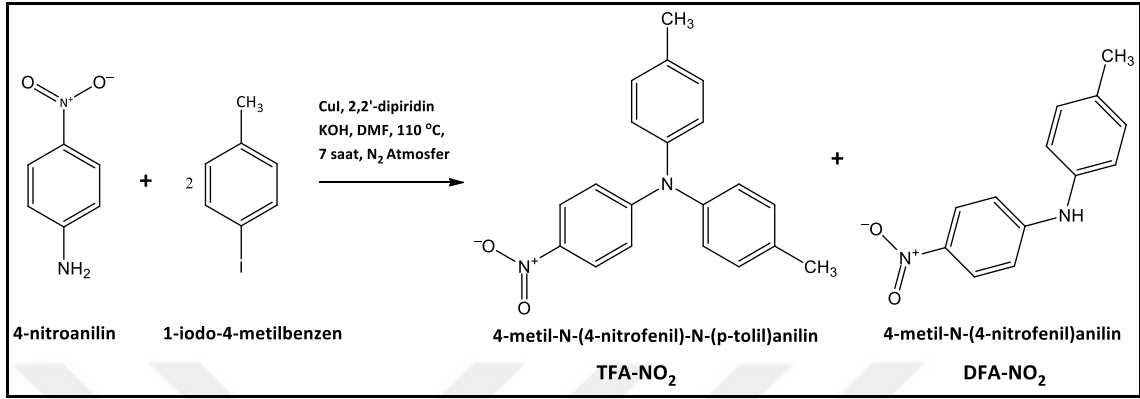
Şekil 3. 13 TFA-NH₂ molekülüne ait Q-TOF MS spektrumu

Molekül iyon piki m/z: 311,1517 [M⁺] çıkmasının nedeni Na⁺ iyonundan ötürüdür. Analiz sonuçlarında elde edilen maddenin saflığı ve kütlesi tam sonuç verdi. Maddemizin kütlesi sodyum molekül iyon pikinden çıkarıldığında 311,1517 - Na⁺= 288,16 olarak bulundu.

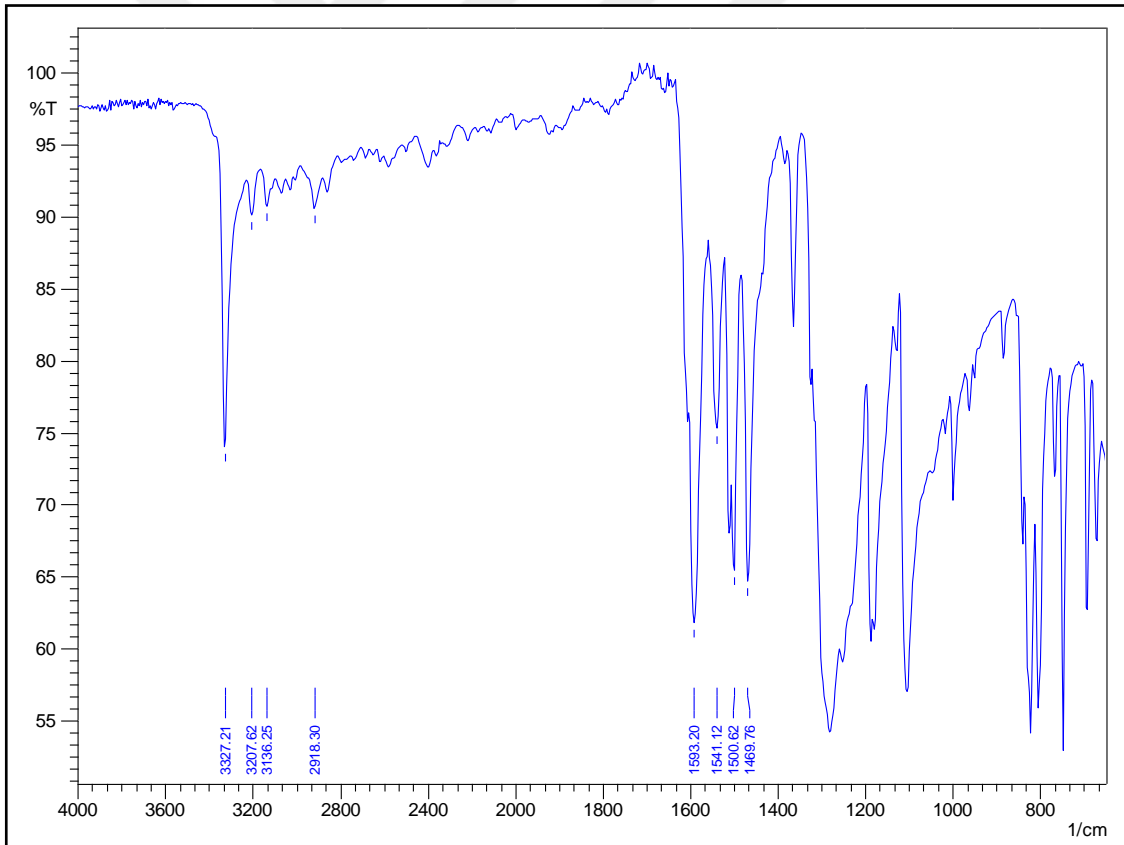
3.2.5 4-metil-N-(4-nitrofenil)anilin (DFA-NO₂) Sentezi ve Karakterizasyonu

4-nitroanilin (0,5 gram, 3.62 mmol), 1-iyodo-4-metilbenzen (iyodotolüen) (1.73 gram, 8 mmol), CuI (0.069 gram, 0.362 mmol), 2,2'bipiridin (0.0565 gram, 0.362 mmol), KOH (1.95168 gram, 0.03424 mol) ve 15 ml DMF 50 mL lik armudi dipli balona konuldu. Argon gazı altında reaksiyon karışımı kademeli olarak önce 100 °C sonra da 110 °C'ye kadar ısıtıldı. Reaksiyon 7 saat sonra sonlandırıldı. Reaksiyon balonu üç sefer daha 25 mL CH₂Cl₂ ile yıkandı ve 250 mL lik armudi dipli balona aktarıldı. 250 mL lik armudi dipli balonda toplanan CH₂Cl₂ ve reaksiyon çözücüsü olan DMF evaoparatörde uçuruldu ve yağımsı katı elde edildi. Yağımsı katı birkaç defa DCM ile çözüldü, ısıtıldı ve yıkandı; gooch krozesinde (por4) süzüldü. Siyah partiküller sürekli çökmeye devam etti ve yağımsılık devam etti. Kloroform/n-Hegzan (1:1) yürütücü fazında yaptığımız TLC sonuçlarında öngördüğümüz üzere iki madde görüldü. Yağımsılığı gidermek için madde yürütücü fazı olan Kloroform/n-Hegzan (1:1) çözüldü ve ısıtıldı. Kloroform/n-Hegzan (1:1) yürütücü fazında madde sıcak bir şekilde kolon kromatografisine verilip saflaştırıldı. Tüplere topladığımız oluşan her iki madde de kolon sırasında küçük miktarda sıvı olarak alınıp GC-MS'e verildi ve spektrumlarına bakıldı. GC-MS sonuçlarından DFA-NO₂ kolonda ikinci gelen, TFA-NO₂ ilk gelen madde olarak belirlendi. 0.627 gram sarı katı madde elde edildi. Verim: %76. Bu reaksiyonda başlangıçtaki amaç

TFA-NO₂'yi sentezlemekti. Reaksiyon şartları iki arillenmeye yetmediği anlaşıldığından daha sonra TFA-NO₂ sentezi başlangıç madde miktarlarına dokunmadan sıcaklık ve süre değiştirilerek yapıldı. Ullmann Tipi Katılma Reaksiyonu olarak bilinen bu reaksiyon yapılan değişikliklerle literatürdeki gibi gerçekleştirilmiştir [43].

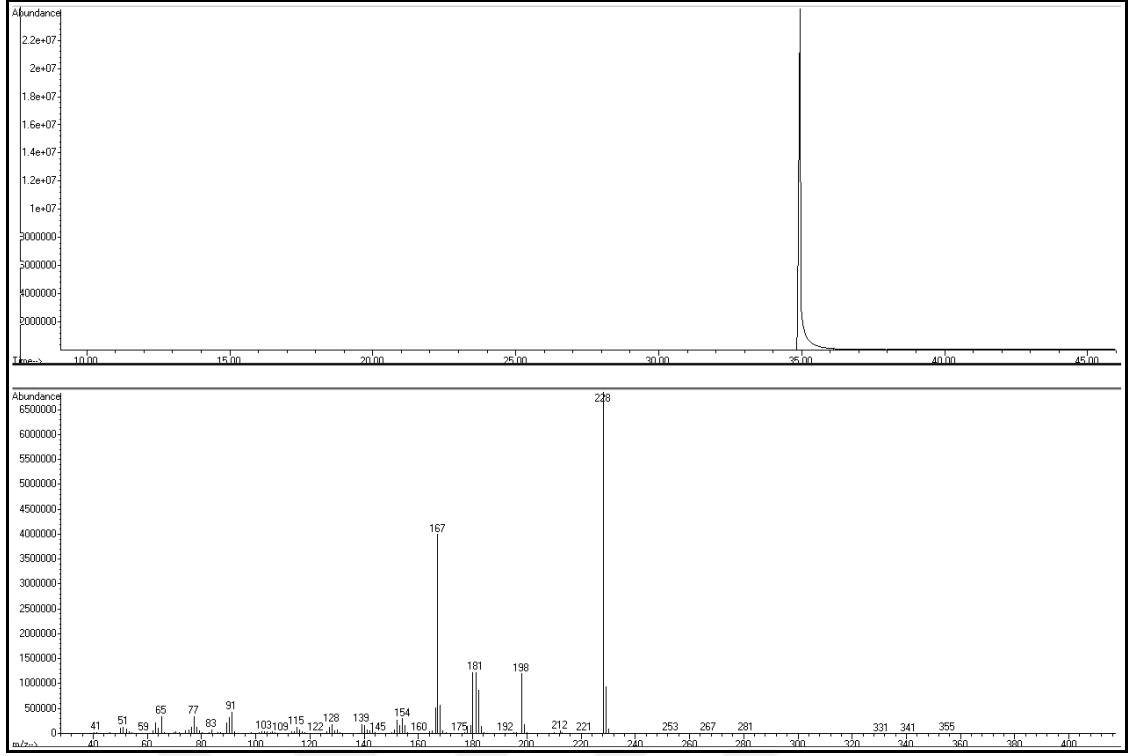


Şekil 3. 14 DFA-NO₂ molekülünün sentezi [43]



Şekil 3. 15 DFA-NO₂ molekülüne ait FT-IR Spektrumu

3327 cm⁻¹ de -NH gerilme bandı, 3000 cm⁻¹ civarı aromatik Ar-H gerilme bandı, 2900 cm⁻¹ civarı alfatik C-H gerilme bandı, 1593 ve 1541 cm⁻¹ de -NO₂ asimetrik gerilme bandı gözükmektedir.

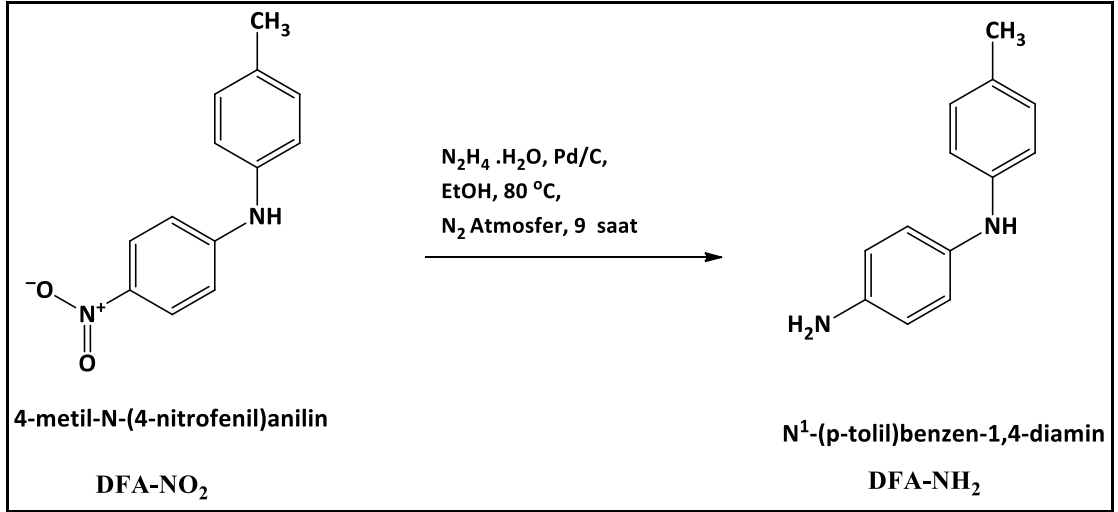


Şekil 3. 16 DFA-NO₂ molekülüne ait GC-MS kromatogramı ve kütle spektrumu

Maddemizin moleküler piki m/z: 228 [M⁺] olarak ölçülmüştür.

3.2.6 N¹-(p-tolil)benzen-1,4-diamin (DFA-NH₂) Sentezi ve Karakterizasyonu

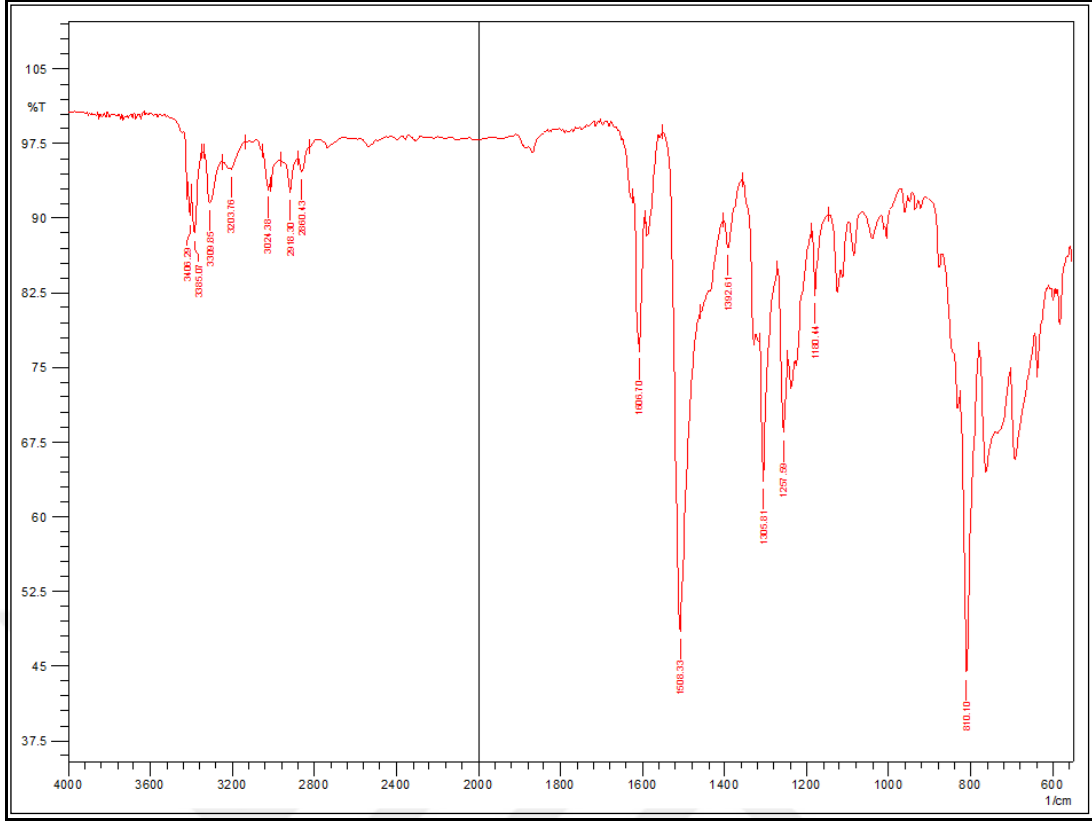
DFA-NO₂ (0,5 gram, 2,2 mmol), 0.02 gram Pd/C ve 5 mL etanol tek boyunlu 50 mL lik balona konuldu. Yan boyuna plastik tıpa takıldı. Reaksiyon karışımı azot gazı altında 80 °C'de kaynatıldı. Süspansiyon halindeki reaksiyon karışımına 0.5 mL N₂H₄.H₂O yan boyundaki plastik tıpadan şırınga yardımı ile damla damla 15 dakikada eklendi. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımı 9 saat kaynatıldı. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra mavi band süzgeç kâğıdında ile Pd/C katalizörünün ayrılması için süzüldü. Süzüntü evaoparatörde uçuruldu. Elde edilen katı madde CHCl₃ yürütücü fazında kolon kromatografisinde saflaştırıldı. Elde edilen ürün miktarı 0,38 gram gri katı olarak belirlenmiştir [44]. Verim: %87,73



Şekil 3. 17 DFA-NH₂ molekülünün sentezi

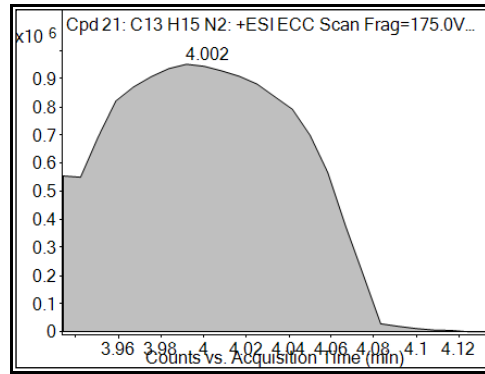


Şekil 3. 18 Hidrazin hidrat'ın şiringadan eklenmesi (2)

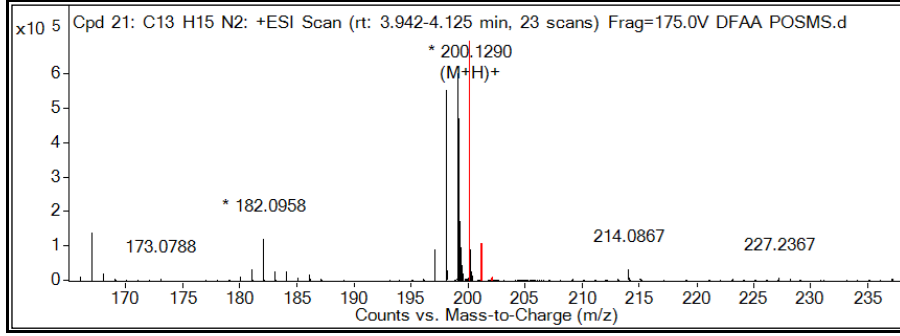


Şekil 3. 19 DFA-NH₂ molekülüne ait FT-IR spektrumu

3309, 3386 ve 3406 cm⁻¹ de -NH ve -NH₂ gerilme bandları girişim yapmıştır fakat gözükmemektedir. Ar-H ve C-H gerilme bandları sırasıyla 3000 ve 2900 cm⁻¹ görülmektedir.



Şekil 3. 20 DFA-NH₂ molekülüne ait Q-TOF kromatogramı

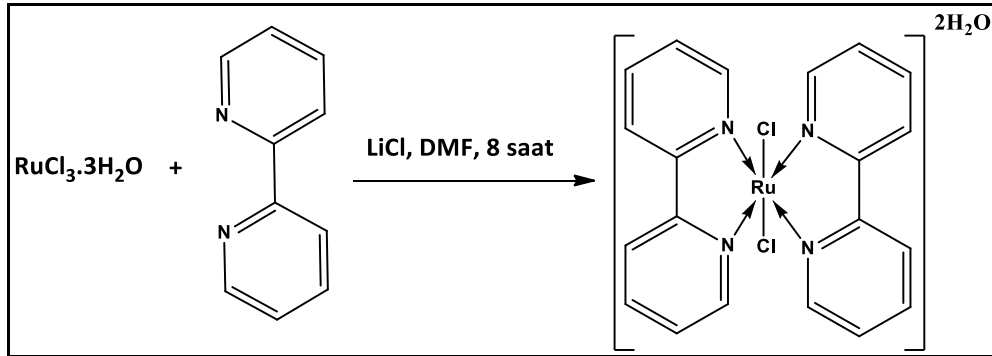


Şekil 3. 21 DFA-NH₂ molekülüne ait Q-TOF kütle spektrumu

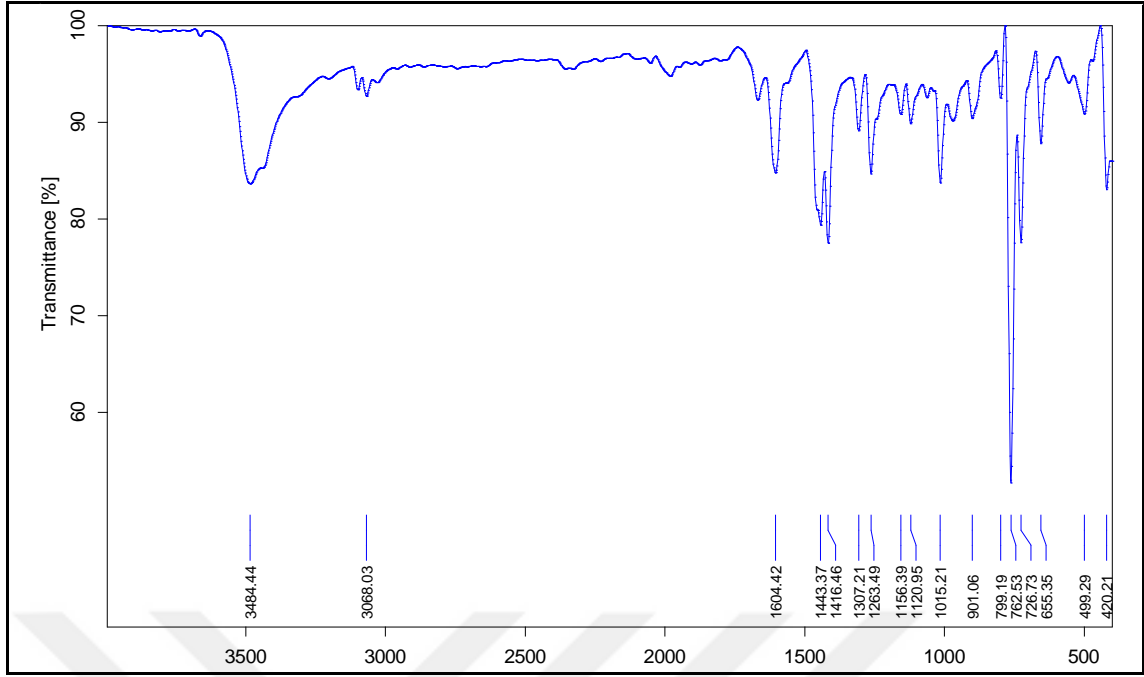
Moleküler pik m/z: 200.129[M⁺H]⁺ olarak bulunmuştur. Maddemizin kütlesi 198.129'dur.

3.2.7 cis-(bpy)₂RuCl₂.2H₂O Sentezi ve Karakterizasyonu

RuCl₃ (0.5 gram, 2.41 mmol), 2,2'-bipiridin (0.7524 gram, 4.82 mmol), LiCl (0.00685 gram, 0.1675 mmol) ve 10 ml DMF 25 ml lik yuvarlak dipli balona konuldu 8 saat magnetik karıştırıcılı ısıtıcı ile karıştırılıp kaynatıldı. Resaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu, 100 ml aseton ile bir gece boyunca 0 °C sıcaklıkta tutuldu. Gooch Krozesi (por4) de süzülen reaksiyon karışımından elde edilen katı 10 ml lik porsiyonlar halinde önce üç defa su ve sonra üç defa soğuk dietileter ile yıkandı. Vakum altında kurutuldu. Koyu yeşil-siyah ve kırmızı-koyu kırmızı ürün elde edildi [45]. 0.798 gram madde elde edildi. Verim: % 68

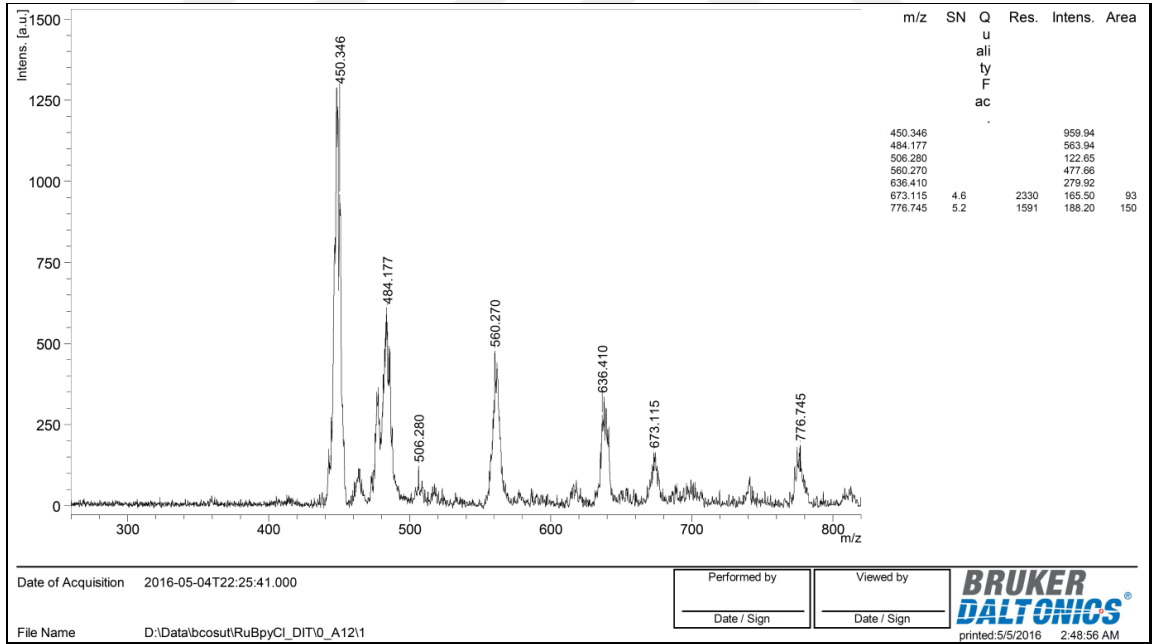


Şekil 3. 22 cis-(bpy)₂RuCl₂.2H₂O kompleksinin sentezi



Şekil 3. 23 cis-(bpy)₂RuCl₂.2H₂O kompleksine ait FT-IR Spektrumu

3484 cm⁻¹ de madde su çekici olduğundan -OH bandı, 3086 cm⁻¹ de aromatik Ar-H gerilmeleri görünmektedir.



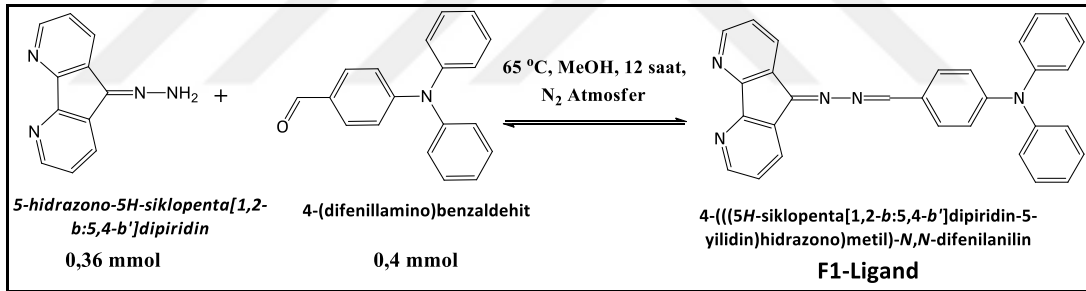
Şekil 3. 24 cis-(bpy)₂RuCl₂.2H₂O kompleksine ait MALDI-TOF MS spektrumu

m/z: 484.177 olarak ölçülmüştür. 776, 673, 560 vb. pikler kullanılan matriksten (DIT: 1,8,9-trihidroksiantresen) dolaydır.

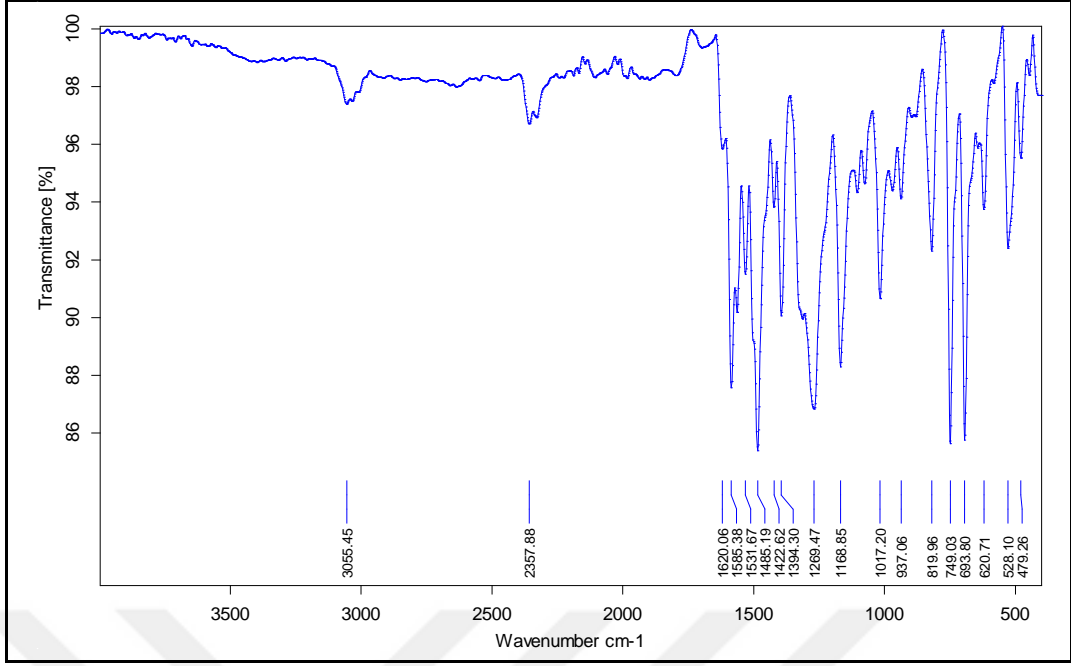
3.3 Hedef Bileşiklerin Sentezi ve Karakterizasyonu

3.3.1 4-(((5H-siklopenta[1,2-b:5,4-b']dipiridin-5-yilidin)hidrazono)metil)-N,N-difenilanilin (F1) Sentezi ve Karakterizasyonu

Başlangıç maddeleri (Şekil 3. 25 te belirtilen miktarlarda) reaksiyon konulmadan bir gün önce 50 ml balona birlikte konuldu; 30 °C'de vakumsuz 24 saat kurutuldu. Aldehit grubunun miktarı yaklaşık olarak amin grubundan molce % 8 fazla alındı. Reaksiyon balonuna 15 ml metanol eklendi ve reaksiyon karışımından azot gazı geçirildi. 65 °C'de 12 saat azot gazı altında reaksiyon sürdürüldü. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra reaksiyon balonu -10 °C'ye soğutuldu. Daha sonra azot gazı altında bir gece karanlıkta bekletildi. Oluşan açık kırmızı kristaller süzüldü ve soğuk metanolle yıkandı. 0,07 gram madde elde edildi. Verim : % 43. Süzüntü elde edildikten sonra hem oluşan ürünün toplanması ile hem de ortama başlangıç maddesinden eklenmesiyle dengenin ürünler yönüne kayması sağlandı ve sürekli reaksiyon ortamı oluşturuldu. Bu şekilde toplam ürün 0,12 gram olarak elde edildi.

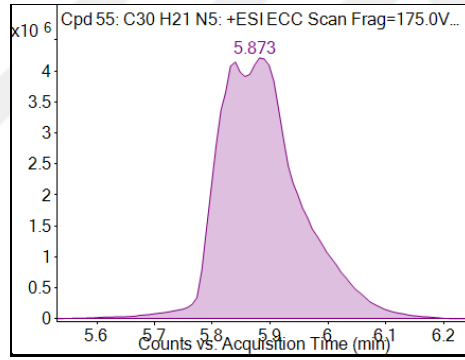


Şekil 3. 25 F1-Ligand molekülünün sentezi

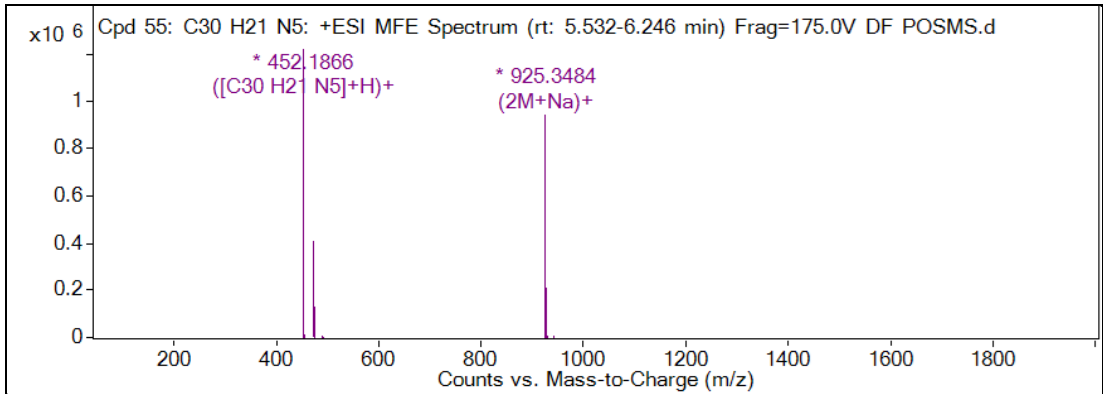


Şekil 3. 26 F1 molekülüne ait FT-IR spektrumu

3055 cm^{-1} de aromatik Ar-H bandı, 1620 cm^{-1} de C=N(imin) gerilmesi bulunmaktadır.

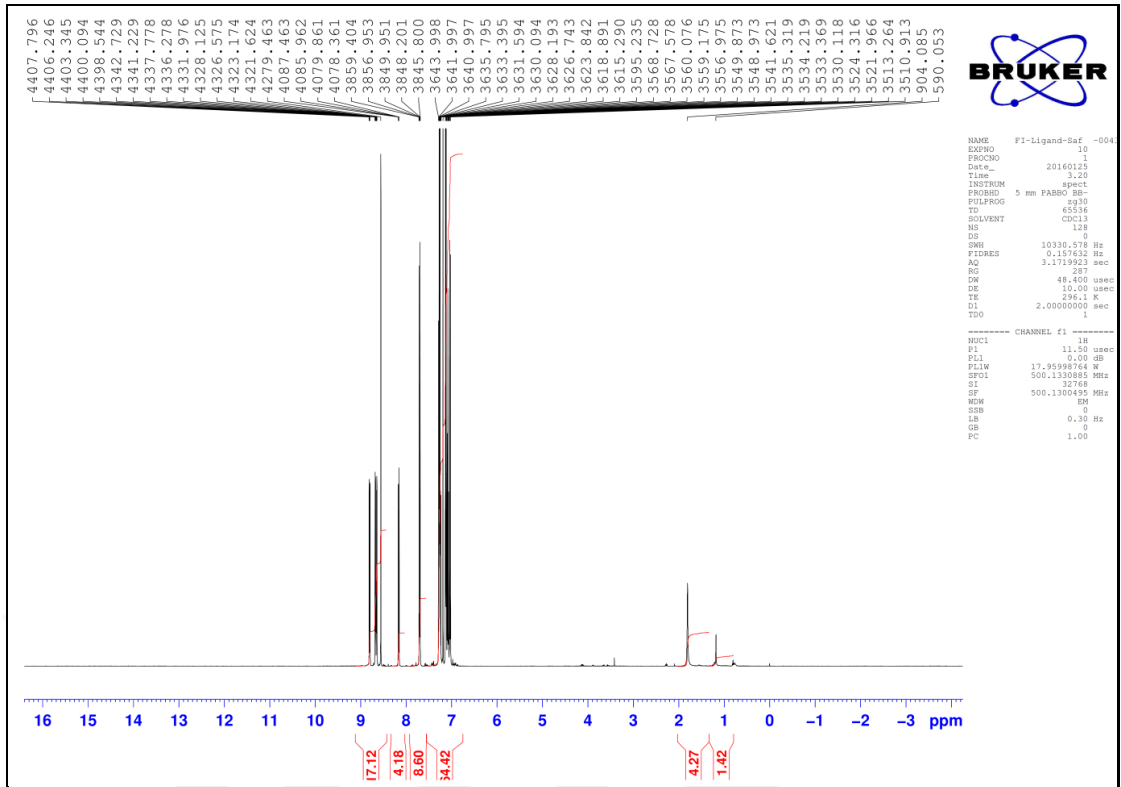


Şekil 3. 27 F1-Ligand molekülüne ait Q-TOF kromatogramı

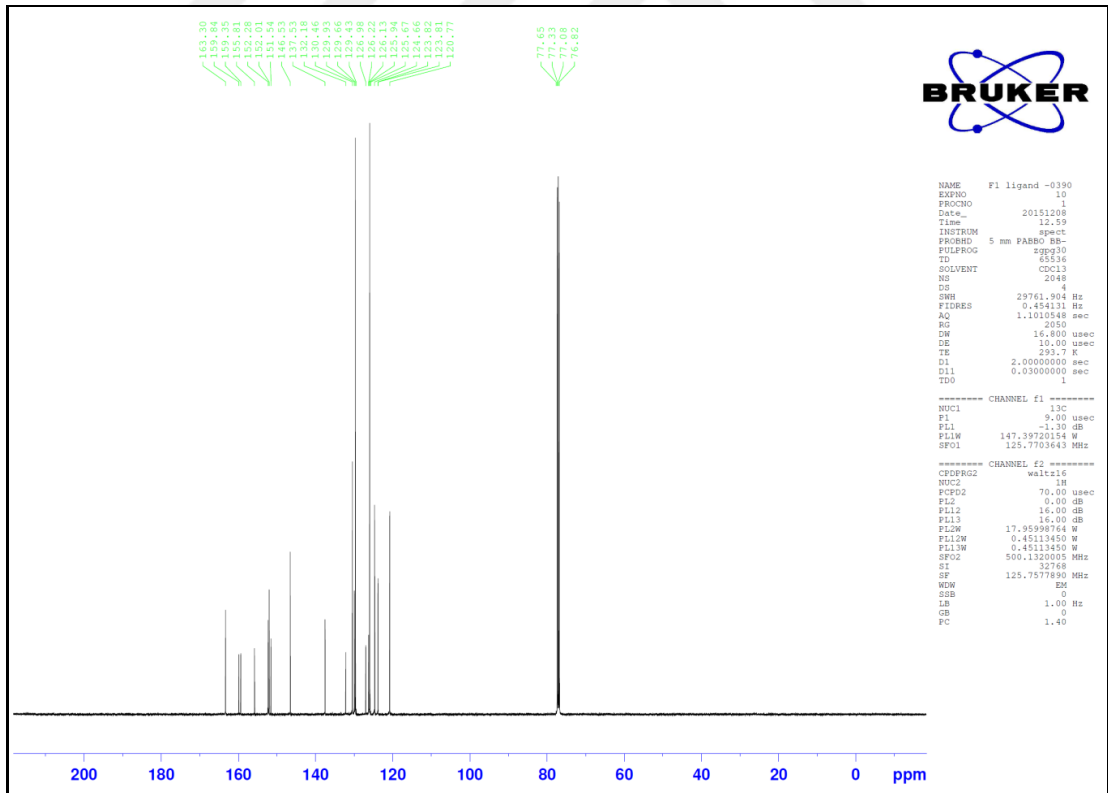


Şekil 3. 28 F1-Ligand molekülüne ait Q-TOF MS spektrumu

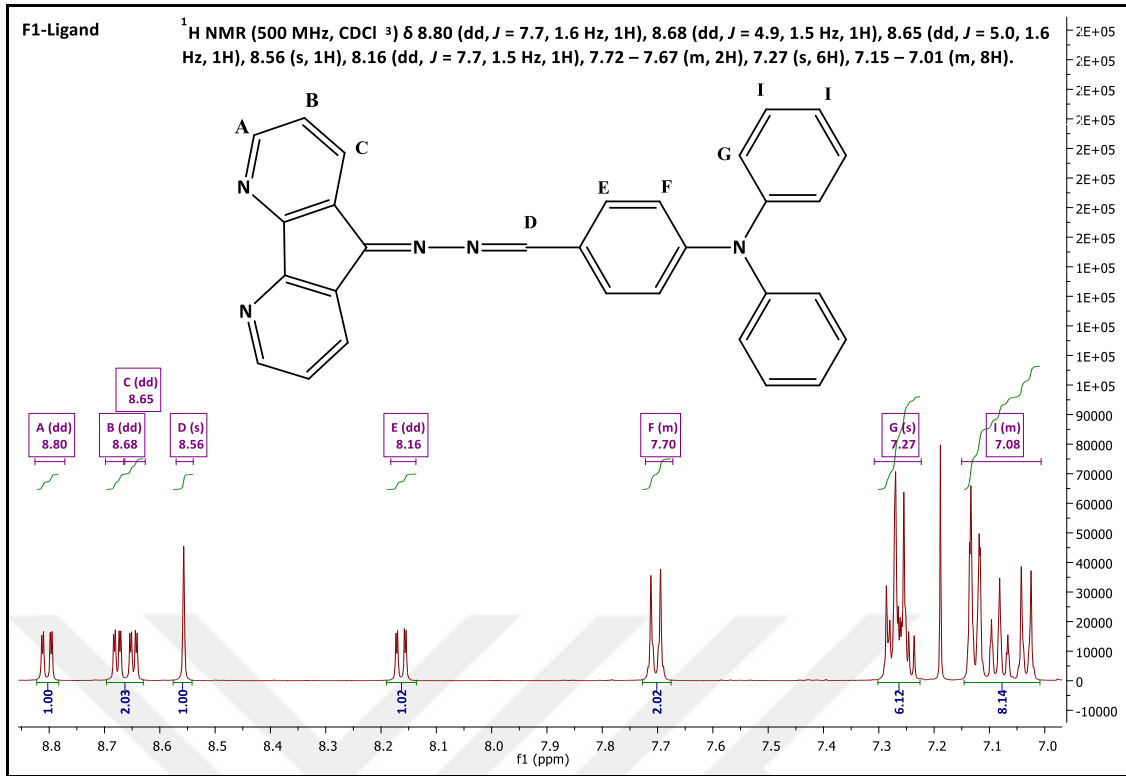
Kütle spektroskopisi ölçümü sonucunda maddenin molekül iyon piki m/z: 451,18 olarak bulundu.



Şekil 3. 29 F1 molekülüne ait ^1H -NMR spektrumu

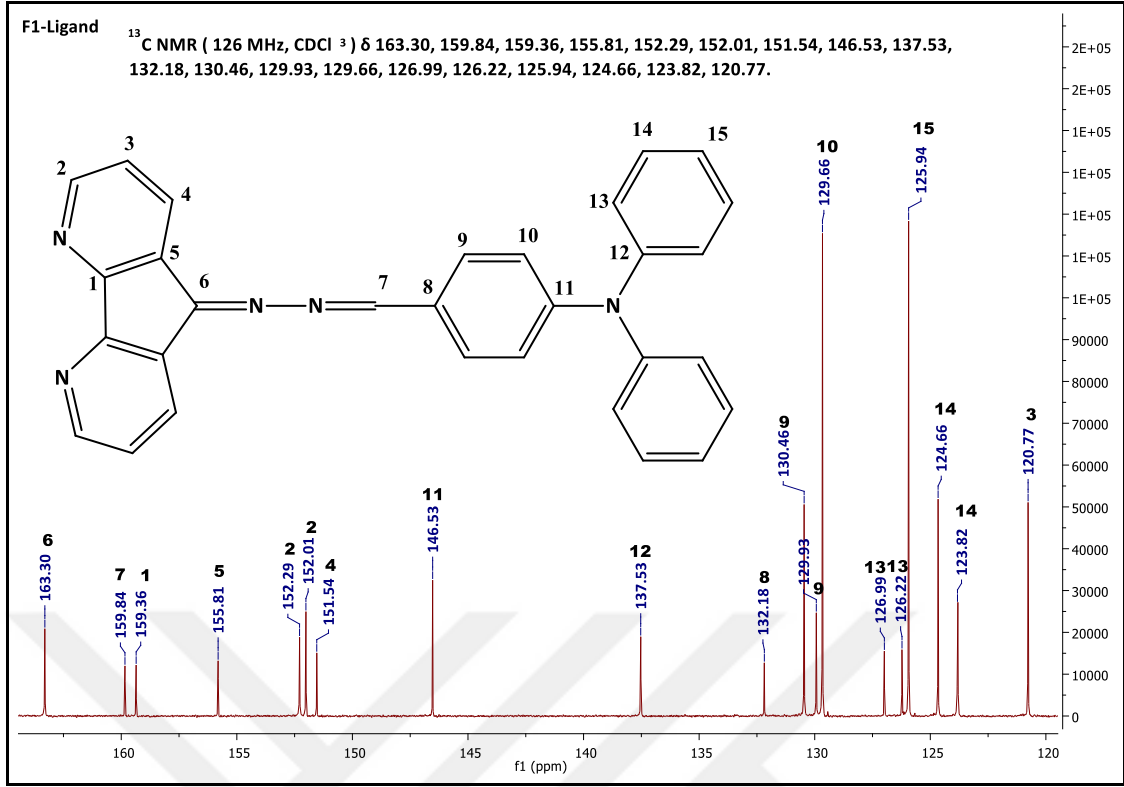


Şekil 3. 30 F1 molekülüne ait ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 3. 31 F1 molekülünün ^1H -NMR spektrumu açıklaması

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 8.80 (dd, $J = 7.7, 1.6$ Hz, 1H), 8.68 (dd, $J = 4.9, 1.5$ Hz, 1H), 8.65 (dd, $J = 5.0, 1.6$ Hz, 1H), 8.56 (s, 1H), 8.16 (dd, $J = 7.7, 1.5$ Hz, 1H), 7.72 – 7.67 (m, 2H), 7.27 (s, 6H), 7.15 – 7.01 (m, 8H).

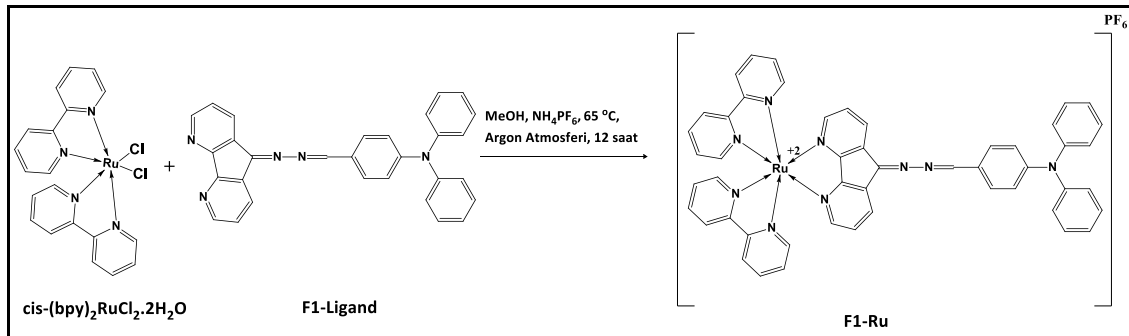


Şekil 3. 32 F1 molekülünün ^{13}C -NMR spektrumu açıklaması

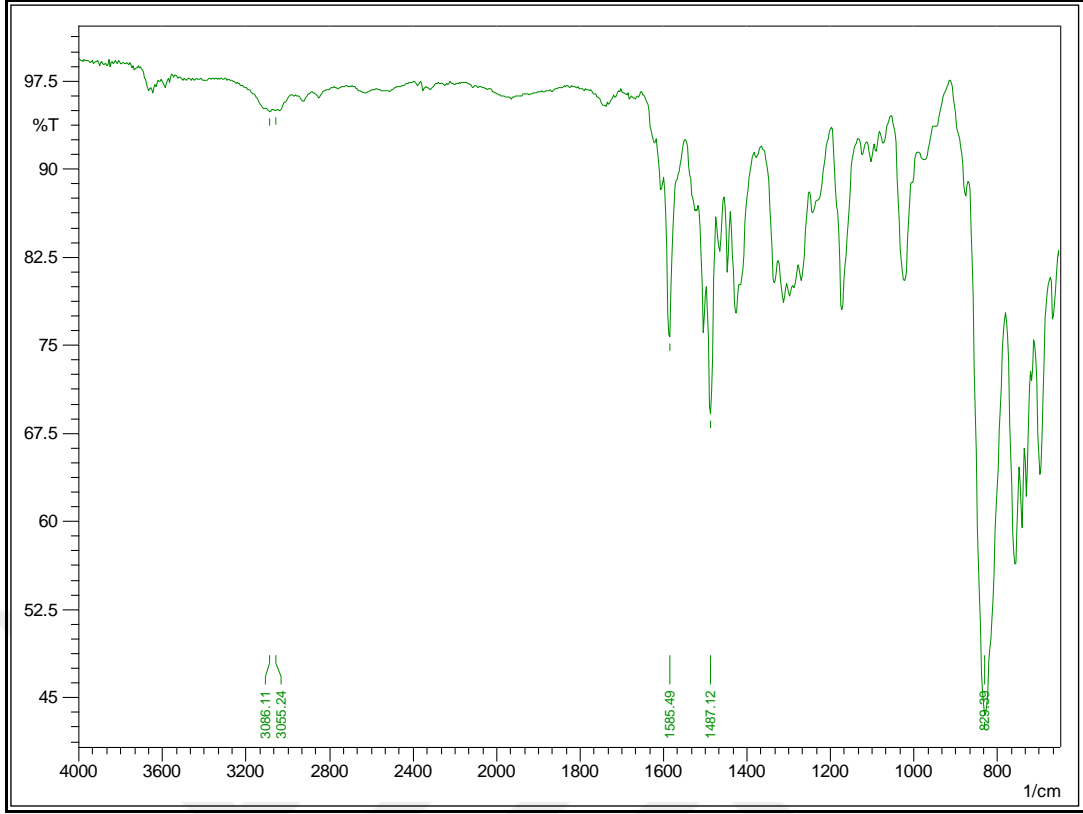
^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 163.30, 159.84, 159.36, 155.81, 152.29, 152.01, 151.54, 146.53, 137.53, 132.18, 130.46, 129.93, 129.66, 126.99, 126.22, 125.94, 124.66, 123.82, 120.77.

3.3.1.1 $[\text{Ru}(\text{F1-Ligand})(\text{bpy})_2]^{+2}$ Kompleksi (F1-Ru) Sentezi ve Karakterizasyonu

F1-Ligand (30.0 mg, 0.00665 mmol), $\text{cis}(\text{bpy})_2\text{RuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (32.181 mg, 0.00665 mmol), NH_4PF_6 (10.834 mg, 0.00665 mmol) 25 ml'lik yuvarlak dipli balon içerisinde 10 ml metanol ile çözdürüldü. 65°C 'de 12 saat argon altında reaksiyon kaynatıldı. 65,00 mg siyah katı Ru-F1 kompleksi elde edildi.

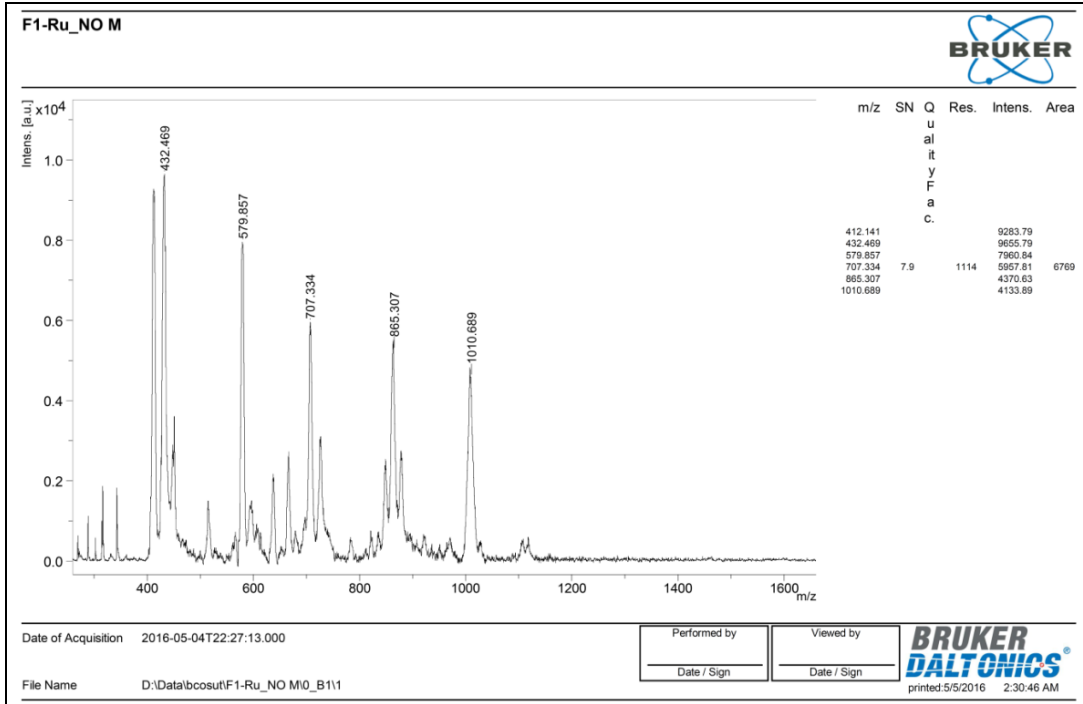


Şekil 3. 33 F1-Ru kompleksinin sentezi



Şekil 3. 34 F1-Ru kompleksine ait FT-IR spektrumu

3055 ve 3086 cm^{-1} civarında aromatik Ar-H bandı görünmektedir. 1620 cm^{-1} de bulunan C=N gerilim bandı kaybolmuştur.

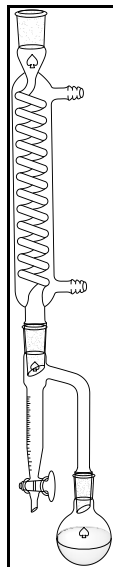


Şekil 3. 35 F1-Ru kompleksine ait MALDI-TOF MS spektrumu

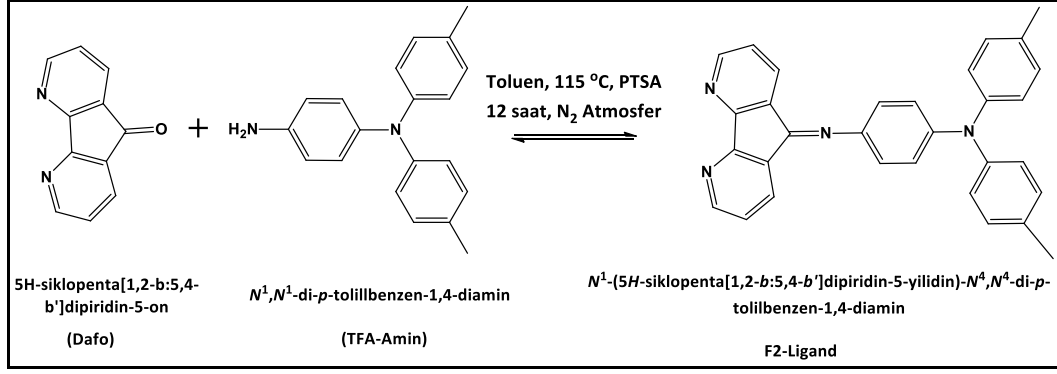
Yapılan kütle spektroskopisi ölçümleri kompleksin başarılı olarak sentezlendiğinin en önemli kanıtı olarak moleküler iyon piki 1010,689 olarak bulunmuştur. Matriks kullanılmadan ölçüm yapılmıştır.

3.3.2 N¹-(5H-siklopenta[1,2-b:5,4-b']dipiridin-5-yilidin)-N⁴,N⁴-di-p-tolilbenzen-1,4-diamin (F2) Sentezi ve Karakterizasyonu

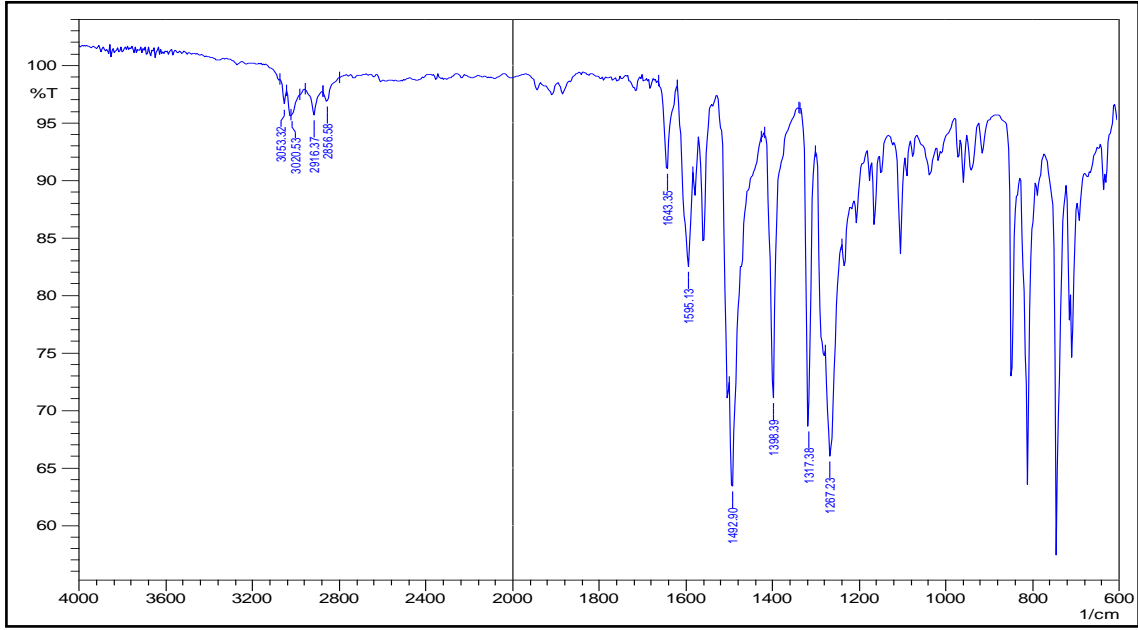
Dafo (0,08 gram, 0,44 mmol), TFA-NH₂ (0,1240 gram, 0.43 mmol), 7,5 mg p-tolüen sülfonik asit (katalizör) 50 ml'lik yuvarlak dipli balonun içine konuldu. Balona 20 ml tolüen çözücü olarak eklendi. Reaksiyon düzeneği Dean-Stark tuzağı ile kuruldu (Şekil 3. 28). Dean-Stark tuzağı reaksiyon sonucunda oluşan ürünlerden suyu ortamdaki uzaklaştırmak için kullanılmıştır. Schiff bazı oluşumu tersinir bir reaksiyondur, ortamdaki su uzaklaştırılarak reaksiyon ürünleri yönüne kaydırılır. 115 °C sıcaklıkta azot atmosferinde 12 saat reaksiyon sürdürüldü ve sonlandırıldı. TLC sonuçlarından reaksiyon ortamına ürünle beraber Dafo ve TFA-Amin çıkmıştır. Dafo sıcak suda çözüldüğünden ürün kaynar su ile yıkandı p-tolüen sülfonik asit ile birlikte aynı zamanda sıcak su ile uzaklaştırılmıştır. TFA-Amin ile F2 Kloroform/n-Hegzan (4:1) yürütücü fazında silika jel 60 sabit fazı kullanılarak kolon kromatografisinde ayrıldı [46]. Ürünümüz 0,15 gram kırmızı renkte katı olarak elde edildi. Verim: %77



Şekil 3. 36 Dean-Stark ile kurulan reaksiyon düzeneği

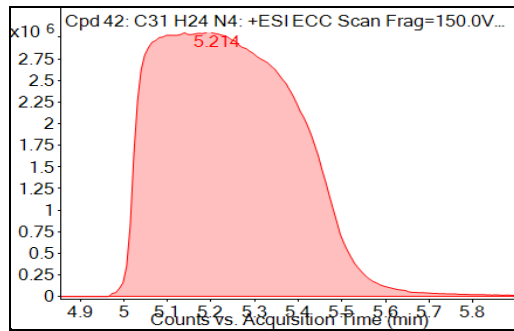


Şekil 3. 37 F2 molekülünün sentezi

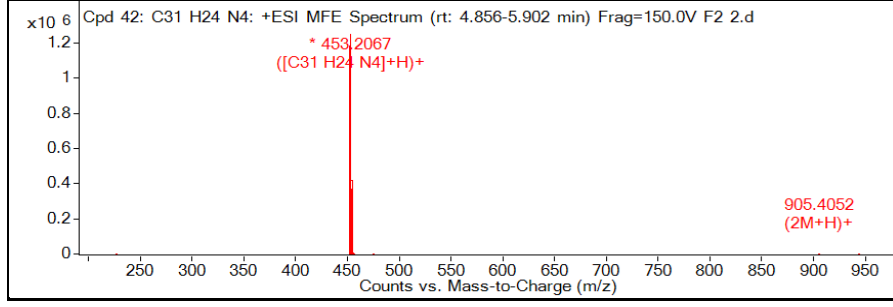


Şekil 3. 38 F2-Ligand molekülüne ait FT-IR spektrumu

NH_2 grubuna ait bandların kaybolması maddenin sentezinin başarılı bir şekilde yapıldığını gösterdi. 3000 cm^{-1} civarı aromatik Ar-H bandı ve 2900 cm^{-1} alifatik C-H gerilim bandlarının kalması da sentezin başarısını kanıtlar niteliktedir.

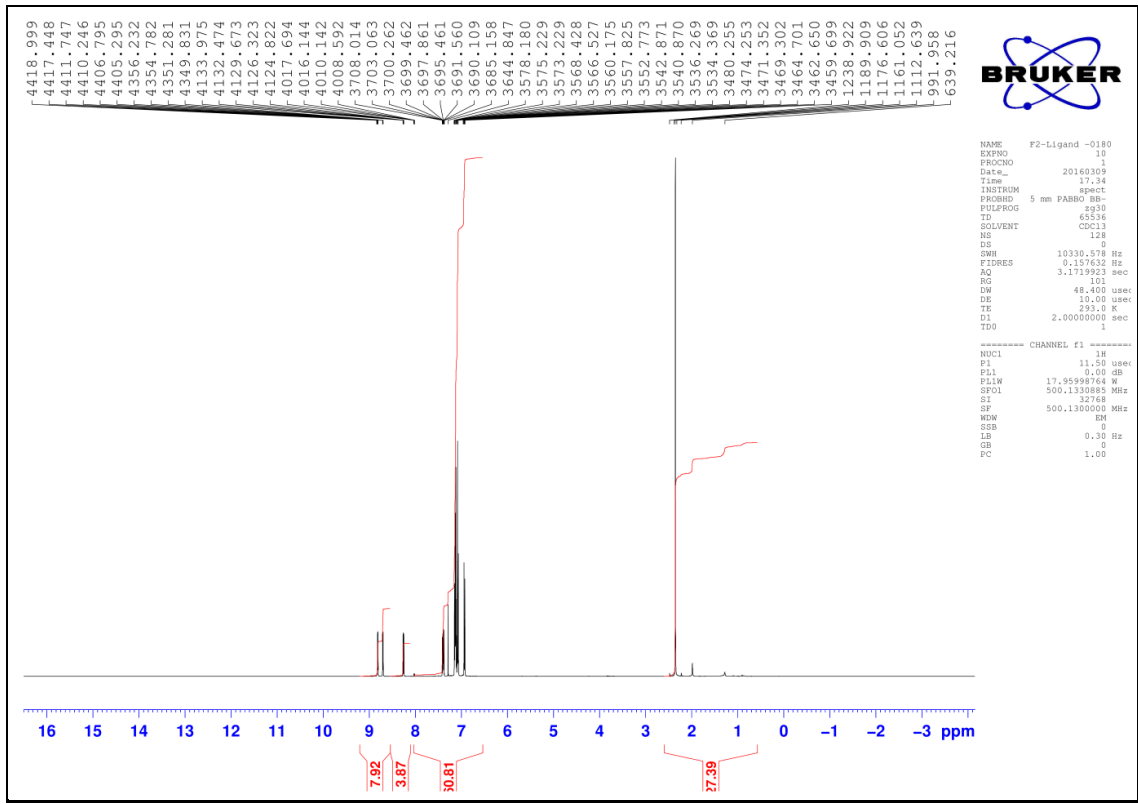


Şekil 3. 39 F2-Ligand molekülüne ait Q-TOF Kromatogramı

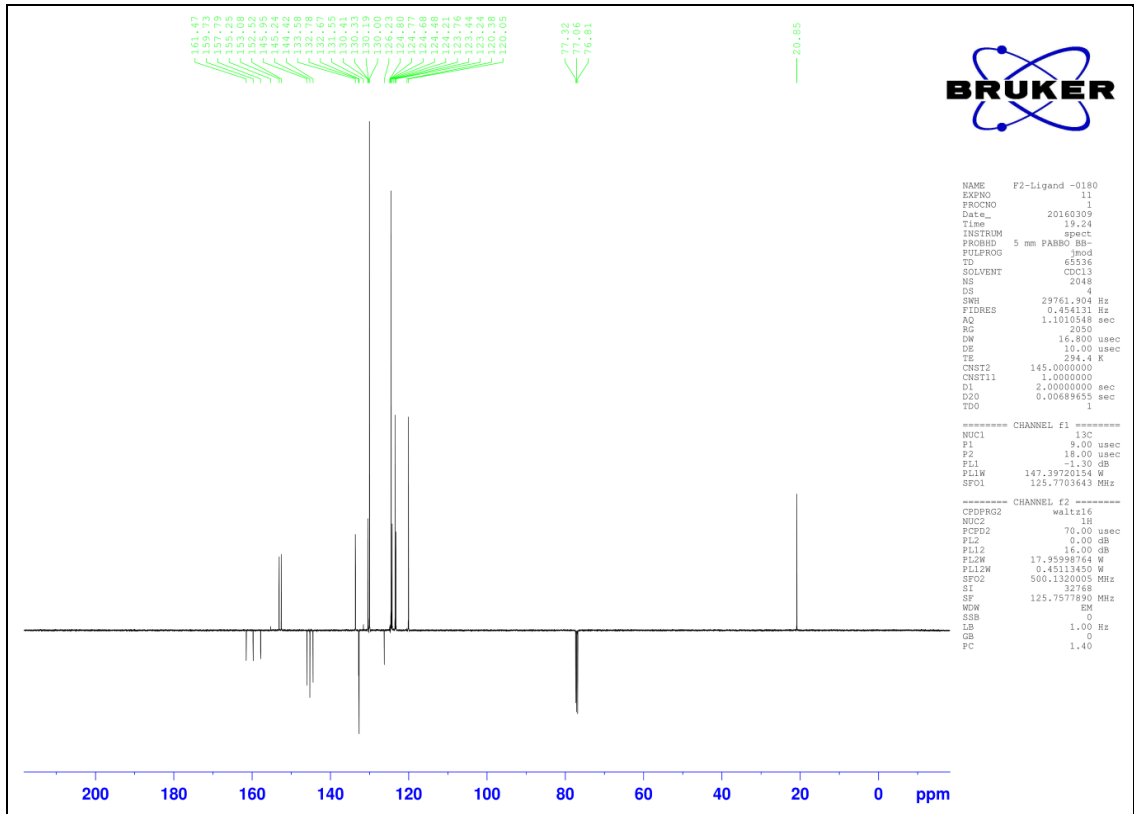


Şekil 3. 40 F2-Ligand molekülüne ait Q-TOF MS spektrumu

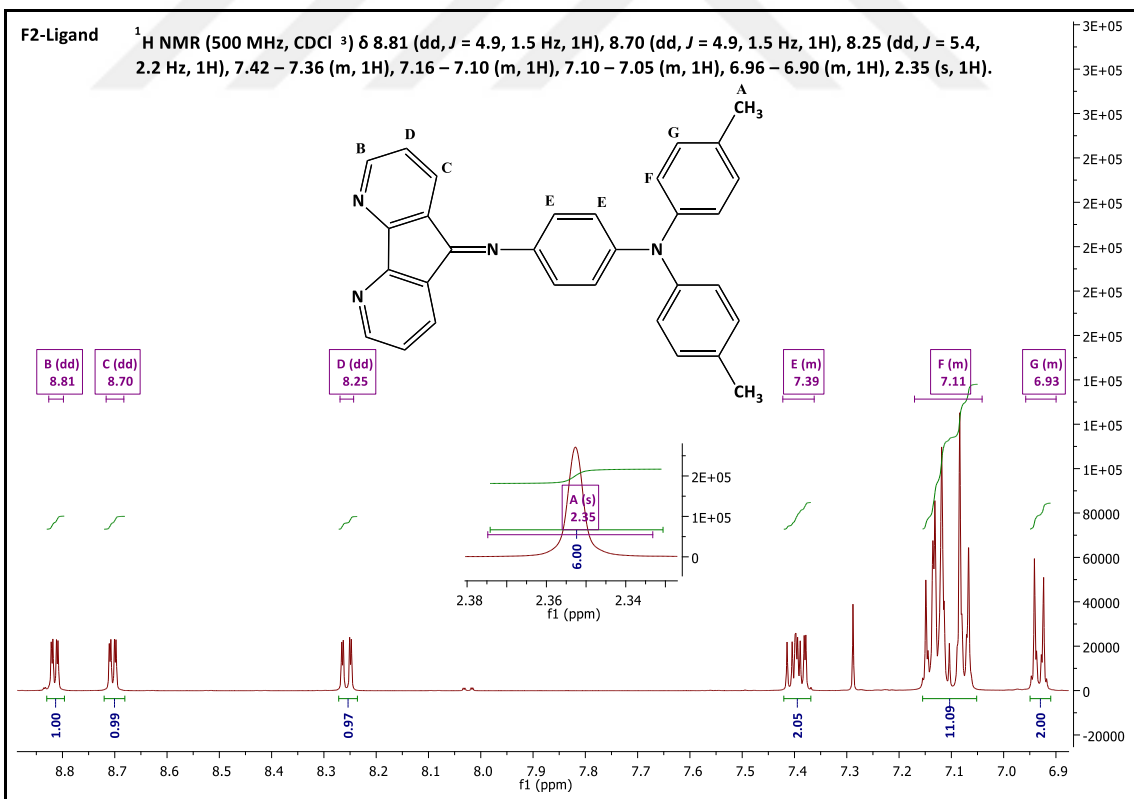
Kütle ölçümleri m/z: 452,20 olarak bulundu. Kromatogramdan maddenin saf olduğu da görülmektedir.



Şekil 3. 41 F2 molekülüne ait ¹H-NMR Spektrumu

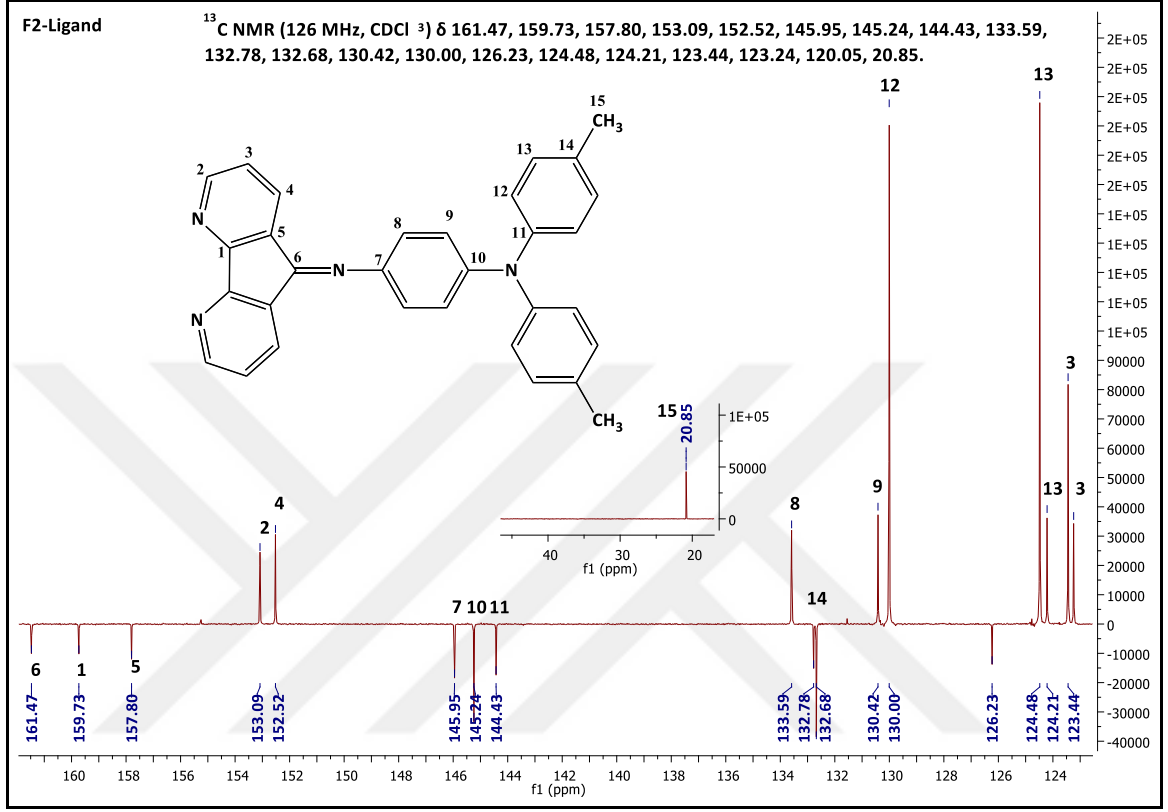


Şekil 3. 42 F2 molekülüne ait ^{13}C -NMR Spektrumu



Şekil 3. 43 F2 molekülüne ait ^1H -NMR spektrumu açıklaması

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 8.81 (dd, $J = 4.9, 1.5$ Hz, 1H), 8.70 (dd, $J = 4.9, 1.5$ Hz, 1H), 8.25 (dd, $J = 5.4, 2.2$ Hz, 1H), 7.42 – 7.36 (m, 1H), 7.16 – 7.10 (m, 1H), 7.10 – 7.05 (m, 1H), 6.96 – 6.90 (m, 1H), 2.35 (s, 1H).

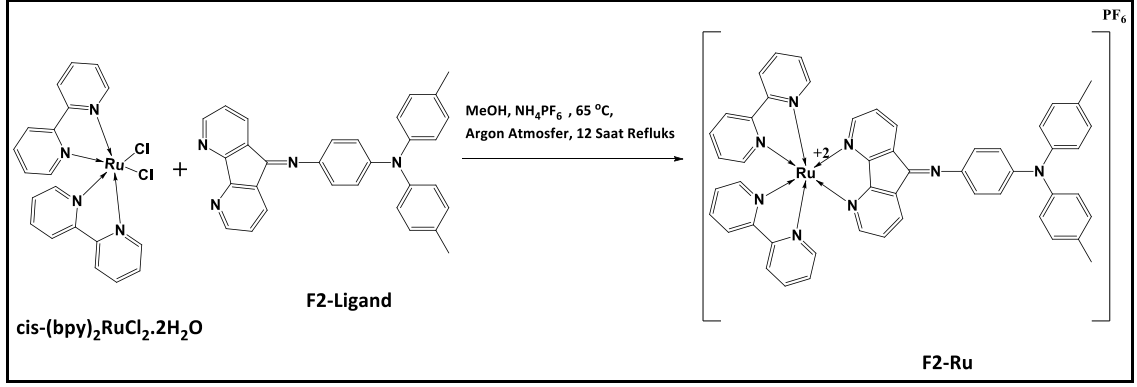


Şekil 3. 44 F2 molekülüne ait ^{13}C -NMR spektrumu açıklaması

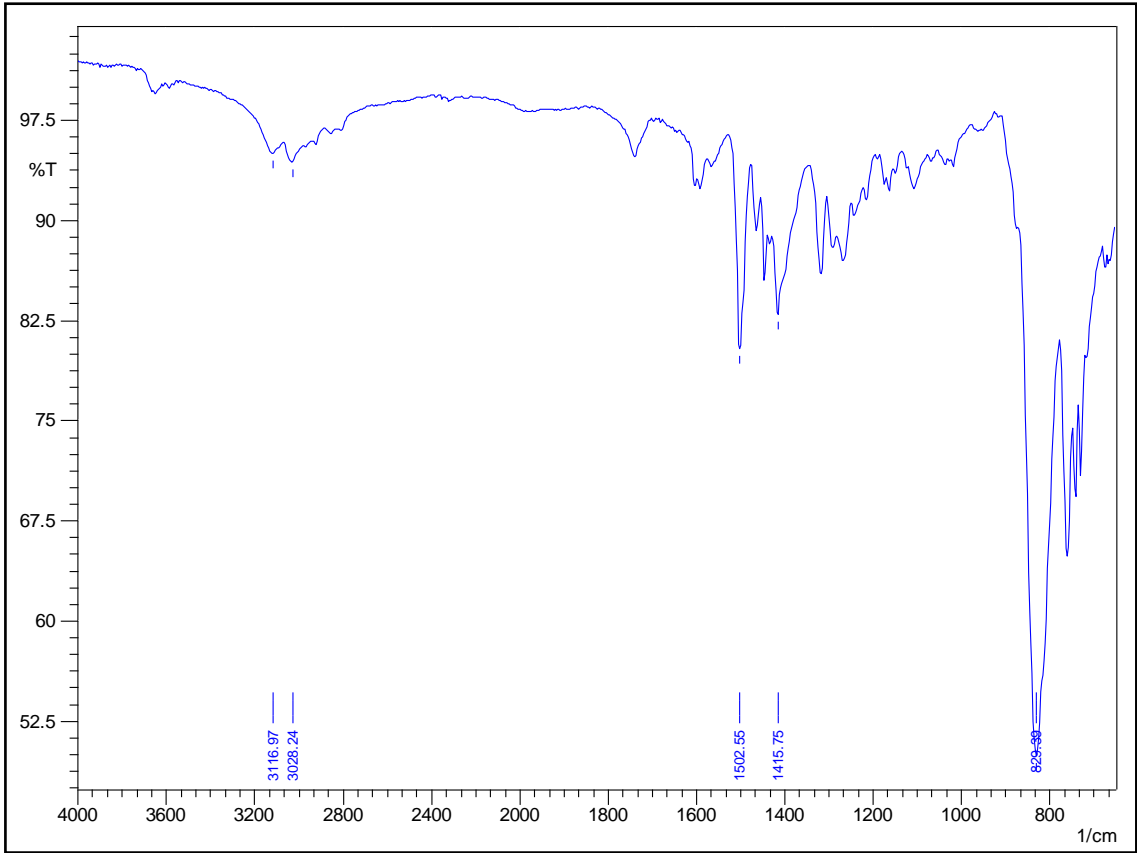
^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 161.47, 159.73, 157.80, 153.09, 152.52, 145.95, 145.24, 144.43, 133.59, 132.78, 132.68, 130.42, 130.00, 126.23, 124.48, 124.21, 123.44, 123.24, 120.05, 20.85.

3.3.2.1 $[\text{Ru}(\text{F2-Ligand})(\text{bpy})_2]^{+2}$ Kompleksi (F2-Ru) Sentezi ve Karakterizasyonu

F2-Ligand (20 mg, 0,0442 mmol), $\text{cis}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (21,4 mg, 0,0442 mmol), NH_4PF_6 (14,5 mg, 0,0442 mmol) 25 ml'lik yuvarlak dipli balon içerisinde 10 ml metanol ile çözüldü ve 65°C 'de 12 saat argon altında reaksiyon kaynatıldı. Kantitatif miktarda siyah katı Ru-F2 elde edildi.

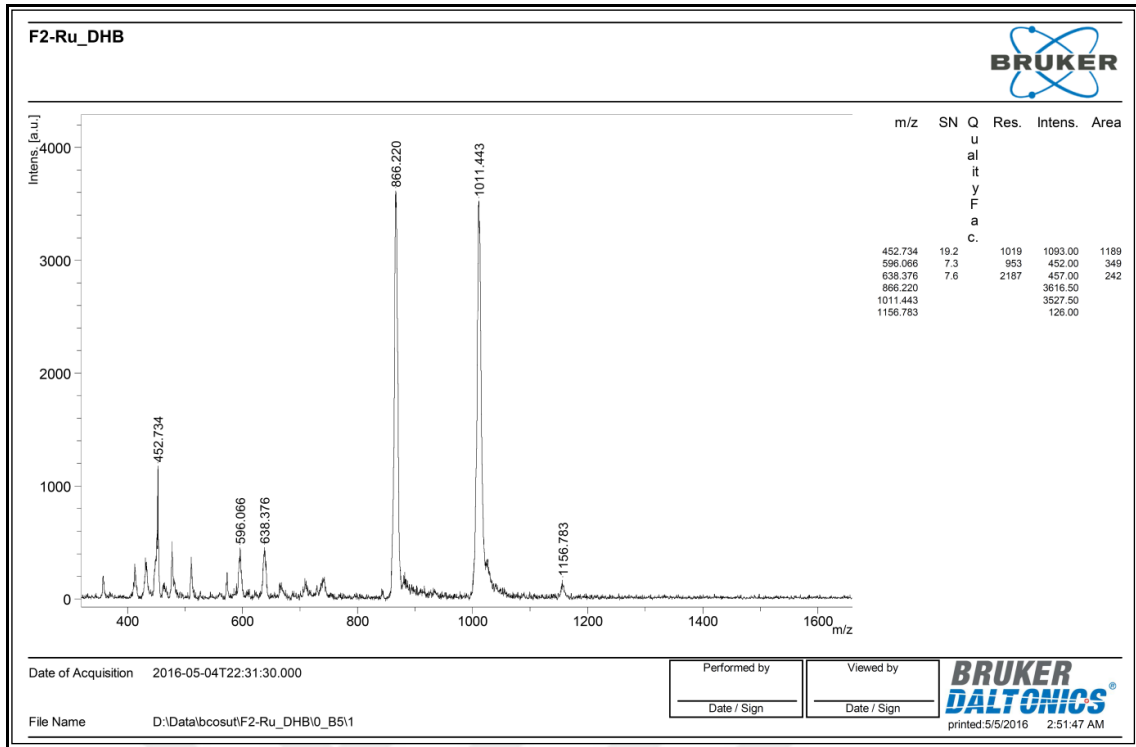


Şekil 3. 45 F2-Ru kompleksinin sentezi



Şekil 3. 46 F2-Ru kompleksine ait FT-IR spektrumu

3000 cm^{-1} civarı aromatik Ar-H gerilme bandı görünmektedir.

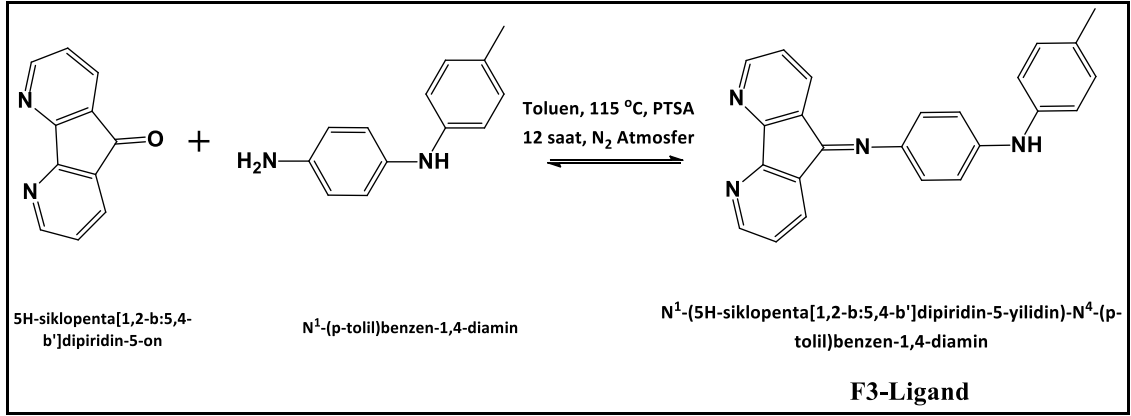


Şekil 3. 47 F2-Ru kompleksine ait MALDI-TOF kütle spektrumu

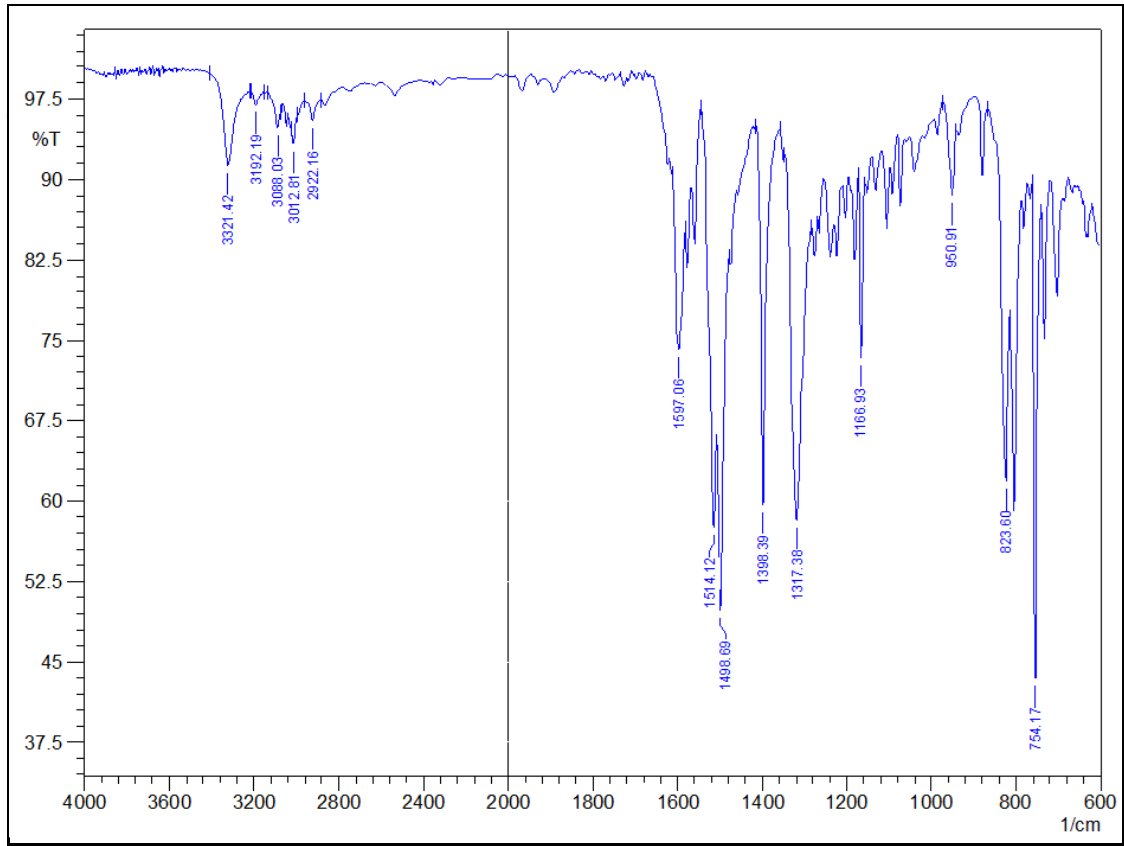
m/z: 1011 maddemizin kütesidir. Kompleksimizin sentezlendiği bu şekilde kanıtlandı. Matris olarak 2,5-dihidroksibenzoik asit (DHB) kullanılmıştır.

3.3.3 N¹-(5H-siklopenta[1,2-b:5,4-b']dipiridin-5-yilidin)-N⁴-(p-tolil)benzen-1,4-diamin (F3-Ligand) Sentezi ve Karakterizasyonu

Dafo (0.142 gram, 0.75 mmol), TFA-Amin (0.15 gram, 0.757 mmol), 14.26 mg p-tolüen sülfonik asit (katalizör) 50 ml'lik yuvarlak dipli balonun içine konuldu. Balona 25 ml tolüen çözücü olarak eklendi. Reaksiyon düzeneği Dean-Stark tuzağı ile kuruldu. Dean-Stark tuzağı reaksiyon sonucunda oluşan ürünlerden suyu ortamdan uzaklaştırmak için kullanılmıştır. Schiff bazı oluşumu tersinir bir reaksiyondur, ortamdan su uzaklaştırılarak reaksiyon ürünler yönüne kaydırılır. 115 °C sıcaklıkta azot atmosferinde 12 saat reaksiyon sürdürüldü ve sonlandırıldı. TLC sonuçlarından reaksiyon ortamına ürünle beraber Dafo çıkmıştır. Dafo sıcak suda çözüldüğünden ürün kaynar su ile gooch krozesinde (por4) yıkandı p-tolüen sülfonik asit ile birlikte aynı zamanda sıcak su ile uzaklaştırılmıştır. Sıcak su ile süzme işleminde bir miktar F3-Ligand kaybı da yaşanmıştır [46]. Elde edilen ürün 0.226 gram mor katı maddedir. Verim: %82.33

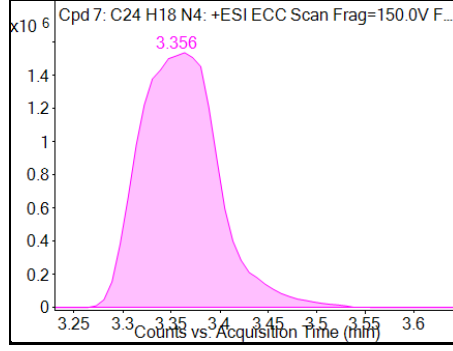


Şekil 3. 48 F3-Ligand molükülünün sentezi

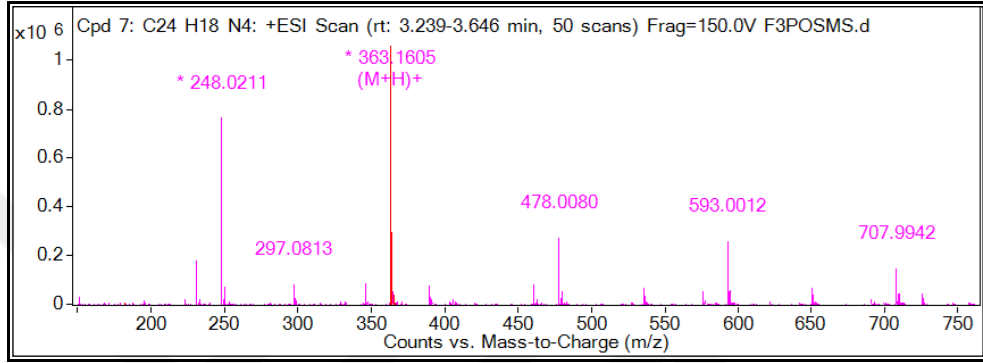


Şekil 3. 49 F3-Ligand molükülüne ait FT-IR spektrumu

3321 cm^{-1} de $-\text{NH}$ gerilme bandı, 3000 cm^{-1} civarı Ar-H gerilme bandı, 2900 cm^{-1} alifatik C-H gerilme banları görünmektedir.

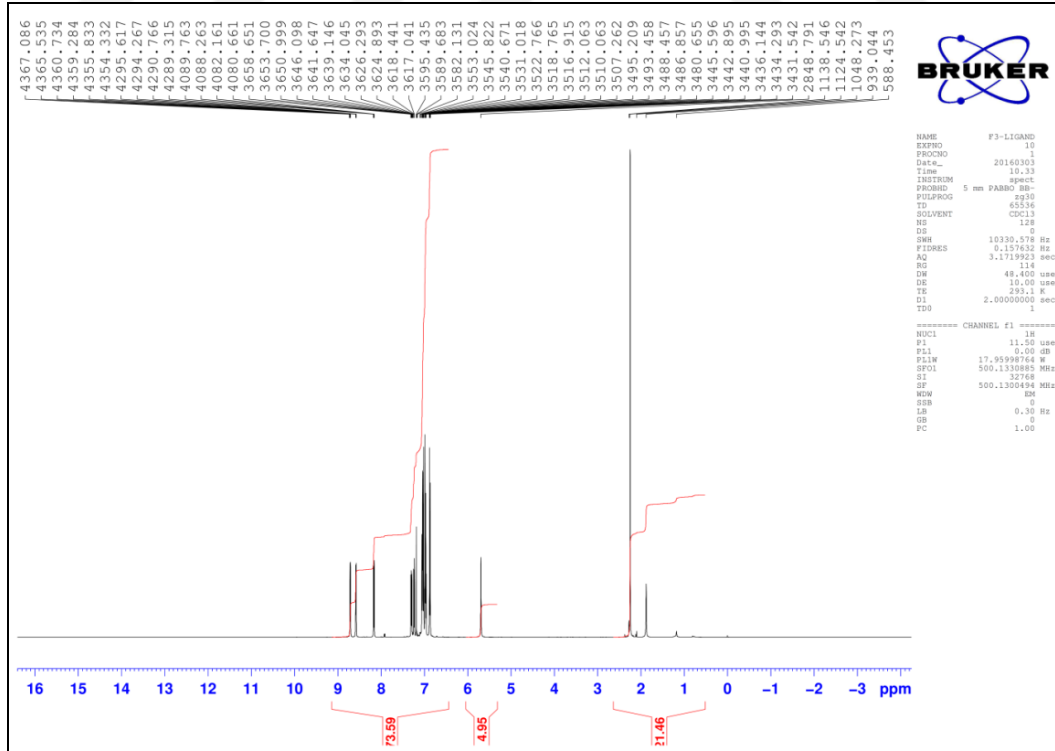


Şekil 3. 50 F3-Ligand molekülüne ait Q-TOF kromatogramı

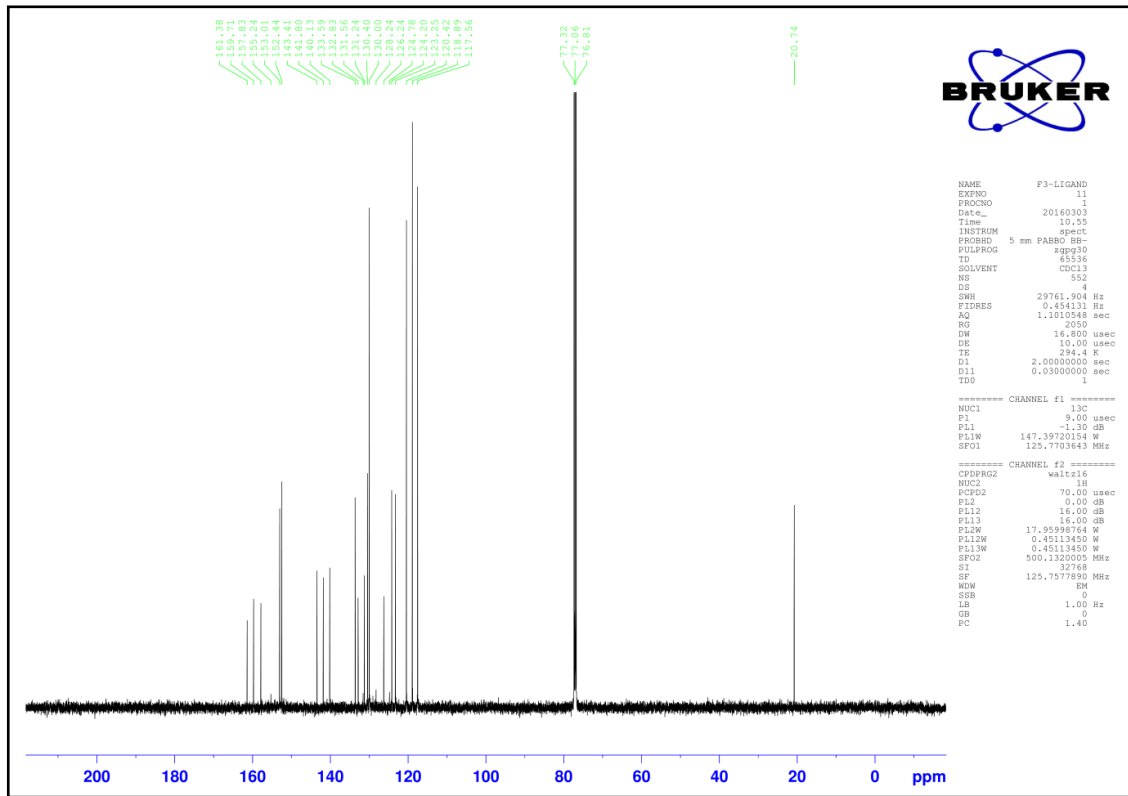


Şekil 3. 51 F3-Ligand molekülüne ait Q-TOF kütle spektrumu

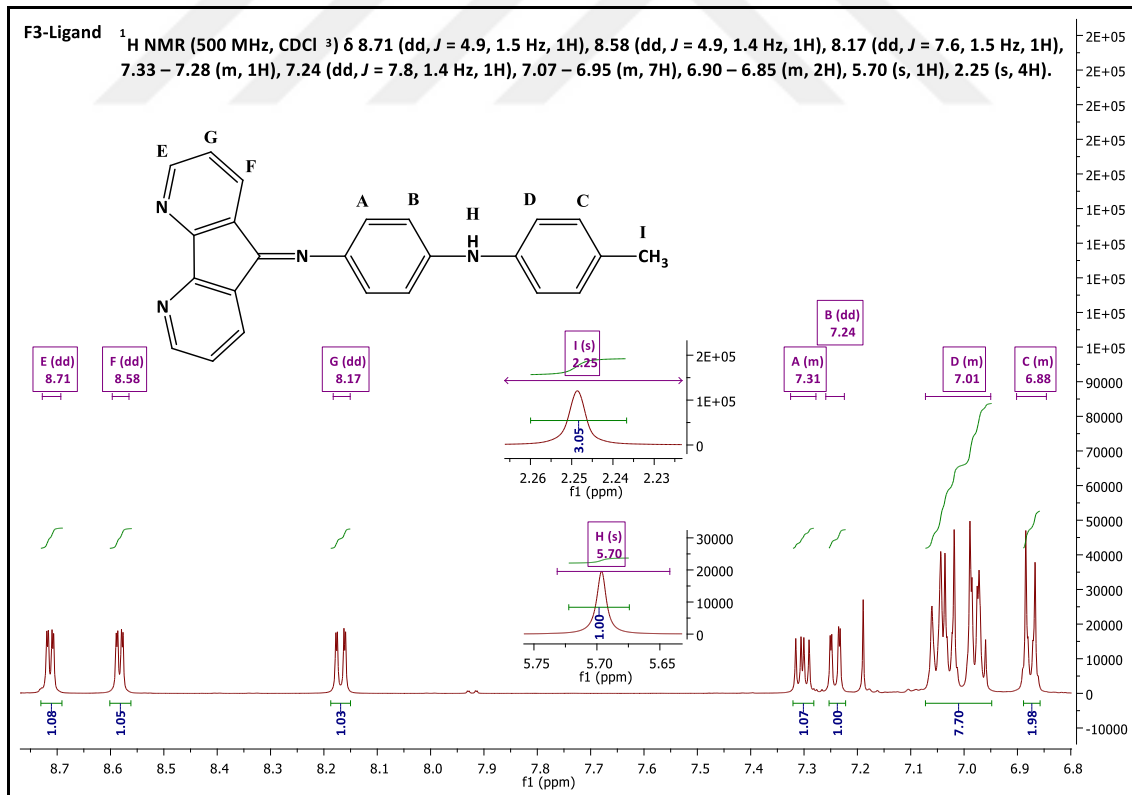
m/z: 362,16 olarak ölçülmüştür.



Şekil 3. 52 F3-Ligand molekülüne ait ¹H-NMR Spektrumu

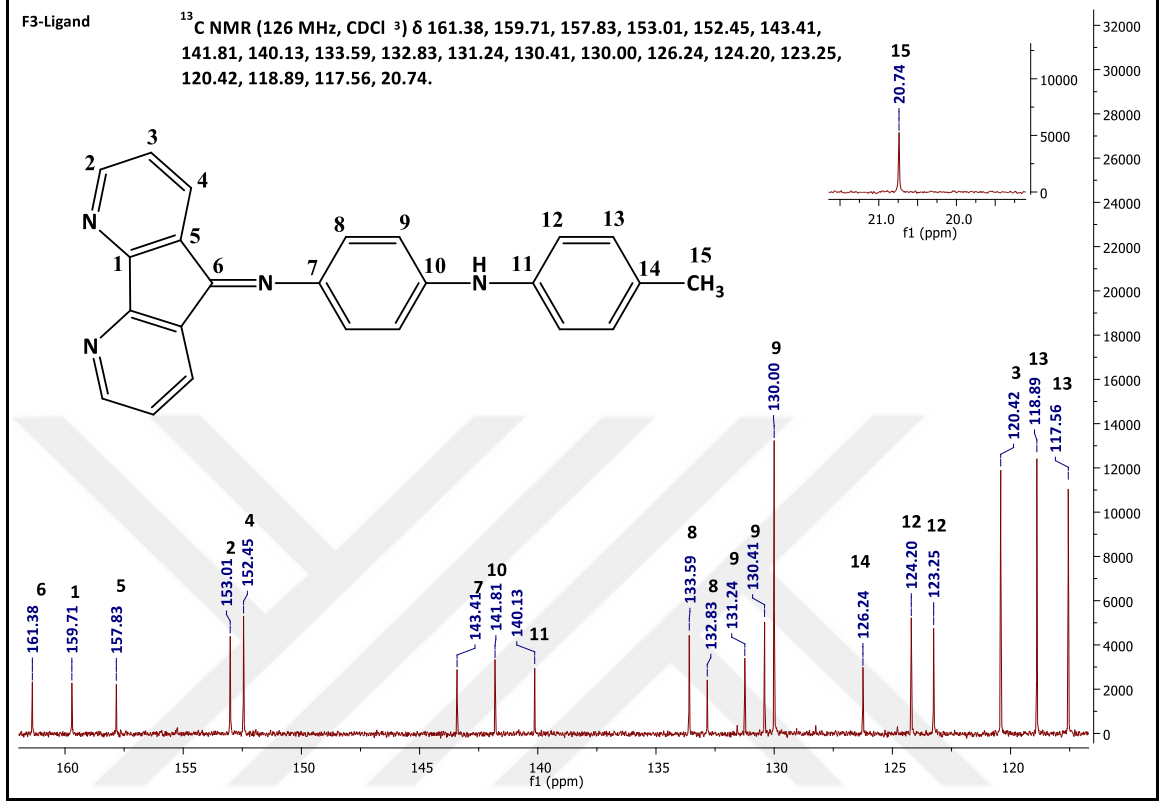


Şekil 3. 53 F3 molekülüne ait ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 3. 54 F3 molekülünün ^1H -NMR spektrum açıklaması

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 8.71 (dd, $J = 4.9, 1.5$ Hz, 1H), 8.58 (dd, $J = 4.9, 1.4$ Hz, 1H), 8.17 (dd, $J = 7.6, 1.5$ Hz, 1H), 7.33 – 7.28 (m, 1H), 7.24 (dd, $J = 7.8, 1.4$ Hz, 1H), 7.07 – 6.95 (m, 7H), 6.90 – 6.85 (m, 2H), 5.70 (s, 1H), 2.25 (s, 4H).

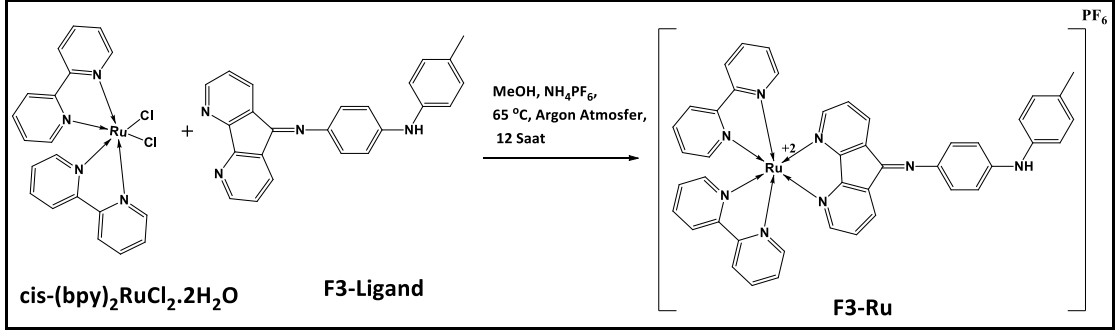


Şekil 3. 55 F3 molekülünün ^{13}C -NMR spektrum açıklaması

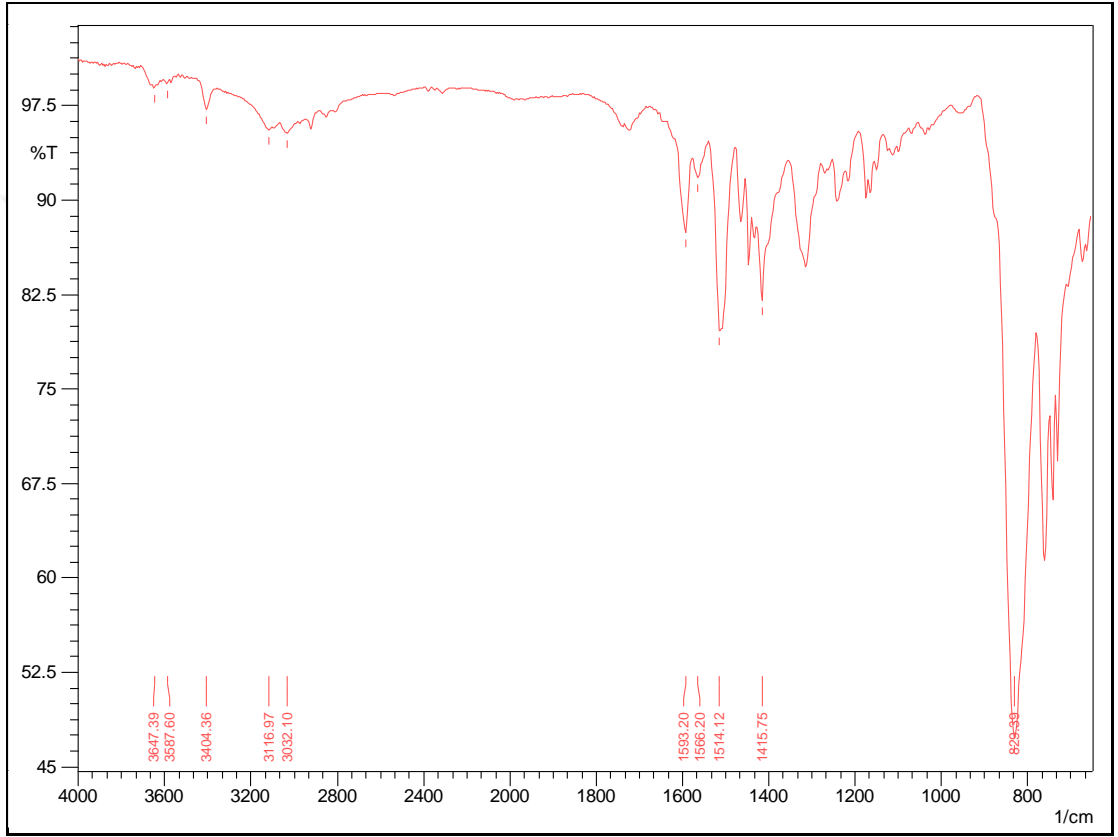
^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 161.38, 159.71, 157.83, 153.01, 152.45, 143.41, 141.81, 140.13, 133.59, 132.83, 131.24, 130.41, 130.00, 126.24, 124.20, 123.25, 120.42, 118.89, 117.56, 20.74.

3.3.3.1 $[\text{Ru}(\text{F3-Ligand})(\text{bpy})_2]^{+2}$ Kompleksi (F3-Ru) Sentezi ve Karakterizasyonu

F3 (20 mg, 0.055 mmol), $\text{cis}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (26.7 mg, 0.055 mmol) ve NH_4PF_6 (18 mg, 0.055 mmol) 25 ml'lik yuvarlak dipli balon içerisinde 10 ml metanol ile çözüldü ve 65 $^\circ\text{C}$ 'de 12 saat argon altında reaksiyon kaynatıldı. 50 mg siyah katı F3-Ru elde edildi.

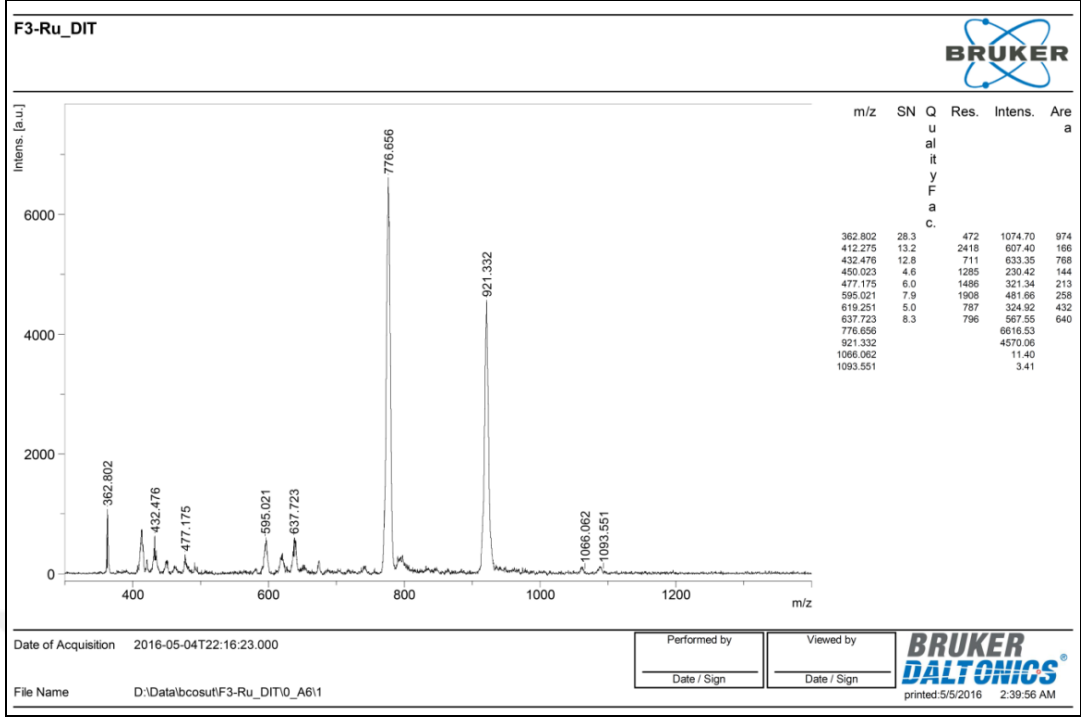


Şekil 3. 56 F3-Ru kompleksinin sentezi



Şekil 3. 57 F3-Ru kompleksine ait FT-IR spektrumu

3404 cm^{-1} de $-\text{NH}$, 3000 cm^{-1} de aromatik Ar-H, 2900 cm^{-1} de alifatik -CH gerilme bandları görülmektedir.



Şekil 3. 58 F3-Ru kompleksine ait MALDI-TOF MS spektrumu

m/z: 921 olarak ölçülmüştür.

3.4 Fotovoltaik Hücrelerin Hazırlanışı ve Ölçümlerin Yapılışı

Toz halindeki TiO_2 den 0.5 g bir beher içerisine konularak 3 mL Etanol ve 5 damla AcOH ile muamele edilerek kıvam elde edilene kadar ultrasonik banyoda karıştırılır. Spi. Co. şirketinden satın alınan indiyum ile güçlendirilmiş kalay oksit (İTO) kaplı cam malzeme üzerine, hazırlanan TiO_2 ince film şeklinde kaplanır (Şekil 3. 59 ve Şekil 3. 60).



Şekil 3. 59 TiO_2 'in ITO cama uygulanması



Şekil 3. 60 TiO₂'nin ITO kaplı cama yaydırılması

TiO₂ kaplı ITO cam ısıtıcı üzerinde 200 °C ye kadar ısıtılarak, 2 saat boyunca sinterlenir (Şekil 3. 61).

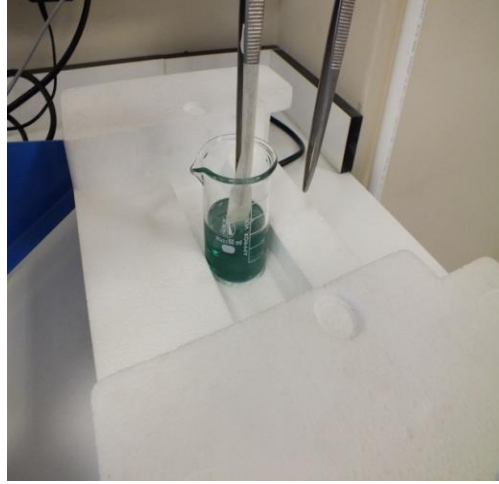


Şekil 3. 61 Sinterleme işlemi

Güneş pilinde boya olarak kullanılacak bileşiklerinin kloroform içerisinde 1×10^{-4} M konsantrasyonda 30 mL lik çözeltisi hazırlanır. Daha sonra sinterlenmiş TiO₂ kaplı ITO cam, 12 saat oda sıcaklığında hazırlanan çözelti içine derin kaplama cihazı ile daldırılır.



Şekil 3. 62 Boyanın TiO₂'ye uygulanması (1)



Şekil 3. 63 Boya molekülünün TiO₂'ye uygulanması (2)

Elektrotlar arası iletim sağlanması amacıyla iyot/iyodür çözeltisi, 0,5 M potasyum iyodür ve 0,05 M iyot, litaratürde belirtildiği gibi saf etilen glkol içerisinde hazırlandı [41].

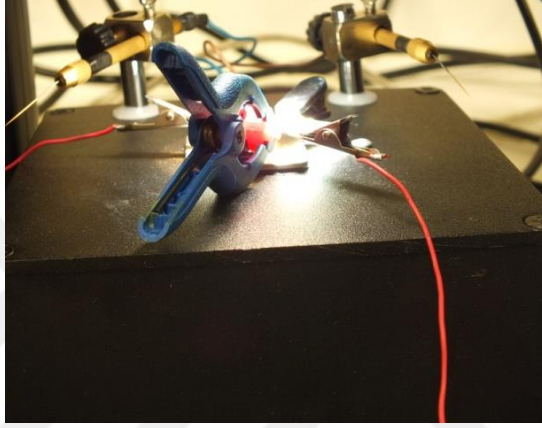
Daha sonra ITO/TiO₂/organik boya kaplı elektrot ile (anot) diğer ITO/Grafen Oksit kaplı elektrot (katot) arasına iyot/iyodür çözeltisi ilave edilerek üst üste yerleştirilir. Anot ve katot alanının üst üste çakışması ile tanımlanan, örneklerin aktif alanı yaklaşık 3.60 cm²'dir. Fotovoltaik performans güneş ışığı simülasyonu ile belirlenir. Hazırlanan güneş pilinin akım şiddeti voltaj (J-V) grafiği Keithley 2400 Digital Source Meter (Şekil 3. 64) cihazı kullanılarak ölçülür ve çizilir. Kullanılan kalibre edilmiş silikon fotodiyot tarafında gelen güç 1-güneş şiddetine ayarlanmıştır (100 mW/cm²) ve ölçümler oda sıcaklığında yapılmıştır. Güneş pilinin elektriksel performansı kısa devre akımı (J_{sc}), açık devre akımı (V_{oc}), maksimum güçteki akım (I_{mp}), maksimum güçteki voltaj (V_{mp}), maksimum güç (P_{max}), dolun faktörü (FF) ve hücre verimi (η) parametreleri ile belirlenir. Güneş hücresi verimi ve dolun faktörü sırasıyla aşağıdaki eşitlikler ile hesaplanır.

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{I_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_{in}} \quad (3.1)$$

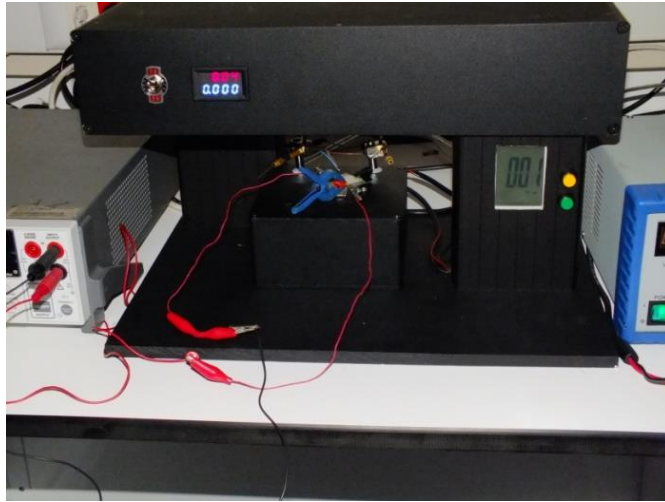
$$FF = \frac{I_{mp} \cdot V_{mp}}{I_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (3.2)$$



Şekil 3. 64 Keithley 2400 Digital Source Meter



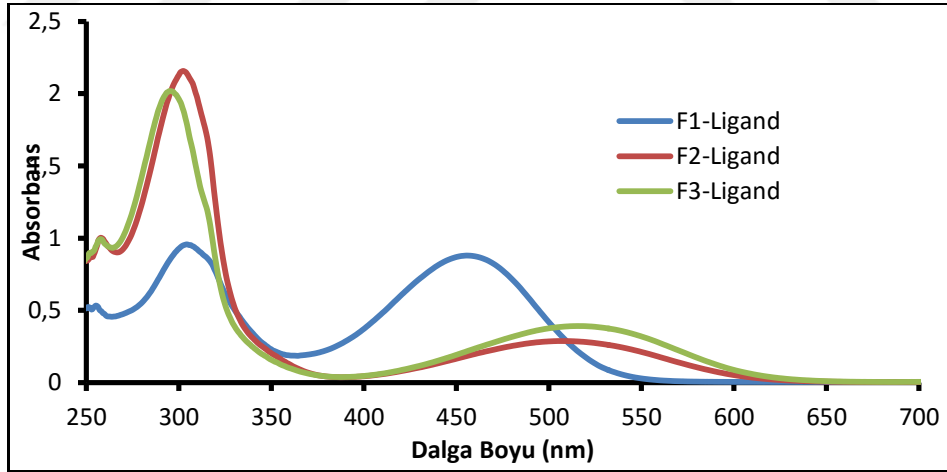
Şekil 3. 65 Yapay yüneş ışığıyla fotovoltaik ölçüm yapılması



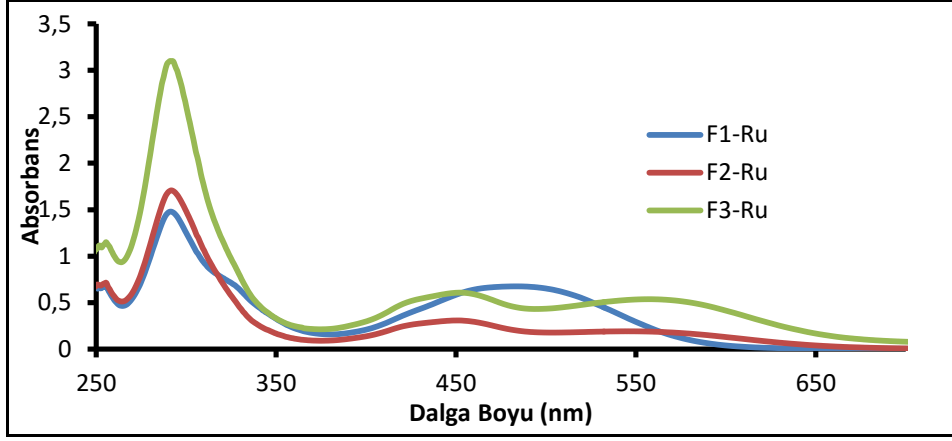
Şekil 3. 66 Keithley 2400 Digital Source Meter cihazında fotovoltaik hücrenin konulduğu bölge

SONUÇ VE ÖNERİLER**4.1 Sonuçlar**

Tüm bileşikler UV-vis spektrumunda 400-600 nm arasında görünür bölgede yüksek absorpsiyon bandı içeren donör özelliktedir (Şekil 4. 1 ve Şekil 4. 2). Bu bileşiklerin yapısında elektron hareketini π -konjugasyonu ile sağlayan imin ve benzen grupları bulunmaktadır.

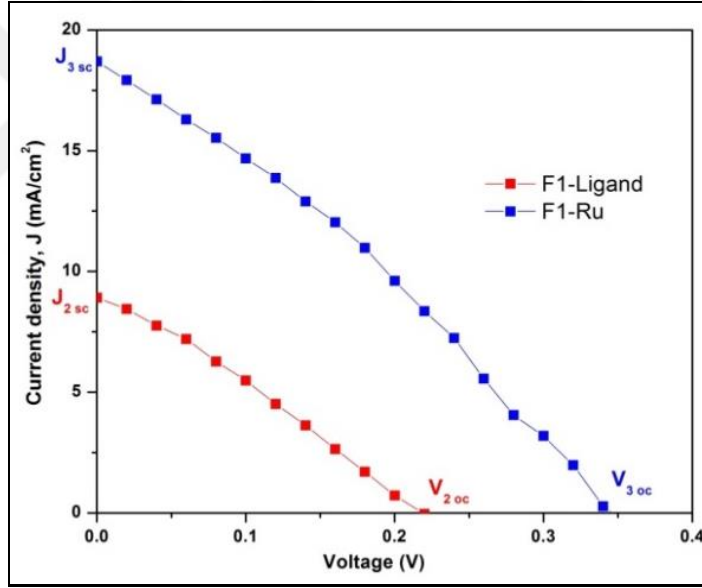


Şekil 4. 1 F1-Ligand, F2-Ligand, F2-Ligand moleküllerine ait UV-Vis spektrumları

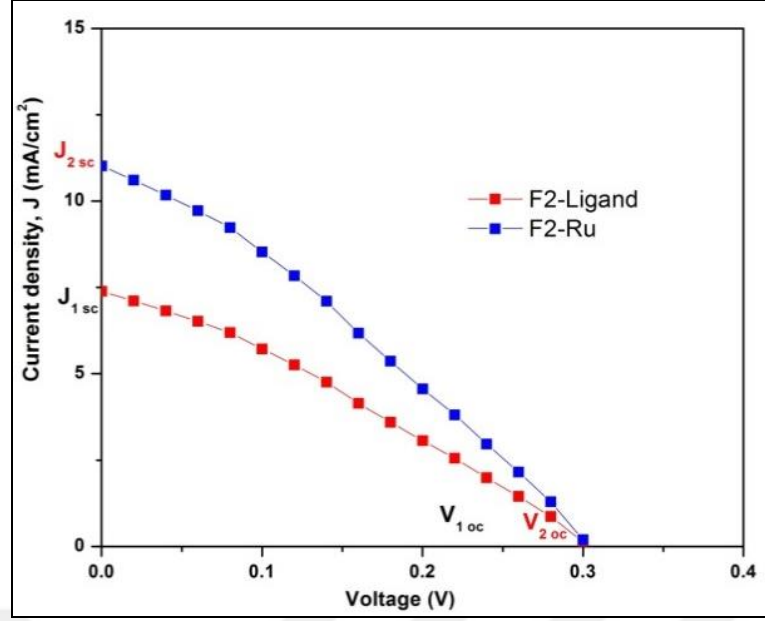


Şekil 4. 2 F1-Ru, F2-Ru, F3-Ru komplekslerine ait UV-Vis spektrumları

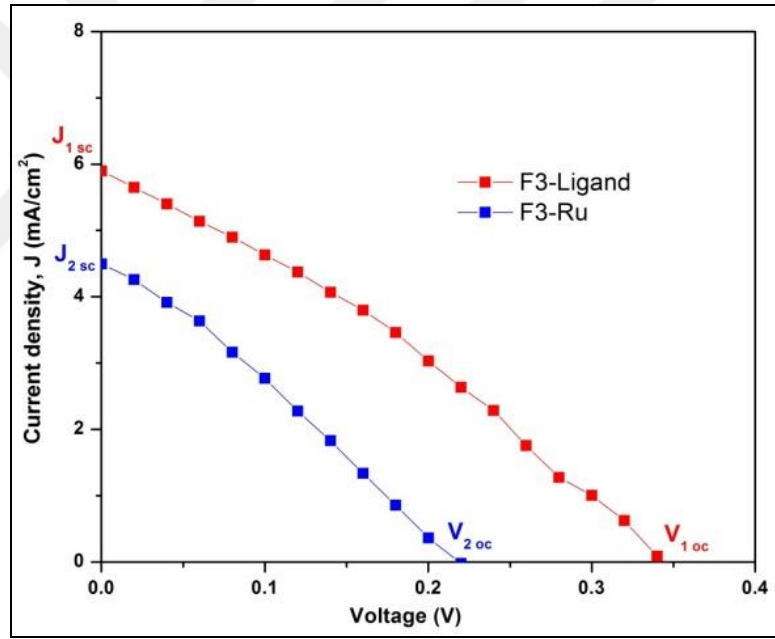
4,5-diazafluoren bileşiklerinin fotovoltaik özelliklerini belirlemek ve karşılaştırmak amacıyla DSSCs pil verimi (PCE) Şekil 4. 3, Şekil 4. 4 ve Şekil 4. 5 den elde edilen V_{oc} ve J_{sc} değerleri yardımıyla hesaplandı.



Şekil 4. 3 F1-Ligand ve F1-Ru bileşiklerine ait Akım yoğunluğu-Voltaj (J-V) Grafiği



Şekil 4. 4 F2-Ligand ve F2-Ru bileşiklerine ait Akım yoğunluğu-Voltaj(J-V) Grafiği



Şekil 4. 5 F3-Ligand ve F3-Ru bileşiklerine ait Akım yoğunluğu-Voltaj(J-V) Grafiği

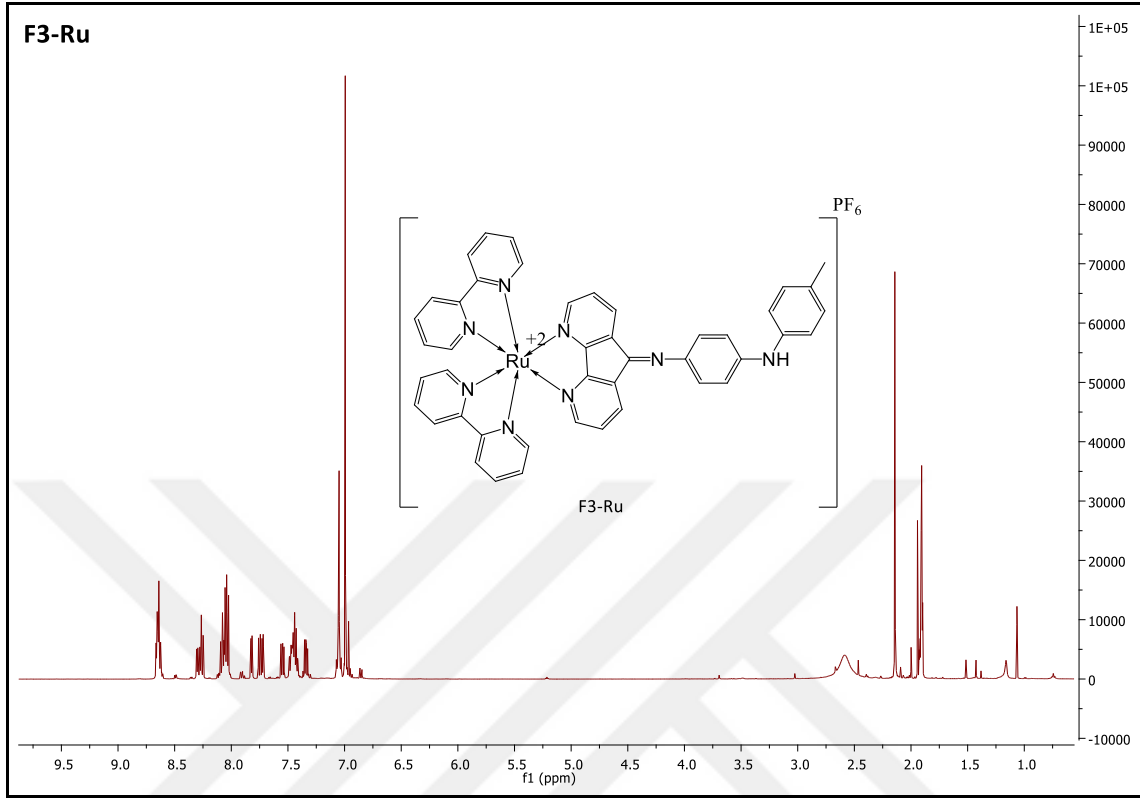
F1-Ru kaplı DSSC'nin en yüksek pil verimi değerine sahip olmasına bağlı olarak F1-Ru DSSC için J_{sc} 18.78 mA/cm² ve V_{oc} 0.34 V olarak belirlendi. Hedef maddelerimizin DSSC parametreleri olan J_{sc} , V_{oc} ve FF parametreleri ölçüm sonuçları ile pil verimlilikleri (PCE) Çizelge 4.1 de gösterilmektedir.

Çizelge 4. 1 Güneş pilleri için fotovoltaiik parametre değerleri

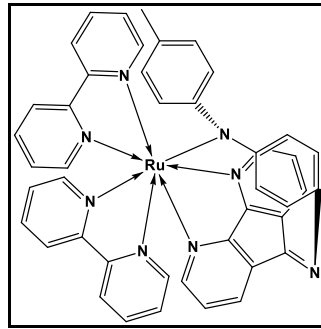
Bileşik	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF	PCE
F1-Ligand	8.60	0.23	0.307	0.61
F2-Ligand	7.47	0.30	0.375	0.84
F3-Ligand	5.94	0.34	0.355	0.72
F1-Ru	18.78	0.34	0.315	2.01
F2-Ru	11.11	0.30	0.380	1.26
F3-Ru	4.52	0.22	0.365	0.36

Bu sonuçlar üzerinden maddelerimizin fotovoltaiik performanslarını değerlendirdiğimizde özellikle bileşik F1-Ligand ve F1-Ru da DSSC veriminin diğerlerine göre yüksek olması yapıda bulunan ve elektron hareketini kolaylaştıran iki tane imin grubunun (C=N) etkisi ile olduğu düşünülmektedir. F1-Ligand ve F1-Ru bileşiklerinden farklı olarak F2-Ligand ve F2-Ru bileşiklerinin yapısında bir imin grubu yer almakta ve bu durumun DSSC veriminde bir miktar azalmaya neden olduğu görüldü. Son olarak bileşik F3-Ligand ve F3-Ru yapısında, elektron donör grup olarak bulunan difenilamin üzerinde bir benzen grubunun bulunmaması ve trifenilamine göre konjugasyonun kaybolması sonucunda DSSC veriminin daha da azaldığı görüldü. F1-Ligand/F1-Ru ve F2-Ligand/F2-Ru arasındaki ilişkilere baktığımızda Ru kompleksinin fotovoltaiik verimlerinin ligandlarına göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Fakat bu durum F3-Ligand/F3-Ru arasındaki ilişki de tam tersine F3-Ligand molekülünün verimliliği yüksektir. Bunun nedeni tam olarak anlaşılamamıştır fakat bir teori üretilmiştir. Teorime göre Ru geçiş metalinin F3-Ru kompleksinde ¹H-NMR spektrumlarında 5-6 ppm arası çıkması gereken -NH protonunun olmaması ve FTIR spektrumlarına bakıldığında -NH gerilme bandının şiddetinin azalmasından dolayı 7-koordinasyon yaptığından söz edebilirim ve bu 7. koordinasyonun zayıf ve kararsız olmasından dolayı MLCT ve LMCT konusunda da kararsızlığa neden olmuş olabileceği yorumunu

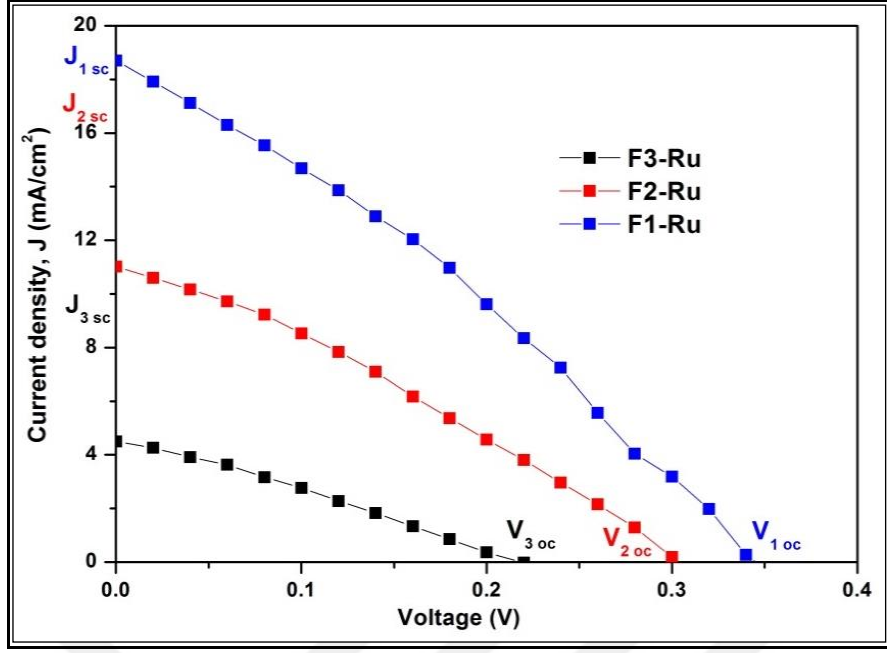
yapmaktayım. Kesin bilgiye ulaşmak için gelecek çalışmalarda F3-Ru kompleksinden tek kristal elde edilip X-ışını kristalografisi ile yapısının aydınlatılması düşünülmektedir.



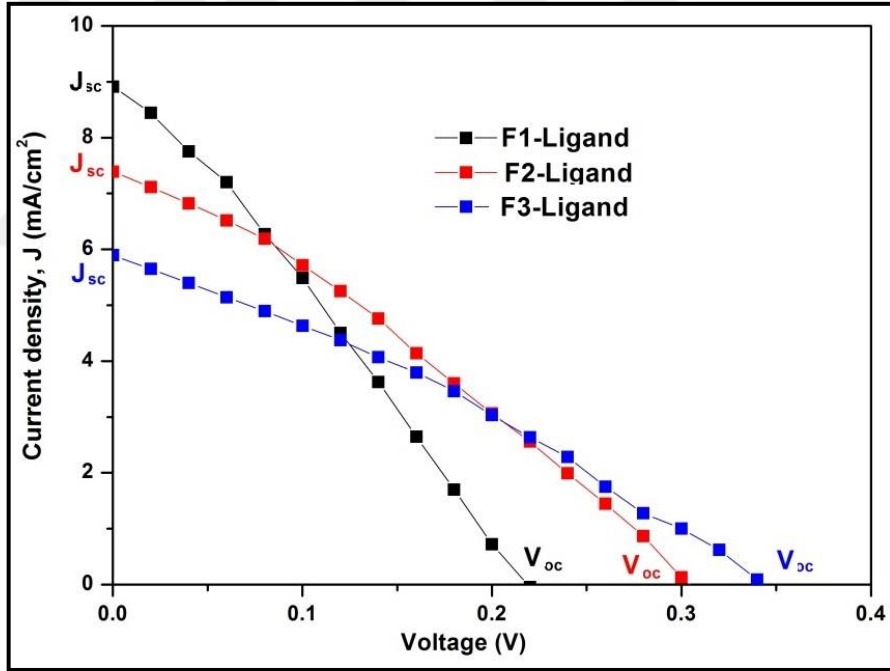
Şekil 4. 6 F3-Ru kompleksine ait ¹H-NMR spektrumu



Şekil 4. 7 F3-Ru kompleksinin olası 7-koordinasyonu



Şekil 4. 8 F1-Ru, F2-Ru, F3-Ru komplekslerine ait Akım yoğunluğu-Voltaj (J-V) grafiği



Şekil 4. 9 F1-Ligand, F2-Ligand, F3-Ligand bileşiklerine ait Akım yoğunluğu-Voltaj (J-V) Grafiği

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde elde edilen DSSC parametreleri ve fotovoltaik pil verimleri (PCE) değeri ile uyumludur. Rutenyum kompleksleri ile hazırlanan DSCCs, ligandlar ile hazırlanan DSSC'ye göre F3-Ligand ve F3-Ru rasındaki ilişki hariç daha yüksek J_{sc} göstermektedir. Bu da UV-VIS spektrumunda geniş absorpsiyonun olması ve görünür bölgede yüksek molar absorpsiyon katsayısı nedeniyle olabilir. Ayrıca,

ligandların düşük DSSC performansı TiO₂ yüzeyinde moleküllerin agregasyonuna bağlı olarak elektronların sınırlı hareketi sebebiyle olabileceği düşünülmektedir.

Elde edilen sonuçlar; nano-kristal TiO₂ üzerine kaplanarak hazırlanan DSSCs, ITO film üzerinde elektriksel temas yapmak için boya özellikli 4,5-diazafluoren bileşiklerin fotovoltaj uygulamalar için güvenilir ve umut verici olduğunu göstermektedir.

4.2 Öneriler

Gelecekte yapılacak çalışmalarda verimi artırmak için Bölüm 2.2.1.2 de boya molekülünün sahip olması gereken özelliklerde belirtildiği üzere TiO₂ ile etkileşime girecek -SO₃H, -COOH, -OH gibi fonksiyonel gruplar boya moleküllerinde yer alması hedeflenmektedir.

Perovskit güneş pilleri için spiro-4,5-diazafluoren ligandları ve bu ligandların Ru kompleksleri de yapmak istediğimiz projelerdendir. Fluoren yapılarında %19.8 verim elde edilmiş olması bizleri bu yönde çalışma yapma konusunda heyecanlandırmaktadır [47].

Ayrıca sentezlenen organik boyaların Ir ve Re kompleksleri sentezlenip OLED ve LEC performansları da incelenecektir. Literatürde yapılan örnekleri 4,5-diazafluorenlerin ticari OLED ve LEC ürünlerine dönüşebileceğini göstermiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Kloc, K., Mlochowski, J. ve Szulc, Z., (1978). "The Reduction of Azafluorenones", *Chemischer Informationsdienst*, 9.
- [2] Kloc, K., Mlochowski, J. ve Szulc, Z., (1977). "Synthesis of azafluorenones", *Journal für Praktische Chemie*, 319: 959-967.
- [3] Eckhard, I. ve Summers, L., (1973). "4, 5-Diazafluoren-9-one from the oxidation of 1, 10-phenanthroline by permanganate", *Australian Journal of Chemistry*, 26: 2727-2728.
- [4] Plater, M.J., Kemp, S. ve Lattmann, E., (2000). "Heterocyclic free radicals. Part 1. 4, 5-Diazafluorene derivatives of Koelsch's free radical: an EPR and metal-ion complexation study", *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*: 971-979.
- [5] Thummel, R.P., Lefoulon, F. ve Mahadevan, R., (1985). "Polyaza cavity shaped molecules. 5. Annelated derivatives of 2, 2'-bipyridine", *The Journal of Organic Chemistry*, 50: 3824-3828.
- [6] Annibale, V.T. ve Song, D., (2016). "Coordination chemistry and applications of versatile 4, 5-diazafluorene derivatives", *Dalton Transactions*, 45: 32-49.
- [7] Jiang, H. ve Song, D., (2008). "Syntheses, characterizations, and reactivities of 4, 5-diazafluorene complexes of palladium (II) and rhodium (I)", *Organometallics*, 27: 3587-3592.
- [8] Campbell, A.N. ve Stahl, S.S., (2012). "Overcoming the "Oxidant Problem": Strategies to Use O₂ as the Oxidant in Organometallic C-H Oxidation Reactions Catalyzed by Pd (and Cu)", *Accounts of chemical research*, 45: 851-863.
- [9] Campbell, A.N., White, P.B., Guzei, I.A. ve Stahl, S.S., (2010). "Allylic C-H Acetoxylation with a 4, 5-Diazafluorenone-Ligated Palladium Catalyst: A Ligand-Based Strategy To Achieve Aerobic Catalytic Turnover", *Journal of the American Chemical Society*, 132: 15116-15119.
- [10] Campbell, A.N., Meyer, E.B. ve Stahl, S.S., (2011). "Regiocontrolled aerobic oxidative coupling of indoles and benzene using Pd catalysts with 4, 5-diazafluorene ligands", *Chemical Communications*, 47: 10257-10259.

- [11] Diao, T., Wadzinski, T.J. ve Stahl, S.S., (2012). "Direct aerobic α , β -dehydrogenation of aldehydes and ketones with a Pd (TFA) 2/4, 5-diazafluorenone catalyst", *Chemical Science*, 3: 887-891.
- [12] Gao, W., He, Z., Qian, Y., Zhao, J. ve Huang, Y., (2012). "General palladium-catalyzed aerobic dehydrogenation to generate double bonds", *Chemical Science*, 3: 883-886.
- [13] Vasseur, A., Laugel, C., Harakat, D., Muzart, J. ve Le Bras, J., (2015). "Ligand-Promoted Reactivity of Alkenes in Dehydrogenative Heck Reactions of Furans and Thiophenes", *European Journal of Organic Chemistry*, 2015: 944-948.
- [14] Wang, Z., Li, X. ve Huang, Y., (2013). "Direct α -Vinylideneation of Aldehydes and Subsequent Cascade: Gold and Amine Catalysts Work Synergistically", *Angewandte Chemie International Edition*, 52: 14219-14223.
- [15] Weinstein, A.B. ve Stahl, S.S., (2014). "Palladium catalyzed aryl C–H amination with O₂ via in situ formation of peroxide-based oxidant (s) from dioxane", *Catalysis science & technology*, 4: 4301-4307.
- [16] Zolfigol, M.A., Azadbakht, T., Khakyzadeh, V., Nejatyami, R. ve Perrin, D.M., (2014). "C (sp²)–C (sp²) cross coupling reactions catalyzed by an active and highly stable magnetically separable Pd-nanocatalyst in aqueous media", *RSC Advances*, 4: 40036-40042.
- [17] Sharma, R., Sharma, S. ve Gaba, G., (2014). "Silica nanospheres supported diazafluorene iron complex: an efficient and versatile nanocatalyst for the synthesis of propargylamines from terminal alkynes, dihalomethane and amines", *RSC Advances*, 4: 49198-49211.
- [18] Sharma, R., Sharma, S., Dutta, S., Zboril, R. ve Gawande, M.B., (2015). "Silica-nanosphere-based organic-inorganic hybrid nanomaterials: synthesis, functionalization and applications in catalysis", *Green Chemistry*, 17: 3207-3230.
- [19] Wacholtz, W.M., Auerbach, R.A., Schmechl, R.H., Ollino, M. ve Cherry, W.R., (1985). "Correlation of ligand field excited-state energies with ligand field strength in (polypyridine) ruthenium (II) complexes", *Inorganic Chemistry*, 24: 1758-1760.
- [20] Henderson Jr, L.J., Fronczek, F.R. ve Cherry, W.R., (1984). "Selective perturbation of ligand field excited states in polypyridine ruthenium (II) complexes", *Journal of the American Chemical Society*, 106: 5876-5879.
- [21] Cheng, F., He, C., Yin, H. ve Tang, N., (2013). "Preparation, photophysical, and electrochemical properties of two tetranuclear ruthenium (II) polypyridyl complexes containing 4, 5-diazafluorene", *Transition Metal Chemistry*, 38: 259-265.
- [22] Cheng, F., Chen, J., Sun, C., Tang, N. ve Chen, L., (2011). "Synthesis, Photophysical, and Electrochemical Properties of Ru(II) Polypyridyl Complexes Bridged with two Tetrapodal Symmetric and one Asymmetric Ligands", *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 637: 160-166.

- [23] Seok, W.-K., Gupta, A., Roh, S.-J., Lee, W.-J. ve Han, S.-H., (2007). "Synthesis and application of new Ru (II) complexes for dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells", *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 28: 1311-1316.
- [24] Ocakoglu, K., Sogut, S., Sarica, H., Guloglu, P. ve Erten-Ela, S., (2013). "Influences of the electron donor groups on the properties of thiophene-pyrrole-thiophene and tert-butyl based new ruthenium II bipyridyl sensitizers for DSSCs and DFT studies", *Synthetic Metals*, 174: 24-32.
- [25] Emen, F.M., Ocakoglu, K. ve Kulcu, N., (2012). "An investigation of decomposition stages of a ruthenium polypyridyl complex by non-isothermal methods", *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 110: 799-805.
- [26] Sivakumar, R., Manivel, A., Meléndrez, M., Martínez-Oyanedel, J., Bunster, M., Vergara, C. ve Manidurai, P., (2015). "Novel heteroleptic ruthenium sensitizers containing carbazole linked 4, 5-diazafluorene ligand for dye sensitized solar cells", *Polyhedron*, 87: 135-140.
- [27] Chen, H.-F., Hung, W.-Y., Chen, S.-W., Wang, T.-C., Lin, S.-W., Chou, S.-H., Liao, C.-T., Su, H.-C., Pan, H.-A. ve Chou, P.-T., (2012). "Cationic iridium complexes with intramolecular π - π interaction and enhanced steric hindrance for solid-state light-emitting electrochemical cells", *Inorganic Chemistry*, 51: 12114-12121.
- [28] Chen, H.-F., Wong, K.-T., Liu, Y.-H., Wang, Y., Cheng, Y.-M., Chung, M.-W., Chou, P.-T. ve Su, H.-C., (2011). "Bis (diphenylamino)-9, 9'-spirobifluorene functionalized Ir (iii) complex: a conceptual design en route to a three-in-one system possessing emitting core and electron and hole transport peripherals", *Journal of Materials Chemistry*, 21: 768-774.
- [29] Su, H.C., Fang, F.C., Hwu, T.Y., Hsieh, H.H., Chen, H.F., Lee, G.H., Peng, S.M., Wong, K.T. ve Wu, C.C., (2007). "Highly Efficient Orange and Green Solid-State Light-Emitting Electrochemical Cells Based on Cationic Ir(III) Complexes with Enhanced Steric Hindrance", *Advanced Functional Materials*, 17: 1019-1027.
- [30] Su, H.-C., Chen, H.-F., Fang, F.-C., Liu, C.-C., Wu, C.-C., Wong, K.-T., Liu, Y.-H. ve Peng, S.-M., (2008). "Solid-state white light-emitting electrochemical cells using iridium-based cationic transition metal complexes", *Journal of the American Chemical Society*, 130: 3413-3419.
- [31] Li, X., Chi, H.-J., Lu, G.-H., Xiao, G.-Y., Dong, Y., Zhang, D.-Y., Zhang, Z.-Q. ve Hu, Z.-Z., (2012). "High-performance OLEDs based on 4, 5-diaza-9, 9'-spirobifluorene ligated rhenium (I) complex with enhanced steric hindrance", *Organic Electronics*, 13: 3138-3144.
- [32] Li, X., Zhang, D., Li, W., Chu, B., Han, L., Li, T., Su, Z., Zhu, J., Wu, S. ve Chen, Y., (2009). "New rhenium complexes containing 4, 5-diazafluorene ligand for high-efficiency green electrophosphorescence", *Synthetic Metals*, 159: 1340-1344.
- [33] Crespo, O., Gimeno, M.C., Laguna, A., Marriott, R., Sáez-Rocher, J.M. ve Villacampa, M.D., (2014). "A comparative study of structural patterns and

- luminescent properties of silver-DAFO complexes with carborane-versus "classical"-diphosphanes", *Dalton Transactions*, 43: 12214-12220.
- [34] Dragonetti, C., Valore, A., Colombo, A., Righetto, S., Rampinini, G., Colombo, F., Rocchigiani, L. ve Macchioni, A., (2012). "An investigation on the second-order NLO properties of novel cationic cyclometallated Ir (III) complexes of the type [Ir (2-phenylpyridine) 2 (9-R-4, 5-diazafluorene)]+(R= H, fulleridene) and the related neutral complex with the new 9-fulleriden-4-monoazafluorene ligand", *Inorganica Chimica Acta*, 382: 72-78.
- [35] Lin, Z.-h., Zhao, Y.-g., Duan, C.-y., Zhang, B.-g. ve Bai, Z.-p., (2006). "A highly selective chromo-and fluorogenic dual responding fluoride sensor: naked-eye detection of F⁻ ion in natural water via a test paper", *Dalton Transactions*: 3678-3684.
- [36] Lam, P.-L., Lu, G.-L., Hon, K.-M., Lee, K.-W., Ho, C.-L., Wang, X., Tang, J.-O., Lam, K.-H., Wong, R.-M. ve Kok, S.-L., (2014). "Development of ruthenium (II) complexes as topical antibiotics against methicillin resistant *Staphylococcus aureus*", *Dalton Transactions*, 43: 3949-3957.
- [37] Alshima'a, A.M., Gohar, Y.M., Langer, V., Lincoln, P., Svensson, F.R., Jänis, J., Gårdebjer, S.T., Haukka, M., Jonsson, F. ve Aneheim, E., (2011). "Bis 4, 5-diazafluoren-9-one silver (I) nitrate: synthesis, X-ray structures, solution chemistry, hydrogel loading, DNA coupling and anti-bacterial screening", *New Journal of Chemistry*, 35: 640-648.
- [38] O'regan, B. ve Grätzel, M., (1991). "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized", *Nature*, 353: 737-740.
- [39] Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L. ve Pettersson, H., (2010). "Dye-sensitized solar cells", *Chemical reviews*, 110: 6595-6663.
- [40] Grätzel, M., (2003). "Dye-sensitized solar cells", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4: 145-153.
- [41] Smestad, G.P., (1998). "Education and solar conversion: demonstrating electron transfer", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 55: 157-178.
- [42] Deshpande, M.S. ve Kumbhar, A.S., (2005). "Mixed-ligand complexes of ruthenium (II) incorporating a diazo ligand: Synthesis, characterization and DNA binding", *J. Chem. Sci*, 117: 153-159.
- [43] Manifar, T., Rohani, S., Bender, T.P., Goodbrand, H.B., Gaynor, R. ve Saban, M., (2005). "Copper (I)-mediated ligand-accelerated Ullmann-type coupling of anilines with aryl iodides: Ligand selection and reaction kinetics for synthesis of tri-p-tolylamine", *Industrial & engineering chemistry research*, 44: 789-798.
- [44] Chang, C.-W., Chung, C.-H. ve Liou, G.-S., (2008). "Novel anodic polyelectrochromic aromatic polyamides containing pendent dimethyltriphenylamine moieties", *Macromolecules*, 41: 8441-8451.
- [45] Sullivan, B., Salmon, D. ve Meyer, T.J., (1978). "Mixed phosphine 2, 2'-bipyridine complexes of ruthenium", *Inorganic Chemistry*, 17: 3334-3341.

- [46] Zhang, L. ve Li, B., (2009). "A series of 4, 5-diazafluoren-9-one-derived ligands and their Cu (I) complexes: Synthesis, characterization and photophysical properties", *Inorganica Chimica Acta*, 362: 4857-4861.
- [47] Bi, D., Xu, B., Gao, P., Sun, L., Grätzel, M. ve Hagfeldt, A., (2016). "Facile synthesized organic hole transporting material for perovskite solar cell with efficiency of 19.8%", *Nano Energy*, 23: 138-144.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Caner CEBECİ
Doğum Tarihi ve Yeri : 12.08.1990 Bakırköy / İSTANBUL
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : canercebeci@outlook.com.tr

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2016
Lisans	İşletme	Anadolu Üniversitesi	2015
Lisans	Kimya	Kocaeli Üniversitesi	2013
Lise	Fen Bilimleri	Avcılar Süleyman Nazif YDA Lisesi	2008

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2014-2016	Yıldız Teknik Üniversitesi	Kısmi Zamanlı Asistan
2013	Aksan Kozmetik	Kimyager

YAYINLARI

Makale

1. Cebeci, C., Kılıçarslan, F, A., Gürbüz, O., Fırat, Y., Okutan, M., Erden, İ., (2016), Synthesis and photovoltaic properties of organic photosensitizer using D- π -D type 4, 5-diazafluorene ligand and derivatives for efficient dye-sensitized solar cell, Dyes and Pigments: 134, 77-82.

Bildiri

1. Erden, İ., Cebeci, C., Kılıçarslan, F, A., Altındal, A., Okutan, M., (2016), "The Synthesis of D- π -A Derivated Fluorenone for Dye-Sensitized Solar Cell, Investigation of Spectroscopic and Electrical Properties", 18th JCF-Frühjahrssymposium, March 16th - 19th 2016, Kiel.

Proje

1. 113Z910 numaralı "D- π -A / D- π -D Özellikli Organik Maddeler ile Bunların Rutentum, Çinko Komplekslerinin Sentezi ve Güneş Pili Uygulamaları " TÜBİTAK Projesi, Bursiyer (15.06.2015 - 15.06.2016)