

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**YENİ FTALOSİYANİN KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE BOYAYA
DUYARLI GÜNEŞ PİLLERİ İÇİN UYGUNLUĞUNUN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

HAZIRLAYAN: Derya GÜNGÖRDÜ SOLĞUN
DANIŞMAN: Prof. Dr. Mehmet Salih AĞIRTAŞ

VAN-2020

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**YENİ FTALOSİYANİN KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE BOYAYA
DUYARLI GÜNEŞ PİLLERİ İÇİN UYGUNLUĞUNUN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

HAZIRLAYAN: Derya GÜNGÖRDÜ SOLĞUN

Bu çalışma VAN YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından **FDK-2019-8105** No'lu proje olarak desteklenmiştir.

VAN-2020

KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Anabilim Dalı'nda Prof. Dr. Mehmet Salih AĞIRTAŞ danışmanlığında, Derya GÜNGÖRDÜ SOLĞUN tarafından sunulan **“Yeni Ftalosiyanın Komplekslerinin Sentezi ve Boyaya Duyarlı Güneş Pilleri İçin Uygunluğunun İncelenmesi”** isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 05/08/2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile başarılı bulunmuş ve doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Mehmet Salih AĞIRTAŞ

İmza:

Üye: Prof. Dr. İshak BİLDİRİCİ

İmza:

Üye: Doç. Dr. Murat RAKAP

İmza:

Üye: Doç. Dr. Mehmet Sait İZGİ

İmza:

Üye: Dr. Öğretim Üyesi Ümit YILDIKO

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 25.09.2020 tarih ve 2020/45-2 sayılı kararı ile onaylanmıştır.



TEZ BİLDİRİMİ

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



Derya GÜNGÖRDÜ SOLĞUN

ÖZET

YENİ FTALOSİYANİN KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE BOYAYA DUYARLI GÜNEŞ PİLLERİ İÇİN UYGUNLUĞUNUN İNCELENMESİ

GÜNGÖRDÜ SOLĞUN, Derya
Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mehmet Salih AĞIRTAŞ
Eylül 2020, 143 sayfa

Bu tez çalışması kapsamında yeni ftalonitril türevleri ve bu ftalonitril türevlerinin metalli ftalosiyanın komplekslerinin sentezi, yapılarının aydınlatılması ve fotovoltaiik özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu çalışmada tritilfenol ile 4-nitroftalonitrilden 4-(4-tritilfenoksi) ftalonitril (**3**), 2-(3,4-dimetoksifenil) etanol ile 3-nitroftalonitrilden 3-(3,4-dimetoksifenitoksi) ftalonitril (**9**) ve kafeik asit ile 4-nitroftalonitrilin molar olarak 1:1 ve 1:2 oranında tepkimeye sokulmasıyla (E)-3-(3,4-bis(3,4-disiyanofenoksi)fenil)akrilik asit (**14**) ve (E)-3-(4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-hidroksifenil) akrilik asit (**18**) bileşikleri sentezlendi. Elde edilen ftalonitril bileşiklerinin uygun metal (Zn, Cu ve Co) tuzlarıyla tepkimesinden metalli ftalosiyanın bileşikleri elde edilmiştir. Bu bileşiklerin uygun çözücü ve konsantrasyonda agregasyon ölçümleri yapılmıştır. Ayrıca çinko ftalosiyanın floresans ölçümleri yapılmıştır. Sentezlenen bu yeni bileşiklerin yapılarını aydınlatmak için FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV/Vis ve kütle spektral verileri kullanılmıştır. Ayrıca bu bileşiklerin fotovoltaiik özellikleri incelenmiş olup, gerilim (V) verilerine göre elde edilen akım yoğunluğu (J) kullanılarak hesaplanan güç dönüşüm verimleri η (%), bu bileşiklerin boya duyarlı güneş pilleri (DSSC) uygulamalarında ümit verici boyalar olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Agregasyon, DSSC, Ftalonitril, Fotovoltaiik, Metalli ftalosiyanın.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF NEW PHTHALOCYANINE COMPLEXES AND INVESTIGATION OF THEIR SUITABILITY FOR DYE SENSITIZED SOLAR CELLS

GÜNGÖRDÜ SOLĞUN, Derya
Ph.D., Chemistry Science
Supervisor: Prof. Dr. Mehmet Salih AĞIRTAŞ
September 2020, 143 pages

In this thesis, it is aimed to synthesize new phthalonitrile derivatives and their metal complexes, identification of their structures and investigation of their photovoltaic properties. In this study, 4- (4-tritylphenoxy) phthalonitrile (**3**) was synthesized by the reaction of 4-nitrophthalonitrile with tritylphenol; 3-(3,4-dimethoxyphenoxy) phthalonitrile (**9**) was synthesized by the reaction of 2-(3,4-dimethoxyphenoxy) with 3-nitrophthalonitrile; (E)-3-(3,4-bis(3,4-dicyanophenoxy)phenyl)acrylic acid (**14**) and (E)-3-(4-(3,4-dicyanophenoxy)-3-hydroxyphenyl)acrylic acid (**18**) were synthesized by the reaction of 4-nitrophthalonitrile and caffeic acid starting materials as molar in 1:1 and 1:2 ratio. Metallo phthalocyanine compounds were obtained from the reaction of the appropriate metal salts (Zn, Cu, and Co) with the obtained phthalonitrile complexes. Aggregation measurements were done in appropriate solvents and concentration. Also, fluorescence measurements of the zinc phthalocyanines have been done. FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV-Vis and mass spectral data were used to identify the structures of these newly synthesized compounds. In addition, current density (J) versus voltage (V) measurements were carried out investigate the photovoltaic properties of the synthesized complexes. The calculated power conversion efficiencies η (%) of the complexes using the obtained current density (J) versus voltage (V) curves show that these compounds can be used as promising sensitizers in dye sensitized solar cell (DSSC) applications.

Keywords: Aggregation, Dye sensitized solar cell (DSSC), Metallo phthalocyanines, Phthalonitrile, Photovoltaic.



ÖN SÖZ

Doktora tez konusu olan bu çalışmada; bilgisi, sabrı, tecrübesi ve motivasyonu ile bana yol gösteren, her konuda yardımını benden esirgemeyen, değerli fikirleriyle bana yol gösteren ve her türlü desteğini hissettiğim değerli danışman hocam Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Mehmet Salih AĞIRTAŞ'a teşekkür eder, saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tez izleme raporlarımın incelenmesi esnasında bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen Eczacılık Fakültesi öğretim üyelerinden Sayın Prof. Dr. İshak BİLDİRİCİ'ye ve Denizcilik Fakültesi öğretim üyelerinden Sayın Doç. Dr. Murat RAKAP'a,

Sentezlemiş olduğum ftalosiyanın komplekslerinin fotovoltaiik ölçümlemlerini yapan Siirt Üniversitesi Fen Fakültesi öğretim üyelerinden Doç. Dr. Sabit HOROZ'a ve Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Fakültesi öğretim üyelerinden Dr. Öğr. Üyesi Abdullah ÖZKARTAL'a, çalışmalarım sırasında yakın ilgisini gördüğüm Van Meslek Yüksekokulu öğretim üyelerinden Dr. Öğr. Üyesi Beyza CABİR'e ve Muradiye Meslek Yüksekokulu Öğretim Görevlisi Yaşar KARATAŞ'a,

Ayrıca laboratuvar çalışmalarım esnasında bana yardımcı olan tüm Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı çalışanlarına,

Hiç unutmadığım ve her an özlemini hissettiğim babama, hayatımın her anında beni düşünen ve bana hep destek olan aileme,

Zorlu doktora sürecinde bana sabır telkin eden ve her zaman destek olan oğlum Muhammed Deha'nın babası eşim Hasan SOLĞUN'a,

Ve son olarak tez çalışmamı FDK-2019-8105 nolu projeyle destekleyen Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkür ederim.

2020

Derya GÜNGÖRDÜ SOLĞUN



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖN SÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xxi
1. GİRİŞ	1
1.1. Genel Bilgiler	1
1.2. Ftalosiyaninlerin Tarihçesi	2
1.3. Ftalosiyaninlerin Yapısı	4
1.4. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması	9
1.5. Ftalosiyaninlerin Özellikleri	10
1.5.1. Ftalosiyaninlerin fiziksel özellikleri	10
1.5.2. Ftalosiyaninlerin kimyasal özellikleri	12
1.5.3. Ftalosiyaninlerin agregasyon özellikleri	13
1.5.4. Ftalosiyaninlerin spektral özellikleri	15
1.5.4.1. UV-Vis spektroskopisi	15
1.5.4.2. NMR spektroskopisi	18
1.5.4.3. IR spektroskopisi	19
1.5.4.4. Kütle spektroskopisi	19
1.5.4.5. Floresans spektroskopisi	19
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	23
2.1. Ftalosiyaninlerin Sentez Yöntemleri	23
2.2. Süstitüe Olmamış Ftalosiyaninlerin Sentezi	26
2.2.1. Metalsiz fталosiyaninler (H ₂ Pc)	26
2.2.2. Metalli fталosiyaninler (MPc)	28
2.3. Süstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi	29
2.3.1. Tetra ve okta süstitüe fталosiyaninler	29
2.4. Diğer Ftalosiyanin Türleri ve Sentezleri	32

	Sayfa
2.4.1. Subftolasiyaninler	32
2.4.2. Süperftolasiyaninler	33
2.4.3. Asimetrik ftalosiyaninler	34
2.4.4. Polimer ftalosiyaninler	35
2.4.5. Naftalosiyaninler	36
2.4.6. Çözünebilir ftalosiyaninler	37
2.5. Ftalosiyaninlerin Genel Saflaştırma Metotları	38
2.6. Ftalosiyaninlerin Kullanım Alanları	39
2.6.1. Boya	41
2.6.2. Katalizör	41
2.6.3. Kimyasal sensör	42
2.6.4. Elektrokromik özellik	43
2.6.5. Optik veri depolama	43
2.6.6. Fotodinamik terapi	44
2.6.7. Sıvı kristal	45
2.6.8. Non-lineer optik	47
2.7. Güneş ve Güneş Enerjisi	47
2.8. Fotovoltaik Hücreler	49
2.9. Boya Duyarlı Güneş Pilleri (DSSC)	51
2.9.1. Duyarlaştırıcı (boya)	53
2.9.2. Boya duyarlı güneş pillerinin performans parametreleri	56
2.9.3. Boya duyarlı güneş pillerinin avantajları	58
3. MATERYAL VE YÖNTEM	59
3.1. Materyal	59
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler	59
3.1.2. Deneylerde kullanılan araç ve cihazlar	59
3.2. Yöntem	60
3.3. Sentez Çalışmaları	60
3.3.1. 4-(4-tritilfenoksi) ftalonitril (3)	60
3.3.2. Tetrakis-(4-tritilfenoksi) ftalosiyaninato bakır (II) kompleksi (4)	61
3.3.3. Tetrakis-(4-tritilfenoksi) ftalosiyaninato çinko (II) kompleksi (5)	63

	Sayfa
3.3.4. Tetrakis-(4-tritilfenoksi) ftalosiyanimato kobalt(II) kompleksi (6).....	64
3.3.5. 3-(3,4-dimetoksifenitoksi) ftalonitril (9)	66
3.3.6. 2,10,16,24-Tetrakis (3,4-dimetoksifenitoksi ftalosiyanimato) kobalt (II) kompleksi (10)	67
3.3.7. 2,10,16,24-Tetrakis (3,4-dimetoksifenitoksi ftalosiyanimato) çinko (II) kompleksi (11)	68
3.3.8. 2,10,16,24-Tetrakis (3,4-dimetoksifenitoksi ftalosiyanimato) bakır (II) kompleksi (12)	70
3.3.9. (E)-3-(3,4-bis(3,4-disiyanofenoksi)fenil)akrilik asit (14)	71
3.3.10. (E)-3-(3,4-bis(3,4-disiyanofenoksi)fenil)akrilik asit süstitüentli Zn (II) ftalosiyanimato kompleksi (15)	73
3.3.11. (E)-3-(3,4-bis(3,4-disiyanofenoksi)fenil)akrilik asit süstitüentli Co (II) ftalosiyanimato kompleksi (16)	74
3.3.12. (E)-3-(3,4-bis(3,4-disiyanofenoksi)fenil)akrilik asit süstitüentli Cu (II) ftalosiyanimato kompleksi (17)	75
3.3.13. (E)-3-(4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-hidroksifenil) akrilik asit (18)	77
3.3.14. (E)-3-(4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-hidroksifenil) akrilik asit süstitüentli Zn (II) ftalosiyanimato kompleksi (19)	78
3.3.15. (E)-3-(4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-hidroksifenil) akrilik asit süstitüentli Co (II) ftalosiyanimato kompleksi (20)	80
3.3.16. (E)-3-(4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-hidroksifenil) akrilik asit süstitüentli Cu (II) ftalosiyanimato kompleksi (21)	82
4. BULGULAR	85
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	89
KAYNAKLAR	135
ÖZ GEÇMİŞ	143

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. Sentezlenen yeni bileşiklerin FT-IR (KBr/ATR) spektrum değerleri.	85
Çizelge 4.2. Sentezlenen yeni bileşiklerin UV-Vis spektrum değerleri.....	86
Çizelge 4.3. Sentezlenen yeni bileşiklerin ¹ H-NMR spektrum değerleri.....	86
Çizelge 4.4. Sentezlenen yeni bileşiklerin kütle spektrum değerleri ve tepkime verimleri.....	86
Çizelge 4.5. Sentezlenen yeni bileşiklerin floresans değerleri.....	87
Çizelge 4.6. Sentezlenen yeni bileşikler için elde edilen J _{SC} , V _{OC} , FF ve η (%) değerleri.	87



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1.	Lewis asit-baz tepkimesi sonucu koordinasyon bileşiği oluşumu. 1
Şekil 1.2.	Ftalosiyaninlerin ilk sentez yöntemi. 2
Şekil 1.3.	o-dibromobenzenden bakır ftalosiyanin eldesi. 3
Şekil 1.4.	Tek kristal yapıdaki metallsiz ftalosiyaninin X-ışını kırınım tekniğiyle elde edilmiş elektron yoğunluğu haritası. 4
Şekil 1.5.	İzoindol birimi ve aza köprülerinden oluşan ftalosiyanin gösterimi. 5
Şekil 1.6.	Ftalosiyanin ve porfirin türevli bileşikler arasındaki ilişki. 6
Şekil 1.7.	Merkez atomu olarak kullanılabilen elementler. 7
Şekil 1.8.	a) Metalli ftalosiyanin, b) Metallsiz ftalosiyanin 7
Şekil 1.9.	Metallsiz ftalosiyanin molekülünün numaralandırılması..... 8
Şekil 1.10.	Ftalosiyanin bileşiğinin konumları. 9
Şekil 1.11.	Ftalosiyanin bileşiklerinin adlandırılması..... 10
Şekil 1.12.	Ftalosiyaninlerin geometrik yapısının şematik gösterimi. 11
Şekil 1.13.	Metalli ftalosiyaninlerin kristal yapılarının gösterimi. 12
Şekil 1.14.	Ftalosiyaninlerin agregasyon sırasındaki yapısal değişiklikleri. 14
Şekil 1.15.	Ftalosiyaninlerde görülen H-tipi ve J-tipi agregasyon türleri. 14
Şekil 1.16.	Ftalosiyaninler için elektronik geçişler. 16
Şekil 1.17.	Ftalosiyaninlere ait UV-Vis spektrumları. 17
Şekil 1.18.	Metalli ftalosiyaninlere ait çeşitli bandları gösteren absorpsiyon spektrumları. 18
Şekil 1.19.	Jablonski diyagramı. 21
Şekil 2.1.	Ftalosiyanin eldesi için gerekli çıkış maddeleri. 23

Şekil	Sayfa
Şekil 2.2.	Ftalosiyeninlerin oluşum mekanizması..... 25
Şekil 2.3.	Metalsiz ftalosiyeninlerin sentez şeması..... 27
Şekil 2.4.	Metalli ftalosiyeninlerin sentez şeması. 29
Şekil 2.5.	Tetra süstitüe ftalosiyeninlerin sentezi..... 30
Şekil 2.6.	Okta süstitüe ftalosiyeninler için başlangıç maddeleri. 31
Şekil 2.7.	Tetra süstitüe ftalosiyeninlerin yapısal izomerleri. 32
Şekil 2.8.	Subftalosiyenin bileşiği örneği. 33
Şekil 2.9.	Süperftalosiyenin bileşiği örneği. 34
Şekil 2.10.	Asimetrik ftalosiyenin bileşiği örneği..... 35
Şekil 2.11.	Polimerik ftalosiyenin bileşiği örneği..... 36
Şekil 2.12.	Naftalosiyenin bileşiği örnekleri..... 37
Şekil 2.13.	Organik çözücülerde iyi çözünen bir ftalosiyenin örneği. 38
Şekil 2.14.	Ftalosiyeninlerin uygulama alanları..... 40
Şekil 2.15.	Fotodinamik terapinin temel mekanizmasının şematik gösterimi. 45
Şekil 2.16.	Sıvı kristal özellik gösteren bir ftalosiyenin örneği 46
Şekil 2.17.	Boya duyarlı güneş pillerinde gerçekleşen olayların zaman ölçeği..... 50
Şekil 2.18.	Boya duyarlı güneş pillerinin çalışma prensibi..... 52
Şekil 2.19.	DSSC’de referans boya olarak kullanılan yüksek dönüştürme verimliliğine sahip rutenyum boyaları 55
Şekil 2.20.	DSSC’lerde en yüksek verim elde edilen ftalosiyenin molekül yapısı. 56
Şekil 3.1.	4-(4-tritilfenoksi) ftalonitril (3) bileşiğinin sentezi..... 61
Şekil 3.2.	Tetrakis-(4-tritilfenoksi) ftalosiyeninato bakır (II) kompleksinin (4) sentezi. 63

Şekil	Sayfa
Şekil 3.3.	Tetrakis-(4-tritilfenoksi) ftalosiyanimato çinko (II) kompleksinin (5) sentezi. 64
Şekil 3.4.	Tetrakis-(4-tritilfenoksi) ftalosiyanimato kobalt (II) kompleksinin (6) sentezi..... 65
Şekil 3.5.	3-(3,4-dimetoksifenitoksi) ftalonitril (9) bileşiğinin sentezi..... 67
Şekil 3.6.	2,10,16,24-Tetrakis (3,4-dimetoksifenitoksi ftalosiyanimato) kobalt (II) kompleksinin (10) sentezi..... 68
Şekil 3.7.	2,10,16,24-Tetrakis (3,4-dimetoksifenitoksi ftalosiyanimato) çinko (II) kompleksinin (11) sentezi..... 70
Şekil 3.8.	2,10,16,24-Tetrakis (3,4-dimetoksifenitoksi ftalosiyanimato) bakır (II) kompleksinin (12) sentezi..... 71
Şekil 3.9.	(E)-3-(3,4 bis(3,4-disiyanofenoksi)fenil)akrilik asit (14) bileşiğinin sentezi. 72
Şekil 3.10.	(E)-3-(3,4 bis(3,4-disiyanofenoksi)fenil)akrilik asit sübstitüentli Zn (II) ftalosiyanimato kompleksinin (15) sentezi..... 74
Şekil 3.11.	(E)-3-(3,4 bis(3,4-disiyanofenoksi)fenil)akrilik asit sübstitüentli Co (II) ftalosiyanimato kompleksinin (16) sentezi..... 75
Şekil 3.12.	(E)-3-(3,4 bis(3,4-disiyanofenoksi)fenil)akrilik asit sübstitüentli Cu (II) ftalosiyanimato kompleksinin (17) sentezi..... 76
Şekil 3.13.	(E)-3-(4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-hidroksifenil) akrilik asit (18) bileşiğinin sentezi..... 78
Şekil 3.14.	(E)-3-(4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-hidroksifenil) akrilik asit sübstitüentli Zn (II) ftalosiyanimato kompleksinin (19) sentezi..... 80
Şekil 3.15.	(E)-3-(4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-hidroksifenil) akrilik asit sübstitüentli Co (II) ftalosiyanimato kompleksinin (20) sentezi..... 81
Şekil 3.16.	(E)-3-(4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-hidroksifenil) akrilik asit sübstitüentli Cu (II) ftalosiyanimato kompleksinin (21) sentezi..... 83
Şekil 5.1.	3 bileşiğinin FT-IR spektrumu..... 100
Şekil 5.2.	3 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu. 100

Şekil		Sayfa
Şekil 5.3.	3 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu.	101
Şekil 5.4.	4 bileşiğinin FT-IR spektrumu.	101
Şekil 5.5.	5 bileşiğinin FT-IR spektrumu.	102
Şekil 5.6.	5 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	102
Şekil 5.7.	6 bileşiğinin FT-IR spektrumu.	103
Şekil 5.8.	9 bileşiğinin FT-IR spektrumu.	103
Şekil 5.9.	9 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu.	104
Şekil 5.10.	9 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu.	104
Şekil 5.11.	10 bileşiğinin FT-IR spektrumu.	105
Şekil 5.12.	10 bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumu.	105
Şekil 5.13.	11 bileşiğinin FT-IR spektrumu.	106
Şekil 5.14.	11 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu.	106
Şekil 5.15.	11 bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumu.	107
Şekil 5.16.	12 bileşiğinin FT-IR spektrumu.	107
Şekil 5.17.	12 bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumu.	108
Şekil 5.18.	14 bileşiğinin FT-IR spektrumu.	108
Şekil 5.19.	14 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu.	109
Şekil 5.20.	14 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu.	109
Şekil 5.21.	15 bileşiğinin FT-IR spektrumu.	110
Şekil 5.22.	15 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu.	110
Şekil 5.23.	16 bileşiğinin FT-IR spektrumu.	111
Şekil 5.24.	17 bileşiğinin FT-IR spektrumu.	111

Şekil	Sayfa
Şekil 5.25.	18 bileşiğinin FT-IR spektrumu..... 112
Şekil 5.26.	18 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu. 112
Şekil 5.27.	19 bileşiğinin FT-IR spektrumu..... 113
Şekil 5.28.	19 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu. 113
Şekil 5.29.	20 bileşiğinin FT-IR spektrumu..... 114
Şekil 5.30.	21 bileşiğinin FT-IR spektrumu..... 114
Şekil 5.31.	4 bileşiğinin THF'deki UV-Vis spektrumu. 115
Şekil 5.32.	4 bileşiğinin THF'deki agregasyon grafiği. 115
Şekil 5.33.	4 bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV-Vis spektrum grafiği. 116
Şekil 5.34.	5 bileşiğinin THF'deki UV-Vis spektrumu. 116
Şekil 5.35.	5 bileşiğinin THF'deki agregasyon grafiği. 117
Şekil 5.36.	5 bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV-Vis spektrum grafiği. 117
Şekil 5.37.	5 bileşiğinin THF içerisindeki absorpsiyon, eksitasyon ve emisyon spektrum grafiği (λ_{ex} : 674 nm)..... 118
Şekil 5.38.	6 bileşiğinin THF'deki UV-Vis spektrumu. 118
Şekil 5.39.	6 bileşiğinin THF'deki agregasyon grafiği. 119
Şekil 5.40.	6 bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV-Vis spektrum grafiği. 119
Şekil 5.41.	10 bileşiğinin THF'deki UV-Vis spektrumu. 120
Şekil 5.42.	10 bileşiğinin THF'deki agregasyon grafiği. 120
Şekil 5.43.	10 bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV-Vis spektrum grafiği. 121
Şekil 5.44.	11 bileşiğinin THF'deki UV-Vis spektrumu. 121
Şekil 5.45.	11 bileşiğinin THF'deki agregasyon grafiği. 122
Şekil 5.46.	11 bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV-Vis spektrum grafiği. 122

Şekil	Sayfa
Şekil 5.47.	11 bileşiğinin THF içerisindeki absorpsiyon, eksitasyon ve emisyon spektrum grafiği (λ_{ex} : 698 nm). 123
Şekil 5.48.	12 bileşiğinin THF'deki UV-Vis spektrumu. 123
Şekil 5.49.	12 bileşiğinin THF'deki agregasyon grafiği. 124
Şekil 5.50.	12 bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV-Vis spektrum grafiği. 124
Şekil 5.51.	15 bileşiğinin THF'deki UV-Vis spektrumu. 125
Şekil 5.52.	15 bileşiğinin DMF'deki agregasyon grafiği. 125
Şekil 5.53.	15 bileşiğinin DMF içerisindeki absorpsiyon, eksitasyon ve emisyon spektrum grafiği (λ_{ex} : 678 nm). 126
Şekil 5.54.	16 bileşiğinin THF'deki UV-Vis spektrumu. 126
Şekil 5.55.	16 bileşiğinin DMF'deki agregasyon grafiği. 127
Şekil 5.56.	17 bileşiğinin THF'deki UV-Vis spektrumu. 127
Şekil 5.57.	17 bileşiğinin DMF'deki agregasyon grafiği. 128
Şekil 5.58.	19 bileşiğinin THF'deki UV-Vis spektrumu. 128
Şekil 5.59.	19 bileşiğinin DMSO'daki agregasyon grafiği. 129
Şekil 5.60.	19 bileşiğinin DMF içerisindeki absorpsiyon, eksitasyon ve emisyon spektrum grafiği (λ_{ex} : 676 nm). 129
Şekil 5.61.	20 bileşiğinin THF'deki UV-Vis spektrumu. 130
Şekil 5.62.	20 bileşiğinin DMSO'daki agregasyon grafiği. 130
Şekil 5.63.	21 bileşiğinin THF'deki UV-Vis spektrumu. 131
Şekil 5.64.	21 bileşiğinin DMSO'daki agregasyon grafiği. 131
Şekil 5.65.	Bileşik 4, 5 ve 6 için kaydedilen J-V grafiği. 132
Şekil 5.66.	Bileşik 10, 11 ve 12 için kaydedilen J-V grafiği. 132
Şekil 5.67.	Bileşik 15, 16 ve 17 için kaydedilen J-V grafiği. 133

Şekil 5.68.	Bileşik 19, 20 ve 21 için kaydedilen J-V grafiği.	133
-------------	--	-----





SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklama

Δ	Sıcaklık
mL	Mililitre
mmol	Milimol
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat Derece
Pc	Ftalosiyanin
H ₂ Pc	Metalsiz Ftalosiyanin
<i>o</i> -	<i>orto</i>
Å	Angström
V	Gerilim
J	Akım yoğunluğu
FF	Dolum faktörü
η	Güç dönüşüm verimliliği

Kısaltmalar

Açıklama

EtOH	Etil alkol
DBU	1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene
DMF	Dimetil Formamid
DMSO	Dimetil Sülfoksit
IR	Infrared Spektrumu
HOMO	En yüksek dolu molekül orbitali
LUMO	En düşük boş molekül orbitali
DMAE	N,N-dimetilaminoetanol

Kısaltmalar**Açıklama****CT**

Yük transferi

THF

Tetrahidrofuran

HPLC

Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi

TLC

İnce tabaka kromatografisi

PDT

Fotodinamik terapi

DSSC

Boya duyarlı güneş pilleri

FTO

Flor katkılı kalay oksit

CDCA

Kenodeoksikolik asit

TEP

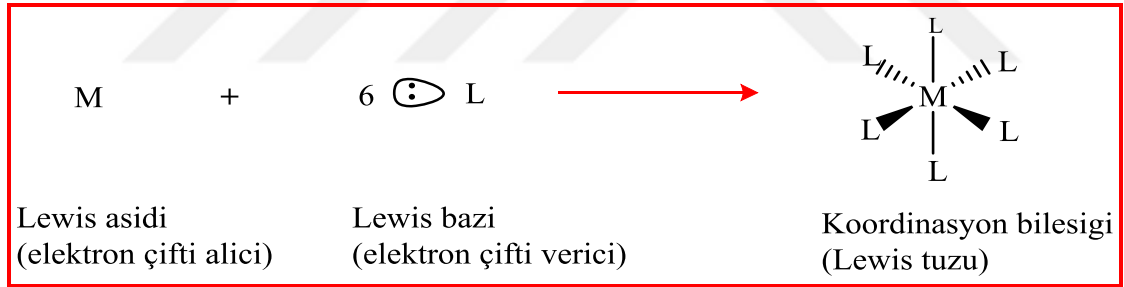
Ton eşdeğer petrol

1. GİRİŞ

1.1. Genel Bilgiler

Bir merkezi atomun veya merkezi iyonun ligant adı verilen inorganik veya organik iyon ve moleküllerin koordine edilmesi ile elde edilen bileşiklere ‘koordinasyon bileşiği’ veya ‘kompleks’ denir. Bu bileşikleri inceleyen bilim dalına Koordinasyon Kimyası denir. Koordinasyon bileşiğinin merkezinde bulunan ve diğer yan gruplara bağlı olan atom veya iyon ‘merkez atom’ denir. Merkez atomuna bağlı nötr molekül ve anyonlara ise ‘ligant’ denir (Tunalı ve Özkar, 2011).

Bir koordinasyon bileşiğinin meydana gelmesinde merkez atomu elektron çifti alırken, ligantlar elektron çifti verir. Bu nedenle koordinasyon bileşiklerinin oluşumu bir Lewis asit-baz tepkimesi olarak düşünülebilir (Ölmez ve Yılmaz, 2010) (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Lewis asit-baz tepkimesi sonucu koordinasyon bileşiği oluşumu.

Yukarıdaki şekilden de anlaşılacağı üzere ligantlar metale elektron çifti vererek ‘koordine kovalent bağları’ oluştururlar. Kovalent bağların koordine kovalent bağlardan farkı, bağı oluşturan her bir atomun birer elektron vererek bağı oluşturmastır.

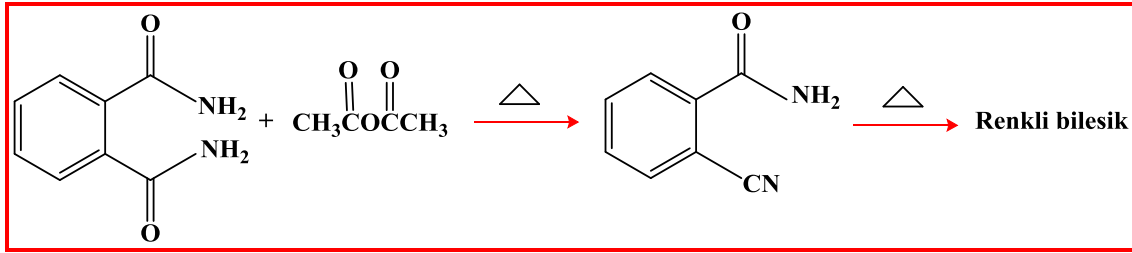
Koordinasyon bileşiklerinin yapısı ile ilgili ilk çalışmalar, Danimarkalı Kimyager S. M. Jorgensen (1837-1914) ve İsviçreli Alfred Werner (1866-1919) tarafından gerçekleştirilmiştir. Werner, bu teorisini elektronun keşfedilmesinden (J. J. Thomson, 1896) önce önermiş (1893) ve başarılı çalışmalarından dolayı kendisine 1913 yılında Nobel ödülü verilmiştir (Ölmez ve Yılmaz, 2010).

Koordinasyon bileşiklerinin önemli bir kısmını oluşturan makrosiklik bileşikler, en az dokuz üyeli ve en az üç heteroatomlu halkalı bileşikler olarak kabul edilmektedir. Makrosiklik bileşiklerle ilgili en büyük bir çalışma, 1967 yılında C. J. Pedersen'in taç eterlerle ilgili olan çalışmasıdır. Pedersen bu çalışmasıyla 1987 yılında Nobel Kimya ödülünü almıştır.

Koordinasyon kimyasında, bir makrosiklik bileşik grubunda yer alan ftalosiyanın bileşikler önemli bir yer almaktadır. Ftalosiyanın farklı özellikleri ve sentezi ile ilgili yaklaşık her yıl 1300 civarında bilimsel makale yayınlanmaktadır.

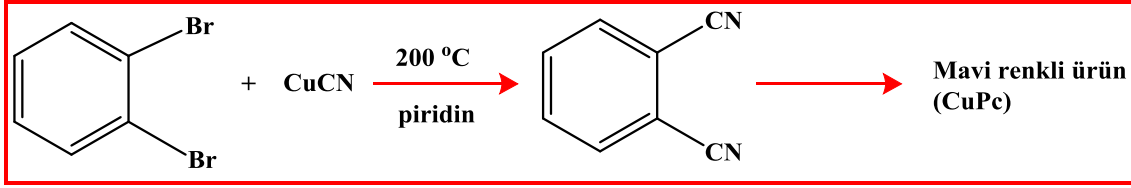
1.2. Ftalosiyanın Tarihçesi

Ftalosiyanın ilk kez 1907'de 1,2-disüstitüe benzenlerin tepkimeleri sırasında gözlenmiş, sonrasında Braun ve Tcherniac tarafından South Metropolitan Gase Company (Londra) asetanhydrit ve ftalimitin yüksek sıcaklıktaki tepkimesiyle o-siyanobenzamidin sentezi sonucu koyu renkli bir yan ürün olarak fark edilmiştir (Braun ve Tcherniac, 1907) (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Ftalosiyanın ilk sentez yöntemi.

Diesbach ve Von der Weid tarafından 1927 yılında Fribourg üniversitesinde o-dibromobenzenin piridinli ortamda bakır(I) siyanürle 200 °C'de ısıtılması sonucu mavi renkli bakır (I) ftalosiyanın bileşiği % 23 verimle elde edilmiştir (Robertson, 1935) (Şekil 1.3). Her ne kadar bu bileşiğin yapısı aydınlatılmamış olsa da; sülfirik aside, alkalilere ve ışığa karşı oldukça kararlı olduğunu gözlemlemişlerdir (Thomas, 1990).



Şekil 1.3. o-dibromobenzenden bakır ftalosiyenin eldesi.

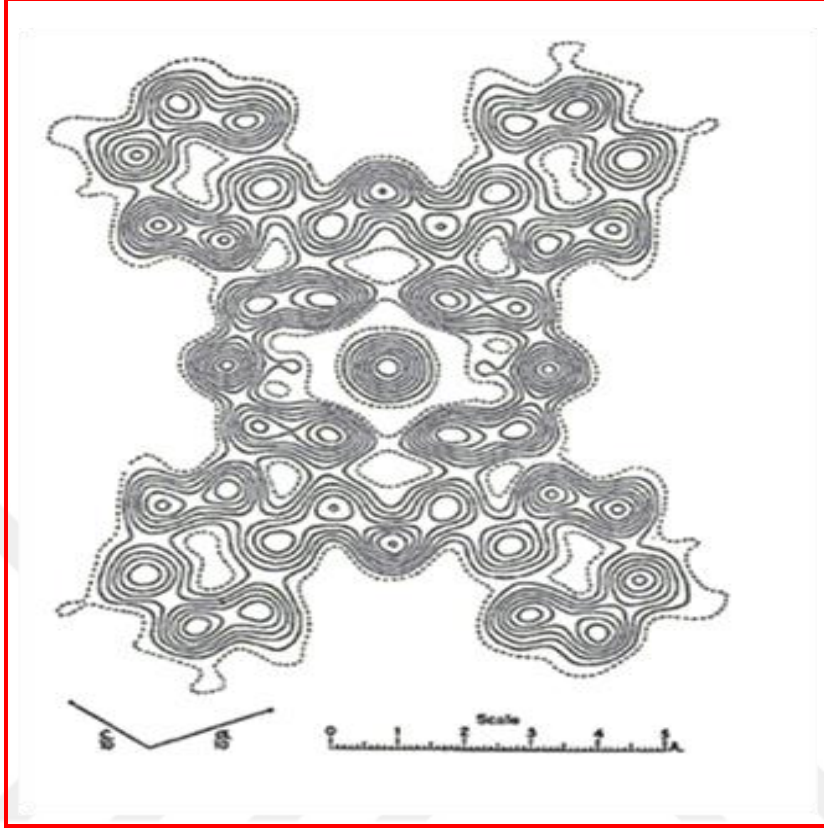
Ftalosiyeninlerin yapısı tam olarak 1928 yılında, Dandridge ve Dunsworth tarafından İskoçya'daki Scottish Dyes Ltd. Şti. Grangemouth tesislerinde ftalik anhidritten ftalimid elde edilirken mavi-yeşil safsızlık olarak kaydedilmiştir. Bu safsızlığın, reaktördeki sızıntıdan dolayı ftalimidin demirle oluşturduğu kompleks olduğu ve bu kompleksin çok kararlı, çözünmeyen bir pigment özelliği taşıdığı görülmüştür. Bu ürün demir ftalosiyenin (FePc) olarak isimlendirilmiştir (Gregory, 2000).

1929 yılında ftalosiyeninlerin sentezi ve özelliklerini aydınlatmalarından dolayı Dandridge ve arkadaşları Imperial Chemical Industries tarafından patent almışlardır (Allen ve ark., 2001).

Bu maddenin bir örneği, yapısı hakkında incelemeler yapmak üzere Prof. Reginal P. Linstead'a gönderilmiştir. 1929-1933 yılları arasında Linstead ve arkadaşları bu bileşiklerin kütle, elementel analiz ve oksidatif degradasyon yöntemlerini kullanarak metalsiz ftalosiyeninlerin yapısını aydınlatmışlardır (McKeown, 1998). Linstead'in bu yöntemlerle yapısını doğruladığı, Yunanca mineral yağı anlamına gelen naphtha, ftalik asidi temsilen 'phthal' ön eki ile ve yine Yunanca mavi anlamına gelen 'cyanin' kelimelerinin birleşmesiyle ftalosiyenin (phthalocyanine) ismini almıştır (Linstead, 1934).

Linstead'ın 1930'lu yıllarda yaptığı çalışmalarla ftalosiyeninlerin dört iminoizöindol biriminden meydana gelen simetrik makrosiklik halka olduğunu ve molekülün merkezine metalin çapına uygun olabilecek çeşitli metalleri bulundurabileceğini tespit etmiştir. Ve böylece çok sayıda metalli ve metalsiz ftalosiyenin sentezlenmiştir (McKeown, 1998).

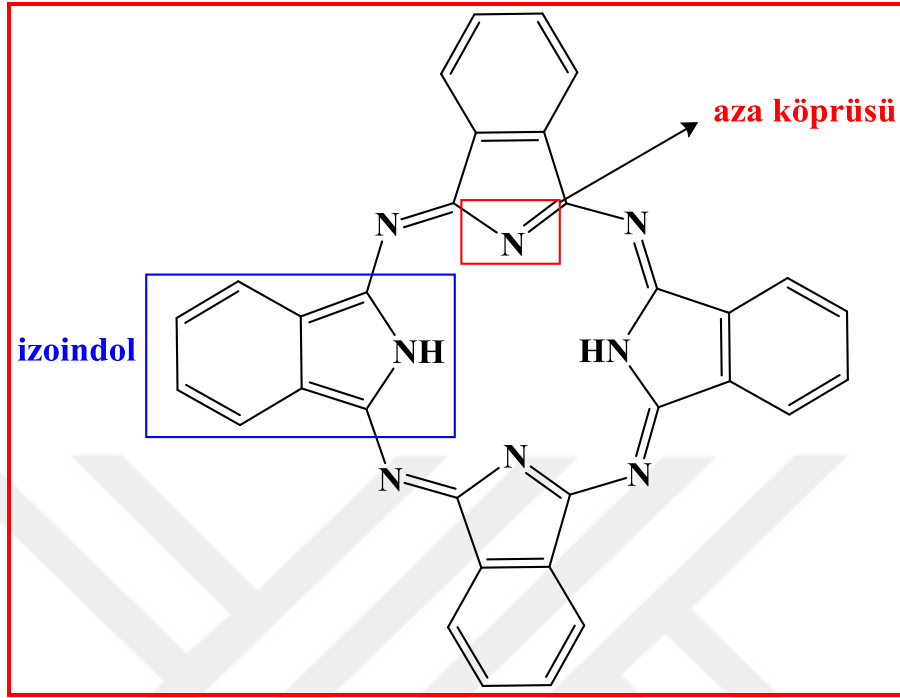
1934 yılında J. Monteath Robertson ve arkadaşları X-ışını kırınım tekniğini kullanarak bu yapının doğruluğunu kanıtlamışlardır (Robertson, 1935) (Şekil 1.4).



Şekil 1.4. Tek kristal yapıdaki metallsiz ftalosiyaninin X-ışını kırınım tekniğiyle elde edilmiş elektron yoğunluğu haritası.

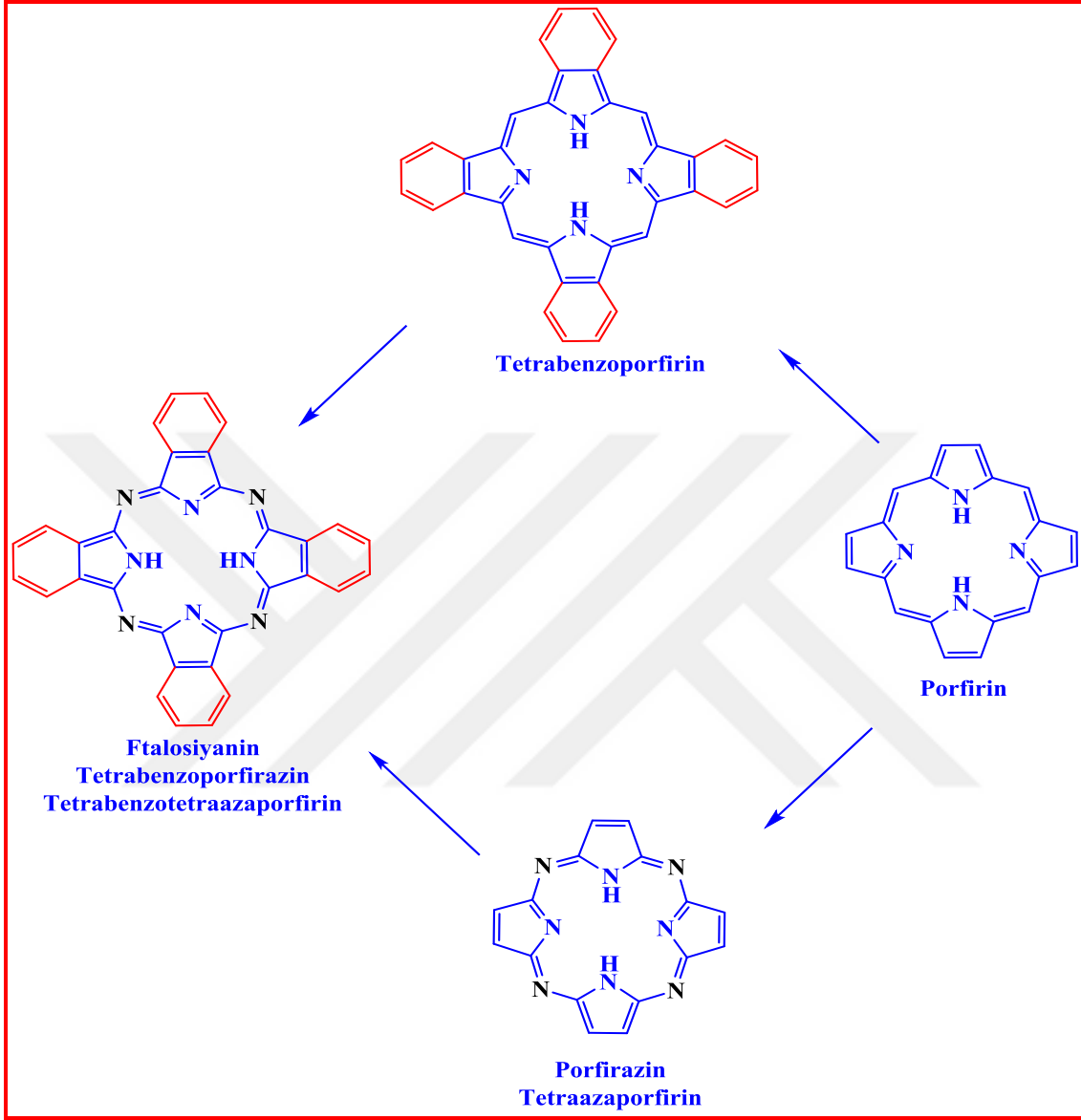
1.3. Ftalosiyaninlerin Yapısı

Koordinasyon kimyası içinde yer alan en az üç heteroatom içeren, dokuz veya daha fazla üyeli yapıya sahip olan makrosiklik yapıdaki ftalosiyanin bileşikleri yüksek konjugasyona sahiptir. Ftalosiyaninler $18-\pi$ elektron sistemine sahip 16 üyeli (8 karbon, 8 azot) düzlemsel bir makro halkadan oluşmaktadır (Braun ve Tcherniac, 1907). Tetrapirel türevlerinin önemli üyesi olan ftalosiyaninler, 4 tane izoindol biriminin 1,3 konumundan birbirlerine aza-metin ($-N=$) köprüleriyle bağlanmasıyla oluşur (Şekil 1.5).



Şekil 1.5. İzoindol birimi ve aza köprülerinden oluşan ftalosiyanın gösterimi.

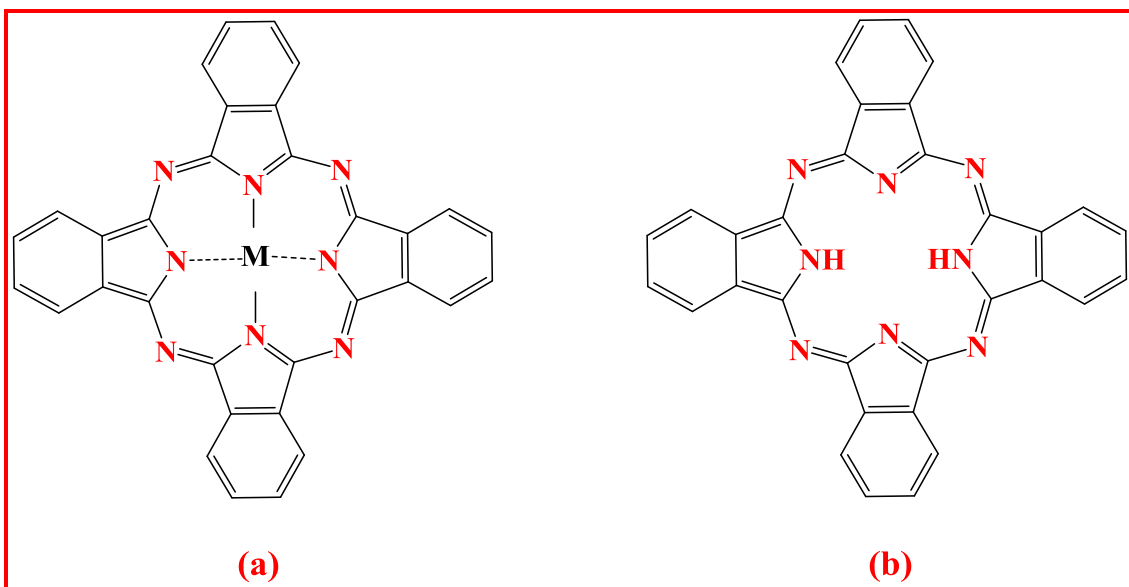
Boyar maddeler sınıfında yer alan, renkleri maviden yeşile kadar değişen ftalosiyaninler; hemoglobin, miyoglobin, klorofil A ve B₁₂ vitamini gibi porfirin içeren yapılarla benzerlik göstermektedir. Porfirinlerle yapısal olarak benzer olmalarına rağmen, doğada bulunmayıp sentetik yollarla elde edilirler. Ftalosiyaninlerle porfirinlerin aralarındaki yapısal farkın, dört benzo sübstitüentten ve dört mezo pozisyonundaki imino azot atomlarından ileri geldiği görülmüştür. Bundan dolayı ftalosiyaninlere genellikle tetrabenzotetraazaporfirin de denilmektedir (Ziolo ve Extine, 1981). Ftalosiyaninlerin köşegenel N-N bağ uzunlukları (396 pm) porfirinlere (402 pm) göre daha kısadır (Yang, 2006). Ftalosiyanin ve porfirin arasındaki benzerlik ve farklılıklar Şekil 1.6’da gösterilmiştir.



Şekil 1.6. Ftalosiyenin ve porfirin türevli bileşikler arasındaki ilişki.

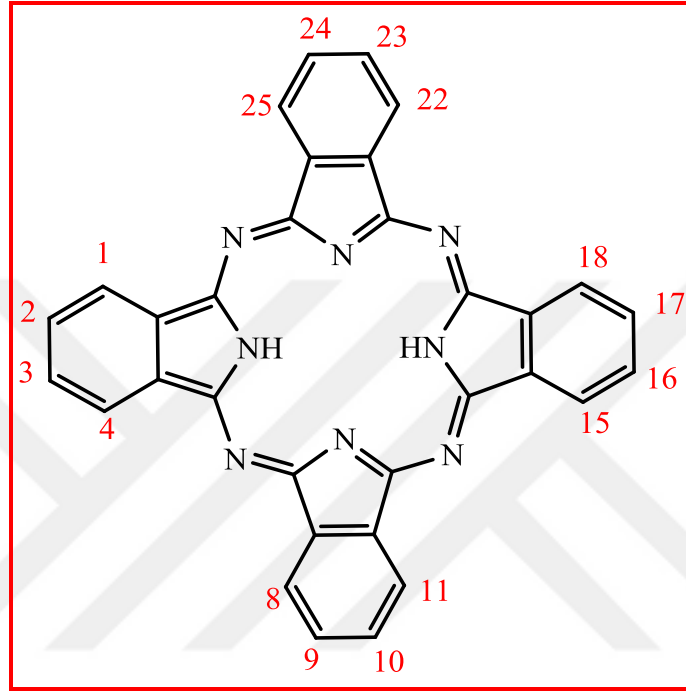
Ftalosiyeninlerde ligant, metallerin hemen hemen hepsi ile koordine edilebilir (Lokesh ve Adriaens, 2013). Günümüze kadar ftalosiyenin kavitesine merkez atomu olarak 70'den fazla element kullanılarak çok sayıda metalli ftalosiyenin sentezlenmiştir (De La Torre ve ark., 2010) (Şekil 1.7).

Ftalosiyaninler, 18 π -elektron sistemli düzlemsel makro halkalardır ve dört iminoizindolin biriminin kondenzasyonundan meydana gelirler. Şekil 1.8’de metalli (a) ve metallsiz ftalosiyaninlere (b) ait iskelet yapıları gösterilmiştir.



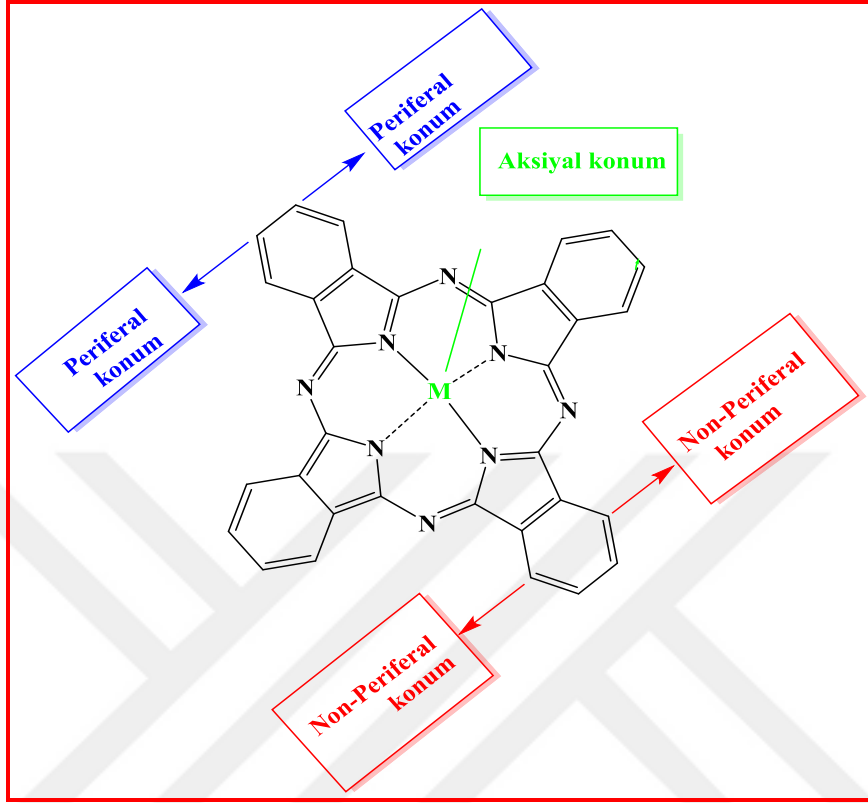
Şekil 1.8. a) Metalli ftalosiyenin, b) Metalsiz ftalosiyenin

Metalsiz bir ftalosiyanin molekülünün numaralandırılması Şekil 1.9'daki gibi yapılabilir.



Şekil 1.9. Metalsiz ftalosiyanin molekülünün numaralandırılması.

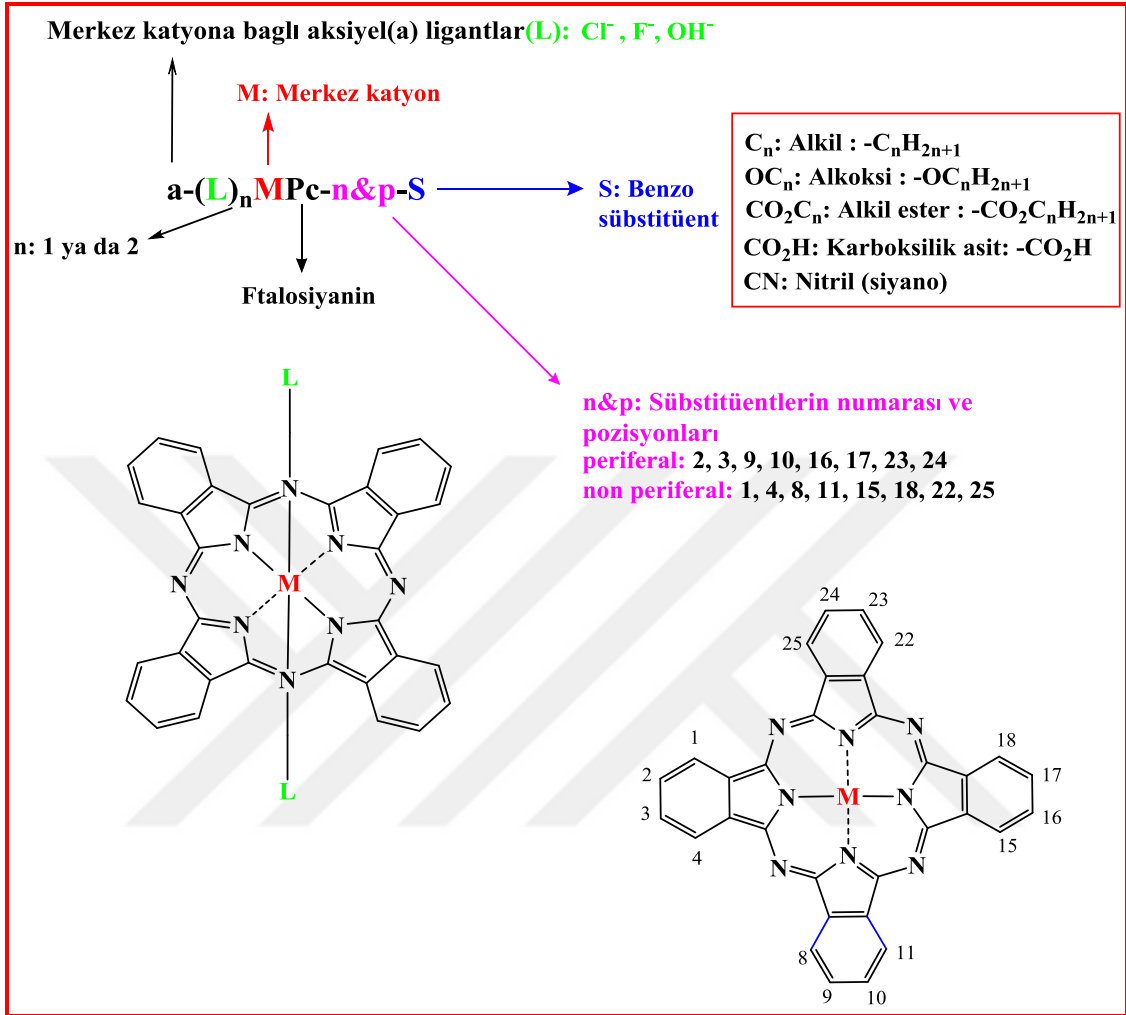
Ligantlar ftalosiyanin bileşiğindeki benzo üniteleri üzerinde bulunan 16 ayrı konumdan bağlanabilir. Bu konumlar aşağıdaki şekilde görüldüğü üzere periferel ve non-periferel konumlardır.



Şekil 1.10. Ftalosiyanın bileşiğinin konumları.

1.4. Ftalosiyanın Adlandırılması

Makrosiklik bileşikler sınıfından olan ftalosiyanınlar, oldukça büyük yapıları oldukları için adlandırılmaları da oldukça zordur. IUPAC tarafından önerilen adlandırma sistemiyle, bu zorluk ortadan kaldırılmıştır (Şekil 1.11).



Şekil 1.11. Ftalosiyanin bileşiklerinin adlandırılması.

1.5. Ftalosiyaninlerin Özellikleri

1.5.1. Ftalosiyaninlerin fiziksel özellikleri

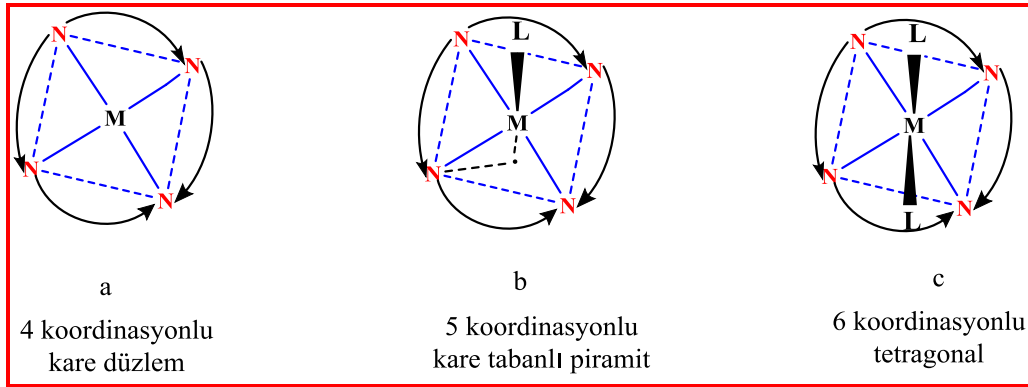
Ftalosiyaninlerin en önemli iki fiziksel özelliği renk ve kararlılıktır. Ftalosiyaninlerin renkleri genel olarak maviden yeşile kadar değişiklik gösterir. Bu değişikliğin nedeni, ftalosiyanin halkasına bağlı olan süstitüe grupların kimyasal özelliği ve kristal yapısından kaynaklanmaktadır. İlk sentezlenen bakır ftalosiyaninin rengi koyu maviyken, halkaya bağlanan süstitüe klor atomlarının sayısının artmasıyla yeşile dönüşmüştür.

Ftalosiyanimler yüksek kimyasal ve termal kararlılığa sahiptirler. Bu özelliklerinden dolayı çoğunun erime noktası yoktur. 400-500 °C’de ve yüksek vakumda süblimleşirler. Bazı ftalosiyanimler 900 °C’de yüksek vakum altında kararlılığını koruyup bozunmazlar. Kuvvetli asit ve bazlara karşı oldukça dayanıklıdır.

Ftalosiyanimler $(4n+2)\pi$ Hückel kuralına uyan, $18-\pi$ elektron konjuge sistemine sahip, aromatik ve düzlemsel yapılardır. Düzlemsellikten sapma $0.3\text{\AA}$ kadardır. Ftalosiyanim bileşiklerinin kalınlığı ise yaklaşık olarak $3.4\text{\AA}$ ’dur.

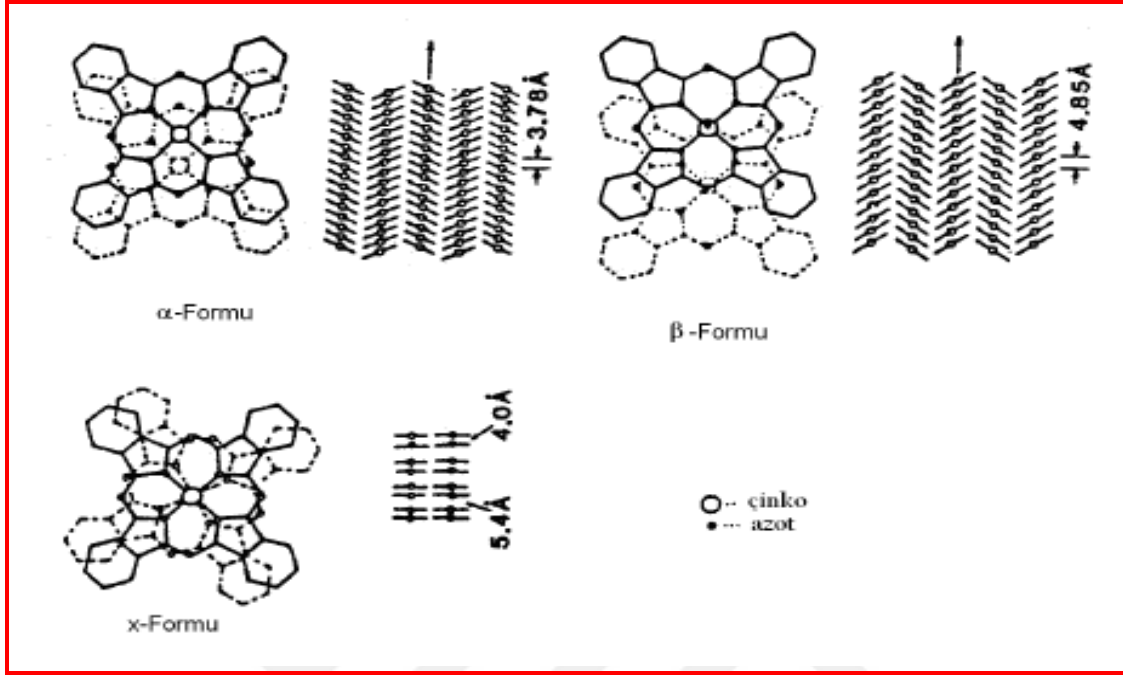
Metalli ftalosiyanimlerin simetrisi D_{4h} , metallsiz ftalosiyanimlerin simetrisi ise D_{2h} simetrisine uygundur (Nykong, 2010).

Ftalosiyanimlerde merkez atoma bağlı olarak 4 koordinasyonlu sistem kare düzlem; amonyak, su gibi moleküllerin merkezdeki metal atomuna aksiyal olarak bağlanmasıyla 5 koordinasyonlu kare düzlem piramidal ve 6 koordinasyonlu tetragonal simetri sistemi oluşmaktadır (McKeown, 1998) (Şekil 1.12).



Şekil 1.12. Ftalosiyanimlerin geometrik yapısının şematik gösterimi.

Süstitüe olmamış ftalosiyanimlerin kristal yapılarından en önemli iki formu α ve β formlarıdır. α -formu, ftalosiyanim bileşiklerinin üst üste sıkı bir şekilde istiflenmesi sonucu oluşmuştur. Daha kararlı olan β -formu, α -formunun yaklaşık 200 °C’nin üzerindeki sıcaklıkta ısıtılmasıyla oluşur. Ftalosiyanimlerin diğer bir kristal yapısı x-formudur. x-formu α -formunun öğütülmesi sonucu elde edilmiştir (Hammond ve ark., 1996) (Şekil 1.13).



Şekil 1.13. Metalli ftalosiyenin kristal yapılarının gösterimi.

1.5.2. Ftalosiyenin kimyasal özellikleri

Ftalosiyenin kimyasal özellikleri ve kararlılıkları merkez atomuna bağlı olarak değişmektedir. Merkez oyuk çapı ile metal atomunun çapının uygun olmasına bağlı olarak kararlılık artar. Metalin oyuk çapı, ftalosiyenin molekülünün oyuk çapından ($1.35\text{\AA}$) büyük ya da küçükse, metal atomları ftalosiyenin molekülünden kolaylıkla ayrılır (Hamuryudan, 1994). Ftalosiyenin dört iminoizindol yapısından dolayı oldukça gergin bir yapıya sahiptir.

Metalli ftalosiyenin elektrovalent ve kovalent olmak üzere 2 bölümde incelenir. Elektrovalent ftalosiyenin alkali ve toprak alkali metallerden oluşurlar. Organik çözücülerde çözünmeyip; seyreltik anorganik asit, sulu alkol ve suyla muamelesi sonucu metal iyonu halkadan ayrılır ve metalsiz ftalosiyenin oluşur. Kovalent ftalosiyenin elektrovalent ftalosiyenlere göre daha kararlı olup, organik çözücülerde çözünürler. Özellikle 1-kloronaftalen, kinolin gibi çözücülerde sıcakta kısmi olarak çözünürler. Metal ile ftalosiyenin arasındaki bağın sağlam olmasından

dolayı, nitrik asit dışındaki asitlerle muamele edildiklerinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz (Kadish ve ark., 2000).

Ftalosiyaninler HNO_3 ve KMnO_4 gibi kuvvetli oksitleyicilerle muamale edildiklerinde ftalimide dönüşürler.

Ftalosiyaninler aromatik *o*-dikarboksilli asit ve bu asitlerin amid, imid ve dinitril türevleri kullanılarak elde edilirler. Ftalosiyaninlerin sentezinin gerçekleşmesi için karboksil gruplarının doymamış aromatik gruba bağlı olması ve karboksil veya siyano gruplarını taşıyan C atomları arasında çift bağın bulunması gerekir (Gürek, 1996).

Ftalosiyaninlerin en önemli dezavantajı suda ve organik çözücülerde az çözünmeleridir (Bayır, 2005). Bunun sebebi, ftalosiyaninler oldukça büyük ve düzlemsel oldukları için kolayca istiflenirler. Ftalosiyaninlerin çözünlülüğüne etki eden en önemli faktör $18-\pi$ elektron sistemine sahip olan ftalosiyanin molekülleri arasındaki güçlü π etkileşimleridir. Bu olaya π -çakışması (π -stacking) olayı denir (Bayrak, 2013). π -çakışması olayı engellendikçe, ftalosiyaninlerin farklı çözücülerdeki çözünlülükleri artırılır.

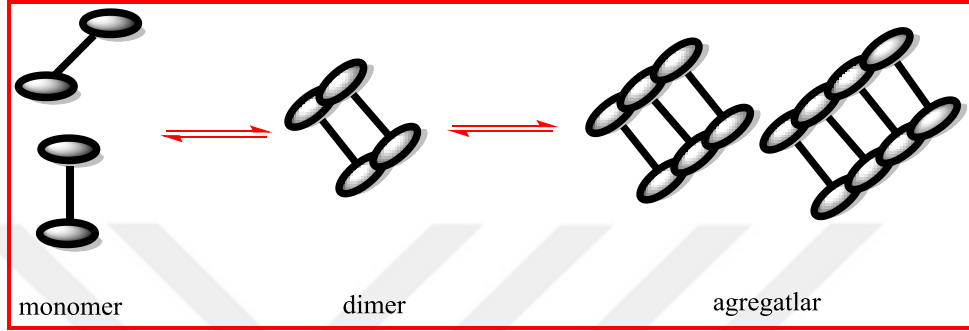
π -çakışması olayı aşağıdaki yöntemler kullanılarak engellenebilir.

- Non-periferal süstitüe ftalosiyaninlerde sterik etki halkanın düzlemselliğini bozarak aromatikliği azaltır. Böylece π -çakışması olayı engellenir.
- Periferal süstitüe ftalosiyaninlerde sterik etki non-periferal süstitüe ftalosiyaninlere göre daha az olduğundan, moleküller arasındaki π etkileşimi kuvvetlidir. Bu etkileşimi azaltmak için periferal konumlara uzun zincirli ve hacimli gruplar (alkil, alkoksi gibi) bağlanarak π etkileşimi azaltılır ve böylece çözünlülük arttırılmış olur (Günsel ve ark., 2008).
- Merkez metal atomuna aksiyal ligantların eklenmesiyle (Al, Si, Ge, Ti, Sn,... gibi) moleküller arasındaki π etkileşimi azaltılarak, çözünlülük arttırılabilir (Kalz ve ark., 1984; Kennedy ve ark., 1986).

1.5.3. Ftalosiyaninlerin agregasyon özellikleri

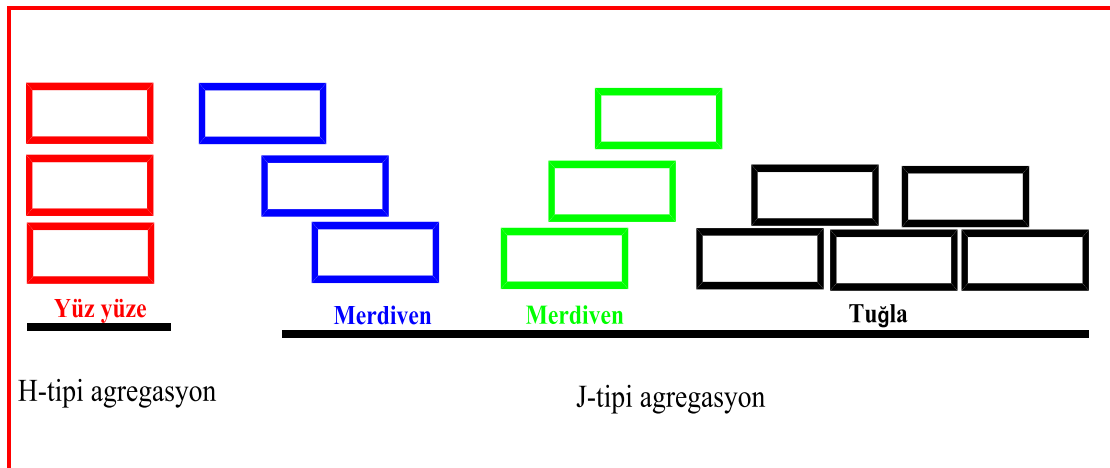
İki ya da daha fazla ftalosiyaninlerin moleküler arası çekim kuvvetiyle istiflenmesine ‘agregasyon’ denir. Ftalosiyaninler kendi yapısal özelliklerine,

çözündükleri çözücünün özelliğine ve diğer faktörlere bağlı olarak monomer, dimer ya da agregatlar formlarının bir karışımı halinde bulunabilirler (Calvete ve ark., 2004) (Şekil 1.14).



Şekil 1.14. Ftalosiyanın agregasyon sırasındaki yapısal değişiklikleri.

En sık karşılaşılan agregasyon tipleri H ve J tipi agregasyonlardır. H tipi agregasyonda ftalosiyanın halkaları alt alta ya da yüz yüze istiflenirken, J tipi agregasyonda ise ftalosiyanın moleküllerinin istiflenmesi tam bir üst üste yığılma değildir. Bu tip agregasyonda ‘ladder’, ‘staircase’ ve ‘brickstone’ istiflenme çeşitleri görülmektedir (Chidawanyika, 2010) (Şekil 1.15).



Şekil 1.15. Ftalosiyanın görülen H-tipi ve J-tipi agregasyon türleri.

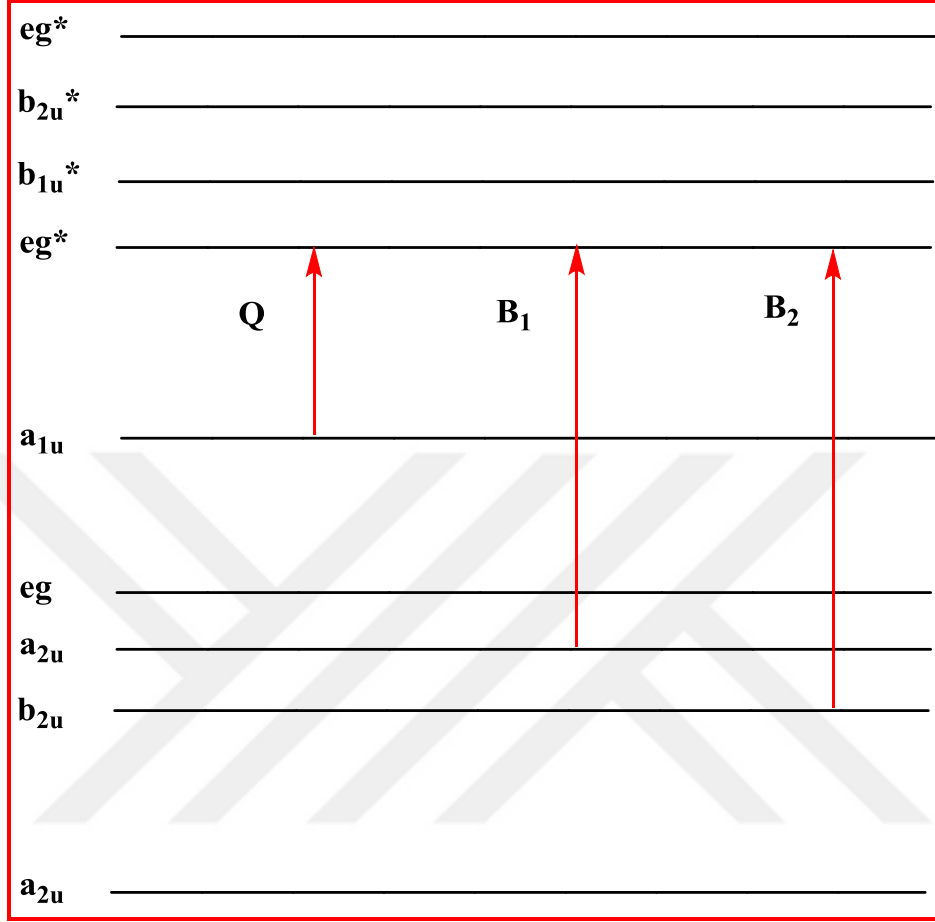
UV-Vis spektrumunda metalli ve metallsiz ftalosiyenin Q bandı, J tipi agregasyonda kırmızıya kayarken; H tipi agregasyonda Q bandı maviye kaymaktadır.

Agregasyon sıcaklık, derişim, ftalosiyenin halkasına bağlanan ligant türü, periferik konumlara bağlanmış olan süstitüentler ve çözücünün polarlığıyla yakından alakalıdır (Dominguez ve ark., 2001). Deneysel çalışmalar sonucu, sıcaklığın artması ile agregasyonun azaldığı bulunmuştur. Çözeltinin derişiminin artması ile tanecikler arasındaki etkileşimler de artar. Birbiriyle daha çok temas eden ftalosiyenin molekülleri üst üste istiflenir ve böylece agregasyon da artar. Ftalosiyenin halkasına bağlanan ligantlar, halkanın düzlemselliğini bozar. Bu da agregasyonun azalmasına neden olur. Agregasyona çözücünün etkisi oldukça fazladır. Çözücünün polarlığının artmasıyla agregasyon artar. Q bandının şiddeti azalır ve genel olarak kırmızıya kaydığı görülür. Aynı zamanda sulu çözücüler agregasyona neden olurken, organik çözücülerin agregasyonu azalttığı bilinmektedir (Tretyakova ve ark., 2007).

1.5.4. Ftalosiyeninlerin spektral özellikleri

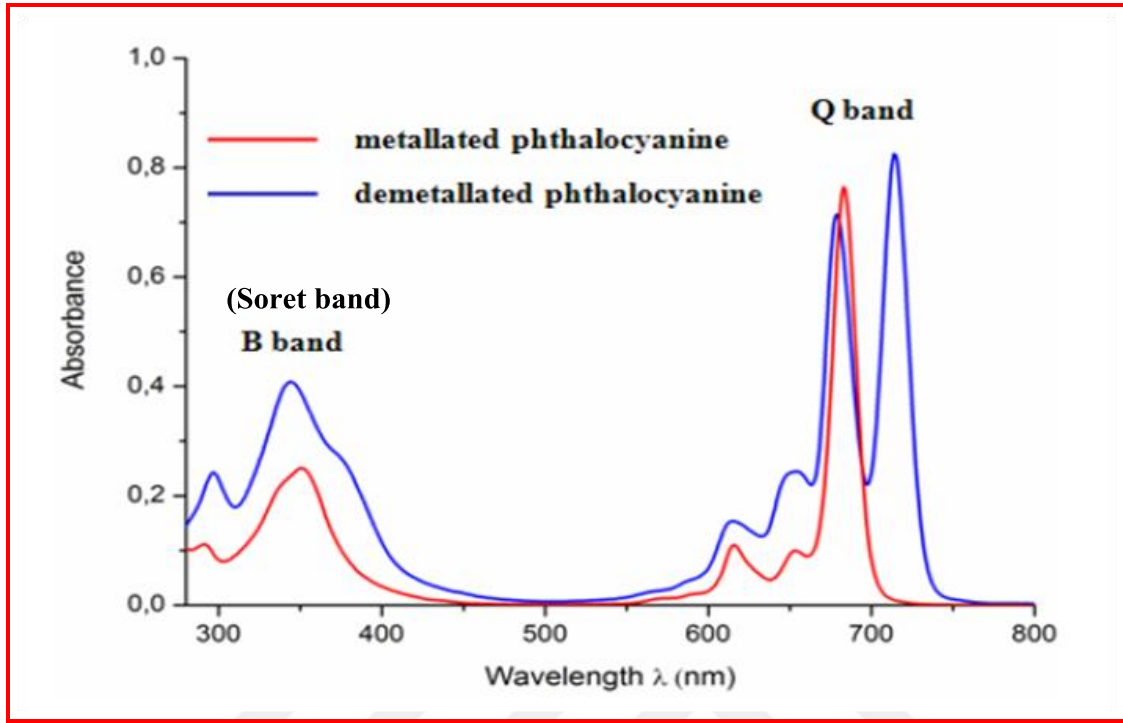
1.5.4.1. UV-Vis spektroskopisi

Ftalosiyeninler morötesi (UV) ve görünür bölgede (Vis) $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Ftalosiyeninlerden çözelti halinde 10^{-4} - 10^{-5} M derişimde alınan ölçümlerde, 600-750 nm aralığında keskin bir band gözlenir ve buna Q bandı denir. Yaklaşık 350 nm aralığında yayvan bir band gözlenir, bu banda ise B (Soret) bandı denir. Q bandı, a_{1u} simetrikli dolu en yüksek enerjili molekül orbitalinden (HOMO), e_g simetrikli boş en düşük enerjili molekül orbitaline (LUMO) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri sebebiyle oluşmaktadır. B bandı ise a_{2u} veya b_{2u} orbitaller ile e_g simetrikli orbital arasındaki $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden oluşmaktadır (Calvete ve ark., 2004) (Şekil 1.16).



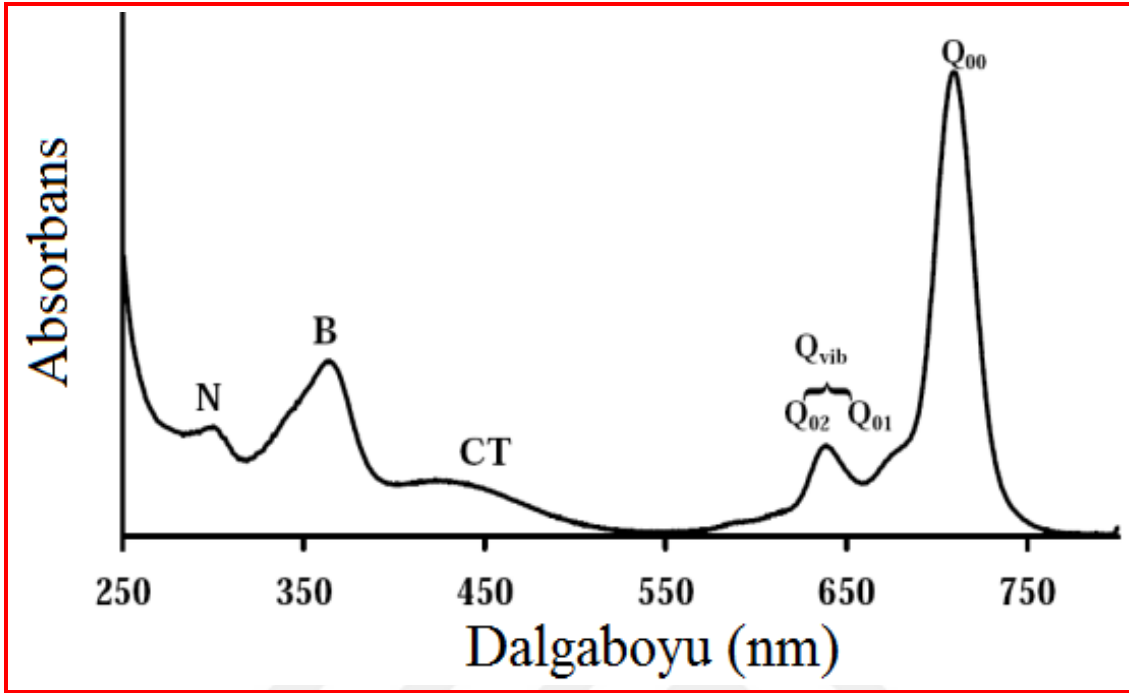
Şekil 1.16. Ftalosiyanimler için elektronik geçişler.

Q bantları ftalosiyanimlerin metalli mi metalsiz mi olduğu hakkında bilgi verir. D_{4h} simetrisine sahip metalli ftalosiyanimlerde Q bandının keskin, şiddetli tek bir pik vermesi, ftalosiyanim halkası üzerinde bulunan ve metalle bağ yapabilen birbirleriyle eşdeğer olan dört azot atomundan kaynaklanır (Mack ve Stillman, 2001). Metalsiz ftalosiyanimlerde simetrisinin D_{4h} 'dan D_{2h} 'a düşmesi, Q bandındaki pikin yarılp ikiye ayrılmasının sonucudur (Makarov ve ark., 2007). Ftalosiyanim halkasında bulunan N atomlarından ikisi -NH azotu olduğundan, molekülün LUMO orbitalinde bozulma olur. Böylece Q bandında birisinin şiddeti diğerinden daha yüksek olan iki adet absorpsiyon piki oluşur (Şekil 1.17).



Şekil 1.17. Ftalosiyanimlere ait UV-Vis spektrumları.

Q bandına, şiddetleri bu bandın yaklaşık % 10'u kadar bir veya iki adet titreşim bandı eşlik eder. Bu banda $Q_{\text{titreşim}}$ denir. Metalli ftalosiyanimlerde metalin yapısı d^0 veya d^{10} dan farklıysa metalden ftalosiyanim halkasına ya da ftalosiyanim halkasından metale doğru yük transfer (CT) geçişi olur. Bu şekilde yük transferi metalden liganda doğru ise bu absorpsiyon bandına MLCT denir. Eğer yük transferi liganttan metale doğru ise bu absorpsiyon bandına ise LMCT denir. Bu absorpsiyon bandları 400-500 nm'de zayıf olarak görülür. 300 nm'nin altında genelde çözücülere ait olduğu bilinen karakteristik olmayan elektronik geçişlere ait absorpsiyon bandı ise N bandı olarak bilinmektedir (Idowu, 2009) (Şekil 1.18).



Şekil 1.18. Metalli ftalosiyanimlere ait çeşitli bandları gösteren absorpsiyon spektrumları.

1.5.4.2. NMR spektroskopisi

Süstitüe olmuş ftalosiyanimlerin farklı çözücülerdeki çözünürlükleri daha yüksek olduğundan, karakterize edilmesinde ^1H -NMR spektrumundan faydalanılmıştır.

Ftalosiyanimlerdeki makrosiklik π -elektron sisteminden dolayı benzen halkası diamanyetik halka akımını meydana getirir (Maskasky ve ark., 1972). Ftalosiyanimlerde aromatik halkanın pikleri düşük alanda ortaya çıkar (Balcı, 2000). Aksiyal bağlı ligantların ilave edilmesiyle pikler yüksek alana kayar.

Metalsiz ftalosiyanimlerde halka içi -N-H protonlarının sinyalleri, $18\text{-}\pi$ elektron sisteminin oluşturduğu manyetik anizotropiden dolayı referans olarak kabul edilen tetrametilsilanın (TMS) 0 ppm'deki sinyalinden daha yukarı alanda yani eksi bölgede görülür (De Diesbach ve Von der Weid, 1927). Düzlemsel yapıdaki ftalosiyanimlerin ^1H -NMR spektrumu, farklı sıcaklık ve derişimlerde aromatik ve merkezdeki halka protonlarının agregasyondan dolayı geniş kayma gösterdiği belirlenmiştir (Terekhov ve ark., 1996).

1.5.4.3. IR spektroskopisi

Ftalosiyeninler makrosiklik bileşikler oldukları için IR spektrumlarında çok sayıda titreşim bandlarının olduğu gözlenir. Bu bandların tümünün karakterize edilmesi oldukça zordur (Yaraşır ve ark., 2011). Metalsiz ftalosiyeninlerin IR spektrumunda yaklaşık olarak 3280 cm^{-1} 'de halka içinde -NH grubuna ait gerilme titreşim bandı gözlenir. Metalli ftalosiyeninler bahsedilen halka içi -NH grubuna sahip olmadıkları için IR spekturumunda böyle bir banddan bahsedilmez.

Ftalosiyenlere ait birkaç önemli bandlar ise şunlardır. Aromatik halka C-H gerilme titreşimleri 3050 cm^{-1} , C=C gerilme titreşimleri 1610 cm^{-1} , C-C gerilme titreşimleri 1600 cm^{-1} civarında görülmektedir. 1000 cm^{-1} 'nin altındaki frekanslarda ise düzlem dışı a_{2u} titreşimleri gözüktür. C-H eğilme bandları ise $750\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ ve yine düzlem dışı titreşimlere ait $434, 680, 695, 797, 948, 955\text{ cm}^{-1}$ 'de ise diğerlerine göre daha zayıf titreşim bandları görülür (Gladkov ve ark., 2001).

1.5.4.4. Kütle spektroskopisi

Ftalosiyeninlerin kütle spektrumlarına bakılarak, molekül iyonların kararlılığı ve moleküler parçalanma ürünleri hakkında bilgi sahibi olunabilir. Genel olarak metalli ftalosiyeninler kütle spektrumunda $[M(Pc)]^+$ ve $[M(Pc)]^{2+}$ moleküler iyonlarını gösterirler. M= Fe(II), Pt(II), Zn(II), La(II), Cu(II), Co(II) ve Ni(II) olduğunda ftalosiyenin halkasının parçalanması ve metalin ayrılması esas işlem olarak kabul edilmez. Fakat M= Mn(II) olursa parçalanma olur. $[Mn(Pc)]^+$ ve $[Mn(Pc)]^{2+}$ iyonlarının da kararlı olmadığı görülmektedir.

1.5.4.5. Floresans spektroskopisi

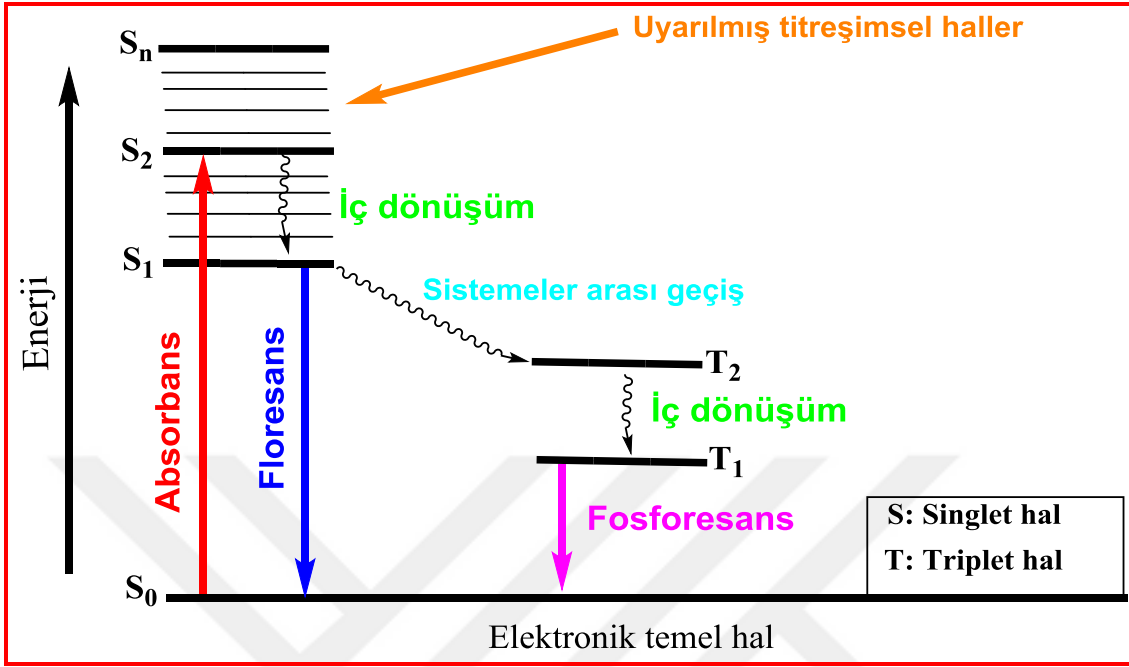
Doğada bulunan maddelerin çoğu fotoluminesans özellik gösterir. Fotoluminesans, bir maddenin absorpladığı ışını aynı veya daha uzun dalga boyunda bir ışın olarak geri vermesidir. Daha çok floresans ve fosforesans şeklinde meydana gelir. Molekül tarafından bir foton soğurulduğunda, moleküldeki bir elektron temel halden

daha yüksek enerji seviyeli bir orbitale geçer. Kararlı bir durum olmayan bu yüksek enerjili hale ‘uyarılmış hal’ denir. Böyle bir molekül yüksek enerji düzeyinden daha düşük enerji düzeyine geçiş yaparken sahip olduğu fazla enerjiyi foton olarak yayar. Bu olaya ‘floresans’ denir. Floresans, daima absorplanan dalga boyundan daha uzun dalga boylu, dolayısıyla daha düşük enerjilidir. Floresansta uyarıcı ışın kesildiği anda ışıma olayı kendiliğinden hemen durur.

Paramanyetik metal iyonu içeren ftalosiyeninler çok hızlı ışımasız deaktivasyon ve sistemler arası geçiş gösterir. Bundan dolayı bu bileşikler floresans özellik göstermezler. Diamanyetik metal iyonu içeren ftalosiyeninler ise floresans özellik gösterirler. Floresans özelliği, halka büyüklüğünden de çok etkilenmektedir.

Floresans spektroskopisi maddenin sahip olduğu floresans özelliği üzerine kurulmuş olan bir spektroskopik yöntemdir. Floresans spektroskopisi bazı açılardan absorpsiyon spektroskopisine benzemekle birlikte, hassaslık ve seçicilik yönünden ondan çok daha üstündür. Bu yöntemle birçok madde çok yüksek hassasiyetle tayin edilir (Masters, 2013).

Moleküllerin ışıkla etkileşimleri sonucunda uyarılmaları ve bu uyarılmanın hangi yolla sonlandığı en açık şekilde Jablonski diyagramı kullanılarak açıklanabilir (Lakowich, 2013) (Şekil 1.19).



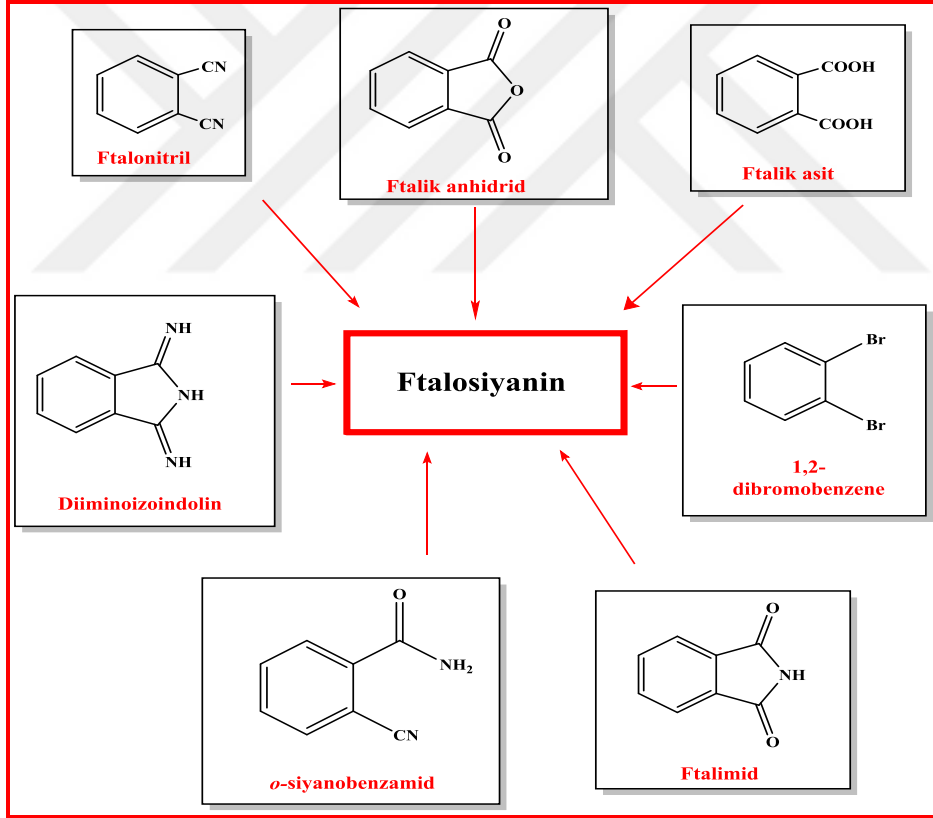
Şekil 1.19. Jablonski diyagramı.



2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

2.1. Ftalosiyanın Sentez Yöntemleri

Ftalosiyanın sentezinde başlangıç maddesi olarak ftalonitriller, ftalimidler, 1,2-dibromobenzenler, 2-siyanobenzamid, ftalik asitler, ftalik anhidritler ve izoindolinler gibi birçok o-disüstitüe benzen türevleri kullanılır (Şekil 2.1).

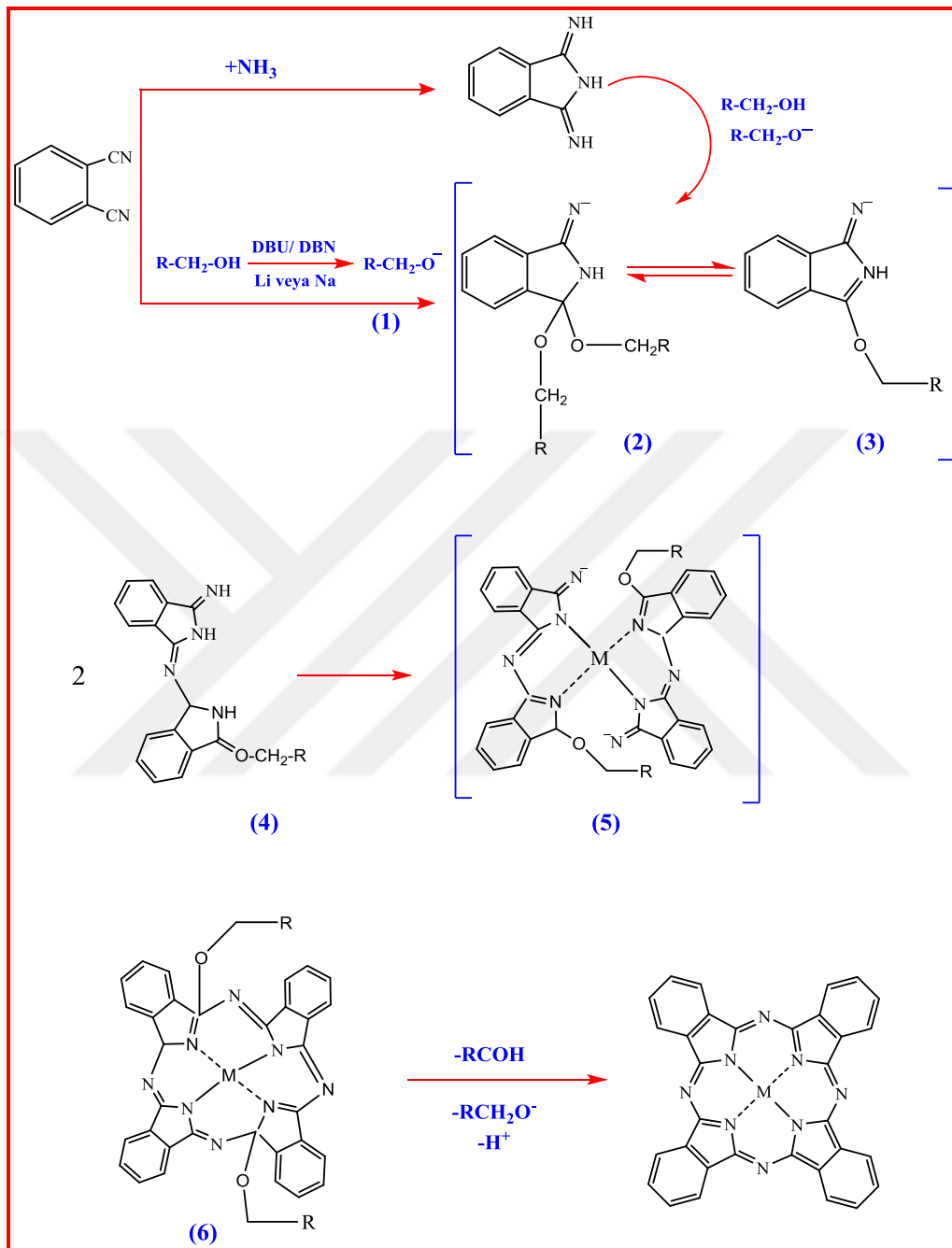


Şekil 2.1. Ftalosiyanın eldesi için gerekli çıkış maddeleri.

Ftalosiyanınlar oldukça karmaşık bir yapıya sahiptirler. Buna rağmen, tepkime esnasında izole edilebilen bazı ara ürünlerden yola çıkılarak oluşum mekanizması önerilmiştir (Şekil 2.2). Önerilen mekanizmaya göre, ilk önce çözücü olarak kullanılan

alkolden, baz olarak kullanılan DBU ve DBN bir protonu kopararak kuvvetli nükleofilik alkoksit (1) türü oluştururlar. Alkoksitler ftalonitril türevleri ile tepkimeye girerek iminoizoindol türevlerini (2 ve 3) meydana getirir. İminoizoindol türevleri dimerleşerek diiminoizoindol türevlerini (4) oluşturur. Aynı zamanda yarı ftalosiyenin halkasını temsil eden ara ürün (4), kendi içinde kondenzasyona uğrayarak ara ürünü (5) oluşturur. En son aşamada ise ara ürün (5), aldehit ve hidrit kaybederek halka kapanmasıyla ftalosiyenin molekülünü oluşturur (Hammond, 2010) (Şekil 2.2).





Şekil 2.2. Ftalosiyeninlerin oluşum mekanizması.

2.2. Sübstitüe Olmamış Ftalosiyaninlerin Sentezi

2.2.1. Metalsiz ftalosiyaninler (H_2Pc)

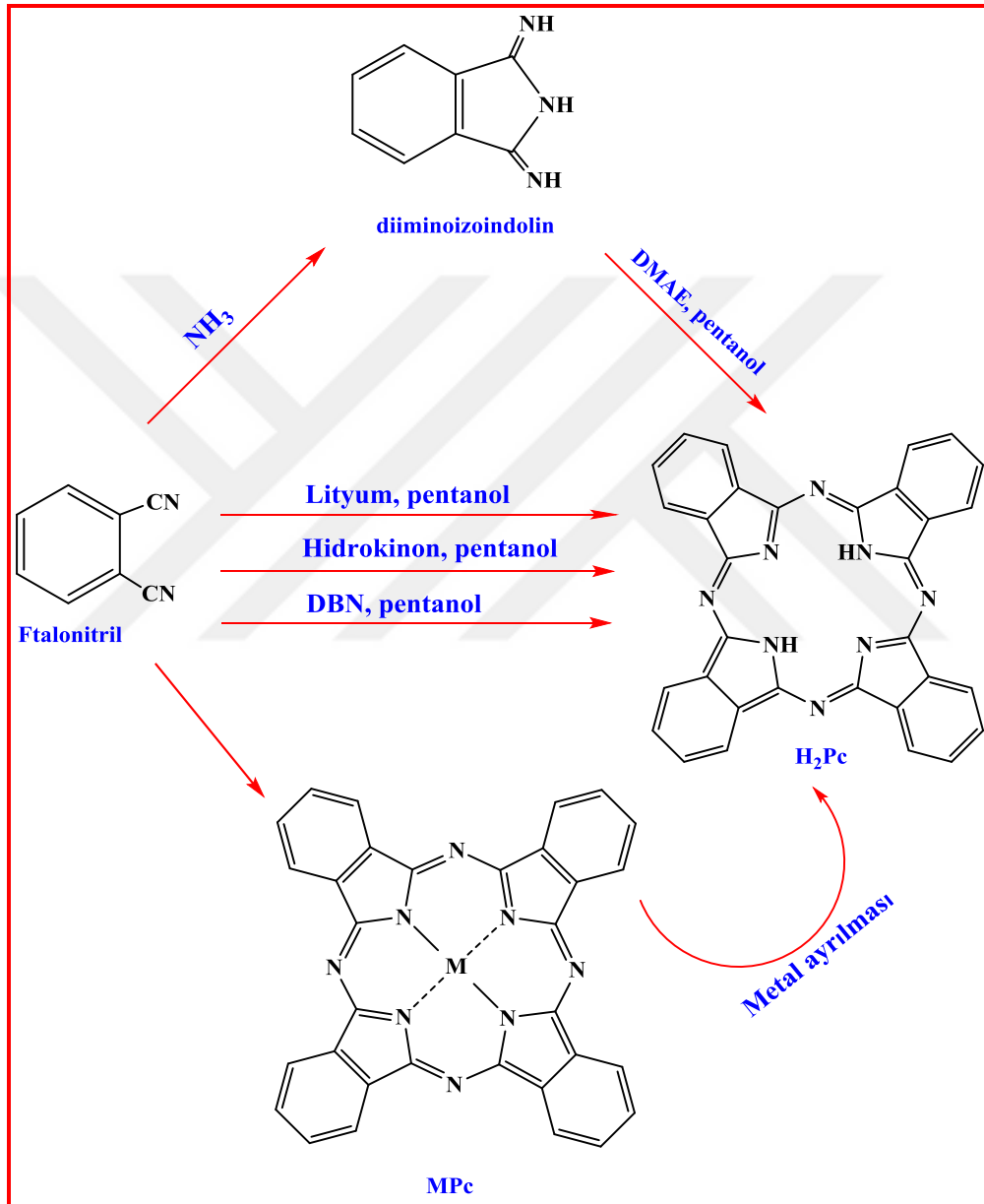
Metalsiz ftalosiyaninler ilk kez *o*-siyanobenzamidin etanol içindeki tepkimesi sonucu Braun ve Tcherniac tarafından gerçekleştirilmiştir (McKeown, 1998).

Sübstitüe olmamış metalsiz ftalosiyanin sentezinde başlangıç maddesi olarak *o*-disübstitüe benzen türevleri (ftalonitril, ftalimid, ftalik anhidrid ve diiminoizindol) kullanılmaktadır (Rawling ve McDonagh, 2007). En sık kullanılan başlangıç maddeleri ftalonitril (1,2-disiyanobenzen) ve diiminoizindol türevleridir.

Metalsiz ftalosiyanin elde etmek için çeşitli siklotetramerizasyon yöntemleri vardır (Şekil 2.3). Bunlar;

- Ftalonitrilin, kaynama noktası yüksek bir çözücü içinde veya doğrudan çözücü kullanılmadan ısıtılması sonucu metalsiz ftalosiyanin sentezlenebilir (Chauhan ve ark., 2003).
- Ftalonitril türevleri üzerinden, N,N-dimetilaminoetanol (DMAE) gibi bazik bir çözücü veya 1,8-diazabisiklo[5,4,0]undek-7-en (DBU) gibi nükleofilik olmayan bazik katalizör kullanılarak veya pentanol içinde siklotetramerizasyon ile metalsiz ftalosiyanin sentezlenir (Lee ve Ng, 2002). DBU sadece tepkime hızına etki etmez, aynı zamanda ürünün yüksek verimle oluşumunu sağlar (Chauhan ve ark., 2007).
- Lityum metali ile ftalonitrilin pentanoldeki tepkimesiyle Li_2Pc sentezlenir. Daha sonra Li_2Pc 'nin asetik asit ile muamelesi sonucu metalsiz ftalosiyanin elde edilir (Brewis ve ark., 1998).
- Ftalonitrilin amonyakla tepkimesiyle elde edilen diiminoizindolinin dimetilaminoetanol (DMAE) çözücüsü varlığında metalsiz ftalosiyanin elde edilir (Leznoff ve Hall, 1982).
- İndirgeyici olarak kullanılan hidrokinon içinde çözücü kullanılmadan eritilmiş ftalonitrilin halka kapanma tepkimesiyle metalsiz ftalosiyanin elde edilebilir (Thompson ve ark., 1993).

- Başka bir yöntem ise, metalli ftalosiyaninlerden metal çıkarılması ile metallsiz ftalosiyanin elde edilebilir (Alzeer ve ark., 2009).



Şekil 2.3. Metallsiz ftalosiyaninlerin sentez şeması.

Metallsiz ftalosiyaninlerin sentezinde ürün verimi metalli ftalosiyaninlerle kıyaslandığında daha düşük olduğu görülmüştür. Bunun nedeni, metalli ftalosiyanin

sentezinde ortamda bulunan metal iyonunun template etkisidir. Bu etki, verimin artmasını sağlar.

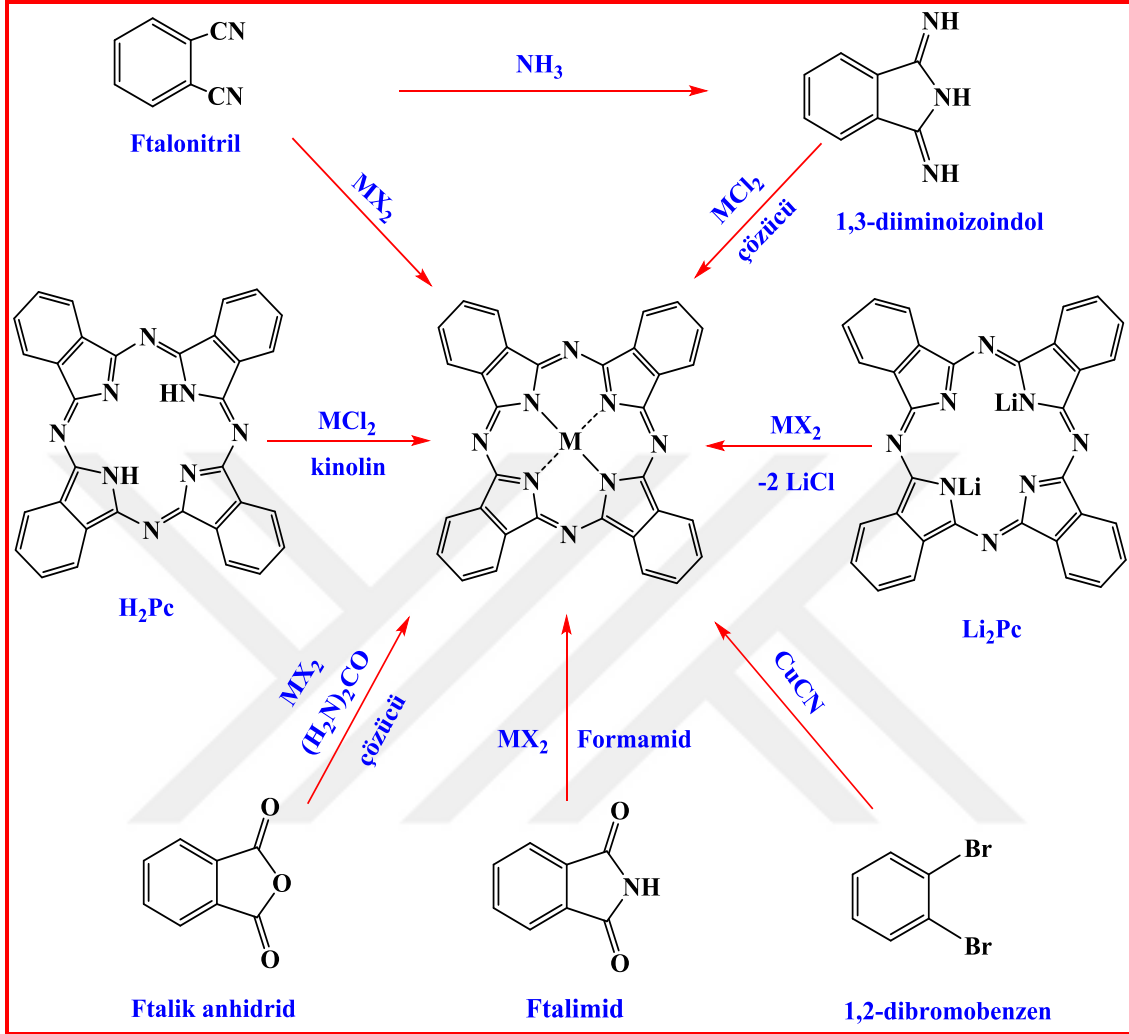
2.2.2. Metalli ftalosiyaninler (MPc)

Genel itibariyle metalli ftalosiyaninler metalsiz ftalosiyaninlere göre daha kolay ve yüksek verimle elde edilirler. Metalli ftalosiyanin en basit şekilde, ftalonitril ya da diiminoizindolinin template etkisi gösteren metal iyonunun siklotetramerizasyon tepkimesinden elde edilir.

Metalli ftalosiyanin elde etmek için çeşitli siklotetramerizasyon yöntemleri vardır (Şekil 2.4). Bunlar;

- Ftalonitrilin metal tuzları varlığında ısıtılmasıdır (Lokesh ve Adriaens, 2013).
- H_2Pc ya da Li_2Pc ve metal tuzları arasındaki tepkimeyle metal ilavesi veya metalin başka bir metal ile yer değiştirmesiyle sentezlenebilir (Fukuda ve ark., 2005).
- Metalli ftalosiyaninler, metal tuzlarının ($NiCl_2$ ya da $Cu(CH_3COOH)_2$) ftalik anhidrit ve ftalimidin bir azot kaynağı (üre) varlığında yüksek kaynama noktasına sahip inert çözücü içinde molibdat katalizörü yardımıyla kaynatılması sonucu elde edilir (Leznoff ve Greenberg, 1989; Rawling ve McDonagh, 2007).
- o-dihalojen içeren aromatik bileşiklerle metal siyanürlerin tepkimelerinden elde edilir (Topuz ve ark., 2013).
- Metalsiz ftalosiyaninler ile metal tuzunun mikrodalga yöntemiyle tepkimesi sonucu da metalli ftalosiyanin elde edilebilir (Liu ve ark., 2001).

Yukarıda bahsedilen yöntemlerin hepsinde tepkime birden çok basamakta yürümekte ve metalsiz ftalosiyaninlerin çoğunun organik çözücülerde çözünmemesi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerin (DMF, DMAE, kinolin ve 1-kloronaftalin) kullanılmasını gerektirmektedir.

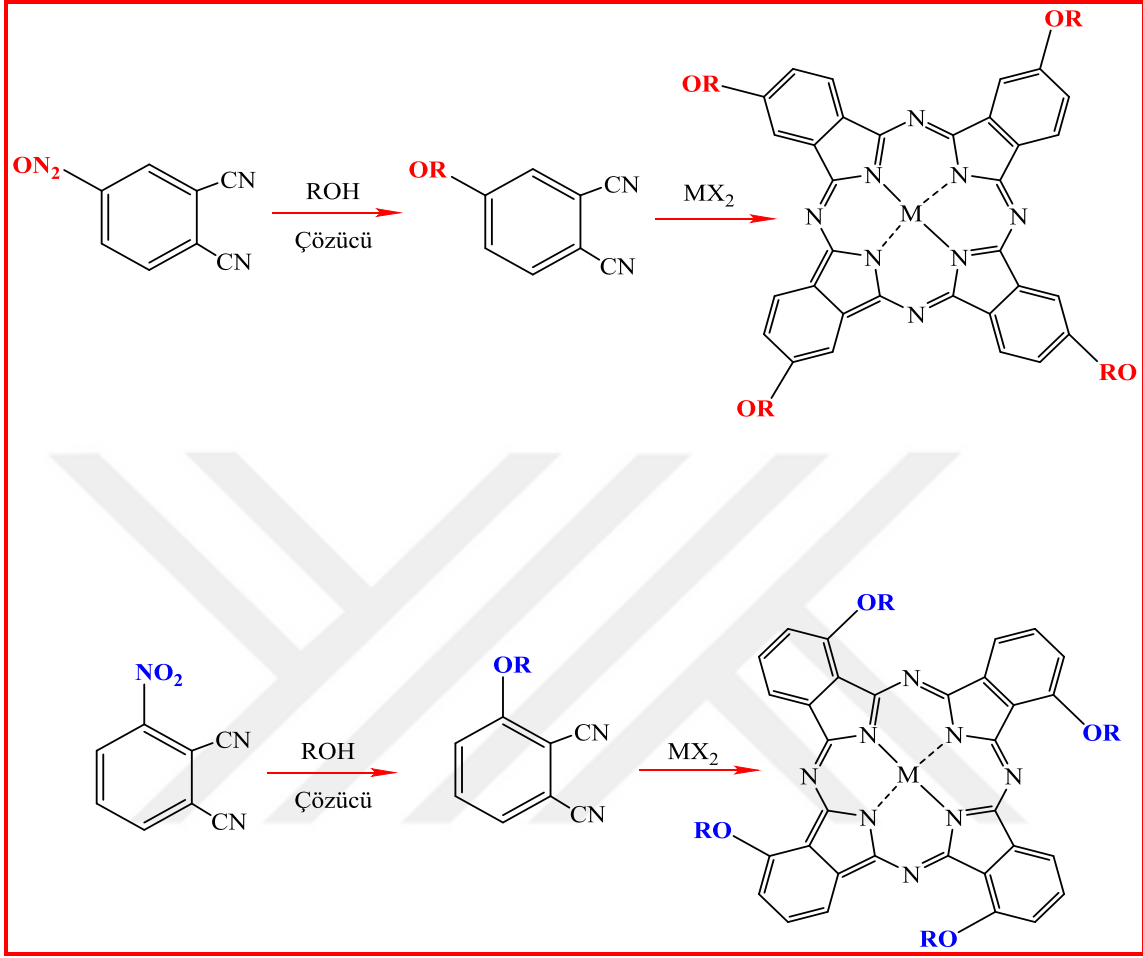


Şekil 2.4. Metalli ftalosiyanınların sentez şeması.

2.3. Sübstitüe Ftalosiyanınların Sentezi

2.3.1. Tetra ve okta sübstitüe ftalosiyanınların

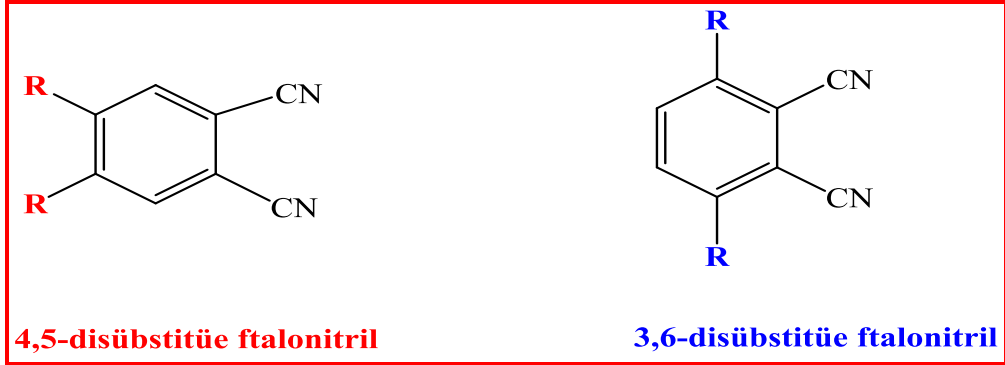
Tetra sübstitüe ftalosiyanınların en fazla tercih edilen yöntem, periferel tetra ftalosiyanınların için 4-nitroftalonitril ve non-periferel tetra ftalosiyanınların için 3-nitroftalonitrilin $145\text{ }^\circ\text{C}$ 'de DMAE gibi oldukça yüksek bazik karakterli çözücü ile siklotetramerizasyondur (Esenpınar ve ark., 2010) (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Tetra süstitüe ftalosiyaninlerin sentezi.

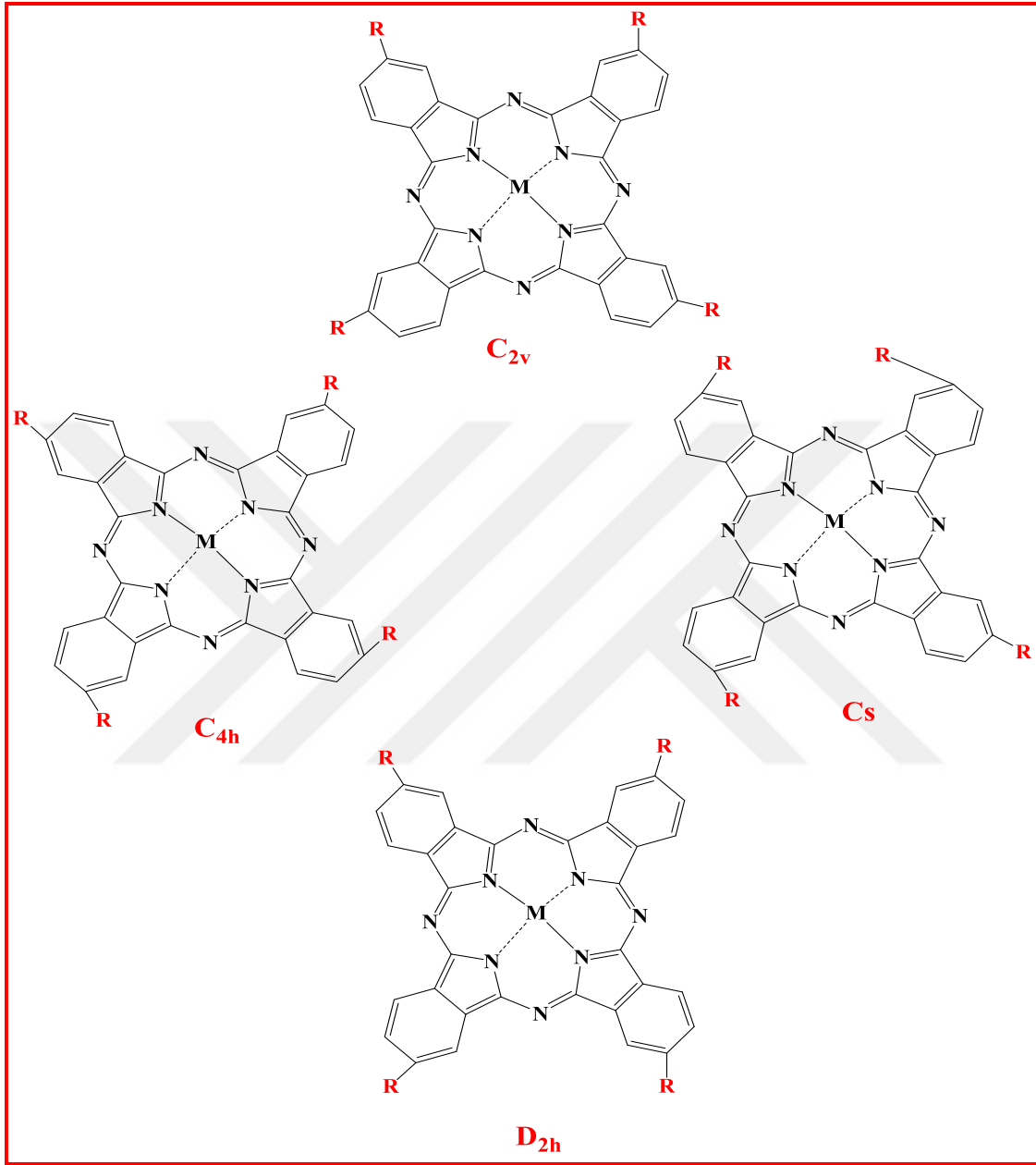
Diğer bir yöntem ise aynı çıkış maddeleri kullanılarak kaynama noktası yüksek çözücü içerisinde DBU, DBN ve susuz NH_3 gibi bazik yapıli katalizörler yardımıyla siklotetramerizasyonudur (Lokesh ve Adriaens, 2013).

Okta süstitüe ftalosiyaninlerin sentezi ise tetra süstitüe ftalosiyaninlerin senteziyle benzerlik gösterir. Farklı olarak 3 ve 4-süstitüe ftalonitril yerine 3,6 ve 4,5-disüstitüe ftalonitril kullanılır. Bu şekilde 1,4 ve 2,3-okta süstitüe ftalonitriller elde edilir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Okta sübstitüe ftalosiyeninler için başlangıç maddeleri.

Tetra sübstitüe ftalosiyeninler dört farklı simetride dört izomer karışımı halinde sentezlenir (Nemykin ve Lukyanets, 2010). Bu yapı izomerlerini bilinen saflaştırma yöntemleri kullanarak birbirinden ayırmak mümkün değildir. Bu yüzden yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) yöntemi kullanılarak C_{4h} , D_{2h} , C_{2v} ve C_s izomerleri birbirinden ayrılabilir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Tetra süstitüe ftalosiyeninlerin yapısal izomerleri.

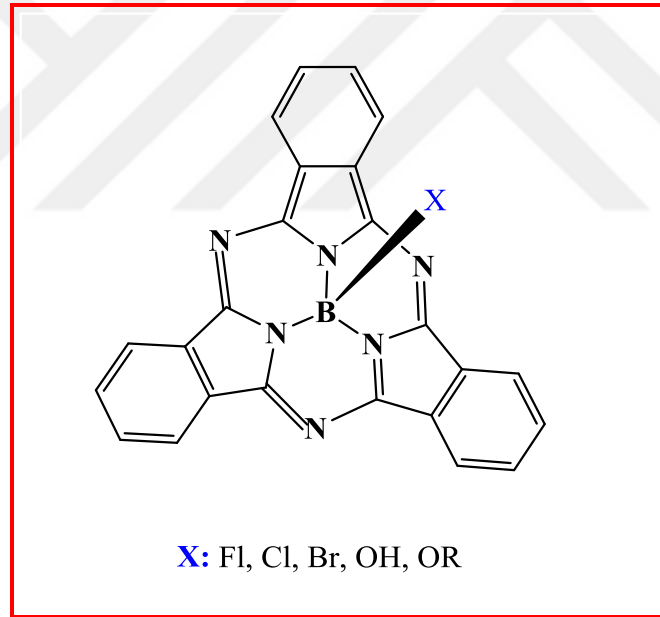
2.4. Diğer Ftalosiyenin Türleri ve Sentezleri

2.4.1. Subftolasiyeninler

Ftalosiyeninlerin B^{+3} gibi küçük iyonlarla elde edilmesi sonucu Subftalosiyeninler oluşur. İlk defa 1972 yılında Meller ve Ossko tarafından ftalonitril

ile bor triklorürün tepkimesinden elde edilen subftalosiyeninler, delokalize olmuş 14- π elektronu ihtiva eden düzlemsel olmayan makrosiklik sistemlerdir (Claessens ve ark., 2002). Subftalosiyeninler, üç tane diiminoizoidolinin azot atomları ile bor atomuna bağlanması sonucu bu yapı oluşmuştur. Bundan dolayı UV-Vis spektrumunda şiddetli pikler verirler. Ftalosiyeninlere benzer şekilde 305 nm’de Soret bandı ve 565 nm civarında ise Q bandına ait şiddetli absorpsiyon piklerini verirler.

Kristal yapıları aydınlatılmış olan sub(alt) ftalosiyeninler, kase biçimli aromatik yapı ve kırmızımsı mor renge sahip bileşiklerdir (Rauschnabel ve Hanack, 1995). Bor atomuna aksiyal konumdan bağlanan ligantlar, kase şeklindeki bu yapının alt tarafına yerleşir (Şekil 2.8).

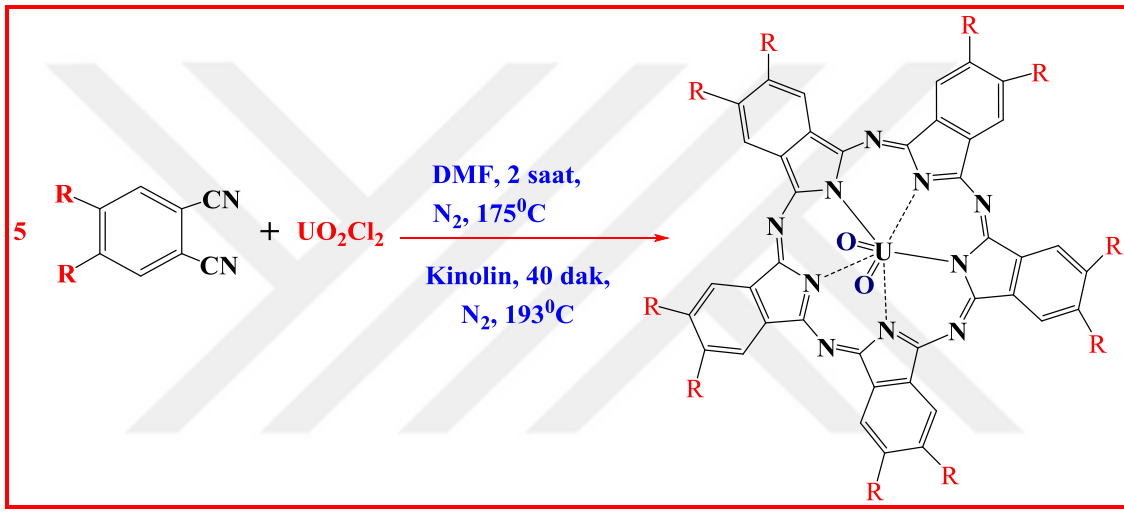


Şekil 2.8. Subftalosiyenin bileşiği örneği.

2.4.2. Süperftalosiyeninler

Süperftalosiyeninler 22 π -elektronuna sahip, yapısında beş tane iminoizoidol alt birimi bulunduran konjuge makrosiklik bileşiklerdir. İlk kez 1964 yılında ftalonitril ile susuz uranil klorür tepkimesi sonucu sentezlenmiştir (De La Torre ve ark., 2002). Yapısı ise 1975 yılında X-ışını kırınım tekniğiyle aydınlatılmıştır. Bu tarz

ftalosiyeninler uranyum oksit ve Sn^{+4} iyonlarının pentagonal bipiramidal ya da hegzagonal bipiramidal geometride ftalosiyenin çekirdeğindeki azot atomlarıyla koordinasyonu sonucu oluşur (McKeown, 1998). Süperftalosiyeninler azot atmosferi altında kuru DMF ve kinolinli ortamda susuz UO_2Cl_2 ve sübstitüe olmuş ftalonitrilin siklopentamerizasyonu sonucu düşük verimle ve genellikle de izomerlerinin karışımı şeklinde elde edilir (Şekil 2.9).



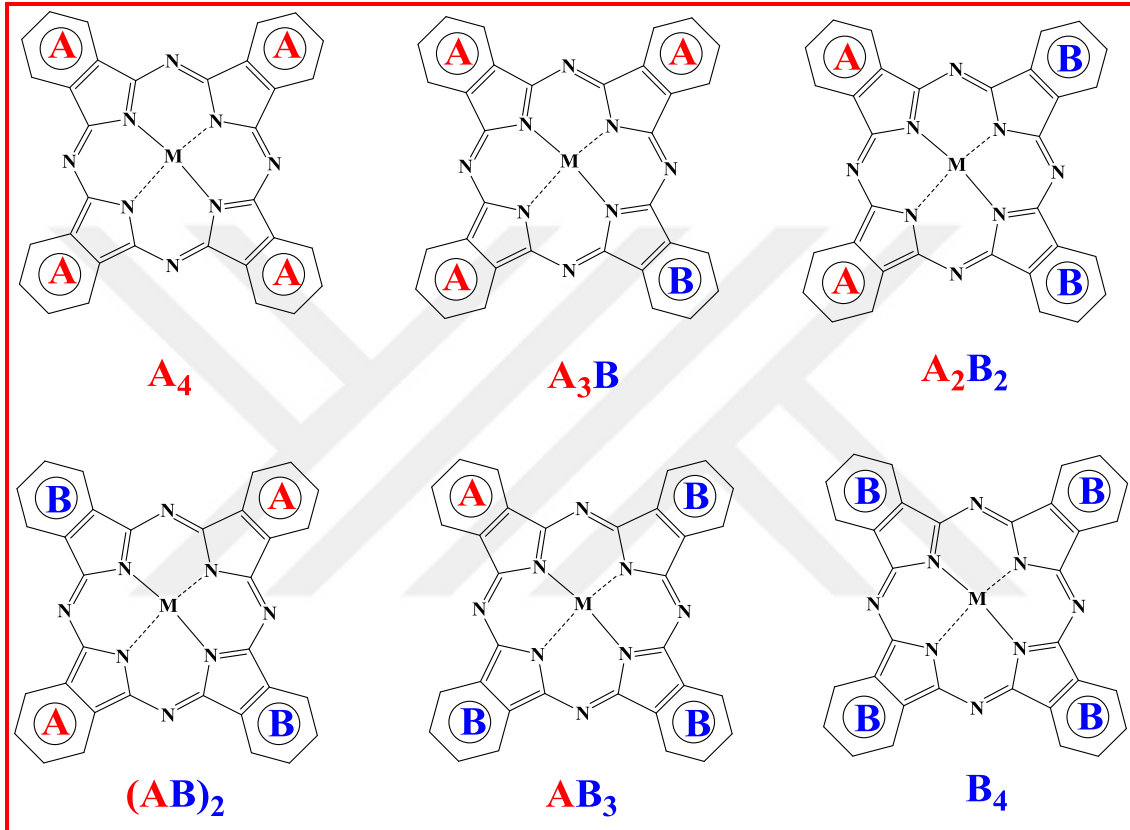
Şekil 2.9. Süperftalosiyenin bileşiği örneği.

Süperftalosiyeninlerin UV-Vis spektrumu alındığı zaman, ftalosiyeninlerin Q ve B bandlarının analogları olan 914 nm’de şiddetli bir band, 810 nm’de bir omuz ve 420 nm’de yine şiddetli bir band gözlenir.

2.4.3. Asimetrik ftalosiyeninler

Asimetrik ftalosiyeninler, asimetrik sübstitüe ftalonitril ya da iki farklı ftalonitril kullanılarak sentezlenebilir. Birbirinden ayrılması zor olan izomer karışımı halinde elde edilirler. Asimetrik ftalosiyeninlerin sentezi için 3 yöntem vardır. Bunlar istatikselsel kondenzasyon yöntemi, polimer destek yöntemi ve subftalosiyeninlerin halka büyümesi yöntemleridir. Bu yöntemlerden en çok tercih edileni, iki farklı sübstitüe grup içeren ftalonitrilin veya diiminoizoindolin veya türevlerinin siklotetramerizasyonudur. Bu

yöntemle en az 6 adet farklı asimetrik ftalosiyanın elde edilebilir. İki ftalonitril türevinin farklı oranlarda (3:1) tepkimeye girmesiyle genellikle A_4 % 33, A_3B % 44 ve diğer ürünler ise % 23 verimle elde edilirler (Rodriguez ve ark., 2000) (Şekil 2.10).

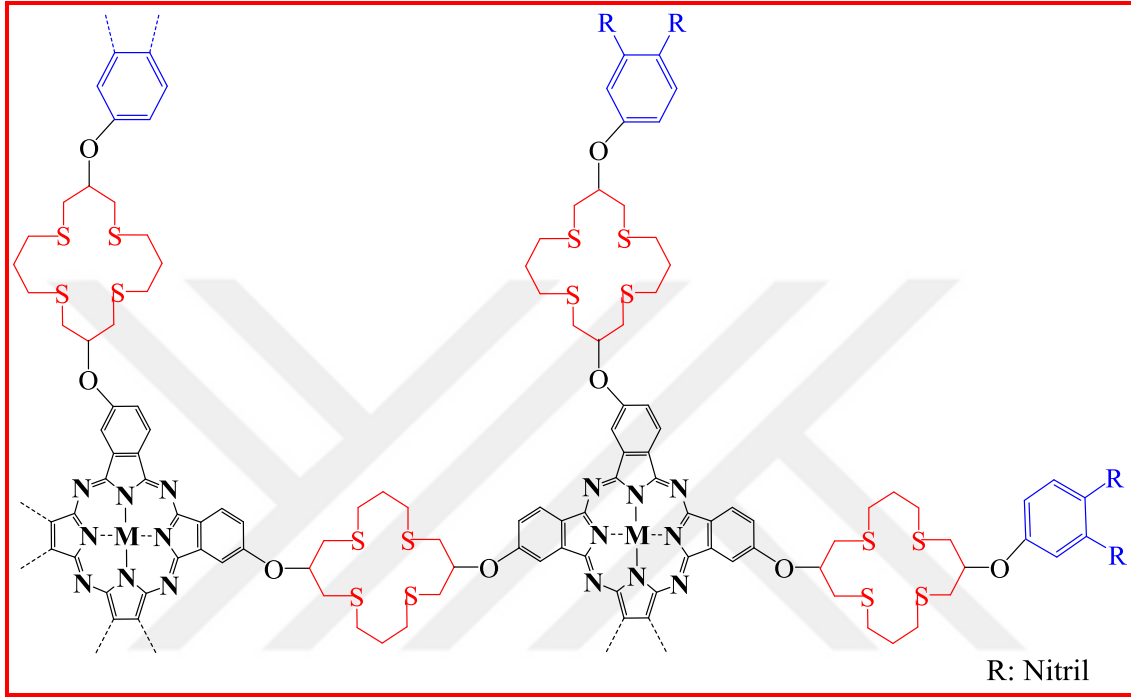


Şekil 2.10. Asimetrik ftalosiyanın bileşiği örneği.

2.4.4. Polimer ftalosiyanınlar

Polimer yapıdaki ftalosiyanınlar ilk kez 1950'li yıllarda sentezlenmiştir. Başlangıç maddesi olarak 1, 2, 4, 5-tetrasiyano-benzen gibi tetranitril monomerler veya değişik türlerde -oksi, -arilendioksi ve -alkilendioksi grupları gibi diftalonitril türevleri kullanılır. Genel olarak molekül ağırlıkları diğer ftalosiyanın türlerine göre oldukça büyüktür. Organik çözücülerde çözünmeyip, yaklaşık 500 °C'ye kadar oldukça yüksek termal kararlılık gösterirler. Bu yöntem ile elde edilen makromoleküller 200'e kadar

makrosiklik birim içerebilir. Şekil 2.11’de polimer ftalosiyanin bileşiğine örnek verilmiştir.

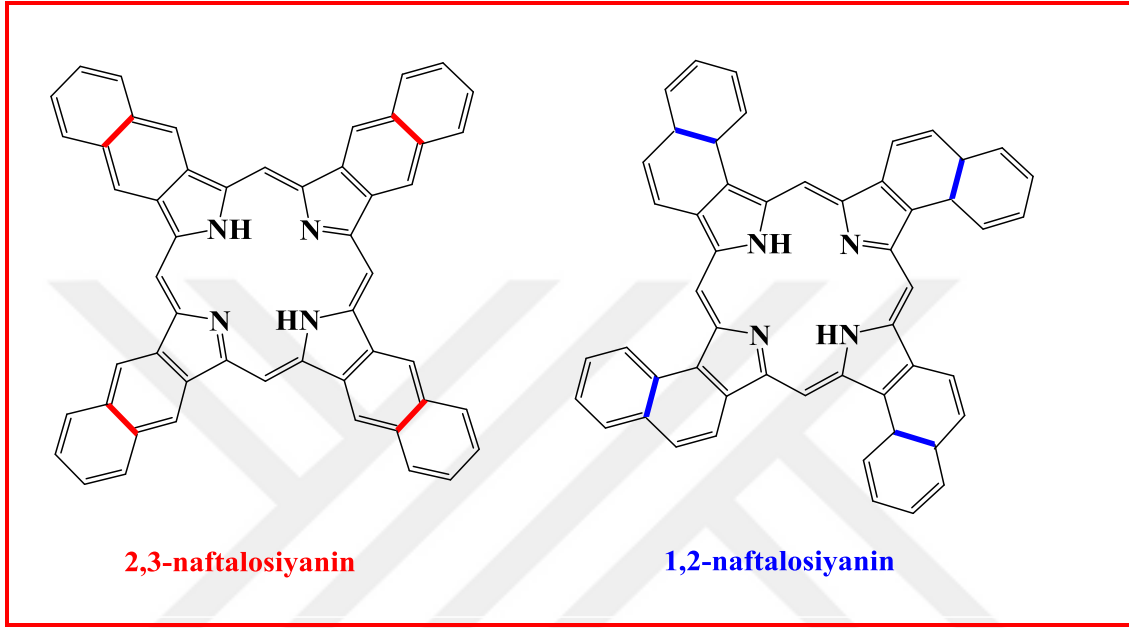


Şekil 2.11. Polimerik ftalosiyanin bileşiği örneği.

2.4.5. Naftalosiyaninler

Ftalosiyanin molekülünde bulunan izoindol alt birimine benzen halkasının iki karbonu üzerinden bağlanmasıyla naftalosiyaninler oluşur. Naftalosiyaninlerin ftalosiyaninlere göre en önemli özelliği genişlemiş π -elektron sistemine sahip olmalarıdır. Bu özelliklerinden dolayı naftalosiyaninler arasındaki π - π etkileşimleri ve agregasyon artar. Böylece çözünürlükleri azalır. UV-Vis spektrumunda 740-780 nm’de Q bandına ait şiddetli pik verirler. Renkleri genellikle koyu yeşil ve kristal yapılu bileşiklerdir. İki farklı naftalosiyanin sentezlenebilir. 1,2-naftalonitril başlangıç maddesiyle 1,2-naftalosiyanin, 2,3-naftalonitril başlangıç maddesiyle ise 2,3-naftalosiyanin elde edilir. 2,3-naftalosiyaninin izomeri bulunmazken, 1,2-

naftalosiyaninin 4 yapısal izomere sahip olduğu belirlenmiştir (Kobayashi, 2004) (Şekil 2.12).

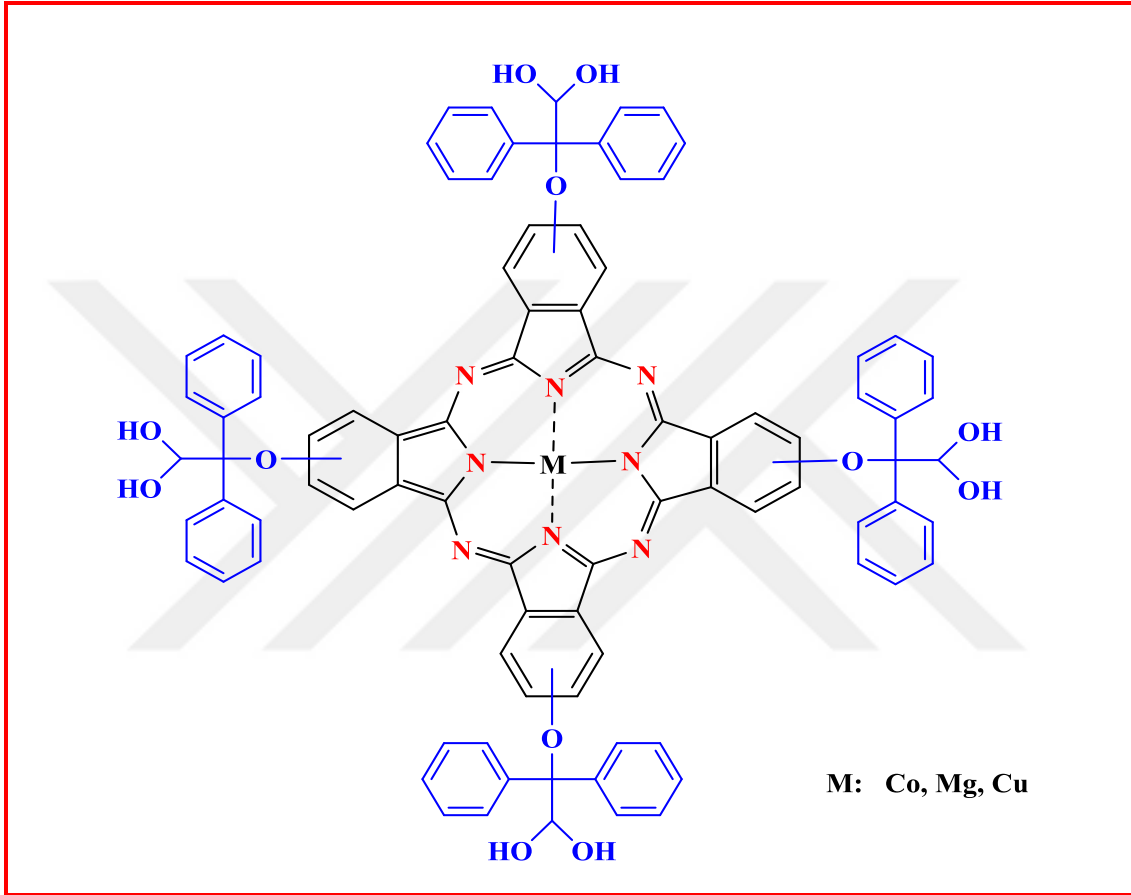


Şekil 2.12. Naftalosiyanin bileşiği örnekleri.

2.4.6. Çözünebilir ftalosiyaninler

Ftalosiyanin bileşiklerinin en önemli dezavantajı, çözünürlüklerinin az olmasıdır. Çözünürlüklerini artırmak için ftalosiyanin çekirdeği etrafındaki periferik substituentlerin uzun zincir ya da büyük hacimli gruplar içermesi veya metalleri ftalosiyaninlerde merkezi metal atomunun aksiyal ligandlar ile uygun bir biçimde etkileşime girmesidir. Ftalosiyaninlerde periferik konumlara alkil, alkoksi ve alkiltiy gibi gruplar bağlanırsa, organik çözücülerde çözünenen ftalosiyaninler elde edilirken; karboksilatlar, sülfonatlar ve kuaternize amonyum tuzları gibi gruplar bağlanırsa, su ve polar çözücülerde çözünen ftalosiyaninlerin elde edilmesini kolaylaştırır (Ağırtas, 2008). Genelde tetrasubstitüe ftalosiyaninlerin çözünürlüğü, oktasubstitüe ftalosiyaninlere göre daha fazladır. Bunun sebebi tetrasubstitüe ftalosiyaninlerin dört yapısal izomerin karışımı olarak elde edilmesidir. Aşağıdaki şekilde çözünürlüğü iyi

olan sentezlenmiş bir ftalosiyanin örneği bulunmaktadır (Abdalrazaq ve ark., 2016) (Şekil 2.13).



Şekil 2.13. Organik çözücülerde iyi çözünen bir ftalosiyanin örneği.

2.5. Ftalosiyaninlerin Genel Saflaştırma Metotları

Ftalosiyaninlerin saflaştırma metotları, yapılarının aydınlatılması için ve kullanılacak alan açısından önemlidir. Sübstitüe grup taşımayan ftalosiyaninlerin saflaştırılması, sübstitüe grup taşıyan ftalosiyaninlere göre nisbeten farklılık gösterir. Sübstitüe olmamış ftalosiyaninlerin çoğu organik çözücülerde çözünmezler. 550 °C'ye kadar yüksek sıcaklık ve kuvvetli asitlere karşı kararlı oldukları için kristallendirme ve kromatografik yöntemler gibi klasik saflaştırma yöntemleri kullanılamamaktadır. Farklı çözücüler kullanılarak yıkama işlemi de sübstitüe olmamış ftalosiyaninlere

uygulanabilir (Gürek, 1996). Ftalosiyaninlere çözünürlüğünü artırıcı yan gruplar eklenerek farklı saflaştırma yöntemleri uygulanabilir. Sübstitüe ftalosiyaninler için saflaştırma metotları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Derişik sülfürik asitte çözdükten sonra soğuk suda veya buzda yeniden çöktürülerek,
- Sübstitüent olarak amino grubu taşıyan ftalosiyaninleri derişik hidroklorik asitle çözünür hale getirip, seyreltik bazla çöktürerek,
- Silikajel dolu kolona normal, vakum ya da flaş metodlarından birinin uygulanması ve sonradan çözücünün uçurulmasıyla,
- Alümina üzerinden kolon kromatografisi ve çözücünün uçurulması veya yeniden kristallendirmesiyle,
- Jel geçirgenlik kromatografisi kullanılarak,
- Süblimasyon yöntemi kullanılarak,
- Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) ve ince tabaka kromatografisi (TLC) yöntemleri kullanılarak,
- Çözünmeyen sübstitüe ftalosiyaninleri uygun çözücülerle yıkayarak,
- Çözünür sübstitüe ftalosiyaninleri çözünmeyen safsızlıklarından uzaklaştırmak için çeşitli çözücüler kullanarak ekstraksiyon yapmak ve çözücünün uçurulmasıyla ya da ekstrakte edilmiş ftalosiyaninleri yeniden kristallendirerek saflaştırmak mümkündür.

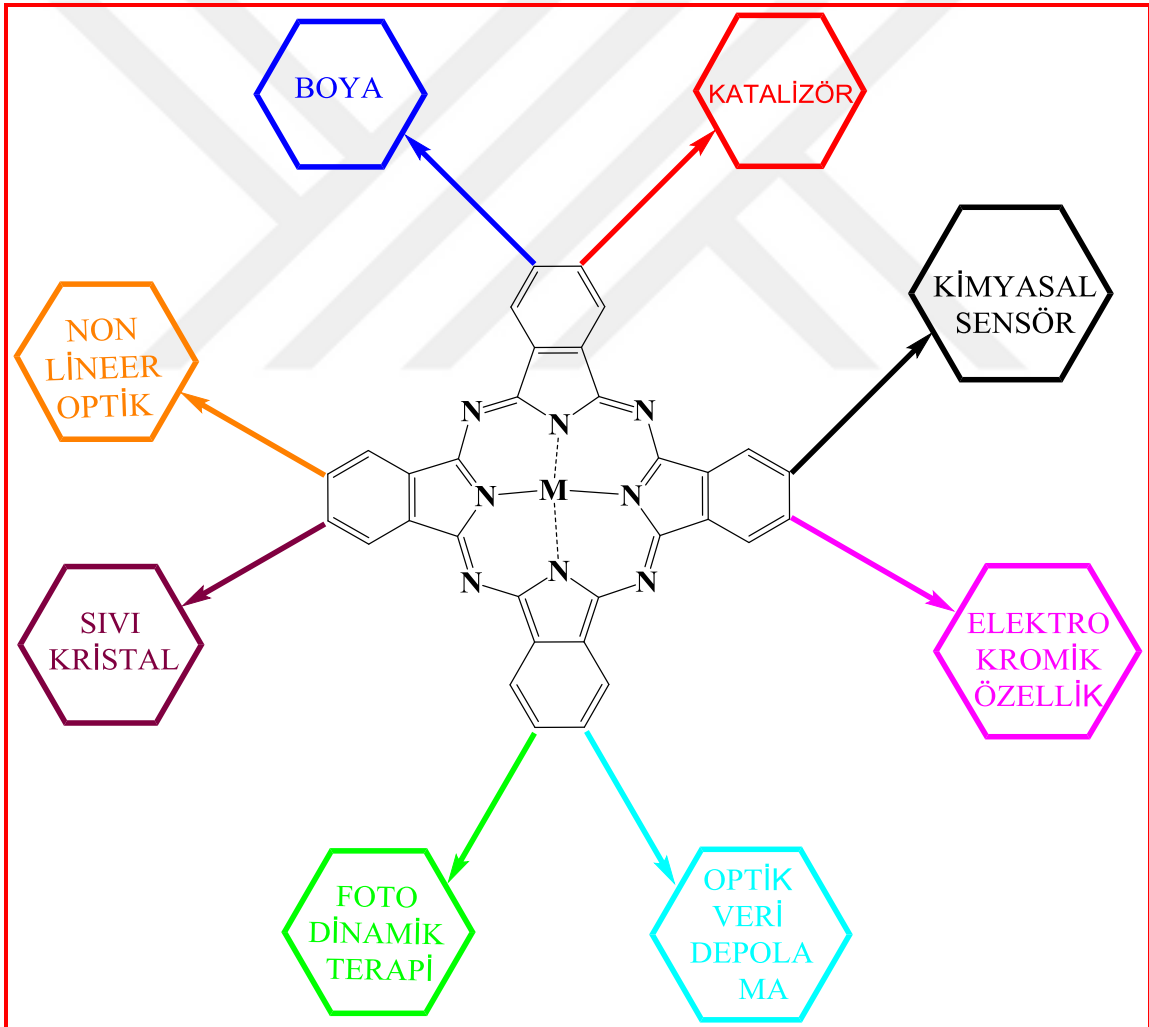
2.6. Ftalosiyaninlerin Kullanım Alanları

Imperial Chemical Industries çalışanları, ftalosiyaninlerin bulunduğu ilk yıllarda çok iyi boya ve pigment özelliğine sahip olduğunu bulmuşlardır. Son zamanlarda ise endüstri, tıbbi ve diğer önemli uygulama alanları bulunmuştur. Ftalosiyaninlerin geniş uygulama alanına sahip olmasında etkili olan özellikleri ise şunlardır:

- Olağanüstü kimyasal ve termal kararlılık,
- Işığa karşı oldukça dayanıklılık,
- Redoks özellikleri,

- Katalitik etkileri,
- Optik özellikleri,
- Toksik olmama özellikleridir.

Bu önemli özellikler diğer boyar madde özelliğine sahip bileşiklere göre üstün bulunmaktadır. Örneğin; doğal boyalar sınıfından olan klorofil, hassas yapılara sahip olduğu için ışığa, ısıya veya kimyasal maddelere maruz kaldıklarında bozunurlar (Gregory, 2012). Ftalosiyanınların uygulama alanları Şekil 2.14'te gösterilmiştir.



Şekil 2.14. Ftalosiyanınların uygulama alanları.

Ftalosiyeninlerin uygulama alanları aşağıdaki gibidir.

2.6.1. Boya

Ftalosiyeninlerin molar absorpsiyon katsayıları yüksek olduğu için, pigment ve boyar madde olarak kullanılabilirler. Ftalosiyeninlerin renk aralığı sınırlı olmasına rağmen (mavi-yeşil), mükemmel dayanıklılık yani solmama özellikleri ve renklerinin yoğun oluşu, maddenin pek çok alanda kullanılmasına olanak sağlamıştır.

Bakır ftalosiyenin ilk kez 1935 yılında Manastır Mavisi (Monastral Blue) ismi ile ticari olarak üretilmeye başlanmıştır (Cronshaw, 1942). Günümüzde ftalosiyeninler boyar madde olarak tekstil dışında yazıcı mürekkebi olarak, dolma kalem mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerinin renklendirilmesinde, yağlı boyalarda, kağıt ve deri sanayide kullanılmaktadır. Ftalosiyeninler boyar maddelerin pek çok çeşidinde kullanılır. Fiziksel ve kimyasal bağlarla bağlanan suda çözünen boyalar, dış boyalar, çeşitli tiplerde emülsiyon boyaları, otomobil cilaları, direkt ve reaktif boyalar, azoreaktif boyalar, reaktif olmayan azo boyalar, sülfür boyaları bunlara örnek olarak verilebilir.

Bakır ftalosiyenin pigmentleri ise deterjanların, sabunların ve diğer temizleyicilerin renklendirilmesinde; dokunmuş veya dokunmamış cam elyafın üzerine kaplanan polimerlerin renklendirilmesinde kullanılır.

2.6.2. Katalizör

Ftalosiyeninlerin katalizör olarak kullanımları oldukça önem arz etmektedir. Özellikle kobalt, demir gibi metalli ftalosiyeninler arasında redoks-aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyeninler birçok önemli kimyasal tepkimeyi katalizler. Örneğin, kobalt ftalosiyeninler sülfid atıklarının sülfatlara oksidasyonu tepkimesinde katalizör

olarak kullanılır. Yine kobalt ftalosiyaniinli karbon elektrotlar üzerinde yapılan karbondioksitin önce karbonmonoksite daha sonra da karbonmonoksitin metanole elektrokimyasal indirgenmesi, SnPc ile kükürtdioksitin yükseltgenmesi ve çevre sağlığı için zararlı olan klorlu aromatik maddelerin suda çözünen sülfonik asit grubu içeren demir ftalosiyaniinler kullanılarak bertaraf edilmesi önemli heterojen tepkimelerdir (Thomas, 1990).

Üzerinde sıkı bir şekilde çalışılan katalitik sistemlerden bir tanesi de maliyeti düşük yakıt hücrelerinin geliştirilmesi amacı ile oksijenin indirgenmesidir. Lever ve takım arkadaşları tarafından pahalı platin metal elektrotlar yerine metalli ftalosiyaniin (MPc) ile kaplanmış pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalardan söz etmektedir.

Benzaldehit, ftalosiyaniin katalizörlüğünde hava ile oksitlenerek benzoik aside dönüşür. Burada ftalosiyaniinlerin göstermiş olduğu katalitik etki oldukça fazladır. Demir, kobalt ve vanadyum ftalosiyaniinler benzinin kükürdünü giderme işleminde sülfürü oksitleyerek kolayca uzaklaştırabilir. Bu özelliklerinden dolayı benzinin oktan sayısını arttırmak için yine ftalosiyaniinler kullanılmaktadır (Durmuş, 2004).

Ftalosiyaniin bileşikleri birçok oksidasyon tepkimesini katalizler. Uygun seçilmiş metallerle ftalosiyaniin elde edildiği takdirde, oksijenin reaktifliği oldukça artar. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalanma tepkimesi katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal demir ya da kobalt ftalosiyaniinler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır. Bu işleme Merox işlemi denir ve bu işlemin daha da geliştirilmesinde çözünmeyen bir polimere metalli ftalosiyaniin bağlanır. Silikajelden oluşan kolloid tanecikler kullanılır. Zeolit içerisine hapsedilmiş ftalosiyaniinler özellikle yükseltgenme tepkimeleri için oldukça önemlidir. Çünkü ftalosiyaniinler kendi kendilerini yükseltgeyemezler.

2.6.3. Kimyasal sensör

Ftalosiyaniinler elektriksel, optik ve redoks özelliklerinin çeşitli şekillerde değiştirilebilmesinden dolayı sensör uygulamaları için oldukça ilginç malzemelerdir.

Metalli ve metalsiz ftalosiyeninler tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde düşük konsantrasyonlardaki azotoksit (NO_x), SO_2 , CO_2 , O_2 ve NH_3 gibi gazları ve organik çözücü buharlarını algılayabildiklerinden kimyasal sensör olarak kullanılabilirler (Zyskowski ve Kennedy, 2000).

Ftalosiyeninlerin ısıya ve kimyasallara dayanıklı olmaları, mikroelektronik aletlere uyumlu ince filmler ile Langmuir-Blodgett filmleri oluşturabilmeleri sensör uygulamalarında kullanılmalarını sağlayan diğer özellikleridir (Roberts, 1990).

2.6.4. Elektrokromik özellik

Elektrokromizm, elektrokromik özellik gösteren bir malzemeye elektrik alanı uygulandığında malzemenin renk değişiminin olduğu çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir. Bir maddede renk değişiminin olması, uygulama alanlarında oldukça fazla avantaj sağlamaktadır. Elektrokromik malzemeler otomobillerde değişik hava koşullarında aynaların renginin otomatik olarak değişmesinde kullanıldıkları gibi, camlardan geçen ısı ve ışığın miktarını kontrol etmek içinde kullanılmaktadırlar.

Elektrokromik özelliğe sahip ftalosiyeninler, görüntü panolarında ve akıllı malzemelerin yapımında kullanılmaktadırlar. En çok kullanılan ftalosiyenin içeren elektrokromik malzemeler, nadir toprak elementlerinin (lantanidler) bisftalosiyenin bileşikleridir. LnPc_2 genel formülüyle gösterilen nötral yeşil renkli üründen, LnHPc_2 formülü ile gösterilen mavi renkli diğer bir ürün elde edilebilir. Lutesyum bis(ftalosiyenin) bileşiğinin indirgenme ürünü $[\text{Pc}^{2-}\text{Ln}^{3+}\text{Pc}^{2-}]$ anyonudur. Bu anyon oldukça farklı spektral, elektrokromik, elektrokimyasal ve manyetik özellikler gösterir. Bu özellikler, molekülün iki katlı yapısından ve her iki ftalosiyenin halkasının π -elektron sistemleri arasındaki düzlemsel etkileşimden meydana gelir (Moussavi ve ark., 1988).

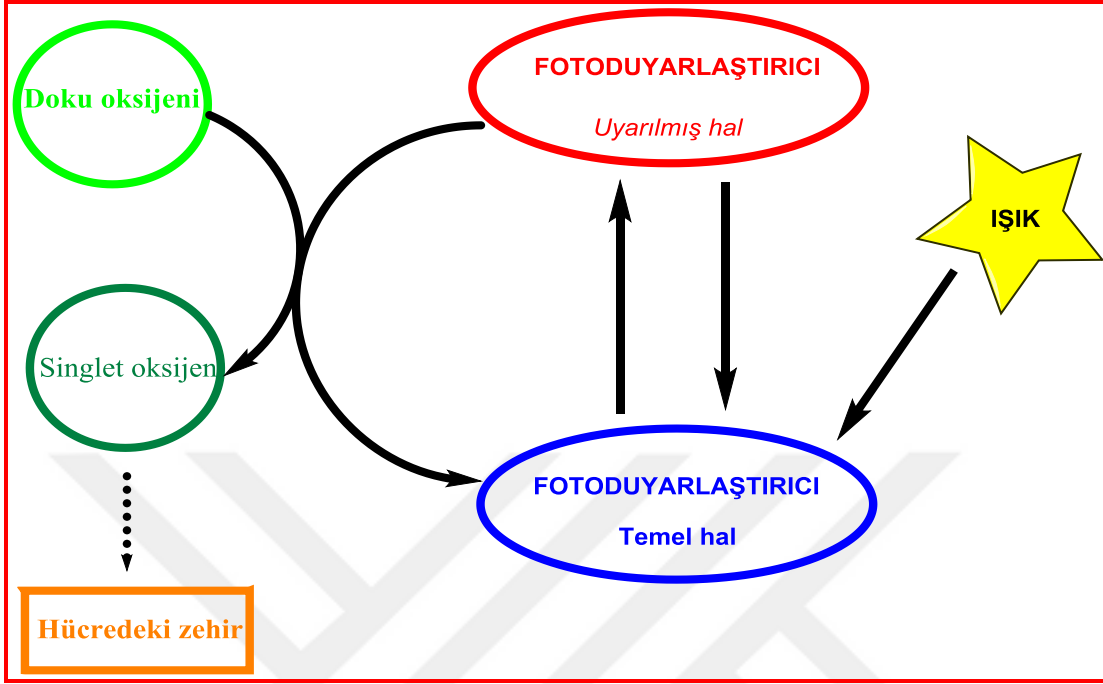
2.6.5. Optik veri depolama

Optik veri depolama, kaydedilen bilginin depolanması ve zamana bağlı olmaksızın geri çağırılmasıdır. Bilgiler magnetik olarak hem disketlerde hem de

bantlarda depolanmaktadır. Bundan dolayı son yıllarda bilgisayar ve müzik endüstrilerinde çok kullanılan kompakt diskler (CD) yüksek yoğunlukta veri depolanması üzerine önemli bir gelişme olmuştur. Bu alandaki çalışmalar, ucuz yarı iletken diot lazerlerinde kullanmak üzere uygun IR absorplayan boyalar geliştirmeye odaklanmıştır (Emmelius ve ark., 1989). Ftalosiyanınlar yarı iletken diotlar için yüksek kimyasal kararlılıkları olan uygun bileşiklerdir. Bu yüzden ftalosiyanınlar bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında oldukça önemli bileşikler haline gelmiştir. Önce ince film haline getirilen ftalosiyanın, malzeme üzerine lazerle noktasal ısıtma işlemi yapılır. Isıtılan noktadaki ftalosiyanın süblimleşir. Bu şekilde ortaya çıkan delikler optik olarak fark edildikten sonra okuma ya da yazma işlemi gerçekleştirilir.

2.6.6. Fotodinamik terapi

Işığın, kimyasal bir maddeyle birlikte ya da tek başına faydalı ve terapik etkisi olduğu bilinmektedir. Fotodinamik terapi kanserin cerrahi müdahaleye gerek kalmadan daha az zarar ile yok edilebileceği alternatif bir tedavi yoludur. PDT; diğer cerrahi, radyoterapi ve kemoterapi yöntemlerinden daha avantajlıdır. Çünkü ışıkla tedaviyi içeren bu yöntemde yan etkiler yoktur. Ftalosiyanın bileşikleri bu yöntemde fotoalgılayıcı olarak kullanılırlar. Burada tümörlü doku üzerine fotoalgılayıcı maddenin yerleşmesi ve oksijenli ortamda lazer ışınıyla aktif hale getirilmesi sonucu oluşan singlet oksijen tümörlü dokuyu yok eder. Fotodinamik terapinin temel mekanizması Şekil 2.15'te gösterilmiştir.



Şekil 2.15. Fotodinamik terapinin temel mekanizmasının şematik gösterimi.

Ftalosiyanın PDT’de ışığa duyarlılık göstermeleri çoğunlukla merkezdeki metal atomuna bağlıdır. Al ve Zn gibi diamanyetik metalleri içeren ftalosiyanınler fotobiyolojik olarak aktif iken; Fe, Co, Cu veya Ni gibi paramanyetik metal ftalosiyanınler aktif değildir. Fotoduyarlastırıcı olarak kullanılacak olan bileşiklerin vücutta daha kolay taşınabilmesi için su ve yağda çözünmesi gerekir.

Ftalosiyanınler; görünür bölgede yaklaşık 700 nm’de şiddetli absorbans yapmaları, uyarılmış halde singlet oksijene ve yüksek triplet kuantum verimine sahip olmaları, triplet halde uzun süre kalmaları, sağlıklı hücrelere nazaran kanserli hücrelere karşı daha seçici olmaları ve ışık varlığında toksik olmamaları nedeni ile fotodinamik terapide kullanılabilecek uygun fotoduyarlastırıcılardır (Kaya, 2010).

2.6.7. Sıvı kristal

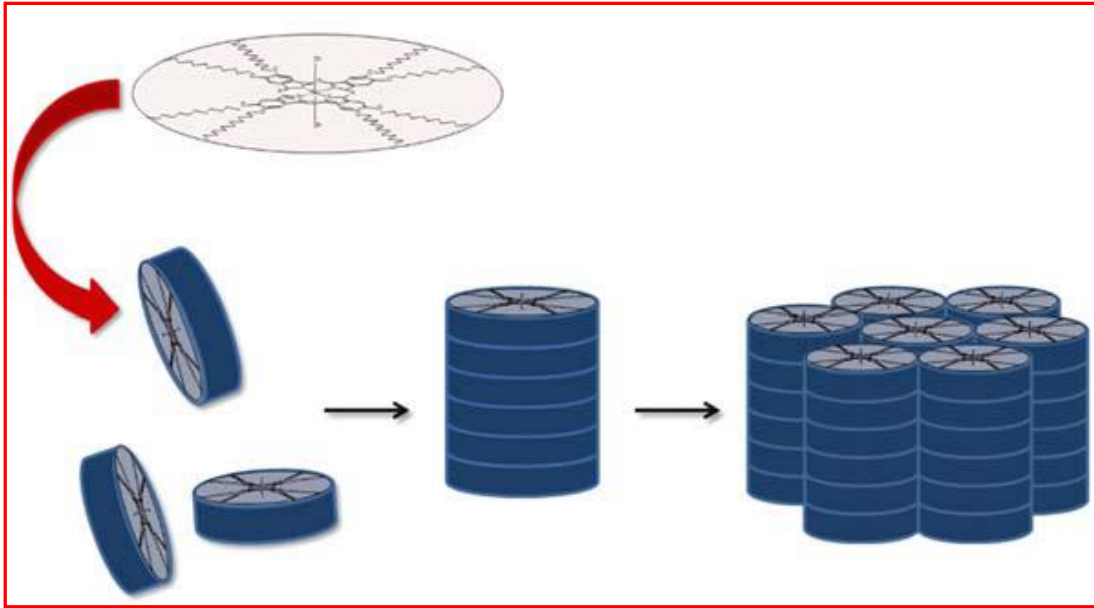
Ftalosiyanınler son yıllarda sıvı kristal özelliği gösterebilmelerinden dolayı oldukça dikkat çekmektedirler. Sıvı kristalleri diğer sıvılardan farklı kılan özellik moleküllerin kimyasal yapısıdır. Sıvı kristallerin molekülleri uzun ve incedir.

Ftalosiyaninlerin periferik pozisyonlarına alkil, alkoksi yan zincirleri veya ta eterler bağlanarak bu bileşiklere termotropik sıvı kristal özellik kazandırılabilir. Sıvı kristal ftalosiyaninlere ilgi duyulmasının nedeni bu maddelerin tek boyutlu bir iletken olma potansiyeli taşımalarından dolaydır.

Reinitzer'ın keşfettiği sıvı kristal; kristal özelliklerine sahip olduğu kadar, sıvı özelliklerini de taşıyan maddeler olarak adlandırılmıştır. Bu keşiftten sonra sıvı kristaller hakkında daha kapsamlı araştırmalar yapılmış ve sıvı kristaller teknolojiye birçok kullanım alanı bulmuştur. Metalli ftalosiyaninler diskotik metallomezojenler arasında en fazla üzerinde durulmuş malzemelerdir. 1982 yılında Piechocki ve takım arkadaşları tarafından ilk kez termotropik bileşiği özelliği gösteren sıvı kristal ftalosiyanin sentezlenmiş, daha sonra çok sayıda sıvı kristal ftalosiyanin çalışmaları yapılmıştır (Piechocki ve ark., 1982).

Sıvı kristal özellik gösteren maddeler dijital ürünlerde, havacılık sanayinde, bilgisayar ekranlarında, otomotiv sektöründe, kalite kontrol cihazlarının ekranlarında ve daha pek çok sektörde kullanılmaktadır.

Sıvı kristal özellik gösteren bir ftalosiyanin rneği şekil 2.16'da gösterilmiştir.



şekil 2.16. Sıvı kristal özellik gösteren bir ftalosiyanin rneği (Ganivet, 2015).

2.6.8. Non-linear optik

Non-linear optik (NLO), optiğin bir dalı olarak bilinir ve ışığın non-linear ortamdaki davranışlarını inceler. Non-linear optik özellik gösteren organik ve organometalik bileşikler; sahip oldukları geniş non-linearlikleri, kendilerine ait cevaplama sürelerinin hızlı olması, oldukça geniş bir band spektrumunda cevap vermeleri ve oluşumlarının kolay olması nedeniyle lazer ışık şiddetinin azaltılmasında kullanılmaktadırlar. Porfirinler ve ftalosiyaninler NLO malzemeler olarak kullanılırlar. Özellikle ftalosiyaninler konjuge makro halkalarındaki yüksek π -elektron delokalizasyonundan dolayı non-linearite özellik gösterirler. Bu alanda ftalosiyaninler başta telekomünikasyon olmak üzere elektronik sektörlerde de kullanılmaktadır. Ftalosiyaninler, dielektrik sabitlerinin düşük olması, ısıya ve çevre koşullarına dayanıklı olmaları nedeniyle NLO için çok daha kullanışlıdır.

2.7. Güneş ve Güneş Enerjisi

Güneşten gelen ve dünya atmosferi dışında şiddeti sabit 1370 W/m^2 olan, özellikle elektrik üretimi ve ısınma amacıyla kullanılan, yenilenebilir bir enerji kaynağıdır. Ülkemiz konumu sebebiyle güneş enerjisini kullanma açısından oldukça şanslı durumdadır. Türkiye'nin ortalama yıllık toplam güneşlenme süresi; Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü'nün verileri ve Elektrik İşleri Etüt İdaresi tarafından yapılan çalışmaya göre, 2640 saat (günlük toplam 7.2 saat), ortalama toplam ışıınım şiddeti ise 1311 kWh/m^2 yıl (günlük toplam 3.6 kWh/m^2) düzeyindedir (Türe, 2008). Güneş enerjisi günümüzde elektrik enerjisi üretiminde, ısınmada, tarım teknolojilerinde, sanayide, ulaşım sektöründe, otomasyonda, iletişim ve sinyalizasyon araçlarında kullanılmaktadır.

Güneşin çapı 1.4 milyon km olup, dünyanın çapının 110 katıdır. Dünya'dan $1.5 \times 10^{11} \text{ m}$ uzaklıkta ve oldukça yüksek sıcaklıkta bir yıldızdır. Yüzey sıcaklığı yaklaşık 6000 K olup iç kısmındaki sıcaklığın $8 \times 10^6 \text{ K}$ ile $4 \times 10^7 \text{ K}$ arasında değiştiği tahmin edilmektedir. Güneş doğal ve tükenmeyen bir füzyon reaktörüdür. Güneşin enerji kaynağını dört hidrojen atomunun bir helyum atomuna dönüşmesi sırasında

gerçekleşen tepkime karşılar. Dört hidrojen atomu 4.032 akb, bir Helyum atomu 4.003 akb ağırlıktadır. Bu olay sonucunda 0.029 akb kütle ($E=mc^2$) bağıntısı sonucu enerjiye dönüşmektedir. Yani güneşte her saniyede 564 milyon ton hidrojen, 560 milyon ton helyuma dönüşmekte ve kaybolan 4 milyon ton kütle enerjiye dönüşerek ışınlam şeklinde uzaya yayılmaktadır. Bu enerji miktarı 3.86×10^{26} J'dür. Toplam enerji rezervi 1.785×10^{47} J olan güneş daha milyonlarca yıl ışımasını sürdüreceğinden dünya için sonsuz olarak kabul edilebilecek bir enerji kaynağıdır. "Dünyanın çapına eşit bir dairesel alan üzerine çarpan güneş gücü, 178 trilyon kW düzeyindedir". Güneş enerjisi uzaya ve gezegenlere elektromanyetik ışınlam (radyasyon) biçiminde yayılır. Güneş'ten Dünya'ya gelen enerji, Dünya'da bir yılda kullanılan toplam enerjinin yaklaşık 20 bin katıdır (Varınca ve Varank, 2005). Teorik olarak Dünya'da kullanılabilir güneş enerjisi miktarı ise 120000 TW düzeyindedir (Kurt, 2006). Bu da yaklaşık 76 milyar ton eşdeğer petrole (TEP) eşdeğer enerjidir. Şu anda güneşten yıllık enerji üretiminin 3942 MWh (339 TEP) olduğunu referans alırsak, milyonda 4.6'ya karşılık gelen kullanım oranının oldukça düşük olduğu görülmektedir. Güneş enerjisi, yenilenebilir enerji kaynağı olmasının yanı sıra; günümüzün en önemli sorunlarından biri olan çevre kirliliği oluşturan atıklarının olmamasından, temiz ve bol bulunan bir kaynak olması gibi önemli üstünlükleri sebebiyle son zamanlarda üzerinde yoğun çalışmaların yapıldığı bir alandır.

Hızla artan dünya nüfusu ile birlikte enerji ihtiyacı da hızla artmaktadır. Ekonomik ve endüstriyel açıdan gelişmiş ülkelerde enerjinin sürekliliği büyük önem taşımaktadır. Bu yüzden enerji kaynaklarına olan ihtiyaç daha da önem arz etmektedir. Günümüzde kullandığımız enerjinin büyük bir kısmı petrol ve kömür gibi fosil yakıtlarından elde edilmektedir. Fakat fosil yakıtlarının rezerv sıkıntısı, neden oldukları çevresel kirlilik ve iklimsel değişimler göz önünde bulundurulduğunda yenilenebilir, temiz ve ucuz enerji kaynaklarına olan ihtiyaç kaçınılmaz hale gelmiştir.

Güneş enerjisi, çözülmeye çalışılan enerji problemi için büyük ve önemli bir potansiyele sahiptir. Güneş enerjisinden elde edilen elektrik tamamen yenilenebilir, çevreci, temiz ve sonsuz bir enerji kaynağı olup kullanım alanı çok geniştir. Güneşten dünyamıza gelen yıllık enerji miktarı şu anki evrensel tüketimin yaklaşık on bin katıdır

(3×10^{24} joule). Bu enerjinin % 5'i ultraviyole, % 43'ü görünür bölge ve % 52'si infrared ışınlarıdır.

Güneş enerjisini kullanılabilir enerjiye dönüştürmek için iki temel metot uygulanır. Birincisi, günlük yaşamda kullanılan güneş enerjili su ısıtıcıları olan fototermal dönüştürücüler ışığı ısıya dönüştürür. İkincisi ise, fotovoltaiik cihazlar ya da güneş pilleri, doğrudan güneş ışığından elektrik üretimi için kullanılabilirler (Kroeze, 2004).

Yüzeylerine gelen güneş ışığını doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren cihazlara güneş hücresi adı verilir ve bu hücreler fotovoltaiik ilkeye dayalı olarak çalışırlar. Yapının aktif tabakası n-tipi ve p-tipi yarıiletken materyallerden oluşmaktadır. Aktif tabaka fotonlarla uyarıldığında elektron ve boşluk (pozitif yük) çiftleri oluşmaktadır. Bu elektron ve boşluk çiftlerinin birbirinden ayrılarak elektrotlar (ön ve arka kontak) üzerinden devreyi tamamlamasıyla elektrik akımı elde edilmiş olur.

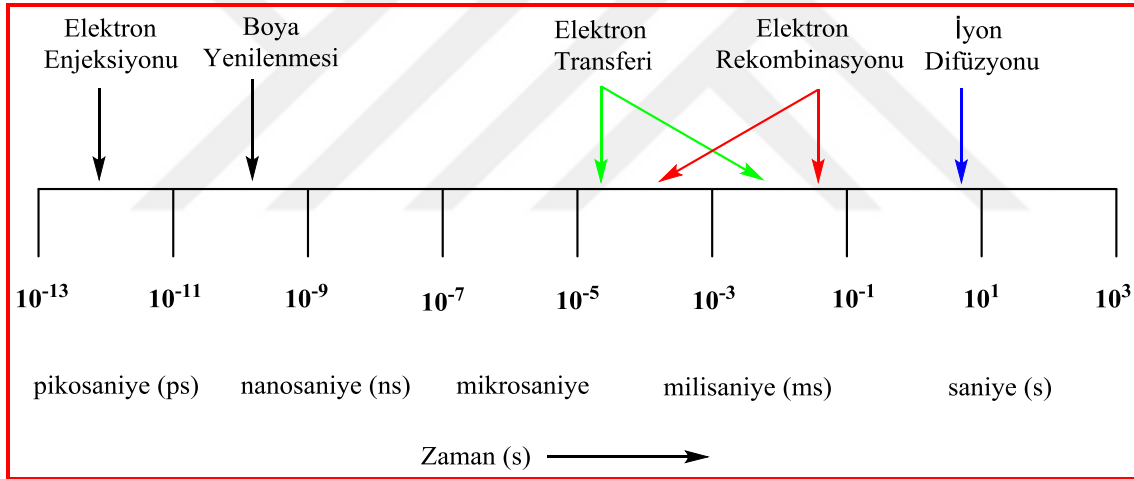
2.8. Fotovoltaiik Hücreler

Fotovoltaiik hücreler, güneş enerjisinden elektrik enerjisi elde etmek için kullanılan yarı iletken hücrelerdir. Fotovoltaiik (photovoltaic, PV) ismi Yunanca'da ışık anlamına gelen "phos", pili icat eden ve elektriğin öncülerinden olan İtalyan fizikçi Alessandro Volta'nın "volt" kelimelerinin bir araya gelmesiyle ortaya çıkmıştır (Jäger ve ark., 2016).

Fotovoltaiik etki ilk olarak 1839 yılında Fransız fizikçi Alexandre Edmond Becquerel tarafından keşfedilmiştir (Bakkri, 2017). Fotovoltaiik hücreler, güneş hücreleri olarak da adlandırılmaktadır. Bu hücreler, biri elektron verici (donör, D), diğeri elektron alıcı (akseptör, A) olmak üzere çift tabakadan oluşur. Elektron vericinin HOMO'su ile elektron alıcının LUMO'su arasında elektron geçişleri ve yük aktarımı meydana gelir. Bunun elektrotlara iletilmesiyle bir elektrik alan oluşur (Grätzel, 2003). Günümüzde güneş pili yapımında en sık kullanılan ve verimi en yüksek olan malzeme, kristal yapısının kolay bozunmaması, optiksel ve elektriksel özelliklerinin kalıcı olmasından dolayı silisyumdur. 1950'li yıllarda silisyum hücrelerinin verimi % 4 olarak

Daryl Chapin, Calvin Fuller ve Gerald Pearson tarafından ortaya konulmuştur. Daha sonra bu verim % 10'a kadar yükselmiştir.

Bir boya duyarlı güneş pilinin herbir bileşeninin özel bir fonksiyona sahip olması, herbir bileşen için ayrı çalışma yapılarak fotovoltaiik performansın geliştirilmesine imkan vermektedir. Ayrıca boya duyarlı güneş pillerinde gerçekleşen olaylar Şekil 2.17'de görüldüğü üzere birbirinden farklı sürelerde olmaktadır (Grätzel, 2005). Bütün bu basamaklar belirli bir etki seviyesine sahiptir ve bu basamakların birleşmesiyle güneş pillerinin net fotovoltaiik etkinliği ortaya çıkmaktadır. Kısaca, bir boya duyarlı güneş pillerinde yüksek fotoakım ve potansiyel farkının oluşumu başlıca hedeftir (Sahu, 2012).



Şekil 2.17. Boya duyarlı güneş pillerinde gerçekleşen olayların zaman ölçeği.

Fotovoltaiik hücrelerin avantajlarını şöyle sıralayabiliriz.

- Güneş ışığını doğrudan elektriğe dönüştürmesi,
- Mekanik olarak hareketli parçasının olmaması ve gürültü kirliliği yapmaması,
- Yüksek sıcaklığa sahip olmaması,
- Çevre kirliliği oluşturmaması,
- Fotovoltaiik hücrelerin uzun ömürlü olması,
- Enerji kaynağı olan güneşin ücretsiz, her yerde ve tükenmez olması,

- Esnek bir enerji kaynağı olup güç aralığının mikrovattan megavata kadar olmasıdır (Goetzberger ve Hoffmann, 2005).

2.9. Boya Duyarlı Güneş Pilleri (DSSC)

Boya duyarlı güneş pilleri uzun yıllardır üzerinde en fazla araştırma yapılan hücre yapılarıdır. Maliyetinin düşük, imalatının kolay olması ve silikon güneş hücreleri ile karşılaştırılabilir güç dönüşüm verimliliği nedeniyle son zamanlarda bilimsel araştırmalarda yerini almıştır. Boya duyarlı güneş pilleri üzerine yapılan çalışmalardan biri Brian O'Regan ve Michael Grätzel tarafından % 7.1 verim elde edilerek başlatılmıştır (O'regan ve Grätzel, 1991). Araştırmalar hızla ilerlemiştir ve güneş pillerinin verimliliğini artırmak için çok sayıda çalışmalar yapılmıştır.

2003 yılında oldukça gözenekli TiO_2 içeren moleküler DSSC'leri % 7-11 verimle geliştirilerek pratikte uygulanabilirliği mümkün hale getirilmiştir (Grätzel, 2003). 2005 yılında porfirin yapılı boya kullanılarak verimi % 5.6 olan DSSC elde edilmiştir (Wang ve ark., 2005). 2008 yılında sıvı redoks elektroliti kullanılarak verimi % 8.2 olan DSSC elde edilmiştir (Bai ve ark., 2008).

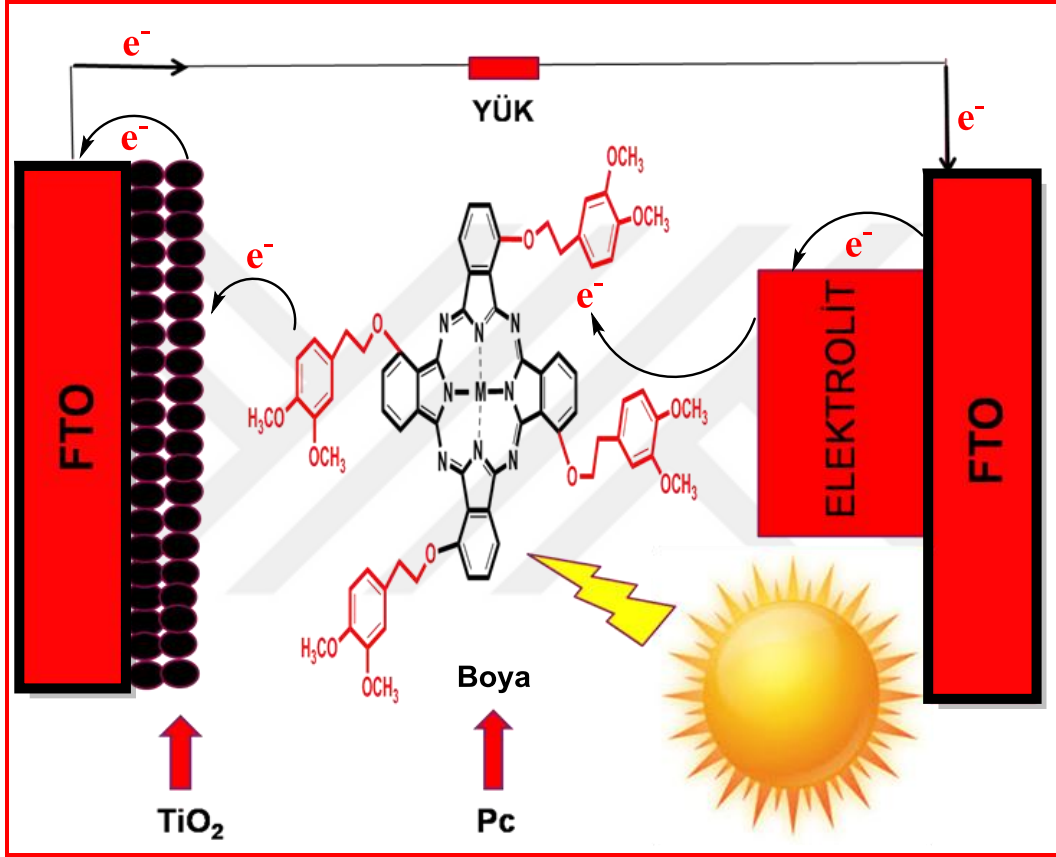
Boya duyarlı güneş pilleri dört yapı içerir;

1. Flor katkılı SnO_2 (FTO) cam substrat,
2. Yarı iletken nanokristal yapılı TiO_2 ince film,
3. Işığa duyarlı boya,
4. Elektrolit (redoks ortamı) (Ooyama ve Harima, 2009).

Boya duyarlı güneş pillerinin çalışma prensibi Şekil 2.18'de gösterilmiştir. DSSC'nin çalışma esaslarını şu şekilde özetleyebiliriz:

Güneş ışınları optik geçirgenliği yüksek olan FTO'dan (ya da ITO) geçer ve TiO_2 üzerine tutturulmuş boya malzemesine ulaşır. Gelen güneş ışınları boyar malzeme tarafından soğurulur ve fotonlar boya malzemesindeki elektronları uyarır. Uyarılan elektron TiO_2 molekülünün iletim bandına çıkar ve difüzyon yoluyla FTO'ya ulaştıktan sonra devreye ulaşır. İlk duruma göre elektron kaybetmiş olan boya molekülü başlangıç durumuna dönmek için I^-/I^{3-} çözeltilisinden bir elektron alır. Alınan bu elektron karşıt

elektrot dediğimiz platin kaplı FTO camına ulaşır ve I/I^{3-} iyon çözeltisine gelen elektron tarafından sistem indirgenmiş ve döngü tamamlanmış olur (Warnan ve ark., 2013).



Şekil 2.18. Boya duyarlı güneş pillerinin çalışma prensibi.

Yapılan çalışmalar sonucunda ideal bir güneş pilinin aşağıda sıralanan özellikleri taşıması gerektiği öngörülmüştür. Bunlar:

- 1-1.7 eV arasında band aralığına sahip olması,
- Direkt band aralıklı olması,
- Kolaylıkla elde edilebilir olması,
- Zehirsiz maddeler içeriyor olması,
- İyi bir fotovoltaiik dönüşüm verimine sahip olması,
- Yüksek soğurma katsayısına sahip olması,

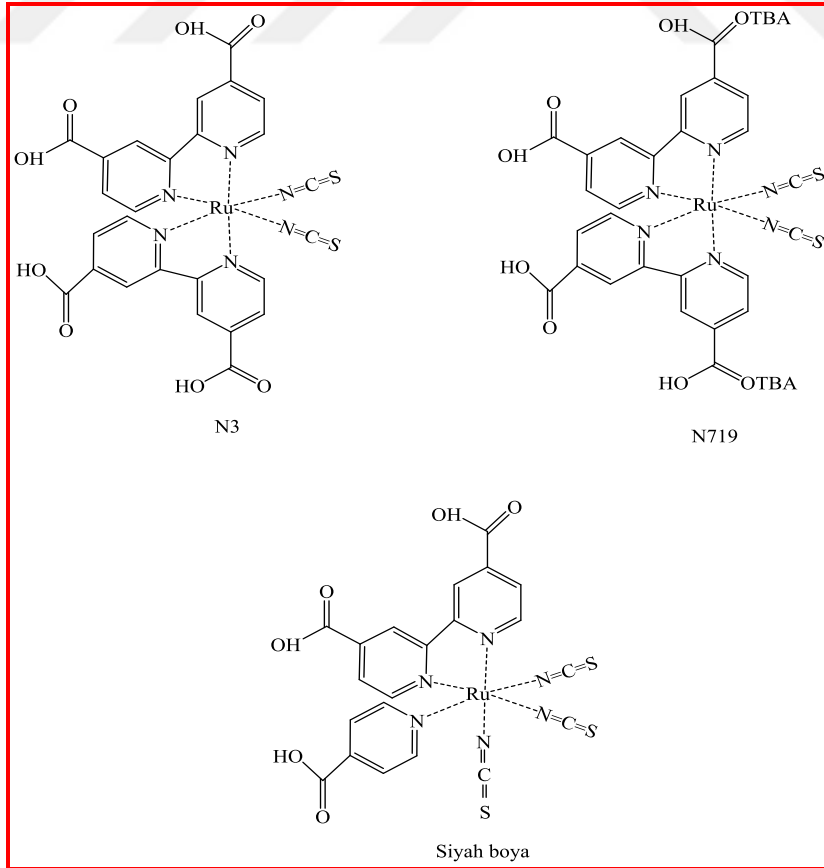
- Uzun süre dayanıklılık gösteriyor olması.

2.9.1. Duyarlaştırıcı (boya)

Boya duyarlı güneş pillerinde TiO_2 üzerine kaplanmış boyaların ışık enerjisini yüksek verimle elektrik enerjisine dönüştürebilmesi için bazı temel özelliklere sahip olması gerekir. Bu özellikleri şu şekilde sıralayabiliriz:

- Boya görünür bölgede (400-800) kuvvetli absorpsiyon yapmalıdır. Bu durumda boya, güneş pilleri için gerekli olan 1.35 eV band aralığını sağlamış olur.
- Boya, yarı iletken-elektrolit ara yüzeyinde kararlı olmalıdır.
- Boya, yarı iletken malzemenin yüzeyine kuvvetli adsorpsiyon yapmalıdır.
- Boyanın uyarılmış halinden iletkenlik bandına yapılan elektron transferi, floresans ve fosforesansa uğramadan çok hızlı olmalıdır. Çünkü elektron transferinin yavaş olması hücre verimini ve hücrenin kararlılığını olumsuz etkilemektedir.
- Boyanın çözünürlüğü iyi olmalıdır ve boyayı yarıiletken yüzey üzerine güçlü bir şekilde bağlamak için bağlayıcı fonksiyonel gruplar kullanılmalıdır. Bu gruplar ise şunlardır. $-\text{COOH}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, salisilat ve asetilasetonat. Özellikle karboksil grubu, TiO_2 yüzeyi ile ester bağı yaparak boyanın güçlü bağlanmasını ve elektron iletişiminin iyi olmasını sağlar. Karboksil grupları iyonik etkileşim, kovalent bağ, hidrojen bağı veya şelat oluşturarak TiO_2 yüzeyine bağlanabilmektedirler (Nazeeruddin ve ark., 2004).
- Boyaya, kararlılığını koruması ve agregasyonunu önlemesi için bazı kimyasallar eklenerek yarı iletken yüzey üzerinde istenmeyen boya topaklaşmasından kaçınılmalıdır.
- Boyanın LUMO enerjisinin, yarı iletkenin LUMO enerjisinden yüksek ve HOMO enerjisinin ise elektrolitin redoks potansiyelinden alçakta olması gerekir.

Boya duyarlı güneş pillerinde şimdiye kadar çok sayıda boya çeşitleri kullanılmıştır. Bu boyalardan bazıları rutenyum, porfirinler, ftalosiyanınler, polipiridiller, kumarinler, indolinler, trifenilaminler, konjüge polimerler ve perilenlerdir. Yakın zamana kadar en yüksek verim rutenyum polipiridil türevleri ile elde edilmiştir. Rutenyum boya kullanılarak boya duyarlı güneş hücreleri ilk olarak 1991 yılında O'Regan ve Grätzel tarafından yapılmıştır (O'regan ve Grätzel, 1991). İlk Rutenyum boya duyarlı güneş hücrelerinden % 7.1 verim elde edilmiştir (Nazeeruddin ve ark., 1993). 2001'de Nazeeruddin ve arkadaşları Amerikan Kimya Derneği Dergisinde 'siyah boya' adı verilen bir rutenyum boya kullanarak % 10.4 verimlilikte boya duyarlı güneş hücrelerini rapor etmişlerdir (Nazeeruddin ve ark., 2001). 2006 yılında ise Nazeeruddin ve arkadaşları N3 kodlu boyaya benzeyen, ancak boya duyarlı güneş hücrelerinde % 11.18 verimle elde edilen başka bir N719 kodlu rutenyum boya kompleksi geliştirdiklerini bildirmişlerdir (Şekil 2.19).



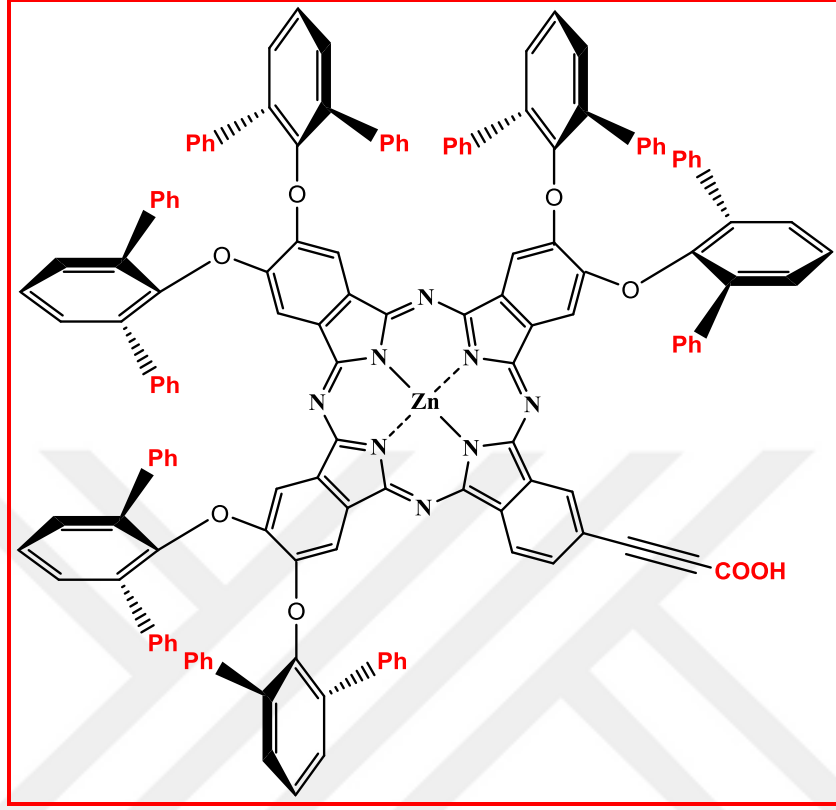
Şekil 2.19. DSSC’de referans boya olarak kullanılan yüksek dönüştürme verimliliğine sahip rutenyum boyaları (Hagfeldt ve ark., 2010).

Ancak rutenyum polipiridil boyaların güneş hücreleri için bazı sınırlayıcı etkileri vardır. Bunlar;

- Sentezlerinin zor olması,
- Boyanın elde edilmesinde kullanılan sentez maddelerinin pahalı olması,
- Düşük molar absorpsiyon katsayılarına sahip olmalarıdır.

Günümüzde porfirin türevi boyalar kullanılarak % 13 verim elde edilmiştir (Marnitez-Diaz ve ark., 2010; Mathew ve ark., 2014).

Ftalosiyaninler, ilk defa boya duyarlı güneş pillerinde 1999 yılında kullanılmış ve % 1 verim elde edilmiştir. Verimin düşük olmasının nedeni agregasyon ve boya ile yarıiletken yüzey (TiO_2) arasında uygun elektronik iletkenliğin olmamasıdır. Daha sonra bilimsel çalışmalar sonucu ftalosiyanin boya duyarlı güneş pillerinin verimi 2014 yılında % 1’den % 6.49’a yükselmiştir. 2012 yılına kadar yapılan çalışmalarda farklı substitüentler ile ftalosiyaninlerin ışık absorplama kapasitelerin artırılması ve agregasyonun azaltılması sağlanmıştır. Bu durum verimi yaklaşık % 3’lere kadar yükseltilmiştir. Agregasyon gösteren ftalosiyaninlerin güneş pilleri uygulamalarında, agregasyon önleyici adsorban (kenodeoksikolik asit, CDCA) kullanılarak, güneş hücresi yapımı esnasında TiO_2 üzerinde oluşan agregasyonun nispeten azaltılması sağlanmıştır (Marnitez-Diaz ve ark., 2010). 2010 yılında ftalosiyaninlerin agregasyonunu neredeyse en düşük seviyeye indiren, hacimli difenil fenol grupların bağlanmasıyla verim % 4.6 elde edilerek ftalosiyanin alanında rekor kırılmıştır. Bu özelliklerin hepsi dikkate alınarak sentezlenen ftalosiyanin molekülleri ile pil verimleri % 6.49’a kadar yükseltilmiştir (Matsuzaki ve ark., 2014; Mori ve ark., 2010). Son yıllarda yapılan bir çalışmada tetra-(2-fenil) fenoksi grubu içeren yeni ftalosiyanin sentezlenip karakterize edilerek pil hücresinde % 6.81 verim elde edilmiştir (Ragoussi ve ark., 2014) (Şekil 2.20).



Şekil 2.20. DSSC’lerde en yüksek verim elde edilen ftalosiyanınin molekül yapısı.

2.9.2. Boya duyarlı güneş pillerinin performans parametreleri

Boya duyarlı güneş pillerinin elektriksel karakterizasyonu akım-voltaj (J - V) eğrileri incelenerek hesaplanabilir. DSSC’lerin performansı dört temel parametre ile ölçülebilir;

1. Kısa devre akımı (J_{sc}),
2. Açık devre voltajı (V_{oc}),
3. Dolum faktörü (FF),
4. Güç dönüşüm verimliliği (η).

1. Kısa devre akımı (J_{sc}): Güneş ışınımı altında ve sıfır voltajda bir boya duyarlı güneş pilinin ulaşabildiği en yüksek akımıdır. J_{sc} , tepe noktası olan maksimum akımın aktif hücre alanına oranıdır. J_{sc} ; güneş hücre alanı, gelen ışık spektrumu, foton sayısı, boya duyarlı güneş pillerinin ışığı toplama olasılığı, optik özellik, malzeme özellikleri

ve çalışma koşulları, yüzey pasivasyonu ve difüzyon uzunluğu gibi farklı değişkenlere bağlıdır. J_{sc} aşağıdaki eşitlikle (3.1) hesaplanabilmektedir.

$$J_{sc} = qG(Ln + Lp) \quad (3.1)$$

Ln ve Lp elektron ve boşluk difüzyon uzunluğunu, G ise oluşum hızını tanımlamaktadır.

2. Açık devre voltajı (V_{oc}): V_{oc} ise akım olmadığında dış devredeki maksimum voltajı tanımlar. V_{oc} hücre alanından bağımsızdır ve sabittir. V_{oc} aşağıdaki eşitlikle (3.2) hesaplanabilmektedir.

$$V_{oc} = VT \ln\left(1 + \frac{J_{sc}}{I_0}\right) \quad (3.2)$$

I_0 akımın ters doygunluk yoğunluğu, VT ise sıcaklık voltajıdır.

3. Dolum faktörü (FF): Dolum faktörü (FF), maksimum gücün (P_{max}) J_{sc} ve V_{oc} 'nin çarpımlarının oranına eşittir. Kaliteli pillerin dolum faktörü 0.75'e yakın ya da 0.75'ten büyüktür. Dolum faktörü aşağıdaki eşitlikle (3.3) hesaplanabilmektedir.

$$FF = \frac{P_{max}}{J_{sc}V_{oc}} \quad (3.3)$$

P_{max} : Maksimum güç miktarı

4. Güç Dönüşüm Verimliliği (η): Pilin üzerine düşen ışık gücünün ne kadarının elektrik gücüne dönüştüğünü veren parametredir. Aynı zamanda bir pilin kullanılabilirliğini belirleyen parametredir. Güç dönüşüm verimliliği aşağıdaki eşitlikle (3.4) hesaplanabilmektedir.

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{J_{sc}V_{oc}FF}{P_{in}} \quad (3.4)$$

P_{max} : Maksimum güç miktarı, P_{in} : Gelen ışığın güç miktarı.

Akım-voltaj grafiklerinden pilin verimi hesaplanır. Bu değerler ne kadar büyükse pilin o kadar verimli olacağı söylenilebilir.

2.9.3. Boya duyarlı güneş pillerinin avantajları

Günümüzde boya duyarlı güneş pilleri araştırmacıların dikkatini çekecek birçok çekici özelliğe sahiptir. Bu çekici özelliklerinden bir tanesi normal çalışma sıcaklığı aralığının 25-60 °C arasında olmasıdır. Silisyum esaslı güneş pillerinde sıcaklık değişimi ile verim % 20 azalabilirken, boya duyarlı güneş pillerinde verim sıcaklığa bağlı değildir (Grätzel, 2006). DSSC dağınık güneş enerjisini silisyum esaslı boya pillerinden daha etkin bir şekilde kullanabilir. Boya duyarlı güneş pillerinin tamamının üretimi için gerekli olan materyaller düşük maliyetlidir, bol miktarda bulunur ve çevreye duyarlıdır. Yüksek miktarda üretim için, kullanılacak boya duyarlı güneş pilleri kolay sentezlenmeli ve düşük zehirlilik içermelidir. Herhangi bir güneş teknolojisi için gerekli olan özelliklerden bir tanesi de kararlı olmasıdır. Buna göre boya duyarlı güneş pillerinin açık alanda 20 yıldan fazla bir sürede yapısının bozulmadan kaldığı bilinmektedir (Karlsson, 2011).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Çalışmada kullanılan kimyasal maddelerin bir kısmı analitik saflıkta olup Merck, Fluka, Sigma, Aldrich ve Acros gibi firmalardan temin edilmiştir. Diğer kısımlar ise sentezlenmiştir. Kullanılan çözücülerin bazıları literatüre göre kurutulup saflaştırıldıktan sonra kullanılmıştır (Armarego ve Chai, 2013). Bu çalışmada tritilfenol, 2-(3,4-dimetoksifenil)etanol, kafeik asit, 4-nitroftalonitril, 3-nitroftalonitril, Zn(II), Cu(II), Co(II) metal tuzları, 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU), K₂CO₃, HCl, tetrahidrofuran, N,N-dimetilformamid, dimetilsülfoksit, kloroform, diklorometan, etilasetat, asetonitril, hegzan, dietileter, etil alkol, metil alkol, aseton gibi çözücüler kullanılmıştır.

3.1.2. Deneylerde kullanılan araç ve cihazlar

- Stuart SMP3 marka erime noktası tayin cihazı
- Heidolph laborota 4011 digital marka evaporatör
- Heidolph MR marka magnetik ısıtıcılar
- Nüve FN 300 marka etüv
- Thermo Scientific FTIR(ATR) Spektrofotometre
- Hitachi U-2900 UV-Vis Spektrofotometre
- Shimadzu RF-6000 Spektroflorometre
- Bruker Microflex LT MALDI-TOF
- LC / MS (Thermo Scientific, TSQ-Quantum Access)
- Agilent 400 MHz NMR spektrometre

3.2. Yöntem

Yeni ftalosiyanin bileşiklerinin sentezi için öncelikle dört tane ftalonitril türevi sentezlendi. Bunun için başlangıç maddesi olan tritilfenol ile 4-nitroftalonitril tepkimeye sokuldu. Bu tepkimeyle 4-(4-tritilfenoksi) ftalonitril bileşiği elde edildi. 2-(3,4-dimetoksifenil) etanol ile 3-nitroftalonitrilin tepkimesi sonucu 3-(3,4-dimetoksifenitoksi) ftalonitril bileşiği sentezlendi. Daha sonra kafeik asit ile 4-nitroftalonitril molar olarak 1:1 ve 1:2 oranlarında tepkimeye sokuldu. Bu tepkimeler sonucunda (E)-3-(4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-hidroksifenil)akrilik asit ve (E)-3-(3,4-bis(3,4-disiyanofenoksi)fenil)akrilik asit bileşikler elde edildi.

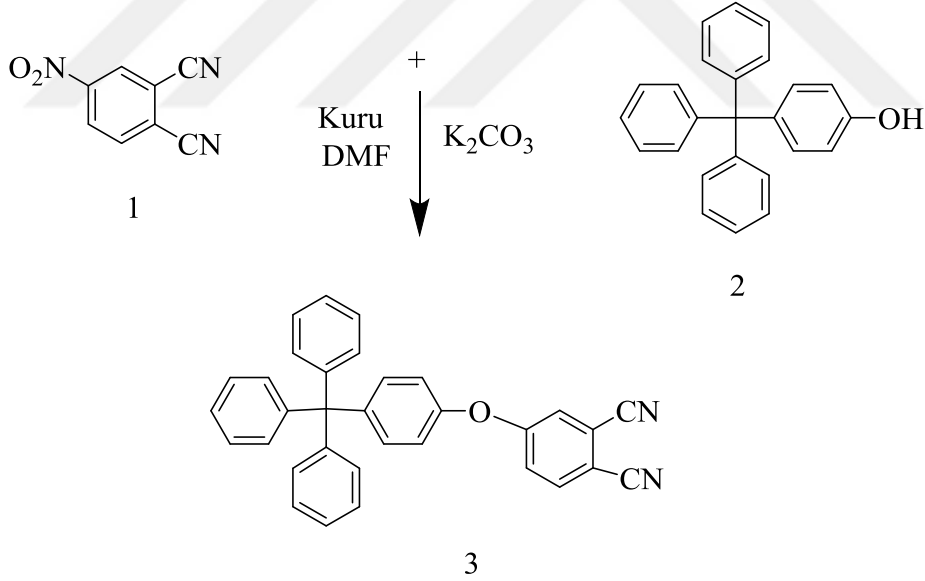
Bu ftalonitril türevlerinden yola çıkılarak yeni metalli ftalosiyanin bileşikler sentezlendi. Metal tuzları olarak $[ZnCl_2]$, $Zn(CH_3COO)_2$, $CuCl_2$, $Cu(CH_3COO)_2$, $CoCl_2$, $Co(CH_3COO)_2$ kullanıldı. Ve böylece 12 tane metalli ftalosiyanin elde edildi. Bu substitüe gruplu ftalosiyanin komplekslerinin optimum tepkime şartlarını yakalamak için farklı denemeler yapıldı. Sonrasında farklı ayırma metotları ile elde edilen yeni bileşikler saflaştırıldı. Son olarak spektroskopik yöntemler uygulanarak bu bileşiklerin karakterizasyonu yapıldı.

3.3. Sentez Çalışmaları

3.3.1. 4-(4-tritilfenoksi) ftalonitril (3)

0.2573 g (1.486 mmol) 4-nitroftalonitril (1) 20 mL kuru DMF içinde çözüldü. Daha sonra üzerine 0.500 g (1.486 mmol) tritilfenol (2) eklendi. Karışım oda sıcaklığında azot atmosferi altında 15 dakika karıştırıldıktan sonra, karışıma 2 saatlik bir süre zarfında 2 g (14.5 mmol) K_2CO_3 8 kısım halinde ilave edildi. Tepkime oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda karışım 200 mL buzlu suya döküldü ve karıştırıldı. Oluşan çökelek süzüldü, nötralliğe kadar saf suyla yıkandı. Daha sonra vakumlu etüvde kurutuldu. Elde edilen ürün DMSO, DMF, THF, CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, aseton, asetonitril içinde çözünmektedir. Verim: 0.64 g (% 93.12). E.N.: 224-227 °C. Renk: Beyaz.

Kapalı formülü	: $C_{33}H_{22}N_2O$.
Molekül ağırlığı	: 462.54 g/mol.
FT-IR spektrumu(v/cm^{-1})	: 3051 (Ar-CH), 2231 ($C\equiv N$), 1593 ($C=C$), 1566, 1487, 1442, 1288, 1253 (Ar-O-C), 1213, 1174, 1081, 956, 825, 750, 700, 632.
1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6), (δ :ppm)	: 8.11, 8.08, 7.85, 7.43, 7.41, 7.25, 7.21, 7.19, 7.17, 7.16, 7.13, 7.08, 3.34, 2.49
^{13}C -NMR (400 MHz, DMSO- d_6), (δ :ppm)	: 161.16, 152.19, 146.67, 144.17, 136.79, 132.99, 130.89, 128.25, 126.57, 123.40, 122.65, 119.68, 117.17, 115.87 ($C\equiv N$), 108.76, 64.54, 40.16.



Şekil 3.1. 4-(4-tritilfenoksi) ftalonitril (3) bileşiğinin sentezi.

3.3.2. Tetrakis-(4-tritilfenoksi) ftalosiyanimato bakır (II) kompleksi (4)

4-(4-tritilfenoksi) ftalonitril (3) (0.059 g, 0.128 mmol) ve CuCl_2 (0.014 g, 0.105 mmol) karışımı, bir kuvars potada toz haline getirildi ve kapalı bir cam tüpte 270 °C' de 7 dakika ısıtıldı. Oda sıcaklığına geldikten sonra ürün birkaç kez sıcak ve soğuk su,

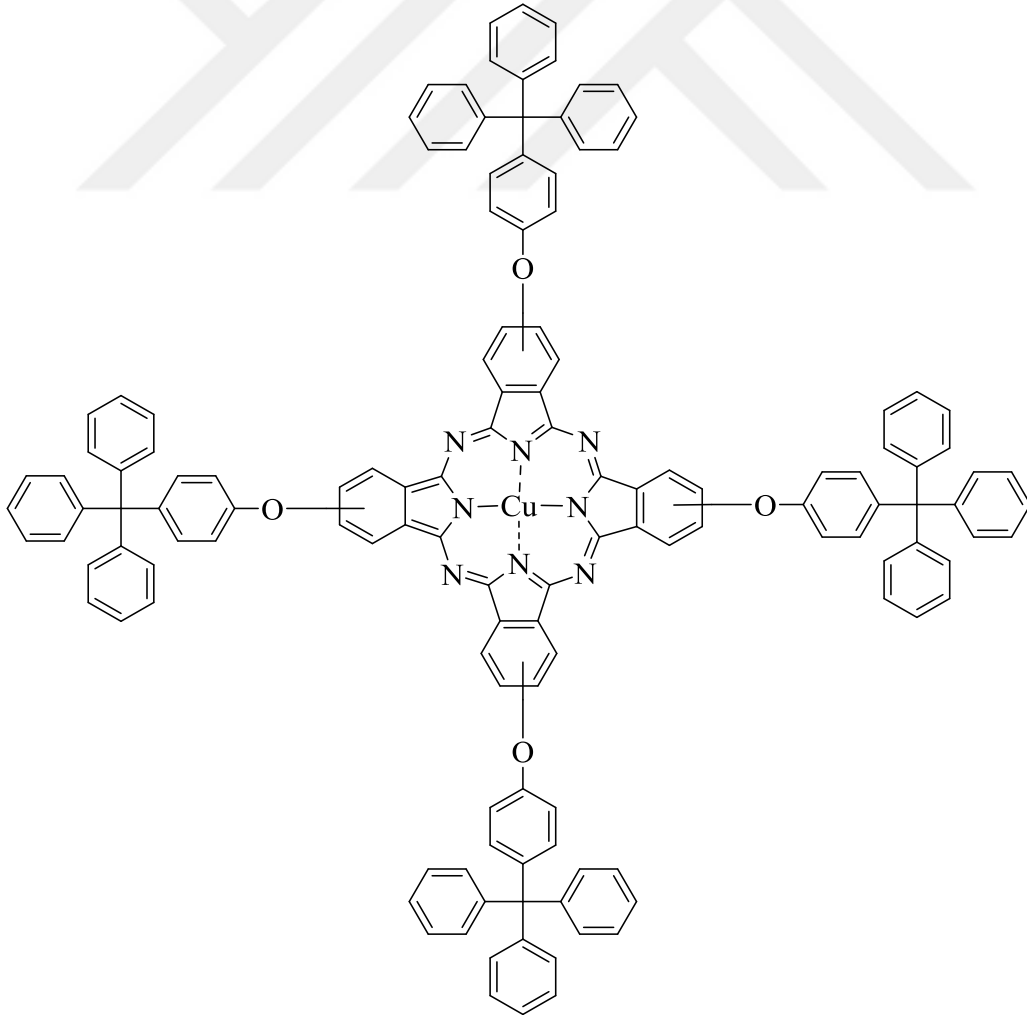
metanol ve etanol ile yıkandı. THF içinde çözünen ürün toplandı ve yeşil bir katı elde etmek için çözücü uzaklaştırıldı. Bu kompleks CH_2Cl_2 , CHCl_3 , THF, DMF, DMSO ve toluende çözünmektedir. Verim: 0.020 g (% 32.78). E.N.: $>300^\circ\text{C}$.

Kapalı formülü : $\text{C}_{132}\text{H}_{88}\text{N}_8\text{O}_4\text{Cu}$.

Molekül ağırlığı : 1913.75 g/mol.

FT-IR spektrumu(v/cm^{-1}) : 3053 (Ar-CH), 1598 (C=C), 1490, 1447, 1442, 1230 (Ar-O-C), 1085, 1050, 1033, 893, 825, 746, 700, 669.

UV-Vis (THF) λ_{max} , nm ($\log \epsilon$) : 674 (5.21), 608 (4.61), 346 (4.93).

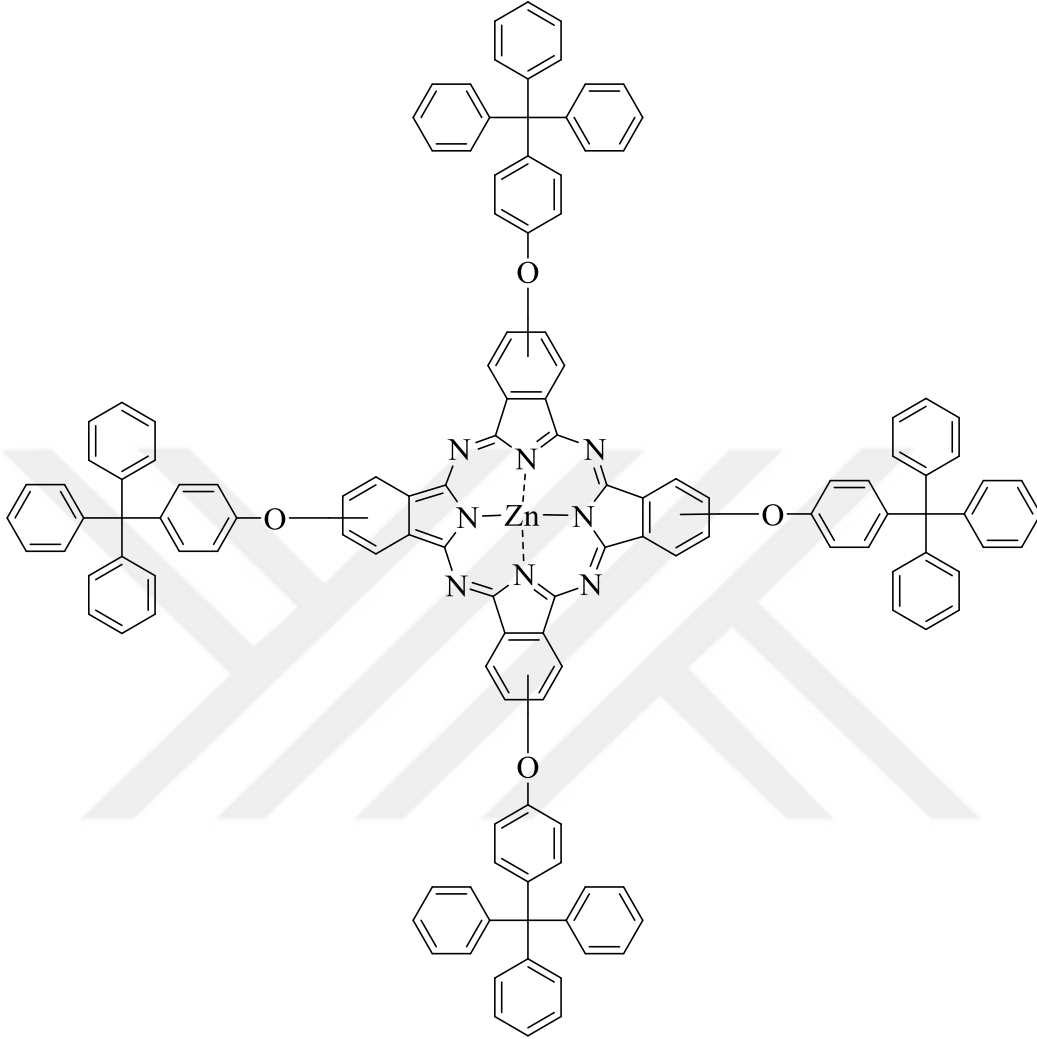


Şekil 3.2. Tetrakis-(4-tritilfenoksi) ftalosiyanimato bakır (II) kompleksinin (4) sentezi.

3.3.3. Tetrakis-(4-tritilfenoksi) ftalosiyanimato çinko (II) kompleksi (5)

4-(4-tritilfenoksi) ftalonitril (3) (0.059 g, 0.128 mmol) ve $ZnCl_2$ (0.014 g, 0.103 mmol) karışımı, bir kuvars potada toz haline getirildi ve kapalı bir cam tüpte 270 °C'de 7 dakika ısıtıldı. Oda sıcaklığına geldikten sonra ürün birkaç kez sıcak ve soğuk su, etanol ve metanol ile yıkandı. THF içinde çözünen ürün toplandı ve yeşil bir katı elde etmek için çözücü uzaklaştırıldı. Bu kompleks CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, THF, DMF, DMSO ve toluende çözünmektedir. Verim: 0.023 g (% 37.70). E.N.: >300°C.

Kapalı formülü	: $C_{132}H_{88}N_8O_4 Zn$.
Molekül ağırlığı	: 1915.59 g/mol.
FT-IR spektrumu (v/cm^{-1})	: 3053 (Ar-CH), 1593 (C=C), 1483, 1442, 1230 (Ar-O-C), 1215, 1172, 1083, 1035, 1014, 829, 746, 700, 628.
UV-Vis (THF) λ_{max} , nm (log ϵ)	: 674 (5.17), 608 (4.51), 350 (4.82).
1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6), (δ :ppm)	: 8.09, 8.08, 7.82, 7.32, 7.29, 7.21, 7.17, 7.14, 7.11 (Ar-H), 3.32, 2.50.

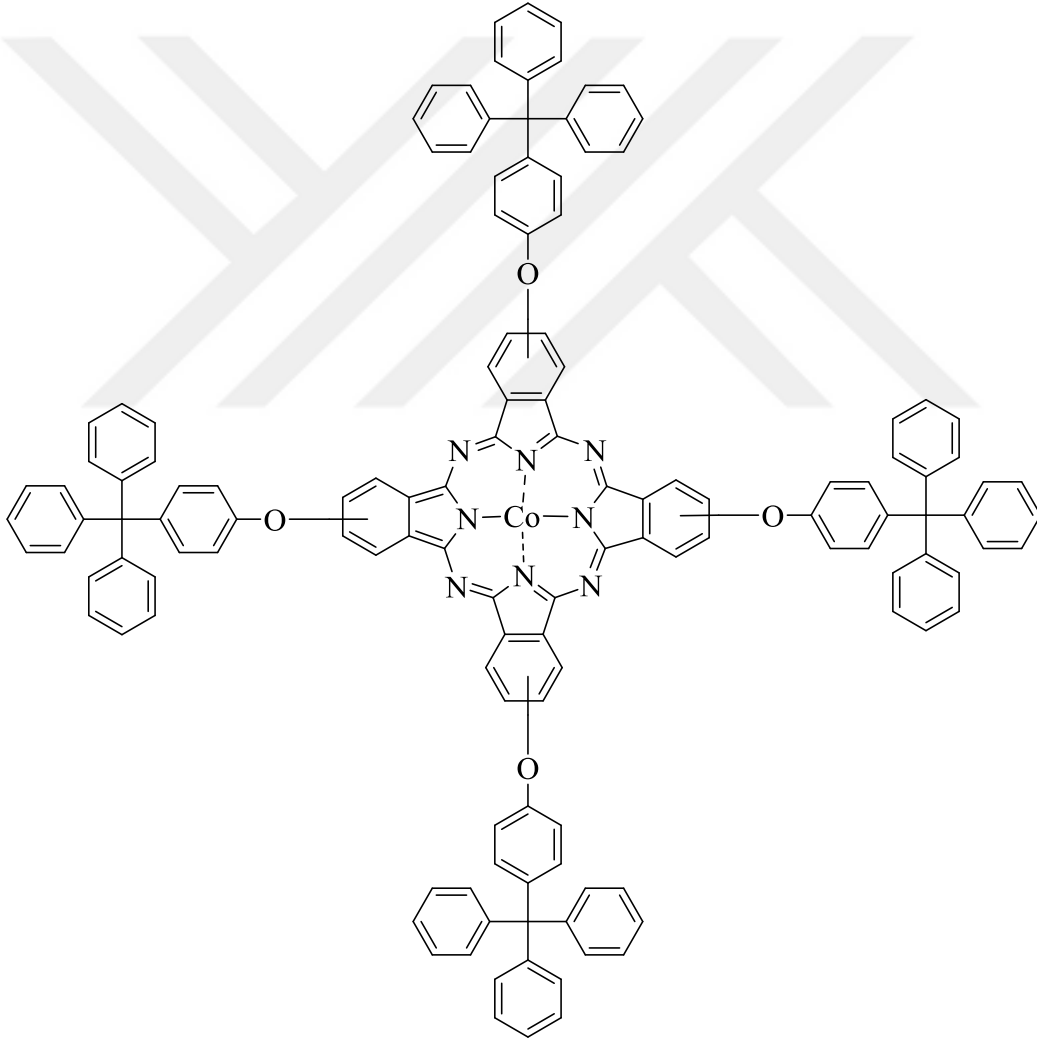


Şekil 3.3. Tetrakis-(4-tritilfenoksi) ftalosiyanimato çinko (II) kompleksinin (5) sentezi.

3.3.4. Tetrakis-(4-tritilfenoksi) ftalosiyanimato kobalt(II) kompleksi (6)

4-(4-tritilfenoksi) ftalonitril (3) (0.059 g, 0.128 mmol) ve CoCl_2 (0.014 g, 0.108 mmol) karışımı, bir kuvars potada toz haline getirildi ve kapalı bir cam tüpte 270°C 'de 7 dakika ısıtıldı. Oda sıcaklığına geldikten sonra ürün birkaç kez sıcak ve soğuk su, etanol ve metanol ile yıkandı. THF içinde çözünen ürün toplandı ve yeşil bir katı elde etmek için çözücü uzaklaştırıldı. Bu kompleks CH_2Cl_2 , CHCl_3 , THF, DMF, DMSO ve toluende çözünmektedir. Verim: 0.024 g (% 39.34). E.N.: $>300^\circ\text{C}$.

Kapalı formülü	: $C_{132}H_{88}N_8O_4 Co$.
Molekül ağırlığı	: 1909.14 g/mol.
FT-IR spektrumu (v/cm^{-1})	: 3055 (Ar-CH), 1598 (C=C), 1490, 1467, 1232 (Ar-O-C), 1166, 1093, 956, 893, 746, 700.
UV-Vis (THF) λ_{max} , nm ($\log \epsilon$)	: 662 (5.24), 600 (4.72), 328 (5.14).

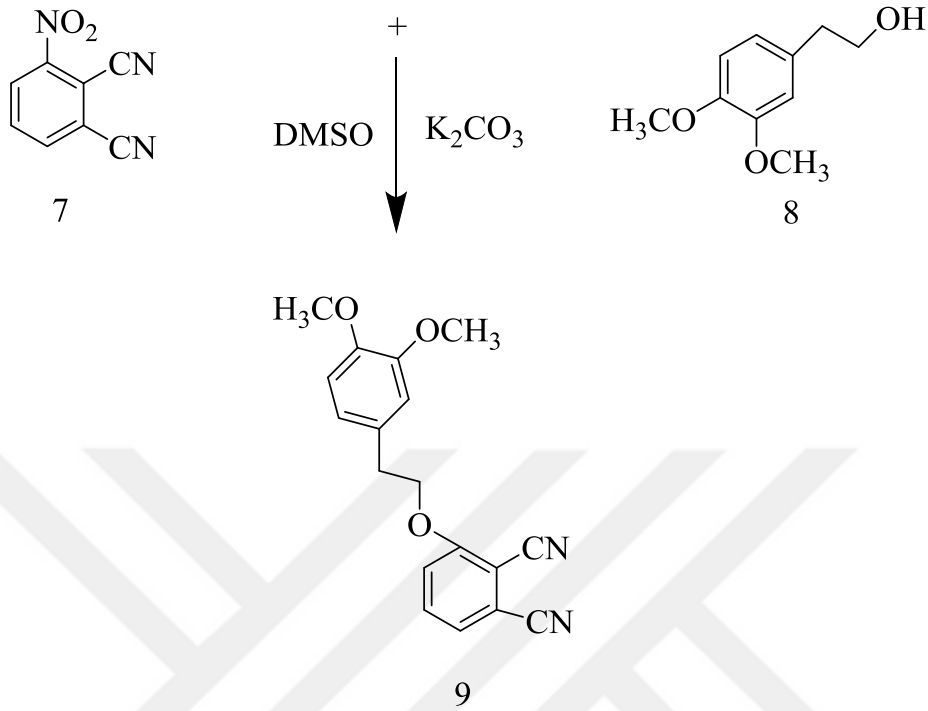


Şekil 3.4. Tetrakis-(4-tritylfenoksi) ftalosiyaninato kobalt (II) kompleksinin **(6)** sentezi.

3.3.5. 3-(3,4-dimetoksifenitoksi) ftalonitril (9)

0.527 g (2.89 mmol) 2-(3,4-dimetoksifenil) etanol (8) 25 mL dimetilsülfoksit (DMSO) içinde çözüldü. Daha sonra üzerine 0.500 g (2.89 mmol) 3-nitroftalonitril (7) eklendi. Karışım oda sıcaklığında azot atmosferi altında 15 dakika karıştırıldıktan sonra, karışıma 2 saatlik bir süre zarfında 2.2 g (15.94 mmol) K_2CO_3 8 kısım halinde ilave edildi. Tepkime 50 °C'de 48 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda karışım 150 mL buzlu suya döküldü ve karıştırıldı. Oluşan çökelek süzüldü, nötralliğe kadar saf suyla yıkandı. Daha sonra hegzan ve dietil eterle yıkandı ve kurutuldu. Ürün asetonitril, dikloroetan, kloroform, diklorometan, aseton, THF, DMF ve DMSO içinde çözünmektedir. Verim: 0.63 g (% 71). E.N.: 143 °C. Renk: Kirli beyaz.

Kapalı formülü	:	$C_{18}H_{16}N_2O_3$.
Molekül ağırlığı	:	308.34 g/mol.
FT-IR spektrumu (ν/cm^{-1})	:	3097-3078 (Ar-CH), 3005, 2939, 2916, 2881, 2839 (Alf-CH), 2233 ($C\equiv N$), 1585, 1519 ($C=C$), 1458, 1423, 1354, 1288, 1265, 1238 (Ar-O-C), 1195, 1157, 1138, 1072, 1022, 864, 794, 763, 732, 694, 640, 459.
1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6), (δ :ppm)	:	7.84, 7.81, 7.79, 7.63, 7.61, 6.94, 6.91, 6.85, 6.81, 4.37, 3.74, 3.70, 3.39, 3.00, 2.48, 2.07.
^{13}C -NMR (400 MHz, DMSO- d_6), (δ :ppm)	:	161.58, 148.85, 147.79, 136.19, 130.54, 125.77, 120.99, 118.72, 115.90, 115.35, 113.95, 113.08, 111.98, 102.98, 70.70, 55.81, 40.60, 39.45, 34.42.

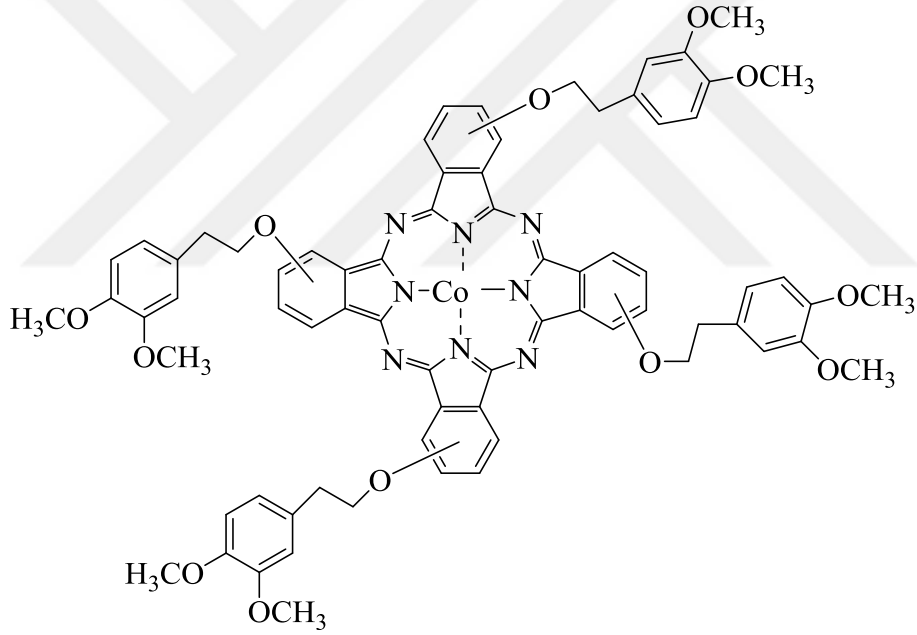


Şekil 3.5. 3-(3,4-dimetoksifenitoksi) ftalonitril (**9**) bileşiğinin sentezi.

3.3.6. 2,10,16,24-Tetrakis (3,4-dimetoksifenitoksi ftalosiyanimato) kobalt (II) kompleksi (**10**)

3-(3,4-dimetoksifenitoksi) ftalonitril (**9**) (0.050 g, 0.16 mmol) ve $CoCl_2$ (0.021 g) karışımı, bir kuvars potada toz haline getirildi ve kapalı bir cam tüpte $280\text{ }^{\circ}C$ 'de 5 dakika ısıtıldı. Oda sıcaklığına geldikten sonra ürün birkaç kez sıcak ve soğuk su, etanol, metanol, hegzan ve dietileter ile yıkandı. THF içinde çözünen ürün toplandı ve yeşil bir katı elde etmek için çözücü uzaklaştırıldı. Bu kompleks CH_2Cl_2 , C_3H_6O , $CHCl_3$, THF, DMF ve DMSO içinde çözünmektedir. Verim: 0.020 g (% 38.69). E.N.: $>300\text{ }^{\circ}C$.

Kapalı formülü	: $C_{72}H_{64}N_8O_{12}Co$.
Molekül ağırlığı	: 1292.26 g/mol.
FT-IR spektrumu (ν/cm^{-1})	: 3062 (Ar-CH), 2958, 2912, 2870 (Alf-CH), 1600, 1516, 1489, 1465, 1365, 1238 (Ar-O-C), 1141, 1068, 860.
UV-Vis(THF) λ_{max} , nm (log ϵ)	: 696 (5.07), 630 (4.60).
MALDI- TOF, (m/z)	: Hesaplanan: 1292.26 g/mol. Bulunan: 1292.8 $[M]^+$.



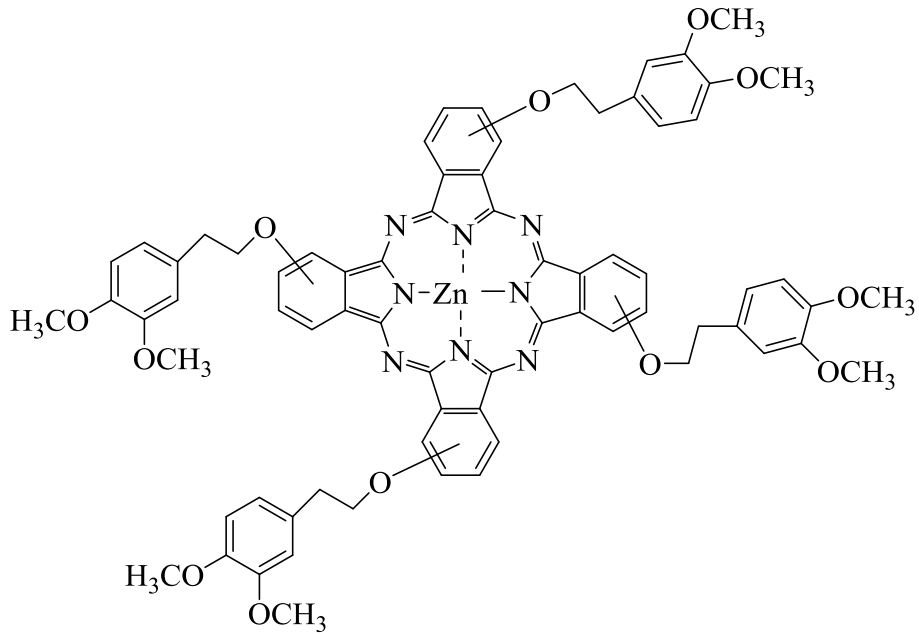
Şekil 3.6. 2,10,16,24-Tetrakis (3,4-dimetoksifenitoksi ftalosiyanimato) kobalt (II) kompleksinin (**10**) sentezi.

3.3.7. 2,10,16,24-Tetrakis (3,4-dimetoksifenitoksi ftalosiyanimato) çinko (II) kompleksi (**11**)

3-(3,4-dimetoksifenitoksi) ftalonitril (**9**) (0.050 g, 0.16 mmol) ve $Zn(CH_3COO)_2$ (0.021 g) karışımı, bir kuvars potada toz haline getirildi ve kapalı bir cam tüpte 240 °C'de 5 dakika ısıtıldı. Oda sıcaklığına geldikten sonra ürün birkaç kez sıcak ve soğuk

su, etanol, metanol, hegzan ve dietileter ile yıkandı. THF içinde çözünen ürün toplandı ve yeşil bir katı elde etmek için çözücü uzaklaştırıldı. Bu kompleks CH_2Cl_2 , $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, CHCl_3 , THF, DMF ve DMSO içinde çözünmektedir. Verim: 0.033 g (% 63.52). E.N.: $>300^\circ\text{C}$.

Kapalı formülü	: $\text{C}_{72}\text{H}_{64}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{Zn}$.
Molekül ağırlığı	: 1298.70 g/mol.
FT-IR spektrumu (ν/cm^{-1})	: 3066 (Ar-CH), 2931, 2870, 2835 (Alf-CH), 1643, 1589, 1516, 1489, 1465, 1265, 1234 (Ar-O-C), 1203, 1141, 1026, 806, 748.
UV-Vis (THF) λ_{max} , nm (log ϵ)	: 702 (4.94), 632 (4.34), 318 (4.67).
^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6), (δ :ppm)	: 8.02, 7.73, 7.58, 7.25, 7.03, 6.91, 6.85, 6.78, 6.56, 4.87, 3.76, 3.64, 3.30, 2.47, 2.05, 1.34.
MALDI- TOF, (m/z)	: Hesaplanan: 1298.70 g/mol. Bulunan: 1299.8 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

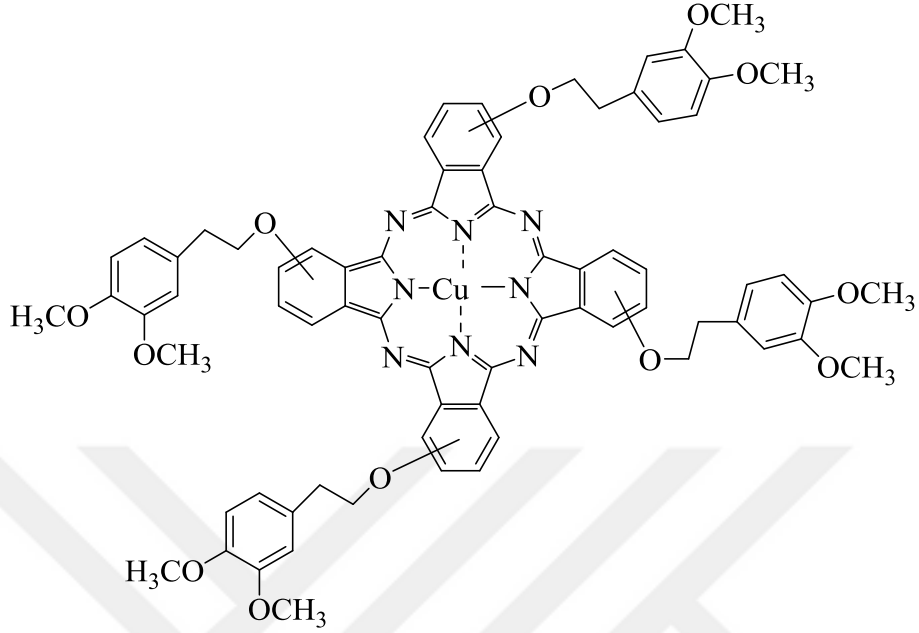


Şekil 3.7. 2,10,16,24-Tetrakis (3,4-dimetoksifenitoksi ftalosiyanimato) çinko (II) kompleksinin (11) sentezi.

3.3.8. 2,10,16,24-Tetrakis (3,4-dimetoksifenitoksi ftalosiyanimato) bakır (II) kompleksi (12)

3-(3,4-dimetoksifenitoksi) ftalonitril (9) (0.050 g, 0.16 mmol) ve CuCl₂ (0.021 g) karışımı, bir kuvars potada toz haline getirildi ve kapalı bir cam tüpte 280 °C'de 5 dakika ısıtıldı. Oda sıcaklığına geldikten sonra ürün birkaç kez sıcak ve soğuk su, etanol, metanol, hegzan ve dietileter ile yıkandı. THF içinde çözünen ürün toplandı ve yeşil bir katı elde etmek için çözücü uzaklaştırıldı. Bu kompleks CH₂Cl₂, C₃H₆O, CHCl₃, THF, DMF ve DMSO içinde çözünmektedir. Verim: 0.015 g (% 28.95). E.N.: >300 °C.

Kapalı formülü	: C ₇₂ H ₆₄ N ₈ O ₁₂ Cu.
Molekül ağırlığı	: 1296.87 g/mol.
FT-IR spektrumu (v/cm ⁻¹)	: 3082 (Ar-CH), 2947, 2873, 2843 (Alf-CH), 1597, 1512, 1462, 1265 (Ar-O-C), 1161, 1049, 798, 744.
UV-Vis (THF) λ _{max} , nm (log ε)	: 702 (5.27), 634 (4.80), 316 (5.13).
¹ H-NMR (400 MHz, DMSO-d ₆), (δ:ppm)	: 8.02, 7.73, 7.58, 7.25, 7.03, 6.91, 6.85, 6.78, 6.56, 4.87, 3.76, 3.64, 3.30, 2.47, 2.05, 1.34.
MALDI- TOF, (m/z)	: Hesaplanan: 1296.87 g/mol. Bulunan: 1297.6 [M+H] ⁺ .

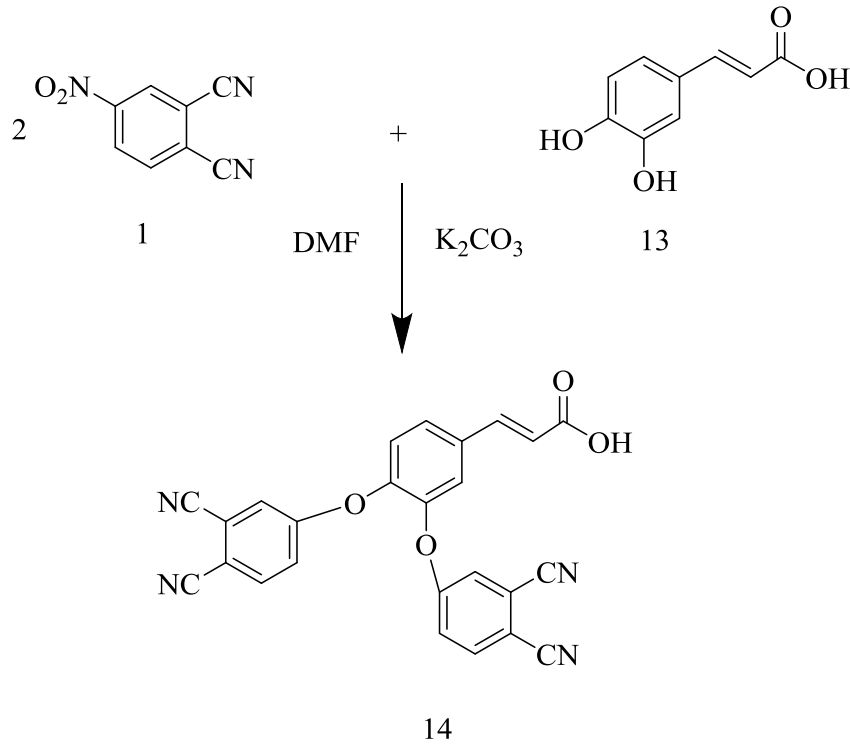


Şekil 3.8. 2,10,16,24-Tetrakis (3,4-dimetoksifenitoksi ftalosiyanimato) bakır (II) kompleksinin (12) sentezi.

3.3.9. (E)-3-(3,4-bis(3,4-disiyanofenoksi)fenil)akrilik asit (14)

0.500 g (2.89 mmol) 4-nitroftalonitril (1) ve 0.260 g (1.45 mmol) kafeik asit (13) karışımı 20 mL kuru DMF içinde çözüldü. Karışım azot atmosferi altında oda sıcaklığında 15 dakika karıştırıldıktan sonra, karışıma 2 saatlik bir süre zarfında 1.59 g (11.56 mmol) K_2CO_3 8 kısım halinde ilave edildi. Tepkime karışımı 70 °C sıcaklıkta 42 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda ortam 0.1 M HCl çözeltisiyle pH = 2-3 olacak şekilde ayarlandı. Karışım 200 mL buzlu suya dökülüp çöktürüldü. Oluşan çökelek süzüldü, nötrallığe kadar saf suyla yıkandı. Daha sonra 80 °C vakumlu etüvde kurutuldu. Elde edilen ürün THF, DMF, DMSO ve asetonitril içinde çözünmektedir. Verim: 0.58 g (% 47). E.N.: 165-170 °C. Renk: Koyu kahverengi.

Kapalı formülü	: $C_{25}H_{12}N_4O_4$.
Molekül ağırlığı	: 432.09 g/mol.
FT-IR spektrumu (ν/cm^{-1})	: 3523 (OH), 3072-3035 (Ar-CH), 2887 (Alf-CH), 2231 ($C\equiv N$), 1691 ($C=O$), 1641-1587 ($C=C$), 1577, 1483, 1242 (Ar-O-Ar), 1199, 1165, 1111, 950, 835.
1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6), (δ :ppm)	: 12.45 (-OH), 8.08, 8.02, 7.77, 7.75, 7.63, 7.59, 7.43, 7.41 (Ar-H), 6.62- 6.58 (-CH=COO), 3.31, 2.48, 1.21.
^{13}C -NMR (400 MHz, DMSO- d_6), (δ :ppm)	: 167.81, 160.42, 160.28, 146.36, 145.37, 142.46, 136.62, 134.43, 128.07, 123.05, 122.56, 122.45, 122.33, 121.18, 117.12, 116.20, 115.67, 115.62, 109.43, 109.43, 109.28, 40.60, 40.39, 40.18, 39.97, 39.76, 39.56, 39.35.
HRMS (ESI), (m/z)	: Hesaplanan: 432.09 g/mol. Bulunan: 455.07 $[M+Na]^+$.

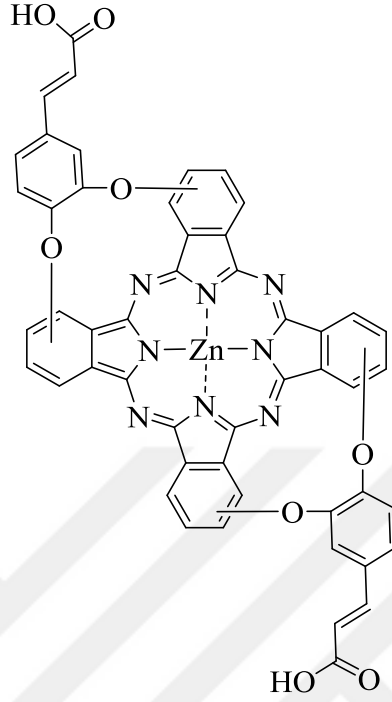


Şekil 3.9. (E)-3-(3,4 bis(3,4-disiyanofenoksi)fenil)akrilik asit (14) bileşiğinin sentezi.

3.3.10. (E)-3-(3,4-bis(3,4-disiyanofenoksi)fenil)akrilik asit süstitüentli Zn (II) ftalosiyanin kompleksi (15)

(E)-3-(3,4 bis(3,4-disiyanofenoksi)fenil)akrilik asit (14) (0.050 g, 0.163 mmol) ve $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0.15 g) karışımı, bir kuvars potada toz haline getirildi. 2 damla DBU varlığında, azot atmosferi altında kapalı bir cam tüpte 210 °C'de 5 dakika ısıtıldı. Oda sıcaklığına geldikten sonra 0.1 M HCl çözeltisi ilave edilerek bir gece bekletildi. Daha sonra ürün süzülüp nötralliğe kadar saf su ile yıkandı. Son olarak ürün etanol ve metanol ile yıkandı. Bu kompleks THF, DMF ve DMSO içinde çözünmektedir. Verim: 0.020 g (% 37). E.N.: >300 °C.

Kapalı formülü	: $\text{C}_{50}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{O}_8\text{Zn}$.
Molekül ağırlığı	: 928.10 g/mol.
FT-IR spektrumu (v/cm^{-1})	: 3523 (OH), 3078-3032 (Ar-CH), 2881 (Alf-CH), 1689 (C=O), 1535 (C=C), 1465, 1338, 1288 (Ar-O-Ar), 1085, 1045, 883.
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6), (δ :ppm)	: 7.93-7.73 (Ar-H), 7.24 (Ar-H), 3.41, 3.36, 3.31, 3.26, 2.87, 2.71, 2.65, 2.53, 2.52, 2.49, 2.48, 2.43, 2.31, 2.07, 1.97, 1.89, 1.51, 1.22, 1.13.
UV-Vis (THF) λ_{max} , nm ($\log \epsilon$)	: 678 (5.14), 612 (4.56), 350 (5.20).
HRMS (ESI), (m/z)	: Hesaplanan: 928.10 g/mol. Bulunan: 951.09 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

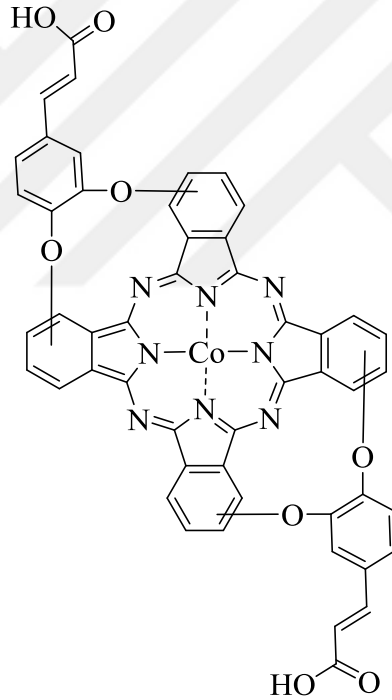


Şekil 3.10. (E)-3-(3,4 bis(3,4-disiyanofenoksi)fenil)akrilik asit süstitüentli Zn (II) ftalosiyanin kompleksinin (15) sentezi.

3.3.11. (E)-3-(3,4-bis(3,4-disiyanofenoksi)fenil)akrilik asit süstitüentli Co (II) ftalosiyanin kompleksi (16)

(E)-3-(3,4 bis(3,4-disiyanofenoksi)fenil) akrilik asit (14) (0.050 g, 0.163 mmol) ve $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0.15 g) karışımı, bir kuvars potada toz haline getirildi. 2 damla DBU varlığında, azot atmosferi altında kapalı bir cam tüpte 210 °C'de 5 dakika ısıtıldı. Oda sıcaklığına geldikten sonra 0.1 M HCl çözeltisi ilave edilerek bir gece bekletildi. Daha sonra ürün süzülüp nötralliğe kadar saf su ile yıkandı. Son olarak ürün etanol ve metanol ile yıkandı. Bu kompleks THF, DMF ve DMSO içinde çözünmektedir. Verim: 0.020 g (% 37). E.N.: >300 °C.

Kapalı formülü	: $C_{50}H_{24}N_8O_8Co$.
Molekül ağırlığı	: 923.10 g/mol.
FT-IR spektrumu (ν/cm^{-1})	: 3523 (OH), 3066-3032 (Ar-CH), 2868 (Alf-CH), 1691 (C=O), 1641-1535 (C=C), 1409, 1338, 1271 (Ar-O-Ar), 1085, 954, 906, 806.
UV-Vis (THF) λ_{max} , nm (log ϵ)	: 670 (5.30), 604 (4.56).
HRMS (ESI), (m/z)	: Hesaplanan: 923.10 g/mol. Bulunan: 946.08 $[M+Na]^+$.



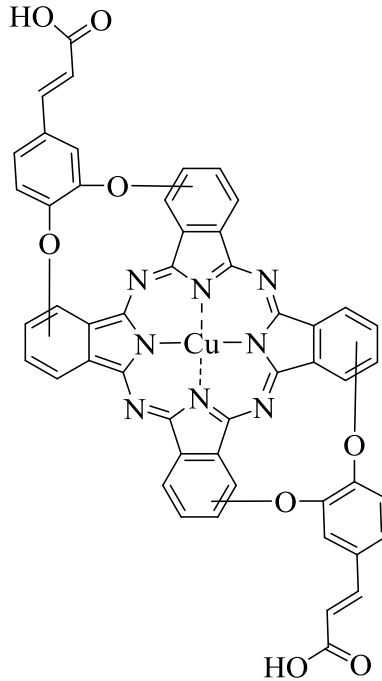
Şekil 3.11. (E)-3-(3,4 bis(3,4-disiyanofenoksi)fenil)akrilik asit süstitüentli Co (II) ftalosiyenin kompleksinin (16) sentezi.

3.3.12. (E)-3-(3,4-bis(3,4-disiyanofenoksi)fenil)akrilik asit süstitüentli Cu (II) ftalosiyenin kompleksi (17)

(E)-3-(3,4 bis(3,4-disiyanofenoksi)fenil)akrilik asit (14) (0.050 g, 0.163 mmol) ve $Cu(CH_3COO)_2$ (0.15 g) karışımı, bir kuvars potada toz haline getirildi. 2 damla DBU

varlığında, azot atmosferi altında kapalı bir cam tüpte 210 °C'de 5 dakika ısıtıldı. Oda sıcaklığına geldikten sonra 0.1 M HCl çözeltisi ilave edilerek bir gece bekletildi. Daha sonra ürün süzülüp nötralliğe kadar saf su ile yıkandı. Son olarak ürün etanol ve metanol ile yıkandı. Bu kompleks THF, DMF ve DMSO içinde çözünmektedir. Verim: 0.018 g (% 33). E.N.: >300 °C.

Kapalı formülü	: $C_{50}H_{24}N_8O_8Cu$.
Molekül ağırlığı	: 927.10 g/mol.
FT-IR spektrumu (ν/cm^{-1})	: 3523 (OH), 3072-3032 (Ar-CH), 2883 (Alf-CH), 1691 (C=O), 1641-1535 (C=C), 1447, 1406, 1340, 1288 (Ar-O-Ar), 1083, 952, 910, 794.
UV-Vis (THF) λ_{max} , nm (log ϵ)	: 680 (5.09).
HRMS (ESI), (m/z)	: Hesaplanan: 927.10 g/mol. Bulunan: 928.10 $[M+H]^+$.

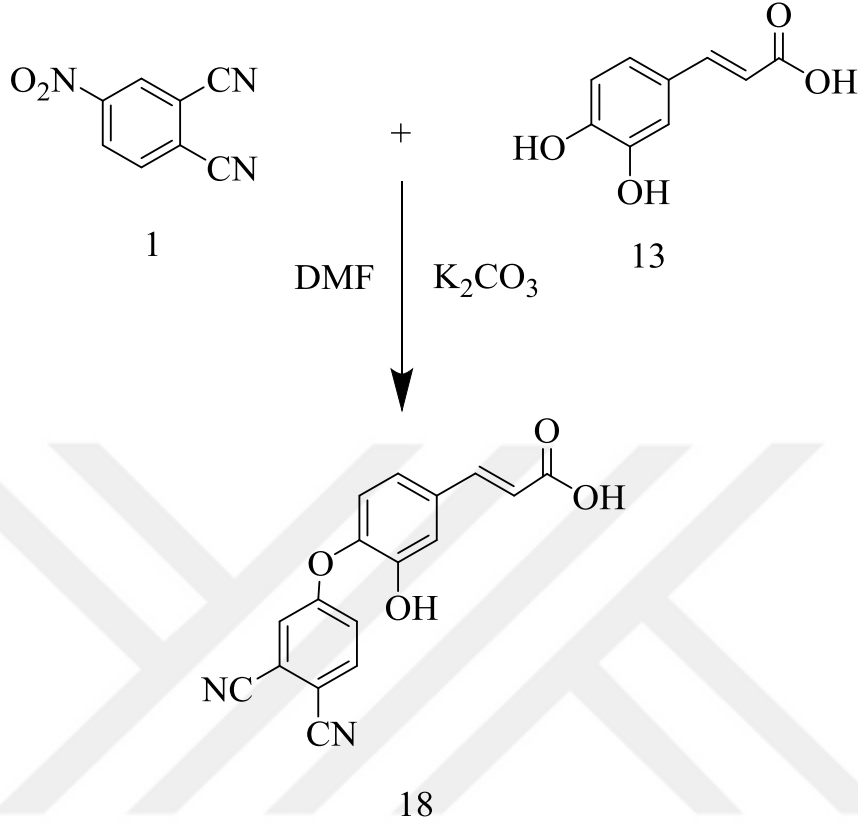


Şekil 3.12. (E)-3-(3,4 bis(3,4-disiyanofenoksi)fenil)akrilik asit süstituentli Cu (II) ftalosiyenin kompleksinin (17) sentezi.

3.3.13. (E)-3-(4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-hidroksifenil) akrilik asit (18)

0.500 g (2.89 mmol) 4-nitroftalonitril (1) ve 0.520 g (2.89 mmol) kafeik asit (13) karışımı 25 mL kuru DMF içinde çözüldü. Karışım azot atmosferi altında oda sıcaklığında 15 dakika karıştırıldıktan sonra, karışıma 2 saatlik bir süre zarfında 1.59 g (11.56 mmol) K_2CO_3 8 kısım halinde ilave edildi. Tepkime karışımı 70 °C sıcaklıkta 42 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda ortam 0.1 M HCl çözeltisiyle pH = 2-3 olacak şekilde ayarlandı. Karışım 200 mL buzlu suya dökülüp çöktürüldü. Oluşan çökelek süzüldü, nötralliğe kadar saf suyla yıkandı. Daha sonra 80 °C vakumlu etüvde kurutuldu. Elde edilen ürün aseton, MeOH, EtOH, $CHCl_3$, THF, DMF ve DMSO içinde çözünmektedir. Verim: 0.52 g (% 59). E.N.: 160-170 °C'de dekompoze. Renk: Koyu kahverengi.

Kapalı formülü	: $C_{17}H_{10}N_2O_4$.
Molekül ağırlığı	: 306.06 g/mol.
FT-IR spektrumu (ν/cm^{-1})	: 3417 (OH), 3388-3365 (COOH), 3078-3043 (Ar-CH), 2962-2872 (Alf-CH), 2233($C\equiv N$), 1691 ($C=O$), 1593 (Alf- $C=C$), 1566-1487 (Ar- $C=C$), 1425, 1307, 1284, 1261 (Ar-O-Ar), 1246, 1201, 1168, 1116, 987, 948, 840.
1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6), (δ :ppm)	: 12.44 (-OH), 10.01 (-OH), 7.75-7.47 (Ar-H), 6.65 (-CH=COO), 5.70, 5.24, 3.34, 2.48.
HRMS (ESI), (m/z)	: Hesaplanan: 306.06 g/mol. Bulunan: 329.06 $[M+Na]^+$.

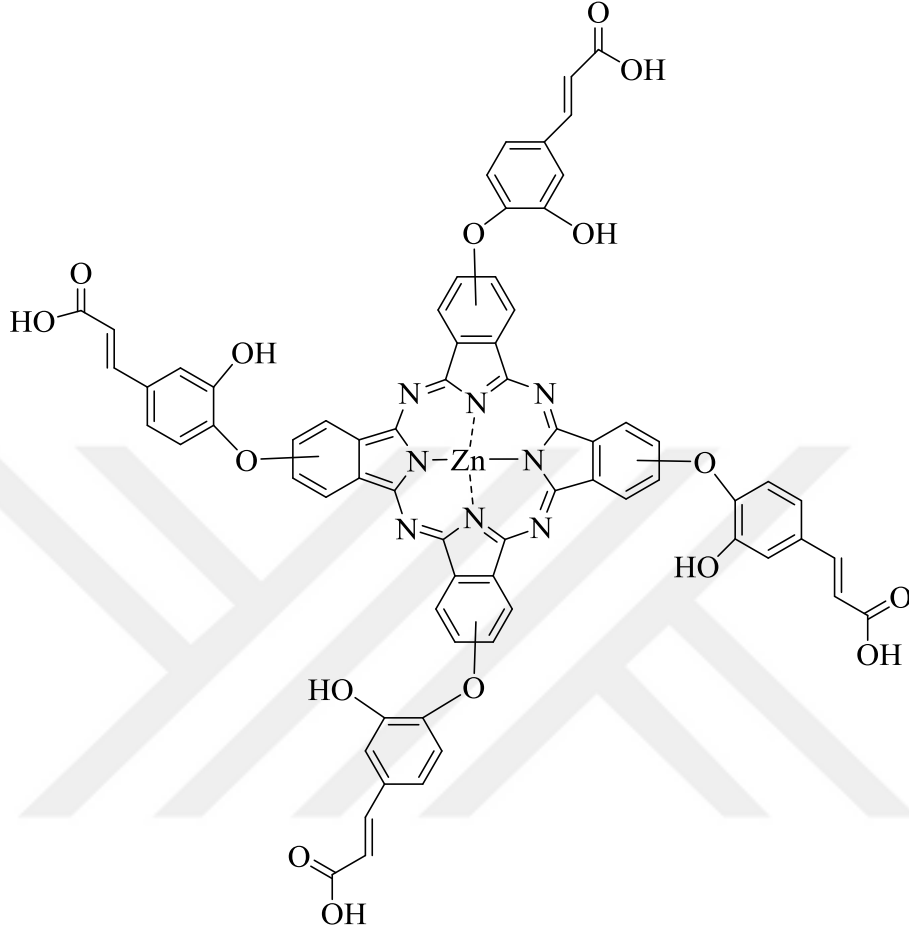


Şekil 3.13. (E)-3-(4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-hidroksifenil) akrilik asit (18) bileşiğinin sentezi.

3.3.14. (E)-3-(4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-hidroksifenil) akrilik asit süstitüentli Zn (II) ftalosiyanin kompleksi (19)

(E)-3-(4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-hidroksifenil) akrilik asit (18) (0.050 g, 0.163 mmol) ve Zn(CH₃COO)₂ (0.15 g) karışımı, bir kuvars potada toz haline getirildi. 2 damla DBU varlığında, azot atmosferi altında kapalı bir cam tüpte 190 °C'de 6 dakika ısıtıldı. Oda sıcaklığına geldikten sonra 2 M HCl çözeltisi ilave edilerek bir gece bekletildi. Daha sonra ürün süzülüp nötrallığe kadar saf su ile yıkandı. Son olarak ürün etanol, metanol ve THF ile yıkandı. Bu kompleks DMF ve DMSO içinde çözünmektedir. Verim: 0.022 g (% 41). E.N.: >300 °C.

Kapalı formülü	:	$C_{68}H_{40}N_8O_{16}Zn$.
Molekül ağırlığı	:	1288.19 g/mol.
FT-IR spektrumu (ν/cm^{-1})	:	3523-3502 (OH), 3388-3365 (COOH), 3078-3043 (Ar-CH), 2962-2872 (Alf-CH), 1691 (C=O), 1593 (Alf-C=C), 1566-1487 (Ar-C=C), 1425, 1307, 1284, 1261 (Ar-O-Ar), 1246, 1201, 1168, 1116, 987, 948, 840.
1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6), (δ :ppm)	:	11.24 (OH), 7.72-7.20 (Ar-H), 7.08 (Ar-H), 3.33, 3.32, 3.28, 2.97, 2.65, 2.52, 2.49, 2.48, 2.47, 2.45, 2.31, 1.89, 1.62, 1.52, 1.12.
UV-Vis (DMSO) λ_{max} , nm (log ϵ)	:	682 (5.28), 614 (4.76), 352 (5.14)
HRMS (ESI), (m/z)	:	Hesaplanan: 1288.19 g/mol. Bulunan: 1327.14 $[M+K]^+$.

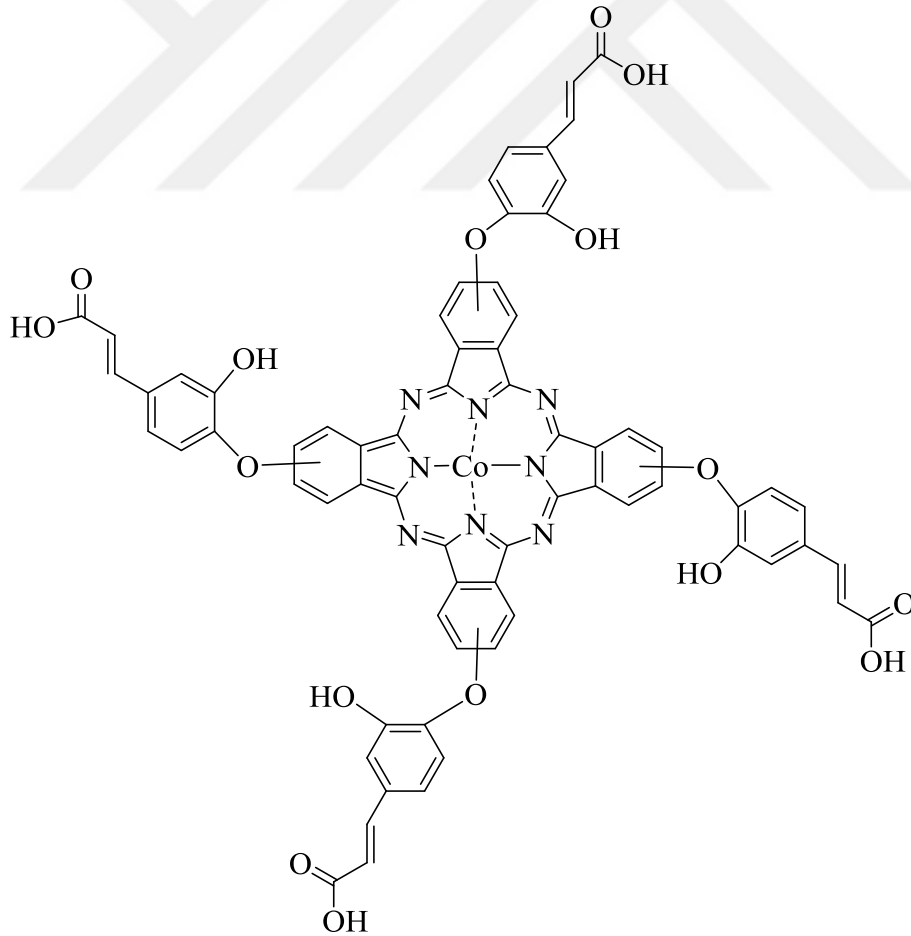


Şekil 3.14. (E)-3-(4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-hidroksifenil) akrilik asit süstitüentli Zn (II) ftalosiyanin kompleksinin (19) sentezi.

3.3.15. (E)-3-(4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-hidroksifenil) akrilik asit süstitüentli Co (II) ftalosiyanin kompleksi (20)

(E)-3-(4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-hidroksifenil) akrilik asit (18) (0.050 g, 0.163 mmol) ve $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0.15 g) karışımı, bir kuvars potada toz haline getirildi. 2 damla DBU varlığında, azot atmosferi altında kapalı bir cam tüpte 190 °C'de 6 dakika ısıtıldı. Oda sıcaklığına geldikten sonra 2 M HCl çözeltisi ilave edilerek bir gece bekletildi. Daha sonra ürün süzülüp nötrallığe kadar saf su ile yıkandı. Son olarak ürün etanol, metanol ve THF ile yıkandı. Bu kompleks DMF ve DMSO içinde çözünmektedir. Verim: 0.020 g (% 38). E.N.: >300 °C.

Kapalı formülü	: $C_{68}H_{40}N_8O_{16}Co$.
Molekül ağırlığı	: 1283.19 g/mol.
FT-IR spektrumu (ν/cm^{-1})	: 3523-3502 (OH), 3064 (Ar-CH), 2974-2922 (Alf-CH), 1691 (C=O), 1604-1535 (C=C), 1406, 1338, 1269 (Ar-O-Ar), 1222, 1082, 1056, 956, 879, 817, 748.
UV-Vis (DMSO) λ_{max} , nm ($\log \epsilon$)	: 670 (5.29), 350 (5.21).
HRMS (ESI), (m/z)	: Hesaplanan: 1283.19 g/mol. Bulunan: 1283.18 $[M]^+$.

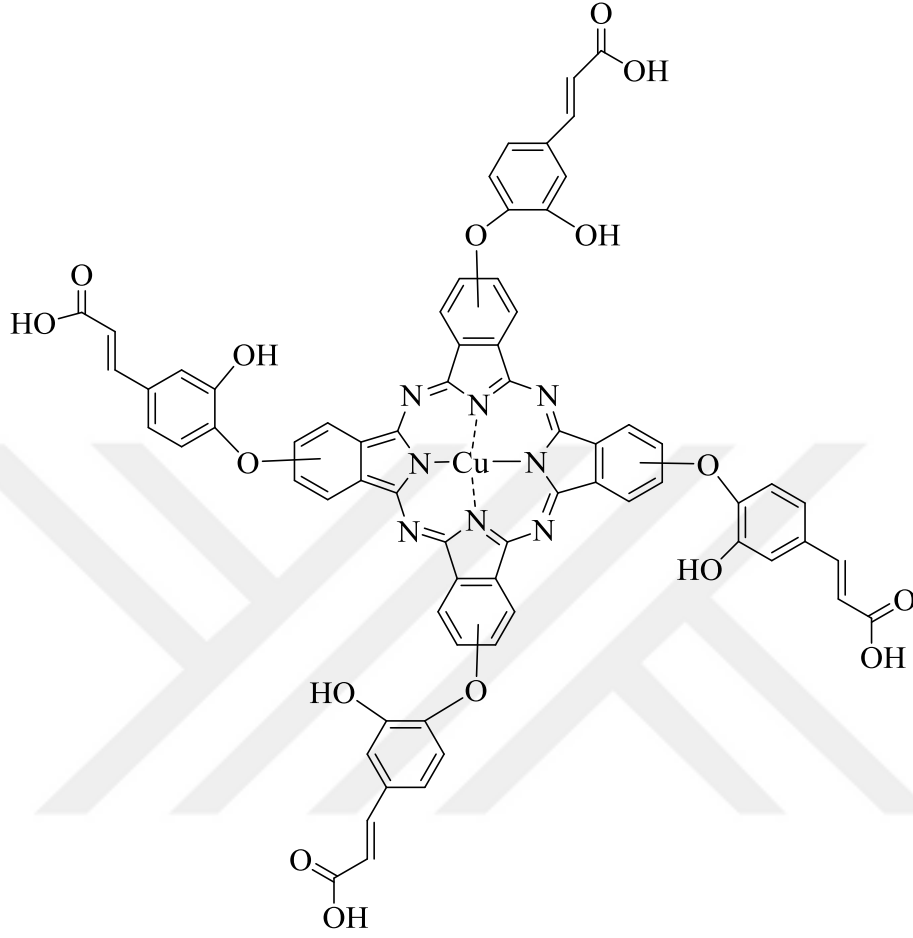


Şekil 3.15. (E)-3-(4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-hidroksifenil) akrilik asit süstituentli Co (II) ftalosiyanin kompleksinin (20) sentezi.

3.3.16. (E)-3-(4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-hidroksifenil) akrilik asit sübstitüentli Cu (II) ftalosiyenin kompleksi (21)

(E)-3-(4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-hidroksifenil) akrilik asit (18) (0.050 g, 0.163 mmol) ve $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0.15 g) karışımı, bir kuvars potada toz haline getirildi. 2 damla DBU varlığında, azot atmosferi altında kapalı bir cam tüpte 190 °C'de 6 dakika ısıtıldı. Oda sıcaklığına geldikten sonra 2 M HCl çözeltisi ilave edilerek bir gece bekletildi. Daha sonra ürün süzülüp nötralliğe kadar saf su ile yıkandı. Son olarak ürün etanol, metanol ve THF ile yıkandı. Bu kompleks DMF ve DMSO içinde çözünmektedir. Verim: 0.019 g (% 36). E.N.: >300 °C.

Kapalı formülü	: $\text{C}_{68}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{O}_{16}\text{Cu}$.
Molekül ağırlığı	: 1287.19 g/mol.
FT-IR spektrumu (v/cm^{-1})	: 3523-3502 (OH), 3066 (Ar-CH), 2980-2958 (Alf-CH), 1676 (C=O), 1598 (C=C), 1485, 1365, 1261 (Ar-O-Ar), 1219, 1112, 1043, 975, 833, 748.
UV-Vis (DMSO) λ_{max} , nm (log ϵ)	: 682 (5.24), 388 (5.27).
HRMS (ESI), (m/z)	: Hesaplanan: 1287.19 g/mol. Bulunan: 1310.17 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.



Şekil 3.16. (E)-3-(4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-hidroksifenil) akrilik asit süstitüentli Cu (II) ftalosiyenin kompleksinin (21) sentezi.



4. BULGULAR

Bu tez çalışmasında literatürde bulunmayan 4 yeni ligand ve bu ligandlara ait 12 adet ftalosiyenin kompleksi olmak üzere toplamda 16 yeni bileşik sentezlenmiştir. Bu yeni bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kütle, UV-Vis, FT-IR, NMR verileri kullanılmıştır. Ayrıca bu bileşiklerin aggregasyon, floresans ve fotovoltajik özellikleri araştırılmıştır.

Sentezlenen bu bileşiklerin titreşim spektrumları FT-IR ile alınmıştır. Bu analiz yöntemi ile bileşiklerdeki fonksiyonel gruplara ait karakteristik titreşim pikleri belirlenmiştir. Yine sentezlenen bu bileşiklerin UV-Vis spektrumları THF’de alınmış olup, spektrumdaki $\lambda_{\max}$ değerine karşılık gelen $\log \varepsilon$ değerleri hesaplanmıştır. $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrum değerleri dötero dimetilsülfoksit çözücüsü kullanılarak ölçülmüştür. Çalışmalar sonucunda alınan değerler ve elde edilen verilere ait grafikler aşağıda verilmiştir.

Çizelge 4.1. Sentezlenen yeni bileşiklerin FT-IR (KBr/ATR) spektrum değerleri.

Bileşik	ν (COOH)	ν (OH)	ν (Ar-CH)	ν (Alf. CH)	ν (C $\equiv$ N)	ν (C=O)	ν (Ar-O-C)
(3)	–		3051	–	2231	–	1253
(4)	–		3053	–		–	1230
(5)	–		3053	–		–	1230
(6)	–		3055	–		–	1232
(9)	–		3097-3098	3005-2839	2233	–	1238
(10)	–		3062	2958-2870		–	1238
(11)	–		3066	2931-2835		–	1234
(12)	–		3082	2947-2813		–	1265
(14)	–	3523	3072-3035	2887	2231	1691	1242
(15)	–	3523	3078-3032	2881		1689	1288
(16)	–	3523	3066-3032	2868		1691	1271
(17)	–	3523	3072-3032	2883		1691	1288
(18)	3288-3365	3417	3078-3043	2962-2872	2233	1691	1261
(19)	–	3523-3502	3078	2924-2854		1691	1261
(20)	–	3523-3502	3064	2974-2922		1691	1269
(21)	–	3523-3502	3066	2980-2958		1676	1261

Çizelge 4.2. Sentezlenen yeni bileşiklerin UV-Vis spektrum değerleri.

Bileşik	Çözücü	λ_{max} , nm(log ϵ)			Renk
(3)	THF	–	–	–	Beyaz
(4)	THF	674 (5.21)	608 (4.61)	346 (4.93)	Yeşil
(5)	THF	674 (5.17)	608 (4.51)	350 (4.82)	Yeşil
(6)	THF	662 (5.24)	600 (4.72)	328 (5.14)	Turkuaz
(9)	THF	–	–	–	Kirli beyaz
(10)	THF	696 (5.07)	630 (4.60)	–	Turkuaz
(11)	THF	702 (4.94)	632 (4.34)	318 (5.07)	Yeşil
(12)	THF	702 (5.27)	634 (4.80)	316 (4.67)	Yeşil
(14)	DMF	–	–	–	Koyu kahverengi
(15)	DMF	678 (5.14)	612 (4.56)	350 (5.20)	Yeşil
(16)	DMF	670 (5.30)	–	304 (4.77)	Turkuaz
(17)	DMF	680 (5.09)	–	–	Açık yeşil
(18)	DMSO	–	–	–	Koyu kahverengi
(19)	DMSO	682 (5.28)	614 (4.76)	352 (5.14)	Yeşil
(20)	DMSO	670 (5.29)	604 (4.77)	–	Mavi
(21)	DMSO	682 (5.24)	–	388 (5.27)	Yeşil

Çizelge 4.3. Sentezlenen yeni bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spektrum değerleri.

Bileşik	Alf. COOH	Aromatik-H	Alifatik-H	O-CH ₃
3	–	8.11-7.08	–	–
5	–	8.09-7.11	–	–
9	–	7.84-6.81	4.37-3.39	3.74-3.70
11	–	8.02-6.56	4.87-3.30	3.76-3.64
14	12.45	8.08-7.41	6.62-6.58	–
15	–	7.93-7.73, 7.24	3.41-3.26	–
18	12.44	7.75-7.47	6.65, 5.70, 5.24	–
19	11.24	7.72-7.20, 7.08	3.33-2.31	–

Çizelge 4.4. Sentezlenen yeni bileşiklerin kütle spektrum değerleri ve tepkime verimleri.

Bileşik	Molekül kütlesi (g/mol)	Spektrum değerleri	Tepkime verimi
10	1292.26	1292.8 [M] ⁺	% 38.69
11	1298.70	1299.8 [M+H] ⁺	% 63.52
12	1296.87	1297.6 [M+H] ⁺	% 28.95
14	432.09	455.07 [M+Na] ⁺	% 47
15	928.10	951.09 [M+Na] ⁺	% 37
16	923.10	946.08 [M+Na] ⁺	% 37
17	927.10	928.10 [M+H] ⁺	% 33
18	306.06	329.06 [M+Na] ⁺	% 59
19	1288.19	1327.14 [M+K] ⁺	% 41
20	1283.19	1283.19 [M] ⁺	% 38
21	1287.19	1310.17 [M+Na] ⁺	% 36

Çizelge 4.5. Sentezlenen yeni bileşiklerin floresans değerleri.

Bileşik	Q bandı $\lambda_{\max}$, (nm)	Log ϵ	Eksitasyon λ_{Ex} , (nm)	Emisyon λ_{Em} , (nm)	Stokes Kayması Δ Stokes, (nm)
5	674	5.31	674	687	13
11	698	5.06	698	704	6
15	680	5.27	678	686	8
19	680	5.16	676	686	10

Çizelge 4.6. Sentezlenen yeni bileşikler için elde edilen J_{SC} , V_{OC} , FF ve η (%) değerleri.

Bileşik	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (V)	FF	η (%)
4	5.99	0.56	—	1.77
5	4.96	0.58	—	1.51
6	5.48	0.49	—	1.43
10	3.38	0.59	0.58	1.16
11	2.50	0.55	0.55	0.76
12	2.07	0.53	0.51	0.56
15	6.37	0.62	0.52	2.04
16	6.71	0.68	0.53	2.43
17	6.52	0.70	0.56	2.54
19	6.68	0.47	0.48	1.51
20	6.58	0.52	0.51	1.75
21	6.18	0.55	0.58	1.98



5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Çalışmada ilk olarak, sentezlenmiş olan başlangıç maddeleri kuru DMF ortamında ve kuru K_2CO_3 ile N_2 atmosferinde tepkimeye sokulmuştur. 4 farklı ftalonitril türevi ve bu ftalonitrillerin çinko, kobalt ve bakır ftalosiyanın kompleksleri elde edilmiştir. İlk olarak 4-(4-tritilfenoksi) ftalonitril **(3)** bileşiği; 4-nitroftalonitril ve tritilfenolün bazik ortamda kuru DMF içerisindeki tepkimesiyle % 93.12 verimle elde edilmiştir. Bu bileşiğin yapısı spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldıktan sonra metal tuzları ile tepkimeleri gerçekleştirilmiştir. Ftalonitril türevi **(3)** kullanılarak literatürde olmayan 3 yeni metalli ftalosiyanın **(4-6)** elde edilmiştir. Tetrakis-(4-tritilfenoksi) ftalosiyanimato bakır(II) **(4)** bileşiği ftalonitril türevinin susuz $CuCl_2$ ile olan siklotetramerizasyonu sonucu elde edilmiştir. Bir kuvars potada toz haline getirilen ftalonitril türevi ve bakır tuzu kapalı bir cam tüpe alınarak N_2 atmosferinde $270\text{ }^{\circ}C$ 'de ısıtıldı. 7 dakika gibi kısa bir tepkime süresinde elde edilmiştir. Çinko ve kobalt ftalosiyanın kompleksleri bakır ftalosiyanın bileşiğine benzer tepkime şartlarında elde edilmiştir. Bu bileşiklerin saflaştırılmasında farklı çözücülerle safsızlıklar giderilmeye çalışılmıştır. Saflık kontrolü ince tabaka kromatografisi ile takip edilmiştir. Bu bileşikler CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, THF, DMF, DMSO ve toluen gibi çözücülerde kolayca çözünmektedirler. Bileşiklerin çözünür olması fiziksel ve kimyasal özelliklerin araştırılmasında ve farklı alanlarda uygulama potansiyeline sahip olabileceği anlamına gelmektedir.

(3) bileşiğinin FT-IR spektrumunda (Şekil 5.1) Ar-CH gerilme titreşimlerine ait pik 3051 cm^{-1} 'de, $C\equiv N$ gerilme titreşimine ait pik 2231 cm^{-1} 'de, Ar-O-C grubuna ait ve ftalonitril bileşikleri için karakteristik eterik oksijen piki ise 1253 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. Böylece **(3)** bileşiğinin beklenen fonksiyonel grupları ihtiva ettiği görülmüştür. **(3)** bileşiğinin 1H -NMR spektrumunda (Şekil 5.2) 8.11-7.08 ppm'de gözlenen aromatik protonlar hedeflenen yapıyı desteklemiştir.

Başlangıç maddesi olarak elde edilen **(3)** ftalonitril türevinin kompleks oluştururken FT-IR spektrumunda 2231 cm^{-1} 'deki nitril pikinin tamamen kaybolması beklenen yapıyı doğrulamaktadır. **4, 5 ve 6** ftalosiyanin bileşiklerinden bakır ftalosiyaninin **(4)** FT-IR spektrumunda (Şekil 5.4) Ar-CH gerilme titreşimlerine ait pikin 3053 cm^{-1} ve Ar-O-C grubunun varlığını gösteren titreşim pikinin 1230 cm^{-1} 'e kaydığı görülmüştür. **(4)** bileşiğinin THF içerisinde UV-Vis spektrumu (Şekil 5.31) incelendiğinde $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen Q bandı için $\lambda_{\text{max}} (\log \epsilon) = 674 (5.21)$ nm'de şiddetli bir absorpsiyon bandı, $608 (4.61)$ nm'de zayıf bir absorpsiyon bandı gözlenmiştir. **(4)** bileşiğinin Soret (B) bandına ait absorpsiyonu ise $\lambda_{\text{max}} (\log \epsilon) = 346 (4.93)$ nm'de gözlenmiştir. Keskin ve yarılmamış Q bandının gözlenmesi bu bileşiğin beklendiği gibi metalin bağlı olduğunu doğrulamaktadır (Takahashi ve ark., 1995). Ve böylece bileşiğin yapısını teyit etmektedir. Diğer ftalosiyanin bileşiklerinin UV-Vis spektrumu (Şekil 5.34 ve 5.38) incelendiğinde, **(5)** bileşiği için $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen Q bandı için $\lambda_{\text{max}} (\log \epsilon) = 674 (5.17)$ nm'de şiddetli bir absorpsiyon bandı, $608 (4.51)$ nm'de zayıf bir absorpsiyon bandı ve Soret (B) bandına ait absorpsiyonu ise $\lambda_{\text{max}} (\log \epsilon) = 350 (4.82)$ nm'de gözlenmiştir. **(6)** bileşiği için $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen Q bandı için $\lambda_{\text{max}} (\log \epsilon) = 662 (5.24)$ nm'de şiddetli bir absorpsiyon bandı, $600 (4.72)$ nm'de zayıf bir absorpsiyon bandı ve Soret (B) bandına ait absorpsiyonu ise $\lambda_{\text{max}} (\log \epsilon) = 328 (5.14)$ nm'de gözlenmiştir. **(4), (5) ve (6)** ftalosiyanin bileşiklerinin UV-Vis spektrumunun metalli ftalosiyaninler için önerilen UV-Vis spektrumu ile uyumlu olduğu görülmüştür.

(4), (5) ve (6) bileşiklerinin (Şekil 5.32, 5.35 ve 5.39) aynı çözücü (THF), farklı konsantrasyondaki (10^{-5} - 10^{-6} M) ölçümleri sonucunda çalışılan konsantrasyon aralığında agrege olmadığı ve monomerik yapıda olduğu görülmüştür. Aynı şekilde **(4), (5) ve (6)** bileşiklerinin (Şekil 5.33, 5.36 ve 5.40) farklı çözücü, aynı konsantrasyondaki ölçümleri yapılarak çözücü etkisi incelenmiştir.

3- (3,4-dimetoksifenitoksi) ftalonitril **(9)** bileşiği; 3-nitroftalonitril ve 2-(3,4-dimetoksifenil) etanolün bazik ortamda DMSO içerisindeki tepkimesiyle % 71 verimle elde edilmiştir. Bu bileşiğin yapısı FT-IR ve $^1\text{H-NMR}$ verileri kullanılarak aydınlatılmıştır. **(9)** bileşiğinin FT-IR spektrumunda (Şekil 5.8) Ar-CH gerilme

titreşimlerine ait pik 3097-3078 cm^{-1} 'de, alifatik CH gerilme titreşimlerine ait pikler 3005-2839 cm^{-1} aralığında, ftalonitril bileşikleri için karakteristik $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme titreşimine ait pik 2233 cm^{-1} 'de, Ar-O-C grubuna ait eterik oksijen piki ise 1238 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. Böylece **(9)** bileşiğinin beklenen fonksiyonel grupları ihtiva ettiği görülmüştür. **(9)** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 5.9) 7.84-6.81 ppm'de gözlenen aromatik protonlar, 4.37-3.39 ppm'de gözlenen alifatik protonlar ve 3.74-3.70 ppm'de görülen metoksi grubundaki protonlar hedeflenen yapıyı teyit etmiştir.

3-(3,4-dimetoksifenitoksi) ftalonitril **(9)** bileşiğinin susuz CoCl_2 , $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve CuCl_2 tuzlarıyla azot atmosferinde ve DBU varlığında iç yanmaz kapaklı tüpte 280 $^\circ\text{C}$, 250 $^\circ\text{C}$ ve 280 $^\circ\text{C}$ 'de 5 dakika ısıtılmasıyla **(10, 11 ve 12)** bileşikler elde edilmiştir. Bu bileşiklerin yapısı FT-IR, ^1H -NMR ve kütle spektral verileri kullanılarak aydınlatılmıştır. Başlangıç maddesi olarak elde edilen **(9)** ftalonitril türevinin kompleks oluştururken FT-IR spektrumunda 2233 cm^{-1} 'deki nitril pikinin tamamen kaybolması beklenen yapıyı doğrulamaktadır. **(10)**, **(11)** ve **(12)** ftalosiyanın bileşiklerinden kobalt ftalosiyaninin **(10)** FT-IR spektrumunda (Şekil 5.11) Ar-CH gerilme titreşimlerine ait pikin 3062 cm^{-1} 'de, alifatik CH gerilme titreşimlerine ait piklerin 2958-2870 cm^{-1} aralığında ve Ar-O-C grubunun varlığını gösteren pikin 1238 cm^{-1} 'e kaydığı görülmüştür. Çinko ftalosiyaninin **(11)** FT-IR spektrumunda (Şekil 5.13) Ar-CH gerilme titreşimlerine ait pikin 3066 cm^{-1} 'e, alifatik CH gerilme titreşimlerine ait piklerin 2931-2835 cm^{-1} 'e ve Ar-O-C grubunun varlığını gösteren pikin 1234 cm^{-1} 'e kaydığı görülmüştür. Bakır ftalosiyaninin **(12)** FT-IR spektrumunda (Şekil 5.15) Ar-CH gerilme titreşimlerine ait pikin 3082 cm^{-1} 'e, alifatik CH gerilme titreşimlerine ait piklerin 2947-2843 cm^{-1} 'e ve Ar-O-C grubunun varlığını gösteren pikin 1265 cm^{-1} 'e kaydığı görülmüştür. **(10)**, **(11)** ve **(12)** bileşiklerinin MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Şekil 5.12, Şekil 5.15 ve Şekil 5.17) 1292.8 $[\text{M}]^+$ 'da görülen iyon piki kobalt ftalosiyanın **(10)** bileşiğinin, 1299.8 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 'da görülen iyon piki çinko ftalosiyanın **(11)** bileşiğinin ve 1297.6 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 'da görülen iyon piki bakır ftalosiyanın **(12)** yapısını desteklemektedir. **(10)** bileşiğinin THF içerisinde UV-Vis spektrumu (Şekil 5.41) incelendiğinde $\pi\rightarrow\pi^*$ geçişlerine karşılık gelen Q bandı için λ_{max} ($\log \varepsilon$) = 696 (5.07) nm'de şiddetli bir absorpsiyon bandı, 630 (4.60) nm'de zayıf bir absorpsiyon

bandı gözlenmiştir. Keskin ve yarılmamış Q bandının gözlenmesi bu bileşiğinde beklenildiği gibi metal bağlı olduğunu doğrulamaktadır (Takahashi ve ark., 1995). Diğer ftalosiyanın bileşiklerinin UV-Vis spektrumu (Şekil 5.44 ve 5.48) incelendiğinde, **(11)** bileşiği için $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen Q bandı için $\lambda_{\max} (\log \epsilon) = 702 (4.94)$ nm'de şiddetli bir absorpsiyon bandı, 632 (4.34) nm'de zayıf bir absorpsiyon bandı ve Soret (B) bandına ait absorpsiyonu ise $\lambda_{\max} (\log \epsilon) = 318 (4.67)$ nm'de gözlenmiştir. **(12)** bileşiği için $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen Q bandı için $\lambda_{\max} (\log \epsilon) = 702 (5.27)$ nm'de şiddetli bir absorpsiyon bandı, 634 (4.87) nm'de zayıf bir absorpsiyon bandı ve Soret (B) bandına ait absorpsiyonu ise $\lambda_{\max} (\log \epsilon) = 316 (5.13)$ nm'de gözlenmiştir. **(10)**, **(11)** ve **(12)** ftalosiyanın bileşiklerinin UV-Vis spektrumunun metalli ftalosiyaninler için önerilen UV-Vis spektrumu ile uyumlu olduğu görülmüştür.

(10), **(11)** ve **(12)** bileşiklerinin (Şekil 5.42, 5.45 ve 5.49) aynı çözücü (THF), farklı konsantrasyondaki (10^{-5} - 10^{-6} M) ölçümleri sonucunda çalışılan konsantrasyon aralığında agrege olmadığı ve monomerik yapıda olduğu görülmüştür. Aynı şekilde **(10)**, **(11)** ve **(12)** bileşiklerinin (Şekil 5.43, 5.46 ve 5.50) farklı çözücü, aynı konsantrasyondaki ölçümleri yapılarak çözücü etkisi de incelenmiştir.

Daha sonraki çalışmamızda kafeik asit ile 4-nitroftalonitril molar olarak 1:1 ve 1:2 oranlarında tepkimeye sokuldu. Bu tepkimeler sonucunda (E)-3-(3,4-bis(3,4-disiyanofenoksi)fenil)akrilik asit **(14)** ve (E)-3-(4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-hidroksifenil)akrilik asit **(18)** bileşikleri elde edildi.

İlk olarak (E)-3-(3,4-bis(3,4-disiyanofenoksi)fenil)akrilik asit **(14)** başlangıç maddesi sentezlenmiştir. (E)-3-(3,4-bis(3,4-disiyanofenoksi)fenil)akrilik asit **(14)** bileşiği; 4-nitroftalonitril ve kafeik asidin 2:1 oranında bazik ortamda DMF içerisindeki tepkimesiyle % 47 verimle elde edilmiştir. **(14)** bileşiği karboksilli asit grubu taşıdığı için suda çöktürme işlemi esnasında 0.1 M HCl ile çözücünün pH'ı 2-3 olacak şekilde çöktürülmüştür. Elde edilen ürün literatürdeki benzer çalışmalara göre kolayca izole edilip ayrılmıştır (Xu ve ark, 2001). Daha sonra bu bileşiğin yapısı FT-IR, ^{13}C -NMR, ^1H -NMR ve HRMS (ESI) verileri kullanılarak aydınlatılmıştır. Bu bileşiğin yapısı aydınlatıldıktan sonra metal tuzlarıyla olan tepkimeleri gerçekleştirilmiştir. Ftalonitril türevinin $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ile kompleksi, çözücülü ortamda ve kapalı bir cam tüpte farklı

sıcaklıklarda farklı sürelerde denemeleri yapılmış olup % 37'lik en iyi verim oranıyla çözücüsüz ortamda ısı tabancasıyla 210 °C'de 5 dakikada ve 0.1 M HCl çözeltisi ilave edilip bir gece bekletilerek elde edilmiştir. Kobalt ve bakır ftalosiyanın kompleksleri de çinko ftalosiyanın bileşiğine benzer şartlarda elde edilmiştir. Bu bileşikler farklı çözücülerle yıkanarak safsızlıkları giderilmeye çalışılmıştır. Bu kompleksler THF, DMF ve DMSO çözücülerinde çözünmektedirler.

(E)-3-(3,4-bis(3,4-disiyanofenoksi)fenil)akrilik asit (**14**) bileşiğinin FT-IR spektrumunda (Şekil 5.18) alifatik OH piki 3523 cm^{-1} 'de, Ar-CH gerilme titreşimlerine ait pik 3072-3035 cm^{-1} 'de, alifatik CH gerilme titreşimlerine ait pikler 2887 cm^{-1} aralığında, ftalonitril bileşikler için karakteristik $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme titreşimine ait pik 2231 cm^{-1} 'de, Ar-O-Ar grubuna ait eterik oksijen piki ise 1242 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. Böylece (**14**) bileşiğinin beklenen fonksiyonel grupları ihtiva ettiği görülmüştür. (**14**) bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 5.19) karboksilli asit ucuna ait proton (-OH) 12.45 ppm'de görülmüştür. Bu da yapıdaki karboksilli asit uçlarının varlığını doğrulamaktadır. Aromatik halkadaki protonlar 8.08-7.41 ppm'de ve alifatik-CH=COO grubundaki protonlar 6.62-6.58 ppm'de gözlemlenmiştir. Bu da hedeflenen yapının teyit edildiği anlamına gelmektedir. HRMS (ESI) tekniği ile alınan kütle spektrumunda 455.07 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 'da görülen moleküler iyon piki (E)-3-(3,4-bis(3,4-disiyanofenoksi)fenil)akrilik asit (**14**) bileşiğinin yapısını desteklemektedir.

(E)-3-(3,4bis-(3,4-disiyanofenoksi)fenil)akrilik asit (**14**) bileşiğinin susuz $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ tuzlarıyla azot atmosferinde ve DBU varlığında iç yanmaz kapaklı tüpte ısı tabancasıyla 210 °C'de 5 dakika ısıtılarak (**15**), (**16**) ve (**17**) bileşikler elde edilmiştir. Bu bileşiklerin yapısı FT-IR, ^1H -NMR ve kütle spektral verileri kullanılarak aydınlatılmıştır. Başlangıç maddesi olarak elde edilen (**14**) ftalonitril türevinin kompleks oluştururken FT-IR spektrumunda 2231 cm^{-1} 'deki nitril pikinin tamamen kaybolması beklenen yapıyı doğrulamaktadır. (**15**), (**16**) ve (**17**) ftalosiyanın bileşiklerinden çinko ftalosiyanınin (**15**) FT-IR spektrumunda (Şekil 5.21) alifatik OH piki 3523 cm^{-1} 'de, Ar-CH gerilme titreşimlerine ait pikin 3078-3032 cm^{-1} aralığında, alifatik CH gerilme titreşimlerine ait pikin 2881 cm^{-1} 'de, alifatik C=O piki 1689 cm^{-1} 'de ve Ar-O-Ar grubunun varlığını gösteren pikin 1288 cm^{-1} 'e kaydığı

görülmüştür. Kobalt ftalosiyanınin **(16)** FT-IR spektrumunda (Şekil 5.23) alifatik OH piki 3523 cm^{-1} 'de, Ar-CH gerilme titreşimlerine ait pikin $3066\text{--}3032\text{ cm}^{-1}$ aralığında, alifatik CH gerilme titreşimlerine ait pikin 2868 cm^{-1} 'de, alifatik C=O piki 1691 cm^{-1} 'de ve Ar-O-Ar grubunun varlığını gösteren pikin 1271 cm^{-1} 'e kaydığı görülmüştür. Bakır ftalosiyanınin **(17)** FT-IR spektrumunda (Şekil 5.24) alifatik OH piki 3523 cm^{-1} 'de, Ar-CH gerilme titreşimlerine ait pikin $3072\text{--}3032\text{ cm}^{-1}$ aralığında, alifatik CH gerilme titreşimlerine ait pikin 2883 cm^{-1} 'de, alifatik C=O piki 1691 cm^{-1} 'de ve Ar-O-Ar grubunun varlığını gösteren pikin 1288 cm^{-1} 'e kaydığı görülmüştür. **(15)** bileşiğinin DMF içerisinde UV-Vis spektrumu (Şekil 5.51) incelendiğinde $\pi\rightarrow\pi^*$ geçişlerine karşılık gelen Q bandı için $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 678\text{ (5.14) nm}$ 'de şiddetli bir absorpsiyon bandı, 612 (4.56) nm 'de zayıf bir absorpsiyon bandı ve Soret (B) bandına ait absorpsiyonu ise $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 350\text{ (5.20) nm}$ 'de gözlenmiştir. **(16)** bileşiğinin DMF içerisinde UV-Vis spektrumu (Şekil 5.54) incelendiğinde, $\pi\rightarrow\pi^*$ geçişlerine karşılık gelen Q bandı için $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 670\text{ (5.30) nm}$ 'de şiddetli bir absorpsiyon bandı, 604 (4.77) nm 'de zayıf bir absorpsiyon bandı gözlenmiştir. **(17)** bileşiğinin DMF içerisinde UV-Vis spektrumu (Şekil 5.56) incelendiğinde, $\pi\rightarrow\pi^*$ geçişlerine karşılık gelen Q bandı için $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 680\text{ (5.09) nm}$ 'de şiddetli bir absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Keskin ve yarılmamış Q bandının gözlenmesi bu bileşiklerin beklenen yapılar olduğunu doğrulamaktadır (Takahashi ve ark., 1995). Böylece **(15)**, **(16)** ve **(17)** ftalosiyanın bileşiklerinin UV-Vis spektrumunun metalli ftalosiyanınler için önerilen UV-Vis spektrumu ile uyumlu olduğu görülmüştür. HRMS (ESI) tekniği ile alınan kütle spektrumunda **(15)** bileşiği için moleküler iyon piki 951.09 [M+Na]^+ , **(16)** bileşiği için 946.08 [M+Na]^+ ve **(17)** bileşiği için 928.10 [M+H]^+ olarak görülmüştür ve bu değerler beklenen yapıları desteklemektedir.

(15), **(16)** ve **(17)** ftalosiyanın bileşiklerinin (Şekil 5.52 ve 5.55 ve 5.57) aynı çözücü (DMF), farklı konsantrasyondaki ($10^{-5}\text{--}10^{-6}\text{ M}$) ölçümleri sonucunda çalışılan konsantrasyon aralığında agrege olmadığı ve monomerik yapıda olduğu görülmüştür (Makhseed ve ark., 2012).

İkinci olarak ise (E)-3-(4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-hidroksifenil) akrilik asit **(18)** başlangıç maddesi sentezlenmiştir. Bu bileşik 4-nitroftalonitril ve kafeik asidin 1:1

oranında bazik ortamda DMF içerisindeki tepkimesiyle % 59 verimle elde edilmiştir. **(18)** bileşiği karboksilli asit grubu taşıdığı için suda çöktürme işlemi esnasında 0.1 M HCl ile çözücünün pH'ı 2-3 olacak şekilde çöktürülmüştür. Elde edilen ürün literatürdeki benzer çalışmalara göre kolayca izole edilip ayrılmıştır (Xu ve ark., 2001). Daha sonra bu bileşiğin yapısı FT-IR, ^{13}C -NMR, ^1H -NMR ve HRMS (ESI) verileri kullanılarak aydınlatılmıştır. Bu bileşiğin yapısı aydınlatıldıktan sonra metal tuzlarıyla olan tepkimeleri gerçekleştirilmiştir. Ftalonitril türevinin $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ile kompleksi, çözücülü ortamda ve kapalı bir cam tüpte farklı sıcaklıklarda farklı sürelerde denemeleri yapılmış olup % 41'lik en iyi verim oranıyla çözücüsüz ortamda ısı tabancasıyla 190 °C'de 6 dakikada ve 0.1 M HCl çözeltisi ilave edilip bir gece bekletilerek elde edilmiştir. Kobalt ve bakır ftalosiyanın kompleksleri de çinko ftalosiyanın bileşiğine benzer şartlarda elde edilmiştir. Bu bileşikler farklı çözücülerle yıkanarak safsızlıkları giderilmeye çalışılmıştır. Bu kompleksler DMF ve DMSO çözücülerinde çözünmektedirler.

(E)-3-(4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-hidroksifenil) akrilik asit **(18)** bileşiğinin FT-IR spektrumunda (Şekil 5.25) alifatik OH piki 3417 cm^{-1} 'de, alifatik COOH piki $3338\text{--}3365\text{ cm}^{-1}$ 'de, Ar-CH gerilme titreşimlerine ait pik $3078\text{--}3043\text{ cm}^{-1}$ aralığında, alifatik CH gerilme titreşimlerine ait pikler $2962\text{--}2872\text{ cm}^{-1}$ aralığında, ftalonitril bileşikler için karakteristik $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme titreşimine ait pik 2233 cm^{-1} 'de, alifatik $\text{C}=\text{O}$ piki 1691 cm^{-1} 'de ve Ar-O-Ar grubuna ait eterik oksijen piki ise 1261 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. Böylece **(18)** bileşiğinin beklenen fonksiyonel grupları ihtiva ettiği görülmüştür. **(18)** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 5.26) alifatik -OH'daki proton 12.44 ppm 'de, Ar-OH'daki proton 10.01 ppm 'de, aromatik halkadaki protonlar $7.75\text{--}7.47\text{ ppm}$ 'de ve alifatik $-\text{CH}=\text{COO}$ grubundaki protonlar 6.65 ppm 'de gözlemlenmiştir. Bu da hedeflenen yapının teyit edildiği anlamına gelmektedir. HRMS (ESI) tekniği ile alınan kütle spektrumunda 329.06 [M+Na]^+ 'da görülen moleküler iyon piki (E)-3-(4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-hidroksifenil) akrilik asit **(18)** bileşiğinin yapısını desteklemektedir.

(E)-3-(4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-hidroksifenil) akrilik asit **(18)** bileşiğinin susuz $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ tuzlarıyla azot atmosferinde ve DBU varlığında iç yanmaz kapaklı tüpte ısı tabancasıyla 190 °C'de 6 dakika ısıtılarak **(19, 20**

ve **21**) bileşikleri elde edilmiştir. Bu bileşiklerin yapısı FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ ve kütle spektral verileri kullanılarak aydınlatılmıştır. Başlangıç maddesi olarak elde edilen **(18)** ftalonitril türevinin kompleks oluştururken FT-IR spektrumunda 2231 cm^{-1} 'deki nitril pikinin tamamen kaybolması beklenen yapıyı doğrulamaktadır. **19**, **20** ve **21** ftalosiyanın bileşiklerinden çinko ftalosiyaninin **(19)** FT-IR spektrumunda (Şekil 5.27) alifatik OH piki $3523\text{--}3502\text{ cm}^{-1}$ aralığında, Ar-CH gerilme titreşimlerine ait pikin 3078 cm^{-1} 'de, alifatik CH gerilme titreşimlerine ait piklerin $2924\text{--}2854\text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik C=O piki 1691 cm^{-1} 'de ve Ar-O-Ar grubunun varlığını gösteren pikin 1261 cm^{-1} 'e kaydıği görülmüştür. Kobalt ftalosiyaninin **(20)** FT-IR spektrumunda (Şekil 5.29) alifatik OH piki $3523\text{--}3502\text{ cm}^{-1}$ aralığında, Ar-CH gerilme titreşimlerine ait pikin 3064 cm^{-1} 'de, alifatik CH gerilme titreşimlerine ait piklerin $2974\text{--}2922\text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik C=O piki 1691 cm^{-1} 'de ve Ar-O-Ar grubunun varlığını gösteren pikin 1269 cm^{-1} 'e kaydıği görülmüştür. Bakır ftalosiyaninin **(21)** FT-IR spektrumunda (Şekil 5.30) alifatik OH piki $3523\text{--}3502\text{ cm}^{-1}$ aralığında, Ar-CH gerilme titreşimlerine ait pikin 3066 cm^{-1} 'de, alifatik CH gerilme titreşimlerine ait piklerin $2980\text{--}2958\text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik C=O piki 1676 cm^{-1} 'de ve Ar-O-Ar grubunun varlığını gösteren pikin 1261 cm^{-1} 'e kaydıği görülmüştür. **(19)** bileşiğinin DMSO içerisinde UV-Vis spektrumu (Şekil 5.58) incelendiğinde $\pi\rightarrow\pi^*$ geçişlerine karşılık gelen Q bandı için $\lambda_{\text{max}} (\log \epsilon) = 682 (5.28)$ nm'de şiddetli bir absorpsiyon bandı, $614 (4.76)$ nm'de zayıf bir absorpsiyon bandı ve Soret (B) bandına ait absorpsiyonu ise $\lambda_{\text{max}} (\log \epsilon) = 352 (5.14)$ nm'de gözlenmiştir. **(20)** bileşiğinin DMSO içerisinde UV-Vis spektrumu (Şekil 5.61) incelendiğinde, $\pi\rightarrow\pi^*$ geçişlerine karşılık gelen Q bandı için $\lambda_{\text{max}} (\log \epsilon) = 670 (5.29)$ nm'de şiddetli bir absorpsiyon bandı ve Soret (B) bandına ait absorpsiyonu ise $\lambda_{\text{max}} (\log \epsilon) = 350 (5.21)$ nm'de gözlenmiştir. **(21)** bileşiğinin DMSO içerisinde UV-Vis spektrumu (Şekil 5.63) incelendiğinde, $\pi\rightarrow\pi^*$ geçişlerine karşılık gelen Q bandı için $\lambda_{\text{max}} (\log \epsilon) = 682 (5.24)$ nm'de şiddetli bir absorpsiyon bandı ve Soret (B) bandına ait absorpsiyonu ise $\lambda_{\text{max}} (\log \epsilon) = 388 (5.27)$ nm'de gözlenmiştir. Keskin ve yarılmamış Q bandının gözlenmesi bu bileşiklerin beklenen metalli ftalosiyanın yapısına dönüştüğünü doğrulamaktadır. Böylece **(19)**, **(20)** ve **(21)** ftalosiyanın bileşiklerinin UV-Vis spektrumunun metalli ftalosiyaninler için önerilen UV-Vis spektrumu ile uyumlu

olduğu görülmüştür. **(19)**, **(20)** ve **(21)** bileşiklerinin HRMS (ESI) tekniği ile alınan kütle spektrumunda 1327.14 $[M+K]^+$ 'da görülen iyon piki çinko ftalosiyanın **(19)** bileşiğinin, 1283.18 $[M]^+$ 'da görülen iyon piki kobalt ftalosiyanın **(20)** bileşiğinin ve 1310.17 $[M+Na]^+$ 'da görülen iyon piki bakır ftalosiyanın **(21)** bileşiğinin yapısını desteklemektedir ve bu değerler beklenen yapıları teyit etmektedir.

(19), **(20)** ve **(21)** ftalosiyanın bileşiklerinin (Şekil 5.59, 5.62 ve 5.64) aynı çözücü (DMSO), farklı konsantrasyondaki (10^{-5} - 10^{-6} M) ölçümleri sonucunda çalışılan konsantrasyon aralığında agrege olmadığı ve monomerik yapıda olduğu görülmüştür (Makhseed ve ark., 2012). Alınan UV-vis spektrumlarında konsantrasyon artışının absorbans ile değişimini gösteren grafikten de anlaşılacağı üzere bu aralıkta Beer-Lambert kanunundan sapma olmamıştır. **(19)**, **(20)** ve **(21)** ftalosiyanın bileşiklerinin agregasyona uğramaması birçok uygulama alanı için olanak sağlamaktadır. Ftalosiyanınlar boyar madde, katalizör, gaz sensör, sıvı kristal, CD-ROM, DVD-ROM'larda veri depolama, foto iletken olarak fotokopi makinelerinde ve fotodinamik terapi tedavisinde kullanılabilmektedir (Ağırtaş, 2007).

Paramanyetik metal iyonu içeren ftalosiyanınlar çok hızlı ışımaz deaktivasyon ve sistemler arası geçiş gösterir. Bundan dolayı bu bileşikler floresans özellik göstermezler. Diamanyetik metal iyonu içeren ftalosiyanınlar ise floresans özellik gösterirler. Bundan dolayı çinko ftalosiyanın bileşiklerinin fotofiziksel özelliği incelenmiş olup, floresans özellik gösterdikleri görülmüştür. Bu özelliklerinden dolayı çinko ftalosiyanınlar fotodinamik terapi gibi tıbbi uygulamalar için potansiyel sensör olarak kullanılabilir.

(5) ve **(11)** nolu bileşiklerin floresans spektrumları THF içerisinde, **(15)** ve **(19)** nolu bileşiklerin floresans spektrumları DMF içerisinde quartz bir küvet kullanılarak ölçülmüştür. Örneklerin çözeltileri 1×10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanmış ve maddeler sırasıyla 674, 698, 678 ve 676 nm dalga boyunda uyarılmıştır. Bileşiklerin THF ve DMF içerisinde ölçülen absorpsiyon, eksitasyon ve emisyon spektrumları sırasıyla Şekil 5.37, Şekil 5.47, Şekil 5.53 ve Şekil 5.60'da verilmiştir ve bu değerler toplu olarak Çizelge 4.5'te gösterilmiştir. **(5)** bileşiği için maksimum absorpsiyon, eksitasyon ve emisyon değerleri sırası ile 674, 674 ve 687 nm, **(11)** bileşiği için sırasıyla 698, 698 ve

704 nm, **(15)** bileşiği için 680, 678 ve 686 nm ve son olarak **(19)** bileşiği için 680, 676 ve 686 nm’de görülmüştür. **(5), (11), (15) ve (19)** bileşikleri için Stokes kaymalarının THF ve DMF içerisinde sırası ile 13, 6, 8 ve 10 nm oldukları tespit edilmiştir. Stokes kayma değerlerinin literatürdeki THF ve DMF içerisinde metalli ftalosiyanın kompleksleri ile benzer olduğu görülmüştür. **(5), (11), (15) ve (19)** komplekslerine ait absorpsiyon ve eksitasyon spektrumlarının benzer olması floresans çalışmaları esnasında komplekslerin herhangi bir bozunmaya uğramadıklarını göstermektedir.

Ftalosiyanınler yüksek ışık absorplama özelliklerinden dolayı fotovoltaiik çalışmalar için ideal moleküller olmasına rağmen, aromatik halkadaki π - π etkileşimleri agregasyona sebep olmaktadır. Bu da boya duyarlı güneş pillerinde fotovoltaiik verimi etkileyen en önemli parametredir. Daha yüksek verimler elde edebilmek için bağlayıcı fonksiyonel gruplar (-COOH, -PO₃H₂, -SO₃H, -OH) veya agregasyonu önleyici maddelerin (CDCA) kullanılması gerekmektedir. Hazırlanan güneş hücrelerinin akım-voltaj özellikleri incelenmiştir. Her bir bileşik için elde edilen kısa devre akımı (J_{sc}), açık devre voltajı (V_{oc}), dolum faktörü (FF) ve güç dönüşüm verimliliği (η) değerleri Çizelge 4.6’da verilmiştir.

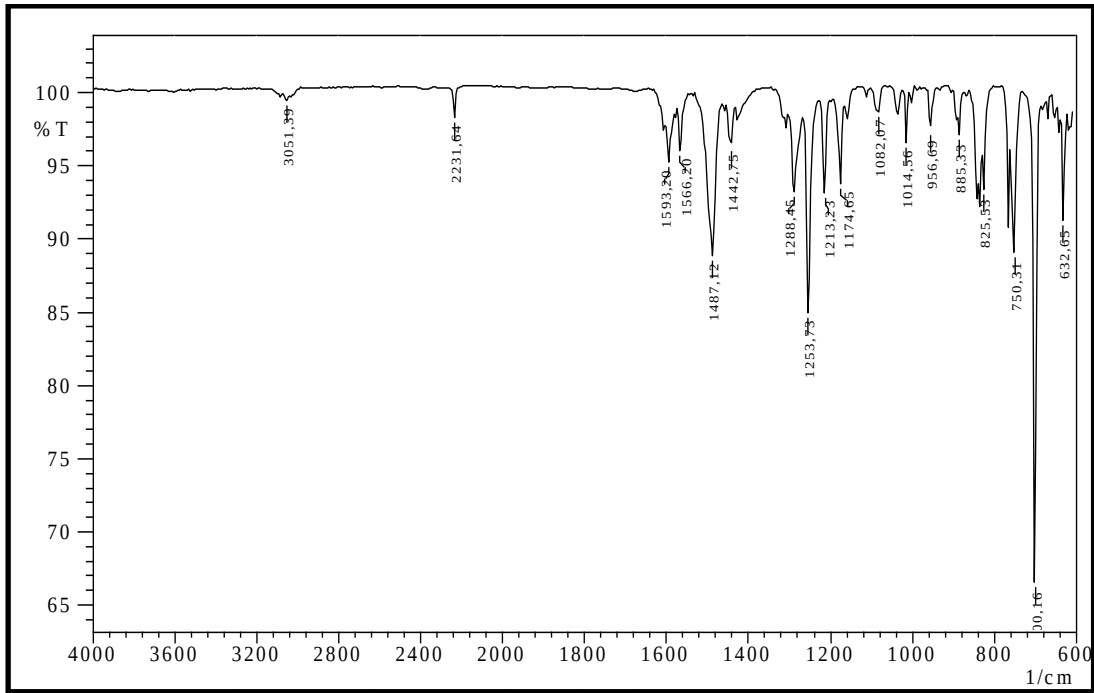
Daha sonra bu bileşiklerin fotovoltaiik özellikleri incelenmiştir (Şekil 5.65, Şekil 5.66, Şekil 5.67 ve Şekil 5.68). İlk seri komplekslerimizde ölçülen en yüksek güç dönüşüm verimi 1.77 ile **(4)** nolu CuPc kompleksi olmuştur. Sonra sırasıyla **(5)** nolu ZnPc ve **(6)** nolu CoPc kompleksleri için elde edilen verim 1.51 ve 1.43’tür. İkinci seri komplekslerimizde en yüksek verim **(10)** nolu CoPc molekülü olup elde edilen verim 1.16, sonra **(11)** nolu ZnPc olup elde edilen verim 0.76 ve **(12)** nolu CuPc olup elde edilen fotovoltaiik verim 0.56’dır.

Boya duyarlı güneş pillerinde verimi etkileyen en önemli faktörlerden birisi de periferik kısımlarda elektron çekici grupların bulunmasıdır. Bu yüzden üçüncü ve dördüncü seri olan çalışmalarımızda DSSC’lerde kullanılmak üzere karboksilik asit grubu içeren ftalosiyanınler sentezlendi. Sentezlenen yeni ftalosiyanın bileşiklerinden boya duyarlı güneş pillerinde en yüksek verim veren molekül, periferik konumda karboksilik asit grubu içeren **(17)** nolu CuPc molekülü olup elde edilen verim 2.54’tür. Sonra **(16)** nolu CoPc olup elde edilen verim 2.43 ve **(15)** nolu ZnPc olup elde edilen

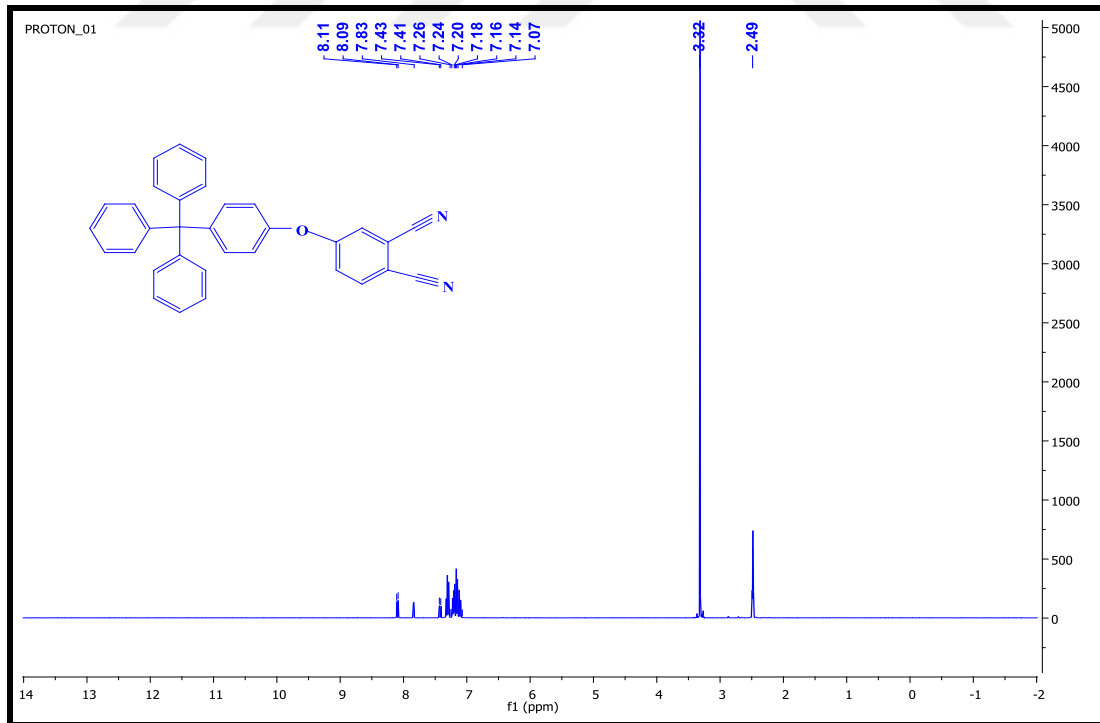
verim 2.04'tür. Son serideki komplekslerin güç dönüşüm verimleri ise sırasıyla **(21)** nolu CuPc için 1.98, **(20)** nolu CoPc için 1.75 ve **(19)** nolu ZnPc için 1.51'dir.

Sonuç olarak elektron çekici grup taşımayan ftalosiyaninlere göre (**4, 5, 6, 10, 11** ve **12** nolu kompleksler), elektron çekici grup taşıyan ftalosiyaninler (**15, 16, 17, 19, 20** ve **21** nolu kompleksler) daha yüksek verimle elde edilmiştir. Böylece bu komplekslerin boya duyarlı güneş pillerinde kullanım potansiyeline sahip olduğu görülmektedir. Daha yüksek güç dönüşüm verimleri elde etmek için farklı parametreler değiştirilerek veya başka süstitüe gruplar bağlanılarak verim artırılabilir.

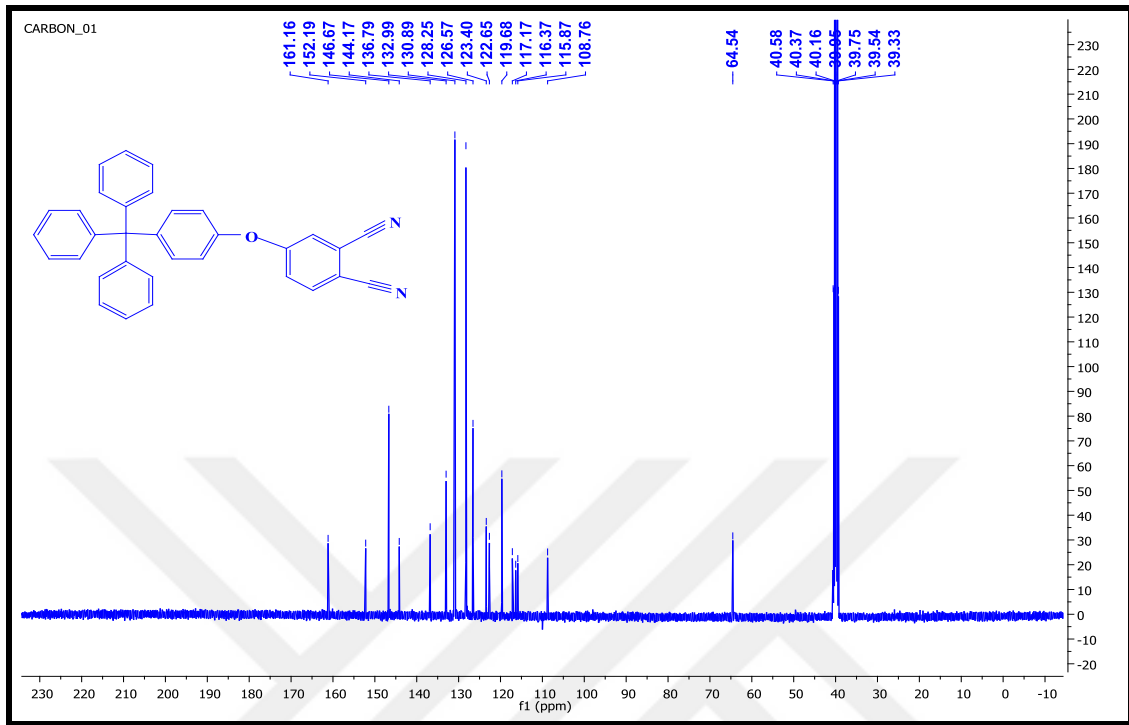




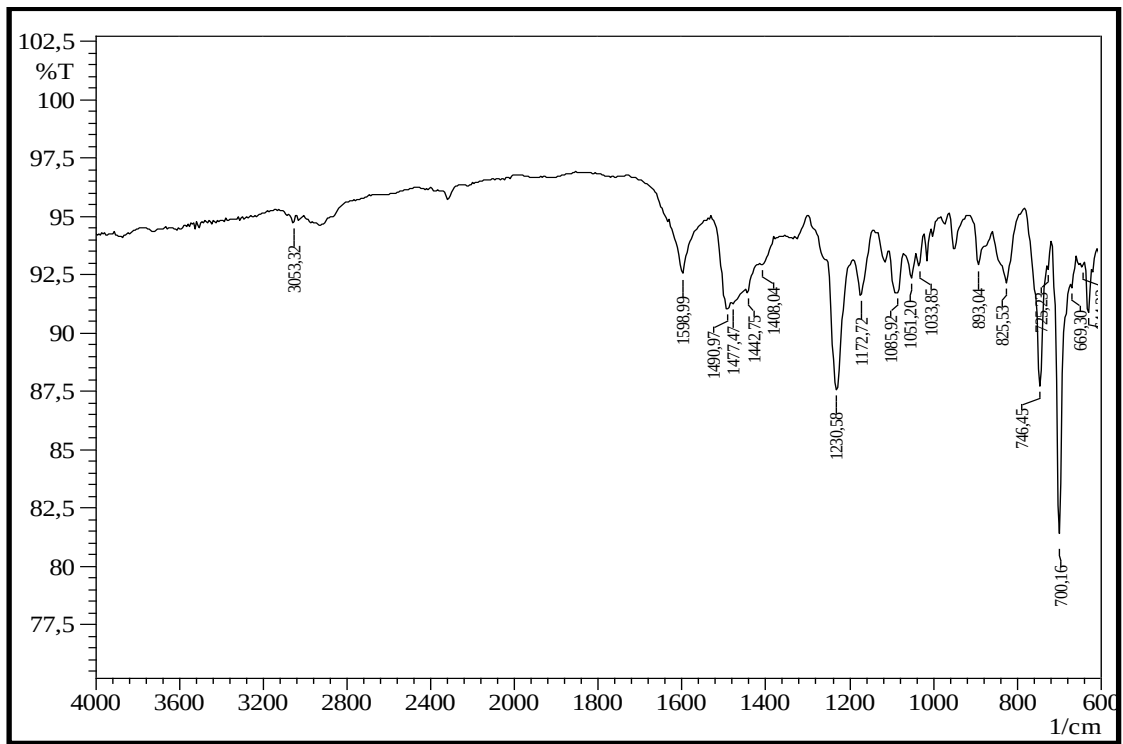
Şekil 5.1. 3 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



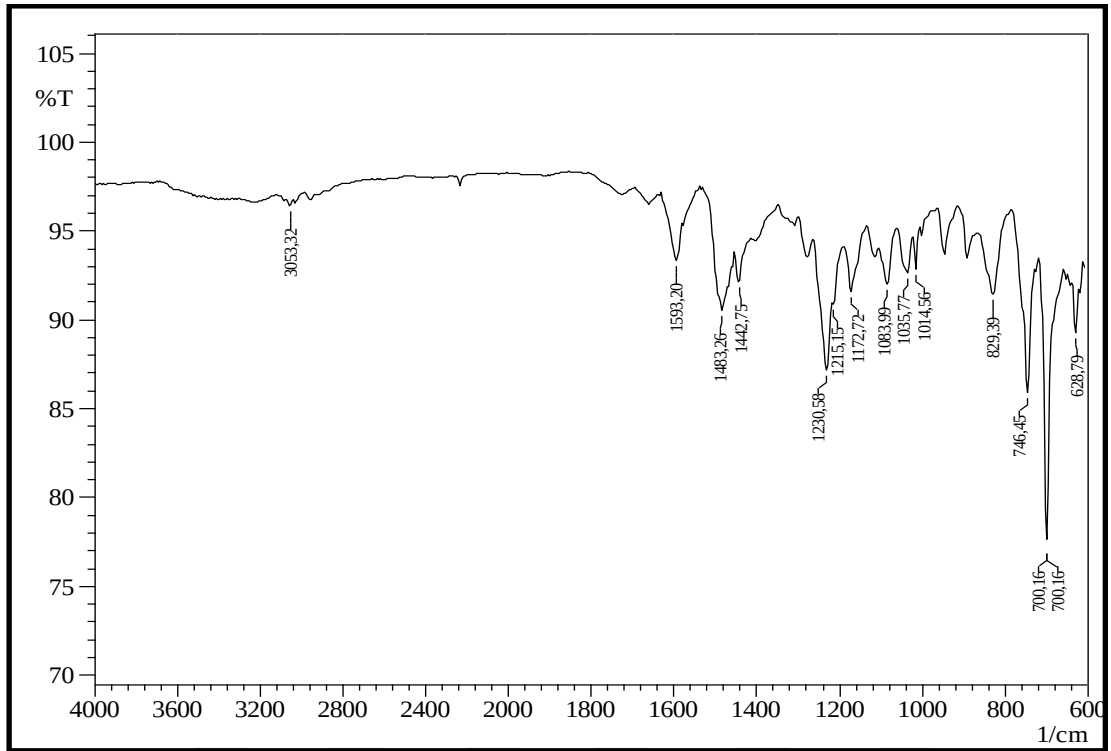
Şekil 5.2. 3 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu.



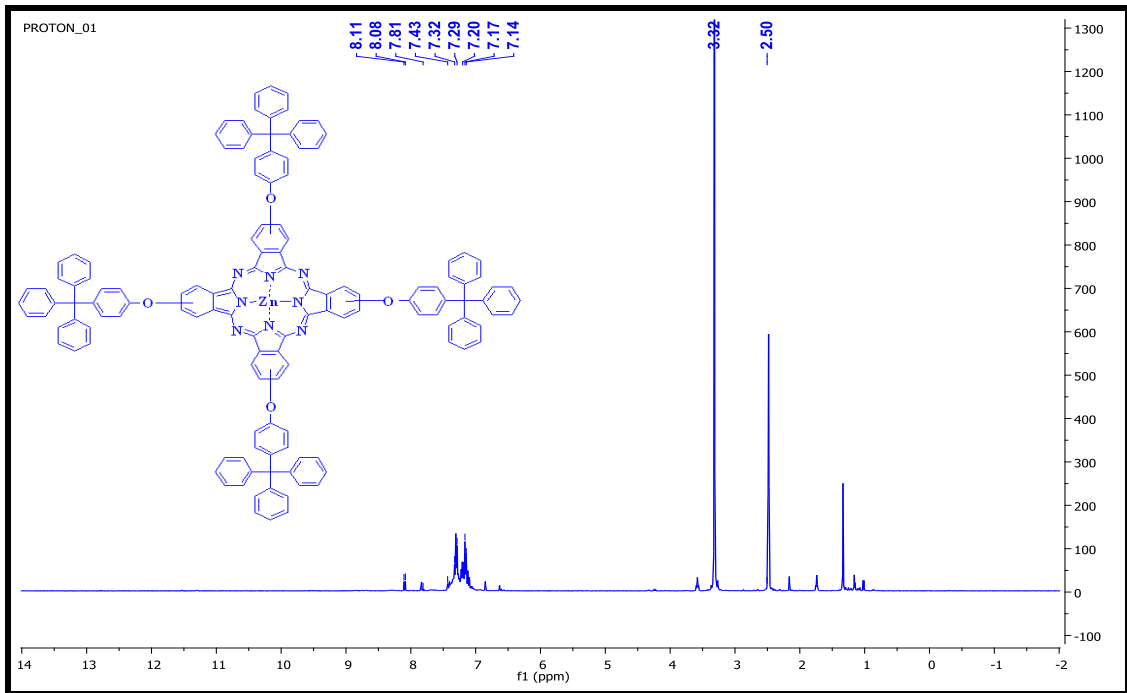
Şekil 5.3. 3 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu.



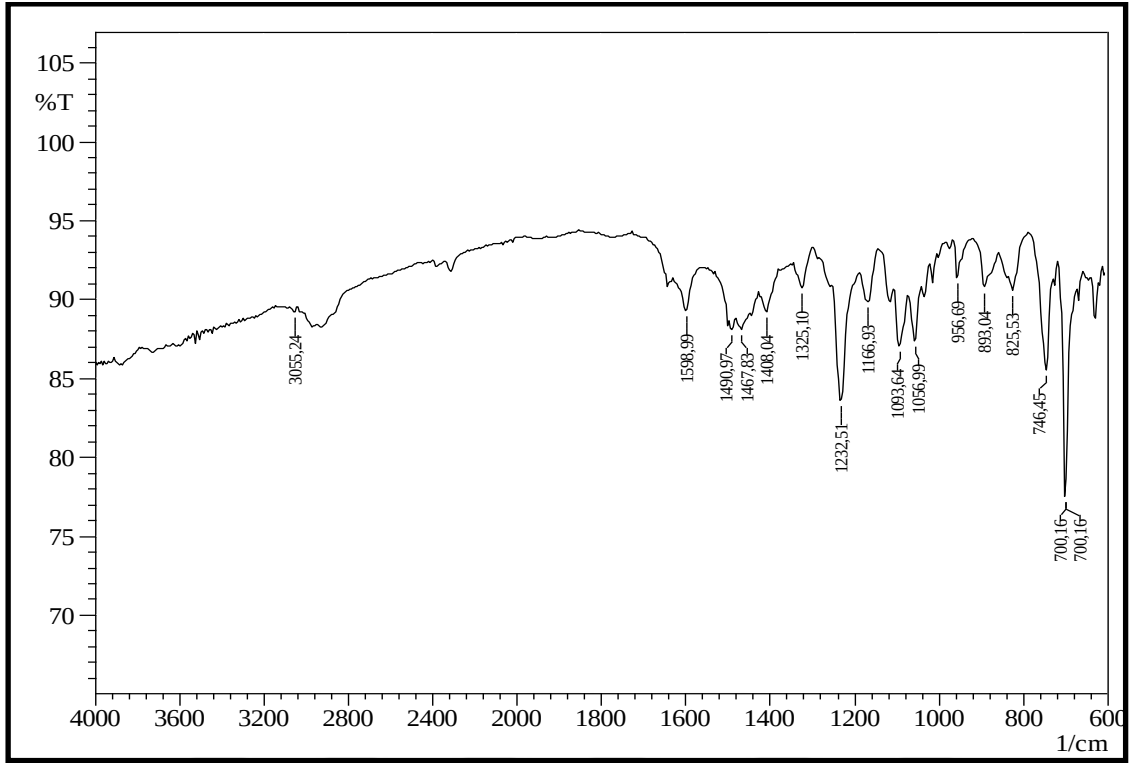
Şekil 5.4. 4 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



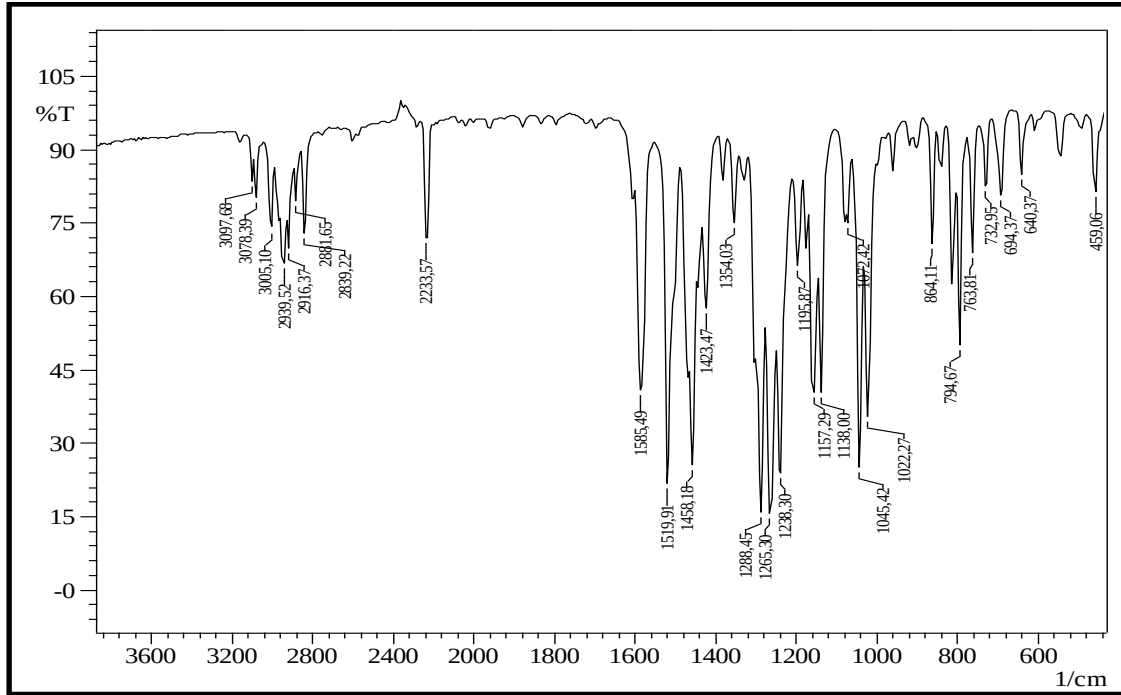
Şekil 5.5. 5 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



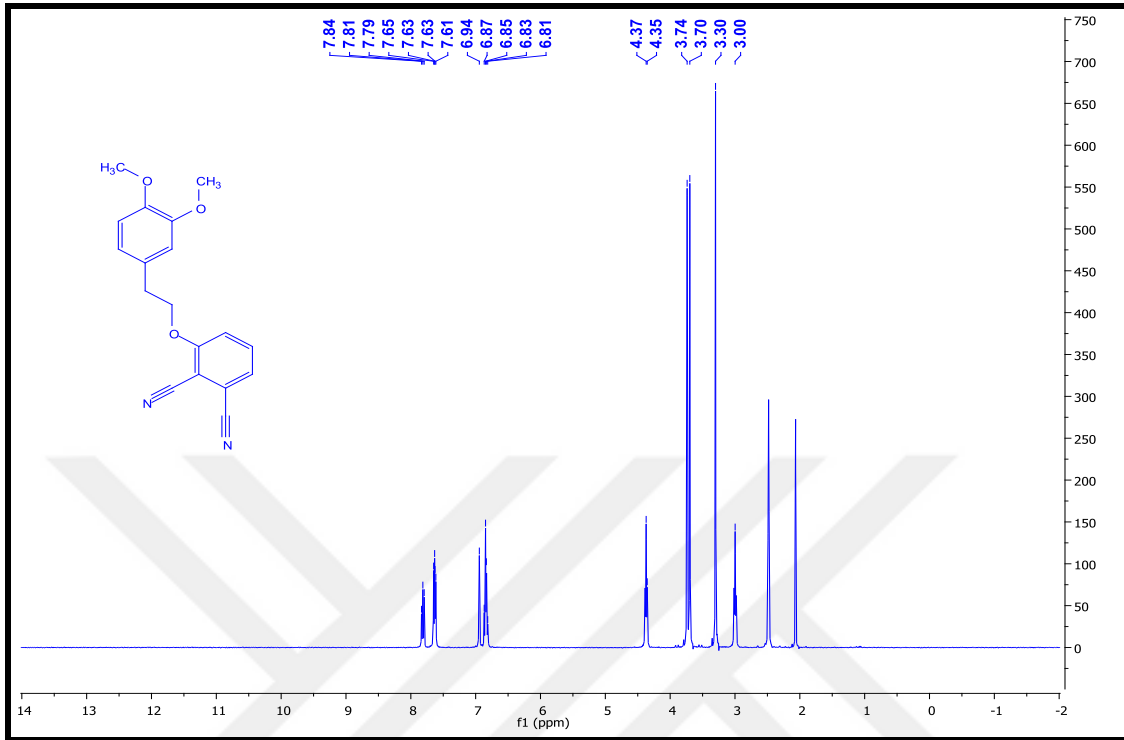
Şekil 5.6. 5 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu



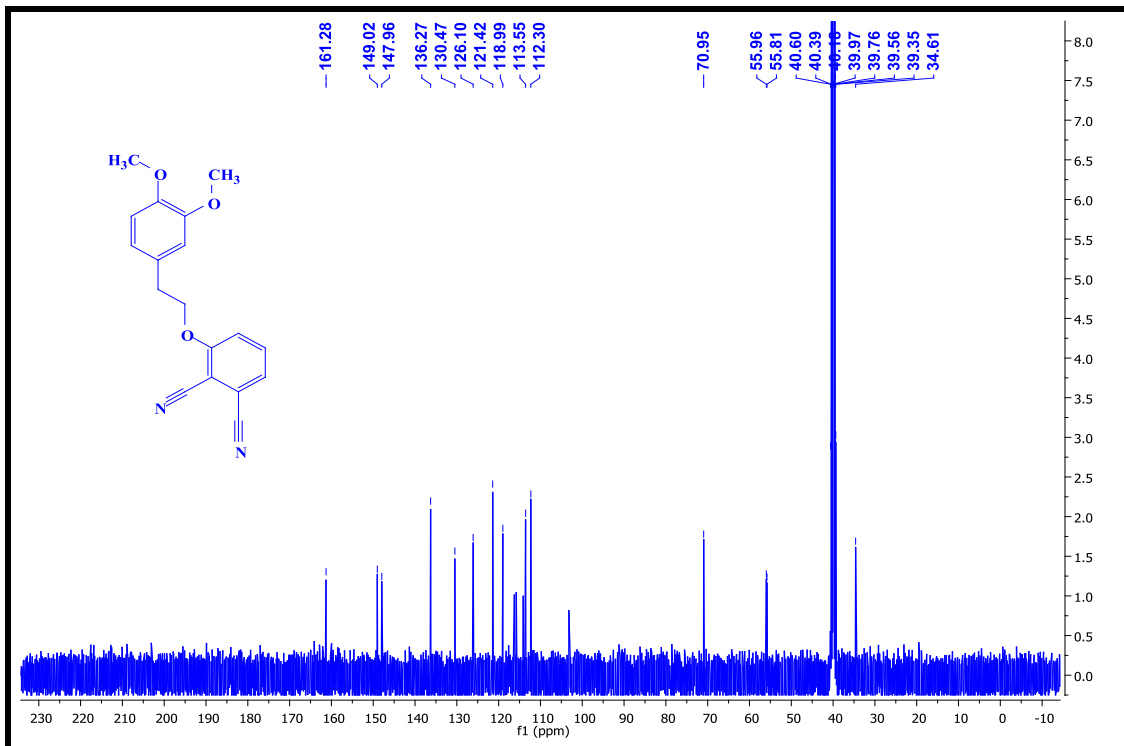
Şekil 5.7. 6 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



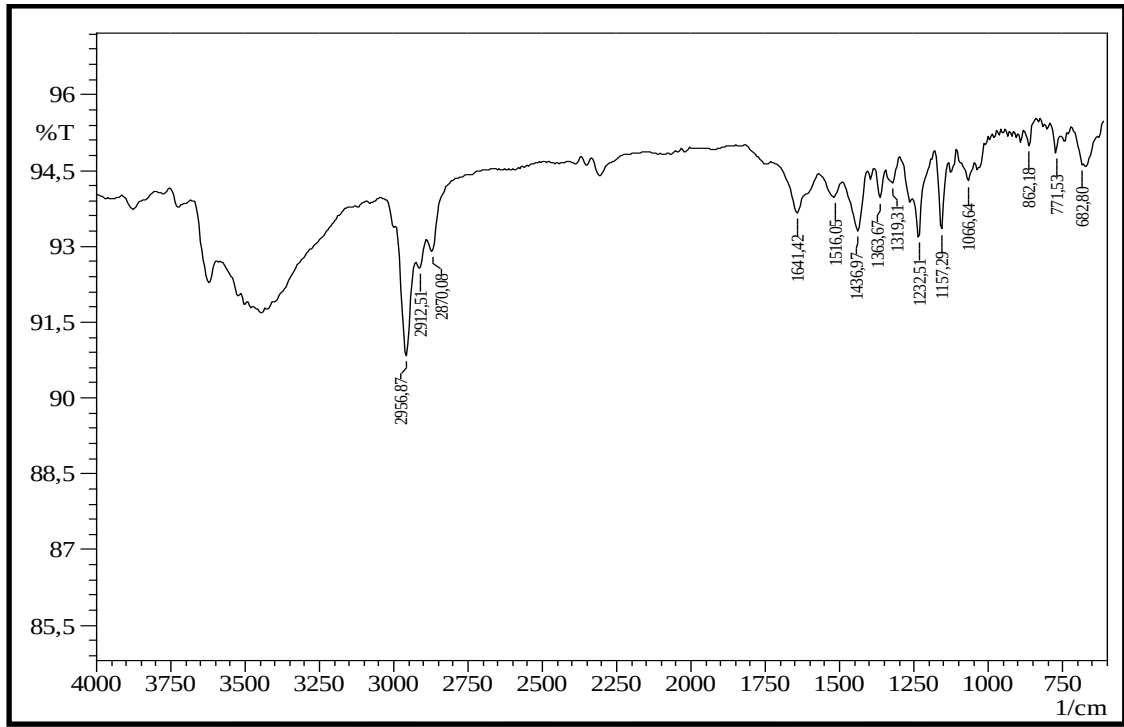
Şekil 5.8. 9 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



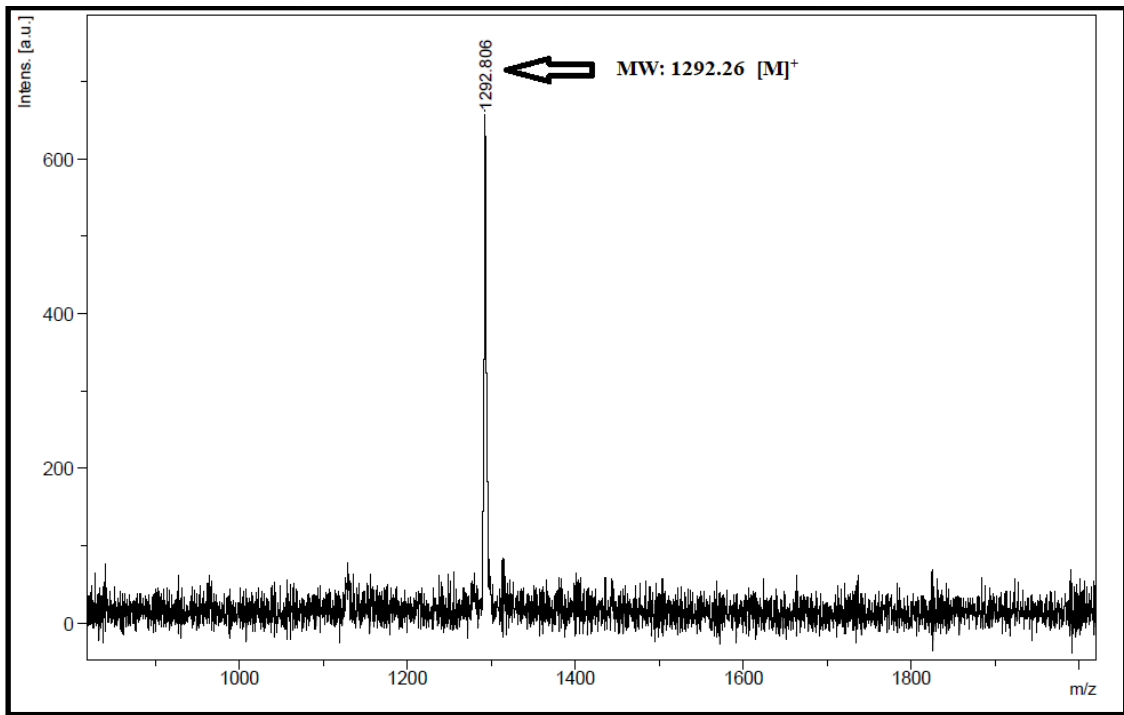
Şekil 5.9. 9 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu.



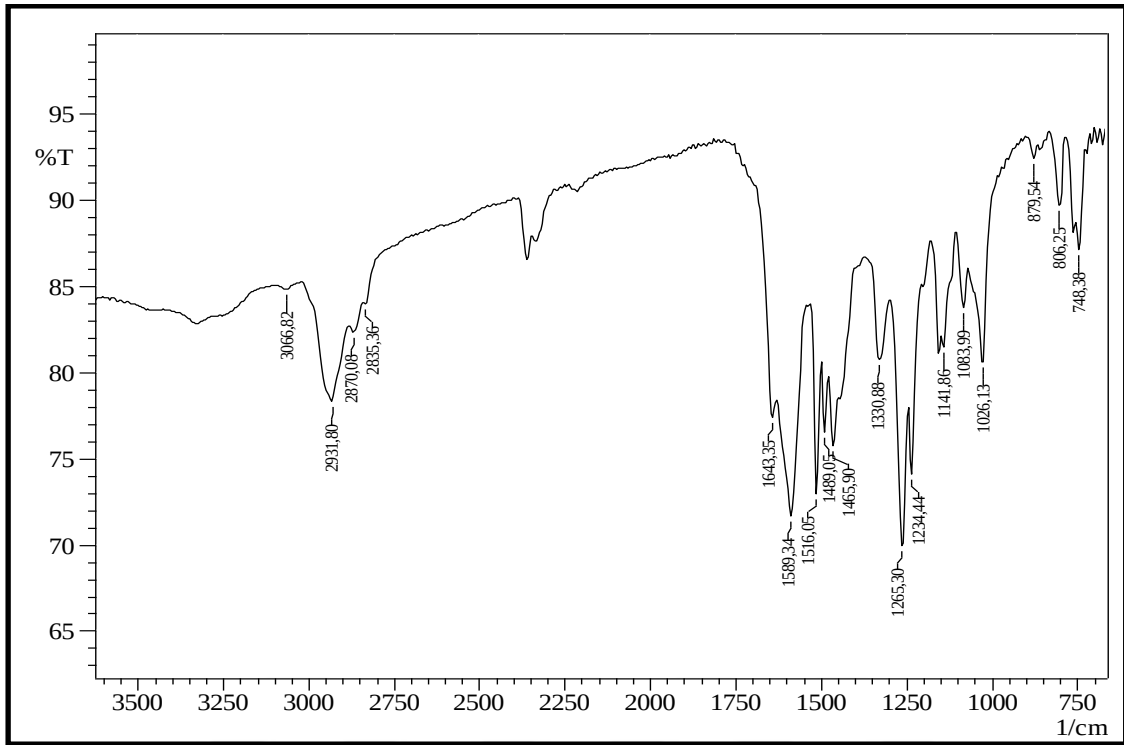
Şekil 5.10. 9 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu.



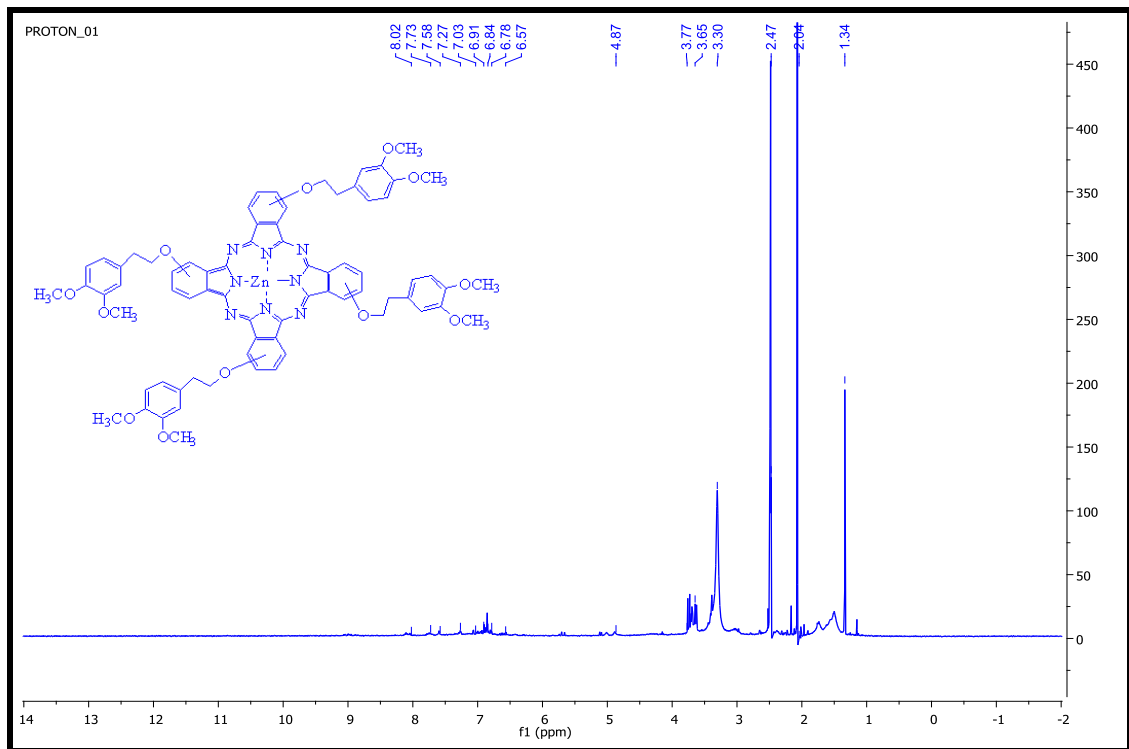
Şekil 5.11. 10 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



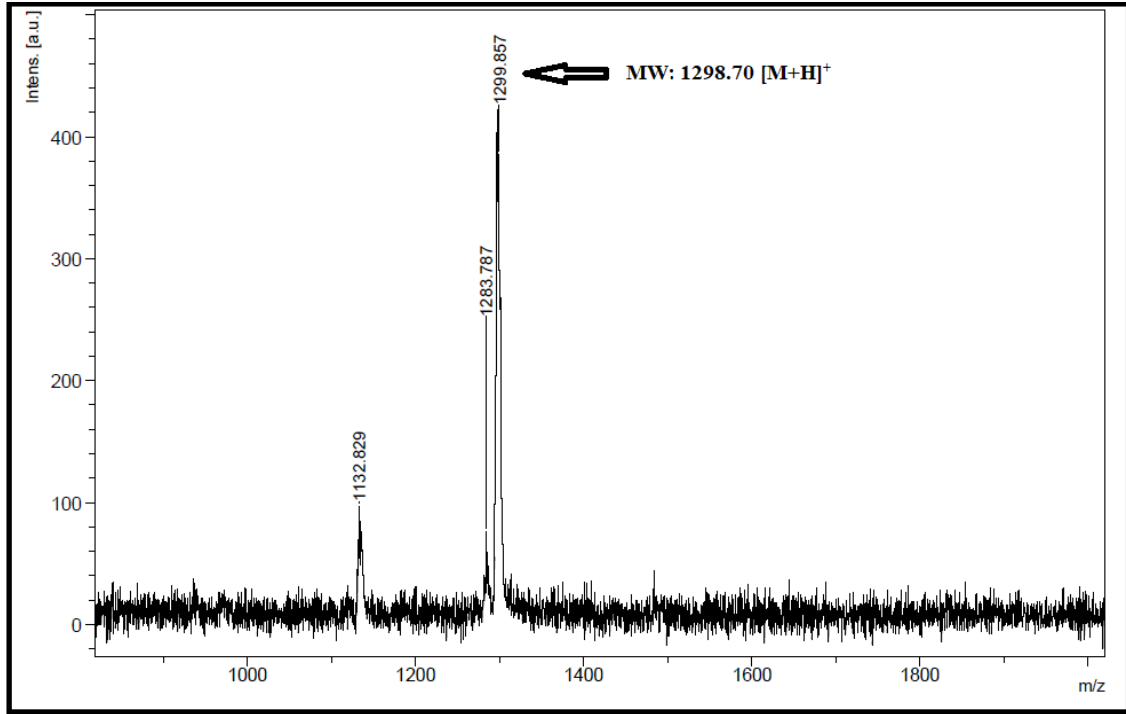
Şekil 5.12. 10 bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumu.



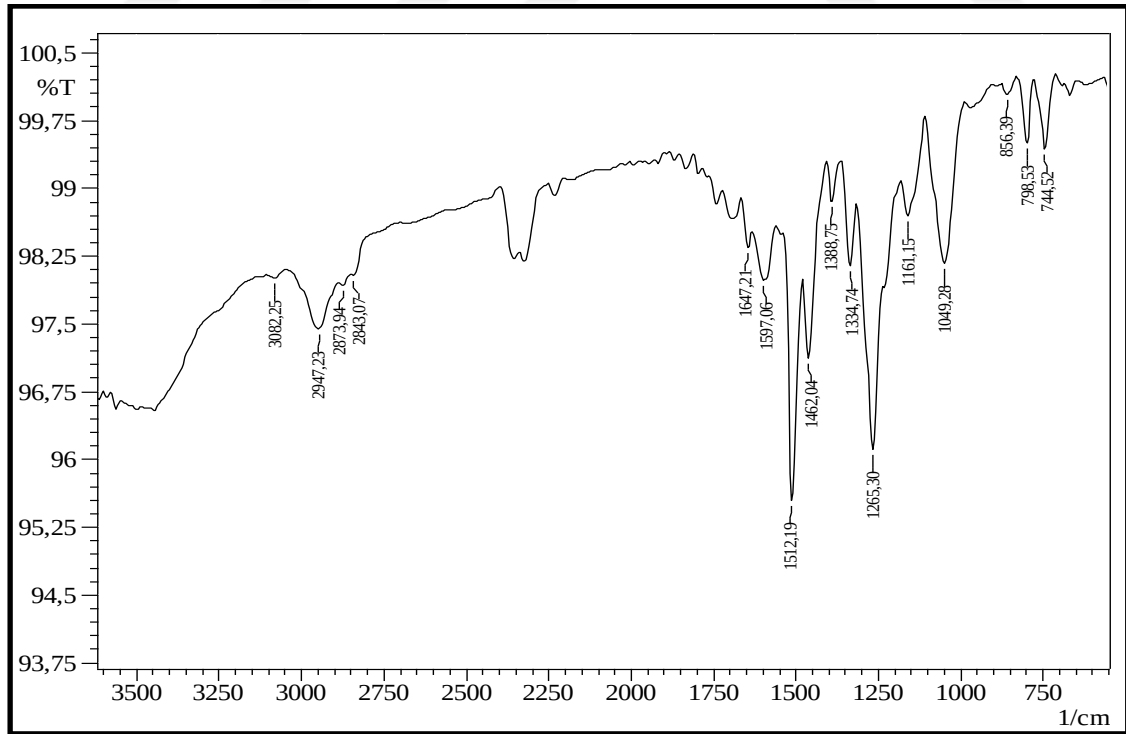
Şekil 5.13. 11 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



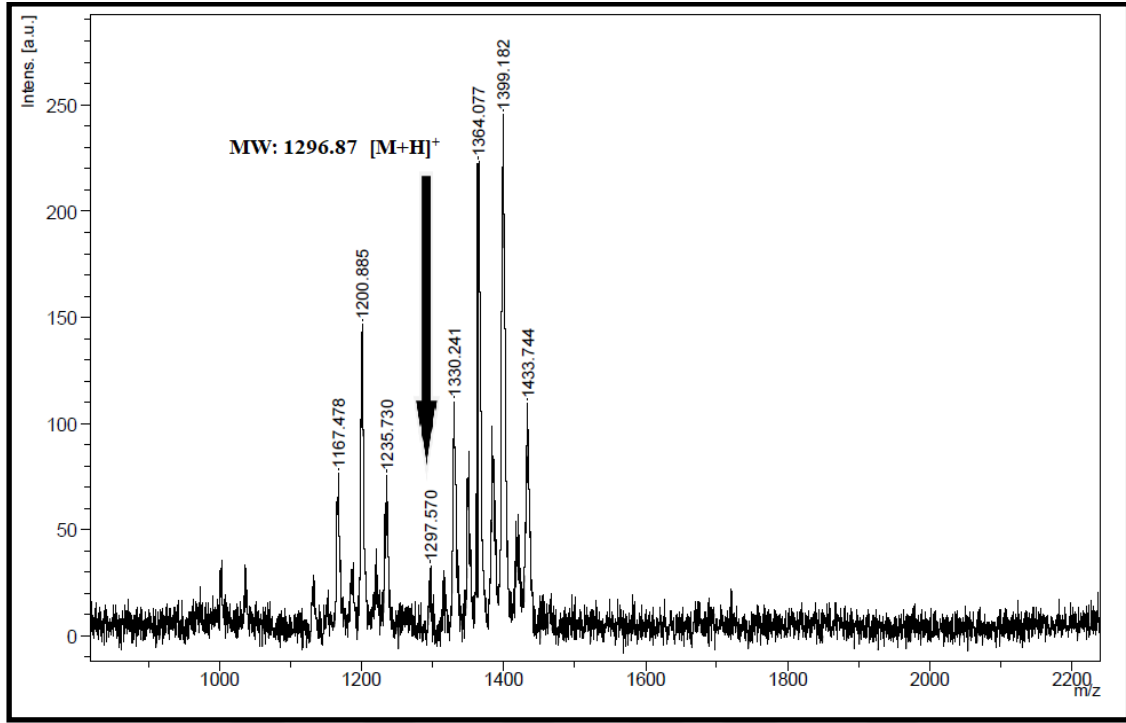
Şekil 5.14. 11 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu.



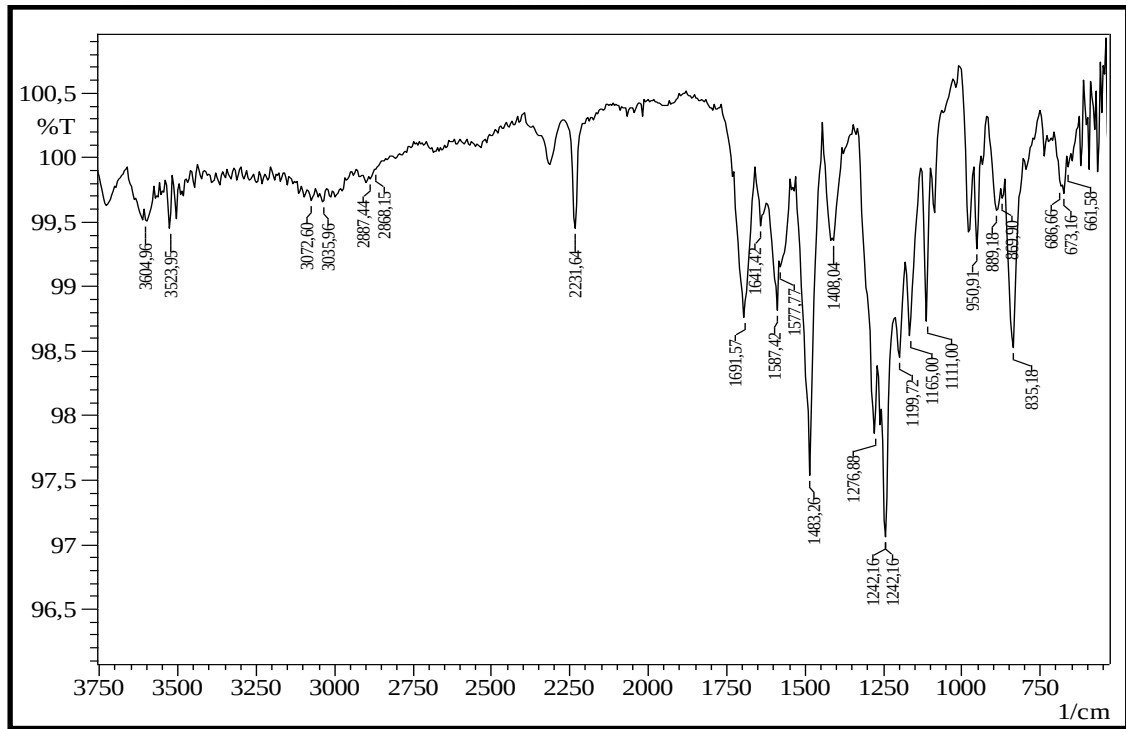
Şekil 5.15. 11 bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumu.



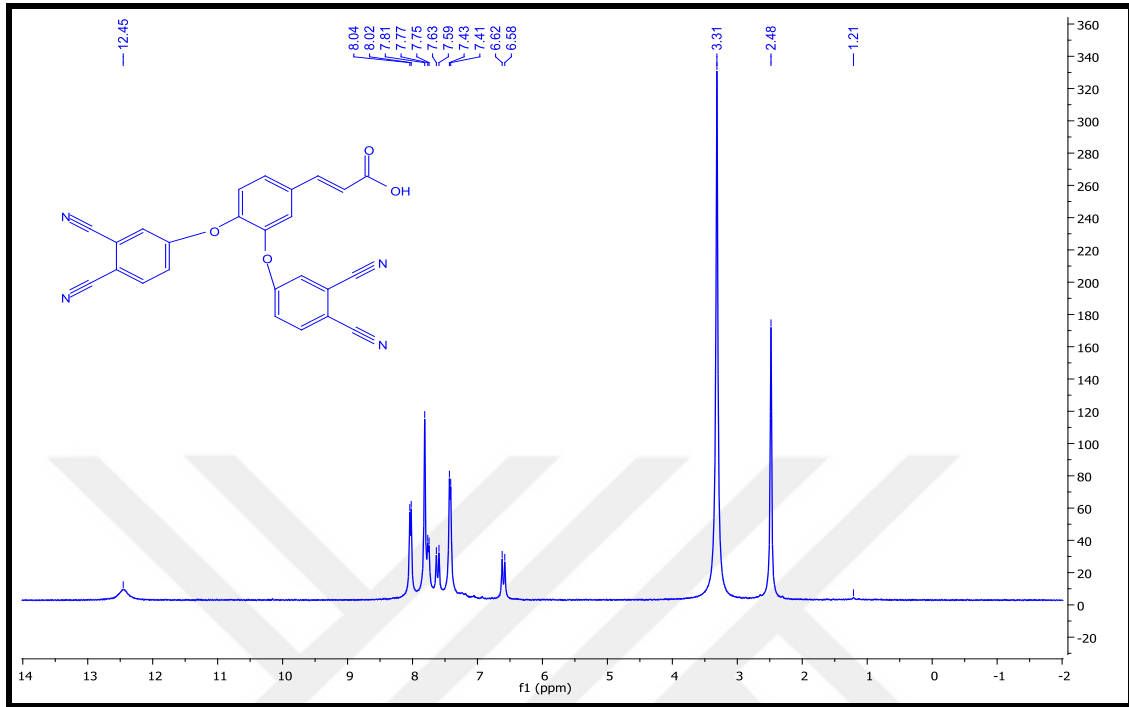
Şekil 5.16. 12 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



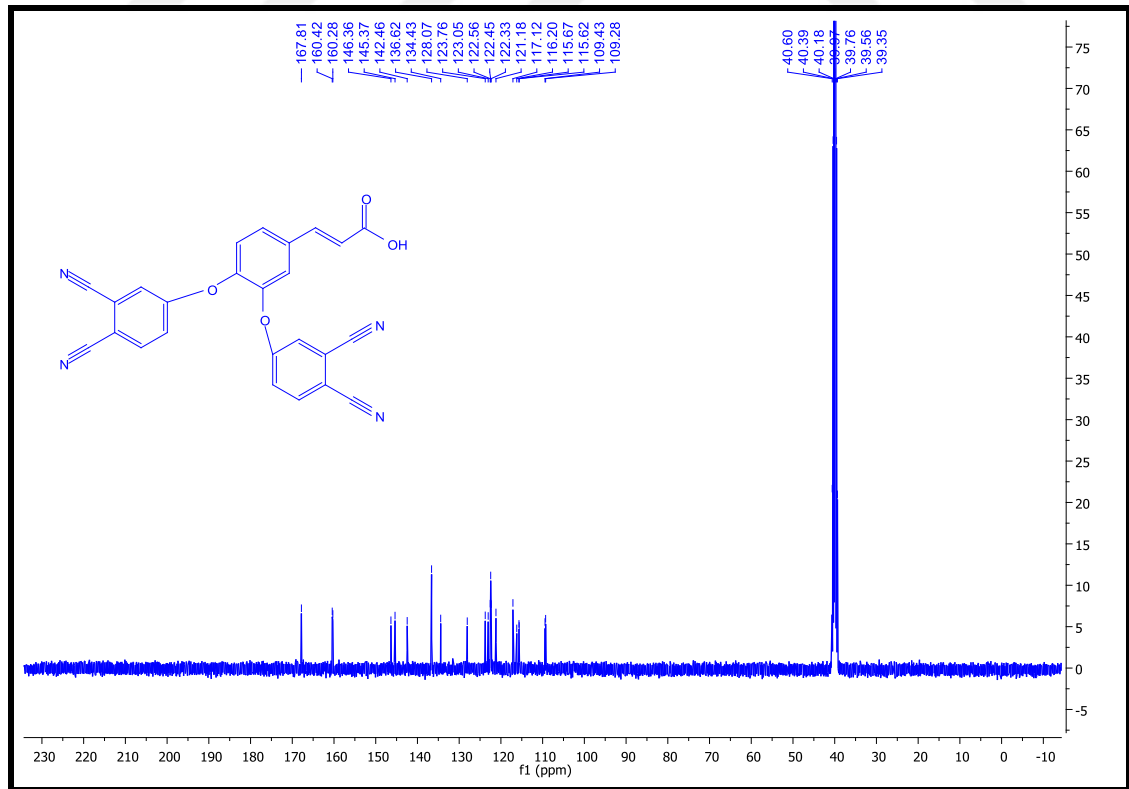
Şekil 5.17. 12 bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumu.



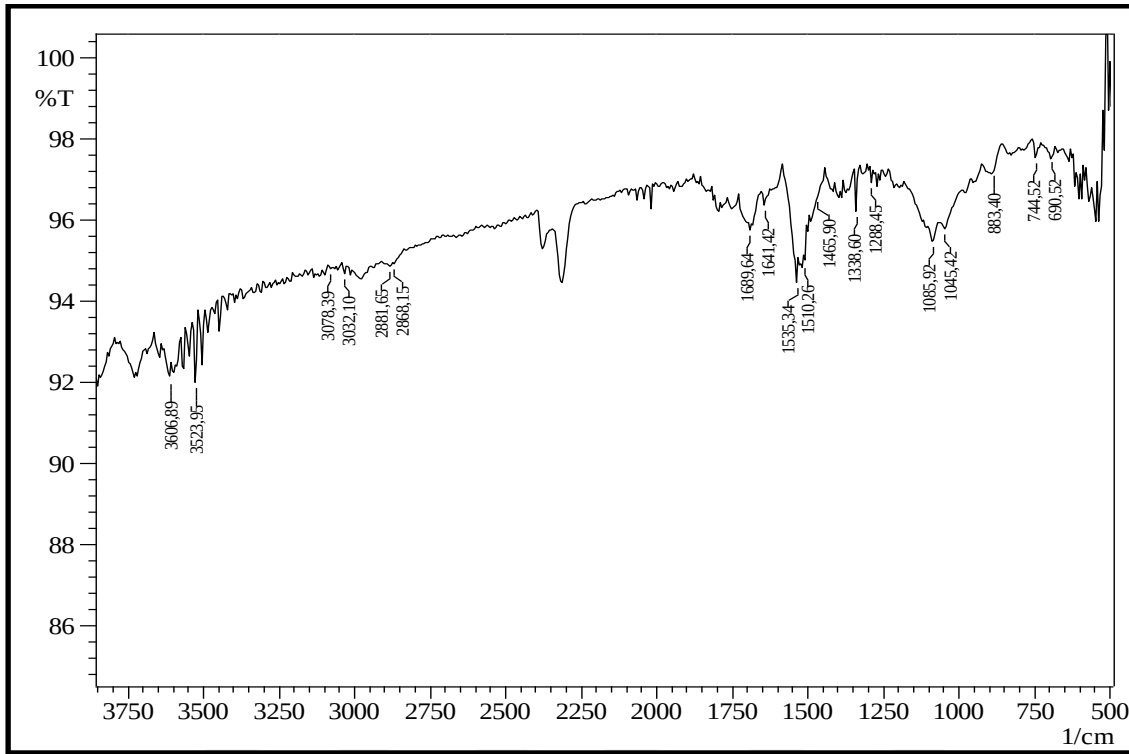
Şekil 5.18. 14 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



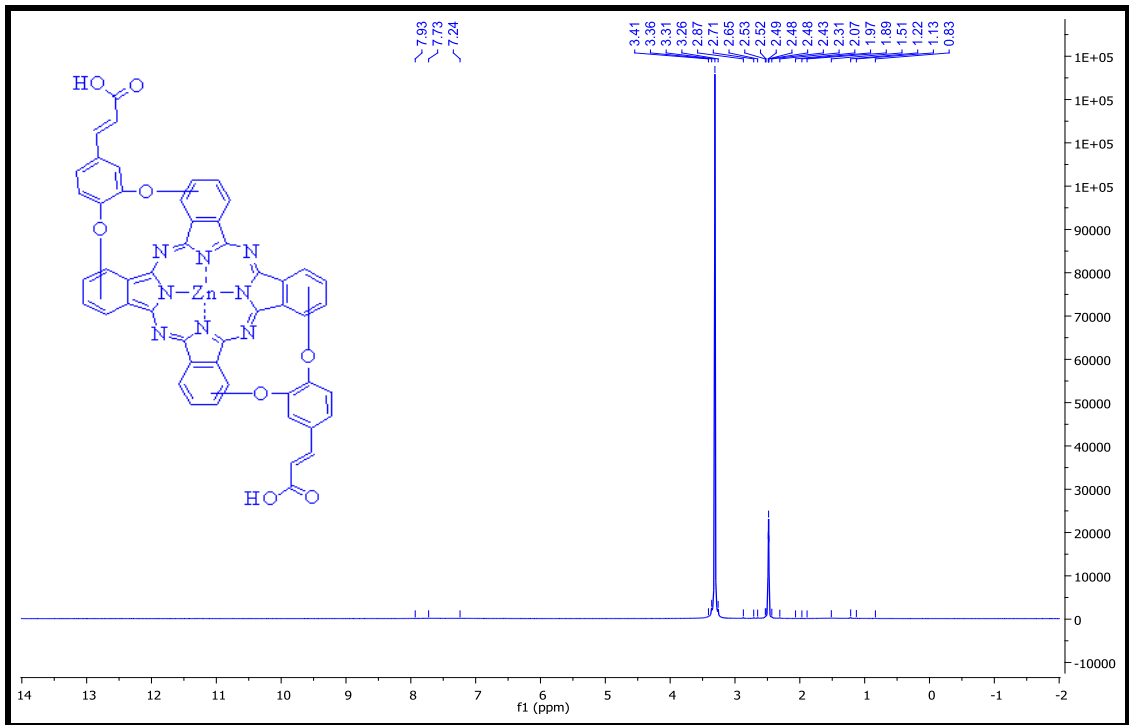
Şekil 5.19. 14 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



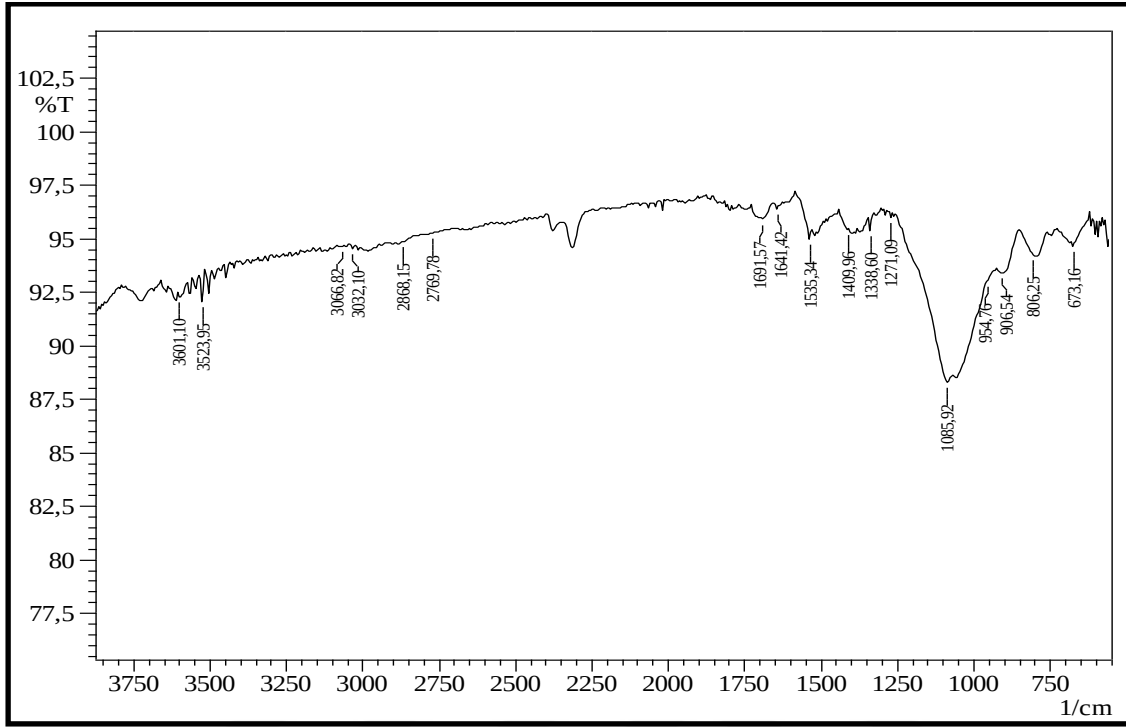
Şekil 5.20. 14 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu.



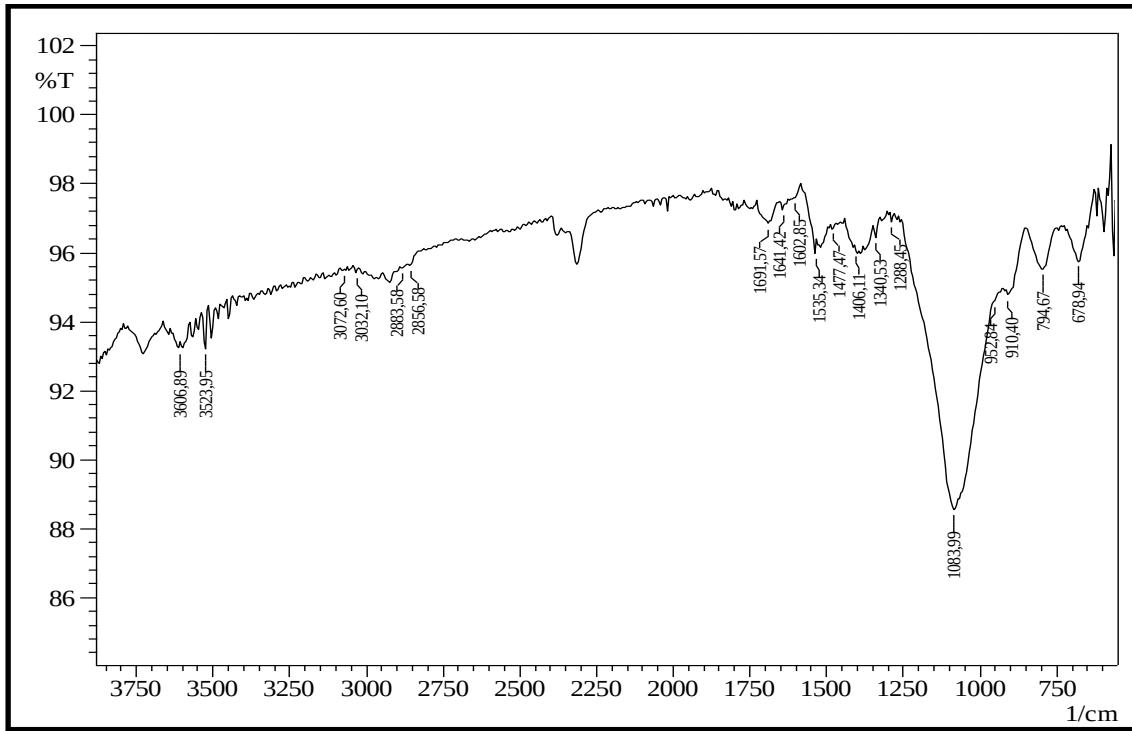
Şekil 5.21. 15 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



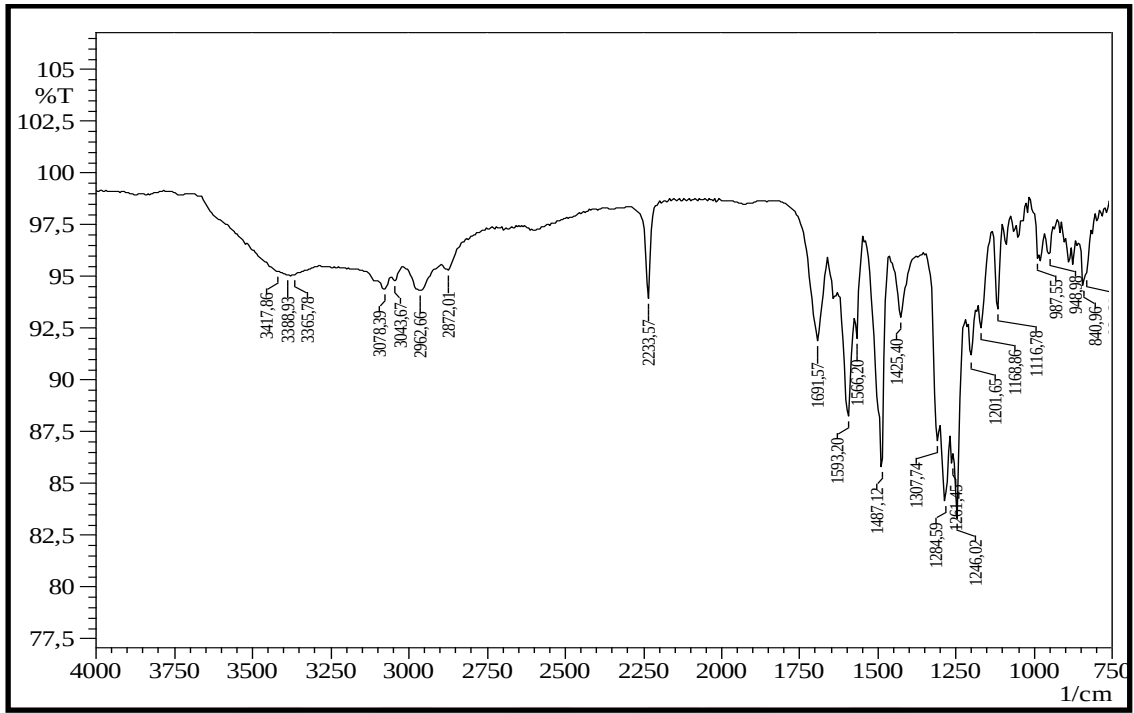
Şekil 5.22. 15 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



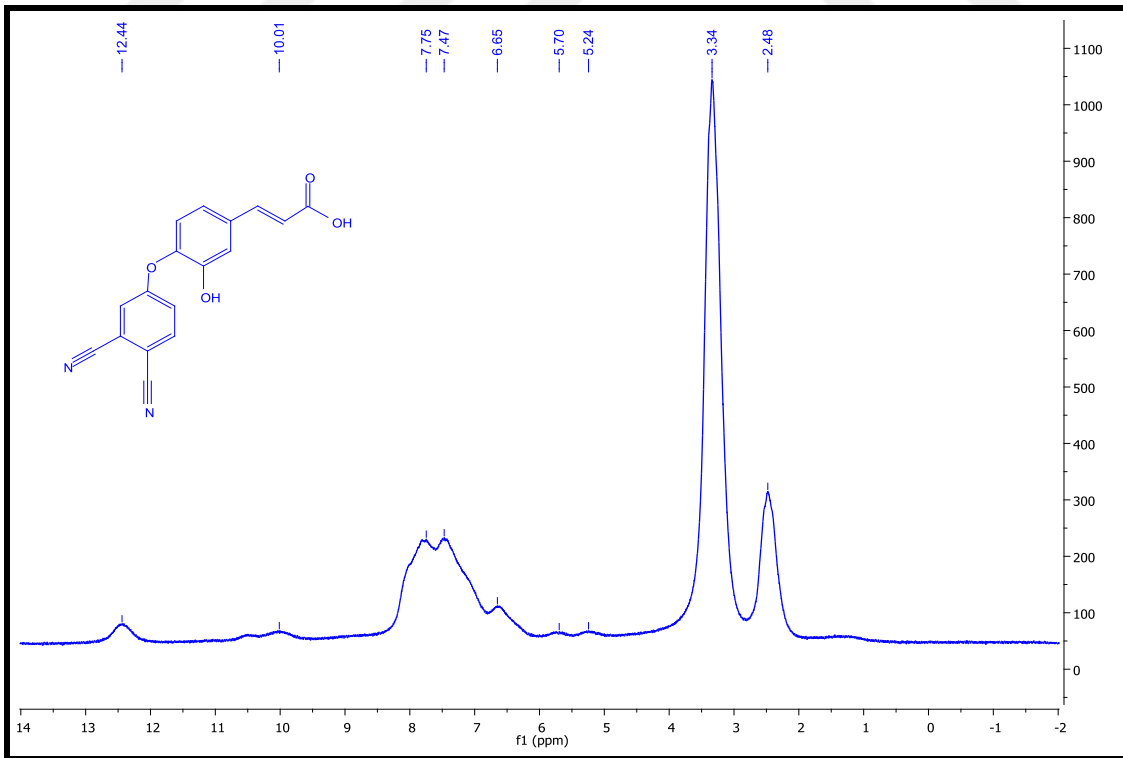
Şekil 5.23. 16 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



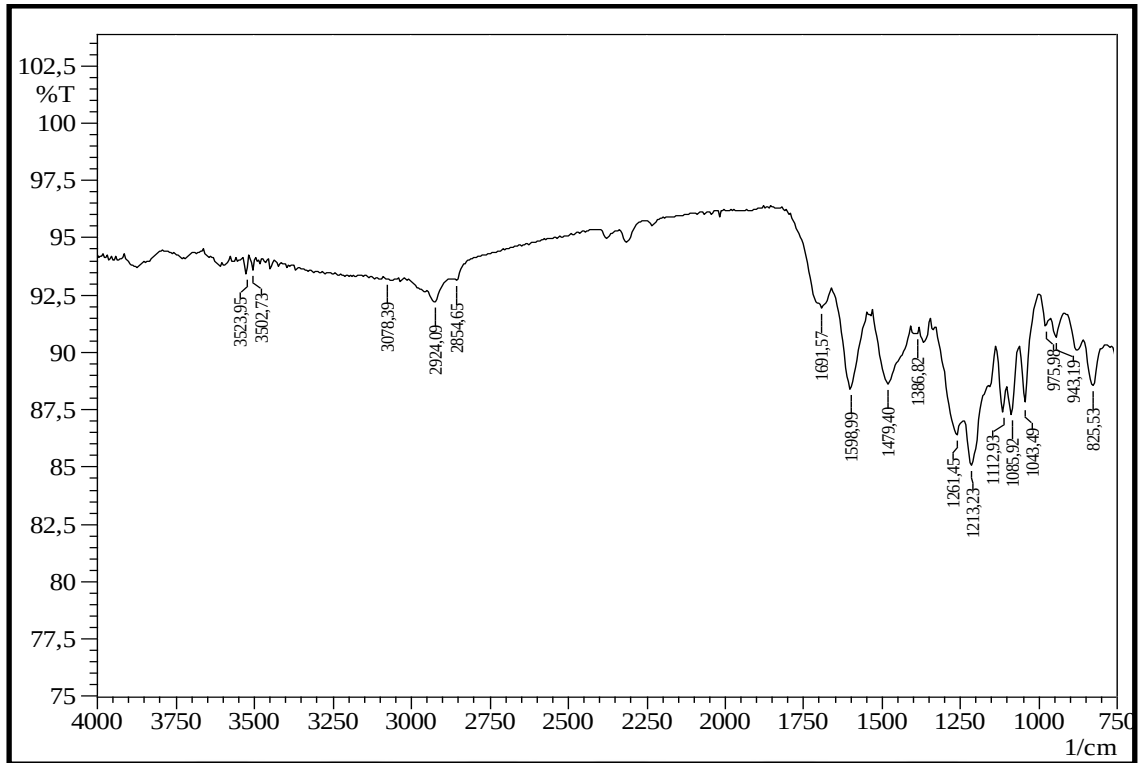
Şekil 5.24. 17 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



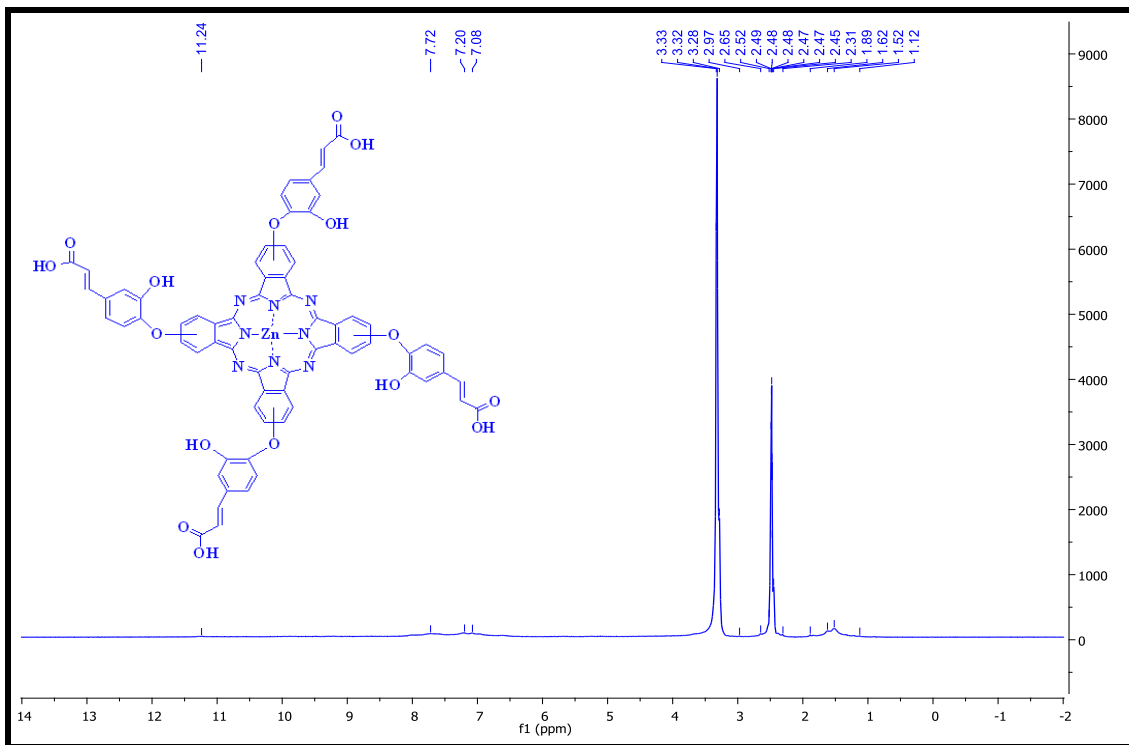
Şekil 5.25. 18 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



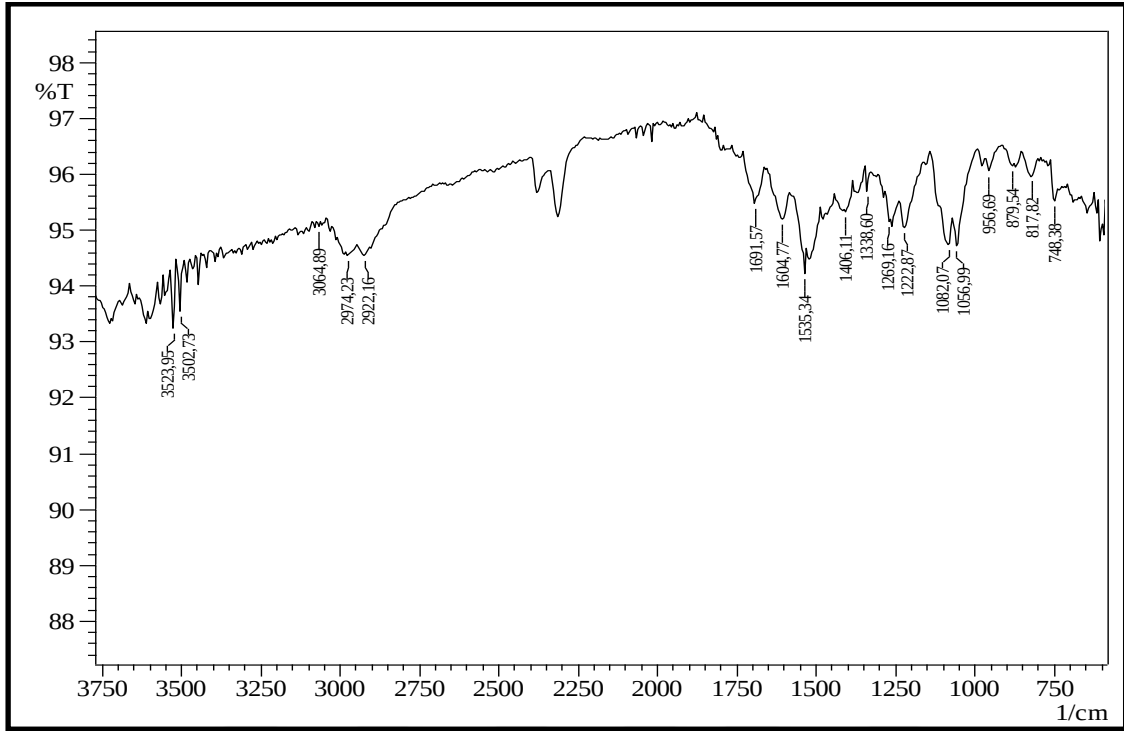
Şekil 5.26. 18 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu.



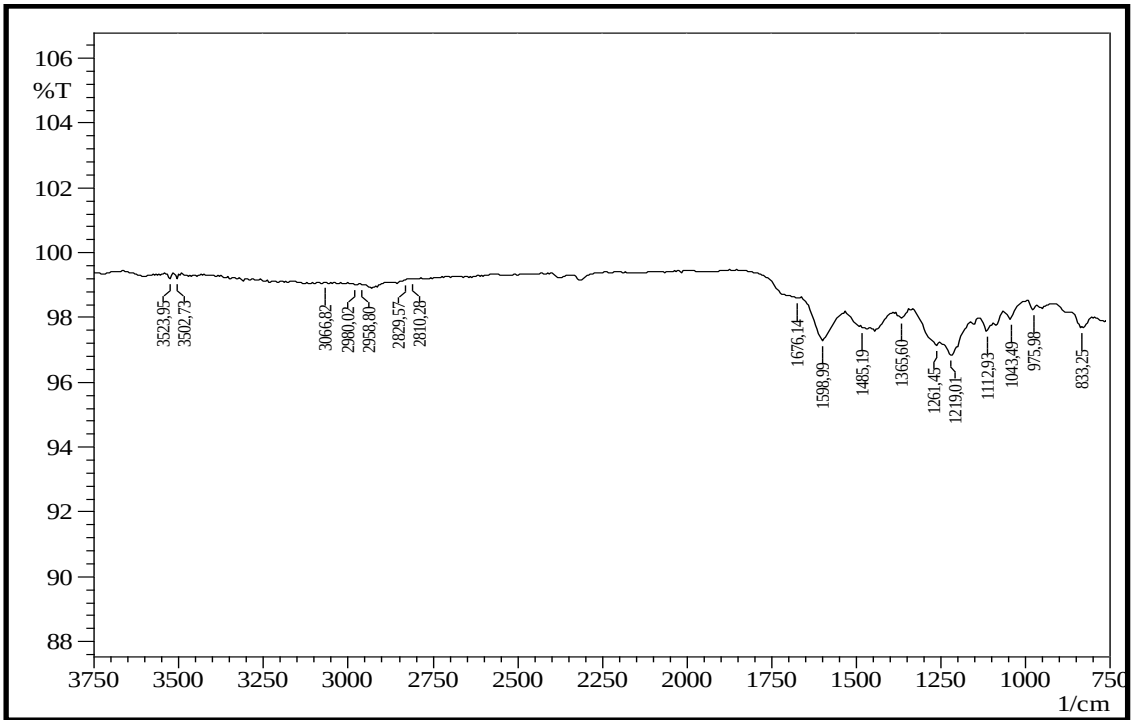
Şekil 5.27. 19 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



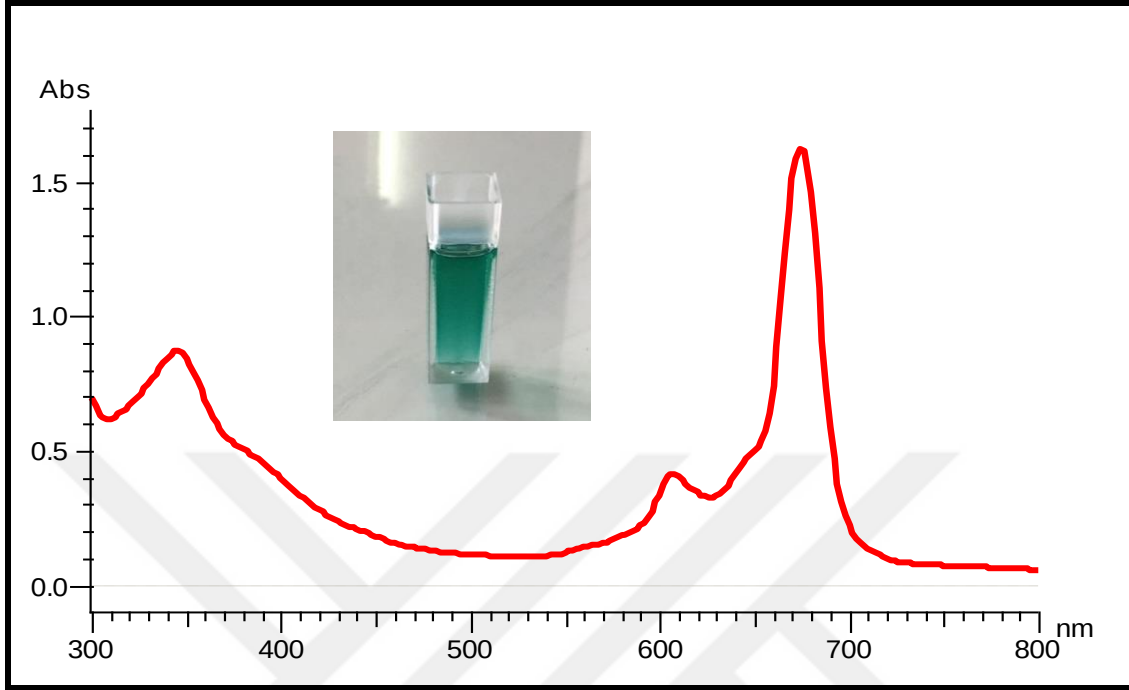
Şekil 5.28. 19 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu.



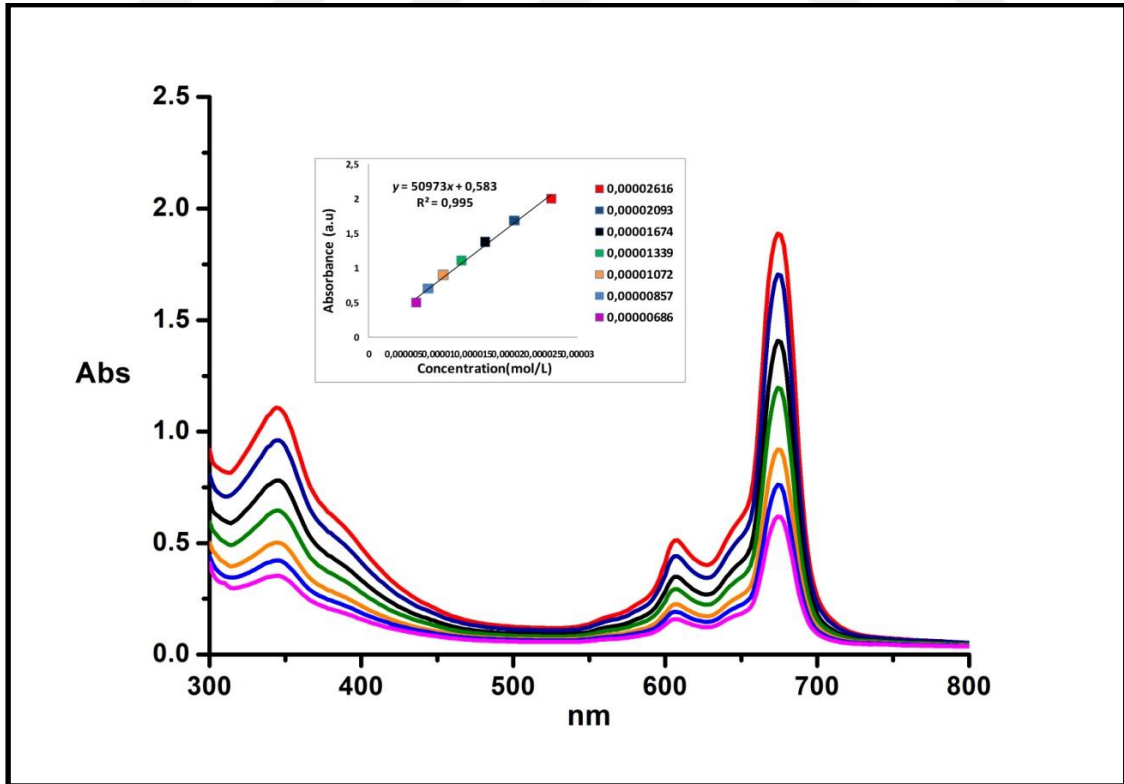
Şekil 5.29. 20 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



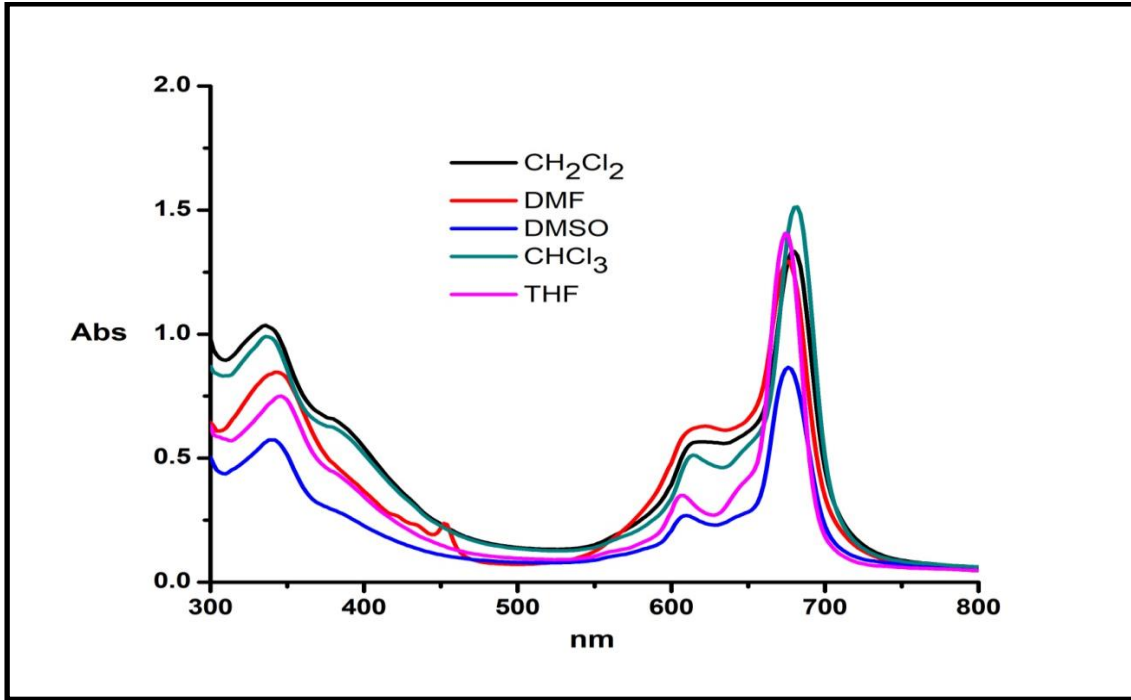
Şekil 5.30. 21 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



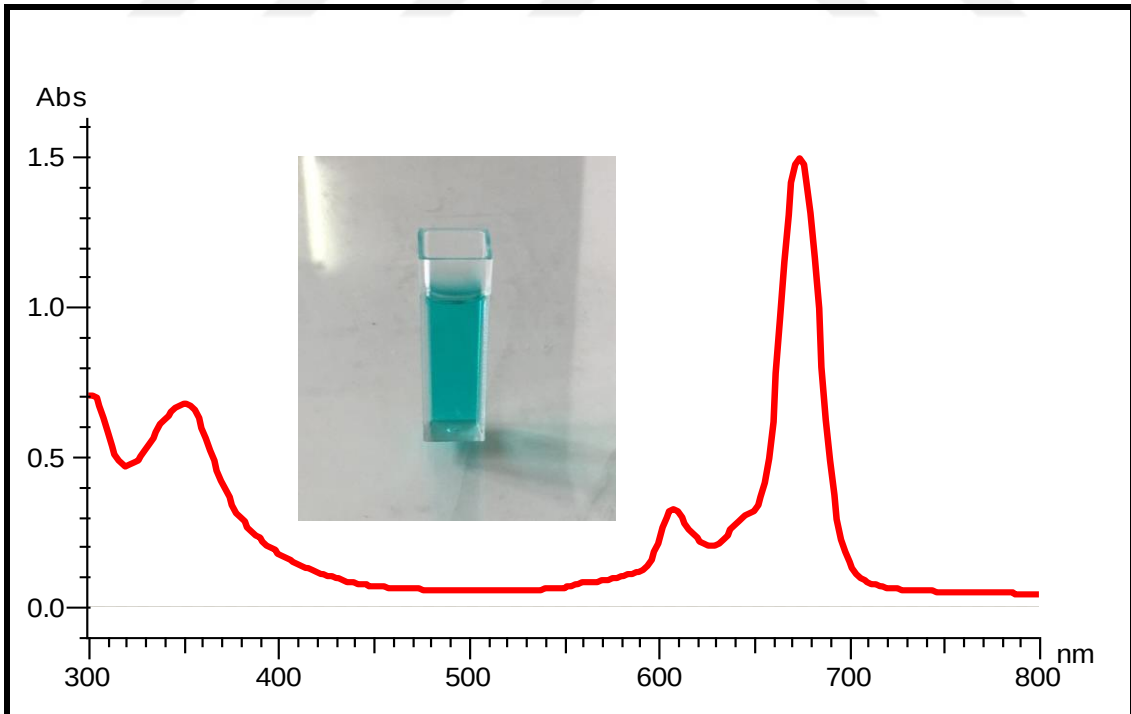
Şekil 5.31. 4 bileşiğinin THF'deki UV-Vis spektrumu.



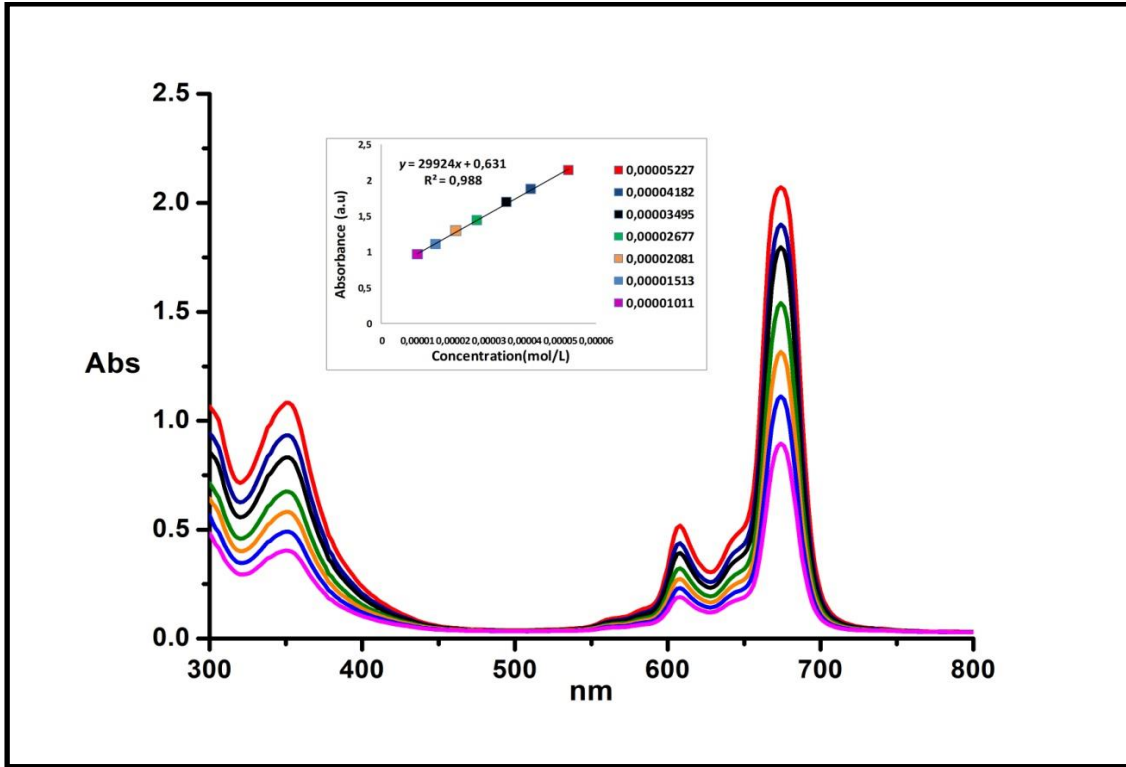
Şekil 5.32. 4 bileşiğinin THF'deki agregasyon grafiği.



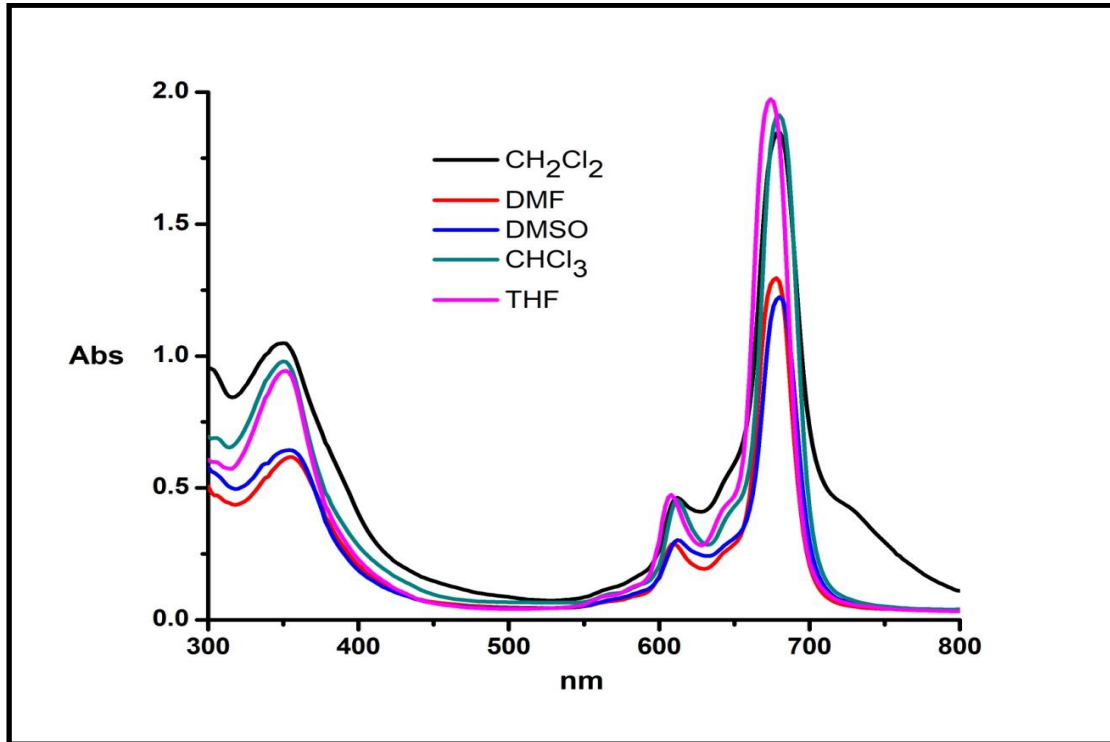
Şekil 5.33. 4 bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV-Vis spektrum grafiği.



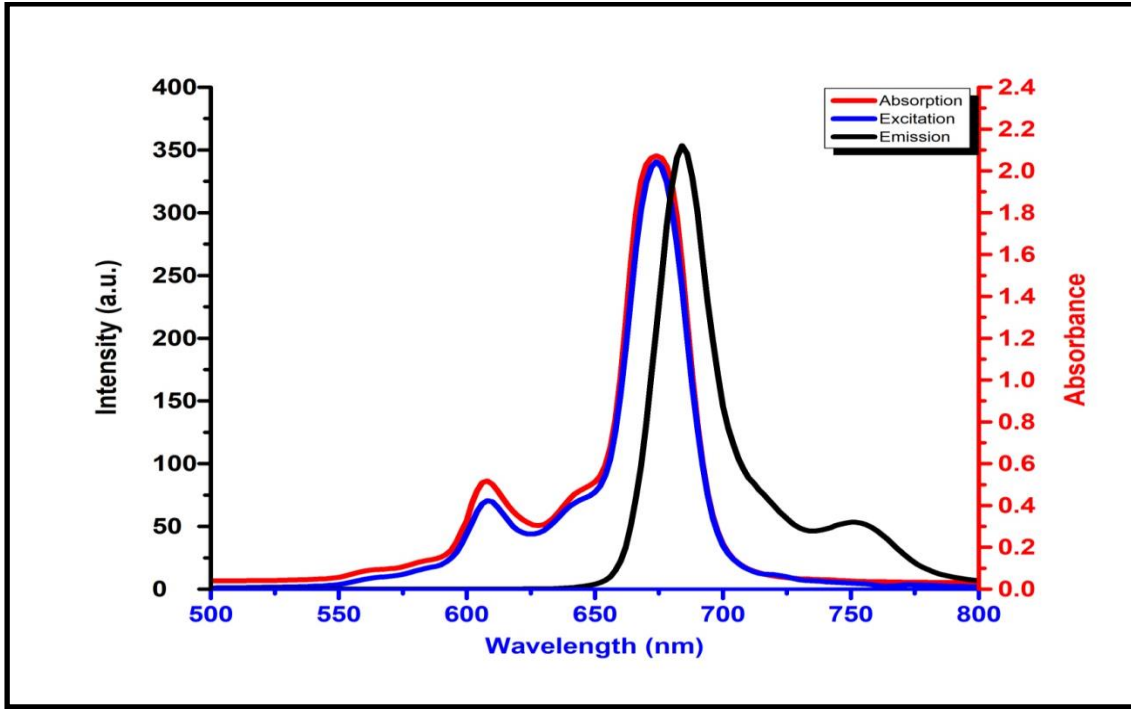
Şekil 5.34. 5 bileşiğinin THF'deki UV-Vis spektrumu.



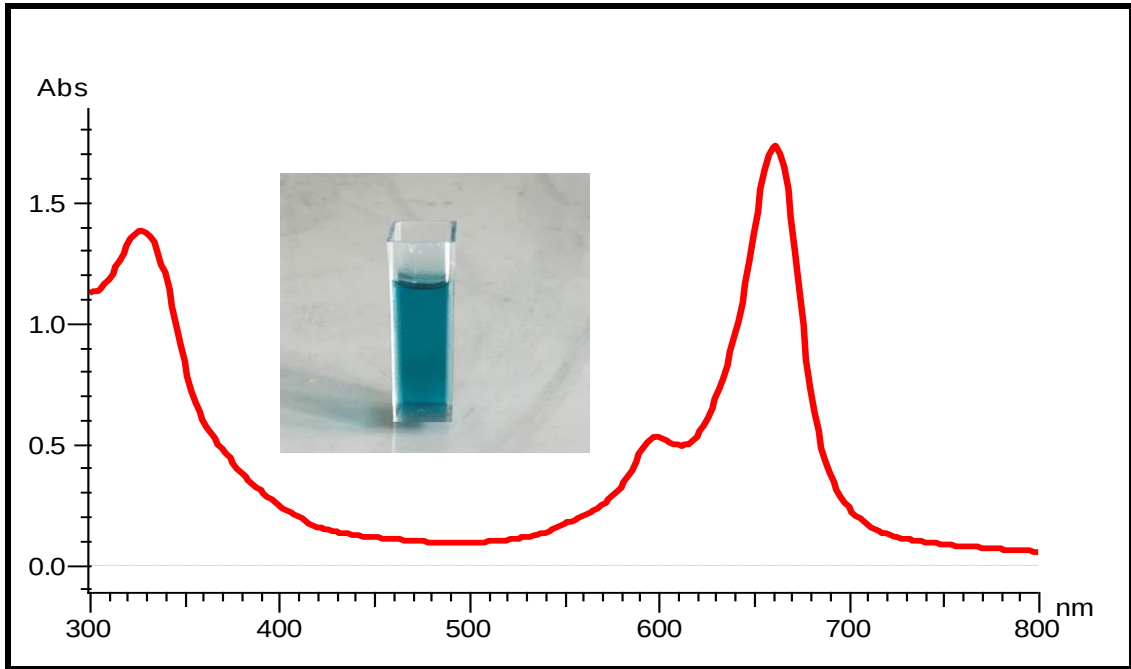
Şekil 5.35. 5 bileşiğinin THF'deki agregasyon grafiği.



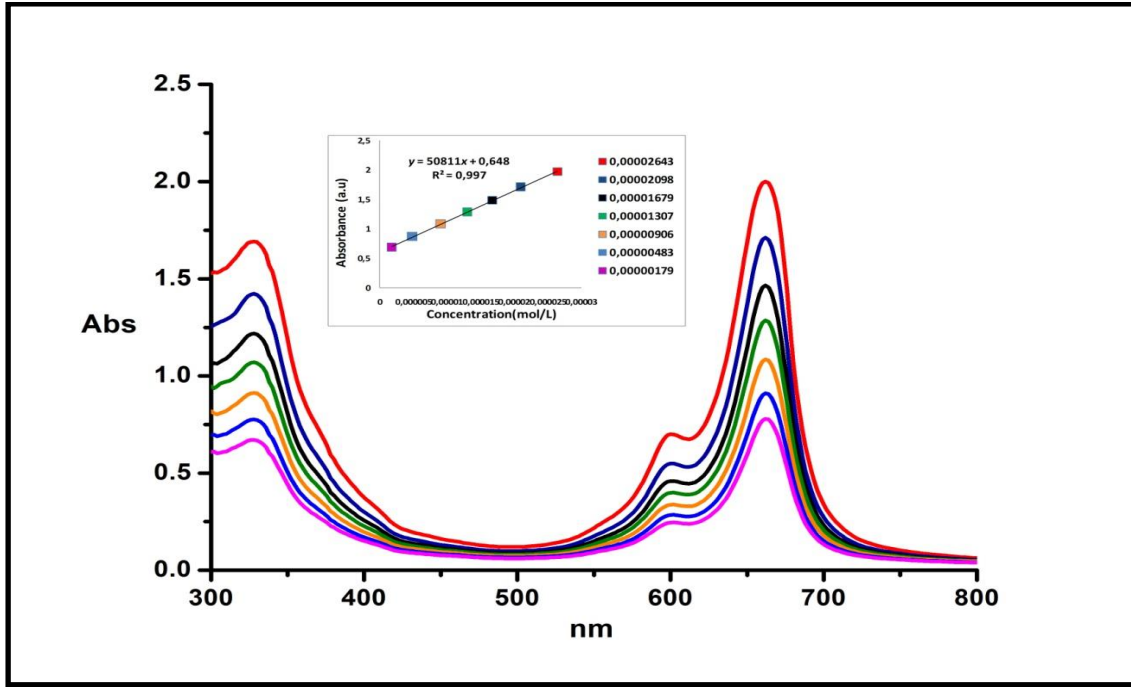
Şekil 5.36. 5 bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV-Vis spektrum grafiği.



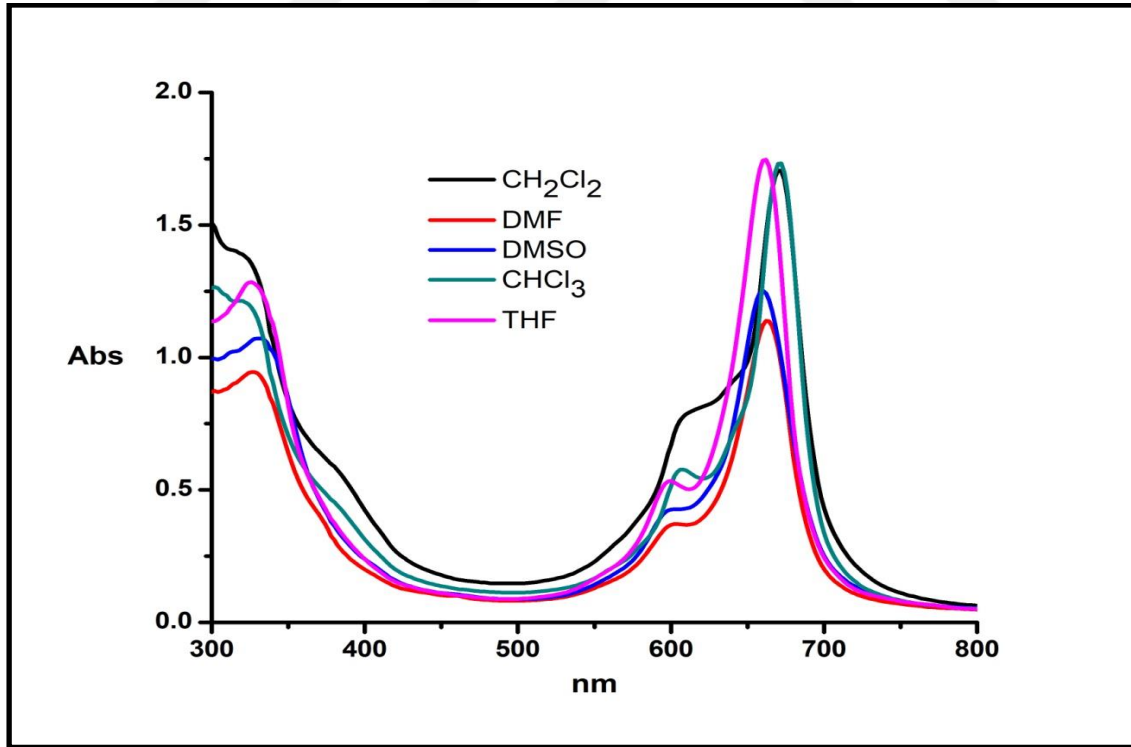
Şekil 5.37. 5 bileşiğinin THF içerisindeki absorpsiyon, eksitasyon ve emisyon spektrum grafiği (λ_{ex} : 674 nm).



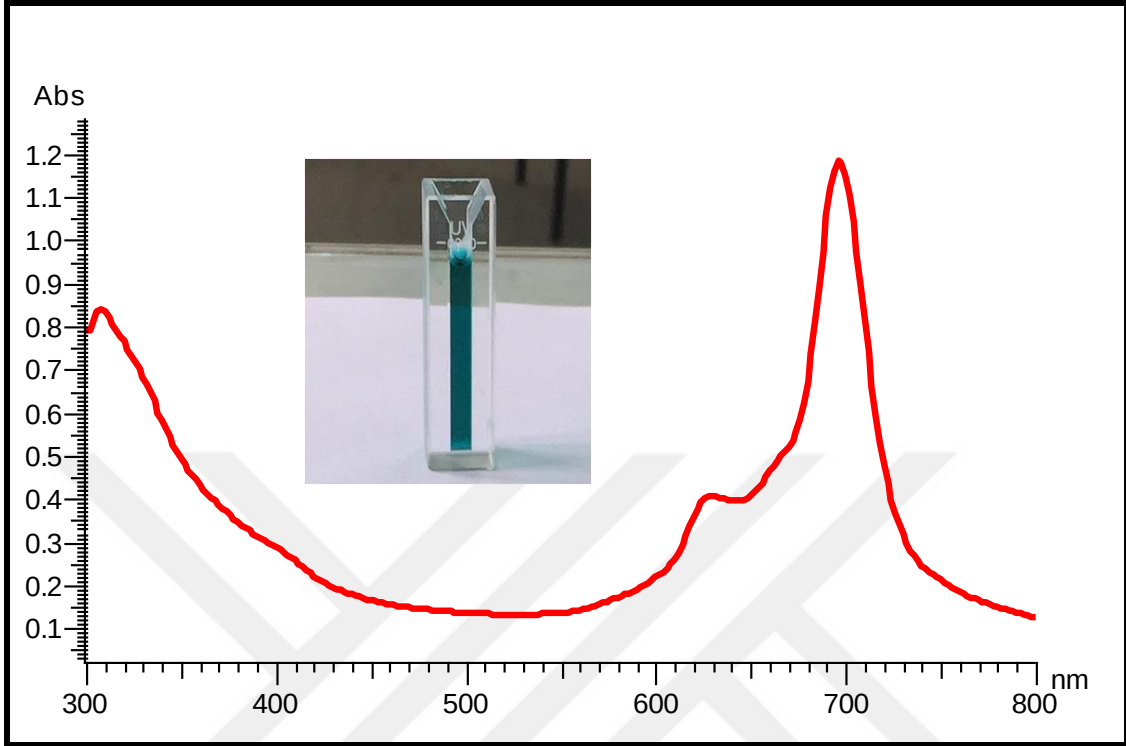
Şekil 5.38. 6 bileşiğinin THF'deki UV-Vis spektrumu.



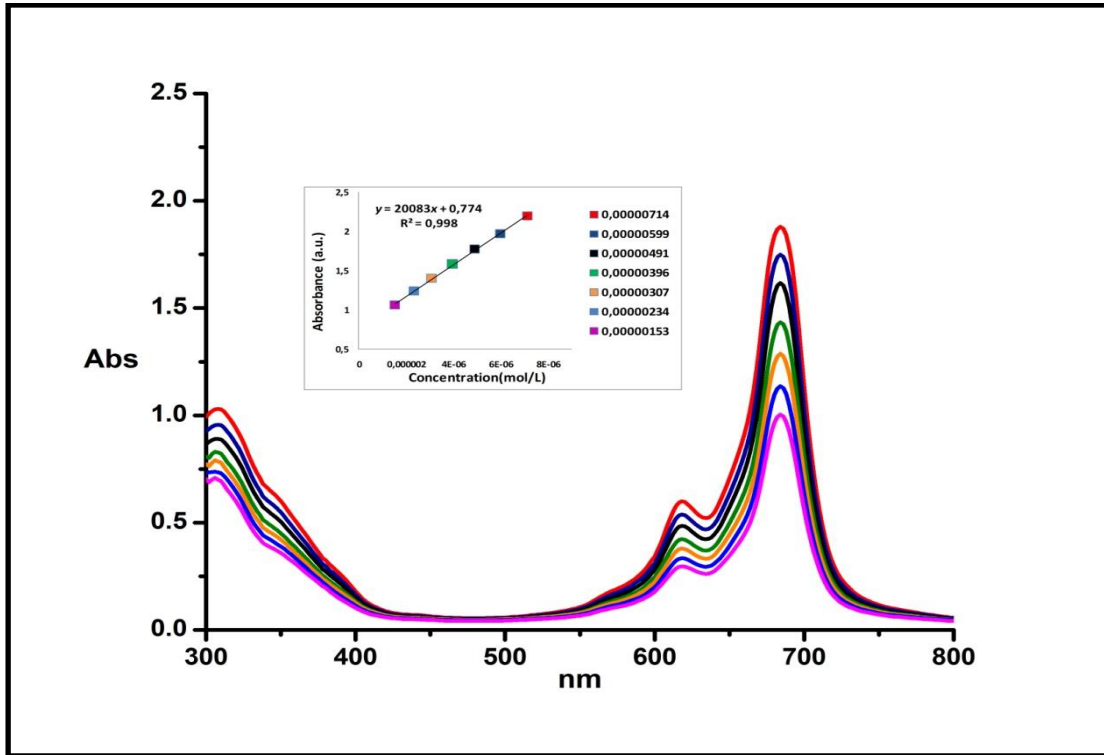
Şekil 5.39. 6 bileşiğinin THF'deki agregasyon grafiği.



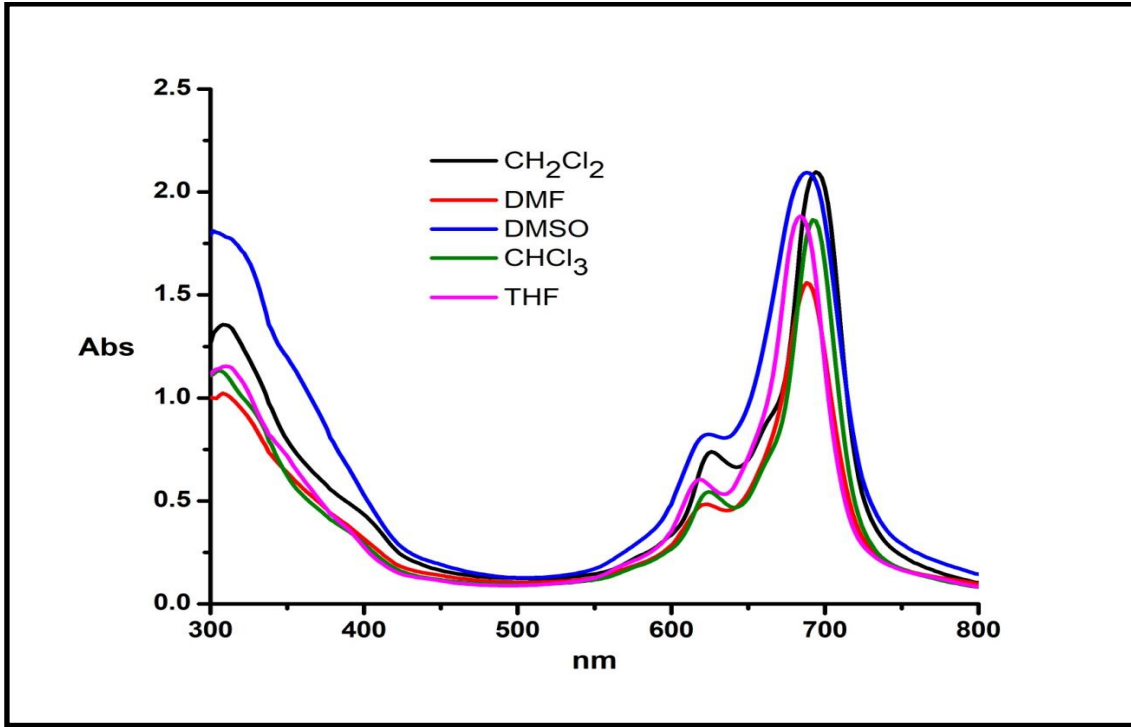
Şekil 5.40. 6 bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV-Vis spektrum grafiği.



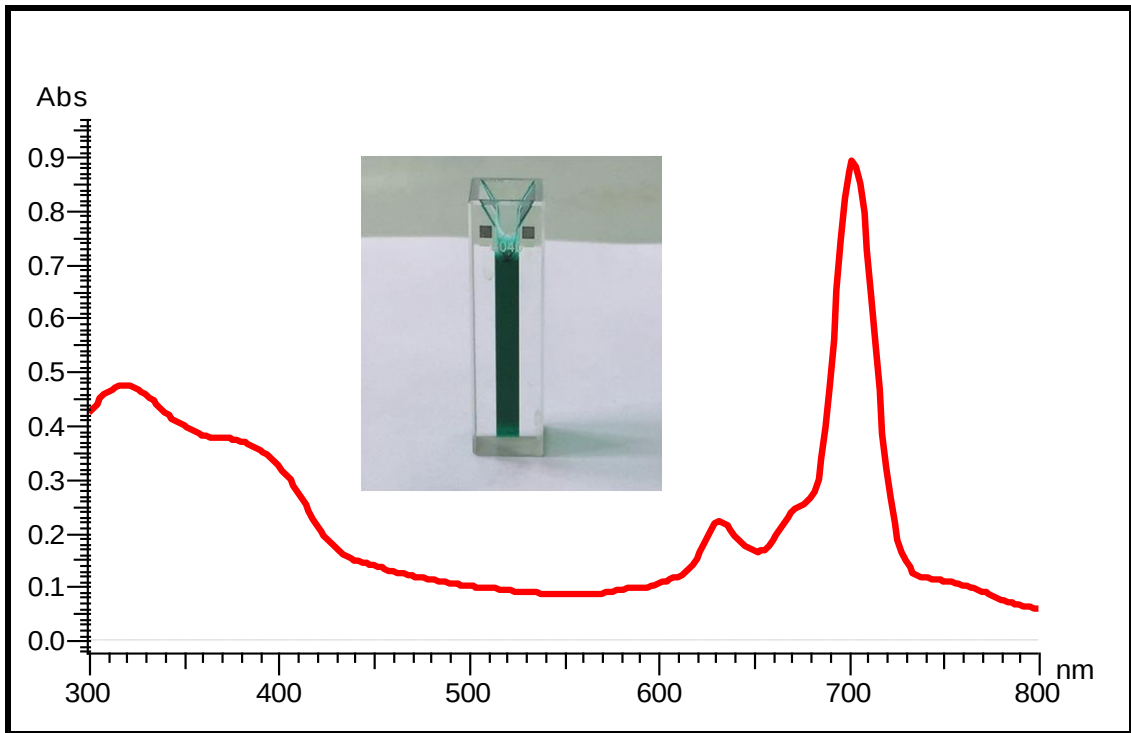
Şekil 5.41. 10 bileşiğinin THF'deki UV-Vis spektrumu.



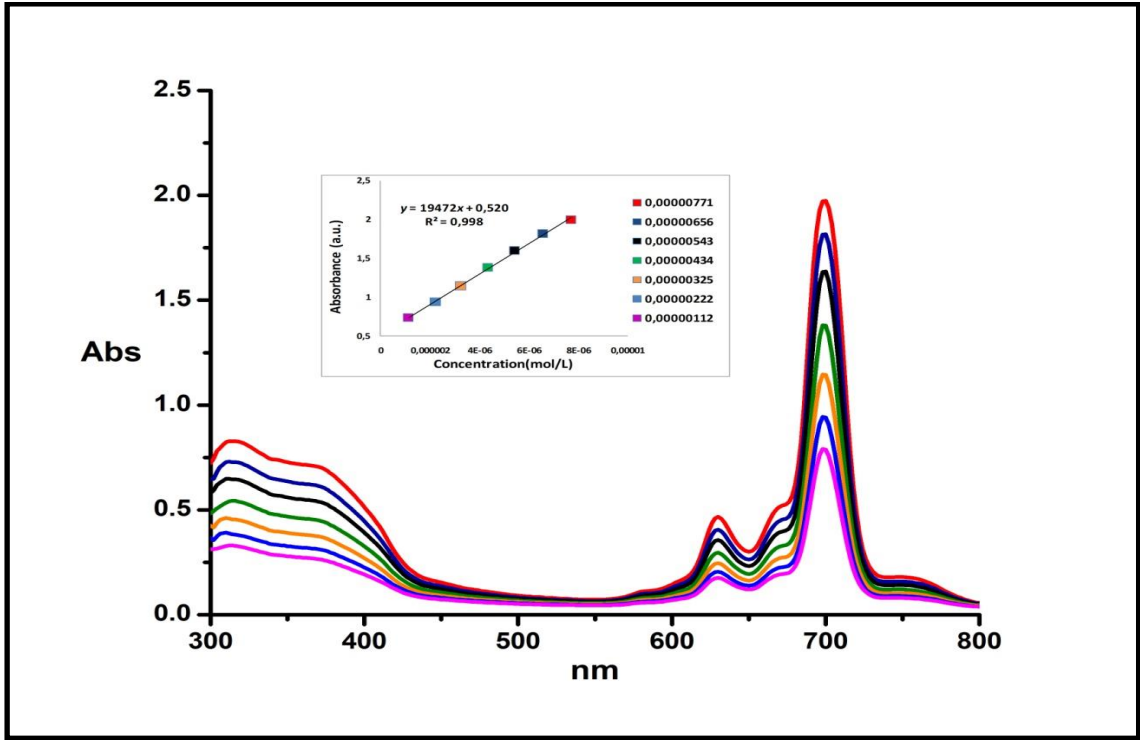
Şekil 5.42. 10 bileşiğinin THF'deki agregasyon grafiği.



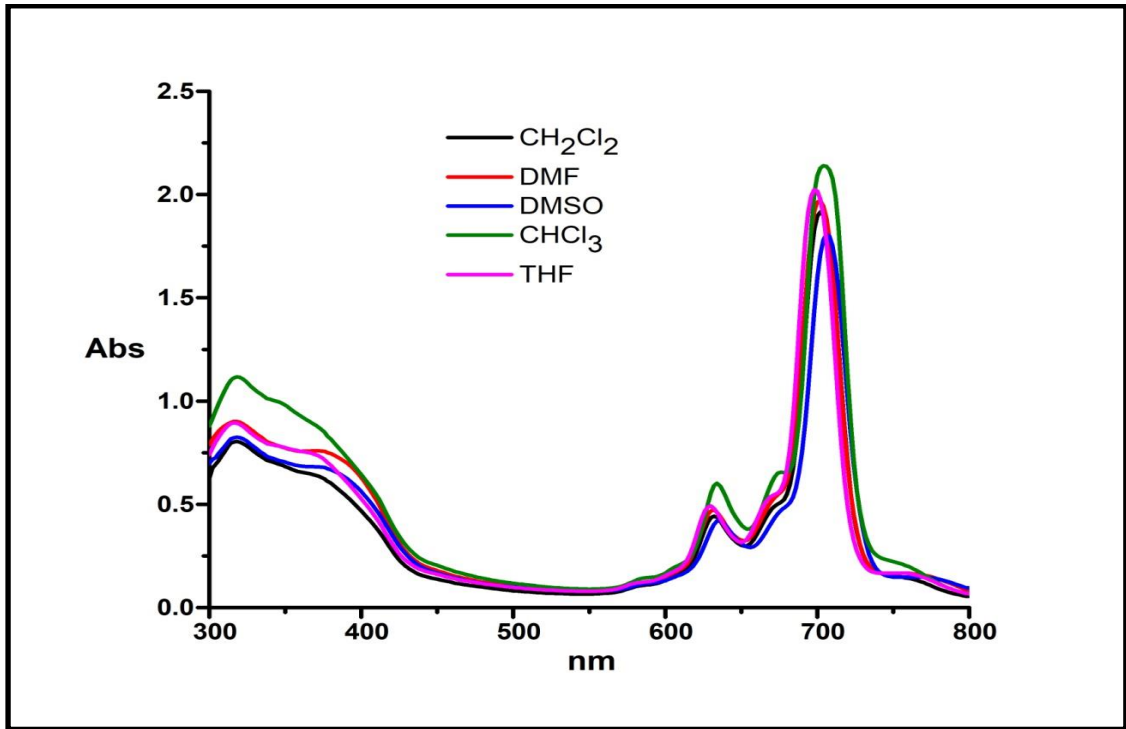
Şekil 5.43. 10 bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV-Vis spektrum grafiği.



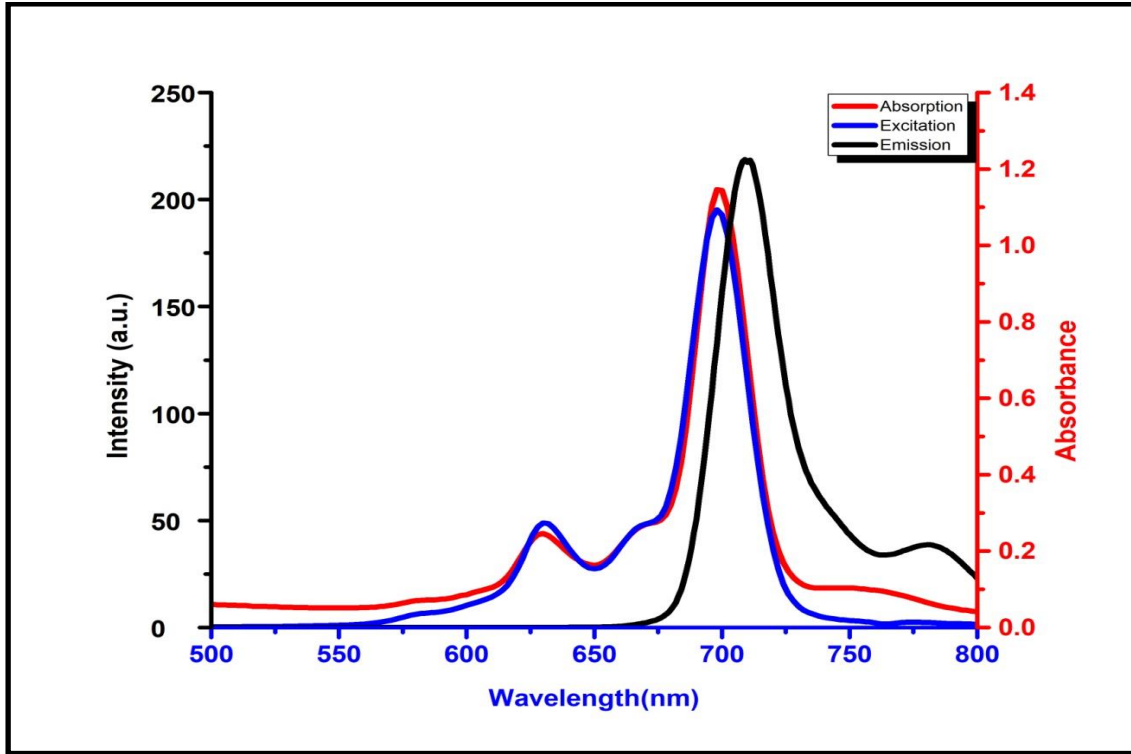
Şekil 5.44. 11 bileşiğinin THF'deki UV-Vis spektrumu.



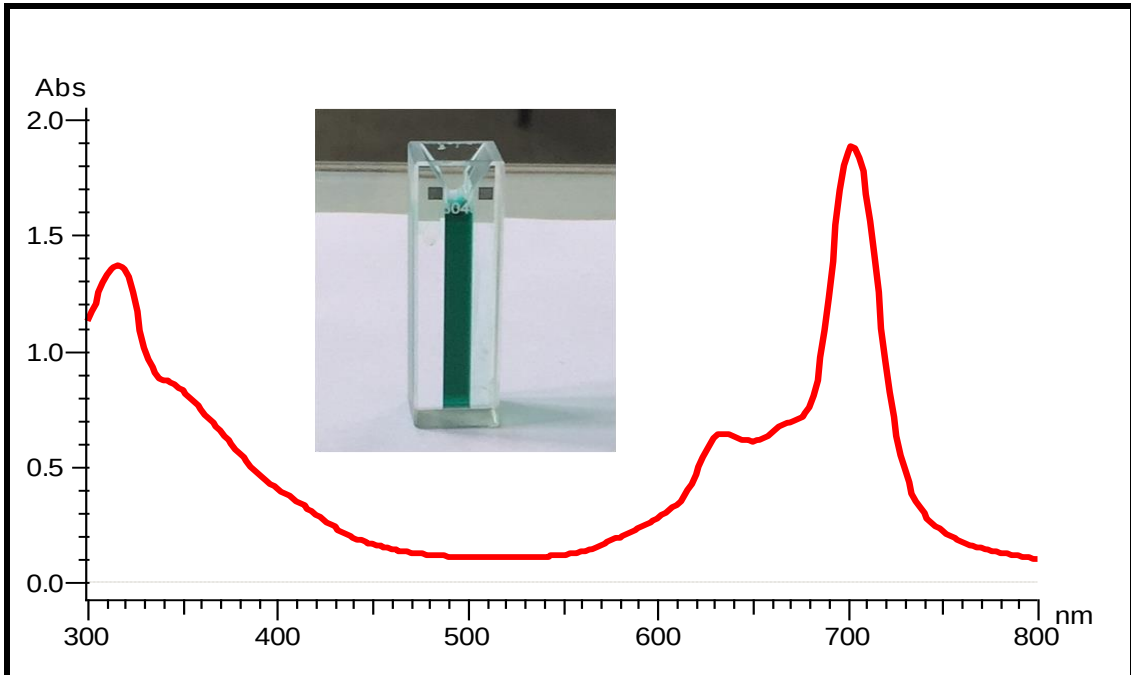
Şekil 5.45. 11 bileşiğinin THF'deki agregasyon grafiği.



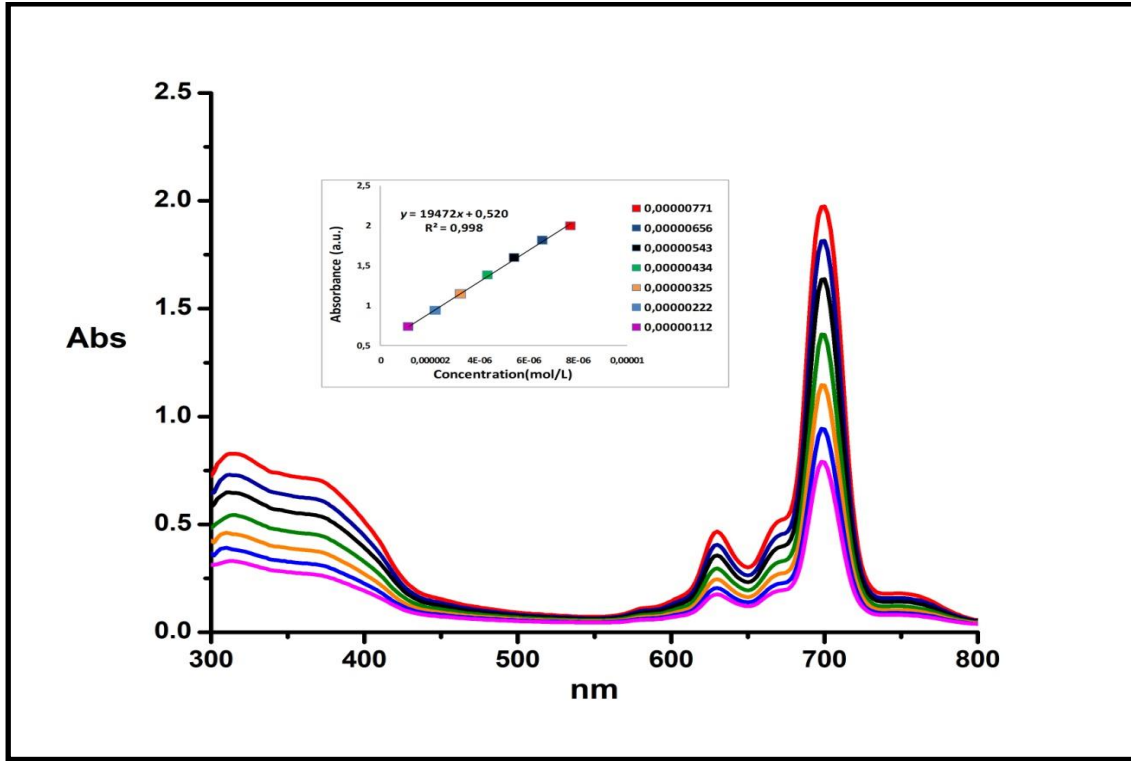
Şekil 5.46. 11 bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV-Vis spektrum grafiği.



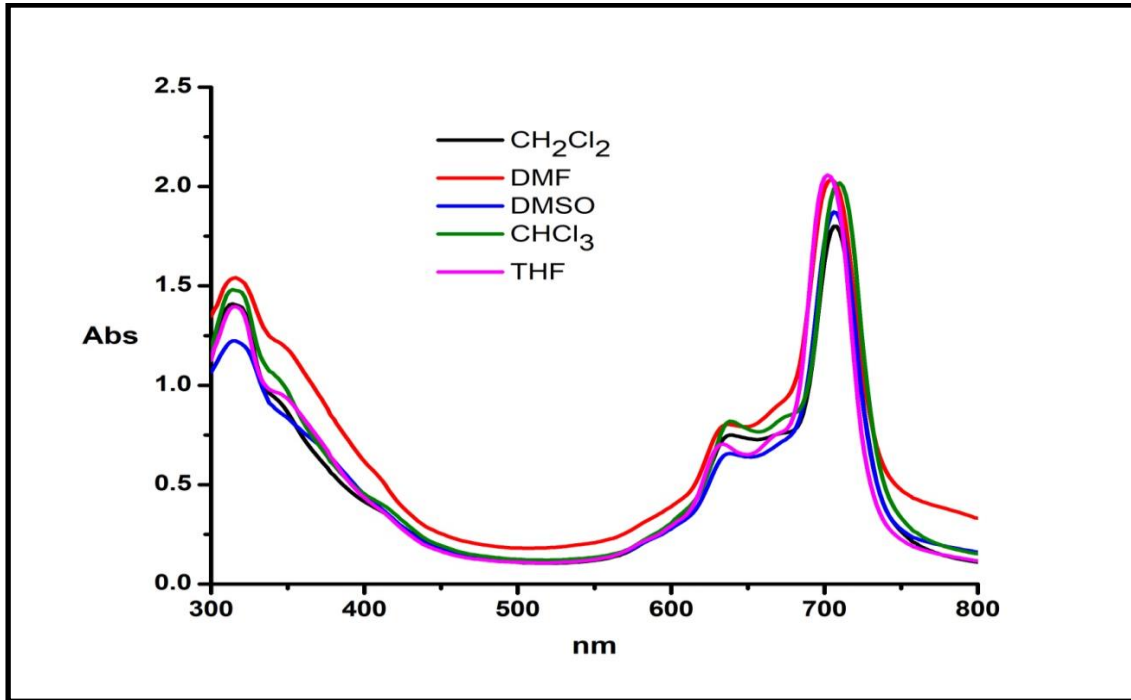
Şekil 5.47. 11 bileşiğinin THF içerisindeki absorpsiyon, eksitasyon ve emisyon spektrum grafiği (λ_{ex} : 698 nm).



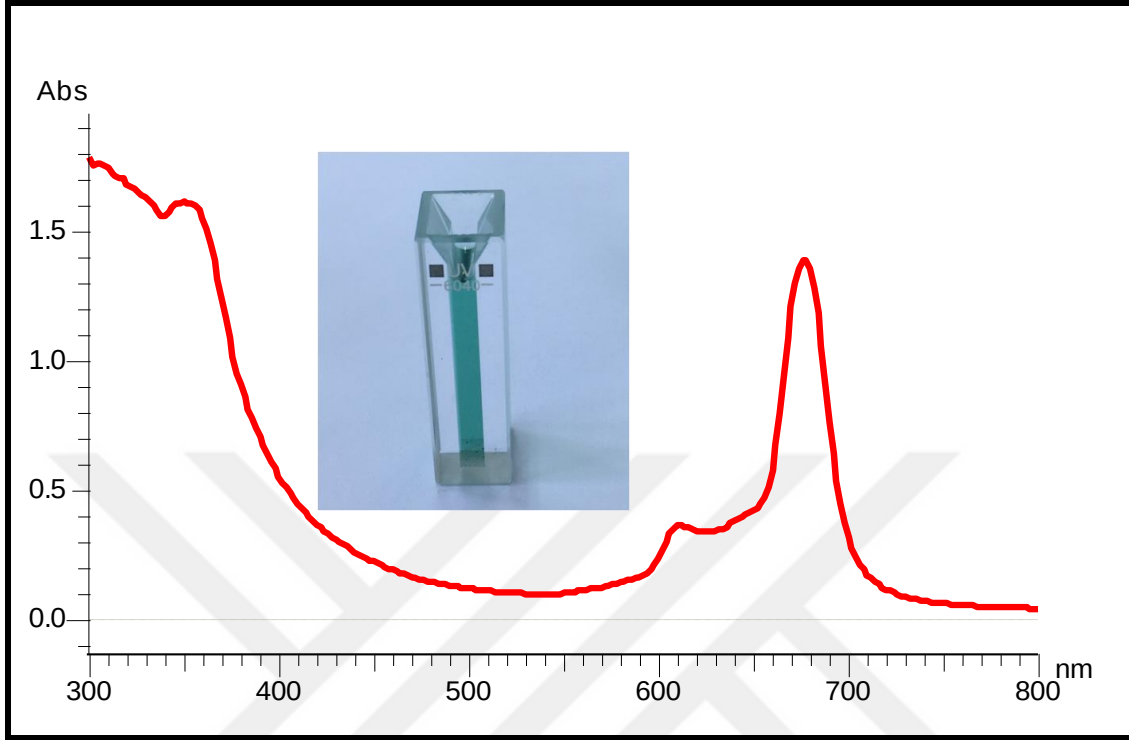
Şekil 5.48. 12 bileşiğinin THF'deki UV-Vis spektrumu.



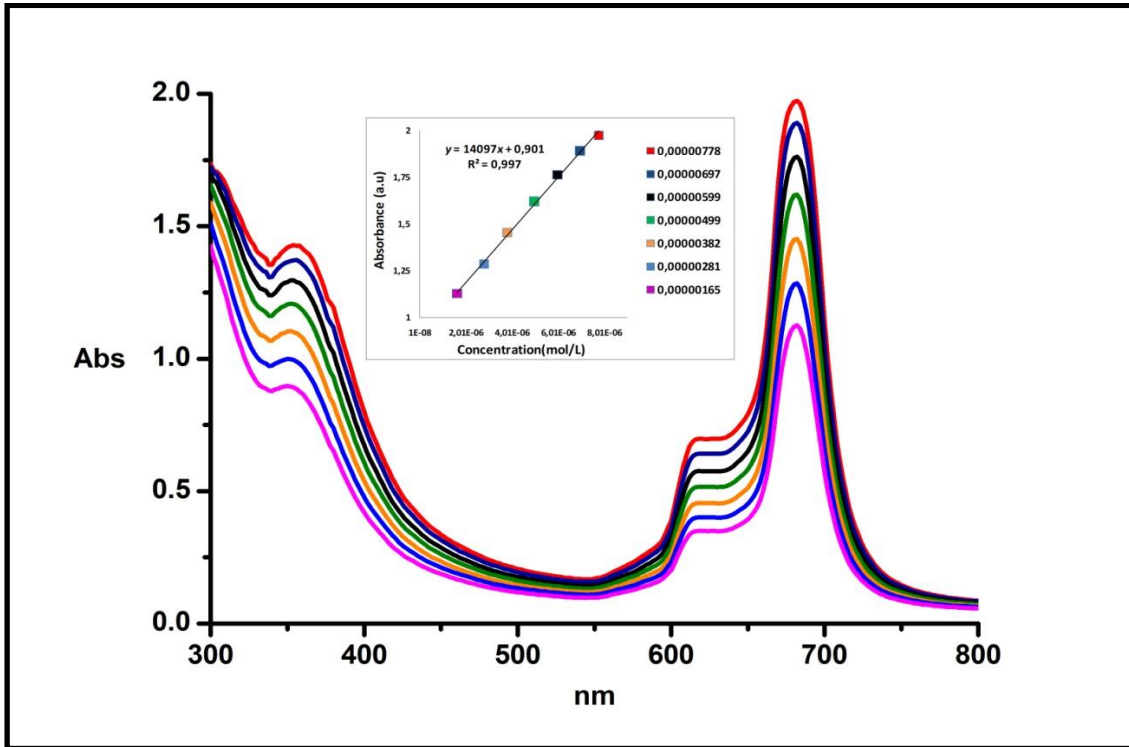
Şekil 5.49. 12 bileşiğinin THF'deki agregasyon grafiği.



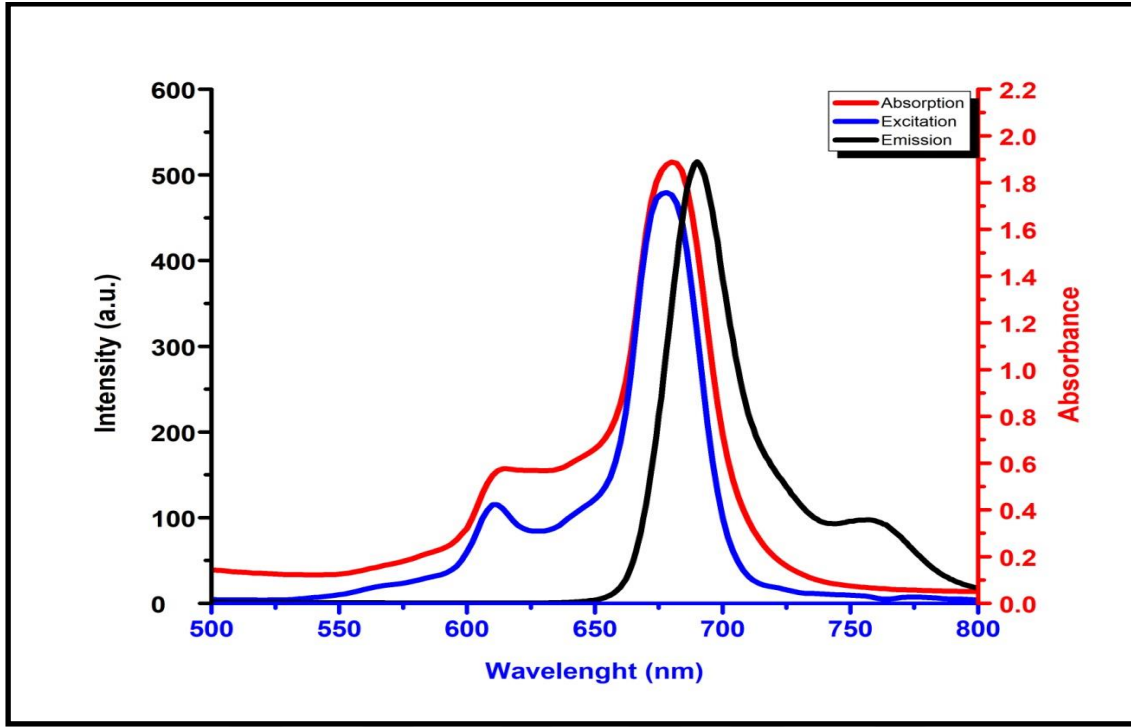
Şekil 5.50. 12 bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV-Vis spektrum grafiği.



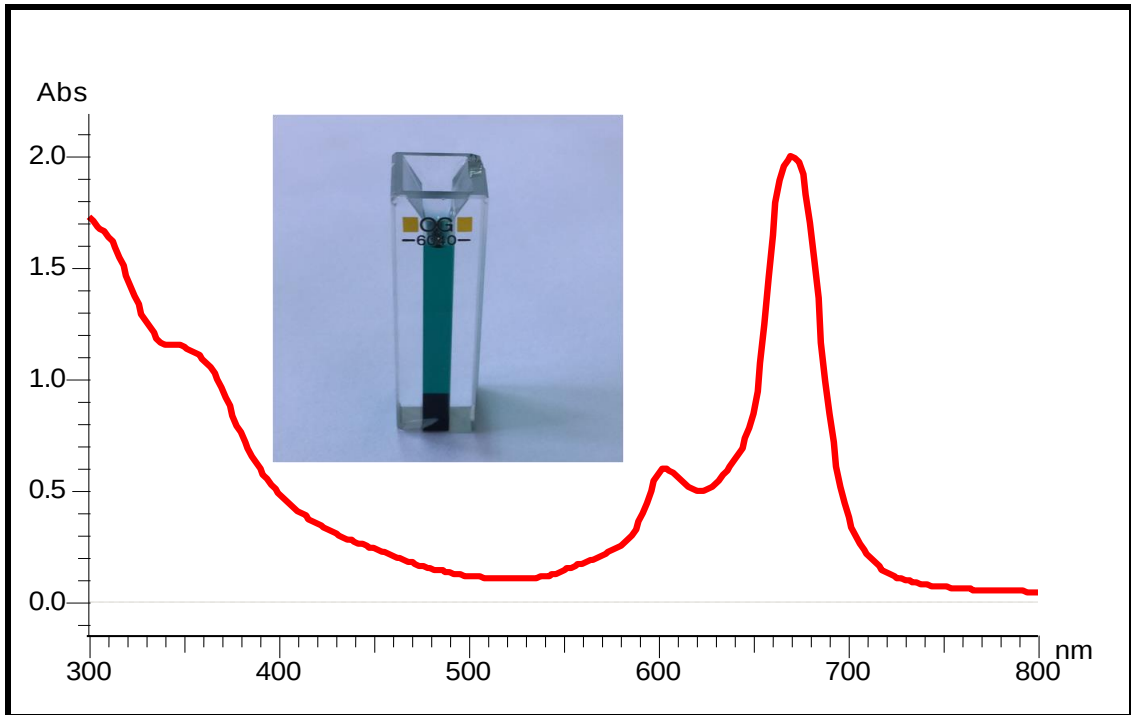
Şekil 5.51. 15 bileşiğinin THF'deki UV-Vis spektrumu.



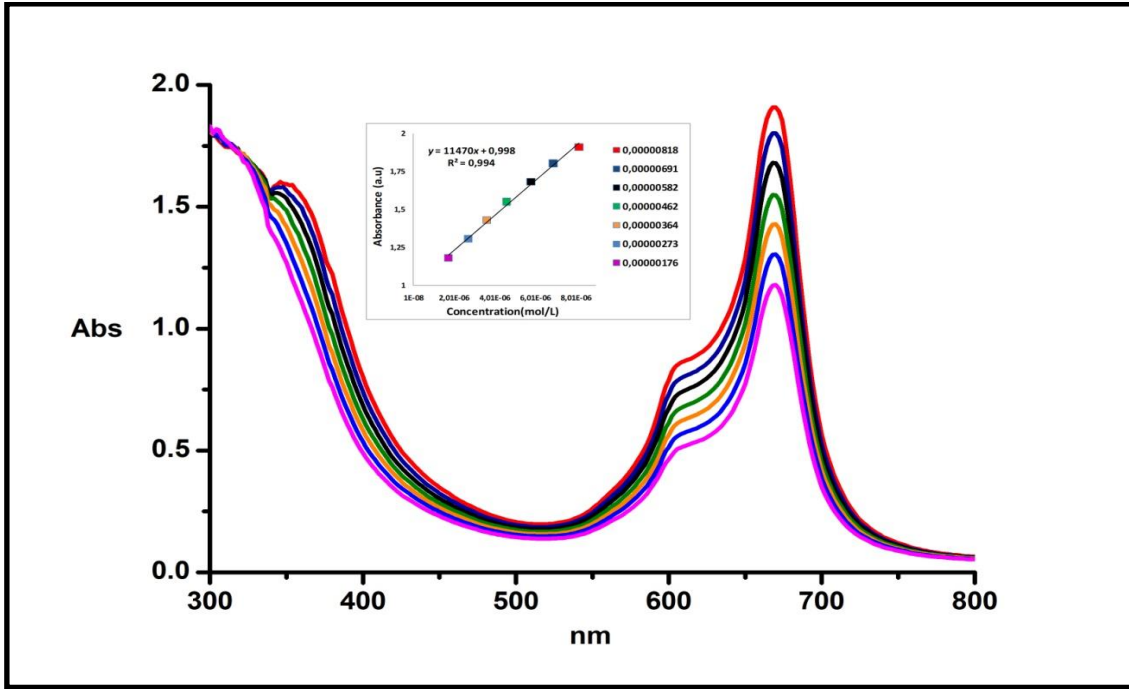
Şekil 5.52. 15 bileşiğinin DMF'deki agregasyon grafiği.



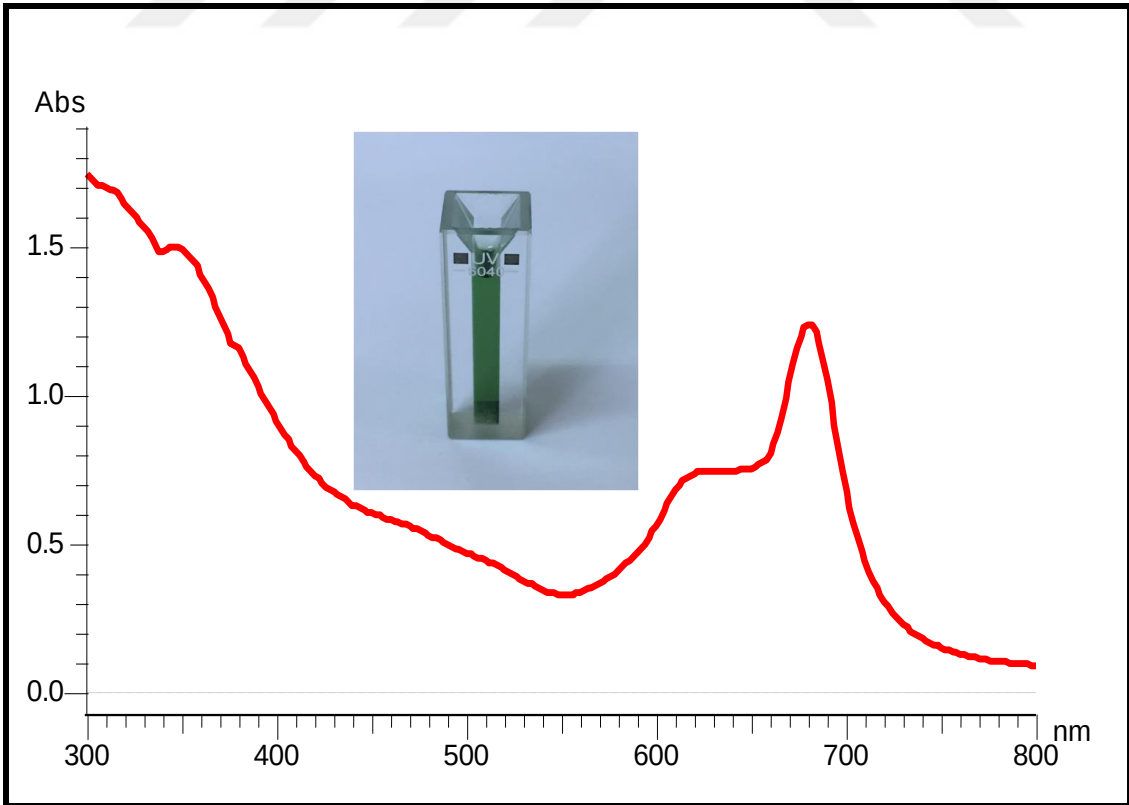
Şekil 5.53. 15 bileşiğinin DMF içerisindeki absorpsiyon, eksitasyon ve emisyon spektrum grafiği (λ_{ex} : 678 nm).



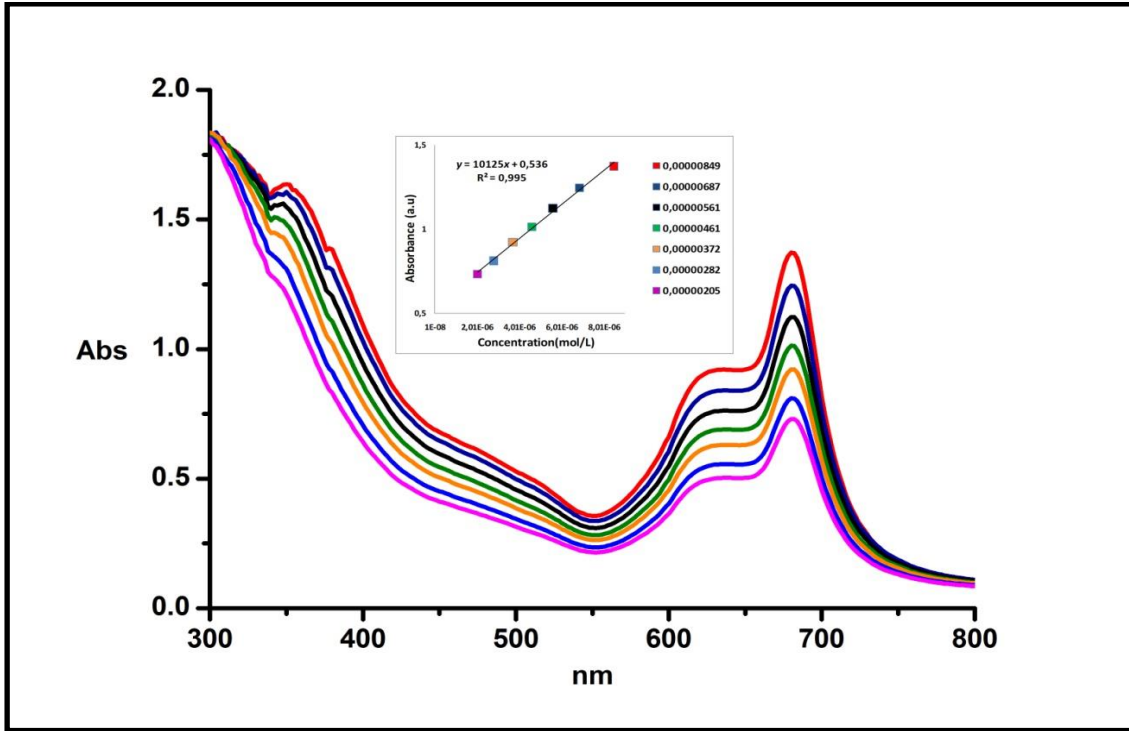
Şekil 5.54. 16 bileşiğinin THF'deki UV-Vis spektrumu.



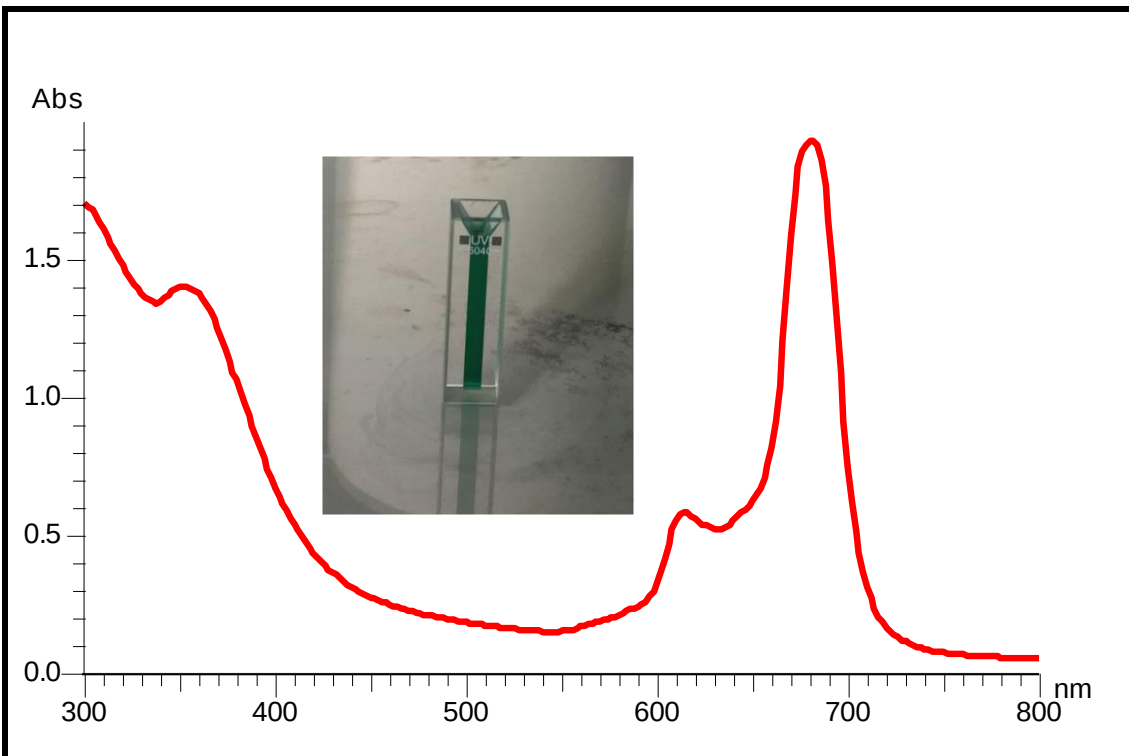
Şekil 5.55. 16 bileşiğinin DMF'deki agregasyon grafiği.



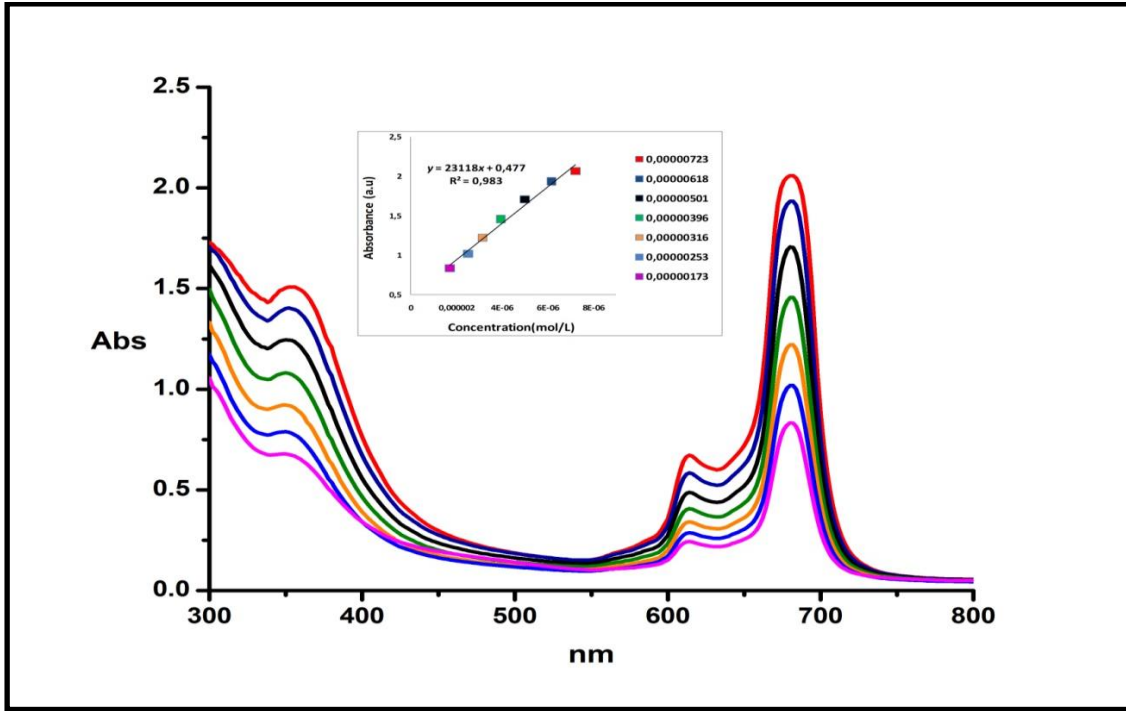
Şekil 5.56. 17 bileşiğinin THF'deki UV-Vis spektrumu.



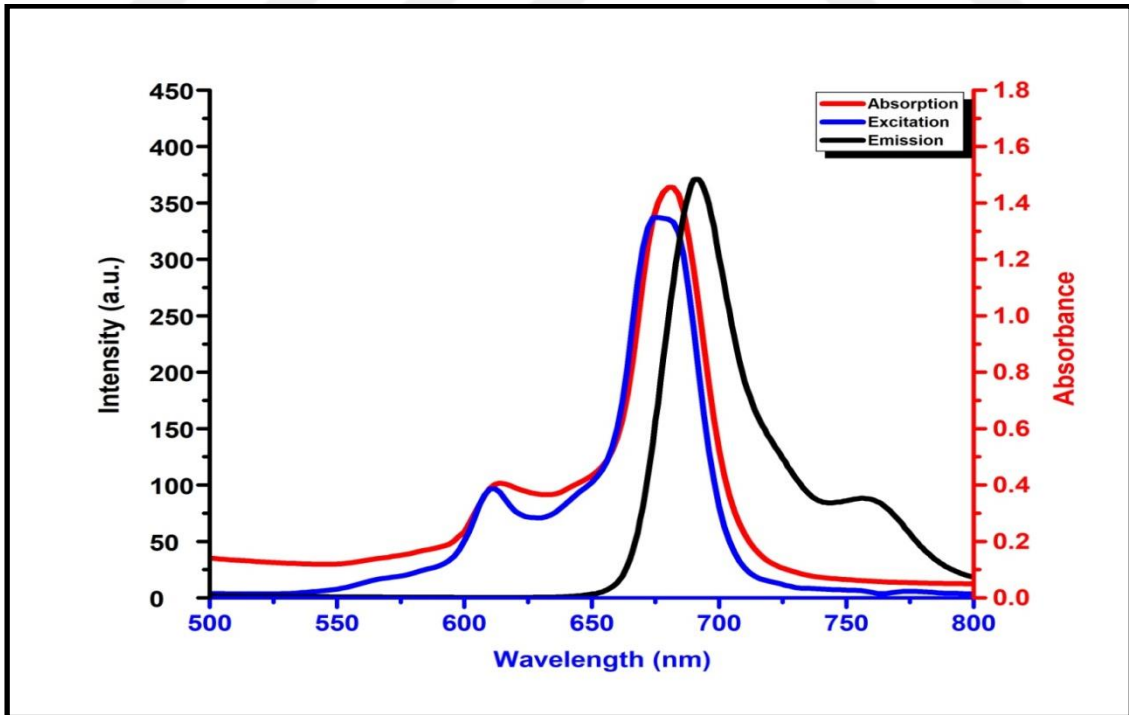
Şekil 5.57. 17 bileşiğinin DMF'deki agregasyon grafiği.



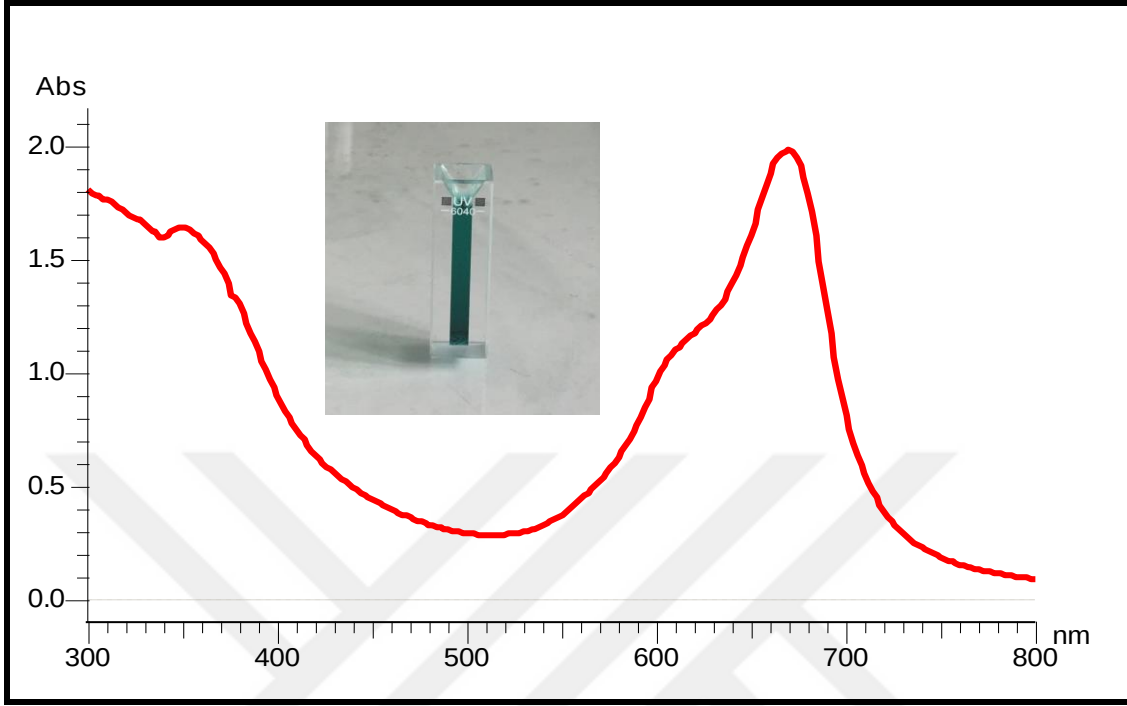
Şekil 5.58. 19 bileşiğinin THF'deki UV-Vis spektrumu.



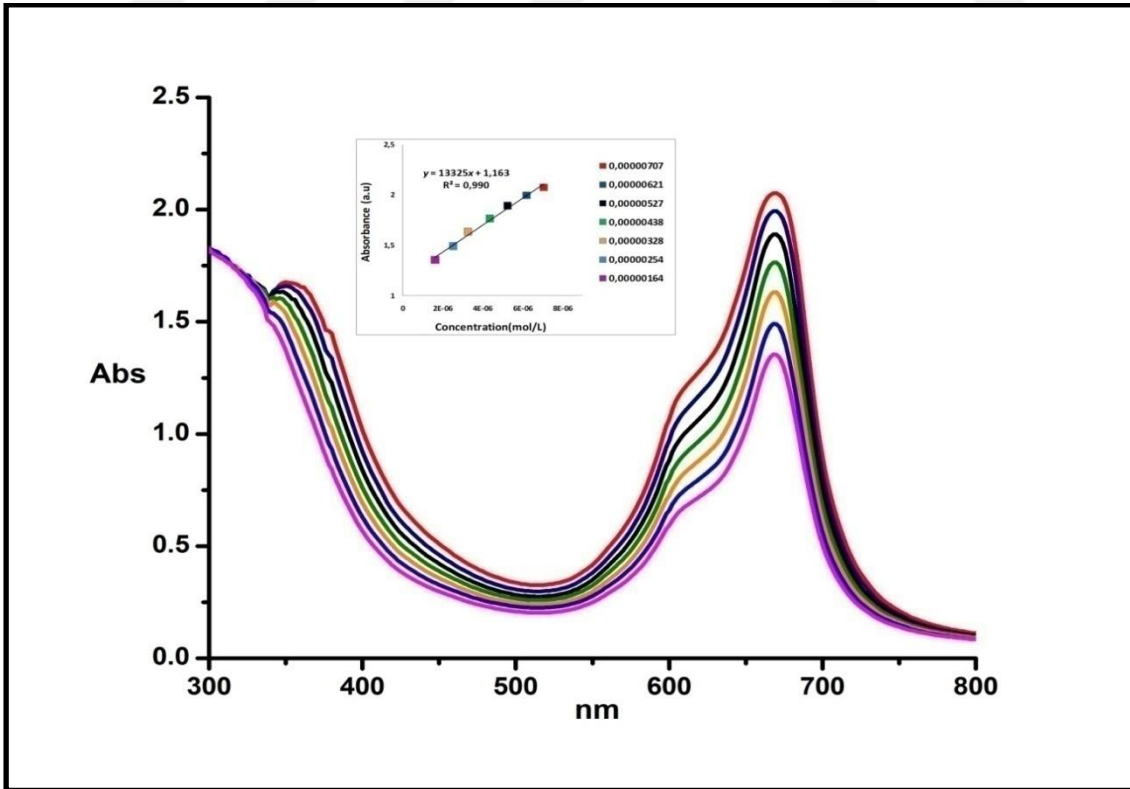
Şekil 5.59. 19 bileşiğinin DMSO'daki agregasyon grafiği.



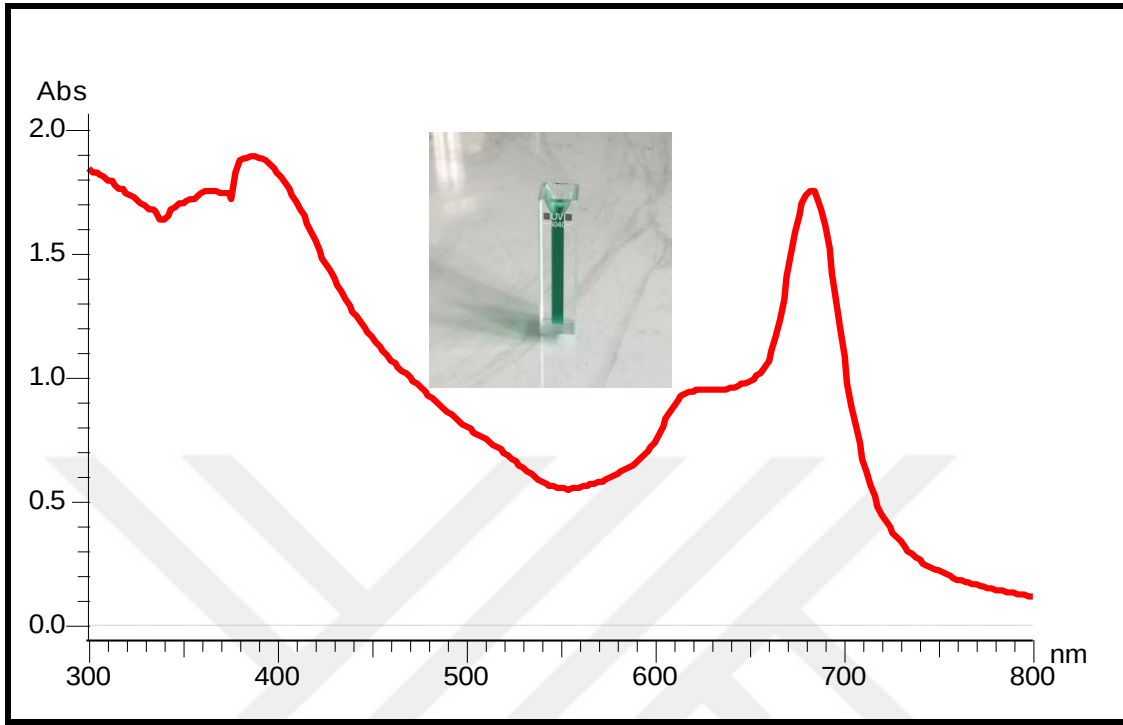
Şekil 5.60. 19 bileşiğinin DMF içerisindeki absorpsiyon, eksitasyon ve emisyon spektrum grafiği (λ_{ex} : 676 nm).



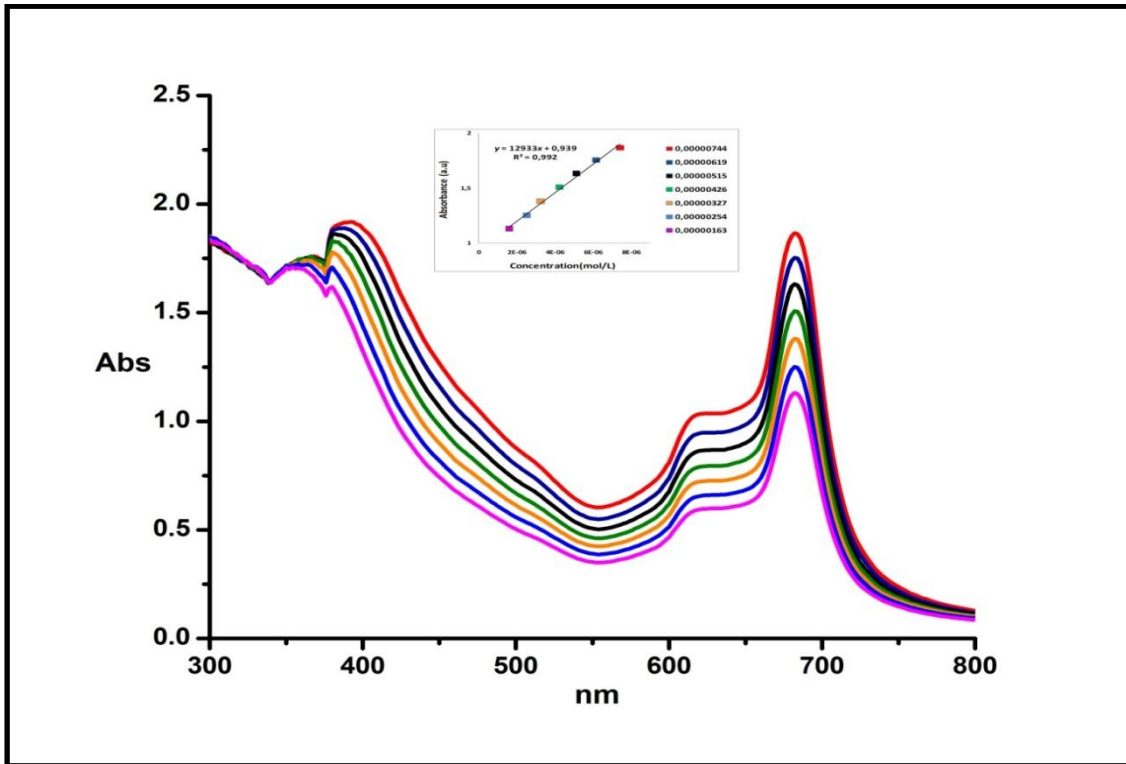
Şekil 5.61. 20 bileşiğinin THF'deki UV-Vis spektrumu.



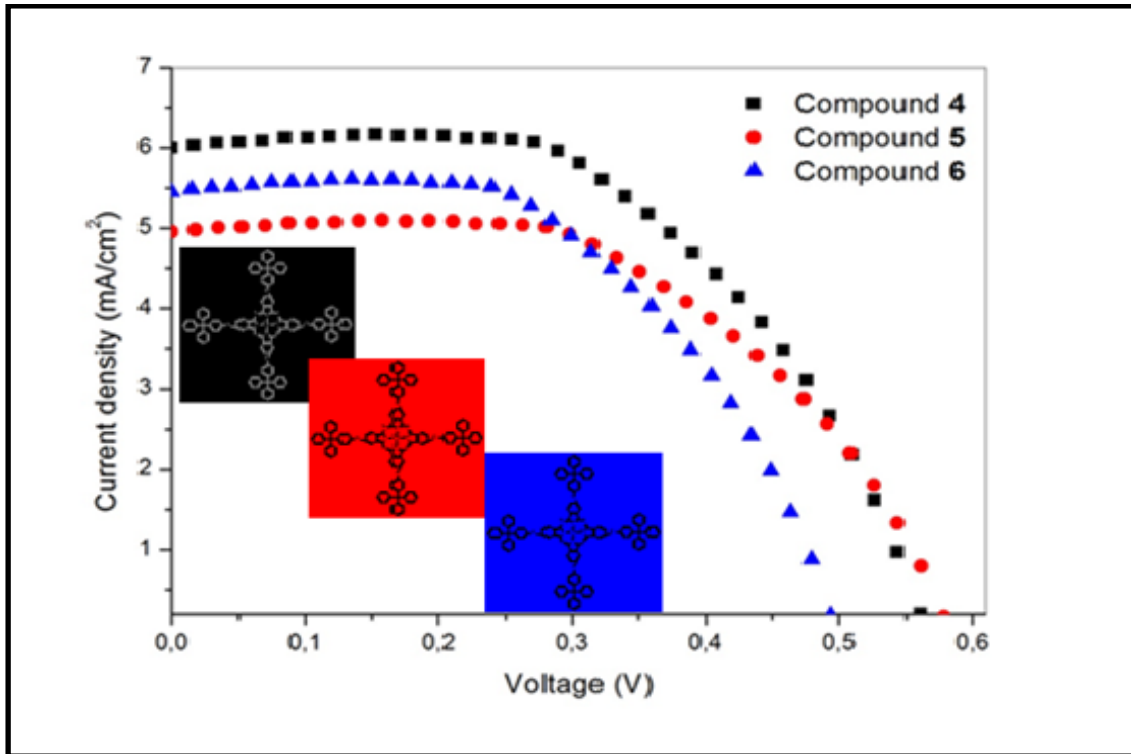
Şekil 5.62. 20 bileşiğinin DMSO'daki agregasyon grafiği.



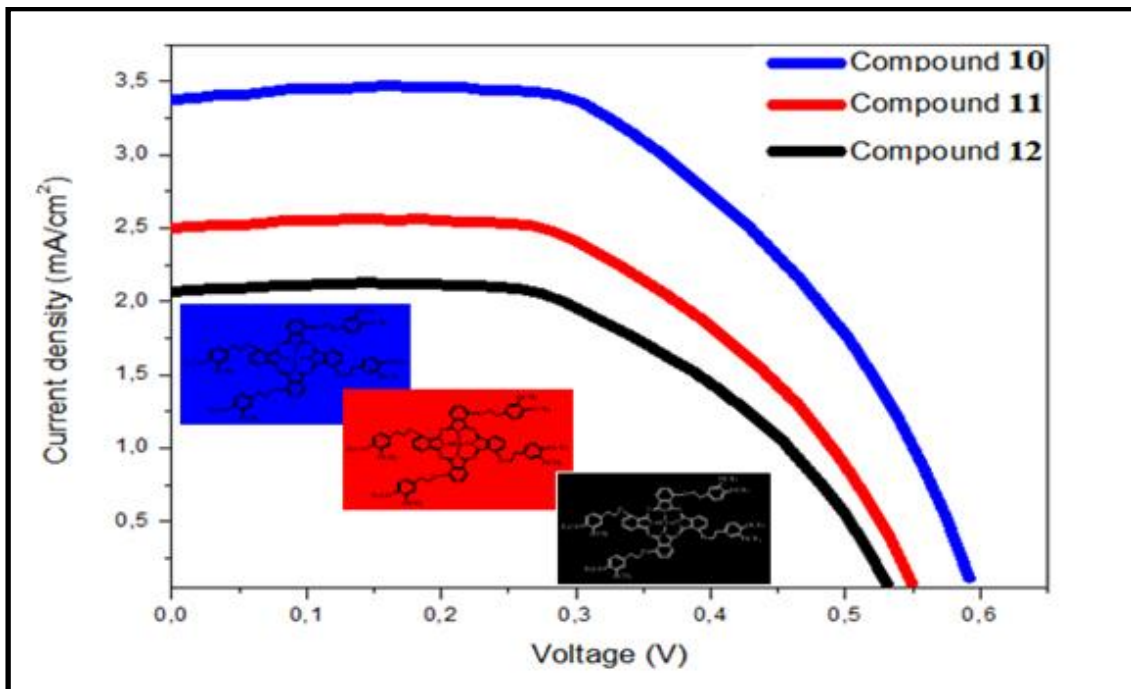
Şekil 5.63. 21 bileşiğinin THF'deki UV-Vis spektrumu.



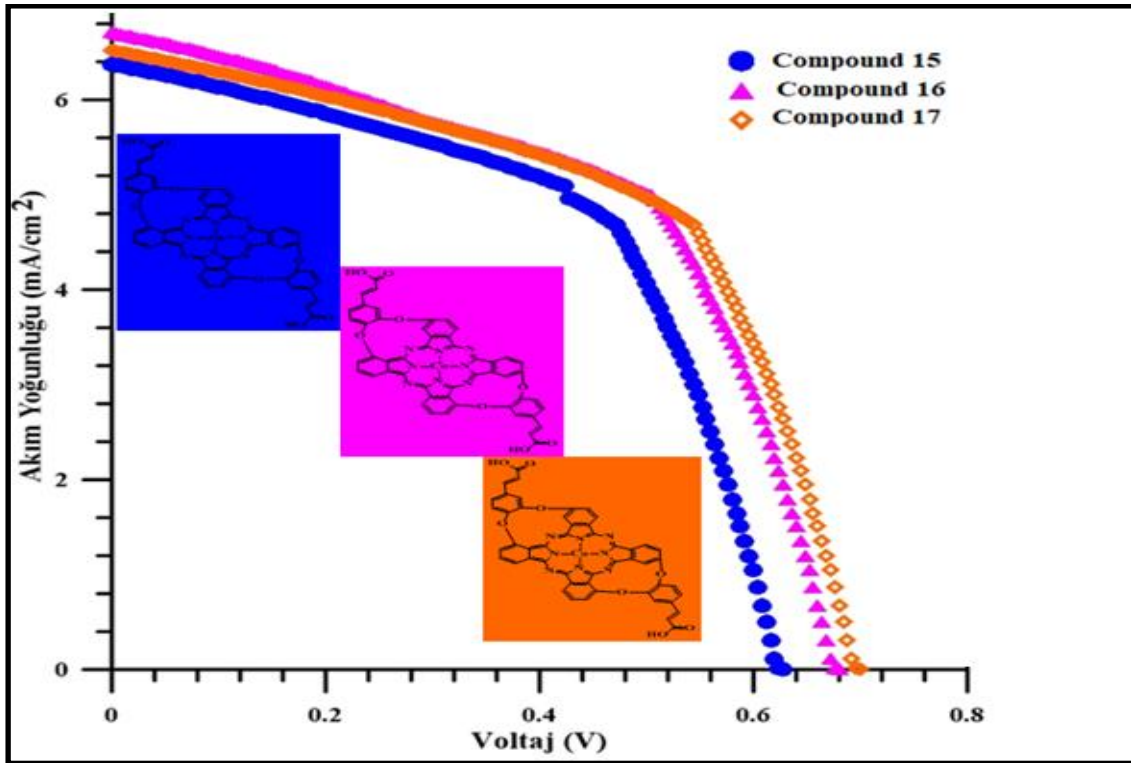
Şekil 5.64. 21 bileşiğinin DMSO'daki agregasyon grafiği.



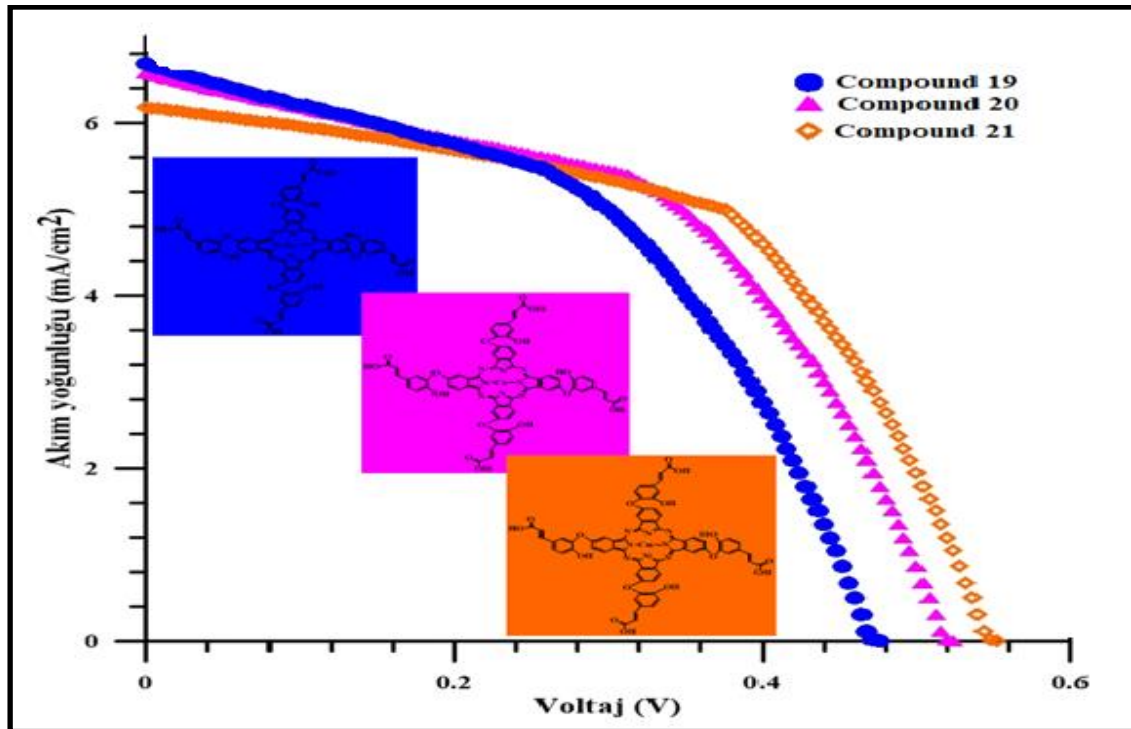
Şekil 5.65. Bileşik 4, 5 ve 6 için kaydedilen J-V grafiği.



Şekil 5.66. Bileşik 10, 11 ve 12 için kaydedilen J-V grafiği.



Şekil 5.67. Bileşik 15, 16 ve 17 için kaydedilen J-V grafiği.



Şekil 5.68. Bileşik 19, 20 ve 21 için kaydedilen J-V grafiği.



KAYNAKLAR

- Abdalrazaq, S.M., Cabir, B., Gümüş, S., Ağırtaş, M.S., 2016. Synthesis of metallophthalocyanines with four oxy-2,2-diphenylacetic acid substituents and their structural and electronic properties. *Heterocyclic Communications*, **22**(5): 275–280.
- Ağırtaş, M.S., 2008. Highly soluble phthalocyanines with hexadeca tert-butyl substituents. *Dyes and Pigments*, **79**: 247-251.
- Ağırtaş, M. S., 2007. Synthesis and characterization of novel symmetrical phthalocyanines substituted with four benzo[d] [1,3] dioxol-5-ylmethoxy groups. *Inorganica Chimica Acta*, **360**: 2499-2502.
- Allen, C. M., Sharman, W. M., Van Lier, J. E., 2001. Current status of phthalocyanines in the photodynamic therapy of cancer. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, **5**(02): 161-169.
- Alzeer, J., Roth, P. J., Luedtke, N. W., 2009. An efficient two-step synthesis of metal-free phthalocyanines using a Zn (II) template. *Chemical Communications* (15): 1970-1971.
- Armarego, W., Chai, C., 2013. *Purification of Laboratory Chemicals*. 7nd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, UK.
- Bai, Y., Cao, Y., Zhang, J., Wang, M., Li, R., Wang, P., Grätzel, M., 2008. High-performance dye-sensitized solar cells based on solvent-free electrolytes produced from eutectic melts. *Nature Materials*, **7**(8): 626-630.
- Bakkri, H. A. E., 2017. *Efficiency Enhancement of Silicon Photovoltaic Cells by Radiating (CO₂) Pulses Laser*, (Doctoral thesis), Sudan University of Science and Technology, Sudan.
- Balcı, M., 2000. *Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi*: ODTÜ Geliştirme Vakfı Yayıncılık.
- Bayrak, R., 2013. *Periferel Çevresinde Farklı Triazol Grupları Taşıyan Yeni Ftalosiyanınların Sentezi ve Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi*, (Doktora Tezi), Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Braun, A., Tcherniac, J., 1907. Über die produkte der einwirkung von acetanhydrid auf phthalamid. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, **40**(2): 2709-2714. doi:10.1002/cber.190704002202.
- Brewis, M., Clarkson, G. J., Humberstone, P., Makhseed, S., McKeown, N. B., 1998. The Synthesis of some phthalocyanines and naphthalocyanines derived from sterically hindered phenols. *Chemistry–A European Journal*, **4**(9): 1633-1640.
- Calvete, M., Yang, G. Y., Hanack, M., 2004. Porphyrins and phthalocyanines as materials for optical limiting. *Synthetic Metals*, **141**(3): 231-243.
- Chauhan, S., Agarwal, S., Kumari, P., 2007. Synthesis of metal- free phthalocyanines in functionalized ammonium ionic liquids. *Synthetic Communications*, **37**(17): 2917-2925.

- Chauhan, S. M., Srinivas, K. A., Srivastava, P. K., Sahoo, B., 2003. Solvent-free synthesis of phthalocyanines. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 7(08): 548-550.
- Chidawanyika, W. J. U., 2010. *Photophysiochemical Studies of D10 Metallophthalocyanines and Their Interaction with Nanoparticles*, (Doctoral thesis), Rhodes University, Grahamstown.
- Claessens, C. G., González-Rodríguez, D., Torres, T., 2002. Subphthalocyanines: singular nonplanar aromatic compounds synthesis, reactivity and physical properties. *Chemical Reviews*, 102(3): 835-854.
- Cronshaw, C., 1942. Les phthalocyanines. *Endeavour*, 1: 79-83.
- De Diesbach, H., Von der Weid, E., 1927. Quelques sels complexes des o- dinitriles avec le cuivre et la cyridine. *Helvetica Chimica Acta*, 10(1): 886-888.
- De La Torre, G., Bottari, G., Hahn, U., Torres, T., 2010. Functional phthalocyanines: synthesis, nanostructuration and electro-optical applications *Functional Phthalocyanine Molecular Materials* (s. 1-44). Heidelberg, Germany: Springer-Verlag Berlin.
- De La Torre, G., Nicolau, M., Torres, T., 2002. Phthalocyanines: synthesis, supramolecular organization, and physical properties *ChemInform*, 33(13).
- Dominguez, D., Snow, A., Shirk, J., Pong, R., 2001. Polyethyleneoxide- capped phthalocyanines: limiting phthalocyanine aggregation to dimer formation. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 5(7): 582-592.
- Durmuş, M., 2004. *Yeni Tip Periferel ve Non-periferel Alkoksü Süstitüe Ftalosiyenin Türvelerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması*, (Doktora tezi), G.Y.T.E., Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze Kocaeli.
- Emmelius, M., Pawlowski, G., Vollmann, H. W., 1989. Materials for optical data storage. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 28(11): 1445-1471.
- Esenpınar, A. A., Durmuş, M., Bulut, M., 2010. Tetra-3-[(2-diethylamino) ethyl]-7-oxo-4-methylcoumarin-substituted zinc phthalocyanines: Synthesis, characterization and aggregation effects on photophysical/photochemical properties. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 213(2-3): 171-179.
- Fukuda, T., Ishiguro, T., Kobayashi, N., 2005. Non-planar phthalocyanines with Q-bands beyond 800 nm. *Tetrahedron letters*, 46(16): 2907-2909.
- Ganivet, C. R., 2015. *Novel Single Molecule Magntes and Photosensitizers for Molecular Photovoltaics Based on Customized Phthalocyanines*, (Doctoral thesis), Universidad Autónoma de Madrid, Department of Organic Chemistry, Madrid.
- Gladkov, L., Shkirman, S., Sushko, N., Konstantinova, V., Sokolov, N. ve Solovyov, K., 2001. IR spectra of Zn phthalocyanine and Zn phthalocyanine-d 16 and their interpretation on the basis of normal coordinate analysis. *Spectroscopy letters*, 34(6): 709-719.
- Goetzberger, A., Hoffmann, V. U., 2005. *Photovoltaic solar energy generation* (Cilt 112). Berlin, Heidelberg.: Springer Science & Business Media.
- Grätzel, M., 2003. Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4(2): 145-153.

- Grätzel, M., 2005. Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. *Inorganic Chemistry*, **44**(20): 6841-6851.
- Grätzel, M., 2006. The advent of mesoscopic injection solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, **14**(5): 429-442.
- Gregory, P., 2000. Industrial applications of phthalocyanines. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, **4**: 432-437.
- Gregory, P., 2012. Industrial applications of phthalocyanines. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*.
- Günşel, A., Kandaz, M., Koca, A., Salih, B., 2008. Functional fluoro substituted tetrakis-metallophthalocyanines: Synthesis, spectroscopy, electrochemistry and spectroelectrochemistry. *Journal of Fluorine Chemistry*, **129**(8): 662-668.
- Gürek, A. G., 1996. *Tetratiya Makrohalkaları İçeren Yeni Tip Ftalosiyaninler*, (Doktora tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., Pettersson, H., 2010. Dye-sensitized solar cells. *Chemical reviews*, **110**(11): 6595-6663.
- Hammond, D., 2010. *The science of synthesis: Exploring the social implications of general systems theory*, University Press of Colorado.
- Hammond, R. B., Roberts, K. J., Docherty, R., Edmondson, M., Gairns, R., 1996. X-form metal-free phthalocyanine: Crystal structure determination using a combination of high-resolution X-ray powder diffraction and molecular modelling techniques. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*(8): 1527-1528.
- Hamuryudan, E., 1994. *Diaza-Dioksa Substitüe Ftalosiyanin, Oksim ve Kompleksler*, (Doktora tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Idowu, M. A., 2009. *Photophysical and Photochemical Behaviour of Metallophthalocyanines: Effect of Nanoparticles and Molecules of Biological Importance*, (Doctoral thesis), Rhodes University, Grahamstown.
- Jäger, K. D., Isabella, O., Smets, A. H., Van Swaaij, R. A., Zeman, M., 2016. *Solar Energy: Fundamentals, Technology and Systems*. England: UIT Cambridge.
- Kadish, K., Smith, K. M., Guillard, R., 2000. *The Porphyrin Handbook: Phthalocyanines: Properties and Materials* (Cilt 17): Elsevier.
- Kalz, W., Homborg, H., Kuppers, H., Kennedy, B., Murray, K., 1984. Preparation and characterization of biscyanophthalocyaninatoferrates (III). *Zeitschrift Fur Naturforschung Section B-A Journal of Chemical Sciences*, **39**(11): 1478-1489.
- Karlsson, K. M., 2011. *Design, Synthesis and Properties of Organic Sensitizers for Dye Sensitized Solar Cells*. KTH Royal Institute of Technology, Sweden.
- Kaya, Ç. E., 2010. *Yeni Ftalosiyanin Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotodinamik Terapi, İnce Film Özelliklerinin İncelenmesi*, (Doktora tezi), Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Kennedy, B. J., Murray, K. S., Zwack, P. R., Homborg, H., Kalz, W., 1986. Spin states in iron (III) phthalocyanines studied by moessbauer, magnetic susceptibility, and ESR measurements. *Inorganic Chemistry*, **25**(15): 2539-2545.
- Kobayashi, N., 2004. Synthesis and spectroscopic properties of phthalocyanine analogues. *ChemInform*, **35**(12): 161-262.

- Kroeze, J. E., 2004. **Photoinduced Charge Separation in Dye-Sensitized Films of Smooth and Nanocrystalline TiO₂**, (Doctoral thesis), Technische Universiteit Delft, Netherlands.
- Kurt, S., 2006. **Türkiye'nin Enerji Tedarik Politikalarının Avrasya Enerji Boru Hattı Projeleri Çerçevesinde Değerlendirilmesi**, (Yüksek lisans tezi), Karadeniz Teknik Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Trabzon.
- Lakowicz, J. R., 2013. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**: Springer Science & Business Media.
- Lee, C. H., Ng, D. K., 2002. Cerium-promoted formation of metal-free phthalocyanines. **Tetrahedron letters**, **43**(23): 4211-4214.
- Leznoff, C. C., Greenberg, S., 1989. The syntheses of a monosubstituted and an unsymmetrical tetrasubstituted phthalocyanine using binuclear phthalocyanines. **Tetrahedron letters**, **30**(41): 5555-5558.
- Leznoff, C. C., Hall, T. W., 1982. The synthesis of a soluble, unsymmetrical phthalocyanine on a polymer support. **Tetrahedron letters**, **23**(30): 3023-3026.
- Linstead, R., 1934. Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matters. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**: 1016-1017.
- Liu, L. C., Lee, C.-C., Teh Hu, A., 2001. Synthesis of soluble metallophthalocyanines from a metal-free phthalocyanine by microwave irradiation. **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, **5**(11): 806-807.
- Lokesh, K. S., Adriaens, A., 2013. Synthesis and characterization of tetra-substituted palladium phthalocyanine complexes. **Dyes and Pigments**, **96**(1): 269-277.
- Mack, J., Stillman, M. J., 2001. Assignment of the optical spectra of metal phthalocyanines through spectral band deconvolution analysis and Zindo calculations. **Coordination Chemistry Reviews**, **219**: 993-1032.
- Makarov, S. G., Suvorova, O. N., Litwinski, C., Ermilov, E. A., Röder, B., Tsaryova, O., Wöhrle, D., 2007. Linear and rectangular trinuclear phthalocyanines. **European journal of inorganic chemistry**, **2007**(4): 546-552.
- Makhseed, S., Tuhl, A., Samuel, J., Zimcik, P., Al-Awadi, N., Novakova, V., 2012. New highly soluble phenoxy substituted phthalocyanine and azaphthalocyanine derivatives: Synthesis, photochemical and photophysical studies and atypical aggregation behavior. **Dyes and Pigments**, **95**: 351-357.
- Martinez-Diaz, M. V., De la Torre, G., Torres, T., 2010. Lighting porphyrins and phthalocyanines for molecular photovoltaics. **Chemical Communications**, **46**(38): 7090-7108.
- Maskasky, J. E., Mooney, J. R., Kenney, M. E., 1972. Iron (II) phthalocyanines as nuclear magnetic resonance shift reagents for amines. **Journal of the American Chemical Society**, **94**(6): 2132-2133.
- Masters, B. R., 2013. Molecular fluorescence: Principles and applications. **Journal of Biomedical Optics**, **18**(3): 039901.
- Mathew, S., Yella, A., Gao, P., Humphry-Baker, R., Curchod, B. F., Ashari-Astani, N., Grätzel, M., 2014. Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. **Nature Chemistry**, **6**(3): 242-247.

- Matsuzaki, H., Murakami, T. N., Masaki, N., Furube, A., Kimura, M., Mori, S., 2014. Dye aggregation effect on interfacial electron-transfer dynamics in zinc phthalocyanine-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, **118**(31): 17205-17212.
- McKeown, N. B., 1998. *Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Mori, S., Nagata, M., Nakahata, Y., Yasuta, K., Goto, R., Kimura, M., Taya, M., 2010. Enhancement of incident photon-to-current conversion efficiency for phthalocyanine-sensitized solar cells by 3D molecular structuralization. *Journal of the American Chemical Society*, **132**(12): 4054-4055.
- Moussavi, M., De Cian, A., Fischer, J., Weiss, R., 1988. Synthesis, structure and spectroscopic properties of the reduced and reduced protonated forms of lutetium diphthalocyanine. *Inorganic Chemistry*, **27**(7): 1287-1291.
- Nazeeruddin, M. K., Humphry-Baker, R., Officer, D. L., Campbell, W. M., Burrell, A. K., Grätzel, M., 2004. Application of metalloporphyrins in nanocrystalline dye-sensitized solar cells for conversion of sunlight into electricity. *Langmuir*, **20**(15): 6514-6517.
- Nazeeruddin, M. K., Kay, A., Rodicio, I., Humphry-Baker, R., Müller, E., Liska, P., Grätzel, M., 1993. Conversion of light to electricity by cis-X₂bis (2, 2'-bipyridyl-4, 4'-dicarboxylate) ruthenium (II) charge-transfer sensitizers (X= Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes. *Journal of the American Chemical Society*, **115**(14): 6382-6390.
- Nazeeruddin, M. K., Pechy, P., Renouard, T., Zakeeruddin, S. M., Humphry-Baker, R., Comte, P., Shklover, V., 2001. Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline TiO₂-based solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, **123**(8): 1613-1624.
- Nemykin, V. N., Lukyanets, E. A., 2010. Synthesis of substituted phthalocyanines. *Arkivoc*, **1**: 136-208.
- Nyokong, T., 2010. Electronic spectral and electrochemical behavior of near infrared absorbing metallophthalocyanines *Functional Phthalocyanine Molecular Materials* (s. 45-87): Springer.
- O'regan, B., Grätzel, M., 1991. A Low-cost, high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, **353**(6346): 737-740.
- Ooyama, Y., Harima, Y., 2009. Molecular designs and syntheses of organic dyes for dye-sensitized solar cells. *European Journal of Organic Chemistry*, **2009**(18): 2903-2934.
- Ölmez, H., Yılmaz, V. T., 2010. *Anorganik kimya: Temel Kavramlar*: Marmara Kitap Merkezi.
- Piechocki, C., Simon, J., Skoulios, A., Guillon, D., Weber, P., 1982. Annelides. 7. discotic mesophases obtained from substituted metallophthalocyanines toward liquid crystalline one-dimensional conductors. *Journal of the American Chemical Society*, **104**(19): 5245-5247.
- Ragoussi, M. E., Yum, J. H., Chandiran, A. K., Ince, M., De La Torre, G., Grätzel, M., Torres, T., 2014. Sterically hindered phthalocyanines for dye-sensitized solar

- cells: Influence of the distance between the aromatic core and the anchoring group. **ChemPhysChem**, **15**(6): 1033-1036.
- Rauschnabel, J., Hanack, M., 1995. New Derivatives and Homologues of Subphthalocyanine. **Tetrahedron letters**, **36**(10): 1629-1632.
- Rawling, T., McDonagh, A., 2007. Ruthenium phthalocyanine and naphthalocyanine complexes: Synthesis, properties and applications. **Coordination Chemistry Reviews**, **251**(9-10): 1128-1157.
- Roberts, G., 1990. Potential applications of Langmuir-Blodgett films **Langmuir-Blodgett Films** (s. 317-411): Springer.
- Robertson, J. M., 1935. An X-ray study of the structure of the phthalocyanines. Part I. The metal-free, nickel, copper, and platinum compounds. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**(0): 615-621. doi:10.1039/JR9350000615.
- Rodriguez-Morgade, M. S., De La Torre, G., Torres, T., 2000. Design and synthesis of 99 low-symmetry phthalocyanines and related systems. **The Porphyrin Handbook: Phthalocyanines: Synthesis**, **15**: 125.
- Sahu, G., 2012. Investigating the electron transport and light scattering enhancement in radial core-shell metal-metal oxide novel 3D nanoarchitectures for dye sensitized solar cells.
- Takahashi, K., Kawashima, M., Tomita, Y. ve Itoh, M., 1995. Synthesis and Spectral and Electrochemical Properties of 2,3,9,10,16,17,23,24-octabutylthiophthalocyaninato Zinc(II), **Inorg. Chim. Acta.**, **232**: 69-73.
- Terekhov, D. S., Nolan, K. J., McArthur, C. R., Leznoff, C. C., 1996. Synthesis of 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-octaalkynylphthalocyanines and the effects of concentration and temperature on their ¹H-NMR spectra. **The Journal of Organic Chemistry**, **61**(9): 3034-3040.
- Thomas, A. L., 1990. **Phthalocyanine Research and Applications**. Florida: CRC Press.
- Thompson, J. A., Murata, K., Miller, D. C., Stanton, J. L., Broderick, W. E., Hoffman, B. M., Ibers, J. A., 1993. Synthesis of high-purity phthalocyanines (Pc): High intrinsic conductivities in the molecular conductors H₂(Pc) and Ni(Pc) **Inorganic Chemistry**, **32**(16): 3546-3553.
- Topuz, B. B., Gündüz, G., Mavis, B., Çolak, Ü., 2013. Synthesis and characterization of copper phthalocyanine and tetracarboxamide copper phthalocyanine deposited Mica-Titania pigments. **Dyes and Pigments**, **96**(1): 31-37.
- Tretyakova, I., Chernii, V. Y., Tomachynski, L., Volkov, S., 2007. Synthesis and luminescent properties of new Zirconium(IV) and Hafnium(IV) phthalocyanines with various carbonic acids as out-planed ligands. **Dyes and Pigments**, **75**(1): 67-72.
- Tunalı, N. K., Özkar, S., 2011. **Anorganik kimya**: Gazi Kitabevi.
- Türe, E., 2008. Çatı Kaplama Malzemesi olarak Güneş Enerjisi Sistemleri. 4. Ulusal Çatı & Cephe Kaplamalarında Çağdaş Malzeme ve Teknolojiler Sempozyumu, İstanbul.
- Varınca, K. B., Varank, G., 2005. Güneş Kaynaklı Farklı Enerji Üretim Sistemlerinde Çevresel Etkilerin Kıyaslanması ve Çözüm Önerileri, Güneş Enerjisi Sistemleri Sempozyumu ve Sergisi.

- Wang, Q., Campbell, W. M., Bonfantani, E. E., Jolley, K. W., Officer, D. L., Walsh, P. J., Grätzel, M., 2005. Efficient light harvesting by using green Zn-porphyrin-sensitized nanocrystalline TiO₂films. *The Journal of Physical Chemistry B*, **109**(32): 15397-15409.
- Warnan, J., Guerin, V.M., Anne, F. B., Pellegrin, Y., Blart, E., Jacquemin, D., Odobel, F., 2013. Ruthenium sensitizer functionalized by acetylacetone anchoring groups for dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, **117**(17): 8652-8660.
- Xu,H., Li,H., Liu,K. 2001. Synthesis of novel amphiphilic zinc phthalocyanine and fabrication of zinc phthalocyanine-titanium oxide multilayers. *Dyes and Pigments*, **49**: 9-14.
- Yang, J., 2006. *Synthesis of Novel Red-Shifted Phthalocyanines*, (Doctoral thesis), Dublin City University, Ireland.
- Yaraşır, M. N., Kandaz, M., Koca, A., 2011. Amido functional phthalocyanines as metal ion sensor; Synthesis, characterization, spectroscopy, electrochemistry, in-situ spectroelectrochemistry. *Inorganica Chimica Acta*, **365**(1): 256-263.
- Ziolo, R. F., Extine, M., 1981. New alkali metal phthalocyanine (Pc) complexes: Structure of the quasi-multimacrocyclic K₂Pc (DMF) 4 and the KPcK template. *Inorganic Chemistry*, **20**(8): 2709-2711.
- Zyskowski, C. D., Kennedy, V. O., 2000. Compounds in the series from boron subphthalocyanine to boron subnaphthalocyanine. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, **4**(8): 707-712.



ÖZ GEÇMİŞ

1986 yılında Bitlis'te doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Bitlis'te tamamladı. 2005 yılında girdiği Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2009 yılında mezun oldu. 2009 yılında Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya ABD Organik Kimya Bilim Dalı'nda yüksek lisansa başladı. 2011 yılında yüksek lisans eğitimini tamamladı. 2014 yılında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya ABD Anorganik Kimya Bilim Dalı'nda doktora eğitimine başladı. Halen ilgili bölümde kayıtlı doktora öğrencisidir.

T.C
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU

Tarih: 22/09/2020

Tez Başlığı / Konusu:

Yeni Ftalosiyanın Komplekslerinin Sentezi ve Boyaya Duyarlı Güneş Pilleri İçin Uygunluğunun İncelenmesi

Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Bulgular, Tartışma ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 47 sayfalık kısmına ilişkin, 22/09/2020. tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı %1 (Bir) dir.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

- Kabul ve onay sayfası hariç,
- Teşekkür hariç,
- İçindekiler hariç,
- Simge ve kısaltmalar hariç,
- Gereç ve yöntemler hariç,
- Kaynakça hariç,
- Alıntılar hariç,
- Tezden çıkan yayınlar hariç,
- 7 kelimeden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç (Limit inatch size to 7 words)

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Lisansüstü Tez Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Yönergeyi inceledim ve bu yönergede belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini bilgilerinize arz ederim.

24.09.2020
Fatih ve İmza

Adı Soyadı: DERYA GÜNGÖRDÜ SOLGUN

Öğrenci No: 149102148

Anabilim Dalı: KİMYA

Programı: Anorganik

Statüsü: Y. Lisans ☐Doktora ☒

DANIŞMAN ONAYI
UYGUNDUR



Prof. Dr. Mehmet Salih AĞIRTAŞ



Prof. Dr. Suat ŞENSOY
Enstitü Müdürü