

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**SİMETRİK OLMAYAN OKSOTİTANYUM FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE FOTOVOLTAİK UYGULAMALARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nuray ARSLAN

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

HAZİRAN 2022

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**SİMETRİK OLMAYAN OKSOTİTANYUM FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE FOTOVOLTAİK UYGULAMALARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Nuray ARSLAN
(509201220)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Altuğ Mert SEVİM

HAZİRAN 2022

İTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 509201220 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Nuray ARSLAN, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “SİMETRİK OLMAYAN OKSOTİTANYUM FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE FOTOVOLTAİK UYGULAMALARI” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Altuğ Mert SEVİM**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Ahmet GÜL**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ali ERDOĞMUŞ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 18 Mayıs 2022
Savunma Tarihi : 09 Haziran 2022





Aileme,



ÖNSÖZ

Yüksek lisansım süresince çalışmalarımı yönlendiren danışmanım Doç. Dr. Altuğ Mert SEVİM'e, laboratuvarında çalışma imkanı veren değerli hocam Prof. Dr. Ahmet GÜL'e,

Fotovoltaik uygulamaları gerçekleştirdikleri için Sayın Prof. Dr. Mahmut ÖZACAR'a ve Doç. Dr. Soner ÇAKAR'a

Laboratuvar çalışmalarım sırasında her zaman yanımda olup destek veren arkadaşım ve ortağım Şeyma YILDIRIR'a,

Bilgi ve birikimlerini benimle paylaşıp yol gösteren değerli arkadaşlarım Selin GÜMRÜKÇÜ ve Ekrem KAPLAN'a,

Her daim yanımda olan, desteğini esirgemeyen sevgili annem, babam ve kardeşlerime, 119Z082 nolu TÜBİTAK Projesi kapsamında hazırlanan bu Yüksek Lisans tezi için desteği nedeniyle TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Haziran 2022

Nuray Arslan
(Kimyager)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ – GENEL BİLGİ.....	1
2. FTALOSİYANİNLER	3
2.1 Tetraپیroller.....	3
2.2 Ftalosiyaninler	4
2.2.1 Subftalosiyaninler	6
2.2.2 Süper ftalosiyaninler	7
2.2.3 Naftalosiyaninler	7
2.2.4 Asimetrik ftalosiyaninler.....	8
2.3 Ftalosiyaninlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	9
2.4 Ftalosiyaninlerin Adlandırılması.....	11
2.5 Ftalosiyaninlerin Sentez Yöntemleri	12
2.5.1 Metalli ftalosiyaninlerin sentez yöntemleri.....	14
2.5.2 Metalsiz ftalosiyaninlerin sentez yöntemleri	15
2.5.3 Süstitüye ftalosiyaninlerin sentez yöntemleri	17
2.6 Ftalosiyaninlerin Karakterizasyonu.....	18
2.6.1 Ftalosiyaninlerin UV-Vis spektroskopisi.....	19
2.6.2 Ftalosiyaninlerin FT-IR spektroskopisi	20
2.6.3 Ftalosiyaninlerin kütle spektroskopisi	20
2.6.4 Ftalosiyaninlerin NMR spektroskopisi	20
2.6.5 Ftalosiyaninlerin floresans spektroskopisi	21
2.7 Ftalosiyaninlerin Kullanım Alanları.....	21
2.7.1 Boya ve pigment	22
2.7.2 Katalizör.....	22
2.7.3 Fotodinamik terapi	22
2.7.4 Kimyasal sensör	24
2.7.5 Nonlineer optik	25
2.7.6 Sıvı kristal	25
2.7.7 Optik veri depolama.....	26
3. GÜNEŞ PİLLERİ	27
3.1 Boya Duyarlı Güneş Pilleri (DSSC).....	29
3.1.1 Boya duyarlı güneş pillerinin çalışma prensibi.....	29
3.1.2 Güneş Pillerinde Kullanılan Malzemeler	31
3.1.3 Güneş Pillerinde Kullanılan Ftalosiyaninler	32

4. DENEYSEL ÇALIŞMA	37
4.1 Kullanılan Cihazlar.....	37
4.2 Kullanılan Kimyasallar.....	37
4.3 Ftalosiyanın Sentezleri	38
4.3.1 Başlangıç bileşiklerinin sentezi	38
4.3.1.1 4-Ferrosenil fenol sentezi [72]	38
4.3.1.2 4-(Ferrosenilfeniloksi)ftalonitril sentezi (L1) [73].....	39
4.3.1.3 4-(4-Karboksifeniletinil)ftalonitril sentezi (L2)	39
4.3.1.4 4-(Karboksi etinil)ftalonitril sentezi (L3).....	40
4.3.1.5 4-(Tert-butil)sülfanil ftalonitril Sentezi (L4).....	41
4.3.2 Oksotitanyum ftalosiyanın sentezi	42
4.3.2.1 [2(3),9(10),16(17)-Tris(ferrosenilfeniloksi)-23-(4-karboksifenilasetilenil) ftalosiyanınato]oksotitanyum (IV) sentezi (TiOPc1).....	42
4.3.2.2 [2(3),9(10),16(17)-Tris(ferrosenilfeniloksi)-23-(4-karboksiasetilenil) ftalosiyanınato] oksotitanyum(IV) sentezi (TiOPc2)	43
4.3.2.3 [2(3),9(10),16(17)-Tris(4-ter-butilsülfanil)-23-(4-karboksifenilasetilenil)ftalosiyanınato] oksotitanyum(IV) sentezi (TiOPc3)	44
4.3.2.4 [2(3),9(10),16(17)-Tris(4-ter-butilsülfanil)-23-(karboksiasetilenil)ftalosiyanınato] oksotitanyum(IV) sentezi (TiOPc4)	45
4.4 Ftalosiyanın Elektrokimyasal Karakterizasyonu.....	46
4.4.1 YD2 porfirin ve ftalosiyanın karışımlarının hazırlanması	52
4.5 Güneş Pillerinin Hazırlanması.....	53
4.5.1 Güneş pilleri için yarıiletken malzemelerin sentezi, fotoanotların hazırlanması	53
4.5.2 Güneş pillerinin oluşturulması	55
4.6 YD2 Porfirin ve Ftalosiyanın Karışımlarının Karakterizasyonları	57
4.7 Boya Duyarlı Güneş Pillerinin Karakterizasyonları.....	59
4.7.1 Akım-voltaj eğrileri.....	60
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	63
KAYNAKLAR.....	67
EKLER	73
ÖZGEÇMİŞ.....	85

KISALTMALAR

DSSC	: Boya Duyarlı Güneş Pilleri
Pc	: Ftalosiyanin
H2Pc	: Metalsiz Ftalosiyanin
MPc	: Metalli Ftalosiyanin
SubPc	: Subftalosiyanin
SüperPc	: Süper Ftalosiyanin
TiOPc	: Okso Titanyum Ftalosiyanin
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Infrared
¹H NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans
¹³C NMR	: Karbon Nükleer Manyetik Rezonans
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
THF	: Tetrahidrofuran
DBU	: 1,8-diazobisiklo[5.4.0]undek-7-en
DBN	: 1,5-diazobisiklo[4.3.0]non-5-en
PDT	: Fotodinamik Terapi
Por	: Porfirin
HOMO	: En Yüksek Dolu Molekül Orbital
LUMO	: En Düşük Boş Molekül Orbital
FTO	: Flor Katkılı Kalay Oksit
CV	: Döngüsel Voltametri
SWV	: Kare Dalga Voltametri
NP	: Nano Parçacık
AcOH	: Asetik Asit
PL	: Fotolüminesans
I-V	: Akım-Voltaj



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1: Garcia-Iglesias ve çalışma ekibi tarafından elde edilen güneş pili parametreleri [68].	33
Çizelge 3.2: Sevim ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenen tetrakarboksil sübstitüe Co(II) ve Zn (II) ftalosiyanınlerin ve referans olarak alınan N719'un DSSC uygulama ölçümleri [71].	35
Çizelge 4.1: Pc'lerin elektrokimyasal özellikleri.....	46
Çizelge 4.2: Pc'lerin hesaplamalı yöntemlerle elde edilmiş HOMO-LUMO ve $\lambda_{\max}$ değerleri.	50
Çizelge 4.3: YD2, TiOPc1 ve farklı oranlardaki kokteyl boyaların güneş pili parametreleri.	61
Çizelge 4.4: YD2, TiOPc2 ve farklı oranlardaki kokteyl boyaların güneş pili parametreleri.	62
Çizelge 4.5: YD2, TiOPc3 ve farklı oranlardaki kokteyl boyaların güneş pili parametreleri.	62
Çizelge 4.6: YD2, TiOPc4 ve farklı oranlardaki kokteyl boyaların güneş pili parametreleri.	62
Çizelge 5.1: Sentezlenen TiOPc'lerin ve YD2 Por ile kokteyl karışımların güneş pili parametreleri.	65



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Makrosiklik halkalı bileşikler a) porfirin b) porfirazin c) tetrabenzoporfirin d) ftalosiyanin	3
Şekil 2.2: o-siyanobenzamid sentezi sırasında metallsiz ftalosiyanin eldesi [11].	4
Şekil 2.3: Bakır siyanür ile o-dibromobenzen reaksiyonu [11].	4
Şekil 2.4: Merkez atom olabilen metaller.	5
Şekil 2.5: a) Metallsiz Ftalosiyanin b) Metalli Ftalosiyanin [16]	5
Şekil 2.6: Sandviç tipi ftalosiyaninler [17]	6
Şekil 2.7: Subftalosiyanin sentezi [19].	7
Şekil 2.8: SubPc ve SüperPc yapıları [20].	7
Şekil 2.9: 1,2-Naftalosiyanin ve 2,3-Naftalosiyanin yapıları.	8
Şekil 2.10: Asimetrik ftalosiyanin izomerleri [23].	9
Şekil 2.11: Ftalosiyaninlerin a) kare düzlem b) kare piramit c) oktahedral yapısı [27].	10
Şekil 2.12 : α -MPc ve β -MPc kristal formundaki moleküllerin düzenlenmesi [28]. ..	10
Şekil 2.13 : Ftalosiyaninlerin α , β ve x-formu [28].	10
Şekil 2.14: Ftalosiyanin halkasının numaralandırma sistemi.	11
Şekil 2.15: Ftalosiyaninlerin adlandırılması.	12
Şekil 2.16: Ftalosiyanin sentezi için kullanılabilen başlangıç bileşikleri.	12
Şekil 2.17: Ftalonitrilden ftalosiyanin molekülünün sentez mekanizması [31].	13
Şekil 2.18: Metalli ftalosiyanin sentez yöntemleri [31].	14
Şekil 2.19: Metallsiz Ftalosiyanin Sentezi [31].	15
Şekil 2.20: Tomoda metodu ile H ₂ Pc sentezi [31].	15
Şekil 2.21: Linstead metodu ile H ₂ Pc sentezi	16
Şekil 2.22: H ₂ Pc'den MPc sentezi.	16
Şekil 2.23: Metal iyonlarının yer değiştirmesi ile MPc sentezi [34].	17
Şekil 2.24: Tetra süstitüe Pc sentez yöntemleri [33].	17
Şekil 2.25: 1,8(11),15(18),22(25)-tetra süstitüe ftalosiyaninlerin yapı izomerleri [33].	18
Şekil 2.26: Metallsiz ftalosiyaninlerin UV absorpsiyon spektrumu (düz çizgi) ve metalli ftalosiyaninlerin UV absorpsiyon spektrumu (kesikli çizgi) [25].	19
Şekil 2.27: H ₂ PC ve MPc'lerde enerji seviyelerinin ve geçişlerin (B ve Q) şematik gösterimi [36].	19
Şekil 2.28: Triplet ve singlet oksijene ait moleküler orbitallerdeki elektron dağılımları [47].	23
Şekil 2.29: PDT'de Fotoalgılayıcı ile oksijen arasındaki enerji transfer diyagramı [48].	24
Şekil 3.1: Güneş pillerinde kullanılan donör ve akseptörler.	27
Şekil 3.2: Güneş pili türleri.	28
Şekil 3.3: DSSC çalışma prensibi [63].	30
Şekil 3.4: TT1 çinko ftalosiyanini ve UV-Vis absorpsiyon spektrumu [67].	32

Şekil 3.5: Garcia-Iglesias ve çalışma ekibi tarafından sentezlenen ftalosiyanimler [68].....	33
Şekil 3.6: İnce ve arkadaşları tarafından sentezlenen özgün ftalosiyanimler ve TT40 molekülü [69].....	34
Şekil 3.7: YD2 ve YD2-o-C8 yapıları [70].....	34
Şekil 3.8: Sevim ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenen tetrakarboksil süstitüe Co(II) ve Zn (II) ftalosiyanimlerin yapısı [71].	35
Şekil 4.1: 4-ferrosenil fenol sentezi.	38
Şekil 4.2: 4-(Ferrosenilfeniloksi)ftalonitril sentezi (L1) [73].	39
Şekil 4.3: 4-(4-Karboksifeniletinil)ftalonitril sentezi (L2).	39
Şekil 4.4: 4-(Karboksi etinil)ftalonitril sentezi (L3).	40
Şekil 4.5: 4-(Tert-butil)sülfanil ftalonitril Sentezi (L4).	41
Şekil 4.6: [2(3),9(10),16(17)- Tris(ferrosenilfeniloksi)- 23-(4-karboksifenilasetilenil) ftalosiyanimato]oksotitanyum (IV) sentezi (TiOPc1).	42
Şekil 4.7: [2(3),9(10),16(17)- Tris(ferrosenilfeniloksi)- 23-(4-karboksiasetilenil) ftalosiyanimato] oksotitanyum(IV) sentezi (TiOPc2).	43
Şekil 4.8: [2(3),9(10),16(17)- Tris(4-ter-butilsülfanil)- 23-(4-karboksifenilasetilenil) ftalosiyanimato] oksotitanyum(IV) sentezi (TiOPc3).	44
Şekil 4.9: [2(3),9(10),16(17)- Tris(4-ter-butilsülfanil)- 23-(4-karboksiasetilenil) ftalosiyanimato] oksotitanyum(IV) sentezi (TiOPc4).	45
Şekil 4.10: TiOPc1'e ait CV ve SWV eğrileri.	47
Şekil 4.11: TiOPc2'e ait CV ve SWV eğrileri.	47
Şekil 4.12: TiOPc3'e ait CV ve SWV eğrileri.	47
Şekil 4.13: TiOPc4'e ait CV ve SWV eğrileri.	48
Şekil 4.14: TiOPc1 moleküler yapısı ve HOMO (sağ altta) LUMO (sağ üstte) dağılımları.	51
Şekil 4.15: TiOPc2 moleküler yapısı ve HOMO (sağ altta) LUMO (sağ üstte) dağılımları.	51
Şekil 4.16: TiOPc3 moleküler yapısı ve HOMO (sağ altta) LUMO (sağ üstte) dağılımları.	52
Şekil 4.17: TiOPc4 moleküler yapısı ve HOMO (sağ altta) LUMO (sağ üstte) dağılımları.	52
Şekil 4.18: Güneş pillerinde kullanılan TiO ₂ NP'lerin sentez aşamaları.	53
Şekil 4.19: Güneş pilleri için TiO ₂ süspansiyonunun hazırlanması.	54
Şekil 4.20: FTO/TiO ₂ fotoanotlarının hazırlanması ve Pc veya YD2:Pc adsorpsiyonuna ait akım şeması.	55
Şekil 4.21: Tipik bir güneş pili hücresinin oluşumu.	56
Şekil 4.22: YD2 ve TiOPc1 esaslı kokteyl boyaların UV-Vis absorpsiyon spektrumları.	58
Şekil 4.23: YD2 ve TiOPc2 esaslı kokteyl boyaların UV-Vis absorpsiyon spektrumları.	58
Şekil 4.24: YD2 ve TiOPc3 esaslı kokteyl boyaların UV-Vis absorpsiyon spektrumları.	59
Şekil 4.25: YD2 ve TiOPc4 esaslı kokteyl boyaların UV-Vis absorpsiyon spektrumları.	59
Şekil 4.26: YD2, TiOPc1 ve farklı oranlardaki kokteyl boyaların I-V eğrileri.	60
Şekil 4.27: YD2, TiOPc2 ve farklı oranlardaki kokteyl boyaların I-V eğrileri.	60
Şekil 4.28: YD2, TiOPc3 ve farklı oranlardaki kokteyl boyaların I-V eğrileri.	61
Şekil 4.29: YD2, TiOPc4 ve farklı oranlardaki kokteyl boyaların I-V eğrileri.	61

SİMETRİK OLMAYAN OKSOTİTANYUM FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE FOTOVOLTAİK UYGULAMALARI

ÖZET

Ftalosiyanimler, doğada bulunabilen porfirinlerin tamamen sentetik analoglarıdır. 18 π -elektron sistemi bulunduran düzlemsel ve aromatik makroheterohalkalı yapılardır. İlk olarak 1907 yılında tesadüfen keşfedilmişlerdir. Metalli ve metalsiz olarak iki kategoride incelenebilirler. Ftalosiyanimlerin 70'ten fazla metal ile kompleks yapabildikleri bilinmektedir. Halka oyuklarında bulundurdıkları bu metal atomlarına bağlı olarak ayrıca periferel ve non-periferel konumlara takılan sübstitüentlerin yapısına bağlı olarak ftalosiyanimlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri değişkenlik göstermektedir. Kimyasal ve termal olarak oldukça kararlıdır. Bu durum ftalosiyanimlerin çok çeşitli ve özgün özellikler göstermelerini ve kimyasal sensör, non-lineer optik, fotodinamik terapi, boya ve pigment, katalizör ve sıvı kristal gibi birçok farklı alanda uygulama imkanı bulmalarını sağlamıştır.

Ftalosiyanimlerin ftalonitril, ftalik asit, ftalik anhidrit ve ftalimid gibi çeşitli başlangıç bileşiklerinden yola çıkarak sentezlenmesi mümkündür. Sodyum, lityum gibi halka oyduğundan kolay ayrılabilen metaller içeren metalli ftalosiyanimlerden merkez metallerin çıkarılması ile metalsiz ftalosiyanim elde edilebildiği gibi, metalsiz ftalosiyanimlerin metal tuzları ile kaynatılmasıyla metalli ftalosiyanim elde edilmesi de mümkündür.

Uç grupları aynı olan ftalosiyanimler simetrik ftalosiyanimler olarak adlandırılırlar. Farklı uç gruplar bulunduran ftalosiyanimler ise asimetrik ftalosiyanimlerdir. Asimetrik ftalosiyanimler istatistiksel kondenzasyon, polimer destekli sentez yöntemi ve subftalosiyanimlerin halka büyümesi yöntemi olmak üzere üç yolla sentezlenebilirler.

Son yıllarda fosil yakıtların azalması ve çevreye verdiği zararların yarattığı endişe ile temiz ve yenilenebilir enerjiye olan ihtiyaç artmıştır. Bu doğrultuda sınırsız bir temiz enerji kaynağı olan güneş ve bu enerjiyi elektriğe dönüştürebilen güneş pilleri üzerine olan çalışmalar hız kazanmıştır. Ftalosiyanimlerin bir başka uygulama alanı ise duyarlaştırıcı boya olarak boya duyarlı güneş pillerinde kullanımıdır. Bir güneş pili çeşidi olan boya duyarlı güneş pillerinde ftalosiyanimler yakın kızılötesi bölgede absorpsiyon yapabilmeleri ve yüksek molar absorpsiyon katsayıları sebebiyle organik boya duyarlaştırıcılar sınıfı içinde ilgi çeken malzemeler olmuşlardır.

Bu çalışmada, başlangıç bileşikleri olarak 4-(ferrosenilfeniloksi) ftalonitril, 4-(4-karboksifeniletinil)ftalonitril, 4-(karboksietinil) ftalonitril ve 4-(tert-butil) sülfanil ftalonitril bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Ardından [2(3),9(10),16(17)-tris(ferrosenilfeniloksi)-23-(4-karboksifenilasetilenil) ftalosiyanimato] oksotitanyum (IV),[2(3),9(10),16(17)-tris(ferrosenilfeniloksi)-23-(4-karboksiasetilenil) ftalosiyanimato] oksotitanyum(IV), [2(3),9(10),16(17)-tris(4-ter-butilsülfanil)-23-(4-karboksifenilasetilenil)ftalosiyanimato] oksotitanyum(IV), [2(3),9(10),16(17)-tris(4-ter-butilsülfanil)-23-(karboksiasetilenil)ftalosiyanimato] oksotitanyum(IV) asimetrik

ftalosiyaninlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezi gerçekleştirilen ftalosiyaninler kolon kromatografisi ve preparatif TLC yöntemleriyle saflaştırılmıştır.

Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin yapısı UV-Vis, FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR ve kütle spektroskopisi teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Sentezlenen oksotitanyum ftalosiyaninlerin boya duyarlı güneş pillerinde duyarlaştırıcı olarak kullanılarak çalışmanın uygulamaları yapılmıştır. Agregasyonu nleyici hacimli gruplar ve boya duyarlı güneş hücrelerinde kullanılan TiO_2 katmanına tutunmayı sağlayıcı çapa grubu olarak karboksilik asit fonksiyonel grubu içeren asimetric oksotitanyum ftalosiyaninlerin uygulamaları için ticari olarak elde edilen YD2 isimli porfirin ile farklı oranda karışımları hazırlanmıştır. Bu karışımları hazırlayarak elektromanyetik spektrumun daha geniş bir alanında hem yakın kızılötesi bölgede hem görünür bölgede absorpsiyon yapabilmeleri ve bu sayede güneş ışığından daha fazla yararlanarak güneş pilinin verimini arttırmak amaçlanmıştır.



SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS OF NON-SYMMETRICAL OXOTITANIUM PHTHALOCYANINES

SUMMARY

IUPAC defines macrocyclic compounds as a cyclic macromolecule that contains at least 9 members and 3 heteroatoms. The heteroatoms can be N, O or S. Macroheterocyclic tetrapyrroles group mainly constitutes of porphyrins, porphyrazines and phthalocyanines.

Phthalocyanines are the synthetic analogs of porphyrins. Pcs are planar aromatic macrocyclic compounds which have delocalized 18 π -electrons. Firstly discovered in 1907 by an accident. Pcs can be categorized into two groups as metallophthalocyanines and metal free phthalocyanines. More than 70 metals can be a central atom in these macrocycles. Physical and chemical properties of phthalocyanines can differ with the variation of the central metal atom and the substituents in the periferal positions or non-periferal positions. Pcs have 16 different positions where substitution can occur.

Pcs are chemically and themally stable. These unique properties enables phthalocyanines to find applications in a variety of areas such as catalysis, chemical sensors, non-lineer optics, photodynamic therapy, dye and pigments and liquid crystals.

Phthalocyanines can be synthesized using different starting materials for instance phthalonitrile, phthalic acid, phthalic anhydride and phthalimids. Substituted Pcs can be synthesized from substituted starting materials for example substituted phthalonitriles, phthalimides, phthalic acids or phthalic anhydrides.

Metal free Pcs can be synthesized from metallophthalocyanines which have sodium or lithium metals that can easily leave the macrocycle and metallophthalocyanines can be synthesized by using metal free phthalocyanines and metal salts.

Symmetrical Pcs have same substituents whereas non-symmetrical Pcs have different substituents. Non-symmetrical Pcs can be synthesized by three methods; statistical condensation, polymer supported synthesis and ring expansion of subphthalocyanines. Statistical condensation method is the cyclotetramerization of two different substituted phthalonitriles. By the reaction of these two phthalonitriles a mixture of isomers is obtained.

Pcs generally have a coordination number of 4 with square planar geometry but with the central metal atoms that prefers larger coordination number they form square pyramidal or octahedral complexes. Pcs can form double-decker or triple-decker sandwich type complexes with lanthanides.

Subphthalocyanines are non-planar aromatic compounds that have 14 π -electrons and contain three isoindol subunits with three aza bridges. Superphthalocyanines have delocalized 22 π -electrons and 5 isoindol subunits with Uranium as central metal atom. Naphthalocyanines have four extra benzene ring fused to the periferal positions of the phthalocyanine ring which results in extended conjugation and higher maximum absorption wavelength around 900 nm.

Nowadays the sources of fossil fuels are running scarce and the concern of its environmental impacts cause for an increasing need in clean and renewable energy sources. In this direction the research about solar power which is an unlimited source of energy and solar cells that can transform this energy into electricity accelerated rapidly.

After the first production of solar cells in 1994, various methods and systems have been developed to overcome the disadvantages and increase the efficiency and this resulted in the emergence of different types and generations of solar cells.

Solar cells are comprise of photovoltaic cells that are formed of a double layer between an electron donor and an electron acceptor. Charge transfer occurs by the electronic transition from the HOMO of donor to the LUMO of acceptor. Electric field is formed when the transmission of this electronic transitions and charge transfers to the electrodes is completed.

Dye sensitizer solar cells are firstly discovered in 1991 by Brian O'Regan and Michael Gratzel by dye sensitization on colloidal TiO_2 thin films. Although it was the first study in this area they reached to a high efficiency rate of 7.1% and 7.9% with Rutenium complexes. DSSCs are a type of organic photovoltaics that focus on increasing the photovoltaic conversion efficiency. DSSCs are consist of semiconductor, dye covered photoanode, electrolyte and a catalyst coated substrate.

Phthalocyanines are used in solar cells as electron donors due to their organic semiconductor properties. Phthalocyanines have found applications in dye sensitizer solar cells (DSSCs) as dye sensitizers. Phthalocyanines are promising organic dyes in DSSCs due to their absorption abilities in the near-infrared region of the electromagnetic spectrum and their high molar absorption coefficients.

In this study, 4-(ferrocenylphenoxy) phthalonitrile, 4-(4-carboxyphenylethynyl) phthalonitrile, 4-(carboxyethynyl) phthalonitrile and 4-(tert-butyl) sulfanyl phthalonitrile were synthesized as starting materials. Subsequently [2(3),9(10),16(17)-tris(ferrocenylphenoxy)-23-(4-carboxyphenylacetylenyl) phthalocyaninato] oxotitanium (IV), [2(3),9(10),16(17)-tris(ferrosenylphenoxy)-23-(4-carboxyacetylenyl) phthalocyaninato] oxotitanium(IV), [2(3),9(10),16(17)-tris(4-ter-butylsulfanyl)-23-(4-carboxyphenylacetylenyl)phthtalocyaninato] oxotitanium(IV), [2(3),9(10),16(17)-tris(4-ter-butylsulfanyl)-23-(carboxyacetylenyl)phthtalocyaninato] oxotitanium(IV) non-symmetrical phthalocyanines were synthesized and purified using column chromatography and preparative TLC techniques.

Characterization of the compounds that were synthesized in this study was done by UV-Vis, FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR and mass spectroscopy techniques. Electrochemical characterization of the Pcs were performed with cyclic voltammetry and square wave voltammetry techniques. Theoretical and experimental HOMO and LUMO values were obtained for each phthalocyanine.

Mixtures of phthalocyanines with commercially obtained porphyrin YD2 in different ratios were prepared and the characterization of the mixtures were done with UV-Vis spectroscopy technique. Dye sensitizer solar cells were prepared by using only phthalocyanines, only porphyrin compound and mixtures. The photovoltaic conversion efficiency, fill factor and dye adherences for each were quantified by using current-voltage curves of the compounds and their mixtures.

Applications of the oxotitanium phthalocyanines were done as dye sensitizers in DSSCs. Mixtures of unsymmetrical oxotitanium Pcs containing anti-aggregation bulky groups and carboxylic acid groups as an anchoring group for attachment to the TiO_2 layer of the DSSC were prepared in different ratios with commercially obtained porphyrin compound named YD2.

The aim of the process was to increase the solar cell efficiency by widening the absorption range to both near-infrared region and visible region of the electromagnetic spectrum. As a result it was observed that the photovoltaic conversion efficiency in the mixtures with optimum ratios was higher than the individual porphyrin or phthalocyanine sensitizer.



1. GİRİŞ – GENEL BİLGİ

Yenilenebilir enerji, doğal kaynaklardan elde edilmekte olan enerji türüne verilen isimdir ve fosil yakıtlardan farkı sonsuz olmasıdır. Son yıllarda yaşanan enerji kullanımındaki artış, fosil yakıtların azalması ve çevreye verdiği zarar gibi sebeplerden ötürü yenilenebilir enerji kullanımı ve bu konu üzerine yapılan çalışmalar artmaktadır. Tüm yenilenebilir enerji çeşitleri arasında enerji üretimi için en büyük potansiyelin ve avantajın güneş enerjisinde olduğu görülmektedir. Güneş ışınımı 3.8 milyon EJ/yıl kapasitesi ile enerji ihtiyacının yaklaşık 10.000 katı potansiyel taşımaktadır [1]. Bu büyük kapasitesi nedeniyle güneş enerjisi geleceğin enerji kaynağı olarak görülse de güneş enerjisini yakalamak ve başka enerji kaynaklarına çevirebilmek günümüzde hala zorlu bir araştırma alanıdır.

Güneş pilleri, fotovoltaik piller olarak da adlandırılırlar ve güneş ışığını absorplayarak elektriğe çevirirler. Yaygın kullanımda olan güneş pilleri silikon güneş pilleridir ve üretimi için geliştirilmiş özel teknolojiler olmasına rağmen yüksek üretim maliyeti sebebiyle evrensel olarak kullanımı kısıtlıdır. Alternatif fotovoltaik araştırmaları sonucu organik fotovoltaikler (OPV) ve boya duyarlı güneş pilleri (DSSC) geliştirilmiştir ve düşük maliyetleri, kolay üretimleri, yüksek verimleri sebebiyle bu konuda yapılan araştırma ve geliştirme çalışmaları hızla artmıştır [2].

Boya duyarlı güneş pilleri genellikle 4 ana parçadan oluşur, bunlar; TiO_2 ya da ZnO gibi bir yarıiletkenle kaplanmış FTO fotoanot, duyarlaştırıcı boya, elektrot (I^-/I_3 redoks çifti) ve karşıt elektrot (Pt kaplanmış FTO) [3]. Ftalosiyanınların yüksek termal ve kimyasal kararlılığının yanı sıra yakın infrared bölgede yüksek absorpsiyon yapabilmesi boyar duyarlı güneş pillerinde duyarlaştırıcı boya olarak kullanım alanı bulmasını sağlamıştır [4].

Bu tez kapsamında da düşük simetrik özellikli A3B tipi oksotitanyum ftalosiyanınların sentezi, karakterizasyonu ve boya duyarlı güneş pili uygulamaları gerçekleştirilmiştir.

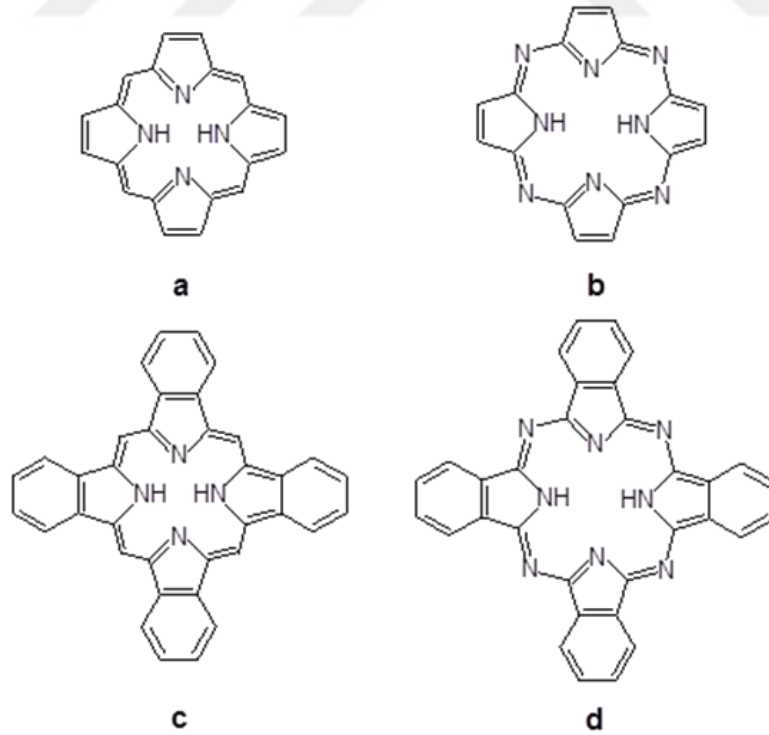


2. FTALOSİYANİNLER

2.1 Tetrapiroller

Makrosiklik bileşikler, IUPAC tarafından bir halkalı makromolekül ya da bir molekülün makromoleküler halkalı kısmı olarak tanımlanmıştır [5]. Makrosiklik bileşikler, en az dokuz üye ve en az üç heteroatom taşırlar, heteroatom olarak ise genellikle azot (N), oksijen (O), ve kükürt (S) yapıda yer alır [6].

Makrosiklik bileşikler; taç eterler, katananlar, kriptandlar, kaliksarenler ve tetrapiroller ile ilgili araştırma alanları içerir ve 1987’de Pedersen taç eterler ile ilgili çalışması ile Nobel Kimya ödülünü almıştır [7]. Makroheterosiklik tetrapiroller grubunun büyük bir kısmını porfirin, porfirazin ve ftalosiyanınlar oluşturur (Şekil 2.1). Porphirinler doğada doğal olarak bulunabilen, bitkilerde fotosentez mekanizmasında kilit rol oynayan, planar ve delokalize 18 π elektronu ile aromatik makrosiklik halkalı yapılardır [8]. Porphirinler birçok biyolojik fonksiyona sahiptirler ve bazı geçiş metallerini bağlama özellikleri vardır, klorofilin yanı sıra heme, vitamin B₁₂ ve sitokromlar gibi çok önemli yapılarda da bulunurlar [9].



Şekil 2.1: Makrosiklik halkalı bileşikler a) porfirin b) porfirazin c) tetrabenzoporfirin d) ftalosiyanın.

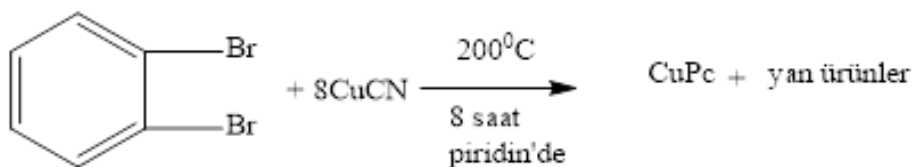
2.2 Ftalosiyaninler

Ftalosiyaninler (Pc), Braun ve Tcherniac tarafından ilk olarak 1907 yılında Londra’da bulunan South Metropolitan Gaz Şirketine asetik anhidrit ve ftalimidden, o-siyanobenzamid sentezlenirken tesadüfen çözünmeyen mavi renkte bir yan ürün olarak elde edilmiştir (Şekil 2.2) [10].



Şekil 2.2: o-siyanobenzamid sentezi sırasında metalsiz ftalosiyanin eldesi [11].

Ftalosiyanin ismini başlangıç bileşikler olan ftalik asit türevlerinden, nafta (kaya yağı) ve cyanine (koyu mavi) sözcüklerinden almıştır. Ftalosiyanin ismi ilk kez 1927 yılında Linstead tarafından kullanılmıştır [12]. 1927 yılında Diesbach ve Von Der Weid o-dibromobenzen ile CuCN reaksiyonu sırasında yan ürün olarak %23 verimle mavi renkli bir madde elde etmişlerdir (Şekil 2.3) [13]. 1928 yılında ise Scottish Dyes Ltd. Firmasında ftalik anhidritten ftalimid sentezlenirken reaksiyon reaktörünün çatlaması sonucu sızan reaksiyon karışımının metal reaktör yüzeyi ile tepkimeye girmesi sonucu kazara mavi renkli bir ürün elde edilmiştir [11]. Kazara sentezlenen bu bileşiğin yapısının aydınlatılması ise 1930 yılında Linstead ve çalışma grubunun yaptığı elemental analiz ve oksidatif bozunma metodları ile daha sonra Robertson tarafından yapılan X-Ray difraksiyonu çalışmaları ile gerçekleştirilmiştir [14].



Şekil 2.3: Bakır siyanür ile o-dibromobenzen reaksiyonu [11].

Ftalosiyaninler, klorofilde bulunan porfirin yapısına benzer olmakla birlikte tamamen sentetik makroheterosiklik tetrapirel türevleridir. 4 izoindolin yapısından oluşan, düzlemsel, delokalize 18 π elektron sistemine sahip, yüksek kimyasal ve termal

Ftalosiyanimler metalli ftalosiyanimler ve metalsiz ftalosiyanimler olarak ikiye ayrılabilir (Şekil 2.5). Ftalosiyanim halkasının merkezine metal atomu bağlanması sonucu metalli ftalosiyanimler elde edilir, şimdiye kadar yetmişden fazla metal ile metalli ftalosiyanim sentezi gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.4).

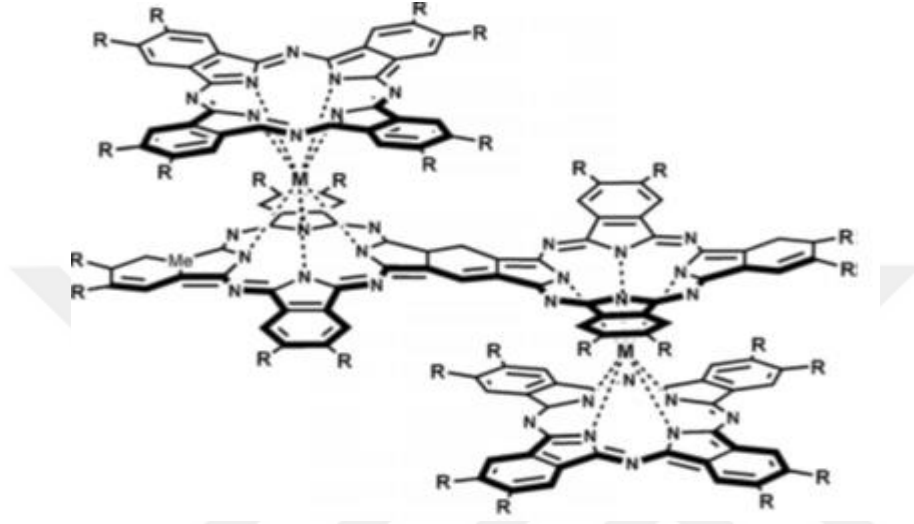
[illegible]

The figure displays two chemical structures. The structure on the left is a free-base porphyrin, specifically a phthalocyanine derivative, consisting of four pyrrole rings linked by methine bridges in a macrocyclic arrangement. The central cavity is empty. The structure on the right is a metal-porphyrin complex, where a central metal atom (M) is coordinated by the four nitrogen atoms of the porphyrin ring, forming a square planar geometry.

Şekil 2.5: a) Metalsiz Ftalosiyanin b) Metalli Ftalosiyanin [16].

5

triple-decker) yüksek koordinasyonlu kompleksler oluşturabilirler (Şekil 2.6) [17]. Bu kompleksler önemli ve kullanışlı gelişmiş malzemeler olarak moleküler mıknatıs, moleküler makineler ve alan etkili tansistörler olarak uygulama alanı bulmaktadır [17]. Elde edilmelerinin zor olması ve radyoaktif olmaları sebebiyle bugüne kadar sentezlenebilen aktinit ftalosiyanin sayısı oldukça azdır ve sandviç yapıda olan bu kompleksler organik yarı-iletken özellik göstermektedir [18].

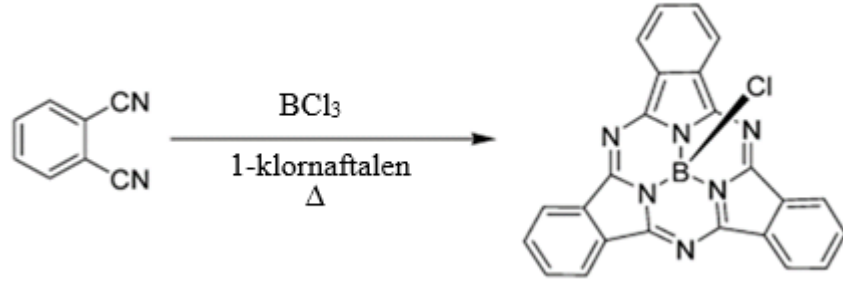


Şekil 2.6: Sandviç tipi ftalosiyaninler [17].

2.2.1 Subftalosiyaninler

1972 yılında Meller ve Ossko bor metalli ftalosiyanin sentezlemeye çalışırken ftalonitirilin bor triklorür ile kloronaftalen içerisindeki reaksiyonunda beklenen siklotetramerizasyonun gerçekleşmediğini fark etmiş bunun yerine mor renkli bir bileşik elde ettiklerini görmüşlerdir, bu bileşiğin analizleri sonucu bir kloro alt ftalosiyanin oluşumunun gerçekleştiği görülmüştür (Şekil 2.7) [19].

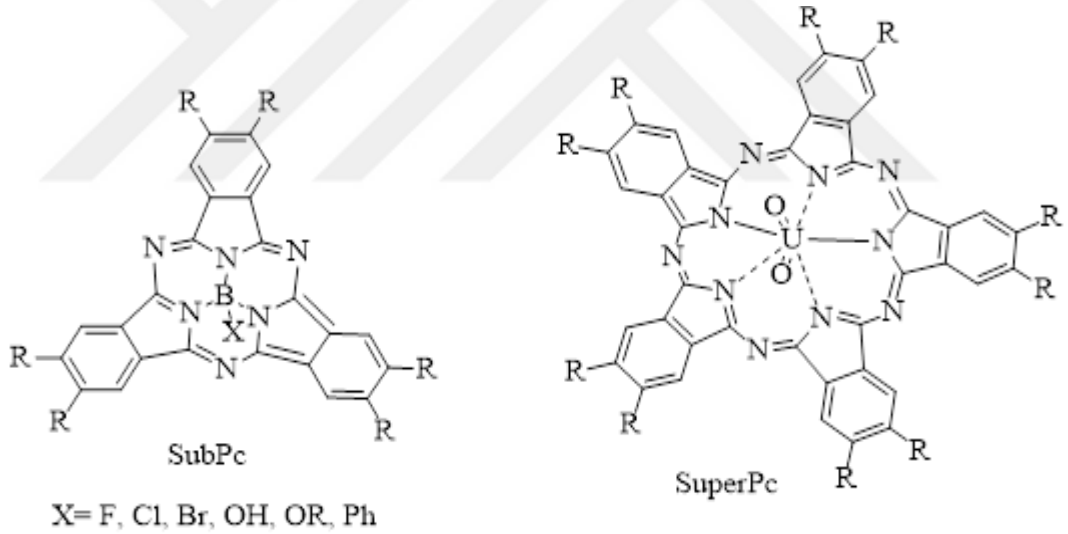
Subftalosiyanin (SubPc) olarak adlandırılan ftalosiyanin türevleri ise üç izoindol alt ünitesi taşıyan ve üç aza köprüsüyle bağlı 14 π elektronu taşıyan aromatik çekirdeği ile düzlemsel olmayan bir makrosiklik halkalı yapıdır, koni şekilli konformasyonda bulunmaları sebebiyle düzlemsel olmayan aromatikliğin örneklerinden biridir [19].



Şekil 2.7: Subftalosiyanin sentezi [19].

2.2.2 Süper ftalosiyaninler

Süper Ftalosiyaninler (SüperPc) merkezinde Uranyum atomu ve bu merkeze bağlı beş izoindol ünitesinden oluşmaktadır ve delokalize 22- π elektronuna sahip konjuge makrohalkalıdır (Şekil 2.8) [20].

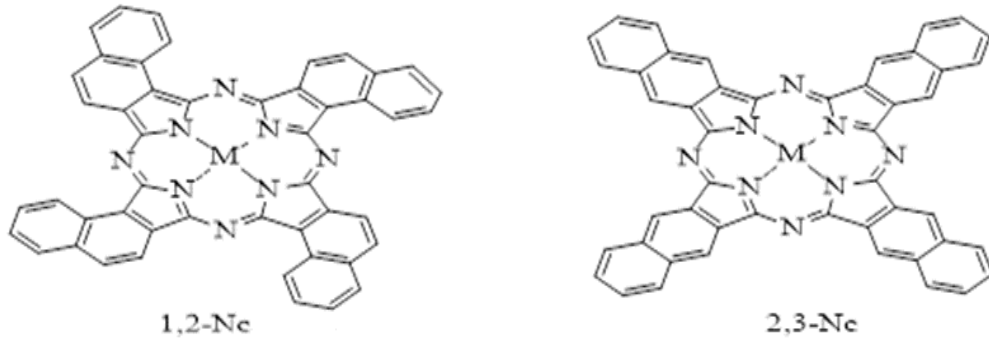


Şekil 2.8: SubPc ve SüperPc yapıları [20].

2.2.3 Naftalosiyaninler

Naftalosiyaninler (Nc), ftalosiyanin makrohalkasının periferik konumlarında fazladan dört benzen halkasının bulunduğu makrosiklik bileşiklerdir ve bu sayede uzun dalga boylarında (750-900 nm) güçlü absorpsiyon yapabilirler [21]. Naftalosiyaninler genişlemiş π -elektron sistemine sahiptirler, bu durum π - π etkileşimlerinin artmasına sebep olarak agregasyonu artırır bu yüzden de naftalosiyaninlerin çözünürlükleri azalır. Genellikle koyu yeşil renkli olup kristal yapıda bulunurlar. Başlangıç

bileşiklerine göre iki farklı naftalosiyenin sentezi mümkündür. Başlangıç bileşiği olarak 1,2-naftalonitril kullanıldığında 1,2-naftalosiyenin, 2,3-naftalonitril kullanıldığında ise 2,3-naftalosiyenin sentezi gerçekleştirilebilir (Şekil2.9). 2,3-naftalosiyeninlerin izomeri bulunmazken, 1,2-naftalosiyenin halkasının 4 yapısal izomeri bulunmaktadır [22].



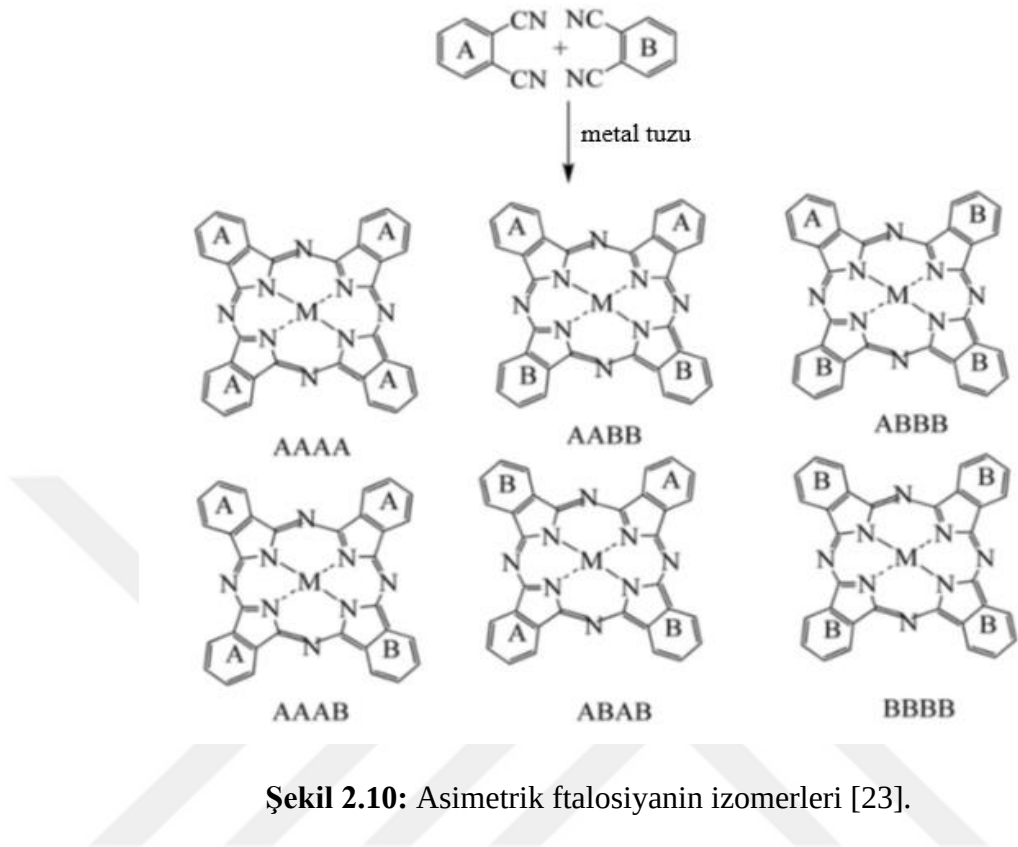
Şekil 2.9: 1,2-Naftalosiyenin ve 2,3-Naftalosiyenin yapıları.

Fotokimyasal ve fotofiziksel olarak genellikle kullanılan porfirin fotohassaslaştırıcılardan çok daha kararlı olmaları ve fotodinamik terapi uygulamalarında porfirine göre bu bölgede ışığın dokuya nüfuzu yaklaşık iki katı olması sebebiyle PDT uygulamaları için umut vadeden ve araştırmalara konu olan moleküllerdir [21]. PDT uygulamalarındaki büyük potansiyellerine rağmen karmaşık sentez yöntemleri ve yaygın organik çözücülerdeki düşük çözünürlükleri sebebiyle biyomedikal araştırmalar alanında rapor edilmiş sadece birkaç Nc mevcuttur. Biyolojik uygulamalarda fotohassaslaştırıcıların hidrofilik özellik göstermesi çok önemlidir ancak hidrofilik Nc literatürde çok nadir bulunmaktadır.

2.2.4 Asimetrik ftalosiyeninler

Asimetrik ftalosiyeninler, asimetrik süstitüe ftalonitril ya da iki farklı ftalonitril kullanılarak sentezlenebilirler ve birbirinden ayrılması zor olan izomer karışımı olarak elde edilirler [23]. Literatürde asimetrik ftalosiyenin sentezi için üç farklı yöntem rapor edilmiştir. Bunlar istatikselsel kondenzasyon yöntemi, polimer destekli sentez yöntemi ve subftalosiyeninlerin halka büyümesidir. Sıklıkla tercih edilen yöntem ise iki farklı süstitüe grup içeren ftalonitrilin siklotetramerizasyon reaksiyonudur. Bu reaksiyon sonucu en az 6 farklı asimetrik ftalosiyenin elde edilebilir. İki ftalonitrilin farklı

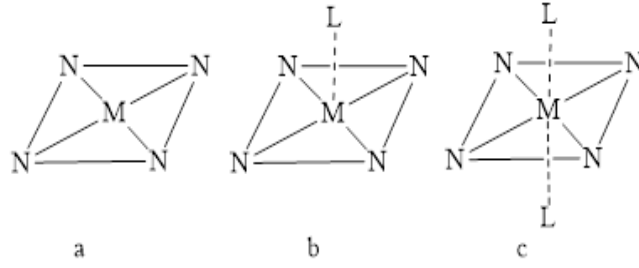
oranlarda (3:1) tepkimeye girmesiyle A₄ %33, A₃B %44 ve diğer izomerler ise %23 verimle elde edilir (Şekil 2.10) [24].



2.3 Ftalosiyanın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

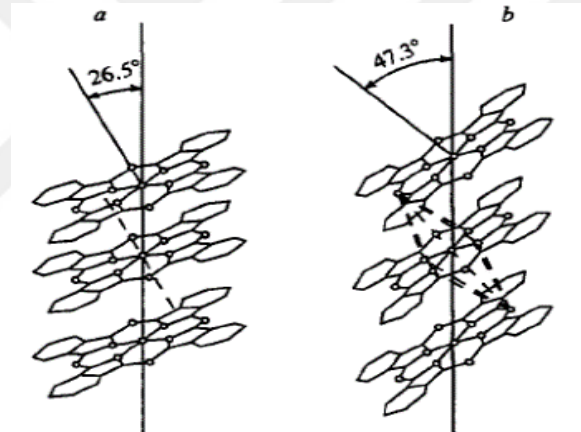
Ftalosiyanın 18 delokalize π elektronu taşıyan aromatik halkalı yapıları ve merkezinde bulundurabileceği birçok farklı metal bulunması sebebiyle çok çeşitli olmaları eşsiz fiziksel ve kimyasal özellikler göstermelerine sebep olur. Yüksek termal ve kimyasal kararlılığa sahiptirler. Yüksek vakum altında ısıtılırken 500 °C'ye kadar kadar bozunmazlar ve oksidatif olmayan asit ve bazlara karşı kararlıdır [25]. Yalnızca kuvvetli yükseltgenlerin (dikromat ve seryum tuzları) etkisiyle bozunarak ftalik asit ya da ftalimide parçalanırlar [26].

Pc makrohalkalarının en önemli fiziksel özelliklerinden biri yoğun renkli olmalarıdır. Kimyasal ve kristal yapılarına bağlı olarak renkleri maviden yeşile değişebilir. Metalli ftalosiyanın molekülleri D_{4h} simetrisine sahiptirler ve kare düzlem yapıdadırlar. Merkezde daha yüksek koordinasyon sayısı tercih eden bir metal bulunması durumunda eksenel olarak farklı moleküllerin metale bağlanması ile beş koordinasyonlu kare piramit yapı ya da altı koordinasyonlu oktahedral yapı elde edilmesi mümkündür (Şekil 2.11) [27].

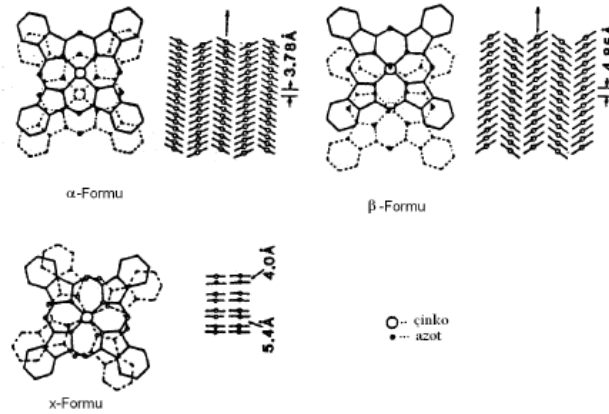


Şekil 2.11 : Ftalosiyaninlerin a) kare düzlem b) kare piramit c) oktahedral yapısı [27].

Pc bileşiklerinin kristal yapısı üretim şekline göre değişmektedir. Sübstitüe olmamış temel kristal yapıları, α -formu ve β -formudur. β -formu, termodinamik olarak daha kararlıdır ve α -formunun 200 °C'nin üzerine ısıtılmasıyla edilir. β -formunda komşu molekülde bulunan iki azot ile metal atomu oktahedral yapıda bulunurken α -formu ise üst üste yığılmış fталosiyanin molekülleri içerir (Şekil 2.12). Bir diğer kristal formu ise x-formudur ve α -formunun öğütülmesi ile elde edilmektedir (Şekil 2.13) [28].



Şekil 2.12 : α -MPc ve β -MPc kristal formundaki moleküllerin düzenlenmesi [28].



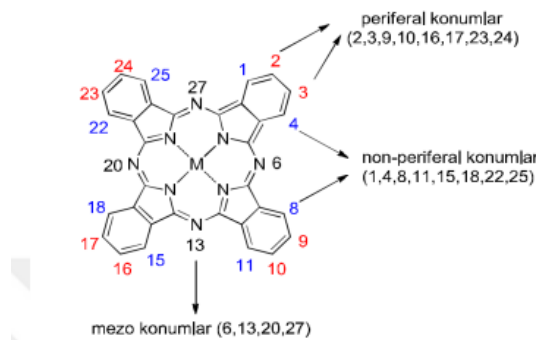
Şekil 2.13 : Ftalosiyaninlerin α , β ve x-formu [28].

Ftalosiyenin halkası dört izoiminoindolin çekirdeğinden oluşur ve gergin bir yapıya sahiptir. Düzlemsellikten sapma 0,3 Å kadardır ve molekül oyuk çapı 1,35 Å kadardır. Ftalosiyenlerin gösterdiği kimyasal özellikleri ve kararlılıkları merkezinde bulundurduğu atoma bağlı olarak değişiklik gösterir. Halkanın merkezinde bulunan oyukun çapı ile metal atomunun çapının uygun olması kararlılığı artırır. Merkeze bağlanan metal atomunun çapı Pc halkasının oyuk çapından büyük ya da küçük ise metal atomları halkadan kolayca ayrılabilirler. Metalli ftalosiyenin sentezi gerçekleştirilirken metal atomu ya da iyonunun kalıp etkisi göstermesi reaksiyon veriminin yükselmesini sağlar. Bu sebeple metalsiz ftalosiyenin sentezinin verimi metalli ftalosiyenin sentezinden daha düşüktür.

Metalin ftalosiyenin halkasına bağlanması için iki yol mümkündür, bunlar elektrovalent ve kovalent bağlanmadır. X-ray analizlerine göre +2 yükseltgenme basamağına sahip merkez atomları halkanın merkezindeki iki azot atomuna kovalent bağla bağlanırken diğer iki azot atomuna ise koordine kovalent bağ ile bağlanmaktadır. Merkezdeki metal iyonu +1 yükseltgenme basamağına sahip olduğunda (Li^+ , K^+ , Na^+ vb.) ise halkanın dört azot atomuna bağlanışının doğasının elektrovalent olduğu, iyonik karakteri ve nispeten zayıf oluşu ile karakterize edilir. Elektrovalent ftalosiyenler organik çözücülerde çözünmezler ancak sulu alkoller, seyreltik anorganik asitler ve çözücüler, hatta su ile reaksiyonu sonucu metal iyonunun halkadan ayrılması gerçekleşerek metalsiz ftalosiyen elde edilebilir. Elektrovalent ve kovalent ftalosiyenler yapısal olarak kıyaslandığında kovalent ftalosiyenler daha kararlıdır.

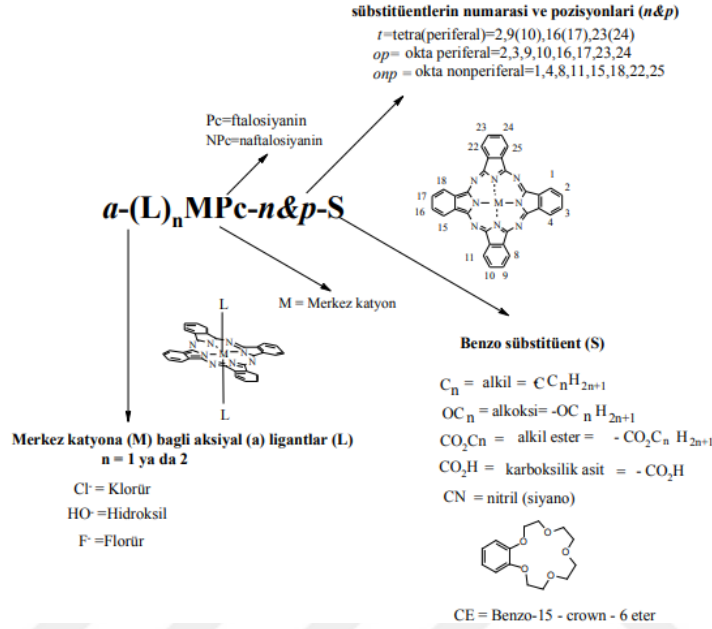
2.4 Ftalosiyenlerin Adlandırılması

Ftalosiyenin makrohalkadaki konumlara bağlı olarak farklı isimler almaktadır.



Şekil 2.14: Ftalosiyenin halkasının numaralandırma sistemi.

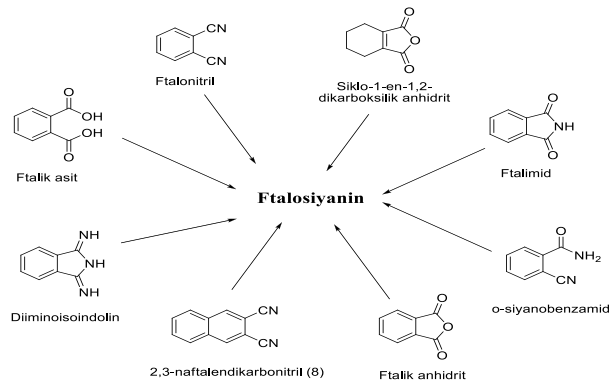
Makrohalkada süstitüsyonun gerçekleşebileceği 16 konum vardır (Şekil 2.15). Benzen halkaları üzerinde halkaya uzak olan 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı karbon atomları periferal (p) ve benzen halkaları üzerinde halkaya yakın olan 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı karbonlar ise periferal olmayan (nonperiferal, np) konumlar olarak adlandırılırlar (Şekil 2.14).



Şekil 2.15: Ftalosiyaninlerin adlandırılması.

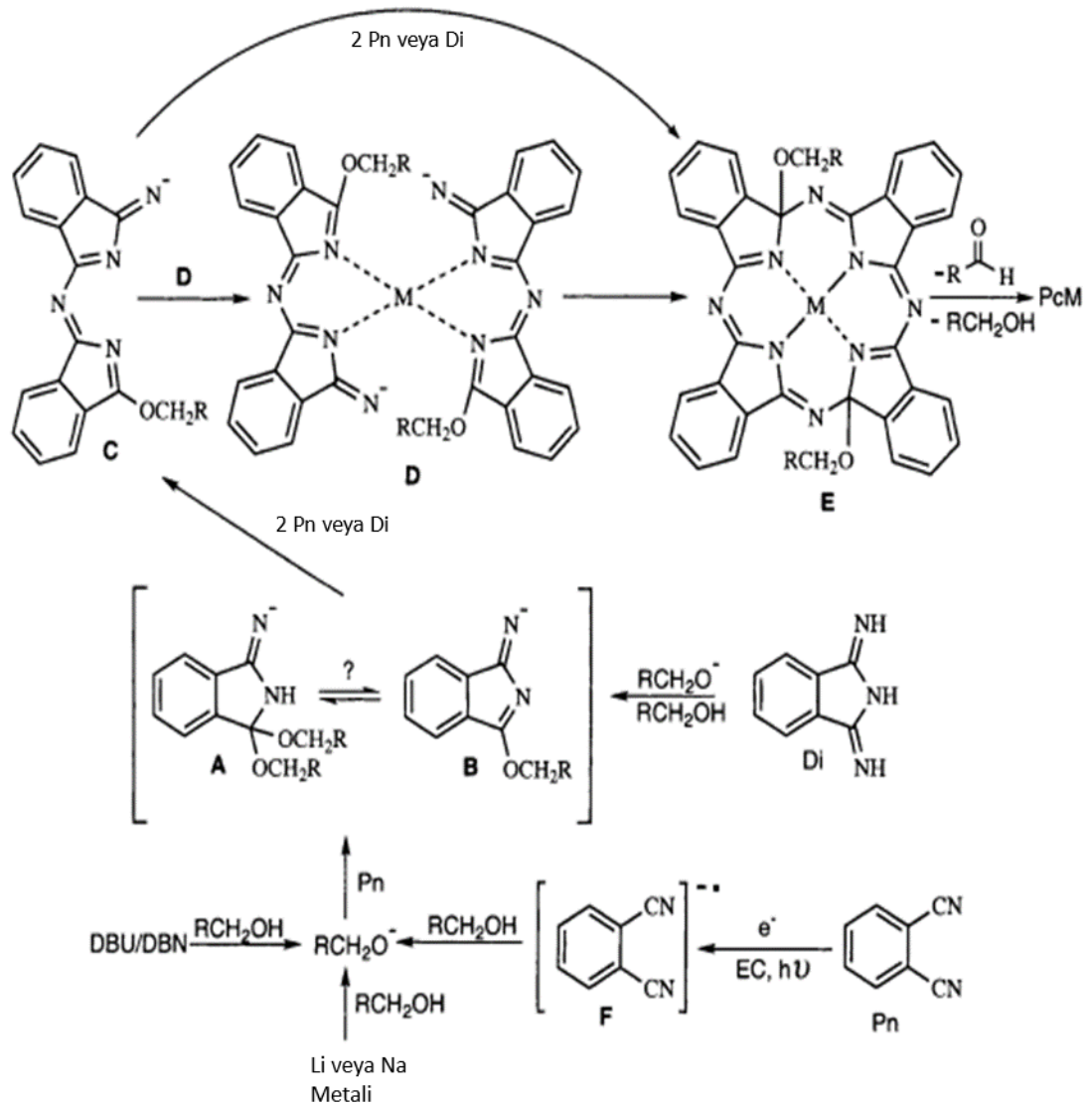
2.5 Ftalosiyaninlerin Sentez Yöntemleri

Metalli (MPc) ve metalsız (H_2Pc) ftalosiyaninlerin sentezi farklı başlangıç bileşikleri kullanılarak çeşitli yöntemlerle gerçekleştirilebilir. Başlangıç maddesi olarak ftalonitriller, ftalimidler, 1,2-dibromobenzenler, 2-siyanobenzamid, ftalik asitler, ftalik anhidritler ve izoindolinler olmak üzere çeşitli o-disüstitüe benzen türevleri kullanılabilir (Şekil 2.16) [29].



Şekil 2.16: Ftalosiyanin sentezi için kullanılabilen başlangıç bileşikleri.

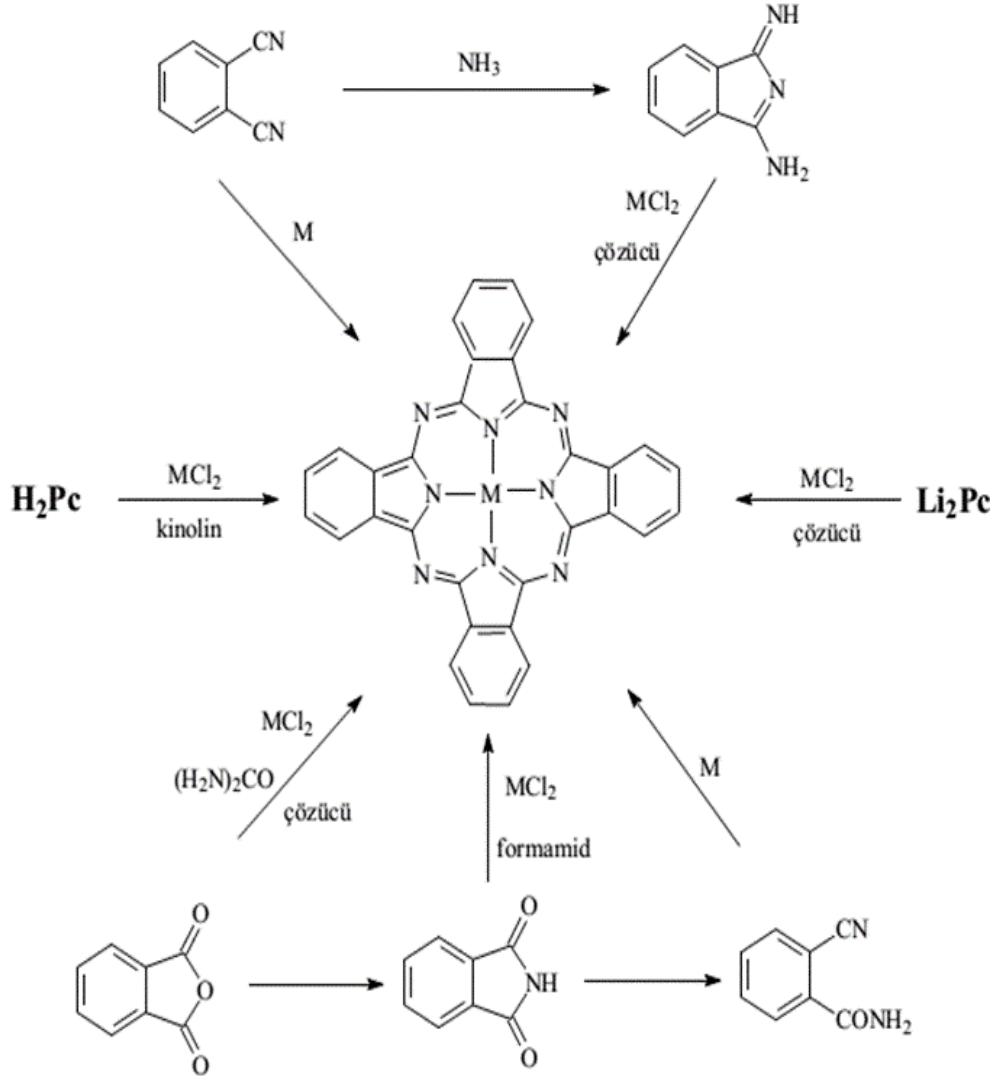
Ftalosiyeninler ftalonitrilden yola çıkılarak sentezi için reaksiyon sırasında izole edilebilen ara ürünler üzerinden bir mekanizma önerilmiştir (Şekil 2.17). Bu mekanizmaya göre, birinci aşamada baz olarak kullanılan DBU ve DBN çözücü olarak kullanılan alkolden bir proton kopararak kuvvetli nükleofilik alkoksit üretir, alkoksitler ise ftalonitril türevleri ile tepkimeye girerek iminoizoindol türevlerini meydana getirir, iminoizoindol türevleri dimerleşerek diiminoizoindol türevlerini oluşturur [30]. Yarı ftalosiyenin halkasını temsil eden ara ürün, kendi içinde kondenzasyona uğrayarak ara ürünü meydana getirir, en son aşamada ise ara ürün aldehit ve hidrit kaybederek halka kapanmasına uğrayarak ftalosiyenin molekülünü oluşturur [30].



Şekil 2.17: Ftalonitrilden ftalosiyenin molekülünün sentez mekanizması [31].

2.5.1 Metalli ftalosiyaninlerin sentez yöntemleri

Pc makrohalkası 70’den fazla metal ile kompleks oluşturabilmektedir.

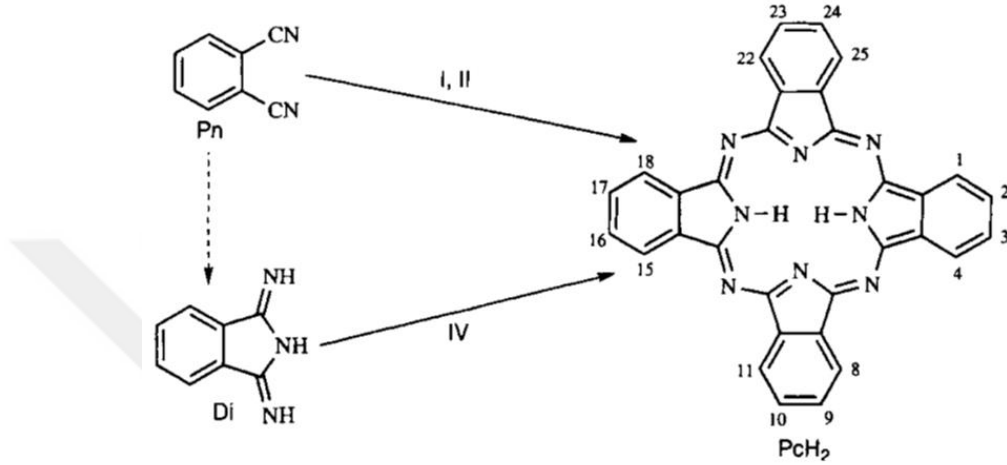


Şekil 2.18: Metalli ftalosiyanin sentez yöntemleri [31].

Metalli ftalosiyaninler, ftalonitril ya da diiminoizoidolin türevlerinden yola çıkarak metal iyonunun kalıp (template) etkisi göstermesi ile gerçekleşen siklotetramerizasyon ile sentezlenirler. Kloronaftalen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktalı aromatik çözücüler içerisinde H_2Pc veya Li_2Pc ile metal tuzunun reaksiyonuyla ya da metal tuzu ve azot kaynağı olarak üre kullanılarak ftalimid veya ftalik anhidrit ile de sentezlenmeleri mümkündür (Şekil 2.18).

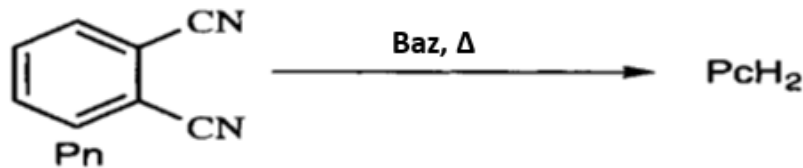
2.5.2 Metallsiz ftalosiyaninlerin sentez yöntemleri

Metallsiz ftalosiyanin sentezinde başlangıç bileşikler olarak çoğunlukla ftalonitril ve türevleri ya da diiminoizindolin ve türevleri kullanılmaktadır, Pc molekülünün eldesi ise siklotetramerizasyon ile gerçekleşmektedir. H₂Pc halkasının merkezine sonradan metal iyonu yerleştirmenin mümkün olduğu gibi MPc halkasından da metal iyonunun çıkarılmasıyla H₂Pc elde edilmesi mümkündür (Şekil 2.19).



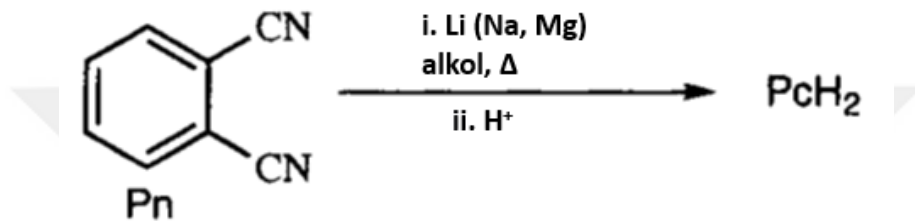
Şekil 2.19: Metallsiz Ftalosiyanin Sentezi [31].

Tomoda tarafından ilk kez gerçekleştirildiği için bazen Tomoda metodu olarak da adlandırılan sentez yönteminde metallsiz ftalosiyanin sentezi için ftalonitril bir çözücü içinde (örneğin n-pentan-1-ol) ve bir baz varlığında (örneğin DBU, DBN ya da NH₃) ya da N,N-diaminoetanol (DMAE) gibi bazik bir çözücü içerisinde ısıtılması sonucunda temiz ve direkt bir şekilde H₂Pc eldesi için gerekli direkt siklotetramerizasyon gerçekleştirilir (Şekil 2.20) [32]. Organik süper bazlar olarak da adlandırılan 1,8-diazobisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) ve 1,5-diazobisiklo[4.3.0]non-5-en (DBN) bazlarının ftalosiyanin sentezinde ilk kez kullanımı da Tomoda tarafından yapılan çalışmalarda görülmektedir [32]. Bu yöntem MPc sentezinde de kullanılabilir.



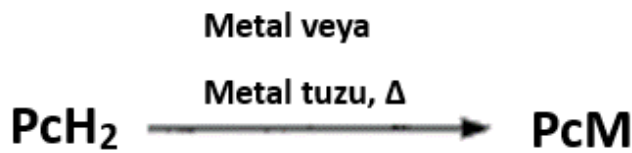
Şekil 2.20: Tomoda metodu ile H₂Pc sentezi [31].

Asit kullanımı ile Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Be^{2+} , Ag^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Sb^{2+} gibi bazı metal iyonları MPc molekülünden kolayca ayrılabilir. Linstead metodu olarak da adlandırılan yöntemde ise ftalonitrilin siklotetramerizasyonu lityum, sodyum veya magnezyum alkoksitlerin genellikle reaksiyon ortamında ve reaksiyon sırasında bir primer alkole (genellikle n-pentan-1-ol veya iso-pentan-1-ol) metalin eklenmesiyle oluşturulması ile gerçekleştirilir (Şekil 2.21) [33]. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra ise metal iyonları su veya asit ile muamele sonucu uzaklaştırılarak H_2Pc elde edilir.



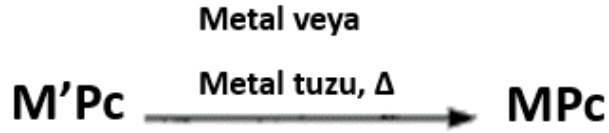
Şekil 2.21: Linstead metodu ile H_2Pc sentezi.

H_2Pc halkasının birçok metal ile kompleksleşmesi reaksiyonu çoğunlukla yüksek verimle gerçekleşir (Şekil 2.22). Özellikle yaygın organik çözücülerde çözünebilen türevler için uygun bir reaksiyondur. Sübstitüe olmamış MPc elde edilebilmesi için yüksek kaynama noktalı 1-kloronaftalen ya da kinolin gibi aromatik çözücülerin kullanılması gereklidir.



Şekil 2.22: H_2Pc 'den MPc sentezi.

Pc makrohalkasının merkezindeki Li^+ ve Na^+ gibi kararsız iyonların merkezde daha güçlü bir şekilde tutulabilecek iyonlarla yer değiştirme reaksiyonu çözünmez sübstitüe olmamış metalli ftalosiyanın eldesi için kullanılabilecek iyi bir yöntemdir (Şekil 2.23) [34]. Bu metot Li_2Pc ve Na_2Pc moleküllerinin etanol ya da aseton gibi polar çözücülerde iyi çözünebilme özelliklerinden yararlanır. Sıklıkla, istenen Pc molekülü reaksiyon karışımından hızlı çöktürme ile nispeten saf bir biçimde elde edilebilir.

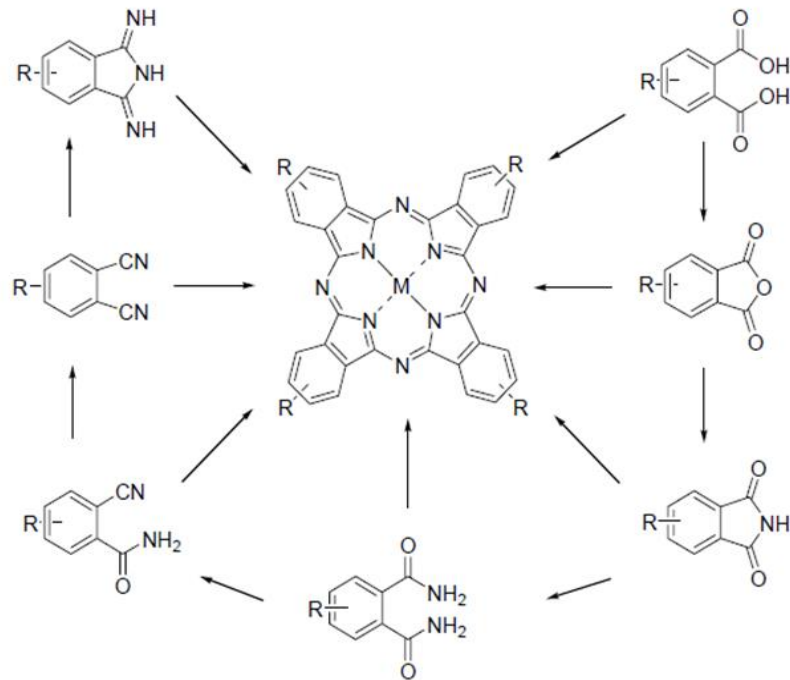


Şekil 2.23: Metal iyonlarının yer değişirmesi ile MPc sentezi [34].

2.5.3 Sübstitüe ftalosiyaninlerin sentez yöntemleri

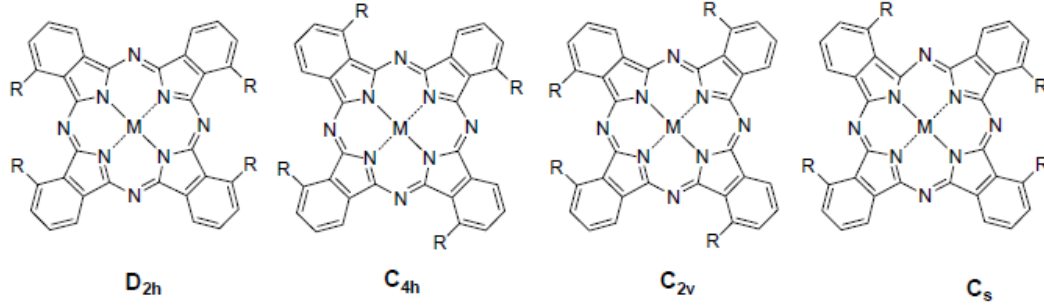
Periferal sübstituentlerin Pc makrohalkasında iki farklı temel yöntem ile yer alması sağlanabilir. Bu yöntemlerden ilki var olan bir Pc çekirdeği üzerinden hem aromatik elektrofilik sübstitüsyon reaksiyonu hem de halka katılması reaksiyonu ile gerçekleştirilir. İkinci yöntemde ise sübstitüe ftalosiyanin eldesi ftalosiyanin sentezinden başlangıç maddeleri olan orto-ftalik asit türevlerinin (anhidritler, imidler, amidler ve nitriller) tetramerizasyonu ile daha kontrollü bir şekilde hedeflenen sübstitüe Pc sentezi gerçekleştirilebilir.

Tetra sübstitüe ftalosiyanin eldesi için en çok tercih edilen yöntem yüksek bazik karakterli bir çözücü (örneğin DMAE) içerisinde 145 °C’de periferel tetra Pc sentezi için 4-nitroftalonitrilin, non-periferel tetra Pc sentezi için ise 3-nitroftalonitrilin siklotetramerizasyonudur [33]. Bir başka yöntem ise DBU, DBN ve susuz NH₃ gibi bazların katalizör olarak kullanıldığı siklotetramerizasyon reaksiyonlarıdır (Şekil 2.24).



Şekil 2.24: Tetra sübstitüe Pc sentez yöntemleri [33].

Tetra sübstitüe ftalosiyenin sentezi sonucunda dört farklı simetriye sahip dört izomer karışım halinde elde edilir (Şekil 2.25). Yapı izomerlerinden oluşan bu karışımı yaygın saflaştırma yöntemleri ile birbirinden ayırmak mümkün değildir. Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ile yapı izomerleri birbirinden ayrılabilir ve C_{4h} , D_{2h} , C_{2v} ve C_s izomerleri elde edilebilir.



Şekil 2.25: 1,8(11),15(18),22(25)-tetra sübstitüe ftalosiyenin yapı izomerleri [33].

Okta sübstitüe ftalosiyenin sentez yöntemleri, tetra sübstitüe ftalosiyenin sentez yöntemleri ile benzerdir. Okta sübstitüe türevler elde etmek için tetra sübstitüe eldesi reaksiyonundan farklı olarak 3-ftalonitril ve 4-ftalonitril yerine sırasıyla 3,6-disübstitüe ftalonitril ve 4,5-disübstitüe ftalonitril kullanılarak 1,4-okta sübstitüe ve 2,3-okta sübstitüe ftalosiyeninler sentezlenir. 4,5-disübstitüe ftalonitrillerden sentezlenen periferik okta sübstitüe ftalosiyeninler tek izomerlidir ve pentilden ($-C_5H_{11}$) daha uzun alkil zinciri taşıyan türevleri organik çözücülerde çözünmektedir [35].

2.6 Ftalosiyenin Karakterizasyonu

Yapı analizlerinde kullanılan elemental analiz, FT-IR ve UV-Vis, NMR, Kütle Spektroskopisi gibi klasikleşen yöntemler organik bileşiklerde olduğu gibi ftalosiyenin yapılarının aydınlatılmasında da kullanılır.

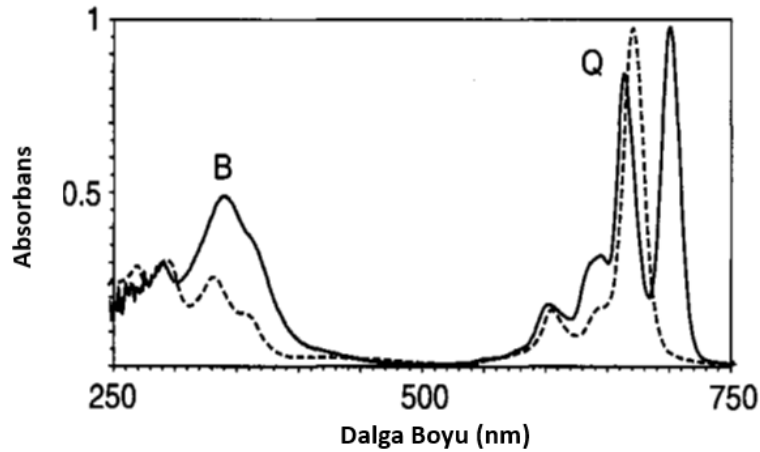
UV-Vis Spektroskopisi ftalosiyenin yapısının karakterizasyonunda kullanılan önemli bir yöntemdir. Ftalosiyeninler UV-Vis spektrumunda güçlü bir Q bandı bulundurlar ve bu bandın konumunun yapıdaki merkez metal atomundan ve sübstitüentlerden etkilenmesi yapının karakterizasyonunda rol oynar.

Çözünbilen ftalosiyeninler karakterizasyonunda NMR spektroskopisi de kullanılabilir. Ancak Pc moleküllerinin çözelti halindeyken güçlü agregasyon eğilimi göstermeleri NMR spektrumunda genişlemelerin olmasına sebebiyet verir.

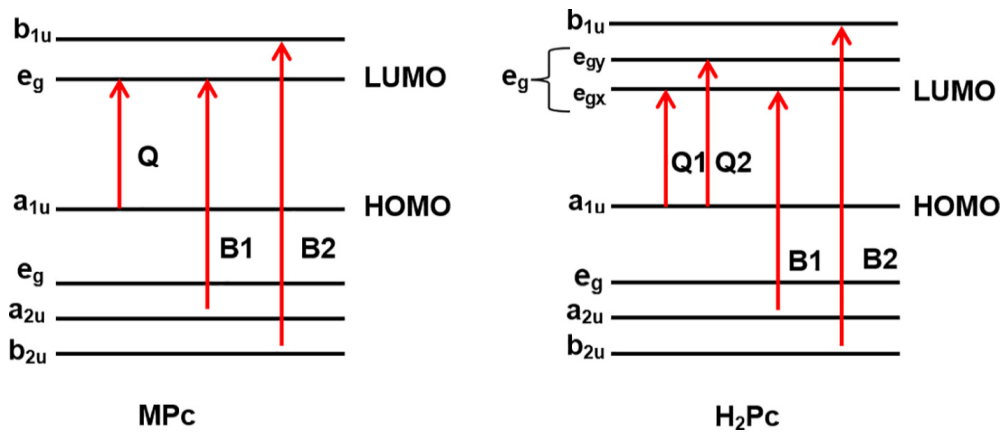
2.6.1 Ftalosiyaninlerin UV-Vis spektroskopisi

Ftalosiyenler morötesi (ultraviyole, UV) ve görünür bölgede (Visible, Vis) $\pi-\pi^*$ ve $n-\pi^*$ geçişleri sebebiyle karakteristik absorpsiyon pikleri verirler [31].

Ftalosiyenlerin ultraviyole-görünür bölge absorpsiyon spektrumları 620-700 nm civarında Q bandında şiddetli absorpsiyon göstermekte olup tek ana band $\pi-\pi^*$ geçişi olan $a_{1u}-e_g$ geçişi ile ilişkilidir (Şekil 2.27) [25]. Metallsiz Pc türevlerinin daha düşük simetrlili olmaları moleküler orbitallerin eşenerjililiklerini geçersiz kılarak Q bandının iki parçaya bölünmesine sebep olur. Buna ek olarak 300-350 nm civarı yakın ultraviyole bölgede görülen yayvan B (Soret) absorpsiyon bandı düşük enerjili dolu orbitallerden en düşük enerjili boş orbitale (e_g , LUMO) $\pi-\pi^*$ geçişi ile ilişkilendirilir (Şekil 2.26).



Şekil 2.26: Metallsiz ftalosiyenlerin UV absorpsiyon spektrumu (düz çizgi) ve metalli ftalosiyenlerin UV absorpsiyon spektrumu (kesikli çizgi) [25].



Şekil 2.27: H₂PC ve MPC'lerde enerji seviyelerinin ve geçişlerin (B ve Q) şematik gösterimi [36].

2.6.2 Ftalosiyaninlerin FT-IR spektroskopisi

IR spektrumları incelendiğinde metalsiz ftalosiyaninler, metalli ftalosiyaninlerden 3298 cm^{-1} 'deki halka içi N-H gerilme-titreşim pikinin varlığı ile ayırt edilebilirler. Bu fark dışında metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin spektrumlarında ortak olarak aromatik halkaya ait 3050 cm^{-1} 'de C-H gerilme-titreşim bandı, 1610 cm^{-1} 'de C=C gerilme-titreşim bandı, 1600 cm^{-1} 'de C-C gerilme titreşimleri, $750\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ aralığında ise C-H eğilme bantları görülür [37].

2.6.3 Ftalosiyaninlerin kütle spektroskopisi

Kütle spektrumları ftalosiyaninlerin moleküler iyonlarının kararlılığı ve moleküler parçalanma ürünleri hakkında bilgi verir. MPc'lerin kütle spektrumunda genellikle $[\text{MPc}]^+$ ve $[\text{MPc}]^{2+}$ moleküler iyon pikleri görülür. Pc makrohalkasının parçalanması veya metalin ayrılması merkezde bulunan metal atomu Fe^{2+} , Pt^{2+} , Zn^{2+} , La^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , veya Ni^{2+} olursa esas işlem değildir. Ancak merkezdeki metal iyonu Mn^{2+} olduğunda parçalanma gerçekleşir. $[\text{MnPc}]^+$ ve $[\text{MnPc}]^{2+}$ iyonları kararsızdır [38, 39].

2.6.4 Ftalosiyaninlerin NMR spektroskopisi

Ftalosiyaninlerin karakterizasyonunda ^1H NMR spektroskopisinin kullanılması sübstitüe olmuş ftalosiyaninlerin çözücülerdeki çözünürlüğünün daha yüksek olmasıyla gerçekleştirilmiştir. Yapılarında bulundurdıkları π -elektron sistemi sayesinde benzen halkasında diyamanyetik halka akımı oluşmaktadır. Aromatik halkaya ait proton sinyalleri düşük alanda görülür. H_2Pc lerde halka oyuğunda bulunan -N-H protonlarına ait sinyaller, 18π -elektron sisteminin sebep olduğu manyetik anizotropiye bağlı olarak NMR spektroskopisinde referans olarak alınan trimetilsilana (TMS) ait 0 ppm'de bulunan sinyalden daha yukarı alanda (eksi değerde) geniş ve yayvan olarak görülür ve halkanın aromatikliğinin bir göstergesi olarak kabul edilir [13].

Sübstitüe olmamış ftalosiyaninlerin periferel ve nonperiferel konumlardaki protonları eşit şiddette sinyal verirler. Okta-sübstitüe olan ftalosiyaninler tek izomer halinde bulunurlarken tetra-sübstitüe ftalosiyaninler izomer karışımı olarak bulunurlar bu sebeple tetra-sübstitüe ftalosiyaninlere ait NMR spektrumlarındaki sinyaller daha geniş görülmektedir.

Pc makrohalkasında bulunan süstitüentler ve aksenel konumdaki ligandlar ^1H NMR spektrumunda daha karmaşık bir görünüm elde edilmesine sebep olur. Proton sinyalleri, süstitüentlerin konumlarına ve yapılarına göre düşük ya da yüksek alana kayabilmektedir. Elektron verici süstitüentler proton sinyallerinin daha düşük alana kaymasına sebep olurken elektron çekici süstitüentler proton sinyallerinin daha yüksek alana kaymasına sebep olurlar [40].

2.6.5 Ftalosiyaninlerin floresans spektroskopisi

Floresans, elektromanyetik ışın demeti ile uyarılan bir atom veya molekülün temel enerji seviyesinden bir üst enerji seviyesine çıkması sonucu oluşan kararsız uyarılma halinden, soğurduğu fazla enerjiyi atarak temel enerji seviyesine dönmeye çalışırken fazla enerjinin tamamını ya da bir kısmını ışık emisyonu olarak yaymasıdır [41]. Floresans gerçekleşirken atom ya da molekülün yaydığı ışının dalga boyu her zaman soğurduğu ışının dalga boyundan daha uzundur bu sebeple daha düşük enerjilidir. Floresans olayının süresi genellikle nanosaniye seviyelerindedir ve uyarıcı ışın kaynağı kesildiğinde ışımaya olayı da durmaktadır.

Halka oyuğunda paramanyetik metal iyonları bulunduran ftalosiyaninlerin floresans özellikleri gözlenmemektedir. Buna sebep olarak ışımasız deaktivasyonlarının çok hızlı gerçekleşmesi ve sistemler arası geçiş gösterilmektedir. Diyamanyetik metal iyonları bulunduran ftalosiyaninlerde ise floresans özellik görülmektedir.

Yüksek hassasiyeti ve seçiciliği sebebiyle floresans spektroskopisi ftalosiyaninlerin karakterizasyonunda kullanılan tekniklerden biridir.

2.7 Ftalosiyaninlerin Kullanım Alanları

Ftalosiyaninlerin yoğun renkleri, yüksek kimyasal ve termal kararlılıkları, optik özellikleri ve elektrokimyasal özellikleri sebebiyle birçok farklı alanda kullanımları mevcuttur. Bunlardan başlıca kullanım alanları şunlardır;

- Boya ve pigment
- Katalizör
- Fotodinamik terapi
- Kimyasal sensör

- Nonlineer optik
- Sıvı kristal
- Optik veri depolama

2.7.1 Boya ve pigment

Ftalosiyanimler yüksek molar absorpsiyon katsayıları sayesinde yoğun renkleri sebebiyle boyar madde olarak kullanım alanı bulmuştur. Endüstriyel olarak ilk kez 1935 yılında ‘Monastral Fast Blue’ ticari ismiyle mavi boya olarak CuPc üretimi ve kullanımı başlamıştır [42]. Boya olarak en fazla kullanım alanı bulan ftalosiyanimler bakır ftalosiyanimlerdir.

Mavi-yeşil renk aralığına sahip ftalosiyanimler boyar madde olarak tekstil sektöründe, kağıt ve deri sektöründe kullanılmakla birlikte yazıcı ve dolma kalem mürekkebi olarak da kullanılmaktadır [43].

Ftalosiyanim boyar madde çeşitleri ise direkt ve reaktif boyalar, reaktif olmayan azo boyalar, azoreaktif boyalar, suda çözünebilen boyalar, dış boyalar ve sülfür boyalarıdır.

2.7.2 Katalizör

Ftalosiyanimler halka merkezlerinde bulundurdıkları metal iyonuna bağlı olarak katalizör özellik gösterebilirler. Halka merkezlerinde kobalt, demir gibi redoks aktif metal iyonları bulunduran ftalosiyanimler bazı kimyasal tepkimelerde katalizör olarak kullanılabilirler. Kobalt ftalosiyanimler atık sülfidlerin oksidasyon reaksiyonuyla sülfatlara dönüştürülmesinde katalizör görevi görmektedir [44].

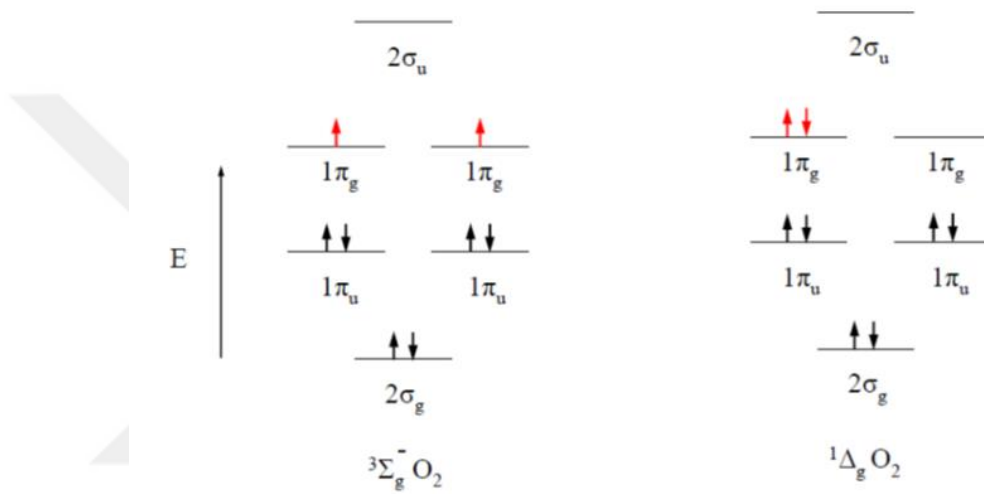
Düşük maliyetli yakıt hücrelerinin geliştirilmesinde kullanılan katalitik sistemlerle oksijenin indirgenmesi de ftalosiyanimlerin katalizör olarak kullanıldığı sistemlerdir.

Demir ve kobalt ftalosiyanimler, ham petrolün içerisinde kokulu tiyollerin uzaklaştırılması amacıyla heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılabilir [45].

2.7.3 Fotodinamik terapi

Fotodinamik terapi (PDT) kanserin cerrahi müdahale, radyoterapi ya da kemoterapi yerine ışık, oksijen ve bir fotoalgılayıcı kullanımı ile yok edilmesi üzerine kurulu alternatif bir tedavi yöntemidir [46]. Cerrahi müdahale, radyoterapi ve kemoterapi gibi

yöntemlerden daha avantajlı olmasının sebebi bu yöntemlerin aksine yan etkisinin bulunmamasıdır. Ayrıca PDT diğer yöntemlerle birlikte kullanılabilir ve birden fazla kez uygulanabilir. Bu tedavi yönteminde ftalosiyanınlar fotoalgılayıcı olarak kullanım alanı bulurlar. Bu süreçte kanserli hücrelerden oluşan tümör dokusu üzerine fotoalgılayıcı madde yerleştirilir ve oksijenli ortamda bu fotoalgılayıcı lazer ışınıyla aktifleştirilmesi sonucu singlet oksijen üretir, bu singlet oksijen ise kanser hücrelerinin öldürülmesine sebep olur. Oksijenin dış kabuğunda bulunan orbitalindeki elektronlarının birinin ters spinli dönmesiyle oluşan singlet oksijen yüksek reaktiviteye sahiptir ve kanserli hücrelerin ölümüne sebep olabilmektedir (Şekil 2.28).



Şekil 2.28: Triplet ve singlet oksijene ait moleküler orbitallerdeki elektron dağılımları [47].

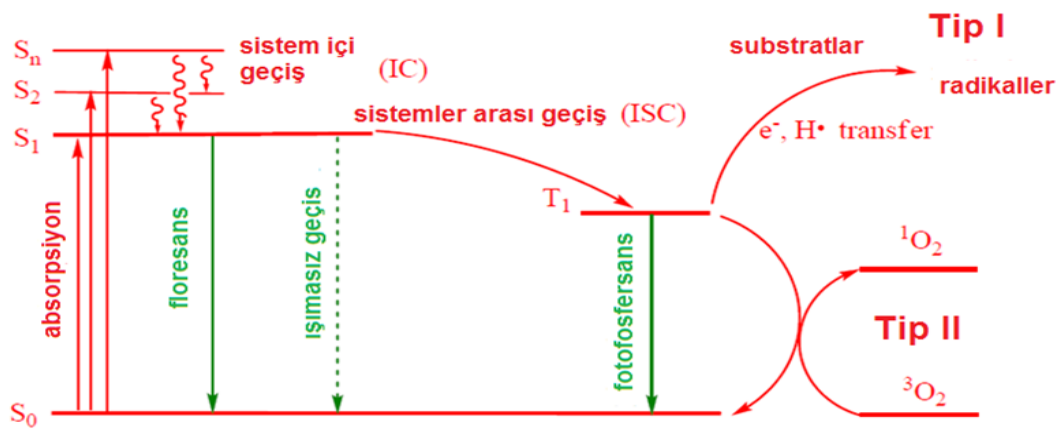
Ftalosiyanınların triplet halde kalma süreleri uzundur ve kolayca singlet oksijen üretebilirler bu sayede PDT uygulamaları için umut vadeden moleküller olmalarına karşın sudaki düşük çözünürlükleri biyomedikal uygulamalarda kullanımını kısıtlamaktadır. Ancak suda çözünür ftalosiyanınlar PDT uygulamalarında kendilerine yer bulmaktadırlar.

Fotodinamik terapi yönteminde gerçekleşen fotokimyasal reaksiyonlar ve süreç şu şekildedir (Şekil 2.29):

- Fotoalgılayıcı, ışık ile S_0 seviyesinden S_1 seviyesine sonrasında ise en yüksek seviye olan S_n seviyesine uyarılır,
- S_n seviyesinden S_1 seviyesine geçiş gerçekleşir ve sonrasında S_1 seviyesinden T_1 seviyesine geçiş gerçekleşir,

- T_1 seviyesinden temel hale radikalik elektron transferi ile geçiş (Tip I fotoreaksiyon) ya da enerji transferinin singlet oksijen (1O_2) üretmek üzere temel hal oksijen (3O_2) seviyesine transferi (Tip II fotoreaksiyon).

Enerji transferi uyarılan fotoalgılayıcının triplet seviyesinden oksijen molekülünün triplet seviyesine doğrudur. Kullanılan fotoalgılayıcının ve substratın türüne, reaksiyon ortamında bulunan oksijen miktarına göre Tip I ve Tip II fotoreaksiyonlarının oranı değişebilmektedir. PDT uygulamasının hücresel hasar oluşum mekanizmasında singlet oksijenin önemli rol oynadığı durumlarda Tip II fotoreaksiyonu baskın gelmektedir [48].



Şekil 2.29: PDT’de Fotoalgılayıcı ile oksijen arasındaki enerji transfer diyagramı [48].

2.7.4 Kimyasal sensör

Ftalosiyanimler çok farklı süstitüentler taşıyabilmeleri sayesinde yapılarının çeşitliliğinin yüksek olması ve sentezlerinin nispeten kolay olması sebebiyle kimyasal sensör olarak kullanım alanı bulurlar.

Ftalosiyanimler tekli ve çoklu kristal tabakalar halinde düşük konsantrasyonlarda sensör cihazlarında kullanıldığında halojenler (Cl_2 , Br_2 , I_2), ozon (O_3), azot oksitler (NO_x), SO_2 , CO_2 , O_2 , NH_3 gibi birçok gazı ve organik çözücü buharlarını algılayabilirler ve bu sayede kimyasal sensör olarak kullanılabilirler [36].

Çevre koşullarına bağlı olarak ftalosiyanimlerin elektriksel, optik ve redoks özelliklerinin değiştirilebilmesi kimyasal sensör olarak kullanımlarına imkan sağlamaktadır. Elektrokimyasal ve optik sensörlerde yaygın olarak kullanılırlar. Kimyasal ve termal olarak kararlı olmaları ve mikroelettronik cihazlara uygun ince

filmler ve Langmuir- Blodgett filmleri oluşturabilmeleri de kimyasal sensör olarak kullanılmalarına sebep olmaktadır.

2.7.5 Nonlineer optik

Non-lineer optik kuvvetli ışığın (örneğin lazer ışınlarının) madde ile olan etkileşimini inceler. Düşük şiddetli ışık akışı bir malzemenin elektronik dağılımı ile etkileştiğinde lineer bir cevap ya da lineer polarizasyon gerçekleşir ve bu olayda gelen ışık ile geçen ışık aynı olmaktadır. Non-lineer optik özellikler ise şiddetli gelen ışığın maddenin elektronlarıyla etkileşirken ‘kısıtlayıcı sınırı’ geçebilecek kadar güçlü olduğu ve geçen ışığın özelliklerini değiştirebildiği durumlarda ortaya çıkmaktadır [36].

Moleküler seviyede non-lineer optik davranışları delokalize π elektronlarının rezonansının varlığından ortaya çıkar bu sebeple genellikle konjuge π elektron sistemleri bulunduran organik moleküllerde non-lineer optik davranışları gözlemlenmektedir. Ftalosiyanınlar sahip oldukları delokalize konjuge π elektronları sayesinde non-lineer optik davranışları gösterirler ve bu alanda kullanım alanı bulurlar.

Günümüzde ftalosiyanınların non-lineer optik malzeme olarak yaygın kullanım alanı bulmasının sebebi karmaşık yapısının değiştirilebilmesi ile optik özelliklerinin ayarlanabilmesinden kaynaklanır. Bu ayarlama işlemi merkez metal iyonunun değiştirilmesiyle, halkanın elektron konjugasyonunun genişletilmesiyle, periferel ligandların yapılarının ve sayılarının değiştirilmesiyle ya da yapıya +2 valens değerinden büyük yük taşıyan merkez metal iyonu ile koordine olabilen aksiyel ligandların eklenmesiyle mümkün olabilmektedir [49].

2.7.6 Sıvı kristal

Sıvı kristaller hem sıvı hem kristal özelliği taşıyan maddelere verilen isimdir. Sıvı kristaller genellikle uzun ve ince moleküllerdir. Ftalosiyanınların periferel konumlarına bazı alkil, alkoksi yan zincirleri veya taç eterler süstitüe edilerek moleküllerin sıvı kristal özellik kazanması sağlanabilir [50]. Tek boyutlu bir iletken olması ftalosiyanınların sıvı kristal olarak kullanımını sağlamıştır [51].

Sıvı kristaller havacılık sektöründe, otomotiv sektöründe, bilgisayar ekranlarında, kalite kontrol cihazlarının ekranlarında ve dijital ürünlerde kullanılmaktadır [52].

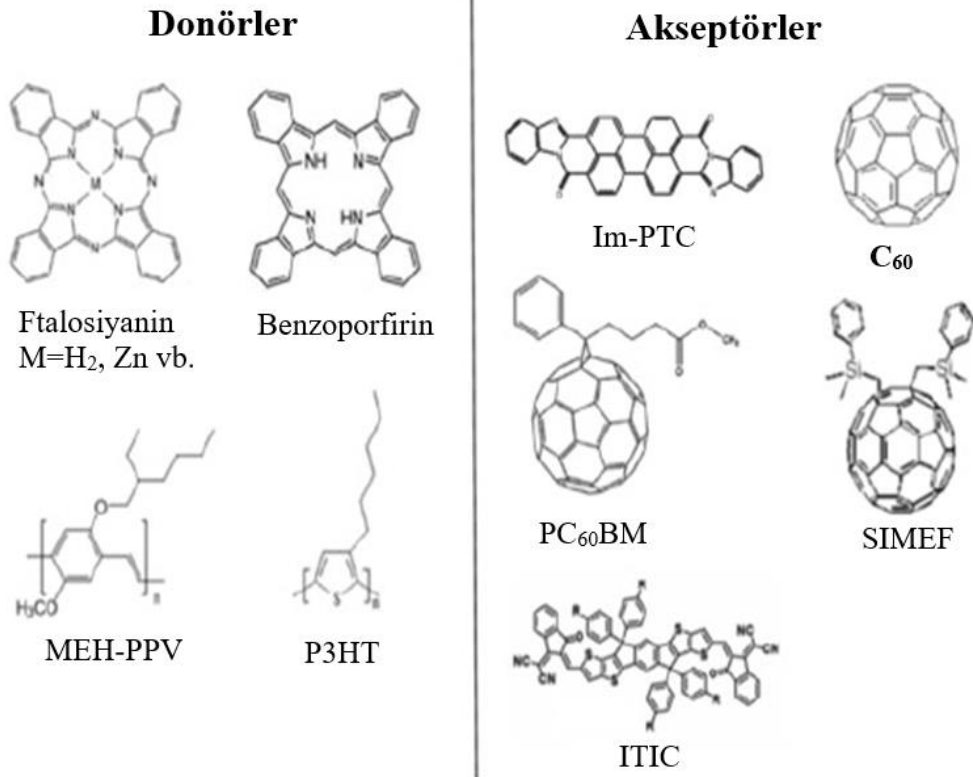
2.7.7 Optik veri depolama

Kompakt diskler (CD) bilgisayar ve müzik endüstrisinde yaygın olarak kullanılan üzerilerine optik veri depolanabilen malzemelerdir. Optik verinin kompakt diskler üzerine depolanabilmesi için yapılan araştırmalarda yarıiletken diod lazerlerinde kullanımı için IR bölgesinde ışığı absorplayabilen, ucuz boyalar geliştirilmektedir [53]. Ftalosiyanın yüksek kimyasal kararlılıkları ve IR bölgede absorpsiyon yapabilmeleri sebebiyle yarıiletken diod lazerlerine uygunlukları sayesinde yeniden yazdırılabilen CD'lerde (WORM) kullanılmaktadırlar [53].

CD'lerde ftalosiyanınler disk üzerinde bir ince film tabakası halinde boya katmanı olarak bulundurulur, diske noktasal olarak lazer ısıtması uygulandığında bu noktadaki ftalosiyanın süblimleşerek katmanda bir delik oluşturur bu delik ise optik olarak görülerek okuma ve yazma işlemleri gerçekleştirilir [52].

3. GÜNEŞ PİLLERİ

Güneş pilleri, azalmakta olan ve çevreye zararlı olan fosil yakıtlara alternatif olarak geliştirilen ve güneş enerjisini toplanmasıyla sürdürülebilir elektrik üretimi gerçekleştirebilen fotovoltaik teknolojidir [54]. 1839 yılında Edmond Becquerel tarafından fotoelektrik etkinin keşfinden bu yana birçok farklı fotovoltaik hücre geliştirilmiştir. Fotovoltaik hücreler aynı zamanda güneş hücreleri olarak da adlandırılırlar. Fotovoltaik hücreler, biri elektron verici, diğeri elektron alıcı olmak üzere çift tabakadan oluşur, elektron vericinin (donör) HOMO'su ile elektron alıcının (akseptör) LUMO'su arasında elektron geçişleri ve yük aktarımı meydana gelir [55]. Bu elektron geçişlerinin ve yük atarımının elektrotlara iletimi ile elektrik alan oluşur. Ftalosiyaninler de organik yarıiletkenler olmaları sebebiyle güneş pillerinde donör olarak kullanılmaktadırlar (Şekil 3.1).

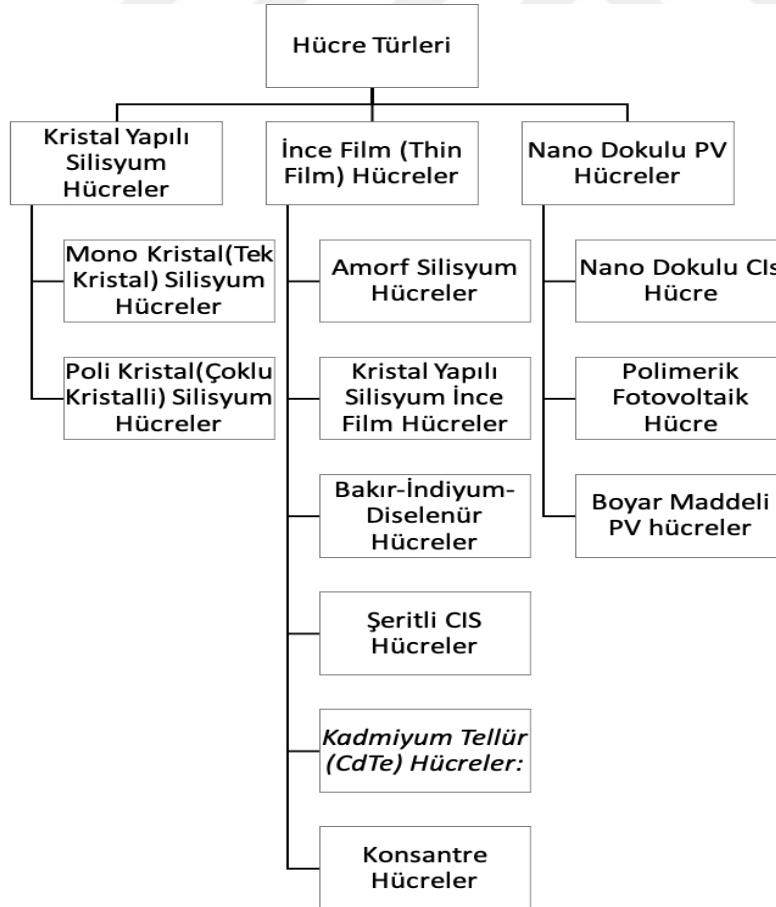


Şekil 3.1: Güneş pillerinde kullanılan donör ve akseptörler.

Birinci nesil güneş pilleri silikon plaka temellidir. İkinci nesil güneş pilleri amorf silikon ile ince filmlerin bir kombinasyonudur. Üçüncü nesil güneş pilleri polimer, boya duyarlı ve perovskit güneş hücrelerini içerir (Şekil 3.2).

Boya duyarlı güneş pilleri (DSSC), organik fotovoltaiğin (OPV) kapsamlı bir spektrumda moleküler olarak tasarlanmış hassaslaştırıcıların nanoyapılı TiO_2 yarıiletkenleri ile birlikte kullanılarak fotodönüşüm veriminin (PCE) artırılmaya çalışıldığı bir çeşidini temsil etmektedir. Ancak boya duyarlı güneş pillerinin ticarileştirilmesi düşük PCE değerleri ve kararlılıkları sebebiyle oldukça güçtür [54]. Teorik olarak elde edilebilecek maksimum verimin UV ve yakın IR fotonların soğurulduğu durumda %32 olabileceği önerilmiştir [56]. Mevcut durumda DSSC'ler boya hassaslaştırıcı olarak organik triazatraksenlerin kullanımı ile %13,6 verime ulaşmışlardır ve DSSC'ler büyük kapsamlı daha ileri gelişmeye oldukça açık bir araştırma alanıdır [57].

Boya duyarlı (DSSC) ve Polimer Güneş Pilleri (PSC) çevre dostu ve düşük maliyetli olup en çok umut vadeden güneş pili türleridir.



Şekil 3.2: Güneş pili türleri.

3.1 Boya Duyarlı Güneş Pilleri (DSSC)

Boya duyarlı güneş pilleri günümüzde kullanılan p-n birleşim fotovoltaiik cihazlarına teknik ve ekonomik olarak alternatif olmaktadır. Işığın absorpsiyonu ve yük taşınmasının ikisinden de yarıiletkenin sorumlu olduğu klasik sistemlerin aksine bu iki fonksiyon ayrılmıştır. Işık yüzeye bir geniş bant yarıiletkeni ile tutturulmuş bir duyarlaştırıcı tarafından absorplanır. Yük ayrılması arayüzde boyadan ışıkla indüklenmiş elektron injeksiyonu ile katının iletken bandına gerçekleştirilir. Elektrik yükü taşıyan parçacıklar yarıiletkenin iletkenlik bandından yük toplayıcıya taşınır [58].

Nanokristal yapıda oksit filmleri ile geniş absorpsiyon bandına sahip hassaslaştırıcıların birlikte kullanılması güneş ışığının daha büyük bir bölümünün toplanmasını sağlar. Fotonların elektrik akımına dönüştürülmesi UV'den yakın IR bölgesine kadar uzanan geniş bir spektral aralıkta gerçekleştirilir.

1988 yılında Michael Gratzel ve Brian O'Brian tarafından Gratzel hücresi olarak da adlandırılan ilk DSSC üretilmiştir. DSSC, bir şeffaf TiO_2 nanoparçacık bazlı filminin bir tek katmanlı yük taşıyan boya ile kaplanmasıyla oluşturulmuş çalışma elektrodu (WE), bir platin (Pt) karşıt elektrot (CE), ve iyot bazlı elektrot kullanılarak oluşturulmuştur. Klasik bir karşıt elektrot, platin kaplanmış iletken bir cam substrat olan iyot bazlı sıvı elektrolitlerin indirgenmesi için çok iyi katalizör özellik taşıyan flor-katkılı kalay oksit (FTO) ile oluşturulur [59]. Platin bazlı DSSC'ler ile daha yüksek verimler elde edilebilmesine rağmen platinin tepkimeye girmeyen bir metal olarak az bulunması sebebiyle daha maliyetlidir.

DSSC temel olarak bir cam substrat, şeffaf iletken oksit katmanı, fotoanot, boya duyarlaştırıcı, elektrolit ve karşıt elektrottan oluşan sandviç yapısına sahiptir [60].

3.1.1 Boya duyarlı güneş pillerinin çalışma prensibi

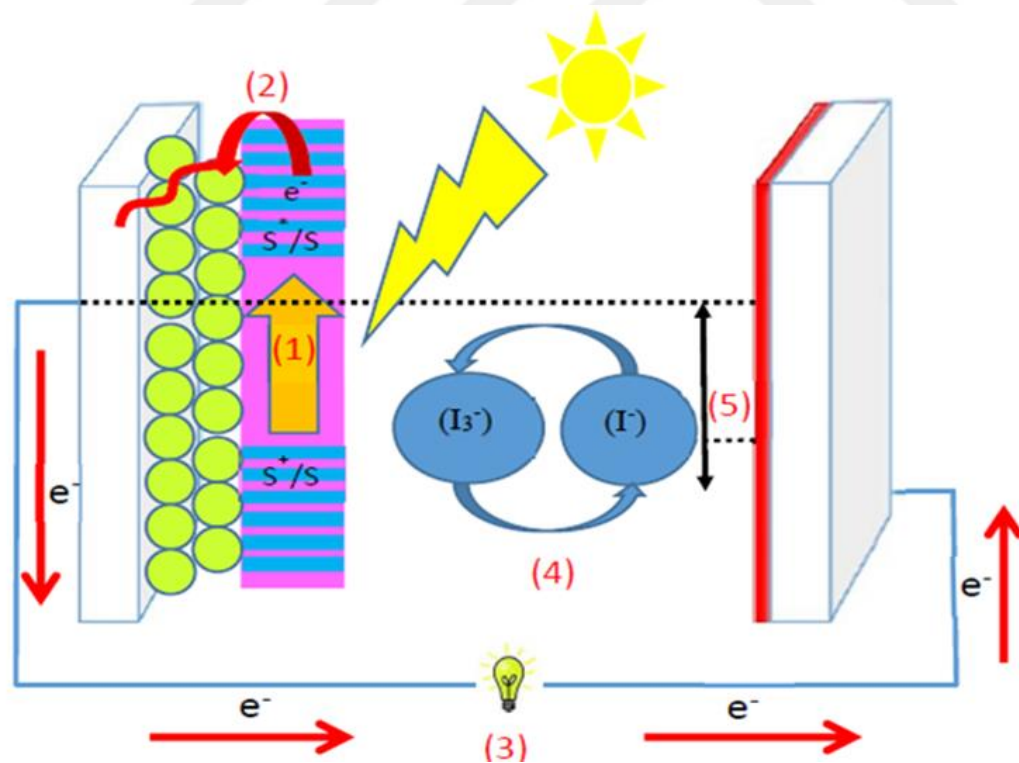
Klasik bir DSSC dört temel bileşenden oluşur, bu bileşenler: fotoanot (TiO_2 , ZnO vb.), ışık absorplayıcı bir boya (Ru kompleksleri ya da ftalosiyanınlar vb.), karşıt elektrot (platin ya da grafen) ve elektrolittir (I^-/I_3^-) [61].

DSSC'lerin çalışma prensibi şu şekildedir (Şekil 3.3):

- Boya moleküllerinin ışığı absorplaması sonucu HOMO orbitalindeki elektron LUMO orbitaline geçerek uyarılmış hale gelir,

- Boya molekülünün LUMO orbitali yarıiletkenin iletkenlik bandı üzerinde olduğu için elektron transferi dışarıdan enerji verilmesine gerek duymadan kendiliğinden gerçekleşir, elektronunu kaybeden boya molekülü oksitlenir,
- İletken fotoanoda geçen elektronlar elektrik enerjisi üretmek üzere yük kazanırlar ve geri transfer yaparak dış devre üzerinden katoda oradan da elektrolite transfer edilirler,
- Oksitlenmiş boya molekülü iyodürden elektron alır ve iyodür triyodüre oksitlenir,
- Oksitlenen triiyodür kaybettiği elektronunu katot elektrodundan alır, triiyodürün katotta oksidasyonu ile iyodür rejenere olur ve dış devreden elektron transferi ile devre tamamlanır [62].

Bu çalışma yönteminde organik boya bazlı güneş pilinin çalışması sürecinde net yük her zaman sıfır olmaktadır, bu yüzden kimyasal bir değişim gerçekleşmez. Bu süreçte elektron transferi sayesinde foto-akım üretilir. DSSC’de sürekli akım elde edilebilmesi için indirgenme-yükseltgenme reaksiyonunun sürekli tekrar edebilmesi gereklidir.



Şekil 3.3: DSSC çalışma prensibi [63].

3.1.2 Güneş Pillerinde Kullanılan Malzemeler

Boya duyarlı güneş pillerinde en yüksek verim rutenyum komplekslerinin boya olarak kullanılmasıyla elde edilmiştir ancak rutenyumun doğada az bulunması ve yüksek maliyetli olması, sentezlerinin zor olması ve molar absorpsiyon katsayılarının düşük olması sebebiyle kullanımları yaygınlaşamamıştır [64].

Boya duyarlı güneş pillerinde farklı çeşitlerde boyalar kullanılabilir, örnek olarak ftalosiyanınlar, indolinler, trifenilaminler, polipiridiller, kumarinler, konjuge polimerler ve perilenler sayılabilir [65]. Organik boyalar, rutenyum komplekslerine göre daha yüksek molar absorpsiyon katsayısına ve daha geniş kapsamlı yapısal modifikasyon imkanına sahiptir bu sayede kullanılacak boyanın istenen aralıkta absorpsiyon yapmasını sağlayacak şekilde sentezlenmesi mümkün olmaktadır.

DSSC'lerde kullanılacak boyaların bazı özelliklere sahip olmaları gereklidir. Bu özellikler;

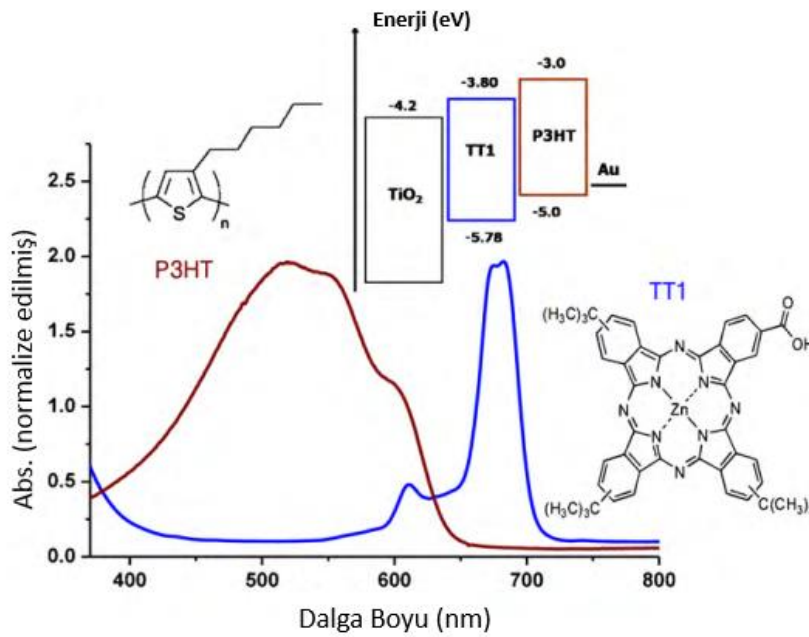
- Boyanın absorpsiyon spektrumu görünür bölgenin tamamını ve yakın IR (NIR) bölgeyi kapsamalıdır.
- Boya yarıiletkenin yüzeyine güçlü bir şekilde bağlanabilmelidir, bunun için yapıda bağlayıcı gruplar ($-\text{COOH}$, $-\text{H}_2\text{PO}_3$, $-\text{SO}_3\text{H}$) bulunması gereklidir.
- Boyanın uyarılmış hali, n-tipi yarıiletkenin iletim bandı kenarından daha yüksek enerjide olmalıdır, uyarılmış boya ile yarıiletkenin iletkenlik bandından daha yüksek enerjide olmalıdır. Uyarılmış boya ile yarıiletkenin iletkenlik bandı arasında elektron iletimi meydana gelebilir. P-tipi DSSC'lerde ise boyanın HOMO seviyesi yarıiletkenin valens bandından daha pozitif potansiyelde olmalıdır.
- Boyanın rejenerasyonunun gerçekleşebilmesi için boyanın oksitlenmiş halinin, elektrolitin redoks potansiyelinden daha pozitif olmalıdır.
- Boya elektrokimyasal ve termal olarak kararlı olmalıdır.
- Yarıiletken yüzeyinde boya birikmesini önleyecek şekilde boya molekülleri yapısal olarak optimize edilmelidir.

DSSC'lerde kullanılmak üzere bu koşulları sağlayabilen metal kompleksleri, ftalosiyanınlar ve metalsiz organik boyalar gibi çeşitli boyalar tasarlanmış ve uygulamaları yapılmıştır [66].

3.1.3 Güneş Pillerinde Kullanılan Ftalosiyanimler

Son yıllarda güneş pili uygulamaları araştırılan birçok organik boya arasında kırmızı ve yakın kızılötesi bölgede ışık absorplayabilmeleri sebebiyle ftalosiyanimler en çok ilgi çeken duyarlaştırıcılardan biridir.

Literatürde bulunan ilk ftalosiyanimlerin güneş pili uygulamalarını Lee ve çalışma grubu gerçekleştirmiştir. DSSC’lerde TiO_2 yüzeyine tutunacak yeni boya arayışları sırasında bir yakın kızılötesi bölgede absorpsiyon yapabilen boya olarak TT1 ismini verdikleri çinko ftalosiyanim kullanılmıştır (Şekil 3.4). Çalışmada %1 üzerinde verimler elde edilmiştir [67].

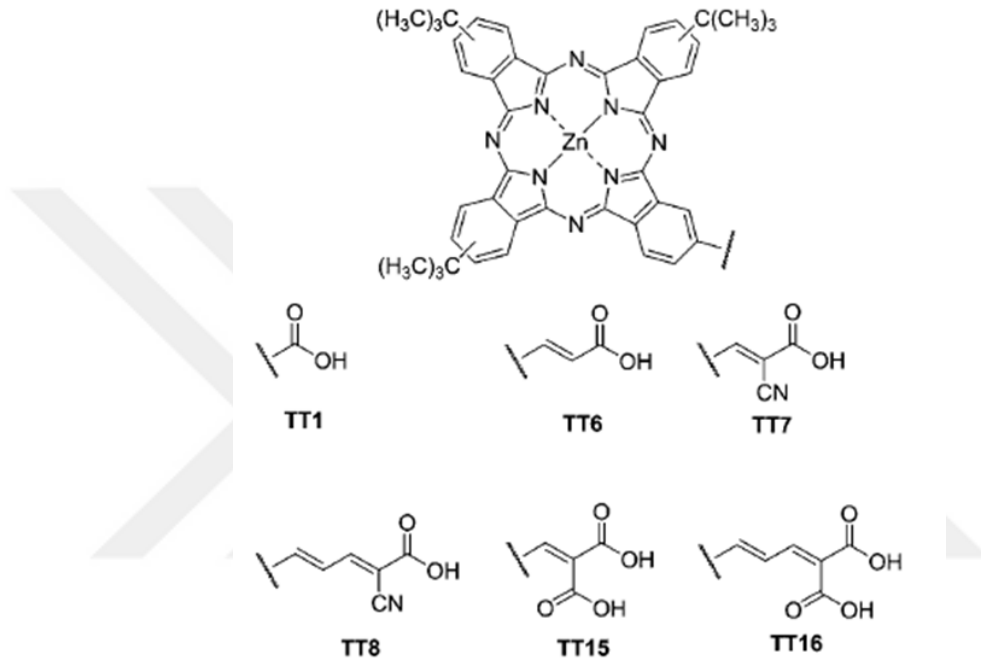


Şekil 3.4: TT1 çinko ftalosiyanimini ve UV-Vis absorpsiyon spektrumu [67].

Garcia-Iglesias ve çalışma ekibi tarafından yapılan çalışmada sentezlenen bir dizi çinko ftalosiyaniminin DSSC’lerdeki enerji dönüşüm verimleri incelenmiş ve elde edilen sonuçlar TT1 molekülü ile kıyaslanmıştır. Yapılan çalışmada farklı çapa grupları ve farklı sayıda karboksilik asit grubu kullanılarak verimler karşılaştırılmıştır (Şekil 3.5). İki karboksilik asit grubu kullanıldığı durumda verimlerde yükselme meydana gelmiştir. Çapa grubunun karboksilik asit yerine siyanoakrilik asit olduğu durumlarda verimlerde düşüş gözlenmiştir. Bu çalışma sayesinde çapa grubunun güneş pili verimleri üzerine etkileri görülmektedir [68].

Çizelge 3.1: Garcia-Iglesias ve çalışma ekibi tarafından elde edilen güneş pili parametreleri [68].

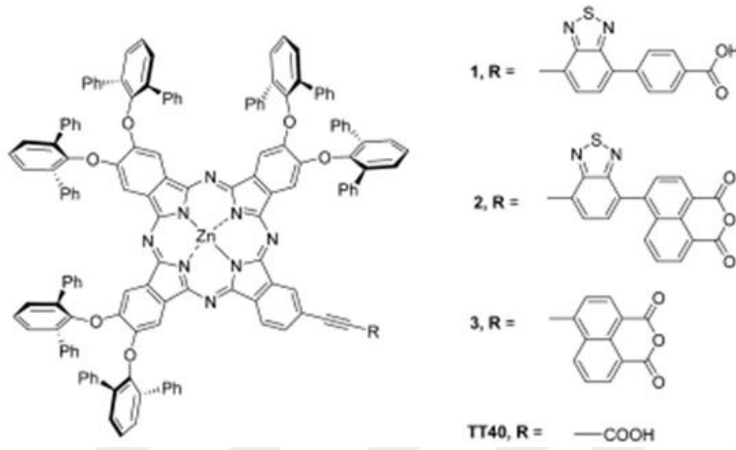
Boya	$J_{sc}/mA\ cm^{-2}$	V_{oc}/mV	FF	η (%)
TT1	7,78	611	0,75	3,56
TT6	7,37	609	0,74	3,28
TT7	5,88	587	0,75	2,55
TT8	6,80	576	0,69	2,64
TT15	9,15	600	0,72	3,96
TT15	6,86	584	0,72	2,87



Şekil 3.5: Garcia-Iglesias ve çalışma ekibi tarafından sentezlenen ftalosiyeninler [68].

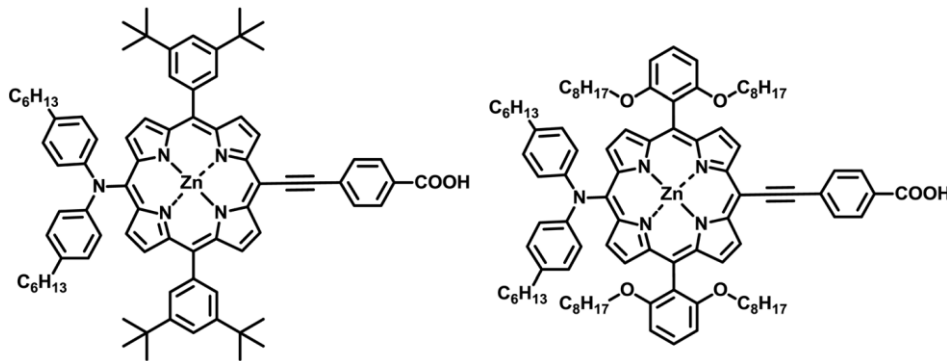
İnce ve arkadaşları 2014 yılında güneş pillerinde boya ların verimleri üzerindeki etkiyi incelemek üzere agregasyonu azaltıcı hacimli 2,6-difenilfenoksi grupları içeren çapa grubu olarak karboksilik asit ve anhidrit gruplarının kullanıldığı bir seri özgün kı zılötesi ışık absorplayabilen çinko ftalosiyenin sentezlemi şlerdir (Şekil 3.6). Boya duyarlı güneş pillerinde duyarlaştı rıcı olarak kullanılan bu ftalosiyeninlerin güneş pili verimleri incelenmiştir ve çapa grubu karboksilik asit ile ftalosiyenin halkası arasında etinil grubu içeren ftalosiyeninle (TT40) kıyaslanmıştır. Sentezlenen yeni ftalosiyeninlerin genişlemiş konjüge π -elektron sistemleri sayesinde karşılaşt ırıldıkları etinil köprüsü içeren ftalosiyanine (TT40) göre maksimum absorpsiyon dalga boyları 10 nm kırmızıya kaymıştır ancak güneş pili verimlerinin %6 verime sahip kıyaslandıkları TT40 boyasına göre daha düşük oldu ğu, %3 civarında, görülmüştür.

Güç dönüşüm verimlerinin daha düşük olmasının sebebinin sentezlenen ftalosiyanınların LUMO enerji seviyelerinin kıyaslanan ftalosiyaninden daha düşük olması ve bunun da boyadan titanyum dioksit'e elektron transferini kısıtlaması olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışma ile boya duyarlı güneş pillerinde duyarlaştırıcı olarak kullanılacak ftalosiyanınların yüksek verimler sağlayabilmesi için LUMO seviyelerinin ayarlanmasındaki moleküler mühendisliğin ne kadar önemli olduğunu ortaya koymaktadır [69].



Şekil 3.6: İnce ve arkadaşları tarafından sentezlenen özgün ftalosiyanınlar ve TT40 molekülü [69].

Yella ve çalışma arkadaşları tarafından 2011 yılında yapılan çalışmada boya duyarlı güneş pillerinde verimi kısıtlayan iyodür/triyodür redoks elektrolit sistemi yerine kobalt(II/III)tris(bipiridil) bazlı redoks elektroliti ve duyarlaştırıcı boya olarak özel olarak sentezlenmiş donör-p-köprümlü akseptör çinko porfirin türevi YD2-o-C8 molekülünü kullanılarak %12.3 verim elde etmişlerdir (Şekil 3.7). Duyarlaştırıcı boya olarak kullanılan YD2-o-C8 molekülünün başka organik boyalarla birlikte kullanıldığında dönüşüm veriminde artış olduğu gözlenmiştir [70].

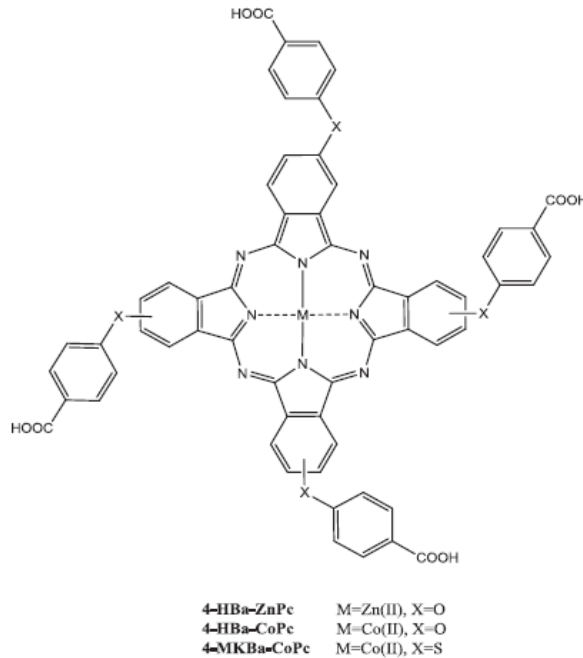


Şekil 3.7: YD2 ve YD2-o-C8 yapıları [70].

Sevim ve çalışma grubunun 2018 yılında yaptığı çalışmada ise üç farklı simetrik metalli ftalosiyanın sentezi gerçekleştirmişlerdir. Döngüsel voltametri ölçümleri alınan üç ftalosiyanın HOMO ve LUMO enerji seviyelerinin boya duyarlı güneş hücrelerinde duyarlaştırıcı boya olarak kullanıma uygun olduğu, yeterli elektron injeksiyonunun ve boya rejenerasyonunun sağlanabileceği görülmüştür. Kükürt köprülü 4-merkaptobenzoik asit süstitüe cobalt (II) ftalosiyanın (4-MKBa-CoPc) DSSC uygulamalarında çinko (II)ftalosiyanın türevine ve köprü olarak oksijen atomunun kullanıldığı türevine (Şekil 3.8) göre daha iyi verim sağladığı görülmüştür [71].

Çizelge 3.2: Sevim ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenen tetrakarboksil süstitüe Co(II) ve Zn (II) ftalosiyanınların ve referans olarak alınan N719'un DSSC uygulama ölçümleri [71].

Boya	Adsorpsiyon yoğunluğu [mol cm ⁻²]	V _{oc} [mV]	J _{sc} [mA cm ⁻²]	FF	PCE [%]
4-HBa-ZnPc	3.19x10 ⁻⁸	860	6.82	0.51	2.99 ± 0.07
4-HBa-CoPc	5.83x10 ⁻⁸	910	8.40	0.48	3.70 ± 0.11
4-MKBa-CoPc	6.72x10 ⁻⁸	880	9.70	0.49	4.18 ± 0.13
N719	12.89x10 ⁻⁸	950	13.85	0.60	7.95 ± 0.17



Şekil 3. 8: Sevim ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenen tetrakarboksil süstitüe Co(II) ve Zn (II) ftalosiyanınların yapısı [71].

Literatürde YD2 kullanımı ile elde edilen %12'lik yüksek verimler ve daha önce yapılan çalışmalar baz alınmıştır. Çalışmada 4-ferrosenil fenol gibi düzlemsel olmayan ve 4-(tert-butil)sülfanil gibi hacimli gruplar agregasyon önleyici olarak seçilmiştir. Ayrıca 4-(tert-butil)sülfanil grubunda bulunan kükürt atomunun absorpsiyon kırmızıya kaydırması sayesinde verimde artış olacağı düşünülmüştür. Çapa grubu olarak karboksilik asit fonksiyonel grubu seçilmiştir. Ftalosiyanın halkasının merkezinde ise Titanyum metalini bulundurması Titanyum metalinin absorpsiyonu daha uzun dalga boyuna kaydırması sebebiyle daha geniş aralıkta absorpsiyon yapılması sonucu verimin artacağı düşünülmüş tercih edilmiştir. Simetrik olmayan oksotitanyum ftalosiyanınların sentezleri gerçekleştirilmiştir. Ticari olarak elde edilen YD2 ile sentezlenen ftalosiyanınların çeşitli oranlarda karışımları hazırlanmıştır. Bu karışımların hazırlanmasında porfirinin görünür bölgede yaptığı şiddetli absorpsiyon, ftalosiyanınların ise yakın kızılötesi bölgede yaptığı şiddetli absorpsiyon sayesinde güneş ışığından daha geniş aralıkta faydalanmak amaçlanmıştır. Bu sayede güneş pili verimlerinin artacağı düşünülmüş olup sonuç olarak DSSC'lerde porfirin ve ftalosiyanın karışımının kullanımı ile yüksek verim özellikli boya duyarlı güneş pilleri geliştirilmiştir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1 Kullanılan Cihazlar

UV-Vis	: Scinco Diyot Dizi Spektrofotometresi
FT-IR	: Perkin Elmer Spectrum One FTIR UATR
¹ H-NMR	: Agilent VNMRS 500 MHz
MALDI-TOF Kütle	: Bruker Microflex LT
Elektrokimyasal iş istasyonu	: CHI 660C

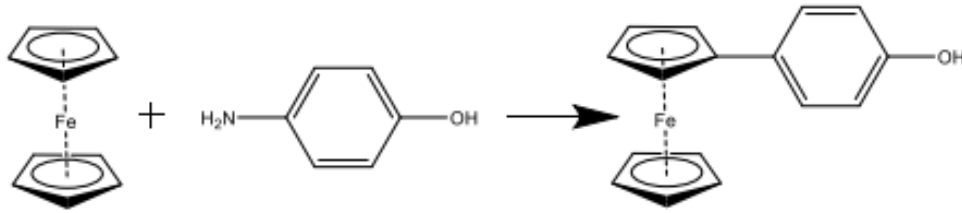
4.2 Kullanılan Kimyasallar

4-aminofenol, hidroklorik asit, sodyum nitrit, dietileter, sodyum sülfat, hekzan, diklorometan, potasyum karbonat, dimetil formamid, 2-dimetilaminoetanol, kloroform, etanol, metanol, 2-propanol, aseton, toluen, 4-butilfenol, trietilamin, 4-etinilbenzoik asit, 4-iyodoftalonitril, tetrakis (trifenilfosfin) paladyum (0), lityum iyodür, dihidrojen heksakloro platinat (IV) heksahidrat ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$), İyot, (bakır (I) iyodür (CuI), propiolik asit, 2- metil -2- propantiyol, 3,4-dimetilbenzoik asit, sülfirik asit (H_2SO_4), sodyum klorür ($NaCl$), magnezyum sülfat ($MgSO_4$), paraformaldehit, pirol, indiyum klorür ($InCl_3$), sodyum hidroksit ($NaOH$), isohekzan, heksametiltetramin (HTM), etil selüloz, etil asetat, resorsinol, 1-bromooktan, 1,3-di (oktiloksi) benzen, tetrametiletilendiamin (TMEDA), tetrahidrofuran (THF), n-butil lityum, çinko asetat ($Zn(CH_3COO)_2$), titanyum (IV) izopropoksit ($Ti[OCH(CH_3)_2]_4$), n-pentanol, DBU (1,8-Diazabisiklo (5.4.0) undek-7-en), 4- tersiyer bütıl piridin, YD2 (TCI) ve flor katkılı kay oksit cam substrat (FTO cam $7 \Omega/sq.$).

4.3 Ftalosiyeninlerin Sentezleri

4.3.1 Başlangıç bileşiklerinin sentezi

4.3.1.1 4-Ferrosenil fenol sentezi [72]



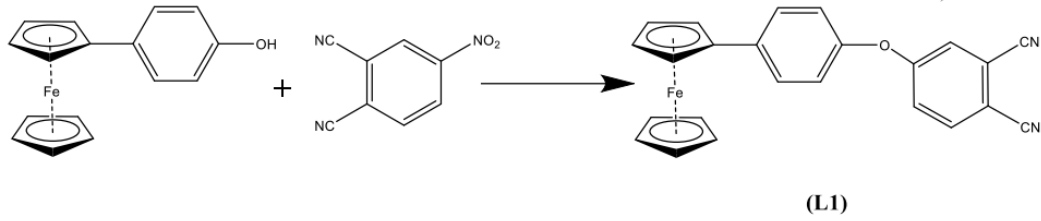
Şekil 4.1: 4-ferrosenil fenol sentezi.

4-Aminofenol (12,00 g, 0,11 mol) yeteri kadar 2M hidroklorik asit içerisinde tamamen çözüldü ve sıcaklık 5 °C'yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş 20 mL soğuk suda çözünmüş sodyum nitrit (8,00 g, 0,11 mol) çözeltisine eklendi. Çözelti karışımı 30 dakika süreyle bu sıcaklıkta karıştırıldıktan sonra süzüldü. Elde edilen süzüntü hızlıca önceden soğutulmuş, 200 mL dietileterde çözünmüş ferrosen (18,00 g, 0,10 mol) çözeltisine eklendi ve 5 °C'de 8 saat boyunca karıştırıldı. Bu süre sonunda organik faz ayrılarak birkaç kez suyla yıkandı ve susuz sodyumsülfat ile kurutuldu. Konsantre edilen çözelti, elüent olarak hekzan:diklorometan (1:1) karışımının kullanıldığı alümina kolondan geçirilerek reaksiyona girmemiş ferrosen ayrıldı. Daha sonra dietil eter ile kolona devam edilerek istenen ürün elde edildi. Elde edilen katı ürün ilaveten hekzanda yeniden-kristallendirilerek (sarı kristaller) saflaştırıldı. Verim: 5,22 g (%32) [72]. Erime Noktası: 162 °C.

FTIR: $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$: 3512, 3089, 1608, 1523, 1456, 1435, 1260, 1211, 1171, 1103, 1029, 997, 884, 836, 816, 723.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ ppm): 7.38 (d, 2H, $J = 9.5$ Hz, Ar-H), 6.79 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz, Ar-H), 4.87 (s, H, OH), 4.58 (t, 2H, $J = 1.7$ Hz, C_5H_4), 4.28 (t, 2H, $J = 1.7$ Hz, C_5H_4), 4.05 (s, 5H, C_5H_5). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , δ ppm): 153.89, 131.46, 127.37, 115.30, 85.83, 69.47, 68.49, 66.11.

4.3.1.2 4-(Ferrosenilfeniloksi)ftalonitril sentezi (L1) [73]



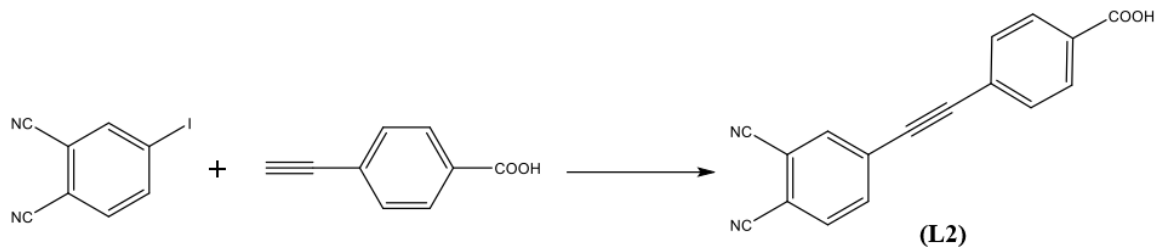
Şekil 4.2: 4-(Ferrosenilfeniloksi)ftalonitril sentezi (L1) [73].

278 mg (1 mmol) 4-Ferrosenil fenol, 173 mg (1 mmol) 4-nitroftalonitril ve 2 gr K_2CO_3 (15,5 mmol) 10 mL kuru DMF içerisinde çözüldü. Reaksiyon sıcaklığı 60 °C'ye ayarlanarak çözelti, azot atmosferi altında 4 gün boyunca karıştırıldı. Bu süre sonunda buzlu suya dökülen çözelti kloroform ile ekstrakte edilerek Na_2SO_4 ile kurutuldu. Organik faz süzgeç kâğıdıyla süzildükten sonra çözücüsü evaporatör yardımıyla uzaklaştırıldı. Elde edilen ürün etanol ile kristallendirilerek saflaştırıldı.

Verim: 0,166 g (%41) [73]. Erime Noktası: 159-160 °C.

FTIR: $\nu_{max}(cm^{-1})$: 3079 (Ar-H), 2229 ($C\equiv N$), 1588, 1519, 1520, 1484, 1451, 1408, 1303, 1284, 1248, 1206, 1172, 1104, 1081, 1033, 1013, 997, 950, 877, 839, 810, 743, 826. 1H -NMR($CDCl_3$, δ ppm): 7.75 (d, 1H, J = 9.4 Hz, Ar-H), 7.55 (d, 2H, J = 8.4 Hz, Ar-H), 7.33 (d, 1H, J = 2.4 Hz, Ar-H), 7.29 (d, 1H, J = 2.4 Hz, Ar-H), 7.01 (d, 2H, J = 8.4 Hz, Ar-H), 4.64 (t, 2H, J = 1.7 Hz, C_5H_4), 4.37 (t, 2H, J = 1.7, Hz C_5H_4), 4.09 (s, 5H, C_5H_5). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, δ ppm): 161.18, 151.51, 137.96, 135.41, 128.07, 121.49, 121.34, 120.54, 117.68, 115.42, 115.00, 108.76, 84.10, 69.67, 69.26, 66.61.

4.3.1.3 4-(4-Karboksifeniletinil)ftalonitril sentezi (L2)



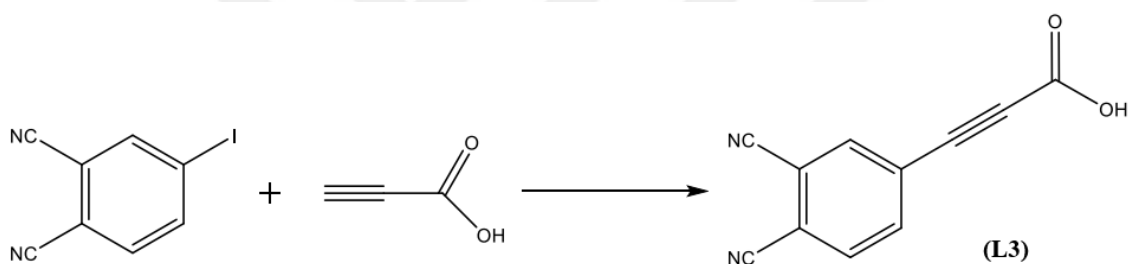
Şekil 4.3: 4-(4-Karboksifeniletinil)ftalonitril sentezi (L2).

4 mL kuru DMF ve 4 mL trietilamin tek boyunlu bir balonda karıştırılarak 20 dakika boyunca azot gazı geçirildikten sonra bu çözeltiye 249 mg 4-etilbenzoik asit (1,65

mmol) ve 290 mg 4-iyodoftalonitril (1,14 mmol) eklendi. Daha sonra katalitik miktarda tetrakis(trifenilfosfin) paladyum (0) ve CuI eklenerek reaksiyon 35 °C'de azot gazı altında 48 saat sürdürüldü. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı buzlu suya dökülerek çöktürüldü ve vakum altında süzülerek bol suyla yıkandı. Elde edilen hedef bileşik aseton, hekzan, dietileter vb. gibi çeşitli organik çözücülerle yıkanarak saflaştırıldı. Verim: 0,124 g (%40).

FTIR: $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$: 3600-1800 (-COOH), 3091-3035 (Ar-H), 2231 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 2206 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1680 ($\text{C}=\text{O}$), 1604, 1556, 1485, 1422, 1404, 1317, 1296, 1282, 1177, 1112, 1016, 930, 909, 857, 844, 774, 691. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , δ ppm): 8,22 (s, 1H, Ar-H), 8,06 (s, 1H, Ar-H), 7,91 (s, 1H, Ar-H), 7.60-7,54 (m, 4H, Ar-H). $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6 , δ ppm): 169.85, 136.53, 134.75, 128.37, 115.89, 114.28, 95.89, 87.64.

4.3.1.4 4-(Karboksi etinil)ftalonitril sentezi (L3)



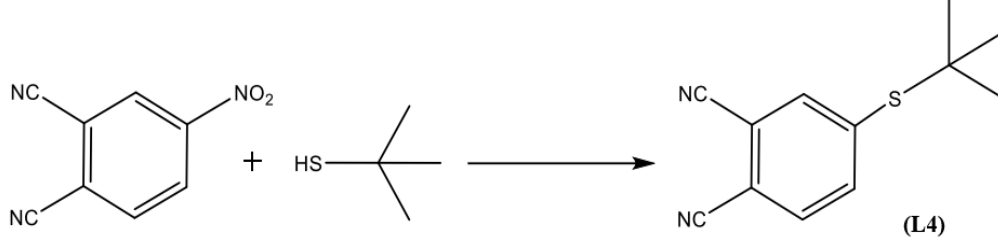
Şekil 4.4: 4-(Karboksi etinil)ftalonitril sentezi (L3).

4 mL kuru DMF ve 4 mL trietilamin tek boyunlu bir balonda karıştırılarak 20 dakika boyunca azot gazı geçirildikten sonra bu çözeltiye 0,2 mL propiolik asit (3,23 mmol) ve 290 mg 4-iyodoftalonitril (1,14 mmol) eklendi. Daha sonra katalitik miktarda tetrakis(trifenilfosfin) paladyum (0) ve CuI eklenerek reaksiyon oda sıcaklığında azot gazı altında 72 saat sürdürüldü. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı buzlu suya dökülerek çöktürüldü ve süzülerek bol suyla yıkandı. Elde edilen hedef bileşik aseton, hekzan, dietileter vb. gibi çeşitli organik çözücülerle yıkanarak saflaştırıldı. Verim: 0,064 g (%29).

FTIR: $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$: 3600-2000 (-COOH), 3092-3019 (Ar-H), 2233 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 2201 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1706 ($\text{C}=\text{O}$), 1574, 1471, 1437, 1404, 1148, 1119, 907, 836, 749, 722, 692.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , δ ppm): 8.59 (s, 1H, Ar-H), 8.32-8.31 (d, 1H, J = 8 Hz, Ar-H), 7.86-7.84 (d, 1H, J = 8 Hz, Ar-H). $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6 , δ ppm): 162.74, 142.36, 139.34, 137.05, 131.81, 129.70, 116.32, 110.80, 88.81.

4.3.1.5 4-(Tert-butil)sülfanil ftalonitril Sentezi (L4)



Şekil 4.5: 4-(Tert-butil)sülfanil ftalonitril Sentezi (L4).

4-nitroftalonitril (1g, 5,75 mmol) ve 2-metil-2-propaniyol (1,17 mL, 10,35 mmol) 20 mL susuz DMF içerisinde çözüldü. On dakikalık karıştırmadan sonra şiddetli karıştırmayla beraber çözeltiye porsiyonlar halinde K_2CO_3 (2,15 g, 15,50 mmol) ilave edildi. Daha sonra reaksiyon karışımı azot atmosferinde 45 °C de bir gün süreyle karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı buzlu suya döküldü ve çökelti süzülerek ayrıldı. Beyaz toz halinde elde edilen hedef bileşik vakum etüvünde kurutuldu. Verim 1,08 g (%87). Erime Noktası: 60-63 °C.

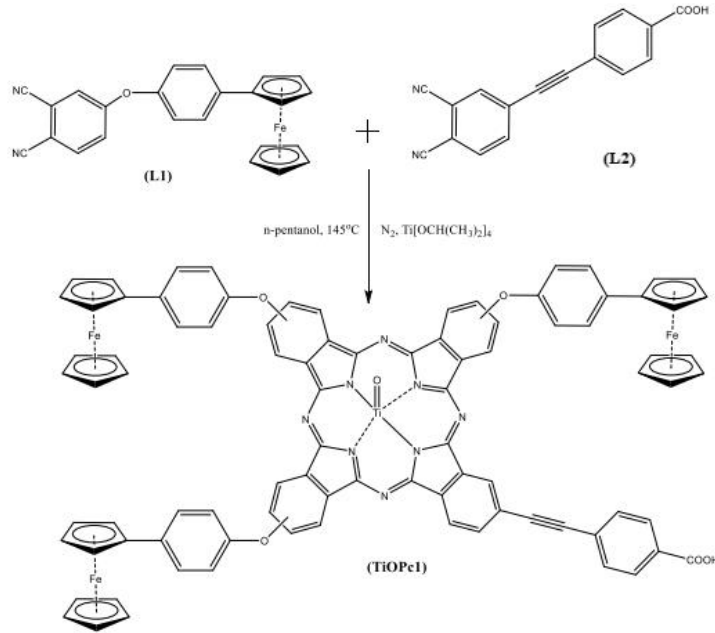
FTIR: ν_{max} (cm^{-1}): 3094-3023 (Ar-H), 2973-2865 (Alifatik H), 2234 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1587, 1537, 1478, 1463, 1354, 1278, 1255, 1161, 1076, 924, 844, 801, 744, 716.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ ppm): 7,93 (s, 1H, Ar-H), 7,86-7,84 (d, 1H, J = 8,0 Hz, Ar-H), 7,76-7,74 (d, 1H, J = 8,0 Hz, Ar-H), 1,37 (s, 9H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , δ ppm): 142,62, 141,05, 136,41 (Ar-CH), 138,94 (Ar-C-S), 116,39 (CN), 115,01 (Ar-C-CN), 41,75 (C-S), 31,45 (CH_3).

4.3.2 Oksotitanyum ftalosiyeninlerin sentezi

4.3.2.1 [2(3),9(10),16(17)-Tris(ferrosenilfeniloksi)-23-(4-karboksifenilasetilenil) ftalosiyeninato]oksotitanyum (IV) sentezi (TiOPc1)



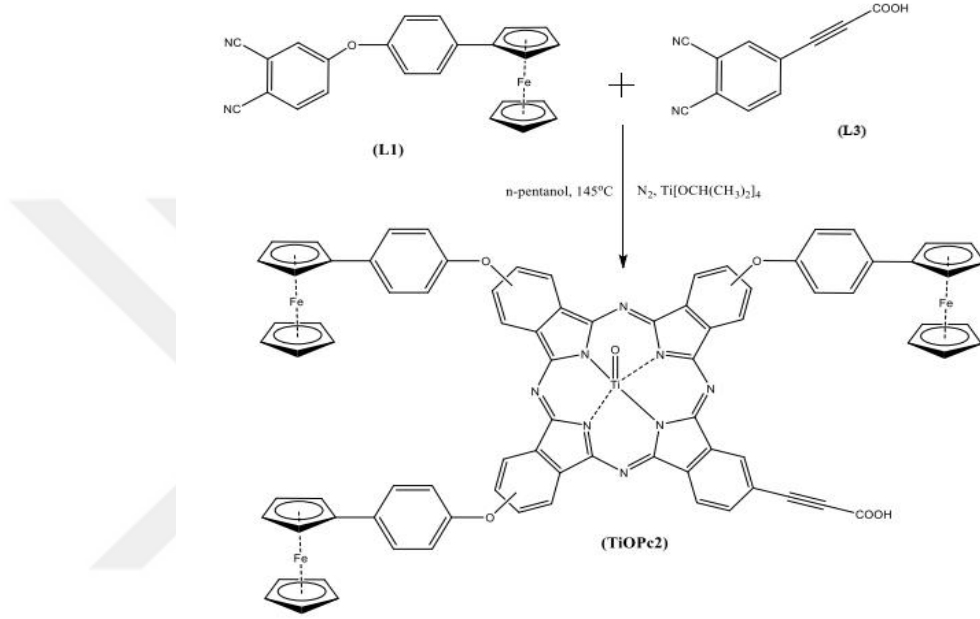
Şekil 4.6: [2(3),9(10),16(17)-Tris(ferrosenilfeniloksi)-23-(4-karboksifenilasetilenil) ftalosiyeninato]oksotitanyum (IV) sentezi (TiOPc1).

0,166 g (0,60 mmol) L1 bileşiği, 0,055 g (0,20 mmol) L2 bileşiği ve 0,4 mL (1,40 mmol) titanyum(IV) izopropoksit $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, 4 mL n-pentanol içerisinde katalitik miktarda DBU (1,8-Diazabicyclo(5.4.0)undec-7-ene) varlığında 145 °C’de N_2 atmosferi altında 24 saat boyunca bir schlenk tüpünde karıştırıldı. Bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan ürün su:metanol (3:1) karışımı ile çöktürülerek vakum altında süzüldü. Çöken koyu yeşil renkli ürün sırası ile sıcak metanol, etanol, hekzan ve aseton ile yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu. Daha sonra kurutulan hedef ürün, silika yüklü kolonda yürütücü olarak 4:1 diklorometan:hekzan kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Verim: 0,031 g (% 9).

FT-IR ν (cm^{-1}): 3090-3045(Aromatik C–H), 2932-2854 (Alifatik C-H), 1712 (C=O), 1601 (Aromatik C=C), 1519, 1452, 1399, 1264, 1228, 1096, 1048, 920 (Ti=O), 887, 818, 745.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 : δ , ppm) 8,17-8,05 (m, Ar-H, 3H), 7.79 (br s, Ar-H, 4H) 7.52 (br s, Ar-H, 8H) 7.37 (br s, Ar-H, 4H) 7.01 (br s, Ar-H, 9H), 4.63 (s, 6H, C_5H_4), 4.34 (s, 6H, C_5H_4), 4.08 (s, 15H, C_5H_5). UV-vis (THF): λ_{max} / nm ($\log \epsilon$, $\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 341 (4.83), 681 (4.87). MALDI-TOF-MS; m/z : 1549.78 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

4.3.2.2 [2(3),9(10),16(17)-Tris(ferrosenilfeniloksi)-23-(4-karboksiasetilenil) ftalosiyanimato] oksotitanyum(IV) sentezi (TiOPc2)



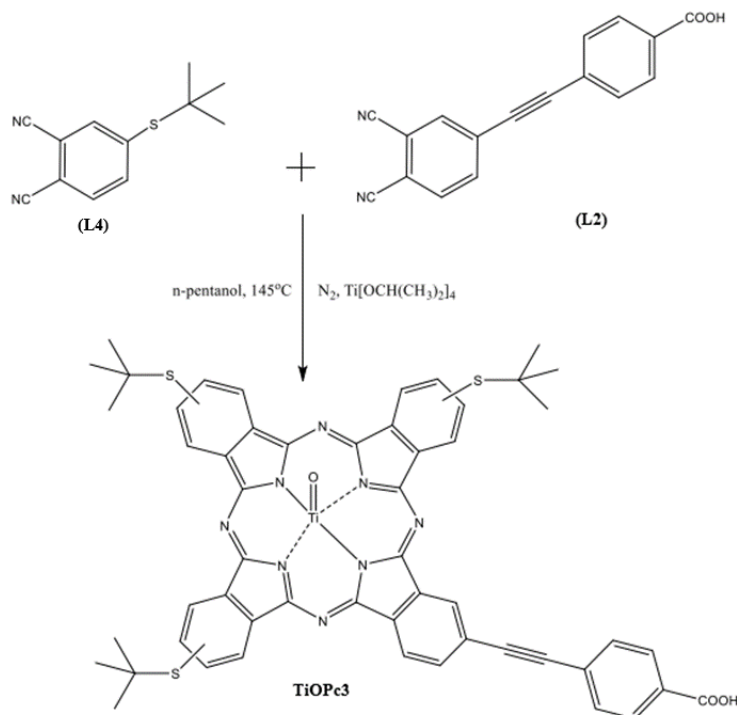
Şekil 4.7: [2(3),9(10),16(17)-Tris(ferrosenilfeniloksi)-23-(4-karboksiasetilenil) ftalosiyanimato] oksotitanyum(IV) sentezi (TiOPc2).

0,166 g (0,60 mmol) L1 bileşiği, 0,032 g (0,20 mmol) L3 bileşiği ve 0,4 mL (1,40 mmol) titanyum(IV) izopropoksit $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, 3 mL n-pentanol içerisinde katalitik miktarda DBU (1,8-Diazabicyclo(5.4.0)undec-7-ene) varlığında 145 °C’de N_2 atmosferi altında 24 saat boyunca bir schlenk tüpünde karıştırıldı. Bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımı su:metanol (3:1) çözeltisiyle çöktürülerek süzüldü. Çöken koyu yeşil renkli ürün sırası ile sıcak metanol, etanol, hekzan ve aseton ile yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu. Son olarak kurutulan ürün, silika yüklü kolonda yürütücü olarak 1:1 toluen:metanol kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Verim: 0,024 g (% 8).

FT-IR ν (cm^{-1}): 3088-3051(Aromatik C-H), 2927-2871 (Alifatik C-H), 1711 (C=O), 1600 (Aromatik C=C), 1518, 1452, 1227, 1094, 1035, 916 (Ti=O), 888, 817, 747.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 : δ , ppm) 7.79 (br s, Ar-H, 4H), 7.51 (br s, Ar-H, 8H) 7.36 (br s, Ar-H, 4H) 7.01 (br s, Ar-H, 8H), 4.62 (s, 6H, C_5H_4), 4.34 (s, 6H, C_5H_4), 4.09 (s, 15H, C_5H_5). UV-vis (THF): λ_{max} / nm ($\log \epsilon$, $\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 350 (4.82), 680 (5.17). MALDI-TOF-MS; m/z : 1473.26 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

4.3.2.3 [2(3),9(10),16(17)-Tris(4-ter-butilsülfanil)-23-(4-karboksifenilasetilenil)ftalosiyanimato] oksotitanyum(IV) sentezi (TiOPc3)



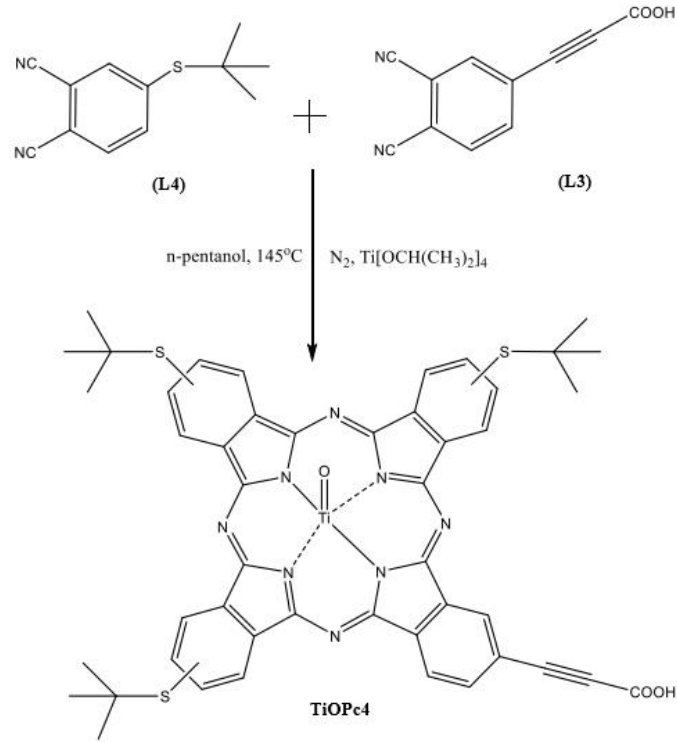
Şekil 4.8: [2(3),9(10),16(17)-Tris(4-ter-butilsülfanil)-23-(4-karboksifenilasetilenil)ftalosiyanimato] oksotitanyum(IV) sentezi (TiOPc3).

0,129 g (0,60 mmol) L4 bileşiği, 0,055 g (0,20 mmol) L2 bileşiği ve 0,4 mL (1,40 mmol) titanyum(IV) izopropoksit $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, 3 mL n-pentanol içerisinde katalitik miktarda DBU (1,8-Diazabicyclo(5.4.0)undec-7-ene) varlığında 145 °C’de N_2 atmosferi altında 24 saat boyunca bir schlenk tüpünde karıştırıldı. 24 Saat sonunda oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımı su:metanol (3:1) çözeltisiyle çöktürülerek süzüldü. Çöken koyu yeşil renkli ürün sırası ile sıcak metanol, etanol, hekzan ve aseton ile yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu. Son olarak kurutulan ürün, silika yüklü kolonda yürütücü olarak 2:1 kloroform:hekzan kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Verim: 0,023 g (% 12).

FT-IR ν (cm^{-1}): 3073-3055(Aromatik C-H), 2956-2841 (Alifatik C-H), 1718 (C=O), 1604 (Aromatik C=C), 1506, 1455, 1390, 1363 1271, 1143, 1094, 1052, 920 (Ti=O),

829, 765, 745. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 : δ , ppm) 7,57-7,44 (m, Ar-H, 12H), 6,97-6,90 (m, Ar-H, 4H), 1,40 (s, $-\text{CH}_3$, 27H). UV-vis (THF): λ_{max} / nm ($\log \epsilon$, $\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 352 (4.70), 706 (5.05). MALDI-TOF-MS; m/z : 985.05 $[\text{M}]^+$.

4.3.2.4 [2(3),9(10),16(17)-Tris(4-ter-butilsülfanil)-23-(karboksiasetilenil)ftalosiyanimato] oksotitanyum(IV) sentezi (TiOPc4)



Şekil 4.9: [2(3),9(10),16(17)-Tris(4-ter-butilsülfanil)-23-(karboksiasetilenil)ftalosiyanimato] oksotitanyum(IV) sentezi (TiOPc4).

0,129 g (0,60 mmol) L4 bileşiği, 0,032 g (0,20 mmol) L3 bileşiği ve 0,4 mL (1,40 mmol) titanyum(IV) izopropoksit $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, 3 mL n-pentanol içerisinde katalitik miktarda DBU (1,8-Diazabicyclo(5.4.0)undec-7-ene) varlığında 145 °C'de N_2 atmosferi altında 24 saat boyunca bir schlenk tüpünde karıştırıldı. 24 Saat sonunda oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımı su:metanol (3:1) çözeltisiyle çöktürülerek süzüldü. Çöken koyu yeşil renkli ürün sırası ile sıcak metanol, etanol, hekzan ve aseton ile yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu. Son olarak kurutulan ürün, silika yüklü kolonda yürütücü olarak 10:1 toluen:metanol kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Verim: 0,018 g (% 10).

FT-IR ν (cm^{-1}): 3076-3059(Aromatik C-H), 2922-2859 (Alifatik C-H), 1714 (C=O), 1602 (Aromatik C=C), 1506, 1441, 1388, 1362 1142, 1095, 1044, 920 (Ti=O), 828,

743, 690. ¹H-NMR (CDCl₃: δ , ppm) 8,72-8,56 (m, Ar-H, 9H), 8,12-8,00 (m, Ar-H, 3H), 1,32 (s, -CH₃, 27H). UV-vis (THF): $\lambda_{\max}$ / nm (log ϵ , L mol⁻¹cm⁻¹): 350 (4.98), 708 (5.15). MALDI-TOF-MS; m/z: 908.96 [M]⁺.

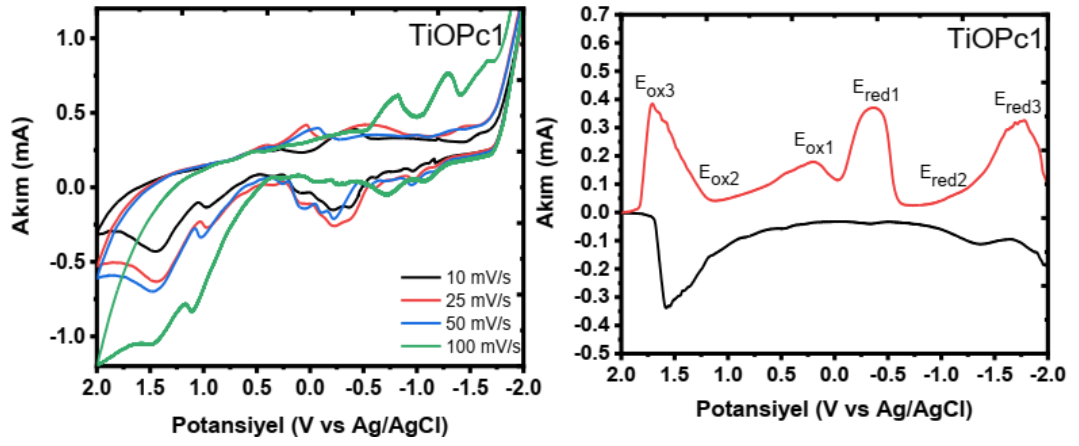
4.4 Ftalosiyeninlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu

Güneş pili uygulamaları ve elektrokimyasal ölçümler Sakarya Üniversitesi Kimya bölümü öğretim üyelerinden Prof. Dr. Mahmut ÖZACAR'ın ve Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Kimya bölümü öğretim üyelerinden Doç. Dr. Soner ÇAKAR'ın laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

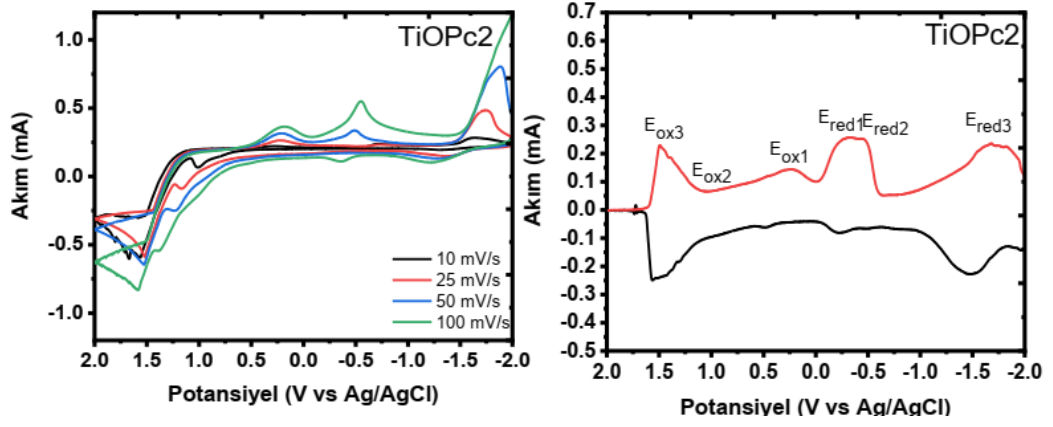
Tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen TiOPc1, TiOPc2, TiOPc3 ve TiOPc4 bileşiklerinin elektrokimyasal özellikleri döngüsel voltametri (CV) tekniği ile incelendikten sonra oksidasyon ve indirgeme değerleri kare dalga voltametri (SWR) tekniğiyle daha hassas bir şekilde incelenmiştir. Elektrokimyasal özelliklerin belirlenmesinde sentezlenen Pc'lerin 10⁻⁴ M derişimindeki çözeltileri 0,1 M LiClO₄ içeren diklorometan içerisinde çözülerek hazırlanmıştır. Elektrokimyasal özelliklerin incelenmesinde geleneksel üçlü elektrot sistemi kullanılmıştır. Camı karbon elektrot çalışma elektrodu, Ag/AgCl referans elektrot ve Pt elektrot karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. Sentezlenen Pc'lerin CV ve SWV eğrileri Şekil 4.10-4.13'te, bu eğrilerden elde edilen elektrokimyasal parametreler çizelge 4.1'de görülmektedir. Farklı tarama hızlarında alınan CV eğrilerinde görüldüğü gibi, Pc'ler için iki elektrokimyasal geri döndürülemez oksidasyon piki ve iki halka bazlı tersinir indirgeme piki görülmektedir. SWV eğrilerinde ise oksidasyon ve indirgenme piklerinin sayısı üçtür. Bu nedenle SWV tekniği, CV eğrilerinde özellikle indirgeme potansiyellerinde tarama hızına bağlı olarak değişmesi ve birbirine çok yakın görünmesi nedeniyle hesaplamalarda kullanılmıştır.

Çizelge 4.1: Pc'lerin elektrokimyasal özellikleri.

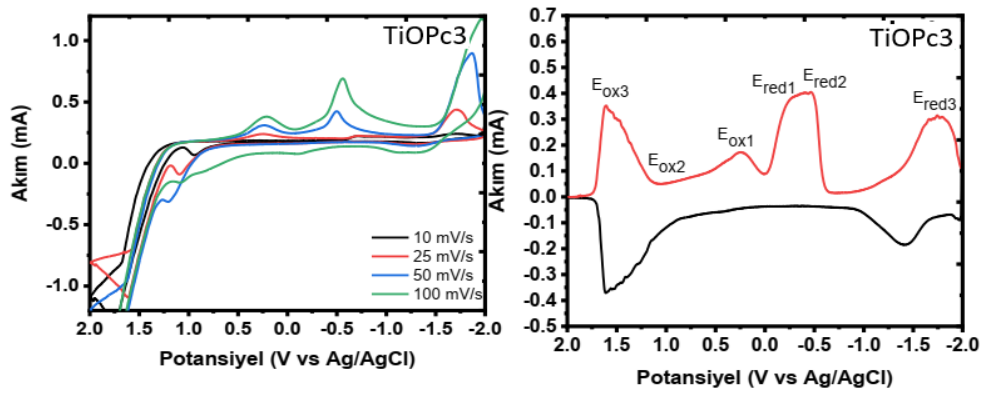
Boya	Ered1 (V vs Ag/AgCl)	Ered2 (V vs Ag/AgCl)	Ered3 (V vs Ag/AgCl)	Eox1 (V vs NHE)	Eox2 (V vs NHE)	Eox3 (V vs NHE)	λ_{onset} (nm)	E0-0 EC (eV)	EHOMO (eV)	ELUMO (eV)
TiOPc1	-0,372	-1,067	-1,782	0,186	1,061	1,702	728	1,703	-5,093	-3,390
TiOPc2	-0,307	-0,461	-1,661	0,227	0,947	1,501	711	1,744	-5,134	-3,400
TiOPc3	-0,267	-0,449	-1,742	0,239	0,907	1,607	726	1,708	-5,146	-3,438
TiOPc4	-0,327	-0,715	-1,688	0,335	0,974	1,374	730	1,699	-5,242	-3,543



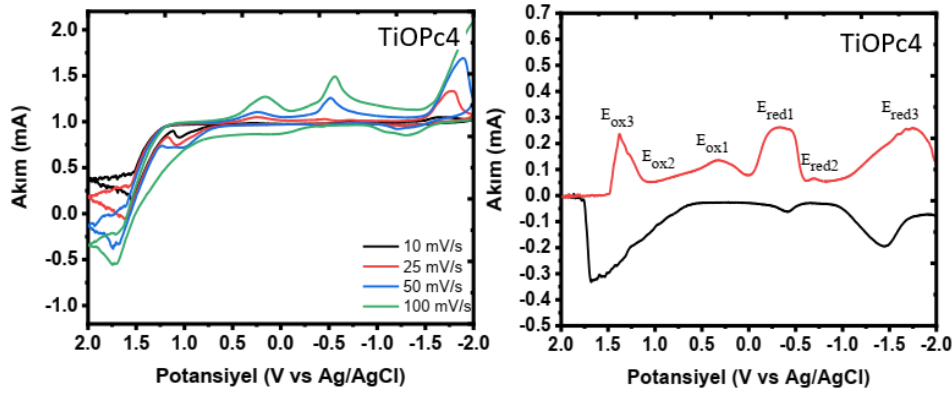
Şekil 4.10: TiOPc1'e ait CV ve SWV eğrileri.



Şekil 4.11: TiOPc2'e ait CV ve SWV eğrileri.



Şekil 4.12: TiOPc3'e ait CV ve SWV eğrileri.



Şekil 4.13: TiOPc4'e ait CV ve SWV eğrileri.

Pc'lerin HOMO ve LUMO değerleri, SWV eğrilerindeki oksidasyon ve indirgeme piklerinden hesaplanmıştır. HOMO enerji seviyeleri, Leeuw formülünden ilk oksidasyon piki ($E_{\text{HOMO}} = -(E_{\text{ox}} + 4,71)$) kullanılarak hesaplanmıştır. LUMO enerji seviyelerinin belirlenmesi, hesaplanan HOMO enerji seviyelerinin optik bant aralığı değerlerinden çıkarılmasıyla gerçekleştirilmiştir ($E_{\text{LUMO}} = (E_{\text{HOMO}} - E_{0-0})$ eV). Pc'ler için belirlenen E_{HOMO} ve E_{LUMO} değerleri çizelge 4.1'de verilmiştir.

Boya duyarlı güneş pillerinde boya olarak kullanılacak maddelerin LUMO enerji seviyesinin kullanılacak yarıiletkenin iletkenlik bandının (anataz TiO_2 için -4,00 eV) üzerinde olması istenmektedir. Bu sayede elektronlar uyarıldığında kendiliğinden (enerji ihtiyacı duymaksızın) iletkenlik bandına geçerek devre boyunca akar. Boya molekülünün HOMO enerji seviyesinin, elektronların enerji ihtiyacı duymaksızın redoks çiftinden HOMO orbitaline kolay bir şekilde aktarılabilmesi amacıyla kullanılan elektrolitin redoks potansiyelinden (I^-/I_3^- için -4,75 eV) düşük olması istenir. Sentezlenen tüm Pc'lerin HOMO ve LUMO moleküler orbital enerji seviyelerinin, elektron aktarımı ve boya rejenerasyonu için uygun olduğu gözlenmiştir.

LUMO enerji seviyesi TiO_2 'in iletkenlik bandına ne kadar yakın olur ise, elektronun geri elektron transferi nedeniyle verim kayıpları gerçekleşebilmektedir. Bu sebeple sentezlenen Pc'lerin HOMO ve LUMO enerji düzeyleri boya moleküllerinin güneş pili verimlerini etkilemektedir ve DSSC'lerde kullanıma potansiyelleri bu özellikler doğrultusunda incelenmektedir, sentezlenen tüm Pc boyar maddelerin HOMO ve LUMO değerlerinin DSSC'lerde kullanılmaya uygun olduğu görülmüştür (Çizelge 4.1).

Sentezlenen boyaların elektrokimyasal özellikleri incelendiğinde ferrosenilfeniloksi sübstitüe TiOPc'lerin (TiOPc1 ve TiOPc2) LUMO enerji seviyelerinin diğer Ti metalli

Pc'lere (TiOPc3 ve TiOPc4) oranla daha düşük olduğu görülmüştür. LUMO enerji seviyesinin düşük olması TiO_2 'in iletkenlik bandına yakın olmasını sağlar ve elektronun kendiliğinden TiO_2 'e geçme hızını ve aktarımını arttırması beklenmektedir. Ancak HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasındaki fark ne kadar küçük ise elektronların geri transferini artıracığından elektronların HOMO enerji seviyesine geri dönmesine dolayısıyla elektron kaybına sebebiyet vermektedir. Bu tez çalışmasında sentezlenen Pc'lerin HOMO ve LUMO enerji seviyeleri DSSC çalışmalarına uygun olsa da HOMO ve LUMO enerji düzeylerindeki küçük farklılıklar güneş pili verimini etkilemektedir.

Karboksilfeniletinil süstitüe Pc'lerin (TiOPc1 ve TiOPc3) fenil içermeyen karboksietinil süstitüe Pc'lere (TiOPc2 ve TiOPc4) oranla karboksil grubuna bağlı halkanın π elektronlarının delokalize olması nedeniyle elektronların boya molekülerinden yarıiletkenin iletkenlik bandına aktarımını kolaylaştırması beklenmektedir.

Teorik olarak incelenmiş Pc'lerin geometrik olarak optimize edilmiş yapıları ve HOMO-LUMO dağılımları Şekil 4.14-17'de verilmiştir. Teorik hesaplamalarla elde edilen HOMO, LUMO ve λ_{max} değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir. Titanyumu çevreleyen aromatik halkalar düzlemselken, titanyum atomu aromatik halkalarla aynı düzlemde değil, düzlemin üzerinde yer almaktadır (N-Ti-N atomları arasındaki açı 180° 'den daha küçük). Bunun sebebi, titanyumun değerlik elektronlarının azot atomlarının yanı sıra oksijen atomu ile de çift bağ yapmasıdır.

HOMO ve LUMO molekül orbitallerinin yapıya dağılımı molekül içerisindeki yük iletimini, dolaylı yollardan ise DSSC'deki boya etkisini etkileyici faktörlerin birisi olmasına sebep olmaktadır. Güneş ışığı ile uyarılan elektronun boya olarak kullanılan molekülden yarıiletkenin iletkenlik bandına aktarılmasına etki eden faktörlerden biri, molekülde HOMO molekül orbitalinin elektronca zengin bölgede dağılması ve LUMO molekül orbitalinin yarıiletkene tutunmak amacıyla kullanılan ve çapa grubu adını alan fonksiyonel gruba dağılmasıdır. Tez kapsamında sentezlenen Pc'lerin HOMO-LUMO molekül orbitallerinin dağılması incelendiğinde, kullanılan farklı fonksiyonel grupların HOMO orbitallerinin dağılımını büyük ölçüde etkilemediği görülmüştür. HOMO molekül orbitali, merkez metale bağlı azot atomlarının çevresindeki karbon atomları üzerine dağılmıştır ve Pc halkasının merkezinde yer almaktadır. Gözlenen dağılım DSSC'lerde kullanılması amaçlanan boya molekülleri için beklenen ideal bir durumdur. LUMO molekül orbitalinin dağılımıysa ftalosiyanın halkasını çapa grubu olarak kullanılan $-\text{COOH}$ grubuna bağlayan ara bağlayıcıya göre değişmektedir.

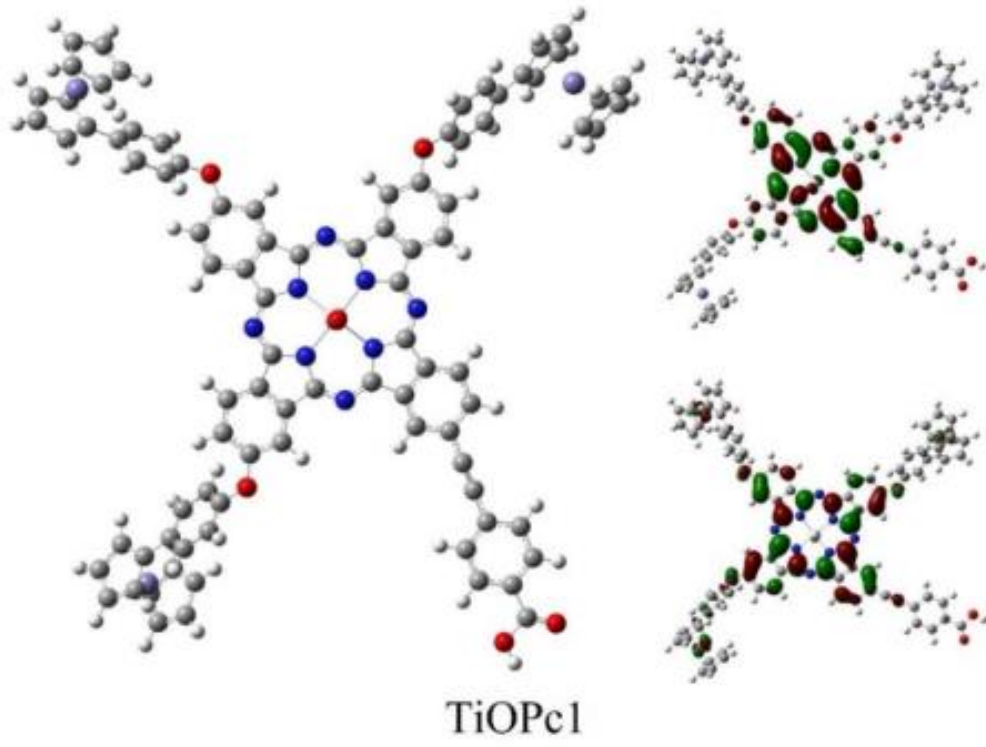
Karboksilik asit (-COOH) grubu, asetil grubuna bağlı fenil grubuna bağlı olduğunda, molekül orbitallerin asetil grubu üzerinde veya asetil grubuna yakın gruplar üzerinde dağıldığı görülmüştür. Fenil grubu içeren çapa gruplu Pc'lerde (TiOPc1 ve TiOPc3), fenil ya da karboksilik asit grubunda LUMO dağılımı görülmemiştir. Karboksilik asit çapa grubunun doğrudan asetilen grubuna bağlı olduğu Pc'lerde (TiOPc2 ve TiOPc4), LUMO molekül orbitalinin dağılımının ideal şekilde asetilen grubunun ve karboksilik asit grubunun üzerinde olduğu görülmüştür. LUMO molekül orbitallerinin molekül üzerine dağılımındaki farklılıkların sebebi, fenil grubunun elektron yoğunluğunun fazla olması sebebiyle elektron eksikliği olan taraflara dağılma eğilimi yüksek olan LUMO dağılımının karboksilik asit üzerinde olmasını engellemesidir.

$\lambda_{\max}$ değerleri incelendiğinde, sentezlenen tüm Pc'lerin maksimum absorpsiyon dalga boyunun 620 nm'den daha uzun olduğu görülmüştür (Çizelge 4.2). Merkez metal atomlarının bu değerlere etkisi çok küçük iken farklılığa asıl etki eden faktörün ftalosiyenin halkasına süstitüe olan uç fonksiyonel gruplar olduğu görülmüştür. Mevcut durumda maksimum absorpsiyon dalga boyunun 620 nm'den daha uzun olmasının sebebi, metal atomlarıyla ligandlar arasındaki etkileşimle oluşan yük transfer geçişleridir. $\lambda_{\max}$ değerlerindeki büyük farklılıkların fonksiyonel gruplardan kaynaklanmasındaki neden bu fonksiyonel grupların farklı indüktif ve mezomerik etkileri ve doğal olarak bu grupların kromofor etkileridir.

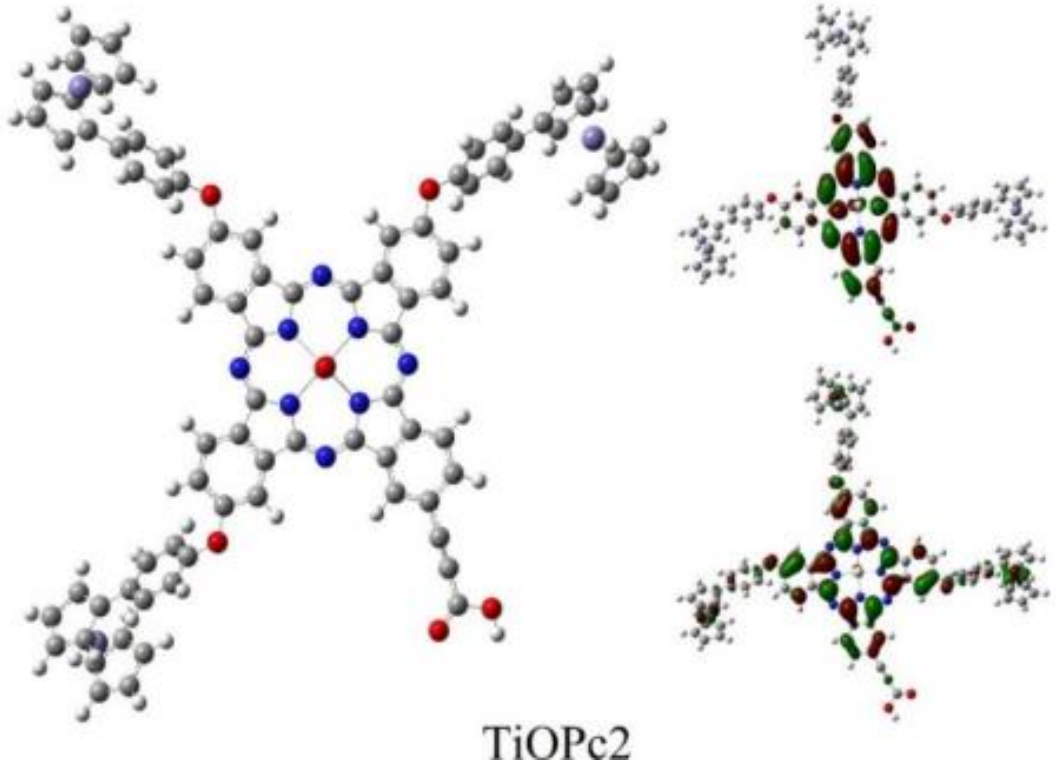
Tüm boyalar için elektrokimyasal yöntemle bulunan HOMO, LUMO ve $\lambda_{\text{başlangıç}}$ değerleri ile teorik olarak hesaplanan HOMO, LUMO ve $\lambda_{\max}$ değerleri uyum içerisinde.

Çizelge 4.2: Pc'lerin hesaplamalı yöntemlerle elde edilmiş HOMO-LUMO ve $\lambda_{\max}$ değerleri.

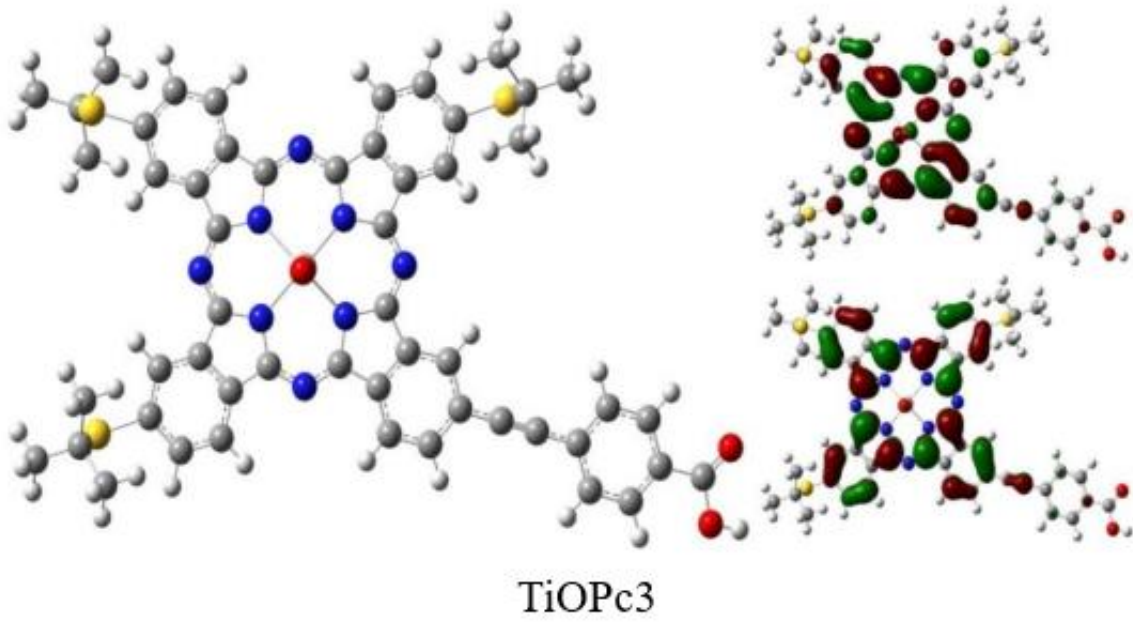
Pc	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$\lambda_{\max}$ (nm)
TiOPc1	-5,46	-3,44	704,24
TiOPc2	-5,52	-3,52	705,65
TiOPc3	-5,66	-3,59	646,21
TiOPc4	-5,77	-3,70	643,55



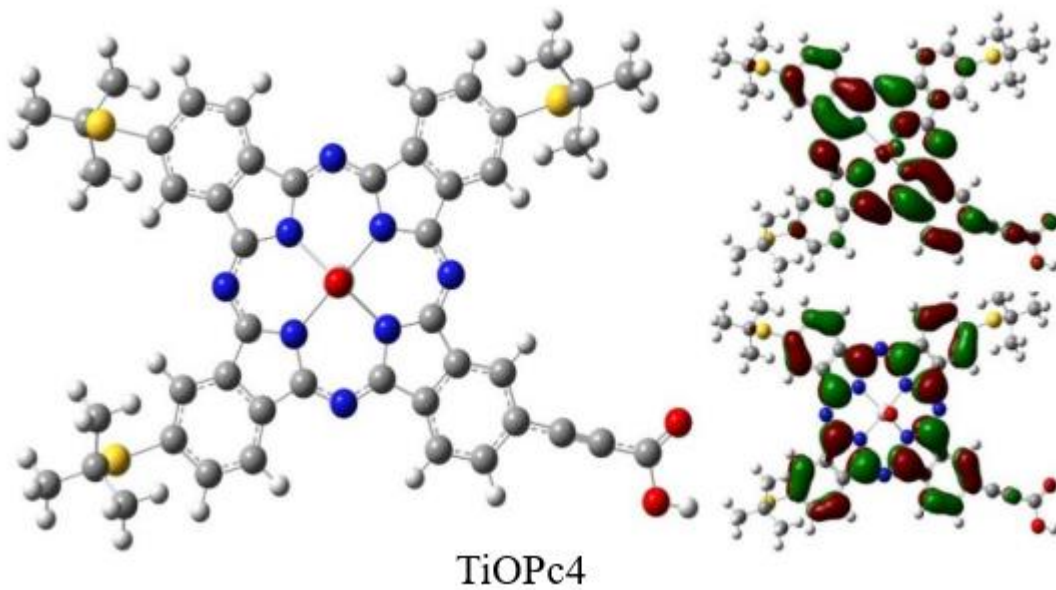
Şekil 4.14: TiOPc1 moleküler yapısı ve HOMO (sağ altta) LUMO (sağ üstte) dağılımları.



Şekil 4.15: TiOPc2 moleküler yapısı ve HOMO (sağ altta) LUMO (sağ üstte) dağılımları.



Şekil 4.16: TiOPc3 moleküler yapısı ve HOMO (sağ altta) LUMO (sağ üstte) dağılımları.



Şekil 4.17: TiOPc4 moleküler yapısı ve HOMO (sağ altta) LUMO (sağ üstte) dağılımları.

4.4.1 YD2 porfirin ve ftalosiyanın karışımlarının hazırlanması

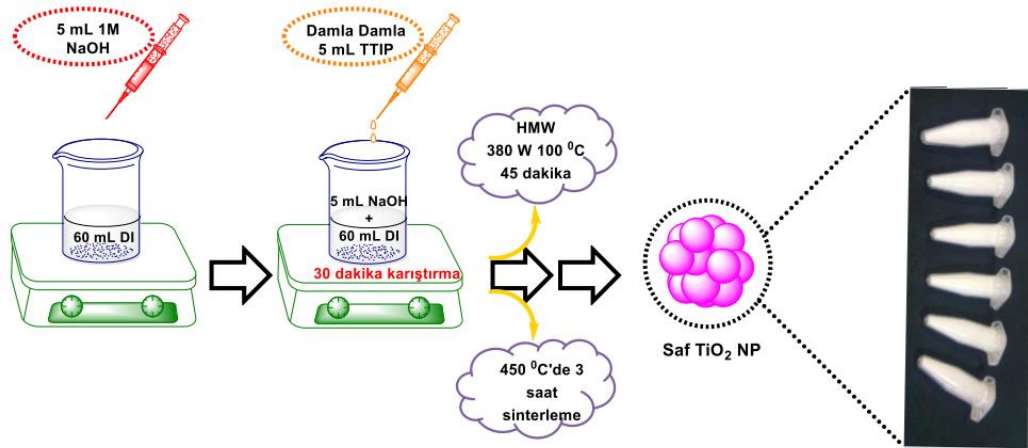
Pc boyaları ticari olarak temin edilen YD2 porfirini ile farklı oranlarda karıştırılarak elde edilen karışımların UV-Vis absorpsiyon özellikleri TiOPc1-4 kodlu örnekler için incelenmiştir. Pc boyaların YD2 ile karışım oranları YD2:Pc 1:1, 1:2, 2:1, 1:3, 3:1, 1:4 ve 4:1 olacak şekilde hazırlanmış ve UV-Vis absorbans ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

4.5 Güneş Pillerinin Hazırlanması

Güneş pillerini hazırlamak için TiO_2 nanopartikülleri (NP) sentezlenmiş ve FTO cam substratlar üzerine kaplanarak fotoanotlar (FTO@TiO_2) oluşturulmuştur. Oluşturulan fotoanotlar TiOPc1-4 ile bu boyaların YD2:Pc 1:1, 1:2, 2:1, 1:3, 3:1, 1:4 ve 4:1 oranlarına sahip karışımlarıyla adsorpsiyonu gerçekleştirilerek $\text{FTO@TiO}_2\text{-Pc}$ 'ler ve $\text{FTO@TiO}_2\text{-YD2:Pc}$ 'ler elde edilmiştir.

4.5.1 Güneş pilleri için yarıiletken malzemelerin sentezi ve fotoanotların hazırlanması

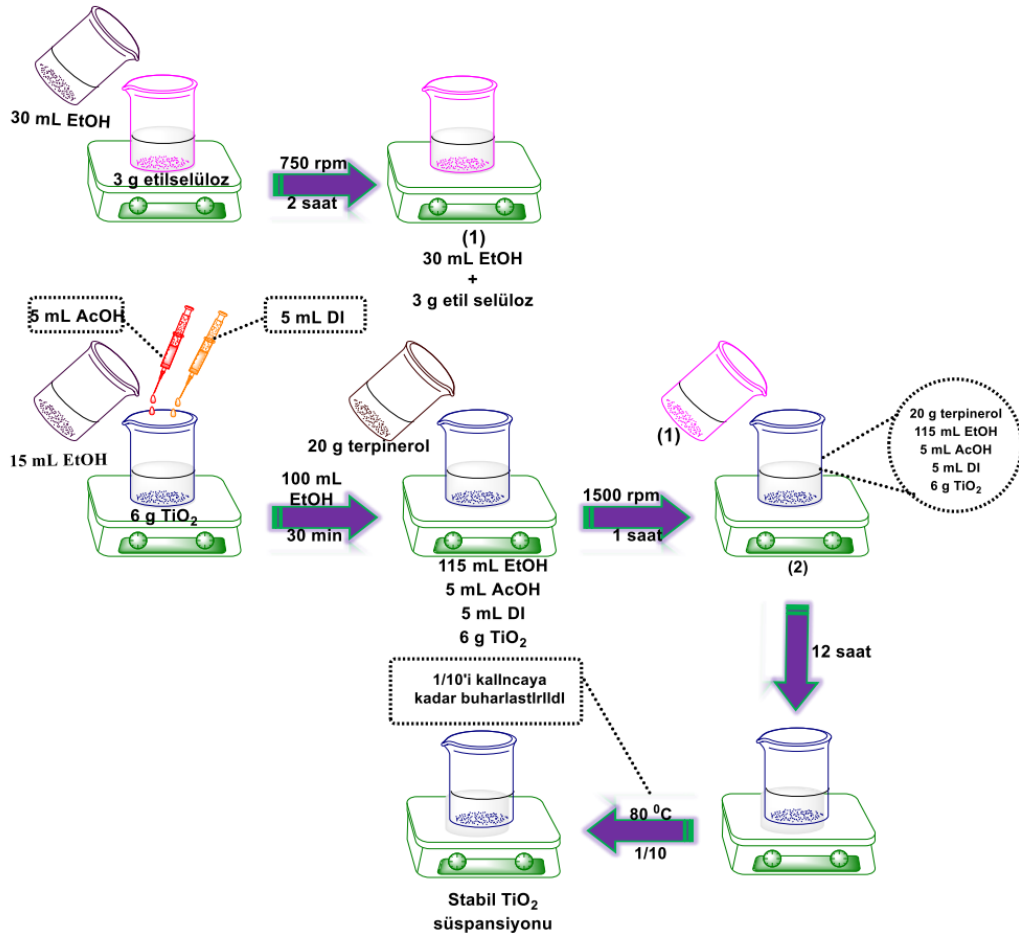
Fotoanot hazırlamada yarıiletken malzeme olarak kullanılan TiO_2 NP'lerin sentez aşamaları Şekil 4.18'de verilmiştir. Teflon esaslı mikrodalga hidrotermal kabına 60 mL deiyonize su ile 5 mL 1M NaOH çözeltisi eklenerek manyetik karıştırıcı ile kuvvetlice karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi gerçekleşirken çözeltiye damla damla 5 mL titanyum izopropoksit eklenerek 30 dakika süreyle karıştırılmaya devam edilmiştir. Elde edilen süspansiyondan mikrodalga fırında 100 °C sıcaklıkta, 45 dakika ve 380W şartlarında TiO_2 NP'lerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen TiO_2 NP'ler santrifüjle ayrıldıktan sonra yıkanmış ardından bir gece boyunca 80 °C'de etüvde kurutulmuştur. Sentezi gerçekleştirilen TiO_2 NP'ler kül fırınında 450 °C sıcaklıkta 3 saat süreyle sinterlenmiştir. Elde edilen TiO_2 NP'ler fotoanotların hazırlanmasında kullanılmak üzere desikatörde saklanmıştır.



Şekil 4.18: Güneş pillerinde kullanılan TiO_2 NP'lerin sentez aşamaları.

Güneş pillerinde kullanılmak üzere FTO/TiO_2 fotoanotların hazırlanması iki aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada, 3 g etil selüloz 30 mL etanol içerisinde 2 saat süresince oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla bağlayıcı olarak

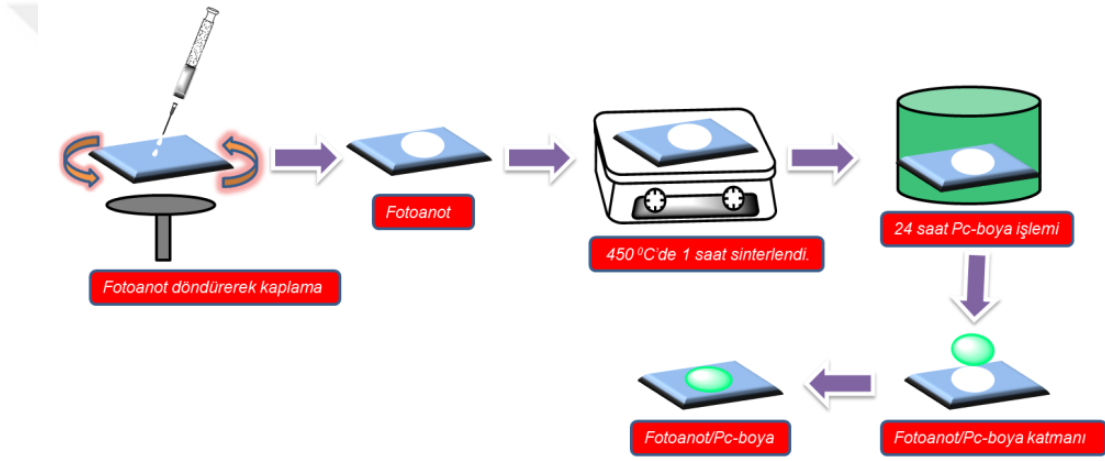
hazırlanmıştır. İkinci aşamada, sentezi gerçekleştirilen 6 g TiO_2 NP agat havanda, 1 mL CH_3COOH (AcOH) eklenerek 5 dakika öğütüldükten sonra her 1 dakikada 1 toplamda 5 mL deiyonize su ilave edilerek bu işlem 5 kez tekrarlanmıştır. Daha sonra her 1 dakikada 1 mL etanol toplamda 15 mL olacak şekilde eklenerek öğütülüp ardından 250 mL'lik bir behere alınıp ilaveten 100 mL daha etanol ilave edilmesiyle elde edilen TiO_2 süspansiyonu ultrasonik banyoda 30 dakika disperse edilmiştir. Hazırlanan TiO_2 dispersiyonuna 20 g α -terpinerol ilave edilerek çeker ocak içerisinde manyetik karıştırıcıda 1500 rpm'de 1 saat boyunca kuvvetlice karıştırılmıştır. İlk aşamada bağlayıcı olarak hazırlanan etil selüloz çözeltisine ilave edilerek 12 saat daha karıştırılmıştır. Son olarak ısıtıcı yardımıyla 80 °C sıcaklıkta başlangıç hacminin 1/10'u kalacak şekilde buharlaştırma yapılarak stabil TiO_2 süspansiyonu eldesi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.19).



Şekil 4.19: Güneş pilleri için TiO_2 süspansiyonunun hazırlanması.

Elde edilen TiO_2 süspansiyonu döndürerek kaplama yöntemi ile 2,5 cm x 2,5 cm FTO cam substratlar üzerine kaplanmıştır. Kaplamadan önce FTO cam substratlar üç kez etil alkol ve sonra üç kez de saf su ile ultasonik banyoda 15'er dakika süreyle

temizlenmiştir. Aktif hücre boyutu, FTO cam substratların iletken yüzeyleri üzerinde maskeyle 0,5 cm çaplı daire olarak belirlenmiştir. Önceki aşamada sentezi gerçekleştirilen stabil TiO_2 süspansiyonundan alınarak aktif hücre yüzeyine bırakılıp döndürerek kaplama yöntemiyle kaplanmıştır. Hazırlığı gerçekleştirilen fotoanotlar sinterleme yapılmıştır. Sinterleme, ortamdaki etil selüloz, α -terpinerol ve etanol gibi uçucu bileşenleri ortamdaki uzaklaştırmayı amaçlamaktadır. Elde edilen fotoanotların sinterlemesi için farklı sıcaklık ve sürelerde denemeler yapıldıktan sonra optimum şartların sırasıyla 450°C ve 1 saat olduğu görülmüştür. Ardından Pc ya da YD2:Pc adsorpsiyonu için 24 saat karanlıkta bekletilmiştir. Şekil 4.20’de FTO@ TiO_2 fotoanotlarının hazırlanmasının ve Pc ya da YD2:Pc adsorpsiyonunun gerçekleştirilme aşamaları verilmiştir.



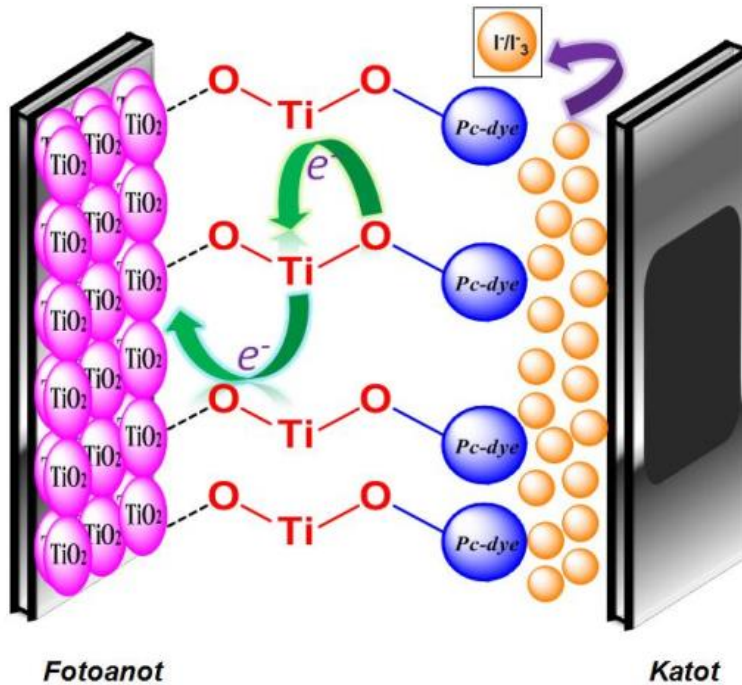
Şekil 4.20: FTO/ TiO_2 fotoanotlarının hazırlanması ve Pc veya YD2:Pc adsorpsiyonuna ait akım şeması.

4.5.2 Güneş pillerinin oluşturulması

Bir DSCC, fotoanot/Pc-boya, karşıt elektrot ve elektrolit olmak üzere üç bileşenin bir araya gelmesiyle oluşturulmaktadır. Çalışmanın bu kısmı üç aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada elektrolit çözeltisi hazırlanmıştır. Elektrolit olarak kullanılan I^-/I_3^- redoks çifti 0,1 M LiI, 0,05 M I_2 ve 0,5 M 4-tersiyer bütülpiridin asetonitril içerisinde çözünerek elde edilmiştir. Hazırlanan elektrolitin, uçucu olması sebebiyle ağzı sıkıca kapatılarak ve gün ışığına maruz kaldığında bozunabileceği göz önünde bulundurularak alüminyum folyoya sarılarak saklanmıştır. Bu önlemlere ek olarak elektrolitlerin zamanla bozunabileceği düşünüldüğünden belirli aralıklarla yeni elektrolit çözeltileri hazırlanmıştır. Çalışmanın ikinci aşamasında dış devreden gelen elektronları elektrolite aktarabilmesi için karşıt elektrotlar (katot) hazırlanmıştır.

DSCC'lerde karşıt elektrot olarak Pt kaplı FTO cam substratlar (platin elektrot) kullanılmıştır. Karşıt elektrotlar 5 mM heksakloro platinat (IV)'ın, 10 mL 2-propanol içerisinde çözülüp sonrasında ise FTO cam substratların üzerine damlatılması ve kaplanması ile elde edilmiştir. Elde edilen karşıt elektrotlar, 450 °C'de 1 saat sinterlendikten sonra güneş pili uygulamaları için hazır hale getirilmiştir. Üçüncü aşamada fotoanot/Pc-boya adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Fotoanotların Pc-adsorpsiyonu için optimum şartları belirlenmiştir. Pc-boyanın adsorpsiyonu fotoanotların boya çözeltisine daldırıldıktan sonra 24 saat boyunca bekletilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Aynı zamanda boya'nın ışıkla etkileşim ihtimali düşünülerek adsorpsiyon işlemlerinin tamamı süreç boyunca karanlıkta ve kullanılan kabın ağzı kapatılarak gerçekleştirilmiştir.

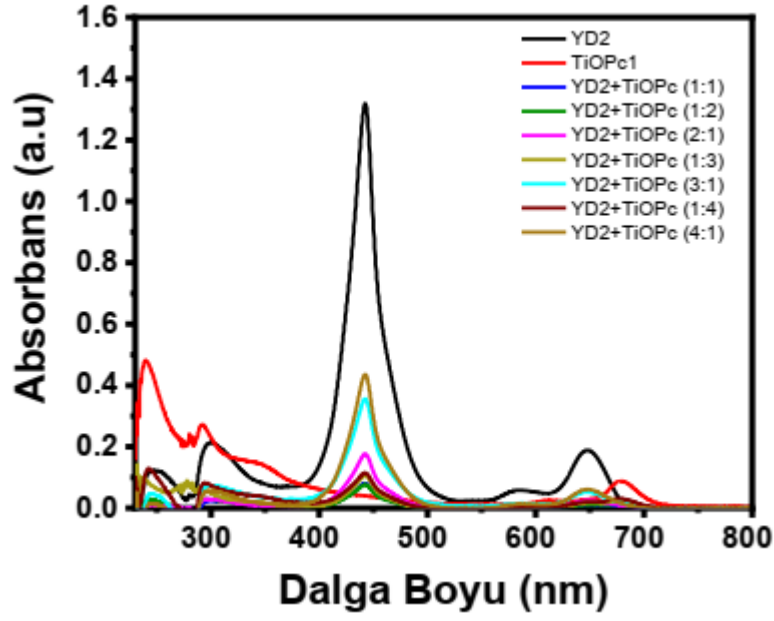
Güneş pillerinin oluşturulmasında, hazırlanan fotoanot/Pc-boya sistemleri platin kaplı elektrotla yüzeyleri karşı karşıya gelecek şekilde sandviç yapısında küçük klipsler aracılığıyla tutturulmuştur. Oluşan hücreler arası iç boşluğun doldurulması için hazırlanan elektrolit çözeltisi, bu iki elektrot arasına şırınga yardımıyla enjekte edilmiş ve güneş simülatörü altında elektrokimyasal iş istasyonuyla karakterize edilmek üzere hazır hale getirilmiştir. Şekil 4.21'de bir güneş pili hücresinin yapısı verilmiştir.



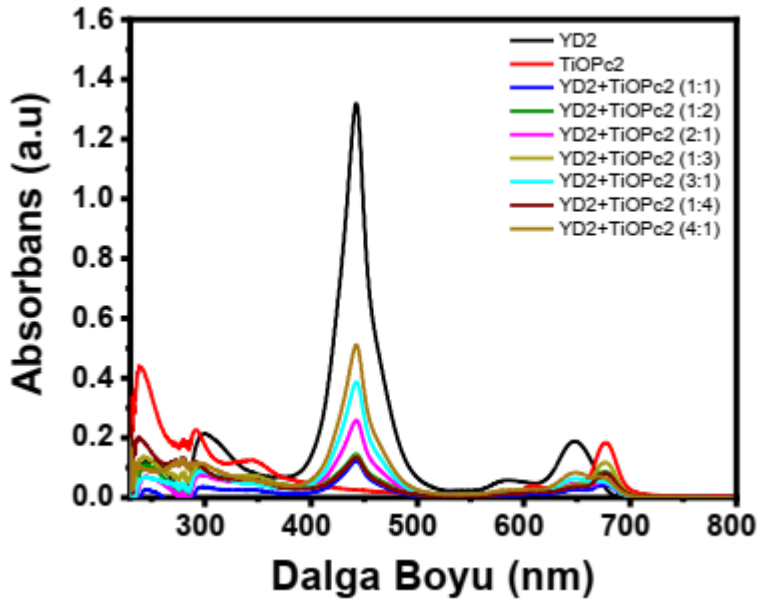
Şekil 4.21: Tipik bir güneş pili hücresinin oluşumu.

4.6 YD2 Porfirin ve Ftalosiyenin Karışımlarının Karakterizasyonları

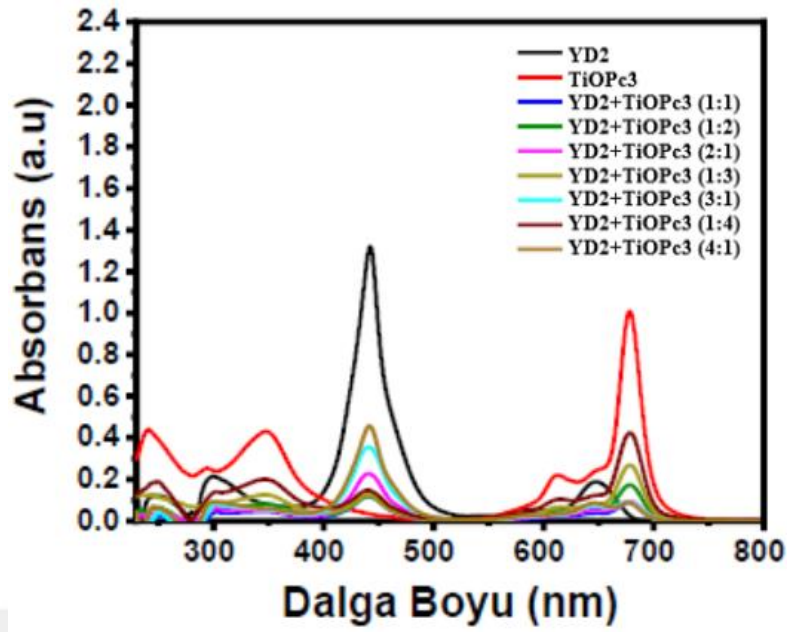
YD2 Porfirini ve sentezlenen Pc boyaları ve bunlara ait farklı oranlarda karışımların UV-Vis absorpsiyon spektrumları Şekil 4.22-25’de verilmiştir. Pc moleküllerinin karakteristik 600-750 nm aralığındaki Q bandının şiddeti Pc oranına bağlı olarak artarken Porfirin yapılarından olan YD2’nin 400-500 nm arasındaki kuvvetli absorpsiyon pikinin de şiddeti YD2 oranının artmasına bağlı olarak arttığı görülmüştür. Pc ve Por karışım boyaların hem 400-500 nm bölgesinde (Porfirin boyadan kaynaklanan) hem de 600-700 nm bölgesinde (Pc boyaya ait) UV-Vis absorpsiyonlarının gözlenmesi, geniş ışık spektrumunu kuvvetli soğurabilen karışım boya sistemlerinin hazırlanabildiğini göstermektedir. Ayrıca Por ve Pc boyalarının uyum içinde birlikte kuvvetli absorpsiyon yaptıkları ve hem ayrı ayrı hem de birlikte TiO₂ üzerinde adsorplandıkları UV-Vis spektrumlarından görülmektedir. Hazırlanan kokteyl boya karışımlarında YD2 oranı arttıkça 400-500 nm aralığındaki karakteristik pikin şiddetinin arttığı buna karşın Pc boya oranı arttıkça da 650-700 nm’de bulunan karakteristik pikin şiddetini arttığı gözlenmiştir. Hazırlanan kokteyl boyalarda en ideal güneş pili verim özelliği gösteren karışımın belirlenmesi amacıyla farklı karışım oranlarında YD2 ve Pc boyalara ait ölçümler gerçekleştirilmiştir. Pc boyaların çözünürlüklerinin absorpsiyon piklerinin şiddeti üzerine etkili oldukları görülmektedir. Ferrosenilfeniloksi süstitüe boyalar olan TiOPc1 ve TiOPc2 kodlu boyaların UV-Vis absorbans spektrumunda görülen piklerinin şiddeti TiOPc3 ve TiOPc4’e göre daha düşüktür. Bu farkın nedeni ferrosenilfeniloksi gibi asimetrik bir molekülün boyanın çözünürlüğünü düşürmesidir dolayısıyla boyanın çözünürlüğü düştükçe absorpsiyon şiddetinin düştüğü görülmüştür. DSSC’de kullanılan boyaların absorpsiyon yapabildiği bölgenin geniş bir aralıkta olması istenir. Boyanın absorpsiyon pik şiddeti de güneş pili özelliklerini etkilemektedir. Ferrosenilfeniloksi grubu içeren Pc’lerin sentezlenen diğer Pc’lere oranla daha düşük absorpsiyon yapması güneş pili verimlerini etkilemiştir.



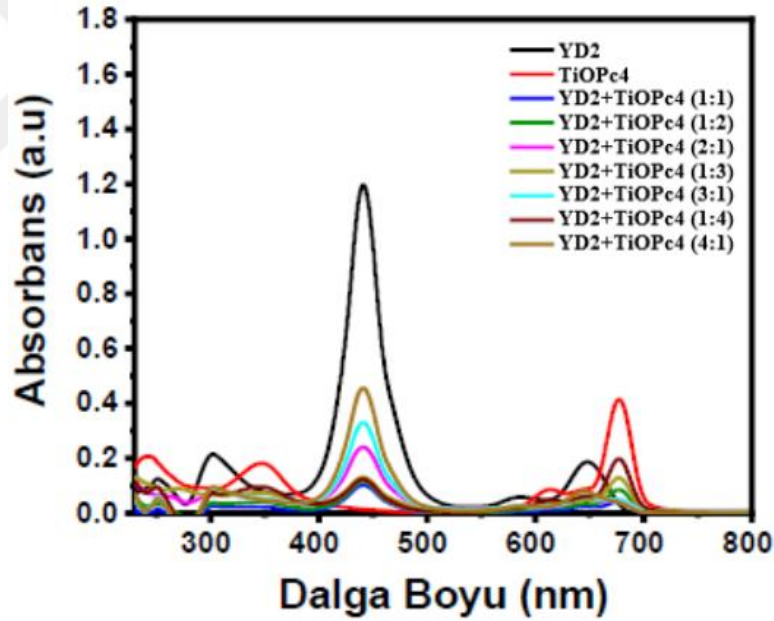
Şekil 4.22: YD2 ve TiOPc1 esaslı kokteyl boyaların UV-Vis absorpsiyon spektrumları.



Şekil 4.23: YD2 ve TiOPc2 esaslı kokteyl boyaların UV-Vis absorpsiyon spektrumları.



Şekil 4.24: YD2 ve TiOPc3 esaslı kokteyl boyaların UV-Vis absorpsiyon spektrumları.



Şekil 4.25: YD2 ve TiOPc4 esaslı kokteyl boyaların UV-Vis absorpsiyon spektrumları.

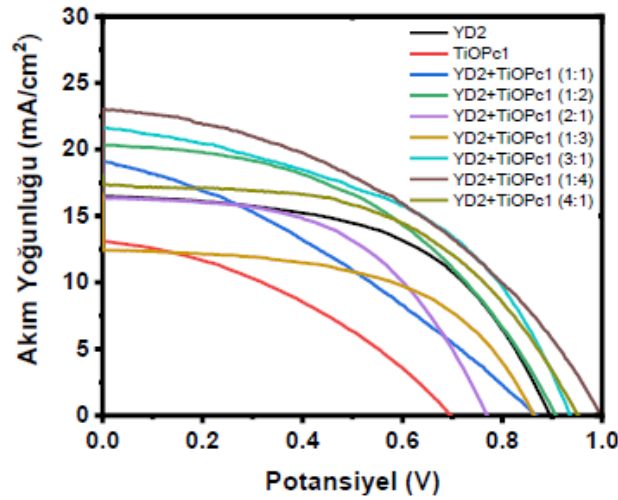
4.7 Boya Duyarlı Güneş Pillerinin Karakterizasyonları

Güneş pillerinin karakterizasyonlarının gerçekleştirilmesinde akım yoğunluğu-voltaj (J-V) eğrileri kullanılmıştır. J-V eğrileri güneş pili çalışmalarında en çok kullanılan yöntem olmakla birlikte bu eğriler yardımıyla kısa devre akımı (I_{sc}), açık devre voltajı

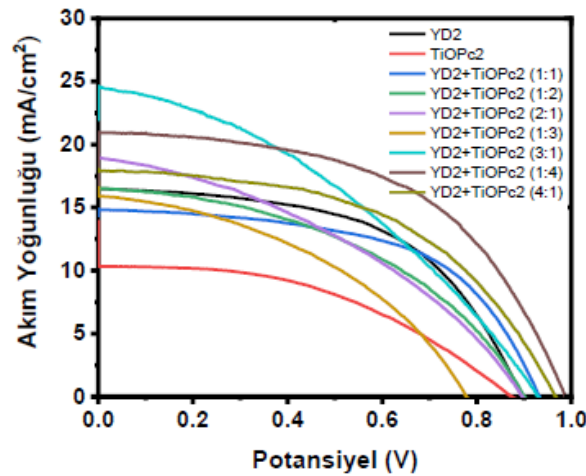
(Voc), maksimum voltaj (Vmax), maksimum akım (Imax), doluluk faktörü (FF) ve hücre verimi (η) gibi parametreler belirlenebilmektedir.

4.7.1 Akım-voltaj eğrileri

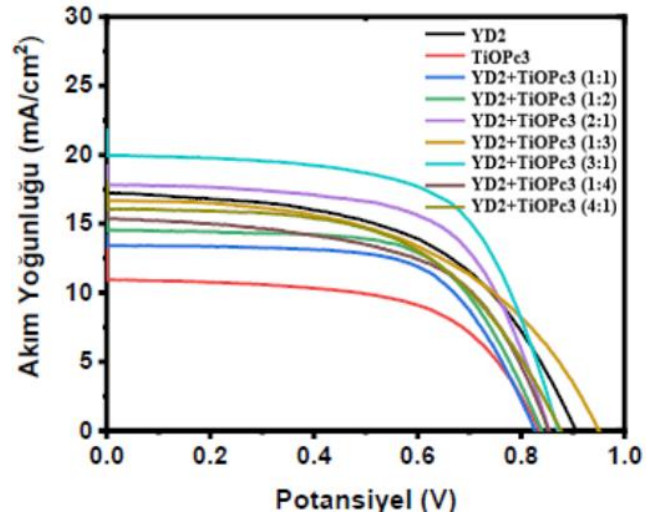
Sentezlenen örneklerin güneş pili parametrelerinin belirlenmesinde en önemli karakterizasyonlardan biri akım-voltaj (I-V) analizleridir. Bu analizler ile hazırlanan güneş pillerinin ISC, VOC, FF ve η özellikleri belirlenebilmektedir. Bu çalışmada sentezlenen Ti merkez atomuna sahip Pc boyaların ve bu boyalar ile YD2 kullanılarak hazırlanan kokteyl şeklindeki boya karışımlarının güneş pili verimleri araştırılmıştır. Hazırlanan boya ve boya karışımlarına ait I-V eğrileri Şekil 4.26-4.29’da verilmiştir. Ayrıca bu eğrilerden hesaplanan güneş pili parametrelerinin değerleri Çizelge 4.3-4.6’da verilmiştir.



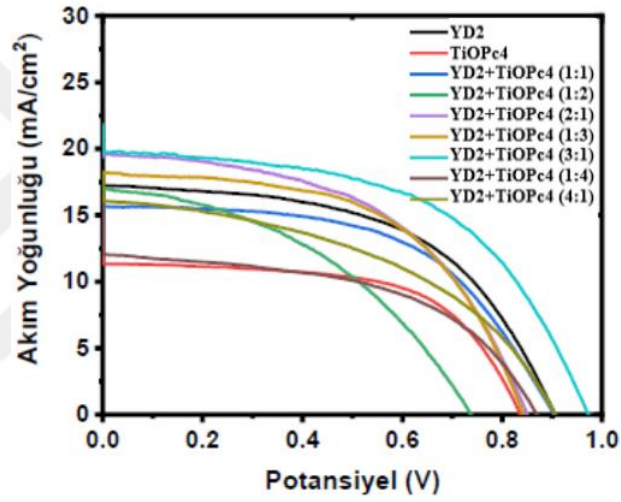
Şekil 4.26: YD2, TiOPc1 ve farklı oranlardaki kokteyl boyaların I-V eğrileri.



Şekil 4.27: YD2, TiOPc2 ve farklı oranlardaki kokteyl boyaların I-V eğrileri



Şekil 4.28: YD2, TiOPc3 ve farklı oranlardaki kokteyl boyaların I-V eğrileri.



Şekil 4.29: YD2, TiOPc4 ve farklı oranlardaki kokteyl boyaların I-V eğrileri.

Çizelge 4.3: YD2, TiOPc1 ve farklı oranlardaki kokteyl boyaların güneş pili parametreleri.

Boya	Boya tutunma Kapasitesi ($\times 10^{-8}$ M)	Akım Yoğunluğu J_{SC} (mA/cm ²)	Açık Devre Potansiyeli (Voc)	Fill Faktör (FF)	Verim η (%)
YD2	10,65	16,56	0,89	0,54	7,96
TiOPc1	3,48	13,04	0,70	0,52	4,74
YD2+TiOPc1 (1:1)	3,67	19,12	0,86	0,47	7,72
YD2+TiOPc1 (1:2)	3,86	20,38	0,91	0,48	8,90
YD2+TiOPc1 (2:1)	4,93	21,67	0,94	0,47	9,57
YD2+TiOPc1 (1:3)	4,56	16,34	0,77	0,52	6,54
YD2+TiOPc1 (3:1)	5,14	23,03	0,94	0,50	10,82
YD2+TiOPc1 (1:4)	4,06	12,45	0,86	0,52	5,57
YD2+TiOPc1 (4:1)	4,71	17,40	0,94	0,52	8,50

Çizelge 4.4: YD2, TiOPc2 ve farklı oranlardaki kokteyl boyaların güneş pili parametreleri.

Boya	Boya tutunma Kapasitesi ($\times 10^{-8}$ M)	Akım Yoğunluğu J_{sc} (mA/cm ²)	Açık Devre Potansiyeli (Voc)	Fill Faktör (FF)	Verim η (%)
YD2	10,67	16,56	0,89	0,54	7,96
TiOPc2	3,59	10,31	0,87	0,51	4,57
YD2+TiOPc2 (1:1)	3,71	14,84	0,93	0,53	7,31
YD2+TiOPc2 (1:2)	4,19	16,54	0,91	0,52	7,82
YD2+TiOPc2 (2:1)	5,06	24,63	0,93	0,45	10,30
YD2+TiOPc2 (1:3)	4,52	18,96	0,90	0,51	8,70
YD2+TiOPc2 (3:1)	5,36	20,95	0,96	0,52	10,45
YD2+TiOPc2 (1:4)	4,09	15,91	0,78	0,52	6,45
YD2+TiOPc2 (4:1)	4,73	17,86	0,96	0,52	8,91

Çizelge 4.5: YD2, TiOPc3 ve farklı oranlardaki kokteyl boyaların güneş pili parametreleri.

Boya	Boya tutunma Kapasitesi ($\times 10^{-8}$ M)	Akım Yoğunluğu J_{sc} (mA/cm ²)	Açık Devre Potansiyeli (Voc)	Fill Faktör (FF)	Verim η (%)
YD2	10,69	18,16	0,91	0,54	8,92
TiOPc3	4,06	10,95	0,83	0,60	5,48
YD2+TiOPc3 (1:1)	4,14	13,44	0,82	0,64	7,15
YD2+TiOPc3 (1:2)	4,38	14,53	0,84	0,63	7,78
YD2+TiOPc3 (2:1)	5,06	17,83	0,85	0,63	9,55
YD2+TiOPc3 (1:3)	4,89	16,69	0,95	0,51	8,10
YD2+TiOPc3 (3:1)	6,19	19,94	0,87	0,63	10,96
YD2+TiOPc3 (1:4)	4,39	15,37	0,85	0,58	7,55
YD2+TiOPc3 (4:1)	4,87	16,09	0,88	0,55	7,84

Çizelge 4.6: YD2, TiOPc4 ve farklı oranlardaki kokteyl boyaların güneş pili parametreleri.

Boya	Boya tutunma Kapasitesi ($\times 10^{-8}$ M)	Akım Yoğunluğu J_{sc} (mA/cm ²)	Açık Devre Potansiyeli (Voc)	Fill Faktör (FF)	Verim η (%)
YD2	10,68	18,16	0,91	0,54	8,92
TiOPc4	4,29	11,35	0,84	0,52	4,95
YD2+TiOPc4 (1:1)	5,26	15,67	0,90	0,48	6,76
YD2+TiOPc4 (1:2)	5,44	17,02	0,78	0,52	6,90
YD2+TiOPc4 (2:1)	6,48	19,62	0,85	0,51	8,50
YD2+TiOPc4 (1:3)	6,27	18,23	0,84	0,52	7,96
YD2+TiOPc4 (3:1)	6,51	19,78	0,97	0,52	9,97
YD2+TiOPc4 (1:4)	5,76	12,06	0,87	0,51	5,35
YD2+TiOPc4 (4:1)	6,14	16,10	0,91	0,52	7,62

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Ftalosiyanın sentezinde kullanılmak üzere öncelikle L1, L2, L3 ve L4 bileşiklerinin sentezleri gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen yeni alkinil karboksilik asit süstitüe ftalonitril bileşikleri (L2 ve L3), Sonogashira kenetleme tepkimesiyle Pd(0) ve CuI katalizörleri varlığında 4-iyodo ftalonitrilin sırasıyla 4-etinilbenzoik asit ve propiyonik asit ile reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Reaksiyon verimleri sırasıyla %40 ve %29 olarak hesaplanmıştır. Sentezlenen yeni ftalonitril bileşiklerinin yapıları $^1\text{H-NMR}$ ve FT-IR gibi spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Bileşiklere ait FT-IR spektrumları incelendiğinde, her iki yapıda da bulunan $\text{C}\equiv\text{N}$ gruplarına ait gerilme titreşim pikleri $2233\text{-}2231\text{ cm}^{-1}$ de, aromatik C-H gruplarına ait gerilme pikleri $3092\text{-}3019\text{ cm}^{-1}$ arasında, yine aromatik -C=C- gerilme pikleri $1600\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenmiştir. Yapılardaki karboksilik asit grubunun varlığı, asit hidrojenine ait $1800\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ arasındaki genişlemiş bant ve asit karboniline ait gerilme titreşimlerinin L2 için 1680 cm^{-1} ve L3 için 1706 cm^{-1} de gözlenmesiyle ispatlanmıştır. Sonogashira tepkimesinin gerçekleştiğinin en büyük kanıtı, her iki bileşiğe ait spektrumda da 3300 cm^{-1} 'deki alkinil C-H gerilme piklerinin kaybolması, L2 için 2206 ve L3 için 2201 cm^{-1} de $\text{-C}\equiv\text{C-}$ gerilmesine ait bantların gözlenmesidir. L2 ve L3 bileşiklerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarının önerilen yapılarla uyumlu olduğu görülmektedir. L2 bileşiğinin DMSO- d_6 çözücüsü içerisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde, yapının aromatik protonları 8,22, 8,06 ve 7,91 ppm de singlet olarak, 7,60-7,54 ppm de ise dublet olarak görülmektedir. Yapıda bulunan toplam 7 proton, spektrumdan alınan hidrojen integrasyonu ile uyumludur. L3 bileşiğinin DMSO- d_6 çözücüsü içerisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde, yapının aromatik protonları 8,59 ppm de singlet, 8,32-8,31 ve 7,86-7,84 ppm de dublet olarak görülmüştür. Bileşiğin toplam 3 aromatik protonu, spektrumdan elde edilen hidrojen integrasyonu ile uyumludur.

İlk kez sentezlenen karboksilik asit grupları bulunduran L2 ve L3 ftalonitril bileşikleri, çözünürlüğü arttırıcı-agregasyon engelleyici L1 ve L4 ligandlarıyla istatistiksel kondenzasyon metoduyla 3:1 oranında karıştırılarak çözücü olarak yüksek kaynama noktalı n-pentanol varlığında, baz olarak DBU kullanılarak ve

titanyum(IV)izopropoksit $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ tuzu varlığında 145 °C sıcaklıkta ve N_2 atmosferinde sentezlenmiştir. Elde edilen oksotitanyum (IV) Pc yapılarının aydınlatılmasında kullanılan tekniklerden FTIR ve ^1H -NMR spektrumları incelendiğinde ilgili süstitüe ftalonitrillerdeki (L1-L4) siyano $\text{C}\equiv\text{N}$ gruplarına ait yaklaşık 2230 cm^{-1} 'deki gerilme titreşimlerine ait bantların spektrumda görülmeyişi siklotetramerizasyonun gerçekleştiğinin ve TiOPc1-4 makrohalkalarının oluştuğunun en büyük kanıtıdır. Sentezlenen ftalosiyeninlerde karboksilik asit fonksiyonel grubunun varlığı sebebiyle beklenen, $1718\text{-}1711\text{ cm}^{-1}$ civarındaki karbonil $\text{C}=\text{O}$ gruplarının titreşimlerine ve $1800\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ arasındaki karboksilik asit O-H gruplarının geniş yayvan gerilme bantlarının görülmesi amaçlanan mono karboksilik asit bulunduran yapılara ulaşıldığını göstermektedir. Bunlara ek olarak yeni titanyum makrohalkalarda TiOPc1-4, merkezi titanyum metal atomuna ait karakteristik $\text{Ti}=\text{O}$ gerilmesine ait piklerin beklenildiği gibi $925\text{-}920\text{ cm}^{-1}$ arasında görülmesi hedef yapıların oluştuğunun en büyük kanıtıdır.

Oksotitanyum ftalosiyeninlerin ^1H -NMR spektrumlarına bakıldığında TiOPc3-4 bileşiminde substitue üç adet L4 ligandında bulunan tersiyer bütıl gruplarının protonları yaklaşık $1,40\text{-}1,32\text{ ppm}$ aralığında singlet olarak 27 protona karşılık olarak görülmektedir. Bütün TiOPc ftalosiyeninlerin aromatik protonları ise yaklaşık $8,72\text{-}6,85\text{ ppm}$ aralığında beklenen bölgelerde H-integralleriyle uyumlu olarak bulunmuştur. Ayrıca L1 ligandında bulunan ferrosen gruplarını bulunduran TiOPc1 ve TiOPc2 yapılarının ^1H -NMR spektrumları incelendiğinde; ferrosen gruplarının protonları H-integrasyonlarıyla uyumlu olarak beklendiği gibi sırasıyla yaklaşık $4,63$, $4,34$ ve $4,09\text{ ppm}$ de görülmüştür. Tüm bu spektral sonuçlar elde edilen yapıları destekler niteliktedir.

Sentezlenen TiOPc1-4 ftalosiyeninlerin UV-Vis spektrumları oda sıcaklığında tetrahidrofuran çözücüsü içerisinde kaydedilmiştir. TiOPc1-4 ftalosiyeninlerin Q-bantlarının keskin bir bant şeklinde sırasıyla 685 , 687 , 706 ve 708 nm 'de görülmesi bu bileşiklerin ölçüm konsantrasyonunda agregasyona uğramadığının açık bir göstergesidir. Sentezlenen TiOPc1-4 ftalosiyeninlerin karakteristik B bandları sırasıyla 341 , 350 , 352 ve 350 nm 'de görülmüştür.

Simetrik olmayan ftalosiyeninlerin karakterizasyonunda MALDI-TOF tekniği kullanılmıştır ve TiOPc1-4 için sırasıyla $m/z = 1549,78\text{ [M+H]}^+$, $1473,26\text{ [M+H]}^+$, $985,05\text{ [M]}^+$ ve $908,96\text{ [M]}^+$ iyon piklerinin varlığı önerilen yapıların doğruluğunu teyit etmiştir.

Tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen TiOPc ftalosiyenin yapıları YD2 porfirin bileşiğiyle çeşitli oranlarda karıştırılarak güneş pili verimleri incelenmiştir. Her bir TiOPc'nin yalnız ve YD2 ile karışımlarıyla elde edilen güneş pili verimleri Çizelge 4.3-6'da verilmiştir. Elde edilen TiOPc'lerin tek ve YD2 ile olan optimum karışımlarına ait güneş pili parametreleri Çizelge 5.1'de verilmiştir. Ferrosenilfeniloksi grubu bulunduran ftalosiyeninlerin (TiOPc1 ve TiOPc2) diğer ftalosiyeninlere (TiOPc3 ve TiOPc4) göre daha düşük güneş pili verimleri sağladığı görülmüştür. Bunun nedeni ferrosenin hacimli ve düzlemsel olmayan bir yapı oluşturmaktadır. Düzlemsel olmayan hacimli boyaların molekülleri arasında oluşan sterik engeller nedeniyle yarıiletken yüzeyine adsorplanan boya miktarları azalmaktadır. Bu yüzden güneş pili verimleri düşmektedir. 4-ter bütillsülfanil sübstütüe Pc boyaların (TiOPc3 ve TiOPc4) kullanıldığı DSSC'lerde TiOPc1 ve TiOPc2' ye oranla daha yüksek verimler elde edilmiştir. Bunun nedeni ise S atomunun yapıda bulunması UV-Vis absorbanslarını daha uzun dalga boyuna (kırmızı) kaydırmasıdır. YD2 Por ile karışımları hazırlanan ftalosiyeninlerin ölçüm sonuçlarına bakıldığında optimum karışım oranının YD2:TiOPc 3:1 oranında olduğu görülmektedir. Karışımlarda YD2 oranı arttıkça güneş pillerinin verimlerinde artış olduğu görülmektedir. Ancak YD2:Pc oranının 4:1 olduğu durumda güneş pili verimlerinde ani bir düşüş görülmüştür. Bunun temel nedeni, 5 mmol oranındaki hacimli yapının aggregasyona uğraması ve TiO₂ yüzeyine yeterince boya tutunamamasıdır (Çizelge 5.1).

Çizelge 5.1: Sentezlenen TiOPc'lerin ve YD2 Por ile kokteyl karışımların güneş pili parametreleri.

Boya	Boya Tutma Kapasitesi (x10 ⁻⁸ M)	Akım Yoğunluğu J _{sc} (mA/cm ²)	Açık Devre Potansiyeli (V _{oc})	Fill Faktör (FF)	Verim η (%)
YD2	10,65	16,56	0,89	0,54	7,96
TiOPc1	3,48	13,04	0,70	0,52	4,74
TiOPc2	3,59	10,31	0,87	0,51	4,57
TiOPc3	4,06	10,95	0,83	0,60	5,48
TiOPc4	4,29	11,35	0,84	0,52	4,95
YD2+TiOPc1 (3:1)	5,14	23,03	0,94	0,50	10,82
YD2+TiOPc2 (3:1)	5,36	20,95	0,96	0,52	10,45
YD2+TiOPc3 (3:1)	6,19	19,94	0,87	0,63	10,96
YD2+TiOPc4 (3:1)	6,51	19,78	0,97	0,52	9,97

Bu tezde sonuç olarak 4 adet simetrik olmayan oksotitanyum ftalosiyaninin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen yapılar UV-Vis, FTIR, NMR ve kütle spektroskopisi gibi tekniklerle aydınlatılmıştır. Ticari olarak elde edilen YD2 porfirini ile sentezlenen ftalosiyaninlerin farklı oranlarda karışımları hazırlanmıştır.

Sentezlenen ftalosiyaninler, YD2 porfirin ve hazırlanan karışımlar kullanılarak boya duyarlı güneş hücreleri oluşturulmuş ve güneş pili verimleri incelenmiştir. YD2, TiOPc1, TiOPc2, TiOPc3, TiOPc4 için sırasıyla yüzde 7,96, 4,74, 4,57, 5,48 güneş pili verimi elde edilmiştir. Denemeler sonucu elde edilen optimum karışım oranı YD2:Pc 3:1 olarak bulunmuştur. Optimum karışım oranlarında elde edilen güneş pili verimleri TiOPc1, TiOPc2, TiOPc3 ve TiOPc4 için sırasıyla yüzde 10,82, 10,45, 10,96, 9,97 olduğu görülmüştür.

Elde edilen veriler doğrultusunda porfirin ve ftalosiyaninin karıştırılması sonucu yapıların ayrı ayrı yaptığı absorpsiyonların karışım durumunda azalmadığı, bu karışım yöntemi ile elektromanyetik spektrumun daha geniş bir alanında ışık absorpsiyonunun gerçekleştirilebileceği, bu şekilde iki farklı boya maddesinin birlikte kullanımı ile boya duyarlı güneş pillerinde verimin yükseltilebileceği görülmüştür. Yapılan çalışmanın boya duyarlı güneş pillerinde daha yüksek verimlere ulaşma yolunda yapılacak çalışmalara ışık tutması beklenmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Hasan, M. A., & Sumathy, K.** (2010). Photovoltaic thermal module concepts and their performance analysis: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(7), 1845–1859.
- [2] **Tian, H., & Sun, L.** (2013). Organic Photovoltaics and Dye-Sensitized Solar Cells. In *Comprehensive Inorganic Chemistry II. From Elements to Applications* (Cilt. 8, ss. 567–605). Elsevier Ltd.
- [3] **Barry, N. P. E., & Sadler, P. J.** (2014). 100 years of metal coordination chemistry: From Alfred Werner to anticancer metallodrugs. *Pure and Applied Chemistry*, 86(12), 1897–1910.
- [4] **Urbani, M., Ragoussi, M. E., Nazeeruddin, M. K., & Torres, T.** (2019). Phthalocyanines for dye-sensitized solar cells. *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier B.V.
- [5] **Jenkins, A. D., Stepto, R. F. T., Kratochvil, P., & Suter, U. W.** (1996). Glossary of basic terms in polymer science. *Pure and Applied Chemistry*, 68(12), 2287–2311.
- [6] **Sun, J. Z., Bai, W., Wang, Z., & Tang, B. Z.** (2017). Host-guest supramolecular systems containing AIE-active building blocks. *Comprehensive Supramolecular Chemistry II*, 8, 89–105.
- [7] **Izatt, R. M.** (2007). Charles J. Pedersen: Innovator in macrocyclic chemistry and co-recipient of the 1987 Nobel Prize in chemistry. *Chemical Society Reviews*, 36(2), 143–147.
- [8] **Kingsbury, C. J., & Senge, M. O.** (2021). The shape of porphyrins. *Coordination Chemistry Reviews*, 431, 213760.
- [9] **Ahluwalia, D., Kumar, A., & Warkar, S. G.** (2021). Recent developments in meta-benziporphodimethene: A new porphyrin analogue. *Journal of Molecular Structure*, 1228, 129672.
- [10] **Kadish, K. M., Smith, K. M., & Guillard, R.** (2012). *The Porphyrin Handbook*. (Cilt. 11). Academic Press.
- [11] **Braun, A., & Tcherniac, J.** (1907). Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 40, 2709–2714.
- [12] **Bekaroğlu, Ö.** (2014). History, development, and a new concept of phthalocyanines in Turkey. *Turkish Journal of Chemistry*, 38(6), 903–922.

- [13] **de Diesbach, H., & von der Weid, E.** (1927). Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine. *Helvetica Chimica Acta*, 10(1), 886–888.
- [14] **Robertson, J. M.** (1935). 136. An X-ray study of the structure of the phthalocyanines. Part I. The metal-free, nickel, copper, and platinum compounds. *J. Chem. Soc.*, (0), 615–621.
- [15] **Liu, Y., & Zhu, D.** (2001). Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials. H.S. Nalwa (Der). (ss. 405–438). Burlington: Academic Press.
- [16] **Demir, E., Silah, H., & Uslu, B.** (2022). Phthalocyanine Modified Electrodes in Electrochemical Analysis. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 52(2), 425–461.
- [17] **Huang, C., Wang, K., Sun, J., & Jiang, J.** (2014). Planar binuclear phthalocyanine-containing sandwich-type rare-earth complexes: Synthesis, spectroscopy, electrochemistry, and NLO properties. *European Journal of Inorganic Chemistry*, (9), 1546–1551.
- [18] **de la Torre, G., Vázquez, P., Agulló-López, F., & Torres, T.** (2004). Role of Structural Factors in the Nonlinear Optical Properties of Phthalocyanines and Related Compounds. *Chemical Reviews*, 104(9), 3723–3750.
- [19] **Claessens, C. G., González-Rodríguez, D., Rodríguez-Morgade, M. S., Medina, A., & Torres, T.** (2014). Subphthalocyanines, subporphyrines, and subporphyrins: Singular nonplanar aromatic systems. *Chemical Reviews*, 114(4), 2192–2277.
- [20] **Marks, T. J., & Stojakovic, D. R.** (1978). Large metal ion-centered template reactions. Chemical and spectral studies of the “superphthalocyanine” dioxocyclopentakis(1-iminoisoindolinato)uranium(VI) and its derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, 100(6), 1695–1705.
- [21] **Luan, L., Ding, L., Zhang, W., Shi, J., Yu, X., & Liu, W.** (2013). A naphthalocyanine based near-infrared photosensitizer: Synthesis and in vitro photodynamic activities. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 23(13), 3775–3779.
- [22] **Kobayashi, N.** (2004). Synthesis and Spectroscopic Properties of Phthalocyanine Analogues. *ChemInform*, 35(12).
- [23] **Wang, A., Long, L., & Zhang, C.** (2012). Synthesis of unsymmetrical phthalocyanines: A brief overview. *Tetrahedron*.
- [24] **Rodríguez-Morgade, M. S., Torre, G., & Torres, T.** (2003). 99-Design and Synthesis of Low-Symmetry Phthalocyanines and Related Systems. Kadish, K.M., Smith, K.M., Guillard, R. (Der). The Porphyrin Handbook. (ss. 125-160). Academic Press.
- [25] **Nicolau, M., Cabezon, B., & Torres, T.** (1999). Triazolephthalocyanines: Synthesis, supramolecular organization and physical properties. *Coordination Chemistry Reviews* (Vol. 190–192).

- [26] **Koçak, M., Gürek, A., Gül, A., & Bekaroğlu, Ö.** (1994). Synthesis and Characterization of Phthalocyanines Containing Four 14-Membered Tetraaza Macrocycles. *Chemische Berichte*, 127(2), 355–358.
- [27] **Ishikawa, N., & Kaizu, Y.** (2000). Cation- and Solvent-Induced Formation of Supramolecular Structures Composed of Crown-Ether Substituted Double-Decker Phthalocyanine Radicals. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(44), 10009–10016.
- [28] **Smith, K.** (1982). Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines. *Organometallics*, 1(3), 570.
- [29] **Kobayashi, N., & Fukuda, T.** (2006). *Recent progress in phthalocyanine chemistry: Synthesis and characterization. Functional Dyes*. Elsevier B.V.
- [30] **Timoumi, A., Turkestani, M. K. A., Alamri, S. N., Alamri, H., Ouerfelli, J., & Jamoussi, B.** (2017). Synthesis and characterization of thin films of palladium (II) phthalocyanine and its derivatives using the thermal evaporation technique. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(10), 7480–7488.
- [31] **Kadish, K. M., Smith, K. M., & Guillard, R.** (2012). *The Porphyrin Handbook*. Academic Press.
- [32] **Tomoda, H., Saito, S., & Shiraishi, S.** (1983). Synthesis Of Metallophthalocyanines From Phthalonitrile With Strong Organic Bases. *Chemistry Letters*, 12(3), 313–316.
- [33] **Nemykina, V. N., & Lukyanets, E. A.** (2010). Synthesis of substituted phthalocyanines. *Arkivoc*, 2010(1), 136–208.
- [34] **Barrett, P. A., Dent, C. E., & Linstead, R. P.** (1936). 382. Phthalocyanines. Part VII. Phthalocyanine as a co-ordinating group. A general investigation of the metallic derivatives. *Journal of the Chemical Society*. 1719-1736.
- [35] **Rodríguez-Morgade, S., & Hanack, M.** (1997). Synthesis, Separation and Characterization of the Structural Isomers of Octa-tert-Butylphthalocyanines and Dienophilic Phthalocyanine Derivatives. *Chemistry – A European Journal*, 3(7), 1042–1051.
- [36] **Gounden, D., Nombona, N., & van Zyl, W. E.** (2020) Recent advances in phthalocyanines for chemical sensor, non-linear optics (NLO) and energy storage applications. *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier B.V.
- [37] **Bao, M., Pan, N., Ma, C., Arnold, D. P., & Jiang, J.** (2003). Infrared spectra of phthalocyanine and naphthalocyanine in sandwich-type (na)phthalocyaninato and porphyrinato rare earth complexes: Part 4. The infrared characteristics of phthalocyanine in heteroleptic tris(phthalocyaninato) rare earth complexes. *Vibrational Spectroscopy*, 32(2), 175–184.
- [38] **Srinivasan, N., Haney, C. A., Lindsey, J. S., Zhang, W., & Chait, B. T.** (1999). Investigation of MALDI-TOF Mass Spectrometry of Diverse Synthetic Metalloporphyrins, Phthalocyanines and Multiporphyrin Arrays. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 03(04), 283–291.

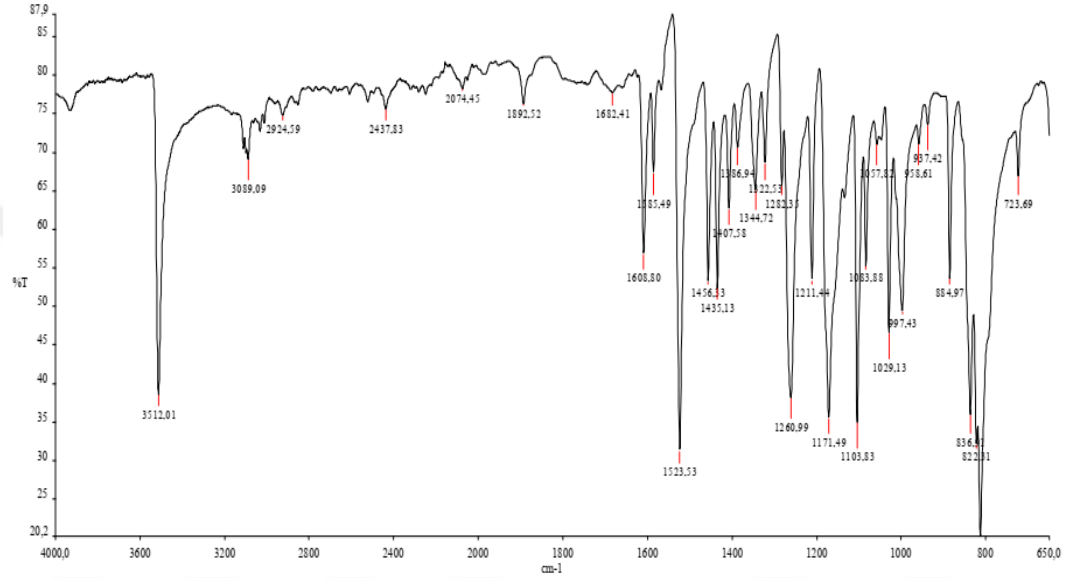
- [39] **Sugumaran, V., Kagdiyal, V., Kumar, R., Sarin, R., Gupta, A. K., Sarpal, A. S., & Basu, B.** (2012). Characterization of Metal Phthalocyanine Catalysts Using Field Desorption Mass Spectrometry. *Petroleum Science and Technology*, 30(3), 278–289.
- [40] **Zhang, X., Kobayashi, N., & Jiang, J.** (2006). NMR spectra of free-base porphine, porphyrazine, phthalocyanine and naphthalocyanine as well as their metal complexes: Density functional calculations. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 64(2), 526–531.
- [41] **Lakowicz, J. R.** (2006). Introduction to Fluorescence BT - Principles of Fluorescence Spectroscopy (ss. 1–26). Boston, MA: Springer US.
- [42] **Erk, P., & Hengelsberg, H.** (2003). 119 - Phthalocyanine Dyes and Pigments. K. M. Kadish, K. M. Smith, & T. P. H. Guillard (Der.). (ss. 105–149). Amsterdam: Academic Press.
- [43] **Bekaroğlu, Ö.** (1996). Phthalocyanines Containing Macrocycles. *Applied Organometallic Chemistry*, 10(8), 605–622.
- [44] **Yang, S., Yu, Y., Gao, X., Zhang, Z., & Wang, F.** (2021). Recent advances in electrocatalysis with phthalocyanines. *Chemical Society Reviews*, 50(23), 12985–13011.
- [45] **Sorokin, A. B.** (2013). Phthalocyanine Metal Complexes in Catalysis. *Chemical Reviews*, 113(10), 8152–8191.
- [46] **Keshipour, S., & Asghari, A.** (2022). A review on hydrogen generation by phthalocyanines. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(26), 12865–12881.
- [47] **Macdonald, I. J., & Dougherty, T. J.** (2001). Basic principles of photodynamic therapy. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 5(2), 105–129.
- [48] **Bonnett, R.** (1995). Photosensitizers of the porphyrin and phthalocyanine series for photodynamic therapy. *Chemical Society Reviews*, 24(1), 19–33.
- [49] **Yahya, M., Nural, Y., & Seferoğlu, Z.** (2022, February 1). Recent advances in the nonlinear optical (NLO) properties of phthalocyanines: A review. *Dyes and Pigments*. Elsevier Ltd.
- [50] **Peisert, H., Biswas, I., Knupfer, M., & Chassé, T.** (2009). Orientation and electronic properties of phthalocyanines on polycrystalline substrates. *physica status solidi (b)*, 246(7), 1529–1545.
- [51] **Mohnani, S., & Bonifazi, D.** (2010). Supramolecular architectures of porphyrins on surfaces: The structural evolution from 1D to 2D to 3D to devices. *Coordination Chemistry Reviews*, 254(19), 2342–2362.
- [52] **Cook, M. J.** (1999). Phthalocyanine thin films. *Pure and Applied Chemistry*, 71(11), 2145–2151.
- [53] **Rollet, F., Morlat-Thérias, S., Gardette, J. L., Fontaine, J. M., Perdereau, J., & Polack, J. D.** (2008). Identification of parameters involved in the photochemically induced degradation of CD-R phthalocyanine dye. *Journal of Cultural Heritage*, 9(3), 234–243.

- [54] **Leszczynski, J., Roy, J. K., & Kar, S.** (2021). Dye-Sensitized Solar Cells: A Brief Historical Perspective and Uses in Multijunction. *Development of Solar Cells-Theory and Experiment*. (ss. 81-98). Springer.
- [55] **Ma, W., Jiao, Y., & Meng, S.** (2014). Predicting energy conversion efficiency of dye solar cells from first principles. *Journal of Physical Chemistry C*, 118(30), 16447–16457.
- [56] **Snaith, H. J.** (2010). Estimating the Maximum Attainable Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 20(1), 13–19.
- [57] **Zhang, L., Yang, X., Wang, W., Gurzadyan, G. G., Li, J., Li, X., ... Sun, L.** (2019). 13.6% Efficient organic dye-sensitized solar cells by minimizing energy losses of the excited state. *ACS Energy Letters*, 4(4), 943–951.
- [58] **Grätzel, M.** (2003). Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4(2), 145–153.
- [59] **Ren, Y., Flores-Díaz, N., Zhang, D., Cao, Y., Decoppet, J.-D., Fish, G. C., ... Grätzel, M.** (2020). Blue Photosensitizer with Copper(II/I) Redox Mediator for Efficient and Stable Dye-Sensitized Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 30(50), 2004804.
- [60] **Noman, M., Ahmad, M. S., & Bai, S.** (2022). *Dye-sensitized solar cells: a comprehensive introduction*. Dye-Sensitized Solar Cells. INC.
- [61] **Kong, F., & Dai, S.** (2006). *Dye-sensitized solar cells*. Progress in Chemistry (Cilt. 18).
- [62] **Calogero, G., Bartolotta, A., Di Marco, G., Di Carlo, A., & Bonaccorso, F.** (2015). Vegetable-based dye-sensitized solar cells. *Chemical Society Reviews*, 44(10), 3244–3294.
- [63] **Çakar, S.** (2017). Yeni yaklaşımlarla tanin esaslı boya duyarlı güneş pillerinin geliştirilmesi. Doktora Tezi. Sakarya Üniversitesi.
- [64] **Nayeripour, M. , & Mansouri, M. , & Waffenschmidt, E. (Der.).** (2020). Solar Cells. IntechOpen.
- [65] **Wuryanti, S.** (2021). The performance of solar cells using chlorophyll dye from *Syzygium paniculatum*. *Clean Energy*, 5(3), 433–440.
- [66] **Lau, K. K. S., & Soroush, M.** (2019). *Overview of dye-sensitized solar cells. Dye-Sensitized Solar Cells: Mathematical Modelling, and Materials Design and Optimization*. Elsevier Inc.
- [67] **Lee, H. J., Leventis, H. C., Haque, S. A., Torres, T., Grätzel, M., & Nazeeruddin, M. K.** (2011). Panchromatic response composed of hybrid visible-light absorbing polymers and near-IR absorbing dyes for nanocrystalline TiO₂-based solid-state solar cells. *Journal of Power Sources*, 196(1), 596–599.
- [68] **García-Iglesias, M., Cid, J. J., Yum, J. H., Forneli, A., Vázquez, P., Nazeeruddin, M. K., ... Torres, T.** (2011). Increasing the efficiency of zinc-phthalocyanine based solar cells through modification of the anchoring ligand. *Energy and Environmental Science*, 4(1), 189–194.

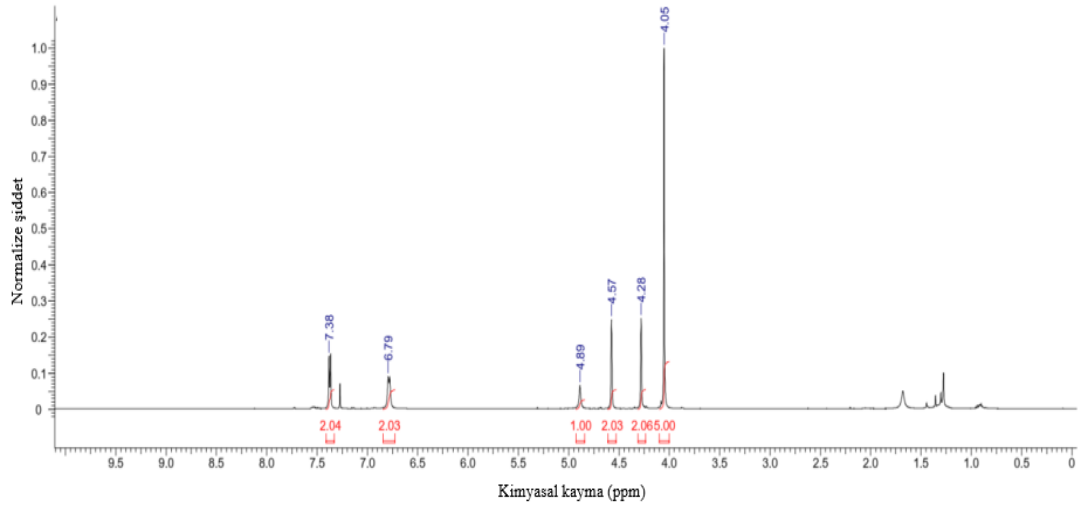
- [69] **Ince, M., Yum, J. H., Kim, Y., Mathew, S., Grätzel, M., Torres, T., & Nazeeruddin, M. K.** (2014). Molecular engineering of phthalocyanine sensitizers for dye-sensitized solar cells. *Journal of Physical Chemistry C*, 118(30), 17166–17170.
- [70] **Yella, A., Lee, H. W., Tsao, H. N., Yi, C., Chandiran, A. K., Nazeeruddin, M. K., ... Grätzel, M.** (2011). Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency. *Science*, 334(6056), 629–634.
- [71] **Sevim, A. M., Çakar, S., Özacar, M., & Gül, A.** (2018). Electrochemical and photovoltaic properties of highly efficient solar cells with cobalt/zinc phthalocyanine sensitizers. *Solar Energy*, 160, 18–24.
- [72] **Nyamori, V. O., & Bala, M. D.** (2008). 1-(4-Bromo-phen-yl)ferrocene. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 64(11).
- [73] **Ömeroğlu, I., Arslan, T., Biyiklioğlu, Z., & Tosun, G.** (2014). Novel pthalocyanines bearing 4-ferrocenylphenoxy substituents and their electrochemistry. *Journal of Organometallic Chemistry*, 749, 261–265

EKLER

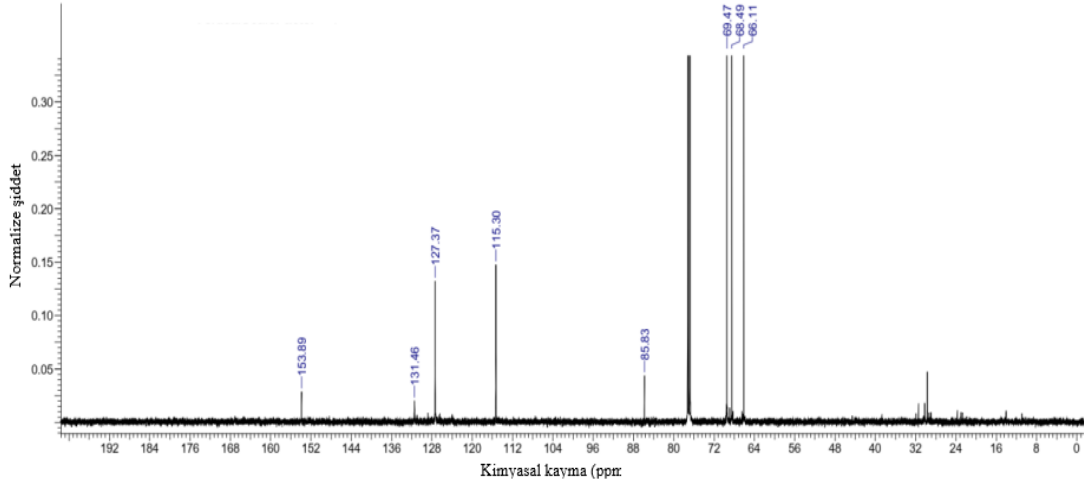
EK A: Sentezlenen bileşiklerin yapısal analiz spektrumları



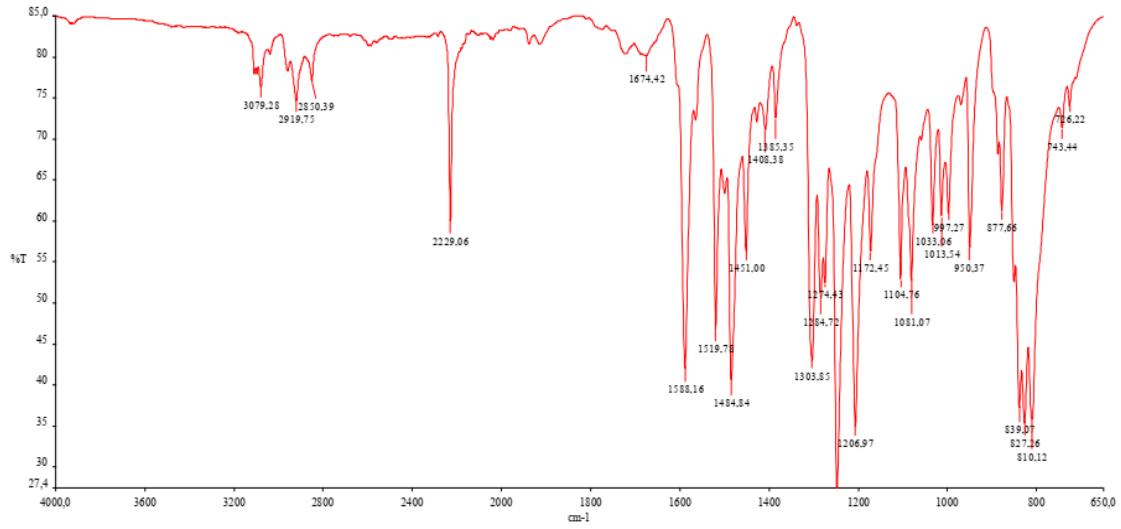
Şekil A.1: 4-Ferrosenil Fenol bileşiğine ait FTIR spektrumu.



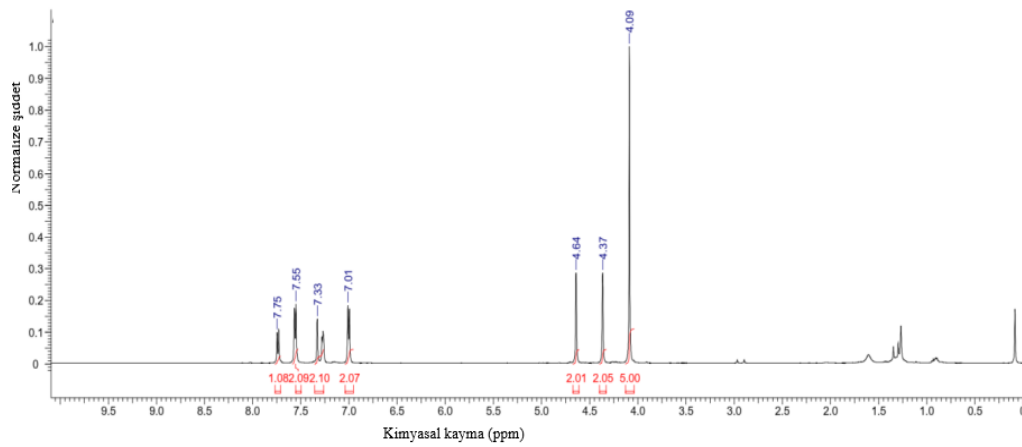
Şekil A.2: 4-Ferrosenil Fenol bileşiğine ait CDCl₃ içinde alınmış ¹H-NMR spektrumu.



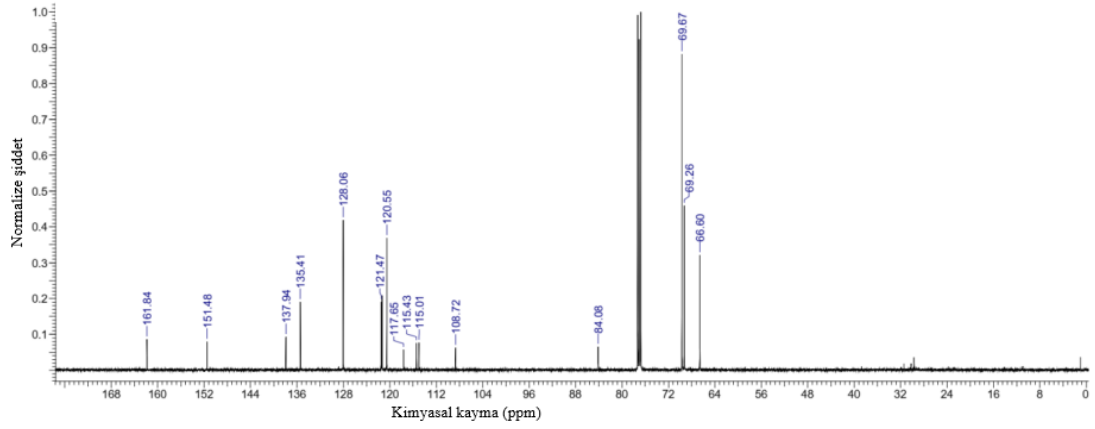
Şekil A.3: 4-Ferrosenil Fenol bileşiğine ait CDCl_3 içinde alınmış ^{13}C -NMR spektrumu.



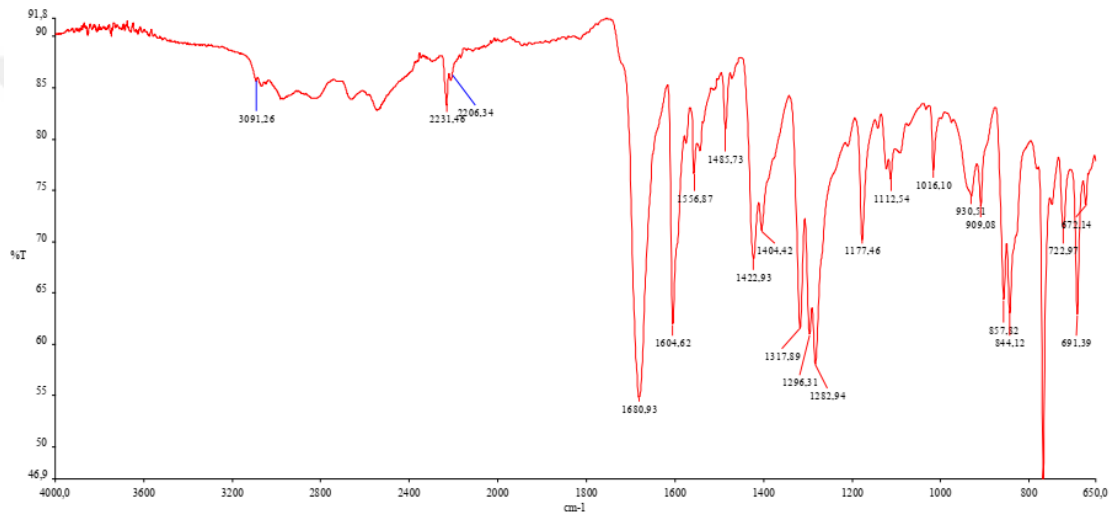
Şekil A.4: 4-(Ferrosenilfeniloksi)ftalonitril (L1) bileşiğine ait FTIR spektrumu.



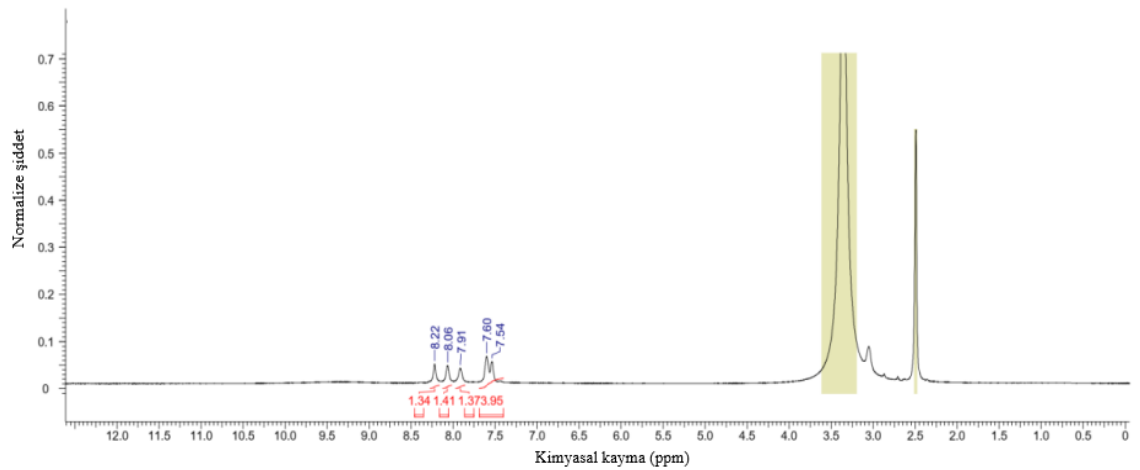
Şekil A.5: 4-(Ferrosenilfeniloksi)ftalonitril (L1) bileşiğine ait CDCl_3 içinde alınmış ^1H -NMR spektrumu.



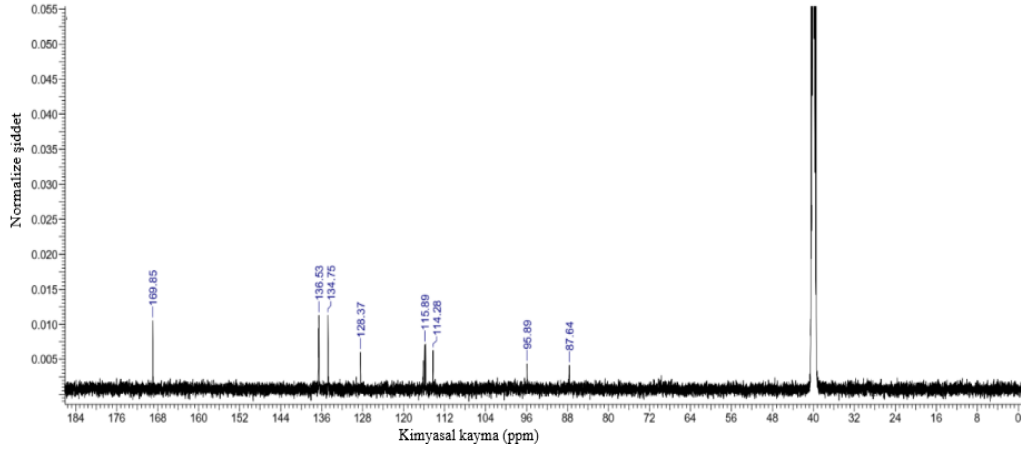
Şekil A.6: L1 bileşiğine ait CDCl_3 içinde alınmış ^{13}C -NMR spektrumu.



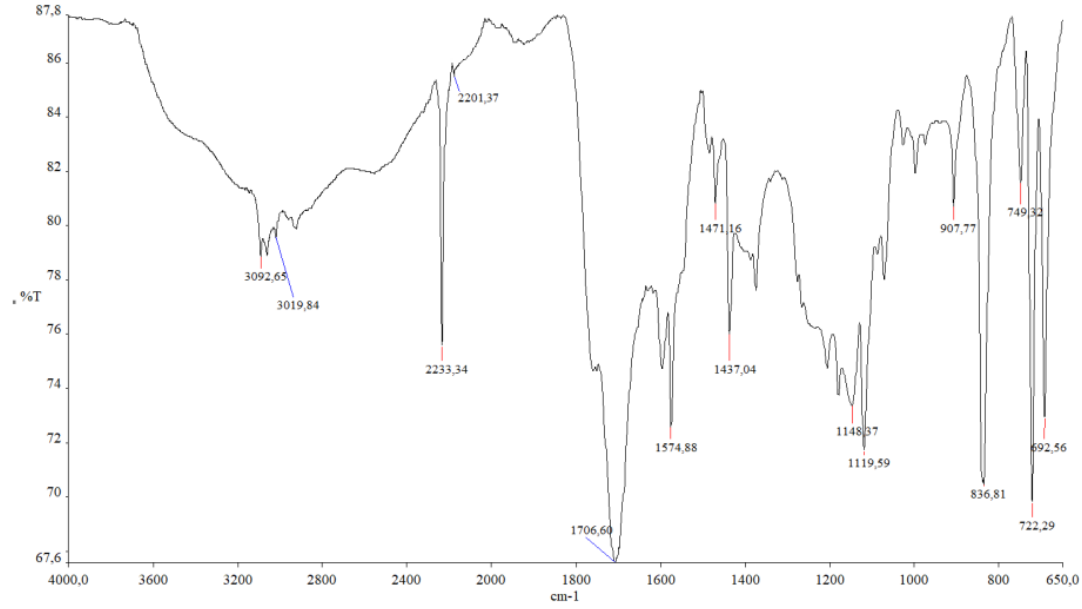
Şekil A.7: 4-(4-karboksifeniletinil)ftalonitril (L2) bileşiğine ait FTIR spektrumu.



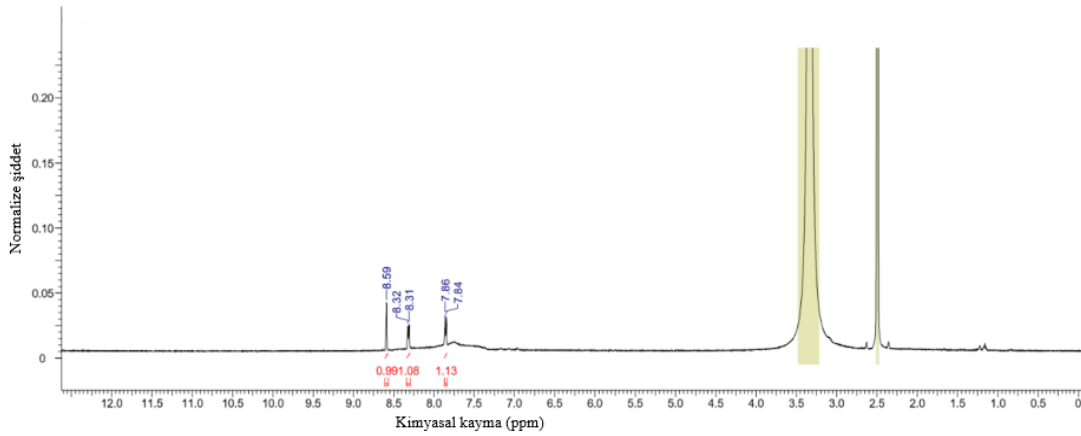
Şekil A.8: 4-(4-karboksifeniletinil)ftalonitril bileşiğine ait DMSO-d_6 içinde alınmış ^1H -NMR spektrumu.



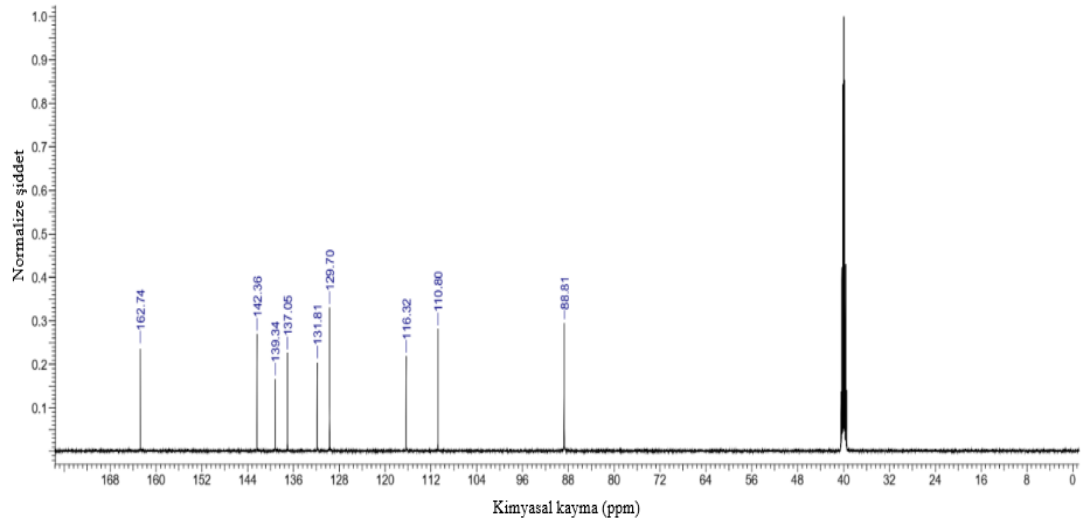
Şekil A.9: 4-(4-karboksifeniletinil)ftalonitril bileşiğine ait DMSO-d₆ içinde alınmış ¹³C-NMR spektrumu.



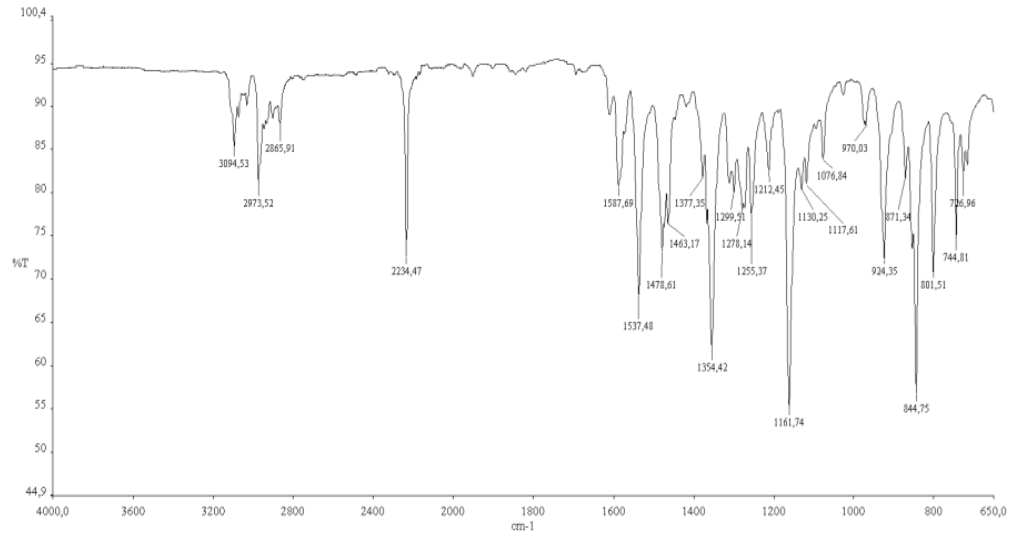
Şekil A.10: 4-(karboksi etinil)ftalonitril (L3) bileşiğine ait FTIR spektrumu.



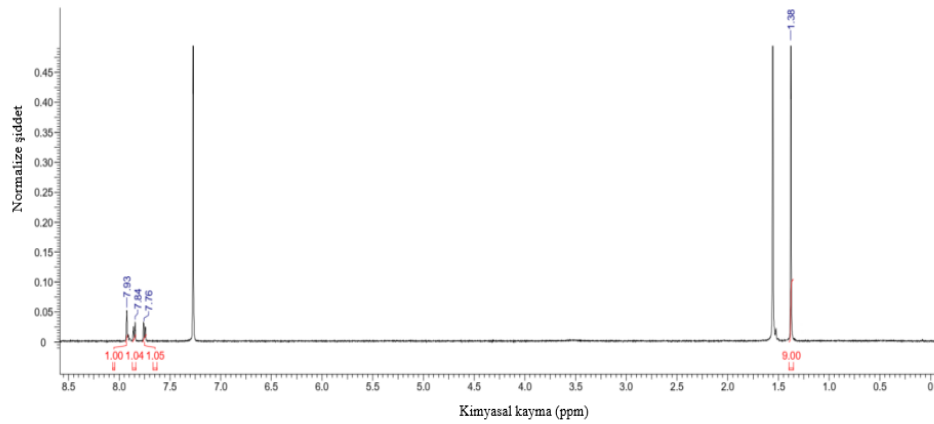
Şekil A.11: 4-(karboksi etinil)ftalonitril bileşiğine ait DMSO-d₆ içinde alınmış ¹H-NMR spektrumu.



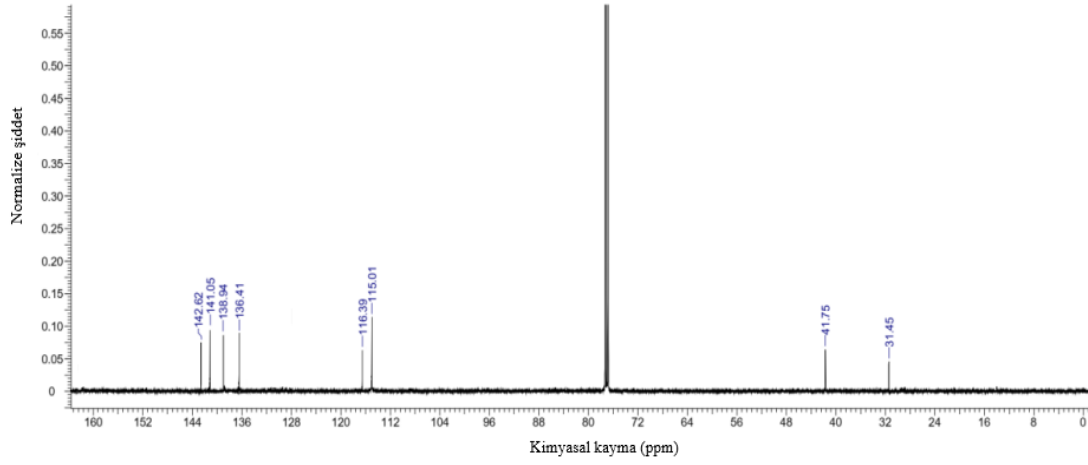
Şekil A.12: 4-(karboksi etinil)ftalonitril bileşiğine ait DMSO-d₆ içinde alınmış ¹³C-NMR spektrumu.



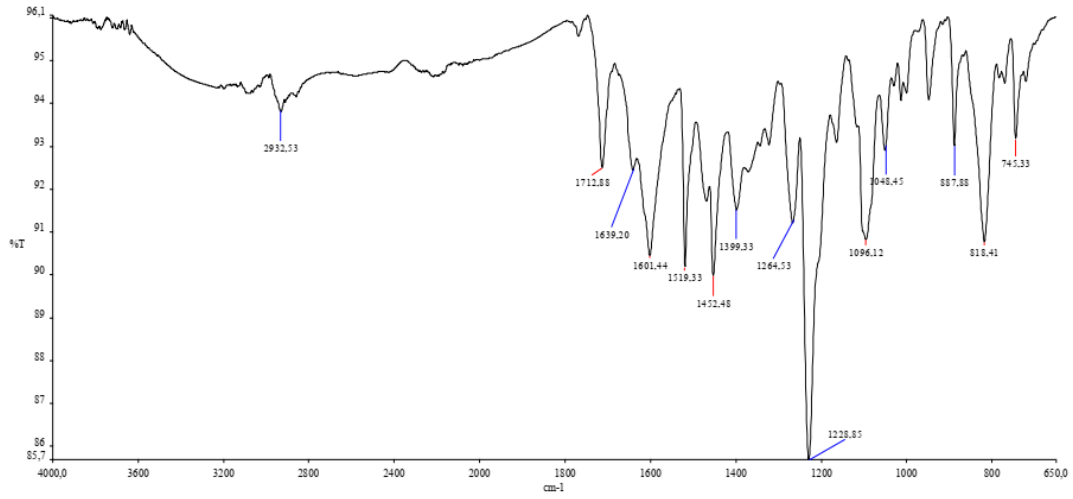
Şekil A.13: 4-(Tert-butil)sülfanil ftalonitril (L4) bileşiğine ait FTIR spektrumu.



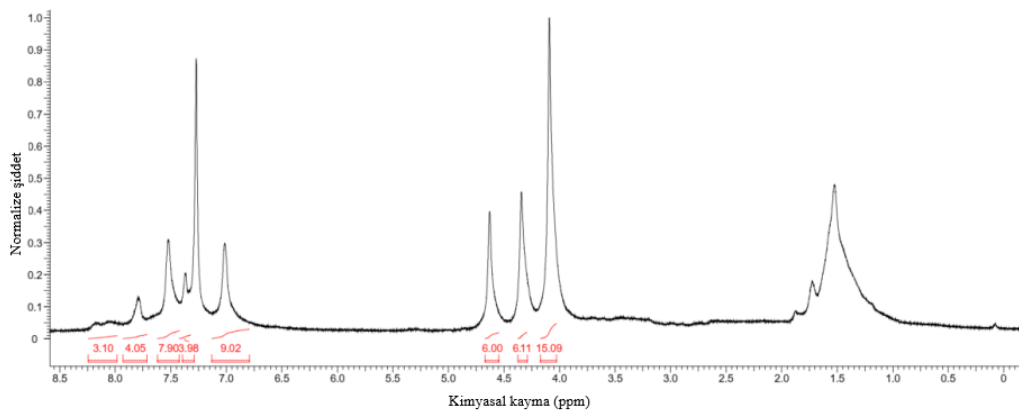
Şekil A.14: L4 bileşiğine ait CDCl₃ içinde alınmış ¹H-NMR spektrumu.



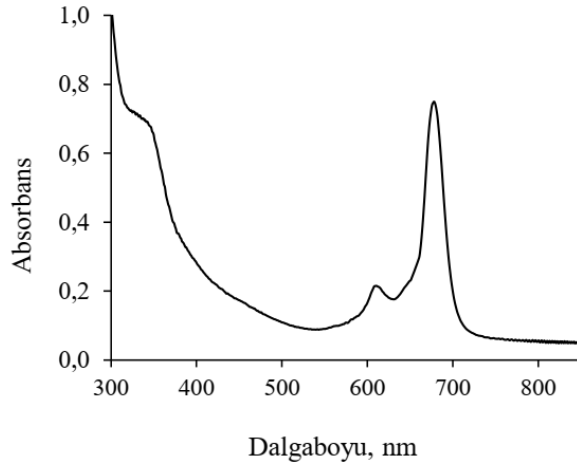
Şekil A.15: L4 bileşiğine ait CDCl_3 içinde alınmış ^{13}C -NMR spektrumu.



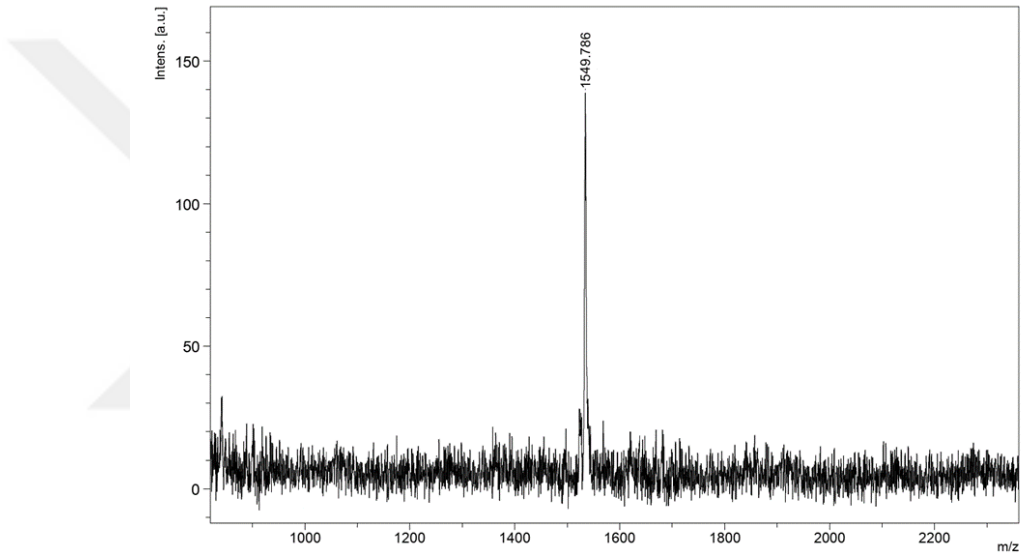
Şekil A.16: TiOPcl bileşiğine ait FTIR spektrumu.



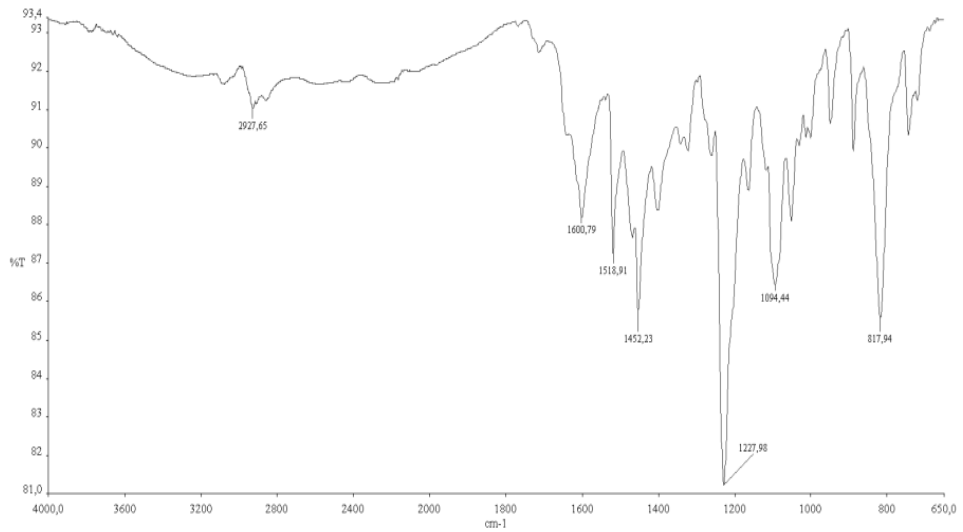
Şekil A.17: TiOPcl bileşiğine ait CDCl_3 içinde alınmış ^1H -NMR spektrumu.



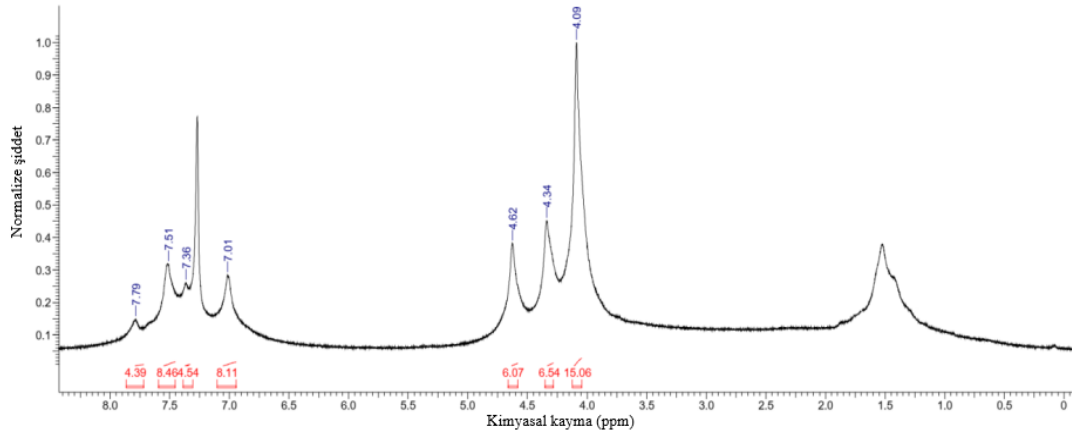
Şekil A.18: TiOPc1 bileşiğine ait THF çözücüsünde alınan UV-Vis spektrumu.



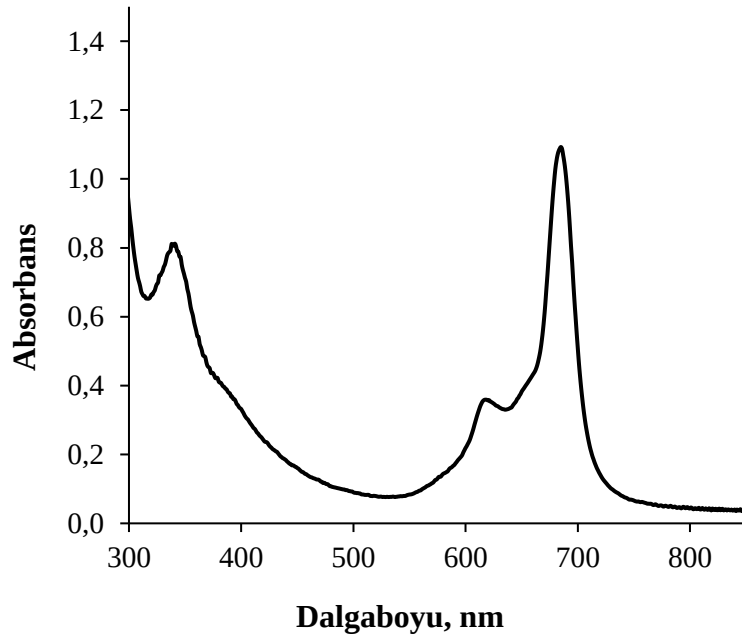
Şekil A.19: TiOPc1 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu (Matrix: DHB).



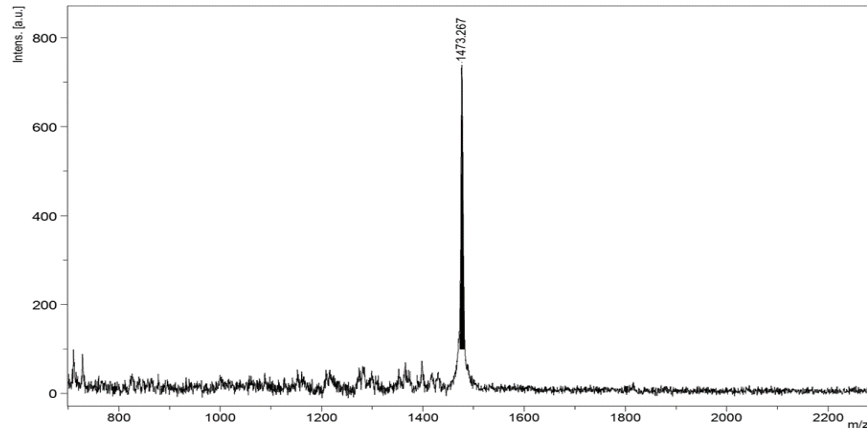
Şekil A.20: TiOPc2 bileşiğine ait FTIR spektrumu.



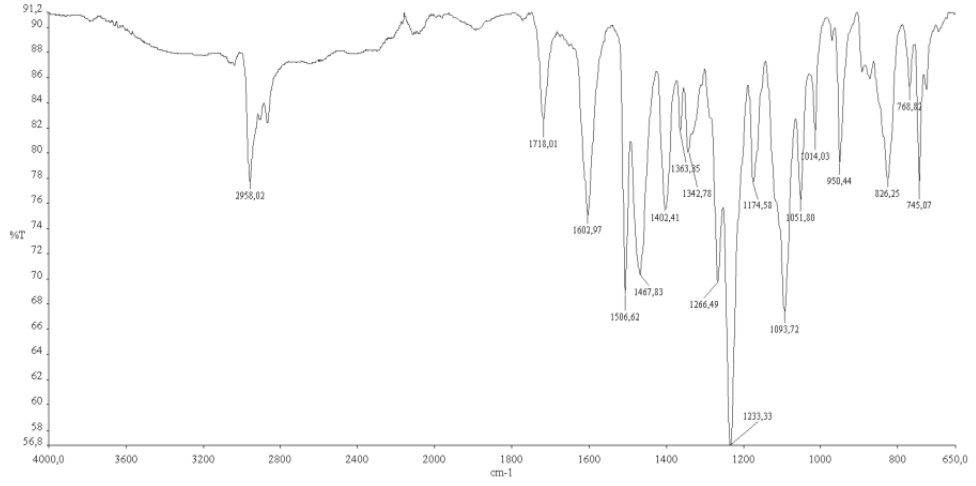
Şekil A.21: TiOPc2 bileşiğine ait CDCl_3 içinde alınmış ^1H -NMR spektrumu.



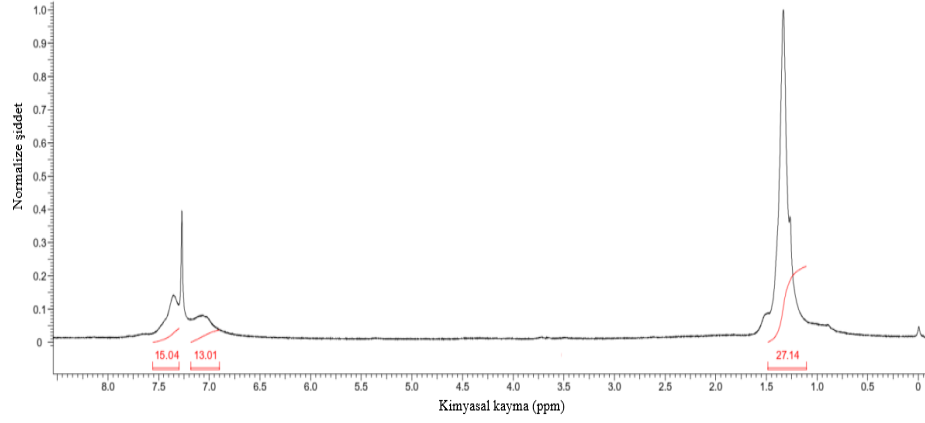
Şekil A.22: TiOPc2 bileşiğine ait THF çözücüsünde alınan UV-Vis spektrumu.



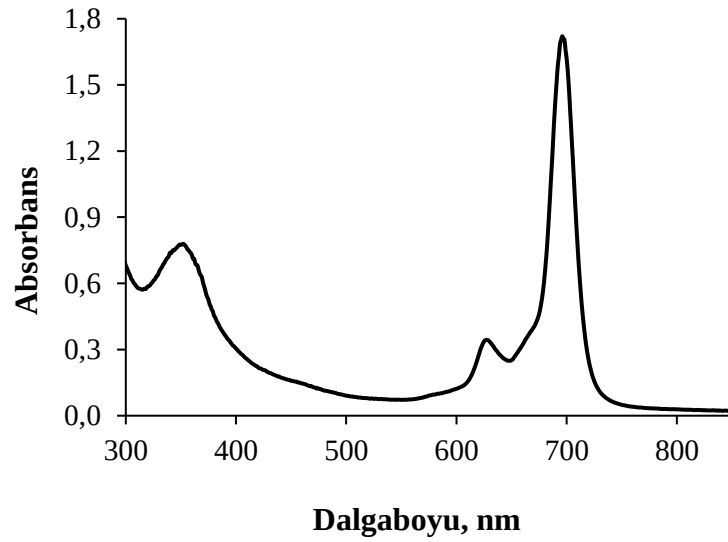
Şekil A.23: TiOPc2 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu (Matrix: DIT).



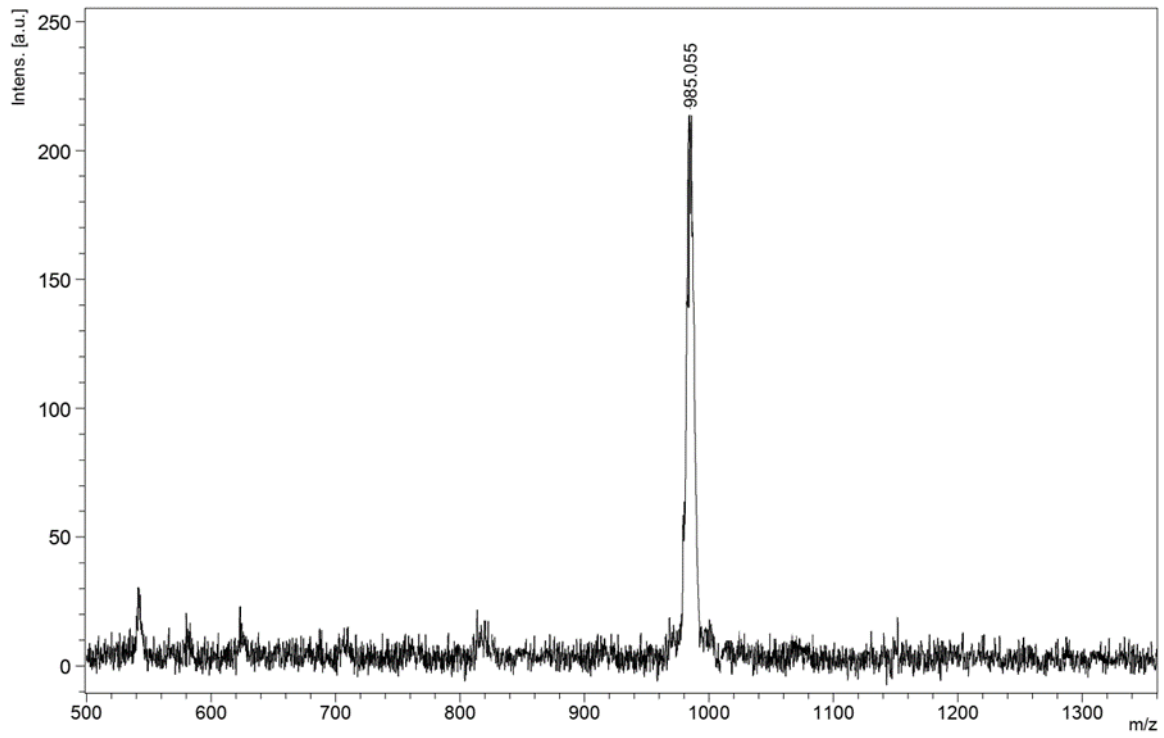
Şekil A.24: TiOPc3 bileşiğine ait FTIR spektrumu.



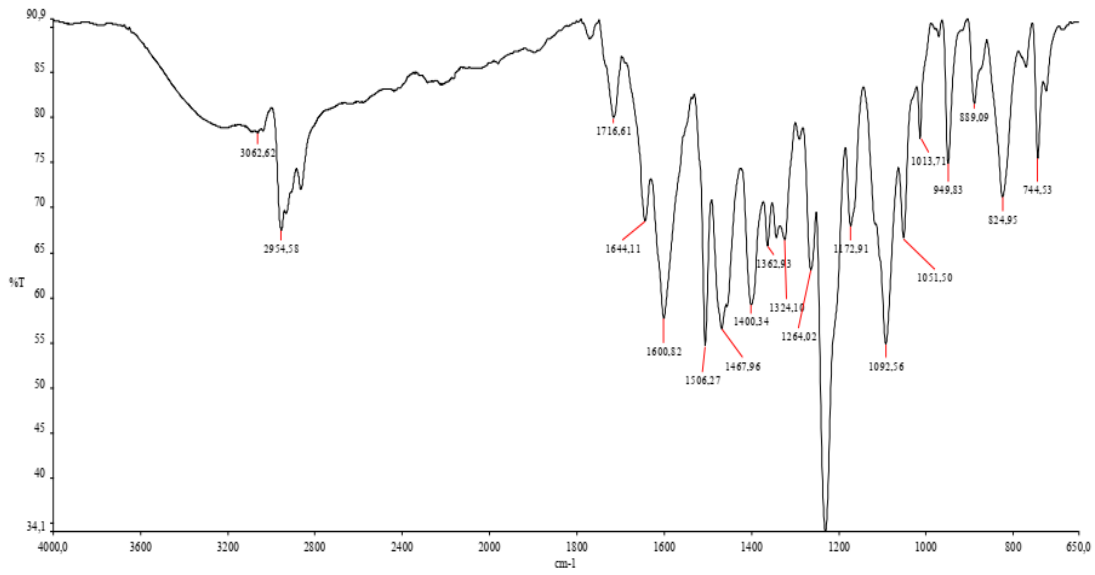
Şekil A.25: TiOPc3 bileşiğine ait CDCl₃ içinde alınmış ¹H-NMR spektrumu.



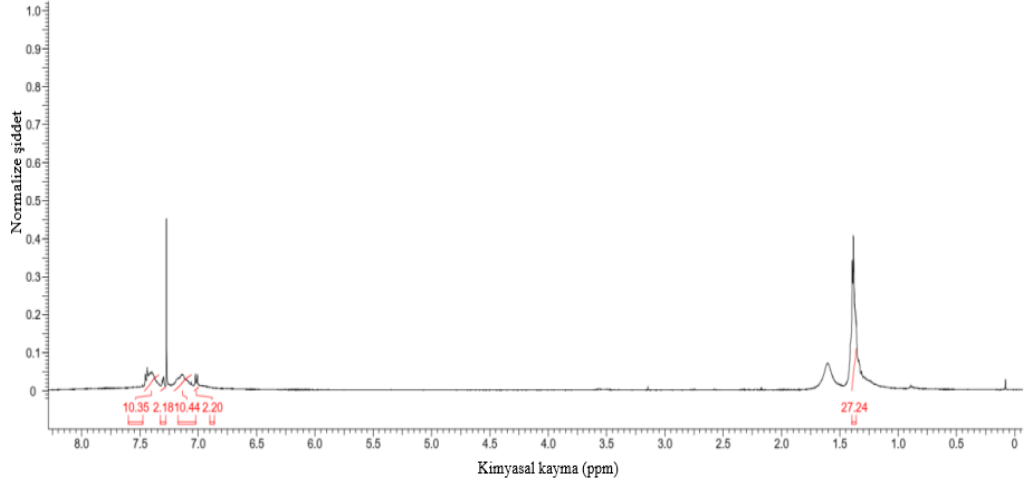
Şekil A.26: TiOPc3 bileşiğine ait THF çözücüsünde alınan UV-Vis spektrumu (1.5x10⁻⁵M).



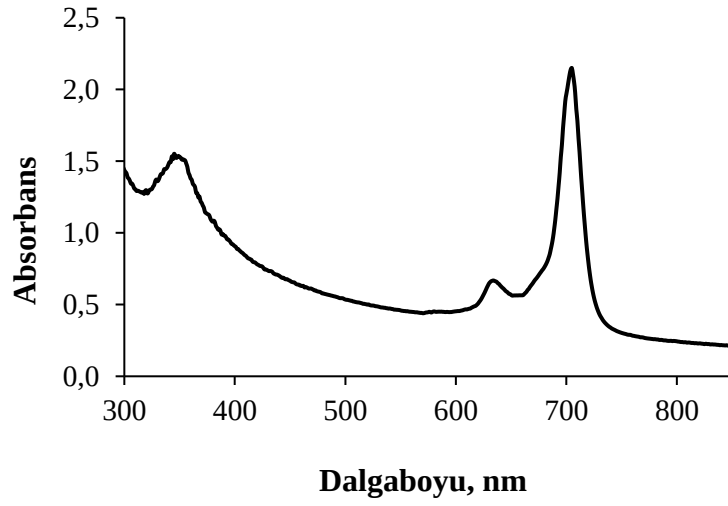
Şekil A.27: TiOPc3 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu (Matrix: DHB).



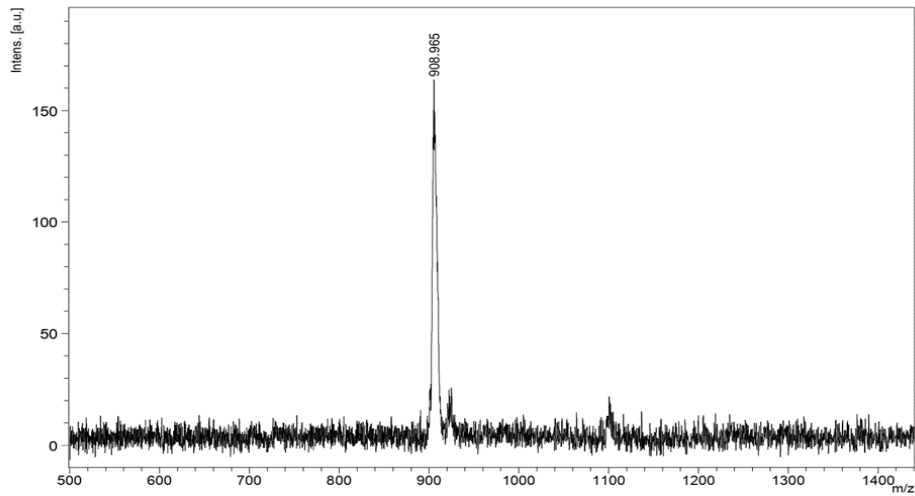
Şekil A.28: TiOPc4 bileşiğine ait FTIR spektrumu.



Şekil A.29: TiOPc4 bileşiğine ait CDCl_3 içinde alınmış ^1H -NMR spektrumu.



Şekil A.30: TiOPc4 bileşiğine ait THF çözücüsünde alınan UV-Vis spektrumu ($1.5 \times 10^{-5}\text{M}$).



Şekil A.31: TiOPc4 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu (Matrix: DHB).



ÖZGEÇMİŞ

- **Ad-Soyad** : Nuray ARSLAN

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lise** : 2015, Pertevniyal Lisesi
- **Lisans** : 2020, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya
- **Yüksek lisans** : 2022, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Programı

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- TÜBİTAK 1001 Araştırma Projesi Bursiyeri; Ftalosiyanimler ve Porfirinlerin Birlikte Kullanıldığı Yüksek Verim Özellikli Boya Duyarlı Güneş Pillerinin Geliştirilmesi.
- İstinye Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Kimya Bölümü Araştırma Görevlisi 2021-.

YÜKSEK LİSANS TEZİNDEN TÜRETİLEN SUNUMLAR:

- **5th Organic Chemistry Congress 2021 (OrgChemTR-5)** – Malatya/Türkiye (14-17 Ekim 2021) **Sözlü Sunum**: Synthesis and Characterization of Novel Mono Alknyl Carboxylic Acid Substituted Zinc(II) and Ti(IV)Phthalocyanines.