

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI ÇAPA GRUBU İÇEREN 4,5-DİAZAFLUORENLERİN VE
RUTENYUM KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU, BOYA DUYARLI GÜNEŞ PİLİ
UYGULAMALARI

Caner CEBECİ

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Anorganik Kimya Programı

Danışman

Prof. Dr. İbrahim ERDEN

Şubat, 2023

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FARKLI ÇAPA GRUBU İÇEREN 4,5-DİAZAFLUORENLERİN VE
RUTENYUM KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU,
BOYA DUYARLI GÜNEŞ PİLİ UYGULAMALARI**

Caner CEBECİ tarafından hazırlanan tez çalışması 16.02.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Programı **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. İbrahim ERDEN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. İbrahim ERDEN, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Muhammet Kasım ŞENER, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. İbrahim ÖZÇEŞMECİ, Üye
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ali ERDOĞMUŞ, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ayfer KALKAN BURAT, Üye
İstanbul Teknik Üniversitesi

Danışmanım Prof. Dr. İbrahim ERDEN sorumluluğunda tarafımca hazırlanan “Farklı Çapa Grubu İçeren 4,5-Diazafluorenlerin ve Rutenyum Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Boya Duyarlı Güneş Pili Uygulamaları” başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Caner CEBECİ

İmza



Bu doktora tez çalışması, BİDEB 2211-C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Doktora Burs Programı ile Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) ve 100/2000 Öncelikli Alanlar Burs Programı ile Yükseköğretim Kurulu (YÖK) tarafından desteklenmiştir.



Evren'e...

TEŞEKKÜR

Doktora öğrenimim boyunca sağladığı olanaklar ve destekleri için tez danışmanım Prof. Dr. İbrahim ERDEN'e;

Boya duyarlı güneş pili uygulamalarında birlikte çalışma olanağı bulduğumuz Sakarya Üniversitesi öğretim üyeleri Doç. Dr. Emre GÜZEL'e, Dr. Öğr. Üyesi Barış Seçkin ARSLAN'a, Prof. Dr. İlkey ŞİŞMAN'a ve Prof. Dr. Mehmet NEBİOĞLU'na;

DFT çalışmalarındaki katkıları için Doç. Dr. Arzu HATİPOĞLU'na ve Arş. Gör. Şeyda AYDOĞDU'ya;

Tüm destekleri için değerli arkadaşım Dr. Tayfun ACAR'a ve Biyomühendislik bölümü doktora öğrencisi Seçil KAYA'ya;

Doktora öğrenimim sırasında BİDEB 2211-C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Doktora Burs Programı kapsamında sağladığı burs için Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) ve 100/2000 Öncelikli Alanlar Burs Programı kapsamında sağladığı burs için Yükseköğretim Kurulu'na (YÖK) teşekkür ederim.

Caner CEBECİ

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ	viii
KISALTMA LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ	xii
TABLO LİSTESİ	xvii
ÖZET	xviii
ABSTRACT	xx
1 GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.1.1 Boyar Duyarlı Güneş Pilleri	1
1.1.2 Boya Duyarlı Güneş Pili Uygulamalarında 4,5-Diazafluoren Molekülleri.....	6
1.2 Tezin Amacı	12
1.3 Hipotez	17
2 GENEL BİLGİ	19
2.1 4,5-Diazafluoren	19
2.1.1 4,5-Diazafluoren'in Sentezi	19
2.1.2 4,5-Diazafluorenlerin Uygulama Alanları.....	23
2.2 Boya Duyarlı Güneş Pilleri	39
2.2.1 Pilin Çalışma Prensibi	39
2.2.2 Cihazın Genel Hazırlanış Yöntemi.....	40
2.2.3 Ölçümlerin Yapılışı ve Cihaz Karakterizasyonu	43
3 DENEYSEL ve TEORİK ÇALIŞMALAR	46
3.1 Kullanılan Kimyasallar, Cihazlar ve Programlar	46
3.2 Başlangıç Maddeleri, Ligandlar ve Rutenyum Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu	47
3.2.1 Başlangıç Maddelerinin Sentezi ve Karakterizasyonu	47
3.2.2 Ligandların Sentezi ve Karakterizasyonu.....	52
3.2.3 [Ru(bpy) ₂ (C1-C6)] Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu	74
3.2.4 [Ru(C1-C6) ₂ (NCS) ₂] Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu	85
3.3 Ligand ve Komplekslerin UV-vis Spektrumları.....	96
3.4 DSC'lerin Üretimi	98

3.4.1 C1-C4 Serisi ile Yapılan DSC Çalışmaları	98
3.4.2 C5 ve C6 Serisi ile Yapılan DSC Çalışmaları	101
3.5 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi Çalışmaları	105
3.5.1 Optimum Geometrik Yapılar	105
3.5.2 Moleküler Elektrostatik Potansiyel Yüzeyleri.....	106
3.5.3 HOMO-LUMO Diyagramları.....	109
4 SONUÇ VE ÖNERİLER	112
4.1 Sonuçlar.....	112
4.1.1 Sentezlenen Boyaların Absorpsiyon Spektrumlarının Değerlendirilmesi.....	112
4.1.2 Sentezlenen Boyaların HOMO-LUMO Diyagramlarının Değerlendirilmesi.....	114
4.1.3 Sentezlenen Boyaların DSC Performanslarının Değerlendirilmesi.....	116
4.1.4 Tartışma.....	120
4.2 Öneriler.....	122
4.2.1 Daf Ligand Tasarımı.....	122
4.2.2 Standart Boyanın PCE Değerinin Geliştirilmesi	124
4.2.3 Gelecek Yıllarda Başka Neler Yapılabilir?	125
KAYNAKÇA	126
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	136

SİMGE LİSTESİ

°C	Celsius
ν	Gerilme Bandı
η	Güç Dönüşüm Verimliliği (PCE)
δ	Kimyasal Kayma
μm	Mikrometre
μM	Mikromolar
Δ	Sıcaklık
%	Yüzde



KISALTMA LİSTESİ

3,3'-dcbpy	3,3'-Dikarboksi-2,2'-Bipiridin
5,(6)-Kloro-Phen	5,(6)-Kloro-1,10-fenantrolin
5,(6)-Metoksi-Phen	5,(6)-Kloro-1,10-fenantrolin
A	Alan
A549	Akciğer Kanseri Hücre Hattı
ALT	Alanin Transaminaz
AM	Hava Kütlesi
AST	Aspartat Transaminaz
ATR	Azaltılmış Toplam Yansıma
BBA	4-Boronobenzaldehit
BMII	1-Bütil-3-Metil-İmidazolyum İyodür
Bpy	2,2'-Bipiridin
CA	Sertleştirme Ajanı
cd	Kandela
CDCA	Kenodeoksikolik Asit
cm	Santimetre
CT-DNA	Dolaşımdaki Tümör DNAsı
Daf	4,5-Diazafluoren
Dafh	4,5-Diazafluoren-9-hidrazon
Dafo	4,5-diazafluoren-9-on
Dafol	4,5-diazafluoren-9-ol
Dcbpy	4,4'-Dikarboksi-2,2'-bipiridin
DCM	Diklorometan
DFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
DHBA	3,4-Dihidroksibenzaldehit
DMF	Dimetilformamid
DNA	Deoksiribonükleik Asit
DSC	Boya Duyarlı Güneş Pili
EDTA	Etilendiamin Tetraasetik Asit
EPA	Çevre Koruma Ajansı
ESI	Elektron Sprey İyonizasyonu
EtOH	Etanol
eV	Elektronvolt
FF	Dolum Faktörü
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi
FTO	Florür Katkılı Kalay Oksit
FV	Fotovoltaik
GBCA	Gadolinyum Bazlı Kontrast Ajanı
HBA	4-Hidroksibenzaldehit
HCP	Yüksek Performanslı Polimer

HDMBA	4-Hidroksi-3,5-dimetoksibenzaldehit
HeLa	Ölümsüz Hücre Hattı (Henrietta Lacks)
HEPG2	Karaciğer Kanseri Hücre Hattı
HMBA	4-Hidroksi-3-metoksibenzaldehit
HOMO	En Yüksek Dolu Moleküler orbital
I	Akım
I_m	Maksimum Akım
IPCE	Fotonun Akım Dönüşüm Verimliliği
J	Akım Yoğunluğu
J_{sc}	Kısa Devre Akım Yoğunluğu
LCMS	Sıvı Kromatografisi Kütle Spektroskopisi
LEC	Işık Yayan Elektrokimyasal Hücre
lm	Lümen
LOD	Tespit Limiti
LUMO	En Düşük Boş Moleküler Orbital
MALDI	Matriks-Destekli Lazer Desorpsiyon/İyonizasyonu
MCF-7	Meme Kanseri Hücre Hattı
MDA-MB-231	İnsan Meme Kanseri Hücre Hattı
MeOH	Metanol
mg	Miligram
mL	Mililitre
MLCT	Metalden Liganda Yük Transferi
mm	Milimetre
mM	Milimol
MRI	Manyetik Rezonans Görüntüleme
MS	Kütle Spektroskopisi
Nitrophen	5-Nitro-1,10-fenantrolin
NLO	Lineer Olmayan Optik
nm	Nanometre
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
OLED	Organik Işık Yayan Diyot
PC3	Prostat Kanseri Hücre Hattı
PCE	Güç Dönüşüm Verimliliği
Phen	1,10-Fenantrolin
Phenkinon	1,10-Fenantrolin-5,6-kinon
PhOLED	Fosforesan Organik Işık Yayan Diyot
PI	Poliimit
P_{in}	Gelen Işık Şiddeti
PLED	Polimer Işık Yayan Diyot
P_m	Maksimum Güç
ppm	Milyonda Bir Birim
PPV	p-Fenilen Vinilen
PTSA	p-Toluensülfonik asit
PU	Poliüretan

QTOF	Kuadrupol Uçuş Zamanlı
ROS	Reaktif Oksijen Türleri
TCO	Saydam İletken Oksit
T_g	Camsı Geçiş Sıcaklığı
TOF	Uçuş Zamanlı
UV-vis	Mor Ötesi-Görünür Bölge
V	Voltaj
V_m	Maksimum Voltaj
V_{oc}	Açık Devre Voltaj
W	Watt
WHO	Dünya Sağlık Örgütü



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1	DSC'lerin temel cihaz mimarisi	2
Şekil 1.2	CN-köprülü trinükleer Ru(II) kompleksi.....	2
Şekil 1.3	N3, N749 ve N719 boyaalarının yapıları ve PCE'leri	3
Şekil 1.4	C106, HIS-2, TFRS-52 ve PRT-22 rutenyum kompleksi boyaaların yapıları ve PCE'leri.....	4
Şekil 1.5	[Ru(dcbpy) ₂ (dafo)](CN) ₂ ve [Ru(dcbpy) ₂ (dafo)](NCS) ₂ komplekslerinin yapıları	6
Şekil 1.6	S1-S4 komplekslerinin yapıları.....	7
Şekil 1.7	K20, K45 ve K47 komplekslerinin yapıları.....	8
Şekil 1.8	K30 ve K51 komplekslerinin yapıları	8
Şekil 1.9	[Ru(bpy) ₂ (dfm)] ²⁺ ve [Ru(bpy) ₂ (defm)] ²⁺ kompleksleri.....	9
Şekil 1.10	P1, P2, Ru-P1, Ru-P2 kodlu ligand ve komplekslerin yapıları.....	10
Şekil 1.11	[Co(dafo) ₃] ^{3+/2+} kompleksi.....	10
Şekil 1.12	Yüksek lisans tezindeki ligand ve rutenyum kompleksleri	11
Şekil 1.13	Tasarlanan Daf türevi ligandlar.....	13
Şekil 1.14	Daf türevi ligandların rutenyum bipiridin kompleksleri.....	15
Şekil 1.15	Daf türevi ligandların rutenyum izotiyosiyanat kompleksleri	16
Şekil 2.1	İlk Dafo sentezi	19
Şekil 2.2	Druey ve Schmidt tarafından 1950 yılında yayınlanan Daf sentezinin aşamaları	20
Şekil 2.3	Phenkinon sentezi veriminin geliştirilmesi	21
Şekil 2.4	Eckhard ve Summers tarafından geliştirilen Dafo sentezi	21
Şekil 2.5	Phenkinon'dan Dafo'ya daha yüksek verimli sentez yöntemi	22
Şekil 2.6	Pt (II) ve Pd (II) kompleksleri yapılan daf türevi ligand	24
Şekil 2.7	Monosakkarit türevli Daf ligandlarının bakır kompleksleri	24
Şekil 2.8	[Ag(daf)(phen)]NO ₃ kompleksinin yapısı	24
Şekil 2.9	Rodamin türevli Daf molekülü	25
Şekil 2.10	Antikanser özellikleri araştırılan Daf türevi moleküller	26
Şekil 2.11	Antioksidan ve antibakteriyel aktiviteleri araştırılan Daf türevi Ru, Rh ve Ir kompleksleri.....	26
Şekil 2.12	L ve DFSB kodlu Daf türevi bileşikler	27
Şekil 2.13	Zn ²⁺ sensörü Daf türevi molekül	27

Şekil 2.14 Hg ²⁺ sensörü yapılan Daf türevi oligomerler	28
Şekil 2.15 H ₂ O ₂ sensörü Gd-SCL kompleksinin önerilen yapısı	29
Şekil 2.16 Fenilboronik asidin fenole dönüşüm mekanizması	30
Şekil 2.17 (TPA-DAF) ₃ makrospirosiklik oligomeri, Flrpic ve TAPC	31
Şekil 2.18 [Ir(ppy) ₂](ECAF, EHCAF, PCAF)]PF ₆ kompleksleri	32
Şekil 2.19 [Cu(POP)(ECAF, EHCAF, PCAF)]PF ₆ Kompleksleri	33
Şekil 2.20 PF8- <i>co</i> -DAF8 polimerinin yapısı	33
Şekil 2.21 OLED çalışması yapılan nötral Pt kompleksleri.....	34
Şekil 2.22 Daf türevi monomerlerden elde edilen poliimitler.....	35
Şekil 2.23 Spiro ksanten türevi 4,5-diazafluoren monomerleri	35
Şekil 2.24 9,9'-Di(4-hidroksifenil)-9-1 <i>H</i> -4,5-Diazafluoren	36
Şekil 2.25 Epoksi reçinede kullanılan Daf içerikli DEPFS kodlu madde.....	37
Şekil 2.26 Kompleks 3'ün molekül yapısı	37
Şekil 2.27 Meso-N,B-C katalizöründeki Daf türevi bileşik	38
Şekil 2.28 Wacker tipi oksidasyonda kullanılan Daf-Pd kompleksi.....	39
Şekil 2.29 DSC'nin çalışma prensibi B: boya, E: elektrolit.....	39
Şekil 2.30 Surlyn filmin çalışma elektroduna örnek yerleşimi.....	43
Şekil 2.31 Karanlık ve aydınlık ölçüm arasındaki farkın örnek gösterimi	44
Şekil 2.32 Örnek akım-voltaj grafiği	45
Şekil 3.1 Phen bileşiğine ait ATR-FTIR spektrumu	49
Şekil 3.2 Dafo bileşiğine ait ATR-FTIR spektrumu	49
Şekil 3.3 Dafh bileşiğine ait ATR-FTIR spektrumu	50
Şekil 3.4 Cis-(bpy) ₂ RuCl ₂ ·2H ₂ O sentezi	51
Şekil 3.5 Cis-(bpy) ₂ RuCl ₂ ·2H ₂ O kompleksine ait ATR-FTIR spektrumu	51
Şekil 3.6 Bpy ligandına ait ATR-FTIR spektrumu	52
Şekil 3.7 4,5-Diazafluoren ligandlarının sentezi.....	53
Şekil 3.8 C1 Ligandına ait ATR-FTIR spektrumu	55
Şekil 3.9 C1 ligandına ait ¹ H NMR spektrumu	55
Şekil 3.10 C1 ligandının ¹³ C NMR spektrumu	56
Şekil 3.11 C1 Ligandına ait QTOF-LCMS spektrumu.....	57
Şekil 3.12 DHBA bileşiğine ait ATR-FTIR spektrumu	58
Şekil 3.13 C2 ligandına ait ATR-FTIR spektrumu.....	58
Şekil 3.14 C2 ligandına ait ¹ H NMR spektrumu	59
Şekil 3.15 C2 ligandına ait QTOF-LCMS spektrumu	59

Şekil 3.16 FFBA bileşiğine ait ATR-FTIR spektrumu	60
Şekil 3.17 C3 ligandına ait ATR-FTIR spektrumu.....	61
Şekil 3.18 C3 ligandına ait ^1H NMR spektrumu	62
Şekil 3.19 C3 ligandına ait QTOF-LCMS spektrumu	62
Şekil 3.20 C3 ligandına ait kromatogramı.....	63
Şekil 3.21 HBA bileşiğine ait ATR-FTIR spektrumu.....	64
Şekil 3.22 C4 ligandına ait ATR-FTIR spektrumu.....	64
Şekil 3.23 C4 ligandına ait ^1H NMR spektrumu	65
Şekil 3.24 C4 ligandına ait ^{13}C NMR spektrumu.....	66
Şekil 3.25 C4 ligandına ait QTOF-LCMS spektrumu	66
Şekil 3.26 HMBA bileşiğine ait ATR-FTIR spektrumu.....	67
Şekil 3.27 C5 ligandına ait ATR-FTIR spektrumu.....	68
Şekil 3.28 C5 ligandına ait ^1H NMR spektrumu	69
Şekil 3.29 C5 ligandına ait ^{13}C NMR spektrumu.....	70
Şekil 3.30 C5 ligandına ait LCMS spektrumu	71
Şekil 3.31 HD MBA bileşiğine ait ATR-FTIR spektrumu	72
Şekil 3.32 C6 ligandına ait ATR-FTIR spektrumu.....	72
Şekil 3.33 C6 ligandına ait ^1H NMR spektrumu	73
Şekil 3.34 C6 ligandına ait QTOF-LCMS spektrumu	74
Şekil 3.35 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{C1-C6})]$ komplekslerinin sentezi	75
Şekil 3.36 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{C1}]$ kompleksine ait ATR-FTIR spektrumu	76
Şekil 3.37 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{C1}]$ kompleksine ait MALDI-TOF spektrumu	76
Şekil 3.38 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{C2}]$ kompleksine ait ATR-FTIR spektrumu	77
Şekil 3.39 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{C2}]$ kompleksine ait MALDI-TOF spektrumu.....	78
Şekil 3.40 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{C3}]$ kompleksine ait ATR-FTIR spektrumu	79
Şekil 3.41 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{C3}]$ kompleksine ait MALDI-TOF spektrumu	79
Şekil 3.42 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{C4}]$ kompleksine ait ATR-FTIR spektrumu.....	80
Şekil 3.43 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{C4}]$ kompleksine ait MALDI-TOF spektrumu	81
Şekil 3.44 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{C5}]$ kompleksine ait ATR-FTIR spektrumu.....	82
Şekil 3.45 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{C5}]$ kompleksine ait LCMS spektrumu.....	82
Şekil 3.46 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{C5}]$ kompleksine ait LCMS spektrumu.....	83
Şekil 3.47 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{C6}] \cdot 2\text{PF}_6$ Kompleksinin ATR-FTIR Spektrumu.....	84
Şekil 3.48 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{C6}] \cdot \text{PF}_6$ Kompleksinin LCMS Spektrumu	84
Şekil 3.49 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{C6}]$ kompleksine ait LCMS spektrumu.....	85

Şekil 3.50	[Ru(C1-C6) ₂ (NCS) ₂] komplekslerinin sentezi.....	86
Şekil 3.51	NH ₄ SCN tuzuna ait ATR-FTIR spektrumu.....	87
Şekil 3.52	[Ru(C1) ₂ (NCS) ₂] kompleksine ait ATR-FTIR spektrumu	88
Şekil 3.53	[Ru(C2) ₂ (NCS) ₂] kompleksine ait ATR-FTIR Spektrumu.....	89
Şekil 3.54	[Ru(C2) ₂ (NCS) ₂] kompleksine ait MALDI-TOF spektrumu	89
Şekil 3.55	[Ru(C3) ₂ (NCS) ₂] kompleksine ait ATR-FTIR spektrumu	90
Şekil 3.56	[Ru(C3) ₂ (NCS) ₂] kompleksine ait MALDI-TOF spektrumu	91
Şekil 3.57	[Ru(C4) ₂ (NCS) ₂] kompleksine ait ATR-FTIR spektrumu	92
Şekil 3.58	[Ru(C5) ₂ (NCS) ₂] kompleksine ait ATR-FTIR spektrumu	93
Şekil 3.59	[Ru(C5) ₂ (NCS) ₂] kompleksine ait LCMS spektrumu.....	93
Şekil 3.60	[Ru(C6) ₂ (NCS) ₂] kompleksine ait ATR-FTIR spektrumu	94
Şekil 3.61	[Ru(C6) ₂ (NCS) ₂] kompleksine ait LCMS spektrumu	95
Şekil 3.62	[Ru(C6) ₂ (NCS) ₂] kompleksine ait LCMS spektrumu	95
Şekil 3.63	C1 serisi ligand ve metal komplekslerinin absorpsiyon spektrumu	96
Şekil 3.64	C2 serisi ligand ve metal komplekslerinin absorpsiyon spektrumu	96
Şekil 3.65	C3 serisi ligand ve metal komplekslerinin absorpsiyon spektrumu	97
Şekil 3.66	C4 serisi ligand ve metal komplekslerinin absorpsiyon spektrumu	97
Şekil 3.67	C5 serisi ligand ve metal komplekslerinin absorpsiyon spektrumu	97
Şekil 3.68	C6 serisi ligand ve metal komplekslerinin absorpsiyon spektrumu	98
Şekil 3.69	C1 ve [Ru(bpy) ₂ C1] J-V grafikleri (kırmızı: CDCA)	99
Şekil 3.70	C4 ve [Ru(bpy) ₂ C4] J-V grafikleri (kırmızı: CDCA)	100
Şekil 3.71	C2 serisi J-V grafikleri a) CDCA'lı, b) CDCA'sız.....	100
Şekil 3.72	C3 serisi J-V grafikleri a) CDCA'lı, b) CDCA'sız	101
Şekil 3.73	FTO cam üzerine TiO ₂ pastanın uygulanması.....	101
Şekil 3.74	FTO cam üzerine TiO ₂ 'nin kaplama işlemi.....	102
Şekil 3.75	Boyaların TiO ₂ kaplı yüzeye absorplanması.....	102
Şekil 3.76	Boya kaplı fotoanotlar	103
Şekil 3.77	Elektrolitin iki elektrot arasına sızdırılması	103
Şekil 3.78	I-V ölçümlerinin yapılması	103
Şekil 3.79	DSSC ölçümlerinin yapıldığı sistem.....	104
Şekil 3.80	Standart boyanın (N719) J-V grafiği	104
Şekil 3.81	C5 ve C6 serisi J-V grafikleri	104
Şekil 3.82	C1 ve C4 serisinin optimum geometrik yapıları.....	105
Şekil 3.83	C2 ve C3 serisinin optimum geometrik yapıları.....	106

Şekil 3.84	C5 ve C6 serisinin optimum geometrik yapıları.....	106
Şekil 3.85	C1 ve C4 serisinin moleküler elektrostatik yüzeyleri	107
Şekil 3.86	C2 ve C3 serisinin moleküler elektrostatik yüzeyleri	108
Şekil 3.87	C5 ve C6 serisinin moleküler elektrostatik yüzeyleri	108
Şekil 3.88	C1 ve C4 serisinin HOMO-LUMO diyagramları	109
Şekil 3.89	C2 serisinin HOMO-LUMO diyagramları	110
Şekil 3.90	C3 serisinin HOMO-LUMO diyagramları	110
Şekil 3.91	C5 serisinin molekül orbital diyagramları.....	111
Şekil 3.92	C6 serisinin molekül orbital diyagramları.....	111
Şekil 4.1	Z907 kompleksinin yapısı.....	121
Şekil 4.2	DSC çalışmaları için önerilen Daf ligandları	123
Şekil 4.3	İmin bağı dışında alternatif Daf türevi ligandlar.....	124
Şekil 4.4	$\text{Cu}(\text{dmby})_2^{2+/1+}$ kompleksi elektrolit.....	125
Şekil 4.5	Daf'ın örnek bakır kompleksi.....	125

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1	Yüksek lisans çalışmamdaki DSC ölçüm verileri	12
Tablo 4.1	Sentezlenen boyaların UV-vis spektrumdaki λ_{maks} Değerleri	113
Tablo 4.2	Sentezlenen boyaların HOMO-LUMO enerjileri.....	114
Tablo 4.3	Standart olarak kullanılan bazı rutenyum boyaların HOMO-LUMO değerleri, TiO_2 'nin band değerleri ve elektrolitin HOMO değeri	116
Tablo 4.4	C1 ve C4 serisi boyaların DSC ölçüm parametreleri	117
Tablo 4.5	C2 ve C3 serisi boyaların DSC ölçüm parametreleri	118
Tablo 4.6	C5 ve C6 serisi boyaların DSC ölçüm parametreleri	119



Farklı Çapa Grubu İçeren 4,5-Diazafluorenlerin ve Rutenyum Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Boya Duyarlı Güneş Pili Uygulamaları

Caner CEBECİ

Kimya Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. İbrahim ERDEN

Dünyada artan enerji ihtiyacının karşılanması için fosil yakıtların yoğun olarak kullanımları; küresel ısınma, çevre ve sağlık sorunlarına neden olmaktadır. Güneş pilleri çevre dostu yenilenebilir teknolojilerden biri olarak gelecekte enerji talebinin karşılanması için alternatifler sunmaktadır. Günümüzde silikon güneş pilleri yaygın olarak kullanılsa da üretim maliyetleri yüksektir. Boya duyarlı güneş pilleri (DSCs) ise silikon güneş pillerine kıyasla birçok avantaja sahip yeni nesil bir teknolojidir. Bu yeni teknolojinin günümüze kadar uygulamalarında %14'lere varan verimlere ulaşılması araştırmacıları gelecek için cesaretlendirmektedir. Temel cihaz mimarisi bileşenlerinde yapılan modifikasyonlar ve yeni yaklaşımlar ile hem verimlilik hem de kararlılık artırılabilir. Bu tez çalışmasında DSC uygulamalarında boya olarak kullanılmak üzere 4,5-diazafluoren türevi ligandlar ve onların rutenyum kompleksleri tasarlanarak literatüre katkı sağlamak amaçlandı. İlk olarak farklı çapa gruplarına sahip (oksim, fenol, katekol, fenilboronik asit, metoksi) 4,5-diazafluoren ligandları sentezlendi. Daha sonra sentezlenen ligandların hem bipiridin hem de izotiyosiyanat ligandları ile rutenyum kompleksleri hazırlandı. Sentezlenen ligand ve rutenyum

komplekslerinin yapısal karakterizasyonu UV-vis, ATR-FTIR, NMR ve MS yöntemleri ile gerçekleştirildi. Yoğunluk fonksiyonel teorisi ile ligand ve rutenyum komplekslerinin optimum geometrik yapıları, moleküler elektrostatik potansiyelleri ve HOMO-LUMO enerji düzeyleri belirlendi. Son olarak, sentezlenen ligand ve rutenyum komplekslerinin boya duyarlı güneş pili uygulaması gerçekleştirildi. Tez çalışmasındaki en yüksek verim, katekol çapa grubuna sahip C2 ligandının rutenyum izotiyosiyanat kompleksinden ($[\text{Ru}(\text{C2})_2(\text{NCS})_2]$) %2.83 olarak ölçüldü. Ayrıca metoksi grup sayısının verimliliğe olumlu etkisi C5, C6 serisi ligand ve rutenyum kompleksleri ile yapılan araştırma ile belirlendi.

Anahtar Kelimeler: 4,5-Diazafluoren, boya duyarlı güneş pili, rutenyum kompleksleri, çapa grupları.

Synthesis, Characterization, Dye-Sensitized Solar Cell Application of Different Anchor Group Containing 4,5-Diazafluorenes and Their Ruthenium Complexes

Caner CEBECİ

Department of Chemistry

Doctor of Philosophy Thesis

Supervisor: Prof. Dr. İbrahim ERDEN

Intensive use of fossil fuels in order to meet the increasing energy demand in the world causes global warming, environmental and health problems. As one of the environmentally friendly renewable technologies, solar cells offer an alternatives to meet the energy demand in the future. Although silicon solar cells are widely used today, the production costs are high. On the other hand, dye-sensitized solar cells (DSCs) are the new generation technology with many advantages over silicon solar cells. Heretofore, reaching efficiencies up to 14% in the applications of this new technology encourages researchers for the future. Both efficiency and stability can be increased with modifications and new approaches in the components of basic device architecture. In this thesis, contribution to the literature by designing 4,5-diazafluorene derivative ligands and their ruthenium complexes for use as dye in DSC applications was aimed. Firstly, 4,5-diazafluorene ligands with different anchor groups (oxime, phenol, catechol, phenylboronic acid, methoxy) were synthesized. Then, ruthenium complexes of the synthesized ligands were prepared with both bipyridine and isothiocyanate ligands. Structural characterizations of the synthesized ligand and their ruthenium complexes were performed by UV-vis,

ATR-FTIR, NMR and MS methods. Optimum geometric structures, molecular electrostatic potentials and HOMO-LUMO energy levels of ligands and their ruthenium complexes were determined by density functional theory (DFT). Finally, DSC applications of the synthesized ligands and their ruthenium complexes were carried out. The highest efficiency in the thesis study was measured as 2.83% from the ruthenium isothiocyanate complex of the C2 ligand ($[\text{Ru}(\text{C2})_2(\text{NCS})_2]$) with the catechol anchor group. In addition, positive effect of methoxy group number on the efficiency was determined by the research with C5, C6 ligands and their ruthenium complexes.

Keywords: 4,5-Diazafluorene, dye-sensitized solar cells, ruthenium complexes, anchor groups.

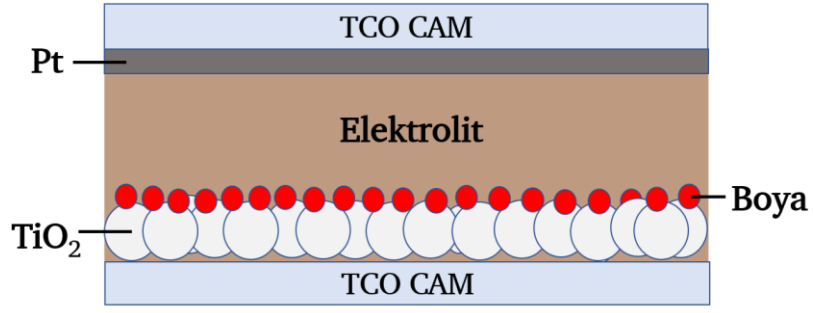
1.1 Literatür Özeti

1.1.1 Boyar Duyarlı Güneş Pilleri

Dünyada enerji ihtiyacının karşılanması için fosil yakıtların yoğun olarak kullanımları, atmosferde karbondioksit ve toksik gazların birikmesine neden olmaktadır. Bu olumsuz durumdan dolayı her geçen yıl küresel sıcaklıkta yükseliş ölçülüp rapor edilmektedir [1]. Atmosfere salınan zararlı gazlar çevre ve sağlık sorunlarına neden olmaktadır. Bu sorunların önüne geçilebilmek için fosil yakıtlara alternatif enerji üretim kaynakları yönelim gereklidir. Güneş panellerinin, rüzgâr tribünlerinin ve pil teknolojilerinin kullanımları bizlere çevre ve iklim dostu bir dünya seçeneği sunmaktadır. Fotovoltaikler (FV) günümüzde dünya enerji ihtiyacının yaklaşık olarak %3'ünü karşılamaktadır. Almanya, 2019 yılında ürettiği 47.5 TWh elektrik enerjisi ile ülkenin brüt elektrik ihtiyacının %8.2'si FV'lerden karşılayarak 29 milyon ton karbondioksit (CO₂) emisyonunu önlemiştir [2].

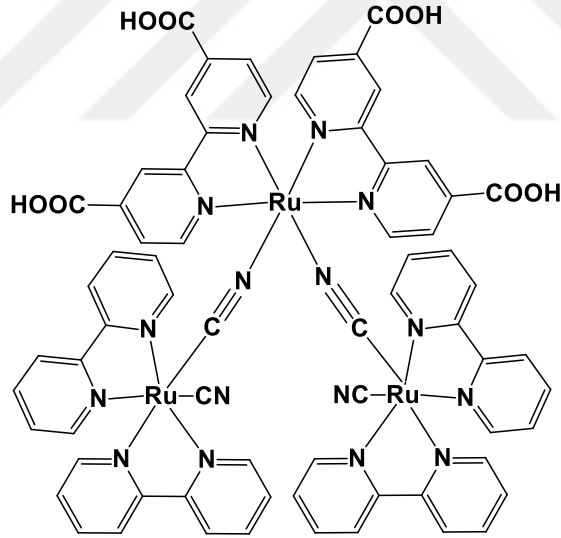
Günümüz güneş panellerinde ticari olarak daha çok silikon güneş hücreleri kullanılmaktadır fakat bu hücrelerin üretimi yüksek maliyetlidir. Michael Grätzel ve Brian O'Regan tarafından geliştirilen boya duyarlı güneş pilleri (DSC) ise düşük üretim maliyeti, esneklik, saydamlık, her iki yüzeyden ışık yakalama, hafiflik ve renk seçenekleri bakımından silikon güneş hücrelerine göre birçok avantaja sahiptir [3]. DSC'lerin dezavantajı ise standart AM1.5G koşullarında silikon FV'lere göre düşük güç dönüşümü verimliliğine (PCE) sahip olmalarıdır.

DSC'lerin cihaz mimarisi temel olarak (Şekil 1.1); saydam iletken oksit (TCO) kaplı cam, fotoanot, karşıt elektrot, elektrolit ve ışık ile duyarlı hale gelip ortama elektron sağlayan boyadan oluşmaktadır [4]. PCE değerlerini daha ileriye taşımak için temel cihaz mimarisi üzerinde yapılan araştırmalara her geçen yıl yenileri eklenmektedir [5-8].



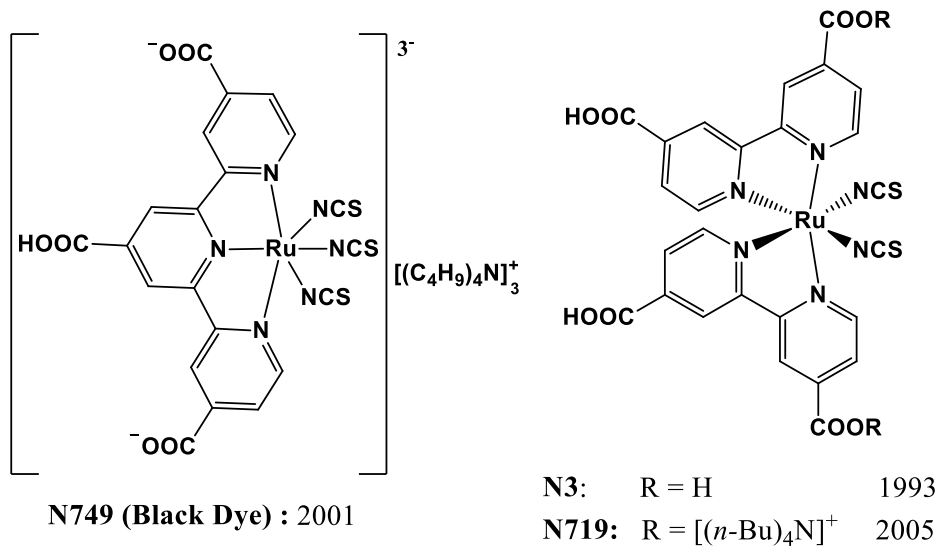
Şekil 1.1 DSC'lerin temel cihaz mimarisi [4]

Michael Grätzel ve Brian O'Regan tarafından 1991 yılında yayınlanan siyano köprülü trinükleer rutenyum kompleksinin (Şekil 1.2) ($[\text{RuL}_2(\mu\text{-(CN)Ru(CN)L}_2)_2]$ ($\text{L} = 2,2'\text{-bipiridin-4,4-dikarboksilik asit}$; $\text{L}' = 2,2'\text{-bipiridin}$)) boya olarak kullanıldığı çalışmada %7.1-7.9 PCE değeri elde edilmiştir [3]. Bu çalışma birçok yayında referans olarak yer almaktadır ve bu alanda milat olarak kabul edilmektedir. Fakat bu makale öncesinde de Michael Grätzel'in bu alanda çalışmaları literatürde bulunmaktadır [9-11].



Şekil 1.2 CN-köprülü trinükleer Ru(II) kompleksi [3, 12]

Daha sonra yapılan PCE yükseltme çalışmalarında N3, N749 ve N719 kod isimli rutenyum kompleksleri (Şekil 1.3) karşımıza çıkmaktadır. N3 boyasından %10, N749'dan %10.54 ve N719'dan %11.18 PCE değerleri elde edilmiştir [13-15]. N3 boyası ile yapılan çalışmada 96, N749 ve N719 boya ile yapılan çalışmalarda ise 100 mW/cm^2 (1 güneş) ışık şiddeti uygulanmıştır.



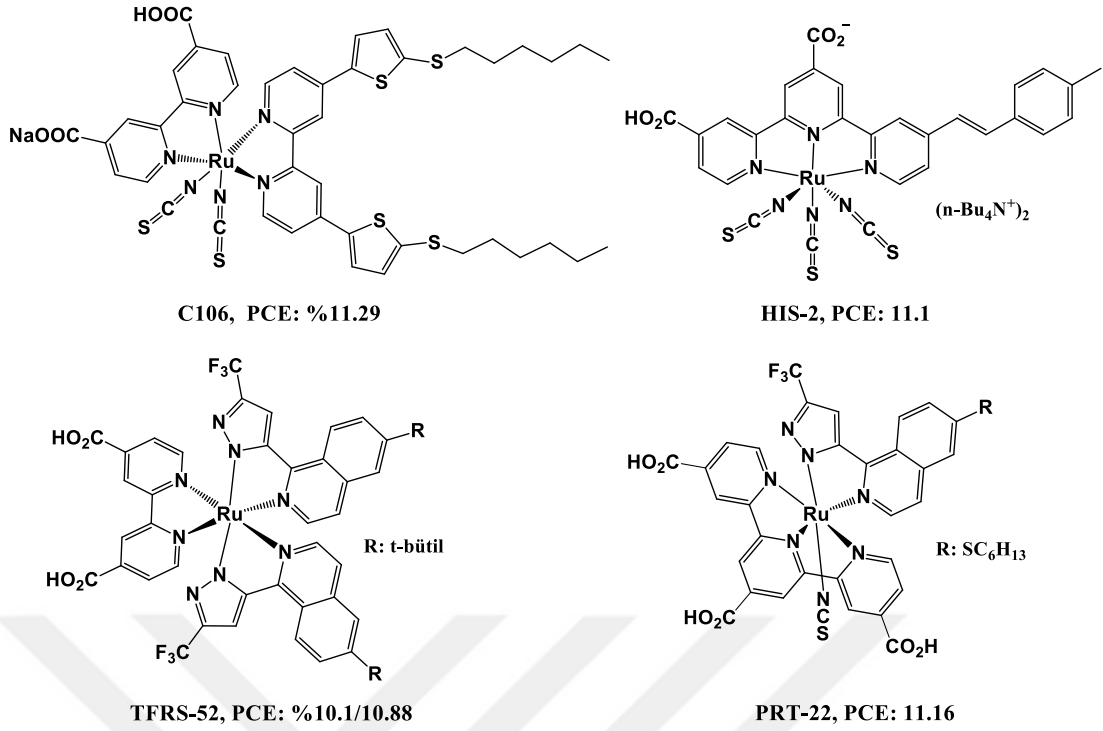
Boya	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	η %
N3	720	18.20	0.73	10.0
N749	720	20.53	0.70	10.54
N719	846	17.73	0.75	11.18

Şekil 1.3 N3, N749 ve N719 boyaalarının yapıları ve PCE'leri [13-15]

N3 ile N719 boyaalarının genel kimyasal yapıları aynı olmakla birlikte N719'da farklı olarak 4,4'-dikarboksi-2,2'-bipiridin (dc bpy) ligandlarının karboksilik asitlerine bağlı iki adet tetrabutylamonyum [(n-Bu)₄N]⁺ katyonu bulunmaktadır.

N749 boyasının yapısı ise N3 boyasından farklılık göstermektedir ve ismi aynı zamanda "Black Dye" olarak da bilinmektedir. Bu kompleks birbirine orto pozisyonundan bağlı üç piridin ligandından oluşur ve bütün olarak bu piridin türevi ligand terpiridil olarak adlandırılır. Piridinlere para pozisyonlarından bağlı üç adet karboksilik asidin ikisinde [(n-Bu)₄N]⁺ katyonu bulunmaktadır. N749 kompleksi terpiridil ligandı ile birlikte üç adet de izotiyosiyanat (-NCS) ligandı içermektedir.

N3, N749, N719 rutenyum kompleksi boyalardan %10 ve üzerinde elde edilen PCE değerlerini ileri taşımak için farklı tip rutenyum kompleksleri daha sonraki yıllarda denenmiştir. Bu denemeler sonucunda elde edilen PCE değerleri çeşitlilik göstermektedir [16, 17].



Şekil 1.4 C106, HIS-2, TFRS-52 ve PRT-22 rutenyum kompleksi boyaların yapıları ve PCE'leri [18-21]

Geliştirilen yeni rutenyum kompleksi boyalardan %10 ve üzerinde PCE elde edilebilen yapılara odaklandığımızda ise C106, HIS-2, TFRS-52 ve PRT-22 yapıları (Şekil 1.4) karşımıza çıkmaktadır [18-21].

C101-C107 serisi DSC performansı araştırılan rutenyum komplekslerinde %9.5-11.29 PCE'ler elde edilmiştir [16]. C106 ise bu seride %11.29 ile en yüksek PCE'ye sahip boya olarak literatüre girmiştir [18]. C106'ın kompleks yapısı için iki adet 2,2'-bipridin ve iki adet -NCS ligandı içermesi sebebiyle N3 boyası tipinde olduğunu söyleyebiliriz. Fark olarak N3 boyasında iki tane dcbpy ligandı varken C106'da bir tane dcbpy ligandı bulunmaktadır. Yapıdaki diğer bipiridin türevi ligandın her iki piridin molekülüne para pozisyonundan tiyofen bağlıdır. Tiyofenlere de kükürtle bağlı altı karbon içeren alifatik zincir (C_6H_{13} : hekzil grubu) bulunmaktadır.

N749 yapısına benzer bir yapıda olan HIS-2 rutenyum kompleksi ile %11.1 PCE değeri elde edilmiştir [19]. N749'dan farklı olarak HIS-2 kompleksi yapısındaki terpiridin ligandının birbirine bağlı üç piridin molekülünün bir tanesinde etilen köprüsü ile konjuge p-metil benzen bulunmaktadır.

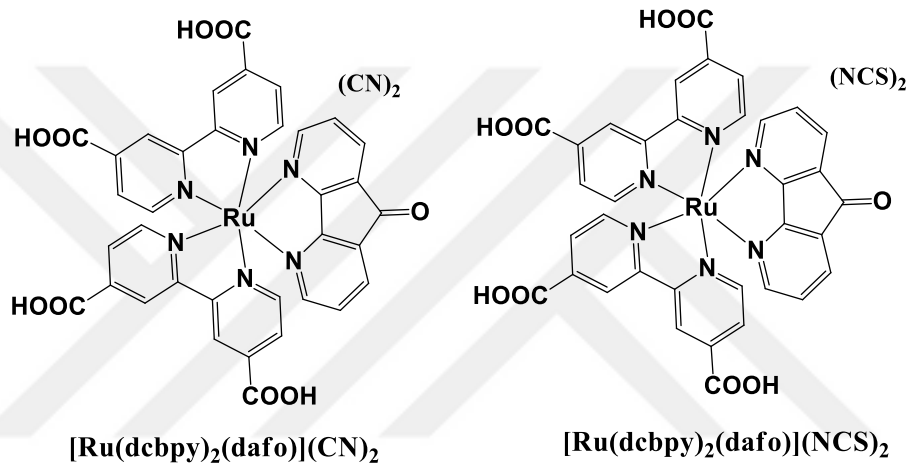
TFRS-51-TFRS-54 serisi DSC performansı incelenen rutenyum komplekslerinde %8.36-10.1/10.88 arasında PCE değerleri elde edilmiştir [20]. Bu seride en yüksek PCE, TFRS-52 kompleksinden %10.1/10.88 olarak ölçülmüştür. Bu çalışmalarda pirazol ve kinolin/izokinolin moleküllerinin birleştirilmesiyle elde edilen iki dişli ligandlar kullanılmıştır. Komplekslerin yapısında izotiyosiyanat olmaması ve yüksek verim elde edilmesi dikkat çekicidir. Bu araştırmadan kompleks yapısında izotiyosiyanat ligandı olmadan da %10'un üzerinde PCE değeri elde edilebileceği sonucu çıkarılabilir.

PRT-21-PRT-24 serisi rutenyum komplekslerinin DSC performanslarını incelediğimizde %10.43-11.16 arasında PCE değerleri elde karşımıza çıkmaktadır [21]. Bu araştırmada en yüksek PCE değeri %11.16 ile PRT-22 kompleksinden elde edilmiştir. PRT serisinde sentezlenen komplekslerde bir tane -NCS ligandı bulunmaktadır. PRT-21 ve PRT-22 kompleksleri bir adet trikarboksi terpiridil yanında bir adet de pirazol-piridin türevi ligand içerir. PRT-23 ve PRT-24 kompleksleri farklı olarak trikarboksi terpiridil yerine kinolin/bipiridin moleküllerinden oluşan ligand içerir. PRT-21-PRT-24 serisi ile yapılan çalışmada N749 standart olarak kullanıldı ve bu standarttan %9.201 PCE değeri elde edilmiştir. Bu araştırmada N749 standart boyası ile literatürdeki gibi %10.54 PCE değeri elde edilseydi PRT-22'den elde edilen PCE değeri N719 boyasını geçebilirdi şeklinde bir varsayım yapılabilir.

Rutenyum kompleksi boyalardan en yüksek %11 civarı elde edilen PCE değerlerinden sonra performansları daha da yukarı çıkarabilmek için zamanla farklı yaklaşımlar geliştirilmiştir. Rutenyum kompleksi boyalar metalin toksisitesi ve pahalılığı nedeniyle zamanla yerini organik boyalara bıraktı, iyot/iyodür elektroliti yerine kobalt ve bakır kompleksi elektrolitler kullanılmaya başlandı, çözücüsüz katı faz elektrolit uygulamaları denendi ve bu hücrelerden de yüksek verimler elde edildi, platin karşıt elektrot yerine poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) kaplanmış florin katkılı kalay oksit (FTO) cam kullanılmaya başlandı [22]. Yapılan birçok deneme sonucunda PCE değerleri %11'lerden %14'lere kadar yükseltilebilirse de [23, 24] literatürde en yüksek PCE değeri Almanya'da bulunan akredite FV test laboratuvarı Fraunhofer Güneş Enerjisi Sistemleri Enstitüsü (FhG-ISE) tarafından %13 olarak onaylanmıştır [2].

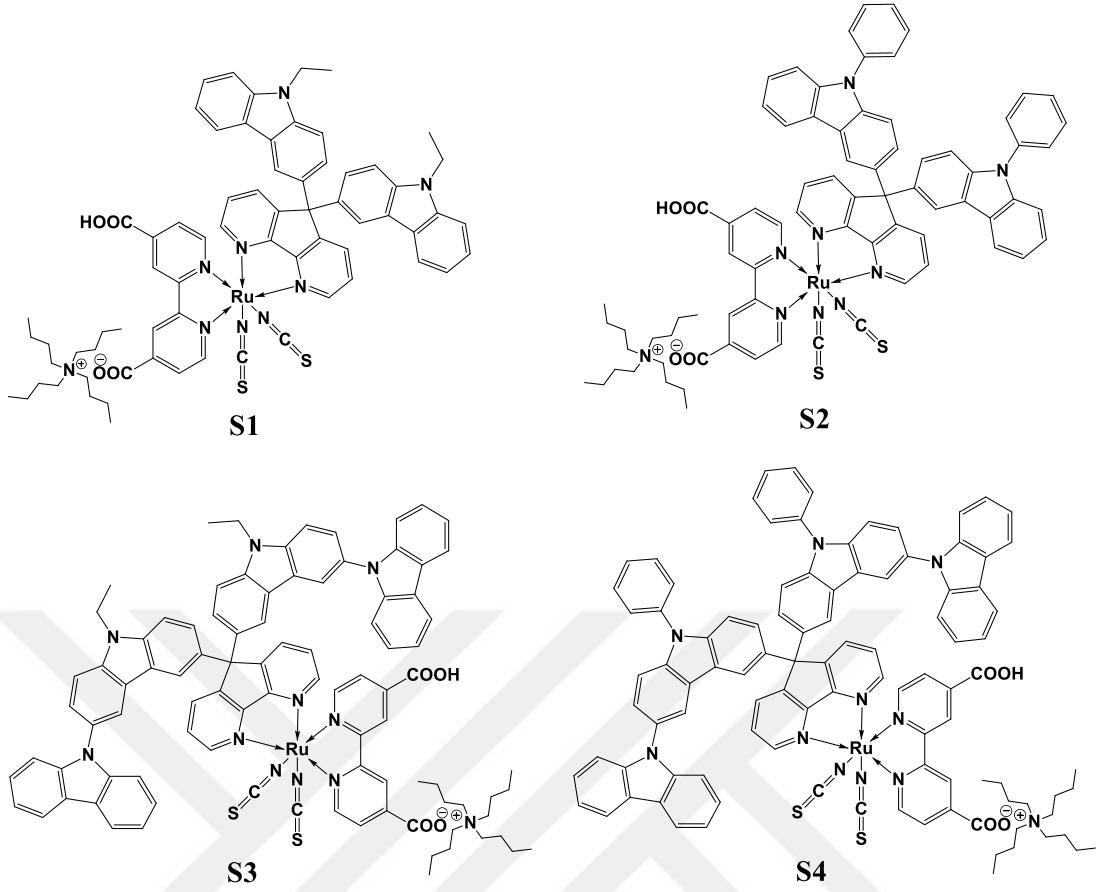
1.1.2 Boya Duyarlı Güneş Pili Uygulamalarında 4,5-Diazafluoren Molekülleri

Literatürde 4,5-diazafluoren'in (Daf) kullanıldığı az sayıda DSC uygulaması bulunmaktadır ve PCE değerleri çeşitlilik göstermektedir. Yayınlanan çalışmalara göre Daf'ın DSC performansı hakkında kesin bir yorum yapabilmek oldukça zordur. Bunun nedenleri ise bazı çalışmalarda standart bir boyanın kullanılmaması, farklı standartlar kullanılması ve kullanılan standartlardan farklı verimler elde edilmesidir. Doğru bir karşılaştırmanın yapılabilmesi için yayınlanan tüm çalışmalarda ortak standart bir boyanın kullanılması ve bu standarttan da aynı ya da birbirine yakın PCE değerlerinin elde edilebilmesi gerekmektedir.



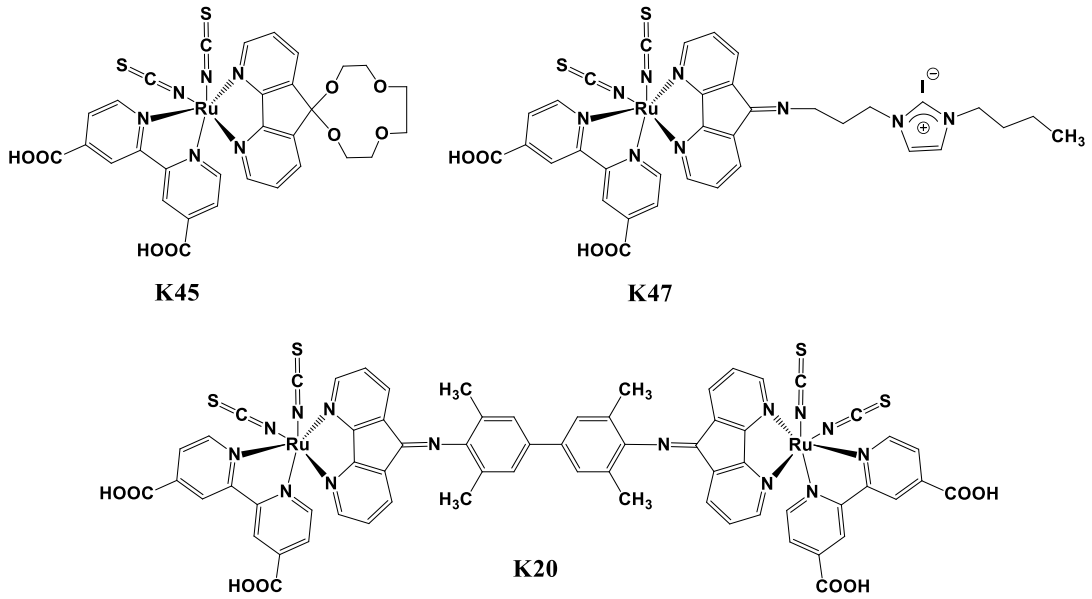
Şekil 1.5 $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{dafO})](\text{CN})_2$ ve $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{dafO})](\text{NCS})_2$ komplekslerinin yapıları [25]

DSC'lerde boya olarak kullanımı araştırılan 4,5-diazafluoren-9-on (DafO) ve dcbpy ligandlarından oluşan Rutenyum komplekslerinin PCE değerleri sırasıyla $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{dafO})](\text{CN})_2$ için %2.98, $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{dafO})](\text{NCS})_2$ için ise %1.22 olarak ölçülmüştür [25]. Bu çalışmada standart olarak kullanılan N3 boyasının PCE değeri ise %3.31 olarak ölçülmüştür. Komplekslerin yapıları karşıt anyonlar (CN ve NCS) dışında aynıdır (Şekil 1.5). PCE değerlerinin karşıt anyonlara göre farklılık göstermesi dikkat çekici detay olarak karşımıza çıkmaktadır ve CN⁻ karşıt anyonu içeren kompleksin daha yüksek PCE değerine sahip olduğu görülmektedir.



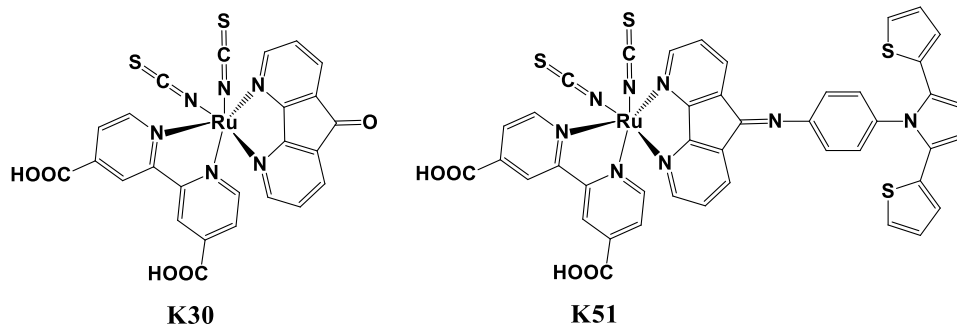
Şekil 1.6 S1-S4 komplekslerinin yapıları [26, 27]

Başka bir çalışmada, karbazol grubu ile fonksiyonlandırılmış Dafların Ru(II) komplekslerinin DSC performansları incelendi. S1-S4 kompleksleri (Şekil 1.6) ile yapılan DSSC ölçümlerinde komplekslerin PCE değerleri sırasıyla %0.36, %0.42, %1.88, %2.11 olarak elde edilmiştir [26, 27]. S1, S2 ve S3, S4 kompleksleriyle yapılan çalışmalar ayrı zamanlarda yayınlandı. Her iki yayının DSC uygulamalarında N719 standart boyası karşılaştırma için kullanılmıştır. S1 ve S2 komplekslerinin DSC çalışmalarında N719'un PCE değeri %3.6; S3 ve S4 komplekslerinin DSC çalışmalarında ise N719'un PCE değeri %4.37 olarak ölçülmüştür. Bu iki çalışmayı birlikte ele aldığımızda ise N719'dan ortak bir sonuç elde edilememesi nedeniyle S1-S4 arasında kıyas yapmak doğru olmayacaktır.



Şekil 1.7 K20, K45 ve K47 komplekslerinin yapıları [28, 29]

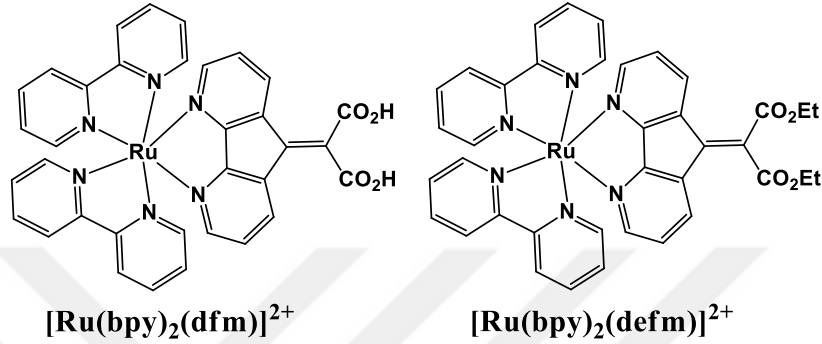
2012 yılında 4,5-diazafluoren türevli yapılara alınan patentte, K-20, K-45, K-47 komplekslerinin (Şekil 1.7) DSC uygulamalarından sırasıyla %6.58, %2.1 ve %1.92 PCE değerleri elde edilmiştir [28, 29]. K20 kodlu rutenyum kompleksinden ölçülen %6.58 PCE, Daf türevi ligand ile elde edilen literatürdeki en yüksek değer olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu kompleks yapıları Daf türevi ligand, dcbpy ve iki adet -NCS ligandlarından oluşmaktadır. Daf'ın 9-pozisyonundan imin köprüsüyle türevlendirilmesi sonucu elde edilen K-20 kompleksinin PCE değeri ilgi çekicidir. K-47 kompleksinde kullanılan Daf türevi ligand K-20'deki gibi imin köprülü olmasına rağmen K-20 ile benzer performansı göstermemiştir.



Şekil 1.8 K30 ve K51 komplekslerinin yapıları [30, 31]

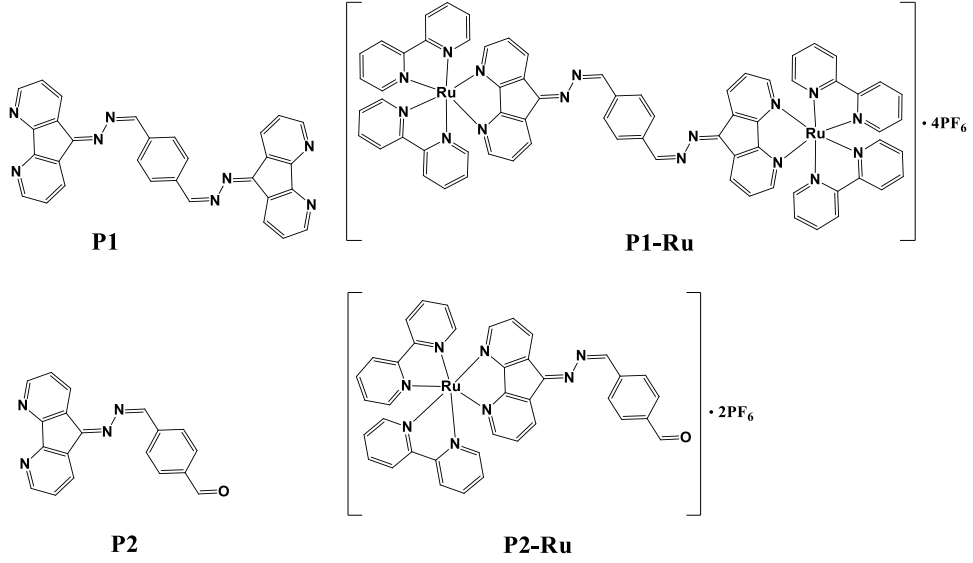
Farklı zamanlarda yayınlanan ve Daf türevi ligandlar içeren makalelerde sentezlenen K30 ve K51 rutenyum komplekslerinin (Şekil 1.8) PCE değerleri sırasıyla %3.45 ve %2.52 olarak yayınlanmıştır [30, 31]. K30 kompleksinde bir

tane Dafo, K51 kompleksinde ise imin bağı ile konjuge halde benzen köprülü pirazol ve tiyofenlerden oluşan Daf türevi bir ligand karşımıza çıkmaktadır. Her iki kompleks de Daf'ın yanında bir tane dc bpy ve iki tane izotiyosiyanat ligandlarından oluşmaktadır. Dafo ligandından oluşan K30 kompleksinden imin köprülü Daf türevi liganddan oluşan K51 kompleksine göre daha yüksek PCE değeri elde edildiği görülmektedir.



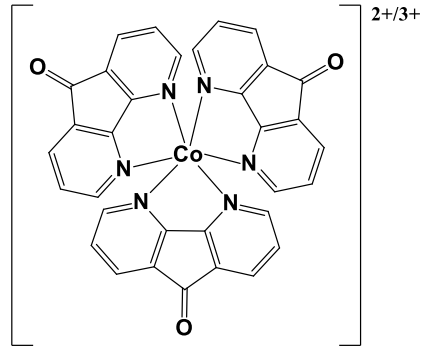
Şekil 1.9 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dfm})]^{2+}$ ve $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{defm})]^{2+}$ kompleksleri [32]

Daf'ın 9-pozisyonundan malonik asitle fonksiyonlandırılmış olan dfm ve dfm'nin esteri olan defm ligandlarının iki adet 2,2'-bipiridin (bpy) ligandları ile beraber rutenyum kompleksleri (Şekil 1.9) sentezlenmiştir [32]. Bu çalışmada komplekslerin kristal yapıları incelenmiştir ve Daf türevi ligandların azot atomları arasındaki mesafenin bpy'ye göre daha uzak olduğu bulunmuştur. Bu uzaklık sebebiyle MLCT uyarılmış hal durumunun süresinin kısaldığı yorumlanmıştır. Çalışmanın genel sonucunda elde edilen gelen fotonun akıma dönüşümü verimliliği (IPCE) verilerine bağlı olarak dfm ligandının dc bpy ligandlarına yeni bir alternatif olabileceği belirtilmiştir. Fakat herhangi bir DSC uygulaması yapıp PCE ölçümü gerçekleştirilmemiştir.



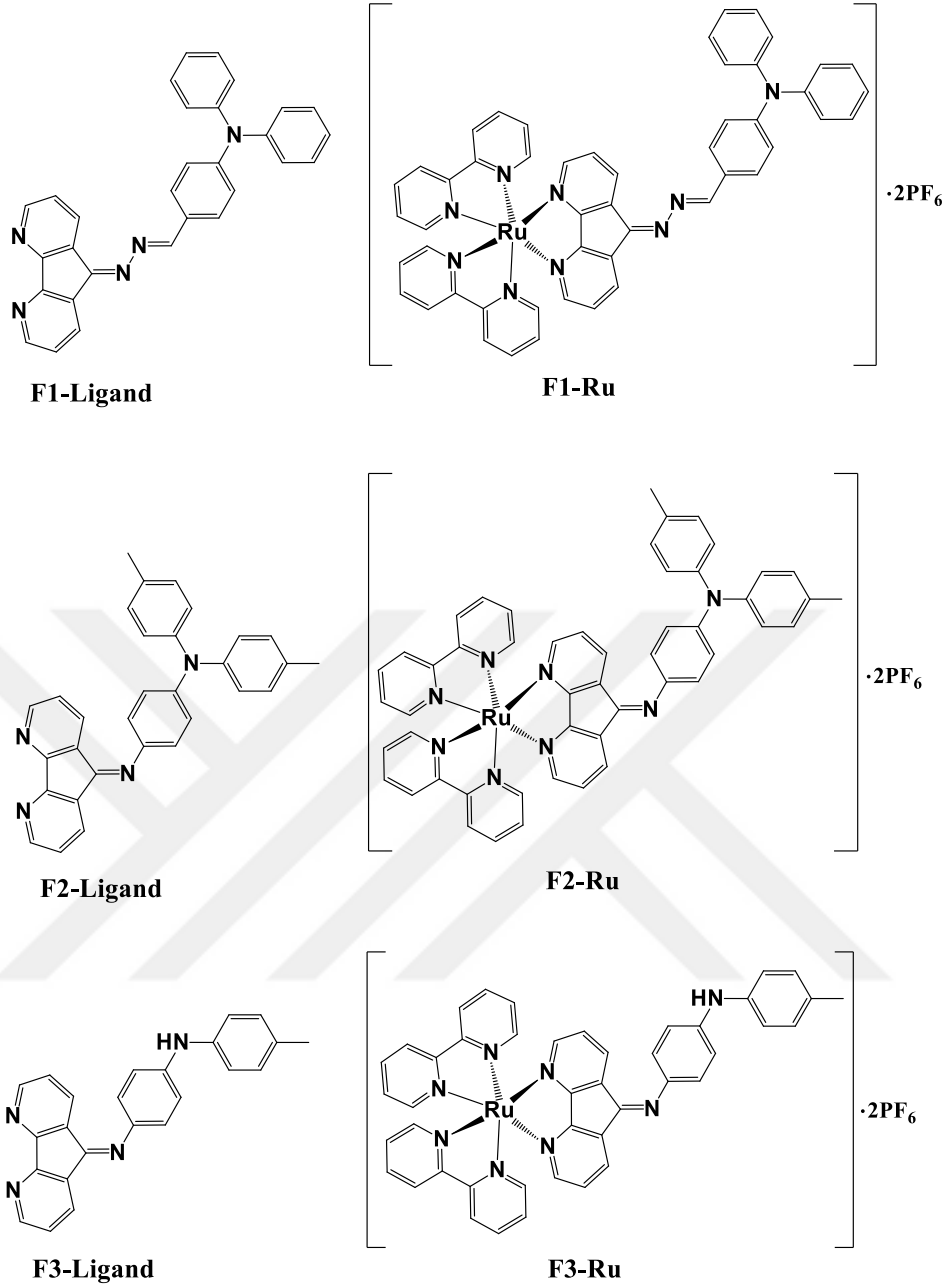
Şekil 1.10 P1, P2, Ru-P1, Ru-P2 kodlu ligand ve komplekslerin yapıları [33]

2018 yılında yayınlanan P1, P1-Ru, P2, P2-Ru kod isimli Daf türev ligand ve rutenyum komplekslerinin PCE değerleri sırasıyla %0.08, %1.54, %0.30, %1.10 olarak elde edilmiştir [33]. P2 ligand ve kompleksinde aldehit grubu çapa olarak bulunurken P1 ligand ve kompleksinde çapa grubu bulunmamaktadır (Şekil 1.10). Her iki kompleks yapısında da Daf dışında iki adet bpy ligandı bulunmaktadır.



Şekil 1.11 $[Co(dafo)_3]^{3+/2+}$ kompleksi [34]

2018 yılında yayınlanan çalışmada Dafo'nun ligand olarak kullanıldığı homoleptik kobalt kompleksinin (Şekil 1.11) DSC'de elektrolit olarak kullanımı incelenmiştir [34]. Bu çalışmada TiO_2 ile birlikte CdS de fotoanot olarak kullanılmıştır. $[Co(dafo)_3]^{3+/2+}$ kompleksinin elektrolit performansı standart olarak $I_3^-/3I^-$ elektroliti karşılaştırılmıştır ve çalışmada standart boya olarak N719 kullanılmıştır. Elde edilen verilere göre $[Co(dafo)_3]^{3+/2+}$ kompleksi elektrolit, iyot/iyodür elektrolitten daha düşük PCE değeri göstermiştir.



Şekil 1.12 Yüksek lisans tezindeki ligand ve rutenyum kompleksleri [35-37]

2016 yılında “Boya Hassasiyetli Güneş Pilleri İçin D- π -D Türevli Fluorenlerin Sentezlenmesi ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı yüksek lisans tezinde ve 2016-2017 yılları arasında bu tezden üretilen yayınlarda 9-pozisyonunda türevli Daf ligandları ve bu ligandların rutenyum bipyridin kompleksleri (Şekil 1.12) sentezlenip DSC uygulamaları yapıldı [35-37]. Sentezlediğimiz ligandlarda TiO_2 yüzeyine tutunacak çapa grupları bulunmamasına rağmen F1-Ru bileşiği ile %2.01 PCE değeri elde edildi. Daf türevi

ligand ve rutenyum kompleksleri ile %0.36-2.01 arasında elde edilen PCE değerleri Tablo 1.1’de özetlenmektedir.

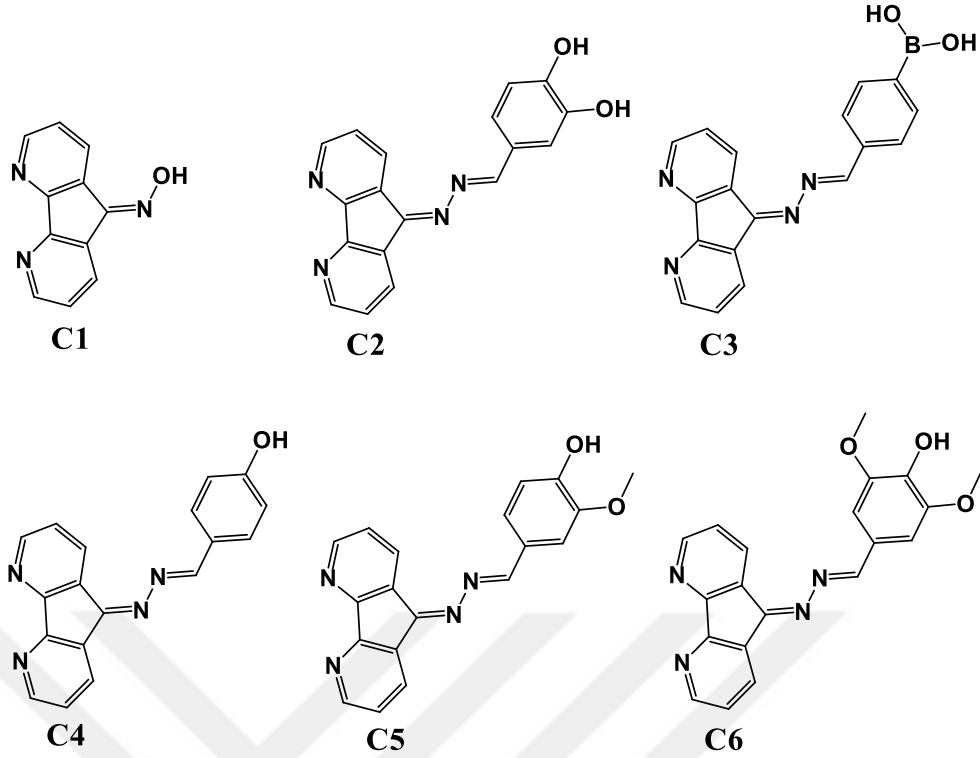
Tablo 1.1 Yüksek lisans çalışmamdaki DSC ölçüm verileri [35-37]

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

Özet olarak literatürde Daf’ın kullanıldığı DSC çalışmalarında %0.36-6.58 arasında PCE değerleri elde edilmiştir. Daf üzerinde yapılacak modifikasyonlar ile performansların daha da ileri taşınması mümkün olabilir.

1.2 Tezin Amacı

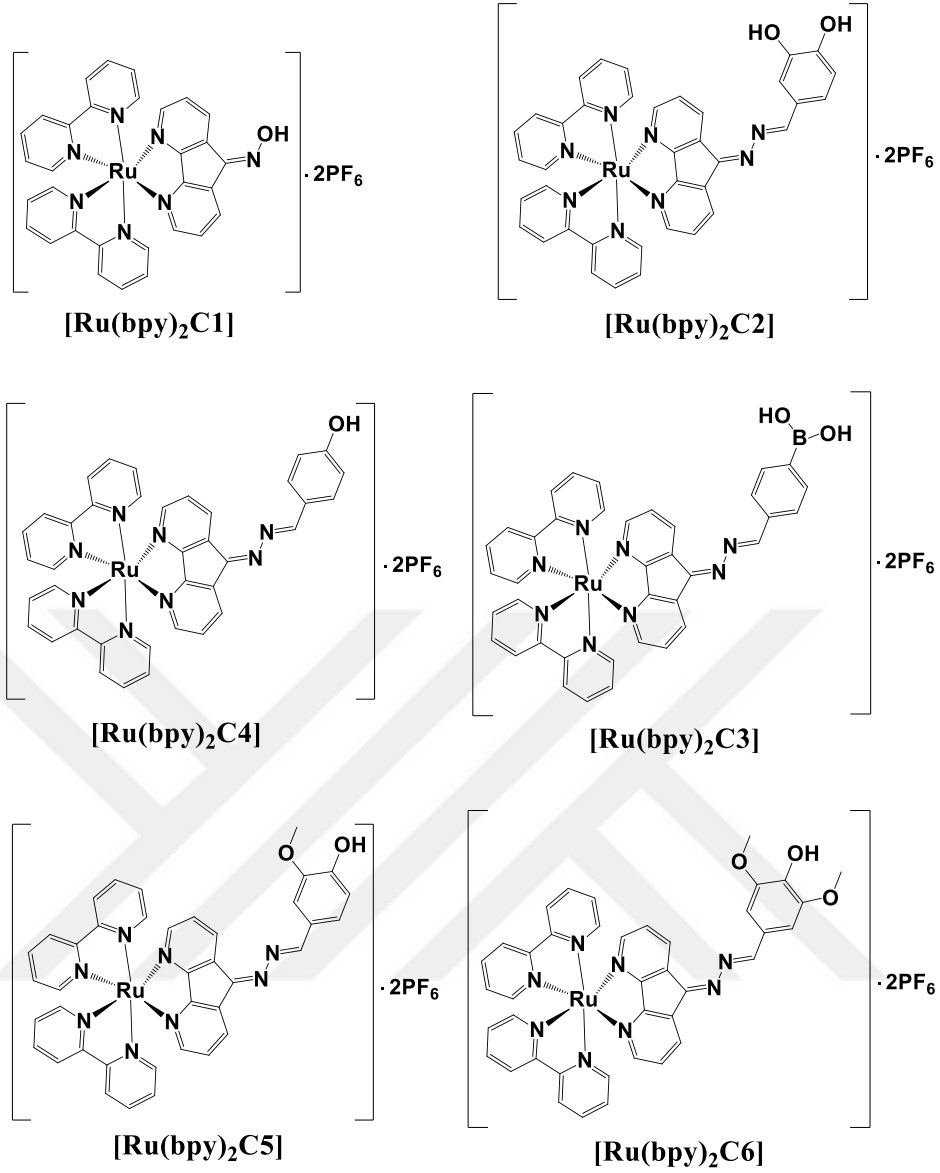
Bu doktora tezinin birinci amacı yüksek lisans tezimde sentezlenip, DSC uygulaması yapılan Daf türevi bileşiklerden (Şekil 1.12) elde edilen verilerden (Tablo 1.1) yola çıkarak PCE değerlerini daha da ileriye taşımaktır. Literatürdeki eksikliklerden yola çıkılarak tasarlanan Daf türevi moleküller ile TiO₂ kaplanmış yüzeye çapa gruplarının yardımıyla daha fazla tutunmanın sağlanması sonucunda %5-%7 arasında PCE değerleri elde edilmesi hedeflendi. Yapılacak olan DSC çalışmalarında N719 boyası kıyaslamalarda kullanılacağı için bu standart boyadan %5 ve üzeri PCE değerleri elde edilmesi amaçlanmaktadır.



Şekil 1.13 Tasarlanan Daf türevi ligandlar

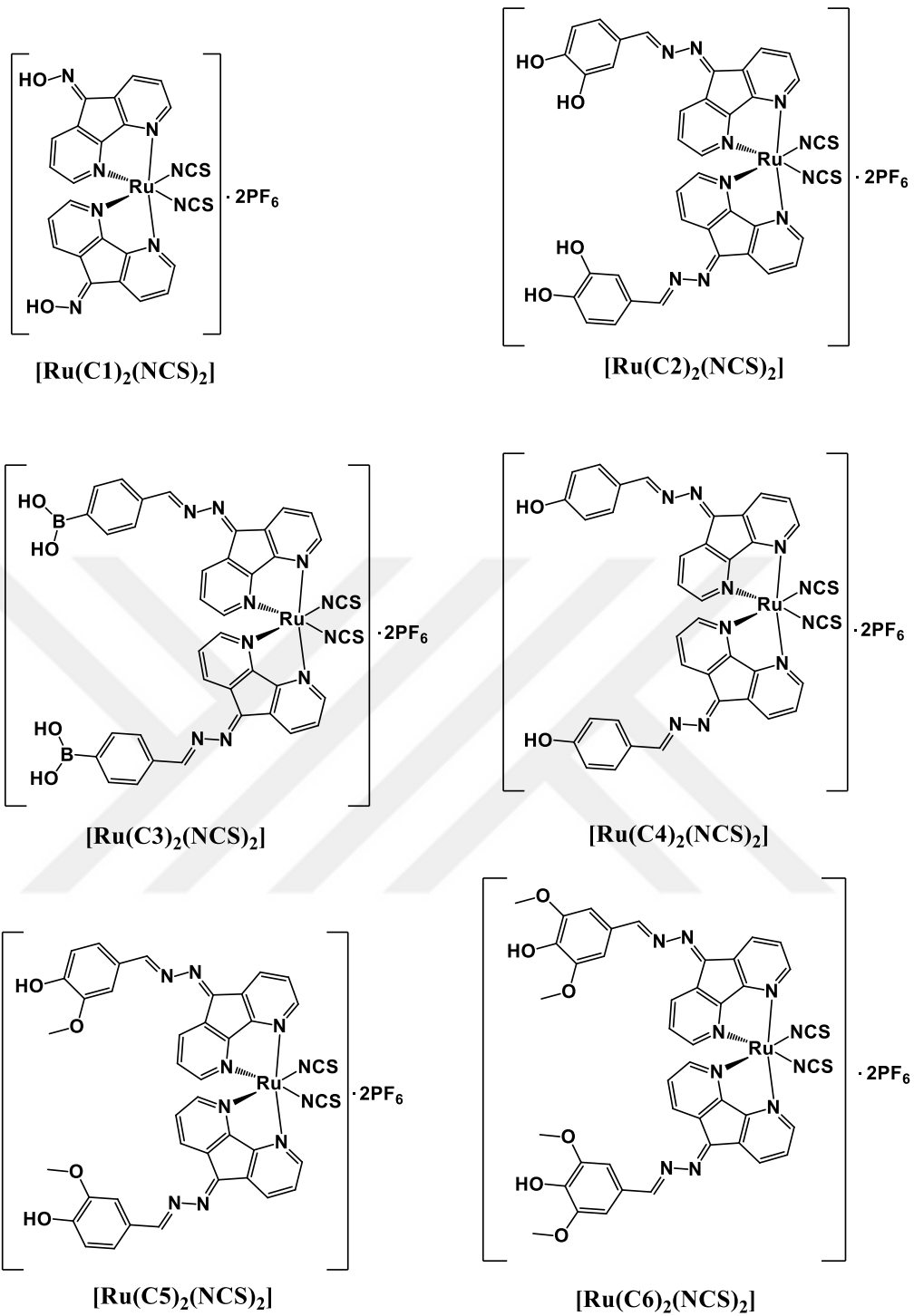
Daf türevi moleküllerin DSC uygulamaları ile ilgili literatürde çok fazla araştırma bulunmamaktadır. Çapa grupları içeren yeni molekül tasarımları ile literatüre katkı sağlamak amaçlanmaktadır. Bu doktora tezi için tasarlanan ligandlarda oksim, fenol, katekol, fenilboronik asit ve metoksi grupları bulunmaktadır (Şekil 1.13). Literatürde en yüksek verimler karboksilik asit ve siyanoakrilik asit çapa grupları ile elde edilse de karboksilat çapa gruplarının iki handikabı bulunmaktadır. Bu handikaplardan birincisi karboksilik asidin temel durumda pKa'sının 3.5 olmasıdır ve bu pKa değeri boyanın TiO_2 kaplı yüzeye güçlü bağlanmayı sağlamak için düşüktür. Karboksilik asit grubunun ikinci handikabı ise su varlığında boyanın zamanla yüzeyden desorpsiyonuna neden olup hücrenin uzun yıllar için kullanım kararlılığını sınırlandırmasıdır [38]. Bu handikapları dikkate alarak tez çalışmasında karboksilik asit grubuna alternatif olabilecek gruplar ile başarı sağlanması amaçlanmaktadır. Oksim grubunu çapa olarak Daf molekülü ile deneyerek DSC çalışmalarına yeni bir yaklaşım getirilmek istenmektedir. Oksim grubu içeren C1 kodlu ligandın yapısı C2-C6 serisine göre daha küçük, sentezi daha az basamak gerektiren basit yapılı bir moleküldür. Bu tip bir yapıdan yüksek PCE elde edilmesiyle literatüre farklı bir yaklaşım

kazandırılması hedeflenmektedir. Literatürde katekol çapa grubu ile yapılan çalışmalarda %2 PCE değerinin üzerine çıkılamamıştı [8]. Tez çalışmam devam ettiği sırada yayınlanan araştırma ile bu durum değişti ve ZnPTC kodlu porfirin boya ile %4.87 PCE değeri elde edilmiştir [39]. Bu tezde de C2 ligandı ile amaç yine %2 PCE'nin üstüne çıkılması yönündedir. Fenol grubu içeren Daf (C4) ile hem katekol hem de oksim ile karşılaştırma yapılması amaçlanmaktadır. Boronik asit çapa grubunun direkt boya olarak kullanıldığı ve PCE hesabının yapıldığı DSC çalışmalarına literatürde rastlanmamaktadır. Bu tez çalışmasında fenilboronik asit grubunun Daf üzerinde (C3 serisi ligand ve rutenyum kompleksleri) kullanılmasıyla literatüre katkı sağlanması amaçlanmaktadır. Son olarak literatürde metoksi grubunun ve metoksi grubu sayısının PCE değerleri üzerine olumlu katkısı ile ilgili araştırmalar bulunmaktadır [40-42]. C5 ve C6 ligandlarıyla da metoksi grubu sayısının DSC performansı üzerine etkisinin incelenmesi amaçlanmaktadır.



Şekil 1.14 Daf türevi ligandların rutenyum bipiridin kompleksleri

Tasarlanan ligandların rutenyum bipiridin kompleksleri (Şekil 1.14) sentezlenip UV-vis spektrumunda dalga boyunu MLCT geçişleri sayesinde 600-700 nm'lere taşıyarak gelen ışığın daha çok absorplanması amaçlanmaktadır. Bu amaç doğrultusunda Daf içeren rutenyum bipiridin kompleksleriyle tek başına ligandlardan daha yüksek PCE elde edilebileceği düşünülmektedir.



Şekil 1.15 Daf türevi ligandların rutenyum izotiyosiyanat kompleksleri

Bu tezin amaçlarından bir diğeri ise Daf türevi ligandların izotiyosiyanat içerikli rutenyum komplekslerini DSC çalışmaları ile literatüre kazandırmaktır. Daha önce yapılan çalışmalarda dcbpy ve bpy ligandları ile beraber Daf ligandları kullanılmıştır. Yenilik olarak bu tez çalışmasında sadece Daf ve izotiyosiyanat içeren N719 tipi rutenyum komplekslerinin sentezi ve DSC uygulaması

amaçlanmaktadır. Bu tez çalışmasında tasarlanan izotiyosiyanat komplekslerinden (Şekil 1.15) tezdeki ligand ve rutenyum bipiridin komplekslerine kıyasla daha yüksek verimlerin elde edilmesi amaçlanmaktadır.

1.3 Hipotez

Daf, genel molekül yapısıyla phen ve bpy arasında bir yapıya sahiptir. Tez önerisi verilirken iki dişli ligand olması ve bpy'ye benzemesi nedeniyle ilk olarak Daf türevi ligandların rutenyum komplekslerinden bpy türevli ligandlarda olduğu gibi yüksek PCE değerleri elde edilebileceği hipotezi ortaya konuldu. DSC uygulamalarında $[Ru(C1-C6)_2(NCS)_2] > [Ru(bpy)_2C1-C6] > C1-C6$ sırasında PCE değerleri elde edilebileceği düşünülmektedir. Sıralamadan da anlaşıldığı gibi N3 boyası tipindeki Daf ve izotiyosiyanat ligandlarından oluşan rutenyum komplekslerinin daha yüksek PCE'ye sahip olabileceği düşünülmektedir. Ligandların tek başına komplekslerden daha düşük PCE değerleri göstereceği öngörülmektedir. Fakat ligandların metal komplekslerine göre daha yüksek PCE değerleri gösterdiği bir durumda literatür için olumlu bir gelişme elde edilebilir.

Literatür özetinde rutenyum tabanlı boyalar göz önüne alındığında dcbpy ligandının bulunduğu komplekslerin karboksilik asit çapa grubu içermesi nedeniyle literatürde yüksek PCE değerlerine sahip olduğundan ve tezin amacı bölümünde karboksilik asit grubunun düşük pKa değerinden dolayı dezavantajlı olduğundan bahsedilmektedir. Literatüre göre fenilboronik asit ve katekol gruplarının pKa değerlerinin (sırasıyla 8.9 ve 9.32) karboksilik aside göre daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır [43, 44]. Bu veriler doğrultusunda tezde tasarlanan komplekslerden yüksek PCE değerleri elde edilebilir. İkinci hipotezim bu veriler doğrultusunda katekol ve fenilboronik asit yapılarında iki hidroksil grubu bulunması ve karboksilik aside göre yüksek pKa değerlerine sahip olması sayesinde TiO_2 yüzeyine daha fazla tutunma sağlanacağı için daha yüksek PCE değerleri elde edileceği yönündedir. En yüksek PCE değeri $[Ru(C3)_2(NCS)_2]$ kompleksinden ikinci en yüksek PCE değeri ise $[Ru(C2)_2(NCS)_2]$ kompleksinden beklenmektedir.

İzotiyosiyanat ligandı bulunmadığı halde TFRS-52 kodlu rutenyum kompleksinden %10'un üzerinde PCE değerleri elde edildiğinden literatür özeti

kısımında bahsedilmektedir. Bu tezde tasarlanan $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{C1-C6}]$ komplekslerinden de yüksek PCE değerleri elde edilebilir. Tek dışlı ligand olan izotiyosiyanat, ışık ve termal stres altında labil özellik göstermektedir [1]. İzotiyosiyanat ligandı elektrolit katkılarından olan 4-tert-bütilpiridin ile yüksek konsantrasyonlarda yer değiştirmektedir. Bu durum boya kararlılığının düşmesine ve cihazın PCE'sinin azalmasına neden olmaktadır [45-47]. Kuvvetli ligandların kullanımı ile bu sorun ortadan kaldırılmak istenmektedir. Özellikle katekol ve boronik asit çapa grupları içermesi sayesinde $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{C2}]$ ve $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{C3}]$ komplekslerinden yüksek PCE değerleri elde edilebileceği düşünülmektedir.

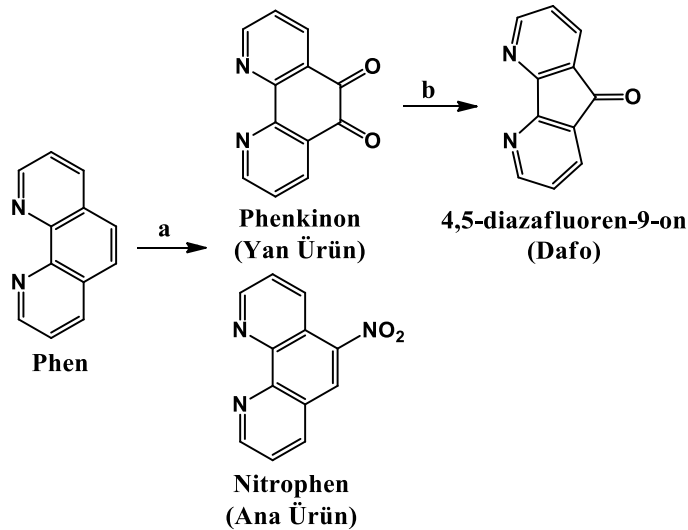
Dördüncü hipotezim ise bu tezde elde edilebilecek PCE'lerin yüksek lisans tezimde elde edilenlere göre yüksek çıkması yönündedir. Bu hipotez oluşturulurken yüksek lisans tezimde çapa grubuna sahip olmadığı halde F1-Ru kompleksinin %2'ye ulaşan PCE değeri dikkate alınmaktadır.

Beşinci ve son hipotezim metoksi grubunun ve sayısının literatürde benzer şekilde PCE'lere olumlu etkisi olacağı yönündedir. C5, C6 ligandlarının ve bu ligandların rutenyum komplekslerinin C4 serisine göre daha yüksek PCE gösterebileceği düşünülmektedir. C5 ve C6 serisinin kendi içinde karşılaştırmasında ise C6 serisi ligand ve rutenyum komplekslerinden iki metoksi grubuna sahip olması nedeniyle daha yüksek PCE değerleri elde edilebileceği düşünülmektedir. Ayrıca C6 serisi ligand ve rutenyum komplekslerinden tezdeki en yüksek PCE değerlerinin ölçülmesi de gerçekleştirilebilir.

2.1 4,5-Diazafluoren

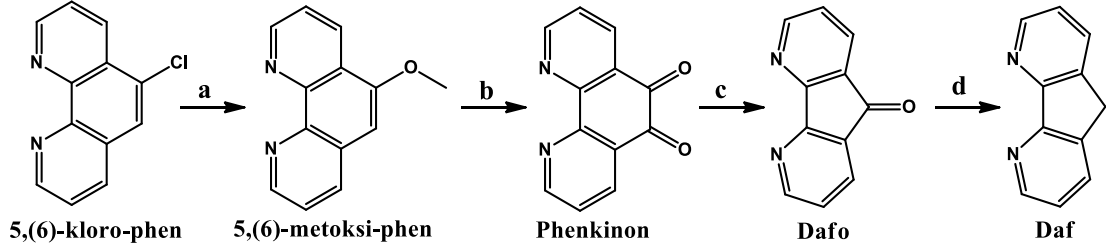
2.1.1 4,5-Diazafluoren'in Sentezi

İki dişli bir ligand olan Dafo'nun ilk sentezi (Şekil 2.1) 1947 yılı ile başlamıştır. Nitrolama reaksiyonunun geliştirilmesi amacıyla Smith ve Cagle, Phen'in (1,10-fenantrolin) sülfürik asit varlığında nitrik asitle reaksiyonu sonucunda ana ürün olarak 5-nitro-1,10-fenantrolin (Nitrophen) bileşiğini %90 verimle elde ettiler. Bu bileşik daha önce bilinen en iyi metotla %60 verim ile sentezlenebiliyordu. Reaksiyon sonucunda oluşan yan ürün araştırmalarında ise yeni bir bileşik olan 1,10-fenantrolin-5,6-kinon (Phenkinon) molekülü tespit edilmiştir [48]. İzole edilişinden üç sene sonra 1950 yılında Smith ve Inglett, Phenkinon'un sodyum hidroksit ile reaksiyonu sonucunda günümüzde literatürde Dafo ismiyle anılan 4,5-diazafluoren-9-on bileşiğini yeni azot heterohalkalı sistem olarak literatüre kazandırdılar [49]. Bu çalışma 1,2-diketon grubundan karbon monoksitin kayboluşunun gözlemlendiği ilk reaksiyondur.



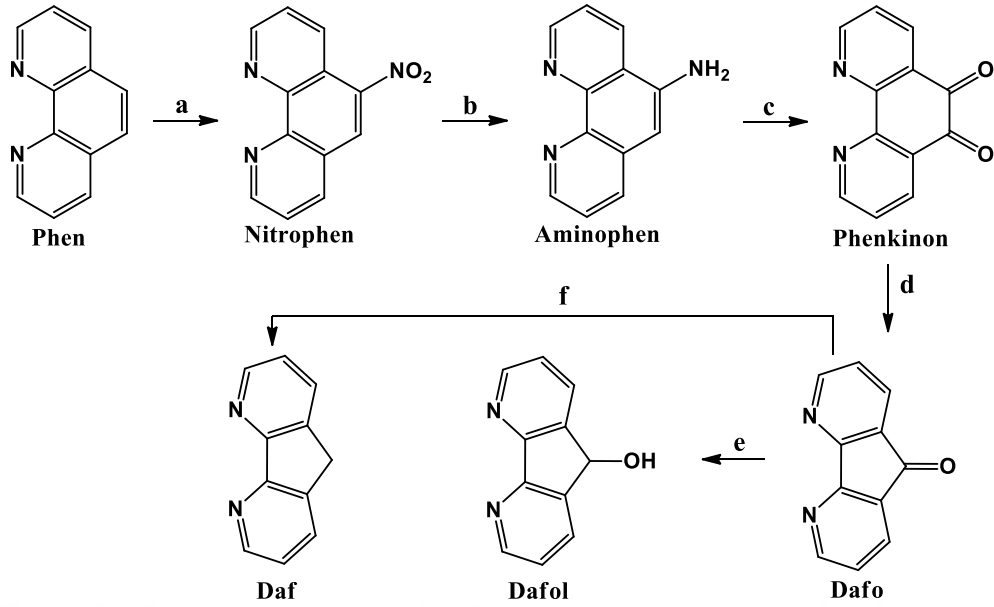
Şekil 2.1 İlk Dafo sentezi a) H_2SO_4 , HNO_3 , 175°C , b) NaOH , H_2O [48, 49]

Dafo'nun elde edilişı ile aynı yılda Druey ve Schmidt Dafo'nun 9-pozisyonundaki keton grubunu hidrazin hidrat kullanılarak yapılan Wolff–Kishner indirgenmesiyle metilen grubuna çevirdi [50]. Yayınlanan makalede maddelerin sentezi 5,(6)-kloro-phen, 5,(6)-metoksi-phen, Phenkinon, Dafo ve 4,5-diazafluoren (Daf) sırasını izlemektedir (Şekil 2.2).



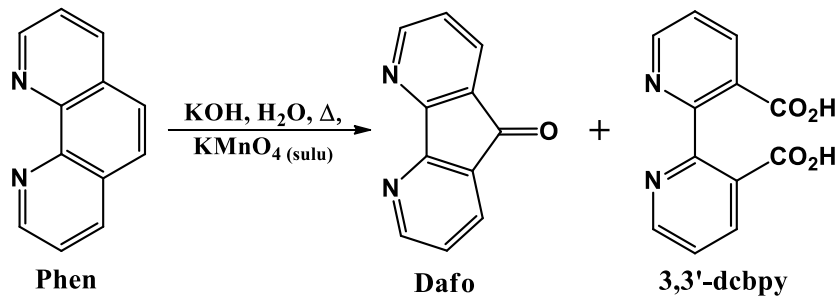
Şekil 2.2 Druey ve Schmidt tarafından 1950 yılında yayınlanan Daf sentezinin aşamaları a) KOH, Cu, MeOH, 160 °C, 8 saat; b) H₂SO₄, HNO₃, 120 °C, 1,5 saat; c) NaOH, H₂O, 60 °C, 1 saat; d) NH₂NH₂·H₂O, 160 °C, 12 saat [50]

Dickeson ve Summers 1969 yılında yine Phenkinon sentezinden yola çıkarak Dafo ve Daf sentezini gerçekleştirdiler [51]. Bu makaledeki yenilik %15 civarı olan Phenkinon sentezi veriminin %50'ye çıkarılmasıdır. İlk basamakta Phen bileşiği Nitrophen sentezinden sonra kalay klorür kullanılarak asidik ortamda 5-amino-1,10-fenantrolin'e (Aminophen) dönüştürülmüştür [52]. Sonraki basamakta Aminophen bileşiği dumanlı nitrik asit ve sülfürik asitle reaksiyona sokularak Phenkinon elde edilmiştir. Phenkinon daha sonra Smith ve Inglett'in belirttiği gibi sodyum hidroksit ile reaksiyona sokularak Dafo elde edilmiştir. Elde edilen Dafo bileşiğinden Druey ve Schmidt'in belirttiği gibi hidrazin hidratla reaksiyon sonucunda Daf ve alüminyum izopropoksit ile reaksiyon sonucunda ketonun alkole indirgenmesi ile 4,5-diazafluoren-9-ol (Dafol) elde edilmiştir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 Phenkinon sentezi veriminin geliştirilmesi a) H_2SO_4 , HNO_3 , $175\text{ }^\circ\text{C}$; b) SnCl_2 , HCl , EtOH ; c) H_2SO_4 , HNO_3 ; d) NaOH , H_2O ; e) $\text{Al}(\text{O}-i\text{Pr})_3$, toluen; f) $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $160\text{ }^\circ\text{C}$ [51]

Daha sonra Eckhard ve Summers 1973 yılında Phen'i bazik sulu ortamda potasyum permanganat (KMnO_4) ile reaksiyona sokarak yaklaşık %20 verimle Dafo bileşiğini elde ettiler [53]. Bu sentez yöntemi tek basamakta gerçekleşmektedir. Önceki yöntemde öncelikle Phen'in Phenkinon'a dönüştürülmesi gerekiyordu. Yeni geliştirilen sentez yöntemiyle ise Phenkinon'un sentezine gerek kalmadı ve aradan bir reaksiyon basamağı çıkmış oldu (Şekil 2.4).

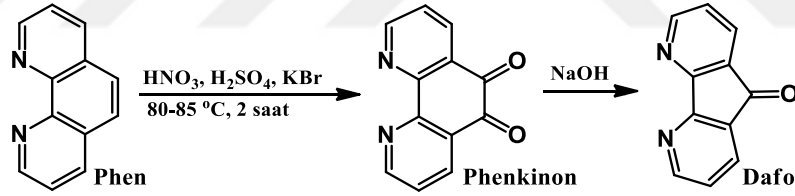


Şekil 2.4 Eckhard ve Summers tarafından geliştirilen Dafo sentezi [53]

Eckhard ve Summers'ın geliştirdiği yöntemle Phen ve potasyum hidroksit (KOH) suda çözülür ve karışım geri soğutucu altında kaynayanaya kadar ısıtılır. Kaynayan reaksiyon karışımına sıcak KMnO_4 sulu çözeltisi 15 dakikada eklenir. Ekleme süresi boyunca karışım kaynar halde tutulur. Ekleme bittikten sonra 10

dakika daha karışım kaynatılır ve sıcak süzme işlemi uygulanarak kahverengi mangan oksit (MnO_2) karışımından ayrılır. Elde edilen turuncu renkteki sulu çözelti kloroform ile ekstrakte edilir ve Dafo izole edilir. Dafo ile birlikte %50-85 arasında değişen verimlerde 3,3'-dikarboksi-2,2'-bipiridin (3,3'-dcbpy) oluşmaktadır.

Dafo'nun sentezinde en verimli yöntem ise Phenkinon sentezi veriminin artırılması ile gerçekleşmiştir. Phenkinon'un sentezindeki verim daha önce %15'ten %50'ye kadar çıkarılmıştı fakat tek basamaklı bir yaklaşım yoktu. Phenkinon sentezinin verimi Yamada ve arkadaşları tarafından 1992 yılında tek basamaklı reaksiyon ile %86'ya çıkarıldı [54]. Bu yöntemde Phen, KBr, derişik sülfürik asit ve derişik nitrik asit reaksiyon balonuna eklenir. Reaksiyon iki saat boyunca 80-85 °C'de sürdürülür. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra karışım suya eklenir ve sodyum hidrojen karbonat ile nötralleştirilir. Son olarak karışım diklorometan ile ekstrakte edilir, diklorometan fazı uzaklaştırılır ve sarı katı madde elde edilir. Burada KBr'nin kullanılması reaksiyon veriminde kilit rol oynamaktadır. Phenkinon'dan Dafo'ya geçiş ise NaOH (0.1 M) kullanılarak yapılan, verimi yüksek (%96'ya varan) bir reaksiyondur [55, 56].



Şekil 2.5 Phenkinon'dan Dafo'ya daha yüksek verimli sentez yöntemi [55, 56]

Daflar ile ilgili bilimsel çalışmalara yeni başlayacak ya da başlayan bir araştırmacı için iki farklı sentez yöntemi karşımıza çıkmaktadır. Birincisi $KMnO_4$ ile Phen'den direkt sentez, ikincisi ise Phenkinon eldesi ile sentez yöntemleridir. Phenkinon sentezinde kullanılan derişik asitler handikap oluşturmaktadır ve aynı zamanda bu reaksiyon yöntemi iki basamaklıdır. $KMnO_4$ ile sentez yönteminde ise kaynayan karışıma ekleme yapılması yani yüksek sıcaklık uygulanması reaksiyonu zorlaştırmaktadır. Aynı zamanda $KMnO_4$ güçlü bir oksitleyicidir ve kullanılırken dikkat edilmelidir. Literatürde $KMnO_4$ kullanılarak yapılan sentezde %50 verim elde edilmiştir [57]. Araştırmacı bu iki sentez yönteminden birini sahip olduğu

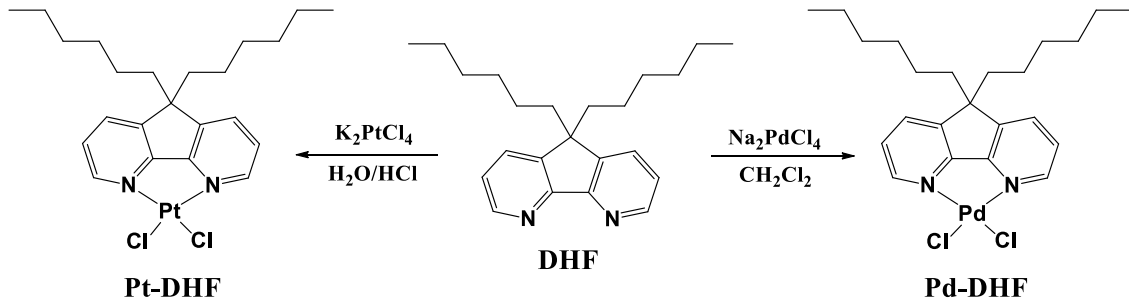
olanaklar doğrultusunda seçebilir. Bu tez çalışmasında KMnO_4 kullanılarak Dafo'nun sentezi gerçekleştirildi.

2.1.2 4,5-Diazafluorenlerin Uygulama Alanları

Daf türevi moleküller ve metal kompleksleri ile ilgili günümüze kadar katalizör, OLED, LEC, NLO, sensör ve biyolojik aktivite gibi birçok alanda araştırma yapılmıştır. Bu araştırmalarla ilgili 2016 yılının bir kısmı ve öncesine ait genel bilgiyi hem yüksek lisans tezimde hem de Annibale ve Song tarafından yayınlanan derleme makalesinde bulabilirsiniz [35, 58]. Bu doktora tezinde Daf türevi maddeler ile ilgili olarak 2016 yılı ve sonrasında yayınlanan uygulama alanları hakkında bilgi verilmektedir. Daf türevi maddelerin DSC uygulamalarına yönelik literatür bilgisi birinci bölümden verildiğin dolayı bu bölümde tekrar değinilmeyecektir.

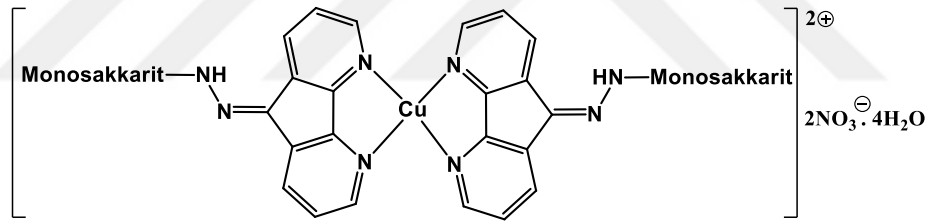
2.1.2.1 Biyolojik Çalışmalar

Rosenberg ve arkadaşları tarafından 1960'lı yıllarda Cisplatin'in önce hücre bölünmesini inhibe etmesinin [59] ve daha sonra antikanser özelliğinin keşfedilmesiyle birlikte platin bazlı kemoterapi ilaçları yıllardır onkolojide kullanılmaktadır [60]. Daf türevi ligand kullanılarak hazırlanan Pt ve Pd kompleksleri ile kanser ilacı araştırmalarına katkı yapılmıştır [61]. Söz konusu araştırmada DHF kod isimli Daf türevi madde, 9-pozisyonundan iki hekzil grubu ile türevlendirilmiştir. Sentezlenen ligand piridin halkaları üzerindeki azot atomları ile koordinasyona sokularak Pt ve Pd kompleksleri elde edilmiştir (Şekil 2.6). Kompleks yapılarında DHF ligandı ile beraber iki tane de klor atomu bulunmaktadır. Elde edilen sonuçlara göre Pt-DHF ve Pd-DHF komplekslerinin çok güçlü antitümör aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir. ALT (Alanin Transaminaz) ve AST (Aspartat Transaminaz) değerleri, komplekslerin terapötik dozaj altında (10 mg kg^{-1}) karaciğerde düşük toksisiteye sahip olduğunu göstermiştir.



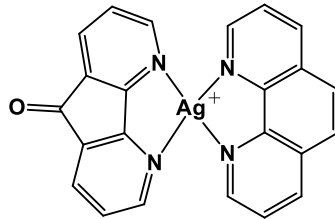
Şekil 2.6 Pt (II) ve Pd (II) kompleksleri yapılan daf türevi ligand [61]

Potansiyel antitümör ajanlar olarak DNA yapılarını verimli bir şekilde bağlayabilen yeni metal komplekslerinin geliştirilmesine odaklanılan bir araştırmada, monosakkaritler ile 4,5-diazafluoren-9-hidrazon (Dafh) türevlendirilmiştir ve oluşan monosakkarit türevli ligandların bakır kompleksleri sentezlenmiştir (Şekil 2.7). Elde edilen sonuçlara göre fukoz, ramnoz ve deoksiglikoz içeren kompleksler düşük mikromolar derişimlerde ($10 \mu\text{m}$ ve altında IC_{50} değerleri) HeLa ve PC3 tümör hücrelerine karşı sitotoksik olarak belirlenmiştir. Kompleksler, G-dörtlüsünü ve ikili DNA'yı stabilizasyon yeteneği göstermiştir [56].



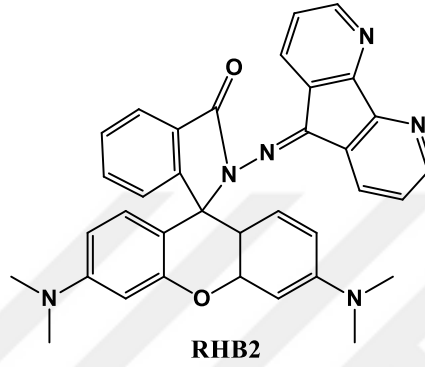
Şekil 2.7 Monosakkarit türevli Daf ligandlarının bakır kompleksleri [56]

Phen ve Dafo'dan oluşan tetrahedral Ag (I) kompleksinin ($[\text{Ag}(\text{daf})(\text{phen})]\text{NO}_3$) DNA'ya bağlanma özelliği araştırılmıştır (Şekil 2.8). Elde edilen sonuçlara göre kompleksin bağlanma sabiti $3.45 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ olarak belirlenmiştir ve kompleks CT-DNA'ya karşı yüksek afinite göstermiştir [62].



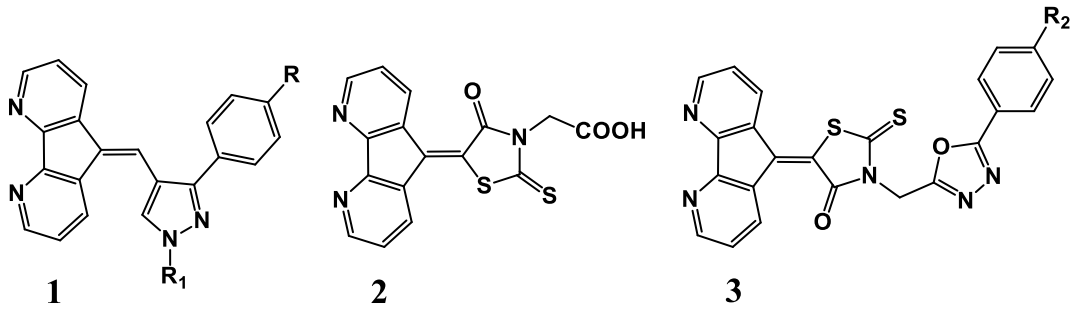
Şekil 2.8 $[\text{Ag}(\text{daf})(\text{phen})]\text{NO}_3$ kompleksinin yapısı [62]

Rodamin türevleri; kuantum verimi, molar absorpsiyon katsayısı ve fotokararlılık gibi mükemmel optik özellikleri sayesinde biyogörüntüleme ve biyosensör alanlarında kullanılmaktadır. Daf ile Rodaminin bir araya getirilmesiyle elde edilen RHB2 kodlu maddenin (Şekil 2.9) biyogörüntüleme uygulamasında makaledeki diğer moleküllere göre daha iyi sonuçlar elde edilmiştir [63]. RHB2 molekülü düşük sitotoksisite ile kanser hücrelerine (MDA-MB-231) karşı daha üstün floresan görüntüleme özelliği göstermiştir.



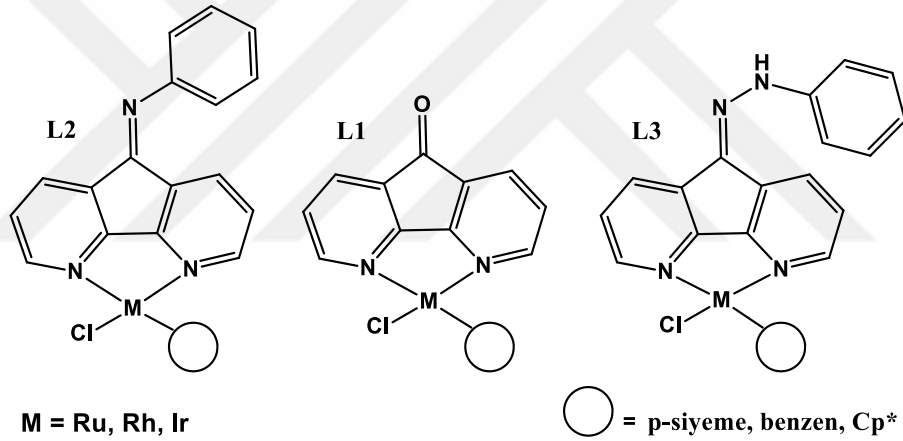
Şekil 2.9 Rodamin türevli Daf molekülü [63]

Knoevenagel reaksiyonu ile 9-pozisyonundan türevlendirilen bir dizi Daf'ın sentezi (Şekil 2.10) ile yapılan çalışmalarda telomerik DNA G-dörtlüsü hedeflenerek antikanser araştırmaları yapılmıştır [64]. Fenilpirazol grubu içeren (1) 14a-c kodlu serinin A549, AGS, HepG2 ve MCF-7 hücre hatlarının antiproliferatif aktivitelerine karşı güçlü inhibitör etki gösterdiği saptanmıştır. Özellikle 14c kodlu Daf bileşiği, incelenen diğer bileşikler arasında en etkili çoğalma önleyici madde olarak belirlenmiştir. Çalışma sonucunda Daf türevlerinin G4-DNA aracılı telomeraz inhibitörü olarak potansiyel antikanser maddeler arasında olduğu rapor edilmiştir. 2021 yılında yapılan bir başka çalışmada ise 14c renal hücreli karsinom çalışmalarında kullanılıp başarılı bulunmuştur [65]. Bu çalışmada elde edilen bulgular antitümör immünoterapiler için yeni stratejilere ışık tutmaktadır.



Şekil 2.10 Antikanser özellikleri araştırılan Daf türevi moleküller [64]

2022 yılında Daf türevi ligandların kullanıldığı rutenyum, renyum ve iridyum kompleksleri sentezlenmiştir (Şekil 2.11). Sentezlenen komplekslerin antioksidan ve antimikrobiyal çalışmaları gerçekleştirilmiştir. İlgili makalede L3 serisi komplekslerin L1 ve L2 serisi komplekslere göre daha yüksek antioksidan ve antibakteriyel etki gösterdiği rapor edilmiştir [66].

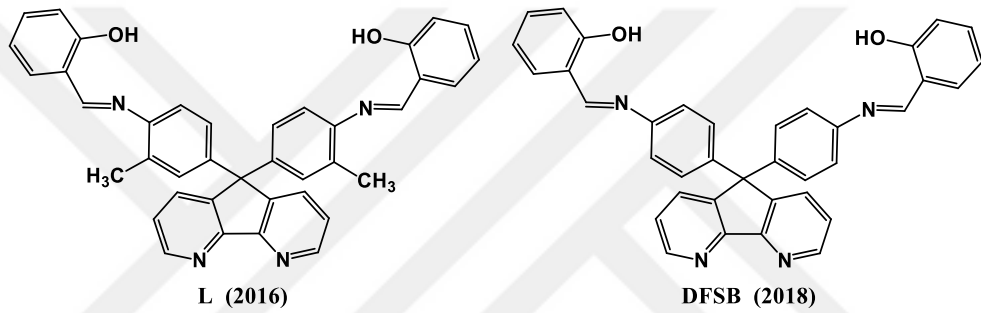


Şekil 2.11 Antioksidan ve antibakteriyel aktiviteleri araştırılan Daf türevi Ru, Rh ve Ir kompleksleri [66]

Daf türevi ligandlar ve metal kompleksleri, biyolojik uygulamalar açısından daha fazla araştırılma yapılabilecek önü açık yapılardır. Bu alt bölümü yazarken özellikle Şekil 2.6'da aktardığım Pt ve Pd kompleksi (Pt-DHF ve Pd-DHF) yapılar dikkatimi çekti. Önümüzdeki yıllarda bu tez çalışmasında sentezlenen ligandların Pd ve Pt kompleksleri hazırlanıp antikanser özellikleri incelenebilir. Özellikle sakkaritlere bağlanma konusunda son yıllarda ilgi çeken fenilboronik asit ile türevlendirilen C3 ligandının yüksek potansiyele sahip olduğunu düşünüyorum.

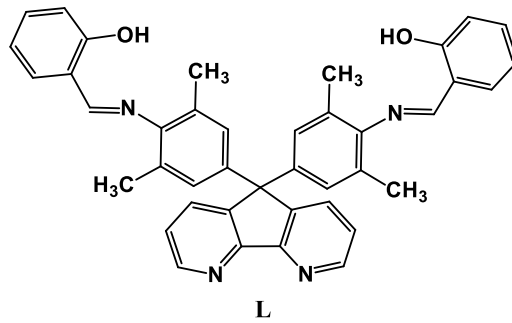
2.1.2.2 Sensör Çalışmaları

Alüminyum yer kabuğundaki bileşikler içerisinde en çok rastlanan metallerden birisidir ve Dünya kütlelerinin yaklaşık olarak %8'ini oluşturur [67]. Alüminyumun hem eksikliği hem de fazlalığı Alzheimer hastalığı, Parkinson hastalığı, kronik böbrek yetmezliği, kemik yumuşaması gibi birçok patolojik duruma neden olabilir [68]. Biyolojik ve çevre açısından önemi nedeniyle analiz edilmesi önemlidir fakat Al^{3+} iyonunun tespiti oldukça zordur. Bu sorunun çözümü için Daf türevi maddelerle (Şekil 2.12) 2016 ve 2018 yıllarında floresan özellikli kimyasal sensörler geliştirilmiştir [67, 68]. L maddesinin Al^{3+} tespit limiti 4.2 ppm; DFSB maddesinin Al^{3+} tespit limiti ise 3.7×10^{-8} M olarak belirlenmiştir.



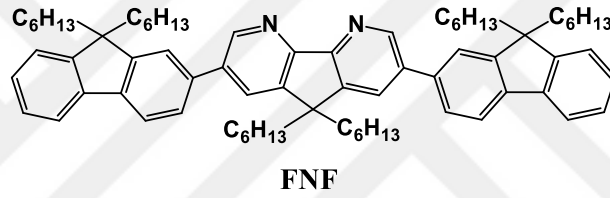
Şekil 2.12 L ve DFSB kodlu Daf türevi bileşikler [67, 68]

Çinko (Zn), demirden (Fe) sonra vücutta en çok bulunan geçiş metalidir. Zn'nin yaşamsal önemi nedeniyle tespiti için floresan özellikli kimyasal sensörlerin geliştirilmesi son yıllarda geniş ilgi görmektedir. Zn^{2+} katyonunu tespiti amacıyla Daf türevi molekül (L) geliştirilmiştir (Şekil 2.13). Elde edilen sonuçlara göre Zn^{2+} katyonunun tespit limiti 5 ppm olarak belirlenmiştir. Yapılan çalışmada sensörün EDTA ile muameleden sonra tekrar kullanılabildiği de belirlenmiştir [69].



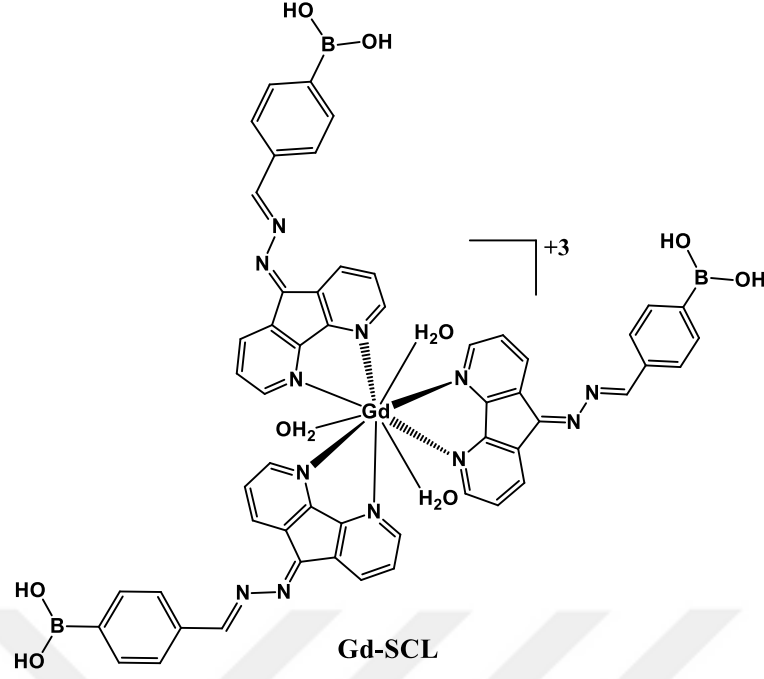
Şekil 2.13 Zn^{2+} sensörü Daf türevi molekül [69]

Atık sularda Hg^{2+} bakteriyel mikroorganizmalar tarafından nörotoksik bir bileşik olan metil cıvaya dönüşür. Bu bileşiğin biyolojik birikimi de ciddi sağlık sorunlarına neden olur. Çevre Koruma Ajansı (EPA) ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) gibi uluslararası düzenleyici kurumlar tarafından içme suyunda izin verilen maksimum Hg^{2+} seviyelerini sırasıyla 2.0 ppb ve 6.0 ppb olarak belirlenmiştir [70, 71]. Cıvanın çevre ve sağlık sorunlarına neden olmasından dolayı tespit edilmesi önemlidir. Cıva katyonunun (Hg^{2+}) tespit edilmesi amacıyla Daf içeren oligomerler (FFNFF, FNF, FNoF, SNS, NSN) sentezlenip araştırılmıştır [72]. FNF kodlu oligomer (Şekil 2.14) cıva tuzunun eklenmesi ile beraber 404 nm’de güçlü mavi emisyon sönümleyip 507 nm’de yeşil emisyonu dönüşmüştür. Sonuç olarak, Daf türevi bileşik floresan sensör olarak Hg^{2+} katyonunun tespitinde başarılı olmuştur.



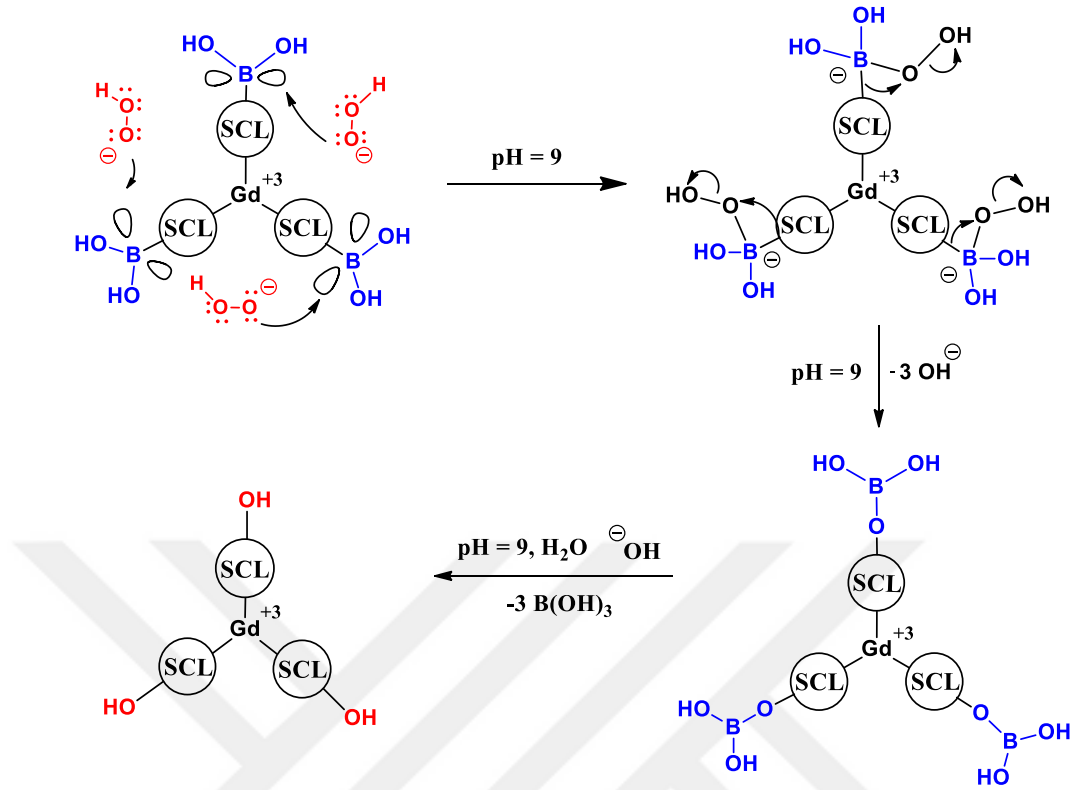
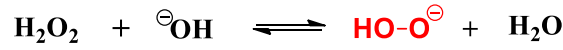
Şekil 2.14 Hg^{2+} sensörü yapılan Daf türevi oligomerler [72]

Reaktif oksijen türleri (ROS) oksijen taşıyan moleküller olarak tanımlanır. Düşük/orta düzeyde ROS’lar çeşitli hücresel süreçler için gereklidir fakat yüksek derişimlerde bulunması çeşitli sağlık sorunlarına neden olabilir. Hidrojen peroksit (H_2O_2), ROS ailesinin bir parçasıdır ve genişçe kullanıma sahiptir. H_2O_2 ’nin canlı organizmalarda hücresel homeostazı ve moleküler sinyal olaylarını sürdürmedeki önemli rolleri nedeniyle, düşük konsantrasyonlarda saptanması önemlidir. Bu amaçla tez çalışmasında sentezlenen ligandlarından biri olan fenilboronik asit türevli ligandın (C3) homoleptik Gadolinyum kompleksi ile araştırma yapıldı [73]. Bu çalışmada ligandın kod ismi SCL olarak belirlendi ve Gd kompleksinin ismi de Gd-SCL (Şekil 2.15) olarak yayınlandı.



Şekil 2.15 H_2O_2 sensörü Gd-SCL kompleksinin önerilen yapısı [73]

Araştırmamızın çıkış noktası “Manyetik rezonans görüntüleme (MRI) ile H_2O_2 ’nin vücutta yoğun olduğu bölgeleri tespit edebilir miyiz?” sorusuydu. Bu araştırma sorusuna göre tasarladığımız çalışmada fenilboronik asidin bazik ortam H_2O_2 ile reaksiyona girip fenole dönüşmesini ve Gadolinyum (Gd) lantanitini kullandık. Gd bazlı kontrast ajanlar (GBCA’lar) manyetik rezonans görüntülemede (MRI) kullanılmaktadır ve gadolinyumun serbest formu olan Gd^{3+} , kompleksin demetalasyonu nedeniyle toksisiteye sahiptir. Bu yüzden Daf gibi iki dişli ve kuvvetli alan ligandının kullanımının metalin kompleksten ayrılmasını önleyebileceği hipotezini öne sürdük. Düşündüklerimizi uygulanabilirliğini kanıtlayacak biyoloji çalışmaları gerçekleştiremesek de tasarlanan Gd-SCL kompleksinin H_2O_2 ’yi tespit edebileceğini kanıtladık ve kolorimetrik sensör olarak kullanılabilme özelliğini ortaya koyduk. Elde edilen sonuçlara göre Gd-SCL kompleksi, hazırlanan standart örneklerde 0.5–500 μM arasında 0.41 μM tespit limitinde (LOD) bir performans gösterdi. Gerçek örnek uygulamasında ise LOD değeri 3.83 nM olarak hesaplandı. Sensörün optimum çalışma pH aralığı 7-12 olarak tespit edildi. Sensörün çalışma mekanizmasını Şekil 2.16’dan inceleyebilirsiniz. Bu çalışmada fenilboronik asidin fenole dönüşümünü de LCMS’in kullanıldığı kütle ölçümleri ile detaylı bir şekilde kanıtlandı.



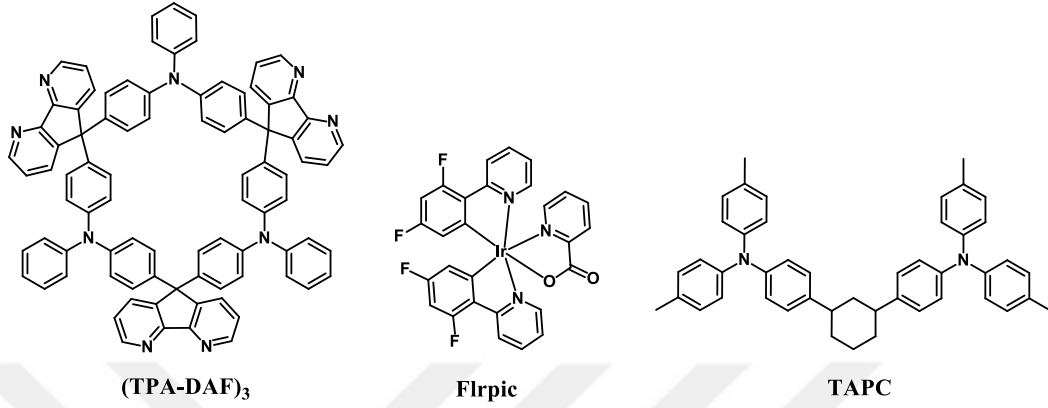
Şekil 2.16 Fenilboronik asidin fenole dönüşüm mekanizması [73]

Daf türevli ligandlar, koordinasyon yeteneği ve 9-pozisyonunda yapılan türevlendirmeler ile birçok metalin tespit edilmesinde sensör olarak kullanılabilir. Bu tez çalışmasında hazırlanan ligandlar kullanılarak gelecek yıllarda sensör konusunda yeni araştırmalar tasarlanabilir.

2.1.2.3 Işık Yayan Diyot Çalışmaları

Fosforesan organik ışık yayan diyotlar (PhOLED), hem tekli hem de üçlü eksitonları toplayabildikleri için araştırmacıların ilgisini çekmektedir. 2016 yılında Li ve çalışma arkadaşları 4,5-diazafluoren ve trifenilamin gruplarından oluşan makrospirosiklik yapıda (TPA-DAF)₃ kodunu verdikleri oligomeri (Şekil 2.17) sentezlediler ve bu maddenin mavi PhOLED çalışmalarını gerçekleştirdiler [74]. Çözültüli işlem uygulanarak elde edilen mavi PhOLED cihazında sadece (TPA-DAF)₃ ev sahibi, Flrpic (İridyum(III) bis[(4,6-diflorofenil)-piridinato-N,C2] pikolinat) misafir olarak kullanıldığında maksimum akım verimliliği 10.0 cd A⁻¹ elde edilmesine rağmen düşük lüminesans verimliliği göstermiştir. Fakat (TPA-

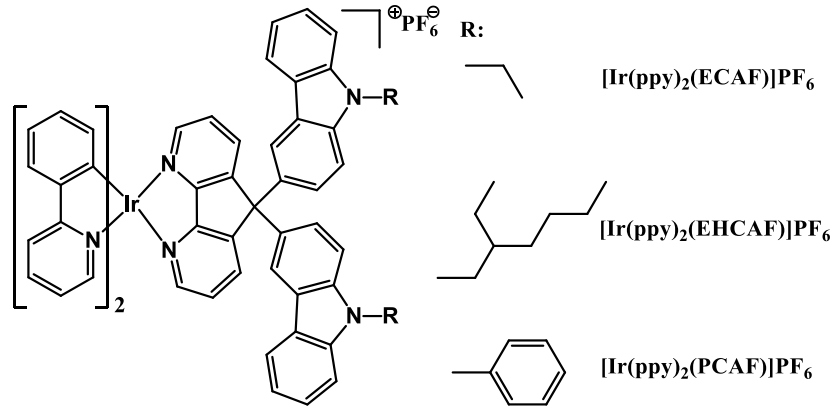
DAF)₃ ile TAPC ((N,N-bis(4-metilfenil)- benzenamin)) maddelerinin 3:7 oranında karışımı ev sahibi olarak kullanıldığında cihaz; 17.7 cd A⁻¹ maksimum akım verimliliği, 11.9 lm W⁻¹ güç verimliliği ve %7.7 harici kuantum verimliliği gösterdiği rapor edilmiştir.



Şekil 2.17 (TPA-DAF)₃ makrospirosiklik oligomeri, Flrpic ve TAPC [74]

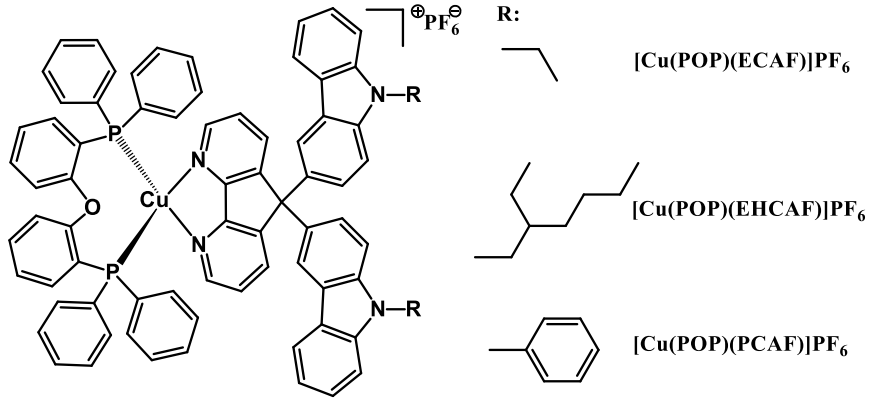
Son yıllarda fosforesan siklometallenmiş iridyum (III) komplekslerine; OLED alanında yüksek kuantum verimi, kısa triplet uyarılmış hal ömrü ve geniş renk yayma aralığı özellikleri sayesinde ilgi duyulmaktadır. OLED cihazlarının üretilmesinde spin-kaplama yöntemi ile çözelti işlem uygulamak her ne kadar maliyeti düşürse de ayarlanabilirlik ve kararlık açısından dezavantajları vardır. Vakumlu buhar biriktirme yöntemi ise performansın yüksek olmasını sağlamaktadır. Vakumlu buhar biriktirme yönteminde uygulanacak malzemenin süblimleşebilir olması gerekmektedir. Fakat, iyonik malzemeler, güçlü bağlar nedeniyle nadiren süblimleşebilir ve vakumlu buharlaşma sırasında termal bozunma gibi ciddi sorunlar oluşabilir. Bu sebeplerden dolayı süblimleşebilen ve aynı zamanda termal kararlı komplekslerin tasarlanması önemlidir. Komplekslerin tasarımlarında da kullanılan ligandlar önemli bir yer tutar. Süblimleşebilen katyonik Ir(III) komplekslerinin geliştirilmesi için 2016 yılında yapılan araştırmada Daf türevi ligandlar (ECAf, EHCAf, PCAf) denenmiştir (Şekil 2.18). Sonuç olarak sentezlenen katyonik iridyum kompleksleri [Ir(ppy)₂(ECAf)]PF₆, [Ir(ppy)₂(EHCAf)]PF₆ ve [Ir(ppy)₂(PCAf)]PF₆ yüksek termal kararlılıkları sayesinde sarı-yeşil OLED cihazların yapımında vakum yayma metodu ile üretilmiştir. Maksimum akım verimlilikleri sırasıyla 20.2, 23.7, 21.5 cd A⁻¹ ve

maksimum harici kuantum verimlilikleri 6.3%, 6.8%, 6.5% olarak elde edilmiştir [75].



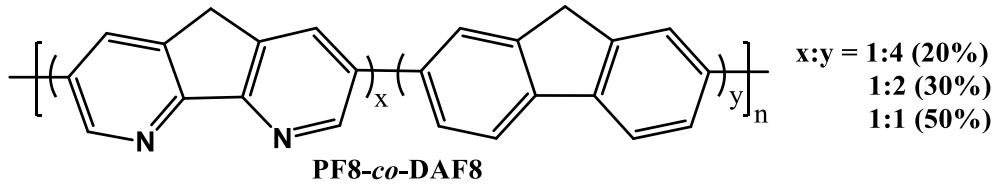
Şekil 2.18 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{ECAF}, \text{EHCAF}, \text{PCAF})]\text{PF}_6$ kompleksleri [75]

Bakır kompleksleri, elektrolüminesan cihazların uygulamalarında yaygın olarak kullanılan iridyum komplekslerine alternatif olarak kabul edilir. Bakır kompleksi sentezinde öncül kullanılan $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$, Ir kompleksinin sentezi için öncü olarak iridyum(III) klorürden yaklaşık 10 kat daha ucuzdur. Bakır komplekslerinin sentezinde reaksiyon koşulları, iridyum kompleksininkinden çok daha ılımlıdır. 2017 yılında Daf türevi ligandlar (ECAF, EHCAF, PCAF) ve POP (bis[2-(difenilfosfino)fenil]-eter) ligandından oluşan Cu kompleksleri (Şekil 2.19) hazırlanıp OLED performansları incelenmiştir. Sarı-yeşil ışık yayan yeni sınıf bakır kompleksleri ile vakumlu buhar biriktirme yöntemi kullanılarak yüksek verimli OLED cihazlar elde edilmiştir. Kompleksler arasında $[\text{Cu}(\text{POP})(\text{ECAF})]\text{PF}_6$ kompleksi 11010 cd m^{-2} maksimum lüminesans, 47.03 cd A^{-1} akım verimliliği ve 14.81% harici kuantum verimliliği ile diğer iki komplekse göre daha yüksek performans göstermiştir. Daf türevi ligandların kullanıldığı bu araştırma ile yüksek verimli ve ucuz OLED cihazları üretimine katkı sağlanmıştır [76].



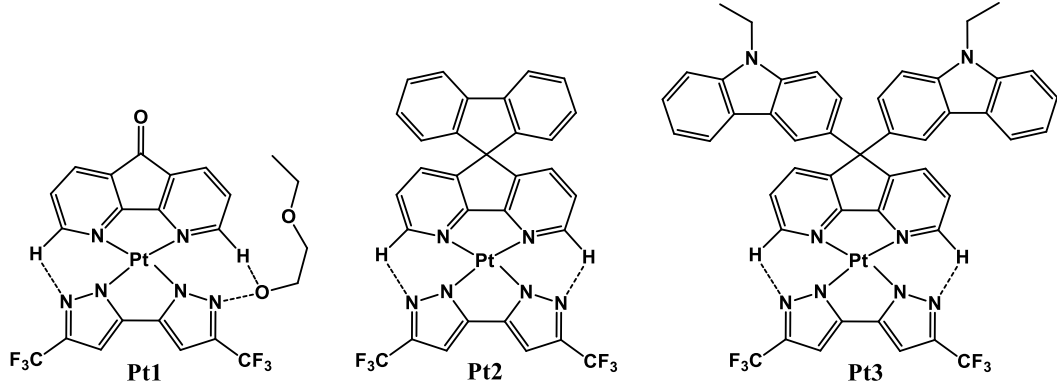
Şekil 2.19 [Cu(POP)(ECAF, EHCAF, PCAF)]PF₆ Kompleksleri [76]

Polimer-ışık yayan diyotlar (PLED) ilk olarak 1990 yılında yayınlanmıştır [77]. Çalışmada poli(*p*-fenilen vinilen) (PPV) kullanılmıştı ve cihaz yeşil-sarı ışık yaymaktaydı. PLED'lerin ticarileştirilmesini engelleyen dezavantajları nispeten düşük verimlilikleri ve ömürleridir [78]. 2017 yılında Daf'ın PLED araştırılması gerçekleştirilerek bu alanda literatüre katkı sağlanmıştır [79]. Fluoren ile birlikte farklı oranlarda birleştirilerek elde edilen polimerlerde en iyi sonuç %20'den elde edilmiştir (Şekil 2.20). Jelleşen ve jelleşmeyen olmak üzere iki tip film üretilip jelasyon işleminin optoelektronik özellikler üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Jelleşen filmlerde koyu mavi, jelleşmeyen filmlerde ise açık mavi renk görülmüştür. Jelleşen filmde maksimum lüminesans değeri 1381 cd m⁻², maksimum lüminesans verimi 1.30 cd A⁻¹; jelleşmeyen filmde maksimum lüminesans değeri 1409 cd m⁻², maksimum lüminesans verimi 2.13 cd A⁻¹ olarak elde edilmiştir.



Şekil 2.20 PF8-co-DAF8 polimerinin yapısı [79]

2022 yılında OLED uygulaması için Daf türevi ligand içeren fosforesan özellikli nötral Platin (Pt) kompleksleri sentezlenmiştir (Şekil 2.21). Elde edilen sonuçlara göre Pt3 kompleksinin OLED uygulamasında potansiyele sahip olduğu rapor edilmiştir [80].



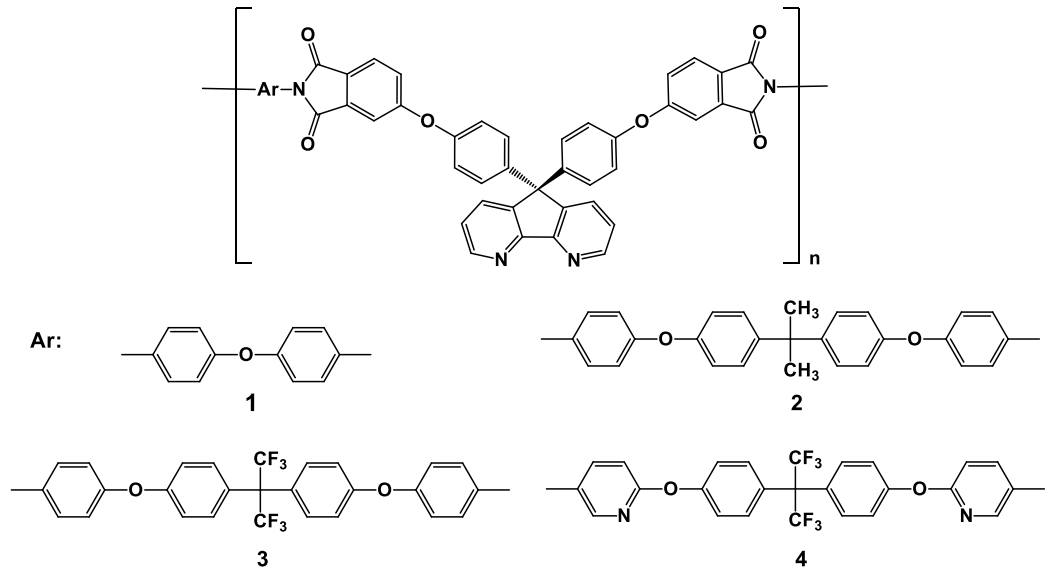
Şekil 2.21 OLED çalışması yapılan nötral Pt kompleksleri [80]

Daf türevi ligandların metal kompleksleri ile yapılan OLED çalışmalarında gösterdikleri performansların ilgi çekicidir. Daf türevli ligandlar, OLED konusunda çalışmak isteyen araştırmalara yeni ufuklar sunmaktadır.

2.1.2.4 Polimer Çalışmaları

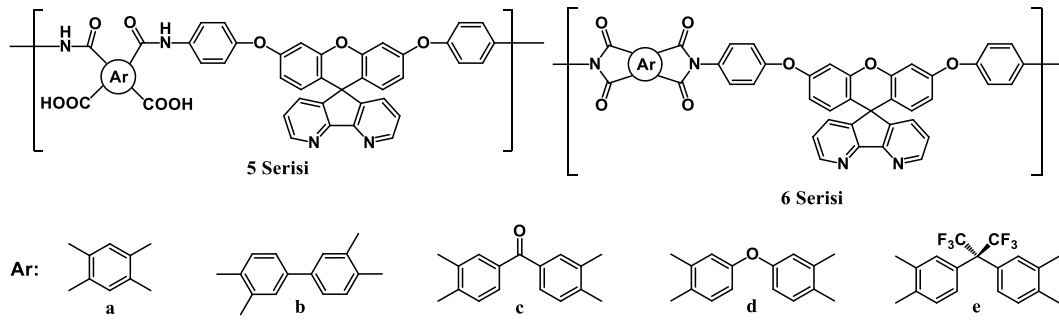
Yüksek performanslı polimer (HPP) sınıfında olan aromatik poliimitler (PI), termal/oksidatif kararlılıkları, yüksek mekanik mukavemetleri, esneklikleri ve iyi dielektrik özellikleri sayesinde birçok yüksek teknoloji ürününde kullanılmaktadır. Ancak aromatik poliimitlerin katı yapısı ve güçlü moleküller arası etkileşimleri hem düşük çözünürlüğe hem de koyu kahverengimsi renklere yol açar. Bu sorunlar PI'ların birçok alanda uygulamaları sınırlamaktadır. PI'ların özelliklerinin iyileştirilmesi için geleneksel modifikasyon yöntemleri yerine, spirobifluoren yapıları çalışılmaya başlanmıştır. Bu yeni yaklaşımla PI'lar mükemmel termal kararlılık, uygun dielektrik özellikler ve yüksek çözelti işlenebilirliği sergilemiştir. Spiro yapılar polimer zincirinde 90 derecelik bir açıyla bükülür, bu da polimer zincirlerinin yakın paketlenmesini azaltabilir, zincirler arası etkileşimleri zayıflatır ve sonuç olarak polimerin daha iyi çözünmesini sağlayabilir. Aynı zamanda polimerdeki spirobifluoren birimleri, yüksek aromatik birim içeriği nedeniyle termal kararlılıklarını ve kırılma indislerini iyileştirebilir [81].

PI alanında Daf içeren monomer kullanılarak literatüre katkı sağlanmıştır [81]. Elde edilen poliimitler (PI1-PI4) (Şekil 2.22) mükemmel organo-çözünürlük, iyi termal stabilite ve 270-311 °C arasında yüksek T_g , iyi mekanik özellikler, optik şeffaflık ve düşük dielektrik sabiti göstermiştir.



Şekil 2.22 Daf türevi monomerlerden elde edilen poliimitler [81]

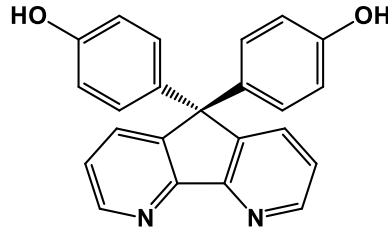
PI alanında Daf kullanılarak yapılan bir başka çalışmada ksanten türevli spiro bileşiğinden elde edilen monomerler (Şekil 2.23) kullanılmıştır [82]. Elde edilen poliimidlerin; yüksek çözünürlük, yüksek cam geçiş sıcaklıkları (338-423 °C), mükemmel termal kararlılık, iyi optik geçirgenlik ve düşük dielektrik sabitleri ile esnek ve güçlü filmlerde kullanılabileceği belirtilmiştir.



Şekil 2.23 Spiro ksanten türevi 4,5-diazafluoren monomerleri [82]

Poliüretan (PU), -NH-COO- grupları içeren bir heterozincir polimeridir. PU hazırlanışında hidroksil grupları içeren bir reçine ile izosiyanat ester grupları içeren bir sertleştirme ajanı (CA) kullanılır. PU polimerler; iyi fiziksel, kimyasal ve termal performansları nedeniyle genellikle sönümlleme malzemeleri olarak uygulanır. 2018 yılında CA olarak Daf'ın (9,9'-di(4-hidroksifenil)-9-1*H*-4,5-diazafluoren) kullanıldığı çalışma gerçekleştirilmiştir [83]. Çalışma sonucunda

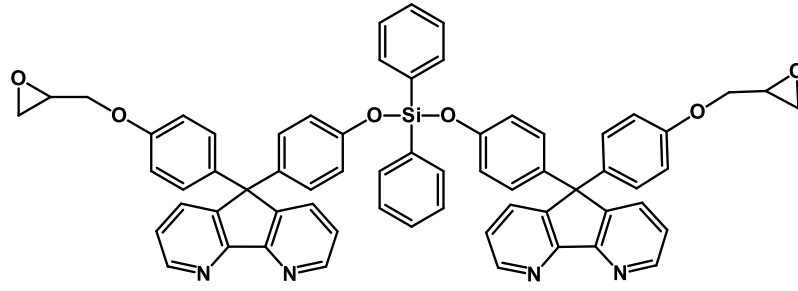
Daf türevi monomer (Şekil 2.24) tarafından modifiye edilen saf PU ile iyi bir performans elde edildiği rapor edilmiştir.



Şekil 2.24 9,9'-Di(4-hidroksifenil)-9-1H,4,5-Diazafluoren [83]

Epoksi reçineler; kaplama, elektronik, yapıştırıcı ve havacılık alanlarında geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bununla birlikte, epoksi reçinelerinin yüksek yanıcılığı bir sorundur. Klorlu ve bromlu alev geciktiricilerin, epoksi reçinelerin yanıcılığını etkili bir şekilde azalttığı kanıtlandı ancak bunlar yanma sırasında aşındırıcı, halojenli ve toksik gazlar üretme eğilimindedir. Fosfor içeren bileşikler, son zamanlarda epoksi reçineler ve diğer polimerler için alev söndürme ve kömür oluşturma etkilerine dayalı olarak halojen içermeyen önemli alev geciktiriciler olarak kabul edilir. Bununla birlikte, fosfor içeren alev geciktiricilerin, polimerlerle uyumlulukları zayıftır. Silisyum içeren bileşikler ise, zararsız emisyonlarla yüksek alev geciktirici verimliliği ile bilinir. Fakat, onlar da zayıf termal ve mekanik özelliklerden dolayı dezavantajlıdır [84].

2019 yılında yapılan araştırmada silisyum ve Daf'ın bir araya getirilmesiyle beraber yeni bir alev geciktirici yayınlanmıştır [84]. Bu çalışmayla ilk defa Daf türevi bir molekül (Şekil 2.25) epoksi rezinlerde kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, DEPFS'nin E-51'e (Epoksi Reçine) dahil edilmesiyle beraber ortaya çıkan epoksi mükemmel alev geciktiricilik göstermiştir. Epoksi rezinin termal ve mekanik özelliklerinin dikkate değer ölçüde geliştiği ve E-51-DEPFS termosetlerinin önemli ölçüde daha düşük nem tuttuğu rapor edilmiştir.



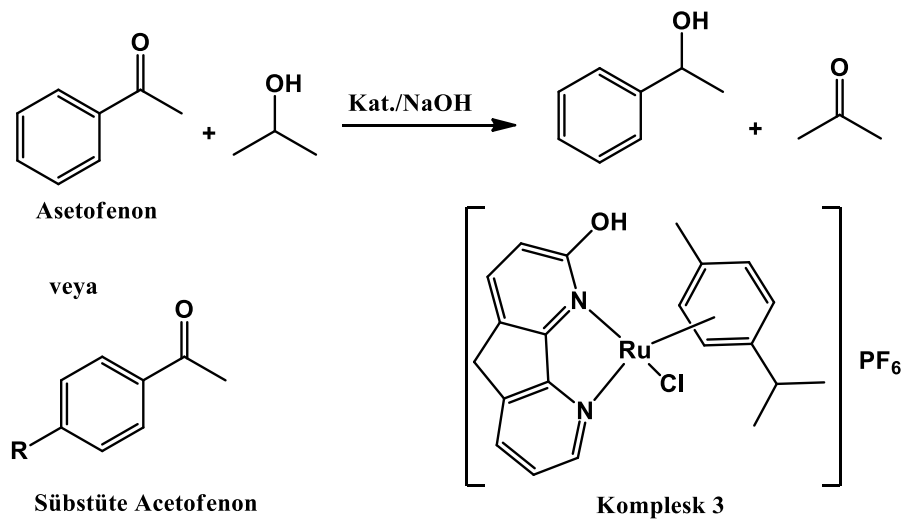
Şekil 2.25 Epoksi reçinede kullanılan Daf içerikli DEPFS kodlu madde [84]

Daf'ın 9-pozisyonundan elde edilen spiro bileşiklerin polimerlerde kullanımının termal kararlılığı arttırdığı yapılan çalışmalara bağlı olarak söylenebilir. Daf türevleri gelecek yıllarda yüksek teknoloji polimerlerin hazırlanmasında önemli rol oynayabilir.

2.1.2.5 Katalizör Çalışmaları

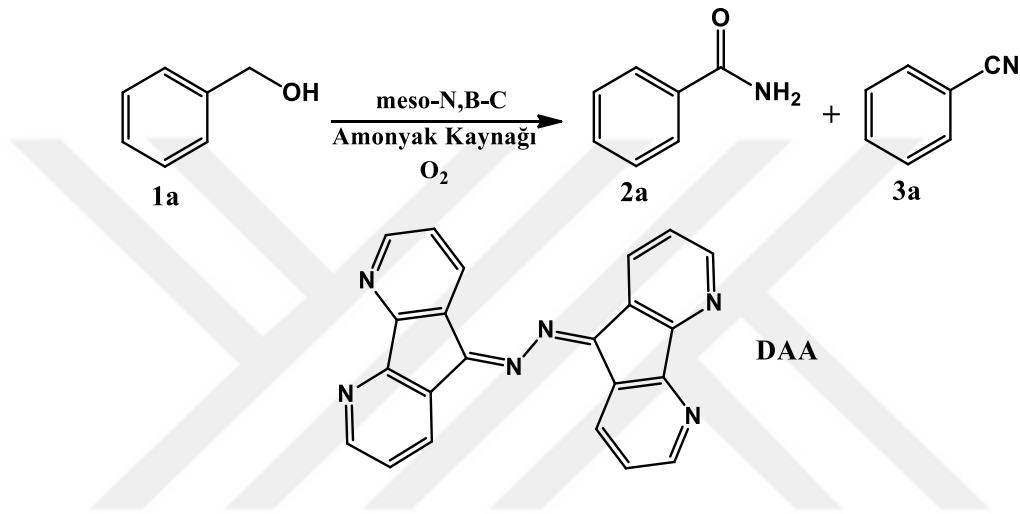
Daf ligandlarının metal kompleksleri ile katalizör çalışmaları alanında literatüre birçok katkı yapıldı. Bu alanda özellikle Stahl ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmalar dikkat çekmektedir [85-88].

Daf türevi ligandların ve bu ligandların rutenyum komplekslerinin (Şekil 2.26) hazırlandığı bir çalışmada aromatik ketonların hidrojen transfer reaksiyonlarındaki katalitik etkisi araştırılmıştır [89]. Hidrojen kaynağı olarak ise 2-propanol kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre en iyi katalitik etkiyi Kompleks 3 göstermiştir.



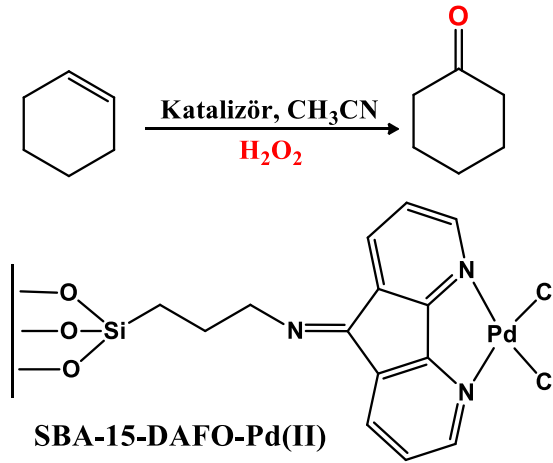
Şekil 2.26 Kompleks 3'ün molekül yapısı [89]

Düşük maliyet, yüksek güvenilirlik, biyouyumluluk ve sürdürülebilirlik gibi belirgin avantajları nedeniyle, organik sentez için metal içermeyen katalizörlerin geliştirilmesine araştırmacılar tarafından artan bir ilgi vardır. Birincil alkollerden amit sentezi için geliştirilen metalsiz katalizör çalışmasında DAA kodlu Daf türevi ligand (Şekil 2.27) kullanılmıştır [90]. Bu çalışmada kullanılan meso-NB-C katalizörü, DAA ve H₃BO₃'ün nanokarbona doplanmasıyla üretilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre en yüksek dönüşüm %89 olarak elde edilirken amit bileşiği olan 2a %83 olarak elde edilmiştir.



Şekil 2.27 Meso-N,B-C katalizöründeki Daf türevi bileşik [90]

Wacker oksidasyonu; organik sentez ara ürünlerinde, endüstriyel üretiminde ve yüksek kalitede kimyasalların hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan önemli bir reaksiyondur. Geleneksel olarak bu reaksiyonda PdCl₂/CuCl₂ katalizörleri ile, olefinlerden aldehytler ve ketonlar hazırlanır. Siklohekzenin sikloheksanona dönüştürülmesi amacıyla aminopropiltrietoksisilan ile türevlendirilen Daf türevi ligandın Pt (II) kompleksi (Şekil 2.28) sentezlenmiştir. Katalizörün, siklohekzenin sikloheksanona oksidasyonu reaksiyonunda %85.5 dönüşüm ile etkili olduğu ve %68.5 seçicilik gösterdiği rapor edilmiştir [91].



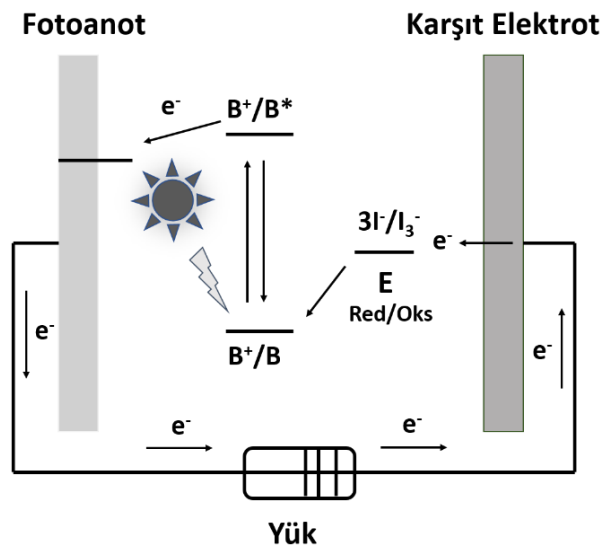
Şekil 2.28 Wacker tipi oksidasyonda kullanılan Daf-Pd kompleksi [91]

Daf türevi ligandların kullanıldığı metal komplekslerinin katalizör uygulamaları ilgi çekicidir ve bu alandaki araştırmalara gelecek yıllarda yenileri eklenebilir.

2.2 Boya Duyarlı Güneş Pilleri

2.2.1 Pilin Çalışma Prensibi

DSC hücre sisteminde, güneş ışığı etkisi ile hareketlendirilen elektronlar boya molekülü vasıtasıyla fotoanotun iletken bandına hareket eder. İletim bandına geçen elektronlar, yarı iletkenin yüzeyi üzerinden hareket ederek TCO'ya aktarılır. Elektron, TCO tabakasının bağlı olduğu dış devre aracılığıyla karşıt elektroda ulaşır. Burada elektrolitin redoks tepkimesi ile boyanın tekrar duyarlı hale gelmesi sağlanır [4].



Şekil 2.29 DSC'nin çalışma prensibi B: boya, E: elektrolit [4]

DSC cihazının çalışma prensibi Şekil 2.29'da özetlenmektedir. Akıştan da anlaşıldığı gibi boyanın HOMO değeri elektrolitin HOMO değerinden küçük, LUMO değeri ise TiO_2 'nin iletim bandından büyük olmalıdır [4].

2.2.2 Cihazın Genel Hazırlanış Yöntemi

Yıllardır birçok araştırmacı DSC alanında uygulamalar yapmaktadır ve bu uygulamaların birçoğunda yüksek PCE'ler elde edilememektedir. Yeni bir boyanın etkinliğinin tam olarak tespit edilebilmesi için örneğin N719 gibi standart bir boyadan literatürdeki en yüksek verimin yakalanması ya da en yüksek verime yakın bir PCE elde edilmesi gerekir. Fakat birçok araştırmada da görüldüğü gibi standart boyadan dahi düşük PCE'ler elde ediliyor. Bu alt bölümde bir DSC'den %10 ve üzeri PCE elde edilmesi için yapılması gerekenler konusunda yayınlanan makalelerden bahsedilmektedir. Michael Grätzel ve çalışma arkadaşları detaylar vererek cihazın kurulumu hakkında bilgiler sunmaktadır [92, 93].

2.2.2.1 Titanyum Dioksit (20 nm ve 400 nm) ve Pasta Hazırlanış

DSC'de kullanılmak üzere titanyum dioksit (TiO_2) pastanın hazırlanma süreci üç güne kadar sürebilmektedir. Bu süreci kısaltmak isteyen ya da sadece tek bir bileşen üzerinde çalışma yapmak isteyen (boya, elektrolit, karşıt elektrot vs.) araştırmacılar ticari olarak TiO_2 (P25, Degussa) veya hazır pastalar satın alabilirler. Bu alt bölümde TiO_2 'nin ve pastanın temel olarak hazırlanış yöntemi anlatılmaktadır.

20 nm partikül boyutlu TiO_2 sentezlemek için, asetik asit (12.0 g, 0.20 mol) ve titanyum izopropoksit (58.6 g, 0.20 mol) oda sıcaklığında 15 dakika karıştırılır. Daha sonra bu karışım 290 ml distile suyun içerisinde hızlı bir şekilde dökülür, şiddetli bir şekilde (700 rpm) karıştırılır ve sonuç olarak anında beyaz bir çökelti oluşur. Hidrolizin tamamen gerçekleşmesi için karıştırma işlemi bir saat daha sürdürülür. Karışım, 4 ml derişik nitrik asit eklendikten sonra oda sıcaklığından 80 °C'ye 40 dakikada içerisinde ısıtılır ve 75 dakika peptize edilir. Soğuyan sıvı karışıma son hacim 370 ml olana kadar su eklenir. Nihai karışım 570 ml titanyum otoklavda 250 °C'de 12 saat tutulur. Daha sonra karışıma 2.4 ml %65 nitrik asit ilave edilir. Dispersiyon, her 2 saniyede 30 darbe frekansında 200 W gücünde olacak şekilde ultrasonik titanyum prob ile sonike edilir. Elde edilen koloidal

çözelti, ağırlıkça %13 TiO_2 içerecek şekilde döner buharlaştırıcı ile konsantre edilir. Nitrik asidi uzaklaştırmak için karışım üç kez santrifüjlenir ve son olarak ağırlıkça %40 TiO_2 içerek şekilde etanol ile üç kez içeride eser miktarda su kalacak şekilde yıkama işlemi yapılır.

TiO_2 elde edildikten sonra pastanın hazırlanma sürecine geçilir. Nanokristalin- TiO_2 (20 nm, pasta A, geçirgen tabaka) ve mikrokristalin- TiO_2 (400 nm, pasta B, ışık saçan tabaka) olmak üzere iki tip TiO_2 pasta hazırlanır. Ticari olarak 5-15 mPas ve 30-50 mPas olmak üzere iki tip etil selüloz (EC) vardır. EC (5-15 %5 toluen:etanol/80:20 içerisinde) ve EC (30-50 %5 toluen:etanol/80:20) ağırlıkça %10 etanol çözeltisi içerisinde çözülür. 45.0 gr EC (5-15) ve 35.0 gr EC (30-50) bileşiminden oluşan etanolik karışım, içerisinde 16.0 g saf TiO_2 ve 64.9 g terpineol bulunan yuvarlak dipli döner buharlaştırıcı toplama balonuna eklenir. Karışım 80.0 ml etanol ile seyreltilip toplam hacim 280.0 ml'ye tamamlanır. Daha sonra karışıma ultrasonik prob ile sonike etme ve el karıştırıcısı ile karıştırma yöntemleri dönüşümlü olarak üç defa uygulanır. Etanol ve su döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırılır ve pasta son haline üç silindirli değirmen kullanılarak getirilir. Üretilen sinegrafi pastasında (pasta A) ağırlıkça, %18 TiO_2 , %9 EC ve %73 terpineol bulunur. Işık saçan tabakada kullanılan pasta (pasta B) ise peptize aşamasında elde edilen 10 nm TiO_2 parçacıklarının 400 nm TiO_2 kolloidal çözeltisi ile karıştırılması ile elde edilir. Pastanın son formülasyonunda terpineol içinde %28.6 400 nm TiO_2 , %2.9 10 nm TiO_2 ve %7.2 EC bulunur.

2.2.2.2 Fotoanodun Hazırlanması

Öncelikle FTO (Florür katkılı kalay oksit) ya da TCO kaplı cam 15 dakika boyunca deterjanla ultrasonik banyo içerisinde temizlenir. Cam daha sonra su ve etanol ile yıkanır. Temizlenen cam tabakalara UV- O_3 sistemde 18 dakika muamele edildikten sonra 40 mM TiCl_4 çözeltisi içerisinde 70 °C'de 30 dakika daldırılır. Daldırma işleminden sonra yine etanol ve su ile yıkama yapılır. Cam tabakalara serigrafi yöntemiyle öncelikle pasta A kaplanır ve temiz kutu içerisinde 3 dakika bekletilip 125 °C'de 6 dakika tutulur. Sinegrafi işlemi, kaplama kalınlığı 12-14 μm olana kadar pasta A ile tekrarlanır. Yüksek verimli DSC üretmek için optimum nanokristalin- TiO_2 film kalınlığı 12-14 μm olmalıdır. Nanokristalin- TiO_2

tabakasının kalınlığı yüzey ölçüm cihazı kullanılarak (örneğin P6 Stylus Profilometer, KLA Tencor) belirlenebilir. Daha sonra 4-5 μm kalınlığında pasta B yine sinegrafi yöntemiyle kaplanır. Kaplama işleminden sonra cam tabaka 325 °C'de 5 dakika, 375 °C'de 5 dakika, 450 °C'de 15 dakika ve 500 °C'de 15 dakika olmak üzere kademeli olarak ısıtılır. İki katman TiO_2 kaplanarak elde edilen çalışma elektrodu son kez 40 mM TiCl_4 çözeltisine daldırılır, etanol ve su ile yıkandıktan sonra 500 °C'ye ısıtılarak 30 dakika boyunca sinterlenir. Başlangıçta ve sonda olmak üzere iki sefer yapılan 40 mM TiCl_4 uygulaması cihazın verimliliğine olumlu katkı sağlamaktadır. Çalışma elektrodunun 80 °C'ye kadar soğuması beklenir. Soğuyan çalışma elektrodu, asetonitril ve tert-bütanol (1:1) içerisinde çözeltisi hazırlanan 0.5 mM N719 standart boyasının [94] içine oda sıcaklığında 20-24 saat daldırılır.

2.2.2.3 Karşıt Elektrot Hazırlanışı

İlk olarak FTO kaplı cama kum püskürtme yöntemi ile 1 mm çapında delik açılır. Bu delik elektrolitin iki elektrot arasına sızdırılması için gereklidir. Delinmiş iletken cam tabaka distile su, 0.1 M HCl, EtOH ile yıkanır ve 10 dakika aseton içerisinde ultrasonik banyonda bekletilir. Cam plaka üzerinde kalan organik atıklar 400 °C'de 15 dakika ısıtılarak giderilir. Temizlenen FTO camın üzerine H_2PtCl_6 çözeltisi (1 ml etanol içinde 2 mg Pt) damlatılıp yayılır ve 400 °C'de 15 dakika boyunca ısıtılarak uygulanır. Böylece Pt kaplı karşıt elektrot hazırlanmış olur.

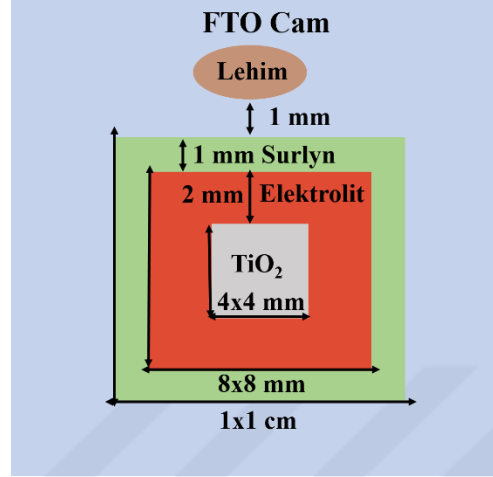
2.2.2.4 Elektrolit Hazırlanışı

Elektrolit çözeltisi; 0.6 M BMII (1-butyl-3-metilimidazolyum iyodür) [95], 0.03 M I_2 , 0.10 M guadininyum tiyosiyanat, 0.5 M 4-tert-bütilpiridin maddelerinin asetonitril ve valeronitril (hacim oranı, 85:15) çözücülerinde karışımından oluşmaktadır.

2.2.2.5 Cihazın Yapılışı

Hazırlanan TiO_2 kaplı örnek çalışma elektrodunun boyutu 0.16 cm^2 'dir (örneğin 4 mm x 4 mm). Öncelikle 25 μm kalınlığında Surlyn 1702 film çalışma elektroduna eklenir. Surlyn çerçevesinin açıklığı TiO_2 'den 2 mm daha büyüktür ve film genişliği 1 mm'dir. Yani Surlyn film 1x1 cm boyutunda olup içinden 8x8 mm boyutunda

TiO₂ içine alacak bir boşluğa sahiptir. TiO₂ kaplı alan dışında geri kalan boşlukta ise cihaz tamamlanıp eklendiğinde elektrolit FTO cam ile temas eder (Şekil 2.30). Boya kaplı TiO₂ ile Pt kaplı karşıt elektrot sandviç tipinde Surlyn film aracılığı ile mühürlenerek birleştirilir.



Şekil 2.30 Surlyn filmin çalışma elektroduna örnek yerleşimi [93]

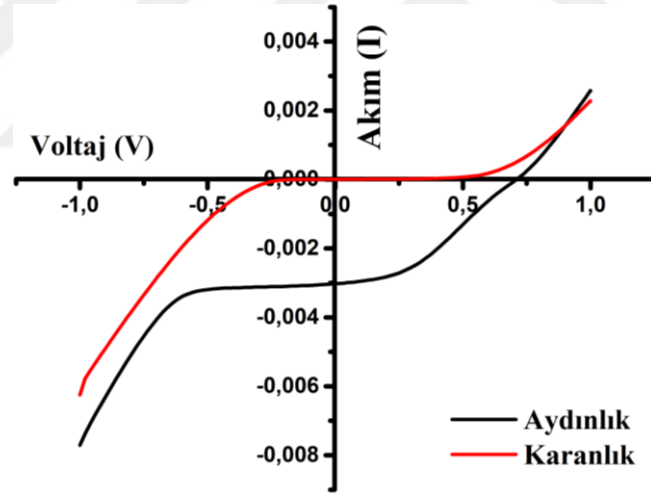
Karşıt elektrottaki delik Bynel film ile sıcak demir çubuk kullanılarak mühürlenir. Bynel filme iğne ile delik açılıp içerisine bir damla elektrolit enjekte edilir ve vakumlu geri doldurma yoluyla elektrolitin hücrenin içine yayılması sağlanır. Buradaki işlemde oluşturulan hücre vakum çemberine koyularak içerisinde hava boşaltılır. Daha sonra cihaz tekrar ortam basıncına getirildiği sıvı hücrenin içerisine geçmiş olur. Daha sonra delik 35 μ m kalınlığında Bynel 4702 kapatılıp, 0.1 mm kalınlığında cam ile kaplanır. Ölçümler sırasında iyi bir elektrik bağlantısı sağlayabilmek için FTO camın kenarları zımpara kâğıdı ile hafifçe pürüzlendirilir. Her iki elektrot da lehimlenir. Lehimin pozisyonu Surlyn filmin kenarında 1 mm, TiO₂ kaplı alanın kenarından ise 4 mm uzaklıktadır. Işık yansıması kayıpları, kendinden yapışkanlı florlu polimer film (Arktop, Asahi Glass) kullanılarak ortadan kaldırılır. Aynı zamanda, saçılan ışığı azaltmak için Arktop filtresine 380 nm UV kesme filtresi olan siyah plastik banttan yapılmış maskeler takılır.

2.2.3 Ölçümlerin Yapılışı ve Cihaz Karakterizasyonu

Işığın atmosfer boyunca aldığı yola hava kütlesi (AM) denir. Güneş spektrumu dağılımı gün içinde ve farklı yerlerde değişiklik gösterdiğinden dolayı fotovoltaiik cihazların performansını karşılaştırmak için standart bir referans spektrumu

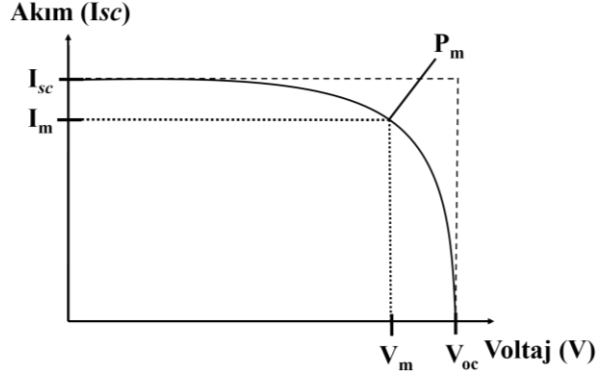
oluşturuldu. AM1.5 küresel (AM1.5G) spektrumu, 100 mW/cm^2 ya da 1000 W/m^2 olarak güneş pillerinin verimlilik ölçümü için standart kullanılır. Bu yüzden fotovoltaiik ölçümlerde, 450 W ksenon lamba ile donatılmış AM 1.5 güneş simülatörü kullanılır ve simüle edilen ışığın gücü, referans Si fotodiyot kullanılarak 100 mW/cm^2 ya da 1000 W/m^2 'ye kalibre edilir. I-V grafikleri hücreye harici voltaj (+1 ile -1 arasında) uygulanarak elde edilir ve üretilen fotoakım Keithley 2400 dijital kaynak ölçer ya da benzeri işlevi görebilecek başka marka/modeller ile ölçülür.

Hazırlanan güneş pilinin ölçümleri hem aydınlık hem de karanlık altında yapılır. Karanlıkta yapılan ölçümlerde grafik orijinden geçer ve paraboliktir. Bu parabolik grafiğe diyot denir. Simüle edilen ışık altında ise grafik x ve y-eksinini keserek geçer. Özetle, ölçüm yaptığınızda elde ettiğiniz ilk grafikler aydınlık ve karanlık için Şekil 2.31 gösterildiği gibi oluşur. Aydınlık ve karanlık arasındaki fark pilinizin çalıştığını gösterir.



Şekil 2.31 Karanlık ve aydınlık ölçüm arasındaki farkın örnek gösterimi

Simüle ışık altında elde edilen akım değerlerini -1 ile çarptığınızda Şekil 2.32'deki gibi bir grafik edilir. Ölçümlerden kısa devre akım (I_{sc}), açık devre voltaj (V_{oc}) verileri elde edilir. Bu verilerden yola çıkarak maksimum akım (I_m), maksimum voltaj (V_m), maksimum güç (P_m), dolum faktörü (FF) ve PCE (η) gibi parametreler belirlenir ve hesaplanır.



Şekil 2.32 Örnek akım-voltaj grafiği

I_{sc} , güneş pili üzerindeki voltaj sıfır olduğunda (yani, güneş pili kısa devre yapıldığında) güneş pilinden geçen akımdır. Genellikle makalelerde I_{sc} yerine akım yoğunluğu (J_{sc}) kullanılır ve bu değer I_{sc} 'nin TiO_2 ile kaplanmış fotoaktif alana (A) bölünmesiyle elde edilir (Eşitlik 2.1), yani J_{sc} birim alana düşen akım miktarıdır.

$$J_{sc} = \frac{I_{sc}}{A} \quad (2.1)$$

V_{oc} , sıfır akımda gerçekleşen bir güneş pilinden elde edilebilecek maksimum voltajdır. P_m , I_{sc} ve V_{oc} değerlerinin aynı anda en yüksek olduğu değerlerin bulunduğu noktadır. I-V eğrisinde X ve Y eksenlerinin çarpımlarının en yüksek olduğu nokta denilebilir. P_m 'nin Y eksenindeki akım değerine maksimum akım (I_m), X eksenindeki voltaj değerine ise maksimum voltaj (V_m) denir.

$$P_m = I_m \times V_m \quad (2.2)$$

FF ise eşitlik 2.3'de gösterilen denklem ile hesaplanır. FF, bir güneş pilinin kalitesinin göstergesidir.

$$FF = \frac{P_m}{I_{sc} \times V_{oc}} = \frac{I_m \times V_m}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad (2.3)$$

Son olarak ise DSC'nin η hesabı; J_{sc} , V_{oc} , FF ve gelen ışık şiddeti (P_{in}) kullanılarak eşitlik 2.4'te gösterilen formülle yapılır.

$$\eta = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}} \quad (2.4)$$

P_{in} 'in değeri 100 mW/cm^2 ya da 1000 W/m^2 olarak yukarıda da belirtildiği gibi sabit değerdir ve 1-güneş olarak da tanımlanır.

3.1 Kullanılan Kimyasallar, Cihazlar ve Programlar

Tez çalışması sırasında kullanılan 1,10-fenantrolin (Acros), potasyum hidroksit (Merck), potasyum permanganat (Horasan kimya), hidrazin hidrat (Merck, %80 su içerisinde), metanol (Merck), glasiyel asetik asit (Atabay Kimya), rutenyum klorür (Merck), 2,2'-bipiridin (Merck), lityum klorür (Merck), dimetilformamid (Merck), aseton (Merck), dietileter (Merck), dikloro metan (Merck), kloroform (Merck), hegzan (Merck), toluen (Merck), etanol (Merck), p-toluensülfonik asit (Merck), 4-hidroksibenzaldehit (Sigma-Aldrich) 3,4-dihidroksibenzaldehit (Sigma-Aldrich), 4-boronobenzaldehit (Sigma-Aldrich), 4-hidroksi-3,5-dimetoksibenzaldehit (Sigma-Aldrich), 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit kimyasalları saflaştırma işlemi uygulanmadan alındıkları şekilde kullanıldı.

Güneş pili uygulamasında Sakarya Üniversitesi ile yapılan ortak çalışmada fluorin-katkılı SnO₂ iletken cam (FTO, yüzey direnci 15 ω /sq), kenodeoksikolik asit (CDCA, Sigma-Aldrich), redoks elektrolit (Iodolyte HI-30, Solaronix), N719 (Ruthenizer 535-bisTBA, *cis* di(tiyosiyanato)-bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dikarboksilato)ruthenium(II) bis(tetrabütülamonyum), Solaronix) ve mühür filmi (Surlyn, Meltonix 1170-25, Solaronix) kullanıldı. Yıldız Teknik Üniversitesi'nde kendi laboratuvarımızda yaptığımız güneş pili çalışmalarında ise Arıteks FTO15 şeffaf iletken cam, Arı-150 elektroliti ve Arıteks Gözenekli Yarıiletken TiO₂ kullanıldı.

Sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonlarında NMR (Bruker Avance III 500 MHz Ultrashield Plus™ - Yıldız Teknik Üniversitesi, Varian ^{UNITY} INOVA 500MHz NMR - Gebze Teknik Üniversitesi), kütle spektroskopisi (6530 Q-TOF LC/MS - Yıldız Teknik Üniversitesi BİTUAM, Shimadzu LC-MS 2010 EV ESI - Yıldız Teknik Üniversitesi, Bruker microflex LT MALDI-TOF MS - Gebze Teknik Üniversitesi, Agilent 6890N GC-System-5973 MSD, Yıldız Teknik Üniversitesi), ATR-FTIR

(Thermo Scientific Nicolet iS10 - Yıldız Teknik Üniversitesi), UV-vis spektrometresi (Shimadzu-2600 UV Spectrometer - Yıldız Teknik Üniversitesi) yöntemleri kullanıldı. Ayrıca tez çalışmasında Elga DV 35 distile su cihazı, Protherm marka yüksek sıcaklık fırını, Alex Machine marka ultrasonik banyo, Schott marka manyetik karıştırıcılı ısıtıcı, Heidolph marka döner buharlaştırıcı, VWR (DRY-Line) marka etüv, Nüve (Ev 018) marka vakum etüvü, Şenocak marka buz makinesi, Hettich (Rotafix 32 A) marka santrifüj cihazı, Ovan (Vibra Mix R) marka vorteks cihazı, Hanna (HI 2211) marka pH metre kullanıldı.

Güneş pili ölçümlerinde güneş simülatörü ve Keithley 2400 Digital Source Meter cihazlarından oluşan ölçüm sistemi kullanıldı. Verim hesaplamaları I-V (2015) programı aracılığı ile otomatik olarak gerçekleştirildi.

Tüm kuantum kimyasal hesaplamaları (DFT çalışmaları), 6-31G(d) / LANL2DZ baz seti ile fonksiyonel hibrit B3LYP kullanılarak Gaussian 09 program paketinde gerçekleştirildi. Hesaplama sonuçlarını görselleştirmek için ise GaussView 05 yazılımı kullanıldı.

Tez çalışması sırasında ölçülen ATR-FTIR, UV-vis ve MALDI-TOF spektrumları OriginLab 9.0 programında oluşturuldu. NMR spektrumları MestReNova, molekül çizimleri ChemDraw Ultra 12.0, metin içindeki atıflar EndNote X7, şekil çizimleri PowerPoint programlarında gerçekleştirildi.

3.2 Başlangıç Maddeleri, Ligandlar ve Rutenyum Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

3.2.1 Başlangıç Maddelerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Tez çalışmasında hedeflenen Daf türevli maddelerin sentezine, Phen'in bazik sulu ortamda KMnO_4 ile reaksiyona sokulmasıyla başlandı. Oksidatif halka daralması reaksiyonu sonucunda elde edilen keton grubuna sahip bileşik, literatürde olduğu gibi bu tezde de Dafo olarak isimlendirildi [53, 96]. Dafo bileşiğinin asidik ortamdan hidrazin hidrat ile reaksiyonu sonucunda hidrazon türevi olan Dafh (4,5-diazafluoren-9-hidrazon) bileşiğinin sentezi gerçekleştirilerek aldehit ile reaksiyona girecek olacak amin gruplu başlangıç maddesi hazırlandı (Şekil 3.7). Daf türevli ligandların bipiridin içeren rutenyum komplekslerini sentezlemek için

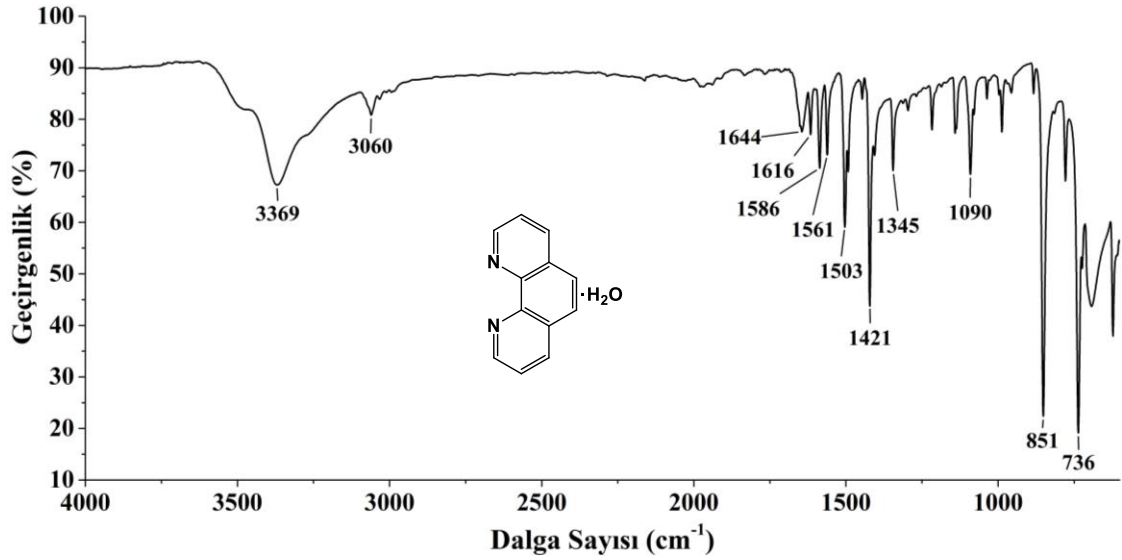
cis-(bpy)₂RuCl₂·2H₂O başlangıç kompleksi (Şekil 3.4) literatürde belirtildiği gibi hazırlandı [97]. Tüm başlangıç maddelerinin deneysel ayrıntıları ayrı ayrı alt bölümlerde verilmektedir.

Başlangıç maddelerinin karakterizasyonları sadece ATR-FTIR spektroskopik yöntemi ile gerçekleştirildi. Reaksiyon sonrası fonksiyonel gruplardaki değişimler FTIR spektrumundaki karakteristik titreşim bandlarından takip edildi.

3.2.1.1 4,5-Diazafluoren-9-on (Dafo) Sentezi ve Karakterizasyonu

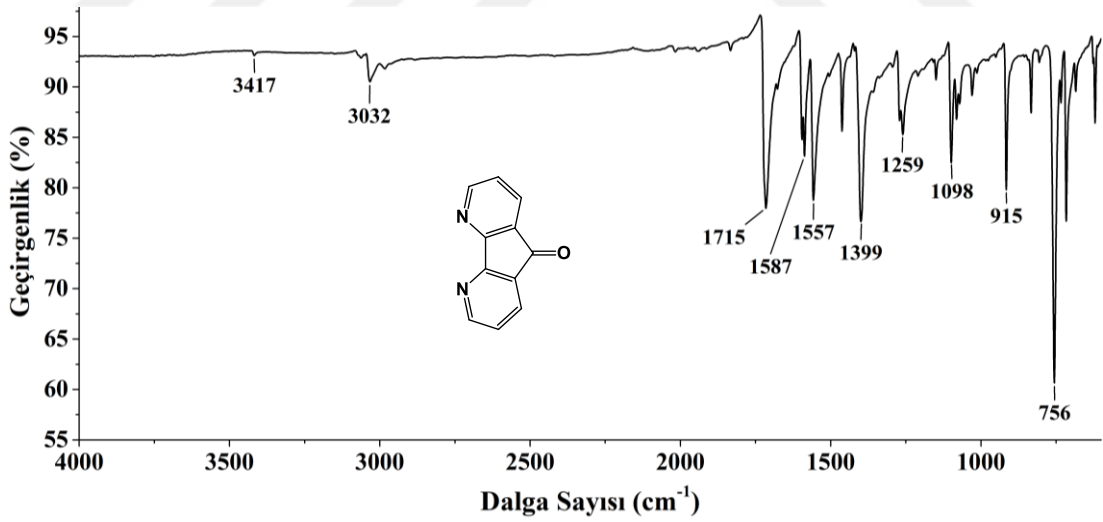
1,10-Fenantrolin (Phen) (5 g, 25.61 mmol), KOH (8 g, 142.58 mmol) ve 200 mL distile su; 500 mL hacimli, üç boyunlu, yuvarlak dipli balona eklendi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında, 150-170 °C'de karıştırılarak reaktantların çözünmesi sağlandı ve karışım kaynar hale getirildi. Eş zamanlı olarak 500 mL hacimli beherde hazırlanıp 70-80 °C'ye ısıtılan 200 mL KMnO₄ (16 g, 101.24 mmol) sulu çözeltisi, 500 mL balonda kaynayan reaksiyon karışımına cam damlalık kullanılarak balonun yan boynundan 30 dakikada eklendi. Reaksiyon karışımı, ekleme sırasında oluşan mangan oksitten (MnO₂) dolayı kahverengine döndü. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımı 4 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Adi süzgeç kâğıdı kullanılarak sıcak süzme işlemi yapıldı ve karışımdan MnO₂ ayrıldı. Nüçe erleninde toplanan kırmızı renkli sulu çözeltiye kloroform kullanılarak (3 x 20 ml) ekstraksiyon yapıldı. Ekstraksiyon işlemi ile kloroform fazına geçen ürün balona aktarıldı. Son olarak kloroform döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve 1.5 g sarı renkli katı olarak Dafo bileşiği elde edildi (Şekil 3.7).

Phen'den Dafo'nun elde edilişi ATR-FTIR spektroskopik yöntemi ile karakterize edildi. Phen'in ATR-FTIR spektrumunu (Şekil 3.1) incelediğimizde 3369 cm⁻¹'de moleküle ait hidrat bandı, 1644 cm⁻¹'de piridinlerin üzerinde karbon azot arasındaki çift bağa ait imin bandı ve 3060 cm⁻¹'de aromatik karbon-hidrojen gerilme bandı karşımıza çıkmaktadır.



Şekil 3.1 Phen bileşiğine ait ATR-FTIR spektrumu

Phen'den Dafo'ya geçiş, Dafo'nun IR spektrumunda (Şekil 3.2) 1715 cm⁻¹'de karbonil grubuna ait titreşim bandının gözlenmesi ile kanıtlandı. 3417 cm⁻¹ bandı ise karbonil grubunun yaklaşık iki katı değerinde gözlenen karakteristik bir FTIR bandıdır ve overtone olarak isimlendirilir. 3032, 1587 ve 1557 cm⁻¹'deki bandlar aromatik karbon hidrojen gerilmelerine aittir.



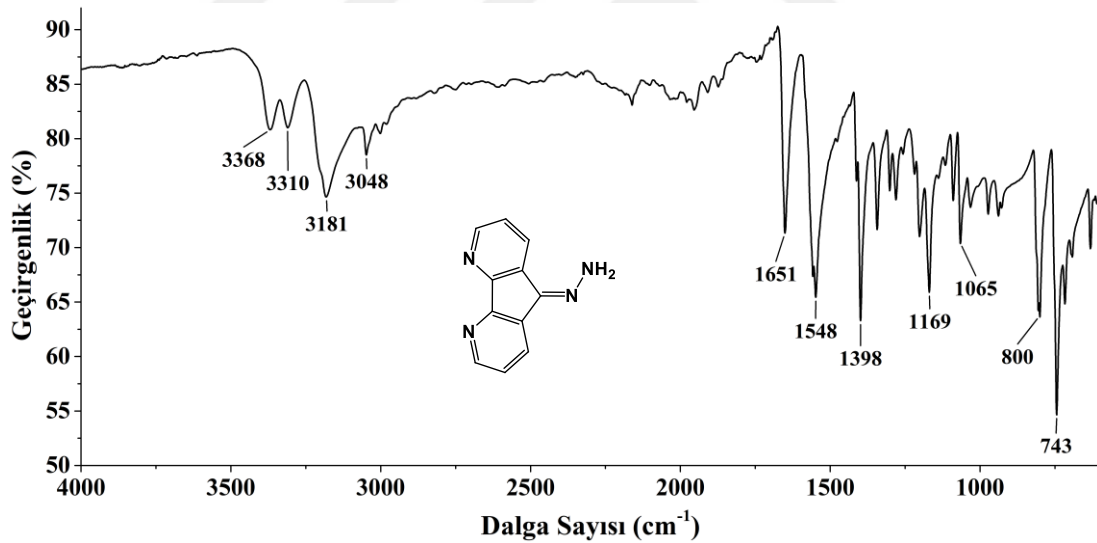
Şekil 3.2 Dafo bileşiğine ait ATR-FTIR spektrumu

3.2.1.2 4,5-Diazafluoren-9-hidrazon (Dafh) Sentezi ve Karakterizasyonu

Dafo (0.3 gram, 1.6 mmol) 25 mL metanolde çözüldü ve karışım argon gazı altında ısıtıcı ile 50-55 °C'ye getirildi. Reaksiyonda iki boyunlu balon kullanıldı ve yan boyun kauçuk tıpa ile kapatıldı. 6 mL'lik glasiyel asetik asit ve hidrazin hidrat

karışımı, her ikisinden de 3'er mL alınarak mezür içerisinde hazırlandı. Hazırlanan karışım yan boyundan iğne yardımıyla kauçuk tıpa içinden geçirilerek balona yavaşça eklendi. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra reaksiyon 6 saat boyunca geri soğutucu altında 50-60 °C sıcaklık arasında karıştırıldı. Reaksiyonun sonlandırılmasının ardından balon, içerisindeki hedef ürünün çökmesi için 24 saat oda sıcaklığında bekletildi. Çöken katı sinter cam filtreli por 4 krozedden süzüldü. Krozede kalan ham ürün distile su ve kloroform ile yıkanarak vakum etüvünde 40 °C sıcaklıkta bir gece kurutuldu. Reaksiyon sonucunda %70 verimle 0.2 gram civarı açık sarı renkte ve pamuksu katı ürün elde edildi.

FTIR spektrumunda Dafh'nin sentezi (Şekil 3.3); Dafo'nun 1715 cm⁻¹'de gözlenen karbonil grubuna ait bandın kaybolup, 3368 ve 3310 cm⁻¹'de birincil amin grubuna ait yeni iki bandın gözlenmesiyle kanıtlandı. 3181 ve 1651 cm⁻¹'de görülen IR bandları Dafh molekülü için karakteristiktir. 3048 cm⁻¹'de aromatik karbon hidrojen titreşim bandı görülmektedir.

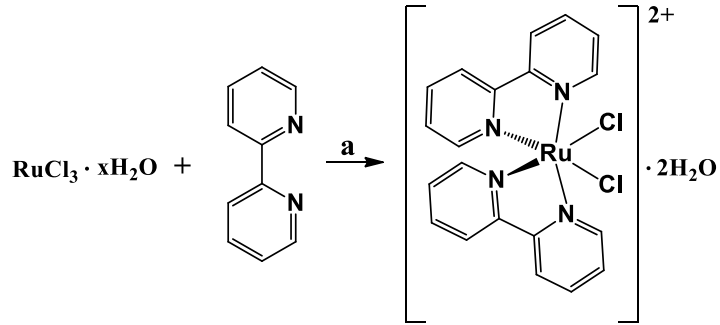


Şekil 3.3 Dafh bileşiğine ait ATR-FTIR spektrumu

3.2.1.3 Cis-(bpy)₂RuCl₂·2H₂O Sentezi ve Karakterizasyonu

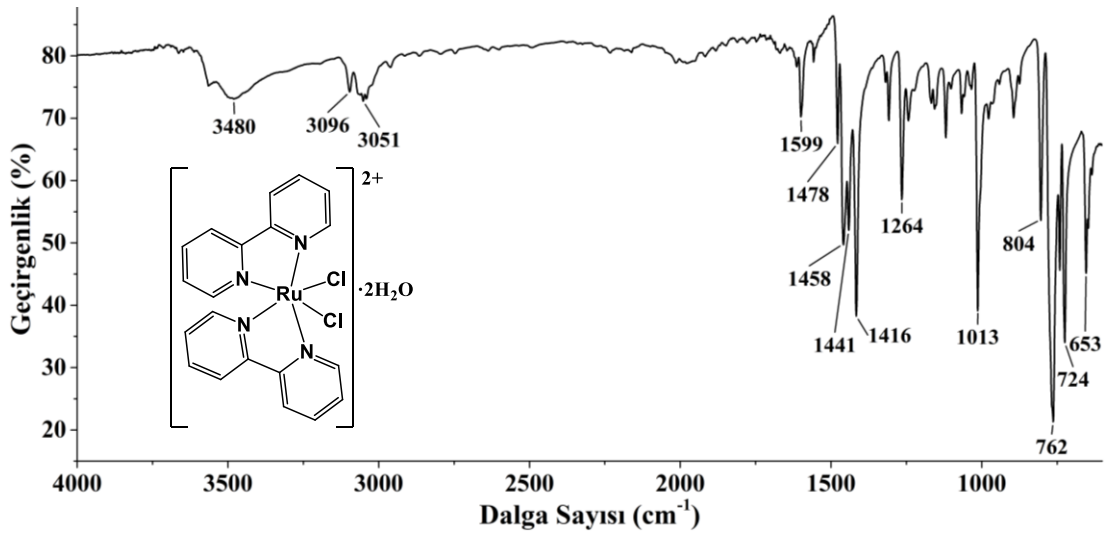
RuCl₃·xH₂O (0.50 gram, 2.41 mmol), 2,2'-bipiridin (Bpy) (0.75 gram, 4.82 mmol), katalitik miktarda LiCl ve 30 ml DMF; 50 ml hacimli yuvarlak dipli balon içerisinde

eklenip 140-150 °C sıcaklıkta, geri soğutucu altında ve argon atmosferinde 8 saat karıştırılarak reaksiyon gerçekleştirildi (Şekil 3.4).



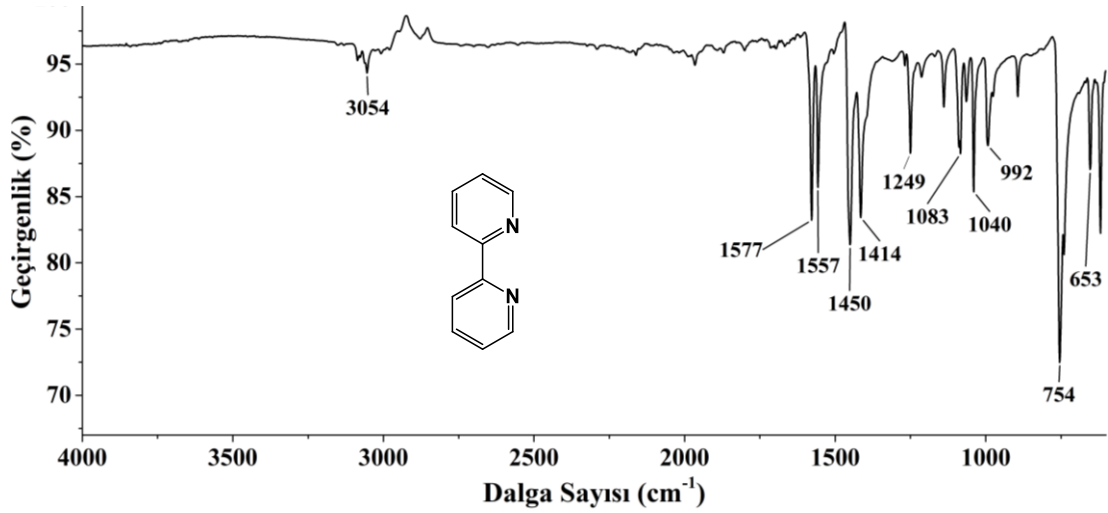
Şekil 3.4 Cis-(bpy)₂RuCl₂·2H₂O sentezi a) LiCl, 8 saat, 140-150 °C, DMF [97]

Reaksiyon sonlandırılıp oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve reaksiyon karışımının içerisine 100 ml aseton eklendi. Daha sonra karışım bir gece boyunca buz banyosu yardımı ile 0 °C civarı sıcaklıkta bekletildi. Çöken katıya sinter cam filtreli por 4 krozede süzme işlemi gerçekleştirildi. Krozede kalan ham ürün 10 ml'lik porsiyonlar halinde önce üç defa distile su ve üç defa soğuk dietileter ile yıkandı. Ürün, vakum etüvünde bir gece boyunca 40 °C sıcaklıkta kurutuldu. 0.80 gram siyah renkli katı ürün %68 verimle elde edildi [97].



Şekil 3.5 Cis-(bpy)₂RuCl₂·2H₂O kompleksine ait ATR-FTIR spektrumu

Elde edilen *cis*-(bpy)₂RuCl₂·2H₂O kompleksinin FTIR spektrumunda (Şekil 3.5) 3480 cm⁻¹'de H₂O'ya, 1599 cm⁻¹'de piridin halkası içerisindeki imin bağlarına ait titreşim bandları görülmektedir. 3096 ve 3051 cm⁻¹'de aromatik karbon hidrojen titreşim bandları görülmektedir.



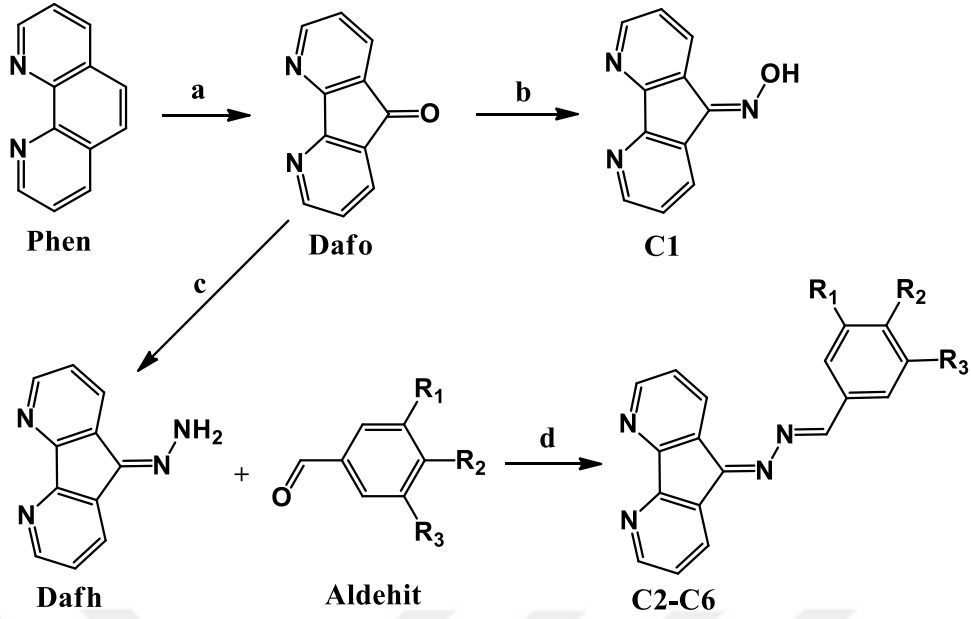
Şekil 3.6 Bpy ligandına ait ATR-FTIR spektrumu

Sentezde kullanılan Bpy ligandının IR spektrumu (Şekil 3.6) kompleks ile karşılaştırma yapmak için verilmektedir. 1577 ve 1557 cm^{-1} 'de halka içindeki imin bağına ait titreşim bandları görülmektedir. 3054, 1450 ve 1414 cm^{-1} 'de aromatik karbon hidrojen titreşim bandları görülmektedir. Cis-(bpy)₂RuCl₂·2H₂O kompleksi oluştuğunda Bpy'ye ait 1577 ve 1557 cm^{-1} 'deki imin bağına ait titreşim bandlarının 1599 cm^{-1} 'e kaydığı görülmektedir.

3.2.2 Ligandların Sentezi ve Karakterizasyonu

C1 ligandının sentezi (Şekil 3.7), Dafo'nun karbonil grubunun bazik ortamda hidroksilamin hidroklorür (NH₂OH·HCl) ile reaksiyon sonucunda oksim elde edilerek gerçekleştirildi [98]. Bu reaksiyonda baz olarak trietilamin (Et₃N) kullanıldı. Trietilamin, sıvı olması sayesinde ortamdan kolay uzaklaştırılabildiği için tercih edildi.

C1 ligandının sentezi şu sırayı izlemektedir: Alt bölümde belirtilen miktarlarda Dafo, NH₂OH·HCl, 25-30 mL etanol (EtOH) ve Et₃N, 50 mL'lik yuvarlık dipli tek boyunlu balona eklendi. Reaksiyon geri soğutucu altında 80 °C, 7 saat, argon atmosferinde gerçekleştirildi. Reaksiyon çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen ham ürün, distile su ve soğuk kloroform ile yıkanarak saflaştırıldı.



Ligandlar	R ₁	R ₂	R ₃	Aldehit
C2	-H	-OH	-OH	3,4-dihidroksibenzaldehit
C3	-H	-B(OH) ₂	-H	4-formilfenilboronik asit
C4	-H	-OH	-H	4-hidroksibenzaldehit
C5	-H	-OH	-OMe	4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit
C6	-OMe	-OH	-OMe	4-hidroksi-3,5-dimetoksibenzaldehit

Şekil 3.7 4,5-Diazafluoren ligandlarının sentezi a) KMnO_4 , KOH , H_2O , Δ (170-180 °C); b) $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, Et_3N , EtOH , 80 °C, 7 saat; c) AcOH , $\text{NH}_2\text{NH}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, MeOH , 60 °C, 8 saat; d) PTSA , toluen, 105-115 °C, 16 saat

C2-C6 ligandları, Dafh bileşiğinin birincil amin grubunun çapa grupları içeren benzen türevli reaktantların yapısındaki aldehit grubu ile kondenzasyonu sonucunda elde edildi (Şekil 3.7). Bu reaksiyonlarda Dafh ve aldehit içeren reaktantlar için 1:1 mol oranı kullanılsa da aldehitli reaktantların bir miktar fazlası reaksiyona sokuldu. Bunun da sebebi Schiff bazı oluşumunun denge reaksiyonu olmasından dolayı başlangıç maddelerinden birinin fazlası alınarak reaksiyonun ürünler yönüne kaydırılmak istenmesidir. Aynı zamanda dengeyi yine ürünler yönüne kaydırmak için oluşan suyun reaksiyon ortamında uzaklaştırılması amacıyla sıcaklık 100 °C'nin üzerinde uygulandı ve bu amaçla çözücü olarak toluen kullanıldı. Ek olarak C2-C6 serisi ligandların sentezinde kuvvetli bir organik asit olan *p*-toluensülfonik asit (PTSA), katalizör olarak kullanıldı. Maddelerin saflaştırılması distile su ve dietil eter yıkama işlemleri ile gerçekleştirildi. Reaksiyon yüksek verimli olduğundan dolayı ortamda az miktara bulunan fazla

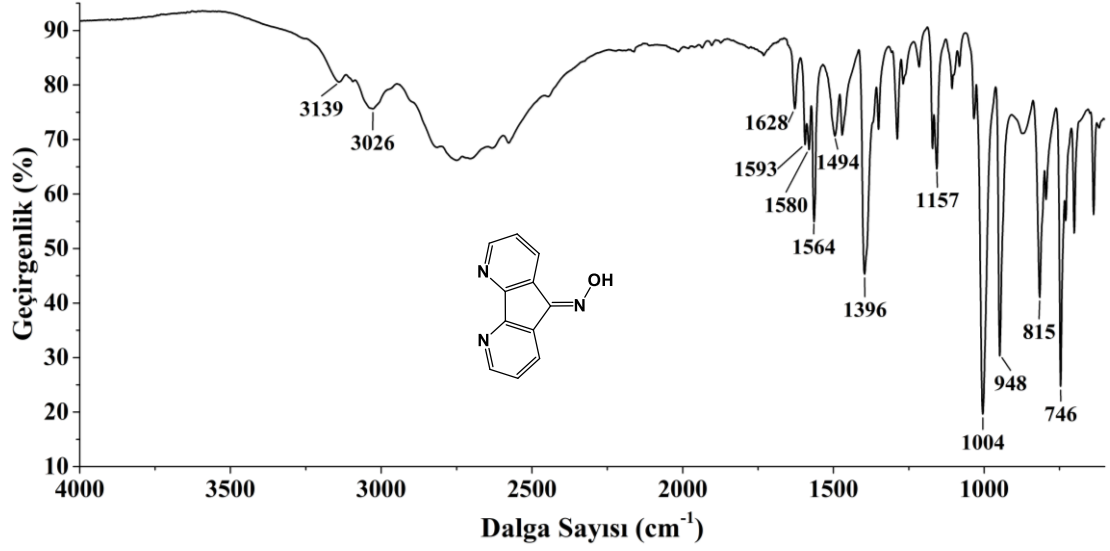
aldehit bileşiği ve katalizörün uzaklaştırılmasında yıkama işlemi yeterli olmaktadır.

C2-C6 serisi ligandların sentez yöntemi şu sırayı izlemektedir: Alt bölümlerde belirtilen miktarlarda; Dafh, her bir ligandın sentezine ait aldehit bileşiği, 25-30 mL toluen ve katalitik miktarda PTSA 50 ml hacimli tek boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonuna eklendi. Karışım 15 dakika ultrasonik banyoda bekletildi. Reaksiyon 105-115 °C sıcaklıkta, geri soğutucu altında, 16 saat karıştırılarak argon atmosferinde sürdürüldü. Reaksiyonun sonlandırılmasının ardından karışım oda sıcaklığına soğutuldu ve çöken katıyı ayırma işlemi sinter cam filtreli por 4 krozedde süzerek gerçekleştirildi. Son olarak elde edilen ham ürün 3 x 10 mL distile su ve 3 x 10 mL dietil eter ile yıkanıp vakum etüvünde 40 °C sıcaklıkta bir gece kurutuldu.

Ligandların karakterizasyonlarında ATR-FTIR, NMR ve MS spektroskopik yöntemleri kullanıldı.

3.2.2.1 5H-siklopenta[1,2-b:5,4-b']dipiridin-5-on oksim (C1 Ligandı)

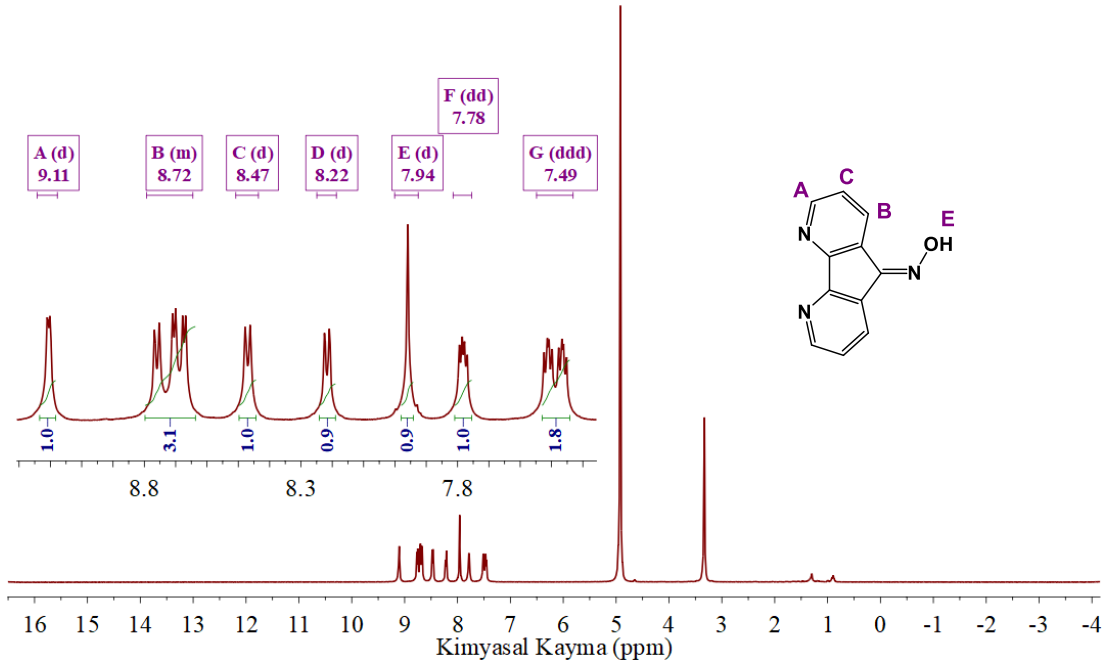
Kullanılan Madde Miktarları: Dafo (1.37 mmol, 0.25 g), NH₂OH·HCl (4.11 mmol, 0.2860 g), Et₃N (4.11 mmol, 1.74 ml). Son Ürün: 200 mg beyaz katı. Verim: %74. FTIR (ATR, cm⁻¹): 3500-2250 ν (OH-N hidrojen bağı), 3139, ν (O-H), 3026, ν (Ph, C=H), 1628 ν (Daf'ın 9-pozisyonu, C=N) 1593 (C=Nfluoren), 1580 ve 1564, ν (fenil, C=C), 1004, ν (O-H). ¹H NMR (500 MHz, MeOD) δ 9.11 (d, J = 4.2 Hz, 1H), 8.79 – 8.65 (m, 3H), 8.47 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 8.22 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.94 (d, J = 15.0 Hz, 1H), 7.78 (dd, J = 8.0, 4.3 Hz, 1H), 7.49 (ddd, J = 23.2, 7.6, 5.0 Hz, 2H). ¹³C NMR (126 MHz, MeOD) δ 159.01, 158.15, 152.31, 151.87, 151.07, 148.12, 147.02, 146.90, 138.01, 137.66, 132.98, 130.49, 128.00, 127.05, 125.78, 125.57, 124.88. LCMS-QTOF m/z: 198.06 M+H+.



Şekil 3.8 C1 Ligandına ait ATR-FTIR spektrumu

FTIR spektrumunda C1 ligandının oluşumu (Şekil 3.8) başlangıç maddesi olan Dafo'nun 1715 cm^{-1} 'deki karbonil bandının kaybolup; 1628 cm^{-1} 'de imin bağına ait gerilme bandının görülmesiyle anlaşıldı. $3500\text{--}2250\text{ cm}^{-1}$ arasındaki geniş band ise oksim grubunun hidrojen bağlarından kaynaklanmaktadır. 3139 cm^{-1} hidroksil grubuna ait band görülmektedir. 3026 cm^{-1} aromatik karbon hidrojen titreşim bandı görülmektedir.

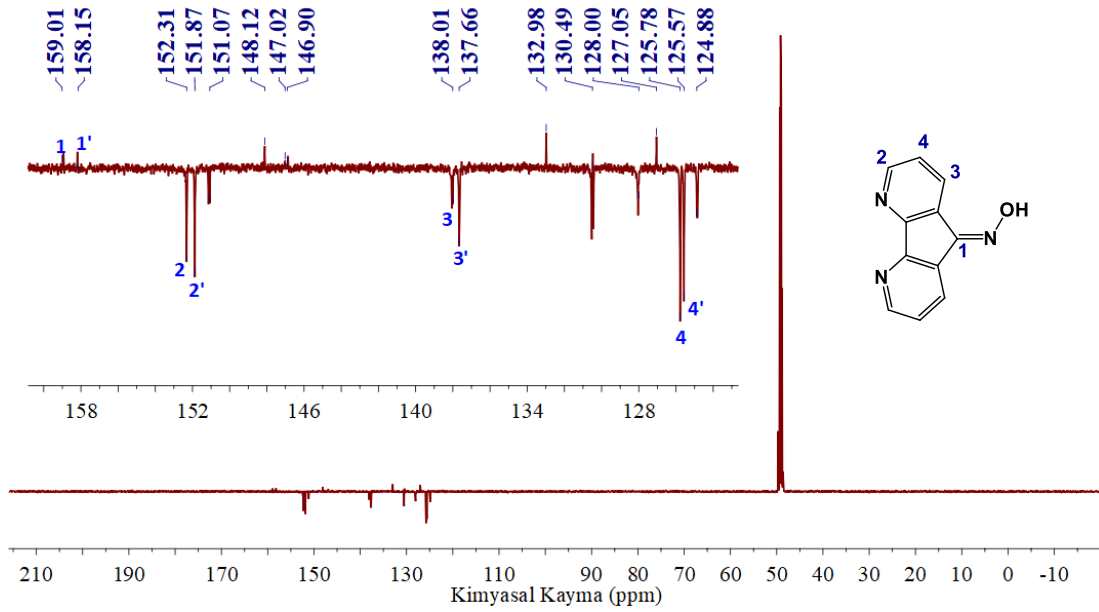
C1 ^1H NMR (500 MHz, MeOD) δ 9.11 (d, $J = 4.2\text{ Hz}$, 1H), 8.79 – 8.65 (m, 3H), 8.47 (d, $J = 8.0\text{ Hz}$, 1H), 8.22 (d, $J = 7.7\text{ Hz}$, 1H), 7.94 (d, $J = 15.0\text{ Hz}$, 1H), 7.78 (dd, $J = 8.0, 4.3\text{ Hz}$, 1H), 7.49 (ddd, $J = 23.2, 7.6, 5.0\text{ Hz}$, 2H).



Şekil 3.9 C1 ligandına ait ^1H NMR spektrumu

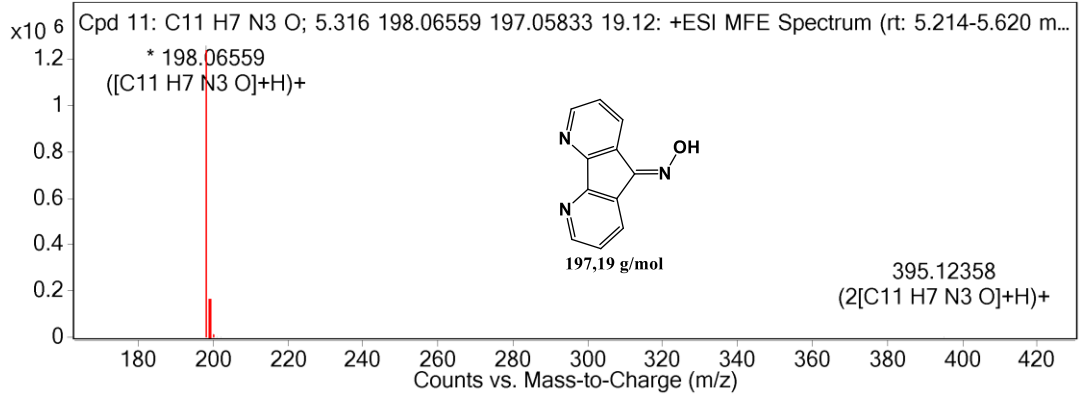
C1 ligandının NMR ölçümleri metanol- d_4 çözücüsünde gerçekleştirildi. ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.9), hidroksil grubuna ait kimyasal kayma 7.94 ppm'de görülmektedir. Da'fa özgü kimyasal kaymalar ise 9.11, 8.72, 8.47 ppm'de görülmektedir. Genel olarak incelediğimizde ise C1 ligandının kimyasal kaymaları aromatik bölgede ölçülmüştür.

C1 ^{13}C NMR (126 MHz, MeOD) δ 159.01, 158.15, 152.31, 151.87, 151.07, 148.12, 147.02, 146.90, 138.01, 137.66, 132.98, 130.49, 128.00, 127.05, 125.78, 125.57, 124.88.



Şekil 3.10 C1 ligandının ^{13}C NMR spektrumu

C1 ligandının ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 3.10); 151, 137 ve 125 ppm'de Da'fa özgü kimyasal kaymalar görülmektedir. ^1H NMR spektrumunda olduğu gibi kimyasal kaymalar yine genel olarak aromatik bölgede görülmektedir. 158 ve 159 ppm'deki kimyasal kaymalar Da'fa'nın 9-pozisyonunda bulunan kuaterner karbon atomuna aittir.

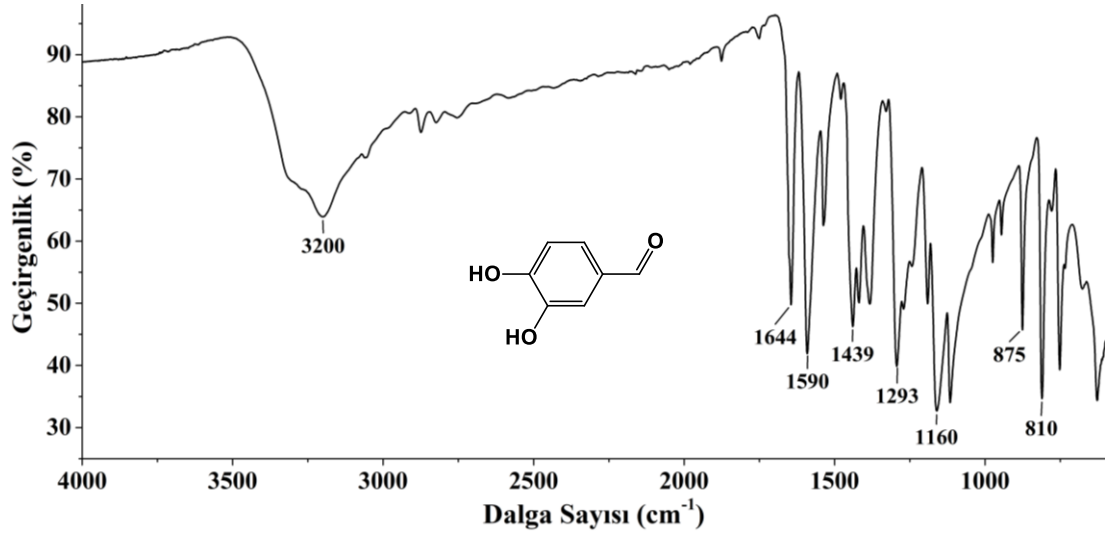


Şekil 3.11 C1 Ligandına ait QTOF-LCMS spektrumu

Son olarak QTOF-LCMS cihazı kullanılarak yapılan ölçümlerde C1 ligandının sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği 10^6 şiddetinde m/z 198.06'da görülen moleküler iyon piki (Şekil 3.11) ile kanıtlandı.

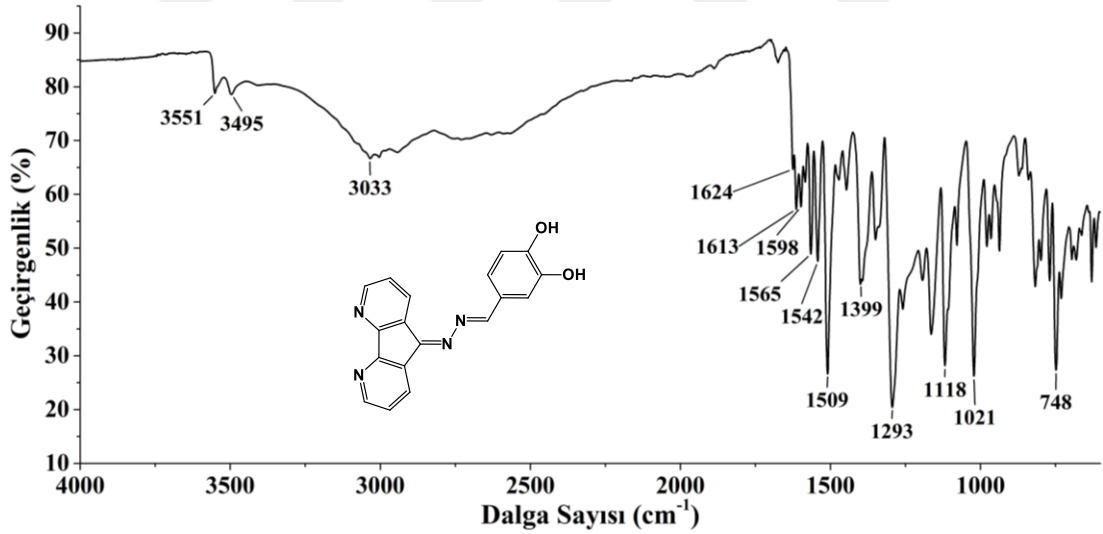
3.2.2.2 (((5H-siklopenta[1,2-b:5,4-b']dipiridin-5-ilidin)hidrazono)metil)benzen-1,2-diol (C2 Ligandı)

Kullanılan Madde Miktarları: Dafh (93 mg, 0.474 mmol), 3,4-dihidroksibenzaldehit (DHBA) (68.7 mg, 0.498 mmol). 120 mg kırmızı katı ürün elde edildi. Verim: %80. m.p.: 232 °C. FTIR (ATR, cm^{-1}): 3551 ve 3495 $\nu(\text{O-H})$, 3200-2800 $\nu(\text{geniş, O-H})$, 1624 $\nu(\text{Daf'ın 9-pozisyonu, C=N})$, 1613 ve 1598 $\nu(\text{C=N Daf})$, 1583 ve 1542, $\nu(\text{fenil, C=C})$. ^1H NMR (500 MHz, MeOD) δ 9.14 (s, 1H), 8.78 (s, 2H), 8.63 (d, $J = 13.7$ Hz, 1H), 8.50 (s, 1H), 7.70 (d, $J = 17.5$ Hz, 4H), 7.57 (s, 1H), 7.43 (s, 1H), 7.37 – 7.10 (m, 6H), 6.91 (t, $J = 19.1$ Hz, 2H), 6.75 (s, 1H). LCMS-QTOF m/z: 317.10 (M+H+).



Şekil 3.12 DHBA bileşiğine ait ATR-FTIR spektrumu

C2 ligandı sentezinin gerçekleştiği başlangıç maddelerinin IR spektrumlarında Dafh'a ait 3368 ve 3310 cm^{-1} 'deki birincil amin bandlarının (Şekil 3.3) ve DHBA'ya ait 1644 cm^{-1} 'deki aldehit grubuna ait karbonil gerilme bandının (Şekil 3.12) kaybolması ile anlaşıldı.

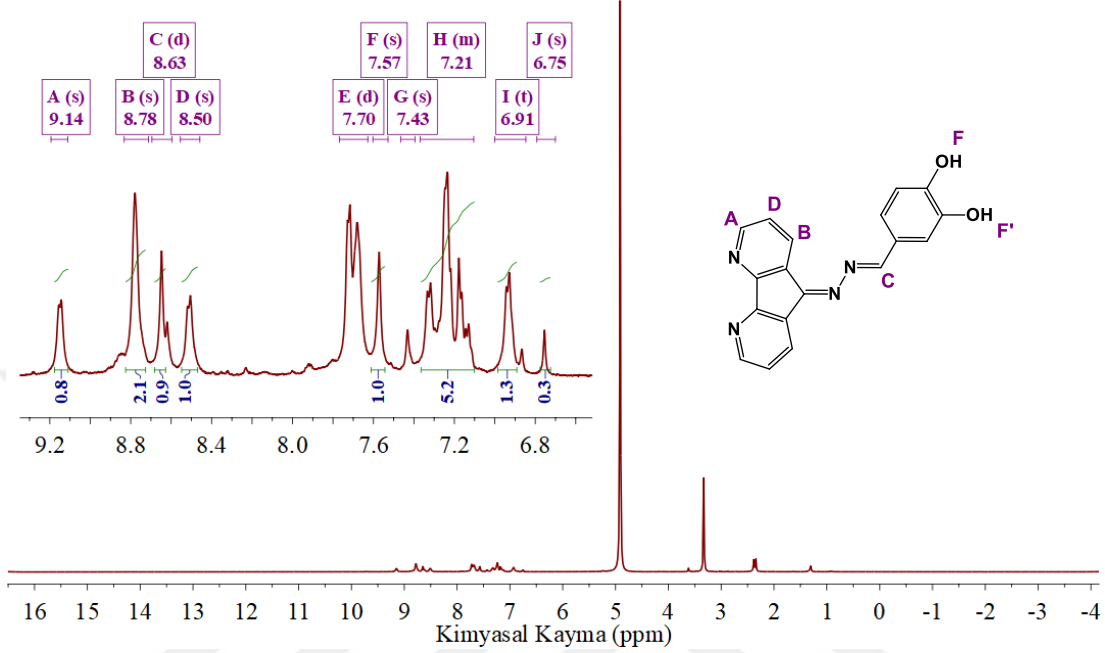


Şekil 3.13 C2 ligandına ait ATR-FTIR spektrumu

Başlangıç maddelerinin kaybolan karbonil ve birincil amin gerilme bandlarından sonra C2 ligandının IR spektrumunda (Şekil 3.13) 1624 ve 1613 cm^{-1} 'de imin bağlarına ait bandlarının olduğu görülmektedir. C2 ligandının IR spektrumunda 3551 ve 3495 cm^{-1} 'de ölçülen bandların katekol grubuna ait iki hidroksil bandı olduğu düşünülmektedir. Aromatik C-H gerilme bandı 3033 cm^{-1} 'de

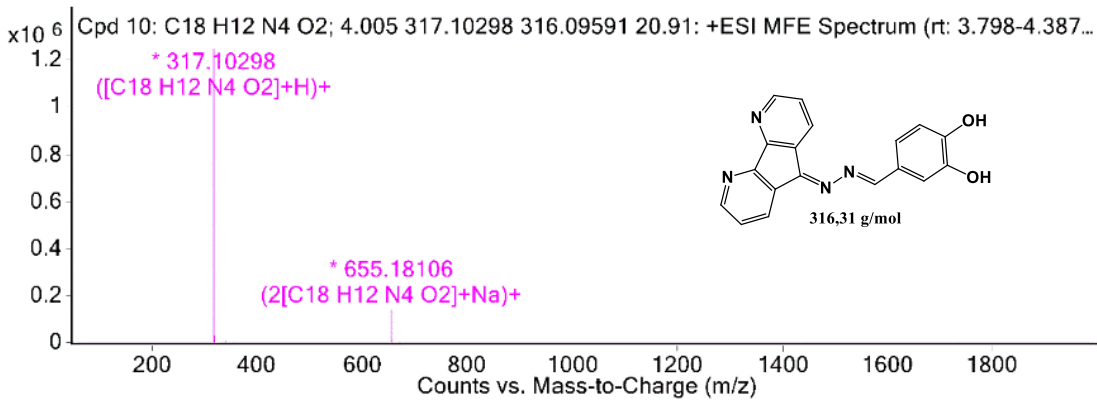
görülmektedir. 1598 cm^{-1} 'de görülen gerilme bandının ise piridinlerin imin ($\text{C}=\text{N}$) bağına olduğu düşünülmektedir.

C2 ^1H NMR (500 MHz, MeOD) δ 9.14 (s, 1H), 8.78 (s, 2H), 8.63 (d, $J = 13.7$ Hz, 1H), 8.50 (s, 1H), 7.70 (d, $J = 17.5$ Hz, 4H), 7.57 (s, 1H), 7.43 (s, 1H), 7.37–7.10 (m, 6H), 6.91 (t, $J = 19.1$ Hz, 2H), 6.75 (s, 1H).



Şekil 3.14 C2 ligandına ait ^1H NMR spektrumu

C2 ligandının NMR ölçümleri MeOH-d_4 çözücüsünde gerçekleştirildi. ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.14), hidroksil gruplarına ait kimyasal kaymalar 7.57 ve 7.43 ppm'lerde görülmektedir. Dağa özgü kimyasal kaymalar ise 9.14, 8.78, 8.63 ve 8.50 ppm'lerde görülmektedir. Genel olarak incelediğimizde ise C2 ligandının kimyasal kaymaları aromatik bölgede ölçülmüştür. Ligandın ^{13}C NMR spektrumları, çözünürlüğünün yetersiz olmasından dolayı alınamadı.

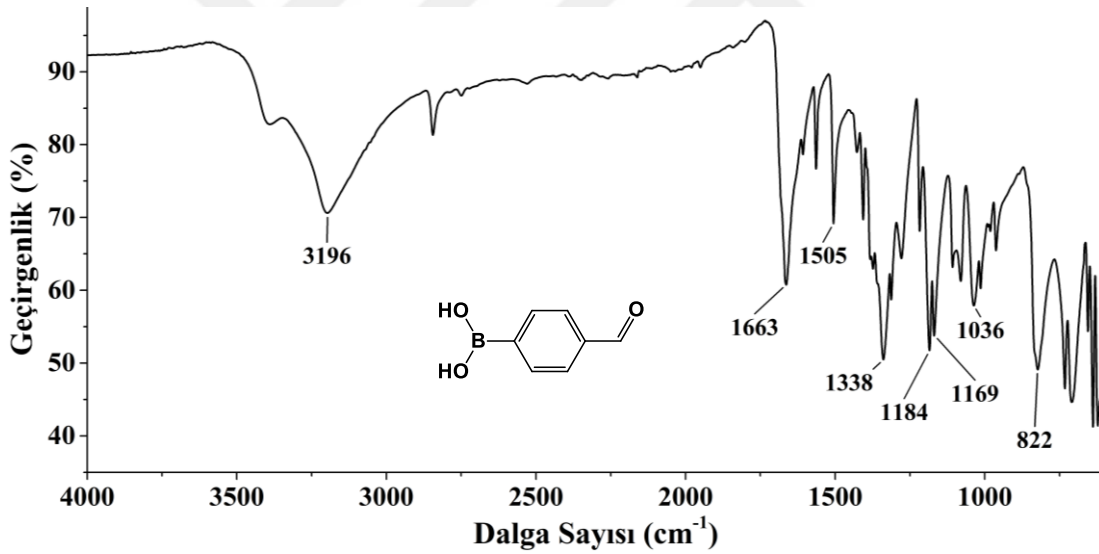


Şekil 3.15 C2 ligandına ait QTOF-LCMS spektrumu

Son olarak QTOF-LCMS cihazı kullanılarak yapılan ölçümlerde C2 ligandının sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği 10^6 pik şiddetinde m/z 316.31'de görülen moleküler iyon piki (Şekil 3.15) ile kanıtlandı.

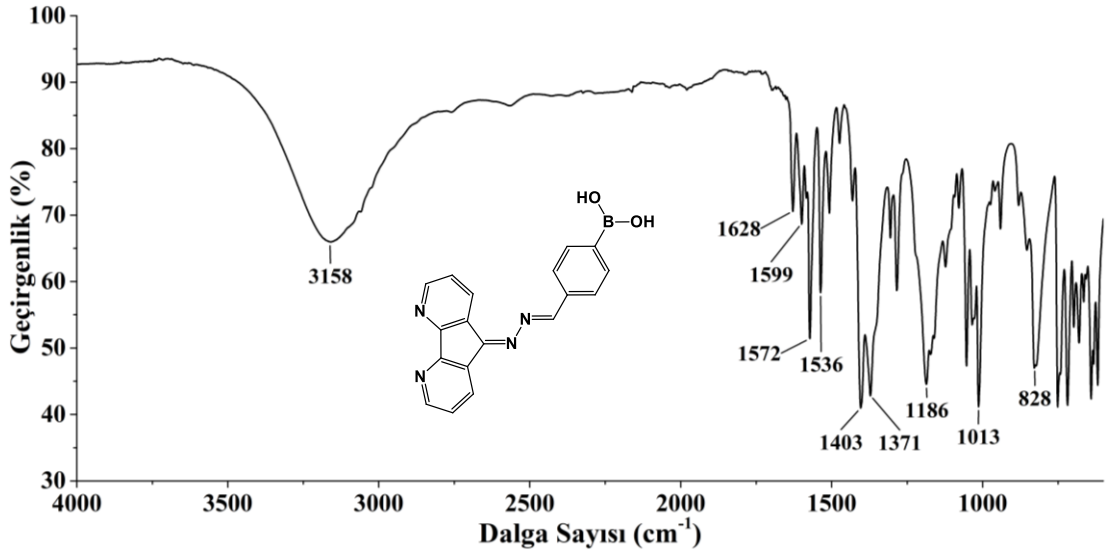
3.2.2.3 (((5H-siklopenta[1,2-b:5,4-b']dipiridin-5-ilidin)hidrazono)metil)fenil) boronik asit (C3 Ligandı)

Kullanılan Madde Miktarları: Dafh (119.59 mg, 0.61 mmol) ve 4-formilfenilboronik asit (FFBA) (96 mg, 0.64 mmol). 170 mg sarı katı ürün elde edildi Verim: %85. m.p.: 257 °C. FTIR (ATR, cm^{-1}): 3600-2800 ν (geniş, O-H), 1628 ν (Daf'ın 9-pozisyonu, C=N), 1599 ν (C=N Daf), 1572 ve 1536 ν (fenil, C=C). ^1H NMR (500 MHz, DMSO) δ 8.83 (s, 1H), 8.78 (s, 1H), 8.72 (s, 1H), 8.31 (s, 1H), 8.00 (d, $J = 11.7$ Hz, 3H), 7.92 – 7.81 (m, 2H), 7.57 (d, $J = 19.1$ Hz, 2H), 7.47 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.12 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H). LCMS-QTOF m/z: 329.11 (M+H+).



Şekil 3.16 FFBA bileşiğine ait ATR-FTIR spektrumu

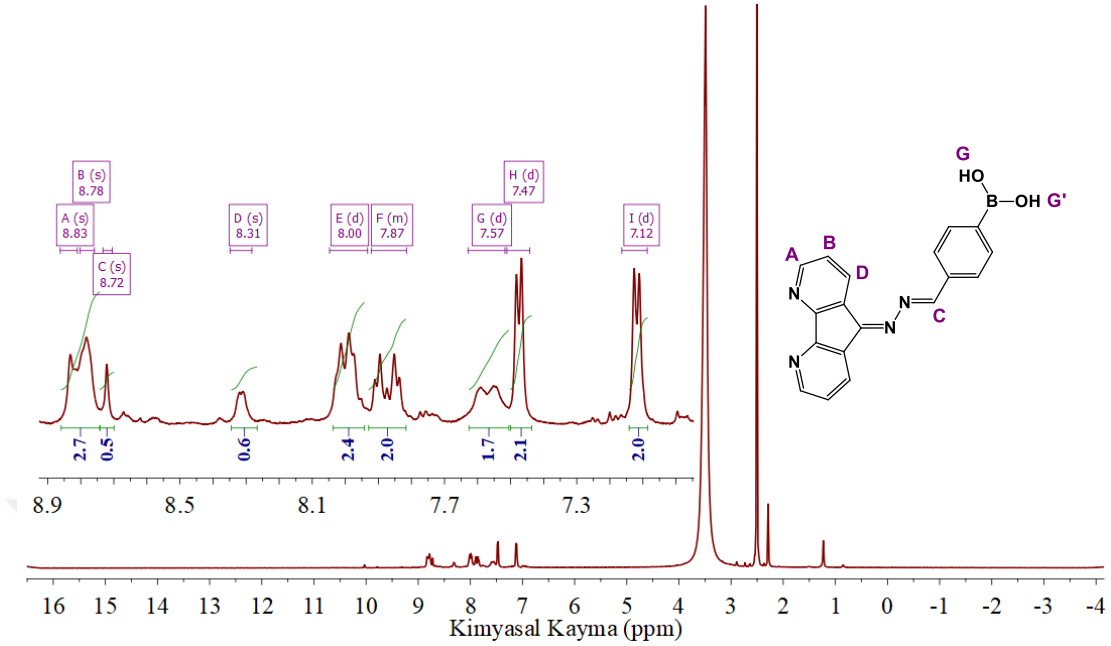
Başlangıç maddelerinin IR spektrumlarında, Dafh'nin 3368 ve 3310 cm^{-1} 'de birincil amin grubuna ait bandların (Şekil 3.3) ve FFBA'ya ait 1663 cm^{-1} 'deki aldehit grubunun karbonil gerilme bandının (Şekil 3.16) kaybolması reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 3.17 C3 ligandına ait ATR-FTIR spektrumu

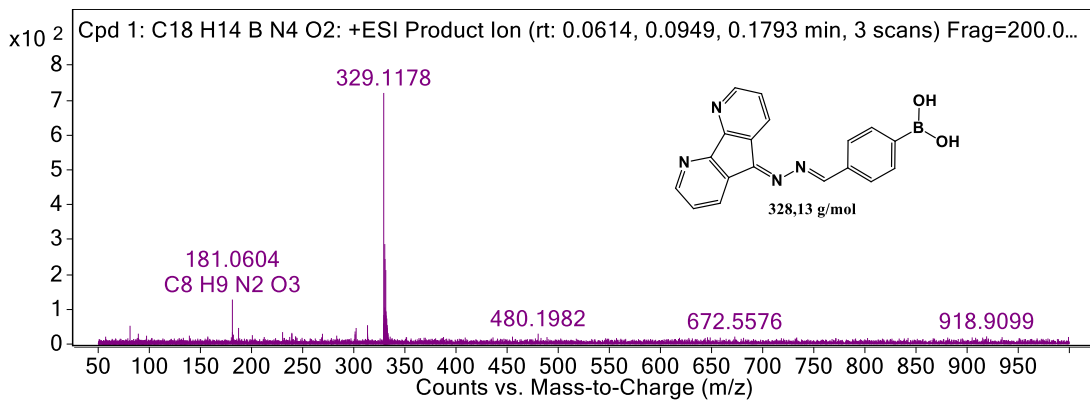
Başlangıç maddelerinin reaksiyon sonucu kaybolan karbonil ve birincil amin bandlarından sonra C3 ligandı oluşumunun diğer göstergesi ise 1628 cm⁻¹'de imin bağına ait bandın (Şekil 3.17) görülmesidir. C3 ligandının IR spektrumunda, 3158 cm⁻¹'de pik yapan 3500-2750 cm⁻¹ arasında görülen geniş bandın boronik asit grubunun iki hidroksil bandına ait olduğu düşünülmektedir. 3033 cm⁻¹'de aromatik C-H gerilmesi görülmektedir. 1599 cm⁻¹'de görülen gerilme bandının ise Dafın yapısındaki piridinlerin imin (C=N) bağlarına ait olduğu düşünülmektedir.

C3 ^1H NMR (500 MHz, DMSO) δ 8.83 (s, 1H), 8.78 (s, 1H), 8.72 (s, 1H), 8.31 (s, 1H), 8.00 (d, J = 11.7 Hz, 3H), 7.92 – 7.81 (m, 2H), 7.57 (d, J = 19.1 Hz, 2H), 7.47 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 7.12 (d, J = 7.6 Hz, 2H).



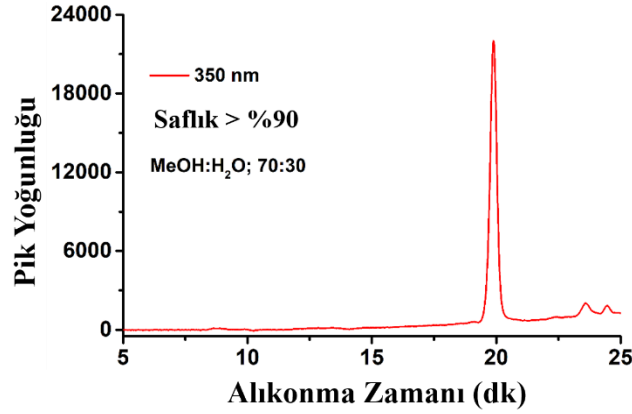
Şekil 3.18 C3 ligandına ait ^1H NMR spektrumu

C3 ligandının NMR ölçümleri DMSO- d_6 çözücüsünde alındı. ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.18), hidroksil gruplarına ait kimyasal kaymalar 7.57 ppm'de görülmektedir. Dağa özgü kimyasal kaymalar ise 8.83, 8.78, 8.72 ve 8.31 ppm'lerde görülmektedir. 7.47 ve 7.12 ppm'lerdeki kimyasal kaymaların boronik asidin bağlı olduğu fenil grubuna ait olduğu düşünülmektedir. Genel olarak incelediğimizde ise C3 ligandının kimyasal kaymaları aromatik bölgede ölçülmüştür. Ligandın ^{13}C NMR spektrumu molekülün yetersiz çözünürlüğünden dolayı alınamadı.



Şekil 3.19 C3 ligandına ait QTOF-LCMS spektrumu

QTOF-LCMS cihazı kullanılarak yapılan ölçümlerde C3 ligandının sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği 10^2 pik şiddetinde m/z 329.11'de görülen moleküler iyon piki (Şekil 3.19) ile kanıtlandı.

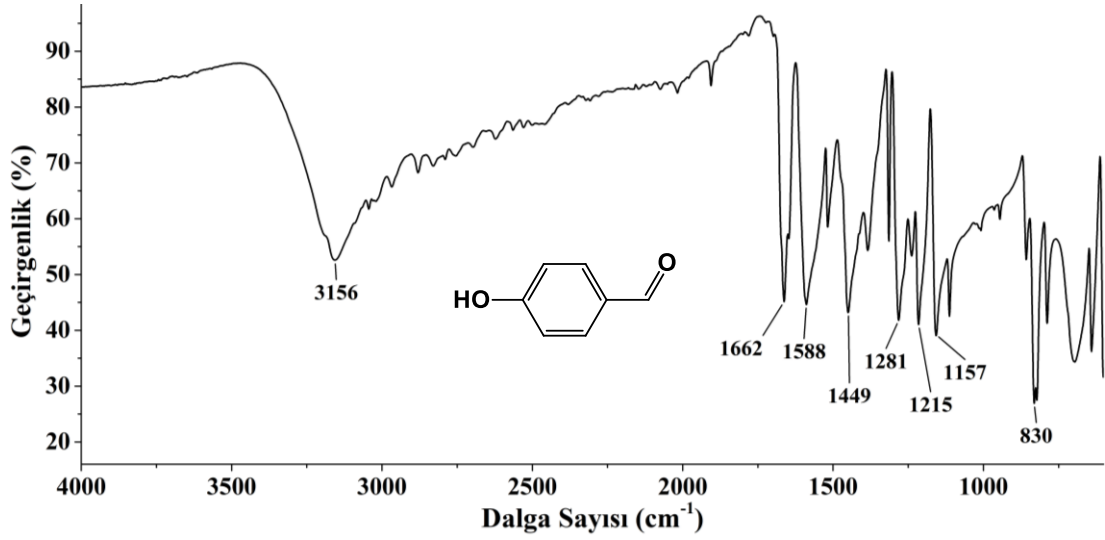


Şekil 3.20 C3 ligandına ait kromatogramı

Son olarak C3 ligandının saflığı HPLC cihazında MeOH ve H₂O (70:30 oranda) hareketli fazı kullanılarak %90'ın üzerinde (Şekil 3.20) bulundu.

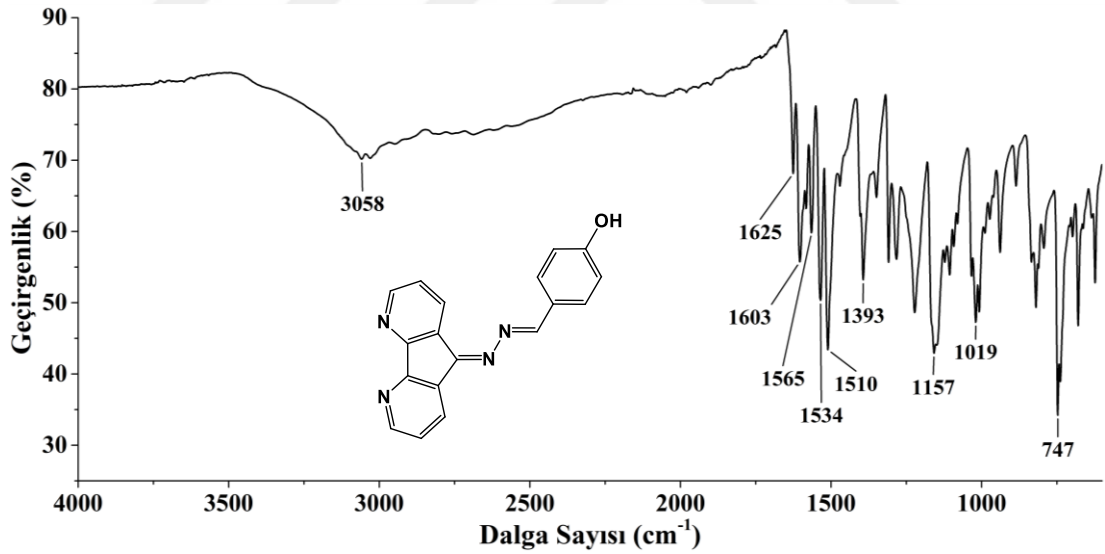
3.2.2.4 (((5H-sikpenta[1,2-b:5,4-b']dipiridin-5-ilidin)hidrazono)metil)fenol (C4 Ligandı)

Kullanılan Madde Miktarları: Dafh (0.49 mmol, 98 mg), 4-hidroksibenzaldehit (HBA) (0.507 mmol, 62 mg). 130 mg açık sarı renkli katı ürün elde edildi. Verim: %86. FTIR (ATR, cm⁻¹): 3500-2300 ν (geniş O-H), 3058, ν (fenil, C=H), 1625 ν (Daf'ın 9-pozisyonu, C=N), 1603 (C=N fluoren), 1565 ν (Ph, C=C), 1019 ν (O-H). ¹H NMR (500 MHz, MeOD) δ 9.26 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 8.83 (s, 2H), 8.77 (s, 1H), 8.64 (d, J = 7.4 Hz, 1H), 7.94 (d, J = 7.0 Hz, 2H), 7.80 (s, 2H), 7.72 (d, J = 6.5 Hz, 2H), 7.24 (d, J = 6.5 Hz, 2H), 7.02 – 6.96 (m, 2H). ¹³C NMR (126 MHz, MeOD) δ 167.86, 163.90, 154.49, 150.26, 141.59, 133.18, 129.81, 126.98, 117.35. LCMS-QTOF m/z: 301.10 (M+H⁺).



Şekil 3.21 HBA bileşiğine ait ATR-FTIR spektrumu

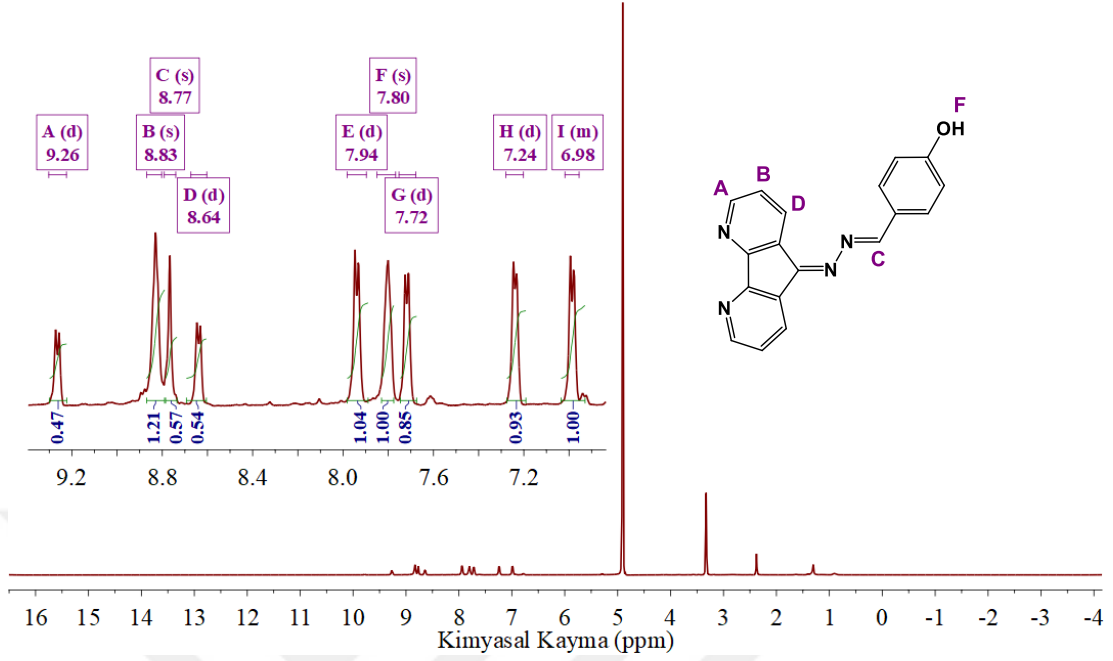
IR spektrumunda C4 ligandının oluşumu kanıtlayan birinci gösterge başlangıç maddesi olan Dafh'ın 3368 ve 3310 cm^{-1} 'deki birincil amin grubuna ait bandların (Şekil 3.3) kaybolmasıdır. İkinci gösterge ise başlangıç maddesi HBA'ya ait 1662 cm^{-1} 'deki karbonil gerilme bandının (Şekil 3.21) kaybolmasıdır.



Şekil 3.22 C4 ligandına ait ATR-FTIR spektrumu

C4 ligandının oluşumunun üçüncü göstergesi 1625 cm^{-1} 'de imin bağına ait bandın (Şekil 3.22) görülmesidir. C4 ligandının IR spektrumundaki $3500\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bandın hidroksil grubunun zayıf hidrojen bağlarından dolayı olduğu düşünülmektedir. 3058 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilmeleri, 1603 cm^{-1} 'de görülen gerilmelerin ise yine imin (C=N) bağına ait olduğu düşünülmektedir.

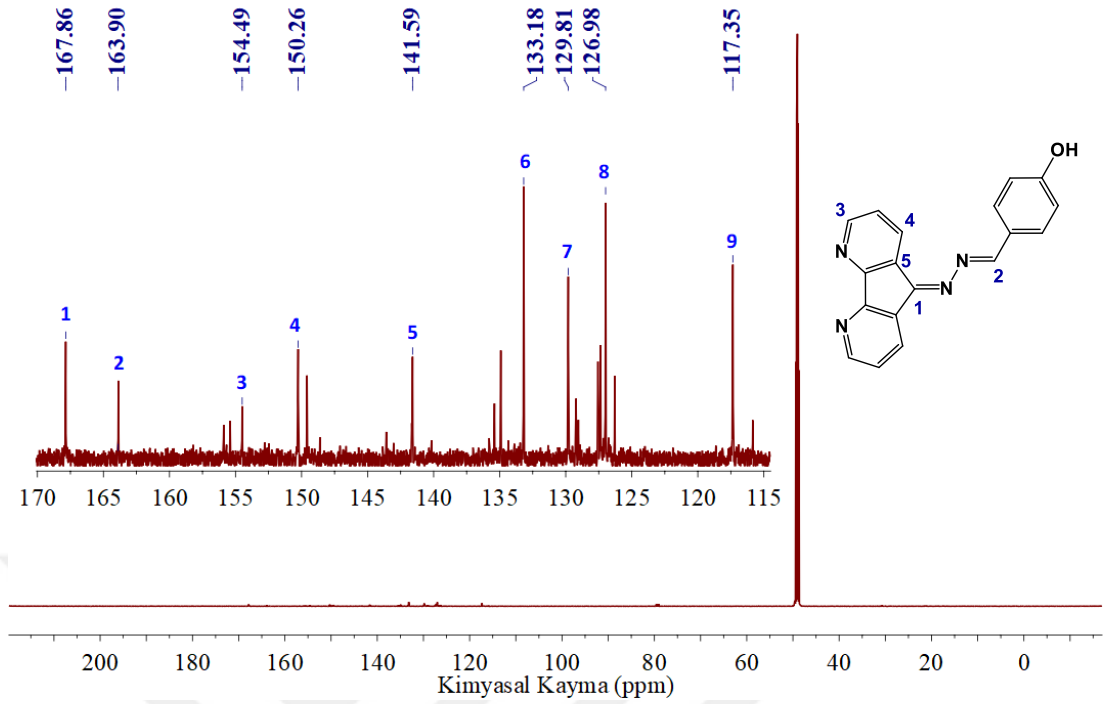
C4 ^1H NMR (500 MHz, MeOD) δ 9.26 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 8.83 (s, 2H), 8.77 (s, 1H), 8.64 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.94 (d, $J = 7.0$ Hz, 2H), 7.80 (s, 2H), 7.72 (d, $J = 6.5$ Hz, 2H), 7.24 (d, $J = 6.5$ Hz, 2H), 7.02–6.96 (m, 2H).



Şekil 3.23 C4 ligandına ait ^1H NMR spektrumu

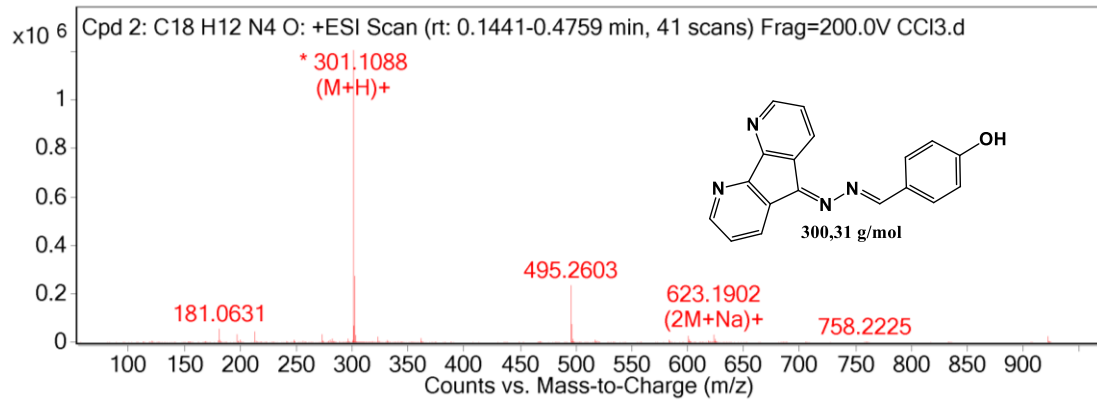
C4 ligandının NMR ölçümleri metanol- d_4 çözücüsünde gerçekleştirildi. ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.23), hidroksil grubuna ait kimyasal kayma 7.80 ppm’de görülmektedir. Dağıtım kimyasal kaymalar ise 9.26, 8.83, 8.77, 8.64 ppm’lerde görülmektedir. Genel olarak incelediğimizde ise C4 ligandının kimyasal kaymaları aromatik bölgede bulunmaktadır.

C4 ^{13}C NMR (126 MHz, MeOD) δ 167.86, 163.90, 154.49, 150.26, 141.59, 133.18, 129.81, 126.98, 117.35.



Şekil 3.24 C4 ligandına ait ^{13}C NMR spektrumu

C4 ligandının ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 3.24); 167.86 ppm'de Da'nın 9-pozisyonundaki kuaterner karbona ait kimyasal kayma görülmektedir. 163.9 ppm'deki kayma ise aldimin ($-\text{CH}=\text{N}$) grubuna ait karbona ait kimyasal kaymadır. 154, 150 ve 14 ppm'lerde Da'ya özgü kimyasal kaymalar görülmektedir. ^1H NMR spektrumunda olduğu gibi kimyasal kaymalar yine genel olarak aromatik bölgede görülmektedir.

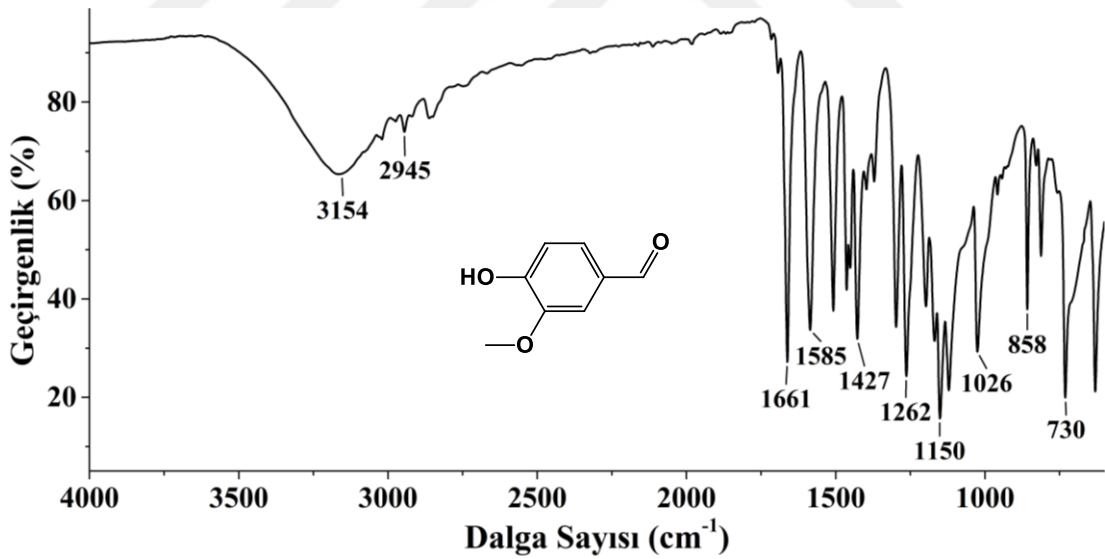


Şekil 3.25 C4 ligandına ait QTOF-LCMS spektrumu

Son olarak QTOF-LCMS cihazı kullanılarak yapılan ölçümlerde C4 ligandının sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği m/z 300.31'de görülen moleküler iyon piki (Şekil 3.25) ile kanıtlandı.

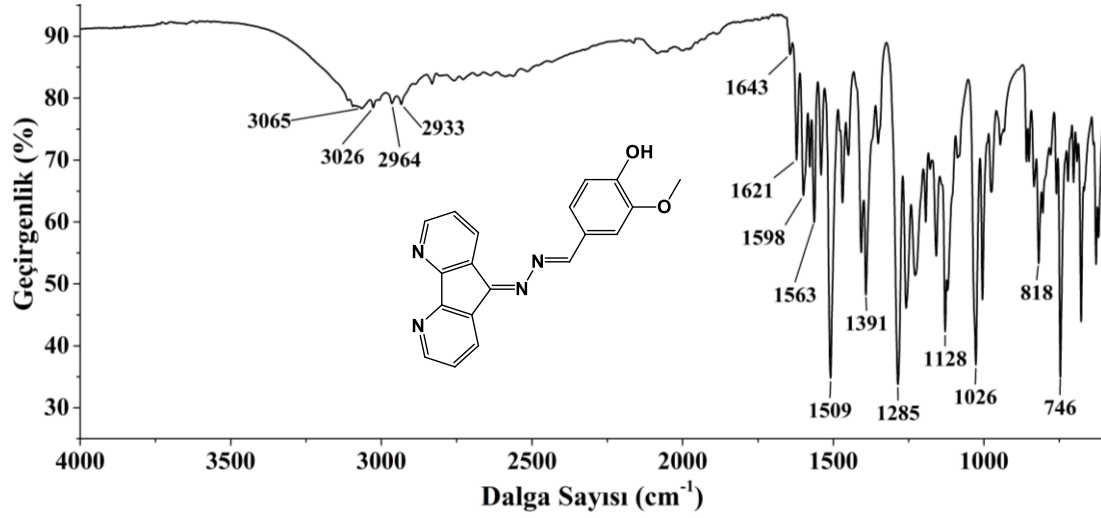
3.2.2.5 (((5H-siklopenta[1,2-b:5,4-b']dipiridin-5-ilidin)hidrazono)metil)-2-methoksifenol (C5 Ligandı)

Kullanılan Madde Miktarları: Dafh (148.5 mg, 0.756 mmol), 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit (HMBA) (115 mg, 0.758 mmol). 220.0 mg kırmızı katı ürün elde edildi. Verim: %88. FTIR (ATR, cm^{-1}): 3300-2800 ν (geniş, OC=N), 1-H), 2964 ve 2933 ν (Alifatik, -CH₃) 1621 ve 1643 ν (Dafh 9 pozisyonu, 598 (C=N dafH), 1578 ve 1563, ν (fenil, C=C). ¹H NMR (500 MHz, MeOD) δ 9.19 (dd, J = 7.8, 1.3 Hz, 1H), 8.84 – 8.78 (m, 2H), 8.75 – 8.72 (m, 1H), 8.62 – 8.56 (m, 1H), 7.78 – 7.68 (m, 4H), 7.61 (t, J = 3.9 Hz, 1H), 7.54 (dd, J = 8.2, 1.8 Hz, 1H), 7.25 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 6.99 (t, J = 6.1 Hz, 1H), 3.98 (d, J = 36.9 Hz, 4H). ¹³C NMR (126 MHz, MeOD) δ 167.36, 153.29, 149.75, 141.59, 134.28, 129.89, 126.98, 116.91, 112.59, 56.92. LCMS m/z: 331.50 (M+H⁺).



Şekil 3.26 HMBA bileşiğine ait ATR-FTIR spektrumu

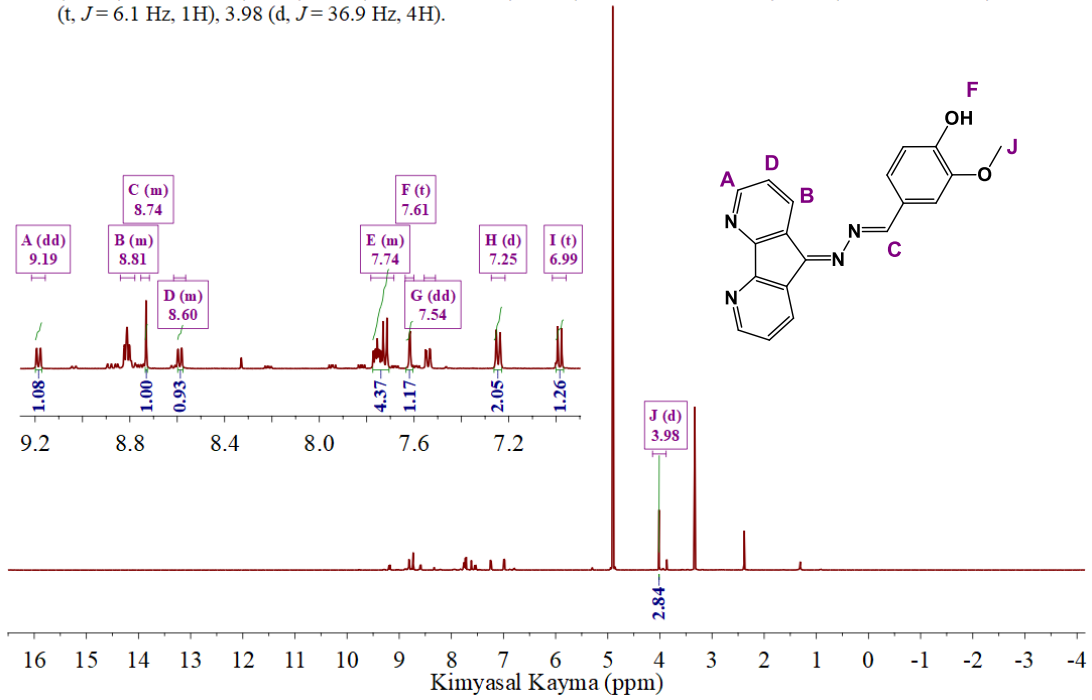
IR spektrumunda başlangıç maddesi Dafh'ın 3368 ve 3310 cm^{-1} 'deki birincil amin grubuna ait gerilme bandlarının (Şekil 3.3) kaybolması C5 ligandının oluşumu kanıtlayan birinci gösterge olarak karşımıza çıkmaktadır. İkinci gösterge de diğer başlangıç maddesi olan HMBA'nın 1661 cm^{-1} 'deki aldehit grubuna ait karbonil gerilme bandının (Şekil 3.26) kaybolmasıdır.



Şekil 3.27 C5 ligandına ait ATR-FTIR spektrumu

C5 ligandının oluşumunun üçüncü göstergesi ise 1643 ve 1621 cm⁻¹'de imin bağına ait gerilme bandlarının (Şekil 3.27) görülmesidir. C5 ligandının IR spektrumunda 3300-2500 cm⁻¹ arasında görülen bandın hidroksil grubunun zayıf hidrojen bağlarından dolayı olduğu düşünülmektedir. 3065 ve 3026 cm⁻¹'de aromatik C-H gerilmeleri, 1593 ve 1563 cm⁻¹'de görülen gerilmelerin ise halka içinde bunun imin (C=N) bağlarına ait olduğu düşünülmektedir. 1285 cm⁻¹'de eter bağına ait gerilme bandı görülmektedir. 2964 ve 2933 cm⁻¹'deki gerilme bandları ise metoksi grubunun metillerine aittir.

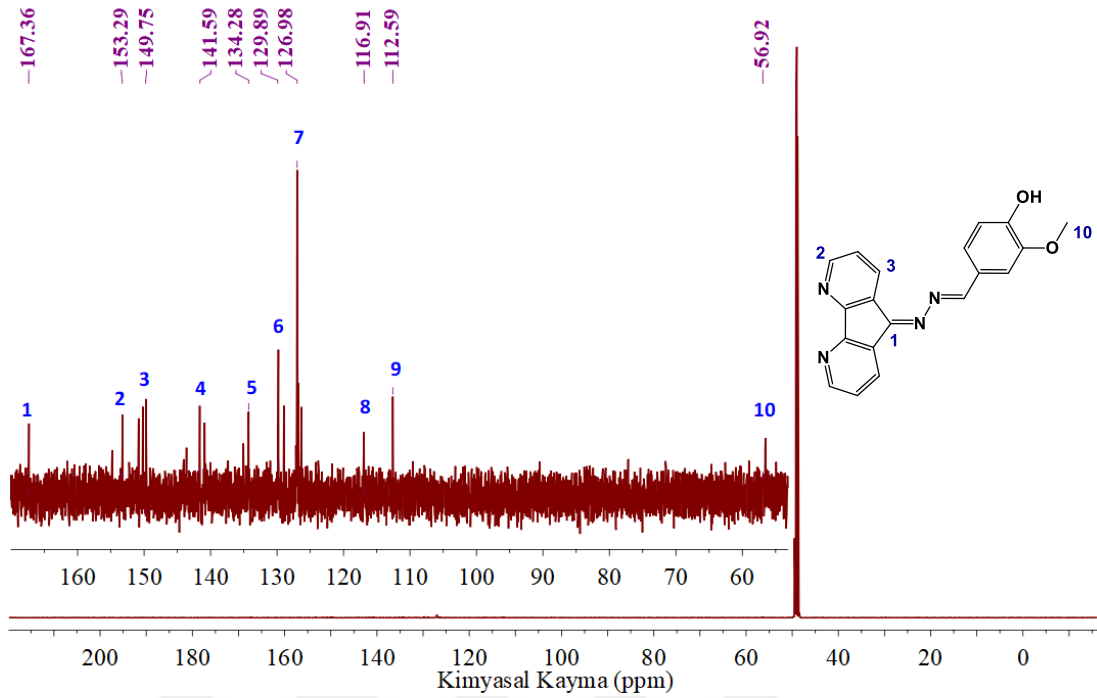
C5 ^1H NMR (500 MHz, MeOD) δ 9.19 (dd, $J = 7.8, 1.3$ Hz, 1H), 8.84 – 8.78 (m, 2H), 8.75 – 8.72 (m, 1H), 8.62 – 8.56 (m, 1H), 7.78 – 7.68 (m, 4H), 7.61 (t, $J = 3.9$ Hz, 1H), 7.54 (dd, $J = 8.2, 1.8$ Hz, 1H), 7.25 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 6.99 (t, $J = 6.1$ Hz, 1H), 3.98 (d, $J = 36.9$ Hz, 4H).



Şekil 3.28 C5 ligandına ait ^1H NMR spektrumu

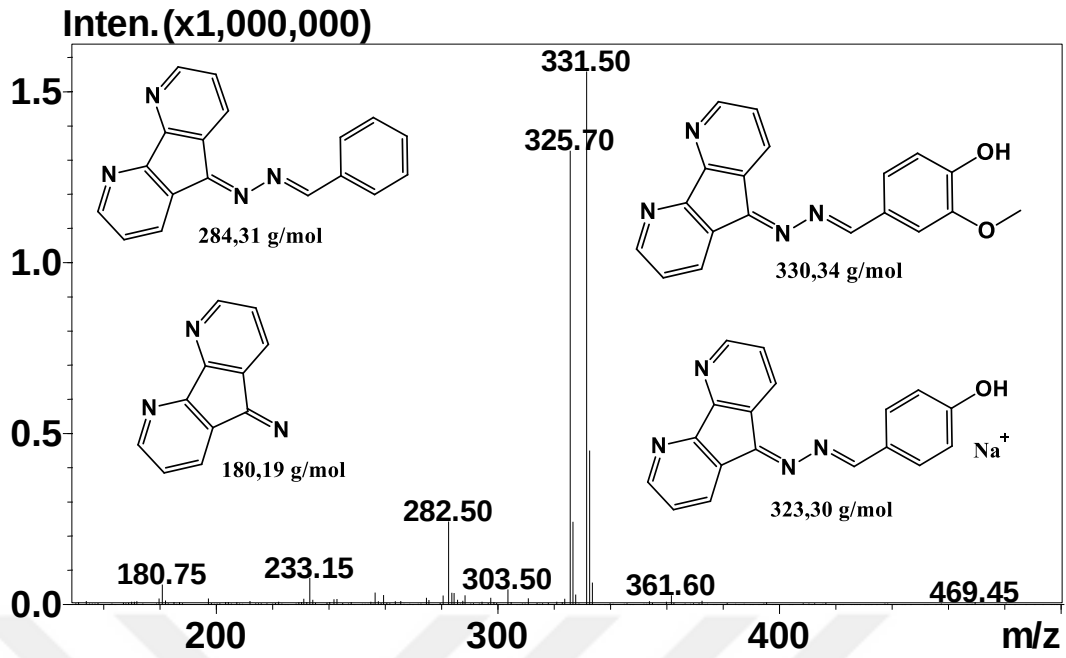
C5 ligandının NMR ölçümleri metanol- d_4 çözücüsünde gerçekleştirildi. ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.28), hidroksil protonuna ait kimyasal kayma 7.61 ppm'de tekli bir pik olarak görülmektedir. Dafa özgü kimyasal kaymalar ise 9.19, 8.81, 8.74, 8.60 ppm'lerde görülmektedir. 3.98 ppm'deki kimyasal kayma metil ($-\text{CH}_3$) grubuna aittir. Genel olarak incelediğimizde ise C5 ligandının kimyasal kaymaları metil grubu haricinde aromatik bölgede ölçüldü.

C5 ^{13}C NMR (126 MHz, MeOD) δ 167.36, 153.29, 149.75, 141.59, 134.28, 129.89, 126.98, 116.91, 112.59, 56.92.



Şekil 3.29 C5 ligandına ait ^{13}C NMR spektrumu

C5 ligandının ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 3.29); 167.36 ppm'de Dağın 9-pozisyonundaki kuaterner karbona ait kimyasal kayma görülmektedir. 153, 149 ve 141 ppm'lerde Dağ'a özgün kimyasal kaymalar görülmektedir. 56.92 ppm'deki kimyasal kayma metil ($-\text{CH}_3$) grubuna aittir. ^1H NMR spektrumunda olduğu gibi kimyasal kaymalar metil grubu dışında yine genel olarak aromatik bölgede görülmektedir.

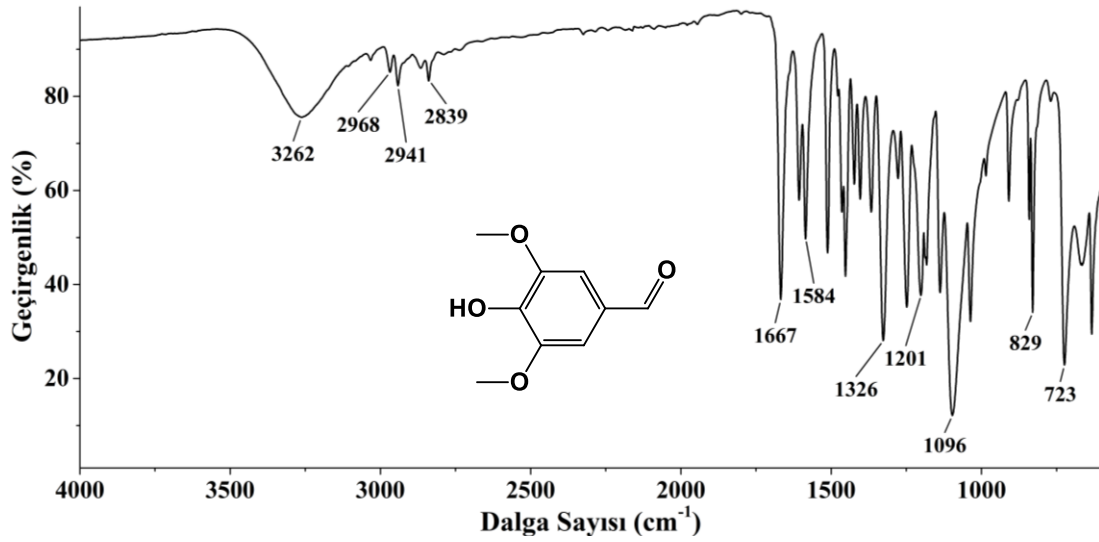


Şekil 3.30 C5 ligandına ait LCMS spektrumu

Son olarak LCMS cihazı kullanılarak yapılan ölçümlerde C5 ligandının sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği 10^6 pik şiddetinde m/z 331.50'de görülen moleküler iyon piki (Şekil 3.30) ile kanıtlandı. Kütle spektrumunda parçalanma ürünleri de gösterilmektedir.

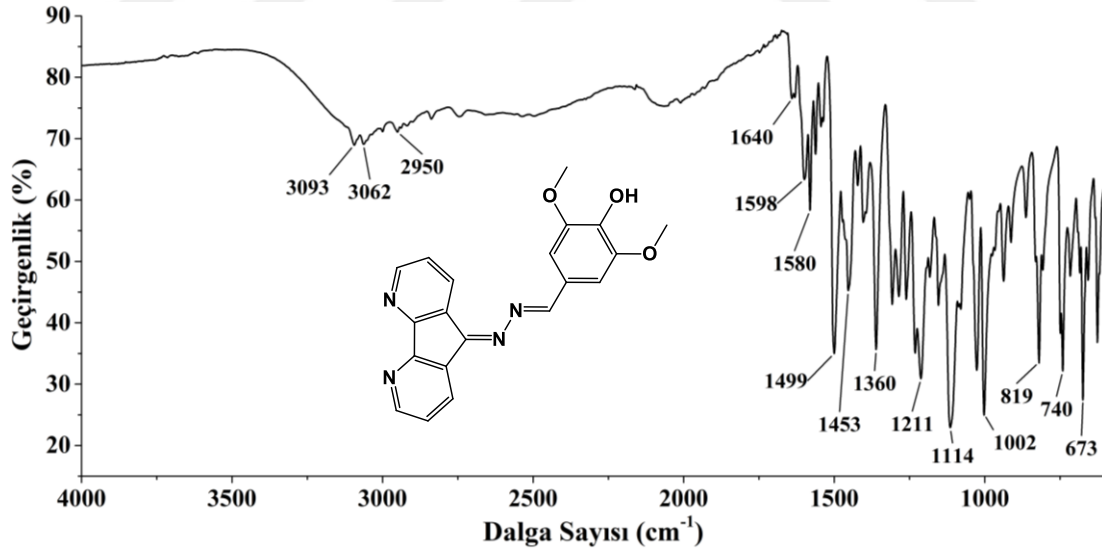
3.2.2.6 (((5H-siklopenta[1,2-b:5,4-b']dipiridin-5-ilidin)hidrazono)metil)-2,6-dimetoksifenol (C6 Ligandı)

Kullanılan Madde Miktarları: Dafh (136.1 mg, 0.69 mmol), 4-hidroksi-3,5-dimetoksibenzaldehit (HDMBA) (127.5 mg, 0.7 mmol). 220.0 mg kırmızı katı ürün elde edildi. Verim: %91. FTIR (ATR, cm^{-1}): 3500-2500 ν (geniş, O-H), 3093 ve 3062 ν (fenil, C=H), 1640 ν (Daf'ın 9-pozisyonu, C=N), 1598 (C=N Daf), 1580 ve 1499 ν (fenil, C=C). ^1H NMR (500 MHz, dmso) δ 8.86 (s, 1H), 8.74 (d, $J = 25.4$ Hz, 2H), 8.30 (s, 1H), 7.66 – 7.44 (m, 2H), 7.26 (d, $J = 77.1$ Hz, 1H), 7.12 (s, 1H), 5.75 (s, 1H), 3.90 (s, 4H). LCMS-QTOF m/z: 361.12 (M+H+).



Şekil 3.31 HDMBA bileşiğine ait ATR-FTIR spektrumu

C6 ligandının oluşumu kanıtlayan birinci gösterge IR spektrumunda başlangıç maddesi olan Dafh'ın 3368 ve 3310 cm^{-1} 'deki birincil amin grubuna ait bandların (Şekil 3.3) kaybolmasıdır. İkinci gösterge diğer başlangıç maddesi olan HDMBA'nın 1667 cm^{-1} 'de aldehit grubuna ait karbonil gerilme bandının (Şekil 3.31) kaybolmasıdır.

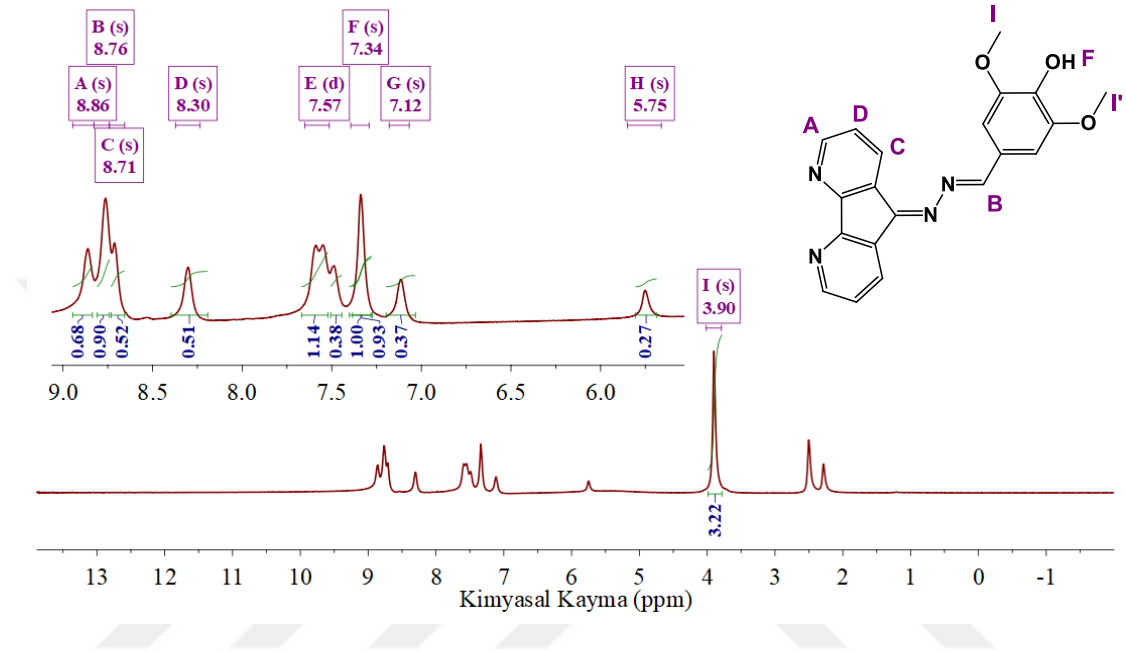


Şekil 3.32 C6 ligandına ait ATR-FTIR spektrumu

C6 ligandı oluşumunun üçüncü göstergesi ise 1640 cm^{-1} 'de imin bağına ait zayıf gerilme bandının (Şekil 3.32) görülmesidir. C6 ligandının FTIR spektrumunda görülen 3500-2500 cm^{-1} arasındaki geniş bandın hidroksil grubunun zayıf hidrojen bağlarından dolayı olduğu düşünülmektedir. 3093 ve 3058 cm^{-1} 'de aromatik C-H

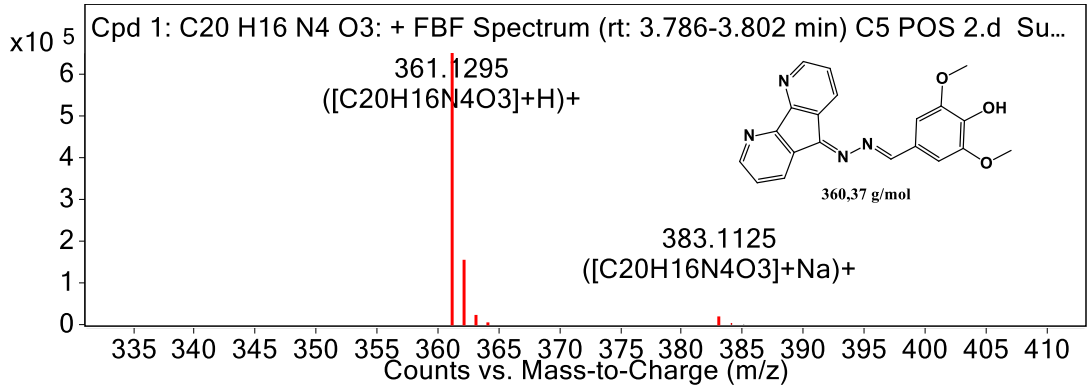
gerilmeleri, 1598 ve 1580 cm^{-1} 'de görülen gerilmelerin ise halka içinde bunun imin ($\text{C}=\text{N}$) bağlarına ait olduğu düşünülmektedir. 2950 cm^{-1} 'de görülen IR bandı metoksi grubundaki metillere ($-\text{CH}_3$) aittir.

C6 ^1H NMR (500 MHz, dms) δ 8.86 (s, 1H), 8.74 (d, $J = 25.4$ Hz, 2H), 8.30 (s, 1H), 7.66 – 7.44 (m, 2H), 7.26 (d, $J = 77.1$ Hz, 1H), 7.12 (s, 1H), 5.75 (s, 1H), 3.90 (s, 4H).



Şekil 3.33 C6 ligandına ait ^1H NMR spektrumu

C6 ligandının NMR ölçümleri $\text{DMSO}-d_6$ çözücüsünde gerçekleştirildi. ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.33), hidroksil grubuna ait kimyasal kayma 7.34 ppm'de görülmektedir. Dağıtıcı kimyasal kaymalar ise 8.86, 8.76, 8.71, 8.30 ppm'lerde görülmektedir. 3.90 ppm'de görülen kimyasal kayma ise metoksi grubundaki metillere aittir. Genel olarak incelediğimizde ise C6 ligandının kimyasal kaymaları metil grubu haricinde aromatik bölgede ölçüldü. C6 ligandının ^{13}C NMR spektrumu molekülün analiz için yeterli çözünürlüğe sahip olmamasından dolayı alınamadı.

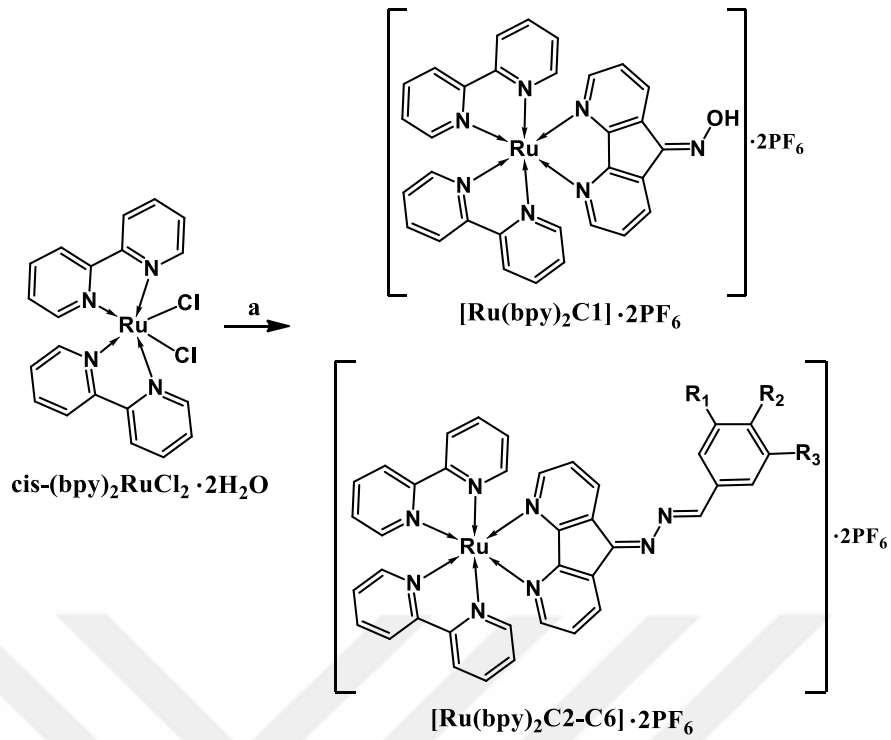


Şekil 3.34 C6 ligandına ait QTOF-LCMS spektrumu

Son olarak QTOF-LCMS cihazı kullanılarak yapılan ölçümlerde C6 ligandının sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği 10^5 pik şiddetinde m/z 361.12'de görülen moleküler iyon piki ile (Şekil 3.34) kanıtlandı.

3.2.3 [Ru(bpy)₂(C1-C6)] Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Rutenyum bipiridin komplekslerinin sentezi (Şekil 3.35) *cis*-(bpy)₂RuCl₂·2H₂O ile Daf türevli ligandların 1:1 mol oranında reaksiyonu ile gerçekleştirildi. Reaksiyon sonucunda *cis*-(bpy)₂RuCl₂·2H₂O başlangıç kompleksinin yapısında bulunan -Cl atomları ayrılarak yerine daha kuvvetli alan ligandı olan iki dişli Daf türevli ligandlar (C1-C6) geçmektedir. Reaksiyonun hazırlık aşamasında *cis*-(bpy)₂RuCl₂·2H₂O kompleksi, yapısındaki hidrat moleküllerinin (H₂O) uzaklaştırılması için bir gece 50 °C sıcaklıkta vakum etüvü içerisinde kurutuldu. Dolayısıyla reaksiyonun hesaplamalarına hidrat molekülleri dahil edilmedi. Potasyum hekzaflorofosfat (KPF₆) karşıt anyon kaynağı olarak 1:2 mol oranında reaksiyon karışımına eklendi.



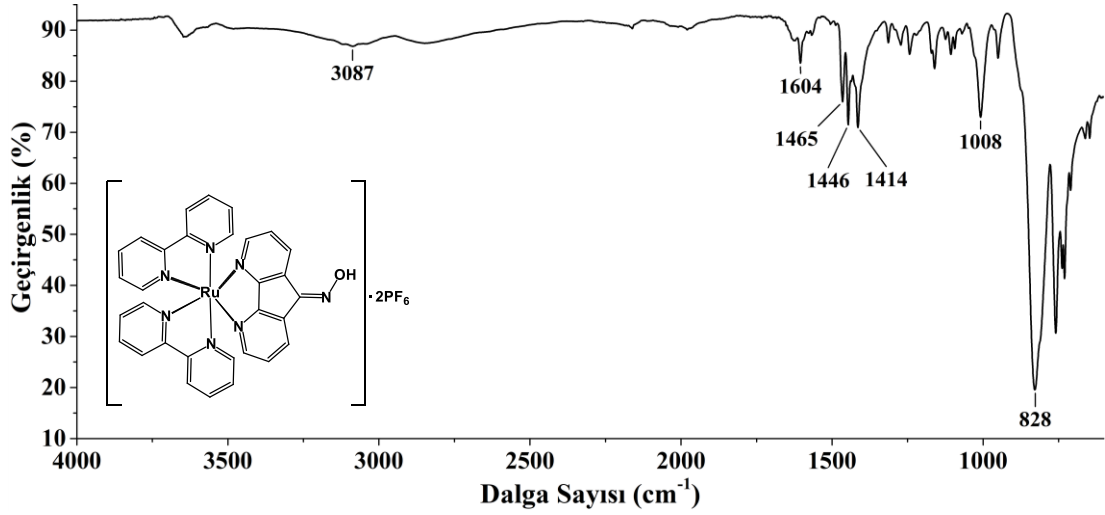
Şekil 3.35 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{C1-C6})]$ komplekslerinin sentezi a) C1-C6, 60–65 °C, MeOH, 12 h

Rutenyum bipiridin komplekslerinin sentez yöntemi şu sırayı izlemektedir. Alt bölümlerde belirtilen miktarlarda; $\text{cis-(bpy)}_2\text{RuCl}_2$, Daf türevi ligand (C1-C6), KPF_6 ve 15 ml metanol 25 ml hacimli tek boyunlu balonun içine eklendi. Reaksiyon argon atmosferi altında 60-65 °C sıcaklıkta 12 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Reaksiyonun sonlandırılmasının ardından çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Ham ürüne distile su kullanılarak üç defa santrifüj işlemi uygulandı. Elde edilen katı ürün gece boyunca, 50 °C sıcaklıkta, vakum etüvü içerisinde kuruldu.

Sentezlenen tüm rutenyum bipiridin komplekslerinin karakterizasyonları FTIR ve MS yöntemleri ile gerçekleştirildi.

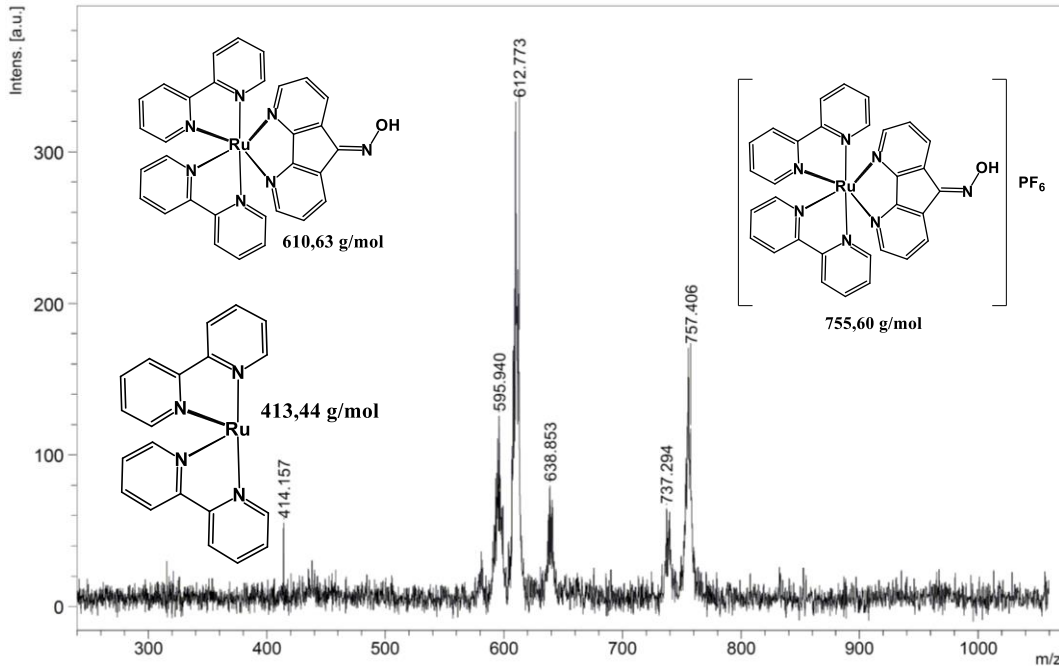
3.2.3.1 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{C1}]$

Kullanılan Madde Miktarları: $\text{cis-(bpy)}_2\text{RuCl}_2$ (43.0 mg, 0.088 mmol), C1 (22.0 mg, 0.11 mmol), KPF_6 (50.0 mg, 0.27 mmol). Kırmızı katı ürün elde edildi. Verim: %70. FTIR (ATR, cm^{-1}): 3087 ν (Aromatik, C-H), 1622 ν (CH=N), 1604, 1465, 1446, 1414, 1008, 828. MALDI-TOF: m/z 612.773 M^+ , m/z 757.406 $\text{M}^+ + \text{PF}_6^-$.



Şekil 3.36 [Ru(bpy)₂C1] kompleksine ait ATR-FTIR spektrumu

[Ru(bpy)₂C1] kompleksinin FTIR spektrumu (Şekil 3.36) incelendiğinde 1604 cm⁻¹'de ligandın imin bağına ait titreşim bandı görülmektedir. Başlangıç kompleksi olan cis-(bpy)₂RuCl₂·2H₂O'a ait 3480 ve 1599 cm⁻¹'deki bandlar kayboldu. 828 cm⁻¹'de oluşan yeni şiddetli bandın C1 ligandından kaynaklandığı düşünülmektedir.



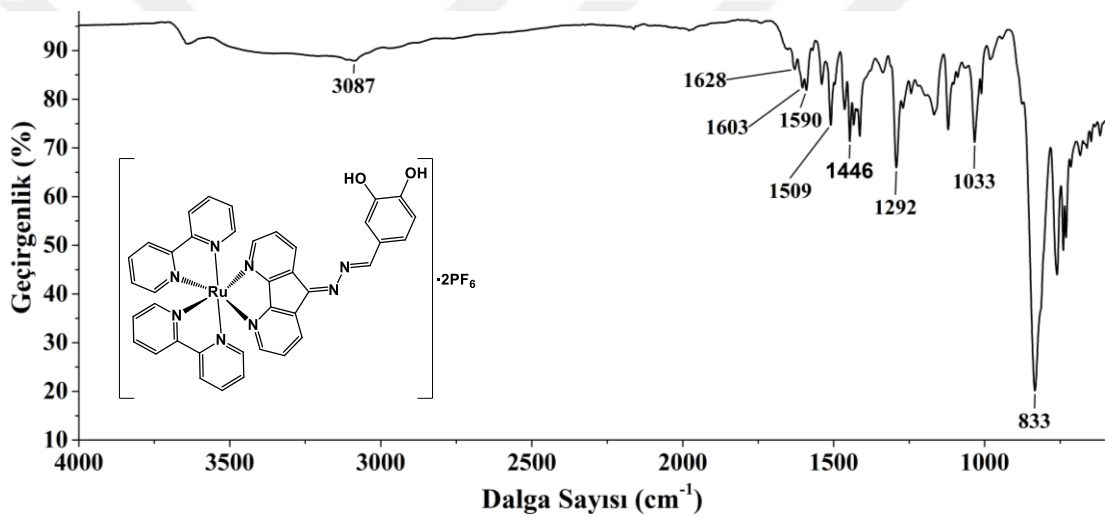
Şekil 3.37 [Ru(bpy)₂C1] kompleksine ait MALDI-TOF spektrumu

[Ru(bpy)₂C1] kompleksinin MALDI-TOF analizinden (Şekil 3.37) elde edilen sonuçlara göre komplekse bağlı bir PF₆⁻ karşıt anyonu ile beraber moleküler iyon piki m/z 757.406'da görülmektedir. Kompleksin PF₆⁻ anyonu olmadan moleküler

iyon piki m/z 610.63'te görülmektedir. Oksim grubundan hidroksilin parçalanması sonucu kütle spektrumunda m/z 737.294'te ve 595.840'ta moleküler iyon pikleri görülmektedir. Rutenyumun iki tane bipiridin ligandı ile birlikte moleküler iyon piki m/z 414.157'de görülmektedir.

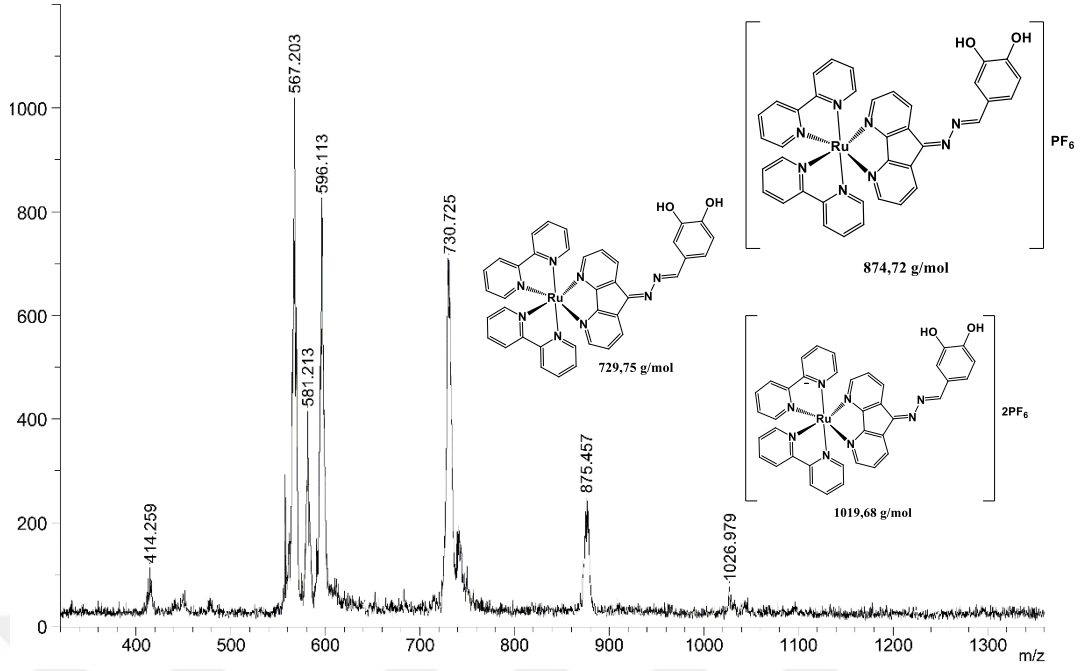
3.2.3.2 [Ru(bpy)₂C2]

Kullanılan Madde Miktarları: cis-(bpy)₂RuCl₂ (59.0 mg, 0.122 mmol), C2 (39.0 mg, 0.123 mmol), KPF₆ (45.12 mg, 0.24 mmol). 65 mg kırmızı katı ürün elde edildi. Verim: %52. FTIR (ATR, cm⁻¹): 3087 ν (Ph, C=H), 1628 ν (Dafın 9 pozisyonu, C=N), 1603, 1590, 1509, 1446, 1292, 1003, 833. MALDI-TOF: m/z 730.725 M⁺, 875.457 (M+PF₆⁺).



Şekil 3.38 [Ru(bpy)₂C2] kompleksine ait ATR-FTIR spektrumu

[Ru(bpy)₂C2] kompleksinin IR spektrumunda (Şekil 3.38) 1628, 1603 ve 1590 cm⁻¹'de ligandların imin bağlarına ait titreşim bandları görülmektedir. Başlangıç kompleksi olan cis-(bpy)₂RuCl₂ · 2H₂O'a ait 3480 ve 1599 cm⁻¹'deki bandlar kayboldu. 833 cm⁻¹'de oluşan yeni şiddetli bandın C2 ligandından kaynaklandığı düşünülmektedir.

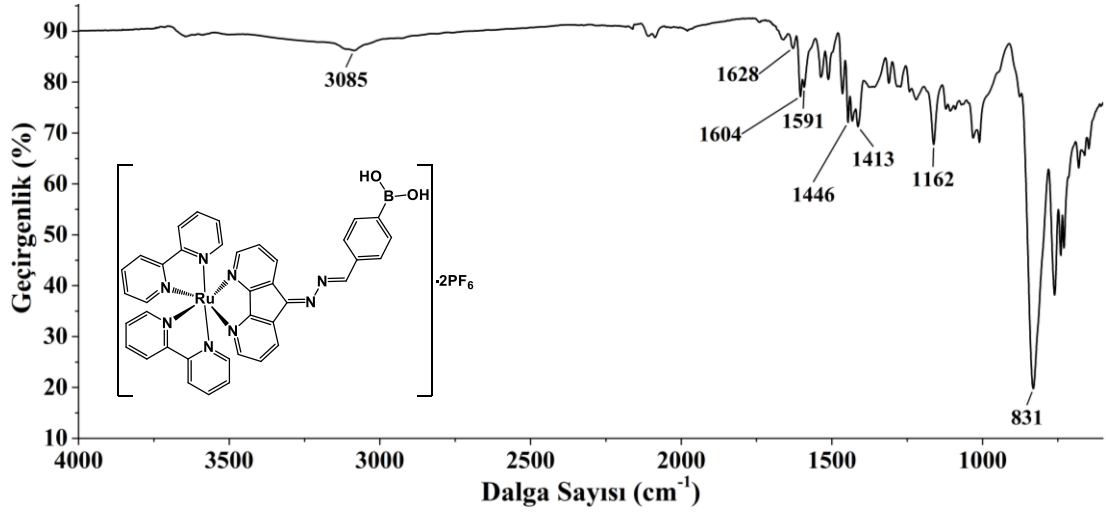


Şekil 3.39 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{C}_2]$ kompleksine ait MALDI-TOF spektrumu

$[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{C}_2]$ kompleksinin MALDI-TOF analizinden (Şekil 3.39) elde edilen sonuçlara göre komplekse bağlı iki PF_6^- karşıt anyonu ile beraber moleküler iyon piki m/z 1026.68'de görülmektedir. İki $(\text{PF}_6)^-$ karşıt anyonu ile beraber gözlenen kütle hesaplanan kütleden yedi (7) fazladır. Emin olmak için kütle spektrumu detaylı incelendiğinde m/z 875 ve m/z 730 görülen moleküler iyon pikleri kompleksin sentezinin başarılı olduğunu göstermektedir. Kompleksin bir PF_6^- ile kütlesi 875'te, PF_6 olmadan moleküler iyon piki de 730'da görülmektedir. m/z 414.259'da ise rutenyum bipiridin parçalanma ürünü görülmektedir.

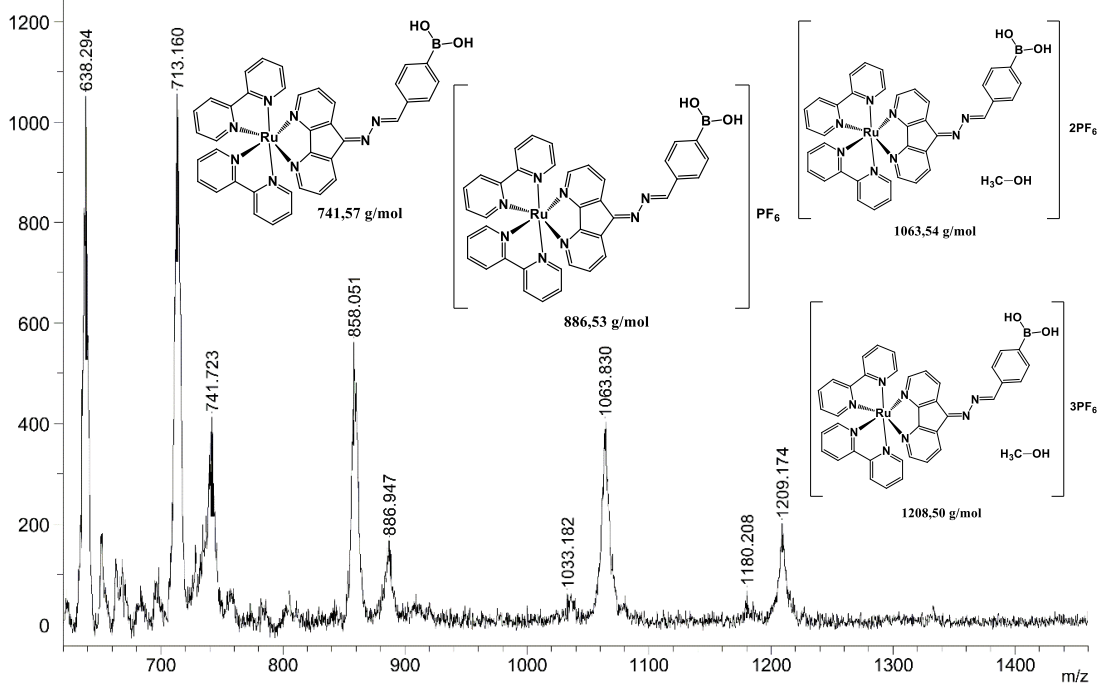
3.2.3.3 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{C}_3]$

Kullanılan Madde Miktarları: $\text{cis}-(\text{bpy})_2\text{RuCl}_2$ (58.0 mg, 0.12 mmol), C3 (39.0 mg, 0.122 mmol), KPF_6 (45.0 mg, 0.24 mmol). 47 mg kırmızı katı ürün elde edildi. Verim: %37.6 FTIR (ATR, cm^{-1}): 3085 ν (fenil, C=H), 1628 ν (Daf'ın 9 pozisyonu, C=N), 1604, 1591, 1536, 1464, 1446, 831. MALDI-TOF: m/z 741.723, 886.947 $\text{M}+\text{PF}_6^+$, 1063.830 $\text{M}+2\text{PF}_6^++\text{MeOH}$ ve 1209.174 $\text{M}+3\text{PF}_6^++\text{MeOH}^+$.



Şekil 3.40 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{C3}]$ kompleksine ait ATR-FTR spektrumu

$[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{C3}]$ kompleksinin IR spektrumunda (Şekil 3.40) 1628, 1604 ve 1591 cm^{-1} 'lerde ligandların imin bağlarına ait titreşim bandları görülmektedir. Başlangıç kompleksi $\text{cis-}(\text{bpy})_2\text{RuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'a ait 3480 ve 1599 cm^{-1} 'deki titreşim bandlarının kaybolduğu tespit edildi. 831 cm^{-1} 'de oluşan yeni şiddetli bandın C3 ligandından kaynaklandığı düşünülmektedir.



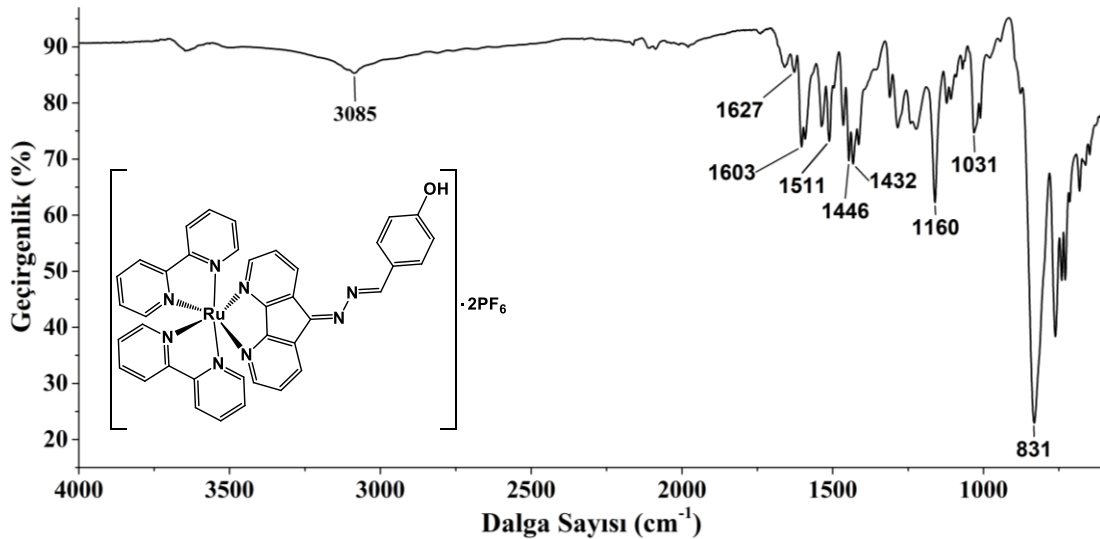
Şekil 3.41 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{C3}]$ kompleksine ait MALDI-TOF spektrumu

$[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{C3}]$ kompleksinin MALDI-TOF analizinden (Şekil 3.41) elde edilen sonuçların yorumlanması diğer fonksiyonel gruplara sahip ligandların

komplekslerine göre farklılık göstermektedir. Kompleksin analize hazırlanması sırasında metanolde çözülmesi nedeniyle fenilboronik asit ile metanolün etkileştiği görülmektedir. Bu durum kütle spektrumunu analiz ederken karşımıza çıkmaktadır. m/z 1209.174’de görülen moleküler iyon piki $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{C3}]$ kompleksine bir adet MeOH ve üç adet PF_6^- anyonu bağlandığı göstermektedir. m/z 1063.54’de görülen moleküler iyon pikinde ise komplekse bir adet MeOH ve iki adet PF_6^- anyonu bağlandığı belirlendi. Bu iki kütle verisi fenilboronik asit ile yapılan kütle ölçümlerinde eğer metanol kullanıldıysa bir etkileşim olacağını ve bunun da spektrumda görülebileceği bilgisini vermektedir. Komplekse bağlı bir PF_6^- karşıt anyonu ile beraber moleküler iyon piki m/z 866.947’de görülmektedir. m/z 741.723’te kompleksin PF_6 olmadan moleküler iyon piki görülmektedir.

3.2.3.4 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{C4}]$

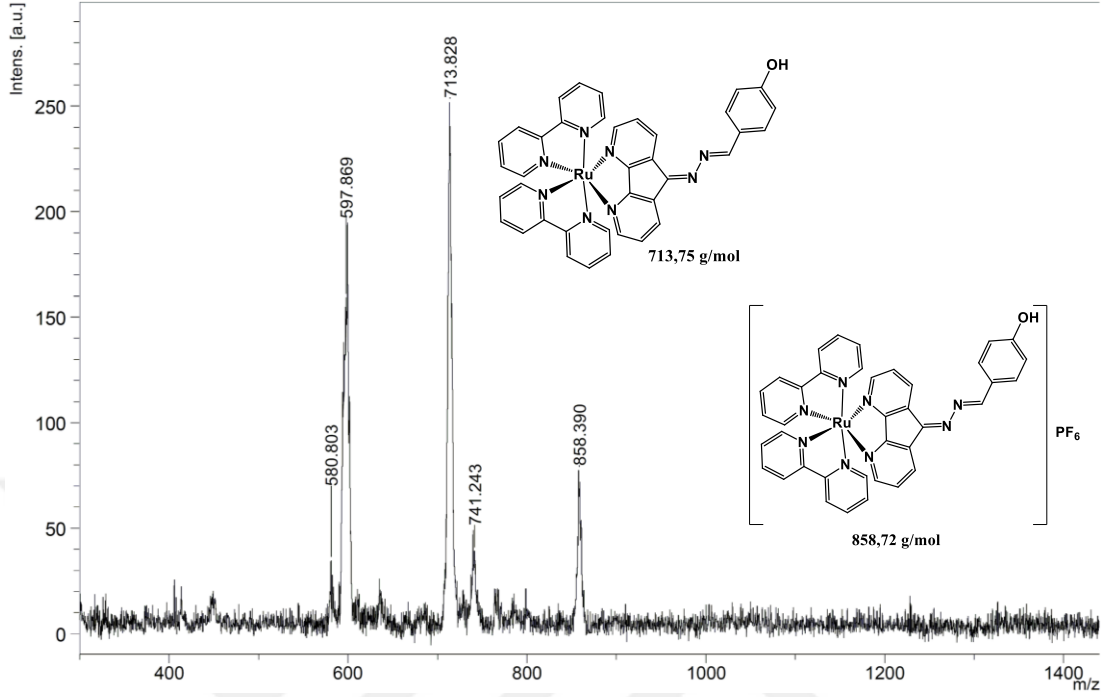
Kullanılan Madde Miktarları: $\text{cis}-(\text{bpy})_2\text{RuCl}_2$ (58.0 mg, 0.12 mmol), C4 (38.0 mg, 0.126 mmol), KPF_6 (48.0 mg, 0.26 mmol). 69.0 mg kırmızı katı ürün elde edildi. Verim: %57.5. FTIR (ATR, cm^{-1}): 3085, $\nu(\text{fenil}, \text{C}=\text{H})$, 1627 $\nu(\text{Daf'ın 9 pozisyonu}, \text{C}=\text{N})$, 1603 ($\text{C}=\text{N}_{\text{fluoren}}$), 1511, 1446, 1432, 1160, 1031, 831. MALDI-TOF m/z : 713.828 M^+ , 858.390 $\text{M}^+ \text{PF}_6^+$.



Şekil 3.42 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{C4}]$ kompleksine ait ATR-FTIR spektrumu

$[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{C4}]$ kompleksinin IR spektrumunda (Şekil 3.42) 1627 ve 1603 cm^{-1} ’de ligandların imin bağlarına ait gerilme bandları görülmektedir. Başlangıç kompleksi olan $\text{cis}-(\text{bpy})_2\text{RuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ’a ait 3480 ve 1599 cm^{-1} ’deki gerilme

bandları kayboldu. 831 cm^{-1} 'de oluşan yeni şiddetli bandın C4 ligandından kaynaklandığı düşünülmektedir.

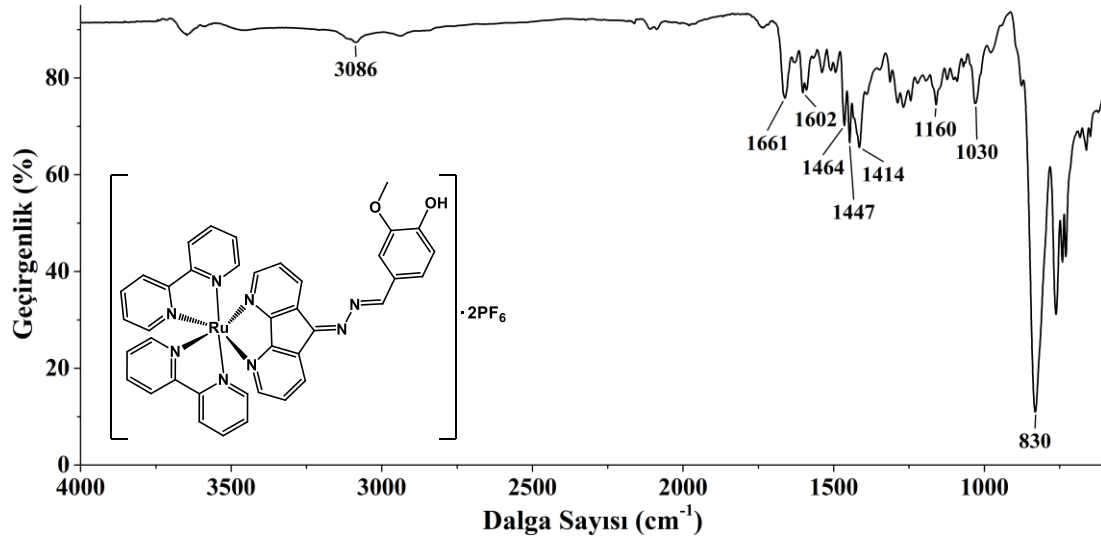


Şekil 3.43 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{C4}]$ kompleksine ait MALDI-TOF spektrumu

$[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{C4}]$ kompleksinin MALDI-TOF analizinden (Şekil 3.43) elde edilen sonuçlara göre moleküler iyon piki komplekse bağlı bir adet PF_6^- karşıt anyonu ile beraber m/z 858.390'da görülmektedir. m/z 713.828'de ise kompleksin PF_6^- anyonu olmadan moleküler iyon piki görülmektedir.

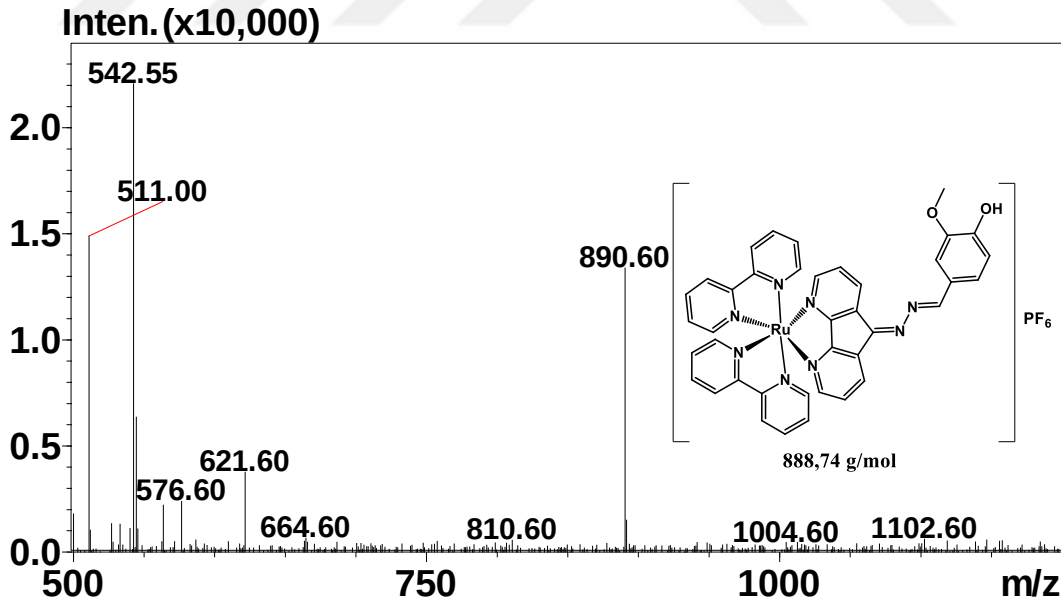
3.2.3.5 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{C5}]$

Kullanılan Madde Miktarları: $\text{cis}-(\text{bpy})_2\text{RuCl}_2$ (58.56 mg, 0.12 mmol), C5 (42.9 mg, 0.13 mmol), KPF_6 (46.01 mg, 0.25 mmol). 65.0 mg kırmızı katı ürün elde edildi. Verim: %52 FTIR (ATR, cm^{-1}): 3086 $\nu(\text{Ph}, \text{C}=\text{H})$, 1661 $\nu(\text{Dafın 9 pozisyonu}, \text{C}=\text{N})$, 1602, 1538, 1464, 1414, 830. LCMS: m/z : 890.6 $\text{M}^+ \text{PF}_6^-$, 1033.25 $\text{M}^+ 2\text{PF}_6^-$.



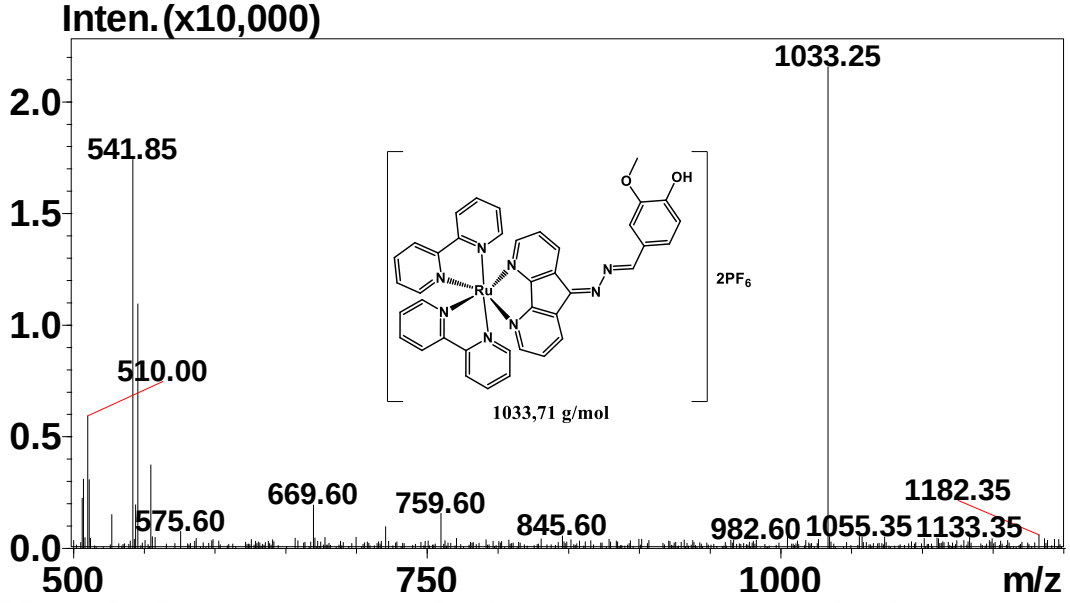
Şekil 3.44 [Ru(bpy)₂C5] kompleksine ait ATR-FTIR spektrumu

[Ru(bpy)₂C5] kompleksinin IR spektrumunda (Şekil 3.44) 1661 ve 1602 cm⁻¹'de ligandların imin bağlarına ait gerilme bandları görülmektedir. Başlangıç kompleksi olan cis-(bpy)₂RuCl₂·2H₂O'a ait 3480 ve 1599 cm⁻¹'deki bandlar ise kayboldu. 830 cm⁻¹'de oluşan yeni şiddetli bandın C5 ligandından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 3.45 [Ru(bpy)₂C5] kompleksine ait LCMS spektrumu

LCMS kütle analizinden elde edilen birinci spektruma göre [Ru(bpy)₂C5] kompleksinin moleküler iyon piki bir adet PF₆⁻ karşıt anyonu ile beraber ([Ru(bpy)₂C5]·PF₆) m/z 890.60'da (Şekil 3.45) görülmektedir.

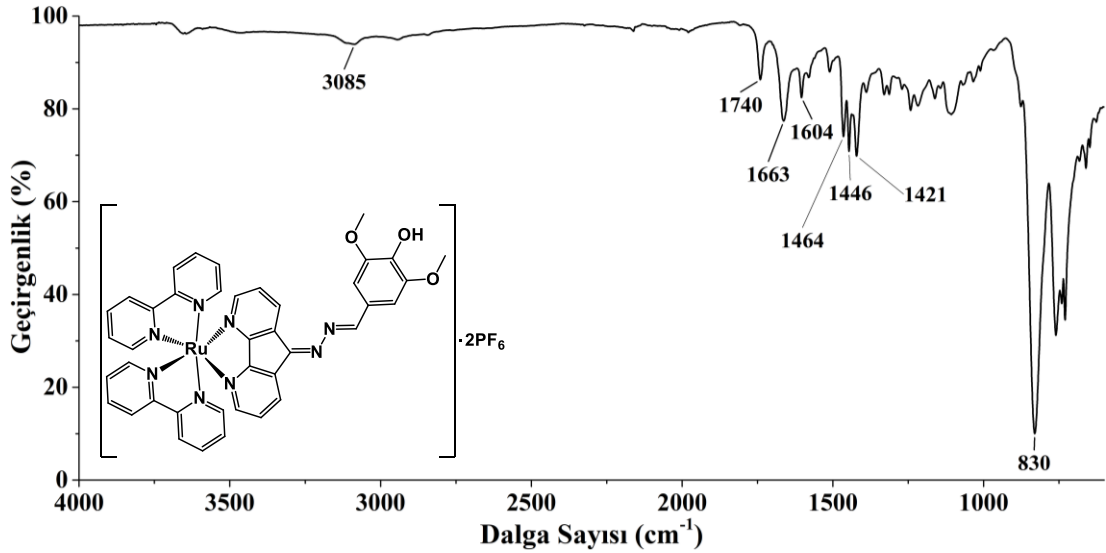


Şekil 3.46 [Ru(bpy)₂C5] kompleksine ait LCMS spektrumu

LCMS analizinden elde edilen ikinci spektrumda komplekse bağlı iki adet PF₆⁻ karşıt anyonu ile beraber ([Ru(bpy)₂C5]·2PF₆) moleküler iyon piki m/z 1033.25'te (Şekil 3.46) görülmektedir.

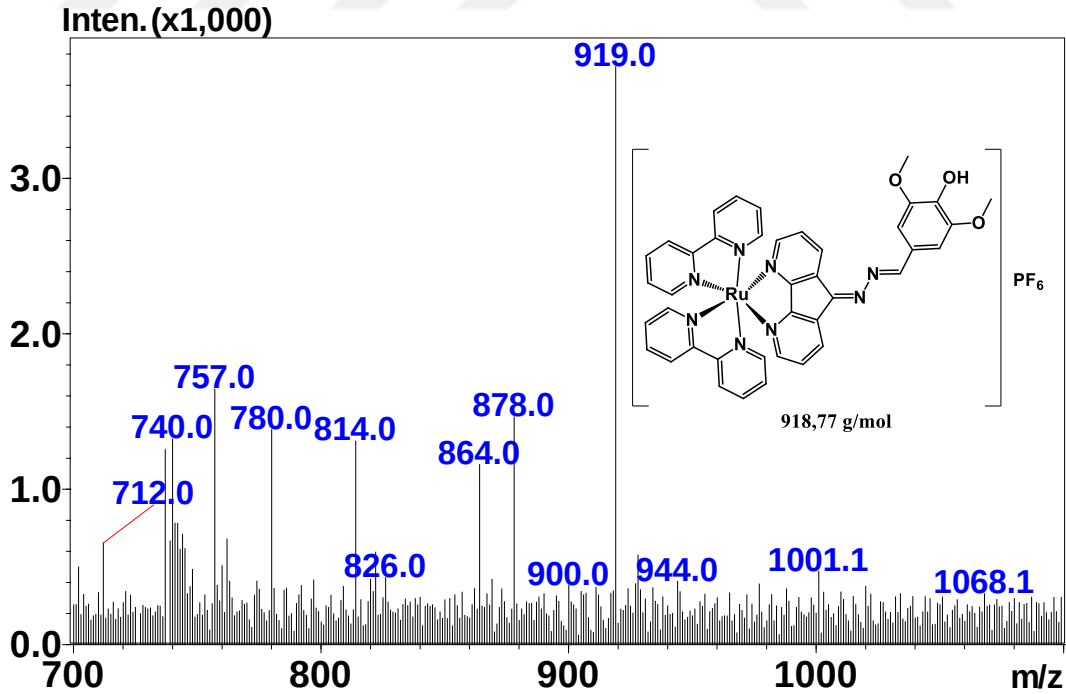
3.2.3.6 [Ru(bpy)₂C6]

Kullanılan Madde Miktarları: cis-(bpy)₂RuCl₂ (57 mg, 0.117 mmol), C6 (43.24 mg, 0.12 mmol), KPF₆ (44.17 mg, 0.24 mmol). 60.0 mg kırmızı katı ürün elde edildi. Verim: %48. FTIR (ATR, cm⁻¹): 3085 ν(fenil, C=H), 1740 ν(Da'ın 9 pozisyonu, C=N), 1663, 1604, 1464, 1446, 1421, 830. LCMS: m/z: 919.0 M+PF₆⁺, 1064.1 M+ 2PF₆⁺.



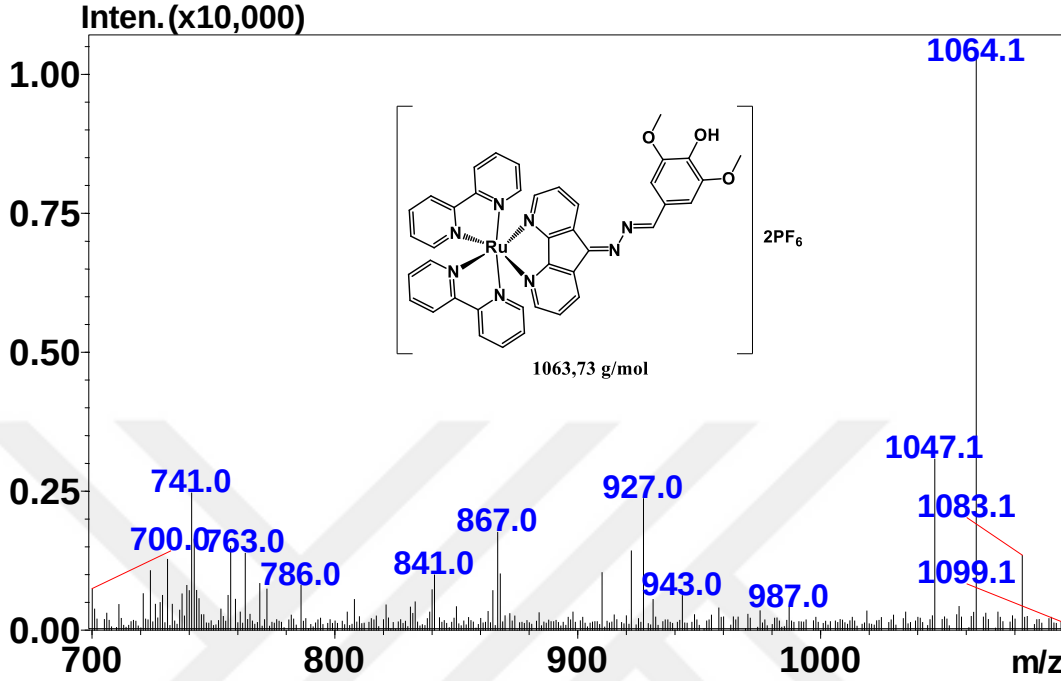
Şekil 3.47 [Ru(bpy)₂C6]·2PF₆ Kompleksinin ATR-FTIR Spektrumu

[Ru(bpy)₂C6] kompleksinin IR spektrumunu incelendiğinden (Şekil 3.47) 1740, 1663, 1604 cm⁻¹'de ligandların imin bağlarına ait gerilme bandları görülmektedir. Başlangıç kompleksi olan *cis*-(bpy)₂RuCl₂·2H₂O'a ait 3480 ve 1599 cm⁻¹'deki gerilme bandlarının kaybolduğu görülmektedir. 830 cm⁻¹'de oluşan yeni şiddetli bandın C6 ligandından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 3.48 [Ru(bpy)₂C6]·PF₆ Kompleksinin LCMS Spektrumu

LCMS ile yapılan kütle analizinden elde edilen spektruma göre (Şekil 3.48) komplekse bağlı bir adet PF_6^- karşıt anyonu ile beraber $([\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{C6}]\cdot\text{PF}_6)$ moleküler iyon piki m/z 919.0'da görülmektedir.

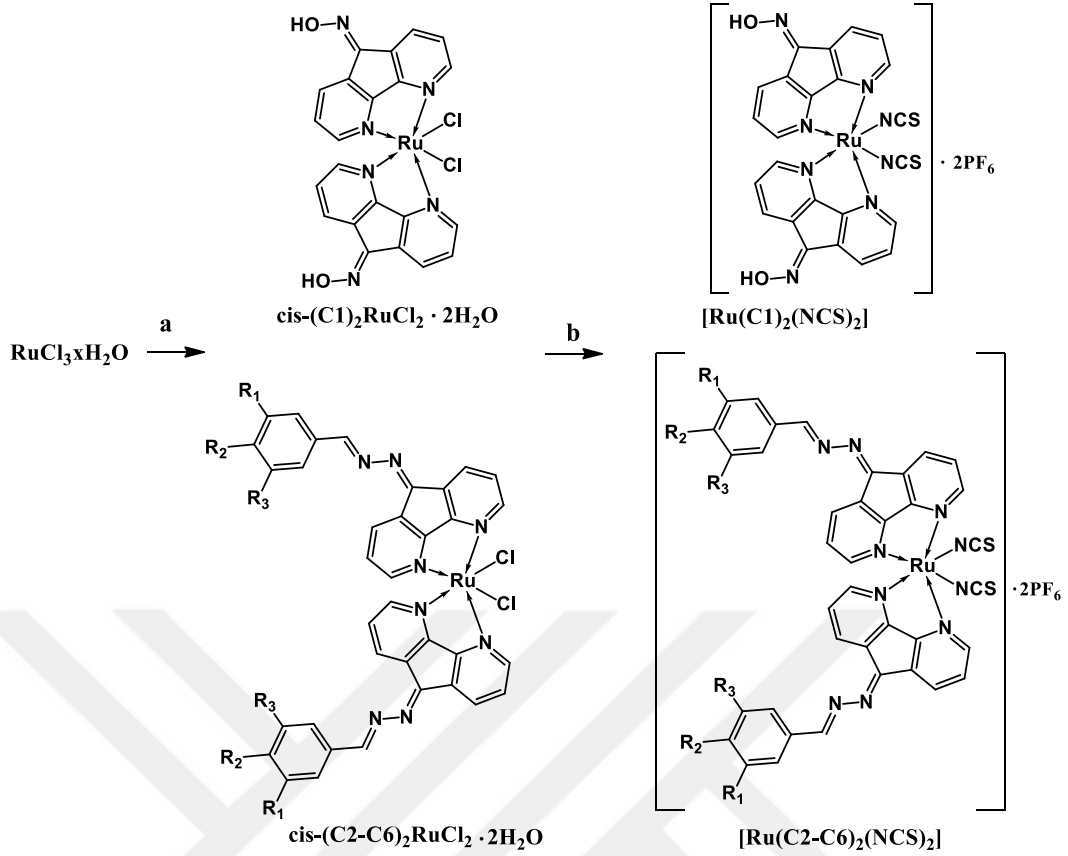


Şekil 3.49 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{C6}]$ kompleksine ait LCMS spektrumu

LCMS analizinden elde edilen ikinci spektrumda (Şekil 3.49) ise komplekse bağlı iki adet PF_6^- karşıt anyonu ile beraber $([\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{C6}]\cdot 2\text{PF}_6)$ moleküler iyon piki m/z 1064.1'de görülmektedir.

3.2.4 $[\text{Ru}(\text{C1-C6})_2(\text{NCS})_2]$ Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Rutenyum izotiyosiyanat komplekslerinin sentezi (Şekil 3.50) iki aşamada gerçekleştirildi. Birinci aşamada (a) $\text{RuCl}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$ metal tuzu ile ligandlar 1:2 mol oranda reaksiyona sokuldu ve bu aşamada LiCl tuzu, klor derişiminin artırılması ile iki adet Cl atomunun yapıdan ayrılmasını önlemek için kullanıldı [99]. $\text{RuCl}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$ metal tuzunun tartım işlemi dikkatli bir şekilde gerçekleştirilmelidir. Nem ve sıcaklığa karşı hassas olduğu için tartımın olabildiğince nemin az ve sıcaklığın 8-40 °C olduğu bir ortamda yapılması önemlidir. Aksi takdirde metal tuzu tartım esnasında nemlenebilir ve tartım kağıdına yapışabilir. Maddenin bulunduğu kabın ağzının açık bırakılmaması yine önemli bir husustur.



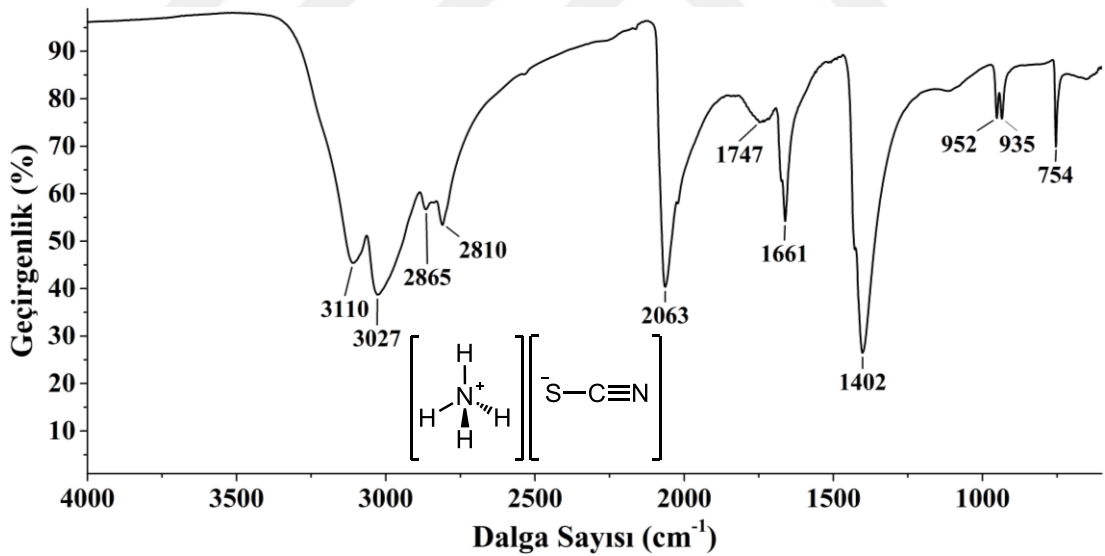
Şekil 3.50 $[\text{Ru}(\text{C1-C6})_2(\text{NCS})_2]$ komplekslerinin sentezi a) C1-C6, LiCl, DMF, 150-160 °C, 8 saat; b) NH_4NCS , KPF_6 , DMF, 150-160 °C, 12 saat

İkinci aşamada (b) NH_4NCS ve KPF_6 tuzları $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ göre 1:2 mol oranının %3-5 fazlası balona eklenerek reaksiyon sokuldu. Birinci ve ikinci aşama, aynı reaksiyon balonu içinde gerçekleştirildi. İkinci aşamadaki madde eklemeleri birinci aşamada reaksiyon karışımının rengi mora döndükten sonra gerçekleştirildi.

Rutenyum izotiyosiyanat komplekslerinin deneysel sentez yöntemi şu sırayı izlemektedir: Alt bölümlerde belirtilen miktarlarda; $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, ligand molekülü (C1-C6), katalitik miktarda LiCl ve 12 ml DMF 25 ml hacimli tek boyunlu balona eklendi. Reaksiyon 150-160 °C'de, 8 saat boyunca, argon atmosferinde ve geri soğutucu altında karışım mor-eflatun arası renge dönene kadar karıştırıldı. Reaksiyon sonlandırıldı ve balon oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Daha sonra reaksiyon balonuna NH_4NCS , KPF_6 ve 5 ml DMF eklenip reaksiyon 150-160 °C'de 12 saat daha sürdürüldü. Karışım oda sıcaklığına getirildikten sonra 100 ml hacimli tek boyunlu armudi dipli balona aktarıldı ve reaksiyon çözücüsü olan DMF

döner buharlaştırıcı ile eser miktarda kalana kadar uzaklaştırıldı. DMF uzaklaştırıldıktan sonra balona 50 ml metanol eklendi. Metanolde dağıtılan ham ürün 100 ml hacimli plastik santrifüj tüpüne aktarıldı ve 4000 rpm’de 10 dakika santrifüj işlemi uygulandı. Ham ürün iki defa daha metanol kullanılarak santrifüj edildi ve elde edilen katı bir gece boyunca 40 °C sıcaklıkta vakum altında kurutuldu.

Rutenyum izotiyosiyanat komplekslerinin karakterizasyonları FTIR ve MS spektroskopik yöntemleri ile gerçekleştirildi. Tüm komplekslerin FTIR spektrumlarında gözlenen 2100 ve 1960 cm^{-1} civarındaki iki band, komplekse izotiyosiyanat ligandlarının bağlandığını ve *cis*-pozisyonunda olduğu göstermektedir [13, 100, 101]. $[\text{Ru}(\text{C1})_2(\text{NCS})_2]$ ve $[\text{Ru}(\text{C4})_2(\text{NCS})_2]$ dışındaki tüm izotiyosiyanat komplekslerinin kütleleri Maldi-Tof veya LCMS yöntemleri ile bulundu. $[\text{Ru}(\text{C1})_2(\text{NCS})_2]$ ve $[\text{Ru}(\text{C4})_2(\text{NCS})_2]$ komplekslerinin çözünürlükleri düşük olduğundan dolayı LCMS’e verilemediğinden kütle analizleri gerçekleştirilemedi.

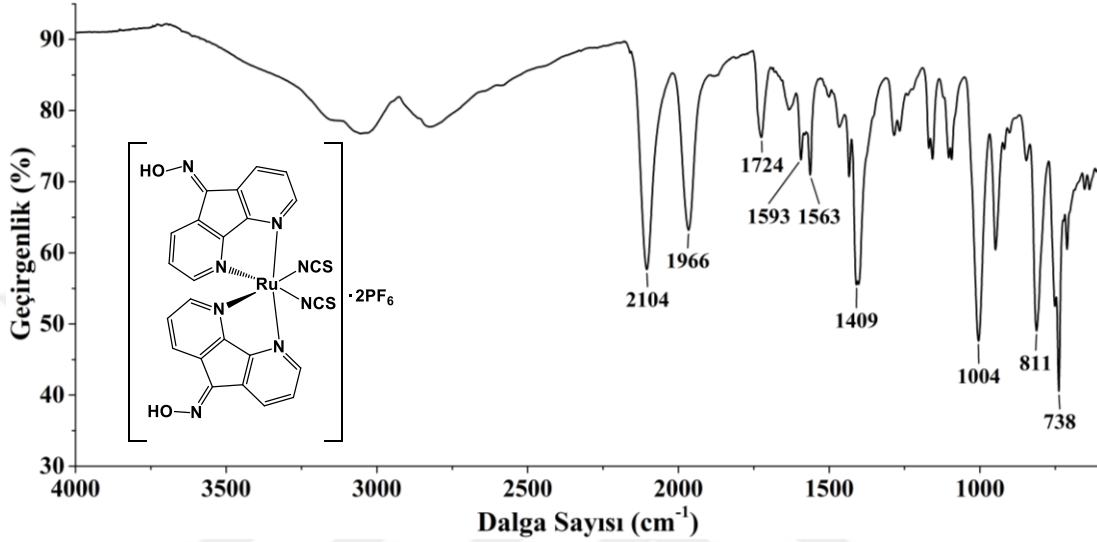


Şekil 3.51 NH_4SCN tuzuna ait ATR-FTIR spektrumu

NH_4SCN tuzunun ATR-FTIR spektrumu (Şekil 3.51) kompleksler ile karşılaştırma yapabilmek için alındı. Spektrumda tiyosiyanat grubuna ($-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$) ait gerilme bandı 2063 cm^{-1} ’de görülmektedir.

3.2.4.1 [Ru(C1)₂(NCS)₂]

Kullanılan Madde Miktarları: RuCl₃·xH₂O (28.76 mg, 0.13 mmol), C1 (54.68 mg, 0.27 mmol), NH₄NCS (20.55 mg, 0.27 mmol), KPF₆ (49.7 mg, 0.27 mmol). 62.0 mg siyah katı ürün elde edildi. Verim: % 50.0 FTIR (ATR, cm⁻¹): 3600-2500 v(geniş, O-H), 2102 ve 1964 (-NCS), 1724, 1593, 1563, 1409, 1004, 811, 738.

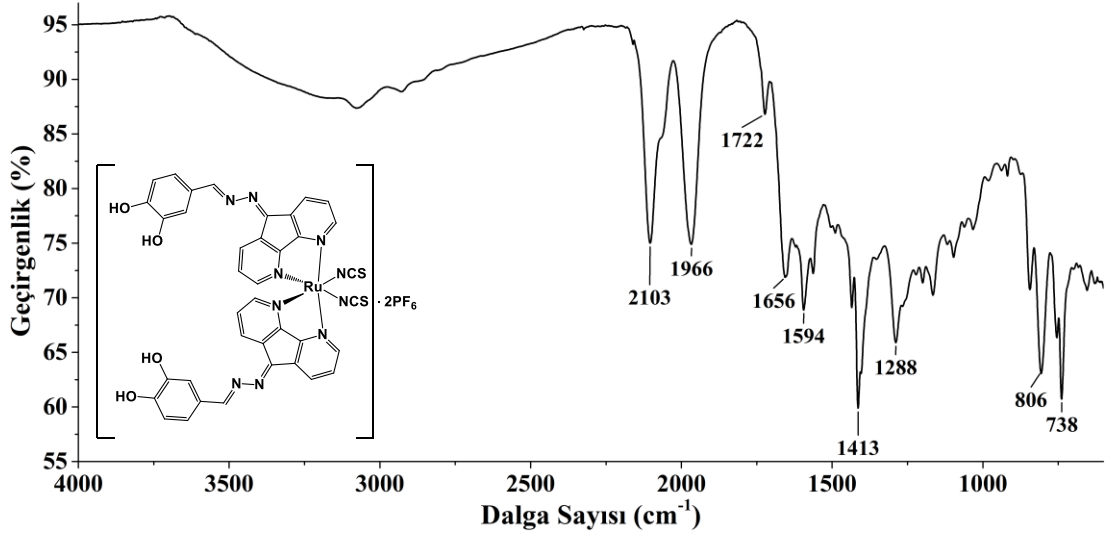


Şekil 3.52 [Ru(C1)₂(NCS)₂] kompleksine ait ATR-FTIR spektrumu

Ru(C1)₂(NCS)₂] kompleksinin IR spektrumunda (Şekil 3.52); 1724, 1593 ve 1563 cm⁻¹'de görülen bandların imin bağına ait gerilemeler olduğu düşünülmektedir. 1409, 811 ve 738 cm⁻¹'de ölçülen bandlar ise bu kompleks yapısı için karakteristik olarak görülmektedir.

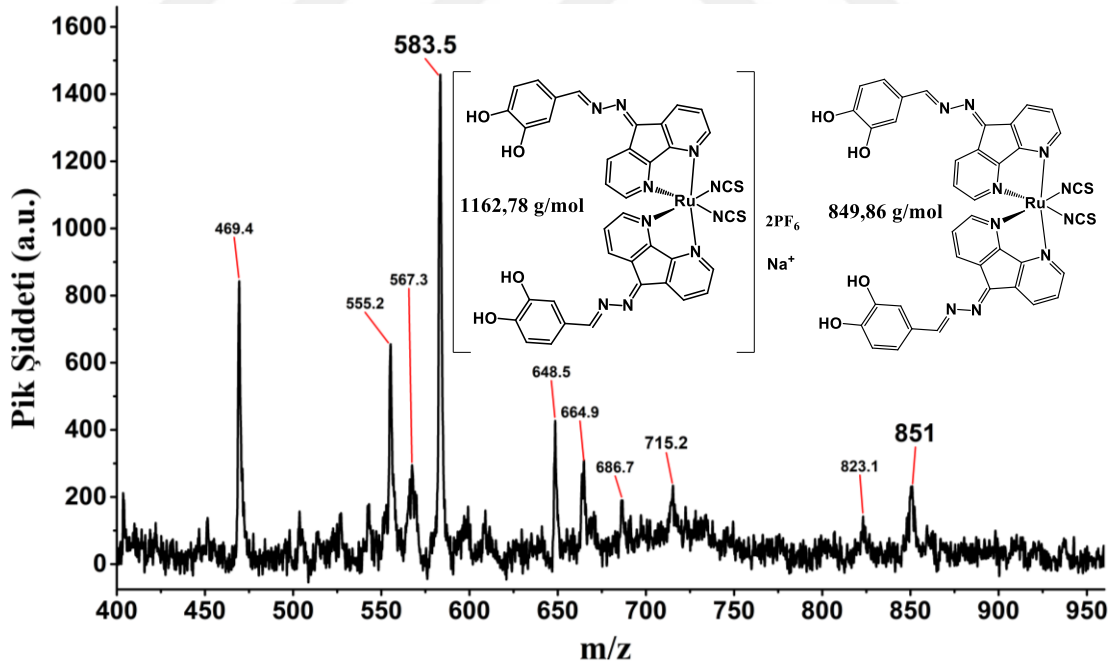
3.2.4.2 [Ru(C2)₂(NCS)₂]

Kullanılan Madde Miktarları: RuCl₃·xH₂O (22.75 mg, 0.11 mmol), C2 (69.38 mg, 0.22 mmol), NH₄NCS (17 mg, 0.223 mmol), KPF₆ (42 mg, 0.228 mmol). 72 mg siyah katı ürün elde edildi. Verim: % 57.6 FTIR (ATR, cm⁻¹): 3400-2600 v(geniş, O-H), 3077 v (fenil, C=H), 2103 ve 1966 (-NCS), 1722 v (Dafın 9 pozisyonu, C=N), 1656 ve 1594 v (C=N Daf), 1413, 1288, 806, 738. MALDI-TOF: m/z 851 M⁺, 583.5 2M⁺ ([Ru(C2)₂(NCS)₂]·2PF₆+Na⁺).



Şekil 3.53 $[\text{Ru}(\text{C}2)_2(\text{NCS})_2]$ kompleksine ait ATR-FTIR Spektrumu

$[\text{Ru}(\text{C}2)_2(\text{NCS})_2]$ kompleksinin IR spektrumunda (Şekil 3.53); 1722, 1656 ve 1594 cm^{-1} 'de görülen bandların imin bağına ait gerilmeler olduğu düşünülmektedir. 1413, 806 ve 738 cm^{-1} 'de ölçülen bandlar ise bu kompleks yapısı için karakteristik olarak görülmektedir.



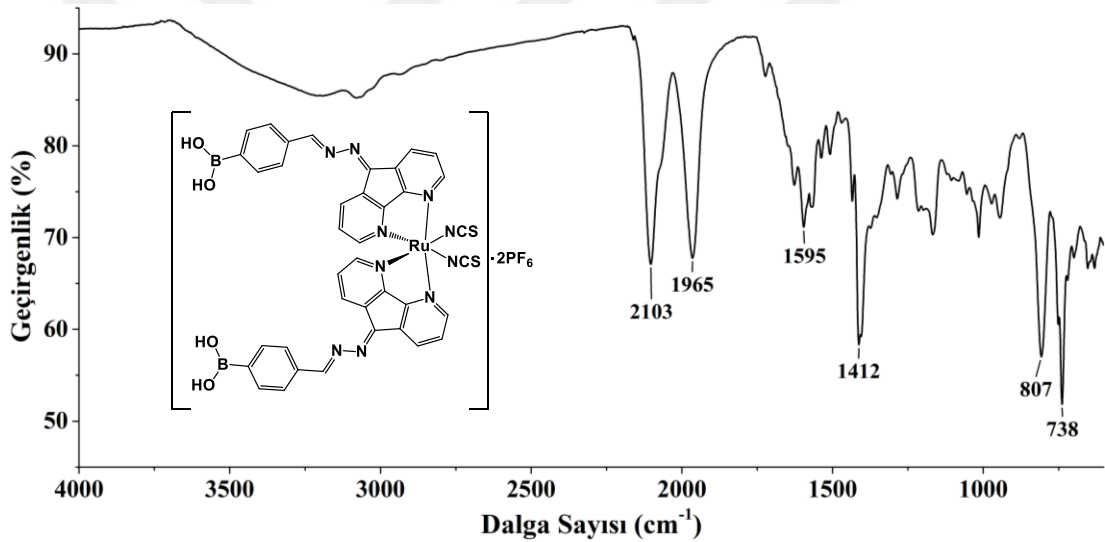
Şekil 3.54 $[\text{Ru}(\text{C}2)_2(\text{NCS})_2]$ kompleksine ait MALDI-TOF spektrumu

$[\text{Ru}(\text{C}2)_2(\text{NCS})_2]$ kompleksinin MALDI-TOF cihazı ile yapılan kütle analizinde (Şekil 3.54) moleküler iyon piki m/z 851 olarak bulundu. m/z 583.5'te görülen

moleküler iyon piki, komplekse bağlı iki adet PF_6^- anyonu ve bir Na^+ katyonu ile birlikte toplam kütlenin (1162.78) yarısı (581.39) olarak hesaplanmaktadır.

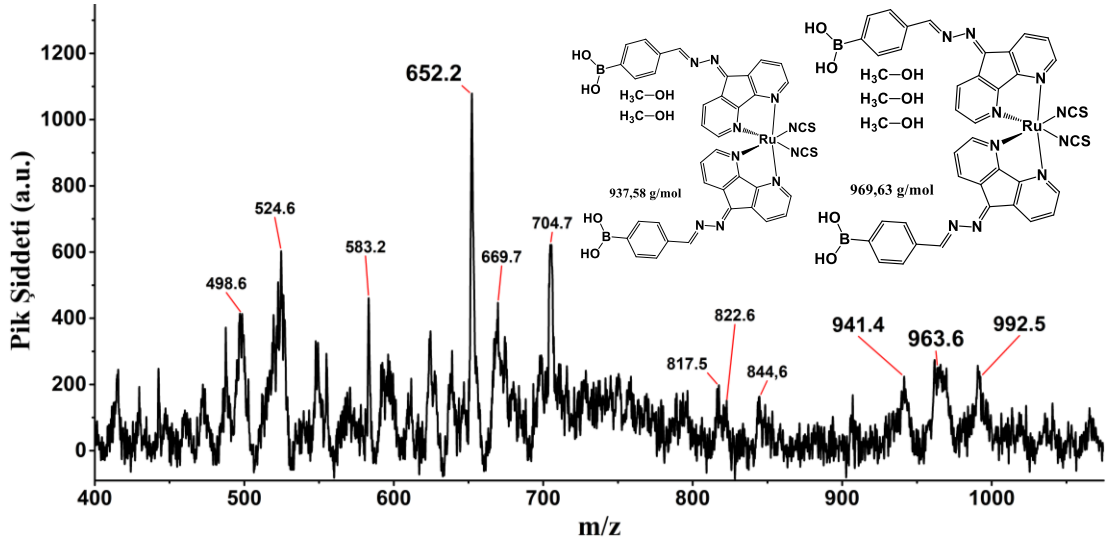
3.2.4.3 $[\text{Ru}(\text{C3})_2(\text{NCS})_2]$

Kullanılan Madde Miktarları: $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (22.3 mg, 0.107 mmol), C3 (70.51 mg, 0.214 mmol), NH_4NCS (16.50 mg, 0.215 mmol), KPF_6 (40 mg, 0.217 mmol). 65.0 mg siyah katı ürün elde edildi. 62.0 mg siyah katı ürün elde edildi. Verim: % 50.0
FTIR (ATR, cm^{-1}): 3600-2500 ν (geniş, O-H), 2103 ve 1965 (-NCS). FTIR (ATR, cm^{-1}): 3800-2500 ν (geniş, O-H), 3078 ν (fenil, C=H), 2103 ve 1965 (-NCS), 1722 ν (dafH'in 9 pozisyonu, C=N), 1626 ve 1595 ν (C=N dafH), 1434, 1285, 807. MALDI-TOF: m/z 941.4 $\text{M}+\text{MeOH}^+$, 963.6 $\text{M}+3\text{MeOH}^+$, 992.5 $\text{M}+4\text{MeOH}^+$, 652.2 2M^+ ($[\text{Ru}(\text{C3})_2(\text{NCS})_2] \cdot 3\text{PF}_6$).



Şekil 3.55 $[\text{Ru}(\text{C3})_2(\text{NCS})_2]$ kompleksine ait ATR-FTIR spektrumu

$[\text{Ru}(\text{C3})_2(\text{NCS})_2]$ kompleksinin IR spektrumunda (Şekil 3.55) 1595 cm^{-1} 'de görülen bandın imin bağına ait gerilme olduğu düşünülmektedir. 1412, 807 ve 738 cm^{-1} 'de ölçülen bandlar ise bu kompleks yapısı için karakteristik olarak görülmektedir.

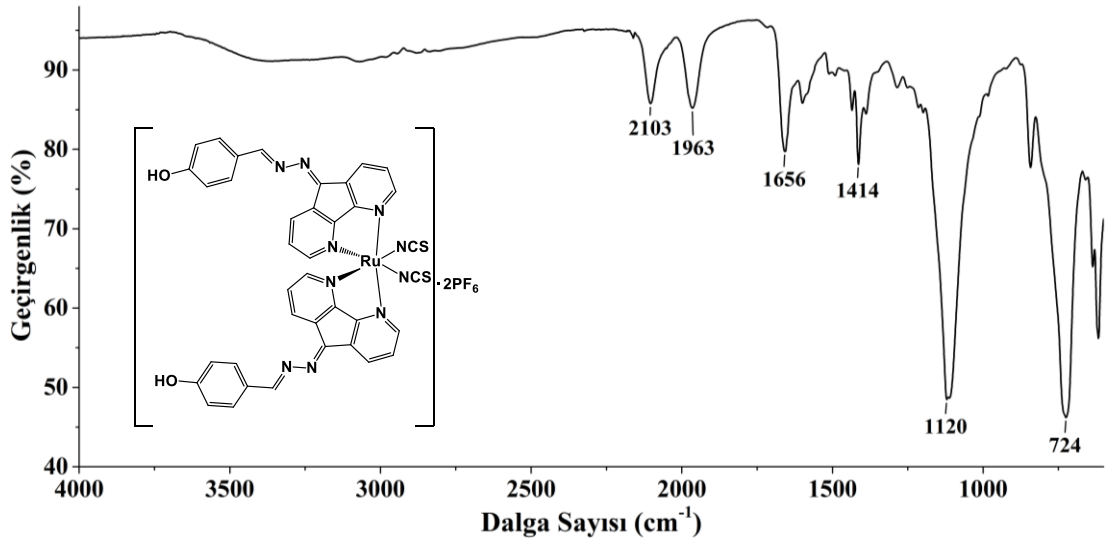


Şekil 3.56 $[\text{Ru}(\text{C}3)_2(\text{NCS})_2]$ kompleksine ait MALDI-TOF spektrumu

$[\text{Ru}(\text{C}3)_2(\text{NCS})_2]$ kompleksinin MALDI-TOF cihazı ile yapılan kütle analizinde (Şekil 3.56) moleküler iyon pikleri m/z 992.5, 963.6, 941.4 ve 652.2 olarak ölçüldü. Kütle verilerinden yola çıkarak fenilboronik asit grubu ile metanolün etkileşime girdiğini görülmektedir. Analize hazırlanırken kompleksin metanolde çözülmesine bağlı olarak yapıda çözücünün kütleyle etkisi görüldü. Bu etkileşimin benzeri $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{C}3]$ kompleksinde de görülmüştü. m/z 992.5'te dört, 963.6'da üç ve 941.4'te iki adet metanolün kompleksin yapısındaki ligandın fenilboronik asit fonksiyonel grubu ile etkileştiği belirlendi. m/z 652.2'de görülen moleküler iyon piki ise komplekse bağlı üç adet PF_6^- anyonu ile birlikte olan toplam kütle (1308.39) yaklaşık olarak yarısına (654.195) denk gelmektedir.

3.2.4.4 $[\text{Ru}(\text{C}4)_2(\text{NCS})_2]$

Kullanılan Madde Miktarları: $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (23.4 mg, 0.11 mmol), C4 (67.7 mg, 0.225 mmol), NH_4NCS (17.5 mg, 0.23 mmol), KPF_6 (42.3 mg, 0.23 mmol). 53.0 mg siyah katı ürün elde edildi. Verim: % 43.8. FTIR (ATR, cm^{-1}): 2102 ve 1961 (-NCS), 1656 ν (Dafın 9 pozisyonu, C=N), 1589, 1414, 1120, 724.

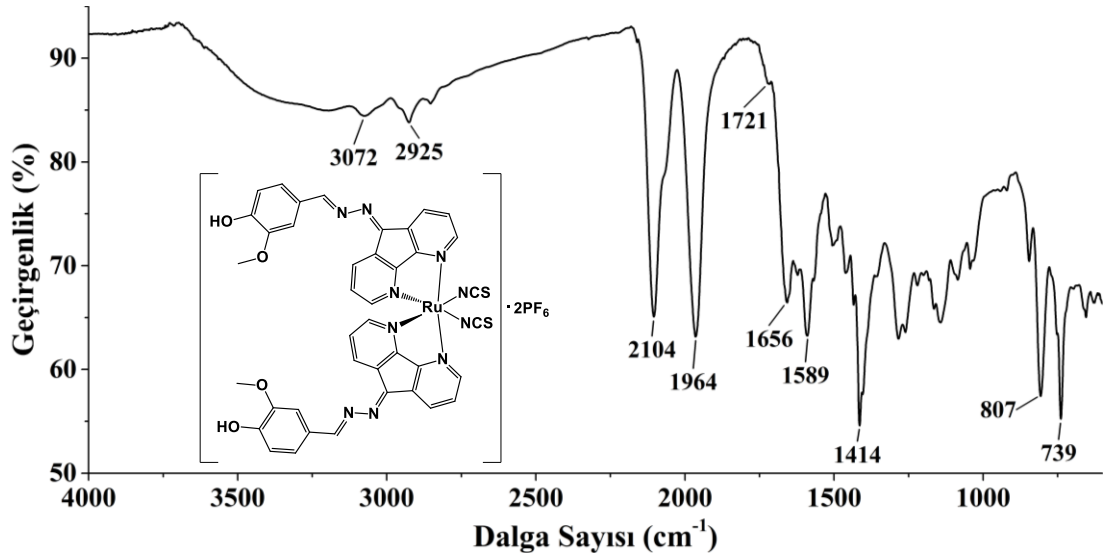


Şekil 3.57 $[\text{Ru}(\text{C4})_2(\text{NCS})_2]$ kompleksine ait ATR-FTIR spektrumu

$[\text{Ru}(\text{C4})_2(\text{NCS})_2]$ kompleksinin IR spektrumunda (Şekil 3.57) 1656 cm^{-1} 'de görülen bandın imin bağına ait gerilme bandı olduğu düşünülmektedir. 1414 ve 724 cm^{-1} 'de ölçülen bandlar ise bu kompleks yapısı için karakteristik olarak görülmektedir.

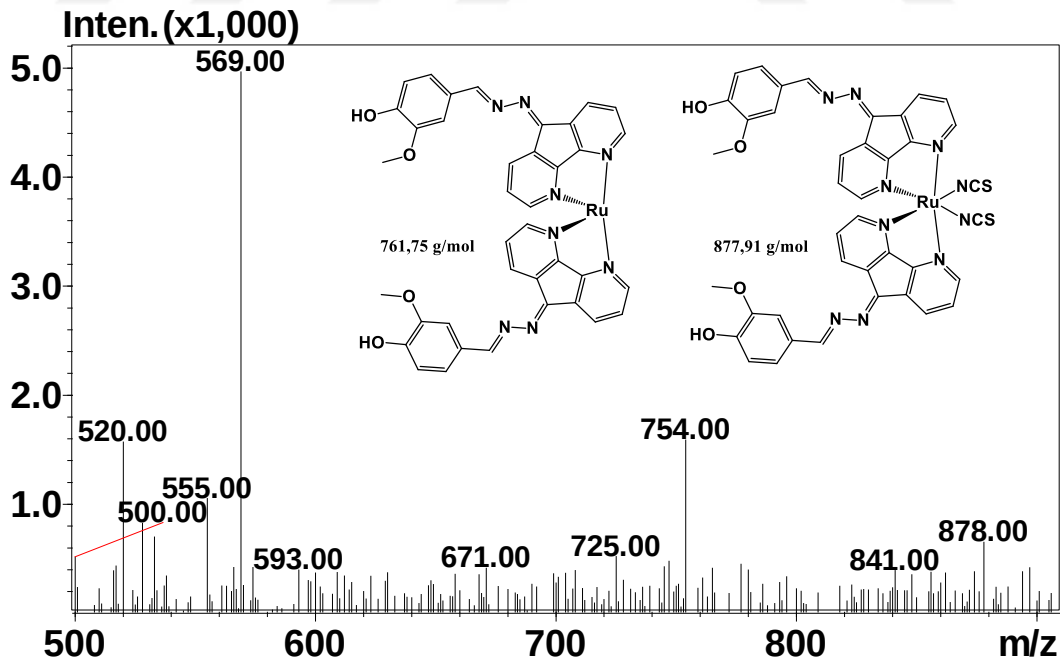
3.2.4.5 $[\text{Ru}(\text{C5})_2(\text{NCS})_2]$

Kullanılan Madde Miktarları: $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (22.2 mg, 0.107 mmol), C5 (70.7 mg, 0.214 mmol), NH_4NCS (16.4 mg, 0.216 mmol), KPF_6 (39.75 mg, 0.216 mmol). 72.0 mg siyah katı ürün elde edildi. Verim: % 57.6 FTIR (ATR, cm^{-1}): 3600-2500 ν (geniş, O-H), 3072 ν (fenil, C=H), 2925 ν (alifatik, -CH), 2104 ve 1964 (-NCS), 1721 ν (Daf'ın 9 pozisyonu, C=N), 1656, 1589 ν (C=N Daf), 1414, 807, 739. LCMS: m/z 878. $\text{M}+\text{H}^+$.



Şekil 3.58 [Ru(C5)₂(NCS)₂] kompleksine ait ATR-FTIR spektrumu

Ru(C5)₂(NCS)₂ kompleksinin IR spektrumunda (Şekil 3.58); 1721, 1656, 1589 cm⁻¹'de görülen titreşim bandlarının imin bağlarına ait olduğu düşünülmektedir. 1414, 807 ve 739 cm⁻¹'de ölçülen bandlar ise bu kompleks yapısı için karakteristiktir. 3072 cm⁻¹'de aromatik karbon-hidrojen gerilme bandı ve 2925 cm⁻¹'de metil grubuna ait alifatik karbon-hidrojen gerilme bandı görülmektedir.

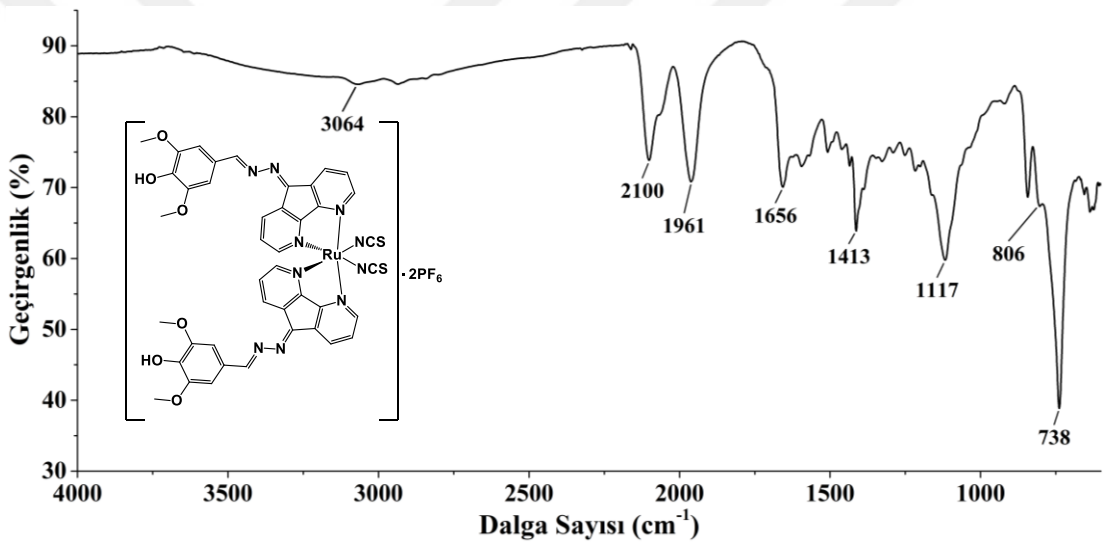


Şekil 3.59 [Ru(C5)₂(NCS)₂] kompleksine ait LCMS spektrumu

[Ru(C5)₂(NCS)₂] kompleksinin LCMS cihazı ile yapılan kütle analizinde (Şekil 3.59) moleküler iyon piki m/z 878 olarak bulundu. m/z 754'te görülen pikin ise kompleksten -NCS ligandlarının ayrıldığı kütle değeri olduğu düşünülmektedir.

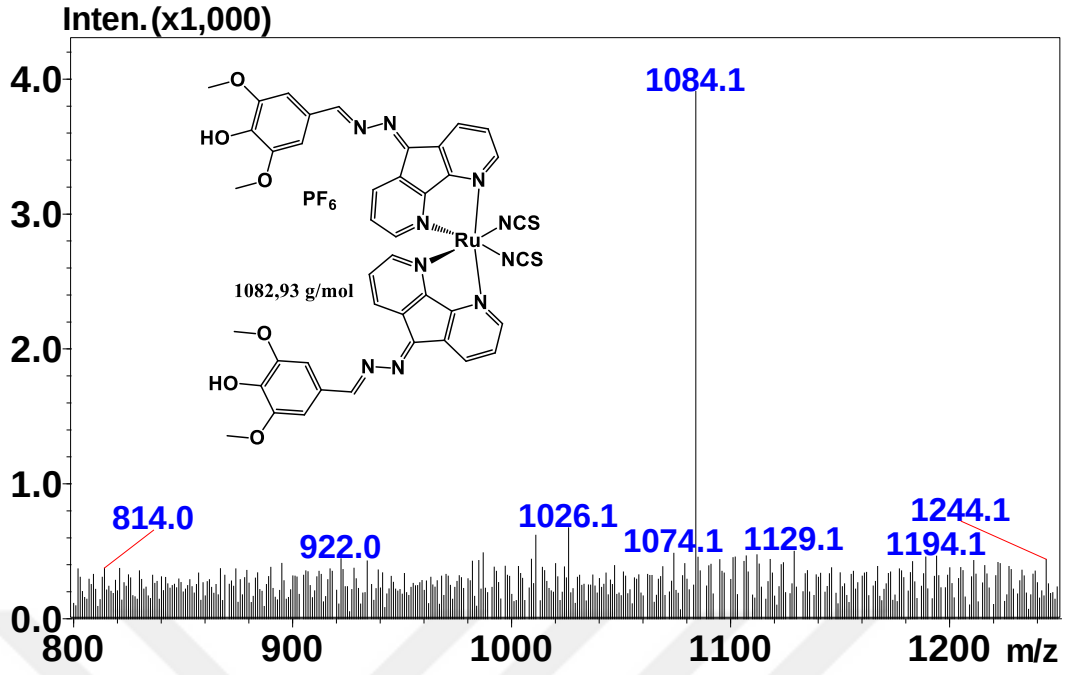
3.2.4.6 [Ru(C6)₂(NCS)₂]

Kullanılan Madde Miktarları: RuCl₃·xH₂O (21.1 mg, 0.1018 mmol), C6 (73.36 mg, 0.203 mmol), NH₄NCS (16 mg, 0.21 mmol), KPF₆ (38.6 mg, 0.21 mmol). 64.0 mg siyah katı ürün elde edildi. Verim: %51 FTIR (ATR, cm⁻¹): 3700-2500 ν (geniş, O-H), 3064 ν (fenil, C=H), 2100 ve 1961 (-NCS), 1656 ν (Daf'ın 9 pozisyonu, C=N), 1507, 1413, 1285, 843, 806, 738. LCMS: m/z 1084.1 M+2H+ ([Ru(C6)₂(NCS)₂·2PF₆), 1231.1 M+4H+ ([Ru(C6)₂(NCS)₂·2PF₆)



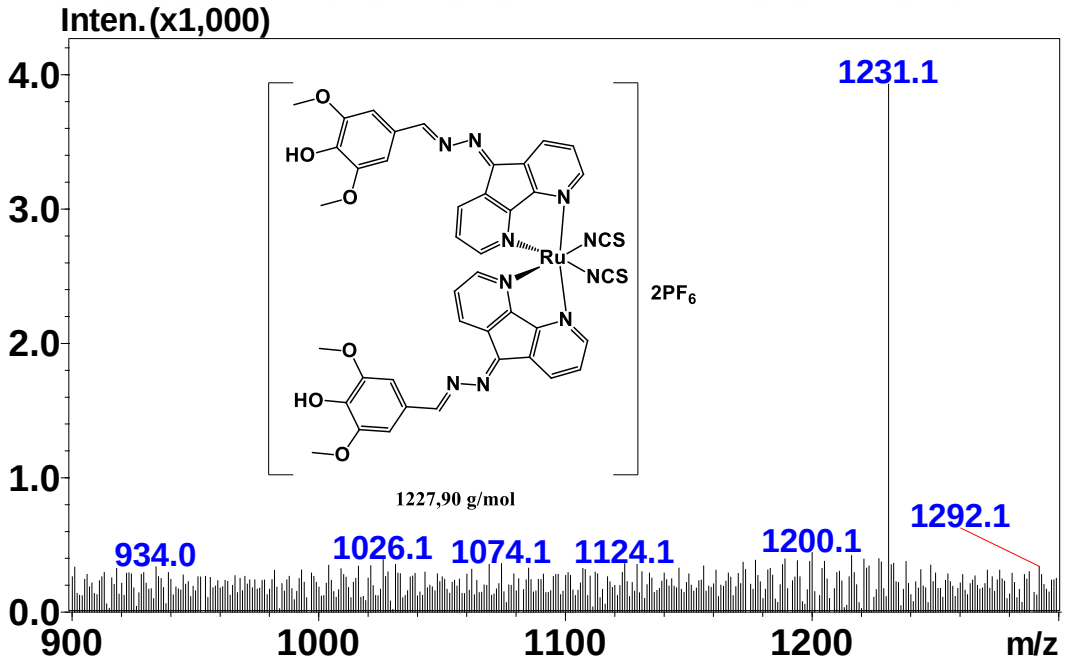
Şekil 3.60 [Ru(C6)₂(NCS)₂] kompleksine ait ATR-FTIR spektrumu

[Ru(C6)₂(NCS)₂] kompleksinin IR spektrumunda (Şekil 3.60); 1656 cm⁻¹'de görülen gerilme bandının imin bağına ait olduğu düşünülmektedir. 1413, 806 ve 738 cm⁻¹'de ölçülen bandlar ise bu kompleks yapısı için karakteristik olarak görülmektedir.



Şekil 3.61 $[Ru(C6)_2(NCS)_2]$ kompleksine ait LCMS spektrumu

$[Ru(C6)_2(NCS)_2]$ kompleksinin LCMS cihazı ile yapılan kütle analizinde (Şekil 3.61) bir adet PF_6^- anyonu ile birlikte ($[Ru(C6)_2(NCS)_2] \cdot PF_6$) moleküler iyon piki m/z 1084.1 olarak bulundu.

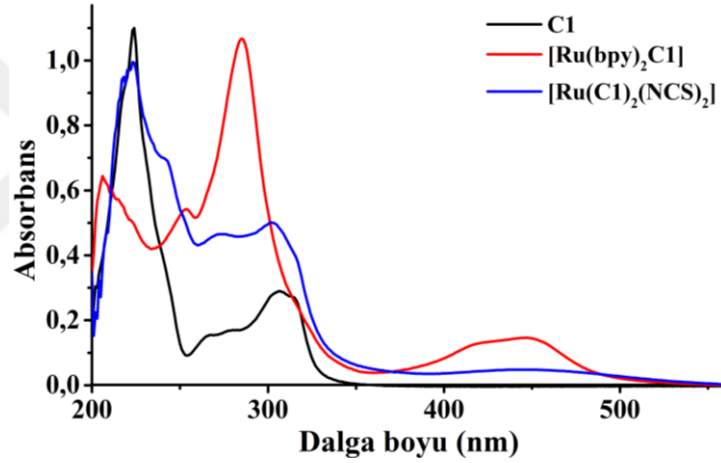


Şekil 3.62 $[Ru(C6)_2(NCS)_2]$ kompleksine ait LCMS spektrumu

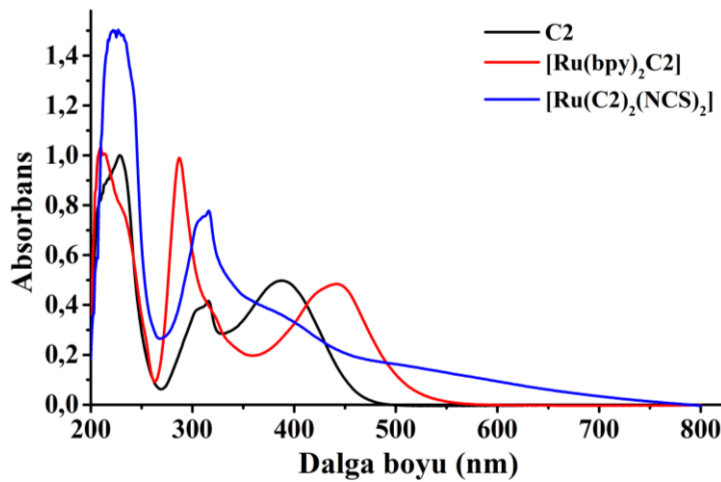
LCMS cihazı ile yapılan ikinci kütle analizinde ise (Şekil 3.62) iki adet PF_6^- anyonu ($[\text{Ru}(\text{C6})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{PF}_6$) ile birlikte moleküler iyon piki m/z 1231.1 olarak bulundu.

3.3 Ligand ve Komplekslerin UV-vis Spektrumları

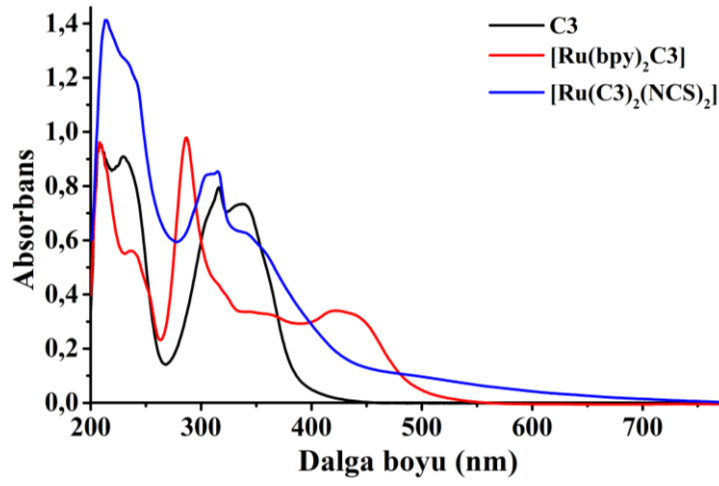
Kompleks ve ligandların karakterizasyonlarında UV-vis spektrumları da kullanıldı. Ligand ve metal komplekslerinin spektrumları karşılaştırılarak aralarındaki farktan komplekslerin sentezi ile ilgili bilgiye sahip olunmaktadır. Komplekslerin absorpsiyon spektrumlarında 400 nm üzerinde oluşan MLCT bandı ligandın koordinasyona girdiğini ve sentezin gerçekleştiğini göstermektedir. Tezde sentezlenen tüm ligand ve komplekslerin UV-vis ölçümleri metanol çözücüsünde gerçekleştirildi. Ölçümlerden elde edilen spektrumlar Şekil 3.63-Şekil 68 arasında gösterilmektedir.



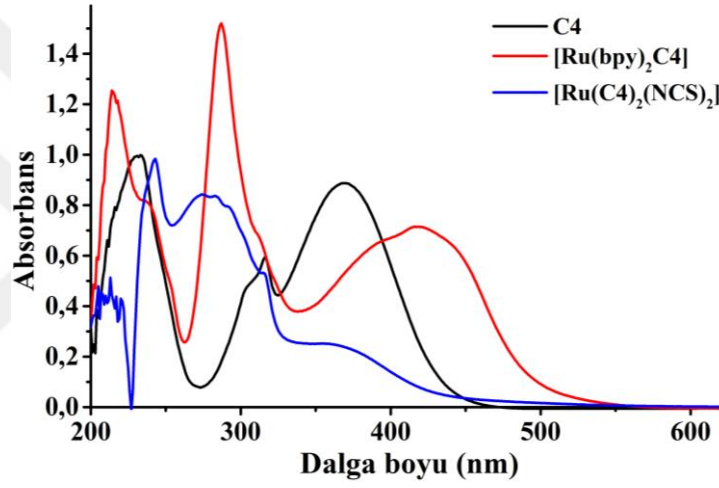
Şekil 3.63 C1 serisi ligand ve metal komplekslerinin absorpsiyon spektrumu



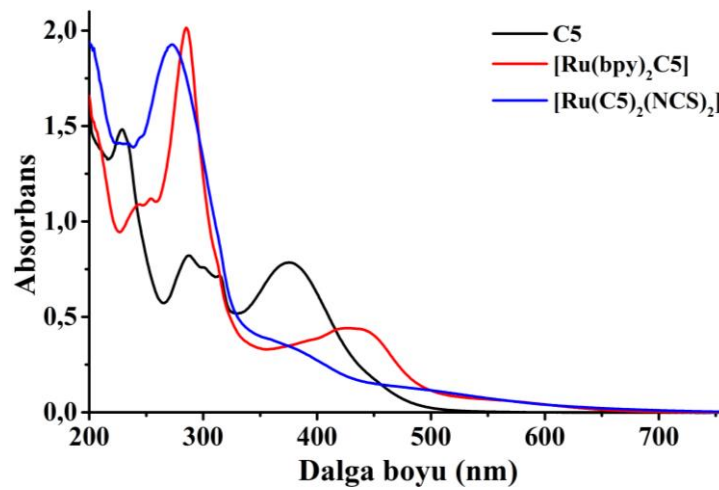
Şekil 3.64 C2 serisi ligand ve metal komplekslerinin absorpsiyon spektrumu



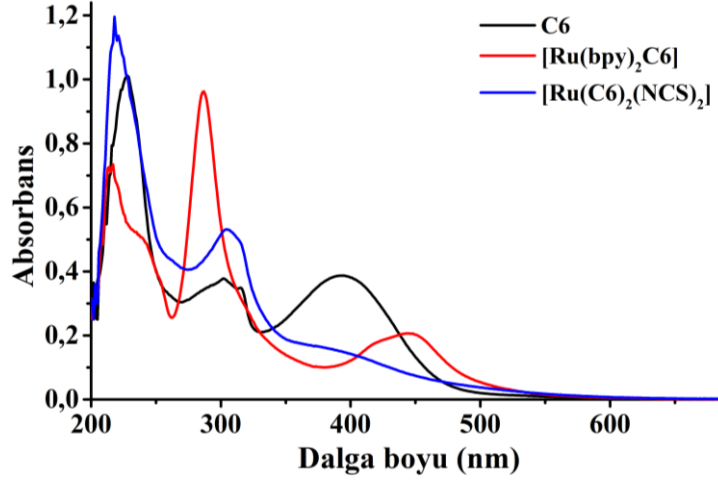
Şekil 3.65 C3 serisi ligand ve metal komplekslerinin absorpsiyon spektrumu



Şekil 3.66 C4 serisi ligand ve metal komplekslerinin absorpsiyon spektrumu



Şekil 3.67 C5 serisi ligand ve metal komplekslerinin absorpsiyon spektrumu



Şekil 3.68 C6 serisi ligand ve metal komplekslerinin absorpsiyon spektrumu

UV-vis spektrumları ile ilgili veriler tablo halinde özetlenip son bölümde (Sonuç ve Öneriler) DSC verimleri üzerine etkileri tartışılmaktadır.

3.4 DSC'lerin Üretimi

C1, C2, C3, C4 ligandları ve bu ligandların Rutenyum komplekslerinin DSC çalışmaları Barış Seçkin Arslan, Emre Güzel, Mehmet Nebioğlu ve İlkey Şişman'dan oluşan Sakarya Üniversitesi'ndeki çalışma grubu tarafından gerçekleştirildi.

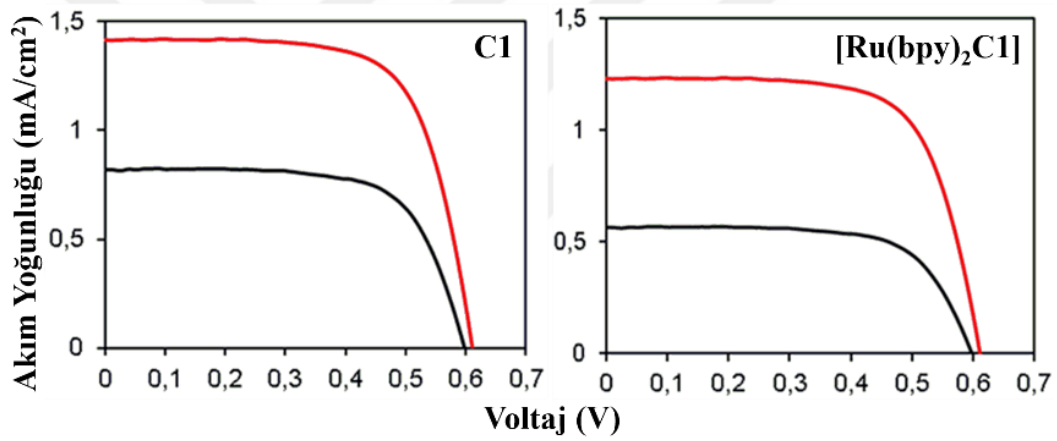
C5, C6 ligandları ve bu ligandların Rutenyum komplekslerinin DSC çalışmaları kendi laboratuvarımızda gerçekleştirildi.

Bu çalışmalar sonucunda elde edilen J-V grafikleri bu bölümde verilmektedir. Elde edilen veriler ise tablo halinde özetlenip son bölümde (Sonuç ve Öneriler) tartışıldı.

3.4.1 C1-C4 Serisi ile Yapılan DSC Çalışmaları

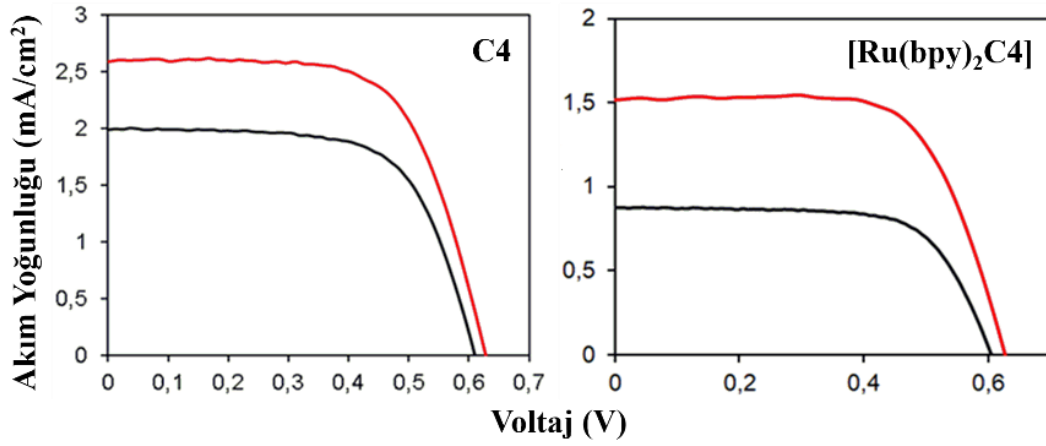
FTO cam yüzeyler kaplama yapılmadan önce ultrasonik banyoda 0.1 M hidroklorik asit, aseton, isopropanol ile temizlendikten sonra deiyonize su ve etanol ile yıkandı. Camlar kurutulduktan sonra yapışkan band ile (Scotch™, 3 M) 0.196 cm² sınırlandırılmış alan çerçevelendi. Bant kaplı alan 0.04 M sulu titanyum tetraklorür (TiCl₄) çözeltisi içerisinde 70 °C 30 dakika daldırıldı ve deiyonize su ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Titanyum dioksit pasta FTO cam yüzeyine doktorblade tekniği ile kaplandı. Bantlar söküldükten sonra elde edilen fotoanot 500

°C'de yarım saat sinterlendi. Aynı işlem iki katman tabaka elde etmek için tekrarlandı. Daha sonra elde edilen fotoanot sulu titanyum tetraklorür çözeltisi içerisine 70 °C 30 dakika daldırıldı ve tekrar 500 °C'de yarım saat sinterlendi. Daha sonra hazırlanan fotoanotlar boya çözeltilerine 24 saat daldırıldı. Fotoanot ile Pt elektrot 25 μm kalınlığında Surlyn film kullanılarak birbirine tutturulduktan sonra elektrolit Pt elektrottaki delikten iki elektrot arasına ters basınçla sızdırıldı. Ölçümler 1000 W/m^2 (1-güneş ışığı) altında solar simülatör kullanılarak yapıldı [102]. Elde edilen I ve V değerleri kullanılarak J-V grafikleri Şekil 3.69 ile Şekil 3.72 arasında gösterilmektedir. Boyanın adsorplanmasını kolaylaştırmak için boyaya daldırma işleminde CDCA kullanıldı. Hem CDCA'nın kullanıldığı hem de CDCA olmadan direkt boyanın kullanıldığı ölçümler kendi içlerinde de karşılaştırıldı.



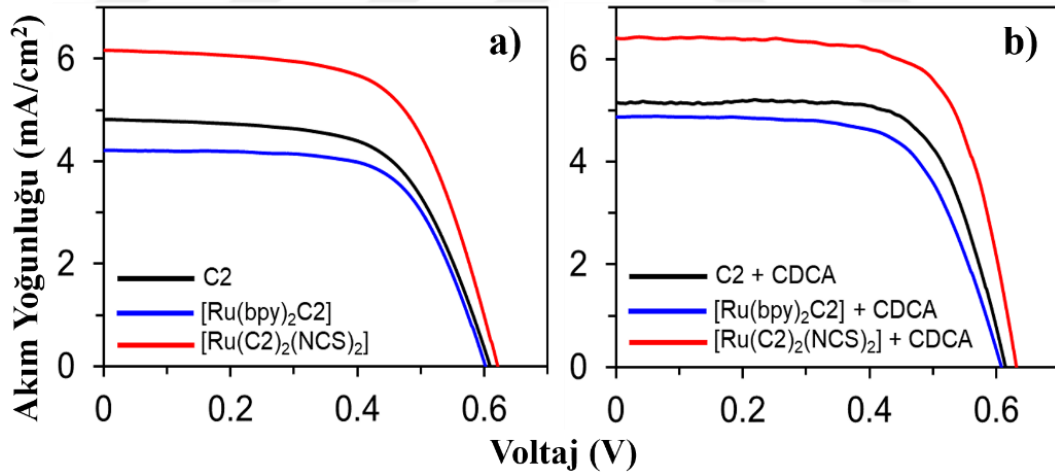
Şekil 3.69 C1 ve $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{C1}]$ J-V grafikleri (kırmızı: CDCA)

C1 ligandı ve $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{C1}]$ kompleksinden sırasıyla en yüksek %0.59 ve %0.50 PCE değerleri elde edildi. Bu verimlerde CDCA ko-adsorbent olarak kullanıldı. CDCA'nın kullanılmadığı hücrelerden ise sırasıyla %0.32 ve %0.22 PCE değerleri elde edildi.



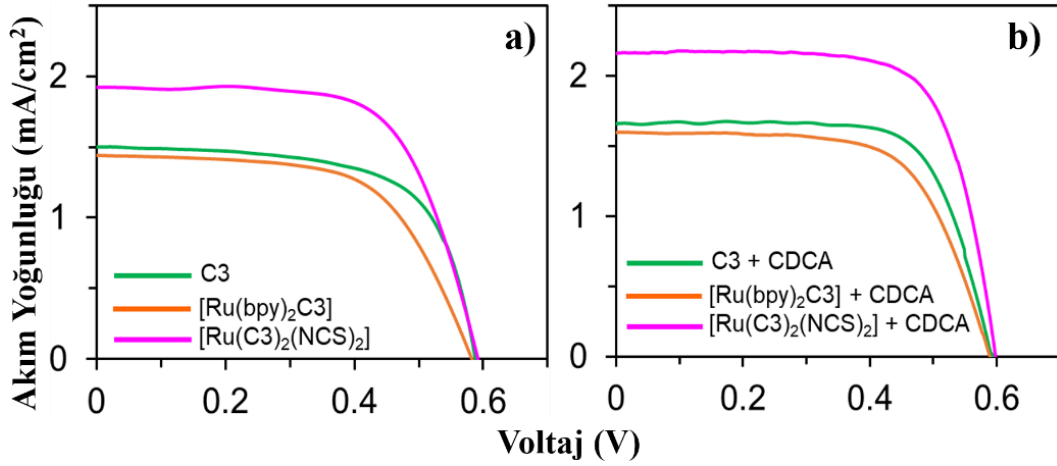
Şekil 3.70 C4 ve $[Ru(bpy)_2C4]$ J-V grafikleri (kırmızı: CDCA)

C4 ligandı ve $[Ru(bpy)_2C4]$ kompleksinden CDCA ko-adsorbent olarak kullanıldığı ölçümlerde sırasıyla en yüksek %1.05 ve %0.64 PCE değerleri elde edildi. CDCA'nın kullanılmadığı hücrelerden ise sırasıyla %0.79 ve %0.35 PCE değerleri elde edildi. C1, $[Ru(bpy)_2C1]$, C4, $[Ru(bpy)_2C4]$ ligand ve rutenyum komplekslerinin yapıldığı çalışmada kullanılan N719 standart boyasından %7.90 PCE değeri elde edildi.



Şekil 3.71 C2 serisi J-V grafikleri a) CDCA'lı, b: CDCA'sız

C2, $[Ru(bpy)_2C2]$, $[Ru(C2)_2(NCS)_2]$ ligand ve rutenyum komplekslerinden sırasıyla en yüksek %2.18, %1.99, %2.83 PCE değerleri elde edildi. En yüksek PCE değerleri CDCA'nın ko-adsorbent olarak kullanıldığı hücrelerden elde edilirken CDCA'nın kullanılmadığı hücrelerden ise sırasıyla %1.85, %1.67, %2.37 PCE değerleri elde edildi.

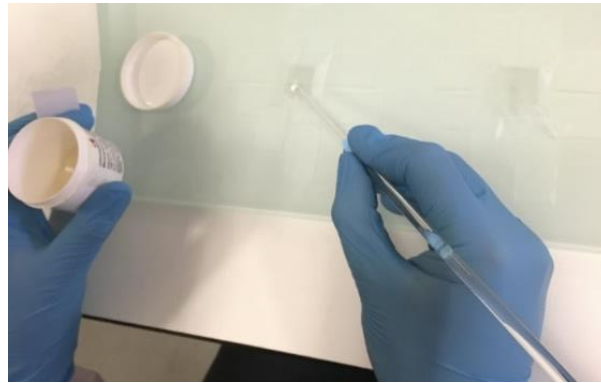


Şekil 3.72 C3 serisi J-V grafikleri a) CDCA'lı, b) CDCA'sız

C3, [Ru(bpy)₂C3], [Ru(C3)₂(NCS)₂] ligand ve rutenyum komplekslerinden ise sırasıyla en yüksek %0.70, %0.64, %0.93 PCE değerleri elde edildi. CDCA'nın kullanılmadığı hücrelerden de sırasıyla %0.59, %0.52, %0.75 PCE değerleri elde edildi. C2 ligand ve rutenyum komplekslerine ait J-V grafikleri Şekil 3.71'de, C3 ligandı ve rutenyum komplekslerine ait J-V grafikleri de Şekil 3.72'de gösterilmektedir. Bu iki ligand ve dört kompleksten oluşan ölçüm serisinde kullanılan N719 standart boyadan ise %7.75 PCE değeri elde edildi.

3.4.2 C5 ve C6 Serisi ile Yapılan DSC Çalışmaları

Uygulama yüzeyi olan FTO cam; pasta kaplanmadan önce ultrasonik banyoda aseton, distile su ve etanolle temizlendi. Daha sonra 0.35 cm² alan 3M marka Scotch™ bant ile çerçevelendi ve TiO₂ pasta FTO cam üzerine yayılarak kaplanarak oda sıcaklığında pastanın kuruması sağlandı (Şekil 3.73).



Şekil 3.73 FTO cam üzerine TiO₂ pastanın uygulanması

Kaplanan cama 120-130 °C'de 10 dakika ısıtılma işlemi uygulandı ve oda sıcaklığına soğuması beklendi. Kaplanan yüzeyin kenarları tekrar 3M marka Scotch™ bant ile çerçevelendi ve tekrar pasta uygulaması yapıp 120-130 °C'de 10 dakika ısıtılma işlemi ikinci kez gerçekleştirildi. İkinci kez kaplanan FTO cam oda sıcaklığına kadar soğutuldu (Şekil 3.74).



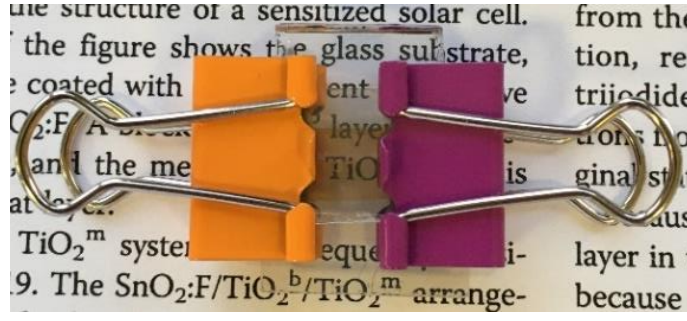
Şekil 3.74 FTO cam üzerine TiO₂'nin kaplama işlemi

Hazırlanan fotoanotlar yüksek sıcaklık fırınına konuldu ve fırın bir saat içerisinde 530 °C'ye çıkarılması ve daha sonra bir saat boyunca 450 °C'de sabit sıcaklık uygulaması yönünde programlandı. Bu şekilde TiO₂ pastanın içerisindeki organik bileşiklerin uzaklaştırılması ile tavlama işlemi gerçekleştirildi. Daha sonra fırının oda sıcaklığına kadar soğuması beklendi ve fotoanotlar boya çözeltisine daldırılıp 24 saat oda sıcaklığında boyanın TiO₂ yüzeye absorplanması sağlandı (Şekil 3.75).



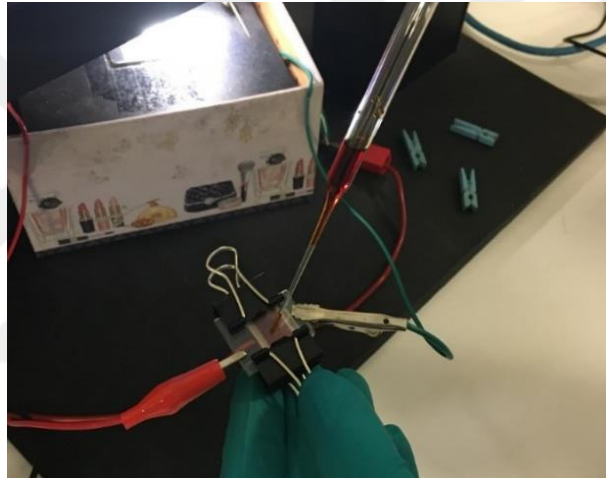
Şekil 3.75 Boyaların TiO₂ kaplı yüzeye absorplanması

Hazırlanan boya kaplı örnek fotoanot Şekil 3.76 gösterilmektedir. Fotoanotun üzerinden altta bulunan metindeki “TiO” yazısı görülmektedir.



Şekil 3.76 Boya kaplı fotoanotlar

Hazırlanan fotoanot ile Pt karşıt elektrot sandviç yapıda birleştirildikten sonra Pt elektrotun üzerinde bulunan delikten elektrolit iki cam arasına sızdırıldı (Şekil 3.77).



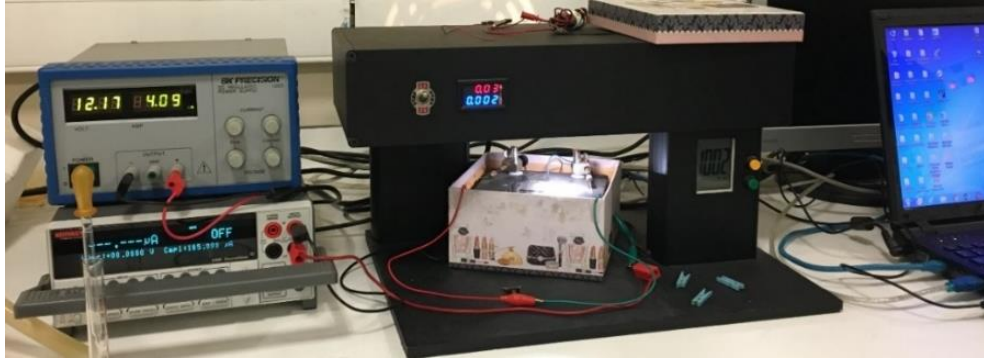
Şekil 3.77 Elektrolitin iki elektrot arasına sızdırılması

Elektrolit iki elektrot arasına sızdırıldıktan sonra hazırlanan güneş pili kontaklar tutturulduktan sonra simüle güneş ışığının altına yerleştirildi (Şekil 3.78).

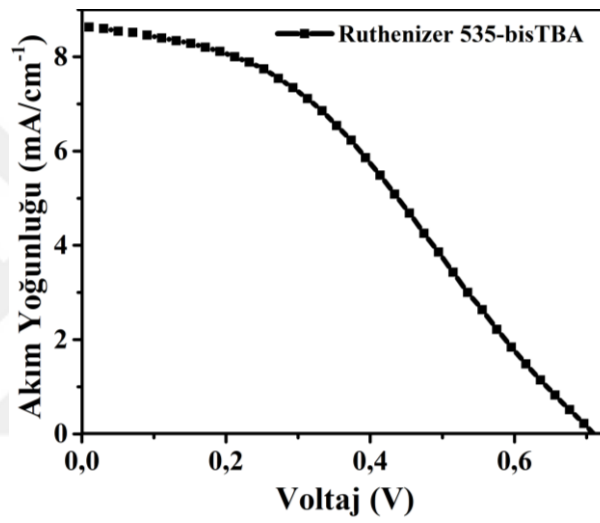


Şekil 3.78 I-V ölçümlerinin yapılması

DSC ölçümleri Şekil 3.79’da gösterilen cihaz seti kullanılarak gerçekleştirildi.

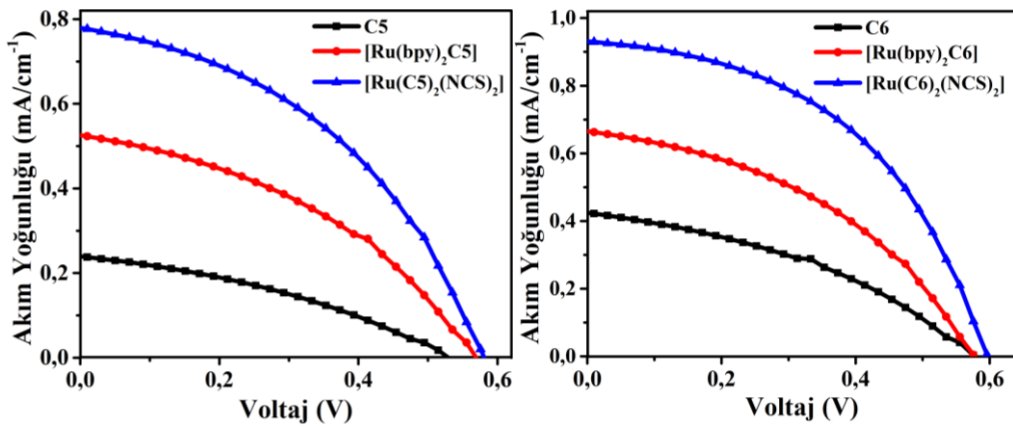


Şekil 3.79 DSSC ölçümlerinin yapıldığı sistem



Şekil 3.80 Standart boyanın (N719) J-V grafiği

Ölçümlerde karşılaştırma için kullanılan ve J-V grafiği Şekil 3.80’de gösterilen standart N719 boyadan %2.32 PCE değeri ölçüldü.



Şekil 3.81 C5 ve C6 serisi J-V grafikleri

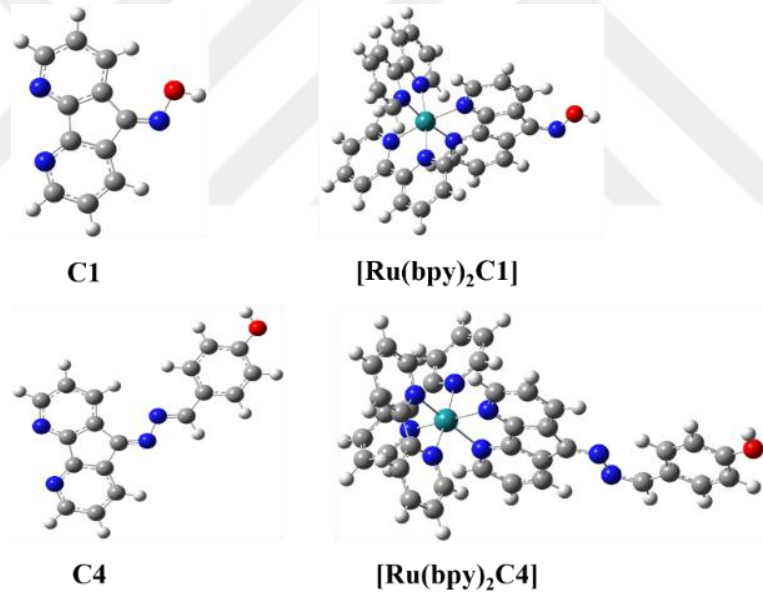
C5, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{C5}]$, $[\text{Ru}(\text{C5})_2(\text{NCS})_2]$ ligand ve rutenyum komplekslerinden sırasıyla %0.05, %0.12, %0.19 PCE değerleri ölçüldü. C6, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{C6}]$, $[\text{Ru}(\text{C6})_2(\text{NCS})_2]$ ligand ve rutenyum komplekslerinden ise sırasıyla %0.1, %0.16, %0.26 PCE değerleri ölçüldü. Bu çalışmalarda CDCA ko-adsorbenti kullanılmadı. C5 ve C6 serisinden elde edilen J-V grafikleri Şekil 3.81’de verilmektedir.

3.5 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi Çalışmaları

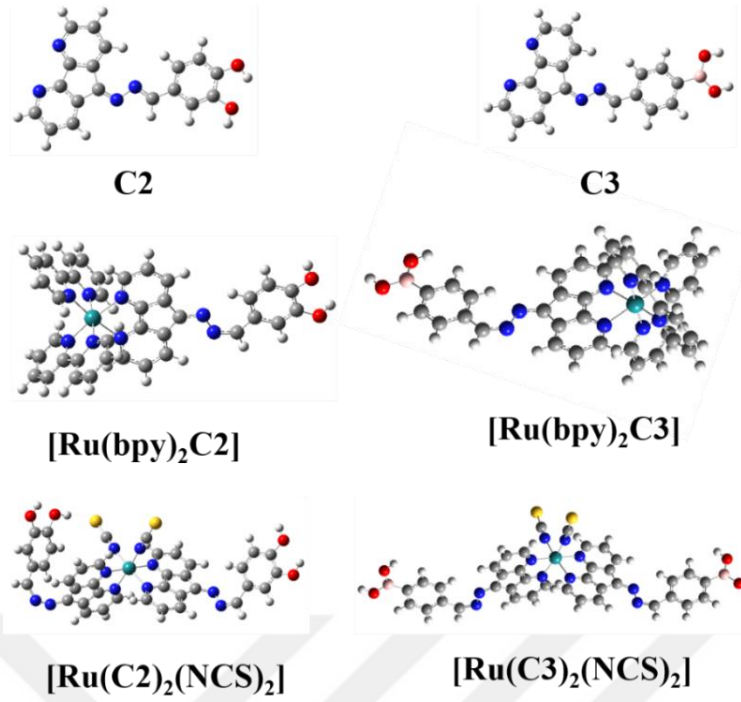
Yoğunluk fonksiyonel çalışmalarında (DFT) ligand ve rutenyum komplekslerinin optimum geometrik yapıları, moleküler elektrostatik potansiyelleri, HOMO-LUMO enerji düzeyleri belirlendi.

3.5.1 Optimum Geometrik Yapılar

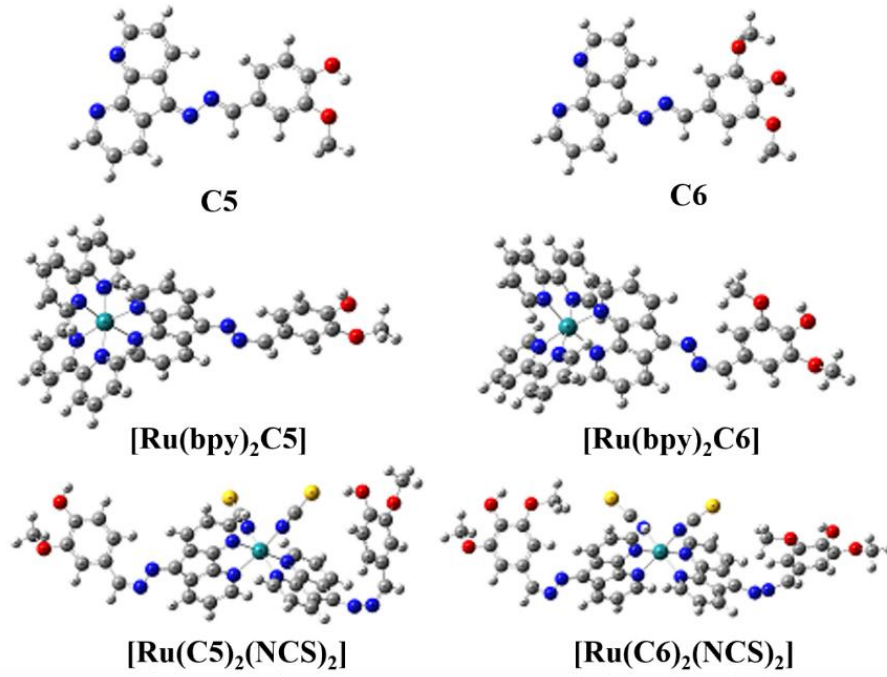
Tez çalışmasındaki ligand ve metal komplekslerinin optimum geometrik yapıları Şekil 3.82-Şekil 3.84’de gösterilmektedir.



Şekil 3.82 C1 ve C4 serisinin optimum geometrik yapıları



Şekil 3.83 C2 ve C3 serisinin optimum geometrik yapıları



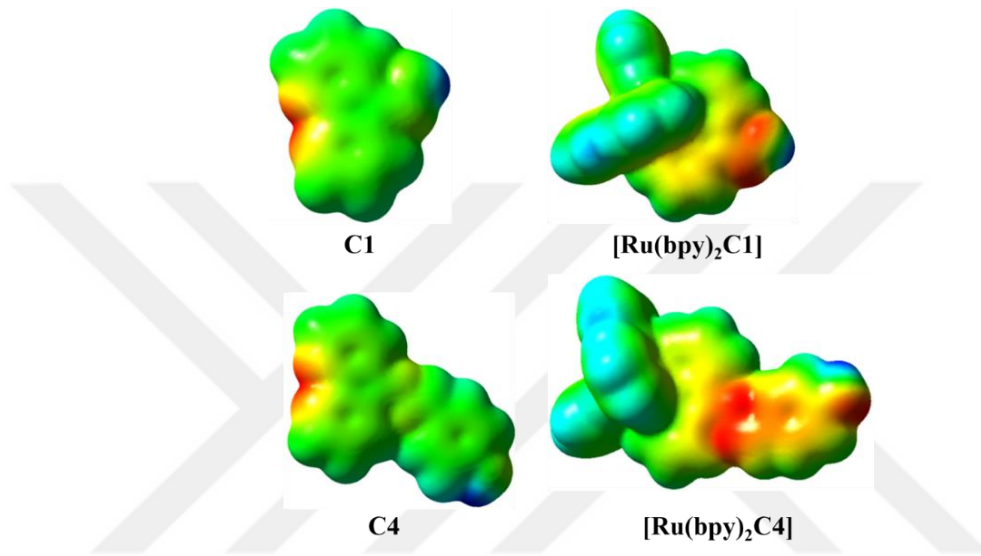
Şekil 3.84 C5 ve C6 serisinin optimum geometrik yapıları

3.5.2 Moleküler Elektrostatik Potansiyel Yüzeyleri

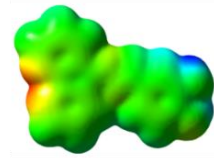
Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) yüzeyleri, elektrofilik saldırı ve nükleofilik saldırı bölgelerinin anlaşılmasının yanı sıra moleküllerin elektronik

yoğunluğu hakkında çok faydalı bilgiler sağlar. MEP yüzeylerindeki renklerin anlamı, elektronca zengin ve negatif yüklü bölgeler kırmızı, elektronca eksik ve pozitif yüklü bölgeler mavi ve nötr bölgeler yeşildir.

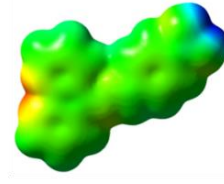
Ligandlarda elektronca zengin bölge halka içinde azotların bulunduğu yerdedir. Rutenyum bipiridin komplekslerinde elektronca zengin bölge Daf'ın 9-pozisyonundaki azot atomları üzerindedir. Son olarak Rutenyum izotiyosiyanat komplekslerinde ise elektronca zengin bölge izotiyosiyanatlar üzerindedir.



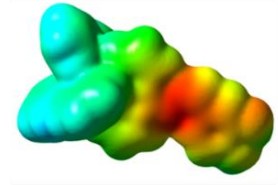
Şekil 3.85 C1 ve C4 serisinin moleküler elektrostatik yüzeyleri



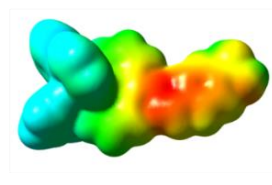
C2



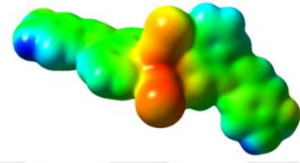
C3



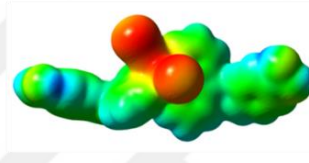
[Ru(bpy)₂C2]



[Ru(bpy)₂C3]

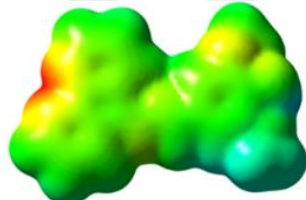


[Ru(C2)₂(NCS)₂]

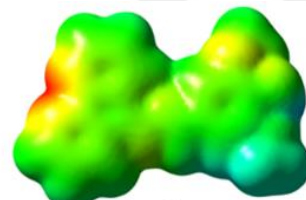


[Ru(C3)₂(NCS)₂]

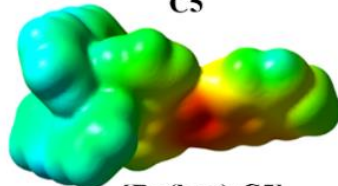
Şekil 3.86 C2 ve C3 serisinin moleküler elektrostatik yüzeyleri



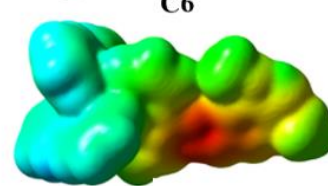
C5



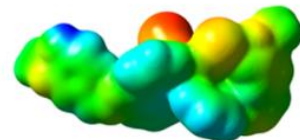
C6



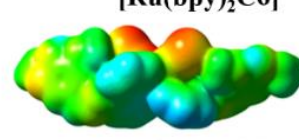
[Ru(bpy)₂C5]



[Ru(bpy)₂C6]



[Ru(C5)₂(NCS)₂]

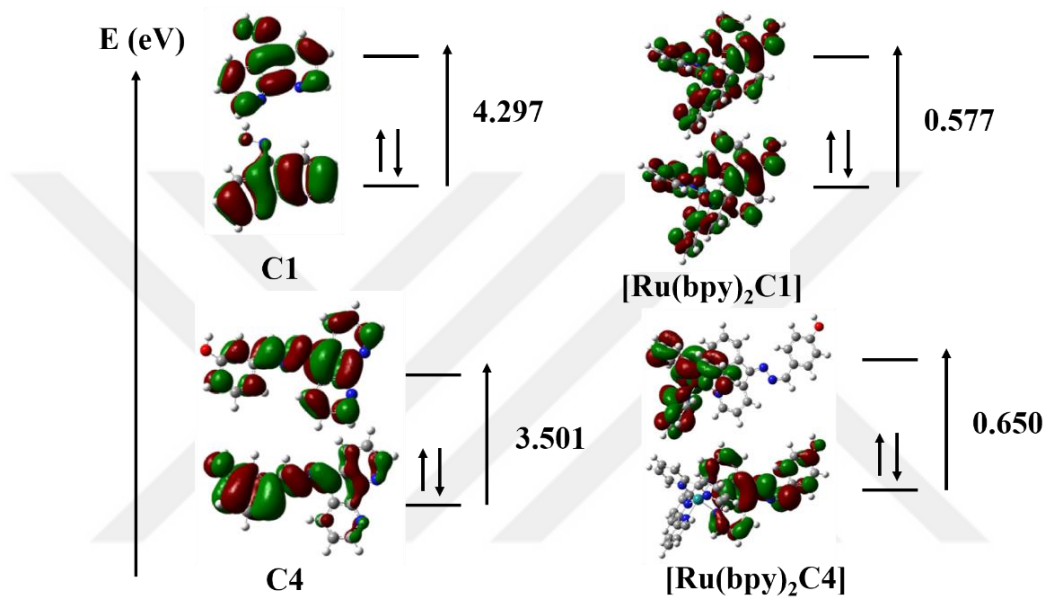


[Ru(C6)₂(NCS)₂]

Şekil 3.87 C5 ve C6 serisinin moleküler elektrostatik yüzeyleri

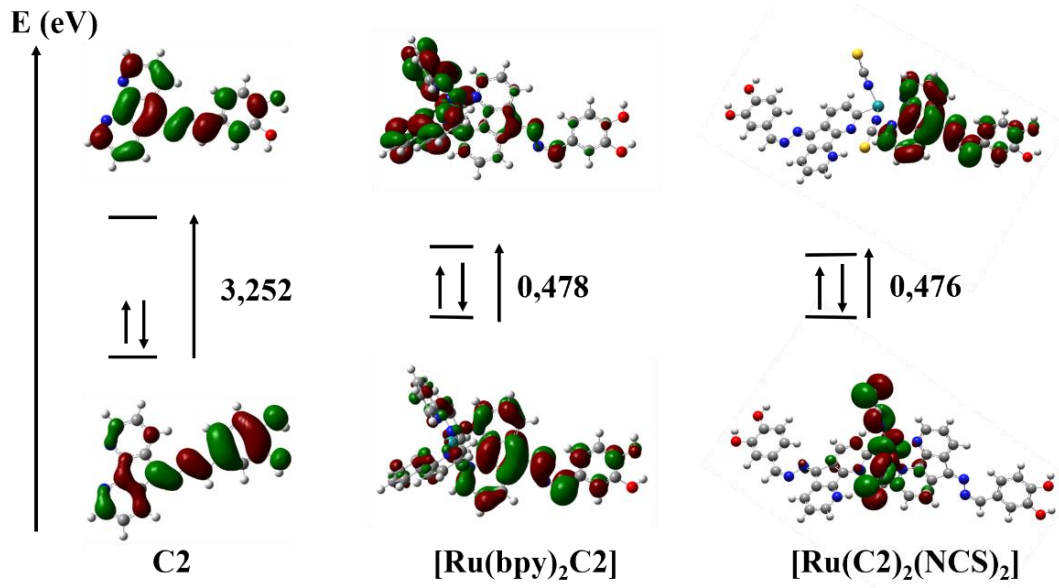
3.5.3 HOMO-LUMO Diyagramları

HOMO-LUMO enerji düzeyleri moleküllerin elektronik geçişleri ve kinetik kararlılıkları ile ilgili bilgiler sağlar. C1 ve C4 ligandlarının HOMO-LUMO orbitalleri tüm moleküle yayılmaktadır. [Ru(bpy)₂C1] kompleksinin de HOMO-LUMO orbitalleri tüm komplekse yayılmaktadır. Fakat [Ru(bpy)₂C4] kompleksinde HOMO orbitalleri Daf üzerinde, LUMO orbitalleri de bpy üzerinde bulunmaktadır.

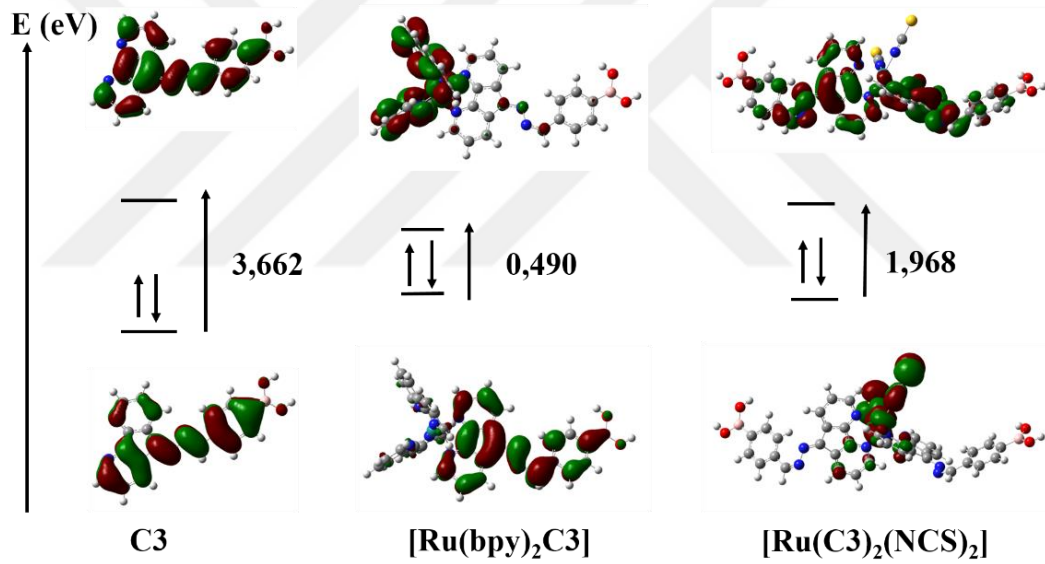


Şekil 3.88 C1 ve C4 serisinin HOMO-LUMO diyagramları

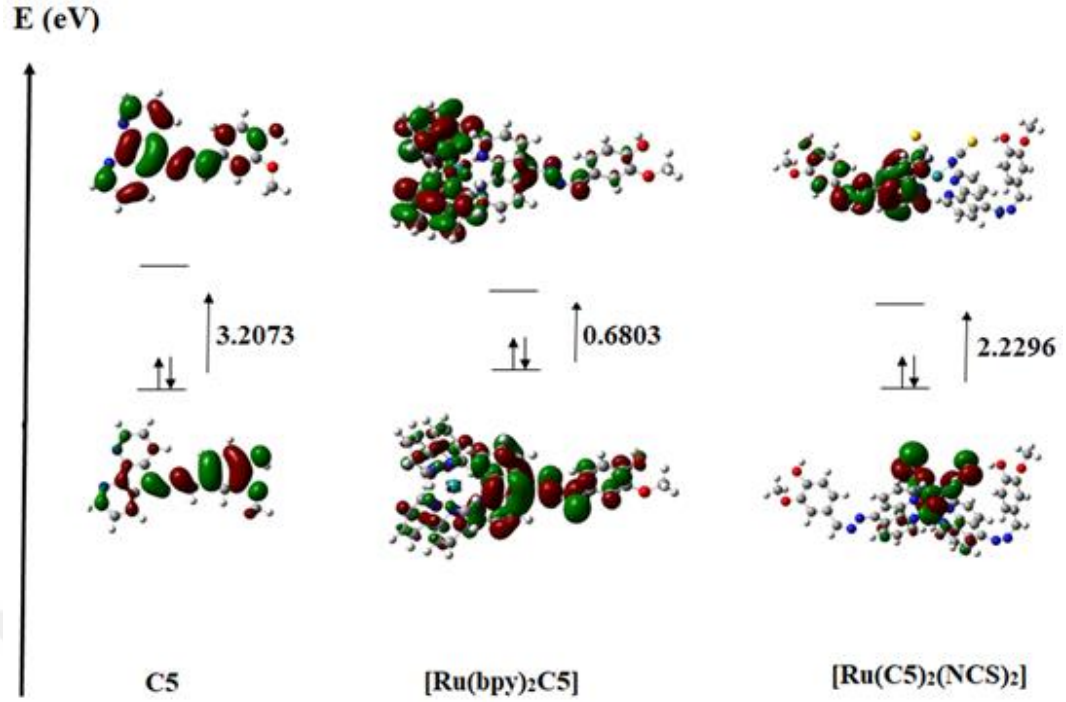
C2, C3, C5, C6 serisi ligand ve metal komplekslerini incelediğimizde ligandlarda HOMO-LUMO orbitallerinin tüm moleküle yayıldığı görülmektedir. Rutenyum bipiridin komplekslerinde ise HOMO orbitalleri Daf üzerindeyken LUMO orbitalleri bpy ligandı üzerindedir. Rutenyum izotiyosiyanat komplekslerinde HOMO orbitalleri -NCS grubunda üzerinde bulunmaktadır ve LUMO orbitalleri Daf ligandı üzerinde yoğunlaşmaktadır.



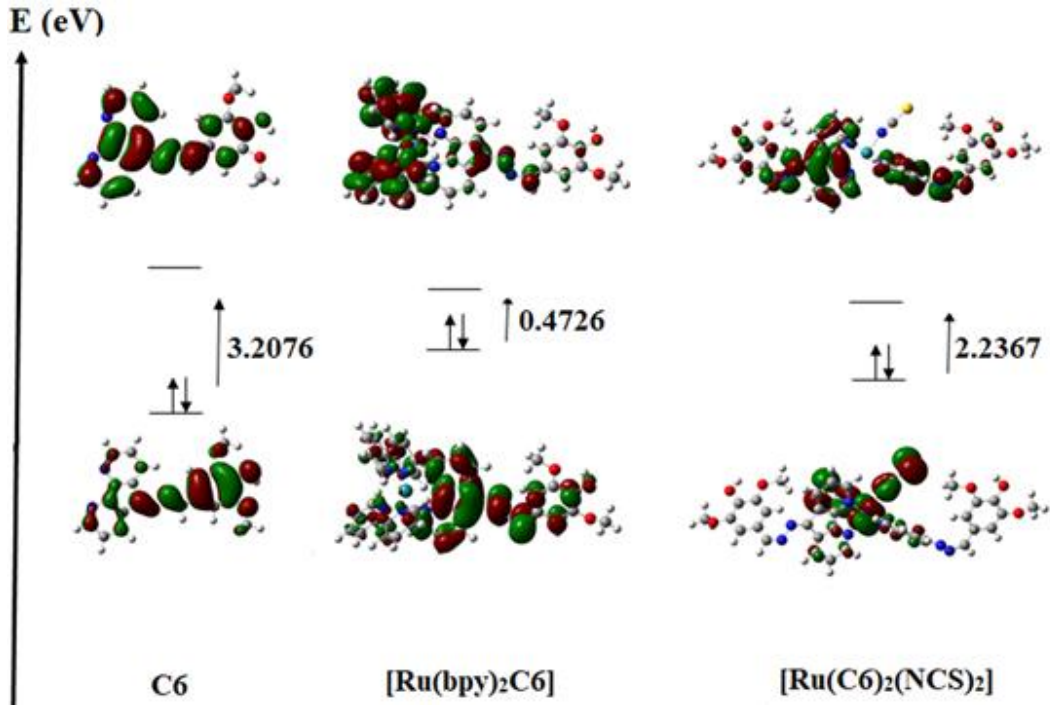
Şekil 3.89 C2 serisinin HOMO-LUMO diyagramları



Şekil 3.90 C3 serisinin HOMO-LUMO diyagramları



Şekil 3.91 C5 serisinin molekül orbital diyagramları



Şekil 3.92 C6 serisinin molekül orbital diyagramları

Ligand ve metal komplekslerinin HOMO-LUMO orbitalleri Şekil 3.88-Şekil 3.92 arasında gösterilmektedir.

4.1 Sonuçlar

4.1.1 Sentezlenen Boyaların Absorpsiyon Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Boya duyarlı güneş pili (DSC) uygulamalarında boya olarak kullanılan maddenin UV-vis spektrumunda absorpsiyon verdiği aralık yüksek PCE değerine ulaşılmasında önemli rol oynar. Tasarlanan boyanın alınan UV-vis spektrumunda 300 nm'nin üzerinde ve IR bölgeye yakın absorpsiyon vermesi gerekmektedir. Çünkü üretilen DSSC cihazlarında alınan ölçümlerde 300 nm'nin altındaki dalga boylarını FTO cam absorplamaktadır [103].

Sentezlenen boyaların UV-vis spektrumlarını incelediğimizde (Şekil 3.63-Şekil 3.68); C1 ligandının 250-350 nm, C2 ligandının 250-500 nm, C3 ligandının 250-450 nm, C4 ligandının 275-450 nm, C5 ligandının 250-500 nm ve C6 ligandının 250-550 nm arasında absorpsiyon verdiği görülmektedir. Ligandlarda 200-250 nm arasındaki UV-vis pikleri $\pi-\pi^*$ geçişlerine, 250 nm üzerinde görülen UV-vis pikleri ortaklanmamış elektronlardan kaynaklanan $n-\pi^*$ geçişlerine aittir. Ligandların 300 nm'nin üzerindeki λ_{maks} değerleri incelendiğinde 388 nm ile C2 ligandı ve 393 nm ile C6 ligandı dikkat çekmektedir. Hazırlanan rutenyum komplekslerinin UV-vis spektrumları tek başına ligandlara göre metalden liganda yük transferi (MLCT) sayesinde daha fazla kırmızıya kaymaktadır. UV-vis spektrumunda $[Ru(C2)_2(NCS)_2]$ kompleksi 250-800 nm arasında absorpsiyon vermesiyle sentezlenen rutenyum kompleksleri içerisinde tezdeki en uzun dalga boyuna sahip boya olarak karşımıza çıkmaktadır. $[Ru(bpy)_2C5]$ kompleksi 350-700 nm arasında absorpsiyon vermektedir ve bipyridin içeren rutenyum kompleksleri içerisinde en uzun dalga boyuna sahiptir. Sentezlenen boyaların UV-vis spektrumlarındaki λ_{maks} değerleri Tablo 4.1'de verilmektedir.

Tablo 4.1 Sentezlenen boyaların UV-vis spektrumdaki λ_{maks} Değerleri

Boya	$\pi\text{-}\pi^*$, $n\text{-}\pi^*$	MLCT (d-d geçişleri)
C1	224, 307	-
[Ru(bpy) ₂ C1]	285	447
[Ru(C1) ₂ (NCS) ₂]	302	445
C2	316, 388	-
[Ru(bpy) ₂ C2]	287	442
[Ru(C2) ₂ (NCS) ₂]	316	453
C3	316, 338	-
[Ru(bpy) ₂ C3]	344	423
[Ru(C3) ₂ (NCS) ₂]	315	442
C4	316, 369	-
[Ru(bpy) ₂ C4]	287	416
[Ru(C4) ₂ (NCS) ₂]	274	358
C5	288, 315, 376	-
[Ru(bpy) ₂ C5]	285	430, 532
[Ru(C5) ₂ (NCS) ₂]	272	356, 452
C6	301, 315, 393	-
[Ru(bpy) ₂ C6]	286	445
[Ru(C6) ₂ (NCS) ₂]	304	365, 468

4.1.2 Sentezlenen Boyaların HOMO-LUMO Diyagramlarının Değerlendirilmesi

Mezogözenekli yarı iletken TiO_2 üzerine absorplanan boyanın HOMO-LUMO orbitalleri elektron akışının sağlanması ve pil üzerindeki devrenin tamamlanabilmesi için önemlidir. Boya olarak kullanılmak üzere sentezlenen ligand ve rutenyum komplekslerinin orbitallerinin enerji düzeyleri DFT metodu ile belirlendi. Şekil 3.88-Şekil 3.92’de HOMO-LUMO orbitalleri gösterilmekle beraber Tablo 4.2’de enerji seviyeleri özetlenmektedir. Ayrıca, Tablo 4.3’te TiO_2 ’nin band aralığı, elektrolitin HOMO değeri ve standart olarak kullanılan dört adet rutenyum tabanlı boyanın HOMO-LUMO değerleri verilmektedir. Sentezlenen boyaların HOMO-LUMO değerlerinin, elektrolit ve TiO_2 ile uyumları bu iki tabloya göre incelenmektedir.

Tablo 4.2 Sentezlenen boyaların HOMO-LUMO enerjileri

Boya	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)
C1	-6.9312	-2.6339	4.2973
[Ru(bpy) ₂ C1]	-2.8843	-2.3071	0.5772
[Ru(C1) ₂ (NCS) ₂]	-	-	-
C2	-6.185	-2.933	3.252
[Ru(bpy) ₂ C2]	-3.056	-2.578	0.123
[Ru(C2) ₂ (NCS) ₂]	-3.055	-2.579	0.476
C3	-6.707	-3.045	3.662
[Ru(bpy) ₂ C3]	-3.140	-2.650	0.49
[Ru(C3) ₂ (NCS) ₂]	-5.209	-3.241	1.968
C4	-6.5579	-3.0570	3.5010
[Ru(bpy) ₂ C4]	-3.1523	-2.5022	0.6501

Tablo 4.2 Sentezlenen boyaların HOMO-LUMO enerjileri (devamı)

[Ru(C4) ₂ (NCS) ₂]	-	-	-
C5	-5.80	-2.60	3.21
[Ru(bpy) ₂ C5]	-3.25	-2.57	0.68
[Ru(C5) ₂ (NCS) ₂]	-5.39	-3.16	2.23
C6	-5.82	-2.61	3.21
[Ru(bpy) ₂ C6]	-3.06	-2.59	0.47
[Ru(C6) ₂ (NCS) ₂]	-5.32	-3.09	2.24

Sentezlenen boyaların LUMO orbitallerini incelediğimizde -2.30 eV ile -3.24 eV arasındaki hesaplanan enerji değerleri görülmektedir ve bu değerlerin anataz TiO₂'nin iletim bandının (-4.1 eV) üzerinde olduğu görülmektedir. Bu da hazırlanan boyaların, DSC uygulaması için bir boyada ideal olması gereken LUMO değerinin sağlandığını yani TiO₂'nin iletim bandı değerinin üstünde olması şartının karşılandığını göstermektedir.

Ligandların HOMO değerleri -5.80 eV ile -6.93 eV arasında ve LUMO değerleri de -2.60 eV ile -3.05 eV arasındadır. Hem elektrolitin HOMO değeri ve hem de TiO₂'nin iletken band değerini dikkate alındığında C5 ve C6 ligandlarının DSC uygulaması için daha uygun oldukları görülmektedir. C1-C4 ligandlarının HOMO değerleri elektrolite göre çok düşüktür. LUMO değerlerini incelediğimizde ise C2, C3 ve C4 ligandları, TiO₂'nin iletim bandı değeri ile diğer ligandlara göre daha uyumludur.

[Ru(bpy)₂C1]-[Ru(bpy)₂C6] komplekslerinin LUMO değerleri -2.50 eV ile -2.65 eV arasında değerlere sahiptir. HOMO değerleri ise -2.88 eV ile -3.25 eV arasında değerlere sahiptir. HOMO değerleri elektrolite göre yüksektir ve dolayısıyla ile uyumlu değildir. LUMO seviyeleri TiO₂'nin iletken band değerinin üzerindedir fakat LUMO'nun -3 eV değerlerinden uzaklaşıp -2 eV'lere gelmesi dezavantaja neden olabilir.

Tablo 4.3 Standart olarak kullanılan bazı rutenyum boya ların HOMO-LUMO değ erleri, TiO₂'nin band değ erleri ve elektrolitin HOMO değ eri [16]

Boya	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)
N719	-5.45	-3.85
N3	-5	-2.9
N749	-5.01	-3.35
Z907	-5.04	-3.8
Elektrolit	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)
I ₃ ⁻ /I ⁻	-4.92	-
Metal Oksit	Değ erlik Bandı (eV)	İ letim Bandı (eV)
TiO ₂	-7.3	-4.1

[Ru(C3)₂(NCS)₂], [Ru(C5)₂(NCS)₂], [Ru(C6)₂(NCS)₂] komplekslerinin HOMO-LUMO değ erlerini incelediğ imizde, elde edilen değ erlerin standart olarak kullanılan N719, N3, N749 gibi boya ların -5 eV civarı HOMO ve -3 eV civarı LUMO değ erleri ile benzeştiğ i g örülmektedir. Bu üç kompleksin HOMO enerji düzeyi elektrolit ile uyumludur. Fakat [Ru(C2)₂(NCS)₂] ise HOMO-LUMO değ erleri bakımından yapısında izotiyosiyanat bulunduran diğ er boya lardan farklıdır. Bu boyamız daha çok tezdeki bipiridin iç eren rutenyum boya lara benzer HOMO-LUMO değ erlerine sahiptir.

4.1.3 Sentezlenen Boya ların DSC Performanslarının Değ erlendirilmesi

Bu bölümde elde edilen DSC sonuçları, ç alışmanın yapıldığı koşullara göre iki ayrı değ erlendirme ile açıklanmaktadır. İlk olarak C1, C2, C3, C4 serisi ligand ve bu ligandların rutenyum kompleksleri kullanılarak hazırlanan DSC cihazlarının PCE değ erlerini birlikte ele aldığımız ıda (Tablo 4.4 ve Tablo 4.5), [Ru(C2)₂(NCS)₂] kompleksinden %2.83 ile en yüksek PCE değ eri elde edildiğ ini g örmekteyiz. Elde

edilen %3'e yakın PCE değerinde CDCA kullanımının katkısı bulunmaktadır. CDCA kullanılmadan ise %2.37 PCE değeri elde edildi.

Tablo 4.4 C1 ve C4 serisi boyaların DSC ölçüm parametreleri

Boya	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ⁻¹)	FF (%)	PCE (%)
C1	0.598	0.83	0.65	0.32
C1+CDCA	0.610	1.42	0.68	0.59
[Ru(bpy) ₂ C1]	0.596	0.56	0.66	0.22
[Ru(bpy) ₂ C1]+CDCA	0.609	1.25	0.66	0.50
[Ru(C1) ₂ (NCS) ₂]	-	-	-	-
C4	0.611	1.99	0.65	0.79
C4+CDCA	0.628	2.60	0.64	1.05
[Ru(bpy) ₂ C4]	0.604	0.88	0.66	0.35
[Ru(bpy) ₂ C4]+CDCA	0.626	1.52	0.67	0.64
[Ru(C4) ₂ (NCS) ₂]	-	-	-	-
N719	0.780	14.9	0.68	7.90

Tez çalışmasına başlarken tasarlanan boyalardan beklentimiz, çapa grubu olarak karboksilik asit içeren N719 standart boya ile üretilen DSC cihazının PCE değerinden daha yüksek ya da yakın PCE değeri elde etmektir. Bu beklentimiz de karboksilik asit çapa grubu yerine belirlediğimiz oksim, fenol, katekol, fenilboronik asit gibi çapa grupları ile gerçekleştirilecektir. Özellikle C2 ve C3 serisi ligand ve rutenyum komplekslerinden iki hidroksil grubu içermesi sayesinde yüksek verimler bekleniyordu. C2 ve C3 arasında da boronik asit grubu içermesi nedeniyle C3 ligand ve rutenyum komplekslerinden özellikle de [Ru(C3)₂(NCS)₂] kompleksinden en yüksek PCE değeri elde edilebileceği yönünde bir hipotezimiz

bulunmaktaydı. Fakat bu hipotezimize üretilen DSC cihazlarından elde edilen PCE değerleri ile ulaşamadı. Molekül yapısında tek hidroksil çapa grubu bulunduran C4 ligandı %1.05 PCE göstererek C3 ligandı ve $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{C3}]$ kompleksinden daha iyi; $[\text{Ru}(\text{C3})_2(\text{NCS})_2]$ kompleksine yakın PCE değeri gösterdi. C1 ve C4 ligandları, kendi rutenyum bipiridin komplekslerine ($[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{C1}]$ ve $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{C4}]$) göre daha yüksek performans gösterdi. MLCT geçişleri sayesinde UV-vis bölgede daha fazla ışığı absorplaması sayesinde rutenyum komplekslerinden ligandlara göre daha yüksek PCE değeri elde edileceği öngörülmekteydi fakat bu beklentimiz gerçekleşmedi. Rutenyum bipiridin komplekslerinde benzer durum C2 ve C3 serisinde de görüldü. $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{C2}]$ kompleksi C2'den ve $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{C3}]$ kompleksi de C3'ten daha düşük PCE gösterdi. Bu durumun oluşmasında bipiridin içeren rutenyum komplekslerinin HOMO enerji düzeylerinin elektrolit ile uyumsuz olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Fakat $[\text{Ru}(\text{C2})_2(\text{NCS})_2]$ kompleksinin HOMO-LUMO enerjileri bipiridin kompleksleri ile benzerlik göstermesine rağmen bu kompleksten tezdeki en yüksek PCE değeri elde edildi. Bu durumun nedenini $[\text{Ru}(\text{C2})_2(\text{NCS})_2]$ kompleksinin UV-vis spektrumunu (Şekil 3.64) incelediğimizde anlamaktayız. Uv-vis spektrumda $[\text{Ru}(\text{C2})_2(\text{NCS})_2]$ kompleksinin 800 nm'ye kadar absorbans verdiği görülmektedir.

Tablo 4.5 C2 ve C3 serisi boyaların DSC ölçüm parametreleri

Boya	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	PCE (%)
C2	0.609	4.82	0.63	1.85
C2+CDCA	0.614	5.15	0.69	2.18
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{C2}]$	0.602	4.20	0.66	1.67
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{C2}] + \text{CDCA}$	0.608	4.88	0.67	1.99
$[\text{Ru}(\text{C2})_2(\text{NCS})_2]$	0.621	6.16	0.62	2.37
$[\text{Ru}(\text{C2})_2(\text{NCS})_2] + \text{CDCA}$	0.632	6.40	0.70	2.83
C3	0.587	1.50	0.67	0.59

Tablo 4.5 C2 ve C3 serisi boyaların DSC ölçüm parametreleri (devamı)

C3+CDCA	0.593	1.66	0.71	0.70
[Ru(bpy) ₂ C3]	0.582	1.44	0.62	0.52
[Ru(bpy) ₂ C3]+CDCA	0.589	1.60	0.68	0.64
[Ru(C3) ₂ (NCS) ₂]	0.591	1.92	0.66	0.75
[Ru(C3) ₂ (NCS) ₂]+CDCA	0.598	2.16	0.72	0.93
N719+CDCA	0.770	14.8	0.68	7.75

C5, C6 serisi ligand ve rutenyum kompleksi boyaların DSC çalışmalarında elde edilen PCE değerleri kullanılan FTO cam, TiO₂ pasta ve elektrolitten dolayı diğer serilere göre farklılık göstermektedir. Bu yüzden C5, C6 serisi ligand ve rutenyum kompleksleri kendi içinde metoksi grubu sayısı ile karşılaştırılmaktadır. Bu çalışmada standart N719 boya kullanılarak üretilen DSC cihazı ile %2.32 PCE değeri elde edildi.

Tablo 4.6 C5 ve C6 serisi boyaların DSC ölçüm parametreleri

Boya	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm ⁻¹)	FF (%)	PCE (%)
C5	539.7	0.24	35.5	0.05
[Ru(bpy) ₂ C5]	569.4	0.53	39.4	0.12
[Ru(C5) ₂ (NCS) ₂]	580.9	0.78	42.4	0.19
C6	577.3	0.42	39.2	0.1
[Ru(bpy) ₂ C6]	577.0	0.67	41.4	0.16
[Ru(C6) ₂ (NCS) ₂]	596.8	0.93	47.4	0.26
N719	709.9	8.65	37.8	2.32

C5 ve C6 serisinden elde edilen PCE değerleri $\text{Ligand} < [\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Ligand}] < [\text{Ru}(\text{Ligand})_2(\text{NCS})_2]$ sırasını izlemektedir. En yüksek PCE değeri %0.26 ile $[\text{Ru}(\text{C6})_2(\text{NCS})_2]$ kompleksinden elde edildi.

C5 serisi ligand ve rutenyum kompleksleri incelendiğinde, izotiyosiyanat içeren rutenyum kompleksi ile bipiridin içeren rutenyum kompleksinin PCE değerleri arasında fazla fark görülmemektedir. Fakat kompleksler C5 ligandından belirgin bir şekilde daha yüksek PCE değeri gösterdi. C6 serisinde ise ligand ve bipiridin içeren rutenyum kompleksi boyaların PCE değerleri birbirine yakındır. İzotiyosiyanat içeren rutenyum kompleksinin PCE değeri ise her ikisinden de belirgin bir şekilde farklıdır ve yüksektir.

4.1.4 Tartışma

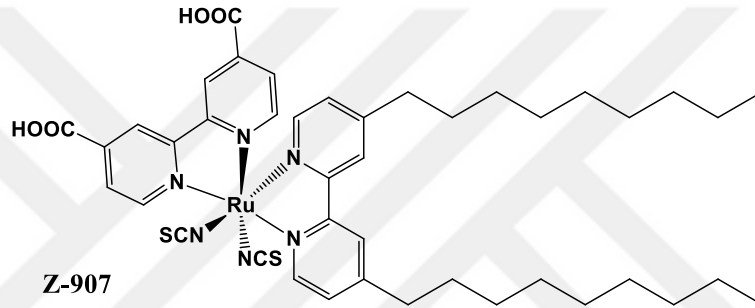
Tez çalışmasının ilk aşamasında tasarlanan altı ligand ve bu ligandların hem bipiridinle hem de izotiyosiyanatla birlikte rutenyum kompleksleri sentezlendi. Sentezlerin yapıları ve karakterizasyonları Bölüm 3'te verilmektedir.

Katekol çapa grubu içeren C2 ligand ve rutenyum kompleksi boyalardan tezdeki en yüksek PCE değerleri elde edildi. 2019 yılına kadar katekol çapa grubu içeren boyalardan %2'nin üzerinde PCE değeri elde edilemediğinden Bölüm 1'de bahsedilmektedir. Bu tez çalışmasının en önemli başarısı, katekol çapa grubu içeren boya ile üretilen DSC cihazının %2'nin üzerinde PCE değerine ulaşmasıdır. $[\text{Ru}(\text{C2})_2(\text{NCS})_2]$ kompleksinden tezdeki en yüksek PCE değerinin elde edilmesinde UV-vis spektrumunda 800 nm'ye kadar absorbans vermesinin büyük katkısı bulunmaktadır.

C5, C6 ligandları ve bunların rutenyum kompleksleri ile yapılan çalışmaları kendi içinde değerlendirdiğimizde metoksi grubu sayısının artmasının PCE değerini olumlu yönde etkilediği görülmektedir. C6 ligand ve rutenyum komplekslerinin çözünürlükleri C5 serisine göre daha iyidir. Bu durum C6 serisi boyaların yarı iletken TiO_2 katmanına daha iyi absorplanmasını sağlamaktadır. Sonuç olarak ligandları ve rutenyum komplekslerini kendi aralarında karşılaştırdığımızda C6 serisinden C5 serisine göre daha yüksek PCE değerleri elde edildi. C5 ve C6 serisi ligand ve rutenyum kompleksleri ile yapılan DSC ölçümlerinde $[\text{Ru}(\text{C6})_2(\text{NCS})_2]$

> [Ru(C5)₂(NCS)₂] > [Ru(bpy)₂C6] > [Ru(bpy)₂C5] > C6 > C5 PCE değeri sıralaması görülmektedir. Bu sıralama tez çalışmasında beklenen bir durumdur.

C5 ve C6 serisi ile yapılan çalışmalarda kullanılan standart N719 boyanın J-V grafiği incelediğinde ise (Şekil 3.80) FF değerinin düşük olduğu görülmektedir. Çalışmalarımızda kullanılan N719'un V_{OC} değeri 709 mV'dir ve bu değer standart N3 ve N749 komplekslerinde elde edilen değerlere yakındır. Fakat J_{SC} değeri ise %10 PCE değeri elde edilen çalışmalara göre düşüktür. N719 ile yaptığımız çalışmalarda aynı V_{OC} ve J_{SC} değerlerinde FF değeri %70 civarında elde edilseydi PCE %2.32'den %4.29'a çıkabilirdi. Bu karşılaştırma ile FF değerinin çok önemli olduğu görülmektedir.



Şekil 4.1 Z907 kompleksinin yapısı [104]

Z907 boyası Grätzel ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlendi ve jel elektrolit kullanılan çalışmada Z907 boyası ile %5.3 PCE değeri elde edildi [104]. Her iki rutenyum tabanlı boyanın PCE değerleri birlikte incelendiğinde N719'un (% 7.13) Z907'ye (% 6.36) göre daha üstün olduğu görülmektedir [105]. Bu iki boya arasındaki fark ise Z907 boyasının bipyridin ligandlarının biri dcbpy iken diğeri dokuz karbonlu iki alkil zincirinden (nonil) oluşmaktadır. N719 boyada ise her iki ligand da dcbpy'dir ve karboksilik asitlere bağlı iki adet $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]^+$ katyonu bulunmaktadır. Bir boya için HOMO-LUMO değerleri önemlidir ve Tablo 4.3'te N719 (Şekil 1.3) ile Z907 (Şekil 4.1) boyalarının değerlerine baktığımızda HOMO-LUMO değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Bu durumdan HOMO-LUMO değerleri birbirine çok yakın olsa bile karboksil çapa grubu sayısının bariz bir şekilde verimi olumlu etki ettiği anlaşılmaktadır. Bu açıdan bakıldığında tezde her ne kadar karboksilik aside eşdeğer bir çapa grubu ve ligand tasarlanmaya çalışılsa da karşılaştırma için karboksilik asit türevli bir Daf ligandının

denenmemesi eksiklik olarak kabul edilebilir. Nitekim tez çalışmasında standart N719 boyaya benzer HOMO-LUMO değerlerine sahip izotiyosiyanat içeren rutenyum kompleksi boyalar bulunsa da DSC uygulamasında beklenen performansı göstermediler.

Fenilboronik asit çapa grubu içeren C3 ligandı ve rutenyum komplekslerinin katekol çapa grubuna hatta fenol çapa grubuna göre daha düşük PCE değeri göstermesi bu çalışmada en beklenmedik sonuç oldu. Tez çalışmasında $[Ru(C3)_2(NCS)_2]$ boyasından en yüksek PCE elde edilmesi öngörülmesine rağmen beklenen sonuca ulaşamadı.

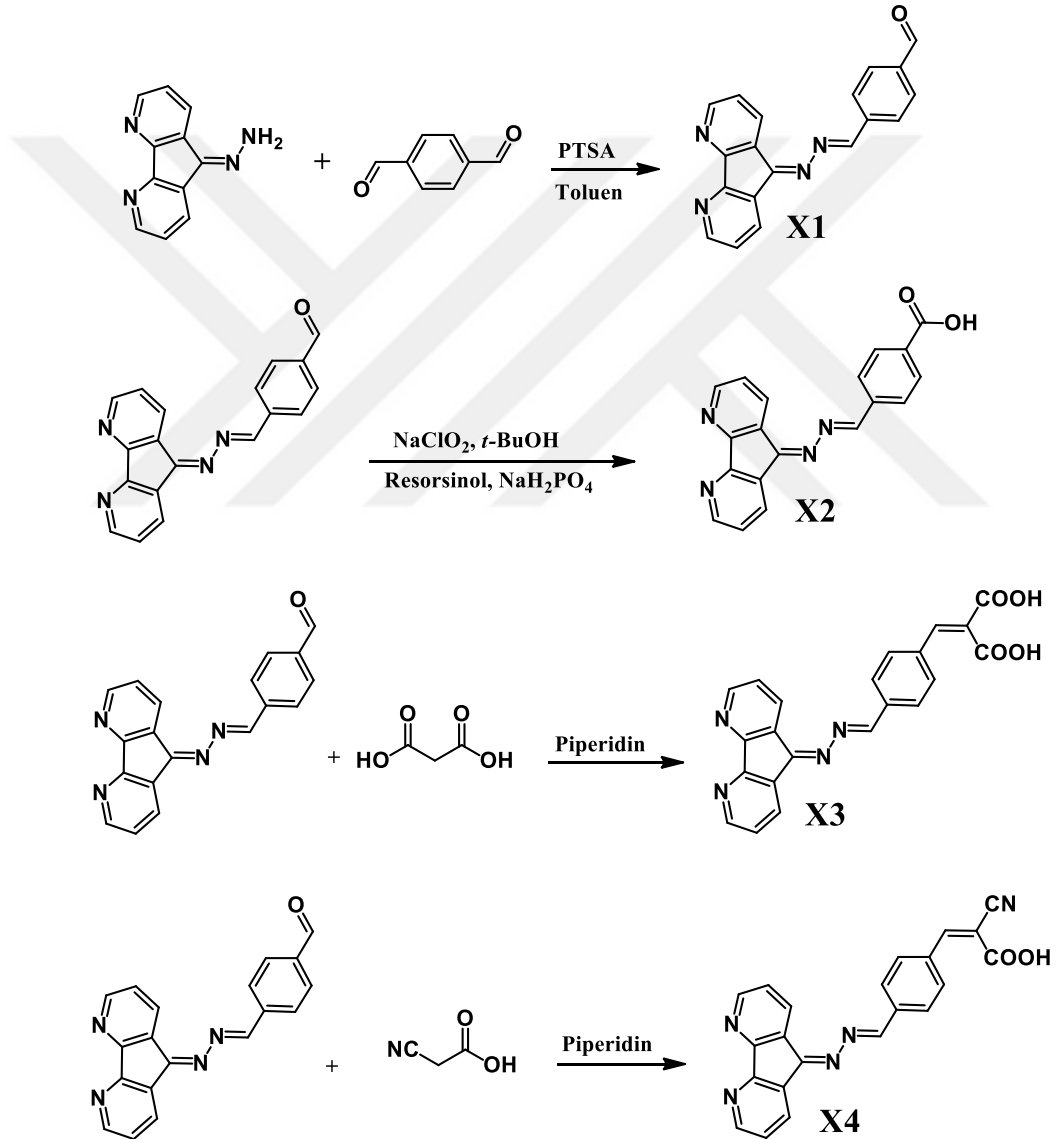
$[Ru(C1)_2(NCS)_2]$ ve $[Ru(C4)_2(NCS)_2]$ komplekslerinin düşük çözünürlüğe sahip olması nedeniyle kütle spektrum ölçümleri gerçekleştirilemedi. Bu komplekslerin çözünmesini sağlamak için ısı ve ultrasonik banyo kullanılmasına rağmen olumlu sonuçlar alınamadı. UV-vis spektrumları düşük çözünürlüklerinden dolayı zor alındı ve yine komplekslerin çözünürlük problemi nedeniyle çözeltilerinin çökmesi, hazırlanan fotoanotların boyaya daldırma işleminde kaplanmasına engel oldu. Bu yüzden DSC ölçümleri de gerçekleştirilemedi. Yaşanan olumsuzluklar nedeniyle bu iki kompleksin DFT çalışmalarının yapılmasına gerek duyulmadı.

4.2 Öneriler

4.2.1 Daf Ligand Tasarımı

Karboksilik asit grubu, handikaplarına rağmen yine de DSC için en kullanışlı çapa gruplarından biridir. Karboksilik asidin yanı sıra siyanoasetik asit ve malonik asit gibi gruplar da kullanılabilir. Tez çalışması için siyanoakrilik asit ve malonik asit ile türevlendirilen Daf ligandları hem karşılaştırma açısından hem de yüksek PCE değerleri elde edilmesi açısından tasarlandı fakat maddi yetersizlikler nedeniyle sentezler gerçekleştirilemedi. Tasarlanan ligandlar Dafh'nin 1:1 mol oranında tereftalaldehit ile reaksiyonu ile başlamaktadır (Şekil 4.2). Elde edilen X1 bileşiği Pinnick oksidasyonu ile karboksilik aside çevrilip X2 bileşiği elde edilebilir. X1'in siyanoasetik asit ve malonik asit ile Knoevenagel kondenzasyonu sonucunda X3 ve X4 bileşikler elde edilebilir. Sentezlenen bu ligandların rutenyum kompleksleri hazırlanarak DSC performansları incelenebilir. İmin köprülü ligandların çözünürlükleri düşük olduğu için kolon ile saflaştırmada problemler ile

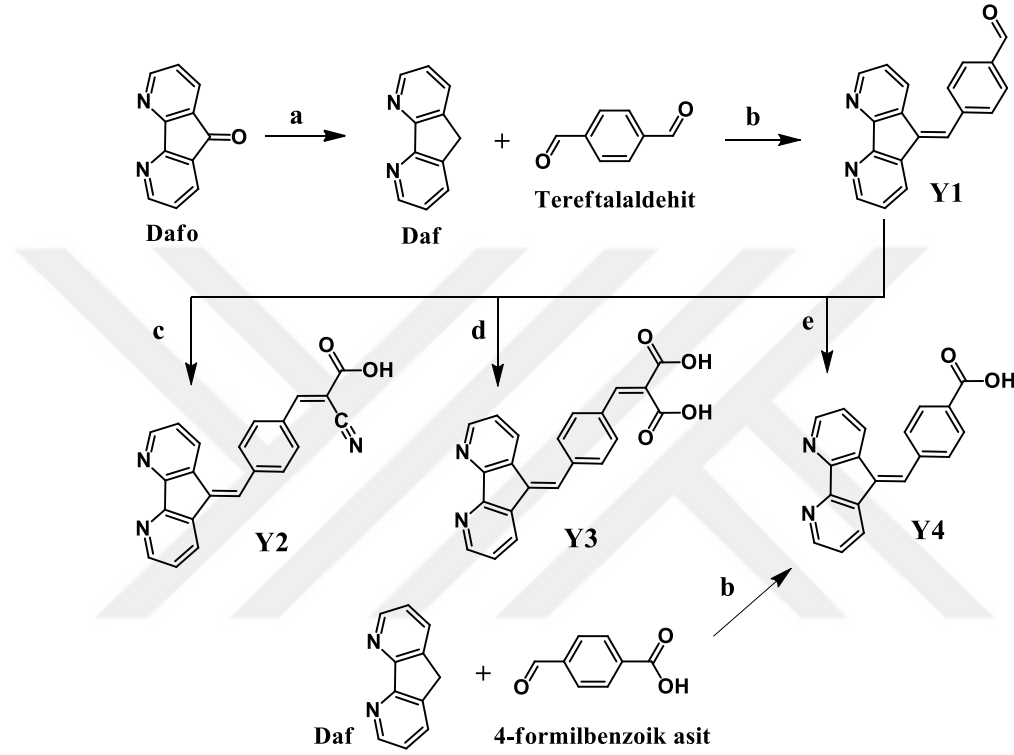
karşılaşılabılır. X1'in sentezi ve saflaştırmasında sorun çıkmasa da X2-X4 sentezlerinde çok yüksek verimler elde edilememesi durumu ortaya çıkabilir. Bu yüzden X1 ve hedef ürünleri (X2-X4) birbirinden ayırma işlemi zorlaşabilir. Düşük çözünürlük nedeniyle tez çalışmasındaki ligandların saflaştırma işlemleri yıkama yöntemi ile yapıldı. Ortamdaki fazla aldehitin iyi çözünürlüğü ve reaksiyon veriminin yüksek olması yıkama ile saflaştırmada kolaylık sağladı. Karboksilik asit, malonik asit ve siyanoasetik asit gruplu ligandların çözünürlüğü iyi olursa kolon kromatografisi ile saflaştırma yapılabilir.



Şekil 4.2 DSC çalışmaları için önerilen Daf ligandları

Daf tipi ligandlara imin bağı ile yapılan türevlendirmeler dışında da modifikasyonlar yapılabilir (Şekil 4.3). Dafo ligandı Wolff-Kishner

indirgenmesiyle Daf'a dönüştürüldükten sonra Knoevenagel kondenzasyonu ile Y1 bileşiği elde edilebilir. Elde edilen Y1 bileşiği de Pinnick oksidasyonu ile Y4 bileşiğine dönüştürülebilir. Fakat Y4 bileşiğini direkt olarak Daf ve 4-formilbenzoik asit reaktantlarının Knoevenagel kondenzasyonu ile da sentezlemek mümkündür. Y1'in siyanoasetik asit ve malonik asit ile Knoevenagel kondenzasyonu sonucunda elde Y2 ve Y3 bileşikler elde edilebilir.



Şekil 4.3 İmin bağı dışında alternatif Daf türevi ligandlar a) NH_2NH_2 , 180 °C; b) piperidin; c) piperidin, siyanoasetik asit d) piperidin, malonik asit; e) NaClO_2 , resorsinol

İmin bağı dışında oluşturduğum alternatif Daf ligandları ilgi çekicidir. Bu bileşikler içeren proje hazırlayarak doktora sonrası araştırmalarım devam etmek hedeflerim arasındadır.

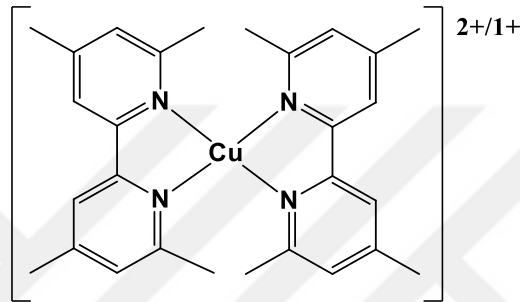
4.2.2 Standart Boyanın PCE Değerinin Geliştirilmesi

DSC çalışmalarında sentezlenen boyalarla karşılaştırma yapabilmek için iyi bilenen standart bir boyanın referans olarak kullanılması gereklidir. Literatüre göre N719 standart boyası ile %11 PCE değeri elde edilse de birçok çalışma grubu hazırladığı DSC cihazında bu değere ulaşamamaktadır. Standart boya ile yüksek

PCE elde etmek için dünyada genel kabul görmüş TiO_2 pastalar, elektrolitler, FTO camlar, Surlyn gibi malzemeler ile çalışmak gereklidir. Hatta DSC alanında çalışmaya yeni başlayanlar için hazır kitler faydalı olabilir [106].

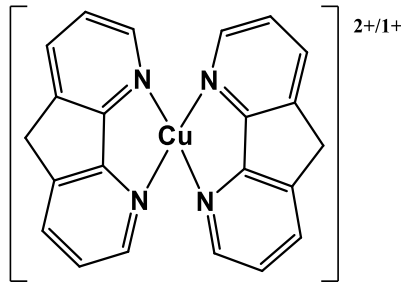
4.2.3 Gelecek Yıllarda Başka Neler Yapılabilir?

Gelecekte Daf türevi moleküllerle elektrolit ve boya olmak üzere iki tip çalışma tasarlanabilir. Birinci çalışmada metal kompleksi olmadan Daf türevi moleküller boya olarak kullanılabilir ve literatürde iyi bilinen bakır kompleksi elektrolit (Şekil 4.4) ile [107-109] DSC çalışması yapılabilir.



Şekil 4.4 $\text{Cu}(\text{dmby})_2^{2+/1+}$ kompleksi elektrolit [108]

İkinci olarak ise Daf'ın bakır (I/II) kompleksleri (Şekil 4.5) sentezlenerek elektrolit olarak kullanımı araştırılabilir. Bu çalışmalarda hem Daf türevi moleküllerin hem de trifenilamin türevi moleküllerin boya olarak kullanımı incelenebilir. Daf ligandı kullanılarak hazırlanan $\text{Cu}^{2+/1+}$ komplekslerinin katı faz elektrolit uygulamaları da gelecek yıllarda denenebilir.



Şekil 4.5 Daf'ın örnek bakır kompleksi

-
- [1] S. Aghazada and M. K. Nazeeruddin, "Ruthenium complexes as sensitizers in dye-sensitized solar cells," *Inorganics*, vol. 6, p. 52, 2018.
- [2] D. Zhang, M. Stojanovic, Y. Ren, Y. Cao, F. T. Eickemeyer, E. Socie, *et al.*, "A molecular photosensitizer achieves a V_{oc} of 1.24 V enabling highly efficient and stable dye-sensitized solar cells with copper (II/I)-based electrolyte," *Nature communications*, vol. 12, pp. 1-10, 2021.
- [3] B. O'regan and M. Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films," *nature*, vol. 353, pp. 737-740, 1991.
- [4] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, and H. Pettersson, "Dye-sensitized solar cells," *Chemical reviews*, vol. 110, pp. 6595-6663, 2010.
- [5] N. A. Karim, U. Mehmood, H. F. Zahid, and T. Asif, "Nanostructured photoanode and counter electrode materials for efficient Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs)," *Solar Energy*, vol. 185, pp. 165-188, 2019.
- [6] A. Błaszczyk, "Strategies to improve the performance of metal-free dye-sensitized solar cells," *Dyes and Pigments*, vol. 149, pp. 707-718, 2018.
- [7] Y. Saygili, M. Stojanovic, N. Flores-Díaz, S. M. Zakeeruddin, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *et al.*, "Metal coordination complexes as redox mediators in regenerative dye-sensitized solar cells," *Inorganics*, vol. 7, p. 30, 2019.
- [8] L. Zhang and J. M. Cole, "Anchoring groups for dye-sensitized solar cells," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 7, pp. 3427-3455, 2015.
- [9] J. Desilvestro, M. Graetzel, L. Kavan, J. Moser, and J. Augustynski, "Highly efficient sensitization of titanium dioxide," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 107, pp. 2988-2990, 1985.
- [10] N. Vlachopoulos, P. Liska, J. Augustynski, and M. Graetzel, "Very efficient visible light energy harvesting and conversion by spectral sensitization of high surface area polycrystalline titanium dioxide films," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 110, pp. 1216-1220, 1988.
- [11] P. Liska, N. Vlachopoulos, M. K. Nazeeruddin, P. Comte, and M. Graetzel, "cis-Diaquabis (2, 2'-bipyridyl-4, 4'-dicarboxylate) ruthenium (II) sensitizes wide band gap oxide semiconductors very efficiently over a broad spectral range in the visible," *Journal of the american chemical society*, vol. 110, pp. 3686-3687, 1988.
- [12] M. K. Nazeeruddin, P. Liska, J. Moser, N. Vlachopoulos, and M. Grätzel, "Conversion of light into electricity with trinuclear ruthenium complexes adsorbed on textured TiO_2 films," *Helvetica Chimica Acta*, vol. 73, pp. 1788-1803, 1990.
- [13] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, *et al.*, "Conversion of light to electricity by cis-X2bis (2, 2'-bipyridyl-

- 4, 4'-dicarboxylate) ruthenium (II) charge-transfer sensitizers (X= Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 115, pp. 6382-6390, 1993.
- [14] M. K. Nazeeruddin, F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, *et al.*, "Combined experimental and DFT-TDDFT computational study of photoelectrochemical cell ruthenium sensitizers," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, pp. 16835-16847, 2005.
- [15] M. K. Nazeeruddin, P. Pechy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, *et al.*, "Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline TiO₂-based solar cells," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 123, pp. 1613-1624, 2001.
- [16] N. Tomar, A. Agrawal, V. S. Dhaka, and P. K. Surolia, "Ruthenium complexes based dye sensitized solar cells: fundamentals and research trends," *Solar Energy*, vol. 207, pp. 59-76, 2020.
- [17] A. B. Muñoz-García, I. Benesperi, G. Boschloo, J. J. Concepcion, J. H. Delcamp, E. A. Gibson, *et al.*, "Dye-sensitized solar cells strike back," *Chemical Society Reviews*, 2021.
- [18] Y. Cao, Y. Bai, Q. Yu, Y. Cheng, S. Liu, D. Shi, *et al.*, "Dye-sensitized solar cells with a high absorptivity ruthenium sensitizer featuring a 2-(hexylthio) thiophene conjugated bipyridine," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, pp. 6290-6297, 2009.
- [19] Y. Numata, S. P. Singh, A. Islam, M. Iwamura, A. Imai, K. Nozaki, *et al.*, "Enhanced light-harvesting capability of a panchromatic Ru (II) sensitizer based on π -extended terpyridine with a 4-methylstyryl group for dye-sensitized solar cells," *Advanced Functional Materials*, vol. 23, pp. 1817-1823, 2013.
- [20] K.-L. Wu, W.-P. Ku, J. N. Clifford, E. Palomares, S.-T. Ho, Y. Chi, *et al.*, "Harnessing the open-circuit voltage via a new series of Ru (II) sensitizers bearing (iso-) quinolinyl pyrazolate ancillaries," *Energy & Environmental Science*, vol. 6, pp. 859-870, 2013.
- [21] S.-W. Wang, C.-C. Chou, F.-C. Hu, K.-L. Wu, Y. Chi, J. N. Clifford, *et al.*, "Panchromatic Ru (II) sensitizers bearing single thiocyanate for high efficiency dye sensitized solar cells," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, pp. 17618-17627, 2014.
- [22] M. Kokkonen, P. Talebi, J. Zhou, S. Asgari, S. A. Soomro, F. Elsehrawy, *et al.*, "Advanced research trends in dye-sensitized solar cells," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 9, pp. 10527-10545, 2021.
- [23] J. M. Ji, H. Zhou, Y. K. Eom, C. H. Kim, and H. K. Kim, "14.2% efficiency dye-sensitized solar cells by co-sensitizing novel thieno [3, 2-b] indole-based organic dyes with a promising porphyrin sensitizer," *Advanced Energy Materials*, vol. 10, p. 2000124, 2020.
- [24] K. Kakiage, Y. Aoyama, T. Yano, K. Oya, J.-i. Fujisawa, and M. Hanaya, "Highly-efficient dye-sensitized solar cells with collaborative sensitization

- by silyl-anchor and carboxy-anchor dyes," *Chemical communications*, vol. 51, pp. 15894-15897, 2015.
- [25] W.-K. Seok, A. Gupta, S.-J. Roh, W.-J. Lee, and S.-H. Han, "Synthesis and application of new Ru (II) complexes for dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells," *Bulletin of the Korean Chemical Society*, vol. 28, pp. 1311-1316, 2007.
- [26] R. Sivakumar, A. Manivel, M. Melendrez, J. Martinez-Oyanedel, M. Bunster, C. Vergara, *et al.*, "Novel heteroleptic ruthenium sensitizers containing carbazole linked 4, 5-diazafluorene ligand for dye sensitized solar cells," *Polyhedron*, vol. 87, pp. 135-140, 2015.
- [27] R. Sivakumar, R. Recabarren, S. Ramkumar, A. Manivel, J. Alzate-Morales, D. Contreras, *et al.*, "Ruthenium (ii) complexes incorporating carbazole-diazafluorene based bipolar ligands for dye sensitized solar cell applications," *New Journal of Chemistry*, vol. 41, pp. 5605-5612, 2017.
- [28] C. Z. Sıddık İçli, Kasım Ocakoglu, Yıldırım Teoman, "Novel ruthenium complex photo-sensitizers for dye sensitized solar cells," Turkey Patent, 2012.
- [29] S. Icli, C. Zafer, and K. Ocakoglu, "A Dinuclear Ruthenium Dye for Dye Sensitized Solar Cells," *Journal of Surfaces and Interfaces of Materials*, vol. 2, pp. 288-294, 2014.
- [30] K. Ocakoglu, E. Harputlu, P. Guloglu, and S. Erten-Ela, "Design and synthesis of heteroleptic ruthenium (II) complexes and their applications in nanocrystalline TiO₂ solar cells," *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 24, pp. 118-124, 2012.
- [31] K. Ocakoglu, S. Sogut, H. Sarica, P. Guloglu, and S. Erten-Ela, "Influences of the electron donor groups on the properties of thiophene-pyrrole-thiophene and tert-butyl based new ruthenium II bipyridyl sensitizers for DSSCs and DFT studies," *Synthetic metals*, vol. 174, pp. 24-32, 2013.
- [32] W. B. Heuer, H.-L. Xia, W. Ward, Z. Zhou, W. H. Pearson, M. A. Siegler, *et al.*, "New Dicarboxylic Acid Bipyridine Ligand for Ruthenium Polypyridyl Sensitization of TiO₂," *Inorganic chemistry*, vol. 51, pp. 3981-3988, 2012.
- [33] I. Erden, Z. Orman, and F. Kilicarslan, "Effect of Different π -Conjugated Dyes Containing 4, 5-Diazafluorenone-9-Hydrazone on The Performance of Dye-Sensitized Solar Cells," *Journal of Structural Chemistry*, vol. 59, pp. 1335-1341, 2018.
- [34] I. Erden, M. A. Faideci, and S. Erdönmez, "Dye-sensitized solar cell performance of a cobalt (III/II) redox mediator with the 4, 5-diazafluorene-9-one ligand," *Transition Metal Chemistry*, vol. 43, pp. 279-284, 2018.
- [35] C. Cebeci, "Boya Hassasiyetli Güneş Pilleri İçin D- π -D Türevli Fluorenlerin Sentezlenmesi ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi," Yüksek Lisans, Kimya, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2016.
- [36] C. Cebeci, F. A. Kilicarslan, O. Gürbüz, Y. Fırat, M. Okutan, and I. Erden, "Synthesis and photovoltaic properties of organic photosensitizer using D-

- π -D type 4, 5-diazafluorene ligand and derivatives for efficient dye-sensitized solar cell," *Dyes and Pigments*, vol. 134, pp. 77-82, 2016.
- [37] I. Erden, C. Cebeci, and F. Aytan Kilicarslan, "Synthesis and characterization of organic dyes containing 4, 5-diazafluorene as efficient sensitizers for dye-sensitized solar cells," *Journal of Coordination Chemistry*, vol. 70, pp. 2334-2343, 2017.
- [38] C. R. Rice, M. D. Ward, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, "Catechol as an efficient anchoring group for attachment of ruthenium-polypyridine photosensitisers to solar cells based on nanocrystalline TiO₂ films," *New Journal of Chemistry*, vol. 24, pp. 651-652, 2000.
- [39] T. Higashino, H. Iiyama, Y. Kurumisawa, and H. Imahori, "Thiazolocatechol: Electron-Withdrawing Catechol Anchoring Group for Dye-Sensitized Solar Cells," *ChemPhysChem*, vol. 20, pp. 2689-2695, 2019.
- [40] D. P. Hagberg, J.-H. Yum, H. Lee, F. De Angelis, T. Marinado, K. M. Karlsson, *et al.*, "Molecular engineering of organic sensitizers for dye-sensitized solar cell applications," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, pp. 6259-6266, 2008.
- [41] M. Degbia, B. Schmaltz, J. Bouclé, J. V. Grazulevicius, and F. Tran-Van, "Carbazole based hole transporting materials for solid state dye sensitizer solar cells: role of the methoxy groups," *Polymer international*, vol. 63, pp. 1387-1393, 2014.
- [42] B. S. Arslan, E. Güzel, T. Kaya, V. Durmaz, M. Keskin, D. Avcı, *et al.*, "Novel D- π -A organic dyes for DSSCs based on dibenzo [b, h][1, 6] naphthyridine as a π -bridge," *Dyes and Pigments*, vol. 164, pp. 188-197, 2019.
- [43] P. R. Westmark, S. J. Gardiner, and B. D. Smith, "Selective monosaccharide transport through lipid bilayers using boronic acid carriers," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 118, pp. 11093-11100, 1996.
- [44] G. P. Maier and A. Butler, "Siderophores and mussel foot proteins: the role of catechol, cations, and metal coordination in surface adhesion," *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry*, vol. 22, pp. 739-749, 2017.
- [45] P. T. Nguyen, B. X. T. Lam, A. R. Andersen, P. E. Hansen, and T. Lund, "Photovoltaic performance and characteristics of dye-sensitized solar cells prepared with the N719 thermal degradation products [Ru (LH) 2 (NCS)(4-tert-butylpyridine)][N (Bu) 4] and [Ru (LH) 2 (NCS)(1-methylbenzimidazole)][N (Bu) 4]," ed: Wiley Online Library, 2011.
- [46] H. T. Nguyen, H. M. Ta, and T. Lund, "Thermal thiocyanate ligand substitution kinetics of the solar cell dye N719 by acetonitrile, 3-methoxypropionitrile, and 4-tert-butylpyridine," *Solar energy materials and solar cells*, vol. 91, pp. 1934-1942, 2007.
- [47] P. T. Nguyen, R. Degn, H. T. Nguyen, and T. Lund, "Thiocyanate ligand substitution kinetics of the solar cell dye Z-907 by 3-methoxypropionitrile and 4-tert-butylpyridine at elevated temperatures," *Solar energy materials and solar cells*, vol. 93, pp. 1939-1945, 2009.

- [48] G. F. SMITH and F. W. Cagle Jr, "The improved synthesis of 5-nitro-1, 10-phenanthroline," *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 12, pp. 781-784, 1947.
- [49] G. E. Inglett and G. F. Smith, "The Formation of a New Nitrogen Heterocyclic Ring System by the Loss of Carbon Monoxide from 1, 10-Phenanthroline-5, 6-quinone1," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 72, pp. 842-844, 1950.
- [50] J. Druey and P. Schmidt, "Phenanthroline-quinone und diazafluorene," *Helvetica Chimica Acta*, vol. 33, pp. 1080-1087, 1950.
- [51] J. Dickeson and L. Summers, "Derivatives of 1, 10-Phenanthroline-5, 6-quinone," *Australian Journal of Chemistry*, vol. 23, pp. 1023-1027, 1970.
- [52] E. Koft and F. H. CASE, "Substituted 1, 10-Phenanthrolines, XII. Benzo and Pyrido Derivatives1," *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 27, pp. 865-868, 1962.
- [53] I. Eckhard and L. Summers, "4, 5-Diazafluoren-9-one from the oxidation of 1, 10-phenanthroline by permanganate," *Australian Journal of Chemistry*, vol. 26, pp. 2727-2728, 1973.
- [54] M. Yamada, Y. Tanaka, Y. Yoshimoto, S. Kuroda, and I. Shimao, "Synthesis and properties of diamino-substituted dipyrro [3, 2-a: 2', 3'-c] phenazine," *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 65, pp. 1006-1011, 1992.
- [55] J.-F. Zhao, L. Chen, P.-J. Sun, X.-Y. Hou, X.-H. Zhao, W.-J. Li, *et al.*, "One-pot synthesis of 2-bromo-4, 5-diazafluoren-9-one via a tandem oxidation-bromination-rearrangement of phenanthroline and its hammer-shaped donor-acceptor organic semiconductors," *Tetrahedron*, vol. 67, pp. 1977-1982, 2011.
- [56] S. Jäger, L. Gude, and M.-S. Arias-Pérez, "4, 5-Diazafluorene N-glycopyranosyl hydrazones as scaffolds for potential bioactive metallo-organic compounds: Synthesis, structural study and cytotoxic activity," *Bioorganic chemistry*, vol. 81, pp. 405-413, 2018.
- [57] M. J. Plater, S. Kemp, and E. Lattmann, "Heterocyclic free radicals. Part 1. 4, 5-Diazafluorene derivatives of Koelsch's free radical: an EPR and metal-ion complexation study," *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, pp. 971-979, 2000.
- [58] V. T. Annibale and D. Song, "Coordination chemistry and applications of versatile 4, 5-diazafluorene derivatives," *Dalton Transactions*, vol. 45, pp. 32-49, 2016.
- [59] B. Rosenberg, L. Van Camp, and T. Krigas, "Inhibition of cell division in Escherichia coli by electrolysis products from a platinum electrode," *Nature*, vol. 205, pp. 698-699, 1965.
- [60] B. Rosenberg, L. Vancamp, J. E. Trosko, and V. H. Mansour, "Platinum compounds: a new class of potent antitumour agents," *nature*, vol. 222, pp. 385-386, 1969.

- [61] Q.-W. Wang, P.-L. Lam, R.-M. Wong, G.-M. Cheng, K.-H. Lam, Z.-X. Bian, *et al.*, "Synthesis of platinum (II) and palladium (II) complexes with 9, 9-dihexyl-4, 5-diazafluorene and their in vivo antitumour activity against Hep3B xenografted mice," *European journal of medicinal chemistry*, vol. 124, pp. 537-543, 2016.
- [62] E. Movahedi, A. R. Rezvani, and H. Razmazma, "Binding interaction of a heteroleptic silver (I) complex with DNA: A joint experimental and computational study," *International journal of biological macromolecules*, vol. 126, pp. 1244-1254, 2019.
- [63] B. D. Vanjare, P. G. Mahajan, N. C. Dige, A. R. Phull, S. J. Kim, and K. H. Lee, "Synthesis and studies on photophysical properties of rhodamine derivatives for bioimaging applications," *Bulletin of the Korean Chemical Society*, vol. 40, pp. 554-559, 2019.
- [64] K. Zhou, J. Liu, X. Xiong, M. Cheng, X. Hu, S. Narva, *et al.*, "Design, synthesis of 4, 5-diazafluorene derivatives and their anticancer activity via targeting telomeric DNA G-quadruplex," *European journal of medicinal chemistry*, vol. 178, pp. 484-499, 2019.
- [65] X. Wen, Y. Wu, Y. Tanaka, A. Awadasseid, H. Tao, and W. Zhang, "Effect of 4, 5-diazafluorene derivative on $\gamma\delta$ T cell-mediated cytotoxicity against renal cell carcinoma," *Life Sciences*, vol. 269, p. 119066, 2021.
- [66] C. G. L. Nongpiur, D. K. Tripathi, K. M. Poluri, H. Rawat, and M. R. Kollipara, "Ruthenium, rhodium and iridium complexes containing diazafluorene derivative ligands: synthesis and biological studies," *Journal of Chemical Sciences*, vol. 134, pp. 1-14, 2022.
- [67] S. J. Zhang, H. Li, C. L. Gong, J. Z. Wang, Z. Y. Wu, and F. Wang, "Novel 4, 5-diazafluorene-based Schiff base derivatives as Al^{3+} ions fluorescence turn-on sensors," *Synthetic Metals*, vol. 217, pp. 37-42, 2016.
- [68] H. Li, J. Wang, S. Zhang, C. Gong, and F. Wang, "A novel off-on fluorescent chemosensor for Al^{3+} derived from a 4, 5-diazafluorene Schiff base derivative," *RSC advances*, vol. 8, pp. 31889-31894, 2018.
- [69] H. Li, S. Zhang, C. Gong, J. Wang, and F. Wang, "A turn-on and reversible fluorescence sensor for zinc ion based on 4, 5-diazafluorene Schiff base," *Journal of fluorescence*, vol. 26, pp. 1555-1561, 2016.
- [70] N. Choudhury, B. Saha, and P. De, "Recent progress in polymer-based optical chemosensors for Cu^{2+} and Hg^{2+} Ions: A comprehensive review," *European Polymer Journal*, vol. 145, p. 110233, 2021.
- [71] J. H. Wang, Y. M. Liu, Z. M. Dong, J. B. Chao, H. Wang, Y. Wang, *et al.*, "New colorimetric and fluorometric chemosensor for selective Hg^{2+} sensing in a near-perfect aqueous solution and bio-imaging," *Journal of hazardous materials*, vol. 382, p. 121056, 2020.
- [72] S. Ghosh, A. S. Alghunaim, M. H. Al-mashhadani, M. P. Krompiec, M. Hallett, and I. F. Perepichka, "4, 5-Diazafluorene co-oligomers as electron-deficient light-emitting materials and selective fluorescence sensors for

- mercury (II) cations," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 6, pp. 3762-3773, 2018.
- [73] C. Cebeci, B. Ucar, T. Acar, and I. Erden, "Colorimetric detection of hydrogen peroxide with gadolinium complex of phenylboronic acid functionalized 4, 5-diazafluorene," *Inorganica Chimica Acta*, vol. 522, p. 120386, 2021.
- [74] N. Li, Z. Fan, H. Zhao, Y. Quan, Q. Chen, S. Ye, *et al.*, "A bipolar macrospirocyclic oligomer based on triphenylamine and 4, 5-diazafluorene as a solution-processable host for blue phosphorescent organic light-emitting diodes," *Dyes and Pigments*, vol. 134, pp. 348-357, 2016.
- [75] F. Zhang, Y. Guan, S. Wang, S. Li, F. Zhang, Y. Feng, *et al.*, "Efficient yellow-green organic light-emitting diodes based on sublimable cationic iridium complexes," *Dyes and Pigments*, vol. 130, pp. 1-8, 2016.
- [76] F. Zhang, Y. Guan, X. Chen, S. Wang, D. Liang, Y. Feng, *et al.*, "Syntheses, photoluminescence, and electroluminescence of a series of sublimable bipolar cationic cuprous complexes with thermally activated delayed fluorescence," *Inorganic chemistry*, vol. 56, pp. 3742-3753, 2017.
- [77] J. H. Burroughes, D. D. Bradley, A. Brown, R. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, *et al.*, "Light-emitting diodes based on conjugated polymers," *nature*, vol. 347, pp. 539-541, 1990.
- [78] B. Van der Zee, Y. Li, G. J. A. Wetzelaer, and P. W. Blom, "Efficiency of Polymer Light-Emitting Diodes: A Perspective," *Advanced Materials*, p. 2108887, 2021.
- [79] J.-Y. Lin, B. Liu, M.-N. Yu, C.-J. Ou, Z.-F. Lei, F. Liu, *et al.*, "Understanding the molecular gelation processes of heteroatomic conjugated polymers for stable blue polymer light-emitting diodes," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 5, pp. 6762-6770, 2017.
- [80] Y. Wang, T.-T. Jing, J.-L. Zhang, Y.-T. Liu, S.-P. Wang, Q.-F. Zhang, *et al.*, "Neutral Pt (II) complexes containing diazafluorene derivative ligands and their electroluminescent properties," *Inorganic Chemistry Communications*, p. 109170, 2022.
- [81] B. Deng, S. Zhang, C. Liu, W. Li, X. Zhang, H. Wei, *et al.*, "Synthesis and properties of soluble aromatic polyimides from novel 4, 5-diazafluorene-containing dianhydride," *Rsc Advances*, vol. 8, pp. 194-205, 2018.
- [82] H. Li, B. Fan, and D. Sun, "Synthesis and properties of novel polyimides based on 2', 7'-bis (4-aminophenoxy)-spiro (4, 5-diazafluorene-9, 9'-xanthene)," *Journal of Macromolecular Science, Part A*, pp. 1-9, 2021.
- [83] S. Zhou, Y. Liang, K. Chen, H. Qi, S. Zhang, Z. Chen, *et al.*, "Synthesis and characterization of a novel polyurethane curing agent modified by a diazafluorene derivative," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 135, p. 46591, 2018.
- [84] P. Yang, M. Ren, K. Chen, Y. Liang, Q.-F. Lü, and T. Zhang, "Synthesis of a novel silicon-containing epoxy resin and its effect on flame retardancy,

- thermal, and mechanical properties of thermosetting resins," *Materials Today Communications*, vol. 19, pp. 186-195, 2019.
- [85] J. N. Jaworski, C. V. Kozack, S. J. Tereniak, S. M. M. Knapp, C. R. Landis, J. T. Miller, *et al.*, "Operando spectroscopic and kinetic characterization of aerobic allylic C–H acetoxylation catalyzed by Pd (OAc) $2/4$, 5-diazafluoren-9-one," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 141, pp. 10462-10474, 2019.
- [86] P. B. White, J. N. Jaworski, C. G. Fry, B. S. Dolinar, I. A. Guzei, and S. S. Stahl, "Structurally diverse diazafluorene-ligated palladium (II) complexes and their implications for aerobic oxidation reactions," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 138, pp. 4869-4880, 2016.
- [87] A. N. Campbell, P. B. White, I. A. Guzei, and S. S. Stahl, "Allylic C–H acetoxylation with a 4, 5-diazafluorenone-ligated palladium catalyst: A ligand-based strategy to achieve aerobic catalytic turnover," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, pp. 15116-15119, 2010.
- [88] T. Diao, T. J. Wadzinski, and S. S. Stahl, "Direct aerobic α , β -dehydrogenation of aldehydes and ketones with a Pd (TFA) $2/4$, 5-diazafluorenone catalyst," *Chemical science*, vol. 3, pp. 887-891, 2012.
- [89] M. F. Baran, F. Durap, M. Aydemir, and A. Baysal, "Transfer hydrogenation of aryl ketones with homogeneous ruthenium catalysts containing diazafluorene ligands," *Applied Organometallic Chemistry*, vol. 30, pp. 1030-1035, 2016.
- [90] S. Shang, P.-P. Chen, L. Wang, Y. Lv, W.-X. Li, and S. Gao, "Metal-free nitrogen-and boron-codoped mesoporous carbons for primary amides synthesis from primary alcohols via direct oxidative dehydrogenation," *ACS Catalysis*, vol. 8, pp. 9936-9944, 2018.
- [91] L. Wu, Y. Han, Y. Qi, X. Fu, R. Chen, and J. Li, "Catalytic Oxidation of Cyclohexene by H₂O₂ Over Pd (II)-Complex Catalyst in a Heterogeneous System," *Catalysis Letters*, pp. 1-10, 2022.
- [92] S. Ito, P. Chen, P. Comte, M. K. Nazeeruddin, P. Liska, P. Péchy, *et al.*, "Fabrication of screen-printing pastes from TiO₂ powders for dye-sensitised solar cells," *Progress in photovoltaics: research and applications*, vol. 15, pp. 603-612, 2007.
- [93] S. Ito, T. N. Murakami, P. Comte, P. Liska, C. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *et al.*, "Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%," *Thin solid films*, vol. 516, pp. 4613-4619, 2008.
- [94] M. K. Nazeeruddin, S. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Jirousek, P. Liska, N. Vlachopoulos, *et al.*, "Acid–Base equilibria of (2, 2'-Bipyridyl-4, 4'-dicarboxylic acid) ruthenium (II) complexes and the effect of protonation on charge-transfer sensitization of nanocrystalline titania," *Inorganic Chemistry*, vol. 38, pp. 6298-6305, 1999.

- [95] P. Bonhote, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, and M. Grätzel, "Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts," *Inorganic chemistry*, vol. 35, pp. 1168-1178, 1996.
- [96] K. Kloc, J. Mlochowski, and Z. Szulc, "Synthesis of azafluorenones," *Journal für Praktische Chemie*, vol. 319, pp. 959-967, 1977.
- [97] B. Sullivan, D. Salmon, and T. Meyer, "Mixed phosphine 2, 2'-bipyridine complexes of ruthenium," *Inorganic chemistry*, vol. 17, pp. 3334-3341, 1978.
- [98] S.-S. P. Chou, J.-C. Juan, S.-C. Tsay, K. P. Huang, and J. R. Hwu, "Oxime esters of 2, 6-diazaanthracene-9, 10-dione and 4, 5-diazafluoren-9-one as photo-induced DNA-Cleaving agents," *Molecules*, vol. 17, pp. 3370-3382, 2012.
- [99] A. Garza-Ortiz, P. U. Maheswari, M. Siegler, A. L. Spek, and J. Reedijk, "A new family of Ru (II) complexes with a tridentate pyridine Schiff-base ligand and bidentate co-ligands: Synthesis, characterization, structure and in vitro cytotoxicity studies," *New Journal of Chemistry*, vol. 37, pp. 3450-3460, 2013.
- [100] H.-K. Song, Y. H. Park, C.-H. Han, and J.-G. Jee, "Synthesis of ruthenium complex and its application in dye-sensitized solar cells," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 15, pp. 62-65, 2009.
- [101] M. T. Yavaşoğlu, "İki- Ve Üç- Dışlı Benzimidazol Ligantlar İçeren Yeni Rutenyum Komplekslerin Sentez Ve Karakterizasyonları: DSSC'Ler İçin Yeni Boyalar," Doktora Tezi, Kimya, T.C. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, YÖK, 2018.
- [102] E. Güzel, B. S. Arslan, V. Durmaz, M. Cesur, Ö. F. Tutar, T. Sarı, *et al.*, "Photovoltaic performance and photostability of anthocyanins, isoquinoline alkaloids and betalains as natural sensitizers for DSSCs," *Solar Energy*, vol. 173, pp. 34-41, 2018.
- [103] K. Vinutha, N. K. KB, M. Tejas, J. Kumar, S. Kumar, and H. Mahesh, "Natural Dye Sensitized Solar Cells Using Anthocyanin Pigment Of Strawberry As Sensitizers," *Imp. J. Interdiscip. Res.*, vol. 2, p. 1011, 2016.
- [104] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, I. Exnar, and M. Grätzel, "High efficiency dye-sensitized nanocrystalline solar cells based on ionic liquid polymer gel electrolyte," *Chemical Communications*, pp. 2972-2973, 2002.
- [105] Y. S. Yen, Y. C. Chen, Y. C. Hsu, H. H. Chou, J. T. Lin, and D. J. Yin, "Heteroleptic Ruthenium Sensitizers That Contain an Ancillary Bipyridine Ligand Tethered with Hydrocarbon Chains for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells," *Chemistry—A European Journal*, vol. 17, pp. 6781-6788, 2011.
- [106] Solaronix. (2022). *Test Cell Kit Make Laboratory Dye Solar Cells*. <https://www.solaronix.com/materials/kits/testcellkit/>
- [107] A. Grobelny, Z. Shen, F. T. Eickemeyer, N. F. Antarkisa, S. Zapotoczny, S. M. Zakeeruddin, *et al.*, "Molecularly Tailored Photosensitizer with an

Efficiency of 13.2% for Dye-Sensitized Solar Cells," *Advanced Materials*, p. 2207785, 2022.

- [108] Y. Saygili, M. Söderberg, N. Pellet, F. Giordano, Y. Cao, A. B. Muñoz-García, *et al.*, "Copper bipyridyl redox mediators for dye-sensitized solar cells with high photovoltage," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 138, pp. 15087-15096, 2016.
- [109] Dyenamo. (2022). *Copper complexes for hole conductors and electrolytes*, https://dyenamo.se/dyenamo_copper_complexes.php



TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. Caner Cebeci, İbrahim Erden, Arzu Hatipoğlu, Şeyda Aydoğdu, "Vanilin Türevli 4,5-Diazafluoren Bileşiklerinin Sentezi, DFT Çalışmaları Ve Boya Duyarlı Güneş Hücresi Üretimi," Sözlü Sunum, VII.Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Çorum, 2019.

Makaleler

1. I. Erden, A. Hatipoglu, C. Cebeci, and S. Aydogdu, "Synthesis of D- π -A type 4, 5-diazafluorene ligands and Ru (II) complexes and theoretical approaches for dye-sensitive solar cell applications," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1201, p. 127202, 2020.
2. C. Cebeci, B. S. Arslan, E. Güzel, M. Nebioğlu, İ. Şişman, and İ. Erden, "4, 5-Diazafluorene ligands and their ruthenium (II) complexes with boronic acid and catechol anchoring groups: design, synthesis and dye-sensitized solar cell applications," *Journal of Coordination Chemistry*, pp. 1-16, 2021.