



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI PERİLEN TEMELLİ BİLEŞİKLERİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Özer IŞILAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Mayıs-2014
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAZI PERİLEN TEMELLİ BİLEŞİKLERİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Özer IŞILAR

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ahmet KOÇAK

2014, 52 Sayfa

Jüri
Doç. Dr. Ahmet KOÇAK
Doç. Dr. Adnan BULUT
Doç. Dr. Zafer YAZICIGİL

Bu çalışmada boya-duyarlı güneş pillerinde kullanılmak üzere üç yeni perilen dikarboksilik asit anhidrit (**PMA**) türevi sentezlenmiş ve karakterizasyonu yapılmıştır. Perilen türevlerinin sahip olduğu yüksek molar absorpsiyon katsayısı ve kuantum verimi, organik boya-duyarlı güneş pillerinde kullanımı açısından avantajlıdır. Sentezlenen moleküllerin tasarımı donör-π-akseptör (D-π-A) yapısına uymaktadır. Hedeflenen bileşiklerin sentezi için perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik dianhidrit (**PDA**) ve 4-bromofenol türevleri başlangıç maddeleri olarak kullanıldı. İlk olarak PDA dekarboksilasyon ile perilen-3,4-dikarboksilik anhidrit (**PMI**) yapısına, 4-bromofenol türevleri ise 1-bromohekzan ile 4-hekziloksi-1-brom benzen türevlerine ve daha sonra boronik asit türevlerine dönüştürüldü. Bu iki grup Suzuki çapraz-kenetlenme reaksiyonu ile $Pd(PPh_3)_4$ katalizörlüğünde birbirine bağlandı. En son basamakta ise tekrar imit formundan (**PMI-6A-C**) anhidrit formuna (**PMA-6A-C**) hidrolizlendi. Hazırlanan bileşiklerin yapısı ^{1}H-NMR ile karakterize edildi.

Anahtar Kelimeler: Boya-duyarlı güneş pilleri, fotovoltaikler, perilen, Suzuki reaksiyonu

ABSTRACT

MS THESIS

THE SYNTHESIS OF SOME PERYLENE BASED COMPOUNDS AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES

Özer IŞILAR

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN CHEMISTRY

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Ahmet KOÇAK

2014, 52 Pages

Jury
Assoc. Prof. Dr. Ahmet KOÇAK
Assoc. Prof. Dr. Adnan BULUT
Assoc. Prof. Dr. Zafer YAZICIGİL

In this study, three new perylene dicarboxylic acid anhydride (**PMA**) derivatives for dye-sensitized solar cells were synthesized and characterized. Perylene derivatives including high molar absorption coefficient and quantum yield present the significant advantages to use in dye-sensitized solar cells. The design of the prepared molecules is in consistent with donor-π-acceptor (D-π-A) format. Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride (**PDA**) and 4-bromophenol were used as starting materials. Firstly, PDA was converted to perylene-3,4-dicarboxylic acid anhydride (**PMI**) through decarboxylation. Bromophenol derivatives were converted to the alkyl ether derivatives followed by the corresponding boronic acid derivatives. PMI and boronic acid derivatives were cross-coupled by Suzuki reaction in the presence of $Pd(PPh_3)_4$ as a catalyst. At final stage, **PMI-6A-C** derivatives were hydrolyzed to **PMA-6A-C**. The structures of the synthesized compounds were confirmed by ^{1}H-NMR spectra.

Keywords: Dye-sensitized solar cells, perylene, photovoltaics, Suzuki reaction

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Doç. Dr. Ahmet KOÇAK yönetiminde yapılarak Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur. Bu çalışma Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 12201036 numaralı proje ile desteklenmiştir.

İlk olarak bu çalışmanın seçiminde her türlü bilgi ve öneriyle bana yön veren, danışman hocam Sayın Doç. Dr. Ahmet KOÇAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında değerli fikirlerinden yaralandığım değerli hocalarım Doç.Dr. Mahmut KUŞ'a, Doç. Dr. Adnan BULUT'a, teşekkür ederim.

Çalışmalarımın tüm aşamalarında bana her konuda yardımını esirgemeyen ve maddi-manevi desteğini her zaman hissettiğim Arş. Gör. Dr. Sait MALKONDU hocama teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmam boyunca bana büyük sabır gösteren, yardımlarını ve manevi desteklerini esirgemeyen, her zaman yanımda olan çok değerli aileme ve Büşra Ebru ATAOĞLU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Özer IŞILAR
KONYA-2014

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Fotovoltaik Hücreler 1
1.2. Güneş Pili Çeşitleri 2
1.3. Boya-Duyarlı Güneş Pilleri 3
1.4. Boya-Duyarlı Güneş Pillerinde Kullanılan Boyalar 8
1.5. Perilen ve Türevleri 9

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **14**

3. MATERYAL VE YÖNTEM **17**

3.1. Enstrümental ve Kimyasal Materyaller 17
3.2. Kimyasal Sentezler ve Karakterizasyon 17
3.2.1. 2-Metil-4-brom fenol (C1) 17
3.2.2. 1-Brom-4-hekziloksi benzen (6A) 18
3.2.3. 1-Brom-3-floro-4-hekziloksi benzen (6B) 19
3.2.4. 1-Brom-3-metil-4-hekziloksi benzen (6C) 19
3.2.5. 4-Hekziloksi benzen boronik asit (6A-BA) 20
3.2.6. 3-Floro-4-hekziloksi benzen boronik asit (6B-BA) 21
3.2.7. 3-Metil-4-hekziloksi benzen boronik asit (6C-BA) 21
3.2.8. N-(2-etilhekzil)perilen-3,4-dikarboksi imit (PMI) 22
3.2.9. N-(2-etilhekzil)-9-bromoperilen-3,4-dikarboksi imit (PMI-Br) 23
3.2.10. N-(2-etilhekzil)-9-(4-(hekziloksi)fenilperilen-3,4-dikarboksi imit (PMI-6A) 23
3.2.11. N-(2-etilhekzil)-9-(3-floro-4-(hekziloksi)fenilperilen-3,4-dikarboksi imit (PMI-6B) 24
3.2.12. N-(2-etilhekzil)-9-(3-metil-4-(hekziloksi)fenilperilen-3,4-dikarboksi imit (PMI-6C) 25
3.2.13. 9-(4-(hekziloksi)fenilperilen-3,4-dikarboksi anhidrit (PMA-6A) 26
3.2.14. 9-(3-floro-4-(hekziloksi)fenilperilen-3,4-dikarboksi anhidrit (PMA-6B) 27
3.2.15. 9-(3-metil-4-(hekziloksi)fenilperilen-3,4-dikarboksi anhidrit (PMA-6C) 28

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA **30**

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER **32**

KAYNAKLAR 33

EKLER 35

ÖZGEÇMİŞ 43

KISALTMALAR

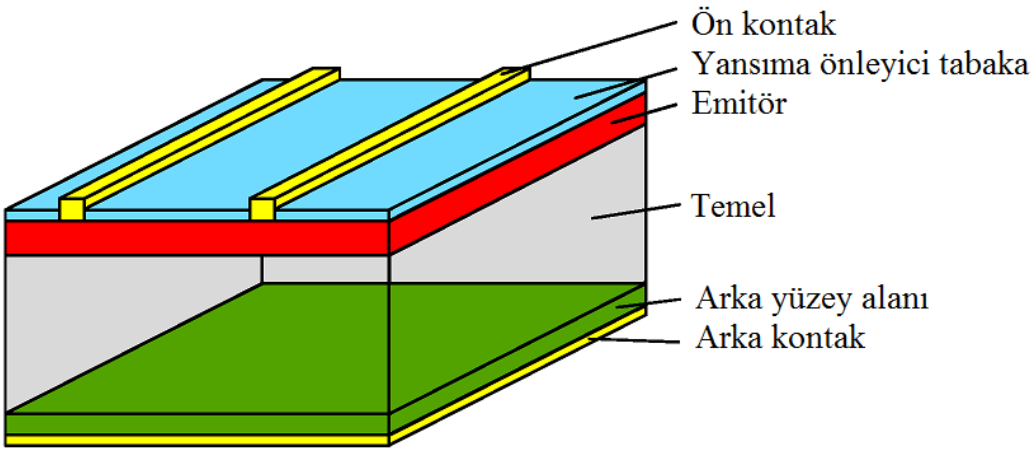
^{1}H NMR	Hidrojen Nükleer Manyetik Rezonans
^{13}C NMR	Karbon Nükleer Manyetik Rezonans
$CDCl_3$	Dötero Kloroform
CuPc	Bakır Ftalosiyanin
DMSO	Dimetil sülfoksit
FT-IR	Fourier Dönüşümü Infrared Spektroskopisi
FTO	Flor Katkılı Kalay Oksit
HOMO	En Yüksek Enerjili Dolu Molekül Orbitali
İTK	İnce Tabaka Kromatografisi
LUMO	En Düşük Enerjili Boş Molekül Orbitali
PDA	Perilen Dianhidrit
PDI	Perilen Diimit
PMA	Perilen Monoanhidrit
PMI	Perilen Monoimit
PN	p-tipi ve n-tipi yarı iletken
THF	Tetrahidrofuran
Spiro-MeOTAD	2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-metoksifenil)amino]-9,9'-spirobifluoren

1. GİRİŞ

Yeryüzünde yaşam güneş enerjisi tarafından sürdürülmektedir. Yeşil bitkiler ve birçok bakteri kendi enerji ihtiyaçlarını sağlamak için güneş ışığını kullanır. Ayrıca güneş, dünyanın tükenmez enerji kaynağı olmasının yanı sıra sürdürülebilir enerjinin en önemli kaynaklarından biridir. Fosil yakıt rezervlerinin yaklaşık 200 yıl sonra tükenmesi beklenirken, enerji ihtiyacının gelecek 50 yıl içerisinde ikiye katlanması muhtemeldir. Yenilenebilir enerji kaynakları bu açığı kapatmadıkça büyük bir enerji kesintisi gelecekte bizi beklemektedir. Dünyamız yıllık 3.10^{24} Joule miktarında bir solar ışımayı almaktadır. Bunun %5'i ultraviyole, %43'ü görünür bölge ve %52'si infrared ışınlarıdır. Bu sayı dünyanın şu andaki enerji tüketiminin yüzlerce katıdır. Güneş enerjisini kullanılabilir enerjiye dönüştürmede iki temel yöntem uygulanır. İlk olarak, günlük yaşamda kullanılan güneş enerjili su ısıtıcıları olan fototermal dönüştürücüler ışığı ısıya dönüştürür. İkinci olarak, fotovoltaik cihazlar ya da güneş pilleri, doğrudan güneş ışığından elektrik üretimi için kullanılabilirler (Kroeze, 2004).

1.1. Fotovoltaik Hücreler

Fotovoltaik hücreler, güneş ışınlarını elektriğe dönüştürmenin en doğrudan yolu olup 1839 yılında Henri Becquerel tarafından keşfedilmiştir (Becquerel, 1839). Genel bir tanımla, iki elektrot arasına bağlı bir katı ya da sıvı sistemine ışık tutarak elektriğin açığa çıkması olarak tanımlanır. Bu cihazlar aynı zamanda güneş hücreleri olarak da bilinirler. Işık absorpsiyonu bir yarı iletken materyal içerisinde gerçekleşir. Bu yarı iletken materyal solar spektrumun büyük bir kısmını absorplayabilme özelliğine sahip olmalıdır. Materyalin özelliğine bağlı olarak, ışığın absorplandığı bölge yüzeye yakın ya da uzak olabilir. Işık absorbe edildiği zaman elektron-boşluk çifti üretilir, bu çiftin tekrar birleşmeleri önlenirse bir elektrik alanla ayrılan kavşaklara ulaşır. Hatta silisyum gibi zayıf absorplayabilen bir yarı iletken için çoğunlukla taşıyıcılar yüzeye yakın üretilir. Emitör ve temel tabakalarını ayıran PN kavşağı, ışık ile üretilmiş yük taşıyıcılarını daha yüksek miktarda toplanması için yüzeye çok yakındır (Goetzberger, 2005).



Şekil 1.1. Genel güneş pili yapısı (Goetzberger, 2005)

1954'te Bell Laboratuvarları'nda Chapin tarafından ilk silisyum güneş pili üretilene kadar fotovoltaik etki 1839'dan 1959'a kadar bir soru işareti olarak kalmıştır. İlk yapılan silisyum güneş pili %6 verime sahipti ve kısa zamanda bu verim %10'a yükselmiştir. Uzun yıllar boyunca uzay araçlarına güç kaynağı olarak kullanılmıştır. Fotovoltaiklerin yeryüzü uygulamaları yavaş ilerlemiştir. Yine de fotovoltaikler sadece araştırmacıların değil halkında dikkatini çekmiştir. Fotovoltaiklerin avantajlarını sıralarsak;

- Güneş ışığını doğrudan elektriğe dönüştürmesi,
- Mekanik olarak hareketli parçasının olmaması, gürültü kirliliği yapmaması,
- Yüksek sıcaklığı olmaması,
- Çevre kirliliği oluşturmaması,
- Fotovoltaik modüllerin uzun ömürlü olması,
- Enerji kaynağı olan güneşin ücretsiz, her yerde ve tükenmez olması,
- Esnek bir enerji kaynağı olup güç aralığının mikrovattan megavata kadar olmasıdır. (Goetzberger, 2005)

1.2. Güneş Pili Çeşitleri

Prototip fotovoltaik cihazlar silisyum temelli PN bağlantı noktalarıdır. İlk canlı örneğinden bu yana silisyum güneş pilleri pek çok dönüşüme uğramış ve en çok kullanılan fotovoltaik teknoloji olmuştur. Tek kristalli silisyum güneş pilleri genellikle çoklu kristal silisyum güneş pillerinden daha iyidir. Küçük ölçekli laboratuvar

cihazlarında ölçülen en iyi verimlilik açısından kristal silisyum (%24,7 verimli) sadece tek bağlantı noktalı cihazlardan galyum arsenit (GaAs %25,1 verim) ile rekabet halindedir. Genellikle fotovoltaik temelli tek kristal malzemeler pahalıdır fakat çeşitli ince film teknolojileri, stok malzeme ve termal bütçe açısından düşük maliyet sunmaktadır. (Krebs, 2008)

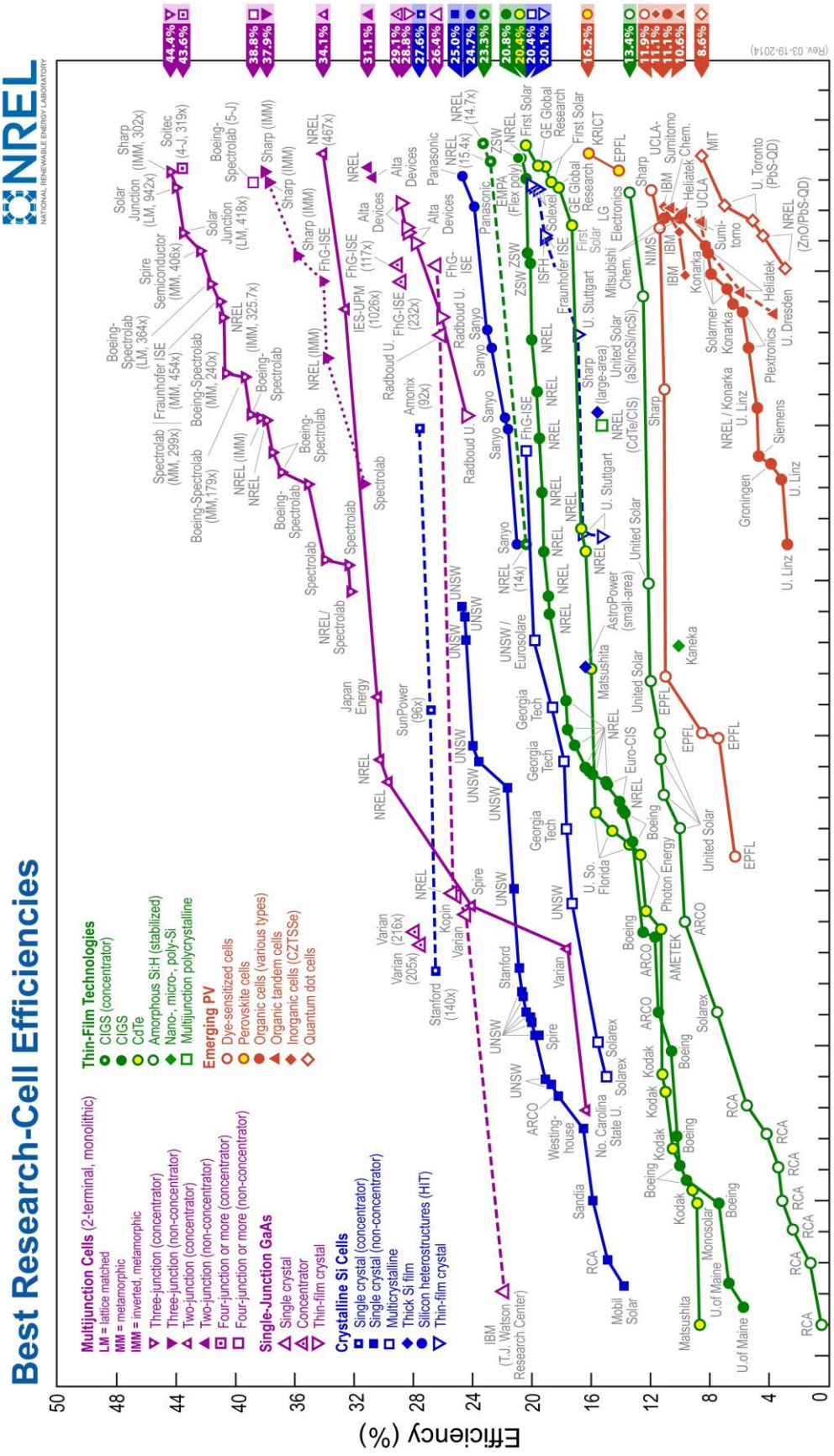
Amorf silisyum belki de en iyi bilinen teknolojidir ve aydınlatma altında bozunmaya uğrarken %5-10 arasında istikrarlı verimlilik sunar. Diğer ince film teknolojileri kadmiyum tellür (CdTe) ve bakır indiyum selenür [$CuInSe_2$] ya da bakır galyum selenür [$CuGaSe_2$] çok dikkat çekici verimler sunmaktadır. Silisyum rakibine göre sırayla %16,5 ve %18,9 gibi bir verimleri vardır. Son olarak, üçüncü nesil fotovoltaikler başlığı altında boya-duyarlı, organik ve polimer güneş pillerini toplayabiliriz. (Krebs, 2008)

Boya-duyarlı güneş pillerinin en yüksek ölçülen verimi %11 ile Grätzel pili en iyi örnektir (O'Regan, 1991). Organik güneş pillerinin ilk örneklerinden biri, 1986 yılında Tang tarafından tanımlanan, indiyum oksit olan bir cam alt-tabaka ve bir gümüş elektrot arasına yerleştirilmiş iki farklı küçük moleküllü organik bileşikten oluşuyordu. (Tang, 1986) Organik bileşenler bakır ftalosiyanin (CuPc) ve perilen tetrakarboksilik asit bis imit türevi (PDI), substrat üzerine yüksek sıcaklıkta ve vakumda evapore edilmesi için yeterince güçlüdür (Krebs, 2008).

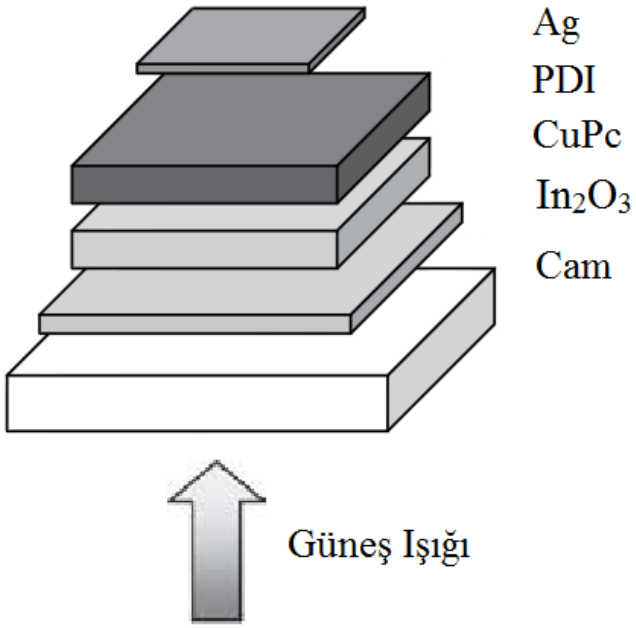
Şekil 1.3.'de gösterilen bu cihaz ışığı elektriğe dönüştürmede %1 gibi yüksek bir güç dönüşüm verimi göstermiştir. Işık saydam bir alt tabaka (cam) içinden geçerek indiyum oksit elektrot boyunca devam eder ve daha sonra organik tabakalarda absorbe edilir. Uyarılmış hal (eksiton) elektron ve boşluk olarak adlandırılan bir çift yük taşıyıcısının ortaya çıkmasına sebep olur. Bu iki tip organik malzeme arasında, bir donör (CuPc) ve bir akseptör (PDI) arayüzünde olanak sağlar. Hücrenin iki tarafındaki elektrotlar ise yükleri toplar. (Krebs, 2008)

1.3. Boya-Duyarlı Güneş Pilleri

Son yüzyılda, temeli moleküler bileşenli cihazlara dayanan büyük ölçekli güneş enerjisinden elektrik üretim tesisi ütopik görünmekteydi. O'Regan ve Gratzel'in 1991'de yeni ufuklar açan yayını, araştırmacıları yeni bir mücadeleye itti. Boya-duyarlı



Şekil 1.2. Çeşitli güneş pillerinin verimleri (NREL, 2014)



Şekil 1.3. Tang tarafından tanımlanan organik güneş pilinin tabakaları (Krebs, 2008)

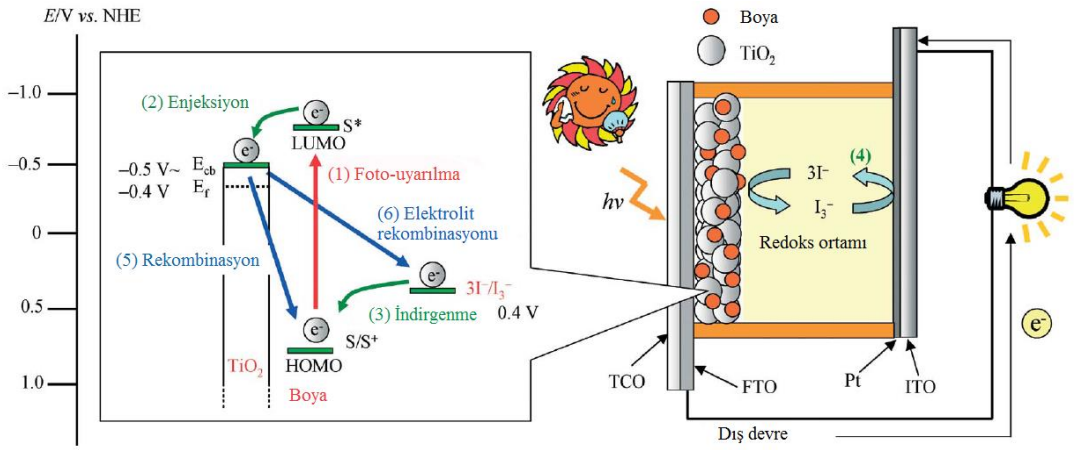
güneş pillerinin gelişmesiyle geleneksel katı-hal fotovoltaik teknolojiler artık moleküler ve nano seviyede işleyen cihazlar tarafından mücadeleye zorlanmaktadır. Küçük pillerde %12'lere varan, mini modüllerde %9 ve kritik dayanıklılık testine 1000 saat, 80^{o}C gibi şartlarda %8-9 kararlı verimliliği ile boya-duyarlı güneş pilleri verimli enerji üretim metotları arasında başarılı olmuştur. Düşük maliyetli yatırımlar ve fabrikasyon beklentisi kilit özellikleridir. Boya-duyarlı güneş pilleri aynı zamanda dağınık ışık şartları altında ve yüksek sıcaklıklarda göreceli olarak diğer güneş pillerine oranla daha iyi performans gösterir. Bu cihazların sunduğu diğer imkanlar ise geniş esneklik, renk ve şeffaflıkta güneş pilleri tasarımı yapabilmektir. Farklı ürünlere entegrasyonu ise, yeni ticari fırsatlar sunar (Hagfeldt, 2010).

Genel bir boya-duyarlı güneş pili yapısının şematik gösterimi ve çalışma prensibi Şekil 1.4.'de gösterilmiştir. Boya-duyarlı güneş pili, bir foto-anot ve bir foto-inert karşıt elektrodun (katot) redoks ortamını sandviçlemesiyle oluşur. Boya-duyarlı güneş pilleri beş yapı içerir;

- Flor katkılı SnO_2 (FTO) cam substrat,
- Yarı iletken olarak nanokristal yapılı TiO_2 ince film,

- Işığa duyarlı boya,
- Elektrolit (redoks ortamı),
- Platin kaplı cam substrat (ITO) (Ooyama, 2009).

Foto-anot; boya adsorbe edilmiş TiO2'ten yapılmıştır. 5-10 µm kalınlığında bir nanokristal yapılı TiO2, FTO yüzey üzerine uygulanır ve daha sonra boya çözeltisi içerisine batırılır. Yeterli sürede bekletilerek boya TiO2 yüzeyine adsorbe edilir. Redoks ortamı; I3-/I- içeren bir çözeltidir. Platin kaplı cam tabaka ise foto-inert katot olarak görev yapar (Ooyama, 2009).



Şekil 1.4. Boya-duyarlı güneş pilinin şematik gösterimi (Ooyama, 2009)

Boya-duyarlı güneş pillerinde foto-akım üretilmesi prosesi, boyanın güneş ışığındaki fotonları absorbe etmesiyle başlar. Boya molekülleri böylelikle foto-uyarılmış hale (S^*) geçer (**1**). Sonra, foto-uyarılmış boya (S^*), TiO_2'in iletkenlik bandına bir elektron aktarır (**2**). Oluşan yükseltgenmiş boya (S^+), redoks ortamındaki I^- iyonlarının elektron vermesiyle tekrar orijinal hali olan nötr haline (S) indirgenir. Bu sürece genellikle boya rejenerasyonu veya geri indirgenme denir (**3**). Aktarılan elektronlar, saydam iletken okside (FTO) ulaşmak için birbirine bağlı TiO_2 nanopartikül ağı boyunca hareket eder. Daha sonra dış devreden karşıt elektroda (platin kaplı cam) doğru hareketine devam eder. Dış devrenin verdiği elektronlar vasıtasıyla karşıt elektrottaki I_3^- iyonu indirgenir, böylelikle I^- yeniden üretilmiş olur (**4**) ve devre tamamlanır (Ooyama, 2009).

$$S + h\upsilon \longrightarrow S^* \quad \textbf{(1)}$$

$$S^* \longrightarrow S^+ + e^- \quad \textbf{(2)}$$

$$2S^+ + 3I^- \longrightarrow 2S + I_3^- \quad \textbf{(3)}$$

$$I_3^- + 2e^- \longrightarrow 3I^- \quad \textbf{(4)}$$

$$S^+ + e^- \longrightarrow S \quad \textbf{(5)}$$

$$I_3^- + 2e^- \longrightarrow 3I^- \quad \textbf{(6)}$$

Elektron akış döngüsü boyunca istenmeyen yan etkiler olabilir. TiO_2'in iletkenlik bandına aktarılan elektronlar, yükseltgenmiş boya (S^+) ile veya TiO_2 yüzeyindeki I_3^- ile tekrar birleşebilir. Bu da boya-duyarlı güneş pilinin fotovoltaik performansında azalma ile sonuçlanır. Rekombinasyon süreci (**5**), yükseltgenmiş boyaların I^- ile geri indirgenme süreci (**3**) ile her zaman rekabet içindedir. Sonuç olarak, kinetik olarak daha fazla foto-akım ve foto-voltaj üretmek için elektron aktarımı (**2**) ve geri üretilme süreçleri (**3**), rekombinasyon (**5**) ve elektrolit rekombinasyonu (**6**) süreçlerinden daha uygun olmalıdır (Ooyama, 2009).

Boya-duyarlı güneş pilleri için şimdiye kadar sentezlenen organik boyaların bilgi birikim temelinde vazgeçilmez moleküler tasarım gereksinimleri şunlardır;

- Organik boya, TiO_2 yüzeyi üzerinde adsorpsiyon yapabilmesi için en az bir tutucu grup (-COOH, $-SO_3H$, $-PO_3H_2$, -OH) bulundurmalıdır. Özellikle bir karboksi grubu, TiO_2 yüzeyi ile ester bağı yaparak boyanın güçlü bağlanmasını ve iyi elektron iletişimini sağlar.
- Uyarılmış boyadan TiO_2'in iletkenlik bandına verimli bir elektron enjeksiyonu sağlamak için, boyanın en düşük boş molekül orbitalinin (LUMO) enerji seviyesinin TiO_2'in iletkenlik bandından daha yüksek (daha negatif) olmalıdır. Diğer taraftan, elektrolitteki I_3^-/I^- redoks çiftinden elektron transferiyle yükselgenmiş halin verimli rejenerasyonu için boyanın en yüksek dolu moleküler orbitalinin (HOMO) I_3^-/I^- redoks potansiyelinden daha düşük (daha pozitif) olması gerekir.

- Yüksek oranda ışık toplama verimini sağlamak için, organik boyanın güneş ışığının geniş bölgesinde yüksek molar absorpsiyon katsayısına sahip olmalıdır.
- Dayanıklı bir boya-duyarlı güneş pili elde etmek için, organik boya reaksiyon döngüsü boyunca foto-uyarılmış halde ve redoks reaksiyonlarında kimyasal kararlılığa sahip olmalıdır.
- TiO_2 yüzeyinde boya agregasyonu, boya-duyarlı güneş pilinin dönüşüm etkinliğinde azalmaya yol açar. Özellikle donör-akseptör π-konjuge boyaları, TiO_2 yüzeyinde π-istifli agregasyonuna neden olabilirler.
- Boya ve elektrolitlerin enjekte edilmiş elektronlarla rekombinasyonu önlenmelidir. Verimli yük ayrımı rekombinasyonun gecikmesine yol açar (Ooyama, 2009).

1.4. Boya-Duyarlı Güneş Pillerinde Kullanılan Boyalar

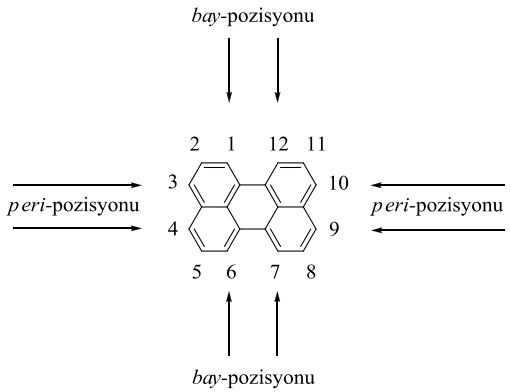
Pek çok sayıda organik boya geliştirilmiş, kimyasal yapılarıyla boya-duyarlı güneş pillerindeki fotovoltaik performansları arasındaki ilişki incelenmiştir. Bu boyaları;

- Donör-akseptör π-konjuge (D–π-A) boyaları, (kumarin, polien, hemisiyanin, tiyofen temelli, indolin, heteropolisiklik boyalar)
- Ksanten boyaları,
- Perilen boyaları,
- Porfirin boyaları,
- Merosiyanin boyaları,
- Katekol boyaları,
- Polimerik boyalar,
- Yakın infrared (NIR) boyalar (squarine, siyanin, fitalosiyanin boyaları),

başlıkları altında gruplandırılabilir. (Ooyama, 2009)

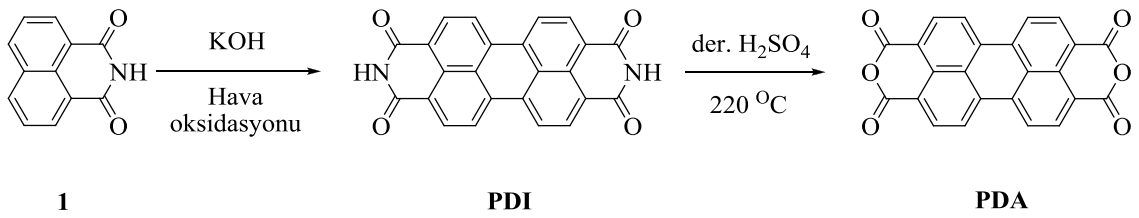
1.5. Perilen ve Türevleri

Perilen, $C_{20}H_{12}$ kimyasal formülüne sahip, sarı renkli polisiklik aromatik bir hidrokarbondur. Perilen molekülü, 1 ve 8 numaralı karbonlardan birbirine bağlanmış iki naftalin molekülü içerir ve moleküldeki tüm karbon atomları sp^2 hibritleşmesi yapmıştır.



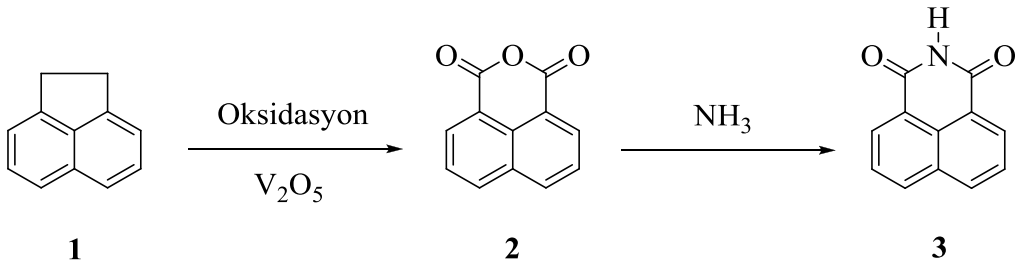
Şekil 1.5. Perilen

Perilen pigmentleri, perilen tetrakarboksilik asidin diimitleridir. Sübstitüe edilmemiş bileşiği vat boya olarak kullanılmamasına rağmen bu sınıfın bilinen en eski üyesidir. Perilen pigmentlerinin hazırlanmasında genel metot, perilen tetrakarboksilik dianhidritin (PDA) primer alifatik veya aromatik bir amin ile yüksek kaynama noktalı bir çözücü içerisinde reaksiyonudur. Perilen tetrakarboksilik asit pigmentlerinin sentezlenmesi için birincil başlangıç maddesini PDA'dir. PDA'nın hazırlanması ise, 1-8-naftalin dikarboksilik imidin (**1**) sodyum hidroksit, potasyum hidroksit, sodyum asetat gibi bazik maddeler ile 190 – 220 ^{o}C'de etkileştirilmesi ve bunu takiben reaksiyon karışımının hava oksidasyonu veya su ile hidrolizi ile gerçekleştirilir. (Herbst, 2004)



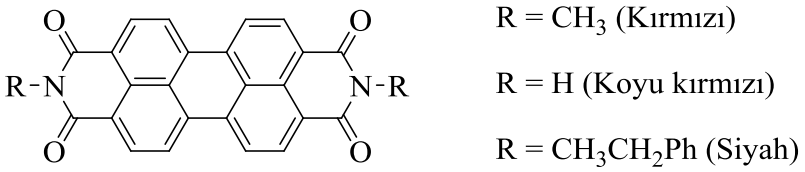
Şekil 1.6. 1,8-naftalin dikarboksilik imitten PDA'in sentezi

Naftalik asit imit (**3**) ise asenaftenin (**1**) vanadyum peroksit katalizörlüğünde hava oksidasyonu ile elde edilir. Ara ürün, naftalik anhidrit (**2**) ise daha sonra amonyak ile reaksiyona girer. (Herbst, 2004)



Şekil 1.7. Asenaftenden 1,8-naftalin dikarboksilik imitin sentezi

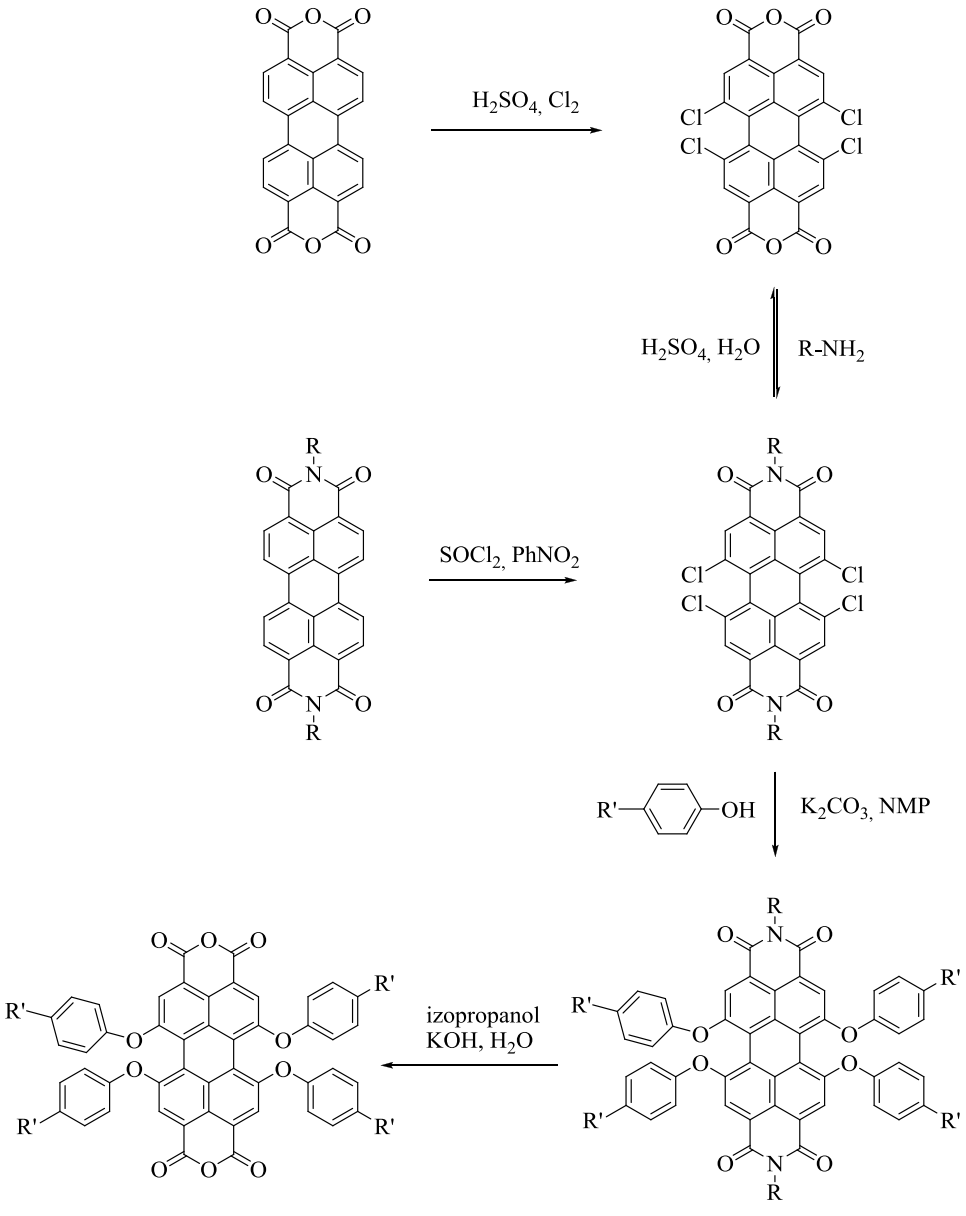
PDI pigmentleri yüksek termal ve kimyasal kararlılık gösterirler, örneğin; bozunma sıcaklıkları 350^{o}C'ye dayanır. Perilen pigmentlerinin avantajlarından biri de renk aralığının genişliğidir. PDI yapısındaki imidin fonksiyonel grupları değiştirilerek kontrol edilmektedir. Renklerdeki büyük farklılıkların sebebi, imit sübstitüentlerindeki küçük değişimler ve kristal yapının ışık absorpsiyonundaki etkisinden gelmektedir (Peneva, 2008).



Şekil 1.8. Perilen tetrakarboksilit dimit'in (PDI) genel yapısı

2,6-diizopropilfenil ve 2,5-di-tert-butilfenil ile sübstitüe edilmiş PDI'ler yaygın organik çözücülerde yüksek çözünürlüğe sahiptirler ve şiddetli floresans bir renk gösterirler. Boya içerisindeki perilen kromoforlarını türevlendirmenin bir başka metodu, PDI'lerin bay pozisyonundan fenoksi gruplarıyla sübstitüe etmektir. Bu sübstitüsyon, çözeltideki kromoforların agregasyonunu önler ve çözünürlükte farkedilir bir artışa neden olur. PDA'in bay pozisyonundan klor gazı ile sülfürik asit veya PDI'in nitrobenzen içerisinde tiyonil klorür ile içerisinde seçici klorlanmasıyla tetrakloro perilen türevleri sentezlenebilir. Klorların fenolatlarla nükleofilik yer değiştirmesinden sonra istenilen tetrafenoksi-PDI'ler elde edilir. 4-İzooktilfenol gibi sterik engelli alkil

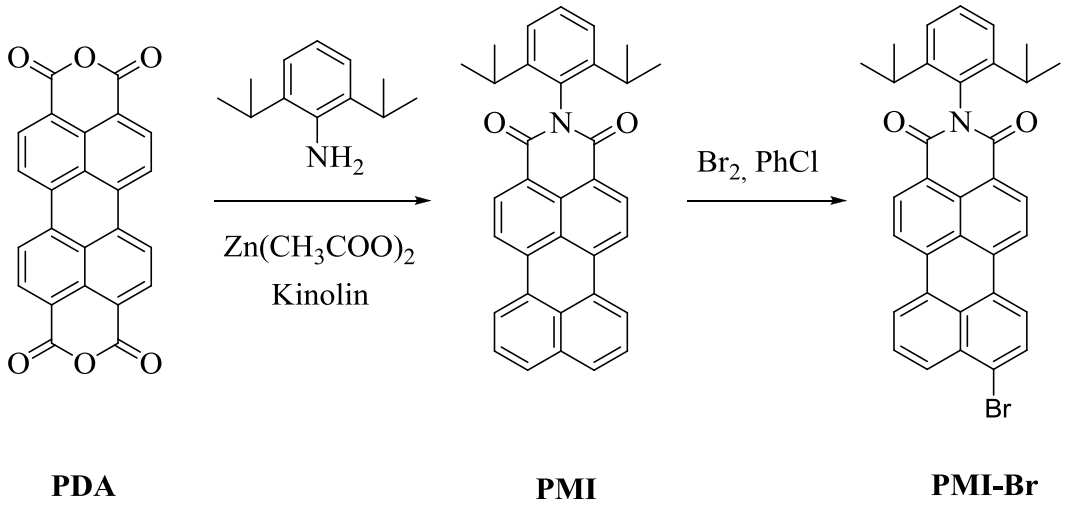
grupları ile fenoksilleme, absorpsiyon maksimumunda 520 nm'den 580 nm'ye bir batokromik kaymaya ve organik çözücülerde 50 kata varan bir çözünürlük artışına yol açar. Sulu ortamlardaki çözünürlük artışı, bay pozisyonundaki fenollerin sülfonil veya karboksil gruplarıyla sübstitüsyonu ile sağlanabilir. Bay pozisyonlarının fonksiyonlaştırılması ayrıca kromoforun etkili bir şekilde perdelenmesini sağlar. Aksi takdirde π-istiflenmesine doğru yüksek bir ilgisi vardır. (Peneva, 2008)



Şekil 1.9. PDI'lerin türevlendirilmesinde kullanılan genel yöntemler (Peneva, 2008)

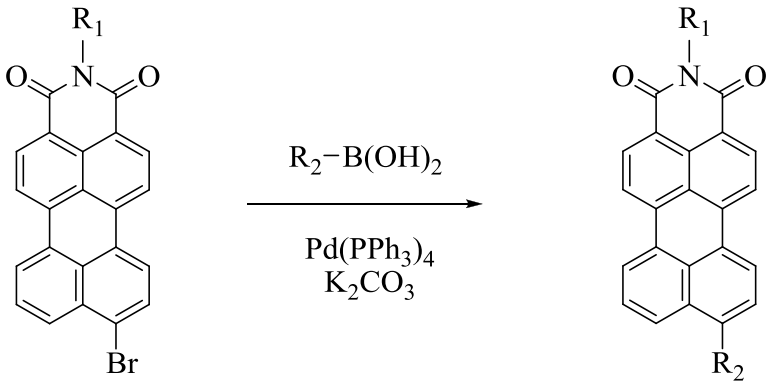
Perilen-3,4-dikarboksi imitler (PMI), PDA'lerden aril aminler ile dekarboksilasyon yapılarak sentezlenebilmektedir. Bu amaçla PDA, 2,6-dialkilanilinler

ile (tercihen 2,6-diizopropilanilin) imitleştirme reaksiyonuna tabi tutulurlar ve iki anhidrit yapısından biri dekarboksilasyona uğrar ve perilen monoimit (PMI) oluşur. Reaksiyon şartları çok yüksek sıcaklıklar içerir ve kinolin çözücü olarak kullanılır. Bunun üzerine termal olarak daha az kararlı olan imit-anhidrit yapısı kendiliğinden anhidrit yapısını kaybeder. (Peneva, 2008)



Şekil 1.10. 9-Bromo-perilen-3,4-dikarboksiimit'in sentezi

PMI-Br'ler perilen halkasının herhangi bir fonksiyonel grupla sübstitüe edilmesi için veya başka bir benzen, naftalin, perilen gibi aromatik bileşiklerle genişlemesi için iyi bir fırsat sunar. Bunu uygulamaya dönüştürmek için en verimli yollardan birisi, bromlanmış perilen halkasının, çapraz-kenetleme reaksiyonları ile oluşturulan yeni C-C bağları veya C-N bağları olabilir. Uygun boronik asit türevleri, organokalay bileşikleri vs. ile Suzuki, Stille, Negishi gibi çapraz kenetlenme reaksiyonları vasıtasıyla yeni tip 9-sübstitüe-perilen-3,4-dikarboksi imit türevleri sentezlenebilir. Şekil 1.11.'de Suzuki reaksiyonu ile PMI-Br'in başka bir fonksiyonel grup ile sübstitüsyonu görülmektedir.



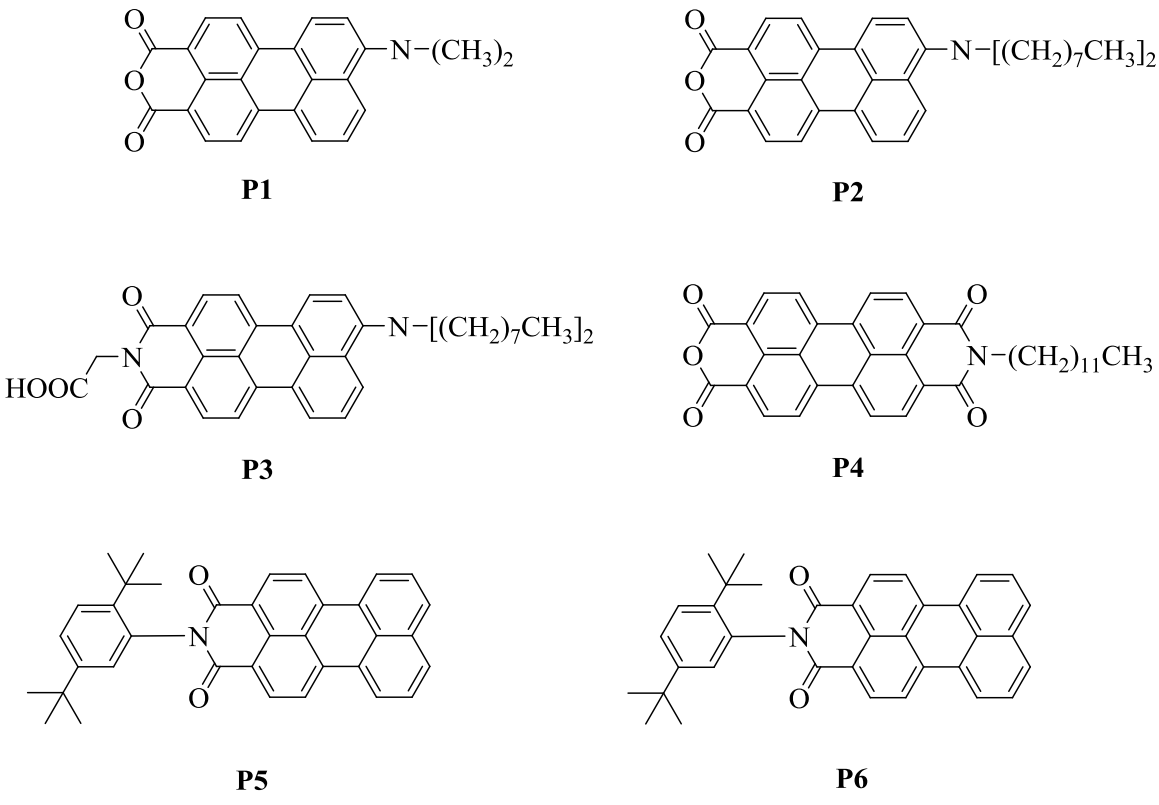
PMI-Br **PMI-R_2**

Şekil 1.11. PMI-Br bileşiğinin Suzuki Reaksiyonu ile sübstitüsyonu

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

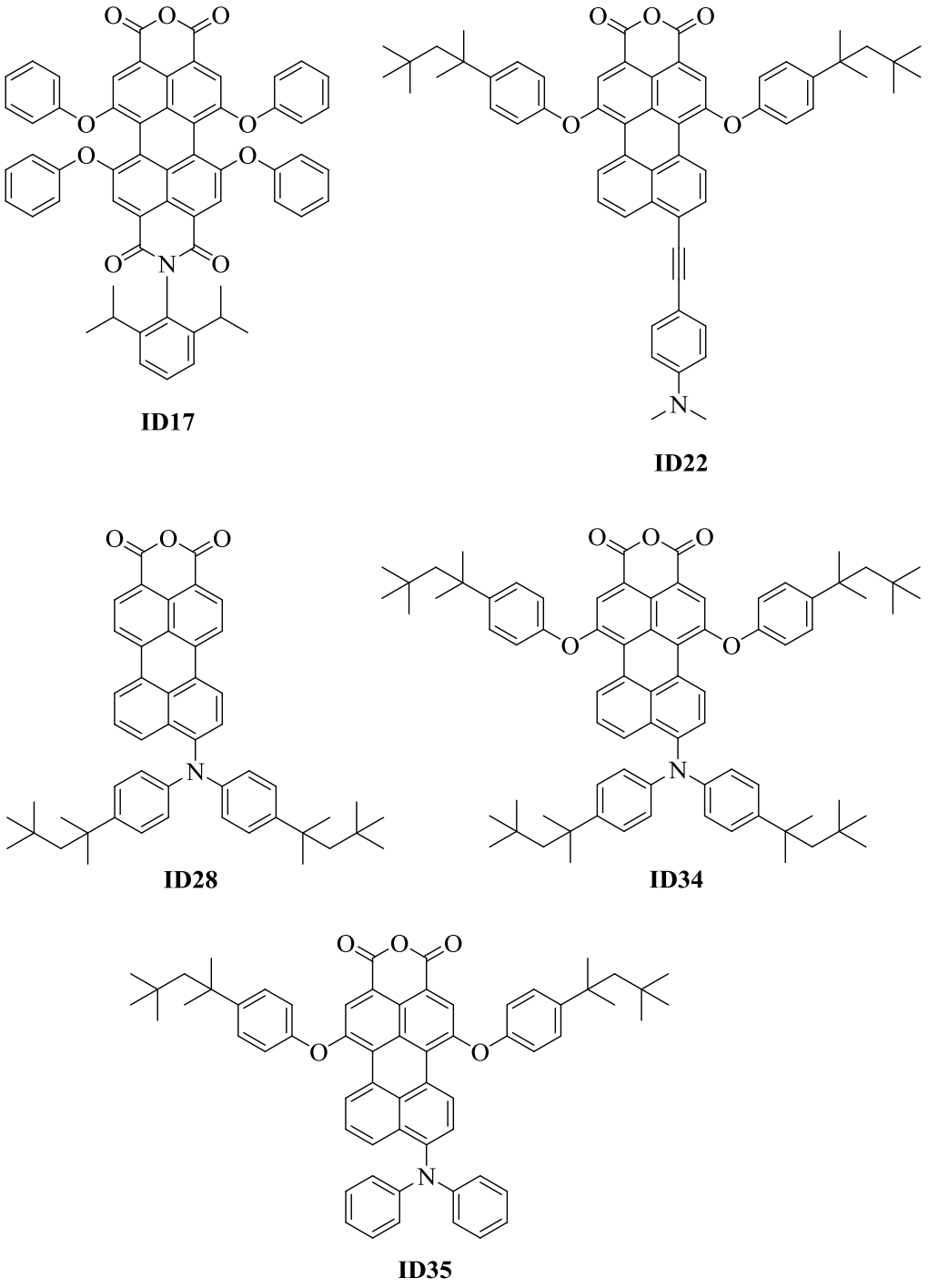
Perilen türevleri çok iyi kimyasal stabilitesi ve solma direnci nedeniyle çok uzun yıllardır endüstriyel pigment olarak kullanılmaktadır. Ayrıca bu boyalar görünür ışıkta (10^5 M^{-1} cm^{-1}) yüksek molar absorplama katsayısına sahiptir. Bu özellikler boya-duyarlı güneş pilleri uygulamaları için avantaj sağlamaktadır. Perilen yapısında veya N heteroatomunda yapılacak sübstitüent değişimleri ile boya-duyarlı güneş pilleri uygulaması için çok farklı renklerde perilen türevleri sentezlenebilir. (Hagfeldt, 2010)

Ferrere ve ark. (2002) N-(2,5-di-*tert*-bütilfenil)perilen-3,4-dikarboksiimit temelli foto-duyarlılaştırıcılar sentezlemişlerdir. Yeni duyarlılaştırıcılar TiO_2 yarı iletken tabakasına daha olumlu elektron aktarımı sağlamakta ve önceki duyarlılaştırıcılara, yani perilen tetrakarboksilik asit dianhidrit temelli bileşiklere oranla solar dönüşüm için daha iyi ışık absorpsiyon özellikleri göstermektedirler.



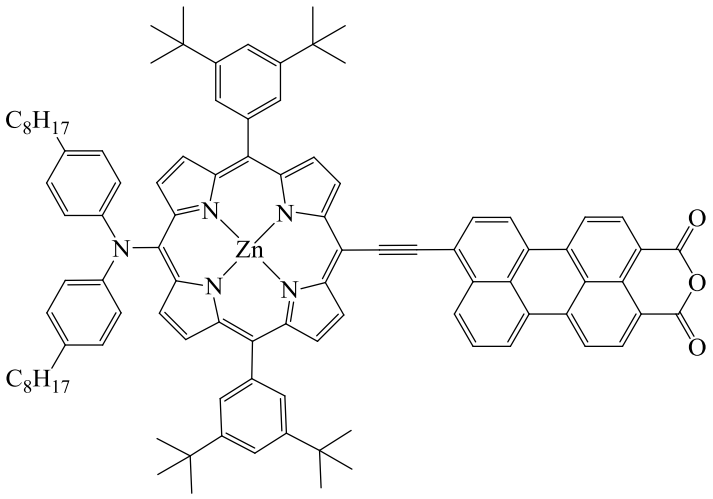
Şekil 2.1. Ferrere ve ark. (2002) sentezlemiş olduğu bileşikler

Edvinsson ve ark. (2007) yapmış olduğu çalışmada molekül içi yük transfer karakterli beş yeni perilen türevi sentezlemiştir. Molekül içi yük transfer karakteriyle farklı donör grupları arasındaki ilişki, elektro ve fotokimyasal özellikleri incelenmiştir. Harici kuantum verimliliği %70'in üzerinde ve güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştürme verimliliği yaklaşık %4 civarında ölçülmüştür.



Şekil 2.2. Edvinsson ve ark. (2007) sentezlemiş olduğu bileşikler

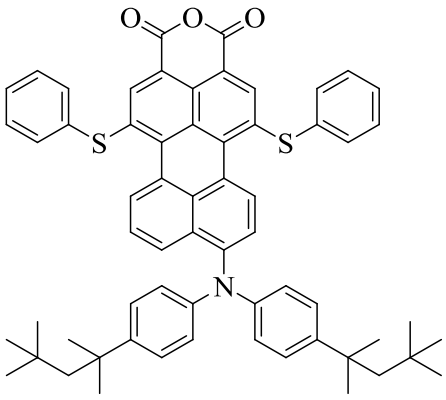
Diau ve ark. (2011) tarafından yapılan çalışmada ise, asetilen köprülü porfirin-perilen anhidrit ve porfirin-naftalik anhidrit türevi sentezlenmiş, porfirin ve perilen birimleri arasındaki elektron iletişimini konjuge asetilen köprüsü oldukça başarılı bir şekilde sağlamıştır. Perilen-porfirin türevinin **(4)** güneş pili verimi %1,8 olarak ölçülmüştür.



4

Şekil 2.3. Diau ve ark. (2011) sentezlemiş olduğu bileşik

Nazeeruddin ve ark. (2008) tarafından yapılan çalışmada sentezlenen bileşik **(5)** ise katı elektrolit ortamında (Spiro-MeOTAD) güneş pili ölçümlerinde %1,8'lik verim elde edilmiştir. Sıvı elektrolit çözücülerinin yüksek sıcaklıklarda buharlaşması araştırmacıları katı elektrolitli güneş pillerine yönlendirmiştir.



Şekil 2.4. Nazeeruddin ve ark. (2008) sentezlemiş olduğu bileşik

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Enstrümental ve Kimyasal Materyaller

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler; perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik dianhidrit, 2-etil-1-hekzilamin, 4-bromofenol, 4-bromo-2-florofenol, 4-bromo-2-metilfenol, 1-bromohekzan, tetrakis(trifenilfosfin)palladyum(0), trimetilborat, *n*-butil lityum, çinko asetat dihidrat, imidazol, organik çözücüler ve diğer kimyasallar Merck, Sigma-Aldrich ve Fluka şirketlerinden temin edildi. Ticari olan kimyasal maddeler ön saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanıldı. Organik çözücülerden tetrahidrofuran, metalik sodyum ve benzofenon ile etkileştirildikten sonra destillenerek kullanıldı. Reaksiyonlar, önceden silikajel ile kaplanmış tabakalar (Merck 60 Kieselgel F 254) kullanılarak UV lambası altında izlendi. Elde edilen ürünlerin bazıları silikajel (Merck 60 Kieselgel, 0,040-0,063 mm) üzerinden kolon kromatografisi uygulanarak saflaştırıldı.

Sentezlenen bileşiklerin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları Varian 400 MHz spektrometresinde $CDCl_3$ çözücüsü kullanılarak alındı NMR spektrumunda kimyasal kayma değerleri (δ) ppm cinsinden belirtildi.

3.2. Kimyasal Sentezler ve Karakterizasyon

Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerden bazıları literatürdeki metotlara göre hazırlandı, diğerleri ise daha önceki metotların uyarlanması ile elde edildi. Aşağıda bu çalışmada kullanılan **1-19** numaralı bileşiklerin genel sentez prosedürü verilmektedir.

3.2.1. 2-Metil-4-brom fenol (C1)

Bu bileşik Malkondu (2013) tarafından belirtilen metoda göre sentezlendi. 2-metil fenol (20,30 g, 28,80 mmol) asetik asit içerisinde çözüldü ve karışıma HBr (100 mL) ve DMSO (100mL) sırasıyla damlatılarak ilave edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra (1 saat) karışıma doygun $NaHCO_3$ çözeltisi (200 mL) yavaşça ilave edildi. Karışıma eter (200 mL) ilave edilerek fazlar ayrıldı. Sulu faz eter (2x50 mL) ile ekstrakte edildi. Birleştirilen organik faz doygun $NaHCO_3$ çözeltisiyle (4x50 mL) ve

sonra su (3x50 mL) ile yıkandı. Organik faz Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu, süzüldü ve çözücü uzaklaştırıldı. Geride kalan katı hekzandan kristallendirildi.



C1

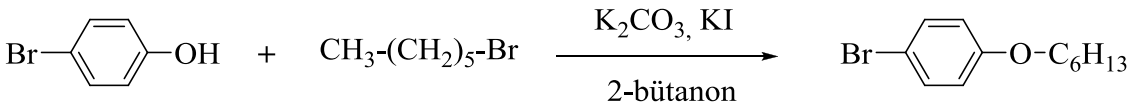
Verim : 24,30 g (% 70)

E.n. : 62-64 ^oC

^1H NMR (400 MHz, *$CDCl_3$)* δ: 7.24 (dd, J^4 = 2.47, J^5 =0.63 Hz, 1H, H_6), 7.16 (ddd, J^3 = 8.45, J^4 =2.47, J^5 =0.63 Hz, 1H, H_5), 6.64 (d, J^3 =8.45 Hz, 1H, H_3), 4.75 (s, 1H, OH), 2.21 (s, 3H, CH_3)

3.2.2. 1-Brom-4-hekziloksi benzen (6A)

Bu bileşik Malkondu (2013) tarafından belirtilen metoda göre sentezlendi. 500 mL hacmindeki bir balona 4-brom fenol (4,93 g, 28,50 mmol), K_2CO_3 (3,94 g, 28,50 mmol), KI (0,43 g, 2,60 mmol) ve 2-bütanon (75 mL) alınarak 1 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Sonra karışımın üzerine 1-bromo hekzan (4,27 g, 26,00 mmol) ilave edildi ve karışım 24 saat daha kaynatılarak karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım süzüldü. Süzüntünün çözücüsü düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Kalıntının üzerine kloroform (50 mL) ve su (50 mL) ilave edilerek fazlar ayrıldı. Organik faz %5' lik NaOH çözeltisi (3x50 mL) ile yıkandı. Organik faz Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu, süzüldü ve çözücü uzaklaştırıldı. Yağımsı madde silikajel üzerinden kolon kromatografisi ($CHCl_3$/Hekzan, 1/4) ile saflaştırıldı. Renksiz yağımsı bir ürün elde edildi.



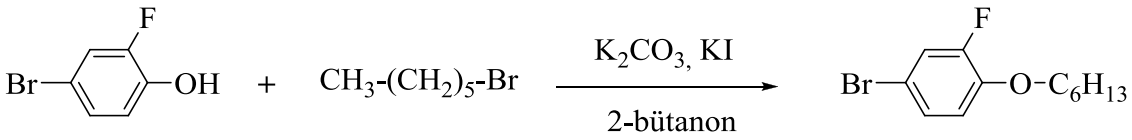
6A

Verim : 6,08 g (% 83)

^{1}H NMR (400 MHz, *CDCl$_3$)* δ: 7.35 (d, J^3 = 9.06 Hz, 2H, H_3), 6.77 (d, J^3 = 9.06 Hz, 2H, H_2), 3.90 (t, 2H, -O-CH_2-), 1.76 (p, 2H, -CH_2-), 1.39-1.51 (m, 2H, -CH_2-), 1.29-1.39 (m, 4H), 0.91 (t, Hz, 3H, CH_3).

3.2.3. 1-Brom-3-floro-4-hekziloksi benzen (6B)

Bu bileşik 1-brom-4-hekziloksi benzenin (**6A**) hazırlanması için belirtilen prosedüre göre sentezlendi. Deneyde kullanılan maddeler ve miktarları şu şekildedir: 2-flor-4-brom fenol (6,25 g, 32,70 mmol), K_2CO_3 (4,55 g, 32,70 mmol), KI (0,54 g, 3,27 mmol), 1-brom hekzan (5,95 g, 36,00 mmol) ve 2-bütanon (100 mL).



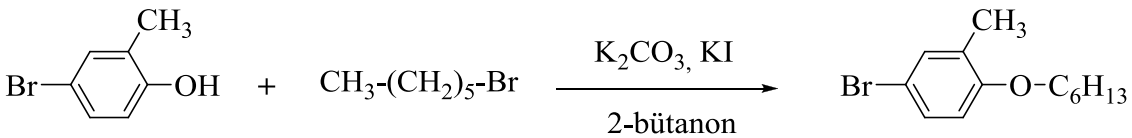
6B

Verim : 8,41 g (% 91)

^{1}H NMR (400 MHz, *CDCl$_3$)* δ: 7.20 (dd, J^3 = 10.57, J^4 = 2.36 Hz, 1H, H_3), 7.14 (ddd, J^3 = 8.75, J^4 = 2.36, J^4 = 1.59 Hz, 1H, H_5), 6.81 (t, J^3 = = 8.75 Hz, 1H, H_6), 3.97 (t, 1H, -O-CH_2-), 1.79 (p, 2H, -CH_2-), 1.38-1.53 (m, 2H, -CH_2-), 1.25-1.39 (m, 4H, , -CH_2-), 0.90 (t, 3H, , CH_3).

3.2.4. 1-Brom-3-metil-4-hekziloksi benzen (6C)

Bu bileşik 1-brom-4-hekziloksi benzenin (**6A**) hazırlanması için belirtilen metoda göre sentezlendi. Deneyde kullanılan maddeler ve miktarları şu şekildedir: 2-metil-4-brom fenol (6,36 g, 34,00 mmol), K_2CO_3 (4,70 g, 34,00 mmol), KI (0,56 g, 3,40 mmol), 1-brom hekzan (6,17 g, 37,33 mmol) ve 2-bütanon (100 mL).



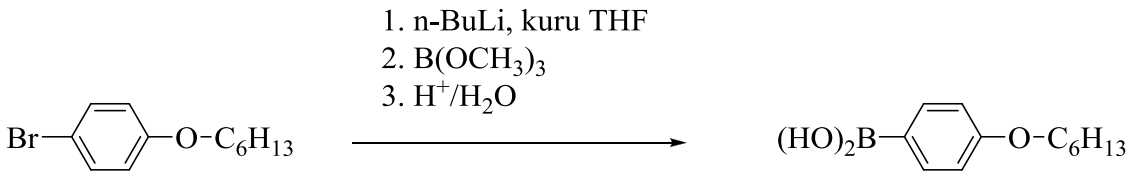
6C

Verim : 8,40 g (% 91)

^{1}H NMR (400 MHz, *CDCl$_3$)* δ: 7.23-7.26 (m, 1H, H_6), 7.22 (d, J^4 = 2.55 Hz, 1H, H_5), 6.66 (d, J^3 = 8.33 Hz, 1H, H_3), 3.92 (t, 2H, -O-CH_2-), 2.20 (s, 3H, Ar-CH_3), 1.79 (p, 2H, -CH_2-), 1.42-1.63 (m, 2H, -CH_2-), 1.29-1.42 (m, 4H, -CH_2-), 0.93 (t, 3H, CH_3).

3.2.5. 4-Hekziloksi benzen boronik asit (6A-BA)

Bu bileşik Malkondu (2013) tarafından belirtilen metoda göre sentezlendi. 250 mL hacmindeki üç boyunlu bir balona 1-brom-4-hekziloksi benzen (**6A**) (5,16 g, 20,00 mmol) ve kuru THF (75 mL) alınarak inert atmosfer (azot) altında, sıvı azot ve aseton karışımı ile -80 ^{o}C ye soğutuldu. Karışımın üzerine n-bütil lityumun hekzandaki çözeltisi (10,40 mL, 26,00 mmol) damlatılarak ilave edildi. Karışım aynı sıcaklıkta 3 saat boyunca karıştırıldı. Daha sonra üzerine trimetil borat (4,16 g, 40,00 mmol) damlatılarak ilave edildi ve karışım oda sıcaklığına gelinceye kadar karıştırıldı. Karışımın üzerine %20'lik HCl çözeltisi (40 mL) ilave edildi ve 3 saat boyunca karıştırıldı. Karışım eter (3x20 mL) ile ekstrakte edildi. Organik faz su (3x20 mL) ile yıkandı, Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu, süzüldü ve çözücü uzaklaştırıldı. Geride kalan katı n-hekzandan kristallendirildi.



6A **6A-BA**

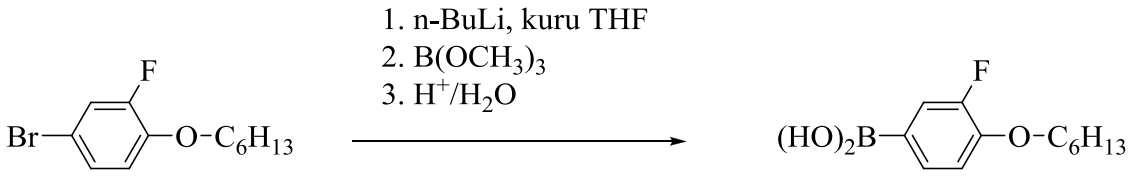
Verim : 3,03 g (% 68)

E.n. : 95,1-97,6 ^{o}C

^{1}H NMR (400 MHz, *CDCl$_3$)* δ: 8.15 (d, J^3 = 6.89 Hz, 2H, H_3, H_5), 7.00 (d, J^3 = 6.89 Hz, 2H, H_2, H_6), 4.03 (t, 2H, -O-CH_2-), 2.07-1.66 (m, 2H, -CH_2-), 1.56-1.44 (m, 2H, -CH_2-), 1.44-1.29 (m, 4H), 0.94 (t, 3H, CH_3).

3.2.6. 3-Floro-4-hekziloksi benzen boronik asit (6B-BA)

Bu bileşik 4-hekziloksi benzen boronik asidin (**6A-BA**) hazırlanması için belirtilen metoda göre sentezlendi. Deneyde kullanılan maddeler ve miktarları şu şekildedir: 1-brom-3-floro-4-hekziloksi benzen (**6B**) (4,13 g, 15,00 mmol), n-bütil lityum (7,80 mL, 19,50 mmol), trimetilborat (3,12 g, 30,00 mmol).



6B **6B-BA**

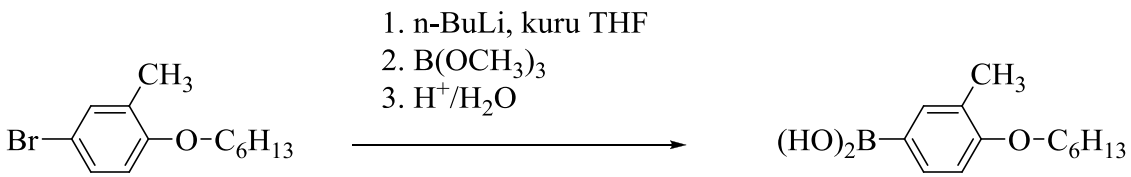
Verim : 1,59 g (% 44)

E.n. : 78,0-95,5 ^{o}C

^{1}H NMR (400 MHz, *DMSO-d_6)* δ: 8.03 (s, 2H, OH), 7.53-7.48 (m, 2H, H_2, H_5), 7.06 (t, 1H, H_6), 3.99 (t, 2H, -O-CH_2-), 1.80-1.52 (m, 2H, -CH_2-), 1.41-1.30 (m, 2H, -CH_2-), 1.29-1.18 (m, 4H), 0.83 (t, 3H, CH_3).

3.2.7. 3-Metil-4-hekziloksi benzen boronik asit (6C-BA)

Bu bileşik 4-hekziloksi benzen boronik asidin (**6A-BA**) hazırlanması için belirtilen metoda göre sentezlendi. Deneyde kullanılan maddeler ve miktarları şu şekildedir: 1-brom-3-metil-4-hekziloksi benzen (**6C**) (5,43 g, 20,00 mmol), n-bütil lityum (10,40 mL, 26,00 mmol), trimetilborat (4,16 g, 40,00 mmol).



6C **6C-BA**

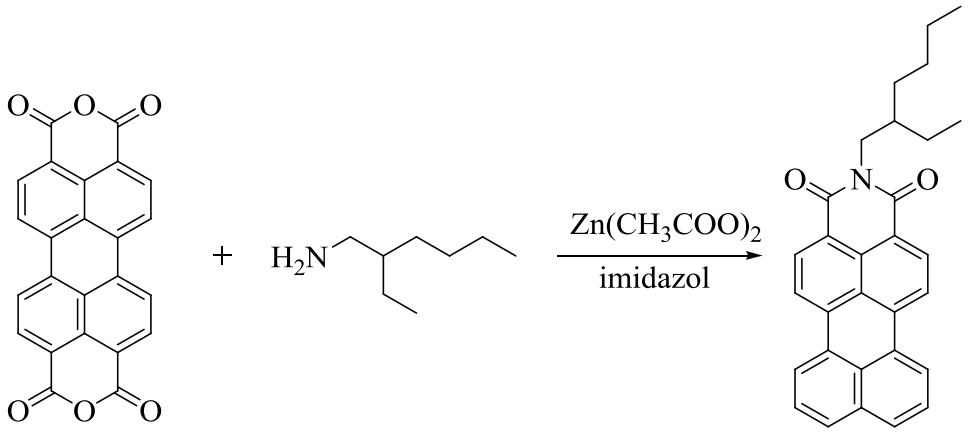
Verim : 3,45 g (% 73)

E.n. : 93,0-94,5 ^{o}C

^{1}H NMR (400 MHz, *$CDCl_3$)* δ: 8.06 (d, J^3 = 8.01, 1H, H_5), 7.98 (s, 1H, H_2), 6.92 (d, J^3 = 8.01, 1H, H_6), 4.05 (t, 2H, -O-CH_2-), 2.35 (s, 3H, -CH_3), 1.96-1.72 (m, 2H, -CH_2-), 1.60-1.47 (m, 2H, -CH_2-), 1.60-1.47 (m, 4H), 0.81 (t, 3H, CH_3).

3.2.8. N-(2-etilhekzil)perilen-3,4-dikarboksi imit (PMI)

Bu bileşik Langhals (1995) tarafından belirtilen yönteme göre sentezlendi. PDI (3,66 g, 9,34 mmol), 2-etilhekzilamin (1,05 g, 5,12 mmol), $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ (1,32 g, 6,02 mmol), imidazol (18,7 g, 275 mmol) ve su (48 mL) karışımı teflon bir kapta otoklava yerleştirildi. 190^{o}C'de 24 saat etüvde ısıtıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına geldikten sonra kloroform ile çözüldü. Çözünen kısımdan, fazla imidazol ve 2-etilhekzilamini uzaklaştırmak için su (3 x 30 mL) ile yıkandı. Organik faz Na_2SO_4 ile kurutuldu, süzüldü ve çözücü uzaklaştırıldı. Geride kalan madde silikajel üzerinden diklorometan kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.



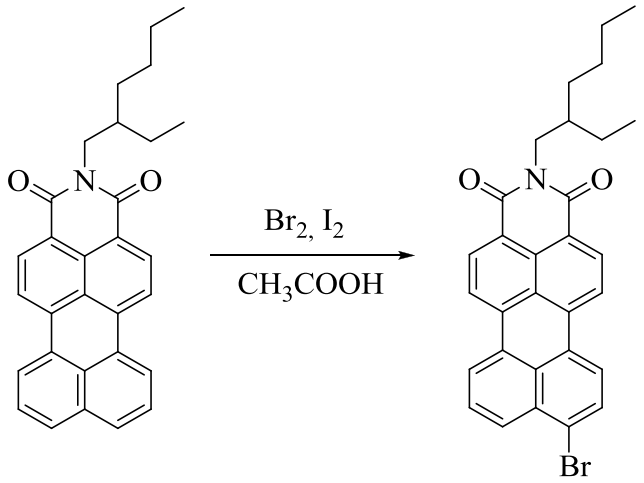
PDI **PMI**

Verim: 0,853 g (%21)

^{1}H-NMR (400 MHz *$CDCl_3$*) δ: 8.27 (d, J = 8.03 Hz, 2H), 8.09 (d, J = 7.19 Hz, 2H), 8.00 (d, J = 8.12 Hz, 2H), 7.73 (d, J = 8.16 Hz, 2H), 7.44 (t, J = 7.81, 7.81 Hz, 2H), 4.07 (dq, J = 12.87, 12.86, 12.86, 7.35 Hz, 2H), 0.95 (t, J = 7.44, 7.44 Hz, 3H), 0.90 (t, J = 7.06, 7.06 Hz, 3H), 1.35 (m, 9H)

3.2.9. N-(2-etilhekzil)-9-bromoperilen-3,4-dikarboksi imit (PMI-Br)

Bu bileşik Müllen (2006) tarafından belirtilen yönteme göre sentezlendi. PMI (0,217 g, 0,5 mmol) 50 ^{o}C'de asetik asit içerisinde bir saat süspanse edildi. I_2 (0,00635 g, 0,025 mmol) ve Br_2 (0,32 g, 2 mmol) ilave edilerek 4 saat daha karıştırıldı. Fazla Br_2, N_2 gazı geçirilerek uzaklaştırıldı. Aşırı metanol ilavesi ile ürün çöktürüldü. Tekrar bir gece karıştırılmaya bırakıldı. Süzülüp etüvde kurutuldu.



PMI **PMI-Br**

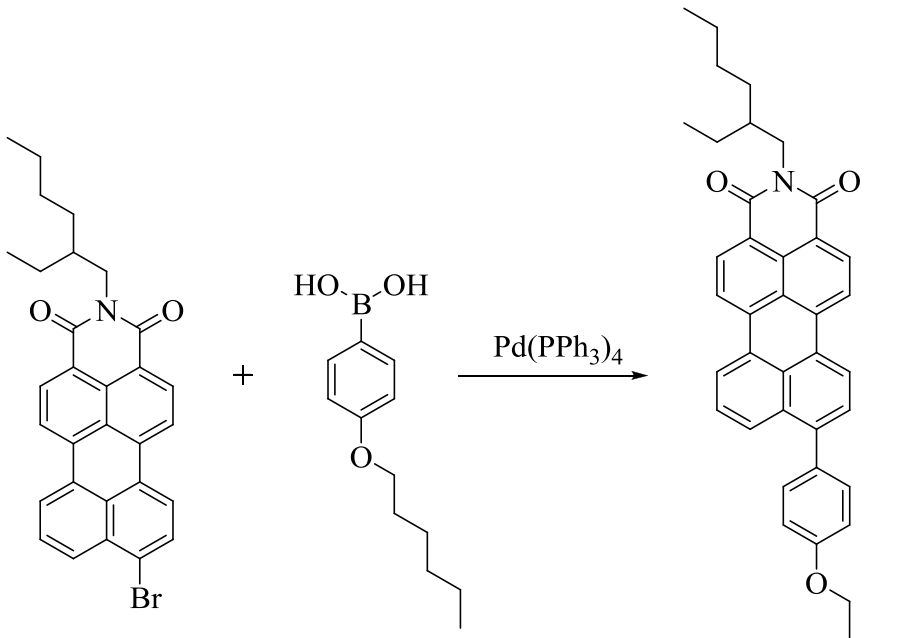
Verim: 0,238 g (%93)

^{1}H-NMR (400 MHz $CDCl_3$) δ: 8.24 (dd, J = 13.99, 8.01 Hz, 2H), 8.00 (d, J = 8.05 Hz, 2H), 7.93 (d, J = 8.06 Hz, 1H), 7.84 (d, J = 8.13 Hz, 1H), 7.71 (d, J = 8.29 Hz, 1H), 7.58 (d, J = 8.10 Hz, 1H), 7.43 (t, J = 7.98, 7.98 Hz, 1H), 4.06 (dq, J = 12.92, 12.92, 12.91, 7.29 Hz, 2H), 0.96 (t, J = 7.42, 7.42 Hz, 3H), 0.91 (t, J = 7.05, 7.05 Hz, 3H), 1.37 (m, 9H)

3.2.10. N-(2-etilhekzil)-9-(4-(hekziloksi)fenilperilen-3,4-dikarboksi imit (PMI-6A)

PMI-Br (0,049 g, 0,095 mmol), 6A-BA (0,032 g, 0,143 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (0,022 g, 0,019 mmol) ve K_2CO_3 (3,317 g, 1,434 mmol) azot atmosferi altında toluen:etanol:su (51:37:12) karışımında çözüldü. 90 ^{o}C'de 24 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına geldikten sonra diklormetan (3 x 20 mL) ile ekstrakte edildi. Organik faz

Na_2SO_4 ile kurutuldu, süzüldü ve çözücü uzaklaştırıldı. Geride kalan madde silikajel üzerinden diklorometan kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.



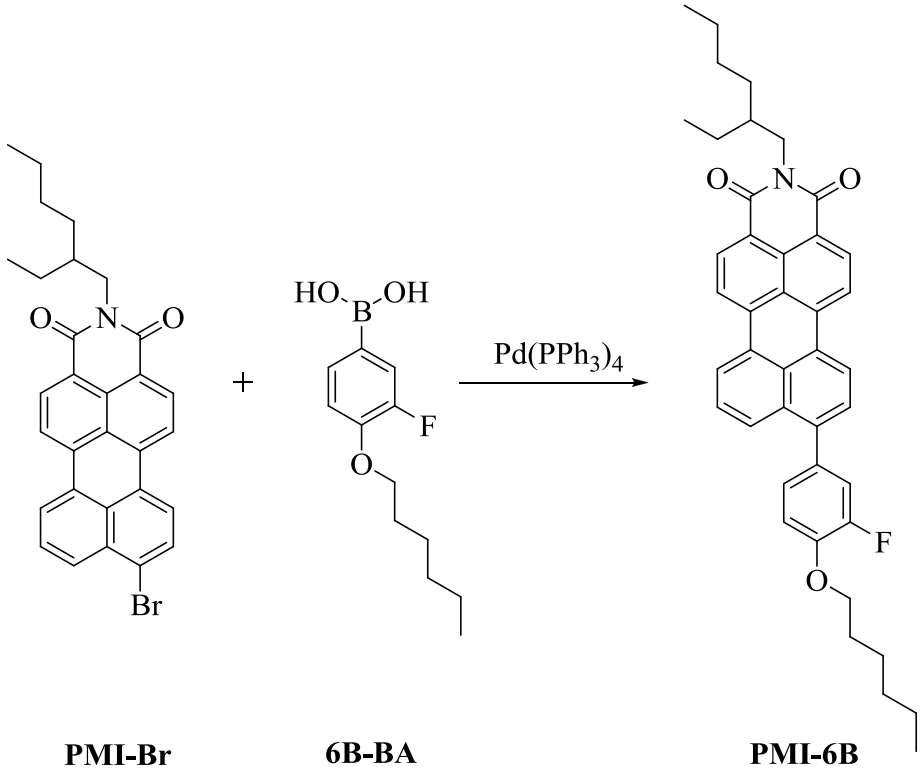
PMI-Br **6A-BA** **PMI-6A**

Verim: 0,048 g (%83)

^{1}H-NMR (400 MHz $CDCl_3$) δ: 8.25 (dd, J = 8.01, 4.58 Hz, 2H), 8.12 (t, J = 7.10, 7.10 Hz, 1H), 8.00 (d, J = 7.14 Hz, 2H), 7.95 (d, J = 13.97 Hz, 2H), 7.46 (d, J = 8.46 Hz, 2H), 7.43 (d, J = 7.90 Hz, 2H), 7.08 (d, J = 8.56 Hz, 2H), 4.08 (t, J = 6.51, 6.51 Hz, 2H), 4.03 (m, J = 6.51, 6.51 Hz, 2H), 1.97-1.81 (m, 3H), 1.59-1.48 (m, 2H), 0.94 (t, J = 7.39, 7.39 Hz, 3H), 0.90 (t, J = 7.01, 7.01 Hz, 3H), 1.45-1.20 (m, 12H)

3.2.11. N-(2-etilhekzil)-9-(3-floro-4-(hekziloksi)fenilperilen-3,4-dikarboksi imit (PMI-6B)

Bu bileşik **PMI-6A** için belirtilen yönteme göre sentezlendi. Deneyde kullanılan maddeler ve miktarları şu şekildedir, PMI-Br (0,049 g, 0,095 mmol), 6B-BA (0,034 g, 0,144 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (0,022 g, 0,019 mmol) ve K_2CO_3 (3,304 g, 1,434 mmol).



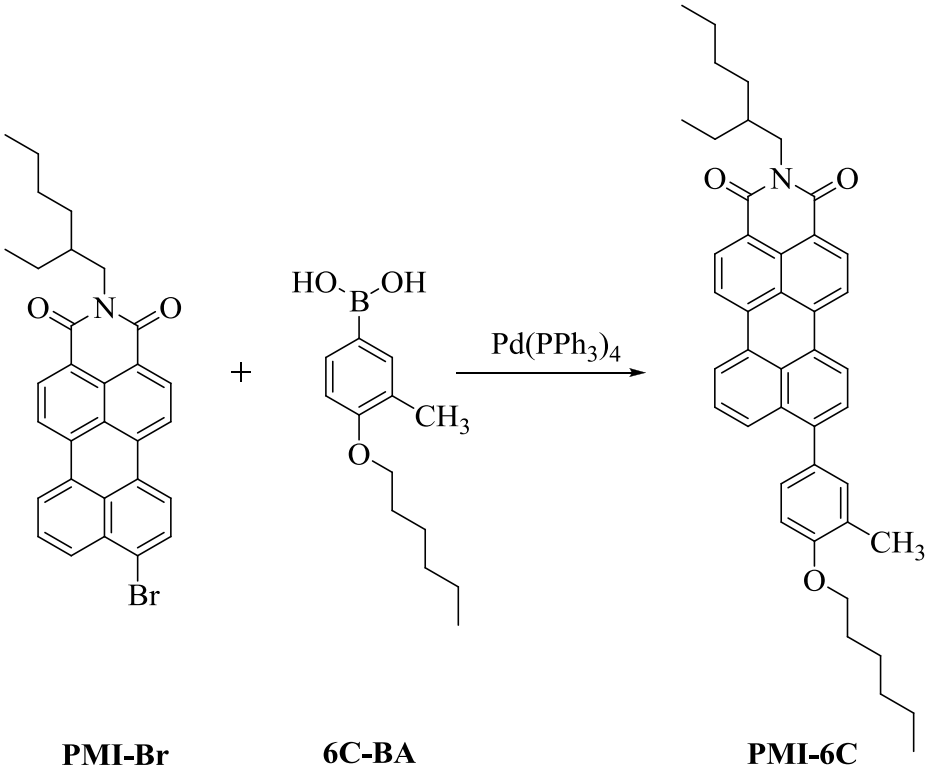
PMI-Br **6B-BA** **PMI-6B**

Verim: 0,045 g (%76)

^{1}H-NMR (400 MHz $CDCl_3$) δ: 8.24 (d, J = 8.01 Hz, 2H), 8.12 (d, J = 7.75 Hz, 2H), 7.90 (s, J = 8.38 Hz, 1H), 7.43 (dd, J = 15.14, 7.77 Hz, 2H), 7.31 (d, J = 2.09 Hz, 2H), 7.14 (t, J = 8.46, 8.46 Hz, 1H), 7.99 (d, J = 6.03 Hz, 2H), 4.15 (t, J = 6.62, 6.62 Hz, 2H), 4.02 (ddd, J = 19.54, 12.88, 7.30 Hz, 2H), 1.91 (qd, J = 13.02, 6.68, 6.68, 6.55 Hz, 3H), 1.54 (dd, J = 14.96, 7.31 Hz, 2H), 0.89 (t, 3H), 0.95 (t, 3H), 0.94 (t, 3H), 1.45-1.24 (m, 12H)

3.2.12. N-(2-etilhekzil)-9-(3-metil-4-(hekziloksi)fenilperilen-3,4-dikarboksi imit (PMI-6C)

Bu bileşik **PMI-6A** için belirtilen yönteme göre sentezlendi. Deneyde kullanılan maddeler ve miktarları şu şekildedir, PMI-Br (0,049 g, 0,095 mmol), 6C-BA (0,034 g, 0,145 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (0,022 g, 0,019 mmol) ve K_2CO_3 (3,302 g, 1,434 mmol).



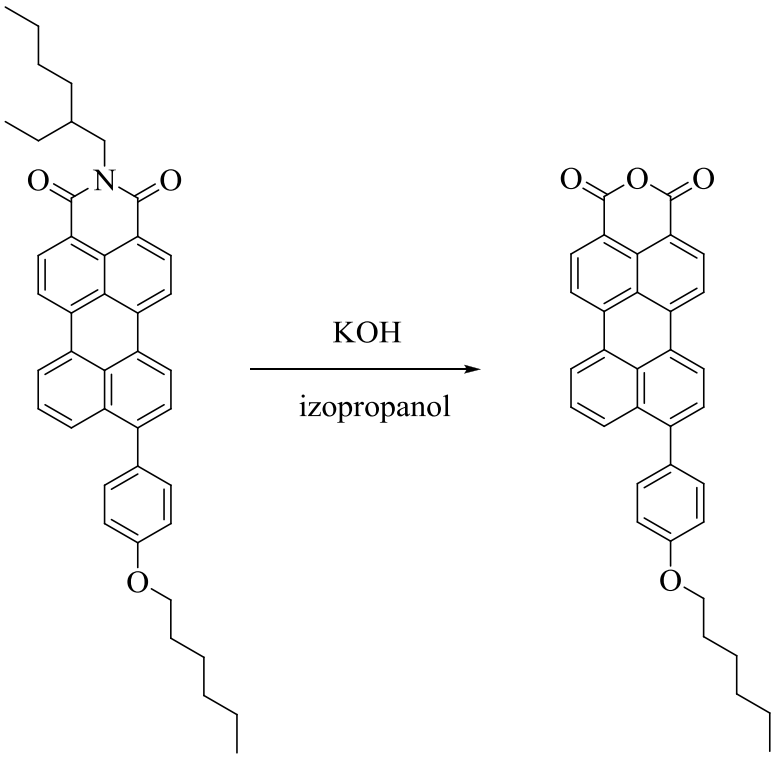
PMI-Br **6C-BA** **PMI-6C**

Verim: 0,048 g (%80)

^{1}H-NMR (400 MHz $CDCl_3$) δ: 8.25 (m, J = 8.40, 8.24, 3.06 Hz, 2H), 8.11 (dd, J = 7.63, 3.48 Hz, 2H), 8.03-7.89 (dd, 2H), 7.41 (t, J = 8.09, 8.09 Hz, 1H), 7.32 (d, J = 5.70 Hz, 2H), 6.98 (d, J = 8.92 Hz, 1H), 1.07-0.80 (m, 9H), 1.37 (m, J = 17.02, 10.16 Hz, 16H), 4.21-3.85 (m, 4H), 1.89 (m, J = 13.81, 6.83 Hz, 3H), 1.62 (s, 1H)

3.2.13. 9-(4-(hekziloksi)fenilperilen-3,4-dikarboksi anhidrit (PMA-6A)

PMI-6A (0,0305 g, 0,050 mmol) ve KOH (0,56 g, 10 mmol) izopropanol içerisinde çözülerek geri soğutucu altında 24 saat kaynatıldı. Oda sıcaklığına gelince HCl içine dökülerek çöktürüldü. Çöken madde süzülerek saf su ile yıkandı. Etüvde kurutulduktan sonra kalan madde silikajel üzerinden diklorometan kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.



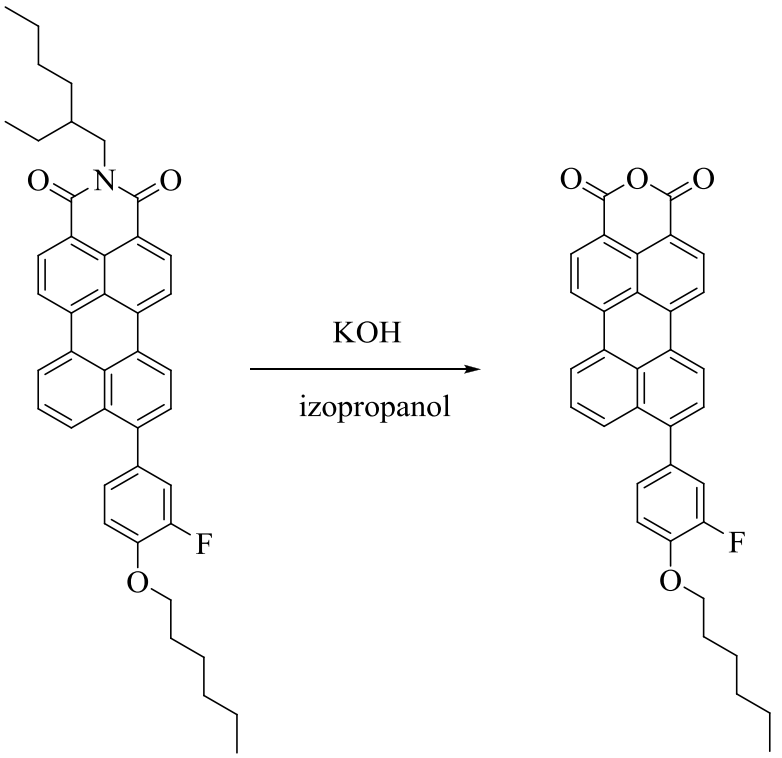
PMI-6A **PMA-6A**

Verim: 0,0207 g (%83)

^{1}H-NMR (400 MHz $CDCl_3$) δ: 8.43 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 8.37 (d, J = 5.5 Hz, 2H), 8.27 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 8.03 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.54 (t, J = 7.1 Hz, 2H), 7.40 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.02 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 4.14 (t, J = 14.7, 8.6 Hz, 2H), 1.85 – 1.71 (m, 3H), 1.41 – 1.27 (m, 8H).

3.2.14. 9-(3-floro-4-(hekziloksi)fenilperilen-3,4-dikarboksi anhidrit (PMA-6B)

Bu bileşik **PMA-6A** için belirtilen yönteme göre sentezlendi. Deneyde kullanılan maddeler ve miktarları şu şekildedir, PMI-6B (0,0314 g, 0,050 mmol) ve KOH (0,56 g, 10 mmol).



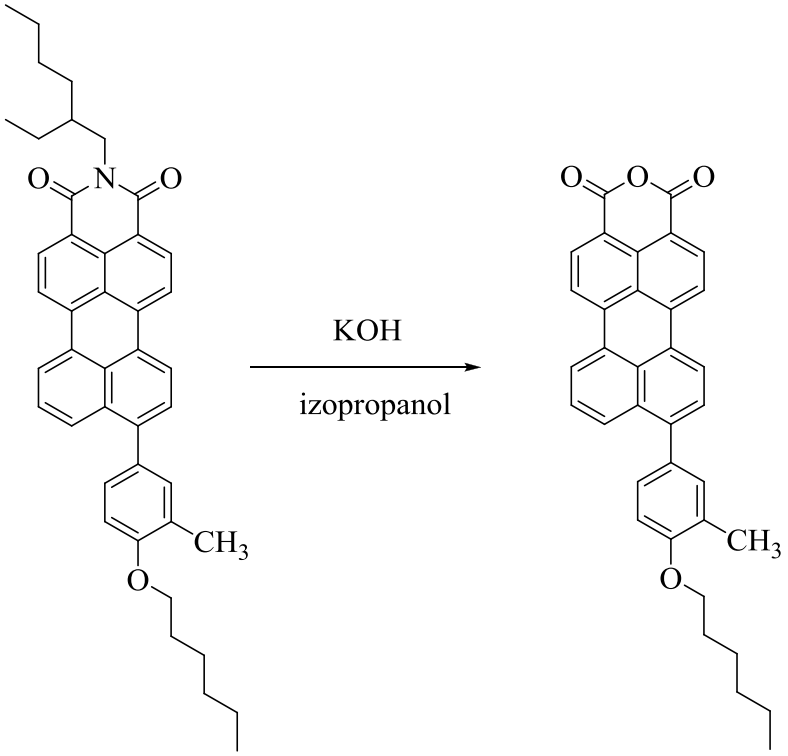
PMI-6B **PMA-6B**

Verim: 0,0206 g (%80)

^{1}H-NMR (400 MHz $CDCl_3$) δ: 8.48 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 8.40 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 8.34 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 8.00 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.68 – 7.59 (m, 1H), 7.60 – 7.48 (m, 2H), 7.46 (dd, J = 5.7, 3.2 Hz, 1H), 7.07 (t, J = 8.5 Hz, 1H), 4.08 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 1.89 – 1.76 (t, 3H), 1.33 (m, 8H).

3.2.15. 9-(3-metil-4-(hekziloksi)fenilperilen-3,4-dikarboksi anhidrit (PMA-6C)

Bu bileşik PMA-6A için belirtilen yönteme göre sentezlendi. Deneyde kullanılan maddeler ve miktarları şu şekildedir, PMI-6C (0,0312 g, 0,050 mmol) ve KOH (0,56 g, 10 mmol).



PMI-6C **PMA-6C**

Verim: 0,0223 g (%87)

^{1}H-NMR (400 MHz $CDCl_3$) δ: 8.41 (dd, J = 8.1, 3.5 Hz, 2H), 8.35 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 8.25 (dd, J = 8.3, 3.7 Hz, 2H), 8.05 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.53 (t, J = 7.7 Hz, 2H), 7.27 (d, J = 5.5 Hz, 2H), 6.92 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 4.01 (t, J = 6.4 Hz, 2H), 1.84 – 1.78 (m, 2H), 1.25 (m, 12H).

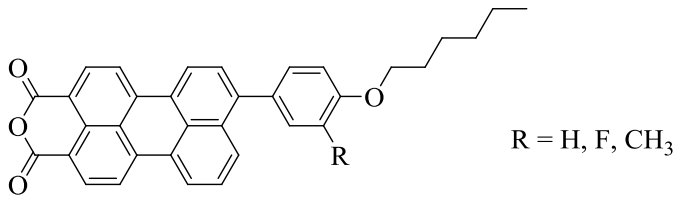
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında boya-duyarlı güneş pillerinde kullanmak amacıyla perilen temelli bileşikler sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin hazırlanmasındaki aşamalar, perilen türevinin dekarboksilasyonu ve bromlanması, hekziloksi gruplarının hazırlanması ve boronik asit türevlerine dönüştürülmesi, hazırlanan iki grubun Suzuki çapraz-kenetlenme reaksiyonu ile birbirine bağlanması ve son durumda imit yapısında olan bileşiklerin tekrar anhidrit yapısına geri dönüştürülmesidir.

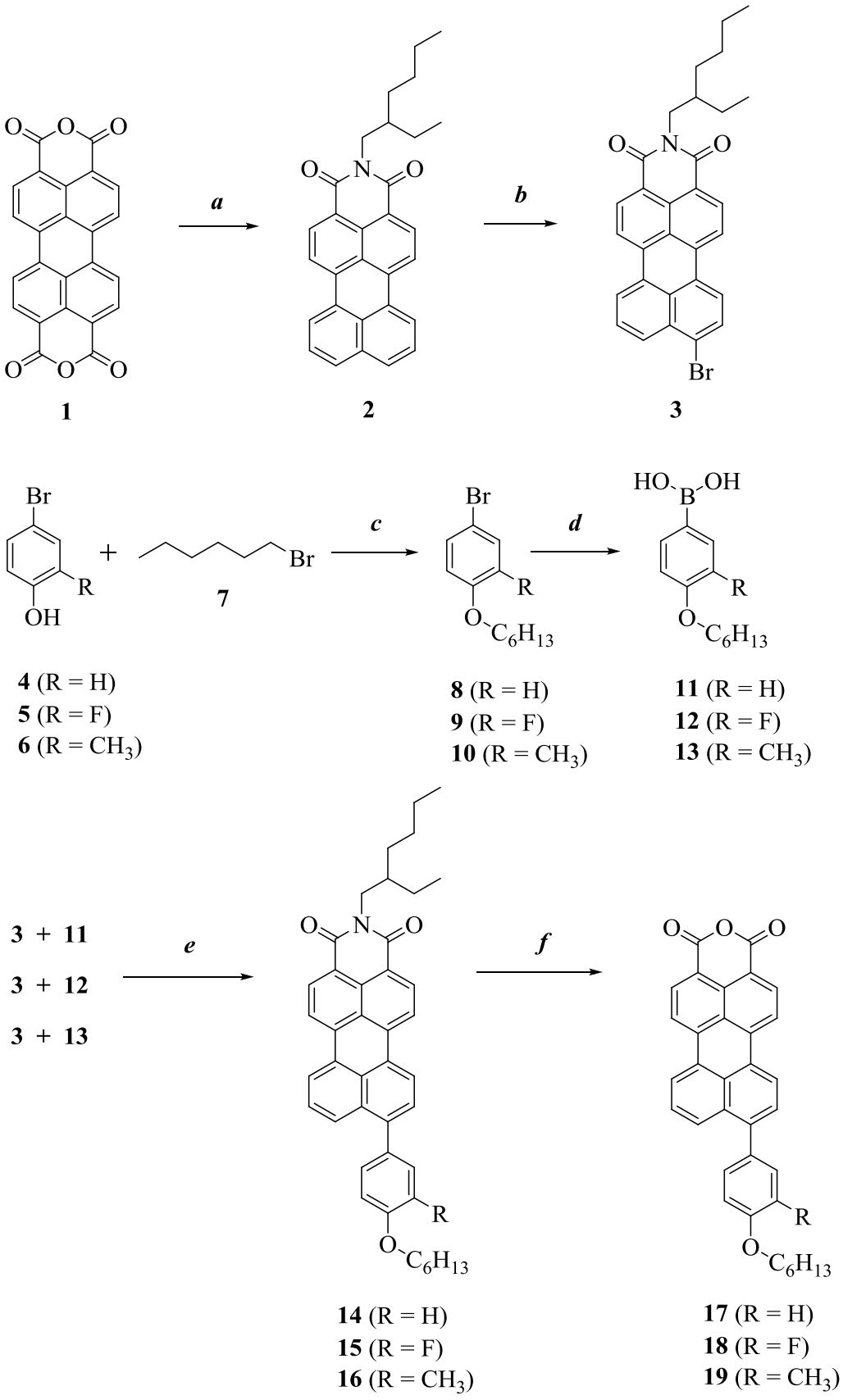
Perilen grubunun türevlendirilmesinde çıkış maddesi olarak perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik asit dianhidrit (PDA) kullanılmıştır. İlk basamakta otoklavda dekarboksilasyon ile PDA'in iki karboksili molekülden ayrılmış ve aynı reaksiyon ortamında 2-etil-1-hekzilamin ile imitleşme reaksiyonu gerçekleşerek N-(2-etilhekzil)perilen-3,4-dikarboksi imit (PMI) elde edilmiştir. İkinci basamakta perilen, 9 numaralı karbondan bromlanarak N-(2-etilhekzil)-9-bromoperilen-3,4-dikarboksi imit (PMI-Br) elde edilmiştir. Bu basamağın amacı, Suzuki çapraz-kenetlenme reaksiyonunda kullanılacak bromlu bileşiklerin eldesidir.

Hekziloksi grubunun türevlendirilmesinde çıkış maddeleri olarak 4-bromofenol, 2-floro-4-bromofenol, 2-metil-4-bromofenol kullanılmıştır. Bu maddelerin ilk basamakta 1-bromohekzan ile reaksiyonu sonucunda uzun alkil zincirli bileşikler (6A, 6B, 6C) elde edilmiştir. İkinci basamakta Suzuki reaksiyonu için boronik asit türevleri oluşturmak amacıyla, n-bütil lityum ve trimetil borat ile 6A, 6B ve 6C'nin boronik asitleri elde edilmiştir.

Elde edilen maddeler Suzuki çapraz-kenetlenme reaksiyonu için gerekli grupları içerdiğinden PMI-Br ve hekziloksi gruplu boronik asit türevleri (6A-BA, 6B-BA ve 6C-BA) $Pd(PPh_3)_4$ katalizörlüğünde reaksiyona girerek PMI yapısına 6A, 6B ve 6C yapıları bağlanmıştır. Daha sonra bu maddeler anhidrite dönüştürmek için hidroliz edilmiştir.



Şekil 4.1. Sentezlenen PMA türevleri



Şekil 4.2. Sentez şeması; a) $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$, imidazol b) I_2, Br_2, CH_3COOH c) KOH, 2-butanon d) n-BuLi, $B(OCH_3)_3$, THF e) $Pd(PPh_3)_4$, K_2CO_3, Toluen, f) KOH, i-PrOH

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sentezlenen bileşiklerdeki hekziloksi yapısı hacimli bir grup olduğundan dolayı perilen grubunun sık istiflenmesi sebebiyle meydana gelen çözünme problemini kısmen azaltmaktadır. Ayrıca bu grup elektron yoğunluğunu perilen grubunun üzerine doğru itmesi nedeniyle boya-duyarlı güneş pilinde daha iyi bir elektron akışı yapması beklenmektedir. Perilen molekülünün konjuge yapısı elektron akışını sağlamaktadır. Bileşikler anhidrit yapısı içermesi nedeniyle boya-duyarlı güneş pillerinde bulunan yarı iletken TiO_2 ile koordinasyon yapması muhtemel görünmektedir. Bu durum ise perilen türevli boyar maddenin nanopartikül TiO_2 yüzeyine daha iyi tutunarak yüzey alanının genişlemesine ve daha verimli bir enerji dönüşümüne sebep olması beklenmektedir.

Maddelerin imit halinin (PMI-6A-C), anhidrit haline (PMA-6A-C) oranla organik çözücülerde çözünürlüğünün daha fazla olduğu gözlemlendi. Konjuge perilen sistemine bağlı benzen halkası, metil grubu elektron çekici flor ile türevlendirildi. Flor bağlı bileşik PMA-6B'nin çözünürlüğünün diğer maddelere göre daha az olduğu gözlemlendi.

Boya-duyarlı güneş pilleri için tasarlanan bu maddelerin uygulamada iyi sonuçlar verebileceği düşünülmektedir. Günümüzde enerji ihtiyacının gün geçtikçe arttığı gerçeği göz önüne alınırsa, güneş enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynakları ile çalışan güneş pilleri endüstriyel ve bilimsel uygulamalarda önem arz etmektedir.

KAYNAKLAR

Becquerel, A. E., 1839, *Comt Rend. Academie d. Sciences*, 561.

Chapin D. M., Fuller C. S., and Pearson G. L., 1954, A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power, *J. App. Phys.*, 25, 676–677.

Diau, E.W.G., Yeh, C.Y., Lee, C.W., Lu, H. P., Reddy, N. M., Lee, H. W., 2011, Electronically coupled porphyrin-arene dyads for dye-sensitized solar cells, *Dyes and Pigments*, 91, 317-323

Edvinsson, T., Li, C., Pschirer, N., Schoneboom, J., Eickemeyer, F., Sens, R., Boschloo, G., Herrmann, A., Müllen, K., Hagfeldt, A., 2007, Intramolecular charge-transfer tuning of perylenes: spectroscopic features and performance in dye-sensitized solar cells, *J.Phys. Chem. C*, 111, 15137-15140.

Ferrere, S., and Gregg, B. A., 2002, New perylenes for dye sensitization of TiO_2, *New J. Chem.*, 26, 1155-1160.

Goetzberger, A., 2005, Photovoltaic solar energy generation, *Springer-Verlag*, Berlin – Heidelberg.

Hagfeldt, A., 2010, Dye-sensitized solar cells, *Chem. Rev.* 110, 6595-6663.

Herbst, W., and Hunger, K., 2004, Industrial organic pigments, *Wiley-VCH*, Verlag.

Krebs, F. C., 2008, Polymer photovoltaics: a practical approach, *SPIE*, Bellingham, Washington USA.

Kroeze, J. E., 2004, Photoinduced charge seperation in dye-sensitized films of smooth and nanocrystalline TiO_2, PhD Thesis, Technische Universiteit Delft.

Langhals, H., Feller, L., Polborn, K., 1995, Synthesis of perylene-3,4-dicarboxyimides – novel highly photostable fluorescent dyes, *Liebigs Ann*, 1229-1244.

Malkondu, S. 2013, Işık yayan diyotlar için yeni sıvı kristal bileşiklerinin sentezi ve optik özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi.

Müllen, K., Pisula, W., Kastler, M., Wasserfallen, D., Robertson, J. W. F., Nolde, F., Kohl, C., 2006, Pronounced supramolecular order in discostic donor-acceptor mixtures, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 819-823

NREL, 2014, *National Center for Photovoltaics*, http://www.nrel.gov/ncpv [Ziyaret Tarihi: 24 Nisan 2014].

Nazeeruddin, M. K., Li, C., Yum, J. H., Moon, S. J., Herrmann, A., Eickemeyer, F., Pschirer, N. G., Erk, P., Schöneboom, J., Müllen, K., Gratzel, M., 2008, An improved perylene sensitizer for solar cell applications, *ChemSusChem*, 615-618

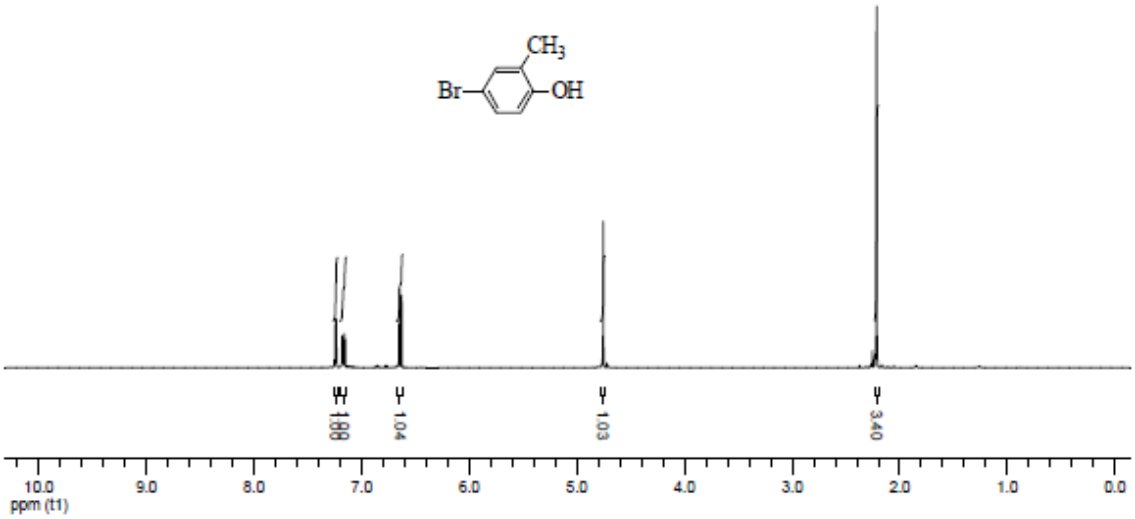
Ooyama, Y., and Harima. Y., 2009, Molecular designs and syntheses of organic dyes for dye-sensitized solar cells, *Eur. J. Org. Chem.*, 2903-2934

O'Regan B., and Gratzel M., 1991, A Low-cost, high-efficiency solar-cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films, *Nature*, 353, 737-740.

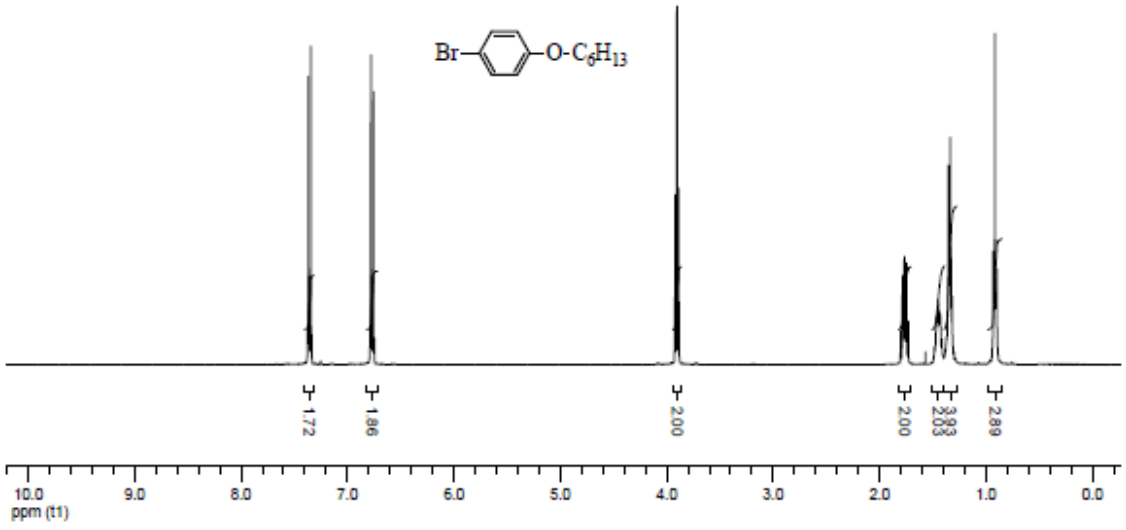
Peneva, K., 2008, Design, synthesis and application of ultrastable rylene dyes for fluorescent labeling of biomolecules, PhD Thesis, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz.

Tang, C.W., 1986, 2-Layer organic photovoltaic, *Appl. Phys. Lett.*, 48, 183–185.

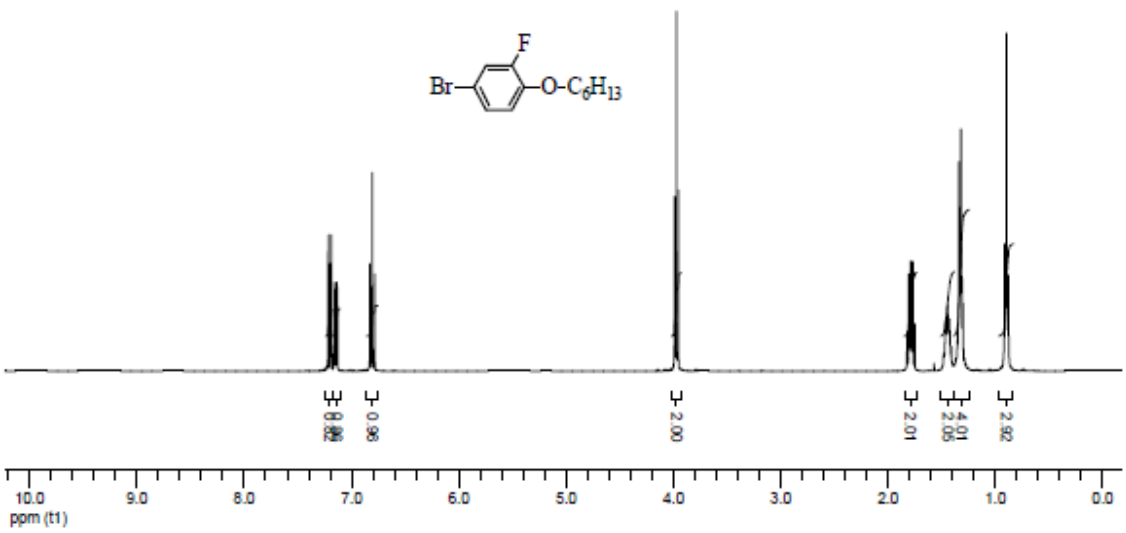
EKLER



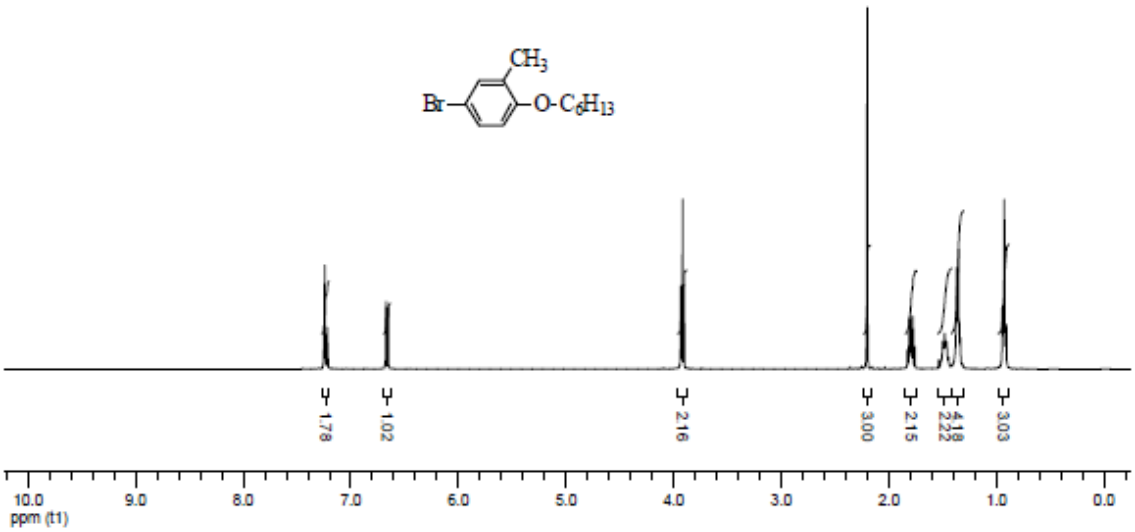
EK-1. 2-Metil-4-brom fenol'ün (**C1**) ^{1}H NMR spektrumu



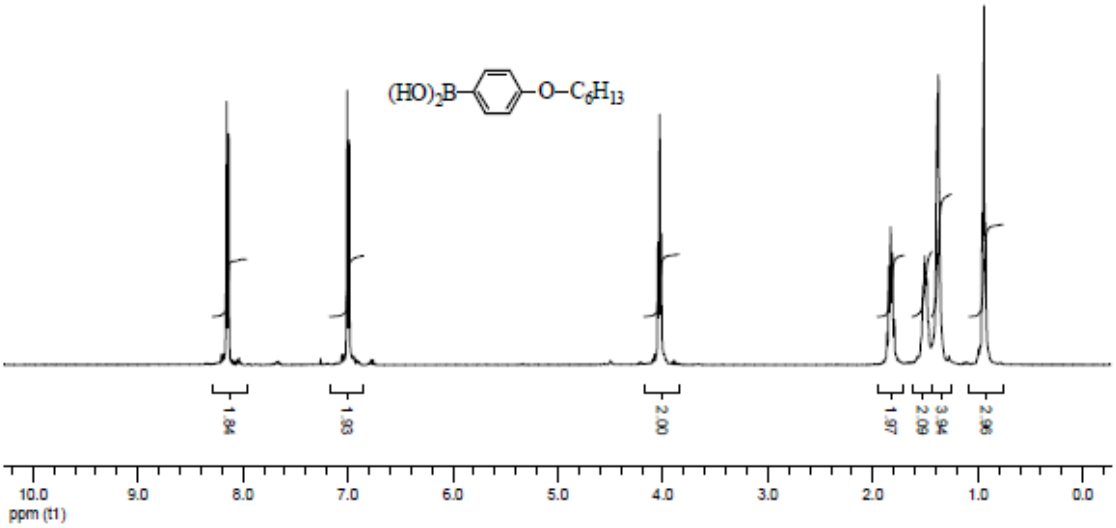
EK-2. 1-Brom-4-hekziloksi benzen'in (**6A**) ^{1}H NMR spektrumu



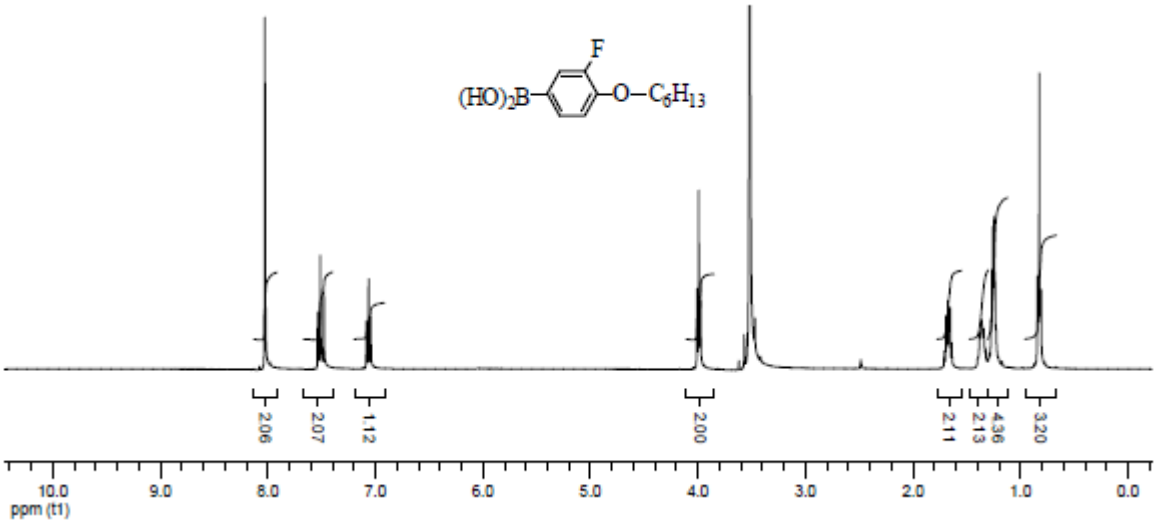
EK-3. 1-Brom-2-floro-4-hekziloksi benzen'in (**6B**) ^{1}H NMR spektrumu



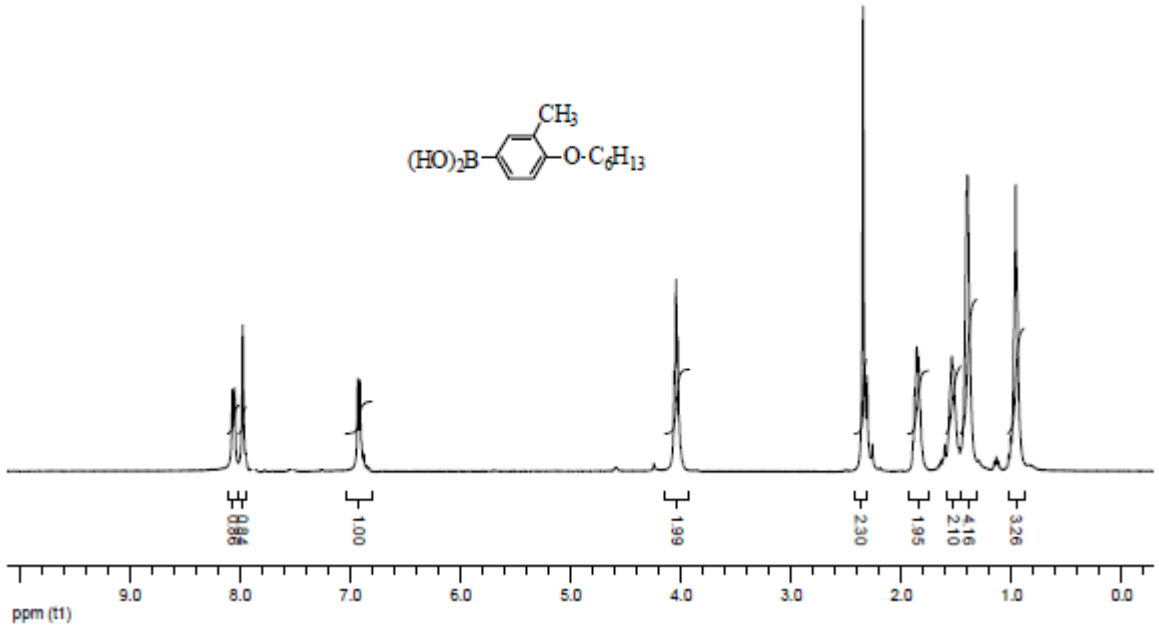
EK-4. 1-Brom-2-metil-4-hekziloksi benzen'in (**6C**) ^{1}H NMR spektrumu



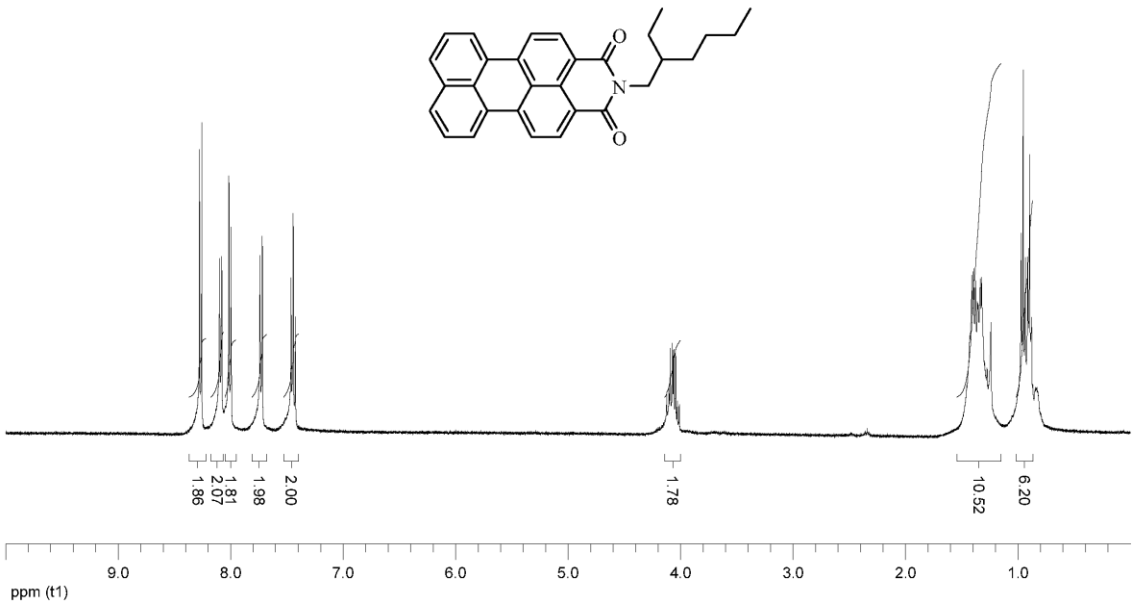
EK-5. 4-Hekziloksi benzen boronik asit'in (**6A-BA**) ^{1}H NMR spektrumu



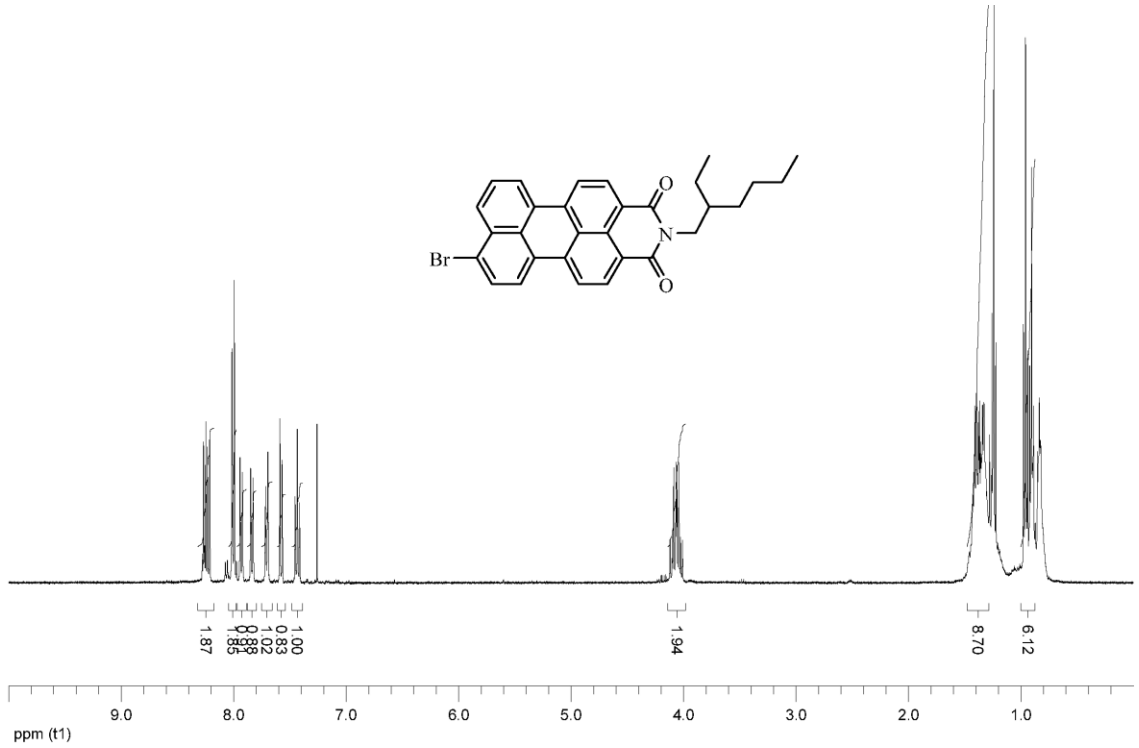
EK-6. 3-Floro-4-hekziloksi benzen boronik asit'in (**6B-BA**) ^{1}H NMR spektrumu



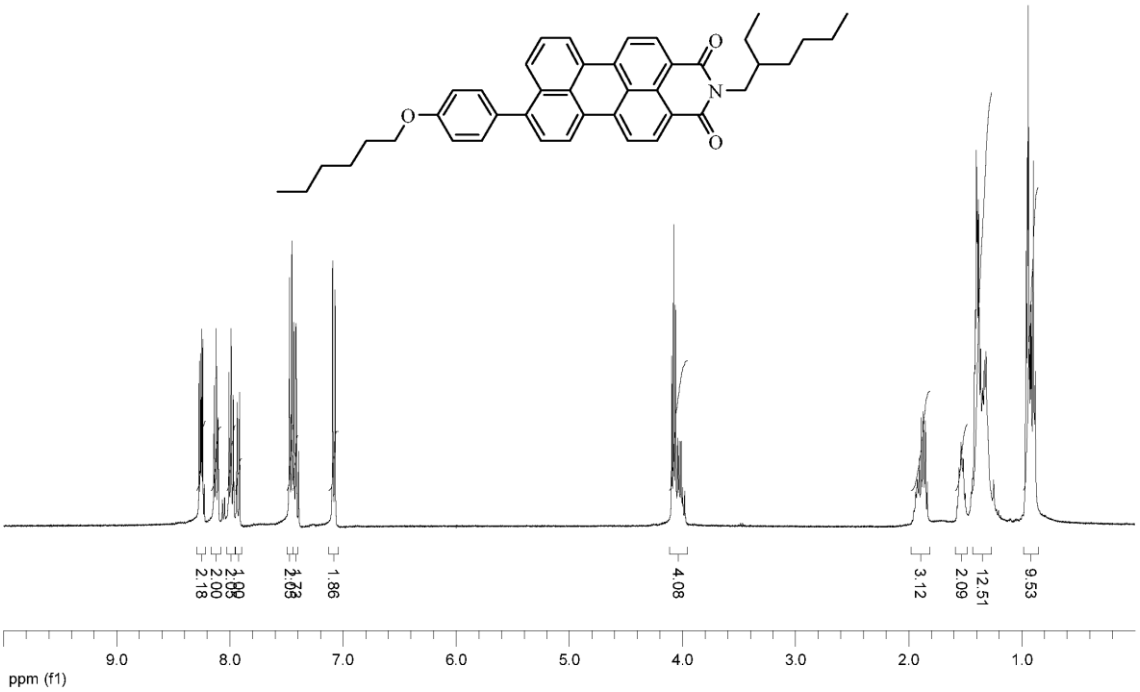
EK-7. 3-Metil-4-hekziloksi benzen boronik asit'in (**6C-BA**) ^{1}H NMR spektrumu



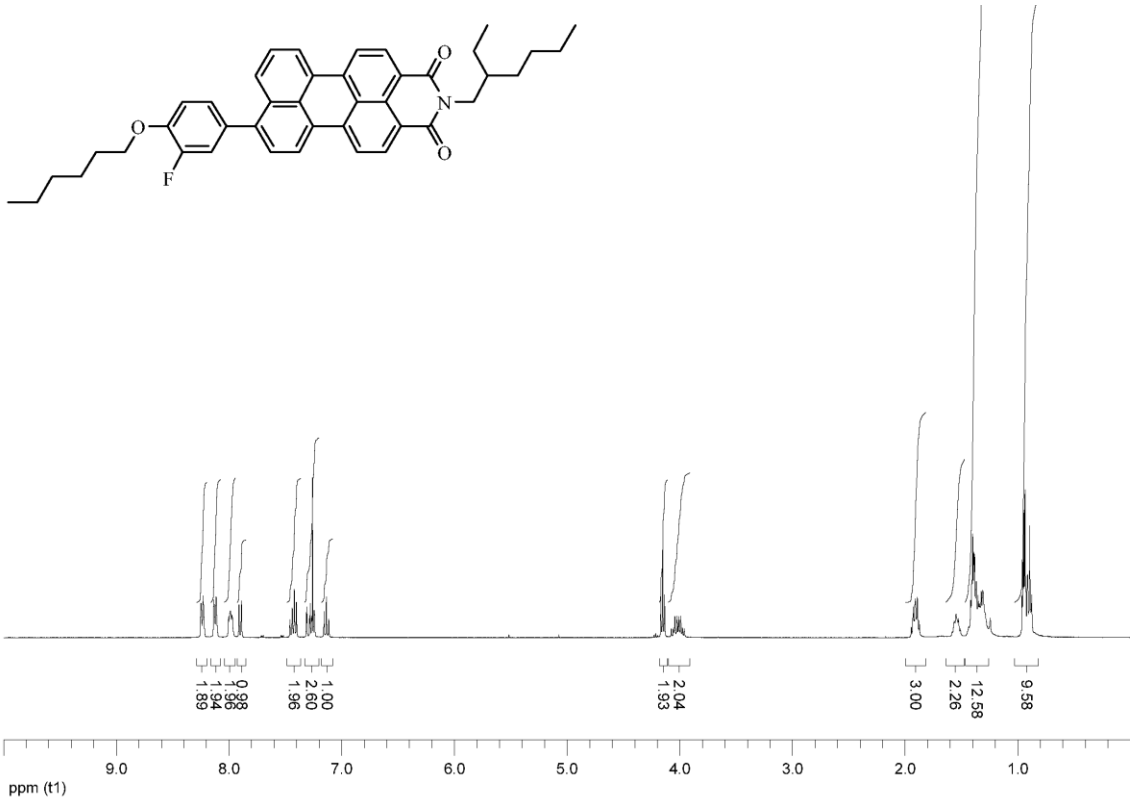
EK-8. N-(2-etilhekzil)perilen-3,4-dikarboksi imit'in (**PMI**) ^{1}H NMR spektrumu



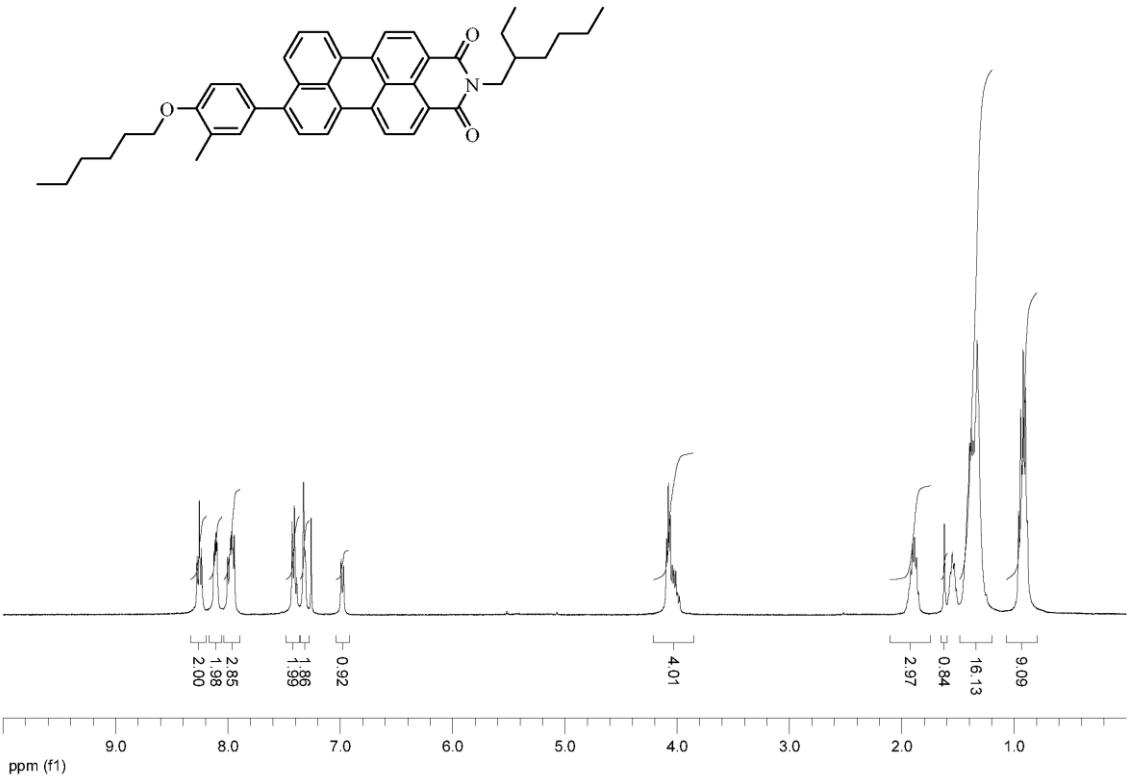
EK-9. N-(2-etilhekzil)-9-bromoperilen-3,4-dikarboksi imit'in (**PMI-Br**) ^{1}H NMR spektrumu



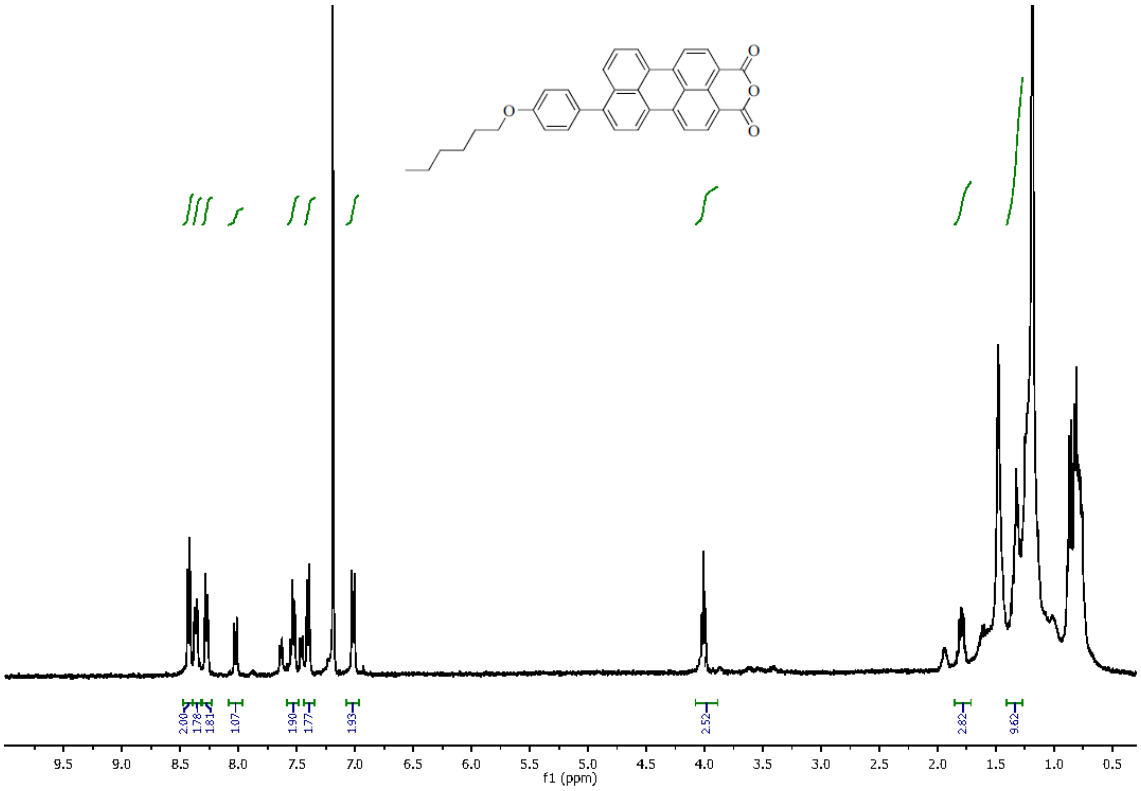
EK-10. N-(2-etilhekzil)-9-(4-(hekziloksi)fenilperilen-3,4-dikarboksi imit'in (**PMI-6A**) ^{1}H NMR spektrumu



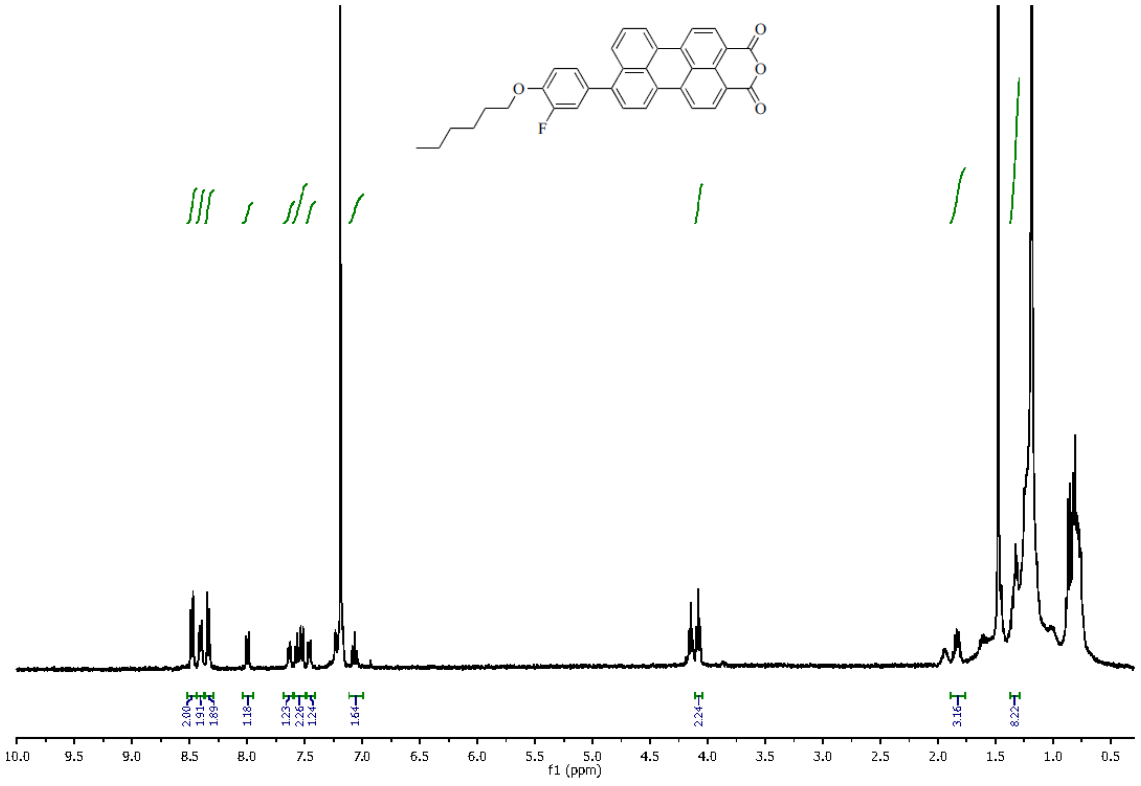
EK-11. N-(2-etilhekzil)-9-(3-floro-4-(hekziloksi)fenilperilen-3,4-dikarboksi imit'in (**PMI-6B**) ^{1}H NMR spektrumu



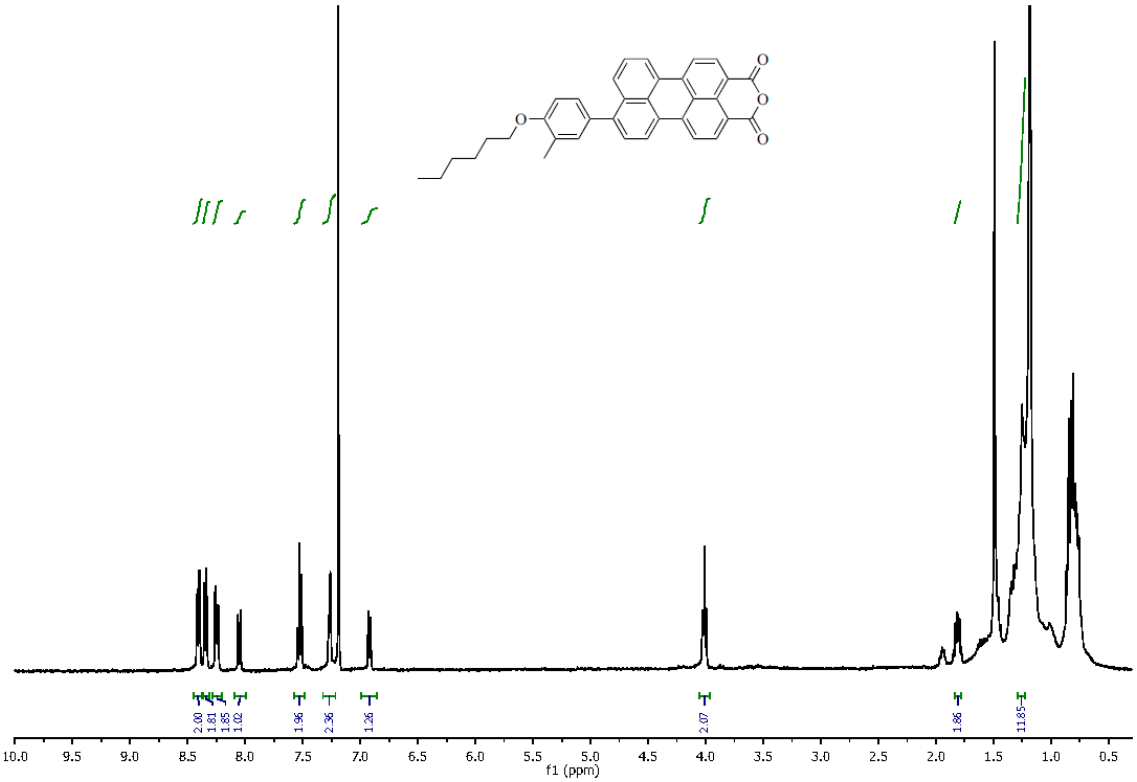
EK-12. N-(2-etilhekzil)-9-(3-metil-4-(hekziloksi)fenilperilen-3,4-dikarboksi imit'in (**PMI-6C**) ^{1}H NMR spektrumu



EK-13. 9-(4-(hekziloksi)fenilperilen-3,4-dikarboksi anhidrit'in (**PMA-6A**) ^{1}H NMR spektrumu



EK-14. 9-(3-floro-4-(hekziloksi)fenilperilen-3,4-dikarboksi anhidrit'in (**PMA-6B**) ^{1}H NMR spektrumu



EK-15. 9-(3-metil-4-(hekziloksi)fenilperilen-3,4-dikarboksi anhidrit'in (**PMA-6C**) ^{1}H NMR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	**:**	Özer IŞILAR
Uyruğu	**:**	T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi	**:**	Konya – 02.11.1987
Telefon	**:**	0 318 357 42 42
Faks	**:**	0 318 357 24 61
e-mail	**:**	ozerisilar@gmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	**Konya Lisesi**	**2004**
Üniversite	:	**Selçuk Üniv. Fen Fak. Kimya Bölümü**	**2010**
Yüksek Lisans	:	**Selçuk Üniv. Fen Bil. Enst. Kimya A.B.D.**	**-**
Doktora	:		

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**
2014 -	**Kırıkkale Üniv. Fen-Edb. Fak. Kimya Bölümü**	**Arş. Gör.**

UZMANLIK ALANI

Organik Kimya

YABANCI DİLLER

İngilizce