T.C.
TARSUS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

BOYA TEMELLİ GÜNEŞ HÜCRELERİ İÇİN BOR İÇEREN MAKRO HALKALI YENİ BİLEŞİKLERİN SENTEZLENMESİ

ŞİFA DOĞAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TARSUS-2022

T.C.
TARSUS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

BOYA TEMELLİ GÜNEŞ HÜCRELERİ İÇİN BOR İÇEREN MAKRO HALKALI YENİ BİLEŞİKLERİN SENTEZLENMESİ

ŞİFA DOĞAN

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi ERSAN HARPUTLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TARSUS - 2022

Tarsus Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürlüğüne;

Bu çalışma, jüri tarafından Enerji Sistemleri Mühendisliği Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Dr. Öğr. Üyesi Ersan HARPUTLU
(Danışman)

Üye: Prof. Dr. Mine İNCE OCAKOĞLU

Üye: Prof. Dr. Nadir DİZGE

Yukarıdaki Jüri kararı Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun …../…./2022 tarih ve ……../……..sayılı kararıyla onaylanmıştır.

ONAY
Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim elemanlarına ait olduklarını onaylarım.
…/…/2022

Prof. Dr. Osman Murat ÖZKENDİR
Enstitü Müdürü

NOT: Bu tezde kullanılan ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu'ndaki hükümlere tabidir.

ETİK BEYANI

Tarsus Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde ve ortaya çıkan sonuçlarda herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim. / / 2022

İMZA
Şifa DOĞAN

ÖZET

BOYA TEMELLİ GÜNEŞ HÜCRELERİ İÇİN BOR İÇEREN MAKRO HALKALI YENİ BİLEŞİKLERİN SENTEZLENMESİ

ŞİFA DOĞAN

Yüksek Lisans Tezi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Ersan HARPUTLU
Ocak 2022, 114 sayfa

Subftalosiyaninler (SubPc), merkezinde bor atomu bulunduran, sahip oldukları 3 izoindol ünitesinin ise merkezinde mevcut olan bor atomuna bağlı olmasıyla koni şeklini almış bileşiklerdir. SubPc'lerin yapısındaki 14π-elektron yapı içerisinde delokalize bir şekilde bulunur. SubPc'lerin merkezinde bulunan bor atomu yapının moleküler eksenini belirlediğinden dolayı diğer makro halkalı aromatik bileşiklerden farklı olarak düzlemsel değil koni şeklini almıştır. Yaygın düzlemsel aromatik bileşiklerden farklı olarak SubPc'lerin konik yapıları organik çözgenlerde kümeleşme (agregasyon) eğilimini engelemektedir. SubPc'lerin ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) spektrumunda, karakteristik iki şiddetli absorbsiyon bandı olan, Q (500-700 nm) ve Soret-B (300 nm) görülmektedir. SubPc'lerin absorbsiyon pikleri yapının periferal konumuna bağlanacak donör veya akseptör gruplar ile daha uzun dalga boyuna kaydırılabilir. Bu yüksek lisans tez çalışmasında yeni SubPc türevleri sentezlenmiş, fotofiziksel ve elektrokimyasal karakterizasyonları yapılarak, boya temelli güneş hücrelerinde güneş ışığından elektrik enerjisi üretim potansiyelleri incelenmiştir. Ayrıca, SubPc'lerin periferal konumuna bağlanan farklı grupların molekülün çözünürlüğüne, absorbsiyonuna ve HOMO-LUMO enerji seviyelerine etkileri araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Subftalosiyanin, Boya Temelli Güneş Pilleri, Fotosensör

ABSTRACT

NOVEL SUBPC DERIVATIVES: SYNTHESIS AND STUDY ON THE PERFORMANCE OF DYE SENSITIZED SOLAR CELLS

ŞİFA DOĞAN

Master Thesis, Department of Energy Systems Engineering

Supervisor: Asst. Prof. Ersan HARPUTLU

January 2022, 114 pages

Subphthalocyanines (SubPc) are compounds that have a boron atom in their center and have taken the shape of a cone with their 3 isoindole units attached to the boron atom present in the center. The 14π-electron in the structure of SubPc is found in a delocalized form in the structure. Since the boron atom in the center of SubPc determines the molecular axis of the structure, unlike other macrocyclic aromatic compounds, it takes the form of a cone rather than a planar. Unlike common planar aromatic compounds, the conical cells of SubPc prevent aggregation tendency in organic solvents. In the ultraviolet and visible light (UV-Vis) spectrum of SubPc, two characteristic intense absorption bands, Q (500-700 nm) and Soret-B (300 nm) are seen. The absorption peaks of SubPc can be shifted to longer wavelengths by donor or acceptor groups to be attached to the peripheral position of the structure. In this master's thesis study, the photophysical and electrochemical characterizations of synthesized, photophysical and electrochemical characterizations of new SubPc derivatives were investigated, and the potential for electric energy generation from sunlight in dye-based solar cells was investigated. In addition, the effects of different groups attached to the peripheral position of SubPc on the solubility, absorption and HOMO-LUMO energy levels of the molecule were investigated.

Keywords: Subphthalocyanine, Dye-Based Solar Cells, Photosensor

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezi olarak sunmuş olduğum bu çalışma (Proje No: 120Z674), TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir. Finansal katkılarından dolayı TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Bizleri her zaman güleryüzüyle selamlayan ve çalışmalarımızı takdir eden, daha iyi şartlarda çalışabilmemiz için desteklerini sunan Tarsus Üniversitesi Rektörü Sn. Prof. Dr. Orhan AYDIN'a teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim boyunca benden desteğini esirgemeyen, yaptığım bütün çalışmalarda her zaman daha titiz olmam için beni yönlendiren değerli danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Ersan HARPUTLU'ya bütün maddi ve manevi destekleri için teşekkür ederim.

Lisans eğitimimin başından beri tanıdığım; çalışma azmini, işine olan saygısını kendime örnek aldığım ve benim için bir hocadan fazlası olan 'Akademik Annem' Prof. Dr. Mine İNCE OCAKOĞLU'na bizi kendi ayakları üzerinde duran güçlü bireyler olarak yetiştirmeye çalıştığı için teşekkür ederim.

Sahip olduğu bilgi ve tecrübelerini bize aktaran ve en önemlisi en kötü anımızda yanımızda olup bizi güçlendiren kıymetli hocam Prof. Dr. Kasım OCAKOĞLU'na bize sunduğu bütün imkanlar için teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarına kendisiyle başladığım Dr. Öğr. Üyesi Abdulcelil YÜZER'e, sayısız soru ve görüşlerimi büyük bir sabırla dinlediği ve cevaplarıyla bana yol gösterdiği için teşekkür ederim.

Her gün aynı laboratuvar ortamını paylaştığım, her zaman bana güvendiklerini hissettiğim ve onların güveniyle daha da güçlendiğim, ailem gibi gördüğüm dostlarım Perihan Kübra DEMİRCİOĞLU, Buse SERT, Rıdvan KÜÇÜKOSMAN ve Çağrı Neşet ERGÜN'e teşekkür ederim.

Bütün eğitim hayatım boyunca aldığım her kararın arkasında, karşılaştığım her güçlüğün karşısında ve bütün güzel anlarımda yanımda olan elde ettiğim başarılara kocaman kalpleriyle ortak olan başta annem Makbule DOĞAN ve babam Faris DOĞAN olmak üzere kardeşleri olmaktan gurur duyduğum ablalarım Eylem ve Meltem'e; abilerim Ersin, Garip ve Mehmet Can'a teşekkür ederim.

anneme ve babama…

İÇİNDEKİLER

ÖZET……i
ABSTRACT……ii
ÖNSÖZ……iii
KISALTMALAR……....ix
TABLOLAR LİSTESİ……..xiii
ŞEKİLLER LİSTESİ. xix
GİRİŞ……...…1

BÖLÜM I

SUBFTALOSİYANİNLER

Sayfa

1.1. Subftalosiyanin……. 3
1.2. Simetrik ve Asimetrik Subftalosiyaninlerin Sentezi…… 4
1.3. Bor Bileşiklerinin Subftalosiyanin Sentezindeki Etkisi……... 5
1.3.1. Sıcaklığın SubPc Oluşumuna Etkisi……. 7
1.3.2. BCl_3'ün Mol Sayısının Etkisi ……..... 8
1.4. Subftalosiyaninlerin Reaktivitesi ……. 8
1.4.1. Periferal Reaktivite……..... 10
1.4.2. Aksiyal Reaktivit……..... 10
1.4.3. Halka Genişletme Reaksiyonu……. 11
1.5. SubPc'nin Mekanizması ……... 12
1.6. Karakterizasyon……..... 13
1.6.1. UV-Vis Spektroskopisi……..... 13
1.6.2. ^{1}H-NMR Spektroskopisi……..... 15
1.6.3.Kütle Spektometrisi……. 15
1.6.4. İnfrared (IR) Spektroskopisi ……..... 15
1.7. Subftalosiyaninlerin Redoks Özellikleri…….. 16
1.8. SubPc'lerin Fotofiziksel Özellikleri……. 17
1.9. SubPc'lerin Kovalent Bağlı Donör/Akseptör Konjugatları……... 17
1.9.1. SubPc'lerin Donör ve Akseptör Olarak Kullanımı…… 18
1.10. SubPc'lerin Uygulama Alanları…… 24

BÖLÜM II

ORGANİK GÜNEŞ HÜCRELERİ

2.1. Organik Güneş Hücreleri……... 29
2.1.1. Perovskit Güneş Hücreleri…… 30
2.1.2. Yığın Hetero-Eklemli (Bulk Heterojunction) Güneş Hücreleri……... 32
2.1.3. Düzlemsel Çift Katmanlı Güneş Hücreleri…….. 34
2.1.4. Boya Temelli Güneş Hücreleri……..... 35
2.1.4.1 Boya Temelli Güneş Hücrelerinde Verimi Etkileyen Parametreler……. 38
2.1.4.1.2. Organik Işık Absorblayıcılar (Fotosensörler)……... 39
2.2. Porfirinler…….. 41
2.3. Ftalosiyaninler……... 42

BÖLÜM III

YÖNTEM

3.1. Araştırmanın Amacı ve Önemi…….. 46
3.2. Kullanılan Kimyasallar ……. 47
3.3. Kullanılan Cihazlar ……. 48
3.4. Yöntem……..... 48
3.5.Subftalosiyanin Türevlerinin Sentezinde Kullanılan Başlangıç Maddelerinin Sentezi……. 51
3.5.1. Dikloro ftalonitril Sentezi (4)……. 51
3.5.1.1. 4 5- Dikloro Ftalikanhidrit (1) …..... 51
3.5.1.2. 4, 5-Dikloroftalimid (2)..... 51
3.5.1.3. 4, 5-Dikloroftalamid (3)…..... 52
3.5.1.4. 4, 5-Dikloroftalonitril (4) ……..... 52
3.5.2. 4,5-bis(2',6'-difenilbenzotiyol) Ftalonitril (8) Bileşiğinin sentezi …… 53
3.5.2.1. O-(2,6-difenilfenol) dimetilkarbamotiyoat (5) Bileşiğinin sentezi…... 53
3.5.2.2. S-(2,6-difenilfenil) dimetilkarbamotiyoat ……..... 54

3.5.2.3. 2,6-difeniltiyofenol (7) bileşiğinin sentezi 54
3.5.2.4. 4,5-bis(2',6'-difenilbenzotiyol) ftalonitril (8) Bileşiğinin sentezi……. 55
3.5.3. 4,5-bis(2',6'-diizopropilbenzotiyol) ftalonitril (12) Bileşiğinin sentezi…. 55
3.5.3.1. O-(2,6-diizopropilfenil) dimetilkarbamotiyoat (9) Bileşiğinin sentezi 56
3.5.3.2.S-(2,6-diizopropilfenil) dimetilkarbamotiyoat (10) Bileşiğinin sentezi 56
3.5.3.3. 2,6-diizopropiltiyofenol (11) Bileşiğinin sentezi…….. 56
3.5.3.4.4,5-bis(2',6'-diizopropilbenzotiyol) Ftalonitril (12)Bileşiğinin Sentezi 57
3.5.4. 4,5-bis (2,6- diizopropilfenol) ftalonitril (13) Bileşiğinin Sentezi……... 58
3.5.5. 4,5-bis (2,6- Difenilfenol) ftalonitril (14) Bileşiğinin Sentezi……. 58
3.5.6. 4-amino Ftalonitril Bileşiğinin Sentezi (15)……. 59
3.5.7. 4-iyodo Ftalonitril Bileşiğinin Sentezi (16)…….. 59
3.5.8. 4-etinil Benzoik Asit Bileşiğinin Sentezi (17)…….. 60
3.6. İyot Grubu İçeren Asimetrik Subftalosiyaninlerin Sentezi……. 61
3.6.1.4’-tert-butilfenol[(2-iyodo-9,10,16,17-tetra(2",6"-difeniltiyofenol)subftalosiyanin)] bor (III) (18) bileşiğinin sentezi……. 61
3.6.2.4’-tert-butilfenol[(2-iyodo-9,10,16,17-tetra(2",6"-diizopropiltiyofenol)subftalosiyanin)] bor (III) (19) bileşiğinin sentezi……. 64
3.6.3.4’-tert-butilfenol[(2-iyodo-9,10,16,17-tetra(2",6"difenilfenol)subftalosiyanin] bor (III) (20) bileşiğinin sentezi……... 66
3.6.4.4’-tert-butilfenol[(2-iyodo-9,10,16,17-tetra(2",6"-diizopropilfenol)subftalosiyanin] bor (III) (21) bileşiğinin sentezi……. 69
3.7. Karboksilik Asit İçeren Subftalosiyaninlerin Sentezi……. 71
3.7.1. SubPc 22: 4`-tert-butilfenol [2-(4``-etinilbenzoikasit)-9,10,16,17-tetra-difenilltiyofenol- subftalosiyanin] bor (III) (22)……..... 71
3.7.2.SubPc 23: 4`-tert-butilfenol [2-(4``-etinilbenzoikasit)-9,10,16,17-tetradiisopropiltiyofenol- subftalosiyanin] bor (III) (23)……. 74
3.7.3.4`-tert-butilfenol [2-(4``-etinilbenzoikasit)-9,10,16,17-tetra(difenilfenol)-subftalosiyanin] bor (III) (24)…….. 77
3.7.4.SubPc 25: 4`-tert-butilfenol [2-(4``-etinilbenzoikasit)-9,10,16,17-tetra(diisopropilfenol)- subftalosiyanin] bor (III) (25)…… 80

BÖLÜM IV

BULGULAR

4.1. Yeni Aromatik Bor Bileşikleri Üzerinde Yapılan Elektrokimyasal ve Optiksel Çalışmaları……. 84

4.2. SubPc Yapılarına Ait Enerji Diyagramının Çıkarılması……... 85

4.2.1. SubPc 22 Molekülü İçin Elde Edilen Floresans Uyarım Ve Emisyon Spektrumları…….. 85

4.2.2. SubPc 23 Molekülü İçin Elde Edilen Floresans Uyarım Ve Emisyon Spektrumları……... 85

4.2.3. SubPc 24 Molekülü İçin Elde Edilen Floresans Uyarım Ve Emisyon Spektrumları……..... 86

4.2.4. SubPc 25 Molekülü İçin Elde Edilen Floresans Uyarım Ve Emisyon Spektrumları…….. 86

4.2.5. SubPc Molekülleri İçin Maksimum Absorbans (Λmax. Abs), Emisyon (Λemisyon), E0-0 (Nm) Ve E0-0 (Ev) Değerlerinin Hesaplanması…….. 87

4.3. SubPc Türevlerinin HOMO-LUMO Sevilerini Belirlemek İçin Yapılan Elektrokimyasal Ölçümler 88

4.3.1. SubPc 22 Molekülünün Döngüsel Ve Osteryoung Kare Dalga (OSW) Voltamogramı ……..... 89

4.3.2. SubPc 23 Molekülünün Döngüsel Ve Osteryoung Kare Dalga (OSW) Voltamogramı ……... 90

4.3.3. SubPc 24 Molekülünün Döngüsel Ve Osteryoung Kare Dalga (OSW) Voltamogramı ……... 91

4.3.4. SubPc 25 Molekülünün Döngüsel Ve Osteryoung Kare Dalga (OSW) Voltamogramı ……..... 92

4.3.5. Ferrosen Eklenmiş SubPc 22 Molekülünün CV Voltamogram Eğrisinin Pik Şiddetlerinin Hesaplanması……. 93

4.4. SubPc Moleküllerine Ait Elektrokimyasal Verilerin Hesaplanması……..... 94

4.4.1 SubPc Moleküllerinin Enerji Band Diyagramı…… 95

4.5. Boya temelli güneş hücresi yapımı…….. 95

4.5.1. Kullanılan Kimyasallar ……. 96
4.5.2. Güneş Hücrelerinin Hazırlanması……... 96
4.5.3. FTO Elektrodlarının Ti- Nanoxide BL-SP (Block Layer) İle Muamelesi… 97
4.5.4. FTO Cam Yüzeylerinin TiO2 Pasta İle Kaplanması…… 97
4.5.5 Elektrodların Boya Çözeltisine Daldırılması ve Karşıt Elektrodların Hazırlanması…….. 98
4.5.6. Sıvı Elektrolit Kullanılarak Güneş Hücresi Yapımı……..... 99
4.6. Boya Duyarlı Güneş Hücresi Performansının Ölçülmesi……..... 100

SONUÇ ve ÖNERİLER..... 103
KAYNAKÇA..... 106
ÖZGEÇMİŞ ..... .113

KISALTMALAR

AFM: Atomik Kuvvet Mikroskobu

Ag/AgCl: Gümüş/Gümüş Klorür

AICIPc: Klor-alüminyumftalosiyaninlerin

BCl_3: Bor triklorür

BL: Blok tabaka

BODIPY: Bor Dipirrometen Boyaları

BrSubPc: Bromosubftalosiyanin

BSubPcs: Bor Subftalosiyaninler

BX_3: Bor Halojenür

C_{60}: Fulleren

CB: İletkenlik Bandı

CH_2CI_2 : Diklorometan

$CHCI_3$: Kloroform

Cl-BSubPc: Kloroboron Subftalosiyanin

CO_2: Karbon Dioksit

CuI: Bakır İyodür

CV: Döngüsel Voltmetri

D_{149}: İndolin Organik Boyası

DFT: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

DMF: Dimetil sülfoksit

DMPImI: 1-Bütil-3-Metilimidazolyum İyodit

DSSC: Boya Temelli Güneş Hücreleri

$E_{0\text{-}0}$: Sıfır-Sıfır Uyarma Enerjisi

EET: Uyarma Enerjisi Transferi

ETL: Elektron Taşıma Katmanı

EtOH: Etanol

Fc/Fc+: Ferrosen/Ferrosenyum

FF: Dolum Faktörü

FTIR: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

FTO: Flor Katkılı Kalay Oksit Kaplı Cam

GC: Camsı Karbon

H_2SO_4: Sülfürik Asit

HCl: Hidroklorik Asit

HOMO: En Yüksek Dolu Moleküler Orbital

I^-/I_3^- : İyodür/Triiyodat

I_2: İyodin

ITO İndiyum Kalay Oksit

I-V: Akım Voltaj

Jsc: Fotoakım

K_2CO_3: Potasyum Karbonat

KI: Potasyum İyodür

KOH: Potasyum Hidroksit

LiI: Lityum İyodür

LUMO: En Düşük Boş Moleküler Orbital

MALDI: Manyetik Destekli Lazer Desorpsiyon İyonizasyonu

MeOH: Metanol

MPc: Metalli Ftalosiyanin

Na_2SO_4: Sodyum Sülfat

NaH: Sodyum Hidrür

[(n-Bu)4N]PF6 (TBAHP)]: Tetra-n-Bütil Amonyum Hekzaflorofosfat

NHE: Normal Hidrojen Elektrot

NMR: Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi

nT-SubPc: Tiyofen-Subftalosiyanin

OLED: Organik Işık Yayan Diyotlarda

OPV: Organik Fotovoltaik Hücrelerde

OSW: Osteryoung Kare Dalga voltamogramı

Pc: Ftalosiyanin

PC71BM: [6,6]-Fenil C71 Butirik Asit Metil Ester

PCS: Perovskit Temelli Güneş Hücresi

$Pd(PPh_3)_2Cl_2$: Bis(trifenilfosfin)Paladyum (II) Diklorür

PDI: Perilen Diimid

PDT: Fotodinamik Terapi

PEDOT: Poli (3,4- Etilendioksitiyofen)

PID_2: Poli-3-Oksotieno[3,4-D]İzotiyazol-1,1-Dioksit/Benzoditiyofen

Pt: Platin Tel

PTB7: Politieno[3,4-B]-Tiyofen/Benzoditiyofen

SnO_2: Kalay Oksit

SubPc: Subftalosiyaninler

tBP: 4-Tert-Bütilpiridin

TEA: Trietilamin

THF: Tetrahidrofuran

TiO_2: Titanyum dioksit

Voc: Açık Devre Gerilimi

ZnO: Çinko Oksit

α-6T: Tiyofen Türevi

η: Verim

TABLOLAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 1.1. Sıcaklığın SubPc Oluşumuna Etkisi……..	7
Tablo 1.2. BCI3'ün Mol Sayısının SubPc Oluşumuna Etkisi.…….	8
Tablo 1.3. SubPc'lerin Periferal Konumlarına İlişkin Tepki……..	10
Tablo 1.4. Bazı Subftalosiyaninlerin Q Band-Λmax Karşılaştırılması.……	14
Tablo 1.5. Bazı Subftalosiyaninlerin Redoks Potansiyelleri…….	16
Tablo 4.1. SubPc Molekülleri İçin Maksimum Absorbans (λmax. abs), Emisyon (λemisyon), E0-0 (nm) ve E0-0 (eV) Değerleri……..	87
Tablo 4.2. SubPc Moleküllerine Ait Elektrokimyasal Veriler…….	94
Tablo 4.3. Boya Temelli Güneş Hücresi Yapımında Kullanılan Kimyasallar….	96
Tablo 4.4. TiO_2 Pasta İçin Standart Tavlama Profili……	98
Tablo 4.5. N719 Molekülünün 100 mW/cm^2 Işınım Ve AM 1.5 Güneş Işığı Simulatörü Altındaki I-V Ölçüm Sonuçları Ve Verimleri……..	101
Tablo 4.6. SubPc 24 ve SubPc 25 Moleküllerinin 100 mW/cm^2 Işınım Ve AM 1.5 Güneş Işığı Simulatörü Altındaki I-V Ölçüm Sonuçları Ve Verimleri……..	102

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1 Subftalosiyaninlerin moleküler yapısı ve 3 boyutlu gösterimi…….	4
Şekil 1.2. Simetrik mono substitüentli subftalosiyaninlerin sentezi, C1 ve C3 regioizomerlerin moleküler yapısı……..	4
Şekil 1.3. Asimetrik subftalosiyanin sentezi ve elde edilen 4 farklı simetrik ve asimetrik subftalosiyanin (A_3, A_2B, AB_2 ve B_3) moleküler yapısı.…….	5
Şekil 1.4. SubPc Sentezi……	6
Şekil 1.5. Subftalosiyaninlerin Kimyasal Reaktivitesinin Olduğu Konumlar.……	9

Şekil 1.6. Subftalosiyaninlerin Kimyasal Reaktivitesinin Olduğu Konumların Şematik Gösterimi……... 9
Şekil 1.7. SubPc'nin Aksiyal Reaktivitesi……... 10
Şekil 1.8. SubPc'den Pc'ye Halka Genişletme Reaksiyonu …… 11
Şekil 1.9. SubPc Oluşum Mekanizmasının A) İlk Basamakları, B) Son Adımı... 12
Şekil 1.10. SubPc (Kalın Çizgi) Ve Nikel PC'nin (İnce Çizgi) UV-Vis Spektrumu.……..... 13
Şekil 1.11. Subftalosiyanin (SubPc) Ve Subnaftaftalosiyanin (SubNc) ……. 14
Şekil 1.12. SubPc'lerin Atom Bağlarını Gösteren Çubuk Modeli.……... 15
Şekil 1.13. SubPc'lere ait Absorbsiyon Ve Floresans Spektrumları……. 17
Şekil 1.14. Hetero-Eklem Güneş Hücrelerinde Başarılı Şekilde Kullanılan SubPc Ve Fuleren Molekülü …….... 18
Şekil 1.15. Küçük Molekül Temelli Organik Güneş Hücrelerinde Kullanılan SubPc Ve Fuleren Molekülü …….. 19
Şekil 1.16. Organik Güneş Hücrelerinde Akseptör Olarak Başarılı Şekilde Kullanılmış Dimerik SubPc Molekülü Ve Elde Edilen Verim.……..... 19
Şekil 1.17. Tandem Güneş Hücrelerinde Başarılı Şekilde Kullanılmış (a) SubPc Ve C_{70} Molekülü Ve (b) Hücrenin Şematik Diyagramı…….. 20
Şekil 1.18. Kjell Cnops Ve Arkadaşları Tarafından Kullanılan (a) SubPc, Subnc Ve A-6 T Moleküllerinin Yapısı, (b) Hücrenin Yapısının Şematik Gösterimi, (c) Aktif Tabakaların İki Basamaklı Enerji Seviye Diyagram.……... 21
Şekil 1.19. Boya Temelli Güneş Hücrelerinde Başarılı Şekilde Kullanılmış Subftalosiyaninlerin Moleküllerinin Yapısı…….. 23
Şekil 1.20. Aksiyal konumda Tiyofen-Bor(subftalosiyanin) Sentezi. ……... 25
Şekil 1.21. Organik Elektronik Malzemeler Olarak Kullanılmak Üzere Tasarlanan Bor Subftalosiyanin…….. 26
Şekil 1.22. SubPc'ye bağlı ilk BODIPY türevlerinin foto-indüklenmiş enerji transfer sürecinin şematik gösterimi ……... 26
Şekil 1.23. Aksiyal Sübstitüentler Taşıyan İki Tam Konjuge Rilen Halkalı Subftalosiyaninin Çözelti İle Hazırlanmış Güneş Pillerinde Kullanımı ……. 27
Şekil 2.1. Yeni Bir Kurşunsuz Perovskit Türü Olan $Cs_2AgBiBr_6$' nın Perovskit Güneş Hücresinde Kullanımı.……. 31

Şekil 2.2. n-tipi Küçük Organik Molekül Kullanılmış Olan Perovskit Güneş Hücresinin Yapısı ve I-V Grafiği……..... 32
Şekil 2.3. Yığın Hetero-Eklemli Güneş Hücresinde Kullanılan Materyaller..... 32
Şekil 2.4. Yığın Hetero-Eklemli Güneş Hücresinin Yapısı Ve I-V Grafiği…….. 33
Şekil 2.5. Yığın-Hetero Eklemli Fotovoltaik Cihaz İçin p-tipi Donör Malzeme Kullanılması……... 33
Şekil 2.6 Tandem Güneş Hücresinde Kullanılan Materyaller…… 34
Şekil 2.7. Düzlemsel Çift Katmanlı (Planar) Güneş Hücresinde Kullanılan Materyaller..... 34
Şekil 2.8. Düzlemsel Çift Katmanlı Güneş Hücresinde Kullanıan Bazı Moleküller Ve Verimleri……..... 35
Şekil 2.9. Boya Temelli Güneş Hücresinin Çalışma Prensibi……... 36
Şekil 2.10. Boya Temelli Güneş Hücrelerinde Kullanılmış Olan Bazı Boya Türevlerinin Molekül Yapıları..……..... 40
Şekil 2.11. Boya Temelli Güneş Hücrelerinde Kullanılan Porfirin Molekülleri ve Elde Edilen Verimler..... 42
Şekil 2.12. Metal İçeren ve Metal Metal İçermeyen Simetrik Ftalosiyaninlerin Moleküler Yapıları...…….. 42
Şekil 2.13. Metal İçeren (a) İle Metal İçermeyen (b) Simetrik Ftalosiyaninlerin Moleküler Yapısı Ve UV-Vis Absorbsiyon Spektrumu……. 43
Şekil 2.14. Boya Temelli Güneş Hücrelerinde Kullanılmış Olan Asimetrik Zn-Ftalosiyaninlerin Yapısı..…… 45
Şekil 2.15. Perovskite Güneş Hücreleri için Hol Taşıyıcı Malzemeler Olarak Simetrik ve Asimetrik Zn(II) Ftalosiyaninlerin Kullanımı……. 45
Şekil 3.1. Boya Temelli Güneş Hücrelerinde Kullanılacak Subftalosiyaninlerin Moleküler Yapısı..…….. 47
Şekil 3.2. İyot Grubu İçeren Asimetrik Subftalosiyaninlerin Sentezinde Kullanılacak Olan Ftalonitrillerin Sentez Metodu.…..... 49
Şekil 3.3. Karboksilik Asit Grubu İçeren Asimetrik Subftalosiyaninlerin Sentezinde Kullanılacak Olan Subftalosiyaninlerin Sentez Metodu.…… 50
Şekil 3.4. SubPc Sentezinde Kullanılacak Substitüe Gruplar……..... 50
Şekil 3.5. 4,5-Dikloro Ftalonitril Bileşiğine Ait Sentez Yöntemi..... 51

Şekil 3.6. 4,5-Bis(2,6-Difenilbenzotiyol) Ftalonitril (8) Bileşiğine Ait Sentezi Yöntemi……. 53
Şekil 3.7. 4,5-Bis(2,6-Diizopropilbenzotiyol) Ftalonitril (12) Bileşiğine Ait Sentez Yöntemi……..... 55
Şekil 3.8. 2,6-Diisopropilfenoksi Ftalonitril (13) Bileşiğine Ait Sentez Yöntemi 58
Şekil 3.9. 2,6-Difenilfenol Ftalonitril (14) Bileşiğine Ait Sentez Yöntemi…….. 58
Şekil 3.10. 4-İyodo Ftalonitril (16) Bileşiğine Ait Sentez Yöntemi……. 59
Şekil 3.11. 4-Etinil Benzoik Asit Bileşiğine Ait Sentez Yöntemi……. 60
Şekil 3.12. İyot Grubu İçeren Subftalosiyaninlerin Sentez Metodu…… 61
Şekil 3.13. SubPc 18 Bileşiğine Ait Sentez Yöntemi…… 61
Şekil 3.14. SubPc 18 Bileşiğine Ait ^{1}H-NMR Spektrumu ($CDCl_3$)…….. 62
Şekil 3.15. SubPc 18 Bileşiğine Ait MALDI-TOF Kütle Analiz Spektrumu…... 63
Şekil 3.16. SubPc 18 Bileşiğine Ait UV-Vis Spektrumu ($1x10^{-6}$ M, $CHCl_3$)….. 63
Şekil 3.17. SubPc 19 Bileşiğine Ait Sentez Yöntemi ……... 64
Şekil 3.18. SubPc 19 Bileşiğine Ait ^{1}H-NMR Spektrumu ($CDCl_3$)…….. 65
Şekil 3.19. SubPc 19 Bileşiğine Ait MALDI-TOF Kütle Analiz Spektrumu…... 65
Şekil 3.20. SubPc 19 Bileşiğine Ait UV-Vis Spektrumu ($1x10^{-6}$ M, $CHCl_3$)….. 66
Şekil 3.21. SubPc 20 Bileşiğine Ait Sentez Yöntemi…… 66
Şekil 3.22. SubPc 20 Bileşiğine Ait ^{1}H-NMR Spektrumu ($CDCl_3$)……. 67
Şekil 3.23. SubPc 20 Bileşiğine Ait MALDI-TOF Kütle Analiz Spektrumu…... 68
Şekil 3.24. SubPc 20 Bileşiğine Ait UV-Vis Spektrumu ($1x10^{-6}$ M, $CHCl_3$)……. 68
Şekil 3.25. SubPc 21 Bileşiğine Ait Sentez Yöntemi…….. 69
Şekil 3.26. SubPc 21 Bileşiğine Ait ^{1}H-NMR Spektrumu ($CDCl_3$)…… 70
Şekil 3.27. SubPc 21 Bileşiğine Ait MALDI-TOF Kütle Analiz Spektrumu…... 70
Şekil 3.28. SubPc 21 Bileşiğine Ait UV-Vis Spektrumu ($1x10^{-6}$ M, $CHCl_3$)……. 71
Şekil 3.29. SubPc 22 Bileşiğine Ait Sentez Yöntemi……. 71
Şekil 3.30. SubPc 22 Bileşiğine Ait ^{1}H-NMR Spektrumu ($CDCl_3$)…… 72
Şekil 3.31. SubPc 22 Bileşiğine Ait MALDI-TOF Kütle Analiz Spektrumu……. 73
Şekil 3.32. SubPc 22 Bileşiğine Ait UV-Vis Spektrumu ($1x10^{-5}$ M, $CHCl_3$)……. 73
Şekil 3.33. SubPc 22 Bileşiğine Ait FT-IR Spektrumu……... 74
Şekil 3.34. SubPc 23 Bileşiğine Ait Sentez Yöntemi…… 74
Şekil 3.35. SubPc 23 Bileşiğine Ait ^{1}H-NMR Spektrumu ($CDCl_3$)…… 75
Şekil 3.36. SubPc 23 Bileşiğine Ait MALDI-TOF Kütle Analiz Spektrumu…… 76

Şekil 3.37. SubPc 23 Bileşiğine Ait UV-Vis Spektrumu ($1x10^{-5}$ M, $CHCl_3$)…… 76
Şekil 3.38. SubPc 23 Bileşiğine Ait FT-IR Spektrumu……. 77
Şekil 3.39. SubPc 24 Bileşiğine Ait Sentez Yöntemi……. 77
Şekil 3.40. SubPc 24 Bileşiğine Ait ^{1}H-NMR Spektrumu ($CDCl_3$)…… 78
Şekil 3.41. SubPc 24 Bileşiğine Ait MALDI-TOF Kütle Analiz Spektrumu……... 79
Şekil 3.42. SubPc 24 Bileşiğine Ait UV-Vis Spektrumu ($1x10^{-5}$ M, $CHCl_3$)……. 79
Şekil 3.43. SubPc 24 Bileşiğine Ait FT-IR Spektrumu …….. 80
Şekil 3.44. SubPc 25 Bileşiğine Ait Sentez Yöntemi……. 80
Şekil 3.45. SubPc 25 Bileşiğine Ait ^{1}H-NMR Spektrumu ($CDCl_3$)…… 81
Şekil 3.46. SubPc 25 Bileşiğine Ait MALDI-TOF Kütle Analiz Spektrumu……. 82
Şekil 3.47. SubPc 25 Bileşiğine Ait UV-Vis Spektrumu ($1x10^{-5}$ M, $CDCl_3$)……. 82
Şekil 3.48. SubPc 25 Bileşiğine Ait FT-IR Spektrumu……... 83
Şekil 4.1. Tez Çalışmasında Sentezlenen Karboksilik Asit İçeren Subftalosiyanin Bileşiklerinin Yapısı…….. 84
Şekil 4.2. SubPc 22 ve SubPc23 Bileşiklerine Ait Floresans Uyarım ve Emisyon Spektrumları……..... 85
Şekil 4.3. SubPc 24 ve SubPc 25 Bileşiklerine Ait Floresans Uyarım ve Emisyon Spektrumları…… 86
Şekil 4.4. CV Ölçümü Yapılan SubPc Bileşiği……... 88
Şekil 4.5. a) 0.1 V s^{-1} Voltaj Tarama Hızında DMF ((0.1M Tetrabutilamonyum Perklorat (TBAP)) İçinde Bir Camsı Karbon Çalışma Elektrotunda (d= 3 mm) Kaydedilen SubPc 22 Molekülünün (1 mm) Döngüsel Voltamogramı, b) SubPc 22 Molekülüne Ait 1 V ve -2 V Potansiyel Aralığında Ölçülen Osteryoung Kare Dalga (OSW) Voltamogramı…….. 89
Şekil 4.6. a) 0.1 V s-^{1} Voltaj Tarama Hızında DMF ((0.1M Tetrabutilamonyum Perklorat (TBAP)) İçinde Bir Camsı Karbon Çalışma Elektrotunda (d= 3 mm) Kaydedilen SubPc 23 Molekülünün (1 mm) Döngüsel Voltamogramı, b) SubPc 23 Molekülüne Ait 1 V ve -2 V Potansiyel Aralığında Ölçülen Osteryoung Kare Dalga (OSW) Voltamogramı…….. 90
Şekil 4.7. a) 0.1 V s^{-1} Voltaj Tarama Hızında DMF ((0.1M Tetrabutilamonyum Perklorat (TBAP)) İçinde Bir Camsı Karbon Çalışma Elektrotunda (d= 3 mm) Kaydedilen SubPc 24 Molekülünün (1 mm) Döngüsel Voltamogramı, b) SubPc 24 Molekülüne Ait 1 V ve -2 V Potansiyel Aralığında Ölçülen Osteryoung Kare 91

Dalga (OSW) Voltamogramı……..
Şekil 4.8. a) 0.1 V s^{-1} Voltaj Tarama Hızında DMF ((0.1M Tetrabutilamonyum Perklorat (TBAP)) İçinde Bir Camsı Karbon Çalışma Elektrotunda (d= 3 mm) Kaydedilen SubPc 25 Molekülünün (1 mm) Döngüsel Voltamogramı, b) SubPc 25 Molekülüne Ait 1 V ve -2 V Potansiyel Aralığında Ölçülen Osteryoung Kare Dalga (OSW) Voltamogramı…….. 92
Şekil 4.9. Ferrosen Eklenmiş SubPc 22 Molekülüne Ait CV Voltamogram Eğrisinin Pik Şiddetleri……... 93
Şekil 4.10. SubPc Moleküllerine Ait Şematik Olarak Düzenlenmiş Enerji Band Diyagramı……... 95
Şekil 4.11. FTO Yüzeyinin Spin Coater Cihazı İle Ti- Nanoxide BL-SP (Block Layer) Kaplama İşlemi……..... 97
Şekil 4.12. FTO Yüzeyinin TiO_2 İle Kaplanması……... 98
Şekil 4.13. Boya Çözeltisine Daldırılmış Elektrod İle Karşıt Elektrodların Hazırlanması……..... 99
Şekil 4.14. (a) Kullanılacak Olan Güneş Simülatörü, (b) Keithley 2400 Kaynak Ölçüm Cihazı, (c) Güneş Hücresi Akım-Voltaj (I-V) Grafiği……. 100
Şekil 4.15. Referans Olarak Kullanılan N719 Molekülünün 100 mW/cm^2 Işınım Ve AM 1.5 Güneş Işığı Simulatörü Altındaki I-V Grafiği…….. 101
Şekil 4.16. (a) SubPc 24 ve SubPc 25 Molekül Yapıları ve 100 Mw/Cm^2 Işınım ve AM 1.5 Güneş Işığı Simulatörü Altındaki I-V Eğrileri (b)……..... 101

GİRİŞ

Dünyanın sürekli olarak artan enerji talebini karşılamak için fosil yakıtlara en iyi alternatif olan fotovoltaik teknolojilere olan ihtiyaç gün geçtikçe artmaktadır. Yeryüzünün her saat güneşten aldığı 100.000 terawat'lık anlık ışınımın, insanlığın bir yıllık enerji ihtiyacını karşılayabilecek olması güneş ışığını elektrik enerjisine dönüştüren güneş hücreleri üzerine yapılan araştırmaların son 20 yılda hızlı bir artış yaşamasına zemin hazırlamıştır. Silikon temelli güneş hücreleri mevcut enerji dönüşüm teknolojilerinin başında bulunmasına rağmen laboratuvar koşullarında %25'in üzerinde verimler elde edilirken ticari uygulamalarda ancak %12-18 arasında verim değerleri elde edilmektedir. Öte yandan üretim maliyetlerinin yüksek olması silikon temelli güneş hücrelerinin fosil yakıtlarla olan rekabetini sınırlandıran en önemli faktördür.

Bunlar göz önüne alındığında ise organik güneş hücreleri esnek yapıları, fosil kaynaklara göre çok daha makul olan maliyetleri, oldukça geniş bir malzeme yelpazesi ile silikon temelli güneş hücrelerine güçlü bir alternatif olmaktadır. Özellikle son yıllarda boya temelli güneş hücreleri (DSSCs) %14'lere yaklaşan verimleriyle literatürde adından söz ettirmektedir. DSSC'de birçok aromatik molekül kullanılabilse de en yüksek elde edilen verim rutenyum ve porfirin türevlerinin olmuştur. (>%14). Fakat bu bileşiklerin ticarileşmesini engel olan dezavantajları vardır. Yakın kızıl ötesi bölgede yüksek absorbsiyon yapma kapasitesine sahip değillerdir ve uzun süre kararlılıklarını koruyamadıkları için yeni fotosensörlere ihtiyaç duyulmaktadır.

Subftalosiyaninler (SubPc), merkezinde bor atomu bulunduran, 3 isoindol ünitesinin bu bor atomuna bağlı olmasıyla koni şeklini almış ve 14π-elektron sisteminin delokalize olduğu makro halkalı aromatik bileşiklerdir. SubPc'ler kimyasal ve termal olarak kararlı yapıdadırlar. SubPc'ler agregasyon özelliği göstermemeleri ve 500-700 nm arasında güçlü absorbsiyon kapasitelerinden dolayı bilhassa son yıllarda sıvı kristal, non-lineer optik, organik güneş hücreleri ve fotodinamik terapi (PDT) gibi farklı ve önemli alanlarda uygulama alanı bulmuştur. Bu önemli ve karakteristik özelliklerine rağmen SubPc'lerin kullanıldığı boya temelli güneş hücreleri çalışmaları nispeten sınırlıdır. Literatüre bu bağlamda katkıda bulunmak ve SubPc'lerin boya temelli güneş hücrelerinde kullanım potansiyellerini artırmak için bu tez çalışmasında literatürde olmayan periferal konumunda farklı fonksiyonel gruplar içeren, asimetrik subftalosiyanin türevleri sentezlenmiştir.

Yeni SubPc türevlerinin fotofiziksel ve elektrokimyasal özellikleri araştırılarak, boya temelli güneş hücrelerinde elekrik akımı üretim potansiyelleri incelenmiştir.

BÖLÜM 1

SUBFTALOSİYANİNLER

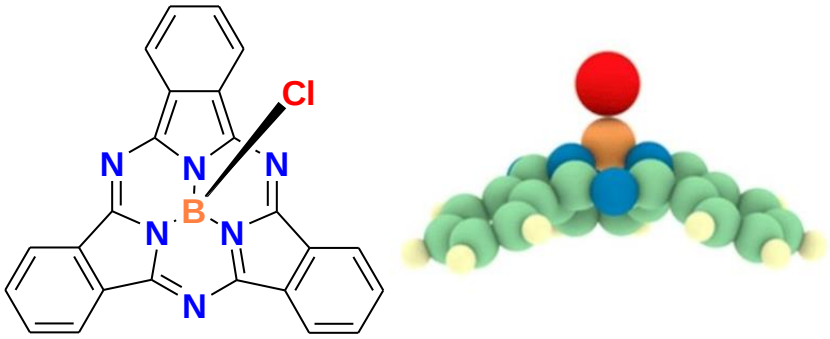
Bu bölümde, subftalosiyaninlerin oluşum mekanizması, genel özellikleri, kullanım alanları ve spektroskopik özellikleri açıklanmıştır.

1.1. Subftalosiyanin

Subftalosiyaninler, merkezinde bor atomu bulunduran, 3 izoindol ünitesinin bu bor atomuna bağlı olmasıyla koni şeklini almış ve 14π-elektron sisteminin delokalize olduğu makro halkalı aromatik bileşiklerdir. Düzlemsel olmayan, konik biçimli yapıları ve yapı içerisinde delokalize olmuş 14-π elektron sistemi sayesinde SubPc'ler yaygın aromatik bileşiklerden farklı olarak üstün elektriksel ve optik özellikler gösterirler. Meller ve Ossko (Meller vd.1972:150, Kadish vd.,2002:13) ftalonitrilin siklotetramerizasyonu yoluyla bor ftalosiyanin (Pc) sentezlemek isterken sentezlemiş oldukları bileşiğin, UV-görünür spektrofotometri ve element analizi sonucunda boron SubPc olarak tanımlanan mor bir bileşik olduğunu kaydetmişlerdir (Kadish vd.,2002:13). SubPc'lerin ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) spektrumu incelendiğinde, karakteristik iki şiddetli bant olan Q (500-700 nm) ve Soret-B (300 nm) bantlarında absorpsiyon yaptığı görülmektedir. İçbükey yapıları, merkezdeki borun sp^3 hibridasyonundan kaynaklanır.

Düzlemsel olmayan az sayıda aromatik bileşik vardır ve SubPc'ler de bu bileşiklerden biridir. SubPc'lerin merkezinde bulunan bor atomu yapının moleküler eksenini belirlediğinden dolayı diğer makro halkalı aromatik bileşiklerden farklı olarak düzlemsel değil de koni şeklini almıştır. Bu özelliği onu diğer makro yapılı aromatik bileşiklerin dezavantajı olan organik çözgenlerde kümeleşme (agregasyon) özelliğini göstermemesini sağlar. SubPc'lerin yapısından dolayı sahip olduğu karakteristik absorbsiyon aralıkları, subftalosiyaninlerin periferal konumuna bağlanacak elektron verici (donör) veya elektron çekici (akseptör) gruplar ile hedeflenen uygulama yerine göre daha uzun dalga boyuna kaydırılabilmesini mümkün kılmaktadır. Son zamanlarda organik güneş hücrelerinde SubPc'lerin yer almasıyla alakalı pek çok önemli çalışma kaydedilmiştir. Zira, SubPc'ler görünür bölgede güçlü absorbsiyon yapabilme yeteneklerinden ve kimyasal özelliklerinin hedeflenen uygulamaya göre ayarlanabilmesinden dolayı organik güneş hücrelerinde hem akseptör hem de donör molekülü olarak kullanılabilmektedir.

SubPc'lerin önemi, tamamen sentetik bir bakış açısı ile elde edilen üstün fotofiziksel ve optik özelliklere dayanır. Genel olarak, SubPc'ler bir bor türevinin (tipik olarak BX_3) mevcudiyetinde ftalonitril öncülüğünde siklotrimerizasyon reaksiyonu ile iyi verimlerle elde edilir.

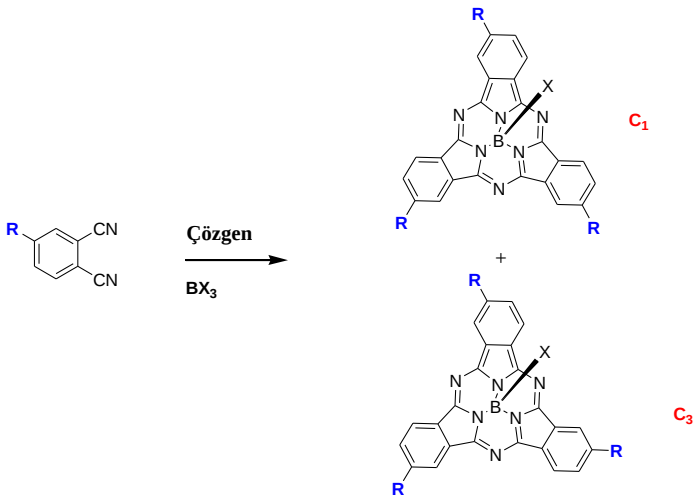


Şekil 1.1. Subftalosiyaninlerin Moleküler Yapısı ve 3 Boyutlu Gösterimi

Kaynak: Ilyas vd.,2016:7113.

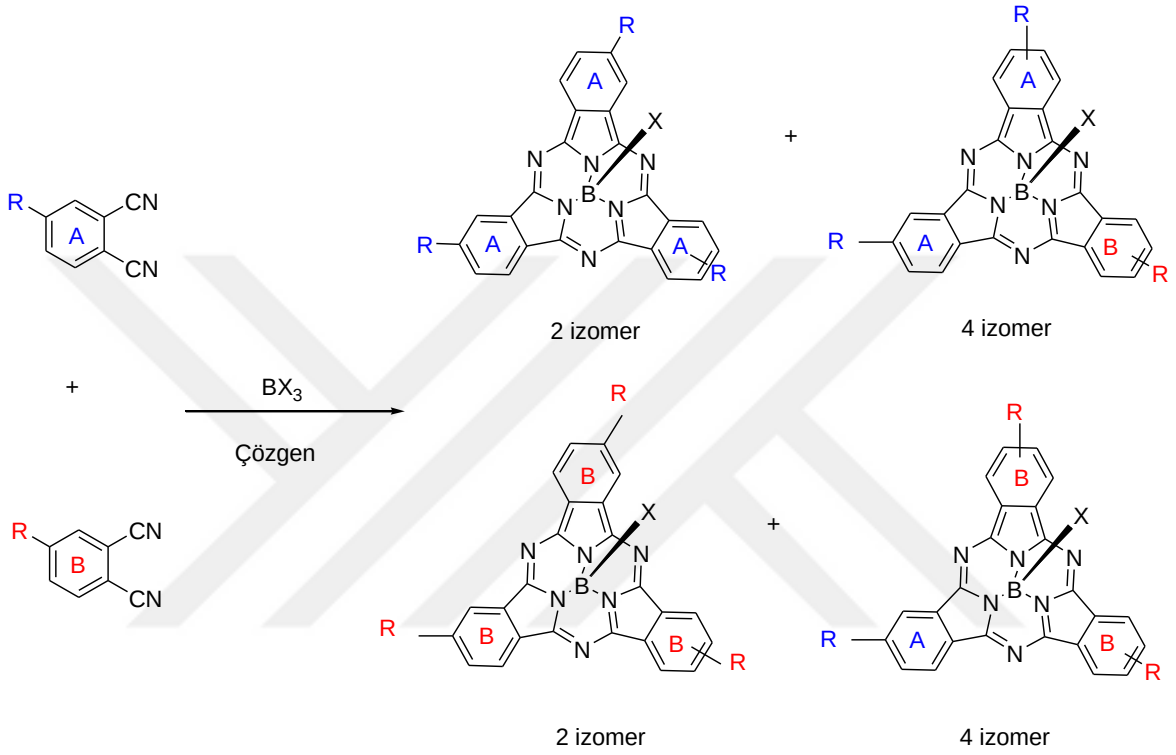
1.2. Simetrik ve Asimetrik Subftalosiyaninlerin Sentezi

SubPc'ler, bor halojenür (BX_3) varlığında, p-ksilen gibi yüksek kaynama noktasına sahip bir çözgen içerisinde ftalonitrillerin siklotrimerizasyonu ile oluşur. Farklı bor halojenürler içerisinde en iyi sonuç veren ve dolayısı ile en çok kullanılanı BCl_3'dür. Başlangıç maddesi olarak mono subsitüent içeren ftalonitril kullanıldığında A_3 formunda simetrik subftalosiyanin elde edilir. Elde edilen bu simetrik subftalosiyanin C_1 ve C_3 regioizomer karışımından oluşmaktadır (Şekil 1.2.).



Şekil 1.2. Simetrik Mono Substitüentli Subftalosiyaninlerin Sentezi, C_1 ve C_3 Regioizomerlerin Moleküler Yapısı

Eğer iki farklı ftalonitril başlangıç maddesi olarak kullanılırsa, siklotrimerizasyonu sonucu 4 farklı simetrik ve asimetrik subftalosiyanin (A_3, A_2B, AB_2 ve B_3) içeren karışım elde edilir (Şekil 1.3.). Bu karışım içerisinde istenilen asimetrik molekülün verimi kullanılan ftalonitrillerin stokiyometrik oranına bağlıdır. Ftalosiyaninlerden farklı olarak subftalosiyaninlerin agregasyon göstermemesi, kolon kromotografisi ile saflandırmada ftalosiyaninlere göre kolaylık sağlamaktadır.



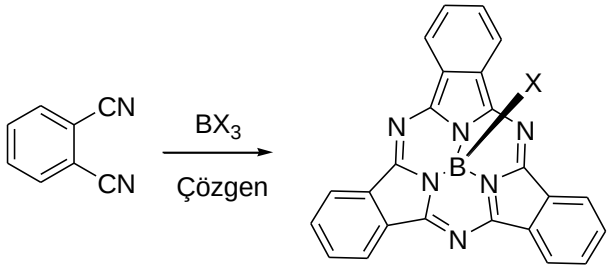
Şekil 1.3. Asimetrik Subftalosiyanin Sentezi ve Elde Edilen 4 Farklı Simetrik ve Asimetrik Subftalosiyanin (A_3, A_2B, AB_2 Ve B_3) Moleküler Yapısı

1.3. Bor Bileşiklerinin Subftalosiyanin Sentezindeki Etkisi

Şimdiye kadar BX_3 ve BX_2Y (X ve Y bütil, fenil, flor, klor veya brom olabilir), SubPc'lerin sentezinde başarıyla kullanılan genel bor reaktifleridir (Şekil 1.4). Bu bor reaktiflerinin ftalonitril türevine karşı reaktivite sırası, Lewis asitliği ile yakından ilişkilidir ve deneysel olarak şu şekilde gözlemlenmiştir:

$$\mathbf{B(Alkyl)_3 < BPh_3 < BF_3 < BCl_3 < BBr_3}$$

Bor reaktifinin seçimi, SubPc sentezinin amacına ve ayrıca ftalonitril türevi ile bor reaktifi arasındaki kimyasal uyumluluğa bağlıdır.



Şekil 1.4. SubPc Sentezi

(a) Bor tribromür

Bor tribromür, bromosubftalosiyanin (BrSubPc) elde etmek için ftalonitril ile kolayca reaksiyona girse de, diğer subftalsiyaninlere göre oldukça kararsızdır.

(b) Bor triklorür

Bor triklorür (BCl_3) SubPc sentezinde yaygın olarak kullanılan bir bor bileşiğidir. 2-kloretanol çözeltisinde ağırlıkça %10 ve 1M diklorometan, heptan, hekzan ve p-ksilen çözeltileri içinde bulunur. BCl_3 yüksek verimle (%20-80) CISubPc sentezi için geniş bir aralık sağlar. Periferal dodeka-, hekza- ve trisubstitüe- kloroSubPc (CISubPc)'ler kolaylıkla tek basamakta elde edilir. BCI_3 ile reaksiyonlarda seçilen çözgen ftalonitrilin reaktivitesine bağlıdır ve düşük reaktivitede sıcaklığın arttırılması gerekir. Başlangıç maddesi olarak nitro-, iyot-, tiyoeter-, sülfon-, flor-, klor- ve tert-butil- substitüentli ftalonitriller kullanılır.

Katı fazdaki CISubPc birkaç ay kararlı kalabilir, fakat çözeltisi ışıkla etkileştiğinde birkaç gün içinde bozunur. Kararlılıkları SubPc'deki periferal substitüente bağlıdır. Triiyodo-SubPc her durumda kararlıdır. Pc'lerin aksine CISubPc ler 10^{-5}-10^{-1} M konsantrasyon aralığında çözelti içinde agregasyon göstermez ve genel çözgenlerde daha iyi çözünür. Substitüe SubPc'ler (0,1M) aromatik (toluen, benzen vb.), aseton, etil asetat, diklorometan (DCM), kloroform ($CHCI_3$), dietil eter tetrahydrofuran (THF) ve diğer çözgenlerde iyi çözünür, fakat apolar (hekzan, vb.) veya etanol (EtOH) ve metanol (MeOH) gibi protik çözgenlerde az çözünür. Farklı fonksiyonel grupların aksiyal ve periferal substitüsyonları çözünürlüğü değiştirir.

(c) Bor triflorür ve trifenilboron

Bor triflorürün nispeten düşük reaktivitesi ve zor kullanımı, SubPc'lerin sentezinde kullanımını sınırlamıştır. Trifenilbor ile yürütülen reaksiyonlar düşük verimlidir ve düşük reaktivitelerinin bir sonucu olarak yüksek sıcaklık gerektirir (Claessens vd.,2002:835).

1.3.1. Sıcaklığın SubPc Oluşumuna Etkisi

Tablo 1.1. Sıcaklığın SubPc Oluşumuna Etkisi.

T (°C)	Verim (%)
138	82
100	57
45	19
0	0

Kaynak: Claessens vd., 2003: 2547.

Sıcaklığın (Tablo 1.1) Cl-SubPc oluşumu üzerindeki etkisi Claessens ve arkadaşları tarafından incelenmiştir (Claessens vd.,2003:2547). Ftalonitrilin bor triklorür ile buz banyosunda gerçekleştirilen reaksiyonu ürünle sonuçlanmamıştır. Reaksiyon 45 °C'de ilerlemesine rağmen, 2 saat sonra sadece düşük bir ürün verimi (%19) ile sonuçlanmıştır. Bununla birlikte, ftalonitrilin yoğunlaştırılması, reaksiyon sıcaklığının sırasıyla 100˚C'den 138˚C'ye yükseltilmesiyle beraber %57 ila %82 arasında değişen verimler elde edilmiştir.

1.3.2. BCI_3'ün Mol Sayısının Etkisi

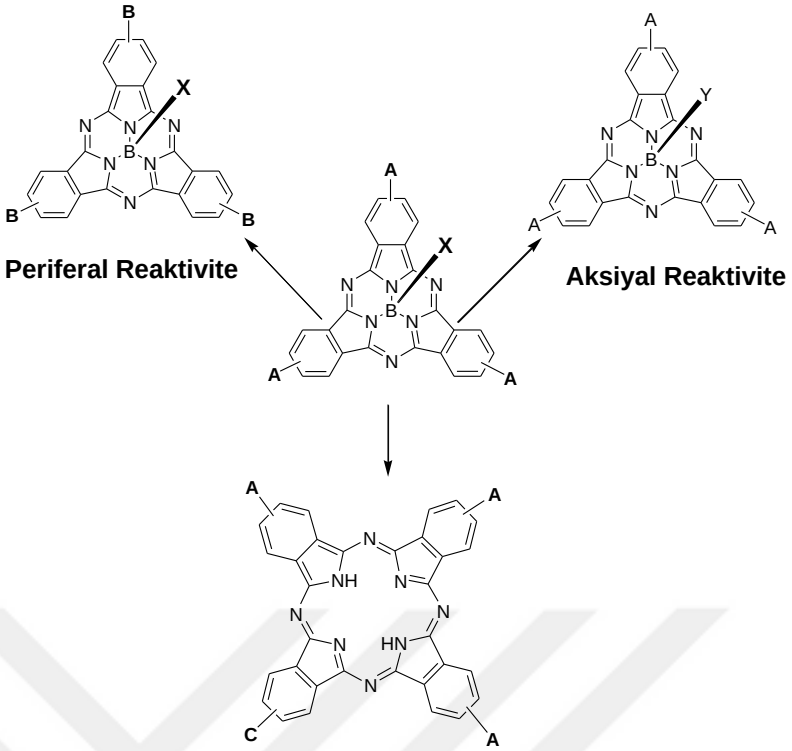
Tablo 1.2. BCI_3'ün Mol Sayısının SubPc Oluşumuna Etkisi.

BCl_3 mol (mol/mol SubPc)	Verim (%)
4	72
3	82
2	32
1	19

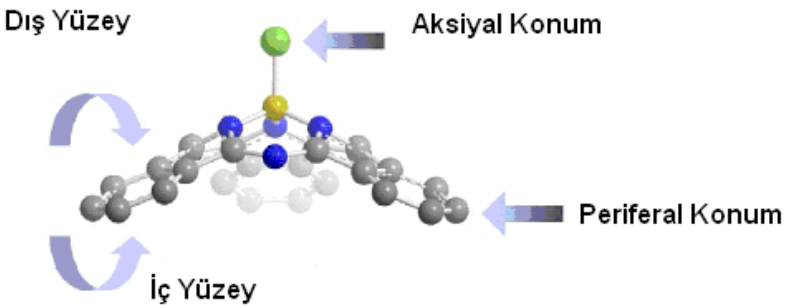
Literatürde bildirilen tüm sentetik prosedürlerde, büyük miktarda BCI_3 kullanır. SubPc başına üç eşdeğer BCI_3 (başlangıç ftalonitril başına bir eşdeğer) kullanıldığında daha yüksek reaksiyon verimleri (%82) elde edilmiştir (Tablo 1.2.). Bununla birlikte, daha büyük BCl_3 oranları kullanıldığında daha düşük verimler kaydedilmiştir.

1.4. Subftalosiyaninlerin Reaktivitesi

Subftalosiyaninlerin genel olarak aksiyal ve periferal konum olmak üzere iki konumdan kimyasal reaksiyonlara karşı etkindir. Ayrıca ftalosiyanin sentezi için halka genişletme reaksiyonunda da kullanılır. Bu üç konum da reaktivite açısından farklı özelliklere sahiptir.



Şekil 1.5. Subftalosiyaninlerin Kimyasal Reaktivitesinin Olduğu Konumlar



Şekil 1.6. Subftalosiyaninlerin Kimyasal Reaktivitesinin Olduğu Konumların Şematik Gösterimi Halka Genişletme

Üç koordinasyona sahip bor bileşiği, bor atomuna bağlı olan halojenin yer değiştirdiği nükleofilik yer değiştirme reaksiyonlarına oldukça yatkındır. Sonuç olarak fenol gibi nükleofillerin yer değiştirme reaksiyonu ile subftalosiyaninlerin aksiyal konumuna bağlanması, hem molekülün saflandırılmasını kolaylaştırır hem de kromatografik saflaştırma çalışmalarında halojenli subftalosiyaninlerin (SubPcCl, SubPcBr gibi) kolon kromotografisinde hidrolizini engeller.

SubPc'nin reaktivitesi, reaktif merkeze göre üç farklı kategoriye ayrılır:

(i) Aksiyal konumdaki reaktivitesi,

(ii) Periferal konumdaki reaktivitesi,

(iii) Halka genişletme reaksiyonu

Aksiyal ve periferal reaksiyonlar SubPc mekanizmasını oluştururken, halka genişletme reaksiyonu subftalosiyanin yapısının bozulmasına ve düşük simetrili ftalosiyanin oluşumuna neden olur.

1.4.1. Periferal Reaktivite

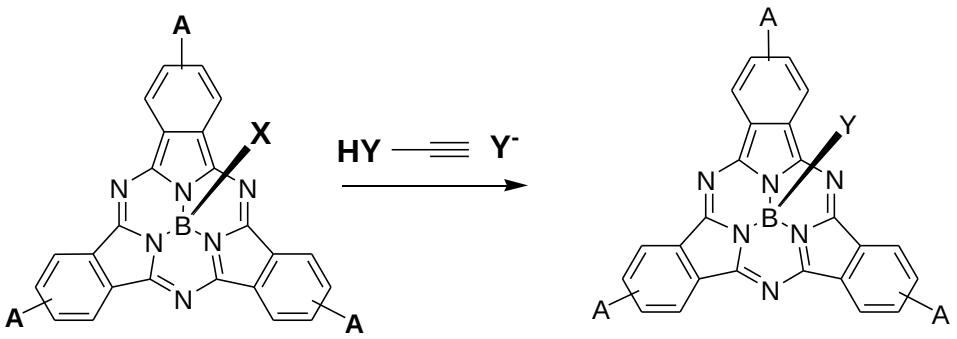
Torres vd., yüksek düzeyde konjuge SubPc sentezleme amacıyla, Sonogashira Pd eşliğinde çapraz bağlantı yoluyla alkinler ve aril iyodürler içeren bir reaksiyon gerçekleştirmiştir (Rey and Torres.,1997:5351). Her bir SubPc molekülü için üç C-C bağının oluşturulması gerektiği düşünüldüğünde, reaksiyon verimleri genellikle tutarlıdır (~%30) (Tablo 1.3.).

Tablo 1.3. SubPc'lerin Periferal Konumlarına İlişkin Tepki.

Ürün	R	Verim (%)
9	TMS	60
10	n-C_3H_7	28
11	CH_2OCH_3	26
12	(C_6H_4)-4-NO_2	29

Kaynak: Rey and Torres.,1997:5351.

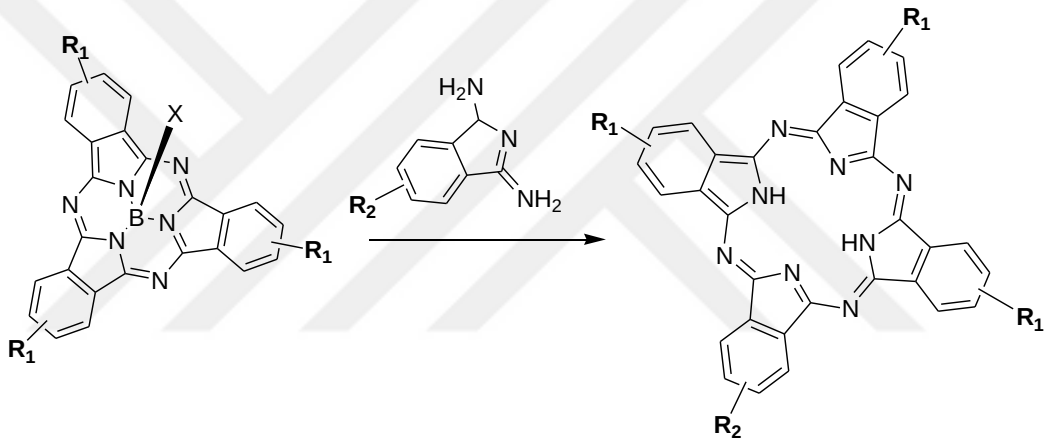
1.4.2. Aksiyal Reaktivite



Şekil 1.7. SubPc'nin Aksiyal Reaktivitesi

Aksiyal reaktivitenin önemli bir yönü, SubPc'lerin elektronik özelliklerinin korunmasıdır (Şekil 1.7). Sübstitüe oranları ve verimleri, aksiyal donör gruplarının mevcudiyeti ve bor atomu üzerindeki nihai bir pozitif yükün stabilizasyonu ile artar (Claessens vd.,2002:835). Bu nedenle, bazı SubPc'lerin silika jel kolon kromatografisi ile muamelesi neticesinde önemli miktarlarda hidroksil sübstitüentli SubPc'ler elde edilmiştir. Alkil halojenürün bir nükleofil ile reaksiyonu birçok farklı yolla gerçekleştirilir. Hidroksil ile sübstitüe edilmiş SubPc'ler, bir SubPc süspansiyonunun su, piridin/su veya asetonitril/su içinde reflux edilmesiyle sentezlenmiştir. Hidroksil grupları en yaygın nükleofiller olmasına rağmen, karbon ve nitrojen nükleofilleri ile de birkaç deneme yapılmıştır.

1.4.3. Halka Genişletme Reaksiyonu



Şekil 1.8. SubPc'den Pc'ye Halka Genişletme Reaksiyonu

Kaynak: Claessens vd.,2014 2192.

Ftalonitrillerin siklotetramerizasyonu ile simetrik olarak sübstitüe edilmiş bir dizi ftalosiyanin elde edilirken, simetrik olmayan ftalosiyaninleri (A_3B) sentezlemek nispeten zordur. Simetrik olmayan ftalosiyaninlerin (A_3B) sentezi için en kompleks yol Kobayashi tarafından, A_3B ftalosiyaninlerini oluşturmak için geometrik olarak sınırlandırılmış bir SubPc (A_3) molekülünün 1,3-diiminoizoindolin türevleri (B) ile reaksiyona sokulması yöntemi olarak geliştirilmiştir (Kobayashi vd.,1990:9640) (Şekil 1.8).

Bu tekniğin seçiciliği birkaç faktöre bağlıdır:

i. diiminoizoindolin türevinin reaktivitesi,

ii. çözücü

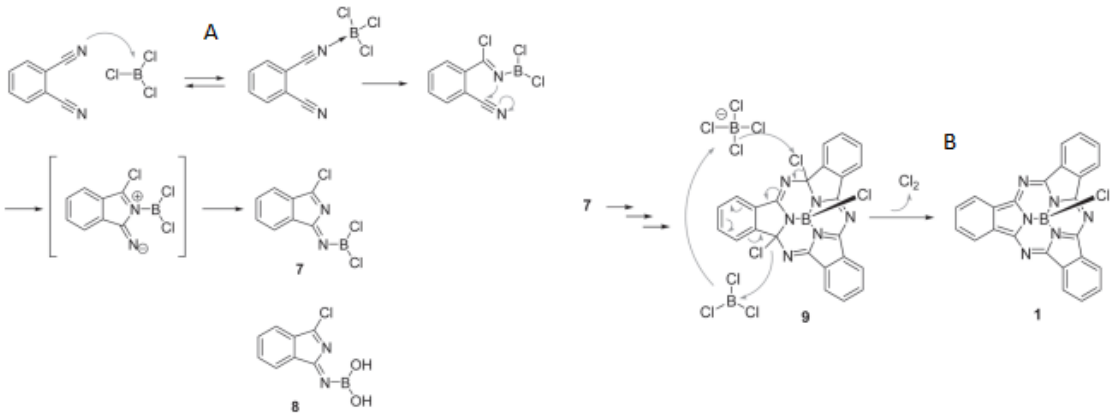
iii. reaksiyonun sıcaklığı,

iv. SubPc'nin periferal reaktivitesinin doğası,

Bu yöntemin istatistiksel siklotetramerizasyona göre bazı avantajları arasında (i) seçicilik, (ii) yüksek verimler ve (iii) hiçbir yan ürün bulunmadığından basit saflaştırma prosedürleri yer alır.

1.5. SubPc'nin Mekanizması

2006 yılına kadar, bir SubPc oluşum mekanizmasının belirlenmesi konusunda tatmin edici bir girişimde bulunulmamıştı. Bununla birlikte, 2007'de Claessens, bilgisayar termokimyasal verileriyle desteklenen bir mekanizma önermiştir. Önerilen mekanizmaya göre, bileşik 1 ve 2'nin ftalonitril-BCl_3 sistemlerindeki oligomerizasyon reaksiyonundaki ilk aşama, bileşik 3'ün oluşumuyla sonuçlanır (Şekil 1.9 (A)). Bileşik 3'ün tesadüfi nem altında hızlı hidrolizi bileşik 4'ü oluşturur. Üç pirol nitrojen atomunun bir merkezi ile koordine edilmesi özel bir önem taşır. Son halka kapatma aşaması, imin karbonu ile mezo nitrojen atomunun bağlanmasıyla gerçekleşir (Şekil 1.9 (B)).



Şekil 1.9. SubPc Oluşum Mekanizmasının A) İlk Basamakları, B) Son Adımı

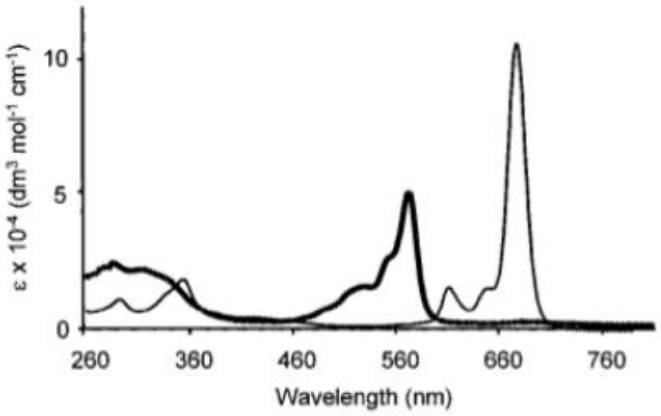
Kaynak: Claessens vd.,2014:2192.

1.6. Karakterizasyon

1.6.1. UV-Vis Spektroskopisi

Hem SubPc'ler hem de Pc'ler, UV-Vis spektrumunda diğer aromatik makro döngülere benzer şekilde düşük enerjili bir Q bandı ve yüksek enerjili bir Soret bandı gösterir. Bu bantlar subftalosiyaninlerin (14-π elektronuna sahip) ftalosiyaninlere (18-π elektronuna sahip) göre π-konjugasyonunda azalmadan dolayı kısa dalga boyuna (maviye kayma) kaymıştır. SubPcler de (ε= (5-6) x $10^4 mol^{-1}cm^{-1}$) her iki bandın absorbsiyon katsayıları da ftalosiyaninler (Pc) den daha düşüktür (ε=8-24 x 10^4 $mol^{-1}cm^1$). Bazı SubPc'lerin Q Band-λmax karşılaştırılması Tablo 1.4.'de verilmiştir.

SubPc'ler, π-konjugasyon sisteminin azalmasının bir sonucu olarak, Pc'ye göre hem Soret bandı (300 nm) hem de Q bandı (560 nm) için hafif bir kırmızıya kayma sergiler (Şekil 1.10.). Pc'den SubPc'ye geçildiğinde, Q bantlarının yanı sıra B bantlarının da absorbsiyon katsayıları azalır. SubPc'lerin düzlemsel olmayan yapısı nedeniyle, Pc'lere kıyasla daha küçük Q-bant yoğunluğu gösterir (Claessens vd.,2002:835).



Şekil 1.10. SubPc (Kalın Çizgi) ve Nikel Pc'nin (İnce Çizgi) UV-Vis Spektrumu

Kaynak: Claessens vd.,2002:835.

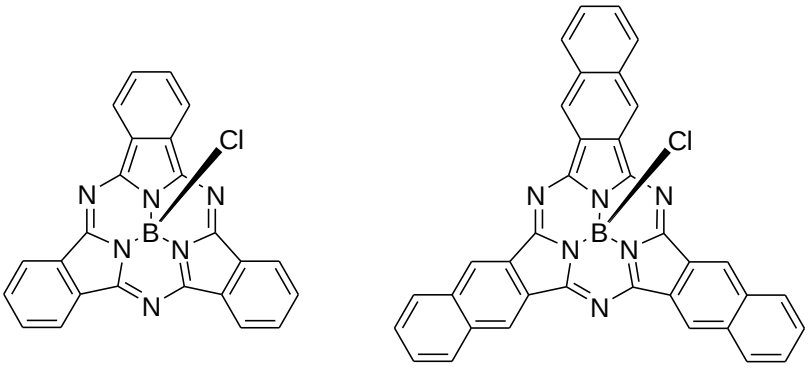
Tablo 1.4. Bazı Subftalosiyaninlerin Q Band-Λmax Karşılaştırılması.

R : Periferal	X : Aksiyal	λ_{max}	Çözgen
H	Cl	565	$CHCl_3$
H	Br	567	$CHCl_3$
F	Cl	570	CH_3CN
H	O *Tert*bütil	562	$CHCl_3$
H	OPh	562	$CHCl_3$

Kaynak: Claessens vd.,2002:835.

SubPc'lerde donör bir grup akseptör bir grup ile yer değiştirdiğinde maddenin elektronik özelliklerinde çok fazla bir değişim gözlenmez. Örneğin, donör bir grubun bağlı olduğu kloro[2,9,17-tri-tert-bütilsubftalosiyanin]bor(III) bileşiğinin λ_{maks}= 570 nm iken, akseptör substitüentli klor[2,9,17-triiyotsubftalosiyanin]bor (III)' ün maksimum absorbansı λ_{maks}= 574 nm dir.

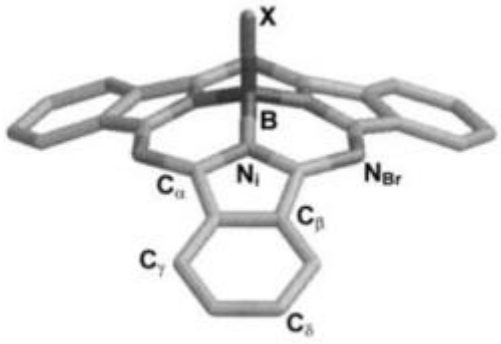
Molekülün elektronik özelliklerini değiştirmek için şimdiye kadar bulunan tek yol halka büyüklüğünün değiştirilmesidir. Molekül subftalosiyaninden, subnaftaftalosiyanine genişletildiğinde $\lambda_{maks.}$ değeri yaklaşık 100 nm artar. Subnaftaftalosiyaninler 20 π-elektron içerirler ve Soret band 276 nm, Q-Band 651 nm'dedir.



Şekil 1.11. Subftalosiyanin (SubPc) Ve Subnaftaftalosiyanin (SubNc) Moleküler Yapısı

1.6.2. ^{1}H-NMR Spektroskopisi

Agregasyon gösteren ftalosiyaninlerin aksine, SubPc'ler ^{1}H-NMR spektrumunda belirgin pikler verir. SubPc protonlarının kimyasal kaymaları numunenin konsantrasyonuna bağlı değildir. SubPc makrosiklinin güçlü diyamanyetik halka akımı, Cγ ve Cδ karbon atomlarına bağlı protonların düşük bir alana (7.8 ila 9.9 ppm) kaymasına neden olur.



Şekil 1.12. SubPc'lerin Atom Bağlarını Gösteren Çubuk Modeli

Kaynak: Claessens vd., 2002: 835.

1.6.3. Kütle spektrometrisi

Meller ve Ossko, ilk SubPc moleküllerini elektron darbeli kütle spektroskopisi (Meller vd.,1972:150) ile karakterize etmişlerdir. Elde edilen parçalanma modeli tutarlı ve üç diiminoizoindol birimi, bir bor atomu ve bir klor atomu içeren bir bileşiğinin özelliğidir. MALDI spektrometri teknikleri ile karakterizasyon yapmak oldukça önemlidir ve çoğu durumda moleküler iyon ana tepe noktasıdır.

Aksiyal ligandın kaybına karşılık gelen pik çok yaygın olarak gözlenir. Bu tür piklerin yoğunluklarındaki artışlar, genellikle, B-X bağının artan iyonik karakterine atfedilen, periferik konumlardaki donör grupları içeren SubPc için gözlenir (Claessens vd.,2002:835).

1.6.4. İnfrared (IR) spektroskopisi

Subftalosiyaninlerin kızılötesi spektrumunda en çok bulunan özellikleri, çoğunlukla makrosiklenin C−C ve C−N bağlarının bükülmesi ve gerilmesinden kaynaklanır ve bu nedenle, ftalosiyaninlere benzerler (Claessens vd.,2014:2192). Subftalosiyanin bileşiklerinin FT-IR spektrumlarında, 1060-1030 civarında gözlenen pikler halkadaki B-O titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Subtalosiyanin halkasındaki pirol gruplarındaki C-C arası gerilme titreşimi 1610 cm^{-1} ve izoindol gruplarına ait C-C arası gerilme titreşimi ise 1430 ve 1330 cm^{-1} civarında gözlenir. 1240 cm^{-1} civarında gelen pikler subftalosiyanin halkasındaki C-N gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

1.7. Subftalosiyaninlerin Redoks Özellikleri

SubPc'lerin yükseltgenme ve indirgenme yarı dalga potansiyelleri yaklaşık 1.0 ve 1.0 V civarındadır. SubPc'lerde yükseltgenme yarı tersinir olup bazı bozunmalar yaşanabilir ancak indirgenme tersinirdir. Klor-alüminyumftalosiyaninlerin (AICIPc) redoks potansiyeli 1.1 ve -0,5 V de görülür. Bunun sebebi SubPc'lerde Q bandının (570 nm) ftalosiyaninlere göre (670nm) daha kısa dalga boyuna kaymasıdır.

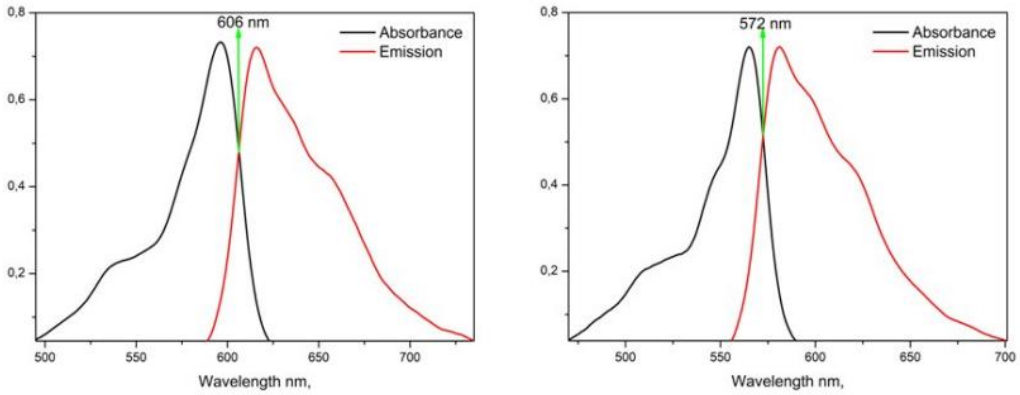
SubPc'lerin redoks özellikleri aromatik halka üzerinden gerçekleşir. Buna gerekçe olarak moleküle aksiyal pozisyonda bağlanan grupların indirgenme ve yükseltgenme potansiyellerine önemli denecek bir etkisinin olmaması örnek gösterilebilir. Halkaya bağlı olan periferal konumdaki gruplar molekülün redoks özelliğini değiştirmektedir. Periferal konumdaki nitro- ve floro- türevleri sübstitüentsiz SubPc'lerden daha kolay indirgenir ve daha zor yükseltgenir (Claessens vd.,2002:835).

Tablo 1.5. Bazı Subftalosiyaninlerin Redoks Potansiyelleri.

R : Periferal	X : Aksiyal	Yükseltgenme	İndirgenme	Çözgen
H	Cl	1.04	-1.05	CH_2Cl_2
H	Br	1.03 Epa	-1.06 Epc	CH_2Cl_2
F	Cl	1.50	-0.53	CH_3CN
H	O *Tert*bütil	1.03	-1.11(-1.03)	CH_2Cl_2
H	OPh	1.09 Epa	-1.05	CH_2Cl_2

Kaynak: Claessens vd.,2002:835.

1.8. SubPc'lerin Fotofiziksel Özellikleri



Şekil 1.13. SubPc'lere ait Absorbsiyon Ve Floresans Spektrumları

Kaynak: Yüzer vd.,2020:12550.

SubPc'ler floresan maddelerdir ve kuantum verimleri Φ_F=0,25 olup Pc (AlPcCl için Φ_F=0,58)'lerin yaklaşık yarısı kadardır. Bütün bileşiklerin uyarılmış hal yarı ömürleri, τ_s, 3 ns civarında olup yine Pc'lerin yarısı kadardır. Singlet-triplet enerji aralığı SubPc'lerde 30-40 kJ mol^{-1}, Pc'lerde 50-70 $kJmol^{-1}$.

Buna bağlı olarak da SubPc'lerde sistemler arası geçiş hızı ve kuantum verimi daha yüksektir. SubPc'lerin triplet kuantum verimleri ise Pc'lerden daha büyüktür. SubPc'ler çok iyi fotosensörlerdir, büyük miktarda singlet oksijen, $O_2(^1\Delta_g)$ üretirler.

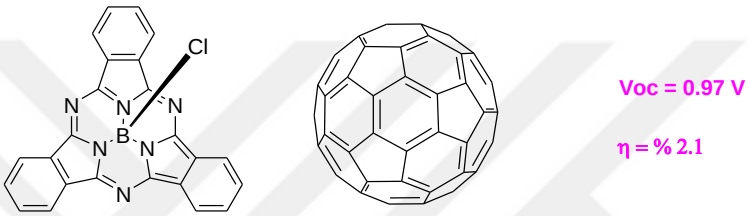
Pc'lerin aksine SubPc'ler sahip olduları koni yapılarından dolayı $CHCI_3$ içinde 1mM konsantrasyonda bile agregasyon göstermeyip monomer olarak kalırlar. Bu özellikleri de SubPc'lerin fotosensör olarak kullanılmaları konusunda büyük bir avantaj sağlar.

1.9. SubPc'lerin Kovalent Bağlı Donör/Akseptör Konjugatları

Subftalosiyanin türevlerinin çok yönlü kimyası bu bileşiklerin hem aksiyal hem de periferal konumdan foksiyonelleştirilmesini ve böylece çok bileşenli fotoaktif sistemlerin oluşturulmasını sağlar. Aksiyal konumdaki reaksiyonların avantajı, SubPc makro döngülerinin elektronik özelliklerini korumaktır. SubPc, bağlanan gruplara bağlı olarak hem elektron verici hem de alıcı olarak hareket edebilir.

1.9.1. SubPc'lerin Donör ve Akseptör Olarak Kullanımı

Son yıllarda subftalosiyaninlerin organik güneş hücrelerinde kullanılığı birçok önemli araştırma yapılmıştır. Çünkü SubPc'ler görünür bölgede güçlü absorbsiyon yapabilme ve kimyasal özelliklerinin uygulama amacına göre işlevselleştirilebilme gibi önemli özelliklerinden dolayı organik güneş hücrelerinde hem akseptör hem de donör molekülü olarak kullanılabilirler (Claessensvd.,2014:2192). Subftalosiyaninlerin organik güneş hücrelerinden düzlemsel çift katmanlı hetero-eklem güneş hücrelerinde kullanıldığı öncü çalışmalarından birisi Thompson ve Forrest grubu tarafından 2006 yılında yapılmıştır (Kristin vd.,2006:8108). Bu çalışmada subftalosiyanin molekülünün donör, fullerenin ise akseptör olarak kullanıldığı katmanlı heteroeklem güneş hücresi yapılmıştır (Şekil 1.14.).



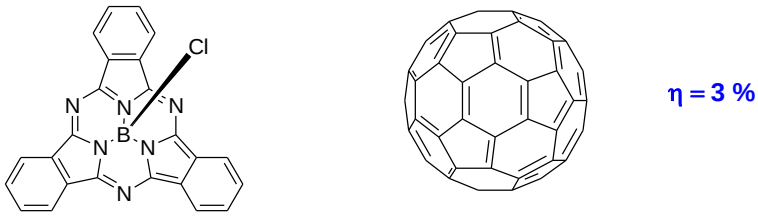
Şekil 1.14. Hetero-Eklem Güneş Hücrelerinde Başarılı Şekilde Kullanılan SubPc ve Fulleren Molekülü

Kaynak: Kristin vd., 2006:8108.

SubPc/C_{60} molekülü, referans alınan CuPc/C_{60} molekülü yerine aynı şartlar altında hazırlanmıştır. Bu çalışmada akseptörün LUMO'su ile donörün HOMO'su arasındaki fark (I_g) yaklaşık 400 meV artmış ve bununla birlikte fotoakım (Jsc) değerinde kısmen de olsa bir artış yaşanmıştır.

Bunun sonucu olarak da açık devre gerilimi referans moleküle göre 2 kat artış göstererek (Voc= 0.97 V) hücre verimini yaklaşık iki kat arttırmıştır (% 2.1). Bu çalışmayla beraber organik güneş hücrelerinde açık devre gerilimini etkileyen en önemli faktörün I_g değeri olduğu düşüncesi daha da etkili olmaya başlamıştır.

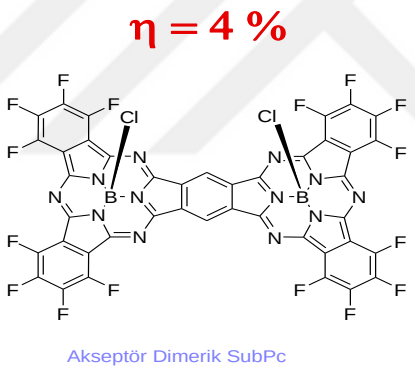
Gommans ve arkadaşları tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise yine subftalosiyanin-fuleren donör-akseptör sisteminin kullanıldığı küçük molekül temelli organik güneş hücrelerinde %3 gibi oldukça yüksek bir verim kaydedilmiştir (Gommans vd.,2007:2653) (Şekil 1.15.).



Şekil 1.15. Küçük Molekül Temelli Organik Güneş Hücrelerinde Kullanılan SubPc ve Fuleren Molekülü

Kaynak: Gommans vd.,2007:2653.

Organik güneş hücreleri uygulamaları için akseptör olarak genellikle fulleren ve türevleri kullanılırken donör molekül açısından yelpaze daha geniştir. Metal ftalosiyaninlerin periferal konumda flor içerdiği zaman akseptör olarak davranış gösterdiği bilinmektedir. Bu durumdan yola çıkarak yapılan subftalosiyanin dimerlerin akseptör molekül olarak kullanıldığı güneş hücreleri oldukça farklı ve dikkat çekici bir çalışma olarak ilgi çekmiştir (Verreet vd.,2011:565). Bu güneş hücrelerinde flor içeren dimerik subftalosiyanin türevi akseptör olarak en çok tercih edilen fulleren yerine kullanılmıştır (Şekil 1.16).

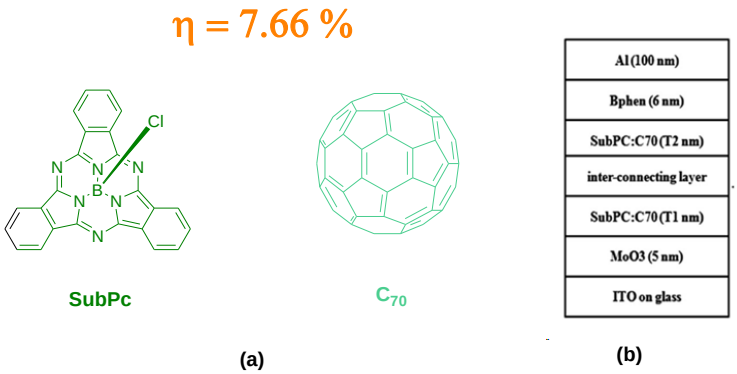


Şekil 1.16. Organik Güneş Hücrelerinde Akseptör Olarak Başarılı Şekilde Kullanılmış Dimerik SubPc Molekülü ve Elde Edilen Verim

Kaynak: Verreet vd.,2011:565.

Bir diğer önemli güneş hücresi çalışması ise hücrede kullanılan aktif materyalinin tamamının yani donör ve akseptörün subftalosiyanin olduğu uygulamada %4 verim elde edilmiştir. Subftalosiyaninlerin, bu çalışmayla beraber hem donör hem de akseptör olarak kullanıldığı uygulamalara örnek teşkil etmekle beraber aynı zamanda akseptör olarak en yaygın biçimde kullanılan fulleren molekülüne bir alternatif olabileceği fikri de gündeme gelmiştir.

Bununla beraber SubPc donör ve C_{70} akseptör olarak kullanıldığı tandem güneş hücrelerinde %7.66 verim elde edilmiştir (Jin vd.,2014: 3756) (Şekil 1.17.).

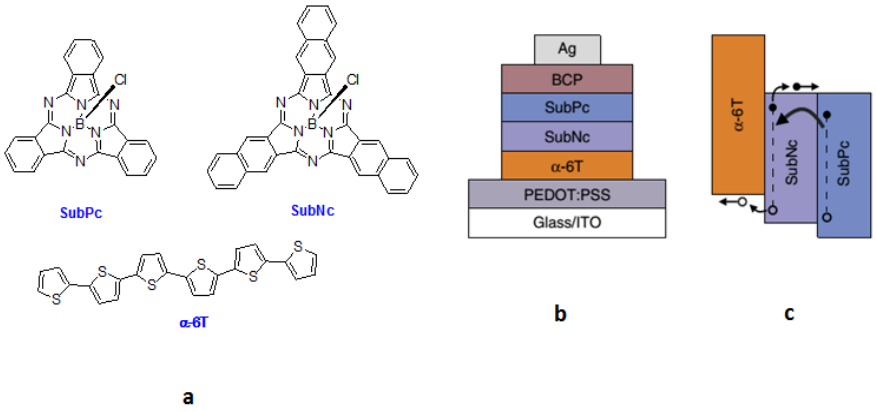


Şekil 1.17. Tandem Güneş Hücrelerinde Başarılı Şekilde Kullanılmış (a) SubPc ve C70 Molekülü ve (b) Pilin Şematik Diyagramı

Kaynak: Jin vd.,2014:3756.

Subftalosiyaninlerin akseptör olarak kullanıldığı bir diğer ilginç çalışma ise 2014 yılında Kjell Cnops ve arkadaşları tarafından yapılmıştır (Cnops vd.,2014:716). Bu çalışmada akseptör olarak subftalosiyanin ve boron subnaptaftalosiyanin (SubNc), donör olarak da tiyofen türevi (α-6T) kullanılmıştır. Akseptör olarak sırası ile SubPc ve SubNc, donör olarak α-6T'nin kullanıldığı tek katmanlı güneş hücrelerinde elde edilen Voc değerleri (1.09 V ve 0.94 V) referans molekül olan C_{60}/α-6T molekülünün yaklaşık iki katı, Jsc değerleri (7.46 ve 12.04) ise yaklaşık üç katına çıkmıştır. Açık devre gerilimi ve fotoakımdaki bu artış sonucu % 4.69 (SubPc) ve % 6.02 (SubNc) gibi önemli hücre verimleri elde edilmiştir. Bu değerler referans molekül olan C_{60} / α-6T 'den elde edilen hücre verimine (% 1.03) kıyasla bir hayli yüksektir.

Aynı çalışmadaki en ilginç sonuç akseptör olarak SubPc ve SubNc tabakaların üst üste kullanılması ile elde edilmiştir. Bu durumda açık devre gerilimi tek tabaka ile yakın sonuç vermesine rağmen fotoakım değeri 14.54 gibi yüksek değerlere çıkarak verimi de % 8,4 gibi hayli yüksek değere çekmiştir. Bu yüksek verimin uygun hücre tasarımı ile sağlandığı belirtilmiştir (Şekil 1.18.).



Şekil 1.18. Kjell Cnops ve Arkadaşları Tarafından Kullanılan (a) SubPc, SubPc ve A-6 T Moleküllerinin Yapısı, (b) Hücre Yapısının Şematik Gösterimi, (c) Aktif Tabakaların İki Basamaklı Enerji Seviye Diyagramı

Kaynak: Cnops vd.,2014:716.

Tek tabakalı SubNc/α-6T sistemindeki SubNc tabakasının kalınlığı düşürülmüş ve bunun yerine SubPc tabakası eklenerek maksimum absorbsiyon sağlanmıştır. Ayrıca ilave edilen SubPc tabaka ile hedeflenen şey donör akseptör ara yüzeyini arttırmaktır.

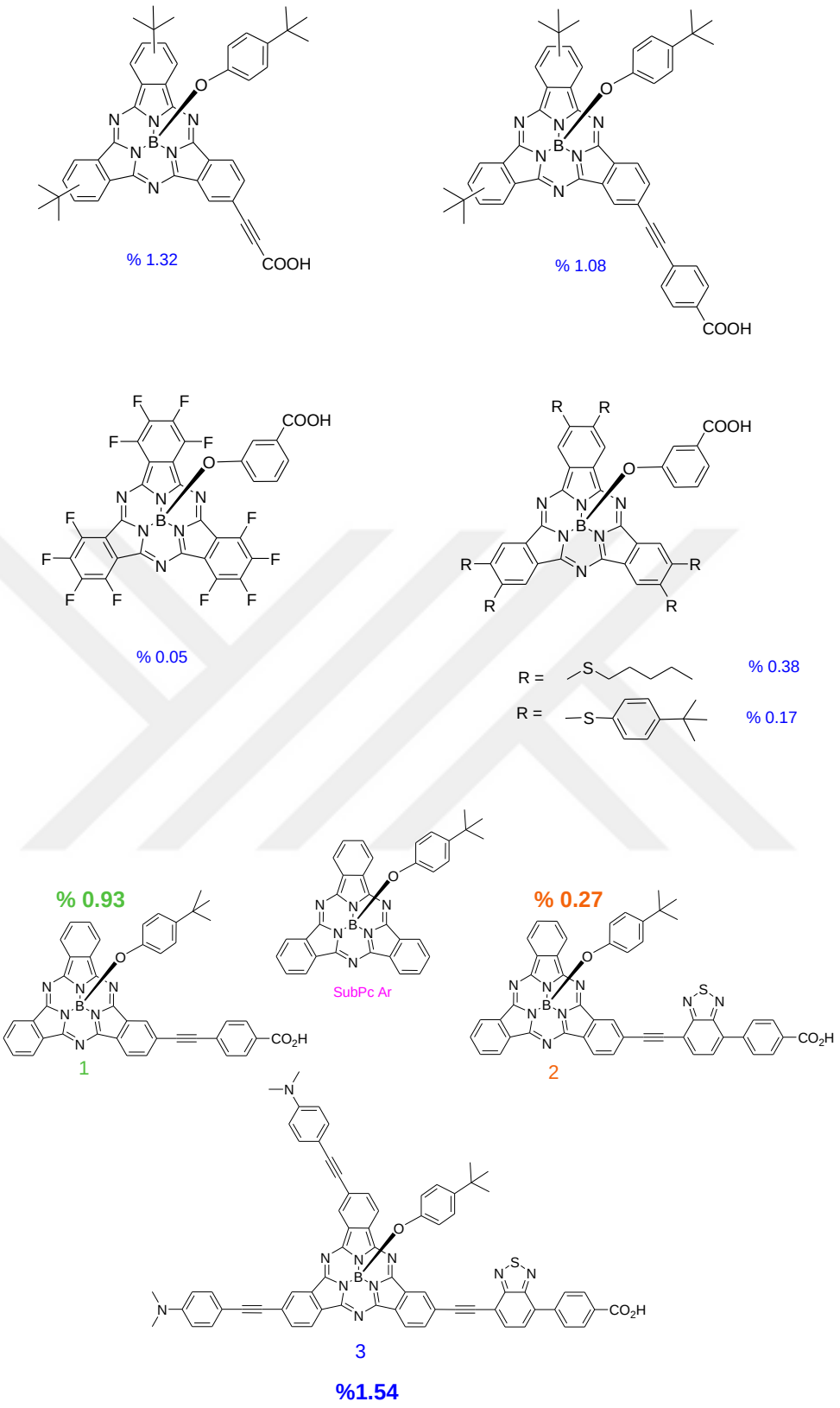
Bu hücre tasarımı ile bu tip güneş hücrelerindeki en büyük sorun olan donör-akseptör ara yüzeyindeki yük kaybı azaltılmış ve buna bağlı olarak da yüksek fotoakım değeri elde edilmiştir. V_{oc} değerinde herhangi bir düşme kaydedilmemesinin nedeni kullanılan iki akseptörün LUMO seviyelerinin birbiri ile yakın olması ile açıklanmıştır. Bu iki parametredeki ciddi artış, verimi de etkileyerek oldukça iyi bir sonuç vermiştir (Şekil 1.18.). Bu çalışmanın en dikkat çekici yanı hücre tasarımının verim üzerinde ne kadar önemli olduğudur. Bahsedilen güneş hücresi çalışmalarında subftalosiyanin kullanıldığı ince filmler genellikle vakumlu kaplama yöntemi ile elde edilmiştir.

Yukarıda da bahsedildiği üzere güneş ışığını soğuran organik moleküller olarak subftalosiyaninler, üstün özelliklerinden dolayı son yıllarda özellikle birçok opto-elektronik araştırmaya konu olmuştur. Düzlemsel çift katmanlı güneş hücrelerinde, subftalosiyanin ışık soğurucu molekül olarak kullanıldığı birçok başarılı çalışma yapılmış ve bu hücrelerde subftalosiyaninler ile dikkat çekici sonuçlar elde edilmiştir. Subftalosiyaninler, organik güneş hücreleri için ideal donör ve/veya akseptör moleküller olmasına rağmen günümüze kadar subftalosiyaninlerin boya temelli güneş hücrelerinde kullanıldığı sadece üç çalışma yayınlanmıştır (Ince vd.,2014:1223, Urbani vd.,2016:1223, Gotfredsen vd.,2018:976).

2014 ve 2016 yıllarında yapılan çalışmalarda, boya temelli güneş hücrelerinde farklı gruplar içeren subftalosiyanin türevleri ile yaklaşık %1,32 verim elde edilmiştir. Bu çalışmalarda subftalosiyanin bileşiklerinin boya temelli güneş hücrelerinde kullanılabilecek uygun fotosensörler olduğu kanıtlanmıştır. Ayrıca subftalosiyaninlerin bu güneş hücrelerindeki veriminin molekül yapısında yapılabilecek kimyasal modifikasyonlar ile değiştirilebileceği vurgulanmıştır. Bu çalışmalardaki nispeten düşük güneş hücre veriminin kullanılan subftalosiyaninlerin LUMO seviyesinin TiO_2'in iletkenlik bandından yeterli yükseklikte olmamasından kaynaklandığı belirtilmiştir. Çünkü boya temelli güneş hücrelerinde fotosensörün LUMO seviyesinin düşük olması ışık absorblayarak uyarılan Subftalosiyanin molekülünden TiO_2'in iletkenlik bandına yeterli elektron transferi sağlamasını engelleyerek hücre verimini düşürmektedir.

Ayrıca, her ne kadar subftalosiyaninler çözelti formunda ageragasyon göstermese de yapılan hücre çalışmalarında kullanılan SubPc'lerin TiO_2 yarı iletkeni üzerinde adsorbsiyon sonucu katı formda agregasyon yaptığı görülmüştür. Yukarıda da belirtildiği gibi az miktardaki agregasyon eğilimi bile hücre verimini düşürmektedir. Bu sonuç, uygun molekül tasarımı ile;

- Yüksek LUMO seviyesine sahip
- Hem çözelti hem de katı formda agregasyon göstermeyen
- Yüksek ışık absorblama kapasitesine sahip yeni Subftalosiyanin türevleri ile yüksek fotovoltaik verime sahip boya temelli güneş hücrelerinin elde edilebileceği sonucunu ortaya çıkarmaktadır.



Şekil 1.19. Boya Temelli Güneş Hücrelerinde Başarılı Şekilde Kullanılmış Subftalosiyaninlerin Moleküllerinin Yapısı

Kaynak: Ince vd. 2014:1223, Urbani vd.,2016:1223, Gotfredsen vd.,2018:976.

2018 yapılan çalışmada, sentezlenen SubPc'lerin TiO_2'ye bağlanabilmesi için karboksilik asit içeren bir dizi donör-akseptör olarak işlevselleştirilmiş SubPc türevleri sentezlenmiş, optik ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiş. Sıvı ve katı halde boyaya duyarlı güneş hücreleri sentezlenmiş olan SubPc bileşikleriyle hazırlanmış ve iki anilin donör kısmından ve bir benzotiadiazol akseptör kısmından oluşan bir üçlü sistemin serideki en yüksek güç dönüşüm verimliliğini sergilediği gösterilmiştir (PCE = %1,54; katı hal cihazı ile).

1.10. SubPc'lerin Uygulama Alanları

SubPc uygulamaları çok çeşitlidir.

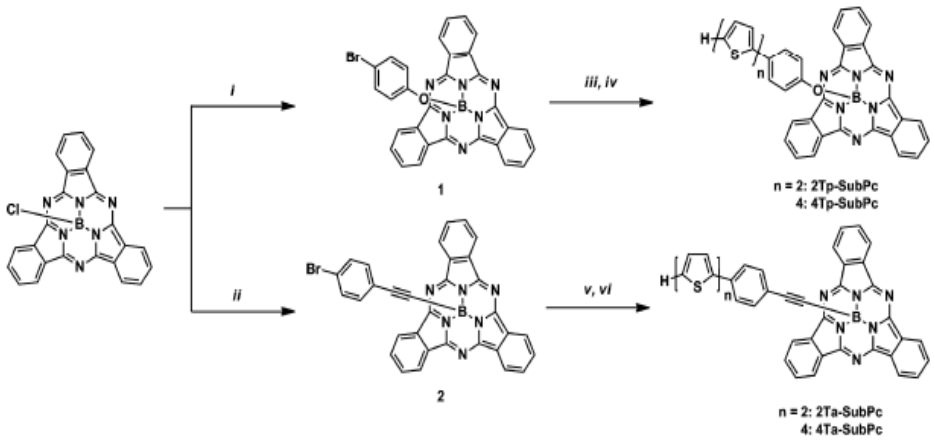
- SubPc'lerin düzlemsel olmayan, kısıtlı yapısı, uygun diiminoizoindolin türevleri ile reaksiyona girdiklerinde simetrik olmayan sübstitüe edilmiş ftalosiyaninlerin sentezi için iyi öncüler olmalarına olanak sağlar (Kobayashi vd.,1990:9640). SubPc'ler, genellikle ftalosiyanin homologlarına göre oldukça reaktiftir. SubPc'nin aksiyal konumundaki bir halojen atomu, oksijen, nitrojen ve karbon gibi nükleofiller tarafından kolaylıkla yer değiştirme reaksiyonlarına sokulabilir.

- Çok işlevli moleküler malzemelerin yanı sıra doğrusal olmayan özellikler, mevcut senaryoda artan araştırmaların çekici alanları olsa da SubPc'ler, oktupolar karakterlerinin bir sonucu olarak her iki alanda da canlı bir rol oynamaktadır. SubPc'lerin ikinci dereceden doğrusal olmayan tepkileri, inorganik ve organik malzemelerin birleşik fiziksel özelliklerini sergileyebilen hibrit, inorganik-organik bileşikler oluşturmak için potansiyel yapı taşları olarak kullanılabilir (Kang S.H. vd.,1999:1661).

- SubPc kromoforları, farklı kromoforlarla birleştiğinde çok aşamalı elektron transfer süreçlerine de katılabilir (Gonzalez-Rodrıguez vd.,2002:335).

- SubPc'lerin mor rengi, elektrolitografi ve/veya baskı için önemli boyaların temeli olarak kabul edilir (Spesia, M. B. and Durantini, E. N,2008:229).

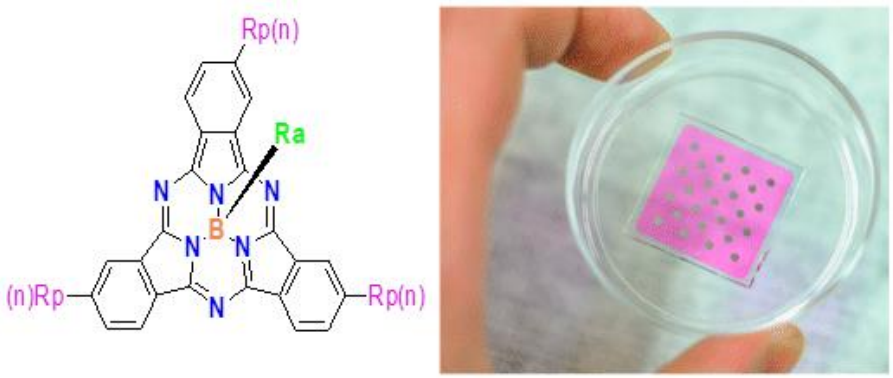
- SubPc'lerin uyarılmış durumdaki özellikleri, onları potansiyel olarak foto dinamik terapide uygulanabilecek iyi ışığa duyarlılaştırıcılar olarak gösterir (Clarkson, G. and McKeown, N.,1997:1979).



Şekil 1.20. Aksiyal konumda Tiyofen-Bor(subftalosiyanin) Sentezi

Kaynak: Mauldin vd.,2010:2833.

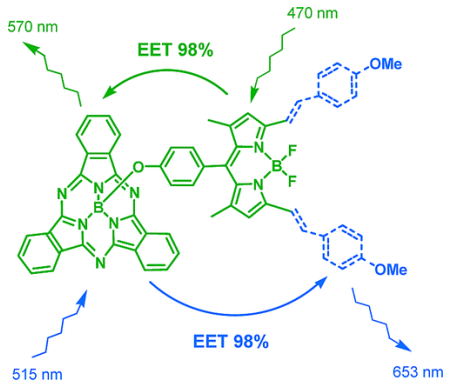
Aksiyal ligandlar olarak bitiyofen ve kuatertiyofen ile bor (subftalosiyanin) türevlerinin sentezi ve karakterizasyonu, yani tiyofen-subftalosiyanin ikilisi (nT-SubPcs) ve bunların organik fotovoltaik hücrelerde (OPV'ler) uygulamaları incelenmiştir (Şekil 1.20.). Çözelti işleme yoluyla hazırlanan nT-SubPcs ince filmleri, elektron alıcısı olarak buharlaştırılmış C_{60} ile çift katmanlı OPV'lerde elektron donörü olarak işlev görebilir. OPV cihaz parametrelerini rasyonalize etmek için nT-SubPc'lerin fotofiziksel ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. Döngüsel voltametri, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplamaları ve düşük sıcaklıklı fotolüminesans spektrumları, fotolüminesans verimlerinin ligand ve moleküler orbitallerinin oksidasyon potansiyeline veya elektronik ilişkisine değil, SubPc türevlerinin genel esnekliğine bağlı olduğunu göstermiştir. X-ışını saçılması ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile ligand yapısının dikkatli seçiminin, OPV cihazında kısa devre akımında bir artışa yol açan ince filmlerin kristalliğini iyileştirebileceğini gösteriyor. Bu çalışma SubPc'lerin OPV'ler de kullanımı bakımından kristalli bir organik yarı iletken matrisinde kullanılabileceğini açıkça göstermektedir (Mauldin vd. 2010:2833).



Şekil 1.21. Organik Elektronik Malzemeler Olarak Kullanılmak Üzere Tasarlanan Bor Subftalosiyanin

Kaynak: Morse vd.,2012:5055.

Bor subftalosiyaninler (BSubPcs), organik elektronikte yükselen yüksek performanslı malzemeler sınıfıdır. 6 yıl önce bir organik elektronik cihazda kloroboron subftalosiyaninin ilk kullanımından bu yana, subftalosiyaninler, organik ışık yayan diyotlarda (OLED'ler) ve organik fotovoltaiklerde fonksiyonel malzemeler olarak potansiyel göstermiştir. Yapılan bazı çalışmalarda kloroboron subftalosiyanin'in (Cl-BSubPc) malzeme özellikleri ve organik bir yarı iletken olarak kullanımını ele alınmıştır. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda Cl-BSubPc'nin bor subftalosiyanin türevlerine yönelik çalışmalar ve moleküler tasarımın malzeme özellikleri ve BSubPc'nin performansı üzerindeki etkileri incelenmiştir (Morse vd.,2012:5055) (Şekil 1.21.).

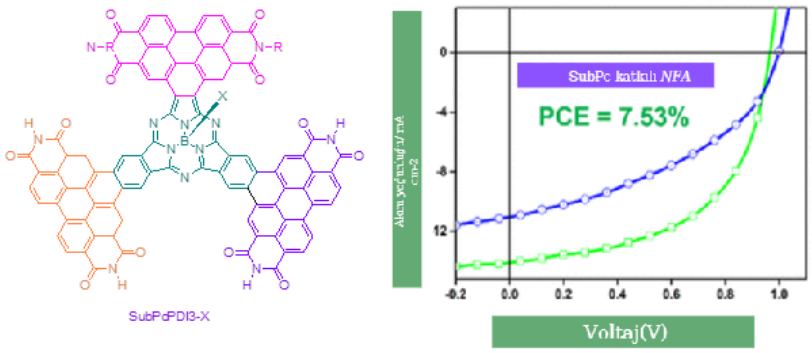


Şekil 1.22. SubPc'ye bağlı ilk BODIPY türevlerinin foto-indüklenmiş enerji transfer sürecinin şematik gösterimi

Kaynak: Liu vd.,2008:5421.

Uyarma enerjisi transferi (EET) doğada hayati öneme sahip bir süreçtir. Örneğin fotosentetik organizmalar, yakalamış oldukları ışık enerjisini reaksiyon merkezine göndermek için kromofor bakımından zengin olan anten proteinlerini kullanır. Burada kompleks yapıda bir elektron transfer reaksiyonu meydana gelir ve sonunda suyun oksijene oksidasyonu ve karbondioksitin sabitlenmesine yol açar. Enerji transferi, güneş enerjisinin yapay fotosentetik sistemlerle fotokimyasal dönüşümü, farklı moleküler cihaz ve makinelerle bilgi işleme ve moleküler yapıya sahip sensörlerle analitlerin tespiti gibi birçok yapay süreçte de önemli bir rol oynar. Farklı kromofor kombinasyonlarına sahip çok sayıda yapay anten sistemi, enerji transfer verimliliğini daha da artırmak ve mevcut olan kullanımlarını biraz daha kolaylaştırabilmek adına ncelenmiştir.

2008 yılında yapılan bir çalışmada farklı kromoforlar arasında, bor dipirrometen (BODIPY) boyaları, büyük sönme katsayıları, yüksek floresan kuantum verimleri, oldukça uzun uyarılmış tek durum ömürleri ve birçok solvent sisteminde iyi çözünürlük ve stabiliteleri nedeniyle ilgi çekmiştir. Daha da önemlisi, BODIPY çekirdeği, absorpsiyon ve emisyon özelliklerini uyarlamak için kolayca değiştirilebilir. Burada, bir subftalosiyanin birimine bağlı ilk BODIPY türevlerinin hazırlama ve enerji transfer özellikleri incelenmiştir (Şekil 1.22.). Çalışmada subftalosiyaninlerin ve BODIPY türevlerinin iki yeni konjugatı sentezlenmiş ve karakterize edilmiş. Enerji verici emisyonu ve enerji alıcı absorpsiyonu arasındaki iyi spektral örtüşme nedeniyle, bu ikili, %98'lik bir enerji transferi kuantum verimi ile yüksek verimli bir foto-indüklenmiş enerji transfer süreci sergiler (Liu vd.,2008:5421).



Şekil 1.23. Aksiyal Sübstitüentler Taşıyan İki Tam Konjuge Rilen Halkalı Subftalosiyaninin Çözelti ile Hazırlanmış Güneş Hücrelerinde Kullanımı

Kaynak: Huang vd.,2019:404.

Çeşitli fulleren olmayan alıcıların geliştirilmesi, geçtiğimiz yıllarda organik güneş hücrelerinin verimliliğini daha da artırdı. Subftalosiyanin, son zamanlarda benzersiz koni geometrisine, çoklu işlevselliğe ve geniş absorpsiyona sahip bir elektron alıcısı olarak ortaya çıkmaktadır. 2019 yılında Zhaohui Wang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada farklı aksiyal sübstitüentler taşıyan iki tam konjuge rilen halkalı subftalosiyanin ($SubPcPDI_3$-Cl ve $SubPcPDI_3$-OC_6H_4tBu) sentezlenmiştir (Huang vd.,2019:404**)** (Şekil 1.23). Teorik hesaplama, koni şeklinde ve tamamen konjuge bir moleküler geometri ortaya çıkarmıştır. Perilen diimid (PDI) kanatları ile koni tabanı arasındaki dihedral açı ∼25°'dir. Her iki alıcı da SubPc çekirdeği ve çevrelenmiş PDI kanatları arasındaki π-elektron konjugasyonu nedeniyle ∼680 nm'de kırmızıya kaydırılmış absorbans ve ∼1,70 eV optik bant boşlukları göstermiştir. Bu nedenle, geniş absorpsiyon, hizalanmış enerji seviyeleri ve dengeli delik/elektron hareketlilik oranı, $SubPcPDI_3$-Cl'ye fulleren olmayan güneş hücrelerinde %7.53'lük mükemmel bir güç dönüştürme verimliliği sağlamıştır ve bu, çözelti ile işlenmiş güneş hücrelerinde subftalosiyaninlere dayalı en yüksek fotovoltaik performansı sunmuştur.

BÖLÜM 2

ORGANİK GÜNEŞ HÜCRELERİ

Bu bölümde, organik güneş hücrelerinin sınıflandırılması, kullanılan materyaller ve uygulama şekilleri hakkında bilgi verilmiştir. Ayrıca organik güneş hücreleri ile ilgili yapılan çalışmalardan bazılarına yer verilmiştir.

2.1. Organik Güneş Hücreleri

Güneş hücreleri, dünyanın enerji üretimini mevcut olan fosil tabanlı bir sistemden karbon dioksit (CO_2)'siz bir geleceğe dönüştürmenin en önemli yapı taşı olarak karşımıza çıkar. Günümüzde kullanılan ana güneş hücresi teknolojisi silikona dayanmaktadır. Silikon güneş hücreleri, verimlilik ve maliyet konusunda büyük gelişmeler göstermiştir. Günümüz şartlarında kullanılan teknolojilerin iyileşmesiyle beraber güneş hücreleri de yüksek oranda optimize edilmiştir. Bununla birlikte, silikon güneş hücrelerinin rekor verimliliği, son 20 yılda sadece %24'ten %26,7'ye yükseltilebilmiştir çünkü yüksek düzeyde optimize edilmiş hücre yapısını ve malzeme kalitesini iyileştirmek giderek zorlaşıyor.

Verimliliği daha da artırmak için yeni yaklaşımlara ihtiyaç vardır. Bu nedenle silikon temelli fotovoltaik teknolojileri üzerine araştırmalar tüm hızıyla devam etmektedir (Daiber vd.,2021:2800). Ancak günümüzde kullanılan güneş hücrelerinin fosil yakıtlarla rekabetini sınırlayan en önemli faktör; üretim sürecinin ve kullanılan malzemelerin maliyetidir. Bu bakımdan düşük maliyetli organik güneş pilleri, silikon güneş pillerine önemli bir alternatif teknoloji olarak karşımıza çıkmaktadır. Kullanılan organik materyaller, güçlü ışık absorblama kapasiteleri, kolay üretim teknikleri, kimyasal özelliklerindeki çeşitlilik gibi fotovoltaik araştırmalar açısından birçok ihtiyacı karşılamaktadır (Shaheen vd.,2001:841).

Genel olarak organik güneş pillerini çalışma prensiplerine göre perovskite güneş pilleri, yığın hetero-eklemli (bulk heterojunction) güneş pilleri, düzlemsel çift katmanlı güneş pilleri ve boya temelli güneş pilleri olarak 4 grupta sınıflandırılır.

2.1.1. Perovskit Güneş Hücreleri

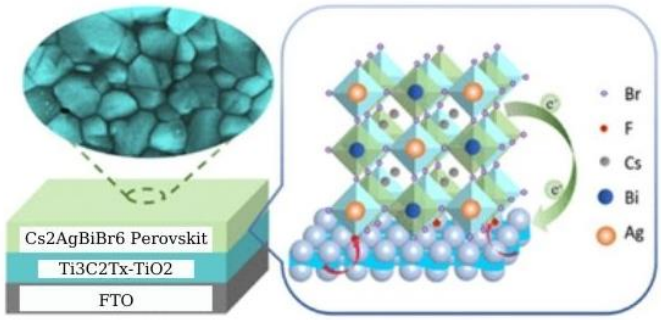
Perovskit; kristal yapısı itibariyle ABX_3 olan bir oksit mineraldir, Perovskit'in;

- Yüksek optik absorbsiyon katsayısına sahip olması,
- Yük transfer katsayısının hayli yüksek olması,
- Kararlı olması (500 saat sonra bile % 80 verime sahip) önemli özelliklerindendir.

Bilim insanları, perovskit yapılarının üretimi ve hammadde tedariği açısından düşük maliyetli olmasından dolayı bu madde üzerinde yapılan araştırmalara önem vermiştir. Perovskit temelli güneş hücrelerinin (PCSs) konfigürasyonu boya temelli güneş hücrelerine bir hayli yakın olmasına karşın çalışma mekanizması açısından oldukça farklılığa sahiptir. Son yıllarda perovskit temelli güneş hücrelerinde verim % 24.84'e kadar yükseltilmiş olup, Perovskit – silikon tandem güneş hücrelerinde ise %29.52 lik bir verim elde edilmiştir. $APbX_3$ formül yapısına sahip cihazların hücre verimlilikleri, kimyasal konfigirasyonundaki değişikliler ile örneğin A=formamidinyum (FA), metilamonyum (MA) veya Cs, X = Cl, Br, I kullanılması durumdan PSC'ler için hücre verimi %3,8'den %25,5'e kadar yükselmiştir. Bununla birlikte, ticarileştirmelerinde hala iki ana sorun vardır. Bunlar; $APbX_3$ yapısının kararsızlığı ve kurşunun (Pb) toksisitesidir. Yapılan bazı çalışmalarda, A yapısı için MA^+ veya FA^+ yerine sezyum kullanılarak perovskitin termodinamik kararlılığının ve nem direncinin önemli ölçüde iyileştirilebileceğini ortaya koymuştur. Bununla birlikte, kurşunun toksisitesi hala PSC'lerin gelişimini engellemektedir.

Sonuç olarak, toksik olmayan ve yüksek stabiliteye sahip inorganik kurşunsuz perovskite malzemelerin geliştirilmesi gelecekteki araştırmaların odak noktası haline gelmiştir. İnorganik kurşunsuz perovskit yapısı üzerine yapılan araştırmalarda, esas olarak Pb yerine toksik olmayan elementler üzerinde yapılmıştır. Örneğin, Pb^{2+} yerine Sn^{2+} veya Ge^{2+} elementleri kullanılmıştır. Bununla birlikte, Sn^{2+} veya Ge^{2+} zayıf stabiliteye sahiptir bu yüzden Sn^{4+} veya Ge^{4+}'a kolayca oksitlenir, bu da perovskite cihazlarının geliştirilmesi için hala büyük bir zorluktur. Şekil 2.1' de verilmiş olan 2021 yılına ait bir çalışmada görüleceği üzere, yeni bir kurşunsuz perovskit türü olan $Cs_2AgBiBr_6$ yapısı kullanılmıştır. $CsPbX_3$ perovskit yapısından türetilen Cs_2ABX_6 yapısını oluşturmak için Pb^{2+} bir çift heterovalent metal katyonla (Ag+ ve Bi^3+) değiştirilir.

$Cs_2AgBiBr_6$ yapısının, toksik olmamasının yanı sıra uygun bant aralığına (2.05−2.3 eV) sahip olması, uzun taşıyıcı rekombinasyon ömrü, kimyasal ve termal kararlılık dahil olmak üzere çok sayıda avantaja sahiptir (Li vd.,2021:2593).

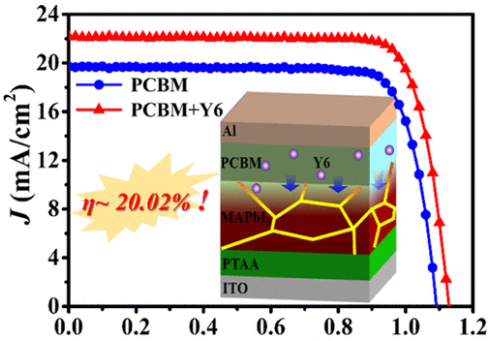


Şekil 2.1. Yeni Bir Kurşunsuz Perovskit Türü Olan Cs2AgBiBr6' nin Perovskit Güneş Hücresinde Kullanımı

Kaynak: Li vd.,2021:2593.

Elektron taşıma katmanındaki (ETL) arayüz pasivasyonu, perovskite güneş hücrelerinin (PSC'ler) stabilitesinin ve verimliliğinin iyileştirilmesi için çok önemli ve zorlu bir konu olarak ortaya çıkmıştır. 2021 yılında yayınlanmış olan n-tipi fulleren olmayan alıcıların yüksek performanslı perovskit güneş hücrelerine yönelik arayüz ve geçirgen modifikasyon etkisi adlı çalışmada; yüzey mühendisliği yoluyla etkili bir ETL değiştiricisi olarak işlev gören Y6 kodlu n-tipi küçük organik molekül kullanılmış olduğunu görüyoruz (Şekil 2.2). Sonuç olarak, basit PCBM+Y6 ETL, normal $MAPbI_3$ PSC'lerde önemli ölçüde daha güçlü ışık absorpsiyonuna, daha yüksek elektron ekstraksiyon kabiliyetine ve taşınabilirliğe ve azaltılmış rekombinasyon kaybına yol açmıştır.

Güç dönüştürme verimliliği, daha yüksek açık devre voltajı ve kısa devre akımı ile birlikte %15'in üzerinde bir artışla, ek değişim olmaksızın ters p-i–n $MAPbI_3$ PSC'lerde %17,39'dan %20,02'ye önemli ölçüde artırılabilmiştir. Ayrıca, Y6 ile modifiye edilmiş ETL'ye sahip cihazlar, kontrol cihazlarına kıyasla daha iyi uzun vadeli kararlılık sergilemiştir. Bu, tek bağlantı hücresinde daha geniş bir ışık spektrumu üzerinden absorpsiyonun arttırılmasının ve ETL ile perovskite tabakası arasındaki arayüz mühendisliğinin kapsamlı bir şekilde anlaşılmasının mümkün olduğunu gösterir (Cheng vd.,2021: 40778).

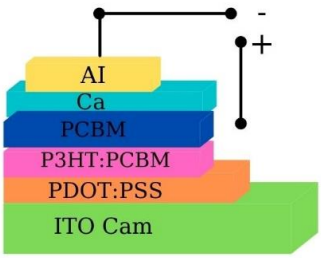


Şekil 2.2. n-tipi Küçük Organik Molekül Kullanılmış Olan Perovskit Güneş Hücresinin Yapısı ve I-V Grafiği

Kaynak: Cheng vd.,2021: 40778.

2.1.2. Yığın Hetero-Eklemli (Bulk Heterojunction) Güneş Hücreleri

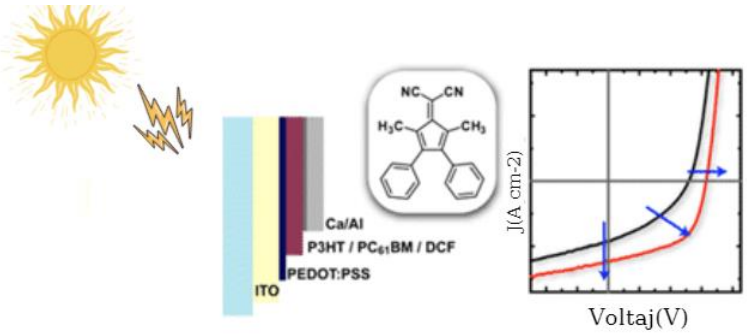
Bulk heterojunction güneş hücrelerinde, donör ve akseptör olarak kullanılan yapılar belirlenen bir orana göre birbirleriyle birleştirilerek hücre yapımında kullanılır (Şekil 2.3.). Donör ve akseptör arasındaki ara yüzey, ara yüzeyden elektroda doğru sürekli bir yük akışının olmasını sağlar ve böylece foton-elektron dönüşümü önemli ölçüde artar (Tang 1986: 183-185). Bu yüzden, yığın hetero-eklemli güneş hücreleri organik fotovoltaik cihazlar için en ümit verici hücre yapısına sahiptir.



Şekil 2.3. Yığın Hetero-Eklemli Güneş Hücresinde Kullanılan Materyaller

Yığın hetero-eklemli (bulk heterojunction) güneş pillerinde kullanılan fotosensörler polimerler ve küçük moleküller olmak üzere iki sınıfa ayrılır.2014 yılında Luyao Lu ve grubu tarafından yapılan çalışmada donör olarak politieno[3,4-b]-tiyofen/benzoditiyofen (PTB7) ve poli-3-oksotieno[3,4-d]izotiyazol-1,1-dioksit/benzoditiyofen (PID2) molekülleri, akseptör olarak [6,6]-fenil C71 butirik asit metil ester (PC71BM) molekülü kullanılarak üçlü bir aktif tabaka oluşturulmuştur (Şekil 2.4.).

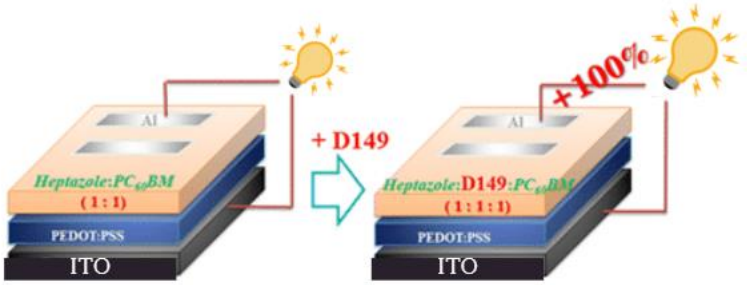
Aktif tabakada iki kuvvetli akseptör molekülünün kullanılmasıyla ışık absorblama kapasitesi artmıştır ve kapasitenin artmasıyla doğru orantılı bir şekilde % 8.22 hücre verimi kaydedilmiştir (Lu vd.,2014:716).



Şekil 2.4. Yığın Hetero-Eklemli Güneş Hücresinin Yapısı ve I-V Grafiği

Kaynak: Lu vd.,2014:716.

Bu çalışmada, bir yığın-hetero eklemli fotovoltaik cihaz için p-tipi donör malzeme olarak indolokarbazol türevine (heptazol) dayalı bir çözelti ile işlenmiş organik yarı iletken kullanılmıştır (Şekil 2.5.). Heptazol, 2.97 eV'lik bir optik bant aralığına sahiptir ve (HOMO)-(LUMO) enerji seviyeleri, enerji toplaması ve transferi için bir donör-alıcı heterojeksiyon oluşturmak üzere $PC_{60}BM$ ile sıkıştırılabilir. Farklı heptazol:$PC_{60}BM$ karışım oranlarına sahip ITO/PEDOT:PSS/heptazol:$PC_{60}BM$/Al'den oluşan toplu heterojonksiyonlu fotovoltaik cihazlar kurulduğunda, 1:1 oranına sahip hücre en iyi güç dönüşüm verimini sergilemiştir. Ayrıca, bir indolin organik boyası (D149), donör/alıcı toplu hetero-bağlantısına bir arayüzey değiştiricisi olarak eklendiğinde hücre verimi %1.26'dan %2.51'e çıkarılmıştır (Lim vd.,2016: 8637).



Şekil 2.5. Yığın-Hetero Eklemli Fotovoltaik Cihaz İçin p-tipi Donör Malzeme Kullanılması

Kaynak: Lim vd.,2016: 8637.

Basit Yığın Hetero-Eklemli güneş hücrelerine ilave olarak, ilgi gören diğer bir tip de tandem güneş hücreleridir. Birden fazla aktif tabakanın bulunduğu (biri diğerinin üzerinde) çok katmanlı bir forma sahiptir. Bu tip güneş hücrelerinin basit hetero-eklemli (tek tabakadan oluşan) güneş hücrelerine göre avantajı, daha geniş bir spektrumu kapsayarak daha verimli absorbsiyon sağlamasıdır (J. Y. Kim vd., 2007:222) (Şekil 2.6.).

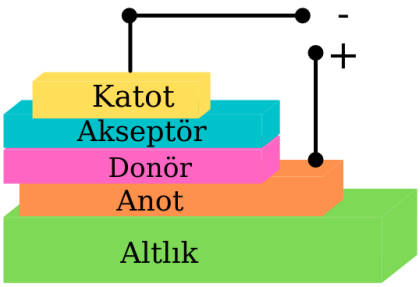


Şekil 2.6. Tandem Güneş Hücresinde Kullanılan Materyaller

Bu tip güneş hücrelerinde donör olarak PTB_7-Th polimeri, akseptör olarak da fuleren temelli $PC_{71}BM$molekülü kullanılarak % 11,3 verim elde edilmiştir (Zhou vd. 2015:1).

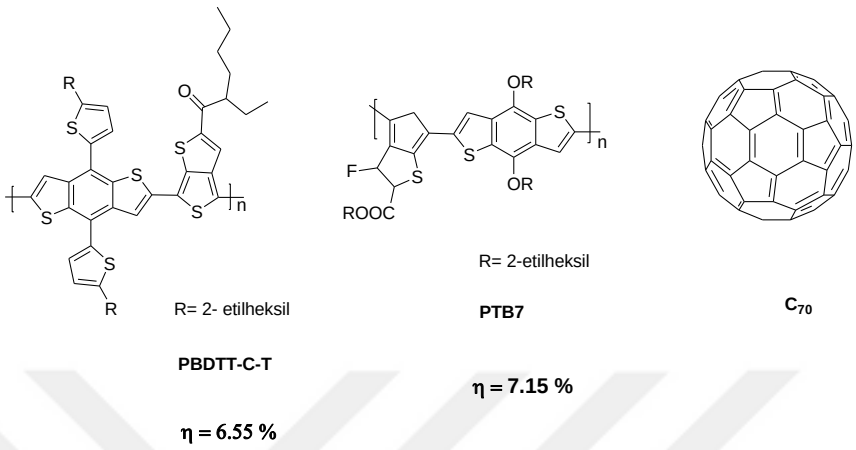
2.1.3. Düzlemsel Çift Katmanlı Güneş Hücreleri

Düzlemsel çift katmanlı hetero-eklem güneş hücrelerinde, iki elektrot arasında donör ve akseptör moleküller iki farklı tabaka halinde bulunur (Şekil 2.7.). Düzlemsel hetero güneş hücrelerine yönelik ilk çalışma 1986 yılında Tang tarafından yapılmıştır (Tang,1986:183-185). Bu ilk güneş hücresi, p-tip olarak bakır ftalosiyanin ve n-tip olarak da perilen tetrakarboksilik asit bisbenzimidazol içermektedir ve % 1'lik bir verim elde edilmiştir.



Şekil 2.7. Düzlemsel Çift Katmanlı (Planar) Güneş Hücresinde Kullanılan Materyaller

Bugüne kadar düzlemsel güneş hücreleri için çeşitli donör ve akseptör malzemeler aktif materyal olarak kullanılmıştır. Donör olarak PBDTTT-C-T ve PTB_7 polimerleri (Şekil 2.8.), akseptör olarak fuleren türevinin (C_{70}) kullanıldığı son yıllardaki çalışmalarda sırası ile % 6.55 % ve % 7.15 verimler elde edilmiştir (Chang vd.,2014: 13398).



Şekil 2.8. Düzlemsel Çift Katmanlı Güneş Hücresinde Kullanılan Bazı Moleküller ve Verimleri

Kaynak: Chang vd.,2014: 13398.

2.1.4. Boya Temelli Güneş Hücreleri

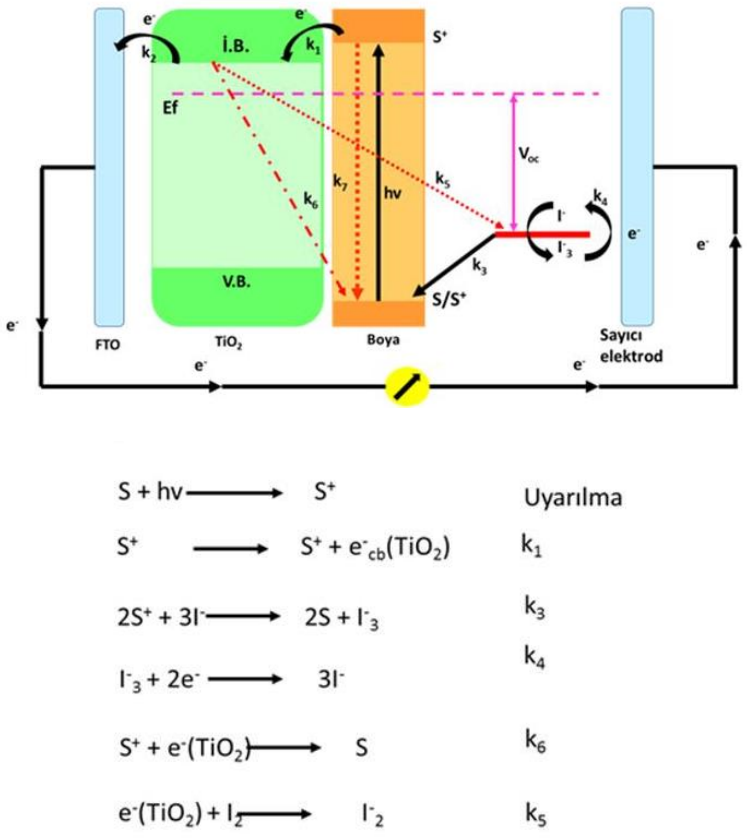
Gratzel hücreleri olarak da bilinen boya temelli güneş hücreleri, güneş ışığından elektrik elde etmek üzere, genellikle TiO_2 gibi bir yarı iletken nanopartikül ile kaplanmış olan iletken bir camın organik boya ile emdirilmesiyle elde edilen ve çalışma elektrotu olarak da bilinen bir film ile sayıcı elektrot olarak kullanılan platin kaplı iletken camdan oluşmaktadır (Ragoussi vd., 2013:6475).

Sıvı elektrolit kullanılan boya temelli güneş hücrelerinde çalışma ve karşıt elektrotlar arasında iyodür/triiyodat (I^-/I_3^-) redoks çifti boşluk yük taşıyıcı materyali olarak görev almaktadır. Bu hücrelerde gelen güneş ışığı, kullanılan organik boya tarafından absorblanarak temel haldeki elektronlar uyarılmış hale geçer. Şekil 1.32.'de gösterildiği gibi fotosensörün uyarılmış seviyedeki elektronları, kullanılan yarı iletkenin (genelde TiO_2) iletkenlik bandına (CB) enjekte etmesi ile elektron transferi başlar, (k1). Uyarılmış durumdaki elektronlar, sahip oldukları enerjiyi floresans, fosforesans veya ışımasız geçişler yaparak temel hale dönebilir (k7) ancak bu durum uyarılmış haldeki molekülden enerji kayıplarına sebep olan ve güneş pilinin verimini azaltan önemli parametrelerden biridir.

Bir güneş pilinde yük transferinin başarılı olabilmesi adına k1 değerinin k7'den büyük olması gerekmektedir. Güneş pili devresinin başarılı bir şekilde tamamlanması için yarı iletkenin iletkenlik bandındaki elektronların sayıcı elektroda difuze edilmesi gerekir (k2). Bu aşamada elektrononun transferini engelleyen iki önemli süreç vardır;

- Yarıiletken üzerindeki elektronun temel halde bulunan yükseltgenmiş boya etkileşmesi (recombination, k6)
- Uyarılmış elektronun elektrolit ile etkileşmesi (dark current, k5),

Bu iki durum etkili elektron transferini ve buna bağlı olarak da güneş pilinin verimini azaltır. Verimli bir elektron transferi için k2'nin hem k5'ten hem de k6'dan hızlı olması gerekir. Elektronlarının TiO_2'e enjekte edilmesi ile oluşan boya katyonları elektrolit olarak kullanılan redoks çifti tarafından indirgenir ve güneş pili devresi tamamlanır. Oksitlenmiş redoks çifti ise, platinle kaplanmış karşıt elektrod yüzeyindeki elektronlar tarafından kendiliğinden indirgenerek tekrar başlangıçtaki konumuna döner. Bu hücrelerde gelen güneş ışığı kullanılan organik boya tarafından absorblanarak temel haldeki elektronlar uyarılmış hale geçer.



$S + hv \longrightarrow S^+$ Uyarılma

$S^+ \longrightarrow S^+ + e^-_{cb}(TiO_2)$ k_1

$2S^+ + 3I^- \longrightarrow 2S + I^-_3$ k_3

$I^-_3 + 2e^- \longrightarrow 3I^-$ k_4

$S^+ + e^-(TiO_2) \longrightarrow S$ k_6

$e^-(TiO_2) + I_2 \longrightarrow I^-_2$ k_5

Şekil 2.9. Boya Temelli Güneş Hücresinin Çalışma Prensibi

Kaynak: Ragoussi vd., 2013:6475.

Uyarılmış hale geçen bu elektronlar yarı iletkenin iletkenlik bandına (Conduction Band, CB) enjekte edilir. TiO_2'in iletkenlik bandında bulunan elektronlar ise bu sırada karşıt elektroda geçerler. Sahip olduğu elektronlarını yarıiletken tabaka olan TiO_2'ye enjekte ederek bir elektron akışını başlatan boya katyonları elektrolit görevi gören redoks çifti tarafından indirgenerek temel enerji seviyesine döner. Platin kaplı sayıcı elektrot yüzeyinde, elektrolitte mevcut olan oksitlenmiş redoks çifti indirgenerek yeniden başlangıçtaki konumuna döner.

Elektron transfer süreçleri siyah oklarla, istenmeyen reaksiyonlar ise kırmızı oklarla gösterilmiştir (Şekil 2.9.)

- k1= boyanın uyarılmış durumundan metal oksitin iletkenlik bandına yük enjeksiyonu,
- k2= metal oksit boyunca elektron difüzyonu,
- k3=boyanın yenilenmesi,
- k4= redoks çiftinden katoda boşluk göçü,
- k5=metal oksitin iletkenlik bandındaki elektronlar tarafından I_3^-/I^- redoks çiftinin indirgenmesi,
- k6=boya katyonlarının metal oksitin iletkenlik bandındaki elektronlar ile rekombinasyonu,
- k7=boyanın uyarılmış durumdan temel seviyeye geri dönmesi durumlarını göstermektedir.

Boya temelli güneş hücrelerinin çalışmasını ve aynı zamanda verimini doğrudan etkileyen üç önemli parametre mevcuttur. Bu parametreler; fotosensör olarak görev alan organik boyalar, çoğunlukla bir yarı iletkenden oluşan nanokristal yapı ve boşluk taşınımı olayını gerçekleştirmesi adına kullanılan elektrolit içerisindeki redoks çiftinden oluşur. Güneş hücresinin başarısı bu üç bileşenin birbiri ile uyumlu ve verimli çalışmasıyla ilişkilidir. Kullanılan organik boyanın pil verimini etkileyen en önemli parametreleri ise, boyanın yeniden temel haline dönebilmesi için yarı iletken tabakanın iletkenlik bant seviyesiyle ve enjekte edilen elektrolitin mevcut redoks potansiyeli ile uyumlu olması gerekir. Ayrıca HOMO-LUMO enerji seviyelerinin de elektron iletimi için uygun olması önemlidir. Bunun yanı sıra kullanılan organik fotosensörün TiO_2 yüzeyine daha iyi tutunabilmesi için bağlayıcı bir grup olan karboksil grubuna sahip olması ve güneş spektrumunda güçlü absorbsiyon yapabilmesi gerekir.

2.1.4.1. Boya Temelli Güneş Hücrelerinde Pil Verimi Etkileyen Faktörler

Yukarıda belirtilmiş olan açıklamalardan da anlaşılacağı gibi, boya temelli güneş hücrelerinin verimi birçok parametrenin kompleks bir şekilde birbiriyle olan etkileşimine bağlıdır. Fotosensör olarak kullanılan boya, doğru elektrolit seçimi, metal oksit tabakanın doğası gibi özelliklerin yanısıra rekombinasyon ve karanlık akım prosesleri ile ilgili olarak; enjeksiyon oranı da verimi etkilemektedir.

Titanyum dioksit (anataz) boya temelli güneş pillerinde en çok tercih edilen metal oksittir. Titanyum dioksit dışında çinko oksit (ZnO) (Redmond vd.,1993:11081) ve kalay oksit (SnO_2) (Kay vd.,2002:2930) gibi diğer oksitler de bu amaçla kullanılmıştır. Kalay oksit, titanyum dioksite kıyasla yaklaşık 0,5 eV düşük iletkenlik bant değerine sahiptir. Bu sistemlerin daha düşük bir açık devre gerilimi (V_{oc}) sergilemesi beklense de yukarıda ifade edilen nedenden dolayı düşük uyarılmış durum enerjisine sahip boyalar içeren boya temelli güneş pillerinde kalay oksit kullanılabilir.

Sıvı elektrolit kullanılarak yapılan boya temelli güneş hücreleri için sıvı elektrolitin kompozisyonu da önemli bir parametredir. I_3^-/I^- redoks çiftinin en çok tercih edilen redoks çifti olmasının nedeni, TiO_2'den gelen elektronlarla yaptığı rekombinasyon oranının düşük, boya rejenerasyonun ve katottaki elektron tutulumunun hızlı olması gibi önemli avantajlara sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Hücreler, olası bir iyot veya elektrolit çözeltisinin uçma ihtimaline karşı kapatılır. I_3^-/I^- redoks çifti platin elektrod için paslandırıcı bir etki gösterebilir. Bunun yanında uzun süre kararlı durum göstermez ve üretim esnasında voltaj kaybı yaşanabilir. Tüm bu sebepler göz önünde bulundurulduğunda alternatif redoks çiftleri araştırılmış. Br^-/Br_2ve $SeCN^-/(SeCN)_3^-$ gibi diğer redoks çiftlerinin daha pozitif redoks potansiyellerinden dolayı I_3^-/I^- redoks çiftinden daha yüksek V_{oc} değeri sergilediği kaydedilmiştir. Fakat alternatif olarak gösterilen redoks çiftleri kullanılarak yapılan güneş hücrelerinden daha düşük verimler elde edilmiştir (Yanagi vd.,2009:1827). Kobalt kompleksleri [Co (II/III)] gibi geçiş metali bulunduran sistemler, I_3^-/I^- redoks çiftine kıyasla daha yüksek oksidasyon potansiyeline sahip olmasından ötürü dikkat çekmiştir. Bunun yanısıra, kimyasal kararlılığı, uçucu olmaması, kimyasal ve fiziksel özelliklerinin değiştirilebilir olması (örn: redoks potansiyeli, çözünürlük ve boyut gibi) ve paslanmazlık gibi özelliklerinden dolayı bu redoks çifti I_3^-/I^- redoks çiftine en uygun alternatiftir (Nusbaumer vd.,2001:10461).

Son yıllarda, Gratzel ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda, redoks mediyatörü olarak, tridentat (üç uçlu) ligand kobalt komplekslerinin kullanılmasıyla 1mV'un üzerinde V_{oc} değeri ve buna bağlı olarak da %10'un üzerinde hücre performansı elde edilmiştir (Yum vd.,2012:631).

Boya temelli güneş hücrelerinde, TiO_2 'in iletkenlik bantı ile elektrolitin redoks potansiyeli arasındaki farka açık devre gerilimi (V_{oc}) denir. Li^+, 4-*tert*-butilpiridin gibi elektrolite eklenen katkı maddeleri ve 3α,7α-dihidroksi-5β-kolik asit (CHENO) gibi ko-absorbantların kullanımı TiO_2 enerji bandını değiştirip dolayısıyla da V_{oc} ve J_{sc} değerlerini de değiştirmektedir. Özellikle, lityum tuzlarının boya temelli güneş pillerinin performansı üzerinde önemli bir etkisi olduğu görülmüştür.

Elektrolit içindeki Li katyonları TiO_2 üzerine adsorblanarak TiO_2'in iletkenlik bant değerini düşürerek V_{oc} değerini düşürmektedir. Öte yandan TiO_2'in iletkenlik bant değerinin pozitif olarak düşmesi elektron enjeksiyonunu termodinamik olarak daha elverişli hale getirerek J_{sc} (fotoakım) değerini yükseltmektedir.

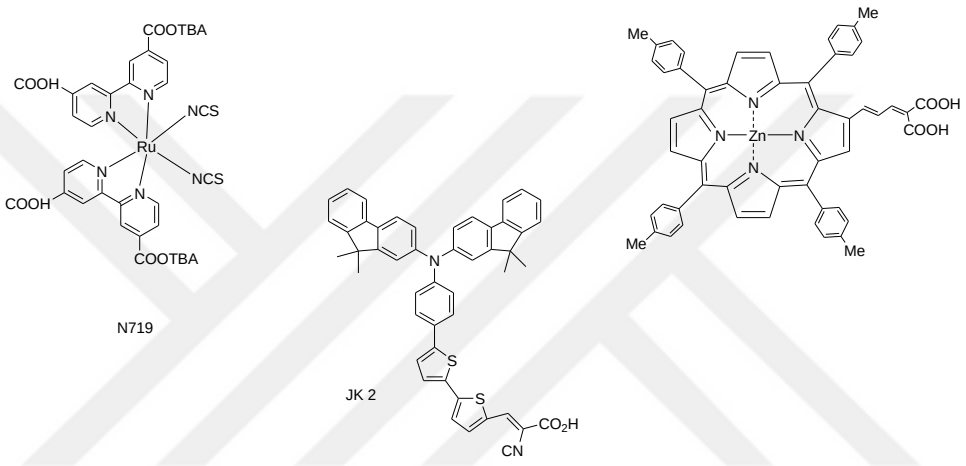
2.1.4.1.2. Organik Işık Absorblayıcılar (Fotosensörler)

Boya temelli güneş hücreleri için en önemli bileşen boyalardır. Bir fotosensörün verimli olması aşağıda verilen şartları sağlamasına bağlıdır (Hagfelt vd.,2010:6595).

- Görünür bölgede geniş absorbsiyon spektrumuna sahip olmalı üstelik yakın-kızılötesinin de bir kısmını kapsamalıdır.
- Boyanın TiO_2 gibi bir yarıiletken yüzeyine bağlanabilmesi için –COOH, -PO_3H_2,-SO_3H gibi bağlayıcı gruplara sahip olmalıdır.
- Verimli bir elektron transferinin gerçekleşebilmesi için fotosensörün uyarılmış durum enerjisi, yarıiletkenin iletkenlik bant enerjisinden daha yüksek olmalıdır.
- Boya yenilenmesi için, boyanın yükseltgenme potansiyeli elektrolitin indirgenme potansiyelinden daha pozitif bir değere sahip olmalıdır.
- Yarı iletken üzerinde meydana gelebilecek olan boya agregasyonunu boyanın molekül yapısının optimizasyonu veya ko-absorbant eklenmesi ile önlemek mümkündür.
- Foto kararlı olmalı, ayrıca elektrokimyasal ve termal kararlılığa da sahip olmalıdır.

Sıvı elektrolitler kullanılarak yapılan bu güneş pillerinde en çok tercih edilen boyalar N179 (Şekil 2.10.) gibi rutenyum (II) polipiridil komplekslerdiydi ve kaydedilen verimler %12 bandıydaydı (Nazeeruddin vd.,2005:16835).

Bipiridil ligandlarına alkil zincirlerin eklenmesi ile elde edilen Rutenyum temelli fotosensörlerde, TiO_2 yüzeyinden iyodürün itilmesi sağlanarak rekombinasyon oranını azaltılmasıyla AM1.5 güneş ışınımı altında %8,2 gibi çok iyi bir verim elde edilmiştir. Bu iki özellik laboratuvar dışındaki boya temelli güneş pili uygulamaları için önemli bir ilerlemedir (Bai vd.,2008:626). Fotosensör olarak kullanılacak olan boyanın yarıiletken yüzeyine bağlanabilmesi için bağlayıcı bir (ankoring) gruba sahip olması gerektiğini daha önce de belirtmiştik. Özellikle de karboksilat gruplarının, uyarılmış durumdaki kompleksin π* orbitali ve TiO_2 tabakanın 3d orbitalleri ile çok başarılı şekilde elektronik bir eşleşme yaptığı gözlenmiştir.



Şekil 2.10. Boya Temelli Güneş Hücrelerinde Kullanılmış Olan Bazı Boya Türevlerinin Molekül Yapıları

Kaynak: Koumura vd.,2006:14256.

Rutenyum temelli boyalarla yapılan çalışmalardan yüksek verimler kaydedilmiştir ancak bu boyaların pek çok dezavantajı da mevcuttur. İlk olarak rutenyumun sınırlı kaynaklara sahip ender bulunan bir element olması ilerisi için teminat ve fiyat konusunda önemli bir sorun teşkil edecektir (Koumura vd.,2006:14256). İkinci olarak, rutenyum zehirli bir element olduğundan dolayı sentez sırasında ciddi sorunlar ortaya çıkmaktadır. Bu durum beraberinde hücrelerin geri dönüşümü ya da yok edilmesi aşamasında sorun teşkil etmektedir. Bunların yanısıra, rutenyum temelli boyaların yakın kızılötesi bölgedeki yetersiz absorbsiyonu da ciddi bir problemdir.

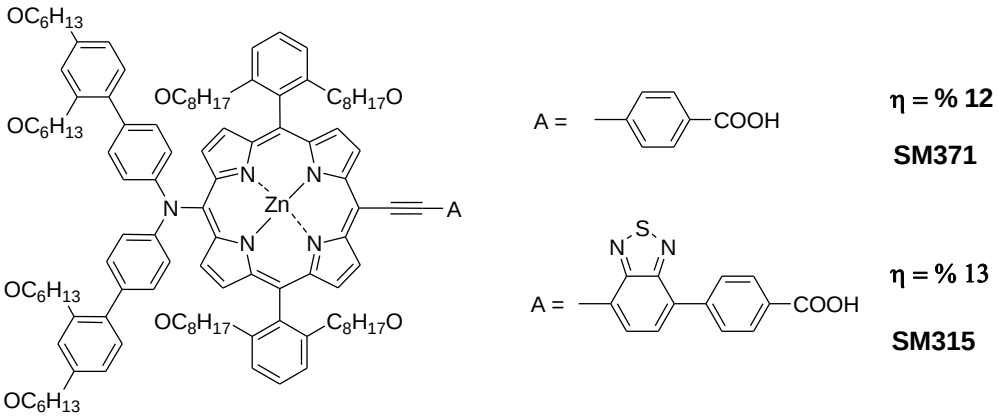
Tüm bu olumsuzluklardan dolayı, bilimsel araştırmalar metal içermeyen veya ucuz metallerin kullanılabileceği, toksik olmayan kromoforların sentezine yönelmiştir.

2.2. Porfirinler

Güneş hücresinin verimi birçok parametreye bağlı olmasına rağmen hücre verimini etkileyen en önemli parametrelerden biri boyanın ışık absorblama kapasitesidir. Elektromanyetik güneş spektrumunda yani foton akısının maksimum seviyede olduğu kırmızı/yakın kızılötesi bölgedeki güçlü absorbsiyon yapabilme kabiliyeti en önemli parametrelerden biridir. Bahsedilen spektral bölgede yüksek molar absorblama katsayısına sahip porfirinoit gibi boyalar, elektrota yük taşınımı sırasında meydana gelen yük rekombinasyonunu minimize ederek daha ince filmler hazırlamaya imkân sağlamaktadır.

DSSC uygulamalarında en çok dikkat çeken moleküllerden birisi de porfirinlerdir. Yapı olarak klorofillere benzeyen bu makro yapılar oldukça iyi konjuge olmuş heteroaromatik bileşiklerdir. Görünür bölgede çok şiddetli absorbsiyon gösteren porfirinler (400-500 nm arasında güçlü bir Soret bant ve 550-650 nm arasında da Q bant) bu sebepten ötürü çok yoğun bir renge sahiptir. Yapı olarak klorofillere benzediğinden dolayı doğal sistemi anlamamıza yardımcı olabilecek olan ve güneş enerjisi dönüşüm teknolojilerini geliştirebilmek açısından çok sayıda porfirin temelli modeller hazırlanmıştır (Campbell vd.,2004:1363). 1993 yılında Gratzel ve Kay porfirin temelli DSSC'lerde % 2,6 gibi bir verim elde etmişlerdir (Kay vd.,1993:6272). β-pirolik pozisyonda malonik asit taşıyan porfirin temelli pilde de % 7.1'lik verime ulaşılmıştır (Campbell vd.,2007:11760).

Porfirin temelli güneş hücrelerinde verim, donör ve akseptör grupların moleküle bağlanması ile elde edilen donör-akseptör (Push–Pull) molekül tasarımı sayesinde hem konjugasyonun artması hem de etkili yük transferinin de sağlanmasıyla %11'e yükseltilmiştir (Bessho vd.,2010:6646). Güçlü elektron donöramin grupları ve elektron akseptör içeren push-pull porfirinlerin güneş hücrelerinde kullanılmasıyla verim %13'e yükseltilmiş ve böylece rutenyum komplekslerinin sahip olduğu rekor kırılmıştır (Simon vd.,2014:1) (Şekil 2.11.).



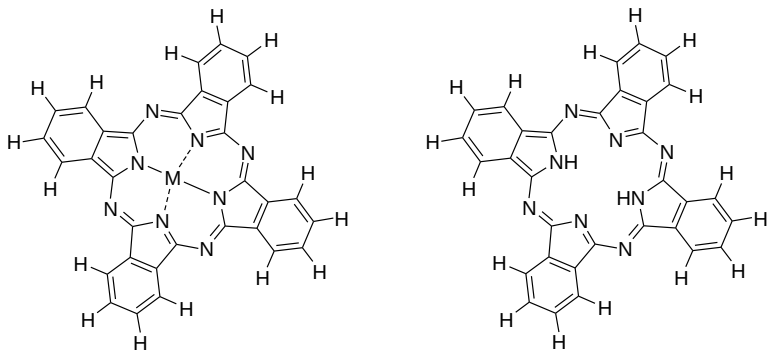
Şekil 2.11. Boya Temelli Güneş Hücrelerinde Kullanılan Porfirin Molekülleri ve Elde Edilen Verimler

Kaynak: Simon vd.,2014:1.

Kısaca, porfirinlerin elde edilen yüksek verimlerine rağmen, agregasyon göstermeleri ve görünür bölgedeki yetersiz absorbsiyonu doğrudan fotovoltaik verimi etkileyen olumsuz bir parametre olduğu için uygun molekül arayışı devam etmektedir.

2.3. Ftalosiyaninler

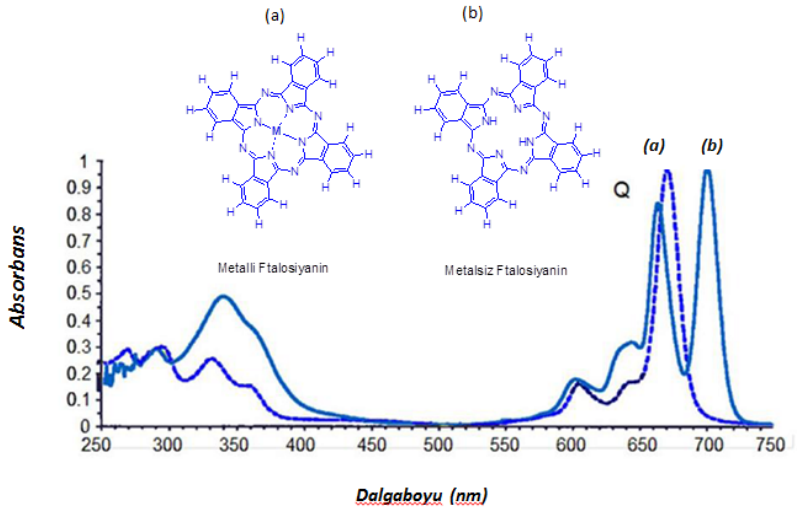
Doğal porfirinlerin sentetik analogları olarak da bilinen ftalosiyaninler, meso pozisyonundaki 8 adet nitrojen atomu ile birbirine bağlıdır ve 4 isoindol ünitesine sahiptir. 18 π-elektron sisteminin delokalize olduğu ftalosiyaninler aromatik, düzlemsel ve makrosiklik bileşiklerdir. Tetraazaporfirinlerin, ftalosiyaninlerin en iyi bilinen türevleridir (Şekil 2.12.). Yüksek termal kararlılığa sahip olmaları düzlemsel yapının azot atomları ile çevrili olmasından kaynaklıdır (Claessens vd.,2008:75).



Metalli Ftalosiyanin

Metalsiz Ftalosiyanin

Şekil 2.12. Metal İçeren ve Metal Metal İçermeyen Simetrik Ftalosiyaninlerin Moleküler Yapıları



Şekil 2.13. Metal İçeren **(a)** İle Metal İçermeyen **(b)** Simetrik Ftalosiyaninlerin Moleküler Yapısı ve UV-Vis Absorbsiyon Spektrumu

Ftalosiyaninlerin, elektronik absorbsiyon spektrumlarında karakteristik ve güçlü absorbsiyona sahip olan B (Soret) ve Q bandı mevcuttur. Ftalosiyaninlerin mavi ve yeşil renkli olmaları 600–700 nm civarında görülen Q bandının, π-π^* geçişlerinden kaynaklıdır. B bandı ise daha az şiddetli olup 300-400 nm civarındadır (Şekil 2.13.). Ftalosiyaninler kimyasal ve termal açıdan oldukça kararlıdır ve güçlü redoks özelliklerinden dolayı pek çok uygulama alanına sahiptir.

Genel kullanım alanları;

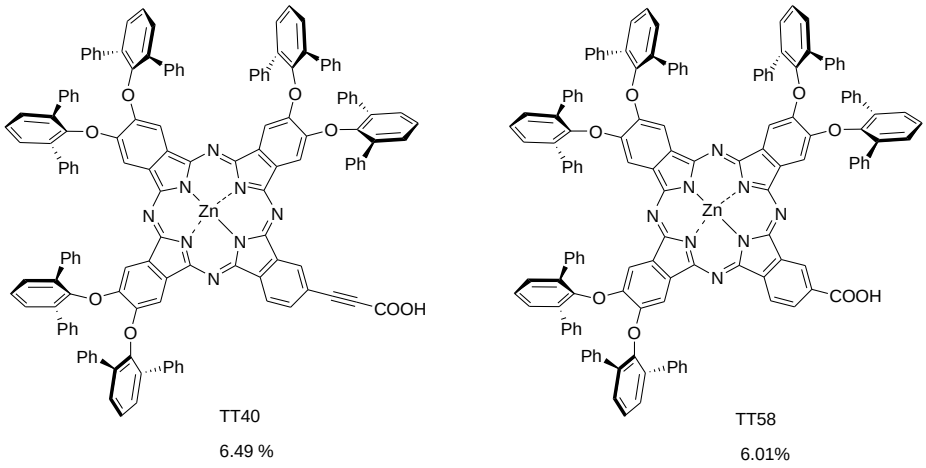
1. Boya ve pigment endüstrisinde,
2. Katalizör olarak,
3. Fotoiletken materyaller,
4. Gaz sensörü olarak,
5. Fotodinamik kanser tedavisinde sensör (Al ve Zn) vs.
6. Elektron transfer ve yükseltgenme- indirgenme yeteneği sayesinde;
7. Elektrofotografide,
8. Optik veri kayıt sistemlerinde,
9. Fotovoltaik hücrelerde,

10. Yakıt hücrelerinde

11. Elektrokromik görüntü araçlarında kullanılır.

Ftalosiyaninler, boya temelli güneş hücrelerinde ilk kez Gratzel ve Wöhrle tarafından kullanılmıştır (Nazeeruddin vd.,1999:230). Bu ilk örnekte ($ZnPc(COOH)_4$) 700 nm civarında % 45'lik bir foto-akım dönüşümü (photocurrent conversion) elde edilmesine rağmen (AM 1.5 altında) % 1'lik verim elde edilmiştir. Düşük verim elde edilmesinin sebeplerinden biri molekülün agregasyon göstermesidir. Diğeri ise boyanın TiO_2 yüzeyde tam olarak emdirilememesi ve dolayısı ile boya ve yarıiletken yüzey arasında yeterli elektronik iletkenlik sağlanamamasıdır.

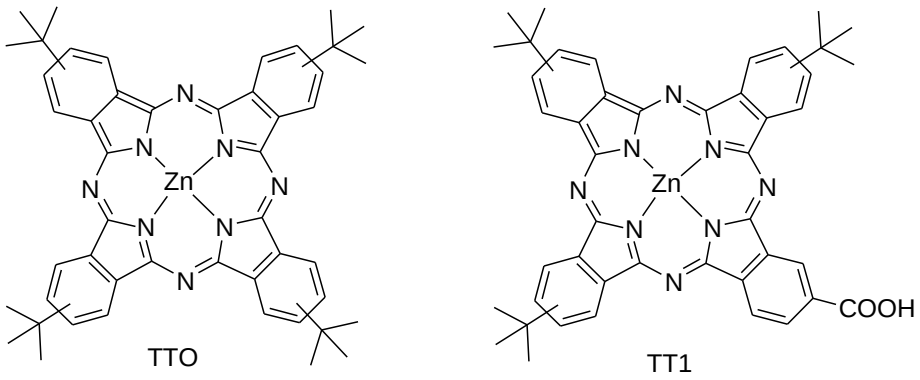
Ftalosiyaninler güçlü absorbsiyon kapasitesine sahip olmalarına rağmen düzlemsel bir yapıya sahip olmaları ve güçlü π–π etkileşimlerden dolayı organik çözgenlerde agregasyon gösterirler. Agregasyon gösteren bir molekül absorbladığı ışığı etkili bir şekilde elektron ve enerji transferinde kullanamaz ve pilin performansını düşürür. Bu nedenle agregasyon ftalosiyaninlerin güneş pilindeki performansını sınırlayan en önemli parametrelerden biridir. Güneş pili uygulamalarında ftalosiyaninlerle beraber farklı adsorbantların kullanımı ile ftalosiyaninlerin TiO_2 üzerindeki agregasyonu azaltılarak verim yükseltilmiştir. Son yıllarda yapılan çalışmalar ile ftalosiyanin halkasının periferal konumuna hacimli gruplar bağlanarak agregasyon problemi büyük ölçüde azaltılmıştır. Örneğin, Torres ve grubu tarafından yapılan çalışmalarda, periferal konumda 2,6 difenilfenol gibi hacimli gruplar içeren karboksilik asit ftalosiyanin türevleri ile %6'nın üzerinde rekor bir verim elde edilmiştir. Bu çalışmada ftalosiyaninler agregasyon göstermedikleri için pil uygulamalarında adsorbant kullanılmamıştır (Ragoussi vd.,2014:1033) (Şekil 2.14).



Şekil 2.14. Boya Temelli Güneş Hücrelerinde Kullanılmış Olan Asimetrik Zn-Ftalosiyaninlerin Yapısı

Kaynak: Ragoussi vd.,2014:1033.

Perovskit güneş hücrelerinde boşluk (hol) taşıma malzemesi (HTM) olarak simetrik olmayan bir karboksi- Zn(II)ftalosiyanin (TT1) ve simetrik Zn(II)ftalosiyanin (TT0) kullanılmıştır (Şekil 2.15). Optik ve elektrokimyasal ölçümler, her iki HTM'nin de perovskit ile verimli arayüzey yük transferi için uygun enerji seviyelerine sahip olduğunu göstermektedir. Sonuçlar, TT1 için %13,7'ye varan tekrarlanabilir verimliliklerin elde edilebileceğini göstermektedir. Öte yandan, referans olarak kullanılan simetrik olarak sübstitüe edilmiş tetra-tertbütil Zn(II)Pc (TT0), yaklaşık %14 verimle benzer performanslar göstermiştir (Zhang vd.,2018:2399).



Şekil 2.15. Perovskite Güneş Hücreleri için Hol Taşıyıcı Malzemeler Olarak Simetrik ve Asimetrik Zn(II) Ftalosiyaninlerin Kullanımı

Kaynak: Zhang vd.,2018:2399.

BÖLÜM 3

YÖNTEM

Yöntem bölümünde yüksek lisans tez araştırmasının amacı ve önemi, çalışmada kullanılan materyaller, molleküllerin sentezlenme yöntemi ve moleküllerin yapısı ile ilgili yapılan analiz verileri yer almaktadır.

3.1. Araştırmanın Amacı ve Önemi

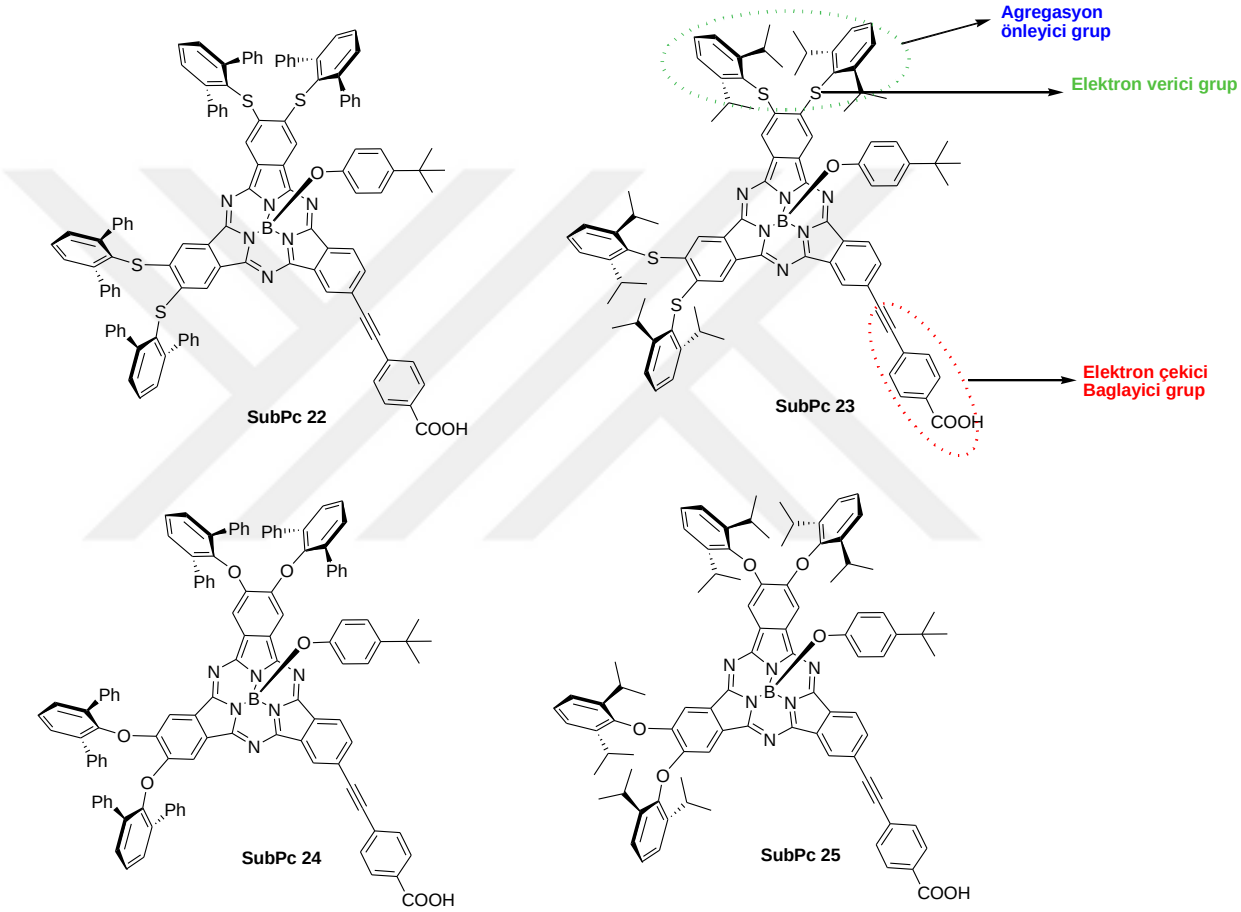
Günümüzde fosil kaynaklara alternatif olarak sürekli temiz, ucuz ve yenilenebilir enerji kaynaklarının bulunmasına yönelik çalışmalar yapılmasının nedeni dünyada hiçbir zaman bitmeyecek olan enerji ihtiyacına yönelik taleplerin olmasıdır. Sürekli artan enerji talepleri dünya üzerinde büyük sorunlara neden olmaktadır. Bu bağlamda süren enerji savaşları ülkeler arasında güç yarışına dönmektedir ve yeni kaynaklar bulmak için Ar-Ge çalışmalarına büyük önem verilmektedir. Bu noktada yenilenebilir enerji kaynaklarını güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştürebilecek olan sistemlerin araştırılması ve kullanılması bu problemlerin çözülebilmesi açısından etkili bir rol oynayabilir. İnsanoğlunun bu alana yatırım yapmasındaki bir diğer önemli husus ise asırlar boyu fosil yakıtlar tüketerek çevreye verdiği ağır tahribatları bir nebze azaltmak ve çevresel sorunlara bu şekilde de bir yaklaşımda bulunabilmektir.

Organik güneş hücreleri, pek çok organik materyalin kullanılabilmesi ve güneş spektrumunda güçlü soğurma yapabilme kapasitelerinden ötürü, özellikle de son yıllarda en kapsamlı ve ileri düzeylerde araştırma yapılan bir bilim dalı olmuştur. Subftalosiyaninler güneş ışığını soğuran organik moleküller olarak, üstün özelliklerinden dolayı son yıllarda birçok opto-elektronik araştırmaya konu olmuştur. Özellikle düzlemsel çift katmanlı güneş pillerinde, subftalosiyanin ışık soğurucu molekül olarak kullanıldığı birçok başarılı çalışma yapılmış ve bu hücrelerde subftalosiyaninler ile dikkat çekici sonuçlar elde edilmiştir.

Yüksek lisans tez çalışmasının amacı, literatürde bulunmayan yeni subftalosiyanin bileşiklerinin hazırlanması ve boya temelli güneş hücrelerinde fotosensör olarak kullanarak bu tür hücrelerin fotovoltaik verimini arttırmaktır. Bilindiği gibi, bor, enerji teknolojileri başta olmak üzere cam sektöründen, biyolojik uygulamalara kadar birçok sektörde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Ülkemizin oldukça yüksek bor rezervine sahip

olmasından dolayı bu tez çalışmasıyla bor temelli malzemelerin kullanım alanlarının arttırılması da amaçlanmıştır.

Bu amaçlar için öncelikle farklı ftalonitril türevleri sentezlenerek yapıları aydınlatılmış ve subftalosiyaninlerin hazırlanmasında başlangıç materyalleri olarak kullanılmıştır. Sentezlenen yeni bileşiklerin yapıları ve saflık dereceleri çeşitli spektral tekniklerle ortaya çıkarılmıştır. Çalışmanın uygulama aşamasında ise elde edilen subftalosiyanin türevleri boya temelli güneş hücrelerinde fotosensör olarak kullanılmış ve hücre performansları incelenmiştir.



Şekil 3.1. Boya Temelli Güneş Hücrelerinde Kullanılan Subftalosiyaninlerin Moleküler Yapısı

3.2. Kullanılan Kimyasallar

Tez çalışmasında kullanılan kimyasallar Sigma-Aldrich'den alındı ve saflandırma işmenine tabi tutulmadan kullanıldı. Kolon kromotografisi için Merck-60 marka (230-400 mesh, 60 A^{o}) silika jel, TLC yapmak içinse üzeri silika jel 60 F254 (E.Merck) kaplı olan alüminyum kullanıldı.

3.3. Kullanılan Cihazlar

Tez çalışmasında sentezlediğimiz moleküller için yapılan analizlerde aşağıda verilen cihazlar kullanıldı.

- IR analizleri için: Perkin Elmer Spectrum BX, FT-IR spektrofotometre cihazı kullanıldı.
- NMR analizleri için: Oda sıcaklığında bulunan (298^{o}K), Varian AS 400 Mercury, ^{1}H-NMR (400 MHz) cihazı kullanıldı.
- UV-VIS analizleri için: Specord500 UV-VIS Spektrofotometre cihazı kullanıldı.
- MALDI-TOF kütle analizleri için: Ölçüm yapabilmek için Matrix olarak, THF içerisinde hazırlanmış olan 0.1 M'lık all-trans retinoik asit (ATRA) ile MALDI TOF/TOF MS System (Bruker Daltonics), 21 keV,100 Hz cihazı kullanıldı.
- Sentez moleküllerin indirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri için: Iviumstat döngüsel voltmetre cihazı kullanıldı.
- Güneş hücrelerinin açık devre potansiyelleri, kapalı devre akım akımları, enerji dönüşüm verimleri, doluluk faktörleri için: 150 W xenon lamba içeren HelioSim-CL60, AM1.5G IEC-60904-9, ClassAAA Solar Simülatörü ve Keithley 2400 Kaynak ölçüm cihazı kullanıldı.

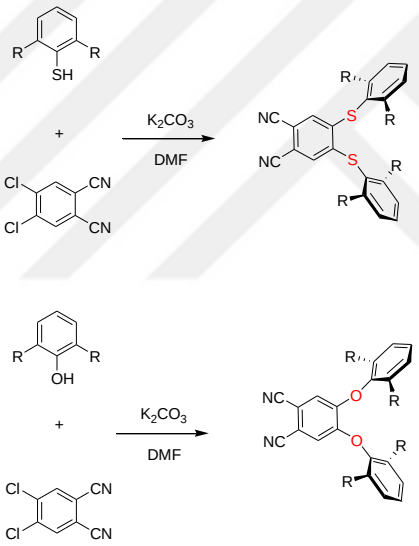
3.4. Yöntem

Bu tez çalışmamızda periferal konumunda karboksil grubu içeren farklı subftalosiyaninlerin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Periferal konumda karboksil asit içeren subftalosiyaninler için ilk aşama iyot içeren asimetrik subftalosiyaninlerin sentezidir.

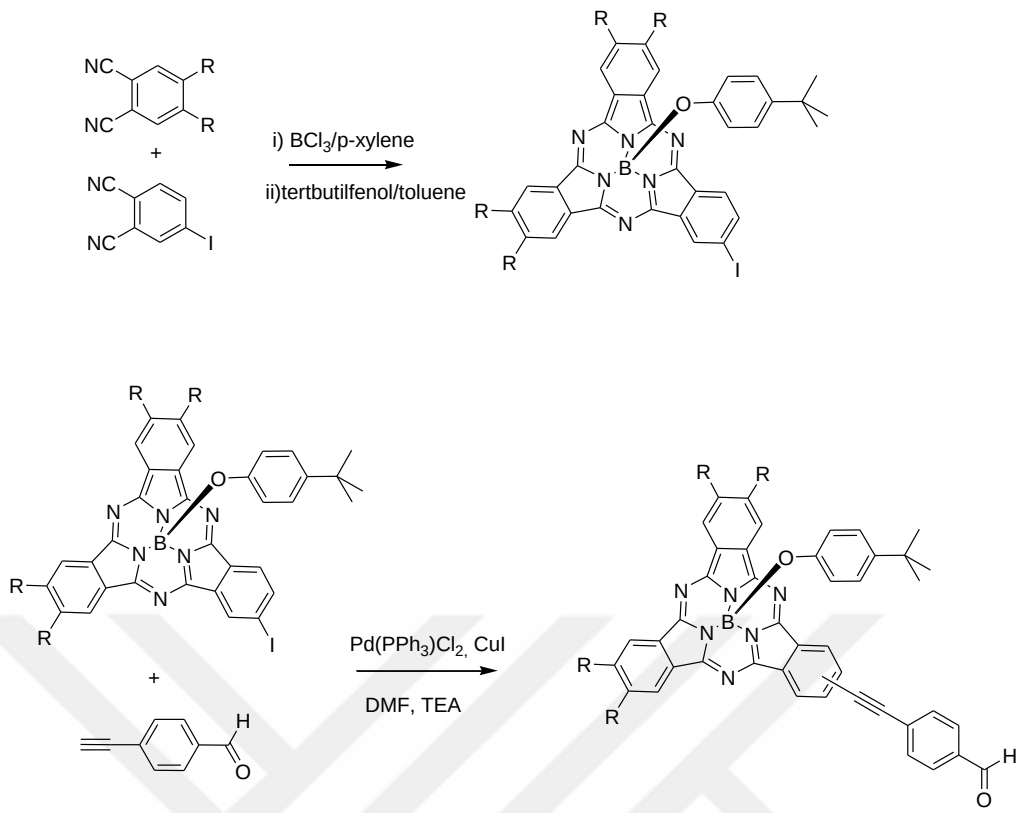
Bu amaç için öncelikle, asimetrik subftlaosyaninler iki farkli substitüe grup içeren ftalonitrillerin (A ve B) farkli orandaki karışımlarının siklotrimerizasyonu ile elde edilmiştir. Çalışmamızda kullanılan 4,5-bis(2,6-difenilbenzotiyol), 4,5-bis(2,6-diisopropilbenzotiyol), 4,5-bis(2,6-difenilbenzofenol), 4,5-bis(2,6- diisopropilbenzofenol) içeren ftalonitril türevleri literatürde belirtilen prosedürlere göre sentezlenmiştir. Sentezlenen ürün/ürünler kromatografik yöntemler kullanılarak izole edilmiştir. Farklı gruplar içeren iki ftalonitril türevi BCl_3 ile reaksiyona sokularak aksiyal konumda Cl içeren subftalosiyanin karışımı elde edilmiştir.

Ancak bu ürün izole edilmeden aksiyal konumdaki Cl atomu tert-butilfenol ile nükleofilik yer değiştirme reaksiyonuna tabi tutularak aksiyal konumda tert-butil fenol içeren subftalosiyanin karışımı elde edildikten sonra saflandırma işlemine tabi tutulmuştur.

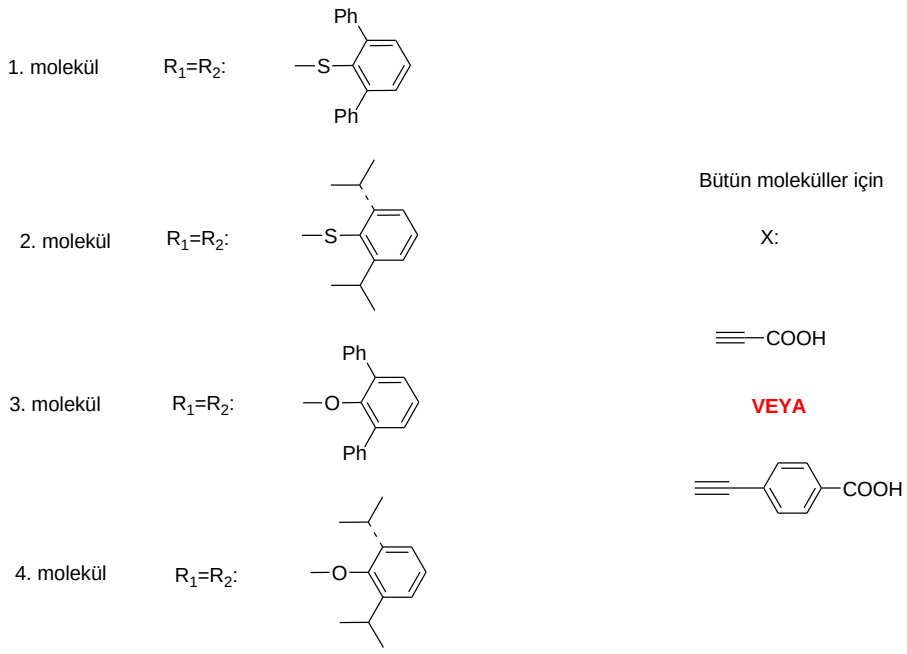
Subftalosiyaninlerin aksiyal konumdan bir alkol türevi ile yerdeğiştirmesi kolon kromotografisinde saflandırma işlemini kolaylaştırırken molekülün kararlılığını da arttırmaktadır. İstenilen iyot içeren subftalosiyanin molekülü saflandırılıp karışımdan izole edildikten sonra, reaksiyonun üçüncü aşamasına geçilmiştir. Reaksiyonun üçüncü aşamasında iyot içeren subftalosiyaninler fonksiyonel gruplar içeren karboksilik asit türevleri ile Palladyum katalizli coupling (Sonagashira, Suzuki gibi) reaksiyonu şartları altında reaksiyona sokularak hedeflenen bileşikler elde edilmiştir. Elde ettiğimiz yeni bileşiklerin karakterizasyonu, UV-Vis, IR, MALDI ve NMR spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2. İyot Grubu İçeren Asimetrik Subftalosiyaninlerin Sentezinde Kullanılacak Olan Ftalonitrillerin Sentez Metodu



Şekil 3.3. Karboksilik Asit Grubu İçeren Asimetrik Subftalosiyaninlerin Sentezinde Kullanılacak Olan Subftalosiyaninlerin Sentez Metodu

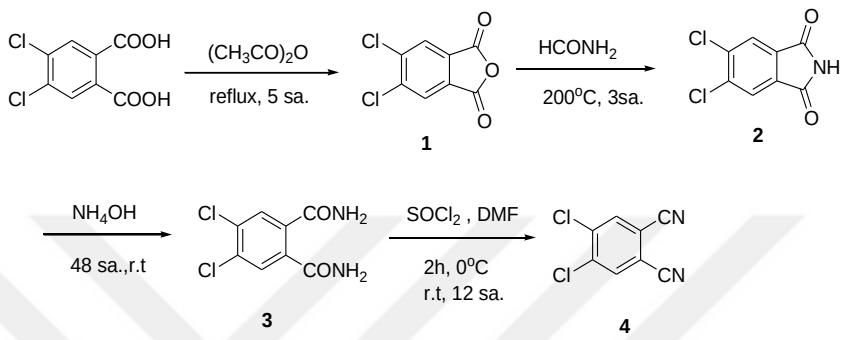


Şekil 3.4. SubPc Sentezinde Kullanılacak Substitüe Gruplar

3.5. Subftalosiyanin Türevlerinin Sentezinde Kullanılan Başlangıç Maddelerinin Sentezi

3.5.1. Dikloro Ftalonitril Bileşiğinin Sentezi (4)

4,5 dikloro ftalonitril (**4**) literatürde yer alan yönteme göre sentezlenmiştir (Wohrle vd.1994:193) (Şekil 3.5.).



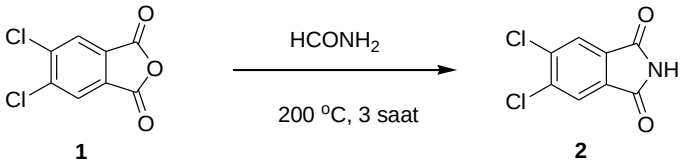
Şekil 3.5. 4,5-Dikloro Ftalonitril Bileşiğine Ait Sentez Yöntemi

3.5.1.1. 4 5- Dikloro Ftalikanhidrit (1)

4 5- Dikloro ftalikanhidrit sentezi için asetik anhidrit (3 mL) ve 4,5-dikloroftalik asit (1.51 g, 6.4 mmol) eklenerek 165 ^{o}C'de 5 saat reaksiyona bırakıldı. Reaksiyon süresi bitiminde, reaksiyondan kalan asetik asitin fazlası vakum yöntemi ile reaksiyondan uzaklaştırıldı. Ardından reaksiyona 30 mL petrol eteri eklendi ve oda sıcaklığında 12 saat boyunca karışmaya devam etti. Elde edilen katı süzülerek, petrol eteri ile yıkandı. 4 5-dikloroftalik asit **(1)** %90 verimle (1.25 gr, 5.7 mmol) saf ürün olarak elde edilmiştir.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ (ppm) = 8.0 (s, 2H)

3.5.1.2. 4, 5-Dikloroftalimid (2)

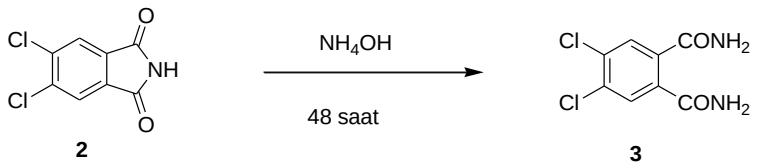


4,5-dikloroftalik anhidrit (**1**) (1.25 gr,5.7 mmol) ve formamit (yaklaşık 3 mL) eklenerek 200 ^{o}C'de 3 saat reaksiyona sokuldu.

Ardından karışım 25 ºC'ye alındı. Soğuyan reaksiyonda oluşan katılar bol su ile yıkanarak süzüldü. 4,5-dikloroftalimid **(2)** 98 % verimle (1.22 gr,5.6 mmol) saf ürün olarak elde edilmiştir.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ (ppm)= 7.8 (s, 2H).

3.5.1.3. 4, 5-Dikloroftalamid (3)



4,5-Dikloroftalimid **(2)** (1.22 g, 5.6mmol) ve %25'lik amonyum hidroksit çözeltisi (18 mL) 24 saat 25 ºC'de reaksiyona sokuldu. 24 saatin sonunda süzülüp su ile yıkandı. 4, 5-dikloroftalamid beyaz katı şeklinde (830 mg, 3.55 mmol) %64 verimle saf ürün olarak elde edilmiştir

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ (ppm) = 7.8 (s, br, 2H, NH_2), 7.6 (s, 2H), 7.5 (s, br, 2H, NH_2).

3.5.1.4. 4, 5-Dikloroftalonitril (4)

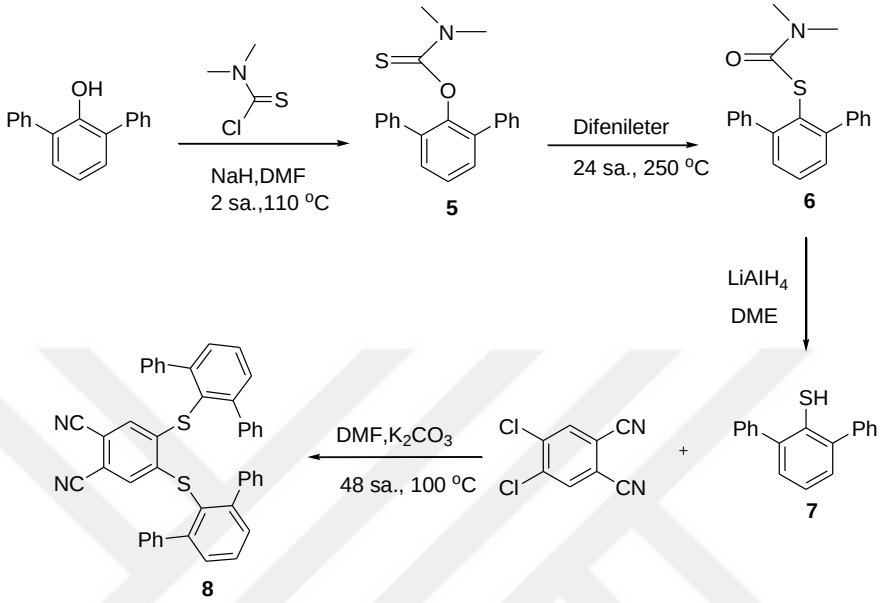


Tiyonül klorür (yaklaşık 3 mL) ve kuru dimetil sülfoksit (DMF) (yaklaşık 6 mL) 0 ºC'de 2 saat argon atmosferinde olacak şekilde reaksiyona sokuldu. 2 saatin sonunda 4, 5-dikloroftalamid **(3)** (830 mg,3.54 mmol) reaksiyon balonuna eklendi ve 25 ºC'de 12 saat boyunca reaskiyona devam edildi. 12 saatin sonunda 100 mL soğuk su içerisine döküldü ve 30 dakika daha karışmaya bırakıldı. Daha sonra bu karışım bol su ile yıkanıp, süzüldü. Metanol ile katı ürüne kristallendirme işlemi yapıldı. 4,5dikloroftalonitril **(4)** %80 verim oranıyla bej renkli katı halinde (560 mg, 2.84 mmol) saf ürün olarak elde edilmiştir.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ (ppm) = 7.8 (s, 2H).

3.5.2. 4,5-bis(2',6'-difenilbenzotiyol) Ftalonitril (8) Bileşiğinin Sentezi

Şekil 3.6'da gösterilen 4,5-bis(2',6'-difenilbenzotiyol) ftalonitril **(8)** bileşiği literatürde yer alan yönteme göre sentezlenmiştir (Novakova vd.,2014:2082; Yu vd.,2015:231).



Şekil 3.6. 4,5-Bis(2,6-Difenilbenzotiyol) Ftalonitril **(8)** Bileşiğine Ait Sentezi Yöntemi

3.5.2.1. O-(2,6-difenilfenol) dimetilkarbamotiyoat (5) Bileşiğinin Sentezi

2,6-Difenilfenol (15 mmol, 3.71 g) argon altında buz banyosu içinde 10 mL kuru DMF içerisinde çözüldü. Ardından sodyum hidrür (NaH) (mineral yağda %60 dispersiyon, 16.0 mmol, 0.5 g) reaksiyon ortamına 3 dk aralıklarla 2 parça halinde yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyon bu aşamadayken buz banyosunda 30 dk. karışmaya devam etti. Ardından 15 mL kuru DMF içerisinde çözülmüş olan N, N-dimetiltiyokarbamoil klorür (15.0 mmol, 1.5 g) şırınga ile damlalar halinde reaksiyon balonuna damlatıldı. 110 °C' de 2 saat reflux olacak şekilde karıştı. 2 saatin sonunda, karışıma 100 mL etanol eklendi ve reaksiyon içinde oluşması muhtemel olan NaH nötralize edildi. Daha sonrasında reaksiyon %2' lik KOH (potasyum hidroksit) (200 mL) içerisine döküldü. Ardından etil asetat ile ekstrakte edilip Na_2SO_4 (sodyum sülfat) ile (içerisinde kalmış olabilecek suyu tutmak için) kurutuldu. Rotary evaporatörde ise karışım içerisindeki çözgen kurutuldu.

Oluşan ürün hekzan:diklorometan (3:1) hareketli fazı ile silika kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. %53 verim oranıyla beyaz renkli katı **(5)** (7.8 mmol, 2.61 g) saf ürün olarak elde edilmiştir.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCI_3$): δ(ppm) 7.50-7.46 (m, ArH, 4H), 7.40-7.35 (m, ArH, 7H), 7.34-7.30 (m, ArH, 2H), 3.02 (s, N-CH_3, 3H), 2.96(s, N-CH_3, 3H).

3.5.2.2. S-(2,6-difenilfenil) dimetilkarbamotiyoat (6) Bileşiğinin Sentezi

5 mL difenil eter içinde O-(2,6-difenilfenil) dimetilkarbamotiyoat **(5)** (7.81 mmol, 2.61 g) bileşiği çözülerek argon atmosferinde reflux olacak şekilde 24 saat boyunca 250 °C' de reaksiyona bırakıldı. 24 saatin sonunda ürün evopore edilmeden direkt hekzan: diklorometan (1:2) çözgen karışımı ile silika kolon kromatografisi yöntemi ile saflandırma işlemi yapıldı. %83 verim oranıyla sarı renkli katı **(6)** (6.5 mmol, 2.14 g) saf ürün olarak elde edilmiştir.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCI_3$): δ(ppm) 7.50-7.30(m, ArH, 13H), 2.66(s, N-CH_3, 6H).

3.5.2.3. 2,6-difeniltiyofenol (7) Bileşiğinin Sentezi

$LiAlH_4$ (lityum alimünyum hidrür) (39 mmol, 1.48 g) 10 mL dimetoksietan içerisinde buz banyosu altında çözüldü. Ardından S-(2,6-difenilfenil) dimetilkarbamotiyoat **(6)** (6.5 mmol, 2.16 g) da 10 mL dimetoksietan içerisinde çözüldü. Daha sonra S-(2,6-difenilfenil) dimetilkarbamotiyoat çözeltisi $LiAlH_4$ çözeltisinin üzerine damla damla eklendi ve reflux olacak şekilde 90°C sıcaklıkta 4 saat boyunca reaksiyon devam etti. 4 saatin bitiminde reaksiyona eklemiş olduğumuz $LiAlH_4$' ün fazlası, yaklaşık 100 mL EtOH sönümlendirildi. Sönümleme işlemi sona eren reaksiyon %5 M'lık buzlu hidroklorik asit (HCl) (500 mL) çözeltisine eklenerek yaklaşık bir saat karıştı ve asitlendirme bu şekilde işlemi tamamlanmış oldu. Ardından etil asetat ile ekstrakte edilip sodyum sülfat ile (içerisinde kalmış olabilecek suyu tutmak için) kurutuldu. Rotary evaporatörde ise karışım içerisindeki çözgen kurutuldu. Oluşan ürün hekzan hareketli fazı ile silika kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. %51 verim oranıyla sarı renkli katı **(7)** (3.37 mmol, 885 g) saf ürün olarak elde edilmiştir.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCI_3$): δ(ppm) 7.45-7.42(m, 8H), 7.42-7.36(m, 2H), 7.20 (s, 3H), 3.40(s, -SH, 1H).

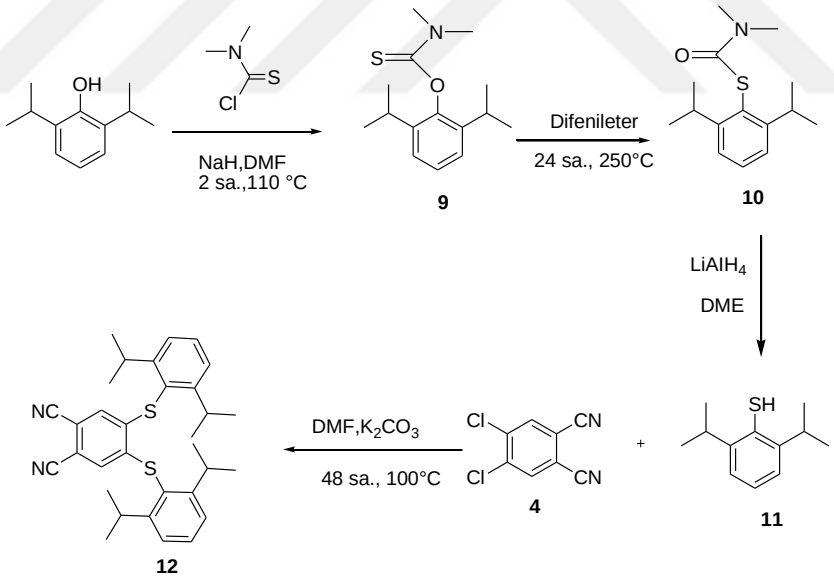
3.5.2.4. 4,5-bis(2',6'-difenilbenzotiyol) ftalonitril (8) Bileşiğinin Sentezi

4,5-Dikloroftalonitril **(4)** (0.50 mmol, 100 mg) bileşiği 10 mL DMF içerisinde çözülüp argon atmosferindeyken üzerine 2,6-difeniltiyofenol **(7)** (1.5 mmol, 400 mg) bileşiği eklendi. Potasyum karbonat (5.10 mmol, 705 mg) ise etüvden 200 °C' de iken alınıp eklendi, reflux olacak şekilde 48 saat boyunca 100 °C sıcaklığında reaksiyon devam edildi. 48 saatin bitiminde karışım su ve diklorometan ile ekstrakte edilip sodyum sülfat ile (içerisinde kalmış olabilecek suyu tutmak için) kurutuldu. Rotary evaporatörde ise karışım içerisindeki çözgen kurutuldu. Oluşan ürün hekzan: diklorometan (4:1) hareketli fazı ile silika kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. %95 verim oranıyla sarı renkli katı **(8)** (0.49 mmol, 316 mg) saf ürün olarak elde edilmiştir.

^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d_6): δ(ppm) 7.60 (t, *J*= 7.6 Hz, 2H), 7.34 (d, *J*= 7.6Hz, 4H), 7.26-7.16(m, 12H), 7.10- 7.08 (m, 8H), 6.56 (s, 2H).

3.5.3. 4,5-bis(2',6'-diizopropilbenzotiyol) ftalonitril (12) Bileşiğinin Sentezi

4,5-bis(2,6-diizopropilbenzotiyol) ftalonitril **(12)** bileşiği literatürde yer alan yönteme göre sentezlenmiştir (Novakova vd.,2014:2082; Yu vd.,2015:231) (Şekil 3.7). .



Şekil 3.7. 4,5-Bis(2,6-Diizopropilbenzotiyol) Ftalonitril **(12)** Bileşiğine Ait Sentez Yöntemi

3.5.3.1. O-(2,6-diizopropilfenil) dimetilkarbamotiyoat (9) Bileşiğinin Sentezi

2,6- Diizopropilfenol (15 mmol, 2.87 mL) argon altında buz banyosu içinde 10 mL kuru DMF içerisinde çözüldü.Ardından sodyum hidrür (mineral yağda %60 dispersiyon, 16.0 mmol, 0.5 g) reaksiyon ortamına 3 dk aralıklarla 2 parça halinde yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyon bu aşamadayken buz banyosunda 30 dk. karışmaya devam etti. Ardından 15 mL kuru DMF içerisinde çözülmüş olan N, N-dimetiltiyokarbamoil klorür (15.0 mmol, 1.5 g) şırınga ile damlalar halinde reaksiyon balonuna damlatıldı. 110 °C' de 2 saat reflux olacak şekilde karıştı. 2 saatin sonunda, karışıma 100 mL etanol eklendi ve reaksiyon içinde oluşması muhtemel olan NaH nötralize edildi. Daha sonrasında reaksiyon %2 M'lık KOH (potasyum hidroksit) (200 mL) içerisine döküldü. Ardından etil asetat ile ekstrakte edilip Na_2SO_4 (sodyum sülfat) ile (içerisinde kalmış olabilecek suyu tutmak için) kurutuldu. Rotary evaporatörde ise karışım içerisindeki çözgen kurutuldu. Oluşan ürün hekzan:diklorometan (3:1) hareketli fazı ile silika kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. %53 verim oranıyla beyaz renkli katı **(9)** (7.80 mmol, 2.61 g) saf ürün olarak elde edilmiştir.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCI_3$): δ(ppm) 7.24-7.16 (m, 3H), 3.48 (s, 3H), 3.38 (s, 3H), 2.96-2.88 (m, 2H), 1.26 (d, *J* = 7 Hz, 6H), 1.16 (d, *J* = 7 Hz, 6H).

3.5.3.2. S-(2,6-diizopropilfenil) dimetilkarbamotiyoat (10) Bileşiğinin Sentezi

5 mL difenil eter içinde O-(2,6-diizopropilfenil) dimetilkarbamotiyoat (9) (7.50 mmol, 2 g) bileşiği çözülerek argon atmosferinde reflux olacak şekilde 24 saat boyunca 250 °C' de reaksiyona bırakıldı. 24 saatin sonunda ürün evopore edilmeden direkt hekzan: diklorometan (1:2) çözgen karışımı ile silika kolon kromatografisi yöntemi ile saflandırma işlemi yapıldı. %95 verim oranıyla sarı renkli katı **(10)** (7.20 mmol, 1.95 g) saf ürün olarak elde edilmiştir.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCI_3$): δ(ppm) 7.37 (t, *J*= 7.7 Hz, 1H), 7.20 (d, *J*= 7.7 Hz, 2H), 3.66-3.56 (m, 2H), 3.16 (s, 3H), 3.00 (s, 3H), 1.20 (d, *J* = 6.9 Hz, 12H).

3.5.3.3. 2,6-diizopropiltiyofenol (11) Bileşiğinin Sentezi

Lityum alimünyum hidrür (43.2 mmol, 1,64 g)10 mL 10 mL dimetoksietan içerisinde buz banyosu altında çözüldü. Ardından S-(2,6-diizopropilfenil) dimetilkarbamotiyoat **(10)** (7.20 mmol, 1.90 g) da 10 mL dimetoksietan içerisinde çözüldü.

Daha sonra S-(2,6-difenilfenil) dimetilkarbamotiyoat çözeltisi $LiAlH_4$ çözeltisinin üzerine damla damla eklendi ve reflux olacak şekilde 90°C sıcaklıkta 4 saat boyunca reaksiyon devam etti. 4 saatin bitiminde reaksiyona eklemiş olduğumuz $LiAlH_4$' ün fazlası, yaklaşık 100 mL EtOH sönümlendirildi. Sönümleme işlemi sona eren reaksiyon %5 M'lık buzlu hidroklorik asit (HCl) (500 mL) çözeltisine eklenerek yaklaşık bir saat karıştı ve asitlendirme bu şekilde işlemi tamamlanmış oldu. Ardından etil asetat ile ekstrakte edilip sodyum sülfat ile (içerisinde kalmış olabilecek suyu tutmak için) kurutuldu. Rotary evaporatörde ise karışım içerisindeki çözgen kurutuldu. Oluşan ürün hekzan hareketli fazı ile silika kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. %52.1 verim oranıyla sarı renkli katı **(11)** (3.37 mmol, 885 g) saf ürün olarak elde edilmiştir.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCI_3$): δ(ppm) 7.08 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 6.90 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H), 4.76 (s, 1H), 3.20-3.10 (m, 2H), 1.26 (d, *J* = 6.9 Hz, 12H).

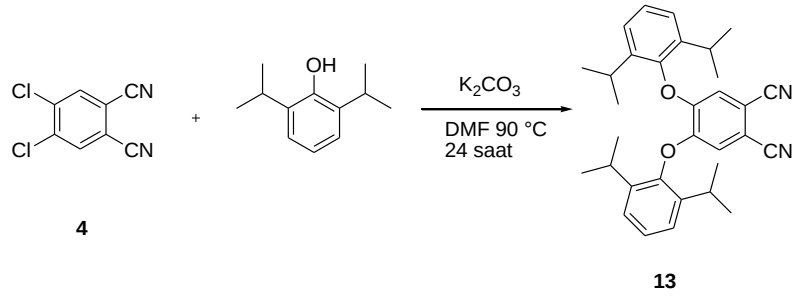
3.5.3.4. 4,5-bis(2',6'-diizopropilbenzotiyol) ftalonitril (12) Bileşiğinin Sentezi

4,5-Dikloroftalonitril **(4)** (0.78 mmol, 100 mg) bileşiği 10 mL DMF içerisinde çözülüp argon atmosferindeyken üzerine 2,6-diizopropiltiyofenol **(11)** (2.3 mmol, 451 mg) bileşiği eklendi. Potasyum karbonat (7.70 mmol, 1.08 g) ise etüvden 200 °C' de iken alınıp eklendi, reflux olacak şekilde 48 saat boyunca 100 °C sıcaklığında reaksiyon devam edildi. 48 saatin bitiminde karışım su ve diklorometan ile ekstrakte edilip sodyum sülfat ile (içerisinde kalmış olabilecek suyu tutmak için) kurutuldu. Rotary evaporatörde ise karışım içerisindeki çözgen kurutuldu. Oluşan ürün hekzan: diklorometan (4:1) hareketli fazı ile silika kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. %95 verim oranıyla sarı renkli katı **(12)** (0.50 mmol, 320 mg) saf ürün olarak elde edilmiştir.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCI_3$): δ(ppm) 7.58 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.38 (d, *J* = 7.8 Hz, 4H), 6.66 (s, 2H), 3.56-3.46 (m, 4H), 1.20 (d, *J* = 6.8 Hz, 24H).

3.5.4. 4,5-bis (2,6- diizopropilfenol) ftalonitril (13) Bileşiğinin Sentezi

4,5-bis (2,6- diizopropilfenol) ftalonitril **(13)** literatürde yer alan yönteme göre sentezlenmiştir (Tuhl vd.,2012:163) (Şekil 3.8).



4 **13**

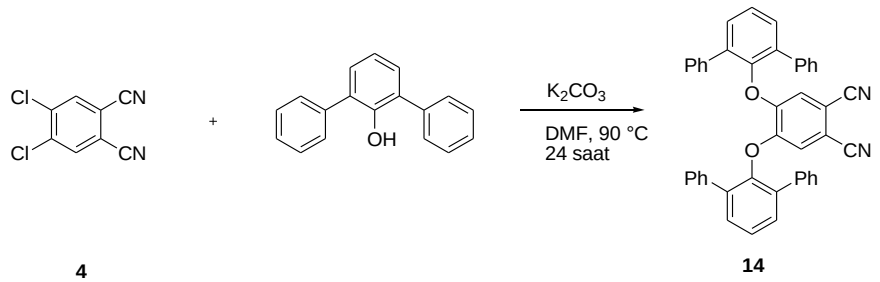
Şekil 3.8. 2,6-Diisopropilfenoksi Ftalonitril **(13)** Bileşiğine Ait Sentez Yöntemi

2,6-Di-isopropilfenol (2.2 g, 12.5 mmol), 4,5-dikloroftalonitril **(4)** (1 g, 5.07 mmol), potasyum karbonat (3 g, 21.70 mmol) kuru DMF (10 mL) içerisinde 100 °C azot atmosferi altında 24 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon süresi sonunda karışım 50 mL su içerisine döküldü ve kloroform ile ekstrakte edildi. Organik faz $MgSO_4$ ile kurutuldu ve çözgen evapore edildi. 1.2 g bileşik (**13**) %70 verim ile elde edildi edilmiştir.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ (ppm) =7.43-7.23 (m, 6H), 6.7 (s, 2H), 2.86 (m, 4H), 1.2 (m, 12H), 1.08 (m, 12H).

3.5.5. 4,5-bis (2,6- Difenilfenol) ftalonitril (14) Bileşiğinin Sentezi

4,5-bis (2,6- Difenilfenol) ftalonitril **(14)** literatürde yer alan yönteme göre sentezlenmiştir (Mori vd.,2010:4054) (Şekil 3.9).



4 **14**

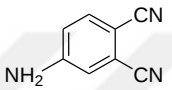
Şekil 3.9. 2,6-Difenilfenol Ftalonitril **(14)** Bileşiğine Ait Sentez Yöntemi

2,6-Di-fenilfenol (2.2 g, 12.5 mmol), 4,5-dikloroftalonitril **(4)** (1 g, 5.06 mmol), potasyum karbonat (3.0 g, 21.70 mmol) kuru DMF (10 mL) içerisinde 100°C azot atmosferi altında 24 saat boyunca karıştırıldı.

Reaksiyon süresi sonunda karışım 50 mL su içerisine döküldü ve CH_2Cl_2 ile ekstrakte edildi. Organik faz $MgSO_4$ ile kurutulup ve çözgen evapore edildi. 1.2 g bileşik **(14)** %70 verim ile elde edilmiştir.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ (ppm) = 7.42 (s, 6H), 7.40 (d, *J* = 8.0 Hz, 8H), 7.16 (t, *J* = 7.6 Hz, 4H), 7.06 (t, *J* = 7.6 Hz, 8H), 6.20 (s, 2H).

3.5.6. 4-amino Ftalonitril Bileşiğinin Sentezi (15)



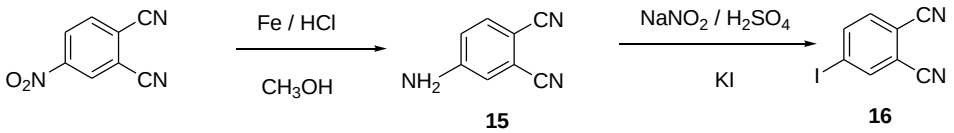
15

MeOH (45mL) ve konsantre olan HCl (9.60 mL) karışımı reflux olacak şekilde 90 ^{0}C sıcaklıkta argon atmosferindeyken reaksiyona, 4-nitro ftalonitril (2g, 11.50 mmol ilave edildi. Karışıma 2.2 g demir tozu eklendi ve 1 saat daha karıştırıldı. Oda sıcaklığına gelen reaksiyona 100 mL buzlu su eklendi. Buzlu su eklendiğinde sarı-yeşil renkli katılar oluştu. Bu katılar süzülüp su ile yıkandı. Elde edilen katı toluen içerisine konulup kaynatıldı. Toluen kaynadıktan sonra buzluğa alınıp kristallenmesi için 1 saat beklendi. %77 verim oranıyla (1.30 g, 9 mmol) bej renkli saf ürün elde edilmiştir.

^{1}H NMR (DMSO-d_6, 400 MHz): δ (ppm)= 7.60 (d, *J*= 8.7 Hz, 1H), 7.02 (d, *J*= 2.5 Hz,1H), 6.80 (d, *J* = 8.7, 2.5 Hz, 1H), 6.70 (br. s, 2H; NH_2).

3.5.7. 4-iyodo Ftalonitril Bileşiğinin Sentezi (16)

4-iyodo ftalonitril **(16)** literatürde yer alan yönteme göre sentezlenmiştir (H. Lam vd.,1989:1087) (Şekil 3.10).



15 **16**

Şekil 3.10.. 4-İyodo Ftalonitril (**16**) Bileşiğine Ait Sentez Yöntemi

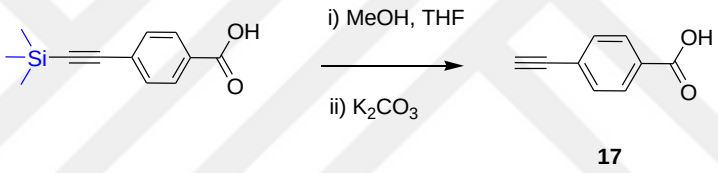
4-amino ftalonitril **(15)** (1.05 g, 14.0 mmol) ve sülfürik asit (H_2SO_4) 2.5 M (4mL) -10 ^{0}C sıcaklıkta karıştırıldı. Reaksiyonun içine 3 mL su ve $NaNO_2$ (0.53 mg, 7.80 mmol) ile hazırlanmış olan çözelti şırınga ile damla damla ilave edildi. Bu işlemin sonunda reaksiyona, 0 ^{o}C sıcaklıkta yarım saat daha devam edildi.

Reaksiyona potasyum iyodür (KI) (1.3 g, 7.8 mmol) çözeltisi eklenerek 25^{0}C sıcaklığında 45 dakika daha karışmaya devam edildi. Meydana gelen katılar süzülüp su ile yıkandı. Sarı renkli katılar diklorometan ile silika jel kolon kromotografisinde saflandırıldı. 65 % verim oranıyla (1,10 g, 4.5 mmol) beyaz renkli saf katı **(16)** ürün elde edilmiştir.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ (ppm) = 8.20 (d, *J*= 1.6Hz 1H), 8.08 (dd, *J*= 8.2 Hz,1H), 7.50 (d, *J* = 8.6, 1H)

3.5.8 4-etinil Benzoik Asit Bileşiğinin Sentezi (17)

4-etinil benzoik asit sentezi **(17)** literatürde belirtilen prosedüre göre sentezlenmiştir (Tan vd.,2013:400) (Şekil 3.11).



Şekil 3.11. 4-Etinil Benzoik Asit Bileşiğine Ait Sentez Yöntemi

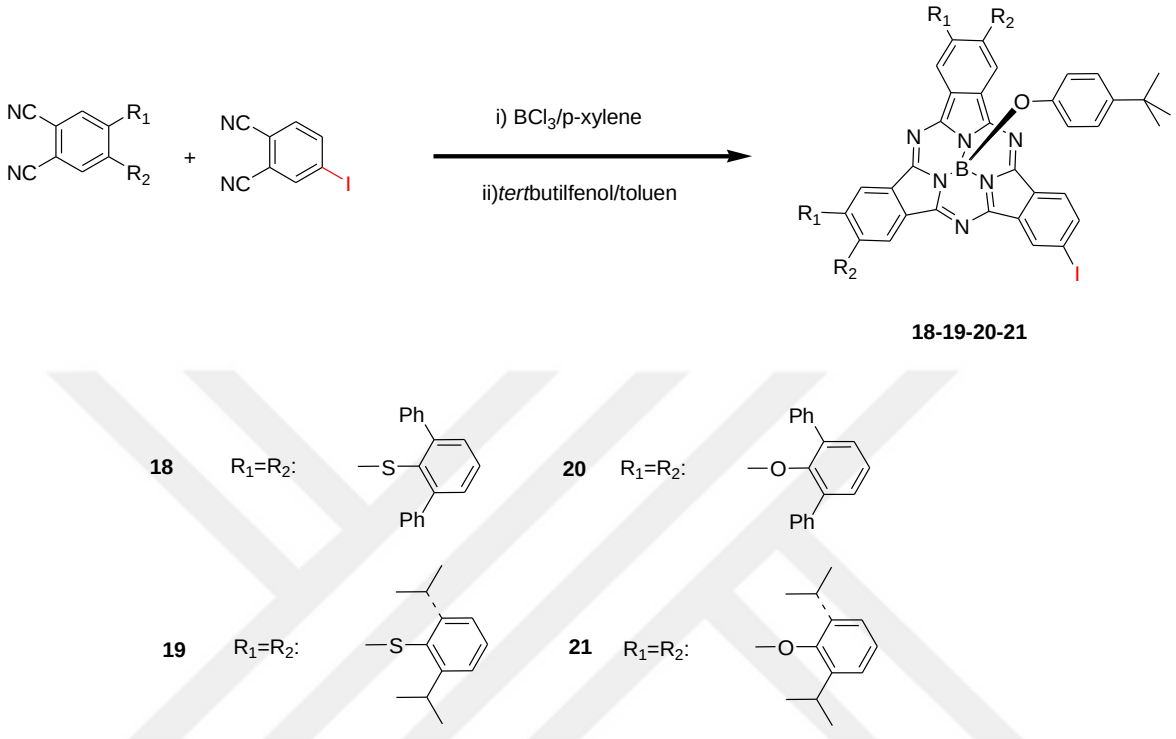
THF (4mL)- MeOH (4mL) karışımına 4-(trimetilsilyl) etinil benzoik asit (101 mg, 0.46 mmol) ve potasyum karbonat (0.126 mg, 0.91 mmol) eklendi. Karışım oda sıcaklığında 3 saat boyunca karışmaya bırakıldı.3 saatin sonunda fazla çözgen rotary evaporatörde uçuruldu ve oluşan ürün diklorometan: MeOH (4:1) hareketli fazı ile silika kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. %89 verim oranıyla sarı renkli katı **(17)** (0.5 mmol, 60.2 mg) saf ürün olarak elde edilmiştir.

^{1}-H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)=7.90 (d, *J*=8.2, 2H), 7.52 (d, *J*=8.2, 2H), 3.20 (s, 1H).

Periferal konumda karboksil asit içeren subftalosiyaninlerin (SubPc) sentezi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada, iyot içeren asimetrik SubPc'ler sentezlenmiştir. İkinci aşamada ise elde edilen bu asimetrik SubPc'ler 4-etinil benzoik asit ile paladyum katalizli eşleşme reaksiyonu şartları altında reaksiyona sokulup hedeflenen moleküller elde

edilmiştir. Hedef bileşiklerin karakterizasyonu, ^{1}H-NMR, FTIR, UV-Vis ve MALDI spektroskopileri ile gerçekleştirilmiştir.

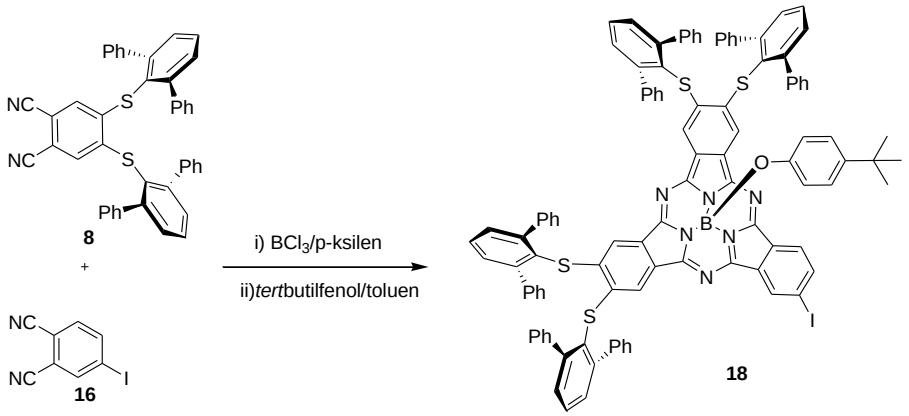
6.1. İyot Grubu İçeren Asimetrik Subftalosiyaninlerin Sentezi:



Şekil 3.12. İyot Grubu İçeren Subftalosiyaninlerin Sentez Metodu

3.6.1. 4'-*tert*-butilfenol [(2-iyodo-9,10,16,17-tetra (2'',6''-difeniltiyofenol) subftalosiyanin)] bor (III) (18) bileşiğinin sentezi:

SubPc **18** Şekil 3.13.'de belirtilen prosedüre göre sentezlenmiştir.



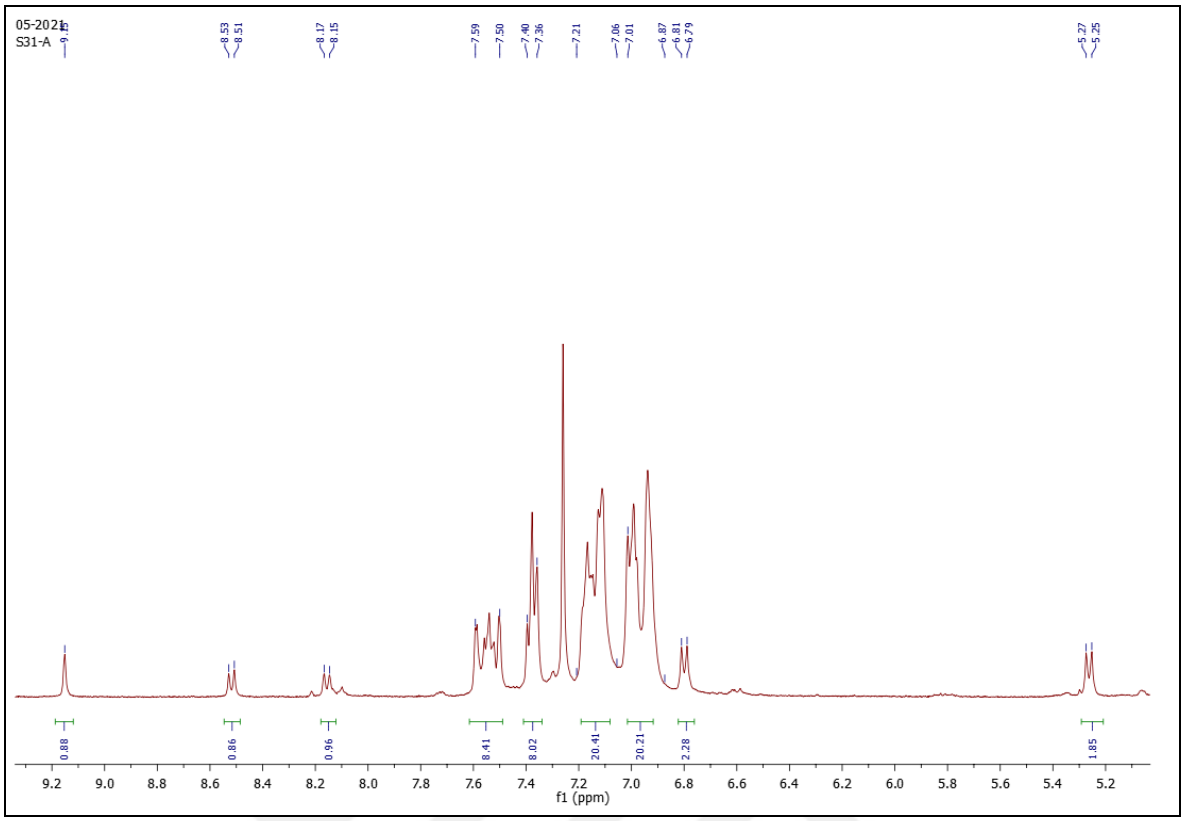
Şekil 3.13. SubPc **18** Bileşiğine Ait Sentez Yöntemi

4-iyodoftalonitril **(16)** (26 mg 0.10 mmol), 4,5-bis(2',6'-difenilbenzotiyol) ftalonitril **(8)** (200 mg, 0.30 mmol) ve BCl_3 (0.4 mL, 1 M *p*-ksilen çözeltisi) argon atmosferi altında 135 ^oC'de 2 saat karıştırıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra çözgen evapore edildi. Elde edilen katı, kuru toluen (10 mL) içinde çözüldü ve 4-*tert*butilfenol (360 mg, 2.4 mmol) eklenerek argon atmosferi altında 110 ^oC'de 24 saat karıştırıldı. Çözgen evapore edildi. Elde edilen katı hekzan/dioksan (7:2) hareketli fazı ile silika kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. %30 verim oranıyla mor renkli katı (0.03 mmol, 52 mg) SubPc **(18)** saf olarak elde edilmiştir.

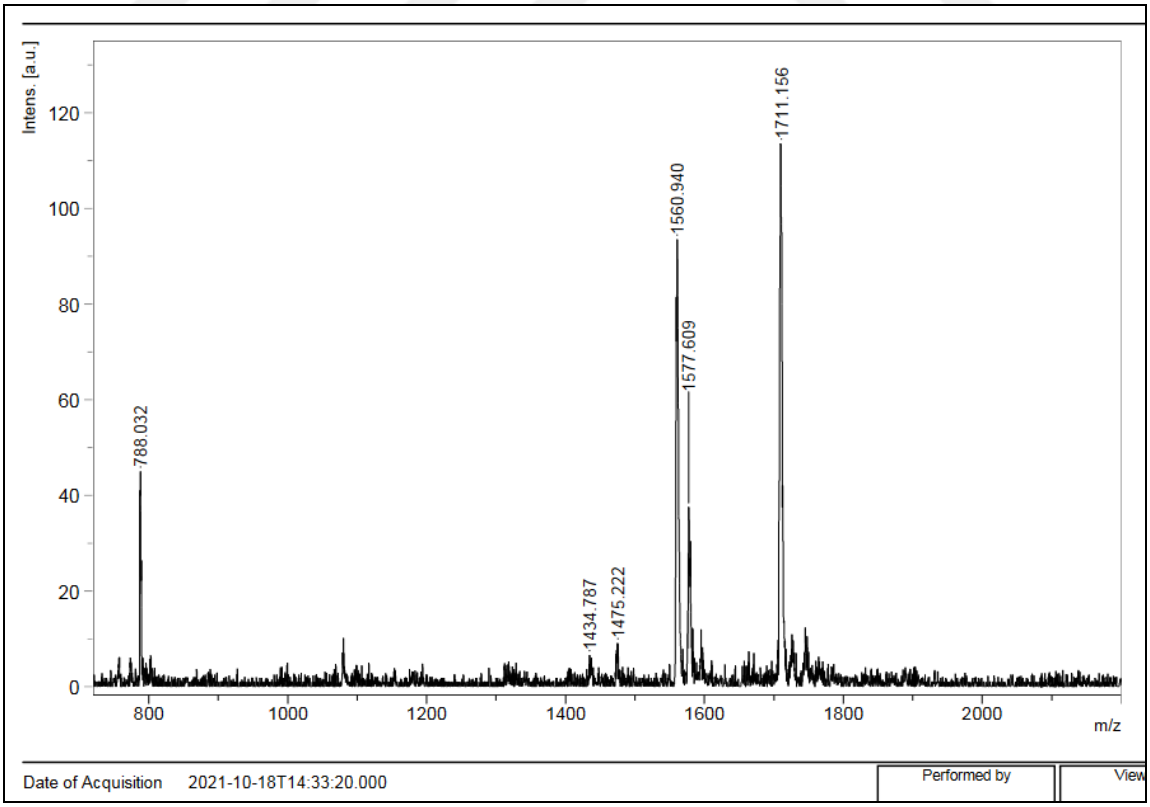
^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz,): δ (ppm) = 9.15 (s,1H), 8.52 (d, J=8, 1H), 8.16 (d, J=8, 1H), 7.59-7.50 (m,8H), 7.40-7.36 (m,8H), 7.21-7.06 (m, 20H), 7.01-6.87 (m, 20H), 6.80 (d, J=8, 2H), 5,26 (d, J=8, 2H), 1.10 (s, 9H).

Uv-Vis (THF): λmax, nm (log ε): 316 (5.33), 437 (4.93), 545 (5.12), 598 (5.67).

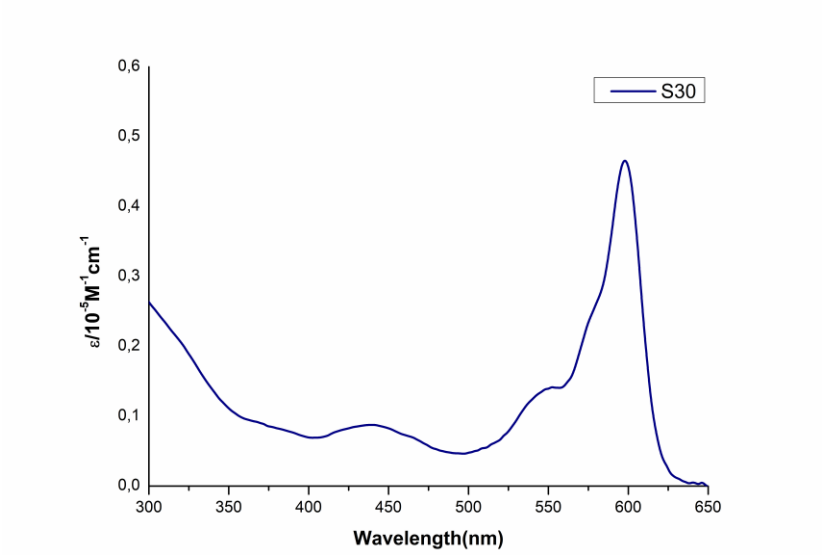
MALDI; MS (MALDI, DHB): m/z = 1711.56 $[M]^+$, 1560.940 (M- *tert*-bütil fenol).



Şekil 3.14. SubPc **18** Bileşiğine Ait ^{1}H-NMR Spektrumu ($CDCl_3$)



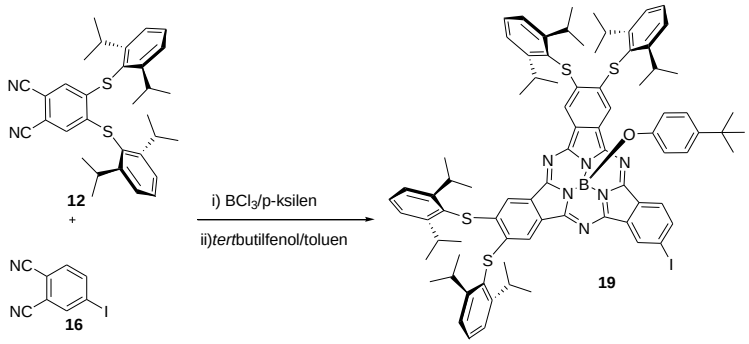
Şekil 3.15. SubPc **18** Bileşiğine Ait MALDI-TOF Kütle Analiz Spektrumu



Şekil 3.16. SubPc **18** Bileşiğine Ait UV-Vis Spektrumu ($1x10^{-6}$ M, $CHCl_3$)

3.6.2. 4'-*tert*-butilfenol [(2-iyodo-9,10,16,17-tetra (2'',6''-diizopropiltiyofenol)subftalosiyanin)] bor (III) (19) bileşiğinin sentezi

SubPc **19** Şekil 3.17' de belirtilen prosedüre göre sentezlenmiştir.



Şekil 3.17. SubPc **19** Bileşiğine Ait Sentez Yöntemi

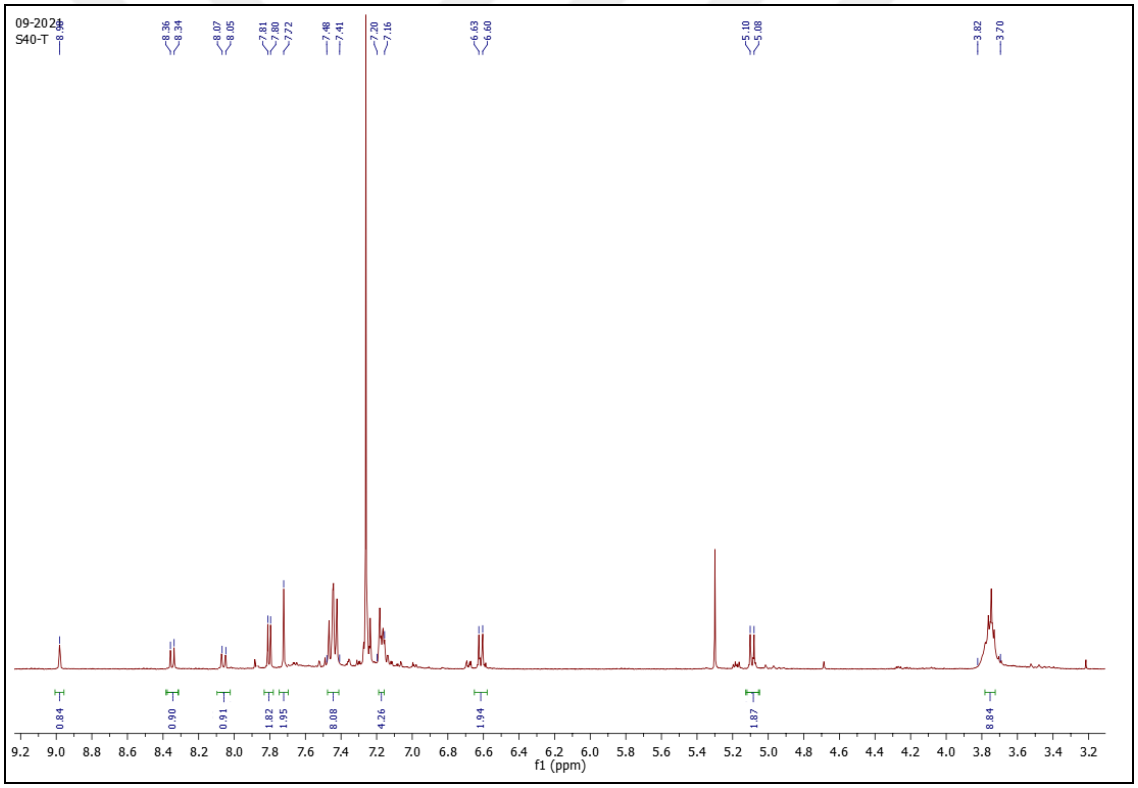
4-iyodoftalonitril **(16)** (33.07 mg 0.13 mmol), 4,5-bis (2',6'- diizopropilbenzotiyol) ftalonitril **(12)** (200 mg, 0.39 mmol) ve BCl_3 (0.52 mL, 1 M p-ksilen çözeltisi) azot atmosferi altında 135 ^oC'de 2 saat karıştırıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra çözgen evapore edildi. Elde edilen katı kuru toluen (10 mL) içinde çözüldü ve 4-*tert*butilfenol (390 mg, 2.6 mmol) eklenerek azot atmosferi altında 110 ^oC'de 24 saat karıştırıldı.

Çözgen evapore edildi. Elde edilen katı hekzan/etil asetat (11:0,2) hareketli fazı ile silika kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. %26 verim oranıyla mor renkli katı (0.033 mmol, 48 mg) SubPc **(19)** saf olarak elde edilmiştir.

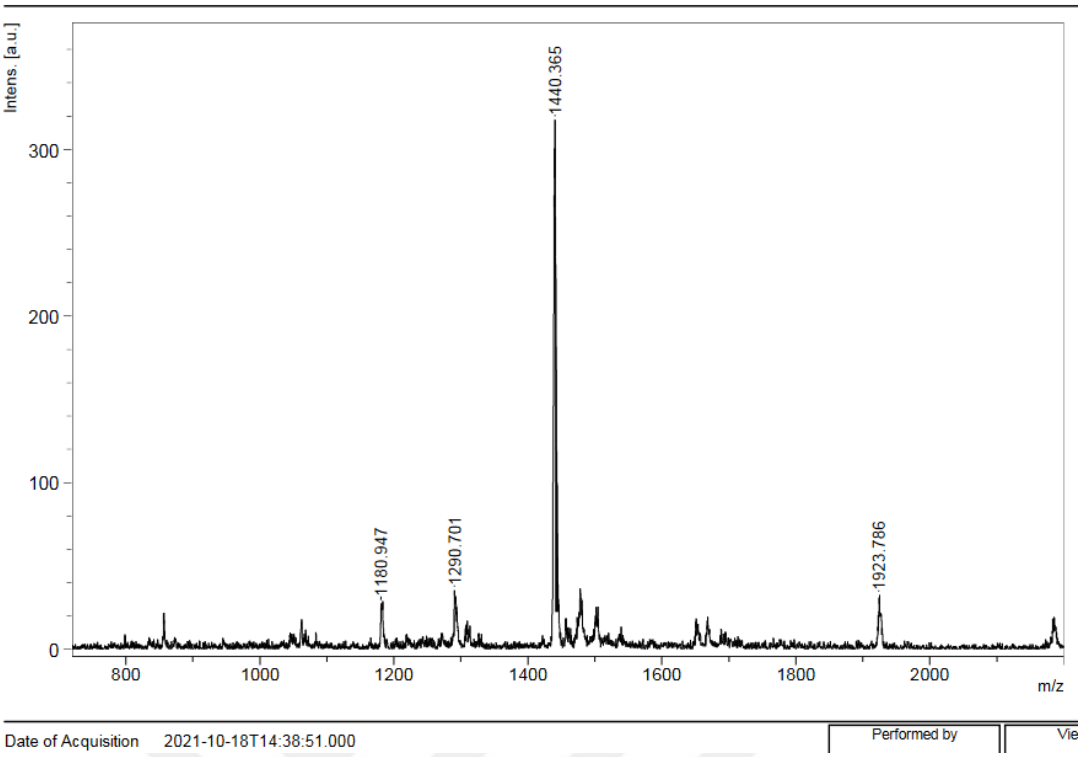
^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz,): δ (ppm) = 8.98 (s,1H), 8.35 (d, J=8, 1H), 8.06 (d, J=8, 1H), 7.8 (d, J=4, 2H), 7.72 (s, 2H), 7.48-7.41 (m, 8H), 7.20-7.16 (m, 4H), 6.61 (d, J=8, 2H), 5,09 (d, J=8, 2H), 3.98-3.70 (m, 8H), 1.31-1.23 (m, 48H), 1.00 (s, 9H).

Uv-Vis ($CHCl_3$): λmax, nm (log ε): 358 (5.10), 428 (5.05), 536 (5.18), 590 (5.65)

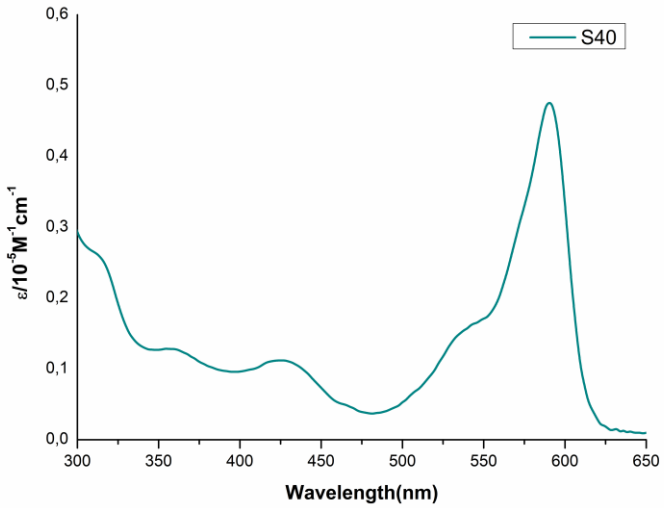
MALDI; MS (MALDI, DHB): m/z = 1440.365 $[M]^+$, 1290.701 (M- *tert*-bütil fenol).



Şekil 3.18. SubPc **19** Bileşiğine Ait ^{1}H-NMR Spektrumu ($CDCl_3$)



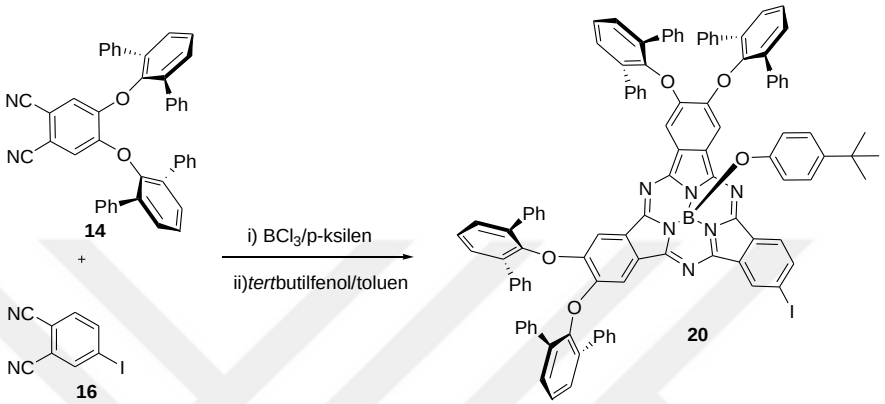
Şekil 3.19. SubPc **19** Bileşiğine Ait MALDI-TOF Kütle Analiz Spektrumu



Şekil 3.20. SubPc **19** Bileşiğine Ait UV-Vis Spektrumu ($1x10^{-6}$ M, $CHCl_3$)

3.6.3. 4'-*tert*-butilfenol [(2-iyodo-9,10,16,17- tetra (2'',6''-difenilfenol)subftalosiyanin] bor (III) (20) bileşiğinin sentezi:

SubPc **20** bileşiği Şekil 3.21.'de belirtilen prosedüre göre sentezlenmiştir.



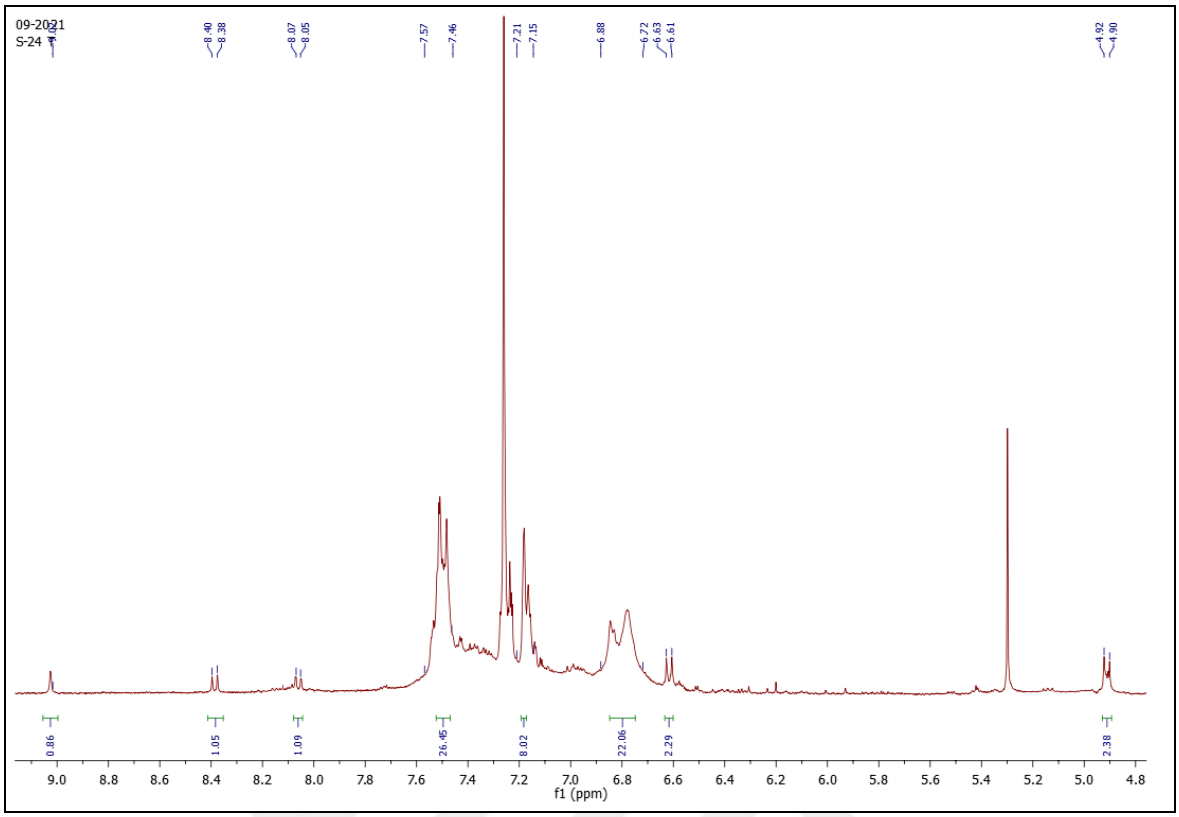
Şekil 3.21. SubPc **20** Bileşiğine Ait Sentez Yöntemi

4- iyodoftalonitril **(16)** (27 mg, 0.10 mmol), 2,6 difenilfenol ftalonitril **(14)** (200 mg, 0.32 mmol) ve BCl_3 (0.42 mL, 1 M p-ksilen çözeltisi) argon atmosferi altında 135 ^oC'de 2 saat karıştırıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra çözgen evapore edildi. Elde edilen katı kuru toluen (10 mL) içinde çözüldü ve 4-*tert*butilfenol (315 mg, 2,1 mmol) eklenerek azot atmosferi altında 110 ^oC' de 24 saat karıştırıldı. Çözgen evapore edildi. Elde edilen katı hekzan/dioksan (7:2) hareketli fazı ile silika kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. %21 verim oranıyla mor renkli katı (0.02 mmol, 34 mg) SubPc **(20)** saf olarak elde edilmiştir.

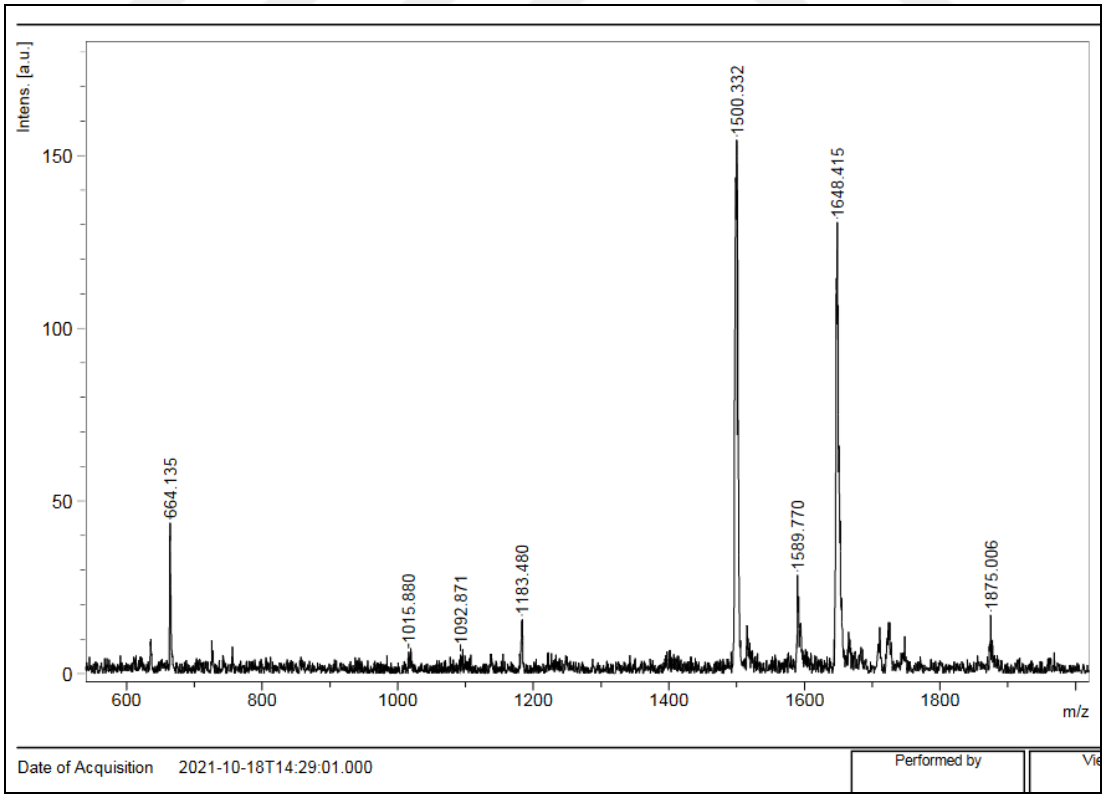
^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz,): δ (ppm) = 9.02 (s, 1H), 8.39 (d, *J*= 4, 1H), 8.06 (d, *J*= 4, 1H), 7.57-7.46 (m, 26 H), 7.21-7.15 (m, 8H), 6.88-6.72 (m, 22H), 6.62 (d, *J*= 8, 2H), 4.91 (d, *J*= 8, 2H), 1.06 (s, 9H).

Uv-Vis ($CHCl_3$): λmax, nm (log ε): 347 (5.46), 521 (5.19), 585 (5.68).

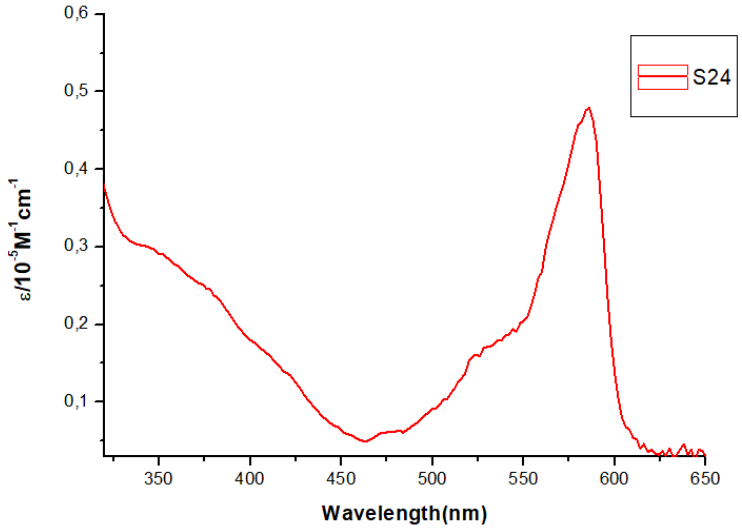
MALDI; MS (MALDI, DHB): m/z = 1648.415 $[M+H]^+$, 1500.332 (M - *tert*-bütil fenol+2H).



Şekil 3.22. SubPc **20** Bileşiğine Ait ^{1}H-NMR Spektrumu ($CDCl_3$)



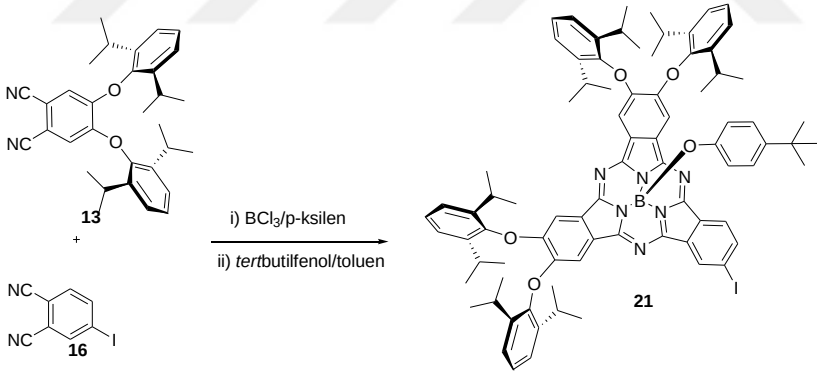
Şekil 3.23. SubPc **20** Bileşiğine Ait MALDI-TOF Kütle Analiz Spektrumu



Şekil 3.24. SubPc **20** Bileşiğine Ait UV-Vis Spektrumu (1x10^{-6} M, $CHCl_3$)

3.6.4. 4'-*tert*-butilfenol [(2-iyodo-9,10,16,17-tetra (2'',6''-diizopropilfenol) subftalosiyanin] bor (III) (21) bileşiğinin sentezi

SubPc **21** Şekil 3.25.' de belirtilen yönteme göre sentezlenmiştir.



Şekil 3.25. SubPc **21** Bileşiğine Ait Sentez Yöntemi

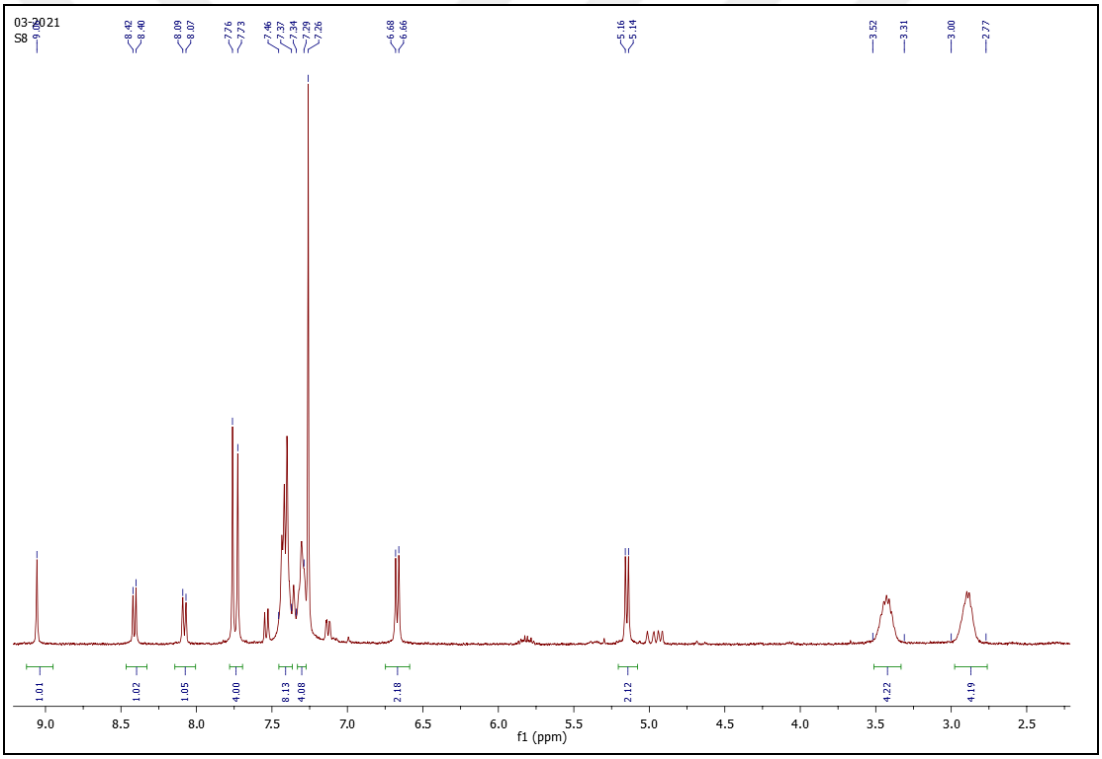
4-iyodoftalonitril **(16)** (52.8 mg 0.20 mmol), 2,6 diisopropilfenol ftalonitril **(13)** (300 mg, 0.62 mmol) ve BCl_3 (0.82 mL, 1 M p-ksilen çözeltisi) azot atmosferi altında 135 ^oC'de 2 saat karıştırıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra çözgen evapore edildi. Elde edilen katı kuru toluen (10 mL) içinde çözüldü ve 4-*tert*butilfenol (750 mg, 5 mmol) eklenerek azot atmosferi altında 110 ^oC'de 24 saat saat karıştırıldı. Çözgen evapore edilir. Elde edilen katı hekzan/etil asetat (11:0,2) hareketli fazı ile silika kolon

kromatografisi ile saflaştırıldı. %21 verim oranıyla mor renkli katı (0.043 mmol, 58 mg) SubPc **(21)** saf olarak elde edilmiştir.

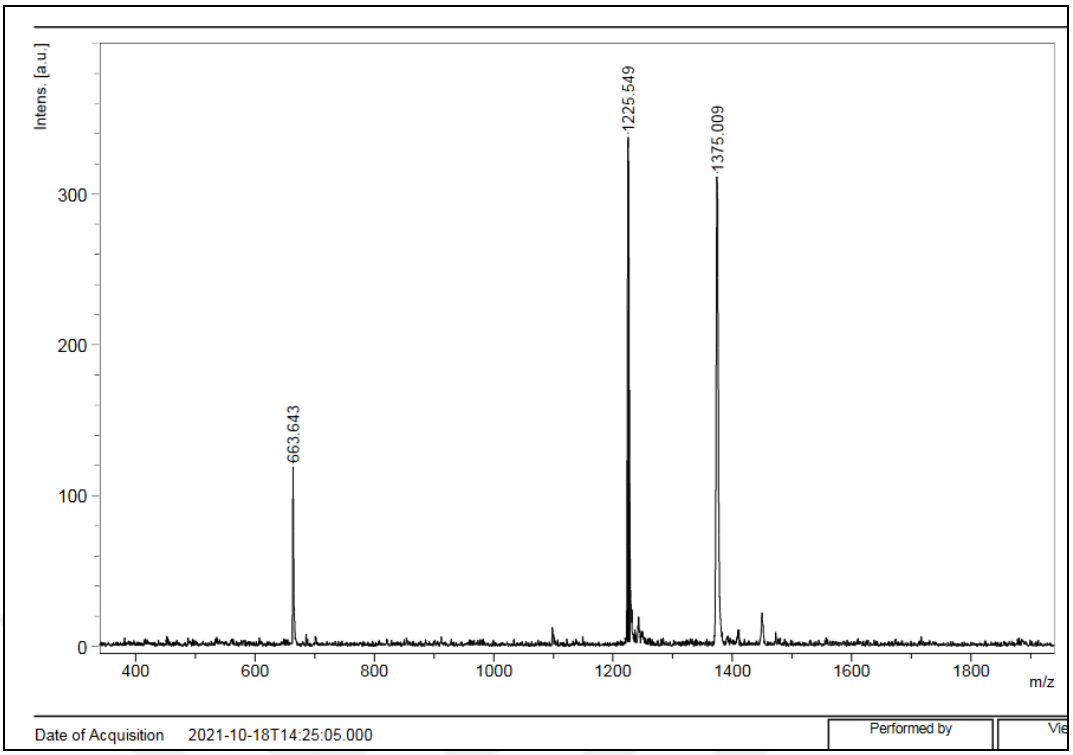
^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz,): δ (ppm) = 9.06 (s,1H), 8.41 (d, *J*=8, 1H), 8.08 (d, *J*=8, 1H), 7.74(d, *J*=8, 4H), 7.46-7.37 (m, 8H), 7.34-7.29 (m, 4H), 6.69 (d, *J*=8, 2H), 5,15 (d, *J*=8, 2H), 3.52-3.31 (m, 4H), 3.00-2.77 (m, 4H), 1.33-1.22 (m, 48H), 1.01 (s, 9H).

Uv-Vis ($CHCl_3$): λmax, nm (log ε): 335 (5.17), 400 (4.97), 515 (5.13), 572 (5.68).

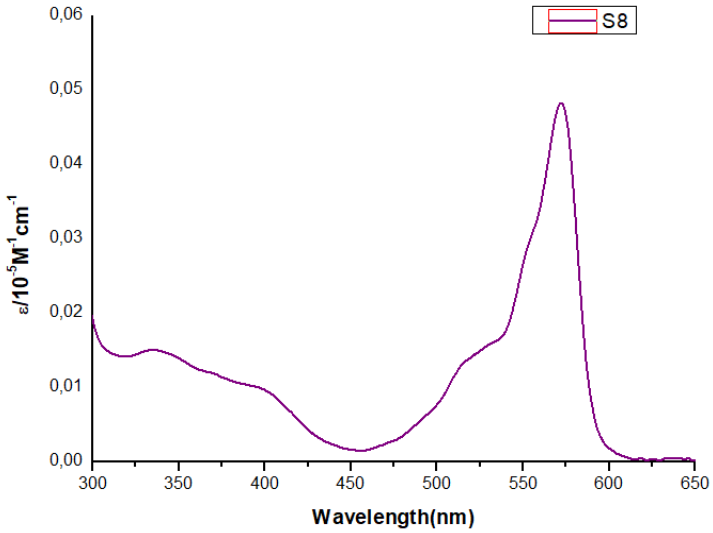
MALDI; MS (MALDI, DHB): m/z = 1375.009 $[M]^+$, 1225.549 (M- *tert*-bütil fenol).



Şekil 3.26. SubPc **21** Bileşiğine Ait ^{1}H-NMR Spektrumu ($CDCl_3$)



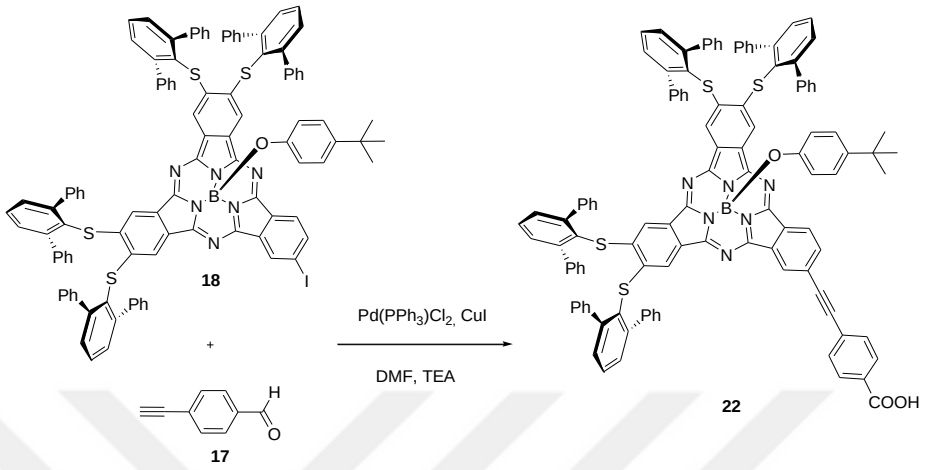
Şekil 3.27. SubPc **21** Bileşiğine Ait MALDI-TOF Kütle Analiz Spektrumu



Şekil 3.28. SubPc **21** Bileşğine Ait UV-Vis Spektrumu ($1x10^{-6}$ M, $CHCl_3$)

3.7. Karboksilik Asit İçeren Subftalosiyaninlerin Sentezi

3.7.1. *SubPc 22:* 4`-*tert*-butilfenol [2-(4``-etinilbenzoikasit)-9,10,16,17-tetra-difenilltiyofenol- subftalosiyanin] bor (III) (22)



Şekil 3.29. SubPc **22** Bileşiğine Ait Sentez Yöntemi

SubPc **18** (25 mg, 0.01 mmol), Bis(trifenilfosfin)paladyum (II) diklorür [$Pd(PPh_3)_2Cl_2$] (0,9 mg, 0.0014 mmol), 4-etinil benzoik asit **(17)** (3,2 mg, 0.021 mmol), bakır iyodür (CuI) (eser miktarda) kuru DMF (6 mL) ve trietilamin (TEA) (1 mL) reaksiyon balonuna eklendi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında ve argon atmosferi altında yaklaşık 3 saat karışmaya bırakıldı. Karışım evapore edildi.

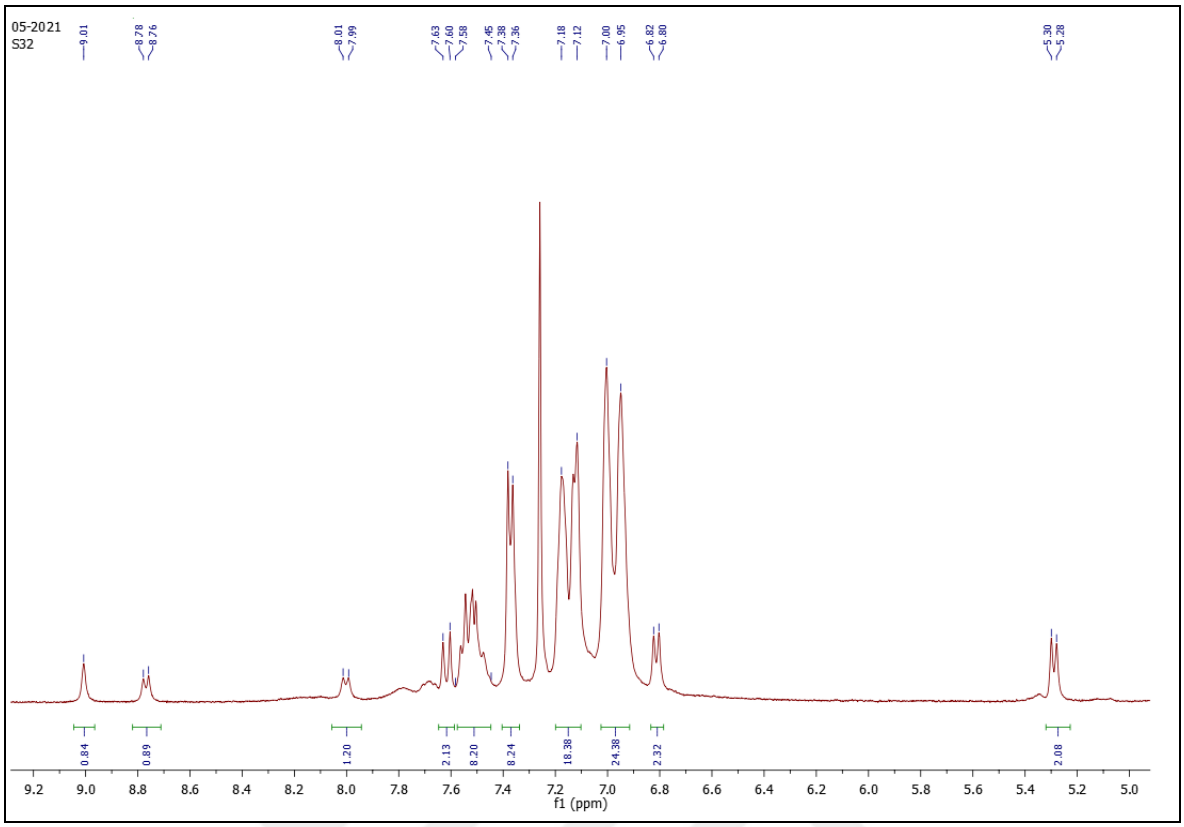
Elde edilen katı diklorometan/MeOH (10:0,5) hareketli fazı ile silika kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. %69 verim oranıyla mor renkli katı (0.007 mmol, 12 mg) SubPc **(22)** saf olarak elde edilmiştir.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz,): δ (ppm) = 9.01 (s,1H), 8.77 (d, *J*=8, 1H), 8.01 (d, *J*=8, 1H), 7.61 (d, *J*=8, 2H), 7.58-7.45 (m, 8H), 7.37 (d, *J*=8, 8H), 7.18-7.12 (m,18H), 7.05-6.95 (m, 24H), 6.81(d, *J*=8, 2H), 5,29 (d, *J*=8, 2H), 1.01 (s, 9H).

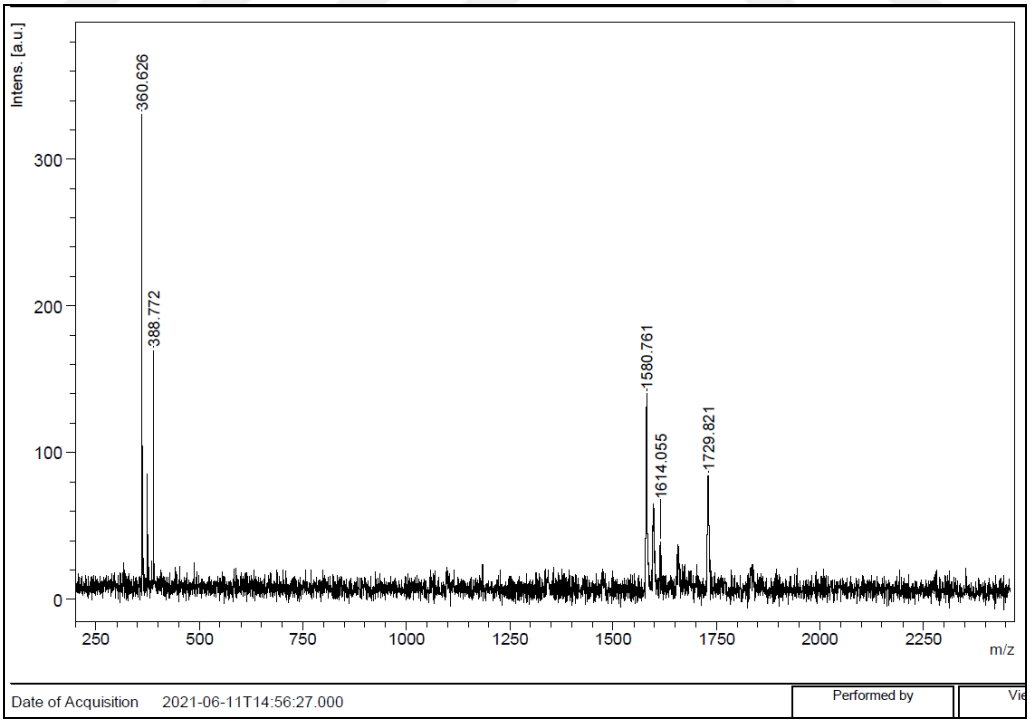
IR (ATR): ν, cm^{-1}: 3455, 2960, 2920, 2850, 1720, 1664, 1603, 1500, 1460, 1214, 1180, 1080, 1060 (B-OPh), 758, 698.

Uv-Vis ($CHCl_3$): λmax, nm (log ε): 302 (4.66), 374 (4.34), 444 (4.06), 546 (4.28), 604 (4.82).

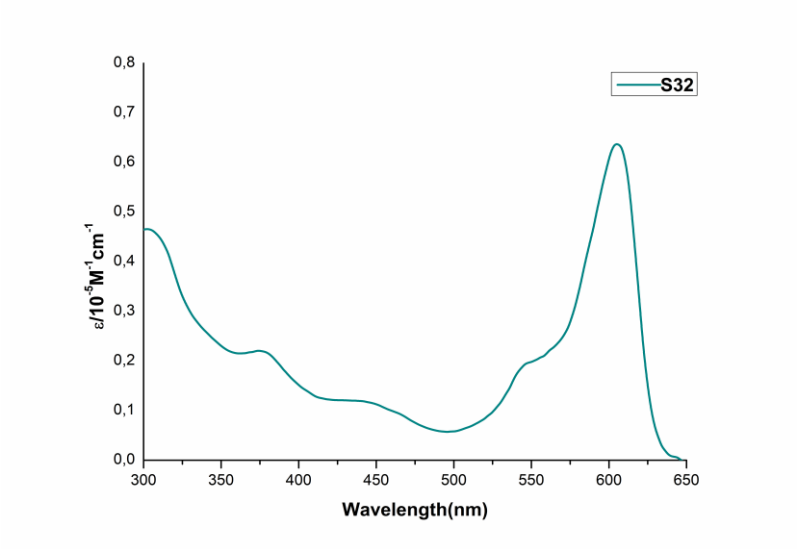
MALDI; MS (MALDI, DHB): m/z = 1729.95 $[M]^+$, 1580 (M- *tert*-bütil fenol).



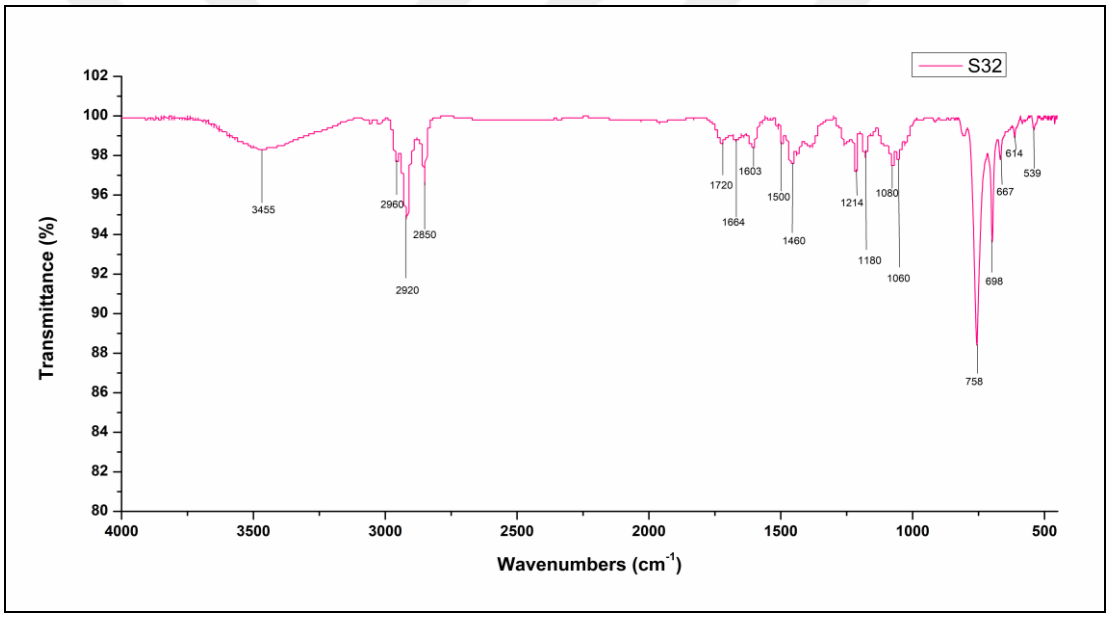
Şekil 3.30. SubPc **22** Bileşiğine Ait ^{1}H-NMR Spektrumu ($CDCl_3$)



Şekil 3.31. SubPc **22** Bileşiğine Ait MALDI-TOF Kütle Analiz Spektrumu

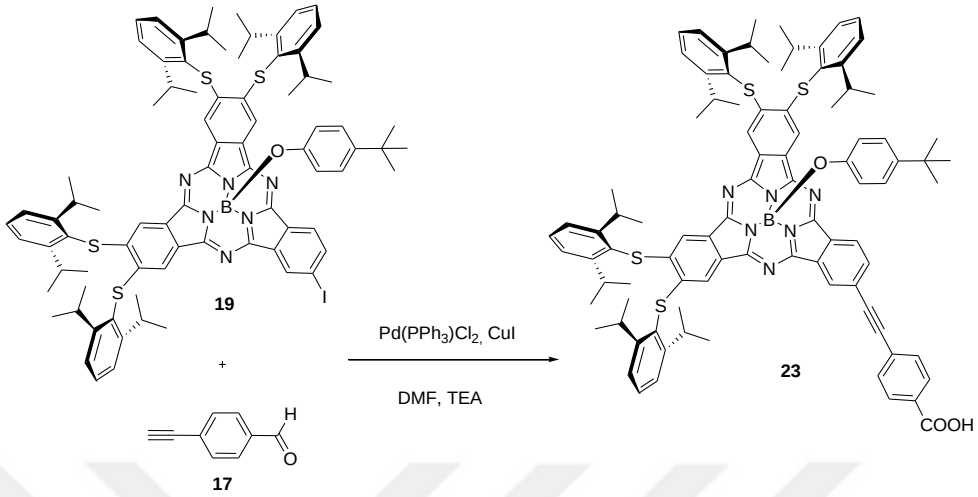


Şekil 3.32. SubPc **22** Bileşiğine Ait UV-Vis Spektrumu ($1x10^{-5}$ M, $CHCl_3$)



Şekil 3.33. SubPc **22** Bileşiğine Ait FT-IR Spektrumu

3.7.2. *SubPc 23:* 4`-*tert*-butilfenol [2-(4``-etinilbenzoikasit)-9,10,16,17-tetradiisopropiltiyofenol- subftalosiyanin] bor (III) (23)



Şekil 3.34. SubPc **23** Bileşiğine Ait Sentez Yöntemi

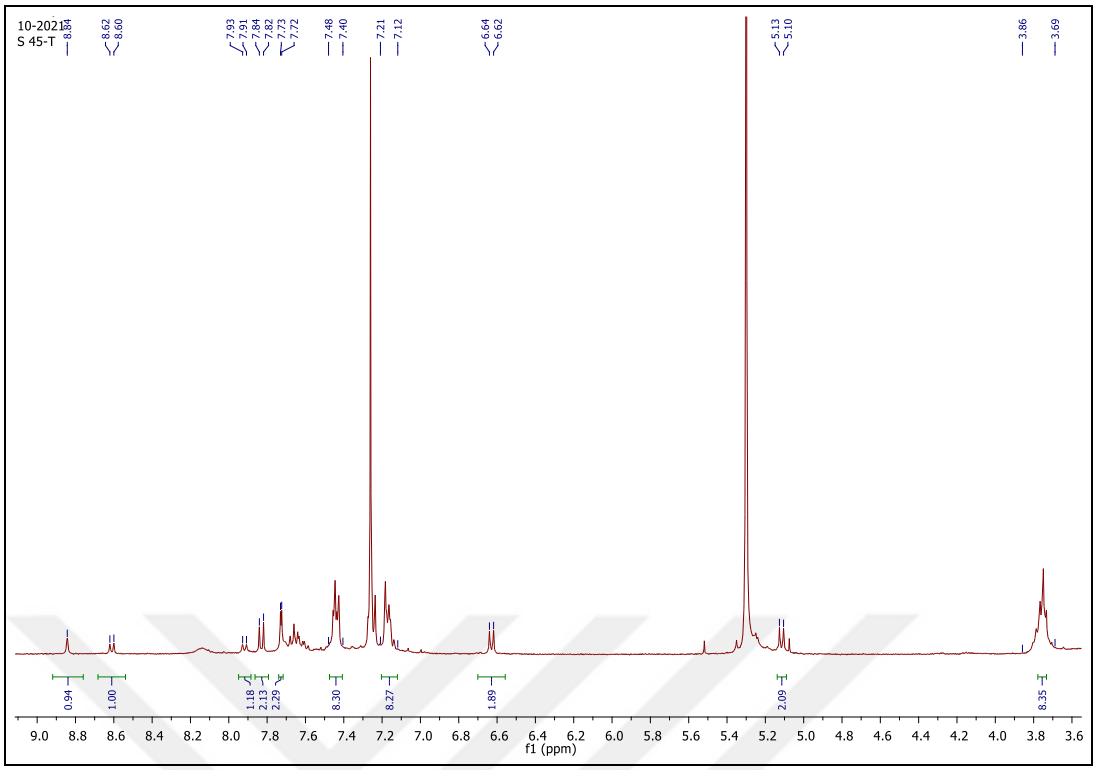
SubPc **19** (33 mg, 0.02 mmol), [Pd $(PPh_3)_2Cl_2$] (1,4 mg, 0.002 mmol), 4-etinil benzoik asit (**17**) (5 mg, 0.03 mmol), CuI (eser miktarda) kuru DMF (6 mL) ve TEA (1 mL) reaksiyon balonuna eklendi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında ve argon atmosferi altında yaklaşık 3 saat karışmaya bırakıldı. Karışım evapore edildi. Elde edilen katı diklorometan/MeOH (10:0,5) hareketli fazı ile silika kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. %41 verim oranıyla mor renkli katı (0.008 mmol, 12 mg) SubPc **(23)** saf olarak elde edilmiştir.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz,): δ (ppm) = 8.84 (s,1H), 8.61 (d, J=8, 1H), 7.92 (d, J=8, 1H), 7.83 (d, J=8, 2H), 7.71 (d, J=8, 2H), 7.48-7.40 (m, 8H), 7.21-7.12 (m, 8H), 6.63 (d, J=8, 2H), 5,11 (d, J=8, 2H), 3.86-3.69 (m, 8H), 1.33-1.21 (m, 48H), 1.01 (s, 9H).

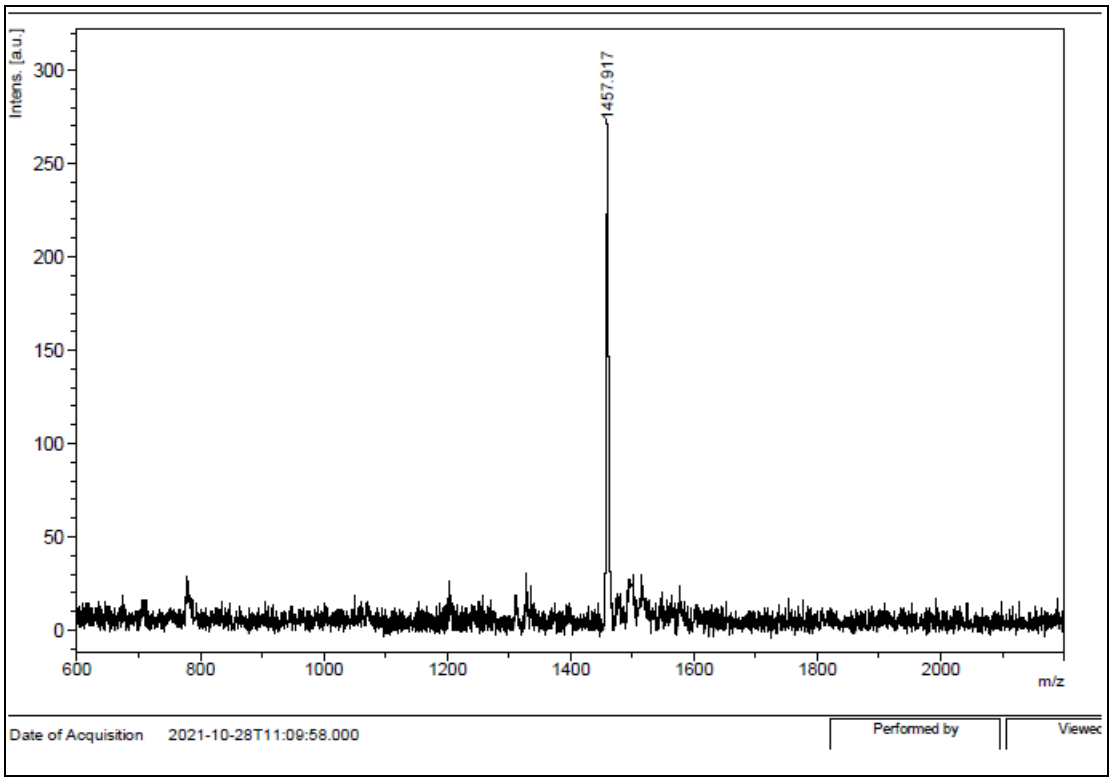
IR (ATR): ν, cm^{-1}: 2960, 2920, 2850, 1730, 1703, 1600, 1509, 1430, 1400, 1250, 1180, 1080, 1050 (B-OPh), 804, 749, 710.

Uv-Vis ($CHCl_3$): λmax, nm (log ε): 288 (4.72), 310 (4.68), 372 (4.45), 430 (4.19), 542 (4.32), 600 (4.82).

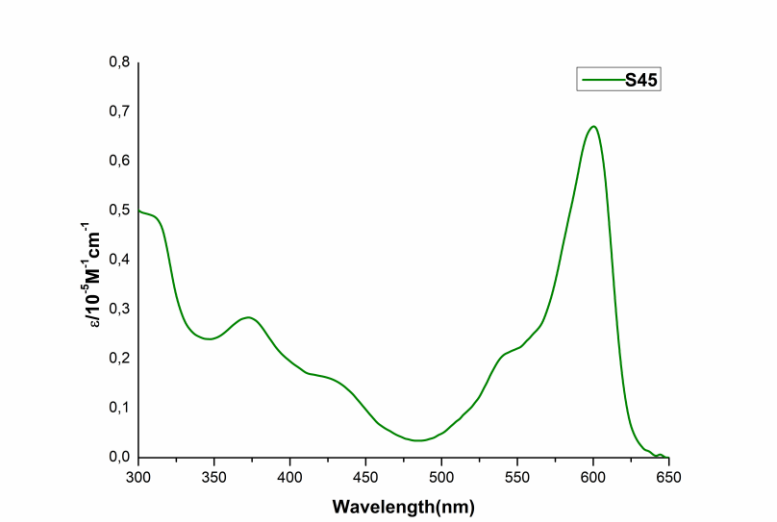
MALDI; MS (MALDI, DHB): m/z = 1457.91 $[M]^+$



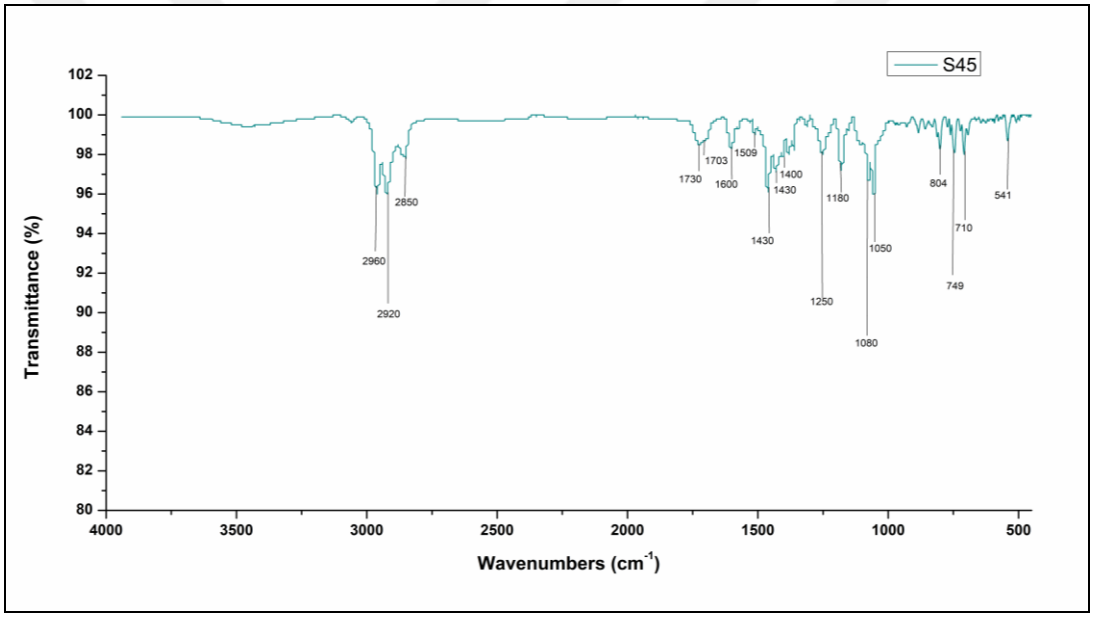
Şekil 3.35. SubPc **23** Bileşiğine Ait ^{1}H-NMR Spektrumu ($CDCl_3$)



Şekil 3.36. SubPc **23** Bileşiğine Ait MALDI-TOF Kütle Analiz Spektrumu

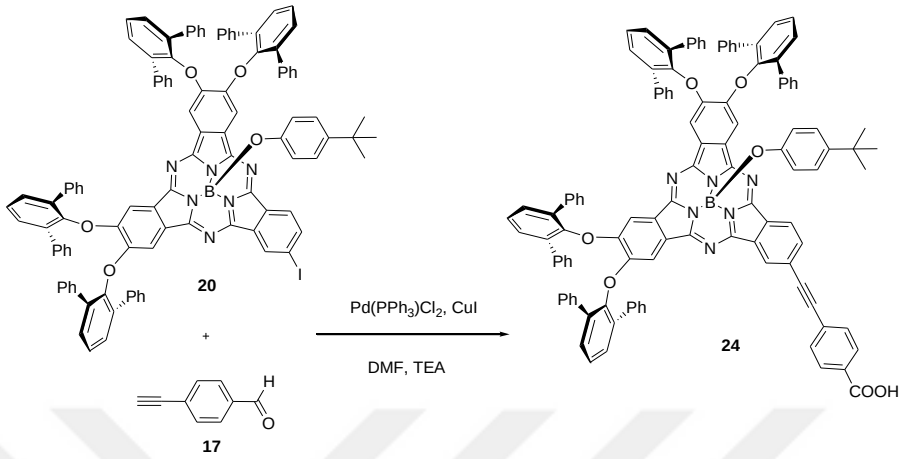


Şekil 3.37. SubPc **23** Bileşiğine Ait UV-Vis Spektrumu ($1x10^{-5}$ M, $CHCl_3$)



Şekil 3.38. SubPc **23** Bileşiğine Ait FT-IR Spektrumu

3.7.3. *SubPc 24:* 4`-*tert*-butilfenol [2-(4``-etinilbenzoikasit)-9,10,16,17-tetra(difenilfenol*)*- subftalosiyanin] bor (III) (24)



Şekil 3.39. SubPc **24** Bileşiğine Ait Sentez Yöntemi

SubPc **(20)** (20 mg, 0.012 mmol), [Pd (PPh_3)$_2$$Cl_2$] (0,7 mg, 0.001 mmol), 4-etinil benzoik asit **(17)** (2,39 mg, 0.016 mmol), CuI (eser miktarda) kuru DMF (6 mL) ve TEA (1 mL) reaksiyon balonuna eklendi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında ve argon atmosferi altında yaklaşık 3 saat karışmaya bırakıldı. Karışım evapore edildi.

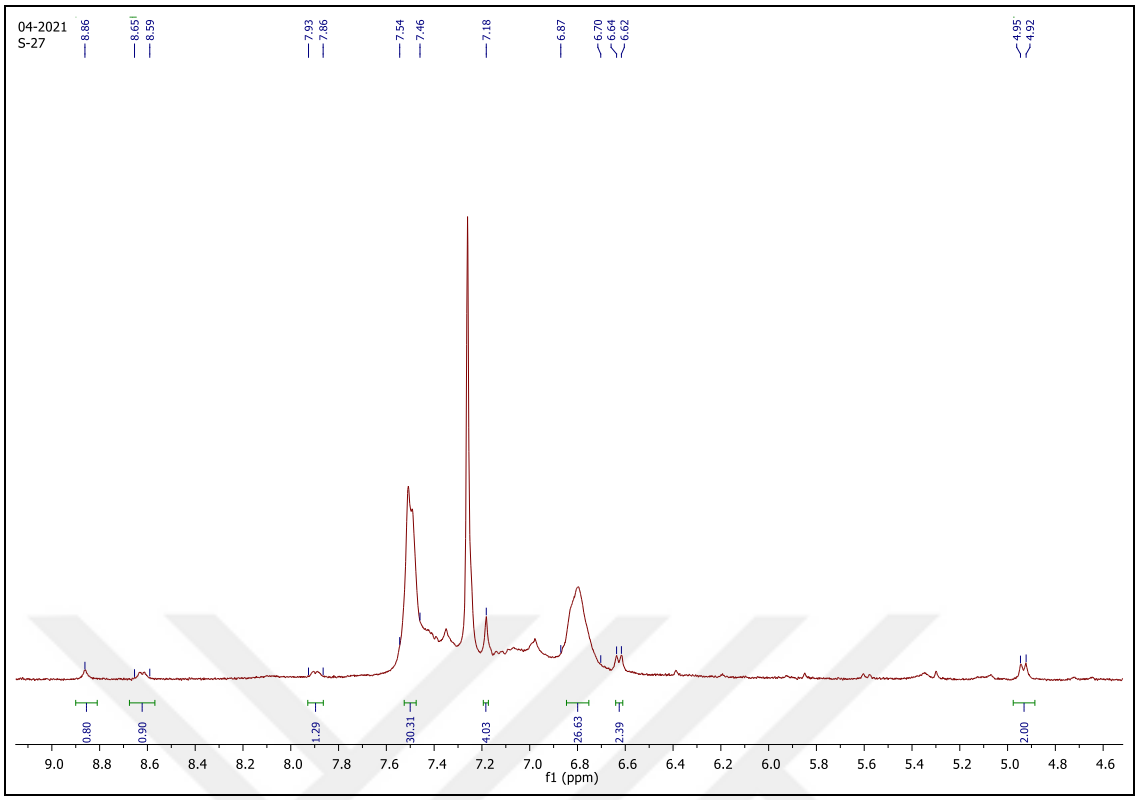
Elde edilen katı diklorometan/MeOH (10:0,5) hareketli fazı ile silika kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. %40 verim oranıyla mor renkli katı (0.005 mmol, 8 mg) SubPc **(24)** saf olarak elde edilmiştir.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz,): δ (ppm) = 8.86 (s, 1H), 8.65-8.59 (m, 1H), 7.93-7.86 (m, 1H), 7.54-7.46 (m, 30 H), 7.18 (s, 4 H), 6.87-6.70 (m, 20 H), 6.63 (d, *J*=8, 2H), 4.93 (d, *J*= 8, 2H), 1.06 (s, 9H)

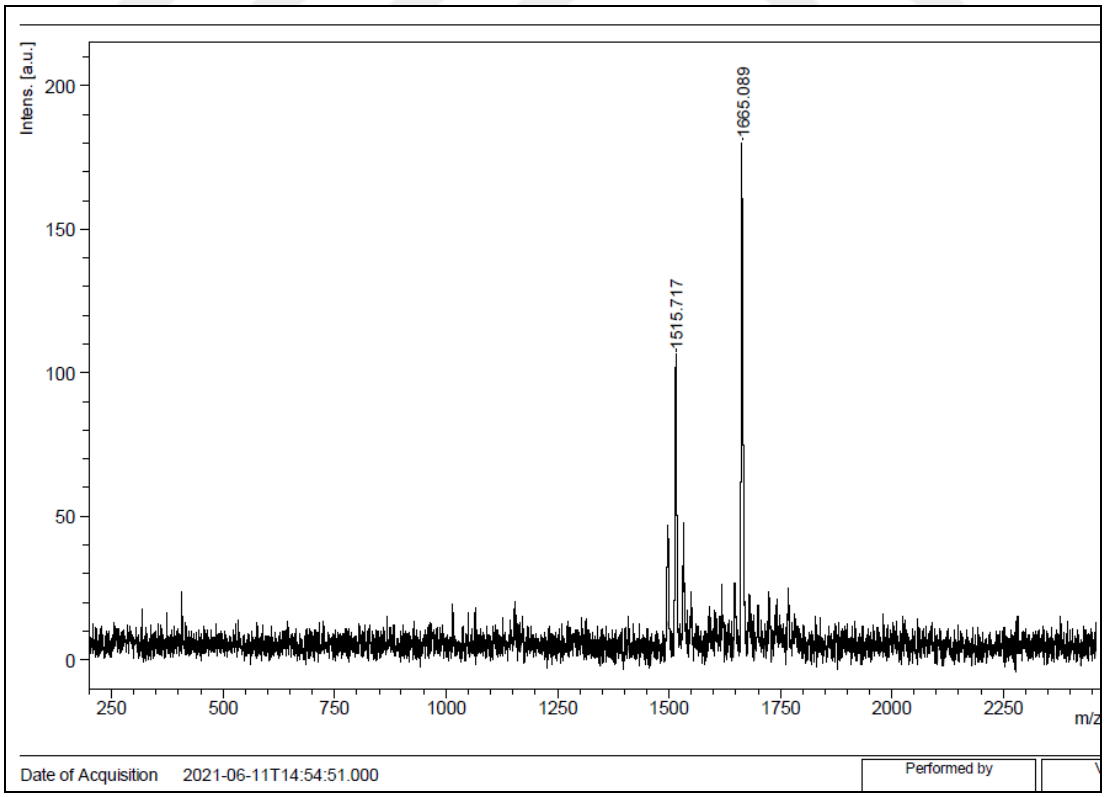
IR (ATR): ν, cm^{-1}: 2960, 2920, 2850, 1730, 1605, 1560, 1505, 1464, 1410, 1380, 1280, 1200, 1030 (B-OPh), 971, 885, 800, 753.

Uv-Vis ($CHCl_3$): λmax, nm (log ε): 288 (4.69), 370 (4.34), 526(4.09), 550 (4.23), 572 (4.51), 592 (4.60).

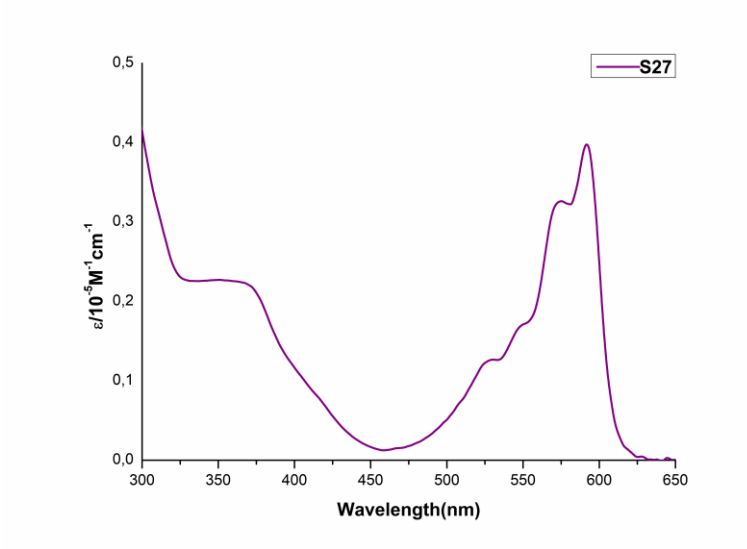
MALDI; MS (MALDI, DHB): m/z = 1665.69 [M]+, 1515.71 [M-*tert*butilfenol].



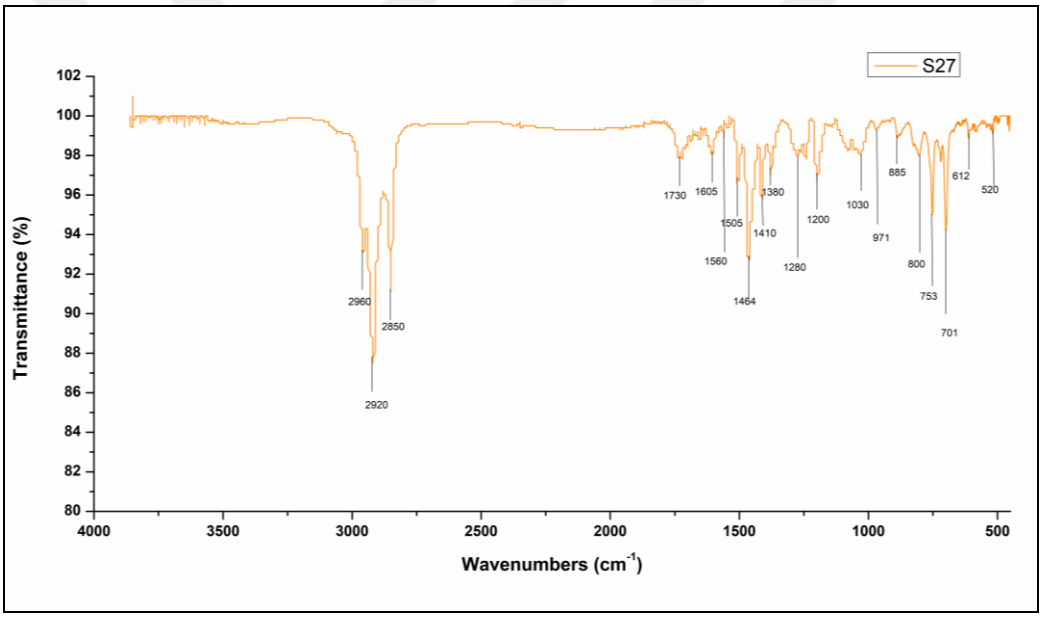
Şekil 3.40. SubPc **24** Bileşiğine Ait ^{1}H-NMR Spektrumu ($CDCl_3$)



Şekil 3.41. SubPc **24** Bileşiğine Ait MALDI-TOF Kütle Analiz Spektrumu

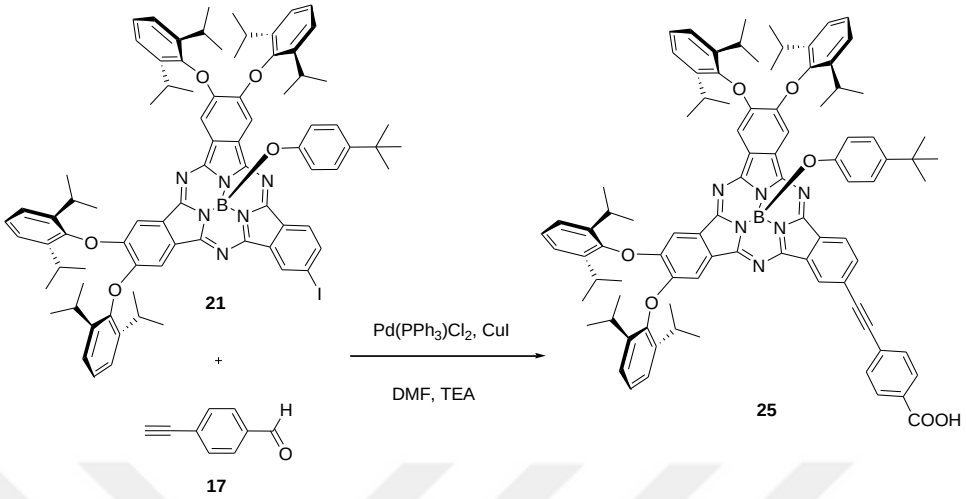


Şekil 3.42. SubPc **24** Bileşiğine Ait UV-Vis Spektrumu ($1x10^{-5}$ M, $CHCl_3$)



Şekil 3.43. SubPc **24** Bileşiğine Ait FT-IR Spektrumu

3.7.4. *SubPc 25:* 4`-*tert*-butilfenol [2-(4``-etinilbenzoikasit)-9,10,16,17-tetra(diisopropilfenol)- subftalosiyanin] bor (III) (25)



Şekil 3.44. SubPc **25** Bileşiğine Ait Sentez Yöntemi

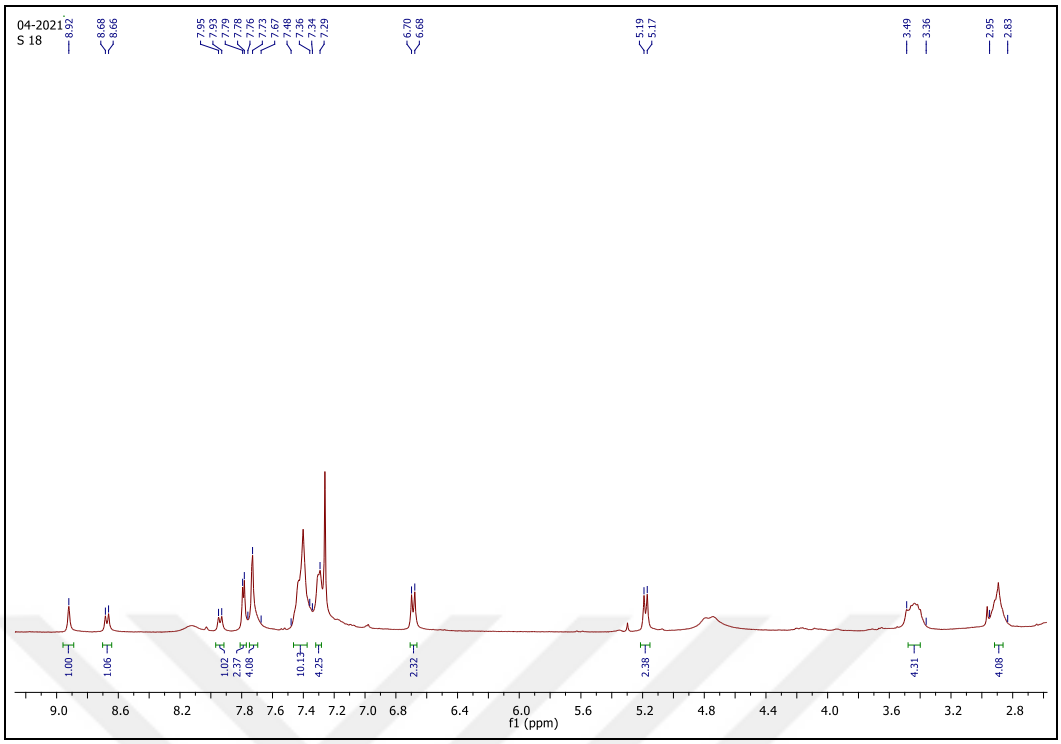
SubPc **(21)** (30 mg, 0.02 mmol), [Pd $(PPh_3)_2Cl_2$] (6 mg, 0.0085 mmol), 4-etinil benzoik asit **(16)** (3,5 mg, 0.024 mmol), CuI (eser miktarda) kuru DMF (6 mL) ve TEA (1 mL) reaksiyon balonuna eklendi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında ve argon atmosferi altında yaklaşık 3 saat karışmaya bırakıldı. Karışım evapore edildi. Elde edilen katı diklorometan/MeOH (10:0,5) hareketli fazı ile silika kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. %50 verim oranıyla mor renkli katı (0.01 mmol, 14 mg) SubPc **(25)** saf olarak elde edilmiştir.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz,): δ (ppm) = 8.92 (s,1H), 8.67 (d, *J*=8, 1H), 7.94 (d, *J*=8, 1H), 7.79 (d, *J*=4, 2H), 7.76-7.67 (m, 4H), 7.48-7.36 (m,10H), 7.34-7.27 (m, 4H), 6.69 (d, *J*=8, 2H), 5,18 (d, *J*=8, 2H), 3.49-3.36 (m, 4H), 2.95-2.83 (m, 4H), 1.29-1.26 (m, 48H), 1.03 (s, 9H).

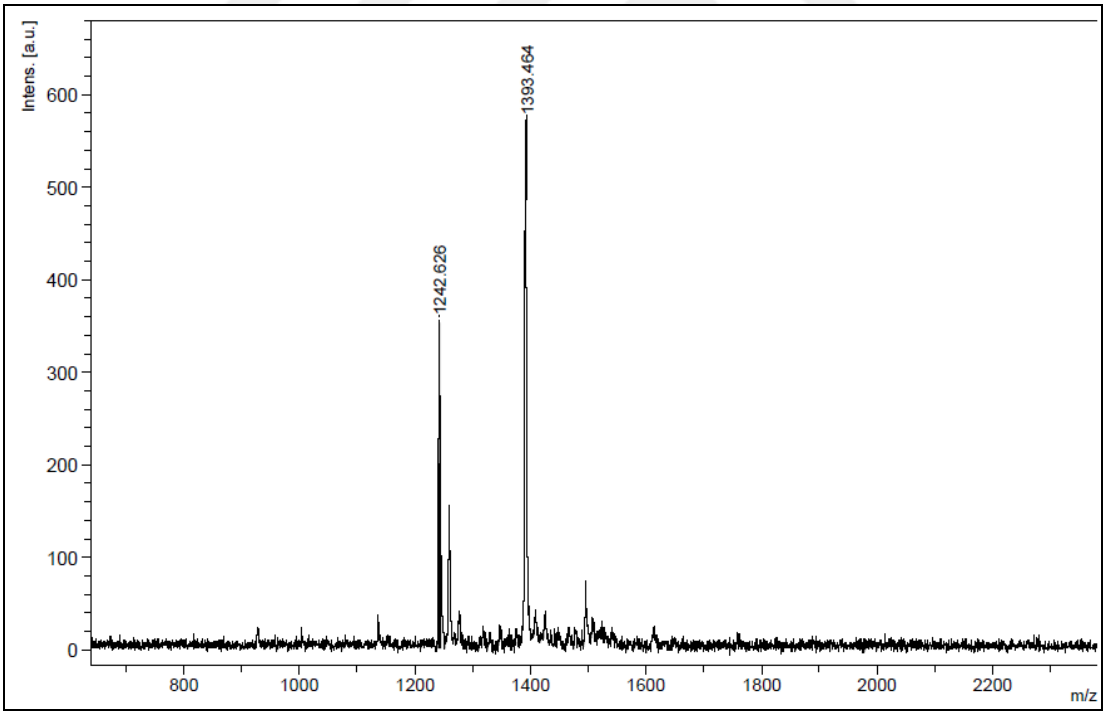
IR (ATR): ν, cm^{-1}: 2959, 2921, 2847, 1715, 1610, 1507, 1462, 1380, 1329, 1260, 1215, 1133, 1095, 1057 (B-OPh), 1016, 933, 754, 665.

Uv-Vis ($CHCl_3$): λmax, nm (log ε): 290 (4.60), 366 (4.45), 522 (4.23), 544 (4.36), 584 (4.75).

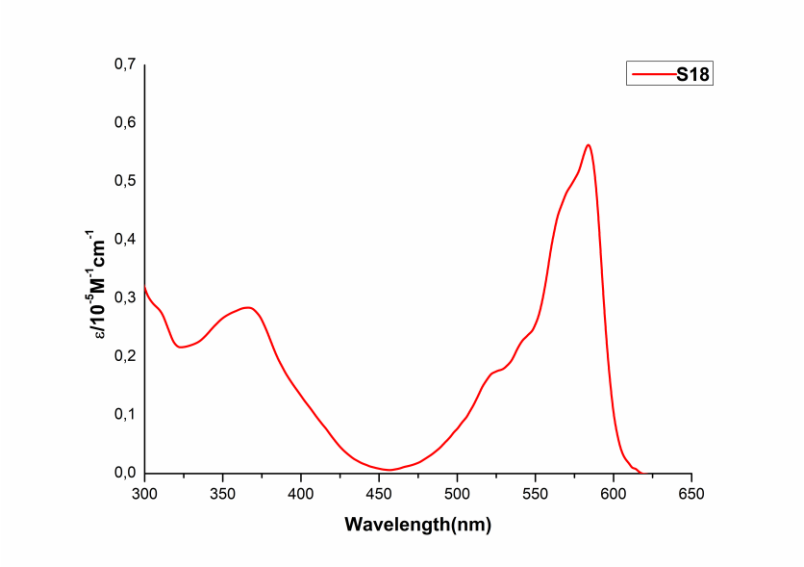
MALDI; MS (MALDI, DHB): m/z = 1393.56 $[M]^+$, 1242.62 [M-terbutylfenol]$^+$.



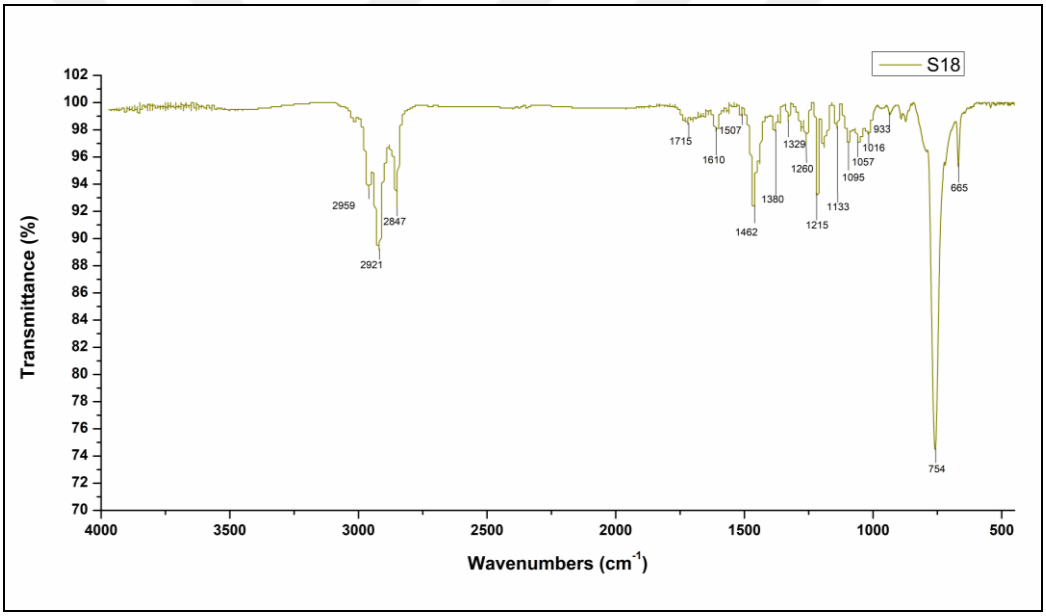
Şekil 3.45. SubPc **25** Bileşiğine Ait ^{1}H-NMR Spektrumu ($CDCl_3$)



Şekil 3.46. SubPc **25** Bileşiğine Ait MALDI-TOF Kütle Analiz Spektrumu



Şekil 3.47. SubPc **25** Bileşiğine Ait UV-Vis Spektrumu ($1x10^{-5}$ M, $CDCl_3$)



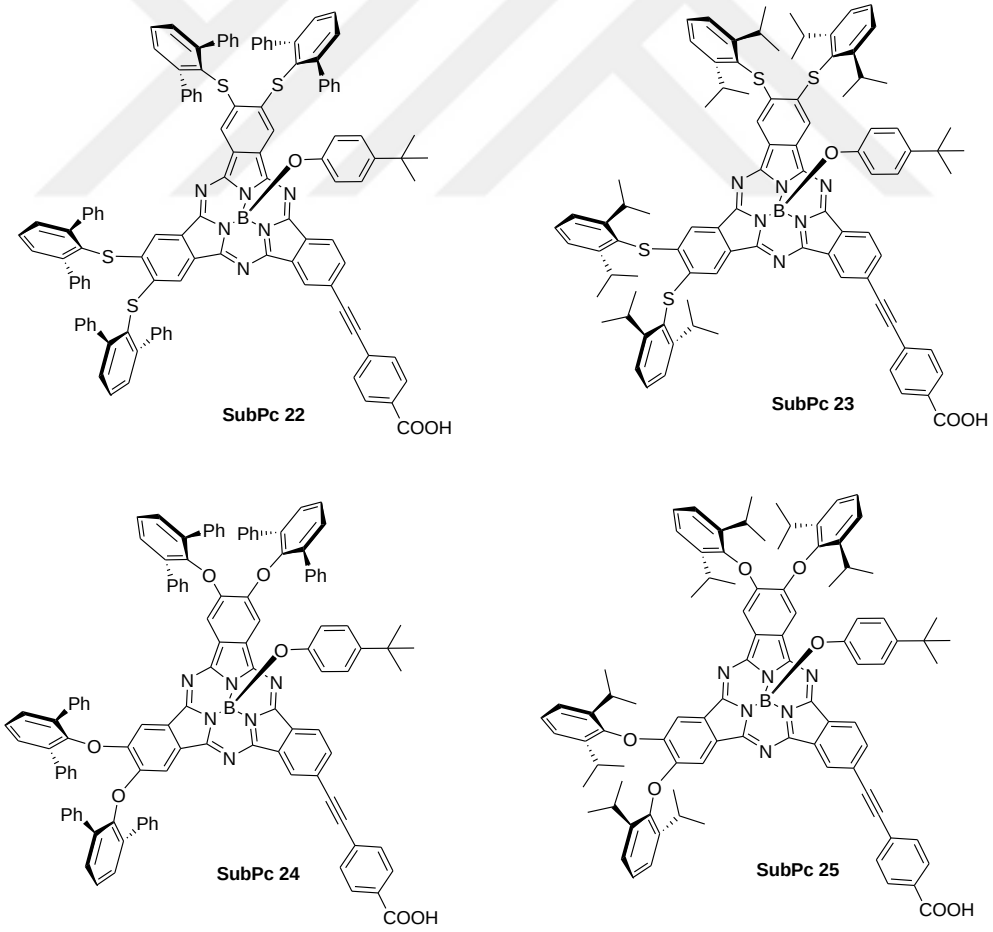
Şekil 3.48. SubPc **25** Bileşiğine Ait FT-IR Spektrumu

BÖLÜM 4

BULGULAR

4.1. Yeni Aromatik Bor Bileşikleri Üzerinde Yapılan Elektrokimyasal ve Optiksel Çalışmalar

Araştırmanın bu bölümünde tez kapsamında başarıyla sentezlenen periferal konumda karboksil asit içeren Subftalosiyanin moleküllerinin (Şekil 4.1.) elektrokimyasal ve optiksel çalışmaları döngüsel voltametri cihazı ile optik band spektrumları kullanılarak HOMO-LUMO enerji değerleri hesaplanmıştır. **SubPc 25** ve **SubPc 25** molekülleri fotosensör olarak boya temelli güneş hücrelerinde kullanılmıştır. Elektrokimyasal, optiksel ve fotovoltaik çalışmalar sonucunda sentezlenen SubPc molekülleri için yorum yapılmıştır.

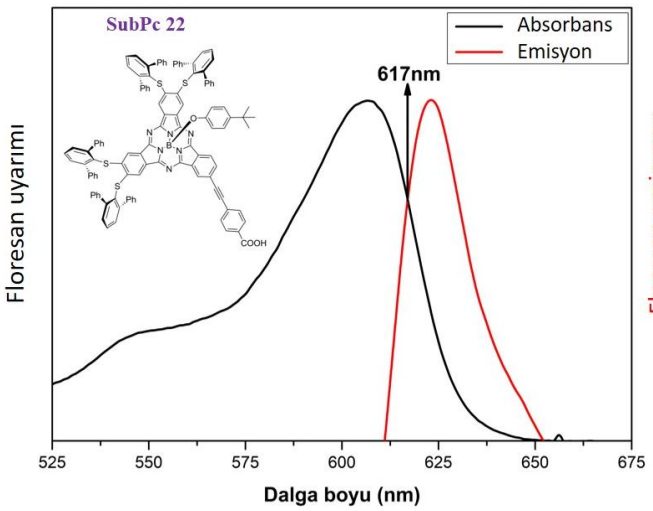


Şekil 4.1. Tez Çalışmasında Sentezlenen Karboksilik Asit İçeren Subftalosiyanin Bileşiklerinin Yapısı

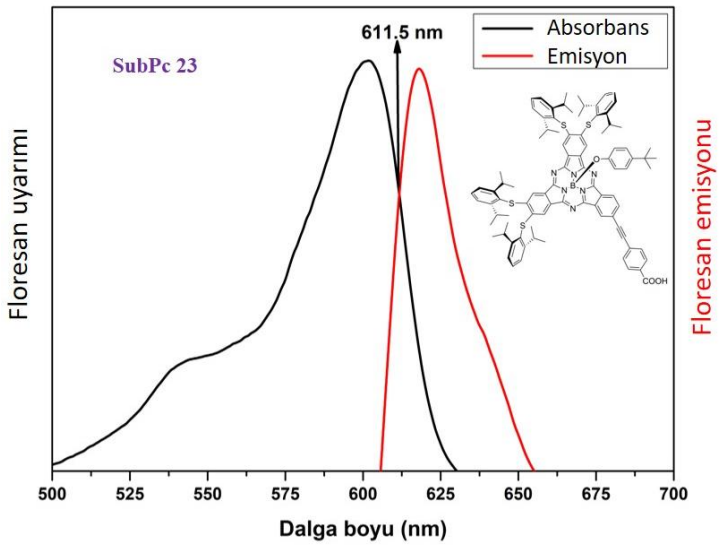
4.2. SubPc Türevlerinin Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

SubPc türevlerinin fotofiziksel özelliklerinin incelenmesi için ilk olarak SubPc'nin bileşiklerinin sahip oldukları yasak enerji band aralıkları, optik band aralıkları tespit edilmiştir. Bu doğrultuda SubPc molekülleri için elde edilen maksimum absorbans ($\lambda_{max.\ abs}$) ve emisyon ($\lambda_{emisyon}$) değerleri Şekil 4.2. ve Şekil 4.3.'deki gibi ortaya çıkmış olup Tablo 4.1.' deki gibi verilmiştir.

4.2.1. SubPc 22 Molekülü İçin Elde Edilen Floresans Uyarım Ve Emisyon Spektrumları

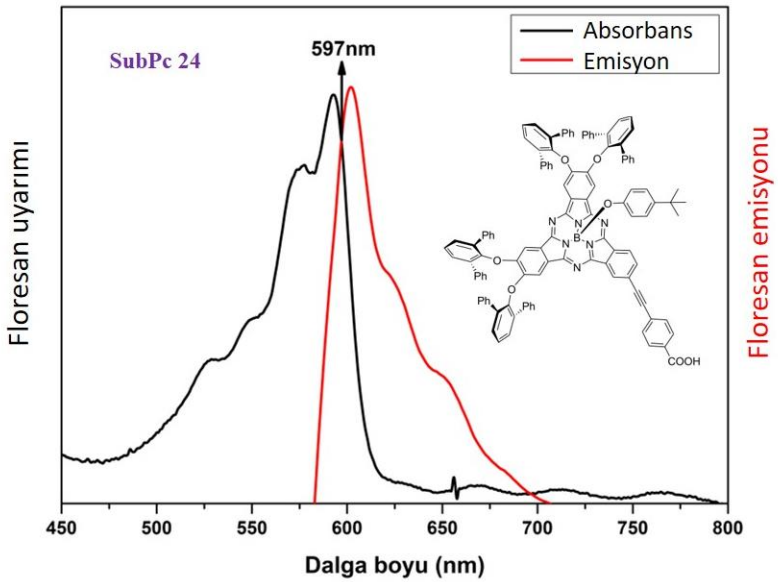


4.2.2. SubPc 23 Molekülü İçin Elde Edilen Floresans Uyarım Ve Emisyon Spektrumları

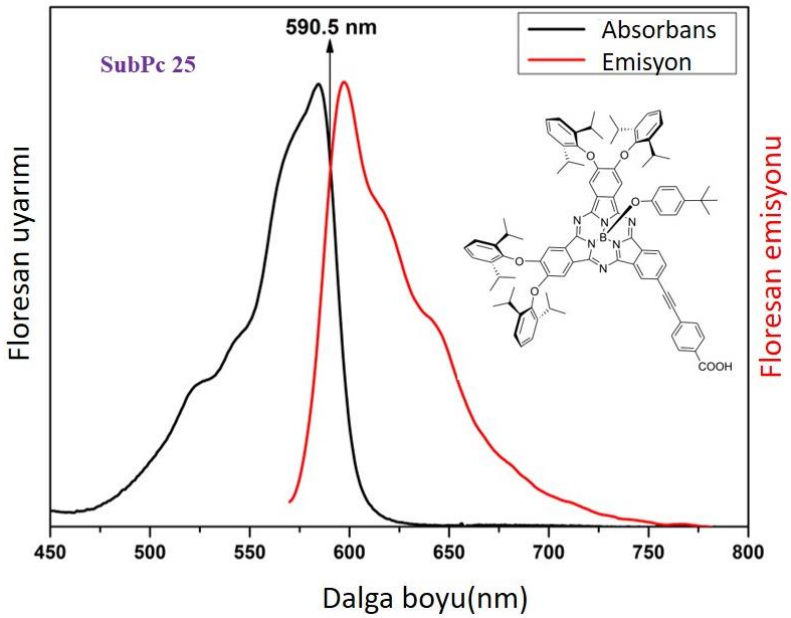


Şekil 4.2. SubPc **22** ve SubPc **23** Moleküllerine Ait Floresans Uyarım Ve Emisyon Spektrumları

4.2.3. SubPc 24 Molekülü İçin Elde Edilen Floresans Uyarım Ve Emisyon Spektrumları



4.2.4. SubPc 25 Molekülü İçin Elde Edilen Floresans Uyarım Ve Emisyon Spektrumları



Şekil 4.3. SubPc **24** ve SubPc **25** Moleküllerine Ait Floresans Uyarım Ve Emisyon Spektrumları

4.2.5. SubPc Molekülleri İçin Maksimum Absorbans (Λmax. Abs), Emisyon (Λemisyon), E0-0 (Nm) Ve E0-0 (Ev) Değerlerinin Hesaplanması

Şekil 4.2. ve Şekil 4.3.'de gösterildiği gibi THF çözgeni içerisinde hazırlanan **SubPc 22–25** moleküllerinin maksimum UV-Vis absorpsiyon (siyah) ve floresan spektrumlarını (kırmızı) verilmiştir. Absorpsiyon spektrumları için, tüm bileşikler 580-620 nm'de subftalosiyaninlerin tipik Q absorpsiyon bantları ortaya çıkmıştır.

Sırasıyla 584 nm, 580 nm, 572 nm ve 560 nm de uyarılan **SubPc (22-25)** türevlerinin floresan emisyon spektrumlarına bakıldığında sırasıyla 623, 618, 602 ve 597 nm'de maksimum emisyon pikleri elde edilmiştir, bu durumda elde edilen emisyon spektrumları moleküllerin maksimum absorbans spektrumlarının (Q-bandının) ayna görüntüsünü yansıtmıştır. Bu verilerle, normalize edilmiş absorpsiyon ve emisyon spektrumlarının kesişim noktalarından sıfır-sıfır uyarma enerjisi ($E_{0\text{-}0}$) elde edilmiştir (Şekil 4.2.-4.3.). Absorpsiyonun aksine, hem yoğunluk hem de dalga boyu ile ilgili olarak her bir SubPc türevi için emisyon spektrumlarında belirgin farklılıklar gözlemlenebilir. SubPc moleküllerinin absorpsiyon piklerinin yanı sıra, moleküllerin emisyon değerleri daha kırmızıya kayan bir bandın varlığını göstermiştir. SubPc moleküllerin sahip oldukları yasak enerji band aralıkları aşağıdaki hesaplamalara göre yapılarak Tablo 4.1.'de yer verilmiştir.

$E_{0\text{-}0}$ (eV) = 1240/$E_{0\text{-}0}$ (nm)

Tablo 4.1. SubPc Molekülleri İçin Maksimum Absorbans ($\lambda_{max.\ abs}$), Emisyon ($\lambda_{emisyon}$), $E_{0\text{-}0}$ (nm) ve $E_{0\text{-}0}$ (eV) Değerleri.

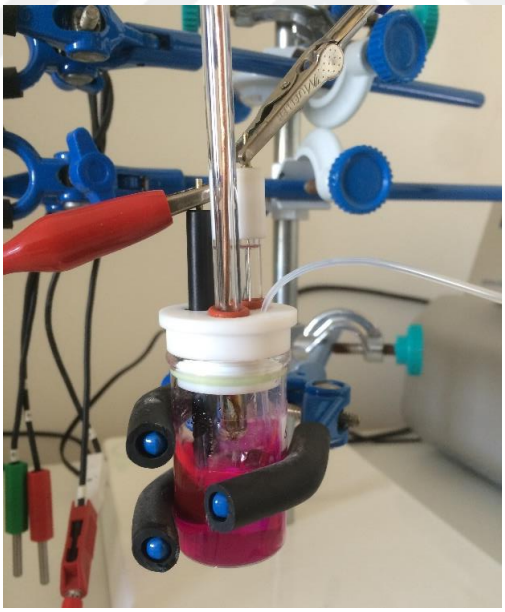
SubPc molekülleri	Maksimum absorbans (nm, $\lambda_{max.\ abs}$)	Maksimum emisyon (nm, $\lambda_{emisyon}$)	$E_{0\text{-}0}$ [nm]	$E_{0\text{-}0}$ [eV]
SubPc **22**	604	623	617	2.00
SubPc **23**	600	618	611	2.02
SubPc **24**	592	602	597	2.07
SubPc **25**	584	597	590	2.09

4.3. SubPc Türevlerinin HOMO-LUMO Sevilerini Belirlemek İçin Yapılan Elektrokimyasal Ölçümler

SubPc türevlerinin HOMO-LUMO sevilerini belirlemek için yapılar üzerinde yapılan elektrokimyasal ölçümler ile devam edilmiştir. Elektrokimyasal ölçümler iviumstat electrochemical interface marka döngüsel voltogram (cyclic voltammetry, CV) cihazı kullanılarak üç elektrot tekniği ile yapılmıştır (Şekil 4.4.). Çalışmamızda kullanılan bu üç elektrot şu şekildedir:

- Camsı Karbon (GC) çalışma elektrotu olarak görev aldı,
- Platin tel (Pt) ile susuz (0.01 M $AgNO_3$) karşı elektrot olarak görev aldı,
- Ag/AgCl elektrodu ise referans elektrot olarak CV ölçümlerimiz de kullanılmıştır.

CV ölçümleri için dimetilsülfoksit çözgeni içerisinde 1mM'lık SubPc molekülleri içere çözeltiler hazırlanmış olup her bir çözeltiye destekleyici elektrolit olarak 0.1 M tetra-n-bütil amonyum hekzaflorofosfat [(n-Bu)4N]PF6 (TBAHP) maddesi eklenmiştir.

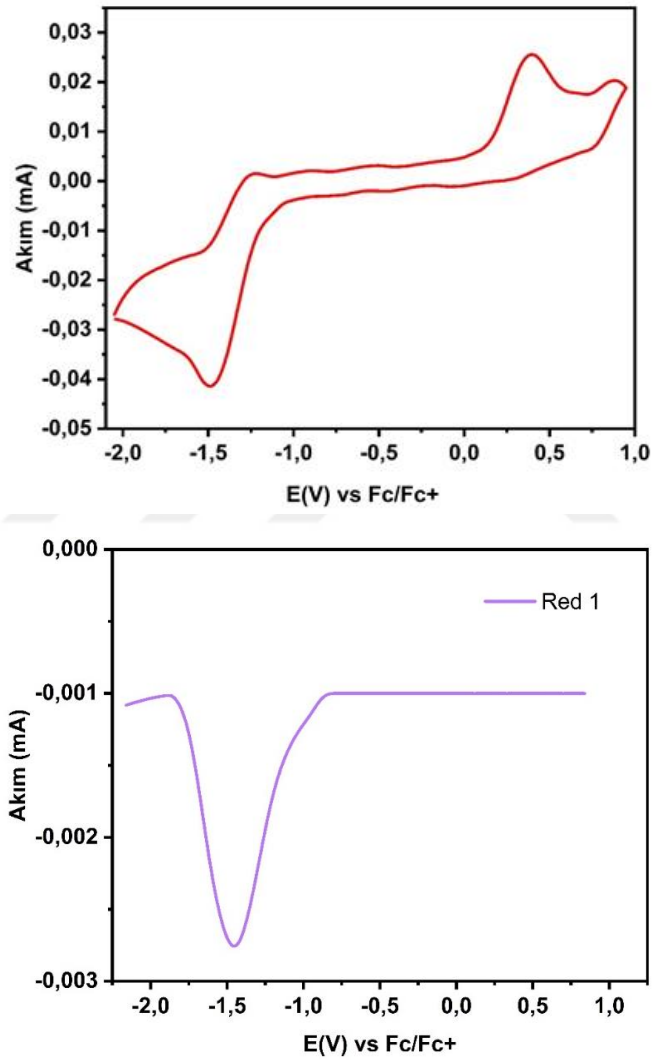


Şekil 4.4. CV Ölçümü Yapılan SubPc Bileşiği

SubPc moleküllerinin redoks potansiyellerinin belirlenmesinde Ferrosen/Ferrosenyum (Fc/Fc+) redox çifti kalibrasyon amacıyla standart olarak kullanılmıştır. Kalibrasyon için yapılan çalışma Şekil 4.9'da gösterildiği gibi **SubPc 22** molekülü içeren çözelti içeresine 0.1 mM olacak şekilde ferrosen eklenerek yapılmıştır.

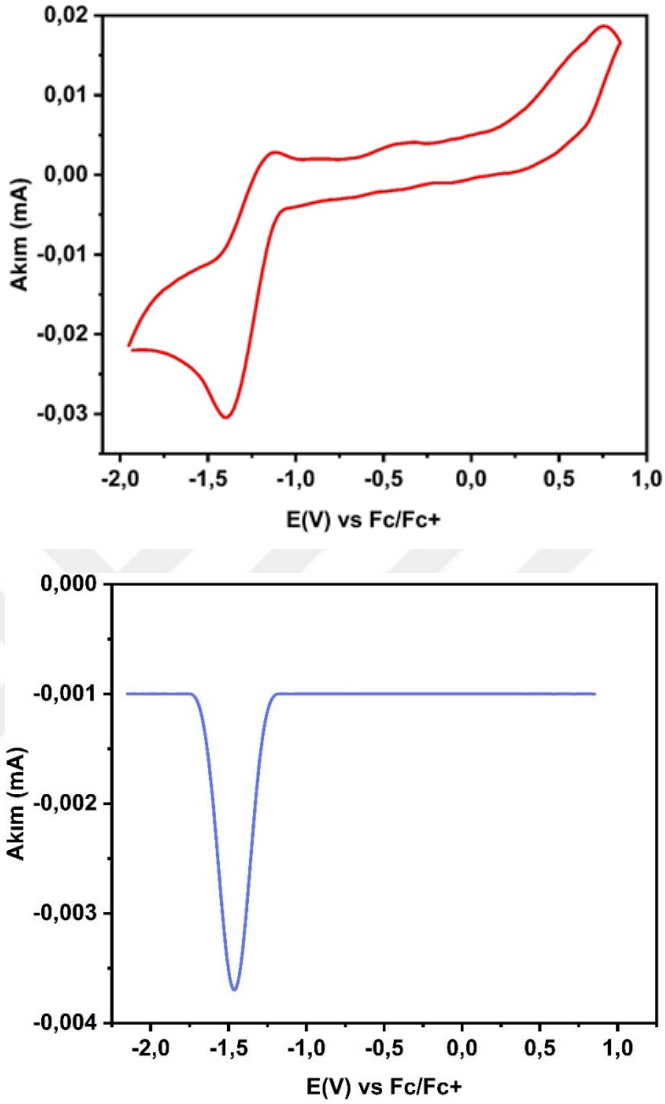
Elde edilen CV grafiğindeki ferrosene ait redoks potansiyelleri ($E_{1/2}$= 0,05 V) göz önünde bulundurularak yapılan hesaplamalar doğrultusunda SubPc moleküllerinin CV grafikleri Şekil 4.5.-4.8.'deki gibi çizilmiştir. Ayrıca SubPc moleküllerinin indirgeme potansiyelleri Osteryoung Kare Dalga voltamogramı (OSW) üzerinden 1 V dan -2V arasında bir tarama yapılarak teyit edilmiştir (Şekil 4.5.b.-4.8.b).

4.3.1. SubPc 22 Molekülünün Döngüsel ve Osteryoung Kare Dalga (OSW) Voltamogramı



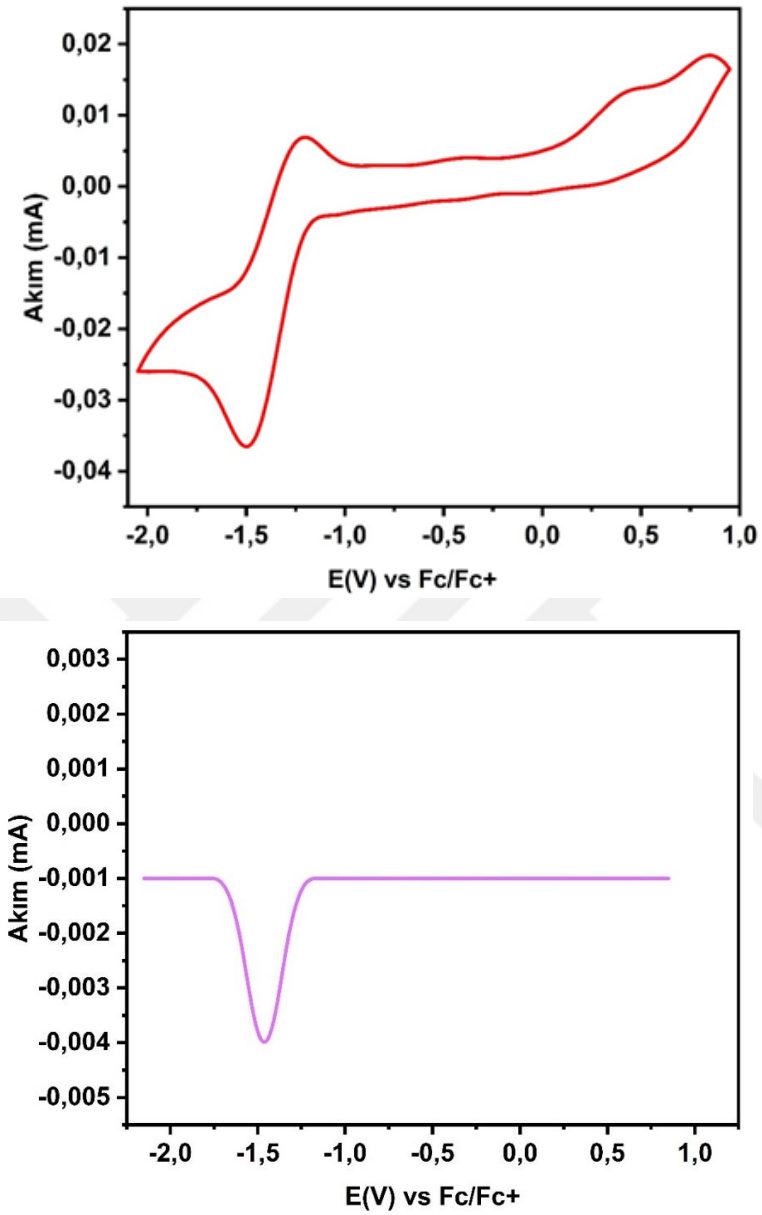
Şekil 4.5. a) 0.1 V s^{-1} Voltaj Tarama Hızında DMF ((0.1M Tetrabutilamonyum Perklorat (TBAP)) İçinde Bir Camsı Karbon Çalışma Elektrotunda (d= 3 mm) Kaydedilen **SubPc 22** Molekülünün (1 mm) Döngüsel Voltamogramı,**b) SubPc 22** Molekülüne Ait 1 V Ve -2 V Potansiyel Aralığında Ölçülen Osteryoung Kare Dalga (OSW) Voltamogramı

4.3.2. SubPc 23 Molekülünün Döngüsel Ve Osteryoung Kare Dalga (OSW) Voltamogramı



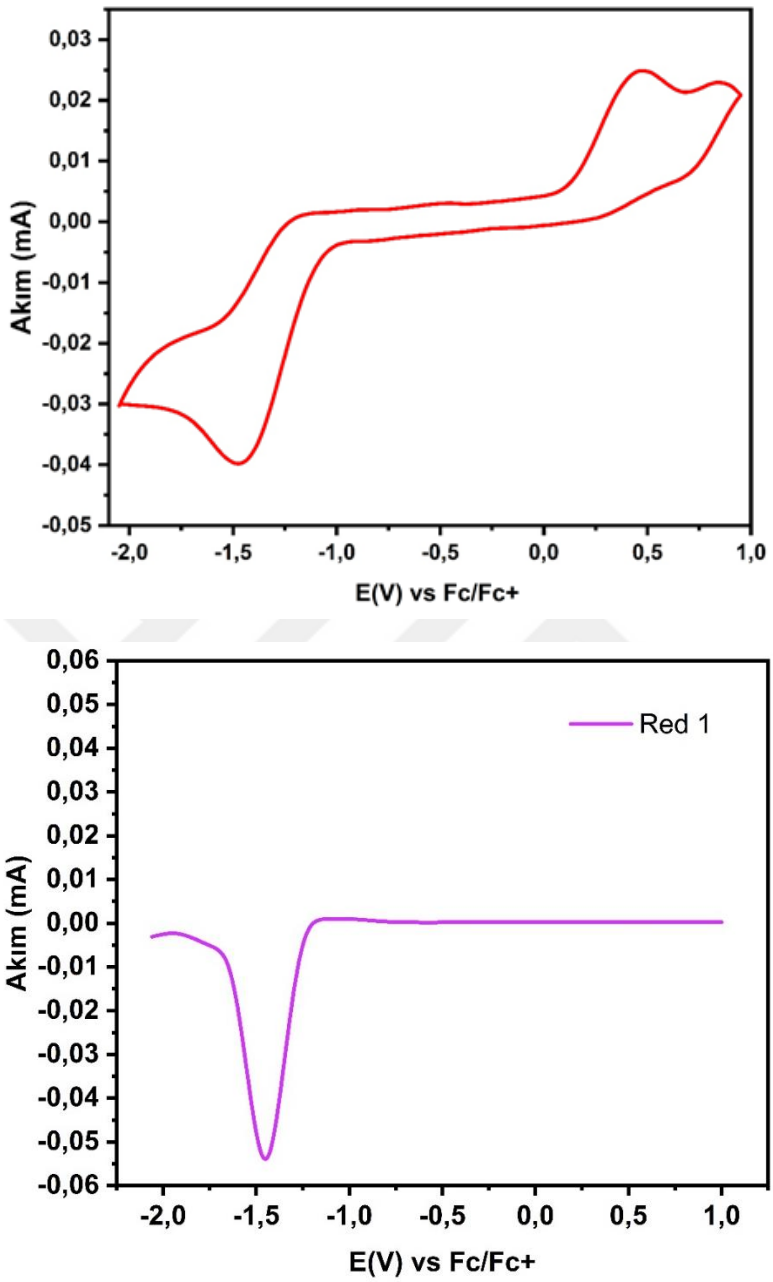
Şekil 4.6. a) 0.1 V s^{-1} Voltaj Tarama Hızında DMF ((0.1M Tetrabutilamonyum Perklorat (TBAP)) İçinde Bir Camsı Karbon Çalışma Elektrotunda (d= 3 mm) Kaydedilen **SubPc 23** Molekülünün (1 mm) Döngüsel Voltamogramı, **b) SubPc 23** Molekülüne Ait 1 V Ve -2 V Potansiyel Aralığında Ölçülen Osteryoung Kare Dalga (OSW) Voltamogramı

4.3.3. SubPc 24 Molekülünün Döngüsel Ve Osteryoung Kare Dalga (OSW) Voltamogramı



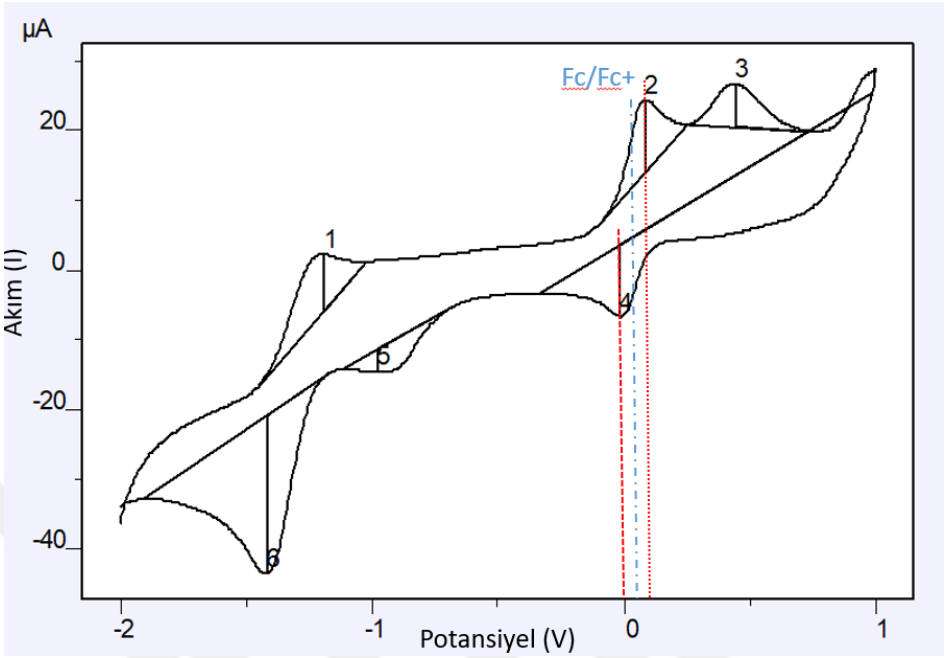
Şekil 4.7. a) 0.1 V s^{-1} Voltaj Tarama Hızında DMF ((0.1M Tetrabutilamonyum Perklorat (TBAP)) İçinde Bir Camsı Karbon Çalışma Elektrotunda (d= 3 mm) Kaydedilen **SubPc 24** Molekülünün (1 mm) Döngüsel Voltamogramı, **b) SubPc 24** Molekülüne Ait 1 V Ve -2 V Potansiyel Aralığında Ölçülen Osteryoung Kare Dalga (OSW) Voltamogramı

4.3.4. SubPc 25 Molekülünün Döngüsel Ve Osteryoung Kare Dalga (OSW) Voltamogramı



Şekil 4.8. a) 0.1 V s^{-1} Voltaj Tarama Hızında DMF ((0.1M Tetrabutilamonyum Perklorat (TBAP)) İçinde Bir Camsı Karbon Çalışma Elektrotunda (d= 3 mm) Kaydedilen **SubPc 25** Molekülünün (1 Mm) Döngüsel Voltamogramı, **b) SubPc 25** Molekülüne Ait 1 V Ve -2 V Potansiyel Aralığında Ölçülen Osteryoung Kare Dalga (OSW) Voltamogramı

4.3.5. Ferrosen Eklenmiş SubPc 22 Molekülünün CV Voltamogram Eğrisinin Pik Şiddetlerinin Hesaplanması



Şekil 4.9. Ferrosen Eklenmiş SubPc **22** Molekülüne Ait CV Voltamogram Eğrisinin Pik Şiddetleri

Her bir SubPc molekülü için elde edilen elektrokimyasal veriler, her boyanın HOMO-LUMO seviyelerinin enerjisini Normal Hidrojen Elektrota (NHE) göre $E_{HOMO} = E_{Ox1}$ ve $E_{LUMO} = E_{Red1}$ bağlantısından ortaya çıkarılmaktadır (Urbani vd.,2016: 1223). Fakat SubPc molekülleri üzerinde yapılan CV ölçümlerinde anodik bölgede tersinir olan her hangi bir oksidasyon dalgası gözlemlenmediği için, alternatif olarak SubPc molleküllerinin HOMO enerji sevileri seviyeleri, her bir molekül için yapılan optiksel ölçümlerden elde edilen E_{0-0} değerinden moleküllerin katotik bölge taranarak elde edilen $E_{LUMO} = E_{Red1}$ değeri arasındaki farktan hesaplanmıştır ($E_{Ox1} = E_{0-0} - E_{Red1}$) Diğer bir taraftan ferrosenin formal redox potansiyeli standart hidrojen elektroda göre $[E^{1/2}_{Fc/Fc+}]_{SHE}$ =0.64 V alınarak kalibre edilmiştir (Urbani vd.,2016: 1223). Böylelikle SubPc lere ait HOMO-LUMO değerleri referans elektrod olarak NHE göre yapılan hesaplardan elde edilmiştir (Tablo 4.2.). Şekil 4.10.'daki gibi şematik olarak enerji band diyagramı oluşturulmuştur.

4.4. SubPc Moleküllerine Ait Elektrokimyasal Verilerin Hesaplanması

Tablo 4.2. SubPc Moleküllerine Ait Elektrokimyasal Veriler.

Boya	λ_{max} [nm]	E_{0-0} [nm][c]	E_{0-0} [eV][d]	E_{ox} [V][a] vs. Fc/Fc+	E_{red} [V][a] vs. Fc/Fc+	E_{red} [V][b] vs. NHE	E_{ox} [V][b] vs. NHE
SubPc 22 (S-Ph)	604	617	2.00	0.55	-1.45	-0.81	1.19
SubPc 23 (S-Iso)	600	611	2.02	0.57	-1.45	-0.81	1.21
SubPc 24 (O-Ph)	592	597	2.07	0.61	-1.46	-0.82	1.25
SubPc 25 (O-Iso)	584	590	2.09	0.64	-1.45	-0.81	1.28

[a] Elektrokimyasal ölçümlerde, iç referans olarak bir Ag/AgCl elektrotu kullanılarak destekleyici elektrolit olarak TBAPF6 (0,1 M) içeren DMF'de oda sıcaklığında gerçekleştirildi. [b] SubPc redoks potansiyelleri, ferrosen/ferrosenyum (Fc/Fc+) çiftine (harici referans) karşı hesaplandı ve daha sonra +0.64V ilave edilerek normal bir hidrojen elektrotuna (NHE) dönüştürülür. [c] E_{0-0}, normalize absorpsiyon ve emisyon spektrumları arasındaki kesişimden elde edilen sıfır-sıfır uyarma enerjisidir. [d] E_{0-0} (eV)[d] = 1240/E_{0-0} (nm) ilişkisine SubPc yasak enerji band aralıkları hesaplandı.

E_{red1}[V][a] = E_{red1} [V] + 0.05 (V)

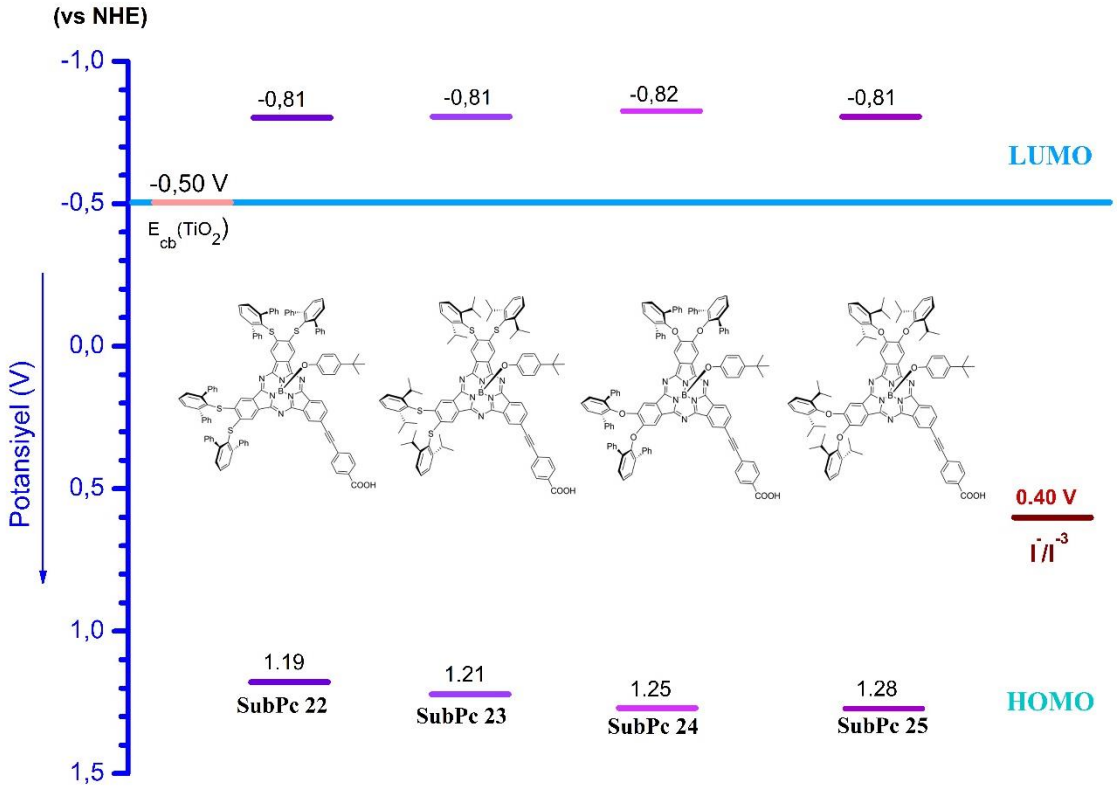
E_{red1} [V][b] = E_{red1} [V][a] + 0.64 (V)

E_{ox1} [V][a] = E_{red1} [V][a] - E_{0-0} [V][d]

E_{ox1} [V][b] = E_{ox1} [V][a] + 0,64 (V)

Her iki yöntemle elde edilen LUMO seviyeleri enerjisinin tahmini değerleri iyi bir uyum içindedir ve şematik enerji seviyesi diyagramını oluşturmak için ortalama değerler dikkate alınmıştır (Şekil 4.2.-4.3.).

4.4.1 SubPc Moleküllerinin Enerji Band Diyagramı



Şekil 4.10. SubPc Moleküllerine Ait Şematik Olarak Düzenlenmiş Enerji Band Diyagramı

4.5. Boya temelli güneş hücresi yapımı

Tez çalışmasında yer alan SubPc molekülleri için güneş hücresi yapımı ve fotovoltaik performans testi çalışmaları da yapılmış olup, ilk boya duyarlı güneş hücresi (DSSC) çalışması SubPc **24** ve SubPc **25** üzerinde gerçekleşmiştir. SubPc **24** ve SubPc **25** kodlu SubPc molekülleri kullanılarak hazırlanan boya duyarlı güneş hücrelerin güneş hücresi verimleri elde edilen I-V eğrileri ile tespit edilmiştir. SubPc **22** ve SubPc **23** için sürdürdüğümüz çalışmalar devam etmektedir.

4.5.1. Kullanılan Kimyasallar

Tablo 4.3. Boya Temelli Güneş Hücresi Yapımında Kullanılan Kimyasallar

Kimyasalın ismi	Firma
TiO_2 pasta (Ti-Nanoxide D/SP)	Solaronix
FTO	Solaronix
Gümüş pasta (Elcosil S-L/SP)	Solaronix
Pt çözeltisi (Platisol T)	Solaronix
Ruthenizer 535-bisTBA (N719)	Solaronix
0.6 M 1-butil-3-metilimidazolyum iyodit (DMPImI), 0.1 M lityum iyodür (LiI), 0.05 M iyodin (I2) ve 0.5 M 4-tert-bütilpiridin (tBP)	Solaronix
Etanol	Sigma Aldrich
Aseton	Sigma Aldrich
Hidroklorik asit (HCI)	Sigma Aldrich
Ti- Nanoxide BL-SP (Block Layer)	Solaronix
Ti- Nanoxide R-SP	Solaronix

4.5.2. Güneş Hücrelerinin Hazırlanması

Bu çalışmada Flor katkılı kalay oksit kaplı cam (FTO) şeffaf iletken oksit kaplı camlar kullanılacaktır. FTO elektrodlar kullanılmadan önce yıkama işlemi aşağıdaki sıralama ile gerçekleşmiştir. Sabun çözeltisinde sonikasyon- 15 dakika,

- Bol deiyonize su ile yıkama,

0.05 M'lık HCI çözeltisinde sonikasyon- 5 dakika,

- Asetonda Sonikasyon- 5 dakika,
- İzopropanol 'da (80 ^{o}C) Sonikasyon- 5 dakika.

4.5.3. FTO Elektrodlarının Ti- Nanoxide BL-SP (Block Layer) İle Muamelesi

FTO yüzeyleri temizlendikten sonra FTO yüzeyin Ti- Nanoxide BL-SP (Block Layer) ile kaplanacağı alan boş olacak şekilde Scotch 3M polimer bant kullanılarak bir kalıp hazırlanmıştır. Hazırlanan kalıp FTO kaplı 2 x 2 cm^2 ölçülerinde hazırlanmış olan elektrot yüzeyine yerleştirilip spin coater cihazı ile döndürerek kaplama yöntemi ile Ti-Nanoxide BL-SP (Block Layer) kaplanmıştır (Şekil 4.11).



Şekil 4.11. FTO Yüzeyinin Spin Coater Cihazı İle Ti- Nanoxide BL-SP (Block Layer) Kaplama İşlemi

4.5.4. FTO Cam Yüzeylerinin TiO_2 Pasta İle Kaplanması

FTO yüzeyinin Ti- Nanoxide BL-SP ile kaplanmasından sonra, Ti- Nanoxide BL-SP kaplı alanı içine alacak şekilde yine Scotch 3M polimer bant kullanılarak bir kalıp hazırlanmıştır ve TiO_2 pasta FTO yüzeyine bir cam baget yardımıyla sıyırılarak kaplanmıştır. TiO_2 pasta kaplı FTO, plastik petri kabında yaklaşık 30 dakika oda koşullarında bırakılarak TiO_2 pastanın FTO yüzeyinde düzgün bir şekilde homejen olarak kaplanmsı sağlanmıştır. Son olarak TiO_2 kaplı elektrodlar aşağıda tablo 5'de verilen sıcaklık ve süreler ile tavlanma işlemine tabi tutulmuştur (Şekil 4.12.).



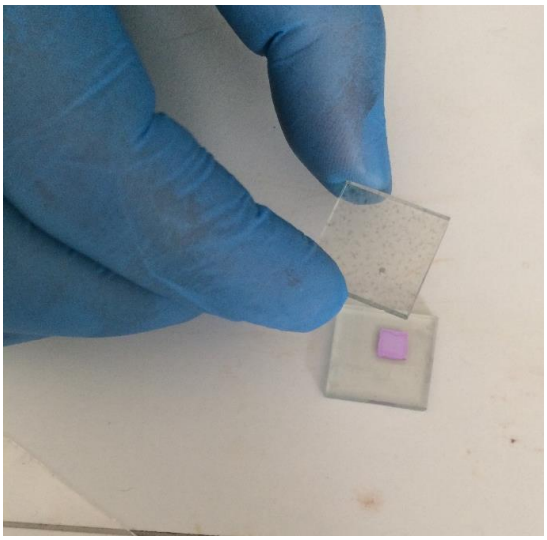
Şekil 4.12. FTO Yüzeyinin TiO_2 İle Kaplanması

Tablo 4.4. :$TİO_2$ Pasta İçin Standart Tavlama Profili.

Sıcaklık (ºC)	Zaman (dakika)	Sıcaklık yükselme oranı (ºC/ dakika
100	10	30
325	5	30
375	5	10
450	15	15
500	30	15

4.5.5. Elektrodların Boya Çözeltisine Daldırılması ve Karşıt Elektrodların Hazırlanması

Ti- Nanoxide BL-SP (Block Layer) ile muamele görmüş ve görmemiş çalışma elektrodları ayrı ayrı su içermeyen etanol içerisinden referansımız olarak hazırlanmış olan 0.5 mM N-719 (Ruthenizer 535-bisTBA) boya çözeltisine ve sentezlendiğimiz (0.1 mM THF içerisinde) S18 ve S27 kodlu SubPc çözeltilerine daldırıldı. Boyanın çalışma elektrod yüzeyine tutunmasını sağlamak için 20 ila 24 saat oda sıcaklığında 48 saat muhafaza edildi (Şekil 4.13.).



Şekil 4.13. Boya Çözeltisine Daldırılmış Elektrod İle Karşıt Elektrodların Hazırlanması

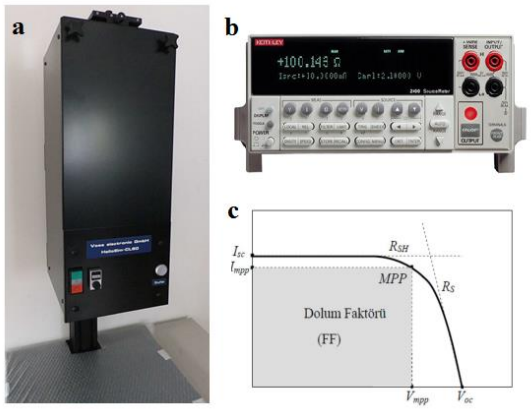
4.5.6. Sıvı Elektrolit Kullanılarak Güneş Hücresi Yapımı

Boya duyarlı güneş hücreleri, FTO + TiO_2 + Boyar madde 'den oluşan çalışma elektrodu ile FTO + Platin kaplı karşıt elektrod tabakasının ve aralarına kuru asetonitril çözgeni içinde hazırlanmış 0.6 M 1-butil-3-metilimidazolyum iyodit (DMPImI), 0.1 M lityum iyodur (LiI), 0.05 M iyodin (I2) ve 0.5 M 4-tert-bütilpiridin (tBP) yapılarını içeren elektrolit enjekte edildikten sonra yapılar üst üste konularak oluşturuldu. Bu tez çalışmasında yapılmış olan boya duyarlı güneş hücresi aşağıdaki sıralama göz önünde bulundurularak hazırlandı.

- FTO camların 2 x 2 cm^2 olacak şekilde bir elmas uç kullanılarak kesilmesi,
- Kesilen FTO cam yüzeylerin temizlenmesi,
- Temizlene FTO camların 0.5 x 0.5 cm^2 alanın TiO_2 yüzeyine tutunacak boya miktarını artırmak için, elektrod üzerinde yapılan ön işlemler (pre-treatment) ve ek işlemler (post-treatment)
- TiO_2 kaplı elektrodların boyar madde çözeltisine daldırılması ve bekletilmesi,
- Pt kaplı FTO yüzeyinden güneş hücresine elektrolitin enjekte edilmesi için küçük bir delik açılması,
- Boya adsorplanmış TiO_2 çalışma elektrodu ve karşıt elektrodun (Pt kaplı FTO) iletken yüzeyleri birbirlerine bakacak şekilde surlyn kullanılarak bir araya getirilmesi.

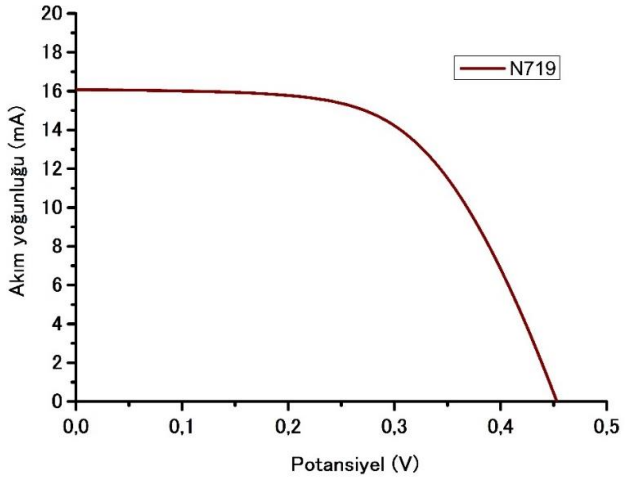
4.6. Boya Duyarlı Güneş Hücresi Performansının Ölçülmesi

Oluşturulan hücrelere ait, açık devre potansiyelleri, kapalı devre akımları, enerji dönüşüm verimleri ve doluluk faktörleri 150 W xenon lamba içeren HelioSim-CL60, AM1.5G IEC-60904-9,ClassAAA Solar Simülatörü ve Keithley 2400 Kaynak ölçüm cihazı kullanılarak ölçüldü (Şekil 4.14.). Ölçülen sonuçlar birbirleriyle kıyaslanarak güneş hücrelerinden elde edilen verim değerleri karşılaştırıldı.



Şekil 4.14. (a) Kullanılacak Olan Güneş Simülatörü, (b) Keithley 2400 Kaynak Ölçüm Cihazı, (c) Güneş Hücresi Akım-Voltaj (I-V) Grafiği

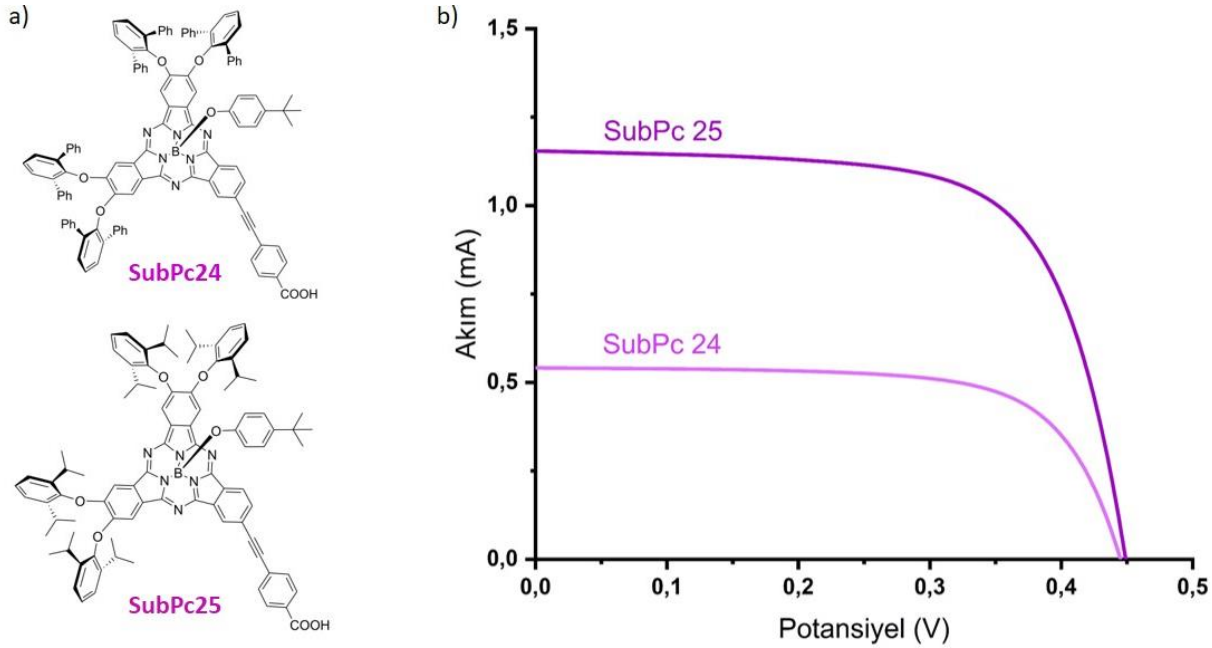
Özetle; güneş hücresi çalışmalarında, nano-gözenekli TiO_2 kaplı FTO yüzey çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır. TiO_2 ile kaplanan FTO yüzeyi 500 °C sıcaklıkta 30 dakika ısıya maruz bırakılarak anataz formda TiO_2 kristal yapısı oluşturulmuştur. TiO_2/FTO çalışma elektrotları, SubPc çözeltisine (0.1 mM'lık tetrahidrofuran) daldırılarak 48 saat, normal oda şartlarında ışık görmeyen kapalı bir ortamda muhafaza edilmiştir. Güneş hücresi çalışmalarında platin kaplı FTO yüzey karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. Çalışma elektrotu ve karşıt elektrot termoplastik polimer bir malzeme kullanılarak bir araya getirilmiştir. Çalışma elektrotu ve karşıt elektrot arasına İyodür/triiyodür (I^-/I^{3-}) redoks çifti içeren elektrolit hücre içerisine karşıt elektrot da yer alan bir delik vasıtasıyla enjekte edilmiştir. SubPc moleküllerinin güneş hücresi ölçümlerine başlamadan önce çalışma elektrotun güneş hücresi üretimdeki ve test kısmında ölçüm şartlarının uygunluğunu test edebilmek için ticari olarak satın alınan N719 bileşiği referans olarak kullanılmıştır (Şekil 4.15., Tablo 4.5.). Güneş hücresinde fotosensör olarak kullanılan SubPc **24** ve SubPc **25** moleküllerinin I-V eğrileri Şekil 4.16'daki gibi elde edilmiştir. Subftalosiyanin moleküllerine ait hücre performans bilgileri ise Tablo 4.6' da verilmiştir.



Şekil 4.15. Referans Olarak Kullanılan N719 Molekülünün 100 mW/cm^2 Işınım Ve AM 1.5 Güneş Işığı Simulatörü Altındaki I-V Grafiği

Tablo 4.5. N719 Molekülünün 100 mW/cm^2 Işınım Ve AM 1.5 Güneş Işığı Simulatörü Altındaki I-V Ölçüm Sonuçları Ve Verimleri.

Molekül	I_{sc} [mA/cm^2]	V_{oc} [mV]	FF	I_{mp} [mA/cm$_2$]	V_{mp} [mV]	Verim[%]
N719	16,22	450	0,60	14,80	300	4,44



Şekil 4.16. (a) SubPc **24** Ve SubPc **25** Molekül Yapıları Ve 100 Mw/Cm^2 Işınım Ve AM 1.5 Güneş Işığı Simulatörü Altındaki I-V Eğrileri (b)

Tablo 4.6. SubPc **24** ve SubPc **25** Moleküllerinin 100 mW/cm^2 Işınım Ve AM 1.5 Güneş Işığı Simulatörü Altındaki I-V Ölçüm Sonuçları Ve Verimleri.

Molekül	I_{sc} [mA/cm^2]	V_{oc} [mV]	FF	I_{mp} [mA/cm^2]	V_{mp} [mV]	Verim[%]
SubPc **24**	1.15	450	0.70	1.05	350	0.45
SubPc **25**	0.54	450	0.69	0.48	350	0.21

SONUÇ VE ÖNERİLER

Boya temelli güneş hücresinde donör molekül olarak davranacak periferal konumunda bağlayıcı bir grup olan karboksil grubu içeren dört yeni asimetrik subftalosiyanin molekülleri başarıyla sentezlenmiş, kimyasal yapıları ve saflık dereceleri, 1H-NMR, IR, UV-Vis absorbsiyon ve MALDI-TOF analizleri ile tespit edilmiştir.

SubPc türevlerinin kütle spektrumunda $[M]^+$ piki ana pik olarak gözlenirken, tertbutil fenol grubunun koptuğu fragmente [M,*tert*-butilfenol] ait pik de kütle spektrumunda tespit edilmiştir.

Karboksilik asit içeren SubPc türevlerinin ^{1}H-NMR analizleri $CDCl_3$ içerisinde alınmıştır. Hem SubPc molekülünün üç boyutlu yapısı hem de periferal konumdaki agregasyonu önleyen hacimli grupların varlığı sebebiyle, SubPc bileşikleri $CDCl_3$'te iyi çözülmüş ve moleküldeki protonlara ait pikler belirgin bir şekilde tespit edilmiştir. SubPc halkasına ve periferal konumdaki aromatik gruplara ait protonlar 9.1-6.9 ppm arasında tespit edilmiştir. Aksiyal konumda yer alan *tert*butil fenoksi grubuna ait aromatik protonların sinyalleri SubPc bileşiği tarafından üretilen güçlü halka akımı nedeniyle diğer aromatik protonlara göre daha yüksek alanda yaklaşık 6.7 ve 5.5 ppm'de tespit edilmiştir.

SubPc' lerin 14-π elektron sistemine sahip konjuge yapıları, ftalosiyaninlere kıyasla Q bandını ve Soret bandını daha kısa dalga boyuna kaymasına sebep olur. Karboksilik asit içeren SubPc türevleri genel olarak 300 nm civarında Soret-B bandı ve 580-620 nm civarında Q bandı göstermiştir. Öte yandan, hedeflendiği üzere periferal konumda aromatik tiyol grupları içeren SubPc türevlerin Q band absorbsiyonu, periferal konumda fenoksi grupları içeren SubPc türevlerinden yaklaşık 15 nm uzun dalga boyuna kaymıştır. Ek olarak aromatik tiyol gruplarının güçlü elektron verici karakterleri sebebiyle, bu substitüentleri içeren SubPc türevleri 400-500 nm arasında ekstra absorbsiyon göstermiştir.

Bileşiklerinin FT-IR spektrumları arasında önemli bir fark yoktur. Bütün SubPc türevlerinde başlangıç ftalonitril türevlerine ait olan 2234 cm^{-1} gözlenen C≡N grubuna karşılık gelen şiddetli gerilim titreşiminin gözlenmemesi subftalosiyanin türevlerinin oluştuğunu göstermektedir. Subftalosiyanin bileşiklerinin FT-IR spektrumlarında, 1060-1030 civarında gözlenen pikler halkadaki B-O titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Subtalosiyanin halkasındaki pirol gruplarındaki C-C arası gerilme titreşimi 1610 cm^{-1} ve izoindol gruplarına ait C-C arası gerilme titreşimi ise 1430 ve 1330 cm^{-1} civarında gözlenmiştir. 1240 cm^{-1} civarındaki pikler subftalosiyanin halkasındaki C-N gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Yeni SubPc türevlerinin optik özellikleri UV-Vis ve floresans spektrometresi, elektrokimyasal özellikleri ise döngüsel voltametri tekniği kullanılarak belirlenmiştir. Periferal konumda izopropil fenoksi grupları içeren **SubPc 25** bileşiği 584 nm'de maximum absorbisyon gösterirken, difenil fenoksi grupları içeren **SubPc 24** bileşiğinin absorbsiyonu yaklaşık 8 nm uzun dalga boyuna kayarak 592 nm'de tespit edilmiştir. Bileşiklerin HOMO ve LUMO değerleri elektrokimyasal ölçümlerdeki indirgenme potansiyelleri ve optik değerleri kullanılarak hesaplanmıştır.

Her iki SubPc türevinin HOMO ve LUMO değerleri birbirine oldukça yakın olarak bulunmuş olup **SubPc 24** bileşiği için HOMO-LUMO değerleri -0.82-1.25 V, **SubPc 25** bileşiği için -0.81-1.28 V olarak tespit edilmiştir.

SubPc 24 ve **25** bileşiklerinin boyar madde olarak güneş hücreleri yapılarak, hücrelerin karakteristik verileri olan kısa devre akımı (Isc), dolum faktörü (FF), açık devre gerilimi (Voc) ve verimlik (η) parametreleri ölçülmüştür. Her iki bileşikten elde edilen güneş hücreleri benzer dolum faktörü (FF), açık devre gerilimi (Voc) elde edilirken, **SubPc 24** bileşiğinden elde edilen fotoakım değeri SubPc 25 ten yaklaşık iki kat fazla olup, bu durum fotovoltaik veriminde yaklaşık 2 kat yükselmesine sebep olmuştur. Fotovoltaik verim sonuçları bileşiklerin optik özellikleri ile uyumlu olup, **SubPc 24** bileşiğinin yüksek fotoakım ve yüksek fotovoltaik verimi, bu bileşiğin daha uzun dalga boyunda absorbsiyon yapması ile ilişkilendirilebilir. Zira, güneş hücresinden elde eilen fotoakım değeri büyük oranda boyar maddenin absorbsiyonu ile doğrudan ilişkilidir.

Bilindiği gibi boya temelli güneş hücrelerinin fotovoltaik verimi, boyar maddenin optik ve elektronik özelliklerinin yanı sıra, kullanılan elektrolit türüne ve yarıiletkenin kalınlığına bağlı olarak değişmektedir. Güneş hücrelerinde elektrolit uyarılmış boyanın rejenerasyonunu sağlayarak akım döngüsünün sürekliliğini sağlar. Elektrolitten, uyarılmış boyanın HOMO enerji seviyesine elektron transferinin verimi büyük oranda elektrolitin redoks potansiyeli ile boyanın HOMO enerji seviyesinin uyumuna bağlıdır.

Bu açıdan ilerleyen çalışmalarımızda **SubPc 22** ve **SubPc 23** için, elektrolit bileşenlerinin değiştirilmesiyle farklı elektrolitler hazırlanarak güneş hücre çalışmalarına devam edilecektir.

Ek olarak, TiO_2 kalınlığı adsorblanan boya miktarına ve buna bağlı olarakta absorblanan ışık miktarını etkileyen bir diğer parametredir. Optimizasyon çalışmalarımız süresince farklı kalınlıkta TiO_2 elektrotlar kullanılarak güneş hücreleri için optimum parametreler belirlenmeye çalışılacaktır.

KAYNAKÇA

Bai, Y., Cao, Y., Zhang, J., Wang, M., Li, R., Wang, P. and Grätzel, M. (2008). High-performance dye-sensitized solar cells based on solvent-free electrolytes produced from eutectic melts. *Nature materials*, 7(8), 626-630.

Bessho, T., Zakeeruddin, S. M., Yeh, C. Y., Diau, E. W. G. and Grätzel, M. (2010). Highly efficient mesoscopic dye-sensitized solar cells based on donor–acceptor-substituted porphyrins. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(37), 6646-6649.

Campbell, W. M., Burrell, A. K., Officer, D. L. and Jolley, K. W. (2004). Porphyrins as light harvesters in the dye-sensitised TiO2 solar cell. *Coordination Chemistry Reviews*, 248(13-14), 1363-1379.

Campbell, W. M., Jolley, K. W., Wagner, P., Wagner, K., Walsh, P. J., Gordon, K. C. And Officer, D. L. (2007). Highly efficient porphyrin sensitizers for dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(32), 11760-11762.

Chang, J. H., Wang, H. F., Lin, W. C., Chiang, K. M., Chen, K. C., Huang, W. C.and Lin, H. W. (2014). Efficient inverted quasi-bilayer organic solar cells fabricated by using non halogenated solvent processes. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(33), 13398-13406.

Cheng, Z., Gao, C., Song, J., Ding, D., Chen, Y., Wang, J.and Shen, W. (2021). Interfacial and Permeating Modification Effect of n-type Non-fullerene Acceptors toward High-Performance Perovskite Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(34), 40778-40787.

Claessens, C. G., González-Rodríguez, D. and Torres, T. (2002). Subphthalocyanines: singular nonplanar aromatic compounds synthesis, reactivity, and physical properties. *Chemical reviews*, 102(3), 835-854.

Claessens, C. G., González-Rodríguez, D. and Torres, T. (2002). Subphthalocyanines: singular nonplanar aromatic compounds synthesis, reactivity, and physical properties. *Chemical reviews*, 102(3), 835-854.

Claessens, C. G., González-Rodríguez, D., del Rey, B., Torres, T., Mark, G., Schuchmann, H. P. and Nohr, R. S. (2003). Highly Efficient Synthesis of Chloro-and

Phenoxy-Substituted Subphthalocyanines. *European Journal of Organic Chemistry*, 2003(14), 2547-2551.

Claessens, C. G., González-Rodríguez, D., Rodríguez-Morgade, M. S., Medina, A., Torres T. (2014). Subphthalocyanines, Subporphyrazines, and Subporphyrins:Singular Nonplanar Aromatic Systems. *Chemical Reviews*,114 (4): 2192–2277.

Claessens, C. G., Gonzalez-Rodriguez, D., Rodríguez-Morgade, M. S., Medina, A. and Torres, T. (2014). Subphthalocyanines, subporphyrazines, and subporphyrins: Singular nonplanar aromatic systems. *Chemical reviews*, 114(4), 2192-2277.

Claessens, C. G., Hahn, U. W. E. and Torres, T. (2008). Phthalocyanines: From outstanding electronic properties to emerging applications. *The Chemical Record*, 8(2), 75-97.

Clarkson, G. and McKeown, N. (1997). Synthesis of a phthalocyanine derivative containing easily oxidised sterically-hindered phenolic substituents. *Chemical Communications*, (20), 1979-1980.

Daiber, B., van den Hoven, K., Futscher, M. H. and Ehrler, B. (2021). Realistic Efficiency Limits for Singlet-Fission Silicon Solar Cells. *ACS energy letters*, 6(8), 2800-2808.

Gommans, H. H. P., Cheyns, D., Aernouts, T., Girotto, C., Poortmans, J.and Heremans, P. (2007). Electro-Optical Study of Subphthalocyanine in a Bilayer Organic Solar Cell. *Advanced functional materials*, 17(15), 2653-2658.

Gotfredsen, H., Neumann, T., Storm, F. E., Muñoz, A. V., Jevric, M., Hammerich, O.and Nielsen, M. B. (2018). Donor− Acceptor-Functionalized Subphthalocyanines for Dye-Sensitized Solar Cells. *ChemPhotoChem*, 2(11), 976-985.

Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L. and Pettersson, H. (2010). Dye-sensitized solar cells. *Chemical reviews*, 110(11), 6595-6663.

Huang, T., Chen, H., Feng, J., Zhang, A., Jiang, W., He, F.and Wang, Z. (2019). Rylene Annulated subphthalocyanine: a promising cone-shaped non-fullerene acceptor for organic solar cells. *ACS Materials Letters*, 1(4), 404-409.

Ilyas, N., Harivyasi, S. S., Zahl, P., Cortes, R., Hofmann, O. T., Sutter, P. and Monti, O. L. (2016). Sticking with the pointy end? Molecular configuration of chloro boron-

subphthalocyanine on Cu (111). *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(13), 7113-7121.

Ince, M., Medina, A., Yum, J. H., Yella, A., Claessens, C. G., Martínez-Díaz, M. V.and Torres, T. (2014). Peripherally and Axially Carboxylic Acid Substituted Subphthalocyanines for Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemistry–A European Journal*, 20(7), 2016-2021.

Jin, F., Chu, B., Li, W., Su, Z., Yan, X., Wang, J.and Song, Q. (2014). Highly efficient organic tandem solar cell based on SubPc: C70 bulk heterojunction. *Organic Electronics*, 15(12), 3756-3760.

Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guilard, R. 2002,The Porphyrin Handbook, *Academic Press*, San Diego, P. 13-16,

Kang, S. H., Kim, K., Kang, Y. S., Zin, W. C., Olbrechts, G., Wostyn, K. and Persoons, A. (1999). Novel columnar mesogen with octupolar optical nonlinearities: synthesis, mesogenic behavior and multiphoton-fluorescence-free hyperpolarizabilities of subphthalocyanines with long aliphatic chains. *Chemical communications*, (17), 1661-1662.

Kay, A. and Graetzel, M. (1993). Artificial photosynthesis. 1. Photosensitization of titania solar cells with chlorophyll derivatives and related natural porphyrins. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(23), 6272-6277.

Kay, A. and Grätzel, M. (2002). Dye-sensitized core− shell nanocrystals: improved efficiency of mesoporous tin oxide electrodes coated with a thin layer of an insulating oxide. *Chemistry of Materials*, 14(7), 2930-2935.

Kim, J. Y., Lee, K., Coates, N. E., Moses, D., Nguyen, T. Q., Dante, M., & Heeger, A. J. (2007). Efficient tandem polymer solar cells fabricated by all-solution processing. *Science*, 317(5835), 222-225.

Kobayashi, N., Kondo, R., Nakajima, S. and Osa, T. (1990). New route to unsymmetrical phthalocyanine analogs by the use of structurally distorted subphthalocyanines. *Journal of the American Chemical Society*, 112(26), 9640-9641.

Koumura, N., Wang, Z. S., Mori, S., Miyashita, M., Suzuki, E. and Hara, K. (2006). Alkyl-functionalized organic dyes for efficient molecular photovoltaics. *Journal of the American Chemical Society*, 128(44), 14256-14257.

Kurumisawa, Y., Higashino, T., Nimura, S., Tsuji, Y., Iiyama, H. and Imahori, H. (2019). Renaissance of fused porphyrins: substituted methylene-bridged thiophene-fused strategy for high-performance dye-sensitized solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 141(25), 9910-9919.

Lam, H., Marcuccio, S. M., Svirskaya, P. I., Greenberg, S., Lever, A. B. P., Leznoff, C. C. and Cerny, R. L. (1989). Binuclear phthalocyanines with aromatic bridges. *Canadian Journal of Chemistry*, 67(6), 1087-1097.

Li, Z., Wang, P., Ma, C., Igbari, F., Kang, Y., Wang, K.-L.and Yang, Y. (2021). Single-Layered MXene Nanosheets Doping TiO2 for Efficient and Stable Double Perovskite Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 143(6), 2593–2600.

Lim, I., Bui, H. T., Shrestha, N. K., Lee, J. K.and Han, S.-H. (2016). Interfacial Engineering for Enhanced Light Absorption and Charge Transfer of a Solution-Processed Bulk Heterojunction Based on Heptazole as a Small Molecule Type of Donor. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(13), 8637–8643.

Liu, J.-Y., Yeung, H.-S., Xu, W., Li, X.and Ng, D. K. P. (2008). Highly Efficient Energy Transfer in Subphthalocyanine−BODIPY Conjugates. *Organic Letters*, 10(23), 5421–5424.

Lu, L., Xu, T., Chen, W., Landry, E. S.and Yu, L. (2014). Ternary blend polymer solar cells with enhanced power conversion efficiency. *Nature Photonics*, 8(9), 716–722.

Mathew, S., Yella, A., Gao, P., Humphry-Baker, R., Curchod, B. F., Ashari-Astani, N. and Grätzel, M. (2014). Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. *Nature chemistry*, 6(3), 242-247.

Mauldin, C. E., Piliego, C., Poulsen, D., Unruh, D. A., Woo, C., Ma, B.and Frechet, J. M. (2010). Axial thiophene− boron (subphthalocyanine) dyads and their application in organic photovoltaics. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2(10), 2833-2838.

Meller, A. and Ossko, A. Monatsch. Chem. 1972, 103, 150-155., Kadish vd., 2002: 13.

Mori, S., Nagata, M., Nakahata, Y., Yasuta, K., Goto, R., Kimura, M. and Taya, M. (2010). Enhancement of incident photon-to-current conversion efficiency for phthalocyanine-sensitized solar cells by 3D molecular structuralization. *Journal of the American Chemical Society*, 132(12), 4054-4055.

Morse, G. E. and Bender, T. P. (2012). Boron subphthalocyanines as organic electronic materials. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4(10), 5055-5068.

Mutolo, K. L., Mayo, E. I., Rand, B. P., Forrest, S. R., & Thompson, M. E. (2006). Enhanced open-circuit voltage in subphthalocyanine/C60 organic photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society*, 128(25), 8108-8109.

Nazeeruddin, M. K., De Angelis, F., Fantacci, S., Selloni, A., Viscardi, G., Liska, P. and Grätzel, M. (2005). Combined experimental and DFT-TDDFT computational study of photoelectrochemical cell ruthenium sensitizers. *Journal of the American Chemical Society*, 127(48), 16835-16847.

Nazeeruddin, M. K., Humphry-Baker, R., Grätzel, M., Wöhrle, D., Schnurpfeil, G., Schneider, G. and Trombach, N. (1999). Efficient near-IR sensitization of nanocrystalline TiO 2 films by zinc and aluminum phthalocyanines. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 3(03), 230-237.

Novakova, V., Miletin, M., Filandrová, T., Lenčo, J., Růžička, A., & Zimcik, P. (2014). Role of steric hindrance in the Newman-Kwart rearrangement and in the synthesis and photophysical properties of arylsulfanyl tetrapyrazinoporphyrazines. *The Journal of organic chemistry*, 79(5), 2082-2093.

Nusbaumer, H., Moser, J. E., Zakeeruddin, S. M., Nazeeruddin, M. K. and Grätzel, M. (2001). CoII (dbbip) 22+ complex rivals tri-iodide/iodide redox mediator in dye-sensitized photovoltaic cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(43), 10461-10464.

Ragoussi, M. E., Ince, M. and Torres, T. (2013). Recent advances in phthalocyanine-based sensitizers for dye-sensitized solar cells. *European Journal of Organic Chemistry*, 2013(29), 6475-6489.

Ragoussi, M. E., Yum, J. H., Chandiran, A. K., Ince, M., De La Torre, G., Grätzel, M. and Torres, T. (2014). Sterically Hindered Phthalocyanines for Dye-Sensitized Solar Cells: Influence of the Distance between the Aromatic Core and the Anchoring Group. *ChemPhysChem*, 15(6), 1033-1036.

Redmond, G., O'Keeffe, A., Burgess, C., MacHale, C. and Fitzmaurice, D. (1993). Spectroscopic determination of the flatband potential of transparent nanocrystalline zinc oxide films. *The journal of physical chemistry*, 97(42), 11081-11086.

Rey, B. and Torres, T., 1997, Synthesis of Highly Conjugated Boron (III) Subphthalocyanines, *Tetrahedron Letters*, 38, 5351-5354

Shaheen, S. E., Brabec, C. J., Sariciftci, N. S., Padinger, F., Fromherz, T.and Hummelen, J. C. (2001). 2.5% efficient organic plastic solar cells. *Applied Physics Letters*, 78(6), 841-843.

Spesia, M. B. and Durantini, E. N. (2008). Synthesis and antibacterial photosensitizing properties of a novel tricationic subphthalocyanine derivative. *Dyes and Pigments*, 77(1), 229-237.

Tan, Q., Zhang, X., Mao, L., Xin, G. and Zhang, S. (2013). Novel zinc porphyrin sensitizers for dye-sensitized solar cells: Synthesis and spectral, electrochemical, and photovoltaic properties. *Journal of Molecular Structure*, 1035, 400-406.

Tang, C. W. (1986). Two-layer organic photovoltaic cell. *Applied physics letters*, 48(2), 183-185.

Tuhl, A.; Chidawanayika, W.; Ibrahim, H.M.; Al-Awadi, N.; Litwinski, C.; Nyokong, T.; Behbehani, H.; Manaa, H.; Makhseed, S.(2012). Tetra and octa(2,6-di-iso-propylphenoxy)-substituted phthalocyanines: a comparative study among their photophysicochemical properties. J. *Porphyrins Phthalocyanines*,16: 163–174.

Urbani, M., Sarı, F. A., Grätzel, M., Nazeeruddin, M. K., Torres, T.and Ince, M. (2016). Effect of Peripheral Substitution on the Performance of Subphthalocyanines in DSSCs. *Chemistry - An Asian Journal*, 11(8), 1223–1231.

Urbani, M., Sarı, F. A., Grätzel, M., Nazeeruddin, M. K., Torres, T., & Ince, M. (2016). Effect of peripheral substitution on the performance of subphthalocyanines in DSSCs. *Chemistry–An Asian Journal*, 11(8), 1223-1231.

Verreet, B., Rand, B. P., Cheyns, D., Hadipour, A., Aernouts, T., Heremans, P.and Torres, T. (2011). A 4% efficient organic solar cell using a fluorinated fused subphthalocyanine dimer as an electron acceptor. *Advanced Energy Materials*, 1(4), 565-568.

Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K. and Yamada, A. (1993). A Simple Synthesis of 4, 5-Disubstituted 1, 2-Dicyanobenzenes and 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Octasubstituted Phthalocyanines. *Synthesis*, 1993(02), 194-196.

Yanagida, S., Yu, Y. and Manseki, K. (2009). Iodine/iodide-free dye-sensitized solar cells. *Accounts of chemical research*, 42(11), 1827-1838.

Yu, L., Shi, W., Lin, L., Guo, Y., Li, R.and Peng, T. (2015). Asymmetric zinc phthalocyanines with large steric hindrance as efficient red/near-IR responsive sensitizer for dye-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments*, 114, 231-238.

Yum, J. H., Baranoff, E., Kessler, F., Moehl, T., Ahmad, S., Bessho, T. and Grätzel, M. (2012). A cobalt complex redox shuttle for dye-sensitized solar cells with high open-circuit potentials. *Nature communications*, 3(1), 1-8.

Yüzer, A. C., Genc, E., Harputlu, E., Yanalak, G., Aslan, E., Ocakoglu, K. and Ince, M. (2020). Subphthalocyanine-sensitized TiO_2 photocatalyst for photoelectrochemical and photocatalytic hydrogen evolution. *Dalton Transactions*, 49(36), 12550-12554.

Zhang, Y., Paek, S., Urbani, M., Medel, M., Zimmermann, I., Cho, K. T. and Torres, T. (2018). Unsymmetrical and Symmetrical Zn (II) Phthalocyanines as Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells. *ACS Applied Energy Materials*, 1(6), 2399-2404.

Zhou, H., Zhang, Y., Mai, C. K., Collins, S. D., Bazan, G. C., Nguyen, T. Q. and Heeger, A. J. (2015). Polymer homo-tandem solar cells with best efficiency of 11.3%. *Advanced Materials*, 27(10), 1767-1773.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı **:** ŞİFA DOĞAN

Doğum Tarihi **:**

E-mail **:**

Öğrenim Durumu **:** Yüksek Lisans

Derece	**Bölüm/Program**	**Üniversite**	**Yıl**
Lisans	Enerji Sistemleri Mühendisliği	Mersin Üniversitesi	2015-2019
Yüksek Lisans	Enerji Sistemleri Mühendisliği	Tarsus Üniversitesi	2019-2022