

**BOYA TEMELLİ GÜNEŞ PİLLERİNE YÖNELİK  
YENİ SUBFTALOSİYANİN TÜREVLERİNİN  
SENTEZİ VE PERFORMANS ÇALIŞMALARININ  
YAPILMASI**

**FATMA ASLIHAN ŞENZEBEK**

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NANOTEKNOLOJİ VE İLERİ MALZEMELER  
ANA BİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**MERSİN  
TEMMUZ – 2015**

**BOYA TEMELLİ GÜNEŞ PİLLERİNE YÖNELİK  
YENİ SUBFALOSİYANİN TÜREVLERİNİN  
SENTEZİ VE PERFORMANS ÇALIŞMALARININ  
YAPILMASI**

**FATMA ASLIHAN ŞENZEBEK**

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NANOTEKNOLOJİ VE İLERİ MALZEMELER  
ANA BİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Danışman  
Yrd. Doç. Dr. Mine İNCE OCAKOĞLU**

**MERSİN  
TEMMUZ – 2015**

Fatma Aslıhan ŞENZEYBEK tarafından Yrd. Doç. Dr. Mine İNCE OCAKOĞLU danışmanlığında hazırlanan “Boya Temelli Güneş Pillerine Yönelik Yeni Subfalsosiyenin Türevlerinin Sentezi ve Performans Çalışmalarının Yapılması” başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

İmza

**Doç. Dr. Kasım OCAKOĞLU**

**Doç. Dr. Muhammet Emin GÜNAY**

**Yrd. Doç. Dr. Mine İNCE OCAKOĞLU**

Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 14.../09.../2015 tarih ve 2015...23...857... sayılı kararıyla onaylanmıştır.



*Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.*

# BOYA TEMELLİ GÜNEŞ PİLLERİNE YÖNELİK YENİ SUBFTALOSİYANİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE PERFORMANS ÇALIŞMALARININ YAPILMASI

FATMA ASLIHAN ŞENZEYBEK

## ÖZ

Subftalosiyeninler (SubPc)  $14\pi$ -elektron sisteminin halka içerisinde delokalize olduğu merkezinde bor atomu içeren üç isoindol üniteden oluşmuş aromatik makro halkalı yapılardır. Merkezde bulunan bor atomunun molekül eksenini belirlemesinden dolayı, subftalosiyeninler diğer aromatikmakro halkalı yapılardan farklı olarak düzlemsel değil koni biçimindedirler. Bu yapısal farklılık subftalosiyenin moleküllerinin organik çözümlerde kümeleşmesini (agregasyon) önler. Subftalosiyeninlerin UV-Vis spektrumlarında, Q ve Soret bant olmak üzere karakteristik iki şiddetli bant gözlenir. 500-700 nm (Q bant) ve 300 nm (Soret-B bant) civarındaki bu absorpsiyon aralıkları subftalosiyeninlerin periferel konumuna bağlanan donör veya akseptör gruplar ile istenilen uygulama alanına göre daha uzun dalga boyuna kaydırılabilir. Bu durum, subftalosiyeninlerin özellikle son yıllarda sıvı kristal, non-lineer optik, organik güneş pilleri ve fotodinamik terapi (PDT) gibi bir çok alanda kullanım alanı bulmasını sağlamıştır.

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, farklı fonksiyonel gruplar içeren asimetrik yeni subftalosiyeninler sentezlenmiş, foto fiziksel özellikleri araştırılmış ve karakterizasyonları yapılmıştır. Asimetrik subftalosiyeninler periferel konumda iki donör grup ve bir akseptör grup olarak karboksilik asit grubu içermektedir. Subftalosiyeninlerin periferel konumuna bağlanacak farklı gruplar ile molekülün çözünürlüğü, absorpsiyonunun güneş spektrumunda kırmızı bölgeye kayması ve HOMO-LUMO enerji seviyeleri gibi özelliklerinin değiştirilmesi planlanmıştır. Asimetrik subftalosiyenin molekülleri içerdikleri karboksil grubu ile  $TiO_2$  yarı iletkenine bağlanarak ve fotosensör olarak boya temelli güneş pillerindeki performansları incelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Subftalosiyenin, Boya Temelli Güneş Pilleri.

**Danışman:** Yrd. Doç. Dr. Mine İNCE OCAKOĞLU, Mersin Üniversitesi, Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler Ana Bilim Dalı

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

FATMA ASLIHAN ŞENZEBEK

### ABSTRACT

Subphthalocyanines (SubPcs) are aromatic macrocycles formed by three isoindole units having a delocalized 14  $\pi$ -electron system around a central boron atom. In the UV-Vis spectrum of SubPcs two intense characteristics bants called Q and Soret bants are observed. The absorption range of SubPcs , 500-700 nm (Q bant) and 300 nm (Soret-B bant) ,can be shifted to longer wavelength for the desired application areas with bearing donor and acceptor groups located inthe peripheral position. As well as being chemical and thermal stability, due to cone-shaped structure SubPcs don't show aggregation, unlike many aromatic molecules. Consequently, SubPcs have been notable molecules for various applications in many research fields such as organic solar cells, photodyanic therapy, light-emitting diodes, nonlinear optics and liquid crystal especially in recent years. In this study, two different SubPc derivatives which can be used as a photosensor in dye-sensitized solar cells(DSSC) ,bearing carboxylic acid in the peripheral position were synthesized. Synthesized SubPc moleculesinvolve tertiary butyl phenol in the axial position, aromatic and aliphatic two donor groups with different properties and an acceptor ( carboxylic acid) group inthe peripheral position. Binding molecule to the TiO<sub>2</sub> semiconductor surface with carboxylic acid group and modification of the molecule properties such as the solubility, HOMO-LUMO energy levels and absorption with strong electron donor groups are intended. These synthesized SubPcs used as the photosensor in dye-sensitized solar cells(DSSC) and the solar cell performance determined.

**Key Words:** Phthalocyanine, Subphthalocyanine, DSSC.

**Advisor:** Assoc. Prof. Mine İNCE OCAKOĞLU, , Department of Nanotechnology and Advanced Materials, University of Mersin

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma, TÜRKİYE BİLİMSEL ve TEKNOLOJİK ARAŞTIRMA KURUMU tarafından desteklenmekte olup (Proje No: 114Z471), Yrd. Doç. Dr. Mine İNCE OCAKOĞLU yöneticiliğinde gerçekleştirilmiştir. Finansal katkılarından dolayı TÜRKİYE BİLİMSEL ve TEKNOLOJİK ARAŞTIRMA KURUMU'na teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim süresince hem mesleğine hem de hayata yaklaşımıyla bana örnek olan, bilgisini ve deneyimlerini büyük bir sabırla sunan, her konuda beni teşvik eden ve destekleyen tez danışmanım değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Mine İNCE OCAKOĞLU'na en içten teşekkürlerimi sunarım.

Akademik hayata başlamama vesile olan, bilgi ve deneyiminden yararlandığım hocam Doç. Dr. Kasım OCAKOĞLU'na ayrıca teşekkür ederim.

Analizlerin yapılmasında yardımcı olan Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi (MEİTAM) çalışanlarına ve özellikle Uzman Tuncay İNCE'ye teşekkürlerimi sunarım.

Labaratuvar arkadaşlarım Süleyman Gökhan ÇOLAK'a, Ersan HARPUTLU'ya ve Saadet YILDIRIMCAN'a her türlü yardım ve anlayışı için çok teşekkür ederim.

Dostluğu ve yardımlarıyla hep yanımda olan, çalışma enerjimi yükselten değerli dostum A.Celil YÜZER'e göstermiş olduğu her türlü anlayış ve yardım için gönülden teşekkür ederim.

Yaptığım her işte hep yanımda olan, destekleri ile bu tez çalışmasının başarıya ulaşmasını sağlayan canım annem ve babam Saime ve Yusuf ŞENZEYBEK'e, sevgili ablam Emine Hicran DERE'ye her türlü desteklerinden dolayı tüm kalbimle teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca sabrı, sevgisi ve desteği ile başarıya ulaşmamda büyük pay sahibi sevgili eşim FATİH' e ve manevi destekleri için değerli ailesine çok teşekkür ederim.

*Ailem'e ve Fatih'e...*

## İÇİNDEKİLER

## Sayfa

<b>ÖZ.....</b>	<b>i</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>ii</b>
<b>TEŞEKKÜR.....</b>	<b>iii</b>
<b>İÇİNDEKİLER.....</b>	<b>iv</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ.....</b>	<b>vii</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ.....</b>	<b>xii</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR.....</b>	<b>xiii</b>
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI.....</b>	<b>2</b>
2.1.ORGANİK GÜNEŞ PİLLERİ.....	2
2.1.1. Düzlemsel Çift Katmanlı Güneş Pilleri.....	2
2.1.2. Yığın Hetero-Eklemlili Güneş Pilleri.....	4
2.1.3. Boya Temelli Güneş Pilleri.....	6
2.1.4.Perovskit Güneş Pilleri.....	6
2.2. BOYA TEMELLİ GÜNEŞ PİLLERİ.....	7
2.2.1. Boya Temelli Güneş Pillerinde Verimi Etkileyen Parametreler.....	9
2.2.2. Işık Absorblayıcılar (Fotosensörler).....	11
2.2.2.1. Porfirinler.....	13
2.2.2.2. Ftalosiyeninler.....	14
2.2.2.3. Subftalosiyeninler.....	17
2.3. TEZİN AMACI.....	26
2.4. TEZİN ÖNEMİ.....	28
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>29</b>
3.1. MATERYAL.....	29
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar.....	29

3.1.2. Kullanılan Cihazlar.....	30
3.2. YÖNTEM.....	30
3.2.1. Subftalosiyenin Türevlerinin Sentezi.....	30
3.2.1.1. Subftalosiyenin Sentezinde Kullanılan Başlangıç Maddelerinin Sentezi.....	34
4,5-Dikloro ftalonitril Sentezi.....	34
4 5- Dikloro ftalikanhidrit (1).....	34
4, 5-Dikloroftalimid (2).....	35
4, 5-Dikloroftalamid (3).....	35
4, 5-Dikloroftalonitril (4).....	36
4-İyodo ftalonitril Sentezi.....	37
4-Amino ftalonitril (5).....	37
4-İyodo ftalonitril (6).....	38
4-(4-tert-bütülfenilltiyo)benzen-1,2-dinitril Sentezi (7).....	39
Dibenzo[b,e][1,4]dioksin -2,3-dikarbonitril Sentezi (8).....	39
4- Tiyooktil ftalonitril Sentezi (9).....	40
4-etinil benzoik asit Sentezi (10).....	41
3.2.1.2. Subftalosiyenin Türevlerin Sentezi.....	42
SubPc 11 Sentezi.....	42
SubPc 12 Sentezi.....	44
SubPc 13 Sentezi.....	46
SubPc 14 Sentezi.....	48
SubPc 15 Sentezi.....	50



SubPc 16 Sentezi.....	52
SubPc 17 Sentezi.....	54
4-Etinilbenzaldehit Sentezi(18).....	56
SubPc 19 Sentezi.....	57
SubPc 20 Sentezi.....	60
SubPc 21 Sentezi.....	61
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>63</b>
<b>4.1. FOTOVOLTAİK ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>63</b>
<b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>70</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>72</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER.....</b>	<b>84</b>

<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b>	<b>Sayfa</b>
<b>Şekil 2.1.</b> (a) Düzlemsel çift katmanlı (planar) ve (b) yığın hetero-eklemlı güneş pillerinin şematik yapısı ve (c) pillerin çalışma prensibi.....	<b>3</b>
<b>Şekil 2.2.</b> Düzlemsel çift katmanlı güneş pillerinde başarılı şekilde kullanılmış moleküller ve verimleri.....	<b>4</b>
<b>Şekil 2.3.</b> Yığın Hetero-Eklemlı Güneş Pillerinde başarılı şekilde kullanılmış (b) moleküller ve (a) pilin şematik gösterimi.....	<b>5</b>
<b>Şekil 2.4.</b> Tandem Güneş Pili nin Şematik Gösterimi.....	<b>6</b>
<b>Şekil 2.5.</b> Boya temelli güneş pillerinin şematik diyagramı.....	<b>8</b>
<b>Şekil 2.6.</b> Boya temelli güneş pillerinin çalışma mekanizması.....	<b>9</b>
<b>Şekil 2.7.</b> Boya Temelli Güneş Pillerinde Başarılı Şekilde kullanılmış bazı boya ların molekül yapıları.....	<b>12</b>
<b>Şekil 2.8.</b> Boya temelli güneş pillerinde başarılı şekilde kullanılmış porfirin moleküllerinin yapısı.....	<b>14</b>
<b>Şekil 2.9.</b> Metalli ve Metalsiz ftalosiyanınlerin moleküler yapıları.....	<b>14</b>
<b>Şekil 2.10.</b> Metalli (a) ve metalsiz (b) ftalosiyanınlerin moleküler yapısı ve UV-Vis absorpsiyon spektrumu.....	<b>15</b>
<b>Şekil 2.11.</b> Boya temelli güneş pillerinde en yüksek verimi veren ftalosiyanınlerin Yapısı.....	<b>17</b>
<b>Şekil 2.12.</b> Subftalosiyanınlerin moleküler yapısı, 3 boyutlu gösterimi ve çözeltideki Görünümü.....	<b>18</b>

<b>Şekil 2.13.</b> Subftalosiyenin moleküllerinin genel UV-Vis absorpsiyon spektrumu.....	<b>18</b>
<b>Şekil 2.14.</b> Subftalosiyenin (kalın çizgi) ve Nikel ftalosiyenin kloroform içindeki UV-vis spektrumları (T. Torres ve çalışma grubu,2002).....	<b>19</b>
<b>Şekil 2.15a.</b> Hetero-eklem güneş pillerinde başarılı şekilde kullanılan SubPc ve Fuleren molekülü (Thompson ve Forrest grubu).....	<b>20</b>
<b>Şekil 2.15 b.</b> Küçük molekül temelli organik güneş pillerinde kullanılan SubPc ve Fuleren molekülü. (Gommans ve grubu).....	<b>20</b>
<b>Şekil 2.15 c.</b> Organik güneş pillerinde akseptör olarak başarılı şekilde kullanılmış dimerik SubPc molekülü ve elde edilen verim.....	<b>21</b>
<b>Şekil 2.15 d.</b> Tandem güneş pillerinde başarılı şekilde kullanılmış (a) SubPc ve C <sub>70</sub> molekülü ve (b) pilin şematik diyagramı.....	<b>22</b>
<b>Şekil 2.15 e.</b> Kjell Cnops ve arkadaşları tarafından kullanılan (a) SubPc, SubNc ve $\alpha$ -6 T moleküllerinin yapısı, (b) pil yapısının şematik gösterimi, (c) aktif tabakaların iki basamaklı enerji seviye diyagramı.....	<b>23</b>
<b>Şekil 2.16.</b> Boya temelli güneş pillerinde başarılı şekilde kullanılmış subftalosiyeninlerin moleküllerinin yapısı.....	<b>25</b>
<b>Şekil 2.17.</b> Subftalosiyeninlerin kimyasal reaktivitesinin olduğu konumlar.....	<b>26</b>
<b>Şekil 2.18.</b> Tez çalışmasında sentezlenen subftalosiyenin türevler.....	<b>28</b>
<b>Şekil 3.1.</b> Simetrik mono substitüentli subftalosiyeninlerin sentezi, C1 ve C3 regioizomerlerin moleküler yapısı.....	<b>30</b>

Şekil 3.2 Asimetrik subftalosiyenin sentezi ve elde edilen 4 farklı simetrik ve asimetrik subftalosiyenin (A3, A2B, AB2 ve B3) moleküler yapısı.....	31
Şekil 3.3 Sentez Stratejisi.....	32
Şekil 3.4(a) Çalışmamızın Birinci Aşama Sentez Metodu.....	33
Şekil 3.4(b) Çalışmamızın İkinci Aşama Sentez Metodu.....	33
Şekil 3.5. 4,5-Dikloro Ftalonitril Sentezi.....	34
Şekil 3.6. 4,5-Dikloro ftalokanhidrit Sentezi.....	34
Şekil 3.7. 4, 5-Dikloroftalimid Sentezi.....	35
Şekil 3.8. 4, 5-Dikloroftalamid Sentezi.....	35
Şekil 3.9. 4, 5-Dikloroftalonitril Sentezi.....	36
Şekil 3.10. 4-(4-tert-bütilfeniltiyo)benzen-1,2-dinitril Sentezi.....	39
Şekil 3.11. Dibenzo[b,e][1,4]dioksin-2,3-dikarbonitril Sentezi (8).....	39
Şekil 3.12. 4- Tiyooktil ftalonitril Sentezi.....	40
Şekil 3.13. 4-etinil benzoik asit Sentezi.....	41
Şekil 3.14. SubPc 11 Sentezi.....	42
Şekil 3.15. SubPc 11 molekülünün <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	43
Şekil 3.16. SubPc 11 molekülünün CHCl <sub>3</sub> içindeki UV/Vis absorpsiyon spektrumu...	43
Şekil 3.17. SubPc 12 Sentezi.....	44
Şekil 3.18. SubPc 12 molekülünün aromatik kısım <sup>1</sup> H-NMR spektrumu( CDCl <sub>3</sub> ).....	45
Şekil 3.19. SubPc 12 molekülünün CHCl <sub>3</sub> içindeki UV/Vis absorpsiyon spektrumu.....	45

Şekil 3.20. SubPc 13 (a) Sentezi.....	46
Şekil 3.21. Sub 13 a molekülünün <sup>1</sup> H-NMR spektrumu( CDCl <sub>3</sub> ).....	47
Şekil 3.22. SubPc13 a molekülünün CHCl <sub>3</sub> içindeki UV/Vis absorpsiyon spektrumu.	48
Şekil 3.23. SubPc 14 Sentezi.....	48
Şekil 3.24. SubPc 14 molekülünün CHCl <sub>3</sub> içindeki UV/Vis absorpsiyon spektrumu...	49
Şekil 3.25. SubPc 14 molekülünün MALDI-TOF kütle analiz spektrumu.....	50
Şekil 3.26. SubPc 15 Sentezi.....	50
Şekil 3.27. SubPc 15 molekülünün CHCl <sub>3</sub> içindeki UV/Vis absorpsiyon spektrumu....	51
Şekil 3.28. SubPc 15 molekülünün MALDI-TOF kütle analiz spektrumu.....	52
Şekil 3.29. SubPc 16 Sentezi.....	52
Şekil 3.30. SubPc16 molekülünün CHCl <sub>3</sub> içindeki UV/Vis absorpsiyon spektrumu.....	53
Şekil 3.31. SubPc 16 molekülünün MALDI-TOF kütle analiz spektrumu.....	54
Şekil 3.32. SubPc 17 Sentezi.....	54
Şekil 3.33. SubPc 17 molekülünün <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	55
Şekil 3.34. SubPc17 molekülünün CHCl <sub>3</sub> içindeki UV/Vis absorpsiyon spektrumu....	56
Şekil 3.35. 4-Etinilbenzaldehit Sentezi.....	56
Şekil 3.36. 4-Etinilbenzaldehit molekülünün <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	57
Şekil 3.37. SubPc 19 Sentezi.....	57
Şekil 3.38. SubPc 19 molekülünün <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	59
Şekil 3.39. SubPc 19 molekülünün CHCl <sub>3</sub> içindeki UV/Vis absorpsiyon spektrumu...	59
Şekil 3.40. SubPc 20 Sentezi.....	60

<b>Şekil 3.41.</b> SubPc 21 Sentezi.....	<b>61</b>
<b>Şekil 3.42.</b> SubPc 21 molekülünün CHCl <sub>3</sub> içindeki UV/Vis absorpsiyon spektrumu...	<b>62</b>
<b>Şekil 3.43.</b> SubPc 19 ve 21 molekülünün CHCl <sub>3</sub> içindeki UV/Vis absorpsiyon spektrumu .....	<b>62</b>
<b>Şekil 3.44.</b> SubPc 21 molekülünün MALDI-TOF kütle analiz spektrumu.....	<b>63</b>



## ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

<b>Çizelge 4. 1.</b> SubPc 14 molekülünün farklı elektrolit ve farklı TiO <sub>2</sub> tabaka kalınlıklardaki pil performansı.....	<b>65</b>
<b>Çizelge 4. 2.</b> SubPc 15 molekülünün farklı TiO <sub>2</sub> tabaka kalınlıklardaki pil performansı.....	<b>67</b>
<b>Çizelge 4. 3.</b> SubPc 15 molekülünün farklı TiO <sub>2</sub> tabaka kalınlıklardaki pil performansı.....	<b>68</b>
<b>Çizelge 4. 4.</b> SubPc 21 molekülünün farklı elektrolit ve farklı TiO <sub>2</sub> tabaka kalınlıklardaki pil performansı.....	<b>69</b>
<b>Çizelge 5. 1.</b> Boya temelli güneş pillerinde kullanılan SubPc'lerin pil performansları.....	<b>71</b>

## SİMGELER VE KISALTMALAR

**SubPc:** Subftalosiyenin

**Pc:** Ftalosiyenin

**Voc:** Açık devre gerilimi

**$\eta$**  : Pil verimi

**UV-Vis:** Ultraviyole – Görünür Spektroskopisi

**DMF:** Dimetilformamid

**THF:** Tetrahidrofuran

**TEA:** Trietilamin

**FF:** Dolum Faktörü

**HOMO:** En yüksek dolu moleküler orbital

**LUMO:** En düşük boş moleküler orbital

**Jsc:** Fotoakım

**FTO:** Flor katkılı Kalay Oksit)

**MALDI:** Matriks destekli lazer desorpsiyon iyonizasyonu

**NMR:** Nükleer Manyetik Rezonans

**ATRA:** All trans retinoik asit

**PDT:** Fotodinamik Terapi

**OPV:** Organik Fotovoltaik Cihazlar

**CB:** İletken Bandı

**VB:** Değerlik Bandı

**DSSC:** Boya temelli güneş pilleri

**DMII:** 1-3 Dimetil 2-imidazolidiyon

**GuNCS:** Guanidinyumtiyosiyanat

**TBP:** Tertbütilpiridin



## 1. GİRİŞ

Bilindiği gibi tüm dünyada enerji üzerine günümüzde yapılan bilimsel araştırmaların temelini fosil yakıtların yerini alabilecek, temiz ve yenilenebilir alternatif enerji kaynakları oluşturmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynakları arasında ise güneş enerjisi en fazla dikkat çeken ve en çok araştırma yapılan enerji türü olup güneş enerjisinin kaynak olarak kullanıldığı elektrik enerjisi üretimi çalışmaları tüm dünyada hızla ilerleyen bir araştırma ve yatırım alanıdır.

Son yıllarda dünya üzerinde en büyük mücadeleler enerji kaynakları üzerine olmakta ve kaçınılmaz bir şekilde tükenen fosil yakıtların yerine yenilenebilir kaynakların bulunması için büyük arayışlar devam etmektedir. Bu nedenle bol ve kolay erişilebilir kaynaklardan yenilenebilir ve temiz yakıtların elde edilebilmesi amacıyla yeni tür malzemelerin geliştirilmesi günümüz bilim dünyasının en zorlu ve öncelikli hedefleri arasındadır. Bu durum aynı zamanda fosil yakıtların iklim, çevre ve sağlık üzerindeki negatif etkilerin ortadan kaldırılması için zorunlu bir ihtiyaçtır. Yeryüzünün, güneşten her saat yaklaşık 100.000 terawatt'lık anlık ışınım şiddeti aldığı göz önünde bulundurulursa, güneş enerjisinin geleceğin enerji kaynağı olması konusunda büyük bir potansiyel oluşturduğu açıkça görülmektedir. Bu durum, özellikle son yıllarda güneş enerjisinden elektrik enerjisi elde etme yani fotovoltaik çalışmaların, bilimsel araştırmaların öncelikli hedefleri arasına girmesini sağlamıştır [1].

Organik güneş pilleri, kullanılan materyalin organik olması ve güneş spektrumunda güçlü soğurma yapma özelliklerinden dolayı, son yıllarda en kapsamlı ve ileri düzeyde araştırma yapılan bilim alanıdır. Güneş ışığını soğuran organik moleküller olarak subftalosiyeninler, üstün özelliklerinden dolayı son yıllarda birçok opto-elektronik araştırmaya konu olmuştur. Özellikle düzlemsel çift katmanlı güneş pillerinde, subftalosiyenin ışık soğurucu molekül olarak kullanıldığı birçok başarılı çalışma yapılmış ve bu pillerde subftalosiyeninler ile dikkat çekici sonuçlar elde edilmiştir. Öte yandan subftalosiyeninlerin boya temelli güneş pillerinde kullanımına ilişkin literatürde yeterli çalışma bulunmamaktadır. Bugüne kadar subftalosiyeninlerin boya temelli güneş pillerinde kullanıldığı bir tek araştırma

yapılmış olup bu çalışmada periferal konumda karboksilik asit içeren subftalosiyenin temelli güneş pillerinden % 1,3 verim elde edilmiştir [2]. Bu açıdan hem literatüre bilimsel katkı sağlamak hem de subftalosiyenin boya temelli güneş pillerinde kullanımını arttırmak için, bu tez çalışmasında farklı substitüe gruplar içeren yeni karboksil asit subftalosiyenin türevleri sentezlenmiş ve güneş pillerindeki performansları incelenmiştir.



## 2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

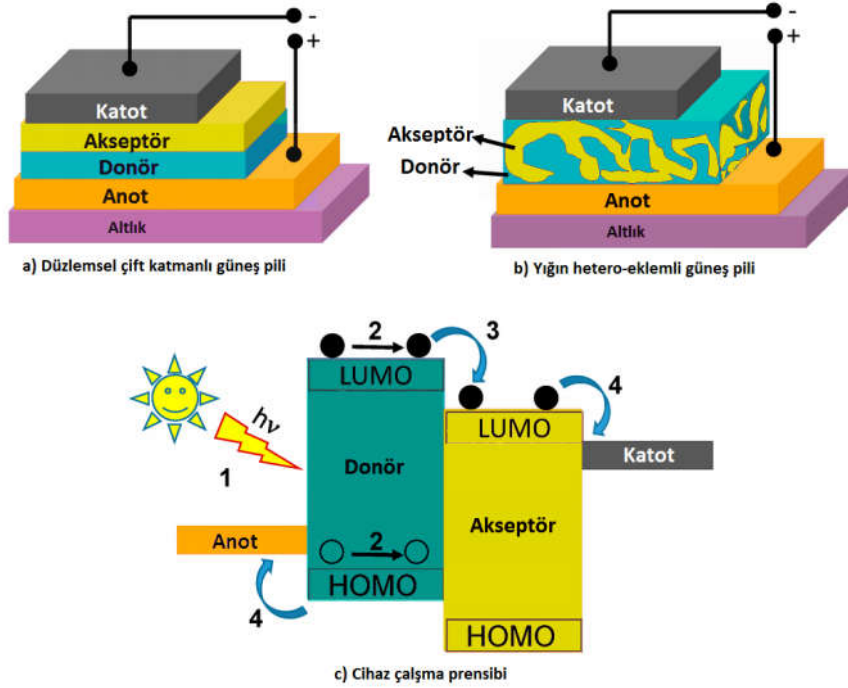
### 2.1. ORGANİK GÜNEŞ PİLLERİ

1954'de başlayan ilk silikon temelli güneş pilleri çalışmalarından bu yana fotovoltaiik temelli enerji çalışmaları günümüze kadar artarak devam etmiştir. Silikon temelli güneş pillerinin laboratuvar koşullarındaki verimi % 24'e ulaşmasına rağmen, bu pillerin verimi ticari uygulamalarda % 12-18 arasındadır. Silikon temelli fotovoltaiik teknolojileri üzerine araştırmalar halen bütün hızıyla devam etmekle birlikte üretim sürecinin ve kullanılan malzemelerin maliyeti bu pillerin fosil yakıtlarla rekabetini sınırlayan en önemli parametredir. Bu açıdan düşük maliyetleri nedeniyle organik güneş pilleri, silikon güneş pillerine önemli bir alternatif teknoloji olarak karşımıza çıkmaktadır. Zira organik materyaller, güçlü ışık absorblama kapasiteleri, kolay üretim teknikleri, kimyasal özelliklerindeki çeşitlilik gibi fotovoltaiik araştırmalar açısından birçok ihtiyacı karşılamaktadır [3].

Genel olarak organik güneş pillerini çalışma prensiplerine göre düzlemsel çift katmanlı, yığın hetero-eklemlı, boya temelli güneş pilleri ve yeni bir alan olan perovskite güneş pilleri olarak 4 gruba ayırmak mümkündür.

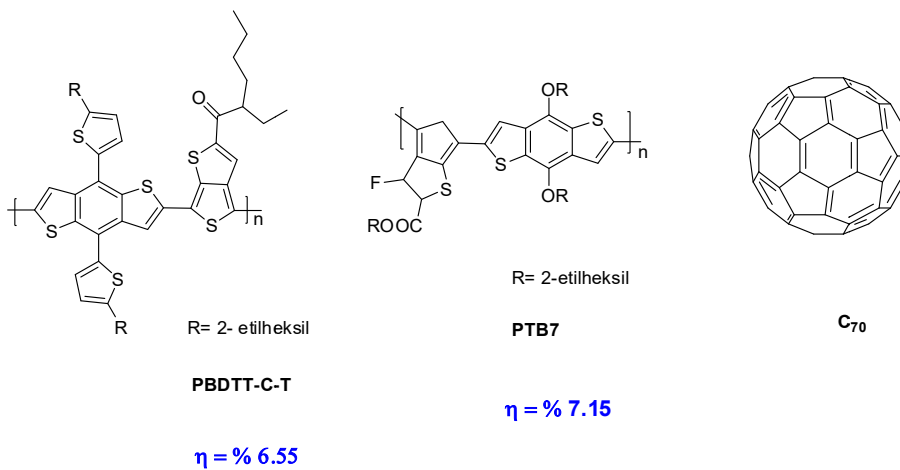
#### 2.1.1. Düzlemsel Çift Katmanlı Güneş Pilleri

Düzlemsel çift katmanlı hetero-eklem güneş pillerinde, iki elektrod arasında elektron verici (donör) ve alıcı (akseptör) moleküller iki farklı tabaka halinde bulunur. (**Şekil 2.1a**) Düzlemsel hetero güneş pillerine yönelik ilk çalışma 1986 yılında Tang tarafından yapılmıştır [4]. Bu ilk güneş pili hücresi, p-tip olarak bakır ftalosiyenin ve n-tip olarak da perilen tetrakarboksilik asit bisbenzimidazol içermekteydi ve % 1 'lik bir verim elde edilmişti.



**Şekil 2.1.** (a) Düzlemsel çift katmanlı ve (b) yığın hetero-ekelemlı güneş pillerinin şematik yapısı ve (c) pillerin çalışma prensibi.

Bugüne kadar çeşitli donör ve akseptör malzemeler düzlemsel güneş pillerinde aktif materyal olarak kullanılmıştır [5]. Donör olarak PBDTTT-C-T ve PTB7 polimerleri (Şekil 2.2), akseptör olarak fuleren türevinin ( $C_{70}$ ) kullanıldığı son yıllardaki çalışmalarda sırası ile % 6.55 ve % 7.15 verimler elde edilmiştir [6].

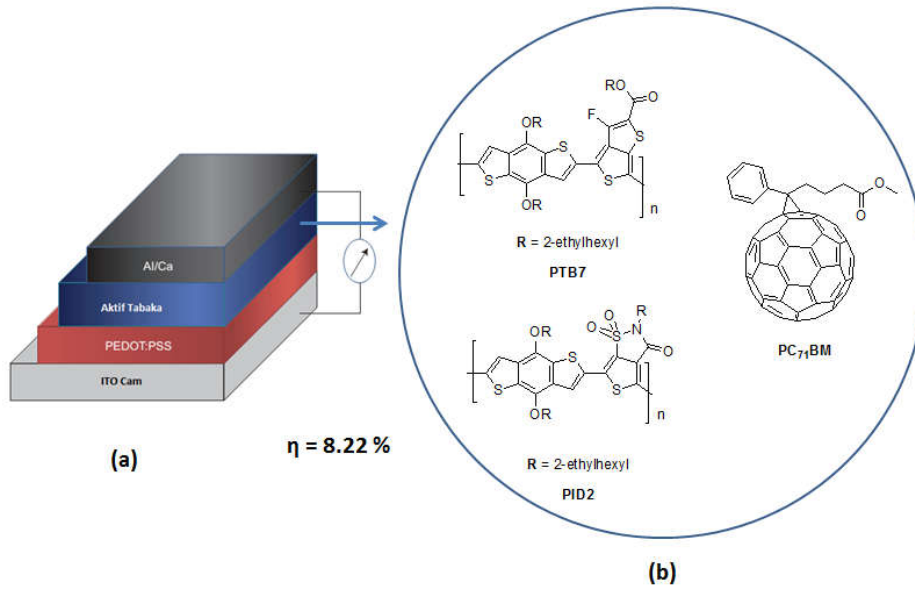


**Şekil 2.2.** Düzlemsel çift katmanlı güneş pillerinde başarılı şekilde kullanılmış moleküller ve verimleri.

### 2.1.2. Yığın Hetero-Eklemlı Güneş Pilleri

Yığın hetero-eklemlı güneş pilleri, elektron verici (donör) ve alıcı (akseptör) moleküllerin belli oranlarda karıştırılması ile elde edilmiş bir aktif materyalin iki elektrot arasına yerleştirilmesi ile elde edilir. (Şekil 2.1b) Donör ve akseptör arasındaki ara yüzey, ara yüzeyden elektroda doğru sürekli bir yük yolu oluşmasını sağlar ve böylece foton-elektron dönüşümü önemli ölçüde artar [7]. Bu yüzden, yığın-heteroeklemlı güneş pilleri OPV'ler için en ümit verici dizaynlardır.

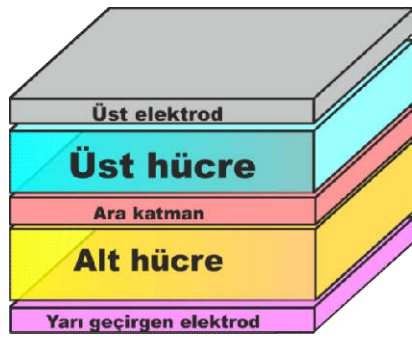
Yığın hetero-eklemlı güneş pillerinde kullanılan fotosensörler polimerler ve küçük moleküller olmak üzere iki sınıfa ayrılır. Birçok polimer türevinin arasında poly (3-hexylthiophene) (P3HT) türevi en yaygın olarak kullanılan donör molekülü iken fuleren ( $C_{60}$ ) ve PCBM türevleri ise en çok kullanılan akseptör gruplardır [8]. 2014 yılında Luyao Lu ve grubu tarafından yapılan çalışmada donör olarak PTB7 ve PID2 molekülleri, akseptör olarak  $PC_{71}BM$  molekülü kullanılarak üçlü bir aktif tabaka oluşturulmuştur. Aktif tabakada iki kuvvetli akseptör molekülünün kullanılmasıyla ışık absorblama kapasitesi artmış ve buna bağlı olarak da % 8.22 gibi oldukça yüksek pil verimi elde edilmiştir [9]. (Şekil 2.3)



Şekil 2.3. Yığın Hetero-Eklemlı Güneş Pillerinde başarılı şekilde kullanılmış (b) moleküller ve (a) pilin şematik gösterimi.

Diğer taraftan küçük moleküller hem vakum altında süblimleşme ile hem de çözelti yöntemi ile hazırlanması açısından polimerlere göre büyük kolaylık sağlamaktadır. Bu durum son yıllarda, yığın hetero-eklemlı güneş pillerinde kullanılacak yeni küçük moleküllere olan ihtiyacı arttırmıştır. Bu ihtiyaç doğrultusunda yapılan çalışmada donör olarak periferik konumda 4-oktiloksi-fenil bağlanan porfirin ve akseptör olarak PC<sub>61</sub>BM kullanılmıştır. Bağlanan fenil grupları ile meydana gelecek kümeleşme azaltılmış ve % 7.23 gibi yüksek pil verimi elde edilmiştir [10]. Bu çalışma, porfirin gibi küçük moleküllerin uygun molekül ve pil dizaynı sağlandığında yığın hetero eklemlı güneş pillerinde yüksek verimler elde edilebileceğini göstermesi açısından oldukça önemlidir.

Basit Yığın Hetero-Eklemlı güneş pillerine ilave olarak, ilgi gören diğer bir tip de tandem güneş pilleridir. Birden fazla aktif tabakanın bulunduğu (biri diğerinin üzerinde) çok katmanlı bir forma sahiptir. Bu tip güneş pillerinin basit hetero-eklemlı (tek tabakadan oluşan) güneş pillerine göre avantajı, daha geniş bir spektrumu kaplayarak daha verimli absorpsiyon sağlamasıdır [11].(Şekil 2.4)



Şekil 2.4. Tandem Güneş Pili Şematik Gösterimi.

Bu tip güneş hücrelerinde donör olarak PTB7-Th polimeri, akseptör olarak da fuleren temelli PC<sub>71</sub>BM molekülü kullanılarak % 11,3 verim elde edilmiştir [12].

### 2.1.3. Boya Temelli Güneş Pilleri

Boya temelli güneş pillerinde ise temel materyalleri iletken bir cam üzerine kaplanmış saydam ve nanogözenekli inorganik bir yarı iletken ( $TiO_2$ ,  $ZnO$  v.b.) ile bu yarı iletken üzerine adsorbe edilmiş fotosensör olarak kullanılacak organik boya ve elektrolit oluşturmaktadır [13]. Boya temelli güneş pillerinden tezin ilerleyen bölümlerinde detaylı şekilde bahsedilecektir.

### 2.1.4. Perovskit Güneş Pilleri

Perovskit, magnezyum, silikon ve oksijenden oluşan kristalli bir mineral sınıfıdır. Kristal yapısı kalsiyum titanyum oksitle ( $CaTiO_3$ ) aynıdır,  $ABX_3$ .

- Yüksek optik absorpsiyon katsayısına sahip olması,
- Yük transfer katsayısının hayli yüksek olması,
- Kararlı olması (500 saat sonra bile % 80 verime sahip)
- Hem hammadde olarak ucuz ve hem üretim sürecinin ucuz olması gibi

avantajları sebebiyle son zamanlarda bilim insanları bu madde üzerine araştırmalarını yoğunlaştırmıştır. Gelecekte de güneş pili uygulamalarında hayli önemli bir yere sahip olacağı düşünülmektedir.

Perovskit temelli güneş pillerinin konfigürasyonu boya temelli güneş pillerine oldukça yakın olmasına rağmen çalışma mekanizması oldukça farklı olup, çalışma prensibi hala çok net açıklanamamıştır. Son yıllarda perovskite temelli güneş pillerinde verim %18 e kadar yükseltilmiş olup, akım voltaj gibi parametrelerin optimize edilmesiyle tek hücreli güneş pillerinde % 20, tandem güneş pillerinde ise %30 luk verim amaçlanmaktadır [14].

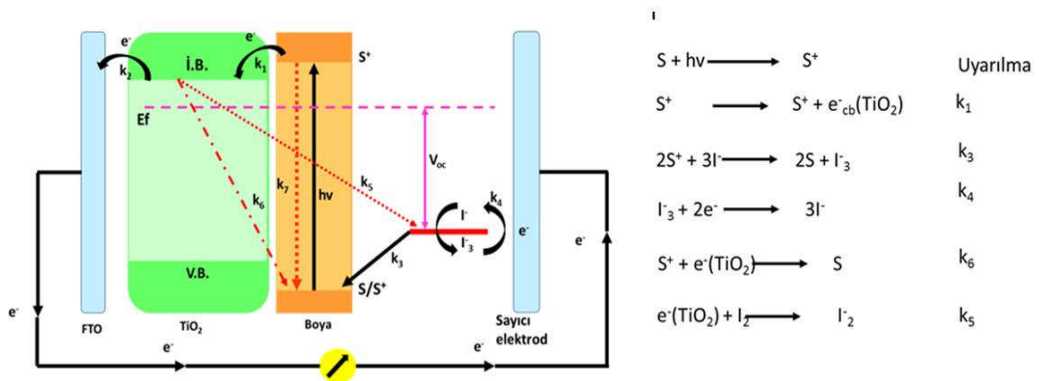
## 2.2. BOYA TEMELLİ GÜNEŞ PİLLERİ

Gratzel pilleri olarak da bilinen boya temelli  $TiO_2$  güneş pilleri, ışıktan elektrik elde etmek için, yarı iletken nanopartikül üzerine adsorbe edilen fotosensör olarak kullanılacak organik bir boya ve bir redoks elektrolitten oluşan cihazlardır [15].  
(Şekil 2.5)

Bu pillerde, fotosensör olarak kullanılan boya uygun dalga boyundaki ışığı absorblayarak uyarılmış hale geçer. Fotosensörün uyarılmış seviyedeki elektronları, kullanılan yarı iletkenin (genelde  $TiO_2$ ) iletkenlik bandına (CB) enjekte etmesi ile elektron transferi başlar, ( $k_1$ ). Uyarılmış elektronlar, sahip olduğu enerjiyi floresans, fosforesans veya ışısız geçişler yaparak temel hale dönebilir ( $k_7$ ) ki bu durum uyarılmış haldeki molekülden enerji kayıplarına sebep olan ve güneş pilinin verimini azaltan önemli parametrelerden biridir. Etkili bir güneş pilinde yük transferinin başarılı olabilmesi için  $k_1$  değerinin  $k_7$ 'den büyük olması gerekir. Güneş pili devresinin tamamlanması için yarı iletkenin iletkenlik bandındaki elektronların sayıcı elektroda difuze edilmesi gerekir ( $k_2$ ). Bu aşamada elektronunun transferini engelleyen iki önemli süreç vardır;

- Yarıiletken üzerindeki elektronun temel halde bulunan yükseltgenmiş boya ile etkileşmesi (recombination,  $k_6$ )
- Uyarılmış elektronun elektrolit ile etkileşmesi (dark current,  $k_5$ ),

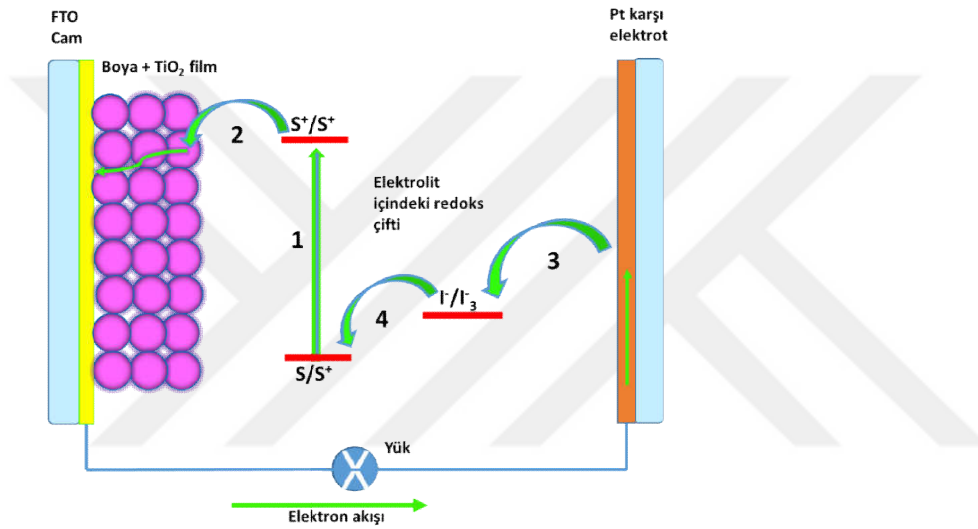
Bu iki durum etkili elektron transferini ve buna bağlı olarak da güneş pilinin verimini azaltır. Verimli bir elektron transferi için  $k_2$ 'nin hem  $k_5$ 'ten hem de  $k_6$ 'dan hızlı olması gerekir. Elektronlarının  $TiO_2$ 'e enjekte edilmesi ile oluşan boya katyonları elektrolit olarak kullanılan redoks çifti tarafından indirgenir ve güneş pili devresi tamamlanır. Oksitlenmiş redoks çifti ise, platinle kaplanmış sayıcı elektrod yüzeyindeki elektronlar tarafından kendiliğinden indirgenerek tekrar başlangıçtaki konumuna döner (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Boya temelli güneş pillerinin şematik diyagramı.



Elektron transfer süreçleri siyah oklarla gösterilmiştir. İstenmeyen reaksiyonlar kırmızı oklarla gösterilmiştir. 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.



Şekil 2.6. Boya temelli güneş pillerinin çalışma mekanizması.

### 2.2.1. Boya temelli Güneş Pillerinde Verimi Etkileyen Parametreler

Yukarıdaki açıklamadan da anlaşılacağı üzere, boya temelli güneş pillerinin verimi birçok parametrenin karmaşık bir şekilde etkileşimine bağlıdır. Rekombinasyon ve karanlık akım prosesleri ile ilgili olarak; enjeksiyon oranı ve rejenerasyon basamaklarının yanı sıra metal oksit tabakanın doğası, elektrolit seçimi ve boya verimi etkilemektedir.

Titanyum dioksit (anataz) boya temelli güneş pillerinde en çok kullanılan metal oksittir. Bunun yanı sıra çinko oksit (ZnO) [16] ve kalay oksit (SnO<sub>2</sub>) [17] gibi diğer oksitler de kullanılmıştır. Kalay oksit, titanyum dioksit göre yaklaşık 0,5 eV düşük

iletkenlik bant değerine sahiptir. Bu sistemlerin daha düşük bir açık devre gerilimi ( $V_{oc}$ ) sergileyeceği beklensede yukarıda ifade edilen nedenden dolayı düşük uyarılmış durum enerjisine sahip boyalar içeren boya temelli güneş pillerinde kalay oksit kullanılabilir.

Sıvı elektrolitli piller için sıvı elektrolitin kompozisyonu da diğer bir anahtar parametredir.  $I_3^- / I^-$  redoks çifti, titanyum dioksitten gelen elektronlarla yaptığı rekombinasyon oranının düşük, boya rejenerasyon hızının süratli ve katottaki elektron tutulumunun hızlı olması gibi özelliklerinden dolayı çokça kullanılmaktadır. Bununla birlikte, iyotun ve elektrolit çözeltisinin uçuculuğunun engellenmesi amacı ile hücreler kapatılır/sırlanır. Ayrıca,  $I_3^- / I^-$  redoks çifti platin elektrod için paslandırıcı (coressive) etki gösterebilir. Bir diğer dezavantaj ise üretim esnasındaki voltaj kaybı ve uzun süreli kararlılıktan yoksunluktur. Tüm bu nedenlerden dolayı, alternatif redoks çiftler incelenmiştir.  $Br^- / Br_2$  ve  $SeCN^- / (SeCN)_3^-$  gibi diğer redoks çiftlerinin daha pozitif redoks potansiyellerinden dolayı  $I_3^- / I^-$  redoks çiftinden daha yüksek  $V_{oc}$  değeri sergilediği gözlenmiştir. Ancak bu redoks çiftlerini içeren pillerden daha düşük verimler elde edilmiştir [18]. Kobalt kompleksleri  $[Co(II/III)]$  gibi geçiş metali bulunduran sistemler,  $I_3^- / I^-$  redoks çiftine nazaran daha yüksek oksidasyon potansiyeline sahip olmasından dolayı ilgi 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 [19]. 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 pil performansı elde edilmiştir [20].

Boya tabanlı güneş pillerinde, açık devre gerilimi ( $V_{oc}$ )  $TiO_2$ 'in iletkenlik bantı ile elektrolitin redoks potansiyeli arasındaki farktır.  $Li^+$ , 4-tert-butilpiridin gibi elektrolite eklenen katkı maddeleri ve 3 $\alpha$ ,7 $\alpha$ -dihidroksi-5 $\beta$ -kolik asit (CHENO) gibi ko-absorbantların kullanımı  $TiO_2$  enerji bandını değiştirip dolayısı ile  $V_{oc}$  ve  $J_{sc}$  değerlerini de değiştirmektedir. Özellikle, lityum tuzlarının boya temelli güneş pili performansı üzerinde güçlü bir etki gösterdiği ortaya konmuştur. 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.

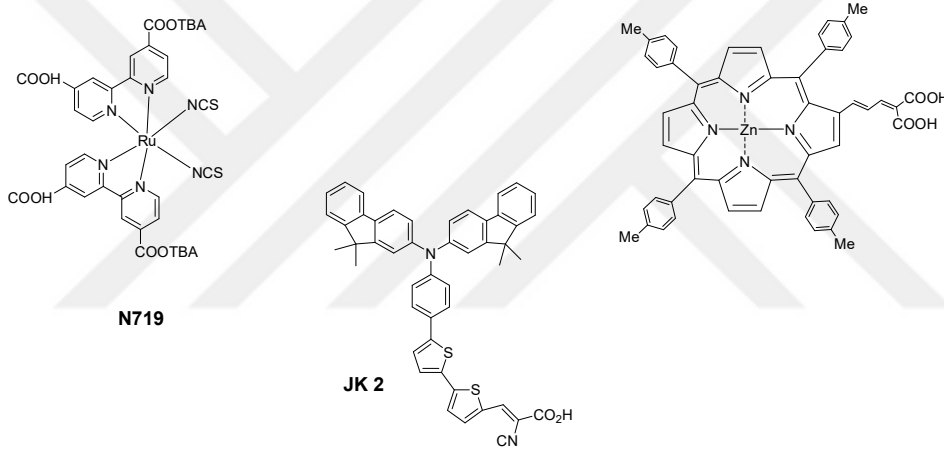
Özet olarak, boya temelli güneş pillerinin çalışmasını etkileyen üç önemli bileşen vardır. Bunlar; ışık soğurucu boya, yarı iletken nanokristal ve boşluk taşınımı (hole transport) için kullanılan elektrolitin içeriğidir. Güneş pilinin başarısı bu üç bileşenin birbiri ile uyumlu ve verimli çalışmasına bağlıdır. Boyanın HOMO-LUMO enerji seviyelerinin elektron iletimi ve boyanın yeniden temel hale dönmesi için sırasıyla  $TiO_2$  iletkenlik bant seviyesine ve elektrolitin redoks potansiyeline uygun olması gerekmektedir. Ayrıca boyanın  $TiO_2$ 'in yüzeyine bağlanması için karboksil grubu gibi bir bağlayıcı grubu içermesi ve güneş spektrumunun geniş bir bölgesinde güçlü bir soğurma yapması gerekir.

#### 2.2.2. Işık Absorblayıcılar (Fotosensörler)

Boya temelli güneş pilleri için en önemli bileşen boyalardır (ışık absorblayıcılardır). Verimli fotosensörler aşağıdaki şartları sağlamalıdır [21].

- Absorbsiyon spektrumu tüm görünür bölgeyi ve hatta yakın-kızılötesinin de bir kısmını kapsamalıdır.
- Boyanın yarıiletken yüzey üzerine güçlü bir bağ yapması için  $-COOH$ ,  $-PO_3H_2$ ,  $-SO_3H$  gibi bağlama gruplarına sahip olmalıdır.
- Verimli bir elektron transferinin meydana gelmesi için boyanın uyarılmış durum enerjisinin yarıiletkenin iletkenlik bant enerjisinden daha yüksek olmalıdır.
- Boya yenilenmesi için, boyanın yükseltgenme potansiyelinin elektrolitin indirgenme potansiyelinden daha pozitif bir değerde olmalıdır.
- Yarı iletken üzerinde meydana gelebilecek boya agregasyonu boyanın molekül yapısının optimizasyonu veya ko-absorbant eklenmesi ile önlenmelidir.
- Foto-kararlı olmalı, ayrıca elektrokimyasal ve termal kararlılığa da sahip olmalıdır.

Yıllar boyunca, bu tip güneş pilleri için en çok kullanılan boyalar N719 (Şekil 2.7) gibi rutenyum (II) polipiridil komplekslerdi ve sıvı elektrolitler kullanılarak elde edilen verimler % 12 seviyelerindeydi [22]. Bipiridil ligandlarına alkil zincirlerin eklenmesi ile elde edilen Rutenyum temelli fotosensörlerde, TiO<sub>2</sub> yüzeyinden iyodürün itilmesini sağlanarak rekombinasyon oranını azaltılmasıyla AM1.5 güneş ışınımı altında % 8,2 gibi çok iyi bir verim elde edilmiştir. Hiç kuşkusuz her iki özellikte laboratuvar dışındaki boya temelli güneş pili uygulamaları için önemli bir ilerlemedir [23]. Boyanın yarıiletken yüzeye bağlanması için bağlayıcı (ankoring) gruplarına sahip olması gerekliliğine daha önce değinmiştik. Özellikle karboksilat gruplarının, uyarılmış durumdaki kompleksin  $\pi^*$  orbitali ve TiO<sub>2</sub> tabakanın 3d orbitalleri ile çok başarılı şekilde elektronik bir eşleşme yaptığı gözlenmiştir.



**Şekil 2.7.** Boya Temelli Güneş Pillerinde Başarılı Şekilde kullanılmış bazı boyaların molekül yapıları.

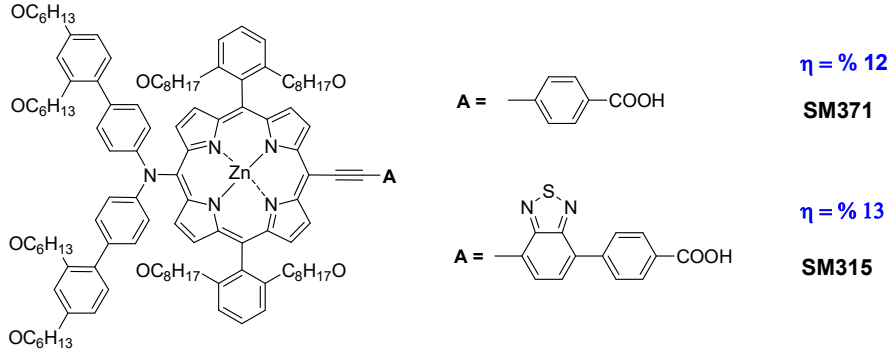
Bu boyalardan hayli yüksek verimler elde edilmesine rağmen, rutenyum temelli boyaların birçok dezavantaj da bulunmaktadır. Birincisi rutenyum sınırlı kaynaklara sahip nadir bulunan bir elementtir ve bu da gelecekte hem temin hem de fiyat konusunda büyük bir sorun olacaktır [24]. İkinci olarak, rutenyum zehirlidir ve bu da sentez aşamasında karşımıza çıkabilecek ciddi bir olumsuzluktur. Ayrıca bu durum pillerin geri kazanımında ya da yok edilme aşamasında olumsuzluk teşkil etmektedir. Bunlara ilave olarak, güneş ışığının % 50'lik bir bölümünün 750 nm ötesinde yer aldığı göz önünde bulundurulunca rutenyum temelli boyaların yakın

kızılötesi bölgedeki yetersiz absorpsiyonu da ciddi bir problemdir. Tüm bu olumsuzluklardan dolayı, bilimsel çalışmalar metal içermeyen yahut ucuz metallerin kullanılabilceği, toksik olmayan kromoforların sentezine yönelmiştir.

#### 2.2.2.1. Porfirinler

Yukarıda bahsedildiği gibi güneş pili verimi birçok parametreye bağlı olan karmaşık bir sistemdir. Fakat güneş pilinin verimini etkileyen en önemli parametrelerden biri boyanın ışık absorblama kapasitesidir. Elektromanyetik güneş spektrumunda yani foton akısının maksimum olduğu kırmızı/yakın kızılötesi bölgedeki güçlü absorpsiyon yapabilme kabiliyeti en önemli parametrelerden biridir. Bahsedilen spektral bölgede yüksek molar absorblama katsayısına sahip porfirinoit gibi boyalar, elektrotta yük taşınımı sırasında meydana gelen yük rekombinasyonunu minimize ederek daha ince filimler hazırlamaya olanak sağlamaktadır. Porfirinler DSSC uygulamalarında en çok dikkat çeken moleküller sınıfındadır. Klorofillere benzer yapıya sahip olan bu makro yapılar oldukça iyi konjuge olmuş heteroaromatik bileşiklerdir. Görünür bölgede çok şiddetli absorpsiyon göstermektedirler ( 400-500 nm arasında güçlü bir Soret bant ve 550-650 nm arasında da Q bant ) ve bundan dolayı da çok yoğun bir renge sahiptirler. Doğal sistemi anlamak ve birçok durumda da güneş enerjisi dönüşüm sistemlerini geliştirmede bir araç olarak kullanılmak üzere çok sayıda porfirin temelli modeller hazırlanmıştır [25]. 1993 yılında Gratzel ve Kay porfirin temelli DSSC'lerde % 2,6 gibi bir verim elde etmişlerdir [26].  $\beta$ -pirolük pozisyonda malonik asit taşıyan porfirin temelli pilde de ile % 7.1 verime ulaşılmıştır [27].

Elektron verici (donör) ve elektron çekici (akseptör) grupların moleküle bağlanması ile elde edilen donör-akseptör (Push–Pull) molekül dizaynı ile hem konjugasyonun artması hem de etkili yük transferinin sağlanması ile porfirin temelli güneş pillerinde verim %11'e yükseltilmiştir [28]. Güçlü elektron donörünün grupları ve elektron akseptör içeren push-pull porfirinlerin güneş pillerinde kullanılmasıyla verim % 13'e yükseltilmiş ve böylece rutenyum komplekslerinin sahip olduğu rekor kırılmıştır [29].(Şekil 2.8)

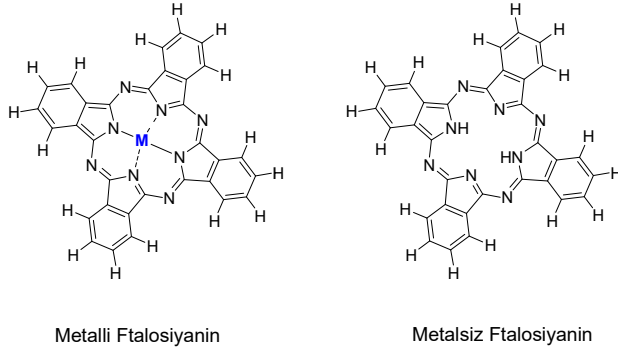


**Şekil 2.8.** Boya temelli güneş pillerinde başarılı şekilde kullanılmış porfirin moleküllerinin yapısı.

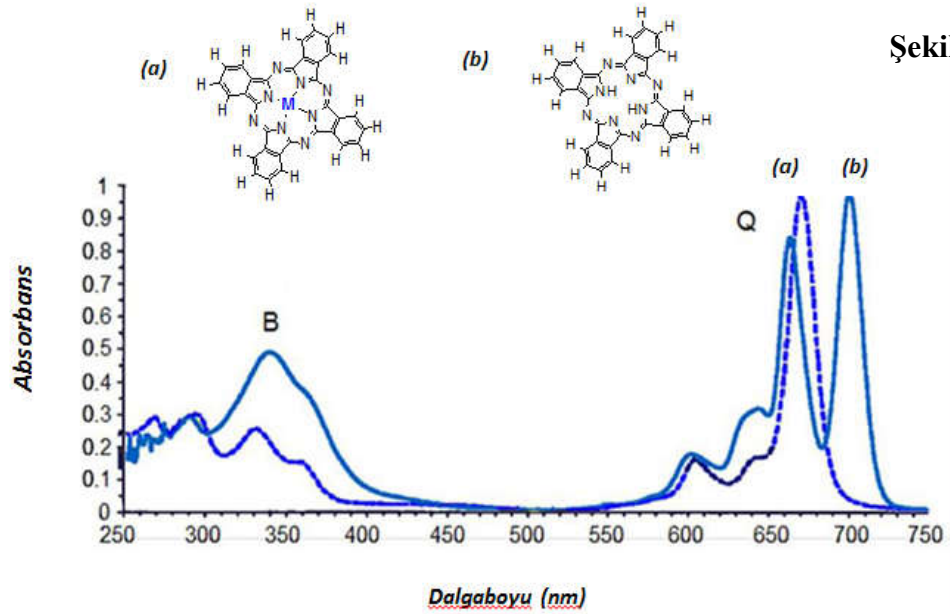
Bu başarı, uygun molekül tasarımı sonucunda molekülün fiziko-kimyasal özelliklerinin değiştirilmesi ve ışık absorblama kapasitesinin artırılması ile elde edilmiştir. Porfirinlerin bu yüksek verimine rağmen, bu moleküllerin agregasyon özellikleri ve görünür bölgedeki yetersiz absorpsiyonu fotovoltaik verimi etkileyen olumsuz bir parametre olarak yerini korumaktadır.

#### 2.2.2.2. Ftalosiyaninler

Doğal porfirinlerin sentetik analogları olan ftalosiyaninler, meso pozisyonundaki 8 adet nitrojen atomu ile birbirine bağlı 4 isoindol ünitesinden oluşan, 18  $\pi$ -elektron sistemine sahip aromatik, düzlemsel, makrosiklik bileşiklerdir. Tetraazaporfirinlerin en iyi bilinen türevleridir. (Şekil 2.9) Düzlemsel yapının azot atomları ile çevrili olmalarından dolayı da yüksek termal kararlılığa sahiptirler [30].



Şekil 2.9. Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin moleküler yapıları.



2.10. Metalli (a) ve metalsiz (b) ftalosiyaninlerin moleküler yapısı ve UV-Vis absorpsiyon spektrumu.

Elektronik absorpsiyon spektrumlarında B (Soret) ve Q bantı olmak üzere karakteristik iki kuvvetli absorpsiyon bantı gözlenir. Ftalosiyaninlerin yeşil ve mavi renge sahip olmasını sağlayan Q bantı  $\pi-\pi^*$  geçişlerinden kaynaklanmakla beraber genelde 600–700 nm civarında elde edilirken, daha az şiddetli olan B bantı 300-400 nm civarında elde edilir.(Şekil 2.10)

Ayrıca ftalosiyanimler güçlü termal ve kimyasal kararlılıklarından ve zengin redoks özelliklerinden dolayı ideal ışık toplayıcı (light-harvester) moleküller olup, organik güneş pillerinden, tepkime katalizlemeye, nükleer kimyaya, optik veri depolamaya, foto dinamikterapiye kadar birçok alanda kullanım alanı bulmuşlardır.

Genel kullanım alanları;

- Boya ve pigment endüstrisinde,
- Katalizör olarak,
- Fotoiletken materyaller,
- Gaz sensörü olarak,
- Fotodinamik kanser tedavisinde sensör (Al ve Zn) vs.
- Elektron transfer ve yükseltgenme- indirgenme yeteneği nedeniyle;
- Elektrofotografide,
- Optik veri kayıt sistemlerinde,
- Fotovoltaik hücrelerde,
- Yakıt hücreleri ve
- Elektrokromik görüntü araçlarında kullanılır.

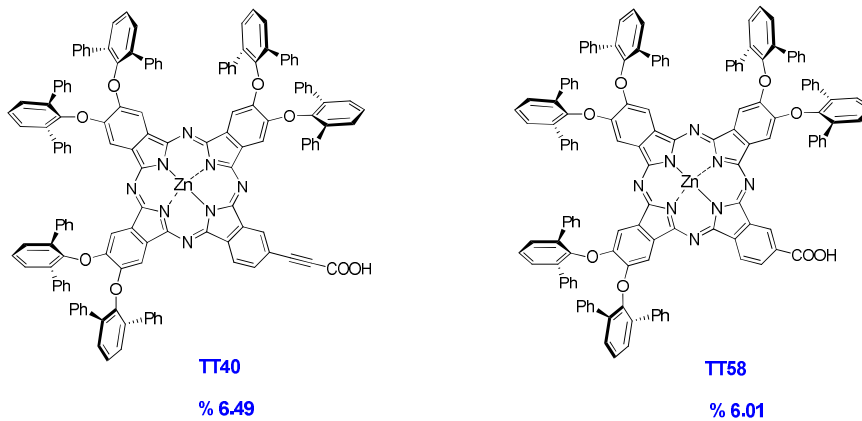
Bir önceki bölümde bahsedildiği üzere, güneş spektrumunun foton akısının maksimum olduğu 600-800 nm arasında güçlü absorpsiyon göstermeleri yüksek kimyasal ve fiziksel kararlılığa sahip olmaları, moleküler yapılarının istenilen şekilde kolayca ayarlanabilirliği gibi nedenlerden dolayı ftalosiyanimler güneş pilleri uygulamalarında fotosensör olarak en fazla tercih edilen moleküllerdendir. Ancak hala porfirin temelli uygulamalara nazaran daha düşük verimlere sahiptir.

Ftalosiyanimler, ilk defa boya temelli güneş pillerinde Gratzel - Wöhrle tarafından kullanılmıştır [31]. 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 verim elde edilmiştir. Bu düşük verimin nedenlerinden birisi



meydana gelen agregasyondur. Diğeri ise boyanın  $TiO_2$  yüzeyde tam olarak emdirilememesi ve dolayısı ile boya ve yarıiletken yüzey arasında yeterli elektronik iletkenlik sağlanamamasıdır.

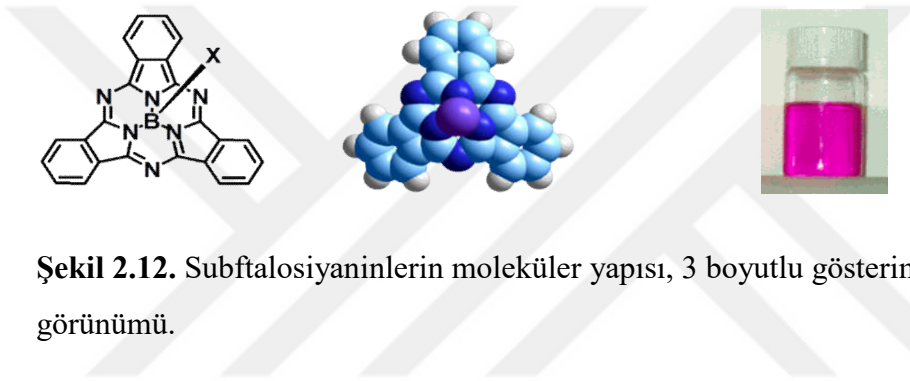
Ftalosiyaninler güçlü absorbsiyon kapasitesine sahip olmalarına karşın düzlemsel yapılarından ve güçlü  $\pi$ - $\pi$  etkileşimlerden dolayı genel organik çözümlerde agregasyon gösterirler. Agregasyon yapan bir molekül absorbladığı ışığı etkili bir şekilde elektron ve enerji transferinde kullanamaz ve pilin performansını düşürür. Bu yüzden agregasyon ftalosiyaninlerin güneş pilindeki performansını sınırlayan en önemli parametrelerden biridir. Güneş pili uygulamalarında ftalosiyaninlerle birlikte farklı adsorbantların kullanımı ile ftalosiyaninlerin  $TiO_2$  üzerindeki agregasyonu azaltılarak verimin yükseltilmesi sağlanmıştır. Son yıllarda yapılan çalışmalar ile ftalosiyanin halkasının periferal konumuna hacimli gruplar bağlanarak agregasyon problemi büyük ölçüde azaltılmıştır. Örneğin, Torres ve gurubu tarafından yapılan en son 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 göstermediği için pil uygulamalarında adsorbant kullanılmamıştır [32]. Sentezlenen moleküllerin yapısı ve verimleri aşağıda verilmektedir.(Şekil 2.11)



Şekil 2.11.Boya temelli güneş pillerinde en yüksek verimi veren ftalosiyaninlerin yapısı.

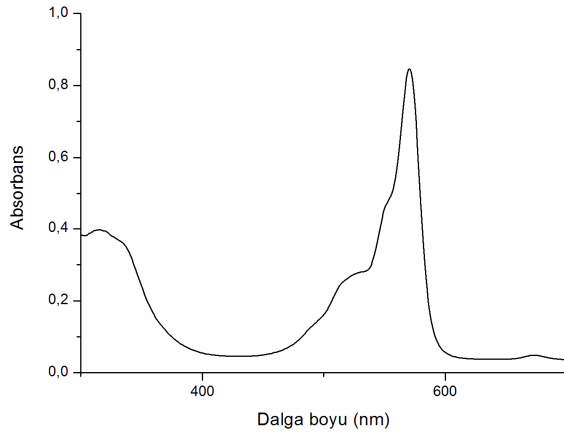
### 2.2.2.3. Subftalosiyanınlar

Subftalosiyanınlar (SubPc) ftalosiyanın ailesinin bir alt sınıfı olan moleküller olup, 4 isoindol ünitesi içeren ftalosiyanınlardan farklı olarak, 3 isoindol ünitesinin merkezde bor atomuna bağlanmış olduğu koni biçimindeki kompleks yapılarıdır [33]. Merkezde bulunan bor atomunun molekül eksenini belirlemesinden dolayı, subftalosiyanınlar diğer aromatik makro halkalı yapılardan farklı olarak düzlemsel değil koni biçimindedirler. (Şekil 2.12) Bu yapısal farklılık subftalosiyanın moleküllerinin organik çözümlerde kümeleşmesini (agregasyon) önler.



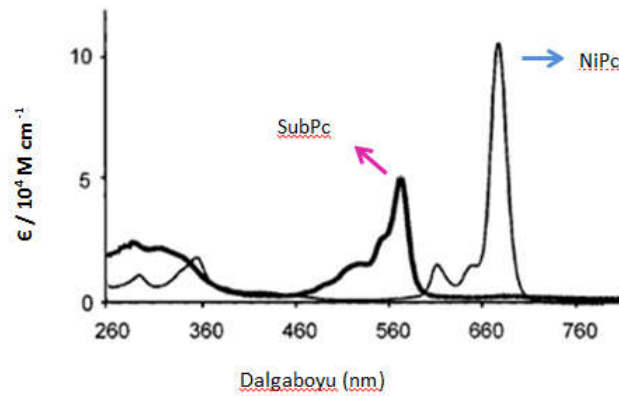
Şekil 2.12. Subftalosiyanınların moleküler yapısı, 3 boyutlu gösterimi ve çözeltideki görünümü.

Kimyasal ve termal olarak kararlıdır. Agregasyon göstermemeleri ve 500-700 nm arasında güçlü absorpsiyon yapma kapasitelerinden dolayı subftalosiyanınlar özellikle son yıllarda yapay fotosentetik sistemlerin ve optoelektronik çalışmaların aranan, dikkate değer ışık absorblama fotosensörleri olmuştur [34]. Şekil 2.13 subftalosiyanın moleküllerinin tipik UV-Vis absorpsiyon spektrumunu göstermektedir.



**Şekil 2.13.** Subftalosiyenin moleküllerinin genel UV-Vis absorpsiyon spektrumu.

Subftalosiyeninlerin UV-Vis spektrumlarında, Q ve Soret bant olmak üzere karakteristik 2 şiddetli bant gözlenir. 500-700 nm (Q bant) ve 300 nm (Soret-B bant) civarındaki bu absorpsiyon aralıkları subftalosiyeninlerin periferal konumuna bağlanan donör veya akseptör gruplar ile istenilen uygulama alanına göre daha uzun dalga boyuna kaydırılabilir. Bu bantlar subftalosiyeninlerin (14- $\pi$  elektronuna sahip) ftalosiyaninlere (18- $\pi$  elektronuna sahip) göre  $\pi$ -konjugasyonda azalmadan dolayı kısa dalga boyuna (maviye kayma) kaymıştır. SubPc'lerde ( $\epsilon=(5-6) \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) her iki bantın absorpsiyon katsayıları da ftalosiyaninler (Pc) den daha düşüktür. ( $\epsilon=8-24 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) (Şekil 2.14).

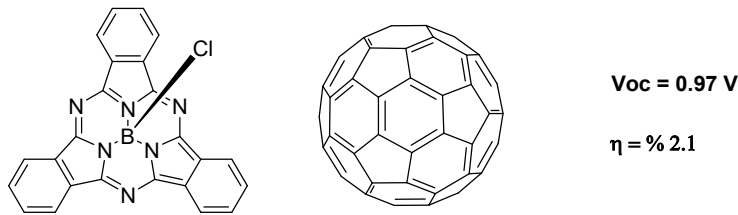


**Şekil 2.14.** Subftalosiyenin (kalın çizgi) ve Nikel ftalosiyaninin kloroform içindeki UV-vis spektrumları (T. Torres ve çalışma grubu,2002).

Subftalosiyanınlar aşağıda belirtilen geniş bir kullanım alanına sahiptirler;

- Asimetrik ftalosiyanın sentezinde halka genişletme aracı olarak
- Fotosensör
- Foto Dinamik Terapi (PDT)
- Likit Kristal
- Langmiur Blodgett Filmlerinde
- Optik Kayıt Araçlarında
- Elektroluminesans
- Potansiyel Optik Boyalar
- DVD-R (Digital Versatile Disc-Recordable)

Son yıllarda subftalosiyanınların organik güneş pillerinde kullanıldığı birçok değerli araştırma yapılmıştır. Zira subftalosiyanınlar görünür bölgede güçlü absorpsiyonlarından ve kimyasal özelliklerinin uygulama amacına göre çeşitlendirilebilmesinden dolayı organik güneş pillerinde hem akseptör hem de donör molekülü olarak kullanılabilirler [35]. Subftalosiyanınların organik güneş pillerinden düzlemsel çift katmanlı hetero-eklem güneş pillerinde kullanıldığı öncü çalışmalarından birisi Thompson ve Forrest grubu tarafından 2006 yılında yapılmıştır [36]. Bu çalışmada subftalosiyanının molekülünün donör, fulerenin ise akseptör olarak kullanıldığı katmanlı heteroeklem güneş pili yapılmıştır. (Şekil 2.15 a)

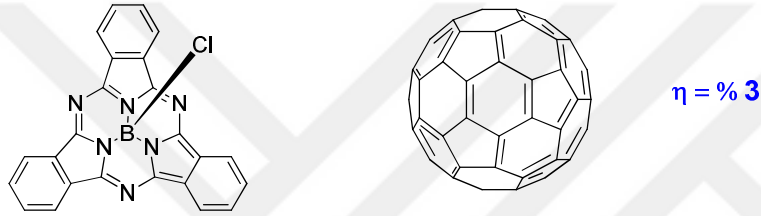


**Şekil 2.15a.** Hetero-eklem güneş pillerinde başarılı şekilde kullanılan SubPc ve Fuleren molekülü (Thompson ve Forrest grubu).

Referans alınan CuPc/C<sub>60</sub> molekülü yerine aynı şartlarda hazırlanan SubPc/C<sub>60</sub> molekülü kullanıldığında, akseptörün LUMO'su ile donörün HOMO'su arasındaki

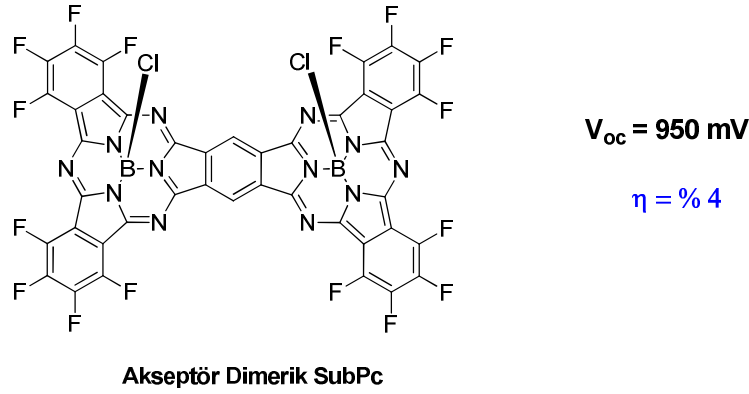
fark ( $I_g$ ) yaklaşık 400 meV artmış ve bununla birlikte  $J_{sc}$  değerinde az da olsa bir artış gözlenmiştir. Bunun sonucu olarak da açık devre gerilimi referans moleküle göre 2 kat artış göstererek ( $V_{oc}= 0.97 V$ ) pil verimini yaklaşık iki kat arttırmıştır ( % 2.1). Diğer taraftan bu çalışma ile organik güneş pillerinde açık devre gerilimini etkileyen en önemli faktörün  $I_g$  değeri olduğu düşüncesi ağırlık kazanmaya başlamıştır.

Gommans ve arkadaşları tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise yine subftalosiyanın-fuleren donör-akseptör sisteminin kullanıldığı küçük molekül temelli organik güneş pillinden oldukça yüksek bir değer olan %3 verim elde edilmiştir. [37]. (Şekil 2.15 b)



**Şekil 2.15b.** Küçük molekül temelli organik güneş pillerinde kullanılan SubPc ve Fuleren molekülü. (Gommans ve grubu)

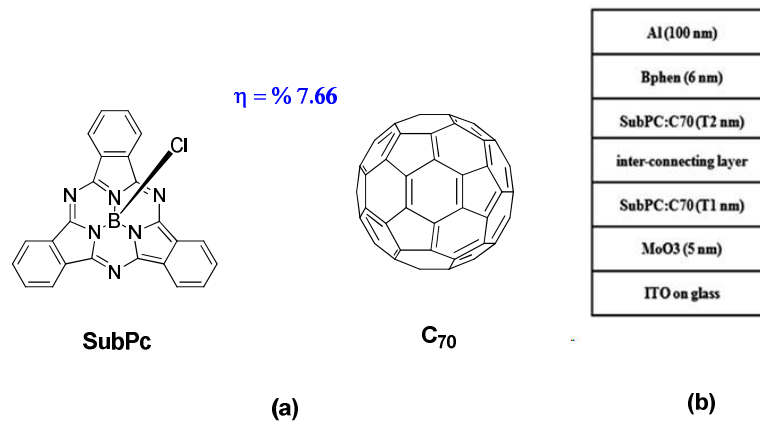
Organik güneş pili uygulamalarında donör molekül çeşitliliği fazla iken akseptör olarak genellikle fuleren ve türevleri kullanılmaktadır. MPC'lerin periferik konumda flor içerdiği zaman akseptör olarak davranış gösterdiği bilinmektedir. Bu düşünceden yola çıkarak yapılan oldukça ilginç olan diğer bir çalışma ise subftalosiyanın dimerlerin akseptör molekül olarak kullanıldığı güneş pilleridir [38]. Bu güneş pillerinde flor içeren dimerik subftalosiyanın türevi akseptör olarak en çok tercih edilen fuleren yerine kullanılmıştır. (Şekil 2.15 c)



**Şekil 2.15 c.** Organik güneş pillerinde akseptör olarak başarılı şekilde kullanılmış dimerik SubPc molekülü ve elde edilen verim.

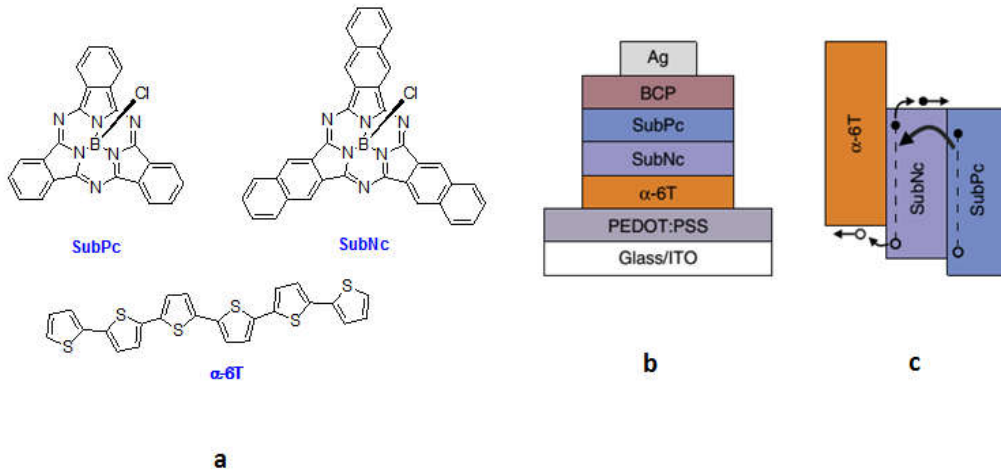
Donör molekül olarak diğer bir subftalosiyanın türevinin kullanıldığı, diğer bir ifade ile güneş pilinde kullanılan aktif materyalinin tamamının yani donör ve akseptörün subftalosiyanın olduğu güneş pilinden % 4 verim elde edilmiştir. Bu çalışma subftalosiyanın hem donör hem de akseptör olarak kullanıldığı uygulamalara örnek teşkil etmekle birlikte subftalosiyanın akseptör molekül olarak en yaygın kullanılan fuleren molekülüne bir alternatif olabileceği düşüncesi ortaya çıkmıştır.

Bununla beraber SubPc donör ve  $C_{70}$  akseptör olarak kullanıldığı tandem güneş pillerinde %7.66 verim elde edilmiştir [39]. (**Şekil 2.15 d**)



**Şekil 2.15 d.** Tandem güneş pillerinde başarılı şekilde kullanılmış (a) SubPc ve  $C_{70}$  molekülü ve (b) pilin şematik diyagramı

Subftalosiyanınlerin akseptör olarak kullanıldığı diğer ilginç bir çalışma ise 2014 yılında Kjell Cnops ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [40]. Bu çalışmada akseptör olarak subftalosiyanın ve bor subnaptftalosiyanın (SubNc), donör olarak da tiyofen türevi ( $\alpha$ -6T) kullanılmıştır. Akseptör olarak sırası ile SubPc ve SubNc, donör olarak  $\alpha$ -6T'nin kullanıldığı tek katmanlı güneş pillerinde elde edilen Voc değerleri (1.09 V ve 0.94 V) referans molekül olan  $C_{60}/\alpha$ -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) pil verimleri elde edilmiştir. Bu değerler referans molekül olan  $C_{60} / \alpha$ -6T 'den elde edilen pil verimine (% 1.03) nazaran 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 nedeni uygun pil dizaynıdır (Şekil2.15 e).



Şekil 2.15 e. Kjell Cnops ve arkadaşları tarafından kullanılan (a) SubPc, SubNc ve  $\alpha$ -6 T moleküllerinin yapısı, (b) pil yapısının şematik gösterimi, (c) aktif tabakaların iki basamaklı enerji seviye diyagramı

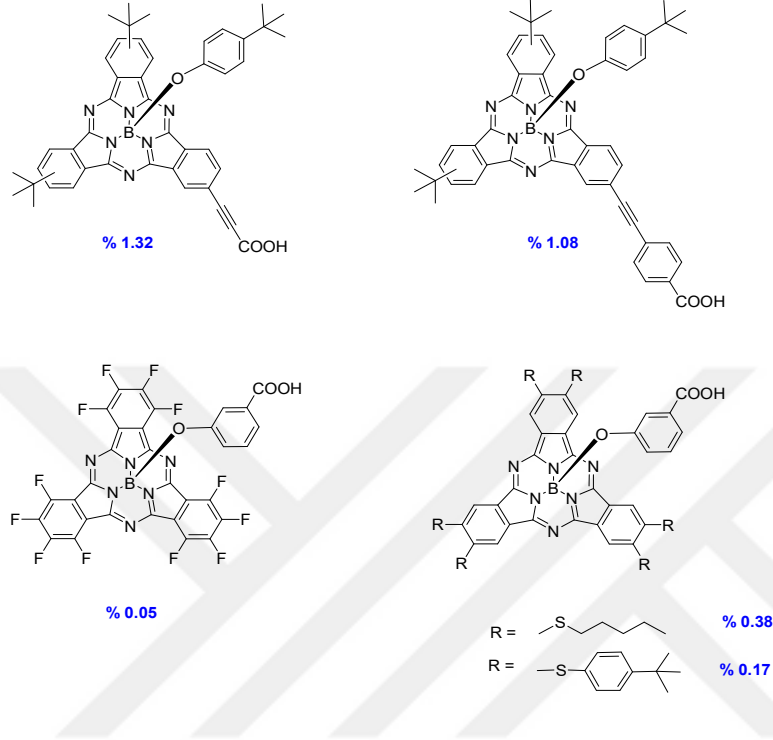
Tek tabakalı SubNc/ $\alpha$ -6T sistemindeki SubNc tabaka kalınlığı düşürülmüş ve bunun yerine SubPc tabakası eklenerek maksimum absorpsiyon sağlanmıştır. Ayrıca ilave SubPc tabaka ile donör akseptör ara yüzeyi artırılarak, bu tip güneş pillerindeki en büyük sorun olan donör akseptör ara yüzeyindeki yük kaybı azaltılmış ve buna bağlı olarak da yüksek fotoakım değeri elde edilmiştir. Kullanılan iki akseptörün LUMO seviyeleri birbiri ile yakın olduğu için  $V_{oc}$  değerinde düşme gözlenmemiştir. Bu iki parametredeki ciddi artış, verimi de etkileyerek oldukça iyi bir sonuç elde edilmiştir (**Şekil 2.15 e**). Bu çalışmanın en dikkat çekici yanı pil dizaynının verim üzerinde ne kadar önemli olduğudur. Bahsedilen güneş pili çalışmalarında subftalosiyenin kullanıldığı ince filmler genellikle vakumlu kaplama yöntemi ile elde edilmiştir.

Yukarıda da bahsedildiği üzere güneş ışığını soğuran organik moleküller olarak subftalosiyeninler, üstün özelliklerinden dolayı son yıllarda özellikle birçok opto-elektronik araştırmaya konu olmuştur. Düzlemsel çift katmanlı güneş pillerinde, subftalosiyenin ışık soğurucu molekül olarak kullanıldığı birçok başarılı çalışma yapılmış ve bu pillerde subftalosiyeninler ile dikkat çekici sonuçlar elde edilmiştir. Fakat bugüne kadar subftalosiyeninlerin boya temelli güneş pillerinde kullanıldığı bir tek araştırma yapılmıştır [2].

Subftalosiyeninler, özellikle de fonksiyonel gruplar içeren subftalosiyeninler genel organik çözenlerde iyi bir çözünürlüğe sahiptir. Bu yüzden çözelti tekniği ile hazırlanan güneş pillerinde de birçok subftalosiyenin türevleri ışık absorblayıcı olarak kullanılmıştır. Subftalosiyeninler, organik güneş pilleri için ideal donör ve/veya akseptör moleküller olmasına rağmen günümüze kadar subftalosiyeninlerin boya temelli güneş pillerinde kullanıldığı sadece bir çalışma yayınlanmıştır [2]. Bu çalışmada aksiyal ve periferel konumda karboksilik asit içeren subftalosiyeninler sentezlenmiş ve bu moleküller boya temelli güneş pillerinde kullanılmıştır (**Şekil 2.16**). Aksiyal pozisyonunda karboksil içeren subftalosiyenin türevlerinden nispeten daha düşük verim elde edilmiştir. Bunun sebebi ise merkezdeki bor atomunun aksiyal pozisyonunda bulunan karboksil asit ile yarı iletken olarak kullanılan  $TiO_2$  arasında gerçekleşmesi gereken elektronik etkileşimin engellemesinden dolayı yeterli ve gerekli elektron transferinin sağlanamamış olmasıdır. Periferel konumda karboksil



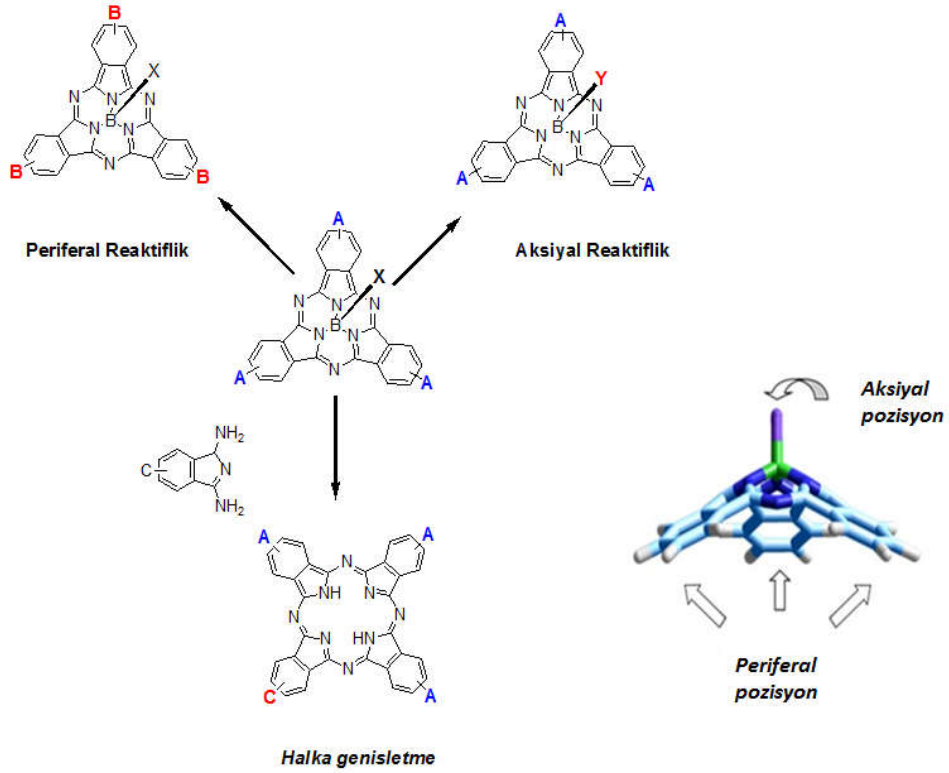
grubu içeren *tert*-butil-subftalosiyenin molekülleri ise % 1.3 verim vererek subftalosiyeninlerin diğer organik güneş pillerinde olduğu gibi boya temelli güneş pilleri için gelecek vaad eden uygun fotosensörler olduğunu göstermiştir.



**Şekil 2.16.** Boya temelli güneş pillerinde başarılı şekilde kullanılmış subftalosiyeninlerin moleküllerinin yapısı.

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

- Aksiyal reaktivite; B-X bağı üzerinden nükleofilik yer değiştirme reaksiyonlarına karşı etkindir.
- Periferik reaktivite; periferik grubun aromatik karbon atomu ile reaksiyonu üzerinden yürür.
- Halka genişleme reaksiyonu; imin türü reaksiyondur (**Şekil 2.17**).



Şekil 2.17. Subftalosiyenin kimyasal reaktivitesinin olduğu konumlar.

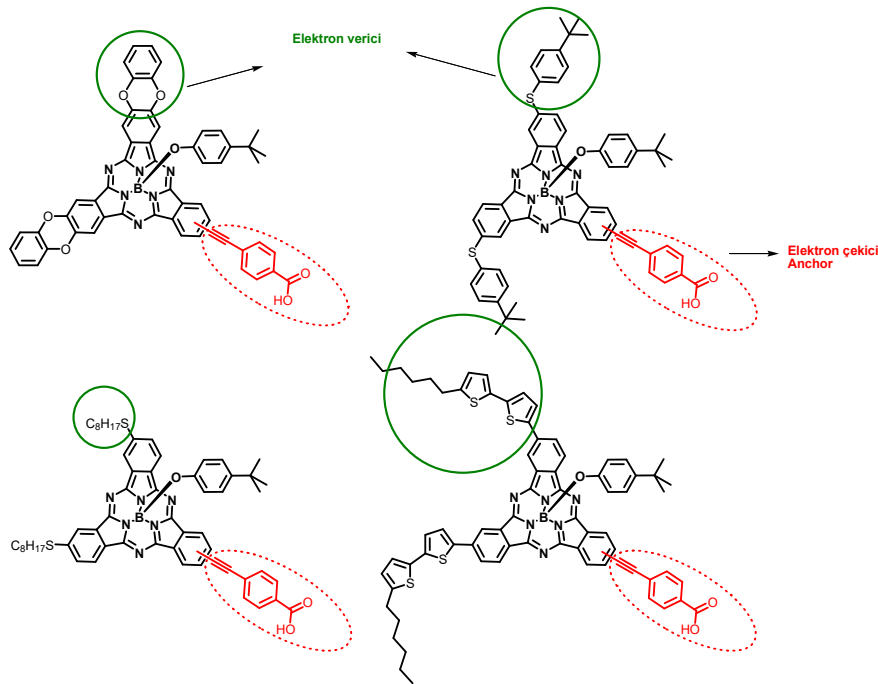
Üç koordinasyona sahip bor bileşiği, bor atomuna bağlı olan halojenin yer değiştirdiği nükleofilik yer değiştirme reaksiyonlarına oldukça yatkındır. Sonuç olarak fenol gibi nükleofillerin yer değiştirme reaksiyonu ile subftalosiyenin aksiyal konumuna bağlanması, hem molekülün saflandırılmasını kolaylaştırır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

### 2.3. TEZİN AMACI

Literatürde subftalosiyenin boya temelli güneş pillerinde fotosensör olarak kullanıldığı yeterli çalışma bulunmamaktadır. Bu alanda şimdiye kadar sadece bir tek bilimsel çalışma yapılmış olup periferal konumda karboksilik asit içeren subftalosiyenler ile % 1.3 güneş pili verimi elde edilmiştir [2]. Bu subftalosiyenler periferal konumda tersiyer butil grupları içermektedir.

Boya temelli güneş pillerinin performansı etkileyen en önemli parametrelerden biri kullanılan boyanın ışık absorblama kapasitesidir ki geniş dalga boyu aralığında ışık absorblama kapasitesi, akımı arttırarak güneş pilinin verimini yükseltmektedir. Bu amaçla tez çalışmamızın en önemli amacı ışık absorblama kapasitesi yüksek olan, organik çözenlerde iyi çözünürlüğe sahip subftalosiyenin türevlerinin sentezlenmesidir. Bu amaç için farklı kuvvetteki elektron verici karaktere sahip alifatik ve aromatik substituent (tiyol, tiyofen, dioksan gibi) içeren subftalosiyenin türevlerinin sentezlenmesi planlanmıştır. Elektron donör substituentler ile yapılacak kimyasal modifikasyonlar ile moleküllerin çözünürlüğünün artması, ışık absorpsiyonunun daha uzun dalga boyuna kayması ve HOMO-LUMO enerji seviyesinin değiştirilerek etkili elektron transferinin sağlanması amaçlanmaktadır.

Bu amaçlar için öncelikle farklı ftalonitril türevleri sentezlenerek yapıları aydınlatılacak ve subftalosiyeninlerin hazırlanmasında başlangıç materyalleri olarak kullanılacaktır. Sentezlenen yeni bileşiklerin yapıları ve saflık dereceleri çeşitli spektral tekniklerle ortaya çıkarılacaktır. Çalışmanın uygulama aşamasında ise elde edilen subftalosiyenin türevleri boya temelli güneş pillerinde fotosensör olarak kullanılacak ve pil performansları incelenecektir.



Şekil 2.18. Tez çalışmasında sentezlenen subftalosiyenin türevleri

## 2.4.TEZİN ÖNEMİ

Fotovoltaik uygulamalar arasında boya temelli güneş pilleri ve yığın hetero-eklemlili güneş pillerinde şimdiye kadar çok önemli başarılar elde edilmesine rağmen, organik güneş pilleri halen ticari silikon temelli güneş pillerinin verimini yakalayamamıştır. Bu durum organik güneş pillerinde verimin artırılması için yeni moleküllerin tasarlanmasına ve sentezlenmesine halen ihtiyaç duyulduğunu göstermektedir. Literatürde, birçok subftalosiyenin molekülü düzlemsel çift katmanlı güneş pillerinde donör veya akseptör ışık soğurucu molekül olarak kullanılmış ve bu alanda birçok bilimsel araştırma yapılarak önemli başarılar elde edilmiştir. Fakat günümüze kadar subftalosiyeninlerin boya temelli güneş pillerinde fotosensör olarak kullanıldığı sadece bir çalışma yapılmıştır [2]. Bu çalışma, subftalosiyeninlerin boya temelli güneş pilleri için de uygun fotosensörler olduğunu gösterirken, molekülün absorpsiyon kapasitesinin artırılması durumunda güneş pili verimini etkileyen en önemli parametrelerden biri olan kısa devre akım değerinin de arttırılabileceğini ve böylece toplam pil veriminin arttırılabileceğinin sinyallerini vermiştir. Organik güneş pillerinin verimi birçok parametreye bağlı olmasına rağmen bunların içerisinde pil verimini etkileyen en önemli faktör kullanılan organik boyadır. Birçok bilimsel araştırma göstermiştir ki verimi kısıtlayan en önemli etken kullanılan boyanın ışık soğurma kabiliyetidir. Subftalosiyeninler fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından birçok organik moleküle üstünlük sağlamakla beraber, moleküler yapısının uygulama alanına göre kimyasal çeşitliliğe olanak sağlaması ve farklı gruplar içeren subftalosiyeninlerin boya temelli güneş pillerinde şimdiye kadar kullanılmamış olması literatürde bir eksiklik olarak göze çarpmaktadır. Bu bağlamda, tez çalışmamızın bu açığın kapatılması ve subftalosiyeninlerin başta boya temelli güneş pillerinde kullanılarak pil veriminin artırılması yanında bilimsel araştırma ve projelerin de önünün açılması hedeflenmiştir. Bu tez çalışmasında, subftalosiyeninlerin daha önce de belirtilen dikkat çekici özellikleri ve güneş pillerinde kullanılabilecek ideal moleküller olabileceği göz önüne alınmış, karboksil grubu gibi farklı fonksiyonel gruplar içeren subftalosiyeninlerin boya temelli güneş pillerinde kullanılmıştır. Dolayısı ile bu çalışmanın literatüre sağlayacağı katkının önemi büyüktür.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. MATERYAL

##### 3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Bütün kimyasallar Sigma-Aldrich'den satın alındı ve daha fazla saflaştırılmadan kullanıldı. Kolon kromatografisinde Merck-60 marka (230-400 mesh, 60 Å) silika jel, TLC içinde alüminyum kâğıt üzerine kaplanmış silika jel 60 F254 (E.Merck) kullanıldı.

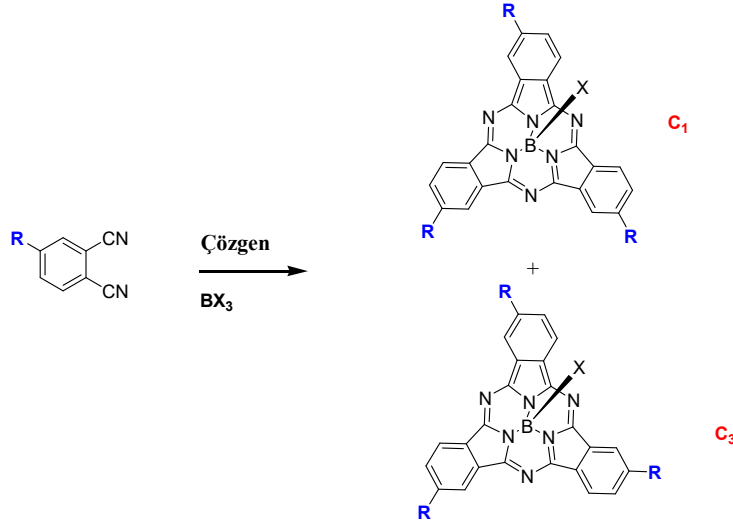
##### 3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Sentezlenen moleküllerin IR analizleri Perkin Elmer Spectrum BX, FTIR spektrofotometre ile NMR analizleri ise Varian AS 400 Mercury, <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz) ile oda sıcaklığında (298°K) yapıldı. Maddelerin spektrofotometrik özellikleri, Specord500 UV-VIS Spektrofotometre ile incelendi. MALDI-TOF kütle analizleri MALDI TOF/TOF MS System (Bruker Daltonics), 21 keV,100 Hz ve matrix olarak THF içerisinde hazırlanan 0.1 M'lık all-trans retinoik asit (ATRA) ile yapıldı.

#### 3.2. YÖNTEM

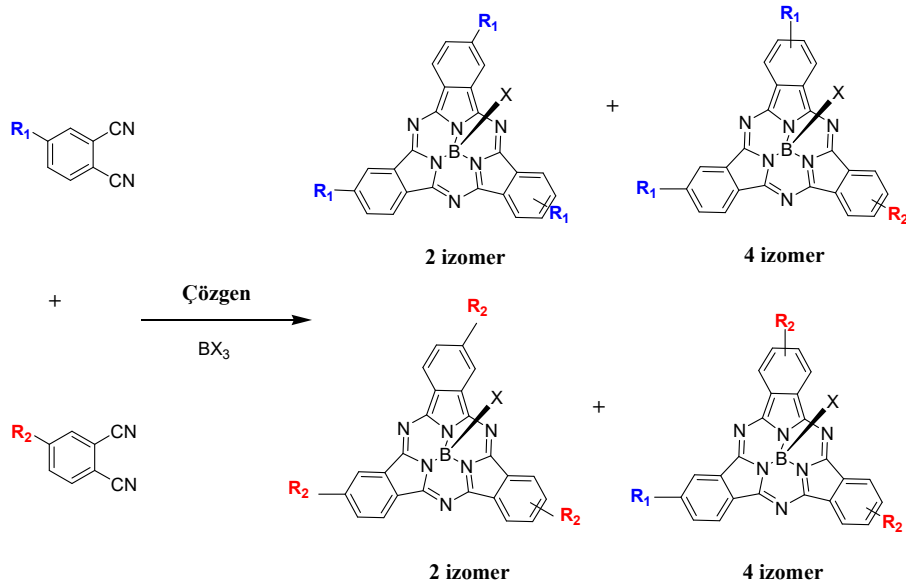
##### 3.2.1. Subftalosiyenin Türevlerinin Sentezi

Subftalosiyeninler, bor halojenür (BX<sub>3</sub>) varlığında, p-ksilen gibi yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde ftalonitrillerin siklotrimerizasyonu ile oluşur [41]. Değişik bor türevlerinin içerisinde en iyi sonuç veren ve dolayısı ile en çok kullanılan BCl<sub>3</sub>'dür. Başlangıç maddesi olarak mono substituent içeren ftalonitril kullanıldığında A<sub>3</sub> formunda simetrik subftalosiyenin elde edilir. Elde edilen bu simetrik subftalosiyenin C<sub>1</sub> ve C<sub>3</sub> regioizomer karışımından oluşmaktadır. (Şekil 3.1)



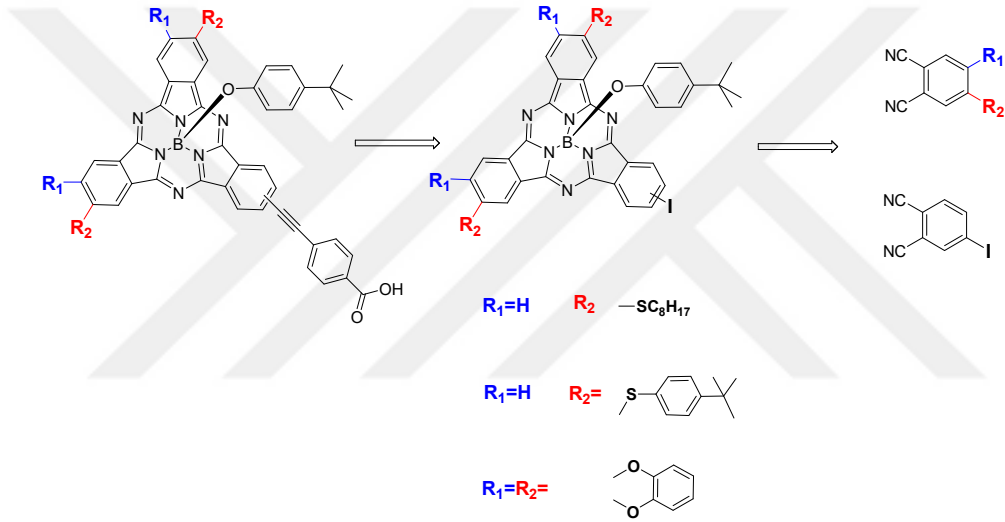
**Şekil 3.1.** Simetrik mono substitüentli subftalosiyanın sentezi, C<sub>1</sub> ve C<sub>3</sub> regioizomerlerin moleküler yapısı.

Eğer iki farklı ftalonitril başlangıç maddesi olarak kullanılırsa, siklotrimerizasyonu sonucu 4 farklı simetrik ve asimetric subftalosiyanın (A<sub>3</sub>, A<sub>2</sub>B, AB<sub>2</sub> ve B<sub>3</sub>) içeren karışım elde edilir (**Şekil 3.2**). Bu karışım içerisinde istenilen asimetric molekülün verimi kullanılan ftalonitrillerin stokiyometrik oranına bağlıdır. Ftalosiyaninlerden farklı olarak subftalosiyaninlerin agregasyon göstermemesi, kolon kromatografisi ile saflandırmada ftalosiyaninlere göre kolaylık sağlamaktadır.



**Şekil 3.2** Asimetric subftalosiyanın sentezi ve elde edilen 4 farklı simetrik ve asimetric subftalosiyanın (A<sub>3</sub>, A<sub>2</sub>B, AB<sub>2</sub> ve B<sub>3</sub>) moleküler yapısı.

Bu tez çalışmasında periferel konumda karboksil grubu içeren farklı subftalosiyeninler sentezlenmiştir. Periferel konumda karboksil asit içeren subftalosiyeninler için ilk aşama, asit bağlanması planlanan, iyot gibi bir halojen grup içeren asimetrik SubPc'lerin sentezidir [2]. İkinci aşama ise elde edilen bu asimetrik SubPc'lerin uygun asit türevleri ile paladyum katalizli eşleşme (Sonagashira, Suzuki gibi) reaksiyonu şartları altında reaksiyona sokulup hedeflenen moleküllerin elde edilmesidir.

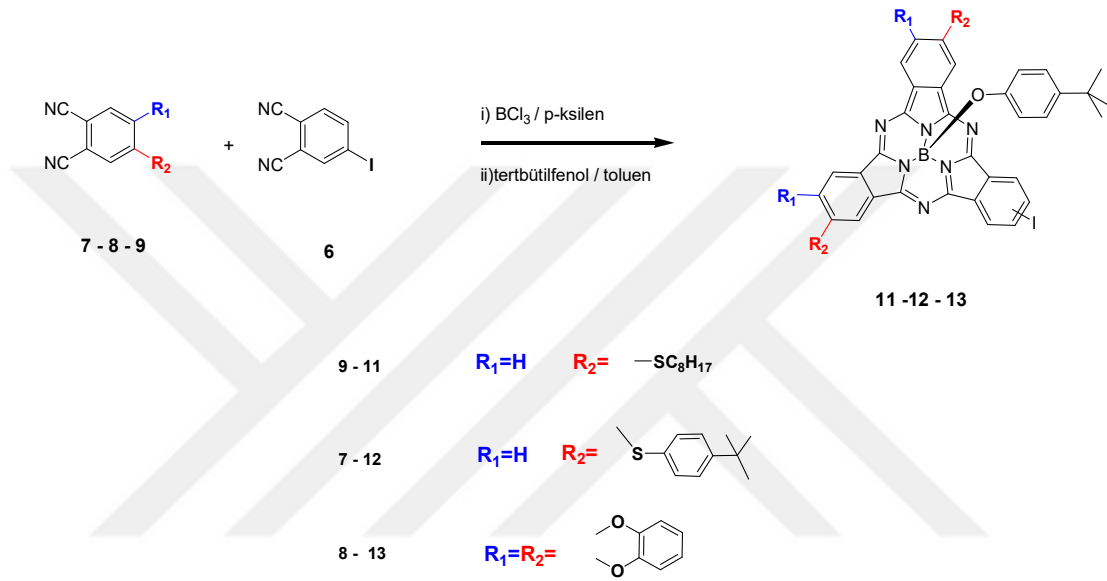


Şekil 3.3 Sentez Stratejisi

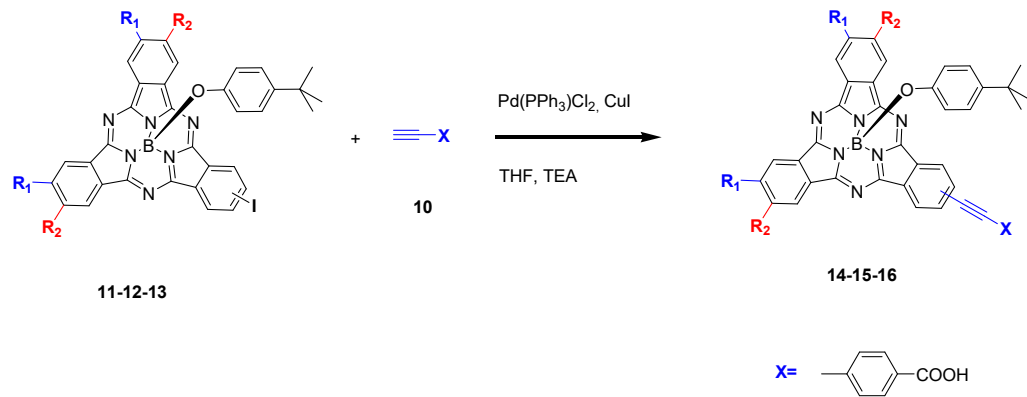
Bu amaç için öncelikle, farklı gruplar içeren iki ftalonitril türevi BCl<sub>3</sub> ile reaksiyona sokularak aksiyal konumda Cl içeren subftalosiyenin karışımı elde edilmiştir. Ancak bu ürün izole edilmeden aksiyal konumdaki Cl atomu tersiyer butilfenol ile nükleofilik yer değiştirme reaksiyonuna tabi tutularak aksiyal konumda tersiyer butil fenol içeren subftalosiyenin karışımı elde edilmiş ve sonra saflandırma işlemine geçilmiştir (Şekil 3.3). Literatür kısmında belirtildiği gibi, subftalosiyeninlerin aksiyal konumdan bir alkol türevi ile yer değiştirmesi kolon kromatografisinde saflandırma işlemi kolaylaştırırken molekülün kararlılığını da arttırmaktadır. İstenilen iyot içeren asimetrik subftalosiyenin molekülü saflandırılıp

karışımdan izole edildikten sonra ikinci aşamaya geçilmiştir. Reaksiyonun ikinci aşamasında iyot içeren asimetrik subftalosiyanınler fonksiyonel gruplar içeren karboksilik asit türevleri ile paladyum katalizli eşleşme, Sonagashira, reaksiyonu şartları altında reaksiyona sokularak istenen moleküller elde edilmiştir. (Şekil 3.4)

Elde edilen bütün bileşiklerin kimyasal yapıları ve saflık dereceleri,  $^1\text{H-NMR}$ , IR, UV-Vis absorpsiyon ve MALDI-TOF analizleri ile tespit edilmiştir.



Şekil 3.4 (a) Çalışmamızın Birinci Aşama Sentez Metodu.



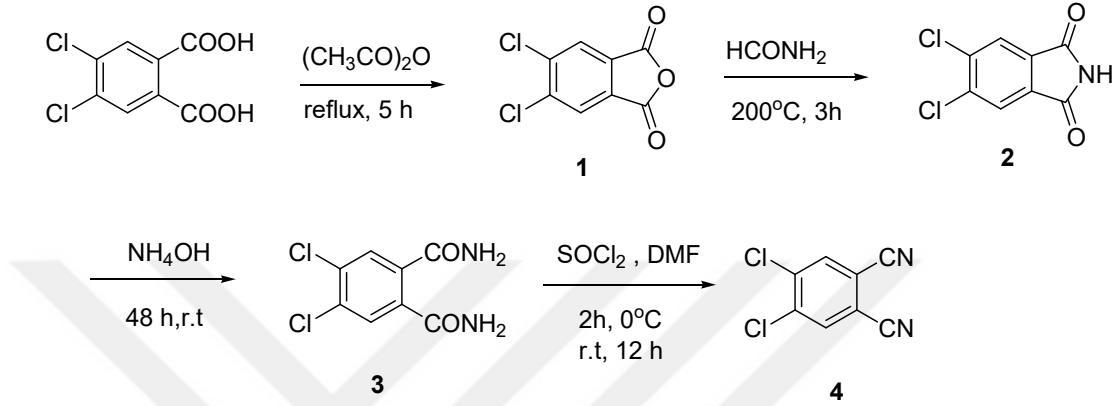
Şekil 3.4 (b) Çalışmamızın İkinci Aşama Sentez Metodu



### 3.2.1.1. Subftalosiyanın Sentezinde Kullanılan Başlangıç Maddelerinin Sentezi

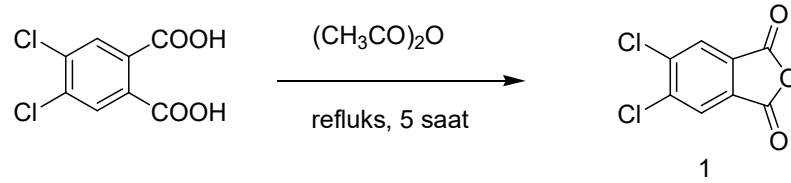
4,5-Dikloro ftalonitril Sentezi ;

(a) 4,5 dikloro ftalonitril (5) literatürde belirtilen prosedüre göre sentezlenmiştir [42].



Şekil 3.5.4,5-Dikloro Ftalonitril Sentezi

4 5- Dikloro Ftalikanhidrit (1);

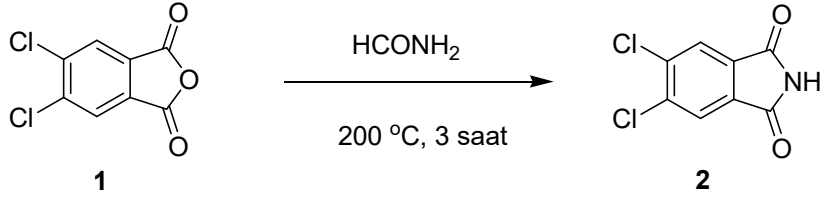


Şekil 3.6.4,5-Dikloro ftalikanhidrit Sentezi

Asetik anhidrit (2.5 mL) ve 4,5-dikloro ftalik asit (1.5 g, 6.4 mmol) geri soğutucu altında 165 °C sıcaklıkta ve 5 saat boyunca karışmaya bırakıldı. 5 saat sonra fazla asetik asit ortamdan vakum distilasyonu ile uzaklaştırıldı. 30 mL petrol eteri eklenerek oda sıcaklığında 12 saat karışmaya bırakıldı. 12 saatin sonunda madde petrol eteri ile yıkandı ve süzüldü. Bej renkli 4 5- dikloro ftalik asit (1.24 g, 5.7mmol) % 89 verim ile elde edildi.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ (ppm) = 8.1 (s, 2H)

### 4, 5-Dikloroftalimid (2) ;

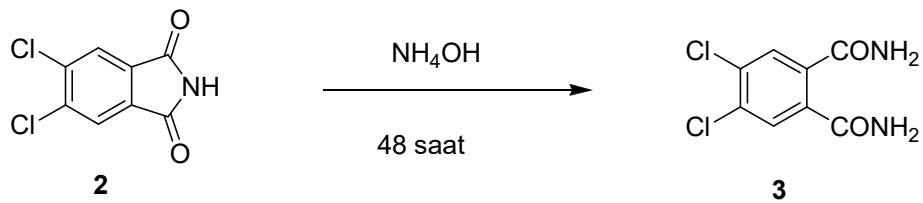


### Şekil 3.7. 4, 5-Dikloroftalimid Sentezi

4,5-dikloroftalik anhidrit (2) (1.24 g, 5.7 mmol) ve formamit (3 mL) karışımı 200 °C sıcaklıkta 3 saat karışmaya bırakıldı. 3 saat sonunda, karışım oda sıcaklığına soğutuldu ve oluşan katı su ile yıkanarak süzülde. Bej renkli 4, 5-dikloroftalimid (1.21 g, 5.6 mmol) % 98 verim ile elde edildi.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 8.1 (s, 2H).

### 4, 5-Dikloroftalamid (3);



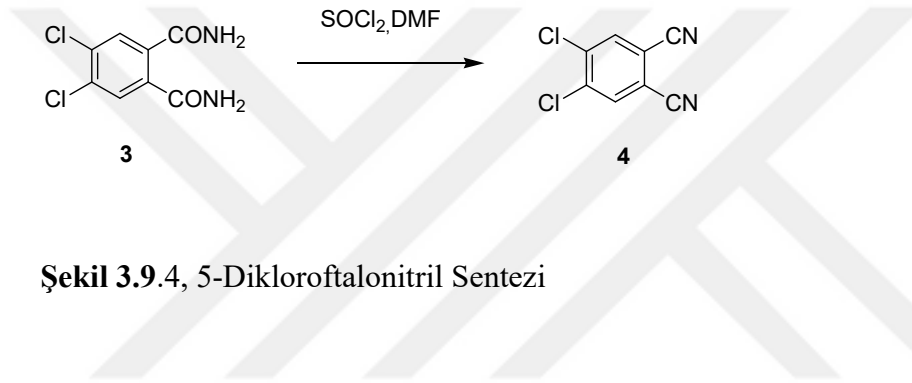
### Şekil 3.8. 4, 5-Dikloroftalamid Sentezi

4, 5-Dikloroftalimid (3) (1.21 g, 5.6mmol) ve 25 % amonyum hidroksit solüsyonu (18 mL) oda sıcaklığında 24 saat karışmaya bırakıldı. 24 saat sonra, % 33 amonyum hidroksit solüsyonu (8 mL) daha eklenerek yine oda sıcaklığında ve 24

saat karışmaya bırakıldı. Elde edilen beyaz katı su ile yıkanarak süzülde. 4, 5-dikloroftalamid (828 mg, 3.55 mmol) % 63 verimle elde edildi.

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.9 (s, br, 2H,  $NH_2$ ), 7.7 (s, 2H, H-3, H-6), 7.4 (s, br, 2H,  $NH_2$ ).

4, 5-Dikloroftalonitril (**4**);



Şekil 3.9.4, 5-Dikloroftalonitril Sentezi

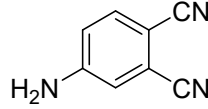
Tiyonül klorür (3 mL) ve kuru DMF (6 mL) solüsyonu 0 °C’de ve argon atmosferi altında 2 saat karışmaya bırakıldı. 2 saatin sonunda 4, 5-dikloroftalamid (**3**) (828 mg, 3.55 mmol) bu karışıma eklendi ve oda sıcaklığında 12 saat karışmaya devam etti. 12 saat sonra reaksiyon karışımı 100 mL buz içine döküldü ve 10-15 dakika daha karışmaya bırakıldı. Oluşan katı su ile yıkanarak süzülde, kurutuldu ve metanol ile kristallendirildi. 4,5-dikloroftalonitril bej renkli katı halinde (559.5 mg, 2.84 mmol) % 80 verimle elde edildi.

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.9 (s, 2H).

4-İyodo ftalonitril Sentezi ;

(b) 4-iyodo ftalonitril(6) literatürde belirtilen prosedüre göre sentezlenmiştir. [43].

4-amino ftalonitril (5) <sup>43a</sup> ;

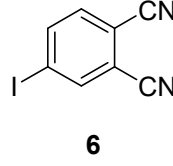


5

MeOH (45 mL) ve konsantre HCl (9.6 mL) karışımına, 4-nitro ftalonitril (2g, 11.5 mmol) eklendi. 90 ° C sıcaklıkta, geri soğutucu ve argon atmosferi altında karışmaya bırakıldı. Bir süre sonra karışım homojen bir hal alınca 2.2 g demir tozu dikkatli şekilde parça parça reaksiyon karışımına 1 saat içinde eklendi. İlk başlarda açık sarı renkli madde gitgide koyu kahverengi bir renk aldı. 1 saatin sonunda demir tozu ekleme işlemi bitince, 1 saat daha aynı şartlarda reaksiyonda kaldı. Bu süre sonunda reaksiyon sonlandırıldı ve oda sıcaklığına inmesi beklendi. Yeterince soğuyan karışıma soğuk su (60 mL) eklendi. Oluşan sarı-yeşil renkli katı su ile yıkanarak süzülde, kurumaya bırakıldı. Son aşama olarak da tolüen ile kristallendirildi. % 78 verimle (1.3 g, 9 mmol) bej renkli iğnemsiz kristal formunda saf madde elde edildi.

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.6 (d, J = 8.7 Hz, 1H, H-6), 7.0 (d, J = 2.5 Hz, 1H; H-3), 6.8 (dd, J = 8.7, 2.5 Hz, 1H; H-5), 6.7 (br. s, 2H; NH<sub>2</sub>).

4-iyodo ftalonitril (**6**)<sup>43 b</sup>;



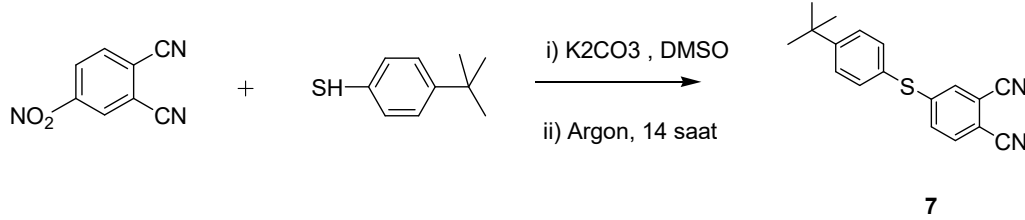
4-amino ftalonitril (**5**) (1g, 7 mmol) ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2.5 M (2mL) karışımı -10 °C sıcaklıkta karışmaya bırakıldı. Birkaç dakika sonra karışıma 3 mL su ve NaNO<sub>2</sub> (538 mg, 7.8 mmol) ile hazırlanan doymuş solüsyon yavaş yavaş eklendi. İlk başlarda bej renkli karışım gitgide açık sarı ve homojen bir hal aldı. Ekleme işlemi bittikten sonra 0 °C sıcaklıkta 30 dakika daha karışmaya bırakıldı.

Bu süre sonunda 8 mL soğuk su ve KI (1.3 g, 7.8 mmol) ile hazırlanan doymuş solüsyon reaksiyon karışımına ilave edildi. Renk kahverengiye döndü. Bu şekilde oda sıcaklığında 45 dakika karışmaya bırakıldı. 45 dakika sonunda oluşan katı filtrelendi ve su ile yıkandı. Elde edilen katı madde CHCl<sub>3</sub> (200 mL) ile çözüldü, üzerine Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (15 mL) solüsyonu ilave edildi. Su (30mL) ve CHCl<sub>3</sub> ile ekstrakte edildi, MgSO<sub>4</sub> ile fazla su giderildi ve rotary evaporatörde çözümlenip uçuruldu. Elde edilen sarımsı katı CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> kullanılarak silika jel kolon kromatografisinde saflandırıldı. % 55 verimle (987 mg, 3.88 mmol) beyaz renkli saf katı madde elde edildi.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 8.2 (d, J= 1.6 Hz 1H; H-3), 8.1 (dd, J= 8.2 Hz, 1H; H-5), 7.5 (d, J = 8.6, 1H; H-6)

#### 4-(4-*tert*-bütilfeniltiyo) benzen-1,2-dinitril (7) Sentezi

4-(4-*tert*-bütilfeniltiyo) benzen-1,2-dinitril (7) sentezi literatürde verilen yöntemin modifiye edilmesi ile gerçekleştirilmiştir [44].

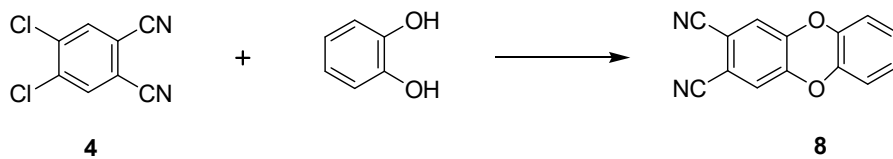


#### Şekil 3.10. 4-(4-*tert*-bütilfeniltiyo)benzen-1,2-dinitril Sentezi

4-nitroftalonitril (1 g, 5.8 mmol), 4-*tert* bütilbenzentiyo (964 mg, 5.8 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.2 g, 8.7 mmol, 1 saat içinde parça parça eklenir) ve 10 mL DMSO oda sıcaklığında argon atmosferinde 14 saat karışmaya bırakıldı. 14 saat sonra fazla çözügen evapore edilerek uzaklaştırıldı. Elde edilen katı diklorometan ve su ile ekstrakte edildi, MgSO<sub>4</sub> ile kurutuldu. Elde edilen sarı katı CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hekzan (1:1) çözügen karışımı kullanılarak silika jel kolon kromatografisinde saflandırıldı. Kurutulduktan sonra hafif yağimsı kalan madde 1 gece 4 °C’de bekletildikten sonra katılaştı. % 55 verimle 938 mg, 3.21 mmol beyaz-yeşil renkli katı saf madde elde edildi.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.2-7.4 (m, 3H), 7.42-7.60 (m, 4H), 1.44 (s, 9H).

#### Dibenzo[b,e][1,4]dioksin-2,3-dikarbonitril (8) Sentezi [45]

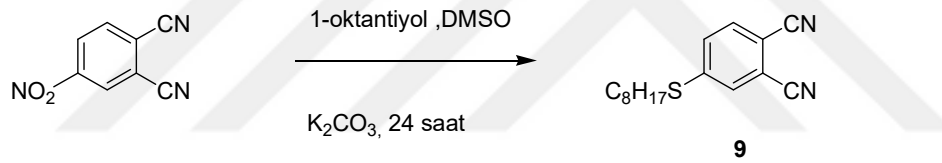


#### Şekil 3.11. Madde ( 8 ) Sentezi

4,5-dikloro ftalonitril (**4**) (600 mg, 3.04 mmol ), 7.5 mL kuru dimetilasetamid,  $K_2CO_3$  (1.25 g, 9.05 mmol) ve pirokatekol (335 mg, 3.05 mmol) reaksiyon balonuna konularak, argon geçirildi Oda sıcaklığında 14 saat karıştıktan sonra  $50\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta 3 saat daha karışmaya bırakıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı soğuk su içine dökülerek oluşan çökelek filtrelenerek toplandı. Toplanan katı  $CH_2Cl_2$ / hekzan (2:1) çözügen karışımı kullanılarak silika jel kolon kromatografisinde saflandırıldı. % 62 verimle 430 mg, 1.84 mmol beyaz –bej renkli saf madde elde edildi.

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm)= 7.19(s,2H), 7.0 (m,2H), 6.9 (m,2H)

#### 4- Tiyooktil ftalonitril (**9**) Sentezi [46]

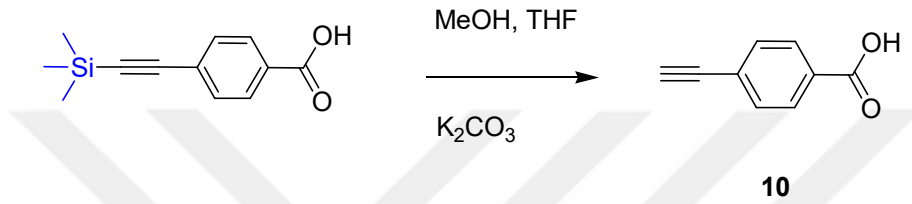


#### Şekil 3.12. 4- Tiyooktil ftalonitril Sentezi

4-nitroftalonitril (3 g, 17.3 mmol) ve 1-oktantiyol (3.6 mL,20.8 mmol) DMSO (10 mL) içinde 10 dakika boyunca karışmaya bırakıldı. Daha sonra  $K_2CO_3$  (2.8 g, 20.8 mmol) 3 saat içinde parça parça eklendi. Ekleme işlemi bittikten sonra oda sıcaklığında bir gece karışmaya bırakıldı. Elde edilen madde  $CH_2Cl_2$  ve % 5 'lik  $K_2CO_3$  çözeltisi ile ekstrakte edildi.  $MgSO_4$  ile fazla su uzaklaştırıldı ve evapore edildi.  $CH_2Cl_2$ /hekzan (2:1) çözügen karışımı kullanılarak silika jel kolon kromatografisinde saflandırıldı. % 85 verimle (4g, 14.7 mmol) bej renkli saf madde elde edildi.

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm)= 7.6 (d,  $J=9$  Hz, 1H), 7.5 (br, s, 1H), 7.4 (dd,  $J=3, 9$  Hz 1H), 2.9 (t,  $J=6$  Hz, 2H), 1.7-1.6 (m, 2H), 1.5-1.4 (m, 2H), 1.38-1.18 (m, 8H), 0.8 (t,  $J=6$ , 3H,  $\text{CH}_3$ )

4-etinil benzoik asit (**10**) [47]



Şekil 3.13. 4-etinil benzoik asit Sentezi

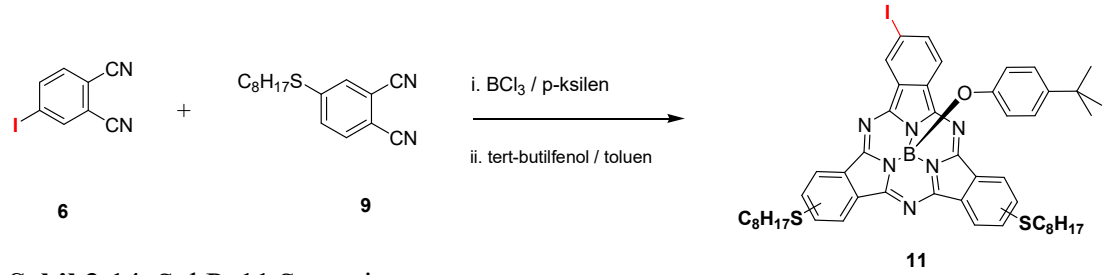
THF (4mL) - MeOH (4mL) karışımına 4-(trimetilsilyl) etinil benzoik asit (100 mg, 0.46 mmol) ve K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (126 mg, 0.91 mmol) eklendi. Karışım oda sıcaklığında 3 saat boyunca karışmaya bırakıldı. 3 saatin sonunda fazla çözügen rotary evaporatörde uçuruldu ve elde edilen madde CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (4:1) çözügen karışımı kullanılarak silika jel kolon kromatografisinde saflandırıldı. % 89 verimle (60 mg, 0,41mmol) bej renkli saf madde elde edildi.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)=7.92 (d,  $J=8.2$ , 2H), 7.53 (d,  $J=8.2$ , 2H), 3.18 (s, 1H)



### 3.2.1.2. Subftalosiyanın Türevlerinin Sentezi

SubPc 11 Sentezi: 4' – tert - butilfenol [(2 – iodo - 9 (10), 16 (17) - di (oktiltiyo) – subftalosiyanın ) ] bor (III) (*regioizomer karışımı*)



**Şekil 3.14.** SubPc11 Sentezi

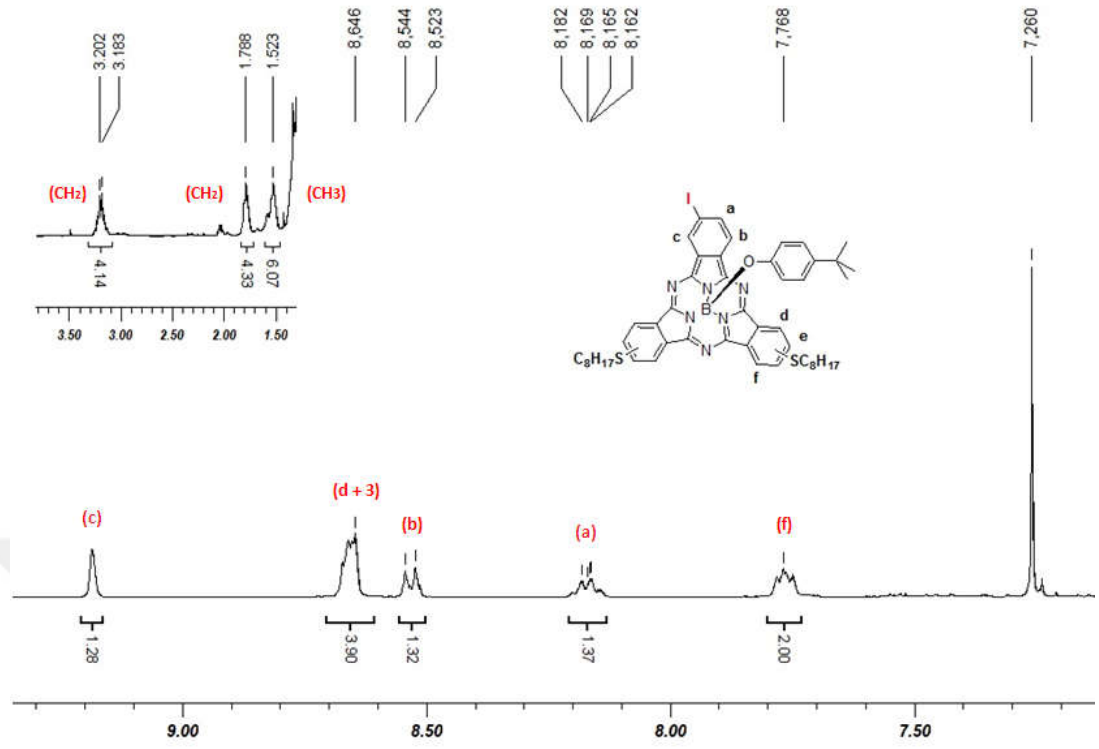
4-iyodoftalonitril (6) (233.7mg, 0.92 mmol), 4- tiyooktil ftalonitril (9) (500 mg, 1.84 mmol) ve BCl<sub>3</sub> (2.76mL, 1 M p-ksilen çözeltisi) argon atmosferi altında 140 °C sıcaklıkta 2 saat reaksiyona sokuldu. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 5 ml tolüen ve 4-tert butilfenol (2.0g, 13.8mmol) eklenerek 120 °C sıcaklıkta bir gece karışmaya bırakıldı. Karışım evapore edildi ve ürün silika jel kolon kromatografisi (hekzan / EtOAc,10:1) ile saflandırıldı. % 22 verimle 200 mg, 0.20 mmol koyu mor renkli saf SubPc 11 elde edildi

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm)=9.18 (s, 1 H), 8.67-8.64 (m, 4H), 8.5 (d, J= 8.4, 1H), 8.1 (d, J= 8, 1H), 7.76 (t, J=8, 2H), 6.7 (d, J= 8.8, 2H), 5.28 (d, J= 7.2, 2H), 3.2-3.1 (m, CH<sub>2</sub>, 4H), 1.8-1.7 (t, J= 7.2, CH<sub>2</sub>, 4H), 1.5-1.4 (t, J= 6, CH<sub>3</sub>, 6H), 1.29-1.25 (m, 20 H), 1.07 (s, 9H).

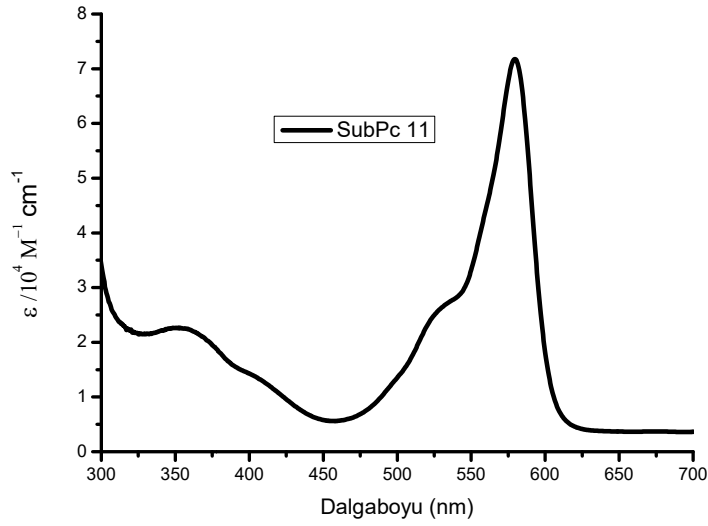
IR (ATR): ν, cm<sup>-1</sup>: 3059, 2921, 2851, 2952, 1602, 1512, 1459, 1255, 1052, 878, 811, 757, 605.

UV - vis (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub>, nm (log ε) : 357(4.35), 525.5 (4.40), 579.5 (4.85).

MALDI (atra): m/z: 958.259 (M<sup>+</sup>).



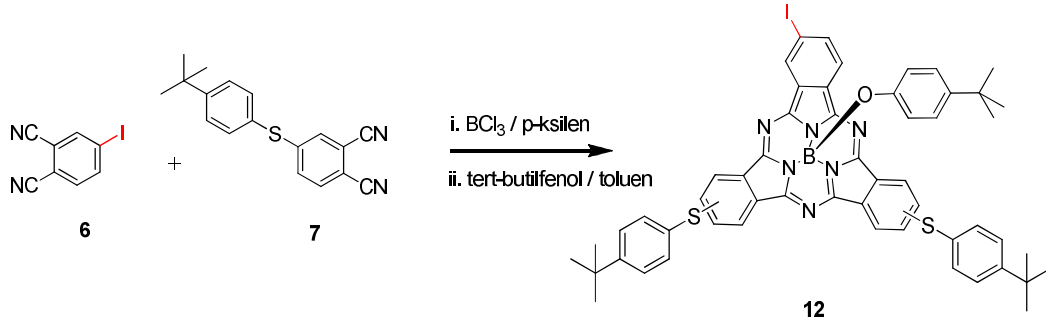
Şekil 3.15. SubPc 11 molekülünün <sup>1</sup>H-NMR spektrumu ( CDCl<sub>3</sub>).



Şekil 3.16. SubPc11 molekülünün CHCl<sub>3</sub> içindeki UV/Vis absorpsiyon spektrumu

(k: 1X10<sup>-5</sup> M) Mak. Abs. 579,5 nm.

**SubPc 12 Sentezi:** 4'-tert - butilfenol [ ( 2-iyodo – 9 (10), 16 (17) - di (4" - tertbutilfeniltiyo) subftalosiyanın ) ] bor (III) (regioizomer karışımı)



### Şekil 3.17. SubPc12 Sentezi

4-iyodoftalonitril (**6**) (217.2 mg, 0.855 mmol), 4-(4-*tert*-butilfeniltiyo)benzen-1,2-dinitril (**7**) (500 mg, 1.71 mmol) ve BCl<sub>3</sub> (2.6 mL, 1 M p-ksilen çözeltisi) argon atmosferi altında 140 °C ‘de 2 saat reaksiyona sokuldu. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 4 ml toluen ve 4-*tert* butilfenol (2.0g, 13.5 mmol) eklenerek reaksiyona 120 °C’de 6 saat devam edildi. Karışım evapore edildi ve ürün silika jel kolon kromatografisi (hekzan / EtOAc, 10:1) ile saflandırıldı. % 31 verimle 270 mg, 0.271 mmol mor-mürdüm renkli saf SubPc **12** elde edildi.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm)=9.18 (s, 1H), 8.66- 8.62 (t, J=7.6,4H),

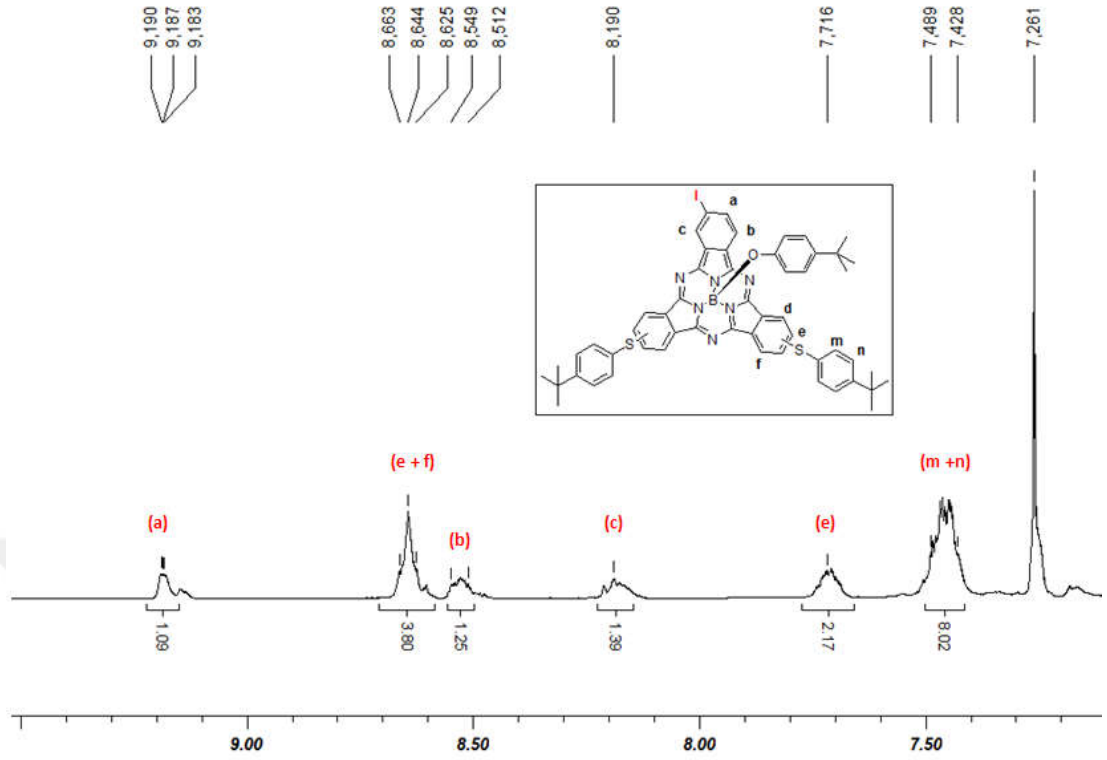
8.54 -8. 51 (m, 1H), 8.19 (m, 1H),7.71 (m,2H) 7.49-7.42 ( m, 8H), 6.74 (d, J=4.8, 2H),5.25(d, J=4.8, 2 H), 1.37(s,18 H), 1.07 (s, 9 H).

IR (ATR): ν, cm<sup>-1</sup>:3063,2957,2923,2854,1602,1513,1459,1256,1177,

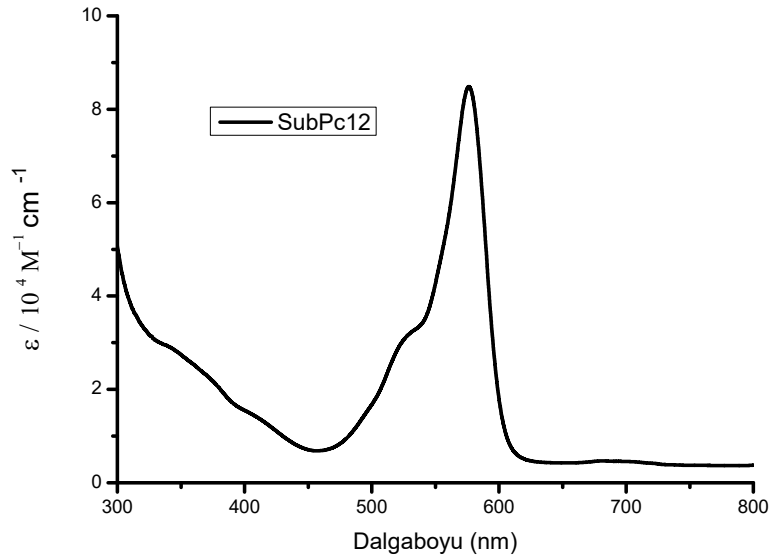
1057, 819,759, 705, 559

UV-vis (CHCl<sub>3</sub>):λ<sub>max</sub>, nm (log ε): 576.5 (4.92),524 (4.48),344 (4.45)

MALDI ( atra ) : m/z: 998.27 (M<sup>+</sup>)

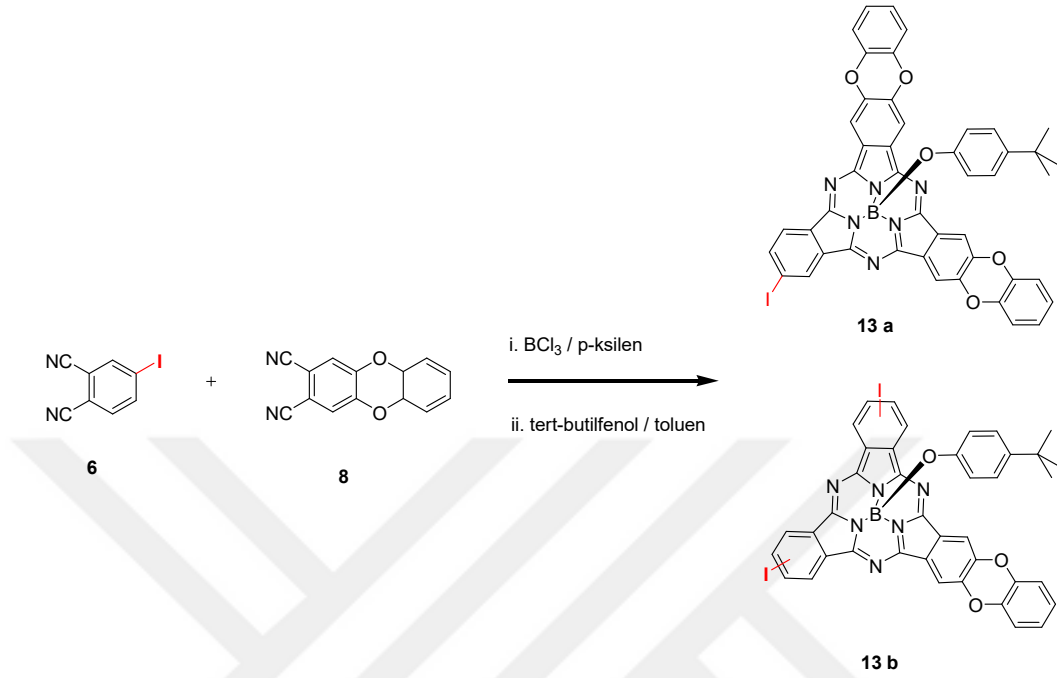


Şekil 3.18. SubPc 12 molekülünün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ).



Şekil 3.19. SubPc 12 molekülünün  $\text{CHCl}_3$  içindeki UV/Vis absorpsiyon spektrumu ( $k: 1 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) Mak. Abs. 576,5 nm.

**SubPc 13 (a) Sentezi:** 4'-tert-butilfenol [2-iyodo-9,10,16,17-di(benzo[1,4]dioksin) -- subftalosiyanın ] bor(III) (regioizomer karışımı)



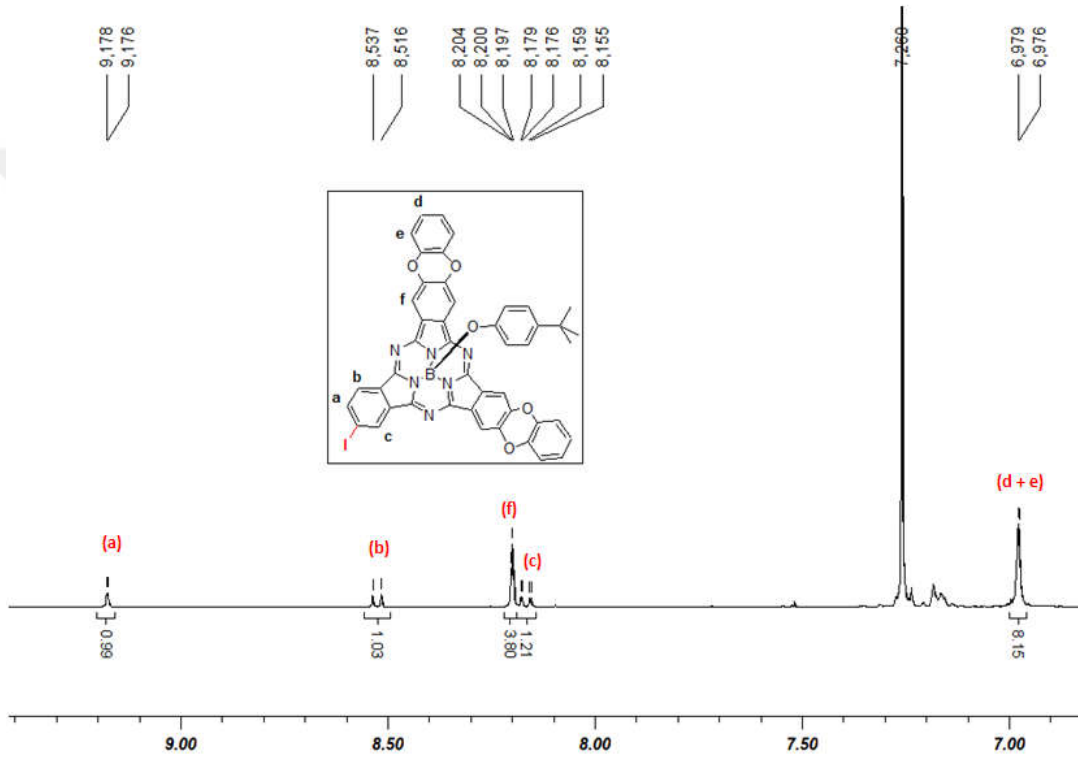
**Şekil 3.20.** SubPc 13 (a) ve 13 (b) Sentezi

4-iyodo ftalonitril (**6**) (108.5 mg, 0.427 mmol ), madde (**8**) (200 mg, 0.854 mmol) ve BCl<sub>3</sub> (1.28 mL, 1 M p-ksilen çözeltisi) argon atmosferi altında 130 °C 'de 2 saat reaksiyona sokuldu. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 4 ml toluen ve 4-tert butilfenol (770 mg, 5.12 mmol) eklenerek reaksiyona 110 °C' de 4 saat devam edildi. Karışım evapore edildi ve ürün silika jel kolon kromatografisi (toluen) ile saflandırıldı. % 6 verimle 23 mg, 0.026 mmol mürdüm renkli saf SubPc **13 (a)** ve % 5.4 verimle 21 mg, 0.0228 mmol mor-mürdüm renkli saf SubPc **13 (b)** elde edildi. **13 (a)** maddesi karakterize edilmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir. **13 (b)** maddesinin karakterizasyonu daha sonra yapılacaktır.

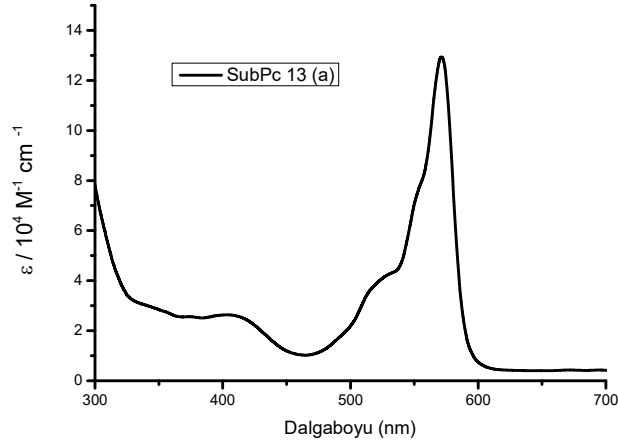
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm)=9.17 (d,J=1, 1H), 8.53 (d, J= 8.4,1H), 8.20-8.19 (t, J= 1.6,4H), 8.17-8.15 (dd, J=1.6, 1H), 6.97 (d,J= 1.2, 8H), 6.77-6.74 (d,J= 8.8, 2H), 5.29-5.26 (d,J=8.8, 2H), 1.08 (s, 9H).

*IR(ATR):* $\nu, \text{cm}^{-1}$ : 3061, 2956, 2921, 2851, 1601, 1493, 1463, 1385, 1281, 1244, 1133, 1053, 863, 747, 705, 600, 547.

*UV-vis (CHCl<sub>3</sub>):*  $\lambda_{\text{max}}$ , nm (log  $\epsilon$ ) : 571.5 (5.11), 5.22 (4.59), 403.5 (4.42.)



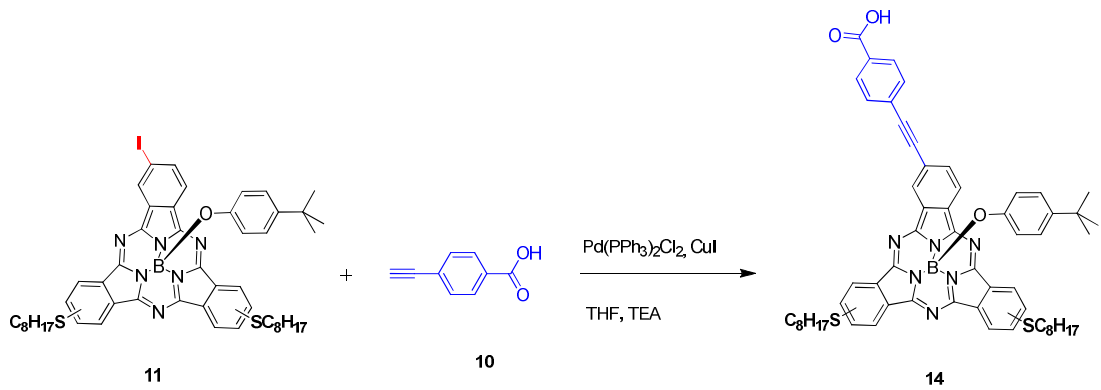
Şekil 3.21. Sub13 (a) molekülünün <sup>1</sup>H-NMR spektrumu ( CDCl<sub>3</sub>).



**Şekil 3.22.** SubPc13 a molekülünün  $\text{CHCl}_3$  içindeki UV/Vis absorpsiyon spektrumu (k:  $1 \times 10^{-5}$  M) Mak. Abs. 571,5 nm

### Karboksilik Asit İçeren Subftalosiyanın Sentezi

SubPc 14 Sentezi: 4'-tert-butilfenol [2 (4''-etinin benzoik asit) - 9 (10), 16 (17) – di (oktiltiyo) - subftalosiyanın ] bor (III) (regioizomer karışımı)



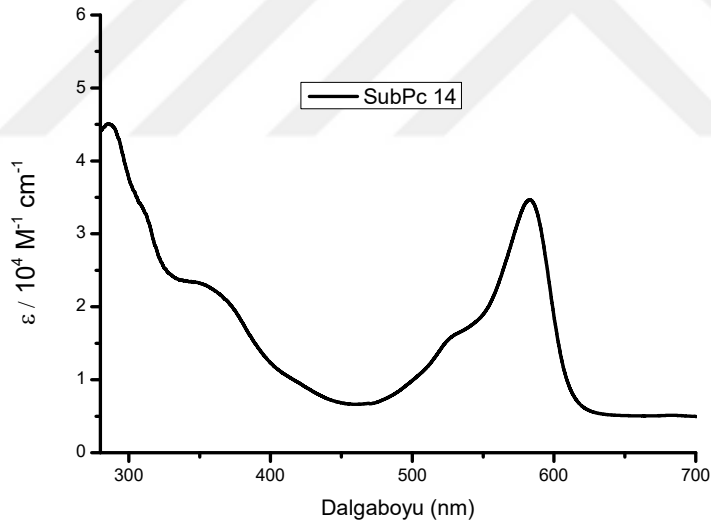
**Şekil 3.23.** SubPc 14 Sentezi

SubPc **11** (50 mg, 0.05 mmol), [ Pd (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub>] (3,6 mg, 0.005 mmol), 4-etinil benzoik asit (**10**) (8.76 mg,0.06 mmol), CuI (eser miktarda), THF (4mL) ve TEA (0.5mL ) reaksiyon balonuna eklendi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında ve argon atmosferi altında yaklaşık 4 saat karışmaya bırakıldı. Karışım evapore edildi ve ürün silika jel kolon kromatografisi (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH, 10:0.5) ile saflandırıldı. % 16 verimle 8 mg, 0.008 mmol koyu mor renkli saf madde elde edildi.

IR (ATR):  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3288, 2953, 2922, 2851, 1724, 1603, 1513, 1456, 1391, 1258, 1179, 1057, 829, 785, 760, 706, 552, 535.

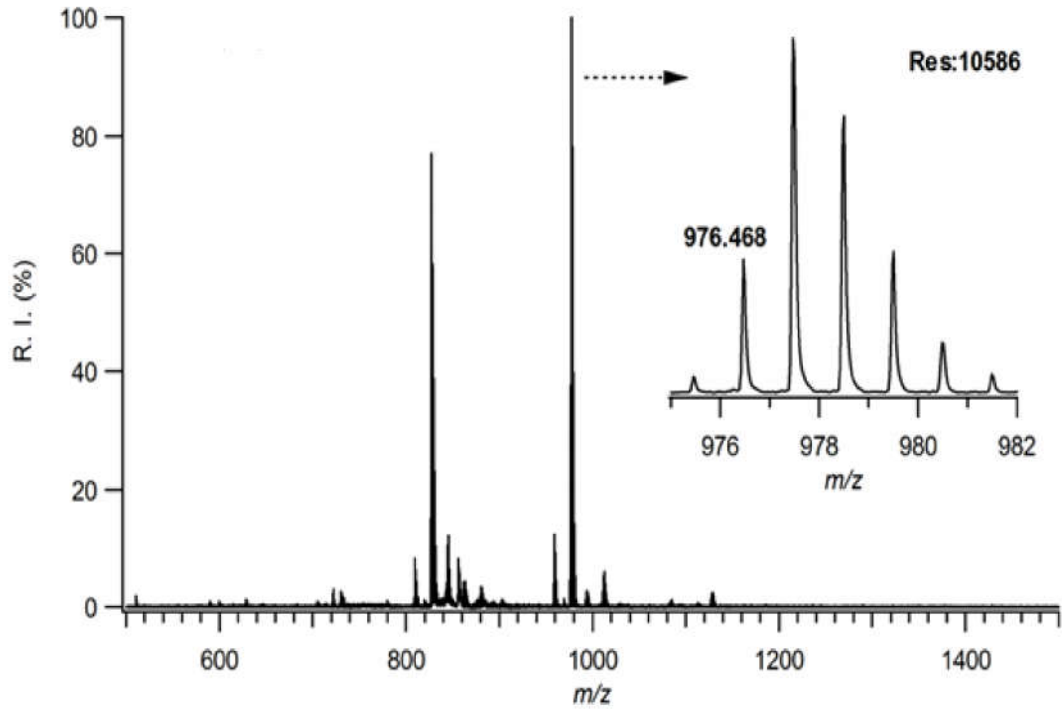
UV-vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$ , nm ( $\log \epsilon$ ) :583 (4.53), 527 (4.19), 348.5 (4.36)

MALDI (atra): m/z: 976.468 (M<sup>+</sup>),827.67 (M-fenol)



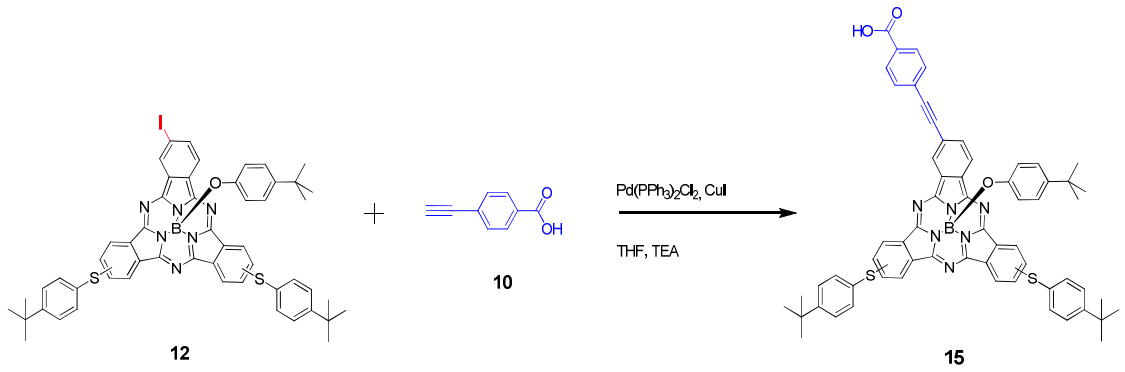
**Şekil 3.24.** SubPc **14** molekülünün CHCl<sub>3</sub> içindeki UV/Vis absorpsiyon spektrumu (k:  $1 \times 10^{-5}$  M) Mak. Abs. 583nm.





Şekil 3.25. SubPc14 molekülünün MALDI-TOF kütle analiz spektrumu

*SubPc 15 Sentezi:* 4' – tert - butilfenol [2 - (4'' - etinil benzoik asit) - 9 (10), 16 (17) – di ( 4'' – tert butil feniltiyo) –subftalosiyanın ] bor (III) (*regioizomer karışımı*)



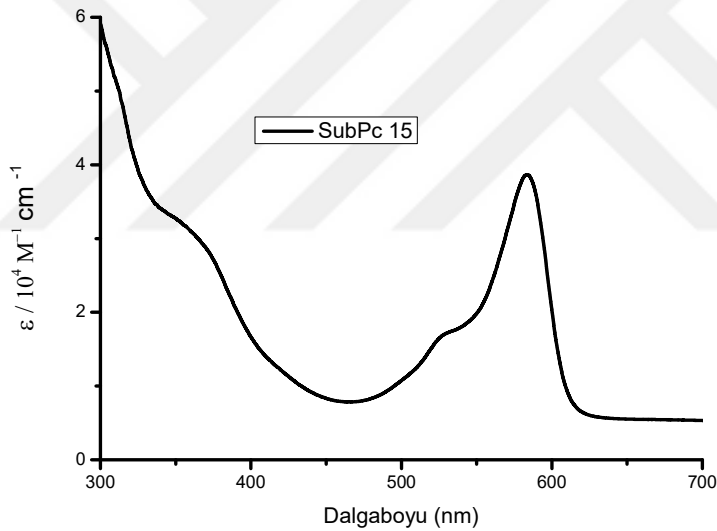
Şekil 3.26. SubPc15 Sentezi

SubPc **12** (85 mg,0.085 mmol), [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (6 mg, 0.0085 mmol), 4-etinil benzoik asit (**10**) (14.8 mg, 0.102 mmol), CuI (eser miktarda) THF (4mL) ve TEA (0.5mL ) reaksiyon balonuna eklendi . Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında ve argon atmosferi altında yaklaşık 5 saat karışmaya bırakıldı. Karışım evapore edildi ve ürün silika jel kolon kromatografisi (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / MeOH, 10:0.5) ile saflandırıldı. % 26 verimle 23 mg, 0.0226 mmol koyu mor renkli saf madde elde edildi.

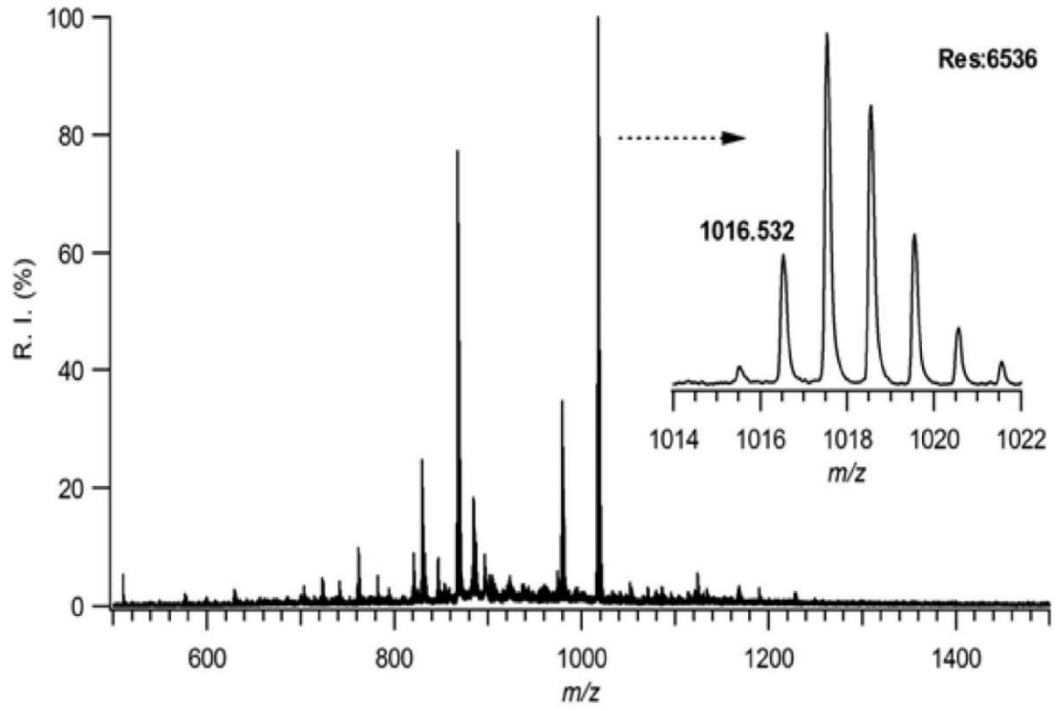
IR (ATR):  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3197, 2955, 2921, 2851,1724, 1604, 1543, 1459, 1378, 1257, 1179, 1059, 829, 760, 707, 642, 559.

UV-vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$ , nm ( $\log \epsilon$ ) : 583.5 (4.58), 531(4.23),335(4.54)

MALDI (atra): m/z: 1016.532 ( $M^+$ ), 867.412 ( $M^-$  fenol)

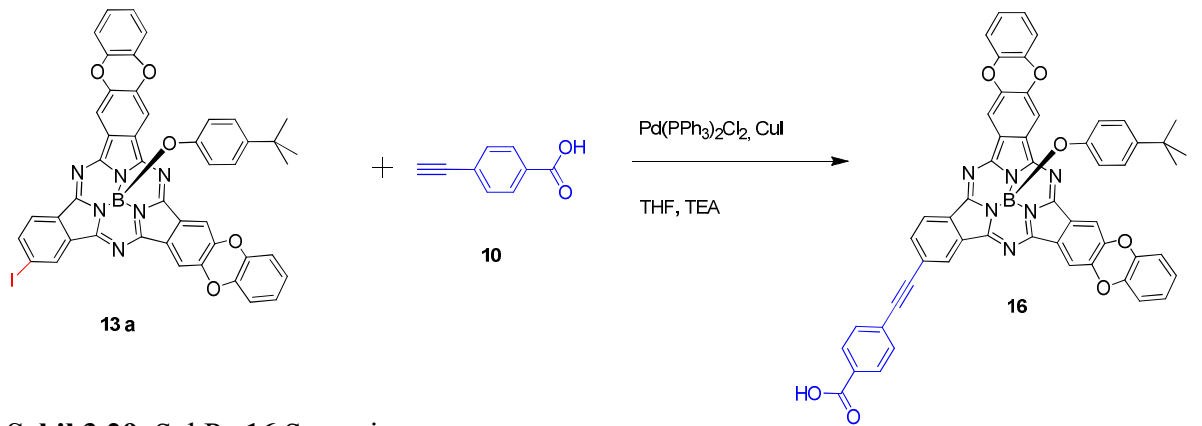


Şekil 3.27. SubPc**15** molekülünün CHCl<sub>3</sub> içindeki UV/Vis absorpsiyon spektrumu (k:  $1 \times 10^{-5}$  M) Mak. Abs. 583,5 nm.



Şekil 3.28. SubPc15 molekülünün MALDI-TOF kütle analiz spektrumu

*SubPc 16 Sentezi:* 4' – tert - butilfenol [ 2-(4''- etinil benzoik asit ) - 9, 10, 16, 17 – di ( benzo [1,4] dioksin ) - subftalosiyanin ] bor (III) (regioizomer karışımı)



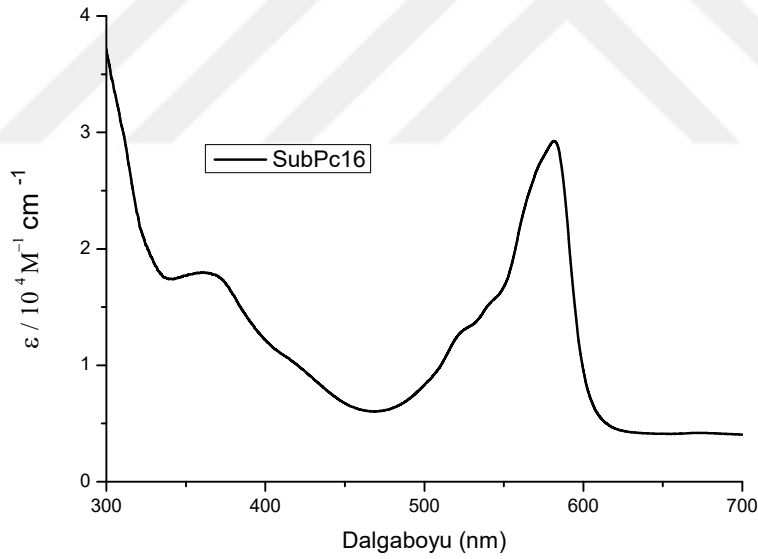
Şekil 3.29. SubPc 16 Sentezi

SubPc **13** (22 mg, 0.0249 mmol), [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (2.1 mg, 0.00249 mmol), 4-  
etinil benzoik asit (**10**) (4.4 mg, 0.03 mmol), CuI (eser miktarda) THF (4mL) ve TEA  
(0.5mL) reaksiyon balonuna eklendi . Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında ve argon  
atmosferi altında yaklaşık 4 saat karışmaya bırakıldı. Karışım evapore edildi ve ürün  
silika jel kolon kromatografisi (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / MeOH, 10:0.5) ile saflandırıldı. % 67  
verimle 15 mg, 0.0167 mmol koyu mor renkli saf madde elde edildi.

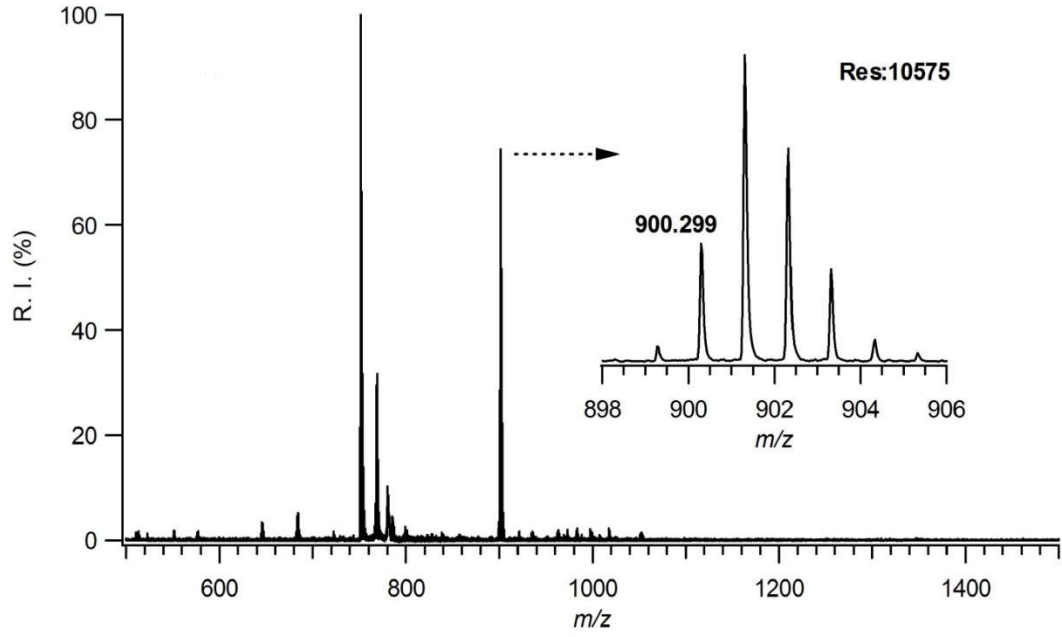
IR (ATR):  $\nu$ , cm<sup>-1</sup>: 3214, 2981, 2925, 2854, 1725, 1602, 1494, 1460, 1383, 1284,  
1245, 1136, 1054, 864, 749, 698, 557, 511.

UV-vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$ , nm (log  $\epsilon$ ) : 581.5 (4.46), 522 (4.1), 364.5 (4.25)

MALDI ( ATRA ) : m/z: 900.299 (M<sup>+</sup>), 751.178 (M<sup>-</sup>fenol)

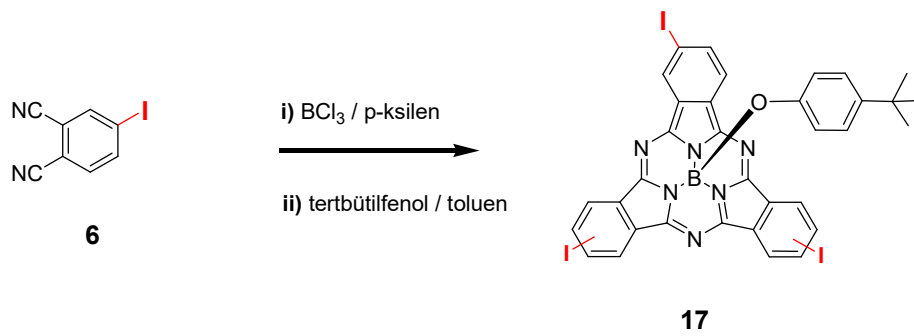


**Şekil 3.30.** SubPc**16** molekülünün CHCl<sub>3</sub> içindeki UV/Vis absorpsiyon spektrumu  
(k:1X10<sup>-5</sup> M) Mak. Abs. 581,5 nm



Şekil 3.31. SubPc 16 molekülünün MALDI-TOF kütle analiz spektrumu

*SubPc 17 Sentezi:* 4'- tert – butilfenol [(2, 9 (10), 16 (17) – triiyodo – subfталosiyanın)] boron (III) (*regioizomer karışımı*)

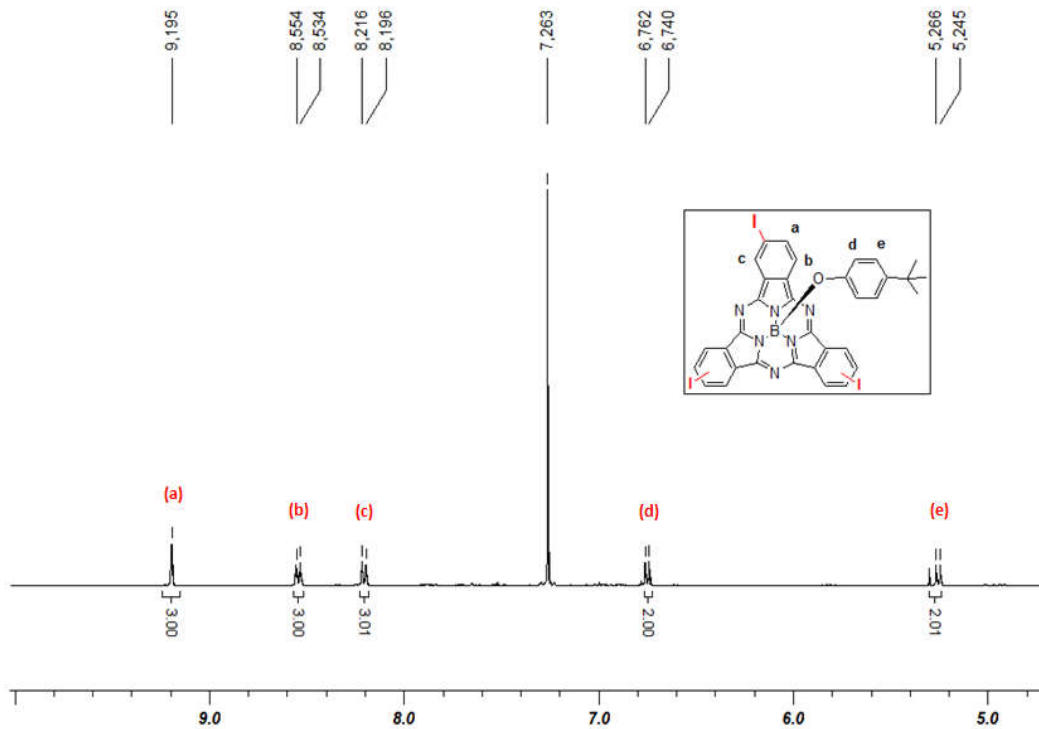


Şekil 3.32. SubPc 17 Sentezi

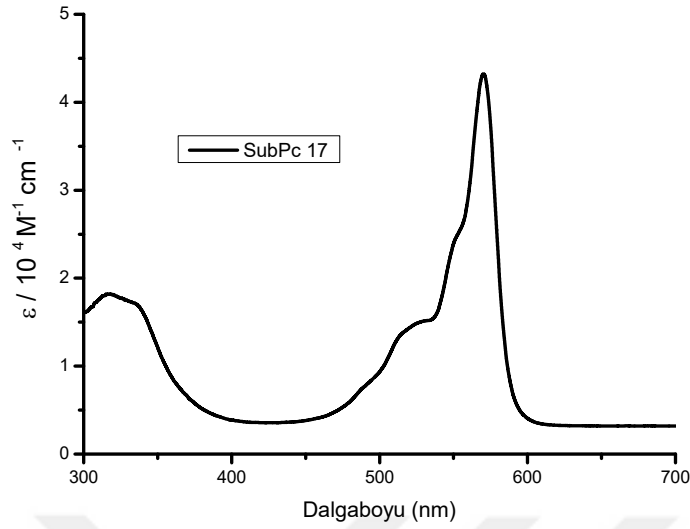
4-iyodoftalonitril (**6**) (700 mg, 2.76 mmol ve  $\text{BCl}_3$  (2.76 mL, 1 M p-ksilen çözeltisi) argon atmosferi altında  $140\text{ }^\circ\text{C}$  de 2 saat reaksiyona sokuldu. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 4 ml toluen ve 4-*tert* butilfenol (2.0 g, 13.8 mmol) eklenerek reaksiyona  $120\text{ }^\circ\text{C}$ ' de bir gece devam edildi. Karışım evapore edildi ve ürün silika jel kolon kromatografisi ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / heksan, 3:1) ile saflandırıldı. % 28 verimle 690 mg, 0.75 mmol parlak mor renkli saf madde elde edildi

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)=9.19(s,3H),8.55-8.53 (d, $J=8,3$ ),8.21-8.19 (d, $J=8,3\text{H}$ ),6.75 (d, $J=8.8,2\text{H}$ ),5.25 (d, $J=8.4,2\text{H}$ ).

UV-vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$ , nm (log  $\epsilon$ ): 570 (4.63),527 (4.17),315 (4.26).

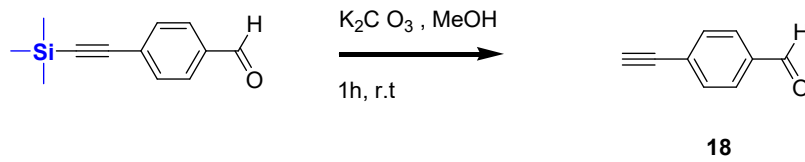


Şekil 3.33. SubPc 17 molekülünün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ).



**Şekil 3.34.** SubPc17 molekülünün CHCl<sub>3</sub> içindeki UV/Vis absorpsiyon spektrumu (k:1X10<sup>-5</sup> M) Mak. Abs. 570 nm.

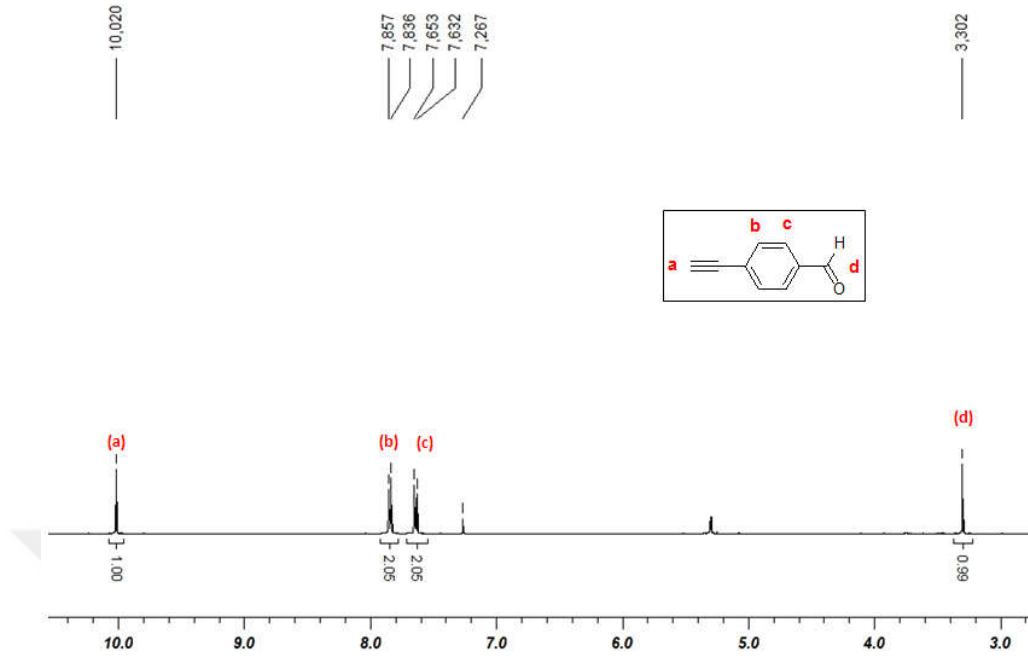
#### 4-Etinilbenzaldehit (18) Sentezi[48]



#### **Şekil 3.35.** 4-EtinilbenzaldehitSentezi

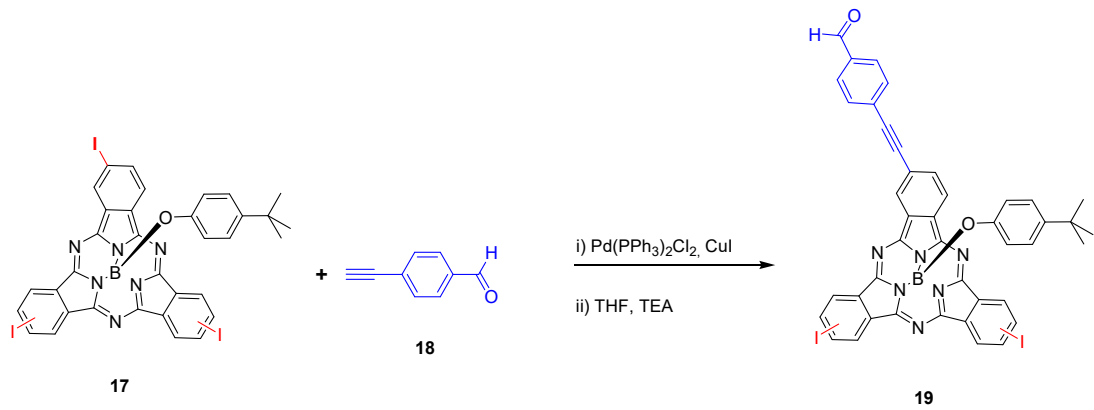
4-(Trimetilsilyl)-etinilbenzaldehit (100 mg,0.494 mmol) ve K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (6.8 g, 0.0494 mmol) MeOH (6mL) ile oda sıcaklığında 2 saat karışmaya bırakıldı. Bu süre sonunda fazla çözügen rotary evaporatörde kurutuldu. Yağimsı madde 20 mL doygun NaHCO<sub>3</sub> çözeltisi ve CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile ekstrakte edildi, rotary evaporatörde kurutuldu. Elde edilen madde CHCl<sub>3</sub> kullanılarak silika jel kolon kromatografisinde saflandırıldı. % 93 verimle 60 mg ( 0.46 mmol) bej renkli saf madde elde edildi.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm)=10.03 (1 H, s), 7.86 (2 H, d, J=8.20 Hz), 7.66 (2 H, d, J=8.20 Hz), 3.30 (1 H, s).



Şekil 3.36. 4-Etinil benzaldehyt molekülünün <sup>1</sup>H-NMR spektrumu( CDCl<sub>3</sub>).

*SubPc 19 Sentezi:* 4' - tert-butilfenol [ ( 2 - (4'' - etinil benzaldehyt) – 9 (10), 16 (17) - di (iyodo)-subftalosiyanın ) ] bor (III) (*regioizomer karışımı*)



Şekil 3.37. SubPc19 Sentezi



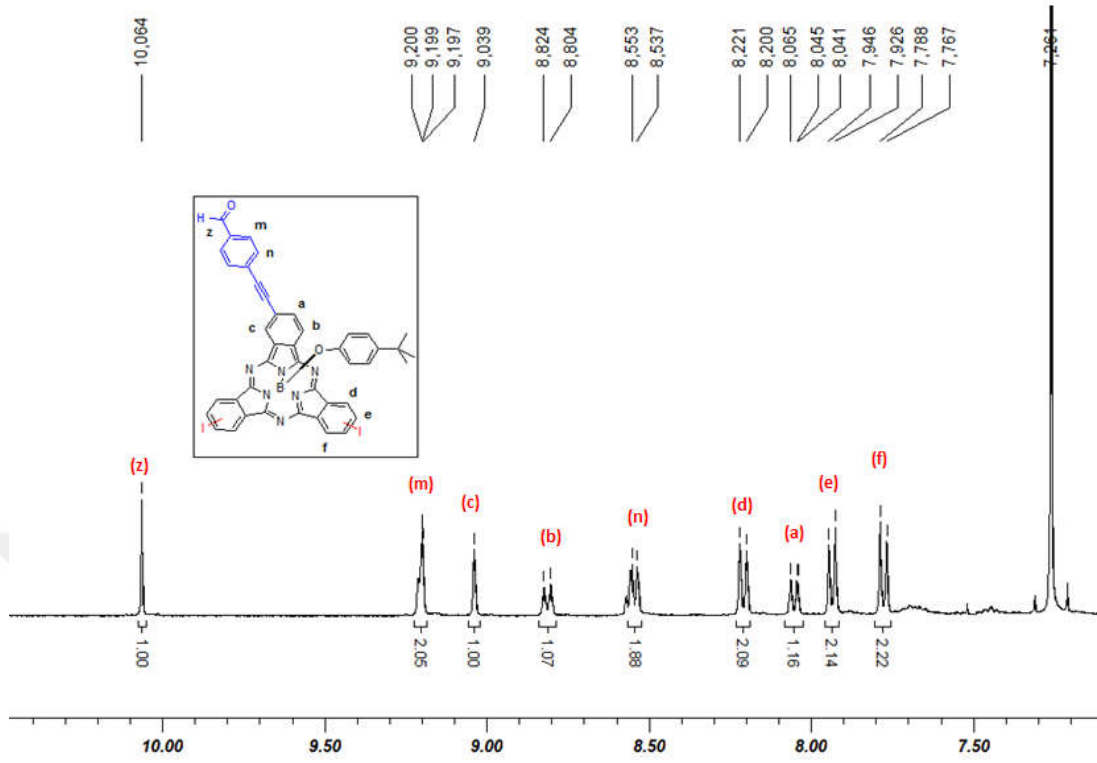
SubPc **17** (100 mg, 0.108 mmol), 4-etinil benzaldehit (**18**) (14 mg,0.108 mmol), THF (2.5mL), TEA (eser miktarda), Pd(PPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> (7.61 mg, 0.0108 mmol) ve CuI (eser miktarda ) reaksiyon balonuna konuldu. Oda sıcaklığında ve argon atmosferi altında bir gece karışmaya bırakıldı. Karışım evapore edildi, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O ile ekstrakte edildi, MgSO<sub>4</sub> ile kurutuldu. Elde edilen madde hekzan / EtOAc (6:1) çözügen karışımı kullanılarak silika jel kolon kromatografisinde saflandırıldı. % 60 verimle 60 mg ( 0.065 mmol) mor renkli saf madde elde edildi.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm)= 10.06 (s,1H),9.19 (t,J=0.8,2H),9.04(s,1H), 8.82-8.80(d,J=8,1H),8.54(d,J=6.4,2H),8.21(d,J=8.4,2H),8.065-8.045(J=8,1H), 7.94-7.92(d,J=8,2H),7.78-7.76 (d,J=8.4,2H),6.76 (d,J=8.4,2H),5.28 (d,J=8.8,2H), 1.08 (s,9H)

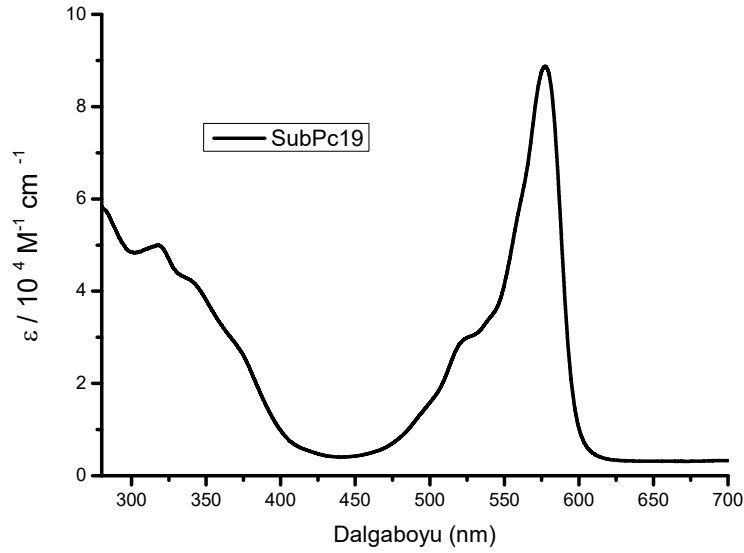
IR (ATR): ν, cm<sup>-1</sup>: 3058, 2955, 2922, 2852, 1698, 1599, 1512, 1454, 1383, 1256, 1179, 1166, 1059, 1041, 827, 816, 759, 705, 526.

UV-vis (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub>, nm (log ε): 577.5 (4.98),520 (4.45),318 (4.69).

MALDI ( ATRA ) : m/z: 924.08 (M<sup>+</sup>)

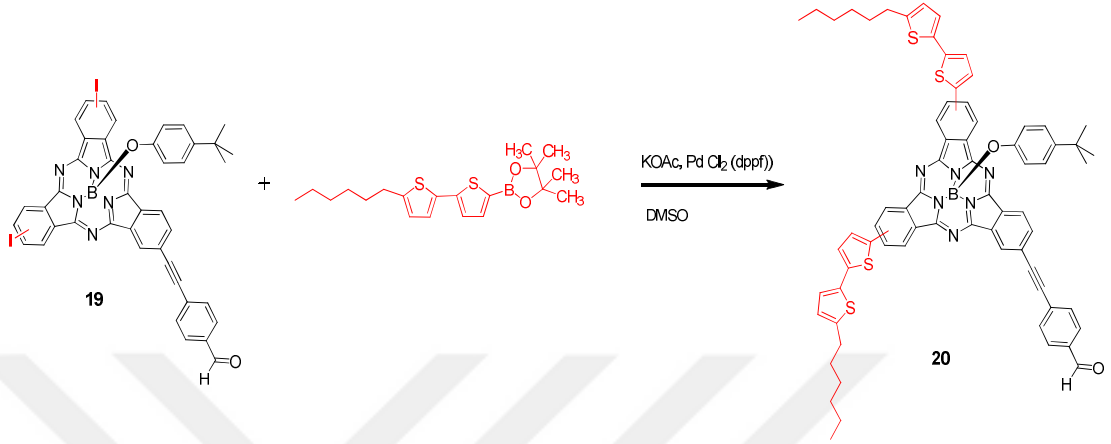


Şekil 3.38. SubPc 19 molekülünün <sup>1</sup>H-NMR spektrumu ( CDCl<sub>3</sub>).



Şekil 3.39. SubPc 19 molekülünün CHCl<sub>3</sub> içindeki UV/Vis absorpsiyon spektrumu (k:  $1 \times 10^{-5}$  M) Mak. Abs. 577,5 nm

**SubPc 20 Sentezi:** 4'-tert - butilfenol [2 - (4''-etil benzaldehyt)- 9 (10), 16 (17) – di (5' heksil 2'-2'' bistiyoferen) - subftalosiyanın] bor (III) (regioizomer karışımı)

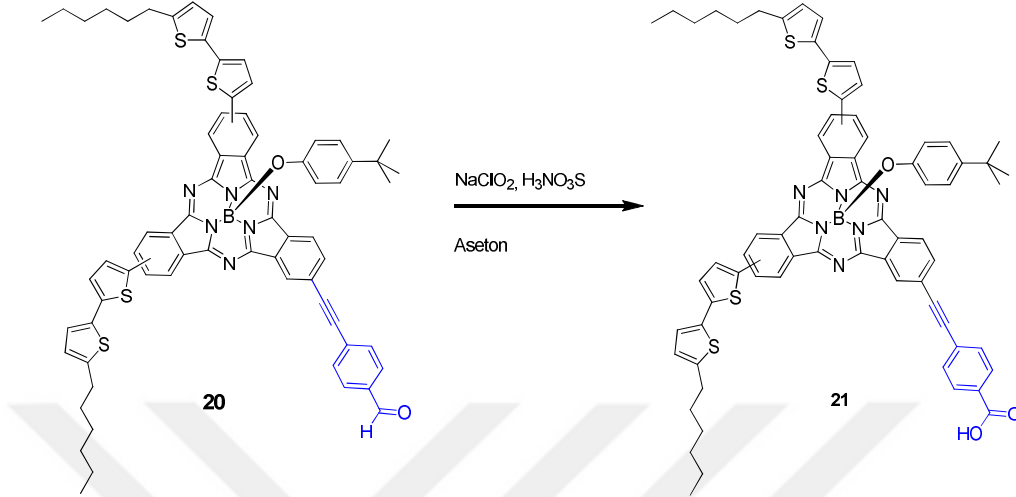


Şekil 3.40. SubPc 20 Sentezi

SubPc 19 (16 mg, 0.0173 mmol), 5-hexil-2,2-bis(thiophenyl)boronik asit pinakol ester (15.6 mg, 0.0415 mmol), KOAc (10.2 mg, 0.1 mmol), PdCl<sub>2</sub> (dppf) (1.26 mg, 0.00173 mmol) ve DMSO (3 mL) reaksiyon balonuna konulur. 70 °C'de 2 saat karışmaya bırakılır. Karışım evapore edildi, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O ile ekstrakte edildi, MgSO<sub>4</sub> ile kurutuldu. Elde edilen madde hekzan / dioksan (6:1) çözügen karışımı kullanılarak silika jel kolon kromatografisinde saflandırıldı. % 59 verimle 12 mg (0.0103 mmol) yeşil-mavi renkli saf madde elde edildi.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm)=10.05 (s, 1H), 9.00 (t, J=4, 3H), 8.79-8.72 (m, 3H), 8.08 (d, J=8, 2H), 7.98 (t, J=8, 1H), 7.92 (d, J=8, 2H), 7.77 (d, J=8, 2H), 7.52 (d, J=4, 2H), 7.15 (d, J=3.2, 2H), 7.09 (d, J=3.6, 2H), 6.8 (d, J=8, 2H), 6.7 (d, J=3.2, 2H), 5.4 (d, J=8, 2H), 2.83 (t, J=7.6, 4H), 1.75-1.67 (m, 4H), 1.4-1.2 (m, 12H), 1.10 (s, 9H), 0.9-0.8 (m, 6H).

**SubPc 21 Sentezi:** 4'-tert-butilfenol [2- (4''-etinilbenzoik asit) - 9(10),16(17) – di (5' heksil 2'-2'' bistiyoifen)-subftalosiyanın)]bor (III) (regioizomer karışımı)



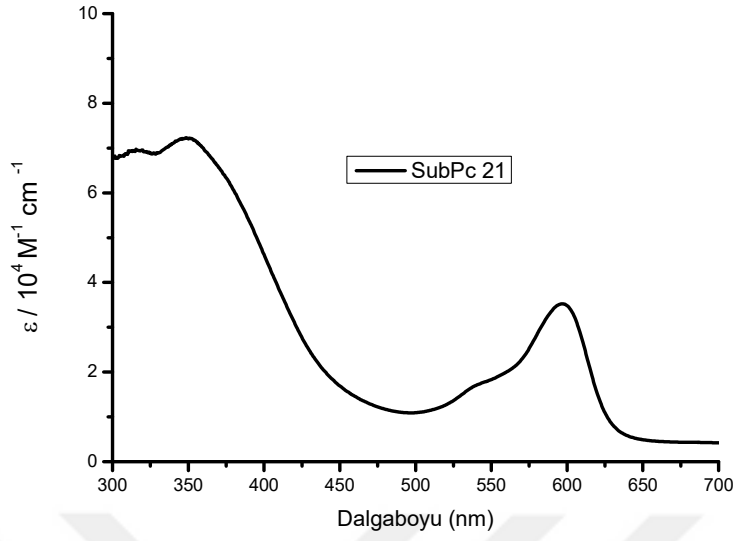
**Şekil 3.41.** SubPc21 Sentezi

SubPc 20 (10 mg, 0.0085 mmol), NaClO<sub>2</sub> çözeltisi (1.54mg, 1 mL H<sub>2</sub>O içerisinde), H<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>S çözeltisi (3.32 mg, 1 mL H<sub>2</sub>O içerisinde), aseton (5 mL) ve THF (2 mL) reaksiyon balonuna eklendi. Oda sıcaklığında 4 saat reaksiyonda kaldı. Karışım evapore edildi. Elde edilen madde silika jel kolon kromatografisi (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (10/0.5) ile saflandırıldı. % 20 verimle 2 mg (0.0017 mmol) mavi-yeşil renkli saf madde elde edildi.

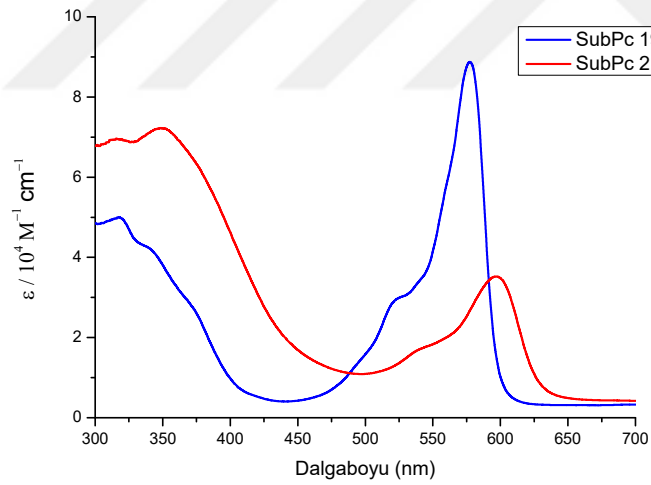
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm)= 9.06 ( t, J=6.4, 2H ), 8.82 -8.76 ( m, 2H ), 8.14-8.11 ( m, 4H ), 8.03 ( s, 1H ), 7.72-7.70 ( m, 3H ), 7.54-7.52 ( m, 3H ), 7.18 ( d, J=3.6, 2H ) 7.10 ( d, J= 3.6, 2H ), 6.8 ( d, J=8.8, 2H ), 6.7 ( d, J=3.2, 2H ), 5.37 ( d, J=8.2, 2H ), 2.83 ( t, J=7.6, 4H ), 1.75-1.67 ( m, 4H ), 1.4-1.2 ( m, 12H ), 1.10 ( s, 9H ), 0.9-0.8 ( m, 6H )

MALDI ( atra ) : m/z : 1184.413 ( M<sup>+</sup> ), 1035.340 ( M<sup>-</sup> fenol )

UV-vis (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub>, nm (log ε) : 597 (4.54), 539 (4.22), 348.5 (4.85).

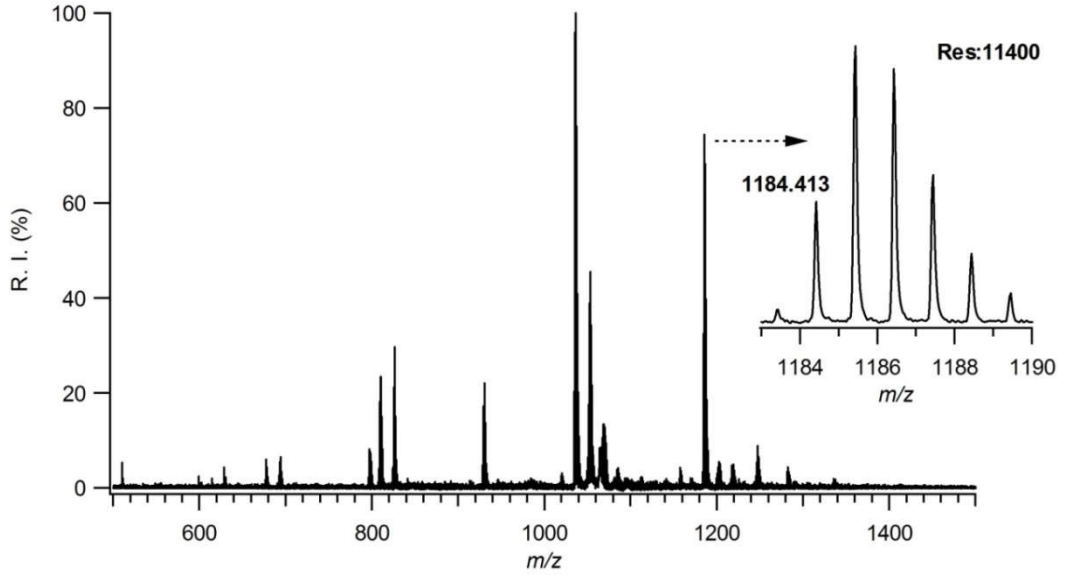


**Şekil 3.42.** SubPc 21 molekülünün  $CHCl_3$  içindeki UV/Vis absorpsiyon spektrumu (k:  $1 \times 10^{-5}$  M) Mak. Abs. 597nm



**Şekil 3.43.** SubPc 19 ve 21 molekülünün  $CHCl_3$  içindeki UV/Vis absorpsiyon spektrumu (k:  $1 \times 10^{-5}$  M) Mak. Abs. (19) 597 nm ve Mak. Abs.(21) 577.5 nm

Yukarıdaki Uv-Vis grafiğinden görüldüğü üzere iyot yerine tiyofen bağlandığı zaman yaklaşık 20 nm kadar kırmızı bölgeye kayma görülmüştür. Çünkü SubPc 21 molekülü çok güçlü donör grup olan tiyofen grupları içerdiği için güçlü absorpsiyon yapmaktadır. Bunun için de 20 nm 'lik kayma beklenen bir sonuçtur.



Şekil 3.44. SubPc 21 molekülünün MALDI-TOF kütle analiz spektrumu

#### 4.TARTIŞMA VE BULGULAR:

##### Fotovoltaik Çalışmalar:

SubPc **14**, **15**, **16** ve **21** molekülleri boya temelli güneş pillerinde fotosensör olarak kullanılmış ve güneş pili verimleri ölçülmüştür.

Pil yapımı ve ölçümleri Prof. Michael Gratzel( EPFL, İsviçre ) laboratuvarında yapılmıştır. Elektrot olarak farklı kalınlıklarda TiO<sub>2</sub> kullanılmıştır.

Güneş pili çalışmalarında, çalışma elektrotu olarak nanogözenekli TiO<sub>2</sub> kaplı FTO (Flor katkılı Kalay Oksit) yüzey kullanılmıştır. Metal oksit ile kaplanan yüzey yaklaşık 500 °C sıcaklıkta tavlansak anataz TiO<sub>2</sub> kristal yapısı elde edilmiştir. TiO<sub>2</sub> kaplı çalışma elektrotları, karboksilik asit içeren asimetric subftalosiyeninlerin 0.1mM THF içindeki çözeltilerine daldırılarak 1 gece boyunca, oda koşullarında bekletilmiştir. Organik boya kaplı bu çalışma elektrotları termoplastik malzeme kullanılarak platin kaplı FTO karşıt elektrot ile sandviç yapı oluşturacak şekilde bir araya getirilmiş ve platin kaplı FTO elektrot üzerinde açılmış bir delik vasıtasıyla redoks çifti içeren elektrolit sandviç yapı içerisine enjekte edilmiştir. Elde edilen güneş pilinin 1000W/m<sup>2</sup> ışınım, hava kütlesi (airmass, A.M.) 1,5 ve yaklaşık 25 °C koşulları altında Keithley 2400 akım-gerilim cihazı vasıtasıyla elektriksel parametreleri tespit edilmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda güneş pilinin karakteristik verileri olan kısa devre akımı (I<sub>sc</sub>), dolun faktörü (FF), açık devre gerilimi (V<sub>oc</sub>) ve verimlik ( $\eta$ ) parametreleri elde edilerek verim hesabı yapılmıştır.

Sıvı elektrolitler genellikle redoks çifti içermekle beraber özel katyon ve bileşikler gibi farklı katkı maddelerinin sıvı çözen içinde hazırlanmasıyla elde edilir. Elektrolitler boya rejenerasyonu ve boyanın rekombinasyonundan sorumlu olduğundan doğrudan pil verimini etkiler. Sıvı elektrolit temelli güneş pillerinin veriminde elektrolitte kullanılan katkı maddelerinin büyük önemi vardır. Zira TiO<sub>2</sub>'in iletkenlik bandı büyük oranda yüzey yüküne ve adsorblanan molekülün dipol momentine bağlıdır. Elektrolitte bulunan katkı maddeleri TiO<sub>2</sub> yüzeyine adsorblandığı için TiO<sub>2</sub>'in iletkenlik bandını dolayısıyla da pilden elde edilen akım

ve voltajı etkiler. Ayrıca, bu katkı maddeleri elektrot ile elektrolit yüzeyi arasına adsorblanarak enjekte edilen elektron ile elektrolitin rekombinasyonunu önler. Dolayısıyla elektrolit içine eklenen katkı maddeleri pil verimini yükseltmek için kullanılan parametrelerden biridir.

Çalışmamızda farklı katkı maddelerine sahip elektrolitlerin kullanıldığı pillerin verimleri karşılaştırılmıştır. Kullanılan elektrolitlerin kompozisyonları aşağıdaki gibidir:

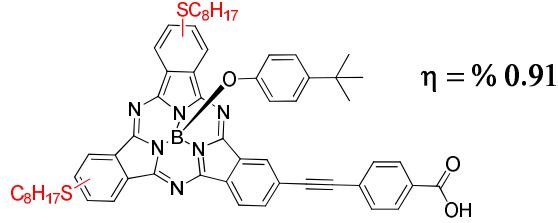
- **EMU10 (Kobalt):** Asetonitril içerisinde 0.06M Co(Bipy)3(PF6)3, 0,25 Co(Bipy)3(PF6)2, 0.5 M LiTFSI ve 0.5M TBP
- **EMU9:** Asetonitril içerisinde 0.5 M LiI, 0.5 M NaI 0.05 M I2
- **EMU7:** Asetonitril içerisinde 0.2 M LiI, 0.6 M DMII, 0.28 M TBP, 0.04 M I2 ve 0.05M GuNCS,
- **EMU8:** Asetonitril içerisinde 0.5 M LiI, 0.6 M DMII, 0.28 M TBP, 0.04 M I2 ve b0.05M GuNCS,
- **EMU5 (Kobalt):** Asetonitril içerisinde 0.06M Co(Bipy)3(PF6)3, 0,25 Co(Bipy)3(PF6)2, 0.1M LiTFSI ve 0.5M TBP

Daha öncede bahsedildiği gibi, SubPc'ler koni şekline sahip olduğu için organik çözenlerde agregasyon göstermezler ve bu sebepten dolayı güneş pilleri hazırlanırken boya çözeltisine ko-absorbant eklenmemiştir.

Kullanılan her molekülün fotovoltaiik performansları aşağıda verilmektedir.



## SubPc14 Molekülü



Boya	Elektrolit	TiO <sub>2</sub> Kalınlığı (µm)	J <sub>sc</sub> (mA. cm <sup>-2</sup> )	V <sub>oc</sub> (mV)	FF	η (%)
SubPc14	EMU9	[9+4]	4,46	325,19	0,602	<b>0.91</b>
	EMU7	[9+4]	0,91	460,61	0,728	0.30
	EMU5	[4+5]	0,01667	360,44	0,556	0.003
	EMU10	[4+5]	0,04063	458,47	0,712	0.01

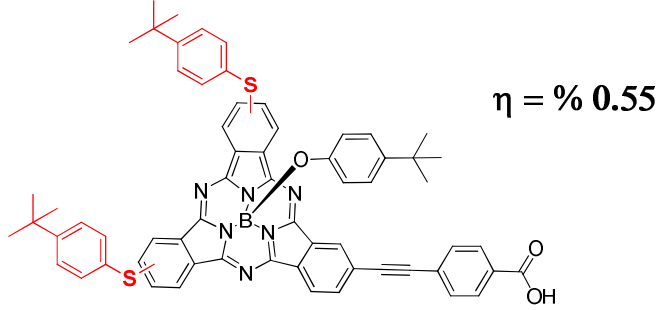
**Çizelge 4. 1.** SubPc 14 molekülünün farklı elektrolit ve farklı TiO<sub>2</sub> tabaka kalınlıklarındaki pil performansı.

**SubPc 14** molekülü için 4 farklı elektrolit kullanılmış olup bunların ikisi I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup> diğeri kobalt temelli elektrolitlerdir. Bilindiği gibi boya temeli güneş pillerinin verimini etkileyen bir diğeri parametre TiO<sub>2</sub> filmin morfolojisi ve kalınlığıdır. Yüksek yüzey alanlı TiO<sub>2</sub> filmler daha fazla boya adsorbladığı için daha iyi ışık absorblarlar. Fakat TiO<sub>2</sub> tabakasının kalınlığının artması aynı zamanda elektronun rekombinasyon problemini de beraberinde getirir. Bu sorun daha kalın film kullanmak yerine ışık saçılmasını önleyen ikinci bir katmanın (scattering tabaka) eklenmesiyle ortadan kaldırılmaktadır. Bu yüzden çalışmamızda 9 µm kalınlığında TiO<sub>2</sub> film ve 4 µm kalınlığında scattering tabaka kullanılmıştır.

Elektrolit olarak EMU9 kullanıldığında SubPc14 güneş pili 4,46 mA fotoakım ve 325 mV voltaj sağlayarak **0,91** verim vermiştir. Aynı molekülün pil çalışması EMU7 elektroliti ile tekrarlanmıştır ve bir önceki pile göre daha yüksek açık devre gerilimi (460 mV) elde edilirken çok daha düşük fotoakım ( 0.91 mA) elde edilmiş ve buna bağlı olarak da pil verimi üç kat azalmıştır. Elektrolitlerin içeriğine baktığımız zaman elde ettiğimiz sonuç şaşırtıcı değildir. EMU7 elektrolitin EMU9 elektrolitten temel farklarından biri EMU7 elektrolitin tertbütülpiridin içermesidir. 4-tert bütülpiridin genel olarak güneş pillerinde açık devre gerilimi arttırmak için kullanılır. Çünkü 4-tert bütülpiridin, TiO<sub>2</sub> iletkenlik bandını negatif olarak kaydırarak V<sub>oc</sub>' nin artmasını sağlarken, iletkenlik bandını boyanın LUMO seviyesine çok yaklaştırmasından dolayı etkili elektron transferini azaltmakta ve buna bağlı olarak da fotoakımı düşürmektedir. Elektrolite imidazol türevlerinin eklenmesiyle de açık devre geriliminde dikkate değer artış görülmüş ve imidazol türevlerinin pil verimine etkisinin 4-tert bütülpiridin ile hemen hemen aynı olduğu saptanmıştır [49]. Öte yandan GuSCN genel olarak TiO<sub>2</sub>'in iletkenlik bandını pozitif olarak kaydırarak fotoakımı arttırmaktadır. Dolayısıyla eklenen katkı maddelerinin işlevlerinin yanında, birbiriyle uyumlu olmaları ve birbirine oranı da pil verimini etkilemektedir.

Kobalt içerikli elektrolitler gibi geçiş metal temelli elektrolit sistemler, I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup> den daha yüksek yükseltgenme potansiyeline sahip olduğu için son yıllarda güneş pillerinde oldukça yaygın olarak kullanılan elektrolitlerdir. Fakat bizim çalışmamızda subftalosiyanın fotosensörleri için kobalt temelli elektrolitlerin uygun olmadığı, elde edilen düşük verimlerden anlaşılmaktadır.

### SubPc 15 Molekülü



Boya	Elektrolit	TiO <sub>2</sub> Kalınlığı	J <sub>SC</sub> (mA. cm <sup>-2</sup> )	V <sub>OC</sub> (mV)	FF	η (%)
SubPc 15	EMU9	[9+4]	2,82	280,97	0,590	0.49
		[5+5]	3,39	274,05	0,571	<b>0,55</b>

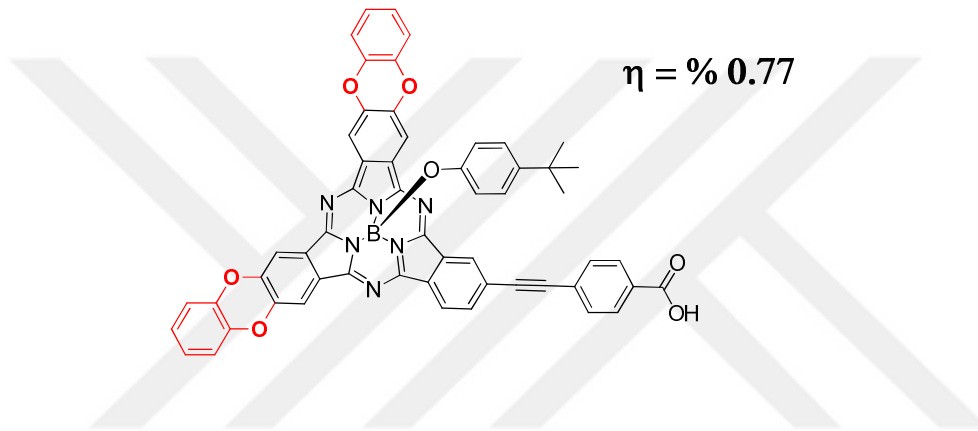
**Çizelge 4.2.** SubPc 15 molekülünün farklı TiO<sub>2</sub> tabaka kalınlıklarındaki pil performansı.

SubPc15 molekülü için elde edilen en iyi verimler EMU9 elektrolit varlığında, (5+5) µm TiO<sub>2</sub> tabaka kalınlığında elde edilmiştir. TiO<sub>2</sub> filminin kalınlığı pil verimini etkileyen parametrelerden biridir. Daha kalın filmde daha çok boya adsorblanmasına rağmen, film kalınlığı ile birlikte rekombinasyon olasılığının da artması akımı, açık devre gerilimini ve buna bağlı olarak da pil verimini düşürmektedir. Sonuç olarak SubPc 15 molekülü için ideal TiO<sub>2</sub> kalınlığı [5+5] olarak bulunmuş ve pil verimi bu şartlarda **0.55** olarak elde edilmiştir.

Öte yandan, SubPc 14 bileşiği uzun zincirli tiyol grupları içerirken, SubPc 15 molekülü aramotiktiyo eter grupları içermektedir. Her iki bileşiğin Uv- absorpsiyon spektrumunda dikkate değer bir farklılık görülmemekte, iki boyanın da maksimum absorpsiyon değeri 583 nm aralığındadır. Fakat uzun zincir içeren SubPc 14

molekülünün verimi aromatik grup içeren SubPc 15 molekülünden hemen hemen iki kat fazladır. Bu farklılığın sebebi, SubPc 14 molekülünün içerdiği uzun zincirler olabilir. Zira literatürde uzun zincirli grupların, elektrolit ile uyarılmış elektronun rekombinasyonunu engelleyici izole bir tabaka gibi davrandığı rapor edilmiştir. Muhtemel rekombinasyonun azaltılması sonucu pil verimi de artmaktadır.

### SubPc 16 Molekülü



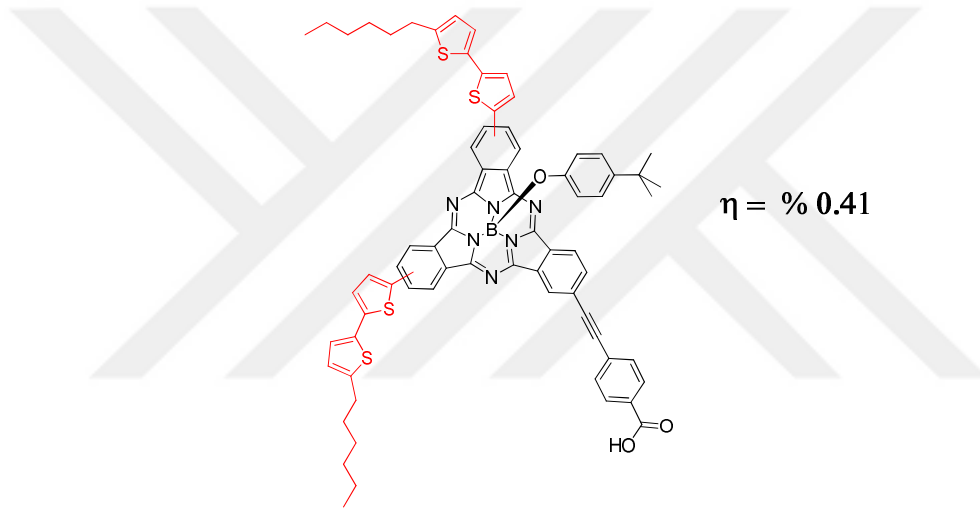
Boya	Elektrolit	TiO <sub>2</sub> Kalınlığı (µm)	J <sub>sc</sub> (mA. cm <sup>-2</sup> )	V <sub>oc</sub> (mV)	FF	η (%)
SubPc 16	EMU9	[9+4]	3,84	299,27	0,607	0,73
		[5+5]	4,41	288,11	0,582	<b>0.77</b>

**Çizelge 4. 3.** SubPc 15 molekülünün farklı TiO<sub>2</sub> tabaka kalınlıklardaki pil performansı.

SubPc16 molekülü için en yüksek verim olan **0.77**, EMU9 elektrolit varlığında ve [5+5] µm kalınlığında TiO<sub>2</sub> tabaka kullanılmasıyla elde edilmiştir. Hem [5+5] hem de [9+4] µm kalınlıkta birbirine çok yakın açık devre gerilimleri elde edilmesine

rağmen daha ince olan TiO<sub>2</sub> film ile yapılan güneş pilinde çok daha yüksek fotoakım elde edilmiştir. SubPc 16 molekülünün tamamen aromatik olan yapısı göz önüne alındığında bu durum, SubPc 16'nın daha kalın TiO<sub>2</sub> film yüzeyinde agregasyon yapması ile ilişkilendirilebilir. Öte yandan, SubPc 16 molekülünün NMR analizlerinde herhangi bir agregasyon özelliği saptanmamasına rağmen, molekülün çözelti ve katı fazdaki özelliklerinin birbirinden farklı olabileceği gözden kaçırılmamalıdır.

#### SubPc 21 Molekülü



Boya	Elektrolit	TiO <sub>2</sub> Kalınlığı (µm)	J <sub>sc</sub> (mA. cm <sup>-2</sup> )	V <sub>oc</sub> (mV)	FF	η (%)
SubPc 21	EMU9	[5+5]	3,05	239,16	0,528	0.40
	EMU9	[9+4]	2,51	276,26	0,578	<b>0.41</b>
	EMU8	[9+4]	1,27	356,35	0,656	0.30

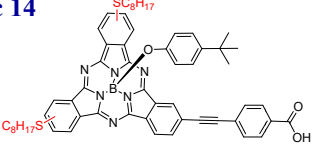
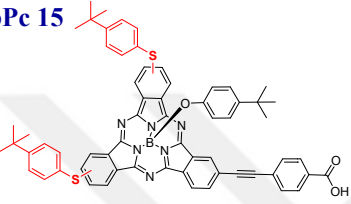
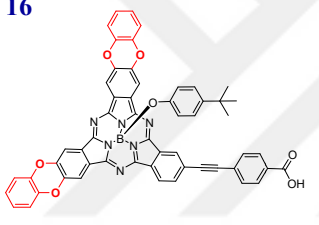
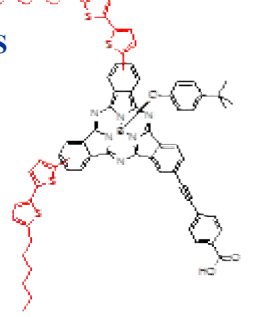
**Çizelge 4. 4.** SubPc 21 molekülünün farklı elektrolit ve farklı TiO<sub>2</sub> tabaka kalınlıklarındaki pil performansı.

SubPc **21** molekülü, çok güçlü donör molekül olan tiyofen grupları içermektedir. Tiyofen grupları ile konjugasyonun sağlanması ve ışık absorpsiyonunun arttırılması amaçlanmıştır. Nitekim SubPc**21** bileşiği, karakteristik subftalosiyaninlerden farklı olarak katı fazda koyu mavi renktedir ve absorpsiyon maksimumu 597 nm'dir. Diğer subftalosiyanin molekülleri ile karşılaştırıldığı zaman absorpsiyonu yaklaşık 15 nm kırmızı bölgeye kaymıştır. Fakat buna rağmen bu bileşik diğer subftalosiyanin moleküllerine göre daha düşük fotoakım ve pil performansı göstermiştir. Bu durum, SubPc **21** molekülünün TiO<sub>2</sub>'in iletkenlik bandına etkili elektron transferi yapamaması ile açıklanabilir. Zira kuvvetli elektron donör gruplar, boyanın HOMO - LUMO enerji seviyelerini yükseltip etkili elektron enjeksiyonunu ve elektrolit ile rejenerasyonu önleyebilir.

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Boya temelli güneş pillerinde fotosensör olarak kullanılmak üzere periferal konumda karboksilik asit içeren dört yeni asimetric subftalosiyanın molekülü başarılı şekilde sentezlenmiş ve karakterizasyonları NMR, UV, IR ve MALDI analizleriyle yapılmıştır. Elde edilen bileşiklerin güneş pili performansları farklı elektrolitler kullanılarak test edilmiş ve birbiriyle karşılaştırılmıştır. Bu yeni moleküllerden boya temelli güneş pillerinde en iyi verim veren molekül, periferal konumda SC<sub>8</sub>H<sub>17</sub> bağlı **SubPc 14** molekülüdür (**0.91**) . Diğer moleküller ise buna göre daha düşük verim vermişlerdir.

Organik güneş pillerinde kullanılacak yeni ve etkili moleküllerin dizaynı ve sentezi son yıllardaki bilimsel çalışmaların başlıca amaçlarından biridir. Yüksek ışık absorblama kapasitesi ve düşük agregasyon fotovoltaj çalışmaları etkileyen en önemli parametreler olmasına rağmen güneş pilinin verimi, etkili yük transferi başta olmak üzere birçok parametreden etkilenmektedir ve bu parametrelerin birbiri ile uyumuna bağlıdır. Dolayısıyla güneş pillerinde kullanılacak verimli fotosensörlerin hem ışık absorblama kapasitelerinin yüksek hem de etkili elektron transferini sağlayacak uygun HOMO-LUMO enerji seviyelerine sahip olması gerekmektedir. Subftalosiyanınlar düşük agregasyon ve yüksek ışık absorblama kapasitelerinden dolayı fotovoltaj çalışmalar için ideal moleküller olmasına rağmen, boya temelli güneş pillerinde daha yüksek verimler elde edebilmek için yeni subftalosiyanın türevlerinin sentezlenip test edilmesi gerekmektedir. Sonuç olarak bu çalışma, subftalosiyanın türevlerinin uygun molekül dizaynı sağlanarak boya temelli güneş pillerinde kullanılabileceğini gösteren, hem sentez hem de uygulama açısından literatüre katkı sağlayacağı düşünülen bir yüksek lisans tez çalışması olmuştur.

Boya	Elektrolit	TiO <sub>2</sub> Kalınlığı (µm)	J <sub>sc</sub> (mA.cm <sup>-2</sup> )	V <sub>oc</sub> (mV)	FF	η (%)
<b>SubPc 14</b> 	EMU9	[9+4]	4,46	325,19	0,602	<b>0.91</b>
<b>SubPc 15</b> 	EMU9	[5+5]	3,39	274,05	0,571	<b>0.55</b>
<b>SubPc 16</b> 	EMU9	[5+5]	4,41	288,11	0,582	<b>0.77</b>
<b>S</b> 	EMU9	[9+4]	2,51	276,26	0,578	<b>0.41</b>

Çizelge 5. 1.Boya temelli güneş pillerinde kullanılan SubPc'lerin pil performansları.



## KAYNAKLAR

- [1] Q. Schiermeier, J. Tollefson, T. Scully, A. Witze, O. Morton, “Energy alternatives: Electricity without carbon”, *Nature*, 454: 816-823, (2008).
- [2] Ince, M., Medina, A. Yum, J.-H., Yella, A., Claessens, C. G. Martinez-Diaz, M. V., Gratzel, M., Nazeeruddin, M. K., Torres, T., “Peripherally and Axially Carboxylic Acid Substituted Subphthalocyanines for Dye-Sensitized Solar Cells”, *Chem. Eur. J.* , 7: 2016-2021, (2014).
- [3] a) S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, J. C. Hummelen, “2.5% efficient organic plastic solar cells”, *Appl. Phys. Lett.* 78: 841-843, (2001).. b) K. Schulze, C. Uhrich, R. Schüppel, K. Leo, M. Pfeiffer, E. Brier, E. Reinold, P. Bauerle, “Efficient Vacuum-Deposited Organic Solar Cells Based on a New Low-Bandgap Oligothiophene and Fullerene C60”, *Adv. Mater.* 18: 2872-2875, (2006). c) N. S. Lewis, “Toward Cost-Effective Solar Energy Use”, *Science.* 315: 798-801, (2007). d) P. M. Beajuge, J. M. J. Frechet,” Molecular Design and Ordering Effects in  $\pi$ -Functional Materials for Transistor and Solar Cell Applications”, *J. Am. Soc.* ,133: 20009-20029, (2011).
- [4] C. W. Tang, “Two-layer organic photovoltaic cell”, *Appl. Phys. Lett.* 48: 183-185, (1986).
- [5] a) N. S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V. I. Srdanov, A. J. Heeger, G. Stucky, F. Wudl, “Semiconducting polymer-buckminsterfullerene heterojunctions: Diodes, photodiodes, and photovoltaic cells”, *Appl. Phys. Lett.*62: 585-587, (1993). b) R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B Holmes, “Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks”, *Nature.* 78: 451-500, (1995). c) A. J. Breeze, A. Salomon, D. S. Ginley, B. A. Gregg, H. Tillmann, H. H. Hoerhold, “Polymer—perylene diimide heterojunction solar cells”, *Appl. Phys. Lett.* 81:

- 3085-3087, (2002). d) F. Yang, S. R. Forrest, “Photocurrent Generation in Nanostructured Organic Solar Cells”, ACS .Nano, 2: 1022-1032, (2008).
- [6] Chang, Jung-Hao; Wang, Hsiao-Fang; Lin, Wei-Chieh; Chiang, Kai-Ming; Chen, Kuan-Chen; Huang, Wei-Ching; Huang, Zheng-Yu; Meng, Hsin-Fei; Ho, Rong-Ming; Lin, Hao-Wu, “Efficient inverted quasi-bilayer organic solar cells fabricated by using non-halogenated solvent processes”, Journal of Materials Chemistry A, 2: 13398-1341, (2014).
- [7] a) G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, “Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions”, Science. 270: 1789-1791 (1995). b) P. Schilinsky, P. Waldauf, C. Brabec, “Recombination and loss analysis in polythiophene based bulk heterojunction photodetectors” J. Appl. Phys. Lett. 81: 3885-3887, (2002). c) H. Hoppe, N. S. Sariciftci, J. Mater. Chem. Res. “Organic solar cells: An overview” 19: 1924-1945, (2004). d) S. Gunes, H. Neugebaues, N. S. Sariciftci, “Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells”, Chem. Rev. 107: 1324-1338, (2007).
- [8] D. Cheyns, B. P. Rand, and P. Heremans, “Organic tandem solar cells with complementary absorbing layers and a high open-circuit voltage”, Applied Physics Letters, 97: 33301-33304, (2010).
- [9] Lu, Luyao; Xu, Tao; Chen, Wei; Landry, Erik S.; Yu, Luping” Ternary blend polymer solar cells with enhanced power conversion efficiency”, Nature Photonics, 8: 716-722, (2014).
- [10] Qin, Hongmei; Li, Lisheng; Guo, Fangqing; Su, Shijian; Peng, Junbiao; Cao, Yong; Peng, Xiaobin. “Solution-processed bulk heterojunction solar cells based on a porphyrin small molecule with 7% power conversion efficiency”, Energy & Environmental Science, 7: 1397-1401, (2014).

- [11] a) J. Y. Kim, K. Lee, N. E. Coates, D. Moses, T. Q. Nguyen, M. Dante, A. J. Heeger, “Efficient Tandem Polymer Solar Cells Fabricated by All-Solution Processing”, *Science*, 317: 222-225, (2007). b) J. Peet, M. L. Senatore, A. J. Heeger, G. C. Bazan, *Adv. Mater.*” The Role of Processing in the Fabrication and Optimization of Plastic Solar Cells”, 21: 1521-1527, (2009). c) M. Riede, C. Uhrich, J. Widmer, R. Timmreck, D. Wynands, G. Schwartz, W. M. Gnehr, D. Hildebrandt, A. Weiss, J. Hwang, S. Sundarraj, P. Erk, M. Pfeiffer, K. Leo, *Adv. Funct. Mater.* “Efficient Organic Tandem Solar Cells based on Small Molecules” , 21: 3019-3028, (2011).
- [12] H. Zhou; Y. Zhang; C. Mai; S. D. Collins; G. C. Bazan; T. Nguyen; A. J. Heeger, “Polymer Homo-Tandem Solar Cells with Best Efficiency of 11.3%”, *Advanced Materials*, 1-7, (2015).
- [13] Ragoussi , M. E.,Ince, M., Torres,”Recent Advances in Phthalocyanine-Based Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells”, *T. Eur. J. Org. Chem.* 29: 6475-6489, (2013).
- [14] Peng Gao,Michael Grätzel,and Mohammad K. Nazeeruddin, *Energy Environ. Sci.* “Organohalide Lead Perovskites for Photovoltaic Applications”, 7: 2448-2463, (2014).
- [15] a) B. C. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*,” A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films”, 353: 737-740, (1991). b) A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.*” Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems”, 95:49-68, (1995). c) A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* “Molecular Photovoltaics”, 33: 269-277, (2000). d) M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. C*, “Dye-sensitized solar cells” , 4: 145-153, (2003). e) M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. A*,” Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells”, 164: 3-14, (2004). f) M. Grätzel, *Inorg. Chem.* “Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized

Photovoltaic Cells”, 44: 6841-6851, (2005). g) N. Robertson, *Angew. Chem. Int. Ed.* “Optimizing Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells”, 45: 2338-2845, (2006). h) N. Robertson, *Angew. Chem. Int. Ed.* “Catching the Rainbow: Light Harvesting in Dye-Sensitized Solar Cells”, 47: 1012-1014, (2008). i) B. C. O’Regan, J. R. Durrant, *Acc. Chem. Res.* “Kinetic and Energetic Paradigms for Dye-Sensitized Solar Cells: Moving from the Ideal to the Real”, 42: 1799-1808, (2009). j) H. J. Snaith, *Adv. Funct. Mater.* “Estimating the Maximum Attainable Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells” 20: 13-19, (2010). k) A. Listorti, B. O’Regan, J. R. Durrant, *Chem. Mater.* “Electron Transfer Dynamics in Dye-Sensitized Solar Cells”, 23: 3381-3399, (2011).

[16] a) G. Redmond, A. Okeeffe, C. Burgess, C. Machale, D. Fitzmaurice, *J. Phys. Chem.* “Spectroscopic determination of the flatband potential of transparent nanocrystalline zinc oxide films ”, 97: 11081-11086, (1993). b) C. Bauer, G. Boschloo, E. Mukhtar, A. Hagfeldt, *Chem. Phys. Lett.* “Ultrafast relaxation dynamics of charge carriers relaxation in ZnO nanocrystalline thin films”, 387: 176-181, (2004). c) H. M. Nguyen, R. S. Mane, T. Ganesh, S. H. Han, N. Kim, *J. Phys. Chem. C.* “Aggregation-Free ZnO Nanocrystals Coupled HMP-2 Dye of Higher Extinction Coefficient for Enhancing Energy Conversion Efficiency”, 113: 9206-9209, (2009).

[17] a) K. Tennakone, G. R. R. Kumara, I. R. M. Kottegoda, V. S. P. Perera, *Chem. Commun.* “An efficient dye-sensitized photoelectrochemical solar cell made from oxides of tin and zinc” 15-16, (1999). b) A. Kay, M. Grätzel, *Chem. Mater.* “Dye-Sensitized Core-Shell Nanocrystals: Improved Efficiency of Mesoporous Tin Oxide Electrodes Coated with a Thin Layer of an Insulating Oxide”, 14: 2930-2935, (2002). c) A. N. M. Green, E. Palomares, S. A. Haque, J. M. Kroon, J. R. Durrant, *J. Phys. Chem. B.* “Charge Transport versus Recombination in Dye-Sensitized Solar Cells Employing Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub> Films”, 109: 12525-12533, (2005).

- [18] a) N. Vlachopoulos, P. Lisca, J. Augustynski, M. Grätzel, *J. Am. Soc.* “Very efficient visible light energy harvesting and conversion by spectral sensitization of high surface area polycrystalline titanium dioxide films”, 110: 1216-1220, (1988). b) K. Hara, T. Horiguchi, T. Kinoshita, K. Sayama, H. Arakawa, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* “Influence of electrolytes on the photovoltaic performance of organic dye-sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> solar cells” , 70: 151-161, (2001). c) P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* “A Solvent-Free, SeCN - / (SeCN) <sub>3</sub> - Based Ionic Liquid Electrolyte for High-Efficiency Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells”, 126: 7164-7165, (2004). d) B. V. Bergeron, A. Marton, G. Oskam, G. J. Meyer, *J. Phys. Chem. B.* “Dye-Sensitized SnO<sub>2</sub> Electrodes with Iodide and Pseudohalide Redox Mediators” 109: 937-943, (2005). e) S. Yanagida, Y. Yu, K. Manseki, *Acc. Chem. Res.* “Iodine/Iodide-Free Dye-Sensitized Solar Cells” , 42: 1827-1838, (2009).
- [19] a) H. Nusbaumer, J. E. Moser, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B.* “Co II (dbbip) <sub>2</sub> <sup>2+</sup> Complex Rivals Tri-iodide/Iodide Redox Mediator in Dye-Sensitized Photovoltaic Cells” 105: 10461-10464, (2001). b) P. Wang, S. M. Zakeeruddin, P. Comte, R. Charvet, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B.* “Enhance the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells by Co-grafting Amphiphilic Sensitizer and Hexadecylmalonic Acid on TiO<sub>2</sub> Nanocrystals”, 107: 14336-14344, (2003). c) M. Zhang, J. Liu, Y. Wang, D. Zhou, P. Wang, *Chem. Sci.* “Engineering Organic Sensitizers for Iodine-Free Dye-Sensitized Solar Cells: Red-Shifted Current Response Concomitant with Attenuated Charge Recombination”, 2: 1401-1405, (2011).
- [20] J. H. Yum, E. Baranoff, F. Kessler, T. Moehl, S. Ahmad, T. Bessho, A. Marchioro, E. Ghadiri, J. E. Moser, C. Yi, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nature Commun.* “A cobalt complex redox shuttle for dye-sensitized solar cells with high open-circuit potentials”, 3: 631-639, (2012).

- [21] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.* “Dye-Sensitized Solar Cells”, 110: 6595-6663, (2010).
- [22] M. K. Nazeeruddin, F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* “Combined Experimental and DFT-TDDFT Computational Study of Photoelectrochemical Cell Ruthenium Sensitizers”, 127: 16835-16847, (2005).
- [23] Y. Bai, Y. Lao, J. Zhang, M. Wang, R. Li, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Nat Mater*, “High-performance dye-sensitized solar cells based on solvent-free electrolytes produced from eutectic melts”, 7: 626-630, (2008).
- [24] a) N. Koumura, Z. S. Wang, S. Mori, M. Miyashita, E. Suzuki, K. Hara, *J. Am. Chem. Soc.* “Alkyl-Functionalized Organic Dyes for Efficient Molecular Photovoltaics” 12:, 14256-14257, (2006). b) H. Imahori, T. Umeyama, S. Ito, *Acc. Chem. Res.* “Large  $\pi$ -Aromatic Molecules as Potential Sensitizers for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells”, 42: 1809-1818, (2009). c) H. Tian, X. Yang, R. Chen, A. Hagfeldt, L. Sun, *Energy Environ. Sci.* “A metal-free “black dye” for panchromatic dye-sensitized solar cells”, 2: 674-677, (2009).
- [25] a) W. M. Campbell, A. K. Burrell, D. L. Officer, K. W. Jolley, *Coord Chem Rev.* “Porphyrins as light harvesters in the dye-sensitised TiO<sub>2</sub> solar cell”, 248: 1363-1379, (2004) b) M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, D. L. Officer, W. M. Campbell, A. K. Burrell, M. Grätzel, *Langmuir*, “Application of Metalloporphyrins in Nanocrystalline Dye-Sensitized Solar Cells for Conversion of Sunlight into Electricity”, 20: 6514-6517, (2004). c) L. Schmidt-Mende, W. M. Campbell, Q. Wang, K. W. Jolley, D. L. Officer, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *ChemPhysChem*, “Zn-Porphyrin-Sensitized Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Heterojunction Photovoltaic Cells”, 6: 1253-1258,

- (2005). d) L. Giribabu, C. V. Kumar, M. Raghavender, K. Somaiah, P. Yella, P. V. Rao, J. Chem. Sci. “Functionalized zinc porphyrin as light harvester in dye sensitized solar cells”, 120: 455-462, (2008). e) S. Hayashi, Y. Matsubara, S. Eu, H. Hayashi, T. Umeyama, Y. Matano, H. Imahori, Chem. Lett. “Fused Five-Membered Porphyrin for Dye-Sensitized Solar Cells.”, 37: 846-, (2008).
- [26] A. Kay, M. Grätzel, J. Phys. Chem. “Artificial photosynthesis. 1. Photosensitization of titania solar cells with chlorophyll derivatives and related natural porphyrins”, 97: 6272-6277, (1993).
- [27] W. M. Campbell, K. W. Jolley, P. Wagner, K. Wagner, P. J. Walsh, K. C. Gordon, L. Schmidt Mende, M. K. Nazeeruddin, Q. Wang, M. Grätzel, D. L. Officer, J. Phys. Chem. C. “Highly Efficient Porphyrin Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells”, 111: 11760-11762, (2007).
- [28] T. Bessho, S. M. Zakeeruddin, C. Y. Yeh, E. W. G. Diao, M. Grätzel, Angew. Chem. Int Ed. “Highly Efficient Mesoscopic Dye-Sensitized Solar Cells Based on Donor–Acceptor-Substituted Porphyrins”, 49: 6646-6649, (2010).
- [29] Mathew, Simon; Yella, Aswani; Gao, Peng; Humphry-Baker, Robin; Curchod, Basile F. E.; Ashari-Astani, Negar; Tavernelli, Ivano; Rothlisberger, Ursula; Nazeeruddin, Md. Khaja; Grätzel, Michael, “Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers”, Nature Chemistry, 1 -6, (2014).
- [30] a) Phthalocyanines. Properties and Applications (Eds. C. C. Leznoff, A. B. P. Lever), VCH Publishers (LSK) Ltd., Cambridge, 1996, Vols. 1-4. b) Phthalocyanine Materials. Synthesis, Structure and Function (Ed. N. B. McKeown), Cambridge University Press, Cambridge, 1998. c) G. de la Torre, C. G. Claessens, T. Torres, Chem. Commun.” Phthalocyanines: old dyes, new

materials. Putting color in nanotechnology” 2007, 2000. d) C. G. Claessens, U. Hahn, T. Torres, Chem. Record. “Phthalocyanines: From outstanding electronic properties to emerging applications”, 8: 75-97, (2008). e) Y. Rio, M. S. Rodríguez-Morgade, T. Torres, Org. Biomol. Chem. “Modulating the electronic properties of porphyrinoids: a voyage from the violet to the infrared regions of the electromagnetic spectrum”, 6: 1877-1894, (2008). f) J. Mack, N.Kobayashi, Chem. Rev. “Low Symmetry Phthalocyanines and Their Analogues”, 111: 281-321, (2011).

- [31] M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, D. Wöhrle, G. Schnurpfeil, G. Schneider, A. Hirth, N. Trombach. J. Porphyrins Phthalocyanines,” Efficient near-IR sensitization of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films by zinc and aluminum phthalocyanines”, 3: 230-237, (1999).
- [32] Ragoussi, Maria-Eleni; Yum, Jun-Ho; Chandiran, Aravind Kumar; Ince, Mine; de la Torre, Gema; Grätzel, Michael; Nazeeruddin, Mohammad K.; Torres, Tomás “Sterically Hindered Phthalocyanines for Dye-Sensitized Solar Cells: Influence of the Distance between the Aromatic Core and the Anchoring Group”, ChemPhysChem, 15: 1033-1036, (2014).
- [33] a) A. Meller, A. Ossko, Monatsh. Chem.” Phthalocyaninartige Bor-Komplexe”, 103: 150-153, (1972). b) B. del Rey, U. Keller, T. Torres, G. Rojo, F. Agullo-Lopez, S. Nonell, C. Marti, S. Brasselet, I. Ledoux, J. Zyss, J. Am. Chem. Soc. “Synthesis and Nonlinear Optical, Photophysical, and Electrochemical Properties of Subphthalocyanines”, 120: 12808-12817, (1998). c) C. G. Claessens, T. Torres, Chem. Eur. J. “Synthesis of Unsymmetrically Substituted Subphthalocyanines”, 6: 2168-2172, (2000). d) C. G. Claessens, D. González-Rodríguez, T. Torres, Chem. Rev. “Subphthalocyanines: A Singular Nonplanar Aromatic Compounds Synthesis, Reactivity, and Physical Properties”, 102: 835-854, (2002). e) T. Torres,



Angew. Chem. Int. Ed.” From Subphthalocyanines to Subporphyrins”, 45: 2834-2837, (2006).

- [34] a) D. González-Rodríguez, T. Torres, D. M. Guldi, J. Rivera, L. Echegoyen, Org. Lett. “Energy Transfer Processes in Novel Subphthalocyanine–Fullerene Ensembles”, 4: 335-338, (2002). b) C. G. Claessens, T. Torres, Chem Commun. “Inclusion of C60 fullerene in a M3L2 subphthalocyanine cage”, 7: 1298-1299, (2004). c) D. Rodriguez, T. Torres, D. M. Guldi, J. Rivera, M. A. Herranz, L. Echegoyen, J. Am. Chem. Soc, “Subphthalocyanines: Tuneable Molecular Scaffolds for Intramolecular Electron and Energy Transfer Processes”, 126: 6301-6313, (2004). d) D. González-Rodríguez, C. G. Claessens, T. Torres, S. Liu, L. Echegoyen, N. Vila, S. Nonell, Chem. Eur. J. “Tuning Photoinduced Energy- and Electron-Transfer Events in Subphthalocyanine–Phthalocyanine Dyads”, 11: 3881-3893, (2005). e) R. S. Iglesias, C. G. Claessens, T. Torres, G. M. Rahman, D. M. Guldi, Chem Commun. “Synthesis and photophysical characterization of a subphthalocyanine fused dimer?C60 dyad”, 28: 2113-2115, (2005). f) A. Medina, C. G. Claessens, G. M. A. Rahman, A. M. Lamsabhi, O. Mó, M. Yáñez, D. M. Guldi, T. Torres, Chem. Commun.” Accelerating charge transfer in a triphenylamine–subphthalocyanine donor–acceptor system”, 15: 1759-1761, (2008). g) D. González-Rodríguez, E. Carbonell, G. De Miguel Rojas, C. Atienza Castellanos, D. M. Guldi, T. Torres, J. Am. Chem. Soc. “Activating Multistep Charge-Transfer Processes in Fullerene–Subphthalocyanine–Ferrocene Molecular Hybrids as a Function of  $\pi$ – $\pi$  Orbital Overlap”, 132: 16488-16500, (2010).
- [35] Claessens, C. G., González-Rodríguez, D., Rodríguez-Morgade, M. S., Medina, A., Torres T. Chem. Rev. ” Subphthalocyanines, Subporphyrazines, and Subporphyrins: Singular Nonplanar Aromatic Systems” 114 (4): 2192–2277, (2014).

- [36] Kristin L. Mutolo, Elizabeth I. Mayo, Barry P. Rand, Stephen R. Forrest, and Mark E. Thompson, "Enhanced Open-Circuit Voltage in Subphthalocyanine/C60 Organic Photovoltaic Cells", *J. AM. CHEM. SOC.*, 128: 8108-8109, (2006).
- [37] H. H. P. Gommans; D. Cheyns; T. Aernouts; C. Girotto; J. Poortmans; P. Heremans, "Electro-Optical Study of Subphthalocyanine in a Bilayer Organic Solar Cell", *Advanced Functional Materials*, 17: 2653-2658, (2007).
- [38] Bregt Verreert; Barry P. Rand; David Cheyns; Afshin Hadipour; Tom Aernouts; Paul Heremans; Anaïs Medina; Christian G. Claessens; Tomas Torres, "A 4% Efficient Organic Solar Cell Using a Fluorinated Fused Subphthalocyanine Dimer as an Electron Acceptor", *Advanced Energy Materials*, 1:565-568, (2011).
- [39] Jin, Fangming; Chu, Bei; Li, Wenlian; Su, Zisheng; Yan, Xingwu; Wang, Junbo; Li, Ruigang; Zhao, Bo; Zhang, Tianyou; Gao, Yuan; Lee, C.S.; Wu, Hairuo; Hou, Fuhua; Lin, Tong; Song, Qiaogang, "Highly efficient organic tandem solar cell based on SubPc:C70 bulk heterojunction", *Organic Electronics*, 15: 3756-3760, (2014).
- [40] Cnops, Kjell; Rand, Barry P.; Cheyns, David; Verreert, Bregt; Empl, Max A.; Heremans, Paul, "8.4% efficient fullerene-free organic solar cells exploiting long-range exciton energy transfer", *Nature Communications*, 5: 716-722, (2014).
- [41] a) Meller A. ,Ossko A. "Phthalocyaninartige Bor-Komplexe", *Monatsh. Chem.* , 103: 150-155, (1972). b) B. del Rey, U. Keller, T. Torres, G. Rojo, F. Agullo-Lopez, S. Nonell, C. Marti, S. Bresselet, I. Ledoux, J. Zyss." Synthesis and Nonlinear Optical, Photophysical, and Electrochemical Properties of

- Subphthalocyanines” J. Am. Chem. Soc. , 120: 12808-12817, (1998). c) C. G. Claessens, T. Torres, “Synthesis of Unsymmetrically Substituted Subphthalocyanines” Chem. Eur. J., 6: 2168-2172, (2000). d) C. G. Claessens, D. González-Rodríguez, T. Torres, “Subphthalocyanines: Singular Nonplanar Aromatic CompoundssSynthesis, Reactivity, and Physical Properties” Chem. Rev., 102: 835, (2002). e) T. Torres, “From Subphthalocyanines to Subporphyrins”, Angew. Chem. Int. Ed., 45: 2834-2837, (2006).
- [42] D. Wöhrle, M. Eskes, K. Shigehara, A. Yamada, “A Simple Synthesis of 4,5-Disubstituted 1,2-Dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-Octasubstituted Phthalocyanines” Synthesis, 194, (1993).
- [43] a) H. Lam, S. M. Marcuccio, P. I. Svirskaya. S. Greenberg, A. B. P. Lever, C. C. Leznoff, R. L. Cerny, ” Binuclear phthalocyanines with aromatic bridges”, Can. J. Chem., 67: 1087-1097, (1989). b) J. G. Young, W. Onyebuagu, “Synthesis and characterization of di-disubstituted phthalocyanines”, J. Org. Chem. , 55: 2155-2159, (1990).
- [44] A. Sastre, B. del Rey, T. Torres, “Synthesis of novel unsymmetrically substituted push-pull Phthalocyanines” J. Org. Chem., 61, 8591-8597, (1996).
- [45] D. Rodriguez, T. Torres, D. M. Guldi, J. Rivera, M. A. Herranz, L. Echegoyen, J. Am. Chem. Soc, “Subphthalocyanines: Tuneable Molecular Scaffolds for Intramolecular Electron and Energy Transfer Processes”, 126: 6301-6313, (2004)
- [46] B. del Rey, U. Keller, T. Torres, G. Rojo, F. Agullo-Lopez, S. Nonell, C. Marti, S. Brasselet, I. Ledoux, J.Zyss, “Synthesis and Nonlinear Optical, Photophysical, and Electrochemical Properties of Subphthalocyanines”, J. Am. Soc. 120: 12808-12817, (1998).

- [47] a) C.W. Lee,H.P. Lu,C.M. Lan,Y.L. Huang,Y.R. Liang, W.N. Yen, Y.C. Liu,Y.S. Lin,E.W.G. Diau, C.Y. Yeh, “Novel Zinc Porphyrin Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells: Synthesis and Spectral, Electrochemical, and Photovoltaic Properties”, Chem. Eur. J.15: 1403-1412, (2009). b) C.F. Lo, S.J. Hsu, C.L. Wang, Y.H. Cheng, H.P. Lu, E.W.G. Diau,C.Y.Lin, “Tuning Spectral and Electrochemical Properties of Porphyrin-Sensitized Solar Cells”, J. Phys. Chem. C, 114: 12018-12023 ,(2010).
- [48] Christer B. Sinha, Abhijeet S.; Epa, Kanishka N.; Spartz, Christine L.; Desper, John, “A versatile and green mechanochemical route for aldehydeâ oxime conversions”, Chemical Communications, 48: 11289-11295, (2012).
- [49] Yu, Ze; Gorlov, Mikhail; Boschloo, Gerrit; Kloo, Lars, “Synergistic Effect of *N*-Methylbenzimidazole and Guanidinium Thiocyanate on the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells Based on Ionic Liquid Electrolytes”, The Journal of Physical Chemistry C, 114: 22330–22337, (2010).

## ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ

**Adı Soyadı:** Fatma Aslıhan ŞENZEYBEK

**Doğum Tarihi:** 22 / 07 / 1983

**Öğrenim Durumu:** Lisans

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lise	Fen Bilimleri	Mersin/ 19 Mayıs Anadolu Lisesi	1998- 2001
Lisans	Mühendislik Fakültesi / Nükleer Enerji Mühendisliği	Hacettepe Üniversitesi	2002-2009
Yüksek Lisans	Fen Bilimleri Enst./ Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler A.B.D.	Mersin Üniversitesi	2013-2015

**(Varsa) Görevler:**

Görev Unvanı	Görev Yeri	Yıl
Arş. Gör.	Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler A.B.D.	2014-

## **ESERLER**

### **(Makaleler ve Bildiriler)**

#### **Bildiriler**

1. Suleyman Gokhan Colak, Fatma Aslihan Senzeybek, Ersan Harputlu, Saadet Yildirimcan, Abdulcelil Yuzer, Mine Ince, Kasim Ocakoglu. Novel Unsymmetrical Zn-Phthalocyanines; Synthesis, Characterization and Surface Organization for Optoelectronic Applications. INTERNATIONAL WORKSHOP ON FLEXIBLE BIO - AND ORGANIC PRINTED ELECTRONICS May 1-3, 2014 Konya / TURKIYE.
2. Ersan Harputlu, Mine Ince, Suleyman Gökhan Colak, Fatma Aslihan Senzeybek, Kasim Ocakoglu. Investigation of Surface Behaviors of Chlorosomal Rod Self-Aggregates. Eighth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-8) June 22-27, 2014, Istanbul, TURKIYE.
3. Fatma Aslihan Senzeybek, Mine Ince. Novel SubPc derivatives: The effect of the peripheral substituents on the performance of dye sensitized solar cells. 5<sup>th</sup> Inorganic Chemistry Congress. April 22-25,2015, Mersin, TURKIYE.