

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ORGANİK TABANLI GÜNEŞ HÜCRELERİNDE KULLANILABİLECEK
FTALOSİYANİNLERİN HESAPSAL OLARAK ARAŞTIRILMASI, TASARIMI
VE SENTEZİ**

DOKTORA TEZİ

Meral ARI

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

KASIM 2016

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ORGANİK TABANLI GÜNEŞ HÜCRELERİNDE KULLANILABİLECEK
FTALOSİYANİNLERİN HESAPSAL OLARAK ARAŞTIRILMASI, TASARIMI
VE SENTEZİ**

DOKTORA TEZİ

**Meral ARI
(509092214)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Hatice DİNÇER

KASIM 2016

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509092214 numaralı Doktora Öğrencisi Meral ARI, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “ORGANİK TABANLI GÜNEŞ HÜCRELERİNDE KULLANILABİLECEK FTALOSİYANİNLERİN HESAPSAL OLARAK ARAŞTIRILMASI, TASARIMI VE SENTEZİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :

Doç. Dr. Hatice DİNÇER
İstanbul Teknik Üniversitesi

.....

Teslim Tarihi : 09.09.2016
Savunma Tarihi :

Eşime ve çocuklarıma,

ÖNSÖZ

Çalışmalarım sırasında bilgisi, motivasyonu ve sabrıyla bana yol gösteren, her konuda yardım ve desteğini esirgemeyen değerli hocam ve tez danışmanım Doç. Dr. Hatice DİNÇER'e;

Öğrencilik hayatımda kıymetli bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım değerli hocalarım Prof. Dr. Ahmet GÜL, Prof. Dr. Makbule BURKUT KOÇAK, Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN, Prof. Dr. Mine Yurtsever ve bilhassa Prof. Dr. Zehra Altuntaş BAYIR'a;

Çalışmalarım sırasında her zaman bana destek ve yardımcı olan değerli hocam ve arkadaşım Doç. Dr. Adem TEKİN'e; desteğini esirgemeyen arkadaşlarım Araş. Gör. Dr. Füsün Şeyma GÜNGÖR, Doç. Dr. Volkan KUMBARACI, Araş. Gör. Dr. Rabia Zeynep Uslu KOBAK, Doç. Dr. İbrahim ÖZÇEŞMECİ, Şükran CENİKLİ ve Araş. Gör. Zeliha KANAT'a; sevgi ve destekleri için sevgili arkadaşlarım Dr. Serap KIRBİZ, Semra BAYAT, Araş. Gör. Ayla OKAN, Araş. Gör. Derya BODUR, Zeynep GÜNDOĞAR, Seval SUNA, Nihal CEBBAR ve Nafiye ASLAN'a;

Zorlu doktora sürecinde anneleriyle geçirmek istedikleri kıymetli zamanı sabırla paylaşan yavrularım Nazmi ve Nihal'ime ve bu zamanları sabırla üzerine alan değerli eşim Nazım ARI'ya;

Hiç unutmadığım ve her an özlemini hissettiğim güzel annem Zehra UĞUZ'a; Canım babam Kadir UĞUZ, ablam Zuhal ÇAKIR, kardeşim Kadri UĞUZ'a ve desteklerini esirgemeyen kayınpederim ve kayınvalidem Yaşar ve Nural ARI'ya çok teşekkür ederim.

Bu çalışma İstanbul Teknik Üniversitesi BAP birimi (proje no: 37699) tarafından desteklenmiştir.

Kasım 2016

Meral Arı

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xxi
SUMMARY	xxv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİ	5
2.1 Ftalosiyanınlar	5
2.2 Organik Tabanlı Güneş Hücreleri	5
2.2.1 Boya duyarlı güneş hücreleri (DSSC).....	6
2.2.1.1 DSSC’lerde kullanılan ftalosiyanın örnekleri	8
2.2.2 Hacimsel heteroeklem organik güneş hücreleri (BHJ OSC)	31
2.2.2.1 BHJ OSC’lerde kullanılan ftalosiyanın örnekleri	33
3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI	49
4. HESAPSAL KISIM	51
5. DENEYSEL KISIM	53
5.1 Kullanılan Cihazlar	53
5.2 Kullanılan Maddeler.....	53
5.3 Başlangıç Maddelerinin Sentezi ve karakterizasyonu.....	54
5.3.1 Dietil 3,4-disiyanofenilmalonat (1) sentezi ve karakterizasyonu.....	54
5.3.2 4-Hekziltiyo ftalonitril (2) sentezi ve karakterizasyonu	54
5.3.3 Yeni 3-Hekziltiyo ftalonitril (3) sentezi ve karakterizasyonu.....	54
5.3.4 4,5-Dihekziltiyo ftalonitril (4) sentezi ve karakterizasyonu	55
5.3.5 3,6-Dihekziltiyo ftalonitril (5) sentezi ve karakterizasyonu	56
5.4 Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	57
5.4.1 Asimetrik ftalosiyanınların sentezi ve karakterizasyonu	57
5.4.1.1 9(10),16(17),23(24)-Tri-hekziltiyo- 2(dietoksimalonil)ftalosiyanınatoçinko (II) (6) sentezi ve karakterizasyonu	57
5.4.1.2 8(11),15(18),22(25)-Tri-hekziltiyo- 2(dietoksimalonil)ftalosiyanınatoçinko (II) (7) sentezi ve karakterizasyonu	58
5.4.1.3 9,10,16,17,23,24-Hekza-hekziltiyo- 2(dietoksimalonil)ftalosiyanınatoçinko (II) (8) sentezi ve karakterizasyonu	59
5.4.1.4 8,11,15,18,22,25-Hekza-hekziltiyo- 2(dietoksimalonil)ftalosiyanınatoçinko (II) (9) sentezi ve karakterizasyonu	59
5.4.2 Simetrik ftalosiyanınların sentezi ve karakterizasyonu	59
5.4.2.1 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetra(hekziltiyo)ftalosiyanın (10) sentezi ve karakterizasyonu	60

5.4.2.2 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetra(hekziltiyo)ftalosiyanimatoçinko (II)	
(11) sentezi ve karakterizasyonu	61
5.4.2.3 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetra(hekziltiyo)ftalosiyanimatokobalt (II)	
(12) sentezi ve karakterizasyonu	61
5.4.2.4 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetra(hekziltiyo)ftalosiyanimatokurşun (II)	
(13) sentezi ve karakterizasyonu	62
5.4.2.5 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetra(hekziltiyo)ftalosiyanimatobakır (II) (14)	
sentezi ve karakterizasyonu.....	62
5.4.2.6 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetra(hekziltiyo)ftalosiyanimatonikel (II) (15)	
sentezi ve karakterizasyonu.....	62
5.4.2.7 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetra(hekziltiyo)ftalosiyanimatomagnezyum	
(II) (16) sentezi ve karakterizasyonu.....	63
5.4.2.8 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetra(hekziltiyo)ftalosiyanimatoindiyum (III)	
klorür (17) sentezi ve karakterizasyonu	63
5.4.2.9 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetra(hekziltiyo)ftalosiyanimatomangan (II)	
klorür (18) sentezi ve karakterizasyonu	64
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	65
6.1 Hesapsal Sonuçlar	65
6.1.1 DSSC amaçlı sentezlenen ftalosiyanimlerin hesapsal sonuçları	65
6.1.1.1 6 no'lu ftalosiyanim bileşiğinin hesapsal sonuçları	65
6.1.1.2 7 no'lu ftalosiyanim bileşiğinin hesapsal sonuçları	66
6.1.2 BHJ OSC amaçlı sentezlenen ftalosiyanimlerin hesapsal sonuçları	68
6.1.2.1 10 no'lu ftalosiyanim bileşiğinin (H ₂ Pc) hesapsal sonuçları.....	68
6.1.2.2 11 no'lu ftalosiyanim bileşiğinin (ZnPc) hesapsal sonuçları	70
6.1.2.3 12 no'lu ftalosiyanim bileşiğinin (CoPc) hesapsal sonuçları	71
6.1.2.4 13 no'lu ftalosiyanim bileşiğinin (PbPc) hesapsal sonuçları.....	74
6.1.2.5 14 no'lu ftalosiyanim bileşiğinin (CuPc) hesapsal sonuçları	76
6.1.2.6 15 no'lu ftalosiyanim bileşiğinin (NiPc) hesapsal sonuçları	78
6.1.2.7 16 no'lu ftalosiyanim bileşiğinin (MgPc) hesapsal sonuçları	80
6.1.2.8 17 no'lu ftalosiyanim bileşiğinin (InPc) hesapsal sonuçları	82
6.1.2.9 18 no'lu ftalosiyanim bileşiğinin (MnPc) hesapsal sonuçları	83
6.2 Deneyisel Sonuçlar	88
KAYNAKLAR.....	91
EKLER.....	103
ÖZGEÇMİŞ.....	159

KISALTMALAR

DSSC	: Boya duyarlı güneş hücresi
OSC	: Organik güneş hücreleri
BHJ	: Hacimsel heteroeklem
PCE	: Güç dönüşüm verimliliği
P3HT	: Poli (3-hekziltiyofen)
PCBM	: [6,6]-fenil-C ₆₁ -butirik asit metil ester
DFT	: Yoğunluk fonksiyonel teorisi
TDDFT	: Zamana bağlı yoğunluk fonksiyonel teorisi
UV	: Morötesi
Pc	: Ftalosiyanın
MPc	: Metalli ftalosiyanın
IPCE	: Foton-akım dönüşüm verimi
FF	: Dolum faktörü
ITO	: İndiyum kalay oksit
PET	: Polietilen tereftalat
PSS	: Polistiren sülfonik asit
PEDOT	: Poli-etilen dioksitiyofen
C6PcH₂	: 1,4,8,11,15,18,22,25-oktahekzilftalosiyanın

SEMBOLLER

η	: Enerji dönüşüm verimliliği
J_{sc}	: Kısa devre akım yoğunluğu
V_{oc}	: Açık devre gerilimi
ΔE_{L-L}	: Enerjetik itici kuvvet

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 6.1 : 6 no'lu ftalosiyanin bileşiğinin Gouterman orbitallerinin enerjileri ve bant aralığı enerji değeri.	66
Çizelge 6.2 : 6 no'lu ftalosiyanin bileşiğinin hesaplanmış uyarılma enerjileri ΔE (eV,nm), ana konfigürasyon (parantez içinde katkı yüzdesi) ve osilatör kuvveti (f).	66
Çizelge 6.3 : 7 no'lu ftalosiyanin bileşiğinin Gouterman orbitallerinin enerjileri ve bant aralığı enerji değeri.	67
Çizelge 6.4 : 7 no'lu ftalosiyanin bileşiğinin hesaplanmış uyarılma enerjileri ΔE (eV,nm), ana konfigürasyon (parantez içinde katkı yüzdesi) ve osilatör kuvveti (f).	67
Çizelge 6.5 : 10 no'lu ftalosiyanin bileşiğinin Gouterman orbitallerinin enerjileri ve bant aralığı enerji değeri.	69
Çizelge 6.6 : 10 no'lu ftalosiyanin bileşiğinin hesaplanmış uyarılma enerjileri ΔE (eV,nm), ana konfigürasyon (parantez içinde katkı yüzdesi) ve osilatör kuvveti (f).	69
Çizelge 6.7 : 11 no'lu ftalosiyanin bileşiğinin Gouterman orbitallerinin enerjileri ve bant aralığı enerji değeri.	70
Çizelge 6.8 : 11 no'lu ftalosiyanin bileşiğinin hesaplanmış uyarılma enerjileri ΔE (eV,nm), ana konfigürasyon (parantez içinde katkı yüzdesi) ve osilatör kuvveti (f).	71
Çizelge 6.9 : 12 no'lu ftalosiyanin bileşiğinin α spin Gouterman orbitallerinin enerjileri ve bant aralığı enerji değeri.	72
Çizelge 6.10 : 12 no'lu ftalosiyanin bileşiğinin β spin Gouterman orbitallerinin enerjileri ve bant aralığı enerji değeri.	73
Çizelge 6.11 : 12 no'lu ftalosiyanin bileşiğinin hesaplanmış uyarılma enerjileri ΔE (eV,nm), ana konfigürasyon (parantez içinde katkı yüzdesi) ve osilatör kuvveti (f).	74
Çizelge 6.12 : 13 no'lu ftalosiyanin bileşiğinin Gouterman orbitallerinin enerjileri ve bant aralığı enerji değeri.	75
Çizelge 6.13 : 13 no'lu ftalosiyanin bileşiğinin hesaplanmış uyarılma enerjileri ΔE (eV,nm), ana konfigürasyon (parantez içinde katkı yüzdesi) ve osilatör kuvveti (f).	76
Çizelge 6.14 : 14 no'lu ftalosiyanin bileşiğinin α spin Gouterman orbitallerinin enerjileri ve bant aralığı enerji değeri.	77
Çizelge 6.15 : 14 no'lu ftalosiyanin bileşiğinin β spin Gouterman orbitallerinin enerjileri ve bant aralığı enerji değeri.	78
Çizelge 6.16 : 14 no'lu ftalosiyanin bileşiğinin hesaplanmış uyarılma enerjileri ΔE (eV,nm), ana konfigürasyon (parantez içinde katkı yüzdesi) ve osilatör kuvveti (f).	78

Çizelge 6.17 : 15 no'lu ftalosiyanin bileşiminin Gouterman orbitallerinin enerjileri ve bant aralığı enerji değeri.	79
Çizelge 6.18 : 15 no'lu ftalosiyanin bileşiminin hesaplanmış uyarılma enerjileri ΔE (eV,nm), ana konfigürasyon (parantez içinde katkı yüzdesi) ve osilatör kuvveti (f).....	80
Çizelge 6.19 : 16 no'lu ftalosiyanin bileşiminin Gouterman orbitallerinin enerjileri ve bant aralığı enerji değeri.	80
Çizelge 6.20 : 16 no'lu ftalosiyanin bileşiminin hesaplanmış uyarılma enerjileri ΔE (eV,nm), ana konfigürasyon (parantez içinde katkı yüzdesi) ve osilatör kuvveti (f).....	81
Çizelge 6.21 : 17 no'lu ftalosiyanin bileşiminin Gouterman orbitallerinin enerjileri ve bant aralığı enerji değeri.	83
Çizelge 6.22 : 17 no'lu ftalosiyanin bileşiminin hesaplanmış uyarılma enerjileri ΔE (eV,nm), ana konfigürasyon (parantez içinde katkı yüzdesi) ve osilatör kuvveti (f).....	83
Çizelge 6.23 : 18 no'lu ftalosiyanin bileşiminin α -spin Gouterman orbitallerinin enerjileri ve bant aralığı enerji değeri.	84
Çizelge 6.24 : 18 no'lu ftalosiyanin bileşiminin β -spin Gouterman orbitallerinin enerjileri ve bant aralığı enerji değeri.	85
Çizelge 6.25 : Çizelge : 18 no'lu ftalosiyanin bileşiminin hesaplanmış uyarılma enerjileri ΔE (eV,nm), ana konfigürasyon (parantez içinde katkı yüzdesi) ve osilatör kuvveti (f).	86
Çizelge 6.26 : Pc'lerin hesaplanmış uyarılma enerjileri (ΔE), ana aktif MO'lar ve katkıları (%), osilatör kuvvetleri (f), öncü (frontier) moleküler orbital enerji seviyeleri (E_{HOMO} , E_{LUMO}), bant aralığı (Δ), açık-devre gerilimi (V_{OC}) ve enerjetik itici kuvveti (ΔE_{L-L}).....	87

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Sübstitüe ftalosiyaninlerin sentez yöntemleri ve ftalosiyanin öncü bileşikleri [25].	5
Şekil 2.2 : DSSC'lerin genel şablonu [35].	7
Şekil 2.3 : DSSC'lerin çalışma esasları [36].	7
Şekil 2.4 : Metilpiridin liganthı metal komplekslerin moleküler yapısı [38].	9
Şekil 2.5 : PCH001 bileşiğinin moleküler yapısı [39].	9
Şekil 2.6 : PCH003 bileşiğinin moleküler yapısı [40].	10
Şekil 2.7 : TT1 bileşiğinin moleküler yapısı [41].	10
Şekil 2.8 : TT1, TT2, TT3, TT4 ve TT5 bileşiklerinin moleküler yapıları [43].	11
Şekil 2.9 : PcS2, PcS5 ve PcS6 bileşiklerinin moleküler yapıları [44].	12
Şekil 2.10 : PCH001, TT1, CZ1, CZ2, trans-CZ3 ve cis-CZ3 bileşiklerinin moleküler yapıları [45].	12
Şekil 2.11 : P3HT ve TT1 yapıları, enerji bant grafiği ve normalize absorpsiyon spektrumları [46].	13
Şekil 2.12 : Pc-Org-1 bileşiğinin moleküler yapısı [47].	14
Şekil 2.13 : TT9 bileşiğinin moleküler yapısı [48].	14
Şekil 2.14 : TT22, TT23, TT40 ve TT43 bileşiklerinin moleküler yapıları [49].	15
Şekil 2.15 : Triarilamin-sonlu bis-tiyofen (1) ve heksilbistiyofen (2) grupları içeren çinko(II) ftalosiyanin boyalarının moleküler yapıları [50].	15
Şekil 2.16 : PPC ve QPC bileşikleri moleküler yapıları [51].	16
Şekil 2.17 : PC-HY1 ve PC-HY2 bileşiklerinin moleküler yapıları [52].	16
Şekil 2.18 : ZnPc-Cat bileşiğinin moleküler yapısı [53].	17
Şekil 2.19 : Üç tert-bütoksi ve bir hidroksi sübstitüe 9,10-antrakinon grupları içeren çinko ftalosiyaninin moleküler yapısı [54].	17
Şekil 2.20 : DMPCH-1, DMPCH-2 ve DMPCH-3 bileşiklerinin moleküler yapıları [55].	18
Şekil 2.21 : ZnPcL ve TT1 bileşiklerinin moleküler yapıları [31].	19
Şekil 2.22 : TT7 ve TT8 bileşiklerinin moleküler yapıları [56].	19
Şekil 2.23 : ZnPcB serisi molekülünün moleküler yapıları [56].	20
Şekil 2.24 : Zn-Thio-Pc bileşiğinin moleküler yapısı [57].	20
Şekil 2.25 : Zn-tri-PcNc ve CDCA bileşikleri moleküler yapıları.	21
Şekil 2.26 : PZnPc, MPZnPc ve TPZnPc bileşikleri moleküler yapıları [59].	22
Şekil 2.27 : Yeni ZnPc'ler ve TT40 bileşiklerinin moleküler yapıları [60].	22
Şekil 2.28 : PcS19-21 bileşiklerinin moleküler yapıları [61].	23
Şekil 2.29 : APC ve bi-NPC bileşiklerinin moleküler yapıları [62].	24
Şekil 2.30 : ZnPc-1 ve ZnPc-2 bileşikleri moleküler yapıları [63].	24
Şekil 2.31 : Zn-triPcNc-4 ve Zn-triPcNc-5 bileşiklerinin moleküler yapıları [64].	25
Şekil 2.32 : FeTsPc bileşiği moleküler yapısı [65].	26
Şekil 2.33 : Eksenel sübstitüe Si-naftalosiyaninlerin moleküler yapıları [66].	26
Şekil 2.34 : ZnPc-Fc bileşiği moleküler yapısı [68].	27
Şekil 2.35 : TNP/CuPc hibrid nanokompozit içeren DSSC'nin şematik yapısı [69].	27

Şekil 2.36 : SiPc 1 ve SiPc 2 bileşiklerinin moleküler yapıları [70].	28
Şekil 2.37 : TSPcCu bileşiği moleküler yapısı [71].	28
Şekil 2.38 : D2, D3, D4 ve D5 bileşiklerinin moleküler yapıları [73].	29
Şekil 2.39 : Pc 61 bileşiği moleküler yapısı [74].	30
Şekil 2.40 : Simetrik azo-eşli çinko ftalosiyanınların (7-11) moleküler yapıları [75].	31
Şekil 2.41 : ZnPca, ZnPcb ve ZnPcc bileşiklerinin moleküler yapıları [76].	31
Şekil 2.42 : P3HT:PCBM güneş hücresi yapısı.	32
Şekil 2.43 : BHJ OSC'lerde elektron geçişleri ve yük ayrımının şematik gösterimi.	33
Şekil 2.44 : (a) MPc/PTCBI güneş hücreleri cihaz yapısı. (b) MPc (üstte) ve PTCBI (altta) bileşiklerinin moleküler yapıları [80].	34
Şekil 2.45 : ZnPc-TDA bileşiğinin moleküler yapısı [81].	35
Şekil 2.46 : ZnPc, Ph-ZnPc, N-ZnPc ve A-ZnPc bileşiklerinin moleküler yapıları [82].	35
Şekil 2.47 : C6PcH ₂ bileşiği moleküler yapısı [87].	37
Şekil 2.48 : TiOPc ve ClInPc bileşiklerinin moleküler yapıları [89].	37
Şekil 2.49 : PbPc, H2Pc, VOPc, 6T ve p-6P bileşiklerinin moleküler yapıları, iyonlaşma enerjileri (IP) ve elektron ilgileri (EA) değerleri [92].	38
Şekil 2.50 : (a) ZnTBPC ve PCBM bileşikleri moleküler yapıları ve bant-aralığı sınırları. (b) Cihaz yapısı [93].	39
Şekil 2.51 : (a) VOPcPhO ve P3HT bileşiklerinin moleküler yapısı. (b) Güneş hücresi yapısı [96].	40
Şekil 2.52 : CnPcH ₂ bileşiklerinin moleküler yapıları [44].	41
Şekil 2.53 : CuPc* bileşiği ve dehidrat ve deproton formlarının moleküler yapıları [101].	42
Şekil 2.54 : SiPc[OSi(C _n H _{2n+1}) ₃] ₂ (SiPcn, n = 2,3,4,6) ve SiPc[OSi(iBu) ₂ C ₁₈ H ₃₇] ₂ bileşikleri moleküler yapısı [102].	43
Şekil 2.55 : Cihaz bileşenleri ve bant aralığı sınırları [104].	43
Şekil 2.56 : (3HS) 2-SiPc ve (3HS) 2-GePc bileşiklerinin moleküler yapıları [109].	45
Şekil 2.57 : Cihaz bileşenleri ve bant aralığı sınırları [115].	46
Şekil 2.58 : Oktatienil-kaynaşık ftalosiyanınların moleküler yapıları [116].	47
Şekil 2.59 : Ftalosiyanın-tetrabenzoporphyrin hibrid makrosikliklerin moleküler yapıları [117].	47
Şekil 2.60 : PPV-Pc ve PT-Pc bileşikleri içeren konjuge polimer yapısı [118].	48
Şekil 5.1 : Dietil 3,4-disiyanofenilmalonat (1) sentezi şeması.	54
Şekil 5.2 : 4-Hekziltiyo ftalonitril (2) sentezi şeması.	55
Şekil 5.3 : 3-Hekziltiyo ftalonitril (3) sentezi şeması.	55
Şekil 5.4 : 4,5-Dihekziltiyo ftalonitril (4) sentezi şeması.	56
Şekil 5.5 : 3,6-Dihekziltiyo ftalonitril (5) sentezi şeması.	57
Şekil 5.6 : Asimetrik ftalosiyanınların (6, 7) sentez şeması.	58
Şekil 5.7 : Simetrik ftalosiyanınların (10-18) sentez şeması.	60
Şekil 6.1 : 6 no'lu ftalosiyanın bileşiğinin Gouterman orbitallerinin eşyoğunluk moleküler orbital grafikleri (eşyoğunluk değeri 0.03 au).	65
Şekil 6.2 : 7 no'lu ftalosiyanın bileşiğinin Gouterman orbitallerinin eşyoğunluk moleküler orbital grafikleri (eşyoğunluk değeri 0.03 au).	67
Şekil 6.3 : 10 no'lu ftalosiyanın bileşiğinin Gouterman orbitallerinin eşyoğunluk moleküler orbital grafikleri (eşyoğunluk değeri 0.03 au).	68
Şekil 6.4 : 11 no'lu ftalosiyanın bileşiğinin Gouterman orbitallerinin eşyoğunluk moleküler orbital grafikleri (eşyoğunluk değeri 0.03 au).	70

Şekil 6.5 : 12 no'lu ftalosiyanin bileşiğinin α spin Gouterman orbitallerinin eşyoğunluk moleküler orbital grafikleri (eşyoğunluk değeri 0.03 au)..	72
Şekil 6.6 : 12 no'lu ftalosiyanin bileşiğinin β spin Gouterman orbitallerinin eşyoğunluk moleküler orbital grafikleri (eşyoğunluk değeri 0.03 au)..	73
Şekil 6.7 : 13 no'lu ftalosiyanin bileşiğinin Gouterman orbitallerinin eşyoğunluk moleküler orbital grafikleri (eşyoğunluk değeri 0.03 au).	75
Şekil 6.8 : 14 no'lu ftalosiyanin bileşiğinin α spin Gouterman orbitallerinin eşyoğunluk moleküler orbital grafikleri (eşyoğunluk değeri 0.03 au)..	76
Şekil 6.9 : 14 no'lu ftalosiyanin bileşiğinin β spin Gouterman orbitallerinin eşyoğunluk moleküler orbital grafikleri (eşyoğunluk değeri 0.03 au)..	77
Şekil 6.10 : 15 no'lu ftalosiyanin bileşiğinin Gouterman orbitallerinin eşyoğunluk moleküler orbital grafikleri (eşyoğunluk değeri 0.03 au).	79
Şekil 6.11 : 16 no'lu ftalosiyanin bileşiğinin Gouterman orbitallerinin eşyoğunluk moleküler orbital grafikleri (eşyoğunluk değeri 0.03 au).	81
Şekil 6.12 : 17 no'lu ftalosiyanin bileşiğinin Gouterman orbitallerinin eşyoğunluk moleküler orbital grafikleri (eşyoğunluk değeri 0.03 au).	82
Şekil 6.13 : 18 no'lu ftalosiyanin bileşiğinin α -spin Gouterman orbitallerinin eşyoğunluk moleküler orbital grafikleri (eşyoğunluk değeri 0.03 au)..	84
Şekil 6.14 : 18 no'lu ftalosiyanin bileşiğinin β -spin Gouterman orbitallerinin eşyoğunluk moleküler orbital grafikleri (eşyoğunluk değeri 0.03 au)..	85
Şekil 6.15 : Simetrik ftalosiyaninlerin (10-18) THF'de elektronik absorpsiyon spektrumları	90
Şekil A.1 : 1 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	104
Şekil A.2 : 2 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	105
Şekil A.3 : 3 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	106
Şekil A.4 : 3 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.	107
Şekil A.5 : 3 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu.	108
Şekil A.6 : 3 bileşiğine ait MS spektrumu.	109
Şekil A.7 : 4 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	110
Şekil A.8 : 5 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	111
Şekil A.9 : 6 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	112
Şekil A.10 : 6 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.	113
Şekil A.11 : 6 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu.	114
Şekil A.12 : 6 bileşiğine ait MS spektrumu.	115
Şekil A.13 : 7 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	116
Şekil A.14 : 7 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.	117
Şekil A.15 : 7 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu.	118
Şekil A.16 : 7 bileşiğine ait MS spektrumu.	119
Şekil A.17 : 10 bileşiğine ait IR spektrumu.....	120
Şekil A.18 : 10 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.	121
Şekil A.19 : 10 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu.	122
Şekil A.20 : 10 bileşiğine ait UV spektrumu.	123
Şekil A.21 : 10 bileşiğine ait MS spektrumu.	124
Şekil A.22 : 11 bileşiğine ait IR spektrumu.....	125
Şekil A.23 : 11 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.	126
Şekil A.24 : 11 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu.	127
Şekil A.25 : 11 bileşiğine ait UV spektrumu.	128
Şekil A.26 : 11 bileşiğine ait MS spektrumu.	129
Şekil A.27 : 12 bileşiğine ait IR spektrumu.....	130
Şekil A.28 : 12 bileşiğine ait UV spektrumu.....	131

Şekil A.29 : 12 bileşiğine ait MS spektrumu.	132
Şekil A.30 : 13 bileşiğine ait IR spektrumu.	133
Şekil A.31 : 13 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.	134
Şekil A.32 : 13 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu.	135
Şekil A.33 : 13 bileşiğine ait UV spektrumu.	136
Şekil A.34 : 13 bileşiğine ait MS spektrumu.	137
Şekil A.35 : 14 bileşiğine ait IR spektrumu.	138
Şekil A.36 : 14 bileşiğine ait UV spektrumu.	139
Şekil A.37 : 14 bileşiğine ait MS spektrumu.	140
Şekil A.38 : 15 bileşiğine ait IR spektrumu.	141
Şekil A.39 : 15 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.	142
Şekil A.40 : 15 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu.	143
Şekil A.41 : 15 bileşiğine ait MS spektrumu.	144
Şekil A.42 : 15 bileşiğine ait MS spektrumu.	145
Şekil A.43 : 16 bileşiğine ait IR spektrumu.	146
Şekil A.44 : 16 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.	147
Şekil A.45 : 16 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu.	148
Şekil A.46 : 16 bileşiğine ait UV spektrumu.	149
Şekil A.47 : 16 bileşiğine ait MS spektrumu.	150
Şekil A.48 : 17 bileşiğine ait IR spektrumu.	151
Şekil A.49 : 17 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.	152
Şekil A.50 : 17 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu.	153
Şekil A.51 : 17 bileşiğine ait UV spektrumu.	154
Şekil A.52 : 17 bileşiğine ait MS spektrumu.	155
Şekil A.53 : 18 bileşiğine ait IR spektrumu.	156
Şekil A.54 : 18 bileşiğine ait UV spektrumu.	157
Şekil A.55 : 18 bileşiğine ait MS spektrumu.	158

ORGANİK TABANLI GÜNEŞ HÜCRELERİNDE KULLANILABİLECEK FTALOSİYANİNLERİN HESAPSAL OLARAK ARAŞTIRILMASI, TASARIMI VE SENTEZİ

ÖZET

Organik tabanlı güneş hücrelerinden boya duyarlı güneş hücreleri (DSCC), alışlagelmiş fotovoltaiik cihazların düşük-maliyetli alternatifi olarak çok ilgi çekmektedir. Bu tür güneş hücrelerinde çok çeşitli sınıflara ait boyalar kullanılmaktadır. Porfirinler, ftalosiyanınler, polipiridiller, kumarinler, indolinler, trifenilaminler, konjüge polimerler, perilenler bu sınıflar içinde yer almaktadır. Yakın zamana kadar en yüksek verim (%11) rutenyum polipiridil türevleri kullanılan DSSC’lerde elde edilmiştir. Ancak rutenyum polipiridil boyaların sentezleri zor, çıkış maddeleri pahalı ve molar absorpsiyon katsayıları düşüktür. Organik boyalar rutenyum tabanlı kromoforlara göre daha yüksek molar absorpsiyon katsayısına ve daha çok modifikasyon alternatifine sahiptirler. Böylece istenilen aralıkta absorpsiyon yapan boyarmaddelerin sentezi mümkündür. Yakın zamanda porfirin türevi boyalar kullanılarak %13 verim başarılmıştır.

Ftalosiyanınler (Pc) kimyasal ve termal kararlılığa sahiptirler ve makrosilik halkadaki 18 π elektronundan oluşan π -sistemi 400-700 nm arasında çok şiddetli absorpsiyonlara neden olur. Ftalosiyanınlerin LUMO’su ile TiO₂ iletkenlik bandı arasında varolan iyi elektronik kaplingi muhafaza ederken, metal oksit yüzeyinde ftalosiyanın agregasyonunu azaltmaya ve boyanın organik çözücülerde çözünürlüğünü arttırmaya yönelik yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Son yıllarda asimetrik “push-pull” ftalosiyanınler boya duyarlı güneş hücrelerinde %6 enerji dönüşüm verimliliğine ulaşarak verimli kızıl-absorplayıcı boyalar olarak ortaya çıkmıştır.

Bir diğer organik tabanlı güneş hücresi tipi organik yarı iletkenlerden üretilen organik güneş hücreleridir (OSC). Düşük maliyetli fotovoltaiik enerji üretme kaynağı olma potansiyeli OSC’lere olan ilgiyi arttırmıştır. Diğer organik yarı iletken aygıtlar gibi ince filmlerden oluşan OSC’lerde farklı film biriktirme yöntemleri, pek çok polimer ve bunların karışımı denenmiştir. OSC’lerin performansı hacimsel heteroeklem (BHJ) kavramı ile birlikte büyük ölçüde geliştirilmiştir.

Ftalosiyanınler iyi p-tipi yarı iletkendirler ve zengin redoks kimyası gösterirler. Bu nedenle, ısı olarak uyarıldıklarında, fulleren türevleri gibi uygun elektron-alıcı boşluklara bağlandıklarında elektron-verici; politiyofenler gibi verici sistemlere bağlandıklarında ise elektron-alıcı olarak davranabilirler. Ayrıca yakın zamanda ftalosiyanınlerdeki elektron hareketliliğinin boşluk hareketliliği kadar yüksek olabileceği gösterilmiştir. Bu özelliklerinden dolayı ftalosiyanınler OSC’ler için de kıymetli fotoaktif malzemelerdir.

Bu çalışmada DSSC’lerde kullanılmak üzere uç gruplar olarak üç hegziltiyo (push) ve bir dietoksimalonil (pull) grup içeren yeni asimetrik çinko ftalosiyanınler (**6**, **7**) ve OSC’lerde kullanılmak üzere nonperiferale hegziltiyo-sübstitüe yeni simetrik metallsiz (**10**) ve metalli ftalosiyanınler (M: Zn, Co, Pb, Cu, Ni, Mg, Mn) (**11-18**) tasarlanmış

ve geometrileri gaz fazında Perdew, Burke ve Ernzerhof (PBE) fonksiyonel ve valans üçlü-zeta baz seti (TZVP) ile yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesapları kullanılarak optimize edilmiştir. Moleküllerin optimize geometrileri baz alınarak PBE / TZVP seviyesinde TDDFT hesapları kullanılarak gaz fazında elektronik absorpsiyon spektrumu ve moleküler orbital özellikleri hesaplanmıştır. Gouterman orbitallerinin elektron yoğunluğu dağılımı ve enerjileri hesaplanmıştır. Bu değerler kullanılarak simetrik ftalosiyanınlar için bant aralığı (Δ), açık-devre gerilimi (V_{OC}) ve enerjetik itici kuvveti (ΔE_{L-L}) hesaplanmış ve verimli hücreler için gereken kriterlerle karşılaştırılmıştır. ΔE_{L-L} değeri hesaplanırken hücredeki akseptör kısmın PCBM olduğu varsayılmıştır. Asimetrik ftalosiyanınlar için bu enerji değerleri ile TiO_2 ve elektrolit enerji seviyeleri arasında olması gereken ilişki araştırılmıştır.

Hesapsal sonuçlar asimetrik ftalosiyanınların DSSC’lerde kullanılacak ideal malzemelerin sahip olması gereken 1-1,7 eV HOMO-LUMO aralığına ve yakın kızılötesi bölgede absorpsiyon bantlarına sahip olduğunu göstermektedir. Pc’lerin enerji seviyeleri yarıiletkenin iletkenlik bandı (TiO_2 iletkenlik bandı LUMO enerji düzeyi: -4.1 eV) ve boşluk-iletken redoks potansiyeli (I^-/I_3^- redoks çifti HOMO enerji düzeyi: -4.8 eV) ile uyumludur. Bununla birlikte; eşyoğunluk moleküler orbital grafiklerinde farklı tip orbitaller arasında yük ayrımı ve orbitaller arası elektron hareketliliği gözlemlenmektedir.

Simetrik ftalosiyanınların küçük bant aralıklarının (< 1,3 eV), yakın IR bölgede kıvrıla kayan absorpsiyon bantlarının (>754 nm) ve derin HOMO enerji düzeylerinin (<-4,42 eV) olduğu hesaplanmıştır ki bu onları OSC’ler için her akseptör kısım ile uyumlu olabilecek elverişli donör malzeme adayı kılmaktadır. 841 nm ile en çok kıvrıla kayan hesaplanmış absorpsiyon bandına sahip MnPc (**18**) bileşimini InPc (**17**), PbPc (**13**), MgPc (**16**), ZnPc (**11**), H_2Pc (**10**), CuPc (**14**), NiPc (**15**) ve CoPc (**12**) bileşikler azalan sıra ile izlemektedir. **18** en yüksek absorpsiyon bant değeri göstermesine rağmen etkin yük ayrımı için en az 0,3 olması gereken ΔE_{L-L} değeri 0,17 eV olarak hesaplanmıştır. Diğer tüm ftalosiyanınlar en az 0,3 eV ΔE_{L-L} değerini sağlamıştır. Üstelik, tüm komplekslerin LUMO seviyeleri -3,92’den yüksek bulunmuştur ki bu da yüksek verimli donör-PCBM güneş hücreleri için belirtilen bir parametredir. **17** en derin HOMO enerji seviyesine sahip olan dolayısıyla 0,56 ile en yüksek hesaplanmış eV_{oc} değerini sağlayan bileşiktir. **17**’yi **18**, **14**, **15**, **16/10**, **11**, **12** ve **13** azalan eV_{oc} değerleri ile izlemektedir. Gouterman orbitallerinin eşyoğunluk moleküler orbital grafiklerinde bileşiklerin HOMO’ları tüm molekül üzerine dağılmışken, LUMO ve LUMO+1’ler esasen ftalosiyanın halkası üzerinde lokalize olmuştur. HOMO-1’ler ise ağırlıklı olarak izoindol birimleri üzerine dağılmıştır. Tüm durumlarda, dolu ve boş moleküler orbitallerdeki elektron dağılımı belirgin biçimde farklıdır. Bu, farklı tip orbitaller arası elektron hareketliliği ve yük ayrımının varlığını göstermektedir.

Böylelikle 3-hekziltiyo ftalonitril (**3**) bileşiği 3-nitroftalonitril ve 1-hekzantiyolün nükleofilik aromatik süstitüsüyonu ile elde edilmiş ve metal tuzları ile DBU varlığındaki siklotetramerizasyonu ile simetrik ftalosiyanınlar (**10-18**) sentezlenmiştir. Asimetrik ftalosiyanınlar (**6**, **7**), dietil 3,4-disiyanofenilmalonat ve 3-hekziltiyoftalonitril veya 4-hekziltiyoftalonitrilin çinko asetat varlığındaki istatistiksel kondenzasyonu ile sentezlenmiştir. Sentezlenen tüm ftalosiyanınlar FT-IR, UV-vis, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, mass spektral analiz yöntemleriyle karakterize edilmiş ve elde edilen sonuçlar hesapsal sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

3’ün GC-MS spektrumu $m/z = 244,00$ ’da $[M]^+$ moleküler iyon piki göstererek önerilen yapıyı doğrulamıştır. Asimetrik ftalosiyanınların (**6**, **7**) IR spektrumlarında $C\equiv N$

bandının kaybolması başlangıç bileşiklerin ftalosiyanine dönüştüğünü belirtir. **6**'nın GC-MS spektrumunda $m/z = 1085,846$ 'da, **7**'ninde $m/z = 1083,093$ 'te $[M]^+$ moleküler iyon pikleri gözlenerek önerilen yapılar doğrulanmıştır. Simetrik ftalosiyaninlerin (**10-18**) IR spektrumlarında $C\equiv N$ bandının kaybolması ftalonitril bileşiğinin (**3**) siklotetramerizasyonunu belirtir. Komplekslerin (**10-18**) IR spektrumları **10**'un 3281 cm^{-1} 'deki iç çekirdek $-N-H$ gerilme bandı dışında çoğu pikte benzerdir. **10, 11, 13, 15, 16** ve **17** türevleri ^1H NMR spektrumları neredeyse aynı ve ftalonitril bileşiğindeki (**3**) eş sinyallerden bir miktar daha geniş kimyasal kaymalar içerir. Metalsiz ftalosiyaninin (**10**) iç çekirdek $-NH$ protonları $-2,53\text{ ppm}$ 'de gözlenmiştir. **10, 11, 13, 15, 16** ve **17** tipik ^{13}C NMR kaymaları göstermiştir. 3-hekziltiyo ftalonitril'in nitril karbonuyla ilgili $\sim 115\text{ ppm}$ 'deki pikin kaybolması, bu kompleksler için 150 ppm civarındaki yeni pikle birlikte ftalosiyanin oluşumunu doğrular. Ftalosiyaninlerin (**10-18**) kütle spektrumlarında moleküler iyon pikleri m/z oranları **10** için $980,365\text{ [M]}^+$, **11** için $1043,688\text{ [M]}^+$, **12** için $1037,231\text{ [M]}^+$, **13** için $1185,631\text{ [M]}^+$, **14** için $1041,631\text{ [M]}^+$, **15** için $1037,338\text{ [M]}^+$, **16** için $1002,944\text{ [M]}^+$, **17** için $1128,097\text{ [M]}^+$ ve **18** için $1068,368\text{ [M]}^+$ olarak gözlenmiştir.

10, 11 ve **14-17** nolu ftalosiyaninler için %27-57 aralığında tatmin edici verimler; **12, 13** ve **18** nolu ftalosiyaninler için ise %15 civarında nispeten düşük verimler elde edilmiştir. Bu kompleksler hekziltiyo gruplarının non-periferale pozisyonlardaki tetra süstitüsüyonu nedeniyle genel organik çözücülerde iyi çözünürlük sergilerler.

Tüm komplekslerin (**10-18**) THF'de elektronik absorpsiyon spektrumlarında metal atomun etkisi B ve Q bantları λ_{max} absorpsiyonlarında kayma olarak görülebilir. Metalli Pc'lerin (**11-18**) spektrumlarından farklı olarak, H_2Pc (**10**) $710, 735\text{ nm}$ civarında karakteristik Q-bant yarılmaları göstermiştir. $NiPc$ (**15**) 680 nm 'de, $CoPc$ (**12**) ve $CuPc$ (**14**) 692 nm 'de, $MgPc$ (**16**) ve $ZnPc$ (**11**) 708 nm civarında, $PbPc$ (**13**) ve $InPc$ (**17**) 743 nm civarında ve $MnPc$ (**18**) 767 nm 'de Q bandı göstermiştir. $MnPc$ (**18**) diğer metalli türevlerine (**11-17**) nazaran en çok batokromik kayma gösteren Q-bandı sergilemiştir.

Deneyisel spektral veriler hesapsal verilerle iyi bir uyum göstermektedir. Hesaplanan dalga boyu değerleri spektral analiz sonucu bulunan değerlerden biraz daha yüksek olmasına rağmen, farklı metal merkezleri için benzer büyüklük sırası ve elektromanyetik spektrumun aynı bölgesinde önemli bantlar gözlenmiştir.

DESIGN, COMPUTATIONAL SCREENING AND SYNTHESIS OF NOVEL PHTHALOCYANINES AS ORGANIC BASED SOLAR CELL MATERIALS

SUMMARY

In the search for efficient, stable, and low-cost alternatives to well-established but expensive silicon-based solar cells, dye-sensitized solar cells (DSSCs), has attracted much attention as a low-cost alternative of conventional photovoltaic devices. Wide variety of dyes like porphyrins, phthalocyanines, polypyridyls, coumarins, indolines, triphenylamines, conjugated polymers, perylenes are used in such solar cells. Until recently, ruthenium polypyridyl derivatives were the ones to establish record efficiencies for solar-energy-to-electricity conversion (11%). However, drawbacks of this system are the lack of light-harvesting capability in the red region of the visible spectrum, low molar extinction coefficients and high costs due to the scarcity of ruthenium metal. Organic dyes have some advantages over conventional Ruthenium based chromophores as photosensitizers. They exhibit high molar extinction coefficients and the absorption wavelengths, as well as the band gaps, are easily tuned by chemical modifications of structural motifs. Thus, synthesis of dye stuffs with desired absorption range is possible.

Phthalocyanines (Pcs) have chemical and thermal stability and 18 π -electron conjugated system which causes severe absorption between 400-700 nm. Intensive research has been focused on reducing the undesired aggregation phenomena of phthalocyanines on the metal oxide surface, while keeping a good electronic coupling between the LUMO of the phthalocyanines and the TiO₂ conduction band, and a good solubility of the dye in organic solvents. Recently, unsymmetrically substituted “push–pull” phthalocyanines have emerged as efficient red-absorbing dyes, reaching power conversion efficiencies of up to 6%.

Organic solar cells (OCS) have been the focus of increasing interest due to their potential as a low cost photovoltaic energy producing source. The performance of OSCs has been greatly improved by introduction of the bulk-heterojunction (BHJ) concept as an active layer where electron donor and acceptor materials are mixed in a solution and cast into a thin film sandwiched between two electrodes. In the last decade, large progress has been made in improving the power conversion efficiency (PCE) of organic BHJ solar cells. Today a single junction organic BHJ solar cell with an efficiency of 10% is listed in the efficiency table of the Journal of Progress in Photovoltaics. Although this progress is impressive, the performance of these cells has to be improved for larger scale applications.

Phthalocyanines are good p-type semiconductors and present rich redox chemistry, which can be modulated as a function of the peripheral substitution and/or the central metal included in the aromatic cavity. Therefore, once photoexcited, phthalocyanines are capable of acting either as electron-donors when they are connected to appropriate electron-acceptor moieties such as fullerene derivatives, or as electron-acceptors when linked to donor systems such as polythiophenes. Furthermore, recently it has been shown that the electron mobility in phthalocyanines can be as high as the hole mobility.

All these features render phthalocyanines valuable photoactive materials. P3HT absorb light with wavelengths ranging from 400 to 600 nm, the incorporation of phthalocyanine molecules absorbing from 600 to 700 nm to the active layer will cause a broadening of the absorption range.

In this study we have designed three hexylthio (push) and one diethoxymalonyl (pull) substituted novel asymmetrical phthalocyanines (**6**, **7**) for DSSC's and non-peripherally tetrahexylthio-substituted novel symmetrical metal free (**10**) and metallo-phthalocyanines (**11-18**) (M: Zn, Co, Pb, Cu, Ni, Mg, In, Mn) for OSC's. The geometries of the designed complexes in gas phase were optimized using density functional theory (DFT) utilizing Perdew, Burke and Ernzerhof (PBE) functional with valence triple-zeta (TZVP) basis set. Based on the optimized geometries of the molecules, time dependent density functional theory (TDDFT) calculations at the level of PBE/TZVP were carried out to calculate the electronic absorption spectrum and the molecular orbital properties in gas phase. Electron density distribution and energies of the Gouterman orbitals were calculated. By using these values; band gap (Δ), open-circuit voltage (V_{OC}) and energetic driving force (ΔE_{L-L}) of symmetrical phthalocyanines were calculated and compared with desired efficient cell values. V_{OC} and ΔE_{L-L} values were calculated assuming that PCBM is the acceptor moiety in the cell. The relation between energy level of TiO_2 conduction band and electrolyte potential and the energy levels of the asymmetrical derivatives were also studied.

Asymmetrical phthalocyanines were calculated to have the parameters required for being an ideal solar cell sensitizer; they have 1-1.7 eV band gap and red-shifted absorption bands. Their energy levels match the conduction band of the semiconductor (LUMO energy level of TiO_2 conduction band: -4.1 eV) and the redox potential of the hole-conductor (HOMO energy level of I^-/I_3^- redox pair: -4.8 eV). Besides, electron mobility and charge separation between different type of orbitals could be observed from the isodensity molecular orbital plots.

Symmetrical phthalocyanines were found to have small band gaps (< 1.3 eV), red-shifted absorption bands (>754 nm) in NIR region and deep HOMO energy levels (<-4.42 eV) which makes them suitable candidates of donor materials for OSCs with any acceptor moiety. MnPc (**18**) has the most red-shifted calculated absorption band with 841 nm which is followed by InPc (**17**), PbPc (**13**), MgPc (**16**), ZnPc (**11**), H₂Pc (**10**), CuPc (**14**), NiPc (**15**) and CoPc (**12**) in decreasing order. Although **18** shows the highest absorption band value, the ΔE_{L-L} was calculated as 0.17, which should be at least 0.3 for efficient charge separation. All the other phthalocyanines provide minimum 0.3 eV ΔE_{L-L} value. Furthermore, the LUMO level of all molecules are higher than -3.92 which is also a stated parameter for highly efficient donor-PCBM solar cells. **17** has the deepest HOMO energy level, hence provides the highest calculated eV_{OC} value of 0.56 which is followed by **18**, **14**, **15**, **16/10**, **11**, **12** and **13** with eV_{OC} values in decreasing order. As observed from the isodensity molecular orbital plots of Gouterman orbitals; the HOMOs of complexes are delocalized over the entire molecule while the LUMO and LUMO+1 orbitals are mainly localized over the phthalocyanine ring. HOMO-1 orbitals distribute primarily on the isoindole units. In all cases, the electron distributions between occupied and unoccupied molecular orbitals are significantly different which indicates electron mobility and charge separation between different types of orbitals.

Thus, the new precursor (**3**) was obtained by nucleophilic aromatic substitution of 3-nitrophthalonitrile and hexylthio and then cyclotetramerized in the presence of metal

salts and/or DBU to achieve nonperipherally tetra-hexylthio substituted phthalocyanines (**10-18**). The asymmetrical phthalocyanines (**6, 7**) were obtained by statistical condensation of diethyl 3,4-dicyanophenylmalonate and 3-hexylthiophthalonitrile or 4-hexylthiophthalonitrile in the presence of zinc acetate. The structure of all compounds were fully characterized by combination of spectroscopic techniques such as FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C NMR, GC-MS and elemental analysis and the results were compared with the computational ones.

The GC-MS spectrum of **3** displayed the $[\text{M}]^+$ parent ion peak at $m/z = 244.00$, confirming the proposed structure. The disappearance of the $\text{C}\equiv\text{N}$ bands in the IR spectra of asymmetrical phthalocyanines (**6, 7**) highlights the statistical condensation of the reactants. The GC-MS spectrum of **6** displayed the $[\text{M}]^+$ parent ion peak at $m/z = 1085.846$ and that of **7** displayed the $[\text{M}]^+$ parent ion peak at $m/z = 1083.093$; confirming the proposed structure. In the case of symmetrical phthalocyanines (**10-18**), the disappearance of the $\text{C}\equiv\text{N}$ bands in the IR spectra highlights the cyclotetramerization of the phthalonitrile compound (**3**). The IR spectra of the nine complexes (**10-18**) are similar in most peaks with the exception of the **10** showing an inner core -N-H stretching band at 3281 cm^{-1} . The ^1H NMR spectra of **10, 11, 13, 15, 16** and **17** derivatives have almost the same chemical shifts and somewhat broader than the corresponding signals in the phthalonitrile compound (**3**). The inner core -NH protons of the metal-free phthalocyanine (**10**) were observed at -2.53 ppm. **10, 11, 13, 15, 16** and **17** show the typical ^{13}C NMR shifts as indicated in the experimental section. The disappearance of the peak associated with the nitrile carbon of **3** at ~ 115 ppm confirms the phthalocyanine formation with the new peak around 150 ppm for these complexes. In the mass spectra of phthalocyanines (**10-18**), the molecular ion peaks were successfully observed at m/z 980.365 $[\text{M}]^+$ for **10**, 1043.688 $[\text{M}]^+$ for **11**, 1037.231 $[\text{M}]^+$ for **12**, 1185.631 $[\text{M}]^+$ for **13**, 1041.631 $[\text{M}]^+$ for **14**, 1037.338 $[\text{M}]^+$ for **15**, 1002.944 $[\text{M}]^+$ for **16**, 1128.097 $[\text{M}]^+$ for **17**, 1068.368 $[\text{M}]^+$ for **18**.

Satisfactory yields were acquired for the phthalocyanines **10, 11**, and **14-17** ranged from 27-57 % but the phthalocyanines **12, 13** and **18** have the relatively low yields around 15%. These complexes exhibit enhanced solubility in common organic solvents due to the tetra substitution of hexylthio groups at the non-peripheral positions.

In the electronic absorption spectra of all complexes (**10-18**) in THF, the effect of metal atom can be seen as a shift in λ_{max} absorption of the B and Q-bands. Unlike the spectra of metallo Pcs (**11-18**), H_2Pc (**10**) shows a characteristic splitting of the Q-band around 710, 735 nm. NiPc (**15**) displays Q band at 680 nm, CoPc (**12**) and CuPc (**14**) have the same values at 692 nm, MgPc (**16**) and ZnPc (**11**) show around 708 nm, PbPc (**13**) and InPc (**17**) display around 743 nm, and MnPc (**18**) has at 767 nm and illustrates the most bathochromically shifted Q-band according to the corresponding metallated derivatives (**11-18**).

Experimental spectral data show good agreement with the computational ones. Although calculated values of wavelengths are some higher than the ones from spectral analysis, they give similar order of magnitude for different metal centers and show significant bands in the same region of electromagnetic spectrum.

1. GİRİŞ

Petrol, kömür gibi fosil yakıtların kullanılması küresel ısınmaya sebep olmaktadır. Günümüzde küresel ısınmanın etkileri iklimlerdeki değişme, ortalama sıcaklıklardaki artış/ani düşüş ya da kuraklık sinyalleri olarak görülmektedir. Bununla birlikte, fosil yakıt kaynakların sınırlı olması ve kaynaklar azaldıkça satın almak için ödenmesi gereken tutarın artması gibi sebepler temiz, yenilenebilir ve ucuz enerji üretimi çalışmalarını hızlandırmıştır. Yenilenebilir enerji kaynakları arasında güneş enerjisi, çözülmeye çalışılan enerji problemi için büyük ve önemli bir potansiyel sunmaktadır. Güneş enerjisinden elde edilen elektrik tamamen yenilenebilir, çevreci ve sonsuz bir enerji kaynağı olup kullanım alanı çok geniştir. Bu amaca uygun olarak güneş enerjisini kullanılabilir enerjiye dönüştürebilen güneş hücrelerinde verimi arttırmak ile ilgili yapılan çalışmalar önemlidir.

Günümüzde iyi yapılandırılmış fakat pahalı olan silikon-temelli güneş hücreleri yerine verimli, kararlı ve düşük maliyetli alternatiflerin arayışı sürmektedir. Anorganik malzemelerle yapılan güneş hücrelerinin esnek olmaması, uygulama alanlarının kısıtlı olması, pahalı ve rezerv sıkıntısının olması gibi nedenler araştırmacıları düşük maliyetli ve geniş yüzeylere kaplanabilir olan organik moleküllere yöneltmiştir [1].

Organik tabanlı güneş hücrelerinden boya duyarlı güneş hücreleri (DSSC), alışlagelmiş fotovoltaik cihazların düşük-maliyetli alternatifi olarak son yıllarda çok ilgi çekmektedir. Bu tür güneş hücrelerinde porfirinler, ftalosiyanınler, polipiridiller, kumarinler, indolinler, trifenilaminler, konjüge polimerler ve perilenler gibi çok çeşitli sınıflara ait boyalar kullanılmaktadır. Yakın zamana kadar en yüksek verim (%11) rutenyum polipiridil türevleri ile elde edilmiştir. Ancak rutenyum polipiridil boyaların sentezleri zor, çıkış maddeleri pahalı ve molar absorpsiyon katsayıları düşüktür [2]. Organik boyalar rutenyum tabanlı kromoforlara göre daha yüksek molar absorpsiyon katsayısına ve daha çok modifikasyon alternatifine sahiptirler. Böylece istenilen aralıkta absorpsiyon yapan boyarmaddelerin sentezi mümkündür. Günümüzde porfirin türevi boyalar kullanılarak %13 verim başarılmıştır [3].

Ftalosiyanimler kimyasal ve termal kararlılığa sahiptirler ve makrosilik halkadaki 18 π elektronundan oluşan π -sistemi 400-700 nm arasında çok şiddetli absorpsiyonlara neden olur. Günümüzde DSSC yapısında ftalosiyanimlerin LUMO'su ile TiO_2 iletkenlik bandı arasında varolan iyi elektronik kaplingi muhafaza ederken, metal oksit yüzeyinde ftalosiyanimin agregasyonunu azaltmaya ve boyanın organik çözücülerde çözünürlüğünü arttırmaya yönelik yoğun araştırmalar yapılmaktadır.

Bir diğer organik tabanlı güneş hücresi tipi organik yarı iletkenlerden üretilen organik güneş hücreleridir (OSC). Düşük maliyetli fotovoltaiik enerji üretme kaynağı olma potansiyeli OSC'lere olan ilgiyi arttırmıştır. Diğer organik yarı iletken aygıtlar gibi ince filmlerden oluşan OSC'lerde farklı film biriktirme yöntemleri, pek çok polimer ve bunların karışımı denenmiştir. OSC'lerin performansı hacimsel heteroeklem (BHJ) kavramı ile birlikte büyük ölçüde geliştirilmiştir [4-9]. BHJ hücrelerde aktif tabaka, donör ve akseptör malzemelerin bir çözelti içinde karıştırılması ve iki elektrot arasına yerleştirilen bir ince bir film halinde dökülmesiyle oluşturulur. Son on yılda, organik BHJ güneş hücrelerinin güç dönüşüm verimliliği (PCE) iyileştirilmesinde büyük bir ilerleme kaydedilmiştir. Bugün Journal of Progress in Photovoltaics dergisinin verim tablosunda % 10 verime sahip bir tek eklem organik BHJ güneş hücresi bulunmaktadır [10]. Bu ilerleme etkileyici olsa da, bu hücrelerin performansı büyük ölçekli uygulamalar için iyileştirilmelidir.

Malzemede yenilik OSC'lerde performansı etkileyen önemli parametrelerden biridir. Güneş hücresi araştırmalarında elektron-donör olarak birçok polimer kullanılmıştır [11]. Ancak, poli (3-hekziltifen) (P3HT) temelli aygıtlar sanayileşme açısından güneş hücresi teknolojisinin ön planında kalmıştır [12-17]. Fulleren ve türevleri genel olarak organik fotovoltaiiklerde elektron akseptör malzeme olarak kullanılmaktadır. C60 türevi [6,6]-fenil- C_{61} -butirik asit metil ester (PCBM) elektron akseptör malzeme olarak mükemmel fotovoltaiik özellikler sergileyen en başarılı fulleren türevlerinden biridir [18]. Ftalosiyanimler iyi p-tipi yarı iletkenlerdir ve zengin redox kimyası gösterirler. Bu nedenle, ısı olarak uyarıldıklarında, fulleren türevleri gibi uygun elektron-alıcı boşluklara bağlandıklarında [19] elektron-verici; politiyofenler gibi verici sistemlere bağlandıklarında [20] ise elektron-alıcı olarak davranabilirler. Ayrıca yakın zamanda ftalosiyanimlerdeki elektron hareketliliğinin boşluk hareketliliği kadar yüksek olabileceği gösterilmiştir [21]. Bu özelliklerinden dolayı ftalosiyanimler kıymetli fotoaktif malzemelerdir. P3HT bileşiğinin çok az absorpsiyon yaptığı 600 nm

– 800 nm aralığında etkin absorpsiyon yapan ftalosiyaninlerin hücre yapısına katılması verimi arttırabilir. Xu ve grubu P3HT:PCBM güneş hücrelerinin ışık toplama verimini hacimli eksenel gruplar içeren silikon ftalosiyanin türevleri gibi yakın-IR boya molekülleri katarak iyileştirmeye çalışmış ve enerji dönüşüm verimi %4,2 değerine iyileştirilmiştir ki bu değer boya molekülleri içermeyen P3HT:PCBM güneş hücreleri ile alınan verimden %10 daha fazladır [22]. Yakın zamanda, Torres ve arkadaşları 700 nm civarında ftalosiyaninin fotoakıma net katkısını göstermiştir [23].

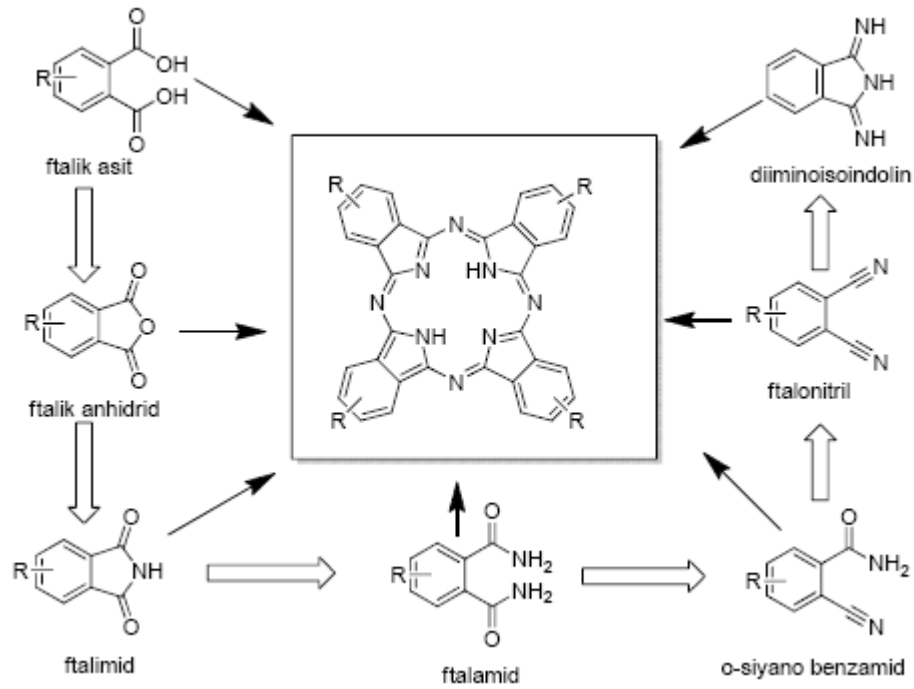
Ftalosiyaninlerin non-periferal süstitüe türevlerinde kıızıla kayma non-periferal konumdaki süstitüsyon ile periferal konumdakinden daha büyük elektron yoğunluğu artışına sebep olunması ile ilişkilendirilmiştir. Non-periferal süstitüentler içerenler arasında; merkezi metal olarak Mn, V veya Ti ve/veya tiyo süstitüentler içeren metaloftalosiyanin kompleksleri en çok kıızıla kayanlardır [24,25].

Güneş hücresi malzemeleri adaylarının taranmasında molekül orbital enerji düzeylerin hesaplanması ve uzaysal oryantasyonların yanı sıra elektronik absorpsiyon spektrumların açıklanmasını içeren hızlı ve güvenilir bir teorik yöntem esastır. Büyük molekül ve malzemelerin tasarımı ve hesapsal incelenmesinde hesaplama maliyeti, yüksek doğruluk ve karmaşık modellere tercih edilmektedir [26-32]. Doğruluk ve hesaplama maliyetini dengelemek amacıyla temel hal özellikleri için yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) açıkça tercih edilen bir yöntem olmuştur. Temel hal özellikleri DFT’de tam olarak tanımlanmıştır ve atomların sayısı ile hesaplama maliyeti ölçeklemesi üst düzey kuantum kimyası yaklaşımlarına göre çok uygundur [33]. Uyarılmış hal özelliklerinin hesaplanmasında zamana bağlı yoğunluk fonksiyonel teorisi (TDDFT) son uygulamalarda yaygın olarak kullanılmıştır [34]. DFT ve TDDFT yöntemlerinin bir dizi porfirin ve ftalosiyanin türevlerinin en düşük enerjili yapı, elektron dağılımı, moleküler orbitaller ve elektronik absorpsiyon spektrumları hesapları için uygun olduğu kanıtlanmıştır [26-31].

2. GENEL BİLGİ

2.1 Ftalosiyeninler

18 π elektronlu düzlemsel bir makro halka olan ftalosiyeninler dört izoindolin biriminin 1,3-konumlarından azo köprüleriyle bağlanması sonucu oluşmaktadırlar. Ftalosiyeninler hem kimyasal hem de termik kararlılığa sahiptirler. Halkadaki $(4n+2)$ kuralına uyan 18 π elektron sistemi morötesi (UV) spektrumda 400–700 nm arasında çok şiddetli absorpsiyona neden olur. Periferel ve nonperiferel konumlara çeşitli süstitüentlerin ve koordinasyon boşluğuna değişik metallerin eklenmesiyle farklı özellikler kazandırmak mümkündür [25]. Süstitüe ftalosiyeninlerin sentez yöntemleri ve ftalosiyenin öncü bileşikleri Şekil 2.1’de özetlenmiştir.



Şekil 2.1 : Süstitüe ftalosiyeninlerin sentez yöntemleri ve ftalosiyenin öncü bileşikleri [25].

2.2 Organik Tabanlı Güneş Hücreleri

Organik tabanlı güneş hücreleri, güneşten gelen ışığı organik molekül katmanı ile absorbe eden ve doğrudan elektrik enerjisine çeviren cihazlardır. Hücreler genellikle

yarı iletken, boya ve elektrot gibi üç ayrı katmanı bir araya getirmektedir. Güneş hücrelerinde kullanılan organik malzemeler arasında iletken polimerler, boyalar, pigmentler ve sıvı kristaller yer almaktadır. Kullanılacak malzemenin öncelikli olarak 1-1,7 eV arasında bant aralığına ve yüksek absorpsiyon katsayısına sahip olması gereklidir. Enerji bantlarının kırmızı bölgeye kayması daha geniş aralıkta ışık absorpsiyonu anlamına geldiğinden hücre verimini arttırabilir.

Günümüzde sıklıkla çalışılan OSC'ler, iki elektrot arasına yerleştirilmiş donör ve akseptör çift katmanlı yarı hücrelerdir. Uyarılma ile birlikte donörün HOMO'su ile akseptörün LUMO'su arasındaki elektron geçişleri ve yük ayrımı olması ve bunun elektrotlara iletilmesi ile bir elektrik alan oluşur. Ancak organik materyallerin uyarılma ömürleri çok kısa olduğundan sadece 10 nm kadar bir uzaklığa iletim gerçekleşebilmektedir. Bu uzaklıktan daha uzak bir mesafe söz konusu ise fotoakım kaybolur ve güneş hücresi etkinliği azalır. Bu nedenle organik filmler son derece ince yapılmalıdır. Bu durum göz önünde bulundurularak son zamanlarda organik hücreler BHJ yapıda hazırlanmaktadır. BHJ hücrelerde donör ve akseptör bileşiklerden bir karışım oluşturulmakta, böylece donör-akseptör temas yüzeyi arttırılarak iletimin kolaylaşması sağlanmaktadır.

Polimer yerine organik moleküllerin kullanıldığı DSSC'ler ise; iletken cam yüzeyine kaplanmış nano-kristal yapının (genelde TiO_2 , alternatif olarak ZnO ve SnO_2) organik boya ile duyarlaştırılması ile oluşturulan yarı iletken film ve TiO_2 katmanının gözeneklerini dolduran boşluk iletken malzemedan meydana gelmektedir [35].

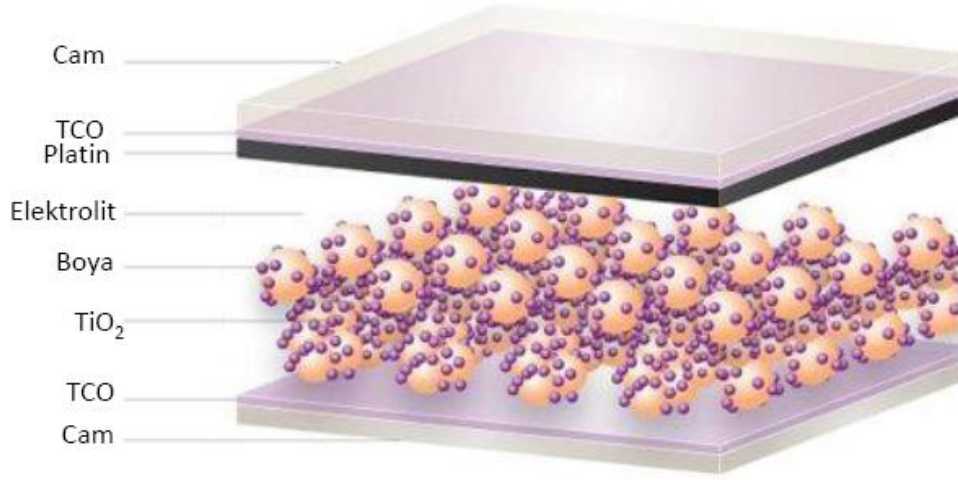
2.2.1 Boya duyarlı güneş hücreleri (DSSC)

Organik boya duyarlı güneş hücreleri; şeffaf iletken elektrotlar, nano-yapılı geniş bant aralıklı yarı-iletken tabaka (TiO_2), boya molekülleri (duyarlaştırıcı) ve elektrolit olmak üzere dört ana kısımdan oluşur (Şekil 2.2).

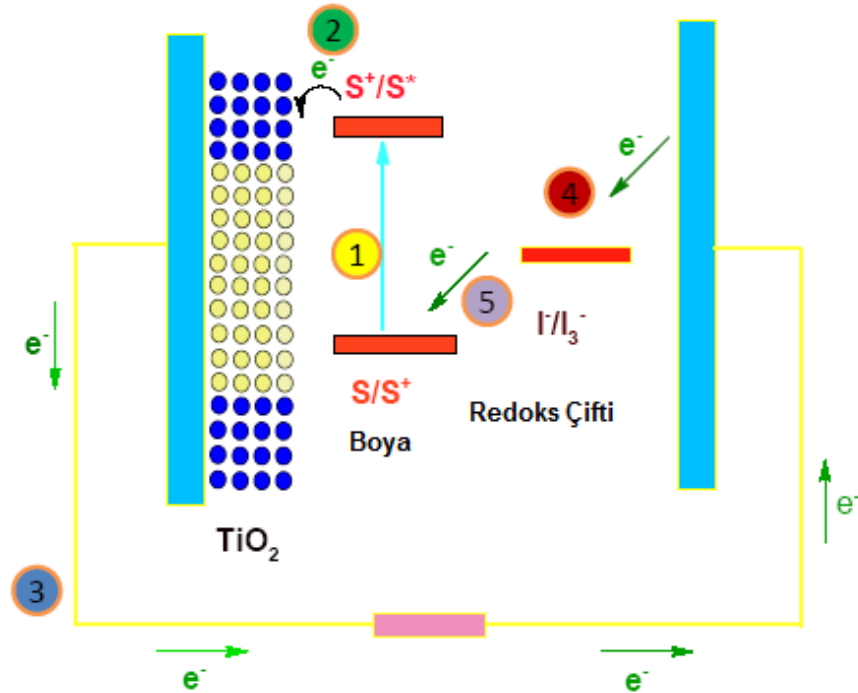
DSSC'nin çalışma esasları (Şekil 2.3) şu şekilde maddelenebilir:

1. Boyanın Uyarılması: Işık nano-yapılı yarı-iletken üzerine adsorblanmış olan boyamolekülleri tarafından absorplanır.Boya temel halden (S) uyarılmış hale (S^*) uyarılır.
2. Elektron Aktarımı: Uyarılmış elektronlar TiO_2 iletkenlik bandına enjekte edilir.Bu durum boyanın yükseltgenmesiyle (S^+) sonuçlanır.

3. **Yüklerin Toplanması:** Elektronlar TiO_2 nano parçacıkları arasında şeffaf iletken oksit (TCO) tabakaya doğru yayılarak taşınır ve elektron devresi üzerinden karşı elektrota ulaşır.
4. **Boyanın Rejenerasyonu:** Yükseltgenmiş boya (S^+) elektrolitteki aracı iyondan (I^-) elektron alarak tekrar temel hale (S) döner. Aracı iyon ise yükseltgenir (I_3^-).
5. **Elektrolitin İndirgenmesi:** Yükseltgenmiş redoks aracı iyon (I_3^-) karşı elektrorata doğru yayılır ve I^- iyonuna indirgenir.



Şekil 2.2 : DSSC'lerin genel şablonu [35].



Şekil 2.3 : DSSC'lerin çalışma esasları [36].

DSSC'lerin verimliliği; boyanın uyarılmış hal (LUMO) ve temel hal (HOMO) seviyeleri, TiO_2 elektrotunun Fermi seviyesi ve elektrolitteki aracının (I^-/I_3^-) redoks potansiyeli olmak üzere dört enerji seviyesine bağlıdır [36]. Boyanın LUMO'su, TiO_2 'nin iletkenlik bandının çok az üzerinde olmalı ve enerji farkı elektron transferine izin verecek yeterlilikte olmalıdır. Ayrıca boyanın HOMO'su elektrolitin indirgenme-yükseltgenme potansiyelinin biraz altında olmalıdır. Bu durum ışığın elektrığe çevrilmesi ile elde edilen foto-voltajın en yüksek seviyede olması ve enerji kayıplarının minimum seviyede tutulması için gereklidir. Ayrıca boyanın HOMO'sunun verici grup ve LUMO'sunun alıcı grup üzerine lokalize olması beklenir. Elektronlar alıcı grup üzerinden iletkenlik bandına aktarılır.

2.2.1.1 DSSC'lerde kullanılan ftalosiyanın örnekleri

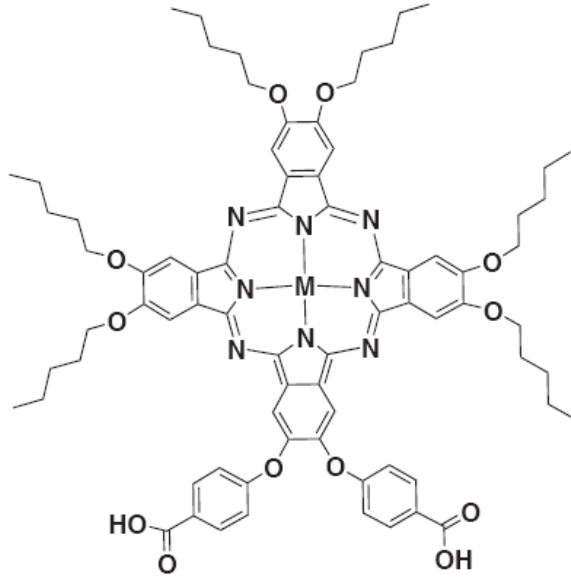
Asimetrik ftalosiyanın kullanılan çalışmaları:

- Nanokristal TiO_2 filmlerin rutenyum ftalosiyanınlar ile etkin yakın IR duyarlaştırılması [37]

Nanokristal TiO_2 filmlerine aksiyal piridin 3,4-dikarboksilik asit ligantlarından tutturulan bis(3,4-dikarboksilpiridin)(1,4,8,11,15,18,22,25-oktametilftalosiyanınato) rutenyum(II) bileşiğinin nanokristal TiO_2 filmleri temelli fotovoltaiik enjeksiyon hücreleri için etkin bir yakın IR duyarlaştırıcı olduğu belirtilmiştir.

- İki karboksilik asit grupları içeren ftalosiyanınların sentezi ve nano yapıli TiO_2 tabanlı güneş hücrelerinde kullanımları [38]

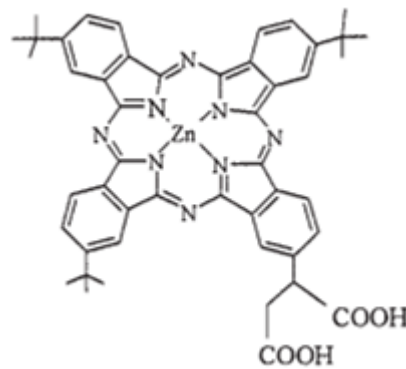
Asimetrik ftalosiyanınato-metal komplekslerin (metal iyon: çinko ve rutenyum) ankorlanması yöntemi çalışılmıştır. Bu komplekslerin (Şekil 2.4) sentez ve karakterizasyonları verilmiştir. Çinko kompleks için elde edilen ürün bir agregatken; rutenyum türevinde sadece bir monomer olmuştur. Her iki kompleks bildirilen yöntem ile TiO_2 yüzeyine tutturulabilmiştir. ZnPc duyarlı nano-yapılı TiO_2 elektrodu temelli güneş hücresinde 690 nm'de %1,6 foton-akım dönüşüm verimi (IPCE) elde edilirken RuPc ile 630 nm'de %23 verim elde edilmiştir. Bu çalışma iki aksiyal metilpiridin ligantlı rutenyum kompleksinin ne çözelti içinde ne de TiO_2 yüzeyinde agrağe olmadığını ve dolayısıyla bu tür ftalosiyanınların ileri supramoleküler sistemlerin oluşturulmasında kullanılabileceğini göstermiştir.



Şekil 2.4 : Metilpiridin liganlı metal komplekslerin moleküler yapısı [38].

- Nanokristal TiO_2 filmlerin yakın-IR absorplayıcı asimetrik çinko ftalosiyanın ile etkin olarak duyarlaştırılması [39]

Bu çalışmada elektron sunan (push) ve elektron çeken (pull) gruplar olarak davranan sırasıyla üç adet tert-butil ve iki adet karboksilik asit gruplarını içeren yeni bir asimetrik çinko ftalosiyanın (PCH001) duyarlaştırıcı tasarlanmıştır. Bu duyarlaştırıcının (Şekil 2.5) sentezi ve sıvı-elektrolit ve katı-hal hücrelerdeki elektronik, elektrokimyasal ve fotovoltaiik özellikleri bildirilmiştir. Sıvı-elektrolit hücrede bir güneş altında %75 IPCE ve %3,05 enerji dönüşüm verimliliği (η) elde edilmiştir. Katı-hal hücrede IPCE değeri %43 olmuştur.

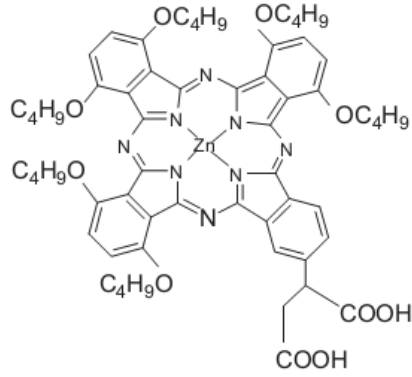


Şekil 2.5 : PCH001 bileşiğinin moleküler yapısı [39].

- Nanokristal TiO_2 filmlerinin duyarlaştırılması için asimetrik alkoksi çinko ftalosiyanın kullanımı [40]

Bu çalışmada “push-pull” kavramına dayanarak asimetrik alkoksi çinko ftalosiyanın yeni bir ışıl duyarlaştırıcı olarak sentezlenmiş ve tanımlanmıştır. Bu yeni ftalosiyanın

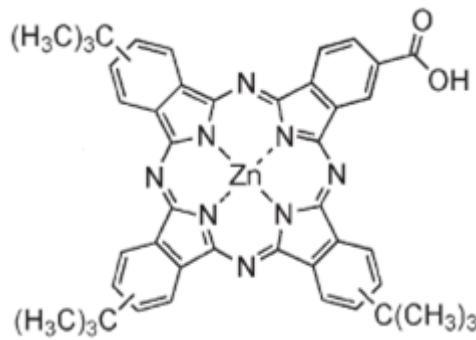
(PCH003) “push” ve “pull” grup olarak davranan sırasıyla sekiz alkoksi ve iki karboksil grupları içermektedir (Şekil 2.6). Alkoksi grupları bu yeni ışıl duyarlaştırıcının genel organik çözücülerdeki çözünürlüğünü artırırken; iki karboksil grubu da nanokristal TiO₂ yüzeyine tutunmaya yardımcı olmuştur. Yapı, boya duyarlı güneş hücrelerinde test edilmiş ve verimi PCH001 ile karşılaştırılmıştır. PCH003 yapısı ile PCH001’den daha düşük (%1,13) η değeri elde edilmiştir.



Şekil 2.6 : PCH003 bileşiğinin moleküler yapısı [40].

- Etkin pankromatik boya duyarlı güneş hücreleri için moleküler ko-duyarlaştırma [41]

Bu çalışmada ftalosiyanın halkasına doğrudan bağlı bir karboksil grubu içeren yeni bir çinko karboksiftalosiyanın (TT1) (Şekil 2.7) sentezlenmiştir. Ftalosiyanın etkin elektron enjeksiyonu göstermiş ve bunun sonucunda 690 nm dalgaboyunda %80 IPCE ile yakın-IR boya duyarlı güneş hücrelerinde %3,52 η değeri elde edilmiştir.



Şekil 2.7 : TT1 bileşiğinin moleküler yapısı [41].

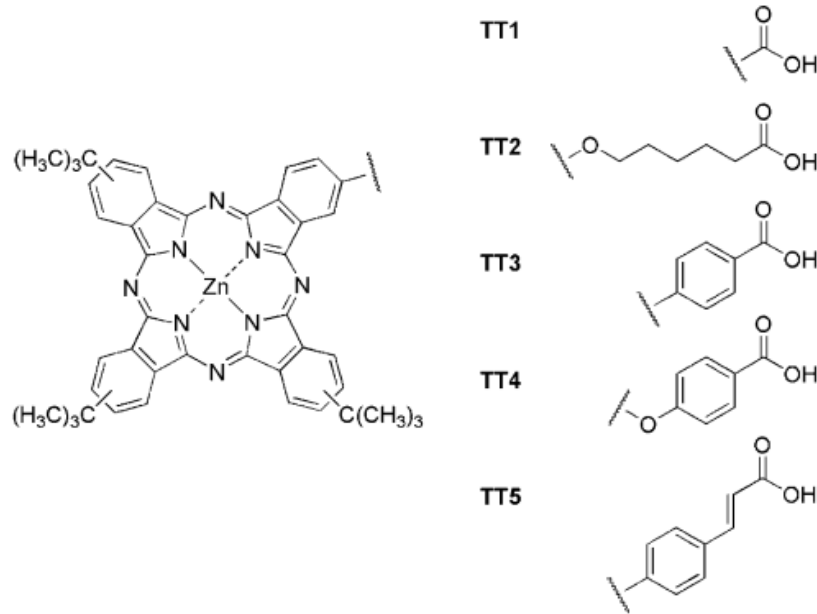
- Kalıcı redoks elektrolitli nanokristal TiO₂ filmlerinin yakın IR duyarlaştırılması amaçlı dayanıklı asimetrik çinko ftalosiyanın [42]

Giribabu ve grubu nanokristal boya duyarlı güneş hücrelerinde asimetrik çinko ftalosiyanın için aldıkları sonuçları “push-pull” kavramını da katarak sunmuştur. PCH001 isimli duyarlaştırıcının kalıcı organik çözücü temelli elektrolitler ile

kombinasyonu ile %1,52 fotovoltaiik verim elde edilmiş ve sonuçlar uçucu organik çözücü temelli elektrolit ile alınan sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

- Boya duyarlı güneş hücrelerinde kullanılan asimetrik çinko ftalosiyanimlerde yapı-işlev ilişkisi [43]

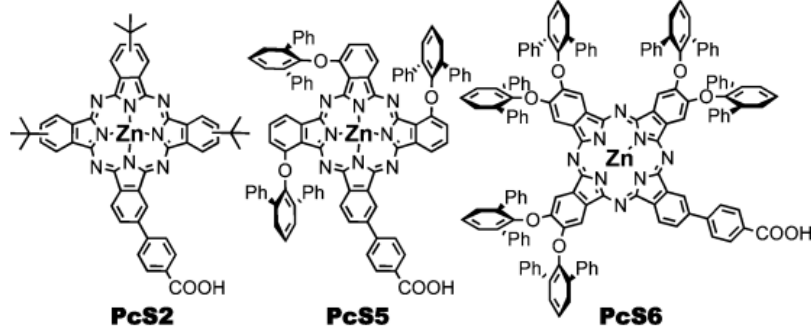
Bu çalışmada boya duyarlı güneş hücreleri için ftalosiyanim halkasına farklı ara gruplarla bağlı karboksilik fonksiyon içeren bir dizi asimetrik çinko ftalosiyanim (TT1, TT2, TT3, TT4, TT5) tasarlanmıştır (Şekil 2.8). Yalıtkan ara grup içeren ftalosiyanimlerde IPCE değerleri %9 gibi düşük iken, iletken ara grup içerenlerde bu değer %80 olarak bulunmuştur. Elde edilen %0,4 – %3,55 aralığındaki PCE değerleri ara grupların fotovoltaiik verime etkisini göstermiştir.



Şekil 2.8 : TT1, TT2, TT3, TT4 ve TT5 bileşiklerinin moleküler yapıları [43].

- 3-boyutlu moleküler yapılandırma ile ftalosiyanim duyarlı güneş hücrelerinde foton-akım dönüşümü veriminin artırılması [44]

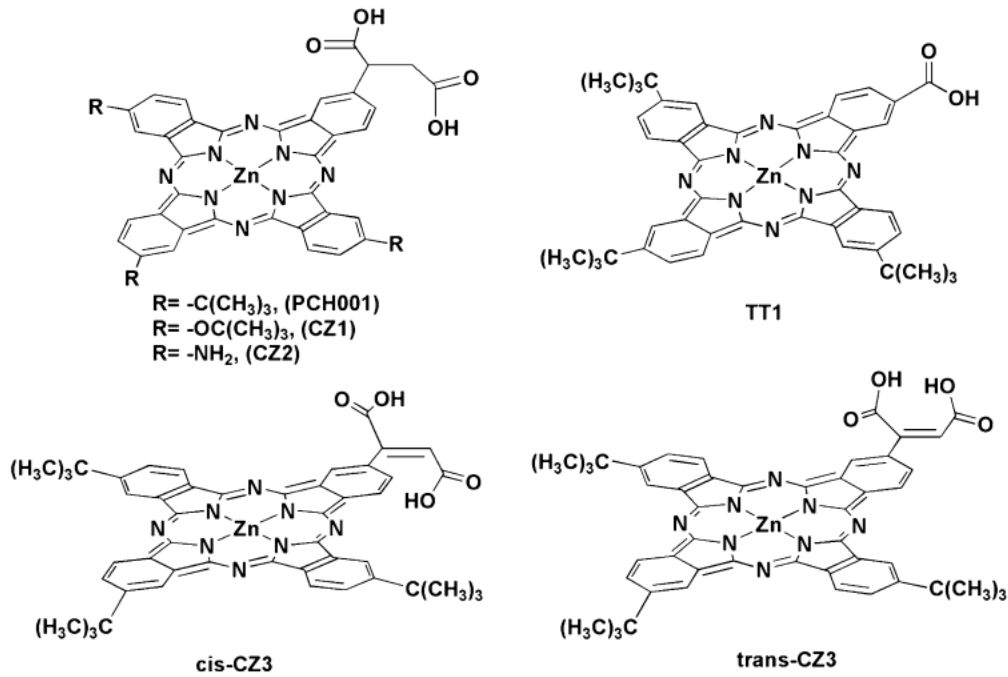
Bu çalışmada üç veya altı 2,6-difenilfenoksi grupları içeren yüksek oranda sterik engelli çinko ftalosiyanimlerin (PcS2, PcS5, PcS6) sentezi bildirilmiş ve moleküler yapının 3-boyutlu genişlemesinin agregasyonu neredeyse tamamen önlediği gösterilmiştir. Bu boyalar (Şekil 2.9) ile IPCE değeri sadece Q bandı için değil aynı zamanda Soret (B) bandı için de ciddi oranda artmış ve ftalosiyanim kullanılan boya duyarlı hücrelerde %4,6 η değeri vermiştir.



Şekil 2.9 : PcS2, PcS5 ve PcS6 bileşiklerinin moleküler yapıları [44].

- Boya duyarlı güneş hücreleri için yeni asimetrik çinko ftalosiyanın duyarlaştırıcı tasarımı ve değerlendirilmesi [45]

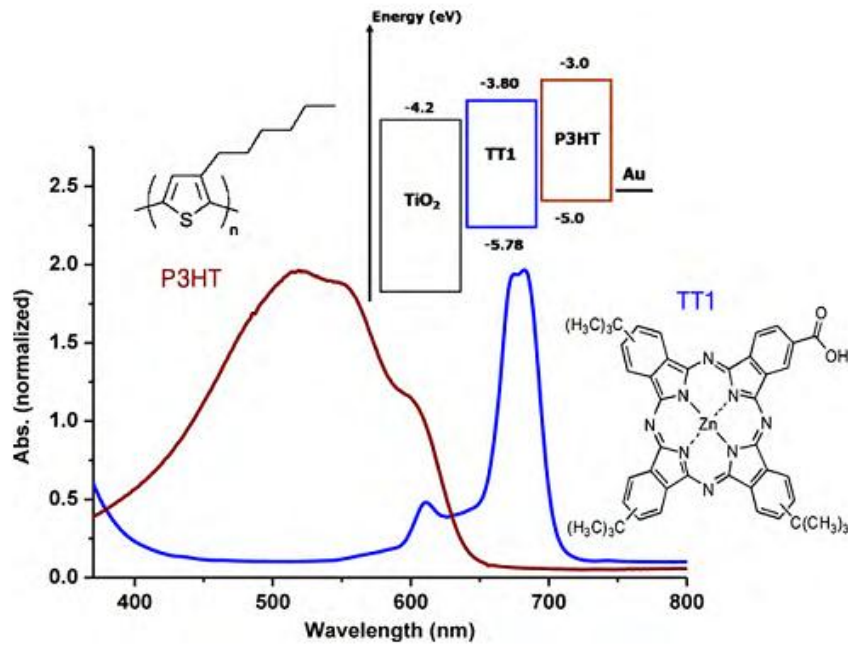
Bu çalışmada önceden bildirilmiş olan DSC001 ve TT1 boyalarının moleküler orbital ve optik özellikleri DFT ve TDDFT hesapları kullanılarak çalışılmıştır. Etanol içinde PCH001 ve TT1 için simüle edilen elektronik spektrumların deneysel verilerle uyduğu görülmüştür. Periferel süstitüentleri verici ve tutunma (ankor) grupları alıcı olan dört yeni asimetrik ftalosiyanın (CZ1, CZ2, trans-CZ3, cis-CZ3) tasarlanmış (Şekil 2.10) ve PCH001 ve TT1 ile karşılaştırılmıştır. Hesapsal değerlendirmeler sonucunda CZ2 ve cis-CZ3 yapılarının ftalosiyanın-duyarlı güneş hücreleri için duyarlaştırıcı olarak umut verici olduğu ve PCH001 ve TT1 ile elde edilen değerleri zorlayabileceği bildirilmiştir.



Şekil 2.10 : PCH001, TT1, CZ1, CZ2, trans-CZ3 ve cis-CZ3 bileşiklerinin moleküler yapıları [45].

- Nanokristal TiO_2 -tabanlı katı-hal güneş hücreleri için hibrit görünür bölge absorplayıcı polimerler ve yakın-IR absorplayıcı boyalardan oluşan pankromatik tepki [46]

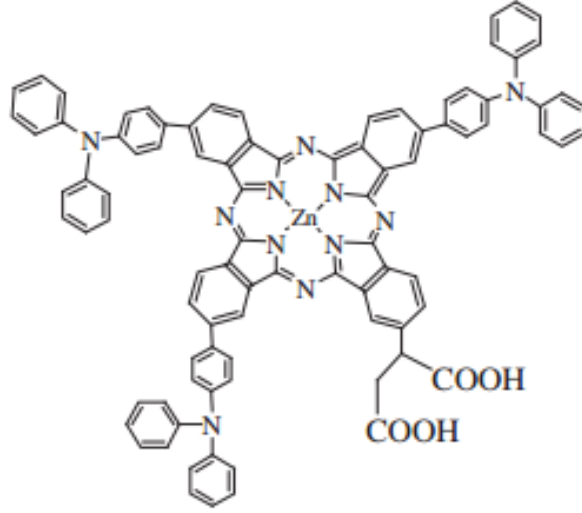
Mezofor TiO_2 -tabanlı katı-hal güneş hücreleri için pankromatik duyarlaştırıcı arayışı ile, yakın-IR absorplayıcı bir çinko ftalosiyanın boya (TT1) öncelikle çok ince TiO_2 mezofor filmlere adsorplanmış ve sonrasında ikinci duyarlaştırıcı olarak görünür bölge absorplayıcı bir polimer (P3HT) ve katı boşluk iletkeni olarak mezofor yapıya dahil edilmiştir (Şekil 2.11). Oluşan bu hibrit katı-hal hücreler belirgin bir pankromatik tepki sergilemiş ve %1 civarı dönüşüm verimi elde edilmiştir.



Şekil 2.11 : P3HT ve TT1 yapıları, enerji bant grafiği ve normalize absorpsiyon spektrumları [46].

- Nanokristal TiO_2 filmlerin duyarlaştırılmasında trifenilamin-ftalosiyanın tabanlı duyarlaştırıcı kullanımı [47]

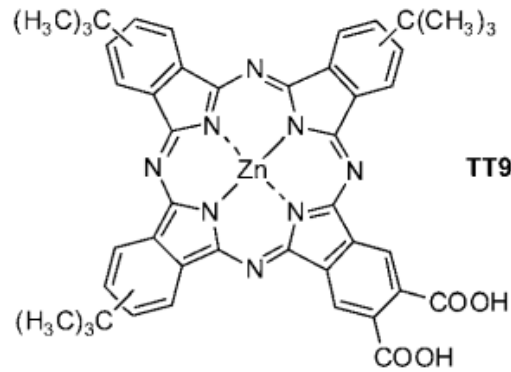
Bu çalışmada verici olarak davranan hacimli üç trifenilamin grubu ve alıcı ve aynı zamanda nanokristal TiO_2 üzerine tutunan birim olarak davranan iki karboksil grubu içeren yeni bir trifenilamin-ftalosiyanın tabanlı duyarlaştırıcı (Pc-Org-1) (Şekil 2.12) tasarlanmış ve tanımlanmıştır. Bu yeni duyarlaştırıcı, DSSC'lerde dayanıklı redoks elektrolit kullanılarak test edilmiş ve verimi PCH001 yapısınınki ile karşılaştırılmıştır. Pc-Org-1 yapısı daha az agra olmuştur ancak daha düşük verim göstermiştir.



Şekil 2.12 : Pc-Org-1 bileşiğinin moleküler yapısı [47].

- Çinko ftalosiyanın yapısındaki tutunma gruplarının boya duyarlı güneş hücresi verim ve kararlılığına etkisi [48]

Sırasıyla “push” ve “pull” olarak davranan üç tert-butil ve iki karboksilik asit grupları içeren bir asimetrik çinko ftalosiyanın (TT9) (Şekil 2.13) tasarlanmış ve geliştirilmiştir. Farklı olarak bir karboksilik asit grubu içeren TT1 yapısına oranla TT9 yapısının ısı ve ışık altında daha kararlı olduğu gözlenmiştir. Aynı şartlar altında TT1 duyarlı güneş hücresinin kısa devre akımı 1000 sa sonrasında başlangıç değerinin yarısına düşerken TT9 duyarlı güneş hücresininki aynı kalmıştır.

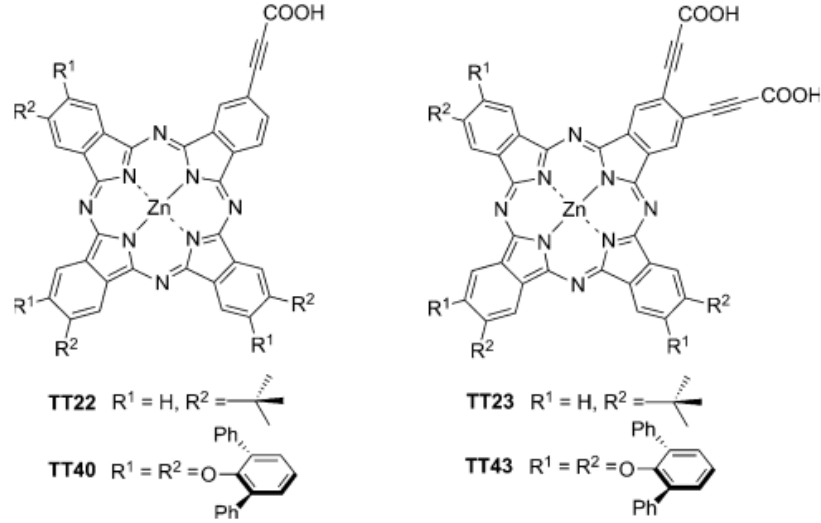


Şekil 2.13 : TT9 bileşiğinin moleküler yapısı [48].

- Tutunan grup olarak karboksietinil içeren ligantlar: Ftalosiyanın duyarlı güneş hücrelerinin verimini arttırmak için bir araç [49]

Bu çalışmada konjuge çekirdek ve tutunan COOH grubu arasında ara grup olarak davranacak karbon-karbon üçlü bağ içeren bir dizi Zn(II)Pc sentezi geliştirilmiştir. Bir (TT22 ve TT40) veya iki karboksietinil grupları içeren (TT23 ve TT43) Zn(II)Pc yapıları (Şekil 2.14) sentezlenmiş, boya duyarlı güneş hücrelerinde duyarlaştırıcı

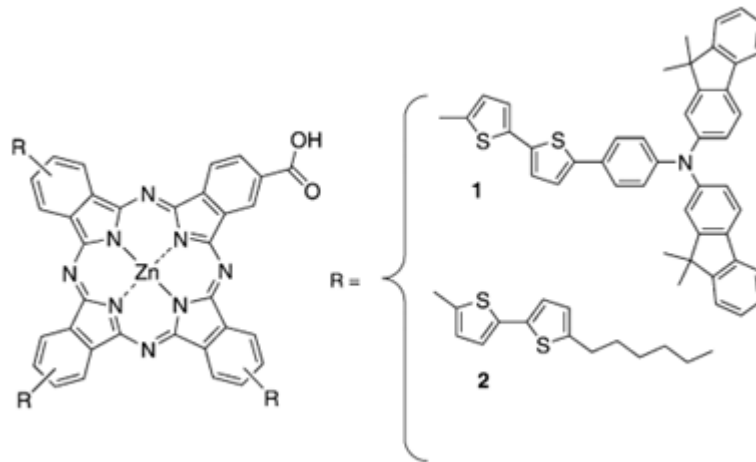
olarak çalışılmış ve boya yapısında iki tutunan grup varlığının verime etkisi araştırılmıştır. TT22, önceden bildirilmiş olan TT1 ile elde edilen IPCE değerine yakın verim değerleri vermiştir. TT40, Mori ve grubunun çalışmasındaki benzer Zn(II)Pc yapısında elde edilen %4,6'lık verimi aşmıştır (~%6). Ancak ek karboksietinil varlığının (TT23, TT43) moleküler cihazın verimini %55-60 oranında azalttığı gözlenmiştir.



Şekil 2.14 : TT22, TT23, TT40 ve TT43 bileşiklerinin moleküler yapıları [49].

- Yakın-IR absorplayıcı, “push-pull”, bistiyoferen-sübstitüe, çinko(II)ftalosiyeninlerin konverjan sentezi ve boya-duyarlı güneş hücrelerinde uygulamaları [50]

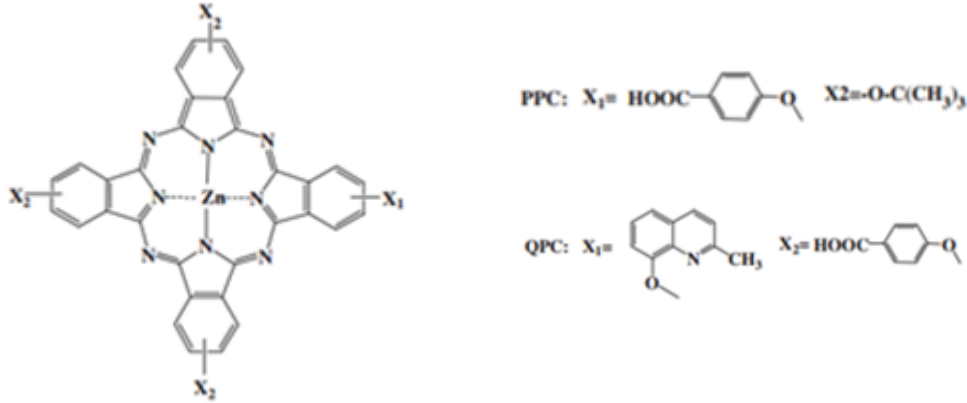
Triarilamin-sonlu bis-tiyofen (1) ve heksilbistiyoferen (2) grupları içeren çinko(II) ftalosiyenin boyaları (Şekil 2.15) sentezlenmiş ve DSSC’lerde duyarlaştırıcı olarak kullanılmıştır. 1 ve 2 yapıları ile yaklaşık %3 PCE değeri elde edilmiştir.



Şekil 2.15 : Triarilamin-sonlu bis-tiyofen (1) ve heksilbistiyoferen (2) grupları içeren çinko(II) ftalosiyenin boyalarının moleküler yapıları [50].

- Genişlemiş konjugasyon içeren yeni asimetrik çinko ftalosiyenin sentezi, tanımlanması ve elektrokimyası [51]

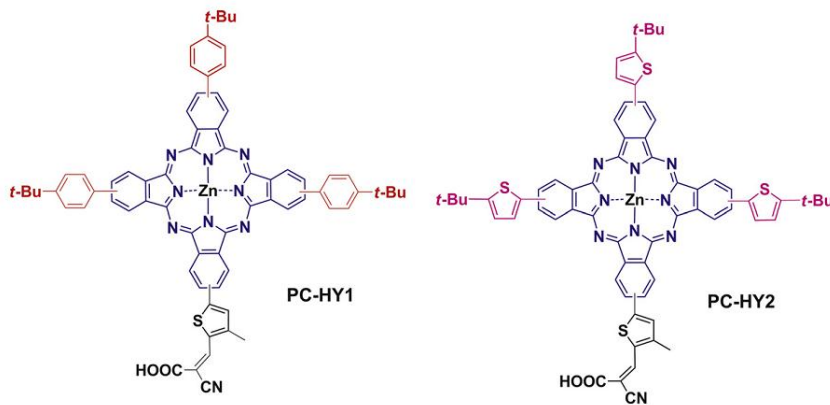
Nanokristal TiO₂ filmlerinde etkin uzak-kızıl/yakın-IR verimi için, genişlemiş π -konjugasyon kavramı temel alınarak periferal olarak polar süstitüentli çinko ftalosiyenin (Şekil 2.16) sentezi ve yapısal tanımlaması gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sonucu sentezlenen yapıların (PPC ve QPC) enerji aralığı kuralını sağladığı ve DSSC'lerde duyarlaştırıcı olarak kullanılabileceği bildirilmiştir.



Şekil 2.16 : PPC ve QPC bileşikler moleküler yapıları [51].

- İki yeni asimetrik çinko-ftalosiyenin boyaların sentezi ve fotovoltaiik özellikleri [52]

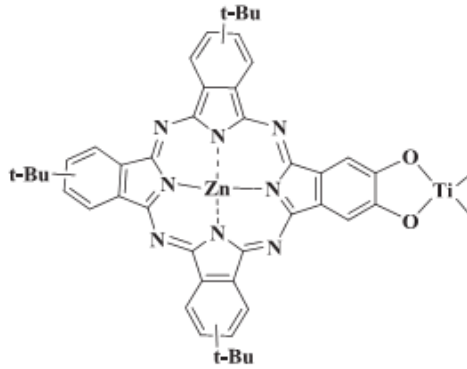
D- π -A yapısında, üç tert-butilfenil veya tert-butiltienil ve siyanoakrilik asit grupları içeren iki yeni çözünür asimetrik çinko-ftalosiyenin türevleri (PC-HY1, PC-HY2) sentezlenmiş ve fotofiziksel, elektrokimyasal ve fotovoltaiik özellikleri incelenmiştir. Bu iki ftalosiyenin türevi (Şekil 2.17); özellikle PC-HY2, UV ve kızıl/yakın-IR bölgede güçlü ve geniş absorpsiyon göstermiştir. PC-HY1 ve PC-HY2 yapıları ile sırasıyla %0,79 ve %1,09 η değerleri elde edilmiştir.



Şekil 2.17 : PC-HY1 ve PC-HY2 bileşiklerinin moleküler yapıları [52].

- Boya duyarlı güneş hücreleri için yakın-IR boya: Katekolat-fonksiyonel çinko ftalosiyanin (ZnPc-Cat) [53]

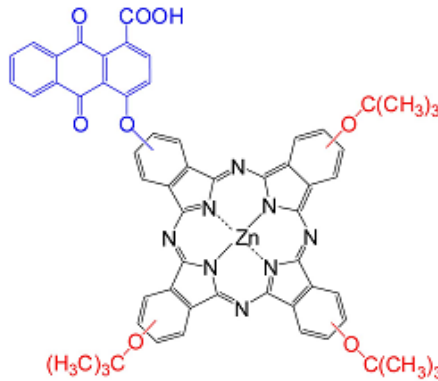
Katekol tutunan grup ile modifiye edilmiş asimetrik çinko ftalosiyanin duyarlaştırıcı tasarımı (Şekil 2.18) ve sentezi bildirilmiştir. Katekol boya ve TiO_2 arasında oluşan güçlü etkileşim ZnPc-Cat'ın Q bandını çözeltide 680 nm'den TiO_2 üzerinde 750 nm'ye kaydırmıştır. Güneş hücresinde %0,92 IPCE değeri elde edilmiştir. Tutunan grup olarak karboksilat gruplarının katekol içeren gruplara hücre verimi açısından üstünlüğü teyit edilmiştir.



Şekil 2.18 : ZnPc-Cat bileşiğinin moleküler yapısı [53].

- Boya duyarlı güneş hücreleri için ısl duyarlaştırıcı olarak yeni bir asimetrik çinko ftalosiyanin [54]

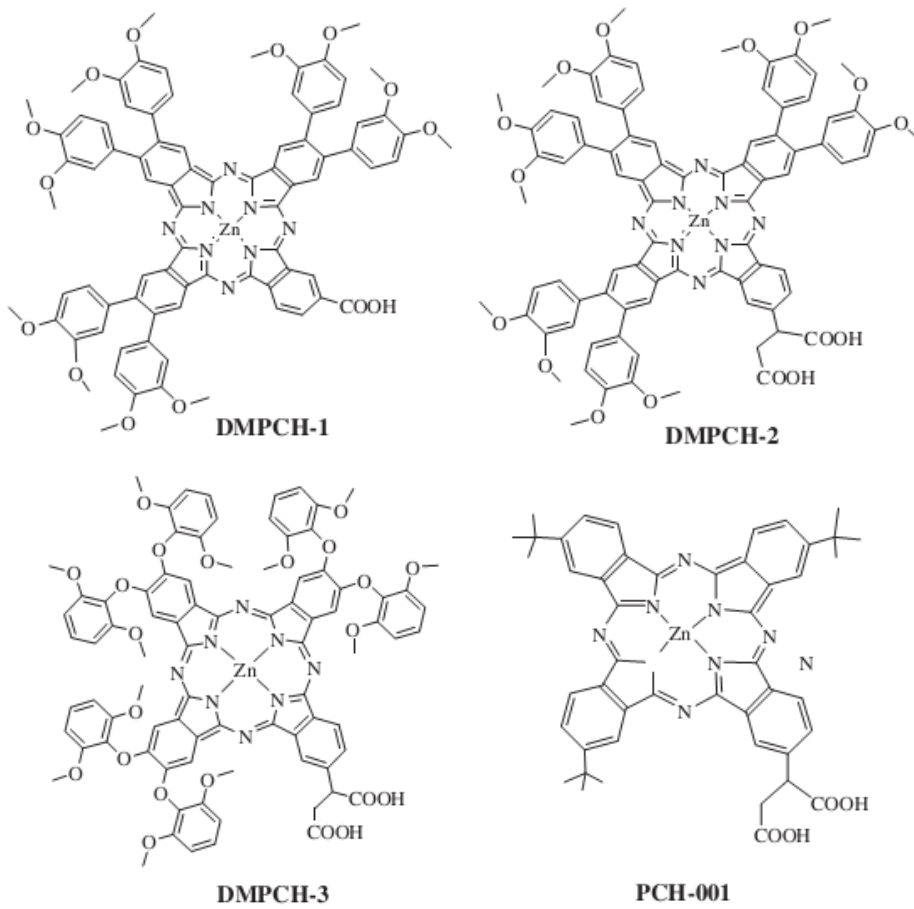
Boya duyarlı güneş hücreleri için “push-pull” ve genişlemiş π -konjugasyon kavramı temel alınarak yeni bir asimetrik çinko ftalosiyanin tasarlanmış (Şekil 2.19) ve sentezlenmiştir. “push” grup olarak davranan üç tert-bütoksi grupları ve “pull” grup olarak davranan hidroksi süstitüe 9,10-antrakinon içeren yapı ile DSSC’lerde %0,71 η değeri elde edilmiştir.



Şekil 2.19 : Üç tert-bütoksi ve bir hidroksi süstitüe 9,10-antrakinon grupları içeren çinko ftalosiyaninin moleküler yapısı [54].

- Boya duyarlı güneş hücreleri için sterik etkili olan asimetrik çinko ftalosiyaninler [55]

Sterik etkili olan üç yeni asimetrik çinko ftalosiyanin (DMPCH-1, DMPCH-2, DMPCH-3) (Şekil 2.20) DSSC'ler için duyarlaştırıcı olarak tasarlanmış ve sentezlenmiştir. Bileşikler elementel analiz, kütle, FT-IR, H-NMR, UV-vis ve floresans spektroskopiler ve aynı zamanda elektrokimyasal yöntemler ile tam olarak karakterize edilmiştir. Deneysel sonuçlar DFT ve TDDFT hesapları ile desteklenmiştir. Yapılar DSSC'de test edilmiş ve %1,1 genel dönüşüm verimi göstermiştir.

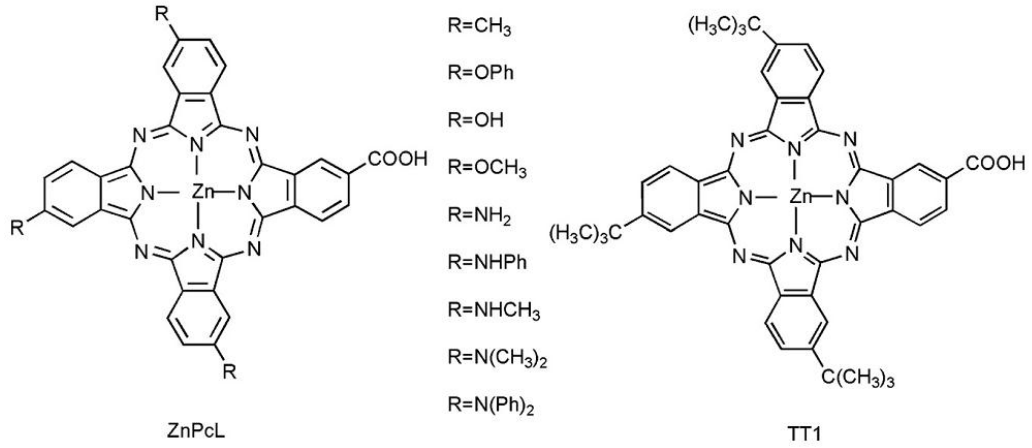


Şekil 2.20 : DMPCH-1, DMPCH-2 ve DMPCH-3 bileşiklerinin moleküler yapıları [55].

- Boya duyarlı güneş hücreleri için TT1'den türetilmiş pankromatik ftalosiyanin duyarlaştırıcılarının kuramsal olarak tasarımı ve incelenmesi [31]

Boya duyarlı güneş hücreleri için duyarlaştırıcı adayı olarak TT1'den türetilmiş, verici olarak periferik üç -CH₃, -OH, -OCH₃, -OPh, -NH₂, -NHCH₃, -N(CH₃)₂, -NHPh veya -N(Ph)₂ süstitüentler ve alıcı olarak bir karboksil grubu içeren dokuz yeni asimetrik çinko ftalosiyanin kompleksleri (ZnPcL) (Şekil 2.21) tasarlanmıştır. Bu bileşiklerin

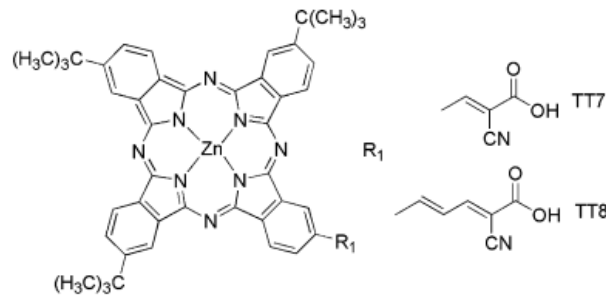
moleküler orbital ve elektronik absorpsiyon spektrum özellikleri DFT ve TDDFT hesapları kullanılarak çalışılmış ve TT1 ile karşılaştırılmıştır. $-NH_2$, $-NHCH_3$, $-N(CH_3)_2$, $-NHPh$ ve $-N(Ph)_2$ içeren adayların TT1 yapısı ile elde edilen verimden hatta PcS6 yapısı ile elde edilen %4,6'lık verimden daha yüksek verim gösterebileceği öngörülmüştür.



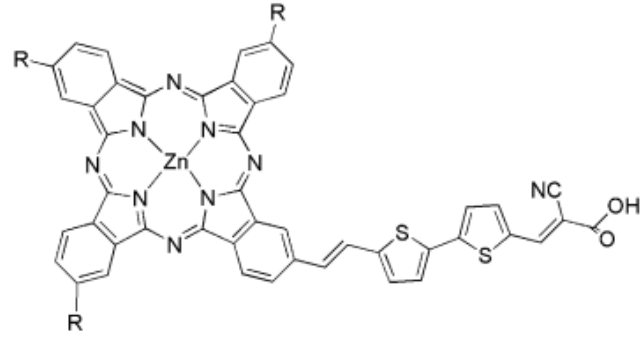
Şekil 2.21 : ZnPcL ve TT1 bileşiklerinin moleküler yapıları [31].

- Çinko ftalosiyanın türevlerinde süstitüent etkisi: Boya duyarlı güneş hücreleri için duyarlaştırıcı adaylarının kuramsal olarak hesaplanması ve incelenmesi [56]

DSSC'ler için duyarlaştırıcı adayı olarak farklı verici ve alıcı süstitüentler içeren bir dizi asimetrik ftalosiyanın kompleksleri tasarlanmış ($ZnPcB-Ph$, $ZnPcB-OPh$, $ZnPcB-tBu$, $ZnPcB-N(Ph)_2$, $ZnPcB-NHPh$, $ZnPcB-NH_2$, $ZnPcB-NHCH_3$, $ZnPcB-N(CH_3)_2$) (Şekil 2.23) ve DFT ve TDDFT hesapları yapılmıştır. $ZnPcB$ serisi moleküllerinin moleküler orbital enerji düzeyleri, moleküler orbital uzaysal dağılımları ve elektronik absorpsiyon spektrumları TT7 ve TT8 (Şekil 2.22) bileşiklerinininkilerle karşılaştırılmıştır. İncelemeler sonunda bu duyarlaştırıcı adayların iyi verim sağlamak konusunda ümit verici olduğu ve hatta %4,6'lık IPCE değerini zorlayabileceği bildirilmiştir.



Şekil 2.22 : TT7 ve TT8 bileşiklerinin moleküler yapıları [56].

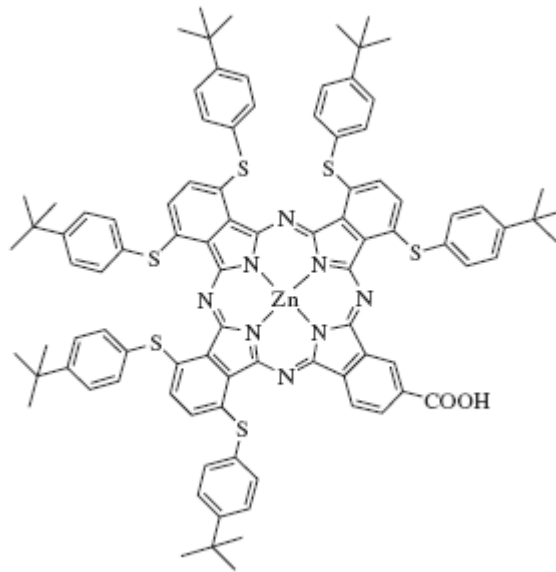


ZnPcB-Ph	R=Ph	ZnPcB-OPh	R=OPh
ZnPcB-C(CH₃)₃	R=C(CH ₃) ₃	ZnPcB-N(Ph)₂	R=N(Ph) ₂
ZnPcB-NHPh	R=NHPh	ZnPcB-NH₂	R=NH ₂
ZnPcB-NHCH₃	R=NHCH ₃	ZnPcB-N(CH₃)₂	R=N(CH ₃) ₂

Şekil 2.23 : ZnPcB serisi moleküllerinin moleküler yapıları [56].

- Boya duyarlı güneş hücreleri için yakın IR absorplayıcı asimetrik Zn(II) ftalosiyanin [57]

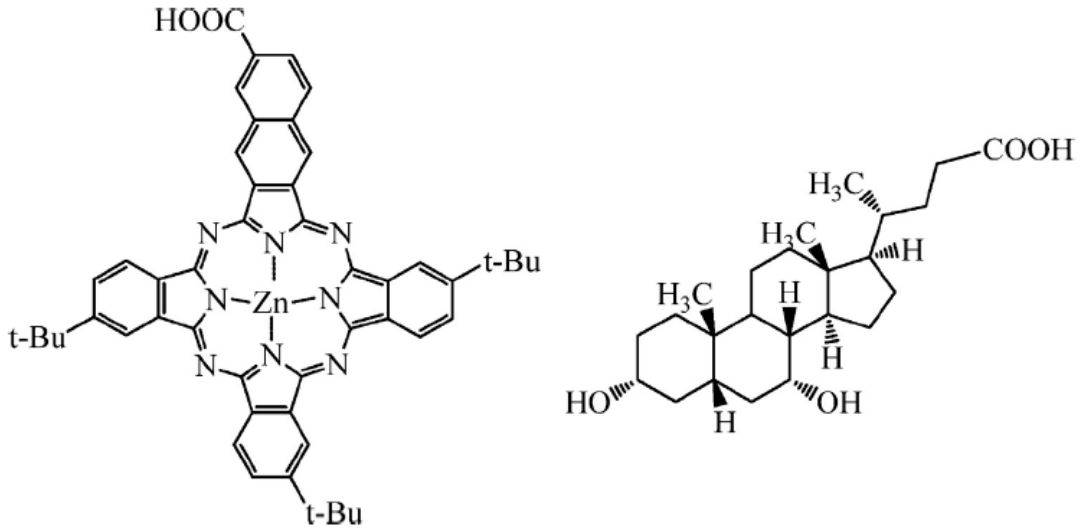
DSSC uygulamaları için altı S-aril grupları ve bir karboksil ankor grup içeren asimetrik Zn ftalosiyanin (Zn-Thio-Pc) (Şekil 2.24) tasarlanmış ve sentezlenmiştir. Sentezlenen asimetrik ftalosiyanin elementel, MALDI-MS, IR, ¹H-NMR, UV-Vis, floresans ve elektrokimyasal yöntemler kullanılarak karakterize edilmiştir. Bileşiğin Q-band absorpsiyon maksimumu S-aril varlığı sebebiyle kızıla kaymıştır. LUMO'su TiO₂ iletkenlik bandının üzerinde, HOMO'su I⁻/I₃⁻ redoks elektrolit potansiyelinin aşağısındadır. Deneysel sonuçlar DFT ve TDDFT hesaplarıyla desteklenmiştir. Zn-Thio-Pc ile DSSC'lerde %0,4 dönüşüm verimi elde edilmiştir.



Şekil 2.24 : Zn-Thio-Pc bileşiğinin moleküler yapısı [57].

- Yüksek oranda asimetrik ftalosiyanin-duyarlı güneş hücreleri: Ko-adsorban ve ftalosiyanin adsorpsiyon sıcaklığının etkisi [58]

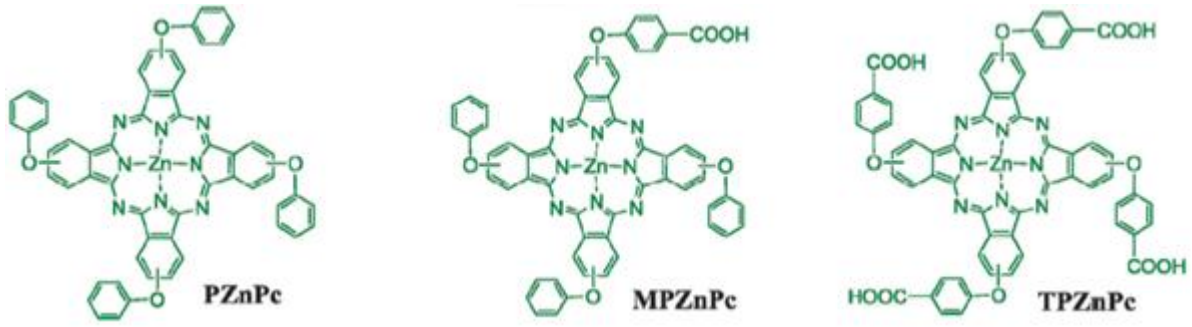
Bir karboksil ve üç tert-bütil (t-Bu) sübstitüent gruplu tribenzonafto-yoğunluklu porfirazin içeren yüksek oranda asimetrik çinko ftalosiyanin türevi (Zn-tri-PcNc) (Şekil 2.25), DSSC'lerin üretiminde duyarlaştırıcı olarak kullanılmıştır. Ko-adsorban olarak kenodeoksikolik asitin (CDCA) (Şekil 2.25) ve boya adsorpsiyon sıcaklığının güneş hücreleri performansına etkileri araştırılmıştır. CDCA ko-adsorpsiyonunun boya agregasyonunu engellediği ve boya adsorpsiyon sıcaklığının fotovoltaiik performansı üzerine belirgin etkisi olduğu gözlenmiştir. %2,89 dönüşüm verimi, 9,42 mA cm⁻² kısa devre akım yoğunluğu (Jsc) ve 0,48 V açık devre gerilimi (Voc) değerleri ile CDCA içermeyen aynı yapıdaki güneş hücresine nazaran %47 iyileşme elde edilmiştir.



Şekil 2.25 : Zn-tri-PcNc ve CDCA bileşikleri moleküler yapıları.

- Asimetrik Zn-ftalosiyaninlerin TiO₂ film üzerinde agregasyon davranışı ve elektron enjeksiyon/re-kombinasyon dinamikleri [59]

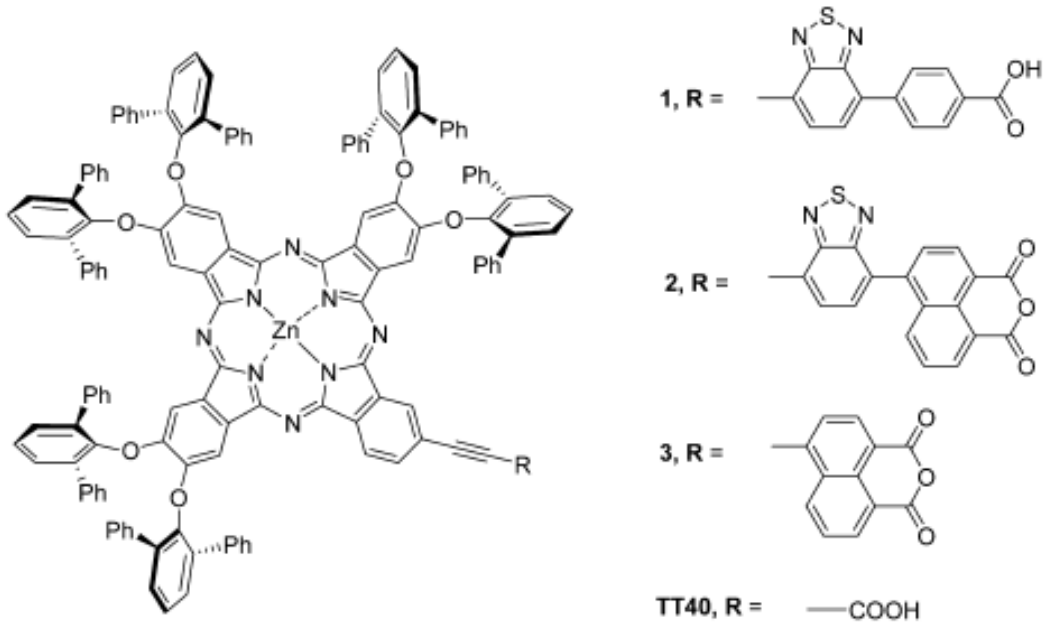
DSSC'ler için simetrik ve asimetrik Zn-ftalosiyanin türevleri (PZnPc, MPZnPc, TPZnPc) (Şekil 2.26) sentezlenmiştir. DMF çözücüsünde TiO₂ yüzeyinde kararlı hal ve zaman-çözümlü absorpsiyon ve floresans çalışmaları gerçekleştirilmiştir. TiO₂ yüzeyinde adsorplanan ZnPc'nin agregasyon modu ve kapsamı (H- ve J-agregatlar) sergilenmiştir. MPZnPc H- ve J-agregasyonu gösterirken, TPZnPc sadece H-agregasyonu göstermiştir. Enerji seviyesi hesapları heriki ZnPc türevlerinin TiO₂ iletkenlik bandına elektronları enjekte etmek için yeterli itici güce sahip olduklarını göstermiştir.



Şekil 2.26 : PZnPc, MPZnPc ve TPZnPc bileşiklerinin moleküler yapıları [59].

- Boya duyarlı güneş hücreleri için ftalosiyanın duyarlaştırıcılarının moleküler mühendisliği [60]

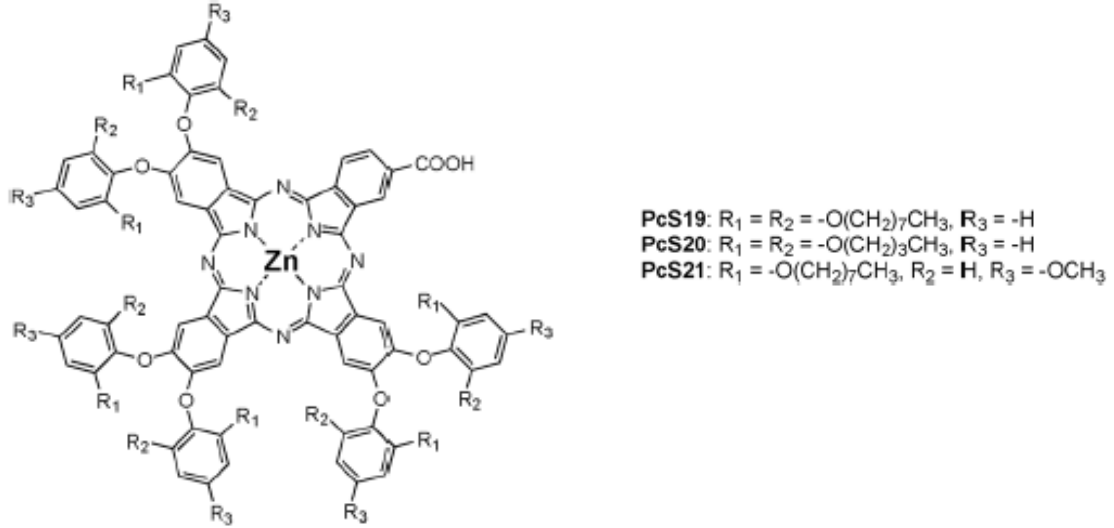
Donör-kromofor-akseptör/ankor gruplar taşıyan bir dizi yeni yakın-IR-absorplayıcı çinko ftalosiyanimler (ZnPc) (Şekil 2.27) sentezlenmiş ve güneş hücresi performansına etkileri araştırılmıştır. Hacimli 2,6-difenilfenoksi grupları ile agregasyon minimize edilirken absorpsiyon spektrumlarını genişletmek amacıyla elektron akseptör olarak benzoditiyadazol kullanılmış ve karboksilik asit ve anhidrit birimi ankor grup olarak seçilmiştir. Bu boyalar DSSC'lerde duyarlaştırıcı olarak kullanılmış ve performansları TT40 ftalosiyanın duyarlaştırıcının performansı ile karşılaştırılmıştır. Yeni ZnPc'ler genişletilmiş π -konjuge sistem göstermiş ve bu TT40'a nazaran absorpsiyon maksimasında 10 nm kızıla kaymaya sebep olmuştur. Kızıla kayan spektral sonuca rağmen hücreler %3'lük düşük PCE vermiştir.



Şekil 2.27 : Yeni ZnPc'ler ve TT40 bileşiklerinin moleküler yapıları [60].

- Verimli boya duyarlı güneş hücreleri için çinko ftalosiyanin duyarlaştırıcılarının moleküler mühendisliği [61]

Alkil zincir süstitüentler içeren asimetrik çinko ftalosiyaninler (PcS19-21) (Şekil 2.28) TiO₂ yüzeyinde yüksek verimli ışık-hasat tabakaları oluşturmuştur. PcS20 kullanan DSSC'ler tek-güneş ışınlaması altında %6,4 verim sergilemiştir.



Şekil 2.28 : PcS19-21 bileşiklerinin moleküler yapıları [61].

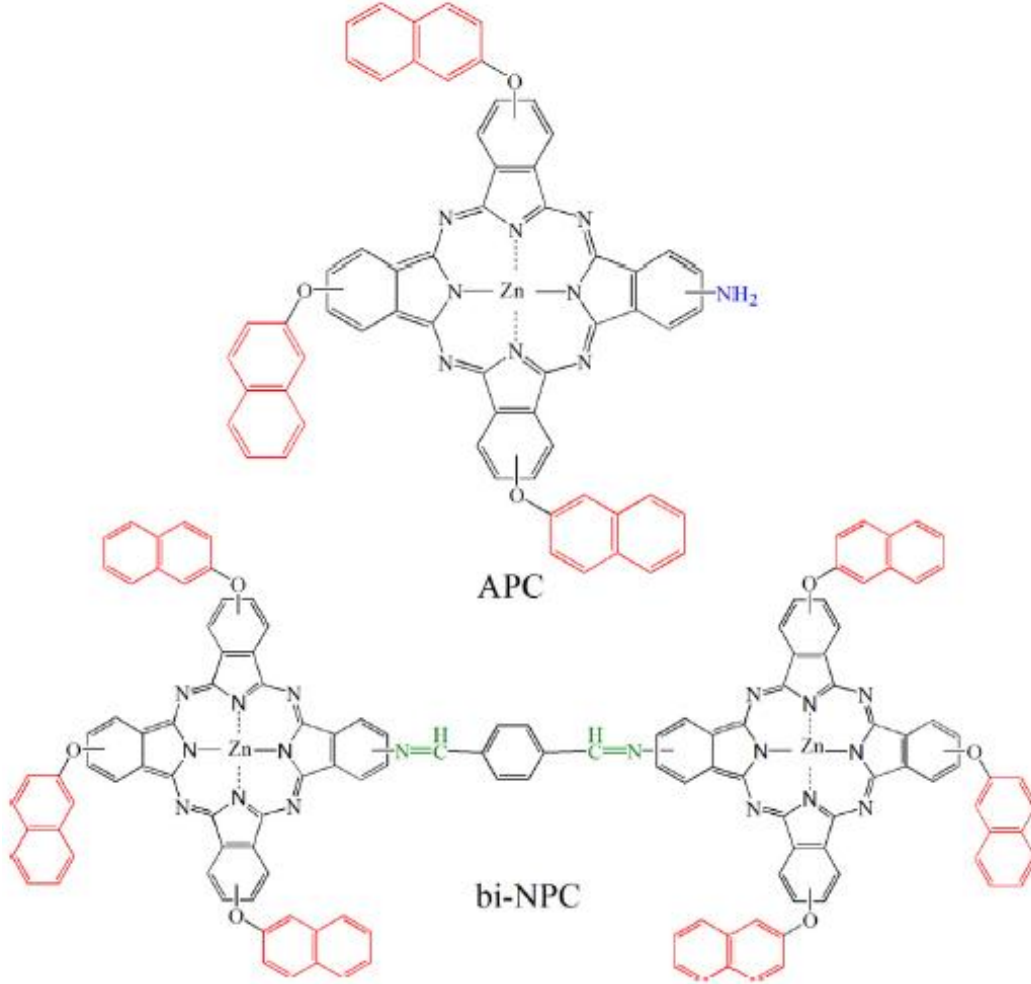
- Boya duyarlı güneş hücreleri için yeni düzlemsel çift-çekirdekli çinko ftalosiyanin duyarlaştırıcı: Sentez ve spektral, elektrokimyasal ve fotovoltaiik özellikler [62]

Boya duyarlı güneş hücrelerinde kullanılmak üzere Schiff bazı ve asimetrik amino çinko ftalosiyanine (APC) dayanan yeni bir düzlemsel çift-çekirdekli çinko ftalosiyanin (bi-NPC) sentezlenmiştir. Yeni bileşikler (Şekil 2.29) FTIR, UV-Vis, ¹H-NMR, siklik voltametri ve elementel analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir. İndirgenme ve yükseltgenme davranışlarına bakılarak; APC ve bi-NPC'nin negatif LUMO seviyeleri ve pozitif HOMO seviyelerine sahip olup, enerji aralığı kuralını sağladığı ve DSSC uygulamalarında duyarlaştırıcı olarak kullanılabilecekleri bildirilmiştir.

- Boya duyarlı güneş hücreleri için 4-karboksifenil süstitüentler içeren asimetrik ftalosiyanin türevleri [63]

4-karboksifenil ve 3-tienil veya 50-hekzil-2,20-bitiyofen süstitüentler içeren iki asimetrik çinko (II) ftalosiyanin (ZnPc-1, ZnPc-2) (Şekil 2.30) sentezlenmiştir. ZnPc boyalar MALDI-MS, FT-IR, ¹H-NMR, UV-Vis, floresans ve siklik voltametri yöntemleri ile karakterize edilmiştir. 3-tienil süstitüe ZnPc-1'e kıyasla 50-heksil-2,20-bitiyofen süstitüe ZnPc-2'nin Q-bant absorpsiyonu 13 nm kıvıla kaymıştır.

ZnPc-2 duyarlı güneş hücresi standart AM 1,5 güneş ışığı altında %1,12'lik toplam dönüşüm vermine karşılık gelen; 3,81 mA/cm² Jsc, 500 mV Voc ve 0,59 dolum faktörü (FF) değerleri vermiştir.



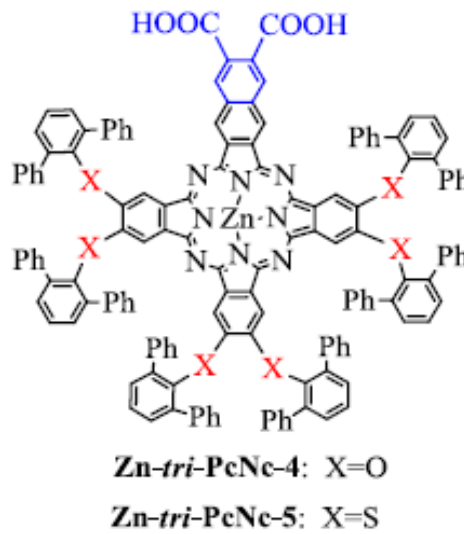
Şekil 2.29 : APC ve bi-NPC bileşiklerinin moleküler yapıları [62].



Şekil 2.30 : ZnPc-1 ve ZnPc-2 bileşikleri moleküler yapıları [63].

- Boya duyarlı güneş hücreleri için verimli kızıl/yakın-IR duyarlı duyarlaştırıcı olarak geniş sterik etkili asimetrik çinko ftalosiyanimler [64]

DSSC'ler için boya olarak iki karboksil ve altı difenilfenoksi veya difeniltiyofenol grupları içeren asimetrik ZnPc türevleri (Zn-triPcNc-4, Zn-triPcNc-5) (Şekil 2.31) sentezlenmiştir. Sentezlenen ZnPc'ler güçlü kızıl/yakın-IR ışık absorpsiyonu sergilemiştir. Difeniltiyofenol grupları içeren Zn-triPcNc-5'in difenilfenoksi grupları içeren Zn-tri-PcNc-4'e nazaran Q-bandında daha belirgin kızıla kayma ve genişletilmiş absorbands gözlenirken; %1,30 verim ile Zn-tri-PcNc-4'in %3,22'lik veriminden çok daha düşük verim değeri ölçülmüştür.



Şekil 2.31 : Zn-triPcNc-4 ve Zn-triPcNc-5 bileşiklerinin moleküler yapıları [64].

Simetrik ftalosiyanim kullanılan çalışmalar:

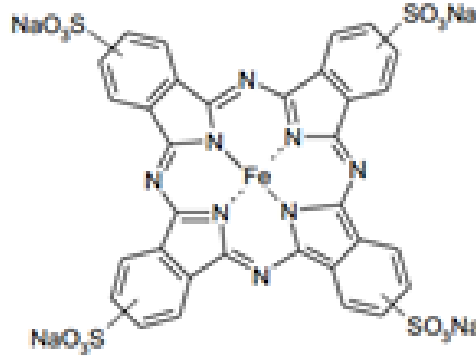
- Demir ftalosiyanim modifiye nanoyapılı TiO₂ elektrot ve PEDOT:PSS karşı elektrot içeren boya duyarlı güneş hücreleri [65]

Bu çalışmada boya duyarlı nanoyapılı TiO₂ güneş hücrelerinin geliştirilmesi amacıyla tetra-sülfonat sübstütüentleri içeren bir demir ftalosiyanim (FeTsPc) (Şekil 2.32) ısı duyarlaştırıcı olarak kullanılmıştır. TiO₂ foto-elektroda basit bir asit muamelesi ile PCE değerinde iyileşme elde edilmiştir (%3,08 → %4,10).

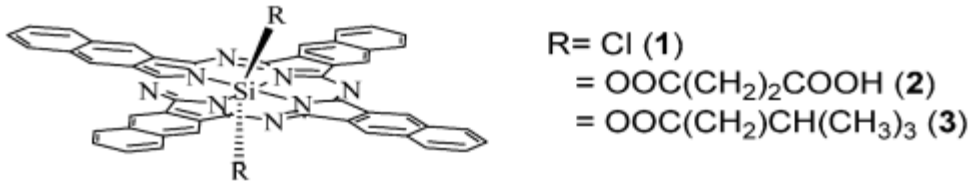
- Geniş bant aralıklı oksit yarı iletkenin eksenel bağlanmış Si-naftalosiyanimler ile yakın-IR duyarlaştırılması [66]

Bu çalışmada TiO₂ nanoyapılı fotoelektrotların eksenel sübstitüe Si-naftalosiyanim boya (Şekil 2.33) yardımıyla spektral duyarlaştırılması araştırılmıştır. Macor ve grubu ~790 nm dalgaboyunda ~%17 IPCE ve %0,11 PCE değerleri elde ederek

duyarlaştırılmış fotoakım üretiminde ilk başarılı naftalosiyanin analizini bildirmişlerdir.



Şekil 2.32 : FeTsPc bileşiği moleküler yapısı [65].



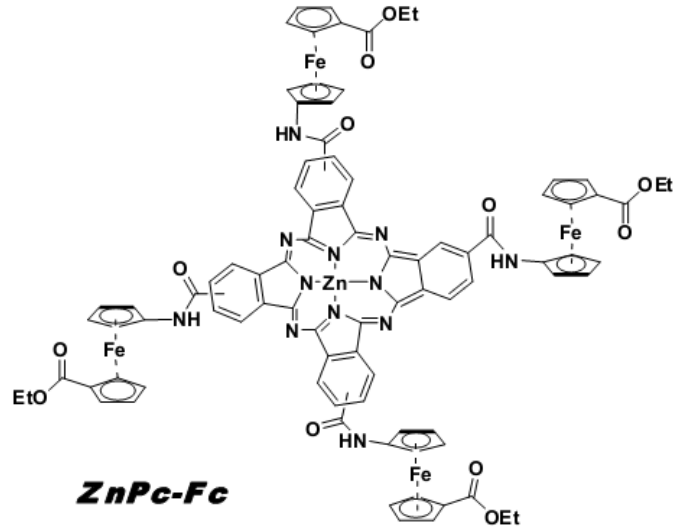
Şekil 2.33 : Eksenel süstitüe Si-naftalosiyaninlerin moleküler yapıları [66].

- Boya duyarlı güneş hücreleri için ftalosiyanin-duyarlı TiO₂ nanotüp dizi hazırlanması ve özellikleri [67]

Sıralı titanat nanotüp (TNT) dizi temelli DSSC'ler boya duyarlaştırıcı olarak 2,9,16,23-tetra-amino çinko ftalosiyanin (TAZnPc) kullanılarak üretilmiştir. Voc, Jsc ve FF değerleri sırasıyla 0,416 V, 0,115 mA cm⁻² ve 0,68 olarak bulunmuştur.

- Boya duyarlı güneş hücreleri için periferel olarak ferrosen-modifiye çinko ftalosiyanin sentezi ve tanımlanması [68]

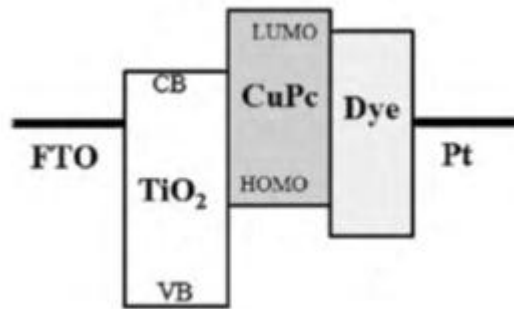
Boya duyarlı nanoyapılı TiO₂ güneş hücrelerinde etkin uzak-kızıl/yakın-IR verimi elde etmek amacıyla periferel olarak ferrosen-modifiye çinko ftalosiyanin (ZnPc-Fc) (Şekil 2.34) sentezlenmiş ve yapısal olarak tanımlanmıştır. DMSO içinde ZnPc-Fc yapısının geçici absorpsiyon spektroskopisinde 542 ve 682 nm'de güçlü absorpsiyon bantları gözlenmiştir. Ayrıca, ftalosiyanin anyonunun yük ayrımlı halinin oluşumundan doğan 450 – 600 ve 750 – 850 nm'de uyarılmış hal absorpsiyon sinyalleri belirmiştir.



Şekil 2.34 : ZnPc-Fc bileşiği moleküler yapısı [68].

- Boya duyarlı güneş hücresi uygulamaları için düşük-enerji bilyeli öğütme yöntemi ile TiO_2/CuPc hibrid nanokompozitler hazırlanması [69]

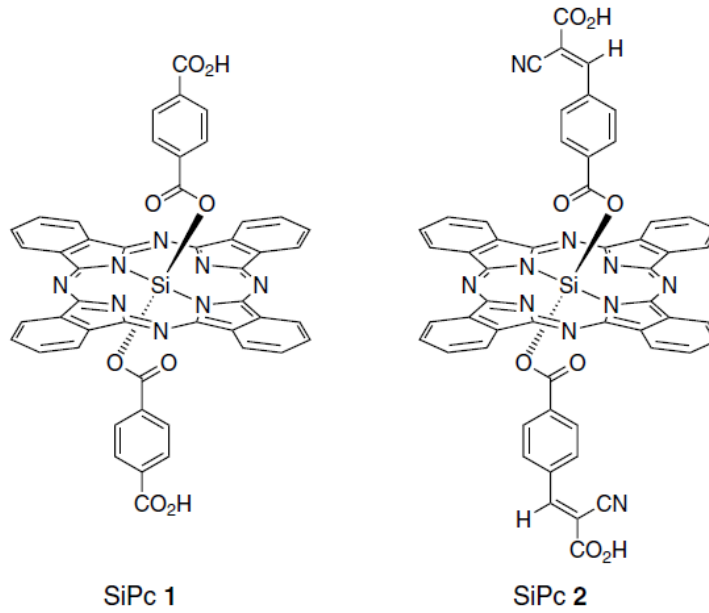
Titanyum dioksit nanoparçacık (TNP) ve bakır ftalosiyanın (CuPc) hibrit nanokompozitleri düşük-enerji bilyeli öğütme yöntemi ile başarı ile sentezlenmiştir. Fotokatalizör olarak davranan TNP/CuPc hibrid nanokompozitler DSSC'lerde elektrot malzemesi olarak kullanılmıştır (Şekil 2.35). Ağırlıkça %0,05 CuPc içeren kompozit %1,24 dönüşüm verimi ve 0,45 FF değeri göstermiştir.



Şekil 2.35 : TNP/CuPc hibrid nanokompozit içeren DSSC'nin şematik yapısı [69].

- Agrade olmayan silikon ftalosiyanınlar kullanılan boya duyarlı güneş hücreleri [70]
- Karboksilik asit ekleri ile aksiyal süstitüe iki yeni silikon ftalosiyanın (SiPcs 1 ve 2) (Şekil 2.36) sentezlenmiş ve kimyasal olarak karakterize edilmiştir. Duyarlastırıcı olarak SiPc'lerin kullanıldığı DSSC'ler ilk defa hazırlanmıştır. Her iki SiPc için benzer HOMO-LUMO değerleri elde edilse de; SiPc 2 içeren cihaz daha yüksek Voc

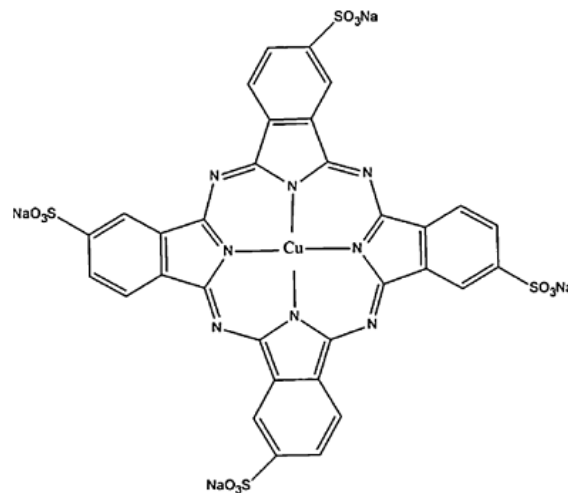
ve J_{sc} değerleri göstermiş, dolayısıyla sonuç dönüşüm verimi SiPc 1 içeren cihazından daha yüksek bulunmuştur.



Şekil 2.36 : SiPc 1 ve SiPc 2 bileşiklerinin moleküler yapıları [70].

- Boya duyarlı güneş hücresi uygulaması: Çinko oksit/tetrasülfonatlı bakır ftalosiyanın hibrit ince filmin elektrokaplama [71]

Çinko oksit (ZnO) ve tetrasülfonatlı bakır ftalosiyanın (TSPcCu) (Şekil 2.37) hibrit filmi indiyum kalay oksit (ITO) camı üzerinde oluşturulmuştur. Yalnız ZnO filmi ve ZnO/TSPcCu hibrit filmleri tabanlı DSSC'lerin fotovoltajik özellikleri araştırılmış ve TSPcCu içeren cihazın PCE değerinin, TSPcCu içermeyene oranla üç kat fazla olduğu (%0,14) gözlenmiştir.



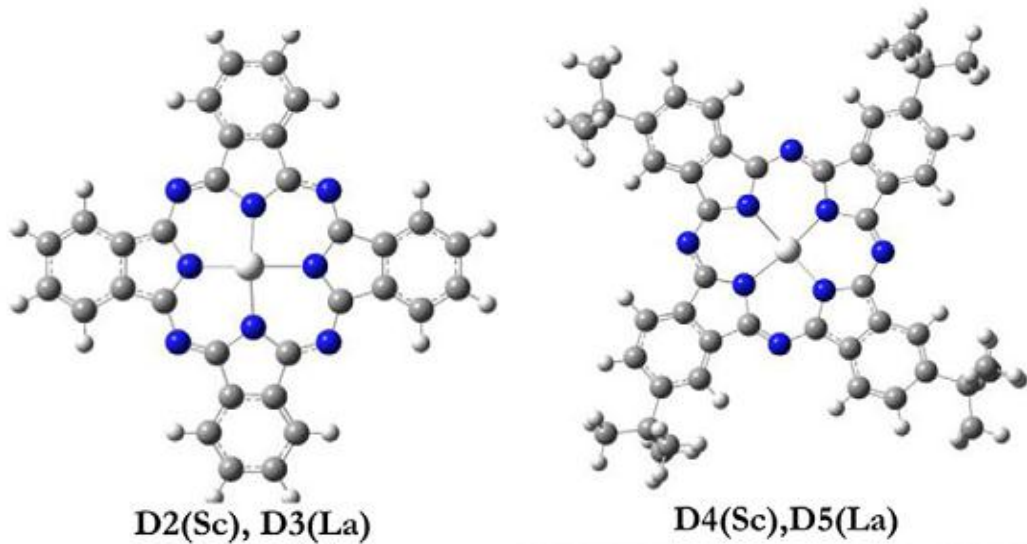
Şekil 2.37 : TSPcCu bileşiği moleküler yapısı [71].

- Attapulgit nanoparçacıkları vasıtasıyla ftalosiyanin duyarlı güneş hücrelerinin fotovoltaiik veriminde artış [72]

Bu çalışmada ftalosiyanin duyarlı güneş hücrelerinin fotovoltaiik veriminin iyileştirilmesi amacıyla oktakarboksilik süstitüe çinko ftalosiyanin ile birlikte attapulgit nanoparçacıkları kullanılmıştır. Boya çözeltisinde çözünen 10 mg attapulgit nanoparçacıkları ile güneş hücresi, saf boya kullanılanıdan üç kat fazla fotoelektrik dönüşüm verimi (%0,22) sergilemiştir.

- Güneş hücreleri için potansiyel boya duyarlaştırıcı olarak metalli ftalosiyanin ve metalli ftalosiyanin-fulleren kompleksleri: DFT ve TDDFT hesapları [73]

Bu çalışmada metalli ftalosiyanin ve metalli ftalosiyanin-fulleren supramoleküllerinin geometrileri, elektronik yapıları, kutuplaşabilirlikleri ve yüksek mertebeli kutuplaşabilirlikleri ve UV-vis spektrumları DFT ve TDDFT hesapları kullanılarak araştırılmıştır. Ftalosiyanin yapısına metal atomu katılması (D2, D3) veya tert-butil gruplarının katılmasının (D4, D5) (Şekil 2.38) dış elektrik alana daha kuvvetli bir tepkiye sebep olduğu ve dolayısıyla IPCE değerini yükselttiği gözlenmiştir. Ayrıca bu durumun boyalarda absorpsiyon bantlarını kaydırıldığı ve tüm görünür bölge ve yakın-IR bölgede absorpsiyon yapan bu yapıların fotovoltaiik uygulamalar için potansiyel adaylar olabileceği bildirilmiştir.

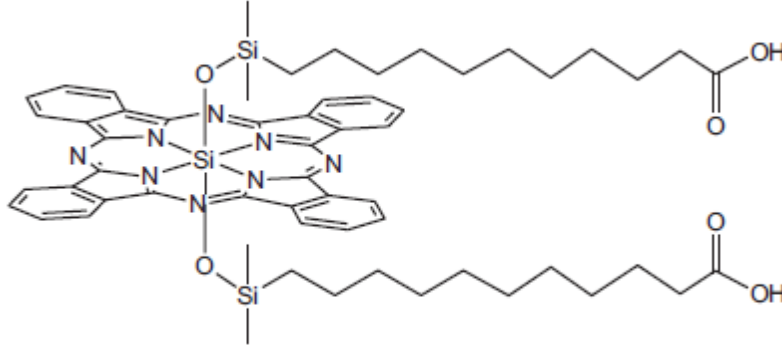


Şekil 2.38 : D2, D3, D4 ve D5 bileşiklerinin moleküler yapıları [73].

- Ftalosiyanin-duyarlı güneş hücresinin boya yükleme fonksiyonu olarak lazer spektroskopik değerlendirilmesi [74]

Karboksilik asit grupları ile sonlanan ligantlar içeren yeni silikon ftalosiyanin (Pc 61) (Şekil 2.39) sentezlenmiş, karakterize edilmiş ve uzun-dalgaboyu görünür ışık

aralığında fotonların koşumu çalışmalarında kullanılmıştır. IPCE ve PCE değerleri ölülmüş ve 120 dk. daldırma süresi ile üretilen güneş hücrelerinin diğer test edilenler arasında en iyi performansı verdiği bildirilmiştir.



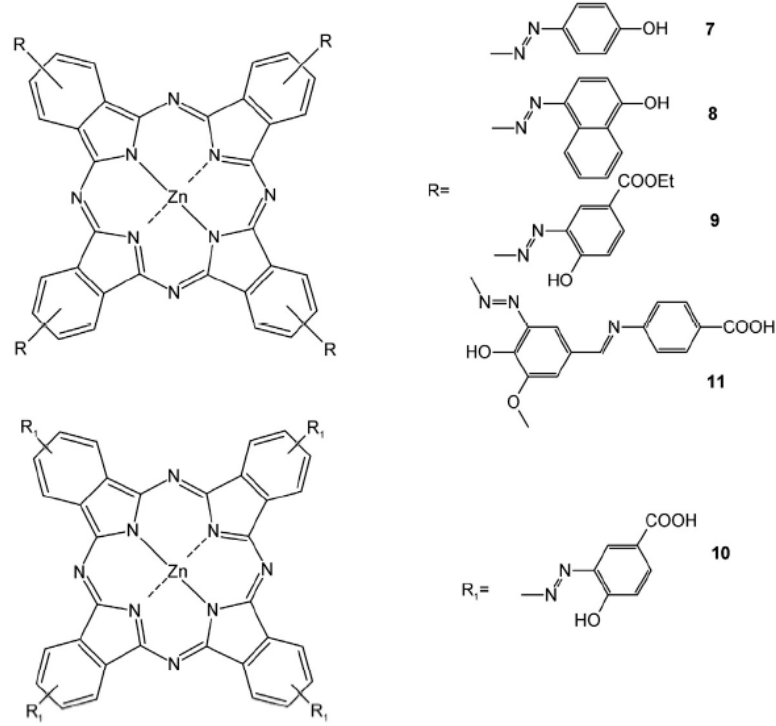
şekil 2.39 : Pc 61 bileşiği moleküler yapısı [74].

- Azo-eşli çinko ftalosiyanimler: Boya duyarlı güneş hücrelerinde geniş absorpsiyon ve uygulamaya doğru [75]

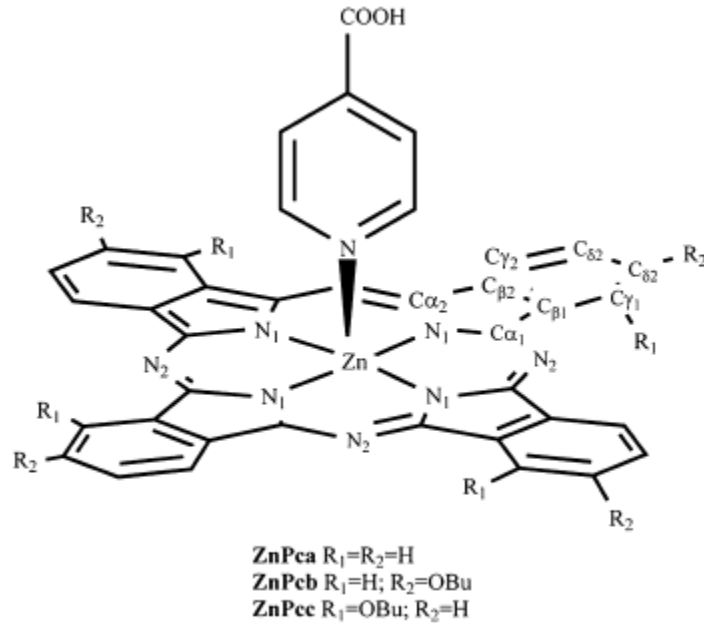
Spektral olarak tamamlayıcı iki fotojenaratörü (azo boyalar ve ftalosiyanimler) N=N ift bağ ile tek yapıda birleştiren simetrik azo-eşli çinko ftalosiyanimler (7-11) (şekil 2.40) sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Tüm bileşikler 300–800 nm aralığını kapsayan geniş absorpsiyon sergilemiştir. Sıklık voltametre çalışmaları, sentezlenen ftalosiyanimlerin HOMO ve LUMO enerji seviyelerinin verimli elektron enjeksiyonu ve termodinamik olarak uygun boya yenilenmesini sağlayabileceğini belirtmiştir. Yeni bileşikler DSSC’lerde test edilmiş ve bileşik 8 %2,7 PCE değeri ile en iyi fotovoltatik performansı göstermiştir.

- Kendiliğinden düzenlenen (self-assembled) donör-akseptör ftalosiyanim kompleksleri ve boya duyarlı güneş hücrelerinde uygulamalarının kuramsal araştırılması [76]

4-karboksil piridin ekli çinko ftalosiyanimlerin eksenel koordinasyonu ile oluşturulan self-assembled donör-akseptör çiftleri (ZnPca, ZnPcb, ZnPcc) (şekil 2.41) DFT ve TDDFT hesapları kullanılarak kuramsal olarak araştırılmıştır. Moleküler yapıları, atomik yükleri, moleküler orbitalleri, UV-vis ve IR spektrumları karşılaştırılmıştır. Ayrıca, TiO₂-tabanlı DSSC’lerde duyarlaştırıcı olarak fotovoltatik performansları araştırılmıştır. ZnPcc-duyarlı güneş hücresi AM 1,5 G güneş ışınlaması altında ZnPcb ve ZnPca-duyarlı olanlardan daha yüksek dönüşüm verimi sergilerken, ZnPca-duyarlı hücre en düşük verimi göstermiştir. Sonuçlar, kuramsal çalışma sonuçları ile uyumludur.



Şekil 2.40 : Simetrik azo-eşli çinko ftalosiyanınların (7-11) moleküler yapıları [75].

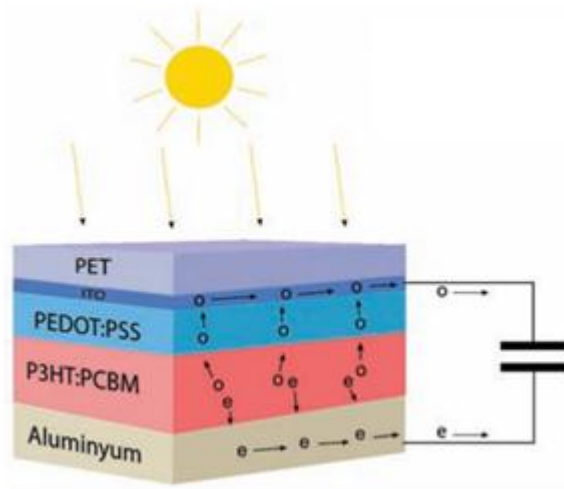


Şekil 2.41 : ZnPCA, ZnPcb ve ZnPc bileşiklerinin moleküler yapıları [76].

2.2.2 Hacimsel heteroeklem organik güneş hücreleri (BHJ OSC)

Bu tip OSC'lerde çoğunlukla esnek ve saydam indiyum kalay oksit (ITO) kaplı polietilen tereftalat (PET) yüzey üzerine sırasıyla boşluk-taşıyıcı katman olarak polistiren sülfonik asit katkılı poli-etilen dioksitiyofen (PEDOT:PSS), aktif karışım olarak P3HT yarı iletken polimeri ve bir karbon-60 türevi olan PCBM homojen

karişımı (P3HT:PCBM) ve son olarak alüminyum kaplanır. Güneş'ten gelen fotonlar sırasıyla PET, ITO ve PEDOT:PSS katmanlarından geçerek P3HT:PCBM filmine ulaşılır ve burada sahip oldukları enerjiyi elektron-boşluk çiftleri olan eksitonları oluşturmak için kullanılır. Bu karışımında P3HT boşluk iletici (p-tipi), PCBM elektron iletici (n-tipi) olmak üzere yük iletimini apolar bir şekilde sağlamaktadır. Elektron-boşluk çiftleri birbirinden ITO ve alüminyum elektrotlarının iş fonksiyonu seviyeleri arasındaki farkın sebep olduğu elektrik alan etkisiyle ayrılır. Elektronlar alüminyum, boşluklar ise ITO elektroduna taşınır. Bu sayede devrede akımın oluşması sağlanır ve foton enerjisinin elektrik enerjisine dönüşümü tamamlanır (Şekil 2.42).



Şekil 2.42 : P3HT:PCBM güneş hücresi yapısı.

P3HT:PCBM güneş hücrelerinin yüksek verime sahip olmasının en büyük nedeni; p-tipi polimerin içinde (P3HT), n-tipi carbon nano parçacıkların (PCBM) homojen bir şekilde dağılmış olmaları sayesinde p-n arayüz alanının artmış olmasıdır. Bu sayede etkin yük ayrışım oranı artmakta, dolayısıyla hücrenin verimi artmaktadır. BHJ OSC'lerde uyarılma ile birlikte donörün HOMO'su ile akseptörün LUMO'su arasında elektron geçişleri ve yük ayrımı olması ve bunun elektrotlara iletilmesi ile bir elektrik alan oluşumu fotoakımın ve fotovoltajın oluşmasına neden olur (Şekil 2.43).

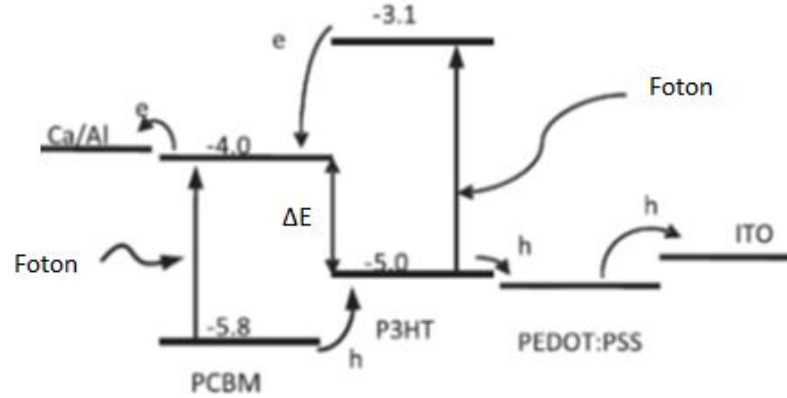
BHJ güneş hücreleri verimliliği düşük Voc değeri ile sınırlıdır [77]. Donörün HOMO seviyesi ve Voc arasındaki basit ilişkiye dayanan ve BHJ güneş hücreleri maksimum verimini tahmin etmek için kullanılan bir model türetilmiştir [78]. Bu modele göre, bir donör-PCBM güneş hücresi Voc değeri denklem 2.1 ile tahmin edilebilir.

$$V_{OC} = (1/e)(|E_{HOMO}^{Donor}| - |E_{LUMO}^{PCBM}|) - 0.3 V \quad (2.1)$$

Denklem 2.1’de; e elementer yük ve 0,3 V değeri ise empirik bir faktördür. Model BHJ güneş hücresinin sınırlayıcı verimliliğinin sadece bant aralığı ve donörün LUMO seviyesinin bir fonksiyonu olarak tahmin edilebileceğini ve % 10’u aşan PCE değerleri için, dolgu faktörü ve dış kuantum verimliliğinin 0,65 olarak ayarlandığı varsayılarak, donörün bant aralığının <1,74 eV ve LUMO seviyesinin <-3,92 eV olması gerektiğini belirtmektedir.

Ayrıca etkin yük enjeksiyonu ve J_{sc} değerini arttıran eksiton enerji kaybı minimizasyonu için denklem 2.2’de verilen donör ve akseptör kısımların LUMO enerji seviyeleri farkı (ΔE_{L-L}) değeri en az 0,3 eV olmalıdır [79].

$$\Delta E_{L-L} = E_{LUMO}^{Donor} - E_{LUMO}^{Acceptor} \quad (2.2)$$



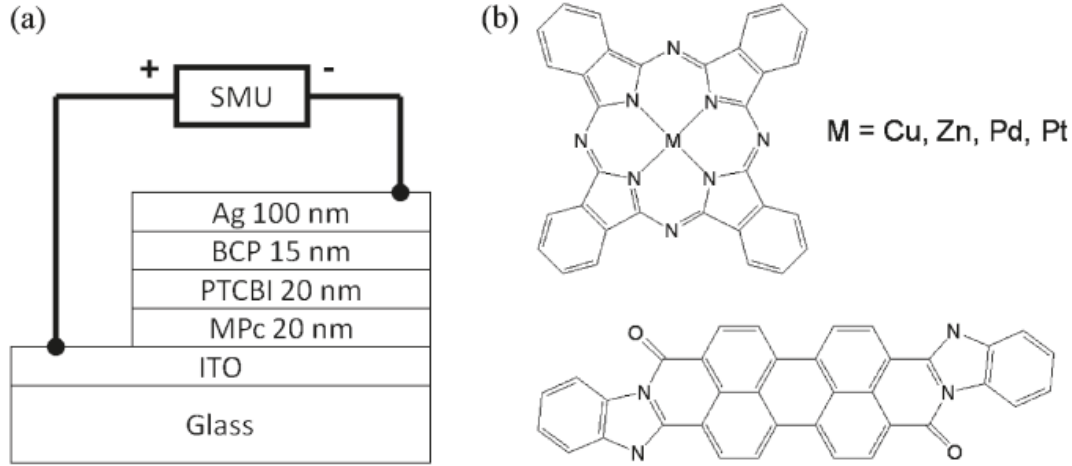
Şekil 2.43 : BHJ OSC’lerde elektron geçişleri ve yük ayrımının şematik gösterimi.

2.2.2.1 BHJ OSC’lerde kullanılan ftalosiyanın örnekleri

Simetrik ftalosiyanın kullanılan çalışmalar:

- Düzlemsel metaloftalosiyanınler temelli verimli organik güneş hücreleri [80]
Düzlemsel metaloftalosiyanınler (MPC, M = Cu, Zn, Pd, Pc) / 3,4,9,10-perilen tetrakarboksilik bisbenzimidazol (PTCBI) temelli OSC’ler araştırılmıştır (Şekil 2.44). PdPc / PTCBI güneş hücreleri ile CuPc ve ZnPc / PTCBI temelli geleneksel güneş hücrelerininkinin neredeyse iki katı kadar olan % 30,9 pik dış kuantum verimi elde edilmiştir. PdPc diğer dört MPC’ler arasında en uzun eksiton difüzyon uzunluğu ile AM 1,5 G 100 mW/cm² aydınlatma altında % 1.3 oranında PCE değeri ve 4,0 mA/cm²

değerinde J_{sc} göstermiştir. Alıcı olarak fulleren kullanıldığında, PdPc içeren güneş hücreleri $6,8 \text{ mA/cm}^2$ J_{sc} ve % 2,2 PCE gösterirken, CuPc içerenler %1,6 PCE göstermiştir.



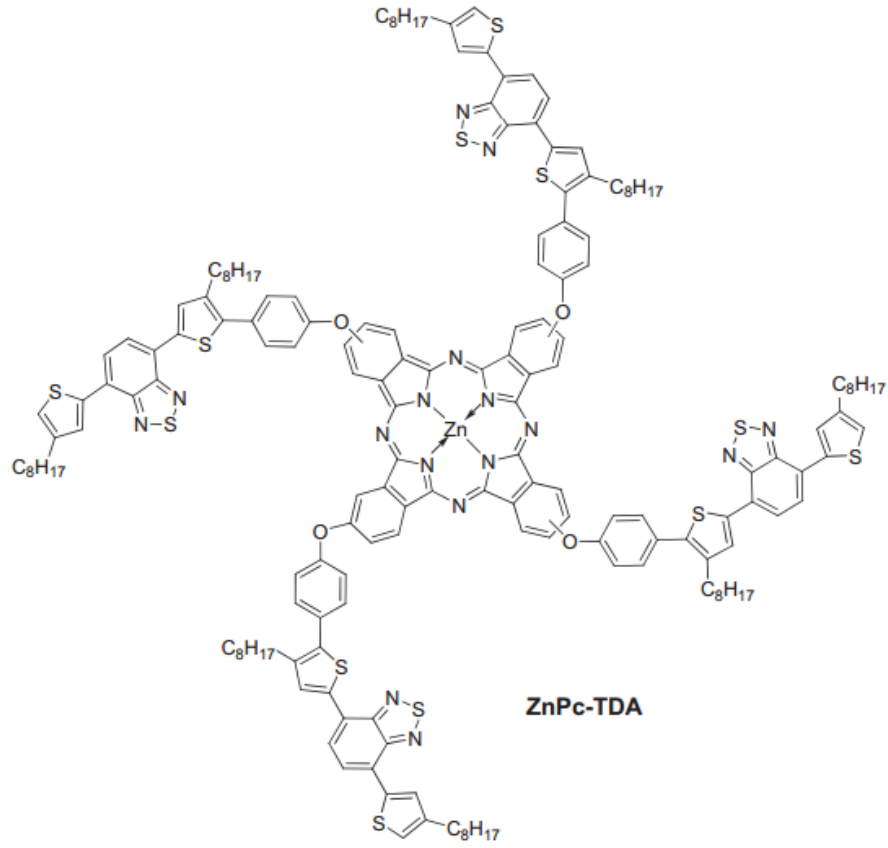
Şekil 2.44 : (a) MPc/PTCBI güneş hücreleri cihaz yapısı. (b) MPc (üstte) ve PTCBI (altta) bileşiklerinin moleküler yapıları [80].

- Verici-alıcı konjugeler ile işlevselleştirilmiş çinko ftalosiyanın: organik güneş hücrelerinde geniş absorpsiyon ve uygulamaya doğru [81]

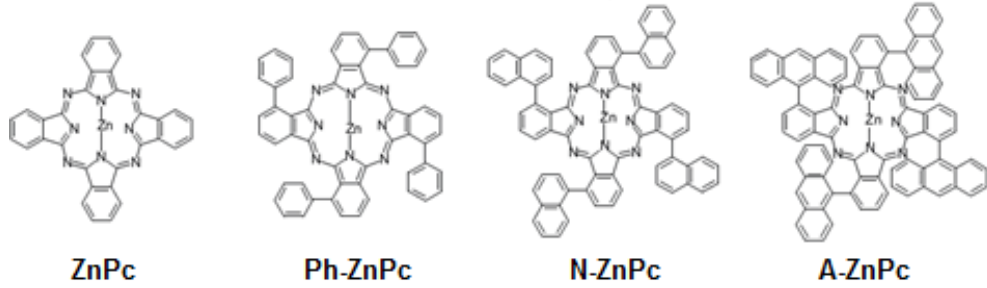
Periferal olarak verici-alıcı konjugeler ile işlevselleştirilmiş yeni çinko ftalosiyanın (ZnPc-TDA) (Şekil 2.45) sentezlenmiş ve optik, ısı, elektrokimyasal ve fotovoltaiik özellikleri incelenmiştir. ITO/PEDOT-PSS/ZnPc-TDA:PCBM/LiF/Al şeklinde düzenlenmiş fotovoltaiik cihaz ile %0,4 PCE değeri elde edilmiştir.

- Yeni tip çinko ftalosiyanın türevlerinin moleküler kutuplaşabilirliklerinin organik heteroeklem güneş hücrelerinin açık devre voltajı (V_{oc}) üzerine etkilerinin kuramsal ve deneysel olarak araştırılması [82]

Çinko ftalosiyanın çekirdeğine bağlı fenil, naftil veya antrasenil grupları içeren yeni çinko ftalosiyanın türevleri (ZnPc, Ph-ZnPc, N-ZnPc, A-ZnPc) (Şekil 2.46) sentezlenmiş ve moleküler kutuplaşabilirliklerinin heteroeklem güneş hücrelerinin V_{oc} değeri üzerine etkileri kuramsal ve deneysel olarak araştırılmıştır. Üretilmiş olan heteroeklem güneş hücrelerinde $ZnPc \rightarrow Ph-ZnPc \rightarrow N-ZnPc \rightarrow A-ZnPc$ düzeninde görülen V_{oc} artışının verici-alıcı arayüzünde her bir molekülün karakteristik kutuplaşabilirlik etkilerinden endüklenen farklı kulomb etkileşimlerine dayandığı ifade edilmiştir.



Şekil 2.45 : ZnPc-TDA bileşiğinin moleküler yapısı [81].



Şekil 2.46 : ZnPc, Ph-ZnPc, N-ZnPc ve A-ZnPc bileşiklerinin moleküler yapıları [82].

- PEDOT:PSS/LiF çift anot tampon katman sistemi içeren küçük molekül organik güneş hücrelerinin özellikleri [83]

PEDOT:PSS/LiF çift anot tampon katman sistemi içeren, bakır ftalosiyenin (CuPc) ve yığın fulleren (C60) temelli küçük molekül organik güneş hücreleri imal edilmiştir. Böylelikle; hem tek LiF anot tampon katmanı hem de tek PEDOT:PSS tampon katmanının faydalarından istifade edilmiştir. Hücrelerin performansları iyileştirilmiş ve tek anot tampon katmanı içeren hücrelerde görülen stabilite sorunu aşılmıştır.

- Metalofthalosiyanimlerinin (MPC, M = Zn, Cu, Ni, Fe) organik heteroeklem güneş hücrelerindeki performansını ne belirler? Birleşik deneysel ve kuramsal inceleme [84]

MPC (M = Zn, Cu, Ni, Fe) / C₆₀ tabanlı iki katmanlı heteroeklem güneş hücreleri imal ve analiz edilmiştir. ZnPc'ye ters olarak M = Cu, Ni, Fe için güçlü bir floresan sönüm gözlenirken; buharlaştırılmış MPc filmlerinin absorpsiyon spektrumlarının sadece biraz farklılık gösterdiği belirtilmiştir.

- Elektron vericiler olarak grup 10 metalofthalosiyanimler kullanan organik fotovoltaiik hücreler [85]

Elektron alıcısı olarak C₆₀ ve elektron vericisi olarak grup 10 metalofthalosiyanimler (M: Ni, Pd ve Pt) kullanan organik düzlemsel heteroeklem güneş hücreleri imal edilmiş ve cihaz özellikleri değerlendirilmiştir. Metal merkezinin değişimi ile Voc, Jsc ve PCE değerlerinde çeşitlilik gözlenmiştir. PdPc temelli aygıtlar AM 1.5G (76mW/cm²) aydınlatma altında % 2,4 PCE ile en iyi performansı sergilemiştir. Optimize edilmiş NiPc temelli hücre % 1,9 PCE göstermiştir.

- Elektron taşıma katmanı malzemelerinin bakır ftalosiyanim/fulleren heteroeklem güneş hücrelerinin performansına etkisi [86]

ITO kaplı cam substrat/CuPc/fulleren/elektron taşıma katmanı/Al yapılu küçük-molekül organik güneş hücreleri çalışılmıştır. Bathocuproine elektron taşıma katmanı içeren cihazların PCE değerlerinin elektron taşıma tabakası olmayan cihazlarınkinin beş katı olduğu bulunmuştur. Bu, cihazların PCE değerlerinde %0,136 dan %0,54'e artış ile sonuçlanmıştır.

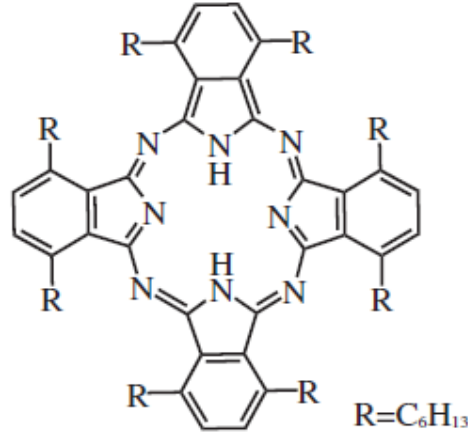
- Ftalosiyanim türevi kullanan çözelti işlenebilir hacimsel heteroeklem organik güneş hücreleri [87]

1,4,8,11,15,18,22,25-oktaheksilftalosiyanim (C₆PcH₂) (Şekil 2.47) kullanan BHJ organik ince film güneş hücreleri incelenmiştir. ITO/polimer boşluk taşıma katmanı/C₆PcH₂:PCBM/ Al yapılu güneş hücreleri C₆PcH₂'nin Q-bandı absorpsiyon bölgesinde % 70'den fazla dış kuantum verimi ve % 3,1 değerinde yüksek η değeri göstermiştir.

- Non-periferale oktaheksil ftalosiyanimde 1,4 cm².V⁻¹.s⁻¹'e varan yüksek taşıyıcı hareketliliği [88]

Non-periferale alkil-süstitüe C₆PcH₂ bileşiğinin taşıyıcı özellikleri incelenmiştir. Boşluk hareketliliği için kristal fazda güçlü negatif sıcaklık bağımlılığı gözlenmiş ve -15 °C'de 1,4 cm².V⁻¹.s⁻¹ değerinde maksimum kayma hareketliliği elde edilmiştir.

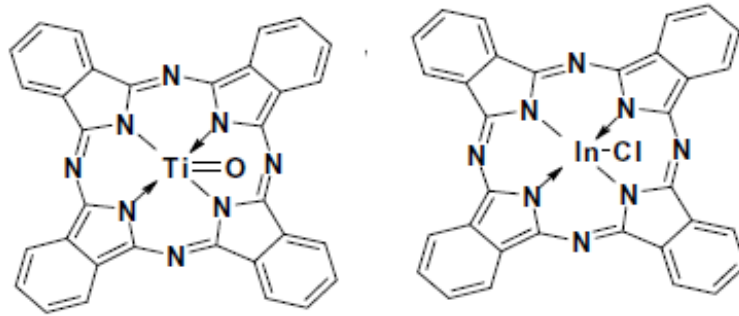
Daha küçük bağımlılığı olan elektronlar için $0,5 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ değerinde maksimum mobilite elde edilmiştir.



Şekil 2.47 : C6PcH₂ bileşiği moleküler yapısı [87].

- Kloroindiyum ftalosiyanın (ClInPc) veya titanil ftalosiyanın (TiOPc) donör katmanlar temelli düzlemsel ve dokulu heteroeklem organik fotovoltaiikler [89]

Vakum çökeltimli ClInPc/C60 temelli düzlemsel ve dokulu heteroeklem organik fotovoltaiikler ve önceden çalışılmış TiOPc/C60 heteroeklem temelli hücrelerle karşılaştırılmıştır (Şekil 2.48). ClInPc/C60 temelli hücrelerin fotoelektrik aktivitesi yakın kızılötesine uzanmıştır. Çökeltimli ClInPc filmler yaklaşık olarak 0,8 V Voc değeri üretmiştir. Bu değer TiOPc / C60 için gözlenenden 0,15 V daha büyüktür.



Şekil 2.48 : TiOPc ve ClInPc bileşiklerinin moleküler yapıları [89].

- Geliştirilmiş spektral kapsama için çözelti-işlenmiş organik fotovoltaiik hücrelere M-ftalosiyanın tabakası entegrasyonu [90]

Harmanlanmış PCBM ve poli(3,3000-didodesilkuatertiyofen) (PQT-12) kullanılarak yapılmış, ek bir M-ftalosiyanın (M-Pc) tabaka içeren fotovoltaiik cihazlar ve akım-gerilim tepkisi, UV-görünür absorpsiyon ve dış kuantum verimi kullanılarak karakterize edilmiştir. H₂Pc, CuPc, ClInPc veya TiOPc katmanlarının varlığı, M-Pc

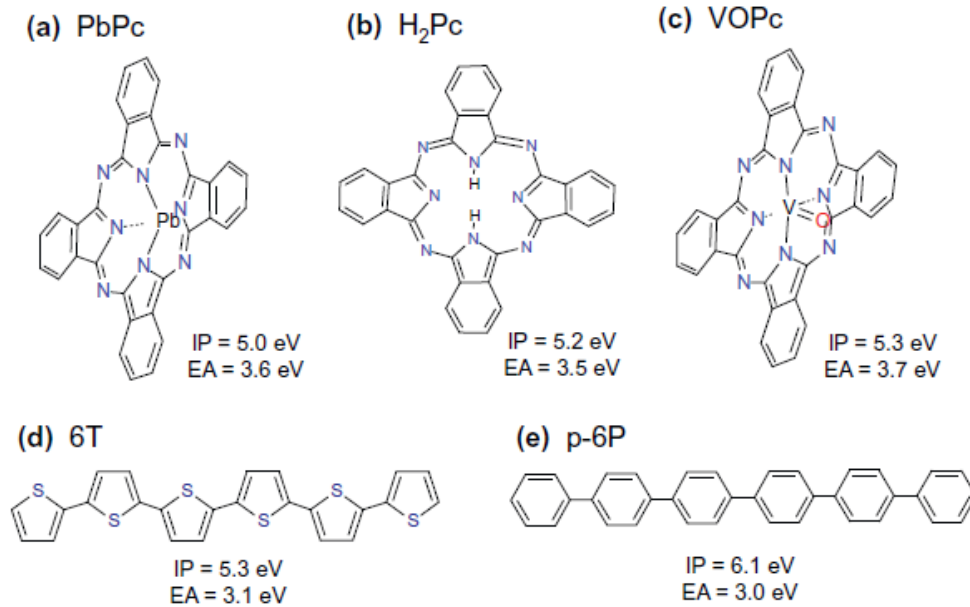
içermeyen geleneksel BHJ PQT-12:PCBM hücrelerine nazaran cihaz performansını artırmıştır. Modifiye edilmiş bu BHJ güneş hücresi ile %0,79 PCE değeri başarılmıştır.

- Düzlemsel ve hacimsel heteroeklem organik güneş hücreleri için kloro-alüminyum ftalosiyanın (ClAlPc) tabakalarının yapısal modellenmesi [91]

2H-perflorodesiltri-klorosilan (FDTS) ve MoO₃ üzerinde ClAlPc film büyümesi incelenmiş ve düzlemsel ve BHJ yapılar için ClAlPc/C60 güneş hücresi performansı ile ilişkilendirilmiştir. MoO₃ üzerinde, bu yaklaşım % 4 üzerinde verim alınmasını sağlamıştır.

- Organik tampon katmanları kullanan düzlemsel olmayan metaloftalosiyanın / C60 heteroeklemlere dayalı organik güneş hücrelerinin yapısal kontrolü [92]

Organik tampon tabakasının PbPc tabanlı güneş hücrelerinin yapısal özellikleri ve performansları üzerine etkisi araştırılmıştır. PbPc ile hemen hemen aynı iyonize potansiyele sahip olan H₂Pc, VOPc ve 6T (Şekil 2.49) tampon katman olarak kullanılmıştır. VOPc ve 6T tampon katmanlı hücrelerin cihaz performansı, tampon katmanı olmayan hücelere göre yaklaşık 1,6 kat artmıştır. Diğer taraftan, H₂Pc tampon katmanı içeren hücrenin durumunda bir iyileşme gözlenmemiştir.

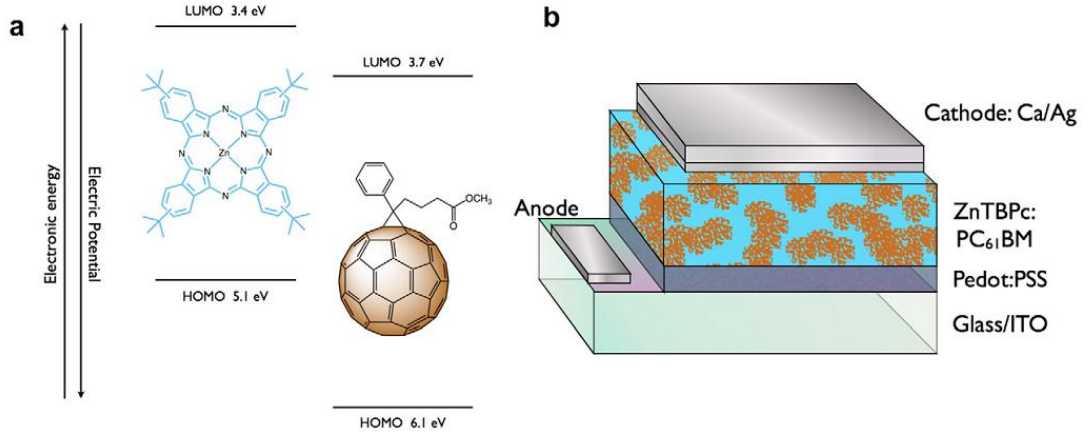


Şekil 2.49 : PbPc, H₂Pc, VOPc, 6T ve p-6P bileşiklerinin moleküler yapıları, iyonlaşma enerjileri (IP) ve elektron ilgileri (EA) değerleri [92].

- Yakın-IR absorplayıcı küçük molekül çözeltisi ile işlenmiş hacimsel heteroeklem organik güneş hücrelerinde yük transfer tepkimeleri [93]

Bu çalışmada yakın-IR absorplayıcı küçük molekül çözeltisi ile işlenmiş BHJ organik güneş hücrelerinde (Şekil 2.50) yük transfer işlemleri ölçülmüştür. Organik çözücü

olarak klorobenzen kullanıldığında diğer çözücülere göre daha yüksek verim (~%0,77) elde edilmiştir.



Şekil 2.50 : (a) ZnTBPC ve PCBM bileşikleri moleküler yapıları ve bant-aralığı sınırları. (b) Cihaz yapısı [93].

- 1,4,8,11,15,18,22,25-oktaheksilftalosiyenin kullanan hacimsel heteroeklem organik güneş hücreleri [94]

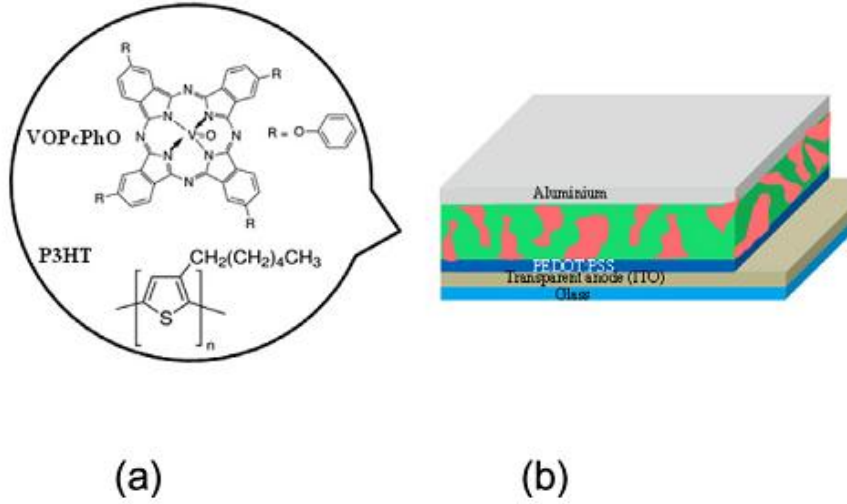
Çözünür ftalosiyenin türevi olan C6PcH₂ kullanılan BHJ OSC'ler araştırılmıştır. BHJ C6PcH₂ ve PCBM aktif katmanı içeren güneş hücresinin fotovoltaiik özelliklerinin aktif katman kalınlığına fazlasıyla bağlı olduğu bildirilmiş ve optimize aktif katman kalınlığı 120 nm olarak belirtilmiştir. %3,2 η değeri elde edilmiştir.

- Tampon katman olarak tetrasülfonik bakır ftalosiyenin (TS-CuPc) kullanan PEDOT:PSS içermeyen organik güneş hücreleri [95]

Bu çalışmada BHJ organik güneş hücreleri için PEDOT:PSS içermeyen yeni bir çok-katmanlı sistem tasarlanmıştır. Bu yapıda PEDOT:PSS yerine TS-CuPc tampon katman olarak kullanılmıştır. %1,76 PCE sağlanmıştır.

- Hacimsel heteroeklem organik güneş hücrelerinde alıcı malzeme olarak vanadil 2,9,16,23-tetrafenoksi-29H,31H-ftalosiyenin (VOPcPhO) bileşiğinin kullanılabilirliğinin araştırılması [96]

Bu çalışmada P3HT içeren BHJ organik güneş hücreleri için alıcı malzeme olarak VOPcPhO kullanılan yeni bir sistem tanıtılmıştır (Şekil 2.51). %1,09 PCE elde edilmiştir.



Şekil 2.51 : (a) VOPcPhO ve P3HT bileşiklerinin moleküler yapısı. (b) Güneş hücresi yapısı [96].

- Hacimsel heteroeklem polimer güneş hücrelerinde non-periferal oktahekzilftalosiyenin katkılama etkisi [97]

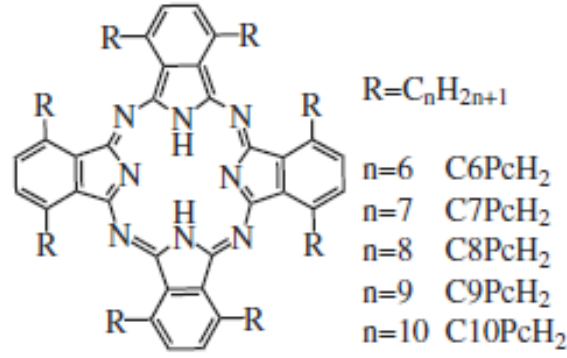
C6PcH₂ yakın kızılötesi absorpsiyona sahiptir ve P3HT: PCBM hacimsel heteroeklem aktif katmanı ile karıştırılabilir. C6PcH₂'nin katkılanması ile uzun dalga boyu bölgesindeki ışııl hassasiyet geliştirilmiş ve η değeri P3HT:C6PcH₂: PCBM = 10: 3: 10 kompozisyon oranında %3'e ulaşmıştır.

- Ara katman olarak MoO₃'ün ZnPc ve C60 tabanlı organik güneş hücrelerinin cihaz performansı üzerine etkisi [98]

Ara katman olarak MoO₃'ün, aktif katman olarak ZnPc:C60 kullanan organik güneş hücreleri cihaz performansı üzerine etkisi incelenmiştir. Sonuç olarak, cihazların PCE değerleri %25'e kadar geliştirilebilir. 10 nm MoO₃ eklenmesi ile %3,43 optimum PCE elde edilmiştir.

- 1,4,8,11,15,18,22,25-oktaalkilftalosiyenin kullanan hacimsel heteroeklem organik ince film güneş hücrelerinin alkil-süstitüent uzunluğuna bağımlılığı [44] - 2012

Çözünür ftalosiyenin türevleri olan 1,4,8,11,15,18,22,25-oktaalkilftalosiyenin (CnPcH₂, n = 6, 7, 9, 10) (Şekil 2.52) kullanılan BHJ organik ince film güneş hücreleri araştırılmıştır. C6PcH₂ kullanan güneş hücresi en iyi fotovoltaiik özellikleri göstermiştir. C9PcH₂ ve C10PcH₂ kullanılan hücrelerde de hemen hemen aynı fotovoltaiik özellikler gözlenmiştir.



Şekil 2.52 : C_nPcH₂ bileşiklerinin moleküler yapıları [44].

- 1,4,8,11,15,18,22,25-oktaalkilftalosiyenin katkılı polimer hacimsel heteroeklem güneş hücrelerininfotovoltaik özellikleri [99]

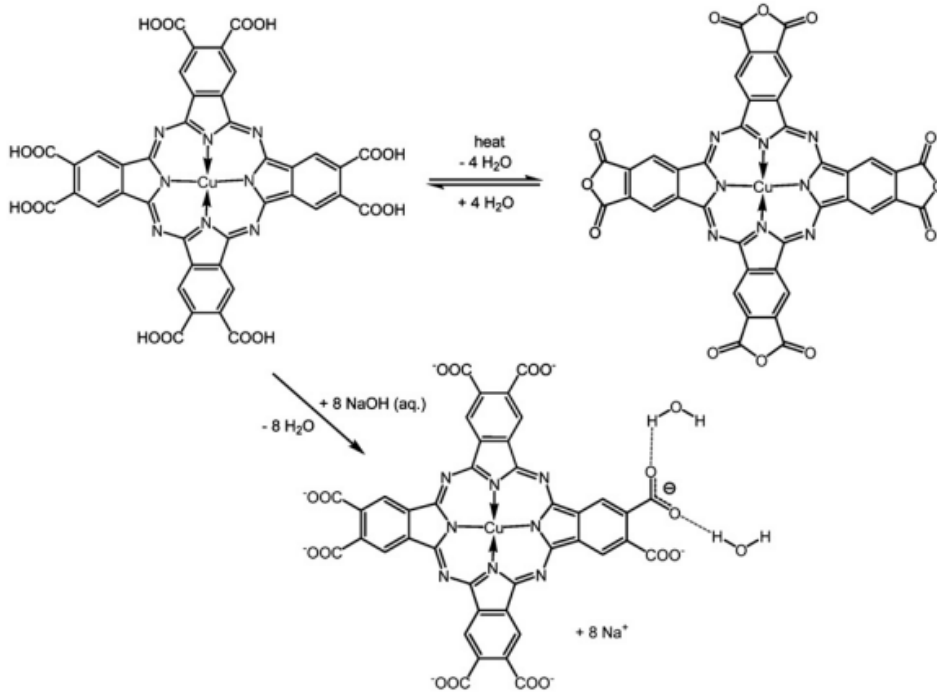
P3HT ve PCBM temelli BHJ organik ince film güneş hücreleri yapısına, bir sıvı kristalin ftalosiyenin türevi olan C_nPcH₂ (n = 6, 7) katkılanması etkileri çalışılmıştır. C_nPcH₂ Q-bandına karşılık gelen yakın kızıl ötesi bölge absorpsiyon spektrumu ve dış kuantum verimi spektrumları C6PcH₂ veya C7PcH₂ katkılanması ile gelişmiştir.

- Oktaalkilftalosiyenin hacimsel heteroeklem güneş hücrelerinin alkil-süstitüent uzunluğuna bağımlılığı [100]

C_nPcH₂ ve [6,6]-fenil C71 bütirik asit metil ester (PC71BM) karışımı kullanılan BHJ organik güneş hücrelerinin alkil-süstitüent uzunluğuna bağımlılığı araştırılmıştır. PCE değerleri alkil-süstitüent uzunluğu değişimi ile %0,3'ten %3,7'ye geliştirilmiştir. En yüksek verim C6PcH₂ temelli hücrede gözlenmiştir.

- Küçük molekül çift-katman hetero-eklem organik güneş hücrelerinin kararlılık ömürlerinin geliştirilmesi için yeni bir yöntem [101]

Donör CuPc ve akseptör 3,4,9,10-perilen tetrakarboksilik dianhidrit (PTCDI) arasında tampon katman olarak karboksilli bakır ftalosiyenin (CuPc*) (Şekil 2.53) içeren ve katod ve anot olarak ITO ve Ag kullanılan kapsülsüz küçük moleküler güneş hücreleri araştırılmıştır. Geleneksel ITO/PEDOT:PSS/CuPc/PTCDI/Ag yapıları hücreler ile ITO/PEDOT:PSS/CuPc/CuPc*/PTCDI/Ag yapıları yeni hücre verimlilik ve kararlılık açısından karşılaştırılmıştır. Modifiye hücrenin geleneksel hücreye nazaran daha kararlı olduğu gözlenmiştir. CuPc katman kalınlığının bu cihazların elektriksel özelliklerine etkisini çalışmak amacıyla farklı kalınlıklardaki CuPc'ler araştırılmış ve 20 nm kalınlıkta CuPc katmanı içeren hücrenin özelliklerinin en iyi olduğu bildirilmiştir.



Şekil 2.53 : CuPc* bileşiği ve dehidrat ve deprotone formlarının moleküler yapıları [101].

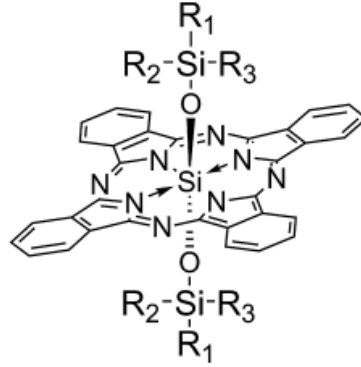
- Polimer/fulleren güneş hücrelerine hacimli ftalosiyeninler katılarak boya duyarlaştırılması [102]

P3HT:PCBM güneş hücrelerinin ışık toplama verimi hacimli eksenel gruplar içeren silikon ftalosiyenin türevleri gibi yakın-IR boya molekülleri katılarak iyileştirilmeye çalışılmıştır. Eksenel grupların boyutunun P3HT:PCBM güneş hücrelerinin boya duyarlaştırılmasına etkisinin çalışılması amacıyla farklı eksenel gruplar içeren beş SiPc türevleri - SiPc[OSi(C_nH_{2n+1})₃]₂ (SiPcn, n = 2,3,4,6) ve SiPc[OSi(iBu)₂C₁₈H₃₇]₂ (SiPcB18) – (Şekil 2.54) sentezlenmiştir. η değeri n = 2-4 sırasında yükselmiş ve n = 4 ve 6 civarında maksimum değerine ulaşmış ve sonra en uzun eksenel grupları içeren SiPcB18 ile azalmıştır. Sonuç olarak η değeri %4,2 değerine iyileştirilmiştir ki bu değer boya molekülleri içermeyen P3HT:PCBM güneş hücreleri ile alınan verimden %10 daha fazladır. P3HT:PCBM güneş hücrelerinin boya duyarlaştırılmasında en uygun yapının eksenel ligantta butil veya hekzil zincir bulunması olduğu bildirilmiştir.

- Küçük oranda donör bileşenli organik hacimsel heteroeklem hücreler için yüksek fotovoltajik yanıtı ulaşmada donör malzemenin etkisi [103]

C60 matrisinde küçük oran donörlerin fotovoltajik performansa etkisi çalışılmıştır. CuPc de dahil olmak üzere bir dizi donör malzeme, C60 ile farklı oranlarda karıştırılmıştır. N',N'-Di-1-naftil-N',N'-difenil-1,1'-bifenil-4,4'-diamin (NPB) donör

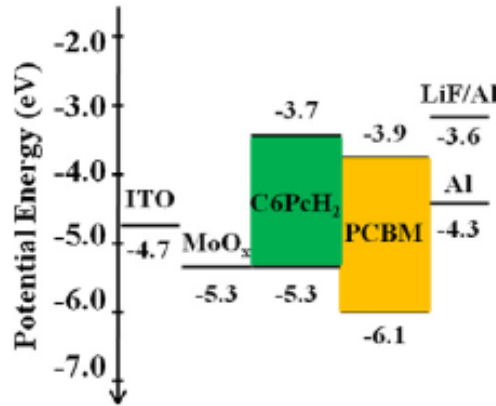
tabanlı hücrenin PCE değeri %2,25 ile düzlemsel heteroeklem hücreninkinin iki katına ulaşmıştır.



Şekil 2.54 : $\text{SiPc}[\text{OSi}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_3]_2$ (SiPc , $n = 2,3,4,6$) ve $\text{SiPc}[\text{OSi}(\text{iBu})_2\text{C}_{18}\text{H}_{37}]_2$ bileşikleri moleküler yapısı [102].

- Katkı maddelerin işlenmesinin mezojenik ftalosiyanın tabanlı güneş hücrelerinde nano-ölçekli faz ayrılması, kristalizasyon ve fotovoltaiik performans üzerine etkileri [104]

Katkı maddelerin işlenmesinin C6PcH_2 ve PCBM tabanlı BHJ ince filmlerde (Şekil 2.55) nano-ölçekli faz ayrılması, kristalizasyon ve fotovoltaiik performans üzerine etkileri spin-döküm yolu ile araştırılmıştır. %4,2 PCE değeri bildirilmiştir.



Şekil 2.55 : Cihaz bileşenleri ve bant aralığı sınırları [104].

- Tampon katmanı olarak çözünür bakır ftalosiyanın nanopartiküller kullanılarak organik güneş hücresi fotovoltaiik parametrelerinin geliştirilmesi [105]

Poli[[9-(1-oktilnonil)-9H-karbazol-2,7-dil]-2,5-tiyofenedil-2,1,3-benzotiyadiazol-4,7-dil-2,5-tiyofenedil] (PCDTBT) ve PC71BM aktif katman temelli OSC'lerde tampon katman olarak bakır ftalosiyanın nanopartikülleri (CuPc-NPS) hazırlanmıştır. Optimize edilmiş hücre; 0.465 FF, %5,22 PCE ve $12.68 \text{ mA} / \text{cm}^2$ Jsc göstermiştir.

- Yük ekstraksiyon katmanlarının vakum-çökeltimliye karşı çözelti-kaplı organik güneş hücrelerinde foto-stabiliteye etkisi [106]

OSC'lerin foto-stabiliteyi inert bir atmosferde incelenmiştir. P3HT ve PCBM BHJ polimer güneş hücreleri, CInPc ve C60-fulleren BHJ küçük molekül güneş hücreleri ile karşılaştırılmıştır. Organik-elektrot arayüzünde eksitonların varlığının kontakt foto-bozunmada önemli rol oynadığı bildirilmiştir.

- Elektron taşıma katmanı olarak tetra sülfonik bakır ftalosiyenin (TS-CuPc) kullanılarak ters organik güneş hücrelerinde kısa devre akımı ve verimliliğin artırılması [107]

Elektron toplama katmanı olarak TiO_x yerine TS-CuPc ve boşluk toplama katmanı olarak MoO_3 kullanılan PCBM ile harmanlanmış P3HT tabanlı verimli BHJ polimer güneş hücreleri ters konfigürasyonda imal edilmiştir. Bu optimal parametreler ile referans TiO_x / P3HT: PCBM / MoO_3 / Ag için elde edilen % 3,4 PCE değerine kıyasla % 3,6 PCE elde edilmiştir.

- Küçük molekül organik güneş hücreleri için metal ftalosiyenin donörlere yenilenen ilgi [108]

Bu çalışmada, geniş bir dizi MPc donörler ile çalışmak amacıyla büyük ölçüde farklı donör-akseptör karışım oranları içeren karışım katmanlı OSC'ler kullanılmıştır. CInPc:C60 OSC'lerin yakın-kızılötesi absorpsiyon yapabildiği ve umut veren güç dönüşüm verimliliği ve 1 V değerini aşan Voc sergilediği bildirilmiştir.

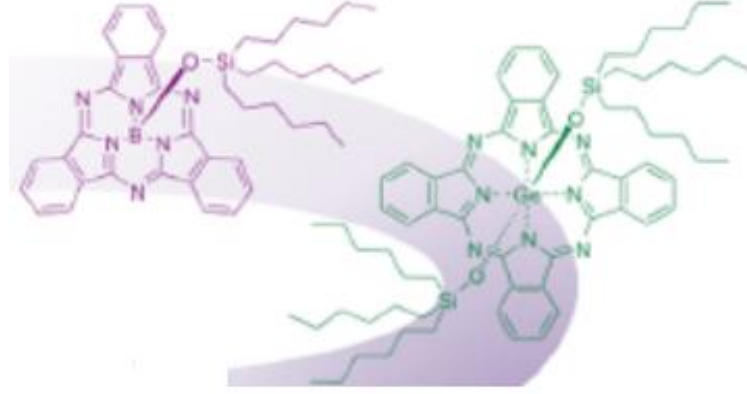
- Bis (tri-n-hekzilsilil oksit) Silikon ftalosiyenin: Üçlü BHJ organik fotovoltaiik cihazlar için eşsiz bir katkı [109]

Üçlü P3HT: PC61BM:boya yapılı BHJ organik fotovoltaiik cihaz için katkı maddesi olarak (3HS) 2-SiPc (Şekil 2.56) kullanımının J_{sc} ve PCE değerlerinde sırasıyla %25 ve % 20 artışa sebep olduğu doğrulanmıştır. Çalışmada (3HS) 2-SiPc yerine alternatifler keşfetmek amacıyla Ge ve B gibi farklı temel elementler kullanılarak benzer boyalar sentezlenmiş ve BHJ cihazlarına yerleştirilmiştir. (3HS) 2-GePc eklenmesinin hücre performansı ve dış kuantum veriminde büyük ölçüde azalmaya neden olduğu gözlemlenmiştir.

- Non-periferik alkilftalosiyeninlerin ikili karışımlarında karışabilirlik ve BHJ güneş hücrelerinde uygulamaları [110]

C5PcH₂ ve C6PcH₂ içeren birleşik donör malzeme kullanılan küçük molekül BHJ güneş hücreleri gösterilmiştir. C6PcH₂:C5PcH₂:PCBM yapılı güneş hücrelerinde C5PcH₂ karışım oranı %25 mol olduğunda, PCE ve J_{sc} değerleri sırasıyla % 3,8 ve

9,2 mA/cm² değerlerine ulaşmıştır. Bu değerler C5PcH₂:PCBM ve C6PcH₂:PCBM güneş hücrelerinininkilerden daha yüksektir.



Şekil 2.56 : (3HS) 2-SiPc ve (3HS) 2-GePc bileşiklerinin moleküler yapıları [109].

- Bakır halide ara-katmanların ZnPc / C60 organik güneş hücreleri cihaz performansı üzerindeki etkisi [111]

PEDOT:PSS ve ZnPc katmanları arasına eklenen çeşitli bakır halide (CuX) ara katmanların ZnPc ince filmlerin fiziksel özelliklerine ve ZnPc/C60 temelli küçük molekül OSC'lerin cihaz performanslarına etkisi incelenmiştir. Sonuç olarak, CuI ara-katmanlı hücrenin toplam PCE değeri ~%37 artmıştır. CuBr ve CuCl ara-katmanlı hücrelerin cihaz performanslarındaki iyileşme sınırlı olmuştur.

- Kapsülsüz CuPc çift katmanlı heteroeklem hücrelerin farklı atmosferik şartlarda kararlılıkları ve bozunması [112]

İTO / PEDOT: PSS / CuPc / PTCDA / Ag yapıları hücrelerin standart hava, kuru hava, saf oksijen ve vakum koşulları altında kararlılıkları incelenmiştir. Oksijene maruz kalan hücreler ölçüm periyodu esnasında nem yokluğunda dahi hızlı bir bozunma göstermemiştir. Vakum altında muhafaza edilen hücreler fazla bozunma göstermemiştir.

- Küçük molekül organik güneş hücrelerinde desenli MoO₃/Ag/MoO₃ şeffaf anot kullanılarak çok yönlü ve geniş bant optik absorpsiyon iyileştirimi [113]

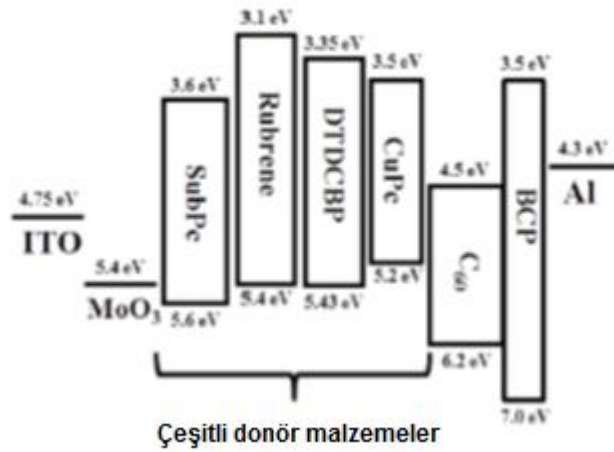
MoO₃/Ag/MoO₃ şeffaf anot ve CuPc/C60 aktif katman içeren yeni bir OSC tasarlanmış ve hesapsal olarak incelenmiştir. Aktif katmanın 400-900 nm dalga boyu aralığındaki toplam absorpsiyon verimi iyileştirilmiştir. Önerilen optimize mimari teorik olarak beklenen 11,11 mA/cm² Jsc değeri göstermiştir.

- Anot tampon katmanı olarak rastgele ve düzensiz kabartmalı PEDOT:PSS kullanarak CuPc / C60 tabanlı güneş hücresi performanslarının geliştirilmesi [114]

Anot tampon katmanı olarak rastgele ve düzensiz kabartmalı PEDOT:PSS içeren, elektron donör ve akseptör malzeme olarak CuPc ve C60 tabanlı yeni bir OSC bildirilmiştir. Ortalama PCE değerinde yapılandırılmamış OSC'lere göre % 25,5 oranında önemli bir iyileşme kaydedilmiştir.

- Çeşitli elektron donör malzemelere dayanan organik güneş hücrelerine molibden trioksit anot tampon tabaka takılmasının açık devre gerilimine etkisi [115]

İTO/MoO₃/donör malzeme/C60/batokuproin/alüminyum yapısında imal edilen OSC'de donör malzeme olarak boron SubPc, rubren, DTDCBP ve CuPc kullanılmıştır (Şekil 2.57). CuPc kullanılan cihaza MoO₃ anot tampon tabaka takılması Voc değerini arttırmamıştır.



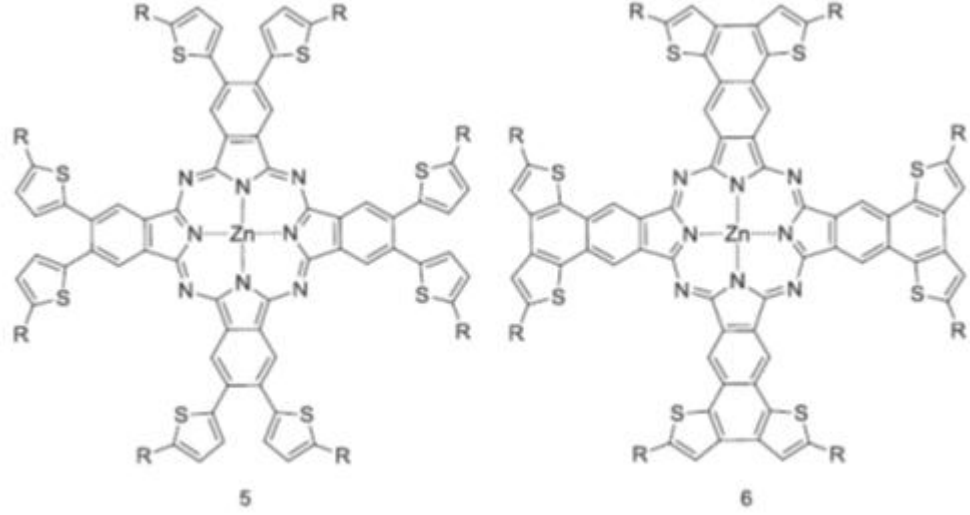
Şekil 2.57 : Cihaz bileşenleri ve bant aralığı sınırları [115].

- Organik güneş hücreleri için donör malzeme olarak oktatienil-kaynaşık ftalosiyanin sentezi [116]

Donör malzeme olarak oktatienil-kaynaşık ftalosiyaninler (Şekil 2.58) kullanılan OSC'lerde % 0,60 PCE elde edilmiştir.

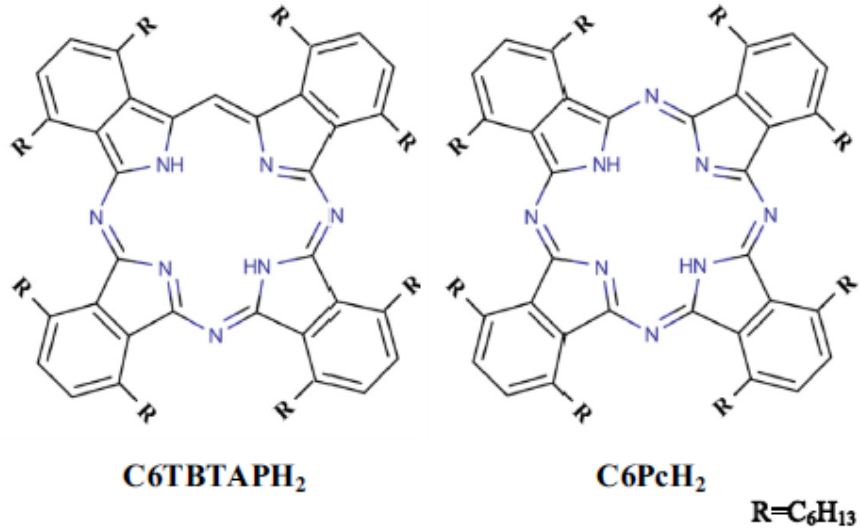
- Çeşitli ftalosiyanin-tetrabenzoporfirin hibrid makrosiklikler kullanan çözelti muameleli küçük molekül bazlı organik güneş hücrelerinde verimin iyileştirilmesi [117]

PCBM ile karışık çeşitli ftalosiyanin-tetrabenzoporphyrin hibrid makrosiklikler (Şekil 2.59) kullanılarak BHJ OSC'lerin optik ve elektronik özellikleri ve fotovoltaiik performansının iyileştirilmesi çalışılmıştır. B bandındaki dış kuantum verimi ve cihazların PCE değeri sırasıyla % 53 ve % 5,3 e artırılmıştır.



R : triizopropilsililetinil

Şekil 2.58 : Oktatienil-kaynaşık ftalosiyaninlerin moleküler yapıları [116].



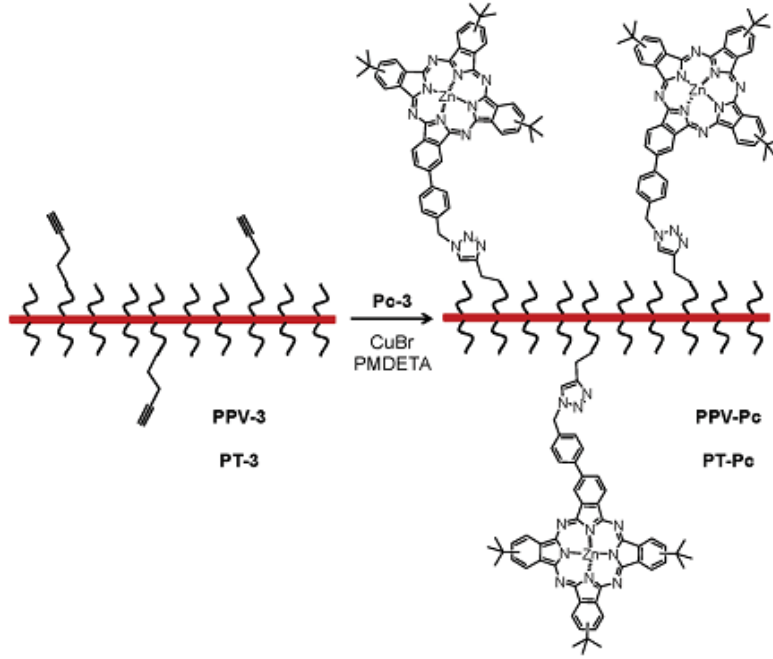
Şekil 2.59 : Ftalosiyanin-tetrabenzoporphyrin hibrid makrosikliklerin moleküler yapıları [117].

Asimetrik ftalosiyanin kullanılan çalışmalar:

- Konjuge polimerlerin absorpsiyonlarının ftalosiyaninler ile “klik” işlevselleştirilmesi sonucu genişletilmesi [118]

Yan zincirlerde %10 alkin işlevselliği içeren poli[2-metoksi-5-(3',7'-dimetiloktiloksi)-1,4-fenilenvinilen] (MDMO-PPV) ve P3HT bileşiklerinin konjuge kopolimer türevleri hazırlanmıştır. Poimer:fulleren BHJ güneş hücrelerinde kullanılabilmeleri için bu konjuge polimerlerin absorpsiyon aralığının genişletilmesi amaçlanmış ve yan zincirlerdeki alkin işlevselliklerinin aralarına uygun ftalosiyanin

(Pc) molekülleri “klik kimyası” tepkimesi aracılığıyla kovalent olarak bağlanmıştır (PPV-Pc ve PT-Pc) (Şekil 2.60). Pc’nin absorpsiyonu fotoakım oluşumuna katkı sağlasa da PCE değerleri P3HT:PCBM ve MDMO-PPV:PCBM BHJ güneş hücrelerinde elde edilenden daha düşük olmuştur.



Şekil 2.60 : PPV-Pc ve PT-Pc bileşikleri içeren konjuge polimer yapısı [118].

3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Ftalosiyenin içeren DSSC'ler ile ilgili çalışmaların çoğunda asimetrik “push-pull” çinko ftalosiyeninler kullanılmıştır. Uç gruplar olarak üç elektron-verici (push) ve bir elektron-çekici (pull) grup içeren yeni ftalosiyeninler sentezlenmiş ve DSSC'lerde verime katkıları irdelenmiştir [39-44,46-55]. Bu çalışmaların çoğunda ftalosiyenin yapısı; “pull” grup olarak nanokristal TiO_2 yüzeyine tutunmaya yardımcı karboksilik asit uçlu grupları içermektedir. 2007 yılında sentezlenen ve “push” grup olarak tert-butil içeren ftalosiyeninler (PCH001 ve TT1) ile %3,52'lik verime ulaşılmıştır [41]. “Pull” grup olarak 1 karboksilik asit fazla içeren PCH001 ile elde edilen verim %3,05'te kalmıştır [39]. Sonradan yapılan çalışmalarda bu ftalosiyeninler referans alınmış ve “push” ve “pull” gruplar değiştirilerek TT1 ve PCH001 verimleriyle kıyaslama yapılmış [40,43,44,47-55] ancak 2010 yılına kadar daha yüksek verim elde edilememiştir. 2010 yılında Mori ve grubu, farklı olarak, “push” grup olarak üç veya altı 2,6-difenilfenoksi grupları içeren yüksek oranda sterik engelli çinko ftalosiyeninler (PcS5, PcS6) sentezlemiş ve DSSC'lerde %4,6'lık verim elde etmiştir [44]. İki sene sonrasında Ragoussi ve grubu PcS6 yapısından farklı olarak tutunan grup olarak karboksietinil içeren çinko ftalosiyeninler (TT40) sentezlemiş ve %6'lık PCE değerine ulaşılmıştır [49]. Yakın zamanda alkil zincir sübstitüentler içeren asimetrik çinko ftalosiyeninler ile %6,4'lük verim başarılmıştır [61].

Simetrik ftalosiyenin kullanılan DSSC çalışması azdır [65-76]. Tetra-sülfonat sübstitüentlerini içeren bir demir ftalosiyenin ıslı duyarlaştııcı ve TiO_2 foto-elektroda asit muamelesi ile en yüksek %4,1 güç dönüşüm verimi elde edilebilmiştir [65]. DSSC'lerde etkin uzak-kızıl/yakın-IR verimi elde etmek amacıyla An ve grubu diğer yapılardan farklı olarak ester uçlu sübstitüentler içeren çinko ftalosiyenin sentezlemiş ve 450 – 600 ve 750 – 850 nm'de uyarılmış hal absorpsiyon sinyalleri gözlemiştir [68].

Son yıllarda bazı hesapsal çalışmalar da yapılmış [31,45,56] ve DSSC'ler için duyarlaştııcı adayı olarak farklı verici ve alıcı sübstitüentler içeren asimetrik ftalosiyeninler tasarlanıp hesapsal olarak incelenmiş ve verimi arttırabileceği öngörülen yapılar önerilmiştir.

DSSC'ler ile ilgili yapılan çalışmalarda kullanılan ftalosiyanimler, elde edilen verimler ve belirtilen kriterler gözönüne alınarak bu tür hücrelerde kullanılmak üzere uç gruplar olarak üç hekziltiyo (push) ve bir dietoksimalonil (pull) grup içeren yeni asimetrik ftalosiyanimler (**6-9**) tasarlanmış ve tiyo gruplarının kıza kaydırma etkisi ve alkil zincir süstitüentlerin verime katkısı [61] gözönüne alınmıştır. Asimetrik uçtaki ester uçlu süstitüentin uzak-kızıl/yakın-IR verimine katkısının [68] yanında literatürde "pull" grup olarak genellikle kullanılan karboksilik asitten farklı olması literatüre katkı sağlayacaktır.

Yapısında ftalosiyanim içeren OSC'ler ile ilgili çalışmalar genellikle elektron donör olarak CuPc ve elektron akseptör olarak fulleren çiftine dayalı süperpose çok katmanlı veya BHJ yapıları içermektedir. Çok katmanlı güneş hücrelerinin dezavantajı PCE'yi sınırlayan düşük Jsc değerleridir [119]. Ftalosiyanim içeren tek eklem hücreler arasında ftalosiyanim-tetrabenzoporfirin hibrid makrohalkaları kullanılan BHJ OSC'ler [117] ve C6PcH₂ ve PCBM içeren BHJ ince filmler [104] sırasıyla % 5,3 ve % 4,2 ile en yüksek PCE değerine sahip olanlardır. Non-periferale alkil-süstitüe bir ftalosiyanim olan C6PcH₂; ince filmler formunda mükemmel işlenebilirliğinin yanında derin HOMO enerji düzeyi, nispeten küçük bant aralığı, güçlü optik absorpsiyon ve özellikle kristal fazda yüksek boşluk ve elektron sürüklenme hareketliliği gibi OSC'ler için uygun elektronik özellikler sergilemiştir [87,120]. Dao ve arkadaşları C_nPcH₂ temelli BHJ OSC'lerde alkil süstitüent uzunluğu değiştirilerek PCE değerlerinin %0,3'den 3,7'ye iyileştirildiği ve maksimum verimin C6PcH₂ ile elde edildiğini bildirmiştir [100].

Bu bilgiler ışığında; DSSC'lerde kullanılmak üzere tasarlanan asimetrik ftalosiyanimlere (**6-9**) ek olarak, BHJ OSC'lerde kullanılmak üzere non-periferale tetrahekziltiyo süstitüe yeni simetrik metalsiz (**10**) ve metale-ftalosiyanimler (**11-18**) (M: Zn, Co, Pb, Cu, Ni, Mg, Mn) tasarlanmış ve tiyo gruplarının kıza kaydırma etkisinin yapıya eklenmesi ve farklı metal merkezlerinin güneş hücresi performansı üzerinde etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Tasarlanan tüm ftalosiyanimlerin spektral özellikleri hesapsal olarak incelenmiş ve güneş hücrelerinde verime katkıları öngörölmeye çalışılmıştır. Sentezlenen tüm ftalosiyanimler FT-IR, UV-vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, mass spektral analiz yöntemleriyle karakterize edilmiş ve elde edilen sonuçlar hesapsal sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

4. HESAPSAL KISIM

Tüm hesaplamalar TURBOMOLE V6.1 [121] kuantum kimyası paketi kullanılarak yapılmıştır. Tasarlanan ftalosiyanın geometri ve gaz fazında Perdew, Burke ve Ernzerhof (PBE) fonksiyonel ve valans üçlü-zeta baz seti (TZVP) ile DFT hesapları kullanılarak optimize edilmiştir. Değerlik orbitalleri tam dolu olmayan atomlar açık-kabuk konfigürasyonuna sahiptir. Açık kabuk sistemlerde elektron konfigürasyonlarının açıklanması için sınırlandırılmış ve sınırlandırılmamış olmak üzere iki yol vardır. Sınırlandırılmış konfigürasyonda α ve β spinleri aynı uzaysal orbitale sahiptir. Sınırlandırılmamış konfigürasyonda her spin (α veya β) farklı uzaysal orbitale sahip olabilir [122]. Açık-kabuk metal komplekslerindeki elektron konfigürasyonları sınırlandırılmamış yolla açıklanmıştır. Moleküllerin optimize geometri ve baz alınarak PBE / TZVP seviyesinde TDDFT hesapları kullanılarak moleküllerin uyarılmış hallerine en az 100 dikey uyarım belirlenmiş ve gaz fazında elektronik absorpsiyon spektrumu ve moleküler orbital özellikleri hesaplanmıştır. HOMO-2, HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1 ve LUMO+2 elektronik geçişlerle asıl ilgili moleküler orbitallerdir. Gouterman orbitalleri [123] olarak bilinen bu orbitallerin elektron yoğunluğu dağılımları ve enerjileri hesaplanmıştır. Bu değerler kullanılarak BHJ OSC amaçlı sentezlenen ftalosiyanın için bant aralığı (Δ), V_{OC} ve enerjetik itici kuvveti (ΔE_{L-L}) hesaplanmış ve tartışılmıştır. ΔE_{L-L} değeri hesaplanırken hücredeki akseptör kısmın PCBM olduğu varsayılmıştır. DSSC amaçlı sentezlenen türevler için ise bu enerji değerleri ve TiO_2 ve elektrolit enerji seviyeleri arasında olması gereken ilişki araştırılmıştır.

5. DENEYSEL KISIM

Tüm kimyasallar ticari kaynaklardan temin edilmiş, reaktif kalitesindedir ve ek saflaştırma yapılmaksızın kullanılmıştır. Sentez için kullanılan tüm organik çözücüler analitik saflıktadır. Uygun saflaştırma için silika jel 60 üzerinde kolon kromatografisi uygulanmıştır. Ürünlerin homojenliği her aşamada ince tabaka kromatografisi (Merck silika jel 60 F254 alüminyum levha) ile test edilmiştir.

5.1 Kullanılan Cihazlar

Infrared Spektrometre : Perkin-Elmer One FT-IR (ATR sampling accessory)

Ultraviyole-visible Spektrometre : Scinco SD 1000 UV-Vis

¹H NMR Spektrometre : Agilent VNMRS at 500 MHz

¹³C NMR Spektrometre : Agilent VNMRS at 125 MHz

Kütle Spektrometre : Bruker Microflex MALDI-TOF/MS ve Perkin-Elmer Clarus 500MS

Elementel Analiz : Thermo Flash EA 1112

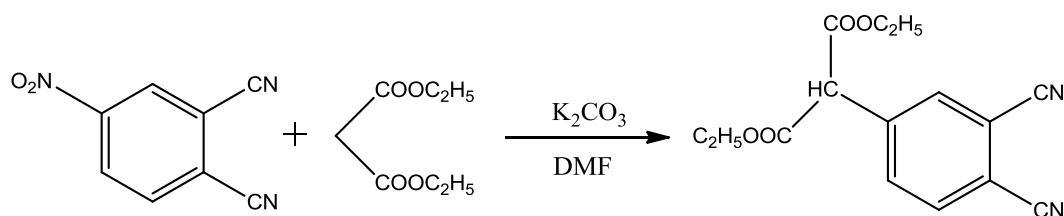
5.2 Kullanılan Maddeler

Aseton, etanol, metanol, toluen, dimetil formamid (DMF), dimetil sülfoksit (DMSO), n-pentanol, hekzan, siklohekzan, kloroform (CHCl₃), diklormetan (CH₂Cl₂), tetrahidrofuran (THF), asetik asit (CH₃COOH), 4-nitroftalonitril, 3-nitroftalonitril, 4,5-dikloroftalonitril, tetrabütil amonyum tetrafloroborat, potasyum karbonat, 1-hekzantiyol, p-toluensülfonil (Ts) klorür, 2,3-disiyanohidrokinon, Zn(CH₃COO)₂, petrol eteri, Diazabicycloundecene (DBU), Co(CH₃COO)₂, Pb(OAc)₂.3H₂O, Cu(CH₃COO)₂, Ni(CH₃COO)₂, MgCl₂, InCl₃, MnCl₂.

5.3 Başlangıç Maddelerinin Sentezi ve karakterizasyonu

5.3.1 Dietil 3,4-disiyanofenilmalonat (1) sentezi ve karakterizasyonu

20 ml kuru DMF içerisine azot gazı altında oda sıcaklığında 0,9 g (5,2 mmol) 4-nitroftalonitril [125] ve 0,255 g tetrabütil amonyum tetrafloroborat eklenir (Şekil 6.1). Karışım 50 °C'ye ısıtılır ve 1,08 ml dietil malonat eklenir. Karıştırmaya bu sıcaklıkta azot ortamında 25 saat devam edilir. İlk 1 saat içerisinde 1,6146 g (11 mmol) potasyum karbonat porsiyonlar halinde karışıma ilave edilir. 25 saat sonunda karışım buzlu suya dökülür. Oluşan ürün süzülür; önce suyla daha sonra hekzan ile yıkanır. Etanol-su karışımı ile kristallendirilir [124]. Verim 0,7 g (%47), IR: $\nu_{\max}$, cm^{-1} 3080 (CH, aromatik), 2987-2943 (CH, alifatik), 2237 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1739 ($\text{C}=\text{O}$), 1194-1112 (C-O-C). IR spektrumu ektedir (Şekil A.1).



Şekil 5.1 : Dietil 3,4-disiyanofenilmalonat (1) sentezi şeması.

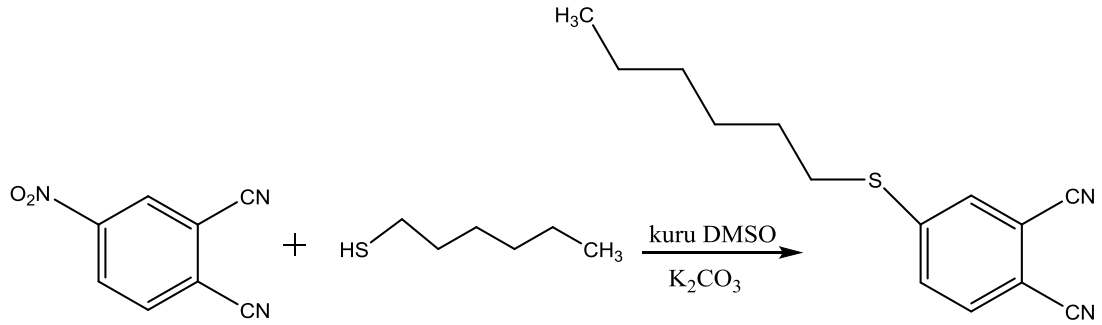
5.3.2 4-Hekziltiyo ftalonitril (2) sentezi ve karakterizasyonu

10 ml kuru DMSO içerisine azot gazı altında oda sıcaklığında 0,25 g (1,44 mmol) 4-nitroftalonitril ve 0,246 ml (1,73 mmol) 1-hekzantiyol eklenerek (Şekil 6.2) 10 dakika kadar karıştırılır. Daha sonra bu karışıma 0,36 g (2,6 mmol) potasyum karbonat 2 saat içinde porsiyonlar halinde iyice karıştırılarak ilave edilir. Karışım oda sıcaklığında azot ortamında 16 saat karıştırılır. Bu süre sonunda karışım buzlu suya dökülür. Bir süre buzdolabında bekletildikten sonra süzülür ve saf suyla yıkanarak kurutulur [126]. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$ verim: 0,10 g (%20), IR: $\nu_{\max}$, cm^{-1} 3104 (CH, aromatik), 2955-2858 (CH, alifatik), 2232 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1284-1072 (Ar-S-C). IR spektrumu ektedir (Şekil A.2).

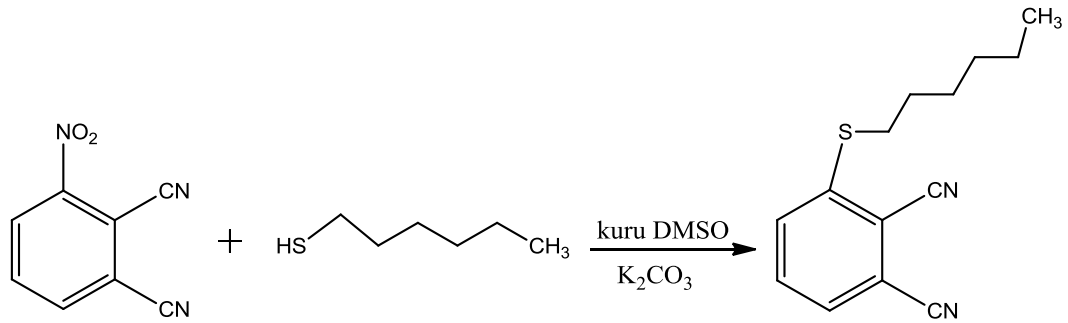
5.3.3 Yeni 3-Hekziltiyo ftalonitril (3) sentezi ve karakterizasyonu

20 ml kuru DMSO içerisine azot gazı altında oda sıcaklığında 1 g (5,76 mmol) 3-nitroftalonitril ve 0,984 ml (6,92 mmol) 1-hekzantiyol eklenerek (Şekil 6.3) 15 dakika karıştırılır. Daha sonra bu karışıma 1,44 g (10,4 mmol) potasyum karbonat 1 saat içinde porsiyonlar halinde iyice karıştırılarak ilave edilir. Karışım oda sıcaklığında

azot ortamında 2 gün karıştırılır. Bu süre sonunda karışım buzlu suya dökülür. Çökelti süzülür ve saf suyla yıkanarak kurutulur. $C_{14}H_{16}N_2S$ verim: 0,76 g (%54), mp 60-61 °C, FT-IR γ (cm^{-1}): 3069 (aromatik CH), 2956, 2918, 2856 (alifatik CH), 2233 ($C\equiv N$), 1568, 1559, 1469, 1455, 1436, 1423, 1296, 1197 (Ar-S-C), 1155, 858, 795, 728. ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ ppm 7,61 (t, $J = 8,31$ Hz, 1H) 7,60- 7,58 (m, 1H), 7,55 (dd, $J = 6,85$ Hz, 1H), 3,06 (t, $J = 7,34$ Hz, 2H), 1,72 (q, $J = 7,46$ Hz, 2H), 1,48 (q, $J = 7,46$ Hz, 2H), 1,34-1,30 (m, 4H), 0,91 (t, $J = 7,10$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ ppm 146,03 (Ar-C-S), 132,55 (Ar-C), 131 (Ar-C), 129,42 (Ar-C), 117,30 (Ar-C), 115,29 ($C\equiv N$), 114,81 ($C\equiv N$), 113,78 (Ar-C), 33,15 (-S- CH_2 -), 31,21 (-S-C- CH_2 -), 28,41 (-S-C-C- CH_2 -), 28,39 (-S-C-C-C- CH_2 -), 22,44 (-S-C-C-C-C- CH_2 -), 13,96 (- CH_3). GC-MS: m/z ($C_{14}H_{16}N_2S$) pratik= 244,00 (teorik $[M]^+$ 244,36). IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR ve MS spektrumları ektedir (Şekil A.3-6).



Şekil 5.2 : 4-Hekziltiyo ftalonitril (2) sentezi şeması.

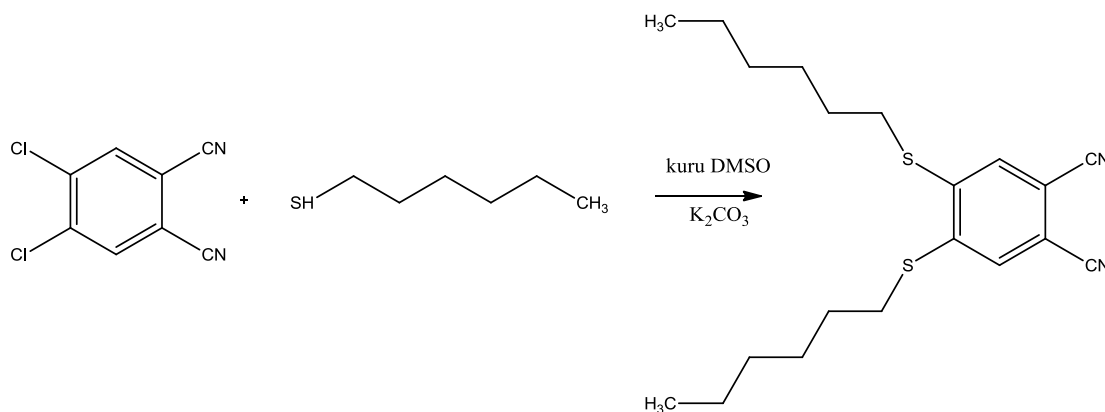


Şekil 5.3 : 3-Hekziltiyo ftalonitril (3) sentezi şeması.

5.3.4 4,5-Dihekziltiyo ftalonitril (4) sentezi ve karakterizasyonu

35 ml kuru DMSO içerisine azot gazı altında 5,91 g (30 mmol) 4,5-dikloroftalonitril ve 8,612 ml (60,6 mmol) 1-hekzantiyol eklenerek (Şekil 6.4) 15 dakika kadar karıştırılır. Daha sonra bu karışıma 15 g (109 mmol) potasyum karbonat 2 saat içinde porsiyonlar halinde iyice karıştırılarak ilave edilir. Karışım oda sıcaklığında azot

ortamında 12 saat karıştırılır. Bu süre sonunda karışıma 100 ml su eklenir ve sulu faz kloroform ile ekstrakte edilir (3x50 ml). Karışım önce sodyum karbonat çözeltisi (5%), sonra su ile muamele edilir ve sodyum sülfat ile kurutulur. Çözücü uçurulur ve yağimsı ürün etanol ile kristallendirilerek vakum altında kurutulur [127]. $C_{20}H_{28}N_2S_2$ verim: 8,55 g (79%), IR: ν_{max} , cm^{-1} 3105 (CH, aromatik), 2955-2858 (CH, alifatik), 2232 ($C\equiv N$), 1285-1073 (Ar-S-C). IR spektrumu ektedir (Şekil A.7).



Şekil 5.4 : 4,5-Dihekziltiyofthalonitril (4) sentezi şeması.

5.3.5 3,6-Dihekziltiyofthalonitril (5) sentezi ve karakterizasyonu

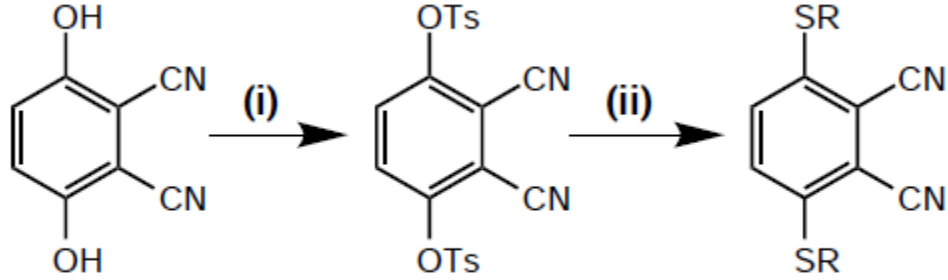
i 3,6-bis(4'-metilfenilsülfoniloksi)-4,5-disiyanobenzen Sentezi (Şekil 5.5)

p-toluensülfonil (Ts) klorür (5,2 g, 27 mmol) aseton (15 mL) içerisindeki 2,3-disiyanohidrokinon (2 g, 13 mmol) ve potasyum karbonat (6.9 g, 50 mmol) karışımına eklenir. Karışım 54 °C'de 2 saat reflux edildi. Reaksiyon süreci TLC bakılarak takip edildi. Karışım oda sıcaklığına soğutuldu, 40 mL suyun içine döküldü ve 1 saat karıştırıldı. Açık kahverengi ürün süzüldü ve vakum altında kurutuldu. Verim: 4,5 g (%79).

ii 3,6-bis(hekzatiyo)-4,5-disiyanobenzen Sentezi (Şekil 5.5)

15 ml kuru DMSO içerisine azot gazı altında 3,6-bis(4'-metilfenilsülfoniloksi)-4,5-disiyanobenzen (4.3 g, 9.2 mmol) ve 1-hekzantiyol (2.4 g, 23 mmol) eklenerek 15 dakika kadar karıştırılır. Daha sonra bu karışıma potasyum karbonat (5.1 g, 37 mmol) 2 saat içinde porsiyonlar halinde iyice karıştırılarak ilave edilir. Karışım oda sıcaklığında azot ortamında 12 saat karıştırılır. Bu süre sonunda karışıma 100 ml su eklenir ve sulu faz kloroform ile ekstrakte edilir (3x50 ml). Karışım önce sodyum karbonat çözeltisi (5%), sonra su ile muamele edilir ve sodyum sülfat ile kurutulur.

Çözücü uçurulur ve yağimsı ürün etanol ile kristallendirilerek vakum altında kurutulur [128]. $C_{20}H_{28}N_2S_2$ verim: 2,2 g (%71,7). IR: ν_{max} , cm^{-1} 3081,07 (CH, aromatik), 2949,91-2848,71 (CH, alifatik), 2225,83 ($C\equiv N$), 1283,26-1096,96 (Ar-S-C). IR spektrumu ektedir (Şekil A.8).



Şekil 5.5 : 3,6-Dihekziltiyo ftalonitril (5) sentezi şeması.

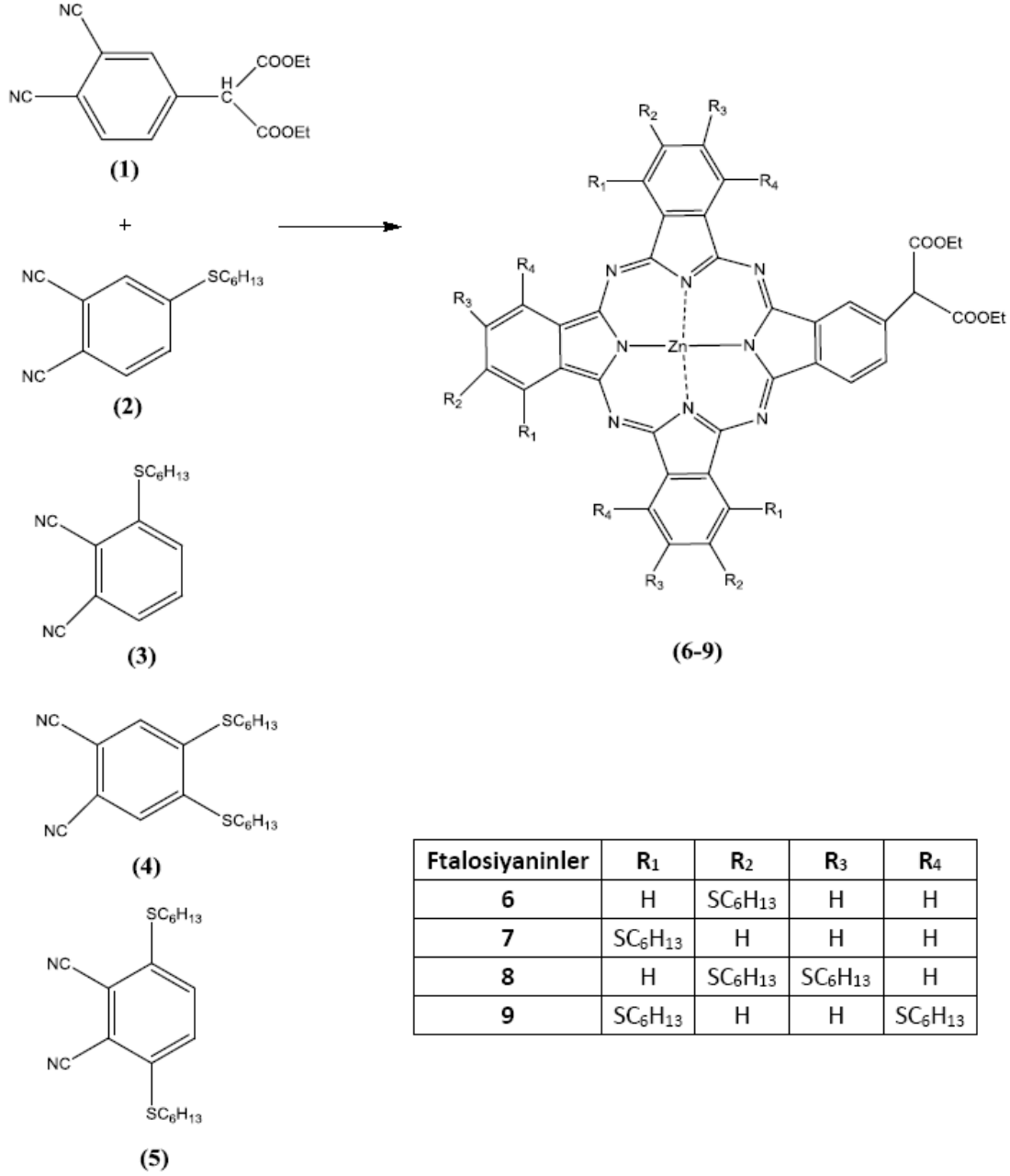
5.4 Ftalosiyanin Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

5.4.1 Asimetrik ftalosiyaninlerin sentezi ve karakterizasyonu

Asimetrik ftalosiyaninlerin sentez şeması Şekil 5.6'da verilmiştir.

5.4.1.1 9(10),16(17),23(24)-Tri-hekziltiyo-2(dietoksimalonil)ftalosiyaninatçoçinko (II) (6) sentezi ve karakterizasyonu

Dietil 3,4-disiyanofenilmalonat (0,028 g, 0,097 mmol), 4-hekziltiyoftalonitril (0,072 g, 0,293 mmol) ve $Zn(CH_3COO)_2$ (0,0134 g, 0,073 mmol) n-pentanol (1 mL) içerisinde $137\text{ }^{\circ}C$ 'de N_2 gazı altında 24 saat karıştırılır. Oluşan karışım oda sıcaklığına getirilir ve metanol ile soğukta çöktürülür. Daha sonra süzülür. Süzülen katı madde soğuk metanol ile yıkanır. Kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırma sonucu (silika jel, DCM/Hekzan 100:0,5) yeşil renkli saf, asimetrik çinko ftalosiyanin elde edilir. Verim: 0,010 g (%0,1). IR: ν_{max} , cm^{-1} 3050 (CH, aromatik), 2956-2872 (CH, alifatik), 1740 ($C=O$), 1230-1120 (Ar-S-C). ^1H NMR ($CDCl_3$): δ , ppm 9,54-7,54 (Ar-H, 12H), 5,04 ($O=C-CH-C=O$, 1H), 4,50 ($O-CH_2$, 4H), 3,65, 3,06, 2,82 ($S-CH_2$, 6H), 1,86-0,89 (CH_2, CH_3 , 39H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ , ppm 124,87 (Ar-C), 69,51 ($O-CH_2$), 53,41 ($O=C-CH-C=O$), 33,26-30,37 (CH_2), 14,01 (CH_3). UV-VIS (THF) λ_{max} /nm: 676, 353. MS: m/z ($C_{57}H_{62}N_8O_4S_3Zn$) teorik: 1084,74 pratik: 1085,846. IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR ve MS spektrumları ektedir (Şekil A.9-12).



Şekil 5.6 : Asimetrik ftalosiyaninlerin (6, 7) sentez şeması.

5.4.1.2 8(11),15(18),22(25)-Tri-hekziltiyo-2(dietoksimalonil)ftalosiyaninatoçinko (II) (7) sentezi ve karakterizasyonu

Dietil 3,4-diyanofenilmalonat (0,028 g, 0,097 mmol), 3-hekziltiyofthalonitril (0,072 g, 0,293 mmol) ve Zn(CH₃COO)₂ (0,018 g, 0,097 mmol) n-pentanol (1 mL) içerisinde 135 °C’de N₂ gazı altında 24 saat karıştırılır. Oluşan karışım oda sıcaklığına getirilir ve metanol ile soğukta çöktürülür. Daha sonra süzülür. Süzülen katı madde soğuk metanol ile yıkanır. Kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırma sonucu (silika jel, metanol/petrol eteri 5:1) yeşil renkli saf, asimetrik çinko ftalosiyanin elde

edilir. Verim: 0,010 g (%0,1). IR: $\nu_{\max}$, cm^{-1} 3028 (CH, aromatik), 2956-2858 (CH, alifatik), 1733 (C=O), 1237-1070 (Ar-S-C). ^1H NMR (CDCl_3): δ , ppm 9,61-7,50 (Ar-H, 12H), 5,02 (O=C-CH-C=O, 1H), 4,51 (O-CH₂, 4H), 3,68-3,04 (S-CH₂, 6H), 2,45-0,88 (CH₂,CH₃, 39H). ^{13}C NMR (CDCl_3): δ , ppm 170,50 (C=O), 153,64 (Ar-C-S), 143,19-121,61 (Ar-C), 67,90 (O-CH₂), 57,97 (O=C-CH-C=O), 31,58-22,64 (CH₂), 14,11 (CH₃). UV-VIS (THF) $\lambda_{\max}$ /nm: 691, 341. MS: m/z ($\text{C}_{57}\text{H}_{62}\text{N}_8\text{O}_4\text{S}_3\text{Zn}$) teorik: 1084,74 pratik: 1083,093. IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR ve MS spektrumları ektedir (Şekil A.13-16).

5.4.1.3 9,10,16,17,23,24-Hekza-hekziltiyo-2(dietoksimalonil)ftalosiyanimatoçinko (II) (8) sentezi ve karakterizasyonu

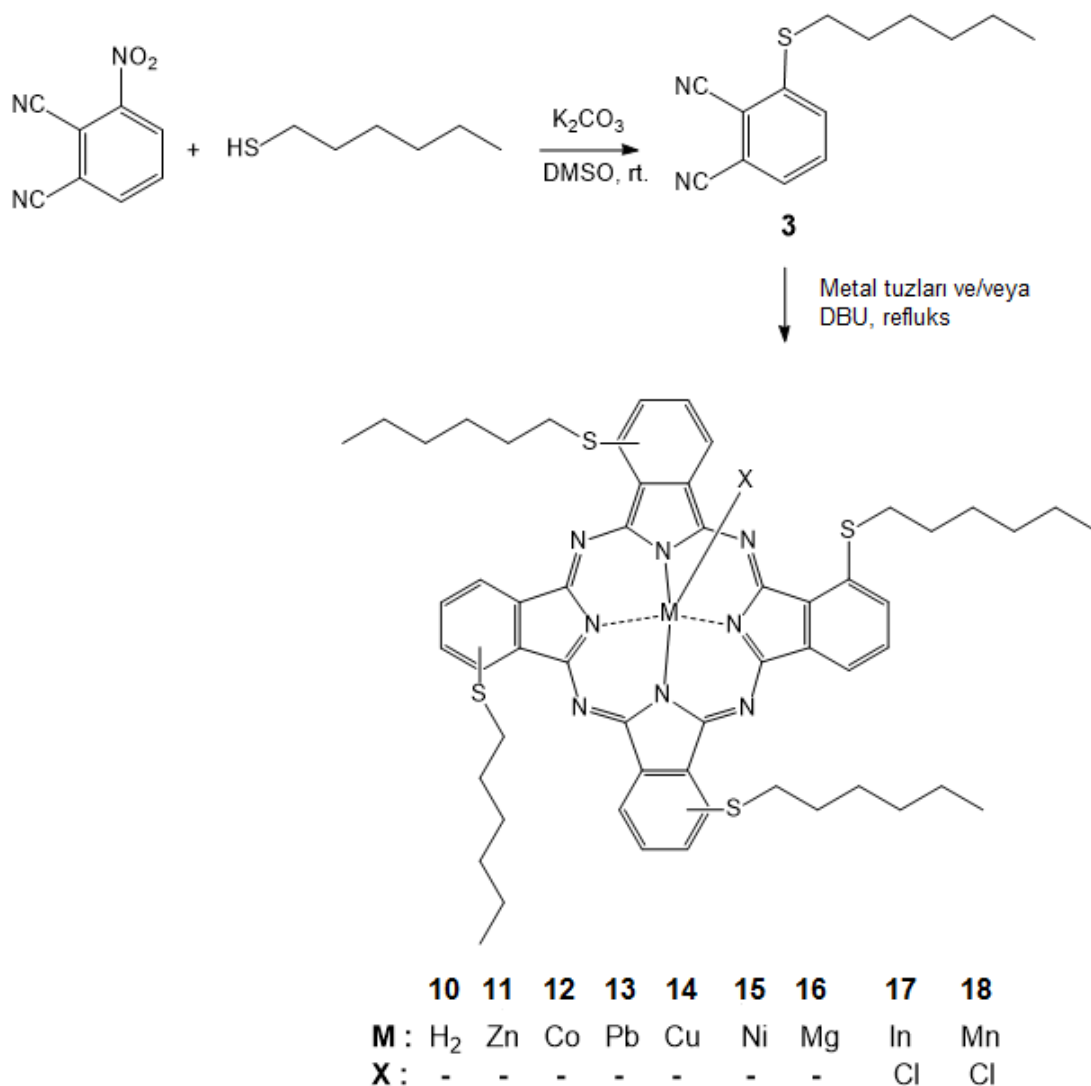
Dietil 3,4-disiyanofenilmalonat (0,021 g, 0,073 mmol), 4,5-dihekziltiyoftalonitril (0,079 g, 0,219 mmol) ve $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0,018 g, 0,097 mmol) n-pentanol (1 mL) içerisinde 135 °C’de N_2 gazı altında 24 saat karıştırılır. Oluşan karışım oda sıcaklığına getirilir ve metanol ile soğukta çöktürülür. Daha sonra süzülür. Süzülen katı madde soğuk metanol ile yıkanır. (Birçok farklı çözücü ve çözücü karışımlarında TLC bakıldı. Bazı çözücü karışımlarında kolon kromatografisi (silika jel) ve preparatif TLC kullanılarak saflaştırma işlemleri denendi, saflaştırılamadı.

5.4.1.4 8,11,15,18,22,25-Hekza-hekziltiyo-2(dietoksimalonil)ftalosiyanimatoçinko (II) (9) sentezi ve karakterizasyonu

Dietil 3,4-disiyanofenilmalonat (0,021 g, 0,073 mmol), 3,6-dihekziltiyoftalonitril (0,079 g, 0,219 mmol) ve $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0,018 g, 0,097 mmol) n-pentanol (1 mL) içerisinde 135 °C’de N_2 gazı altında 24 saat karıştırılır. Oluşan karışım oda sıcaklığına getirilir ve metanol ile soğukta çöktürülür. Soğuk metanol ile birkaç kere santifüj edilerek yıkanır. (Birçok farklı çözücü ve çözücü karışımlarında TLC bakıldı. Bazı çözücü karışımlarında kolon kromatografisi (silika jel) ve preparatif TLC kullanılarak saflaştırma işlemleri denendi ancak saflaştırılamadı.

5.4.2 Simetrik ftalosiyanimlerin sentezi ve karakterizasyonu

Simetrik ftalosiyanimlerin sentez şeması Şekil 5.7’de verilmiştir.



Şekil 5.7 : Simetrik ftalosiyeninlerin (**10-18**) sentez şeması.

5.4.2.1 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetra(hekziltiyo)ftalosiyenin (**10**) sentezi ve karakterizasyonu

3-hekziltiyoftalonitril (0,1 g, 0,409 mmol) 30µl DBU ile n-pentanol (1 mL) içerisinde 140 °C'de N₂ gazı altında 24 saat karıştırılır. Karışım oda sıcaklığına soğutulur ve metanol ile çöktürülür. Yeşil çökelti süzülür ve metanol ile birkaç defa yıkanır. Kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırma sonucu (silika jel, THF/Hekzan 100:20) yeşil renkli saf metalsiz simetrik ftalosiyenin elde edilir. C₅₆H₆₆N₈S₄ verim: 0,034 g (%34), FT-IR γ (cm⁻¹): 3281 (N-H), 3063 (aromatik CH), 2953, 2923, 2853 (alifatik CH) , 1568, 1446, 1373, 1244 (Ar-S-C), 1120, 1085, 1021, 876, 724. ¹H NMR (CDCl₃): δ , ppm 8,43-7,09 (Ar-H, m, 12H), 3,26-2,63, 2,82 (-S-CH₂-, m, 8H), 2,07-1,68 (-S-C-CH₂-, m, 8H), 1,61-1,27 (-S-C-C-CH₂-CH₂-CH₂-, m, 24H), 1,07-0,89 (-CH₃, m, 12H), -2,53 (N-H, s, 2H). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ , ppm 137,28-117,99 (Ar-C), 31,81

(-S-CH₂-), 30,93 (-S-C-CH₂-), 29,52 (-S-C-C-CH₂-), 28,70 (-S-C-C-C-CH₂-), 22,80 (-S-C-C-C-C-CH₂-), 14,23 (-CH₃). UV-Vis (THF) λ_{max} (nm) (log ϵ): 335 (4,81), 710 (4,73) 735 (4,70). MALDI-TOF-MS m/z (C₅₆H₆₆N₈S₄) pratik = 980,365 (teorik [M]⁺ 979,44). IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, UV ve MS spektrumları ektedir (Şekil A.17-21).

5.4.2.2 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetra(hekziltiyo)ftalosiyanimatoçinko (II) (11) sentezi ve karakterizasyonu

3-hekziltiyoftalonitril (0,1 g, 0,409 mmol), Zn(CH₃COO)₂ (0,028 g, 0,16 mmol) 30µl DBU ve n-pentanol (1 mL) içerisinde 140 °C 'de N₂ gazı altında 24 saat karıştırılır. Oluşan yeşil renkli karışım oda sıcaklığına getirilir ve metanol ile çöktürülür, sentrifüj edilerek birkaç kez metanol ile yıkanır. Kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırma sonucu (silika jel, THF/Hekzan 100:20) yeşil renkli saf çinko ftalosiyanın elde edilir. C₅₆H₆₄N₈S₄Zn verim: 0,045 g (%27), FT-IR γ (cm⁻¹): 3063 (aromatik CH), 2952, 2923, 2853 (alifatik CH), 1567, 1463, 1312, 1229 (Ar-S-C), 1100, 898, 734. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ , ppm 8,15-6,78 (Ar-H, m, 12H), 5,36- 3,15 (-S-CH₂-, m, 8H), 2,25-1,60 (-S-C-CH₂-, m, 8H), 1,55-0,93 (-S-C-C-CH₂-CH₂-CH₂-, m, 24H), 0,93-0,31 (-CH₃, m, 12H). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ , ppm 151,50-117,97 (Ar-C), 34,22 (-S-CH₂-), 31,67 (-S-C-CH₂-), 29,36 (-S-C-C-CH₂-), 28,12 (-S-C-C-C-CH₂-), 22,64 (-S-C-C-C-C-CH₂), 14,11 (-CH₃). UV-Vis (THF) λ_{max} (nm) (log ϵ): 338 (4,15), 708 (4,73). MALDI-TOF-MS m/z (C₅₆H₆₄N₈S₄Zn) pratik = 1043,688 (teorik [M]⁺ 1042,80). IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, UV ve MS spektrumları ektedir (Şekil A.22-26).

5.4.2.3 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetra(hekziltiyo)ftalosiyanimatokobalt (II) (12) sentezi ve karakterizasyonu

3-hekziltiyoftalonitril (0,1 g, 0,409 mmol), Co(CH₃COO)₂ (0,025 g, 0,14 mmol) 30µl DBU ve n-pentanol (1 mL) içerisinde 140 °C 'de N₂ gazı altında 24 saat karıştırılır. Oluşan yeşil renkli karışım oda sıcaklığına getirilir ve metanol ile çöktürülür, santrifüj edilerek birkaç kez metanol ile yıkanır. Kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırma sonucu (silika jel, THF/Hekzan 100:20) yeşil renkli saf kobalt ftalosiyanın elde edilir. C₅₆H₆₄N₈S₄Co verim: 0,020 g (%14), FT-IR γ (cm⁻¹): 3065 (aromatik CH), 2924, 2854 (alifatik CH), 1574, 1435, 1323, 1231 (Ar-S-C), 1111, 1091, 921, 864, 739. UV-Vis (THF) λ_{max} (nm) (log ϵ): 326 (4,59), 692 (4,76). MALDI-TOF-MS m/z (C₅₆H₆₄N₈S₄Co) pratik = 1037,231 (teorik [M]⁺ 1036,35). IR, UV ve MS spektrumları ektedir (Şekil A.27-29).

5.4.2.4 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetra(hekziltiyo)ftalosiyaniminatokurşun (II) (13)

sentezi ve karakterizasyonu

3-hekziltiyoftalonitril (0,1 g, 0,409 mmol), Pb(OAc)₂.3H₂O (0,038 g, 0,102 mmol) 10µl DBU ve n-pentanol (1 mL) içerisinde 140 °C 'de N₂ gazı altında 24 saat karıştırılır. Oluşan yeşil renkli karışım oda sıcaklığına getirilir ve metanol ile çöktürülür, santifüj edilerek birkaç kez metanol ile yıkanır. Kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırma sonucu (silika jel, THF/Hekzan 100:20) yeşil renkli saf çinko ftalosiyanimin elde edilir. C₅₆H₆₄N₈S₄Pb verim: 0,020 g (%17), FT-IR γ (cm⁻¹): 3061 (CH, aromatik), 2922, 2852 (CH, alifatik) , 1565, 1464, 1308, 1230 (Ar-S-C), 1146, 1094, 889, 737. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ , ppm 8,53-6,45 (Ar-H, m, 12H), 3,70-2,00 (-S-CH₂-, m, 8H), 1,97-1,60 (-S-C-CH₂-, m, 8H), 1,60-0,91 (-S-C-C-CH₂-CH₂-CH₂-, m, 24H), 0,90-0,32 (-CH₃, m, 12H). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ , ppm 154,37-119,23 (Ar-C), 31,61 (-S-CH₂-), 30,91 (S-C-CH₂-), 29,29 (-S-C-C-CH₂-), 28,81 (-S-C-C-C-CH₂), 22,73 (-S-C-C-C-C-CH₂-), 14,16 (-CH₃). UV-Vis (THF) λ_{max} (nm) (log ϵ): 338 (4,8), 743 (4,91). MALDI-TOF-MS m/z (C₅₆H₆₄N₈S₄Pb) pratik = 1185,631 (teorik [M]⁺ 1184,62). IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, UV ve MS spektrumları ektedir (Şekil A.30-34).

5.4.2.5 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetra(hekziltiyo)ftalosiyaniminatobakır (II) (14)

sentezi ve karakterizasyonu

3-hekziltiyoftalonitril (0,1 g, 0,409 mmol), Cu(CH₃COO)₂ (0,020 g, 0,11 mmol) 30µl DBU ve n-pentanol (1 mL) içerisinde 140 °C 'de N₂ gazı altında 24 saat karıştırılır. Oluşan koyu mavi renkli karışım oda sıcaklığına getirilir ve metanol ile çöktürülür, santifüj edilerek birkaç kez metanol ile yıkanır. Kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırma sonucu (silika jel, THF/Hekzan 100:20) mavi renkli saf bakır ftalosiyanimin elde edilir. Verim: 0,066 g (%57,63). FT-IR γ (cm⁻¹): 3063 (aromatik CH), 2922, 2853 (alifatik CH), 1570, 1309, 1228 (Ar-S-C), 1105, 909, 787, 733. UV-Vis (THF) λ_{max} (nm) (log ϵ): 326 (4,59), 692 (4,76). MALDI-TOF-MS m/z (C₅₆H₆₄N₈S₄Cu) pratik = 1041.631 (teorik [M]⁺ 1040.97). IR, UV ve MS spektrumları ektedir (Şekil A.35-37).

5.4.2.6 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetra(hekziltiyo)ftalosiyaniminatonikel (II) (15)

sentezi ve karakterizasyonu

3-hekziltiyoftalonitril (0,1 g, 0,409 mmol), Ni(CH₃COO)₂ (0,020 g, 0,11 mmol) 30µl DBU ve n-pentanol (1 mL) içerisinde 140 °C 'de N₂ gazı altında 24 saat karıştırılır.

Oluşan koyu yeşil renkli karışım oda sıcaklığına getirilir ve metanol ile çöktürülür, santifüj edilerek birkaç kez metanol ile yıkanır. Kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırma sonucu (silika jel, THF/Hekzan 100:20) yeşil renkli saf nikel ftalosiyanın elde edilir. Verim: 0,050 g (%43,87), FT-IR γ (cm⁻¹): 3067 (aromatik CH), 2921, 2853 (alifatik CH), 1575, 1314, 1230 (Ar-S-C), 1100, 924, 736. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ , ppm 8,10-6,5 (Ar-H, m, 12H), 3,11-2,28 (-S-CH₂-, m, 8H), 1,95-1,58 (-S-C-CH₂-, m, 8H), 1,55-1,09 (-S-C-C-CH₂-CH₂-CH₂-, m, 24H), 1,02-0,97 (-CH₃, m, 12H). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ , ppm 148,98-125,51 (Ar-C), 34,23 (-S-CH₂-), 31,97 (-S-C-CH₂-), 29,50 (-S-C-C-CH₂-), 28,56 (-S-C-C-C-CH₂-), 22,91 (-S-C-C-C-C-CH₂-), 14,21 (-CH₃). UV-Vis (THF) $\lambda_{\max}$ (nm) (log ϵ): 345 (3,93), 680 (4,27). MALDI-TOF-MS m/z (C₅₆H₆₄N₈S₄Ni) pratik = 1037,338 (teorik [M]⁺ 1036,11). IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, UV ve MS spektrumları ektedir (Şekil A.38-42).

5.4.2.7 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetra(hekziltiyo)ftalosiyaninatomagnezyum (II) (16) sentezi ve karakterizasyonu

3-hekziltiyoftalonitril (0,1 g, 0,409 mmol), MgCl₂ (0,012 g, 0,12 mmol) 30 μ l DBU ve n-pentanol (1 mL) içerisinde 140 °C 'de N₂ gazı altında 24 saat karıştırılır. Oluşan koyu yeşil renkli karışım oda sıcaklığına getirilir ve metanol ile çöktürülür, santifüj edilerek birkaç kez metanol ile yıkanır. Kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırma sonucu (silika jel, THF/Hekzan 100:20) yeşil renkli saf magnezyum ftalosiyanın elde edilir. Verim: 0,040 g (%33,28), FT-IR γ (cm⁻¹): 3062 (aromatik CH), 2948, 2923, 2853 (alifatik CH), 1566, 1432, 1312, 1231 (Ar-S-C), 1097, 899, 738. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ , ppm 8,51-6,89 (Ar-H, m, 12H), 3,21-2,82 (-S-CH₂-, m, 8H), 1,82-1,60 (-S-C-CH₂-, m, 8H), 1,59-1,21 (-S-C-C-CH₂-CH₂-CH₂-, m, 24H), 1,06-0,89 (-CH₃, m, 12H). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ , ppm 153,09-118,74 (Ar-C), 31,62 (-S-CH₂-), 30,31 (-S-C-CH₂-), 29,23 (-S-C-C-CH₂-), 28,83 (-S-C-C-C-CH₂-), 22,72 (-S-C-C-C-C-CH₂-), 14,16 (-CH₃). UV-Vis (THF) $\lambda_{\max}$ (nm) (log ϵ): 338 (4,24), 707 (4,88). MALDI-TOF-MS m/z (C₅₆H₆₄N₈S₄Mg) pratik = 1002,944 (teorik [M]⁺ 1001,73). IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, UV ve MS spektrumları ektedir (Şekil A.43-47).

5.4.2.8 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetra(hekziltiyo)ftalosiyaninatoindiyum (III) klorür (17) sentezi ve karakterizasyonu

3-hekziltiyoftalonitril (0,1 g, 0,409 mmol), InCl₃ (0,024 g, 0,11 mmol) 30 μ l DBU ve n-pentanol (1 mL) içerisinde 140 °C 'de N₂ gazı altında 24 saat karıştırılır. Oluşan

koyu yeşil renkli karışım oda sıcaklığına getirilir ve metanol ile çöktürülür, santifüj edilerek birkaç kez metanol ile yıkanır. Kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırma sonucu (silika jel, THF/Hekzan 100:20) yeşil renkli saf indiyum ftalosiyanın elde edilir. Verim: 0,020 g (%33,28), FT-IR γ (cm^{-1}): 3066 (aromatik CH), 2954, 2923, 2856 (alifatik CH), 1592, 1430, 1312, 1230 (Ar-S-C), 1151, 1103, 860, 737. ^1H NMR (500MHz, CDCl_3): δ , ppm 9,45-7,02 (Ar-H, m, 12H), 3,40-2,88 (-S-CH₂-, m, 8H), 2,08-1,69 (-S-C-CH₂-, m, 8H), 1,69-1,27 (-S-C-C-CH₂-CH₂-CH₂-, m, 24H), 1,03-0,89 (-CH₃, m, 12H). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ , ppm 152,71-118,85 (Ar-C), 31,69 (-S-CH₂-), 29,70 (S-C-CH₂-), 28,68 (-S-C-C-CH₂-), 28,25 (-S-C-C-C-CH₂-), 22,73 (-S-C-C-C-C-CH₂-), 14,17 (-CH₃). UV-Vis (THF) λ_{max} (nm) (log ϵ): 348 (4,52), 742 (4,86). MALDI-TOF-MS m/z ($\text{C}_{56}\text{H}_{64}\text{N}_8\text{S}_4\text{InCl}$) pratik = 1128,097 (teorik $[\text{M}]^+$ 1127,69). IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, UV ve MS spektrumları ektedir (Şekil A.48-52).

5.4.2.9 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetra(hekziltiyo)ftalosiyaninatomangan (II) klorür (18) sentezi ve karakterizasyonu

3-hekziltiyoftalonitril (0,1 g, 0,409 mmol), MnCl_2 (0,015 g, 0,12 mmol) 30 μl DBU ve n-pentanol (1 mL) içerisinde 140 °C 'de N_2 gazı altında 24 saat karıştırılır. Oluşan kırmızı kahverengi renkli karışım oda sıcaklığına getirilir ve metanol ile çöktürülür, santifüj edilerek birkaç kez metanol ile yıkanır. Kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırma sonucu (silika jel, THF/Hekzan 100:20) kırmızı kahverengi renkli saf mangan ftalosiyanın elde edilir. Verim: 0,020 g (%15,6), FT-IR γ (cm^{-1}): 3064 (aromatik CH), 2948, 2921, 2853 (alifatik CH), 1568, 1462, 1311, 1237 (Ar-S-C), 1069, 914, 735. UV-Vis (THF) λ_{max} (nm) (log ϵ): 354 (4,25), 767 (4,61). MALDI-TOF-MS m/z ($\text{C}_{56}\text{H}_{64}\text{N}_8\text{S}_4\text{MnCl}$) pratik = 1068,368 (teorik $[\text{M}]^+$ 1067,81). IR, UV ve MS spektrumları ektedir (Şekil A.53-55).

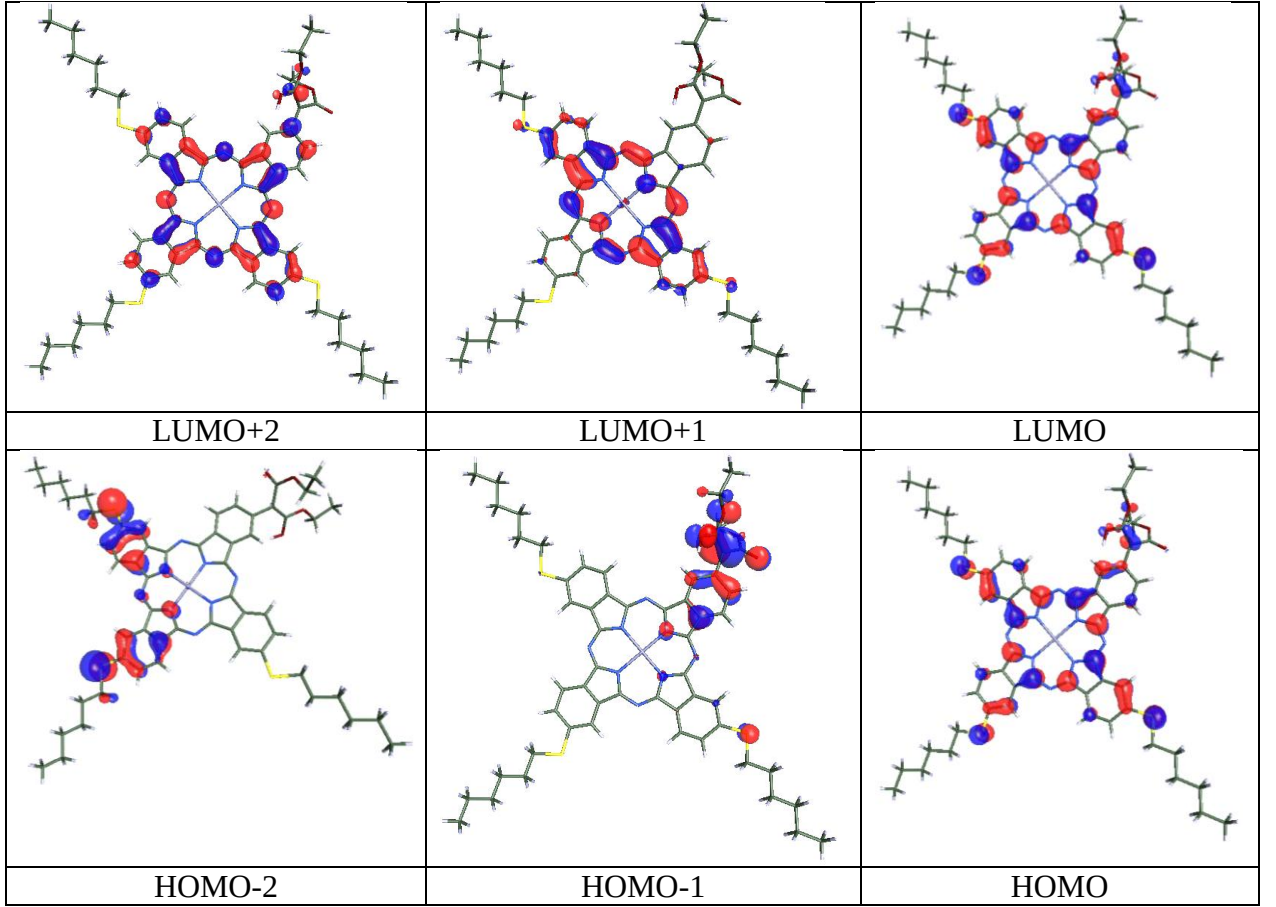
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1 Hesapsal Sonuçlar

6.1.1 DSSC amaçlı sentezlenen ftalosiyaninlerin hesapsal sonuçları

6.1.1.1 6 no'lu ftalosiyanin bileşiğinin hesapsal sonuçları

6 no'lu ftalosiyanin bileşiğinin Gouterman orbitallerinin eşyoğunluk moleküler orbital grafikleri Şekil 6.1'de, bu orbitallerin enerjileri ve bant aralığı enerji değeri Çizelge 6.1'de, bileşiğin hesaplanmış uyarılma enerjileri (ΔE), ana geçiş konfigürasyonu ve osilatör kuvveti (f) değerleri Çizelge 6.2'de verilmiştir.



Şekil 6.1 : 6 no'lu ftalosiyanin bileşiğinin Gouterman orbitallerinin eşyoğunluk moleküler orbital grafikleri (eşyoğunluk değeri 0.03 au).

Çizelge 6.1 : 6 no'lu ftalosiyanin bileşiminin Gouterman orbitallerinin enerjileri ve bant aralığı enerji değeri.

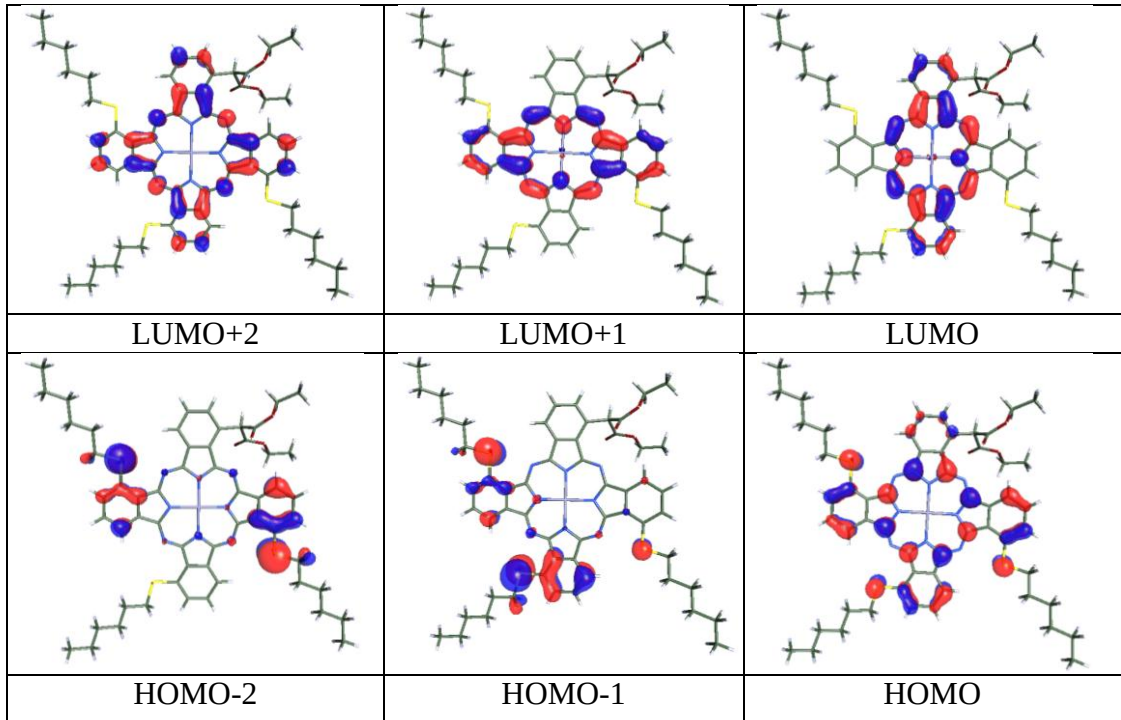
Gouterman orbitalleri	Enerji (eV)
LUMO+2	-1,95
LUMO+1	-3,28
LUMO	-3,31
HOMO	-4,57
HOMO-1	-5,02
HOMO-2	-5,13
HOMO-LUMO aralığı	1,256 eV

Çizelge 6.2 : 6 no'lu ftalosiyanin bileşiminin hesaplanmış uyarılma enerjileri ΔE (eV,nm), ana konfigürasyon (parantez içinde katkı yüzdesi) ve osilatör kuvveti (f).

Hal	Konfigürasyon	ΔE (eV - nm)	f
1	$H \rightarrow L$ (82,6)	1,62 - 765	0,291
2	$H \rightarrow L_{+1}$ (70,3)	1,65 - 751	0,233
4	$H_{-1} \rightarrow L_{+1}$ (56,5)	1,80 - 688	0,154
6	$H_{-2} \rightarrow L_{+1}$ (71,8)	1,93 - 641	0,180
7	$H_{-2} \rightarrow L$ (44,7)	1,96 - 632	0,139
	$H_{-3} \rightarrow L$ (39)		
10	$H_{-4} \rightarrow L$ (80,7)	2,28 - 543	0,212
12	$H_{-4} \rightarrow L_{+1}$ (62,1)	2,30 - 539	0,129

6.1.1.2 7 no'lu ftalosiyanin bileşiminin hesapsal sonuçları

7 no'lu ftalosiyanin bileşiminin Gouterman orbitallerinin eşyoğunluk moleküler orbital grafikleri Şekil 6.2'de, bu orbitallerin enerjileri ve bant aralığı enerji değeri Çizelge 6.3'de, bileşimin hesaplanmış uyarılma enerjileri (ΔE), ana geçiş konfigürasyonu ve osilatör kuvveti (f) değerleri Çizelge 6.4'de verilmiştir.



Şekil 6.2 : 7 no'lu ftalosiyanin bileşiğinin Gouterman orbitallerinin eşyoğunluk moleküler orbital grafikleri (eşyoğunluk değeri 0.03 au).

Çizelge 6.3 : 7 no'lu ftalosiyanin bileşiğinin Gouterman orbitallerinin enerjileri ve bant aralığı enerji değeri.

Gouterman orbitalleri	Enerji (eV)
LUMO+2	-1,90
LUMO+1	-3,23
LUMO	-3,24
HOMO	-4,51
HOMO-1	-5,03
HOMO-2	-5,06
HOMO-LUMO aralığı	1,273 eV

Çizelge 6.4 : 7 no'lu ftalosiyanin bileşiğinin hesaplanmış uyarılma enerjileri ΔE (eV,nm), ana konfigürasyon (parantez içinde katkı yüzdesi) ve osilatör kuvveti (f).

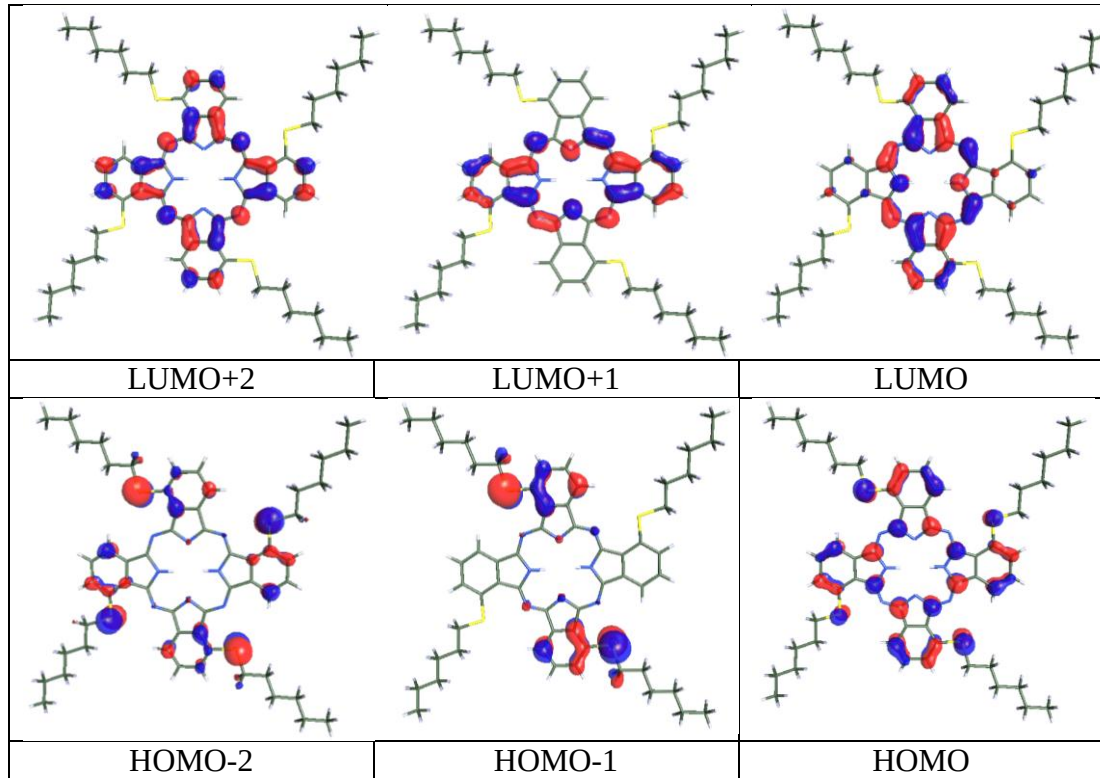
Hal	Konfigürasyon	ΔE (eV - nm)	f
1	$H \rightarrow L$ (82,3)	1,61 - 768	0,177
2	$H \rightarrow L_{+1}$ (82,1)	1,66 - 747	0,269
4	$H_{-1} \rightarrow L_{+1}$ (87,5)	1,86 - 666	0,120
5	$H_{-1} \rightarrow L$ (82,3)	1,89 - 655	0,101
10	$H_{-3} \rightarrow L$ (76,8)	2,32 - 534	0,129

Tasarlanan Pc'ler boya duyarlı güneş hücrelerinde kullanılacak ideal malzemelerin sahip olması gereken 1-1,7 eV bant aralığına ve yakın kızılötesi bölgede absorpsiyon bantlarına sahiptir. Pc'lerin enerji seviyeleri yarıiletkenin iletkenlik bandı (TiO_2 iletkenlik bandı LUMO enerji düzeyi: -4.1 eV) ve boşluk-iletken redoks potansiyeli (I^-/I_3^- redoks çifti HOMO enerji düzeyi: -4.8 eV) ile uyumludur (Çizelge). Bununla birlikte; eşyoğunluk moleküler orbital grafiklerinde farklı tip orbitaller arasında yük ayrımı ve orbitaller arası elektron hareketliliği gözlenebilmektedir (Şekil 1, Şekil 2). HOMO ve daha düşük enerjili dolu orbitallerin verici uç gruplara doğru; LUMO ve daha yüksek enerjili uyarılmış hal orbitallerin merkez etrafında ve alıcı grup olan ester uca doğru lokalize olduğu görülmektedir. Böylelikle tasarlanan Pc'ler sentezlenmiştir.

6.1.2 BHJ OSC amaçlı sentezlenen ftalosiyanın hesapsal sonuçları

6.1.2.1 10 no'lu ftalosiyanın bileşiğinin (H_2Pc) hesapsal sonuçları

10 no'lu ftalosiyanın bileşiğinin Gouterman orbitallerinin eşyoğunluk moleküler orbital grafikleri Şekil 6.3'de, bu orbitallerin enerjileri ve bant aralığı enerji değeri Çizelge 6.5'de, bileşiğin hesaplanmış uyarılma enerjileri (ΔE), ana geçiş konfigürasyonu ve osilatör kuvveti (f) değerleri Çizelge 6.6'da verilmiştir.



Şekil 6.3 : 10 no'lu ftalosiyanın bileşiğinin Gouterman orbitallerinin eşyoğunluk moleküler orbital grafikleri (eşyoğunluk değeri 0.03 au).

Çizelge 6.5 : 10 no'lu ftalosiyanin bileşiğinin Gouterman orbitallerinin enerjileri ve bant aralığı enerji değeri.

Gouterman orbitalleri	Enerji (eV)
LUMO+2	-1,852
LUMO+1	-3,203
LUMO	-3,247
HOMO	-4,454
HOMO-1	-4,930
HOMO-2	-4,959
HOMO-LUMO aralığı	1,206 eV

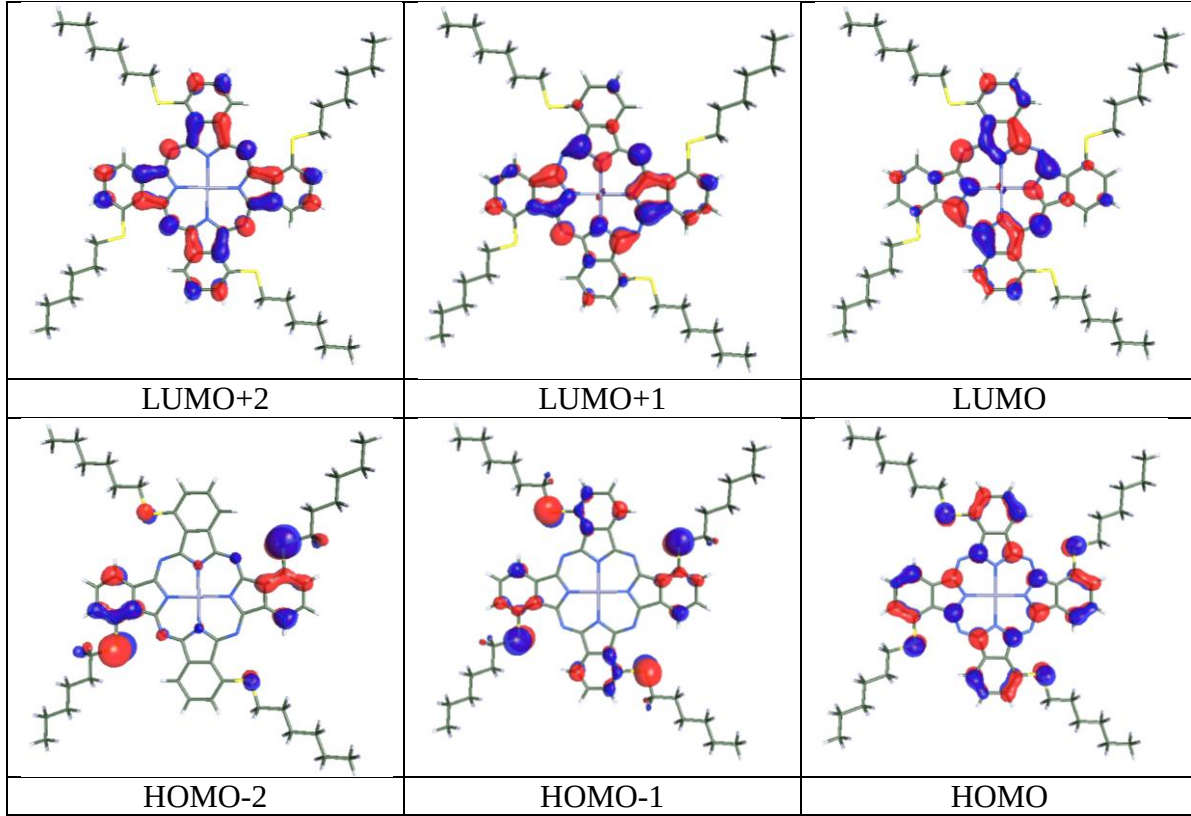
Çizelge 6.6 : 10 no'lu ftalosiyanin bileşiğinin hesaplanmış uyarılma enerjileri ΔE (eV,nm), ana konfigürasyon (parantez içinde katkı yüzdesi) ve osilatör kuvveti (f).

Hal	Konfigürasyon	ΔE (eV - nm)	f
1	$H \rightarrow L_{+1}$ (64,4)	1,54 - 802	0,144
2	$H \rightarrow L$ (73)	1,60 - 773	0,305
4	$H_{-2} \rightarrow L$ (97,4)	1,79 - 693	0,057
7	$H_{-2} \rightarrow L_{+1}$ (83)	1,90 - 654	0,250
9	$H_{-4} \rightarrow L$ (47,5)	2,40 - 517	0,081
10	$H_{-4} \rightarrow L_{+1}$ (32,6)	2,42 - 512	0,059
	$H_{-4} \rightarrow L_{+1}$ (47,1)		
41	$H_{-4} \rightarrow L$ (35,2)	3,51 - 353	0,602
	$H_{-10} \rightarrow L_{+1}$ (34,5)		
	$H_{-12} \rightarrow L_{+1}$ (10,8)		

10 no'lu ftalosiyanin 1-1,7 eV arasında bant aralığına ve yakın kızılötesi bölgede absorpsiyon bantlarına sahiptir. Olasılığı en yüksek olan geçişler (yüksek f değeri olanlar) Q bandında 773 ve 654 nm ve B bandında 353 nm dalgaboylu geçişlerdir. Eşyoğunluk moleküler orbital grafiklerinde HOMO ve daha düşük enerjili dolu orbitallerin uç gruplara doğru; LUMO ve daha yüksek enerjili uyarılmış hal orbitallerin merkez etrafında lokalize olduğu görülmektedir. Farklı tip orbitaller arasında yük ayrımı ve orbitaller arası elektron hareketliliği gözlenebilmektedir.

6.1.2.2 11 no'lu ftalosiyanin bileşiminin (ZnPc) hesapsal sonuçları

11 no'lu ftalosiyanin bileşiminin Gouterman orbitallerinin eşyoğunluk moleküler orbital grafikleri Şekil 6.4'de, bu orbitallerin enerjileri ve bant aralığı enerji değeri Çizelge 6.7'de, bileşimin hesaplanmış uyarılma enerjileri (ΔE), ana geçiş konfigürasyonu ve osilatör kuvveti (f) değerleri Çizelge 6.8'de verilmiştir.



Şekil 6.4 : 11 no'lu ftalosiyanin bileşiminin Gouterman orbitallerinin eşyoğunluk moleküler orbital grafikleri (eşyoğunluk değeri 0.03 au).

Çizelge 6.7 : 11 no'lu ftalosiyanin bileşiminin Gouterman orbitallerinin enerjileri ve bant aralığı enerji değeri.

Gouterman orbitalleri	Enerji (eV)
LUMO+2	-1,840
LUMO+1	-3,184
LUMO	-3,184
HOMO	-4,436
HOMO-1	-4,945
HOMO-2	-4,983
HOMO-LUMO aralığı	1,252 eV

Çizelge 6.8 : 11 no'lu ftalosiyenin bileşiğinin hesaplanmış uyarılma enerjileri ΔE (eV,nm), ana konfigürasyon (parantez içinde katkı yüzdesi) ve osilatör kuvveti (f).

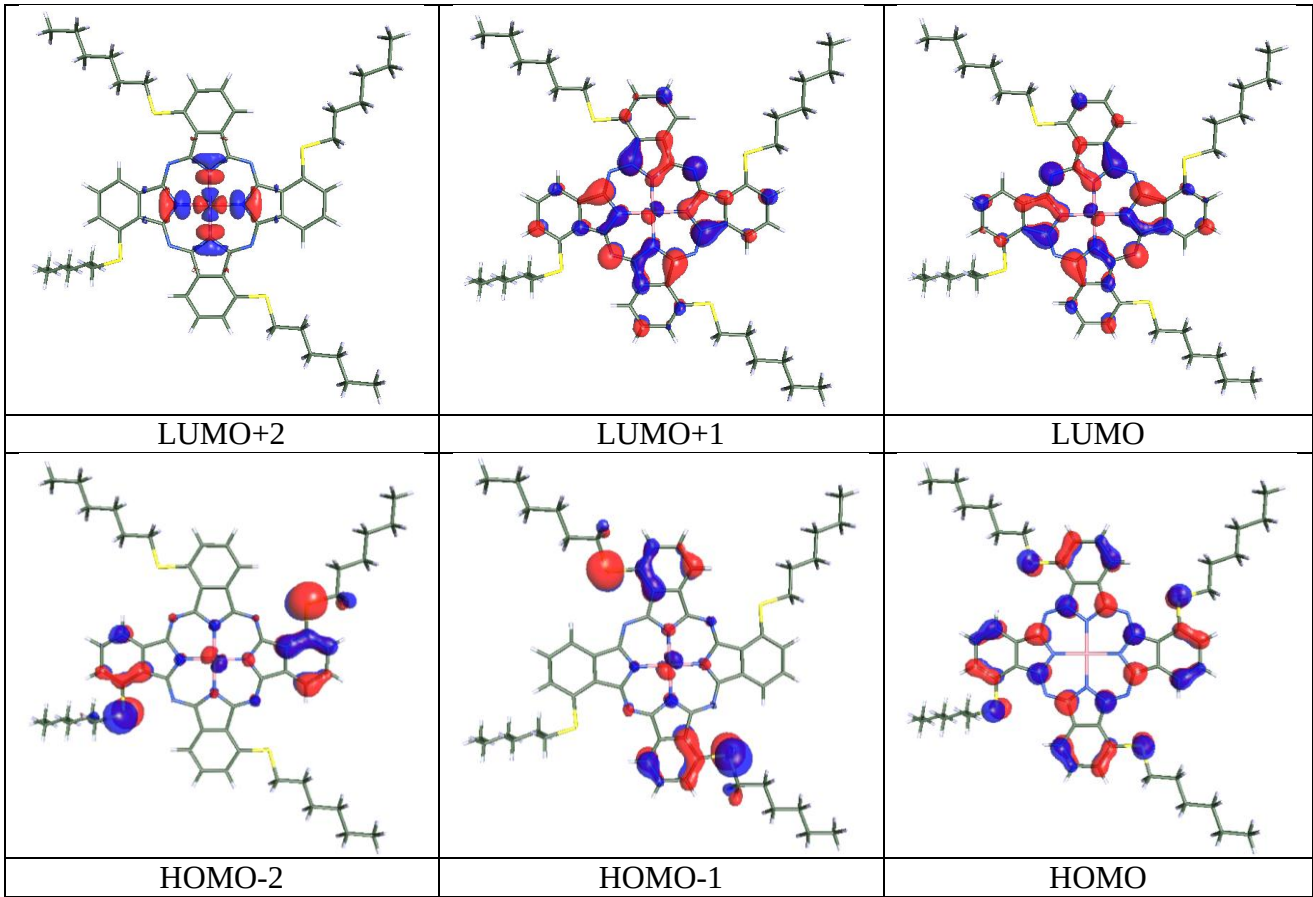
Hal	Konfigürasyon	ΔE (eV - nm)	f
1	$H \rightarrow L$ (68,5)	1,60 - 774	0,212
2	$H \rightarrow L_{+1}$ (68,5)	1,60 - 774	0,211
5	$H_{-1} \rightarrow L$ (89,7)	1,86 - 668	0,162
11	$H_{-4} \rightarrow L$ (76,2)	2,43 - 510	0,067
12	$H_{-4} \rightarrow L_{+1}$ (76,7)	2,43 - 510	0,067
41	$H_{-12} \rightarrow L_{+1}$ (37,3)	3,55 - 349	0,455
	$H_{-2} \rightarrow L_{+3}$ (20,3)		

11 no'lu ftalosiyenin 1-1,7 eV arasında bant aralığına ve yakın kızılötesi bölgede absorpsiyon bantlarına sahiptir. Olasılığı en yüksek olan geçişler (yüksek f değeri olanlar) Q bandında 774 nm ve B bandında 349 nm dalgaboylu geçişlerdir. Eşyoğunluk moleküler orbital grafiklerinde HOMO ve daha düşük enerjili dolu orbitallerin uç gruplara doğru; LUMO ve daha yüksek enerjili uyarılmış hal orbitallerin merkez etrafında lokalize olduğu görülmektedir. Farklı tip orbitaller arasında yük ayrımı ve orbitaller arası elektron hareketliliği gözlenebilmektedir.

6.1.2.3 12 no'lu ftalosiyenin bileşiğinin (CoPc) hesapsal sonuçları

12 no'lu ftalosiyenin bileşiğinin α ve β spin Gouterman orbitallerinin eşyoğunluk moleküler orbital grafikleri sırasıyla Şekil 6.5 ve Şekil 6.6'da, bu orbitallerin enerjileri ve bant aralığı enerji değeri sırasıyla Çizelge 6.9 ve Çizelge 6.10'da, bileşiğin hesaplanmış uyarılma enerjileri (ΔE), ana geçiş konfigürasyonu ve osilatör kuvveti (f) değerleri Çizelge 6.11'da verilmiştir.

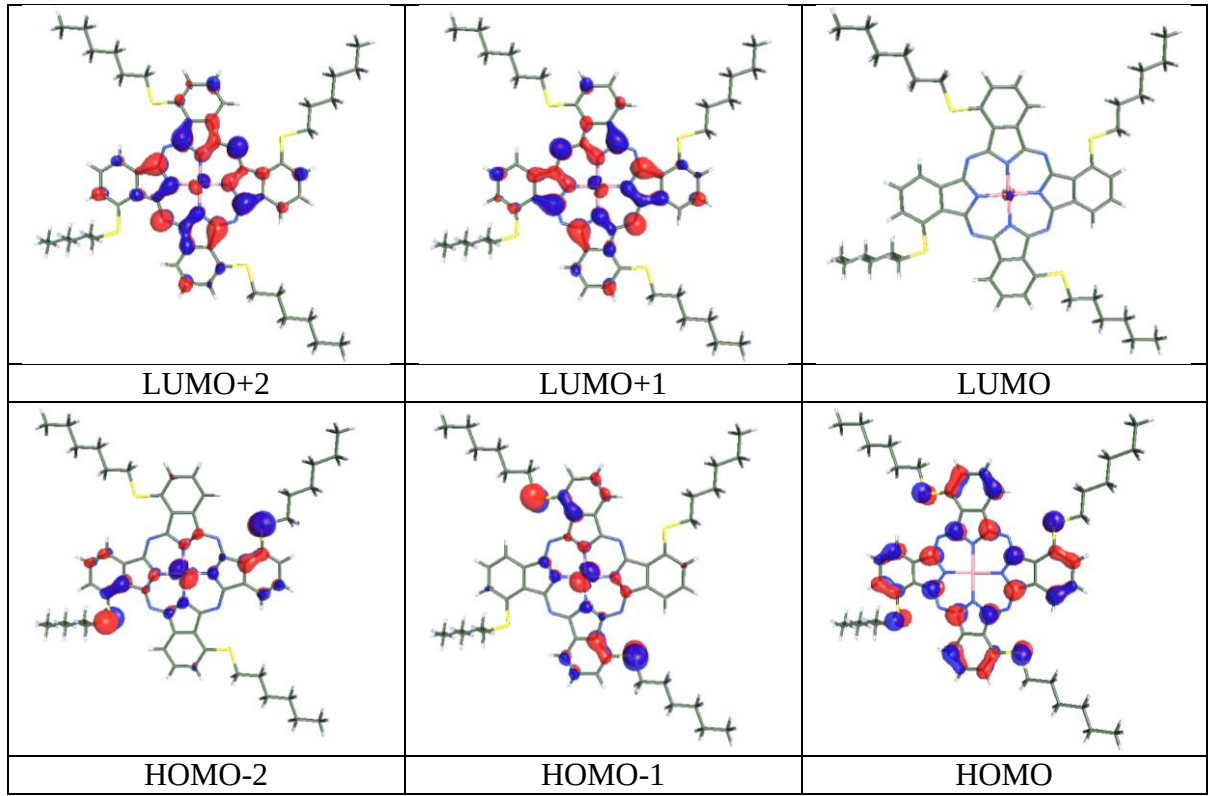
12 no'lu ftalosiyenin 1-1,7 eV arasında bant aralığına (Çizelge 6.9) ve yakın kızılötesi bölgede absorpsiyon bantlarına sahiptir. Olasılığı en yüksek olan geçişler (yüksek f değeri olanlar) Q bandında 754 nm ve B bandında 338 nm dalgaboylu geçişlerdir (Çizelge 6.11). Eşyoğunluk moleküler orbital grafiklerinde HOMO ve daha düşük enerjili dolu orbitallerin uç gruplara doğru; LUMO ve daha yüksek enerjili uyarılmış hal orbitallerin merkez etrafında lokalize olduğu görülmektedir. Farklı tip orbitaller arasında yük ayrımı ve orbitaller arası elektron hareketliliği gözlenebilmektedir (Şekil 6.5, Şekil 6.6).



Şekil 6.5 : 12 no'lu ftalosiyenin bileşiğinin α spin Gouterman orbitallerinin eşyoğunluk moleküler orbital grafikleri (eşyoğunluk değeri 0.03 au).

Çizelge 6.9 : 12 no'lu ftalosiyenin bileşiğinin α spin Gouterman orbitallerinin enerjileri ve bant aralığı enerji değeri.

Gouterman orbitalleri	Enerji (eV)
LUMO+2	-2,698
LUMO+1	-3,125
LUMO	-3,126
HOMO	-4,423
HOMO-1	-4,936
HOMO-2	-4,939
HOMO-LUMO aralığı	1,297 eV



Şekil 6.6 : 12 no'lu ftalosiyenin bileşiğinin β spin Gouterman orbitallerinin eşyoğunluk moleküler orbital grafikleri (eşyoğunluk değeri 0.03 au).

Çizelge 6.10 : 12 no'lu ftalosiyenin bileşiğinin β spin Gouterman orbitallerinin enerjileri ve bant aralığı enerji değeri.

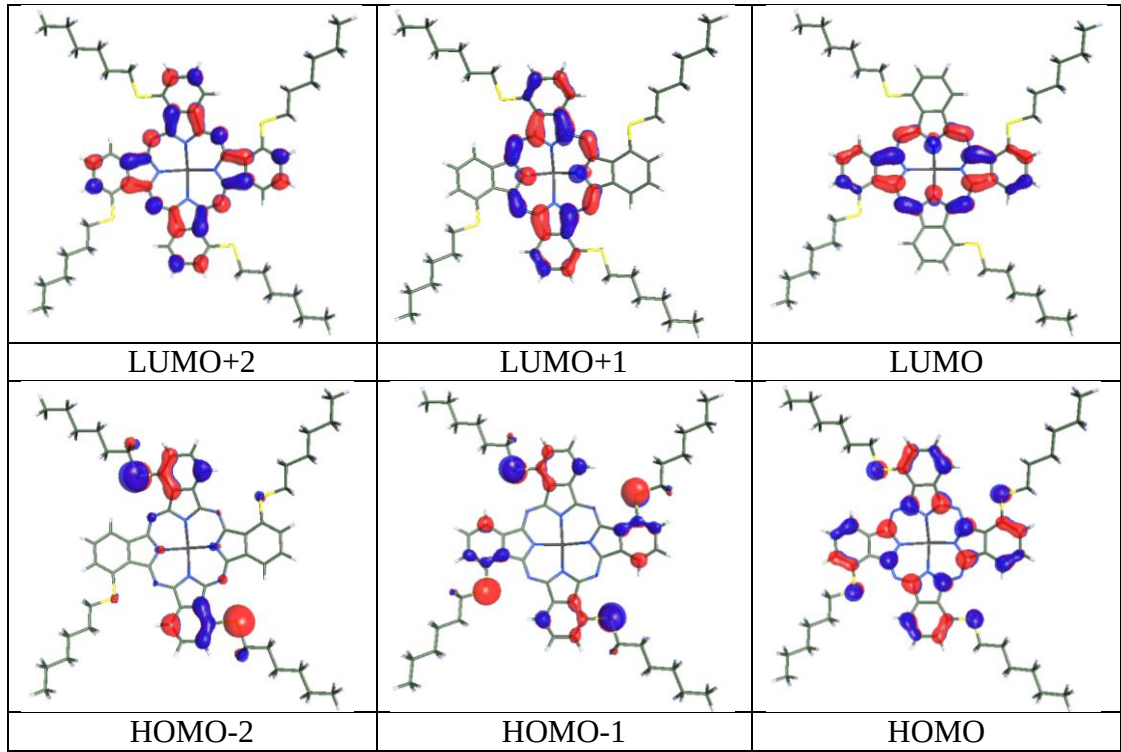
Gouterman orbitalleri	Enerji (eV)
LUMO+2	-3,099
LUMO+1	-3,101
LUMO	-4,147
HOMO	-4,433
HOMO-1	-4,788
HOMO-2	-4,796
HOMO-LUMO aralığı	0,286 eV

Çizelge 6.11 : 12 no'lu ftalosiyanin bileşiminin hesaplanmış uyarılma enerjileri ΔE (eV,nm), ana konfigürasyon (parantez içinde katkı yüzdesi) ve osilatör kuvveti (f).

Hal	Konfigürasyon	ΔE (eV - nm)	f
11	$H^{\beta} \rightarrow L^{\beta}_{+1}$ (43,3)	1,64 - 754	0,214
	$H^{\alpha} \rightarrow L^{\alpha}$ (37,6)		
12	$H^{\beta} \rightarrow L^{\beta}_{+2}$ (43,3)	1,64 - 753	0,212
	$H^{\alpha} \rightarrow L^{\alpha}_{+1}$ (37,6)		
23	$H^{\beta}_{-3} \rightarrow L^{\beta}_{+1}$ (39,2)	1,92 - 645	0,092
	$H^{\alpha}_{-3} \rightarrow L^{\alpha}$ (24,0)		
24	$H^{\beta}_{-3} \rightarrow L^{\beta}_{+2}$ (32,9)	1,92 - 645	0,095
	$H^{\alpha}_{-3} \rightarrow L^{\alpha}_{+1}$ (20,6)		
25	$H^{\beta}_{-8} \rightarrow L^{\beta}$ (60,2)	1,92 - 644	0,049
	$H^{\alpha}_{-4} \rightarrow L^{\alpha}_{+1}$ (18,1)		
55	$H^{\beta}_{-7} \rightarrow L^{\beta}_{+1}$ (49,4)	2,49 - 497	0,063
	$H^{\alpha}_{-6} \rightarrow L^{\alpha}$ (28,3)		
56	$H^{\beta}_{-7} \rightarrow L^{\beta}_{+2}$ (49,5)	2,49 - 496	0,064
	$H^{\alpha}_{-6} \rightarrow L^{\alpha}_{+1}$ (28,3)		
99	$H^{\beta}_{-15} \rightarrow L^{\beta}_{+1}$ (39,9)	3,67 - 338	0,435
	$H^{\alpha}_{-6} \rightarrow L^{\alpha}_{+1}$ (29,6)		

6.1.2.4 13 no'lu ftalosiyanin bileşiminin (PbPc) hesapsal sonuçları

13 no'lu ftalosiyanin bileşiminin Gouterman orbitallerinin eşyoğunluk moleküler orbital grafikleri Şekil 6.7'de, bu orbitallerin enerjileri ve bant aralığı enerji değeri Çizelge 6.12'de, bileşimin hesaplanmış uyarılma enerjileri (ΔE), ana geçiş konfigürasyonu ve osilatör kuvveti (f) değerleri Çizelge 6.13'de verilmiştir.



Şekil 6.7 : 13 no'lu ftalosiyanin bileşiğinin Gouterman orbitallerinin eşyoğunluk moleküler orbital grafikleri (eşyoğunluk değeri 0.03 au).

Çizelge 6.12 : 13 no'lu ftalosiyanin bileşiğinin Gouterman orbitallerinin enerjileri ve bant aralığı enerji değeri.

Gouterman orbitalleri	Enerji (eV)
LUMO+2	-1,84
LUMO+1	-3,23
LUMO	-3,23
HOMO	-4,42
HOMO-1	-4,97
HOMO-2	-5,02
HOMO-LUMO aralığı	1,188 eV

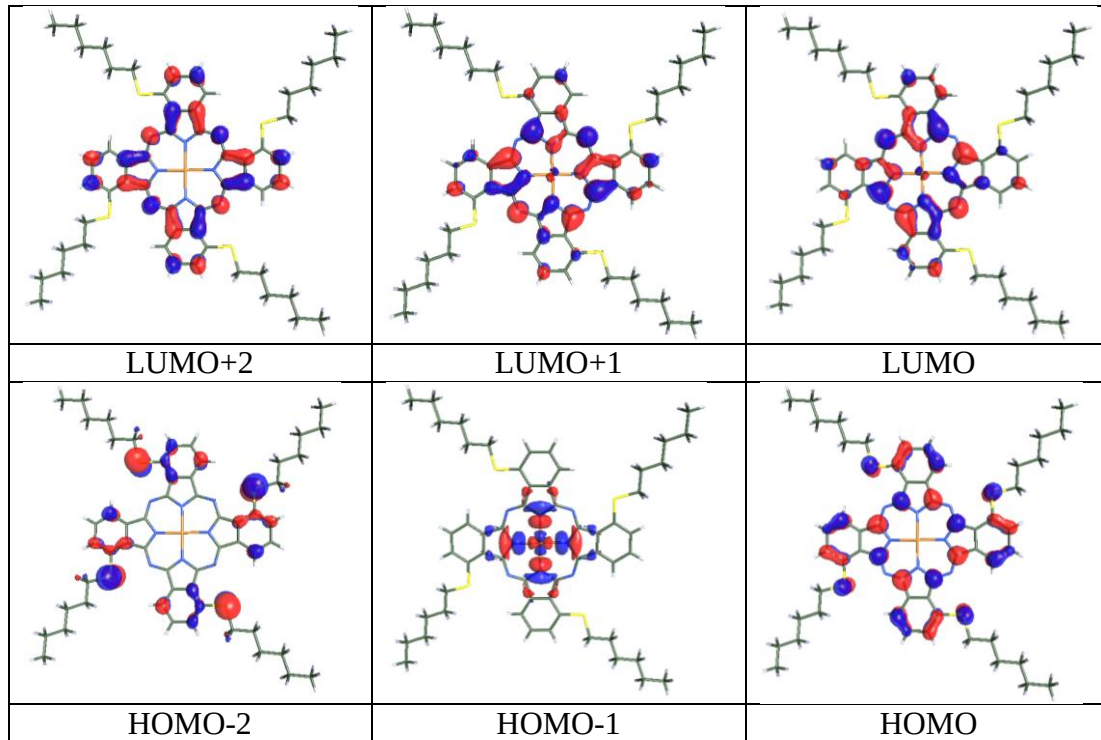
13 no'lu ftalosiyanin 1-1,7 eV arasında bant aralığına ve yakın kızılötesi bölgede absorpsiyon bantlarına sahiptir. Olasılığı en yüksek olan geçişler (yüksek f değeri olanlar) Q bandında 806 nm ve B bandında 392 nm dalgaboylu geçişlerdir (Çizelge 6.13). Eşyoğunluk moleküler orbital grafiklerinde HOMO ve daha düşük enerjili dolu orbitallerin uç gruplara doğru; LUMO ve daha yüksek enerjili uyarılmış hal orbitallerin merkez etrafında lokalize olduğu görülmektedir. Farklı tip orbitaller arasında yük ayrımı ve orbitaller arası elektron hareketliliği gözlenebilmektedir.

Çizelge 6.13 : 13 no'lu ftalosiyenin bileşiğinin hesaplanmış uyarılma enerjileri ΔE (eV,nm), ana konfigürasyon (parantez içinde katkı yüzdesi) ve osilatör kuvveti (f).

Hal	Konfigürasyon	ΔE (eV - nm)	f
1	$H \rightarrow L$ (86,3)	1,54 - 807	0,210
2	$H \rightarrow L_{+1}$ (86,3)	1,54 - 806	0,211
5	$H_{-1} \rightarrow L$ (93,3)	1,82 - 681	0,122
6	$H_{-1} \rightarrow L_{+1}$ (83)	1,82 - 681	0,122
29	$H_{-12} \rightarrow L$ (52,9)	3,16 - 392	0,374

6.1.2.5 14 no'lu ftalosiyenin bileşiğinin (CuPc) hesapsal sonuçları

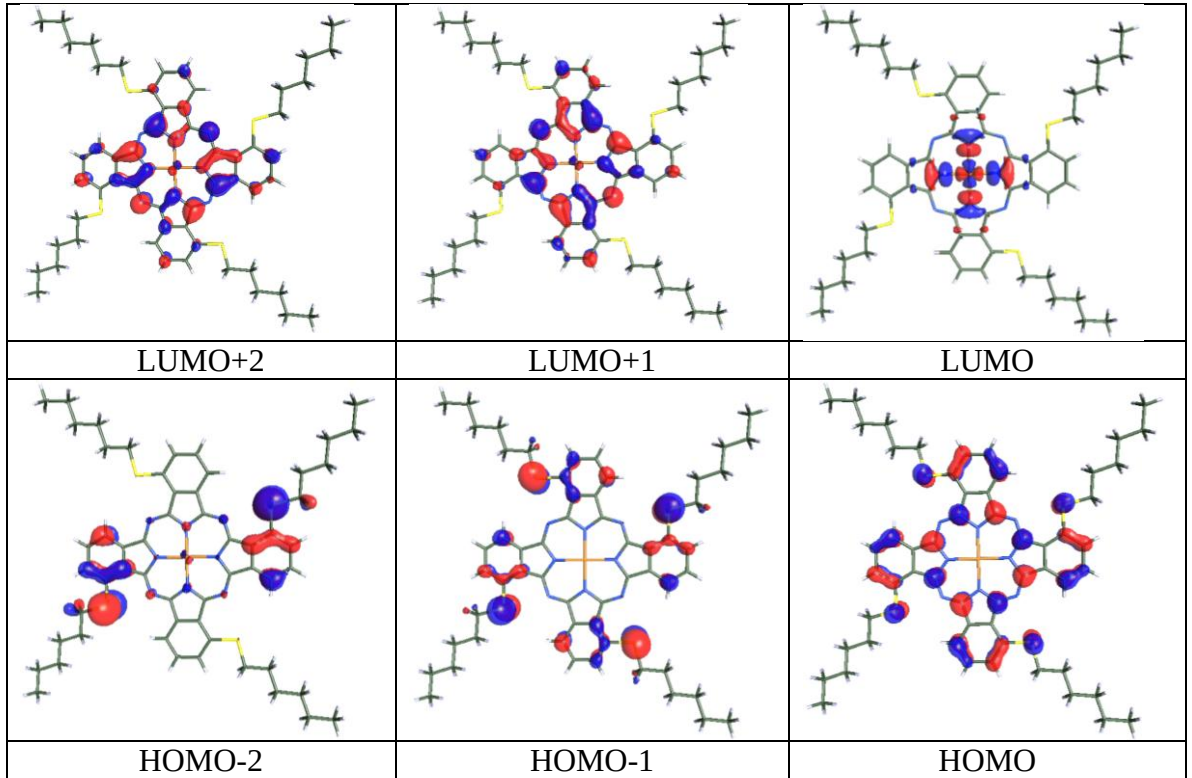
14 no'lu ftalosiyenin bileşiğinin α ve β spin Gouterman orbitallerinin eşyoğunluk moleküler orbital grafikleri sırasıyla Şekil 6.8 ve Şekil 6.9'da, bu orbitallerin enerjileri ve bant aralığı enerji değeri sırasıyla Çizelge 6.14 ve Çizelge 6.15'da, bileşiğin hesaplanmış uyarılma enerjileri (ΔE), ana geçiş konfigürasyonu ve osilatör kuvveti (f) değerleri Çizelge 6.16'da verilmiştir.



Şekil 6.8 : 14 no'lu ftalosiyenin bileşiğinin α spin Gouterman orbitallerinin eşyoğunluk moleküler orbital grafikleri (eşyoğunluk değeri 0.03 au).

Çizelge 6.14 : **14** no'lu ftalosiyenin bileşiğinin α spin Gouterman orbitallerinin enerjileri ve bant aralığı enerji değeri.

Gouterman orbitalleri	Enerji (eV)
LUMO+2	-1,87
LUMO+1	-3,22
LUMO	-3,22
HOMO	-4,47
HOMO-1	-4,66
HOMO-2	-5,02
HOMO-LUMO aralığı	1,25 eV



Şekil 6.9 : **14** no'lu ftalosiyenin bileşiğinin β spin Gouterman orbitallerinin eşyoğunluk moleküler orbital grafikleri (eşyoğunluk değeri 0.03 au).

14 no'lu ftalosiyenin 1-1,7 eV arasında bant aralığına ve yakın kızılötesi bölgede absorpsiyon bantlarına sahiptir. Olasılığı en yüksek olan geçişler (yüksek f değeri olanlar) Q bandında 767 nm ve B bandında 392 nm dalgaboylu geçişlerdir (Çizelge 6.16). Eşyoğunluk moleküler orbital grafiklerinde HOMO ve daha düşük enerjili dolu orbitallerin uç gruplara doğru; LUMO ve daha yüksek enerjili uyarılmış hal orbitallerin merkez etrafında lokalize olduğu görülmektedir. Farklı tip orbitaller arasında yük ayrımı ve orbitaller arası elektron hareketliliği gözlenebilmektedir.

Çizelge 6.15 : 14 no'lu ftalosiyenin bileşiminin β spin Gouterman orbitallerinin enerjileri ve bant aralığı enerji değeri.

Gouterman orbitalleri	Enerji (eV)
LUMO+2	-3,20
LUMO+1	-3,20
LUMO	-3,58
HOMO	-4,48
HOMO-1	-5,02
HOMO-2	-5,05
HOMO-LUMO aralığı	0,9 eV

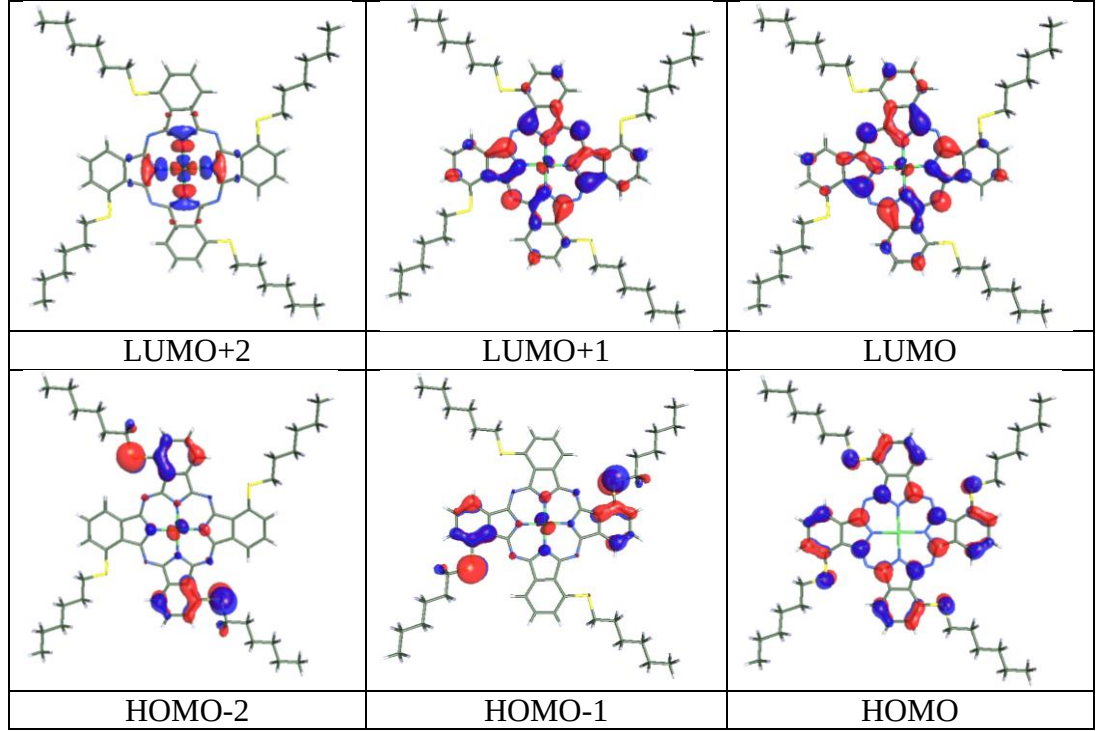
Çizelge 6.16 : 14 no'lu ftalosiyenin bileşiminin hesaplanmış uyarılma enerjileri ΔE (eV,nm), ana konfigürasyon (parantez içinde katkı yüzdesi) ve osilatör kuvveti (f).

Hal	Konfigürasyon	ΔE (eV - nm)	f
9	$H^\beta \rightarrow L_{+1}^\beta$ (43,5)	1,62 - 767	0,229
	$H^\alpha \rightarrow L^\alpha$ (40)		
10	$H^\beta \rightarrow L_{+2}^\beta$ (43,5)	1,62 - 766	0,228
	$H^\alpha \rightarrow L_{+1}^\alpha$ (40)		
20	$H_{-1}^\beta \rightarrow L_{+1}^\beta$ (49,9)	1,89 - 655	0,142
	$H_{-2}^\alpha \rightarrow L^\alpha$ (37)		
21	$H_{-1}^\beta \rightarrow L_{+2}^\beta$ (49,9)	1,89 - 655	0,141
	$H_{-2}^\alpha \rightarrow L_{+1}^\alpha$ (37)		
79	$H_{-12}^\beta \rightarrow L_{+2}^\beta$ (25)	3,16 - 392	0,137
	$H_{-13}^\alpha \rightarrow L_{+1}^\alpha$ (23,1)		
	$H_{-10}^\alpha \rightarrow L_{+1}^\alpha$ (21,3)		

6.1.2.6 15 no'lu ftalosiyenin bileşiminin (NiPc) hesapsal sonuçları

15 no'lu ftalosiyenin bileşiminin Gouterman orbitallerinin eşyoğunluk moleküler orbital grafikleri Şekil 6.10'de, bu orbitallerin enerjileri ve bant aralığı enerji değeri

Çizelge 6.17’de, bileşiğin hesaplanmış uyarılma enerjileri (ΔE), ana geçiş konfigürasyonu ve osilatör kuvveti (f) değerleri Çizelge 6.18’de verilmiştir.



Şekil 6.10 : 15 no’lu ftalosiyanin bileşiğinin Gouterman orbitallerinin eşyoğunluk moleküler orbital grafikleri (eşyoğunluk değeri 0.03 au).

Çizelge 6.17 : 15 no’lu ftalosiyanin bileşiğinin Gouterman orbitallerinin enerjileri ve bant aralığı enerji değeri.

Gouterman orbitalleri	Enerji (eV)
LUMO+2	-3,16
LUMO+1	-3,17
LUMO	-3,17
HOMO	-4,47
HOMO-1	-5,00
HOMO-2	-5,01
HOMO-LUMO aralığı	1,299 eV

15 no’lu ftalosiyanin 1-1,7 eV arasında bant aralığına ve yakın kızılötesi bölgede absorpsiyon bantlarına sahiptir. Olasılığı en yüksek olan geçişler (yüksek f değeri olanlar) Q bandında 755 nm ve B bandında 332 nm dalgaboylu geçişlerdir (Çizelge 6.18). Eşyoğunluk moleküler orbital grafiklerinde HOMO ve daha düşük enerjili dolu orbitallerin uç gruplara doğru; LUMO ve daha yüksek enerjili uyarılmış hal

orbitallerin merkez etrafında lokalize olduğu görülmektedir. Farklı tip orbitaller arasında yük ayrımı ve orbitaller arası elektron hareketliliği gözlenebilmektedir.

Çizelge 6.18 : 15 no'lu ftalosiyanin bileşiğinin hesaplanmış uyarılma enerjileri ΔE (eV,nm), ana konfigürasyon (parantez içinde katkı yüzdesi) ve osilatör kuvveti (f).

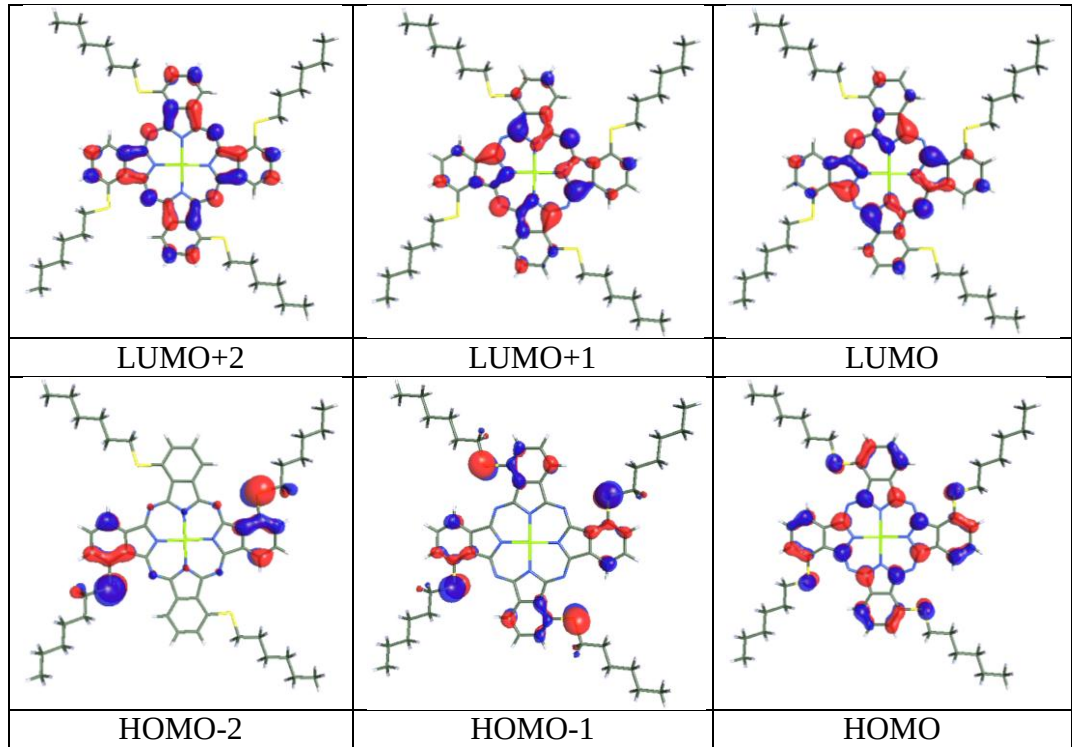
Hal	Konfigürasyon	ΔE (eV - nm)	f
2	$H \rightarrow L$ (79)	1,64 - 755	0,229
3	$H \rightarrow L_{+1}$ (78,8)	1,64 - 755	0,229
10	$H_{-3} \rightarrow L$ (93,5)	1,93 - 642	0,124
11	$H_{-3} \rightarrow L_{+1}$ (93,6)	1,93 - 642	0,123
77	$H_{-5} \rightarrow L_{+4}$ (35,5)	3,73 - 332	0,456
$H_{-13} \rightarrow L_{+1}$ (10,4)			

6.1.2.7 16 no'lu ftalosiyanin bileşiğinin (MgPc) hesapsal sonuçları

16 no'lu ftalosiyanin bileşiğinin Gouterman orbitallerinin eşyoğunluk moleküler orbital grafikleri Şekil 6.11'de, bu orbitallerin enerjileri ve bant aralığı enerji değeri Çizelge 6.19'de, bileşiğin hesaplanmış uyarılma enerjileri (ΔE), ana geçiş konfigürasyonu ve osilatör kuvveti (f) değerleri Çizelge 6.20'de verilmiştir.

Çizelge 6.19 : 16 no'lu ftalosiyanin bileşiğinin Gouterman orbitallerinin enerjileri ve bant aralığı enerji değeri.

Gouterman orbitalleri	Enerji (eV)
LUMO+2	-1,87
LUMO+1	-3,23
LUMO	-3,23
HOMO	-4,45
HOMO-1	-4,99
HOMO-2	-5,04
HOMO-LUMO aralığı	1,222 eV



Şekil 6.11 : 16 no'lu ftalosiyanin bileşiğinin Gouterman orbitallerinin eşyoğunluk moleküler orbital grafikleri (eşyoğunluk değeri 0.03 au).

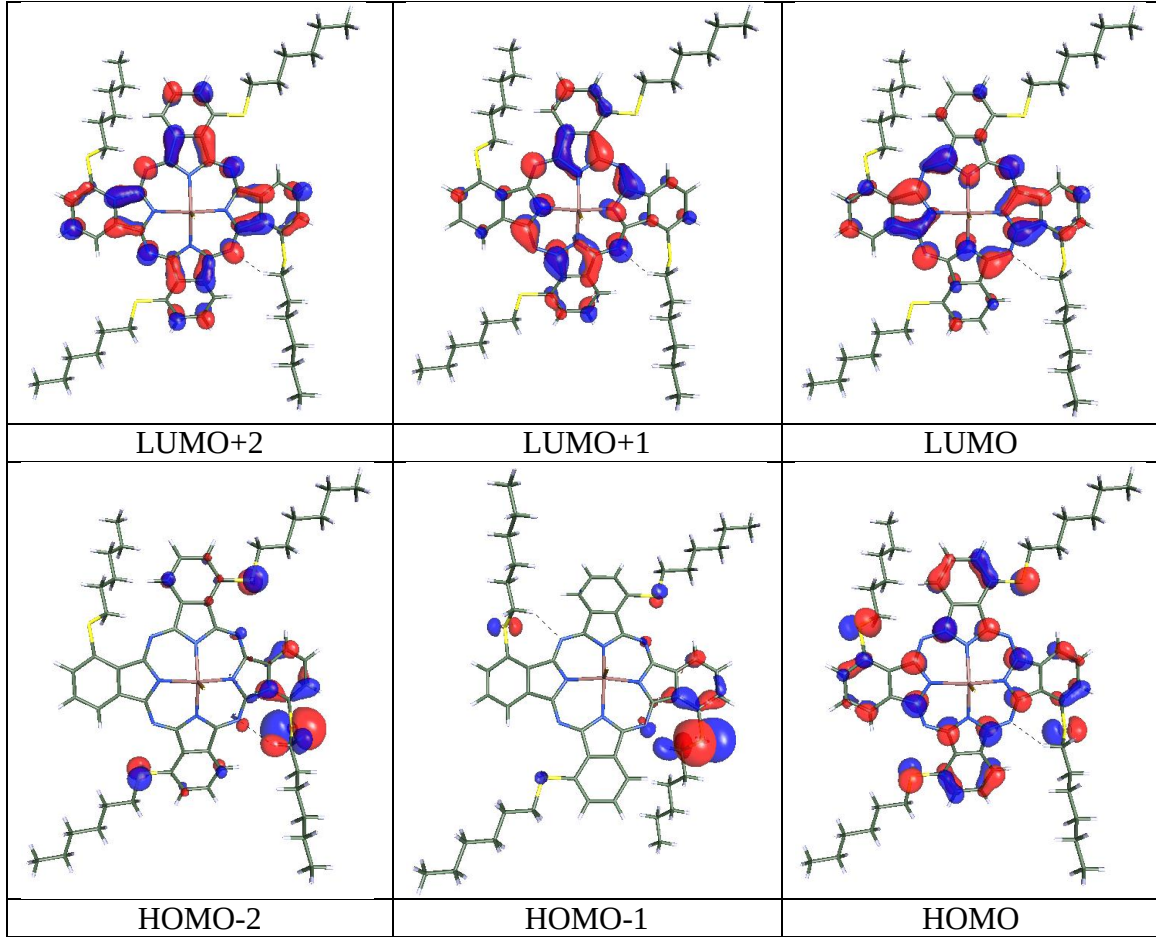
Çizelge 6.20 : 16 no'lu ftalosiyanin bileşiğinin hesaplanmış uyarılma enerjileri ΔE (eV,nm), ana konfigürasyon (parantez içinde katkı yüzdesi) ve osilatör kuvveti (f).

Hal	Konfigürasyon	ΔE (eV - nm)	f
1	$H \rightarrow L$ (60,3)	1,59 - 782	0,232
2	$H \rightarrow L_{+1}$ (60,2)	1,59 - 782	0,231
6	$H_{-1} \rightarrow L_{+1}$ (76,3)	1,85 - 670	0,152
34	$H_{-11} \rightarrow L_{+1}$ (53,9)	3,43 - 361	0,573

16 no'lu ftalosiyanin 1-1,7 eV arasında bant aralığına ve yakın kızılötesi bölgede absorpsiyon bantlarına sahiptir. Olasılığı en yüksek olan geçişler (yüksek f değeri olanlar) Q bandında 782 nm ve B bandında 361 nm dalgaboylu geçişlerdir (Çizelge 6.20). Eşyoğunluk moleküler orbital grafiklerinde HOMO ve daha düşük enerjili dolu orbitallerin uç gruplara doğru; LUMO ve daha yüksek enerjili uyarılmış hal orbitallerin merkez etrafında lokalize olduğu görülmektedir. Farklı tip orbitaller arasında yük ayrımı ve orbitaller arası elektron hareketliliği gözlenebilmektedir.

6.1.2.8 17 no'lu ftalosiyanin bileşiminin (InPc) hesapsal sonuçları

17 no'lu ftalosiyanin bileşiminin Gouterman orbitallerinin eşyoğunluk moleküler orbital grafikleri Şekil 6.12'de, bu orbitallerin enerjileri ve bant aralığı enerji değeri Çizelge 6.21'de, bileşimin hesaplanmış uyarılma enerjileri (ΔE), ana geçiş konfigürasyonu ve osilatör kuvveti (f) değerleri Çizelge 6.22'de verilmiştir.



Şekil 6.12 : 17 no'lu ftalosiyanin bileşiminin Gouterman orbitallerinin eşyoğunluk moleküler orbital grafikleri (eşyoğunluk değeri 0.03 au).

17 no'lu ftalosiyanin 1-1,7 eV arasında bant aralığına (Çizelge 6.21) ve yakın kızılötesi bölgede absorpsiyon bantlarına sahiptir. Olasılığı en yüksek olan geçişler (yüksek f değeri olanlar) Q bandında 782 nm ve B bandında 361 nm dalgaboylu geçişlerdir (Çizelge 6.22). Eşyoğunluk moleküler orbital grafiklerinde HOMO ve daha düşük enerjili dolu orbitallerin uç gruplara doğru; LUMO ve daha yüksek enerjili uyarılmış hal orbitallerin merkez etrafında lokalize olduğu görülmektedir. Farklı tip orbitaller arasında yük ayrımı ve orbitaller arası elektron hareketliliği gözlenebilmektedir.

Çizelge 6.21 : 17 no'lu ftalosiyanin bileşiğinin Gouterman orbitallerinin enerjileri ve bant aralığı enerji değeri.

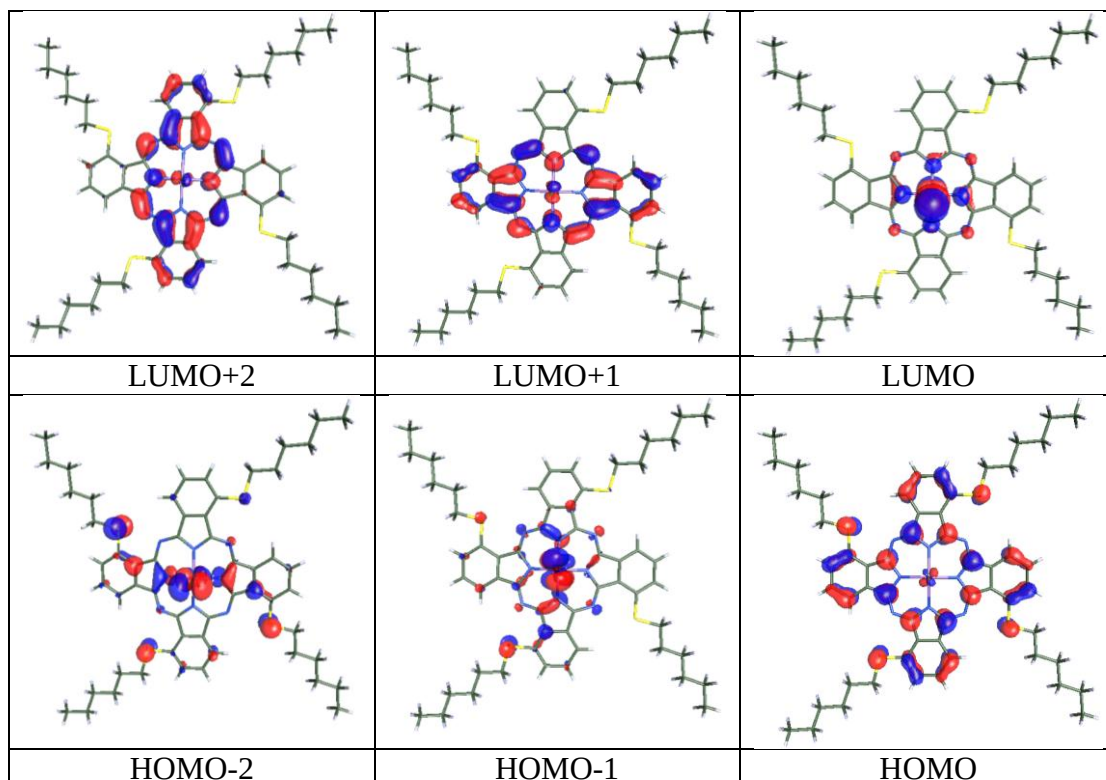
Gouterman orbitalleri	Enerji (eV)
LUMO+2	-2,22
LUMO+1	-3,61
LUMO	-3,64
HOMO	-4,80
HOMO-1	-5,14
HOMO-2	-5,18
HOMO-LUMO aralığı	1,167 eV

Çizelge 6.22 : 17 no'lu ftalosiyanin bileşiğinin hesaplanmış uyarılma enerjileri ΔE (eV,nm), ana konfigürasyon (parantez içinde katkı yüzdesi) ve osilatör kuvveti (f).

Hal	Konfigürasyon	ΔE (eV - nm)	f
2	$H \rightarrow L_{+1}$ (49)	1,49 - 832	0,280
6	$H \rightarrow L$ (33,8) $H_{-2} \rightarrow L_{+1}$ (51,1)	1,70 - 728	0,166
10	$H \rightarrow L_{+1}$ (18,6) $H_{-4} \rightarrow L_{+1}$ (49,9)	2,21 - 562	0,152
48	$H_{-4} \rightarrow L_{+2}$ (33,6) $H_{-7} \rightarrow L_{+1}$ (11,3)	3,37 - 368	0,443
	$H_{-16} \rightarrow L$ (7,6)		
	$H_{-12} \rightarrow L_{+1}$ (7,6)		

6.1.2.9 18 no'lu ftalosiyanin bileşiğinin (MnPc) hesapsal sonuçları

18 no'lu ftalosiyanin bileşiğinin α ve β spin Gouterman orbitallerinin eşyoğunluk moleküler orbital grafikleri sırasıyla Şekil 6.13 ve Şekil 6.14'da, bu orbitallerin enerjileri ve bant aralığı enerji değeri sırasıyla Çizelge 6.23 ve Çizelge 6.24'te, bileşiğin hesaplanmış uyarılma enerjileri (ΔE), ana geçiş konfigürasyonu ve osilatör kuvveti (f) değerleri Çizelge 6.25'te verilmiştir.



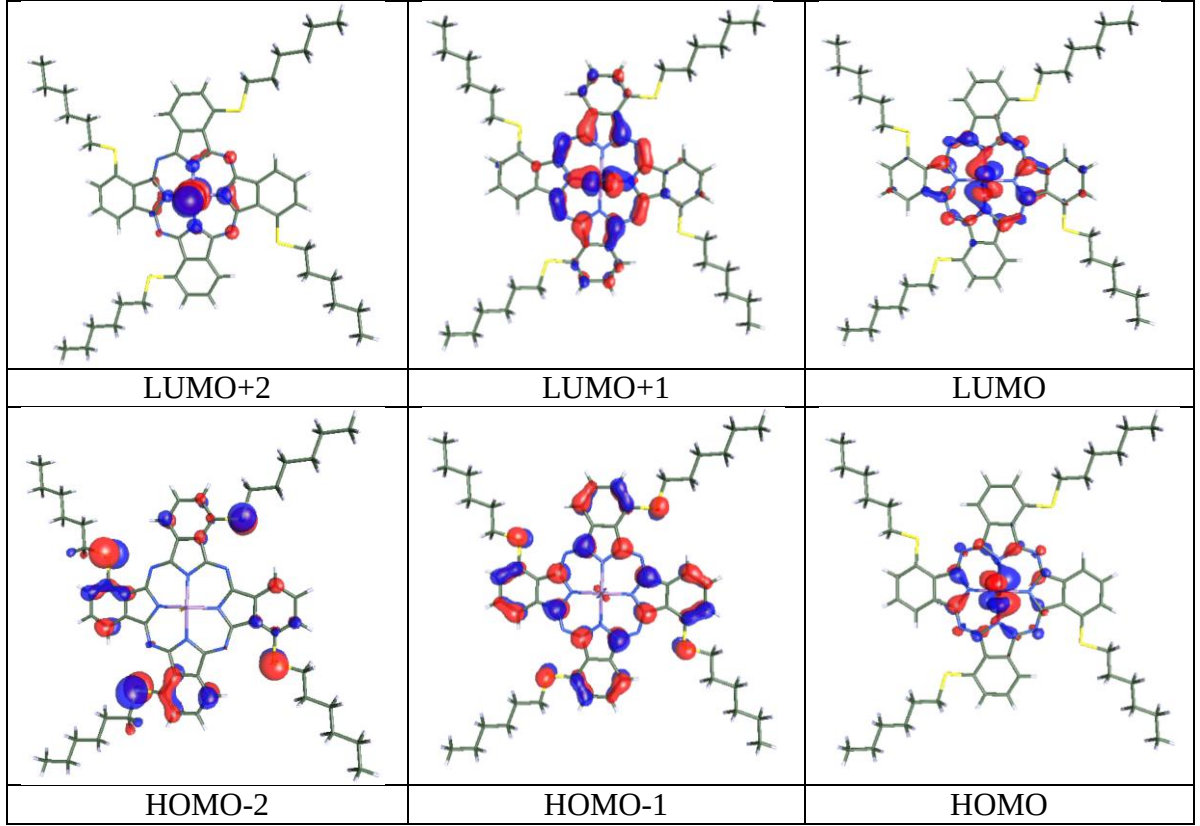
Şekil 6.13 : 18 no'lu ftalosiyenin bileşiğinin α -spin Gouterman orbitallerinin eşyoğunluk moleküler orbital grafikleri (eşyoğunluk değeri 0.03 au).

Çizelge 6.23 : 18 no'lu ftalosiyenin bileşiğinin α -spin Gouterman orbitallerinin enerjileri ve bant aralığı enerji değeri.

Gouterman orbitalleri	Enerji (eV)
LUMO+2	-3,24
LUMO+1	-3,25
LUMO	-3,77
HOMO	-4,52
HOMO-1	-4,83
HOMO-2	-4,98
HOMO-LUMO aralığı	0,75 eV

18 no'lu ftalosiyenin yakın kızılötesi bölgede absorpsiyon bantlarına sahiptir. Olasılığı en yüksek olan geçişler (yüksek f değeri olanlar) Q bandında 841 nm ve B bandında 414 nm dalgaboylu geçişlerdir (Çizelge 6.25). Eşyoğunluk moleküler orbital grafiklerinde HOMO ve daha düşük enerjili dolu orbitallerin uç gruplara doğru; LUMO ve daha yüksek enerjili uyarılmış hal orbitallerin merkez etrafında lokalize

olduğu görülmektedir. Farklı tip orbitaller arasında yük ayrımı ve orbitaller arası elektron hareketliliği gözlenebilmektedir.



Şekil 6.14 : 18 no'lu ftalosiyanın bileşiğinin β -spin Gouterman orbitallerinin eşyoğunluk moleküler orbital grafikleri (eşyoğunluk değeri 0.03 au).

Çizelge 6.24 : 18 no'lu ftalosiyanın bileşiğinin β -spin Gouterman orbitallerinin enerjileri ve bant aralığı enerji değeri.

Gouterman orbitalleri	Enerji (eV)
LUMO+2	-3,03
LUMO+1	-3,59
LUMO	-3,71
HOMO	-3,93
HOMO-1	-4,53
HOMO-2	-5,08
HOMO-LUMO aralığı	0,22 eV

Çizelge 6.25 : Çizelge : 18 no’lu ftalosiyenin bileşiğinin hesaplanmış uyarılma enerjileri ΔE (eV,nm), ana konfigürasyon (parantez içinde katkı yüzdesi) ve osilatör kuvveti (f).

Hal	Konfigürasyon	ΔE (eV - nm)	f
20	$H_{-2}^{\beta} \rightarrow L_{+1}^{\beta}$ (53,6)	1,51 – 841	0,09
26	$H_{-1}^{\beta} \rightarrow L_{+3}^{\beta}$ (60,7)	1,73 - 719	0,05
32	$H_{-3}^{\alpha} \rightarrow L_{+1}^{\alpha}$ (82,3)	1,86 - 668	0,06
33	$H_{-3}^{\alpha} \rightarrow L_{+2}^{\alpha}$ (58,4)	1,89 - 658	0,05
100	$H^{\alpha} \rightarrow L_{+5}^{\alpha}$ (24)	2,99 - 414	0,18
	$H_{-3}^{\alpha} \rightarrow L_{+3}^{\alpha}$ (23,2)		
	$H_{-1}^{\beta} \rightarrow L_{+9}^{\beta}$ (10,6)		

Çalışılan simetrik ftalosiyeninlerin en yüksek osilatör kuvvetli Q bantlarının hesaplanmış uyarılma enerjileri (ΔE), ilgili ana aktif MO’lar ve katkıları (%), osilatör kuvvetleri (f), öncü (frontier) moleküler orbital enerji seviyeleri (E_{HOMO} , E_{LUMO}), bant aralığı (Δ), açık-devre gerilimi (V_{OC}) ve enerjetik itici kuvveti (ΔE_{L-L}) Çizelge 6.26’da verilmiştir. ΔE_{L-L} değeri hesaplanırken hücredeki akseptör kısmın PCBM olduğu varsayılmıştır. Açık-kabuk Pc’ler (CoPc, CuPc ve MnPc) için bir alfa elektronlar ve bir beta elektronlar için olmak üzere iki set öncü orbital verilmiştir. Bu bileşikler için bant aralığı hesaplanırken daha yüksek olan HOMO ve daha düşük olan LUMO seviyeleri; eV_{OC} ve ΔE_{L-L} değerleri hesaplanırken PCBM’ninkilere daha yakın yüksek olanlar dikkate alınmıştır. PCBM’nin E_{HOMO} ve E_{LUMO} değerleri sırasıyla -5,41 ve -3,94 eV olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 6.26, simetrik Pc’lerin küçük bant aralıklarının ($< 1,3$ eV), NIR bölgede kıızıla kayan absorpsiyon bantlarının (>754 nm) ve derin HOMO enerji düzeylerinin ($<-4,42$ eV) olduğunu göstermektedir ki bu ilgili Pc’leri OSC’ler için her akseptör kısım ile uyumlu olabilecek elverişli donör malzeme adayı kılmaktadır. 841 nm ile en çok kıızıla kayan hesaplanmış absorpsiyon bandına sahip MnPc bileşiğini InPc, PbPc, MgPc, ZnPc, H₂Pc, CuPc, NiPc ve CoPc bileşikleri azalan sıra ile izlemektedir. MnPc en yüksek absorpsiyon bant değeri göstermesine ragmen etkin yük ayrımı için en az 0,3 olması gereken ΔE_{L-L} değeri 0,17 eV olarak hesaplanmıştır. Diğer tüm Pc’ler en az 0,3 eV ΔE_{L-L} değerini sağlamıştır. Üstelik, tüm Pc’lerin LUMO seviyeleri -3,92’den

yüksek bulunmuştur ki bu da yüksek verimli donör-PCBM güneş hücreleri için belirtilen bir parametredir. InPc en derin HOMO enerji seviyesine sahip olan dolayısıyla 0,56 ile en yüksek hesaplanmış eV_{oc} değerini sağlayan bileşiktir. InPc'yi MnPc, CuPc, NiPc, MgPc/H₂Pc, ZnPc, CoPc ve PbPc azalan eV_{oc} değerleri ile izlemektedir.

Çizelge 6.26 : Pc'lerin hesaplanmış uyarılma enerjileri (ΔE), ana aktif MO'lar ve katkıları (%), osilatör kuvvetleri (f), öncü (frontier) moleküler orbital enerji seviyeleri (E_{HOMO} , E_{LUMO}), bant aralığı (Δ), açık-devre gerilimi (V_{OC}) ve enerjetik itici kuvveti (ΔE_{L-L}).

Pc'ler	ΔE (nm)	Ana aktif MO'lar (%)	f	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	Δ (eV)	eV_{oc} (eV)	ΔE_{L-L} (eV)
H ₂ Pc (5)	773	$H \rightarrow L$ (73)	0,305	-4,45	-3,25	1,20	0,21	0,69
ZnPc (6)	774	$H \rightarrow L$ (68,5)	0,212	-4,44	-3,18	1,26	0,20	0,76
CoPc (7)	754	$H(\beta) \rightarrow L_{+2}(\beta)$ (43,3)	0,214	-4,42 (α)	-3,13 (α)	0,27	0,19	0,81
		$H(\alpha) \rightarrow L_{+1}(\alpha)$ (37,6)		-4,43 (β)	-4,15 (β)			
PbPc (8)	806	$H \rightarrow L_{+1}$ (86,3)	0,211	-4,42	-3,23	1,19	0,18	0,71
CuPc (9)	767	$H(\beta) \rightarrow L_{+1}(\beta)$ (43,5)	0,229	-4,47 (α)	-3,22 (α)	0,89	0,24	0,36
		$H(\alpha) \rightarrow L(\alpha)$ (40)		-4,48 (β)	-3,58 (β)			
NiPc (10)	755	$H \rightarrow L$ (79)	0,229	-4,47	-3,17	1,30	0,23	0,77
MgPc (11)	782	$H \rightarrow L$ (60,3)	0,232	-4,45	-3,23	1,22	0,21	0,71
InPc (12)	832	$H \rightarrow L_{+1}$ (49)	0,280	-4,80	-3,64	1,16	0,56	0,30
MnPc (13)	841	$H_{-2}(\beta) \rightarrow L_{+1}(\beta)$ (53,6)	0,09	-4,52 (α)	-3,77 (α)	0,16	0,28	0,17
				-3,93 (β)	-3,71 (β)			

Tüm bu sonuçlar göz önüne alınarak Pc'lerin ideal BHJ OSC malzemeleri olabileceğine karar verilmiş ve bileşikler sentezlenmiştir. MnPc'nin PCBM ile etkin yük ayrımını sağlayamayacağı tahmin edilse de hesaplanmış yüksek absorpsiyon bant değerine bakılarak diğer farklı akseptör malzemeler ile ideal bir donör malzeme olabilir.

6.2 Deneyisel Sonuçlar

3'ün FT-IR spektrumunda; $C\equiv N$, $Ar-S-C$, aromatik $C-H$ ve alifatik $-CH_2$ ve $-CH_3$ grupları karakteristik titreşimleri sırasıyla 2233, 1155, 3069 ve 2956-2856 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. ^1H NMR spektrumunda; aromatik protonlar 7,61'de triplet, 7,60 – 7,58'de multiplet ve 7,55'te dublet, $S-CH_2$ protonları 3,06'da triplet, $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ protonları 1,72 ve 1,48'de kuartet, 1,34 – 1,30'da multiplet, $-CH_3$ protonları 0,91 ppm'de triplet olarak belirlemiştir. ^{13}C NMR spektrumunda; alifatik $-CH_3$ karbon (13,96 ppm), alifatik $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ karbonlar (sırasıyla 31,21, 28,41, 28,39, 22,44 ppm), $-S-CH_2-$ karbon (33,15 ppm), nitril karbonları (115,29 ve 114,81 ppm), aromatik karbonlar (132,55 -117,30 ppm) ve $Ar-C-S$ karbon (146,03 ppm) için tipik kimyasal kaymalar görülmüştür. GC-MS spektrumu $m/z = 244,00$ 'da $[M]^+$ moleküler iyon piki göstererek önerilen yapıyı doğrulamıştır.

Asimetrik ftalosiyininlerin (**6**, **7**) IR spektrumlarında $C\equiv N$ bandının kaybolması başlangıç bileşiklerinin ftalosiyanine dönüştüğünü belirtir. **6**'nın FT-IR spektrumunda; aromatik CH , alifatik CH , $C=O$ ve $Ar-S-C$ grupları karakteristik titreşimleri sırasıyla 3050, 2956-2872, 1740 ve 1230-1120 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. ^1H NMR spektrumunda; aromatik protonlar 9,54-7,54, $O=C-CH-C=O$ protonu 5,04, $O-CH_2$ protonları 4,50, $S-CH_2$ protonları 3,65, 3,06 ve 2,82, $-CH_2-$ ve $-CH_3$ protonları 1,86-0,89 ppm'de belirlemiştir. ^{13}C NMR spektrumunda; aromatik karbonlar (124,87 ppm), $-O-CH_2-$ karbon (69,51 ppm), $O=C-CH-C=O$ karbon (53,41 ppm), alifatik $-CH_2-$ karbon (33,26-30,37 ppm) ve alifatik $-CH_3$ karbon (14,01 ppm) için tipik kimyasal kaymalar görülmüştür. GC-MS spektrumu $m/z = 1085,846$ 'da $[M]^+$ moleküler iyon piki göstererek önerilen yapıyı doğrulamıştır. **7**'nin FT-IR spektrumunda; aromatik CH , alifatik CH , $C=O$ ve $Ar-S-C$ grupları karakteristik titreşimleri sırasıyla 3028, 2956-2858, 1733 ve 1237-1070 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. ^1H NMR spektrumunda; aromatik protonlar 9,61-7,50, $O=C-CH-C=O$ protonu 5,02, $O-CH_2$ protonları 4,51, $S-CH_2$ protonları 3,68-3,04, $-CH_2-$ ve $-CH_3$ protonları 2,45-0,88 ppm'de belirlemiştir. ^{13}C NMR spektrumunda; $C=O$ karbon (170,50 ppm), $Ar-C-S$ karbon (153,64 ppm), aromatik karbonlar (143,19-121,61 ppm), $-O-CH_2-$ karbon (67,90 ppm), $O=C-CH-C=O$ karbon (57,97 ppm), alifatik $-CH_2-$ karbon (31,58-22,64 ppm) ve alifatik $-CH_3$ karbon (14,11 ppm) için tipik kimyasal kaymalar görülmüştür. GC-MS spektrumu $m/z = 1083,093$ 'te $[M]^+$ moleküler iyon piki göstererek önerilen yapıyı doğrulamıştır.

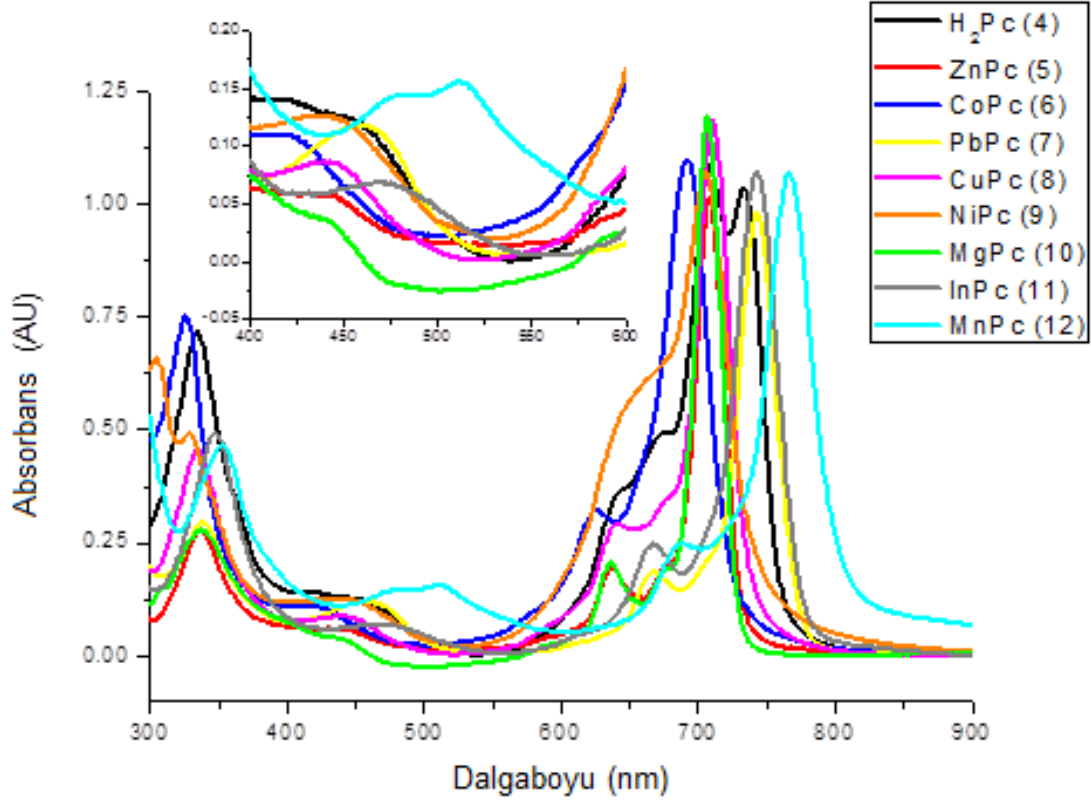
Simetrik ftalosiyeninlerin (**10-18**) IR spektrumlarında $C\equiv N$ bandının kaybolması ftalonitril bileşiğinin (**3**) siklotetramerizasyonunu belirtir. Komplekslerin (**10-18**) IR spektrumları **10**'un 3281 cm^{-1} 'deki iç çekirdek $-N-H$ gerilme bandı dışında çoğu pikte benzerdir. H_2Pc (**10**), $ZnPc$ (**11**), $PbPc$ (**13**), $NiPc$ (**15**), $MgPc$ (**16**) ve $InPc$ (**17**) türevleri ^1H NMR spektrumları neredeyse aynı ve ftalonitril bileşiğindeki (**3**) eş sinyallerden bir miktar daha geniş kimyasal kaymalar içerir. Metalsiz ftalosiyenin (**10**) iç çekirdek $-NH$ protonları $-2,53\text{ ppm}$ 'de gözlenmiştir.

H_2Pc (**10**), $ZnPc$ (**11**), $PbPc$ (**13**), $NiPc$ (**15**), $MgPc$ (**16**) ve $InPc$ (**17**) sentez kısmında verildiği üzere tipik ^{13}C NMR kaymaları göstermiştir. 3-hekziltiyo ftalonitril'in nitril karbonuyla ilgili $\sim 115\text{ ppm}$ 'deki pikin kaybolması, **10**, **11**, **13**, **15**, **16** ve **17** kompleksleri için 150 ppm civarındaki yeni pikle birlikte Pc oluşumunu doğrular. Ftalosiyeninlerin (**10-18**) kütle spektrumlarında moleküler iyon pikleri m/z oranları **10** için $980,365\text{ [M]}^+$, **11** için $1043,688\text{ [M]}^+$, **12** için $1037,231\text{ [M]}^+$, **13** için $1185,631\text{ [M]}^+$, **14** için $1041,631\text{ [M]}^+$, **15** için $1037,338\text{ [M]}^+$, **16** için $1002,944\text{ [M]}^+$, **17** için $1128,097\text{ [M]}^+$ ve **18** için $1068,368\text{ [M]}^+$ olarak gözlenmiştir.

10, **11** ve **14-17** nolu ftalosiyeninler için %27-57 aralığında tatmin edici verimler; **12**, **13** ve **18** nolu ftalosiyeninler için ise %15 civarında nispeten düşük verimler elde edilmiştir. Bu kompleksler hekziltiyo gruplarının non-periferal pozisyonlardaki tetra süstitüsyonu nedeniyle genel organik çözücülerde iyi çözünürlük sergilerler.

Tüm simetrik komplekslerin (**10-18**) THF'de elektronik absorpsiyon spektrumlarında metal atomun etkisi B ve Q bantları λ_{max} absorpsiyonlarında kayma olarak görülebilir. Metalli Pc'lerin (**11-18**) spektrumlarından farklı olarak, H_2Pc (**10**) $710, 735\text{ nm}$ civarında karakteristik Q-bant yarılmaları göstermiştir. $NiPc$ (**15**) 680 nm 'de, $CoPc$ (**12**) ve $CuPc$ (**14**) 692 nm 'de, $MgPc$ (**16**) ve $ZnPc$ (**11**) 708 nm civarında, $PbPc$ (**13**) ve $InPc$ (**17**) 743 nm civarında ve $MnPc$ (**18**) 767 nm 'de Q bandı göstermiştir. $MnPc$ (**18**) diğer metalli türevlerine (**11-17**) nazaran en çok batokromik kayma gösteren Q-bantı sergilemiştir (Şekil 6.15). Ayrıca, Cook ve arkadaşları non-periferal olarak oktahekziltiyo süstitüe kurşun, çinko, indiyum ve bakır ftalosiyeninlerin $450-600\text{ nm}$ bölgesinde zayıf, geniş bir absorpsiyon bandı sergilediğini anlatmıştır [129]. Bu çalışmada da Pb (**13**), In (**17**) ve Mn (**18**) ftalosiyenin türevleri için benzer absorpsiyon bandı gözlenirken; **10**, **11**, **12**, **14**, **15** ve **16** no'lu ftalosiyeninler için gözlenmemiştir (Şekil 6.16 (ek)). Bu durumun hekziltiyo gruplarının okta non-periferal süstitüsyonu nedeniyle olduğu söylenebilir. Pb , Mn ve In metal merkezine sahip ftalosiyeninlerde

bu zayıf bantların enerjileri metale duyarlıdır ve her iki non-periferel süstitüe okta- ve tetra-hekziltiyo süstitüe ftalosiyanin türevlerinde gözlemlenebilir. Metal merkezi çeşitliliğinin yanı sıra non-periferel pozisyonlardaki hekziltiyo gruplarının varlığı dokuz ftalosiyanin türevlerinin (10-18) renklerinde farklılığa yol açmıştır. Bu nedenle çözelti fazında kobalt, nikel ve bakır türevleri mavi, metalsiz, çinko ve magnezyum türevleri yeşil, kurşun ve indiyum türevleri zeytin yeşili ve mangan türevi kırmızımsı-kahverengidir.



Şekil 6.15 : Simetrik ftalosiyaninlerin (10-18) THF’de elektronik absorpsiyon spektrumları.

Deneyisel spektral veriler hesapsal verilerle iyi bir uyum göstermektedir. Hesaplanan dalga boyu değerleri spektral analiz sonucu bulunan değerlerden biraz daha yüksek olmasına rağmen, farklı metal merkezleri için benzer büyüklük sırası ve elektromanyetik spektrumun aynı bölgesinde önemli bantlar gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Akman, E., Akin, S., Karanfil, G., & Sönmezoğlu, S. (2013). Organik Güneş Pilleri. *Trakya University Journal of Engineering Sciences*, 14(1), 1-30.
- [2] Nazeeruddin, M. K., De Angelis, F., Fantacci, S., Selloni, A., Viscardi, G., Liska, P., ... & Grätzel, M. (2005). Combined experimental and DFT-TDDFT computational study of photoelectrochemical cell ruthenium sensitizers. *Journal of the American Chemical Society*, 127(48), 16835-16847.
- [3] Mathew, S., Yella, A., Gao, P., Humphry-Baker, R., Curchod, B. F., Ashari-Astani, N., ... & Grätzel, M. (2014). Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. *Nature chemistry*, 6(3), 242-247.
- [4] Yu, G., Gao, J., Hummelen, J. C., Wudl, F., & Heeger, A. J. (1995). Polymer photovoltaic cells: Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. *Science*, 270(5243), 1789.
- [5] Irwin, M. D., Buchholz, D. B., Hains, A. W., Chang, R. P., & Marks, T. J. (2008). p-Type semiconducting nickel oxide as an efficiency-enhancing anode interfacial layer in polymer bulk-heterojunction solar cells. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(8), 2783-2787.
- [6] Mihailetschi, V. D., Koster, L. J. A., Blom, P. W., Melzer, C., de Boer, B., van Duren, J. K., & Janssen, R. A. (2005). Compositional Dependence of the Performance of Poly (p-phenylene vinylene): Methanofullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 15(5), 795-801.
- [7] Scharber, M. C., Mühlbacher, D., Koppe, M., Denk, P., Waldauf, C., Heeger, A. J., & Brabec, C. J. (2006). Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells—Towards 10% energy-conversion efficiency. *Advanced materials*, 18(6), 789-794.
- [8] Ren, B. Y., Ou, C. J., Zhang, C., Chang, Y. Z., Yi, M. D., Liu, J. Q., ... & Wei, W. (2012). Diarylfluorene-modified fulleropyrrolidine acceptors to tune aggregate morphology for solution-processable polymer/fullerene bulk-heterojunction solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(16), 8881-8887.
- [9] Itoh, E., Maruyama, Y., & Fukuda, K. (2013). Photovoltaic properties of bulk-heterojunction organic solar cell with ultrathin titanium oxide nanosheet as electron selective layer. *Japanese Journal of Applied Physics*, 52(4S), 04CK05.

- [10] **Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W., & Dunlop, E. D.** (2015). Solar cell efficiency tables (Version 45). *Progress in photovoltaics: research and applications*, 23(1), 1-9.
- [11] **Li, G., Zhu, R., & Yang, Y.** (2012). Polymer solar cells. *Nature Photonics*, 6(3), 153-161.
- [12] **Thambidurai, M., Kim, J. Y., Song, J., Ko, Y., Muthukumarasamy, N., Velauthapillai, D., & Lee, C.** (2014). Nanocrystalline Ga-doped ZnO thin films for inverted polymer solar cells. *Solar Energy*, 106, 95-101.
- [13] **Geethu, R., Kartha, C. S., & Vijayakumar, K. P.** (2015). Improving the performance of ITO/ZnO/P3HT: PCBM/Ag solar cells by tuning the surface roughness of sprayed ZnO. *Solar Energy*, 120, 65-71.
- [14] **Cortina-Marrero, H. J., Nair, P. K., & Hu, H.** (2013). Conductive carbon paint as an anode buffer layer in inverted CdS/Poly (3-hexylthiophene) solar cells. *Solar Energy*, 98, 196-202.
- [15] **Ranganathan, K., Wamwangi, D., & Coville, N. J.** (2015). Plasmonic Ag nanoparticle interlayers for organic photovoltaic cells: An investigation of dielectric properties and light trapping. *Solar Energy*, 118, 256-266.
- [16] **Kaltenbrunner, M., White, M. S., Glowacki, E. D., Sekitani, T., Someya, T., Sariciftci, N. S., & Bauer, S.** (2012). Ultrathin and lightweight organic solar cells with high flexibility. *Nature communications*, 3, 770.
- [17] **Yang, J., Clark, N., Long, M., Xiong, J., Jones, D. J., Yang, B., & Zhou, C.** (2015). Solution stability of active materials for organic photovoltaics. *Solar Energy*, 113, 181-188.
- [18] **Choy, W. C., & Ho, W.** (2013). *Organic solar cells* (Vol. 2). London: Springer-Verlag.
- [19] **Sánchez-Díaz, A., Pacios, R., Muñecas, U., Torres, T., & Palomares, E.** (2011). Charge transfer reactions in near IR absorbing small molecule solution processed organic bulk-heterojunction solar. *Organic Electronics*, 12(2), 329-335.
- [20] **Abdullah, S. M., Ahmad, Z., Aziz, F., & Sulaiman, K.** (2012). Investigation of VOPcPhO as an acceptor material for bulk heterojunction solar cells. *Organic Electronics*, 13(11), 2532-2537.
- [21] **Kraus, M., Haug, S., Brütting, W., & Opitz, A.** (2011). Achievement of balanced electron and hole mobility in copper-phthalocyanine field-effect transistors by using a crystalline aliphatic passivation layer. *Organic Electronics*, 12(5), 731-735.
- [22] **Xu, H., Wada, T., Ohkita, H., Benten, H., & Ito, S.** (2013). Dye sensitization of polymer/fullerene solar cells incorporating bulky phthalocyanines. *Electrochimica Acta*, 100, 214-219.
- [23] **Campo, B. J., Duchateau, J., Ganivet, C. R., Ballesteros, B., Gilot, J., Wienk, M. M., ... & Janssen, R. A.** (2011). Broadening the absorption of conjugated polymers by “click” functionalization with phthalocyanines. *Dalton Transactions*, 40(15), 3979-3988.

- [24] **Jiang, J. (Ed.).** (2010). *Functional phthalocyanine molecular materials* (Vol. 135). Springer.
- [25] **Kadish, K. M., Smith, K. M., & Guillard, R.** (2010). *Handbook of Porphyrin Science: with Applications to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology and Medicine (Volumes 1-5).*. World Scientific: Singapore, 2014, 1-35.
- [26] **Keizer, S. P., Mack, J., Bench, B. A., Gorun, S. M., & Stillman, M. J.** (2003). Spectroscopy and electronic structure of electron deficient zinc phthalocyanines. *Journal of the American Chemical Society*, 125(23), 7067-7085.
- [27] **Mack, J., Asano, Y., Kobayashi, N., & Stillman, M. J.** (2005). Application of MCD spectroscopy and TD-DFT to a highly non-planar porphyrinoid ring system. New insights on red-shifted porphyrinoid spectral bands. *Journal of the American Chemical Society*, 127(50), 17697-17711.
- [28] **Nemykin, V. N., Hadt, R. G., Belosludov, R. V., Mizuseki, H., & Kawazoe, Y.** (2007). Influence of molecular geometry, exchange-correlation functional, and solvent effects in the modeling of vertical excitation energies in phthalocyanines using time-dependent density functional theory (TDDFT) and polarized continuum model TDDFT methods: can modern computational chemistry methods explain experimental controversies?. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(50), 12901-12913.
- [29] **Ricciardi, G., Rosa, A., & Baerends, E. J.** (2001). Ground and excited states of zinc phthalocyanine studied by density functional methods. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(21), 5242-5254.
- [30] **Zhang, Y., Zhang, X., Liu, Z., Bian, Y., & Jiang, J.** (2005). Structures and properties of 1, 8, 15, 22-tetrasubstituted phthalocyaninato-lead complexes: the substitutional effect study based on density functional theory calculations. *The Journal of Physical Chemistry A*, 109(28), 6363-6370.
- [31] **Yang, L., Guo, L., Chen, Q., Sun, H., Liu, J., Zhang, X., ... & Dai, S.** (2012). Theoretical design and screening of panchromatic phthalocyanine sensitizers derived from TT1 for dye-sensitized solar cells. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 34, 1-9.
- [32] **Zarate, X., Schott, E., Gomez, T., & Arratia-Pérez, R.** (2013). Theoretical study of sensitizer candidates for dye-sensitized solar cells: peripheral substituted dizinc pyrazinoporphyrazine-phthalocyanine complexes. *The Journal of Physical Chemistry A*, 117(2), 430-438.
- [33] **De Angelis, F., Fantacci, S., & Selloni, A.** (2008). Alignment of the dye's molecular levels with the TiO₂ band edges in dye-sensitized solar cells: a DFT-TDDFT study. *Nanotechnology*, 19(42), 424002.
- [34] **Stratmann, R. E., Scuseria, G. E., & Frisch, M. J.** (1998). An efficient implementation of time-dependent density-functional theory for the calculation of excitation energies of large molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 109(19), 8218-8224.

- [35] **Url-1** <<http://w3.gazi.edu.tr/~znseferoglu/research/dssc-tr.pdf>>
- [36] **Hara, K., Arakawa, H.** (2005). Chapter 15. Dye-Sensitized Solar Cells. In Luque A., Hegedus, S. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. John Wiley & Sons.
- [37] **Nazeeruddin, M. K., Humphry-Baker, R., Grätzel, M., & Murrer, B. A.** (1998). Efficient near IR sensitization of nanocrystalline TiO₂ films by ruthenium phthalocyanines. *Chemical Communications*, (6), 719-720.
- [38] **Yanagisawa, M., Korodi, F., Bergquist, J., Holmberg, A., Hagfeldt, A., Åkerman, B., & Sun, L.** (2004). Synthesis of phthalocyanines with two carboxylic acid groups and their utilization in solar cells based on nano-structured TiO₂. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 8(10), 1228-1235.
- [39] **Reddy P.Y., Giribabu L., Lyness C., Snaith H.J., Vijaykumar C., Chandrasekharam M., Lakshmikantam M., Yum J., Kalyanasundaram K., Gratzel M. ve Nazeeruddin M.K.** (2007). Efficient Sensitization of Nanocrystalline TiO₂ Films by a Near-IR-Absorbing Unsymmetrical Zinc Phthalocyanine. *Angewandte Chemie*, 119(3), 377-380.
- [40] **Giribabu L., Kumar C.V., Reddy V.G., Reddy P.Y., Rao C.S., Jang S., Yum J., Nazeeruddin M.K. ve Gratzel M.** (2007). Unsymmetrical alkoxy zinc phthalocyanine for sensitization of nanocrystalline TiO₂ films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(17), 1611-1617.
- [41] **Cid J., Yum J., Jang S., Nazeeruddin M.K., Martinez-Ferrero E., Palomares E., Ko J., Gratzel M. ve Torres T.** (2007). Molecular Cosensitization for Efficient Panchromatic Dye-Sensitized Solar Cells. *Angewandte Chemie*, 119(44), 8510-8514.
- [42] **Giribabu, L., Vijay Kumar, C., Raghavender, M., Somaiah, K., Yella Reddy, P., & Venkateswara Rao, P.** (2008). Durable unsymmetrical zinc phthalocyanine for near IR sensitization of nanocrystalline TiO₂ films with non-volatile redox electrolytes. In *Journal of Nano Research* (Vol. 2, pp. 39-48). Trans Tech Publications.
- [43] **Cid, J. J., García- Iglesias, M., Yum, J. H., Forneli, A., Albero, J., Martínez-Ferrero, E., ... & Torres, T.** (2009). Structure–Function Relationships in Unsymmetrical Zinc Phthalocyanines for Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemistry–A European Journal*, 15(20), 5130-5137.
- [44] **Mori, S., Nagata, M., Nakahata, Y., Yasuta, K., Goto, R., Kimura, M., & Taya, M.** (2010). Enhancement of incident photon-to-current conversion efficiency for phthalocyanine-sensitized solar cells by 3D molecular structuralization. *Journal of the American Chemical Society*, 132(12), 4054-4055.
- [45] **Cui, H., Ma, R., Guo, P., Zeng, Q., Liu, G., & Zhang, X.** (2010). Molecule design and screening of novel unsymmetrical zinc phthalocyanine sensitizers for dye-sensitized solar cells. *Journal of molecular modeling*, 16(2), 303-310.

- [46] **Lee, H. J., Leventis, H. C., Haque, S. A., Torres, T., Grätzel, M., & Nazeeruddin, M. K.** (2011). Panchromatic response composed of hybrid visible-light absorbing polymers and near-IR absorbing dyes for nanocrystalline TiO₂-based solid-state solar cells. *Journal of Power Sources*, 196(1), 596-599.
- [47] **Giribabu, L., Singh, V. K., Kumar, C. V., Soujanya, Y., Reddy, P. Y., & Kantam, M. L.** (2011). Triphenylamine-phthalocyanine based sensitizer for sensitization of nanocrystalline TiO₂ films. *Solar Energy*, 85(6), 1204-1212.
- [48] **Garcia-Iglesias M., Yum J., Humphry-Baker R., Zakeeruddin S.M., Pechy P., Vazquez P., Palomares E., Gratzel M., Nazeeruddin M.K. ve Torres T.** (2011). Effect of anchoring groups in zinc phthalocyanine on the dye-sensitized solar cell performance and stability. *Chemical Science*, 2(6), 1145-1150.
- [49] **Ragoussi M., Cid J., Yum J., Torre G., Censo D., Gratzel M., Nazeeruddin M.K. ve Torres T.** (2012). Carboxyethynyl Anchoring Ligands: A Means to Improving the Efficiency of Phthalocyanine-Sensitized Solar Cells. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(18), 4375-4378.
- [50] **Ince, M., Cardinali, F., Yum, J. H., Martínez- Díaz, M., Nazeeruddin, M. K., Grätzel, M., & Torres, T.** (2012). Convergent Synthesis of Near-Infrared Absorbing, "Push-Pull", Bisthiophene-Substituted, Zinc (II) Phthalocyanines and their Application in Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemistry—A European Journal*, 18(20), 6343-6348.
- [51] **Zhang, X., Mao, L., Zhang, D., & Zhang, L.** (2012). Synthesis, characterization and electrochemistry of novel unsymmetrical zinc phthalocyanines sensitizer with extended conjugation. *Journal of Molecular Structure*, 1022, 153-158.
- [52] **Huang, H., Cao, Z., Li, X., Zhang, L., Liu, X., Zhao, H., & Tan, S.** (2012). Synthesis and photovoltaic properties of two new unsymmetrical zinc-phthalocyanine dyes. *Synthetic Metals*, 162(24), 2316-2321.
- [53] **Sarker, A. K., Kang, M. G., & Hong, J. D.** (2012). A near-infrared dye for dye-sensitized solar cell: catecholate-functionalized zinc phthalocyanine. *Dyes and Pigments*, 92(3), 1160-1165.
- [54] **Zhang, D., Zhang, X. J., Zhang, L., & Mao, L. J.** (2012). A new unsymmetrical zinc phthalocyanine as photosensitizers for dye-sensitized solar cells. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 33(4), 1225-1230.
- [55] **Giribabu L., Singh V.K., Jella T., Soujanya Y., Amat A., Angelis F., Yella A., Gao P., & Nazeeruddin M.K.** (2013). Sterically demanded unsymmetrical zinc phthalocyanines for dye-sensitized solar cells. *Dyes and pigments*, 98(3), 518-529.
- [56] **Yang, L., Guo, L., Chen, Q., Sun, H., Liu, J., Zhang, X., ... & Dai, S.** (2012). Theoretical design and screening of panchromatic phthalocyanine sensitizers derived from TT1 for dye-sensitized solar cells. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 34, 1-9.

- [57] **Yang, L., Guo, L., Chen, Q., Sun, H., Yan, H., Zeng, Q., ... & Dai, S.** (2012). Substituent effects on zinc phthalocyanine derivatives: A theoretical calculation and screening of sensitizer candidates for dye-sensitized solar cells. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 38, 82-89.
- [58] **Singh, V. K., Salvatori, P., Amat, A., Agrawal, S., De Angelis, F., Nazeeruddin, M. K., ... & Giribabu, L.** (2013). Near-infrared absorbing unsymmetrical Zn (II) phthalocyanine for dye-sensitized solar cells. *Inorganica Chimica Acta*, 407, 289-296.
- [59] **Yu, L., Lin, L., Zhang, X., Li, R., Peng, T., & Li, X.** (2013). Highly asymmetric phthalocyanine-sensitized solar cells: The effect of coadsorbent and adsorption temperature of phthalocyanine. *Electrochimica Acta*, 111, 344-350.
- [60] **Ashokkumar, R., Kathiravan, A., & Ramamurthy, P.** (2014). Aggregation behaviour and electron injection/recombination dynamics of symmetrical and unsymmetrical Zn-phthalocyanines on TiO₂ film. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(3), 1015-1021.
- [61] **Ince, M., Yum, J. H., Kim, Y., Mathew, S., Grätzel, M., Torres, T., & Nazeeruddin, M. K.** (2014). Molecular engineering of phthalocyanine sensitizers for dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(30), 17166-17170.
- [62] **Ikeuchi, T., Nomoto, H., Masaki, N., Griffith, M. J., Mori, S., & Kimura, M.** (2014). Molecular engineering of zinc phthalocyanine sensitizers for efficient dye-sensitized solar cells. *Chemical Communications*, 50(16), 1941-1943.
- [63] **Zhu, B., Zhang, X., Han, M., Deng, P., & Li, Q.** (2015). Novel planar binuclear zinc phthalocyanine sensitizer for dye-sensitized solar cells: Synthesis and spectral, electrochemical, and photovoltaic properties. *Journal of Molecular Structure*, 1079, 61-66.
- [64] **Cogal, S., Erten-Ela, S., Ocakoglu, K., & Oksuz, A. U.** (2015). Asymmetric phthalocyanine derivatives containing 4-carboxyphenyl substituents for dye-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments*, 113, 474-480.
- [65] **Yu, L., Shi, W., Lin, L., Guo, Y., Li, R., & Peng, T.** (2015). Asymmetric zinc phthalocyanines with large steric hindrance as efficient red/near-IR responsive sensitizer for dye-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments*, 114, 231-238.
- [66] **Balraju, P., Kumar, M., Roy, M. S., & Sharma, G. D.** (2009). Dye sensitized solar cells (DSSCs) based on modified iron phthalocyanine nanostructured TiO₂ electrode and PEDOT: PSS counter electrode. *Synthetic Metals*, 159(13), 1325-1331.
- [67] **Macor, L., Fungo, F., Tempesti, T., Durantini, E. N., Otero, L., Barea, E. M., ... & Bisquert, J.** (2009). Near-IR sensitization of wide band gap oxide semiconductor by axially anchored Si-naphthalocyanines. *Energy & Environmental Science*, 2(5), 529-534.
- [68] **Cheng, W., Shen, Y., Wu, G., Gu, F., Zhang, J., & Wang, L.** (2010). Preparation and properties of a phthalocyanine-sensitized TiO₂

nanotube array for dye-sensitized solar cells. *Semiconductor Science and Technology*, 25(12), 125014.

- [69] **An, M., Kim, S., & Hong, J.** (2010). Synthesis and Characterization of Peripherally Ferrocene-modified Zinc Phthalocyanine for Dye-sensitized Solar Cell Bull. *Korean Chem. Soc.*, 31(11), 3272-3278.
- [70] **Mekprasart, W., Jarernboon, W., & Pecharapa, W.** (2010). TiO₂/CuPc hybrid nanocomposites prepared by low-energy ball milling for dye-sensitized solar cell application. *Materials Science and Engineering: B*, 172(3), 231-236.
- [71] **Martín-Gomisa, L., Barea, E. M., Fernández-Lázaroa, F., Bisquert, J., & Sastre-Santos, Á.** (2011). Dye sensitized solar cells using non-aggregated silicon phthalocyanines. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 15(09n10), 1004-1010.
- [72] **Luo, X., Xu, L., Xu, B., & Li, F.** (2011). Electrodeposition of zinc oxide/tetrasulfonated copper phthalocyanine hybrid thin film for dye-sensitized solar cell application. *Applied Surface Science*, 257(15), 6908-6911.
- [73] **Jin, L., & Chen, D.** (2012). Enhancement in photovoltaic performance of phthalocyanine-sensitized solar cells by attapulgite nanoparticles. *Electrochimica Acta*, 72, 40-45.
- [74] **Shalabi, A. S., Aal, S. A., Assem, M. M., & Soliman, K. A.** (2012). Metallophthalocyanine and Metallophthalocyanine–fullerene complexes as potential dye sensitizers for solar cells DFT and TD-DFT calculations. *Organic Electronics*, 13(10), 2063-2074.
- [75] **Lin, K. C., Doane, T., Wang, L., Li, P., Pejic, S., Kenney, M. E., & Burda, C.** (2014). Laser spectroscopic assessment of a phthalocyanine-sensitized solar cell as a function of dye loading. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 126, 155-162.
- [76] **Han, M., Zhang, X., Zhang, X., Liao, C., Zhu, B., & Li, Q.** (2015). Azo-coupled zinc phthalocyanines: Towards broad absorption and application in dye-sensitized solar cells. *Polyhedron*, 85, 864-873.
- [77] **Yu, L., Lin, L., Liu, Y., & Li, R.** (2015). Theoretical investigation of self-assembled donor–acceptor phthalocyanine complexes and their application in dye-sensitized solar cells. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 59, 100-106.
- [78] **Schilinsky, P., Waldauf, C., & Brabec, C. J.** (2002). Recombination and loss analysis in polythiophene based bulk heterojunction photodetectors. *Applied Physics Letters*, 81(20), 3885-3887.
- [79] **Scharber, M. C., Mühlbacher, D., Koppe, M., Denk, P., Waldauf, C., Heeger, A. J., & Brabec, C. J.** (2006). Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells—Towards 10% energy-conversion efficiency. *Advanced materials*, 18(6), 789-794.
- [80] **Brédas, J. L., Beljonne, D., Coropceanu, V., & Cornil, J.** (2004). Charge-transfer and energy-transfer processes in π -conjugated oligomers and polymers: a molecular picture. *Chemical Reviews*, 104(11), 4971-5004.

- [81] **Kim, I., Haverinen, H. M., Wang, Z., Madakuni, S., Kim, Y., Li, J., & Jabbour, G. E.** (2009). Efficient organic solar cells based on planar metallophthalocyanines. *Chemistry of Materials*, 21(18), 4256-4260.
- [82] **Liang, F., Shi, F., Fu, Y., Wang, L., Zhang, X., Xie, Z., & Su, Z.** (2010). Donor–acceptor conjugates-functionalized zinc phthalocyanine: Towards broad absorption and application in organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(10), 1803-1808.
- [83] **Bruder, I., Ojala, A., Lennartz, C., Sundarraaj, S., Schöneboom, J., Sens, R., ... & Weis, J.** (2010). Theoretical and experimental investigation on the influence of the molecular polarizability of novel zinc phthalocyanine derivatives on the open circuit voltage of organic hetero-junction solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(2), 310-316.
- [84] **Xi, X., Meng, Q., Li, F., Ding, Y., Ji, J., Shi, Z., & Li, G.** (2010). The characteristics of the small molecule organic solar cells with PEDOT: PSS/LiF double anode buffer layer system. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(3), 623-628.
- [85] **Bruder, I., Schöneboom, J., Dinnebier, R., Ojala, A., Schäfer, S., Sens, R., ... & Weis, J.** (2010). What determines the performance of metal phthalocyanines (MPc, M= Zn, Cu, Ni, Fe) in organic heterojunction solar cells? A combined experimental and theoretical investigation. *Organic electronics*, 11(3), 377-387.
- [86] **Kushto, G. P., Makinen, A. J., & Lane, P. A.** (2010). Organic photovoltaic cells using group 10 metallophthalocyanine electron donors. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 16(6), 1552-1559.
- [87] **Chou, D. W., Huang, C. J., Wang, T. C., Chen, W. R., & Meen, T. H.** (2010). Effect of electron transport layer materials on the performance of copper phthalocyanine/fullerene heterojunction with function of organic solar cells. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356(41), 2156-2161.
- [88] **Hori, T., Miyake, Y., Yamasaki, N., Yoshida, H., Fujii, A., Shimizu, Y., & Ozaki, M.** (2010). Solution processable organic solar cell based on bulk heterojunction utilizing phthalocyanine derivative. *Applied physics express*, 3(10), 101602.
- [89] **Miyake, Y., Shiraiwa, Y., Okada, K., Monobe, H., Hori, T., Yamasaki, N., ... & Shimizu, Y.** (2011). High Carrier Mobility up to 1.4 cm² V⁻¹ s⁻¹ in Non-Peripheral Octahexyl Phthalocyanine. *Applied physics express*, 4(2), 021604.
- [90] **Wang, W., Placencia, D., & Armstrong, N. R.** (2011). Planar and textured heterojunction organic photovoltaics based on chloroindium phthalocyanine (ClInPc) versus titanyl phthalocyanine (TiOPc) donor layers. *Organic Electronics*, 12(2), 383-393.
- [91] **Bamsey, N. M., Yuen, A. P., Hor, A. M., Klenkler, R., Preston, J. S., & Loutfy, R. O.** (2011). Integration of an M-phthalocyanine layer into solution-processed organic photovoltaic cells for improved spectral coverage. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(7), 1970-1973.

- [92] Verreet, B., Müller, R., Rand, B. P., Vasseur, K., & Heremans, P. (2011). Structural templating of chloro-aluminum phthalocyanine layers for planar and bulk heterojunction organic solar cells. *Organic Electronics*, 12(12), 2131-2139.
- [93] Sakurai, T., Ohashi, T., Kitazume, H., Kubota, M., Suemasu, T., & Akimoto, K. (2011). Structural control of organic solar cells based on nonplanar metallophthalocyanine/C 60 heterojunctions using organic buffer layers. *Organic Electronics*, 12(6), 966-973.
- [94] Sánchez-Díaz, A., Pacios, R., Muñecas, U., Torres, T., & Palomares, E. (2011). Charge transfer reactions in near IR absorbing small molecule solution processed organic bulk-heterojunction solar. *Organic Electronics*, 12(2), 329-335.
- [95] Hori, T., Fukuoka, N., Masuda, T., Miyake, Y., Yoshida, H., Fujii, A., ... & Ozaki, M. (2011). Bulk heterojunction organic solar cells utilizing 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25-octahexylphthalocyanine. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(11), 3087-3092.
- [96] Bechara, R., Petersen, J., Gernigon, V., Leveque, P., Heiser, T., Toniazzi, V., ... & Michel, M. (2012). PEDOT: PSS-free organic solar cells using tetrasulfonic copper phthalocyanine as buffer layer. *Solar energy materials and solar cells*, 98, 482-485.
- [97] Hori, T., Masuda, T., Fukuoka, N., Hayashi, T., Miyake, Y., Kamikado, T., ... & Ozaki, M. (2012). Non-peripheral octahexylphthalocyanine doping effects in bulk heterojunction polymer solar cells. *Organic Electronics*, 13(2), 335-340.
- [98] Zeng, W., Yong, K. S., Kam, Z. M., Chen, Z. K., & Li, Y. (2012). Effect of MoO₃ as an interlayer on the performance of organic solar cells based on ZnPc and C 60. *Synthetic Metals*, 161(23), 2748-2752.
- [99] Masuda, T., Hori, T., Fukumura, K., Miyake, Y., Duy, D. Q., Hayashi, T., ... & Ozaki, M. (2012). Photovoltaic properties of 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25-octaalkylphthalocyanine doped polymer bulk heterojunction solar cells. *Japanese Journal of Applied Physics*, 51(2S), 02BK15.
- [100] Dao, Q. D., Saito, T., Nakano, S., Fukui, H., Kamikado, T., Fujii, A., ... & Ozaki, M. (2013). Alkyl substituent length dependence of octaalkylphthalocyanine bulk heterojunction solar cells. *Applied Physics Express*, 6(12), 122301.
- [101] Al-Amar, M. M., Hamam, K. J., Mezei, G., Guda, R., Hamdan, N. M., & Burns, C. A. (2013). A new method to improve the lifetime stability of small molecule bilayer heterojunction organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 109, 270-274.
- [102] Xu, H., Wada, T., Ohkita, H., Benten, H., & Ito, S. (2013). Dye sensitization of polymer/fullerene solar cells incorporating bulky phthalocyanines. *Electrochimica Acta*, 100, 214-219.
- [103] Jin, F., Chu, B., Li, W., Su, Z., Zhao, B., Zhang, T., ... & Zhu, J. (2013). The influence of donor material on achieving high photovoltaic response for

organic bulk heterojunction cells with small ratio donor component. *Organic Electronics*, 14(4), 1130-1135.

- [104] **Dao, Q. D., Hori, T., Fukumura, K., Masuda, T., Kamikado, T., Fujii, A., ... & Ozaki, M.** (2013). Effects of processing additives on nanoscale phase separation, crystallization and photovoltaic performance of solar cells based on mesogenic phthalocyanine. *Organic Electronics*, 14(10), 2628-2634.
- [105] **Kumar, P., Santhakumar, K., Shin, P. K., & Ochiai, S.** (2013). Improving the photovoltaic parameters of organic solar cell using soluble copper phthalocyanine nanoparticles as a buffer layer. *Japanese Journal of Applied Physics*, 53(1S), 01AB06.
- [106] **Williams, G., & Aziz, H.** (2014). The effect of charge extraction layers on the photo-stability of vacuum-deposited versus solution-coated organic solar cells. *Organic Electronics*, 15(1), 47-56.
- [107] **Raïssi, M., Vignau, L., & Ratier, B.** (2014). Enhancing the short-circuit current, efficiency of inverted organic solar cells using tetra sulfonic copper phthalocyanine (TS-CuPc) as electron transporting layer. *Organic Electronics*, 15(4), 913-919.
- [108] **Williams, G., Suttty, S., Klenkler, R., & Aziz, H.** (2014). Renewed interest in metal phthalocyanine donors for small molecule organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 124, 217-226.
- [109] **Lessard, B. H., Dang, J. D., Grant, T. M., Gao, D., Seferos, D. S., & Bender, T. P.** (2014). Bis (tri-n-hexylsilyl oxide) silicon phthalocyanine: a unique additive in ternary bulk heterojunction organic photovoltaic devices. *ACS applied materials & interfaces*, 6(17), 15040-15051.
- [110] **Fukui, H., Nakano, S., Uno, T., Dao, Q. D., Saito, T., Fujii, A., ... & Ozaki, M.** (2014). Miscibility in binary blends of non-peripheral alkylphthalocyanines and their application for bulk-heterojunction solar cells. *Organic Electronics*, 15(6), 1189-1196.
- [111] **Lee, J., Park, D., Heo, I., & Yim, S.** (2014). Effect of cuprous halide interlayers on the device performance of ZnPc/C 60 organic solar cells. *Materials Research Bulletin*, 58, 132-135.
- [112] **Al-Amar, M. M., Hamam, K. J., Mezei, G., Guda, R., & Burns, C. A.** (2014). Stability and degradation of unencapsulated CuPc bilayer heterojunction cells under different atmospheric conditions. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 121, 152-156.
- [113] **Tian, X., Hao, Y., Zhang, Y., Cui, Y., Ji, T., Wang, H., ... & Huang, W.** (2015). Omnidirectional and broadband optical absorption enhancement in small molecule organic solar cells by a patterned MoO₃/Ag/MoO₃ transparent anode. *Optics Communications*, 338, 226-232.
- [114] **Zhang, H., Hao, Y., Zhang, F., Sun, Q., Li, Z., Cui, Y., ... & Shi, F.** (2015). Improved performances of CuPc/C 60-based solar cell by using randomly and irregularly embossed PEDOT: PSS as anode buffer layer. *Optics Communications*, 346, 188-193.

- [115] **Ke, J. C., Wang, Y. H., Chen, K. L., & Huang, C. J.** (2015). Effect of open-circuit voltage in organic solar cells based on various electron donor materials by inserting molybdenum trioxide anode buffer layer. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 133, 248-254.
- [116] **Yan, X., Fan, H., Gu, H., Zhang, J., Huang, X., Zhang, R., & Zhan, X.** (2015). Synthesis of an octathienyl-fused phthalocyanine as a donor material for organic solar cells. *Dyes and Pigments*, 114, 124-128.
- [117] **Dao, Q. D., Sosa-Vargas, L., Higashi, T., Ohmori, M., Itani, H., Fujii, A., ... & Ozaki, M.** (2015). Efficiency enhancement in solution processed small-molecule based organic solar cells utilizing various phthalocyanine-tetrabenzoporphyrin hybrid macrocycles. *Organic Electronics*, 23, 44-52.
- [118] **Campo, B. J., Duchateau, J., Ganivet, C. R., Ballesteros, B., Gilot, J., Wienk, M. M., ... & Janssen, R. A.** (2011). Broadening the absorption of conjugated polymers by “click” functionalization with phthalocyanines. *Dalton Transactions*, 40(15), 3979-3988.
- [119] **Dahou, F. Z., Cattin, L., Garnier, J., Ouerfelli, J., Morsli, M., Louarn, G., ... & Bernède, J. C.** (2010). Influence of anode roughness and buffer layer nature on organic solar cells performance. *Thin Solid Films*, 518(21), 6117-6122.
- [120] **Miyake, Y., Shiraiwa, Y., Okada, K., Monobe, H., Hori, T., Yamasaki, N., ... & Shimizu, Y.** (2011). High Carrier Mobility up to 1.4 cm² V⁻¹ s⁻¹ in Non-Peripheral Octahexyl Phthalocyanine. *Applied physics express*, 4(2), 021604.
- [121] **Ahlrichs, R., Bär, M., Häser, M., Horn, H., & Kölmel, C.** (1989). Electronic structure calculations on workstation computers: The program system turbomole. *Chemical Physics Letters*, 162(3), 165-169.
- [122] **Langhoff, S.**, (1995). *Quantum Mechanical Electronic Structure Calculations with Chemical Accuracy*. Springer, Netherlands.
- [123] **Gouterman, M.**, (1959). Study of the effects of substitution on the absorption spectra of porphin. *J. Chem. Phys.* 30, 1139.
- [124] **Roze, M. P., Berzinsh, E. L., & Neiland, O. Y.** (1992). Synthesis of 3, 4-dicyanomalonate esters and preparation of soluble phthalocyanines based on them. *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, 28(4), 827-830.
- [125] **Young, J. G., Onyebuagu, W.** (1990). Synthesis and characterization of disubstituted phthalocyanines. *J. Org. Chem.*, 55, 2155-2159.
- [126] **Gürol, İ., Ahsena, V., & Bekaroğlu, Ö.** (1994). Synthesis of tetraalkylthio-substituted phthalocyanines and their complexation with Ag I and Pd II. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (4), 497-500.
- [127] **Gurek A., G., Bekaroglu, O.** (1994). Octakis(alkylthio)-substituted phthalocyanines and their interactions with silver(I) and palladium(II) ions. *Journal of the Chemical Society, Dalton Trans*, 1419-1423
- [128] **Mashazi, P., Antunes, E., & Nyokong, T.** (2010). Probing electrochemical and electrocatalytic properties of cobalt (II) and manganese (III) octakis

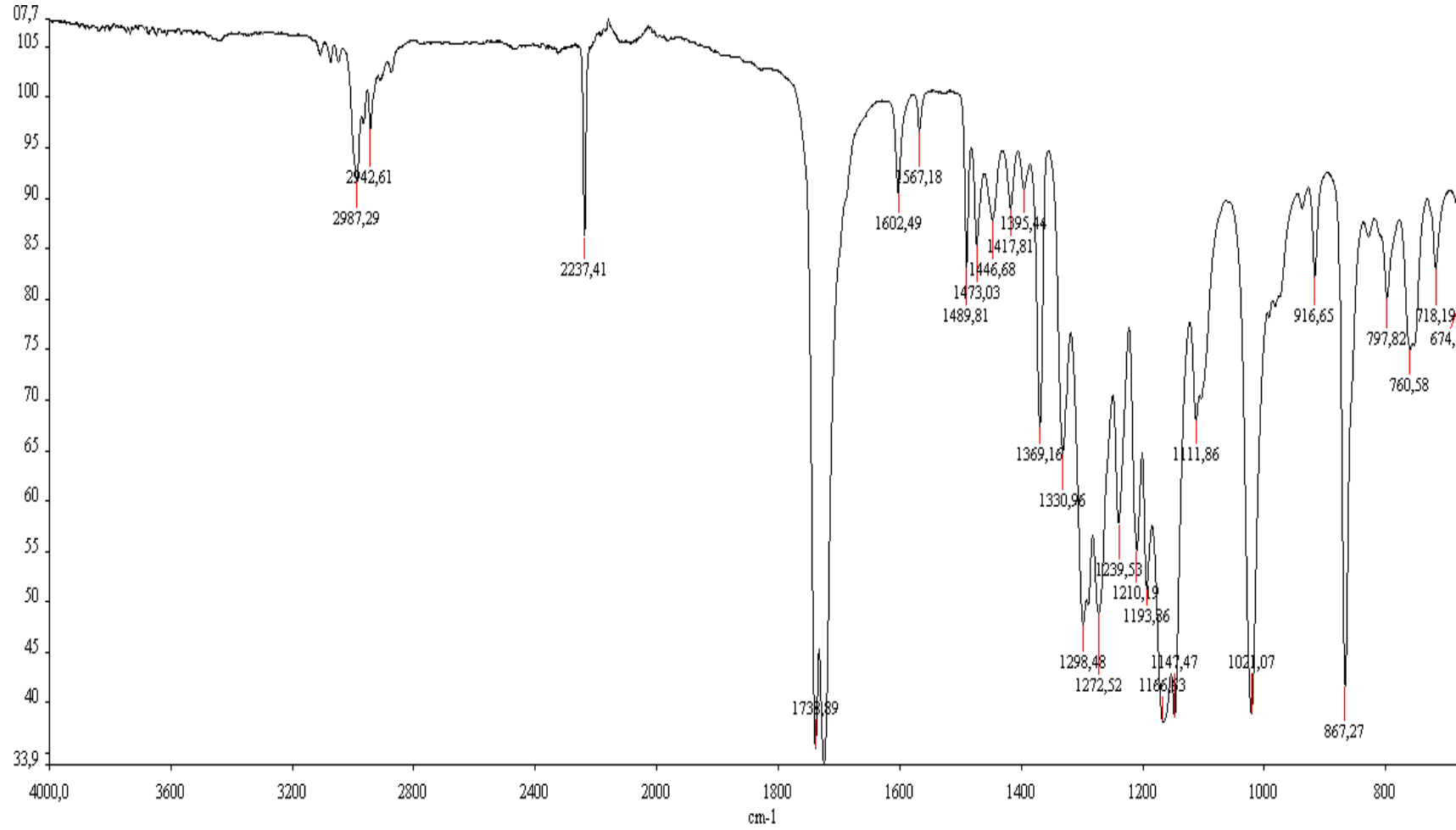
(hexylthio) phthalocyanine as self-assembled monolayers. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 14(11), 932-947.

- [129] **Burnham, P. M., Cook, M. J., Gerrard, L. A., Heeney, M. J., & Hughes, D. L.** (2003). Structural characterisation of a red phthalocyanine. *Chem. Commun.*, 2064–2065.

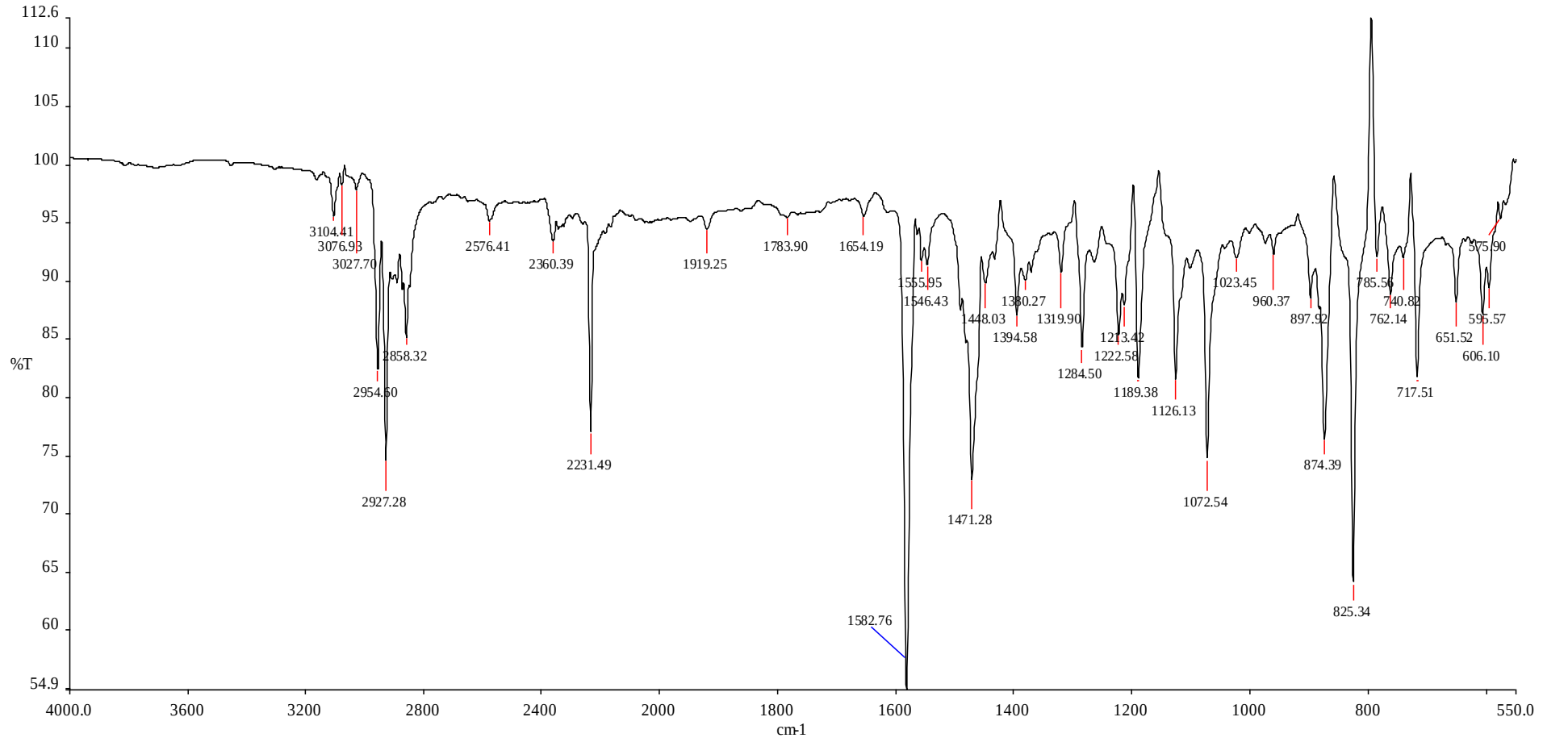
EKLER

EK A: Sentezlenen bileşiklere ait yapısal analiz spektrumları

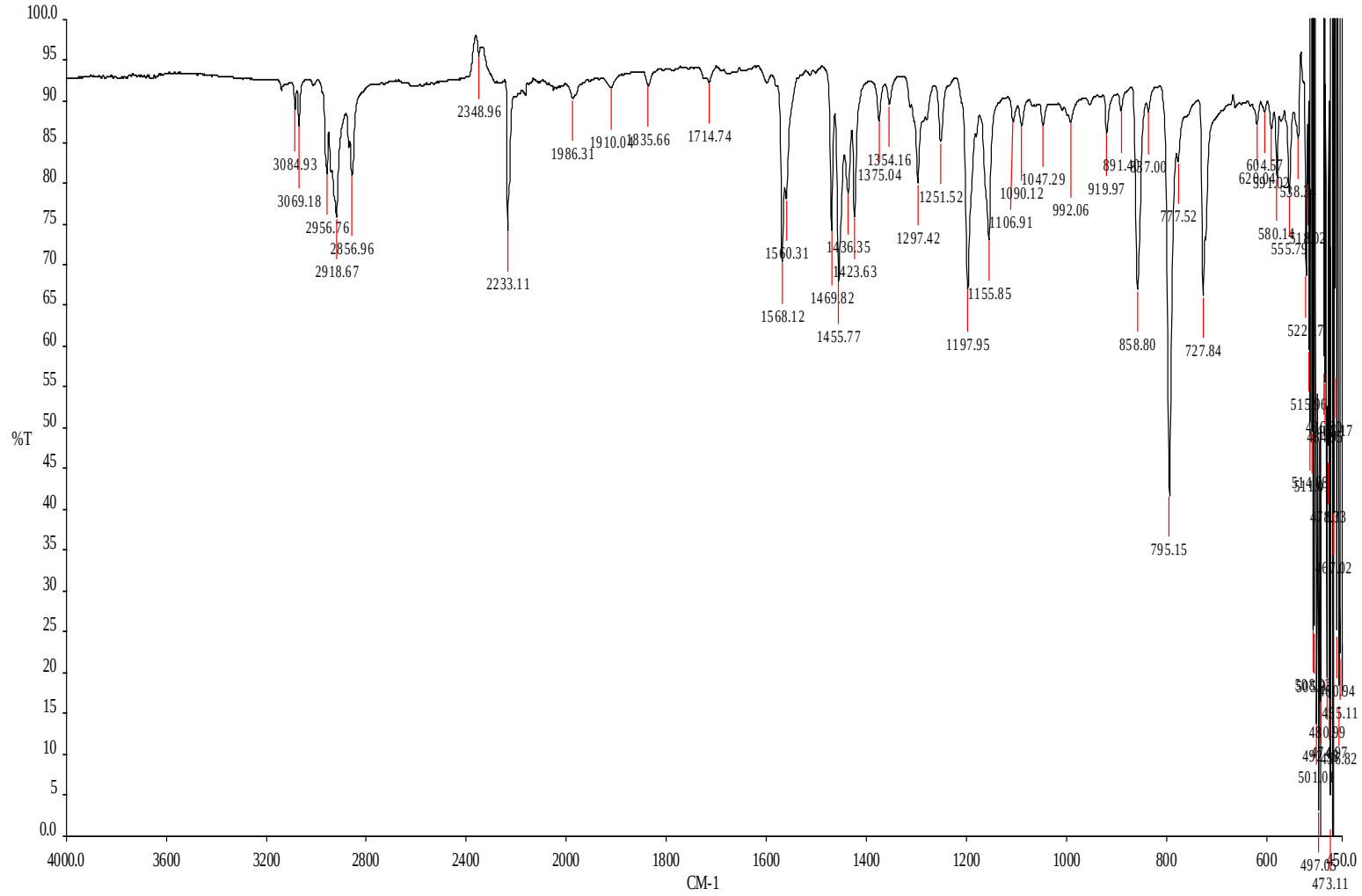
EK A



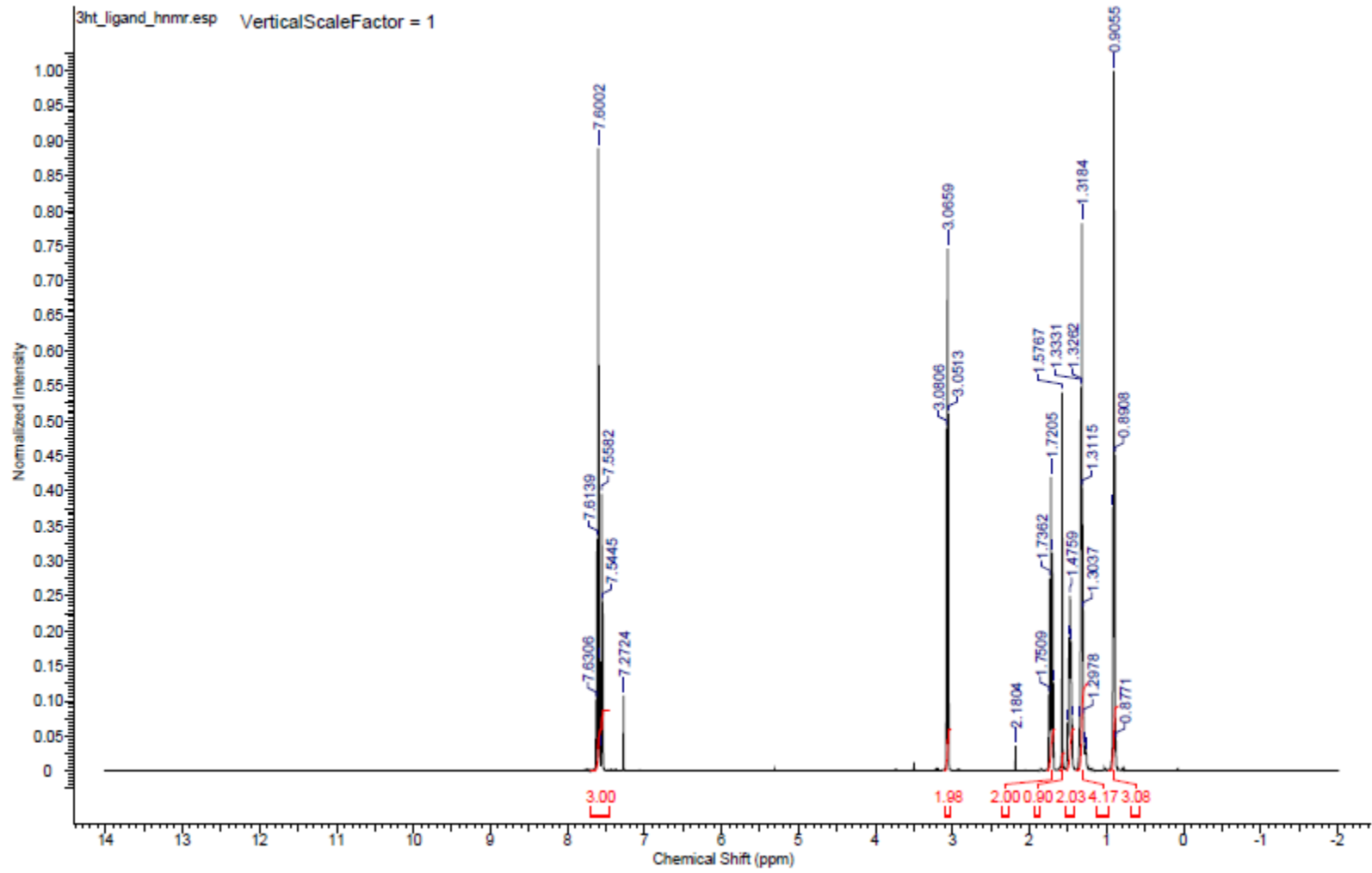
Şekil A.1 : 1 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



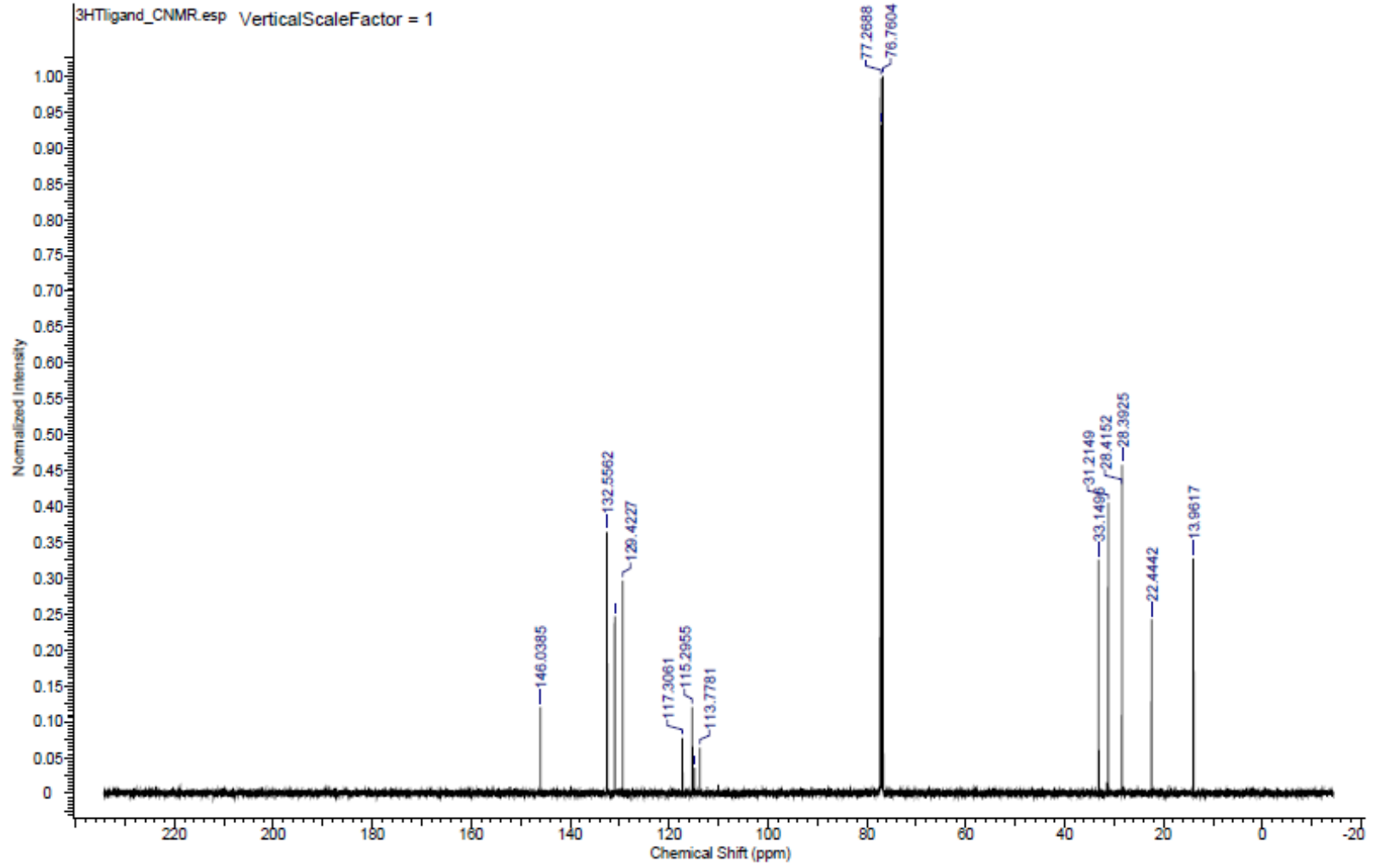
Şekil A.2 : 2 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



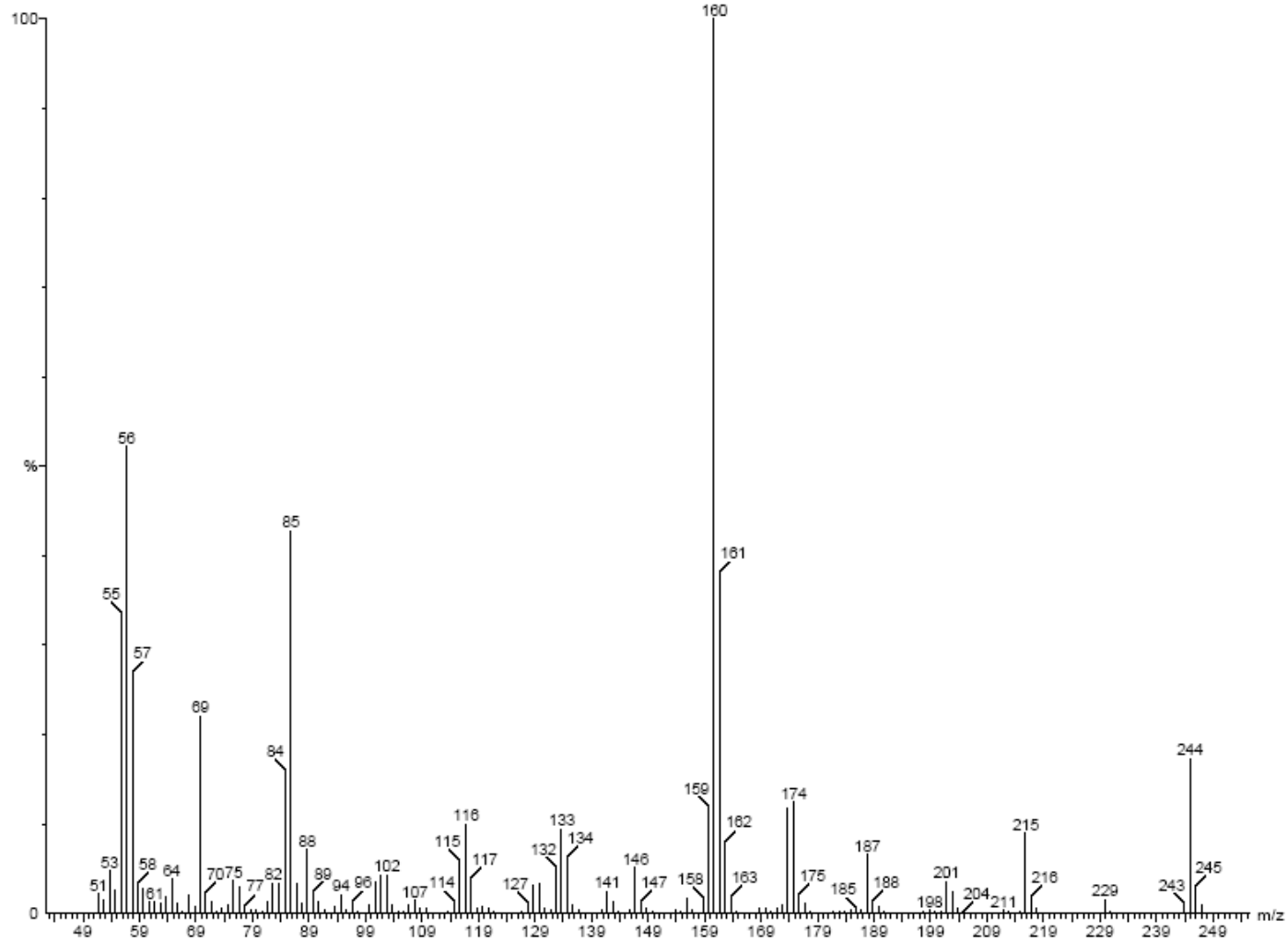
Şekil A.3 : 3 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



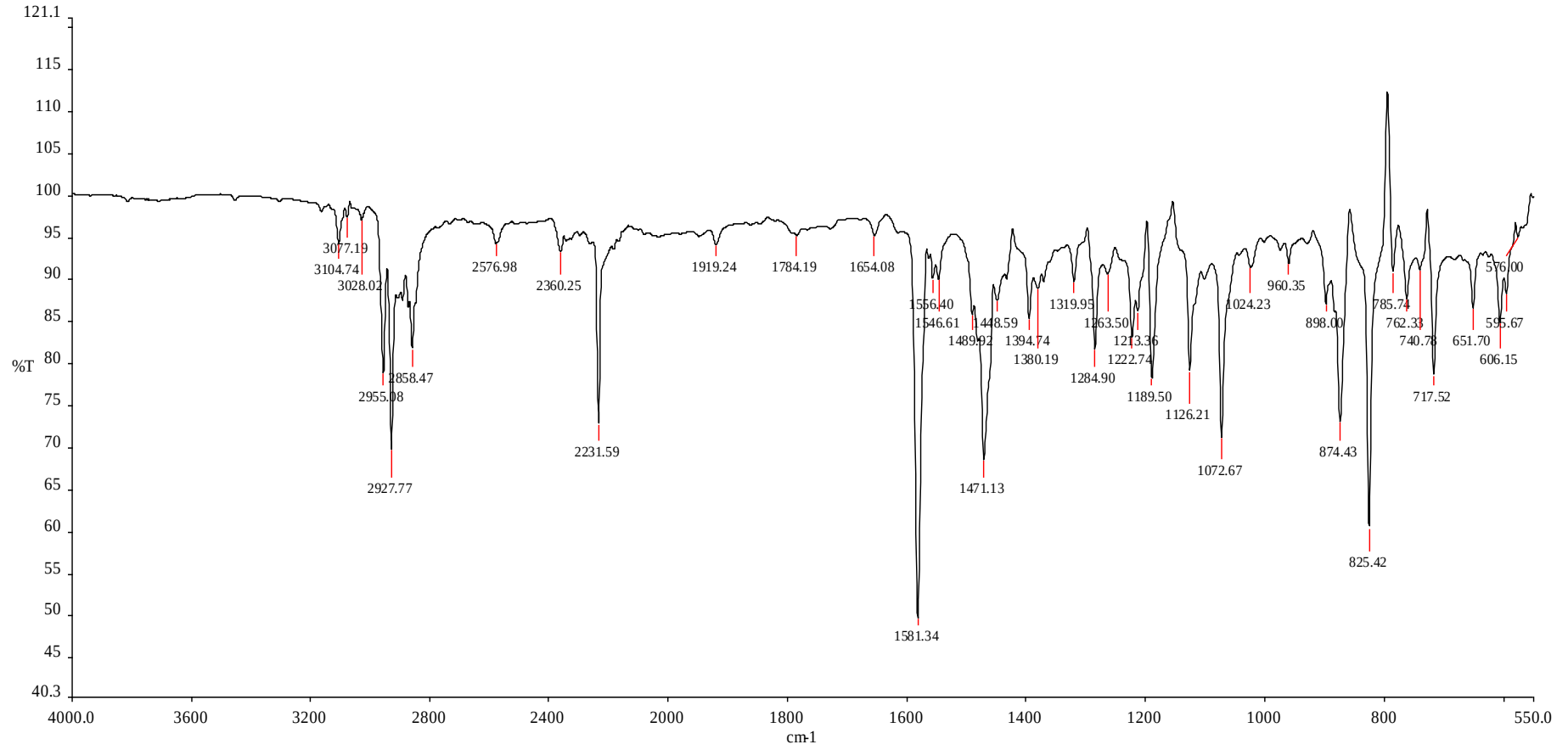
Şekil A.4 : 3 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.



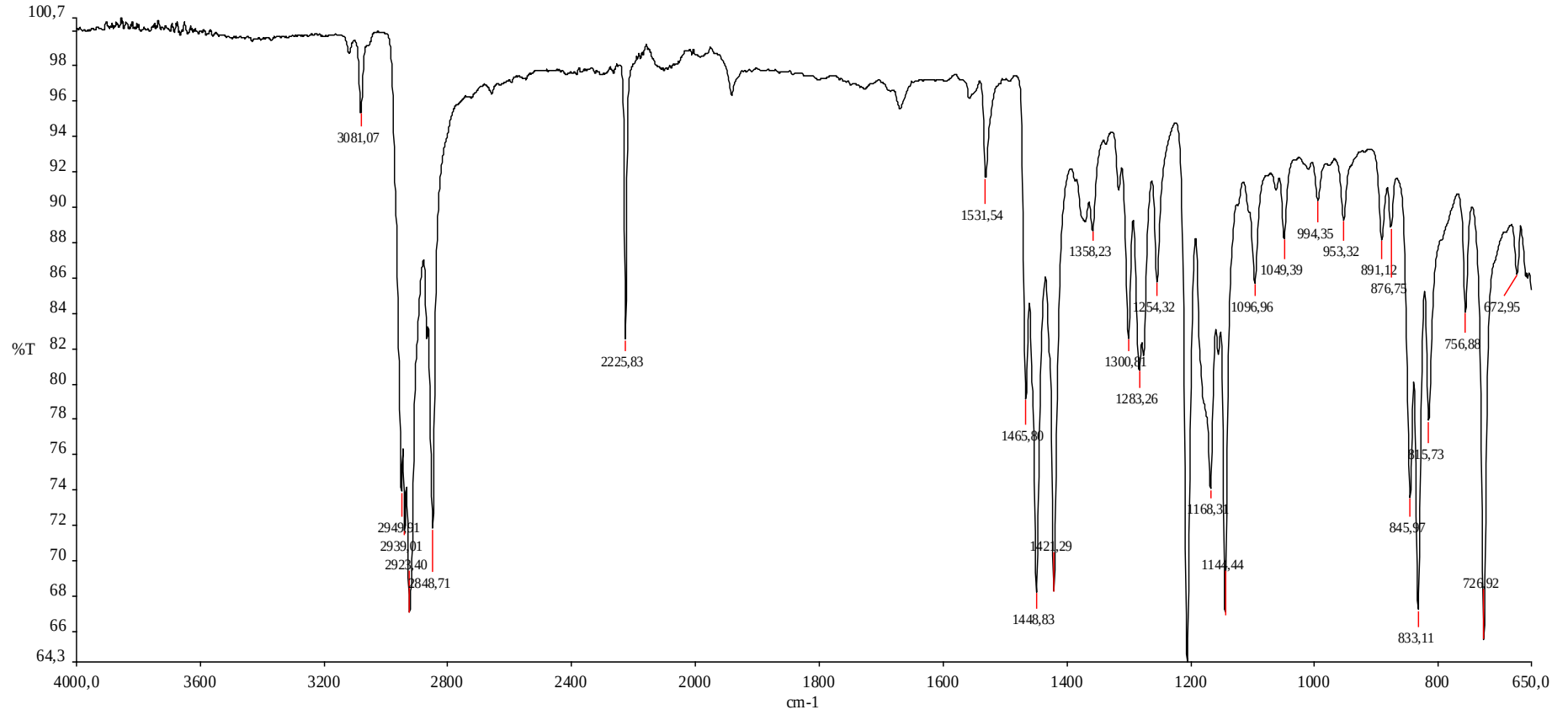
Şekil A.5 : 3 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu.



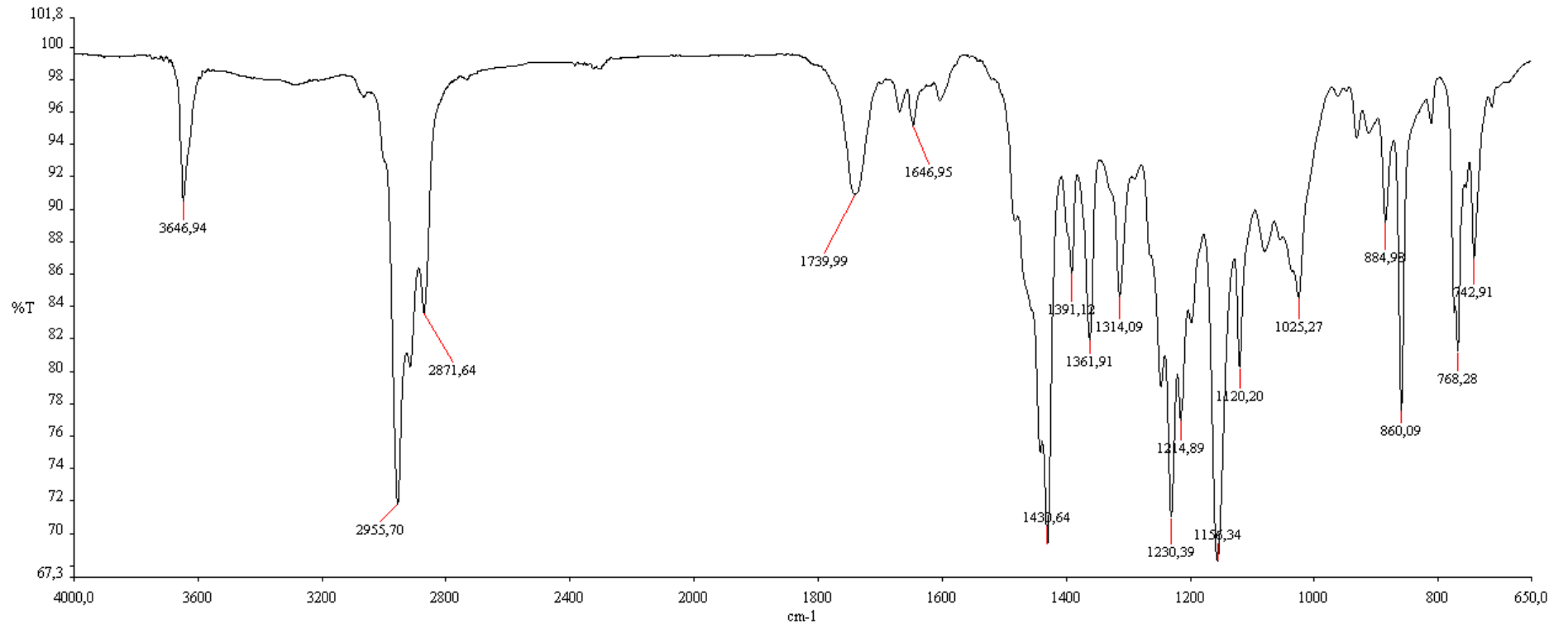
Şekil A.6 : 3 bileşiğine ait MS spektrumu.



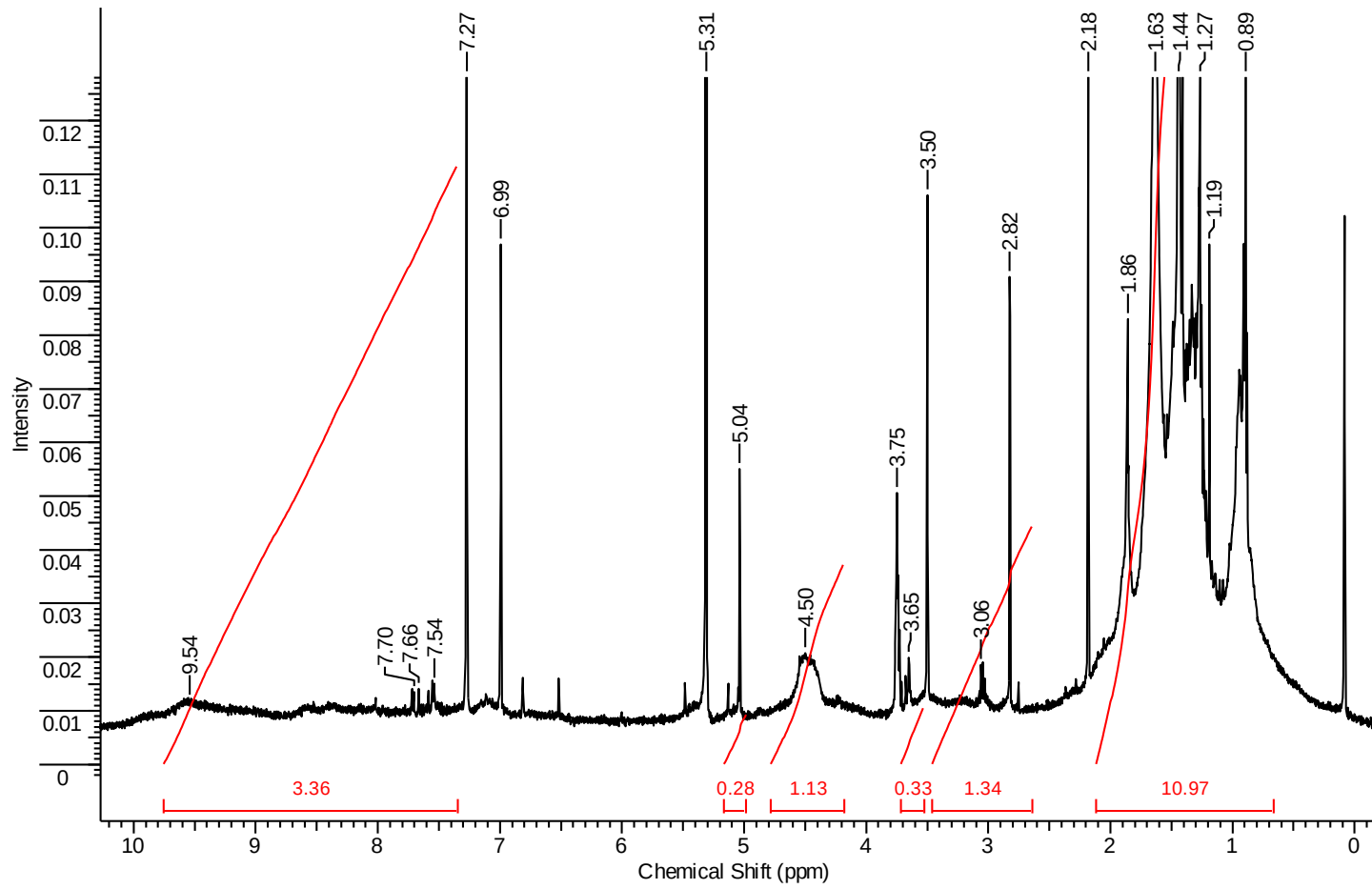
Şekil A.7 : 4 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



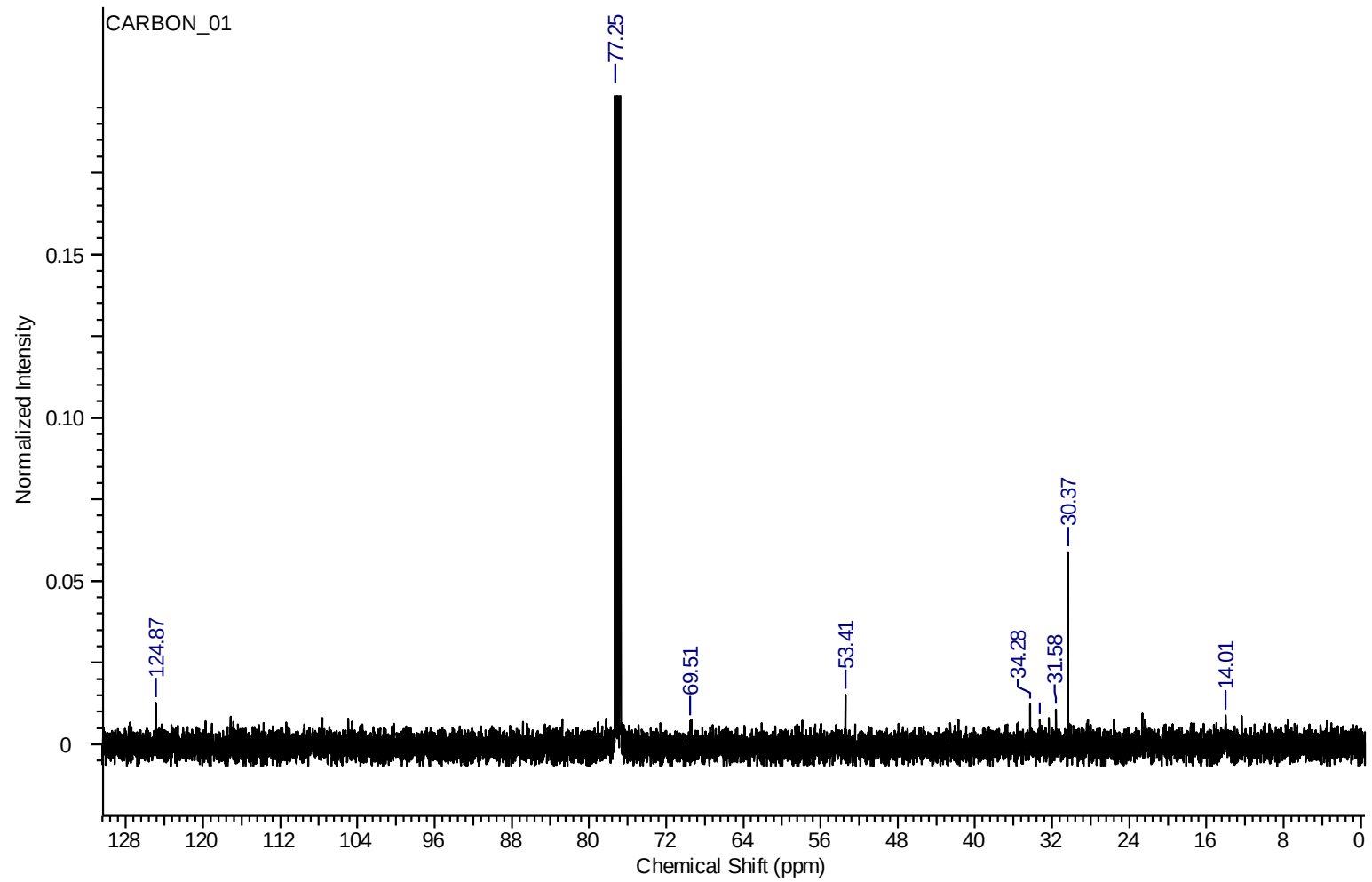
Şekil A.8 : 5 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



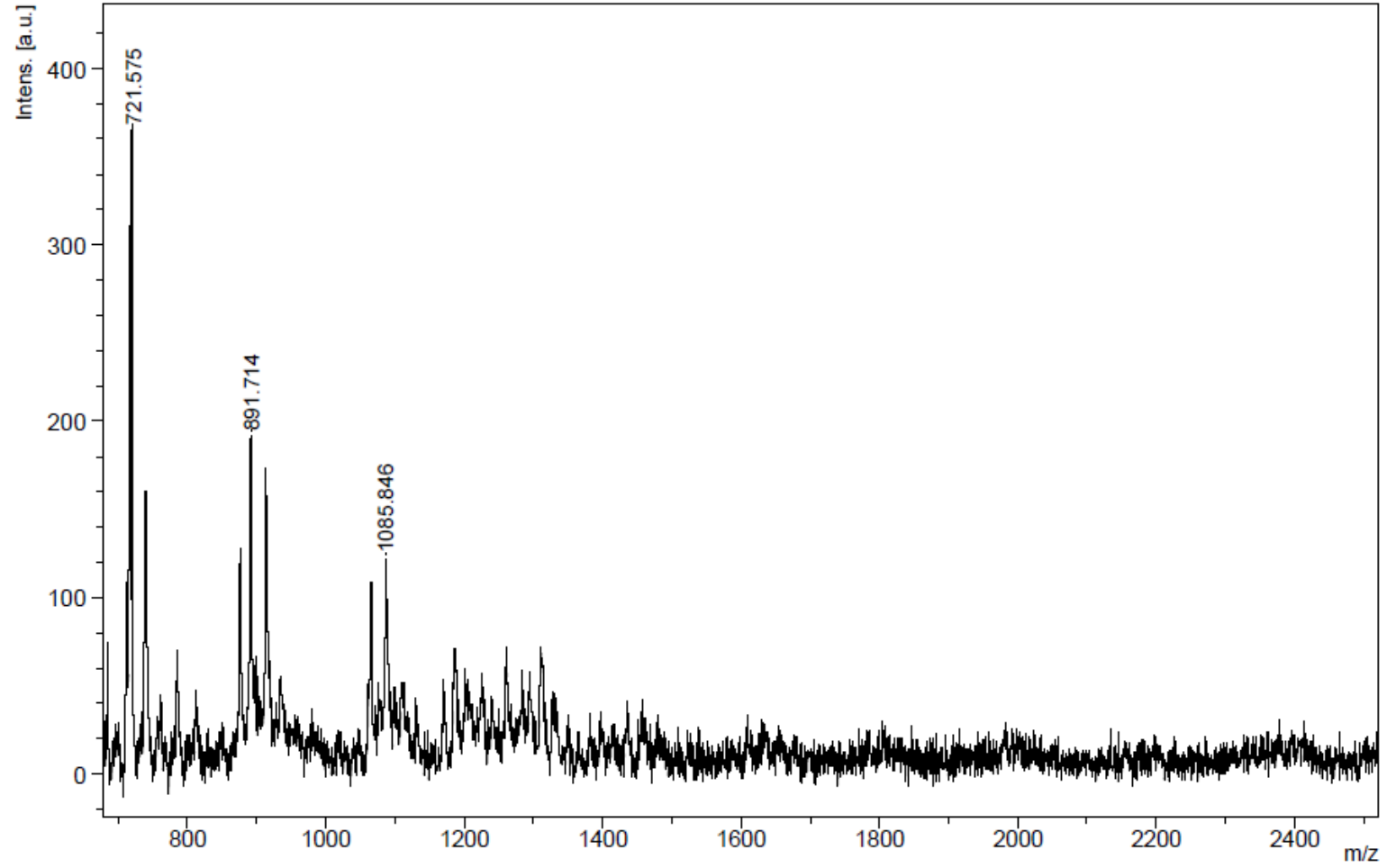
Şekil A.9 : 6 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



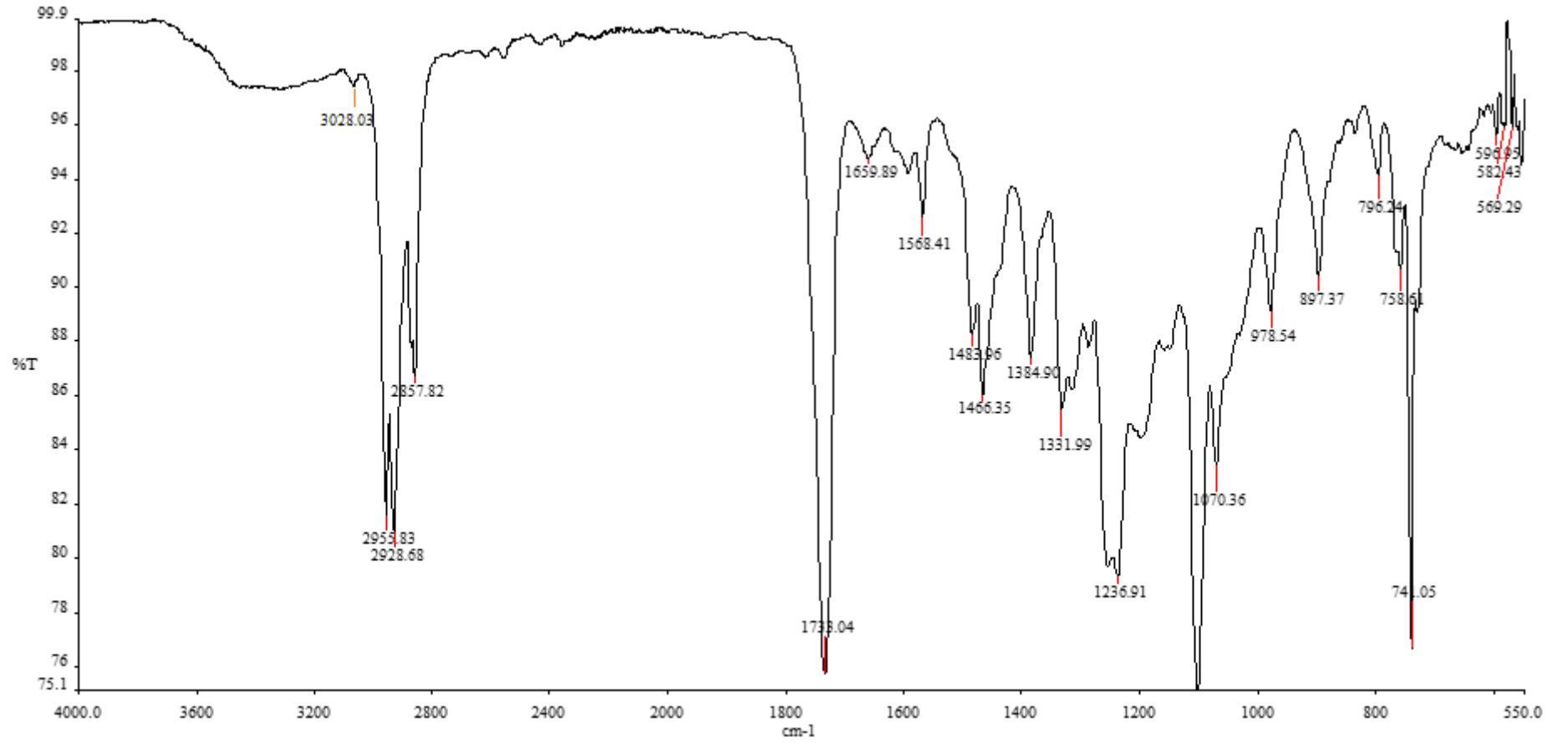
Şekil A.10 : 6 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.



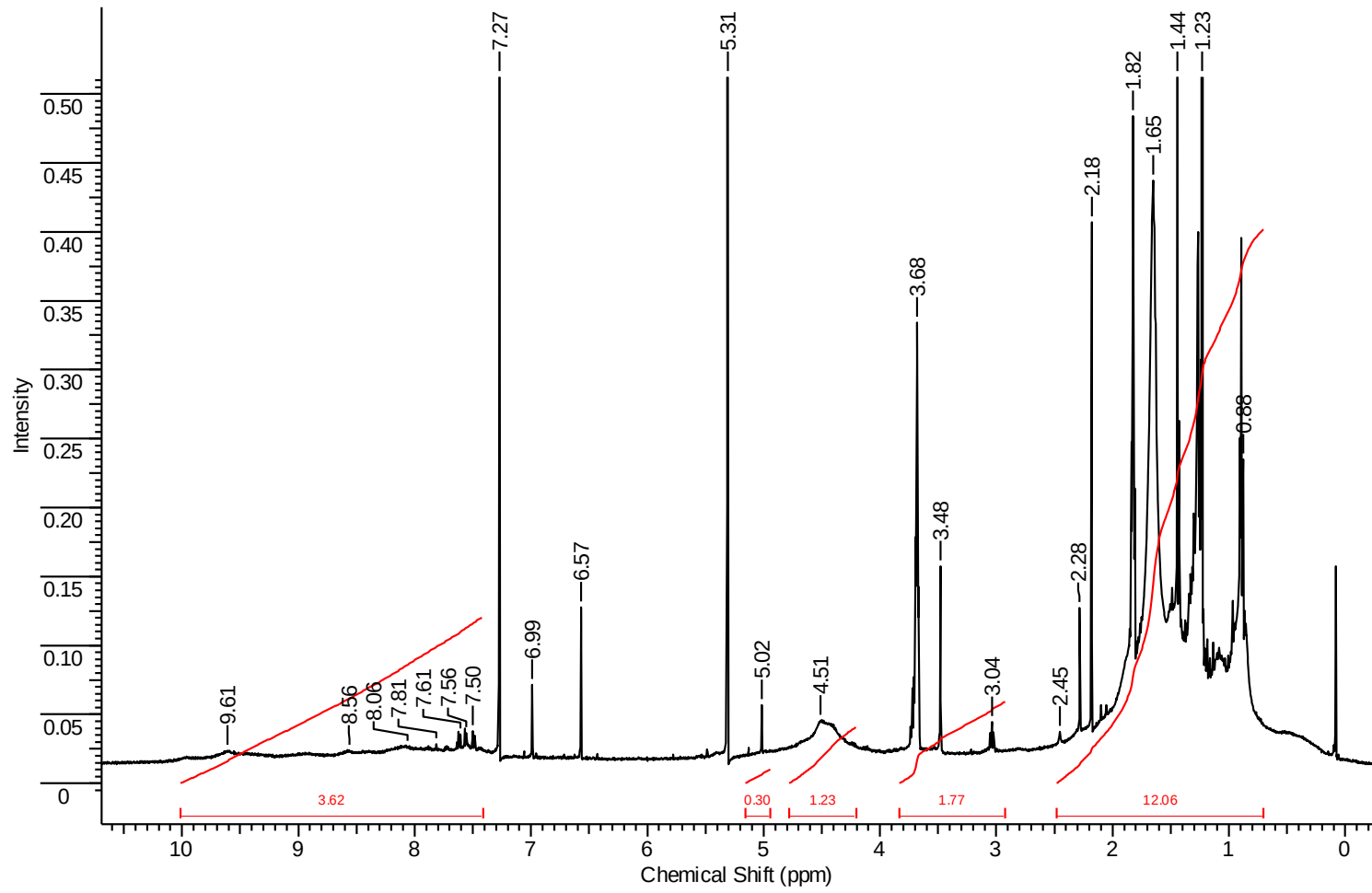
Şekil A.11 : 6 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu.



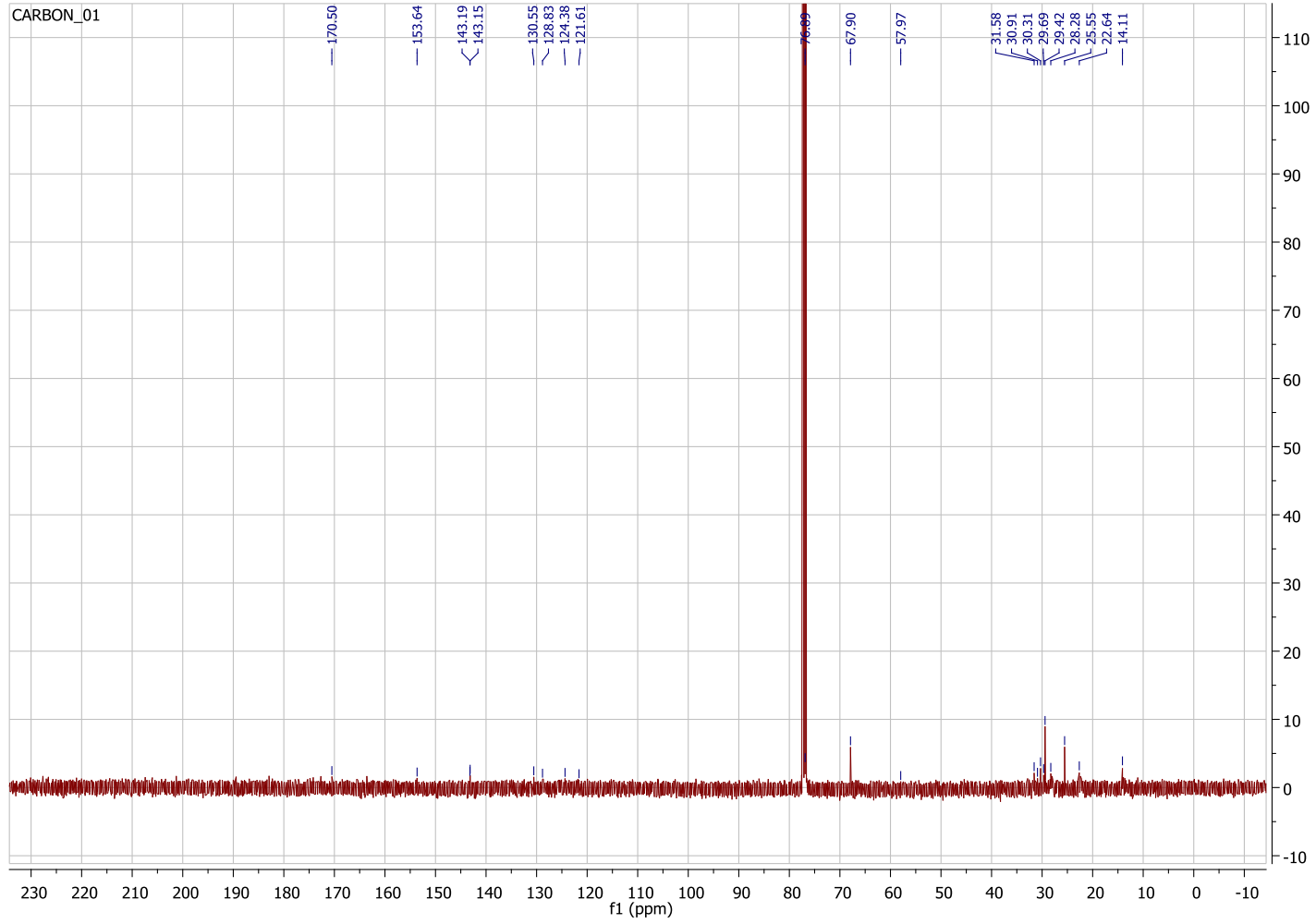
Şekil A.12 : 6 bileşiğine ait MS spektrumu.



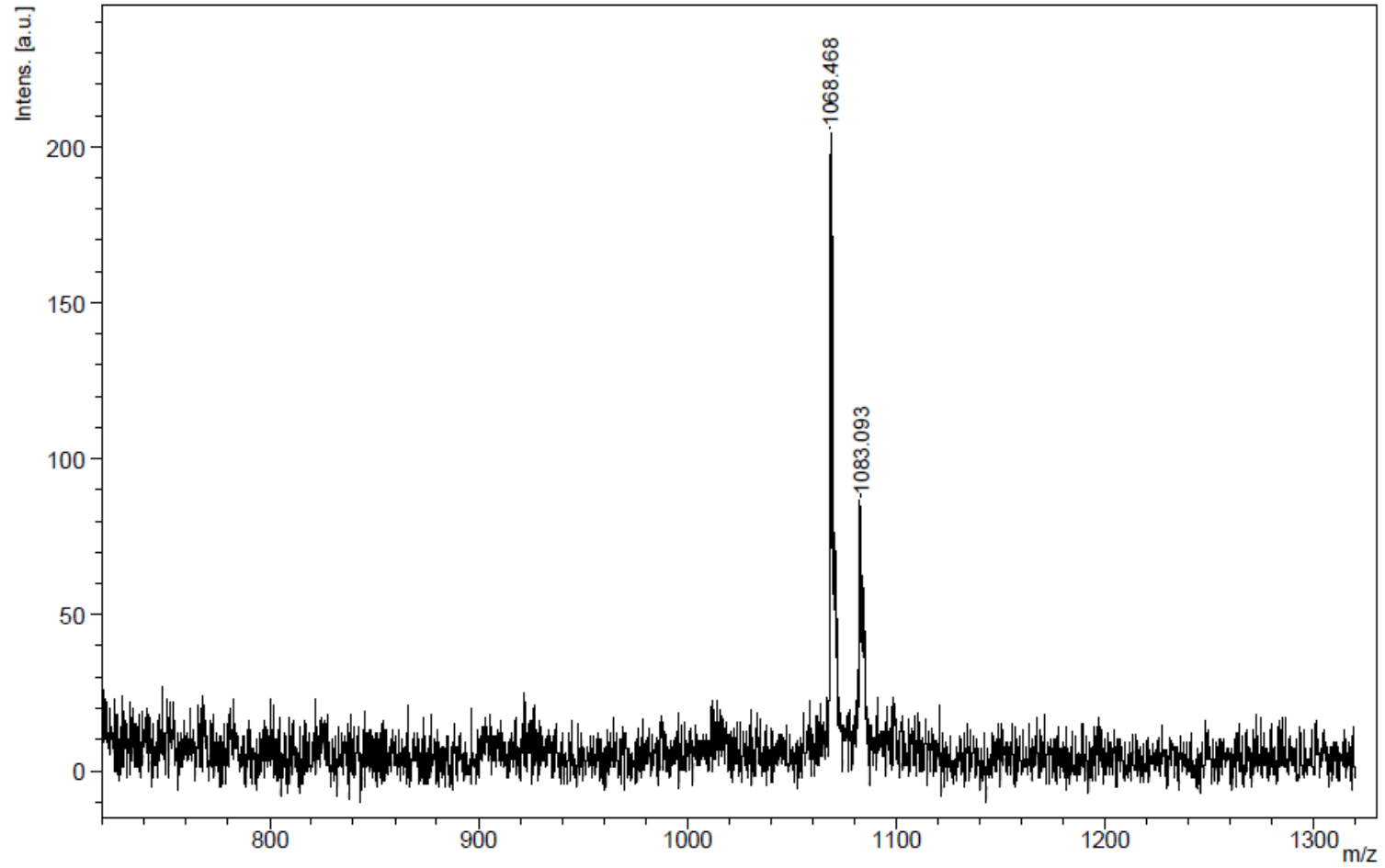
Şekil A.13 : 7 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



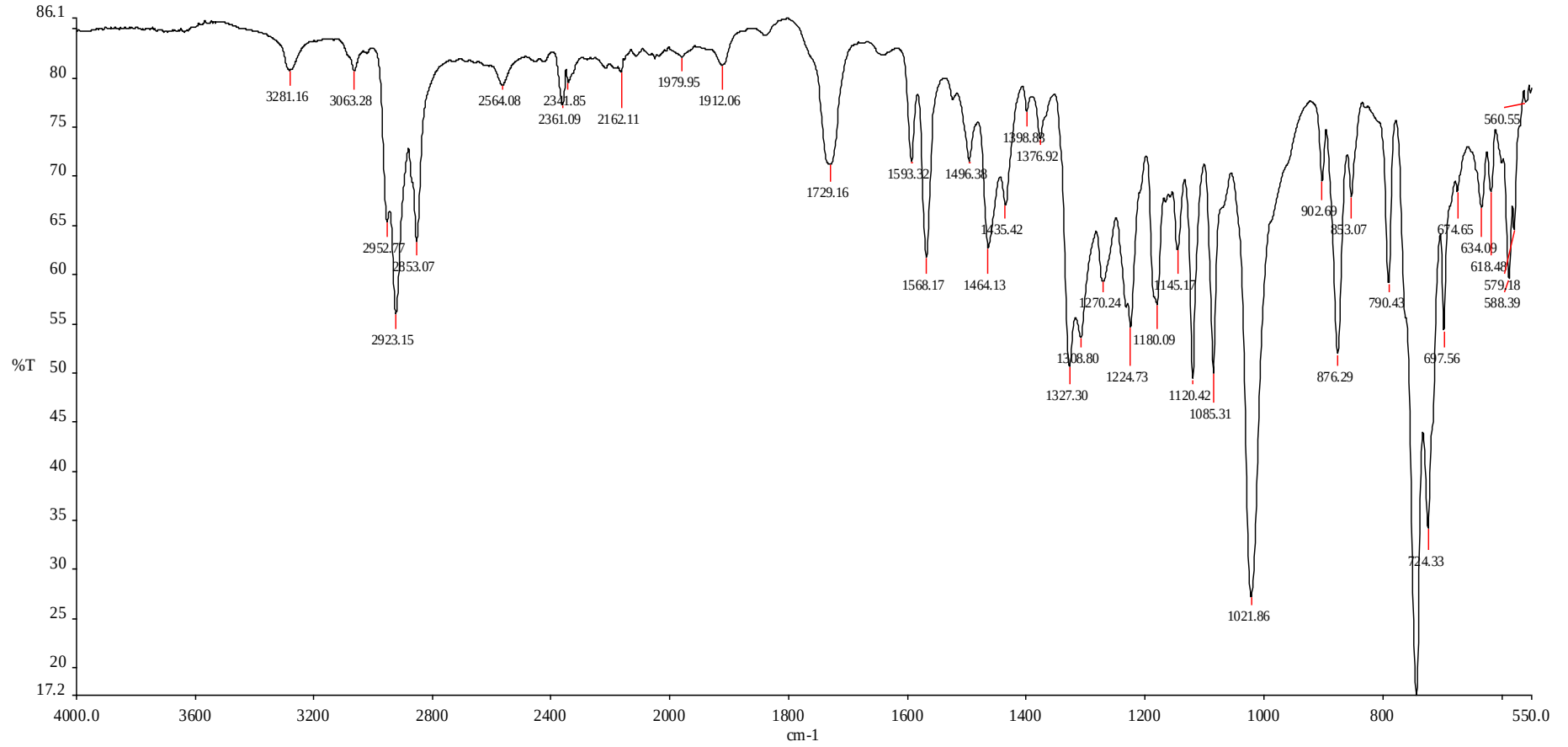
Şekil A.14 : 7 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.



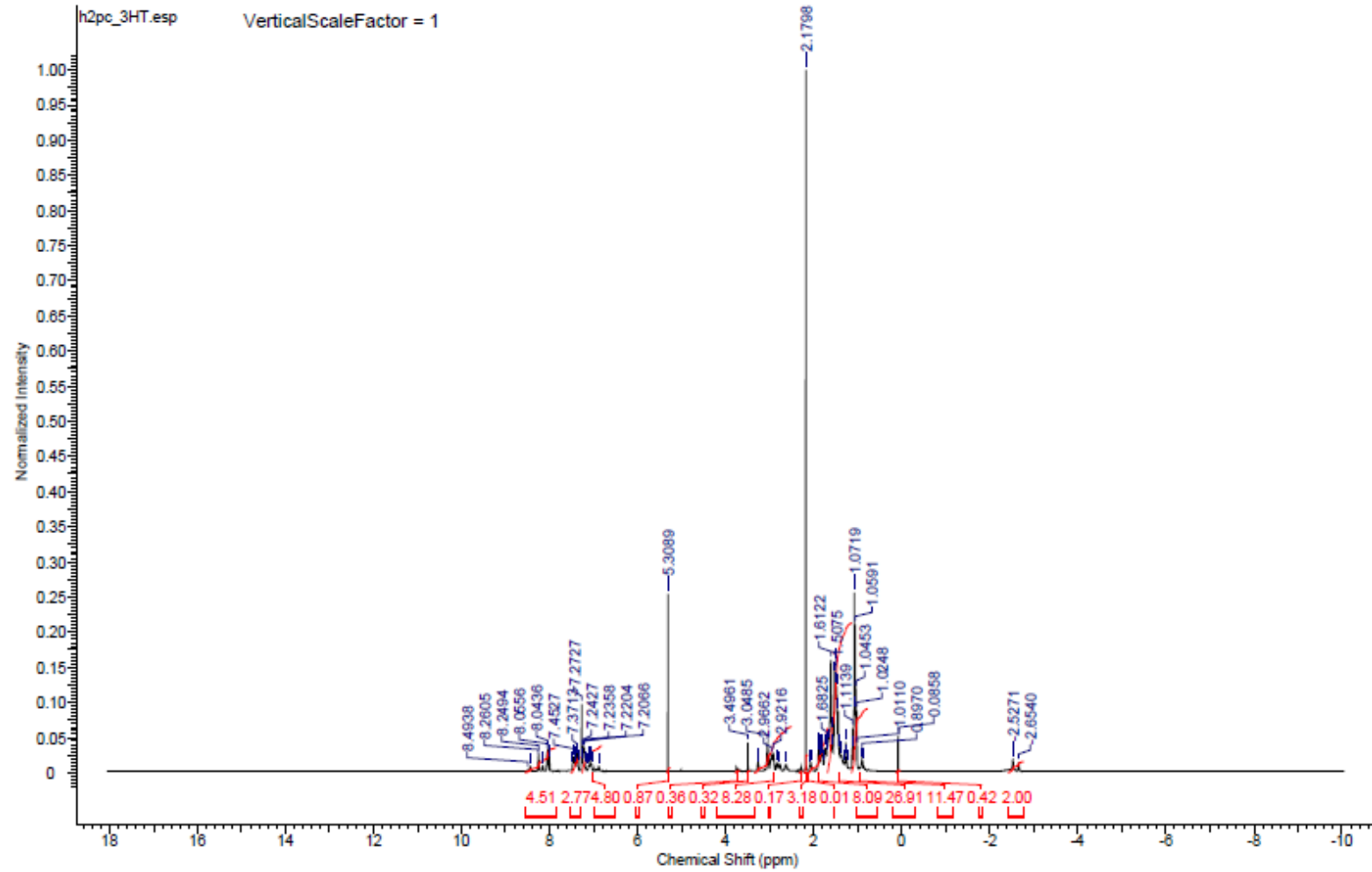
Şekil A.15 : 7 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu.



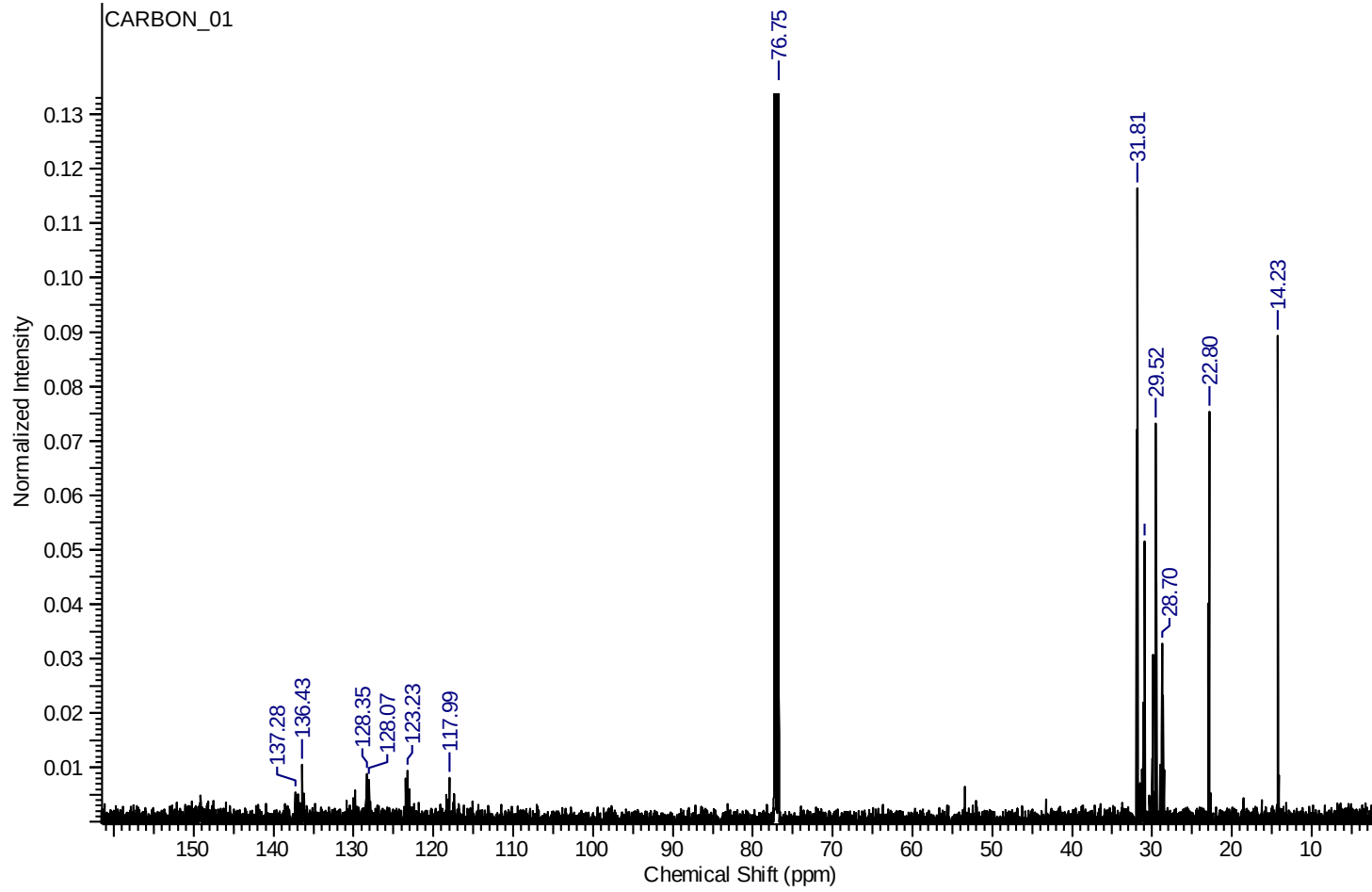
Şekil A.16 : 7 bileşiğine ait MS spektrumu.



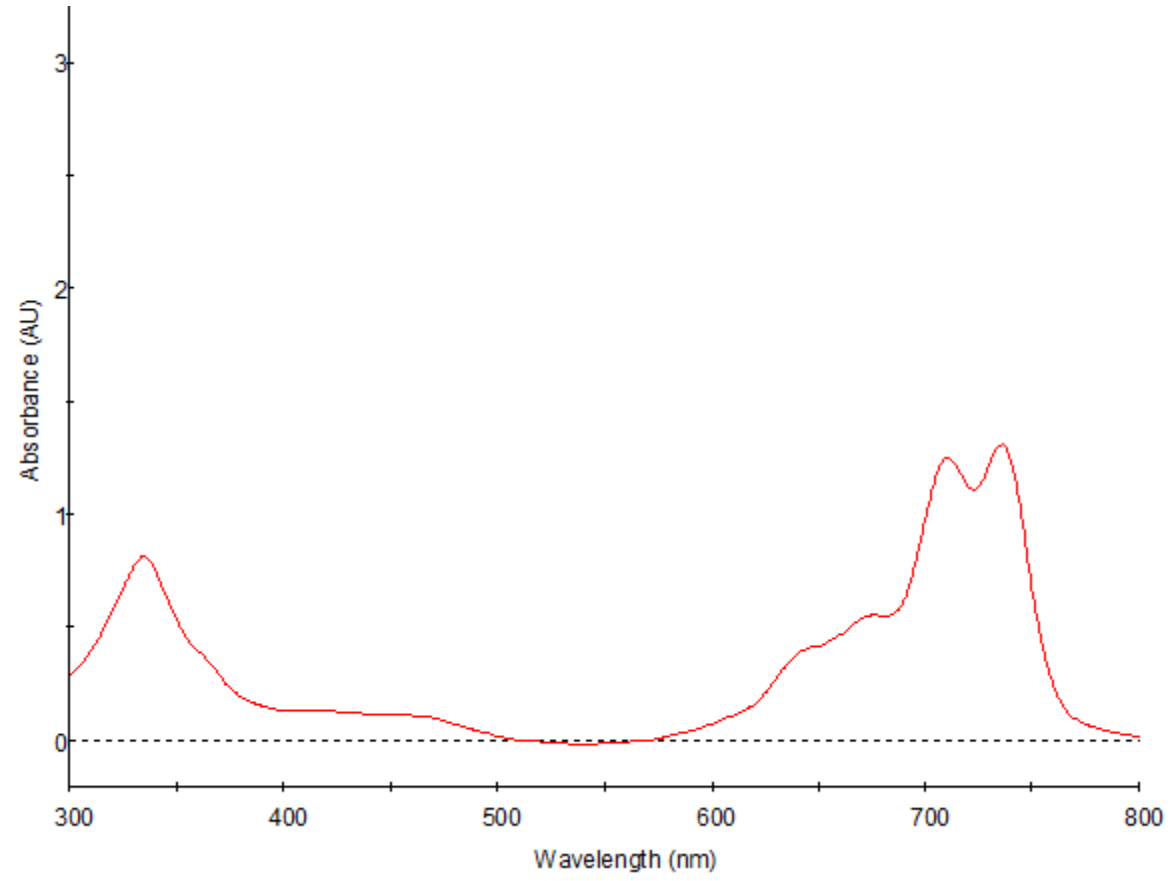
Şekil A.17 : 10 bileşiğine ait IR spektrumu.



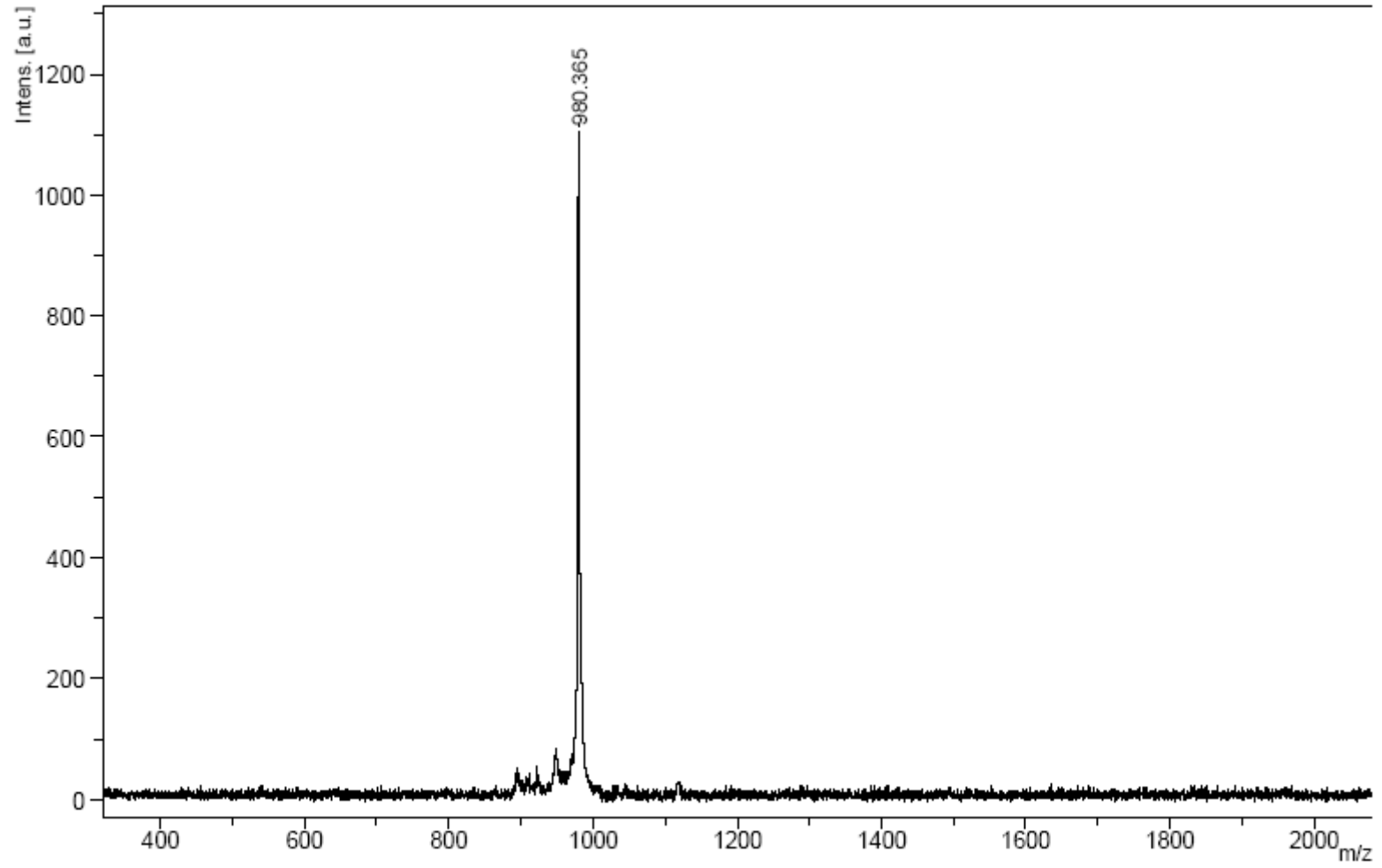
Şekil A.18 : 10 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.



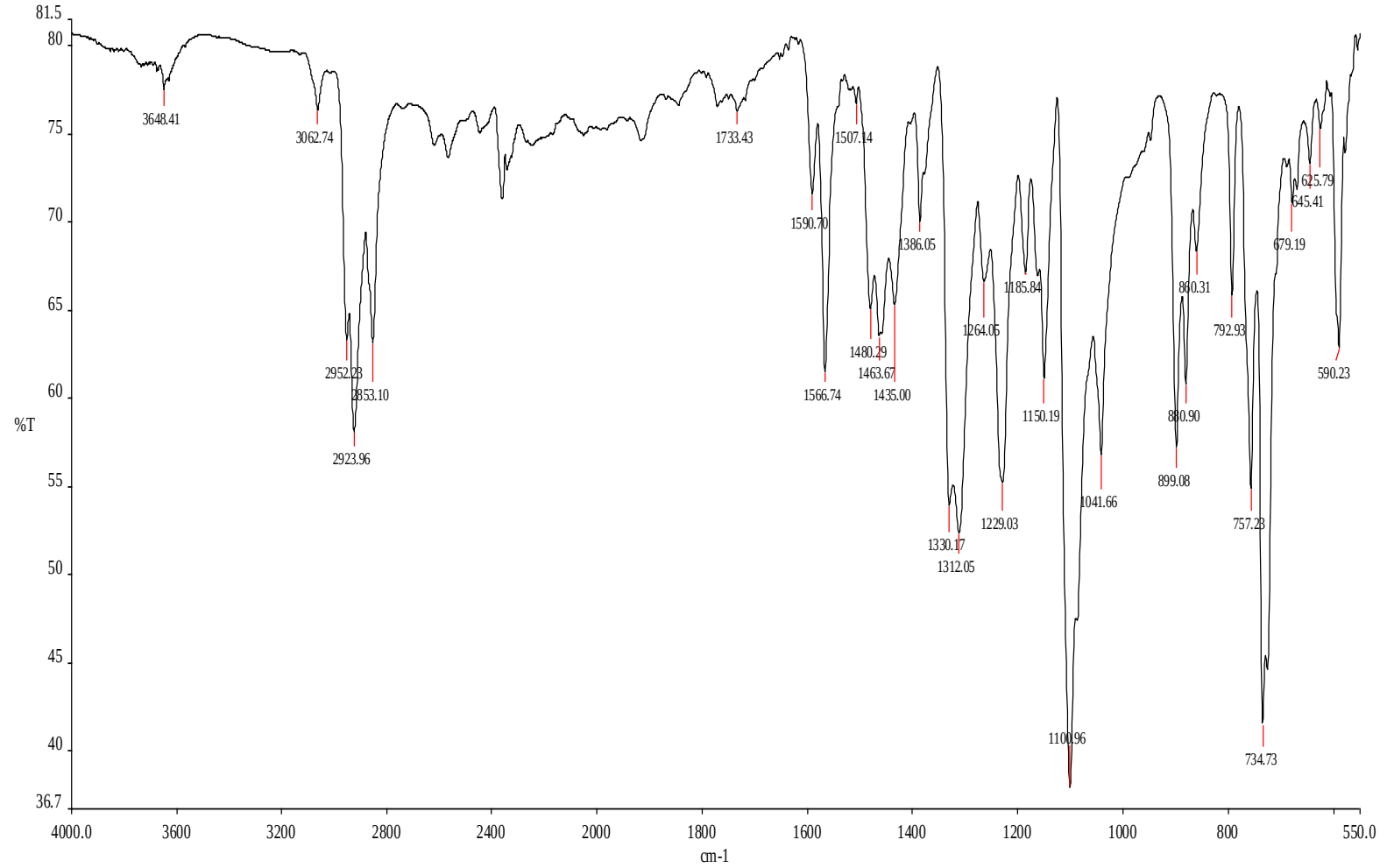
Şekil A.19 : 10 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu.



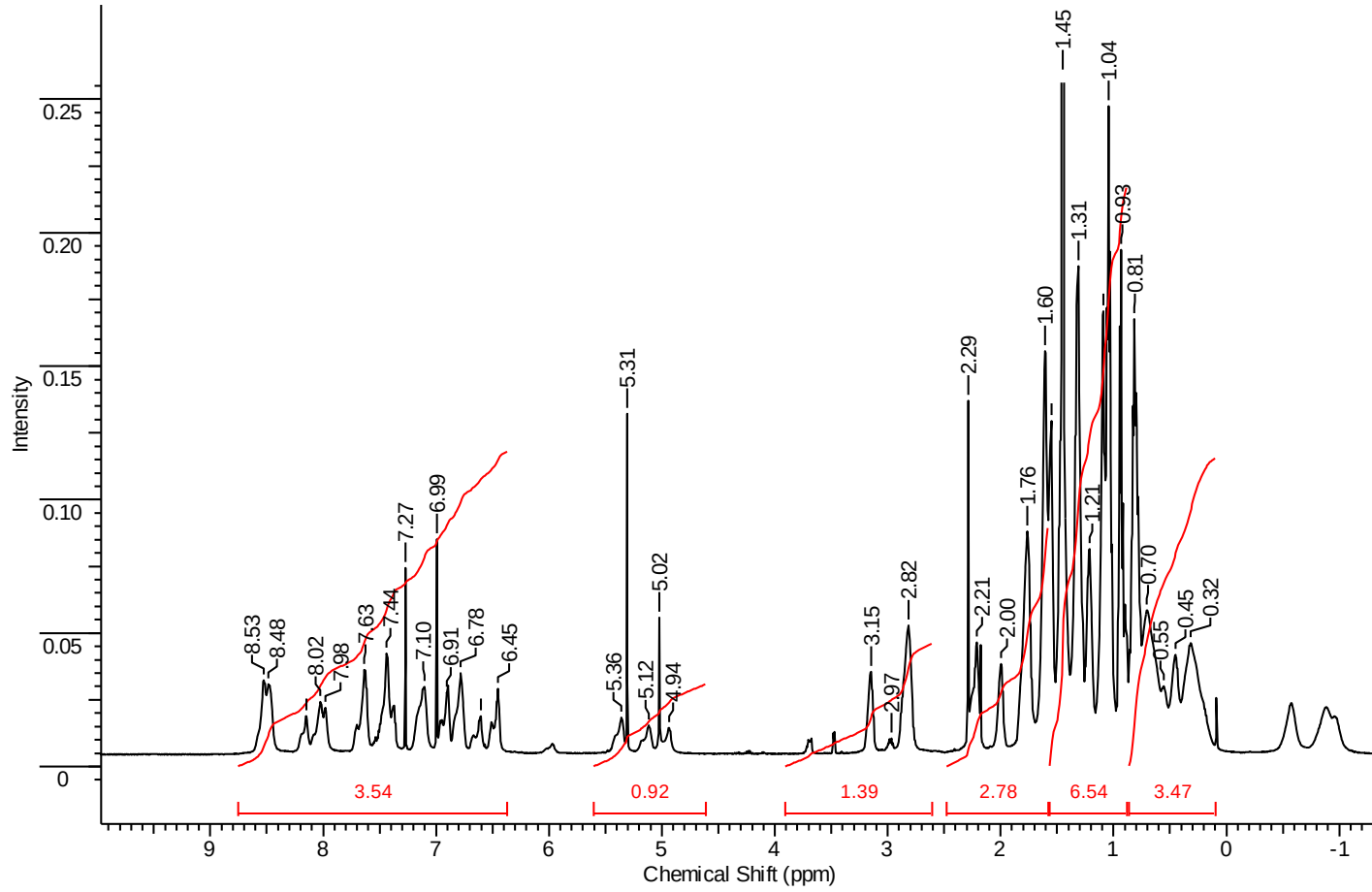
Şekil A.20 : 10 bileşiğine ait UV spektrumu.



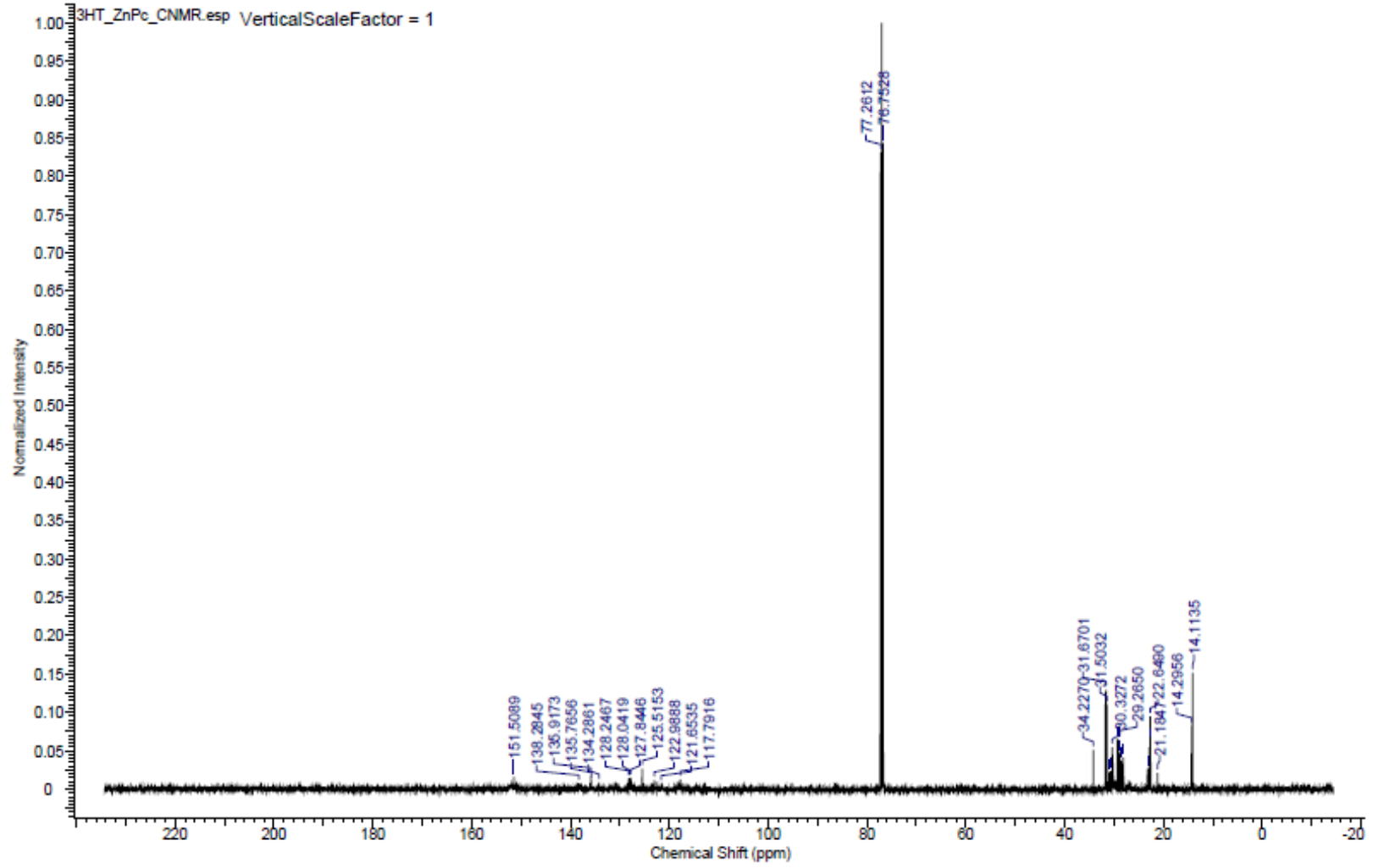
Şekil A.21 : 10 bileşiğine ait MS spektrumu.



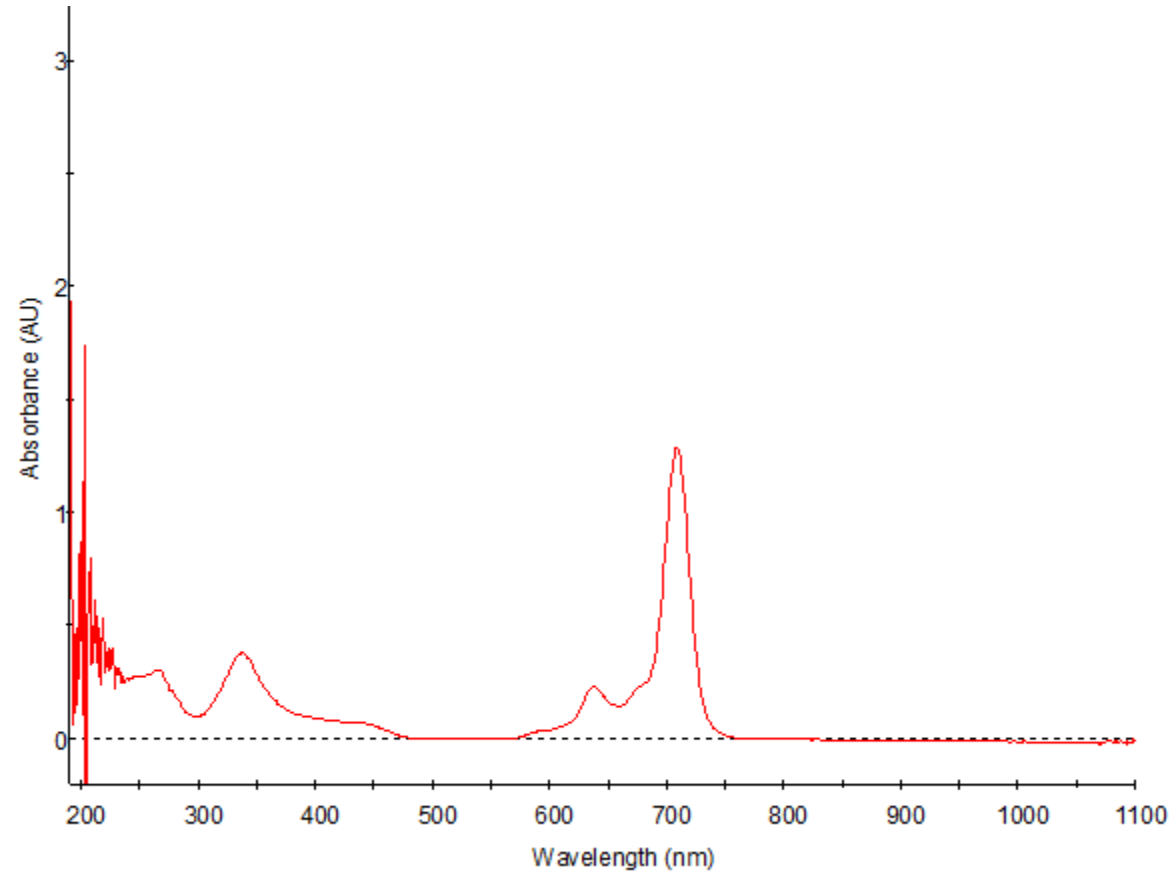
Şekil A.22 : 11 bileşiğine ait IR spektrumu.



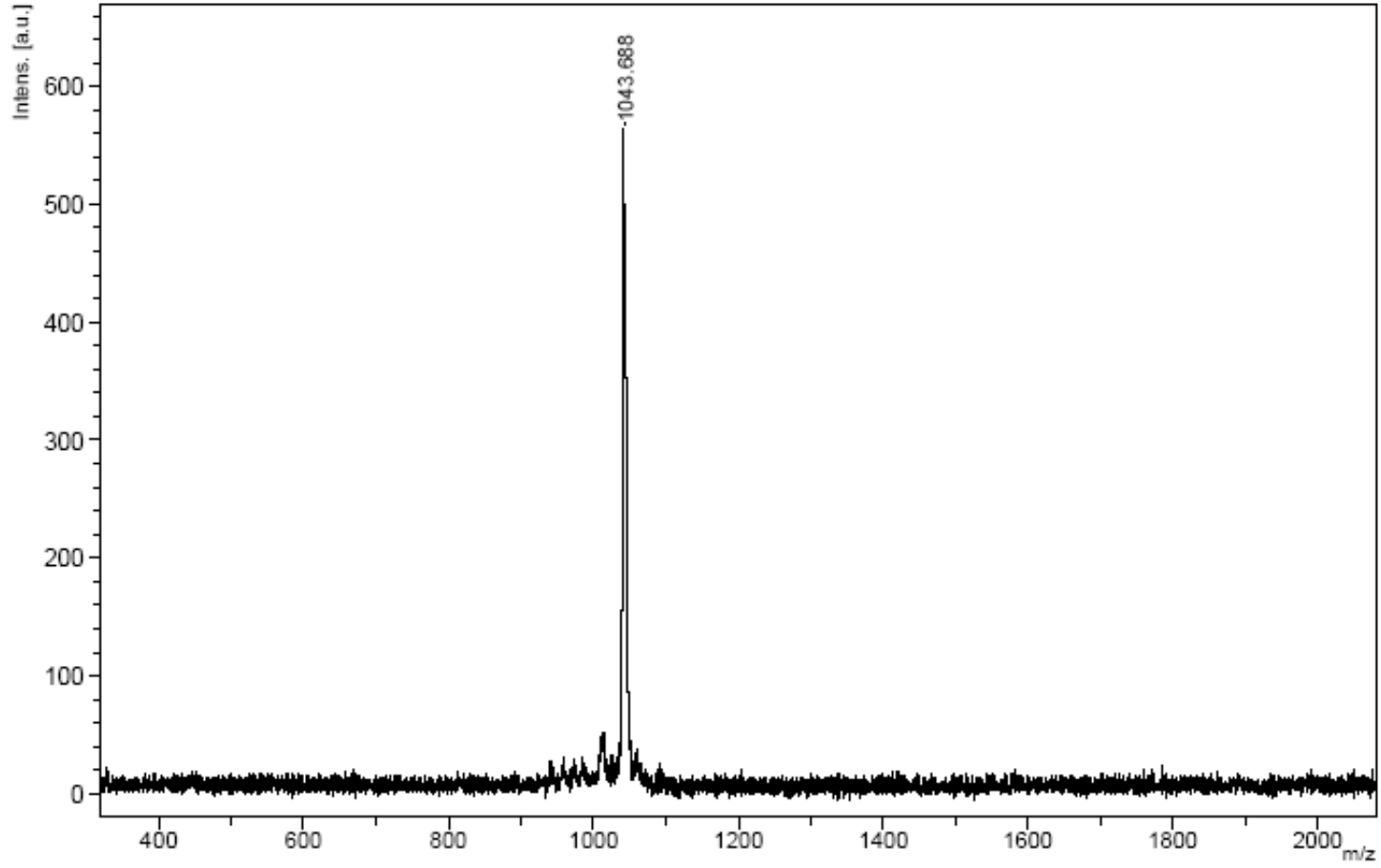
Şekil A.23 : 11 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.



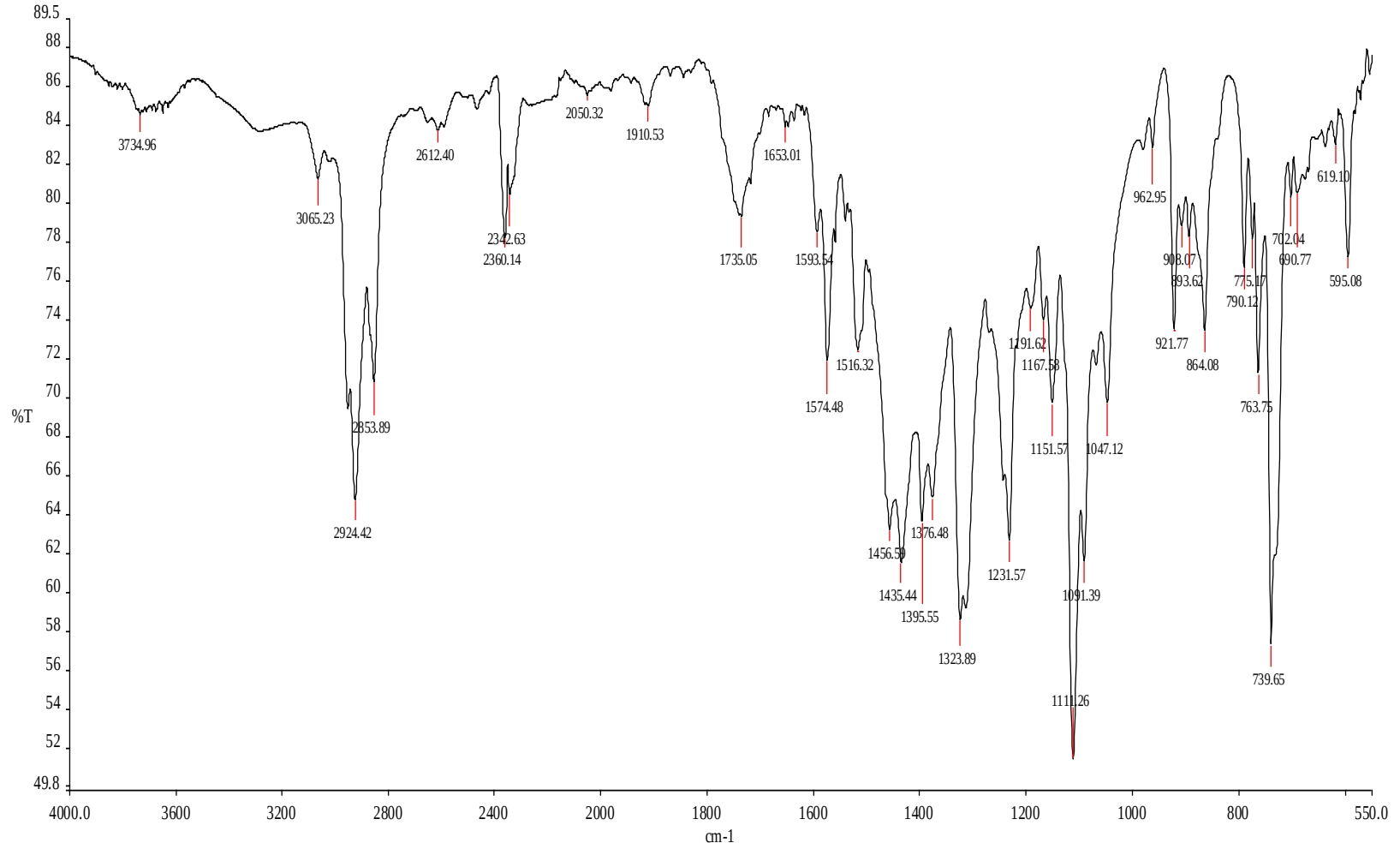
Şekil A.24 : 11 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu.



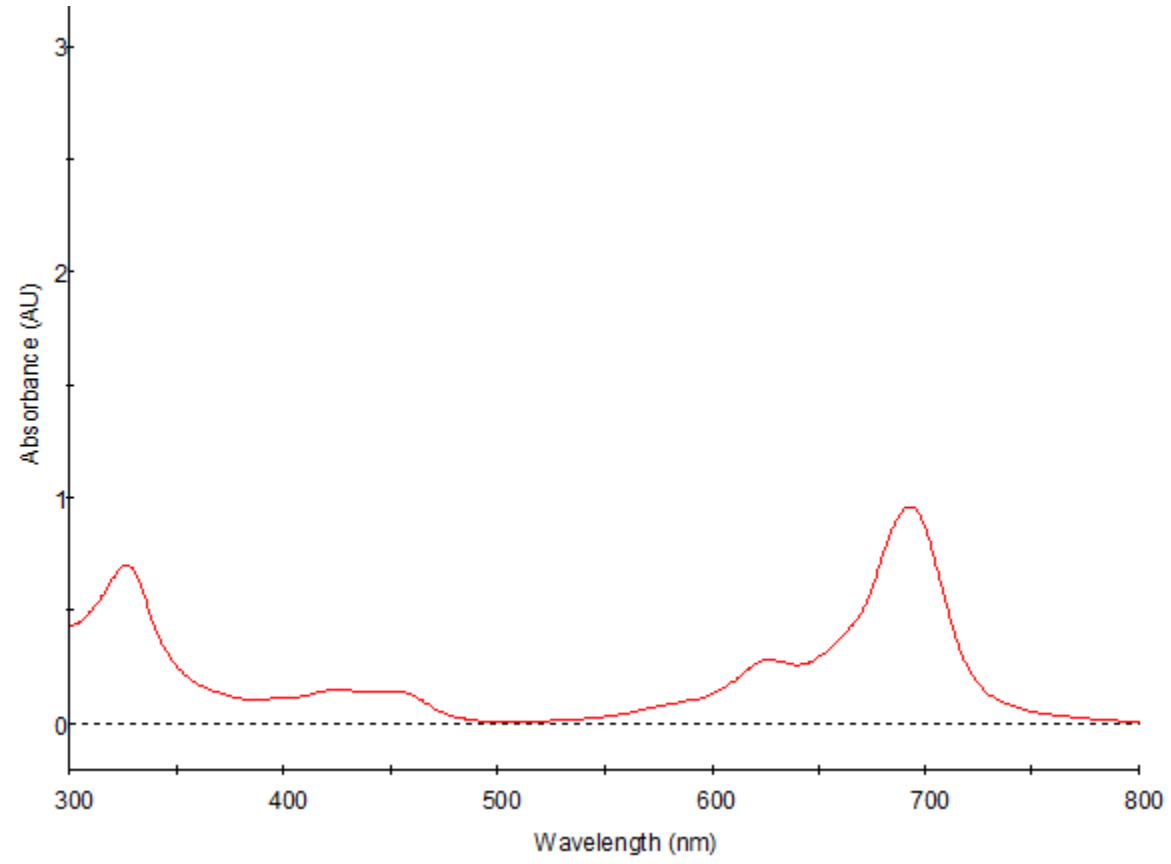
Şekil A.25 : 11 bileşiğine ait UV spektrumu.



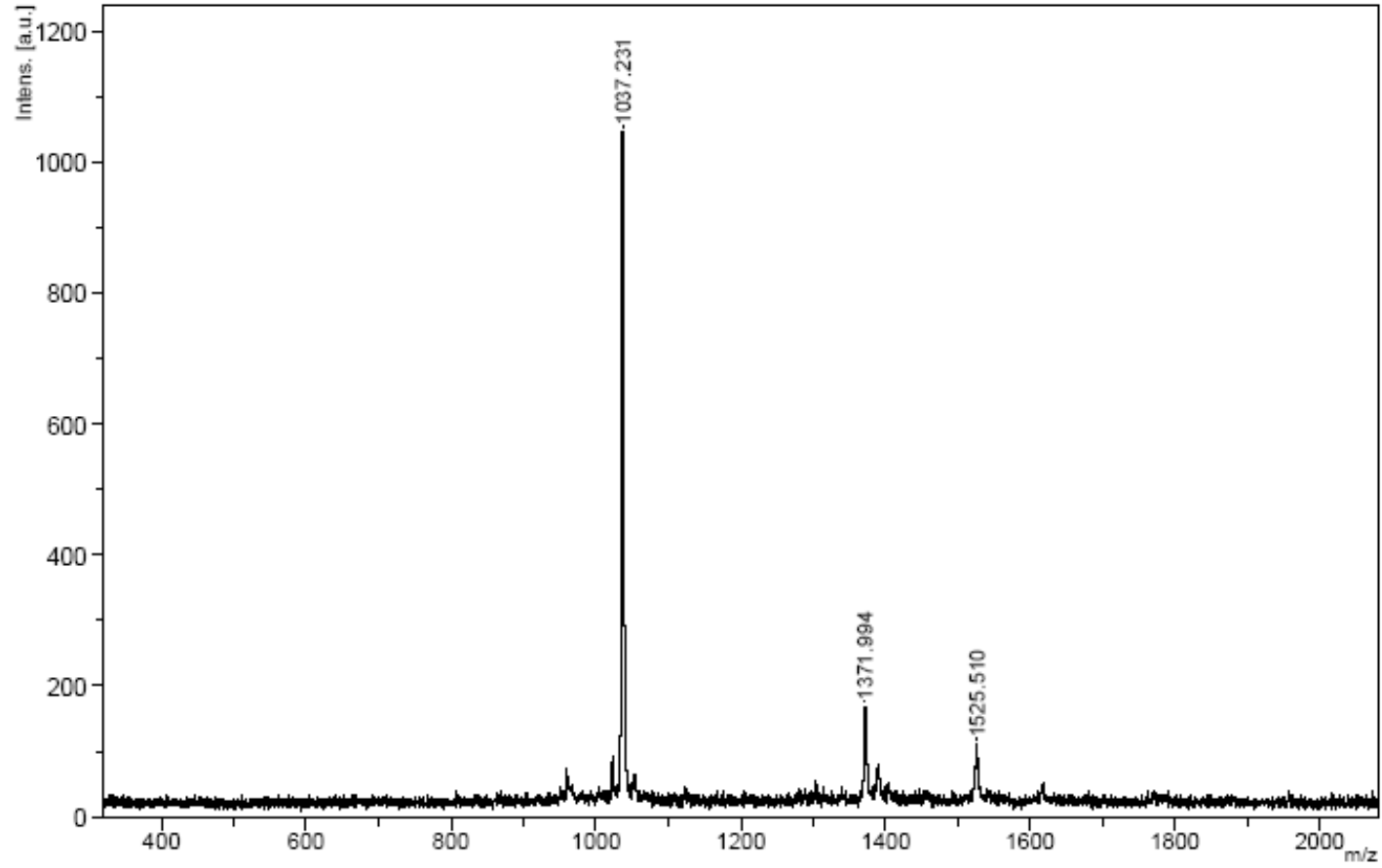
Şekil A.26 : 11 bileşiğine ait MS spektrumu.



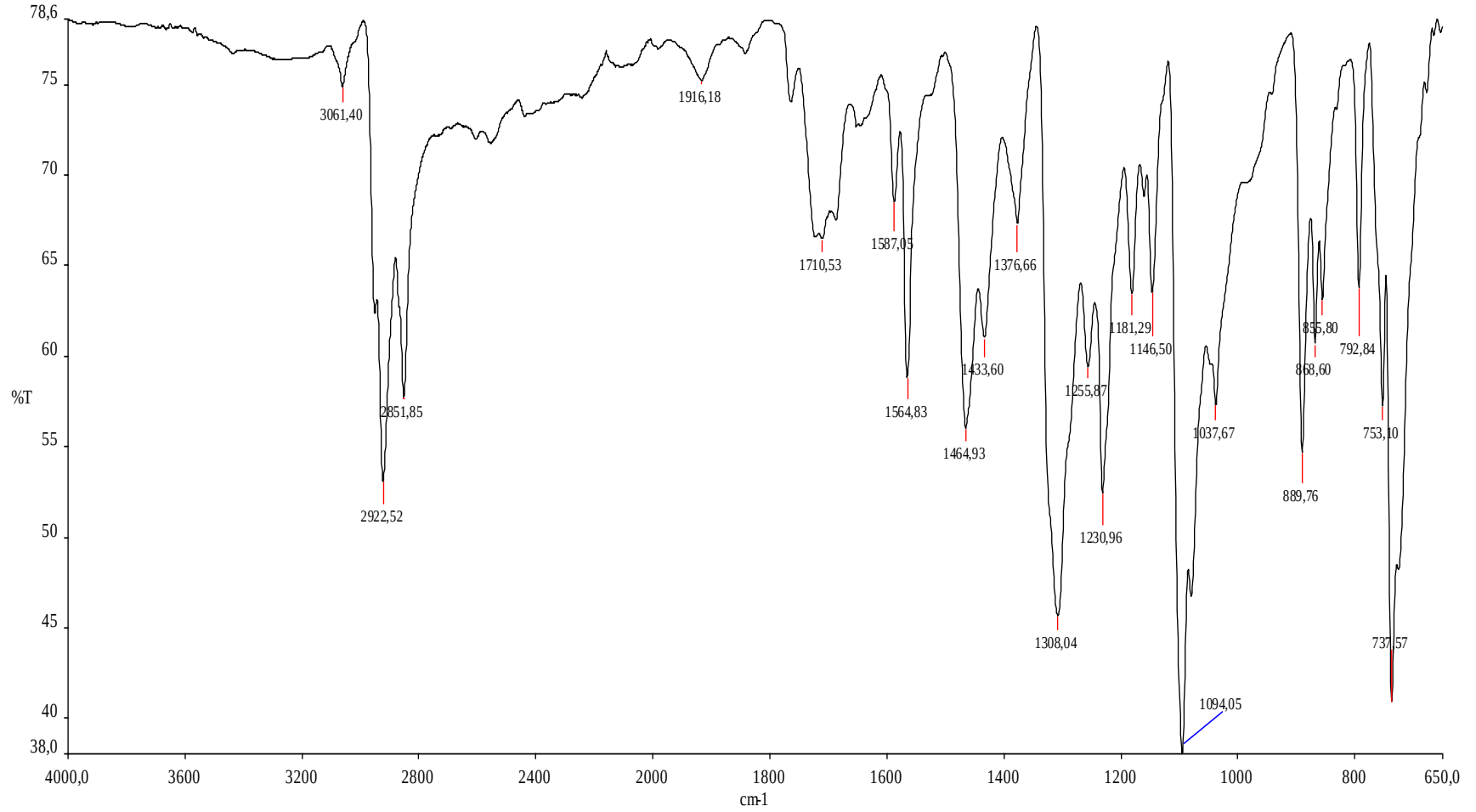
Şekil A.27 : 12 bileşiğine ait IR spektrumu.



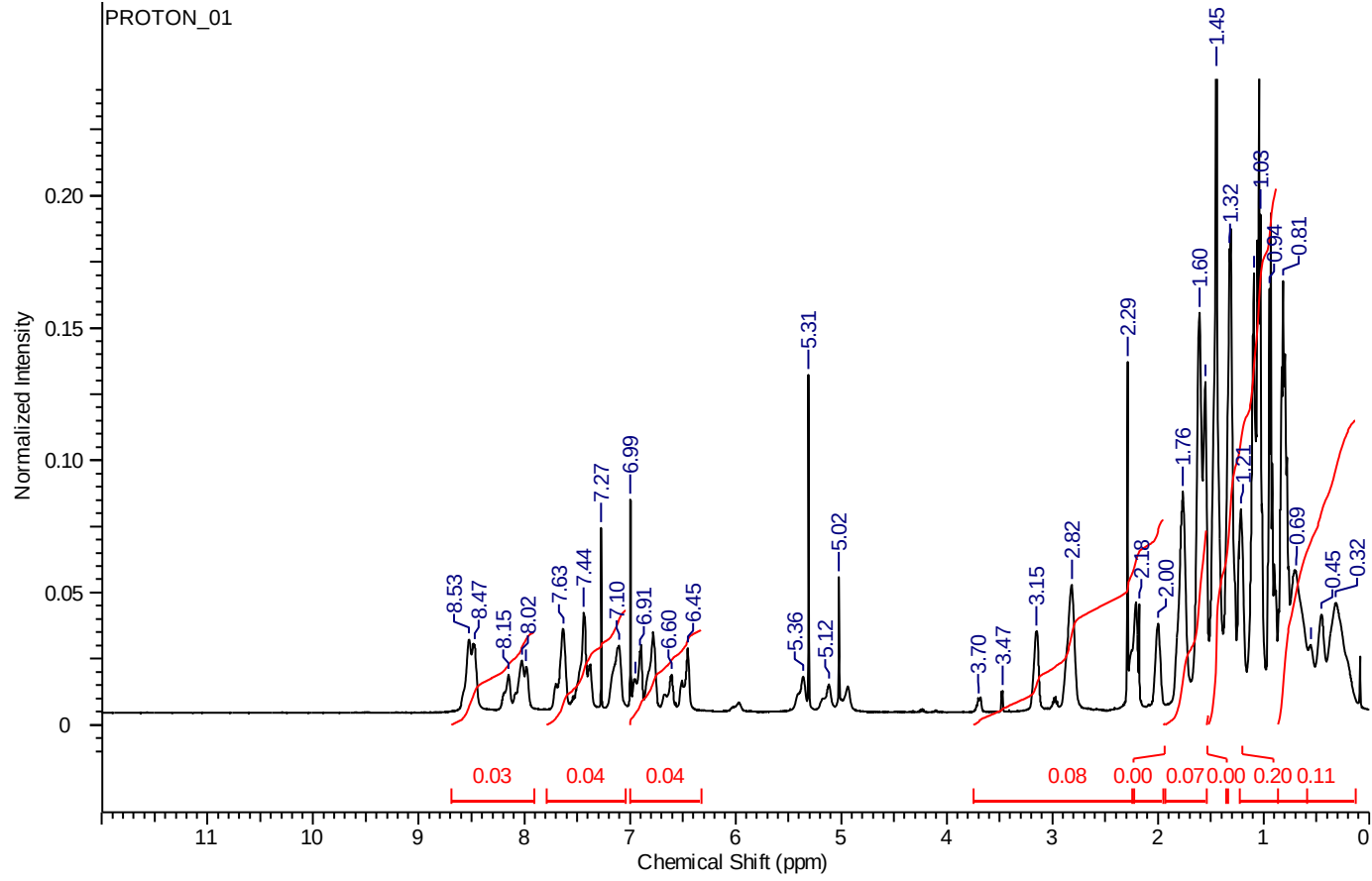
Şekil A.28 : 12 bileşiğine ait UV spektrumu.



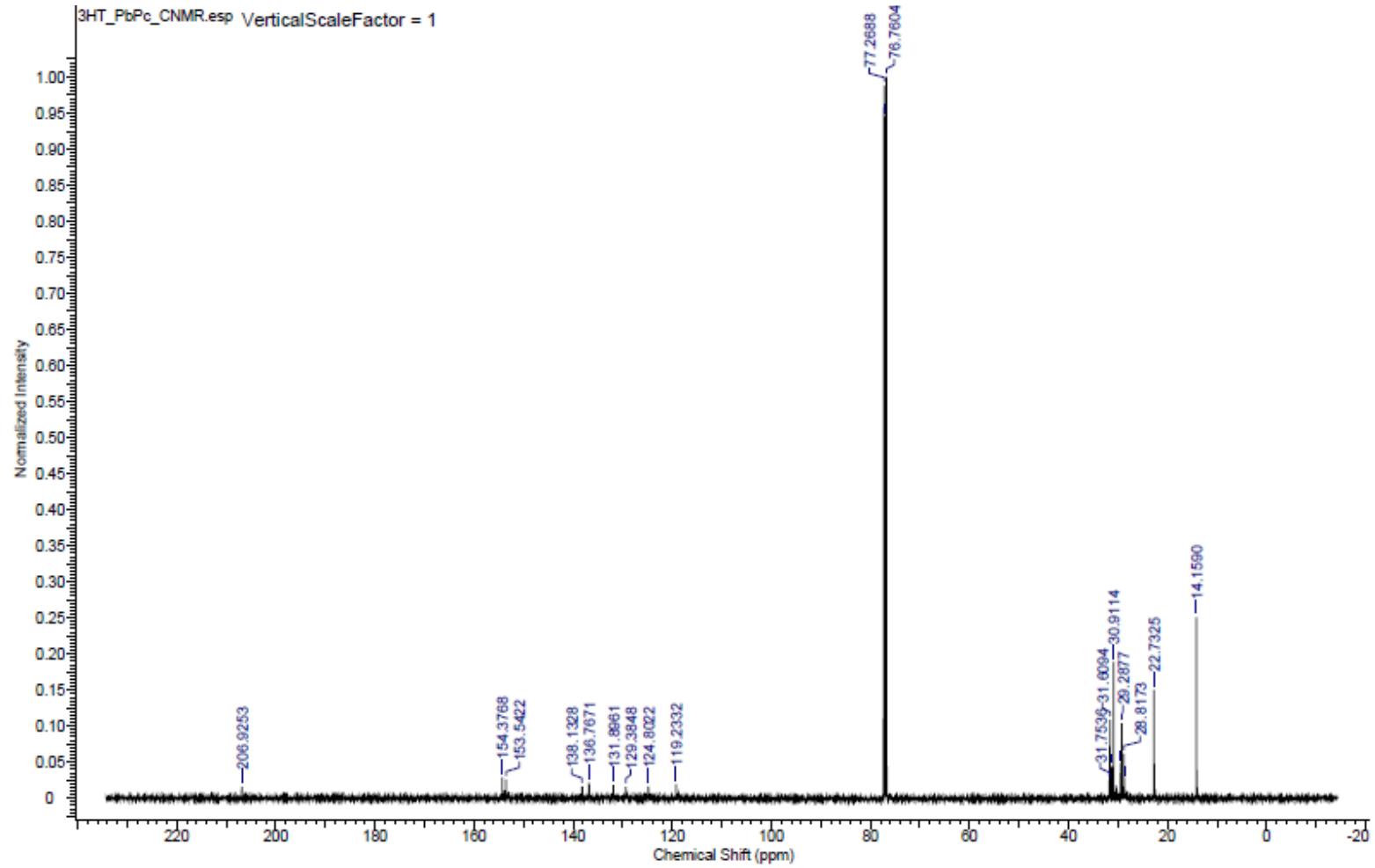
Şekil A.29 : 12 bileşiğine ait MS spektrumu.



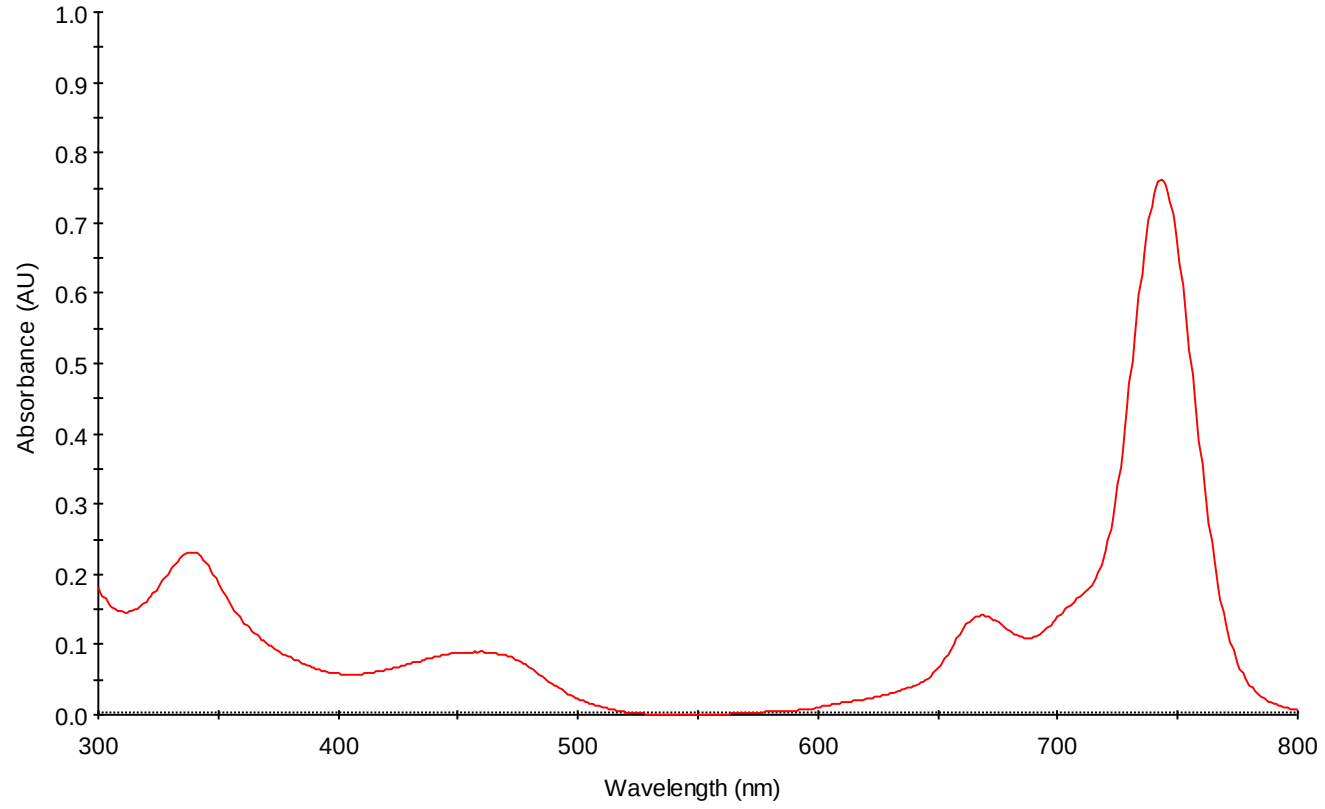
Şekil A.30 : 13 bileşiğine ait IR spektrumu.



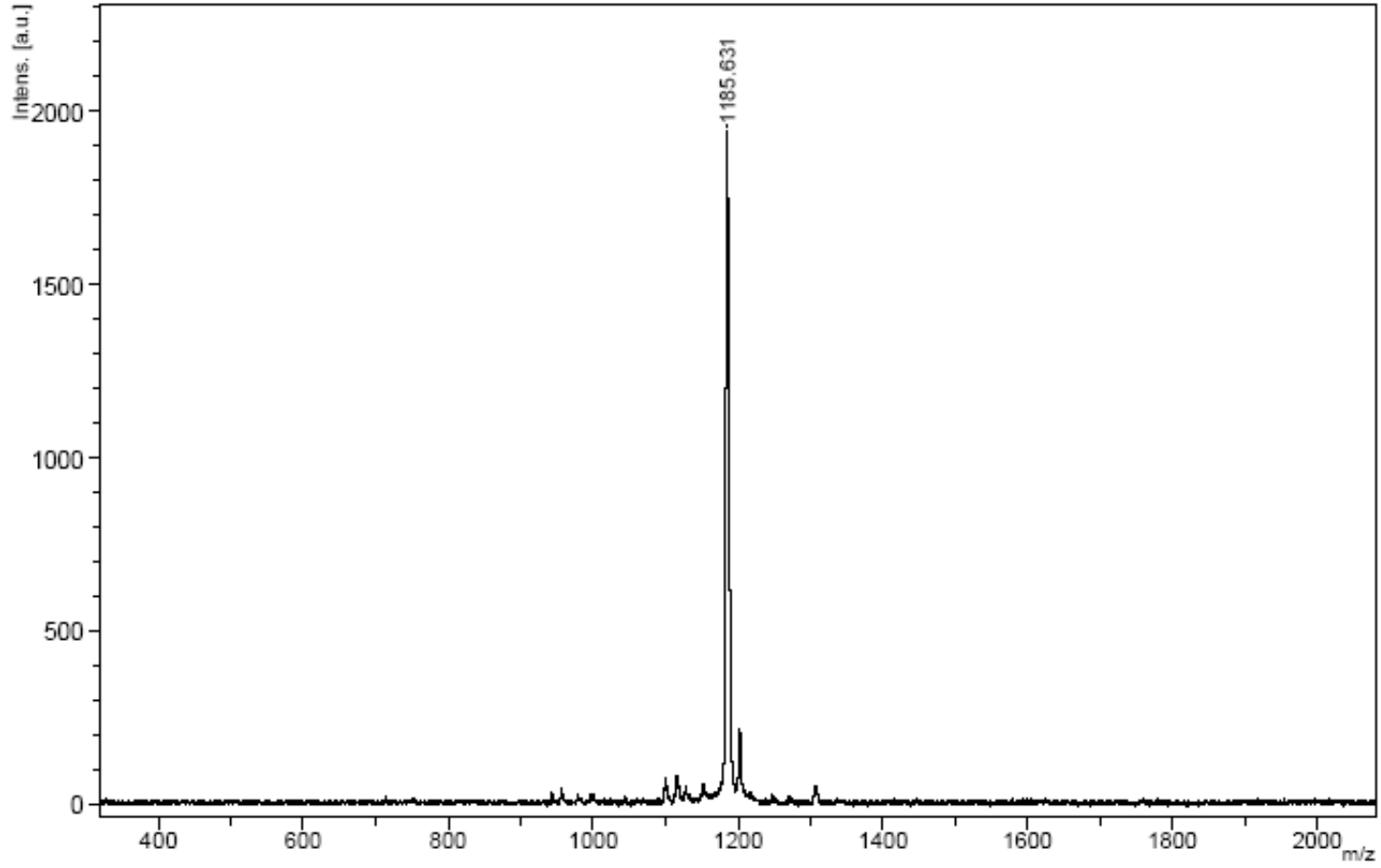
Şekil A.31 : 13 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.



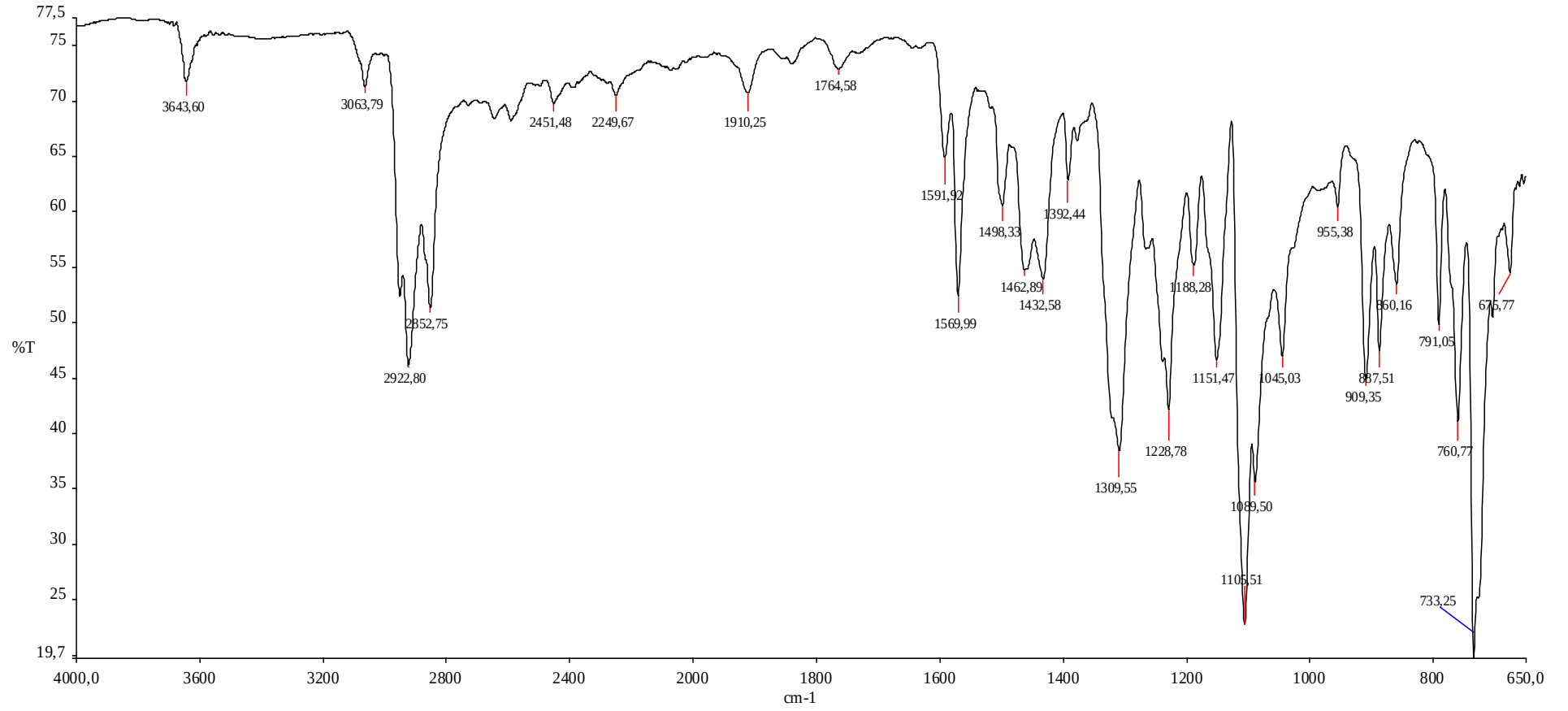
Şekil A.32 : 13 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu.



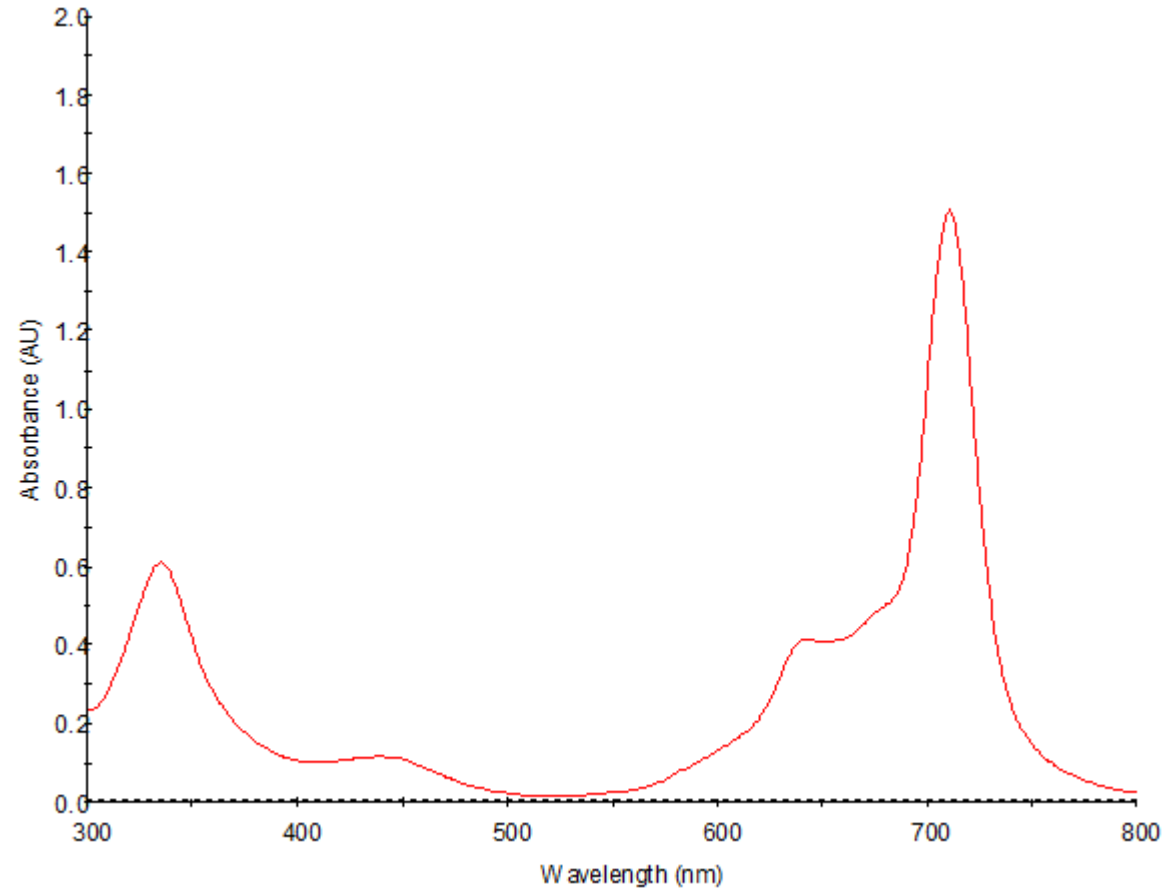
Şekil A.33 : 13 bileşiğine ait UV spektrumu.



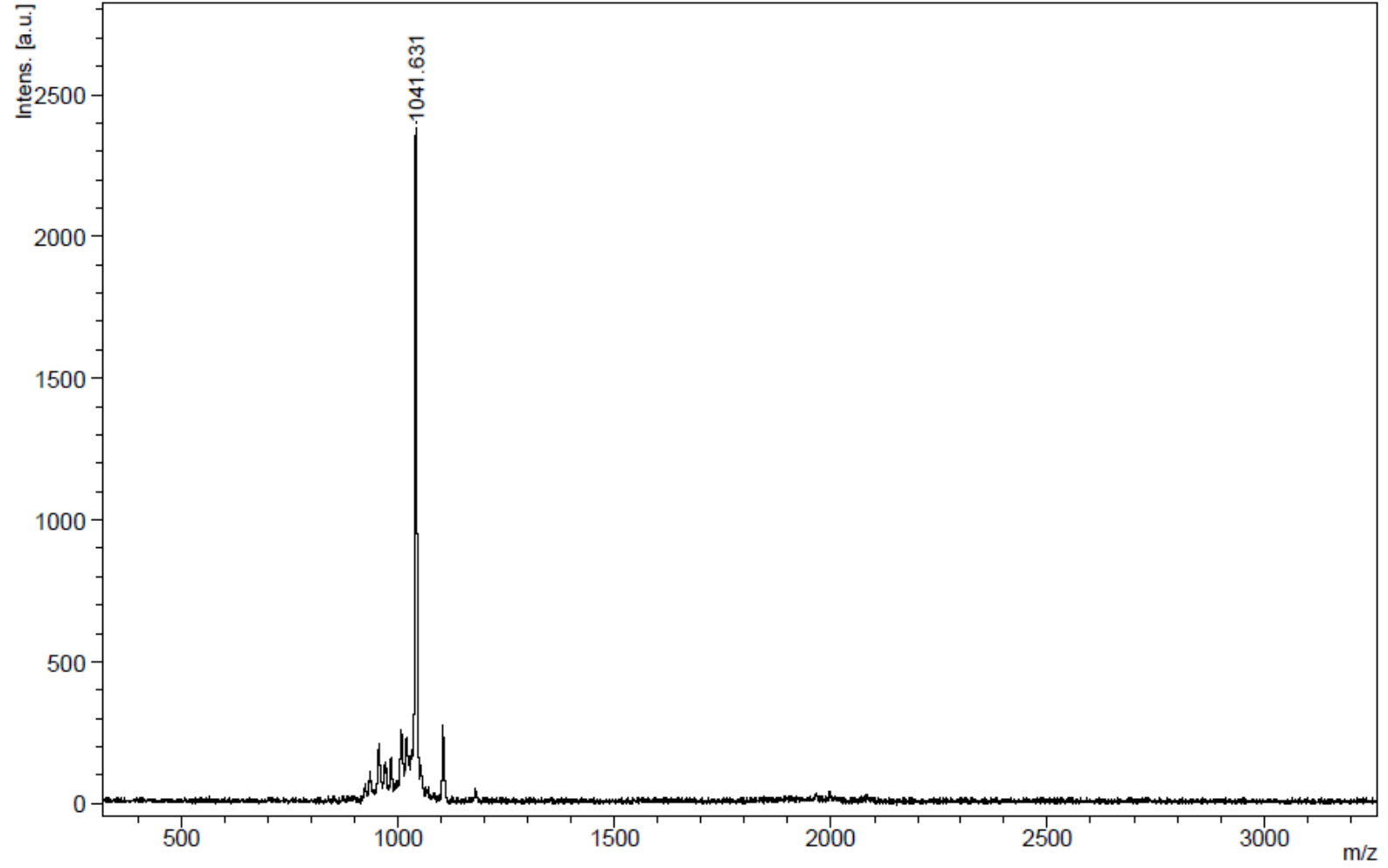
Şekil A.34 : 13 bileşiğine ait MS spektrumu.



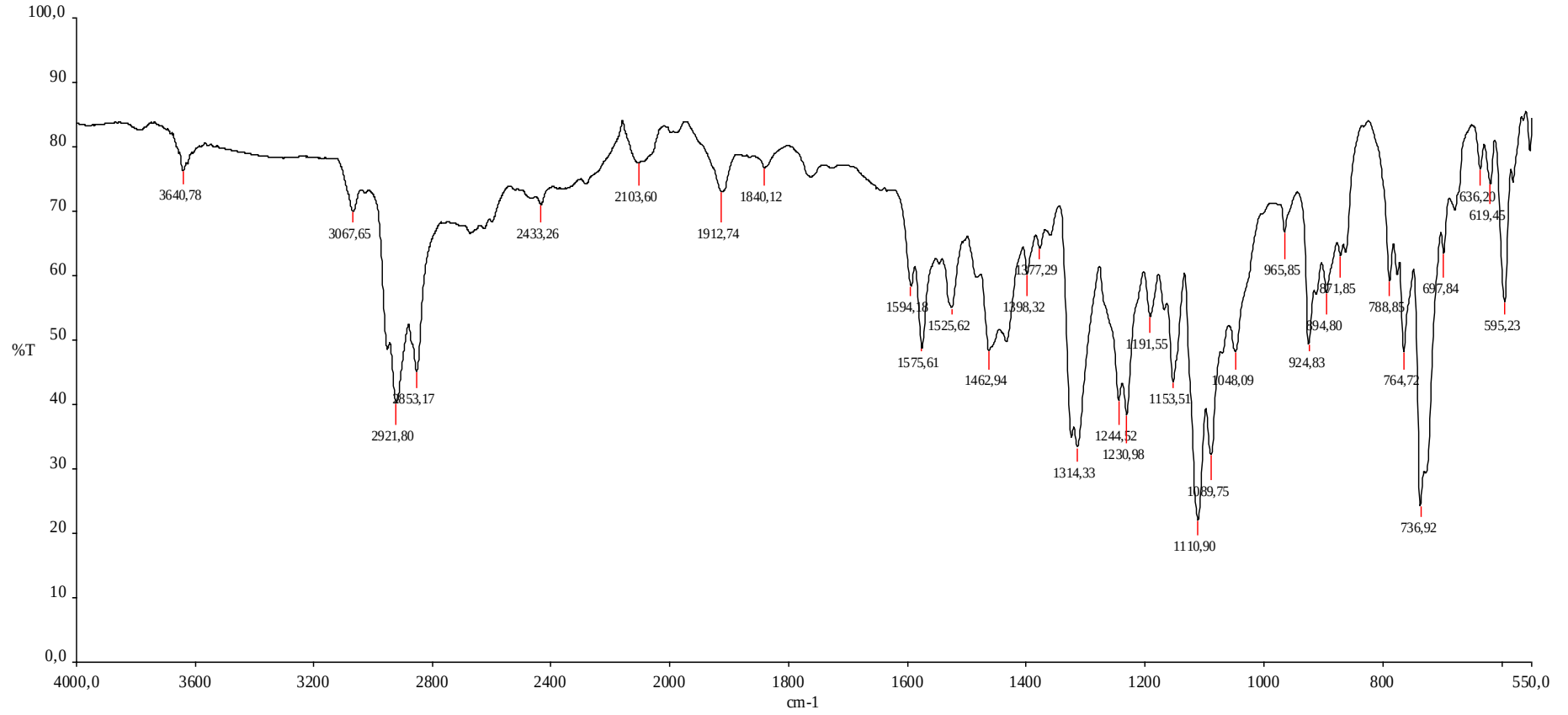
Şekil A.35 : 14 bileşiğine ait IR spektrumu.



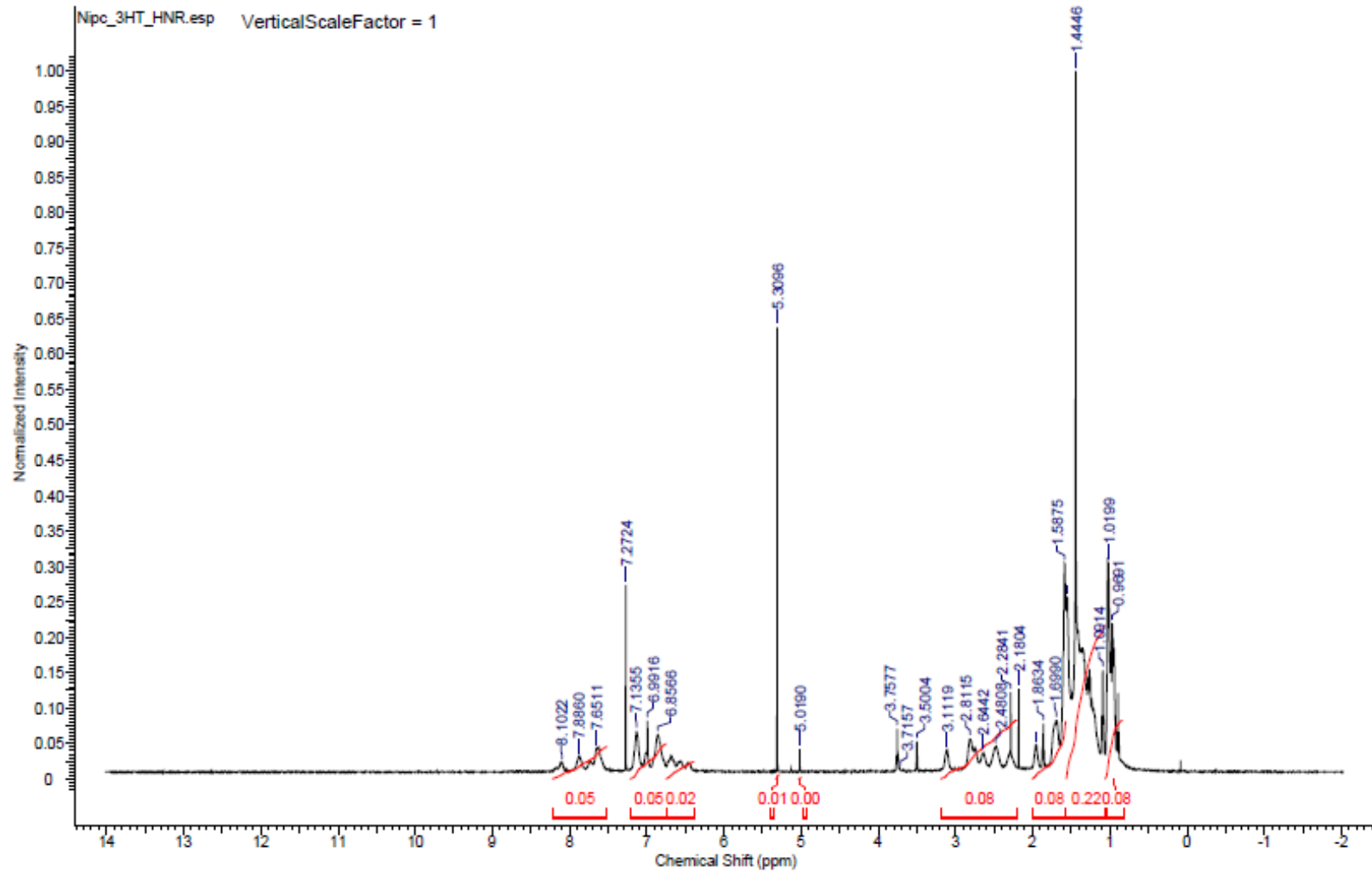
Şekil A.36 : 14 bileşiğine ait UV spektrumu.



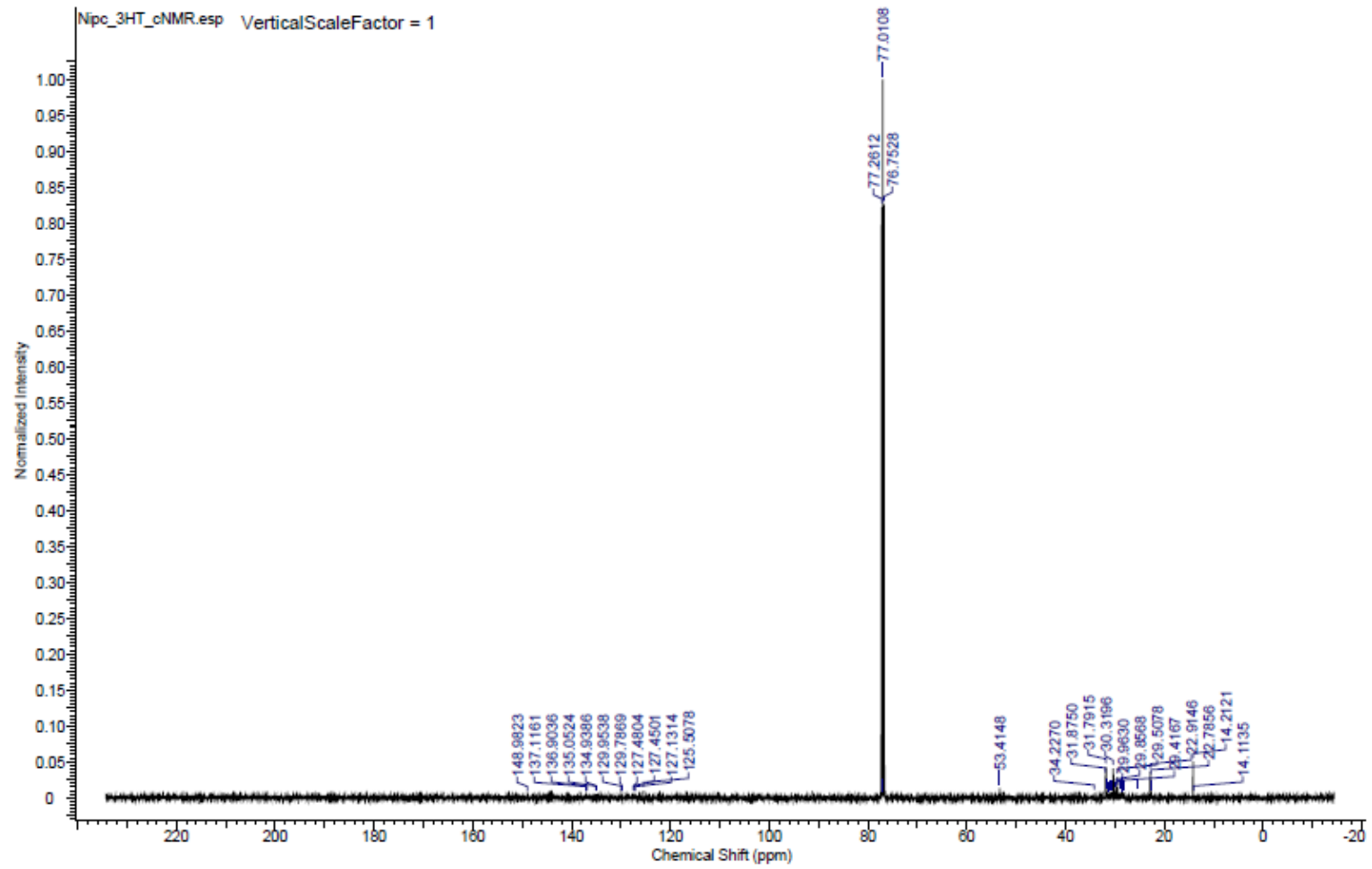
Şekil A.37 : 14 bileşiğine ait MS spektrumu.



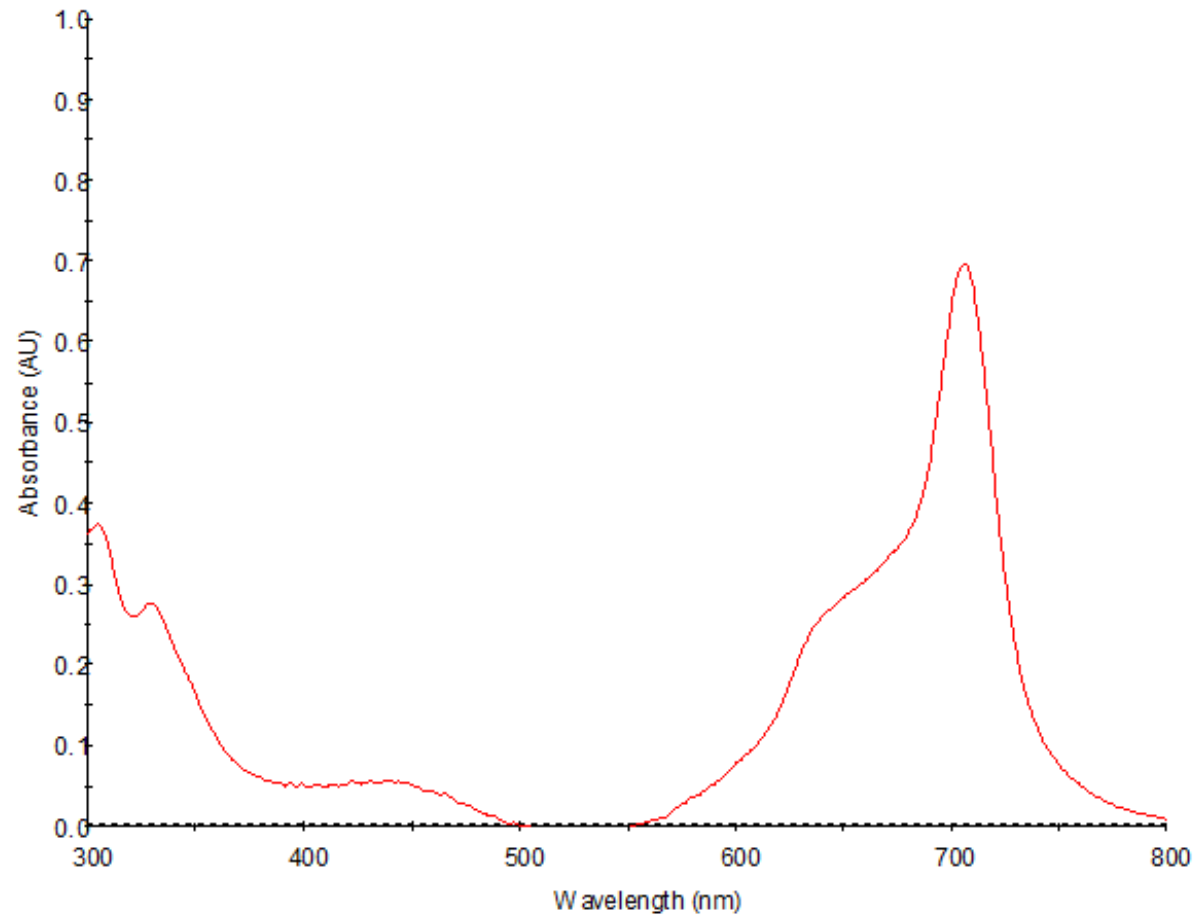
Şekil A.38 : 15 bileşiğine ait IR spektrumu.



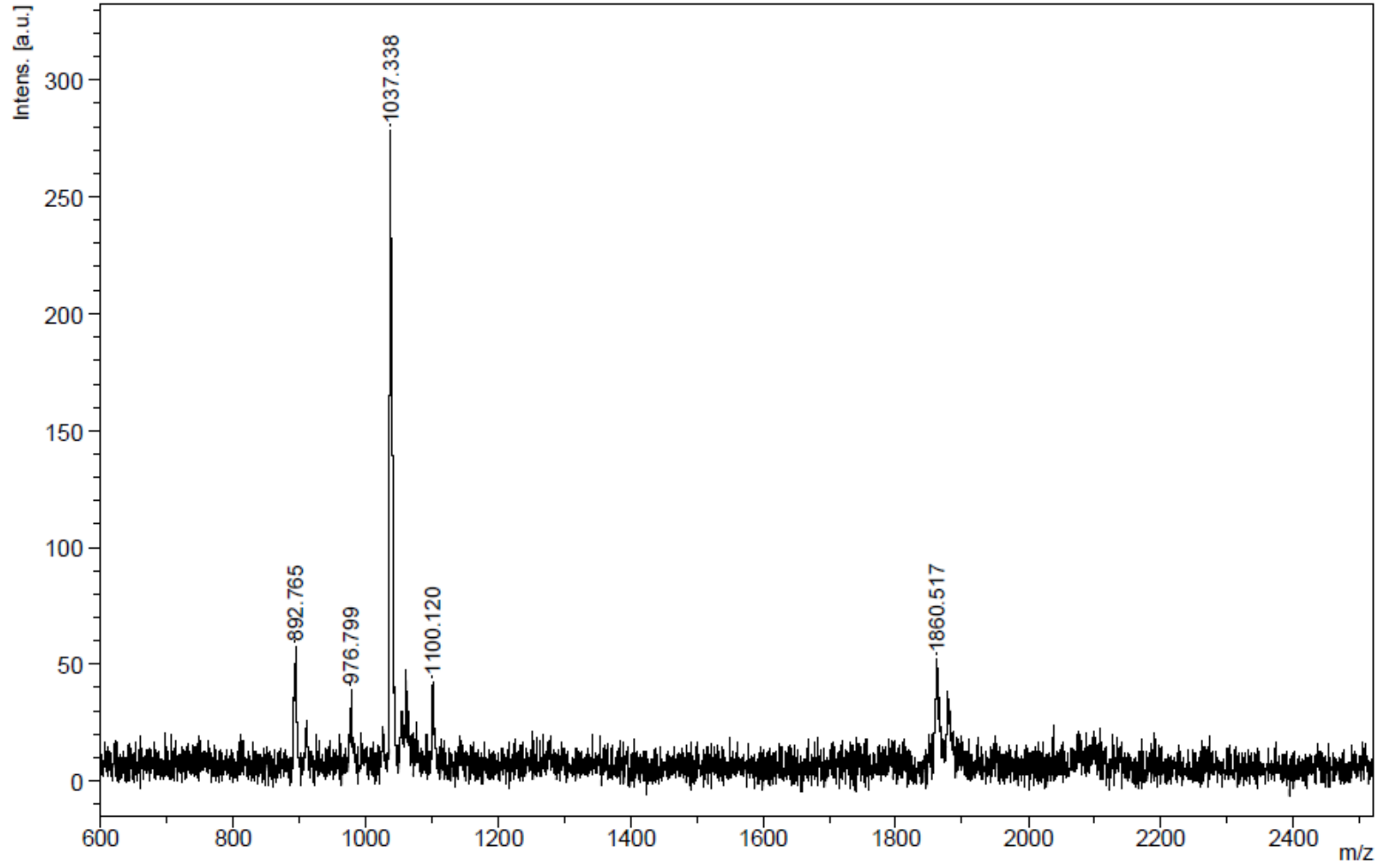
Şekil A.39 : 15 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.



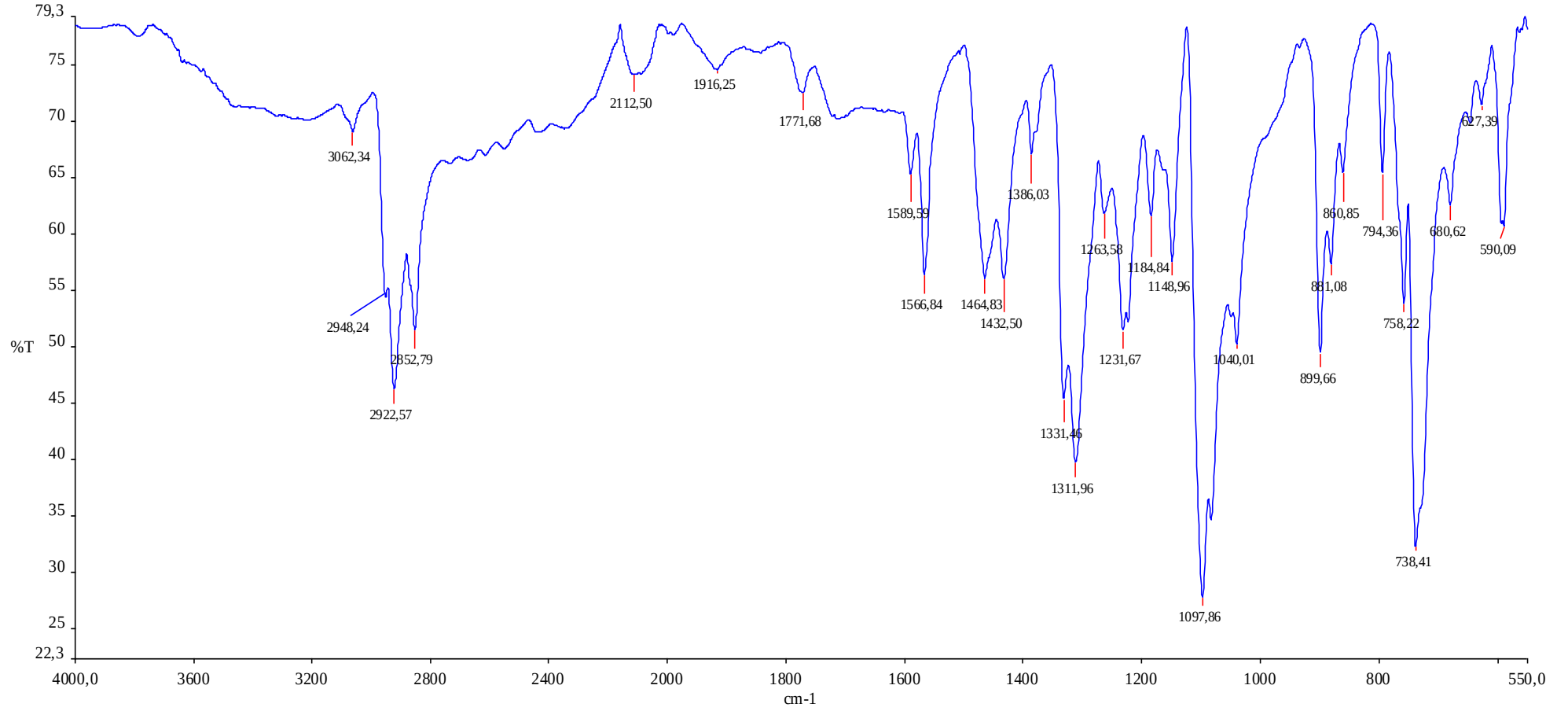
Şekil A.40 : 15 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu.



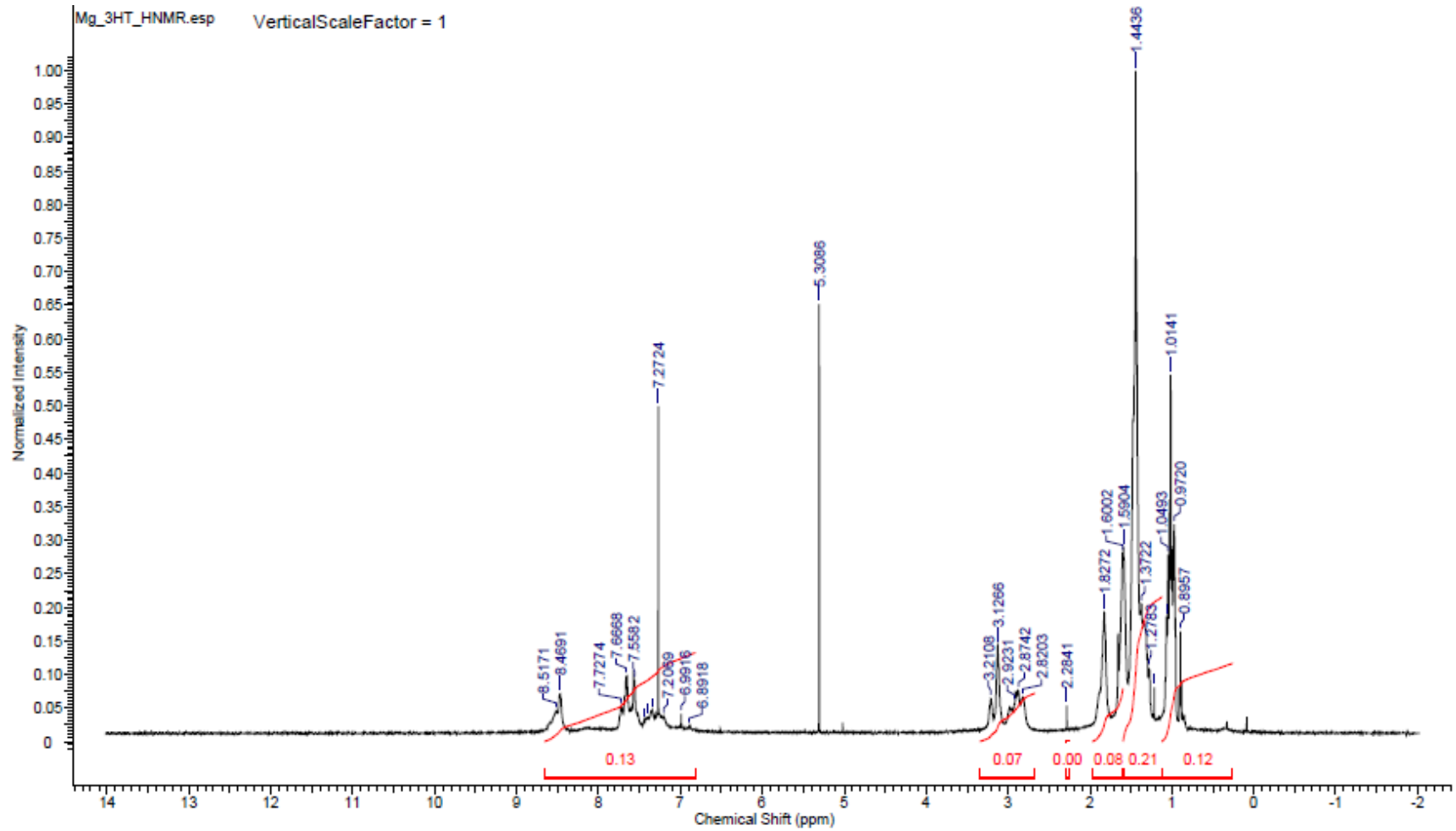
Şekil A.41 : 15 bileşiğine ait MS spektrumu.



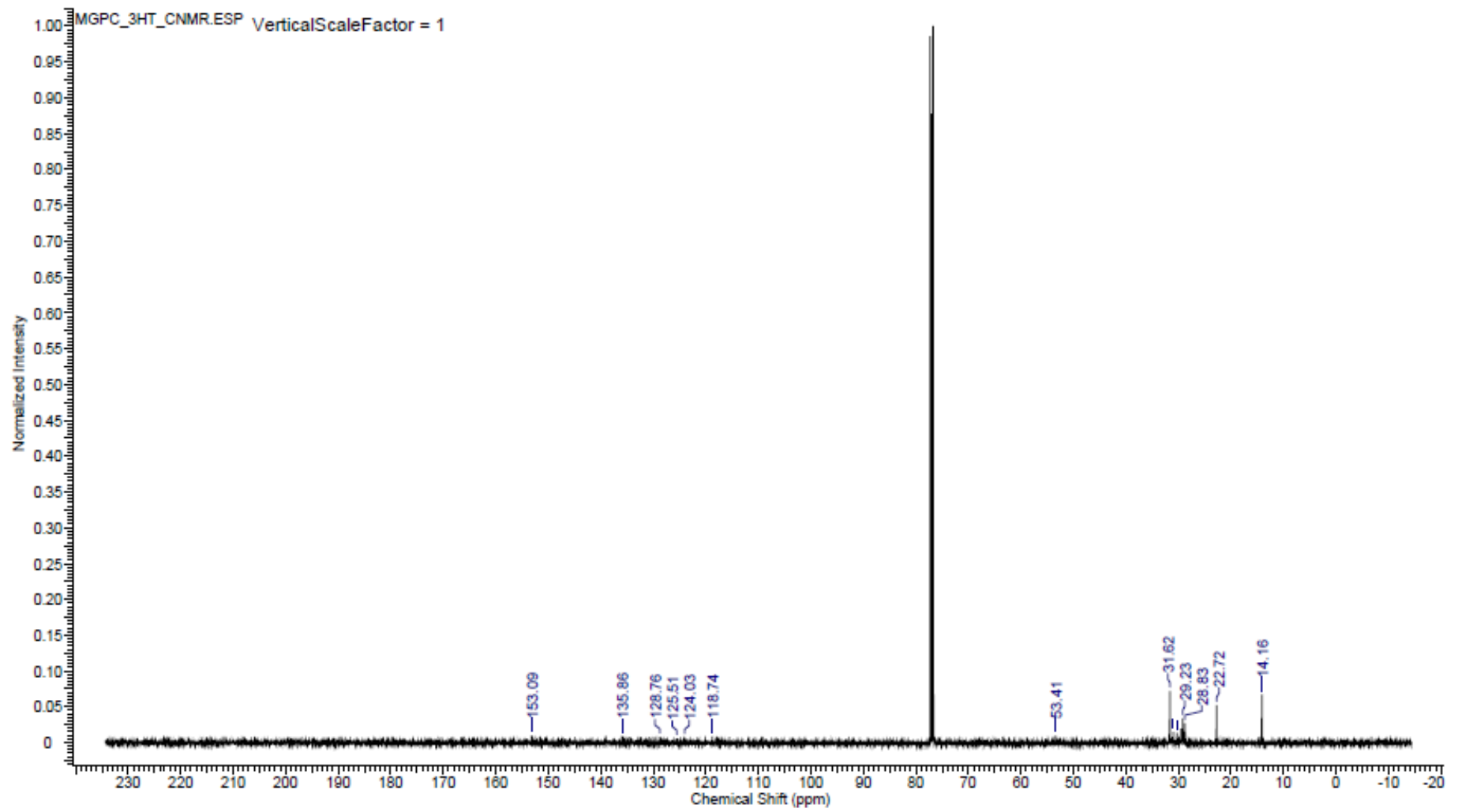
Şekil A.42 : 15 bileşiğine ait MS spektrumu.



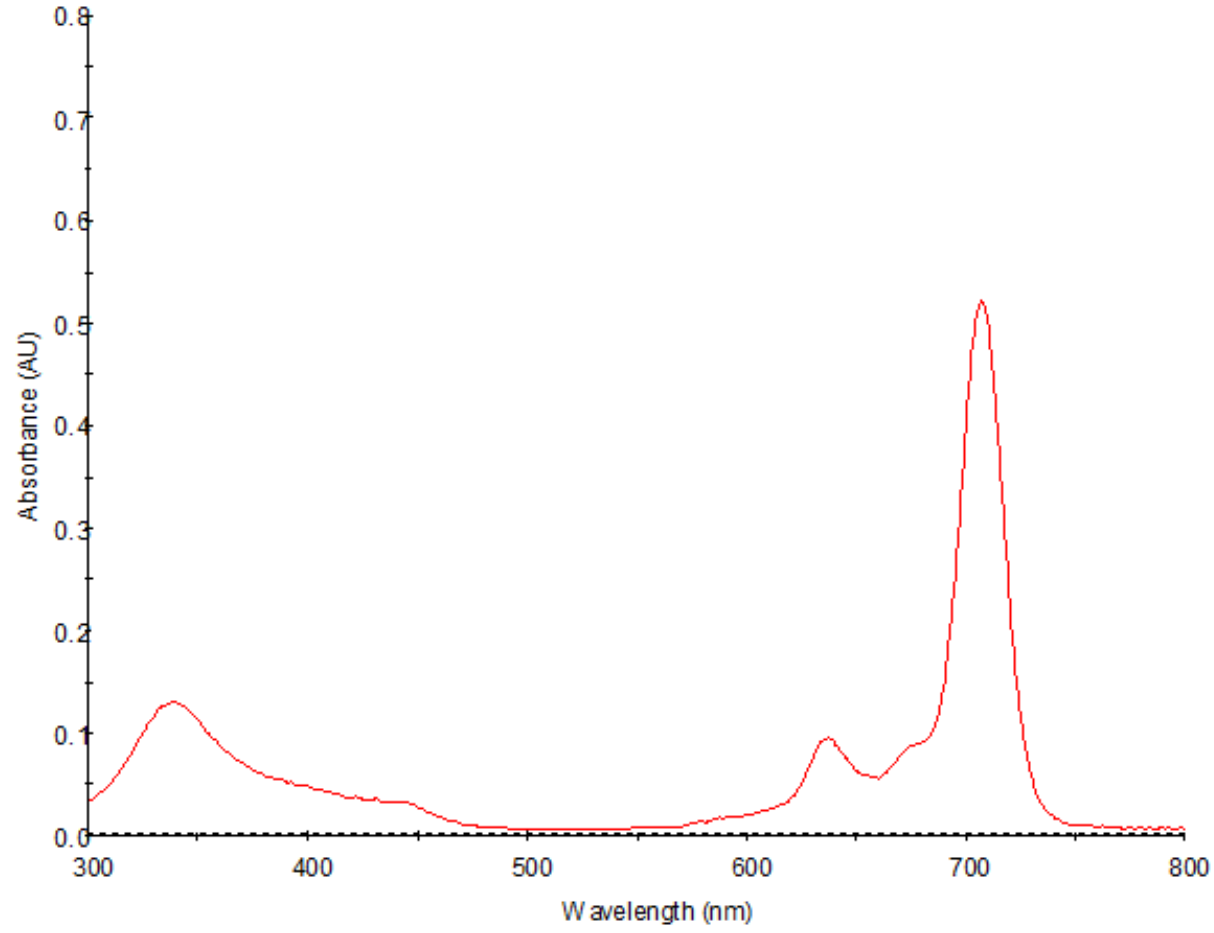
Şekil A.43 : 16 bileşiğine ait IR spektrumu.



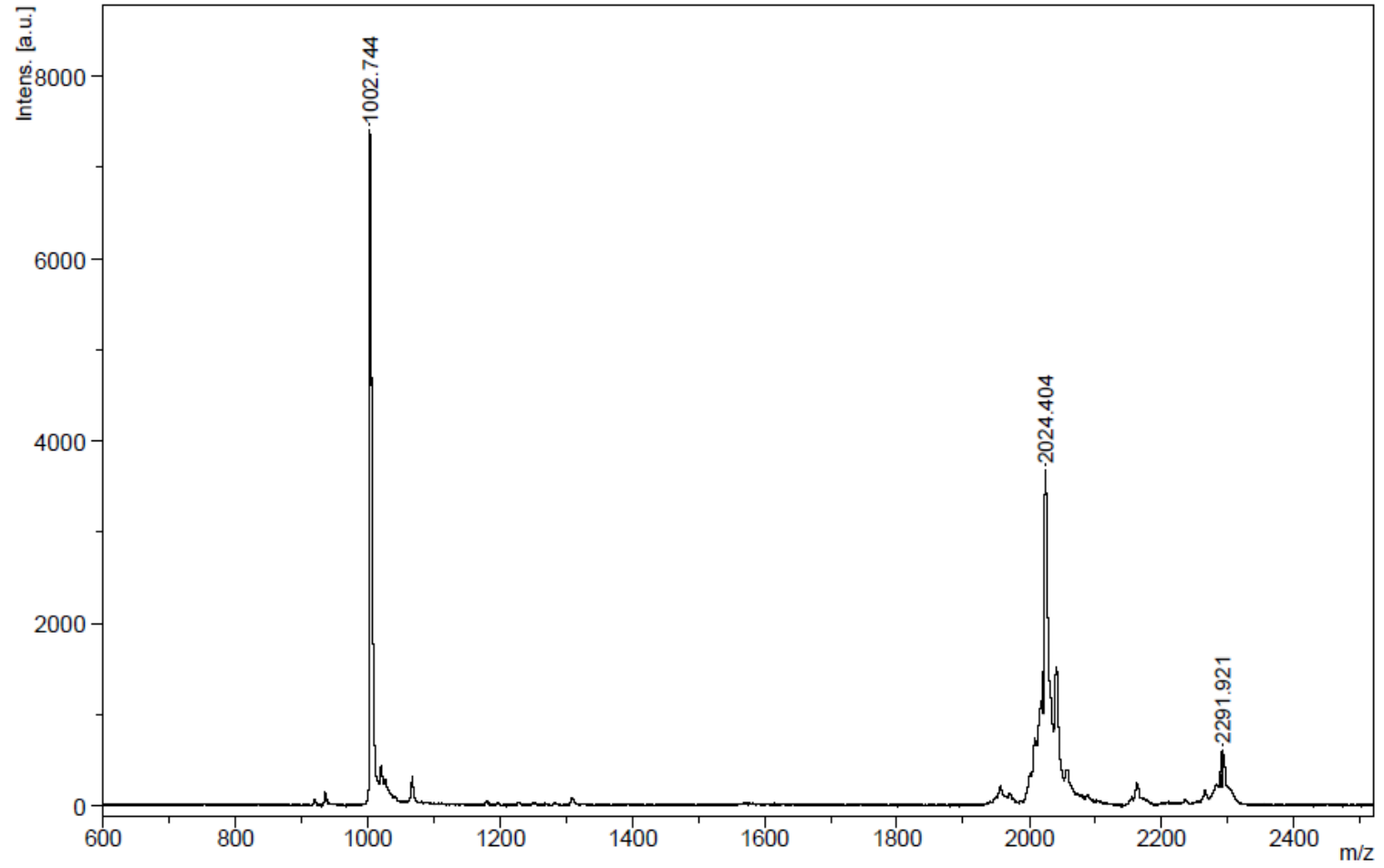
Şekil A.44 : 16 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.



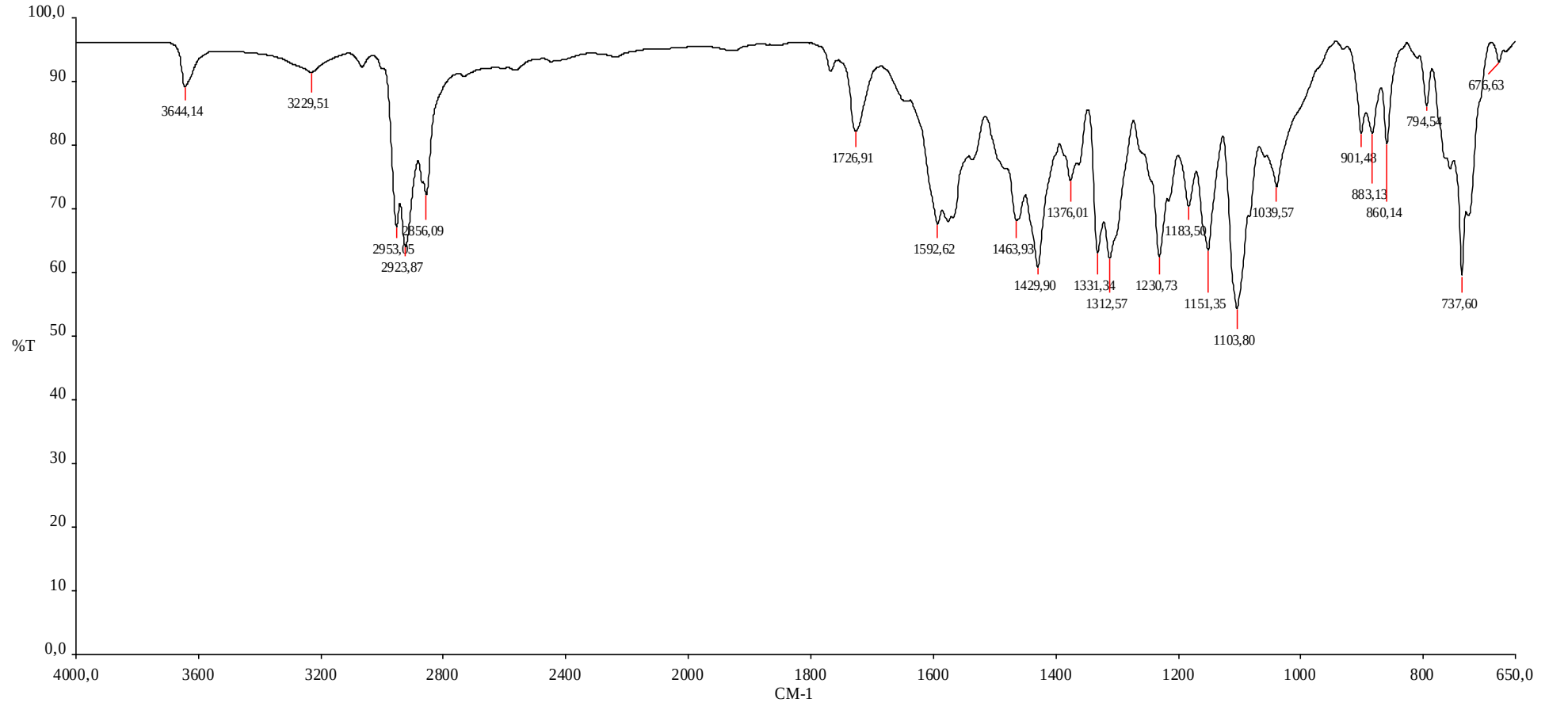
Şekil A.45 : 16 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu.



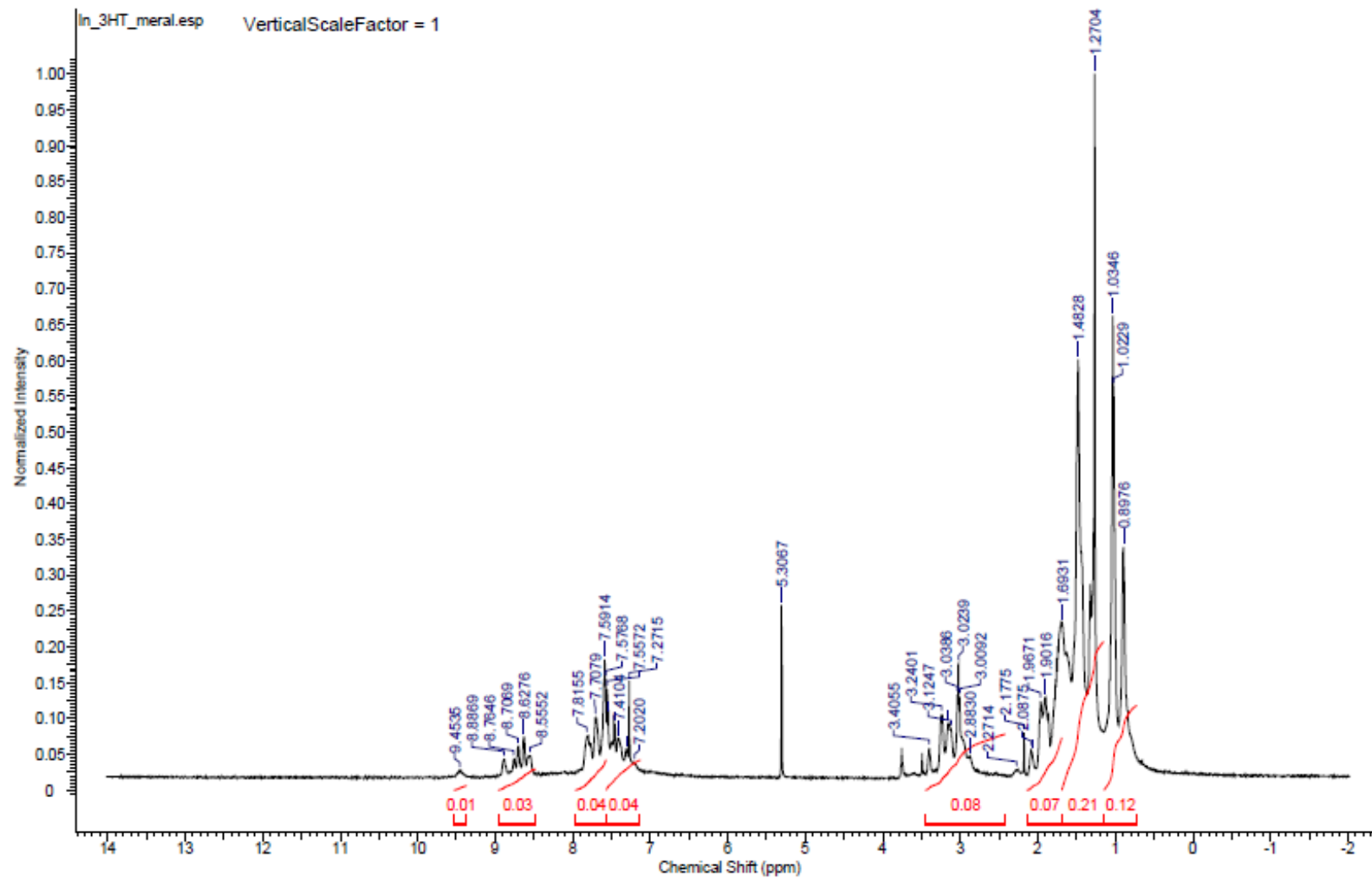
Şekil A.46 : 16 bileşiğine ait UV spektrumu.



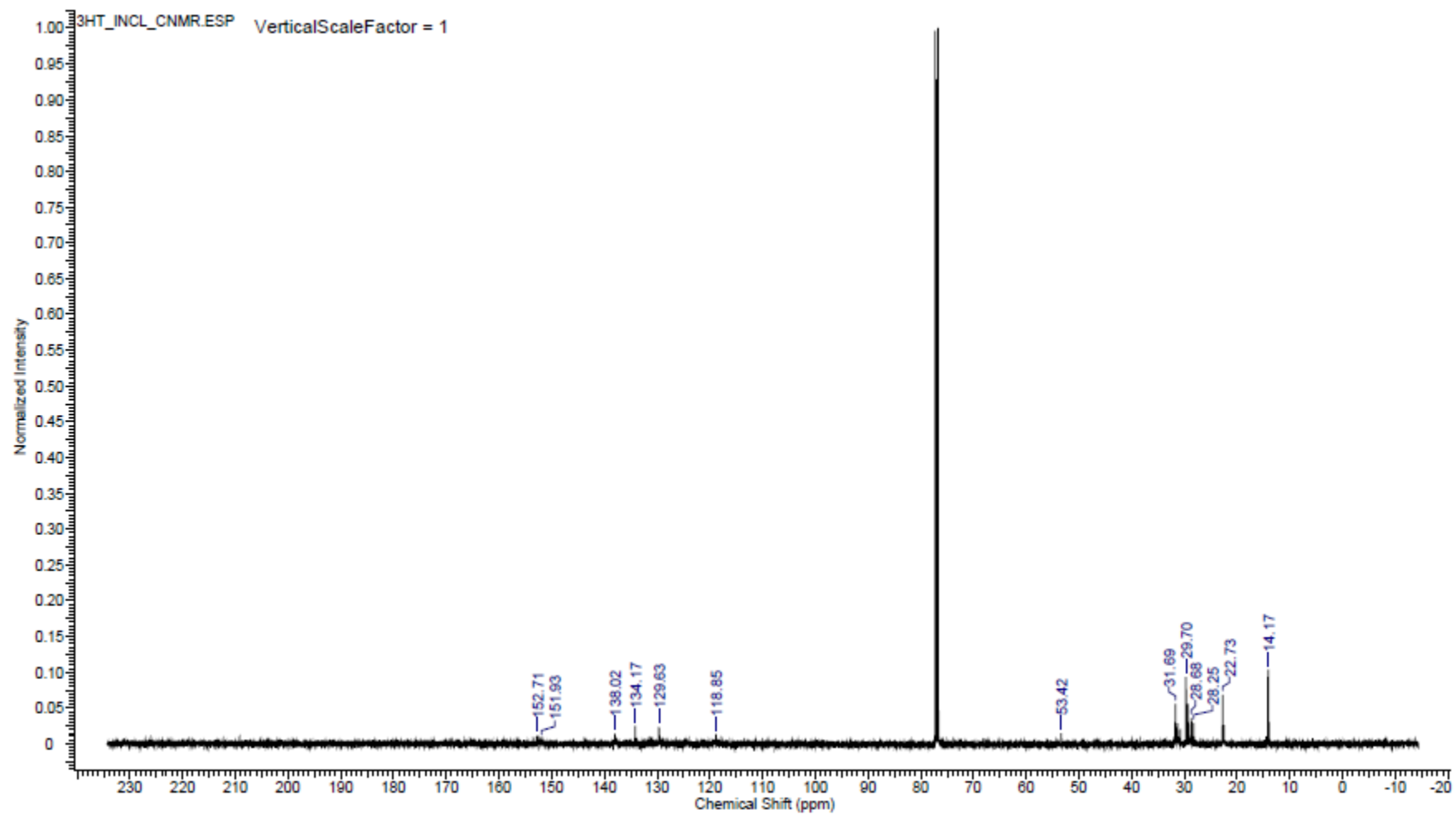
Şekil A.47 : 16 bileşiğine ait MS spektrumu.



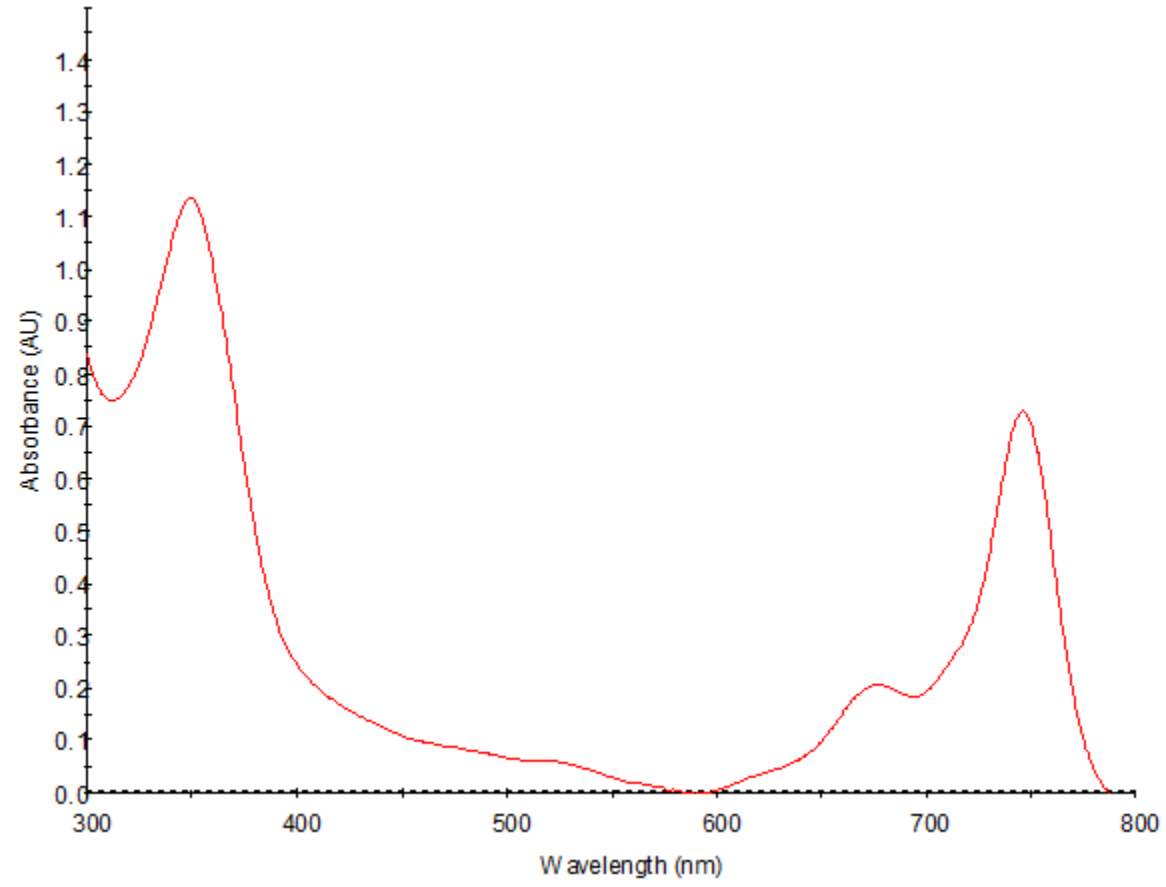
Şekil A.48 : 17 bileşiğine ait IR spektrumu.



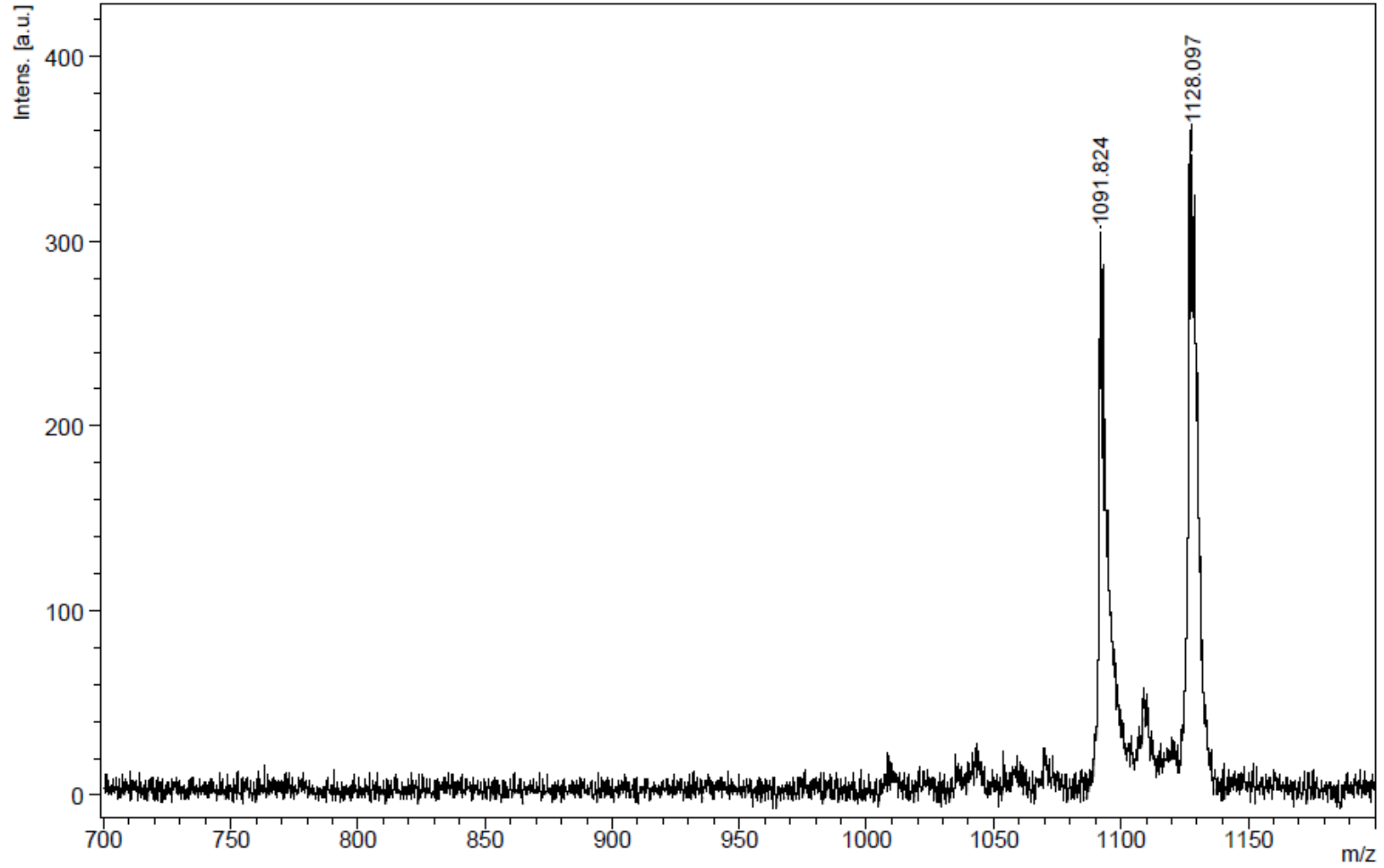
Şekil A.49 : 17 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.



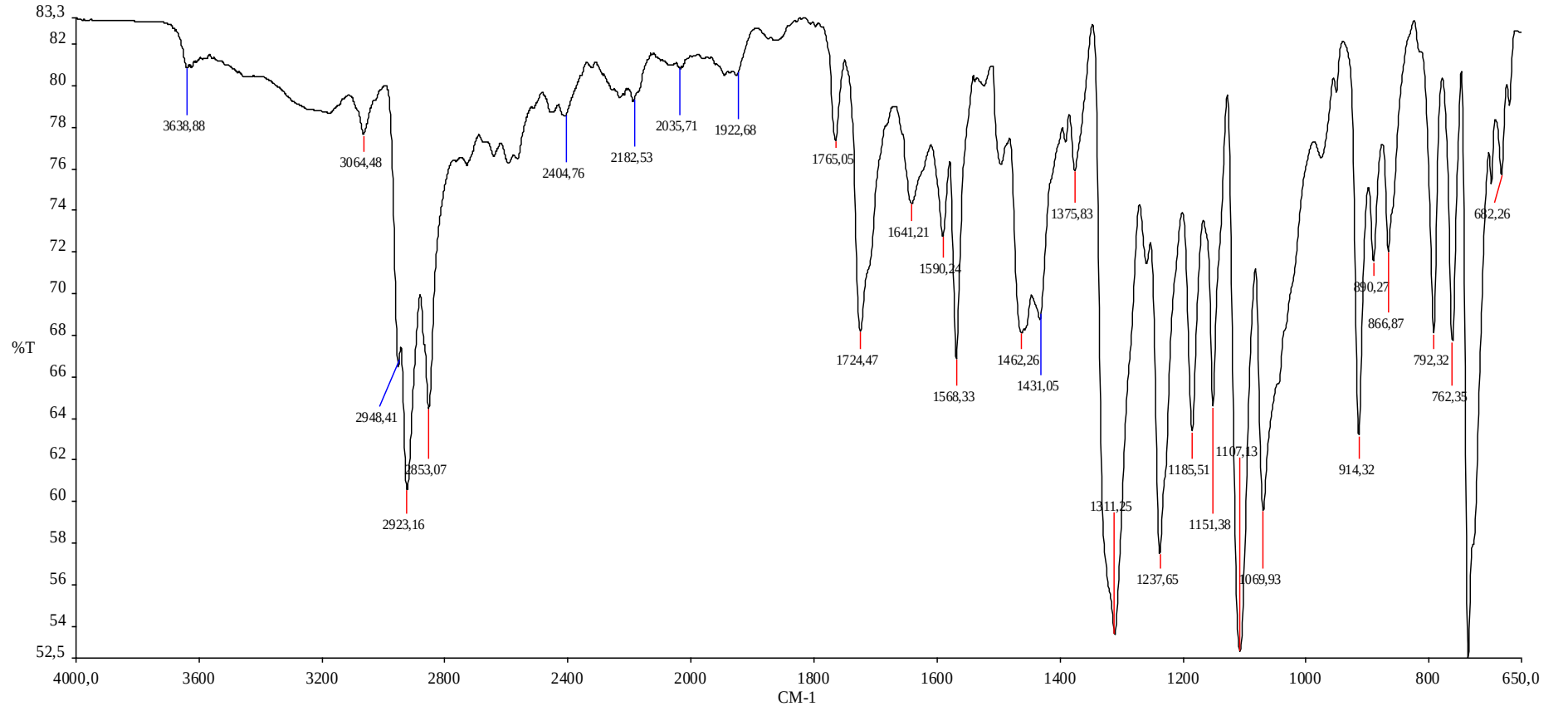
Şekil A.50 : 17 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu.



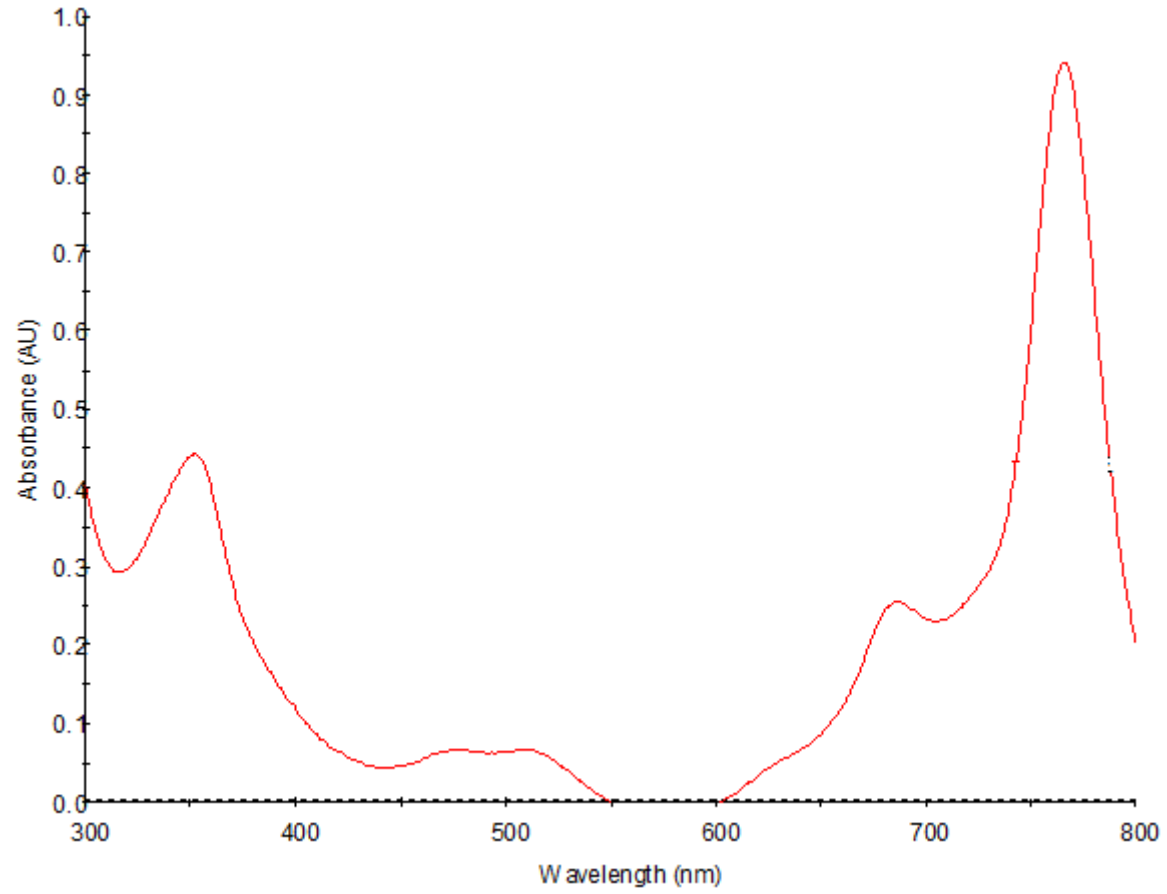
Şekil A.51 : 17 bileşiğine ait UV spektrumu.



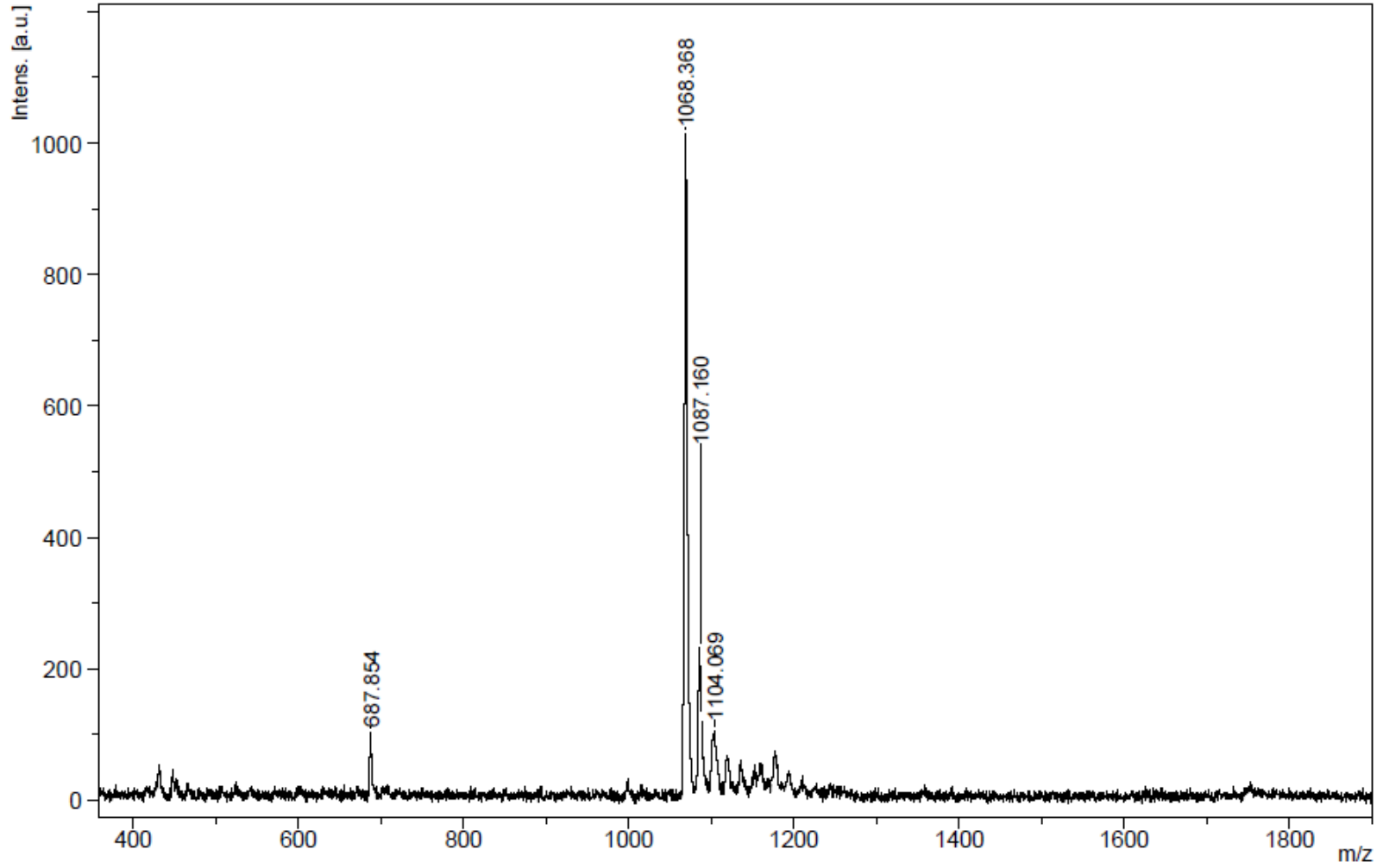
Şekil A.52 : 17 bileşiğine ait MS spektrumu.



Şekil A.53 : 18 bileşiğine ait IR spektrumu.



Şekil A.54 : 18 bileşiğine ait UV spektrumu.



Şekil A.55 : 18 bileşiğine ait MS spektrumu.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Meral ARI
Doğum Tarihi ve Yeri : 1977 - Bursa
E-posta : meraluguz@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 1999, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü
- **Yüksek Lisans** : 2005, İstanbul Teknik Üniversitesi, Bilişim Enstitüsü, Hesaplamalı Bilim ve Mühendislik Programı

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2002-2015 yılları arasında İstanbul Teknik Üniversitesi Bilişim Enstitüsünde araştırma görevlisi olarak çalıştı.

DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Arı, M.**, Kanat, Z., Dinçer, H., 2016. Design, Computational Screening and Synthesis of Novel Non-Peripherally Tetra Hexylthio-Substituted Phthalocyanines as Bulk Heterojunction Solar Cell Materials, *Solar Energy*, 134, 1-8.
- **Uğuz Arı, M.**, Kanat, Z., Dinçer, H., 2015. “Organik tabanlı güneş hücrelerinde kullanılabilecek nonperiferel heksiltiyo-sübstitüe ftalosiyaninlerin hesapsal olarak araştırılması, tasarımı ve sentezi”, *V. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi*, Mersin, Türkiye.
- **Uğuz Arı, M.**, Kanat, Z., Dinçer, H., 2015. “Boya duyarlı güneş hücrelerinde (DSSC) kullanılabilecek yeni asimetrik ftalosiyaninlerin hesapsal olarak araştırılması, tasarımı ve sentezi”, *V. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi*, Mersin, Türkiye.
- **Arı, M.**, Kanat, Z., Dinçer, H., 2014. Design and Synthesis of Novel Nonperipherally Hexylthio-Substituted Phthalocyanines as Solar Cells Materials: A Combined Experimental and Theoretical Investigation, *Nanoscience&Nanotechnology for Next Generation (NanoNG2014)*, Elazığ, Türkiye.

DİĞER YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Uslu Kobak, R., **Uguz Arı, M.**, Tekin, A., Gül, A., 2015. Aggregation Behavior in Unsymmetrically Substituted Metal-Free Phthalocyanines, *Chemical Physics*, 448, 91.
- **Arı, M.**, Tekin, A., Dincer, H., 2013. Structures and Spectroscopic Properties of Peripherally and Nonperipherally Terminalalkynyl Substituted Phthalocyanines: A Combined Theoretical and Experimental Investigation of Substitution Effect, *44th IUPAC Word Chemistry Congress and the 47th IUPAC General Assembly*, İstanbul, Türkiye.
- **Uguz Arı, M.**, Tekin, A., 2013. Capturing Carbon Dioxide with Organic Molecular Porous Materials, *44th IUPAC Word Chemistry Congress and the 47th IUPAC General Assembly*, İstanbul, Türkiye.
- **Uguz Arı, M.**, Ahunbay, M. G., Yurtsever, M., Erdem-Senatalar, A., 2009. Molecular Dynamics Simulation of Water Diffusion in MFI-Type Zeolites, *J. Phys. Chem. B*, 113, 8073.
- **Uguz Arı, M.**, Yurtsever, M., Erdem-Senatalar, A., 2006. Water Diffusion in MFI-type Zeolites: MD Study, *Chemical Physics VII, The Seventh International Conference on Chemical Physics*, Eğirdir, Türkiye.
- **Uguz Arı, M.**, Yurtsever, M., Erdem-Senatalar, A., 2005. Molecular Dynamics Simulation of Water Diffusion in Silicalite-1, *International Conference on Computational Science and Engineering (ICCSE '05)*, İstanbul, Türkiye.