



T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ



**İKİ- VE ÜÇ-DİŞLİ BENZİMİDAZOL LİGANDLAR İÇEREN
YENİ RUTENYUM KOMPLEKSLERİN SENTEZ VE
KARAKTERİZASYONLARI: DSSC'LER İÇİN YENİ
BOYALAR**

Melek TERCAN YAVAŞOĞLU

Kimya Anabilim Dalı

ÇANAKKALE

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
DOKTORA TEZİ

**İKİ- VE ÜÇ- DİŞLİ BENZİMİDAZOL LİGANTLAR İÇEREN YENİ
RUTENYUM KOMPLEKSLERİN SENTEZ VE
KARAKTERİZASYONLARI: DSSC'LER İÇİN YENİ BOYALAR**

Melek TERCAN YAVAŞOĞLU

Kimya Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih:15/08/2018

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. Osman DAYAN

ÇANAKKALE

Melek TERCAN YAVAŞOĞLU tarafından Prof. Dr. Osman DAYAN yönetiminde hazırlanan ve **15/08/2018** tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “**İki- ve Üç- Dişli Benzimidazol Ligandlar İçeren Yeni Rutenyum Komplekslerin Sentez ve Karakterizasyonları: DSSC’ler İçin Yeni Boyalar**” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı**’nda **DOKTORA TEZİ** olarak oy birliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

Prof. Dr. İsmet KAYA

Başkan

Prof. Dr. Osman DAYAN

Üye

Prof. Dr. Vildan BİLGİN

Üye

Doç. Dr. Zafer ŞERBETÇİ

Üye

Doç. Dr. Süleyman GÜLCEMAL

Üye

Prof. Dr. Levent GENÇ

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Sıra No:.....

Bu çalışma Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimince Desteklenmiştir. Proje Numarası: FDK-2018-1445

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI



Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Melek TERCAN YAVAŞOĞLU

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca bilgisini, desteğini ve yardımlarını esirgemeyen çok kıymetli danışman hocam Prof. Dr. Osman DAYAN'a,

Doktora çalışmaları kapsamında sentezlenen maddelerin Floresans analizleri için imkan sağlayan Tez Jürisi hocam Prof. Dr. İsmet KAYA'ya ve tez çalışmasında değerli katkılar sunan Tez Jürisi hocam Prof. Dr. Vildan BİLGİN'e,

NMR analizleri için desteklerini esirgemeyen Doç. Dr. Diğdem ERDENER'e,

Bu çalışmayı FDK-2018-1445 no'lu proje kapsamında destekleyen Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığı'na,

Çalışmalarım esnasında desteklerini hissettiğim Arş. Gör. Serkan KARAKAYA'ya ve değerli aileme teşekkür ederim.

Melek TERCAN YAVAŞOĞLU
Çanakkale, Ağustos 2018

SİMGELER VE KISALTMALAR

DSSC	Boya Duyarlı Güneş Pili
bpy	2,2'-Bipiridin ligandı
L1	2-(6-metilpiridin-2-il)-1 <i>H</i> -benzimidazol ligandı
L2	2,6-bis(benzimidazol-2-ill)piridin ligandı
K1	Ru[(L1)(dcb)(NCS) ₂] tipi kompleks
K2	Ru[(L2)(dcb)(NCS)](NCS) tipi kompleks
dcb	2,2'-bipiridin-4,4'-dikarboksilik asit
NCS ⁻	Tiyosiyanat
ITO	İndiyum Kalay Oksit
FTO	Flor Katkılı Kalay Oksit
I/I ₃ ⁻	İyodolit iyon çifti
Fc/Fc ⁺	Ferrosen/Ferrosenyum redoks çifti
-COOH	Karboksil grubu
-SO ₃ H	Sülfonil grubu
M	Molar
mL	Mililitre
mg	Miligram
nm	Nanometre
I	Akım
V	Potansiyel
P	Güç
G	Güneş eşdeğer ışık şiddeti
V _{oc}	Hücre açılış potansiyeli
I _{sc}	Akım yoğunluğu
ff	Dolum faktörü
η	Verimlilik
ε	Molar soğurma katsayısı
λ _{onset}	Absorpsiyon başlama dalga boyu
E _g ^{opt}	Optik bant boşluğu
E _{ox}	Yükseltgenme potansiyeli
HOMO	En Yüksek Enerjili Dolu Molekül Orbitali
LUMO	En Düşük Enerjili Dolu Molekül Orbitali

MLCT	Metalden liganda yük transferi
DMF	N,N-dimetilformamit
DMSO	Dimetil sülfoksit
DCM	Diklorometan
THF	Tetrahidrofüran
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
UV-Vis	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
MS	Kütle Spektroskopisi
LC-MS/MS	Sıvı Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi
CV	Döngüsel Voltammogram



ÖZET

İKİ- VE ÜÇ- DİŞLİ BENZİMİDAZOL LİGANTLAR İÇEREN YENİ RUTENYUM KOMPLEKSLERİN SENTEZ VE KARAKTERİZASYONLARI: DSSC'LER İÇİN YENİ BOYALAR

Melek TERCAN YAVAŞOĞLU

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. Osman DAYAN

15/08/2018, 93

Bu çalışmada benzimidazol türevi iki- ve üç-dişli ligandlar ile bu ligandların Ru(II) kompleksleri sentezlendi, Ru(II) komplekslerinin boya duyarlı güneş pili uygulamalarında fotoduyarlastırıcı olarak kullanılabilirliği incelendi. Bu amaçla, iki- dişli benzimidazol türevi olan 2-(6-metilpiridin-2-il)-1*H*-benzimidazol ligandı ve altı adet türevi ligand ile üç-dişli 2,6-bis(5,6-dimetil-1*H*-benzimidazol-2-il)piridin ligandı ve sekiz adet türevi ligand sentezlendi. Elde edilen ligandların Ru(II) kompleksleri 2,2'-bipiridin-4,4'-dikarboksilik asit ve tiyosiyanat yardımcı ligandları kullanılarak hazırlandı. Ligand ve komplekslerin karakterizasyonu FT-IR, NMR, ve LC-MS/MS spektroskopik yöntemleriyle, optik özellikleri ise UV-Vis ve floresans spektroskopisi ile tayin edildi. Ayrıca, elektrokimyasal özellikleri döngüsel voltametri analizleriyle incelendi. Hazırlanan Ru(II) komplekslerinin fotovoltaiik özellikleri ise solar simülatör altında incelendi.

Anahtar sözcükler: İki- ve Üç-dişli Benzimidazol Ligand, Boya Duyarlı Güneş Pili, Fotoduyarlastırıcı, 2,2'-bipiridin-4,4'-dikarboksilik asit, Fotovoltaiik Özellik.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW RU COMPLEXES BEARING BI- AND TRI- DENTATE BENZIMIDAZOLE LIGANDS: NEW DYES FOR DSSC'S

Melek TERCAN YAVAŞOĞLU

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Doctoral Dissertation in Chemistry

Advisor :Prof. Dr. Osman DAYAN

15/08/2018, 93

In this study, bi- and tri-dentate benzimidazole derived ligands and their Ru(II) complexes were synthesized, the use of Ru(II) complexes as photosensitizer in dye sensitized solar cell applications was investigated. For this purpose, bi-dentate benzimidazole derived 2-(6-methyl-2-pyridyl)-1*H*-benzimidazole ligand and six derivative ligands, tri-dentate 2,6-bis(5,6-dimethyl-1*H*-benzimidazole-2-yl)pyridine ligand and eight derivative ligands were synthesized. The Ru(II) complexes of the obtained ligands were prepared by using 2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid and thiocyanate auxiliary ligands. Characterization of the synthesized ligands and complexes were determined by FT-IR, NMR, and LC-MS spectroscopic techniques and their optical properties were investigated by using UV-vis and fluorescence spectroscopy. The electrochemical properties of the complexes were determined by cyclic voltammetry analysis. Photovoltaic properties of the prepared Ru(II) complexes were investigated under solar simulator.

Keywords: Bi- and Tri-dentate Benzimidazole Derived Ligand, Dye Sensitized Solar Cell, Photosensitizer, 2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid, Photovoltaic Properties.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ SINAVI SONUÇ FORMU	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR	v
ÖZET	vii
ABSTRACT.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	4
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	4
2.1. Benzimidazol Tipi Ligandlar	4
2.2. Polipiridin Tipi Ligandlar	7
2.3. Boya Duyarlı Güneş Pilleri (DSSC'ler).....	7
BÖLÜM 3	
MATERYAL VE YÖNTEM.....	18
3.1. Materyal	18
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	18
3.1.2. Kullanılan Cihazlar ve Ölçüm Tekniği.....	18
3.1.3. DSSC Üretimi.....	19
3.2. Yöntem.....	19
3.2.1. Ligandların Sentezi.....	20
3.2.1.1. 2-(6-metilpiridin-2-il)-1 <i>H</i> -benzimidazol Ligandının (<i>L1</i>) Sentezi	20
3.2.1.1.1. <i>L1</i> Türevi Ligandların Sentezi	20
3.2.1.2. 2,6-Bis(5,6-dimetil-1 <i>H</i> -benzimidazol-2-il)piridin Ligandının (<i>L2</i>) Sentezi	21
3.2.1.2.1. <i>L2</i> Türevi Ligandların Sentezi	21
3.2.2. Komplekslerin Sentezi.....	22
3.2.2.1. [Ru(<i>L1</i>)(dcb) (NCS) ₂] Komplekslerinin (<i>K1</i>) Genel Sentezi	22
3.2.2.2. [Ru(<i>L2</i>)(dcb)](NCS) ₂ Komplekslerinin (<i>K2</i>) Genel Sentezi	23
BÖLÜM 4	
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	25
4.1. Ligandların ve Komplekslerin Fiziksel Özellikleri.....	25

4.2. Yapısal Karakterizasyon	26
4.2.1. Ligandların Yapısal Karakterizasyonu	26
4.2.1.1. L1 ve L1 Türevi Ligandların FT-IR Spektrumları.....	26
4.2.1.2. L2 ve L2 Türevi Ligandların FT-IR Spektrumları.....	29
4.2.1.3. L1 ve L1 Türevi Ligandların NMR Spektrumları	32
4.2.1.4. L2 ve L2 Türevi Ligandların NMR Spektrumları	38
4.2.2. Komplekslerin Yapısal Karakterizasyonu	45
4.2.2.1. Ru[(L1-x)(dcb)(NCS) ₂] Komplekslerinin (K1) FT-IR Spektrumları	45
4.2.2.2. Ru[(L2-x)(dcb)(NCS)](NCS) Komplekslerinin (K2) FT-IR Spektrumları	48
4.2.2.3. K1 ve K1 Tipi Komplekslerin NMR Spektrumları	50
4.2.2.4. K2 ve K2 Tipi Komplekslerin NMR Spektrumları	53
4.2.2.5. K1 Tipi Komplekslerinin Kütle Spektrumları	60
4.2.2.6. K2 Tipi Komplekslerin Kütle Spektrumları	65
4.3. Optiksel Özellikler	69
4.3.1. UV-vis Spektrumları	69
4.3.2. Floresans Spektrumları.....	70
4.4. Elektrokimyasal Özellikler.....	71
4.4.1. Komplekslerin Döngüsel Voltammogramları ve Enerji Band Boşlukları.....	71
4.4.1.1. K1 Tipi Komplekslerin Döngüsel Voltammogramları ve Enerji Band Boşlukları.....	71
4.4.1.2. K2 Tipi Komplekslerin Döngüsel Voltammogramları ve Enerji Band Boşlukları.....	74
4.5. DSSC Uygulamaları.....	77
4.5.1. K1 tipi komplekslerin DSSC uygulamaları.....	77
4.5.2. K2 tipi komplekslerin DSSC uygulamaları.....	83
KAYNAKLAR	89
EKLERİ	I
EK 1. 17-19 Mayıs 2016 tarihleri arasında Çanakkale/TÜRKİYE’de düzenlenen "2nd International Conference on Organic Electronic Material Technologies"de sunulan sözlü bildiri	II
EK 2. 5-7 Ekim 2017 tarihleri arasında Ankara/TÜRKİYE’de düzenlenen "International Congress on Chemistry and Materials Science" da sunulan sözlü bildiri	III
EK 3. 2018 yılında Journal of Materials Science: Materials in Electronics’de yayımlanan makale	IIV
ÖZGEÇMİŞ	V

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Benzimidazol ligandı, iki-dişli ve üç-dişli benzimidazol tipi ligandlara örnekler	4
Şekil 2.2. Benzimidazol ve benzimidazol türevi ligandların sentezi için bazı yöntemler (McCleverty ve Meyer, 2003).....	6
Şekil 2.3. Yaygın kullanılan polipiridin ligandları (Abahmane ve ark.)	7
Şekil 2.4. DSSC teknolojisinde referans boya olarak kullanılan yüksek dönüştürme verimliliğine sahip Ru boyaları (Hagfeldt ve ark., 2010)	9
Şekil 2.5. Piridil-benzimidazol ligandlar içeren Ru(II) komplekslerinin genel gösterimi (Pashaei ve ark., 2016).....	11
Şekil 2.6. Sentezi yapılan Ru(II) piridil-benzimidazol tipi fotoduyarlaştırıcılar (Jella ve ark., 2015)	14
Şekil 2.7. NHC-piridin tipi rutenyum boyası olan CBTR ve CFBTR nin sentezi (Chang ve ark., 2010)	15
Şekil 2.8. Sübstitüe terpiridin grubu içeren 2,6-bis(2-benzimidazol)piridin Ru(II) kompleksleri (Maity ve ark., 2013).....	16
Şekil 2.9. Sentezlenen Ru(II) ve Co(II) bis(benzimidazol)piridin kompleksleri (Motaung ve ark., 2016)	16
Şekil 2.10. Sentezlenen Ru(II) kompleksleri, (1A-C ve 2A) (Dayan ve ark., 2018).....	17
Şekil 3.1. Sentezlenen iki- ve üç-dişli benzimidazol tipi başlangıç ligandları, L1 ve L2....	20
Şekil 3.2. Sentezlenen L1 türevi ligandlar	21
Şekil 3.3. Sentezlenen L2 türevi ligandlar	21
Şekil 3.4. Sentezlenen K1 tipi kompleksleri.....	23
Şekil 4.1. 6-(1 <i>H</i> -benzimidazol-2-il)piridinik asit ligandı	25
Şekil 4.2. 2-(6-metilpiridin-2-il)-1 <i>H</i> -benzimidazol ligandına (L1) ait FT-IR spektrumu ...	26
Şekil 4.3. 2-(6-metilpiridin-2-il)-1 <i>H</i> -benzimidazol türevi L1a, L1b, L1c, L1d, L1e, L1f ligandlarının yapıları	27
Şekil 4.4. L1a-f ligandlarının çakışık FT-IR spektrumları	28
Şekil 4.5. 2,6-bis(5,6-dimetil-1 <i>H</i> -benzimidazol-2-il)piridin ligandına (L2 ligandı) ait FT-IR spektrumu.....	29
Şekil 4.6. 2,6-bis(5,6-dimetil-1 <i>H</i> -benzimidazol-2-il)piridin (L2) türevi L2a, L2b, L2c, L2d, L2e, L2f, L2g ve L2h ligandları.....	30
Şekil 4.7. L2a-h ligandlarının çakışık FT-IR spektrumları.....	31
Şekil 4.8. L1 ligandına ait ¹ H-NMR spektrumu	32
Şekil 4.9. L1a ligandına ait ¹ H-NMR spektrumu.....	33
Şekil 4.10. L1b ligandına ait ¹ H-NMR spektrumu	34
Şekil 4.11. L1c ligandına ait ¹ H-NMR spektrumu.....	35
Şekil 4.12’de verilen L1d ligandına ait ¹ H-NMR spektrumu	36
Şekil 4.13. L1e ligandına ait ¹ H-NMR spektrumu.....	37
Şekil 4.14. L1f ligandının ¹ H-NMR spektrumu.....	38
Şekil 4.15. 2,6-bis(5,6-dimetil-1 <i>H</i> -benzimidazol-2-il)piridin ligandı (L2) ligandına ait ¹ H-NMR spektrumu.....	39
Şekil 4.16.L2a ligandına ait ¹ H-NMR spektrumu.....	40
Şekil 4.17. L2b ligandının ¹ H-NMR spektrumu	41
Şekil 4.18. L2d ligandına ait ¹ H-NMR spektrumu	42
Şekil 4.19. L2e ligandına ait ¹ H-NMR spektrumu.....	43
Şekil 4.20. L2f ligandına ait ¹ H-NMR spektrumu	44
Şekil 4.21. L2g ligandına ait ¹ H-NMR spektrumu	44
Şekil 4.22. L2h ligandına ait ¹ H-NMR spektrumu	45

Şekil 4.23. K1 kompleksine ait FT-IR spektrumu	46
Şekil 4.24. K1a-f komplekslerinin çakışık FT-IR spektrumları	47
Şekil 4.25. K2 kompleksine ait FT-IR spektrumu	48
Şekil 4.26. K2a-h komplekslerinin çakışık FT-IR spektrumları.....	49
Şekil 4.27. K1 kompleksine ait ¹ H-NMR spektru	51
Şekil 4.28. K1a-d komplekslerinin ¹ H-NMR spektrumları	52
Şekil 4.29. K2 komplekslerine ait ¹ H-NMR spektrumu	53
Şekil 4.30. K2a kompleksine ait ¹ H-NMR spektrumu.....	54
Şekil 4.31. K2b kompleksine ait ¹ H-NMR spektrumu	55
Şekil 4.32. K2d kompleksine ait ¹ H-NMR spektrumu	56
Şekil 4.33. K2e kompleksine ait ¹ H-NMR spektrumu.....	57
Şekil 4.34. K2f kompleksine ait ¹ H-NMR spektrumu	58
Şekil 4.35. K2g kompleksine ait ¹ H-NMR spektrumu	59
Şekil 4.36. K2h kompleksine ait ¹ H-NMR spektrumu	60
Şekil 4.37. K1 kompleksine ait kütle spektrumu	61
Şekil 4.38. K1a-c komplekslerinin kütle spektrumları	62
Şekil 4.39. K1d-f komplekslerinin kütle spektrumları	64
Şekil 4.40. K2 kompleksinin kütle spektrumu.....	65
Şekil 4.41. K2a, K2b, K2c ve K2d komplekslerinin kütle spektrumları	66
Şekil 4.42. K2e, K2f, K2g ve K2h komplekslerinin kütle spektrumları.....	68
Şekil 4.43. K1 tipi komplekslerin UV-Vis spektrumları	69
Şekil 4.44. K2 tipi komplekslerin UV-vis spektrumları	70
Şekil 4.45. K1 tipi komplekslerin (a) ve K2 tipi komplekslerin floresans spektrumları	71
Şekil 4.46. K1 tipi komplekslerin döngüsel voltammogramları	72
Şekil 4.47. K1 tipi komplekslerin enerji diyagramı	74
Şekil 4.48. K2 tipi komplekslerin döngüsel voltammogramları	75
Şekil 4.49. K2 tipi komplekslerin enerji diyagramı.....	77
Şekil 4.50. K1 tipi komplekslerinin I _{sc} /V _{oc} grafikleri	79
Şekil 4.51. K1 tipi komplekslerinin P/V grafikleri	81
Şekil 4.52. K1 tipi komplekslerin I/t grafikleri.....	82
Şekil 4.53. K2 tipi komplekslerin çakışık I _{sc} /V _{oc} grafikleri (100 mW/cm ²).....	84

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 2.1. Piridil-benzimidazol ligandı içeren rutenyum fotoduyarlaştırıcıların moleküler yapıları ve DSSC çalışmalarına ait fotovoltaiik özellikleri (Huang ve ark., 2010)	12
Çizelge 2.2. Sentezlenen Ru(II) piridil-benzimidazol tipi fotoduyarlaştırıcıların fotovoltaiik performansları (Chang ve ark., 2010)	14
Çizelge 4.1. K1 komplekslerinin optiksel ve elektrokimyasal özellikleri	73
Çizelge 4.2. K2 komplekslerinin optiksel ve elektrokimyasal özellikleri	76
Çizelge 4.3. K1 tipi komplekslerin fotovoltaiik özellikleri	78
Çizelge 4.4. K2 tipi komplekslerin fotovoltaiik özellikleri	83
Çizelge 4.5. K2 tipi komplekslerin farklı ışık şiddetleri altındaki fotovoltaiik performansı	85



BÖLÜM 1

GİRİŞ

Hızlı artan dünya nüfusu ile birlikte enerji ihtiyacı da hızla artmaktadır. Ekonomik ve endüstriyel açıdan gelişmiş ülkelerde enerjinin sürekliliği büyük önem taşımakta ve alternatif enerji kaynaklarına olan gereksinim daha da önemli hale gelmektedir. Günümüzde kullanılan mevcut enerji büyük ölçüde fosil yakıtlardan elde edilmektedir. Ancak fosil yakıtlardaki rezerv sıkıntısı, neden oldukları çevresel kirlilik ve iklimsel sonuçların yaratmış olduğu kaygı da göz önünde bulundurulduğunda yeni enerji kaynaklarına olan ihtiyaç kaçınılmaz hale gelmiştir. Güneş enerjisi, tükenirlik ve enerjiyi ulaştırma sorunu olmaması nedeniyle yenilenebilir enerji kaynakları arasında en büyük potansiyele sahip olanıdır. Güneşten dünyamıza gelen yıllık enerji miktarı şu anki evrensel tüketimin yaklaşık on bin katıdır (3×10^{24} joule) (Grätzel, 2001). Ayrıca güneş ışığından elektrik enerjisi eldesi temiz, düşük maliyetli ve atıksız bir yöntem olması bakımından da avantaj sağlamaktadır.

Güneş pilleri veya fotovoltaiik piller yüzeylerine gelen güneş ışığını doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren yarı iletken aygıtlardır. Biri elektron verici (donör, D), diğeri elektron alıcı (akseptör, A) olmak üzere çift tabakadan oluşan bu sistemlerde; elektron vericinin HOMO'su ile alıcının LUMO'su arasında elektron geçişleri ve yük aktarımı olmakta, bunun elektrotlara iletimi sonucu bir elektrik alan oluşmaktadır (Grätzel, 2003). Günümüzde güneş pili yapımında en sık kullanılan ve verimi en yüksek olan malzeme, kristal yapısının kolay bozunmaması, optiksel ve elektriksel özelliklerinin kalıcı olması nedeni ile silisyumdur. Fakat zamanla bu anorganik-katı hal donanımlarının yeterli olmadığı cihazlarda ve mimari uygulamalarda kullanılabilecek esneklik ve iletkenlikte malzemelere ihtiyaç duyulduğu anlaşılmıştır. Günümüzde klasik katı-hal ara yüzeyine sahip cihazlardan farklı olarak yarı iletken ile temas halindeki fazın bir elektrolitle yer değiştirmesi (sıvı, jel veya organik katı) ile fotoelektrokimyasal cihazlar hazırlamak mümkündür (Grätzel, 2001).

Güneş pillerinde kullanılabilecek üstün elektriksel özelliklere sahip malzeme arayışı; ucuz olmaları, iletkenlikleri, yüksek molekül ağırlıklarına sahip olmaları ve farklı kromofor gruplar ile yapı üzerinde değişiklik yapılabilme imkanı gibi avantajlarından dolayı, araştırmacıları organik moleküllere yöneltmiştir (Ceniceros-Gomez ve ark., 2000). Organik malzemelerden üretilen güneş pilleri; boya duyarlı güneş pilleri (Dye Sensitized Solar Cells, DSSCs) ve organik güneş pilleri olmak üzere iki sınıfa ayrılır. DSSC'lerde

iletken polimerler, boyalar, pigmentler vs. duyarlaştırıcı olarak kullanılmaktadır.

DSSC'lerde ışığa duyarlı organik yapıya sahip boya ve yarı iletken tabaka esastır. Tipik bir DSSC yarı iletken elektrotlar (ITO: İndiyum kalay oksit veya FTO: Flor doplu kalay oksit) ve elektronların aktarım işlemini sağlayan bir elektrolit çözeltisinden oluşur. Yarı iletken elektrotlardan biri geçirgen iletken oksit (TiO_2 veya ZnO) ile kaplı, yüzeyine adsorplanmış duyarlılaştırıcılardan meydana gelen çalışma elektrotudur. Diğer yarı iletken ise, ince bir tabaka katalizör (genellikle platin) ile fotoinert karşıt elektrot görevi yapmaktadır. DSSC'nin çalışma prensibi özetlenecek olursa; güneş ışınları optik geçirgenliği yüksek olan FTO'dan (ya da ITO) geçer ve TiO_2 üzerine tutturulmuş boya malzemesine ulaşır. Gelen güneş ışınları boya malzeme tarafından soğurulur ve fotonlar boya malzemesindeki elektronları uyarırlar. Uyarılan elektron TiO_2 molekülünün iletim bandına çıkar ve difüzyon yoluyla FTO'ya ulaştıktan sonra devreye ulaşır. İlk duruma göre elektron kaybetmiş olan boya molekülü başlangıç durumuna dönmek için I/I_3^- çözeltisinden bir elektron alır. Alınan bu elektron karşıt elektrot dediğimiz platin kaplı FTO camına ulaşır ve I/I_3^- iyon çözeltisine gelen elektron tarafından sistem indirgenmiş ve döngü tamamlanmış olur (Warnan ve ark., 2013).

DSSClerde fotoduyarlaştırıcı olarak kullanılacak boyanın kimyasal ve elektronik olarak bazı üstün özelliklere sahip olması gerekmektedir. Boyanın uyarılmış hal enerjisi, TiO_2 'in iletkenlik bandının çok az üzerinde olmalı ve enerji farkı elektron transferine izin verecek yeterlilikte olmalıdır. Ayrıca boyanın temel hal enerji düzeyi de 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. DSSC'lerde kullanılacak fotoduyarlaştırıcının görünür bölgede (400-700 nm) absorpsiyon yapması istenmekte, bu amaçla konjuge gruplar içeren yardımcı ligandlar kullanılmaktadır. Yine kullanılacak ligandın, yarıiletken yüzeyine boyanın tutunmasını kolaylaştıracak $-COOH$, $-H_2PO_3$, $-SO_3H$ gibi gruplar içermesi amaçlanmaktadır. Bu özellikler göz önünde bulundurulduğunda fotoduyarlaştırıcı karakteristiğini artırmak için ligandlar üzerinde yapılan modifikasyonlar oldukça önemlidir. Bugüne kadar, DSSC'lerle ilgili, farklı fotoduyarlaştırıcılar (organik ve metal kompleksleri), farklı elektrotlar ve elektrolit sistemleri denenerek birçok çalışma yapılmıştır (Idıgoras ve ark., 2015; Barpuzary ve ark., 2015). Bunlar içinde en yüksek verimlilik TiO_2 elektrota elektron çekici grupları sayesinde iyi şekilde bağlanabilen, geniş absorpsiyon bandına ve üstün yük-transfer karakterine sahip Ru-polipiridin kompleksleri ile elde edilmiştir (Frey ve ark., 2012; Adeloye ve Ajibade, 2014).

Literatürde en iyi fotovoltaik performans $ML_2(X)_2$ tipi kompleksler (M:Ru veya Os, L:2,2'-bipiridin-4,4'-dikarboksilik asit ligandı, X: halojen, siyanür, tiyosiyanat, asetil asetonat, su) olarak bilinen kompleksler ile elde edilmiştir (Warnan ve ark., 2013). $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ tipi kompleksler uygun enerji seviyeleri ve uzun uyarılmış hal enerjilerinden dolayı fotovoltaik çalışmalarda en çok çalışılan komplekslerdir (Adeloye ve Ajibade, 2014). 2001 yılında, %10.4 lük güneş ışığı dönüştürme gücüne sahip 'black dye' olarak bilinen tri(siyanato)-2,2'2''-terpiridin-4,4'4''-trikarboksilat) Ru(II) kompleksinin sentezi ile (O'Donnell ve ark., 2013), bilinen en iyi fotovoltaik pil olan N3 boyasının (cis-RuL₂(NCS)₂, 1993) dönüştürme gücüne ait rekor kırılmıştır (Idıgoras ve ark., 2015) . Bu nedenle literatürdeki çalışmalar polipiridin tipi çok-dişli ligandlar üzerinde yapılan modifikasyonlarla elektronik özellikleri ayarlanabilir rutenyum komplekslerinin araştırılması yönünde yoğunlaşmaktadır.

Polipiridin grubu içeren N-donör bileşikler bazik karakterleri ve çok dişli ligandlar oluşturabilme yetenekleri nedeniyle koordinasyon kimyasında önemli rol oynamaktadırlar. Polipiridin tipi ligandlar içeren rutenyum kompleksleri optik sensörler, güneş enerjisi dönüşüm sistemleri, elektronik aletler ve kimyasal/elektrokimyasal kataliz gibi pek çok uygulama alanında yaygın şekilde kullanılmaktadırlar (Oter ve ark., 2008; Nazeeruddin ve ark., 1993; Nazeeruddin ve ark., 2001).

Bu çalışmada iki dişli benzimidazol ligandı türevi olan 2-(6-metilpiridin-2-il)-1H-benzimidazol ligandı, altı adet türevi ve bu ligandların rutenyum kompleksleri hazırlanmıştır. Üç dişli benzimidazol ligandı olarak ise 2,6-bis(2-benzimidazoil)piridin türevi ligandlar ve rutenyum kompleksleri hazırlandı. Kompleksleşme reaksiyonlarında yardımcı ligand olarak 2,2'-bipiridin-4,4'-dikarboksilik asit (dcb) and tiyosiyanat (-NCS) ligandları kullanıldı. Hazırlanan ligand ve kompleksler FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve LC-MS spektroskopik yöntemleri ile karakterize edildi. Hazırlanan komplekslerin boya duyarlı güneş pili özellikleri araştırıldı. Floresans spektrumları alındı, döngüsel voltametri ile yükseltgenme potansiyelleri ölçüldü ve HOMO-LUMO enerjileri ile birlikte bant boşlukları hesaplandı. Böylece hazırlanan komplekslerin optiksel ve elektrokimyasal özelliklerindeki değişimler araştırıldı.

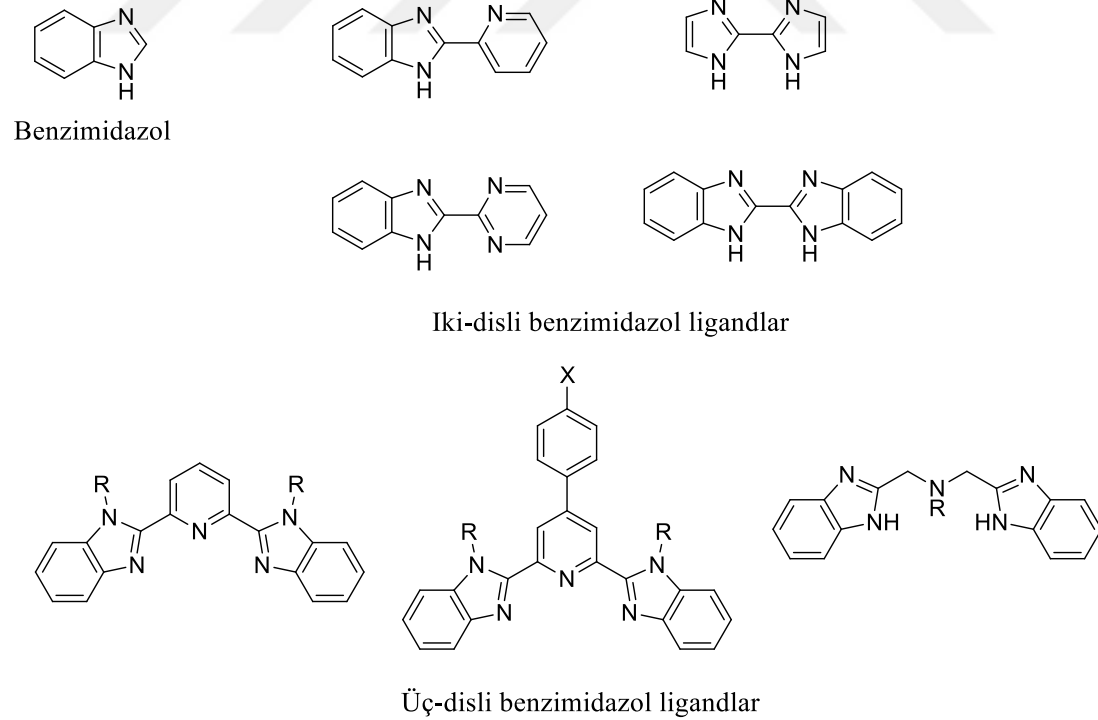
BÖLÜM 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Benzimidazol Tipi Ligandlar

Pirol, piridin, anilin, benzimidazol gibi aromatik ligandlar, bazik karakterleri sayesinde koordinasyon kolaylığı sağlarlar. Ayrıca alifatiklere kıyasla aromatik çok-dişli ligandlar, düzlemsel konformasyonları nedeniyle moleküle kararlılık ve daha iyi kristallenebilme özelliği kazandırır (Ceniceros-Gomez ve ark., 2000).

Benzimidazol ve imidazol türevleri geçiş metallerinin kompleksleri için eşsiz ligandlardır. Özellikle benzimidazol türevleri ısıya ve oksidasyona karşı oldukça kararlıdır. Benzimidazol halkasındaki eşlenmemiş elektron çifti imino grubu üzerinden altılı aromatik halkaya katkıda bulunur. Böylece diğer azot atomunun delocalize kalmış eşlenmemiş elektron çifti bazik özellik gösterir. Piridin, pirazin ve pirimidin içeren ligandlar düşük enerjili konumlanmış Π -orbitallerine sahip olduklarından, iyi birer alıcı olarak davranırlar. Şekil 1’de iki- ve üç-dişli benzimidazollere örnekler verilmiştir (McCleverty ve Meyer, 2003).

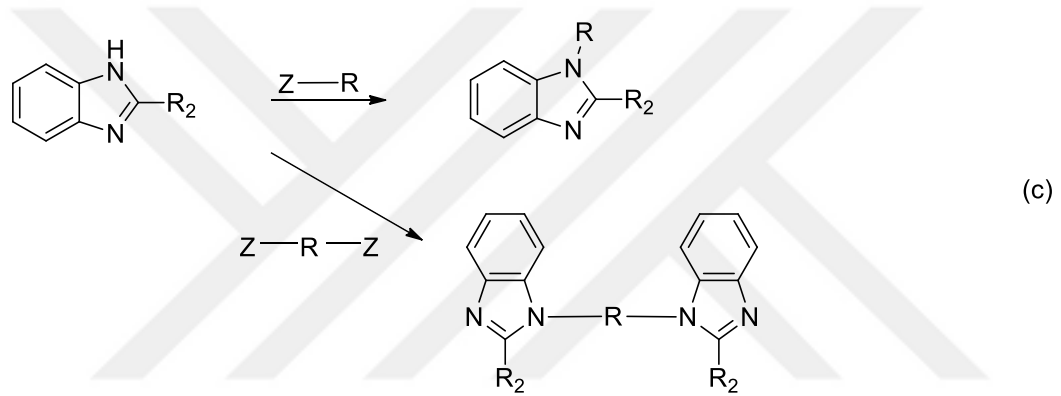
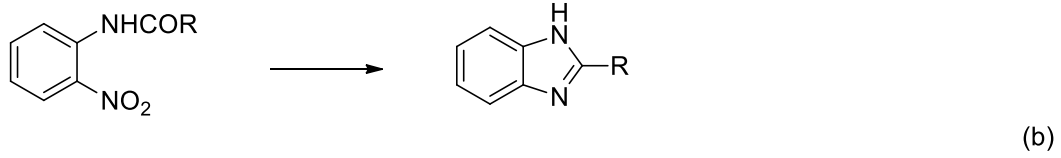
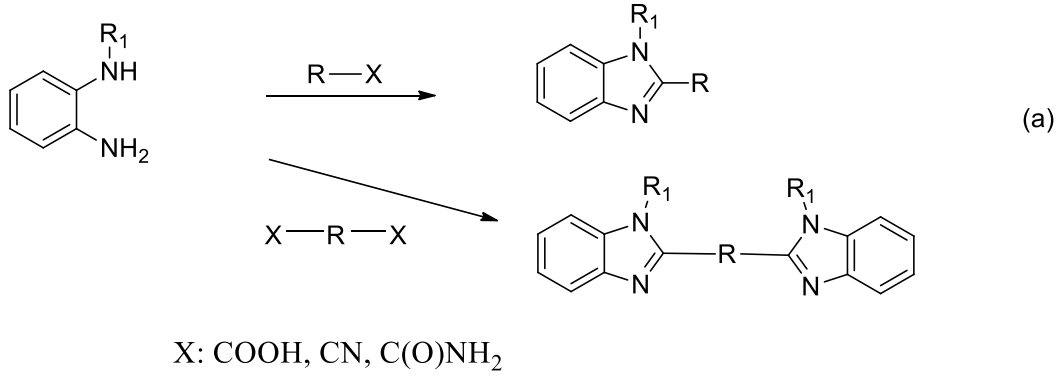


Şekil 2.1. Benzimidazol ligandı, iki-dişli ve üç-dişli benzimidazol tipi ligandlara örnekler

İmidazol ve benzimidazol türevlerinin protonlanması/deprotonlanması moleküler orbital enerjilerinde, HOMO ve LUMO enerji seviyelerinde, büyük bir değişime neden olur. İki- ve üç- dişli benzimidazol ligandlarının birleşimi ile çok dişli ve farklı HOMO-LUMO enerji seviyelerine sahip supramoleküler sistemler tasarlamak mümkündür. Örneğin; 2,2'-biimidazol (hbim) iki-dişli ligandı konjuge π -elektron sistemi sayesinde köprü ligandı görevi görür ve dimerik metal kompleksleri oluşumunda kullanılır. Yaptığı molekül içi hidrojen bağı sayesinde oldukça kararlı kristal örgüde kompleksler hazırlanmasını mümkün kılar (Tadokoro ve Nakasuji, 2000).

2.1.1. Benzimidazol Tipi Ligandların Hazırlanışları

Benzimidazol ligandı ticari olacak temin edilebildiği gibi laboratuvar ortamında da çeşitli sentez yöntemleri ile elde edilebilir. Şekil 2'de benzimidazolün ve çeşitli benzimidazol ligandlarının sentez yöntemlerine ilişkin örnekler verilmiştir. 1,2-fenilendiaminin asitlerle kondenzasyonu benzimidazol türevlerinin eldesinde kullanılan genel yöntemdir. Aromatik nitrillerin 1,2-fenilendiaminle kondenzasyonu (Şekil 2. a) ve 2-nitroanilinlerin indirgenmesi (Şekil 2. b) ile de benzimidazol sentezi mümkündür (McCleverty ve Meyer, 2003). Benzimidazol halkasındaki imin, N-H grubunun sübstitüsü ile de çok çeşitli benzimidazol türevleri hazırlamak mümkündür.



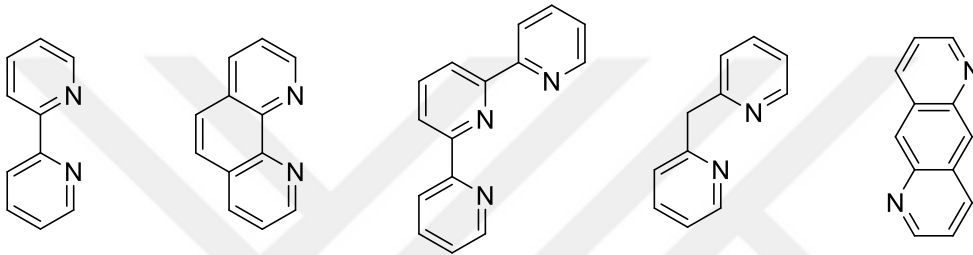
Şekil 2.2. Benzimidazol ve benzimidazol türevi ligandların sentezi için bazı yöntemler (McCleverty ve Meyer, 2003)

2.1.2. İki- ve Üç-dişli Benzimidazol Tipi Ligandlar

Koordinasyon kimyası için vazgeçilmez olan benzimidazol türevleri N-donör atomları sayesinde çeşitli metaller ile kompleks oluşturabilir. Sahip oldukları piridin tipi azotu üzerinden metal iyonuna koordine olabilmekte, diğer pirol tipi azotu (N-H) üzerinden ise süstitüsyona uğrayabilmektedirler (Todokoro M. ve Nakasuji K., 2000). Farmasötik olarak da oldukça fazla uygulaması olan bu moleküllerden özellikle aril-süstitüe benzimidazoller antiinflamatuvar, antibakteriyel, antioksidan, antitümör gibi birçok aktiviteye sahiptirler (Martinez-Alonso ve ark., 2014). Yapı üzerinde modifikasyonlarla kimyasal, elektronik, fotofiziksel özellikleri farklılık gösteren çeşitlilikte ligandlar hazırlanması mümkündür. İki- ve üç-dişli benzimidazol ligandlar, elektronik ve kimyasal özellikleri sayesinde DSSC uygulamalarında da ligand olarak oldukça ilgi çekmektedirler.

2.2. Polipiridin Tipi Ligandlar

Polipiridin türevi ligandlar, rijit aromatik sistemleri sayesinde donör azot atomlarını kuvvetli şekilde sabitleyerek mükemmel şelatlayıcı ligandlar haline gelirler ve bu nedenle koordinasyon kimyasında sıklıkla kullanılırlar. Ayrıca düşük yükseltgenme basamağına sahip geçiş metal iyonları güçlü metal-ligand ($d-\pi^*$) elektron geri pompalama etkisi ile kararlı hale gelir. Polipiridin ligandların kararlılıkları ve uygulamalardaki bu işlevsellikleri supramoleküler kimya, nanoteknoloji ve boya duyarlı güneş pili gibi uygulama alanlarında yoğun olarak kullanılmalarına imkan sağlamıştır (Abahmane ve ark., 2011). Şekil 3’de sık kullanılan polipiridin ligandlarına örnekler verilmiştir.



Şekil 2.3. Yaygın kullanılan polipiridin ligandları (Abahmane ve ark.)

2.3. Boya Duyarlı Güneş Pilleri (DSSC'ler)

Güneş pilleri, güneş ışınlarının fotoduyarlaştırıcı tarafından soğurulması sonucu elektronların uyarılması ve uyarılan bu elektronların önce yarı iletken tabakaya sonra elektrotlara iletilmesi ile elektrik enerjisi üreten yarı iletken aygıtlardır. Silisyum tabanlı anorganik güneş pilleri halen en yüksek dönüştürme verimliliğine sahip olanlarıdır. Ancak anorganik malzemelerle yapılan güneş pillerinin esnek olmamaları, uygulama alanlarının kısıtlı olması, pahalı olmaları ve rezerv sıkıntısı gibi dezavantajları nedeniyle, ince film güneş pilleri, organik güneş pilleri gibi farklı alternatifler denenmektedir. Organik malzemelerle yapılan güneş pilleri ucuz olmaları, iletkenliklerinin yüksek olması, yüksek molekül ağırlığına sahip olmaları (kararlılık), farklı kromofor gruplar ile yapı üzerinde değişiklik yapılabilme şansı gibi üstünlükleri sayesinde güneş pili teknolojisinde giderek önem kazanmaktadır.

2.3.1. DSSC lerde Kullanılan Fotoduyarlaştırıcı Boya ve Özellikleri

Güneş ışınlarının fotoduyarlaştırıcı boya tarafından absorblanarak elektriksel yüklerle dönüştürüldüğü DSSC pil teknolojisinde, fotoduyarlaştırıcı boya; spektral yanıt, akım yoğunluğu, uzun süre kararlılık, yarı iletken tabaka kalınlığı gibi birçok parametre içinde

en önemli olanıdır (Cheema ve ark., 2015). Boya/yarı iletken (TiO_2) ara fazındaki yük dağılımı, absorblanan fotonların fotoakıma dönüştürüldüğü en kritik basamaktır. Kullanılan boyanın elektrokimyasal, fotofiziksel, temel ve uyarılmış hal özellikleri yarı iletken ara yüzeyindeki yük transfer dinamiğinde önemli rol oynamaktadır. İyi bir fotoduyarlaştırıcının sahip olması gereken özellikler aşağıda verilmiştir (Nazeeruddin ve ark., 2001):

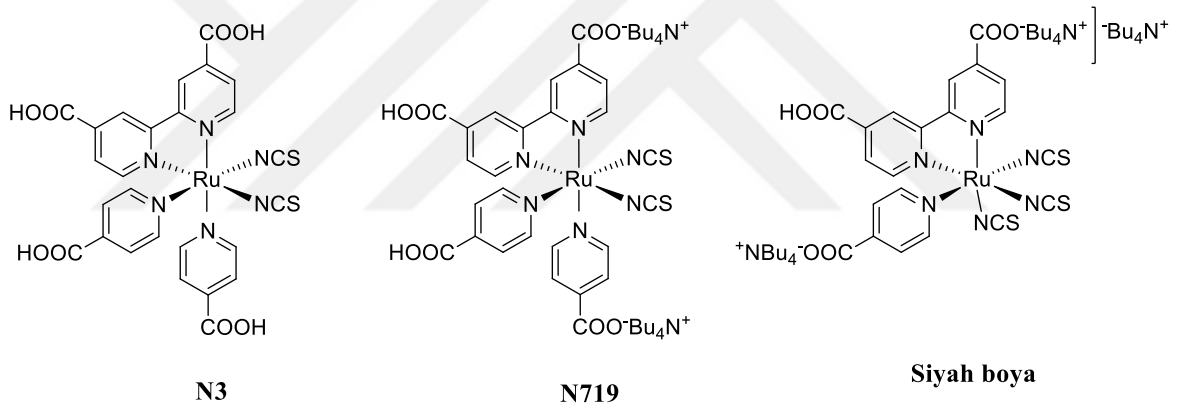
- 1) Görünür bölgede (400-700 nm) absorpsiyona sahip olmalıdır (1,35 eV bant aralığını sağlamak için).
- 2) Yarı iletken yüzeyine kuvvetli tutunmayı sağlayacak bir fonksiyonel grup içermelidir (karboksil, sülfonil, fosforil gibi).
- 2) Elektrolitten elektron aktarımı ile hızlıca rejenere olabilmesi için yüksek redoks potansiyeline sahip olmalıdır. Ayrıca boyanın temel hal enerji düzeyi de elektrolitin indirgenme-yükseltgenme potansiyelinin biraz altında olmalıdır. (Bu durum ışığın elektriğe çevrilmesi ile elde edilen foto-voltajın en yüksek seviyede olması ve enerji kayıplarının minimum seviyede tutulması için gereklidir).
- 3) Boyanın uyarılmış hal enerjisi, TiO_2 'in iletkenlik bandının çok az üzerinde olmalı ve enerji farkı elektron transferine izin verecek yeterlilikte olmalıdır.
- 4) TiO_2 yüzeyine adsorplanmış olan boya, çalışma koşullarında (yarı iletken-elektrolit ara yüzeyinde) uzun süre kararlı olmalıdır.
- 5) Pil verimi ve kararlılığı için güneş ışığının boya tarafından etkin şekilde soğurulması, boya haricinde diğer katmanlar tarafından (yarı iletken veya elektrolit) soğurulmaması istenmektedir.

2.3.2. Rutenyum Komplekslerinin DSSC Teknolojisinde Fotoduyarlaştırıcı Boya Olarak Kullanımları

Güneş pili teknolojisinde, güneş ışığının fotoduyarlaştırıcı tarafından absorplanması fotovoltajik sürecin en önemli adımıdır. Bu nedenle DSSC'lerde kullanılacak boyanın görünür bölgede absorpsiyonunu sağlayacak konjuge gruplar ve elektronik özelliklerinin ayarlanmasında kullanılan süstitüentler oldukça önemlidir. Literatürde $Ru(II)$ polipiridin komplekslerinin fotokimya, fotofizik, fotokataliz, elektrokimya, elektron ve enerji transfer prosesi gibi uygulama alanlarında kullanıldığı bilinmektedir (Adeloye ve Ajibade, 2014). Rutenyum metali, geniş yükseltgenme basamağı aralığı (-2'den +8'e) sayesinde değişik koordinasyon geometrilerine sahip olabilmekte, bu çeşitlilik de rutenyum kimyasının gelişmesine ve buna bağlı olarak katalizör kimyası, güneş pili uygulamaları, yarı iletkenler

teknolojisi, medikal kimya gibi uygulama alanlarında kullanımlarına imkan sağlamaktadır.

Grätzel ve arkadaşları DSSC teknolojisinde kullanılmak üzere farklı birçok metal oksit ve boyanın kullanıldığı fotoelektrokimyasal pil sistemleri geliştirmiş ancak, bu sistemlerin ftalosiyanın, porfirin boyaları kullanıldığında dahi 1,5 G AM güneş ışığının %1'nden daha azını absorplayabildiğini gözlemlemişlerdir. 1990 ların başında O'Regan ve Grätzel, hazırladıkları Ru duyarlaştırıcılarla %7-8 lik güneş ışığı dönüştürme verimliliklerine ulaşmışlardır. Tüm bu çabaları, 1993'de meşhur N3 boyasının eldesi ve %10 luk verimlere ulaşmaları ile karşılık bulmuştur. Şekil 4'de N3 boyası ve güneş ışığı dönüştürme verimlilikleri yüksek olan diğer rutenyum boyalar verilmiştir (Hagfeldt ve ark., 2010). 1990 lardan buyana konuyla ilgili birçok çalışma yapılmış, yüzlerce boya ve elektrolit sistemi, farklı gözeneklilik ve morfolojide sayısız film denenmiş ve bu çalışmaların sonunda DSSC başarısını etkileyen en önemli etmenin "çeşitlilik" olduğu gözlenmiştir.



Şekil 2.4. DSSC teknolojisinde referans boya olarak kullanılan yüksek dönüştürme verimliliğine sahip Ru boyaları (Hagfeldt ve ark., 2010)

DSSC'lerde kullanılmak amaçlı başta TiO_2 olmak üzere ZnO , SnO_2 , MgO , Al_2O_3 gibi birçok oksitle, çeşitli kompozisyonlarda oksitlerle ve nanogözenekli oksitlerle denemeler yapılmıştır. TiO_2 enerji bant aralığı, elektriksel ve optiksel özelliğinin uygunluğu, düşük maliyetli ve basit elde edilebilir olması gibi bir çok üstünlüğü nedeniyle en yaygın kullanılan metal oksittir (Warnan ve ark., 2013). Nazeeruddin ve ark. (2005) yaptıkları çalışmada, ZnO elektrotla hazırlanan DSSC pilinde %7,5 lik dönüşüm değeri elde edilirken, aynı fotoduyarlaştırıcı ile hazırlanan TiO_2 elektrotla hazırlanan pil için %11,2 lik dönüşüm değeri elde edilmiştir. Bu nedenle literatürdeki ilgi; polipiridin-Ru komplekslerinin, yarı iletken tabaka olarak TiO_2 , elektrolit olarak I^-/I_3^- elektrolit sistemi

kullanılarak hazırlanan pilleri ile yapılan çalışmalara yoğunlaşmış durumdadır.

2.3.3. Benzimidazol ve Polipiridin Ligandı İçeren Rutenyum Komplekslerinin DSSC Teknolojisinde Kullanımları

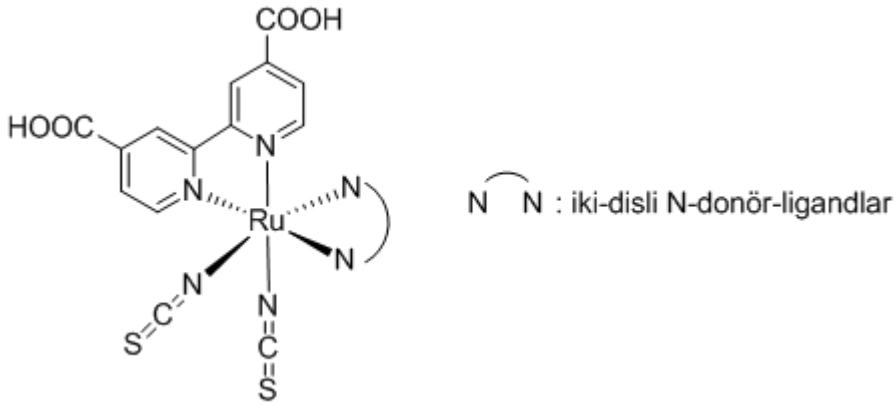
Rutenyum(II) polipiridin kompleksleri, zengin fotofiziksel özellikleri, geniş absorpsiyon aralığı, kararlılık, yüksek emisyon kuantum verimleri gibi özellikleri nedeniyle DSSC lerde fotoduyarlaştırıcı olarak kullanılmak amaçlı en sık sentezlenen metal kompleksleridir (Freys ve ark., 2012; Adeloye ve Ajibade, 2014). Ru(II) metal komplekslerinin uyarılmış hal özellikleri, ligandın düşük enerjili boş elektronik seviyelerine, ligandın Π^* enerjisine ve metalin d Π enerji seviyelerine bağlıdır. Bu nedenle sentezlenen komplekslerde fonksiyonelliği artırmak için sıklıkla yardımcı ligandlar kullanılır. Örneğin; -COOH, -COOC₂H₅ gibi elektron-çekici gruplarla süstitüe olmuş ligandlar, düşük π^* enerji seviyeleri sayesinde daha yüksek dalga boyunda emisyonuna neden olurlar. -CH₃ grubu gibi elektron-verici ligandlar ise metal merkezini kararlı hale getirerek enerji bant aralığını artırır ki, bu da kuantum verimlerini ve uyarılmış halin süresini artırır. Yüksek HOMO enerjili bir ligand güçlü elektron-verici özellik gösterirken, düşük LUMO enerjisinde güçlü elektron-çekici özellik gösterebilir. Yani Ru-polipiridin komplekslerinin spektral ve redoks özellikleri; elektron-çekici ya da elektron-verici özellikte farklı orbital enerjilerine sahip ligandlar kullanılarak ayarlanabilir ve böylece metalden liganda yük transferi (MLCT) gerçekleştirilebilir (Grabulosa ve ark., 2009). Dolayısıyla günümüzde DSSC ile ilgili yapılan çalışmalar, absorpsiyon alanı ve soğurma katsayısını iyileştirmek amaçlı, ligandlar üzerinde yapılan modifikasyonlara yoğunlaşmış durumdadır.

DSSC çalışmalarında yardımcı ligand olarak karboksilat gruplarının kullanılması ile boyanın yarıiletken yüzeyine tutunmasının kolaylaştırılması ve kompleksin molar soğurma katsayısının artırılması hedeflenmektedir. 2,2'-bipiridin-4,4'-dikarboksilik asit yardımcı ligandının kullanılması ile molar soğurma katsayısının %40 oranında artırıldığı bilinmektedir (Nazeeruddin ve rak., 2001). Yardımcı ligand olarak konjuge sübsitüentlerin (örneğin -NCS grupları) kullanılması ile de fotoduyarlaştırıcının optik soğurma aralığı artar. Ayrıca metalin iletkenlik bandına elektron aktarımı yaparak Ru(II) metalinin t_{2g} orbitallerinin enerjisi ayarlanabilir. Sunulan tez çalışmasında, yardımcı ligand olarak 2,2'-bipiridin-4,4'-dikarboksilik asit ve tiyosiyanat grubunun sabit tutulduğu, ikidişli- ve üçdişli- benzimidazol tipi ligandlar içeren yeni rutenyum kompleksleri tasarlanmış ve DSSC pil teknolojisinde fotoduyarlaştırıcı olarak kullanımları araştırılmıştır.

2.4. Benzimidazol Tipi ligand İçeren Rutenyum Komplekslerinin DSSC lerde Fotoduyarlaştırıcı Olarak Kullanımı ile İlgili Literatür Çalışmaları

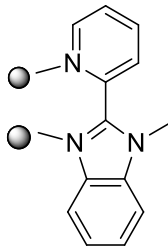
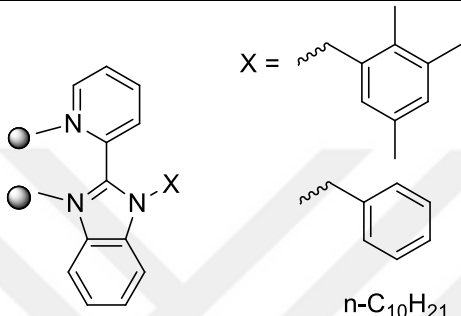


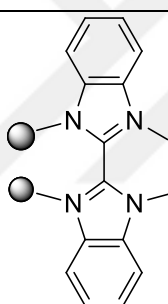
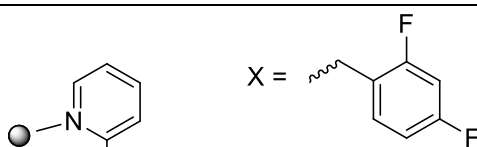
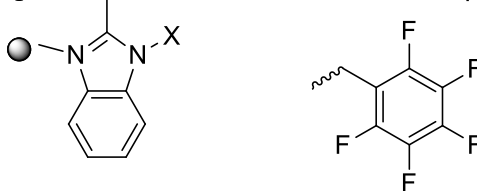
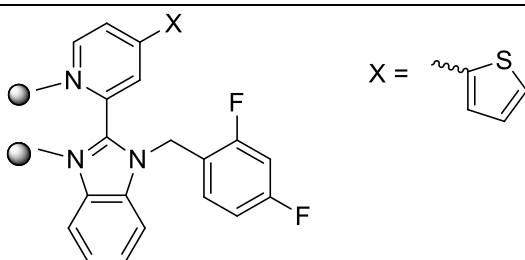
2.4.1. 2-(6-metilpiridin-2-il)-1H-benzimidazol Ligandlar İçeren Rutenyum Komplekslerinin DSSC Çalışmaları

Son yıllarda piridil-benzimidazollerin farklı gruplarla süstitüe olmuş türevleri ile ilgili birçok çalışma yapılmış ve oldukça ilgi çekici kimyasal ve fotovoltaiik özellikler gösterdikleri gözlenmiştir (Pashaei ve ark., 2016). Piridil-benzimidazol tipi ligandlar taşıyan rutenyum fotoduyarlaştırıcılar için genel gösterim Şekil 2.5' de, yapıları ve güneş enerjisi dönüştürme verimlilikleri Çizelge 2.1' de verilmiştir.



Şekil 2.5. Piridil-benzimidazol ligandlar içeren Ru(II) komplekslerinin genel gösterimi (Pashaei ve ark., 2016)

Çizelge 2.1. Piridil-benzimidazol ligandı içeren rutenyum fotoduyarlastırıcıların moleküler yapıları ve DSSC çalışmalarına ait fotovoltaik özellikleri (Huang ve ark., 2010)

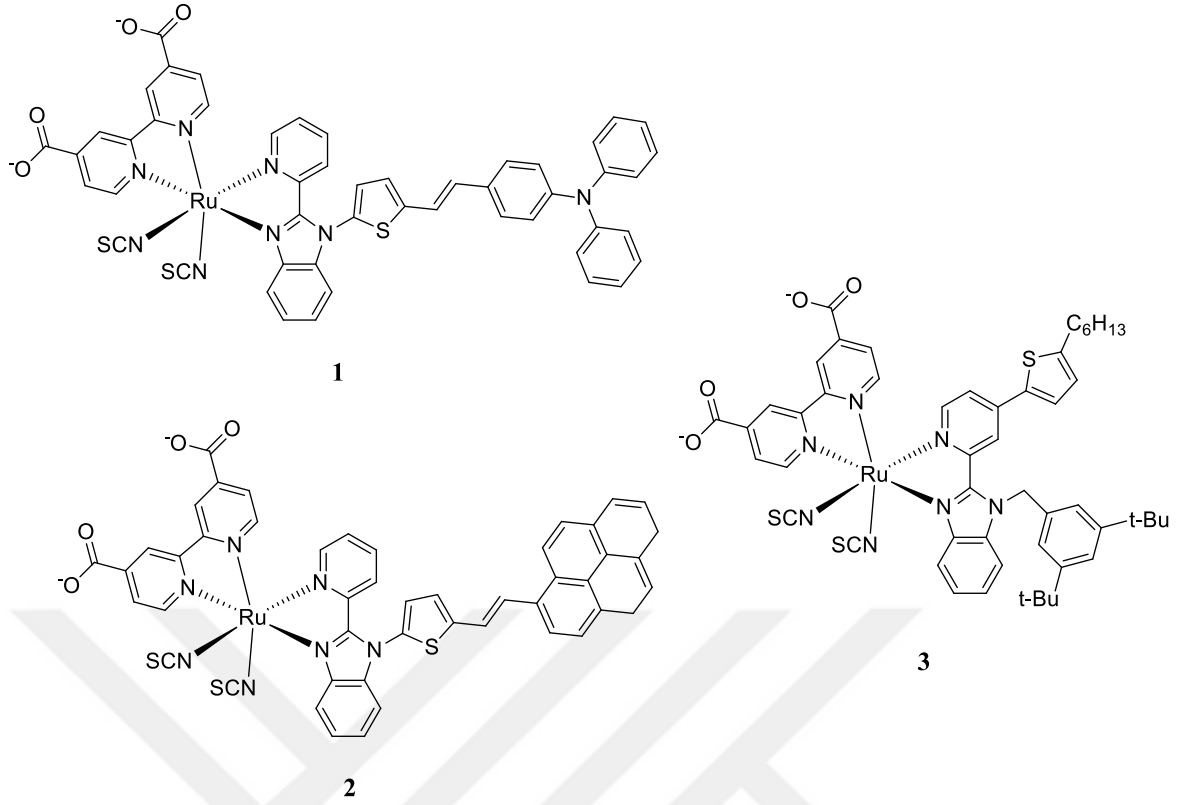
Ru boya	Süstitüent	Isc (mA/cm ²)	Voc (V)	ff	η (%)
338		13,14	0,70	0,68	6,22
341		9,47	0,60	0,60	3,40
342		15,08	0,74	0,69	7,77
343		13,61	0,71	0,70	6,8
344		11,16	0,69	0,67	5,10
345		17,15	0,76	0,73	9,49
348		16,50	0,76	0,72	9,08
349		17,09	0,74	0,72	9,08

Huang ve ark. (2010), 338 nolu Ru boyasını sentezlemiş ve % verimlilik (% η) değerinin, referans olarak kabul edilen N719 boyasından düşük olmasına rağmen TiO₂ yüzeyine adsorbe olan miktarların N719 dan 2 kat fazla olduğunu gözlemiştir. Güçlü elektron-verici özellik gösteren bir grup içeren imidazol ligandında yük dağılımı daha iyi olabilmekte, böylece daha iyi yük toplama etkinliği gösterebilmektedirler.

Şahin ve ark. (2010), yaptıkları çalışmada 1-(2,4,6-trimetilbenzil)-2-(2'-piridil)benzimidazol ligandı ve Ru(II) boyası (341 nolu boya) sentezlenmiştir. Z907 referans boyası ile kıyaslandığında, yardımcı liganda yoğun Π geri-pompalamadan dolayı % etkinlik değerinde azalma olmasına rağmen, absorpsiyon spektrumunda kırmızı dalga boyuna kayma gözlenmiştir. Huang ve ark. (2010), imidazol liganda hidrofobik alkil zinciri varlığında ışık-elektriksel enerji dönüşüm özelliklerini incelemiş, uzun alkil zinciri ve benzil sübstitüenti varlığının yük transferini engellediğini gözlemişlerdir. Dimerik imidazol ligandında (344 boyası) ise TiO₂ in iletkenlik bandındaki elektron yoğunluğunun artmasından kaynaklı etkinliğin arttığı gözlenmiştir. Yani etkinlik sıralaması 342>343>338>344 olarak elde edilmiştir.

Huang ve ark. (2012), yaptıkları başka bir çalışmada sentezledikleri rutenyum boyalarının döngüsel voltammogramlarından, LUMO seviyelerinin kararlılığının artan flor atomu sayısına bağlı olarak arttığını ve flor atomunun orto- pozisyonda olması durumunda meta'ya göre boya performansının arttığını gözlemişlerdir. Sübstitüe flor atomu sayısının ikiden fazla olması durumunda çok azalan LUMO seviyelerine bağlı olarak I_{sc} değerlerinin de azaldığı sonucunu elde etmişlerdir. Aynı grubun 2013 yılında yaptığı bir diğer çalışmada tiyofen sübstitüe piridil-benzimidazol Ru boyaları sentezlenmiş, hem % verimlilik değerlerinin arttığı, hem de MLCT bandının daha uzun dalga boyuna kaydığı gözlenmiştir (Huang ve ark., 2013).

Jella ve ark. (2015), yaptıkları bir çalışmada sentezlenen 3 adet piridil-benzimidazol tipi Ru kompleksinin yapıları Şekil 2.6'da verilmiştir.



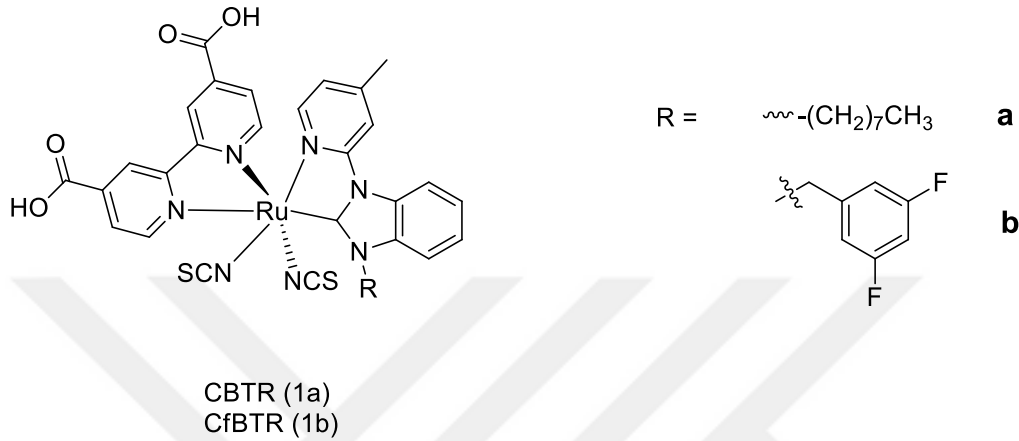
Şekil 2.6. Sentezi yapılan Ru(II) piridil-benzimidazol tipi fotoduyarlaştırıcılar (Jella ve ark., 2015)

Sentezlenen Ru boyaalarının fotovoltaiik performansı Çizelge 2.2’de N719 boyası ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. 1 ve 2 numaralı boyada verimlilik %4,79 ve % 1,45 iken 3 numaralı boyada %7,88 ile referans boya olan N719 boyasının verimlilik değerine oldukça yakındır. Bunun nedeninin 3 nolu molekülün tiyofen kısmının düzlemsel yapısına bağlı olarak yayılmış Π -konjugasyonu olduğu sonucuna varılmıştır.

Çizelge 2.2. Sentezlenen Ru(II) piridil-benzimidazol tipi fotoduyarlaştırıcıların fotovoltaiik performansları (Chang ve ark., 2010)

Fotoduyarlaştırıcı	Isc (mA/cm ²)	Voc (mV)	ff	η (%)
1	5,14	510	55	4,79
2	12,35	585	66	1,45
3	17,09	649	71	7,88
N719	15,91	707	71	8,03

Chang ve ark. (2010), Şekil 2.7’de verilen CBTR (1a) ve CfBTR (1b) kodlu Ru komplekslerini sentezlemiş ve güneş enerjisi dönüştürme verimliliklerini incelemişlerdir. N719 referans boyası için bulunan % verim 8,98 iken; CBTR boyası için %9,69, CfBTR boyası için ise %9,04 olarak bulunmuştur. Referans değere olan bu yakınlık kuvvetli elektron-verici olan NHC ligandından kaynaklanmaktadır.

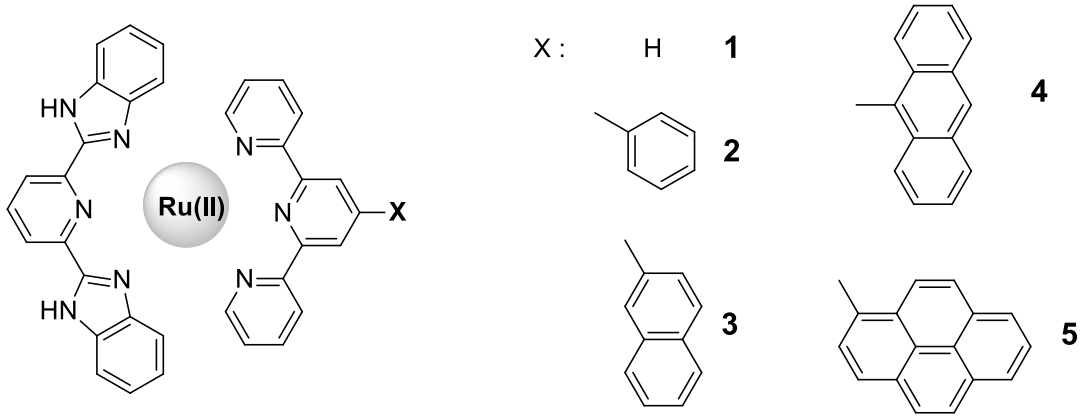


Şekil 2.7. NHC-piridin tipi rutenyum boyası olan CBTR ve CfBTR nin sentezi (Chang ve ark., 2010)

2.4.2. 2,6-Bis(2-benzimidazol)piridin Ligandlar İçeren Rutenyum Komplekslerinin DSSC Çalışmaları

Ruile ve ark. (1997) yaptıkları çalışmada $K[\text{Ru(II)}(\text{bmipy})(4,4'\text{-dcbpy})(\text{NCS})]$ kompleksi (4,4'-dcbpy: 2,2'-bipiridin-4,4'-dikarboksilik asit ve bmipy: 2,6-bis(1-metil-benzimidazol-2-il)piridin olmak üzere) prototip seçilerek, yapı üzerinde değişimlerle fotoelektrokimyasal güneş pili uygulamalarında kullanılmak üzere yeni Ru kompleksleri sentezlenmiştir. Karboksil grubu yerine 4- PO_3bpy grubunun etkisi, izosiyanat grubu yerine siyanamidlerin etkisi ve fenil grubundaki sübstitüsyonların etkisi incelenmiş ancak fotoenerjik dönüşüm verimliliğinin azaldığı gözlenmiştir.

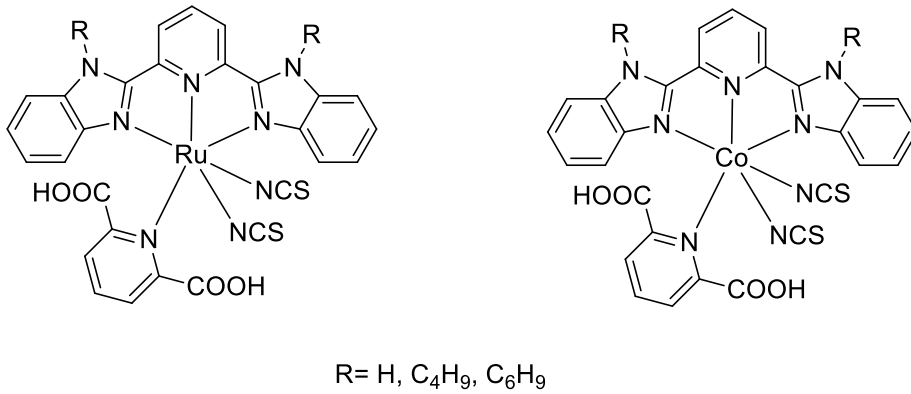
Maity ve ark. (2013)' nin yaptığı çalışmada; 2,6-bis(2-benzimidazol)piridin ligandı sabit tutulmak üzere terpiridin ligandı üzerinde sübstitüsyonlar yapılarak iki tane üç-dişli liganda koordine olmuş, Şekil 2.8’de verilen Ru(II) kompleksleri, $[(\text{H}_2\text{pbbzim})\text{Ru}(\text{tpy-Ar})](\text{ClO}_4)_2$, hazırlanmış ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir.



Şekil 2.8. Sübstitüe terpiridin grubu içeren 2,6-bis(2-benzimidazol)piridin Ru(II) kompleksleri (Maity ve ark., 2013)

Komplekslerin tamamında, terpiridin ligandının poliaromatik gruplarla substitute olmasına bağlı olarak artan konjugasyondan kaynaklı görünür bölgede geniş bir absorpsiyon bandı gözlenmiştir.

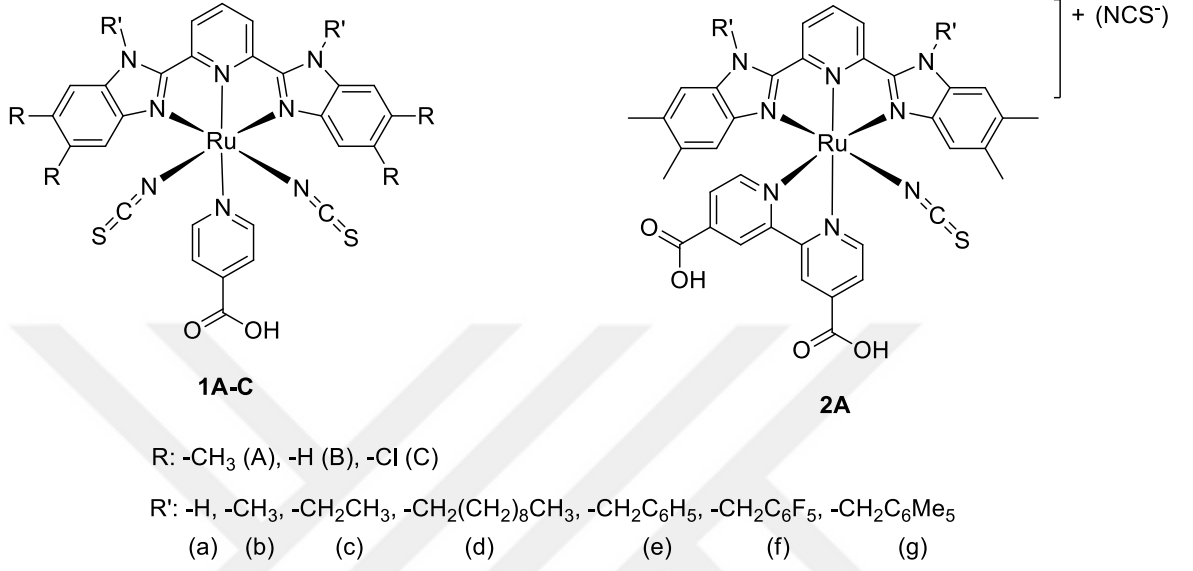
2016 yılında yapılan başka bir çalışmada Ru(II) ve Co(II) bis(benzimidazol)piridin kompleksleri sentezlenmiş ve fotovoltaiik özellikleri incelenmiştir (Şekil 2.8.) (Motaung ve ark., 2016). Bu komplekslerden en iyi performansı bis(bütülbenzimidazoil)piridin Ru(II) kompleksinin gösterdiği, Co(II) komplekslerinin ise düşük performans gösterdikleri gözlenmiştir.



Şekil 2.9. Sentezlenen Ru(II) ve Co(II) bis(benzimidazol)piridin kompleksleri (Motaung ve ark., 2016)

Dayan ve ark., (2018), nın yaptıkları çalışmada DSSC uygulamalarında kullanılmak üzere 2,6-bis(2-benzimidazol)piridin ligandı ve sübstitüe ligandlarının kullanıldığı, yardımcı ligand olarak ise izonikotinic asit (ina) ve 2,2'-bipiridin-4,4'-dikarboksilik asidin

(dcby) kullanıldığı iki tip Ru(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Komplekslerin yapısı Şekil 2.9’da verilmiştir. Genel olarak 2A tipi komplekslerin fotovoltaik performansı daha düşük gözlenirken, en yüksek performans 2,2'-(piridin-2,6-diil)bis(5,6-dimetil-1*H*-benzimidazol) ligandı içeren rutenyum kompleksi olan 2Aa ile elde edilmiştir.



Şekil 2.10. Sentezlenen Ru(II) kompleksleri, (1A-C ve 2A) (Dayan ve ark., 2018)

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Başlangıç ligandlarının sentezinde kullanılan 1,2-fenilendiamin (Alfa Aesar), 2,6-dimetilpiridin (Alfa Aesar), 2,6-piridindikarboksilik asit (Acros Organics) ve 4,5-dimetil-*o*-fenilendiamin (Sigma Aldrich) ticari olarak temin edildi. Reaksiyon çözücüsü olarak kullanılan diklorometan (CH_2Cl_2), N, N-dimetilformamit (DMF), orto-fosforik asit, ve ayırma-saflaştırma işlemlerde kullanılan tüm çözücüler Merck Firması'ndan temin edildi. Alfa Aesar'dan alınan $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, kompleksleşme reaksiyonlarında kullanılan bis(dikloro(*p*-sime)rutenyum(II)) dimerinin hazırlanmasında kullanıldı. Kolon kromatografisi ve ince tabaka kromatografisi için, Merck Firması'ndan alınan Silikajel (0,063-0,200 mm) ve TLC Silicajel 60F₂₅₄ alüminyum levha kullanıldı. Döngüsel voltammetri ölçümlerinde kullanılan LiClO_4 ve ferrosen (fc) Merck firmasından temin edildi. DSSC uygulamaları için kullanılan optik geçirgen flor katkılı kalay oksit (FTO) camlar TEKNOMA Firması'ndan alınarak 1cm^2 alan oluşturacak şekilde kullanıldı. TiO_2 , $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ (nanopowder) ve $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Sigma Aldrich'den temin edilerek çalışma ve referans elektrotlarının hazırlanmasında kullanıldı. DSSC ölçümlerinde elektrolit çözeltisi olarak kullanılan I^-/I_3^- çözeltisi (Solaronix Iodolyte AN-50) ve referans Ru boyası (Solaronix Ruthenizer 535-bis TBA) Solaronix Firması'ndan alındı.

3.1.2. Kullanılan Cihazlar ve Ölçüm Tekniği

Ligandların ve komplekslerin sentezi işlemlerinde; hassas tartımlar için Precisa XB 220A markalı elektronik terazi, ısıtma ve karıştırma işlemleri için Heidolph markalı manyetik ısıtıcı-karıştırıcı, çözücülerin uzaklaştırılması işlemlerinde Büchi B-100 marka döner buharlaştırıcı ve erime noktalarının tayini için Stuart SMP 10 marka cihaz Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, İnorganik Sentez ve Moleküler Kataliz Laboratuvarı'nda kullanıldı.

Sentezlenen ligand ve komplekslerin karakterizasyonu işlemlerinde Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR (ATR örnekleme aksesuarlı) marka FT-IR Spektrofotometresi, Perkin Elmer Lambda 25 marka UV-Vis Spektrofotometresi kullanıldı. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) (Jeol JNM-ECX400II), (AGILENT NMR-400 MHz) ve Kütle Spektrofotometresi (Shimadzu LC/MS/MS 8040, (EI) iyonlaştırma tekniği ile) ölçümleri

hizmet alımı ile yapıldı.

Döngüsel voltammetri (CV) analizleri MTI-BST8-STAT-EIS-LD cihazı ile çalışma elektrodu olarak camsı karbon elektrot, yardımcı elektrot olarak Pt tel, referans elektrot olarak ise Ag tel kullanılarak yapıldı. Elektrokimyasal deneylerde destek elektrolit olarak LiClO₄'ın DMF' deki 0,1 M'lık çözeltisi, redoks çifti olarak (Fc/Fc⁺) kullanıldı. Sentezlenen komplekslerin floresans spektrofotometresi ölçümleri DMSO içinde 0,5 x 10⁻⁵ M derişimli çözeltileri hazırlanarak gerçekleştirildi. Ölçümler için Shimadzu RF-5301 PC spektrofotometre cihazı kullanılarak uyarım ve ışımaya slit aralığı 15 nm olarak alındı.

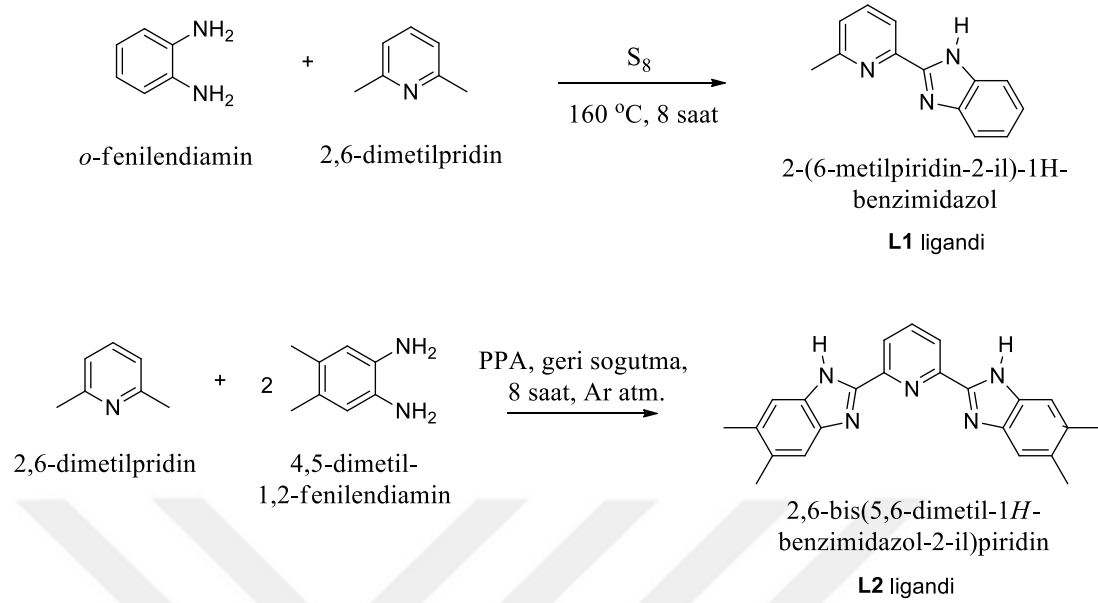
3.1.3. DSSC Üretimi

DSSC ölçümleri için kullanılan FTO elektrotlar sırasıyla deterjan, 0,1 M HNO₃ çözeltisi ve MeOH içerisinde ultrasonik banyoda (Medisson) 30°C'de, 30 dakika süreyle temizlenerek hazırlandı. Elektrotların iletken yüzeyleri ohmmetre (\approx 20 ohm) ile belirlendikten sonra karşıt elektrot olarak kullanılan elektrotlar, elektrolit çözeltisinin damlatılacağı delik açıldıktan sonra IPA'da hazırlanmış 5 mM kloroplatinik asit çözeltisi ile kaplandı. Çalışma elektrodu ise TiO₂ pasta (3,5 g TiO₂, 15 mL EtOH de süspanse edildikten sonra 0,5 mL Ti(IV)izopropoksit ile homojenize edilerek hazırlandı) ile 0,36 cm² lik alan oluşturacak şekilde Dr. Blade tekniği ile kaplandı. Fotoelektrotlar ve karşıt elektrotlar 450 °C'de 3 saat süreyle fırında (Mikrotek MFX 1025) sinterlendi. Hazırlanan fotoelektrotlar 24 saat süre ile 0,5 mM'lık (DMSO'da) kompleks çözeltilerinde bekletildi. Süre sonunda elektrotlar MeOH ile yıkanarak oda sıcaklığında kurutulduktan sonra karşıt elektrot ile sandviç şekil pil oluşturacak şekilde üst üste kapatıldı. Bu şekilde oluşturulan pillerin arasına I⁻/I₃⁻ çözeltisi (Solaronix Iodolyte AN-50) damlatıldı. Üretilen DSSC pillere Abet 10500 marka solar simulator ile Xe lambalı 1,5 AM lik ışık gücü uygulanarak (MTI-BST8-STAT-EIS-LD) potansiyostat/galvanostat ile akım-potansiyel (I-V) karakteristikleri ölçüldü. Elde edilen verimlilik değerleri referans Ru boyası olan Solaronix Ruthenizer 535-bis TBA ile karşılaştırmalı olarak verildi.

3.2. Yöntem

Tez çalışmasında başlangıç ligandı olarak iki- ve üç-dişli benzimidazol tipi ligandlar tasarlandı. İki-dişli ligand olarak 2-(6-metilpiridin-2-il)-1H-benzimidazol (**L1**), üç-dişli ligand olarak 2,6-bis(5,6-dimetil-1H-benzimidazol-2-il)piridin (**L2**) ligandı sentezlendi ve karakterize edildi. Bu ligandların benzimidazol halkası üzerinden süstitüsüyonu ile farklı türevleri hazırlandı ve DSSC uygulamalarında kullanılmak üzere rutenyum kompleksleri

sentezlenip ve karakterize edildi. Başlangıç ligandı olarak kullanılan iki tip ligand Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Sentezlenen iki- ve üç-dişli benzimidazol tipi başlangıç ligandları, L1 ve L2

3.2.1. Ligandların Sentezi

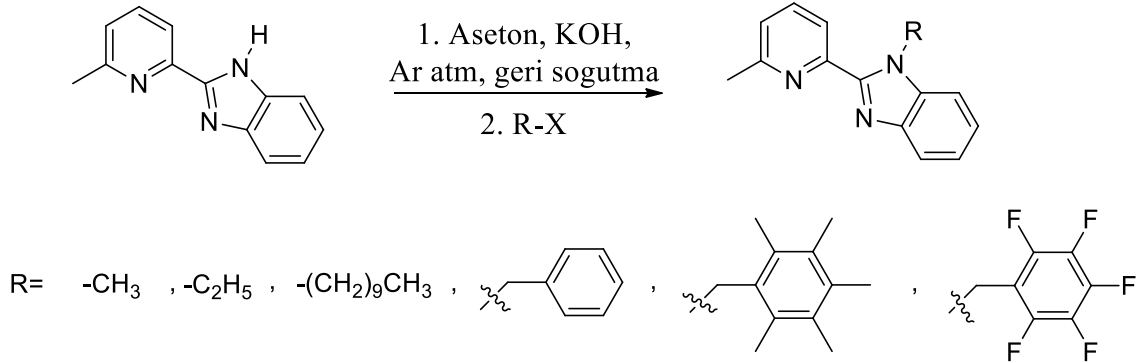
3.2.1.1. 2-(6-metilpiridin-2-il)-1H-benzimidazol Ligandının (L1) Sentezi

1,2-Fenilendiamin (4,00 g, 0,037 mol) ve kükürt (3,55 g, 0,111 mol) şilenk içerisinde karıştırılarak ısıtıldı. Tamamen homojen bir karışım elde edildiğinde 2,6-dimetilpiridin (4,28 mL, 0,037 mol) ortama ilave edildi ve geri soğutucu altında 165-170 °C’ de karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına getirildi. Reaksiyon sonunda şilenk içerisinde oluşan katı, MeOH ile çözüldü ve kükürdün fazlası süzülerek ayrıldı. Çözelti 20 mL’ ye deriştirildikten sonra sıcak çözeltiliye aktif karbon ilave edilerek anorganik safsızlıklar uzaklaştırıldı ve 2-(6-metilpiridin-2-il)-1H-benzimidazol ligandı elde edildi (Koga ve ark., 1980). (Verim: 5,39 g, % 70).

3.2.1.1.1. L1 Türevi Ligandların Sentezi

2-(6-metilpiridin-2-il)-1H-benzimidazol ligandı (300 mg, 1,434 mmol) 100 mL lik balon içerisinde 30-40 mL asetonda çözüldü ve kaynama sıcaklığında, KOH (104 mg, 1,577 mmol, % 85 lik) eklendi. 3-4 saat reflüks edildikten sonra oda sıcaklığına getirildi ve alkil (ya da aril) halojenür (1,434 mmol) ortama ilave edildi. Reaksiyon bir kaç saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra geri soğutucu altında kaynatıldı ve ince tabaka kromatografisi ile takip edildi. Reaksiyon çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra kalan sarı

renkli kalıntı önce su, sonra dietil eter ile bir kaç kez yıkandı, kurutuldu ve etanolden kristallendirildi. Bu yöntemle hazırlanan 6 adet 2-(6-metilpiridin-2-il)-1H-benzimidazol türevi ligand Şekil 3.2’de verilmiştir.



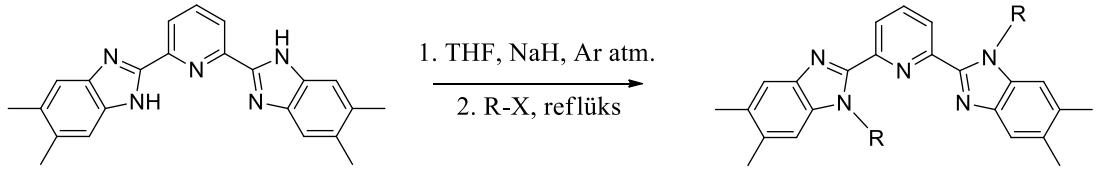
Şekil 3.2. Sentezlenen L1 türevi ligandlar

3.2.1.2. 2,6-Bis(5,6-dimetil-1H-benzimidazol-2-il)piridin Ligandının (L2) Sentezi

2,6-Piridindikarboksilikasit (1,00 g, 5,980 mmol) ve 4,5-dimetil-*o*-fenilendiamin (1,63 g, 11,970 mmol) 250 mL lik reaksiyon balonuna konuldu. 50-60 mL fosforik asit ilave edilerek argon atmosferinde bir gün süreyle geri soğutucu altında kaynatıldı. Halkalanma reaksiyonu sonucu oluşan suyun reaksiyon ortamından alınması için deanstark aparatı kullanıldı. Süre sonunda reaksiyon oda sıcaklığına getirildi ve 400-500 mL buzlu su karışımına döküldü. Elde edilen karışım, NH₃ ile nötralize edildikten sonra oluşan katı buhner hunisi ile süzüldü. Kalıntı sıcak MeOH ile çözülerek alındı ve sıcak çözeltiliye aktif karbon ilave edilerek anorganik safsızlıklar uzaklaştırıldıktan sonra 2,6-bis(5,6-dimetil-1H-benzimidazol-2-il)piridin ligandı elde edildi. (Verim: 2,00 g, % 91).

3.2.1.2.1. L2 Türevi Ligandların Sentezi

2,6-Bis(5,6-dimetil-1H-benzimidazol-2-il)piridin ligandı (300 mg, 0,816 mmol) 100 mL lik balonda THF içerisinde çözüldü. Balondan 15-20 dakika argon gazı geçirildi ve NaH (163 mg, 4,1 mmol, % 60 lık) ilave edildi. H₂ gazı çıkışı tamamlandıktan sonra ortama alkil halojenür (1,800 mmol) ilave edilip bir kaç saat oda sıcaklığında karıştırıldı ve bir gün süreyle geri soğutucu altında kaynatıldı. İnce tabaka kromatografisi ile takip edilen reaksiyon tamamlandığında THF uzaklaştırıldı. Kalıntı önce su, sonra eter ile bir kaç kez yıkandı ve kurumaya bırakıldı. Elde edilen ürün CHCl₃/THF (4:1) çözücü sistemi ile silikajel kolon üzerinden saflaştırıldı (Şekil 3.3).



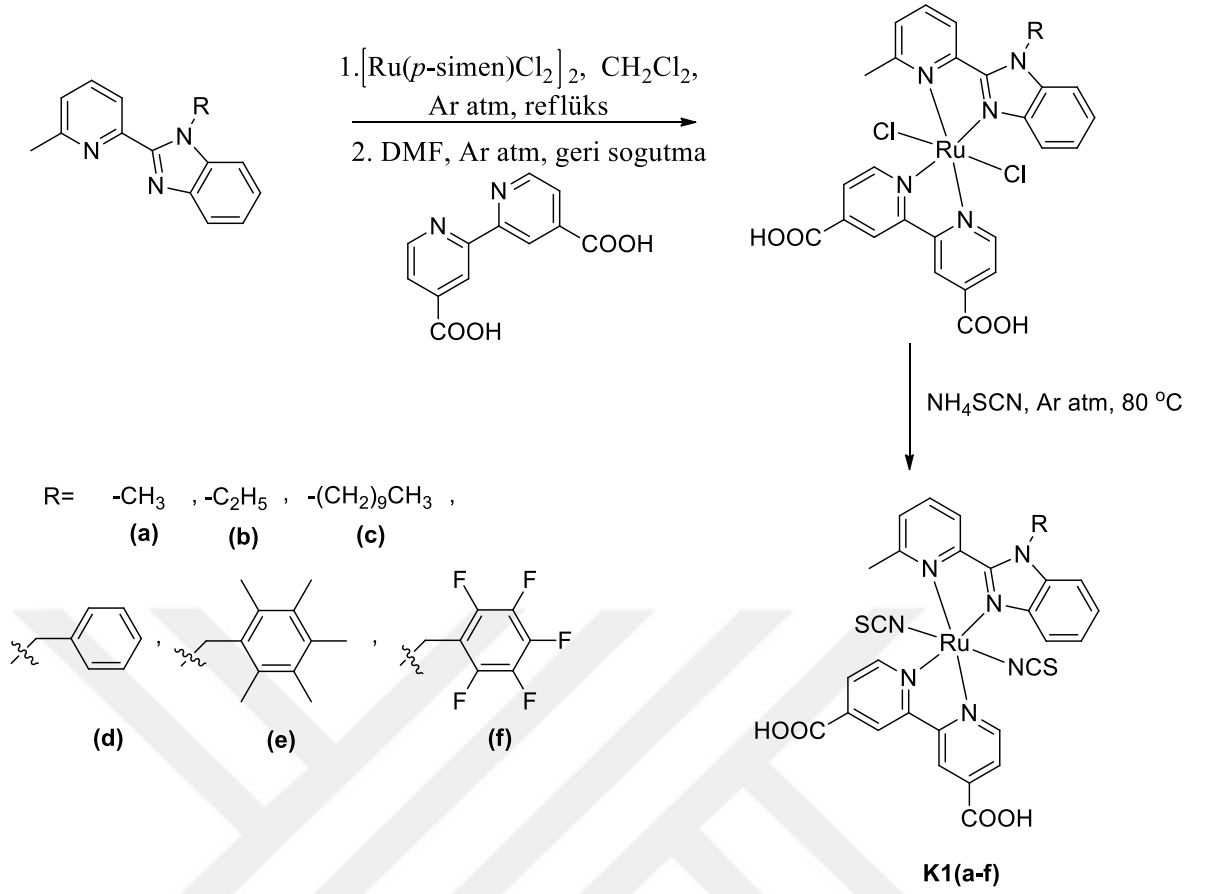
$R = -H, -CH_3, -CH_2CH_3, -(CH_2)_2CH_3, -(CH_2)_3CH_3, -(CH_2)_6CH_3, -(CH_2)_7CH_3, -(CH_2)_8CH_3, -(CH_2)_9CH_3$

Şekil 3.3. Sentezlenen L2 türevi ligandlar

3.2.2. Komplekslerin Sentezi

3.2.2.1. [Ru(L1)(dcb) (NCS)₂] Komplekslerinin (K1) Genel Sentezi

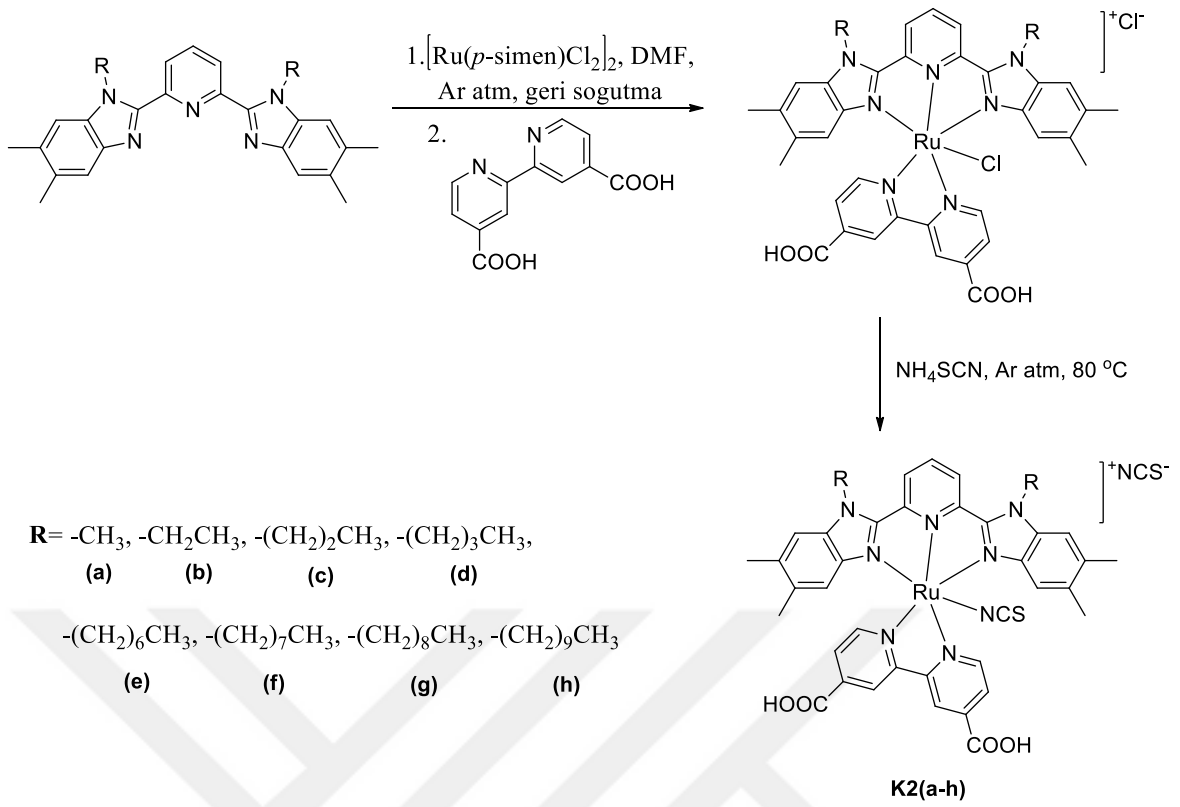
L1 türevi (0,327 mmol), [RuCl₂(*p*-simen)]₂ (100 mg, 0,163 mmol) karışımı 100 mL lik balon içerisinde 8 saat süreyle DCM' da geri soğutucu altında kaynatıldı. DCM uzaklaştırıldıktan sonra kalan katı DMF' de çözüldü ve dcb (80 mg, 0,327 mmol) ilave edilip 160 °C' de bir gece geri soğutucu altında kaynatıldı. Süre sonunda reaksiyon ortamına NH₄SCN (124 mg, 1,635 mmol) eklendi ve 80 °C' de 6-8 saat karıştırıldı. DMF vakum altında damıtılarak uzaklaştırıldı ve kalan katı su ve dietileterle yıkandı. Ürün 50 °C sıcaklıkta su banyosunda vakum altında kurutuldu. Elde edilen komplekslerin yapıları Şekil 3.4' de verilmiştir.



Şekil 3.4. Sentezlenen K1 tipi kompleksleri

3.2.2.2. $[\text{Ru}(\text{L}2)(\text{dcb})](\text{NCS})_2$ Komplekslerinin (K2) Genel Sentezi

L2 türevi (0,260 mmol) ve $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ (80 mg, 0,130 mmol) 100 mL lik balona aktarıldı ve DMF' de (40-50 mL), argon atmosferinde 80 °C' de 8 saat karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon ortamına dcb (64 mg, 0,260 mmol) ilave edildi ve bir gece geri soğutucu altında kaynatıldı. Ertesi gün NH_4SCN (100 mg, 1,300 mmol) eklenerek, 80 °C' de 6-8 saat karıştırıldıktan sonra çözücü vakumda damıtılarak uzaklaştırıldı ve kalıntı su ve dietil eter ile yıkanıp süzüldü. Ürün vakum etüvünde, 55 °C sıcaklık ve 1,5-2 atm basınçta 48 saat kurutuldu. Bu şekilde elde edilen 9 adet Ru kompleksi Şekil 3.5' de verilmiştir.



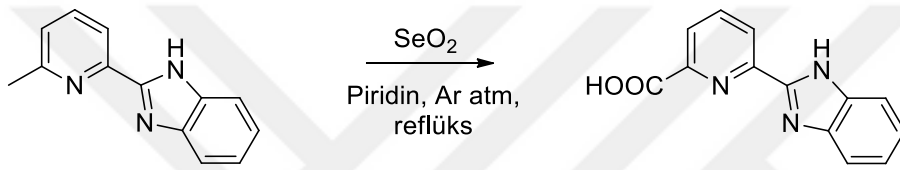
Şekil 3.5. Sentezlenen K2 tipi kompleksler

BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Ligandların ve Komplekslerin Fiziksel Özellikleri

Tez çalışmasında 1,2-fenilendiamin ve 2,6-dimetilpiridin'in kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenen iki-dişli 2-(6-metilpiridin-2-il)-1*H*-benzimidazol ligandı bej renkli toz halde elde edildi. Bu ligandın SeO₂ ile yükseltgenmesi ile elde edilen 6-(1*H*-benzimidazol-2-il)pirikolinik asit ligandı (Şekil 4.1.) ve Ru(II) kompleksleri karakterizasyon ve analiz işlemleri sırasında çözünürlük problem ile karşılaşılmaması nedeni ile tez kapsamından çıkarılmıştır.



Şekil 4.1. 6-(1*H*-benzimidazol-2-il)pirikolinik asit ligandı

2,6-Piridindikarboksilik asit ve 4,5-dimetil-*o*-fenilendiamin'in kondenzasyonu ile hazırlanan üç-dişli 2,6-bis(5,6-dimetil-1*H*-benzimidazol-2-il)piridin ligandı sarı renkli toz şeklinde elde edildi. İki- ve üç-dişli başlangıç ligandlarının türevleri farklı renklerde katı formda kimyasal bileşikler olarak elde edildi. Pek çok karakterizasyon ve analiz yöntemi için çözünme önemli bir parametredir. Çözünürlük denemeleri sonucu, hazırlanan ligandların çoğu DMSO ve DMF gibi polar çözücülerde tamamen çözünmekte, MeCN, MeOH, EtOH, DCM gibi çözücülerde kısmen çözünmekte, toluen, n-hekzan gibi apolar çözücülerde çözünmemektedir.

Hazırlanan ligandların 2,2'-bipiridin-4,4'-dikarboksilikasit ve NH₄SCN yardımcı ligandları kullanılarak sentezlenen Ru(II) kompleksleri kıvılcak-kahve renkli toz halde elde edildi. Ru(II) kompleksleri, DMSO ve DMF gibi güçlü polar çözücüler kullanılarak ultrasonik banyoda çözüldü. Bazı komplekslerin karakterizasyonları NaOH çözeltisi kullanılarak sodyum tuzuna dönüştürmek suretiyle tamamlandı.

Bölüm 2.3.1'de detaylı şekilde anlatıldığı üzere DSSC uygulamalarında 2,2'-bipiridin-4,4'-dikarboksilikasit ligandının sabit tutulması ile Ru boyasının yarı iletken yüzeyine tutunması amaçlanmıştır. Ancak iyi bir DSSC boyasının tamamen çözünebilir olması ve yarı iletken yüzeyinde birikme (aggregate) yapmaması gerekmektedir

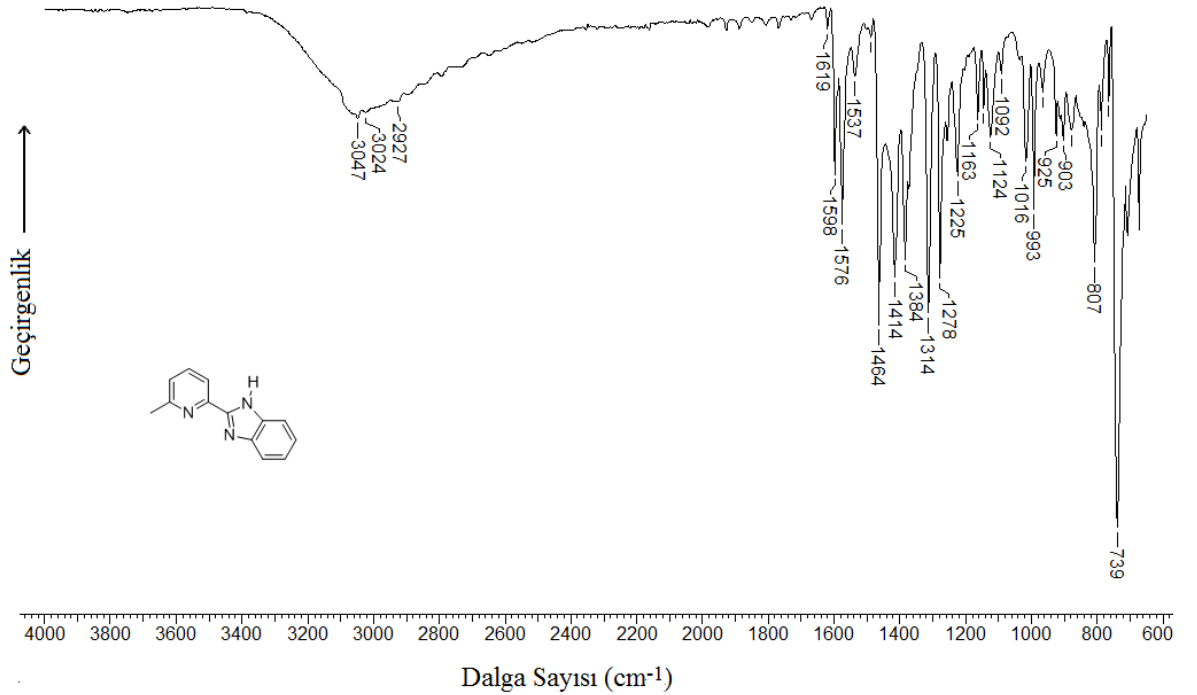
(Sygkridou ve ark., 2015). Sentezlenen Ru(II) komplekslerinin çözünürlükleri içerdiği bu diasit grubu nedeniyle oldukça azdır. Ligandların türevlendirilmesinde, benzimidazolün elektron-verici alkil ve aril halojenürlerle süstitüsüyonu ile halkadaki elektron yoğunluğunun artırılması ile ligandların ve komplekslerin çözünürlüğünün arttırılması hedeflenmiştir.

4.2. Yapısal Karakterizasyon

4.2.1. Ligandların Yapısal Karakterizasyonu

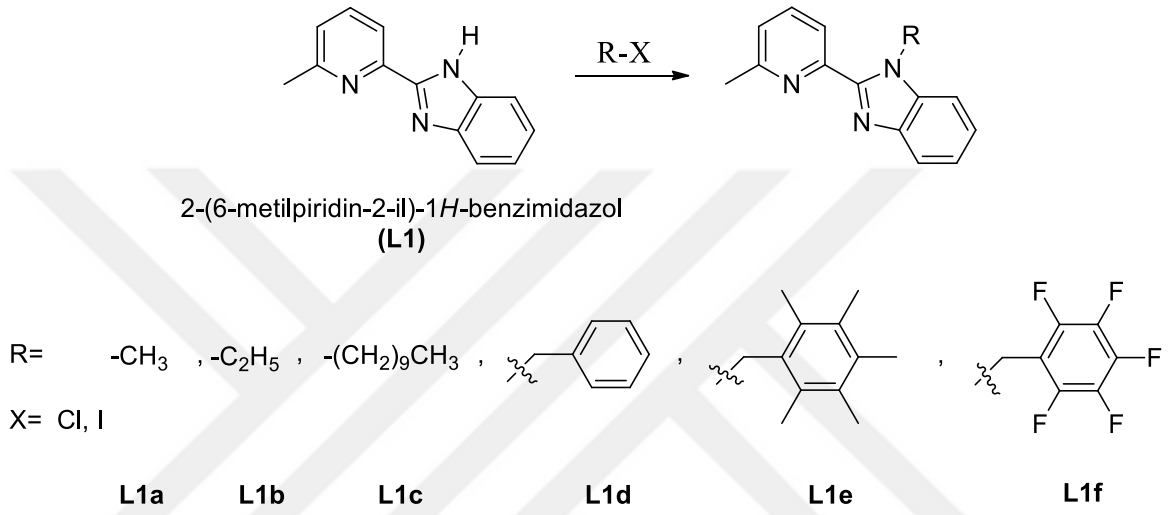
4.2.1.1. L1 ve L1 Türevi Ligandların FT-IR Spektrumları

İki-dişli başlangıç ligandı olarak sentezlenen 2-(6-metilpiridin-2-il)-1*H*-benzimidazol ligandına ait FT-IR spektrumu Şekil 4.2’de verilmiştir. Spektrum incelendiğinde başlangıç reaktiflerinden olan 1,2-fenilendiamine ait 3400-3380 cm⁻¹ aralığında gözlenen birincil aminlere (-NH₂) ait N-H gerilme piklerinin kaybolduğu gözlenmektedir. 1598 ve 1576 cm⁻¹ değerlerinde -C=N- gerilmelerine ait pikler ile 1314 ve 1278 cm⁻¹ de C-N tekli bağ gerilmelerine ait yeni iki pik gözlenmesi de benzimidazol halkasının oluştuğunu kanıtlar niteliktedir.

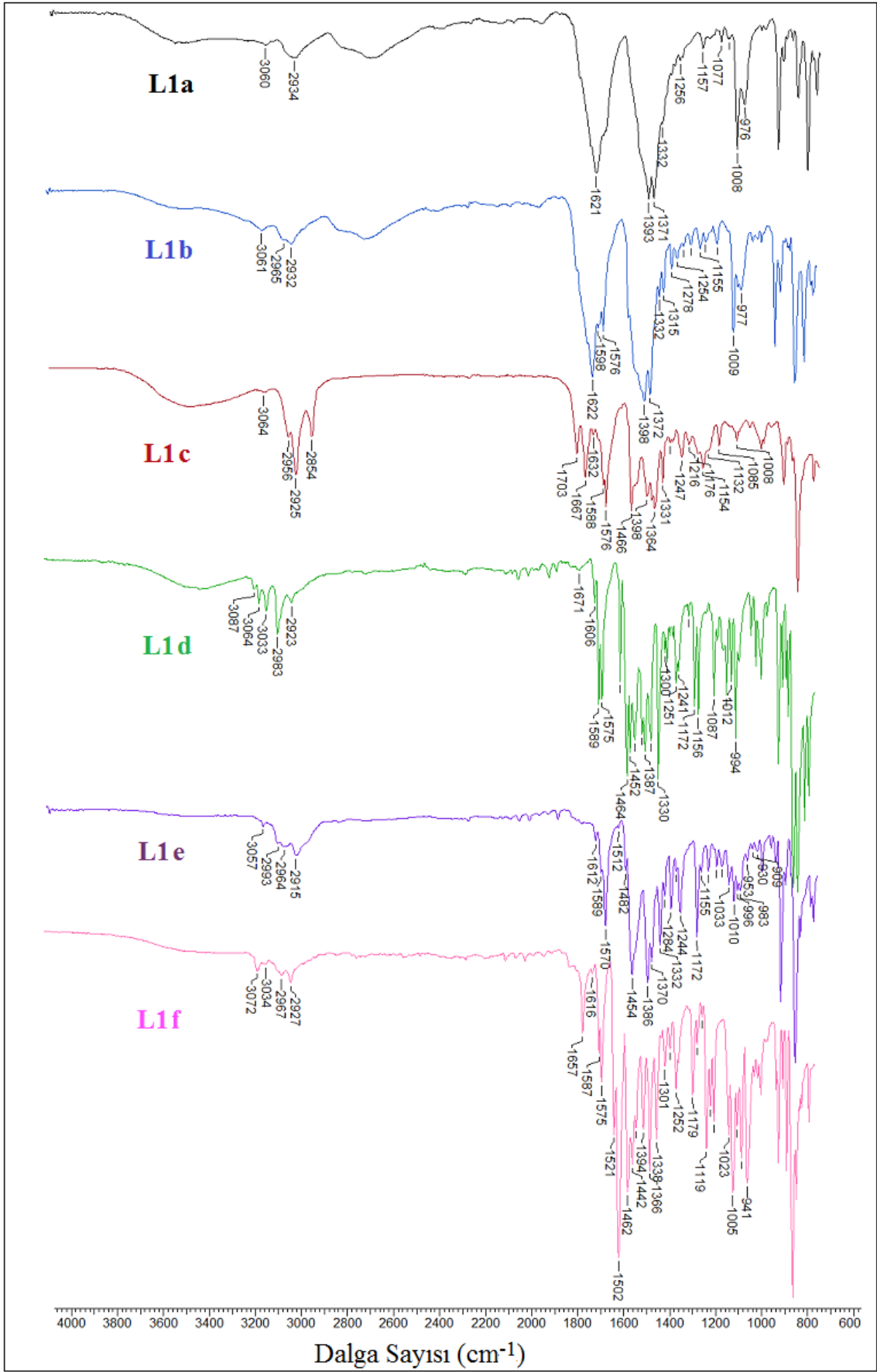


Şekil 4.2. 2-(6-metilpiridin-2-il)-1*H*-benzimidazol ligandına (L1) ait FT-IR spektrumu

L1 ligandının benzimidazol halkası üzerinden alkil ve benzil halojenürlerle sübstitüsyonu sonucu elde edilen L1a, L1b, L1c, L1d, L1e, L1f ligandlarının yapıları Şekil 4.3’de verilmiştir. L1 türevi ligandların Şekil 4.4’de verilen FT-IR spektrumları incelendiğinde alifatik C-H gerilme bölgesinde 2990-2850 cm^{-1} civarında gözlenen pikler -CH₃ ve -CH₂ gruplarının bağlandığını gösterir. 1302-1300, 1252-1242, 1156-1154, 1010-1008 cm^{-1} aralığında değişkenlik gösteren ve C-N gerilmelerine ait pikler tüm ligandlarda gözlenmiştir.



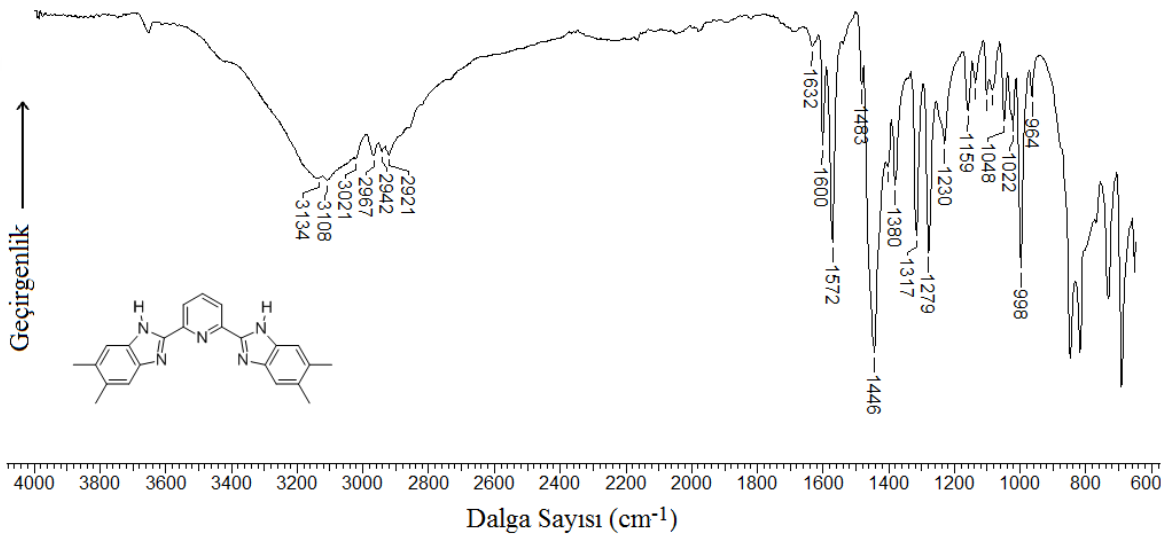
Şekil 4.3. 2-(6-metilpiridin-2-il)-1*H*-benzimidazol türevi L1a, L1b, L1c, L1d, L1e, L1f ligandlarının yapıları



Şekil 4.4. L1a-f ligandlarının çakışık FT-IR spektrumları

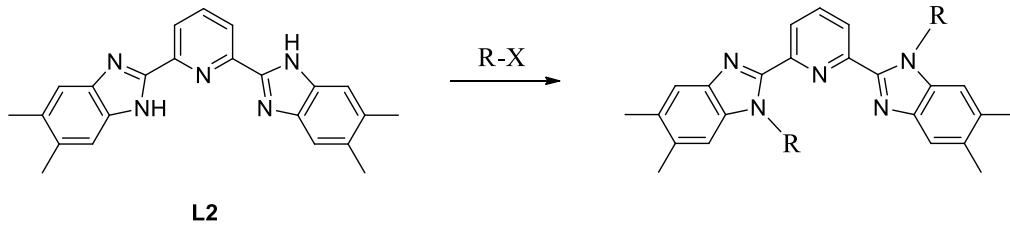
4.2.1.2. L2 ve L2 Türevi Ligandların FT-IR Spektrumları

Üç-dişli başlangıç ligandı olarak sentezlenen 2,6-bis(5,6-dimetil-1*H*-benzimidazol-2-il)piridin ligandına (L2 ligandı) ait FT-IR spektrumu Şekil 4.5’de verilmiştir. Spektrumda 4,5-dimetil-1,2-fenilendiaminin birincil aminin (-NH₂) N-H gerilmelerine ait 3400-3380 cm⁻¹ aralığında gözlenen piklerin kaybolduğu gözlenmiştir. 1600 ve 1572 cm⁻¹’deki pikler C=N gerilmelerine aittir ve benzimidazol halkalarının oluştuğunu göstermektedir. 4,5-dimetil-1,2-fenilendiaminin alifatik C-H gerilmelerine ait 2920 ve 2870 cm⁻¹ civarında gözlenen piklerden farklı olarak 2967 ve 2942 cm⁻¹’de iki yeni alifatik C-H gerilme pikinin oluştuğu gözlenmektedir.



Şekil 4.5. 2,6-bis(5,6-dimetil-1*H*-benzimidazol-2-il)piridin ligandına (L2 ligandı) ait FT-IR spektrumu

L2 ligandının iki benzimidazol halkası üzerinden alkil halojenürlerle süstitüsüyonu sonucu elde edilen L2a, L2b, L2c, L2d, L2e, L2f, L2g ve L2h ligandlarının kimyasal yapıları Şekil 4.6’da verilmiştir. Şekil 4.7’de L2 tipi ligandların çakışık FT-IR spektrumu verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde 3134 ve 3108 cm⁻¹’deki N-H gerilme piklerinin kaybolduğu gözlenmiştir. 2990-2850 cm⁻¹ civarında -CH₃ ve -CH₂ gruplarının C-H gerilmelerine ait pikler alkil süstitüsüyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Süstitüe alkil zincirindeki C atomu sayısının artması, yani -(CH₂)_x sayısının artması ile alifatik CH₂ grubuna ait C-H gerilme piklerinin şiddetinin arttığı gözlenmiştir.

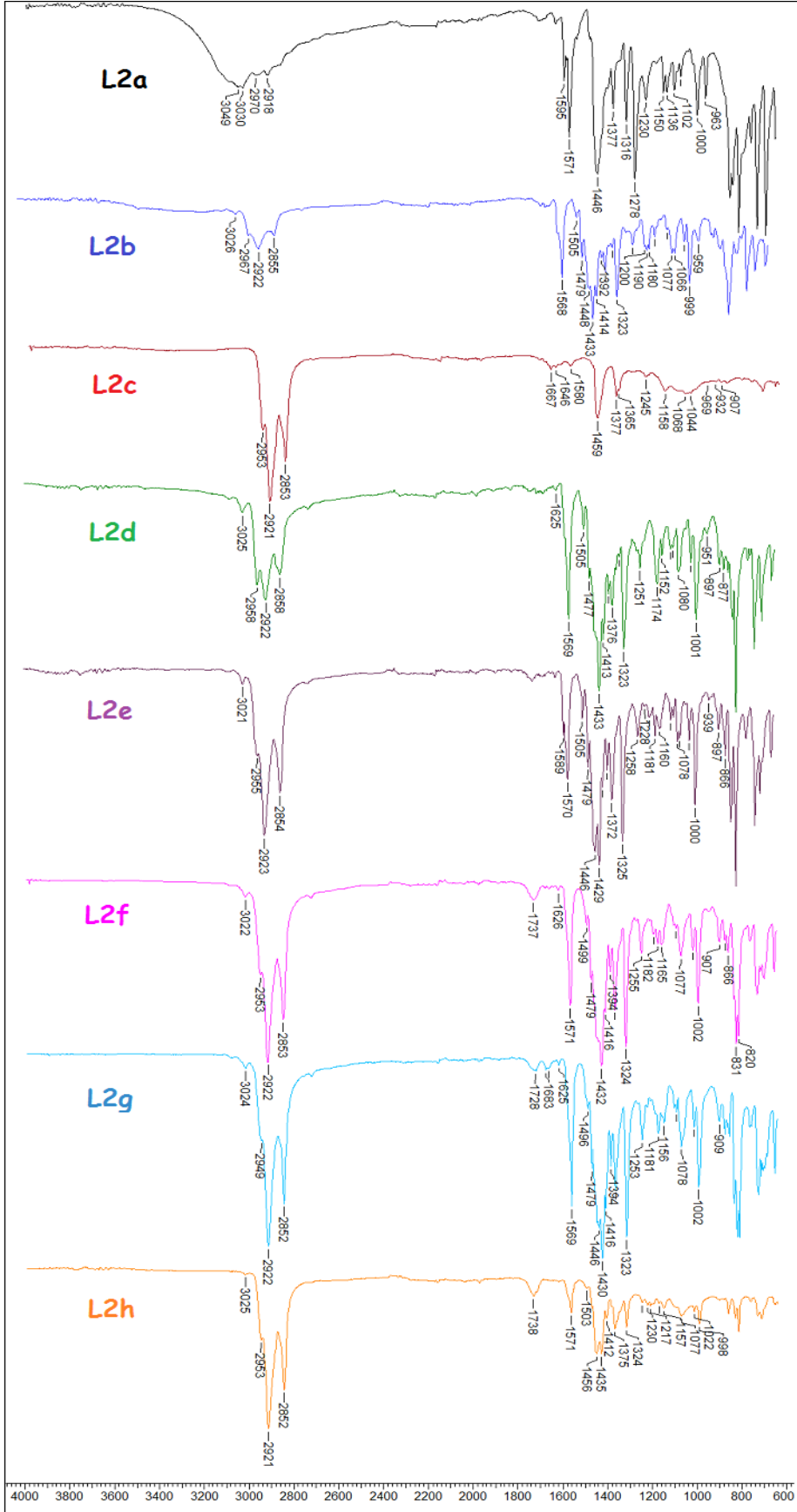


R= -CH₃, -CH₂CH₃, -(CH₂)₂CH₃, -(CH₂)₃CH₃, -(CH₂)₆CH₃, -(CH₂)₇CH₃, -(CH₂)₈CH₃, -(CH₂)₉CH₃

L2a **L2b** **L2c** **L2d** **L2e** **L2f** **L2g** **L2h**

X= Cl, Br, I

Şekil 4.6. 2,6-bis(5,6-dimetil-1H-benzimidazol-2-il)piridin (L2) türevi L2a, L2b, L2c, L2d, L2e, L2f, L2g ve L2h ligandları

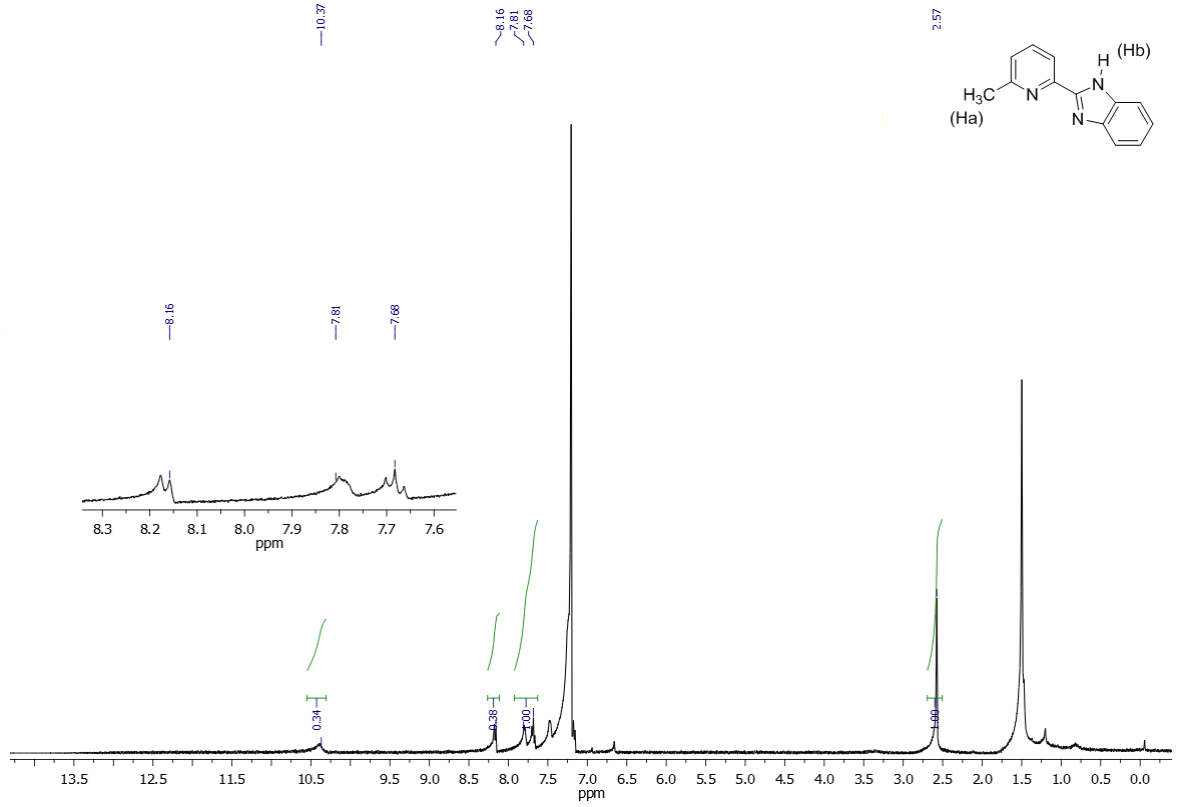


Dalga Sayısı (cm⁻¹)

Şekil 4.7. L2a-h ligandlarının çakışık FT-IR spektrumları

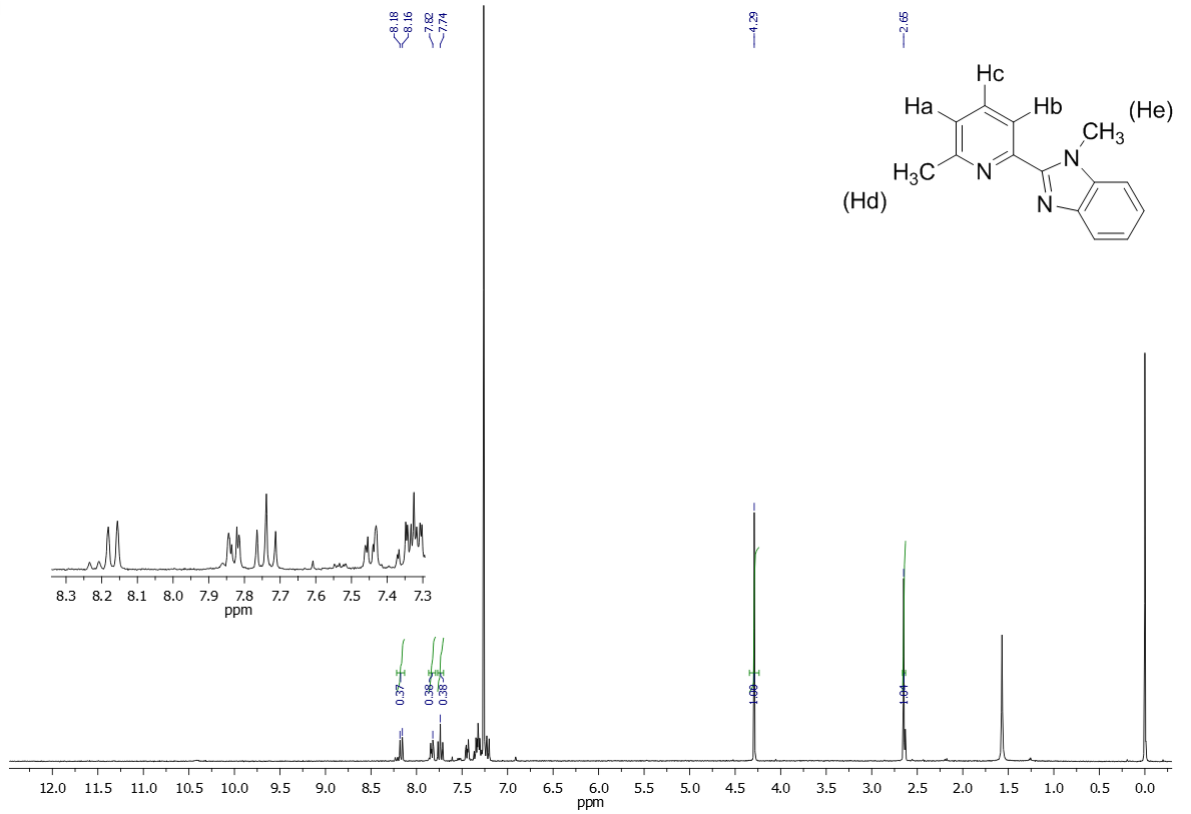
4.2.1.3. L1 ve L1 Türevi Ligandların NMR Spektrumları

Şekil 4.8’de iki-dişli L1 ligandına ait ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde 10,37 ppm civarında benzimidazol NH protonunun (Hb) piki gözlenmektedir. 2,57 ppm civarında – CH_3 grubunun protonlarına (Ha, 3H) ait pik görülmektedir.



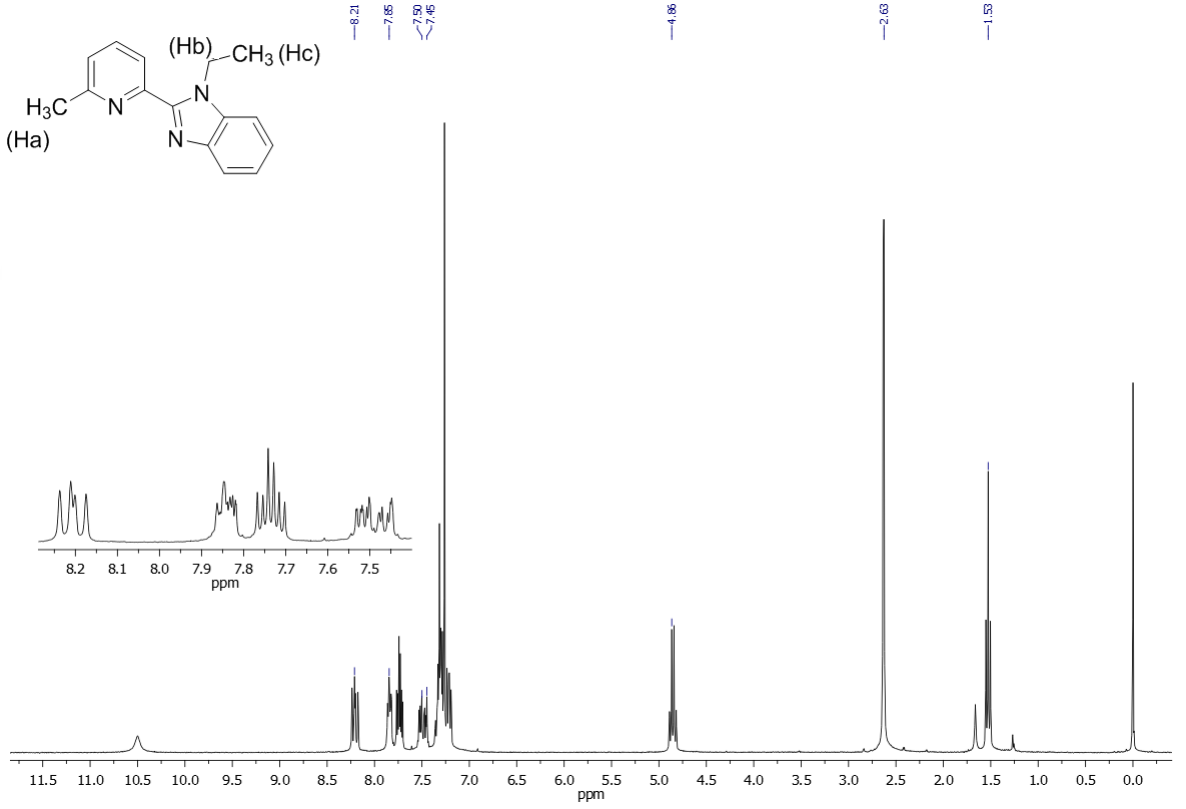
Şekil 4.8. L1 ligandına ait ^1H -NMR spektrumu

Şekil 4.9’da verilen L1a ligandına ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde başlangıç ligandında 10,37 ppm’de gözlenen NH protonuna ait pikin kaybolduğu gözlenmektedir. Yine 4,29 ppm’de $-\text{CH}_3$ protonlarına ait (He, 3H) gözlenen pik de benzimidazol üzerinden sübstitüsyonun gerçekleştiğini kanıtlamaktadır. 8,16 ppm’de Hb protonuna, 7,82 ppm’de Ha protonuna ait ikili pikler ve 7,74 ppm’de Hc protonuna ait gözlenen üçlü pik tüm ligandlar için sabittir. Ancak substitute grubun elektron-çekici veya elektron-verici olmasına bağlı olarak kimyasal kayma değerlerinde farklılıklar gözlenmiştir. Benzimidazol grubuna bağlı aromatik C-H protonlarına ait gözlenmesi gereken 2 adet üçlü ve 2 adet ikili pik spektrumlarda çözücü piki ile aynı bölgede gözlenmesine bağlı olarak gözlenmemiştir.



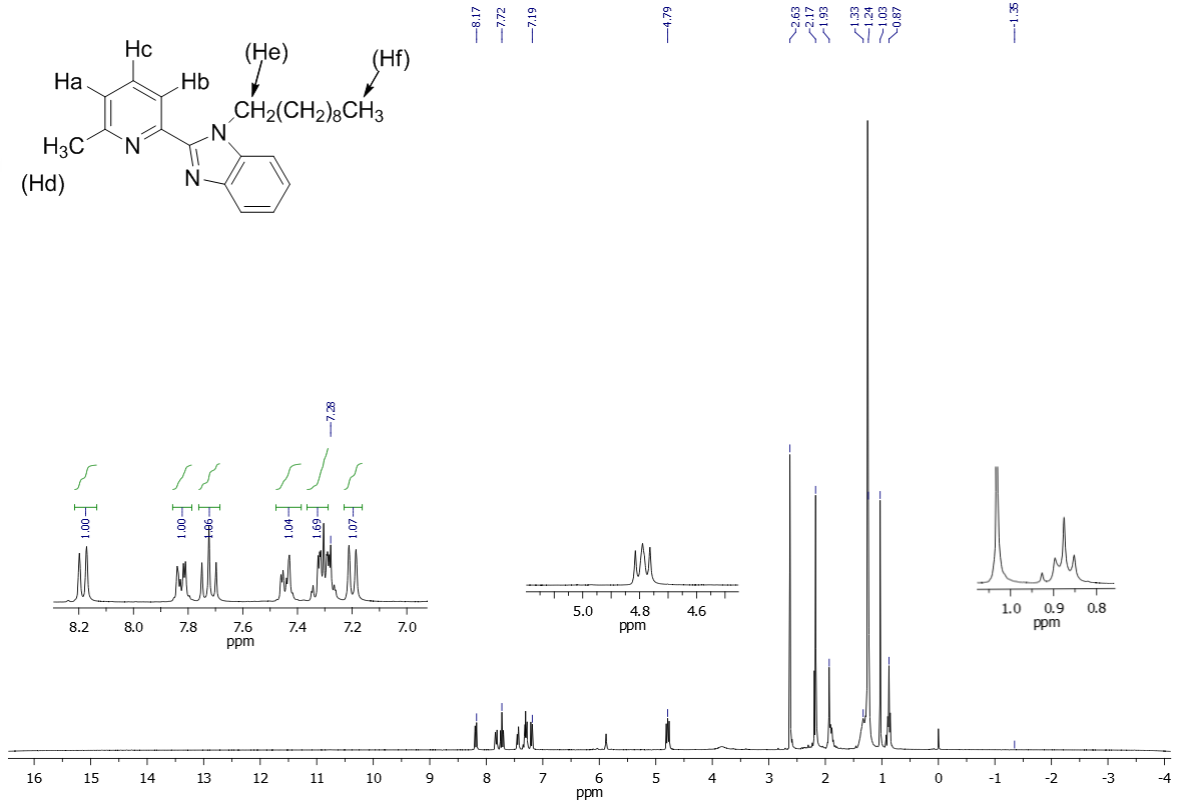
Şekil 4.9. L1a ligandına ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Şekil 4.10'da L1b ligandına ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu verilmiştir. Benzimidazol azotu üzerinden etil halojenürle substitute edilen ligand için $-\text{CH}_3$ protonları tarafından dörde yarılan $-\text{CH}_2$ protonlarına ait pik 4,86 ppm' de gözlenmiştir. 1,53 ppm'de $-\text{CH}_2$ protonları tarafından üçe yarılan $-\text{CH}_3$ protonlarının piki görünmektedir. 7,4-8,4 ppm aralığında aromatik C-H protonlarına ait çoklu pikler görünmektedir.



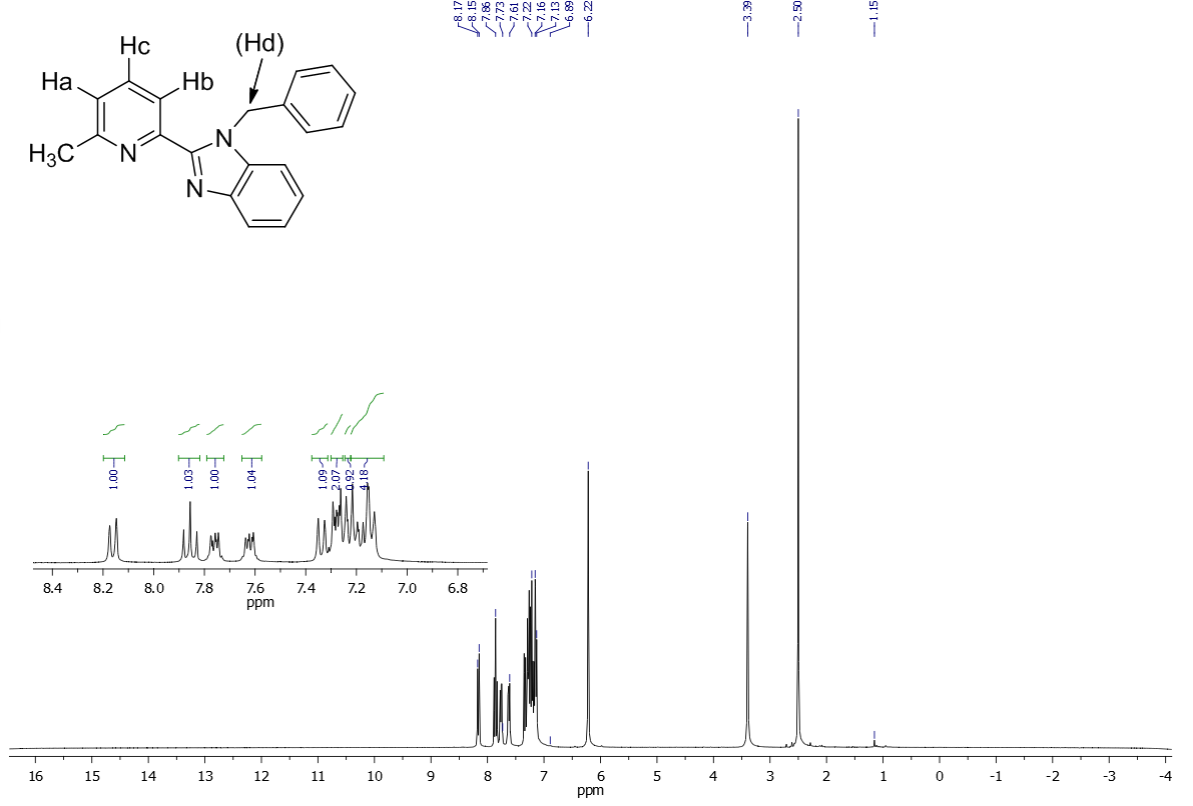
Şekil 4.10. L1b ligandına ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Şekil 4.11’de desil sübtitüe L1 ligandı olan L1c ligandının ¹H-NMR spektrumu verilmiştir. Piridin halkasına spesifik olan ve 8,17 ppm’de ikili (Ha), 7,72 ppm’de üçlü (Hc), 7,19 ppm’de ikili (Hb) gözlenen aromatik C-H protonları L1c ligandının spektrumunda net olarak görülmektedir. 4,79 ppm’de bağlı olduğu alkil zincirinin –CH₂ grubundan üçe yarılmış -CH₂ protonlarına (He) ait pik görülmektedir. 0,87 ppm’de ise alkil zincirinin sonunda yer alan -CH₃ protonları –CH₂ protonları tarafından üçe yarılmış olarak gözlenmiştir.



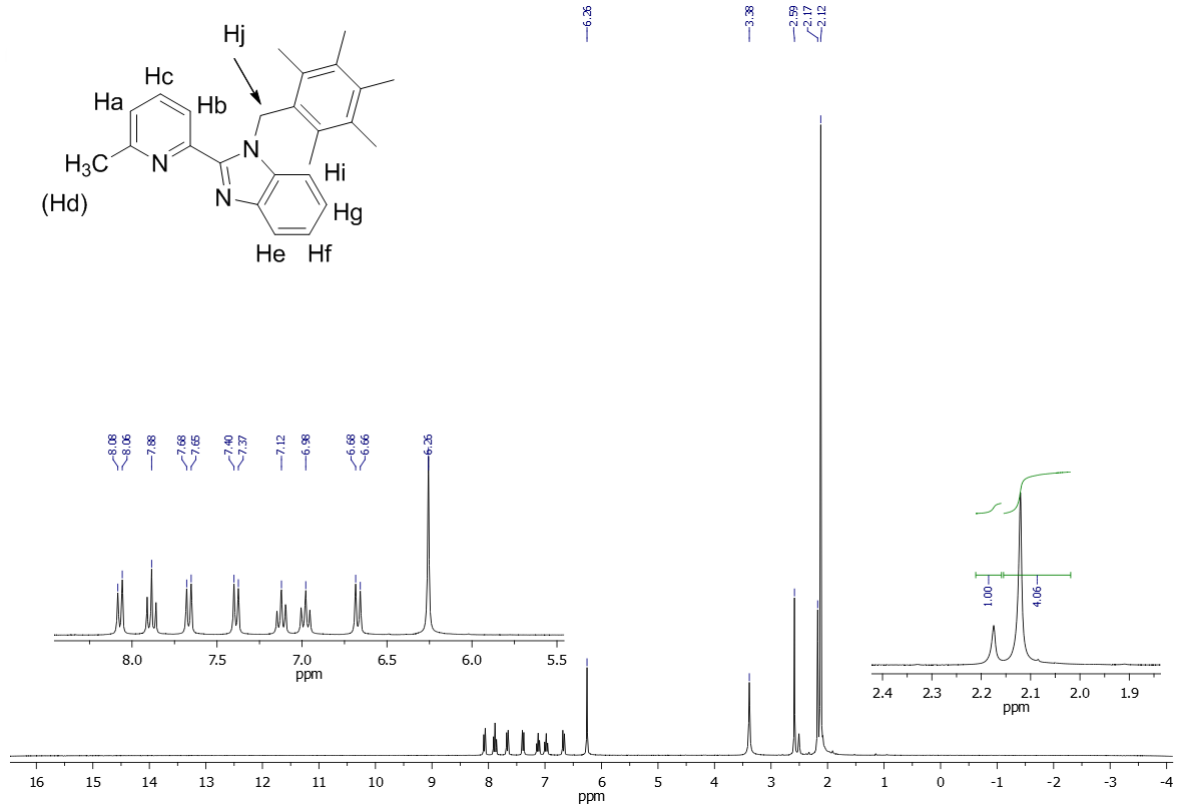
Şekil 4.11. L1c ligandına ait ¹H-NMR spektrumu

Şekil 4.12’de verilen L1d ligandına ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda piridin halkasındaki aromatik protonlar, Ha, Hc ve Hb sırasıyla 8,17 ppm (ikili), 7,73 ppm (üçlü) ve 7,16 ppm’de (ikili) gözlenmiştir. 6,22 ppm’de benzimidazol azotundan bağlanmış olan benzil grubunun $-\text{CH}_2$ protonlarına ait pikler tekli pik olarak gözlenmiştir.



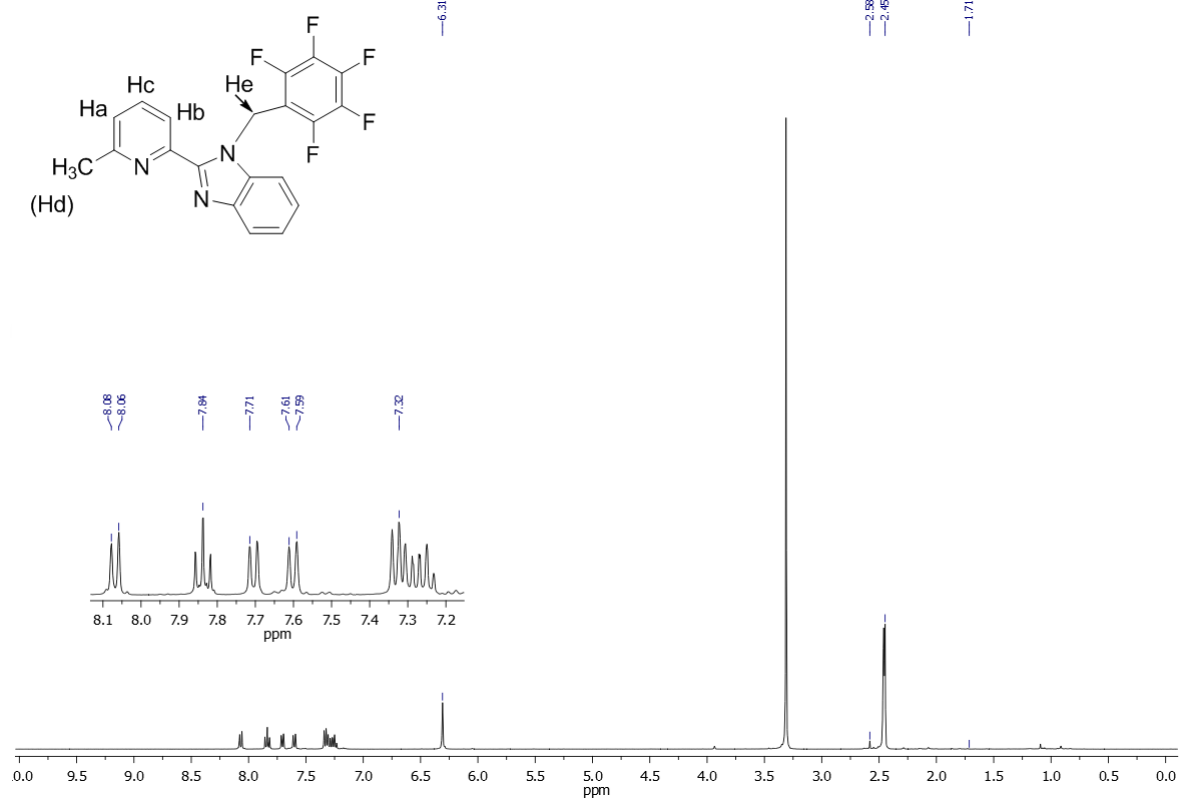
Şekil 4.12’de verilen L1d ligandına ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

L1 ligandının pentametilbenzil süstitüe ligandı, L1e ligandına ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 4.13’de verilmiştir. Pridin protonları, Ha, Hc ve Hb protonlarına ait pikler 8,07 ppm (ikili), 7,67 ppm (üçlü) ve 7,12 ppm (ikili) olarak gözlenmiştir. Benzimidazol grubunun protonları iki adet ikili ve iki adet üçlü pik olarak gözlenmiştir. He protonuna ait ikili pik 7,38 ppm’de gözlenirken Hi protonuna ait ikili pik kimyasal çevresinin metil grupları ile kalabalık olması nedeniyle daha yüksek alanda, 6,67 ppm’de gözlenmiştir. Hf ve Hg protonlarına ait üçlü pikler 7,88 ve 6,98 ppm’de gözlenmiştir. Pentametil substitüe benzil halkasının bağlandığını gösteren $-\text{CH}_2$ protonlarına ait pik 6,26 ppm’de gözlenirken, benzil halkası metillerine ait protonlar 1,12 ppm’de gözlenmiştir.



Şekil 4.13. L1e ligandına ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

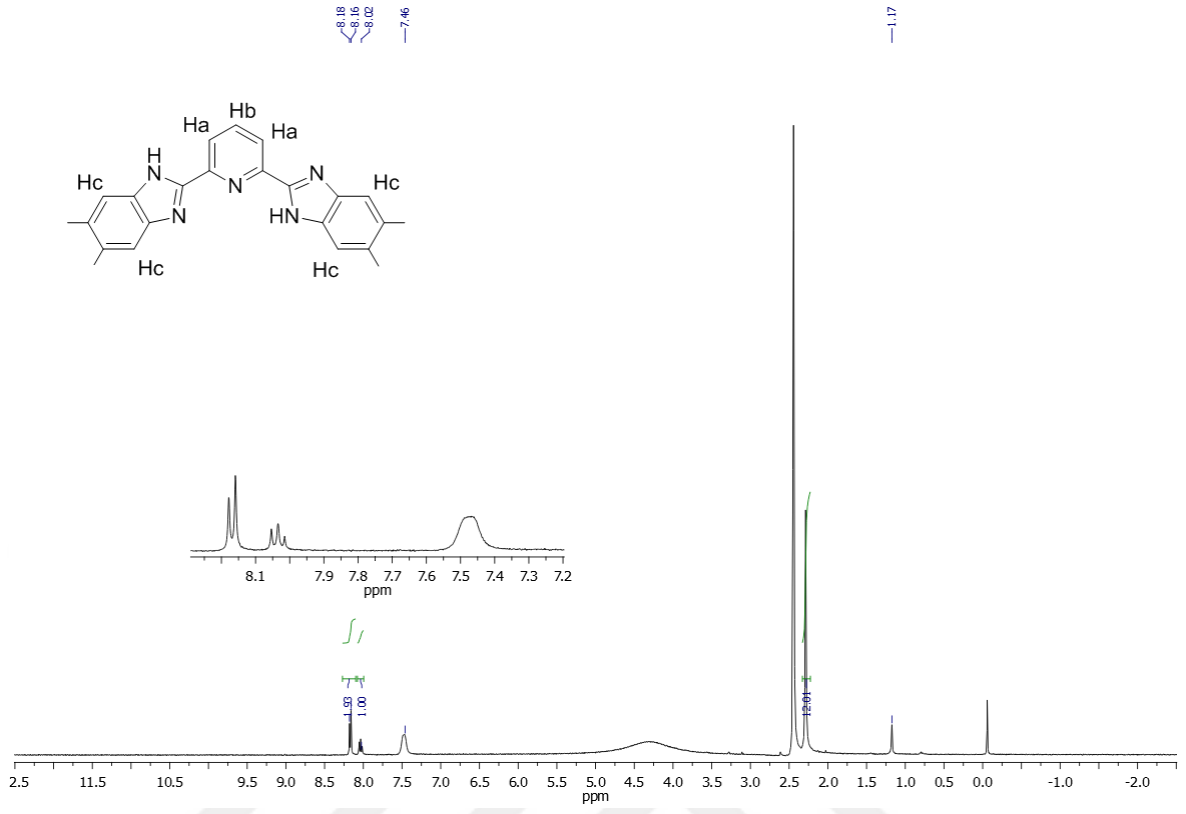
Şekil 4.14’de L1f ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu verilmiştir. Ha, Hc ve Hb protonlarına ait pikler sırasıyla 8,07 ppm (ikili), 7,84 ppm (üçlü) ve 7,32 ppm (ikili) olarak gözlenmiştir. Pentaflor benzil ligandının benzimidazol azotuna bağlandığını gösteren ve $-\text{CH}_2$ protonuna ait olan pik 6,31 ppm’de gözlenmiştir.



Şekil 4.14. L1f ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

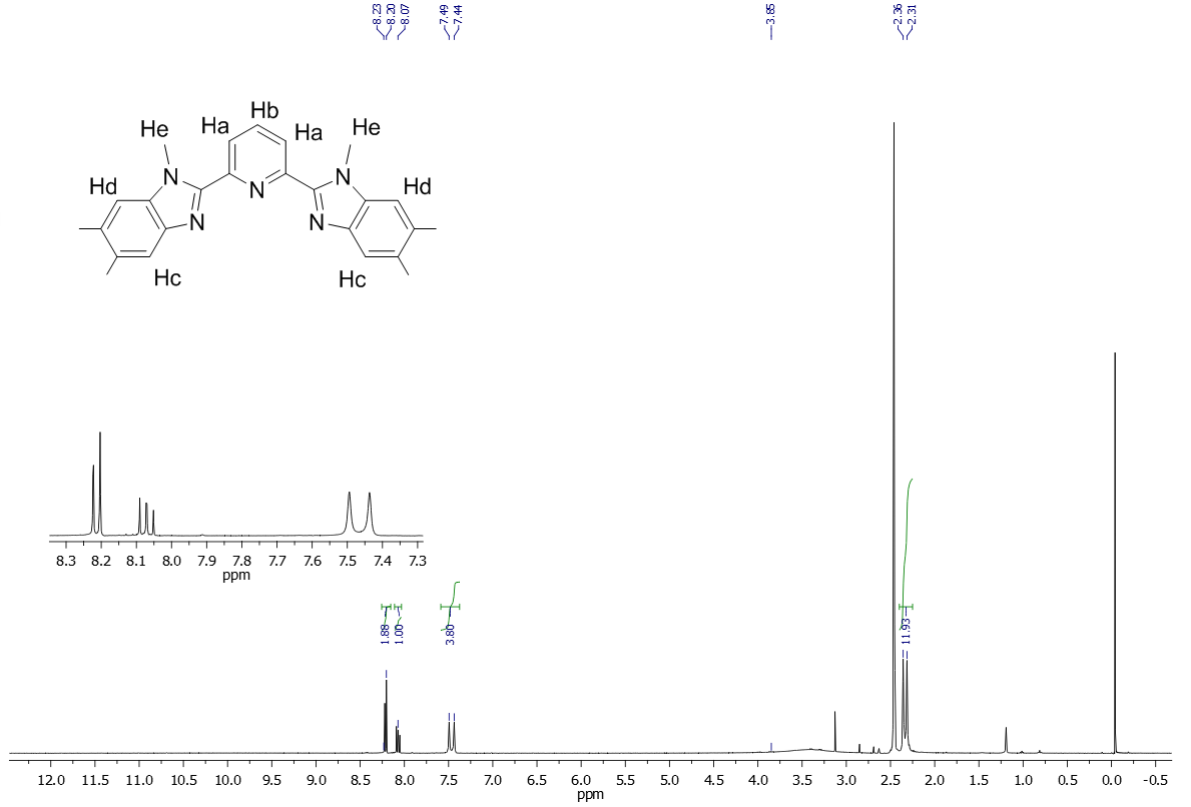
4.2.1.4. L2 ve L2 Türevi Ligandların NMR Spektrumları

Şekil 4.15’de 2,6-bis(5,6-dimetil-1*H*-benzimidazol-2-il)piridin ligandı (L2) ligandına ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu verilmiştir. L2 ligandı simetriktir (C₂) ve bu nedenle piridin halkasına ait aromatik protonlara ait bir adet üçlü, bir adet ikili pik gözlenmesi beklenmektedir. Beklendiği gibi 8,17 ppm’de (Ha, 2H) Ha protonlarına ait ikili pik ve 8,02 ppm’de Hb protonuna ait üçlü pik gözlenmiştir. Hc protonlarına ait tekli pik 7,46 ppm’de (Hc, 4H) olarak gözlenmiştir. 2,29 ppm’de benzimidazol halkalarına bağlı $-\text{CH}_3$ gruplarına ait protonların piki (12 H) gözlenmiştir. Benzimidazol NH protonlarının spektrumda gözlenmeme sebeplerinin molekül içi H-bağları olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle, L2 ligandı türevi ligandlar hazırlanırken her iki benzimidazol halkası üzerinden de sübstitüsyona uğradığına karar vermek amacıyla diğer spektrumlarda piridin halkası protonlarına ait ikili ve üçlü pikler aranmıştır.



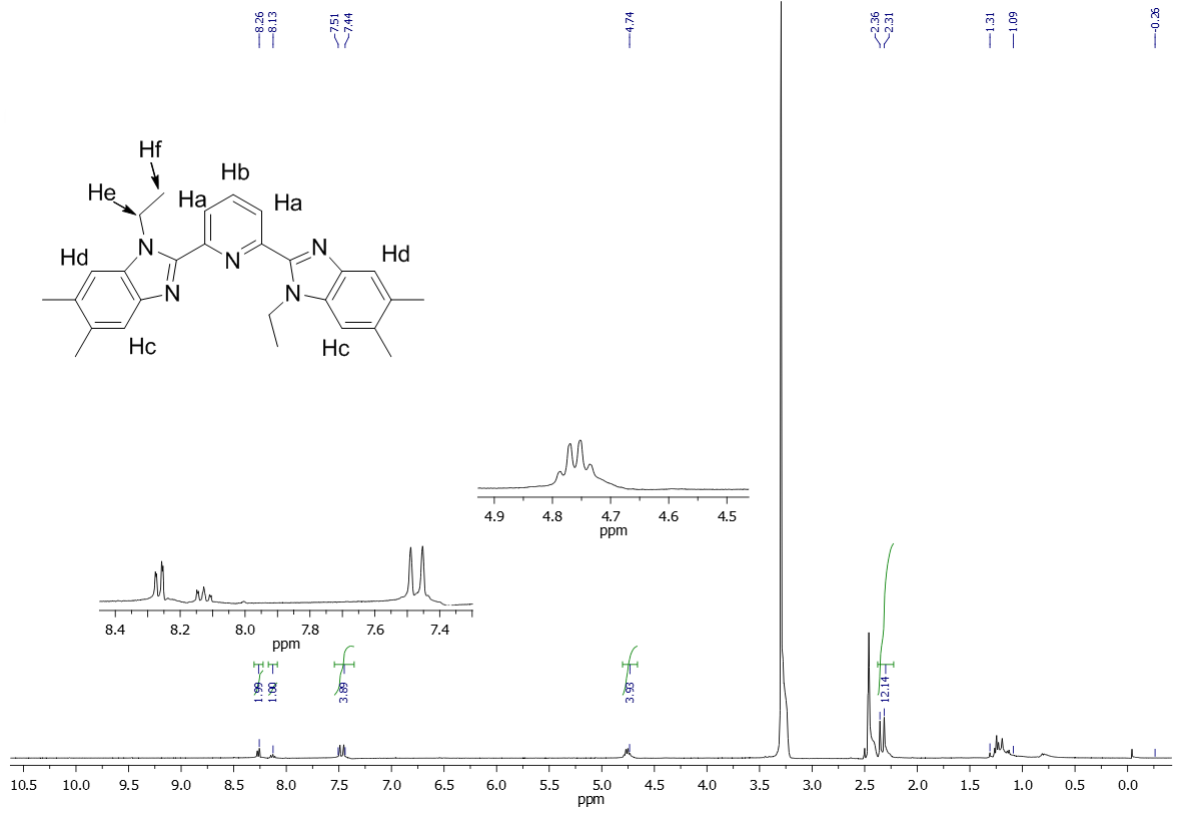
Şekil 4.15. 2,6-bis(5,6-dimetil-1*H*-benzimidazol-2-il)piridin ligandı (L2) ligandına ait ¹H-NMR spektrumu

Şekil 4.16'da verilen L2a ligandına ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde piridin halkası protonlarına ait pikler 8,22 ppm'de ikili (Ha, 2H) ve 8,07 ppm'de üçlü (Hb) olarak gözlenmiştir. Benzimidazol halkası üzerindeki Hd protonları 7,49 ppm'de (Hd, 2H) tekli pik olarak gözlenirken, kimyasal çevresi metil grupları ile perdelenmemiş Hc protonları 7,44 ppm'de (Hc, 2H) tekli pik olarak gözlendi. 2,31 ppm'de CH_3 protonlarına ait (He, 12H) pik gözlenmiştir.



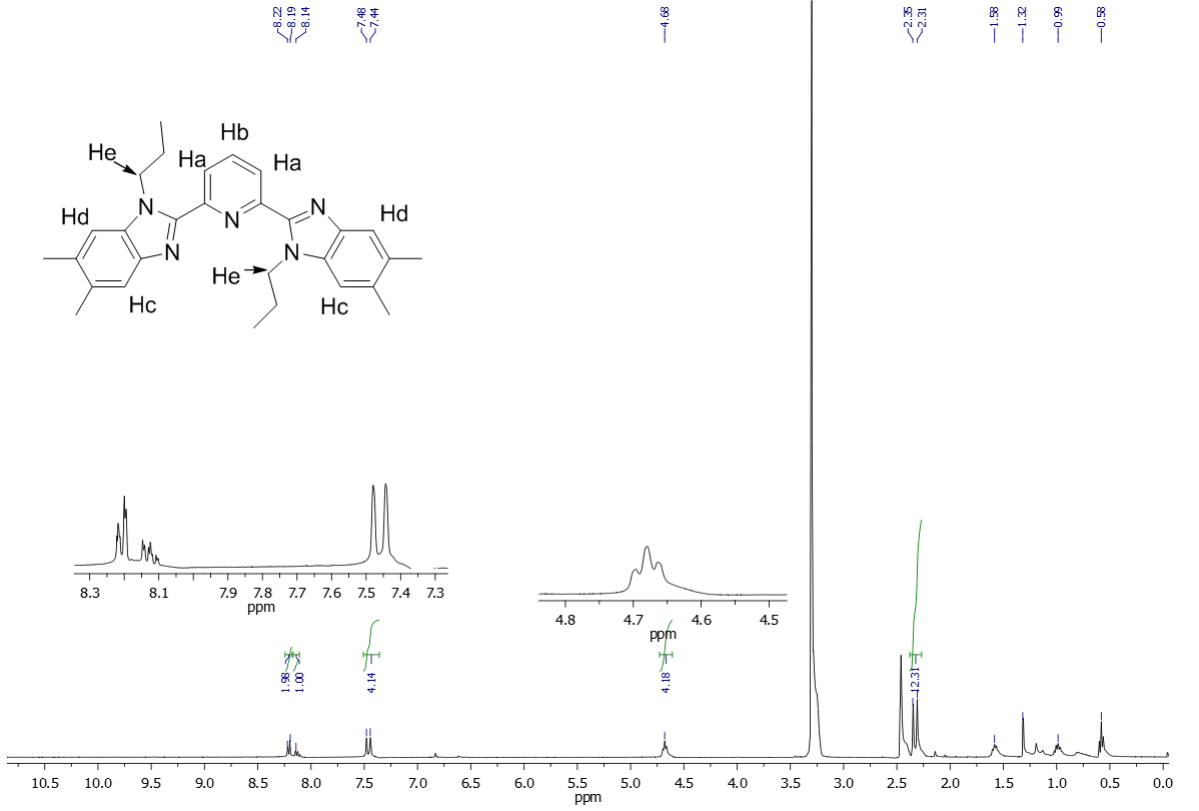
Şekil 4.16.L2a ligandına ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Şekil 4.17’de L2b ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu verilmiştir. Ha protonları 8,26 ppm’de (Ha, 2H) ikili pik olarak gözlenirken, Hb protonu 8,13 ppm’de üçlü pik olarak gözlenmiştir. Hd ve Hc protonları 7,51 ppm (Hd, 2H) ve 7,41 (Hc, 2H) ppm’de tekli pik olarak gözlenmiştir. 4,74 ppm’de gözlenen pik benzimidazol halkası azotuna alkil zincirinin bağlandığını gösteren, $-\text{CH}_2$ protonlarına ait spesifik piktir ve $-\text{CH}_3$ protonları tarafından dörde yarılmıştır. Benzimidazol gruplarına bağlı protonlara ait pik 2,31 ppm’de (12H) ve süstitüe etil grubunun $-\text{CH}_3$ protonlarına ait pikler ise 1,09-1,31 ppm aralığında çoklu pik olarak gözlenmiştir.



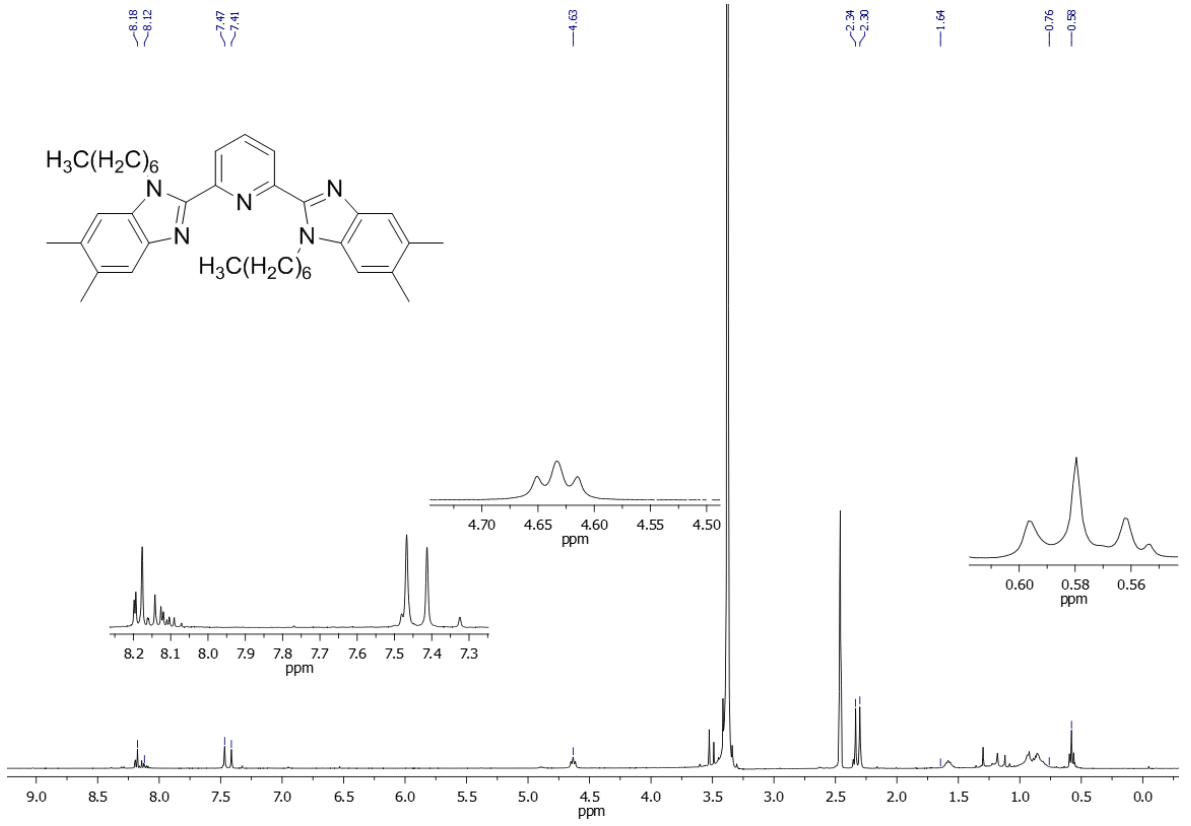
Şekil 4.17. L2b ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Şekil 4.18’de bütül sübstütüe L2 ligandı türevi olan L2-d ligandına ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu verilmiştir. Ha protonlarına ait ikili pik 8,22 ppm’de (Ha, 2H), Hb protonlarına ait üçlü pik 8,14 ppm’de gözlenmiştir. Benzimidazol halkası üzerindeki Hd ve Hc protonlarına ait pikler 7,48 ppm (Hd, 2H) ve 7,44 ppm (Hc, 2H) değerlerinde tekli pikler olarak gözlenmiştir. Benzimidazol azotuna bağlı He protonları $-\text{CH}_2-$ ’den üçe yarılmış olarak 4,68 ppm’de (He, 4H) gözlenmiştir.

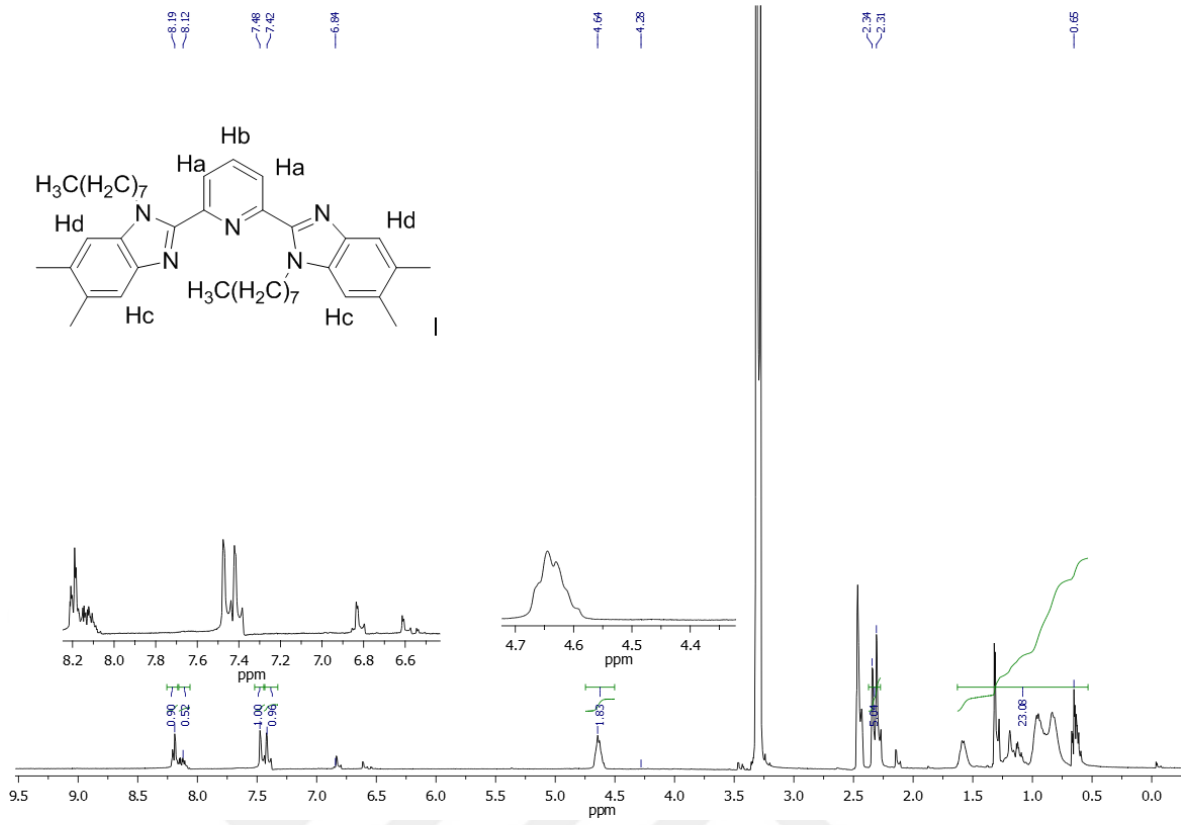


Şekil 4.18. L2d ligandına ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

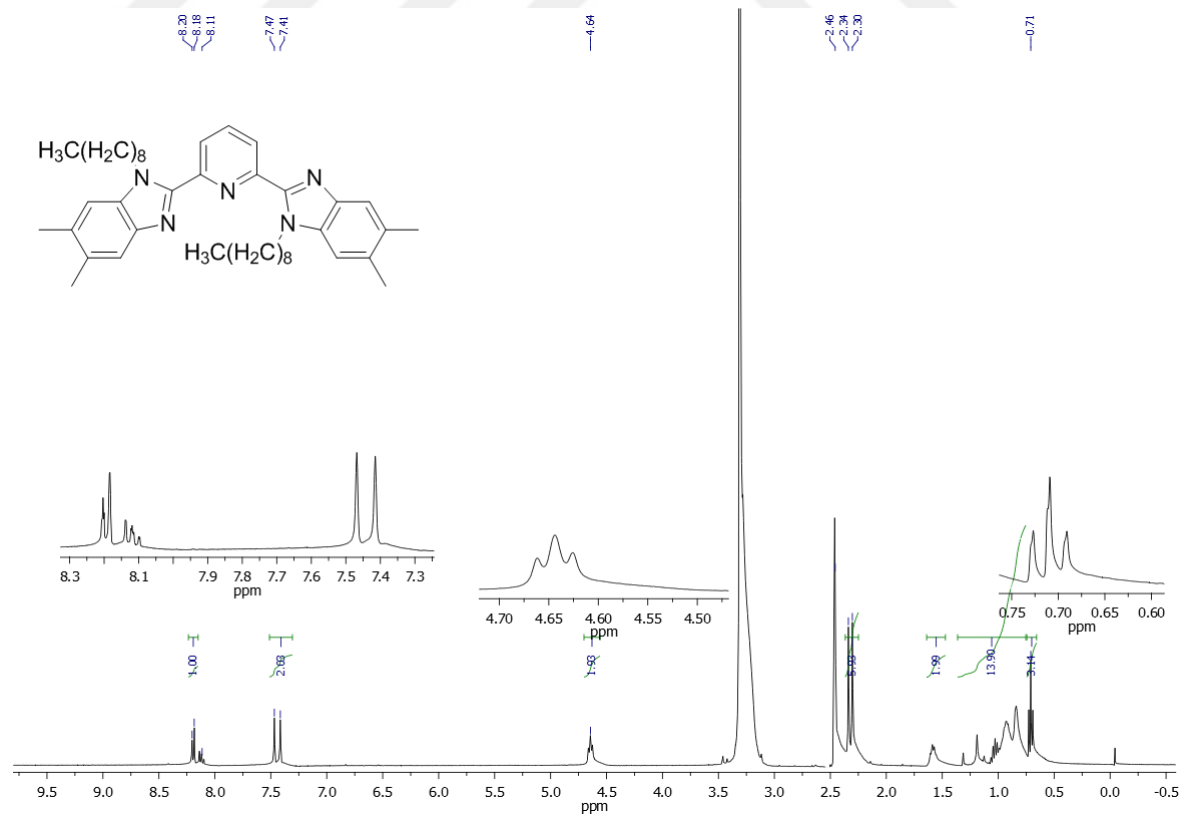
Benzimidazol azotu üzerinden bağlanan alkil zincirinin uzaması ile Ha, Hb protonları olarak verilen piridin protonlarında ve Hc, Hd olarak verilen benzimidazol protonlarına ait piklerin sadece kimyasal kayma değerlerinde değişiklikler gözlenip, azota bağlı $-CH_2$ protonları yine 4,55-4,70 ppm aralığında üçlü pik olarak gözlenmiştir. Bu nedenle, 0,5-2 ppm aralığında gözlenen $-CH_3$ ve $-CH_2$ protonlarının yarılmalardaki değişiklikler ve integralleri göz önüne alınarak spektrumlar değerlendirilip ve alkil zincirlerinin L2 ligandına simetrik olarak bağlandığı belirlenmiştir. L2e, L2f, L2g ve L2h ligandlarının 1H -NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.19., Şekil 4.20., Şekil 4.21 ve Şekil 4.22’de verilmiştir.



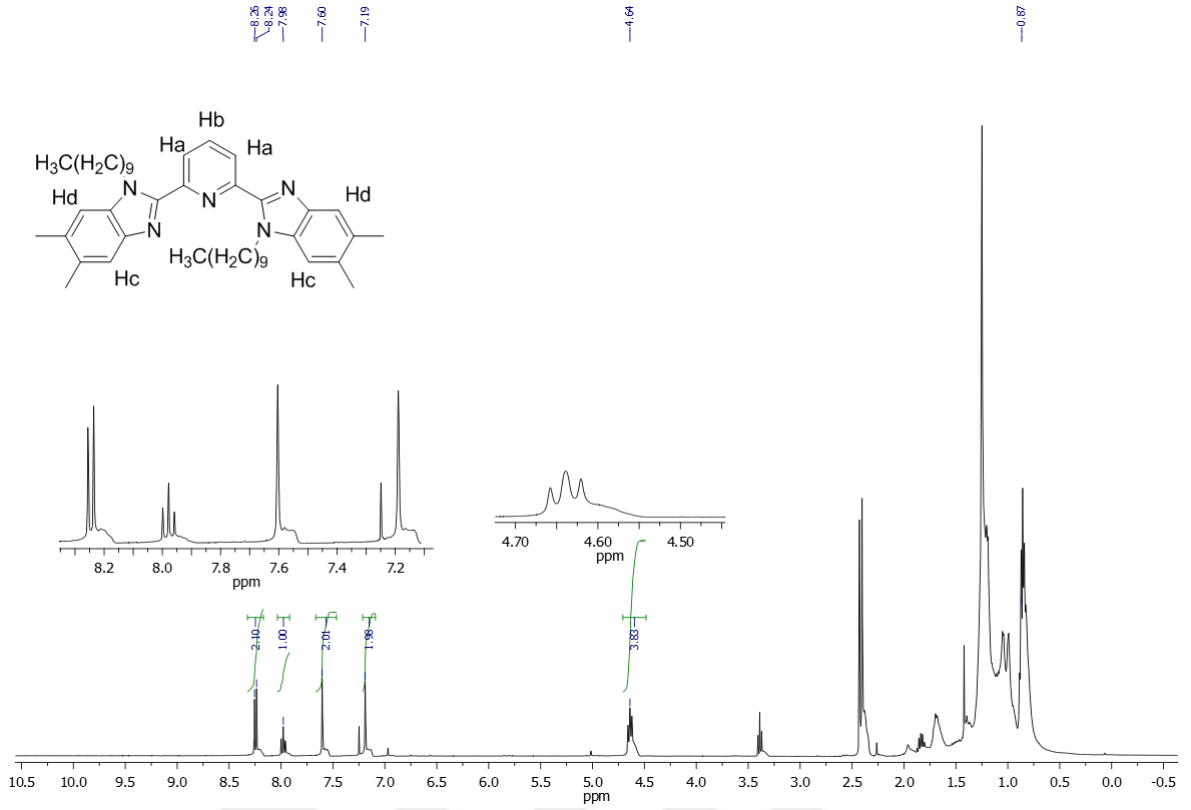
Şekil 4.19. L2e ligandına ait 1H -NMR spektrumu



Şekil 4.20. L2f ligandına ait ¹H-NMR spektrumu



Şekil 4.21. L2g ligandına ait ¹H-NMR spektrumu

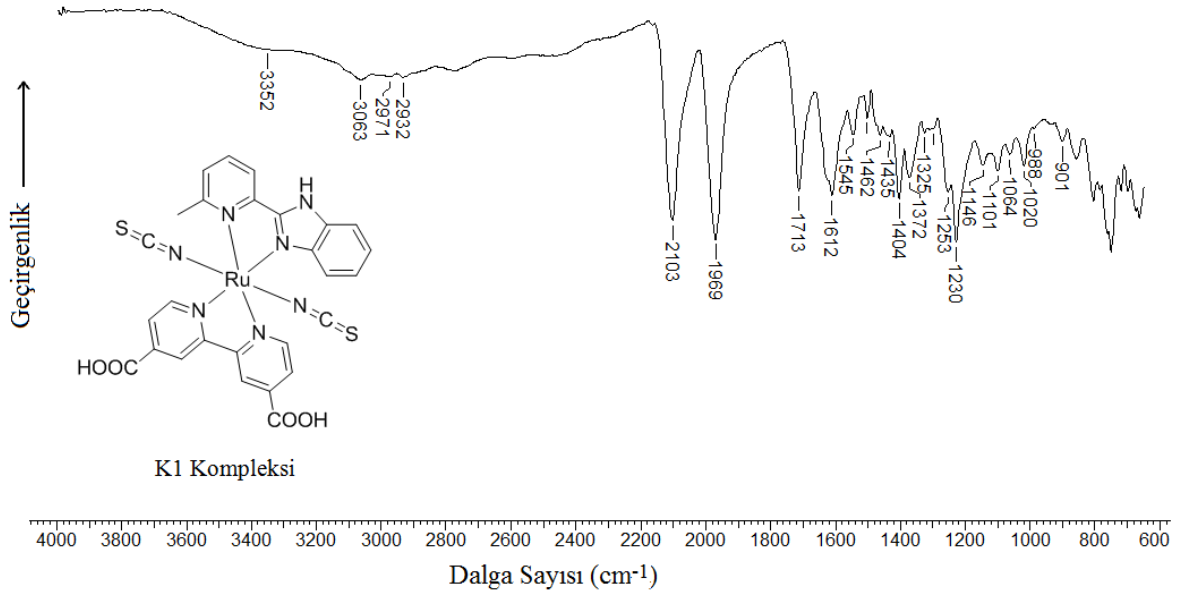


Şekil 4.22. L2h ligandına ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

4.2.2. Komplekslerin Yapısal Karakterizasyonu

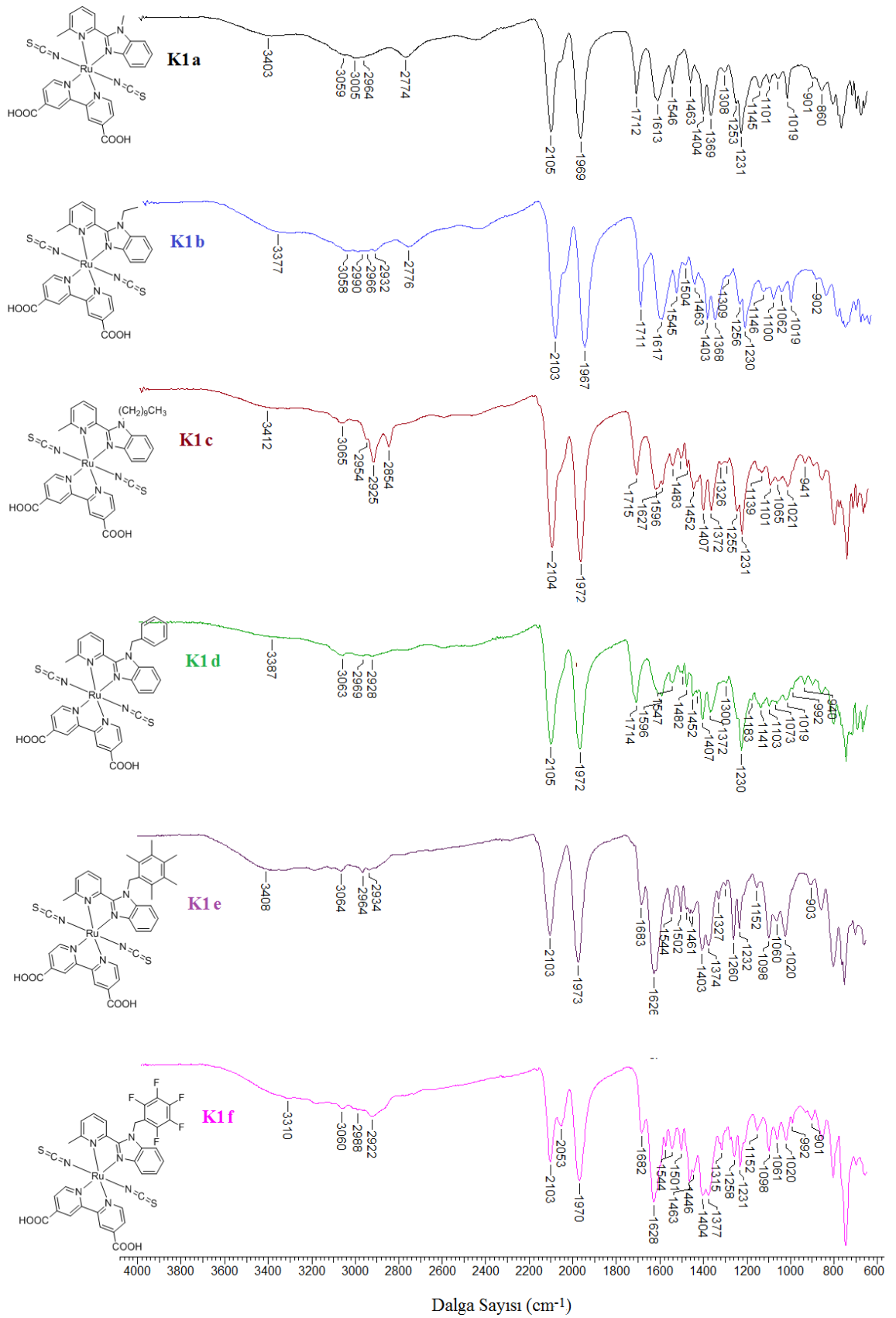
4.2.2.1. $\text{Ru}[(\text{L1-x})(\text{dcb})(\text{NCS})_2]$ Komplekslerinin (K1) FT-IR Spektrumları

İki-dişli başlangıç ligandı olan L1 ligandı (2-(6-metilpiridin-2-il)-1H-benzimidazol) kullanılarak hazırlanan K1 kompleksinin IR spektrumu Şekil 4.23’de verilmiştir. Spektrum incelendiğinde 2,2’-bipiridin-4,4’-dikarboksilik asit (dcb) ligandının bağlandığını gösteren asidik O-H gerilme piki 3352 cm^{-1} civarında yayvan pik olarak gözlenmiştir. Yine 1713 cm^{-1} ’de gözlenen $-\text{COOH}$ grubunun $\text{C}=\text{O}$ gerilmesine ait şiddetli pik dcb ligandının bağlandığını göstermektedir. Spektrumun en şiddetli pikleri olarak gözlenen 2103 ve 1969 cm^{-1} ’deki pikler $\text{N}=\text{C}=\text{S}$ gerilemesine ait piklerdir ve konjuge $-\text{NCS}$ ligandının bağlandığını kanıtlamaktadır.



Şekil 4.23. K1 kompleksine ait FT-IR spektrumu

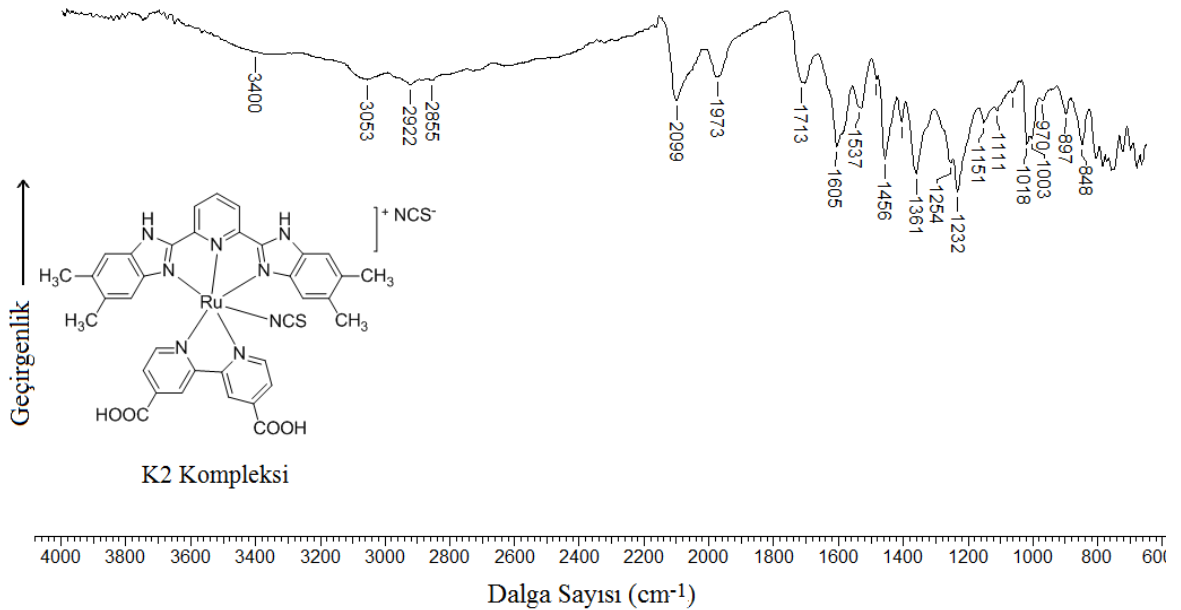
Şekil 4.24’de L1 ligandının benzimidazol halkası üzerinden alkil ve benzil halojenürlerle süstitüsüyonu ile hazırlanan 6 yeni K1 tipi kompleksin FT-IR spektrumları çakışık şekilde verilmiştir. Spektrumlarda 3300-3450 cm^{-1} civarı gözlenen, karboksilik asit grubunun O-H gerilmelerine ait yayvan pikler ve 1700 cm^{-1} civarı gözlenen C=O gerilme pikleri deb ligandının bağlandığını göstermektedir. 2100-1900 cm^{-1} aralığında spektrumun en şiddetli pikleri olarak gözlenen N=C=S gerilme pikleri de -NCS grubunun bağlandığını kanıtlamaktadır. Tüm komplekslerde gözlenen bu piklerden farklı olarak, süstitüe alkil ve benzil gruplarının -CH₃ ve -CH₂ gruplarına ait C-H gerilme pikleri 2980-2850 cm^{-1} civarında gözlenmiştir.



Şekil 4.24. K1a-f komplekslerinin çakışık FT-IR spektrumları

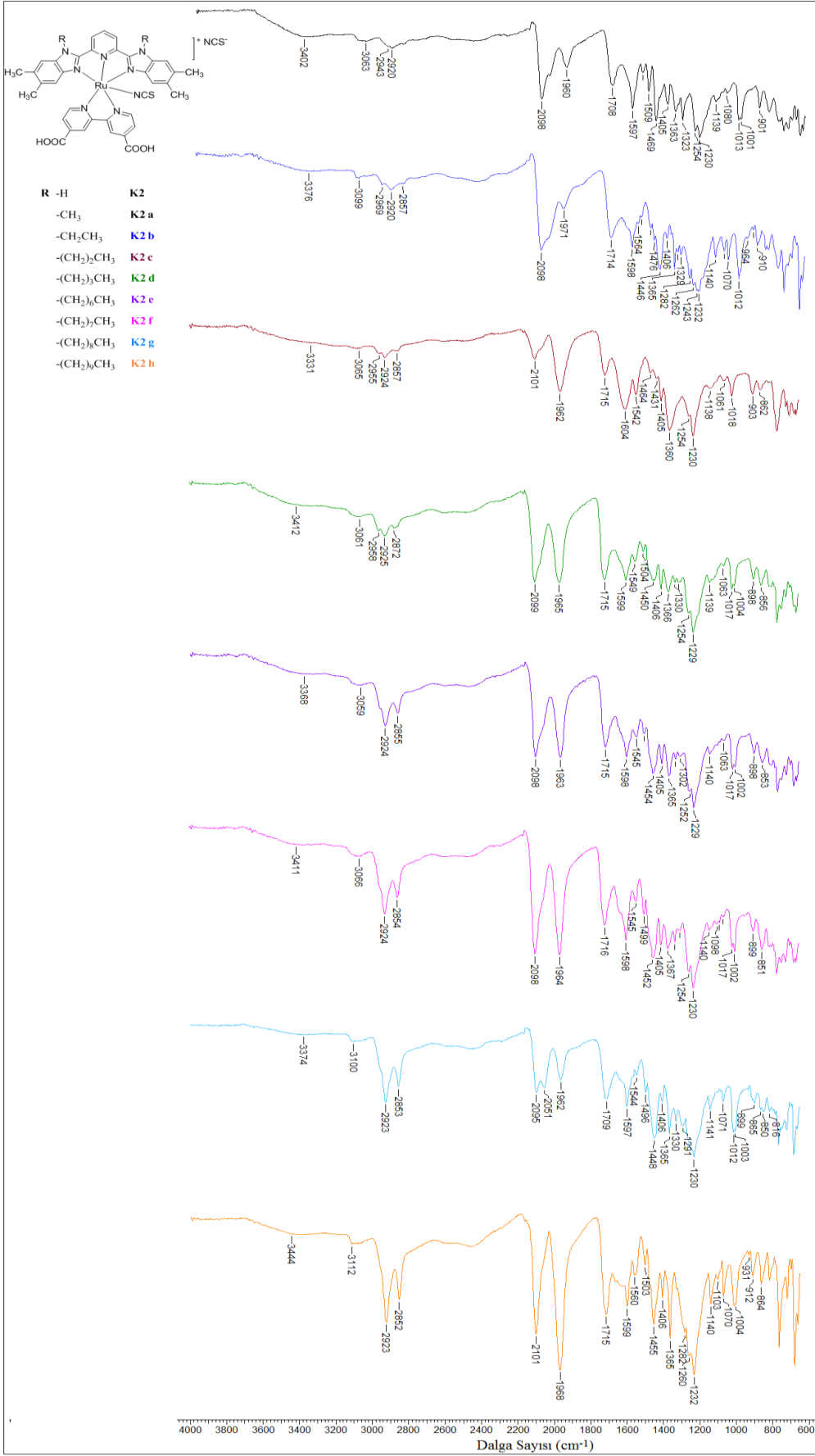
4.2.2.2. Ru[(L2-x)(dcb)(NCS)](NCS) Komplekslerinin (K2) FT-IR Spektrumları

Üç-dişli başlangıç ligandı, L2'nin (2,6-bis(5,6-dimetil-1*H*-benzimidazol-2-il)piridin) 2,2'-bipiridin-4,4'-dikarboksilik asit (dcb) ve tiyosiyanat (NCS) yardımcı ligandları kullanılarak hazırlanan K2 kompleksine ait FT-IR spektrumu Şekil 4.25'de verilmiştir. 3400 cm⁻¹'de dcb ligandının asit gruplarına ait yayvan O-H gerilme piki ve 1713 cm⁻¹'de dcb C=O gerilmesine ait keskin pikin gözlenmesi dcb ligandının bağlandığını kanıtlar niteliktedir. 3053 cm⁻¹'de aromatik C-H gerilme pikleri ve 2922 cm⁻¹'de benzimidazol halkasına bağlı CH₃ gruplarına ait C-H gerilme pikleri gözlenmiştir. 2099 ve 1973 cm⁻¹'de gözlenen pikler ise NCS ligandının N=C=S gerilmeleri için spesifik olan piklerdir.



Şekil 4.25. K2 kompleksine ait FT-IR spektrumu

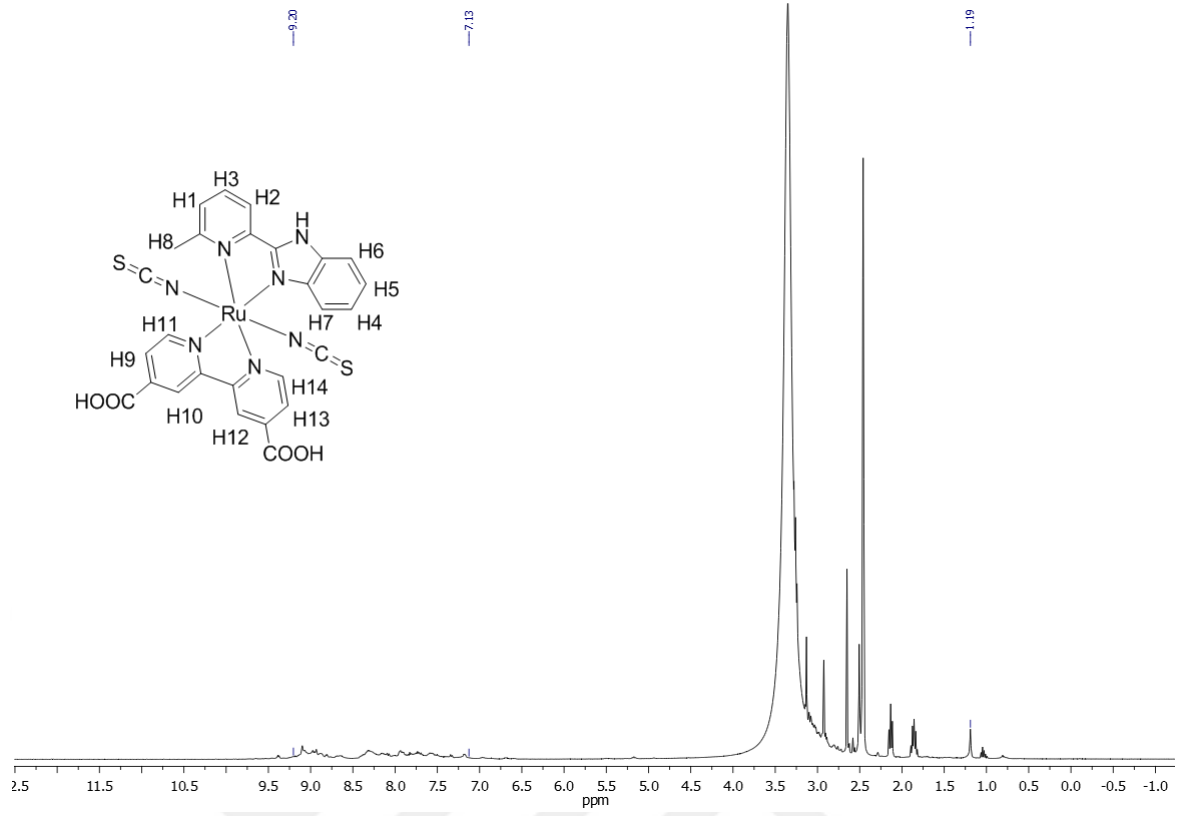
Şekil 4.26'da L2 ligandının iki benzimidazol halkası üzerinden de alkil halojenürlerle süstitüe edilerek hazırlanmış L2 türevi ligandların Ru[(L2-x)(dcb)(NCS)](NCS), K2 tipi, komplekslerinin FT-IR spektrumu çakışık şekilde verilmiştir. K2 kompleksinin FT-IR spektrumunda gözlenen dcb ve -NCS ligandlarına ait pikler K2a-h komplekslerinin spektrumlarında da gözlenmekte, 2980-2850 cm⁻¹ aralığında gözlenen ve süstitüe alkil zincirlerinin -CH₃ ve -CH₂ gruplarına ait C-H gerilme piklerinin şiddetinde alkil zincirinin uzunluğuna bağlı olarak artış gözlenmektedir.



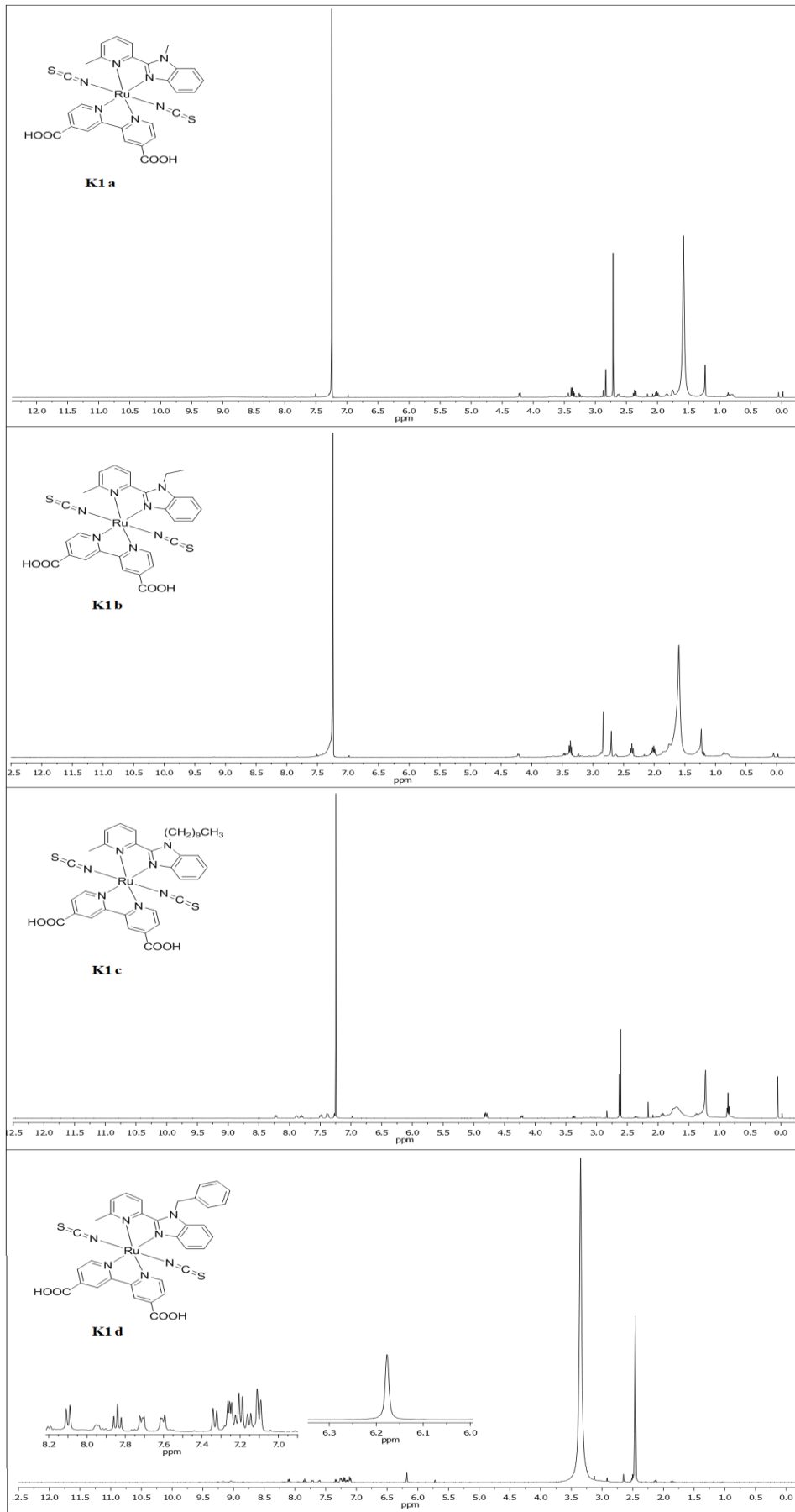
Şekil 4.26. K2a-h komplekslerinin çakışık FT-IR spektrumları

4.2.2.3. K1 ve K1 Tipi Komplekslerin NMR Spektrumları

L1 ligandı (2-(6-metilpiridin-2-il)-1*H*-benzimidazol) ile yardımcı ligand olarak dcb ve -NCS ligandları kullanılarak hazırlanan Ru[(L1)(dcb)(NCS)₂] kompleksinin ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.27’de verilmiştir. L1 ligandlarının ¹H-NMR spektrumlarının açıklamalarında detaylı olarak anlatıldığı üzere H1 ve H2 protonlarına ait iki tane ikili pik, H3 protonuna ait üçlü pik, H6 ve H7 protonlarına ait iki tane ikili pik, H4 ve H5 protonlarına ait iki tane üçlü pik gözlenmesi gerekmektedir. Ayrıca, aromatik C-H bölgesinde dcb ligandına ait protonlar olan H10 ve H12 protonlarının tekli piklerinin ve H9-H11 ve H13-H14 protonlarına ait dört tane ikili pikin gözlenmesi gerekmektedir. Ancak komplekslerin çözünürlüklerinin DMSO gibi güçlü polar bir çözücüde dahi az olması nedeniyle aromatik protonların yarılımları gözlenememiş, bu nedenle alifatik C-H bölgesindeki piklerin integralleri ile kıyaslamak da mümkün olmamıştır. K1 tipi komplekslerin karakterizasyonlarında ¹H-NMR spektroskopisi aydınlatıcı olamamış ve yapıları kütle spektroskopisi ile aydınlatılmıştır. Şekil 4.28’de K1 tipi komplekslerin ¹H-NMR spektrumları verilmiştir.



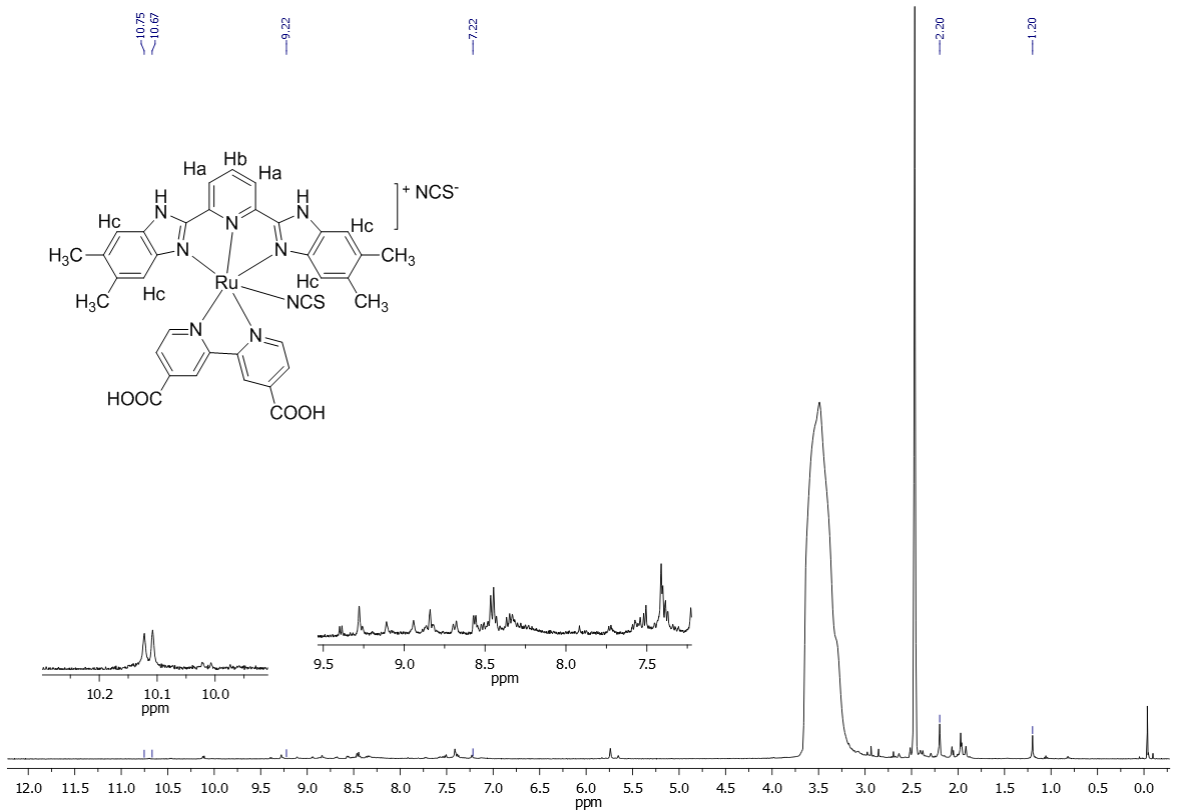
Şekil 4.27. K1 kompleksine ait $^1\text{H-NMR}$ spektru



Şekil 4.28. K1a-d komplekslerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları

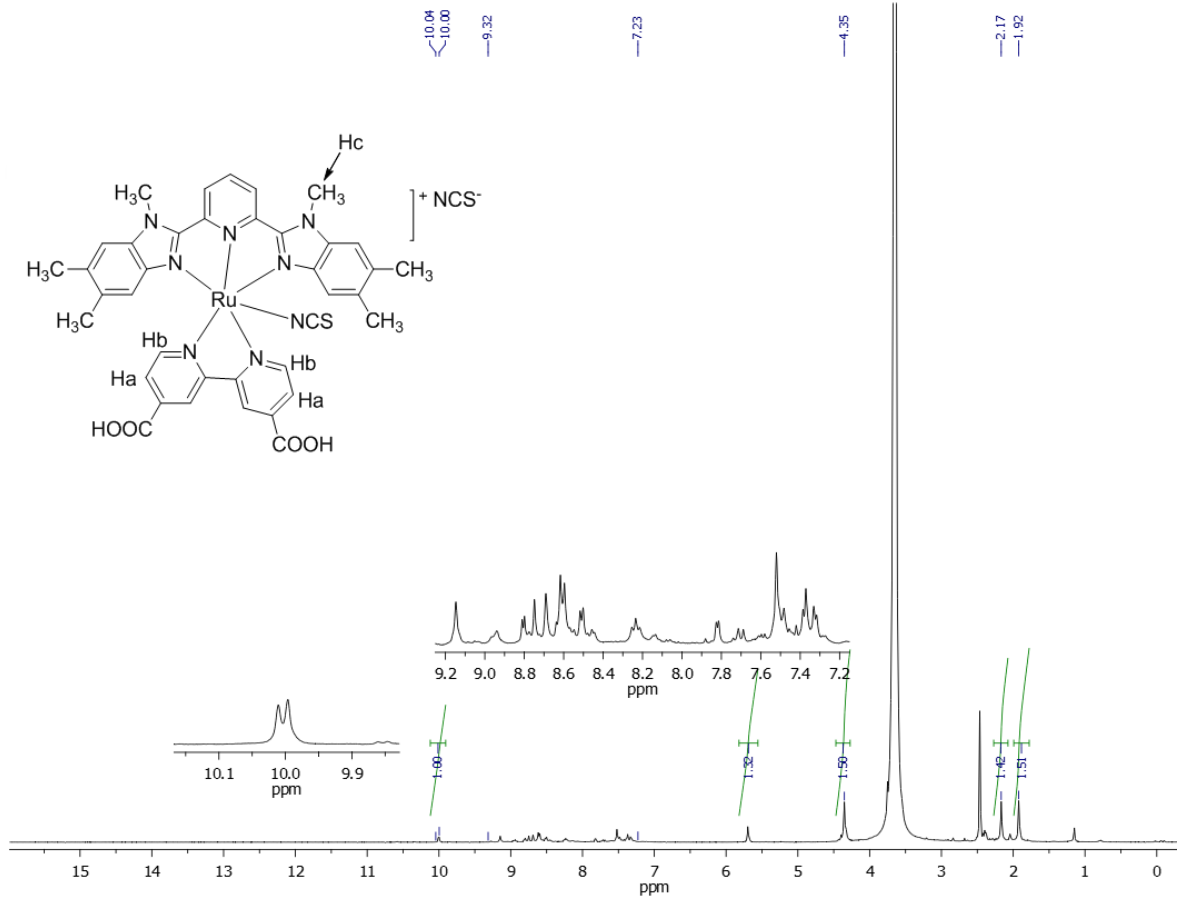
4.2.2.4. K2 ve K2 Tipi Komplekslerin NMR Spektrumları

L2 ligandı ile dcb ve $-NCS$ ligandları kullanılarak hazırlanan $Ru[(L2)(dcb)(NCS)](NCS)$ kompleksinin 0,1 M NaOH çözeltisi eklenerek DMSO içerisinde alınan 1H -NMR spektrumu Şekil 4.29'da verilmiştir. Kompleksleşme ile 2,6-bis(5,6-dimetil-1*H*-benzimidazol-2-il)piridin ligandının simetrisinin bozulduğu ve L2 ligandı piridin halkasında özdeş olarak gözlenen Ha protonları ve benzimidazol halkasında özdeş olarak gözlenen Hc protonları farklı yarılmalara gösterdiği gözlenmiştir. Bu nedenle aromatik piklerde çakışmalar oluşmuş ve 7,22-9,22 ppm aralığında çoklu pikler gözlenmiştir.



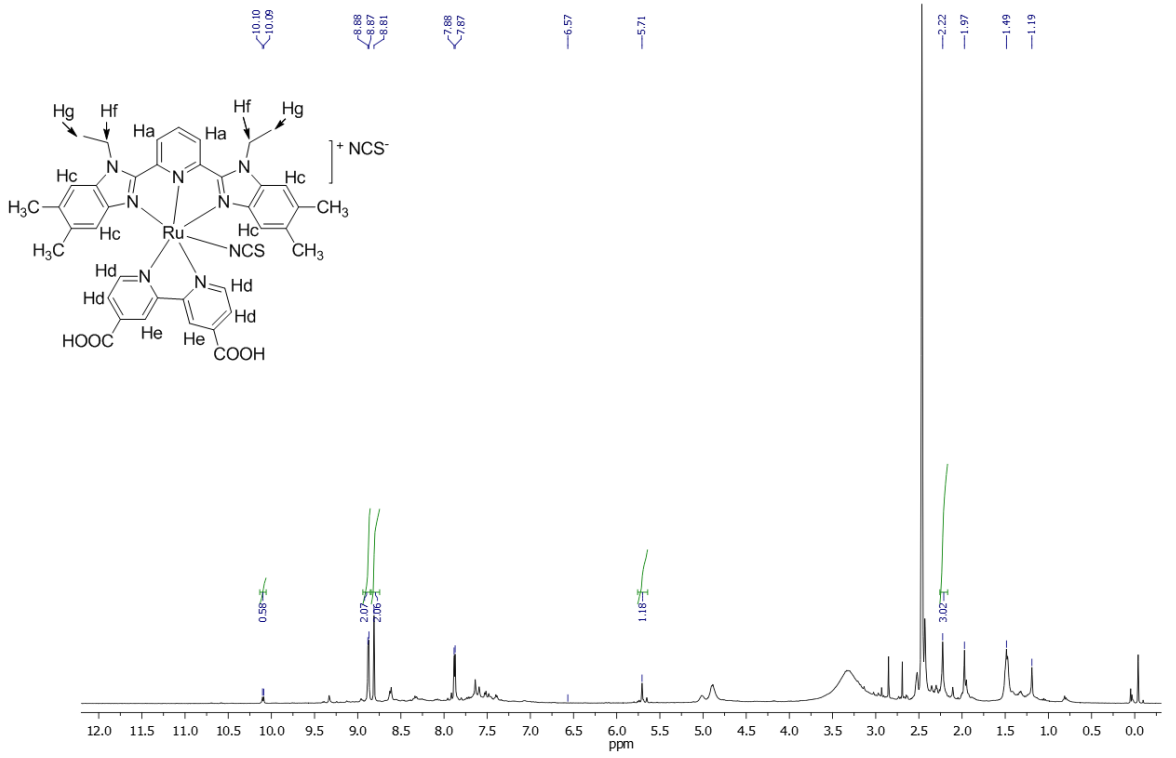
Şekil 4.29. K2 komplekslerine ait 1H -NMR spektrumu

Şekil 4.30'da verilen K2a kompleksinin ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 10,00 ppm'de gözlenen pikin ligandlara ait spektrumlarda gözlenmemiş, buna rağmen tüm K2 tipi kompleks spektrumlarında gözlenmiş olması nedeniyle bu pikin dc ligandının aromatik protonlarına ait iki adet tekli pik olduğu düşünülmektedir. Aromatik protonlara ait pikler 7,23-9,32 ppm aralığında çoklu pikler olarak gözlenmiştir. Benzimidazol azotuna bağlı -CH₃ protonlarına ait tekli pik (Hc) 4,35 ppm'de gözlenmiş, diğer -CH₃ protonlarına ait pikler 2,17 ve 1,92 ppm'de tekli pikler olarak gözlenmiştir.



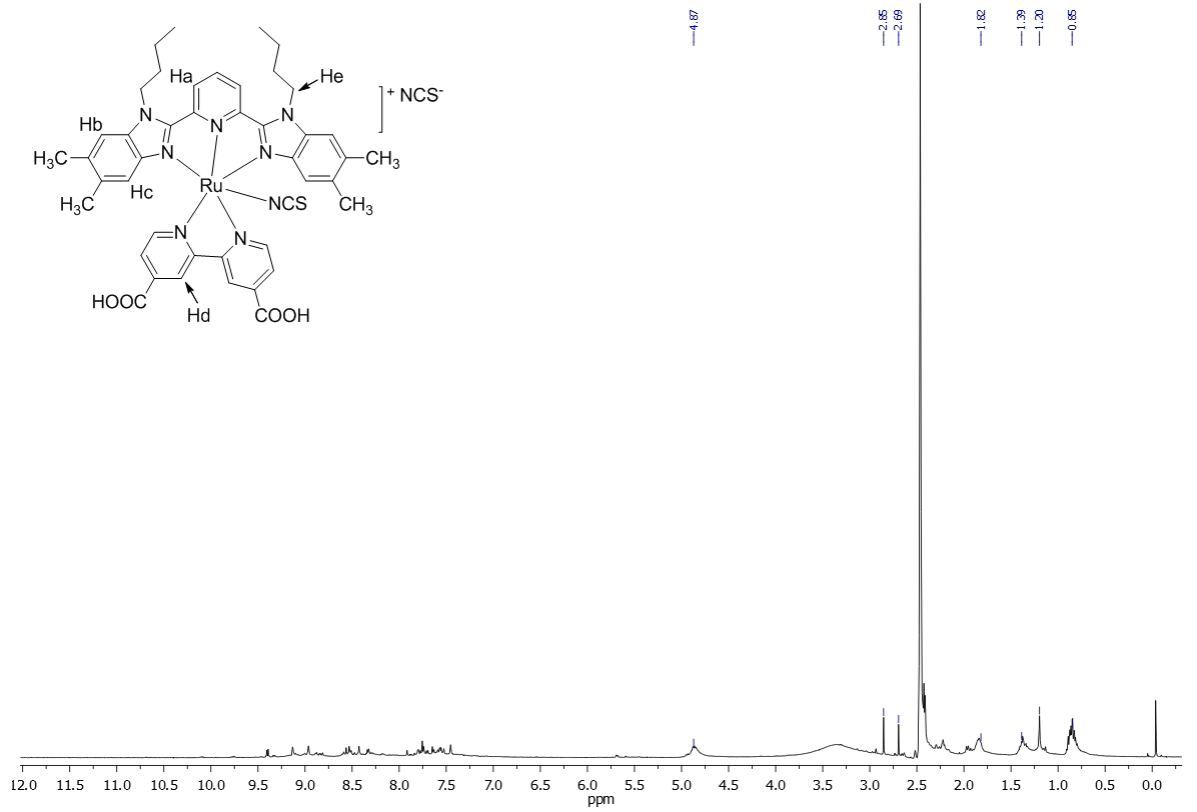
Şekil 4.30. K2a kompleksine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Şekil 4.31’de L2b ligandı kullanılarak sentezlenen K2b kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu görülmektedir. Spektrum incelendiğinde, piridin halkasındaki Ha protonlarının 7,87 ppm’de ikili pik (2H) olarak gözlenmesi ve benzimidazol halkalarındaki yarılmaya uğramayan Hc protonlarının 8,81 ppm’de tekli pik (4H) olarak gözlenmesi molekülün simetrisini koruduğunu kanıtlamaktadır. Yardımcı ligand olarak kullanılan dcb ligandının aromatik protonlarına ait Hd protonları 8,87 ppm’de ikili pik (4H) olarak gözlenmiştir. He protonları ise komşu diasit grubu nedeniyle düşük alanda gözlenmiş ve 10,10 ppm’de pik vermişlerdir. Spektruma ilk bakıldığında ikili pik gibi görünen bu pikler, özdeş He protonlarının birbiri tarafından yarılmaya uğraması sonucu ikili pik gibi gözlenmiştir.



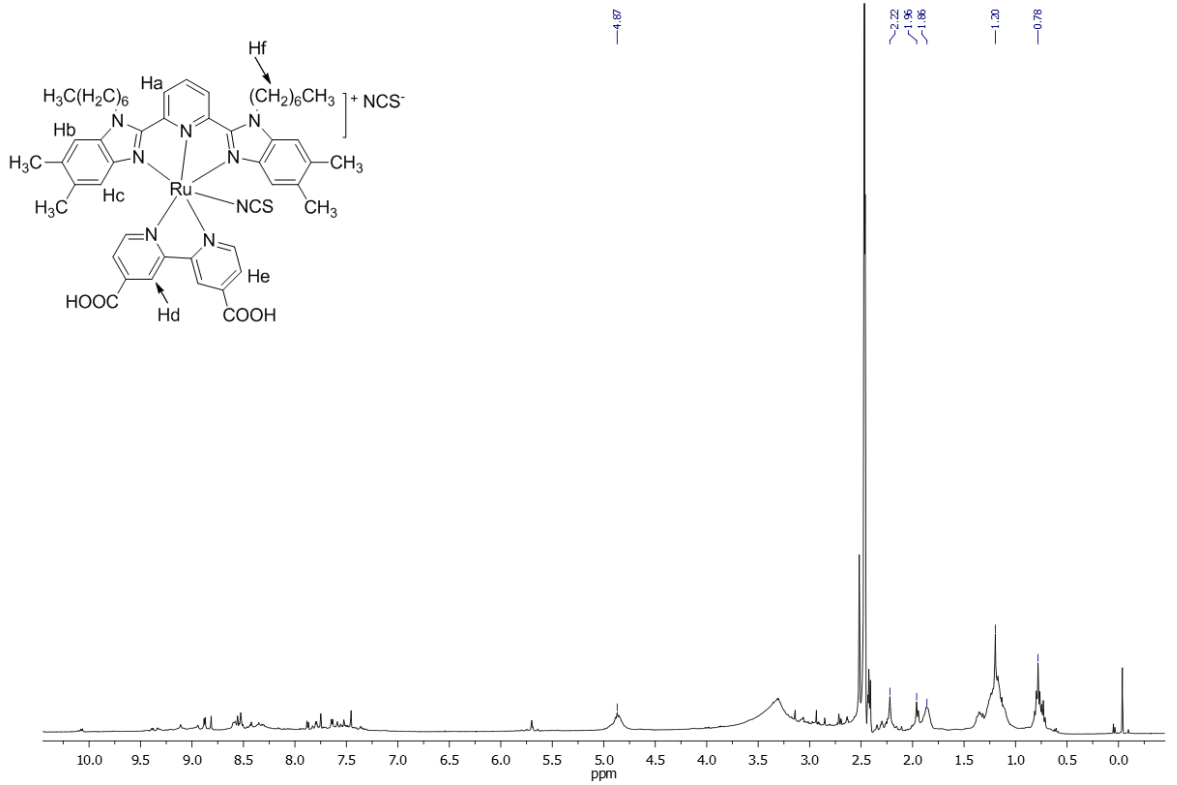
Şekil 4.31. K2b kompleksine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Propil sübstitüe ligand içeren K2c kompleksinin spektrumu 0,1 M NaOH çözeltisi ilave edilerek DMSO içerisinde alınmış, ancak çözünürlüğün sağlanamaması nedeniyle değerlendirilememiştir. Şekil 4.32’de verilen K2d kompleksinin ¹H-NMR spektrumunda piridin halkasının Ha özdeş protonları 8,33 ppm’de ikili pik (2H) olarak gözlemlendi. Benzimidazol halkalarındaki özdeş Hb protonları 8,96 ppm’de tekli pik (2H) olarak gözlenirken, -NCS grubuna yakın olan Hc özdeş protonları 9,13 ppm’de tekli pik (2H) olarak gözlenmiştir. K2b spektrumunun açıklamasında anlatıldığı üzere Hd protonları birbirinden yarılarak 9,39-9,41 ppm’de (2H) gözlemlendi. Benzimidazol halkasına bağlı -CH₂ protonları 4,87 ppm civarında çoklu pik olarak gözlenmiştir.



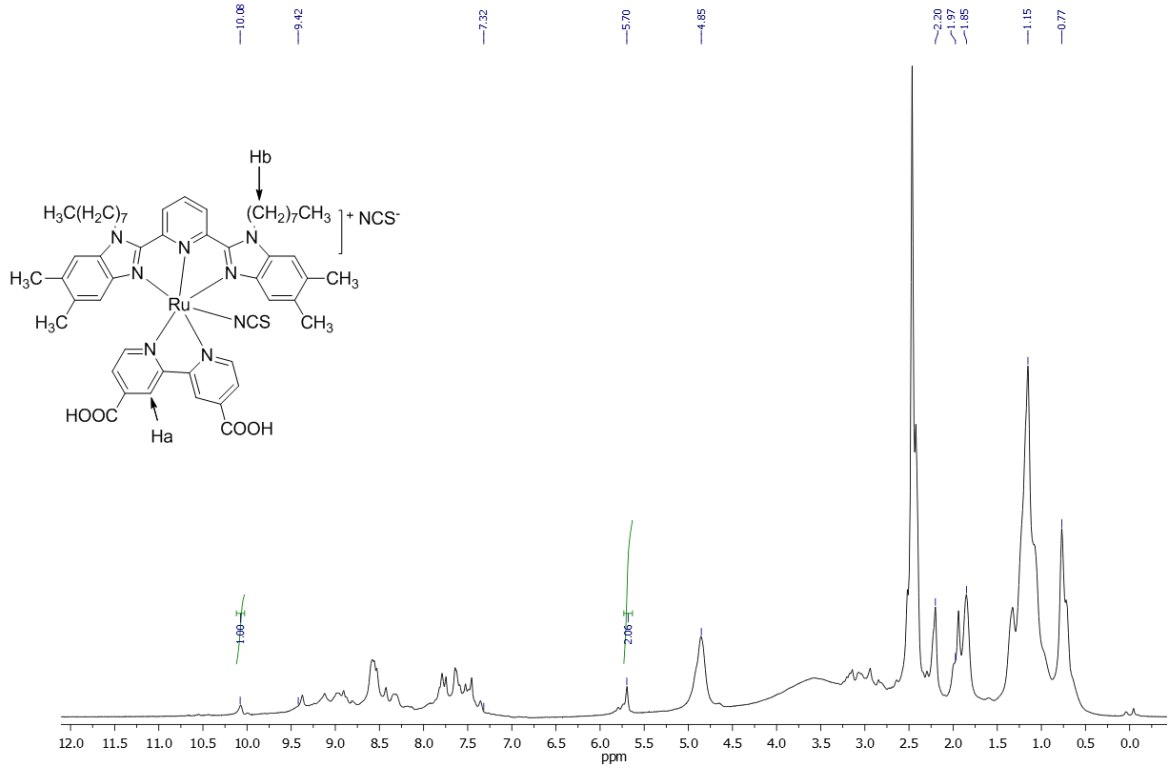
Şekil 4.32. K2d kompleksine ait ¹H-NMR spektrumu

K2e kompleksinin Şekil 4.33'de verilen ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde piridin halkasındaki Ha protonlarının piki 7,64 ppm'de ikili pik (2H), Hb protonlarının 7,45 ppm'de tekli pik (2H), Hc protonlarının piki ise 8,81 ppm'de tekli pik verdiği görülmektedir. Dikarboksilik asit grubu taşıyan dcb halkalarının Hd protonlarının 10,06-10,08 ppm'de (2H), He protonlarının 8,87 ppm'de ikili pik (4H) verdikleri gözlenmiştir. Benzimidazol azotuna bağlı -CH₂ protonlarının (Hf) 4,87 ppm'de (4H) ve yanındaki -CH₂ protonları tarafından yarılmış üçlü pik verdikleri görülmektedir. Heptil grubunun protonları 0,78-1,96 ppm aralığında çoklu pikler olarak gözlenmekte, alkil zincirin uzaması yani alifatik proton sayılarının artması ile yarılmalar da artmakta ve pikler ayırtedilemez hale gelmektedir.



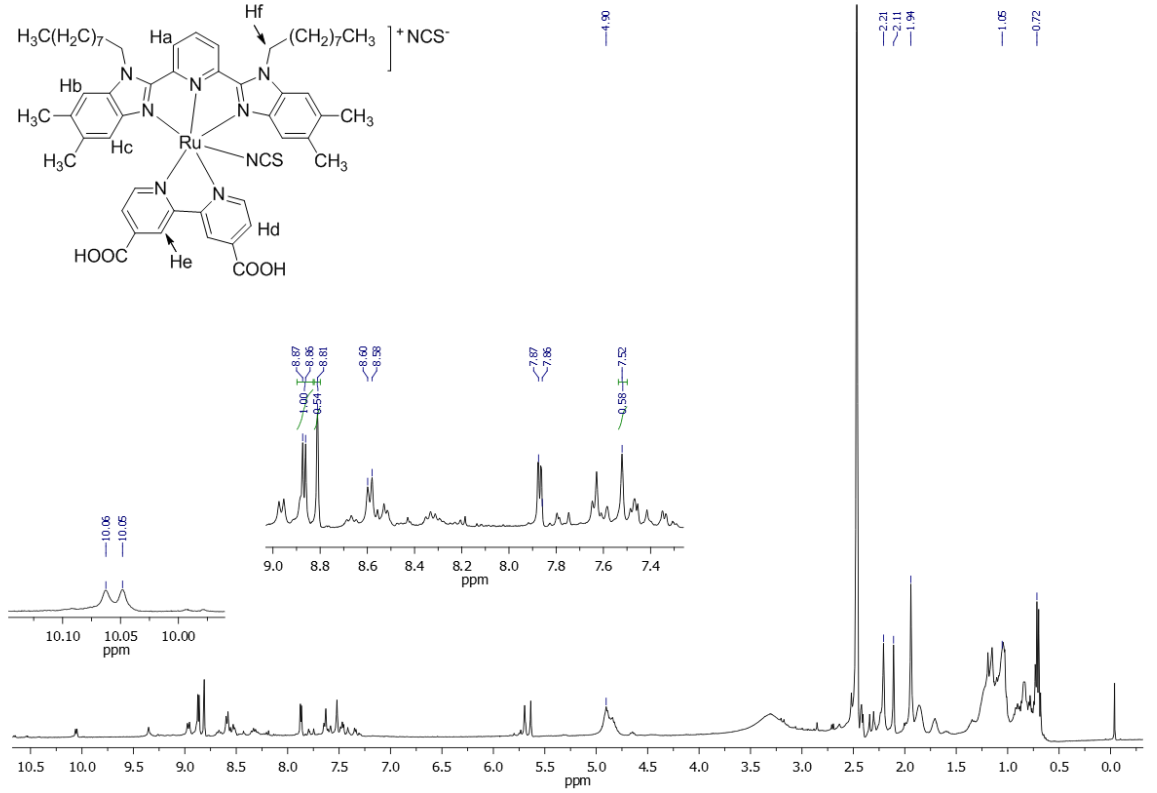
Şekil 4.33. K2e kompleksine ait ¹H-NMR spektrumu

Şekil 4.34’de verilen K2f kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda dcB halkasının Ha protonları yine aynı yerde, 10,08 ppm’de (2H) gözlenmiştir. Benzimidazole bağlı $-\text{CH}_2$ protonları (Hb) 5,70 ppm’de gözlenirken, diğer alifatik protonlar 0,7-2 ppm aralığında gözlenmiştir.

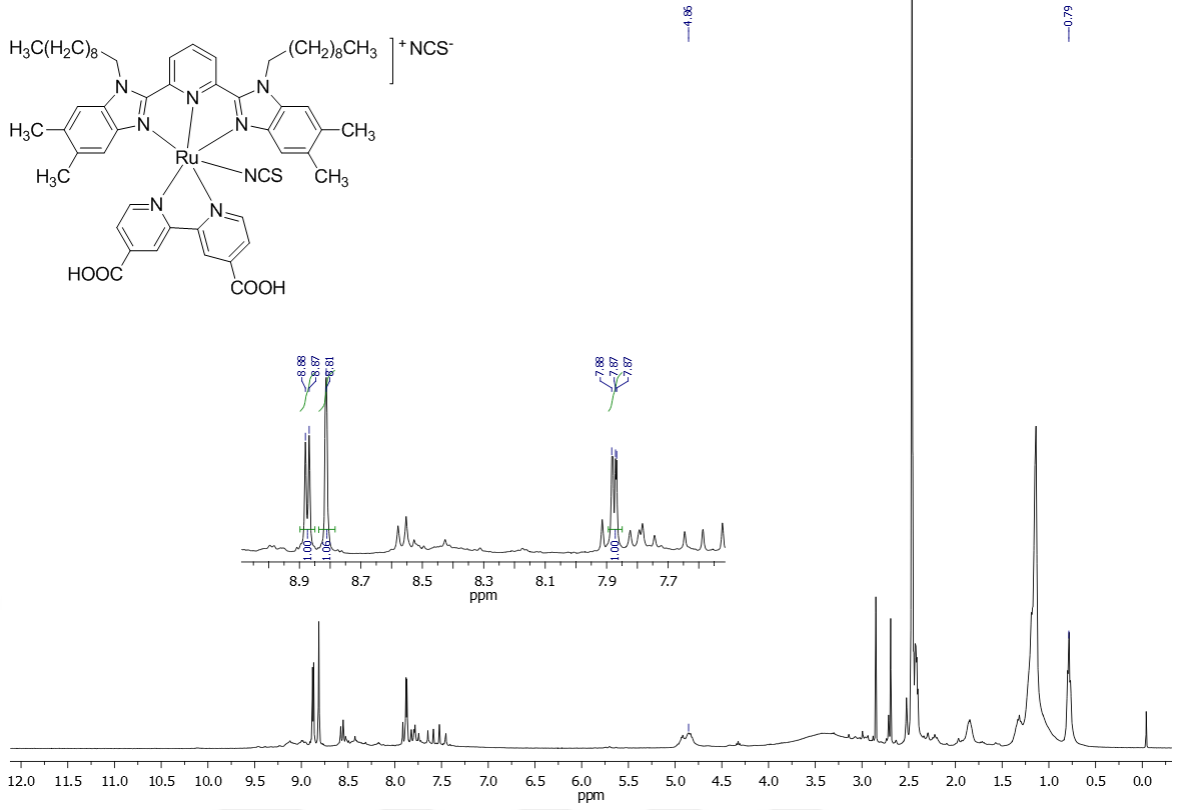


Şekil 4.34. K₂f kompleksine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Şekil 4.35’de verilen K2g kompleksine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda piridin halkasının Ha etiketli protonları 7,86 ppm’de ikili pik (2H) olarak gözlemlendi. Benzimidazol halkalarının Hb protonları 7,52 ppm’de Hc protonları ise 8,81 ppm’de gözlemlendi. Dcb halkasının karboksilli asitlere komşu He protonları 10,06 ppm’de ikili pik (2H) olarak gözlemlenirken Hd protonlarına ait ikili pik (4H) 8,86 ppm’de gözlemlendi. Oktil zincirinin benzimidazol halkasına bağlı $-\text{CH}_2$ protonları 4,90 ppm’de gözlemlendi. Sonuç olarak, K2 tipi komplekslerin bazılarında çözünürlüğe bağlı olarak aromatik protonlar çok net gözlemlenemese de, dcb ligandı protonlarına ait 10 ppm civarındaki tekli pikler ile 8,80 ppm civarındaki ikili piklerin tüm komplekslerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda gözlemlenmesi dcb ligandının bağlandığını kanıtlamaktadır. Şekil 4.36’da K2h kompleksinin CDCl_3 ile alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde de 8,88-8,81-7,87 ve 4,86 ppm’deki piklerin sabit olduğu görülmektedir.



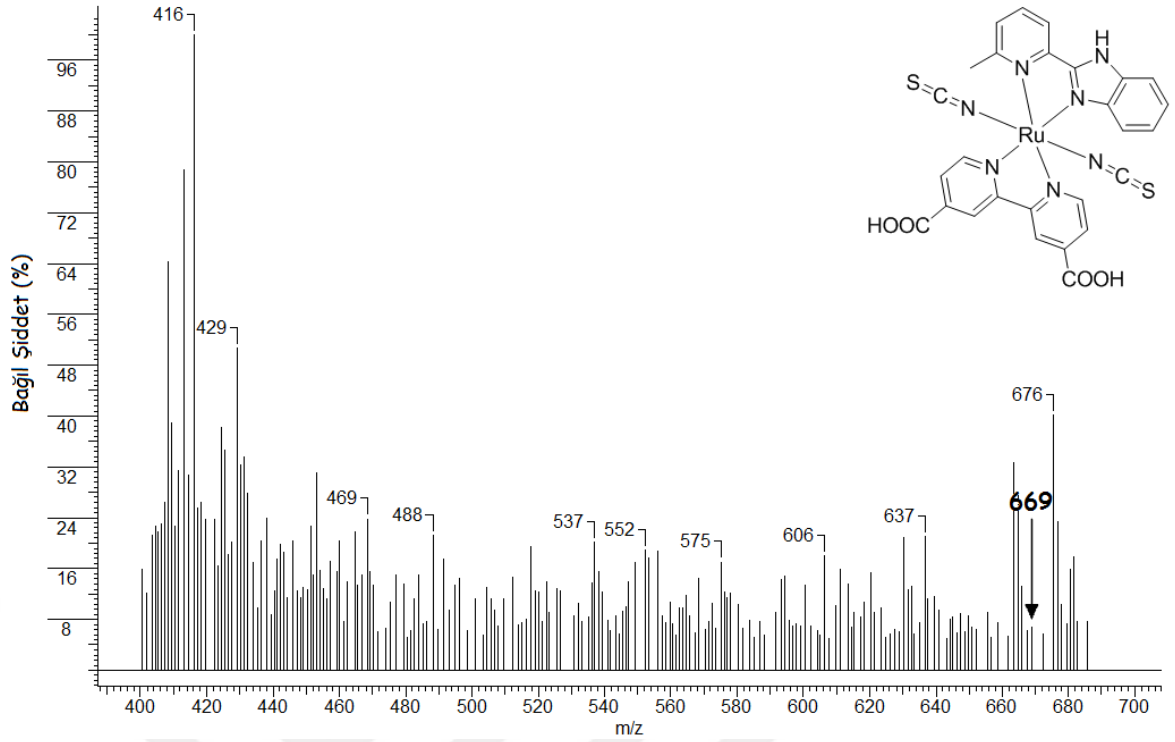
Şekil 4.35. K2g kompleksine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 4.36. K2h kompleksine ait ¹H-NMR spektrumu

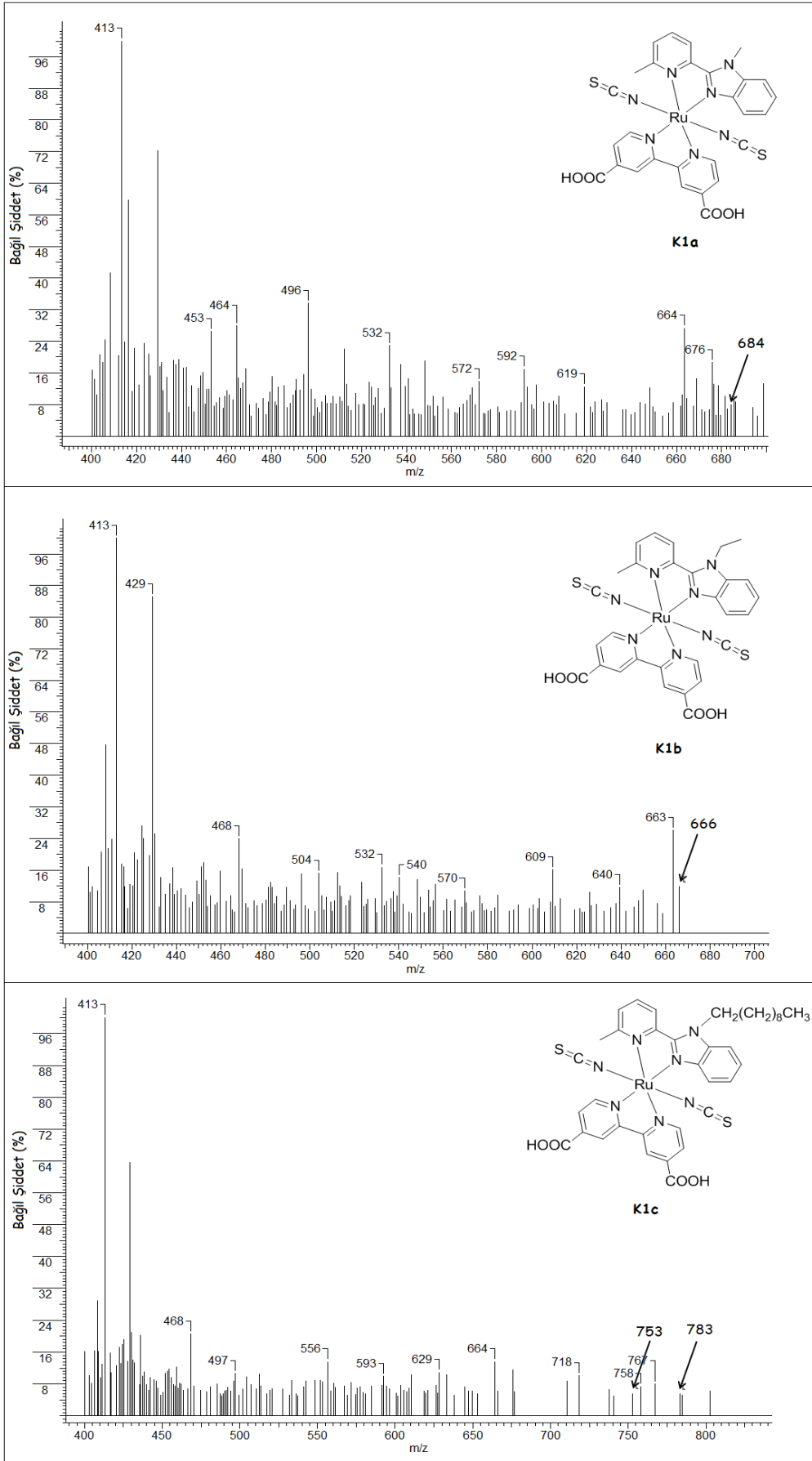
4.2.2.5. K1 Tipi Komplekslerinin Kütle Spektrumları

L1 tipi ligandlar kullanılarak sentezlenen K1 tipi Ru kompleksleri (Ru[(L1)(dcb)(NCS)₂]), içerdikleri diasit grubu nedeniyle düşük çözünürlüğe sahiptirler. Bu nedenle NMR spektroskopisi yapılarının aydınlatılmasında yeterli olmamış, kütle spektroskopisi (LC/MS/MS, EI⁺) ile karakterizasyonları tamamlanmıştır. Şekil 4.37’de iki-dişli başlangıç ligandının Ru kompleksi olan K1 kompleksinin kütle spektrumu verilmiştir. Kompleksin 670,7 olan kütlesi için [M]⁺ piki 669’da gözlenmiştir. Benzimidazol grubunun NH protonunun ve diasit ligandının protonlarının iyonlaşma piki 666’da gözlenmiştir. 552’de gözlenen bir diğer pik ise kütle parçalanmasının NCS ligandlarının ayrılması şeklinde ([M- 3H- 2NCS]⁺) olduğunu göstermektedir.



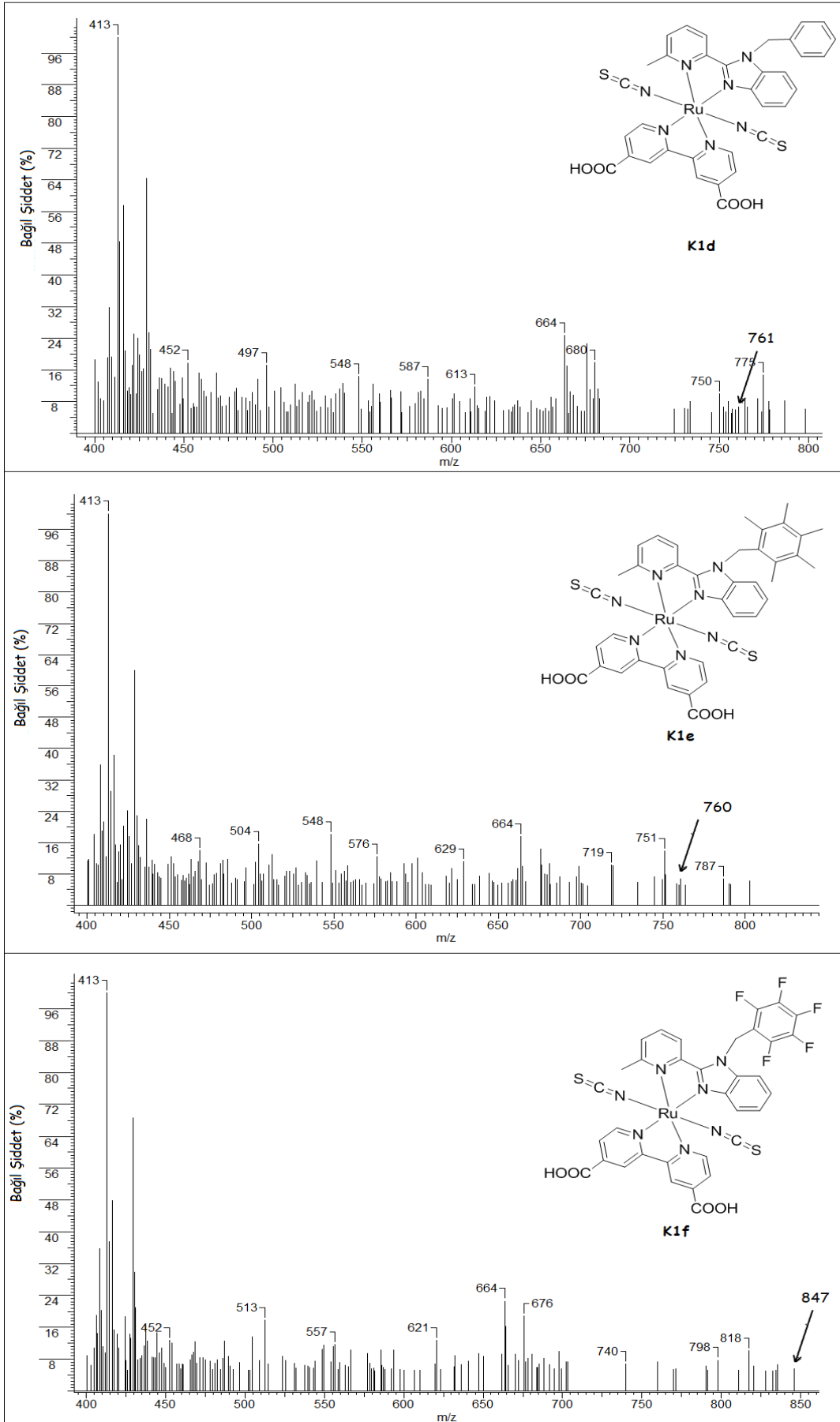
Şekil 4.37. K1 kompleksine ait kütle spektrumu

Şekil 4.38’de K1a, K1b ve K1c komplekslerinin kütle spektrumları verilmiş ve $[M]^+$ pikleri incelenmiştir. Buna göre K1a kompleksinin 684,7 olan kütesinin $[M]^+$ piki 684’de gözlenmiştir. Diasit ligandının protonlarının iyonlaşmasına ait pik 682’de gözlenen piktir ve 624’deki pik kütle parçalanmasının $([M- 2H- NCS]^+)$ şeklinde olduğunu göstermektedir. K1b kompleksinin diasit ligandının protonlarının ve etil grubunun ayrılması sonucu oluşan iyonlaşma piki 666’da gözlenmiştir. Bağlı bolluğu yüksek olan diğer parçalanma piki süstitüe alkil zinciri ve -NCS ayrılması $([M- 2H -CH_2CH_3- NCS]^+)$ ile 609’da gözlenmiştir. K1c kompleksinin 810,9 olan kütesine ait parçalanma piki etil grubunun ayrılması $([M- CH_2CH_3]^+)$ ile 783’de gözlenmiş, bağlı bolluğu düşük olan bir diğer ayrılma piki de -NCS ayrılması sonucu oluşan ve 753’de gözlenen piktir.



Şekil 4.38. K1a-c komplekslerinin kütle spektrumları

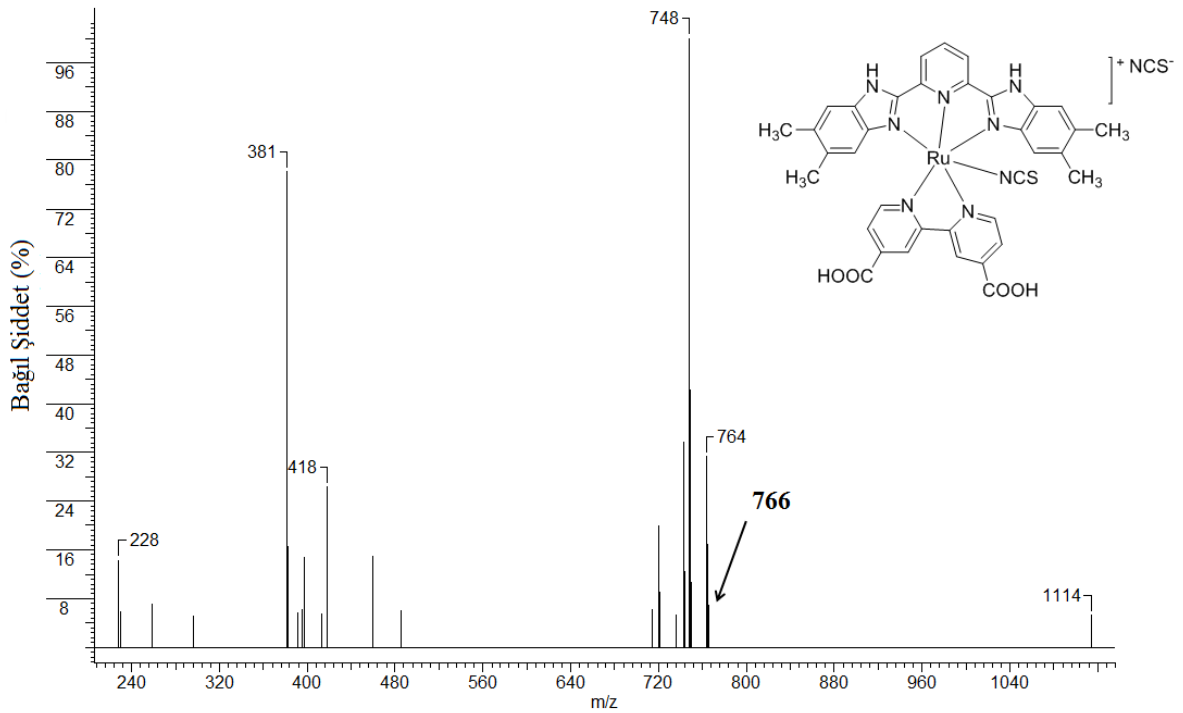
Şekil 4.39'da K1d, K1e ve K1f komplekslerinin kütle spektrumları verilmiştir. K1d kompleksinin 760,81 olan kütlelerine ait $[M]^+$ piki 761'de gözlenmiştir. Dcb ligandının diasit protonlarının iyonlaşmasına ait pik 759'da, benzil grubunun ayrılmasına ait pik 667'de gözlenmiştir. Diğer K1 tipi komplekslerde de gözlenen 610'daki pik kütle parçalanmasının $([M - 2H - C_6H_5CH_2^- - NCS^-]^+)$ şeklinde olduğunu göstermektedir. Pentametil süstitüe K1e kompleksi, metil gruplarının ayrılması ile $([M - 2H - 5CH_3]^+)$ 760'da, pentametilbenzil grubunun ayrılması ile 667'de, -NCS grubunun ayrılması ile $([M - 2H - (C_{11}H_{16})CH_2^- - NCS^-]^+)$ 667'de parçalanma piki vermiştir. Kütle spektroskopisinde en kolay parçalanmaya uğrayan gruplar $-CH_3$ ve $-CH_2CH_3$ gruplarıdır. Bu nedenle fazla sayıda metil grubu bulunduran K1e kompleksi için yaklaşık aynı bağıl bollukta bir çok parçalanma piki gözlenmiştir. Pentaflor süstitüe K1f kompleksinin $[M]^+$ piki asit protonlarının iyonlaşması $([M - 2H]^+)$ sonucu 847'de gözlenmiştir. Bir diğer pik $-NCS$ grubunun ayrılması ile oluşan ve 790'da gözlenen piktir.



Şekil 4.39. K1d-f komplekslerinin kütle spektrumları

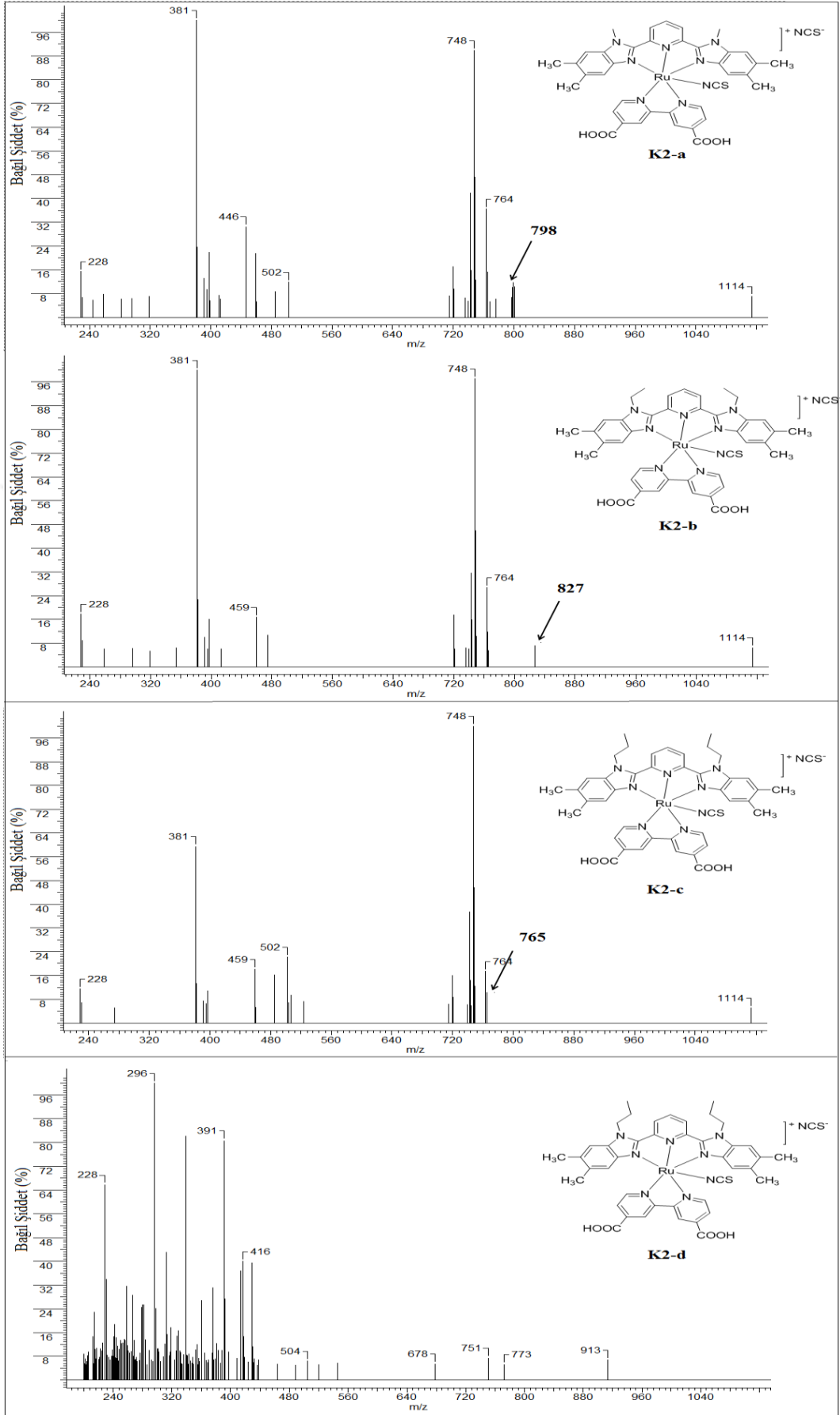
4.2.2.6. K2 Tipi Komplekslerin Kütle Spektrumları

Üç-dişli 2,6-bis(5,6-dimetil-1*H*-benzimidazol-2-il)piridin ligandı (L2) ve yardımcı ligand olarak dcb ve -NCS ligandları kullanılarak sentezlenen Ru[(L2)(dcb)(NCS)](NCS), K2, kompleksinin kromatogramı (CH₃CN'de, LC/MS, EI⁺) Şekil 4.40'da verilmiştir. Kromatogram incelendiğinde 766'da gelen pikin K2 kompleksinin koordinasyon küresi dışında kalan -NCS grubunun, benzimidazol halkasındaki -NH protonlarının ve dcb grubunun iki tane asit protonunun ayrılması sonucu ([M- NCS⁻-4H]⁺) açığa çıkan [M]⁺ piki olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.40. K2 kompleksinin kütle spektrumu

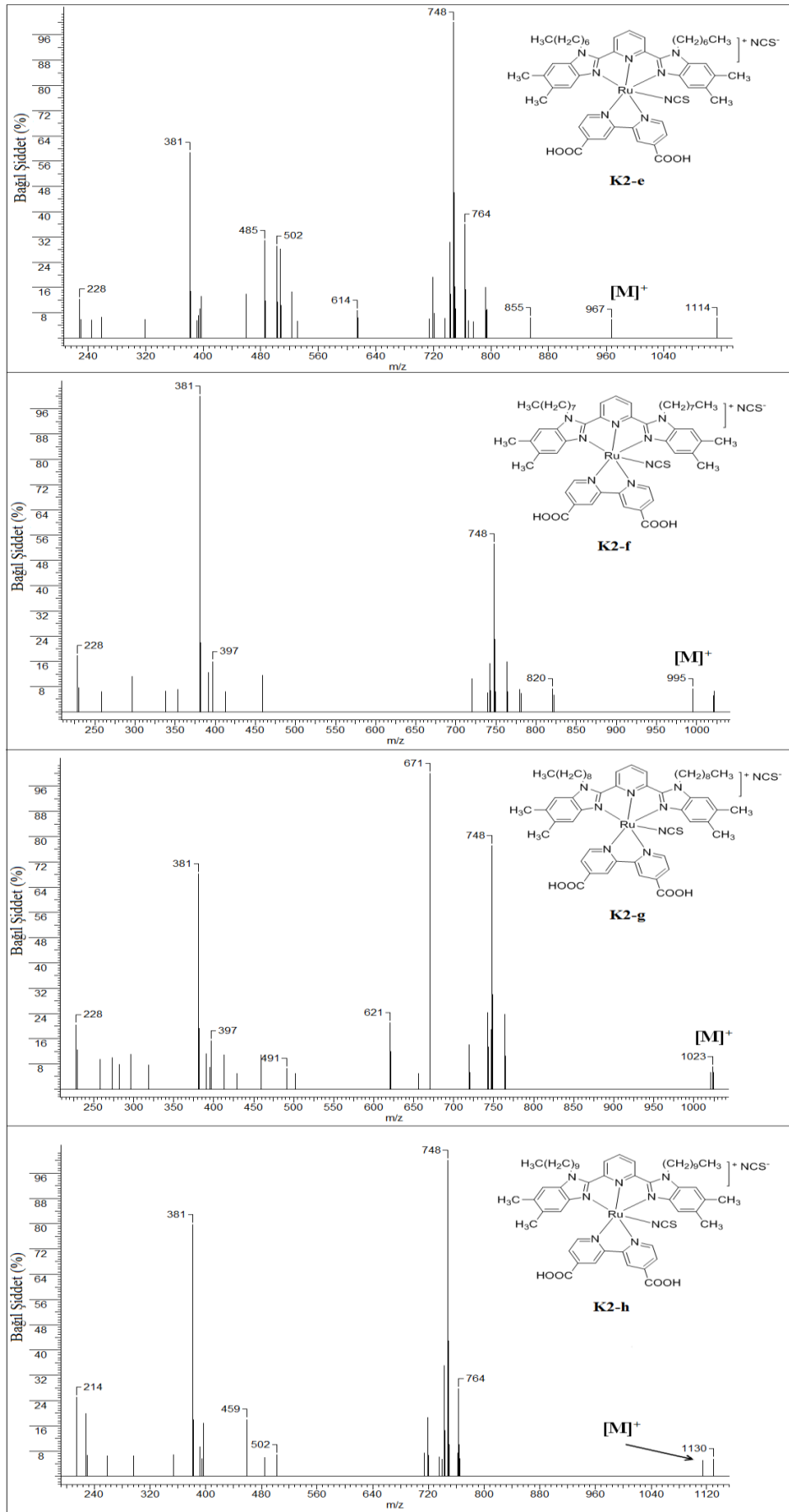
Şekil 4.41'de K2a, K2b, K2c ve K2d komplekslerinin kromatogramları verilmiştir. K2a ve K2b komplekslerinde kütle parçalanması küre dışındaki -NCS grubunun ayrılması ile olmuş ([M- NCS]⁺), [M]⁺ pikleri 798 ve 827'de gözlenmiştir. K2c kompleksinde ise parçalanma 2 tane -NCS ve 2 tane -CH₃ grubunun ayrılması şeklinde olmuş ve 765'de pik vermiştir. K2-d kompleksinde de iyonlaşma piki 2 tane -CH₃ grubunun ayrılması ([M- 2CH₃]⁺), ile 913'de gözlenmiştir. Alkil zincirinin uzaması ile zincir ucundaki metil ve etil gruplarının ayrılması daha kolay hale gelmektedir.



Şekil 4.41. K2a, K2b, K2c ve K2d komplekslerinin kütle spektrumları

Şekil 4.42’de K2e, K2f, K2g ve K2h komplekslerinin kromatogramları verilmiştir. $[M]^+$ pikleri sırasıyla 967, 995, 1023 ve 1130 olarak gözlenmiştir. K2h kompleksi dışındaki komplekslerde kütle parçalanması koordinasyon küresi dışındaki -NCS grubunun ayrılması $([M-(NCS)]^+)$ şeklinde gerçekleşmektedir.



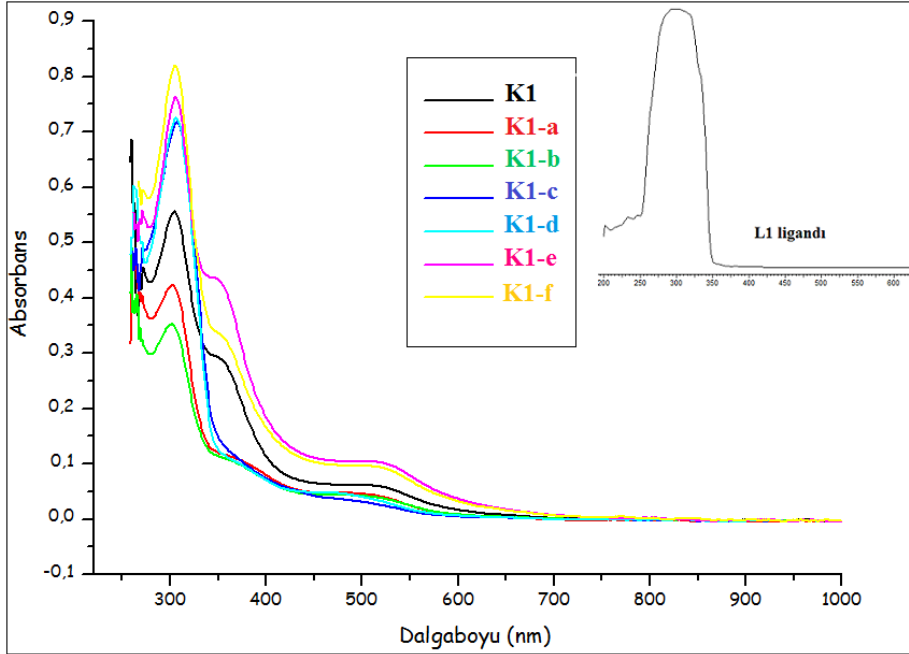


Şekil 4.42. K2e, K2f, K2g ve K2h komplekslerinin kütle spektrumları

4.3. Optiksel Özellikler

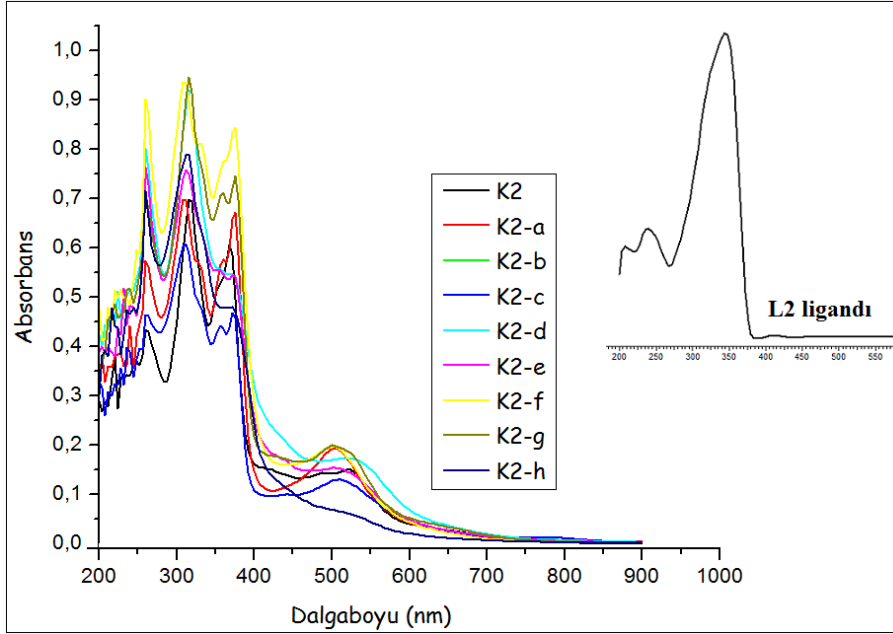
4.3.1. UV-Vis Spektrumları

DSSC uygulamalarında kullanılan fotoduyarlıcıların görünür bölgede absorpsiyon yapıyor olmasının, güneş ışığını etkin şekilde soğurabilmesi için gerekli parametrelerden biri olduğundan Bölüm 2’ de detaylı bahsedilmiştir. Bu amaçla sentezlenen K1 ve K2 tipi komplekslerin UV-Vis spektrumları kaydedilmiş, soğurma yaptıkları maksimum dalgalıyı incelenmiştir. Şekil 4.43’de K1 tipi komplekslerin UV-Vis spektrumları çakışık şekilde verilmiştir. L1 ligandının spektrumu incelendiğinde 300 nm civarında $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişlerine ait pik gözlenirken, K1 tipi komplekslerin spektrumlarında 650 nm civarına kadar kırmızı dalgalıya kayma gözlenmiştir. Gözlenen bu konjugasyon artışının nedeni, komplekslerin yapısında bulunan NSC ve dcB gruplarıdır. Komplekslerde 550 nm’deki pik metalden liganda yük transferine (MLCT) ait pik iken 350-380 nm civarında boyun şeklinde gözlenen pik yardımcı ligandların $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişlerine ait piktir.



Şekil 4.43. K1 tipi komplekslerin UV-Vis spektrumları

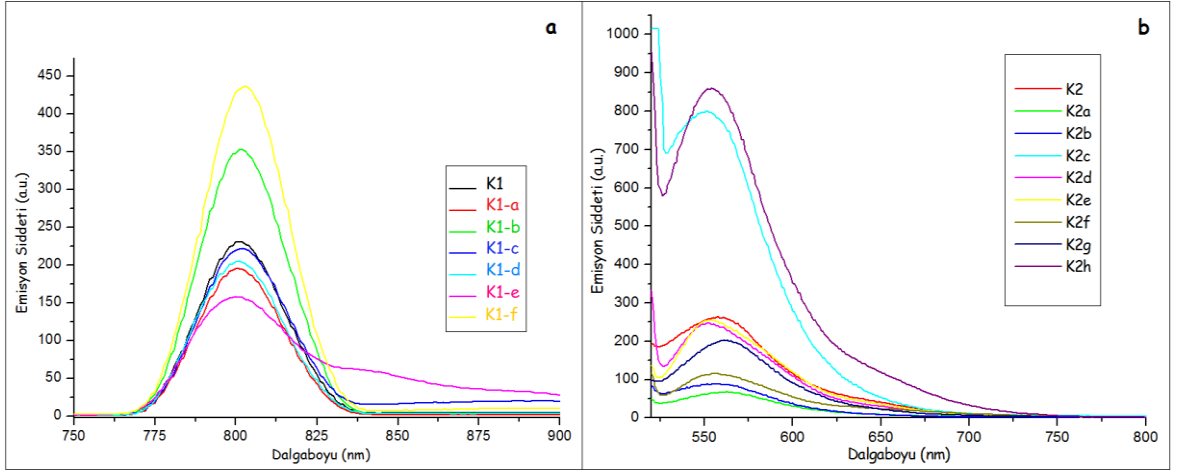
Şekil 4.44’de üç-dişli L2 tipi ligandları kullanılarak hazırlanan K2 tipi komplekslerin UV-vis spektrumları çakışık şekilde verilmiştir. L1 ligandının soğurma yaptığı maksimum dalgaboyu 300 nm civarında iken, L2 ligandı için 350 nm civarına kaymıştır. Kullanılan deb ve NCS ligandları K1 ve K2 tipi kompleksler için sabit olduğundan, K2 komplekslerinin K1 komplekslerine kıyasla 50 nm kadar kırmızı dalgaboyuna kaymasına neden olan konjugasyonun başlangıç ligandlarından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.44. K2 tipi komplekslerin UV-vis spektrumları

4.3.2. Floresans Spektrumları

Komplekslerin floresans spektrumları K1 tipi kompleksler için 550 nm, K2 tipi kompleksler için 500 nm uyarım dalgaboyuyla slit aralığı 15 nm olacak şekilde, DMSO içerisinde hazırlanmış 5×10^{-5} M kompleks çözeltileri kullanılarak kaydedilmiştir (Şekil 4.45.). K1 kompleksleri için 800 nm civarında düşük şiddette emisyon pikleri gözlenirken K2 tipi komplekslerde 550-600 nm aralığında (K2c ve K2h kompleksleri için en yüksek) gözlenmiştir. K2 komplekslerinin UV-Vis spektrumunda gözlenen maksimum soğurma yaptıkları dalgaboyunun yaklaşık 50 nm üzerinde emisyon yaptıkları gözlenmiştir. K1 komplekslerinde bu fark 250-300 nm civarındadır. Aradaki bu fark K1 komplekslerinde uyarılmış halden temel hale dönerken enerji kaybının daha fazla olduğunu göstermektedir. Komplekslere ait UV-Vis ve floresans spektrumları incelenerek, optik band boşlukları $E_g = 1242/\lambda_{\text{onset}}$ formülü kullanılarak hesaplanmıştır.



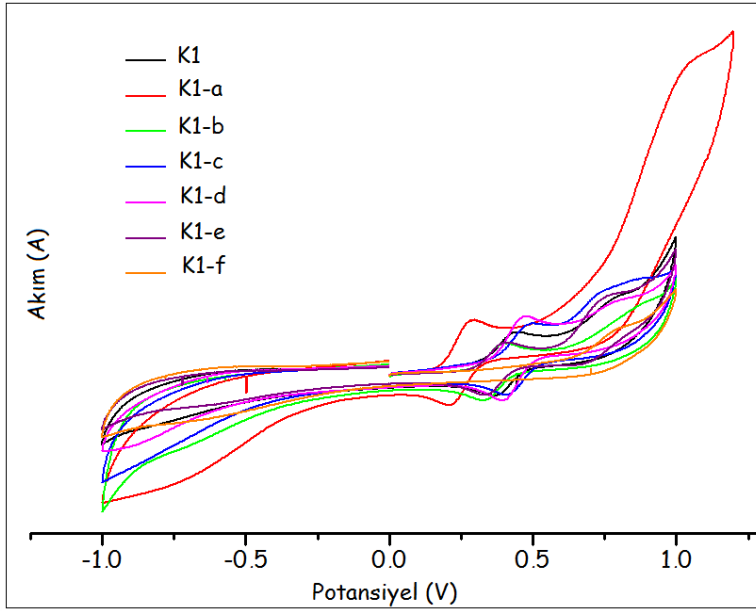
Şekil 4.45. K1 tipi komplekslerin (a) ve K2 tipi komplekslerin floresans spektrumları

4.4. Elektrokimyasal Özellikler

4.4.1. Komplekslerin Döngüsel Voltammogramları ve Enerji Band Boşlukları

4.4.1.1. K1 Tipi Komplekslerin Döngüsel Voltammogramları ve Enerji Band Boşlukları

Sentezlenen Ru komplekslerinin 1×10^{-5} M derişimdeki çözeltileri, destek elektrolit olarak kullanılan lityum perkloratın (LiClO_4) DMF'deki 0,1 M'lık çözeltilisinde hazırlandı. Kompleks çözeltilerinin döngüsel voltammogramları 0-1,5 V aralığında, ferrosen/ferrosenyum redoks çiftine (Fc/Fc^+) karşı kaydedilerek yükseltgenme potansiyelleri (E_{ox}) belirlendi. Şekil 4.46'de K1 tipi komplekslerin döngüsel voltammogramları verilmiştir. Metil sübtitüe kompleks olan K1-a kompleksi dışındaki komplekslerde yükseltgenme potansiyeli ($\text{Ru}^{+2}-\text{Ru}^{+3}$) 1,0 V'un altında gözlenmiştir.



Şekil 4.46. K1 tipi komplekslerin döngüsel voltammogramları

Komplekslerin E_{ox} değerleri önce ferrosene göre hesaplandı sonra Eşitlik 1. kullanılarak standart hidrojen elektrot (SHE) değerlerine çevrildi. Hesaplanan band boşluğu değerlerinden E_{ox} değeri çıkartılarak E_{LUMO} değerleri hesaplandı (Eşitlik 2 ve 3). Komplekslerin normalize absorbans spektrumlarından soğurma katsayıları belirlenerek elde edilen optiksel veriler Çizelge 4.1’de verilmiştir.

$$\text{Eşitlik 1: } E_{HOMO} = E_{ox} + 0.64 \text{ V}$$

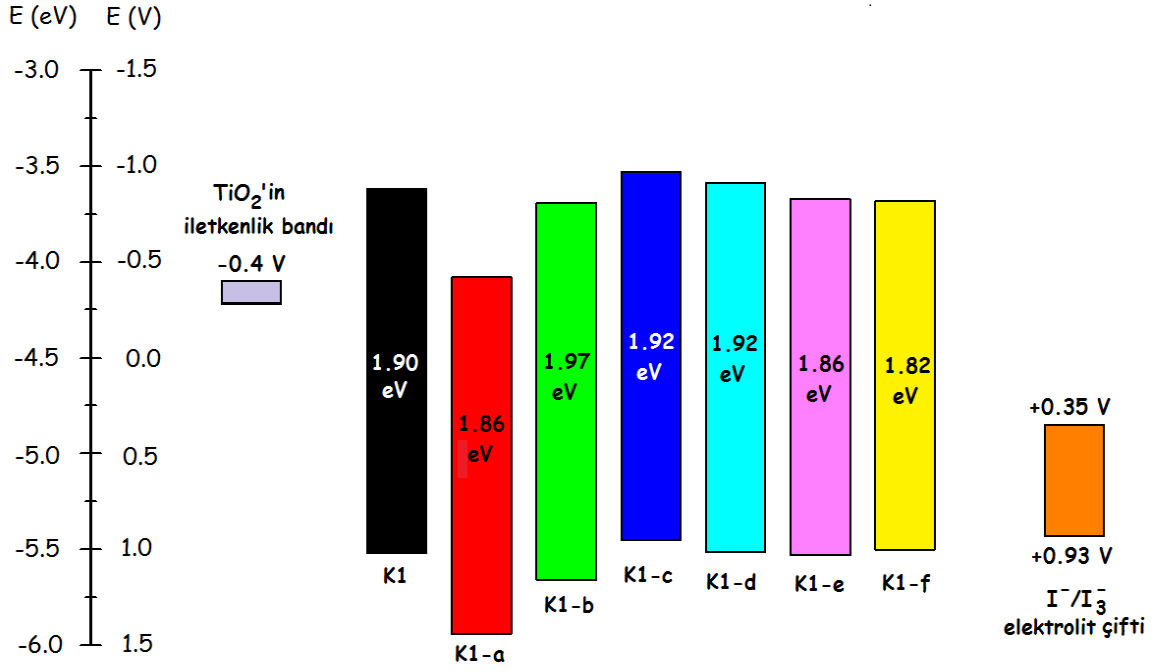
$$\text{Eşitlik 2: } E_{LUMO} = E_{HOMO} - E_{band-gap}$$

$$\text{Eşitlik 3: } E_{bant-boşluğu} = 1242(eV)/\lambda_{max}(onset)$$

Çizelge 4.1. K1 komplekslerinin optiksel ve elektrokimyasal özellikleri

K1 tipi kompleksler	λ_{\max} (nm)			E_{HOMO} (V vs. SHE)	E_{LUMO} (V vs. SHE)	E_g^{opt} (eV)
	$\pi-\pi^*$	$\pi-\pi^*$	$d-\pi^*$			
K1	305	352	520	1.02	-0.88	1.90
K1-a	302	373	510	1.44	-0.42	1.86
K1-b	301	353	518	1.16	-0.81	1.97
K1-c	307	497	503	0.95	-0.97	1.92
K1-d	307	481	502	1.01	-0.91	1.92
K1-e	306	350	527	1.03	-0.83	1.86
K1-f	305	358	525	1.00	-0.82	1.82

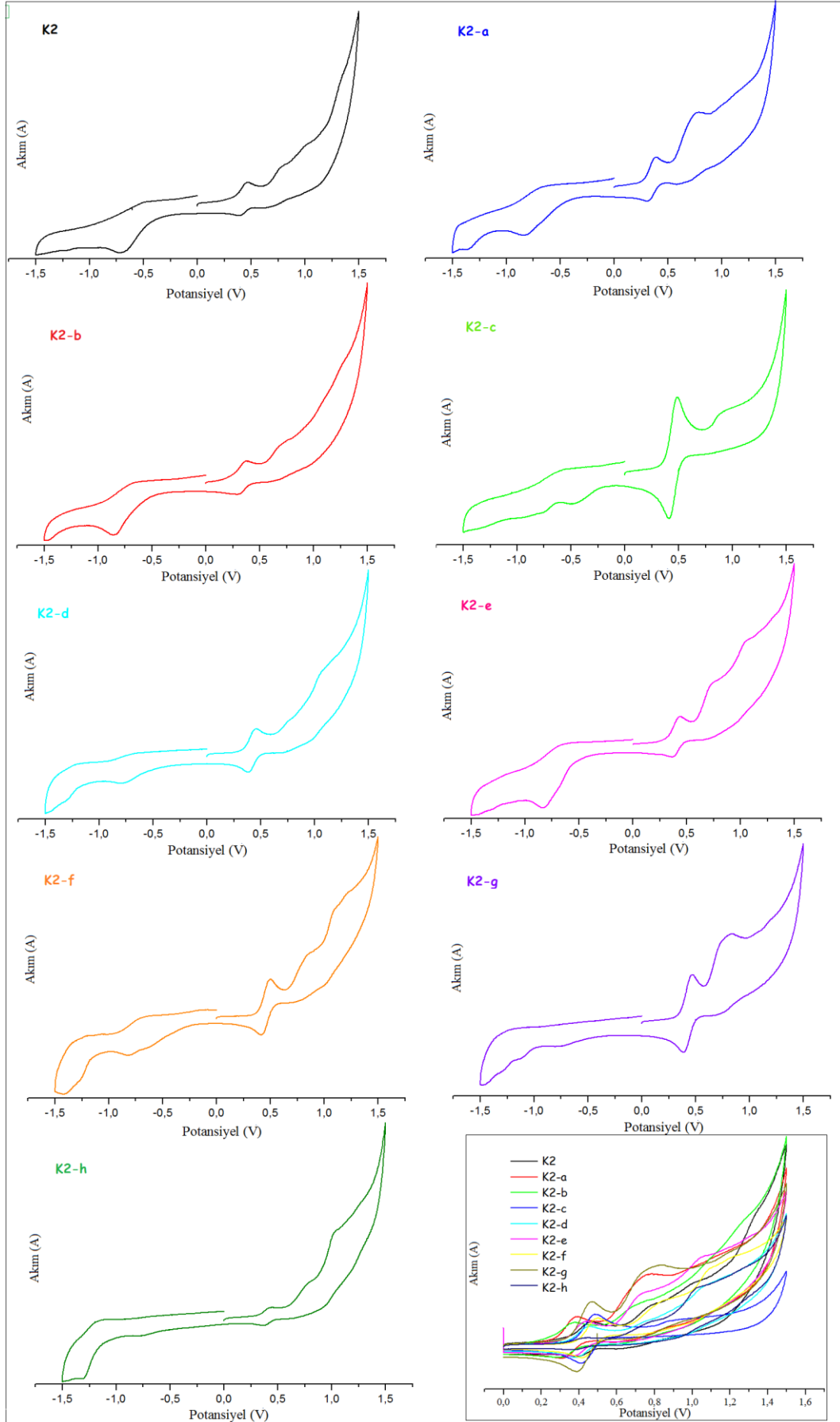
K1 komplekslerinin band boşluklarını gösteren enerji diyagramı Şekil 4.47’de verilmiştir. Diyagram incelendiğinde K1-a dışındaki komplekslerin LUMO seviyeleri boya molekülünde güneş ışığı tarafından uyarılan elektronun yarı iletken oksite iletilebilecek şekilde, TiO_2 in iletkenlik bandının üzerindedir. Komplekslerin tamamında HOMO enerji seviyeleri elektrolit çözeltisinden elektron akışına izin verecek kadar, I^-/I_3^- elektrolit iletkenlik bandının altında olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.47. K1 tipi komplekslerin enerji diyagramı

4.4.1.2. K2 Tipi Komplekslerin Döngüsel Voltammogramları ve Enerji Band Boşlukları

Şekil 4.48'de verilen K2 tipi komplekslerin döngüsel voltammogramları incelendiğinde yükseltgenme pikinin 0,7- 1,0 V aralığında olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.48. K2 tipi komplekslerin döngüsel voltammogramları

K2 tipi komplekslerin normalize absorbans spektrumlarından λ_{\max} ve ϵ değerleri belirlendi. K1 tipi kompleksler için 305 ve 480 nm aralığında gözlenen π - π^* elektronik geçişlerinin K2 komplekslerinde 316 ve 368 nm civarına kaydığı gözlemlendi. Metalin 4d orbitalinden ligandın π^* orbitaline elektronik geçişleri gösteren ($4d \rightarrow \pi^*$) bandı 520 nm civarında gözlemlendi ve molar soğurma katsayısının K1 tipi komplekslerden daha büyük olduğu gözlemlendi.

Çizelge 4.2. K2 komplekslerinin optiksel ve elektrokimyasal özellikleri

K2 tipi kompleksler	λ_{\max} (nm)			E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_g^{opt} (eV)
	π - π^*	π - π^* , π - π^*	$4d$ - π^*			
K2	316	368	536	-5,43	-3,43	2,00
K2-a	308	372	532	-5,43	-3,45	1,98
K2-b	312	368	520	-5,25	-3,28	1,97
K2-c	272	304	524	-5,23	-3,24	1,98
K2-d	316	368	520	-5,43	-3,48	1,95
K2-e	312	368	524	-5,42	-3,45	1,97
K2-f	312	372	504	-5,19	-3,17	2,02
K2-g	316	372	512	-5,22	-3,24	1,98
K2-h	312	368	516	-5,41	-3,44	1,97

K2 komplekslerinin band boşluklarını gösteren enerji diyagramı Şekil 4.49'de verilmiştir. Güneşten gelen ışık DSSC larde fotoduyarlaştırıcı olarak kullanılan Ru boyasının HOMO seviyesindeki elektronu uyararak LUMO seviyesine çıkarır. Uyarılan bu

elektron yarı iletkenin iletkenlik bandına sıçrar ve elektrolit çözeltisi ile devreye katılır. Bu nedenle Ru kompleksinin LUMO enerji seviyesinin TiO_2 in iletkenlik bandının üzerinde olması gerekmektedir. Boyanın rejenerasyonu için, devreye katılan elektronun iyodolit (I^-/I_3^-) iletkenlik bandına ulaştığında tekrar Ru kompleksinin HOMO seviyesine geçebilmesi için, kompleksin HOMO seviyesinin iyodolit altında olması gerekmektedir. Diyagram incelendiğinde tüm K2 tipi komplekslerin LUMO enerji seviyelerinin yarı iletkenin iletkenlik bandının üstünde oldukları gözlenmiş, HOMO enerji seviyelerinin ise I^-/I_3^- elektrolit iletkenlik bandının altında gözlenmiştir.



Şekil 4.49. K2 tipi komplekslerin enerji diyagramı

4.5. DSSC Uygulamaları

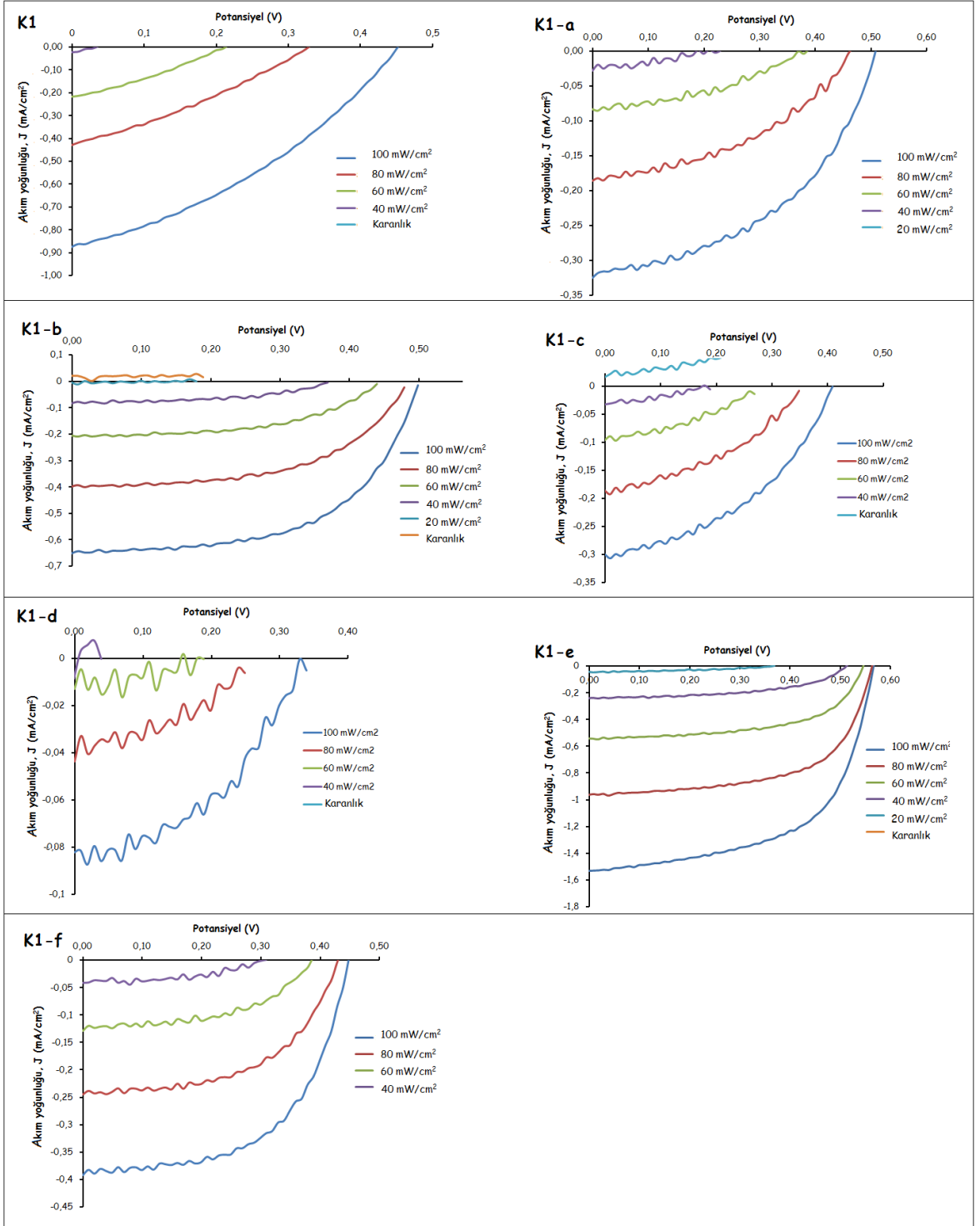
4.5.1. K1 Tipi Komplekslerin DSSC Uygulamaları

K1 tipi komplekslerin DSSC uygulamalarındaki kullanılabilirliğini incelemek amacıyla DSSC piller Bölüm 3.1.3’de anlatıldığı gibi hazırlanmıştır. Çalışma elektrodu olarak hazırlanan TiO_2 elektrotlar 0,5 mM (DMSO’ da hazırlanmış) kompleks çözeltileri içinde bir gece bekletildi ve Pt karşıt elektrotla sandviç şeklinde kapatılarak DSSC ler elde edildi. Daha sonra solar simulator ile komplekslerin 100, 80, 60, 40, 20 mW/cm^2 ışık şiddetlerinde ve karanlıkta akım-potansiyel karakteristikleri incelenmiştir. Elde edilen açık devre potansiyeli (V_{oc}), akım yoğunluğu (I_{sc}), dolun faktörü (ff) ve etkinlik (η) değerleri Çizelge 4.3’de verilmiştir. Veriler $0,36 \text{ cm}^2$ aktif alan için N719 referans Ru boyası ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Çizelge 4.3. K1 tipi komplekslerin fotovoltaiik özellikleri

Kompleks	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA/cm ²)	ff	η (%)
K1	0,448	0,87	0,36	0,14
K1-a	0,499	0,32	0,47	0,08
K1-b	0,499	0,65	0,57	0,19
K1-c	0,409	0,30	0,43	0,05
K1-d	0,339	0,08	0,46	0,01
K1-e	0,559	1,53	0,59	0,51
K1-f	0,439	0,39	0,58	0,09
N719	0,649	2,75	0,57	1,02

N719 referans boyasının literatürdeki etkinlik değeri % 9 civarındadır. Laboratuvar ortamında hazırladığımız DSSC pili için ise bu değer % 1,02 olarak bulunmuştur. Bunun nedeni elektrot yüzeyine kaplanan TiO₂ tabakanın hazırlanan her bir pil için aynı kalınlıkta olmaması, boyanın TiO₂ yüzeyine etkin şekilde tutunamamış olması ve elektrolit çözeltisinin pildeki aktif alana tam olarak yedirilememesinden kaynaklanabilir. Bu yönleriyle değerlendirildiğinde en yüksek etkinlik (güç dönüşüm verimliliği), benzimidazol halkasına pentametilbenzil sübstitüe L1-e ligandı kullanılarak hazırlanan K1-e kompleksi ile elde edilmiştir. Benzimidazol halkası ile metil sübstitüe fenil halkası arasındaki -CH₂- köprüsü halkaya elektron akışını engellese de, beklendiği gibi elektron-verici gruplar etkinlik değerinin diğer komplekslerden daha yüksek gözlenmesine neden olmaktadır.

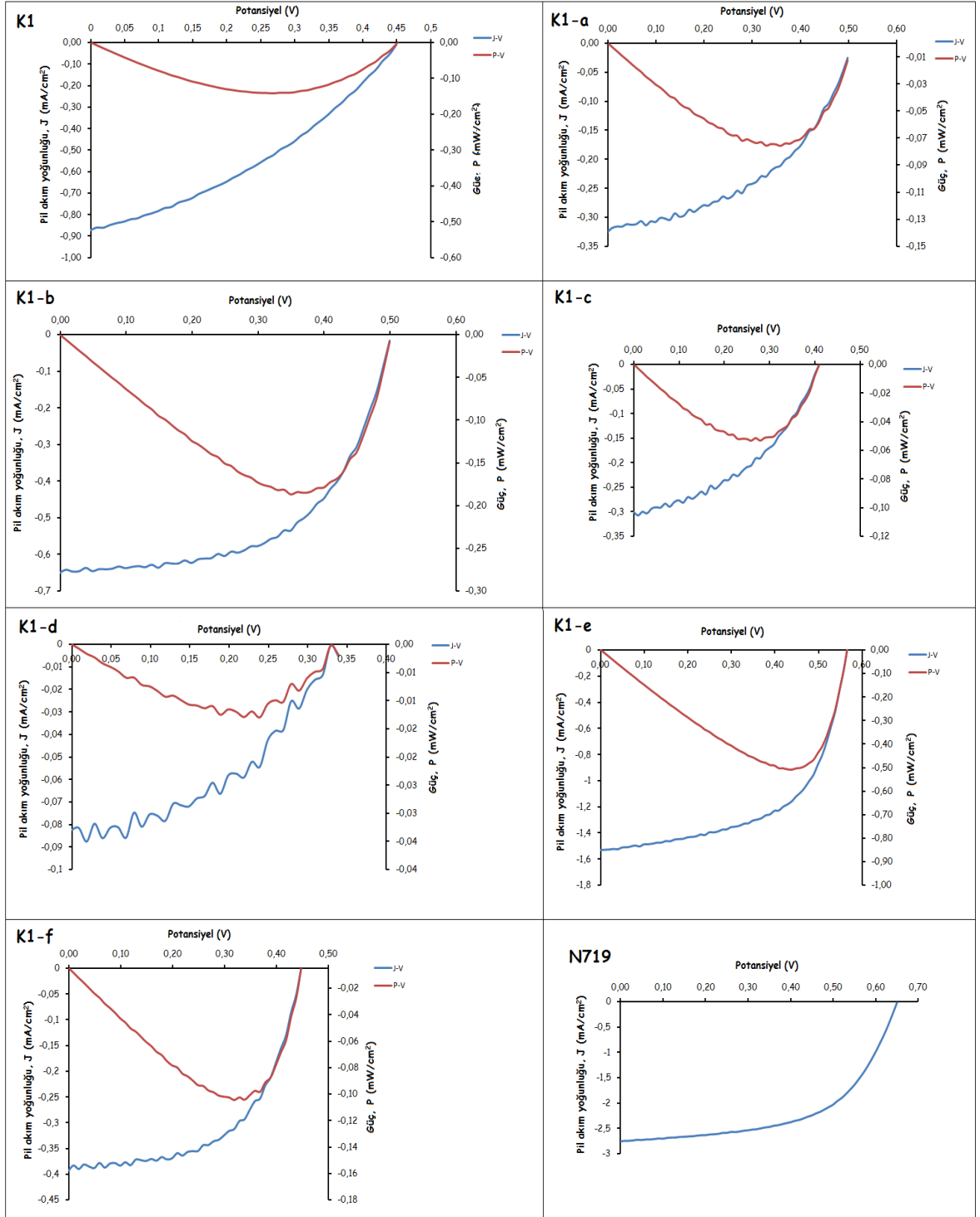


Şekil 4.50. K1 tipi komplekslerinin I_{sc}/V_{oc} grafikleri

Şekil 4.50'de her bir kompleks için farklı ışık şiddetlerinde hücre açılış potansiyeli ve akım yoğunluğu değerlerinin değişimini gösteren I_{sc}/V_{oc} grafikleri verilmiştir. Bilindiği gibi DSSC ler güneşten gelen ışığı elektrik enerjisine dönüştürün yarı iletken sistemlerdir. Güneşten gelen ışığın şiddeti ne kadar yüksek olursa oluşacak elektrik akımının (I_{sc}) ve hücre açılış potansiyelinin o kadar yüksek olması beklenir. Hücrenin akım değerleri, aktif

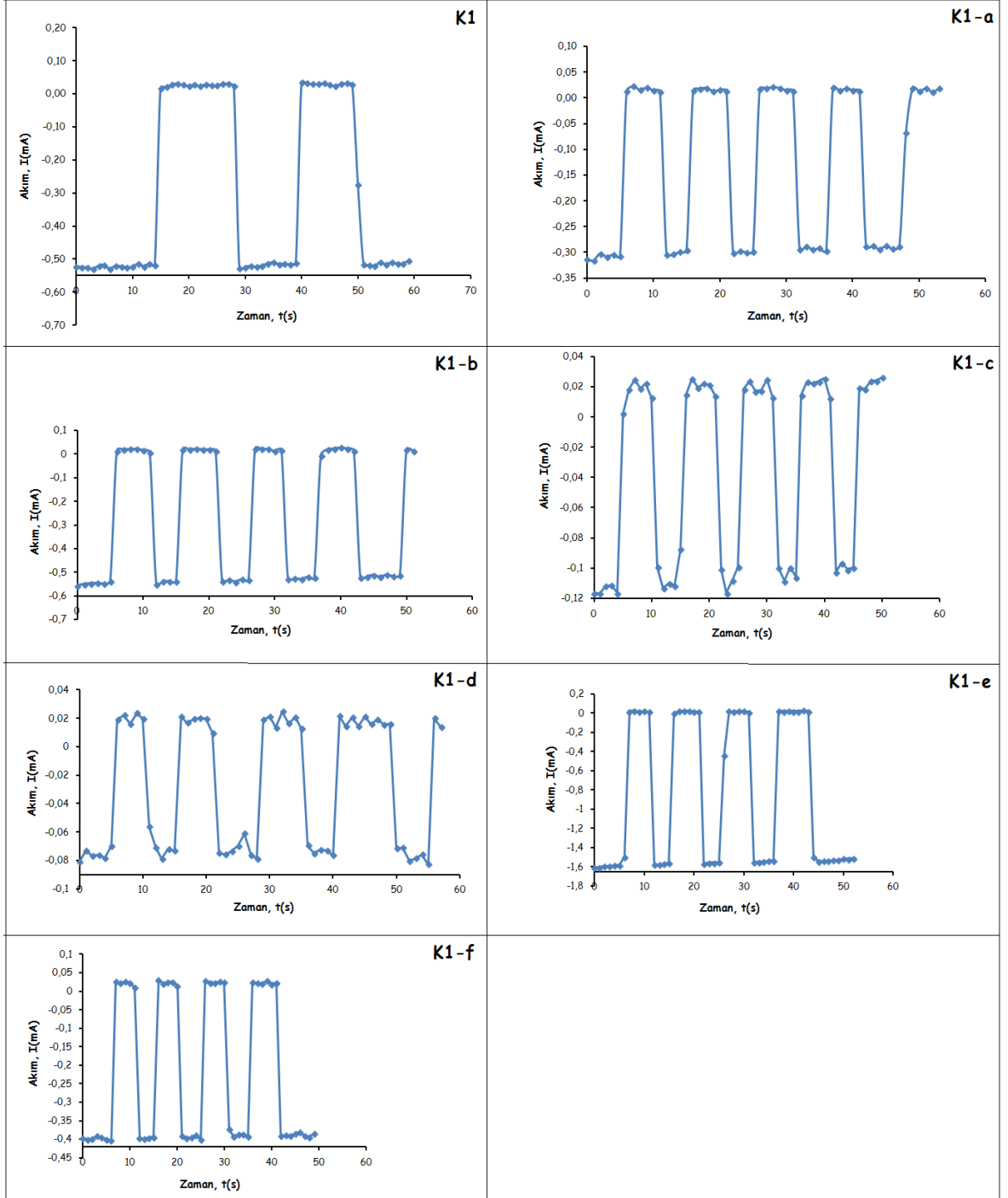
alan (cm^2) başına düşen akım (mA) olarak yani akım yoğunluğu olarak verilir. Dolayısıyla pilin I_{sc} değerinin yüksek olması dönüştürülen enerjinin bir ölçüsüdür. Bu nedenle 100 mW/cm^2 'den 20 mW/cm^2 'ye akım I_{sc} değerlerinin düşmesi beklenen bir sonuçtur. Hücre açılış potansiyelindeki önemli azalmalar ise pilin direnci ile ilgilidir. Azalan ışık şiddeti ile V_{oc} değerlerindeki azalma ne kadar düşükse pil o kadar kararlıdır. K1-e kompleksinin I_{sc}/V grafiği incelendiğinde, I_{sc} değeri 100 mW/cm^2 ışık şiddeti için $1,5 \text{ mA}$ civarındadır ve diğer tüm komplekslerin I_{sc} değerinden yüksektir. Yine V_{oc} değerlerinde ışık şiddeti 20 mW/cm^2 'ye düşürülene kadar önemli bir azalma gözlenmemiştir. Bu da K1-e kompleksinin etkinlik değerinin N719 referans kompleksinin yarısı civarında yüksek olmasını açıklayan bir sonuçtur.

Güneş ışığını elektrik enerjisine dönüştürme gücünü gösteren, P/V grafikleri ise Şekil 4.51'de verilmiştir. Gücün (P) formülü, $P = I \times V$ ' dir ve akım değerleri ile doğru orantılıdır. K1 tipi komplekslerin P/V grafikleri incelendiğinde K1-e kompleksi $0,85 \text{ mW/cm}^2$ civarındaki güç değeri ile en yüksek güç değerine sahip olan komplekstir ve bu sonuç en yüksek etkinliğe sahip olan kompleks olmasını açıklamaktadır.



Şekil 4.51. K1 tipi komplekslerinin P/V grafikleri

Şekil 4.52’de K1 tipi komplekslerin I/t grafikleri verilmiştir. Kompleksler belirli zaman aralıkları ile (10 sn) 100 mW/cm² ışık şiddetine maruz bırakılmış ve akım değerlerindeki değişimler kaydedilmiştir. Işık uygulandığında akım değerlerindeki ani artışlar komplekslerin ışığa duyarlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.52. K1 tipi komplekslerin I/t grafikleri

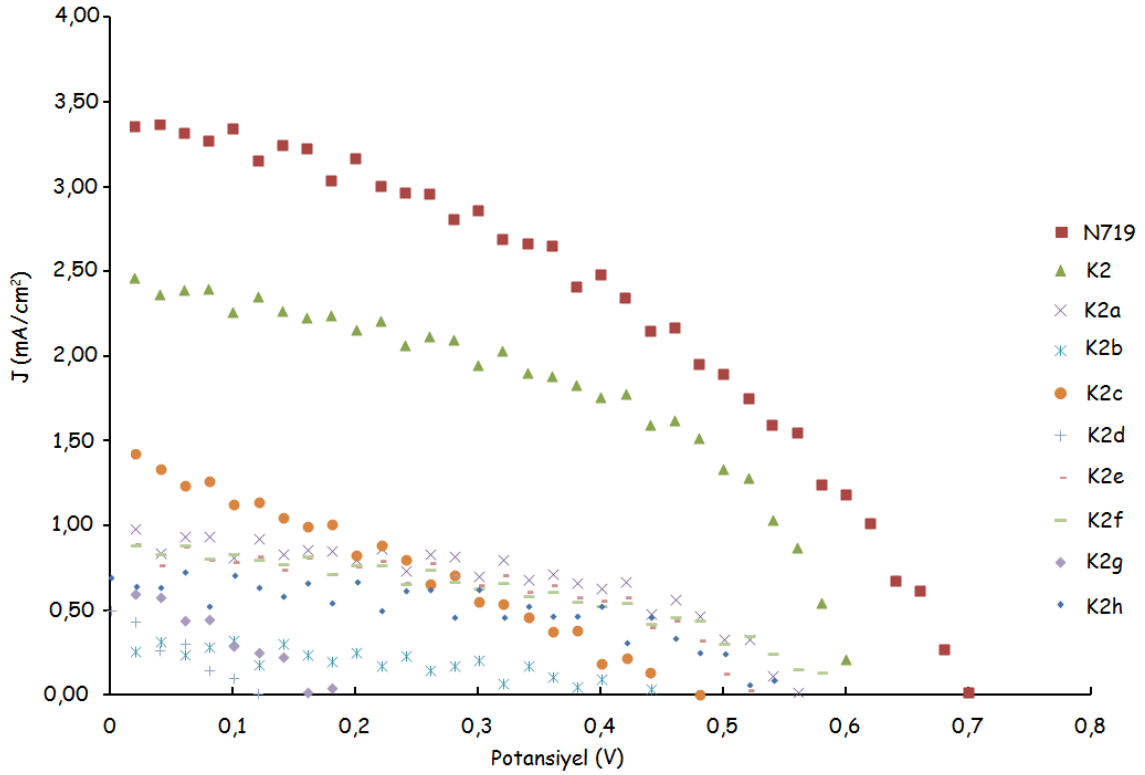
4.5.2. K2 Tipi Komplekslerin DSSC Uygulamaları

K2 tipi komplekslerin DSSC uygulamalarında Dr. Blade tekniği ile hazırlanan fotoelektrotlar ve Pt karşıt elektrotlar kullanılmıştır. TiO₂ elektrotların 0,5 mM (DMSO' da hazırlanmış) kompleks çözeltileri içinde bir gece bekletilmesi ile hazırlanan fotoelektrotlar ve Pt karşıt elektrotlar sandviç şeklinde örtüştürülerek hazırlanan DSSC'lerin akım-potansiyel karakteristikleri 100 mW/cm² ışık şiddetinde incelenmiştir. Elde edilen açık devre potansiyeli (V_{oc}), akım yoğunluğu (I_{sc}), dolum faktörü (ff) ve etkinlik (η) değerleri, 0,36 cm² aktif alan için N719 referans Ru boyası ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir (Çizelge 4.4).

Çizelge 4.4. K2 tipi komplekslerin fotovoltaj özellikleri

Kompleks	V _{oc} (V)	I _{sc} (mA/cm ²)	ff	η (%)
K2	0,599	2,462	0,507	0,748
K2a	0,559	0,979	0,513	0,281
K2b	0,440	0,261	0,550	0,060
K2c	0,480	1,421	0,289	0,197
K2d	0,120	0,438	0,346	0,018
K2e	0,520	0,891	0,521	0,241
K2f	0,579	0,886	0,430	0,221
K2g	0,180	0,598	0,333	0,036
K2h	0,540	0,647	0,603	0,211
N719	0,699	3,363	0,425	1,000

Literatürdeki etkinliği %9 civarında olan N719 boyasının etkinliği, hazırladığımız piller için %1,00 olarak ölçülmüştür. Bu etkinlik değerine en yakın değer %0,748 ile L2 ligandının Ru(II) kompleksi olan K2 kompleksi için gözlenmiştir. K2 tipi komplekslerin üst üste çakıştırılmış I_{sc}/V_{oc} grafiği Şekil 4.53’de verilmiştir.



Şekil 4.53. K2 tipi komplekslerin çakışık I_{sc}/V_{oc} grafikleri (100 mW/cm^2)

2,6-bis(5,6-dimetil-1*H*-benzimidazol-2-il)piridin (L2) ligandının iki benzimidazol halkası üzerinden alkil zincirleri ile süstitüsüyonu ile komplekslerin çözünürlüğünde artış gözlenirken DSSC verimliliklerinde anlamlı bir artış gözlenmemiştir. Çizelge 4.5’de K2 tipi komplekslerin $100, 80, 60, 40$ ve 20 mW/cm^2 ışık şiddetindeki fotovoltaik parametreleri verilmiştir. Pilin maruz bırakıldığı ışık şiddeti azaldığında dönüştürülen elektriğin miktarı da azalacağından akım değerlerinde (I_{sc}) azalma gözlenmesi beklenen bir sonuçtur. Bunun yanında azalan ışık şiddetine rağmen V_{oc} değerlerinde önemli bir azalma gözlenmemiştir. Bu da K2 tipi komplekslerin tamamının kararlı olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.5. K2 tipi komplekslerin farklı ışık şiddetleri altındaki fotovoltaik performansları

Kompleks	100 mW/cm ²					60 mW/cm ²					40 mW/cm ²					20 mW/cm ²								
	V _{oc}	I _{sc}	FF	η		V _{oc}	I _{sc}	FF	η		V _{oc}	I _{sc}	FF	η		V _{oc}	I _{sc}	FF	η		V _{oc}	I _{sc}	FF	η
K2	0,599	2,462	0,507	0,748		0,559	1,430	0,556	0,446		0,539	0,814	0,622	0,273		0,519	0,560	0,491	0,143		0,499	0,318	0,434	0,069
K2a	0,559	0,979	0,513	0,281		0,539	0,556	0,566	0,169		0,500	0,442	0,450	0,099		0,499	0,299	0,471	0,071		0,499	0,167	0,018	0,001
K2b	0,440	0,261	0,550	0,060		0,380	0,228	0,432	0,037		0,340	0,242	0,423	0,035		0,339	0,171	0,542	0,031		0,400	0,105	0,867	0,004
K2c	0,480	1,421	0,289	0,197		0,340	0,598	0,343	0,069		0,240	0,353	0,394	0,033		0,180	0,258	0,341	0,016		0,120	0,200	0,459	0,011
K2d	0,120	0,438	0,346	0,018		0,080	0,22	0,617	0,011		0,080	0,179	0,247	0,004		0,060	0,111	0,772	0,005		0,060	0,066	0,671	0,003
K2e	0,520	0,891	0,521	0,241		0,500	0,489	0,594	0,145		0,460	0,447	0,509	0,105		0,440	0,283	0,502	0,063		0,421	0,222	0,604	0,056
K2f	0,579	0,886	0,430	0,221		0,520	0,526	0,425	0,117		0,420	0,169	0,613	0,043		0,481	0,293	0,558	0,079		0,460	0,199	0,357	0,033
K2g	0,180	0,598	0,333	0,036		0,120	0,319	0,338	0,013		0,080	0,132	0,406	0,004		0,080	0,206	0,456	0,008		0,060	0,139	0,337	0,003
K2h	0,540	0,647	0,603	0,211		0,481	0,486	0,561	0,131		0,480	0,251	0,879	0,106		0,500	0,228	0,749	0,085		0,500	0,179	0,993	0,089
N719	0,699	3,363	0,425	1,000		0,679	2,781	0,474	0,896		0,659	1,848	0,522	0,637		0,639	1,114	0,555	0,395		0,559	0,320	0,578	0,104

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmanın amacı benzimidazol halkası içeren iki- ve üç-dişli ligandların Ru(II) komplekslerinin DSSC uygulamalarında fotoduyarlaştırıcı olarak kullanılabilirliğinin araştırılmasıdır. Hazırlanan ligandların ve komplekslerin FT-IR, NMR ve LC/MS/MS gibi çeşitli spektral yöntemlerle yapılan karakterizasyonu yapıların sentezlendiğini göstermektedir. Sentezlenen benzimidazol türevi iki-dişli ligandların ve üç-dişli ligandların Ru(II) komplekslerinin hazırlanmasında dcb ve -NCS yardımcı ligandları kullanılmıştır. Yardımcı ligand olarak bu grupların seçilmesi ile yapıdaki konjugasyonun artırılması hedeflenmiştir. Ancak dcb ligandı iki adet karboksilik asit ucu içermesi nedeniyle komplekslerin çözünürlüklerini olumsuz yönde etkilemiştir. Bu çözünürlük problemi hem komplekslerin karakterizasyonunda hem de DSSC uygulamalarında sıkıntılar yaşanmasına neden olmuştur. L1 tipi ligandlar, L1 ligandının benzimidazol halkasındaki asidik azot atomu üzerinden alkil ve benzil grupları sübtitüsüyonu ile hazırlanırken; L2 tipi ligandlar çözünürlük probleminin önüne geçebilmek amacıyla uzun alkil zincirleri ile sübtitüsyona uğratarak hazırlanmıştır.

Komplekslerin UV-Vis spektrumları incelendiğinde görünür bölgede 600-700 nm civarına kadar kırmızı dalga boyuna kayma gözlenmiştir. Kompleks oluşumu ile 500-550 nm civarında gözlenen soğurma bandı metalin 4d orbitalinden ligandın π^* orbitaline elektronik geçişlerden (MLCT) sorumlu olan absorpsiyon bandıdır. Görünür bölgede geniş absorpsiyon aralığı ve metalden liganda yük transferi, DSSC uygulamalarında kullanılacak fotoduyarlaştırıcı boyada aranan özelliklerdir. Bu yönüyle kompleksler DSSC uygulamalarında kullanılabilir niteliktedir. K1 ve K2 tipi komplekslerinin absorpsiyon spektrumları karşılaştırıldığında; K1 kompleksleri 600 nm'ye kadar soğurma yaparken, K2 komplekslerinin 700 nm'ye kadar soğurma yaptıkları gözlenmiştir. Yine MLCT bandı K1 komplekslerinde 500-520 nm aralığında gözlenirken, K2 komplekslerinde 550 nm civarındadır. Her iki kompleks tipinde de dcb ve -NCS yardımcı ligandları sabit olduğundan 20 nm lik bu farkın benzimidazol tipi üç-dişli ligandlardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Komplekslerin floresans spektrumları incelendiğinde ise K1 tipi kompleksler 800 nm civarında emisyon yaparken, K2 komplekslerinin 550-600 nm civarında emisyon yaptıkları gözlenmiştir. Bu da K1 tipi komplekslerde uyarılan elektronun temel hale dönmesi esnasında enerji kaybının daha fazla olduğunu göstermektedir.

Komplekslerin elektrokimyasal özellikleri döngüsel voltammogramları kaydedilerek incelenmiştir. Komplekslerin CV spectrumlarından HOMO-LUMO enerji seviyeleri ve bant boşlukları hesaplanmış, DSSC uygulamalarında yarı iletken olarak kullanılan TiO_2 ve elektrolit olarak kullanılan I^-/I_3^- çözeltilisinin iletkenlik bandları ile kıyaslamalı olarak verilmiştir. Her iki tip kompleksin de enerji seviyelerinin DSSC deki elektronik geçişlere izin verecek şekilde olduğu gözlenmiştir. K1 ve K2 komplekslerinin enerji diyagramları karşılaştırıldığında K1 komplekslerinin band boşluk değerleri daha yüksek olarak gözlenmiştir.

DSSC uygulamalarında K1 ve K2 tipi kompleksler için manuel olarak hazırlanan TiO_2 ve Pt elektrotlar kullanılmıştır. Manuel olarak hazırlanan elektrotlarda pillerin ff değerleri (dolum faktörü) düşük gözlenmiştir. Komplekslerin fotovoltatik özelliklerini incelemek amacıyla potansiyostatla solar simülasyon altında, komplekslerin akım-potansiyel karakteristiği çalışılmış ve V_{oc} - I_{sc} değerleri kaydedilmiştir. I_{sc} (akım yoğunluğu) değeri aktif alan tarafından soğurulan ışığın ne kadarının elektrik enerjisine dönüştürüldüğünü gösteren en önemli parametredir. Benzimidazol tipi iki-dişli ligandın pentametil sübstitüe olduğu K1e kompleksi için verimlilik değeri, referans Ru kompleksi olan N719 boyasının verimlilik değerinin yarısı olarak gözlenmiştir (%0,51). Elektron verici metil gruplarının halkadaki elektron yoğunluğunu artırarak bu etkiye neden oldukları düşünülmektedir. Benzil sübstitüe ligandlarda verimlilik değerlerinin düşük gözlenmesi ise araya giren $-\text{CH}_2-$ köprüsünün halkadan (halkaya) elektron transferini engellemesinden kaynaklanmaktadır. Bunun yanında 100, 80, 60, 40, 20 mW/cm^2 ışık şiddetinde V_{oc} değerlerindeki azalmanın çok düşük gözlenmesi de K1e kompleksinin kararlılığını göstermektedir.

P-tipi yarıiletkenlerde elektron noksanlığından kaynaklanan boşluklar vardır. DSSC'lerde kullanılan boyalarda zincir uzunluğu boyanın komformasyonu belirlerleyerek, TiO_2 ve bu delikler (iletken ara fazı) arasında mesafe ayarlayıcı (boşluk arttırıcı) rol üstlenmesini sağlar. Aradaki mesafe arttırılarak elektron-delik etkileşimi iyileştirilebilir ve belirli bir karbon sayısına kadar bu mesafe zincir uzunluğu ile ilişkilidir. Ancak zincir uzunluğu arttıkça yığılmalar ve katlanmalar oluşmakta, bunun sonucu olarak da hidrofobik karbon zincirleri arsında molekül-içi ve moleküller-arası etkileşimler gerçekleşerek yük transferini engelleyen bir ağ oluşarak elektron-delik etkileşimi zayıflamaktadır (Schmidt-Mende ve ark., 2005). Tez çalışmasının K2 tipi kompleksler kısmında zincir uzunluğunun DSSC verimliliğine etkisi araştırılmıştır. Alkil zincirleri ile gelen ışığın absorpsiyonunun artırılması, pil verimliliğın arttırılması ve çözünürlüğün arttırılması hedeflenmiştir.

Beklenildiđi gibi zincirin uzaması ile komplekslerin çözünlüğünde ve görünür bölgedeki absorpsiyonlarında artış gözlenmiştir. Ancak DSSC uygulamalarında en yüksek verimlilik %0,75 ile alkil zinciri içermeyen K2 kompleksi (referans Ru boyası N719 boyası için %1,00) ile elde edilmiştir. Bunun nedeninin alkil zincirleri arasında gerçekleşen etkileşimler sonucu yük transferinin kısıtlanması olduğu düşünölmektedir.

K1 ve K2 tipi komplekslerin ışığa karşı hassasiyetlerini incelemek amacıyla kompleksler belirli zaman aralıkları ile 100 mW/cm² ışık şiddetine maruz bırakılarak akım/zaman grafikleri elde edilmiştir. Elde edilen akım değerleri kompleksten komplekse değişkenlik göstermekle birlikte, sentezlenen tüm komplekslerin ışığa yanıt verdikleri gözlenmiştir.

Yapılan çalışmanın sonuçlarına göre, iki- ve üç-dişli benzimidazol ligandı içeren Ru(II) komplekslerinin DSSC uygulamalarında kullanılabilir özellikte fotoduyarlaştırıcılar oldukları gözlenmiştir. Elde edilen veriler uluslararası bilimsel dergilerde yayınlanacak niteliktedir.

KAYNAKLAR

- Abahmane L., Knauer A., Köhler J.M., Grob G.A., 2011. Synthesis of Polypyridine Derivatives Using Alumina Supported Gold Nanoparticles Under Micro Continuous Flow Conditions. *Chemical Engineering Journal* 167: 519-526.
- Adeloye A.O. ve Ajibade P.A., 2014. Towards the Development of Functionalized Polypyridine Ligands for Ru(II) Complexes as Photosensitizers in Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs). *Molecules* 19: 12421-12460.
- Barpuzary D., Banik A., Panda A.N., Qureshi M., 2015. Mimicking the Heteroleptic Dyes for an Efficient 1D-ZnO Based Dye-Sensitized Solar Cell Using the Homoleptic Ruthenium(II) Dipyridophenazine Complex as a Photosensitizer. *The Journal of Physical Chemistry-C* 119: 3892-3902.
- Ceniceros-Gomez A., Ramos Organillo A., Hernandez-Diaz J., Nieto-Martinez J., Contreras R., Castillo-Blum S.E., 2000. NMR Study of the Coordinating Behavior of 2,6-bis(Benzimidazol-2-yl)pyridine. *Heteroatom Chemistry* 11: 392-398.
- Chang W.C., Chen H.S., Li T.Y., Hsu N.M., Tingare Y.S., Li C.Y., 2010. Highly Efficient N-Heterocyclic Carbene/Pyridine-Based Ruthenium Sensitizers: Complexes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Angewandte Chemie* 49: 8161-8164.
- Cheema H., Younts R., Ogbose L., Gautam B., Gündoğdu K., El-Shafei A., 2015. A Femtosecond Study of the Anomaly in Electron Injection for Dye-Sensitized Solar Cells: The Influence of Isomerization Employing Ru(II) Sensitizers with Anthracene and Phenanthrene Ancillary Ligands. *Physical Chemistry Chemical Physics* 17: 2750-2756.
- Dayan O., Özdemir N., Yakuphanoğlu F., Şerbetçi Z., Bilici A., Çetinkaya B., Tercan M., 2018. Synthesis and Photovoltaic Properties of New Ru(II) Complexes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 29: 11045-11058.
- Freys J.C., Gardner J.M., D'Amerio L., Brown A.M., Hammarström L., 2012. Ru-based Donor-Acceptor Photosensitizer that Retards Charge Recombination in a P-Type - Dye-Sensitized Solar Cell. *Dalton Transactions* 41: 13105-13111.

- Grabulosa A., Beley M., Gros P.C., Cazzanti S., Caramori S., Bignozzi C.A., 2009. Homoleptic Ruthenium Complex Bearing Dissymmetrical 4-Carboxy-4'-pyrrolo-2,2'-bipyridine for Efficient Sensitization of TiO₂ in Solar Cells. *Inorganic Chemistry* 48: 8030-8036.
- Grätzel M., 2001. Photoelectrochemical Cells. *Nature* 414: 338-344.
- Grätzel M., 2003. Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 4: 145-153.
- Hagfeldt A., Boschloo G., Sun L., Kloo L., Pettersson H., 2010. Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemical Reviews* 110: 6595-6663.
- Huang W. K., Lan, C.M., Liu Y.S., Lee P. H., Chang S. M., Diao E.W.G., 2010. Synthesis and Characterization of Novel Heteroleptic Ruthenium Complexes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Chinese Chemical Society* 57: 1151-1156.
- Huang W. K., Cheng C. W., Chang S.M., Lee Y. P., Diao E.W.G., 2010. Synthesis and Electron-Transfer Properties of Benzimidazole- Functionalized Ruthenium Complexes for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemical Communications* 46: 8992-8994.
- Huang W.K., Wu H.P., Lin P.L., Lee Y.P., Diao E.W.G., 2012. Design and Characterization of Heteroleptic Ruthenium Complexes Containing Benzimidazole Ligands for Dye-Sensitized Solar Cells: The Effect of Fluorine Substituents on Photovoltaic Performance. *Journal of Physical Chemistry Letters* 3: 1830-1835.
- Huang W.K., Wu H.P., Lin P. L., Diao E.W.G., 2013. Design and Characterization of Heteroleptic Ruthenium Complexes Containing Benzimidazole Ligands for Dye-Sensitized Solar Cells: The Effect of Thiophene and Alkyl Substituents on Photovoltaic Performance. *Journal of Physical Chemistry* 117: 2059-2065.
- Idigoras J., Burdzinski G., Karolczak J., Kubicki J., Oskam G., Anta J.A., Ziolek M., 2015. The Impact of the Electrical Nature of the Metal Oxide on the Performance in Dye-Sensitized Solar Cells: New Look at Old Paradigms. *The Journal of Physical Chemistry-C* 119: 3931-3944.
- Jella T., Srikanth M., Bolligarla R., Soujanya Y., Singh S.P., Giribabu L., 2015. Benzimidazole Functionalized Ancillary Ligands for Heteroleptic Ru(II) Complexes:

- Synthesis, Characterization and Dye-Sensitized Solar Cell Applications. Dalton Transactions 44: 14697-14706.
- Koga H., Itoh A., Murayama S., Suzue S., Irikura T., 1980. Structure-Activity Relationships of Antibacterial 6,7- and 7,8-Disubstituted 1-Alkyl-1,4-dihydro-4-oxoquinoline-3-carboxylic Acids. Journal of Medicinal Chemistry 23: 1358-1363.
- Maity D., Das S., Mardanya S., Baitalik S., 2013. Synthesis, Structural Characterization, and Photophysical, Spectroelectrochemical, and Anion-Sensing Studies of Heteroleptic Ruthenium(II) Complexes Derived from 4'-Polyaromatic-Substituted Terpyridine Derivatives and 2,6-Bis(benzimidazol-2-yl)pyridine. Inorganic Chemistry 52: 6820-6838.
- Martinez-Alonso M., Busto N., Jalon F.A., Maznano B.R., Leal J.M., Rodriguez A.M., Garcia B., Espino G., 2014. Derivation of Structure-Activity Relationships from the Anticancer Properties of Ruthenium(II) Arene Complexes with 2-Aryldiazole Ligands. Inorganic Chemistry 53: 11274-11288.
- McCleverty J.A., Meyer T.J., 2003. Comprehensive Coordination Chemistry II: From Biology to Nanotechnology (2nd ed.). Elsevier, Pergmon, Berlin. 125-126.
- Motaung M.P., Ajibade P.A., Le Roux L.J., 2016. Synthesis and Photophysical Studies of Ru(II) and Co(II) Complexes of bis(benzimidazolyl)pyridine and Evaluation of Their Potential as Sensitizers for Dyes Sensitized Solar Cells. International Journal of Electrochemical Science 11: 10953-10964.
- Nazeeruddin M.K., Kay I., Rodicio A., Humphry-Baker R., Müller E., Liska P., Vlachopoulos N., Grätzel M., 1993. Conversion of Light to Electricity by Cis-X₂bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) Charge-Transfer Sensitizers (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, and SCN⁻) on Nanocrystalline Titanium Dioxide Electrodes. Journal of American Chemical Society 115: 6382-6390.
- Nazeeruddin M.K., Pechy P., Renouard T., Zakeeruddin S.M., Humphry-Baker R., Comte P., Liska P., Cevey L., Costa E., Shklover V., Spiccia L., Deacon G.B., Bignozzi C.A., Grätzel M., 2001. Engineering of Efficient Panchromatic Sensitizers for Nanocrystalline TiO₂-Based Solar Cells. Journal of American Chemical Society 123: 1613-1624.

- Nazeeruddin M.K., De Angelis F., Fantacci S., Selloni A., Viscardi G., Liska, P., Ito S., Takeru B., Grätzel, M., 2005. Combined Experimental and DFT-TDDFT Computational Study of Photoelectrochemical Cell Ruthenium Sensitizers. *Journal of American Chemical Society* 127: 16835–16847.
- O'Donnell R.M., Johansson P.G., Abrahamsson M., Meyer G.J., 2013. Excited-State Relaxation of Ruthenium Polypyridyl Compounds Relevant to Dye-Sensitized Solar Cells. *Inorganic Chemistry* 52: 6839-6848.
- Oter O., Ertekin K., Dayan O., Çetinkaya B., 2008. Photocharacterization of Novel Ruthenium Dyes and Their Utilities as Oxygen Sensing Materials in Presence of Perfluorochemicals. *Journal of Fluorescence* 18: 269-276.
- Pashaei B., Shahroosvand H., Grätzel M., Nazeeruddin M.K., 2016. Influence of Ancillary Ligands in Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemical Reviews* 116: 9485-9564.
- Ruile S., Kohle O., Pkhy P., Grätzel M., 1997. Novel Sensitisers for Photovoltaic Cells. Structural variations of Ru(II) Complexes Containing 2,6-bis(1-ethylbenzimidazol-2-yl)pyridine. *Inorganica Chimica Acta* 261: 129-140.
- Sahin C., Ulusoy M., Zafer C., Ozsoy C., Varlıklı C., Dittrich T., Çetinkaya B., İcli S., 2010. The Synthesis and Characterization of 2-(2'-Pyridyl)Benzimidazole Heteroleptic Ruthenium Complex: Efficient Sensitizer for Molecular Photovoltaics. *Dyes and Pigments* 84: 88-94.
- Schmidt-Mende L., Kroeze J.E., Durrant J.R., Nazeeruddin M.K., Gratzel M., 2005. Effect of Hydrocarbon Chain length of Amphiphilic Ruthenium Dyes on Solid-State Dye-Sensitized Photovoltaics. *Nano Letters* 5: 1315-1320.
- Sygidridou D., Şahin C., Varlıklı C., Stathatos E., 2015. Comparative Studies of Pyridine and Bipyridine Ruthenium Dye Complexes with Different Side Groups as Sensitizers in Sol-gel Quasi-Solid-State Dye Sensitized Solar Cells. *Electrochimica Acta* 160: 227-234.
- Tadokoro M., Nakasuji K., 2000. Hydrogen Bonded 2,2'-biimidazolate Transition Metal Complexes as a Tool of Crystal Engineering. *Coordination Chemistry Reviews* 198: 205-218.
- Warnan J., Guerin V.M., Anne F.B., Pellegrin Y., Blart E., Jacquemin D., Pauporte T.,

Odobel F., 2013. Ruthenium Sensitizer Functionalized by Acetylacetonate Anchoring Groups for Dye-Sensitized Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry-C* 117: 8652-8660.





EK 1. 17-19 Mayıs 2016 tarihleri arasında Çanakkale/TÜRKİYE’de düzenlenen "2nd International Conference on Organic Electronic Material Technologies"de sunulan sözlü bildiri

2 nd International Conference on Organic Electronic Material Technologies (OEMT2016) May 17-19, 2016 Çanakkale, TURKEY

SYNTHESIS AND DSSC APPLICATIONS OF RU COMPLEXES BEARING BENZIMIDAZOLE TYPE LIGANDS

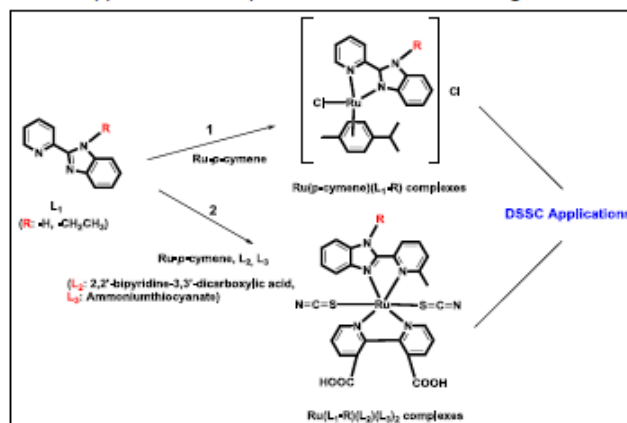
Melek Tercan¹ and Osman Dayan¹

¹Department of Chemistry, Faculty of Arts and Science, Çanakkale, Turkey

E-mail: melektercan@comu.edu.tr

Various polypyridine ligands and their Ru(II) complexes have been reported and most of these complexes reviewed important electrochemical and photovoltaic property characteristics that are useful for dye-sensitized solar cells applications [1]. It is possible to arrange photophysical properties of the complex by choice of ligands. The use of a ligand with electron-withdrawing substitution ($-\text{COOH}$ or $-\text{COOC}_2\text{H}_5$) causes an emission at higher wavelengths because of their lower π^* levels. Oppositely the ligands that have electron-donating substitutions ($-\text{CH}_3$) will stabilize the metal center and increase the energy gap, which will increase the yield and lifetimes. Furthermore, greater stability and solubility could be achieved with ligand substitutions containing aliphatic chains while absorption shifts could be controlled by conjugated substituents [2].

In this study; new Ru complexes of benzimidazole-type ligands were synthesized and derivated by bipyridine-dicarboxylic acid and isocyanate ligands. The synthesized complexes were characterized by IR, UV-vis, ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectroscopy. Then DSSC applications were performed and current-voltage characteristics were identified.



[1] M. Beley and P. C. Gros, Ruthenium polypyridine complexes bearing pyrroles and π -extended analogues. Synthesis, spectroelectronic, electrochemical and photovoltaic properties, *Organometallics*. 33, 4590 (2014).

[2] A.O. Adeloye and P.A. Ajibade, Towards the development of functionalized polypyridine ligands for Ru(II) complexes as photosensitizers in dye-sensitized solar cells (DSSCs), *Molecules*. 19, 12421 (2014).

EK 2. 5-7 Ekim 2017 tarihleri arasında Ankara/TÜRKİYE’de düzenlenen "International Congress on Chemistry and Materials Science" da sunulan sözlü bildiri



Synthesis and DSSC Applications of New Ruthenium Complexes Bearing Benzimidazole Type Ligands

Melek Tercan and Osman Dayan*

Çanakkale Onsekiz Mart University, Faculty of Science and Arts, Department of Chemistry, 17100, Çanakkale, Turkey

E-mail: melek-tercan@hotmail.com

In recent years, DSSC design has become very important as an alternative to silicon based solar cells. Many different classes of dyes are used in DSSC's, but in the literature the best photovoltaic performance and longest stability have obtained by $ML_2(X)_2$ type complexes (M: Ru, L: 2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid ligand, X: halogen, Cyanide, thiocyanate, acetyl acetonate, water) [1]. Pyridinyl ligands affect charge transfer transition energy from metal to ligand significantly. Also, it is possible to adjust the redox properties of the metal center by selecting the appropriate ligand [2,3]. In this study, 7 different polypyridyl ligands (derivatives of 2-(6-methylpyridine-2-yl)-1H-benzimidazole) and their Ru complexes were synthesized and characterized (Figure 1). Electrochemical and dye sensitized solar cell properties of the complexes were investigated and the results are given in Table 1.

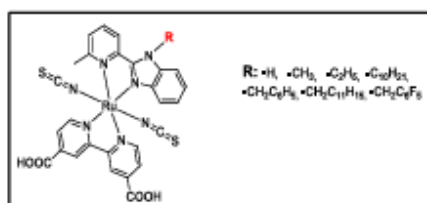


Figure 1. Synthesized Ru-polypyridyl complexes

Table 1. Photovoltaic characteristics of the complexes

Complex	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA/cm ²)	ff	% η	% η^*
MT-47	0.448	0.87	0.3586	0.141	0.85
MT-48	0.499	0.32	0.4747	0.076	0.46
MT-49	0.499	0.65	0.5756	0.187	1.12
MT-50	0.409	0.30	0.4340	0.053	0.32
MT-51	0.339	0.08	0.4650	0.013	0.08
MT-52	0.559	1.53	0.5940	0.509	3.05
MT-53	0.439	0.39	0.5780	0.090	0.54
Reference	0.649	2.75	0.5710	1.020	≈ 6

References

- [1] L.L. Li and E.W.G. Diau, Chem. Soc. Rev., 42 (2013) 291-304.
- [2] H.N. Yi, J.A. Crayston and J.T.S. Irvine, Dalton Trans., 4 (2003) 685-691.
- [3] D.B. Kuang, C. Klein, S. Ito, J.E. Moser, R. Humphry-Baker, S.M. Zakeeruddin, M. Gratzel, Adv Funct Mater, 17 (2007) 154-160.

* Corresponding author, E-mail: osmandayan@hotmail.com & osmandayan@comu.edu.tr





Synthesis and photovoltaic properties of new Ru(II) complexes for dye-sensitized solar cells

Osman Dayan¹ · Namık Özdemir² · Fahrettin Yakuphanoglu³ · Zafer Şerbetçi⁴ · Ali Bilici¹ · Bekir Çetinkaya⁵ · Melek Tercan¹

Received: 21 February 2018 / Accepted: 24 April 2018
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2018

Abstract

Two groups Ru(II) complexes, (**1A-C** and **2A**) (**A-C** = 2,6-bis(2-benzimidazolyl)pyridines, bbpy, with various substituents at 2-, 5-, and 6-positions) have been prepared and applied for dye-sensitized solar cells (DSSC). The compounds were characterized by various techniques. The optical and electrical properties of sensitizers were investigated with UV-Vis absorption spectroscopy and cyclic voltammetry. High power conversion efficiencies up to 5.16%, have been achieved with **2Ae**. Current-voltage characteristics of DSSCs clearly affected by the changing of the ligands at sensitizers. Additionally, computational studies show that locations of frontier molecular orbitals are significantly important for power-conversion efficiencies in DSSCs.

1 Introduction

There is growing interest in the production of solar cells, because solar energy is regarded as the ultimate solution to the world energy problem. At least, it will be indispensable to save on fossil fuels by taking advantage of solar energy. DSSC are especially the focus of attention due to low cost and their easy production [1, 2]. The greatest advantage of DSSC does not need pure sensitizer. Many natural materials can be used in DSSCs as sensitizers. DSSCs are now thought to have a potential to replace the industrially used silicon-based solar cells. However, difficulty in working on large surfaces and low stability limit their industrial applications.

The Ru(II) complexes are also used as sensitizers in DSSCs because of having a metal to ligand charge transfer (MLCT) band in the visible region. For better sensitizers, the broad absorption spectrum is often demanded. By selecting appropriate polypyridine type ligands, this goal can be readily achieved [3]. Because of easy derivation, the use of these ligands allows the regulation of charge density on the metal center. In addition, the steric and electronic parameters can be easily changed and the high thermal stability can be achieved [4]. In this way, Ru(II)-polypyridyl complexes are effectively used in optoelectronic applications [5–11]. They were also used in solar energy conversion processes due to their desired optical and electrochemical properties [12]. The successes in these applications depend on complex geometry as well as the ability to control the photo-physical, photochemical and electrochemical behavior of the complexes and it can be achieved by appropriate ligand modifications.

Tridentate bbpy are able to complex with various metals [13] and they have gained much attention because their preparation procedure is simple. It was reported that complexes of these ligands can be used in different application areas including solar cells, biological activity, catalytic activity, anion sensing etc. [14–31]. Yu et al. prepared efficient DSSC cells using Ru(II) complexes bearing bbpy derivatives [32].

In this study, the new series of Ru(II)-bbpy complexes in the presence of bidentate (2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid, dcby) or monodentate (isonicotonic acid, ina) anchor

✉ Osman Dayan
osmandayan@comu.edu.tr

¹ Department of Chemistry, Faculty of Sciences and Art, Çanakkale Onsekiz Mart University, 17020 Çanakkale, Turkey

² Department of Physics, Faculty of Sciences and Art, Ondokuz Mayıs University, 55139 Samsun, Turkey

³ Department of Physics, Faculty of Sciences and Art, Fırat University, 23100 Elazığ, Turkey

⁴ Department of Chemistry, Faculty of Sciences and Art, Bingöl University, 12000 Bingöl, Turkey

⁵ Department of Chemistry, Ege University, 35100 İzmir, Turkey

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Melek TERCAN YAVAŞOĞLU

Doğum Yeri: Ankara

Doğum Tarihi: 10/11/1984

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi: Hacettepe Üniversitesi (2002-2008)

Yüksek Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi (2009-2012)

Bildiği Yabancı Diller: İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Yayınlar -SCI -Diğer

Dayan O., **Tercan M.**, Özdemir N., 2016. Syntheses and Molecular Structures of Novel Ru(II) Complexes with Bidentate Benzimidazole Based Ligands and Their Catalytic Efficiency for Oxidation of Benzyl Alcohol. Journal of Molecular Structure 1123: 35-43.

Ozdemir N., Dayan O., **Tercan Yavaşoğlu M.**, Cetinkaya B., 2014. Synthesis and Characterization of 2,2'-(pyridine-2,6-diyl)bis (1H-benzo[d]imidazol-3-ium) 2,4,6-trimethylbenzenesulfonate Chloride by Experimental and Theoretical Methods. Spectrochimica Acta Part A:Molecular and Biomolecular Spectroscopy 131:145-152.

Dayan O., Özdemir N., Yakuphanoglu F., Şerbetci Z., Bilici A., Çetinkaya B., **Tercan M.**, 2018. Synthesis and Photovoltaic Properties of New Ru(II) Complexes for Dye-Sensitized Solar Cells. Journal of Materials Science: Materials in Electronics 30April 2018.

b) Bildiriler -Uluslararası -Ulusal

Tercan Yavaşoğlu M., Ay M., Sarker S., 2011. Investigation Of Antioxidant Components From Lepidium Sativum L. (Tere) Extracts. 1st International Symposium On Secondary Metabolites Chemical, Biological and Biotechnological Properties, 12-15 Eylül 2011, Denizli/TÜRKİYE.

Ay M., **Tercan Yavaşoğlu M.**, 2012. Tere (Lepidium sativum L.) Bitkisi Özülerinin

Antioksidan Kapasitelerinin ve Enzim İnhibisyon Etkilerinin Belirlenmesi. 26. Ulusal Kimya Kongresi, 1-6 Ekim 2012, Muğla/TÜRKİYE.

Ay M., Çelik A. , Cömert Önder F., **Tercan Yavaşoğlu M.**, Yetiş G., 2012. Synthesis of Some Prodrug Candidates for Nitroreductase Based cancer Therapy. 10th International Symposium on Pharmaceutical Sciences, 26-29 Haziran 2012, Ankara/TÜRKİYE.

Yetiş G., Çelik A., Ay M., Güngör T., Cömert Önder F., **Tercan Yavaşoğlu M.**, 2013. Kanser Terapilerinde Kullanılmak Üzere Ssap-NtrB/İlaç-Öncü (Prodrug) Bileşik Birleşiminin Araştırılması. 1. İlaç Kimyası Kongresi, 29-31 Mart 2013, Antalya/TÜRKİYE.

Yetiş G., Çelik A. , Ay M., Güngör T., Cömert Önder F., **Tercan Yavaşoğlu M.**, 2013. A Novel Ssap-NtrB/Prodrug Combination for Cancer Therapy. 44th IUPAC World Chemistry Congress, 11-16 Ağustos 2013, İstanbul/TÜRKİYE.

Yetiş G., Çelik A., Ay M., Güngör T., Cömert Önder F., **Tercan Yavaşoğlu M.**, 2013. Nitroreductase Based Prodrug Based Pro-drug Activation. 44th IUPAC World Chemistry Congress, 11-16 Ağustos 2013, İstanbul/TÜRKİYE.

Dayan O., **Tercan Yavaşoğlu M.**, Özdemir N. , Çetinkaya B. , 2013. 2,6-Bis(benzimidazol-2-il)piridinyum Monokloro Mono(Aril)Sulfonatların Sentezi, Karakterizasyonu. IV. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, 30 Mayıs - 2 Haziran 2013, Tokat/TÜRKİYE.

Tercan M., Dayan O., Özdemir N., 2015. Sythesis and Catalytic Activity Studies of Ru Complexes Bearing 2-(1H-Benzimidazol-2-yl)quinoline Derivatives. 1st International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies, 27 Ekim - 1 Kasım 2015, Sarajevo/BOSNA HERSEK.

Tercan M., Dayan O., 2016. Synthesis and DSSC applications of Ru Complexes Bearing Benzimidazole Type Ligands. 2nd International Conference on Organic Electronic Material Technologies, 17-19 Mayıs 2016, Çanakkale/TÜRKİYE.

Yatkin S., Dayan O., **Tercan M.**, 2016. Synthesis and Characterization of a New Metal-Organic Hybrid Material. 2nd International Conference on Organic Electronic Material Technologies, 17-19 Mayıs 2016, Çanakkale/TÜRKİYE.

Tercan M., Dayan O., 2017. Synthesis and DSSC Applications of New Ruthenium

Complexes Bearing Benzimidazole Type Ligands. International Congress on Chemistry and Materials Science, 5-7 Ekim 2017, Ankara/TÜRKİYE.

c) Katıldığı Projeler

Kanser Terapisi İçin Nitroredüktaz/İlaç-Öncü (Prodrug) Sistemlerinin Geliştirilmesi, TBAG 110T754, Bursiyer, 2013 (**TÜBİTAK**).

Bazı şifalı bitkilerin ekonomiye kazandırılması: Tere (*Lepidium sativum* L.) bitkisinin antioksidan, sitotoksik, enzim aktif özüt ve bileşenlerinin belirlenmesi, BAP- 2010/225, Araştırmacı, 2012 (**ÇOMÜ-BAP**, Y.Lisans).

2-(1H-Benzimidazol-2-il)kinolin Türevleri İçeren Ru Komplekslerinin Sentezi ve Katalitik Aktivitelerinin İncelenmesi, FBA-2014-179, Araştırmacı, 2015 (**ÇOMÜ-BAP**, Diğer)

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi/9 Yıl

İLETİŞİM

E-posta Adresi : melek-tercan@hotmail.com