

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TİYAZOLO-TİYAZOL, SCHIFF BAZ TÜREVİ
BİLEŞİKLERİN SENTEZİ, OPTİK ÖZELLİKLERİ VE
GÜNEŞ PİLLERİNDE KULLANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çiğdem UĞURLU GÜRBÜZ

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : FİZİKOKİMYA
Tez Danışmanı : Doç. Dr. Uğursoy OLGUN

Mayıs 2019

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TİYAZOLO-TİYAZOL, SCHIFF BAZ TÜREVİ
BİLEŞİKLERİN SENTEZİ, OPTİK ÖZELLİKLERİ VE
GÜNEŞ PİLLERİNDE KULLANIMI

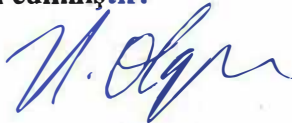
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çiğdem UĞURLU GÜRBÜZ

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : FİZİKOKİMYA

Bu tez 22/05/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.



Doç. Dr.
Uğursoy OLGUN
Jüri Başkanı



Prof. Dr.
Mustafa GÜLFEN
Üye



Dr. Öğr. Üyesi
Ekrem ALTUNCU
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Çiğdem UĞURLU GÜRBÜZ

22/05/2019

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince tez çalışmalarına desteğini esirgemeyen, deneysel çalışmalarını büyük bir titizlikle yöneten, bilgi ve tecrübelerinden istifade ettiğim danışmanım sayın Doç. Dr. Uğursoy OLGUN'a;

Kütle spektroskopisi ölçümlerine destek veren Kimya Bölüm Başkanısayın Prof. Dr. Abdil ÖZDEMİR'e; Döngüsel voltametri ve güneş pili uygulamalarında desteğini esirgemeyen sayın Doç. Dr. İlkay ŐİŐMAN'a; çalışmalarım esnasında desteklerini esirgemeyen sayın Prof. Dr. Mustafa GÜLFEN'e, Kimya Bölümü Öğretim Üyelerine ve Araştırma Görevlilerine;

Tezimin her aşamasında verdikleri maddi, manevi destek, gösterdikleri ilgi, sabır ve bu günlere gelmemde harcadıkları sonsuz emek dolayısıyla annem Münevver UĞURLU, babam Bedri UĞURLU, Kardeşim Gizem UĞURLU, kardeşim Yavuz UĞURLU ve eşim Ayhan GÜRBÜZ'e;

minnetle teşekkür ederim.

Not: Bu çalışma SAÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir. (Proje no: BAPK 2015-50-01-038)

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLolar LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xiv
SUMMARY	xv
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
TİYAZOLO- TİYAZOL BİLEŞİKLERİ.....	3
2.1. Tiyazoller	3
2.2. Tiyazolün Özellikleri.....	5
2.3. Tiyazollerin Sentezi.....	7
2.4. Tiyazollerin Reaksiyonları	8
2.4.1. Tiyazollerin elektrofillerle reaksiyonu	8
2.4.1.1. Azot atomuna elektrofilik saldırı	8
2.4.1.2. Bazikliği.....	9
2.4.1.3. Karbon atomuna elektrofilik saldırı.....	9
2.4.2. Tiyazollerin nükleofillerle reaksiyonu	10
2.4.2.1. Azot atomuna nükleofilik saldırı	10
2.5. Tiyazolo- tiyazollerin Eldesi	10
2.5.1. Tiyazolo- tiyazol bileşiklerinin genel özellikleri	12

2.6. Boronik Asit	13
BÖLÜM 3.	
SCHIFF BAZ BİLEŞİKLERİ	16
3.1. Giriş	16
3.2. Schiff Bazlarının Adlandırılması	16
3.3. Schiff Bazlarının Sentezi.....	17
3.4. Schiff bazlarının sentezinde pH'ın önemi.....	22
3.5. Schiff Bazlarında Hidrojen Bağı	23
3.6. Schiff Bazlarının Fiziksel Özellikleri.....	25
3.7. Schiff Bazlarının Kimyasal Özellikleri	26
3.8. Schiff Bazlarının Kullanım Alanları	28
3.9. Ferrosen	30
3.9.1. Ferrosen kompleksinin sentezlenmesi.....	31
3.9.2. Ferrosenin kimyasal özellikleri	33
BÖLÜM 4.	
GÜNEŞ PİLLERİ	36
4.1. Giriş	36
4.2. Güneş Pilleri	36
4.3. Güneş Pili Çeşitleri.....	37
4.4. Gelecek Nesilde Güneş Pilleri.....	40
4.4.1. Organik güneş pillerinin özellikleri.....	40
BÖLÜM 5.	
MATERYAL VE METOD	42
5.1. Materyal	42
5.2. Tiyazolo- tiyazol Bileşiklerinin Sentezi (A)	43
5.3. Boronik Asit İçeren Schiff Bazlarının Sentezi	43
5.4. Ferrosen Türevli Schiff Bazlarının Sentezi	44

BÖLÜM 6.

TİYAZOLO-TİYAZOL BOYALARIN SENTEZİ	45
6.1. 2,5-difenil tiyazolo- tiyazol Bileşiğinin Sentezi (A)	45
6.2. 1A Bileşiğinin Sentezi	47
6.3. 2A Bileşiğinin Sentezi	51
6.4. 3A Bileşiğinin Sentezi	54

BÖLÜM 7.

SCHIFF BAZ BOYALARININ SENTEZİ	56
7.1. Boronik Asit Grubu İçeren Schiff Baz Boyanın Sentezi	57
7.1.1. 1B bileşiğinin sentezi	57
7.2. Ferrosen Grubu İçeren Schiff Baz Boyalarının Sentezi	59
7.2.1. 2B bileşiğinin sentezi	59
7.2.2. 2C bileşiğinin sentezi	63
7.2.3. 2D bileşiğinin sentezi	67
7.2.4. 2F bileşiğinin sentezi	71

BÖLÜM 8.

BOYALARIN GÜNEŞ PİLİ UYGULAMALARI VE YAPISAL

ANALİZLERİ	75
8.1. Bileşiklerin FT-IR Analizleri	75
8.2. Bileşiklerin Kütle Spektroskopisi Analizleri	75
8.3. Bileşiklerin NMR Analizleri	75
8.4. Bileşiklerin Döngüsel Voltametri Analizleri	75
8.5. Tiyazolo- tiyazol Bileşiklerinin Elektro-optik Özellikleri	76
8.6. Schiff Baz Bileşiklerinin Elektro-optik Özellikleri	76
8.7. Boya Duyarlı Güneş Pillerinin Hazırlanması	77
8.8. Boya Duyarlı Güneş Pillerinin Performans Ölçümleri	78

BÖLÜM 9.

TARTIŞMA VE ÖNERİLER	81
----------------------------	----

KAYNAKLAR	84
EKLER	96
ÖZGEÇMİŞ	114



SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

μm	: Mikrometre
α	: Alfa
\AA	: Angstrom
Ag/AgCl	: Gümüş/ Gümüş klorür
a-Si	: Amorf silisyum
C	: Karbon
$^{\circ}\text{C}$: Derece santigrat
CdTe	: Kadmiyum tellür
CN^-	: Siyanür anyonu
CuInSe ₂	: Bakırİndiyum diselenid
DMSO	: Dimetil sülfoksit
DNA	: Deoksiribonükleik asit
EDS (EDX)	: Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
eV	: Elektrovolt
F^-	: Flor anyonu
Fe	: Demir
Fe^{+2}	: Demir(II) katyonu
Fe^{+3}	: Demir (III) katyonu
FT-IR	: Fourier transform infrared
FTO	: Fluorine doped tin oxide
g	: Gram
H^+	: Hidrojen iyonu
HCl	: Hidroklorik asit
HIV	: Human Immunodeficiency Virus
$\text{I}^- / \text{I}_3^-$: İyot/triiyodür çifti
kW	: Kilowatt

M	:	Molar
mA cm^{-2}	:	Miliamper/santimetrekare
MB	:	Megabayt
mg	:	Miligram
mL	:	Mililitre
mm	:	Milimetre
mmol	:	Milimol
mW cm^{-2}	:	Miliwatt/santimetrekare
MW	:	Megawatt
N	:	Azot
NaOH	:	Sodyum hidroksit
nm	:	Nanometre
NO_2	:	Azot dioksit
<i>o</i>	:	Orto
-OH	:	Hidroksil grubu
<i>p</i>	:	Para
pH	:	$-\log[\text{H}^+]$
pK_a	:	$-\log K_a$
Pt	:	Platin
p-TPTT	:	Poli(trifenilamin-tiyazolo-[5,4-d]tiyazol)
R	:	Radikal grup
RNA	:	Ribonükleik asit
S	:	Kükürt
SEM	:	Taramalı Elektron Mikroskobu
Si	:	Silisyum atomu
THF	:	Tetrahidrofur
TiO_2	:	Titanyum dioksit
TPA	:	Trifenilamin
UV	:	Ultraviyole
V	:	Volt
W	:	Watt
π	:	Pi

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Tiyazol molekülünün gösterimi	3
Şekil 2.2. B1 molekülünün yapısı	4
Şekil 2.3. Benzotiyazol	4
Şekil 2.4. Tiyazol türevi olan sülfatiyazol molekülünün yapısı.....	5
Şekil 2.5. Tiyazol halkasındaki her bir atomun π elektron yoğunlukları.....	6
Şekil 2.6. Tiyazol türevleri.....	6
Şekil 2.7. Tiyazol halkasında indüktif ve mezomerik etki.....	7
Şekil 2.8. Çeşitli tiplerde tiyazol halkası kapanma yöntemleri	8
Şekil 2.9. Piridin ve tiyazol molekülünün yapısı	9
Şekil 2.10. Fikrat ve Oneto'nunTiyazolo- [5,4-d] tiyazol türevi	10
Şekil 2.11. Aldehit ve ditiyoksamit arasındaki reaksiyon.....	11
Şekil 2.12. Tiyazolo- tiyazolun moleküler ve lineer olmayan yapısı [27]......	12
Şekil 2.13. Tiyazolo- tiyazol türevi bileşiğin H-Bağı gösterimi [26]	13
Şekil 2.14. Boronik asitin trigonal ve tetrahedral kompleks dengeleri [41]	14
Şekil 2.15. Merosiyanin bileşiklerinin polaritesi [51].....	15
Şekil 2.16. Boronik asitin floresans özelliğini kanıtlayan örnekler [53]......	15
Şekil 3.1. Genel olarak schiff bazının oluşumu	16
Şekil 3.2. Bazı schiff bazlarının adlandırılması[57].....	17
Şekil 3.3. Schiff bazı oluşumu mekanizması [55]......	18
Şekil 3.4. İmin oluşumunda ortamın su içermesinin mekanizmaya etkisi [60].	19
Şekil 3.5. Keton ve primer aminden schiff bazı eldesi [59]......	19
Şekil 3.6. Aril amin ve ketondan aromatik schiff bazı eldesi [62]......	20
Şekil 3.7. Para pozisyonundaki elektron çekici sübstitüentin schiff bazındaki kararlılığa etkisi [60]	20
Şekil 3.8. Aromatik aldehitler ile aromatik aminlerin schiff bazı oluşumu [56]	21
Şekil 3.9. Aldehitin ya da aminin fazlasında schiff bazı oluşumu [61]	21

Şekil 3.10. Kondenzasyon reaksiyonlarının pH'a bağlılığını gösteren mekanizma [57].....	22
Şekil 3.11. Schiff bazı oluşumunda pH'ın reaksiyon mekanizmasına etkisi [63]. .	23
Şekil 3.12. Orto hidroksi grubu içeren schiff bazında enol imin ve keto-imin dengesi [65]......	24
Şekil 3.13. Naftalin türevli Schiff bazlarında tautomeri [68].....	24
Şekil 3.14. Salisilaldehit türevi schiff bazının termokromik özelliği [74]......	26
Şekil 3.15. Salisilaldimin molekülünün syn- izomeri.	26
Şekil 3.16. Schiff bazı türevlerinde keto-enol tautomerisi [78]......	27
Şekil 3.17. Transaminasyon tepkimesi mekanizmasında schiff bazı ara ürünleri	28
Şekil 3.18. Proksidal (B6 vitamini).....	29
Şekil 3.19. Pauson ve Kealy'nin bulduğu ferrosenin tahmin edilen ilk yapısı [90].....	30
Şekil 3.20. Ferrosen molekülünün yapısı.....	31
Şekil 3.21. Siklopentadienin iyonlaşması	32
Şekil 3.22. Bazı metalosenler [100].	33
Şekil 3.23. Ferrosen kompleksinin gerçekleştirdiği bazı tepkimeler [93].	33
Şekil 3.24. Elektron alan-veren çeşitli ferrosen örnekleri [103,104].	34
Şekil 3.25. N,N'-bis(ferrosenilmetilen)etilendiamin yapısı [105].	35
Şekil 3.26. Tamoksifen ve ferrosifen bileşikleri	35
Şekil 4.1. Şematik güneş pili gösterimi.....	37
Şekil 4.2. Boya duyarlı güneş pilinin şematik gösterimi	39
Şekil 4.3. Boya duyarlı güneş pili gösterimi [118].	39
Şekil 4.4. p-TPTT kopolimeri (3A) [124,125]......	41
Şekil 5.1. Tiyazolo- tiyazol bileşiğinin genel sentez şeması.....	43
Şekil 5.2. Boronik asitli schiff bazının genel sentezi	44
Şekil 5.3. Ferrosen türevli schiff bazı genel sentezi (R grubu para, meta konumlarında= SO ₃ H, COOH, NH ₂ , Ar-NH ₂)	44
Şekil 6.1. 2,5-difenil tiyazolo- tiyazol bileşiğinin sentez şeması.....	46
Şekil 6.2. A bileşiğinin optik mikroskop görüntüsü	46
Şekil 6.3. A bileşiğinin UV- görünür bölge spektrumu	47

Şekil 6.4. 1A boronik asit türevi tiyazolo- tiyazol boyası sentez şeması.....	47
Şekil 6.5. 1A boronik asit türevi tiyazolo- tiyazol boyasının optik mikroskop görüntüsü	48
Şekil 6.6. 1A boronik asit türevi tiyazolo- tiyazol boyasının SEM görüntüleri.....	48
Şekil 6.7. 1A boronik asit türevi tiyazolo- tiyazol boyasının asetonitrilde çözümlenerek alınan UV-görünür bölge spektrumu	49
Şekil 6.8. 1A boronik asit türevi tiyazolo- tiyazol boyasının asetonitrilde çözümlenerek seyreltik HCl ilave edilerek alınan UV-görünür bölge spektrumu.....	50
Şekil 6.9. 1A boronik asit türevi tiyazolo- tiyazol boyasının FT-IR spektrumu.....	50
Şekil 6.10. 2A tiyazolo- tiyazol boyasının sentez şeması	51
Şekil 6.11. 2A tiyazolo- tiyazol boyasının optik mikroskop görüntüsü.....	51
Şekil 6.12. 2A tiyazolo- tiyazol boyasının SEM fotoğrafları.....	52
Şekil 6.13. 2A tiyazolo- tiyazol boyasının asetonitrilde çözümlenerek (mavi renkli), seyreltik HCl ile asitlendirildiğinde (pembe renkli) ve 7 saat bekledikten sonra (siyah renkli) elde edilen UV- Görünür Bölge Spektrumu	53
Şekil 6.14. 2A bileşiğinin katı faz UV Görünür Bölge Spektrumu	53
Şekil 6.15. 2A bileşiğinin FT-IR spektrumu	54
Şekil 6.16. p-TPTT (3A) polimerinin sentez şeması [143].....	55
Şekil 6.17. 3A kopolimerinin katı faz ve ince film UV-görünür bölge spektrumu [143].	55
Şekil 7.1. 1B boronik asit türevi schiff baz boyanın sentez şeması	57
Şekil 7.2. 1B Boronik asit türevi schiff bazı boyanın optik mikroskop görüntüsü.....	57
Şekil 7.3. 1B boronik asit türevi schiff baz boyanın asetonitrilde çözümlenerek elde edilen UV- görünür bölge spektrumu	58
Şekil 7.4. 1B boronik asit türevi schiff baz boyanın asetonitrilde çözümlenerek ortama seyreltik HCl ilave edildiğinde elde edilen UV- Görünür Bölge Spektrumu.....	59
Şekil 7.5. 1B Boronik asit türevi schiff baz boyanın FT-IR Spektrumu.....	59
Şekil 7.6. 2B ferrosen türevi schiff baz boyanın sentez şeması.....	60
Şekil 7.7. 2B ferrosen türevi schiff baz boyanın optik mikroskop görüntüsü.....	60

Şekil 7.8. 2B ferrosen türevi schiff baz boyanın SEM fotoğrafları	61
Şekil 7.9. 2B ferrosen türevi schiff baz boyanın asetonitrilde çözülerek (mavi renkli) , seyreltik HCl ilave edildiğinde (pembe renkli) ve 7 saat bekledikten sonra (siyah renkli) elde edilen UV- görünür bölge spektrumu	62
Şekil 7.10. 2B ferrosen türevi schiff baz boyanın katı faz UV- görünür bölge spektrumu	63
Şekil 7.11. 2B ferrosen türevi schiff baz boyanın FT-IR spektrumu	63
Şekil 7.12. 2C ferrosen türevi schiff baz boyanın sentez şeması	64
Şekil 7.13. 2C ferrosen türevi schiff baz boyanın optik mikroskop görüntüsü	64
Şekil 7.14. 2C ferrosen türevi schiff baz boyanın SEM fotoğrafları	65
Şekil 7.15. 2C ferrosen türevi schiff baz boyanın asetonitrilde çözülerek (mavi renkli) , seyreltik HCl ilave edildiğinde (pembe renkli) ve 7 saat bekledikten sonra (siyah renkli) elde edilen UV- görünür bölge spektrumu	66
Şekil 7.16. 2C ferrosen türevi schiff baz boyanın katı faz UV- görünür bölge spektrumu	66
Şekil 7.17. 2C ferrosen türevi schiff baz boyanın FT-IR spektrumu	67
Şekil 7.18. 2D ferrosen türevi schiff baz boyanın sentez şeması	67
Şekil 7.19. 2D ferrosen türevi schiff baz boyanın optik mikroskop görüntüsü	68
Şekil 7.20. 2D ferrosen türevi schiff baz boyanın SEM fotoğrafları	68
Şekil 7.21. 2D ferrosen türevi schiff baz boyanın asetonitrilde çözülerek (mavi renkli), seyreltik HCl ilave edildiğinde (pembe renkli) ve 7 saat bekledikten sonra (siyah renkli) elde edilen UV- görünür bölge spektrumu	69
Şekil 7.22. 2D ferrosen türevi schiff baz boyanın katı faz UV- görünür bölge spektrumu	70
Şekil 7.23. 2D ferrosen türevi schiff baz boyanın FT-IR spektrumu	70
Şekil 7.24. 2F ferrosen türevi schiff baz boyanın sentez şeması	71
Şekil 7.25. 2F ferrosen türevi schiff baz boyanın optik mikroskop görüntüsü	71
Şekil 7.26. 2F ferrosen türevi schiff baz boyanın SEM fotoğrafları	72

Şekil 7.27. 2F ferrosen türevi schiff baz boyanın asetonitrilde çözülerek (mavi renkli), seyreltik HCl ilave edildiğinde (pembe renkli) ve 7 saat bekledikten sonra (siyah renkli) UV- Görünür Bölge Spektrumu	73
Şekil 7.28. 2F ferrosen türevi schiff baz boyanın katı faz UV- görünür bölge spektrumu	73
Şekil 7.29. 2F ferrosen türevi schiff baz boyanın FT-IR spektrumu	74
Şekil 8.1. Boya duyarlı güneş pilinin hazırlanması.....	78
Şekil 8.2. TiO ₂ yüzeyine kaplanan p-TPTT (3A) boyasının UV- görünür bölge spektrumu	78
Şekil 8.3. Polimerik 3A boyası ile elde edilen güneş pilinin akım yoğunluğu-voltaj grafiği	79
Şekil 8.4. 2B boyasıyla elde edilen güneş pilinin akım yoğunluğu-voltaj grafiği ..	79
Şekil 8.5. 2C boyasıyla elde edilen güneş pilinin akım yoğunluğu-voltaj grafiği ..	80

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 6.1. Sentezlenen tiyazol bileşiklerinin reaktifleri ve numaralandırılması	45
Tablo 7.1. Sentezlenen schiff bazı bileşiklerinin reaktifleri ve numaralandırılması	56
Tablo 8.1. Tiyazolo tiyazol boyalarının elektrooptik özellikleri ve bant aralık enerjileri 1A–2A.	76
Tablo 8.2. Boronik asit ve ferrosen türevi schiff baz boyaların elektrooptik özellikleri ve bant aralık enerjileri 1B–2F.	77
Tablo 8.3. Boyaların boya duyarlı güneş pili ölçüm sonuçları	80

ÖZET

Anahtar kelimeler: Tiyazolo tiyazol, Schiff Baz, Ferrosen Türevli Schiff Baz, Boronik Asit Türevli Bileşikler, Boya Duyarlı Güneş Pili

Azot, kükürt ve bor elementlerini içeren bazı fonksiyonel grupları taşıyan bileşiklerin ışık emilim optik spektroskopisi, elektronik davranışları ve boyar madde özellikleri araştırılmıştır.

Bu çalışmada tiyazolo-tiyazol, ferrosen ve boronik asit fonksiyonel gruplarını içeren yeni tür boyar maddelerin sentezi ve karakterizasyonu yapılmıştır. Hazırlanan boyar maddelerin kimyasal yapıları ve spektroskopik özellikleri UV-görünür bölge, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS ve CV- döngüsel voltametri teknikleri ile analiz edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerinin özellikle UV- görünür bölge absorpsiyon (ışık emilim) özellikleri katı ve çözelti fazında ölçülmüştür. Hazırlanan bileşiklerin taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve optik mikroskop görüntüleri alınmıştır. Çözelti ortamında bazı ferrosen içeren schiff baz bileşiklerinin asit ilave edildiğinde ve 7 saat boyunca bekletildiğinde spektrumlarının değiştiği tespit edilmiştir. Tiyazolo- tiyazol türevi boyalarının ise daha kararlı ve belirgin renk özellikleri taşıdığı görülmüştür.

Sentezlenen bazı boyar maddelerin boya duyarlı güneş pillerindeki uygulamaları çalışılmıştır. Yapılan ölçümlerde karboksilik asit ve sülfonik asit gruplarını içeren ferrosen schiff bazlarının TiO₂ yüzeylerine iyi tutunmalarına karşılık boya duyarlı güneş pili uygulamalarında oldukça düşük verim gösterdikleri belirlenmiştir. Buna karşılık tiyazolo-tiyazol grubu ve trifenilamin içeren konjuge yapılu kopolimer boyanın ise oldukça iyi bir performans gösterdiği ortaya konulmuştur. Organik ve inorganik yapılu bileşikler birçok farklı endüstriyel alanda uygulamaları bulunmaktadır. Bu tür ürünler polimer katkı maddesi, boya ve pigment, gıda katkısı, ilaç etken maddesi ve boya duyarlı güneş pillerinde aktif tabaka olarak kullanılmaktadır.

SYNTHESIS OF THIAZALO- THIAZOLE, SCHIFF BASE DERIVATIVE COMPOUNDS, OPTICAL PROPERTIES AND USE IN SOLAR CELLS

SUMMARY

Keywords: Thiazolo- thiazole, Schiff Base, Ferrocene-derived schiff base, Boronic acid-derived compounds, The dye sensitize of solar cell

Light absorption optical spectroscopy, electronic behaviors and dye stuff properties of compounds carrying some functional groups including nitrogen, sulfur and boron elements were observed in this study. Synthesis and characterization of new types of dyestuffs including thiazolo- thiazole, ferrocene and boronic acid functional groups were performed. Chemical structures and spectroscopic properties of the dyes were analyzed by UV-visible region, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS and CV- cyclic voltammetry techniques. The UV- visible region absorption properties of the synthesized compounds were measured in the solid and solution phase. It was found that some ferrocene- containing schiff base compounds were added to the solution medium and the spectra changed when the acid was added for 7 hours. Thiazolo- thiazole derivative dyes were found to have more stable and distinct color characteristics.

The application of some of the dyed dyes in dye sensitive solar cells has been studied. Ferrocene schiff bases containing carboxylic acid and sulfonic acid groups were found to exhibit very low yield in dye sensitive solar cell applications despite good adhesion to TiO₂ surfaces. On the other hand, it was shown that the thiazolo- thiazole group and the conjugated copolymer dye containing triphenylamine exhibit a very good performance. Organic and inorganic compounds have applications in many different industrial areas. Such products are used as active ingredients in polymer additives, dyes and pigments, food additives, pharmaceutical active substances and dye sensitive solar cells.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Gelişen ve değişen dünyada insanoğlunun ihtiyaçları zaman içerisinde değişmektedir. Enerji elde etme yöntemleri, sağlık alanında hastalıkların oluşum sebepleri ve tedavisi, teknolojinin ilerlemesiyle birlikte değişen yaşam şartlarına uyum sağlamak kaçınılmazdır. Var olan kimyasal bileşiklerin yanı sıra yeni bileşikler elde edilmelidir. Doğal ve yapay bileşikler incelendiğinde çoğu bileşiğin heterosiklik halkalar ve koordinasyon ligandı içerdiği görülür. Bunun için organik ve anorganik kimya alanında yapılan bilimsel çalışmaların çoğunda heterosiklik bileşikler bulunmaktadır. Heterosiklik bileşiklerde benzen halkasında bulunan karbon atomlarının biri ya da birkaçının yerine oksijen, azot ve kükürt gibi heteroatomlardan biri veya birkaçı gelmektedir. Heteroatomlar sayesinde bileşikler yeni özellikler kazanmaktadır. Heterosiklik bileşiklere en önemli örnek şüphesiz ki tiyazol bileşikleri ve koordinasyon ligandına örnek ise schiff bazı bileşikleridir.

Tiyazol ve türevleri ile ilgili yapılan çalışmalarda tiyazol ve tiyazol halkası içeren bileşikler heterosiklik kimyada önemli yer taşımaktadır. Tiyazol halkasındaki kükürt ve azot atomları sayesinde bu bileşikler elektron donör- akseptör kapasitesine sahiptir. Tiyazol halkalarındaki heteroatomlar sayesinde optik elektroaktif özelliği nedeniyle polimer ürünleri ya da nanoboyutlu elde edilebilecek malzemeleri ile alternatif enerji kaynaklarından güneş pili yapımında kullanılabilir. Tiyazol halkasına sahip moleküllerin antifungal, antimikrobiyal, antiviral gibi biyolojik aktivitelerinin var olduğu tespit edilmiştir. Bu tür bileşiklerin biyolojik aktiviteye sahip olduğu bilinmektedir. Tiyazol ve türevleri hipertansiyon, şizofreni, tüberküloz, mikrobiyal, alerjik ve parazitik enfeksiyonlar, HIV enfeksiyonları gibi ciddi hastalıkların tedavisinde ilaç aktif maddesi olarak kullanılmaktadır. Grip ya da soğuk algınlığı olarak bilinen influenzanın tedavisinde yine bu bileşikler kullanılmaktadır. Hastalıklara yol açan virüslerin ilaçlara karşı zamanla direnç kazanmasıyla, yeni

bileşiklerin sentezlenmesine ihtiyaç duyulmuştur. Aynı zamanda bazı tiyazol bileşikleri endüstride, özellikle boya endüstrisinde kullanım alanına sahiptir. Literatürde bilinen sentez yöntemleri kullanılarak elde edilen birçok bileşik bulunmaktadır [1]. İlaç sektöründe özellikle sülfogurubu taşıyan tiyazoller yaygın olarak kullanılmaktadır [2]. Doğal bileşiklere özellikle B12 vitaminine benzer tiyazol halkaları bu sektörde tiyazoller üzerine çalışma ve ilgiyi arttırmıştır. Aminotiyazoller gösterdikleri petrokimyasal, antibakteriyel ve fotokromik etki nedeniyle de üzerinde çalışılan bileşiklerdir [3].

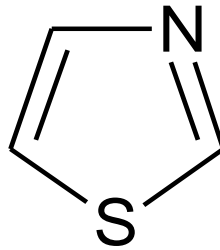
Koordinasyon bileşiklerinin en önemlilerinden bir tanesi de Schiff bazlarıdır. Çünkü Schiff bazları ve Schiff bazlarından elde edilen geçiş metal kompleksleri ucuzdur, kolay sentezlenir, kimyasal ve termal kararlılığı yüksektir. Polimer ürünleri inhibitör, antioksidan, fotoğraf kimyasalları, ilaçlar, tatlandırıcı ayırıcılar ve pestisitlerde kullanılır [4]. Schiff bazı kompleksleri biyolojik aktivitelerde rol almaktadır [5]. Boyar madde ve polimer teknolojisinde, ilaç sanayinde, tıpta, tarımda, roket yakıtı hazırlanmasında, biyolojik olayların açıklanmasında ve daha birçok alanda bu bileşiklerden büyük ölçüde yararlanılmakta ve yeni sentezlerin yapılması yönündeki çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir [6, 7]. Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivitesine sahip olmasından dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmakta ve kanserle mücadelede aktif rol alarak kullanılması araştırılmaktadır [8]. Aminoasitlerin sentezlenmesi aşamasında da Schiff bazları ve bazı metal kompleksleri önemli rol almaktadırlar [9]. Schiff bazları iminler olarak da bilinmektedirler. İmino grup içeren bu bileşikler optik iletişim ve optik aletler, elektronik, optoelektronik ve fotonikler alanındaki çeşitli uygulamalarından dolayı araştırılan önemli bir çalışma alanı ile umut vermektedirler [10].

Bu çalışmada sentezlediğimiz tiyazol türevi, Schiff bazı içeren bileşikler, elde edilen bazı bileşiklerin güneş pili uygulamaları ve spektroskopik özellikleri incelenmiştir.

BÖLÜM 2. TİYAZOLO- TİYAZOL BİLEŞİKLERİ

2.1. Tiyazoller

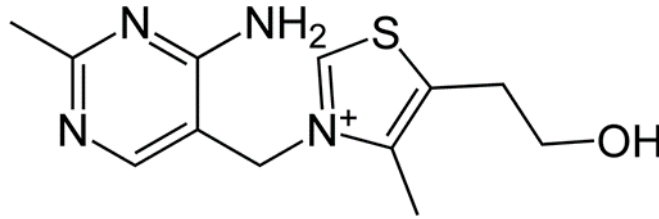
Organik kimyanın temelini oluşturan atomlar karbon ve hidrojenidir. Karbon ve hidrojen dışındaki bütün atomlar heteroatom olarak adlandırılır. Heteroatomların en yaygın olanları azot, kükürt ve oksijendir. Sadece karbon ve hidrojen içeren değil heteroatomların oluşturduğu halkalar da aromatik olabilir. Ayrıca karbon içeren aromatik bileşiklere göre biyolojik sistemlerde daha sık rastlanmakta ve daha çok ilgi çekmektedirler [11]. Tiyazoller de heterohalkalı bileşikler sınıfındadır. Tiyazolde karbon ve hidrojenden farklı olan atomlar azot ve kükürttür. İlk kez J. Weber ve A. Hantzsch tarafından piridin molekülüne benzetilerek tiyofen serilerinin piridini olarak tiyazol tanımı yapılmıştır. Farklı adlandırmalar olmasına rağmen doğru numaralandırma “The Ring Index” ve “Chemical Abstract” tarafından önerildiği şekildedir [12]. Şekil 2.1.’de gösterildiği gibi farklı atomların halkadaki konumları nedeniyle S atomu 1 numaralı atom alınarak 1,3-tiyazol olarak sistematik adlandırılrsa da tiyazol terimi bu bileşikler için daha yaygındır [13].



Şekil 2.1. Tiyazol molekülünün gösterimi

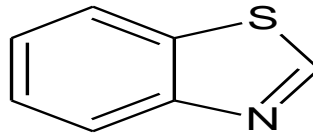
Tiyazol halkası ilk olarak 19. yy’ın sonlarına doğru Hantzsch, Hubacher, Trauman, Miolatti, Tcherniac ve Gabriel tarafından tiyoüre ve α -halo karbonil bileşiklerinin tepkimesi sonucu sentezlenmiştir [13]. Tiyazol ısıya karşı dayanıklıdır, 530°C’de

bozunur. Renksizdir. Kaynama noktası 118.2 °C'dir. Piridin halkasına benzetilmesine rağmen piridinden daha az bazik özellik gösterir, birçok metal tuzu ile kompleks oluşturabilir. Tiyazol halkası peptit alkaloidler ve siklopeptitler gibi birçok doğal ürünün yapısında bulunur. Ancak tiyazol şeklinde doğada bulunmaz [14]. Tiyazol halkası içeren maddeler antibiyotik ve antifungal özelliklere sahip olduklarından biyolojik öneme sahiptirler. Aminotiyazoller eczacılıkta ağrı kesici ve ateş düşürücü ilaçların sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılırken aynı zamanda antiviral, antibakteriyel ve antimikrobiyal özelliklerinden dolayı birçok araştırmada yer almışlardır. Biyolojik olarak etkili olan penisilin G, amfetamin ilaçlar gibi birçok bileşiğin yapısında tiyazol halkası bulunur [15]. Şekil 2.2.'de gösterilen B1 vitamini ile penisilin ilaçlarının bileşimlerinde bulunması nedeniyle biyolojik ve farmasötik alanda heterosiklik kimyada önemli bir kısımda bulunurlar [16]. Penisilinin yapısında tiyazolün indirgenmiş formu tiyazolidin bulunmaktadır [17].



Şekil 2.2. B1 molekülünün yapısı

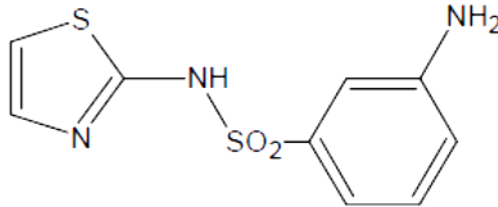
Bir diğer tiyazol türevidir Şekil 2.3.'te gösterilen benzotiyazol de birçok doğal bileşikte bulunmaktadır. Benzotiyazollerle antitümör, antiviral, antifungal ve antimikrobiyal etkinlikleri üzerinde çalışılmaktadır. İki ve beş sübstitüentli benzotiyazollerin ve benzimidazol türevlerinin bazı gram negatif ve gram pozitif bakterilerine ve mayalara karşı biyolojik aktivitelere sahip oldukları gözlemlenmiştir [18].



Şekil 2.3. Benzotiyazol

Tiyazol halka sistemleri bir çok önemli farmasötik moleküllerde ortak olarak bulunmaktadır. Farklı atom içeren bu halkalı yapıdan çok sayıda doğal ürün izole edilmiştir ve sitotoksik, antifungal, bazı enzimler üzerinde inhibitör aktivitesi gibi bir çok biyolojik aktivite gösterirler. Ayrıca farklı aromatik heterosiklikler arasında tiyazoller ilaç proseslerinde önemlidirler ve bu halka yapısı ihtiyaç duyulan bir çok ilaçta bulunmaktadır [16].

Şekil 2.4.'te yapısı görülen sülfatiazol farmakolojik aktivite gösterdiği için antibiyotik yapımında kullanılmaktadır [16].

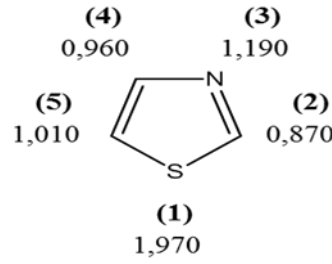


Şekil 2.4. Tiyazol türevi olan sülfatiazol molekülünün yapısı

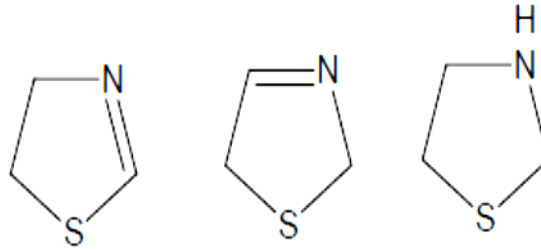
2.2. Tiyazolün Özellikleri

Aromatik karakterdeki tiyazol bileşiklerin elektronik yapıları sp² hibritleşmiş oksijen atomu yerine sp² hibritleşmiş S atomu alınmak üzere; oksazol ve izooksazol halkalarının elektronik yapısı ile aynıdır. Tiyazol ve izotiyazoldeki azot atomu bir ortaklanmamış elektron çifti içerir. Dihidrotiyazollere "Tiyazolinler" ve tetrahidrotiyazollere ise "Tiyazolidinler" adı verilir [19].

Tiyazol, azot ve kükürt atomu içeren aromatik bir bileşiktir. Dört 2p_z orbitali ve bir 3p_z orbitalindeki elektronlar delokalize olmuşlardır. Üç karbon atomu ve bir azot atomu halkaya birer elektron verirken, kükürt atomu iki elektron ile katkıda bulunur. Tiyazol halkası düzlemsel bir yapıdadır. Düzlemsel yapıda kükürt atomu sp^d hibriti yapmaktadır ve her bir atom için hesaplanmış π elektron yoğunlukları Şekil 2.5.'deki gibidir [17].

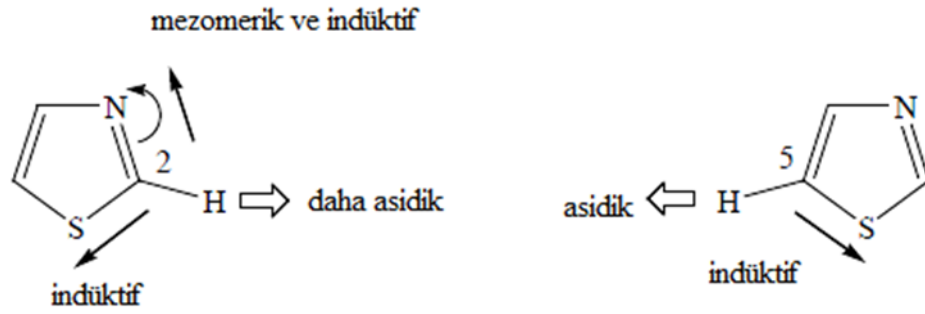


Şekil 2.5. Tiyazol halkasındaki her bir atomun π elektron yoğunlukları



Şekil 2.6. Tiyazol türevleri

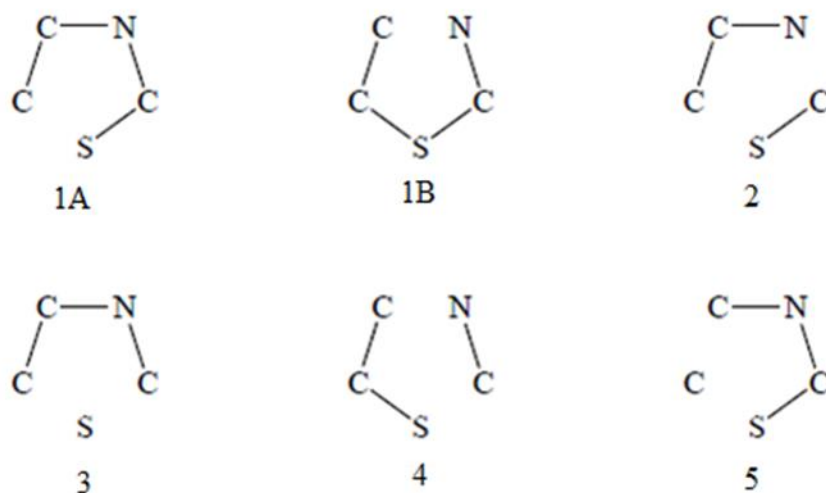
Tiyazol halkası aromatik ve heteroatomlar içermesinden dolayı π fazlalığı olan bir moleküldür. Fakat bu π fazlalığı farklı olan S ve N atomları üzerinde yoğunlaşmıştır. 2 numaralı karbon atomu üzerindeki elektron yoğunluğu, azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron yoğunluğundan dolayı azalmıştır. Bu nedenle nükleofilik saldırı 2 numaralı karbon atomu üzerinden olacaktır. Elektrofilik saldırı ise, 5 numaralı karbon atomundan gerçekleşmektedir. Ancak 5 numaralı karbon atomuna başka bir grup bağlanmış ise o zaman saldırı 4 numaralı konumdan gerçekleşecektir. Tiyazol halkasında bulunan üç hidrojen atomunun asitlik sıralaması 2 numaralı karbona bağlı hidrojen atomu \gg 5 numaralı karbona bağlı hidrojen atomu $>$ 4 numaralı karbona bağlı hidrojen atomu şeklindedir. 2 numaralı karbondaki bulunan hidrojenin asitliği Şekil 2.7.'de gösterildiği gibi, heteroatomların indüktif ve mezomerik etkilerinin toplamından dolayı daha fazladır. 5 numaralı karbon atomunda ise sadece kükürt atomundan kaynaklanan indüktif etki söz konusudur [20].



Şekil 2.7. Tiyazol halkasında indüktif ve mezomerik etki

2.3. Tiyazollerin Sentezi

Tiyazol bileşiklerinin sentezi birkaç yöntem ile yapılabilir. Şekil 2.8.'de görüldüğü gibi bu yöntemler sınıflandırılabilirler. İlk yapı (1A) çok sık kullanılan bir yöntemdir. Alkil, aril veya heterosiklik sübstitüentlerin uygun bir şekilde seçilmesi ile halkanın 2-, 3-, 4- veya 5- konumlarına istenilen gruplar bağlanabilir. Bu metot Alman kimyacı "Hantzsch" ın adı ile anılmaktadır. Bir diğer yöntem olan (1B) ise Tcherniac tarafından önerilmiş olup, α -halo ketonlar ile metal tiyosiyanatlardan elde edilen α -tiyosiyano ketonların tiyazollere halkalaşmasına dayanır. Tiyazol halkası başka yöntemlerle de sentzlenebilir fakat kullanımı kısıtlıdır. Bunlardan biri de Cook ve Heilborn tarafından (2) kullanılan α -aminonitriller veya α -aminoamidler ile karbondisülfürün etkileşmesidir. Fosforpentasülfür ile α -açilamino karbonillerden de tiyazoller elde edilebilirler (3). Çoğunlukla α -merkaptoketon ile nitrillerin birleşmesi (4) veya α -merkaptositlerin veya onların esterlerinin schiff bazları ile reaksiyonundanda elde edilebilirler. (5) tipi sentez yolunda ise reaktantlardan birinin 5- nolu konumu oluşturması ile tiyazol halkasına ulaşılabilir [12].



Şekil 2.8. Çeşitli tiplerde tiyazol halkası kapanma yöntemleri

2.4. Tiyazollerin Reaksiyonları

Tiyazol, π elektron fazlalığı olan heterosiklik bir molekül olup, kükürt ve azot atomlarının konumlarından dolayı tiyofen ve piridin benzeri reaksiyonlar beklenilmektedir [14].

2.4.1. Tiyazollerin elektrofillerle reaksiyonu

2.4.1.1. Azot atomuna elektrofilik saldırı

Tiyazol ve piridin halkalarında bulunan azot atomu sp^2 hibriti yapmaktadır ve hibritte bulunan kükürt ve azot atomları ortaklanmamış elektron içerirler. Ortaklanmamış elektronlar halka düzlemine katkıda bulunurlar. Piridinle kıyaslandığında tiyazolün üzerinde bulunan azot atomundaki ortaklanmamış elektron çiftleri daha az reaktiftir çünkü piridinde heteroatom olarak sadece azot atomu vardır ve reaksiyon esnasında pozitif yükü dengeleyebilmesi daha kolaydır. Piridin tiyazole göre daha bazik ve N-alkilasyon hızı daha güçlü olmasını sağlamaktadır [17].

2.4.1.2. Bazikliği

Şekil 2.9.'da verilen tiyazol halkasının $pK_a=2,5$ iken piridinin $pK_a=5,2$ 'dir. Asitlik sabitinden de anlaşıldığı gibi tiyazol piridinden daha zayıf bir bazdır. Tiyazolün bazlığı, karbon atomlarına alkil gruplarının bağlanmasıyla meydana gelen indüktif etki sonucunda artmaktadır. Ancak indüktif etki 2 numaralı karbon atomu ($pK_a= 3,43$) > 4 numaralı karbon atomu ($pK_a= 3,15$) > 5 numaralı karbon atomları ($pK_a= 3,12$) sırası ile azalmaktadır. Dolayısıyla 2 numaralı karbondaki substituent, 5 numaralı karbondaki substitüente göre daha bazik karakterdedir. Eğer 5 numaralı konumda elektron çeken substitüent varsa tiyazolün bazikliği azalırken 2 numaralı karbondaki elektron veren substitüent bulunduğunda baziklik önemli derecede artmaktadır [17].



Şekil 2.9. Piridin ve tiyazol molekülünün yapısı

2.4.1.3. Karbon atomuna elektrofilik saldırı

Nitrolama, sülfolama ve Friedel Crafts reaksiyonu asidik şartlarda gerçekleşen elektrofilik substitüsyon tepkimeleridir [21]. Tiyazol halkası π elektron zengini olmasına rağmen azotun varlığı tiyazolün elektrofilik saldırılarına açısından aktivitesini azaltmaktadır. Elektrofilik substitüsyon tepkimelerinde tiyazol halkasının reaksiyona girmesi protonlanmış tiyazol halkasından dolayı daha düşüktür. Ancak halkaya elektron veren substitüentler bağlandığında elektrofilik substitüsyon tepkimeleri kolayca gerçekleşmektedir. Elektrofilik saldırılar tiyazol halkasının 5 numaralı karbon atomu konumundan gerçekleşmektedir fakat 5 numaralı karbon atomu önceden başka bir grup tarafından katılmış ise 4 numaralı karbon atomundan reaksiyon ilerler [17].

2.4.2. Tiyazollerin nükleofillerle reaksiyonu

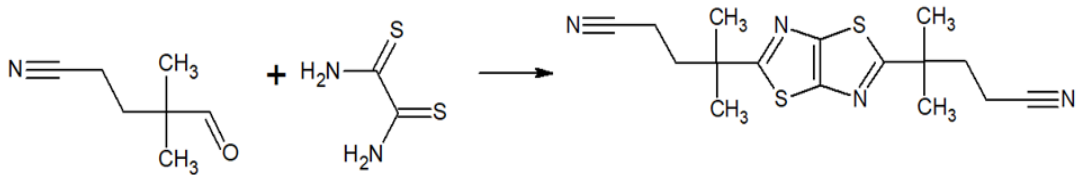
2.4.2.1. Azot atomuna nükleofilik saldırı

Tiyazol halkasındaki 2 numaralı karbon atomu elektron açısından fakir, 4 numaralı karbon atomu neredeyse nötral ve 5 numaralı karbon atomu elektron açısından daha zengindir. Bu açıdan bakıldığında 2 numaralı karbon atomunun en düşük π elektron yoğunluğuna sahiptir. Nükleofilik olan gruplar tiyazol halkasıyla karşılaştığında 2 numaralı karbon atomunu tercih ederler. Ancak etkileşimin gerçekleşebilmesi için güçlü nükleofillerin olması gerekmektedir. Tiyazoldeki azotun kuarternizasyonu, halkanın reaktivitesini önemli ölçüde artırır. 2 numaralı karbon atomu nükleofilik saldırıya açık hale geldiğinden aslında 2 numaralı karbon atomuna bağlı hidrojenin asitliğini açıklamada yardımcı olmaktadır [17].

2.5. Tiyazolo- tiyazollerin Eldesi

Tiyazolo- tiyazol bileşikleri, iki tiyazol halkasının karbon atomlarından birleşmesiyle meydana gelmiş içeren bitişik halkalı aromatik türlerin önemli bir sınıfını oluşturmaktadır.

Fikrat ve Oneto 1962’de ilk kez alifatik aldehit ve ditiyooksamitin yoğunlaştırılmasıyla bisiklik olarak tiyazolo- tiyazol türevi elde etmeye çalışmıştır. Fikrat ve Oneto’nun sentezlediği tiyazolo- tiyazol türevi Şekil 2.10.’da verilmiştir. Ancak elde edilen ürün karakterize edilemedi. Bu çalışma bilinmeyen heteroaromatik çekirdeğin duyarlılığını göstermektedir [22].

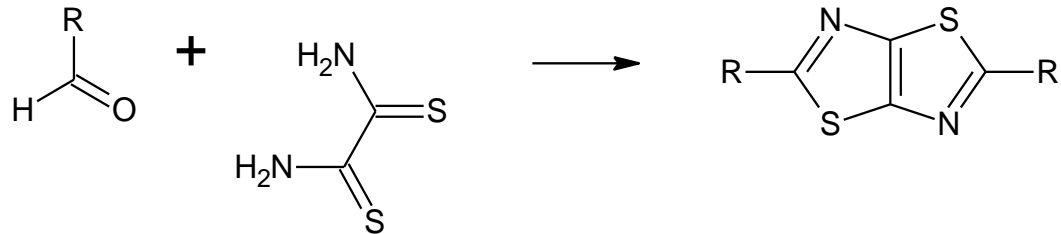


Şekil 2.10. Fikrat ve Oneto’nun Tiyazolo- [5,4-d] tiyazol türevi

Tiyazolo- tiyazol bileşiklerinin ditiyoksamit ve aromatik aldehitlerden kondenzasyon ile sentezi ilk olarak Ephriam tarafından 1891’de açıklanmış ancak oluşan ürünün yapısı 1960’lara kadar aydınlatılamamıştır [23].

Johnson ve Ketcham tarafından 1970’te benzaldehit ve rubeanik asit olarak da bilinen ditiyoksamit arasındaki reaksiyon sonucu oluşan ürünün 2,5-difenil tiyazolo- [5,4-*d*] tiyazol olduğu ispat edilmiştir [24].

Tiyazolo- tiyazol bileşiği literatüre bakıldığında farklı metotlarda sentezlendiği görülmektedir. Reaksiyon şeması Şekil 2.11.’de verilmiştir. Rubeanik asit olarak bilinen ditiyooksamitten oran olarak 1 mol alınır, benzaldehitten 2 mol alınarak etanol içerisinde balonda çözülür. Reaksiyon çözeltisinin ortamı bazik olana kadar derişik NaOH ilave edilir. 1 saat kadar ısıtıcıda ısıtıldıktan sonra üzerine bir miktar su eklenir tekrar 1 saat ısıtılır. Çözelti üzerine HCl ilave edilerek nötrleştirme işlemi yapılır. Elde edilen ürün etil asetata ekstrakte edilir, çözücü evaporatörde uzaklaştırılır. Elde edilen molekül incelendiğinde sarı renkli katı tozun tiyazolo- tiyazol olduğu görülür [25].



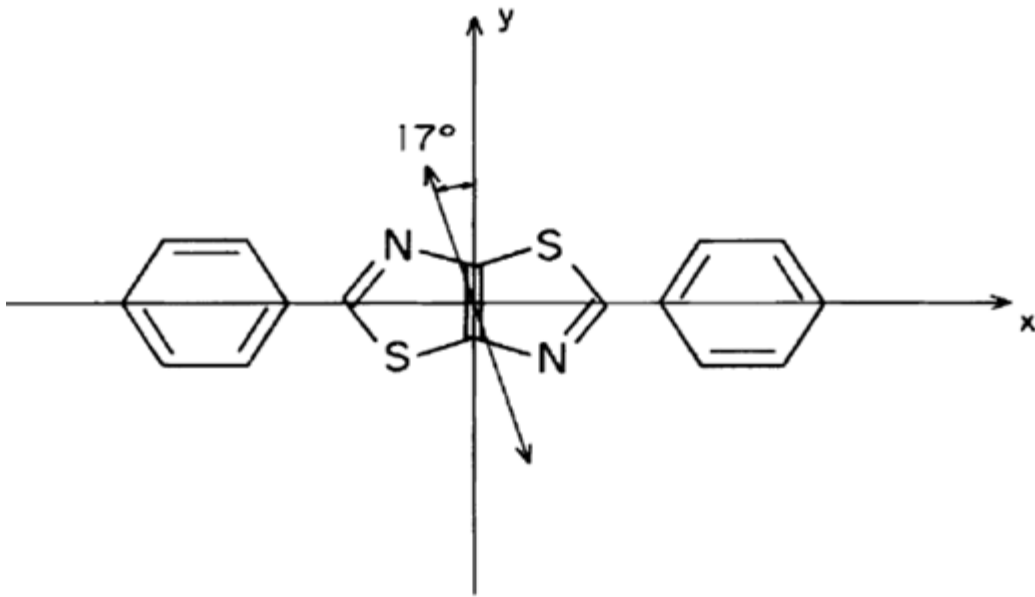
Şekil 2.11. Aldehit ve ditiyoksamit arasındaki reaksiyon

Çözücü olarak aldehitin kullanılması perspektifte sınırlamalar getirir. Bu sınırlamaların ilki aldehit halkalaşma etkisi sıcaklık gerektirdiğinden sıvı halde kalmalıdır, sınırlamaların ikincisi ise büyük molekül yapılı aldehitler kullanıldığında basit süstitüentlerin bağlanmasını engeller. Tiyazolo- tiyazol oluşumlarını kolaylaştırmak için yüksek kaynama noktasında çözücü olarak kullanılan aldehitin daha fazla kullanılması gerektiği raporlanmıştır [26].

2.5.1. Tiyazolo- tiyazol bileşiklerinin genel özellikleri

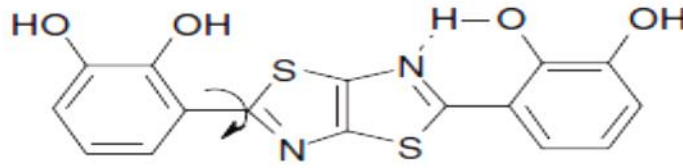
Heterosiklik yapılar olarak konjuge edilen moleküller ve polimerler elektroaktif maddelerde optik olarak önemli potansiyele sahiptir. Elektroaktif maddeler elektron konjugasyonunda elektron alan ya da verebilen kapasiteye sahiptir [27]. Moleküldeki bir heteroatom varlığı ya elektron ya da boşluklara neden olur ve molekül potansiyel olarak önemli bir yük taşır ya da elektroaktif tabakaları engeller gibi davranabilir [28]. Bitiyazol üniteleri halkalarında π konjugasyon sistem, tiyazoldeki heteroatomların üstünde ortaklaşmamış elektronun varlığı elektroışma, elektrokimyasal ve elektrokromik özellikleri için sorumlu olan merkezi temel sağlar [29].

Tiyazolo- tiyazol iki tiyazol halkalarının kenetlenmesiyle şekil alan bisiklik merkez içeren bileşiktir. Bitişik halkalar rijitlik sunar ve daha yüksek molekül düzlemselliği ve konjugatif elektron transferi ilerlemesini sağlar. Yapı çalışmaları [30], spektroskopik özellikler [31], likit kristalinite [32], yüklü bileşiklerin iletkenlik özellikleri [33] ve bazı tiyazolo- tiyazol türevlerinin lineer olmayan optik özellikleri literatürde bulunmaktadır [34]. 2,5-difenil tiyazolo- tiyazol'un moleküler ve lineer olmayan yapısı Şekil 2.12.'de verilmiştir.



Şekil 2.12. Tiyazolo- tiyazolun moleküler ve lineer olmayan yapısı [27].

Şekil 2.13.'de 2-hidroksi fenil ile azol nitrojeni arasında hidrojen bağı kurulduğu gözlemlenmiştir. Fenol ve azol nitrojen fonksiyonellerinin her biriyle molekül düzlemsel bir yapıdadır. Düzlem sadece 1,855 Å uzaklık olan azol nitrojeni ve fenol hidrojeni N-H arasında molekül içinde iki H-bağı varlığıyla destekler, bu yüzden molekülün içinde güçlü etkileşim vardır [35].



Şekil 2.13. Tiyazolo- tiyazol türevi bileşiğin H-Bağı gösterimi [26].

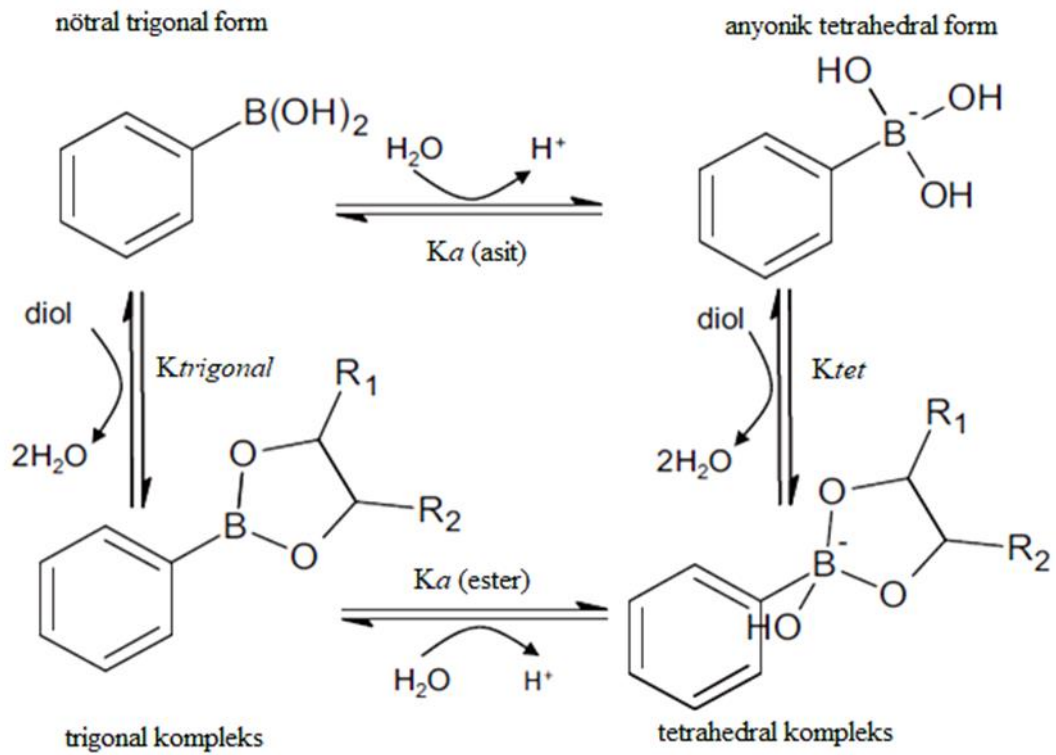
Tiyazolo- tiyazol hem elektron donör grup tiyazol halkasını hem de elektron çekici grup olarak da benzen halkasını içerir. Bu bileşiklerin ilk olarak biyolojik aktivite gösterdiği keşfedilmiştir. Fakat ilerleyen çalışmalarda bu bileşiklerin daha ziyade yarı iletken polimer uygulamaları, alan etkili transistörler, elektrolüminesans ve fotovoltaik özellikli optik cihaz uygulamaları üzerinde durulmuştur [26]. Yenilenebilir enerji kaynağı olan güneş pillerinin veriminin artırılması için geliştirilen popüler yöntemlerden biri de boya duyarlı organik güneş pilleri olmuştur. Tiyazolo- tiyazol yapısını içeren organik moleküllerin de bu uygulama alanında oldukça elverişli olduğu düşünülmektedir [36].

2.6. Boronik Asit

Literatüre bakıldığında organik kimya, biyokimya ve tıbbi alanlarda boronik asitlere rastlanılmaktadır. Kimyanın alt dallarında boronik asitler Suzuki cross-coupling reaksiyonunda, Suzuki-Miyaura coupling tepkimelerinde, diollerin korunmasında, Diels-Alder tepkimelerinde, aldehytlerin seçici olarak indirgenmesinde, karboksilik asitlerin aktive edilmesinde, karbonil ve imin gruplarına katılma tepkimelerinde, boronik asitler enzim inhibitörlerinin geliştirilmesinde, boron nötron yakalama terapisinde, geri bildirim kontrollü ilaç taşıyıcı polimerlerde ve sakkarit sensörlerinde kullanılmıştır [37,38]. Bunun yanı sıra dopamin ile boronik asitin etkisiyle iyi bir

kopolimer çalışması yapılmıştır [39]. Boronik asit, 5 ya da 6 üyeli esterlerle kovalent bağ yapabildiği için sakkarit gibi molekülde iyi bir reseptör özellik gösterir [40].

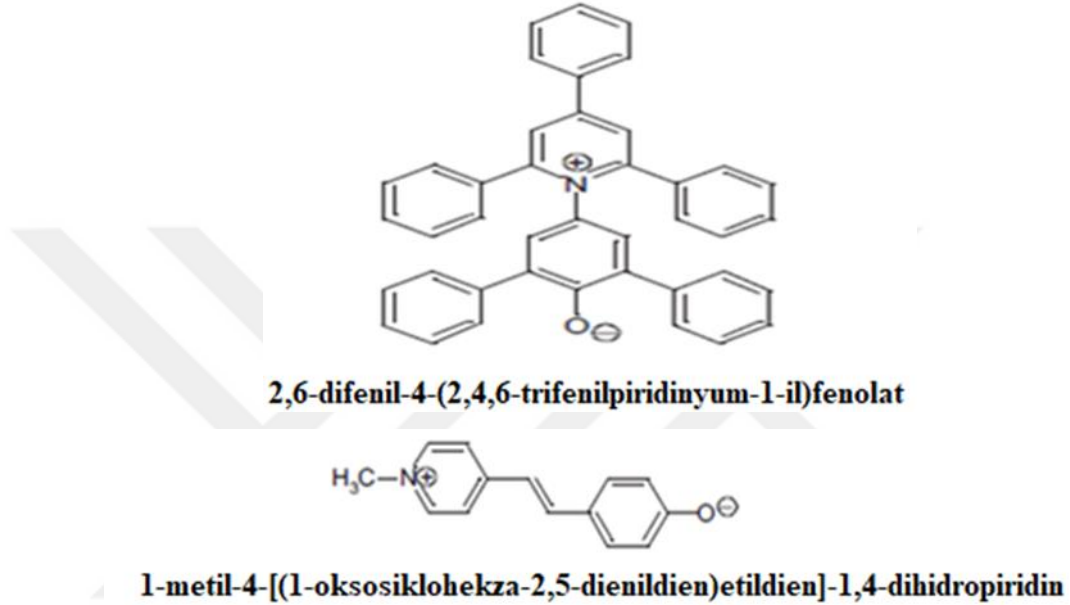
Boronik asitli bileşiklerin pH'a göre farklı formları benimsediği gözlemlenmiştir. Asidik ortamda boronatlar, Şekil 2.14.'te gösterildiği gibi nötr trigonal düzlemsel formu benimser, bazik şartlar altında ise tetrahedral boronat anyonunu tercih eder. Esterleşme reaksiyonu vasıtasıyla asit ve onun konjuge bazıyla bağ kurabilmesine rağmen reaksiyondaki tetrahedral reaksiyon sabiti trigonal reaksiyon sabitinden daha büyüktür. Asidik ortamda boronat-diol kompleksler daha az stabildir [41]. Ortamın pH'ına göre boronik asitte bulunun hidroksi grupları boronat ester oluşturmak için tersinir reaksiyonla diollerin bağlandığı görülmüştür [42].



Şekil 2.14. Boronik asitin trigonal ve tetrahedral kompleks dengeleri [41].

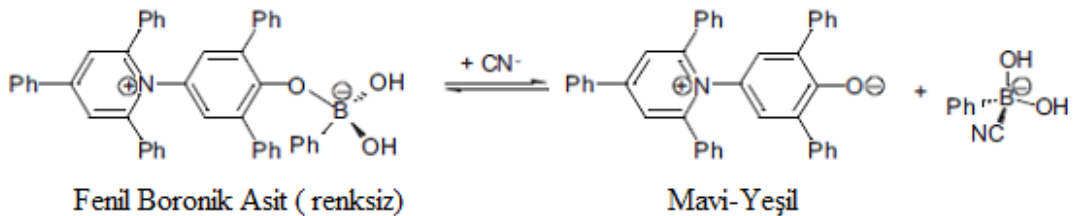
2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenilpiridinyum-1-il)fenolat ve 1-metil-4-[(1-oksosiklohekza-2,5-dienildien)etildien]-1,4-dihidropiridin bileşikleri piridin türevi olduğundan tiyazol halkalarıyla benzerlik göstermektedir. Şekil 2.15.'de görüldüğü gibi üzerinde taşıdıkları polariteleriyle boya sensörü olarak kullanılmaktadırlar. [43-49]. Supramoleküllerde etkili bir grup olan boronik asit özellikle monosakkaritlerde ve F⁻

ve CN^- gibi anyonik grupların tanınmasında kemosensör olarak kullanılır. Fenil boronik asit ve 1-metil-4-[(1-oksohekza-2,5-dienildien)etildien]-1,4-dihidropiridin bileşikleri anyonik türlerden özellikle F^- anyonu için sensör olarak kullanılır [50]. Elde edilmiş olan fenil boronik asit kromojenik kimyasal sensör olarak kullanılır [51].



Şekil 2.15. Merosiyanin bileşiklerinin polaritesi [51].

Boronik asit içeren polimerler örneği HIV tedavisinden obeziteye, diyabet ve kanser tedavisine kadar gibi birçok biyomedikal uygulamalarda da kullanılmaktadır [52]. Yapılan çalışmalarda boronik asitin bileşikleri floresans sensör olarak kullanılmıştır [53]. Şekil 2.16.'da boronik asitin floresans sensör olarak kullanıldığını kanıtlayan örnekler verilmiştir.

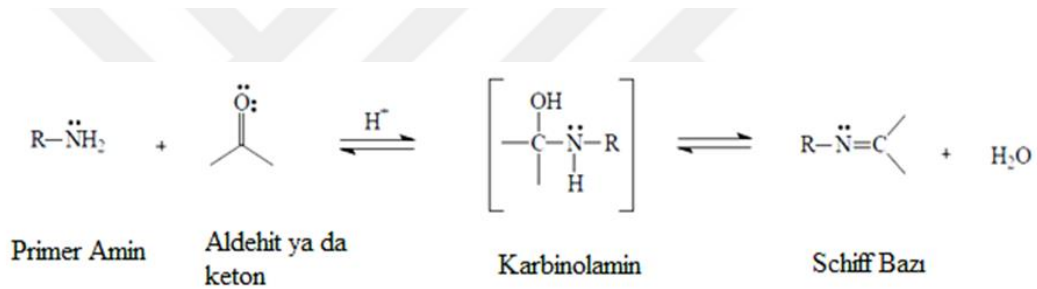


Şekil 2.16. Boronik asitin floresans özelliğini kanıtlayan örnekler [53].

BÖLÜM 3. SCHIFF BAZ BİLEŞİKLERİ

3.1. Giriş

Schiff bazları, aldehit ya da ketonların birincil aminlerle genellikle alkollü ve nötral ortamda kondenzasyon reaksiyonu sonucu azometin ya da imin grubu olarak adlandırılan Şekil 3.1.'de görüldüğü gibi yapısında karbon-azot (C=N) çift bağı bulunduran bileşiklerdir.

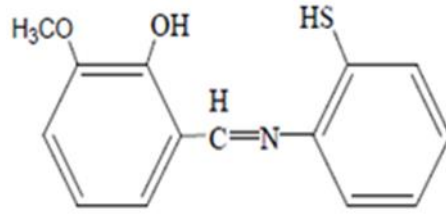


Şekil 3.1. Genel olarak schiff bazının oluşumu

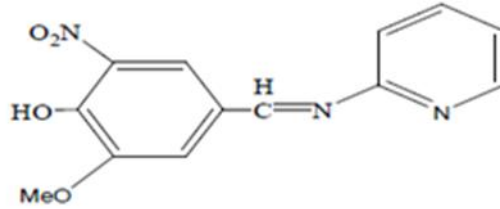
İlk kez 1860 yılında Alman kimyacı H. Schiff tarafından sentezlenmiş, ligand olarak ise 1930'larda Pfeiffer tarafından kullanılmaya başlanmıştır [54]. Schiff bazları $RCH=NR_1$ genel formülüyle gösterilebilir, bu formülde R ve R_1 alkil veya aril gruplarıdır. Aldehitler ve ketonlar primer aminler ile tepkime vererek karbon-azot ikili bağına sahip bazik bileşiklerimi ininleri oluştururlar [55].

3.2. Schiff Bazlarının Adlandırılması

Aromatik yapıdaki bileşiklerin birçoğu salisilaldehit ve türevi bileşiklerden sentezlendiğinden schiff bazlarının literatürde farklı adlandırma yöntemleri vardır. Bu bileşikler salisilaldiimin, benzilaldiimin, imino veya salisiliden anilin şekillerinde adlandırılmıştır [56]. Bazı schiff baz bileşiklerinin adlandırılması Şekil 3.2.'de gösterilmiştir.



3-metoksisalisiliden-2-aminotiofenol

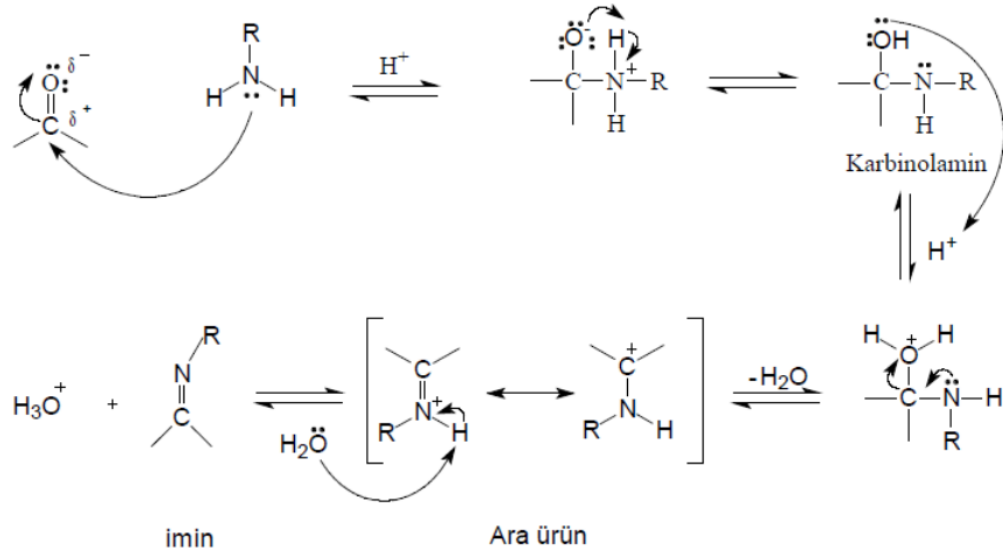


N-(Pridil)-3-metoksi-4-hidroksit-5-nitrobenzaldimin

Şekil 3.2. Bazı schiff bazlarının adlandırılması[57].

3.3. Schiff Bazlarının Sentezi

Schiff bazı oluşumu mekanizması iki basamaktan meydana gelir. Şekil 3.3.'de görüldüğü gibi ilk basamakta, kısmi elektronca yoksun karbonil karbonuna nükleofilik amin katılır, oksijen azot üzerindeki protonu koparır ve karbinolamin ara ürünü oluşur [55]. Mekanizmanın ikinci basamağında, karbinolamindeki, -OH grubu asit tarafından protonlanır, zayıf olarak ayrılan grubu (-OH grubu) iyi bir ayrılan gruba (-OH₂ grubu) çevirir. Suyun ayrılması ile azotta pozitif yük ve okteti tamamlanmış kararlı rezonans yapıda imin oluşmaktadır [55].

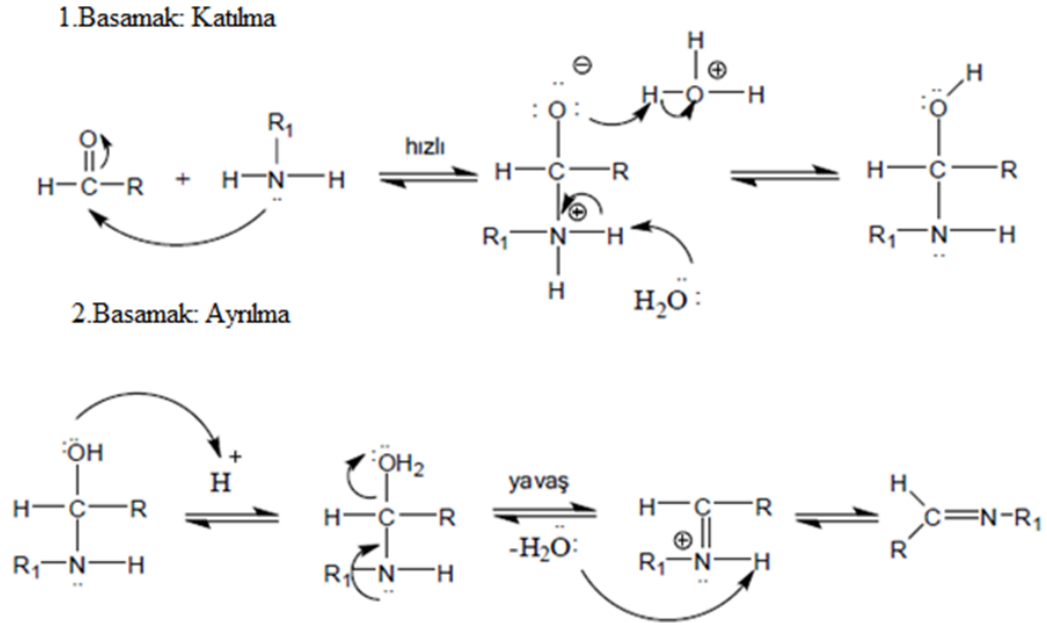


Şekil 3.3. Schiff bazı oluşumu mekanizması [55].

Reaksiyonda hidronyum iyonu derişimi çok yüksek ise reaksiyon daha yavaş ilerler, çünkü amin önemli oranda protonlanır, bu durum ilk basamakta gereken nükleofil derişimini azaltacak sebeptir. Buna karşılık asitliğin azalırsa birinci basamak daha hızlı, ikinci basamak daha yavaş yürür, çünkü hidronyum iyonu derişimi azalması ile protonlanmış amin-alkol derişimi azalmaktadır [58]. Uygun pH'da (pH=3-5) aminin bir kısmı protonlanmıştır, nükleofilik katılma tepkimesini başlatabilmek için gereken asit ortamda bulunduğundan yeterli miktarda serbest amin ve su ayrılması gerçekleştirir [59].

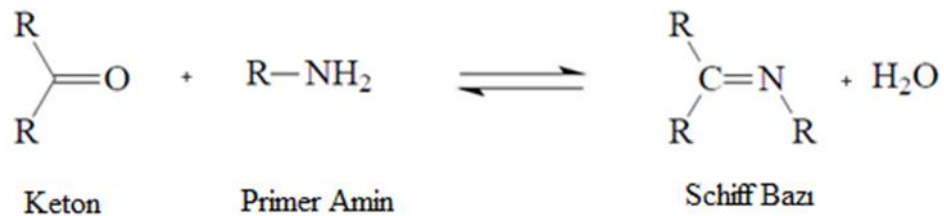
Amonyak ile elde edilen schiff bazları dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşebilir. Bunun yerine birincil aminler kullanıldığında daha dayanıklı bileşikler elde edilebilir [21]. α -pozisyonunda bir süstitüent taşımayan aldehitler çoğu zaman aminlerle başarılı kondenzasyon yapamazlar. Çünkü, bu durumlarda başlangıçta kullanılmış iminler daha sonra dimerizasyon ya da polimerizasyon reaksiyonlarına yönelebilirler [60]. Karbonil bileşikleri ile primer aminlerin kondenzasyonundan oluşan N-alkil ya da aril süstitüe imin yapısındaki schiff bazlarında reaksiyon dengesi kısmen sulu çözeltilerde büyük ölçüde hidrolize kaymaya yatkındır [60]. Tepkimeler genellikle suyun azeotrop olabileceği düşünülerek suyun destilasyon yoluyla ortamdaki uzaklaştırılabildiği çözücülerde yapılır [60].

Şekil 3.4.'de önerilen mekanizma hidrazonların, semikarbazonların ve oksimlerin oluşum mekanizmalarıyla benzer.



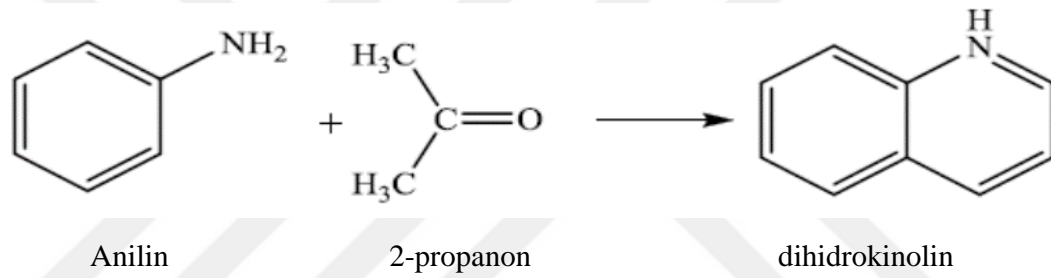
Şekil 3.4. İmin oluşumunda ortamın su içermesinin mekanizmaya etkisi [60].

Tersiyer alifatik aldehitlerle aminler başarılı kondenzasyon gerçekleştirirler. Tersiyer alifatik aldehitler oda sıcaklığında önemli miktarlarda imin verirler. Aromatik aldehitlerde reaksiyonda bulunan suyun uzaklaştırılması gerekmediğinden kolay kondenzasyon gerçekleşir. Schiff bazı oluşumunda ketonlar aldehitlere göre az reaktiftirler. Ketonların aldehitlerden daha az reaktif olmalarının sebebi sterik engelli yapısından kaynaklanır [60]. Keton ve primer aminlerden elde edilen schiff baz şeması Şekil 3.5.'te gösterilmiştir. Asit katalizli ortam, yüksek reaksiyon sıcaklığı ve çok uzun reaksiyon süresinde suyun uzaklaştırılmasıyla, iyi verimle schiff bazları elde edilebilir.



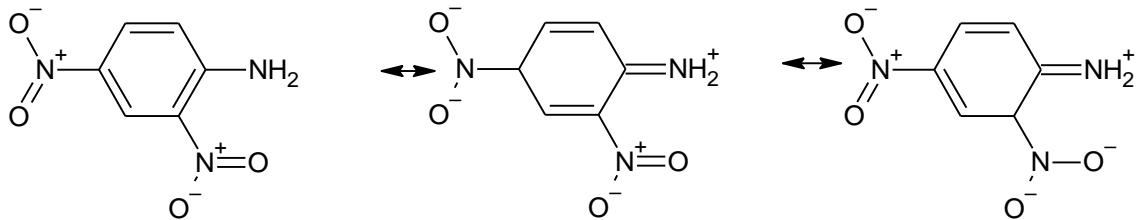
Şekil 3.5. Keton ve primer aminden schiff bazı eldesi [59].

Şekil 3.6.'da aril amin ve ketondan aromatik schiff bazı eldesi gösterilmektedir. Aromatik ketonlardan schiff bazları elde edebilmek için ise yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve katalizör gereklidir. Ancak diaril ve alkil-aril ketonların schiff bazı elde edilirken kullanılmasının avantajı reaksiyon ortamındaki suyun uzaklaştırılmasının gerekli olmamasıdır. Dolayısıyla bu durum uygun çözücü bulma problemini ortadan kaldırır. Asidik katalizör tercih edilir. Asidik ortamda aldol reaksiyonu vermeyen aldehit ve ketonlar kuvvetli asidik ortamlarında aminlerle kondenzasyon yaparlar. UV ışık bu tepkimede katalizör görevi görür, bu yüzden etkinin aldehitin karboksillik asite yükseltgenmesinden ileri geldiği anlaşılmıştır. Küçük moleküllü aldehitlerden oluşan schiff bazları doymamış karakterli olduklarından polimerizasyona uğrar [61].



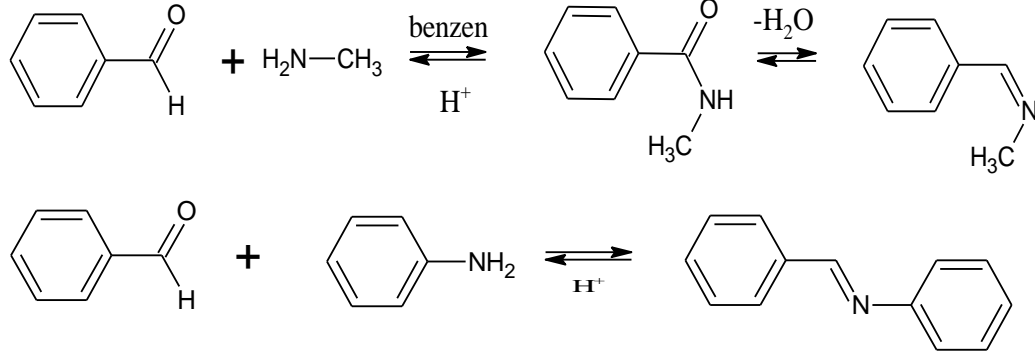
Şekil 3.6. Aril amin ve ketondan aromatik schiff bazı eldesi [62].

Aromatik aminlerin para pozisyonunda elektron çekici sübstitüentler (NO_2 gibi gruplar) taşıması aromatik aldehitlerle reaksiyon hızını düşürür. Elektron çekici sübstitüent aromatik aldehitlerde de olursa reaksiyon hızı yükselir. Aromatik aldehitler ve ketonlar oldukça kararlı azometin bağı teşkil edebilirler [60]. Şekil 3.7.'de para pozisyonundaki elektron çekici sübstitüentin schiff bazı kararlılığına etkisi görülmektedir.



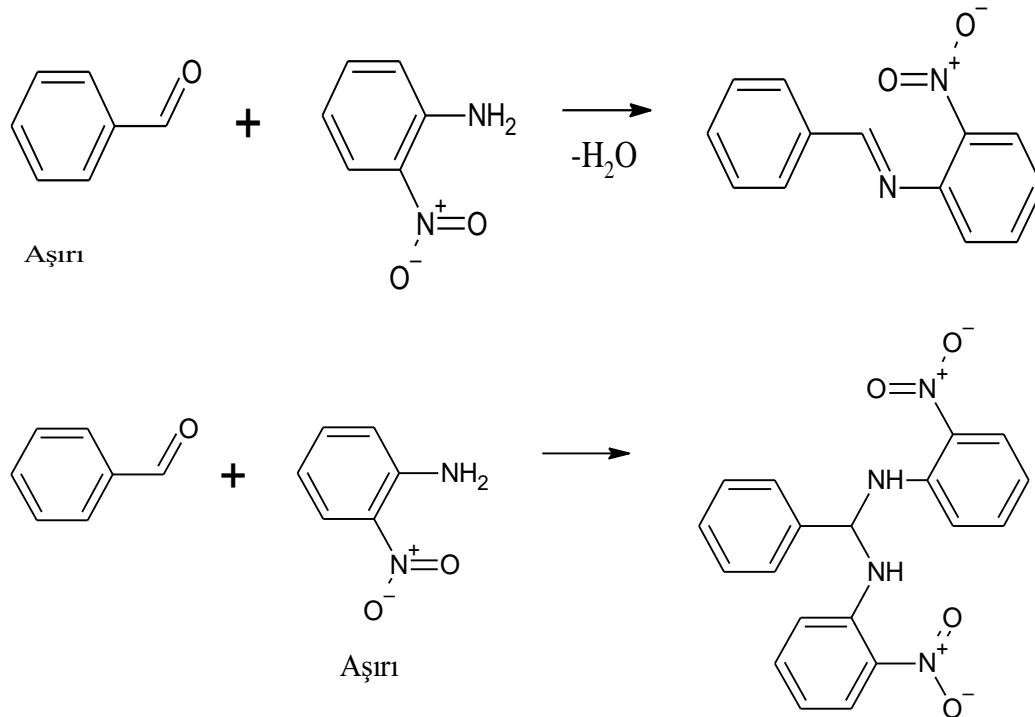
Şekil 3.7. Para pozisyonundaki elektron çekici sübstitüentin schiff bazındaki kararlılığa etkisi [60].

Literatürde schiff bazları aromatik aldehitler ile primer ve aromatik aminlerin reaksiyonu sonucunda elde edildiği Şekil 3.8.'de görülmektedir.



Şekil 3.8. Aromatik aldehitler ile aromatik aminlerin schiff bazı oluşumu [56].

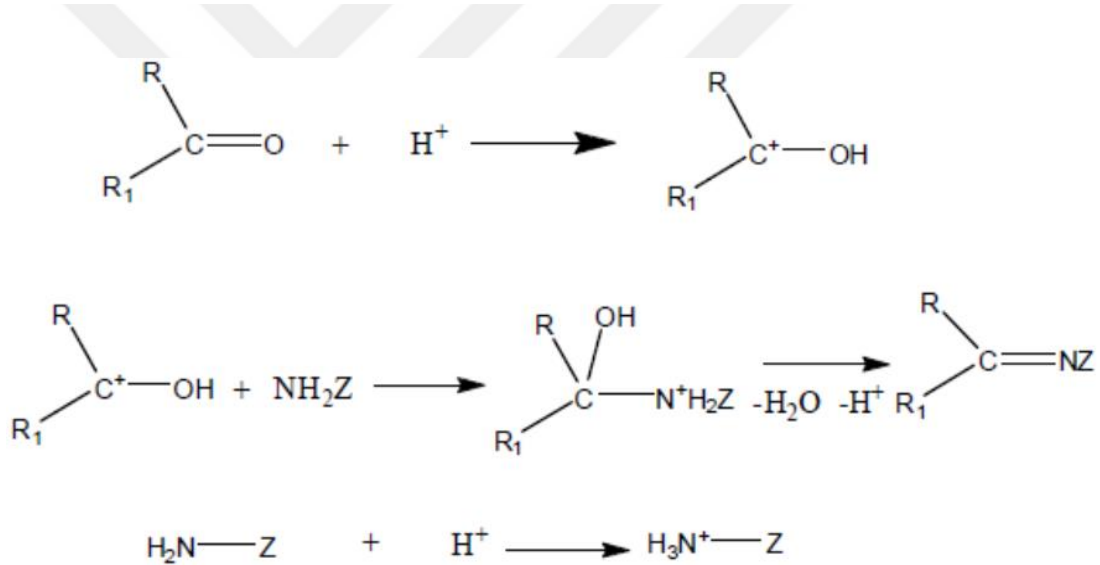
Schiff bazlarının oluşumunda reaksiyon şartlarının etkisi olduğu gibi kullanılan aldehit oranlarının da önemli olduğu anlaşılmıştır. Şekil 3.9.'da aldehit ya da aminin fazlası alındığında schiff bazı oluşumu gösterilmiştir. Örneğin; *o*-nitroanilin aşırı benzaldehitte ısıtılırsa schiff bazı meydana gelir. Aynı reaksiyon *o*-nitroanilin aşırısı ile yapıldığında schiff bazı oluşmaz [61].



Şekil 3.9. Aldehitin ya da aminin fazlasında schiff bazı oluşumu [61].

3.4. Schiff bazlarının sentezinde pH'ın önemi

Aldol mekanizmasıyla schiff bazı oluşumu birbirine benzerdir. Küçük bir molekül ya da suyun ayrılması ile iki ya da daha fazla organik bileşikleri bir araya getiren kondenzasyon reaksiyonlarına schiff bazı oluşumu örnektir [55]. Yapıda bulunan R grupları ne kadar çok elektron çekici ve rezonans özelliği gösterirse imin bileşiği de o kadar kararlı olur. Şekil 3.10.'da görülüyor ki reaksiyonlarda H^+ önemli bir rol oynamaktadır; ancak aşırısından kaçınmak gerektiği reaksiyonun son basamağında görülmektedir. Çünkü nükleofile proton katılmasıyla etkin olmayan bir amonyum iyonu olur. Dolayısıyla azot üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftini kaybeder ve ortaklanmamış elektron çifti olmadığı için azot karbonil karbonuna bağlanamaz ve grup nükleofilik özellik gösteremez [57].

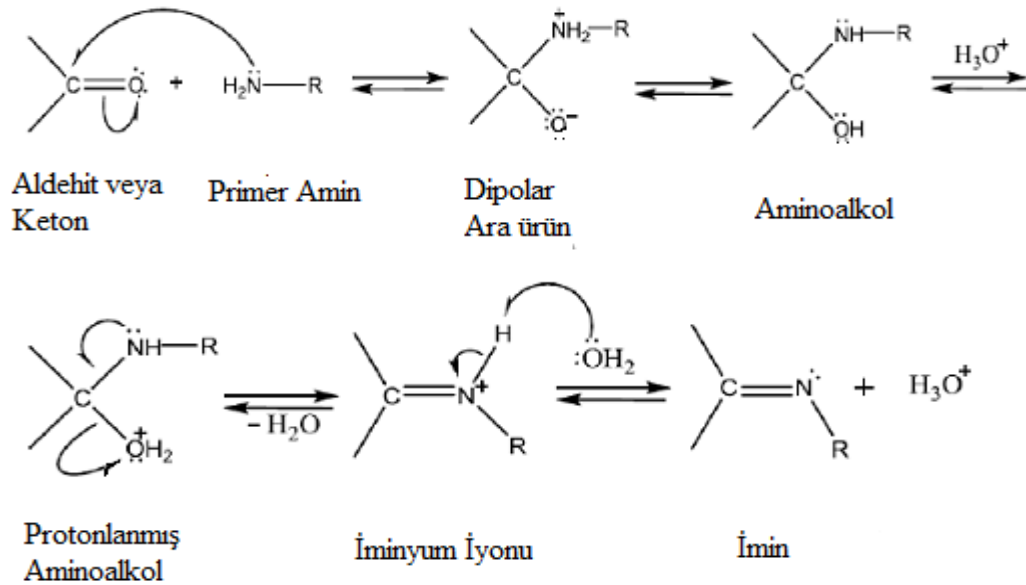


Şekil 3.10. Kondenzasyon reaksiyonlarının pH'a bağlılığını gösteren mekanizma [57].

Schiff bazı oluşumu ortamın pH'ına bağlı olarak değişir. Çok asidik çözeltilerde amin derişimi ihmal edilecek kadar azdır. Aromatik aminlerde azotun üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti aromatik halka tarafından çekilir dolayısıyla aromatik aminler alifatik aminlere göre daha zayıf bazik özellik gösterir. Alifatik aminlerde bulunan azot atomları ortaklanmamış elektron çiftinden dolayı kuvvetli baziktir. Bu nedenden dolayı alifatik aminlerden sentezlenen schiff bazları ve metal kompleksleri kuvvetli asidik ortamlarda hidrolitik bozunmaya uğrarlar. Aromatik aminlerin daha zayıf baz olmasıyla kuvvetli asidik ortamda hidroliz olmaları beklenirken orto ve meta

fenilen diaminlerden türetilen schiff bazlarının pH 2.5 civarında bile bozunmadıkları tespit edilmiştir. İmin oluşumunda en uygun pH 3-4 civarı olmalıdır [21]. İmin oluşumu çok düşük ve çok yüksek pH'da yavaş olarak gerçekleşir ve genel olarak pH 4 ve 5 arasında en hızlı gerçekleşir [63]. İminlerin hidroliz ve kondenzasyon hızlarına asitin etkisinden, mekanizma hakkında çok sayıda ipucu çıkarılmıştır [60].

Şekil 3.11.'de mekanizma dikkate alınırsa asitin ortamda gerekliliğini daha iyi anlayabiliriz. Önemli olan basamak, protonlanmış alkolün bir su molekülü kaybederek iminyum iyonu haline geldiği basamaktır. Eğer hidronyum iyonu derişimi çok yüksekse tepkime daha yavaş ilerler, çünkü aminin kendisi önemli oranda protonlanır ve bu da ilk basamakta gerekli nükleofil derişimini azaltacak bir etkidir. Hidronyum iyon derişimi çok az ise, tepkime yine yavaşlar, çünkü protonlanmış aminoalkol derişimi azalır [63].



Şekil 3.11. Schiff bazı oluşumunda pH'ın reaksiyon mekanizmasına etkisi [63].

3.5. Schiff Bazlarında Hidrojen Bağı

Hidrojen bağları hem moleküller arası hem de molekül içi görülebilir. Örneğin; orto konumunda hidroksi grubu içeren aromatik aldehitlerden elde edilen schiff bazlarında hidrojen ve azot atomları arasında, hidrojen ve oksijen atomları arasında olmak üzere

iki çeşit molekül içi hidrojen bağı görülebilir. Oluşan hidrojen bağları molekülün stereokimyasına göre değişkenlik gösterir. Bu durumda OH grubuna bağlı olan hidrojen azot atomuyla etkileşim kurduğunda enol-imin \leftrightarrow keto-amin dengesi kurulur [64]. Orto hidroksi grupta kurulan enol-imin ve keto-imin dengesi içeren schiff baz gösterimi Şekil 3.12.'de gösterilmektedir.

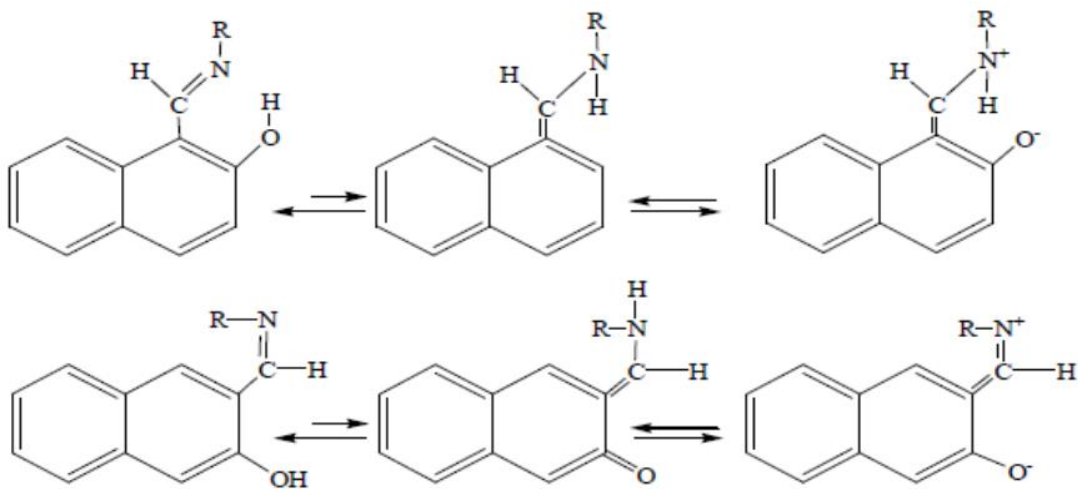
Hidrojen bağının sonucunda molekülün içinde beşli veya pseudo altılı halka oluşur. Pseudo altılı halka olma ihtimali spektroskopik yöntemlerle belirlenmiştir [64].



Şekil 3.12. Orto hidroksi grubu içeren schiff bazında enol imin ve keto-imin dengesi [65].

İlk defa 1961 yılında Dudek ve Holm tarafından tautomerleşme gösterildi [66]. Tautomeride söz konusu olan proton transferi moleküle lazer boyalarında, yüksek enerjili radyasyon dedektörlerinde ve polimer koruyucularında kullanım alanı bulmasını sağlamaktadır [67].

Naftalin türevi schiff bazlarında kurulan tautomeri Şekil 3.13.'te gösterilmiştir.



Şekil 3.13. Naftalin türevli Schiff bazlarında tautomeri [68].

3.6. Schiff Bazlarının Fiziksel Özellikleri

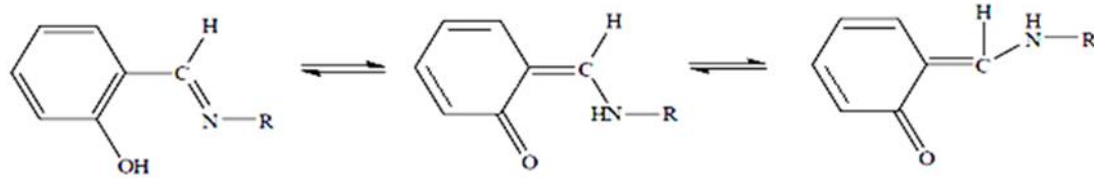
H₂N-Z şeklindeki karbonil bileşik türevlerinin verdiği karbonil-imin bileşikleri genellikle kararlıdır, çoğu kolay kristallenir ve kesin erime noktasına sahip bileşiklerdir. Bunlar aldehit veya ketonları tanımak için kullanılabilirler [21].

Stereoizomerlerin arasındaki dönüşüm C=N çift bağının diğer karbon atomları arasındaki çift bağa göre daha kolay olmasından kaynaklanır. Çünkü azot atomunun üstünde taşıdığı ortaklanmamış elektron çifti nedeniyle C=N bağında polarizasyon oluşturur. Eğer azometin grubundaki azottan daha elektronegatif bir grup bağlanırsa azot üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftlerini karbon atomuna doğru iter. Bu durum polarizasyonu azaltır ve çift bağın kovalent karakterini artırır. Elektronegatif grup içeren stereoizomerler birbirinden daha kolay izole olurlar [61].

Schiff bazlarındaki azometin grubundaki azot, hidrojen içermediği için kararlıdır [63]. Azot atomu ortaklanmamış elektron çifti içerdiğinden donör ligandı olarak da bilinir. Koordinasyon bileşimini oluşturmak için ortaklanmamış bu elektron çifti kullanılır. Ancak koordinasyon bileşiminin kararlılığı için azometin grubuna yakın ve hidrojen atomuyla yer değiştirebilen fonksiyonel grup çoğunlukla hidroksildir [69]. Çeşitli geçiş ve iç geçiş metalleriyle yapılan koordinasyon bileşiklerinde azot, oksijen ya da sülfür donör atomları sayesinde biyolojik aktivitelerde önemli rol oynarlar. [70].

Schiff bazları optoelektronik özellikleri nedeniyle araştırılmış ve araştırılacak olan önemli bileşiklerdir [71]. Optoelektronik alanda dikkat çekmesinin en önemli nedeni fotokromizm özelliğinden kaynaklanır [72]. Schiff bazlarının orto konumunda hidroksil grubu bulunuyorsa termokromik ve fotokromik özellik gösterir. Isı ve ışığın etkisiyle gerçekleşen proton transferi schiff bazının renk değişimine neden olur. Ancak burada yapının etkisi göz ardı edilemez. Termokromizm için düzlemsel ve sık istiflenmiş yapı istenirken fotokromizm için daha gevşek istiflenmiş yapı tercih edilir. Termokromik türler cis-keto yapı ile meydana gelirken fotokromik türler trans-keto yapıyla oluşmaktadır [73].

Şekil 3.14.'deki salisilaldehitten üretilen schiff bazı, düzlemsel molekülü sıcaklığa duyarlı olduğundan termokromizmi sergiler; I: Enol formu, II: Keto formu, III: Trans keto formu; düzlemsel olmayan yapı, yüksek enerjiye dayalı proton transferi oluşturan yapıdır [74].



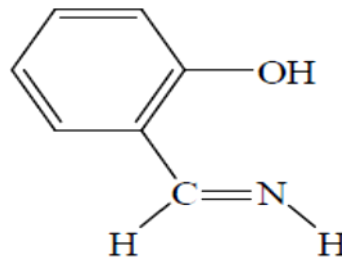
I: Enol Form
(Düşük sıcaklıkta kararlı)

II: Keto Form
(yüksek sıcaklıkta
kararlı)

III. Trans-keto form
(Yüksek enerjili,
düzlemsel olmayan yapı)

Şekil 3.14. Salisilaldehit türevi schiff bazının termokromik özelliği [74].

Azometinler syn ve anti izomerleri halinde bulunurlar. Bu izomeriler anti izomeri tanımına uygundur. Ancak bu izomerler arasında enerji farkı az olduğundan izole edilmeleri güçtür [21]. Şekil 3.15.'te salisilaldiminin molekülünün syn-izomeri görülmektedir.



Şekil 3.15. Salisilaldiminin molekülünün syn- izomeri.

3.7. Schiff Bazlarının Kimyasal Özellikleri

N-Süstitüe iminler oluşurken aldehit ve primer aminler etkileşime girer ancak bu iminler aromatik aldehitlerden oluşan azometin bileşiklerine göre daha kararsızdır. Çünkü karbon atomları arasında ikili bağın açılarak bir ya da iki aril grubu bulunduran bileşikler rezonans nedeniyle daha kararlıdır [75].

Schiff bazları alkali ortamda kararlıdır. Düşük pH aralığında hidrolize yatkındırlar ve kendisini oluşturan karbonil ve amin bileşiğine ayrılırlar. Ayrılma denge reaksiyonu olarak bilinir. Azot atomunda bağlı bulunan elektronegatif atom bir tane bile ortaklanmamış elektron çifti içerirse reaksiyon yüksek bir verimle tamamlanır ve hidrolize olmaz [61].

Schiff bazlarının bazıları proton transferinden kaynaklanan keto-enol tautomerizmi özelliğini göstermektedir [76]. Schiff baz türevlerinde keto-enol tautomerisi Şekil 3.16.'da verilmiştir. Orto ve para konumlarında diaril grubu bulunduran ketiminler hidrolizleri daha yavaştır. Çünkü keto-amin hidrolize karşı daha dayanıklıdır. Orto ve para konumlarında metoksi sübstitüentli diaril ketiminlerde oldukça yavaş hidrolizlenirler. Ayrıca eter grubu bulunduran diaril ketiminlerde tautomerleşme görülmezken rezonanstan dolayı daha kararlıdırlar. Hidrolize olma da indüktif etkinin önemi büyüktür. Orto konumunda bulunan bir grup meta ve para konumlarında bulunduğu yapının hidrolizi daha kolay olmaktadır [61].

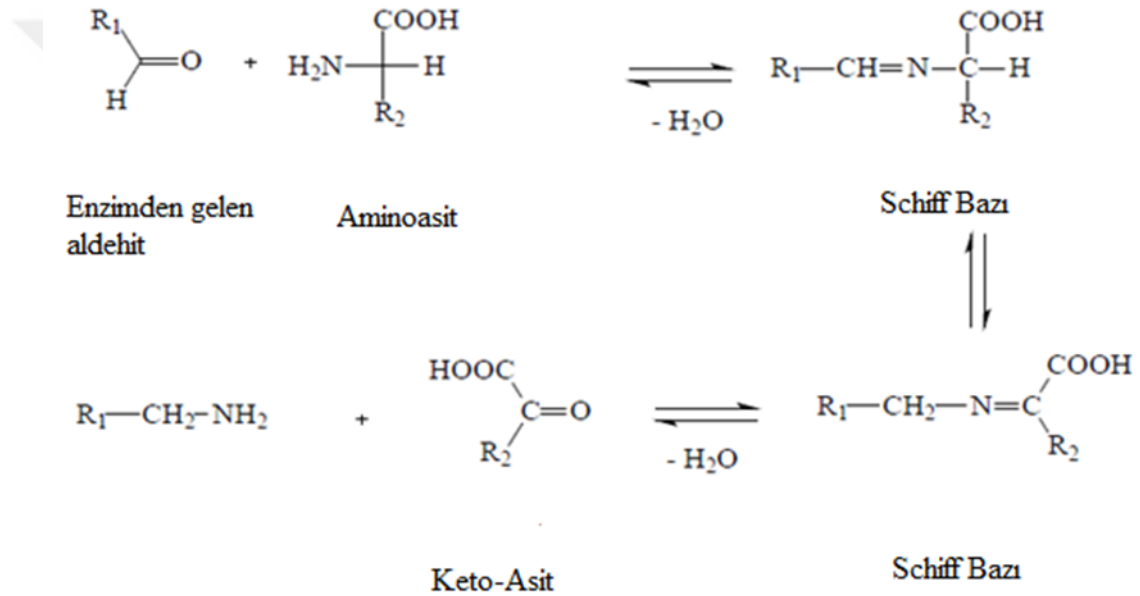
Schiff bazları katalitik hidrojenasyon ya da kimyasal reaktiflerle istenilen aminlere indirgenebilirler. Böylece komplike aminler de elde edilebilir [77].

Azometin grubundaki azot ortaklanmamış elektron çifti içerdiğinden nükleofil özellik gösterir. Tautomeride immobil durum oluşturur. Tautomerleşmede bir karbondaki proton diğer karbona aktarılır. Meydana gelen tautomeri pridoksal ve α -aminoasitler arasındaki transaminasyonun aynısıdır ki biyolojik açıdan bir öneme sahiptir [61].



Şekil 3.16. Schiff bazı türevlerinde keto-enol tautomerisi [78].

Yiyeceklerden yeteri miktarda aminoasit alınmadığında organizma o esnada ihtiyaç duyulmayan aminoasidi transaminasyon tepkimesiyle aminoaside dönüştürür. Transaminasyon tepkimesinde fazla olan aminoasidin amino grubu keto-aside dönüşür. Şekil 3.17.'de transaminasyon tepkimesinde schiff baz ara ürünlerinin oluştuğu görülmektedir. Transaminasyon tepkimesi schiff bazı ara ürünü üzerinden yürüyen bir mekanizmaya sahiptir. Schiff bazı ara ürünü transaminasyon tepkimesiyle en önemli biyolojik aktivitelerini göstermektedir. Özellikle heterosiklik tiyosemikarbazitler ve tiyosemikarbazitlerin metal kompleksleri antitümör, antiviral ve antibakteriyel özellik göstermektedirler [79].



R1 : Enzim

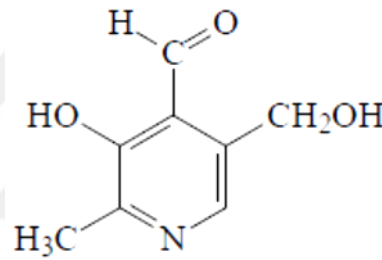
Şekil 3.17. Transaminasyon tepkimesi mekanizmasında schiff bazı ara ürünleri

3.8. Schiff Bazlarının Kullanım Alanları

Koordinasyon bileşikleri arasında sık karşılaşılan bileşiklerden bir de schiff bazlarıdır. Çünkü schiff bazları kolay sentezlenir, metal kompleksleri ucuzdur, kimyasal ve termal kararlılığı yüksektir [80]. Schiff bazlarının kullanıldığı yerler gün geçtikçe artmaktadır. İlaçların hazırlanmasında, boyar maddelerin üretiminde, elektronik endüstrisinde, plastik sanayinde, kozmetik, polimer üretiminde, analitik kimyada ve sıvı kristal teknolojisi gibi alanlarda schiff bazları ile çalışılmaktadır [69, 81-83].

Biyolojik aktivitelerde schiff bazları önemli derecede dikkat çekmektedir [84]. Biyolojik aktiviteye sahip olmasının en önemli nedeni eser elementlerle şelat oluşturmasından kaynaklanır. Bu yüzden çok geniş farmakolojik aktiviteye sahiptirler. Özellikle ilaç endüstrisinde kemoterapik özellik göstermeleri, enzimatik reaksiyonlarda ara ürün oluşturucu, antitümör özelliği nedeniyle kullanılmaktadırlar [61, 85, 86]. Schiff bazları fungusid ve böcek öldürücü ilaçların bileşiminde de bulunabilmektedir [61]. Yaygın olarak polimerizasyon inhibitörlerinde, antioksidan olarak, fotoğraf kimyasallarında, pestisitlerde bulunabilirler [87].

Schiff bazı oluşturabilen n-alkil-salisilaldehit yapısı pridoksal (B6 vitamini) gibi önemli özellikleri olan temel moleküllere ışık tutmuştur [59]. Pridoksal (B6 vitamini) yapısı Şekil 3.18.'de görülmektedir.



Şekil 3.18. Proksidal (B6 vitamini)

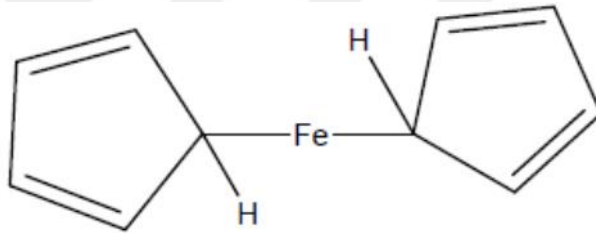
Renkli ve saydam olan schiff bazları boya endüstrisinde önemli bir yere sahiptir. Bunun yanı sıra parfüm endüstrisinde kullanılmaktadırlar [86]. Erime noktaları kesin olarak belirlendiğinden karbonil bileşiklerinin tanınmasında, metal komplekslerinin tanınmasında kullanılır [61]. Sentetik ve doğal oksijen taşıyıcılara bağlanan metal kompleksleri yaparken schiff bazı bileşikleri önemlidir [88]. Bazı metal iyonlarına karşı seçici ve spesifik reaksiyon verdiği için spektrofotometrik reaktif olarak analitik kimyada kullanımları da önem taşımaktadır [85,86].

Schiff bazları fotokromizm özelliğine sahip olmaları radyasyon şiddetini kontrol etme ve ölçme, görüntü sistemleri ve optik bilgisayarlar gibi değişik alanlarda kullanıldığı bilinmektedir [72]. İmino grubu içeren bileşikler optik iletişim ve optik aletler, elektronik, optoelektronik ve fotonikler alanındaki çeşitli uygulamalarından dolayı

araştırılan önemli bir çalışma alanıdır ve gelecekte kimya alanının da daha çok dikkat çekecektir [71]. Elektronik gösteri sistemleri içinde sıvı kristal olarak, kauçuk hızlandırıcı ve kimyasal aracı olarak da kullanılabilirler [89].

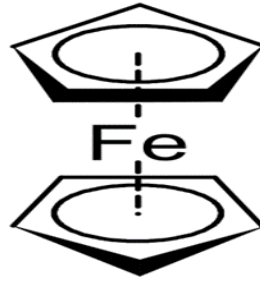
3.9. Ferrosen

Ferrosen, sarı renkli ve metal içeren bir bileşik olarak öncelikle iki farklı grup tarafından belirlenmiş ve yapı karakterizasyonunun belirlenmesi 1950'li yılların başında olmuştur [90]. 1951'de tesadüfen bulunan ferrosen bileşiğinin yapısı üzerinde kesin görüş oluşturulamamış ve divalent demir atomunun üzerine siklopentadienil halkasının 2 tane Fe-C bağı ile bağlandığı düşünülmüştür [90]. Pauson ve Kealy'in tahmin ettiği Ferrosen molekülünün ilk yapısı Şekil 3.19.'da görülmektedir.



Şekil 3.19. Pauson ve Kealy'nin bulduğu ferrosenin tahmin edilen ilk yapısı [90].

Ancak sonra yapılan çalışmalarda Fe atomu iki siklopentadien halkası arasında olduğu anlaşıldı [91]. Ferrosen'in sandviç yapısı IR, NMR ve X-ray ile yapılan çalışmalarla 1954 yılında tespit edilmişti [92]. Ferrosen molekülünün yapısı Şekil 3.20.'de verilmiştir. Diels-Alder tepkimesi ve katalitik hidrojenlenmeye karşı dayanıklı olan ferrosen kompleksi 1956'da X-ışınları kırınım yöntemi, molekülde birbirine paralel C₅H₅ halkaları arasında bir demir atomu bulunduğunu ve yapının sandviçe benzediğini göstermiştir [93]. Sandviçe benzetildiği için ferrosen organometalik kompleksleri "sandviç kompleksler" olarak adlandırılır [90].

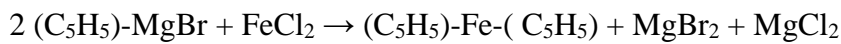


Şekil 3.20. Ferrosen molekülünün yapısı

Karbon-karbon bağları arasındaki mesafe 1.40 Å ve karbon-demir bağlarının mesafesinin hepsinde 2.04 Å olduğu belirlenmiştir. Halka karbonları ve demir atomu arasındaki eşit bağ uzaklığı ferrosenin yapısını açıklayan en büyük kanıttır [92]. Ferrosen'in donma noktası 172-174 °C, kaynama noktası ise 249 °C'dir [94]. Ferrosen zehirsizdir ve asitler, alkalilerle etkileşim göstermez ve ultraviyolede bozunmaz. 400 °C'ye kadar çözünmeden kalır [94]. Ferrosen kararlıdır, havada bozunmadan süblimleşebilir [93].

3.9.1. Ferrosen kompleksinin sentezlenmesi

Ferrosen bileşiği keşfedilene kadar olan sürede karbon-metal bağı içeren organometalik bileşikler grignard reaktifi, zeise' nin tuzu gibi karışık maddeler ile elde edilirdi ve kullanılan reaktifler ürünü sınırlandırırdı. Kealy ve Pauson'un disiklopentadienil ya da ferrosen bileşiği grignard reaktifi ile fulvalen hazırlanması şeklindedir [90].



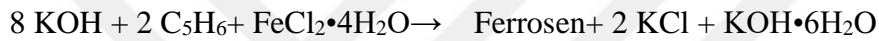
Organik bileşiklerde yapıda sadece karbon, hidrojen ve demir içeren bileşikler tanımlanmamıştır ve Şekil 3.21.'de iyonlaşması verilen siklopentadien molekülünde karbon-hidrojenin yerine demir atomlarının zor yer değiştireceği öngörülmüştür. Ancak yapıda bulunan indirgenebilen demir atomu azotun içinde, 300 °C'de, atmosfer basıncında siklopentadien ile reaksiyona girerek sarı kristal olan ferrosen bileşiğini verir. Elde edilen bileşikte demir atomu bivalent durumdadır [95].



Şekil 3.21. Siklopentadienin iyonlaşması

Asidik olan siklopentadien güçlü bir baz olan potasyum hidroksit ile siklopentadienil anyonu oluşturmak için reaksiyona girerek ligand oluşturulur. Ancak siklopentadienil yapısında ikili bağlar taşıdığı için rezonans özellik gösterir.

Fe^{+2} katyonu için demir(II)klorür tetrahidrat kullanılır.

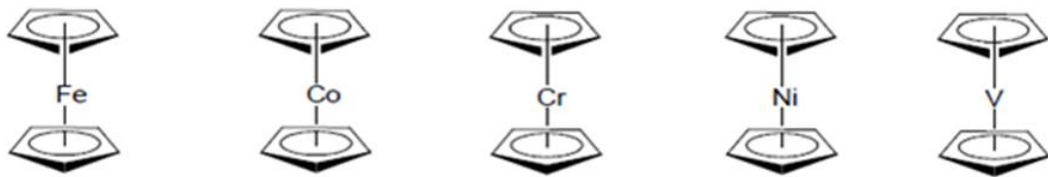


Bu reaksiyonun gerçekleşmesi için potasyum hidroksitin ayrışma yapabilmesi için ve hidrokarbonun yeterince çözünmesi için polar olan 1,2-dimetoksietan ya da dimetilsülfoksit kullanılabilir. Siklopentadienilden ayrılan hidrojen atomu ile suyun etkileşmesi söz konusu olabileceğinden çözücü seçerken ortamdaki suyun uzaklaştırılmasına izin veren çözücüler tercih edilmelidir aksi takdirde Fe^{+2} , Fe^{+3} 'e yükseltgenir. 1,2-dimetoksietan ve dimetilsülfoksit suyun uzaklaştırılmasını kolaylaştırarak potasyum hidroksitin daha fazla kompleks oluşturmasına izin verirler [96-98].

Ferrosen bileşiğinin yapısı belirlenmeden önce metal-ligand etkileşimleri sadece koordine kovalent bağı ve kovalent bağı içermiştir. Bir metal ile siklopentadienin π orbitalleri arasında metal-ligand bağına ortaya çıkarmasıyla ferrosen öncü bileşiklerden sayılmaktadır. İki paralel karboksilik halka arasında metal atomu içerdiğinden beri sandviç kompleks olarak bilinir [99].

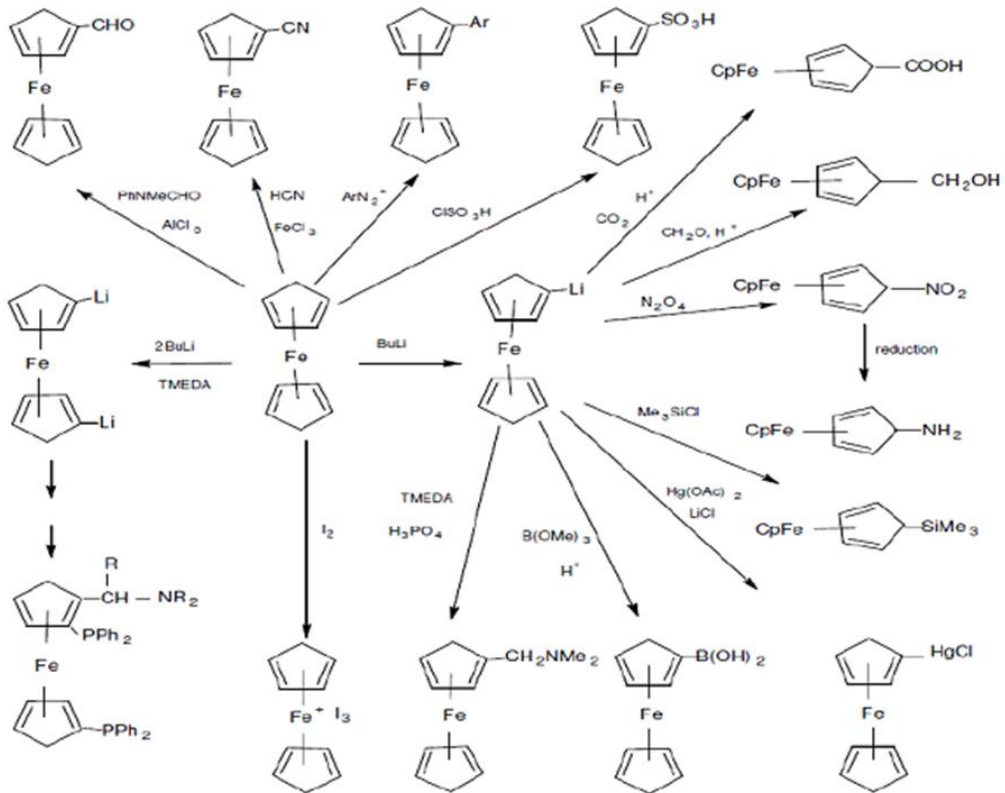
3.9.2. Ferrosenin kimyasal özellikleri

5 ve 6 üyeli aromatik halka içeren yapısında zirkonyum, mangan, kobalt, nikel, krom, uranyum gibi metal içeren bileşikler metalosen olarak adlandırılır [100-102]. Bazı metalosenler Şekil 3.22.'de verilmektedir. Metalosenlerin içerisinde ferrosen en kararlı yapıya sahiptir. Ayrıca metalosenler paramagnetiktir. Ferrosen kompleksi renkli olmasına rağmen diyamagnetik özellik gösterir [93].



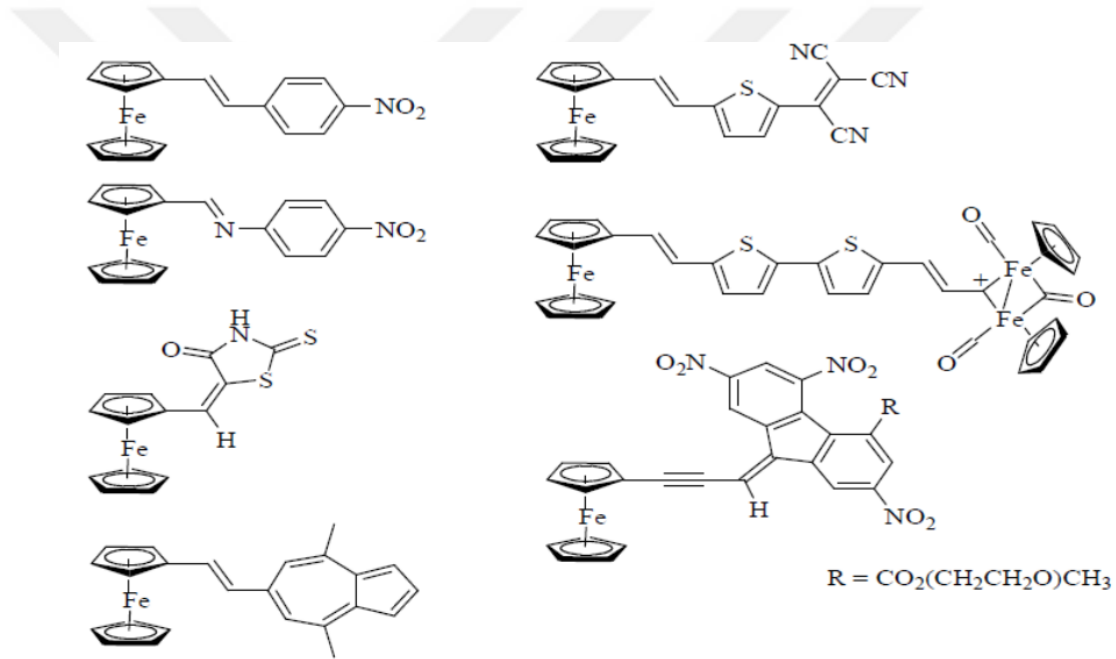
Şekil 3.22. Bazı metalosenler [100].

Ferrosenlerin birçok farklı tepkime çeşitleri vardır. Şekil 3.23.'te ferrosenin farklı tepkime şekilleri verilmiştir.



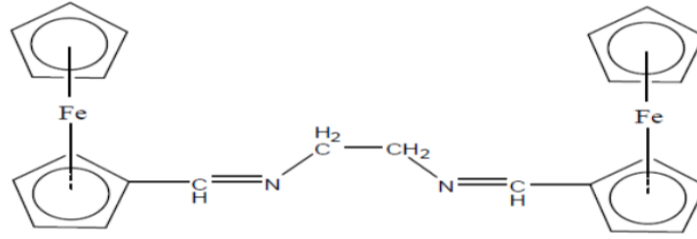
Şekil 3.23. Ferrosen kompleksinin gerçekleştirdiği bazı tepkimeler [93].

Organometalik ya da koordinasyon kompleksi olarak tanımlanan bileşiklerin elektron verici ya da alıcı gruplar içermesi onlara avantaj sunmaktadır. Metalosen gibi yapıların özellikleri içerdiği metale ve metale ait yükseltgenme basamağına, ligandların çeşidine göre farklılık gösterebilir. Ferrosenlerin literatürde kimyasal açıdan aktif bir kompleks olduğu ve üzerinde taşıdığı demir atomunun oksidasyonu ile ferrosen-ferrosenyum redoks çiftini oluşturduğu görülmüştür. Ferrosen kuvvetli bir elektron verici olarak çeşitli elektron alıcı yapılarla birleşerek elektron veren-alan sistemleri oluşturur. Elektron veren-alan sistemler ile lineer olmayan optik materyalleri oluşturur [103,104]. Elektron alan-veren ferrosen içeren bileşiklerin bazıları Şekil 3.24.'te gösterilmektedir.



Şekil 3.24. Elektron alan-veren çeşitli ferrosen örnekleri [103,104].

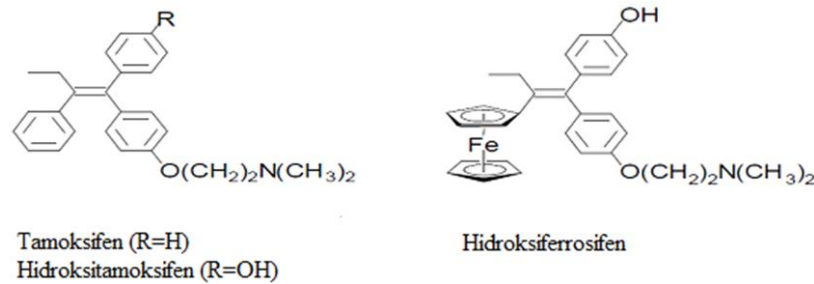
Ferrosen kompleksi içeren ferrosenkarboksialdehit ve farklı amin türevlerinin kondenzasyon reaksiyonu ile ferrosen grubu içeren schiff bazı sentezi literatürde karşımıza çok çıkmaktadır. Bunlara örnek olarak Şekil 3.25.'de verilen N,N'bis(ferrosenilmetilen)etilendiamin verilebilir [105]. Ferrosen grubu içeren schiff bazı ferrosenkarboksialdehit ve etilendiaminin sodyum karbonat ile susuz metanol içindeki reaksiyonundan elde edilmiştir. Schiff bazı diklorometan, etanol ve metanolde çözünürken kompleksleri dimetilformamid ve dimetilsülfoksitte çözünür ya da az çözünür [105].



Şekil 3.25. N,N'-bis(ferrosenilmetilen)etilendiamin yapısı [105].

Literatürde çok çeşitli ferrosen türevleri bulunmasına rağmen ferrosen halkalarından birine birleşik olan karbo- ya da heterosiklik halkaları içeren ferrosenler son derece azdır. Organometalik bileşiklerde özellikle ferrosen ve ferrosene bağlı organik bileşiklerinden oluşan sınıflar biyolojik açıdan oldukça önemlidir [106,107]. Biyokimya alanında çalışanların kemoterapik özellik gösterebilen organometalik bileşikler dikkatini çekmektedir. Organometalik bileşiklerdeki metal kompleksleri endüstriyel ve biyolojik uygulamalarından dolayı da yaygın olarak kullanılır [107,108]. Ferrosenin sulu ve aerobik ortamlardaki kararlılığı nedeniyle ve çok çeşitli türevlerinin hazırlanmasına olanak vermesi biyolojik uygulamalar için istenilen moleküller arasına katmıştır [109,110]. Lösemi hücrelerine karşı ferrosenilnükleosid türevleri yüksek aktiviteye sahip olduğu saptanmıştır [111]. Günümüzde ferrosenin DNA, RNA, protein ve karbonhidratlar gibi pek çok biyomolekülle birleşimi sonucu hazırlanmış türevleri bilinmektedir [109,110]. Çeşitli ferrosenli yapıların ve ferrosenin yükseltgenmiş formuna sahip ferrosenyum tuzlarının anti tümör etki gösterdiği saptanmıştır [112-114].

Şekil 3.26.'da verilen ferrosifenlerin hormondan bağımsız türdeki meme kanserlerine etkisinin yanı sıra böbrek ve yumurtalık kanserlerine karşı da etkisi tespit edilmiştir [115].



Şekil 3.26. Tamoksifen ve ferrosifen bileşikleri

BÖLÜM 4. GÜNEŞ PİLLERİ

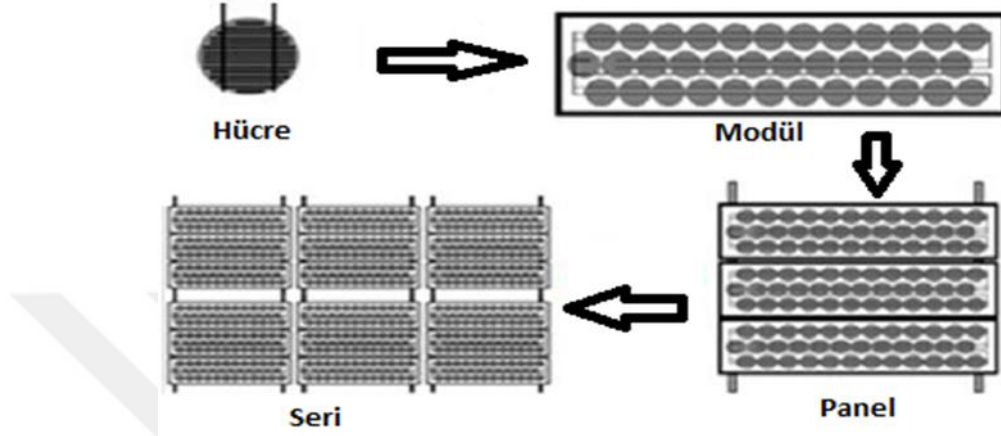
4.1. Giriş

Dünyamızdaki yaşamsal faaliyetlerin devam edebilmesi için enerjiye sürekli ihtiyaç bulunmaktadır. Yenilenebilir ve yenilenemeyen kaynaklardan enerji elde etmek mümkündür. Yenilenemeyen enerji kaynaklarının kullanımı sonucunda çevre geri dönüşü mümkün olmayan zarar görmekte ve her geçen gün çevre kirliliği artmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarından enerji elde etmek fosil yakıtlara olan bağımlılığı, ülkelerin diğer ülkelere bağımlılığını azaltacaktır. Bunun için çevreyle uyumlu, maliyeti düşük olan yenilenebilir enerji kaynaklarına ihtiyaç bulunmaktadır. Bu kaynaklar arasında akla gelen ve evrenin oluşmasından itibaren yaşam ve enerji kaynağı şüphesiz ki güneş enerjisidir. Güneş enerjisi, yenilenebilir ve temiz enerji kaynağıdır. Güneş enerjisinden paneller yardımıyla ısı ve elektrik enerjisi üretebilmek mümkündür. Ülkemizin yeryüzündeki konumu güneş enerjisinin yaygın bir şekilde kullanımına ve elektrik üretimine uygundur. Termoelektrik dönüşüm ve fotoelektrik dönüşüm yöntemleriyle güneş enerjisinden elektrik enerjisi elde edilir. Fotoelektrik dönüşüm; fotovoltaik hücreler yardımıyla yapılabilmektedir.

4.2. Güneş Pilleri

Güneş pilleri, yüzeylerine gelen güneş ışığını doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren yarı iletken maddelerdir. Kare, dikdörtgen, daire şeklinde olabilen güneş pillerinin yüzey alanları 100 cm^2 civarında, kalınlıkları $0.2 - 0.4 \text{ mm}$ arasındadır. Üzerine ışık düştüğü zaman uçlarında elektrik gerilimi oluşturmasıyla güneş pilleri fotovoltaik ilke temelinde çalışmaktadırlar [116]. Güneş enerjisinden elektrik elde edilmesinde en çok kullanılan teknoloji fotovoltaik teknolojisidir, dünyada büyük bir hızla büyüyen bir pazar hacmine sahip olduğu bilinmektedir. Şekil 4.1.'de görüldüğü gibi güneş pilinin en

küçük birimlerine hücre denir. Hücreler bir araya gelerek modülleri oluşturur. Modüller, panelleri oluşturur. Paneller bir araya gelerek dizileri oluşturur. Modüller seri ya da paralel bağlanabilir. Bu da daha çok enerji elde edilen MW'lık sistemleri meydana getirir [117].



Şekil 4.1. Şematik güneş pili gösterimi

4.3. Güneş Pili Çeşitleri

Güneş pilleri yapılırken kullanılan malzemeler ve yapılış şekillerine göre farklı biçimde sınıflandırılabilirler. Güneş pilleri çok farklı materyal kullanılarak üretilmektedir. Farklı maddelerin kullanımına göre güneş pilleri üç sınıfta toplanabilir.

Birinci nesil güneş pilleri grubuna;

İlk üretilen fotovoltaik piller bu sınıfa girerler. Tek kristal ve çok kristal silisyum güneş pillerini içermektedir. Üstün fiziksel özelliklerinden dolayı uzun ömürlü olması ve üretim teknolojisindeki gelişmelerden dolayı silisyum, güneş hücreleri malzemeleri arasında en popüler olanıdır. Verimleri % 20'nin altında olmasında rağmen üretim kolaylıkları ve ucuzluğu sebebiyle piyasanın % 86'sına hakimdir [118]. Ham maddesi Si atomu, deniz kumunda bol miktarda bulunan maddelerden birisi olmasına karşın, deniz kumunun tüm metallerden arındırılması ve eritilmesi oldukça zahmetli ve pahalı bir yöntemdir [119]. Tek eklemli ve tek kristal silisyum yarıiletken yapısını

kullandığından verimleri düşüktür. Düşük verimli olması sebebiyle güneş kolektörlerinin oldukça geniş yüzeyli olması gereklidir [118].

İkinci nesil güneş pilleri denildiğinde,

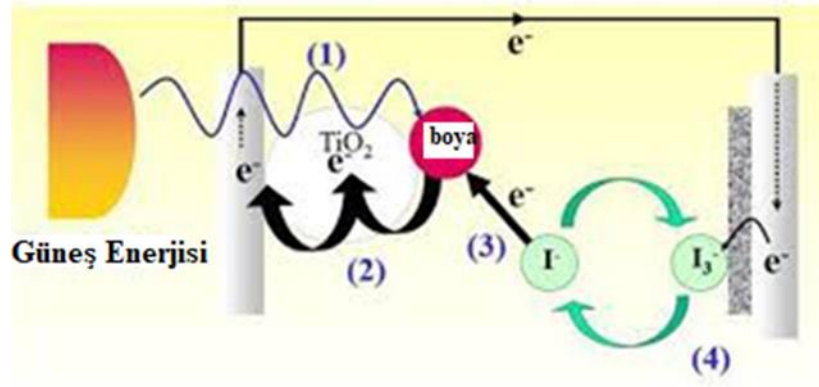
İnce film güneş pilleri akla gelmektedir. Örnek olarak amorf silisyum (a-Si), ince film silisyum, CuInSe₂, kadmiyum tellür (CdTe) gibi ince film güneş pilleri verilebilir [119]. İmal edilişleri pahalı olmasına rağmen uzay ve uydu uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun nedeni atmosfer dışındaki güneşten elde edilen verim % 28-30 civarındadır [118].

Üçüncü nesil güneş pilleri,

Organik malzemeler kullanılarak üretilen güneş pilleri, boya duyarlı güneş pili ve organik güneş pilleri olmak üzere iki sınıfta incelenir. Günümüzde anorganik malzemelerle yapılan güneş pillerinin katı, elastik olmaması, pahalı ve ham madde bulunmasının zor olmasından dolayı farklı malzeme arayışları oluşmuştur. İletkenlik, maliyet düşüklüğü, molekül ağırlığının yüksek olmasından dolayı organik moleküller güneş pillerinde tercih edilmektedir. Yarı iletken polimerlerinde kullanıldığı organik güneş pilleri, iletken polimerlerin bulunması ve geliştirmesi ile önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir [119].

Organik güneş pilleri iki metal elektrot arasına organik tabanlı malzemelerin yerleştirilmesiyle elde edilmektedir. Organik tabanlı malzemelerde yarı iletken polimer kullanılması elde edilen güneş pillerine iyi katkıda bulunmuştur [120].

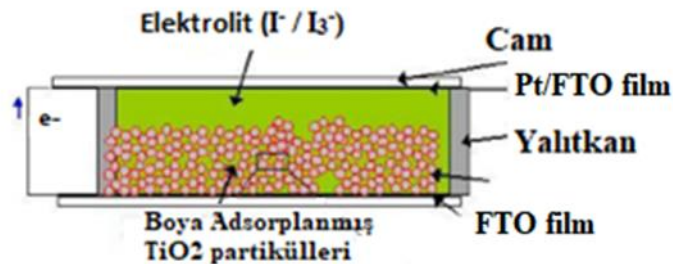
Şekil 4.2.'de görüldüğü gibi boya duyarlı güneş pillerinde genel olarak TiO₂ taban kullanılarak güneş pili elde edilmektedir. Bu tip güneş pillerinin yapısı ışığa duyarlı organik ya da inorganik yapıya sahip boya ve yarı iletken tabakadan meydana gelmektedir.



Şekil 4.2. Boya duyarlı güneş pilinin şematik gösterimi

Titanyum dioksit yarı iletken tabakasının içerisine boya molekülleri adsorbe edilir. Boya molekülleri vasıtasıyla ışık absorbe edilmektedir. Boya molekülü tarafından soğurulan foton tarafından boya elektronik olarak uyarılmış olur [121].

Şekil 4.3.'te uyarılmış boya molekülünde elektron transferiyle meydana gelen yükseltgenme indirgenme temsili olarak gösterilmiştir. Güneş enerjisinin absorbe edilmesiyle uyarılmış elektronlar daha düşük enerji seviyesine sahip olan TiO_2 'nin iletim bandına transfer olur. Transfer olan bir elektron TiO_2 iletkenlik bandına geçer. Uyarılan boya molekülü yükseltgenmiş olur. TiO_2 film tabakası nanokristal bir yapıya sahip olduğu için bu elektron iletken florin katkılı ince oksit cam (FTO) tabakasına ulaşarak dış devreye ulaşmaktadır. Bir elektronunu TiO_2 'e veren boya, nötral hale gelmesi için elektrolit tarafından bir elektron alarak indirgenir. Elektrolit olan iyot molekülleri negatif hale geçerler ve boya nötral haline döner. İyodür/tiriyodür ($\text{I}^- / \text{I}_3^-$) çifti içeren elektrolit bu durumda yükseltgenmiş olup dış devreden platin tabakasına gelen elektron tarafından indirgenir [119].



Şekil 4.3. Boya duyarlı güneş pili gösterimi [118].

Boya duyarlı güneş pillerindeki en önemli malzemelerden biri boyar maddedir. Pilin çalışması için ışığın soğurulmasında kilit nokta olan boyar maddenin;

- Uyarılmış haldeki enerji seviyesinin TiO_2 'nin iletim bandından düşük olması,
- Düşük bant genişliğine sahip olması,
- Kolay sentezlenmesi,
- Zehirleyici olmaması,
- Absorplama kapasitesinin yüksek olması,
- Uzun ömürlü olması gibi özelliklere gerekmektedir [119].

4.4. Gelecek Nesilde Güneş Pilleri

Yapılan çalışmalarda güneş pillerinde şimdiye kadar tercih edilen ve bulunan fotovoltaiik hücre çeşitleri maliyeti ve esnek bir yapıya sahip olmaması nedeniyle bilim insanlarını yeni arayışlara sürüklemiştirler. Ekonomiklik, hafiflik, kolay üretilmeleri ve ham maddesine kolay ulaşılması nedeniyle organik fotovoltaiik hücreler geleceğin güneş pilleri olarak görülmektedir [118].

4.4.1. Organik güneş pillerinin özellikleri

Günümüzün ve geleceğin dikkat çeken güneş pillerini üç başlık altında toplamak mümkündür.

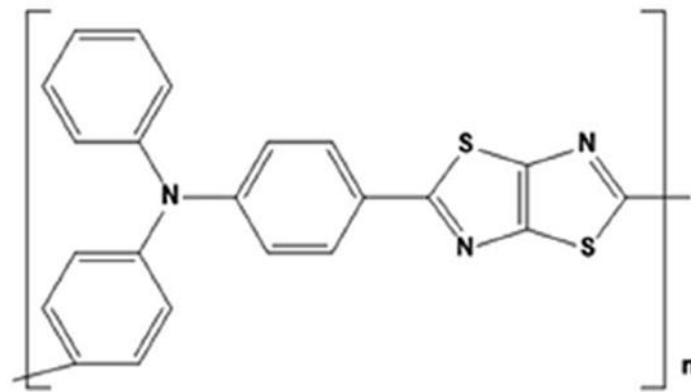
Boya İle Duyarlaştırılmış Güneş Hücreleri; Elektrokimyasal fotovoltaiik piller olarak da karşımıza çıkmaktadırlar. Üretim maliyeti düşük olan bu fotovoltaiik piller ince film teknolojiili hücre sınıfına girmektedirler. Gratzell bulduğu için Gratzell hücreleri olarak bilinirler.

Küçük Molekül Organik Güneş Hücreleri; Vakum kaplama tekniği ile üretilmektedirler. Mükemmel güç dönüşüm verimi, tersinir yükseltgenme-indirgenme işlemleri içermektedirler.

Polimer Güneş Hücreleri; Çözelti fazında düşük sıcaklıkta üretilirler. 620 nm den daha uzun dalga boylarını absorbe edebilen, yani bant aralığı 2 eV tan daha düşük olan polimerler düşük bant aralığına sahip olan polimerlerdir. Polimer güneş pilleri, iki elektrot arasına aktif bir tabaka yerleştirilerek yapılır. Aktif tabaka genellikle, elektron vericisi ve elektron alıcısını bünyesinde barındıran kopolimerden oluşur [118].

Trifenilamin (N,N-difenilamin) (TPA) molekülünün yapısında tek azot atomu ve üç fenil grubu bulunduğundan dolayı elektron verici özellik taşımaktadır. Organik fotovoltaik hücrelerde TPA molekülü tercih edilebilir [122-125]. Tiyazolo- tiyazol halkası iki tiyazol halkalarının kenetlenmesiyle şekil alan azot ve kükürt elektron verici atom içeren bir moleküldür [124, 125].

Şekil 4.4.'te 3A kopolimeri görülmektedir. TPA molekülü ve tiyazolo- tiyazol halkasının bir araya getirilmesiyle poli(trifenilamin-tiyazolo-[5,4-d]tiyazol) (p-TPTT) (3A) kopolimeri yüksek termal kararlılığı, iyi çözünürlüğü ve düşük bant genişliğine sahip floresans boyadır. Bu özelliklerinden dolayı p-TPTT organik fotovoltaik hücrelerde kullanılabilir [124,125].



Poli(trifenilamin-tiyazolo[5,4-d]tiyazol) (p-TPTT)

Şekil 4.4. p-TPTT kopolimeri (3A) [124,125].

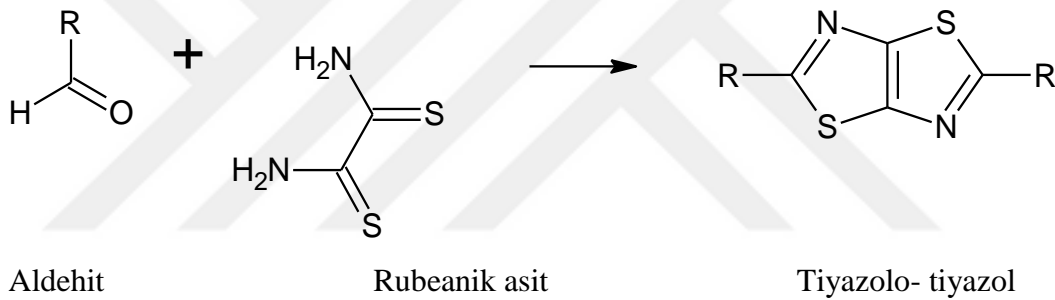
BÖLÜM 5. MATERYAL VE METOD

5.1. Materyal

Ferrosenkarboksaldehit kristal yapılı katı tozu ($C_{11}H_{10}FeO$, %97) Alfa Aesar'dan satın alındı. 4-formilbenzenboronik asit ($C_7H_7BO_3$, %97) Alfa Aesar'dan satın alındı. Sülfanilik asit ($C_6H_7NO_3S$, %98) Alfa Aesar'dan satın alındı. 3-aminobenzoik asit ($C_7H_7NO_2$, %98) Alfa Aesar'dan satın alındı. m-fenilendiamin ($C_6H_8N_2$, %98) Alfa Aesar'dan satın alındı. 1,8-diaminonaftalen ($C_{10}H_{10}N_2$, %97) Alfa Aesar'dan satın alındı. Ditiyooksamit ($C_2H_4N_2S_2$, %98.5) Fluka'dan satın alındı. Çalışmada kullanılan etanol (C_2H_5OH , %99.9) Merck'ten satın alındı. UV absorpsiyon spektroskopisi ölçümlerinde SHIMADZU-2600 kullanıldı. FT-IR ölçümleri için Perkin Elmer Spektrometresi kullanıldı. Döngüsel Voltametri (CV) için Princeton Applied Research, PARSTAT-2273 cihazı kullanıldı. Referans elektrot olarak Ag/AgCl seçildi. Camsı karbon elektrot ölçümler esnasında kullanıldı. Döngüsel Voltametri ölçümleri esnasında kullanılan Tetrabütülamonyum hekzaflorofosfat (TBAPF₆, ≥99.0%) tuzu Sigma-Aldrich'ten temin edildi. Döngüsel voltametri ve ¹H-NMR spektrumlarında çözücü olarak kullanılan dötero dimetilsülfoksit (DMSO) ((CH₃)₂SO, %99), d_{DMSO} Merck'ten satın alındı. Kütle spektroskopisi ölçümlerinde referans madde olarak kullanılan sinapinik asit ($C_{11}H_{12}O_5$, %98) Sigma Aldrich'ten satın alındı. Kütle spektroskopisi ölçümlerinde Esquire 3000 (Bruker Daltonics Inc.) cihazı kullanıldı. Kütle spektroskopisi ölçümlerinde metanol, asetik asit, su çözücü olarak kullanılmıştır. Metanol (CH_4O , %99.9) Sigma Aldrich'ten satın alındı. Asetik asit ($C_2H_4O_2$, %99.9) Sigma Aldrich'ten satın alındı.

5.2. Tiyazolo- Tiyazol Bileşiklerinin Sentezi (A)

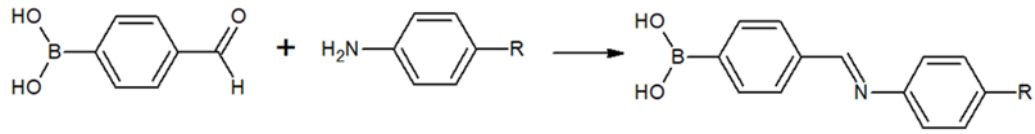
Literatürde tiyazolo- tiyazol bileşiği farklı metotlarda sentezlendiği görülmektedir. Tiyazolo- tiyazol bileşiğinin genel sentez şeması Şekil 5.1.'de görülmektedir. Rubeanik asit olarak bilinen ditiyooksamitten 1 mol alınır, benzaldehitten 2 mol alınır, etanol içerisinde ilave edilerek balonda çözülür. Tiyazol sentezi için ortamın bazik olması gerekmektedir. Ortamı bazikleştirmek için derişik NaOH ilave edilir. Isıtıldıktan sonra karışımın üzerine bir miktar su eklenir ve tekrar ısıtma işlemine devam edilir. Çözelti üzerine HCl ilave edilerek nötralleşme işlemi yapılır. Elde edilen ürün farklı bir organik çözücüye ekstrakte edilir ve çözücü evaporatörde uzaklaştırılır. Elde edilen organik katı numune incelendiğinde sarı renkli tozun tiyazolo- tiyazol bileşiği olduğu görülür.



Şekil 5.1. Tiyazolo- tiyazol bileşiğinin genel sentez şeması

5.3. Boronik Asit İçeren Schiff Bazlarının Sentezi

Aromatik benzene bağlı boronik asit ve aldehit grubu içeren bileşik ile amino grubu içeren bir madde tepkimeye girmesi sonucunda schiff bazı elde edilmiştir. Boronik asitli schiff bazlarının genel sentezi Şekil 5.2.'de görülmektedir. Schiff bazı oluşumundaki genel reaksiyon 1 mol boronik asit türevi bileşik ile 1 mol amino grubu taşıyan bileşiğin etanolde çözülerek tepkimeye girmesi şeklindedir. Ortamı bazikleştirmek amacıyla karışıma derişik NaOH ilave edilir. Isıtma ve karıştırma işlemleri ile istenilen hedef bileşik sentezlenmiştir.

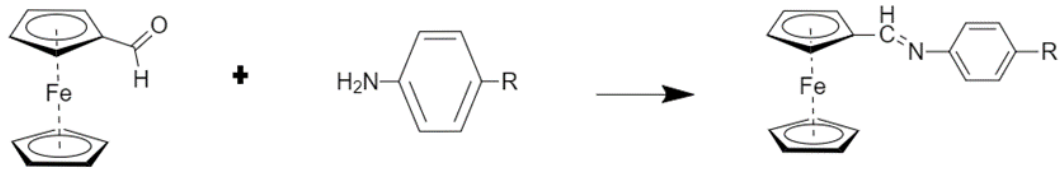


Boronik asit içeren aldehit + Amino grubu içeren bileşik → Boronik asit türevli schiff bazı

Şekil 5.2. Boronik asitli schiff bazının genel sentezi

5.4. Ferrosen Türevli Schiff Bazlarının Sentezi

Ferrosen içeren aldehit grubu bileşik ile içerisinde amino grubu bulunduran bileşikler tepkimeye girdiğinde schiff bazı oluşumu gözlemlenmiştir. Ferrosen türevli schiff bazının genel sentezi Şekil 5.3.'de gösterilmiştir. Genel olarak ferrosen türevi aldehitten 1 mol ve amino grubu içeren bileşikten 1 mol alınarak bir balona konulur. Karışım etanolde çözülür. Çözeltiye derişik NaOH ilave edilir. Çözelti bir süre daha ısıtılır. Saf su ilave edilerek ısıtma işlemi devam ettirilir. Çözeltide çökme işlemi tamamlandıktan sonra çözücüler ortamdan uzaklaştırılarak istenilen ürün elde edilmiştir.



Ferrosenkarboksaldehit

Amino grubu içeren bileşik

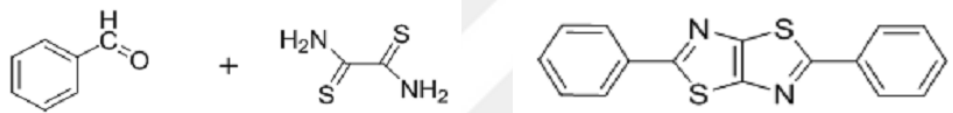
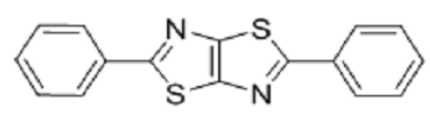
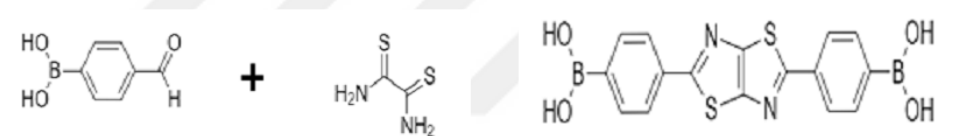
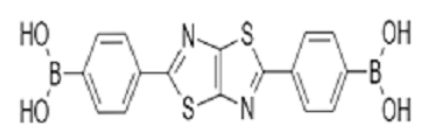

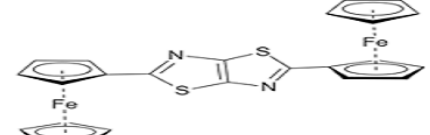
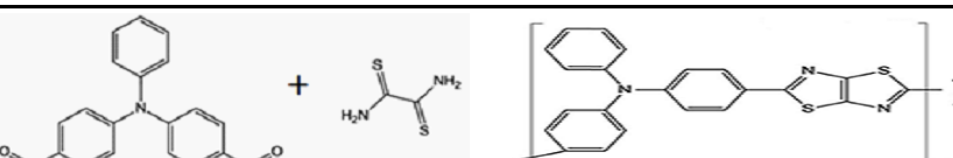
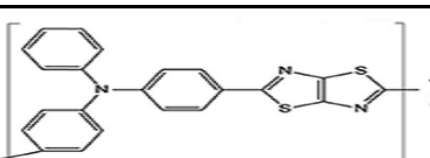
Ferrosen türevli schiff bazı

Şekil 5.3. Ferrosen türevli schiff bazı genel sentezi (R grubu para, meta konumlarında= SO₃H, COOH, NH₂, Ar-NH₂)

BÖLÜM 6. TİYAZOLO-TİYAZOL BOYALARIN SENTEZİ

Boronik asit ve ferrosen grubu içeren tiyazolo- tiyazol boyaları, tiyazol türevi elde edilen kopolimerin reaktifleri ve numaralandırılması Tablo 6.1.'de gösterilmektedir.

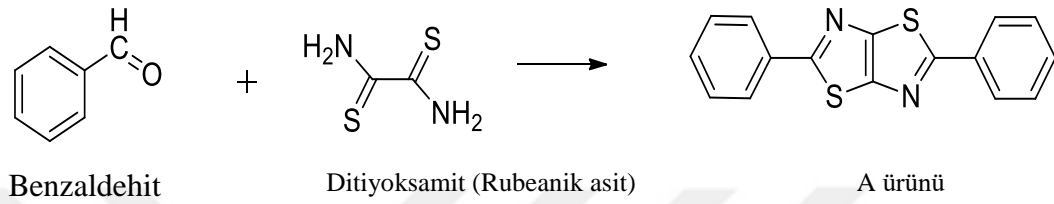
Tablo 6.1. Sentezlenen tiyazol bileşiklerinin reaktifleri ve numaralandırılması

TİYAZOL BİLEŞİKLERİ		
REAKTİFLER	ÜRÜNLER	KODU
		A
		1A
		2A
		3A

6.1. 2,5-difenil tiyazolo- tiyazol Bileşiğinin Sentezi (A)

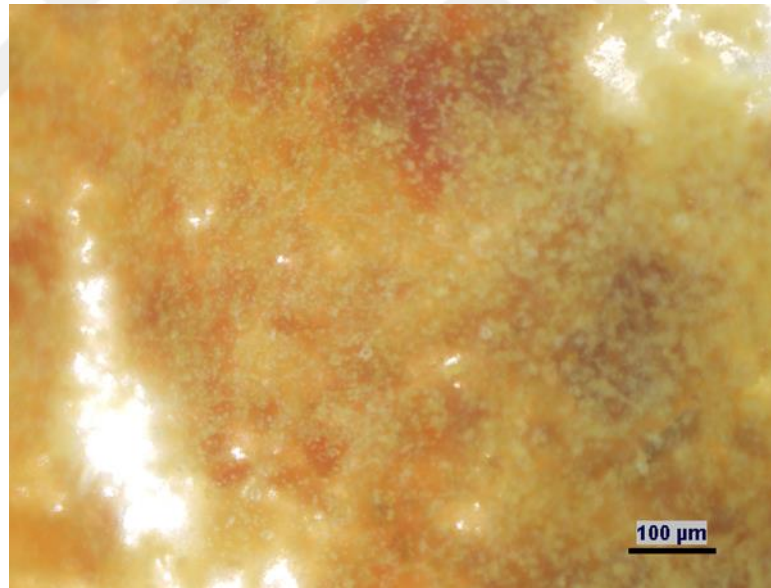
Tiyazol bileşikleri literatürde farklı metotlarla sentezlenmektedir. Aldehit seçiminde fenil grubu bulunduran benzaldehit seçildiğinde 2,5-difenil tiyazolo- tiyazol bileşiği elde edilmektedir. 2,5-difenil tiyazolo- tiyazol (A) bileşiğinin sentez şeması Şekil 6.1.'de gösterilmiştir. Rubenik asit olarak bilinen ditiyooksamitten oran olarak 1 mol

alınır, benzaldehitten 2 mol alınarak balon içerisine konulur. Karışım etanolde çözülür. Reaksiyon çözeltisinin ortamı bazik olana kadar derişik NaOH ilave edilir. 1 saat kadar ısıtıcıda ısıtıldıktan sonra üzerine bir miktar su eklenir ve 1 saat daha ısıtılır. Çözelti üzerine HCl ilave edilerek nötralleşme işlemi yapılır. Elde edilen ürün etil asetata ekstrakte edilir, çözücü evaporatörde uzaklaştırılır. Elde edilen ürün incelendiğinde 2,5-difenil tiyazolo- tiyazol olduğu görülmüştür.



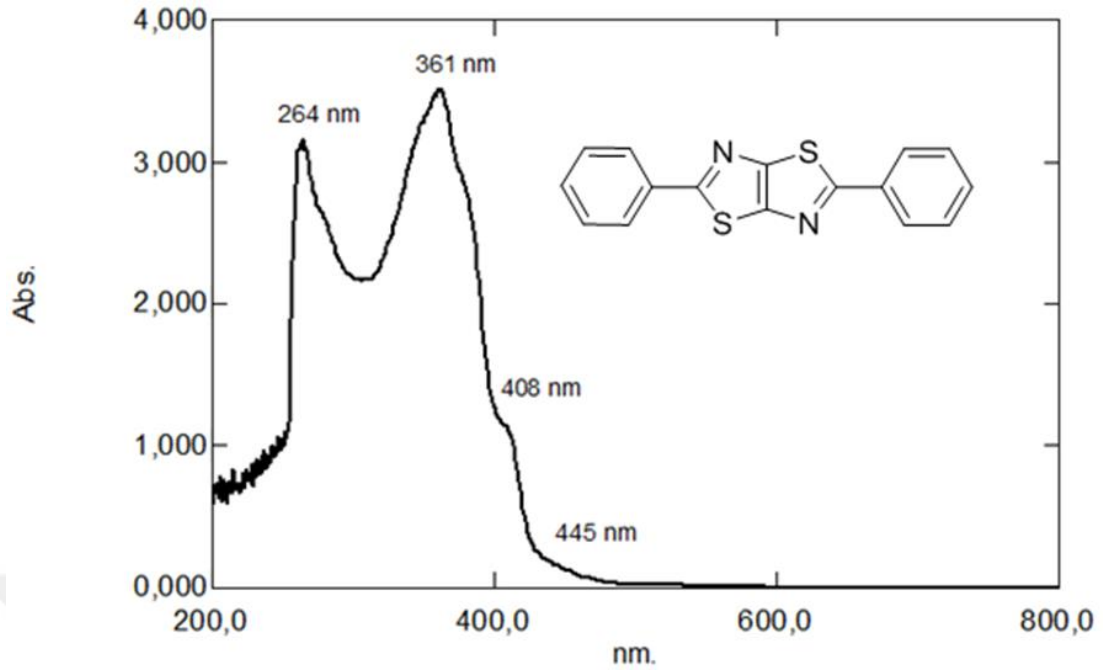
Şekil 6.1. 2,5-difenil tiyazolo- tiyazol bileşğinin sentez şeması

Şekil 6.2.'de A bileşğinin 100 µm'de alınan optik mikroskop görüntüsü verilmiştir.



Şekil 6.2. A bileşğinin optik mikroskop görüntüsü

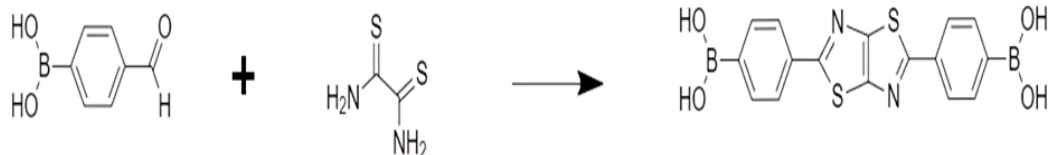
2,5-difenil tiyazolo- tiyazol bileşğinin UV- görünür bölge spektrumu Şekil 6.3.'de gösterilmiştir. 264 nm ve 361 nm dalga boylarında iki pik, 408 nm'de ise bir omuz bulunmaktadır. Onset ise 445 nm'de gözlenmiştir.



Şekil 6.3. A bileşiğinin UV- görünür bölge spektrumu

6.2. 1A Bileşiğinin Sentezi

Boronik asit içeren 1A tiyazolo- tiyazol boyasının sentez şeması Şekil 6.4.'de verilmiştir. 5 mmol (0.75 g) 4-formilbenzenboronik asit ve 2,5 mmol (0.3 g) ditiyooksamit %99.9'luk 25 mL etanolde çözüldü. 80 °C'de yağ banyosunda ısıtıldı aynı zamanda manyetik karıştırıcıyla karıştırma işlemi yapıldı. Kırmızı berrak çözeltinin tamamen çözüldüğü gözlemlendikten sonra derişik 2 mL 2 M NaOH çözelti ilave edildi ve ısıtma işlemine 2 saat boyunca devam edildi. Isıtma işleminden sonra 25 mL saf su ilave edildi. Açık sarı çözelti süzöldü. Süzöntü üzerine 100 mL saf su ilave edildi. Şiddetli karıştırma işlemiyle çöktürme yapıldı. Açık sarı çözelti elde edildi. Tartım sonunda 22 mg ürün elde edildi.



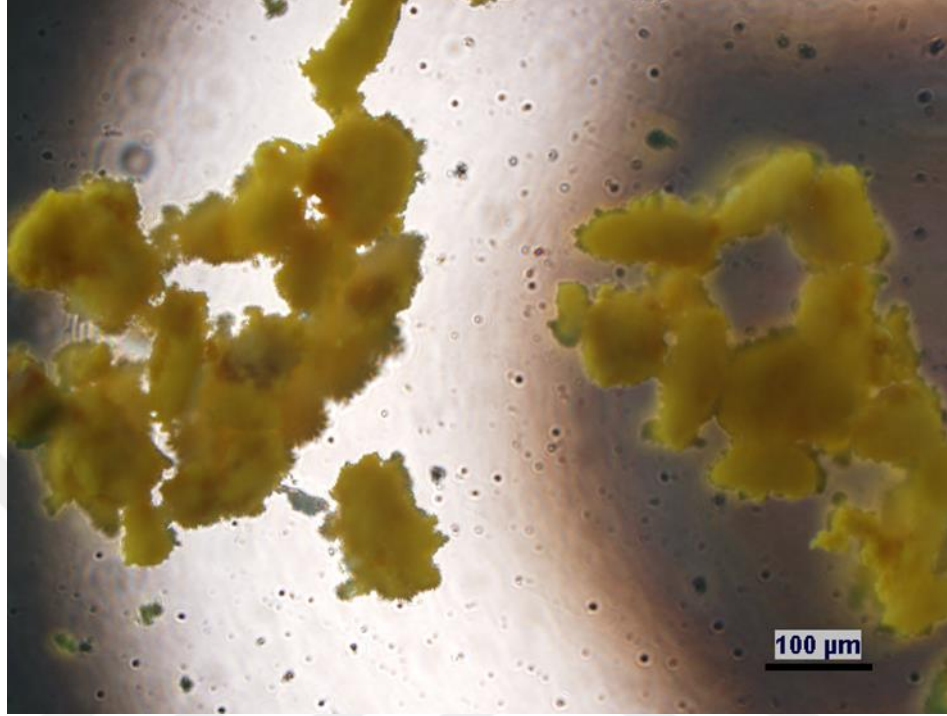
4-formilbenzenboronik asit

Ditiyooksamit

1A

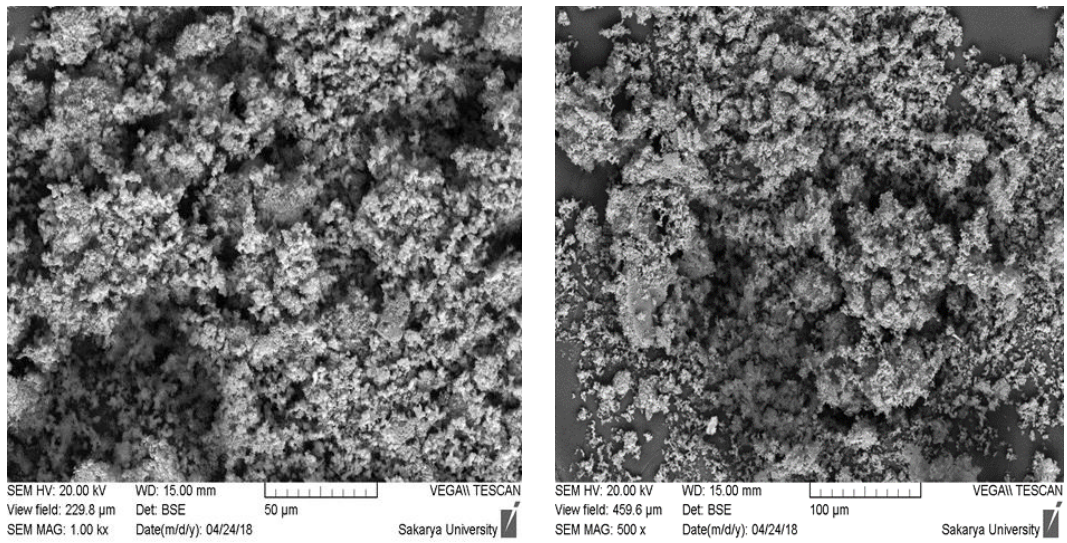
Şekil 6.4. 1A boronik asit türevi tiyazolo- tiyazol boyası sentez şeması

1A boronik asit türevi tiyazolo- tiyazol boyasının 100 μm 'de alınan optik mikroskop görüntüsü Şekil 6.5.'de verilmiştir.



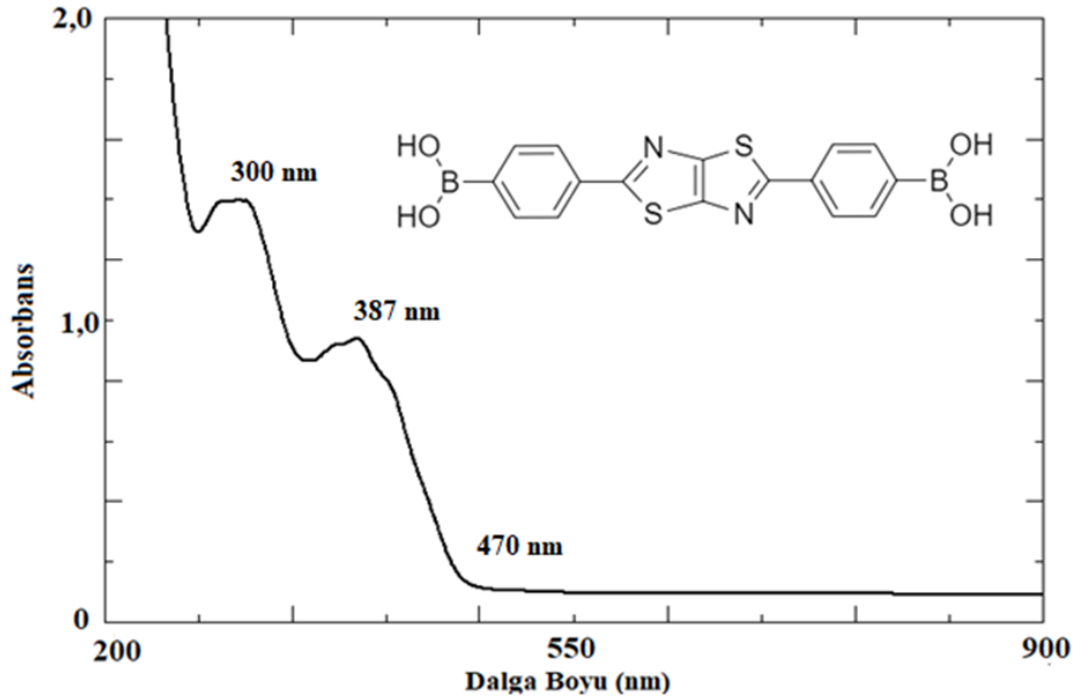
Şekil 6.5. 1A boronik asit türevi tiyazolo- tiyazol boyasının optik mikroskop görüntüsü

1A boronik asit türevi tiyazolo- tiyazol boyasının alınan SEM görüntüleri Şekil 6.6.'da görülmektedir.



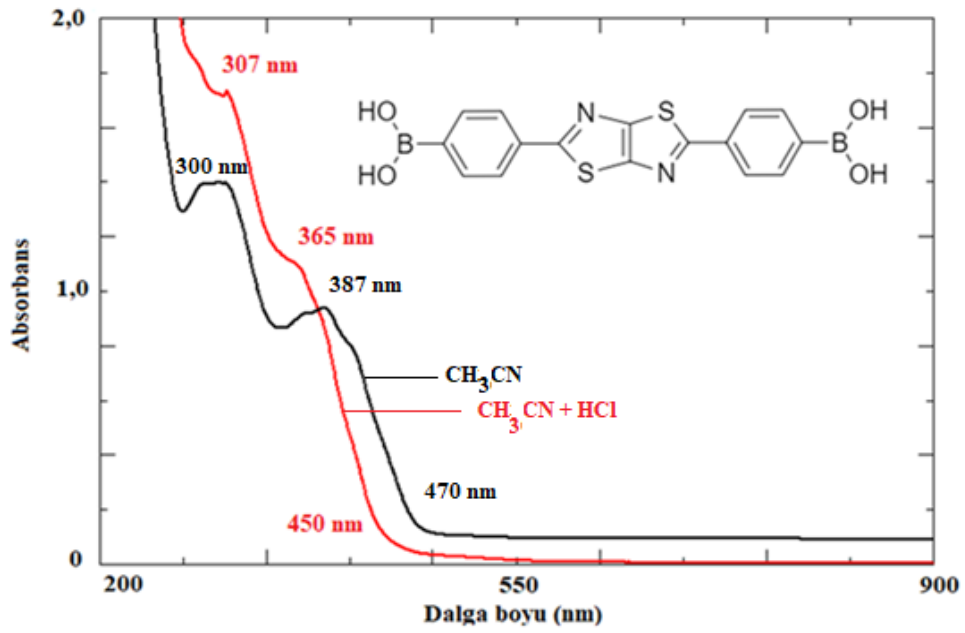
Şekil 6.6. 1A boronik asit türevi tiyazolo- tiyazol boyasının SEM görüntüleri

1A boronik asit türevi tiyazolo- tiyazol boyasının asetonitrilde çözülerek hazırlanan UV- görünür bölge spektrumu Şekil 6.7.'de verilmiştir. 300 nm ve 387 nm dalga boyunda iki pik gözlemlenmiştir. Onset ise 470 nm dalga boyundadır.



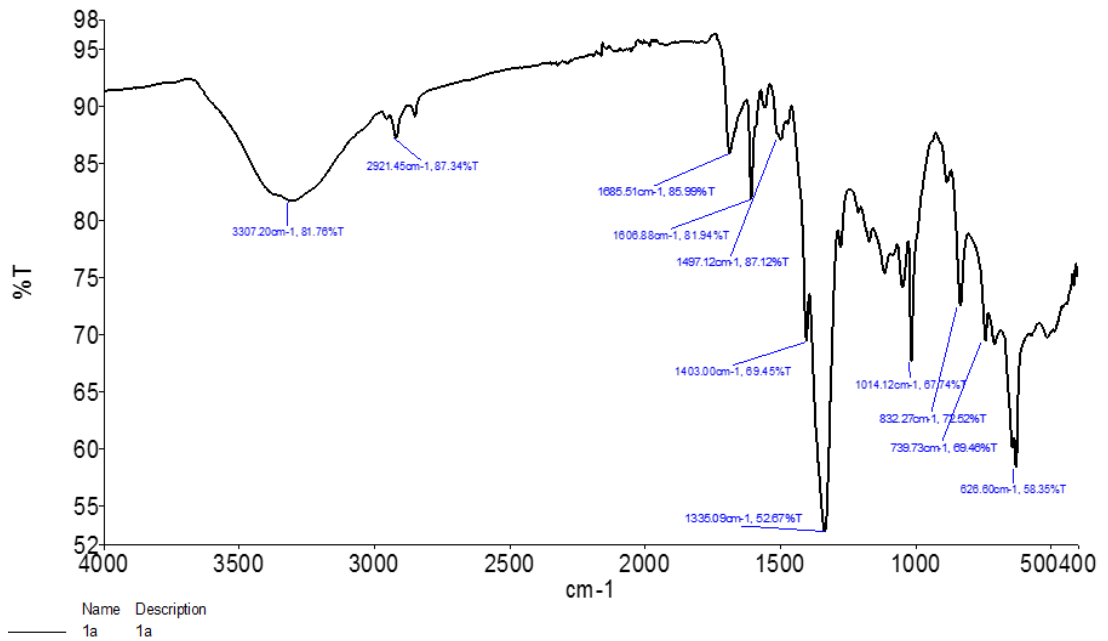
Şekil 6.7. 1A boronik asit türevi tiyazolo- tiyazol boyasının asetonitrilde çözülerek alınan UV-görünür bölge spektrumu

1A boronik asit türevi tiyazolo- tiyazol boyasının asetonitrilde çözülerek elde edilen spektrum siyah renkli üzerine seyreltik HCl ilave edildiğinde elde edilen UV- görünür bölge spektrumu kırmızı renkli olarak Şekil 6.8.'de gösterilmiştir. Ortam asidik olduğunda 300 nm dalga boyunda gözlemlenen pik 307 nm'de ve 387 nm de gözlemlenen pik 365 nm'de omuz olarak gözlemlenmiştir. Asetonitrilde çözündüğünde onset 470 nm'de iken seyreltik HCl kullanılan ortamda onsetin 450 nm olduğu görülmüştür.



Şekil 6.8. 1A boronik asit türevi tiyazolo- tiyazol boyasının asetonitrilde çözülüp seyreltik HCl ilave edilerek alınan UV- görünür bölge spektrumu

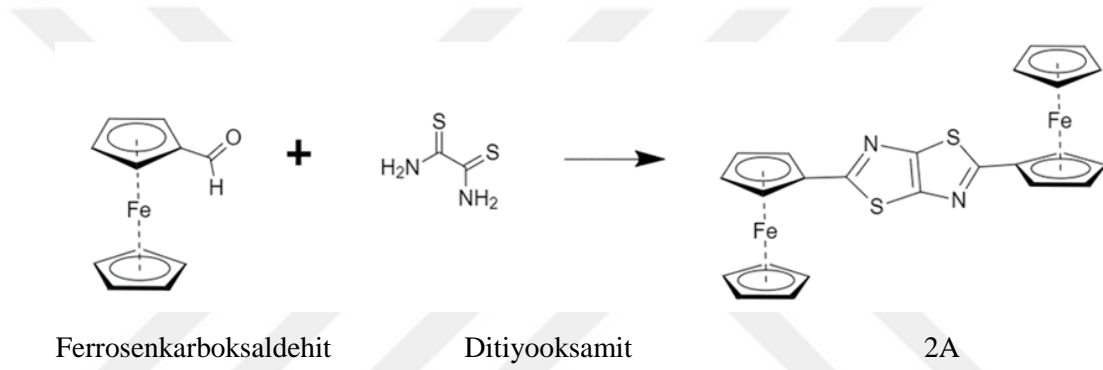
1A boronik asit türevi tiyazolo- tiyazol boyasının FT-IR spektrumu Şekil 6.9.'de gösterilmiştir.



Şekil 6.9. 1A boronik asit türevi tiyazolo- tiyazol boyasının FT-IR spektrumu

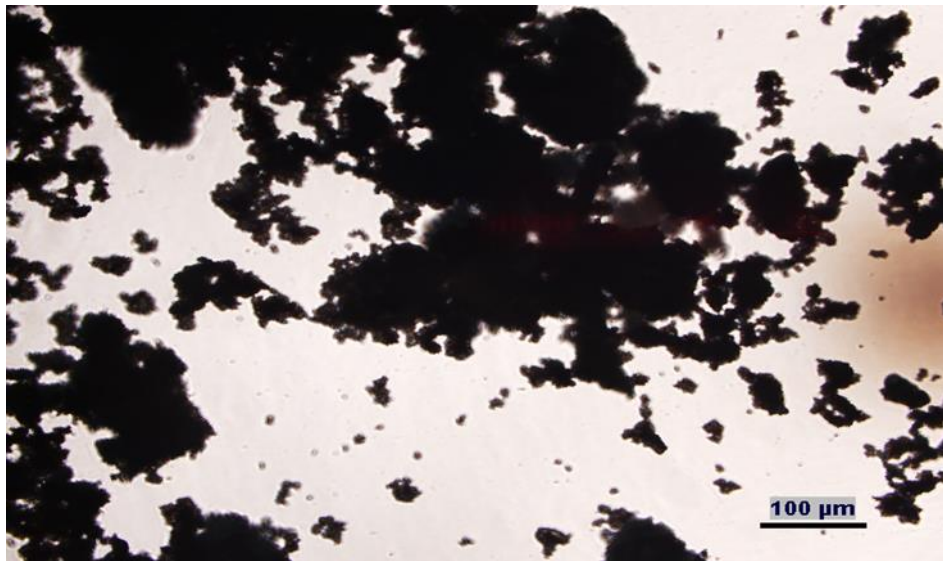
6.3. 2A Bileşiminin Sentezi

2A Ferrosen türevi tiyazolo- tiyazol boyasının sentez şeması Şekil 6.10.'da gösterilmiştir. 5 mmol (1.07 g) Ferrosenkarboksaldehit ve 2,5 mmol (0.3 g) ditiyooksamit tartılarak reaksiyon balonuna konuldu. Karışım %99.9'luk 25 mL etanol ile çözüldü. 80 °C'de yağ banyosunda ısıtıldı, manyetik karıştırıcıyla karıştırıldı. 2 mL 2M'lık NaOH ilave edilerek 2 saat yağ banyosunda ısıtıldı. 12 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Karıştırıldıktan sonra ortam seyreltik HCl ile asidik yapıldı. 25 mL saf su ilave edildi. Siyah çökelti süzgeç kağıdıyla süzülerek etüvde kurutuldu. 135 mg siyah toz elde edildi.



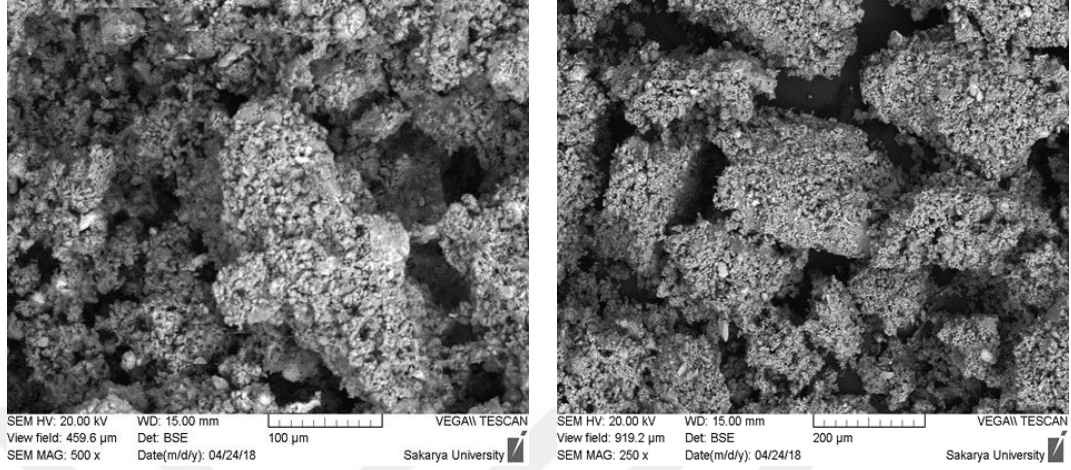
Şekil 6.10. 2A tiyazolo- tiyazol boyasının sentez şeması

2A ferrosen türevi tiyazolo- tiyazol boyasının 100 µm'de alınan optik mikroskop görüntüsü Şekil 6.11.'de görülmektedir.



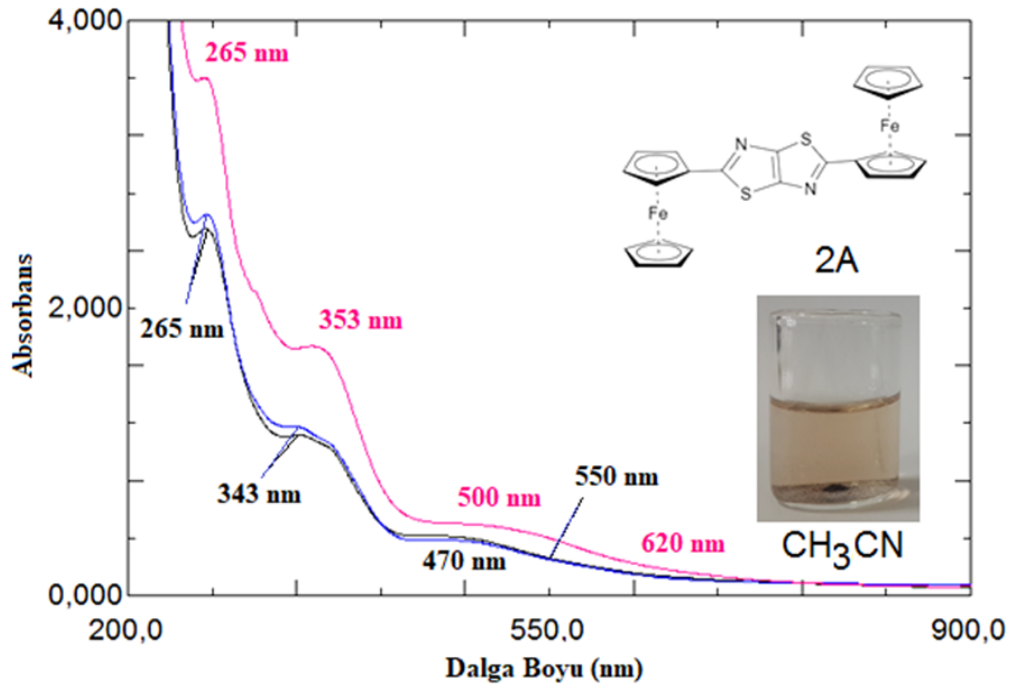
Şekil 6.11. 2A tiyazolo- tiyazol boyasının optik mikroskop görüntüsü

2A ferrosen türevi tiyazolo- tiyazol boyasının SEM görüntüleri Şekil 6.12.'de görülmektedir.



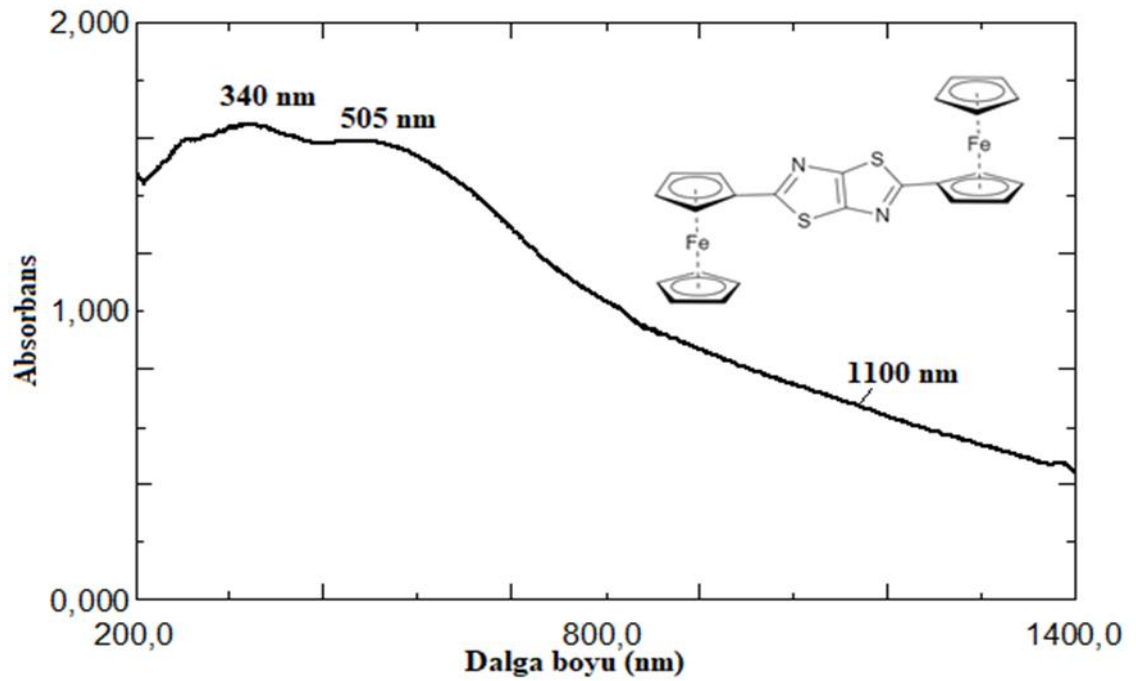
Şekil 6.12. 2A tiyazolo- tiyazol boyasının SEM fotoğrafları

2A bileşiğinin asetonitrilde, seyreltik HCl ile asitlendirildiğinde ve 7 saat bekledikten sonra çözülerek alınan UV- görünür bölge spektrumu Şekil 6.13.'te gösterilmiştir. Asetonitrilde ve 7 saat bekledikten sonra alınan spektrumların aşağı yukarı aynı değerlere sahip olduğu görülmüştür. 265 nm ve 343 nm dalga boylarında iki pik gözlemlenirken 470 nm dalga boyunda bir omuz, 550 nm'de ise onset görülmüştür. Ortam seyreltik HCl ile asitlendirildiğinde 265 nm'deki pikte değişiklik olmazken 343 nm dalga boyundaki pik 353 nm'de, 470 nm'deki omuz 500 nm'de, onsetin ise 550 nm'den 620 nm'ye kaydığı gözlemlenmiştir.



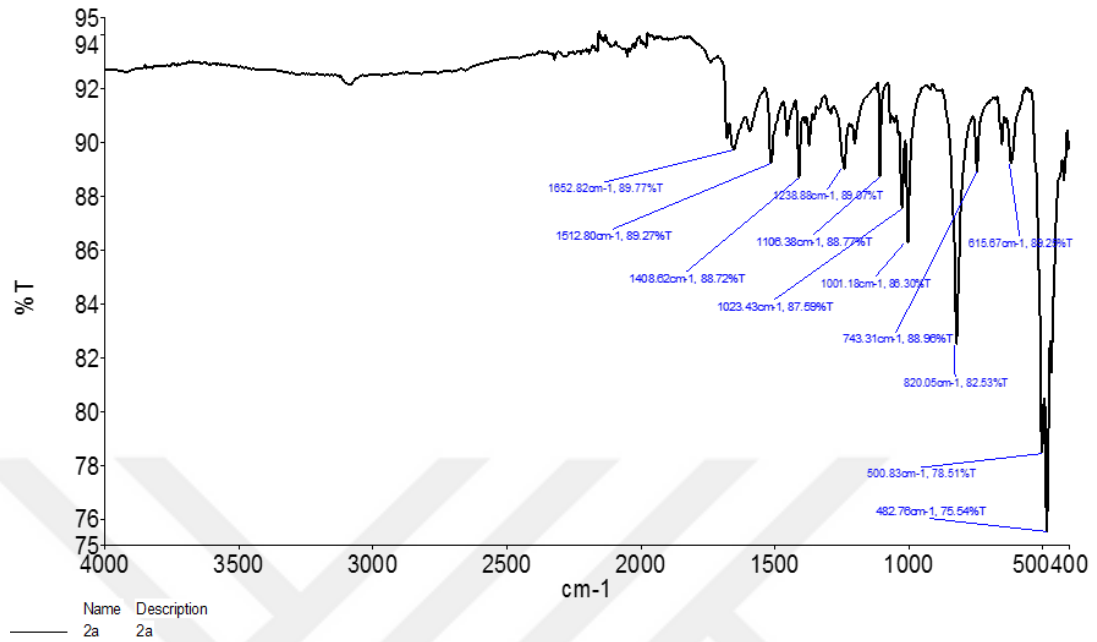
Şekil 6.13. 2A tiyazolo- tiyazol boyasının asetonitrilde çözülerek (mavi renkli), seyreltik HCl ile asitlendirildiğinde (pembe renkli) ve 7 saat bekleddikten sonra (siyah renkli) elde edilen UV- görünür bölge spektrumu

2A tiyazolo- tiyazol boyasının katı faz UV- görünür bölge spektrumu Şekil 6.14.'de verilmiştir. 340 nm ve 505 nm dalga boylarında iki pik, 1100 nm'de onset gözlemlenmiştir.



Şekil 6.14. 2A bileşiğinin katı faz UV- görünür bölge spektrumu

2A tiyazolo- tiyazol boyasının FT-IR spektrumu Şekil 6.15.'de gösterilmiştir.

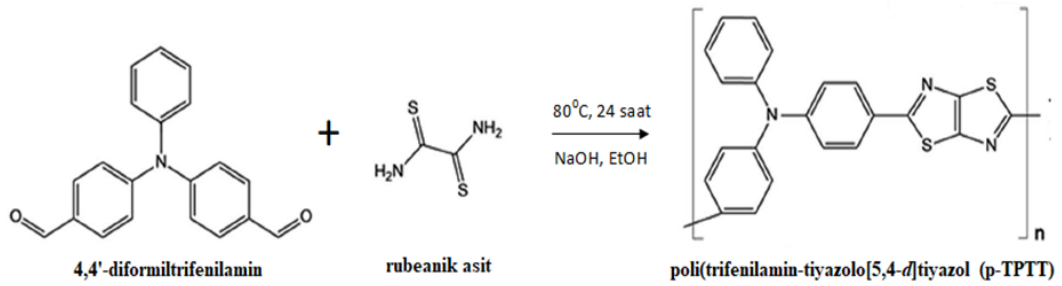


Şekil 6.15. 2A bileşiğinin FT-IR spektrumu

6.4. 3A Bileşiğinin Sentezi

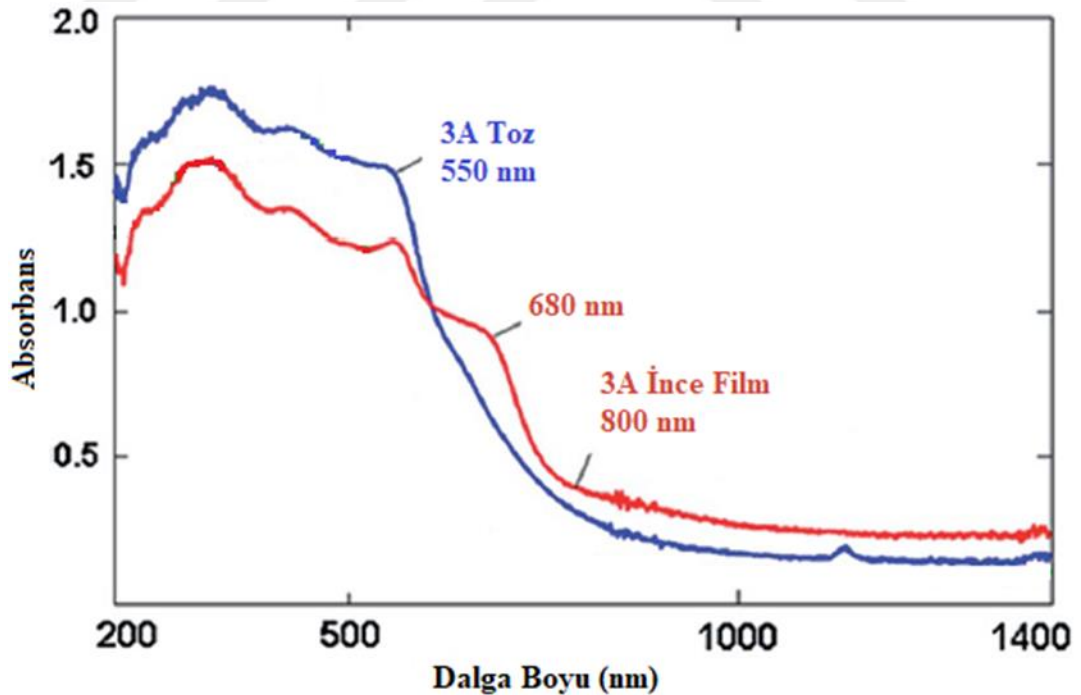
Literatür incelendiğinde tiyazolo- tiyazol içeren kopolimerler polimerik güneş pili yapımında kullanıldıklarında elektron verici olarak rol almaktadırlar [126-136]. 4,4'-diformiltrifenilamin ve rubeanik asit arasında gerçekleşen tepkimede poli(trifenilamin-tiyazolo-[5,4-d] tiyazol) (p-TPTT) polimeri (3A) elde edilmektedir. p-TPTT kopolimerinin yapısal özellikleri incelendiğinde tiyazolo-[5,4-d] tiyazol ve trifenilamin gruplarının konjugasyonu ile oluşmuştur [137].

3A'nın sentez şeması Şekil 6.16.'da verilmiştir. 4,4'-diformiltrifenil amin ve rubeanik asit etanolde çözülerek 80 °C'de ısıtılır. Bu sırada ortamın bazik olması için NaOH ilave edilir. 24 saat ısıtma işlemine devam edilir. Elde edilen molekülün 3A olduğu görülür [143].



Şekil 6.16. p-TPTT (3A) polimerinin sentez şeması [143].

Tiyazolo- tiyazol türevi olan 3A kopolimeri katı faz ve ince film kaplama UV- görünür bölge spektrumları Şekil 6.17.'de görülmektedir. 3A kopolimeri ince film kaplama UV- görünür bölge ölçümlerinde 680 nm'de görülen pik transfer olan enerjiye atfedilmektedir. 3A kopolimerinin katı faz UV- görünür bölge spektrumuyla ince film UV- görünür bölge spektrumu karşılaştırıldığında ince film UV- görünür bölgede 800 nm dalga boyunda bulunan pik 3A kopolimerinin düşük bant genişliğine sahip olduğunu gösterir. Düşük bant genişliğinden dolayı 3A kopolimeri güneş pillerinde kullanmaya uygundur [143].

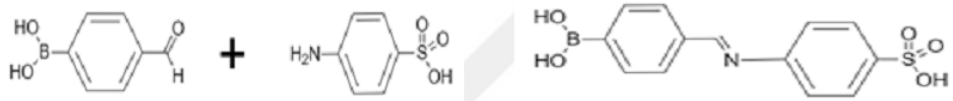
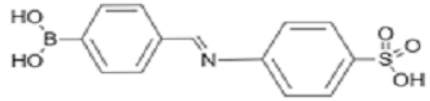
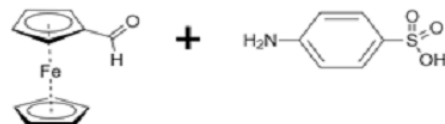
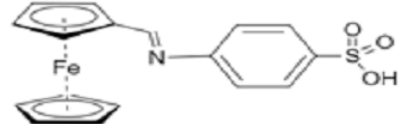
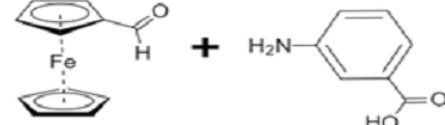
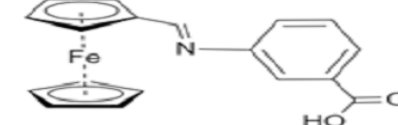
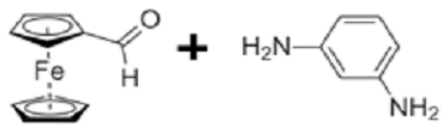
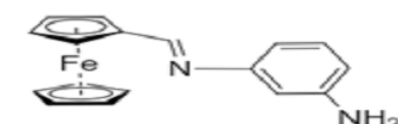
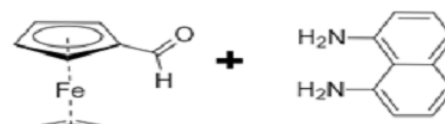
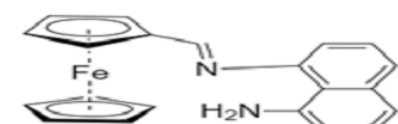


Şekil 6.17. 3A kopolimerinin katı faz ve ince film UV- görünür bölge spektrumu [143].

BÖLÜM 7. SCHIFF BAZ BOYALARININ SENTEZİ

Boronik asit ve ferrosen türevi sentezlenen schiff baz boyalarının reaktifleri ve numaralandırması Tablo 7.1.'de verilmiştir.

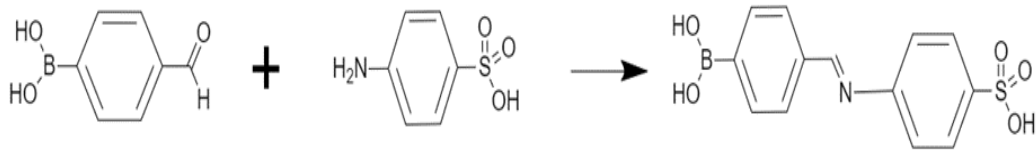
Tablo 7.1. Sentezlenen schiff bazı bileşiklerinin reaktifleri ve numaralandırılması

SCHİFF BAZ BİLEŞİKLERİ		
BORONİK ASİT TÜREVLİ SCHİFF BAZ BİLEŞİKLERİ		
REAKTİFLER	ÜRÜNLER	KODU
		1B
FERROSEN TÜREVLİ SCHİFF BAZ BİLEŞİKLERİ		
REAKTİFLER	ÜRÜNLER	KODU
		2B
		2C
		2D
		2F

7.1. Boronik Asit Grubu İçeren Schiff Baz Boyanın Sentezi

7.1.1. 1B bileşiğinin sentezi

1B boronik asit türevi schiff baz boyanın sentez şeması Şekil 7.1.'de gösterilmiştir. 5 mmol (0.75 g) 4-formilbenzenboronik asit ile 5 mmol (0.865 g) sülfanilik asit %99.9'luk 25 mL etanol ilave edilerek çözüldü. Oda şartlarında 5 mL 2M'lık NaOH ilave edildi. Yağ banyosunda 80 °C'de 3 saat karıştırıldı. 25 mL saf su ilave edildi. 80 °C'de 4 saat karıştırılmaya devam edildi. Yağ banyosundan alınarak oda sıcaklığında 12 saat karıştırıldı. Hafif sarı turuncu renkli çözelti oluştu. Ortamın şartları pH kağıdıyla ölçüldüğünde asidik olduğu görüldü. 10 mL 2M NaOH ilave edilerek karıştırmaya devam edildi. pH kağıdıyla yapılan kontrolde pH'nın 7 civarında olduğu gözlemlendi. Açık sarı renkli çözelti oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı.

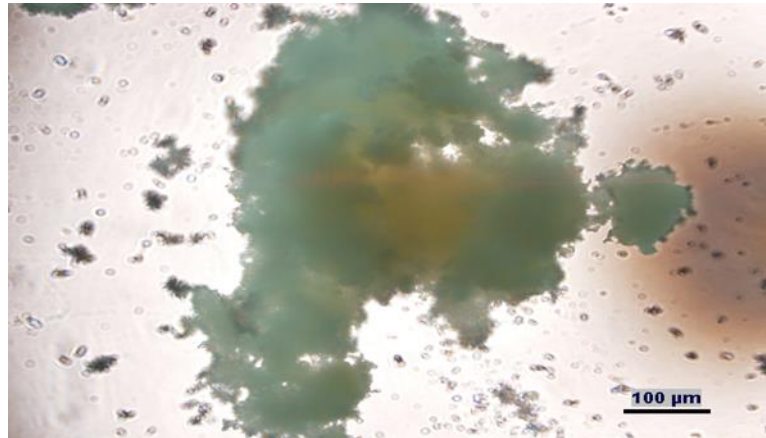


4-formilbenzenboronik asit sülfanilik asit

1B

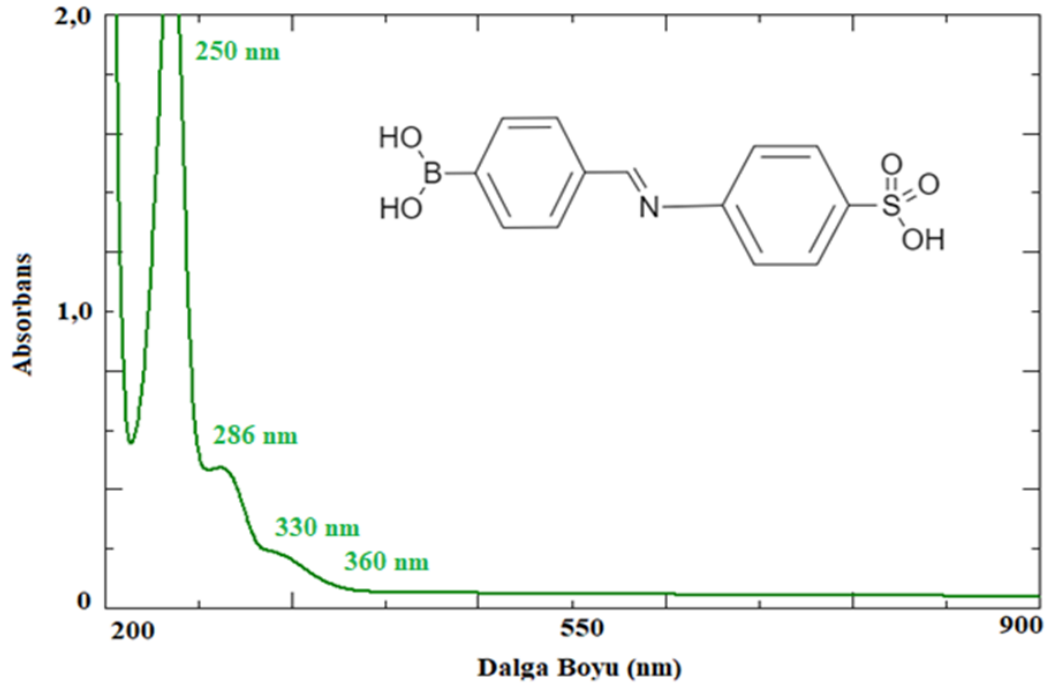
Şekil 7.1. 1B boronik asit türevi schiff baz boyanın sentez şeması

1B boronik asit türevi schiff baz boyanın 100 µm'de alınan optik mikroskop görüntüsü Şekil 7.2.'de gösterilmiştir.



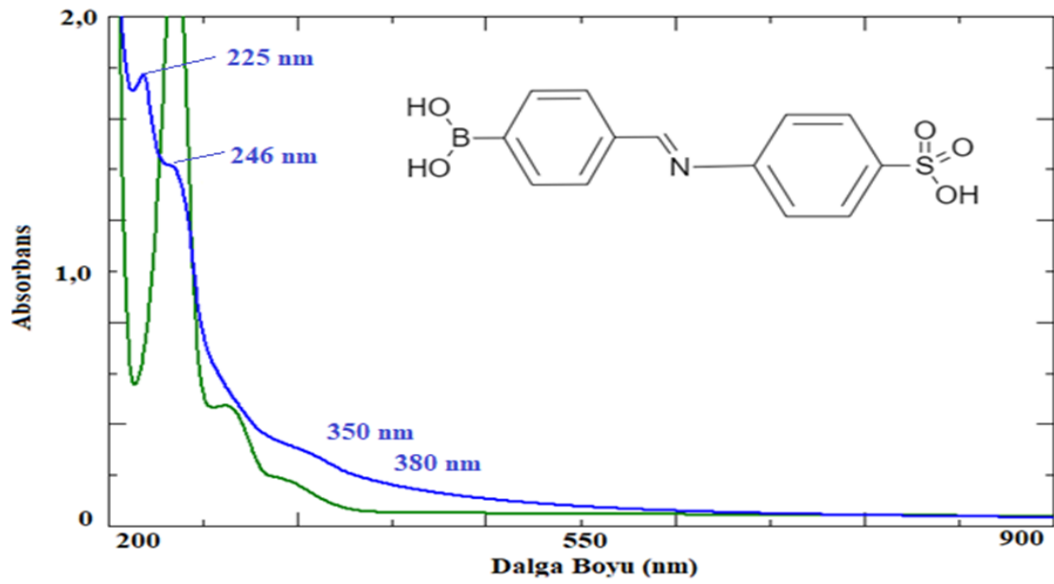
Şekil 7.2. 1B Boronik asit türevi schiff bazı boyanın optik mikroskop görüntüsü

1B boronik asit türevi schiff baz boyanın asetonitrilde çözülerek elde edilen UV- görünür bölge spektrumu Şekil 7.3.'de verilmiştir. Spektrum verilerine göre 250 nm ve 286 nm dalga boylarında pik, 330 nm dalga boyunda omuz gözlemlenmiştir. Onset ise 360 nm dalga boyunda görülmüştür.



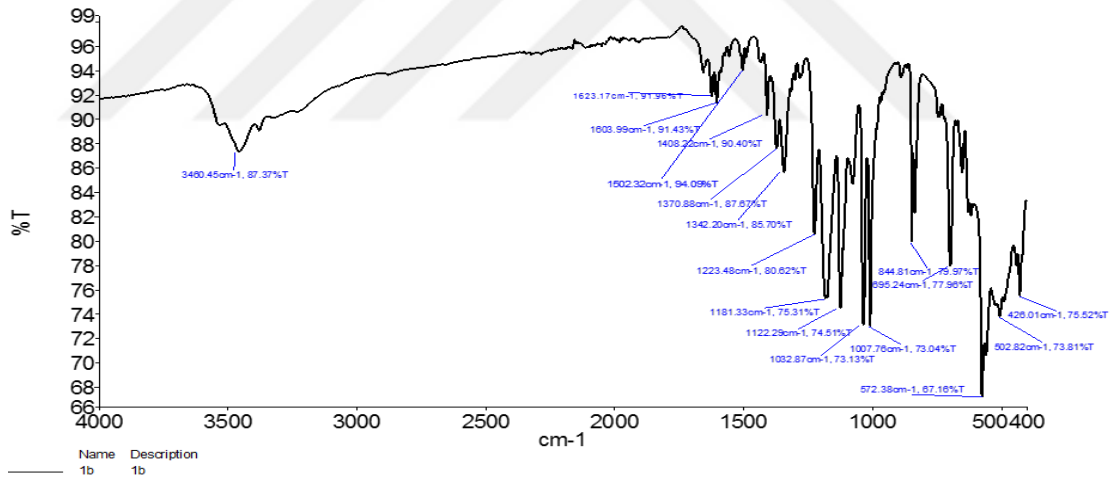
Şekil 7.3. 1B boronik asit türevi schiff baz boyanın asetonitrilde çözülerek elde edilen UV- görünür bölge spektrumu

1B boronik asit türevi schiff baz boyanın asetonitrilde çözülerek elde edilen spektrum yeşil renkli, üzerine seyreltik HCl ilave edilerek elde edilen UV- görünür bölge spektrumu mavi renkli olarak Şekil 7.4.'de verilmiştir. Asidik ortamda 250 nm dalga boyundaki pik 225 nm'de, 286 nm dalga boyundaki pik 246 nm'de gözlemlenmiştir. 350 nm dalga boyunda bir omuz gözlemlenmiştir. Asetonitrilde çözülerek alınan spektrumda 360 nm'de görülen onset ortama seyreltik HCl eklendiğinde 380 nm'de görülmüştür.



Şekil 7.4. 1B boronik asit türevi schiff baz boyanın asetonitrilde çözülerek ortama seyreltik HCl ilave edildiğinde elde edilen UV- görünür bölge spektrumu

1B boronik asit türevi schiff baz boyanın FT-IR spektrumu Şekil 7.5.'te gösterilmiştir.



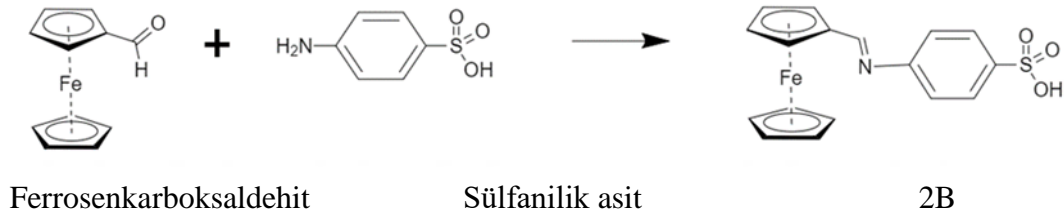
Şekil 7.5. 1B Boronik asit türevi schiff baz boyanın FT-IR Spektrumu

7.2. Ferrosen Grubu İçeren Schiff Baz Boyalarının Sentezi

7.2.1. 2B bileşiğinin sentezi

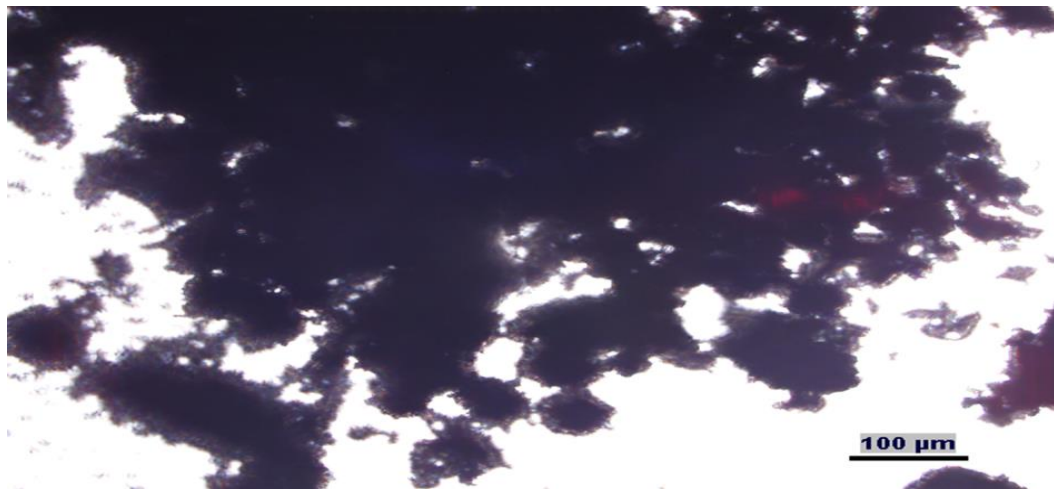
2B ferrosen türevi schiff baz boyanın sentez şeması Şekil 7.6.'da gösterilmiştir. 5 mmol (1.07 g) ferrosenkarboksaldehit ile 5 mmol (0.865 g) sülfanilik asit %99.9'luk 25 mL etanol ile çözüldü. Oda şartlarında 5 mL 2M NaOH ilave edildi. 80 °C'de 3

saat karıştırıldı. 25 mL saf su ilave edildi. 4 saat 80 °C’de karıştırmaya devam edildi. Yağ banyosundan alınarak 12 saat oda sıcaklığında karıştırmaya devam edildi. Koyu siyah-mor renkli çökelti meydana geldi. Santrifüjleme yapıldı. Su ile çöken çözelti yıkandı. Asetonla çökelti 1 kez daha yıkandı. Üzerinde yeşil bir çözeltinin oluştuğu gözlemlendi. Reaksiyondan elde edilen süzüntü kırmızı kahverengi olarak kenara ayrıldı. Kırmızı kahverengi süzüntü su, aseton, tetrahidrofuran (THF) ve klorofomda çözünmedi. Ayrıca süzüntü asidik ortamda THF ile çözünmedi. Bazik THF’de siyah-mor renkli çökelti çözüldü.sarı-kırmızı renk gözlemlendi. Seyreltik HCl ile geri titre edildiğinde mor ve yeşil renklerinin aldığı gözlemlendi. Koyu mor renkli çökeltinin üzerine DMSO ilave edildiğinde mor renkli olarak çözüldüğü gözlemlenerek elde edildi. Koyu mor renkli çökelti suda çözüldü. Suyun üzerine NaOH ilave edilince kırmızı renkli olarak çözüldü. Seyreltik HCl ile geri titre edildiğinde koyu mor renkli çözelti kısa sürede bozundu. 0.785 g lacivert koyu renkli ürün elde edildi.



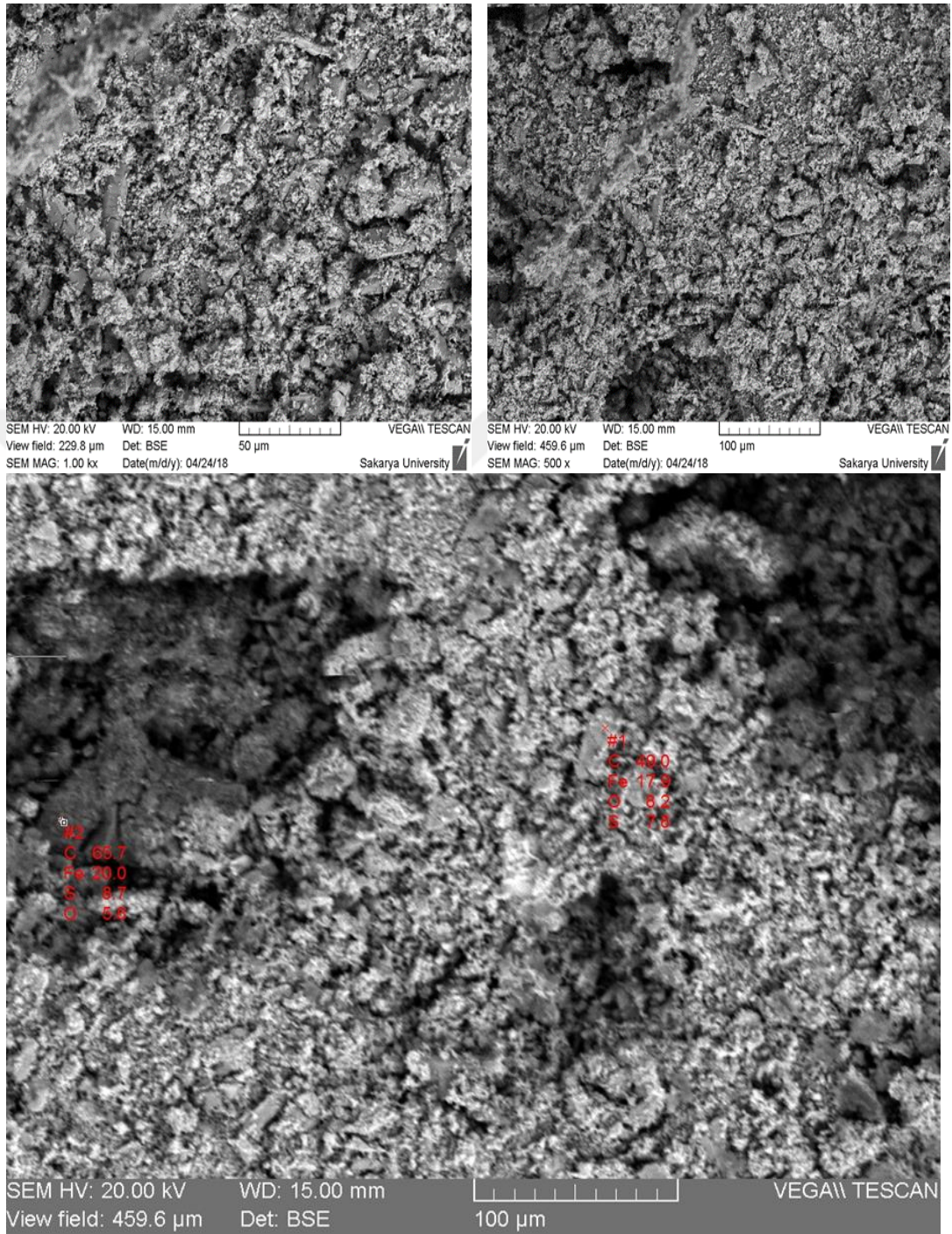
Şekil 7.6. 2B ferrosen türevi schiff baz boyanın sentez şeması

2B ferrosen türevi schiff baz boyanın 100 µm’de alınan optik mikroskop görüntüsü Şekil 7.7.’de gösterilmiştir.



Şekil 7.7. 2B ferrosen türevi schiff baz boyanın optik mikroskop görüntüsü

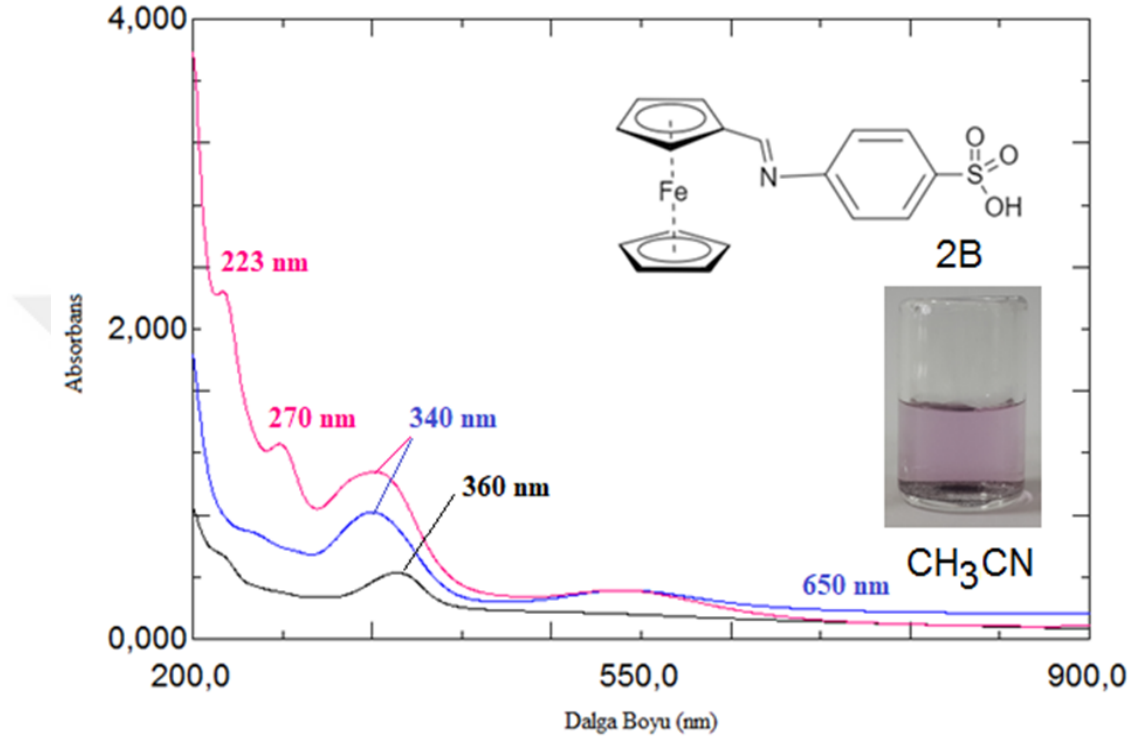
2B ferrosen türevi schiff baz boyanın SEM görüntüleri Şekil 7.8.'de gösterilmektedir.



Şekil 7.8. 2B ferrosen türevi schiff baz boyanın SEM fotoğrafları

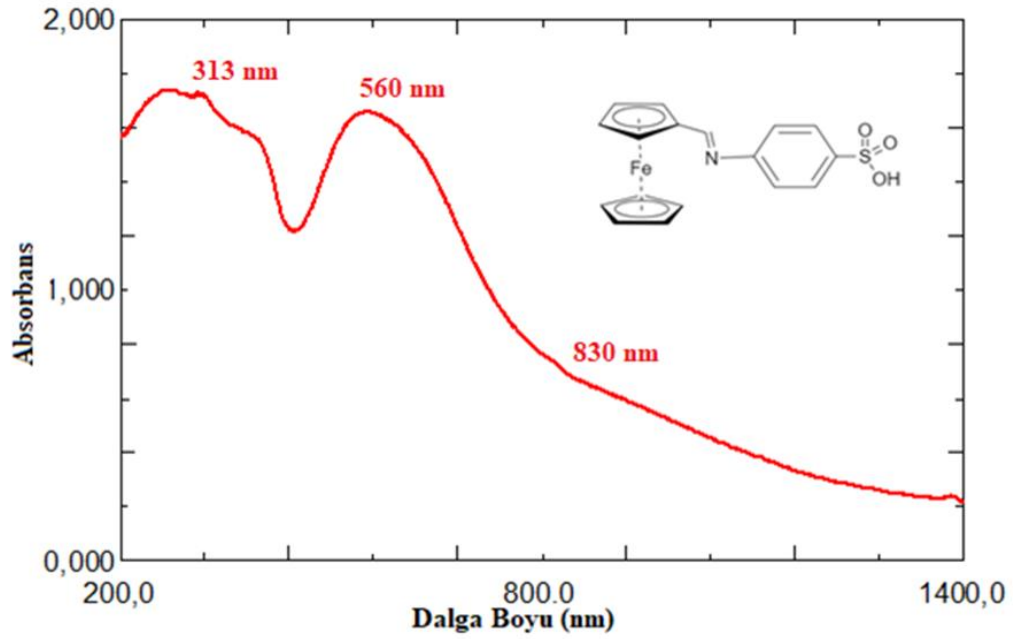
2B ferrosen türevi schiff baz boyanın asetonitrilde, seyreltik HCl ile asitlendirildiğinde ve 7 saat bekledikten sonra elde edilen UV- görünür bölge spektrumu Şekil 7.9.'da verilmiştir. Seyreltik HCl ilave edildikten sonra 223 nm ve 270 nm'de iki pik

görülmektedir. Asetonitrilde çözüldüğünde 340 nm'de görülen pik ortam asitlendirildiğinde yine 340 nm'de görülmüştür ancak 7 saat bekletildikten sonra alınan spektrumda 340 nm'deki pikin 360 nm dalga boyunda olduğu görülmektedir. Onset ise 650 nm'de gözlemlenmiştir.



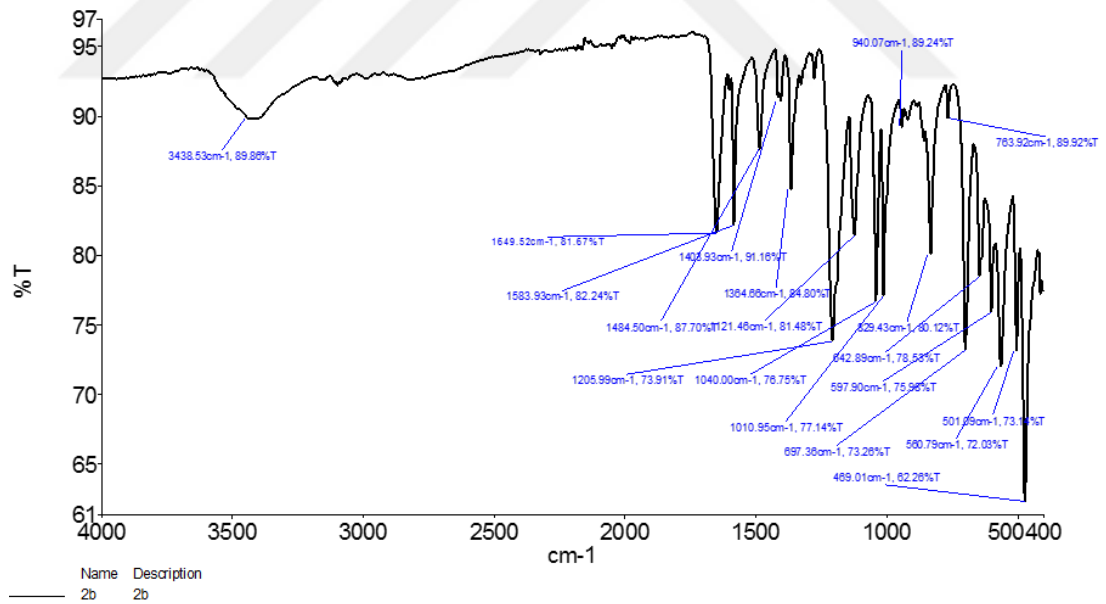
Şekil 7.9. 2B ferrosen türevi schiff baz boyanın asetonitrilde çözüldükten sonra (mavi renkli) , seyreltik HCl ilave edildiğinde (pembe renkli) ve 7 saat bekledikten sonra (siyah renkli) elde edilen UV- görünür bölge spektrumu

2B ferrosen türevi schiff baz boyanın katı faz UV- görünür bölge spektrumu Şekil 7.10.'da gösterilmektedir. 313 nm ve 560 nm dalga boylarında iki pik görülürken 830 nm dalga boyunda onset gözlemlenmiştir.



Şekil 7.10. 2B ferrosen türevi schiff baz boyanın katı faz UV- görünür bölge spektrumu

2B ferrosen türevi schiff baz boyanın FT-IR spektrumu Şekil 7.11.'de gösterilmiştir.

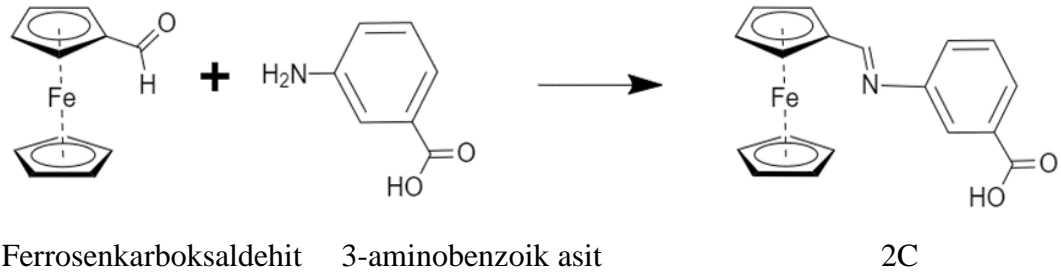


Şekil 7.11. 2B ferrosen türevi schiff baz boyanın FT-IR spektrumu

7.2.2. 2C bileşiğinin sentezi

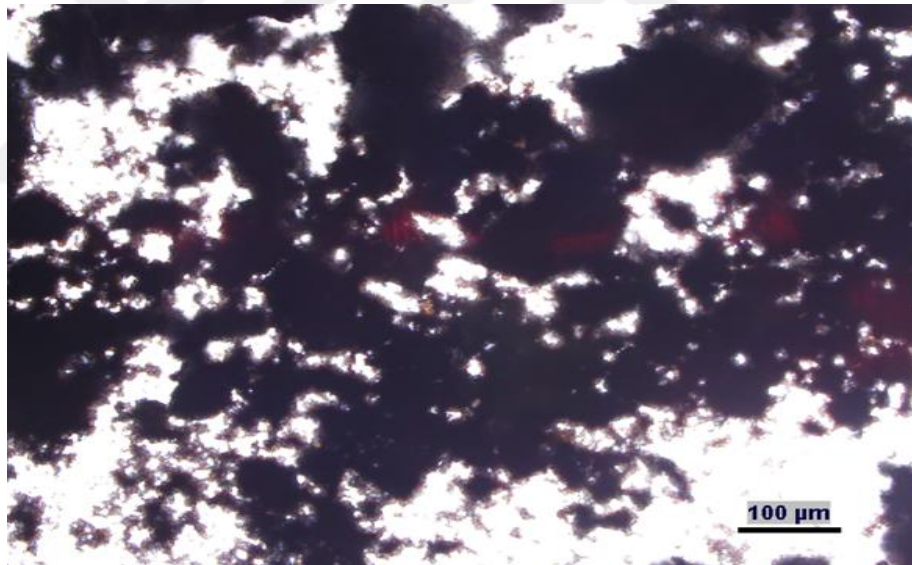
2C ferrosen türevi schiff baz boyanın sentez şeması Şekil 7.12.'de gösterilmiştir. 5 mmol (1.07 g) ferrosenkarboksaldehit ile 5 mmol (0.685 g) 3-aminobenzoik asit

tartılarak reaksiyon balonuna alındı. %99.9'luk 25 mL etanol ilave edildiğinde çökelti meydana geldi. Kırmızı renkli karışıma 5 mL 2M NaOH'ten ilave edildi. Yağ banyosunda 80 °C'de 2 saat ısıtılarak karıştırıldı. 1,4 g ürün elde edildi.



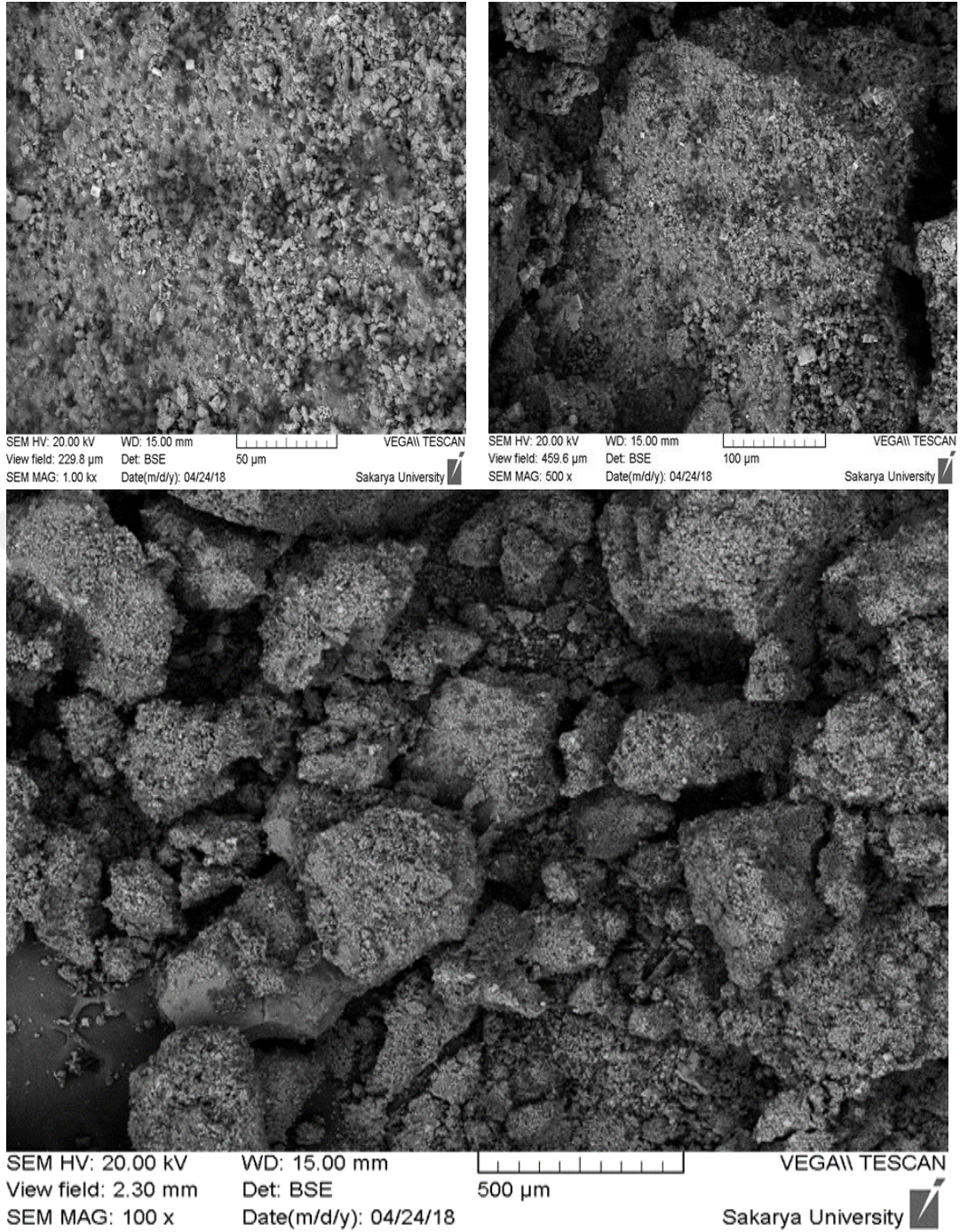
Şekil 7.12. 2C ferrosen türevi schiff baz boyanın sentez şeması

2C ferrosen türevi schiff baz boyanın 100 µm'de alınan optik mikroskop görüntüsü Şekil 7.13.'de görülmektedir.



Şekil 7.13. 2C ferrosen türevi schiff baz boyanın optik mikroskop görüntüsü

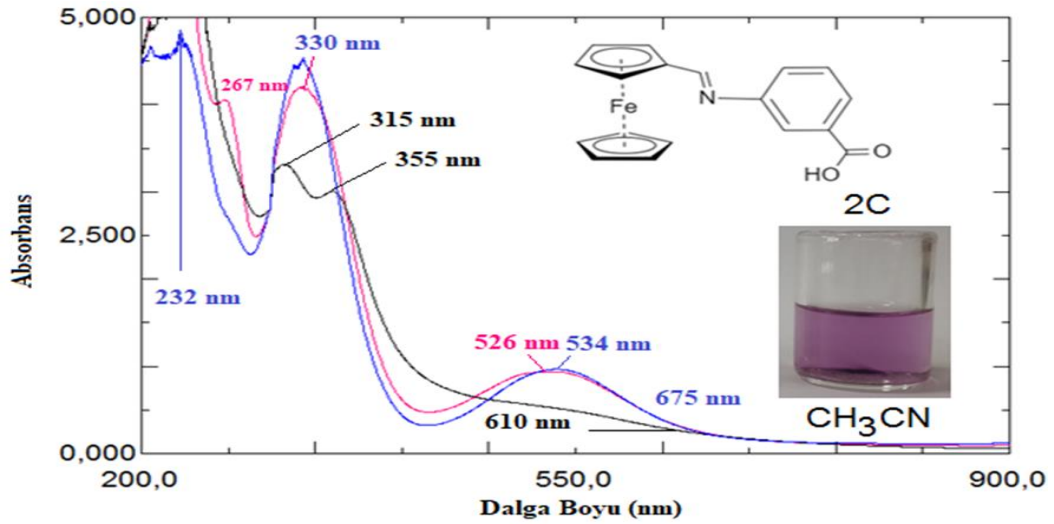
2C ferrosen türevi schiff baz boyanın SEM görüntüleri Şekil 7.14.'de görülmektedir.



Şekil 7.14. 2C ferrosen türevi schiff baz boyanın SEM fotoğrafları

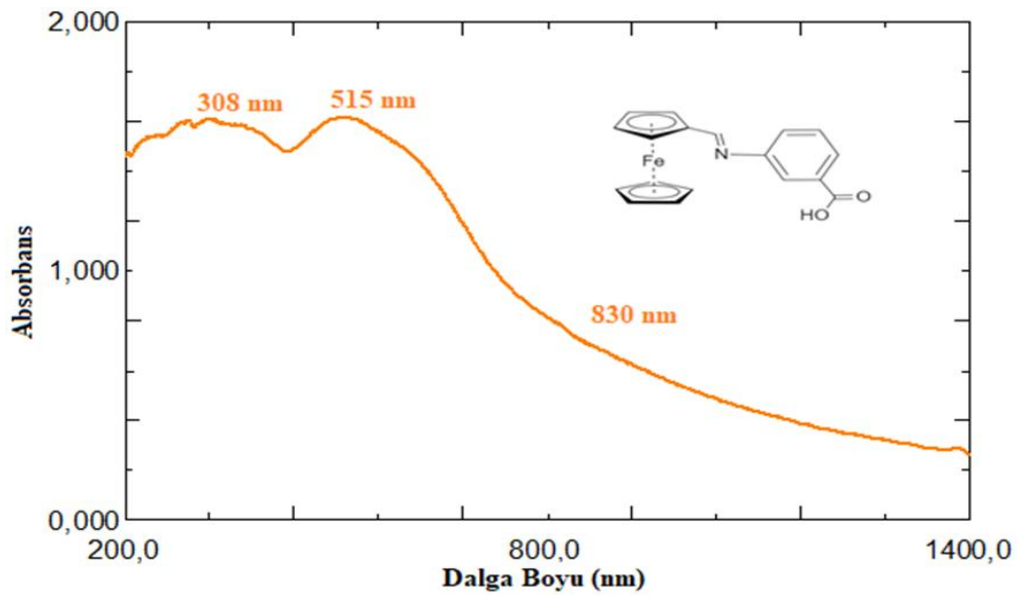
2C ferrosen türevi schiff baz boyanın asetonitrilde çözülerek elde edilen UV- görünür bölge spektrumu Şekil 7.15.'de verilmiştir. Asetonitrilde çözüldüğünde 232 nm, 330 nm ve 534 nm'de üç pik gözlemlendi. Onset ise 675 nm olarak görülmüştür. Ortam asitlendirildiğinde 232 nm'deki pik 267 nm'de görülürken 330 nm'deki pik aynı kalmıştır. 534 nm'deki pikin 526 nm'de gözlemlendiği görülmekte iken onsetin değişmediği görüldü. 7 saat bekledikten sonra elde edilen spektrumu incelediğimizde

330 nm'deki pikin yarılarak 315 nm ve 355 nm'de iki pik haline geldiği görülürken 526 nm veya 534 nm'de görülen pik gözlemlenmemiştir. Onset 675 nm'den 610 nm dalga boyuna kaymıştır.



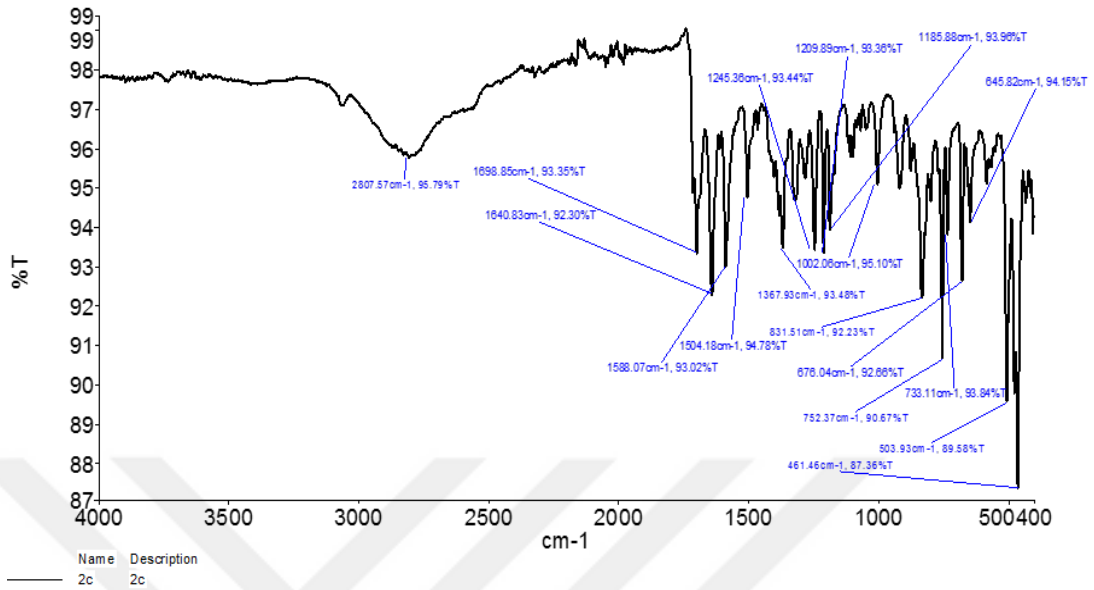
Şekil 7.15. 2C ferrosen türevi schiff baz boyanın asetonitrilde çözülerek (mavi renkli), seyreltik HCl ilave edildiğinde (pembe renkli) ve 7 saat beklendikten sonra (siyah renkli) elde edilen UV- görünür bölge spektrumu

2C ferrosen türevi schiff baz boyanın katı faz UV- görünür bölge spektrumu Şekil 7.16.'da görülmektedir. 308 nm ve 515 nm dalga boyunda iki pik görülürken onset 830 nm dalga boyunda gözlemlenmiştir.



Şekil 7.16. 2C ferrosen türevi schiff baz boyanın katı faz UV- görünür bölge spektrumu

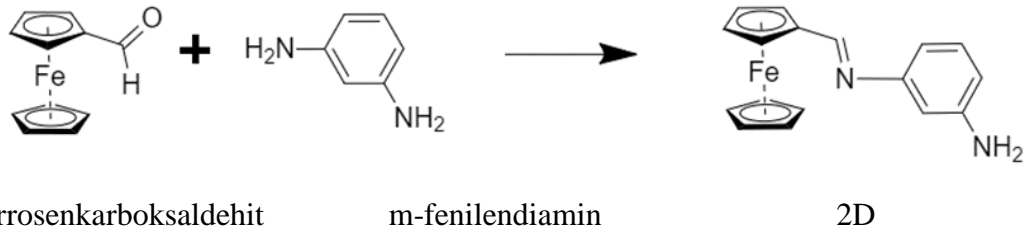
2C ferrosen türevi schiff baz boyanın FT-IR spektrumu Şekil 7.17.'de görülmektedir.



Şekil 7.17. 2C ferrosen türevi schiff baz boyanın FT-IR spektrumu

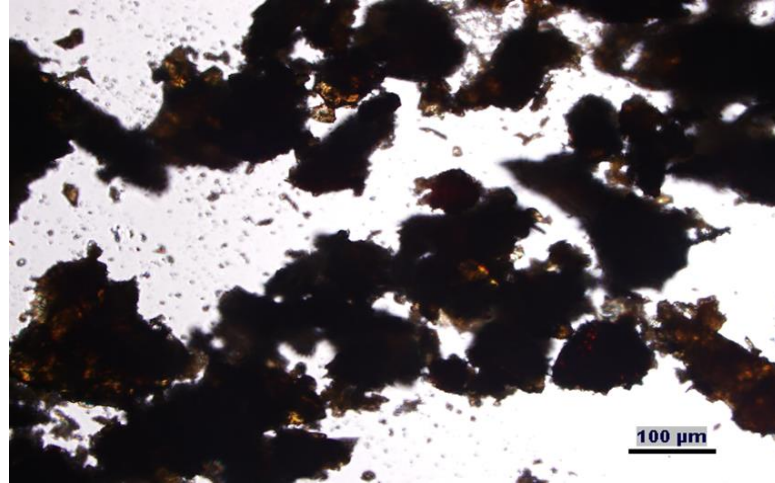
7.2.3. 2D bileşiğinin sentezi

2D ferrosen türevi schiff baz boyanın sentez şeması Şekil 7.18.'de görülmektedir. 5 mmol (1.07 g) ferrosenkarboksaldehit ile 3.73 mmol (0.4032 g) m-fenilendiamin tartılarak reaksiyon balonuna alındı. %99.9'luk 25 mL etanol ilave edilerek karışım çözüldü. Kırmızı renkli çözelti gözlemlendi. Kırmızı çözeltiliye damla damla 5 mL 2M'lık NaOH ilave edilerek karıştırıldı. Yağ banyosunda 80 °C'de 2 saat karıştırıldı.



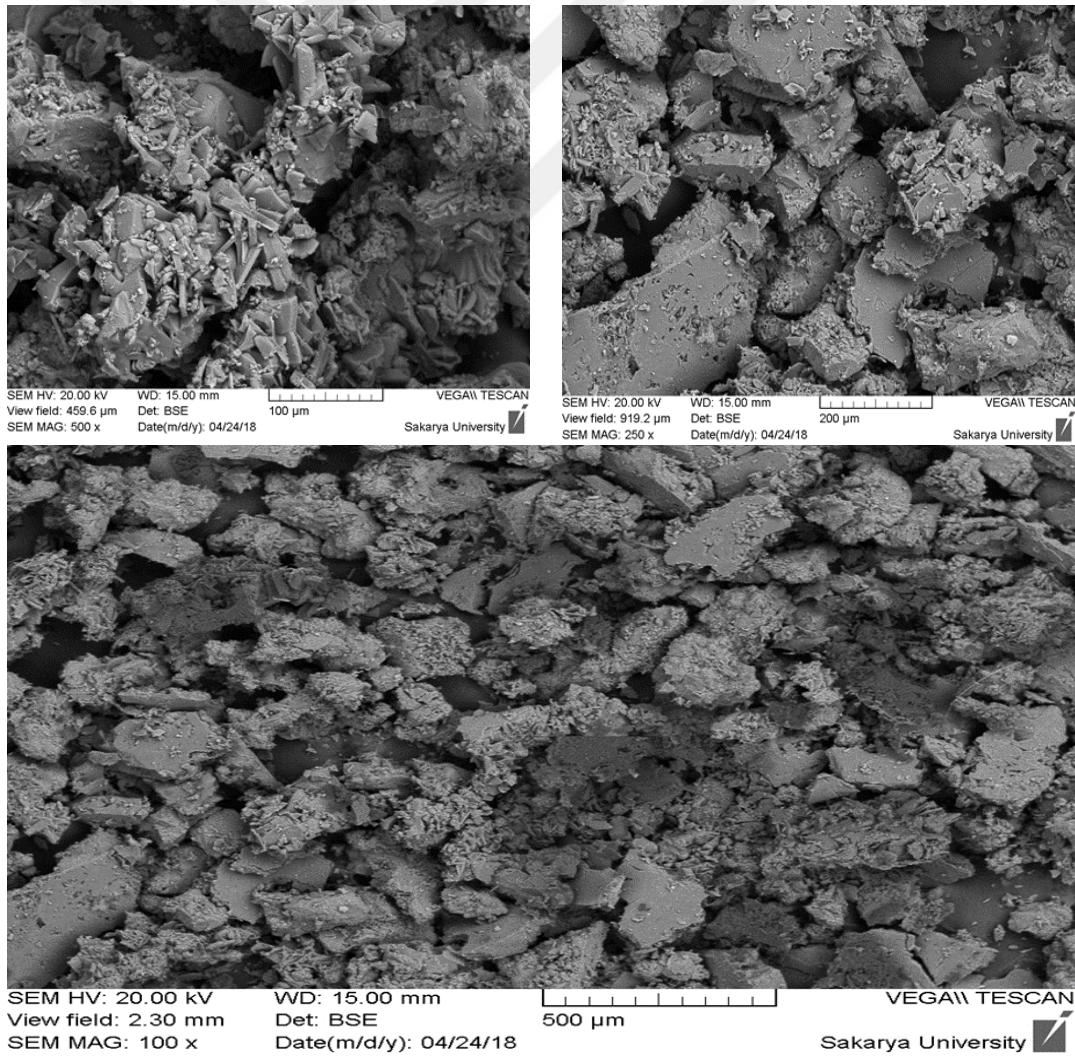
Şekil 7.18. 2D ferrosen türevi schiff baz boyanın sentez şeması

2D ferrosen türevi schiff baz boyanın 100 µm'de alınan optik mikroskop görüntüsü Şekil 7.19.'da görülmektedir.



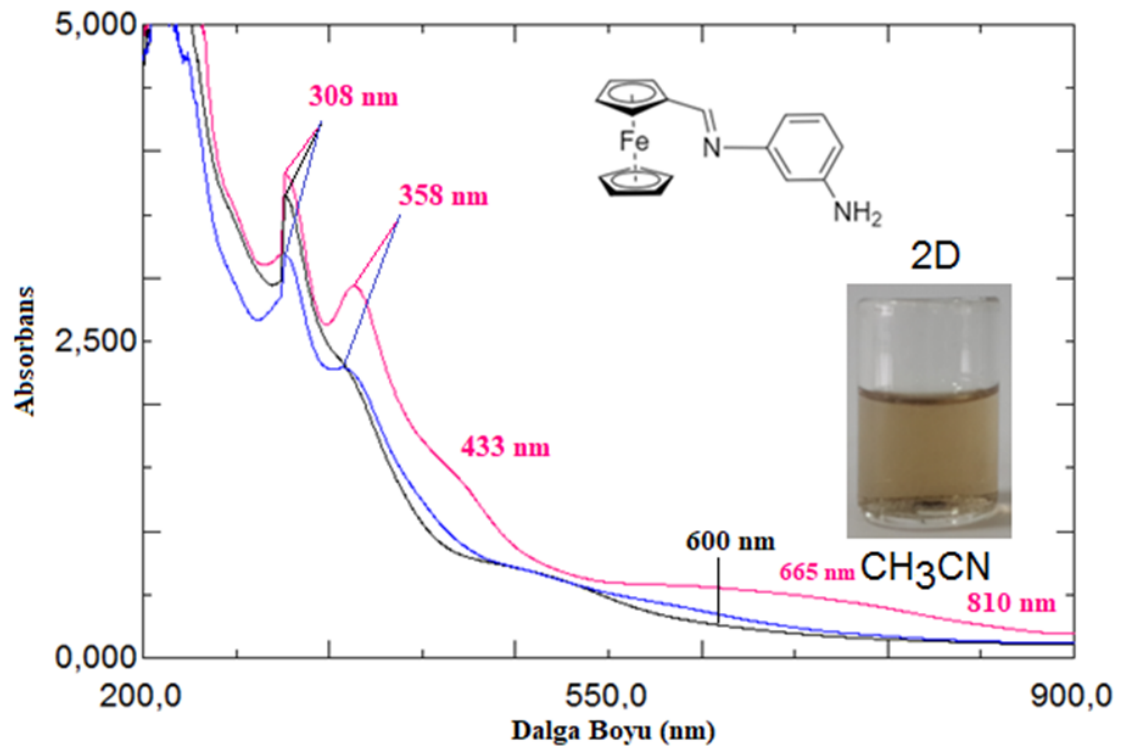
Şekil 7.19. 2D ferrosen türevi schiff baz boyanın optik mikroskop görüntüsü

2D ferrosen türevi schiff baz boyanın SEM görüntüleri Şekil 7.20.'de görülmektedir.



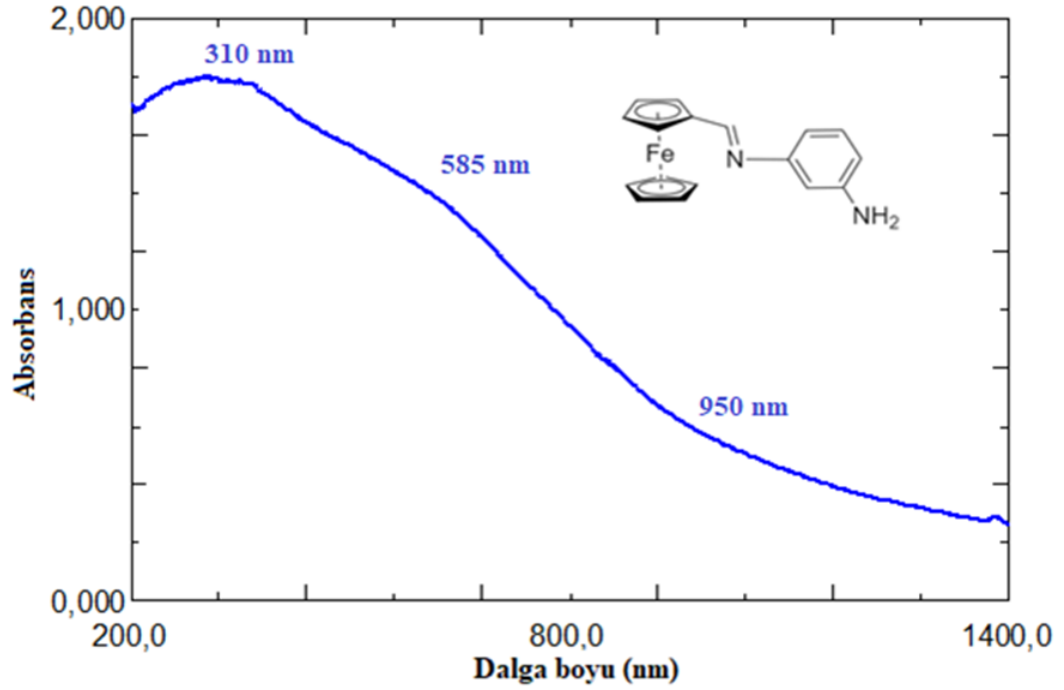
Şekil 7.20. 2D ferrosen türevi schiff baz boyanın SEM fotoğrafları

2D ferrosen türevi schiff baz boyanın asetonitrilde çözülerek, seyreltik HCl ile asitlendirildiğinde ve 7 saat bekledikten sonra elde edilen UV- görünür bölge spektrumu Şekil 7.21.'de verilmiştir. Elde edilen spektrumlar incelendiğinde her üç durumda 308 nm dalga boyunda pik görülmüştür. Asetonitrilde ve asidik ortamda 358 nm dalga boyunda pik görülürken 7 saat bekledikten sonra herhangi bir pik gözlemlenememiştir. Ortam asitlendirildiğinde 433 nm dalga boyunda pik görülmektedir. Asidik ortamda onsetsi 810 nm'de gözlemlenirken asetonitrilde elde edilen spektrum ve 7 saat bekletilerek alınan spektrumun onsetsi 600 nm'de görülmüştür.



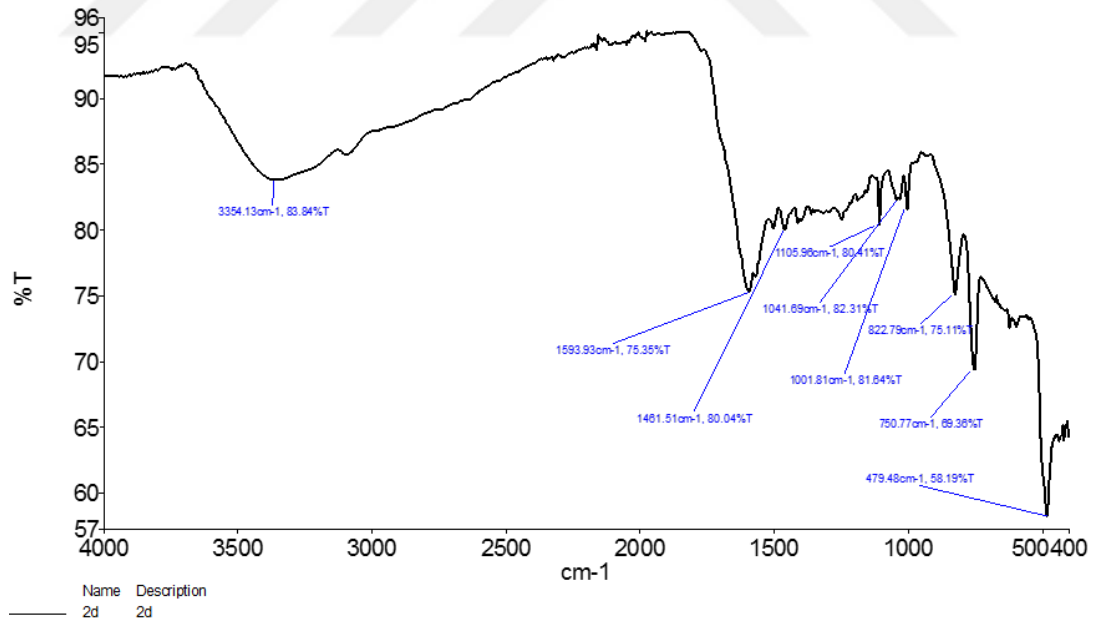
Şekil 7.21. 2D ferrosen türevi schiff baz boyanın asetonitrilde çözülerek (mavi renkli), seyreltik HCl ilave edildiğinde (pembe renkli) ve 7 saat bekledikten sonra (siyah renkli) elde edilen UV- görünür bölge spektrumu

2D ferrosen türevi schiff baz boyanın katı faz UV-görünür bölge spektrumu Şekil 7.22.'de görülmektedir. 310 nm dalga boyunda pik görülürken 585 nm dalga boyunda omuz gözlemlenmiştir. Onsetsi ise 950 nm dalga boyunda görülmüştür.



Şekil 7.22. 2D ferrosen türevi schiff baz boyanın katı faz UV- görünür bölge spektrumu

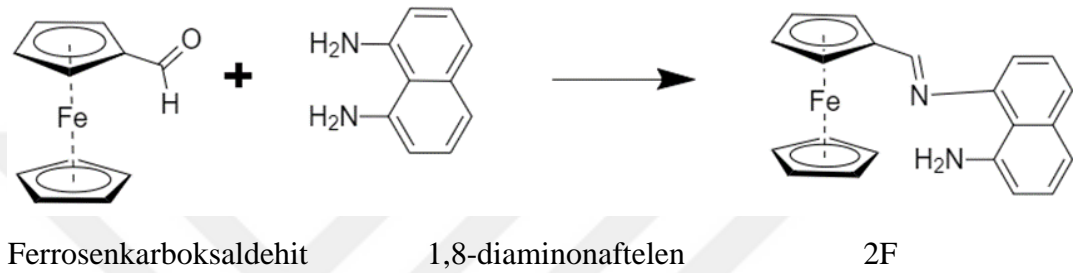
2D ferrosen türevi schiff baz boyanın FT-IR spektrumu Şekil 7.23.'de verilmiştir.



Şekil 7.23. 2D ferrosen türevi schiff baz boyanın FT-IR spektrumu

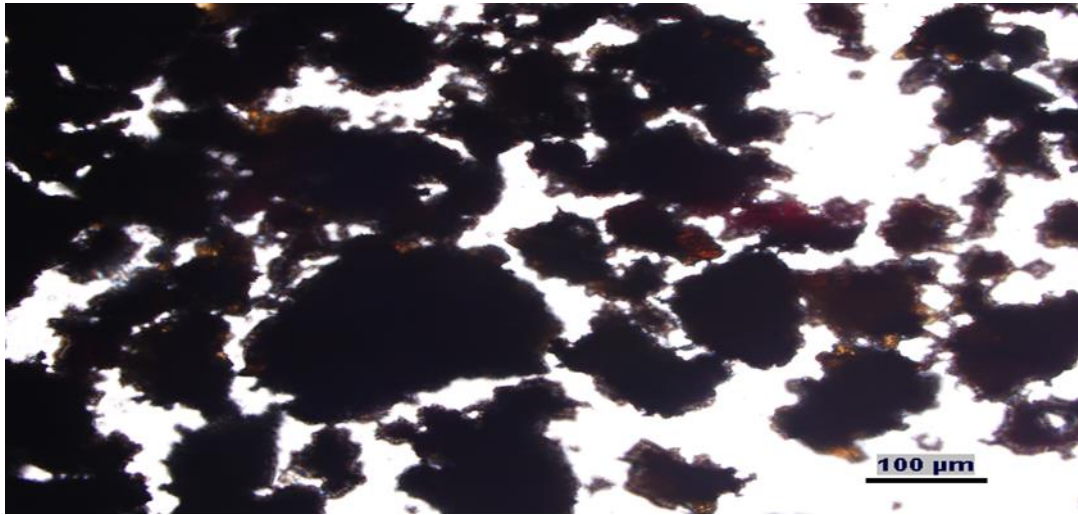
7.2.4. 2F bileşiminin sentezi

2F ferrosen türevi schiff baz boyanın sentez şeması Şekil 7.24.'te görülmektedir. 5 mmol (1.07 g) ferrosenkarboksaldehit ile 5 mmol (0.7963 g) 1,8-diaminonaftalen tartılarak balon jojeye konuldu. Üzerine %99.9'luk 25 mL etanol ilave edildi. Karışıma 7,5 mL 2M NaOH'ten ilave edildi. Çözünme gözlemlendi. 80 °C'de karıştırılarak yağ banyosunda 2 saat ısıtıldı.



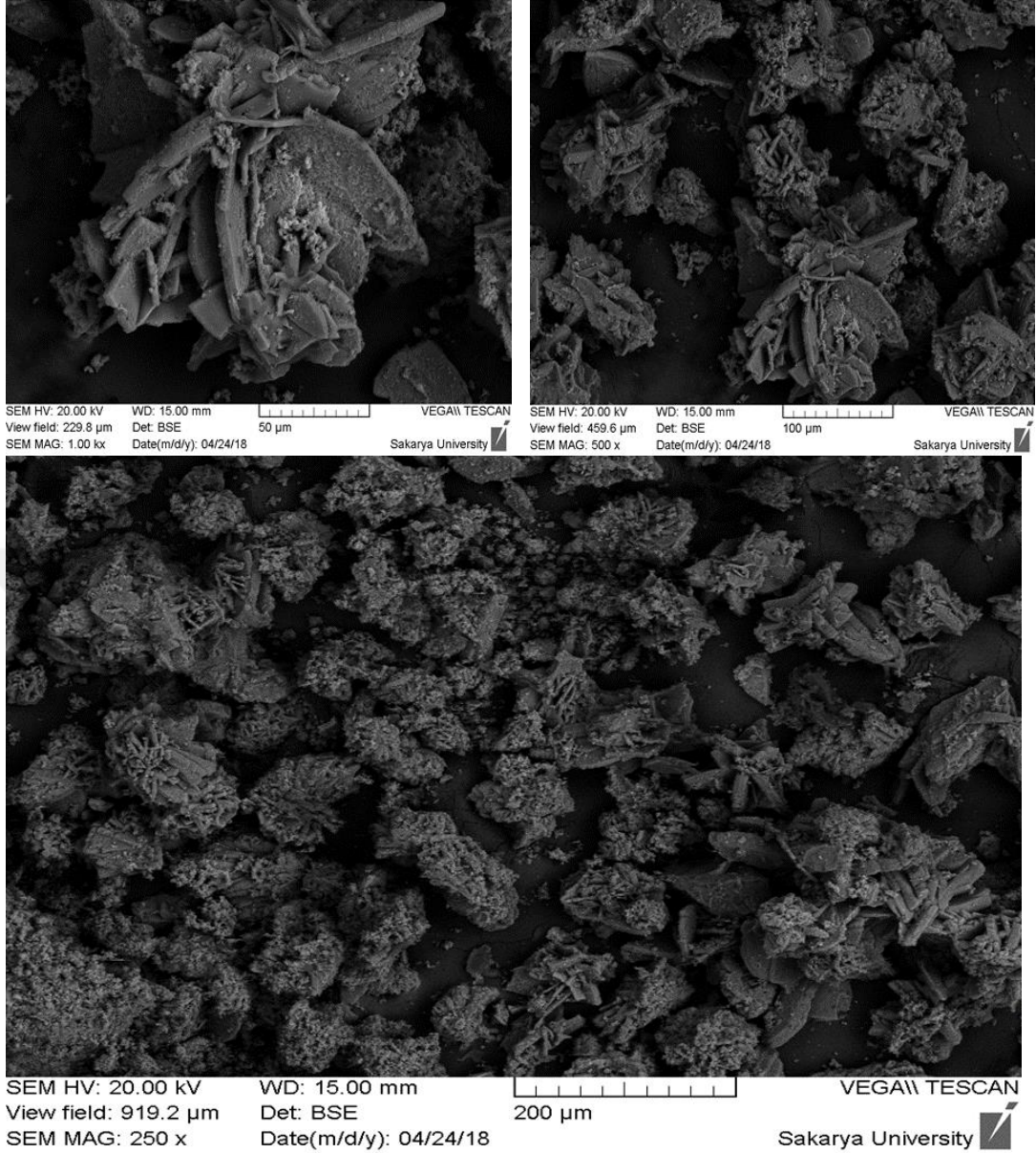
Şekil 7.24. 2F ferrosen türevi schiff baz boyanın sentez şeması

2F ferrosen türevi schiff baz boyanın 100 µm'de alınan optik mikroskop görüntüsü Şekil 7.25.'te görülmektedir.



Şekil 7.25. 2F ferrosen türevi schiff baz boyanın optik mikroskop görüntüsü

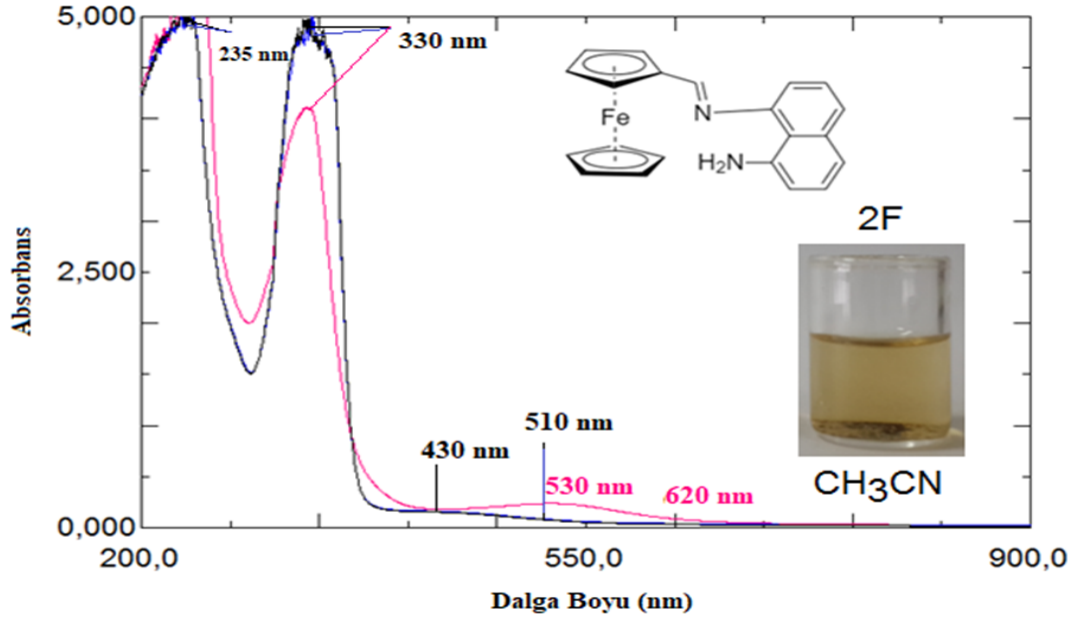
2F ferrosen türevi schiff baz boyanın SEM görüntüleri Şekil 7.26.'da görülmektedir.



Şekil 7.26. 2F ferrosen türevi schiff baz boyanın SEM fotoğrafları

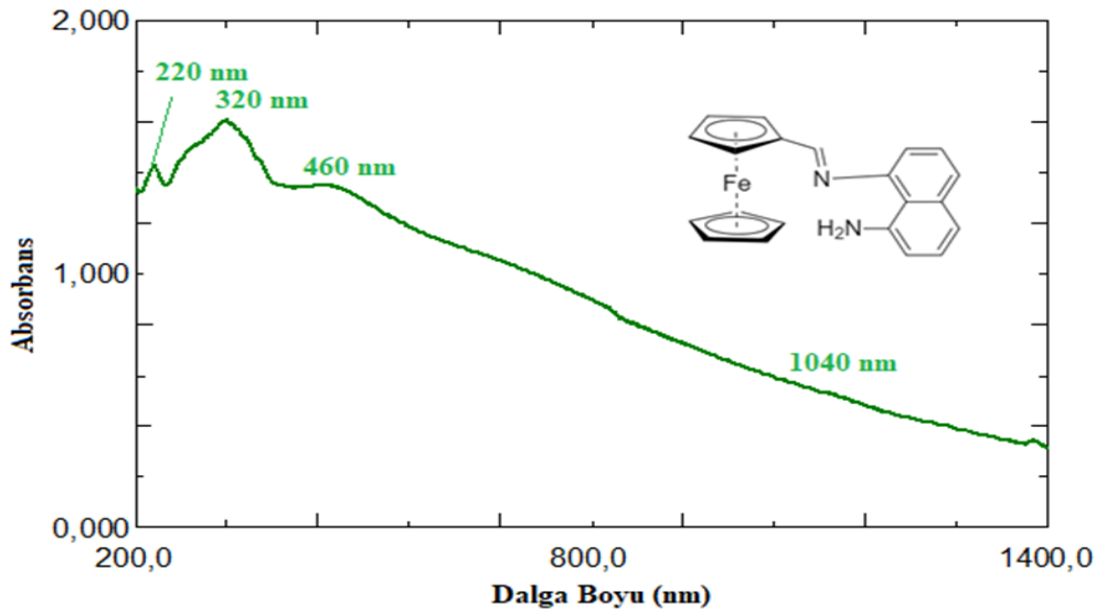
2F ferrosen türevi schiff baz boyanın asetonitrilde çözülerek, seyreltik HCl ile asitlendirildiğinde ve 7 saat beklendikten sonra elde edilen UV- görünür bölge spektrumu Şekil 7.27.'de gösterilmiştir. Asetonitrilde çözülerek elde edilen spektrum ile 7 saat beklendikten sonra elde edilen spektrumda alınan dalga boyları birbirine benzemektedir. Ortam asitlendirildiğinde bazı dalga boylarında değişiklikler meydana gelmiştir. Her üç spektrumda 330 nm'da alınan dalga boyu aynıdır. 235 nm ve 430 nm dalga boyları asetonitrilde çözülerek ve 7 saat beklendikten sonra alınan dalga boyları ortaktır. Ortam asitlendirildiğinde 530 nm'de bir dalga boyu daha görülmüştür. Asidik ortamda alınan onset 620 nm dalga boyundadır. Asetonitrilde çözülerek alınan

spektrum ve 7 saat beklendikten sonra elde edilen spektrumdaki onset 510 nm dalga boyu olarak gözlemlenmiştir.



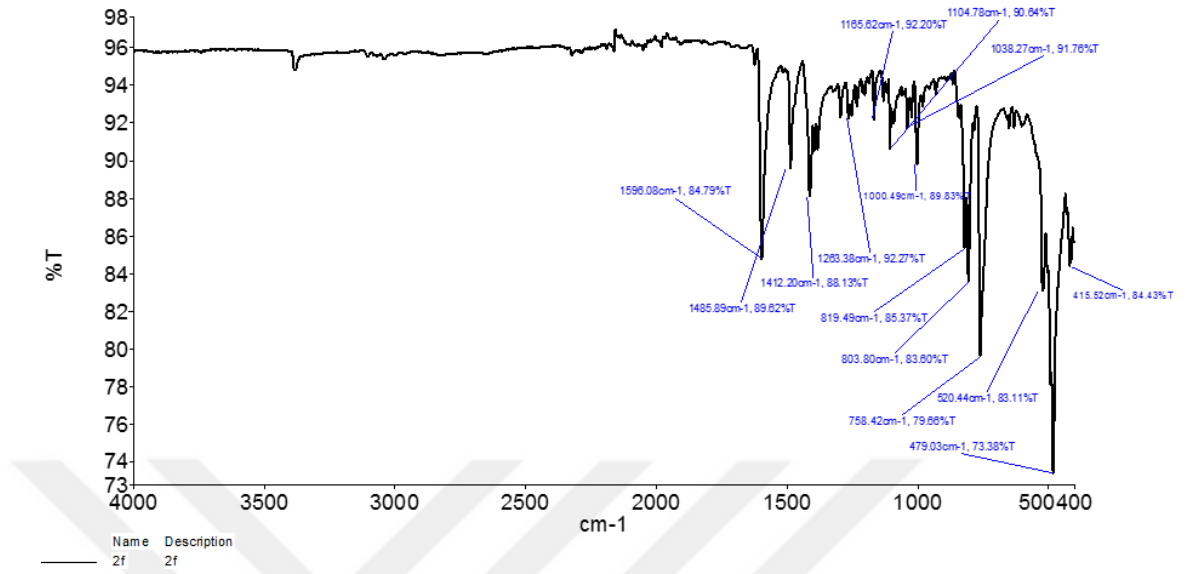
Şekil 7.27. 2F ferrosen türevi schiff baz boyanın asetonitrilde çözülerek (mavi renkli), seyreltik HCl ilave edildiğinde (pembe renkli) ve 7 saat beklendikten sonra (siyah renkli) UV- Görünür Bölge Spektrumu

2F ferrosen türevi schiff baz boyanın katı faz UV- görünür bölge Spektrumu Şekil 7.28.'de görülmektedir. 220 nm, 320 nm ve 460 nm dalga boylarında üç pik görülürken 1040 nm dalga boyunda onset gözlemlenmiştir.



Şekil 7.28. 2F ferrosen türevi schiff baz boyanın katı faz UV- görünür bölge spektrumu

2F ferrosen türevi schiff baz boyanın FT-IR spektrumu Şekil 7.29.'da görülmektedir.



Şekil 7.29. 2F ferrosen türevi schiff baz boyanın FT-IR spektrumu

BÖLÜM 8. BOYALARIN GÜNEŞ PİLİ UYGULAMALARI VE YAPISAL ANALİZLERİ

8.1. Bileşiklerin FT-IR Analizleri

1A, 2A, 1B, 2B, 2C, 2D, 2F bileşiklerinin yanında 2B ve 2C bileşiklerinin karşılaştırmalı, 2D ve 2F bileşiklerinin karşılaştırmalı FT-IR spektrumları Ek 1’de verilmiştir.

8.2. Bileşiklerin Kütle Spektroskopisi Analizleri

2B bileşiğinin maldi tof ve elektron iyonizasyon pozitif iyon kütle spektrumu, 2C bileşiğinin maldi tof, elektron iyonizasyon pozitif ve negatif iyon kütle spektrumları, 2D bileşiğinin elektron iyonizasyon pozitif iyon kütle spektrumu, 2F bileşiğinin maldi tof, pozitif ve negatif iyon elektron iyonizasyon kütle spektrumları ile kütle spektroskopisi ölçümlerinde referans olarak kullanılan sinapinic asitin maldi tof kütle spektrumu Ek 2’de verilmiştir.

8.3. Bileşiklerin NMR Analizleri

1A, 2A, 2B ve 2C bileşiklerinin ¹H-NMR spektrumları Ek 3’te verilmiştir.

1A, 2A, 2B ve 2C bileşiklerinin ¹³C-NMR spektrumları Ek 4’te verilmiştir.

8.4. Bileşiklerin Döngüsel Voltametri Analizleri

1A, 2A, 1B, 2B, 2C, 2D ve 2F bileşiklerinin döngüsel voltamogramları Ek 5’te verilmiştir.

8.5. Tiyazolo- tiyazol Bileşiklerinin Elektro-optik Özellikleri

1A boyasının Şekil 6.7.'de verilen UV- görünür bölge spektrumu ile Ek 5'te Figür-5a'da bulunan döngüsel voltametri ölçümleri ve 2A boyasının Şekil 6.13.'de verilen UV- görünür bölge spektrumu ile Ek-5'te Figür 5b'de verilen döngüsel voltametri ölçümleri kullanılarak Tablo 8.1. oluşturulmuştur. Asetonitril çözeltisinde elde edilen UV-Görünür bölge spektrumlarında λ_{onset} , onset absorpsiyon dalga boyunu göstermektedir. E_{0-0} , bant aralığını ifade etmektedir. Bant aralığı için $1240/\lambda_{\text{onset}}$ formülü kullanılarak hesaplandı. E_{ox} , Fc/Fc⁺ (Pt elektrot, 0,34 V) referans elektrot alınarak hesaplanan oksidasyon potansiyellerini göstermektedir. E_{HOMO} , Standart Hidrojen Elektrot referans alındığında E_{ox} değerine 0,63 eklenerek hesaplandı. E_{LUMO} , Standart Hidrojen Elektrot referans alınarak $E_{\text{HOMO}}-E_{0-0}$ formülüyle elde edildi.

Tablo 8.1. Tiyazolo tiyazol boyalarının elektrooptik özellikleri ve bant aralık enerjileri 1A-2A.

Bil	E_{ox} [V] ^d	E_{HOMO} [V] ^e	E_{LUMO} [V] ^f	λ_{onset} [nm] ^a	E_{0-0} [eV] ^c
1A	-0.17	0.45	-2.19	470	2.64
2A	-0.02	0.61	-1.64	550	2.25

8.6. Schiff Baz Bileşiklerinin Elektro-optik Özellikleri

1B bileşiği için Şekil 7.3.'de verilen UV- görünür bölge spektrumu ve Ek 5'te Figür-5c'deki döngüsel voltamogram, 2B bileşiği için Şekil 7.9.'da verilen UV- görünür bölge spektrumu ve Ek 5'te Figür-5d'deki döngüsel voltamogram, 2C bileşiği için Şekil 7.15.'de verilen UV- görünür bölge spektrumu ve Ek 5'e Figür-5e'deki döngüsel voltamogram, 2D bileşiği için Şekil 7.21.'de verilen UV- görünür bölge spektrumu ve Ek 5'te Figür-5f'deki döngüsel voltamogram, 2F bileşiği için Şekil 7.27.'deki UV- Görünür Bölge spektrumu ve Ek 5'te Figür-5g'deki döngüsel voltamogram kullanılarak elde edilen verilerle Tablo 8.2. oluşturulmuştur. Asetonitril çözeltisinde elde edilen UV- görünür bölge spektrumlarında λ_{onset} , onset absorpsiyon dalga boyunu göstermektedir. E_{0-0} , bant aralığını ifade etmektedir. Bant aralığı için $1240/\lambda_{\text{onset}}$ formülü kullanılarak hesaplandı. E_{ox} , Fc/Fc⁺ (Pt elektrot, 0,34 V) referans elektrot alınarak hesaplanan oksidasyon potansiyellerini gösterir. E_{HOMO} , Standart Hidrojen

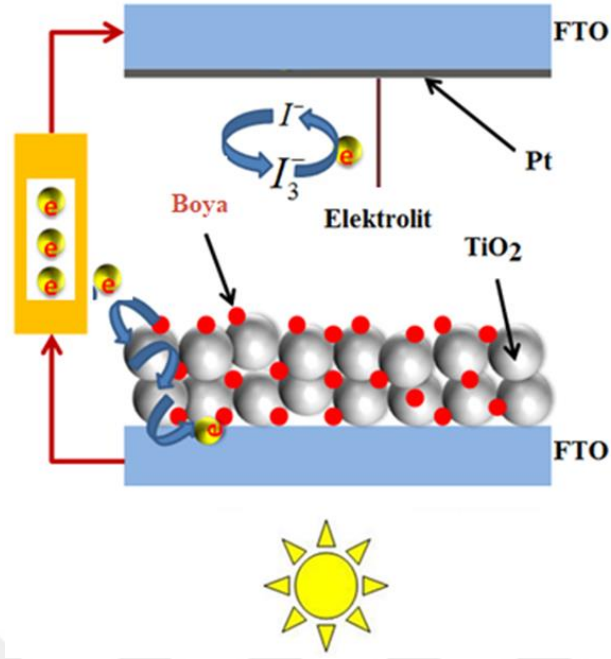
Elektrot referans alındığında E_{ox} değerine 0,63 eklenerek hesaplandı. E_{LUMO} , Standart Hidrojen Elektrot referans alınarak $E_{HOMO}-E_{0-0}$ formülüyle elde edildi.

Tablo 8.2. Boronik asit ve ferrosen türevi schiff baz boyaların elektrooptik özellikleri ve bant aralık enerjileri 1B–2F.

Bil	E_{ox} [V] ^d	E_{HOMO} [V] ^e	E_{LUMO} [V] ^f	λ_{onset} [nm] ^a	E_{0-0} [eV] ^c
1B	0.36	0.99	– 2.45	360	3.44
2B	0.41	– 0.22	– 2.13	650	1.91
2C	– 0.10	0.53	– 1.30	675	1.83
2D	0.33	0.96	– 1.10	600	2.06
2F	0.35	0.98	– 1.45	510	2.43

8.7. Boya Duyarlı Güneş Pillerinin Hazırlanması

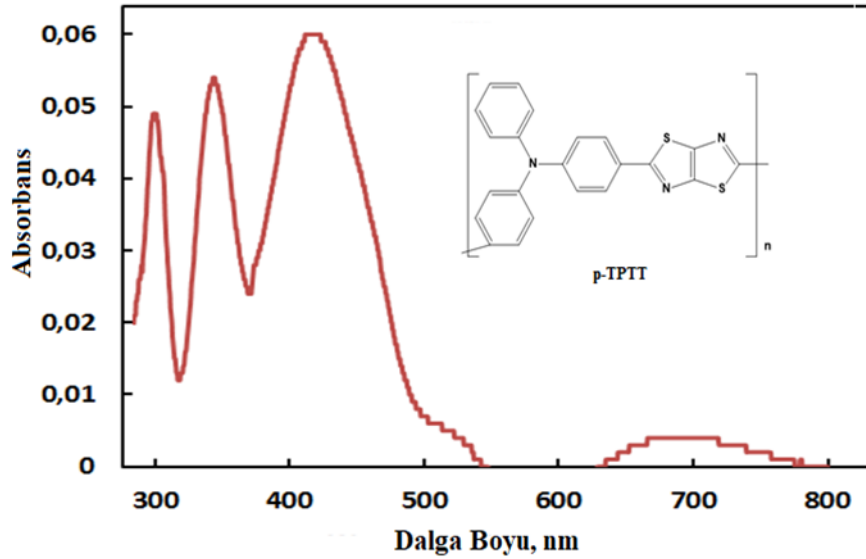
Boya duyarlı güneş pilinin hazırlanmasıyla ilgili şematik gösterim Şekil 8.1.'de verilmiştir. Florin kaplı ince oksitlenmiş cam (FTO) (Solaronix, TCO22–15) üzerine boya duyarlı TiO_2 foto anotları kaplandı. Etanol/Tetrahidrofur kullanılarak hazırlanan boya çözeltileri TiO_2 filmlerinin üzerine adsorbe edildi. Boyar maddelerin yüzeye tutunma sağlanması için oda sıcaklığında 24 saat bekletildi. Karşı elektrot olarak Pt elektrot kullanıldı. Hücrede I^-/I_3^- redoks çifti içeren elektrolit (Solaronix, Iodolyte HI-30) kullanılarak sandviç tipi boyar özellikli güneş pili hücresi oluşturuldu. Boyar özellikli güneş pilinin grafikleri 150 W'lık güneş simülatörlerinden 100 mW cm^{-2} (AM 1.5) akım yoğunluğunda elde edildi. (Newport, 96000).



Şekil 8.1. Boya duyarlı güneş pilinin hazırlanması

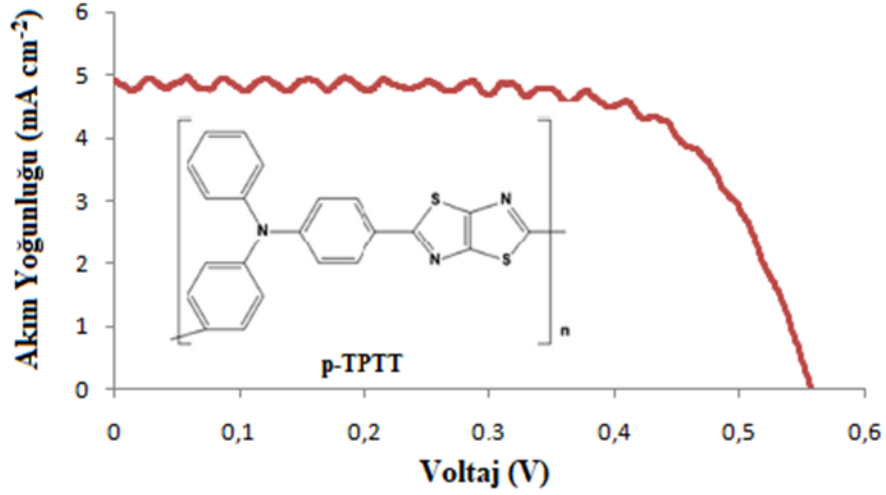
8.8. Boya Duyarlı Güneş Pillerinin Performans Ölçümleri

Florin kaplı ince oksit cama TiO_2 kaplanarak üzerine 3A polimerik boyası tutturulmuş boya duyarlı güneş pilinin UV- görünür bölge spektrumu Şekil 8.2.'de görülmektedir.



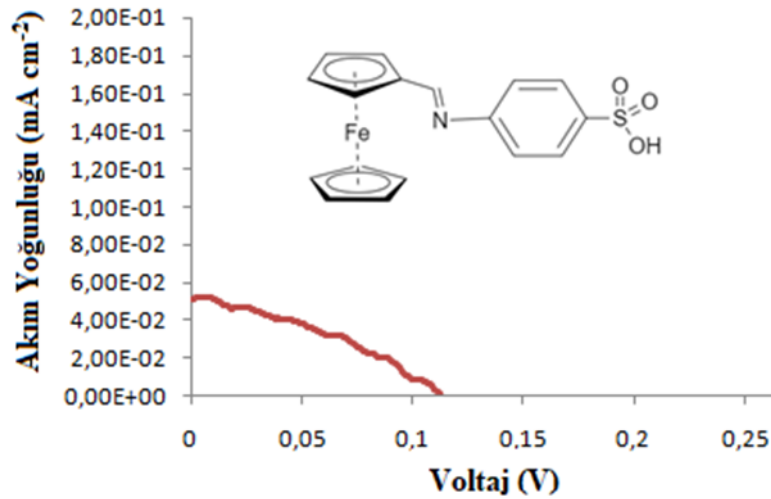
Şekil 8.2. TiO_2 yüzeyine kaplanan p-TPTT (3A) boyasının UV- görünür bölge spektrumu

3A kopolimeriyle elde edilen güneş pilinin akım yoğunluğu-voltaj grafiği Şekil 8.3.'de verilmiştir.



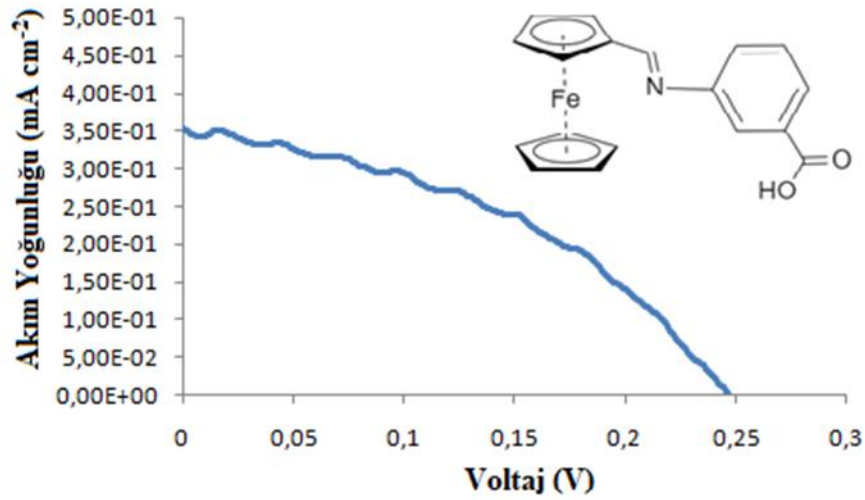
Şekil 8.3. Polimerik 3A boyası ile elde edilen güneş pilinin akım yoğunluğu-voltaj grafiği

2B boyasıyla elde edilen güneş pilinin akım yoğunluğu-voltaj grafiği Şekil 8.4.'de verilmiştir.



Şekil 8.4. 2B boyasıyla elde edilen güneş pilinin akım yoğunluğu-voltaj grafiği

2C boyasıyla elde edilen güneş pilinin akım yoğunluğu-voltaj grafiği Şekil 8.5.'de verilmiştir.



Şekil 8.5. 2C boyasıyla elde edilen güneş pilinin akım yoğunluğu-voltaj grafiği

3A, 2B ve 2C boyaalarının boya duyarlı güneş pili ölçüm sonuçları Tablo 8.3.'te görülmektedir. Veriler incelendiğinde en iyi boya duyarlı güneş pili 3A kopolimeriyle elde edilmiştir. Küçük molekül olan 2B ve 2C boyaalarının verimlerinin düşük olduğu görülmüştür. Bunun nedeni olarak 2B ve 2C boyaalarında bulunan metalin aromatik grupların etkisini ve elektrik iletkenliğini azalttığı düşünülebilir.

Tablo 8.3. Boyaların boya duyarlı güneş pili ölçüm sonuçları

Boya	Akım Yoğunluğu (mA cm ⁻²)	Voltaj (V)	Doluluk Oranı	Verim %
3A	4,91	0,56	0,68	1,87
2B	0,05	0,11	0,36	0,002
2C	0,35	0,25	0,39	0,034

BÖLÜM 9. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bileşiklerin geliştirilmesi, sentezlenen bileşiklerin artan enerji ihtiyacına, sağlık sorunlarına ve birçok teknolojik uygulamaya önemli katkıda bulunması beklenmektedir. Bileşiklerin en dikkat çekici özellikleri çoğunlukla heteroatom içermelerinden ve heteroatomlar arası π bağları içermesinden kaynaklanmaktadır.

Çalışmalarımızı genel olarak üç başlık altında toplayabiliriz.

1. Tiyazol halkaları heteroatom olarak kükürt ve azot içeren aromatik halkalı yapılardan meydana gelmiştir. Yapısında bulunan kükürt ve azot atomları ile elektron verici olarak rol alırken aromatik halka elektron alıcı olarak davranmaktadır. Bu çalışmada boronik asit ve ferrosen içeren tiyazolo-tiyazol bileşikleri sentezlenmiştir. Elde edilen bileşiklerin UV- görünür bölge, katı faz UV- görünür bölge, optik mikroskop görüntüleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri, FT-IR analizleri, kütle spektroskopisi analizleri, ^1H -NMR analizleri, ^{13}C -NMR analizleri, döngüsel voltametri analizleri ölçülmüştür. Ayrıca tiyazolo- tiyazol içeren poli(trifenilamin-tiyazolo-[5,4-d] tiyazol) kopolimeri sentezlenerek boya duyarlı güneş pili çalışmaları yapılmıştır. Boya duyarlı güneş pili çalışmaları için polimerin katı faz ve ince film UV- görünür bölge analizi, polimerden elde edilen TiO_2 kaplı güneş pilinin UV- görünür bölge analizi, döngüsel voltametri analizleri ölçülmüştür.
2. Schiff bazları karbon ve azot atomu arasında çift bağ içermesinden dolayı koordinasyon kimyasında en çok sentezlenen ve dikkat çeken bileşiklerdendir. Yaptığımız çalışmada boronik asit ve ferrosen türevi schiff baz bileşikleri sentezlenmiştir. Elde edilen bileşiklerin UV- görünür bölge, katı faz UV- görünür bölge, optik mikroskop görüntüleri, taramalı elektron

mikroskobu (SEM) görüntüleri, FT-IR analizleri, kütle spektroskopisi analizleri, ¹H-NMR analizleri, ¹³C-NMR analizleri, döngüsel voltametri analizleri ölçülmüştür.

3. Güneş pili uygulamaları için tiyazol türevi olan p-TPTT (3A), schiff baz türevi olan 2B ve 2C bileşikleri kullanılmıştır. Hazırlanan bileşiklerin boyar özellikleri kullanılarak TiO₂ yüzeyine tutunarak boya duyarlı güneş pili çalışmaları yapılmıştır. Bu kapsamda UV- görünür bölge ve döngüsel voltametri ölçümleri yapılmıştır.

Yapılan deneysel çalışmaların sonuçları önceki bölümlerde bahsedilmiş olup elde edilen önemli bulgular aşağıda kısaca özet olarak verilmiştir.

1. 2,5-difenil tiyazolo-tiyazol, boronik asit ve ferrosen içeren tiyazolo- tiyazol bileşikler, trifenilamin içeren kopolimer tiyazolo- tiyazol türevi boya başarılı bir şekilde sentezlenmiştir.
2. Tiyazolo- tiyazol boyalarının kimyasal ve spektroskopik özellikleri incelendiğinde daha kararlı, yüksek ışık emilim özelliklerini taşıdığı, renklerinin daha belirgin olduğu görülmüştür.
3. Boronik asit ve ferrosen schiff baz bileşikleri başarılı bir şekilde sentezlenmiştir.
4. Boronik asit içeren schiff baz bileşikleri ferrosen içeren schiff baz bileşiklerine göre daha soluk renklidir.
5. Ferrosen içeren schiff bazlarının rengi daha belirgin olarak görülmüştür.
6. Ferrosen içeren schiff baz boyaları kararsızdır. Ortamda bulunan O₂'den, ortamın asitliğinden kolayca etkilenecek elde edilen rengin bozulduğu görülmektedir.
7. Karboksilik asit ve sülfonik asit grupları bulunduran ferrosen schiff bazları TiO₂ yüzeyine iyi tutunma göstermiştir.
8. TiO₂ yüzeyine iyi tutunan 2B ve 2C boya bileşiklerinin boya duyarlı güneş pili çalışmalarında sırasıyla verimleri % 0,002 ve % 0,034 olarak ölçülmüştür.

9. Trifenilamin içeren tiyazolo- tiyazol kopolimerinin (3A) boya duyarlı güneş pili çalışmasında verimi %1,87 olarak ölçülmüştür.
10. Verimleri incelediğimizde 3A polimerik boya duyarlı güneş pilinin 2B ve 2C boya bileşiklerine göre daha iyi olduğu görülmektedir. Bunun sebebi 3A polimerik boyanın büyük kütleli olmasının yanı sıra yapısında metal bulundurmaması öngörülmektedir. Yapısında metal bulunduran 2B ve 2C bileşiklerinde aromatik grupların etkinliği ve elektriksel iletkenlikleri azalmaktadır. Dolayısıyla boya duyarlı güneş pili çalışmalarında yapısında metal bulundurmayan büyük molekül ağırlığına sahip bileşiklerin kullanılması tavsiye edilmektedir.



KAYNAKLAR

- [1] Belder, A., Bazı Yeni Tiyazol ve Tiyadiazol Halkası İçeren Bileşiklerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Karabük Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2012.
- [2] Sadigova S. E., Magerramov A. M., Allakhverdiev M.A., Vekilova T. M., Some Transformations Of 2-Amino-4-Phenyl-1,3-Thiazole, *Russian Journal Of Applied Chemistry*, Vol. 77, No., 2002.
- [3] Uchikawa O, Fukatsu K, Suno M, Aono T, Doi T., In Vivo Biological Activity Of Antioxidative Aminothiazole Derivatives, *Chem Pharm Bull* .44, 11, 2070-7, 1996.
- [4] Abbo H.S., Titinchi S.J.J., Prasad R., Chand S., Synthesis, Characterization And Study Of Polymeric Iron(III) Complexes With Bidentate P-Hydroxy Schiff Bases As Heterogeneous Catalysts, *Journal Molecular Catalys A: Chemistry*, 225, 225-232, 2005.
- [5] Reddy K.H., Lingappa Y., Synthesis And Characterization Of Copper (II) Complexes Of Physiologically Active Tridentate Schiff Bases, *Indian Journal of Chemistry Section A*, 33, 919- 923, 1994.
- [6] Zeishen, W., Huixia, W., Zhenhuan, Y. and Changhai, H. XXV. International Conference on Coordination Chemistry, Book of Abstracts, pp. 663, 1987.
- [7] Dığrak, M., Cansiz, A., Ahmedov, M. A. ve Bağcı, E., Bazı Tetrahydrofran Türevlerinin Antimikrobiyal Etkisi Üzerinde İn Vitro Araştırmalar. XIII. Ulusal Biyoloji Kongresi, İstanbul, 1996.
- [8] Muetterties, E. L., Rhodin, T. N., Band, E., Brucker, C. F., ve Pretzer, W. R., Clusters and surfaces. *Chemical Reviews*, 79(2), 91-137, 1979.
- [9] Grabarić, Z., Lazarević, Z., ve Koprivanac, N., Simultaneous First-Derivative Spectrophotometric Determination Of Nickel And Manganese Complexes With 2-(2-Pyridylmethyleneamino) Phenol. *Analytical letters*, 26(11), 2455-2471, 1993.

- [10] Iwan, A., Kaczmarczyk, B., Janeczek, H., Sek, D. ve Ostrowski, S., "Similarities And Differences Between Azomethines And Ketimines: Synthesis, Materials Characterization And Structure Of Novel İmines Compounds," *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 66, 1030-1041, 2007.
- [11] Uyar, T., *Organik Kimya*, 9.Baskı, Palme Yayıncılık, Ankara, 1170 s., 1998.
- [12] Metzger, J. V., Vincent, E. J., Chouteau, J., ve Mille, G. (1979). Properties and Reactions of Thiazole. *Chemistry of Heterocyclic Compounds: Thiazole and Its Derivatives, Part One*, 34, 5-164, 1979.
- [13] Kikelj D., Urleb U., *Science of Synthesis*; 11, 627-833, 2002.
- [14] Shreeve R. N., Brink, J.A. Jr. Çev. A. İ. Çataltaş, *Kimyasal Proses Endüstrileri, Cilt 2, İnkilap ve Aka Kitapevleri A.Ş., İstanbul*, 1983.
- [15] Güray, T., Açikkalp, E., Öğretir, C. ve Yarlıgan, S. Quantum Chemical Studies On Protonation Of Some Substituted Thiazole Derivatives. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 26, 154–165, 2007.
- [16] Qiao, Q., Dominique, R., Goodnow Jr, R., 2,4-Disubstituted-5-Acetoxythiazoles:Useful İntermediates Fort He Synthesis Of Thiazolones And 2,4,5-Trisubstituted Thiazoles, *Tetrahedron Letters*, 49, 3682-3686, 2008.
- [17] Duran M., *Biyolojik Aktif Ve İlaç Öncüsü Olan Bazı Tiyazol Türevlerinin Sentezi Yapı-Etki İlişkilerinin Deneysel Ve Teorik İncelenmesi*, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2006.
- [18] Turan-Zitouni, G., Demirayak, Ş., Özdemir, A., Kaplancıklı, Z.A. ve Yıldız, M.T. Synthesis Of Some 2-[(Benzazole-2-Yl)Thiacetyl amino] Thiazole Derivatives And Their Antimicrobial Activity And Toxicity, *European Journal Of Medicinal Chemistry*, 39, 267-272, 2003.
- [19] Söyleyici, H.C., *Tiyazollerin Türevlerinin Ve Komplekslerinin Sentezi*, Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2006.
- [20] Joule, J.A. and Mills, K., *Heterocyclic Chemistry*, – 4th ed. – London : Blackwell Science., 589 p., 2000.
- [21] Fesenden R.J., Fesenden J.S., *Organik Kimya*, s. 485-489, 610-614, 1992.
- [22] Fikrat, H. T., ve Oneto, J. F. (1962). Derivatives of thiazolo [5, 4-d] thiazole. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 51(6), 527-529, 1962.

- [23] Ephraim J., Ueber Die Einwirkung Von Aldehyden Auf Thioamide I. Ber Dtschchem Ges ;24:1026e31, 1891.
- [24] Johnson, J.R., Rotenberg, D.H. ve Ketcham,R. Thiazolothiazoles. II.Ia The Parent Heterocycle and Its Carboxylic and Amino Derivatives, Journal of the American Chemical Society, 92:13, 1970.
- [25] Eryılmaz Z., Ag ve Zn Tiyazolo- Tiyazol Kompleksleri ve Antibakteriyel Nano Boya Uygulamaları, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2014.
- [26] Knighton, R. C., Hallett, A.J., Kariuki, B.M., Pope, S. J. A., A One-Step Synthesis Towards New Ligands Based On Aryl-Functionalised Thiazolo[5,4-*d*] Thiazole Chromophores, Tetrahedron Letters 51, 5419–5422, 2010.
- [27] Pinto, M. R., Takahata, Y., ve Atvars, T. D. Z., Photophysical Properties Of 2, 5- Diphenyl-Thiazolo [5, 4-*d*] Thiazole. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 143(2-3), 119-127, 2001.
- [28] Hwang, M. Y., Hua, M. Y., ve Chen, S. A., Poly (Pyridine-2, 5-Diyl) As Electron- Transport/Hole Blocking Layer İn Poly (Phenylene Vinylene) Light-Emitting Diode. *Polymer*, 40(11), 3233-3235, 1999.
- [29] Petkov, I., Deligeorgiev, T., ve Timtcheva, I., Effect Of The Medium Acidity On The Photophysical Characteristics Of Some 2-Aryl-And 2-Hetaryl-Benzothiazoles. *Dyes and pigments*, 35(2), 171-181, 1997.
- [30] Stiefvater, O. L., The Complete Structure Of 1, 2, 3-Thiadiazole By DRM Microwave Spectroscopy. *Chemical Physics*, 13(1), 73-80, 1976.
- [31] Pinto, M. R., Takahata, Y., ve Atvars, T. D. Z., Photophysical Properties Of 2, 5- Diphenyl-Thiazolo [5,4-D] Thiazole. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 143(2-3), 119-127, 2001.
- [32] Bartulin, J., Zuniga, C., Muller, H., Taylor, T. R., Mol. Cryst. Liquid Cryst. 180, 1990. Yousif,Y. Z., Hamdani, A. J. A., Liquid Cryst. 15, 451, 1993.
- [33] Catellani, M., Destri, S., Porzio, W., Themans, B., ve Bredas, J. L. (1988). Thiazole- Based Polymers: Synthesis, Characterization And Electronic Structure. *Synthetic metals*, 26(3), 259-265, 1988.
- [34] Rossler, A., Boldt, P., J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 685, 1998.
- [35] Zampese, J. A., Keene, F. R., ve Steel, P. J., Diastereoisomeric Dinuclear Ruthenium Complexes Of 2, 5-Di (2-Pyridyl) Thiazolo [5, 4-D] Thiazole. *Dalton Transactions*, (24), 4124-4129, 2004.

- [36] Zhang, W., Feng, Q., Wang, Z. S., And Zhou, G., Novel Tiyazolo [5,4-*d*] tiyazole- Based Organic Dyes for Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells, *Chem. Asian J.*, 8, 939 – 946, 2013.
- [37] Dai C., Cheng Y., Cui J. and Wang B., Click Reactions and Boronic Acids: Applications, Issues, and Potential Solutions., *Molecules*, 15, 5768-5781, 2010.
- [38] Yang W., Gao X., Wang B., Boronic Acid Compounds as Potential Pharmaceutical Agents, *Medicinal Research Reviews.*, 23, 3, 346-368, 2003.
- [39] Dervisevic, M., Senel, M., ve Cevik, E., Novel İmpedimetric Dopamine Biosensor Based On Boronic Acid Functional Polythiophene Modified Electrodes. *Materials Science and Engineering: C*, 72, 641-649, 2017.
- [40] Wu, X., Li, Z., Chen, X. X., Fossey, J. S., James, T. D., ve Jiang, Y. B., Selective Sensing Of Saccharides Using Simple Boronic Acids And Their Aggregates. *Chemical Society Reviews*, 42(20), 8032-8048, 2013.
- [41] Bromba, C., Carrie, P., Chui, J. K., ve Fyles, T. M., Phenyl Boronic Acid Complexes Of Diols And Hydroxyacids. *Supramolecular Chemistry*, 21(1-2), 81-88, 2009.
- [42] Striegler, S., Selective Carbohydrate Recognition By Synthetic Receptors İn Aqueous Solution. *Current Organic Chemistry*, 7(1), 81-102, 2003.
- [43] Wade, C. R., Broomsgrove, A. E., Aldridge, S., ve Gabbai, F. P., Fluoride İon Complexation And Sensing Using Organoboron Compounds. *Chemical reviews*, 110(7), 3958-3984, 2010.
- [44] Shinkai, S., ve Takeuchi, M., Molecular Design Of Artificial Sugar Sensing Systems. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 15(5), 188-194, 1996.
- [45] Cooper, C., ve James, T., Selective Fluorescence Detection Of Fluoride Using Boronic Acids. *Chemical Communications*, (13), 1365-1366, 1998.
- [46] Wang, W., Gao, X., ve Wang, B., Boronic Acid-Based Sensors. *Current Organic Chemistry*, 6(14), 1285-1317, 2002.
- [47] DiCesare, N., ve Lakowicz, J. R., New Sensitive And Selective Fluorescent Probes For Fluoride Using Boronic Acids. *Analytical biochemistry*, 301(1), 111-116, 2002.
- [48] Badugu, R., Lakowicz, J. R., ve Geddes, C. D., A Wavelength–Ratiometric Fluoride-Sensitive Probe Based On The Quinolinium Nucleus And Boronic Acid Moiety. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 104(1), 103-110, 2005.

- [49] Badugu, R., Lakowicz, J. R., ve Geddes, C. D., Cyanide-Sensitive Fluorescent Probes. *Dyes and pigments*, 64(1), 49-55, 2005.
- [50] Nicolini, J., Testoni, F. M., Schuhmacher, S. M., ve Machado, V. G., Use Of The İnteraction Of A Boronic Acid With A Merocyanine To Develop An Anionic Colorimetric Assay. *Tetrahedron letters*, 48(19), 3467-3470, 2007.
- [51] Zimmermann, L. M., Nicolini, J., Marini, V. G., ve Machado, V. G., Anionic Chromogenic Chemosensors Highly Selective For Cyanide Based On The İnteraction Of Phenyl Boronic Acid And Solvatochromic Dyes. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 221, 644-652, 2015.
- [52] Cambre, J. N., ve Sumerlin, B. S., Biomedical Applications Of Boronic Acid Polymers. *Polymer*, 52(21), 4631-4643, 2011.
- [53] Aronoff, M. R., VanVeller, B., ve Raines, R. T., Detection Of Boronic Acids Through Excited-State İnteraction Intramolecular Proton-Transfer Fluorescence. *Organic letters*, 15(20), 5382-5385, 2013.
- [54] Akay, A. M., Bazı Schiff Bazlarının İyonlaşma Sabitlerinin Spektrofotometrik Metotla Tayini. *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara*, 1995.
- [55] Wade, L.G., *Organic Chemistry*, Wiley, New York, s.818-819, 1999.
- [56] Özbülbül, A., Oligofenol Esaslı Yeni Tip Oligomer Schiff Bazlarının Sentezi Ve Karakterizasyonu. *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 2-3, 2006.
- [57] Karaca, F., Yeni Tip Asimetrik Schiff Bazları Ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi. *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 2010.
- [58] Solomons, T.W., ve Fryhle, C.B. , *Organik Kimya*, Literatür Yayıncılık, İstanbul, s., 2002.
- [59] Baran, T., Heterosiklik Ve Aminoasit Türevi İki Yeni Schiff Bazı Ligandı Ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi Karakterizasyonu, Rize Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana bilimdalı, Yüksek Lisans Tezi, 2014.
- [60] Ertürk, A., Salisilaldehitten Türeyen Bazı Schiff Bazı Ligandları Ve Metal Komplekslerinin Sentezi Ve Yapılarının İncelenmesi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2015.

- [61] Öztürk, N. S., Değişik Piridin Aldehitler ile Çeşitli Anilinlerden Türeyen Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1998.
- [62] Paşa, S., Tiyo Schiff Bazları Ve Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Katalitik Etkilerinin İncelenmesi Ve Diyot Uygulamaları, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana bilimdalı, Yüksek Lisans Tezi, Diyarbakır, 2015.
- [63] Gavrančić, M., Kaitner, B., ve Meštrović, E., Intramolecular N–H...O Hydrogen Bonding, Quinoid Effect, And Partial Π -Electron Delocalization In N-Aryl Schiff Bases Of 2-Hydroxy-1-Naphthaldehyde: The Crystal Structures Of Planar N-(A-Naphthyl)-And N-(B-Naphthyl)-2-Oxy-1-Naphthaldimine. *Journal of chemical crystallography*, 26(1), 23-28, 1996.
- [64] Garnovskii, A. D., Nivorozhkin, A. L., ve Minkin, V. I., Ligand Environment And The Structure Of Schiff Base Adducts And Tetracoordinated Metal-Chelates. *Coordination chemistry reviews*, 126(1-2), 1-69, 1993.
- [65] Walsh, C. T., ve Orme-Johnson, W. H., Nickel enzymes. *Biochemistry*, 26(16), 4901-4906, 1987.
- [66] Işıklan, M., 2-Hidroksi-1-Naftaldehitin Primer Aminlerle Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması. Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 1997.
- [67] Joshi, H., Kamounah, F. S., Gooijer, C., van der Zwan, G., ve Antonov, L., Excited State Intramolecular Proton Transfer In Some Tautomeric Azo Dyes And Schiff Bases Containing An Intramolecular Hydrogen Bond. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 152(1-3), 183-191, 2002.
- [68] Costmanga J., J., Vargas, A., Latorre ve G., Mena, Coordination Chemistry Reviews. 119, 67-88, 1992.
- [69] Patai, S., Chemistry Of The Carbon-Nitrogen Double Bond, 1970.
- [70] Malik, S., Ghosh, S., ve Mitu, L., Complexes Of Some 3d-Metals With A Schiff Base Derived From 5-Acetamido-1, 3, 4-Thiadiazole-2-Sulphonamide And Their Biological Activity. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 76(10), 1387-1394, 2011.
- [71] Iwan, A., Kaczmarczyk, B., Janeczek, H., Sek, D., ve Ostrowski, S., Similarities And Differences Between Azomethines And Ketimines: Synthesis, Materials Characterization And Structure Of Novel İmines Compounds. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 66(4-5), 1030-1041, 2007.

- [72] Yeap, G. Y., Ha, S. T., Ishizawa, N., Suda, K., Boey, P. L., ve Mahmood, W. A. K. Synthesis, Crystal Structure And Spectroscopic Study Of Para Substituted 2-Hydroxy-3-Methoxybenzalideneanilines. *Journal of molecular structure*, 658(1), 87-99, 2003.
- [73] Hadjoudis, E., Vittorakis, M., ve Moustakali-Mavridis, I., Photochromism And Thermochromism Of Schiff Bases İn The Solid State And İn Rigid Glasses. *Tetrahedron*, 43(7), 1345-1360, 1987.
- [74] Moustakali-Mavridis, I. T., Hadjoudis, E., ve Mavridis, A. (1978). Crystal And Molecular Structure Of Some Thermochromic Schiff Bases. *Acta Crystallographica Section B*, 34(12), 3709-3715, 1978.
- [75] Oskay E., Organik Kimya , Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-42, 243, Ankara, 1990.
- [76] Salman, S. R., Shawkat, S. H., ve Al-Obaidi, G. M., Tautomerism İn O-Hydroxy Schiff Bases: Effect Of Alkyl Group. *Canadian journal of spectroscopy*, 35(2), 25-27, 1990.
- [77] Othmer, K., Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley , 16, 795- 804, 1938.
- [78] Zencir, S., Diazolu Ve Schiff Bazlı Kaliks [4] Aren Bileşikleri Ve Metal Kompleksleri, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilimdalı, Yüksek Lisans Tezi, Denizli, 2005.
- [79] Fessender, Ralp, J., Fessender, Joan., Organik Kimya , Guneş Yayıncılık, Ankara, s.,2001.
- [80] Karahan, A., Yardan, A., Yahşi, Y., Kara, H., ve Kurtaran, R., N2O2 Tipi Schiff Bazı Ligandı ile Sentezlenen Cu (II) Kompleksinin X-Işını Yapısı ve Termal Özelliği. *Please visit the current website: <http://dergipark.gov.tr/sdufeffd>*, 8(2), 2013.
- [81] Sigel, H., ve Naumann, C. F., Ternary complexes in solution. XXIV. Metal ion bridging of stacked purine-indole adducts. The mixed-ligand complexes of adenosine 5'-triphosphate, tryptophan, and manganese (II), copper (II), or zinc (II). *Journal of the American Chemical Society*, 98(3), 730-739, 1976.
- [82] Bush, D.H., *Helv. Chem. Acta.* 171, 1967.
- [83] Metzler, C. M., Cahill, A., ve Metzler, D. E., Equilibriums And Absorption Spectra Of Schiff Bases. *Journal of the American Chemical Society*, 102(19), 6075-6082, 1980.
- [84] Reddy, K. H., ve Lingappa, Y., Synthesis And Characterization Of Copper (II) Complexes Of Physiologically Active Tridentate Schiff Bases, 1994.

- [85] Canellos, G. P., Anderson, J. R., Propert, K. J., Nissen, N., Cooper, M. R., Henderson, E. S., ... ve Peterson, B. A., Chemotherapy Of Advanced Hodgkin's Disease With MOPP, ABVD, or MOPP Alternating With ABVD. *New England Journal of Medicine*, 327(21), 1478-1484, 1992.
- [86] Erturan. S., Yalçın M., Cankurtaran. TL Kunt, G., XL Kimya Kongresi. Kongre Özetleri Kitabı. 494, 1997.
- [87] Abbo, H. S., Titinchi, S. J., Prasad, R., ve Chand, S., Synthesis, Characterization And Study Of Polymeric Iron (III) Complexes With Bidentate P-Hydroxy Schiff Bases As Heterogeneous Catalysts. *Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical*, 225(2), 225-232, 2005.
- [88] Daniel Thangadurai, T., Gowri, M., ve Natarajan, K., Synthesis And Characterisation Of Ruthenium (II) Complexes Containing Monobasic Bidentate Schiff Bases And Their Biological Activities. *Synthesis and reactivity in inorganic and metal-organic chemistry*, 32(2), 329-343, 2002.
- [89] Feri. C., Reaktionen Der Organischen Synthese, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, s.900, 1978.
- [90] Kealy, T. J., Pauson, P. L., A New Type Of Organo-Iron Compound. *Nature*, 168(4285), 1039, 1951.
- [91] Wilkinson, G., Rosenblum, M., Whiting, M. C., ve Woodward, R. B., The Structure Of Iron Bis-Cyclopentadienyl. *Journal of the American Chemical Society*, 74(8), 2125-2126, 1952.
- [92] Van Staveren, D. R., ve Metzler-Nolte, N., Bioorganometallic Chemistry Of Ferrocene. *Chemical reviews*, 104(12), 5931-5986, 2004.
- [93] Fındık, M., Organometalik Ferrosen Uçlu Schiff Bazlarının Sentezi Ve Karakterizasyonu, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2014.
- [94] Köpf-Maier, P., Köpf, H., ve Neuse, E. W., Ferrocenium Salts—The First Antineoplastic Iron Compounds. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 23(6), 456-457, 1984.
- [95] Miller, S. A., Tebboth, J. A., ve Tremaine, J. F., 114. Dicyclo Pentadienyliron. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 632-635, 1952.
- [96] Miessler, Gary L. and Tarr, Donald A. *Inorganic Chemistry* Prentice Hall, Boston, 2011.
- [97] Prucell, K. F., ve Kotz, J. C., An Introduction Inorganic Chemistry Saunders College. *Philadelphia, Pa*, 1980.
- [98] Streitwieser, A., Heathcock, C. H., Kosower, E. M., ve Corfield, P. J., Introduction To Organic Chemistry (Vol. 643). New York: Macmillan, 1992.

- [99] Huheey, J. E., Keiter, E. A., Keiter, R. L., ve Medhi, O. K., Inorganic Chemistry: Principles Of Structure And Reactivity. Pearson Education India, 2006.
- [100] Jaouen, G., Vessieres, A., ve Butler, I. S., Bioorganometallic Chemistry: A Future Direction For Transition Metal Organometallic Chemistry. *Accounts of chemical research*, 26(7), 361-369, 1993.
- [101] Fish, R. H., ve Jaouen, G., Bioorganometallic Chemistry: Structural Diversity Of Organometallic Complexes With Bioligands And Molecular Recognition Studies Of Several Supramolecular Hosts With Biomolecules, Alkali-Metal Ions, And Organometallic Pharmaceuticals. *Organometallics*, 22(11), 2166-2177, 2003.
- [102] Metzler-Nolte, N., Labeling Of Biomolecules For Medicinal Applications—Bioorganometallic Chemistry At Its Best. *Angewandte Chemie International Edition*, 40(6), 1040-1043, 2001.
- [103] Howell, J. A., Yates, P. C., Fey, N., McArdle, P., Cunningham, D., Parsons, S., ve Rankin, D. W., Molecular Mechanics Analysis of Structure and Diastereoselectivity toward Lithiation in Amido- and α -Aminoferrocene Complexes. *Organometallics*, 21(24), 5272-5286, 2002.
- [104] Colbert, M. C., Lewis, J., Long, N. J., Raithby, P. R., Bloor, D. A., ve Cross, G. H. The Synthesis Of Chiral Ferrocene Ligands And Their Metal Complexes. *Journal of organometallic chemistry*, 531(1-2), 183-190, 1997.
- [105] Zhang, L. Y., Yuan, Y. F., Hu, A. G., Wang, J. T., ve Sun, J., Synthesis And Molecular Structure Of A Novel Ferrocene-Containing Macrocyclic Acyl Thiourea Derivative. *Journal of Organometallic Chemistry*, 637, 204-208, 2001.
- [106] Jonek, M., Makhoulfi, A., Rech, P., Frank, W., ve Ganter, C., Synthesis And Reactivity Of (Benz) Imidazol-2-Ylidenes With Exocyclic N-Acyl Or N-Sulfonyl Groups. *Journal of Organometallic Chemistry*, 750, 140-149, 2014.
- [107] Blaser, H. U., Indolese, A., ve Schnyder, A., Applied Homogeneous Catalysis By Organometallic Complexes. *Current Science*, 1336-1344, 2000.
- [108] Loch, J. A., ve Crabtree, R. H., Rapid Screening And Combinatorial Methods In Homogeneous Organometallic Catalysis. *Pure and Applied Chemistry*, 73(1), 119-128, 2001.
- [109] Colacot, T. J., A Concise Update On The Applications Of Chiral Ferrocenyl Phosphines In Homogeneous Catalysis Leading To Organic Synthesis. *Chemical reviews*, 103(8), 3101-3118, 2003.

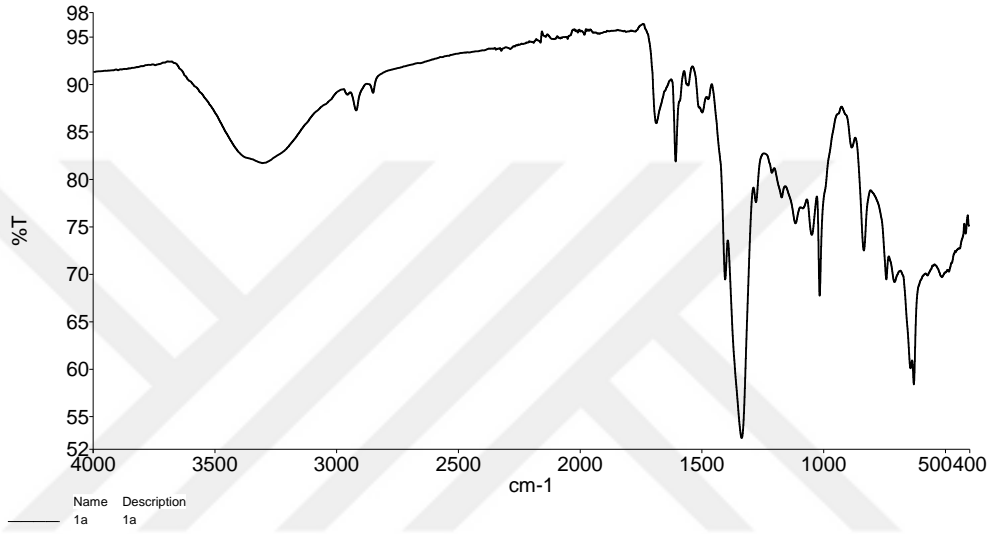
- [110] Sutcliffe, O. B., ve Bryce, M. R., Planar Chiral 2-Ferrocenyloxazolines And 1, 1'-Bis (Oxazoliny) Ferrocenes—Syntheses And Applications İn Asymmetric Catalysis. *Tetrahedron: Asymmetry*, 14(16), 2297-2325, 2003.
- [111] Xiao, L., Mereiter, K., Weissensteiner, W., ve Widhalm, M., A Practicable Synthesis Of Enantiopure 2-Aminomethyl-1-Bromo-And 2-Aminomethyl-1-Iodoferrocenes. *Synthesis*, 1999(08), 1354-1362, 1999.
- [112] Larock, R. C., Palladium-Catalyzed Annulation, *J. of Organomet. Chem.*, 576, 111-124, 1999.
- [113] Zeni, G., ve Larock, R. C., Synthesis of Heterocycles via Palladium-Catalyzed Oxidative Addition (Chem. Rev. 2006, 106, 4644– 4680. Published on the Web October 11, 2006.). *Chemical Reviews*, 107(1), 303-303, 2007.
- [114] Larock, R. C., Palladium-Catalyzed Annulation of Alkynes, *Top. Organomet. Chem.*, 14, 207-242., 2005.
- [115] Sugihara, T., Coperet, C., Owczarczyk, Z., Haring, L. S., ve Negishi, E. I., Deferred Carbonylative Esterification in the Pd-Catalyzed Cyclic Carbometalation-Carbonylation Cascade. *Journal of the American Chemical Society*, 116(17), 7923-7924, 1994.
- [116] Karamanav, M., Güneş Enerjisi Ve Güneş Pilleri. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 86s, Sakarya, 2007.
- [117] Yerli, B., Fotovoltaik Pillerde Fizibilite Süreci Ve Örnek Uygulama. İTÜ Meteoroloji Müh. Bölümü, İstanbul, 2009.
- [118] Boz, O. H., Günümüzün Alternatif Enerji Kaynağı: Fotovoltaik Güneş Pilleri. Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir, 2011.
- [119] Mutlu, S., Biyo-Malzeme Duyarlı Güneş Pili, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Ana Bilim Dalı, Moleküler Biyoloji Ve Genetik Programı, Yüksek Lisans Tezi, Karaman, 2016.
- [120] Winder, C., ve Sariciftci, N. S., Low Bandgap Polymers For Photon Harvesting İn Bulk Heterojunction Solar Cells. *Journal of Materials Chemistry*, 14(7), 1077-1086, 2004.
- [121] Kay, A., ve Grätzel, M., Low Cost Photovoltaic Modules Based On Dye Sensitized Nanocrystalline Titanium Dioxide And Carbon Powder. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 44(1), 99-117, 1996.

- [122] Song, S., Kim, T., Park, H., Jin, Y., Kim, I., Kim, J. Y., ve Suh, H., Low Band Gap Small Molecules Based On 2, 2-Bithiophene-3, 3-Dicarboximide For Soluble- Processed Solar Cells. *Synthetic Metals*, 183, 16-23, 2013.
- [123] Olgun, U., ve Gülfen, M., Synthesis And Spectroscopic–Voltammetric Behaviors Of Silver (I) 2, 5-Diphenylthiazolo [5, 4-*d*] Thiazole. *Dyes and Pigments*, 99(3), 1004-1009, 2013.
- [124] Olgun, U., ve Gülfen, M., Synthesis Of Fluorescence Poly (Phenylene-thiazolo [5, 4-*d*] Thiazole) Copolymer Dye: Spectroscopy, Cyclic Voltammetry And Thermal Analysis. *Dyes and Pigments*, 102, 189-195, 2014.
- [125] Olgun, U., ve Gülfen, M., Effects Of Different Dopants On The Band Gap And Electrical Conductivity Of The Poly (Phenylene-Thiazolo [5,4-*d*] Thiazole) Copolymer. *RSC Advances*, 4(48), 25165-25171, 2014.
- [126] Xiao, Z., Subbiah, J., Sun, K., Ji, S., Jones, D. J., Holmes, A. B., ve Wong, W. W., Thiazolyl substituted benzodithiophene copolymers: synthesis, properties and photovoltaic applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 2(7), 1306-1313, 2014.
- [127] Li, Y., Molecular design of photovoltaic materials for polymer solar cells: toward suitable electronic energy levels and broad absorption. *Accounts of Chemical Research*, 45(5), 723-733, 2012.
- [128] Mohammed, A. I., ve Hamidi, M. R., New Liquid Crystalline Polyurethane Elastomers Containing Thiazolo [5, 4-*D*] Thiazole Moiety: Synthesis And Properties. In *Polyurethane*. InTech, 2012.
- [129] Shi, Q., Fan, H., Liu, Y., Chen, J., Shuai, Z., Hu, W., ... ve Zhan, X., Thiazolothiazole-Containing Polythiophenes With Low HOMO Level And High Hole Mobility For Polymer Solar Cells. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 49(22), 4875-4885, 2011.
- [130] Shi, Q., Cheng, P., Li, Y., ve Zhan, X., A Solution Processable D-A-D Molecule Based On Thiazolothiazole For High Performance Organic Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 2(1), 63-67, 2012.
- [131] Shi, Q., Fan, H., Liu, Y., Hu, W., Li, Y., ve Zhan, X., Synthesis Of Copolymers Based On Thiazolothiazole And Their Applications In Polymer Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(39), 16843-16848, 2010.
- [132] Shi, W., Fan, S., Huang, F., Yang, W., Liu, R., ve Cao, Y., Synthesis Of Novel Triphenylamine-Based Conjugated Polyelectrolytes And Their Application As Hole-Transport Layers In Polymeric Light-Emitting Diodes. *Journal of Materials Chemistry*, 16(24), 2387-2394, 2006.

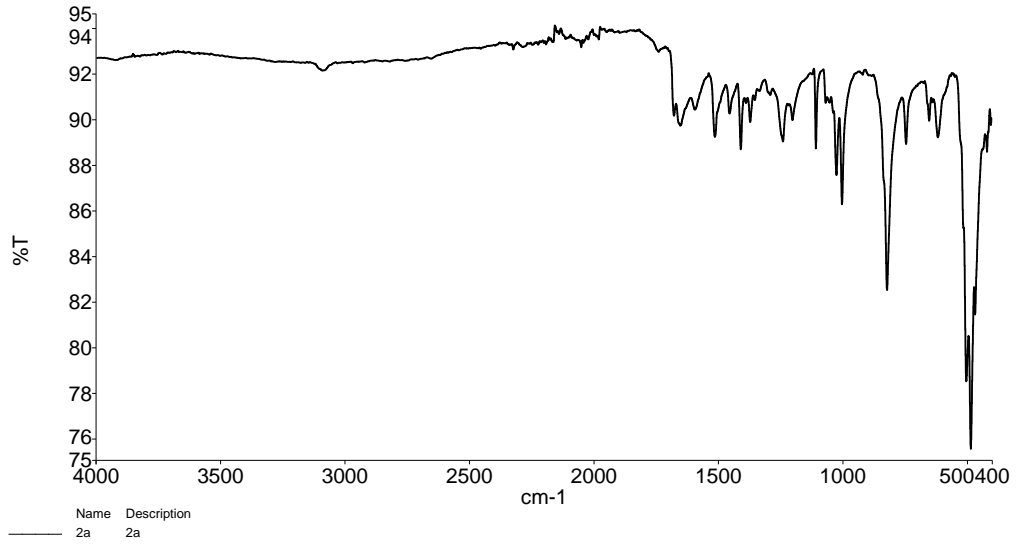
- [133] Subramaniyan, S., Xin, H., Kim, F. S., ve Jenekhe, S. A., New Thiazolothiazole Copolymer Semiconductors For Highly Efficient Solar Cells. *Macromolecules*, 44(16), 6245-6248, 2011.
- [134] Subramaniyan, S., Kim, F. S., Ren, G., Li, H., ve Jenekhe, S. A., High Mobility Thiazole–Diketopyrrolopyrrole Copolymer Semiconductors For High Performance Field-Effect Transistors And Photovoltaic Devices. *Macromolecules*, 45(22), 9029-9037, 2012.
- [135] Helgesen, M., Madsen, M. V., Andreasen, B., Tromholt, T., Andreasen, J. W., ve Krebs, F. C., Thermally Reactive Thiazolo [5,4-*d*] Thiazole Based Copolymers For High Photochemical Stability İn Polymer Solar Cells. *Polymer Chemistry*, 2(11), 2536-2542, 2011.
- [136] Zani, L., Reginato, G., Mordini, A., Calamante, M., Peruzzini, M., Taddei, M., ve Cavallaro, A., An Unusual Thiazolo [5,4-*d*] Thiazole Sensitizer For Dye-Sensitized Solar Cells. *Tetrahedron Letters*, 54(30), 3944-3948, 2013
- [137] Olgun, U., ve Gülfen, M., Low-Band Gap And Fluorescent Poly (Triphenylamine-Thiazolo [5,4-*d*] Thiazole) Copolymer Dye. *RSC Advances*, 5(24), 18710-18719, 2015.

EKLER

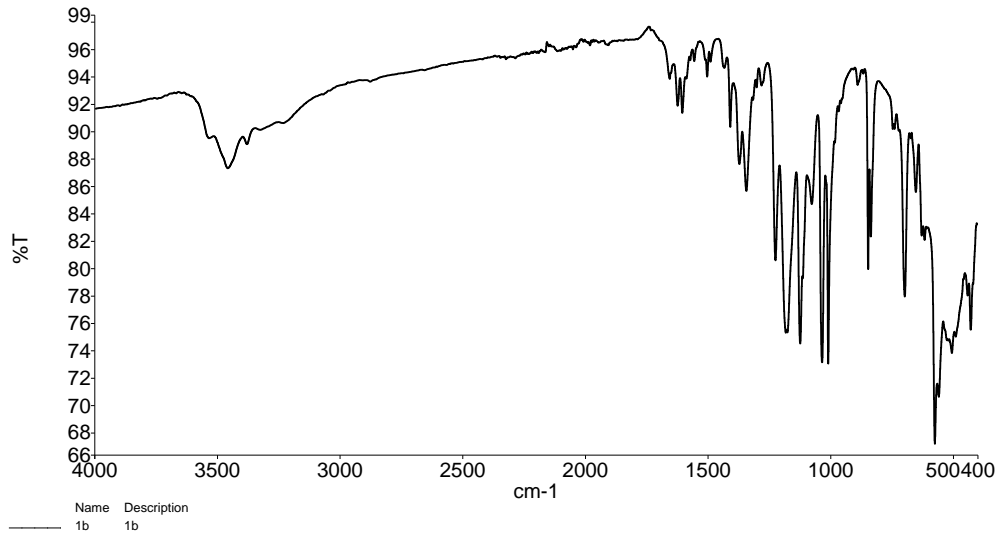
EK 1: FT-IR analizleri



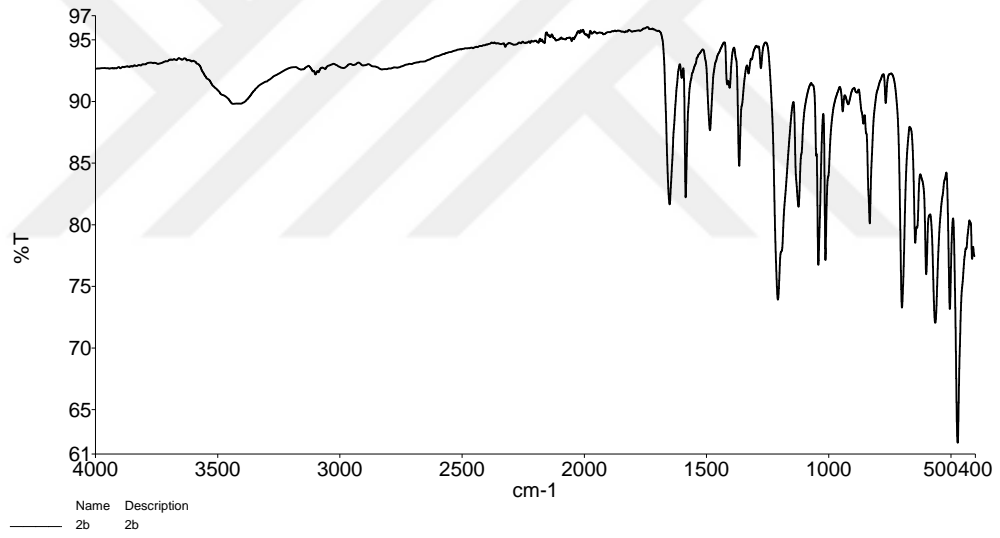
Figür-1a : 1A bileşğinin FT-IR analizi



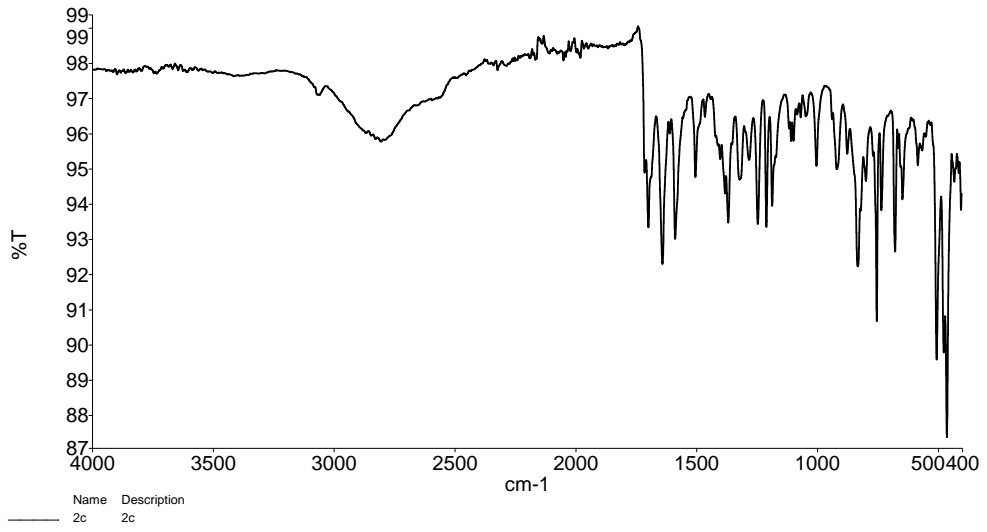
Figür-1b: 2A bileşğinin FT-IR analizi



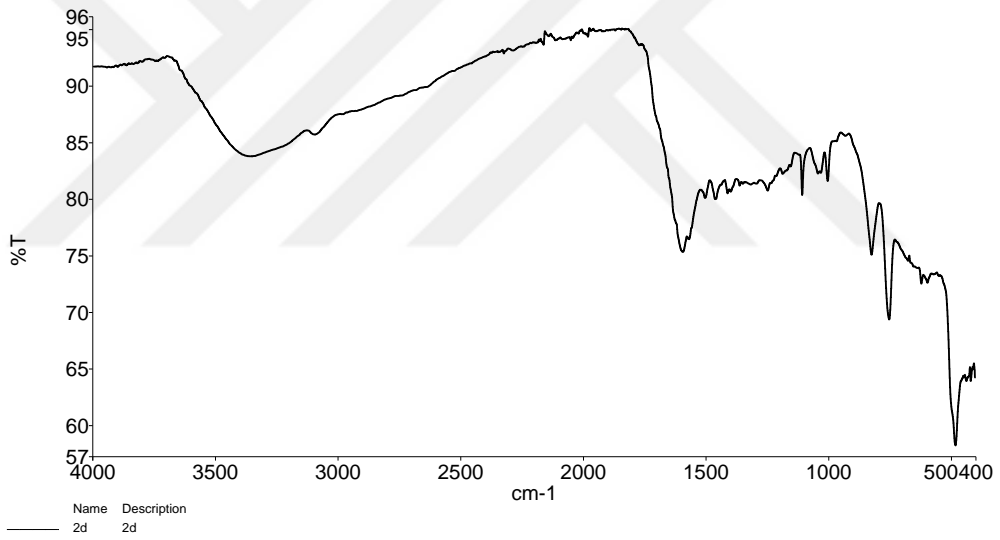
Figür-1c : 1B bileşğinin FT-IR analizi



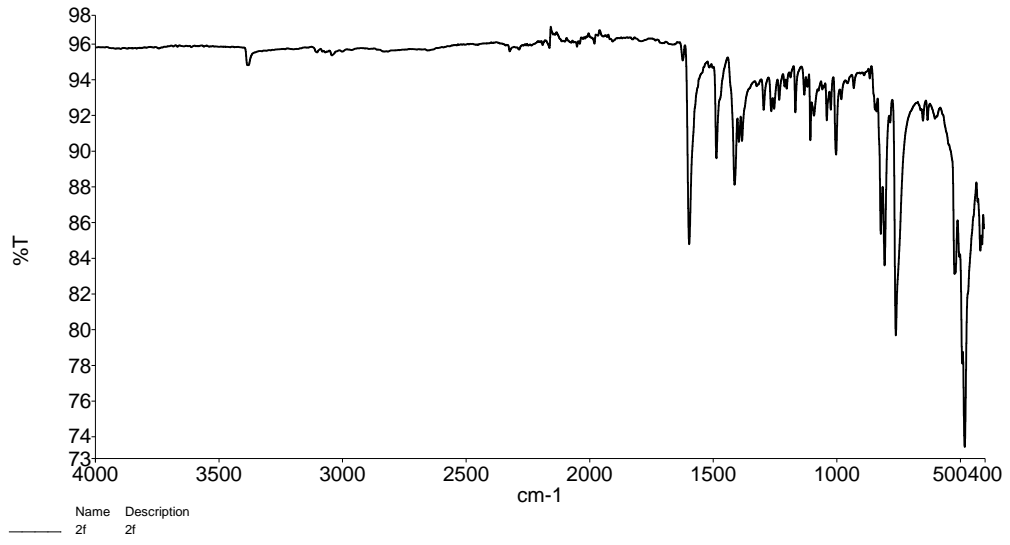
Figür-1d : 2B bileşğinin FT-IR analizi



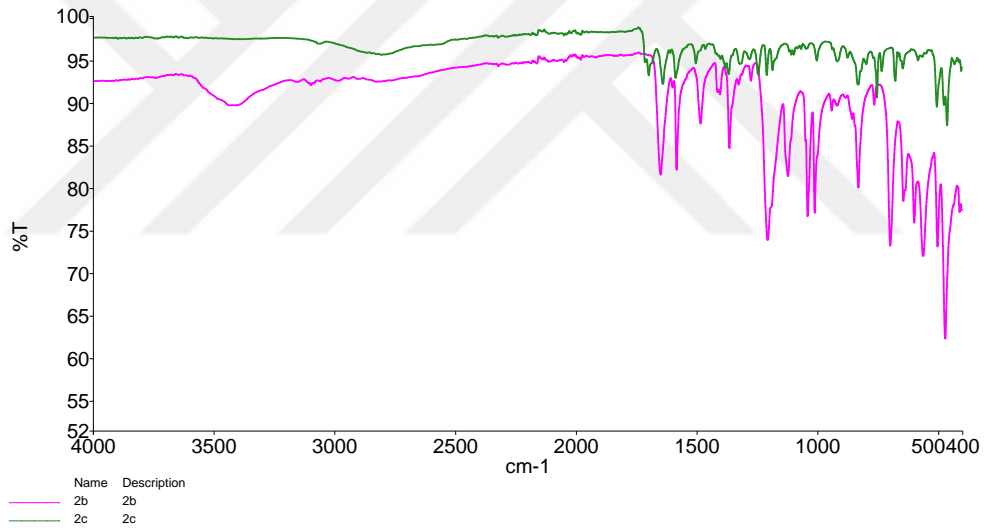
Figür-1e: 2C bileşiminin FT-IR analizi



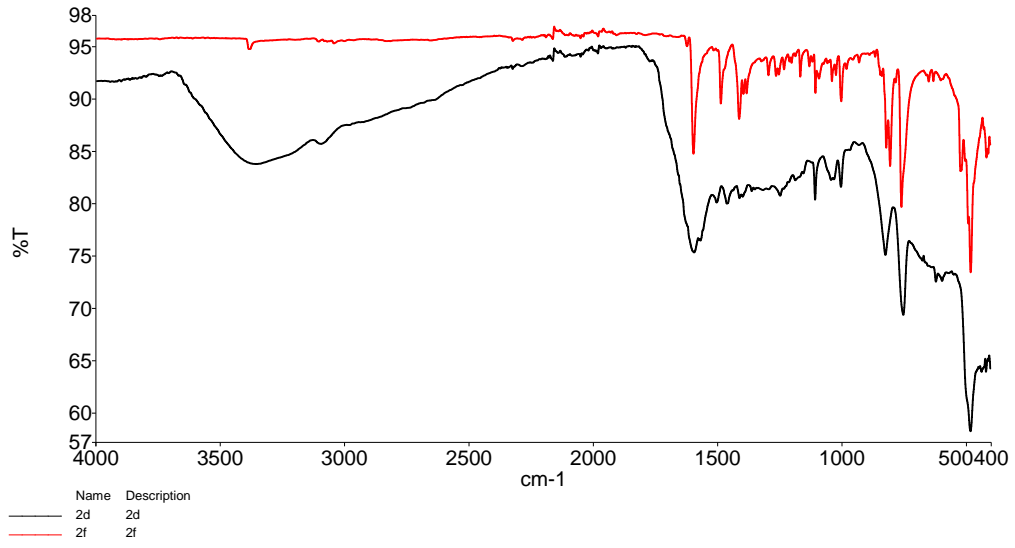
Figür-1f: 2D bileşiminin FT-IR analizi



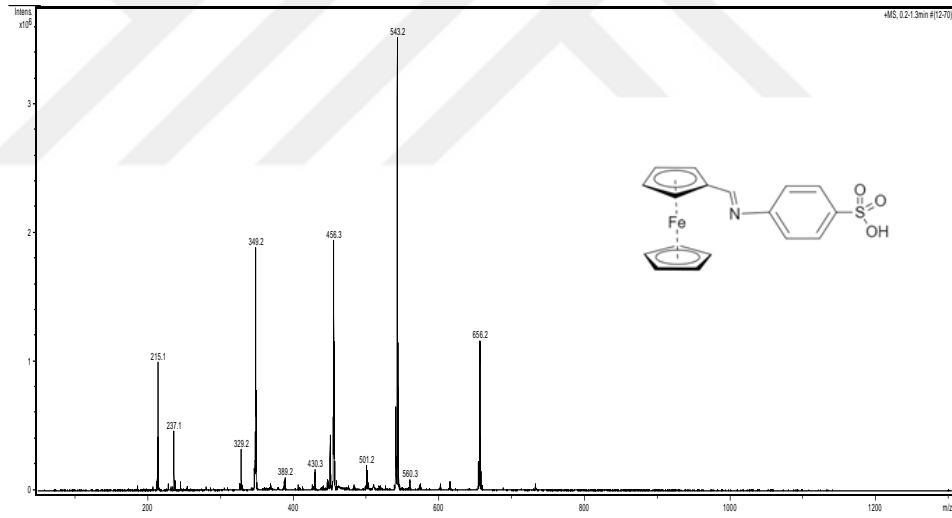
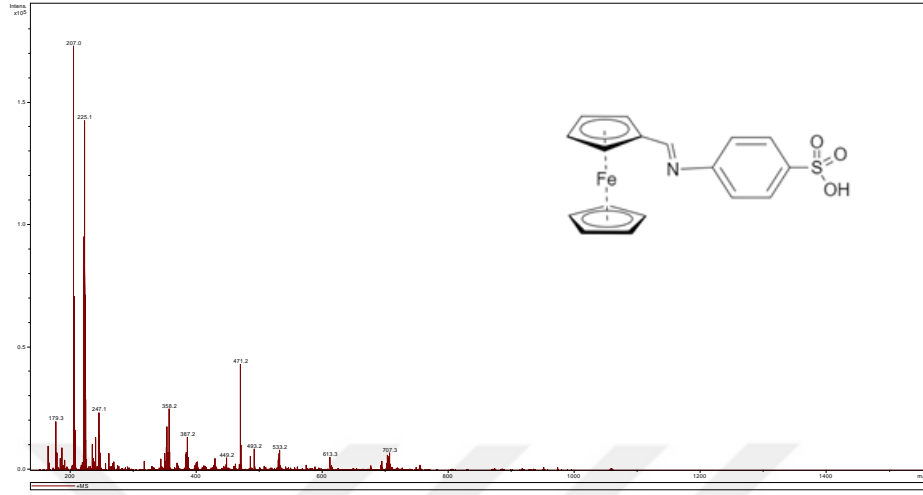
Figür-1g: 2F bileşiminin FT-IR analizi

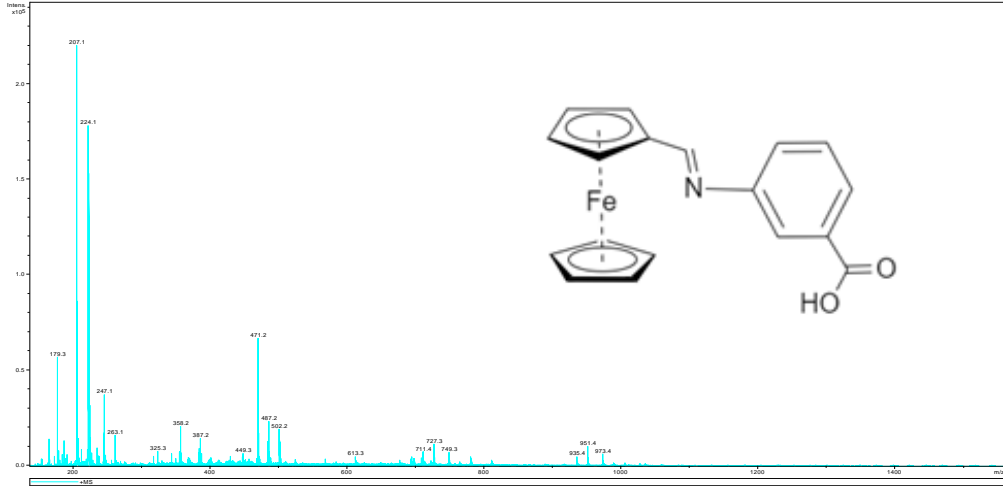


Figür-1h: 2B ve 2C bileşiklerinin karşılaştırmalı FT-IR analizi

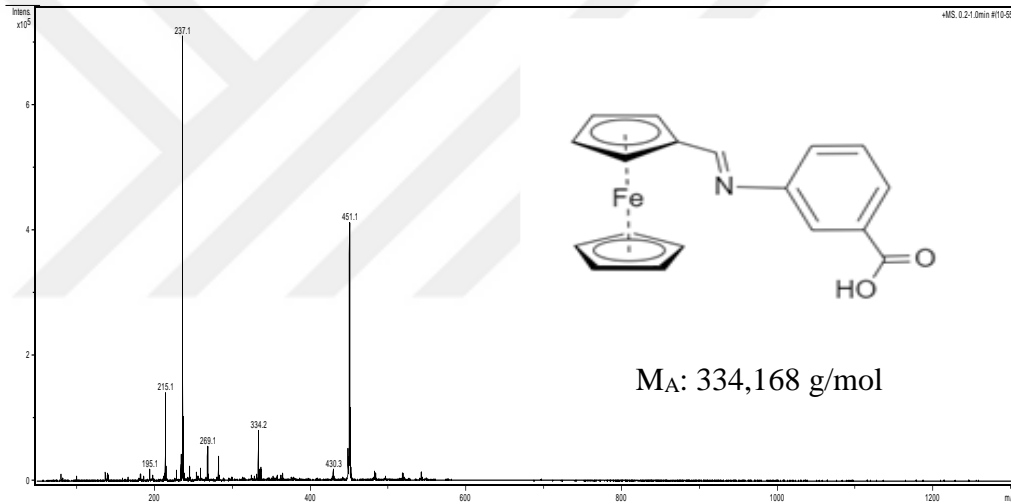


Figür-1g : 2D ve 2F bileşiklerinin karşılaştırmalı FT-IR analizi

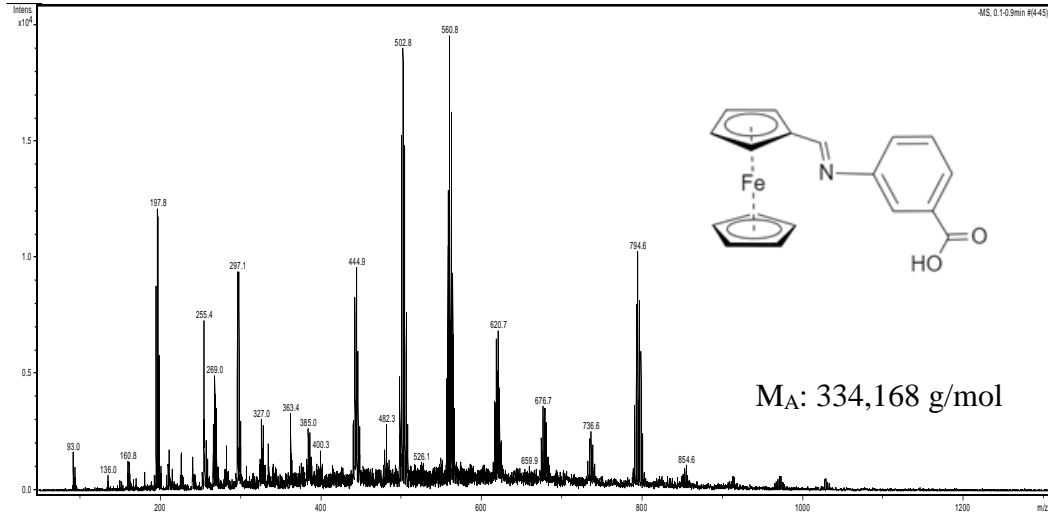
Ek 2: Kütle Spektroskopisi Analizleri



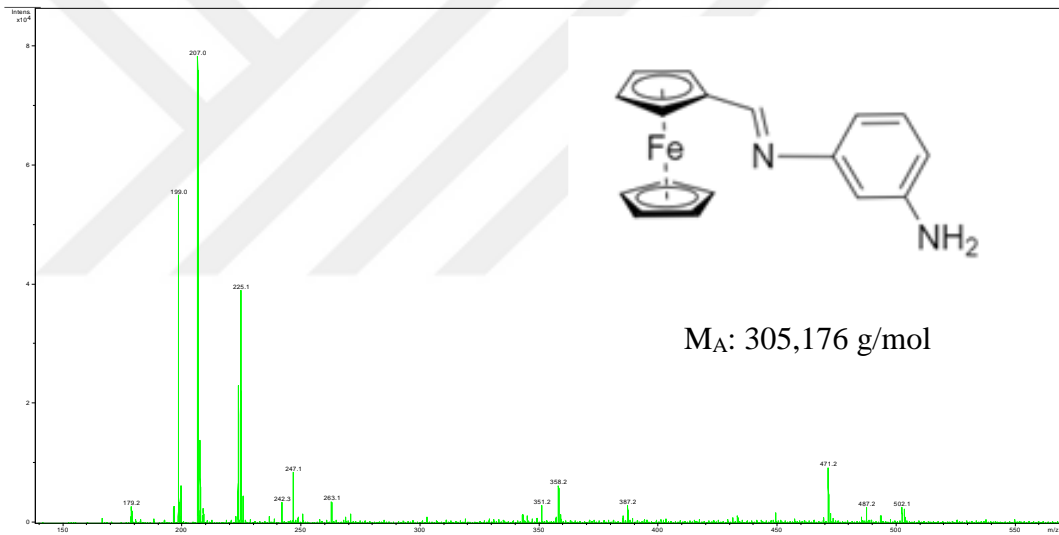
Figür-2c: 2C bileşğinin maldi-tof spektrumu



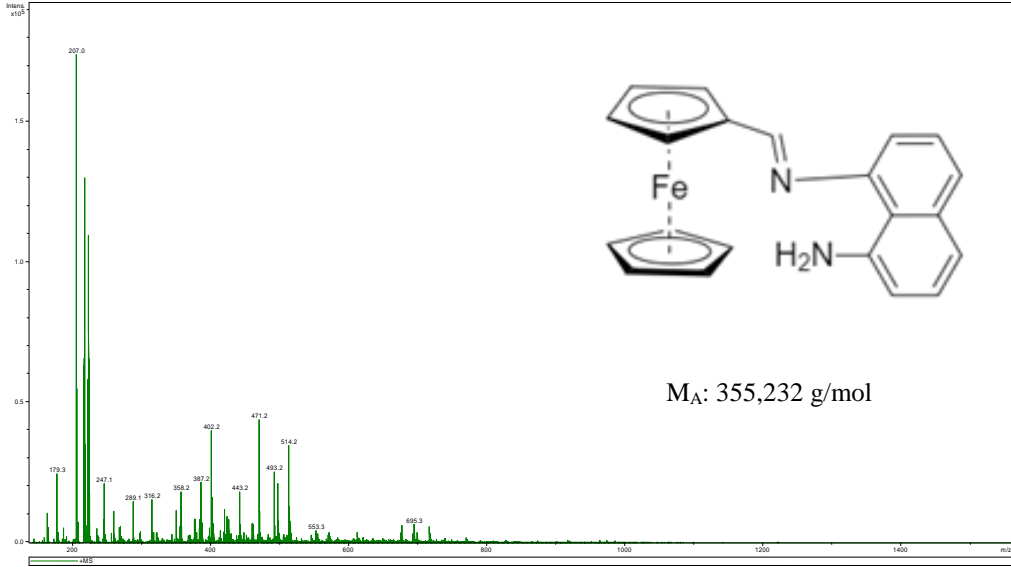
Figür-2d: 2C bileşğinin elektron iyonizasyon pozitif iyon kütle spektrumu



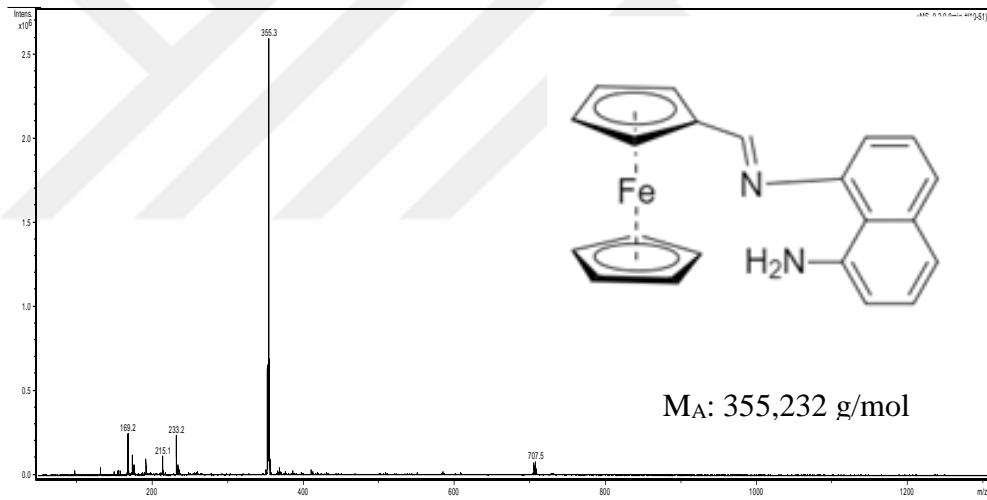
Figür-2e : 2C bileşiğinin elektron iyonizasyon negatif iyon kütle spektrumu



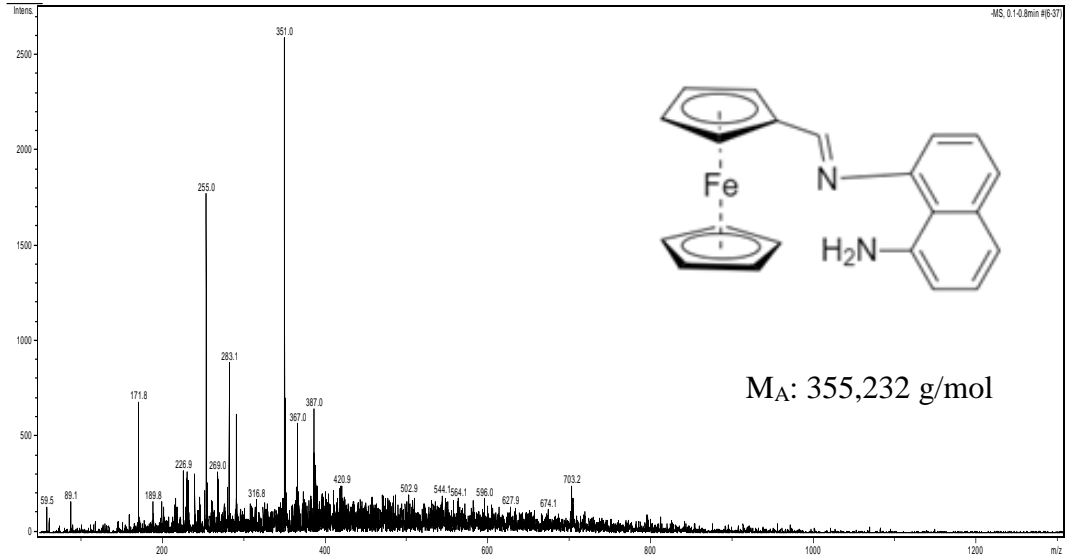
Figür-2f: 2D bileşiğinin elektron iyonizasyon pozitif iyon kütle spektrumu



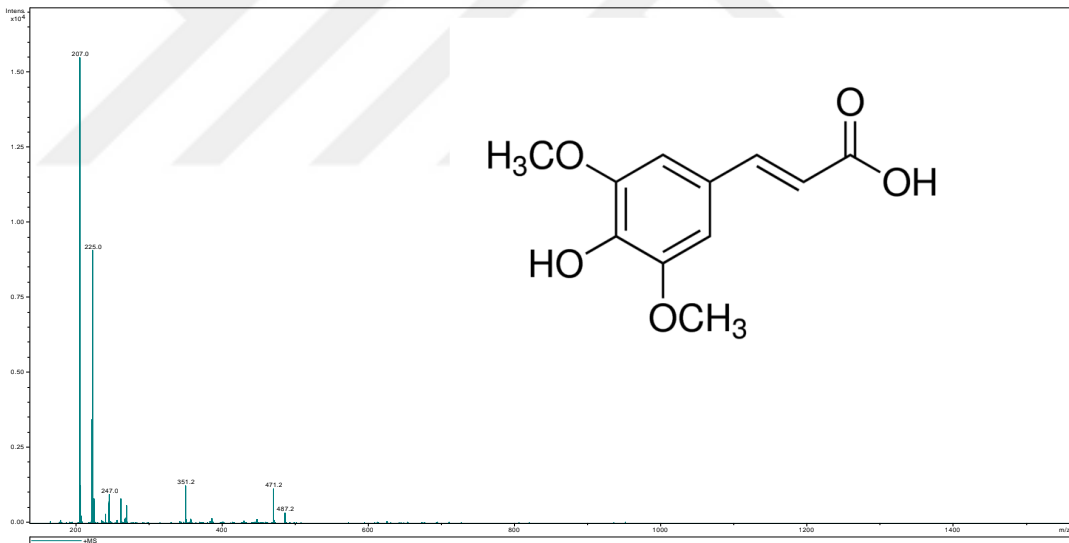
Figür-2g: 2F bileşğinin maldi-tof kütle spektrumu



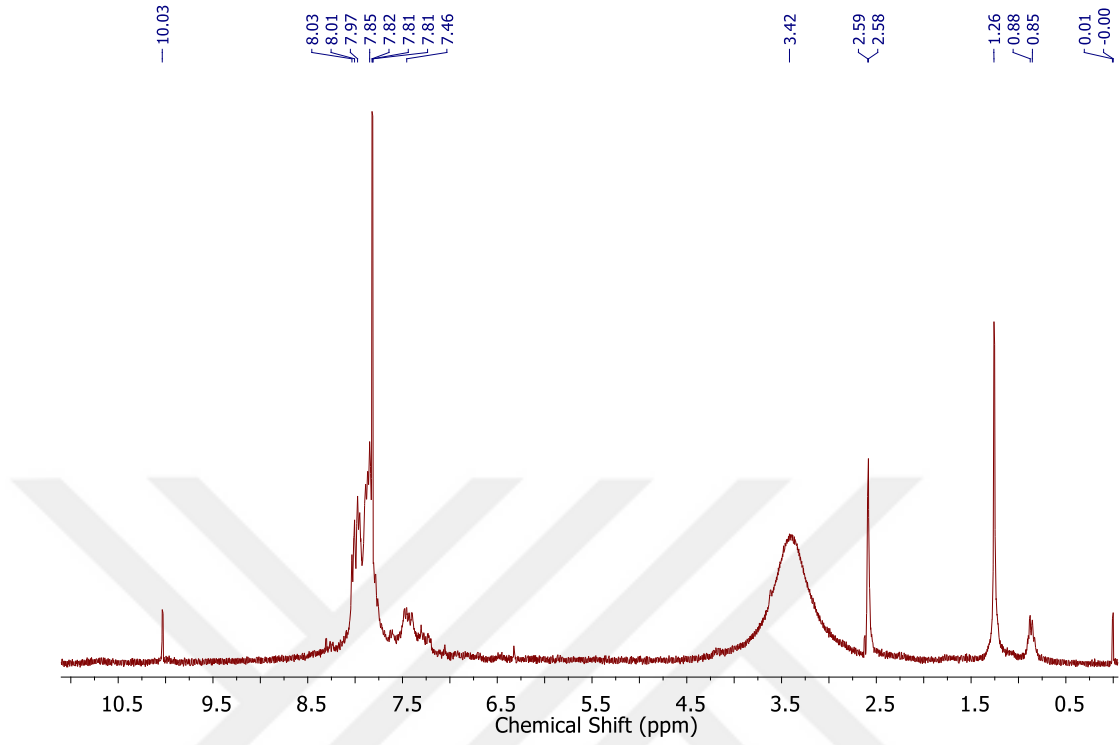
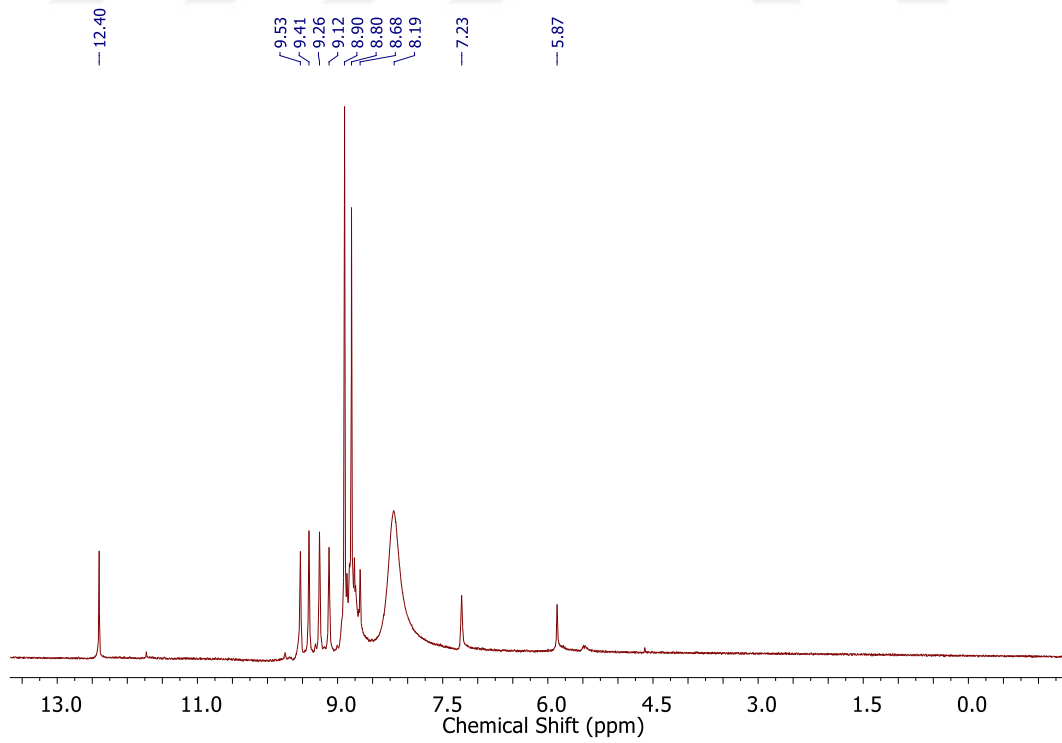
Figür-2h: 2F bileşğinin elektron iyonizasyon pozitif iyon kütle spektrumu

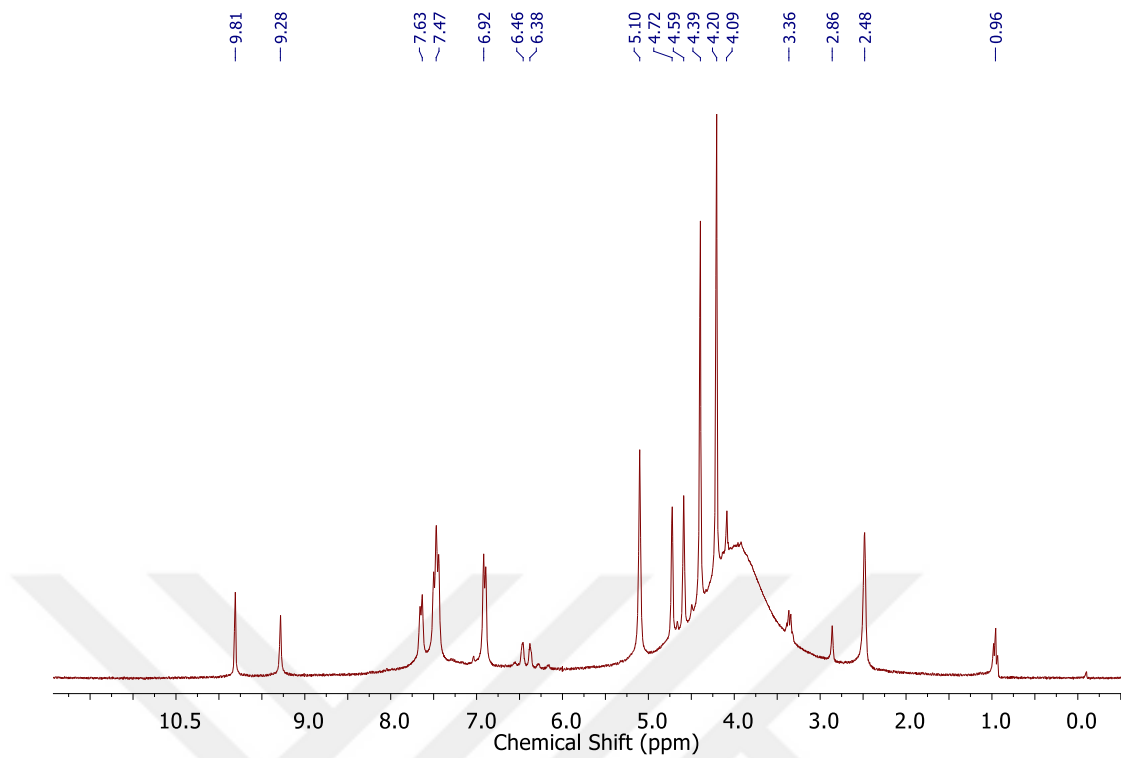


Figür-2i: 2F bileşğinin elektron iyonizasyon negatif iyon kütle spektrumu

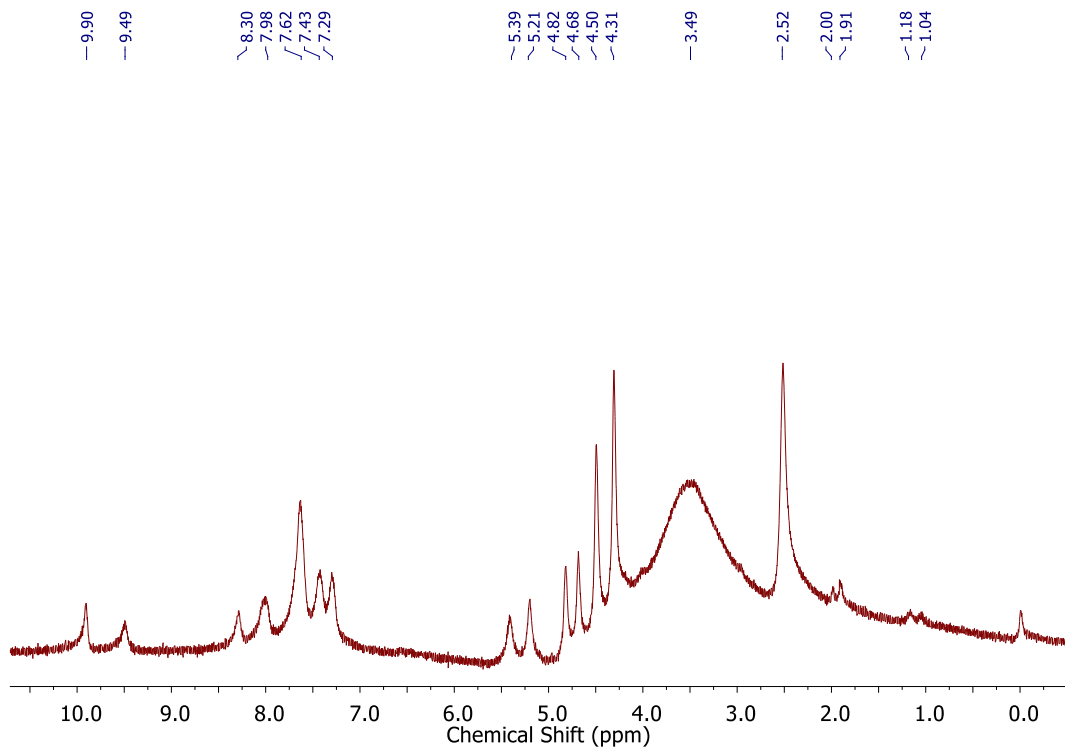


Figür-2i: Sinapinik asit (referans madde) maldi-tof kütle spektrumu

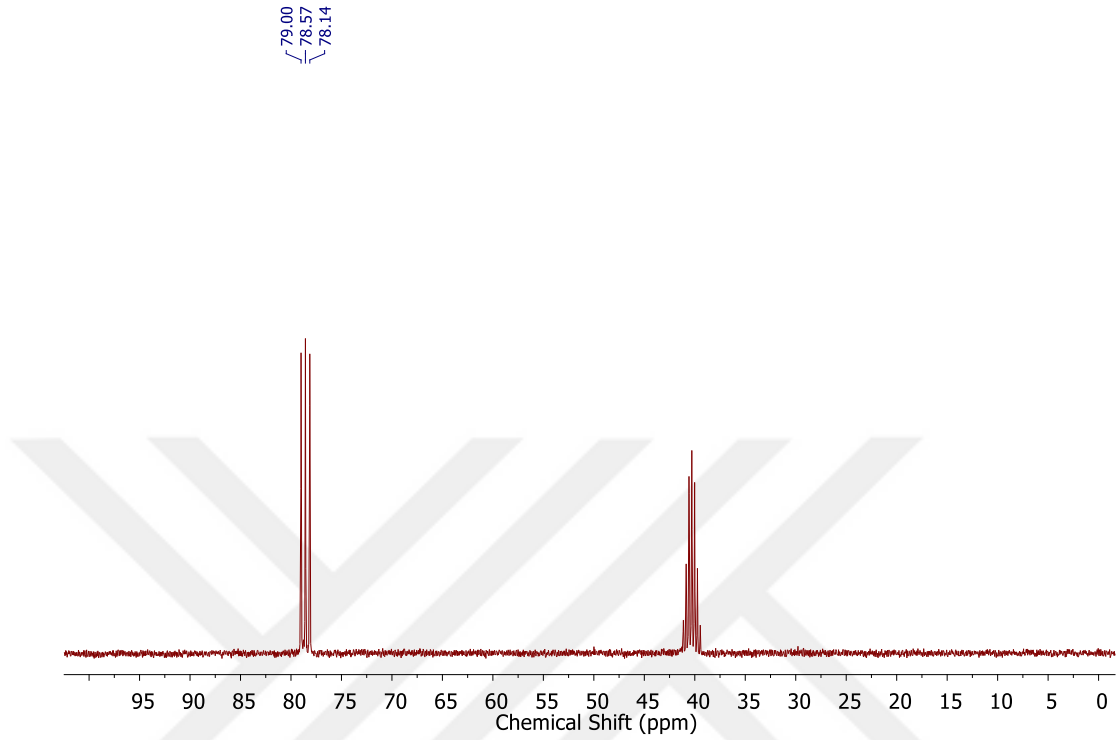
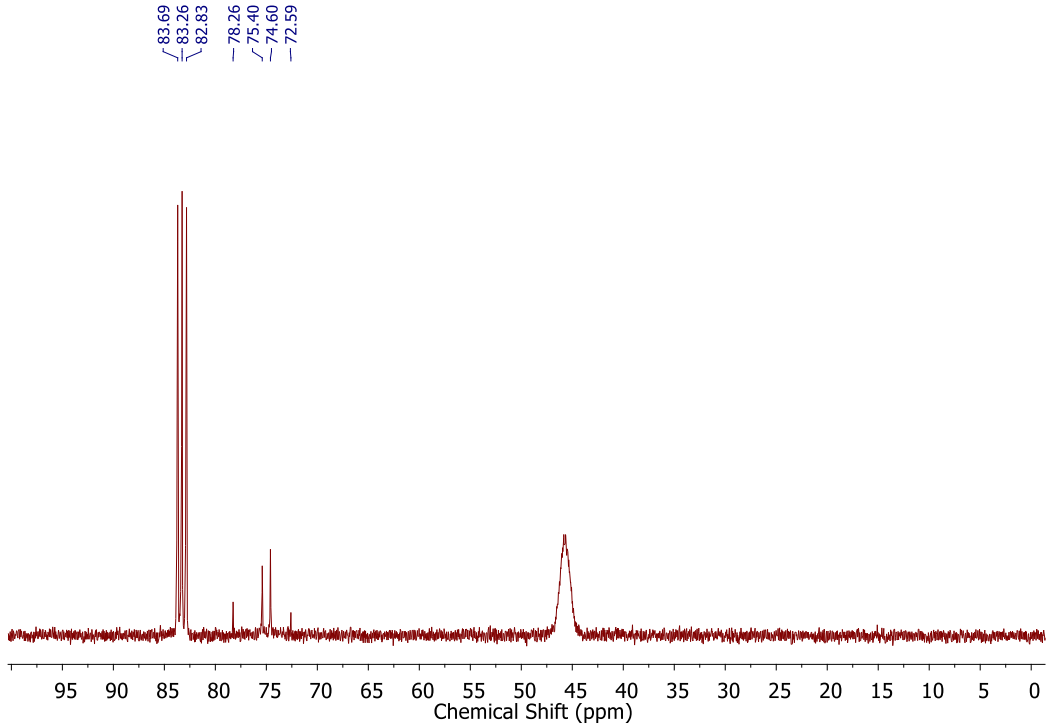
Ek 3: $^1\text{H-NMR}$ AnalizleriFigür-3a: 1A bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumuFigür-3b: 2A Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

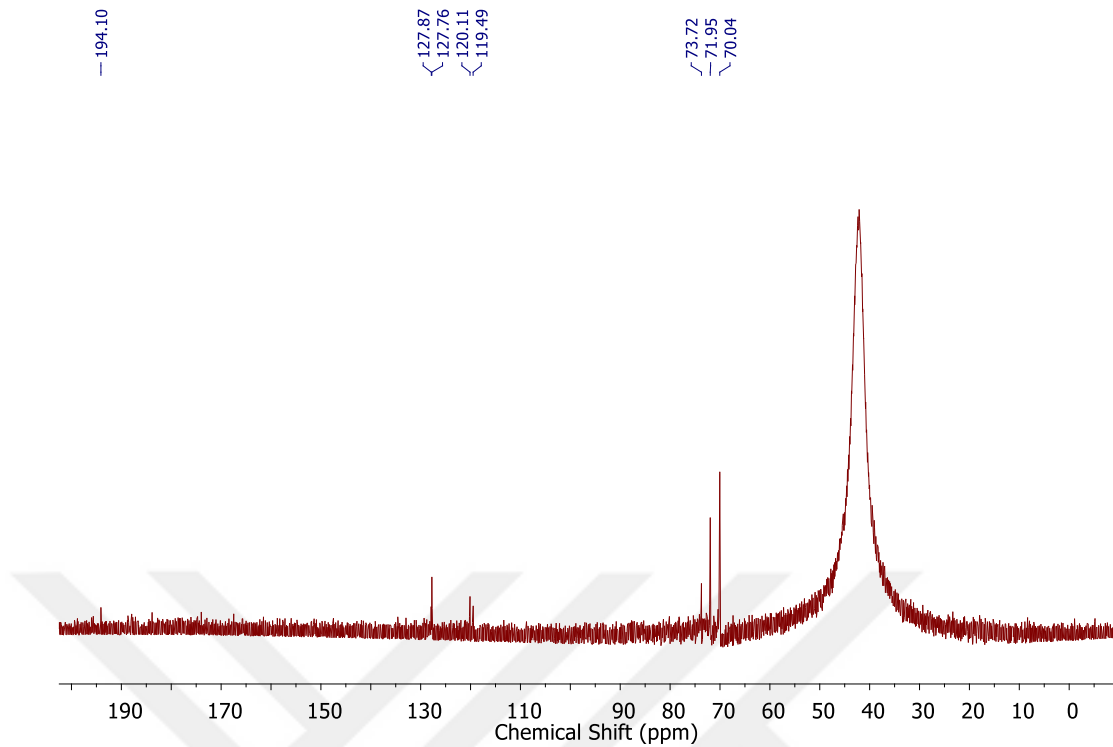
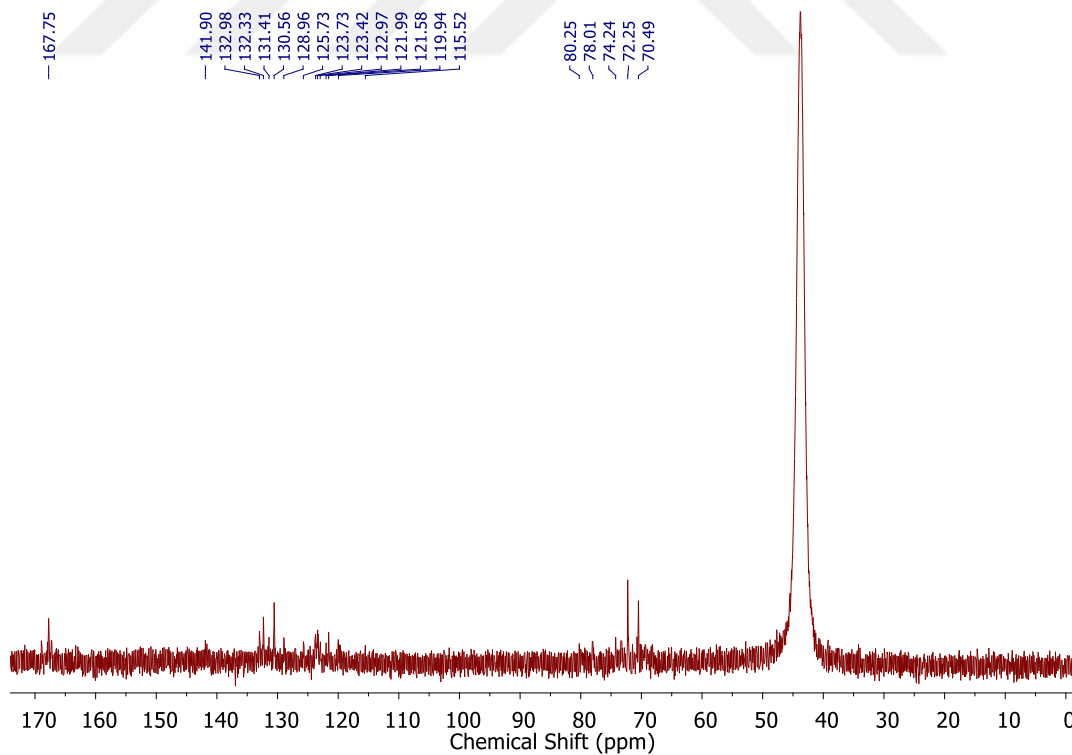


Figür-3c: 2B Bileşğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

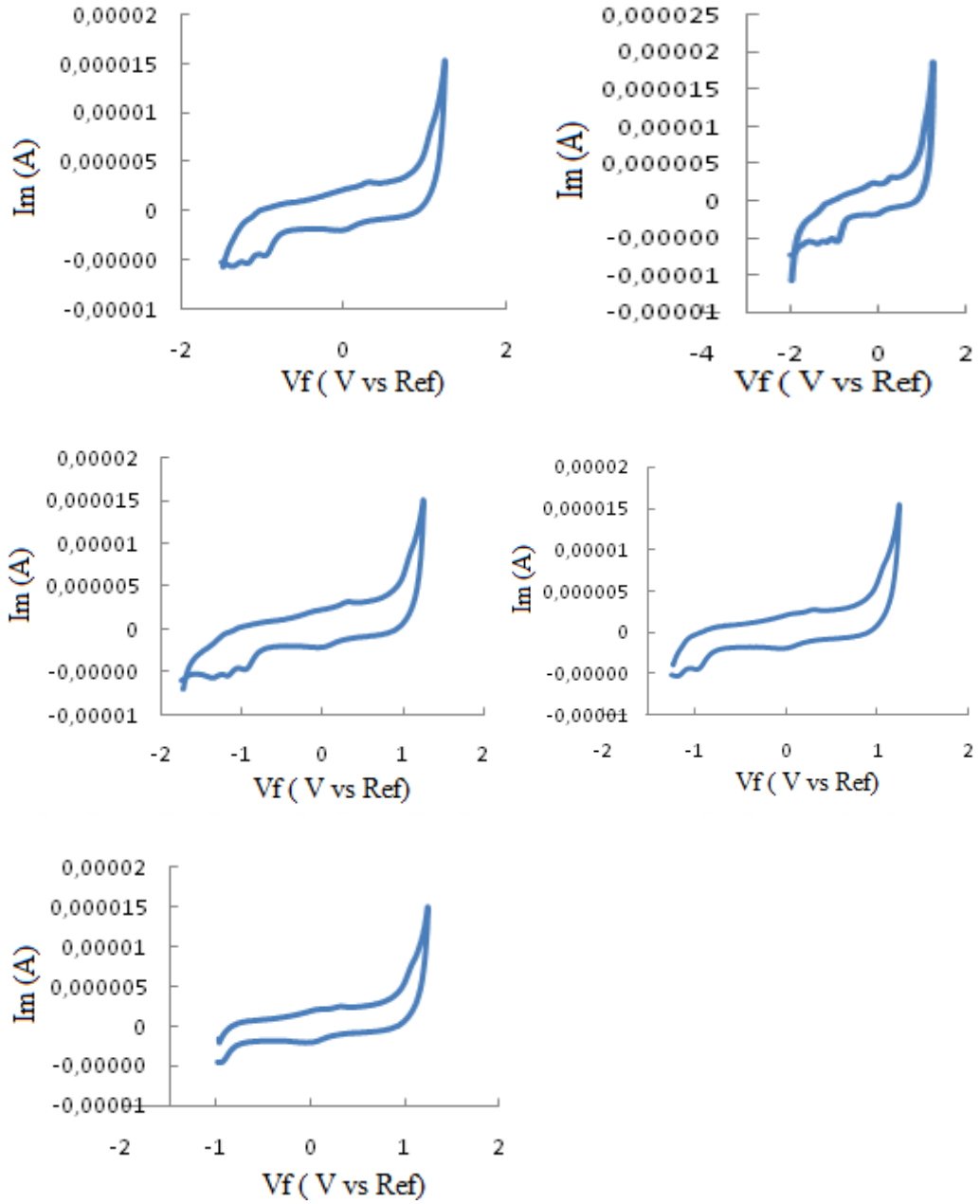


Figür-3d : 2C Bileşğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

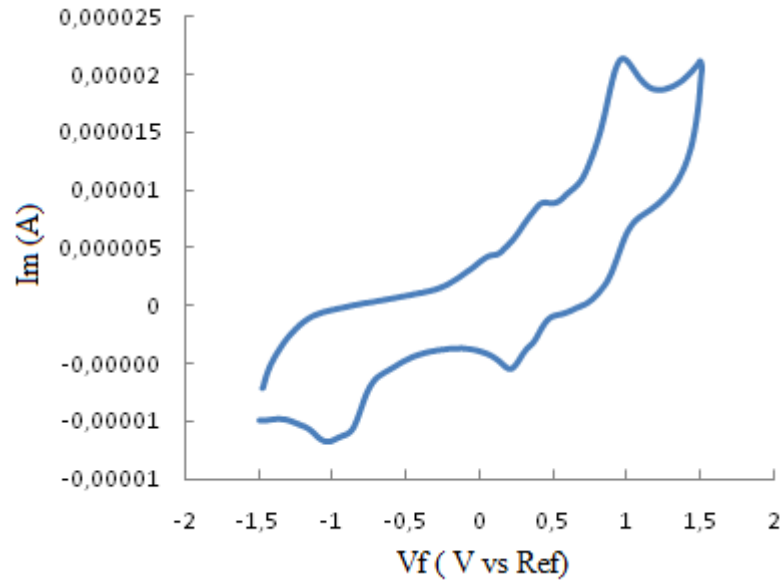
Ek 4: ^{13}C -NMR AnalizleriFigür-4a : 1A bileşğinin ^{13}C -NMR SpektrumuFigür-4b: 2A Bileşğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

Figür-4c: 2B Bileşiginin ^{13}C -NMR SpektrumuFigür-4d: 2C Bileşiginin ^{13}C -NMR Spektrumu

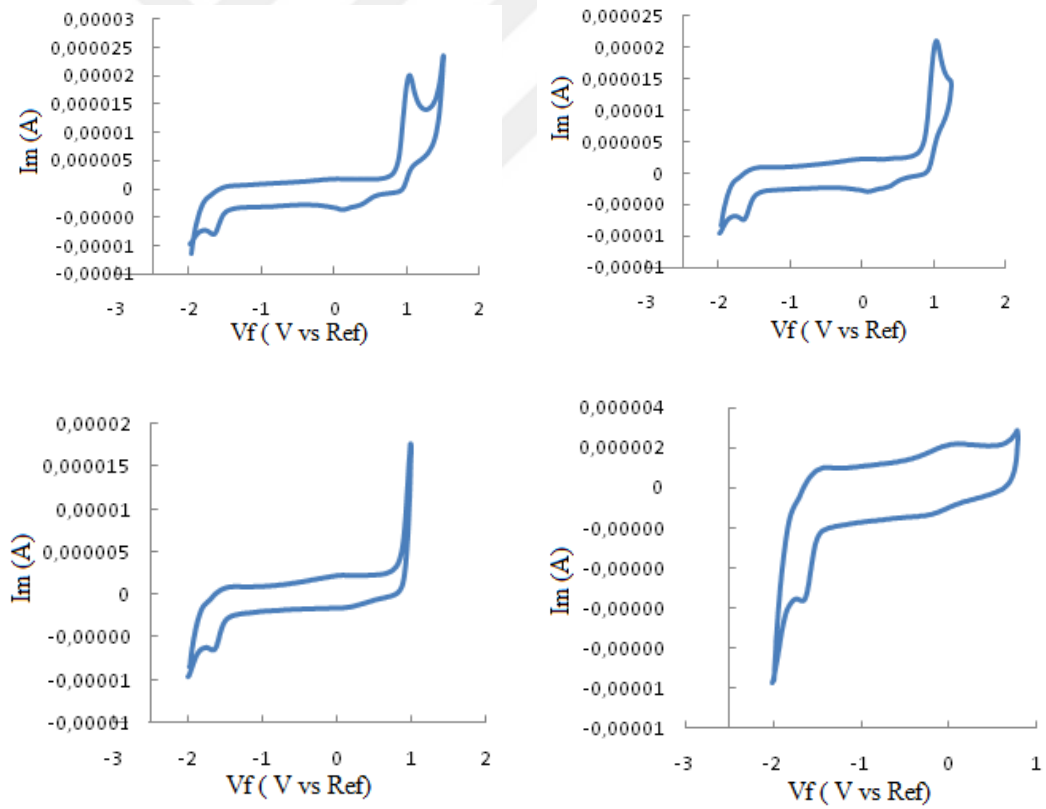
Ek 5: Döngüsel Voltametri Analizleri



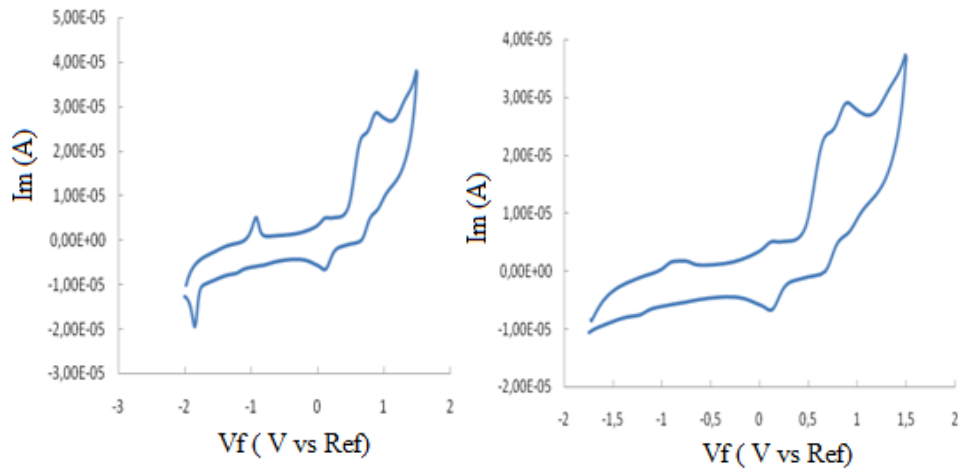
Figür-5a: 1A bileşğinin DMSO'da çözülererek döngüsel voltamogramları



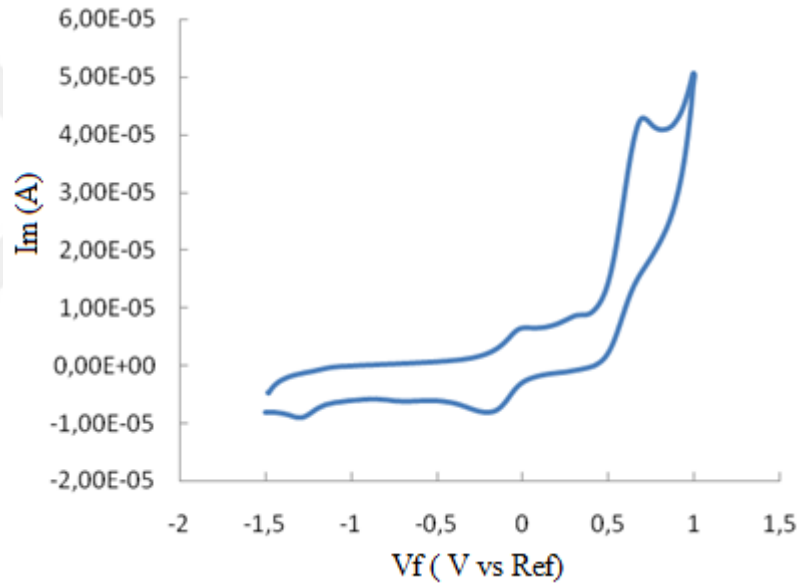
Figür-5b: 2A bileşğinin DMSO'da çözülecek alinan döngüsel voltamogramı



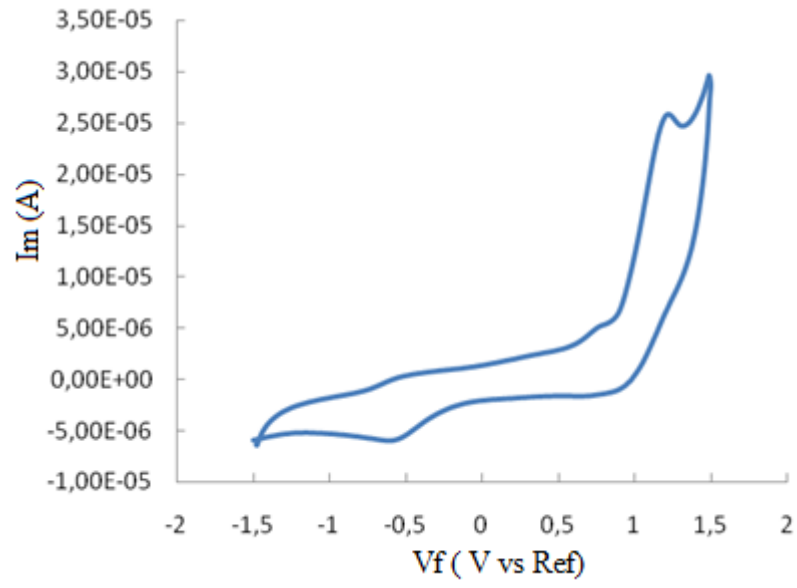
Figür-5c : 1B bileşğinin DMSO'da çözülecek alinan döngüsel voltamogramı



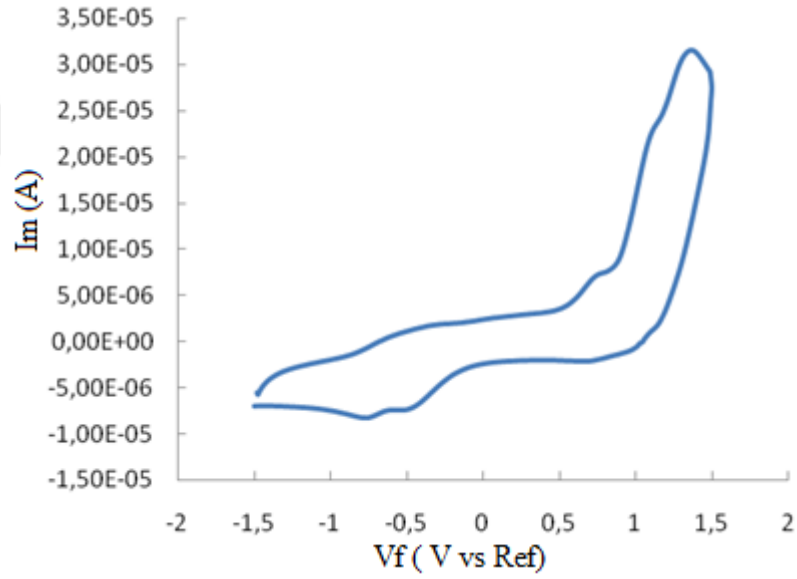
Figür-5d : 2B bileşğinin DMSO'da çözülererek alınan döngüsel voltamogramı



Figür-5e : 2C bileşğinin DMSO'da çözülererek alınan döngüsel voltamogramı



Figür-5f: 2D bileşğinin DMSO'da çözüerek alınan döngüsel voltamogramı



Figür-5g: 2F bileşğinin DMSO'da çözüerek alınan döngüsel voltamogramı

ÖZGEÇMİŞ

Çiğdem Uğurlu Gürbüz, 13 Kasım 1988'de Sakarya'da doğdu. 2002 yılında Pamukova 75.Yıl İlköğretim Okulundan, 2005 yılında Pamukova Çok Programlı Lisesinden, 2005 yılında başladığı Selçuk Üniversitesi Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanları Eğitimi/Kimya Öğretmenliği Anabilim dalından 2010 yılında mezun oldu. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda 2013 yılında yüksek lisans eğitimine başladı. 2010 yılında gerçekleştirilen KPSS puanı ile 23 Ocak 2012 yılında Sağlık Bakanlığına bağlı Düzce İli Kaynaşlı İlçe Toplum Sağlığı merkezine Veri Hazırlama ve Kontrol İşletmeni olarak atandı. 2014 yılında gerçekleştirilen KPSS puanı ile 2014 yılında Milli Eğitim Bakanlığına Kimya Öğretmeni olarak atandı. Halen Kocaeli ili Kandıra ilçesinde Kandıra Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesinde Kimya Alan Öğretmeni olarak görevine devam etmektedir.