

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FOSFAZEN MERKEZLİ FLUOREN VE PİREN DENDRİMERLERİNİN SENTEZİ
VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

HÜSNÜYE ARDIÇ ALIDAĞI
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2016

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FOSFAZEN MERKEZLİ FLUOREN VE PİREN
DENDRİMERLERİNİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

HÜSNÜYE ARDIÇ ALIDAĞI
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. SERKAN YEŞİLOT

GEBZE

2016

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

SYNTHESIS OF
FLUORENE AND PYRENE DENDRIMERS BASED ON
PHOSPHAZENE CORE AND INVESTIGATION OF
THEIR PROPERTIES

HÜSNÜYE ARDIÇ ALIDAĞI

A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
DOCTOR OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. SERKAN YEŞİLOT

GEBZE

2016

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 22/06/2016 tarih ve 2016/41 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 21/07/2016 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Hüsniye ARDIÇ ALİDAĞI'nın tez çalışması Kimya Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Serkan YEŞİLOT

ÜYE

: Prof. Dr. Adem KILIÇ

ÜYE

: Prof. Dr. Zeynel KILIÇ

ÜYE

: Prof. Dr. Serap BEŞLİ

ÜYE

: Doç Dr. Nuran ASMAFİLİZ

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

İnorganik heterosiklik sistemlerin önemli bir sınıfını oluşturan halkalı fosfazenlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri substitüe grubun özelliğine göre ayarlanabilmektedir. Fosfazenlerin kolay fonksiyonlandırılabilmesi, fonksiyonlandırılmış halkalı fosfazen çekirdeklerinin ağır kimyasal şartlar altında kararlı olması ve üç boyutlu küresel yönelim göstermesi gibi pek çok avantajları olması onların elektrolüminesans cihazlarda kullanılabilme potansiyellerini artırmaktadır. Elektronca zenginleştirilmiş fluoren ve piren türevleri; kolay işlenebilirliği, iyi bir termal kararlılığa sahip olması, lüminesans veriminin yüksek olmasından dolayı elektrolüminesans cihazların gelişmesinde önemli rol oynamaktadır. Bu tez çalışmasında ileri teknoloji malzemesi olarak kullanılabilme potansiyelleri olan halkalı fosfazen çekirdekleri içeren konjuge fluoren ve piren türevli dendrimerik bileşikler sentezlenmiştir. Substitüe olmamış fluoren ve pirenler Suzuki kenetlenme reaksiyonları ile konjugasyonları basamak basamak artırılarak konjuge türevleri hazırlanmış ve bu türevler nükleofilik reaksiyon verecek şekilde modifiye edilmiştir. Daha sonra substitüe fluoren ve piren türevleri ile halkalı fosfazen bileşikleri etkileştirilerek dendrimerik yapılar elde edilmiştir. Elde edilen ürünlerin yapı tayinleri, MALDI-TOF kütle spektrometresi, FT-IR, ^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR ve X-ışını kırınım (uygun kristaller elde edilenler için) ölçümlerinden elde edilen verilerle aydınlatılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin termal kararlılıkları, fotofiziksel özellikleri ve elektrolüminesans ölçümleri yapıp elektrolüminesans cihazlarda kullanabilir potansiyelleri olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca tez kapsamında elde edilen sonuçların bir kısmı SCI kapsamındaki saygın dergilerde yayımlanarak bilim camiasına sunulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Halkalı Fosfazen, Dendrimer, Fluoren, Piren, Elektrolüminesans, Termal Kararlılık.

SUMMARY

Cyclic phosphazenes which physical and chemical properties can be adjusted according to the feature of the substituted groups are an important class of inorganic heterocyclic ring systems. Phosphazenes can be easily functionalized, functionalized cyclic phosphazene to be stable under harsh chemical conditions of the core and show a three-dimensional global orientation etc. that increases the potential to be used in their electroluminescence device. Electron enriched fluorene and pyrene derivatives play an important role in the development of electroluminescence device due to easy workability, having a good thermal stability, high luminescence efficiency. In this thesis, the potential use as advanced materials including cyclic phosphazene nucleus conjugated fluorene and pyrene derivative dendrimeric compounds were synthesized. Unsubstituted fluorene and pyrene those Suzuki coupling reactions with increasing stepwise conjugation conjugated derivatives prepared and these derivatives are modified to give the nucleophilic reaction. Then substituted fluorene and pyrene derivatives, cyclic phosphazene compounds with structures made effective dendrimeric was obtained. Structure determination of the product obtained by MALDI -TOF mass spectrometry, FT- IR, ^1H , ^{13}C , ^{31}P and X-ray diffraction (for achievements suitable crystals) is illuminated with the data obtained from measurement. Thermal stability, photophysical properties and electroluminescence measurements of the synthesized compounds has been made and it has reached the conclusion that there is potential used in electroluminescence devices. Also, some of the results which obtained in the thesis has been published in prestigious journals in SCI presented to the scientific community.

Keywords: Cyclic Phosphazene, Dendrimer, Fluorene, Pyrene, Electroluminescence, Thermal Stability.

TEŞEKKÜR

Tezimin tüm aşamalarında yardımcı olan, çalışmalarım sırasında her türlü destek ve ilgisini gördüğüm, değerli bilgi ve tecrübeleriyle bana rehberlik eden çok değerli tez danışmanım sayın Prof. Dr. Serkan YEŞİLOT'a çok teşekkür ederim.

Bilgi ve önerileriyle tez çalışmama katkı sağlayan tez izleme komitesi hocalarım sayın Prof. Dr. Adem KILIÇ ve Prof. Dr. Zeynel KILIÇ'a çok teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında bana destek olan başta Doç. Dr. Bünyemin ÇOŞUT ve Doç. Dr. Ferda HACİVELİOĞLU olmak üzere GTÜ Kimya Bölümü öğretim üyelerine, araştırma görevlisi arkadaşlarıma ve laboratuvar çalışmalarım da yardımlarını esirgemeyen çalışma arkadaşlarım Arş. Grv. S.Oğuz TÜMAY, Semra GÜRCE, Sedat KÜÇÜKKÖYLÜ, Serap GENÇTÜRK ve Tutku YOLAÇAN'a teşekkür ederim. Ayrıca arkadaşlarım Seda ÇETİNDERE ve Ayşen ORHAN ERKOVAN'a destek ve ilgileri için çok teşekkür ederim.

Beni Gebze Teknik Üniversitesi ile tanıştıran akademik hayata başlamamda öncü olan, arkadaşım Sultan Funda EKTİ'ye çok teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan, ilgisini, anlayışını ve desteğini hiç bir zaman esirgemeyen çok kıymetli hayat arkadaşım Murat ALİDAĞI'na, tez yazım aşaması boyunca anlayışını ve desteğini şimdiden hissettiren doğacak olan bebeğimiz Çınar ALİDAĞI'na, bugünlere gelmemde büyük çaba sarfeden çok değerli Annem ve tez çalışmalarım sırasında aramızdan ayrılan büyük hayranlık duyduğum çok değerli Babama, hayatımın her aşamasında yanımda olan ve desteklerini esirgemeyen çok değerli kardeşlerime tüm kalbimle teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarımın bazı bölümlerine sağladıkları maddi destek için TÜBİTAK (110T142 no'lu Proje) ve GTÜ'ne (2013-A-015 no'lu BAP Projesi) çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLolar DİZİNİ	xix
1. GİRİŞ	1
2. FOSFAZENLER	4
2.1. Fosfazenlerin Tarihsel Geçmişi	4
2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazen (Trimer)	5
2.2.1. Trimer'in Fiziksel Özellikleri ve Geometrik Yapısı	5
2.2.2. Trimer'in Elektronik Yapısı	7
2.3. Fosfazenlerin Alkoksit ve Ariloksitler ile Reaksiyonları	8
2.4. Fosfazenlerin Kiral Özellikleri	11
3. DENDRİMERLER	14
3.1. Dendrimerlerin Yapısı	14
3.2. Dendrimerlerin Sentez Yöntemleri	15
3.3. Dendrimerik Fosfazenler	16
4. ORGANİK IŞIK YAYAN DİYOTLAR (OLEDs)	22
5. KENETLENME REAKSİYONLARI	26
5.1. Suzuki-Kenetlenme Reaksiyonu	28
6. TERMAL, FOTOFİZİKSEL VE ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLER	31
6.1. Termal Analiz Yöntemleri	31
6.1.1. Termogravimetrik Analiz (TGA)	31
6.1.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	32
6.2. Fotofiziksel Özelliklerin İncelenmesi Yöntemleri	33

6.2.1. Mor Ötesi-Görünür Bölge (Uv-Vis) Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi	34
6.2.2. Floresans Spektroskopisi	36
6.2.2.1. Floresans Kuantum Verimi (ϕ_F) ve Ömrü (τ_F)	36
6.3. Elektrokimyasal Yöntemler	38
6.3.1. Dönüşümlü Voltametri (CV)	38
7. DENEYSEL KISIM	40
7.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	40
7.2. Kullanılan Cihazlar ve Hesaplamalar	40
7.3. Hidroksipiren Sübstiüe Halkalı Fosfazen Bileşikleri	42
7.3.1. Hidroksipiren Sübstiüe Siklotrifosfazen Bileşiklerinin Sentezi	42
7.3.1.1. Hezzaklorosiklotrifosfazen (Trimer) ile 1-Hidroksipirenin (1:2) Mol Oranı Reaksiyonu	42
7.3.1.2. Trimer ile 1,1'-bifenil-2,2'-diolün (1:2) Mol Oranı Reaksiyonu	43
7.3.1.3. Bileşik (3) ile 1-Hidroksipirenin Reaksiyonu	44
7.3.1.4. Trimer ile 1,1'-bifenil-2,2'-diolün (1:1) Mol Oranı Reaksiyonu	44
7.3.1.5. Bileşik (5) ile 1-Hidroksipirenin Reaksiyonu	45
7.3.1.6. Trimer ile 1-Hidroksipirenin Reaksiyonu	46
7.3.2. 1-Hidroksipiren Sübstiüe Siklotrifosfazen Bileşiklerinin Karakterizasyonu ve Özelliklerinin İncelenmesi	47
7.3.2.1. Bileşik (1)'in Yapı Analizi	48
7.3.2.2. Bileşik (2a+2b)'nin Yapı Analizi	50
7.3.2.3. Bileşik (3)'ün Yapı Analizi	53
7.3.2.4. Bileşik (4)'ün Yapı Analizi	55
7.3.2.5. Bileşik (5)'in Yapı Analizi	58
7.3.2.6. Bileşik (6)'nın Yapı Analizi	60
7.3.2.7. Bileşik (7)'nin Yapı Analizi	62
7.3.2.8. Kiral Konfigürasyon Belirleme Çalışmalarının Değerlendirilmesi	65
7.3.2.9. Fotofiziksel Özellik Belirleme Çalışmaları	67
7.4. Piren-Sübstiüe Dendrimerik Fosfazen Bileşikleri	73
7.4.1. Piren-Sübstiüe Dendrimerik Fosfazen Bileşiklerinin Sentezi	73
7.4.1.1. 4-(piren-1-il)fenol (8) Sentezi	73

7.4.1.2. 3,5-di(piren-1-il)fenol (9) Sentezi	74
7.4.1.3. Trimer ile 4-(piren-1-il)fenol (8)'in Reaksiyonu	75
7.4.1.4. Trimer ile 3,5-di(piren-1-il)fenol (9)'un Reaksiyonu	76
7.4.2. Piren-Sübstitüe Dendrimerik Fosfazen Bileşiklerinin Karakterizasyonu ve Özelliklerinin İncelenmesi	77
7.4.2.1. 4-(piren-1-il)fenol (8) Yapı Analizi	78
7.4.2.2. 3,5-di(piren-1-il)fenol (9) Yapı Analizi	81
7.4.2.3. Bileşik (11)'in Yapı Analizi	84
7.4.2.4. Termal Özelliklerin İncelenmesi	85
7.4.2.5. Fotofiziksel Özelliklerin İncelenmesi	88
7.4.2.6. Elektrokimyasal Özelliklerin İncelenmesi	93
7.5. Fluoren Sübstitüe Dendrimerik Siklofosfazen Bileşikleri	94
7.5.1. Fluoren Sübstitüe Dendrimerik Siklofosfazen Bileşiklerinin Sentezi	95
7.5.1.1. 4-(9,9-dimetil-9H-fluoren-2-il)fenol (12) Sentezi	95
7.5.1.2. 3,5-bis(9,9-dimetil-9H-fluoren-2-il)fenol (13) Sentezi	96
7.5.1.3. Trimer ile 4-(9,9-dimetil-9H-fluoren-2-il)fenol (12)'nin Reaksiyonu	97
7.5.1.4. Trimer ile 3,5-bis(9,9-dimetil-9H-fluoren-2-il)fenol (13)'ün Reaksiyonu	98
7.5.2. Fluoren-Sübstitüe Dendrimerik Fosfazen Bileşiklerinin Karakterizasyonu ve Özelliklerinin İncelenmesi	99
7.5.2.1. 4-(9,9-dimetil-9H-fluoren-2-il)fenol (12) Yapı Analizi	100
7.5.2.2. 3,5-bis(9,9-dimetil-9H-fluoren-2-il)fenol (13) Yapı Analizi	103
7.5.2.3. Bileşik (14)'ün Yapı Analizi	106
7.5.2.4. Bileşik (15)'in Yapı Analizi	107
7.5.2.5. Termal Özelliklerin İncelenmesi	109
7.5.2.6. Fotofiziksel Özelliklerin İncelenmesi	111
7.5.2.7. Elektrokimyasal Özelliklerin İncelenmesi	117
7.6. Piren-Fluoren Sübstitüe Siklofosfazen Bileşikleri	119
7.6.1. Piren-Fluoren Sübstitüe Siklofosfazen Bileşiklerinin Sentezi	119
7.6.1.1. 1,8-Dibromopirenin (16) Sentezi	119
7.6.1.2. [1-bromo-8-(4-metoksifenil)]piren (17) Sentezi	120

7.6.1.3. [1-(9,9-dimetilfluoren)-8-(4-metoksifenil)]piren (18) Sentezi	120
7.6.1.4. [1-(9,9-dimetilfluoren)-8-(4-hidroksifenil)]piren (19) Sentezi	121
7.6.1.5. Trimer ile 1-oksifenil-8-(9,9-dimetilfluoren)pirenin Reaksiyonu	122
7.6.2. Piren-Fluoren Süstitüe Siklofosfazen Bileşiklerinin	
Karakterizasyonu ve Özelliklerinin İncelenmesi	122
7.6.2.1. 1,8-Dibromopiren (16) Yapı Analizi	123
7.6.2.2. [1-bromo-8-(4-metoksifenil)]piren (17) Yapı Analizi	126
7.6.2.3. [1-(9,9-dimetilfluoren)-8-(4-metoksifenil)]piren (18)	
Yapı Analizi	128
7.6.2.4. [1-(9,9-dimetilfluoren)-8-(4-hidroksifenil)]piren (19)	
Yapı Analizi	130
7.6.2.5. Hekzamerik (20) Bileşiğinin Yapı Analizi	132
7.6.2.6. Termal Özelliklerin İncelenmesi	134
7.6.2.7. Fotofiziksel Özelliklerin İncelenmesi	135
7.6.2.8. Elektrokimyasal Özelliklerin İncelenmesi	138
8. SONUÇLAR	139
KAYNAKLAR	142
ÖZGEÇMİŞ	150
EKLER	151

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve

Kısaltmalar:

Açıklamalar

CSA	:	Kiral Kaydırma Ajanı (Chiral Solvating Agent)
CV	:	Dönüşümlü Voltametri (Cyclic Voltammetry)
DCM	:	Diklorometan
DHB	:	2,5-Dihidroksibenzoik Asit
DITRANOL	:	1, 8, 9-Antrasentriol
DMSO	:	Dimetilsülfoksit
DSC	:	Diferansiyel taramalı kalorimetri
E_g	:	Bant Aralığı
EL	:	Elektrolüminesans
FT-IR	:	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
HOMO	:	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	:	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MALDI-TOF	:	Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization-Time of Flight
NMR	:	Nükleer Manyetik Rezonans
OLED	:	Organik Işık Yayan Diyot (Organic Light Emitting Diode)
T_g	:	Camsı Geçiş Sıcaklığı
TGA	:	Termogravimetrik Analiz
T_m	:	Erime Sıcaklığı
THF	:	Tetrahidrofur
TMS	:	Tetrametilsilan
TLC	:	İnce Tabaka Kromatografisi
UV-Vis	:	Mor Ötesi-Görünür Bölge

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Fosfazen bileşikleri, (I) düz zincirli, (II) düz zincirli polimerik, (III) halkalı trimer, (IV) halkalı tetramer.	4
2.2: Trimerin tek krisal X-ışını yöntemi ile aydınlatılmış yapısı.	6
2.3: Fosfazen halkasındaki d_{π} - p_{π} örtüşmesi.	8
2.4: Halkalı fosfazenin geminal ve geminal olmayan süstitüsüyonu.	10
2.5: Trimer halkasında <i>cis</i> - ve <i>trans</i> - izomer oluşumu.	11
2.6: Hezaklorosiklotrifosfazatrienin stereokimyası.	12
3.1: Dendrimer yapısı.	14
3.2: Dendrimerlerin yapı birimlerinin gösterimi.	15
3.3: Dendrimerlerin ıraksak yöntemle sentezi.	15
3.4: Dendrimerlerin yakınsak yöntemle sentezi.	16
3.5: Kiral ferrosenil grubu içeren dendrimerik halkalı fosfazen bileşikleri.	17
3.6: Yüzeyinde iyonik gruplar taşıyan biyolojik transfer ajanı dendrimerler.	17
3.7: "Majoral tipi" halkalı fosfazen çekirdekli glikodendrimerler.	18
3.8: Halkalı fosfazen çekirdekli dendrimerik bileşik ve onun model bileşiği.	18
3.9: Aminopiren yüzey gruplarına sahip halkalı fosfazen çekirdekli dendrimerik bileşikler.	19
3.10: İridyum kompleksi içeren dendrimerik fosfazen bileşiği.	19
3.11: Yüzeyinde ve çekirdeğinde siklofosfazen içeren dendrimerik bileşikler.	20
3.12: MWCNT üzerinde adsorplanmış dendrimerik fenoksi-süstitüe siklotetrafosfazen bileşiği.	21
3.13: Dendrimerik fosfazenlerin potansiyel uygulamaları.	21
4.1: OLED'i oluşturan organik ana katmanlar.	22
4.2: İlk verimli OLED cihazının şematik gösterimi.	23
4.3: OLED çalışma prensibi.	24
5.1: Kenetlenme reaksiyonun genel mekanizması.	26
5.2: Kenetlenme reaksiyonu çeşitleri.	28
5.3: Suzuki reaksiyonunun genel gösterimi.	29

5.4:	Suzuki reaksiyonun mekanizması.	29
6.1:	a) TGA cihazının b) TGA'da ölçüm prensibinin şematik gösterimi.	31
6.2:	a) DSC cihazının b) DSC'de ölçüm prensibinin şematik gösterimi.	32
6.3:	Jablonski Enerji Diyagramı.	33
6.4:	Elektronun singlet ve triplet hali.	34
6.5:	Elektronik geçiş türleri.	35
6.6:	CV voltammogramı.	39
7.1:	Bileşik (1 , 2a ve 2b)'nin sentez şeması.	42
7.2:	Bileşik (3)'ün sentez şeması.	43
7.3:	Bileşik (4)'ün sentez şeması.	44
7.4:	Bileşik (5)'in sentez şeması.	45
7.5:	Bileşik (6)'nin sentez şeması.	45
7.6:	Bileşik (7)'nin sentez şeması.	46
7.7:	Pirenoksi-türevi siklofosfazenlerin sentez şeması.	47
7.8:	Bileşik (1)'e ait kütle spektrumu.	48
7.9:	Bileşik (1)'e ait ^1H NMR spektrumu.	49
7.10:	Bileşik (1)'e ait ^{31}P NMR spektrumu.	50
7.11:	Bileşik (2a+2b)'ye ait kütle spektrumu.	51
7.12:	Bileşik (2a+2b) karışımına ait ^{31}P NMR spektrumu.	51
7.13:	Bileşik (2a)'ya ait ^{31}P NMR spektrumu.	52
7.14:	Bileşik (2b)'ye ait ^{31}P NMR spektrumu.	53
7.15:	Bileşik (3)'e ait kütle spektrumu.	53
7.16:	Bileşik (3)'e ait ^1H NMR spektrumu.	54
7.17:	Bileşik (3)'e ait ^{31}P NMR spektrumu.	55
7.18:	Bileşik (4)'e ait kütle spektrumu.	56
7.19:	Bileşik (4)'e ait ^1H NMR spektrumu.	57
7.20:	Bileşik (4)'e ait ^{31}P NMR spektrumu.	58
7.21:	Bileşik (5)'e ait kütle spektrumu.	58
7.22:	Bileşik (5)'e ait ^1H NMR spektrumu.	59
7.23:	Bileşik (5)'e ait ^{31}P NMR spektrumu.	60
7.24:	Bileşik (6)'ya ait kütle spektrumu.	60
7.25:	Bileşik (6)'ya ait ^1H NMR spektrumu.	61

7.26:	Bileşik (6) 'ya ait ^{31}P NMR spektrumu.	62
7.27:	Bileşik (7) 'ye ait kütle spektrumu.	62
7.28:	Bileşik (7) 'ye ait ^1H NMR spektrumu.	63
7.29:	Bileşik (7) 'ye ait ^{31}P NMR spektrumu.	64
7.30:	Bileşik (7) 'nin tek kristal X-ışını kırınımı ile çözülmüş yapısı.	64
7.31:	(2a) bileşiğinin a) CDCl_3 çözücü içerisinde proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu b) 1:50 mol CSA ilavesi ile alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.	66
7.32:	(2b) bileşiğinin a) CDCl_3 çözücü içerisinde proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu b) 1:50 mol CSA ilavesi ile alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.	66
7.33:	Bileşik (7) ve 1-hidroksipirene ait UV-Vis spektrumu.	67
7.34:	Hidroksipiren, Bileşik (7) 'nin çözelti içerisinde ve katı fazdaki floresans emisyon spektrumu.	68
7.35:	Bileşik (7) 'nin farklı çözücülerdeki emisyon spektrumu.	69
7.36:	Bileşik (7) 'nin yapısındaki molekül içi π - π ve CH- π etkileşimleri.	70
7.37:	Bileşik (7) molekülleri arasındaki π -istiflenme etkileşimleri (<i>b</i> eksenine boyunca uzanan).	71
7.38:	(1), (2a), (2b), (4), (6), (7) bileşiklerinin normalize emisyon spektrumu.	72
7.39:	(2a) ve (2b) bileşiğine ait normalize emisyon spektrumu.	72
7.40:	4-(piren-1-il)fenol (8) 'in sentez şeması.	73
7.41:	3,5-di(piren-1-il)fenol (9) 'un sentez şeması.	74
7.42:	Bileşik (10) 'un sentez şeması.	75
7.43:	Bileşik (11) 'in sentez şeması.	76
7.44:	Piren süstitüe dendrimerik fosfazen bileşiklerinin sentez şeması.	78
7.45:	Bileşik (8) 'e ait kütle spektrumu.	79
7.46:	Bileşik (8) 'e ait FT-IR spektrumu.	79
7.47:	Bileşik (8) 'e ait ^1H NMR spektrumu.	80
7.48:	Bileşik (8) 'e ait ^{13}C NMR spektrumu.	81
7.49:	Bileşik (9) 'a ait kütle spektrumu.	81
7.50:	Bileşik (9) 'a ait FT-IR spektrumu.	82
7.51:	Bileşik (9) 'a ait ^1H NMR spektrumu.	83

7.52:	Bileşik (9)'a ait ¹³ C NMR spektrumu.	83
7.53:	Bileşik (11)'e ait kütle spektrumu.	84
7.54:	Bileşik (11)'e ait ¹ H NMR spektrumu.	85
7.55:	Bileşik (11)'e ait ³¹ P NMR spektrumu.	85
7.56:	Bileşik (8-11)'e ait TGA termogramı.	86
7.57:	a) Bileşik (8 ve 9)'a ait b) bileşik (10 ve 11)'e ait DSC termogramı.	87
7.58:	Bileşik (10 ve 11)'in diklorometan içerisindeki a) normalize absorbans ve b) normalize emisyon spektrumları.	89
7.59:	a) Bileşik (8 ve 10) ve b) Bileşik (9 ve 11)'in diklorometan içerisindeki normalize emisyon spektrumları.	90
7.60:	a) Bileşik (10) ve b) Bileşik (11)'in farklı çözücülerdeki normalize emisyon spektrumu.	91
7.61:	Bileşik (10)'un diklorometan çözeltisinde ve oda sıcaklığında katı hal normalize emisyon spektrumu.	92
7.62:	Bileşik (11)'in diklorometan çözeltisinde, 200 °C'de bekletildikten sonraki ve önceki normalize emisyon spektrumu.	92
7.63:	Bileşik (10) ve (11)'in 390 nm lazer eksitasyon kaynağı kullanılarak alınan floresans zayıflama sinyalleri.	93
7.64:	Bileşik (11)'e ait dönüşümlü voltagram.	94
7.65:	4-(9,9-dimetil-9H-fluoren-2-il)fenol (12) sentez şeması.	95
7.66:	3,5-bis(9,9-dimetil-9H-fluoren-2-il)fenol (13) sentez şeması.	96
7.67:	Bileşik (14)'ün sentez şeması.	97
7.68:	Bileşik (15)'in sentez şeması.	98
7.69:	Fluoren-süstitüe dendrimerik fosfazen bileşiklerinin sentez şeması.	99
7.70:	Bileşik (12)'ye ait kütle spektrumu.	100
7.71:	Bileşik (12)'ye ait FT-IR spektrumu.	101
7.72:	Bileşik (12)'ye ait ¹ H NMR spektrumu.	102
7.73:	Bileşik (12)'ye ait ¹³ C NMR spektrumu.	102
7.74:	Bileşik (13)'e ait kütle spektrumu.	103
7.75:	Bileşik (13)'e ait FT-IR spektrumu.	104
7.76:	Bileşik (13)'e ait ¹ H NMR spektrumu.	105
7.77:	Bileşik (13)'e ait ¹³ C NMR spektrumu.	105

7.78:	Bileşik (14) 'e ait kütle spektrumu.	106
7.79:	Bileşik (14) 'e ait ¹ H NMR spektrumu.	107
7.80:	Bileşik (14) 'e ait ³¹ P NMR spektrumu.	107
7.81:	Bileşik (15) 'e ait kütle spektrumu.	108
7.82:	Bileşik (15) 'e ait ¹ H NMR spektrumu.	108
7.83:	Bileşik (15) 'e ait ³¹ P NMR spektrumu.	109
7.84:	Bileşik (12-15) 'e ait TGA termogramı.	110
7.85:	a) Bileşik (12 ve 13) 'e ait b) Bileşik (14 ve 15) 'e ait DSC termogramı.	111
7.86:	Bileşik (14 ve 15) 'in diklorometan içerisindeki a) normalize absorbans ve b) normalize emisyon spektrumları.	112
7.87:	a) Bileşik (12 ve 14) ve b) Bileşik (13 ve 15) 'in diklorometan içerisindeki normalize emisyon spektrumları.	113
7.88:	a) Bileşik (14) ve b) Bileşik (15) 'in farklı çözücülerdeki normalize emisyon spektrumları.	114
7.89:	a) Bileşik (14) ve b) Bileşik (15) 'in diklorometan ve katı hal normalize emisyon spektrumları.	115
7.90:	a) Bileşik (14) ve b) Bileşik (15) 'in 25°C ve 200 °C'deki katı hal normalize emisyon spektrumları.	116
7.91:	Bileşik (14) ve (15) 'in 390 nm lazer eksitasyon kaynağı kullanılarak alınan floresans zayıflama sinyalleri.	117
7.92:	Bileşik (14) 'ün dönüşümlü voltagramı.	118
7.93:	Bileşik (15) 'in dönüşümlü voltagramı.	118
7.94:	1,8-Dibromopirenin (16) sentez şeması.	119
7.95:	[1-bromo-8-(4-metoksifenil)]piren (17) sentez şeması.	120
7.96:	[1-(9,9-dimetilfluoren)-8-(4-metoksifenil)]piren (18) sentez şeması.	120
7.97:	[1-(9,9-dimetilfluoren)-8-(4-hidroksifenil)]piren (19) sentez şeması.	121
7.98:	Bileşik (20) 'nin sentez şeması.	122
7.99:	Piren-fluoren süstitüe siklofosfazen bileşiği sentez şeması.	123
7.100:	Bileşik (16) 'ya ait kütle spektrumu.	124
7.101:	Bileşik (16) 'ya ait ¹ H NMR spektrumu.	124
7.102:	Bileşik (16) 'ya ait ¹³ C NMR spektrumu.	125
7.103:	Bileşik (16) 'ya ait DSC termogramı.	125

7.104: Bileşik (17) 'ye ait kütle spektrumu.	126
7.105: Bileşik (17) 'ye ait ¹ H NMR spektrumu.	127
7.106: Bileşik (17) 'ye ait ¹³ C NMR spektrumu.	127
7.107: Bileşik (18) 'e ait kütle spektrumu.	128
7.108: Bileşik (18) 'e ait ¹ H NMR spektrumu.	129
7.109: Bileşik (18) 'e ait ¹³ C NMR spektrumu.	130
7.110: Bileşik (19) 'a ait kütle spektrumu.	130
7.111: Bileşik (19) 'a ait FT-IR spektrumu.	131
7.112: Bileşik (19) 'a ait a) ¹ H NMR Spektrumu b)D ₂ O ile muamele edildikten sonra alınan ¹ H NMR spektrumu.	132
7.113: Bileşik (20) 'ye ait kütle spektrumu.	133
7.114: Bileşik (20) 'ye ait ³¹ P NMR spektrumu.	133
7.115: Bileşik (18) ve (20) 'ye ait TGA termogramı.	134
7.116: a) Bileşik (18) b) Bileşik (20) 'ye ait DSC termogramı.	135
7.117: (18) ve (20) bileşiklerinin 2x10 ⁻⁷ M konsantrasyonda diklorometan çözücüsünde alınmış absorpsiyon spektrumu.	136
7.118: (18) ve (20) bileşiklerinin 2x10 ⁻⁷ M konsantrasyonda diklorometan çözücüsünde alınmış normalize emisyon spektrumu. Eksitasyon dalga boyu:345 nm.	137
7.119: (20) bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde normalize emisyon spektrumu.	137

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 : Trimer'in bazı fiziksel özellikleri.	6
2.2 : Trimer'in bazı çözücülerdeki çözünürlükleri (g /100 g).	6
7.1 : Bileşik (11) 'e ait HOMO-LUMO değerleri.	94
7.2 : Bileşik (14) ve (15) 'in HOMO-LUMO değerleri.	118
7.3 : Hekzamerik (20) bileşiğinin diklorometan içerisindeki spektral özellikleri.	138

1. GİRİŞ

Poliaromatik hidrokarbonların önemli sınıflarından olan piren ve fluorenlerin elektrolüminesans cihazlarda kullanılabilirliği son yıllarda birçok araştırmaya konu olmuştur. Elektrolüminesans cihazların gelişiminde mevcut eğilimler genelde cihaz yapısının optimizasyonu ve yeni ışık yayan malzemelerin geliştirilmesi üzerinedir. Bu cihazlarda, malzeme geliştirmenin önemli noktası mükemmel emisyon verimliliği ve yüksek kararlılığa sahip saf kırmızı, yeşil ve mavi renkleri yayan maddelerin bulunmasıdır. Kararlı ve saf mavi ışık yayan malzemelerin performansı yeşil ve kırmızı ışık yayan cihazlara nazaran daha zayıftır ve bundan dolayı mavi organik ışık yayan cihazların (OLED) elektrolüminesans özellikleri hala yoğun şekilde çalışılan bir konudur. Fluoren bileşikler, görünür bölge spektrumunda mavi alanda ışık yayma kapasitesi, kolay ve yüksek saflıkta sentezlenmesi, kimyasal ve fotofiziksel kararlılığı gibi birçok avantaja sahiptir. Bundan dolayı fluoren türevleri mavi ışık yayan OLED lerde yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Bununla beraber substitüe olmamış piren molekülünün karakteristik absorpsiyon ve emisyon bandları sırasıyla 310-340 ve 360-380 nm civarlarındadır. Bu aralıklar elektrolüminesans cihazlar için önemli olan renk yelpazesindeki üç ana renkten mavi renk için uygun bir aralık olmamasından dolayı bir dezavantaj oluşturmaktadır. Bu yüzden son yıllarda piren molekülüne konjugasyonu artırıcı substitüentler eklenerek organik ışık yayan cihazlar için uygun malzemeler elde etme çalışmalarının hız kazandığı görülmektedir. Bu tip malzemeler genelde küçük moleküller (monomerler) veya polimerik yapılardır. Polimerik malzemelerin istenilen doğrultuda yönlendirilmesi, termal kararlılığı, geniş bir renk yelpazesine sahip olmasının yanında, yüksek saflıkta elde edilememeleri, çözünürlük problemleri gibi dezavantajlarından dolayı monomerik konjuge yapılar daha ilgi çekici olmuştur. Monomerik yapıda elektrolüminesans cihaz teknolojisi için sentezlenen yapıların, kuantum verimlerinin yüksek olması, yüksek derecede saflıkla hazırlanması, çoğu çözücülerde çözünmesi gibi avantajlarının yanı sıra, termal davranışlarının yeterli olmaması, ince film hazırlamadaki güçlükleri gibi dezavantajları da vardır. Hem monomerik hem de polimerik yapıda sentezlenen bileşiklerde görülen bu dezavantajlar, dendrimerik yapıda bileşikler ile telafi

edilebilir. Dendrimerik yapılar molekül kütlesi 1000-10000 g/mol aralığında değişen monomerlerle polimerler arasında özelliklere sahip çok kullanışlı yapılardır. Bu yapılar, kromatografik tekniklerle yüksek saflıkta elde edilebilmeleri, termal kararlılıkları, ince film oluşturma kabiliyetleri, çoğu organik çözücüde çözünebilmeleri ve uygun malzeme seçildiğinde istenilen renkte emisyon verebilmeleri nedeniyle bu alanda ilgi çekici olmuştur. Halkalı fosfazenler, fosfor azot atomlarının dönüşümlü olarak sıralanmalarıyla oluşan düzlemsel yapılarıyla dendrimerik malzemelere ulaşmada ilginç bir malzeme sınıfıdır. Halkalı ve lineer fosfazen türevlerinin mükemmel hidrolitik stabilite, termal kararlılık, alev geciktirici ve sıvı kristal davranışı gibi özelliklerine bağlı olarak çok çeşitli kullanım alanları vardır. Halkalı fosfazen çekirdeği istenilen özellikte dendrimer hazırlayarak elektrolüminesans cihaz elde etmede çok avantajlı özelliklere sahiptir. Bunlardan ilki, fonksiyonlandırılması kolaydır. İkincisi, fonksiyonlandırılmış çekirdek kararlı ve ağır kimyasal şartlar altında bozunmaz. Üçüncüsü, halkalı fosfazen çekirdeği inerttir, optik ve elektronik özellikleri bağlanan dendrona göre belirlenir. Dendronlar, elektronik ve optik özellikleri iyi olsa bile termal özellikleri zayıf olduğundan elektrolüminesans cihazlarda kullanılmaları güçtür. Oysa kararlı halkalı fosfazen çekirdeğine substitüe edildiklerinde istenen optik ve elektronik özellikleri korunarak camsı geçiş sıcaklıklarında artış sağlanabilir. Dördüncüsü, fonksiyonel grupların üç boyutlu yönlendirilmesi kararlı küreye dendronların ilgisini artırabilir. Bu kararlı küreler organik ışık yayan cihazlar için önemli olduğu bilinen amorf özelliği sağlar. Bu özelliklerinden dolayı son yıllarda halkalı fosfazen bileşikleri çekirdek olarak kullanılarak istenilen özelliğe göre birçok dendrimerik yapılar hazırlanmıştır.

Bu tez çalışmasında termal ve oksidatif olarak kararlı olduğu bilinen, fiziksel ve kimyasal özellikleri substitüe edilen gruba ve substitüsyon derecesine göre kolaylıkla ayarlanabilen, inorganik heterosiklik bileşiklerin önemli bir sınıfını oluşturan halkalı fosfazenlerin dendrimerik konjuge sistemleri hazırlanarak, özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçlarla yapılan tez çalışması dört bölümde incelenmiştir.

Birinci bölümde, 1-hidroksipiren ile halkalı fosfazen bileşiklerinin çeşitli substitüsyon reaksiyonları gerçekleştirilmiş ve elde edilen piren-substitüe

bileşiklerde (**1, 2a, 2b, 4, 6, 7**) kararlı yapılı pirenlerin neden olduğu π - π etkileşimlerinden kaynaklanan molekül içi ekzimer oluşumları incelenmiştir.

İkinci bölümde, piren-boronik asit ile hazırlanan piren monomerleri (**8, 9**) ve onların heksaklorosiklotrifosfazen (trimer) ile reaksiyonları sonucu elde edilen dendrimerik bileşiklerin (**10, 11**) termal, fotofiziksel ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir.

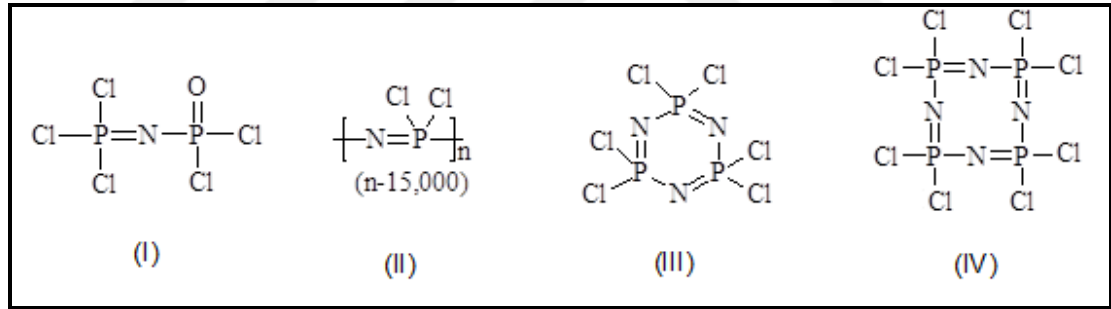
Üçüncü bölümde, fluoren-boronik asit ile hazırlanan fluoren monomerleri (**12, 13**) ve onların heksaklorosiklotrifosfazen (trimer) ile reaksiyonları sonucu elde edilen dendrimerik bileşiklerin (**14, 15**) termal, fotofiziksel ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir.

Dördüncü bölümde, pirenin basamaklı reaksiyonları ile konjuge piren-fluoren bileşiği (**18**) sentezlenmiştir. Daha sonra bu bileşik trimer ile nükleofilik reaksiyon verecek şekilde modifiye edilerek bileşik (**19**) elde edilmiştir. Elde edilen bu bileşiğin trimer ile sübtitüsyon reaksiyonu gerçekleştirilerek ile konjuge piren- fluoren türevi siklofosfazen bileşiği (**20**) sentezlenmiş ve bileşiğin termal, fotofiziksel ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir.

Sentezlenen fosfazen merkezli bileşiklerin, termal olarak kararlı ve amorf yapıda, yüksek kuantum verimi ve floresans ömrü olan elektrokimyasal özellikleri ile elektrolüminesans cihazlarda kullanılma potansiyeline sahip oldukları görülmüştür.

2. FOSFAZENLER

Fosfazenler, ana halka ve ana zincir üzerinde ard arda fosfor azot bağı bulunduran bileşiklerdir. Fosfonitrilik bileşikler olarak da bilinen fosfazenler, düşük molekül kütleli oligomerlerden yüksek molekül kütleli polimerlere kadar birçok bileşiği kapsayan düz zincirli $[(R)HN=PX_3, XP(Y)N=PX_3]$ (R: alkil; X: halojen, alkil, aril, alkoksi, amino; Y=O, S) ve halkalı $[(NPX_2)_n]$ (X: F, Cl, Br; n=3,12) yapıda bileşiklerdir (Şekil 2.1). Halkalı fosfazenlerin en çok bilinen üyeleri heksaklorosiklotrifosfazen ($N_3P_3Cl_6$, trimer) ve oktaklorosiklotetrafosfazen ($N_4P_4Cl_8$, tetramer)'dir. Beş, altı, yedi ve daha yüksek sayıda $-P=N-$ birimleri içeren halkalı fosfazen bileşikleri de bilinmektedir [1]. Fosfazen bileşiklerinde, fosfor atomları üzerinde iki substitüent bulunurken, azot atomları üzerinde substitüent bulunmamaktadır. Organik çözücülerde çözündükleri için organik, P=N çifte bağından dolayı da anorganik karakter taşırlar.



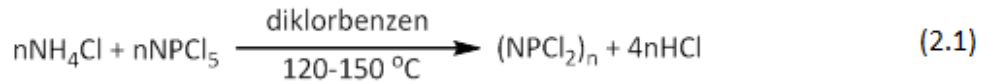
Şekil 2.1: Fosfazen bileşikleri, (I) düz zincirli, (II) düz zincirli polimerik, (III) halkalı trimer, (IV) halkalı tetramer.

2.1. Fosfazenlerin Tarihsel Geçmişi

Fosfazen kimyası 1834 yılında Liebig ve Wöhler'in amonyak ve fosforpentaklorürün etkileşmesinden küçük miktarda tanımlayamadıkları beyaz katı kristali elde etmeleri ile başlamıştır [2]. Ondokuzuncu yüzyılın sonlarına kadar Liebig'in bulduğu maddenin yapısı ve formülü üzerinde çalışmalar devam etmiştir. Çalışmalar sonucunda $(PNCl_2)_3$ formülünde bileşik izole edilmiş ancak veriminin çok düşük olduğu görülmüştür. Daha sonra Stokes 1800'lü yılların sonuna kadar,

amonyak kaynağı olarak amonyum klorürü (NH₄Cl) kullanarak fosforpentaklorür (PCl₅) ile çalışmalar yapmıştır.

Schenck ve Römer, NH₄Cl ile PCl₅'ün diklorbenzen ve simetrik tetrakloroetan (s-TCE) gibi yüksek kaynama noktalı bir çözücüde etkileştirerek klorofosfazenlerin sentezleri ile ilgili çalışmalar yapmış, (NPCI₂)₃ ve (NPCI₂)₄ bileşiklerini yüksek verimle elde ederek ticari üretim metodunun temelini oluşturmuştur (2.1) [3].



Bu reaksiyon ile genel olarak halkalı (trimerden-heksamere kadar) ve lineer fosfazenlerin bir karışımı elde edilir. Lineer polimerik maddeler eter gibi organik çözücülerde çözünmemelerinden dolayı, halkalı türlerinden kolayca ayrılır.

1936 yılında fosfazenin ilk X-ışını yapı incelemesi yapılmıştır [4]. 1950' li yıllarda enstrümental tekniklerin gelişmesi ile yapı tayini çalışmaları hız kazanmıştır. 1960'lı yıllara kadar yapılan çalışmalar fosfazen bileşiklerine yenilerini katmak ve yapılarını incelemek yönünde olmuştur. 1960 yılından bu yana; bir taraftan halkalı fosfazenlerin alkol, amin, organometalik bileşikler ile süstitüsyon reaksiyonları, bir taraftan da polimerlerinin sentezi ve kullanım alanları konusundaki çalışmalar hız kazanmıştır.

2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazen (Trimer)

Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin altı üyeli halkalı yapısı ilk olarak Stokes tarafından önerilmiştir [5].

2.2.1. Trimer'in Fiziksel Özellikleri ve Geometrik Yapısı

Trimer, 55 °C'de ve 0,1 mm Hg basınç altında süblimleşme özelliğine sahip, beyaz kristal yapıda bir bileşiktir. Petrol eteri veya heksanda iyi kristallenir. Havada kararlıdır ve çözelti ortamında olmadığı sürece hidroliz olmaz. Trimeri'nin bazı fiziksel

özellikleri ve bazı çözücülerdeki çözünürlükleri aşağıdaki tablolarda verilmiştir (Tablo 2.1 ve 2.2).

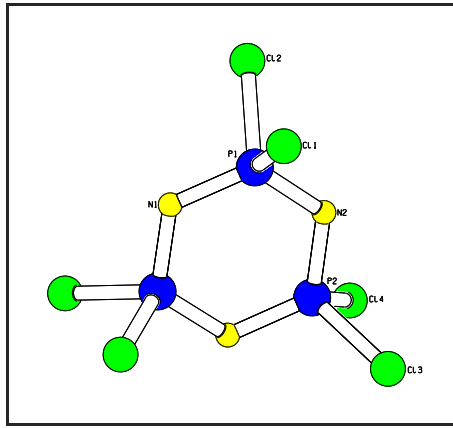
Tablo 2.1: Trimer'in bazı fiziksel özellikleri.

	Erime noktası (°C)	Kaynama noktası (°C)	Yoğunluğu (g/cm ³)	Kristal Yapısı
Trimer	114,6	256	1,98	Rombik

Tablo 2.2: Trimer'in bazı çözücülerdeki çözünürlükleri (g /100 g).

	Eter	Diokzan	Benzen	Toluen	Ksilen	Alkanlar	CCl ₄	CS ₂
Trimer	46,37	29,55	55,01	47,3	38,85	27,9	38,88	52,05

Bir elektron-difraksiyon çalışmasının sonuçlarını kullanarak trimerin yapısı, (NPCI₂)₃, tekrar incelenmiş ve altı üyeli halka düzleminde azot ve fosfor atomlarının sıra ile birbirini takip ederek bağlandığı ve her bir fosfor atomuna iki klor atomunun bağlı olduğu bulunmuştur (Şekil 2.2) [6].



Şekil 2.2: Trimer'in tek kristal X-ışını yöntemi ile aydınlatılmış yapısı.

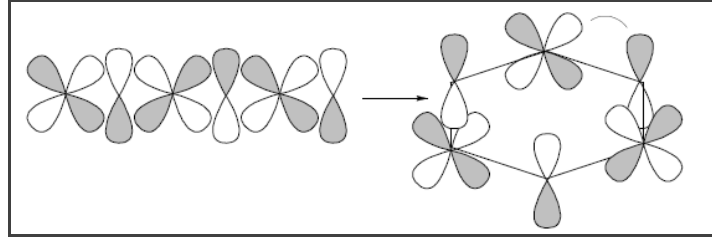
Tek kristal X-ışını kırınımı yapısına göre fosfazen halkası, fosfor atomlarının tetrahedral geometride olduğu düzlemsel bir yapıdadır. Trimer'de fosfor dört koordinatlı, beş değerlikli ve azot iki koordinatlı, üç değerliklidir. Halkada P-N bağ uzunlukları birbirine eşit ve 1,581 Å'dur. N-P-N bağ açısı ortalama 118,8° ve P-N-P bağ açısı 120,9°, Cl-P-Cl açısı (dış bağ açısı) ise 101,8°'dir. Fosfor atomlarına

bağlanan sübstitüentlerin elektronegatiflikleri arttıkça bu bağ uzunlukları azalır. Fosfor atomları üzerinde farklı atomlar ya da gruplar varsa halkada farklı uzunlukta P-N bağlarına ve düzlemsellikten sapmış halka yapısına rastlamak mümkündür [7]. Trimer D_{3h} nokta grubundadır ve genellikle fosfazen halkasının düzlemi σ_h ayna düzlemi olarak alınır [8].

2.2.2. Trimer'in Elektronik Yapısı

Halkalı fosfazenlerin elektronik yapıları ile ilgili araştırmalar uzun yıllar devam etmiştir. Trimer halkasındaki P-N bağı için 4s veya 4p modeli, zwitterionik modeli ve $d\pi-p\pi$ modeli önerilmiş olsa da birçok bilim adamının üzerinde anlaştığı ortak görüş; halkadaki her bir fosfor atomu sp^3 hibritleşmesi yapar ve bu hibrit orbitalleri üzerindeki dört elektronu diğer atomlar ile σ -bağı yapmakta kullanır. Geriye kalan bir elektronu ise 3d atom orbitalinde bulundurur. Azot atomları sp^2 hibriti yapar ve bu hibrit orbitallerin üzerindeki elektronlardan ikisini fosfor atomları ile σ -bağı yapmakta kullanır. Diğer sp^2 hibrit orbitali, üzerinde ortaklanmamış elektron çiftini bulundurur, geriye kalan bir elektronunu p_z orbitali üzerinde bulundurur ve bu eletronu fosforun 3d orbitalindeki elektron ile π - bağı yapmakta kullanır. π - bağının varlığı X-ışınları kırınımı çalışmalarında P=N çif bağ uzunluklarının, (1.58 \AA), P-N tek bağ uzunluğundan (1.77 \AA) daha kısa bulunması ile de desteklenmiştir [9]. Trimer'in elektronik yapısını açıklamak üzere önerilen $d\pi-p\pi$ modeli uzun yıllar kabul görmüştür.

2005 yılında yapılan çalışmaya kadar halkadaki fosfor atomuna ait d orbitallerinin P-N bağının oluşumunda önemli rol oynadığı, d ve p orbitallerinin uygun simetride örtüşmemesi (halkalaşma esnasında son azot orbitalinin (+) lobu ile baştaki fosfor orbitalinin (-) lobu örtüşmektedir ve negatif örtüşme vardır) nedeni ile elektron delokalizasyonunun yeterince sağlanamadığı ve bu sebeple trimer halkasının aromatik özellik gösteremeyeceği düşünülmekteydi (Şekil 2.3) [10].

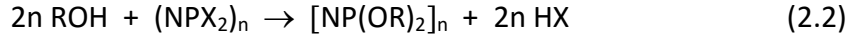


Şekil 2.3: Fosfazen halkasındaki d_{π} - p_{π} örtüşmesi.

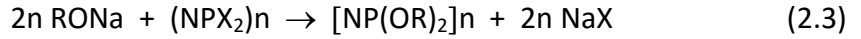
Bu çalışmada Chaplin ve grubu, fosfazen halkasındaki P-N bağıny yeniden incelemiş ve fosfor atomu üzerindeki d orbitallerinin bağa katkısının düşünülüşğünden az olduğunu belirtmişştir. Bazı halkalı fosfazen bileşiklerinin ve fosfor atomu içeren bileşiklerin bağ uzunlukları ve delokalizasyon göstergeleri değişik programlar kullanılarak sistematik bir şekilde incelenmiş ve yapılan hesaplamalar sonucu bu moleküllerin en düşük enerjili geometrik yapıları gösterilmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda, zwitterionik modelinde olduğu gibi, fosfor atomundan azot atomuna doğru bir yük transferinin olduğu, P-N bağınyın çoğunlukla iyonik karakter gösterdiği, P-X (X=Cl, F, O₂C₆H₄) bağınyın ise kovalent karakter gösterdiği ifade edilmiştir. Doğal bağ orbitalleri (NBO) ve elektron yoğunluğu analizleri kullanılarak yapılan ölçümler ve hesaplamalar sonucu, P-N bağı oluşumuna negatif hiperkonjugasyonun katkısının önemli olduğu, bunun yanında baskın bağ özelliği olarak iyonik bağ karakterinin gözlendiği söylenmiştir. Fosfazen halkasına sadece -F, -Cl, -O₂C₆H₄ gibi elektron çekici gruplar bağlı olduğunda, yapılan çekirdek bağımsız kimyasal kayma parametreleri (NICS) ölçümleri sonucu, halkada zayıf da olsa bir delokalizasyonun varlığından söz edilmiş ve fosfazen halkasının potansiyel anorganik benzen halkası adayı olabileceği önerilmiştir [11].

2.3. Fosfazenlerin Alkoksit ve Ariloksitler ile Reaksiyonları

Halkalı halofosfazenlerin alkol, fenol, diol vb. nükleofiller ile reaksiyonları fosfazen kimyasında en çok çalışılan reaksiyon türlerindedir. Reaksiyon sırasında çok az yan ürün oluşur ve bileşikler genellikle kolayca saflaştırılıp karakterize edilebilirler. Halofosfazenlerin alkoksit ve ariloksitler ile olan reaksiyonları aşağıda verildiği şekilde genelleştirilebilir (2.2).



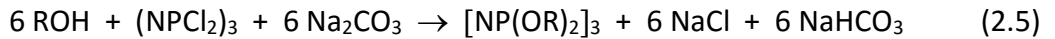
Pratikte, ROH nükleofili, herhangi bir kararlı alkol, fenol veya diolü ifade edebilir. Birçok reaksiyonda, serbest alkol veya fenol yerine sodyum alkolatlar, fenolatlar kullanılır. Böyle durumlarda sodyum halojenür, reaksiyonda bir ürün olarak çöker. Halojen atomu, X; flor, klor veya brom olabilir (2.3).



Serbest alkol veya fenol kullanıldığında, trietilamin veya sodyum karbonat gibi hidrohalojenürleri uzaklaştırabilen bir baz kullanılır (2.4).



Nükleofil olan alkol veya fenolün sodyum tuzları kullanılabilir, fakat bu reaksiyon prosesinde bazı değişiklikler yapmak da mümkündür. Örneğin, bir alkol ile sodyum hidrürün reaksiyonu, sodyum alkoksit hazırlamak için kullanılabilir. Bir alkol veya fenolün halofosfazen ile susuz sodyum karbonat (veya potasyum karbonat) süspansiyonunun varlığındaki direkt reaksiyonu da alışılmış bir tekniktir (2.5).

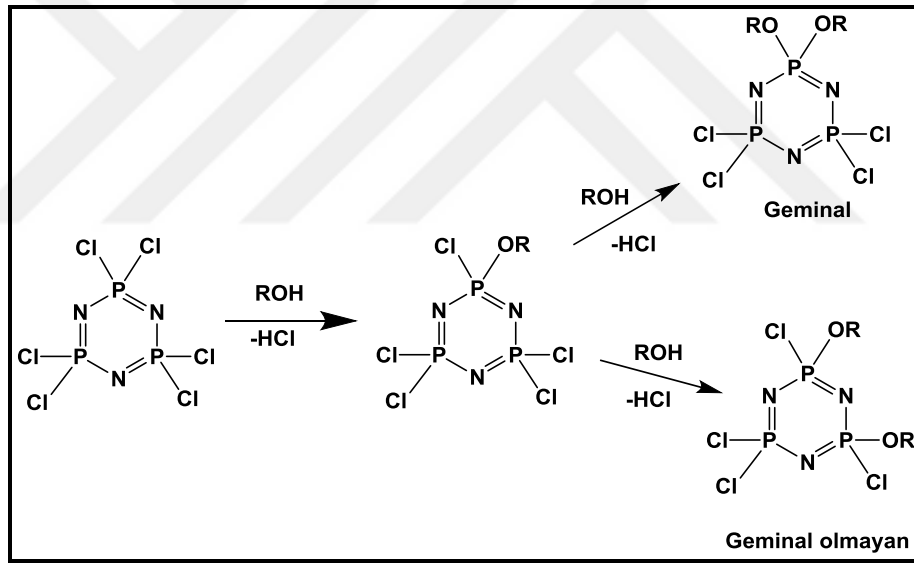


Genelde, $[\text{NP}(\text{OR})_2]_n$ yapısındaki fosfazenler bilinen en kararlı fosfor-azot türevleri arasındadırlar. Fakat ısıya ve hidrolize karşı kararlılık, OR sübstitüentinin tabiatına bağlıdır. Tamamen sübstitüe olmuş floroalkoksi- ve ariloksifosfazenler kararlıdır ve beyaz kristal katı olan bu bileşikler, organik ortamlarda kolayca çözünürler. Fosfazen halkası etrafındaki karışık sübstitüsyonların etkilerinin detaylı çalışması sonucu, trimerik veya tetramerik halkanın floroalkoksi ve ariloksi guruplarının her ikisi tarafından da yapılan sübstitüsyonun erime noktasını düşürdüğünü göstermiştir. Böyle maddeler, ateşe dayanıklı, düşük-sıcaklık hidrolik akıcıları veya kaydırıcıları olarak kullanışlı özelliklere sahip olurlar. Alkoksi- veya

ariloksi-sübstitüe yüksek polimerler elastomerdirler ve bükülebilir film oluşturma malzemesidirler. Bazı durumlarda, maddeler -80°C 'nin altına kadar soğutulsa bile esneklik özelliklerini kaybetmezler.

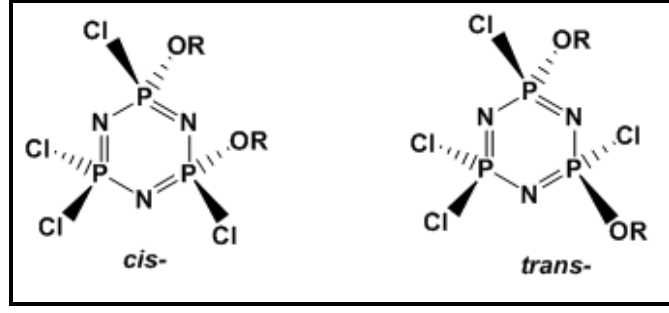
Klorosiklofosfazendeki klorun, dallanmamış alkoksi gurupları ile yerdeğişimi, fenoksi veya dallanmış alkoksi guruplarından daha kolay meydana gelir. Bundan dolayı, $(\text{NPCI}_2)_3$, $(\text{NPCI}_2)_4$, $(\text{NPCI}_2)_{15.000}$ yapılarındaki klorun tamamen değişimi metoksit, etoksit veya n-propoksit ile kolayca meydana gelirken, izopropoksit veya fenoksit gurupları ile tam bir sübstitüsyona ulaşmak için daha ağır şartlar ($30-120^{\circ}\text{C}$) gereklidir. Aynı durum, $(\text{NPCI}_2)_3$ ve *p*-bromofenoksit iyonu arasındaki reaksiyonlar için de geçerlidir.

Halkalı fosfazenlerdeki fosfor üzerindeki sübstitüsyon, geminal veya geminal olmayan bir yol ile meydana gelebilir.



Şekil 2.4: Halkalı fosfazenin geminal ve geminal olmayan sübstitüsyonu.

Ayrıca, geminal olmayan sübstitüsyon *cis*- ve *trans*- izomerlerin her ikisinin de oluşumu ile sonuçlanabilir.



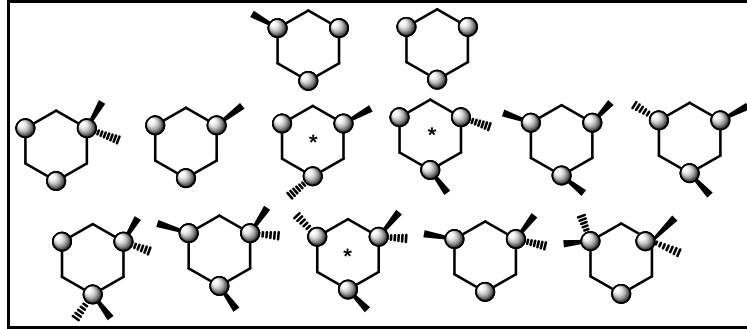
Şekil 2.5: Trimer halkasında *cis*- ve *trans*- izomer oluşumu.

Klorofosfazenerin süstitüsyon reaksiyonlarında, fosfor-halojen bağlarının hidrolizinden kaçınmak için susuz çözücülerin kullanılması önemlidir. Çözücü olarak; dietileter, tetrahidrofuran, dioksan, benzen, toluen, ksilen, aseton, metiletilketon, dimetilformamid, fluorokarbon-t-butilamin, pridin ve süstitüsyon için reaktif olarak kullanılan alkollerin fazlası kullanılabilir. Tetrahidrofuran, dioksan, dimetilformamid ve pridin gibi hidrofilik çözücüler kullanmadan önce iyice kurutulmalıdır. Baz olarak katı potasyum veya sodyum hidroksit kullanıldığında reaksiyon sırasında oluşan suyun destilasyon yolu ile kolayca uzaklaştırılmasını sağlamak için ksilen, benzen veya toluen kullanılır. Çözücü etkisinin bir başka önemi de, çözücü polaritesi ve ortamdaki sodyum tuzlarının çözünlülüğüdür. Örneğin, önerilen bir çözücüde (eter gibi) sodyum alkoksit veya ariloksit çözünmeli, fakat sodyum klorürler çözünmemelidir. Alkoksitlerin veya ariloksitlerin sodyum tuzlarının kullanımı ile yapılan reaksiyonlar genelde kolay ve hızlıdır. Reaksiyonda yan ürün olarak kolayca uzaklaştırılabilen sodyum klorür oluşur.

2.4. Fozfazenlerin Kiral Özellikleri

Halkalı fosfazenler, $(NPXY)_n$, içerdikleri fosfor atomlarının dört bağ yapması nedeniyle potansiyel kiral bileşiklerdir. Fosfor atomunun karbon atomu gibi optikçe aktiflik gösterebileceği ilk olarak 1962 yılındaki bir çalışmada bahsedilmiştir [12]. Klor atomlarının ikinci bir süstitüent ile yerdeğiştirmesi sonucu trimer halkasında oluşabilecek izomerler Şekil 2.5'te görülmektedir. Trimer halkası hegzagonal şekilde çizilmiştir. Fosfor atomları nokta ile gösterilmiş, klor atomları gösterilmeyip ikinci

sübstitüentin pozisyonları düz veya noktalı çizgi ile gösterilmiştir. Yıldız işareti ise simetri elemanlarının olmadığını ve optik izomerliğin mümkün olabileceğini gösterir.



Şekil 2.6: Hezaklorosiklotrifosfazatrienin stereokimyası.

Fosfazenlerin kiral özellikleri, X-ışını kristallografi verileri ve kiral kaydırma reaktifi (CSA veya CSR) ilaveli ^{31}P NMR spektrumları kullanılarak belirlenmektedir. Bu tekniklerin kullanılması ilk kez 2000 yılındaki bir makalede incelenmiştir. Reaksiyon karışımlarının ^{31}P NMR ölçümlerinde CSA ilave edilerek kiral konfigürasyonları belirlenmiştir [13]. Yine aynı grubun diğer bir çalışmasında, diasteroizomer karışımı spermin türevi siklofosfazenlerin rasemik ve mezo formları ayrı ayrı izole edilmiş ve kiral konfigürasyonları X-ışını kırınımı ölçümleri ile karakterize edilmiştir [14].

Gem-disubstitüe *cis*- ve *trans*- fosfazen türevi bileşiklerin stereokimyasal özelliklerinin incelendiği bir çalışmada, rasemik karışımların CSA ilave edilmiş ^{31}P NMR sinyallerinin eşit miktarda ikiye ayrıldığı, mezo bileşiklerin ^{31}P NMR sinyallerinde ayrılmanın olmadığı görülmüştür [15].

Enantiyomerlerin NMR spektrumlarına CSA ve CSR etkisi açıklanırken, kiral komplekslerin çözeltisi bir denge tepkimesi olarak kabul edilir. Kiral ligand **L**, kiral molekül **M** ile gösterilir [16]. Buna göre; bir kiral molekülde rasemik karışım $\mathbf{M}_{RR} + \mathbf{M}_{SS}$, mezo form \mathbf{M}_{RS} olarak gösterilebilir. Çözücü içinde rasemat bir bileşiğin kompleks karışımları bir denge tepkimesi oluşturur (2.6). Tepkimede oluşan $\mathbf{M}_{RR}\mathbf{L}_R$ ve $\mathbf{M}_{SS}\mathbf{L}_R$ kompleksleri diasteroizomerdir ve CSA ilavesiyle ^{31}P NMR spektrumu alındığında NMR sinyallerinin farklı kimyasal kaymalara sahip olması beklenir.



Bir siklofosfazen halkası içeren mezo formdaki bileşik için denge tepkimesinde herhangi bir diasteroizomer oluşumu mevcut değildir (2.7). Bu durumda mezo formdaki bir bileşiğin CSA ilavesiyle ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde sadece bir set NMR sinyalleri görülmesi beklenir.

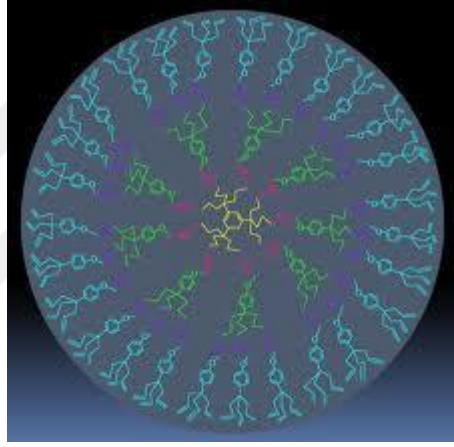


CSA kullanıldığında *rasemik* formun NMR sinyallerinin eşit şiddette ikiye ayrıldığı, *mezo* formun ise kimyasal kayma değerinde herhangi bir değişikliğin olmadığı veya kimyasal kaymalarında küçük değişiklikler olduğu gözlenmiştir. Bu bilgiler esas alınarak izomerlerin kiral konfigürasyon özellikleri belirlenebilir.

Kiral merkez içeren halkalı fosfazen türevlerinin X-ışını kırınımı ölçümleri için uygun kristal elde edilememesi veya ^{31}P NMR ölçümlerinde CSA ilavesi ile sonuç alınamaması durumunda kiral özellikleri açıklamak için HPLC tekniğinin kullanılabileceği belirtilmiştir. Diasteroizomer karışımı siklofosfazenlerin mezo ve rasemik formlarına HPLC tekniği uygulandığında rasemik bileşiklerin iki pik, mezo bileşiklerin ise tek pik verdiği belirtilmiştir [17].

3. DENDRİMERLER

Dendrimerler, küre ya da oval olarak nano (1-10 nm) düzeyde şekillenmiş, çevresinde birçok fonksiyonel grup taşıyan, çok dallı monodispers yapıda makromoleküllerdir. Dendrimerler için Yunanca ağaç anlamına gelen “dendron”, Latince ağaç anlamına gelen “arborol” ve basamaklı molekül anlamına gelen “cascade molekül” terimleri önerilmiş olsa da “dendrimer” terimi kabul görmüştür. Dendrimerler, olağan dışı kimyaları, fiziksel özellikleri ve geniş potansiyel uygulama alanları sayesinde son zamanlarda birçok alanda ilgi görmüştür.

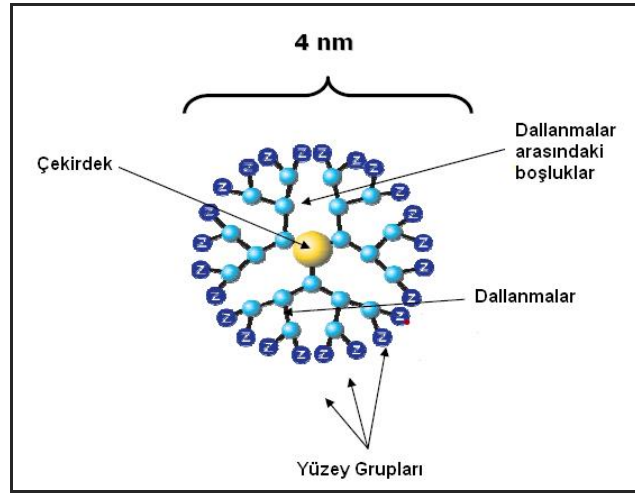


Şekil 3.1: Dendrimer yapısı.

3.1. Dendrimerlerin Yapısı

Dendrimerler, dendrimerin sentezini başlatacak fonksiyonel grupları içeren bir çekirdek, dendrimerlerin özelliklerini belirlemede anahtar rolü oynayan dış yüzey grupları ve dendrimerlerin tekrarlı bir şekilde büyümesini sağlayan dallanma üniteleri olmak üzere üç temel kısımdan oluşurlar. Dallanmalar arasındaki boşluklar ise dış dünyadan izole sığınaklar oluşturur. Dendrimerlerin polimerizasyon derecesi, jenerasyon sayısı (G) ile ifade edilir. Jenerasyon sayısı, çekirdekten dış yüzeye doğru ilerleyen dallanma noktalarının sayısının hesaplanması ile kolaylıkla hesaplanabilir. Dallanma noktası, dendrimerin büyümesi ile doğrusal bir artış gösterir. Buna göre,

dallanma noktası olmayan bir dendrimer sıfırıncı jenerasyon (G0) olarak adlandırılır [18, 19].

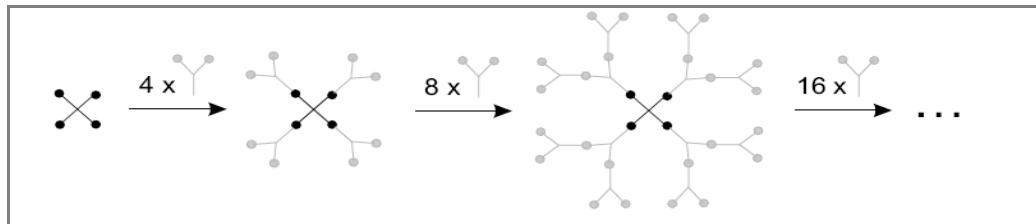


Şekil 3.2: Dendrimerlerin yapı birimlerinin gösterimi.

3.2. Dendrimerlerin Sentez Yöntemleri

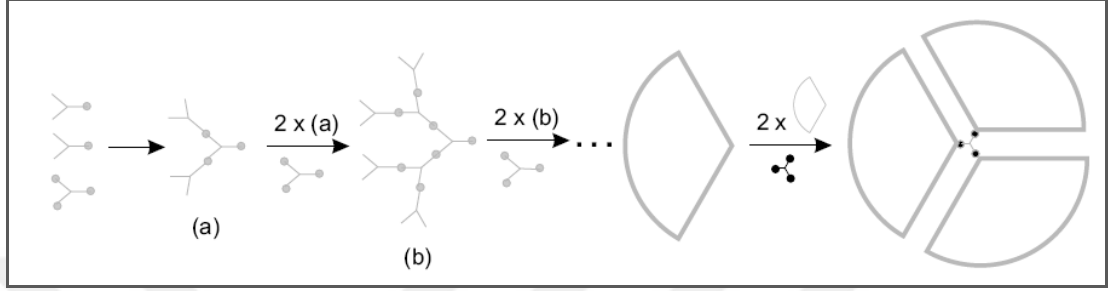
Dendrimerlerin monodispers yapıya sahip olmaları sentez sırasında molekül boyutu ve kütesinin kontrol edilebilmesine imkan sağlamaktadır. Dendrimerler, iraksak (divergent) ve yakınsak (convergent) olmak üzere iki farklı şekilde sentezlenebilmektedirler. Her iki yöntemin de avantajları ve dezavantajları vardır.

Iraksak sentez, çekirdekten dışa doğru adım adım dendrimer senteziyle gerçekleşir (Şekil 3.3). Bu yöntemle, büyük miktarda dendrimer ürünü elde etmek mümkündür ancak çok sayıda yan ürün oluşur ve hedeflenen ürünün ayrılması oldukça zordur. Bu yöntem ilk kez 1978 yılında Vögtle ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada kullanılmıştır [20].



Şekil 3.3: Dendrimerlerin iraksak yöntemle sentezi.

Yakınsak sentez yönteminde, önce dendronlar (dendritik kollar) sentezlenir. Sonra bu kollar çekirdekteki fonksiyonel gruplarla reaksiyona girerek dendrimeri oluşturur (Şekil 3.4). Bu yöntem iraksak sentezin bazı sorunlarını çözmek için üretilmiştir. Bu yöntemde reaksiyon sayısı az, ayırma işlemi kolaydır ancak reaksiyonlar yavaş ve verim düşüktür [21].

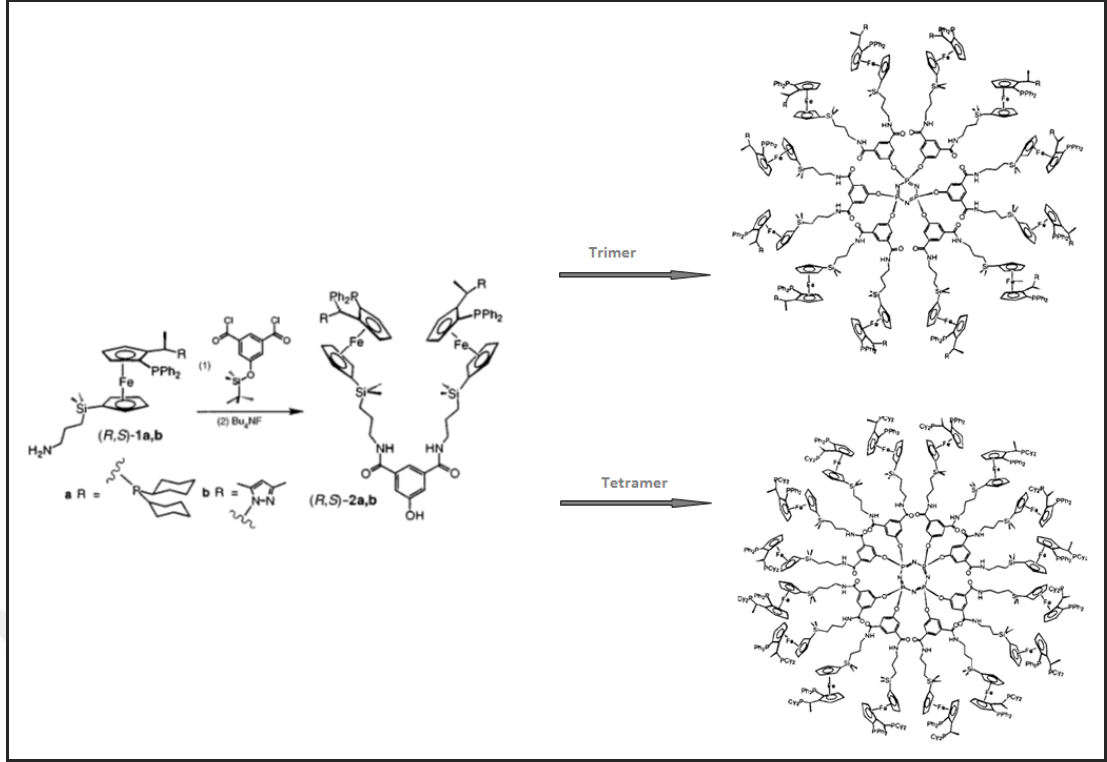


Şekil 3.4: Dendrimerlerin yakınsak yöntemle sentezi.

3.3. Dendrimerik Fosfazenler

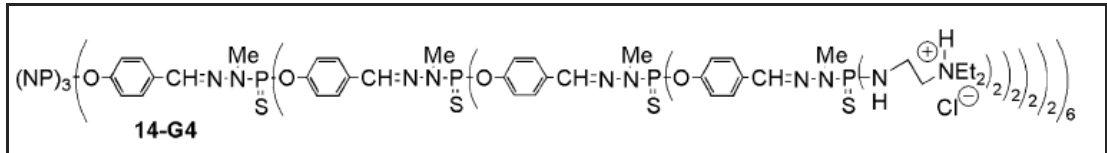
Çekirdeğinde ya da dallanan bölümlerinde fosfazen grupları içeren dendrimerlerdir. Çekirdek olarak genellikle halkalı fosfazenler kullanılır. Çünkü halkalı fosfazen çekirdekler, kolaylıkla nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonu verirler, termal ve kimyasal olarak oldukça karardır ve zor kimyasal koşullarda bile bozunmazlar, inerttir ve bu nedenle elektronik ve optik özellikleri dendronlara bağlıdır. Tüm bu özellikler halkalı fosfazenin çekirdek olarak kullanılmasıyla elde edilen dendrimerlerin birçok uygulama alanına sahip olmasına olanak verir.

1999 yılında yapılan bir çalışmada, kiral ferrosenil grubu içeren dendrimerik halkalı fosfazen bileşikleri hazırlanmış ve bu bileşiklerin katalizör özellikleri incelenmiştir (Şekil 3.5). Dendritik katalizörlerin monomerik katalizörlere göre daha avantajlı olduğu görülmüştür. Bu duruma, büyük moleküler yapılarından dolayı kolaylıkla geri kazanılıp tekrar kullanılabilir olmalarının neden olduğu kaydedilmiştir [22].



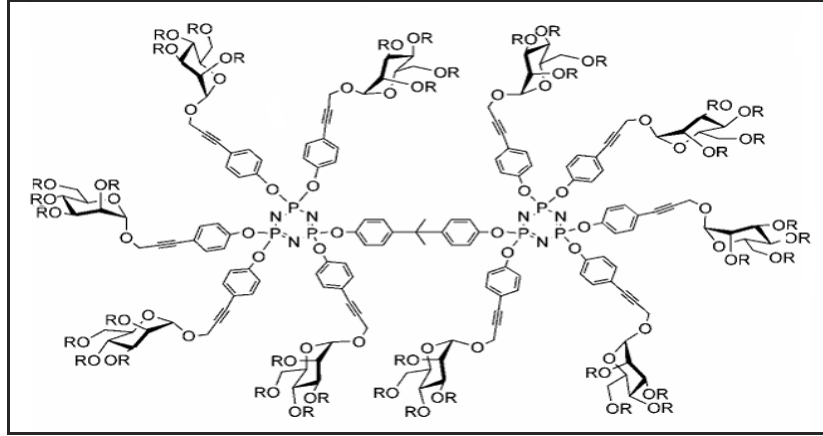
Şekil 3.5: Kiral ferrosenil grubu içeren dendrimerik halkalı fosfazen bileşikler.

Yüzeylerinde iyonik gruplar taşıyan dendrimerler biyolojide transfer ajanı olarak uygulama alanı bulmuştur. Yapılan çalışmada jenerasyon sayısının etkisi incelenmiş, aktivite seviyesinin jenerasyona göre değiştiği gözlenmiştir [23].



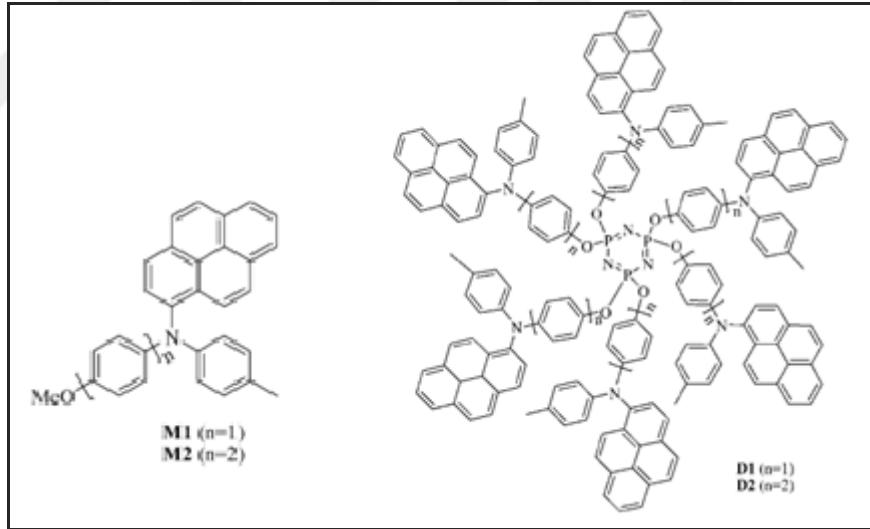
Şekil 3.6: Yüzeyinde iyonik gruplar taşıyan biyolojik transfer ajanı dendrimerler.

2008 yılında yapılan bir çalışmada, Sonogashira ve klik reaksiyonları kullanılarak halkalı fosfazen çekirdekleri içeren “Majoral tipi” glikodendrimerler sentezlenmiştir (Şekil 3.7). Sentezlenen bu dendrimerik bileşiklerin karbonhidrat bağlayıcı proteinler için prob olarak kullanılabileceği önerilmiştir [24].



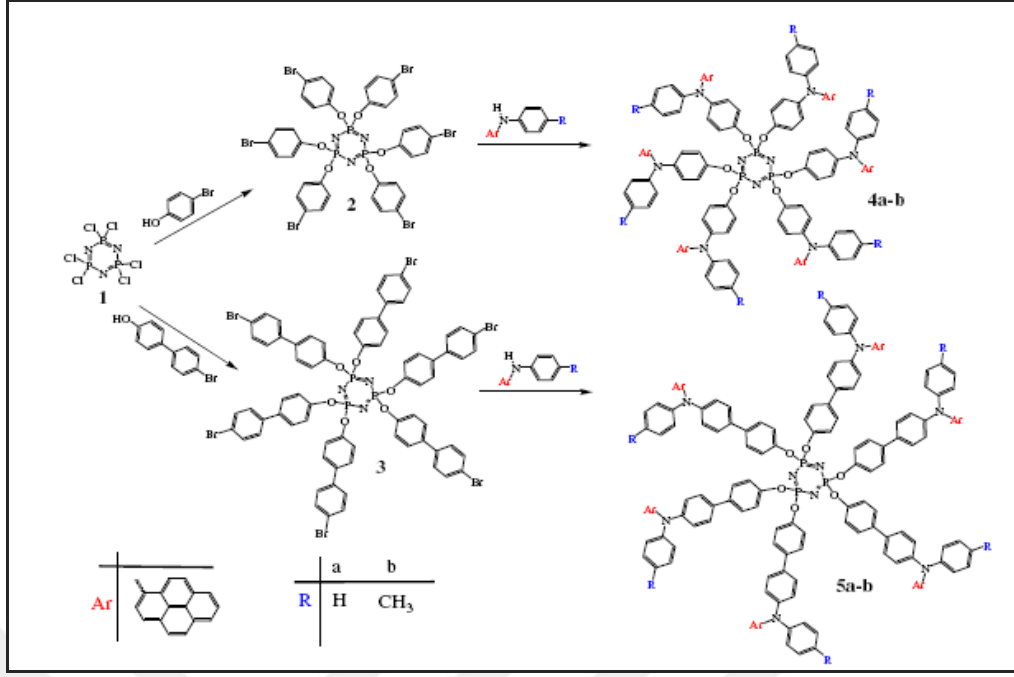
Şekil 3.7: “Majoral tipi” halkalı fosfazen çekirdekli glikodendrimerler.

2006 yılında yapılan bir çalışmada, dendrimerler ile model bileşiklerin termal, optik ve elektrokimyasal özellikleri karşılaştırılmıştır (Şekil 3.8). Dendrimerlerin model bileşiklere göre termal kararlılığının ve fotolüminesans kuantum veriminin daha yüksek olduğu ve model bileşiklerin daha kolay oksitlendiği görülmüştür [25].



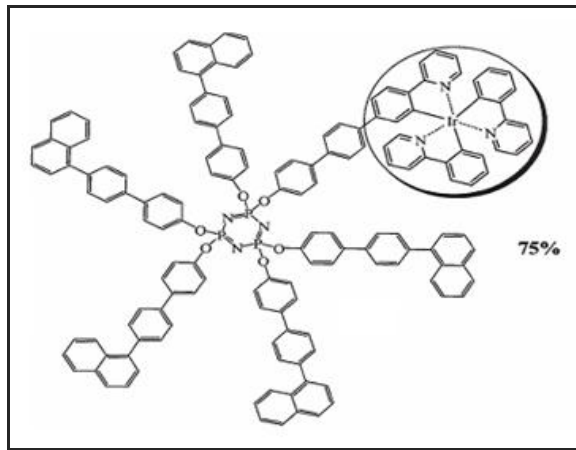
Şekil 3.8: Halkalı fosfazen çekirdekli dendrimerik bileşik ve onun model bileşiği.

Halkalı fosfazenlerin çekirdek olarak kullanıldığı aminopiren yüzey gruplarına sahip dendrimerler sentezlenerek organik ışık yayan cihazlarda kullanıma potansiyelleri araştırılmış ve olumlu sonuçlar alınmıştır (Şekil 3.9) [26].



Şekil 3.9: Aminopiren yüzey gruplarına sahip halkalı fosfazen çekirdekli dendrimerik bileşikler.

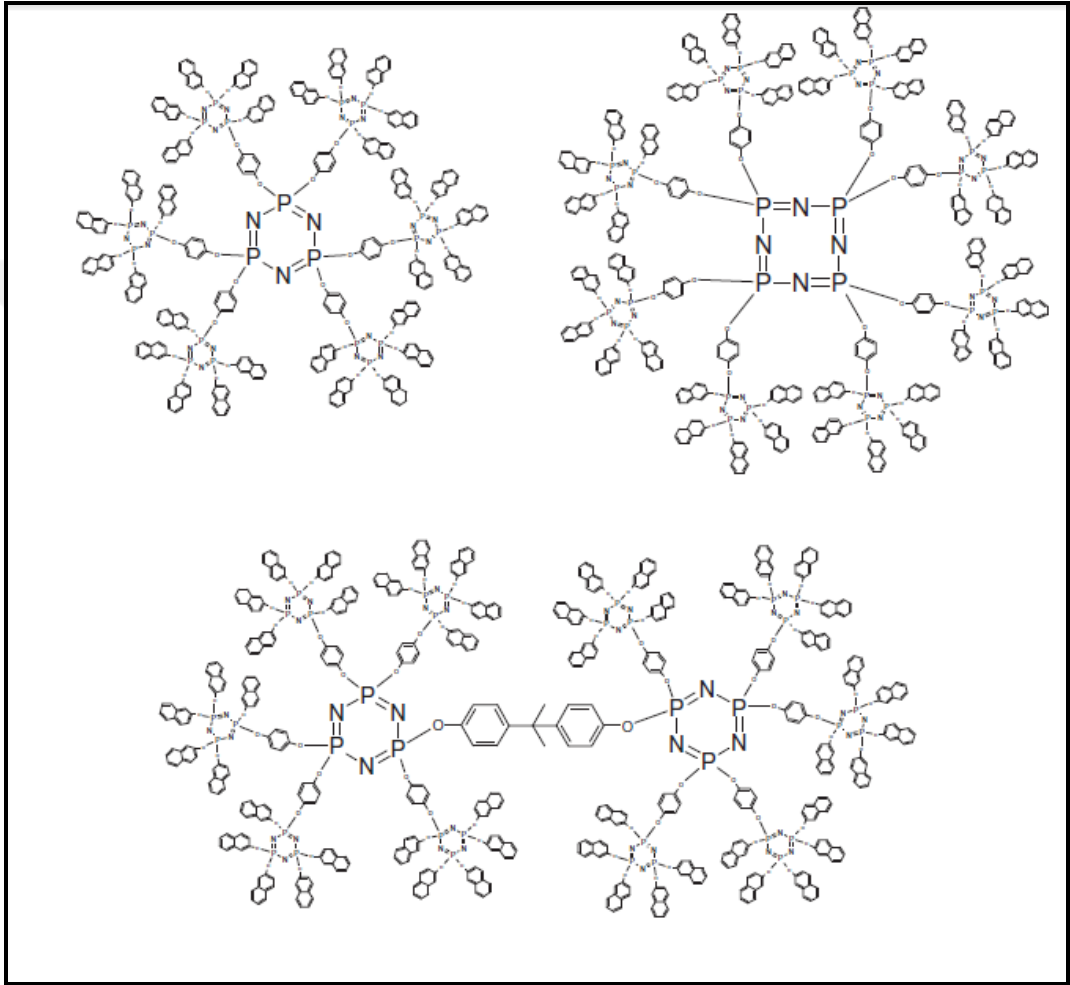
Bolink ve arkadaşları iridyum kompleksi içeren dendrimerik fosfazen bileşikleri sentezlemiş ve yapıdaki iridyum kompleksinin OLED'lerin verimini artırdığını gözlemlemiştir (Şekil 3.10). Bu uygulama ile sentezlenen iridyum kompleksi dendrimerik fosfazen bileşiğinin görüntü ve ışımada verimi arttırdığını rapor etmişlerdir [27].



Şekil 3.10: İridiyum kompleksi içeren dendrimerik fosfazen bileşiği.

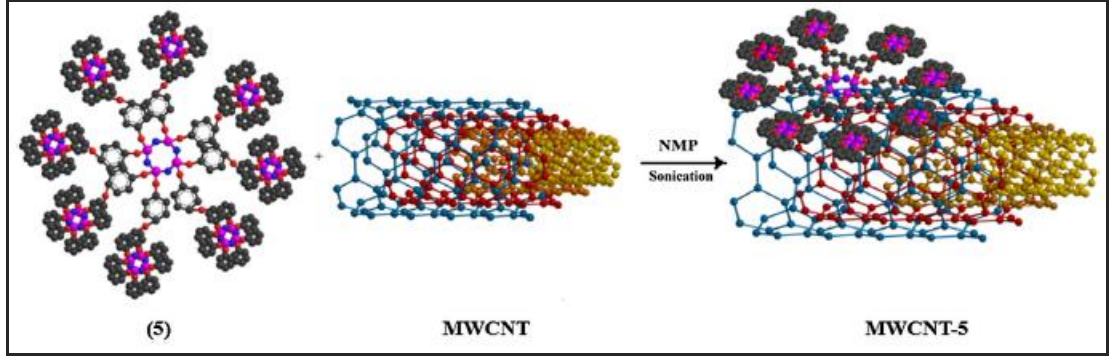
Yeşilot ve grubu tarafından 2012 yılında yapılan bir çalışmada, yüzeyinde ve çekirdeğinde siklotrifosfazen bulunduran naftoksi sübtitüe dendrimerik halkalı

trimer, tetramer ve köprülü fosfazen bileşikleri sentezlenmiş (Şekil 3.11), termal ve floresans özellikleri incelenmiş ve yan grup sayısı arttıkça termal kararlılıklarında ve floresans emisyonlarında artış gözlenmiştir. Bu özellikleri ile yanma geciktirici katkı maddesi veya organik ışık yayan cihazlarda kullanılma potansiyelleri olduğu önerilmiştir [28].



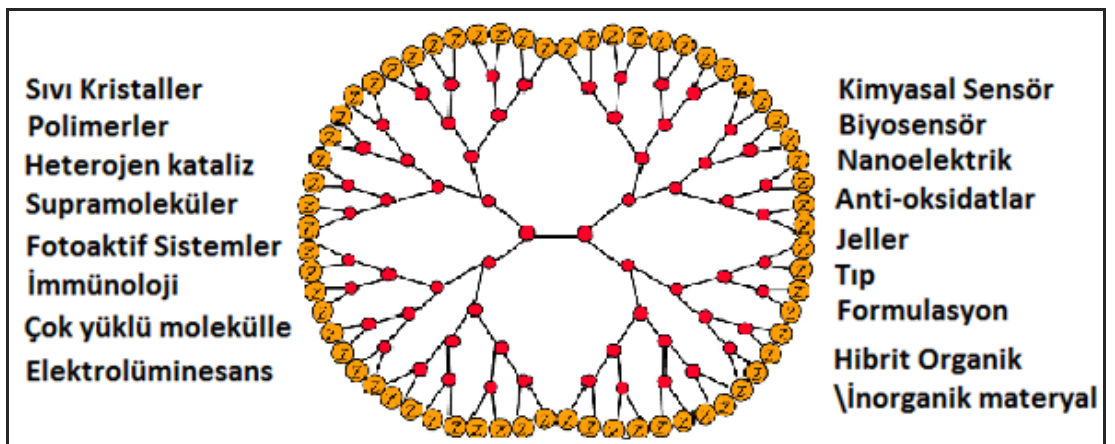
Şekil 3.11: Yüzeyinde ve çekirdeğinde siklofosfazen içeren dendrimerik bileşikler.

Yeşilot ve grubu tarafından 2014 yılında yapılan bir çalışmada, çekirdeğinde ve yüzeyinde siklotetrafosfazen bileşiği bulunan dendrimerik naftoksi sübstitüe siklotetrafosfazen bileşiği sentezlenerek bileşiğin çok katmanlı karbon nanotüp (MWCNT) ile nanokompoziti hazırlanmıştır (Şekil 3.11). Dendrimerik bileşiğin karbon naotüp ile fenoksi grupları üzerinden güçlü π - π etkileşimi yaparak floresans emisyonunu sönmülediği gözlemlenmiştir. Termal davranışı incelenmiş ve 700 °C'ye kadar ısıtmada % 89'unun bozunmadan kaldığı gözlemlenmiştir [29].



Şekil 3.12: MWCNT üzerinde adsorplanmış dendrimerik fenoksi-süstitüe siklotetrafosfazen bileşiği.

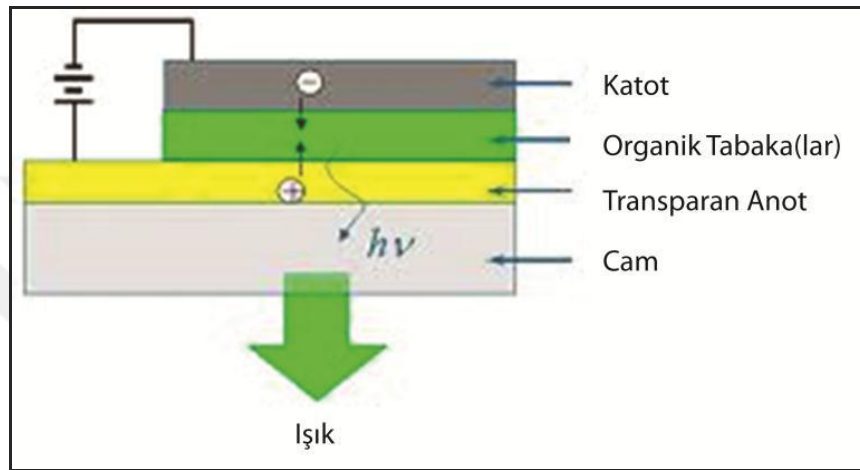
Halkalı fosfazen bileşikleri kullanılarak elde edilen makromoleküllerin yüzeyleri farklı fonksiyonel gruplar ile modifiye edilerek, çok sayıda farklı dendrimerlerin sentezlenmesi mümkündür. Dendrimer kimyasındaki araştırmalar, dendrimerlerin sentezi ve yapısal özelliklerinin incelenmesinin yanında fonksiyonlanmış dendritik moleküllerin bağlanan fonksiyonel gruplarının fotoaktif, redoksaktif, katalitik aktif gibi özelliklerini artırdığını göstermiştir ve bu konuya eğilimin artmasına neden olmuştur. Çalışmalar fiziksel/fotokimyasal, elektrokimyasal, optik, biyolojik ve katalitik özelliklerdeki değişmelerin incelenmesi üzerinde odaklanmıştır. Literatürde dendrimerik fosfazen bileşikleri konusunda birçok araştırma yapılmış ve birçok uygulama alanında kullanılabileceği öngörülmüştür (Şekil 3.13) [30].



Şekil 3.13: Dendrimerik fosfazenlerin potansiyel uygulamaları.

4. ORGANİK IŞIK YAYAN DİYOTLAR (OLEDs)

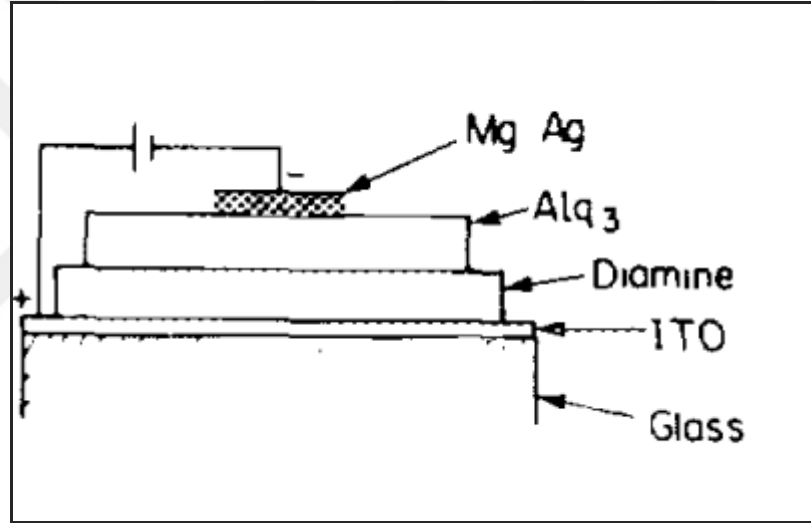
Genel olarak OLED (organik ışık yayan cihaz ya da organik ışık yayan diyot), iki elektrot arasına yerleştirilen aktif organik malzemelerden oluşan bir yapıya sahiptir (Şekil 4.1.). Bu iki elektrota bir elektriksel gerilim uygulandığında organik malzeme aldığı enerjiyi ışık olarak verir ve buna ışık yayımı (elektrolüminesans (EL)) denir.



Şekil 4.1: OLED'i oluşturan organik ana katmanlar.

Organik yarıiletkenlerden ilk elektrolüminesans antrasen kristalinden elde edilmiştir [31]. Fakat oldukça kalın (10 μm -5mm) antrasen tabakasından ışık elde edebilmek için yaklaşık olarak 400 V potansiyel fark uygulamak gerekmiştir bu da düşük verime neden olmuştur. 1970'lerden 1980'lere gelindiğinde EL çalışmaları tek kristallerden organik ince filmlere doğru kaymıştır. Böylece OLED, çoklu tabakalardan oluşan ince filmler şeklinde oluşturulmaya başlanmıştır. Sonrasında yapılan çalışmalarla uygulanan potansiyel fark 100 V değere kadar düşürülmüştür [32]. 1986 yılında politiyofen ince film ITO (indiyum tin oksit) ve perilen arasına kaplanarak h^+ (pozitif yük, *hole*) enjeksiyonunda ve aygıtın kararlığında önemli ilerlemeler kaydedilmiştir [33].

İlk verimli (1.5 lm/W aydınlık, 1000 cd/m² dan fazla parlaklık) ve düşük voltajlı (10 V) organik elektrolüminesans, Kodak şirketinden Ching W. Tang and Steve VanSlyke tarafından yapılan çalışmayla gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, organik moleküller vakumda buharlaştırma yöntemi ile kaplanarak iki tabakalı OLED cihazı hazırlanmıştır (Şekil 4.2). Boşluk (pozitif yük, h⁺, hole) iletim materyali (HTM) olarak 1,1-bis(4-di-p-tolilaminofenil)sikloheksan (diamin), elektron iletim materyali (ETM) ve emisyon tabakası (EML) olarak da tris(8-hidroksikuinolinato)aluminyum (Alq₃), anot olarak transparan indiyum kalay oksit ve katot olarak Mg:Ag elektrotlar kullanılmıştır [34]. Bu çalışma ile OLED cihazı teknoloji dünyasına duyurulmuş ve organik elektronik teknolojisindeki dönüm noktalarından biri olmuştur.

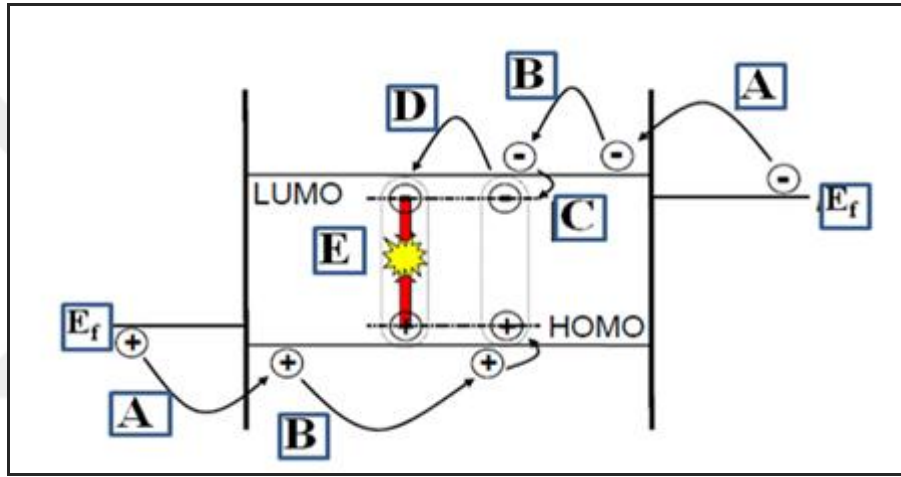


Şekil 4.2: İlk verimli OLED cihazının şematik gösterimi.

Bu cihazların verimini artırmak için ışımaya rekombinasyon olasılığını artıran elektron taşıma katmanı (ETL) ilave edilmiştir. Adachi ve çalışma grubu tarafından çeşitli aminler kullanarak üç katmanlı (ETL/emitter/HTL) yapıları geliştirilmiş ve EL verimliliği artırılmıştır. Ayrıca bu cihazlardan mavi emisyon gözlemlenmiştir [35].

1990 yılında Friend ve grubu a poly(p-phenylenevinylene) (PPV) ile çalışmalar yaparak polimer-LED (PLED) adını verdikleri yeşil ışık yayan bir OLED cihazı geliştirmiştir [36]. O zamandan beri, bu yeni alanda araştırmalar hızla artmıştır. Çalışmalar daha çok, renk skalası, ışık verimi ve cihaz güvenilirliği üzerine yoğunlaşmıştır.

OLED'lerin çalışma prensibi Şekil 4.3'te gösterildiği gibidir. Yapıda anot ve katot arasına uygun bir potansiyel farkının uygulanmasıyla anottan boşluk taşıyıcı tabakaya boşluklar (h^+), katottan da elektron taşıyıcı tabakaya elektronlar (e^-) salınır (A). Bu yükler birbirlerine doğru hareket ederek organik yayıcı tabaka içerisinde bir elektron-boşluk çifti (eksiton) oluştururlar (B). Uygulanan potansiyel yardımıyla oluşan elektron-boşluk çifti yayıcı tabakada birleşinceye kadar hareket ederler (C). Bu yüklerin yeniden birleşmesiyle görünür bölgede karakteristik maddenin özelliğine uygun renkte ışık salınımı gerçekleşir (D ve E). Yayılan ışığın rengi elektrolüminesans molekülün HOMO ve LUMO enerji farkına bağlıdır [37].



Şekil 4.3: OLED çalışma prensibi.

OLED'ler LCD ve LED'lere alternatif olarak sunulmaktadır:

- OLED'in plastik, organik tabakaları daha ince, daha hafif, daha esnektir.
- OLED'in ışık yayan katmanları hafif olduğundan, substrat tabakası sert yerine, esnek olabilir. Substratı LED ve LCD'de kullanılan cam yerine plastik olabilir.
- OLED'ler, LED'lerden daha parlaktır. OLED'in organik katmanları, LED'in inorganik katmanlarından çok daha ince olduğundan, OLED'in iletim ve ışımaya yayan katmanları birden fazla olabilir.
- OLED'lerin, LCD'ler gibi arkadan aydınlatmaya ihtiyacı yoktur. LCD'ler, arkadan gelen ışığın önünü keserek çalışır, OLED'ler ise ışığı kendileri üretir. Bu yüzden

LCD'lerden çok daha az güç tüketir. Bu da, batarya ömrünün önemli olduğu taşınabilir cihazlarda çok önemlidir.

OLED'lerin bu mükemmel özellikleri yanında günümüz teknolojisinde bazı sorunları da vardır:

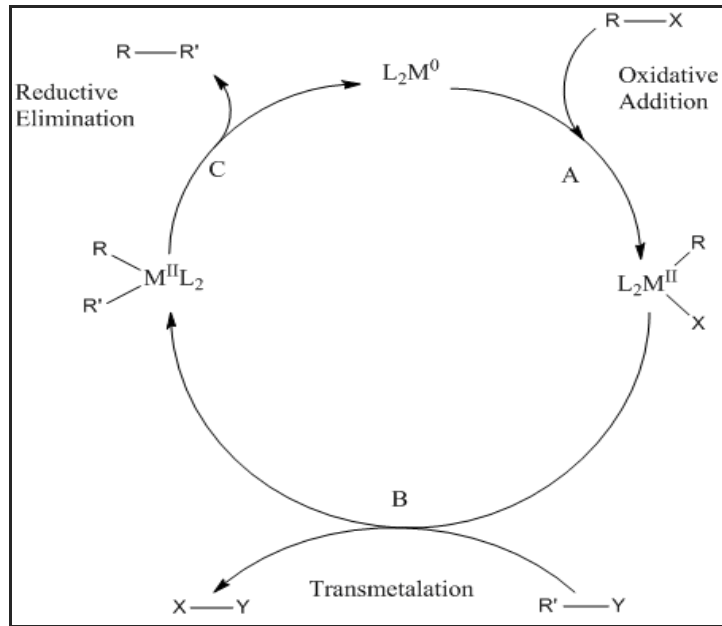
- Kırmızı ve yeşil OLED filmler uzun ömre sahipken [46 – 230 bin saat (5-25 yıl)], mavinin daha az ömrü vardır [14 bin saat (2 yıl) civarında]. Bu konuda çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir.
- Üretimleri şu aşamada oldukça pahalıdır.
- Suya ve neme karşı oldukça dayanıksız olup çok kolay zarar görebilirler.

OLED'lerde tam renkli bir görüntü elde etmek için üç temel renk (kırmızı, yeşil, mavi) bileşenlerine ihtiyaç vardır [38, 39]. Organik elektrolüminesans aygıtlarda kırmızı ve yeşil ışık yayıcı malzemeler kullanılabilir hale gelmiş olmasına rağmen yararlı ve verimli organik mavi ışık yayıcı malzemeler hala çok nadirdir. Mavi ışık yayıcı elektrolüminesans özellikleri malzemelerin karalılık, verim ve renk saflığı bakımından hala geliştirilmesi gereken bir konudur. Bu nedenle kararlı ve yüksek floresans verimine sahip yüksek performanslı mavi ışık yayan malzemelerin geliştirilmesi önemlidir. Monodispers pi-konjuge malzemelerin (antrasen, piren, fluoren gibi) verimli mavi ışık yayıcılar olarak kullanılabilmesi önerilmiştir [40-43].

5. KENETLENME REAKSİYONLARI

Genel bir tanımla kenetlenme reaksiyonları, iki hidrokarbon fragmanlarının uygun bir ligand ile bir metal katalizörü yardımıyla bağlanması esasına dayanır. En yaygın kullanılan katalizör palladyumdur. Palladyum pahalı ve geri kazanımı güç bir katalizör olması gibi dezavantajları yanında, organopalladyum bileşikleri su ve havaya karşı düşük hassasiyeti, yüksek fonksiyonel grup toleransı ile çok güçlü bir katalizördür. Bundan başka nikel, bakır, platinyum, demir ve aminler de kullanılabilir. İlaç endüstrisi ve konjuge organik materyallerin sentezinde kenetlenme reaksiyonları sıklıkla kullanılır [44].

Kenetlenme reaksiyonlarının bir metal katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen genel mekanizması aşağıdaki gibidir (Şekil 5.1). Burada; X, halojen kaynağı, Y, fonksiyonel grup, M, metal ve L ise metale bağlı ligandı temsil etmektedir. Genellikle reaksiyon, organik halojenürün katalizöre oksidatif katılması ile başlar. Daha sonra, diğer organik grup transmetalleme uğrar ve böylece iki birleşme birimi katalizöre bağlanır. Son basamakta, iki birleşme birimi indirgen ayrılma ile katalizörden ayrılır. Doymamış organik grupların birleşme reaksiyonu kolaylıkla katılma yapabildikleri için daha kolay olur [45].



Şekil 5.1: Kenetlenme reaksiyonunun genel mekanizması.

Kenetlenme reaksiyonları için iki tür tanımlanır: Birincisi, iki farklı türün kenetlenme reaksiyonu ile tanımlanan heterokenetlenme reaksiyonu. Örneğin; Heck reaksiyonu. Bu reaksiyonda bir alken ($RC=CH$) ile bir alkil halojenür ($R'-X$) substitüe alken ($RC=CR'$) oluşturur. İkincisi, iki benzer türün kenetlenme reaksiyonu ile tanımlanan homokenetlenme reaksiyonu. Bu türe örnek olarak Glaser reaksiyonu verilebilir. Burada iki asetilit ($RC\equiv CH$) birleşerek dialkin ($RC\equiv C-C\equiv CR$) elde edilir.

Birçok araştırmacı tarafından geliştirilen kenetlenme reaksiyonu çeşitleri vardır (Şekil 5.2). Bunlardan bazıları;

- Stille Reaksiyonu

Bir aromatik grup ile bir vinilik grubun yeni bir karbon-karbon (C-C) tek bağı oluşturmak üzere girdiği paladyum katalizli kenetlenme reaksiyonudur .

- Negishi Tepkimesi

Organik halojenür veya triflat ile organoçinko bileşiklerinin C-C tek bağı oluşturmak için genellikle geçiş metal katalizörleri kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarıdır.

- Kumada Tepkimesi

Grignard reaktifi ile organik halojenürlerin C-C bağı yapmak üzere verdikleri tepkimedir.

- Hiyama Tepkimesi

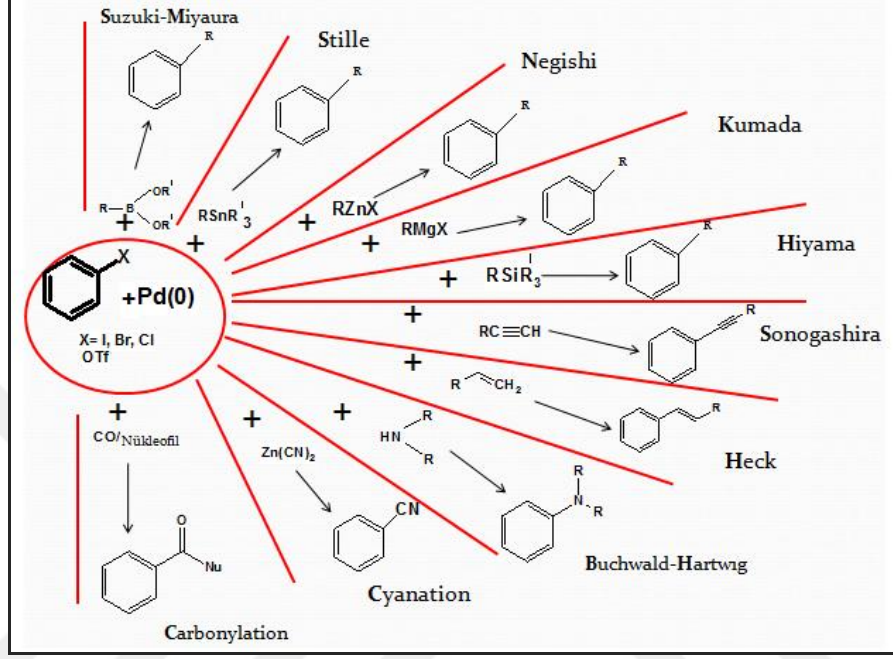
Organosilanların organik halojenürlerle C-C bağı vermek üzere paladyum katalizli tepkimeleridir.

- Heck Tepkimesi

Bir alken ve bir halojenürün veya triflatın yeni bir alken vermek üzere tepkimeye girmeleridir.

- Sonogashira Tepkimesi

Terminal alkinlerin aril veya vinil halojenürlerle Pd katalizörlüğünde yeni bir alkin oluşturmak için verdiği tepkimedir. Tepkime bazik ortamda yürür ve genellikle CuI yardımcı katalizör olarak kullanılır.

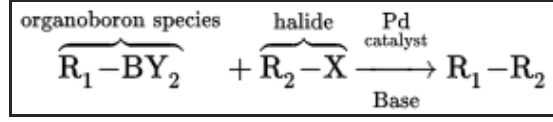


Şekil 5.2: Kenetlenme reaksiyonu çeşitleri.

5.1. Suzuki-Kenetlenme Reaksiyonu

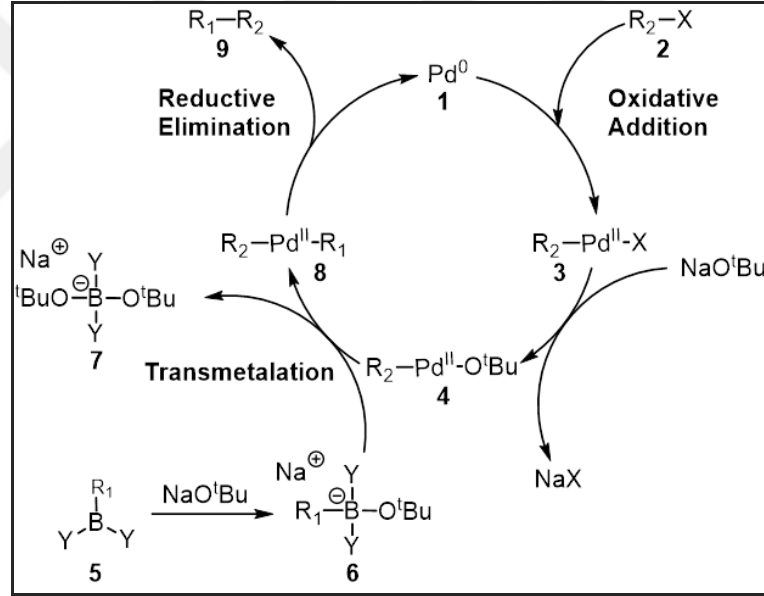
Suzuki kenetlenme tepkimesi, paladyum katalizliğinde bir aril boronik asit ile arilhalojenürün reaksiyonuna dayanır. Bu yöntem, çoğu yayında Suzuki-Miyaura olarak da geçer. İlk kez 1979 yılında Suzuki ve çalışma grubu tarafından geliştirilmeye başlanmıştır [46,47]. Suzuki, organik sentezlerde paladyum katalizli kenetlenme reaksiyonlarının keşfi ve geliştirilmesi için yaptığı çalışmalarla 2010 Nobel Kimya Ödülü'nü Heck ve Negishi ile paylaşmıştır [48].

Suzuki reaksiyonunun genel şeması, bir organoboron (R_1-BY_2) ile bir halojenürün (R_2-X), paladyum katalizörü ve bir baz varlığında karbon-karbon tek bağı oluşturması şeklinde ilerler (Şekil 5.3).



Şekil 5.3: Suzuki reaksiyonunun genel gösterimi.

Suzuki kenetlenme reaksiyonu mekanizması şekilde gösterilmiştir (Şekil 5.4). İlk basamakta paladyumun halojenüre oksidatif katılması ile organopaladyum bileşiği (3) oluşur ve baz ara ürünü (4) vermek üzere ayrılır. Baz ile boronik asidin (5) reaksiyonundan elde edilen boronat kompleksi (6), oluşan ara ürün (4) ile transmetalleşme yoluyla organopaladyum bileşiğini (8) oluşturur. Bunu takip eden indirgen ayrılma basamağında paladyum katalizörü (1) ayrılarak katalitik döngü tamamlanır ve istenen kenetlenme ürünü (9) elde edilir.



Şekil 5.4: Suzuki reaksiyonun mekanizması.

Suzuki kenetlenme reaksiyonunda kullanılan bazın varlığının ana rolü uzun süre anlaşılamamıştır. Bazın, bir trialkil boran (BR₃) ve alkoksit (-OR) reaksiyonunda, bir trialkil borat (R₃B-OR) meydana getirmek için kullanıldığı düşünülürdü. Bu türlerin, transmetalasyon adımı paladyum kompleksi varlığına karşı daha nükleofilik ve daha reaktif olduğu varsayılırdı. Duc ve arkadaşları yaptıkları çalışmada bazın üç rolü olduğunu bulmuştur; paladyum kompleksinin oluşumu

[ArPd(OR)L₂], trialkil borat oluşumu ve indirgen ayrılma aşamasında palladyum kompleksiyle alkoksit reaksiyonunun hızı [49].

Reaksiyonda kullanılan boronik asitlerin yaygın bir şekilde bulunması ve organoçinko, organokalay bileşiklerine göre daha az toksik ve çevre dostu olmaları, ılımlı reaksiyon şartları, inorganik yan ürünlerin reaksiyon karışımından kolaylıkla uzaklaştırılabilmesi, nispeten daha ucuz ve kolay hazırlanabilen reaktiflerin kullanılması Suzuki kenetlenme reaksiyonlarını benzerlerine göre daha avantajlı duruma getirir.



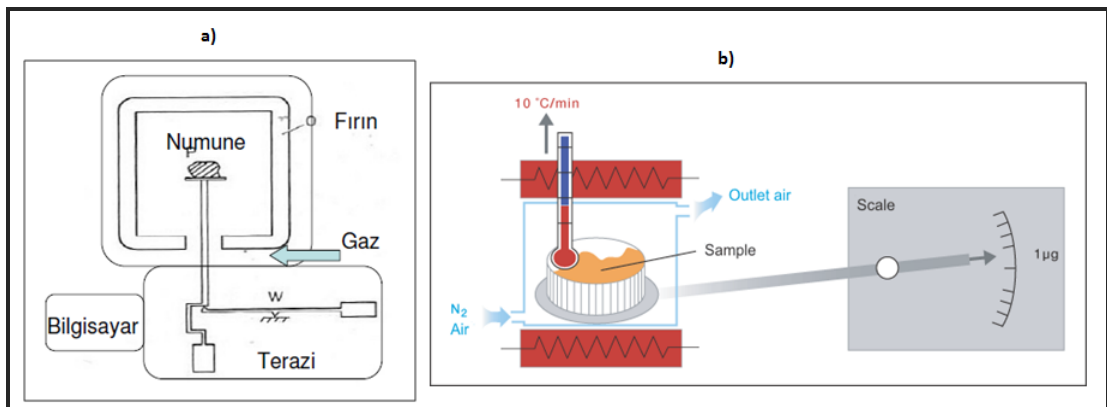
6. TERMAL, FOTOFİZİKSEL VE ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLER

6.1. Termal Analiz Yöntemleri

Termal analiz, malzemeye kontrollü sıcaklık programı uygulandığında, maddenin fiziksel özelliklerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir grup yöntemdir. Bu program ısıtma, soğutma ya da sabit bir sıcaklıkta tutma veya bunlardan bazılarının birlikteliği ile olabilir. Termal analiz ölçümleri farklı gazlar altında gerçekleştirilebilir.

6.1.1. Termogravimetrik Analiz (TGA)

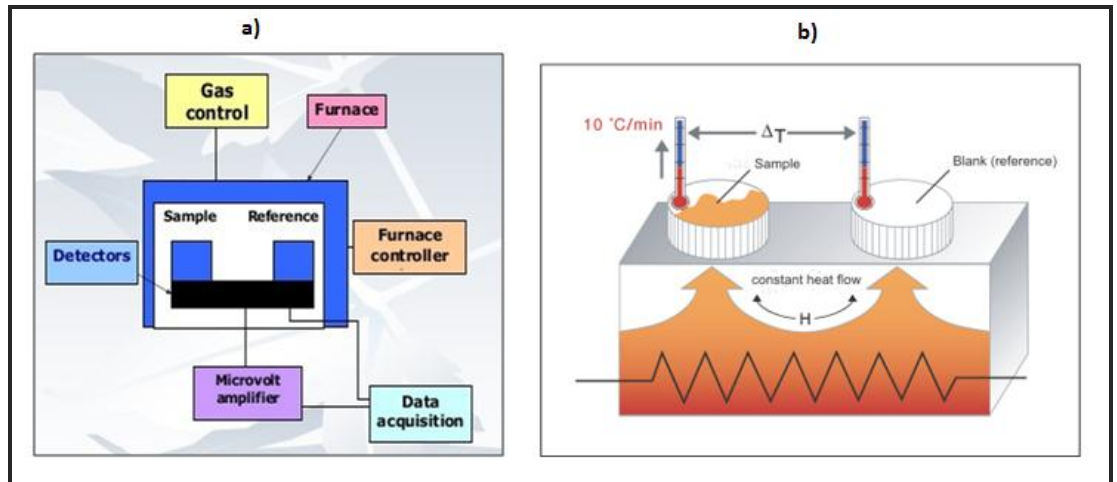
Termogravimetrik analizde kontrol edilen bir atmosferdeki bir numunenin kütlesi, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak sıcaklığa (zamanla doğrusal olarak) karşı kaydedilir. Kütle nin veya kütle yüzdesinin, zamana, sıcaklığa ve atmosferdeki değişime karşı grafiği, termogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılır. Termogravimetrik yöntemler, sıcaklık değişiminin numune kütlesinde değişim oluşturması nedeni ile büyük ölçüde bozunma ve yükseltgenme (oksidasyon) reaksiyonları ile buharlaşma, süblimleşme ve desorpsiyon gibi işlemlerle sınırlıdır.



Şekil 6.1: a) TGA cihazının b) TGA'da ölçüm prensibinin şematik gösterimi.

6.1.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

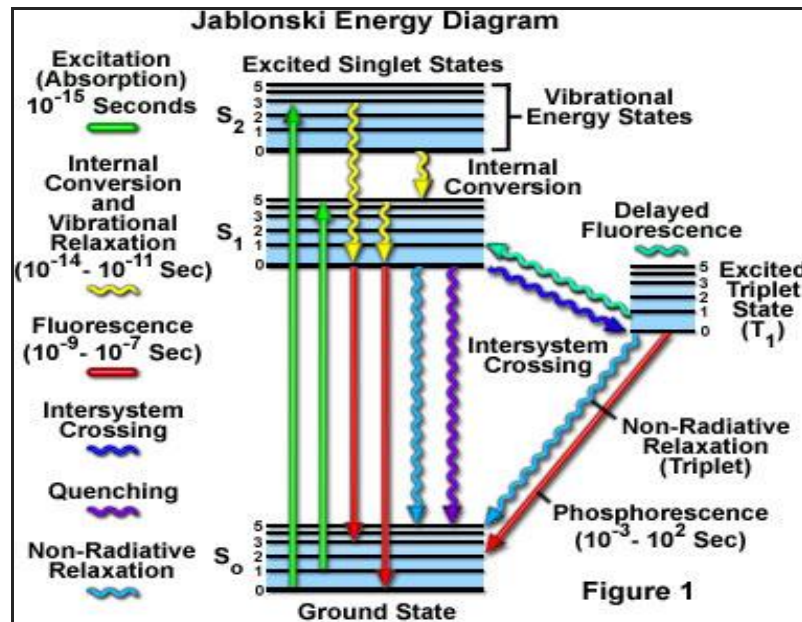
Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), numune ve referansın ısı akışı arasındaki farkı, kontrollü bir sıcaklık programı uygulayarak sıcaklığın fonksiyonu olarak inceleyen termal bir yöntem olarak tanımlanabilir. DSC, numune ısıtılırken, soğutulurken ya da sabit bir sıcaklıkta tutulurken soğurulan ya da salıverilen enerji miktarını ölçer. Bu teknikte, referans ile numuneden gelen ya da uzaklaşan ısı farkı, sıcaklığa veya zamana bağlı olarak gösterilir. DSC yönteminde iki adet numune kabı bulunmaktadır. Numune kabından birinde analiz edilecek numune bulunmaktadır, diğer kap (referans) boştur. Kontrol programı her iki kabın sıcaklığı aynı olacak şekilde ısıtmaktadır. Numune bulunan kap daha fazla malzeme içerdiği için diğer kapla aynı sıcaklığa sahip olabilmesi için bu kaba daha fazla ısı enerjisi verilmelidir. Kontrol programı zamana bağlı olarak numune içeren kabın sıcaklığını fazladan verilen ısı enerjisini kaydeder. Eğer bir gaz dönüşümü gerçekleşirse; numune içeren kap çok daha fazla ısı enerjisine ihtiyaç duyacaktır. Eğer numune içeren kaba fazladan verilen ısı enerjisi sıcaklığa bağlı olarak çizilirse DSC eğrisi elde edilir. Bu yöntemle tespit edilebilen fiziksel/kimyasal değişim tipleri ve özellikler; camsı geçiş sıcaklığı, erime, süblimleşme, faz değişimi, ısı kapasitesi, korozyon, oksitlenme/indirgenme, termal kararlılık.



Şekil 6.2: a) DSC cihazının b) DSC'de ölçüm prensibinin şematik gösterimi.

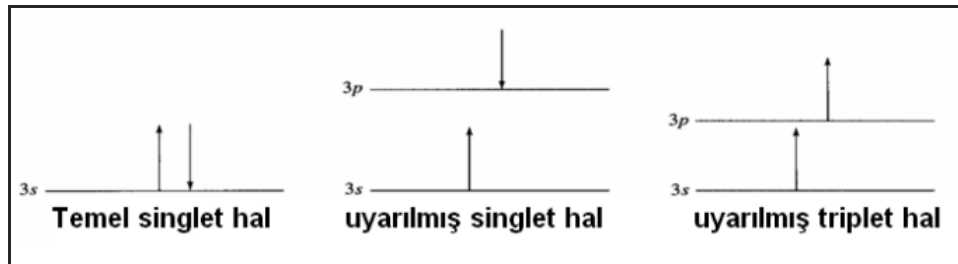
6.2. Fotofiziksel Özelliklerin İncelenmesi Yöntemleri

Işığın madde (atom ve bileşikler) ile etkileşimini inceleyen bilim dalına fotokimya, bu etkileşim sırasında ortaya çıkan fiziksel prosesler ise fotofizik olarak tanımlanır. Bir molekülün ışık soğurma yeteneği yapısındaki atomik çekirdek etrafındaki elektronların yerleşimine bağlıdır. Molekül tarafından bir foton soğurulduğunda bir elektron daha yüksek enerji seviyesindeki bir orbitale geçer. Böyle molekül uyarılmış durumdadır ve artık kararlı değildir, kendi düşük enerjili orbitallerine geri dönmek ister. Moleküllerin ışıkla etkileşimleri sonucunda uyarılmaları ve bu uyarılmanın hangi yolla sonlandığı en açık şekilde Jablonski enerji diyagramı ile gösterilir (Şekil 6.3). Uyarılmış bir molekül temel haline birkaç mekanik basamağın birleşimi yoluyla dönebilir. Şekil 6.3'de düz dikey okların gösterdiği gibi, bu basamakların ikisi, bir ışın fotonunun yayımını içeren floresans ve fosforesanstr. Dalgalı oklarla gösterilen diğer sönüm basamakları ışımsız olaylardır. Temel hale geçişte en tercih edilen yol, uyarılmış halin ömrünü en az yapan yoldur. Bu yüzden, ışımsız geçişlere göre floresans ile sönüm hızlı ise, bir emisyon gözlenir. Diğer taraftan, eğer bir ışımsız yol daha büyük hız sabitine sahipse, floresans ya yoktur ya da çok düşük şiddettedir.



Şekil 6.3: Jablonski Enerji Diyagramı.

Bir molekülün bir çift elektronundan biri daha yüksek bir enerji seviyesine uyarılırsa ya bir singlet ya da bir triplet hal meydana gelir (Şekil 6.4). Uyarılmış singlet halde, uyarılmış elektronun spini hala temel haldeki elektron ile eşleşmiş durumdadır. Triplet halde ise, iki elektronun spinleri eşleşmemiş durumdadır ve uyarılmış triplet haldeki bir molekülün özellikleri, uyarılmış singlet halindeki önemli derecede farklıdır. Örneğin, bir molekül triplet halde paramanyetik iken, singlet halde diamanyetiktir. Bununla beraber, daha da önemlisi, elektronun halindeki bir değişmeyi de kapsayan, singlet triplet geçişinin, karşı gelen, singlet singlet geçişine göre önemli derecede daha az mümkün olması gerçeğidir. Bunun sonucu olarak uyarılmış triplet halin ortalama ömrü 10^{-4} s'den birkaç saniyeye kadar uzayabilir. Bir uyarılmış singlet halin ortalama ömrü ise 10^{-5} - 10^{-8} s kadardır. Ayrıca, temel haldeki bir molekülün ışınla, bir uyarılmış triplet hale uyarılması, düşük olasılığa sahiptir ve bu işlem sonucu oluşan absorpsiyon piklerinin şiddeti, benzer şekilde singlet-singlet geçişine karşı gelenlerinkinden bir kaç kat ondalık mertebesi daha düşüktür. Bazı moleküllerin, bir uyarılmış singlet halinden bir uyarılmış triplet hale geçebilmesine sistemlerarası geçiş, uyarılmış triplet halden temel singlet hale geçmesiyle yayılan ışığa fosforesans denir.

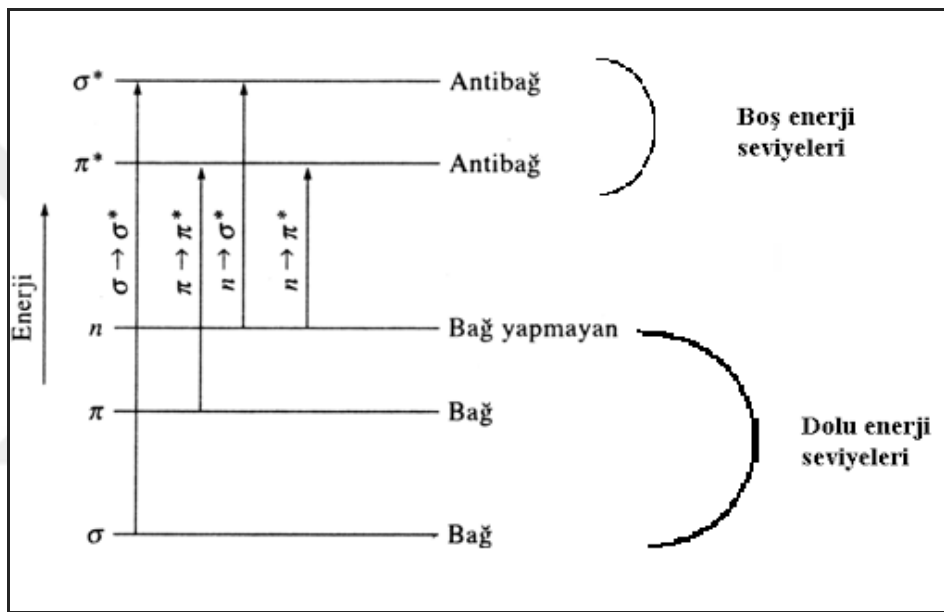


Şekil 6.4: Elektronun singlet ve triplet hali.

6.2.1. Mor Ötesi-Görünür Bölge (Uv-Vis) Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi

Moleküler absorpsiyon spektroskopisi 100-800 (100-400 nm bölgede UV, 400-800 nm bölgede Vis) nm dalga boyları arasındaki ışığın b ışın yoluna sahip bir hücredeki çözeltinin geçirgenliğinin (T) veya absorbansının (A) ölçümüne dayanır. Bu absorpsiyon daha çok moleküllerdeki bağ elektronlarının uyarılmasından

kaynaklanır. Bunun sonucu olarak moleküler absorpsiyon spektroskopisi bir moleküldeki fonksiyonel grupların tanımlanmasında ve aynı zamanda fonksiyonel grupları taşıyan bileşiklerin nicel tayininde kullanılır. UV/Vis spektroskopisi çok sayıda organik ve inorganik bileşiğin analizinde kullanılmaktadır. UV/Vis bölgesindeki geçişler; π , σ ve n orbitalleri arasındaki geçişler (organik moleküllerde), d ve f orbitalleri arasındaki geçişler (koordinasyon komplekslerinde) ve yük aktarım geçişleri (organik moleküller ve komplekslerde) olarak sınıflandırılabilir. Organik moleküllerde dört elektronik geçiş olasıdır (Şekil 6.5).



Şekil 6.5: Elektronik geçiş türleri.

- σ - σ^* Geçişleri

Diğer geçişlere oranla bu geçişler için daha büyük enerji gereklidir. Örnek; CH_4 'de sadece C-H bağları vardır ve bu bağlar 125 nm'de absorpsiyon yaparlar. C_2H_5 'te C-C bağı, CH'tan daha zayıf olduğundan, bu bağı uyarılması daha az enerji gerektirir. Bu nedenle bu bağlar 135 nm'de absorpsiyon yaparlar. 200 nm'nin altında havadaki N_2 ve O_2 'de absorpsiyon yaptığından vakumda çalışmak gerekir. Bu da kullanışlı değildir.

- n-σ* Geçişleri

Hidrojenle doymuş bileşikler fonksiyonel grup taşıyorlarsa bu grupta ortaklanmamış e- çifti bulunabilir. Bunlar 150 – 250 nm arasında n-σ* geçişi yaparlar. Bu gruplar fazla olmadığından kullanışlı değildirler.

- n-π* ve π-π* Geçişleri

200 – 700 nm arası ışınları absorplar. n-π* geçişlerinin ε'ları 10 – 100 nm; π-π* geçişlerinde ise ε =1000 – 10000 Lcm⁻¹ mol⁻¹ arasındadır. n-π* geçişlerindeki pikler çözücünün polarlığı arttıkça kısa λ'na kayarlar (maviye kayma ya da hipsokromik kayma). π-π* geçişlerinde ise ters bir eğilim yani kırmızıya kayma (batokromik kayma) meydana gelir.

6.2.2. Floresans Spektroskopisi

Uyarılmış singlet bir sistemden temel haldeki singlet bir sisteme geçiş sırasında yayılan ışığa floresans denir.

6.2.2.1. Floresans Kuantum Verimi (Φ_F) ve Ömrü (τ_F)

- Floresans kuantum verimi (Φ_F)

Floresans yapan moleküllerin sayısının toplam uyarılmış moleköl sayısına oranıdır. Oldukça floresans bir moleköl için bazı şartlar altındaki kuantum verimi bire yaklaşır, önemli derecede floresans yapmayan kimyasal türler için ise bu değer sıfıra yakındır.

Kuinin sülfatın 0.1 M H₂SO₄ içerisindeki floresans kuantum verimi 0.54'dür [50]. Kuinin sülfat referans alınıp aşağıdaki formöl (6.1) kullanılarak herhangi bir bileşiğin floresans kuantum verimi (Φ_F) hesaplanabilir [51].

$$\Phi_F = \Phi_F(Std) \frac{F \cdot A_{Std} n^2}{F_{Std} \cdot A \cdot n_{Std}^2} \quad (6.1)$$

Bu formölde;

- Φ_F : Numunenin floresans kuantum verimi.
- $\Phi_F(\text{std})$: Standart bileşiğin floresans kuantum verimi.
- F: Numunenin floresans emisyon bandının altında kalan alan.
- F_{Std} : Standart bileşiğin floresans emisyon bandının altında kalan alan.
- A: Numunenin absorpsiyonu.
- A_{Std} : Standart bileşiğin absorpsiyonu.
- η : Numunenin çözöldüğü çözücünün refraktif indisi.
- η_{Std} : Standart bileşiğin çözöldüğü çözücünün refraktif indisi.

Floresans kuantum verimi yüksek derişimlerde kendi kendine sönüm ve kendi kendine absorpsiyon nedeniyle negatif sapma gösterir. Bu nedenle ölçümler düşük derişimlerde yapılır.

- **Floresans Ömrü (τ_F)**

Uyarılmış bir molekülün ömrü (lifetime) başlangıç konsantrasyonunun 1/e değerine düşmesi için gereken zamandır. Floresans ömürleri, iki farklı yöntemle hesaplanabilir: 1) Floresans kuantum verimi ve doğal radyatif ömürleri yardımı ile aşağıdaki formül (6.2) kullanılarak hesaplanabilir. 2) Bir bilgisayar programı (PhotochemCAD) aracılığıyla absorpsiyon ve emisyon spektrumundan elde edilen değerleri kullanarak hesaplama yapılabilir (Strickler- Berg Eşitliği) (6.3) [52].

$$\Phi_F = \tau_F / \tau_0 \quad (6.2)$$

Bu formülde; Φ_F : Numunenin floresans kuantum verimini, τ_F : Floresans ömrünü, τ_0 : Numunenin doğal radyatif ömrü (Natural radiative lifetime) ifade eder.

$$\frac{A}{\tau_N} = 2.88 \times 10^{-9} \cdot \eta^2 \frac{\int \frac{F(\lambda)}{\lambda^2} \cdot d(\lambda)}{F(\lambda) \lambda \cdot d(\lambda)} \int \frac{\epsilon(\lambda)}{\lambda} \cdot d(\lambda) \quad (6.3)$$

Formülde; $F(\lambda)$ moleküle ait floresans şiddetini , $\epsilon(\lambda)$ ise bu floresans şiddetindeki molar absorptivite katsayısını ifade eder.

6.3. Elektrokimyasal Yöntemler

Elektrokimyasal yöntemler içinde en yaygın kullanılan teknik dönüşümlü voltametri (CV) tekniğidir.

6.3.1. Dönüşümlü Voltametri (CV)

Bir çalışma elektroduna zamanla değişen potansiyel uygulanarak akımın incelendiği elektroanalitik yöntem voltametri, potansiyele karşılık elde edilen akım-potansiyel eğrilerine de voltammogram denir. Potansiyelin zamanla değişmesine tarama hızı denir. Bu yöntemde, üç farklı elektrot kullanılır;

- Çalışma elektrodu (indikatör elektrot)

Zamanla potansiyeli değiştirilir. Civa, platin, altın, paladyum, camsı karbon (glassy karbon) elektrotlardan biri kullanılır.

- Referans elektrot

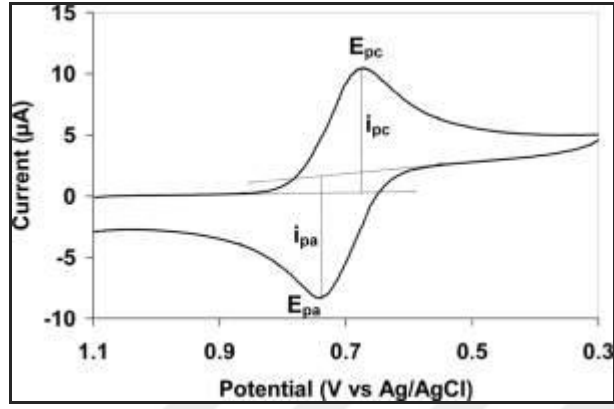
Potansiyeli deney süresince sabit kalır. Ag/AgCl, Ag/AgNO₃, kalomel elektrotlardan biri kullanılır.

- Karşıt elektrot (yardımcı elektrot)

Elektriği sinyal kaynağından çalışma elektroduna aktarır. Pt tel kullanılır.

Elektrolitik çözelti, yükseltgenme-indirgenme sırasında elektrotlara iyon sağlar.

Voltametrde akım, çalışma elektrodu üzerinde maddelerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucunda oluşur. İndirgenmeden dolayı oluşan akıma katodik akım (i_{pc}), yükseltgenmeden dolayı oluşan akıma anodik akım (i_{pa}) denir (Şekil 6.6).



Şekil 6.6: CV voltammogramı.

7. DENEYSEL KISIM

7.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tez kapsamında kullanılan maddelerin havada bulunan oksijen ve nemden etkilenmesini önlemek amacı ile tüm reaksiyonlar kuru argon (inert ortam) atmosferinde yapıldı. Sentezlenen bileşikler ince tabaka kromatografisi, kolon kromatografisi (Merck Silica Gel 60 partikül büyüklüğü: 0.040-0.063 mm, 230-400 mesh ASTM) ve/veya preperatif ince tabaka kromatografisi (Merck Silica Gel 60 P, Kiesel gel F254 TLC Glass 20x20 cm) teknikleri kullanılarak saflaştırıldı. Reaksiyonlar sonucunda elde edilen ürünlerin oluşumları ince tabaka kromatografi yöntemi ile (Merck Silica Gel 60 Kiesel gel F254 TLC Aluminum Sheets 20x20 cm) tespit edildi. Hekzaklorosiklotrifosfazen (trimer) vakum süblimasyonu yöntemi ile kristallendirilerek saflaştırıldıktan sonra kullanıldı. Reaksiyonlarda kullanılan toluen ve tetrahidrofuran (THF) çözücüleri, Na metali ve benzofenon varlığında çözücünün rengi maviye dönünceye kadar argon gazı altında ısıtılarak kurutulduktan sonra kullanıldı. Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve çözücüler (THF ve toluen hariç) Aldrich, Sigma ve Alfa Aesar gibi firmalardan satın alındı, saflaştırmaya gerek olmadan kullanıldı.

7.2. Kullanılan Cihazlar ve Hesaplamalar

^1H , ^{13}C ve ^{31}P NMR çalışmaları Varian 500 MHz Spectrometer cihazı ile yapıldı. Bileşiklerin 298 °K'de alınan NMR ölçümlerinde dış standart olarak H_3PO_4 , iç standart olarak tetrametilsilan (TMS), çözücü olarak CDCl_3 , D_2O ve DMSO-d_6 kullanıldı. Elde edilen bileşiklerin FT-IR analizleri Perkin Elmer 100 Spektrum 100 Optica FT-IR spektrometre ile kaydedildi. Kütle analizlerinde Bruker Daltonix Microflex-LT MALDI-TOF MS cihazları kullanıldı. Termal özellikleri Mettler Toledo TGA/SDTA 851 termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) Mettler Toledo DSC 821e Stare software kullanılarak argon gazı altında 50 mL/dk akış hızı ve 10 °C/dk ısıtma hızı ile ölçüm alınarak incelendi. UV-Görünür Bölge (UV-Vis) spektrumları Shimadzu 2001 UV Spektrofotometre cihazı ile kaydedildi.

Absorpsiyon ölçümleri oda sıcaklığında, dikdörtgen kuartz kuvetler ile alındı. Floresans eksitasyon ve emisyon spektrumları Varian Cary Eclipse Spektrofotometresi ile 1 cm genişliğinde kuvetler kullanılarak oda sıcaklığında kaydedildi.

Bileşiklerin floresans kuantum verimi (ϕ_F) karşılaştırmalı yöntem (6.1) ile belirlendi [50]. Çalışmalarda çözücü olarak diklorometan ($n_{CH_2Cl_2}=1.42$), standart olarak kuinin sülfatın ($n_{kuinin\ s\tilde{u}lfat}=1.33$) 0.1 M H_2SO_4 içerisindeki çözeltisi kullanıldı. Standartın literatürdeki kuantum verimi değeri ($\phi_F(Std)=0.54$) [50] kullanıldı. Bileşiklerin (**11**, **14**, **15**) floresans ömürleri doğrudan ölçüldü ve mono eksponansiyal hesaplamalar kullanıldı. Bileşik (**20**) için Photochem CAD programı ile Strickler-Berg eşitliğinden doğal radiatif ömür (τ_o) belirlendi [52]. Floresans ömrü (τ_F) için eşitlik (6.2), floresans oran sabiti (k_F) için eşitlik (7.1) kullanıldı.

$$k_F = \phi_F / \tau_F \quad (7.1)$$

Elektrokimyasal davranışlarını incelemek için IVIUM-XR^e veya CHIModel840B elektrokimyasal analizörler kullanıldı. Ölçümler oda sıcaklığında ve 50 mVs^{-1} veya 100 Vs^{-1} hızda taramalarla 0.1 M TBAPF₆'ın diklorometan içerisindeki çözeltisinde standart üç elektrot kullanılarak elektrokimyasal hücre içerisinde alındı. Glassy carbon çalışma elektrodu, Ag/AgNO₃ (0.1 M) referans elektrot ve Pt tel karşıt elektrot olarak kullanıldı. HOMO enerji seviyelerini hesaplamak için aşağıdaki eşitlik kullanıldı (7.2).

$$HOMO = - \left[E_{ox} - E_{1/2}(\text{ferrosen}) + 4.8 \right] V \quad (7.2)$$

Burada; E_{ox} , bileşiğin yükseltgenme potansiyel değeri, $E_{1/2}(\text{ferrocene})$, ferrosen vs Ag/Ag⁺⁺ 'nin oksidasyon potansiyelidir.

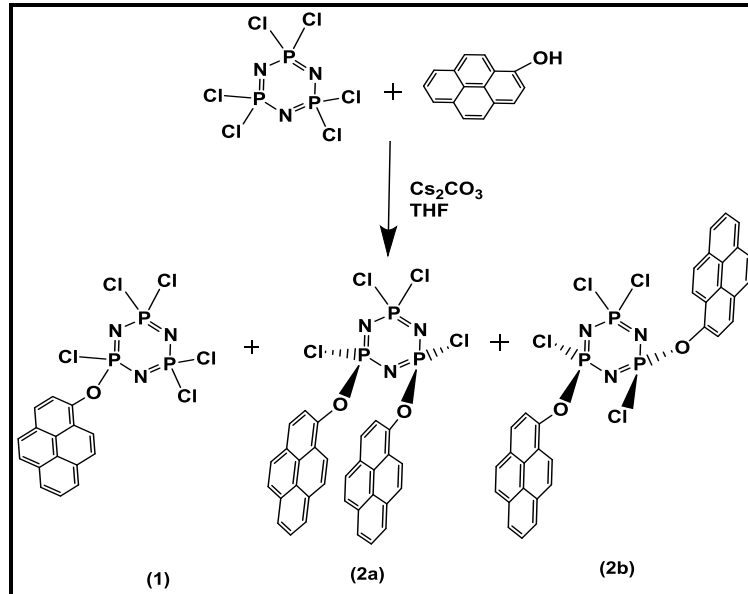
E_g , optik bant aralığıdır ve bu değer bileşiklerin UV-Vis absorpsiyon spektrumundan okunan dalga boyu değerinin eV karşılığı olan değerdir.

7.3. Hidroksipiren Sübstiüe Halkalı Fosfazen Bileşikleri

Konformasyonel olarak kararlı pirenli sistemlerin tasarımı ve sentezi oluşturdukları güçlü π - π etkileşimlerinden dolayı oldukça ilgi çekicidir. Literatürde molekül içi güçlü π - π etkileşimlerinden kaynaklı ekzimer oluşumu gösteren piren-naftalen, piren-kaliksaren molekülleri sentezlenmiştir. Ancak çoğu konformasyonel kararlı sistemler düşük verimli ve çok basamaklı reaksiyonlarla elde edilir. Siklofosfazen bileşikleri kolay nükleofilik sübstitüsyon vermeleri, kararlı çekirdek yapısı oluşturmaları, sübstitüe yan gruplarının özelliklerini göstermeleri nedeniyle kullanışlı moleküllerdir. Uygun ariloksi grupları seçildiğinde halkada üç boyutlu yönelim göstererek sübstitüe yan gruplar arasında molekül içi π - π etkileşimleri görülür. Bu çalışmada; tüm bu özelliklerden yararlanılarak trimere geminal ve geminal olmayan piren sübstitüsyon reaksiyonları gerçekleştirildi ve oluşan ürünlerde ekzimer oluşumu incelendi.

7.3.1. Hidroksipiren Sübstitüe Siklotrifosfazen Bileşiklerinin Sentezi

7.3.1.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen (Trimer) ile 1-Hidroksipirenin (1:2) Mol Oranı Reaksiyonu

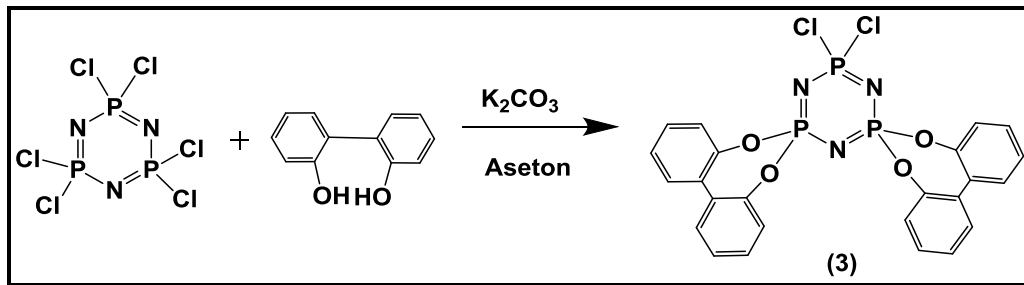


Şekil 7.1: Bileşik (1, 2a ve 2b)'nin sentez şeması.

1-Hidroksipiren (0.15 g, 0.69 mmol) ve sezyum karbonat (0.24 g, 0.73 mmol) kuru THF (20 mL) içerisinde 50 mL'lik reaksiyon balonunda argon atmosferinde çözüldü. Çözelti damlatma hunisine alındı ve THF (10 mL)'de çözülmüş trimer (0.13 g, 0.36 mmol) üzerine damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek oda sıcaklığında inert ortamda 3 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandığında karışım G4 filtreden süzüldü, çözücüsü döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Geriye kalan katı karışımdan *n*-hekzan:diklorometan (1:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230-400 mesh) dolgulu kolonda (2 cm, 100 cm) kolon kromatografi tekniği uygulanarak bileşik (1) (0.025 g, 13 %) saf olarak, bileşik (2a+2b) (cis+trans) karışım olarak izole edildi. Kolondan alınan karışıma adsorban olarak silikajel (durgun faz), çözücü sistemi olarak *n*-hekzan:THF (5:1) (hareketli faz) kullanıldığı preparatif ince tabaka kromatografi yöntemi uygulanarak bileşik (2a) (0.082 g, 32 %) ve bileşik (2b) (0.123 g, 48 %) saf olarak izole edildi.

7.3.1.2. Trimer ile 1,1'-bifenil-2,2'-diolün (1:2) Mol Oranı Reaksiyonu

Bileşik (3) literatür verilerine göre sentezlendi [53].

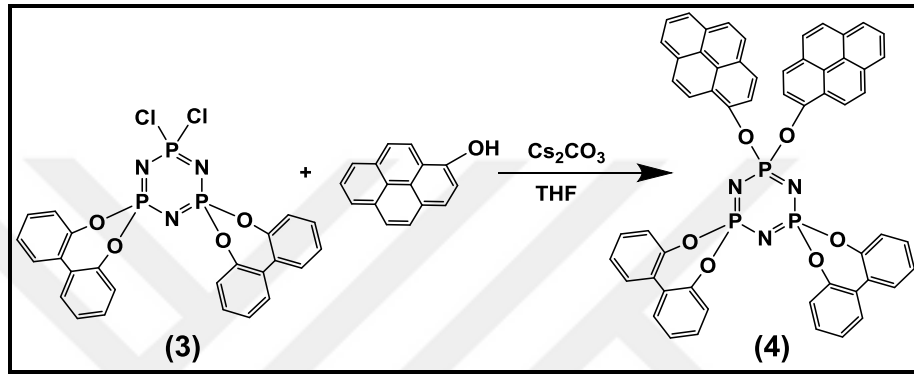


Şekil 7.2: Bileşik (3)'ün sentez şeması.

Trimer (0.5 g, 1.44 mmol) aseton (20 mL) içerisinde 50 mL'lik üç boyunlu reaksiyon balonunda argon atmosferinde çözüldü. Üzerine potasyum karbonat (0.796 g, 5.76 mmol) ve 1,1'-bifenil 2,2'- diol (0.536 g, 2.88 mmol) eklendi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında argon atmosferi altında magnetik karıştırıcı kullanılarak 3 saat karıştırıldı. Reaksiyon sonunda uçucu bileşenler kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı 100 mL

diklorometan ve 100 mL deiyonize su ile 3 defa ekstrakte edildi. Daha sonra organik fazın çözücüsü (diklorometan) döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Elde edilen reaksiyon karışımından *n*-hekzan:diklorometan (1:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (70-230 mesh) dolgulu kolonda (3.5 cm, 90 cm) kolon kromatografisi tekniği ile bileşik **(3)** (0.75g, % 90) izole edildi.

7.3.1.3. Bileşik **(3)** ile 1-Hidroksipirenin Reaksiyonu

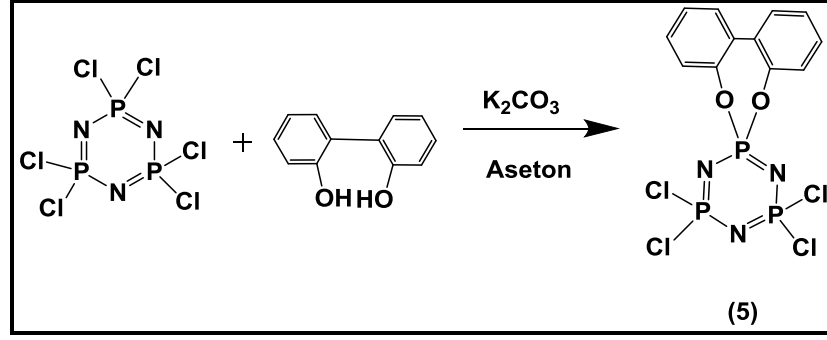


Şekil 7.3: Bileşik **(4)**'ün sentez şeması.

Bileşik **(3)** (0.05 g, 0.087 mmol) ve 1-hidroksipiren (0.05 g, 0.23 mmol) kuru THF (5 mL) içerisinde iki boyunlu 10 mL'lik reaksiyon balonunda argon atmosferinde çözüldü. 15 dakika 40 °C'de argon atmosferinde karıştırıldıktan sonra kuru sezyum karbonat (0.1 g, 0.32 mmol) parça parça ilave edildi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek 24 saat çözücünün kaynama sıcaklığında geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı G4 filtreden süzülerek tuzlarından ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Geriye kalan katı kısımdan *n*-hekzan:diklorometan (1:1) çözücü sisteminin hareketli faz olarak kullanıldığı, silikajel (70-230 mesh) dolgulu kolonda (2 cm, 80 cm) kolon kromatografisi tekniği ile bileşik **(4)** (0.061 g, % 75) izole edildi.

7.3.1.4. Trimer ile 1,1'-bifenil-2,2'-diolün (1:1) Mol Oranı Reaksiyonu

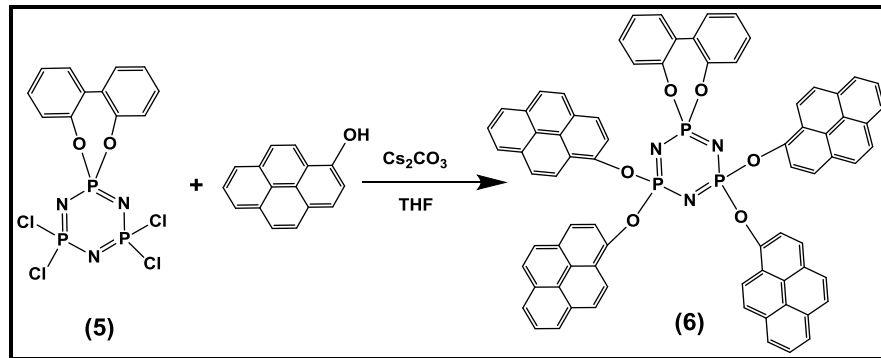
Bileşik **(5)** literatür verilerine göre sentezlendi [53].



Şekil 7.4: Bileşik (5)'in sentez şeması.

Trimer (0.5 g, 1.44 mmol) aseton (20 mL) içerisinde 50 mL'lik üç boyunlu reaksiyon balonunda argon atmosferinde çözüldü. Üzerine potasyum karbonat (0.398 g, 2.88 mmol) ve 1,1'-bifenil-2,2'- diol (0.268 g, 1.44 mmol) ilave edildi. Elde edilen reaksiyon karışımı oda sıcaklığında argon atmosferi altında manyetik karıştırıcı yardımı ile 15 dakika karıştırıldı. Reaksiyon sonunda uçucu bileşenler döner buharlaştırıcı aracılığıyla uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı diklorometan (100 mL) ve saf su (100 mL) ile 3 defa ekstrakte edildi. Daha sonra organik fazlar birleştirilerek çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Geriye kalan katı kısımdan n-hekzan:diklorometan (1:1) çözücü sisteminin hareketli faz olarak kullanıldığı, silikajel (70-230 mesh) dolgulu kolonda (2 cm, 80 cm) kolon kromatografisi tekniği ile bileşik (5) (0.5 g, % 75) izole edildi.

7.3.1.5. Bileşik (5) ile 1-Hidroksipirenin Reaksiyonu

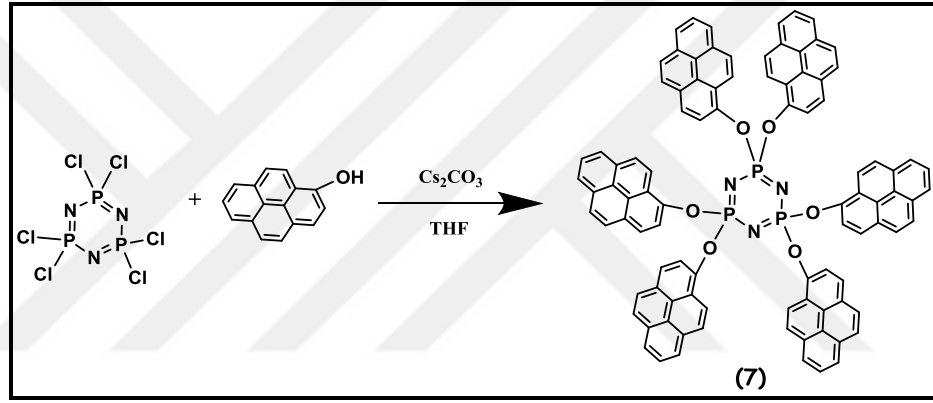


Şekil 7.5: Bileşik (6)'nın sentez şeması.

Bileşik (5) (0.047 g, 0.1 mmol) ve 1-hidroksipiren (0.1 g, 0.46 mmol) kuru THF (10 mL) içerisinde 25 mL'lik iki boyunlu reaksiyon balonunda çözüldü. 15 dakika 40

°C'de argon atmosferinde karıştırıldıktan sonra kuru sezyum karbonat (0.4 g, 1.2 mmol) parça parça ilave edildi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek 24 saat çözücünün kaynama sıcaklığında geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı G4 filtreden süzülerek tuzlarından ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Geriye kalan katı kısımdan *n*-hekzan:diklorometan (1:1) çözücü sisteminin hareketli faz olarak kullanıldığı, silikajel (70-230 mesh) dolgulu kolonda (2 cm, 80 cm) kolon kromatografisi tekniği ile bileşik **(6)** (0.092 g, % 77) izole edildi.

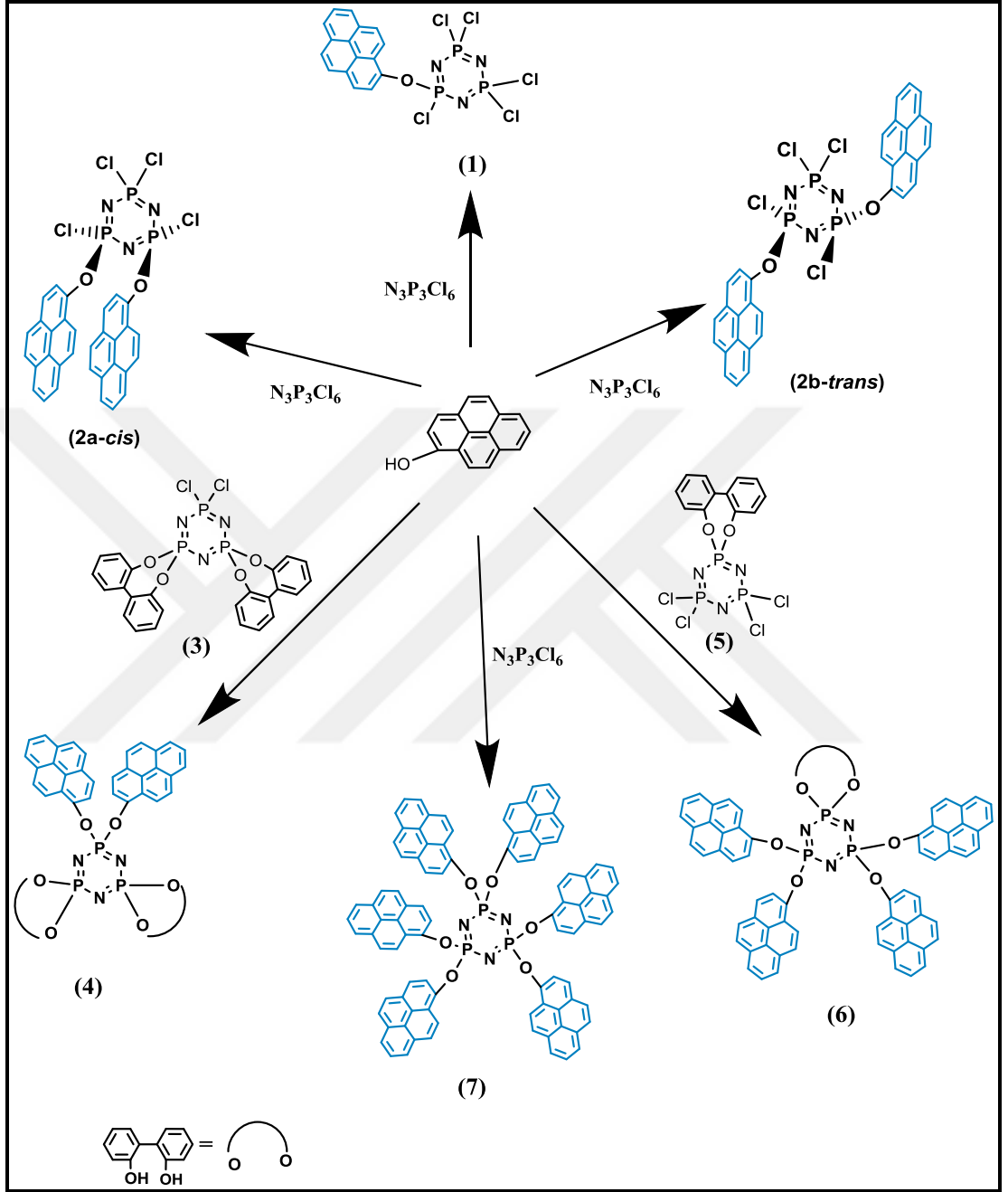
7.3.1.6. Trimer ile 1-Hidroksipirenin Reaksiyonu



Şekil 7.6: Bileşik **(7)**'nin sentez şeması.

Trimer (0.11 g, 0.31 mmol) ve 1-hidroksipiren (0.48 g, 2.21 mmol) kuru THF (10 mL) içerisinde 25 mL'lik iki boyunlu reaksiyon balonunda argon atmosferinde çözüldü. 15 dakika 40 °C'de karıştırıldıktan sonra kuru sezyum karbonat (0.991 g, 3.06 mmol) reaksiyon karışımına 15 dakikada parça parça ilave edildi. Reaksiyon karışımı argon atmosferinde çözücünün kaynama sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı G4 filtreden süzülerek tuzlarından ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Geriye kalan katı kısımdan *n*-hekzan:THF (1:1) çözücü sisteminin hareketli faz olarak kullanıldığı, silikajel (70-230 mesh) dolgulu kolonda (2 cm, 80 cm) kolon kromatografisi tekniği ile bileşik **(7)** (0.4 g, % 83) izole edildi.

7.3.2. 1-Hidroksipiren Sübstitüe Siklotrifosfazen Bileşiklerinin Karakterizasyonu ve Özelliklerinin İncelenmesi



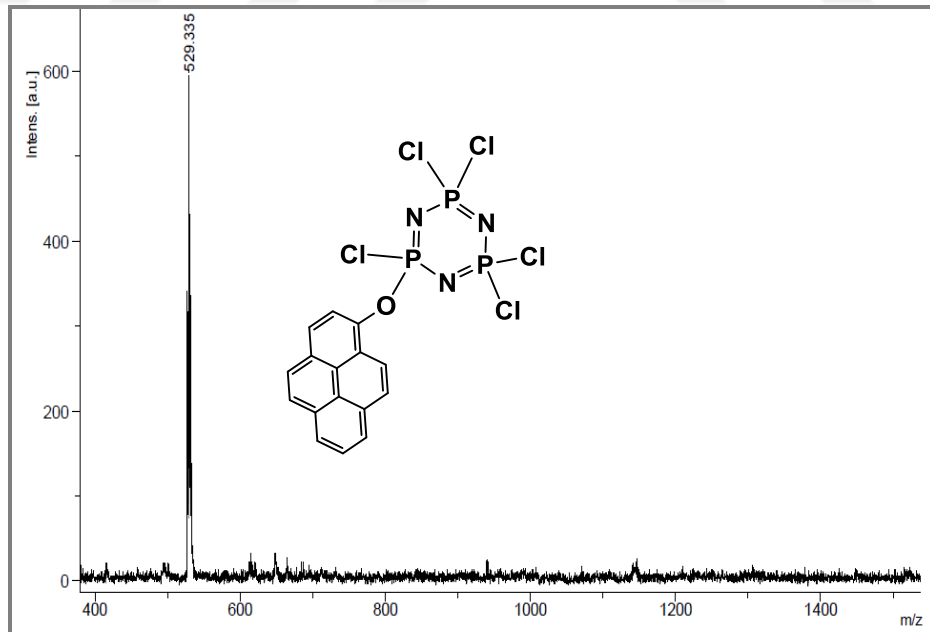
Şekil 7.7: Pirenoksi-türevi siklofosfazenlerin sentez şeması.

Trimer ve bifenoksi türevleri (3 ve 5) ile 1-hidroksipirenin nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları gerçekleştirilerek değişik sayıda sübstitüsyon, birli (1), ikili geminal (4) ve geminal olmayan (2a ve 2b), dörtlü geminal (6) ve altılı (7), ürünleri elde edildi. Bileşik (3 ve 5) trimere geminal piren sübstitüsyonu yapabilmek için

diğer fosfor atomlarını kapatmak amacı ile hidrosibifenilin süstitüsüyonu literatüre göre sentezlendi [53]. Trimer ile 1-hidroksipirenin reaksiyonları Cs_2CO_3 bazı varlığında THF çözücüsü içerisinde gerçekleştirildi. Trimer ile 1-hidroksipirenin 1:2 mol oranında nükleofilik yer değiştirme reaksiyonundan birli **(1)** ve *geminal olmayan cis (2a)* ve *geminal olmayan trans (2b)* izomerleri elde edildi. Kolon kromatografi yöntemi ile cis/trans izomer karışımından **(1)** bileşiği ayrıldı. Daha sonra izomer karışımı preparatif TLC yöntemi ile ayrıldı ve kiral konfigürasyonları belirlemek amacı ile ^{31}P NMR/CSA yöntemi uygulandı. Bileşiklerin yapı belirleme çalışmaları kütle spektrometresi (MALDI-TOF), ^1H ve ^{31}P NMR spektroskopisi teknikleri ile yapıldı.

7.3.2.1. Bileşik (1)'in Yapı Analizi

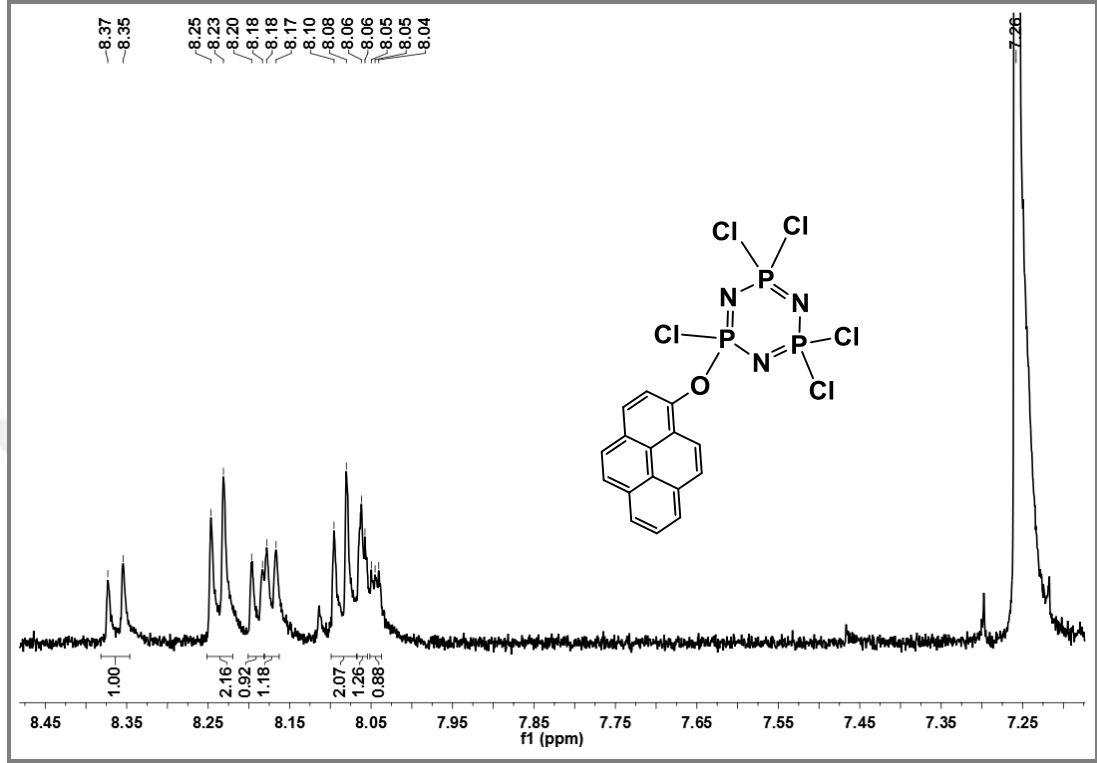
(1) bileşiğinin MALDI-MS (Matrix-assisted laser desorption/ionization) yöntemi ile 2,5-dihidroksibenzoikasit (DHB) matriksi kullanılarak pozitif iyon modunda alınan kütle spektrumunda, $[(\text{M}+\text{H})^+]$ 529.335 m/z'de gözlenen pik moleköl iyon pikidir. Hesaplanan değer (528.836) ile uyum içerisinde (şekil 7.8).



şekil 7.8: Bileşik (1)'e ait kütle spektrumu.

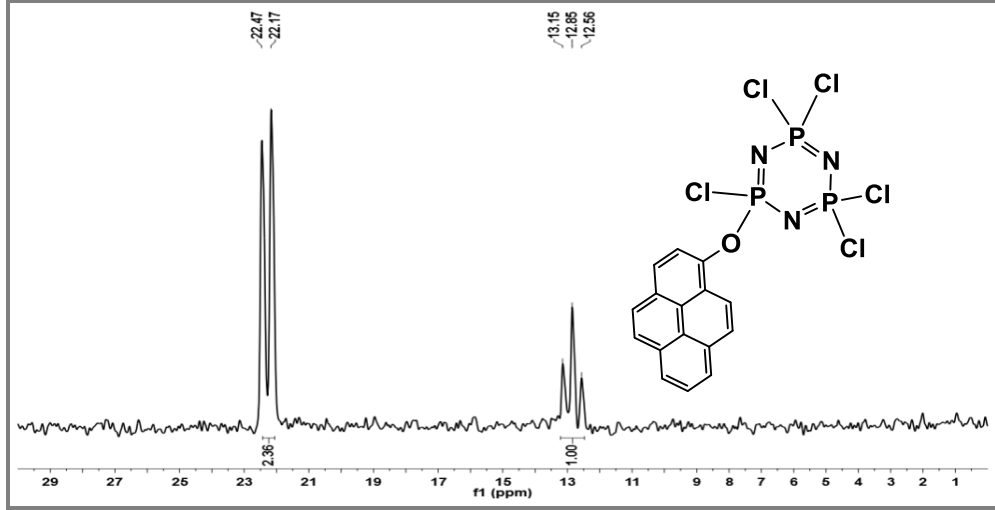
Bileşik **(1)**'e ait CDCl_3 çözücüsünde alınmış ^1H NMR spektrumunda beklendiği gibi δ (ppm)= 8.36 (d, 1H, $J=9.3$ Hz), 8.24 (d, 2H, $J=7.6$ Hz), 8.19 (d, 1H, $J=6.6$ Hz), 8.16

(d, 1H, $J=5.7$ Hz), 8.09 (d, 2H, $J=7.5$ Hz), 8.06 (d, 1H, $J=2.2$ Hz), 8.05 (t, 1H, $J= 2.3$ Hz) pikler gözlenmiş olup önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.9).



Şekil 7.9: Bileşik (1)'e ait ¹H NMR spektrumu.

(1) bileşiğine ait CDCl₃ çözücüsünde alınmış proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu (298^oK) A₂X spin sistemindedir. $\delta= 22.31$ ppm'de [PCl₂] gruplarındaki fosfor atomları rezonansa gelmiştir. Bu pik [P(OPiren)Cl] grubunda bulunan fosfor atomu ile ($^2J_{AX}=58.8$ Hz) eşleşerek ikili pik olarak gözlenmektedir. $\delta=12.85$ ppm'de rezonansa gelmiş olan üçlü pik ise [P(OPiren)Cl] grubundaki fosfor atomuna ait olup [PCl₂] gruplarındaki fosfor atomlarından dolayı üçe ($^2J_{AX} =58.8$ Hz) yarılmıştır (Şekil 7.10).

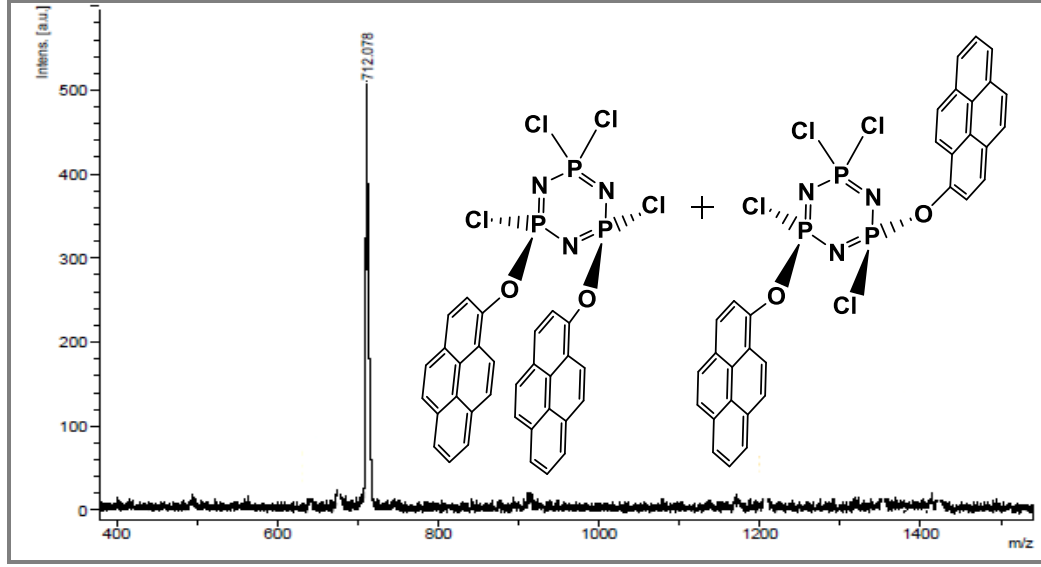


Şekil 7.10: Bileşik (1)'e ait ^{31}P NMR spektrumu.

7.3.2.2. Bileşik (2a+2b)'nin Yapı Analizi

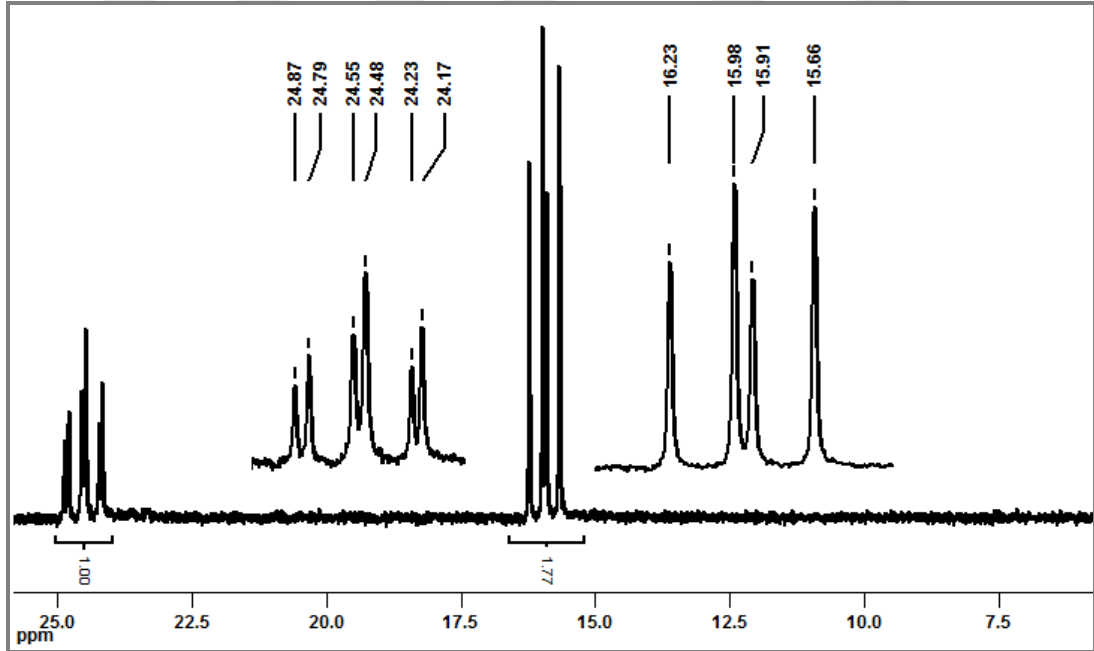
(2a+2b) bileşiğinin yapısı kütle spektrometresi ve ^{31}P NMR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı. *cis/trans*-izomer karışımının proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu alındı, izomerler preparatif TLC ile izole edildikten sonra ayrı ayrı proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumları alındı.

MALDI-MS yöntemi ile 2,5-dihidroksibenzoikasit (DHB) matriksi kullanılarak pozitif iyon modunda alınan kütle spektrumunda, $[(\text{M}+\text{H})^+]$ 712.078 m/z'de gözlenen pik molekül iyon pikidir. Hesaplanan değer (711.24) ile uyum içerisindedir (Şekil 7.11).



Şekil 7.11: Bileşik **(2a+2b)**'ye ait kütle spektrumu.

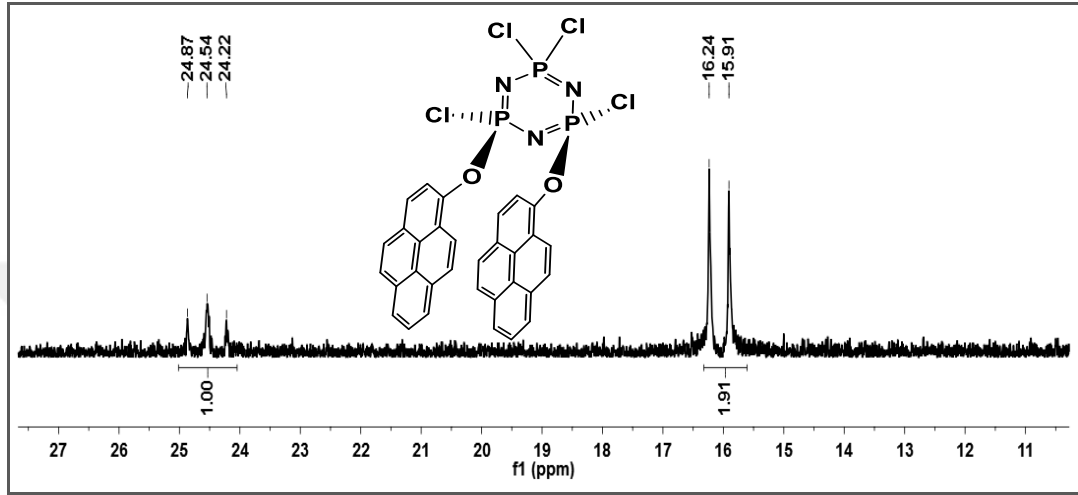
(2a+2b) bileşiklerinin karışımına ait CDCl_3 çözücüsünde alınmış proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu cis/trans karışımına ait olduğundan beklendiği gibi 2 adet AX_2 spin sistemi görülmektedir (Şekil 7.12).



Şekil 7.12: Bileşik **(2a+2b)** karışımına ait ^{31}P NMR spektrumu.

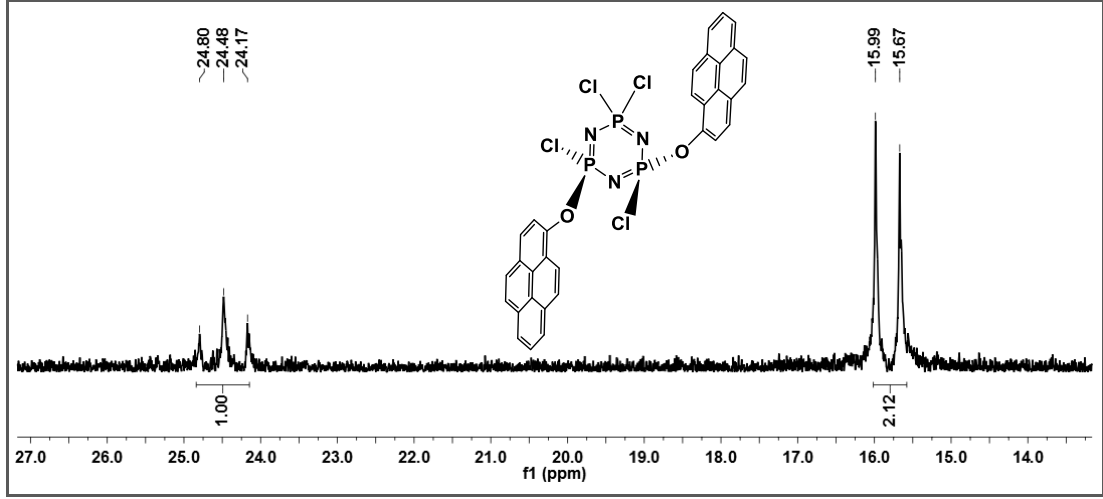
Diastereoizomerlerin ayrılma işlemi gerçekleştirildikten sonra **(2a)** bileşiğine ait CDCl_3 çözücüsünde alınmış proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumunda; $\delta =$

24.54 ppm'de $[PCl_2]$ grubundaki fosfor atomu rezonansa gelmiştir. Bu pik $[P(OPiren)Cl]$ gruplarında bulunan fosfor atomları ile ($^2J_{AX}=65.1$ Hz) eşleşerek üçlü pik olarak gözlenmektedir. $\delta=16.07$ ppm'de rezonansa gelmiş olan ikili pik ise $[P(OPiren)Cl]$ gruplarındaki fosfor atomlarına ait olup $[PCl_2]$ grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye ($^2J_{AX}=65.1$ Hz) yarılmıştır (Şekil 7.13).



Şekil 7.13: Bileşik (2a)'ya ait ^{31}P NMR spektrumu.

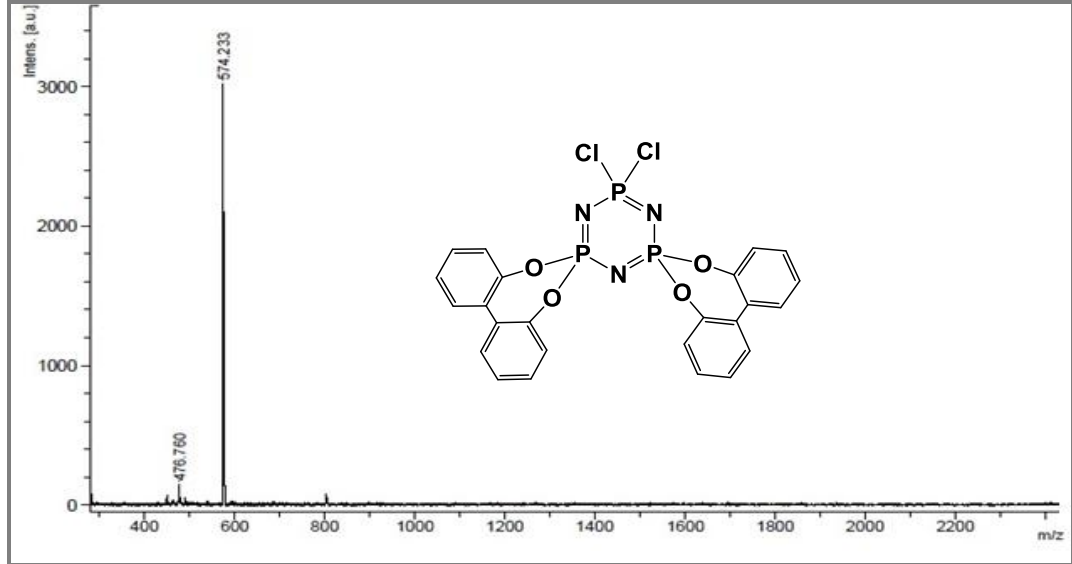
Diastereoizomerlerin ayrılma işlemi gerçekleştirildikten sonra (2b) bileşiğine ait $CDCl_3$ çözücüsünde alınmış proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumunda; $\delta=24.48$ ppm'de $[PCl_2]$ grubundaki fosfor atomu rezonansa gelmiştir. Bu pik $[P(OPiren)Cl]$ gruplarında bulunan fosfor atomları ile ($^2J_{AX}=63.0$ Hz) eşleşerek üçlü pik olarak gözlenmektedir. $\delta=15.82$ ppm' de rezonansa gelmiş olan ikili pik ise $[P(OPiren)Cl]$ gruplarındaki fosfor atomlarına ait olup $[PCl_2]$ grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye ($^2J_{AX}=63.0$ Hz) yarılmıştır (Şekil 7.14).



Şekil 7.14: Bileşik **(2b)**'ye ait ^{31}P NMR spektrumu.

7.3.2.3. Bileşik **(3)**'ün Yapı Analizi

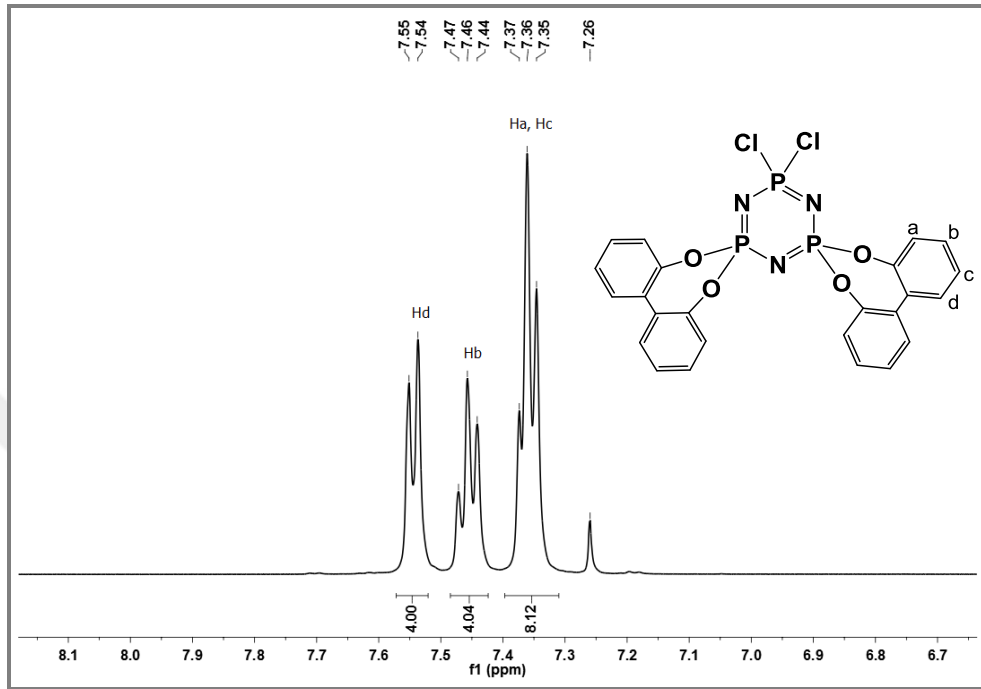
(3) bileşiğinin MALDI-MS yöntemi ile 1,8,9-Antrasentriol (DITRANOL) matrisi kullanılarak pozitif iyon modunda alınan kütle spektrumunda, $[\text{M}^+]$ 574.233 m/z'de gözlenen pik molekül iyon pikidir. Hesaplanan değer (574.23) ile uyum içerisindedir (Şekil 7.15).



Şekil 7.15: Bileşik **(3)**'e ait kütle spektrumu.

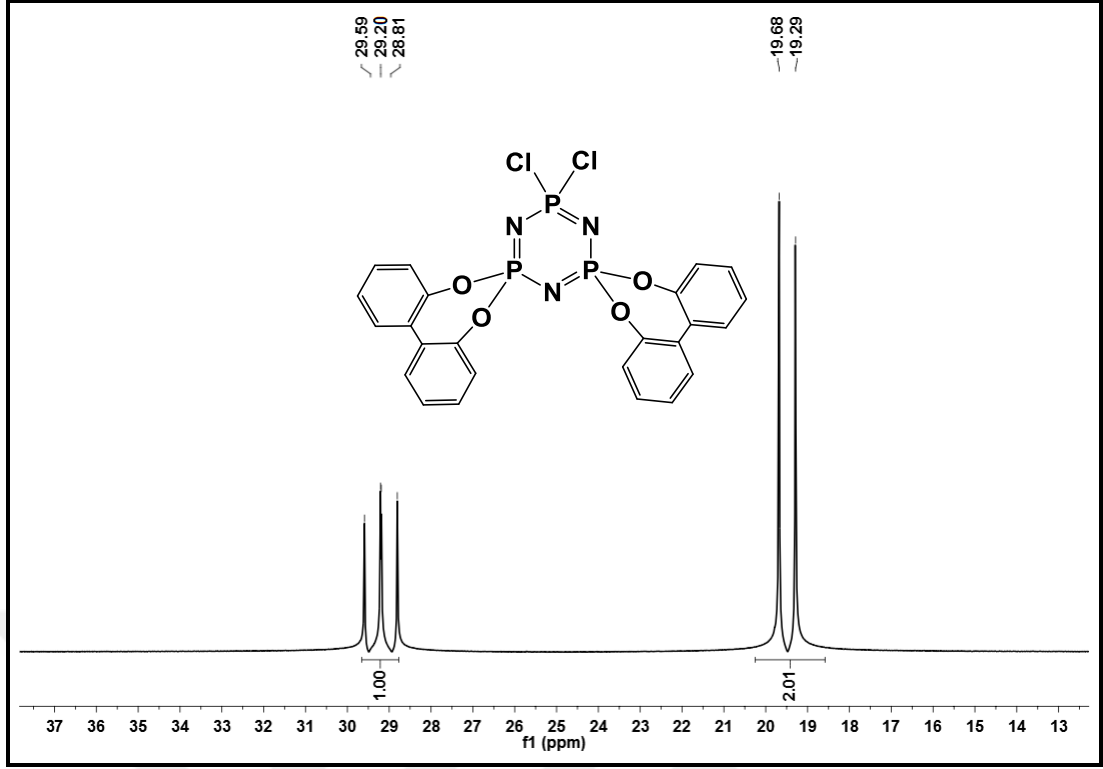
Bileşik **(3)**'e ait CDCl_3 çözücüsünde alınmış ^1H NMR spektrumunda $\delta=7.55$ ppm' de gözlenen ikili pik H_d (4H, $J=7.1$ Hz) protonlarına, $\delta=7.46$ ppm'de gözlenen üçlü pik

oksijene *-meta* konumundaki H_b (4H, *J*=7.5 Hz) protonlarına, δ =7.36 ppm'de gözlenen üçlü pik ise oksijene *-orto* ve *-para* konumdaki H_a, H_c (8H, *J*=6.9 Hz) protonlarına ait olup önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.16).



Şekil 7.16: Bileşik **(3)**'e ait ¹H NMR spektrumu.

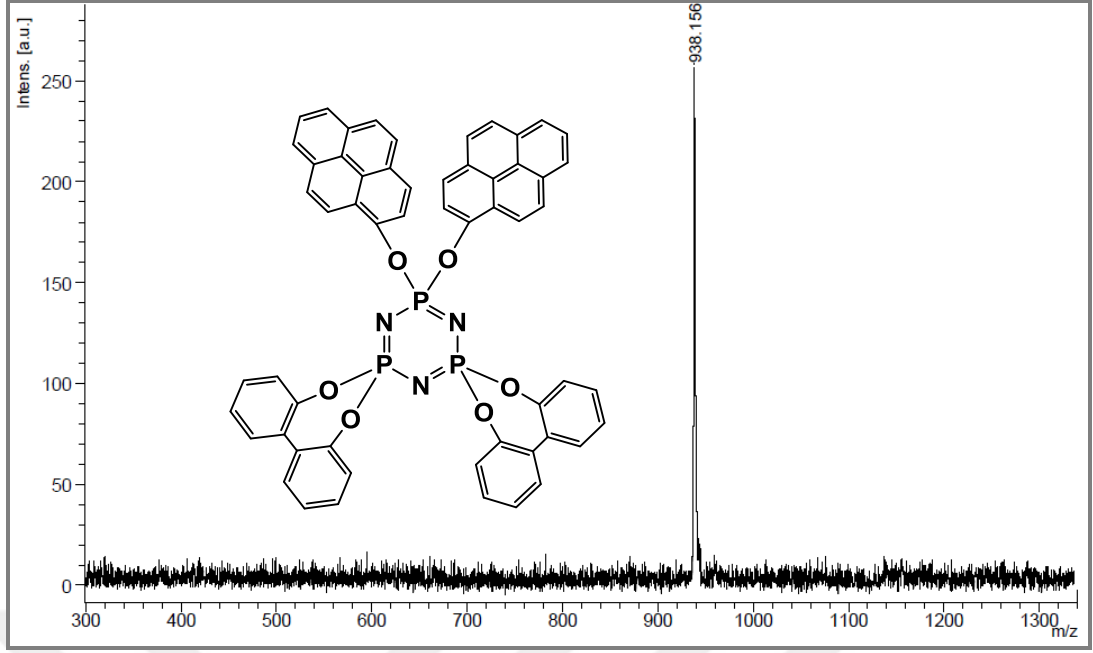
(3) bileşiğine ait CDCl₃ çözücüsünde alınmış proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu (dış referans H₃PO₄, 298°K) AX₂ spin sistemindedir. δ = 29.20 ppm'de [PCl₂] grubundaki fosfor atomlarına ait üçlü pik görülmektedir ve bu pik [P(2,2'-OC₆H₄C₆H₄O)₂] gruplarındaki fosfor atomlarından dolayı üçe (²*J*_{AX}= 80,5 Hz) yarılmıştır. δ =19.49 ppm'de rezonansa gelmiş olan ikili pik ise [P(2,2'-OC₆H₄C₆H₄O)₂] gruplarındaki fosfor atomunlarına ait olup [PCl₂] grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye (²*J*_{AX}= 80.5 Hz) yarılmıştır (Şekil 7.17).



Şekil 7.17: Bileşik (3)'e ait ³¹P NMR spektrumu.

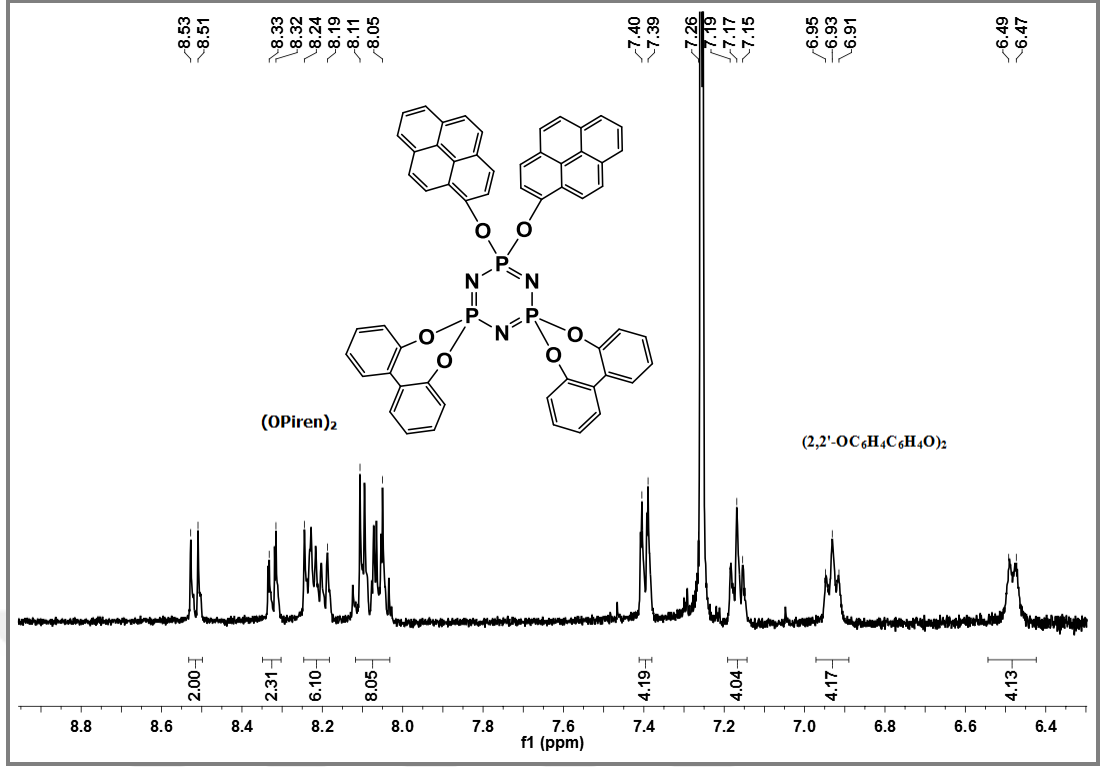
7.3.2.4. Bileşik (4)'ün Yapı Analizi

(4) bileşiğinin MALDI-MS yöntemi ile 2,5-dihidroksibenzoik asit (DHB) matrisi kullanılarak pozitif iyon modunda alınan kütle spektrumunda, [(M+H)⁺] 938.156 m/z'de gözlenen pik molekül iyon pikidir. Hesaplanan değer (937.82) ile uyum içerisindedir (Şekil 7.18).



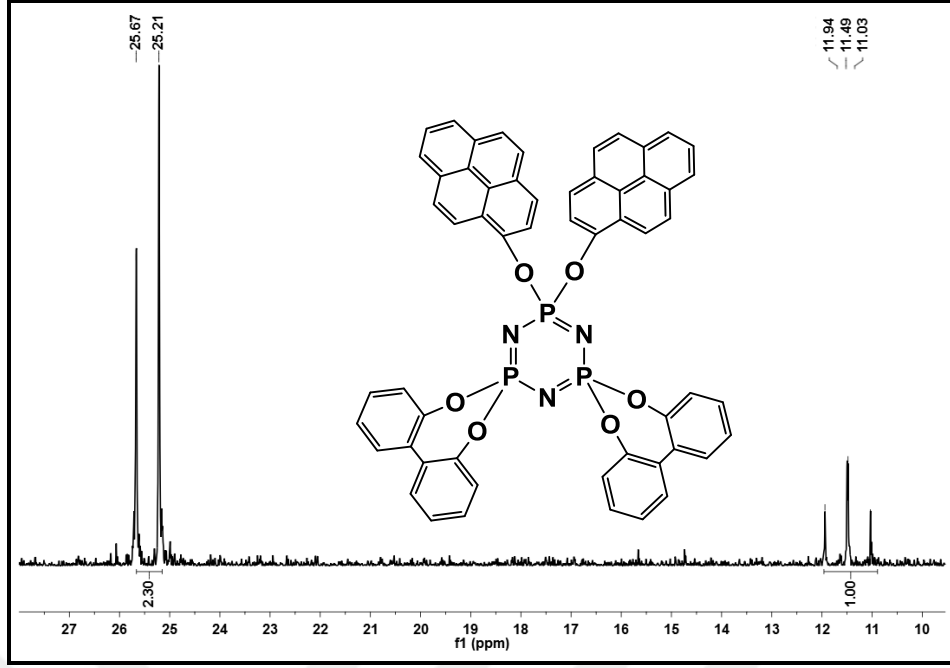
Şekil 7.18: Bileşik (4)'e ait kütle spektrumu.

Bileşik (4)'e ait CDCl_3 çözücüsünde alınmış ^1H NMR spektrumunda δ (ppm)=8.52 (d, 2H, $J=9.1$ Hz), 8.33 (d, 2H, $J=8.3$ Hz), 8.24-8.19 (m, 6H), 8.11-8.05 (m, 8H) gözlenen pikler piren halkasındaki protonlara, 7.40 (d, 4H, $J=7.7$ Hz), 7.17 (t, 4H, $J=7.7$ Hz), 6.93 (t, 4H, $J=8.4$ Hz), 6.48 (d, 4H, $J=9.4$ Hz) gözlenen pikler ise benzen halkalarındaki protonlara aittir. Piren protonlarının benzen protonlarına oranı 18:16 olup önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.19).



Şekil 7.19: Bileşik **(4)**'e ait ^1H NMR spektrumu.

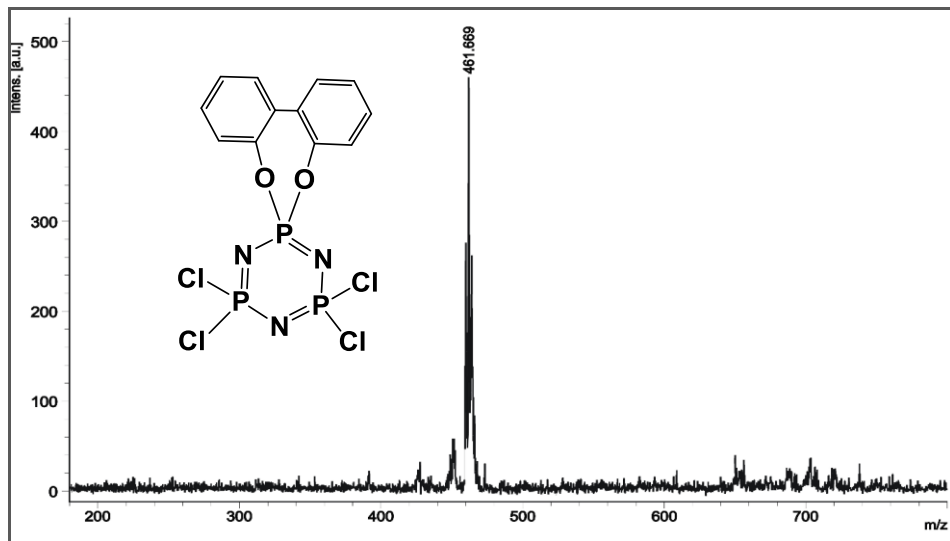
(4) bileşiğine ait CDCl_3 çözücüsünde alınmış proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (dış referans H_3PO_4 , 298°K) A_2X spin sistemindedir. $\delta = 25.44$ ppm'de $[\text{P}(2,2'\text{-OC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_2]$ gruplarındaki fosfor atomlarına ait ikili pik görülmektedir ve bu pik $[\text{P}(\text{OPiren})_2]$ grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye ($^2J_{\text{AX}} = 92.9$ Hz) yarılmıştır. $\delta = 11.49$ ppm'de rezonansa gelmiş olan üçlü pik ise $[\text{P}(\text{OPiren})_2]$ grubundaki fosfor atomuna ait olup $[\text{P}(2,2'\text{-OC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_2]$ gruplarındaki fosfor atomlarından dolayı üçe ($^2J_{\text{AX}} = 92.9$ Hz) yarılmıştır (Şekil 7.20).



Şekil 7.20: Bileşik (4)'e ait ^{31}P NMR spektrumu.

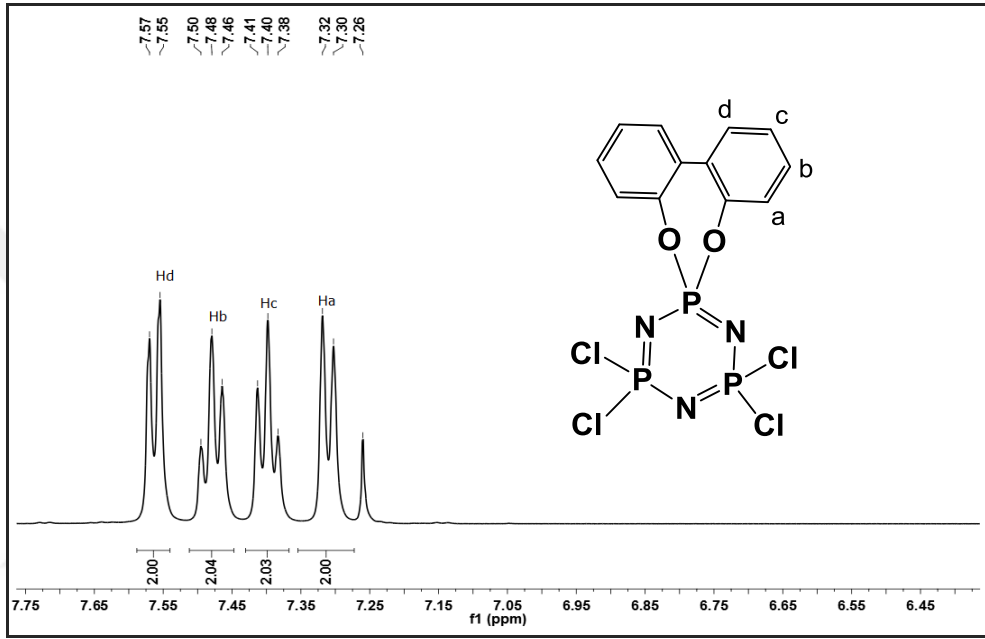
7.3.2.5. Bileşik (5)'in Yapı Analizi

(5) bileşiğinin MALDI-MS yöntemi ile 1,8,9-Antrasentriol (DITRANOL) matrisi kullanılarak pozitif iyon modunda alınan kütle spektrumunda, $[(\text{M}+\text{H})^+]$ 461.669 m/z'de gözlenen pik molekül iyon pikidir. Hesaplanan değer (460.94) ile uyum içerisindedir (Şekil 7.21).



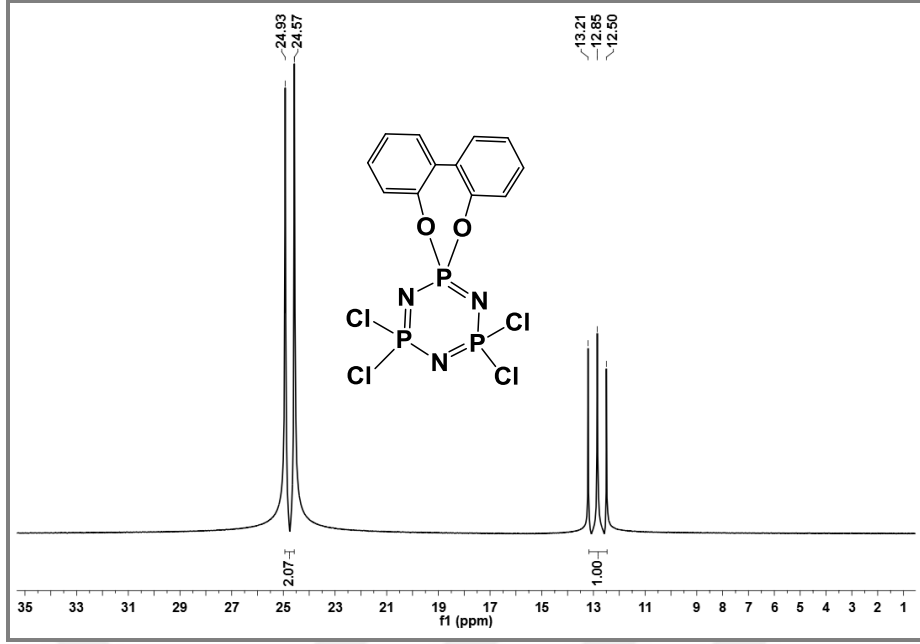
Şekil 7.21: Bileşik (5)'e ait kütle spektrumu.

Bileşik **(5)**'e ait CDCl_3 çözücüsünde alınmış ^1H NMR spektrumunda $\delta=7.56$ ppm'de gözlenen ikili pik H_d (2H , $J= 7.7$ Hz) protonlarına, $\delta=7.48$ ppm'de gözlenen üçlü pik oksijene *-meta* konumdaki H_b (2H , $J= 7.7$ Hz) protonlarına, $\delta=7.40$ ppm'de gözlenen üçlü pik oksijene *-para* konumdaki H_c (2H , $J= 7.3$ Hz) protonlarına ve $\delta=7.31$ ppm'de gözlenen ikili pik oksijene *-orto* konumda bulunan H_a (2H , $J= 8.0$ Hz) protonlarına ait olup önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.22).



Şekil 7.22: Bileşik **(5)**'e ait ^1H NMR spektrumu.

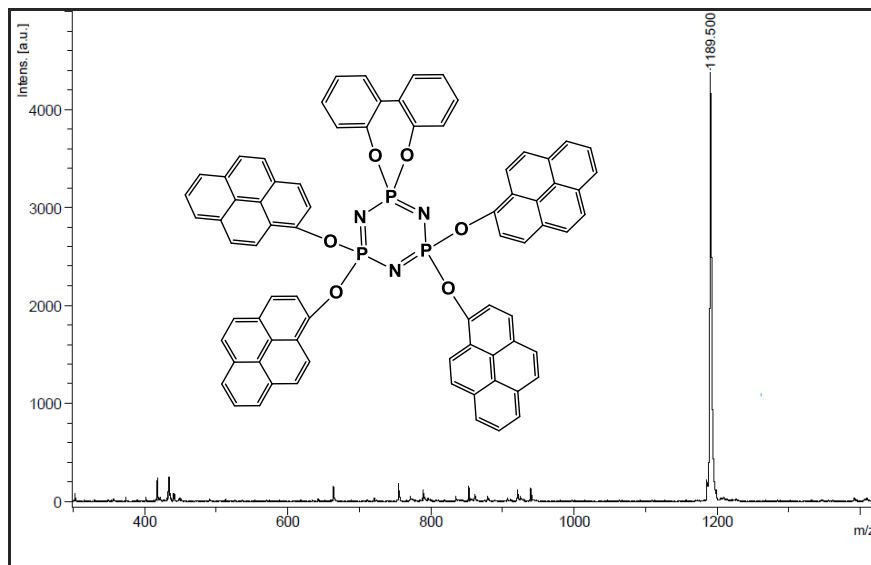
(5) bileşiğine ait CDCl_3 çözücüsünde alınmış proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (dış referans H_3PO_4 , 298°K) A_2X spin sistemindedir. $\delta= 24.75$ ppm'de $[\text{PCl}_2]$ gruplarındaki fosfor atomlarına ait ikili pik görülmektedir ve bu pik $[\text{P}(2,2'\text{-OC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{O})]$ grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye ($^2J_{\text{AX}}= 71.8$ Hz) yarılmıştır. $\delta=12.85$ ppm' de rezonansa gelmiş olan üçlü pik ise $[\text{P}(2,2'\text{-OC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_2]$ grubundaki fosfor atomuna ait olup $[\text{PCl}_2]$ gruplarındaki fosfor atomlarından dolayı üçe ($^2J_{\text{AX}}= 71.8$ Hz) yarılmıştır (Şekil 7.23).



Şekil 7.23: Bileşik (5)'e ait ^{31}P NMR spektrumu.

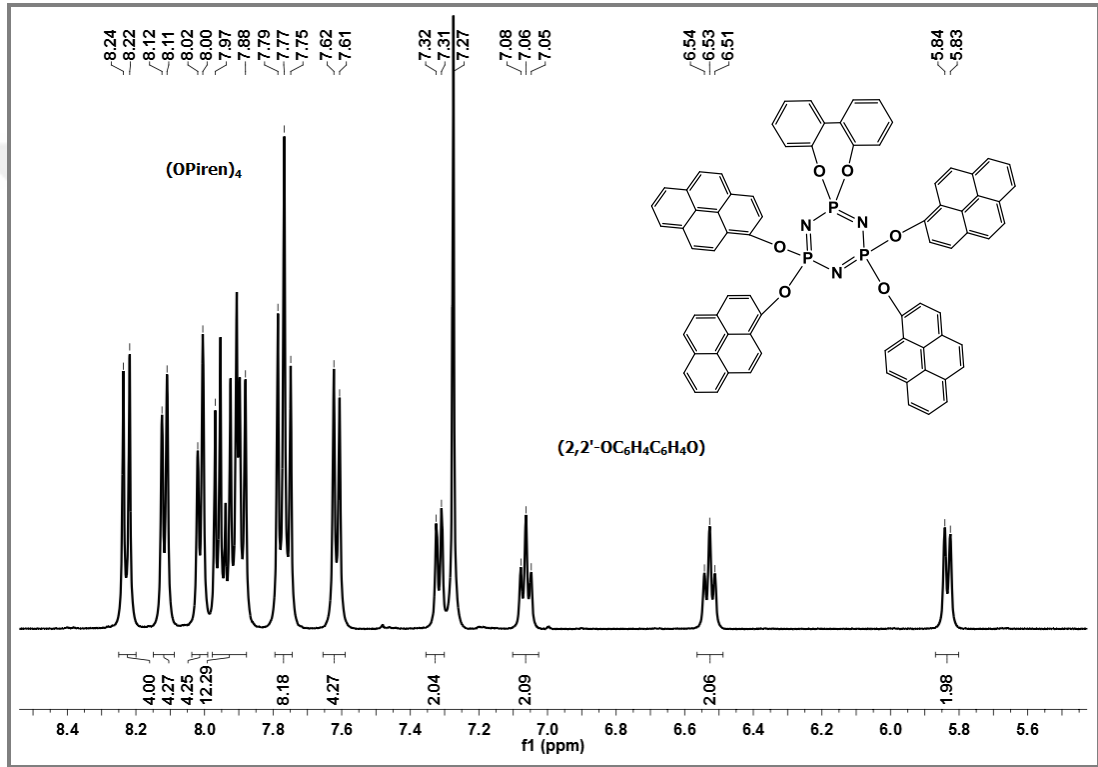
7.3.2.6. Bileşik (6)'nın Yapı Analizi

(6) bileşiğinin MALDI-MS yöntemi ile 1,8,9-Antrasentriol (DITRANOL) matrisi kullanılarak pozitif iyon modunda alınan kütle spektrumunda, $[(\text{M}+\text{H})^+]$ 1189.500 m/z'de gözlenen pik molekül iyon pikidir. Hesaplanan değer (1188.12) ile uyum içerisindedir (Şekil 7.24).



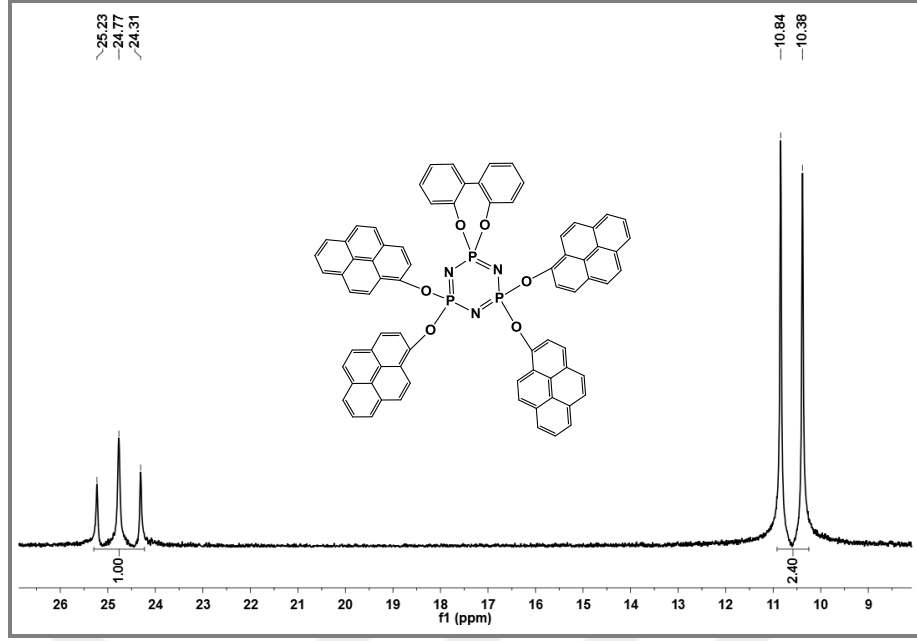
Şekil 7.24: Bileşik (6)'ya ait kütle spektrumu.

Bileşik **(6)**'ya ait CDCl_3 çözücüsünde alınmış ^1H NMR spektrumunda δ (ppm)= 8.23 (d, 4H, $J= 9.1$ Hz), 8.12 (d, 4H, $J= 7.3$ Hz), 8.01 (d, 4H, $J= 7.3$ Hz), 7.97-7.88 (m, 12H), 7.77 (t, 8H, $J= 9.3$ Hz), 7.62 (d, 4H, $J= 8.3$ Hz) gözlenen pikler piren halkasındaki protonlara, 7.32 (d, 2H, $J= 7.7$ Hz), 7.06 (t, 2H, $J= 7.5$ Hz), 6.53 (t, 2H, $J= 7.5$ Hz), 5.84 (d, 2H, $J= 8.0$ Hz) gözlenen pikler ise benzen halkalarındaki protonlara aittir. Piren protonlarının benzen protonlarına oranı 36:8 olup önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.25).



Şekil 7.25: Bileşik **(6)**'ya ait ^1H NMR spektrumu.

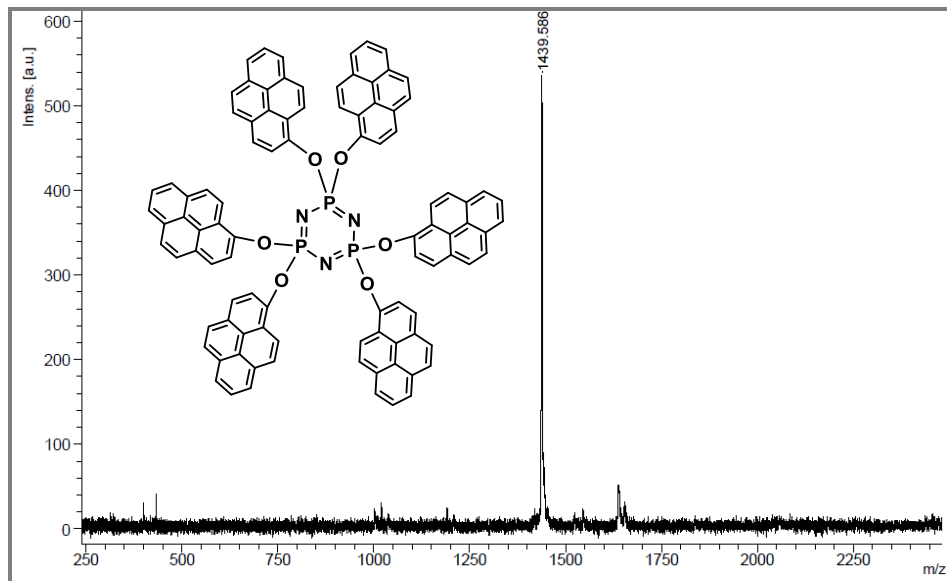
(6) bileşiğine ait CDCl_3 çözücüsünde alınmış proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (dış referans H_3PO_4 , 298°K) AX_2 spin sistemindedir. $\delta= 24.77$ ppm'de $[\text{P}(2,2'\text{-OC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_2]$ grubundaki fosfor atomuna ait üçlü pik görülmektedir ve bu pik $[\text{P}(\text{OPiren})_2]$ gruplarındaki fosfor atomlarından dolayı üçe ($^2J_{\text{AX}}= 92.7$ Hz) yarılmıştır. $\delta=10.61$ ppm'de rezonansa gelmiş olan ikili pik ise $[\text{P}(\text{OPiren})_2]$ gruplarındaki fosfor atomlarına ait olup $[\text{P}(2,2'\text{-OC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_2]$ grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye ($^2J_{\text{AX}}= 92,7$ Hz) yarılmıştır (Şekil 7.26).



Şekil 7.26: Bileşik (6)'ya ait ^{31}P NMR spektrumu.

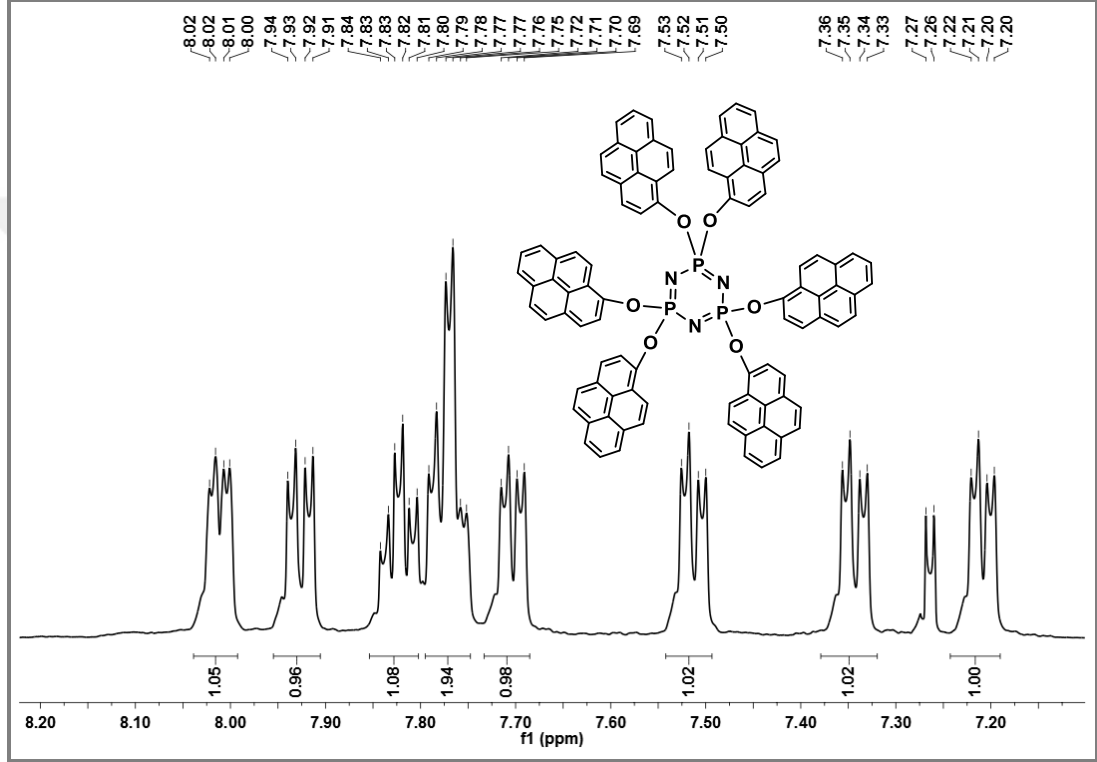
7.3.2.7. Bileşik (7)'nin Yapı Analizi

(7) bileşiğinin MALDI-MS yöntemi ile 2,5-dihidroksibenzoik asit (DHB) matrisi kullanılarak pozitif iyon modunda alınan kütle spektrumunda, moleküler iyon piki $[(\text{M}+\text{H})^+]$ 1439.586 m/z'de gözlenen pik molekül iyon pikidir. Hesaplanan değer (1438.42) ile uyum içerisindedir (Şekil 7.27).



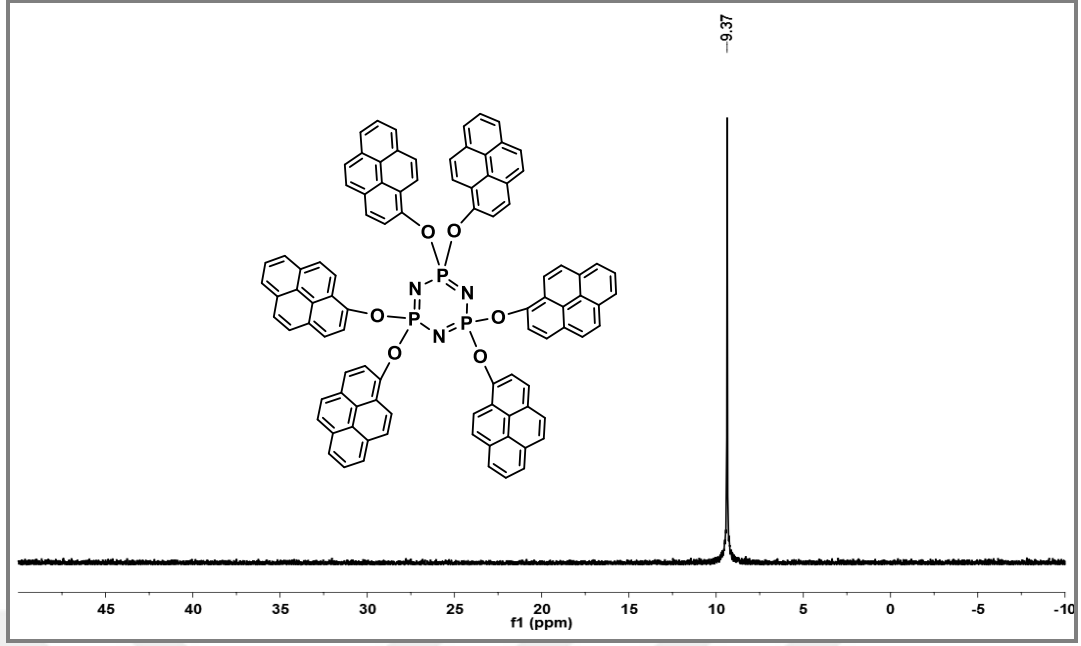
Şekil 7.27: Bileşik (7)'ye ait kütle spektrumu.

Şekil 7.28 'de bileşik **(7)**'ye ait CDCl_3 çözücüsünde alınmış ^1H NMR spektrumunda δ (ppm)= 8.01 (dd, 1H, $J= 7.4$ Hz, $J= 3.1$ Hz), 7.93 (dd, 1H, $J= 9.0$ Hz, $J= 4.1$ Hz), 7.83 (td, 1H, $J= 7.5$ Hz, $J= 4.1$ Hz), 7.77 (td, 2H, $J= 8.2$ Hz, $J= 3.7$ Hz), 7.71 (dd, 1H, $J= 8.2$ Hz, $J= 3.7$ Hz), 7.52 (dd, 1H, $J= 8.8$ Hz, $J= 3.9$ Hz), 7.35 (dd, 1H, $J= 9.1$ Hz, $J= 3.9$ Hz), 7.21 (dd, 1H, $J= 8.3$ Hz, $J= 3.8$ Hz) gözlenen pikler piren halkalarına ait olup önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.28).



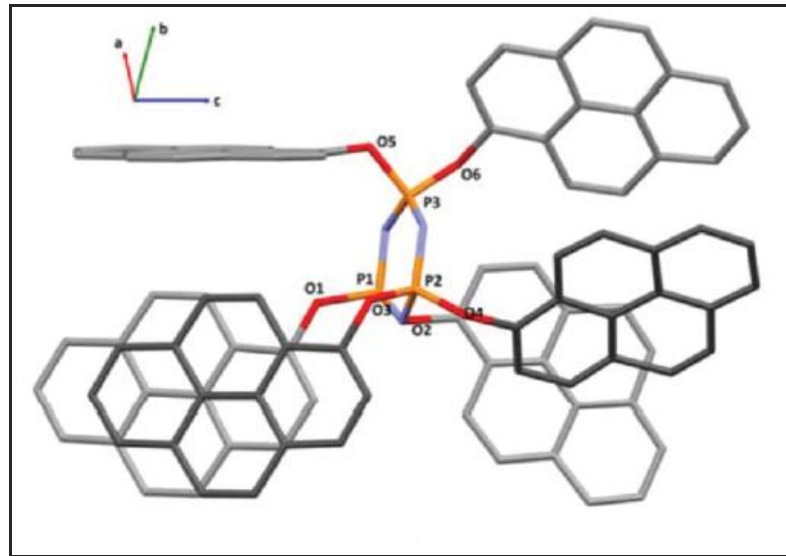
Şekil 7.28: Bileşik **(7)**'ye ait ^1H NMR spektrumu.

(7) bileşiğine ait CDCl_3 çözücüsünde alınmış proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (dış referans H_3PO_4 , 298°K), A_3 spin sistemindedir. Kimyasal olarak eşdeğer olan fosfor atomları $\delta= 9.37$ ppm'de rezonansa gelmiştir (Şekil 7.29).



Şekil 7.29: Bileşik (7)'ye ait ^{31}P NMR spektrumu.

Bileşik (7) için birçok çözücü ve çözücü karışımı ile kristallendirme çalışması yapıldıktan sonra, sadece diklorometanın yavaşça buharlaştırılması ile zayıf yansıma veren tek kristali (0.03x0.07x0.26mm boyutlarında) elde edilebildi. X-ışını kırınımı analizi ile altı tane pireniloksi grubunun hemen hemen düzlemsel olan halkalı fosfazen çekirdeğinin altında ve üstünde yaklaşık olarak birbirine dik konumda yerleştiği görülmektedir (Şekil 7.30).

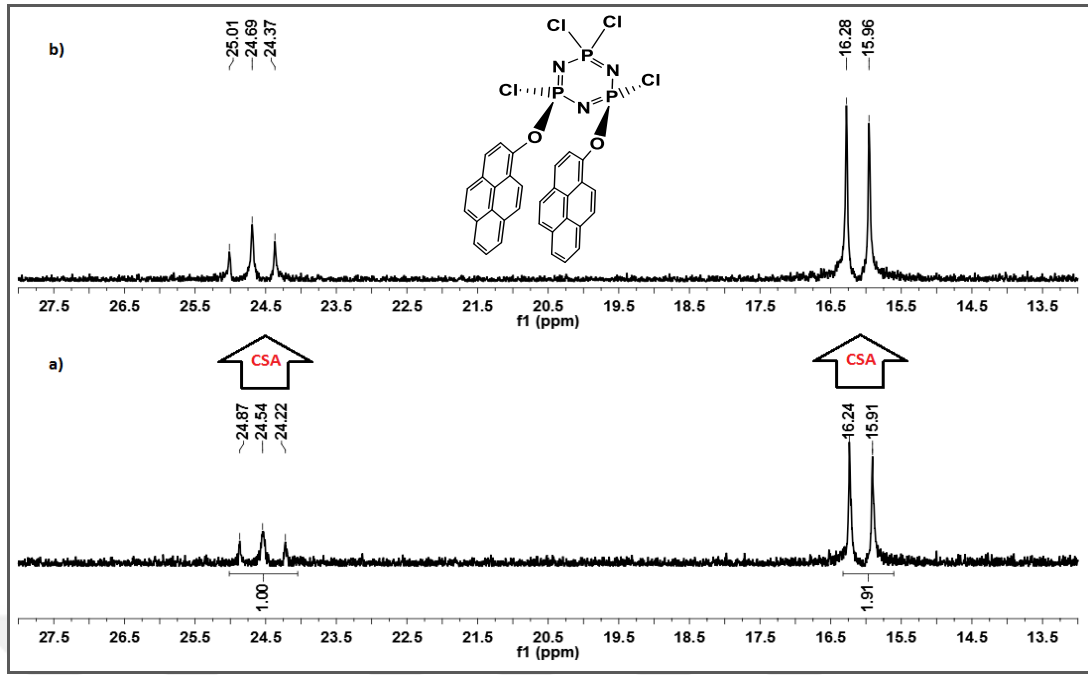


Şekil 7.30: Bileşik (7)'nin tek kristal X-ışını kırınımı ile çözülmüş yapısı.

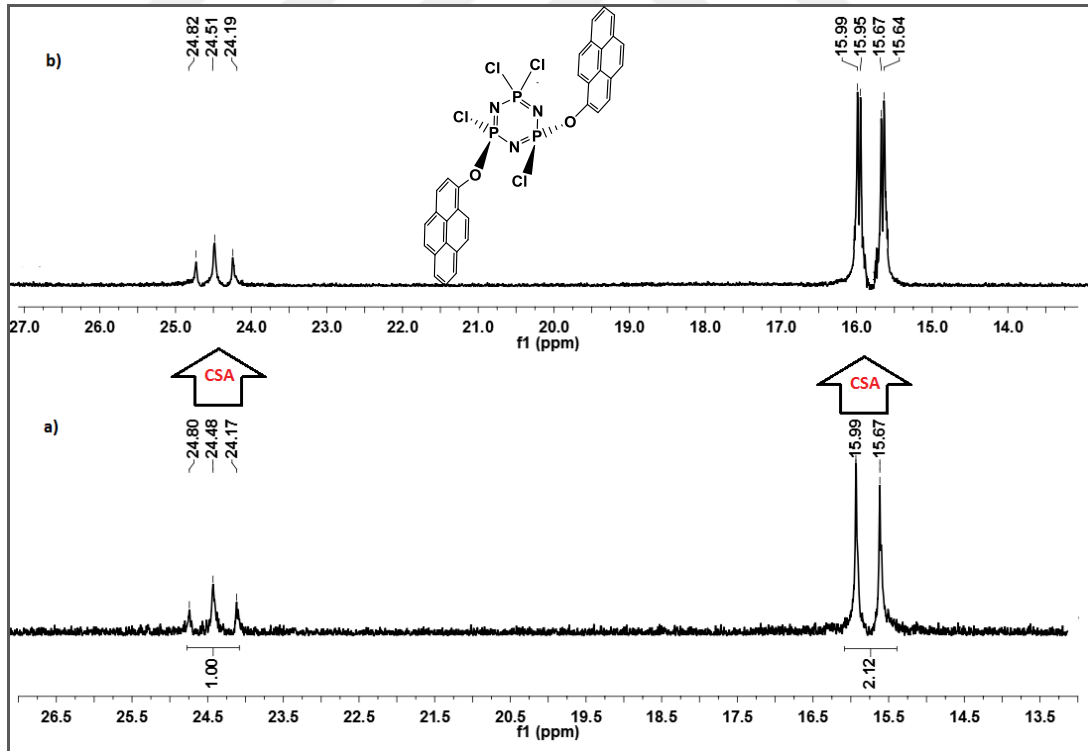
7.3.2.8. Kiral Konfigürasyon Belirleme Çalışmalarının Değerlendirilmesi

Halkalı fosfazenlerin kiral konfigürasyonlarının belirlenmesi için çeşitli metotlar geliştirilmiştir. Bunlar; X-ışınları kırınımı ölçümleri, ³¹P NMR/CSA yöntemi ve kiral-HPLC yöntemidir. X-ışınları kırınımı ölçümleri için uygun kristal elde edilememesi, kiral-HPLC yönteminde uygun metot bulunamaması gibi durumlar söz konusu olabilmektedir. Bu nedenlerle, çalışmada sentezlenen iki kiral merkezli bileşiklerin (**2a** ve **2b**) kiral konfigürasyon özelliklerini belirlemek amacıyla ³¹P NMR/CSA ölçüm teknikleri kullanıldı.

³¹P NMR/CSA ölçümünde (R)-(+)-2,2,2-trifloro-1-(9-antryl)-etanol bileşiği CSA olarak kullanıldı. Bileşiklerin 50:1 mol (CSA: Bileşik) oranında CSA ilavesi ile alınan ³¹P NMR spektrumu sinyallerinde; (**2a**) bileşiğinde herhangi bir yarıma gözlenmedi sadece kimyasal kaymalarında çok küçük değişiklikler gözlemlendi. (**2b**) bileşiğinde ise (PCl₂) grubunun piklerinde küçük kimyasal farklılık gözlenirken, P(oksipiren)₂ grubunun piklerinde ayrılmalar gözlemlendi. Genel kural olarak, NMR kaydırma reaktifleri kullanıldığında rasemik formun NMR sinyallerinin eşit şiddette ikiye ayrıldığı, mezo formun ise etkilenmediği veya kimyasal kaymalarında çok küçük değişikliklere yol açtığı bilinmektedir. Bu sonuçlar esas alındığında, (**2a**) bileşiğinin *cis* (mezo) (Şekil 7.31), (**2b**) bileşiğinin ise *trans* (rasemik) izomerlere ait olduğu görülmektedir (Şekil 7.32).



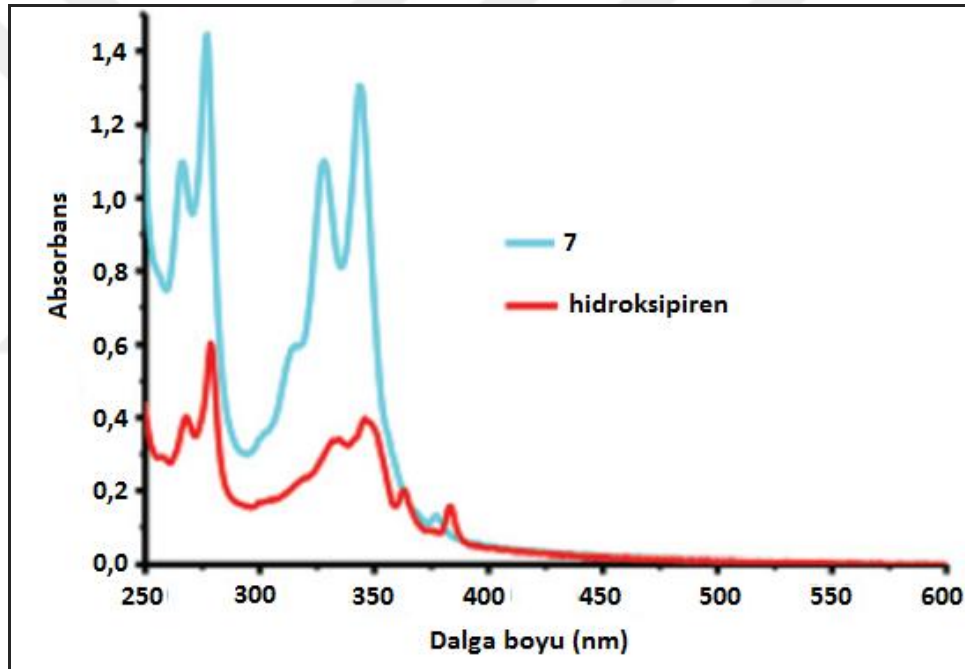
Şekil 7.31: **(2a)** bileşiğinin a) CDCl_3 çözücü içerisinde proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu b) 1:50 mol CSA ilavesi ile alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.



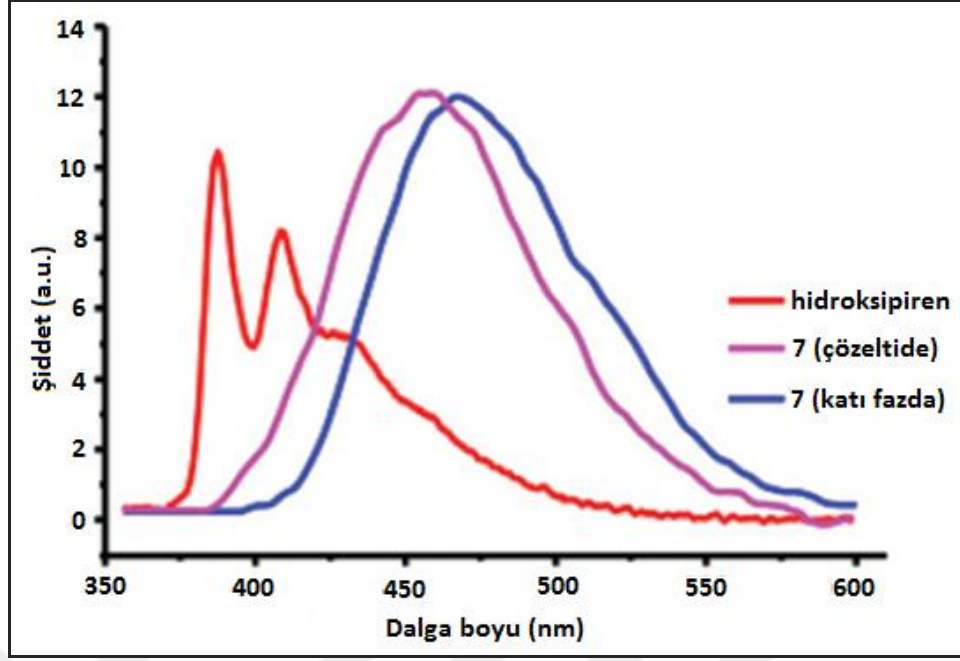
Şekil 7.32: **(2b)** bileşiğinin a) CDCl_3 çözücü içerisinde proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu b) 1:50 mol CSA ilavesi ile alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

7.3.2.9. Fotofiziksel Özellik Belirleme Çalışmaları

Hekzaklorosiklotrifosfazen ($N_3P_3Cl_6$) bileşikleri fotokimyasal olarak inaktif olup bağlı olan grupların özelliklerini gösterirler. Bu nedenle, bağlı olan preniloksi grupları ile bileşik (7)'nin absorpsiyon ve emisyon spektrumlarının benzer olması beklenir. Bileşik (7) ve hidroksipirenin diklorometan çözücüsündeki absorpsiyon spektrumunda spektrumlar benzer olup sadece şiddetinde artış görülmektedir (Şekil 7.33). Bu benzerlik temel halde preniloksi grupları arasında bir etkileşim olmadığını göstermektedir. Fakat emisyon spektrumuna bakıldığında bileşiklerin floresans emisyonlarının farklı olduğu görülmektedir (Şekil 7.34).



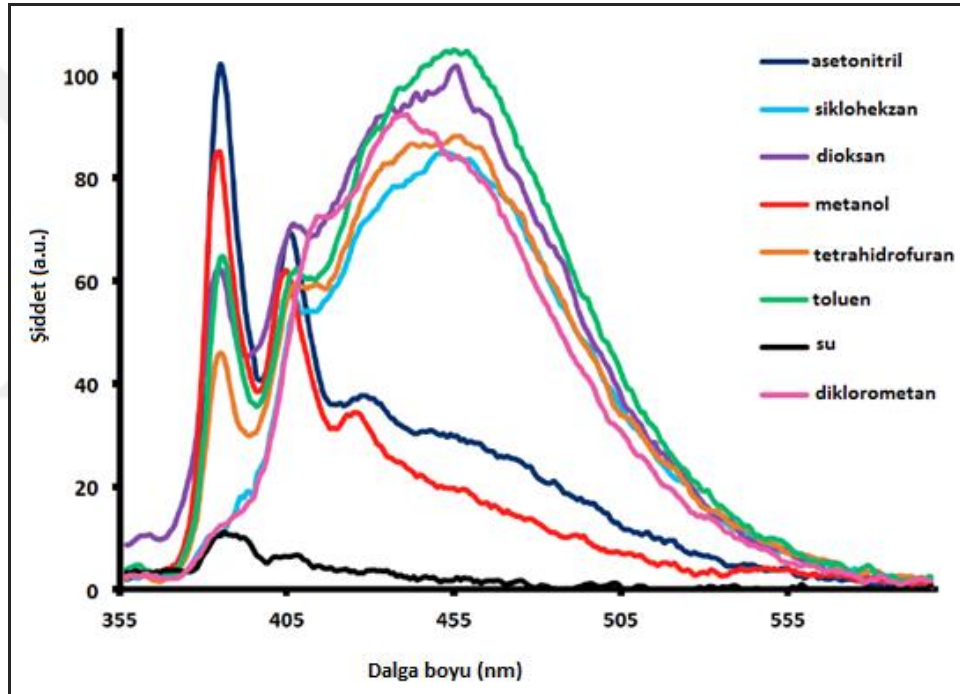
Şekil 7.33: Bileşik (7) ve 1-hidroksipirene ait UV-vis spektrumu.



Şekil 7.34: Hidroksipiren, Bileşik (7)'nin çözelti içerisinde ve katı fazdaki floresans emisyon spektrumu.

Hidroksipiren çoğu piren-türevi gibi seyreltik diklorometan çözeltisi (2×10^{-7} M) içerisinde 386 nm'de floresans emisyonu verir. Fakat, bileşik (7)'nin aynı çözücünde ve aynı konsantrasyonda hidroksipirene göre 73 nm kırmızıya kayma göstererek 459 nm'de floresans emisyon verdiği gözlenmiştir. Bu kırmızıya kayma emisyonunun yüksek konsantrasyonlu çözeltilerdeki karakteristik moleküller arası piren ekzimer emisyonuna benzemesine rağmen, pirenin 10^{-5} M ve altındaki konsantrasyonlarda kendi kendine ekzimer emisyon vermediği bilinmektedir [54]. Bu nedenle, substitüe preniloksi grupları arasında molekül içi ekzimer emisyonu olduğu sonucuna varılmıştır. Gözlemlenen ekzimer emisyonu daha önceki heksakis(ariloksi)fosfazen çalışmaları ile uyumluluk göstermektedir [28, 55-57]. Bileşik (7)'nin 5×10^{-7} M konsantrasyonda farklı polaritedeki çözücülerde (asetonitril, sikloheksan, dioksan, metanol, tetrahidrofuran, toluen, su, diklorometan) emisyon spektrumları alındı (Şekil 7.35). Spektrumdan da görüldüğü gibi sikloheksan çözücüsünde alınan spektrum diklorometandaki ile benzerdir. Tetrahidrofuran, dioksan ve toluende yaklaşık 383 nm ve 405 nm'de monomer ve 440 nm ve 460 nm'de ekzimer emisyonu verdikleri görülmektedir. Asetonitril, metanol ve su gibi polar çözücülerde ise sadece pirenin monomer emisyonu görülmekte, ekzimer emisyonu kaybolmaktadır. Bu negatif solvatokromizm daha önceki piren içeren çalışmalarda da mevcuttur [58-

60]. Bu durum polaritesi yüksek çözücülerin π - π etkileşimlerini azaltıp hatta yok ettiği, dolayısıyla ekzimerin kaybolmasına sebep olduğunu düşündürmektedir. Bileşik (7)'nin katı fazda alınan floresans emisyon spektrumunda seyreltik çözeltideki benzer spektrum olmasının yanında 7 nm kadar küçük bir kırmızıya kayma gözlenmektedir (Şekil 7.34). Bu durumda, çözeltiden katı faza geçişte moleküler konformasyonda çok küçük bir değişikliğe yol açtığı söylenebilir. Bu sonuç, siklofosfazen halkası üzerindeki pireniloksi gruplarının moleküler düzenlenmesine bağlı olarak moleküller arası agregasyonun hemen hemen önlendiğini göstermektedir.

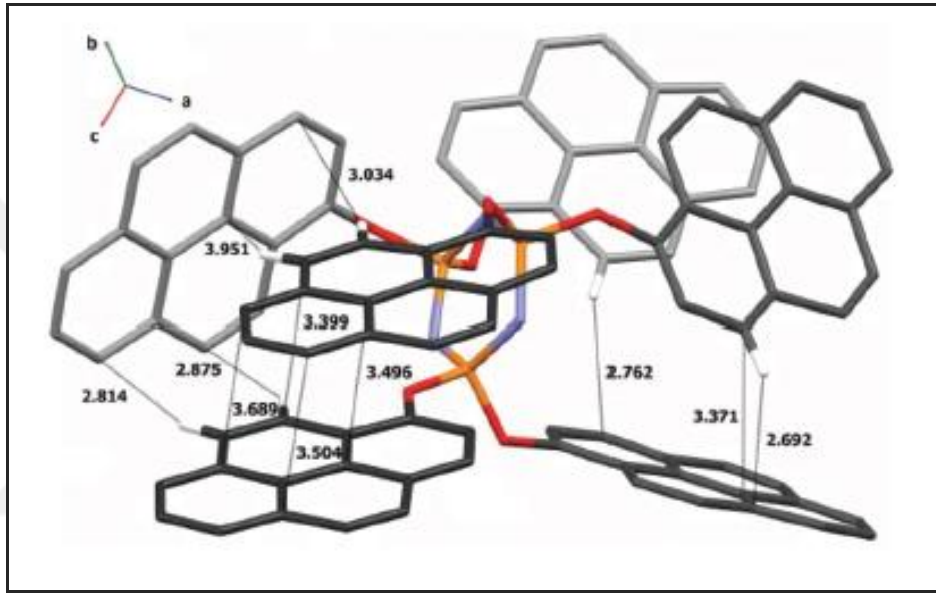


Şekil 7.35: Bileşik (7)'nin farklı çözücülerdeki emisyon spektrumu.

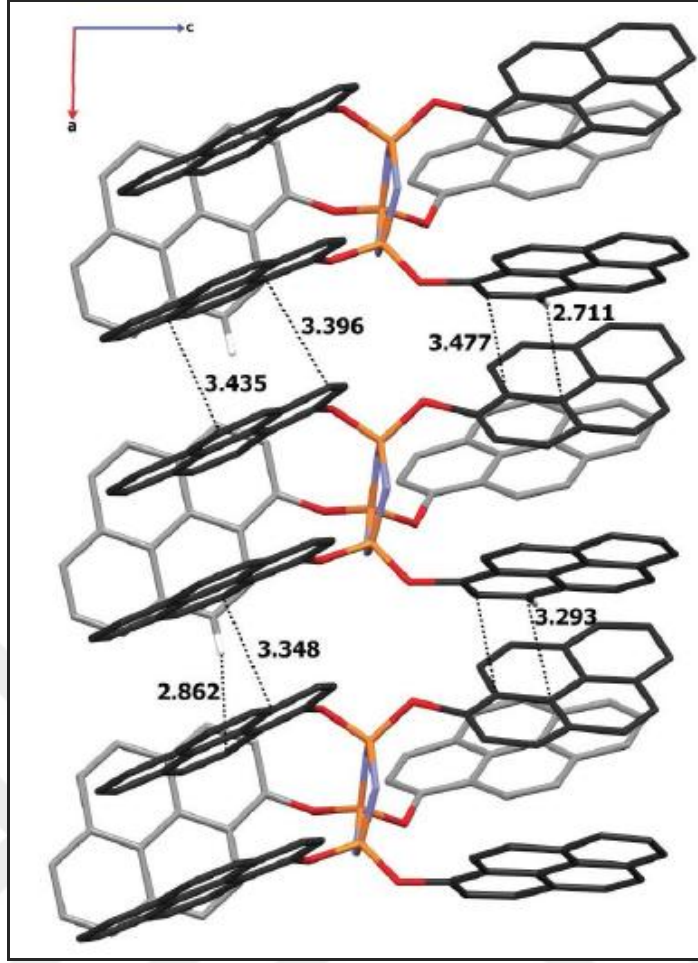
Şekil 7.36'da Bileşik (7)'nin yapısındaki molekül içi π - π ve CH- π etkileşimleri görülmektedir. İki tane yüz yüze bakan pireniloksi birimleri arasındaki molekül içi π - π etkileşimleri arasındaki uzaklık 3.399(9) ile 3.607(9) Å aralığındadır ve bu değer π - π etkileşimleri için tipik uzaklık (3.5 Å) aralığındadır. Yapıda pireniloksi grupları arasındaki molekül içi CH- π etkileşimleri 2.74 [D-A aralığı 3.367(16)] ile 2.88 [D-A aralığı 3.708(16)] Å aralığındadır.

Şekil 7.37'de bileşik (7)'nin molekülleri arasındaki π -istiflenme etkileşimleri görülmektedir. Bu etkileşimler katı fazın emisyon spektrumunda (Şekil 7.34) görülen kırmızıya kaymaya atfedilebilir.

Böylece, bileşik (7)'nin pireniloksi grupları arasındaki kovalent olmayan π - π ve $\text{CH}\cdots\pi$ istiflenme etkileşimlerinden kaynaklanan molekül içi ekzimer oluşumları gösterdiği floresans spektroskopisi ve x-ışını kırınımı kristalografik yöntemleri ile belirlenmiş oldu.



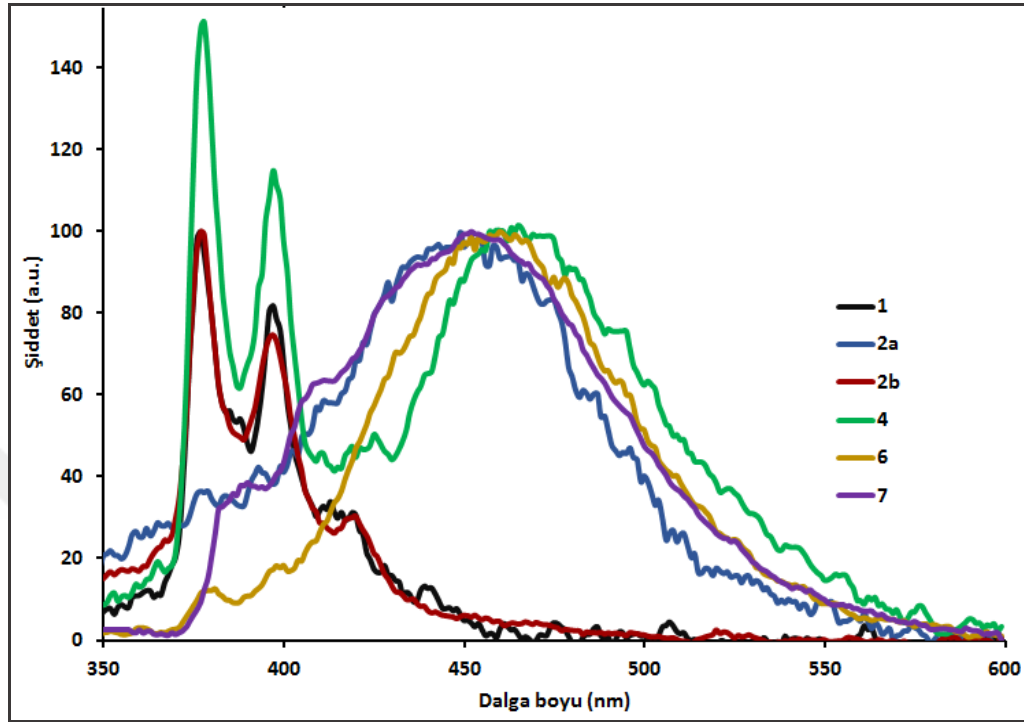
Şekil 7.36: Bileşik (7)'nin yapısındaki molekül içi π - π ve $\text{CH}\cdots\pi$ etkileşimleri.



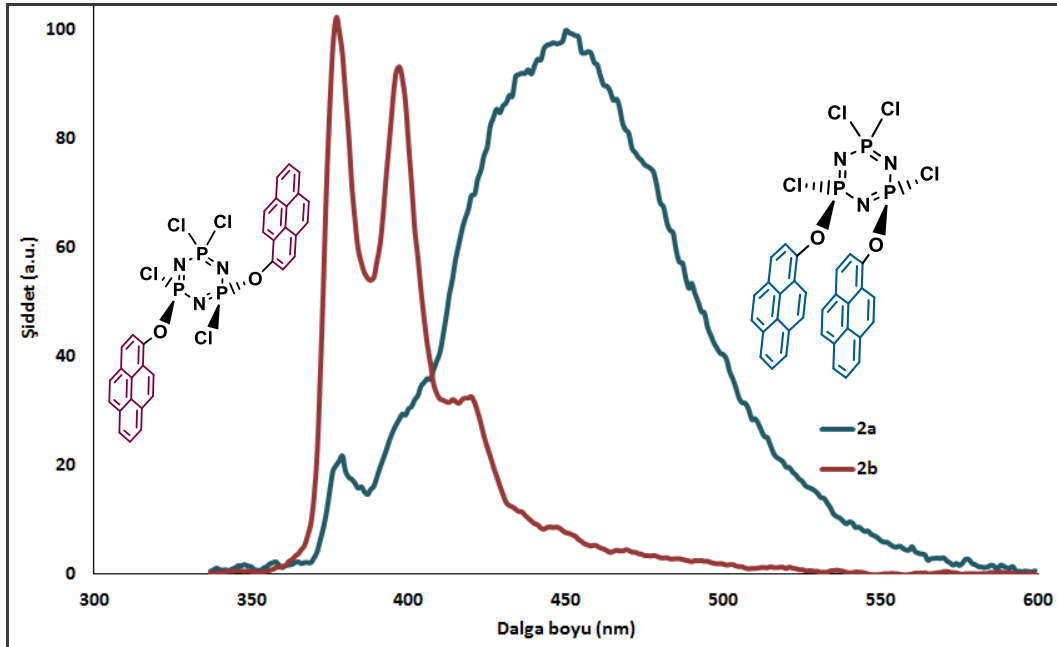
Şekil 7.37: Bileşik (7) molekülleri arasındaki π -istiflenme etkileşimleri (*b* eksenine boyunca uzanan).

Bileşik (7) için yapılan çalışmalardan yola çıkarak fosfor atomu üzerindeki pireniloksi gruplarının etkileşimini incelemek üzere, trimere farklı sayıdaki süstitüsyon reaksiyonları gerçekleştirildi ve elde edilen bileşiklerin diklorometan içerisindeki farklı konsantrasyonlarda (1 μ M, 5 μ M ve 10 μ M) emisyon spektrumları alındı. Bileşiklerin 1 μ M'daki spektrumları birlikte değerlendirildi (Şekil 7.38). Bileşik (6) ve (2a)'nin bileşik (7) ile benzer spektrumlar verdiği, bileşik (4)'ün hem monomer hem de ekzimer emisyon verdiği, bileşik (1) ve bileşik (2b)'nin ise sadece monomer emisyon verdiği görülmektedir. Farklı fosfor atomları üzerinde trimere geminal olmayan pireniloksi grupları bağlı bileşiklerden *cis*-izomerde (2a) piren gruplarının birbirine yaklaşması ile π - π etkileşimlerinin olduğu ve molekül içi ekzimer emisyonuna yol açtığı, *-trans* izomerde (2b) ise pireniloksi gruplarının birbirinden uzaklaşması ile etkileşimin olmadığı görülmektedir (Şekil 7.39). Bu

durum siklofosfazenlerin kiralitelerini belirlemede emisyon spektrumlarının da kullanılabileceğini göstermiştir.



Şekil 7.38: (1), (2a), (2b), (4), (6), (7) bileşiklerinin normalize emisyon spektrumu.



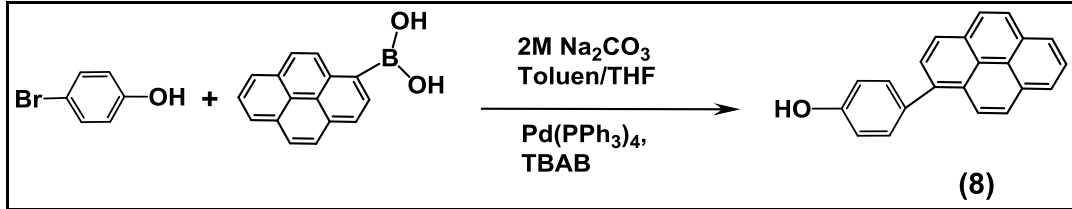
Şekil 7.39: (2a) ve (2b) bileşiğine ait normalize emisyon spektrumu.

7.4. Piren-Süstitüe Dendrimerik Fosfazen Bileşikleri

Yüksek π -elektronu dekolizasyonuna sahip olması nedeni ile elektrolüminesans malzemelerin hazırlanmasında aromatik polisiklik halka sistemlerinin önemli bir sınıfını oluşturan piren türevleri oldukça kullanışlıdır. Dendrimerik yapılar termal kararlılığa, ince film oluşturma kabiliyetine, çözünebilirliğe ve yüksek saflıkta hazırlanabilme kabiliyetine sahip bileşiklerdir. Halkalı fosfazen bileşiklerinin kolay fonksiyonlandırılması, fonksiyonlandırılmış halkalı fosfazen çekirdeklerinin ağır kimyasal şartlar altında kararlı olması ve üç boyutlu kararlı küresel yönelim göstermesi gibi birçok avantajı vardır. Bu bölümde, piren bileşik sınıfının mükemmel elektronik özellikleri, dendrimerik bileşiklerin avantajları ve halkalı fosfazenlerin termal ve kimyasal olarak kararlı yapılarının birleştirilmesi ile ileri teknoloji malzemesi olarak kullanılacak piren türevi dendrimerik siklofosfazen bileşikleri sentezlendi.

7.4.1. Piren-Süstitüe Dendrimerik Fosfazen Bileşiklerinin Sentezi

7.4.1.1. 4-(piren-1-il)fenol (**8**) Sentezi

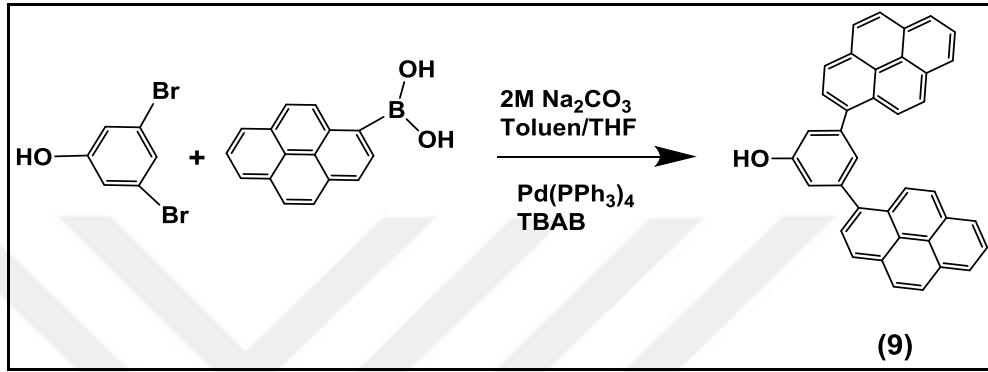


Şekil 7.40: 4-(piren-1-il)fenol (**8**)'in sentez şeması.

4-Bromofenol (0.47 g, 2.71 mmol), piren-1-boronik asit (1 g, 4.06 mmol), tetrabutylamonyumbromür ve Na₂CO₃ (2M, 14 mL) kuru toluen/THF (20 mL:5 mL) içerisinde 100 mL'lik üç boyunlu reaksiyon balonunda çözüldü. Çözelti 20 dakika argon atmosferinde oda sıcaklığında karıştırıldı ve daha sonra Pd(PPh₃)₄ (0.09 g, 0.08 mmol) eklendi. Reaksiyon takibi TLC ile yapılarak 48 saat çözücünün kaynama sıcaklığında geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Elde edilen karışım ayırma hunisine alınarak üç defa diklorometan-saf su ile ekstrakte edildi ve organik faz sodyum sülfat (Na₂SO₄) üzerinden kurutuldu. Organik fazın

çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Geriye kalan katı karışımdan *n*-hekzan:THF (3:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230-400 mesh) dolgulu kolonda (2 cm, 100 cm) kolon kromatografi tekniği uygulanarak bileşik (8) (0.53 g, 65%) izole edildi.

7.4.1.2. 3,5-di(piren-1-il)fenol (9) Sentezi

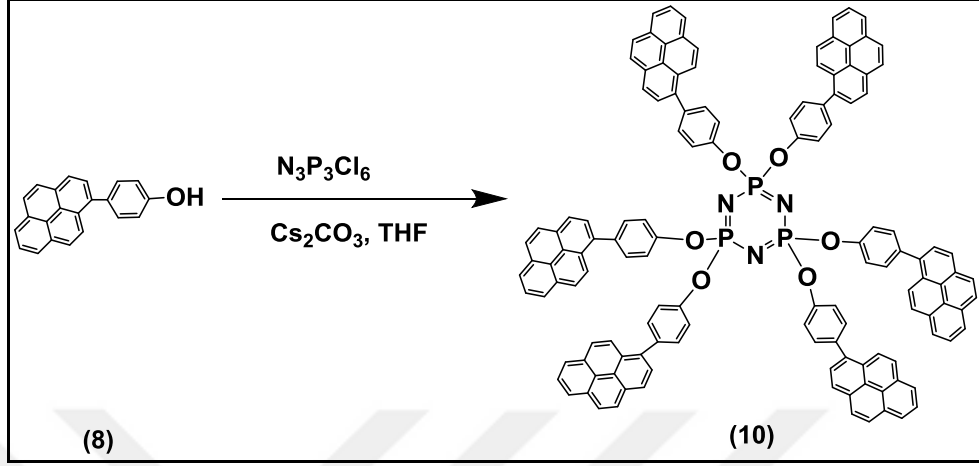


Şekil 7.41: 3,5-di(piren-1-il)fenol (9)'un sentez şeması.

3,5-Dibromofenol (1 g, 4 mmol), piren-1-boronik asit (2.93 g, 12 mmol), tetrabutylamonyumbromür (TBAB) ve Na₂CO₃ (20mL, 2M), kuru toluen/THF (60 mL:5 mL) içerisinde 250 mL'lik üç boyunlu reaksiyon balonunda çözüldü. Çözelti 20 dakika argon atmosferinde oda sıcaklığında karıştırıldı ve daha sonra Pd(PPh₃)₄ (0.14 g, 0.12 mmol) eklendi. Reaksiyon TLC ile kontrol edilerek 72 saat çözücünün kaynama sıcaklığında geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu. Elde edilen karışım ayırma hunisine alınarak üç defa diklorometan-saf su ile ekstrakte edildi ve organik faz sodyum sülfat (Na₂SO₄) üzerinden kurutuldu. Organik fazın çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Geriye kalan katı karışımdan *n*-hekzan:THF (3:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230-400 mesh) dolgulu kolonda (2 cm, 100 cm) kolon kromatografi tekniği uygulanarak bileşik (9) (1.33 g, 68 %) izole edildi.

7.4.1.3. Trimer ile 4-(piren-1-il)fenol (8)'in Reaksiyonu

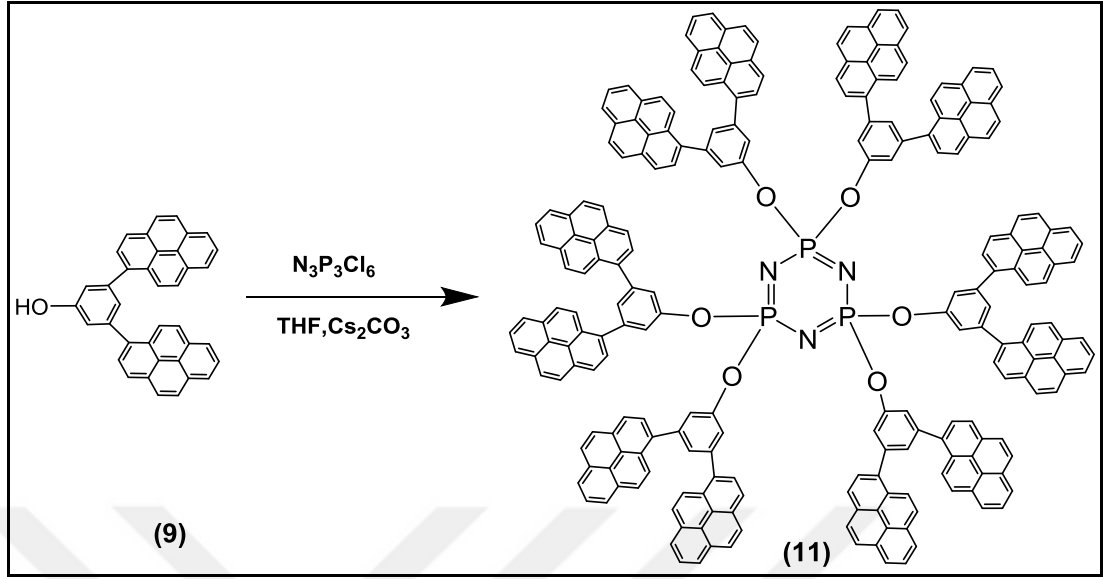
Bileşik (10) literatür verilerine göre sentezlendi [61].



Şekil 7.42: Bileşik (10)'un sentez şeması.

4-(piren-1-il)fenol (8) bileşiği (0.67 g, 2.24 mmol) kuru THF (100 mL) içerisinde 250 mL'lik üç boyunlu reaksiyon balonunda argon atmosferinde çözüldü. 40 °C' deki reaksiyon karışımına kuru sezyum karbonat (1.05 g, 3.2 mmol) ilave edildi. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin (trimer), $N_3P_3Cl_6$, (0.11 g, 0.32 mmol) THF (50 mL) içerisindeki çözeltisi reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon karışımı, TLC ile kontrol edilerek çözücünün kaynama sıcaklığında 24 saat manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı G4 filtreden süzülerek tuzlarından ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü, kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Elde edilen reaksiyon karışımından n-hekzan:THF (2:1) çözücü sisteminin hareketli faz olarak kullanıldığı, silikajel (70-230 mesh) dolgulu kolonda (3 cm, 80 cm) kolon kromatografisi tekniği ile bileşik (10) izole edildi (0.24 g, % 40).

7.4.1.4. Trimer ile 3,5-di(piren-1-il)fenol (9)'un Reaksiyonu

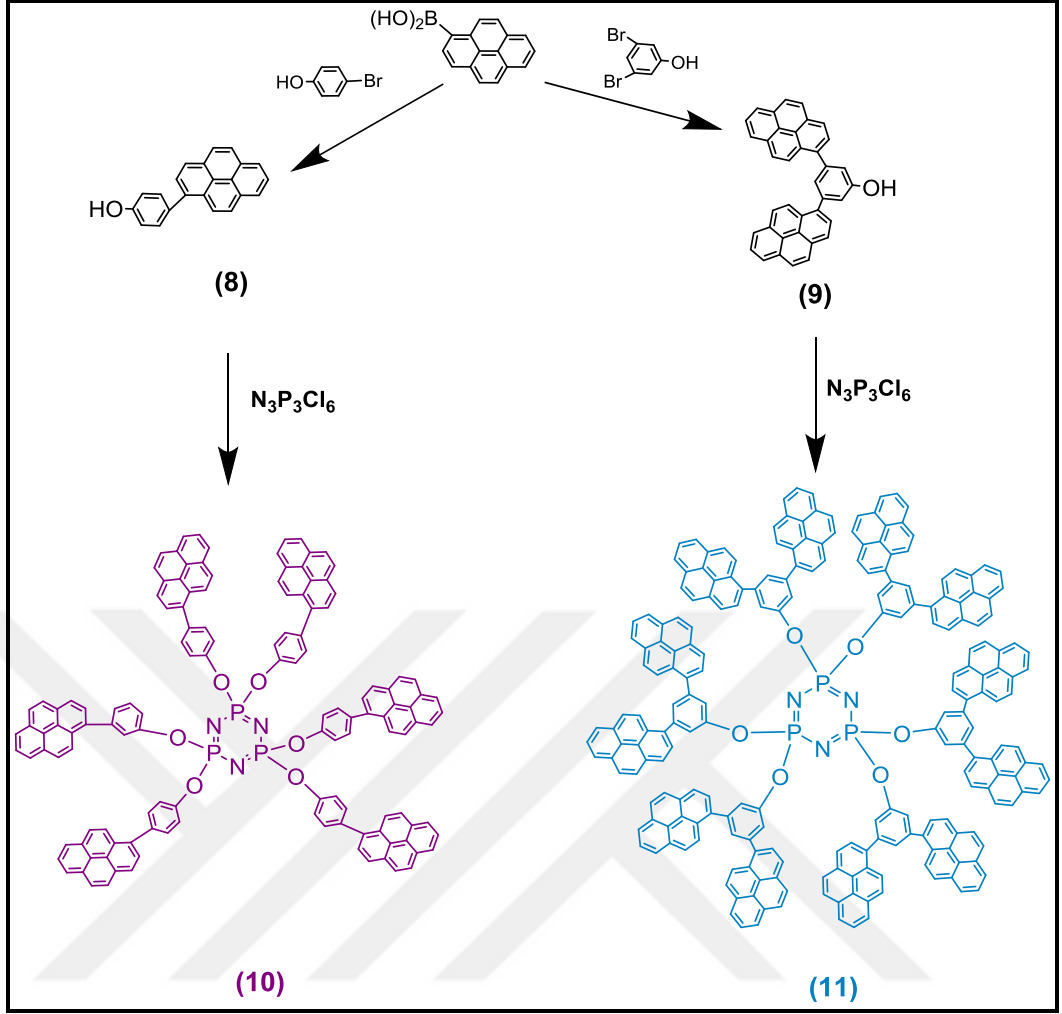


Şekil 7.43: Bileşik (11)'in sentez şeması.

3,5-di(piren-1-il)fenol (9) bileşiği (0.5 g, 1.0 mmol) kuru THF (20 mL) içerisinde 100 mL'lik üç boyunlu reaksiyon balonunda argon atmosferinde çözüldü. 40 °C' deki reaksiyon karışımına kuru sezyum karbonat (0.5 g, 1.5 mmol) ilave edildi. 15 dakika 40 °C' de karıştırıldıktan sonra kuru THF (15 mL)' de çözülen heksaklorosiklotrifosfazen (trimer), $N_3P_3Cl_6$, (45 mg, 0.13 mmol) damlatma hunisi ile yavaş yavaş reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek geri soğutucu altında çözücünün kaynama sıcaklığında 5 gün manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı G4 filtreden süzülerek tuzlarından ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü, kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Geriye kalan katı karışımdan *n*-hekzan:CH₂Cl₂ (1:2) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230-400 mesh) dolgululu kolonda (2,5 cm, 80 cm) kolon kromatografisi yöntemi ile bileşik (11) (0.2 g, 50 %) izole edildi.

7.4.2. Piren-Sübstitüe Dendrimerik Fosfazen Bileşiklerinin Karakterizasyonu ve Özelliklerinin İncelenmesi

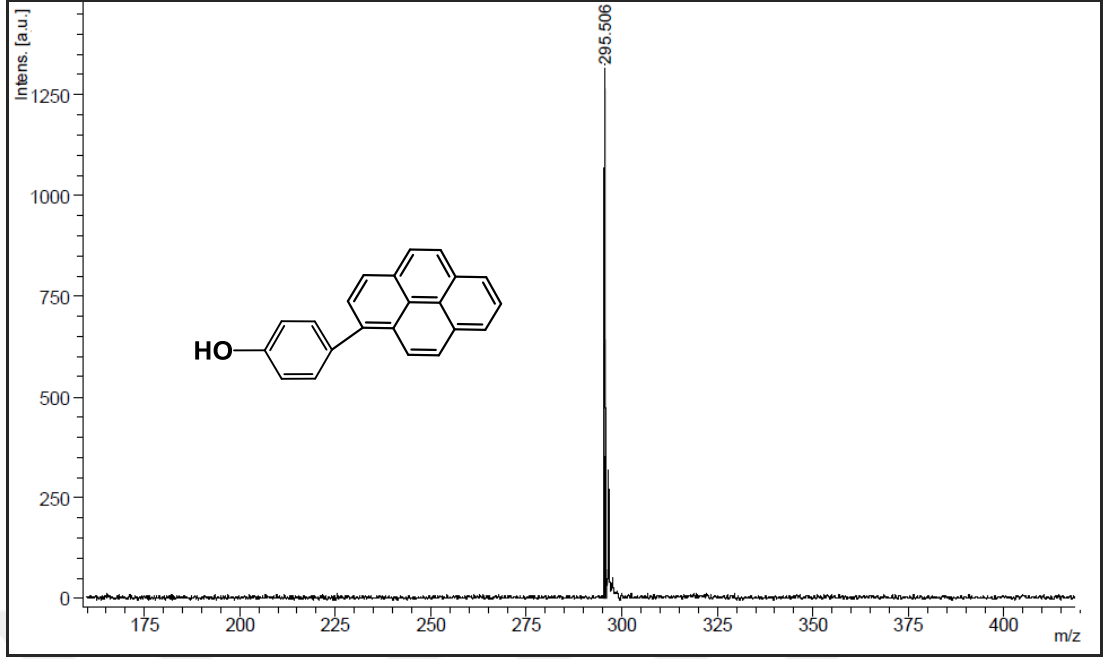
Bileşik (8 ve 10) daha önce sentezlenmiş olup, literatürde mevcuttur [61]. Bu bileşikler, (9 ve 11) bileşikleri ile karşılaştırma yapmak için tekrar sentezlendi. Bileşik (10) literatüre göre sentezlendi ve sonuçlar literatür ile uyumlu olduğu görüldükten sonra kullanıldı. Fakat, bileşik (8) daha önceki çalışmada üç basamakta elde edilmişti. Bu çalışmada ise, farklı bir yöntem kullanılarak tek basamakta elde edildi. Kromofor bileşikler (8 ve 9), piren-1-boronik asit ile 4-bromofenol/3,5-dibromofenolün Pd-katalizli Suzuki kenetlenme reaksiyonu ile tek basamakta ve yüksek verimle sentezlendi. Bu bileşiklerin trimer ile nüleofilik yer değiştirme reaksiyonundan bileşik (10 ve 11) elde edildi (Şekil 6.40). Elde edilen yeni bileşikler kolon kromatografi ve/veya preparatif TLC yöntemlerinden yararlanılarak saflaştırıldı. Bileşiklerin yapı belirleme çalışmaları kütle spektrometresi (MALDI-TOF), ^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR spektroskopisi ve FT-IR teknikleri ile yapıldı. Ayrıca, (8) ve (9) bileşiklerinin -OH protonunu belirlemek amacıyla D_2O ile çalkalama yapılarak ^1H NMR alındı.



Şekil 7.44: Piren süstitüe dendrimerik fosfazen bileşiklerinin sentez şeması.

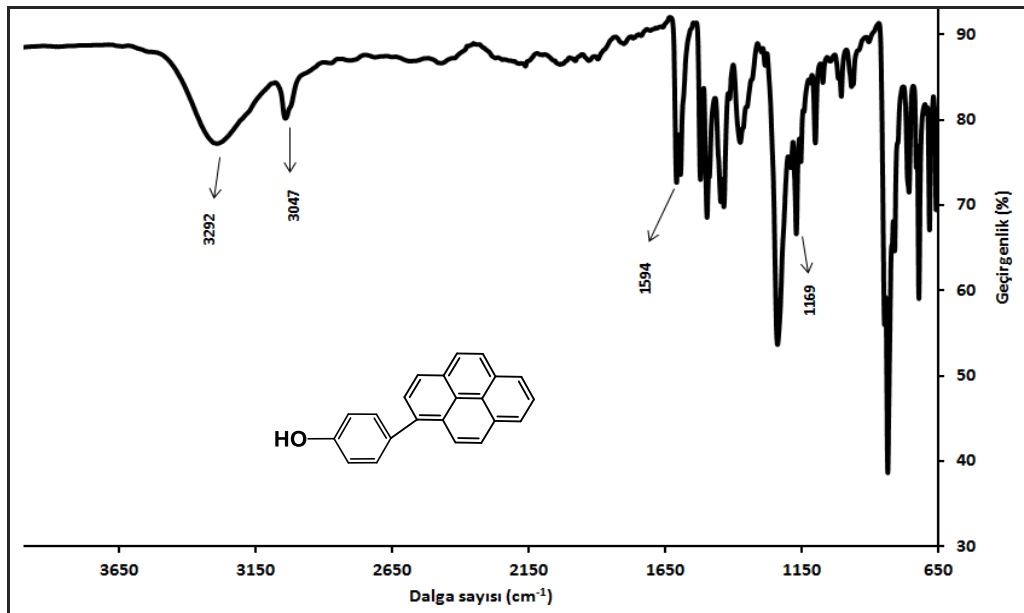
7.4.2.1. 4-(piren-1-il)fenol (8) Yapı Analizi

4-(piren-1-il)fenol (8) bileşiğinin MALDI-MS yöntemi ile 2,5-dihidroksibenzoik-asit (DHB) matrisi kullanılarak pozitif iyon modunda alınan kütle spektrumunda, moleküler iyon piki $[(M+H)^+]$ 295.506 m/z hesaplanan (294.35) değer ile uyum içerisindedir (Şekil 7.45).



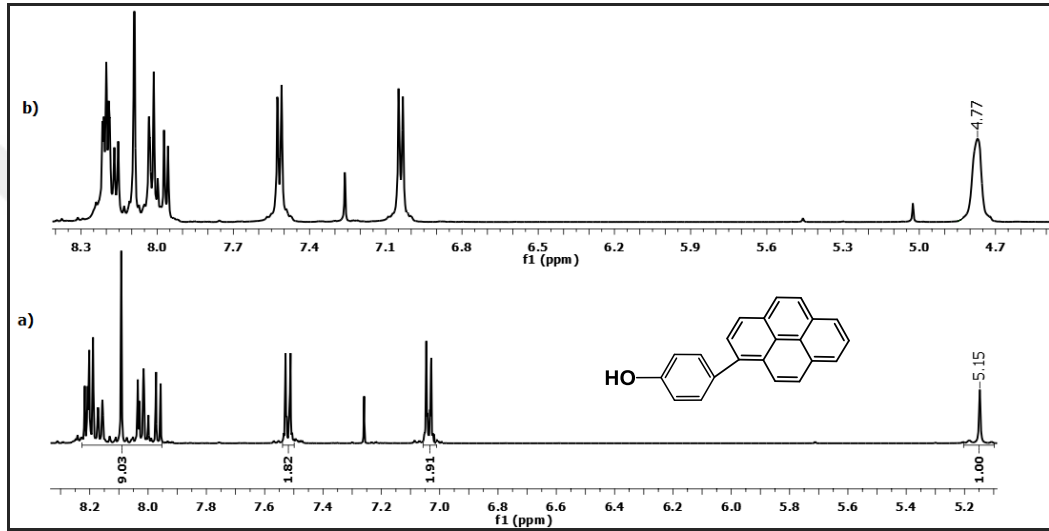
Şekil 7.45: Bileşik (8)'e ait kütle spektrumu.

Bileşik (8)'e ait FT-IR spektrumu incelendiğinde, 3292 cm^{-1} 'de -OH gerilme titreşimlerine ait, 3047 cm^{-1} 'de aromatik -CH gerilme titreşimlerine ait, 1594 cm^{-1} 'de aromatik C=C gerilme titreşimlerine ait ve 1169 cm^{-1} 'de aromatik C-O gerilme titreşimlerine ait pikler tespit edilmiştir (Şekil 7.46).



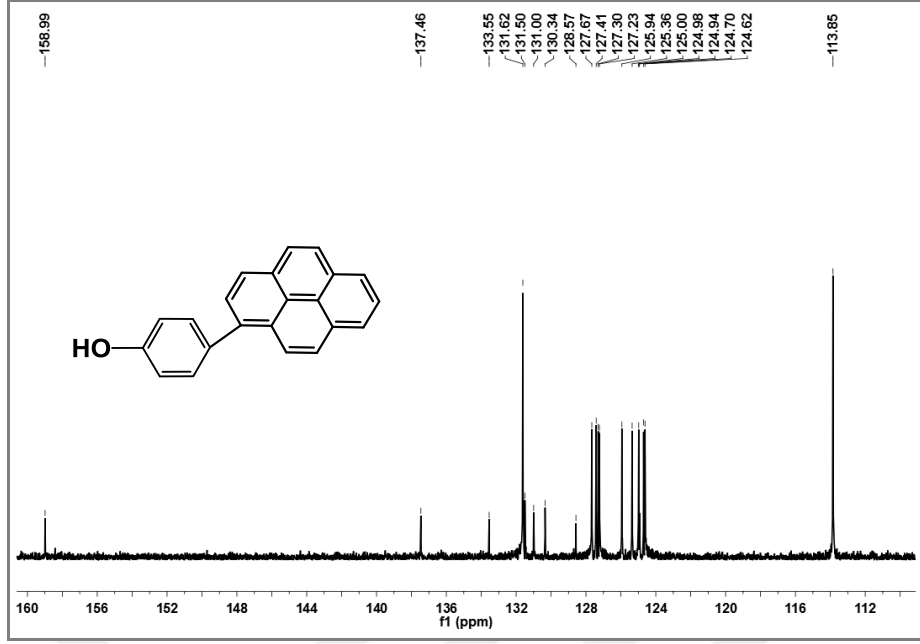
Şekil 7.46: Bileşik (8)'e ait FT-IR spektrumu.

Şekil 7.47'de bileşik (**8**)'e ait CDCl₃ çözücüsünde alınmış ¹H NMR spektrumunda δ (ppm)=8.22-8.15 (m, 4H), 8.09 (s, 1H), 8.04-7.96 (m, 4H) gözlenen pikler piren grubu protonlarına, 7.52 (d, 2H, $J= 2.1$ Hz), 7.04 (d, 2H, $J=6.5$ Hz) gözlenen pikler benzen halkası protonlarına aittir. $\delta=5.15$ ppm de görülen tek pik OH protonuna ait olup (Spektrum a), D₂O ile muamele edildikten sonra alınan spektrumda (Spektrum b) görülmemektedir. Piklerin integral değerleri 9:4:1 (piren:benzen:OH) olup, önerilen yapıyı desteklemektedir.



Şekil 7.47: Bileşik (**8**)'e ait ¹H NMR spektrumu.

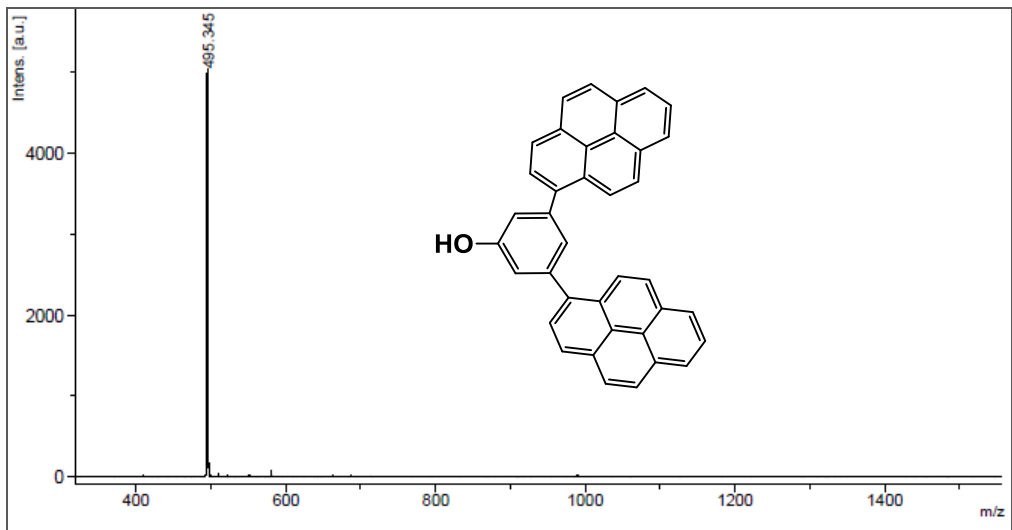
(**8**) bileşiğine ait CDCl₃ çözücüsünde alınmış ¹³C NMR spektrumunda δ (ppm)= 158.99, 137.46, 133.55, 131.50, 131.00, 130.34, 128.57, 125.00, 124.94 pikler kuaterner karbon atomlarına, 131.62 ve 113.85 pikler benzen grubundaki CH karbonlarına, 127.67, 127.41, 127.30, 127.23, 125.94, 125.36, 124.98, 124.70, 124.62 pikler piren grubundaki CH karbonlarına aittir (Şekil 7.48).



Şekil 7.48: Bileşik (8)'e ait ^{13}C NMR spektrumu.

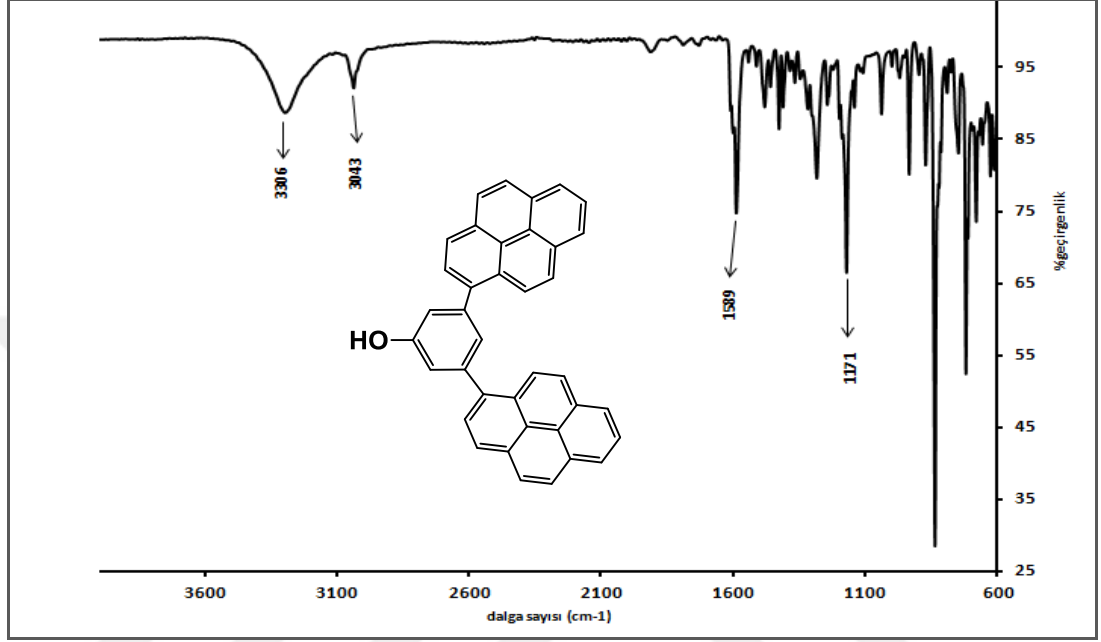
7.4.2.2. 3,5-di(piren-1-il)fenol (9) Yapı Analizi

3,5-di(piren-1-il)fenol (9) bileşiğinin MALDI-MS yöntemi ile 2,5-dihidroksibenzoik asit (DHB) matrisi kullanılarak pozitif iyon modunda alınan kütle spektrumunda, moleküler iyon piki $[(\text{M}+\text{H})^+]$ 495.345 m/z hesaplanan (494.59) değer ile uyum içerisindedir (Şekil 7.49).



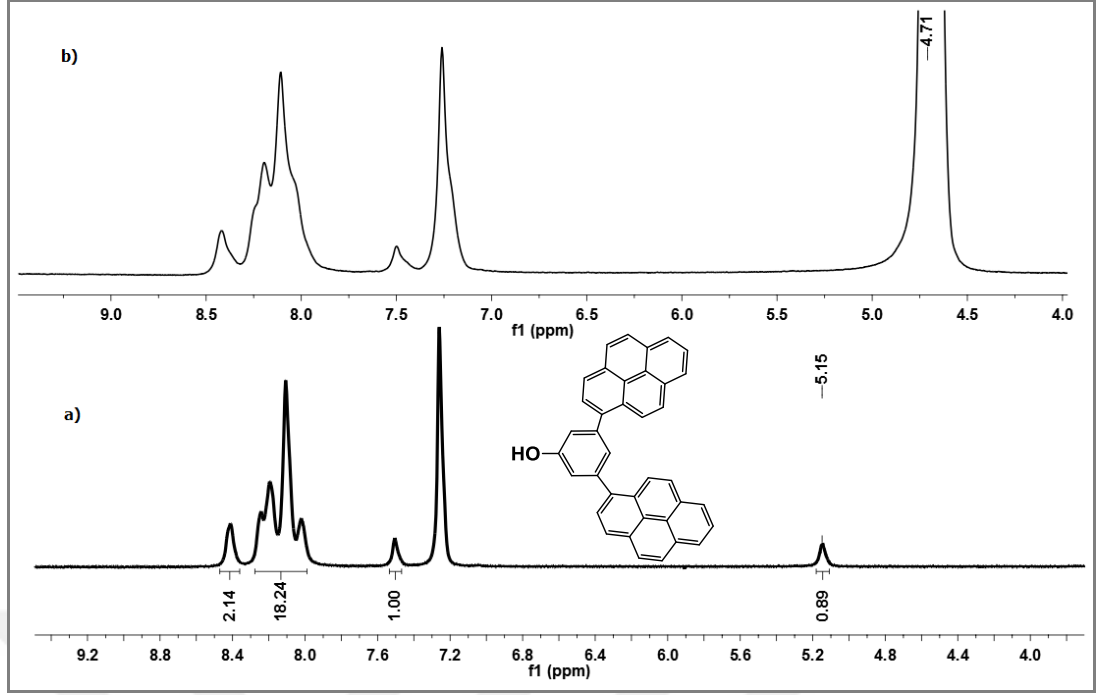
Şekil 7.49: Bileşik (9)'a ait kütle spektrumu.

Bileşik **(9)**'a ait FT-IR spektrumu incelendiğinde, 3306 cm^{-1} 'de -OH gerilme titreşimlerine ait, 3043 cm^{-1} 'de aromatik -CH gerilme titreşimlerine ait, 1589 cm^{-1} 'de aromatik C=C gerilme titreşimlerine ait ve 1171 cm^{-1} 'de aromatik C-O gerilme titreşimlerine ait pikler tespit edilmiştir (Şekil 7.50).



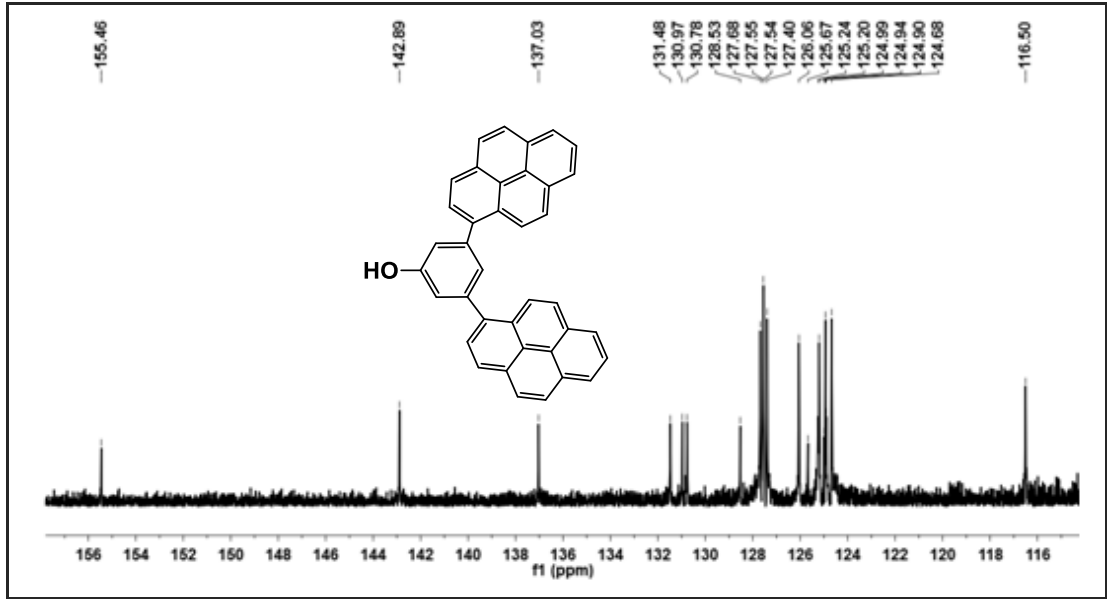
Şekil 7.50: Bileşik **(9)**'a ait FT-IR spektrumu.

Şekil 7.51'de görüldüğü gibi bileşik **(9)**'a ait ^1H NMR spektrumunda δ (ppm)= 8.41 (s, 2H), 8.24-8.02 (m, 18H), 7.51 (s, 1H) gözlenen yayvan pikler aromatik protonlara aittir. $\delta=5.15$ ppm'de görülen tek pik OH protonuna ait olup (spektrum a), D_2O ile muamele edildikten sonra alınan spektrumda (spektrum b) görülmemektedir. Piklerin integral değerleri 21:1 (aromatik:OH) olup, önerilen yapıyı desteklemektedir.



Şekil 7.51: Bileşik (9)'a ait ^1H NMR spektrumu.

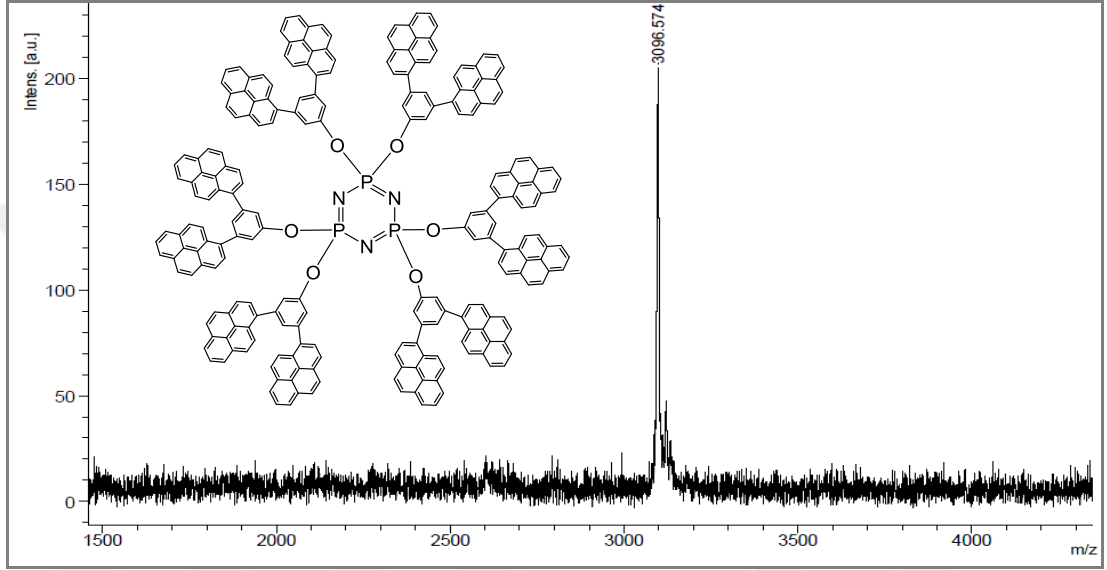
(9) bileşiğine ait CDCl_3 çözücüsünde alınmış ^{13}C NMR spektrumunda δ (ppm)= 155.46, 142.89, 137.5503, 131.48, 130.97, 130.78, 128.53, 125.67, 124.99, 124.90 pikler kuarterner karbon atomlarına, 127.68, 127.55, 127.54, 127.40, 126.06, 125.24, 125.20, 124.94, 124.68, 116.50 pikler CH karbonlarına aittir (Şekil 7.52).



Şekil 7.52: Bileşik (9)'a ait ^{13}C NMR spektrumu.

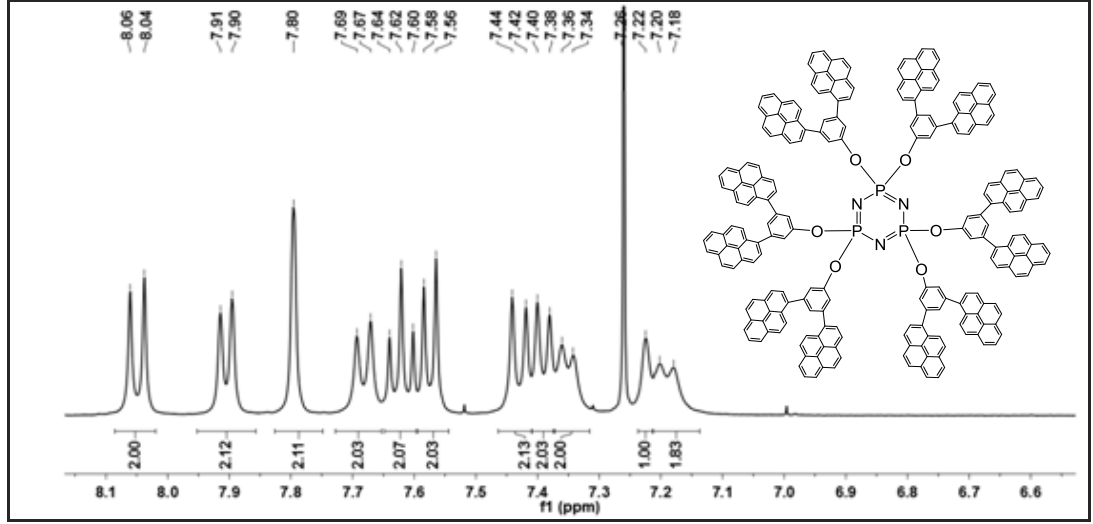
7.4.2.3. Bileşik (11)'in Yapı Analizi

(11) bileşiğinin MALDI-MS yöntemi ile 2,5-dihidroksibenzoikasit (DHB) matrisi kullanılarak pozitif iyon modunda alınan kütle spektrumunda, moleküler iyon piki $[(M+H)^+]$ 3096.574 m/z hesaplanan değer (3095.89) ile uyum içerisindedir (Şekil 7.53).



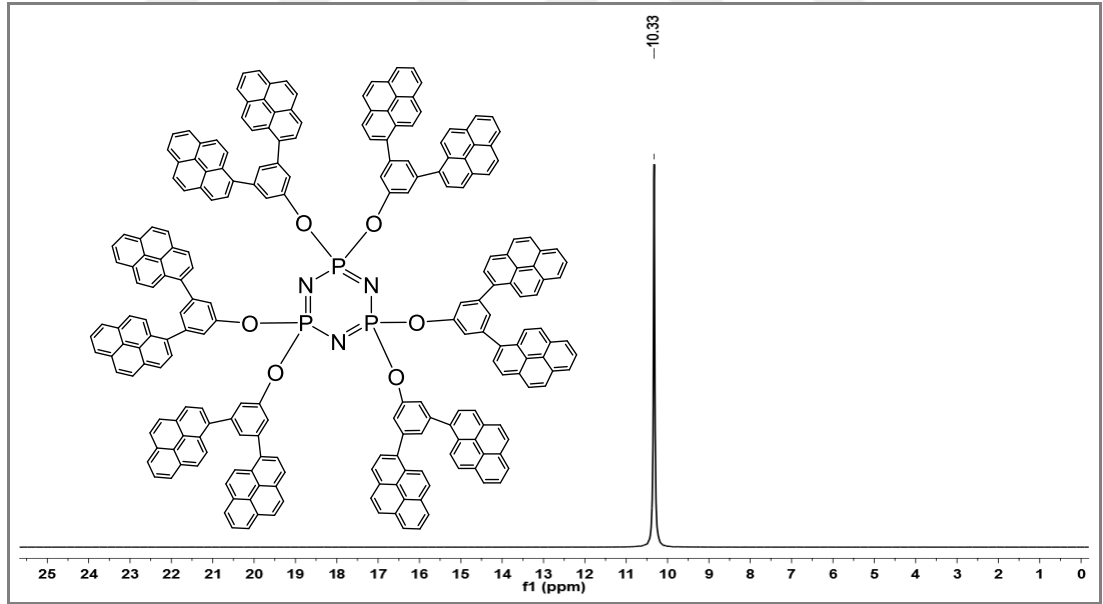
Şekil 7.53: Bileşik (11)'e ait kütle spektrumu.

Bileşik (11)'e ait $CDCl_3$ çözücüsünde alınmış 1H NMR spektrumunda $\delta = 8.05$ (d, 2H, $J = 9.2$ Hz), 7.91 (d, 2H, $J = 7.5$ Hz), 7.80 (s, 2H), 7.68 (d, 2H, $J = 8.8$ Hz), 7.62 (t, 3H, $J = 7.5$ Hz), 7.57 (d, 2H, $J = 7.9$ Hz), 7.43 (d, 2H, $J = 9.0$ Hz), 7.39 (d, 2H, $J = 7.9$ Hz), 7.35 (d, 2H, $J = 7.1$ Hz), 7.22 (s, 1H), 7.19 (d, 2H, $J = 9.0$ Hz) ppm'de gözlenen pikler bir adet süstitüe gruba göre hesaplanmış olup (21H), önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.54).



Şekil 7.54: Bileşik **(11)**'e ait ^1H NMR spektrumu.

(11) bileşiğine ait CDCl_3 çözücüsünde alınmış proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (dış referans H_3PO_4 , 298°K), A_3 spin sistemindedir. Kimyasal olarak eşdeğer olan fosfor atomları $\delta = 10.33$ ppm'de rezonansa gelmiştir (Şekil 7.55).

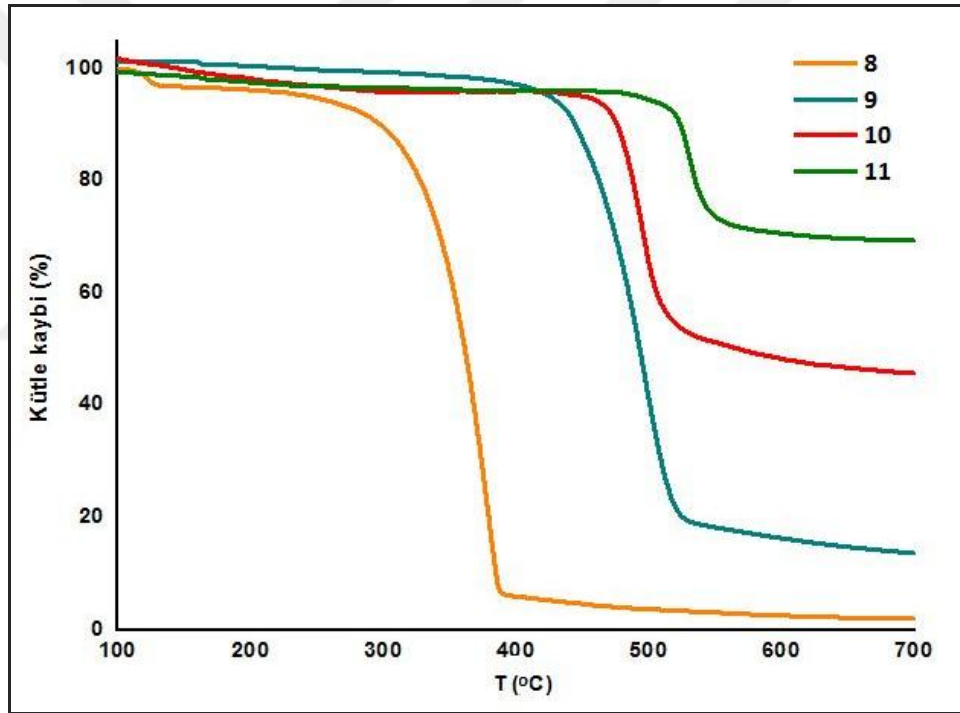


Şekil 7.55: Bileşik **(11)**'e ait ^{31}P NMR spektrumu.

7.4.2.4. Termal Özelliklerin İncelenmesi

Bileşiklerin **(8-11)** termal özelliklerini incelemek için TGA ve DSC yöntemlerinden yararlanıldı. TGA yöntemi termal bozunma sıcaklıklarını (T_d) ölçmek

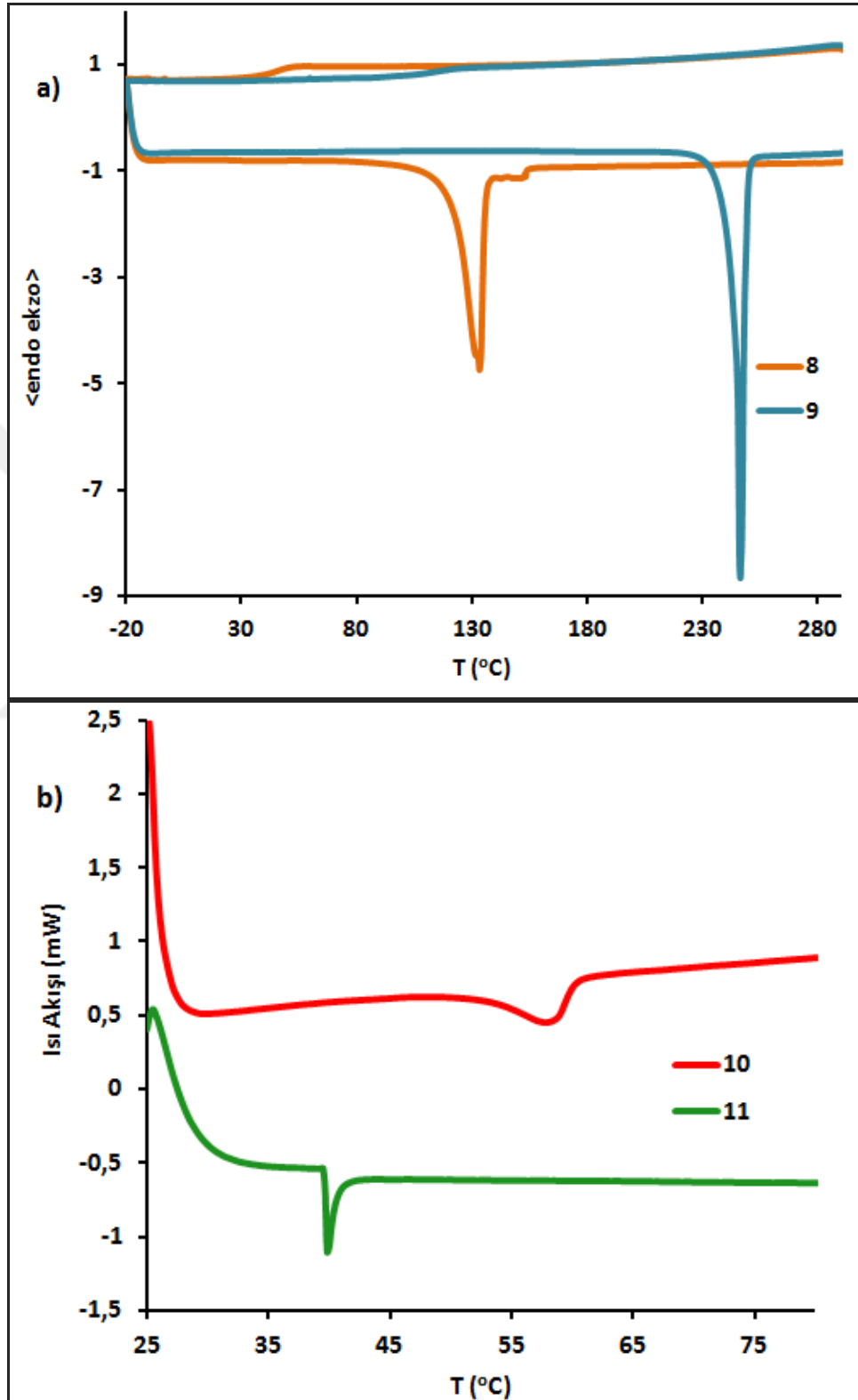
için kullanıldı. Bileşiklerin (**8-11**) azot (N₂) atmosferinde +25 °C' den +700 °C' ye kadar dakikada 10 °C ısıtma hızı ile yapılan TGA ölçümlerinde termal bozunma ısıları sırası ile 235, 420, 472, 494 °C olarak ölçüldü (Şekil 7.56). Dendrimerik fosfazen bileşiklerinin (**10** ve **11**) bağlanan kromofor gruplarına (**8** ve **9**) göre bozunmaya başladıkları sıcaklıklarının daha yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca +700 °C' ye çıktığında kromofor gruplardan (**8**) bileşiğinin neredeyse tamamen bozunduğu, (**9**) bileşiğinin ise yaklaşık % 13'ünün bozunmadan kaldığı görülmektedir. Dendrimerik siklofosfazen bileşiklerinin (**10** ve **11**) ise sırasıyla % 48,74 ve % 69,39'nun bozunmadan kaldığı görülmektedir. Bu sonuç, siklofosfazen çekirdeğinin termal dayanıklılığı artırdığını göstermektedir.



Şekil 7.56: Bileşik (**8-11**)'e ait TGA termogramı.

Bileşiklerin erime (T_m) ve camsı geçiş (T_g) sıcaklıkları tespiti için azot atmosferinde dakikada 10 °C ısıtma hızı ile 25-300 °C aralığında DSC ölçümleri alındı. Bileşik (**8** ve **9**) için sırasıyla 133 ve 246 °C' de keskin erime piki gözlemlendi. Camsı geçiş sıcaklığına sahip olup olmadıklarını anlamak için -20 °C ve 300 °C arasında ısıtma/soğutma yapıldı ve alınan DSC termogramında camsı geçiş sıcaklığı görülmedi (Şekil 7.57a). Dendrimerik bileşikler (**10** ve **11**) ise sırasıyla 56 °C ve 40 °C'

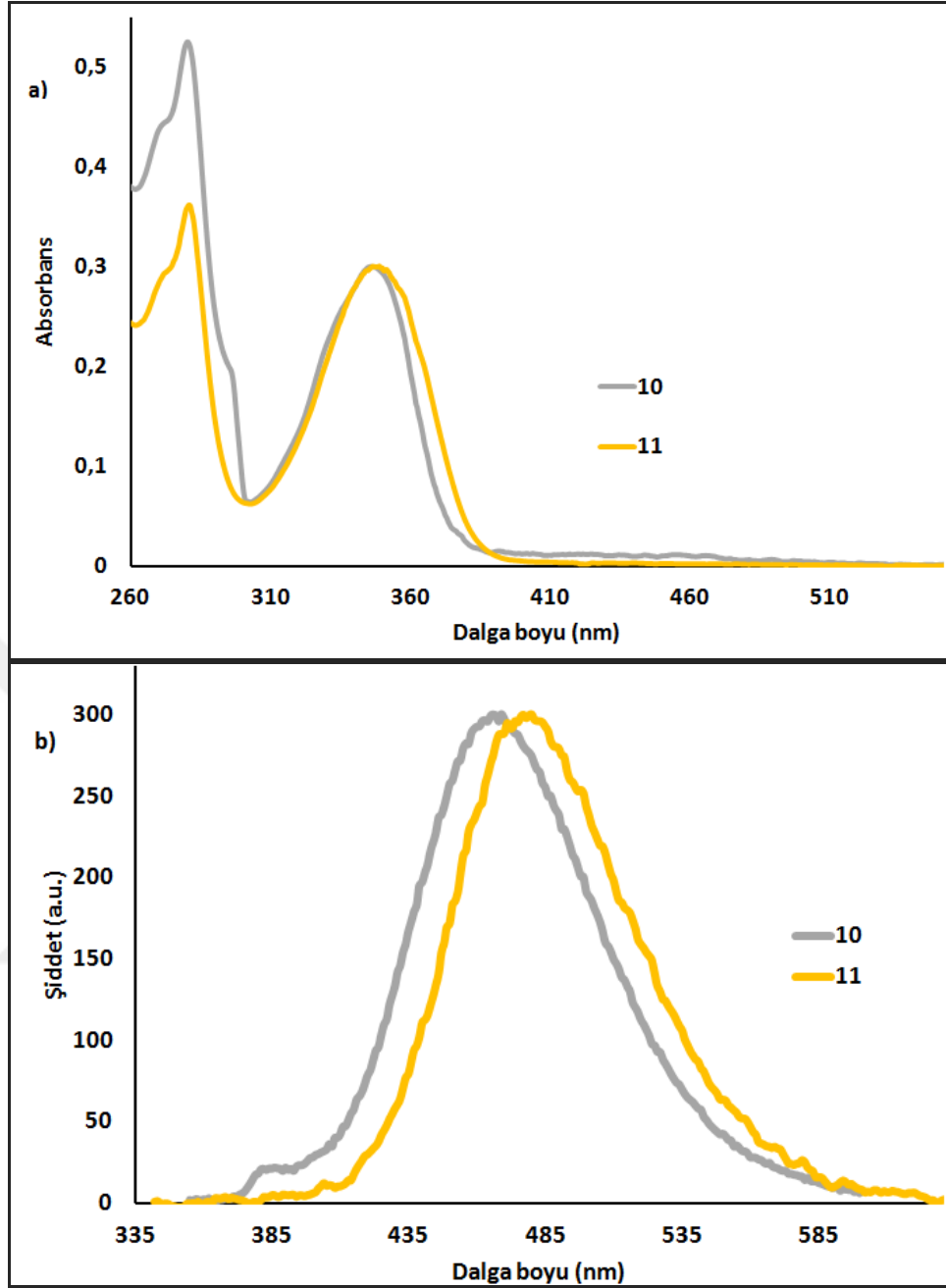
de camsı geçiş davranışı gösterdi (Şekil 7.57b), erime veya kristallenme piki görülmemesi nedeniyle bileşiklerin tamamen amorf yapıda olduğu söylenebilir.



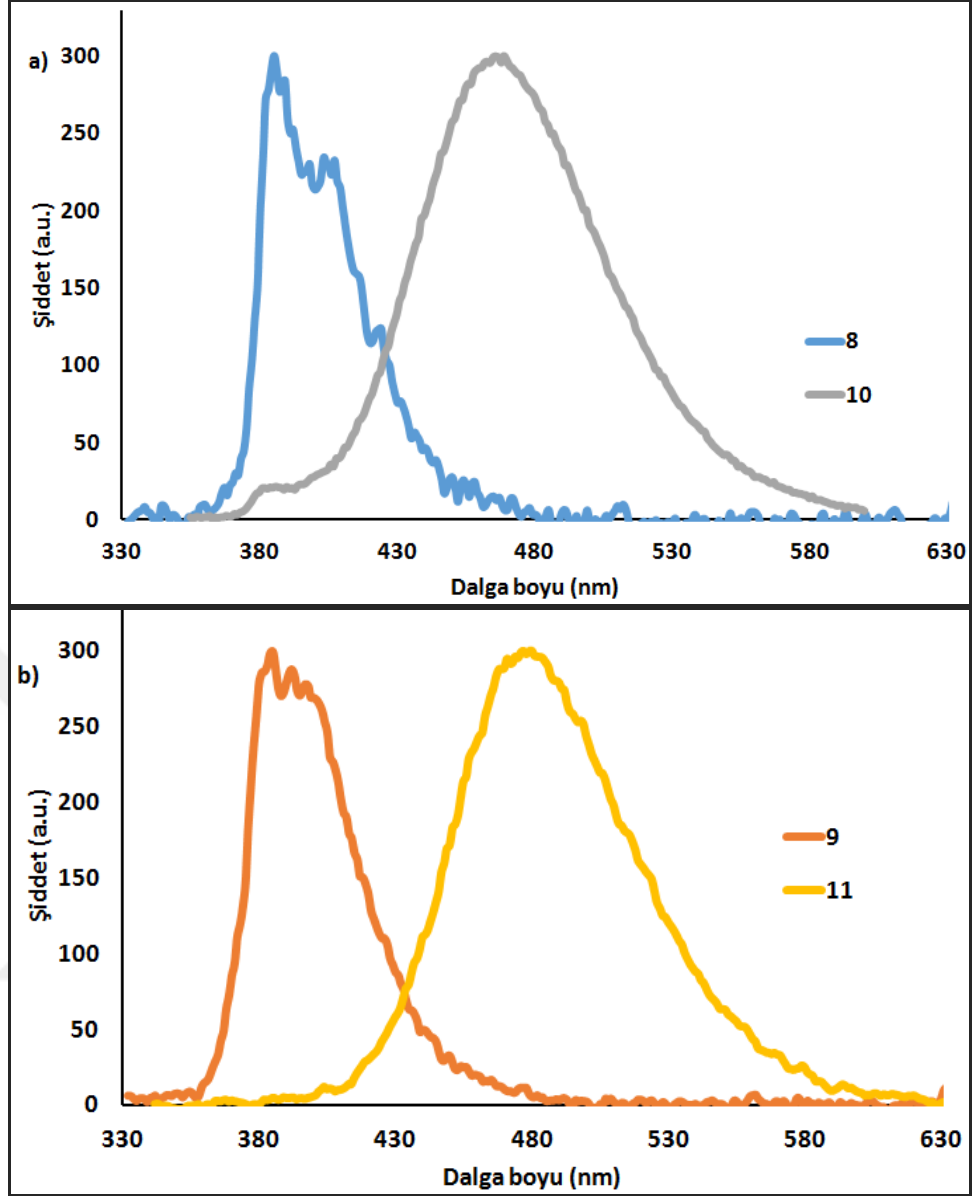
Şekil 7.57: a) Bileşik (8 ve 9)'a ait b) Bileşik (10 ve 11)'e ait DSC termogramı.

7.4.2.5. Fotofiziksel Özelliklerin İncelenmesi

Sentezi gerçekleştirilen dendrimerik piren türevi fosfazen bileşiklerinin (**10** ve **11**) fotofiziksel özelliklerini incelemek için UV-vis ve floresans spektrometresi yöntemlerinden yararlanıldı. Bileşikler için π - π^* geçişlerine ait absorpsiyon pikleri 348/280 (**10**), 349/281 (**11**) nm'de görülmektedir (Şekil 7.58a). Emisyon spektrumları 330 nm'de uyarılarak çalışıldı ve emisyon pikleri 466 (**10**), 479 (**11**) nm'de gözlemlendi (Şekil 7.58b). Bileşik (**8**) ve (**9**) çoğu piren türevleri gibi seyreltik diklorometan çözeltisi (1×10^{-6} M) içerisinde 386 nm'de floresans emisyon vermiştir. Fakat bileşik (**10**) ve (**11**)'in emisyon spektrumlarında, sırasıyla, 80 ve 93 nm kırmızıya kayma gözlenmiştir (Şekil 7.59a-b). Pirenin 10^{-5} M ve altındaki konsantrasyonlarda kendi kendine ekzimer emisyon vermediği bilinmektedir. Bu tespit edilen kırmızıya kayma süstitüe konjuge piren grupları arasında molekül içi ekzimer emisyonu olduğu sonucunu gösterir.

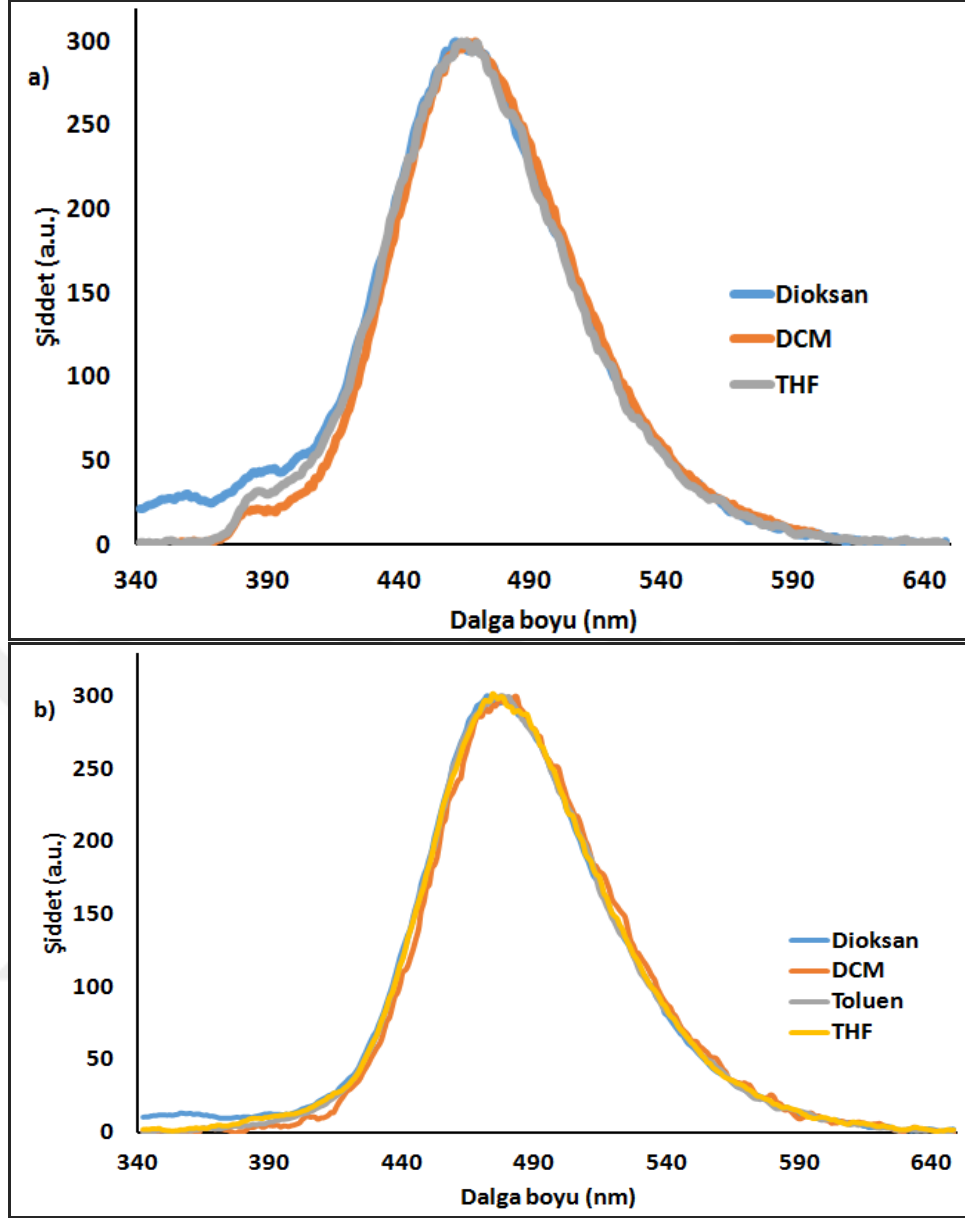


Şekil 7.58: Bileşik (**10** ve **11**)'in diklorometan içerisindeki a) normalize absorbans ve b) normalize emisyon spektrumları.



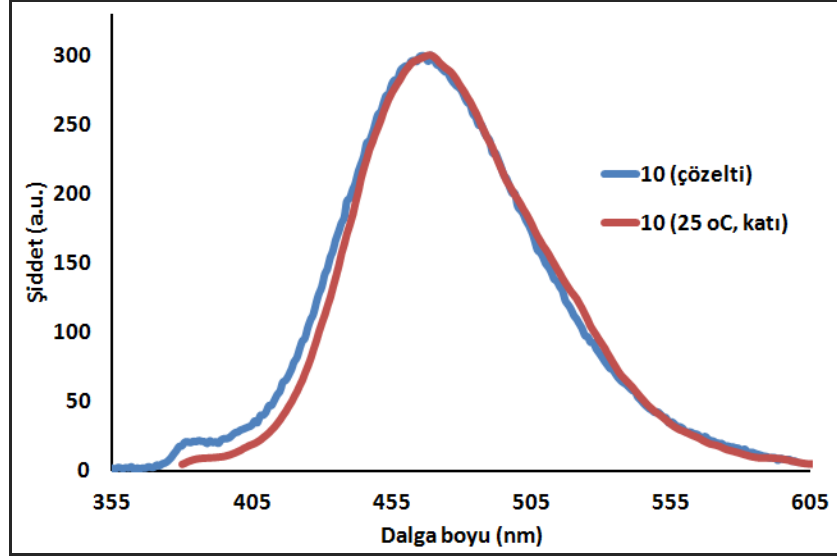
Şekil 7.59: a) Bileşik (8 ve 10) ve b) Bileşik (9 ve 11)'in diklorometan içerisindeki normalize emisyon spektrumları.

Floresans emisyonuna çözücü etkisini incelemek için farklı çözücülerde (dioksan, DCM, THF ve toluen) çalışmalar yapıldı. Polariteye bağlı olarak emisyon dalga boylarında belirli bir fark görülmedi (Şekil 7.60a-b).



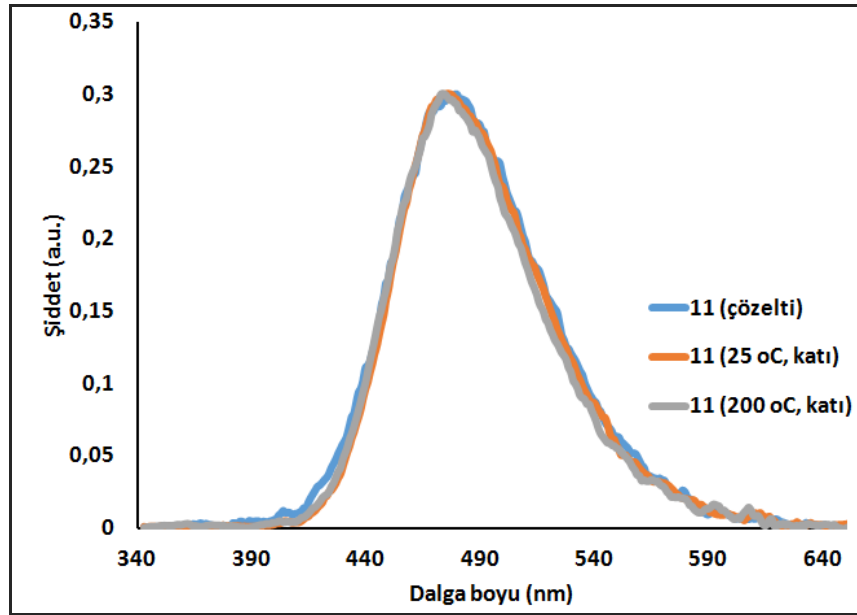
Şekil 7.60: a) Bileşik (10) ve b) Bileşik (11)'in farklı çözücülerdeki normalize emisyon spektrumu.

Bileşik (10)'un diklorometan çözeltilisinde ve oda sıcaklığında alınan katı-hal emisyon spektrumuna bakıldığında çözelti halinden katı hale geçişte emisyonunda değişiklik gözlenmemiştir. Bu durum, bileşiğin moleküler konformasyonunda herhangi bir değişikliğin olmadığını göstermektedir (Şekil 7.61).



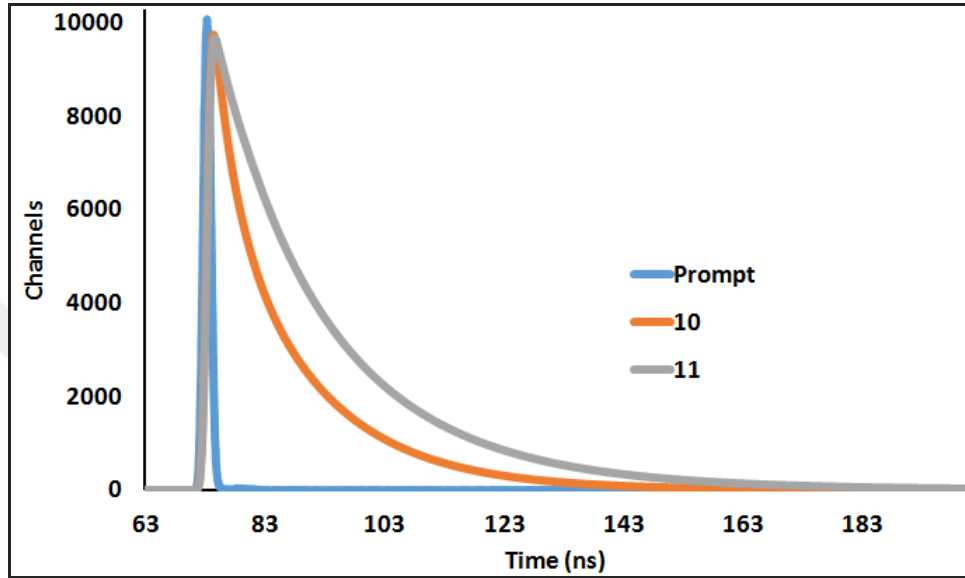
Şekil 7.61: Bileşik **(10)**'un diklorometan çözeltisinde ve oda sıcaklığında katı hal normalize emisyon spektrumu.

Bileşik **(11)**'in diklorometan çözeltisinde, oda sıcaklığında ve 24 saat 200 °C'de bekletildikten sonraki katı hal emisyon spektrumları alındı, bileşik **(10)**'da görüldüğü gibi bu bileşikte de çözelti halinden katı hale geçişte hatta ısıtma işleminden sonraki emisyonunda değişiklik gözlenmedi. Bu durum, bileşiğin moleküler konformasyonunda herhangi bir değişikliğin olmadığını göstermektedir (Şekil 7.62).



Şekil 7.62: Bileşik **(11)**'in diklorometan çözeltisinde, 200 °C'de bekletildikten sonraki ve önceki normalize emisyon spektrumu.

Bileşiklerin floresans kuantum verimleri (Φ_F) dikolorometan içerisinde çalışıldı ve standart olarak 0.1 M H_2SO_4 'ta çözülmüş kuinin sülfat kullanıldı. Kuantum verimleri 0.69 (**10**) ve 0.77 (**11**) olarak hesaplandı. Floresans ömürleri ise doğrudan ölçüm yapılarak, mono eksponansiyal hesaplama ile 15.6537 ± 0.002 ns (**10**) ve 22.0015 ± 0.005 ns (**11**) olarak bulundu (Şekil 7.63).



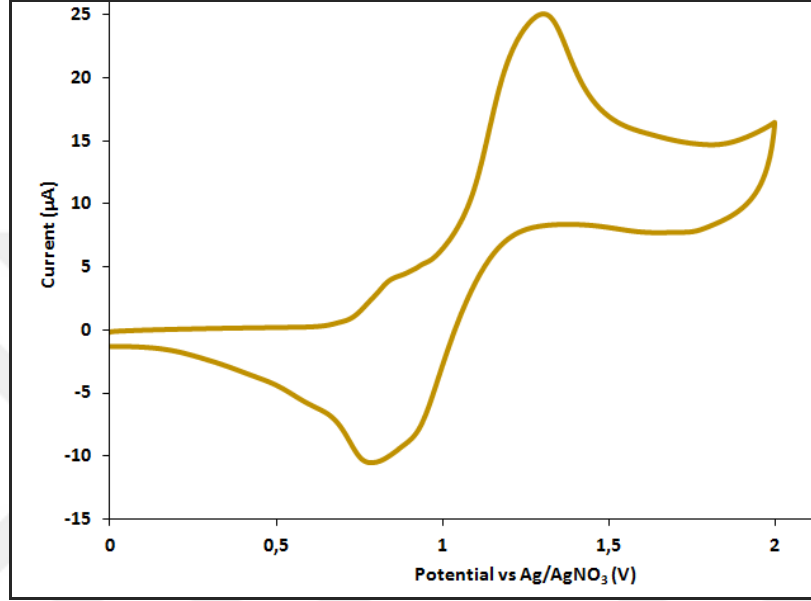
Şekil 7.63: Bileşik (**10**) ve (**11**)'in 390 nm lazer eksitasyon kaynağı kullanılarak alınan floresans zayıflama sinyalleri.

7.4.2.6 Elektrokimyasal Özelliklerin İncelenmesi

Sentezlenen (**11**) bileşiğinin elektrokimyasal davranışları IVIUM-XR^e elektrokimyasal analizör kullanılarak dönüşümlü voltametri yöntemi ile incelendi. Bileşiğin 10^{-4} M olarak hazırlanan diklorometan içerisindeki çözeltisi kullanıldı. Ölçümde 0.1 M TBAPF₆ çözeltisi kullanılarak Pt elektrot üzerinde 50 mVs^{-1} hızda taramalar yapılarak yükseltgenme (E_{ox}) ve indirgenme (E_{red}) pikleri tespit edildi. Bileşiğe ait bir adet dönüşümlü oksidasyon piki tespit edildi (Şekil 7.64). Bileşiğin UV spektrumundan okunan dalga boyu değerinden optik bant aralığı (E_g) belirlendi. Hesaplamalar bölüm 7.2'de verilen eşitlik (7.4) ile hesaplanarak Tablo 7.1'de özetlendi.

Tablo 7.1: Bileşik (**11**)'e ait HOMO-LUMO değerleri.

	HOMO (eV)	LUMO ^a (eV)	E _g (opt) ^a (eV)
11	-5.70	-2.52	3.18
^a UV-Vis absorpsiyon spektrumundan belirlendi.			



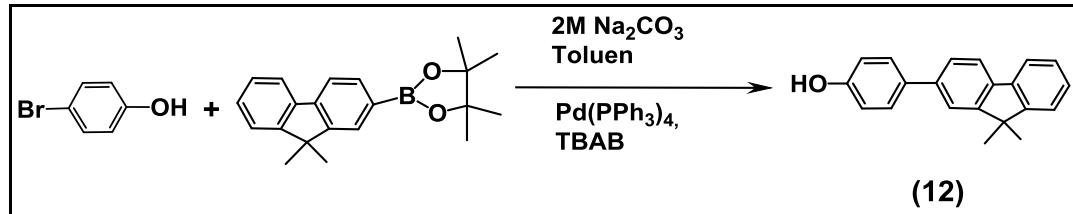
Şekil 7.64: Bileşik (**11**)'e ait dönüşümlü voltagram.

7.5. Fluoren Sübstitüe Dendrimerik Siklofosfazen Bileşikleri

Fluoren ve fluoren türevi bileşikler görünür bölgenin mavi kısmında ışık yayma kapasitesi, yüksek saflıkta ve kolay sentezi, kimyasal ve fotokimyasal kararlılığı, ışık yayan cihazların kullanımında dayanıklılığı gibi bir çok avantaja sahiptir [62-66]. Siklofosfazen bileşikleri ariloksi grubu içeren bileşiklerle kolay nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonları verirler, fiziksel ve kimyasal özellikleri sübstitüe edilen yan grubun uygun seçimi ile ayarlanabilir [7, 10, 67-70]. Bu durum, istenen özellikte siklofosfazen temelli dendrimer oluşturmada kolaylık sağlar [28, 71-75]. Bu bağlamda, siklofosfazenin kararlı çekirdek yapısından yararlanılarak mavi bölgede ışık yayabilecek fluoren sübstitüe dendrimerik siklofosfazen bileşikleri sentezlendi ve özellikleri incelendi.

7.5.1. Fluoren Süstitüe Dendrimerik Siklofosfazen Bileşiklerinin Sentezi

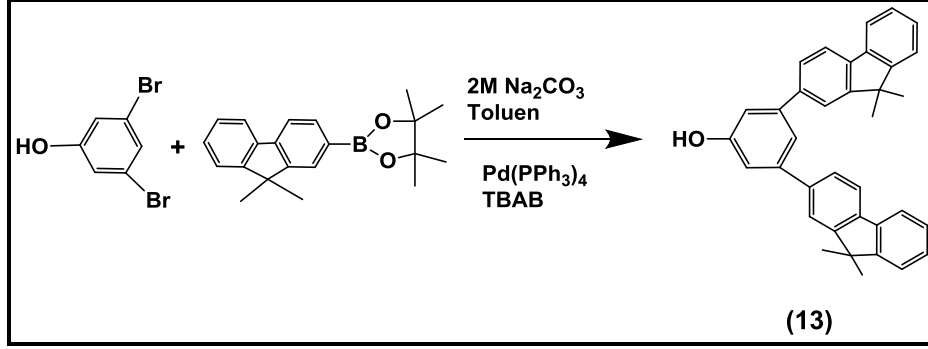
7.5.1.1. 4-(9,9-dimetil-9H-fluoren-2-il)fenol (**12**) Sentezi



Şekil 7.65: 4-(9,9-dimetil-9H-fluoren-2-il)fenol (**12**) sentez şeması.

4-Bromofenol (0.36 g, 2.09 mmol), 9,9-dimetilfluoren-2-boronik asit pinakol ester (1 g, 3.14 mmol), TBAB ve Na₂CO₃ (2M, 10 mL) kuru toluen (30 mL) içerisinde üç boyunlu 100 mL'lik reaksiyon baonunda çözüldü. Çözelti 20 dakika argon atmosferinde oda sıcaklığında karıştırıldı ve daha sonra Pd(PPh₃)₄ (0.072 g, 0.06 mmol) eklendi. Reaksiyon takibi TLC ile yapılarak 2 gün çözücünün kaynama sıcaklığında geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu. Elde edilen karışım ayırma hunisine alınarak üç defa diklorometan-saf su ile ekstrakte edildi ve organik faz sodyum sülfat (Na₂SO₄) üzerinden kurutuldu. Organik fazın çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Geriye kalan katı karışımdan *n*-hekzan:THF (3:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230-400 mesh) dolgulu kolonda (2 cm, 100 cm) kolon kromatografi tekniği uygulanarak bileşik (**12**) (0.45 g, 75 %) izole edildi.

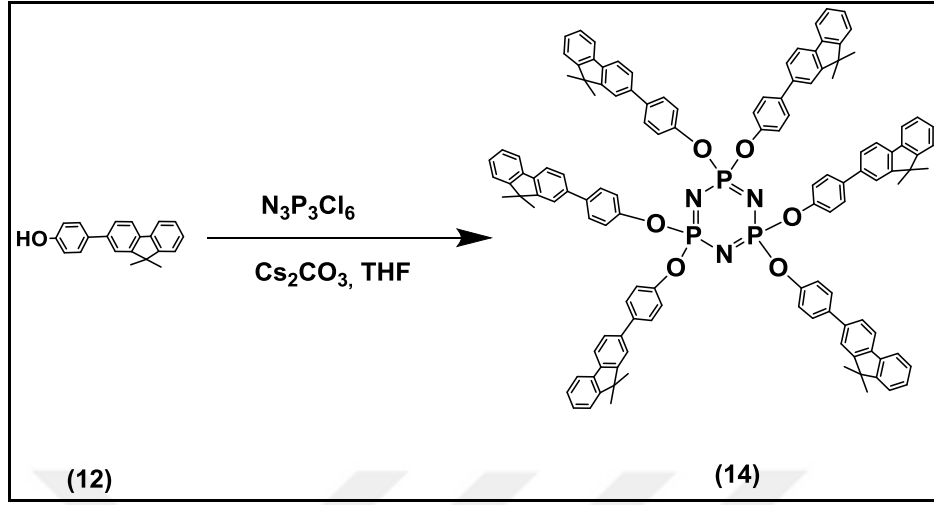
7.5.1.2. 3,5-bis(9,9-dimetil-9H-fluoren-2-il)fenol (**13**) Sentezi



Şekil 7.66: 3,5-bis(9,9-dimetil-9H-fluoren-2-il)fenol (**13**) sentez şeması.

3,5-Dibromofenol (1 g, 4 mmol), 9,9-dimetilfluoren-2-boronik asit pinakol ester (3.81 g, 12 mmol), TBAB ve Na₂CO₃ (2M, 20mL), kuru toluen (50 mL) içerisinde üç boyunlu 100 mL'lik reaksiyon balonunda çözüldü. Çözelti 20 dakika argon atmosferinde oda sıcaklığında karıştırıldı ve daha sonra Pd(PPh₃)₄ (0.072 g, 0.06 mmol) eklendi. Reaksiyon takibi TLC ile yapılarak 18 saat çözücünün kaynama sıcaklığında geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu. Elde edilen karışım ayırma hunisine alınarak üç defa diklorometan-saf su ile ekstrakte edildi ve organik faz sodyum sülfat (Na₂SO₄) üzerinden kurutuldu. Organik fazın çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Geriye kalan katı karışımdan *n*-hekzan:diklorometan (1:3) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230-400 mesh) dolgulu kolonda (2 cm, 100 cm) kolon kromatografi tekniği uygulanarak bileşik (**13**) (1.36 g, 72 %) izole edildi.

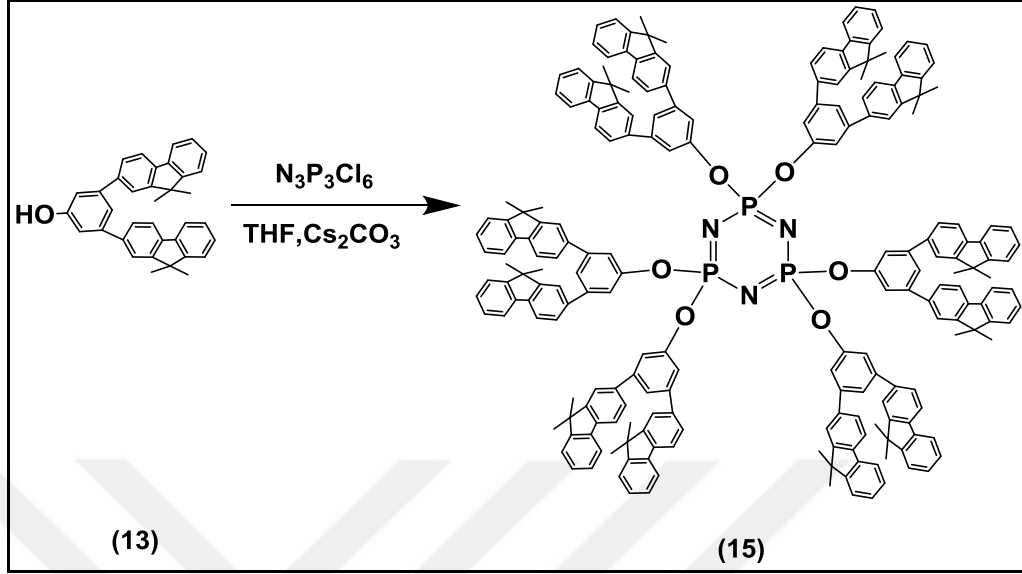
7.5.1.3. Trimer ile 4-(9,9-dimetil-9H-fluoren-2-il)fenol (12)'nin Reaksiyonu



Şekil 7.67: Bileşik (14)'ün sentez şeması.

4-(9,9-dimetil-9H-fluoren-2-il)fenol (12) bileşiği (0.5 g, 1.17 mmol) kuru THF'de (10 mL) üç boyunlu 50 mL'lik reaksiyon balonunda argon atmosferinde çözüldü. 40 °C' deki reaksiyon karışımına kuru sezyum karbonat (0.82 g, 2.5 mmol) ilave edildi. 15 dakika sonra heksaklorosiklotrifosfazatrienin (trimer) (73 mg, 0.21 mmol) kuru THF (15 mL) içerisindeki çözeltisi reaksiyon ortamına damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, TLC ile kontrol edilerek çözücünün kaynama sıcaklığında 4 gün manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı G4 filtreden süzülerek tuzlarından ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü, kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Elde edilen reaksiyon karışımından yürütücü faz olarak n-hekzan:diklorometan (2:3) çözücü sistemi, adsorban olarak silikajelin kullanıldığı preparatif ince tabaka kromatografisi ile bileşik (14) (0.21 g, 55%) izole edildi.

7.5.1.4. Trimer ile 3,5-bis(9,9-dimetil-9H-fluoren-2-il)fenol (**13**)'ün Reaksiyonu

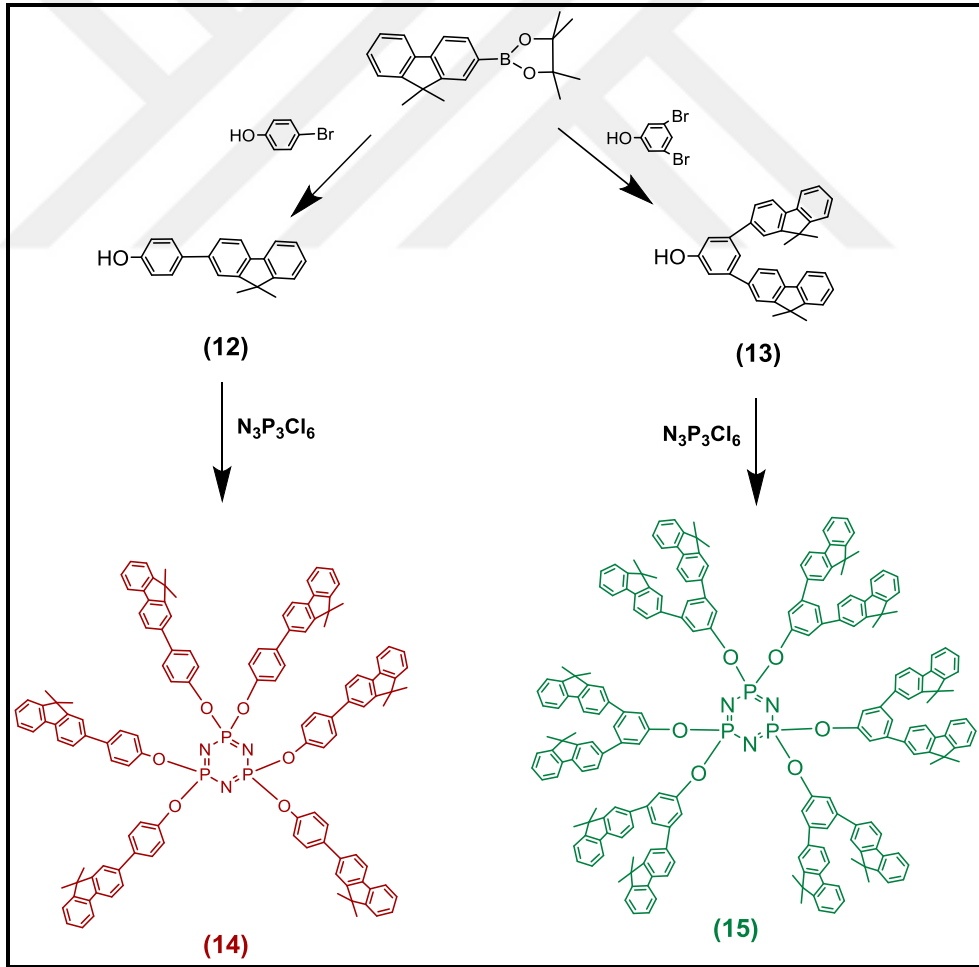


Şekil 7.68: Bileşik (**15**)'in sentez şeması.

3,5-bis(9,9-dimetil-9H-fluoren-2-il)fenol (**13**) bileşiği (0.5 g, 1.0 mmol) kuru THF (15 mL) içerisinde üç boyunlu 50 mL'lik reaksiyon balonunda argon atmosferinde çözüldü. 40 °C'deki reaksiyon karışımına kuru sezyum karbonat (0.5 g, 1.5 mmol) ilave edildi. 15 dakika 40 °C'de karıştırıldıktan sonra kuru THF (15 mL)'de çözülen heksaklorosiklotrifosfazen (trimer) (45 mg, 0.13 mmol) damlatma hunisi ile yavaş yavaş reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek geri soğutucu altında çözücünün kaynama sıcaklığında 6 gün manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı G4 filtreden süzülerek tuzlarından ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü, kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Geriye kalan katı karışımdan yürütücü faz olarak *n*-hekzan:THF (4:1) çözücü sistemi, adsorban olarak silikajelin kullanıldığı preparatif ince tabaka kromatografisi ile bileşik (**15**) (0.16 g, 43 %) izole edildi.

7.5.2. Fluoren-Sübstitüe Dendrimerik Fosfazen Bileşiklerinin Karakterizasyonu ve Özelliklerinin İncelenmesi

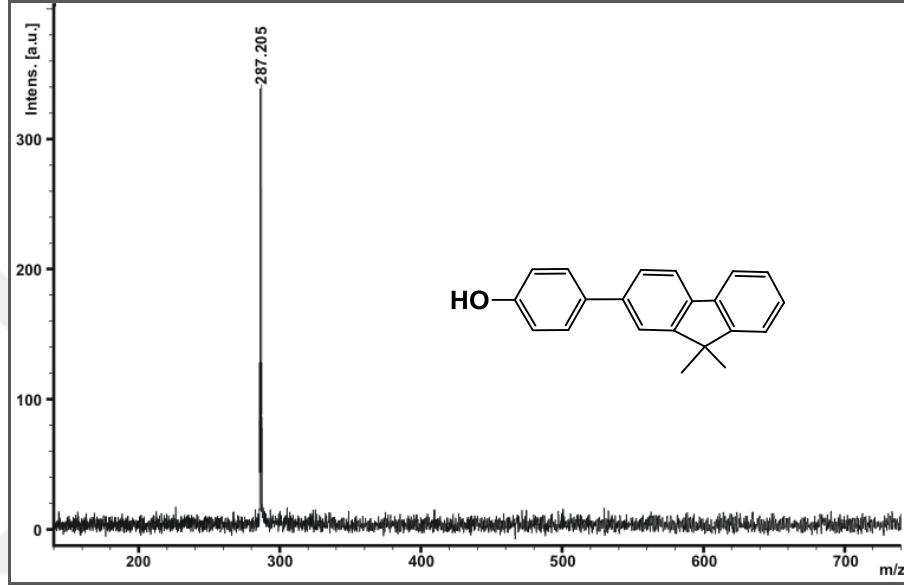
Fluoren kromofor bileşikleri, (**12** ve **13**), 9,9-dimetil fluoren-2-boronik asit pinakol ester ile 4-bromofenol/3,5-dibromofenolün Pd-katalizli Suzuki kenetlenme reaksiyonu ile tek basamakta ve yüksek verimle sentezlendi. Bu bileşiklerin trimer ile nüleofilik yer değiştirme reaksiyonundan bileşik (**14** ve **15**) elde edildi (şekil 7.69). Elde edilen yeni bileşikler kolon kromatografi ve preparatif TLC yöntemlerinden yararlanılarak saflaştırıldı. Bileşiklerin yapı belirleme çalışmaları kütle (MALDI-TOF), ^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR, FT-IR teknikleri ile yapıldı. Ayrıca, (**12**) ve (**13**) bileşiklerindeki benzen grubu üzerindeki -OH protonunu belirlemek amacıyla D_2O ile çalkalama yapılarak ^1H NMR alındı.



şekil 7.69: Fluoren-sübstitüe dendrimerik fosfazen bileşiklerinin sentez şeması.

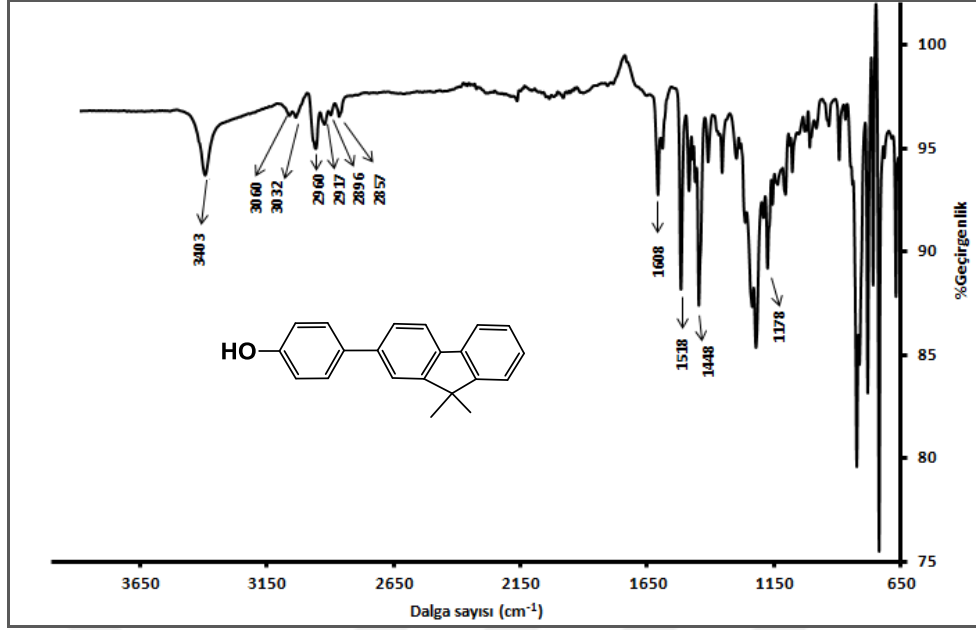
7.5.2.1. 4-(9,9-dimetil-9H-fluoren-2-il)fenol (**12**) Yapı Analizi

4-(9,9-dimetil-9H-fluoren-2-il)fenol (**12**) bileşiğinin MALDI-MS yöntemi ile 2,5-dihidroksibenzoikasit (DHB) matriksi kullanılarak pozitif iyon modunda alınan kütle spektrumunda, moleküler iyon piki $[(M+H)^+]$ 287.205 m/z hesaplanan (286.37) değer ile uyum içerisindedir (Şekil 7.70).



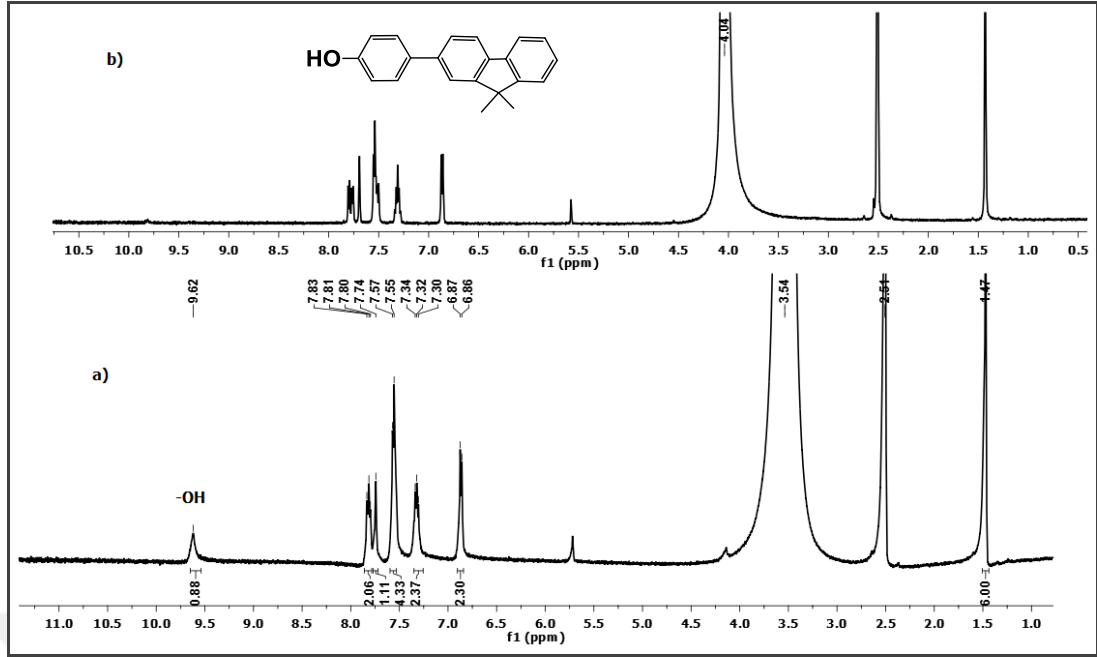
Şekil 7.70: Bileşik (**12**)'ye ait kütle spektrumu.

Bileşik (**12**)'ye ait FT-IR spektrumu incelendiğinde, 3403 cm^{-1} 'de -OH gerilme titreşimlerine ait, 3060, 3032 cm^{-1} 'de aromatik -CH gerilme titreşimlerine ait, 2960, 2917, 2896, 2857 cm^{-1} 'de alifatik -CH gerilme titreşimlerine ait, 1608 cm^{-1} 'de aromatik C=C gerilme titreşimlerine ait, 1518 cm^{-1} 'de aromatik C-C gerilme titreşimlerine ait, 1448 cm^{-1} 'de C-H eğilme titreşimlerine ait ve 1178 cm^{-1} 'de aromatik C-O gerilme titreşimlerine ait pikler tespit edilmiştir (Şekil 7.71).



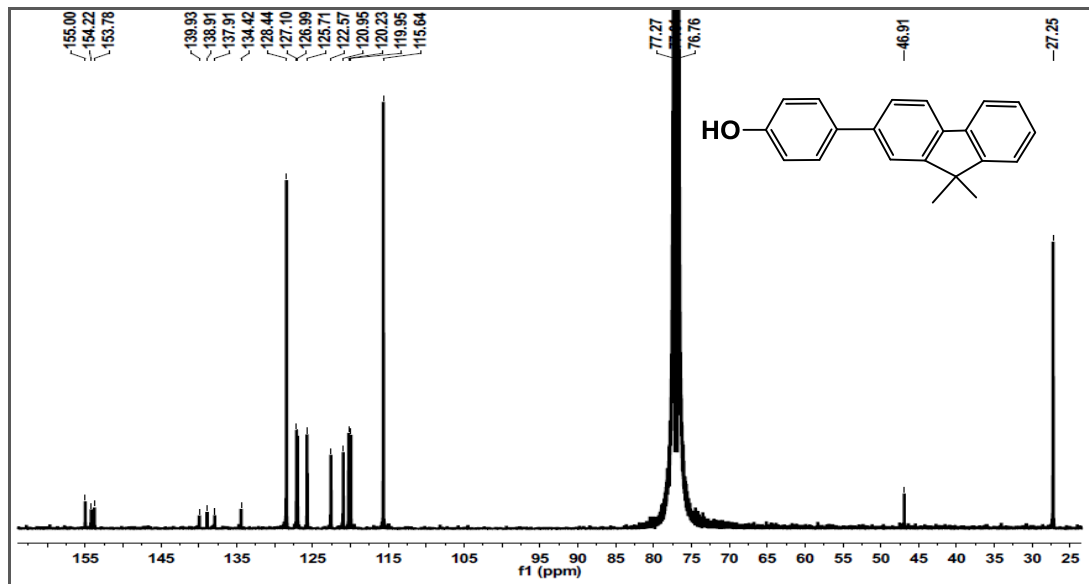
Şekil 7.71: Bileşik **(12)**'ye ait FT-IR spektrumu.

Şekil 7.72'de bileşik **(12)**'ye ait DMSO-d₆ çözücüsünde alınmış ¹H NMR spektrumunda δ = 7.82 (dd, 2H, J = 10.8 Hz, J = 2.9 Hz), 7.74 (s, 1H), 7.57-7.55 (m, 4H), 7.32 (t, 2H, J = 8.6 Hz), 6.87 (d, 2H, J = 8.6 Hz) ppm'de aromatik CH protonları rezonansa gelmiştir. δ = 1.47 ppm'de alifatik fluoren protonları (6H) tek pik olarak görülmektedir. δ = 9.62 ppm'de gözlenen pik -OH protonuna ait olup (spektrum a), D₂O ile muamele edildikten sonra alınan spektrumda (spektrum b) görülmemektedir. Piklerin integral değerleri 11:6:1 (aromatik:alifatik:OH) olup, önerilen yapıyı desteklemektedir.



Şekil 7.72: Bileşik (12)'ye ait ¹H NMR spektrumu.

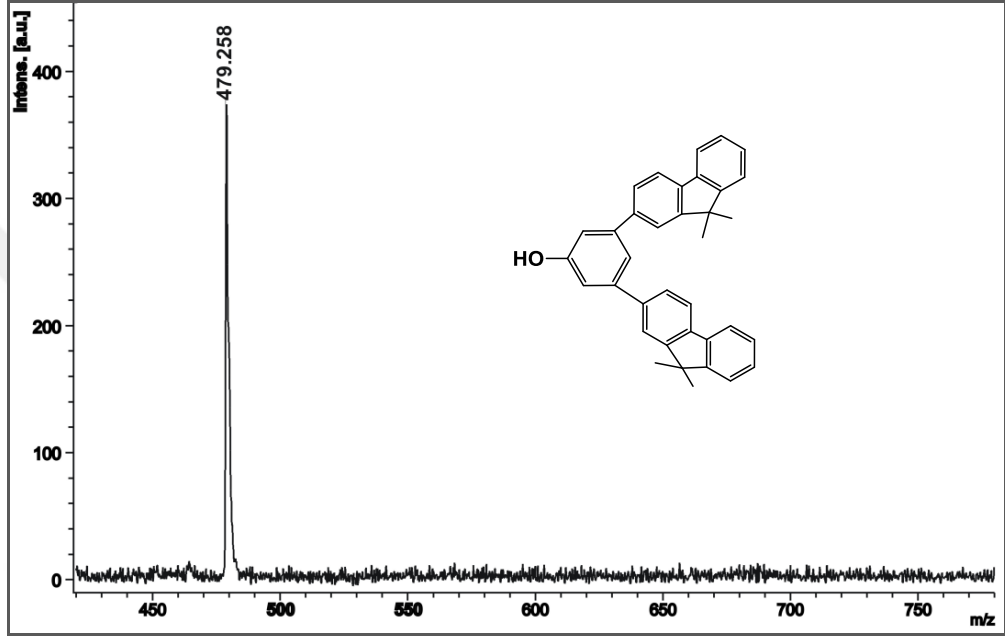
(12) bileşiğine ait CDCl₃ çözücüsünde alınmış ¹³C NMR spektrumunda $\delta=115.64-155.00$ ppm'de görülen pikler aromatik karbon atomlarına, $\delta=46.91$ ppm'de gözlenen pik 9,9-dimetilfluorenin metil karbonlarına komşu kuarterner karbon atomuna ve $\delta=27.25$ ppm'de gözlenen pik 9,9-dimetilfluorenin metil karbonlarına aittir (Şekil 7.73).



Şekil 7.73: Bileşik (12)'ye ait ¹³C NMR spektrumu.

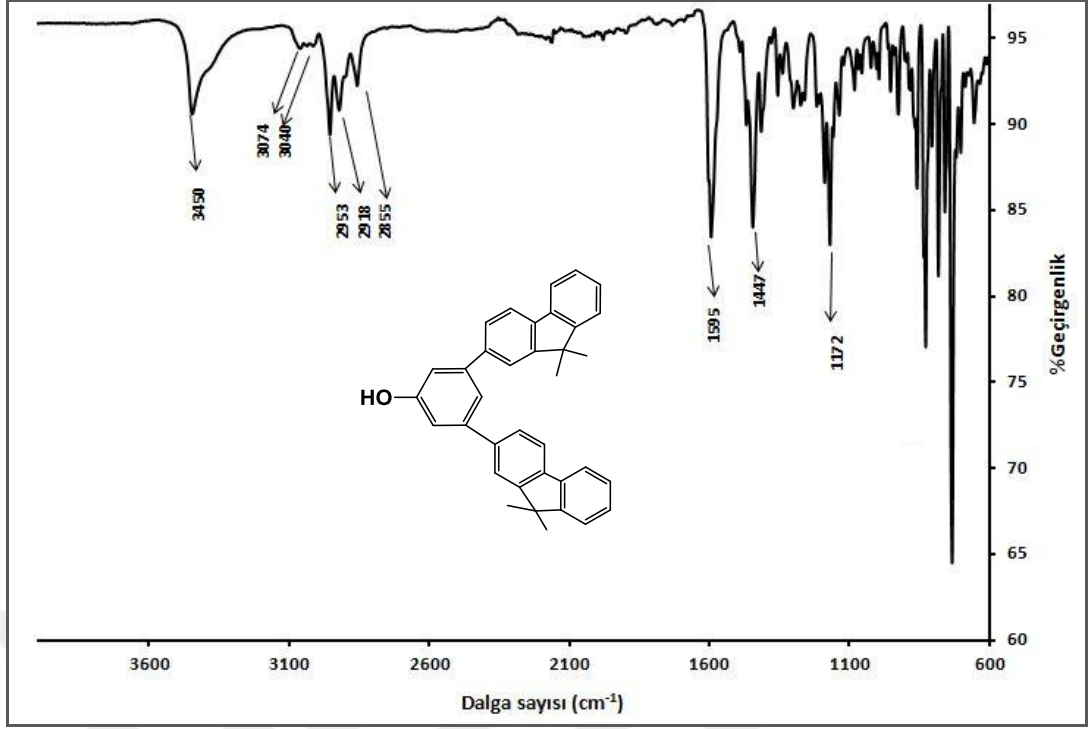
7.5.2.2. 3,5-bis(9,9-dimetil-9H-fluoren-2-il)fenol (**13**) Yapı Analizi

3,5-bis(9,9-dimetil-9H-fluoren-2-il)fenol (**13**) bileşiğinin MALDI-MS yöntemi ile 2,5-dihidroksibenzoikasit (DHB) matriksi kullanılarak pozitif iyon modunda alınan kütle spektrumunda, moleküler iyon piki $[(M+H)^+]$ 479.258 m/z hesaplanan (478.63) değer ile uyum içerisindedir (Şekil 7.74).



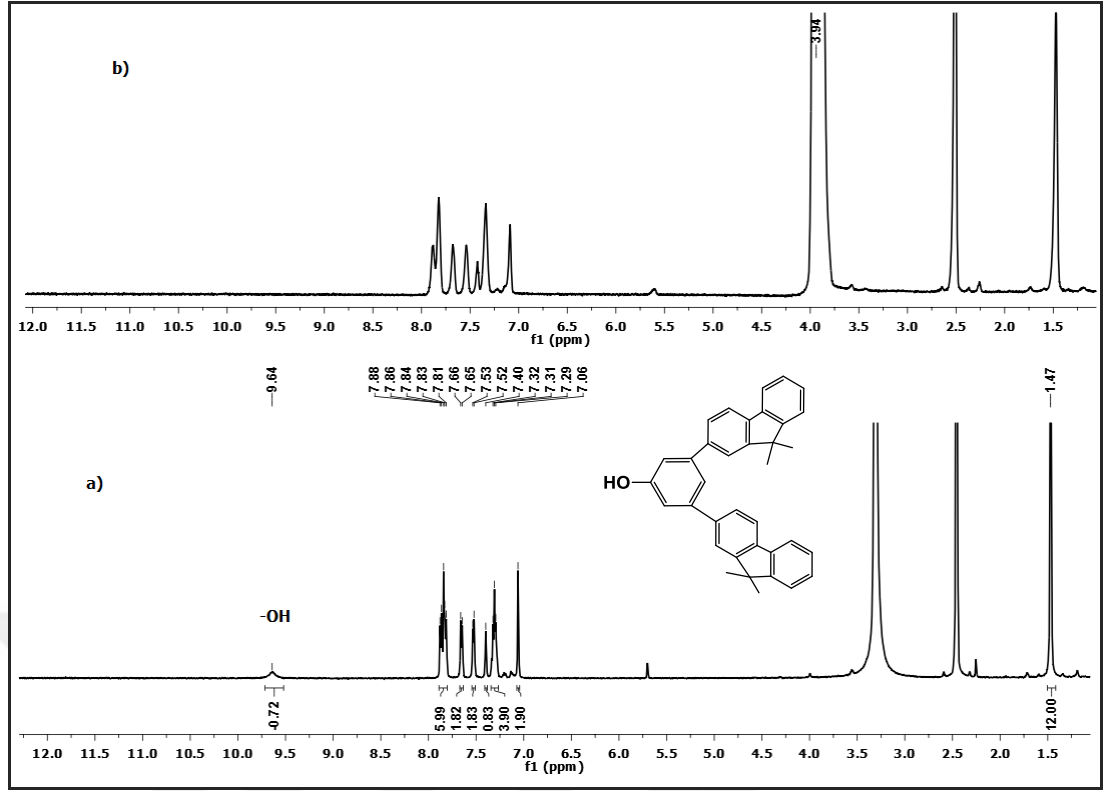
Şekil 7.74: Bileşik (**13**)'e ait kütle spektrumu.

Bileşik (**13**)'e ait FT-IR spektrumu incelendiğinde, 3450 cm^{-1} 'de -OH gerilme titreşimlerine ait, 3074, 3040 cm^{-1} 'de aromatik -CH gerilme titreşimlerine ait, 2953, 2918, 2855 cm^{-1} 'de alifatik -CH gerilme titreşimlerine ait, 1595 cm^{-1} 'de aromatik C=C gerilme titreşimlerine ait, 1447 cm^{-1} 'de C-H eğilme titreşimlerine ait ve 1172 cm^{-1} 'de aromatik C-O gerilme titreşimlerine ait pikler tespit edilmiştir (Şekil 7.75).



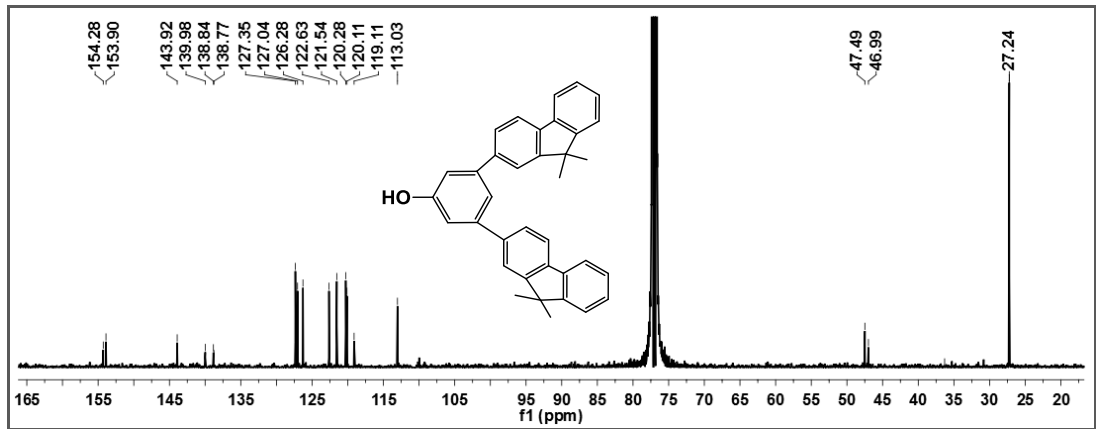
Şekil 7.75: Bileşik (13)'e ait FT-IR spektrumu.

Şekil 7.76'da bileşik (13)'e ait DMSO-d₆ çözücüsünde alınmış ¹H NMR spektrumunda $\delta = 7.88-7.81$ (m, 6H), 7.66 (d, 2H, $J = 7.7$ Hz), 7.53 (d, 2H, $J = 6.6$ Hz), 7.40 (s, 1H), 7.32-7.29 (m, 4H), 7.06 (s, 2H) ppm'de aromatik CH protonları (17H) rezonansa gelmiştir. $\delta = 1.47$ ppm'de alifatik fluoren protonları (12H) tek pik olarak görülmektedir. $\delta = 9.64$ ppm'de gözlenen pik -OH protonuna ait olup (spektrum a), D₂O ile muamele edildikten sonra alınan spektrumda (spektrum b) görülmemektedir. Piklerin integral değerleri 17:2:1 (aromatik:alifatik:OH) olup, önerilen yapıyı desteklemektedir.



Şekil 7.76: Bileşik (13)'e ait ^1H NMR spektrumu.

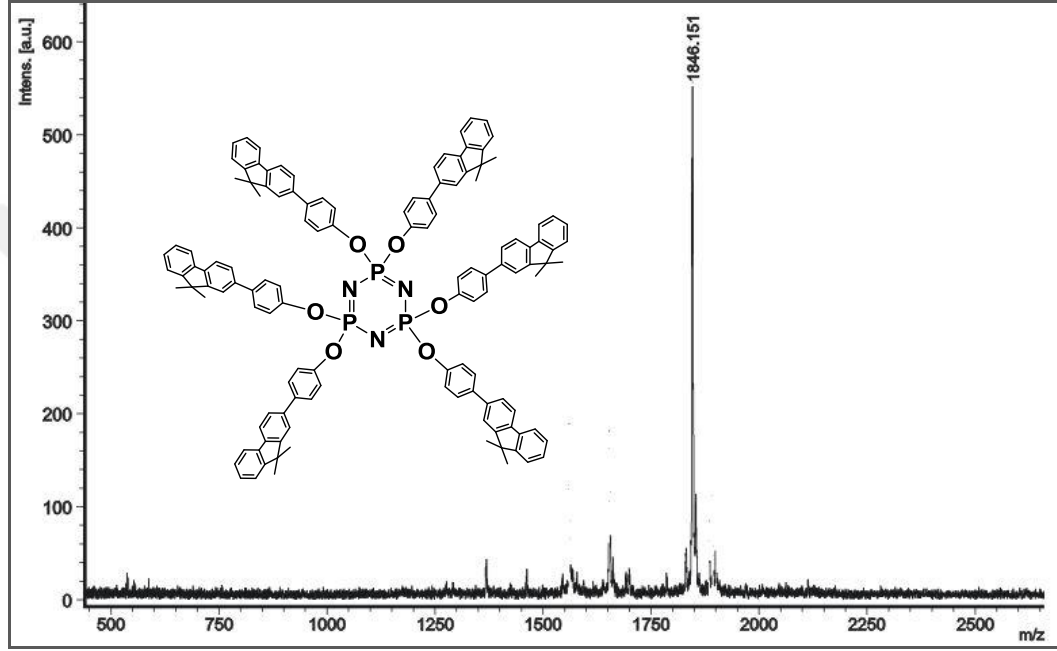
(13) bileşiğine ait CDCl_3 çözücüsünde alınmış ^{13}C NMR spektrumunda $\delta = 154.28$ - 113.03 ppm'de görülen pikler aromatik karbon atomlarına, $\delta = 47.49$ ve 46.99 ppm'de gözlenen pikler 9,9-dimetilfluorenin metil karbonlarına komşu kuarterner karbon atomuna ve $\delta = 27.24$ ppm'de gözlenen pik 9,9-dimetilfluorenin metil karbonlarına aittir (Şekil 7.77).



Şekil 7.77: Bileşik (13)'e ait ^{13}C NMR spektrumu.

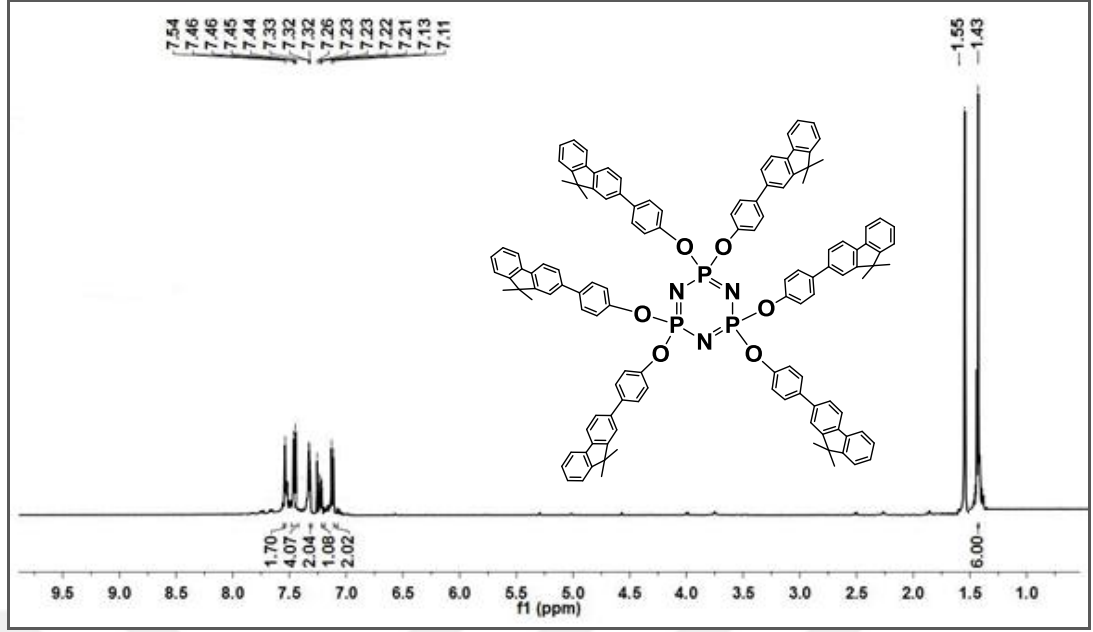
7.5.2.3. Bileşik (14)'ün Yapı Analizi

(14) bileşğinin MALDI-MS yöntemi ile 1,8,9-Antrasentriol (DITRANOL) matrisi kullanılarak pozitif iyon modunda alınan kütle spektrumunda, moleküler iyon piki [(M+H)⁺] 1846.15 m/z hesaplanan (1845.70) değeri ile uyum içerisindedir (Şekil 7.78).



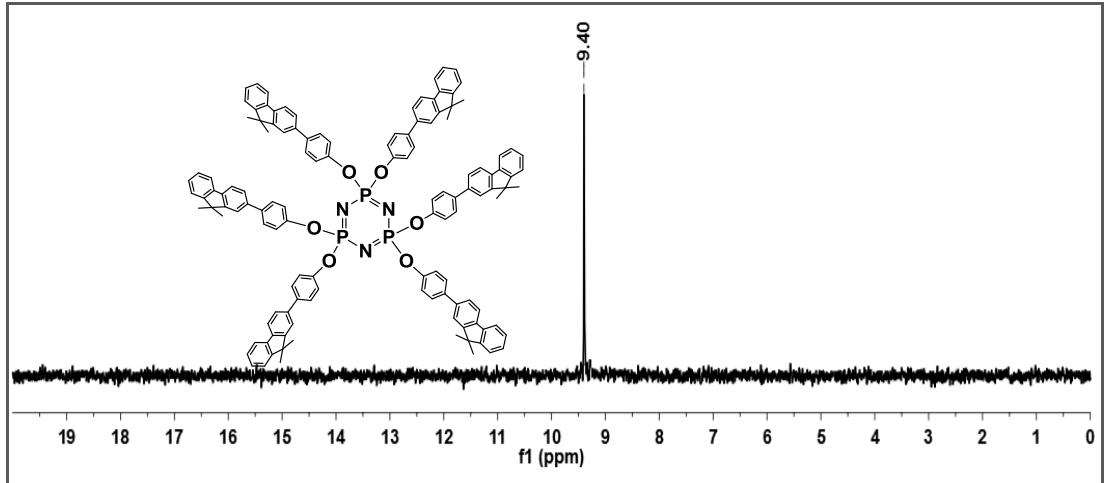
Şekil 7.78: Bileşik (14)'e ait kütle spektrumu.

Bileşik (14)'e ait ¹H NMR spektrumunda δ= 7.54-7.11 ppm'de aromatik protonlar rezonansa gelmiştir. 1.43 ppm'de fluoren grubunun alifatik protonları rezonansa gelmiştir. Piklerin integral değerleri 11:6 (aromatik:alifatik) olup, önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.79).



Şekil 7.79: Bileşik **(14)**'e ait ^1H NMR spektrumu.

(14) bileşiğine ait CDCl_3 çözücüsünde alınmış proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (dış referans H_3PO_4 , 298°K), A_3 spin sistemindedir. Kimyasal olarak eşdeğer olan fosfor atomları $\delta = 9.40$ ppm'de rezonansa gelmiştir (Şekil 7.80).

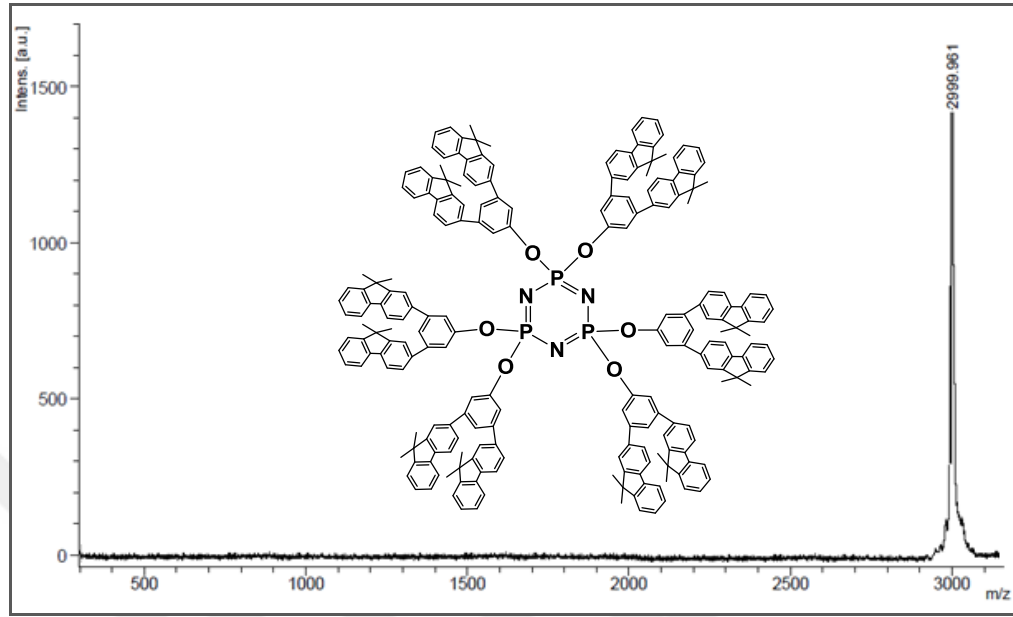


Şekil 7.80: Bileşik **(14)**'e ait ^{31}P NMR spektrumu.

7.5.2.4. Bileşik **(15)**'in Yapı Analizi

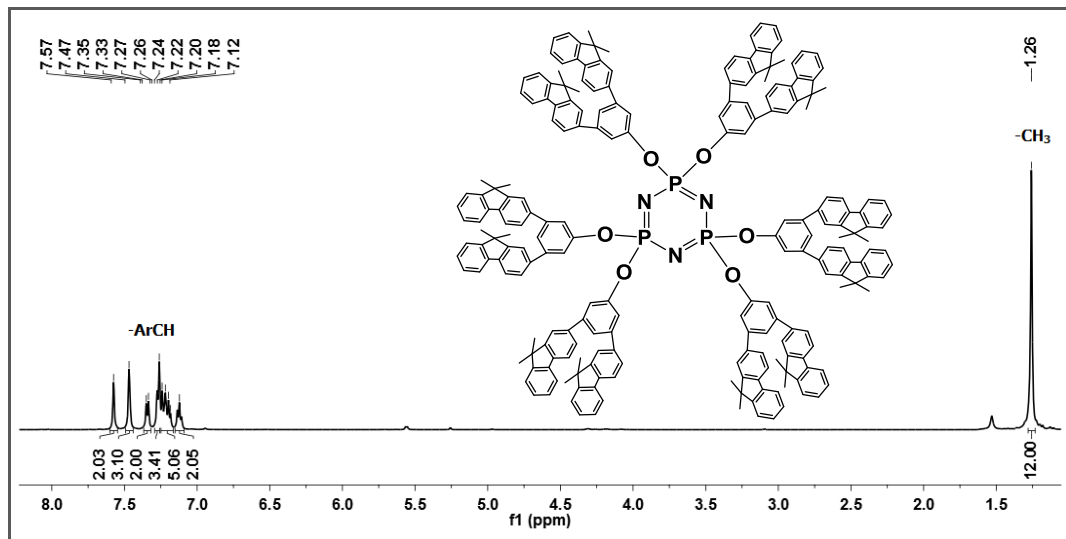
(15) bileşiğinin MALDI-MS yöntemi ile 1,8,9-Antrasentriol (DITRANOL) matrisi kullanılarak pozitif iyon modunda alınan kütle spektrumunda, $[(\text{M}+\text{H})^+]$ 2999.96

m/z'de gözlenen pik molekül iyon pikidir. Hesaplanan değer (2998.26) ile uyum içerisindedir (Şekil 7.81).



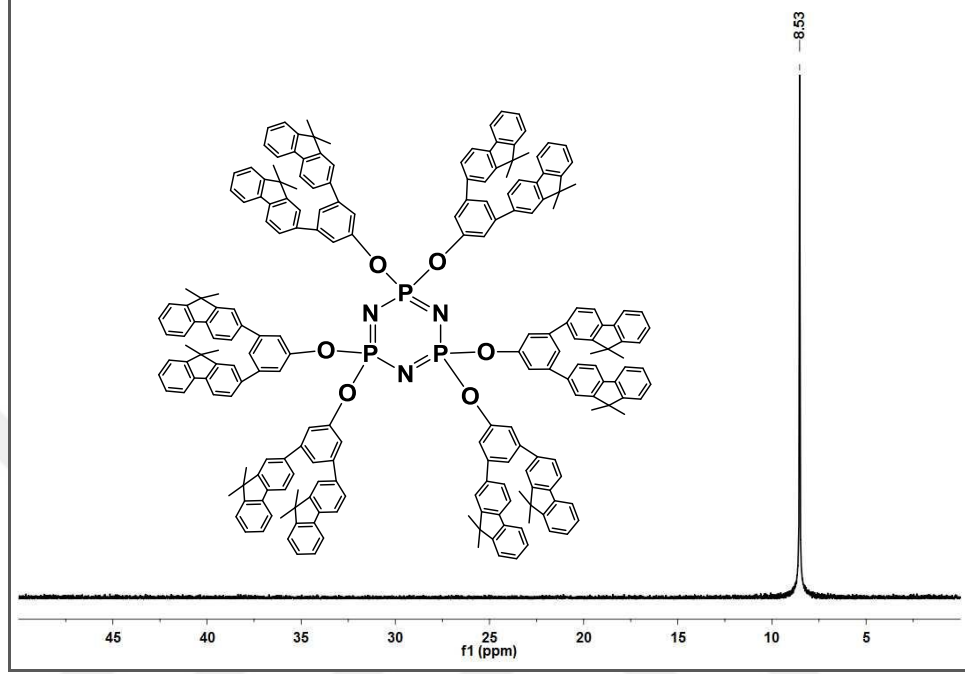
Şekil 7.81: Bileşik (15)'e ait kütle spektrumu.

Bileşik (15)'e ait ^1H NMR spektrumunda $\delta=7.57\text{-}7.12$ ppm arasında aromatik protonlar, 1.26 ppm'de fluoren grubundaki alifatik protonlar rezonansa gelmiştir. Piklerin integral değerleri 17:12 (aromatik:alifatik) olup, önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.82).



Şekil 7.82: Bileşik (15)'e ait ^1H NMR spektrumu.

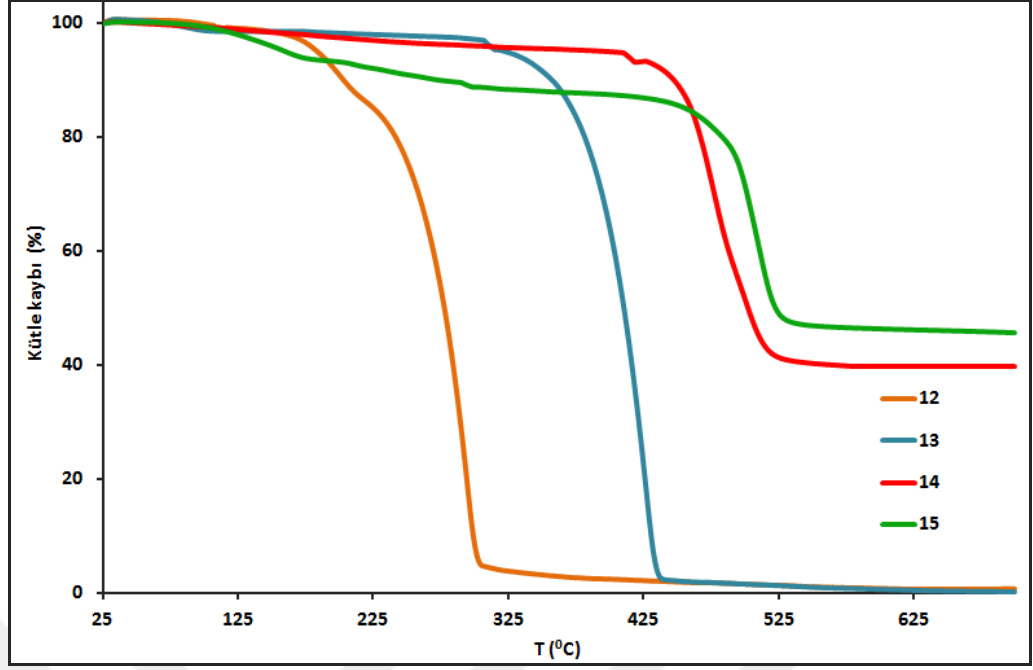
(15) bileşiğine ait CDCl_3 çözücüsünde alınmış proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (dış referans H_3PO_4 , 298°K), A_3 spin sistemindedir. Kimyasal olarak eşdeğer olan fosfor atomları $\delta = 8.53$ ppm'de rezonansa gelmiştir (Şekil 7.83).



Şekil 7.83: Bileşik (15)'e ait ^{31}P NMR spektrumu.

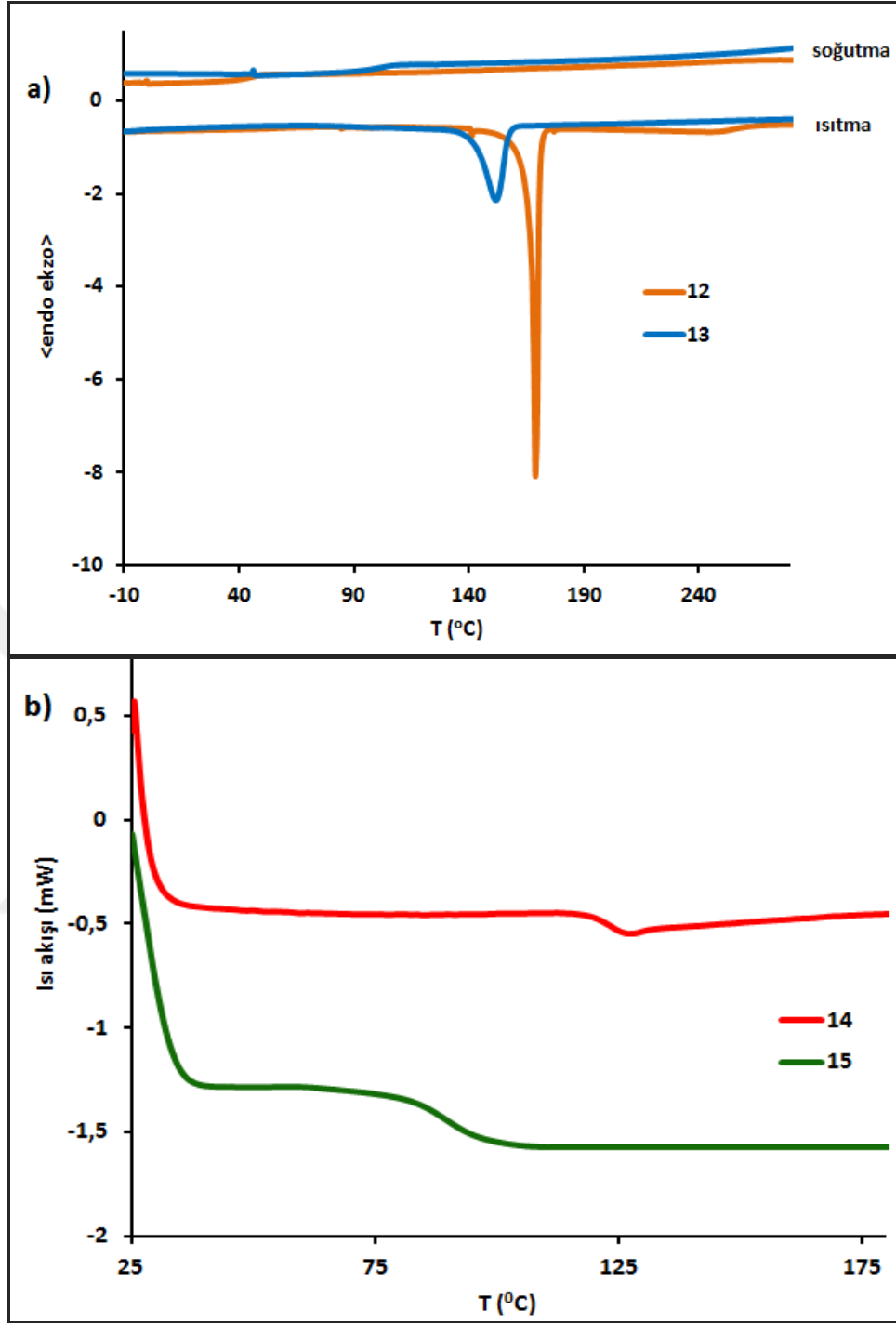
7.5.2.5. Termal Özelliklerin İncelenmesi

Bileşiklerin (12-15) termal özelliklerini incelemek için TGA ve DSC yöntemlerinden yararlanıldı. TGA yöntemi termal bozunma sıcaklıklarını (T_d) ölçmek için kullanıldı. Bileşiklerin (12-15) azot (N_2) atmosferinde $+25^\circ\text{C}$ ' den $+700^\circ\text{C}$ ' ye kadar dakikada 10°C ısıtma hızı ile yapılan TGA ölçümlerinde termal bozunma ısıları sırası ile 182 , 308 , 465 , 491°C olarak ölçüldü (Şekil 7.84). Dendrimerik fosfazen bileşiklerinin (14 ve 15) bağlanan kromofor gruplarına (12 ve 13) göre bozunmaya başladıkları sıcaklıkların çok daha yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca $+700^\circ\text{C}$ ' ye çıkıldığında kromofor grupların tamamen bozunmaya uğradığı, dendrimerik fosfazen bileşiklerinin ise sırasıyla % 39,7 ve % 45,5'nin bozunmadan kaldığı görülmektedir. Bu sonuç, siklofosfazen çekirdeğinin termal dayanımı artırdığını göstermektedir.



Şekil 7.84: Bileşik (12-15)'e ait TGA termogramı.

Bileşiklerin erime (T_m) ve camısı geçiş (T_g) sıcaklıkları tespiti için azot atmosferinde dakikada $10\text{ }^\circ\text{C}$ ısıtma hızı ile $25\text{-}300\text{ }^\circ\text{C}$ aralığında DSC ölçümleri alındı. Bileşik (12 ve 13) için sırasıyla 168 ve $152\text{ }^\circ\text{C}$ ' de keskin erime piki gözlemlendi. Camısı geçiş sıcaklığına sahip olup olmadıklarını anlamak için $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ve $300\text{ }^\circ\text{C}$ arasında ısıtma/soğutma yapıldı ve alınan DSC termogramında camısı geçiş sıcaklığı görülmedi (Şekil 7.85a). Dendrimerik bileşikler (14 ve 15) ise sırasıyla $120\text{ }^\circ\text{C}$ ve $85\text{ }^\circ\text{C}$ ' de camısı geçiş davranışı gösterdi (Şekil 7.85b), erime veya kristallenme piki görülmemesi bileşiklerin tamamen amorf yapıda olduğunu göstermektedir.

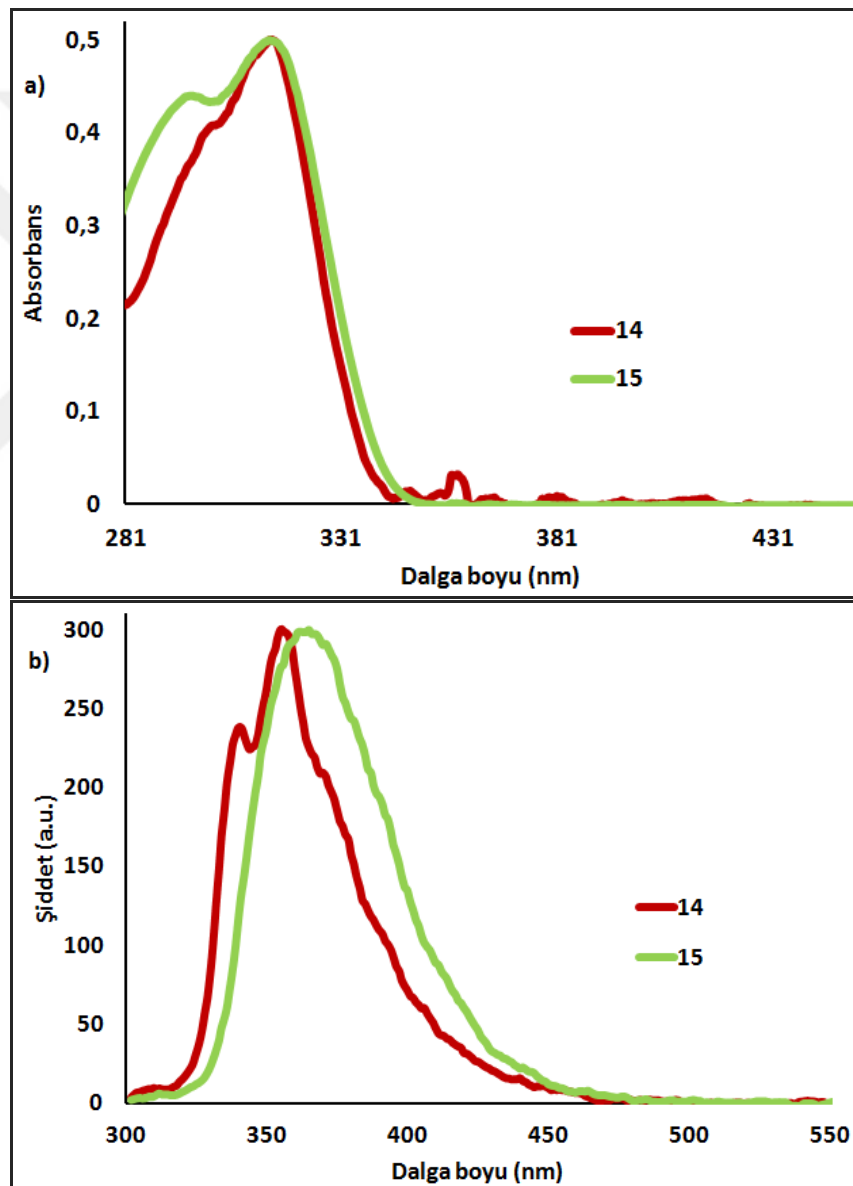


Şekil 7.85: a) Bileşik (12 ve 13)'e ait b) Bileşik (14 ve 15)'e ait DSC termogramı.

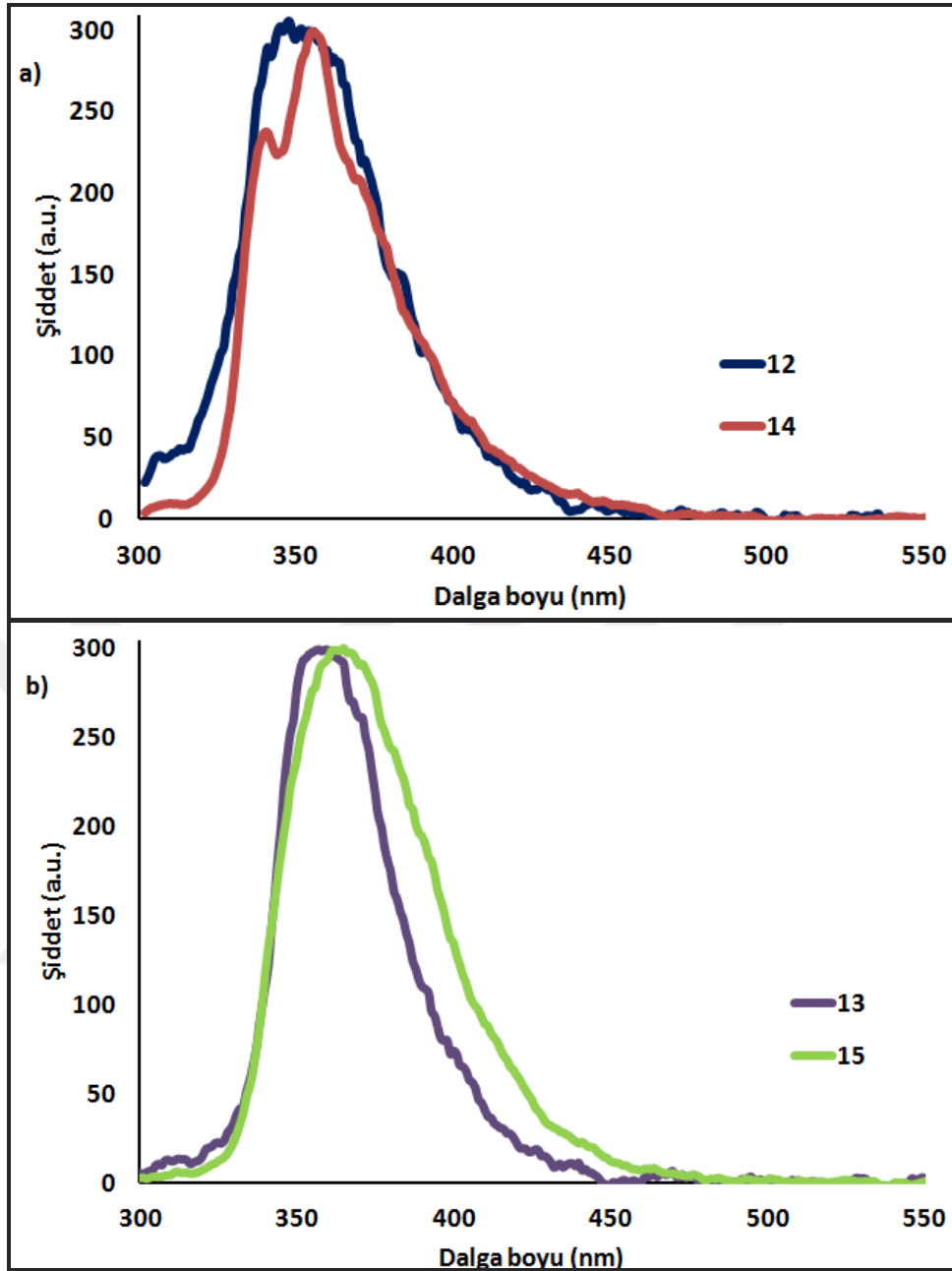
7.5.2.6. Fotofiziksel Özelliklerin İncelenmesi

Sentezi gerçekleştirilen dendrimerik fluoren türevi fosfazen bileşiklerinin (14 ve 15) fotofiziksel özelliklerini incelemek için UV-vis ve floresans spektrometresi yöntemlerinden yararlanıldı. Bileşikler için $\pi-\pi^*$ geçişlerine ait maksimum

absorbsiyon pikleri 315/300 (**14**), 315/296 (**15**) nm'de görülmektedir (Şekil 7.86a). Emisyon spektrumları 295 nm'de uyarılarak çalışıldı ve maksimum emisyon pikleri 340/355/370 (**14**), 364 (**15**) nm'de gözlemlendi (Şekil 7.86b). Siklofosfazenlerin fotokimyasal olarak inaktif oldukları bilinmektedir ve bağlanan fonksiyonel grupların optik özelliklerini etkilemezler. Bu nedenle, (**14**) ve (**15**) bileşiklerinin absorpsiyon ve emisyon spektrumları bağlanan fluoren yan grupları ile benzer olması beklenir. Gerçekten de küçük kaymalar haricinde benzer spektrumlar verdikleri görülmektedir (Şekil 7.87a-b).

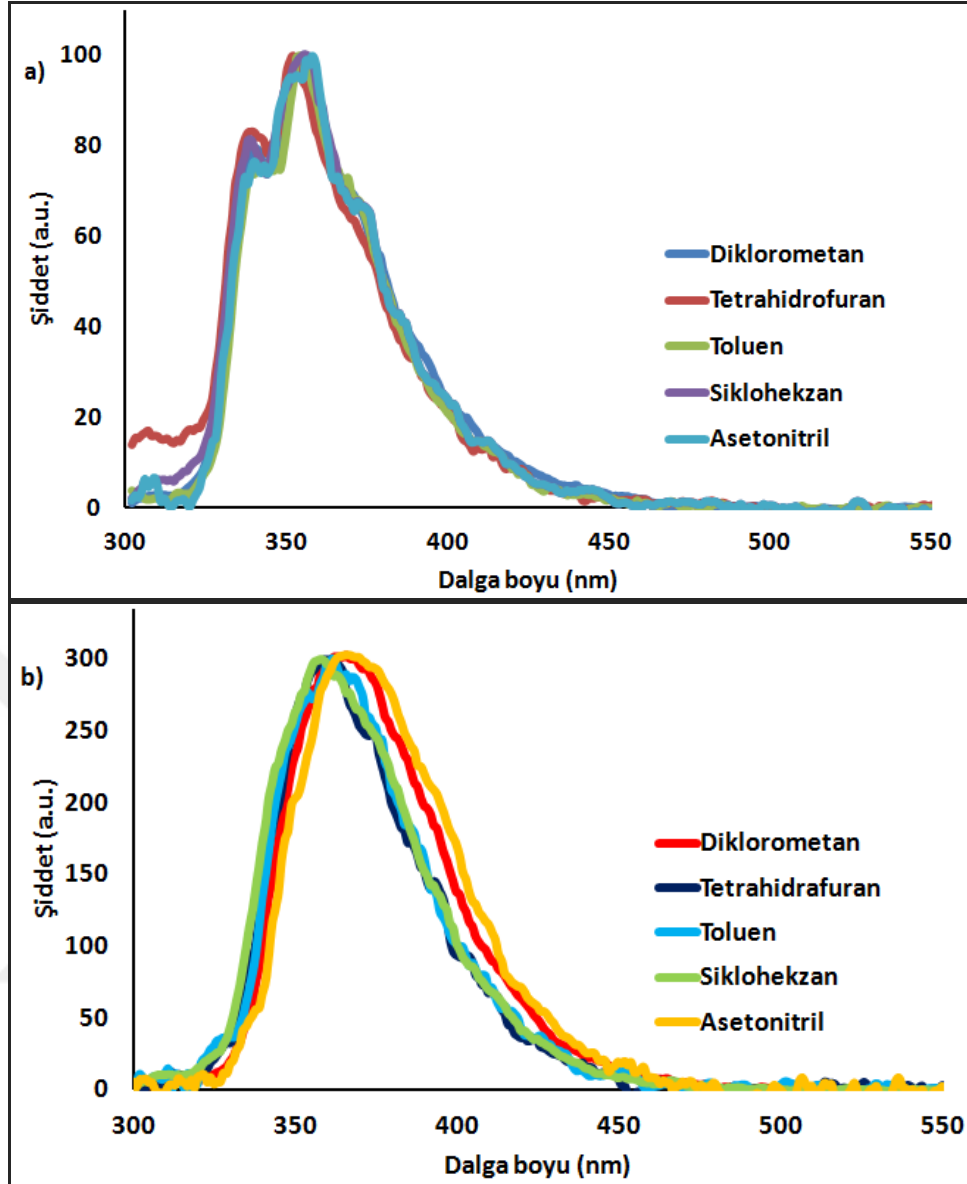


Şekil 7.86: Bileşik (**14** ve **15**)'in dikolorometan içerisindeki a) normalize absorbans ve b) normalize emisyon spektrumları.



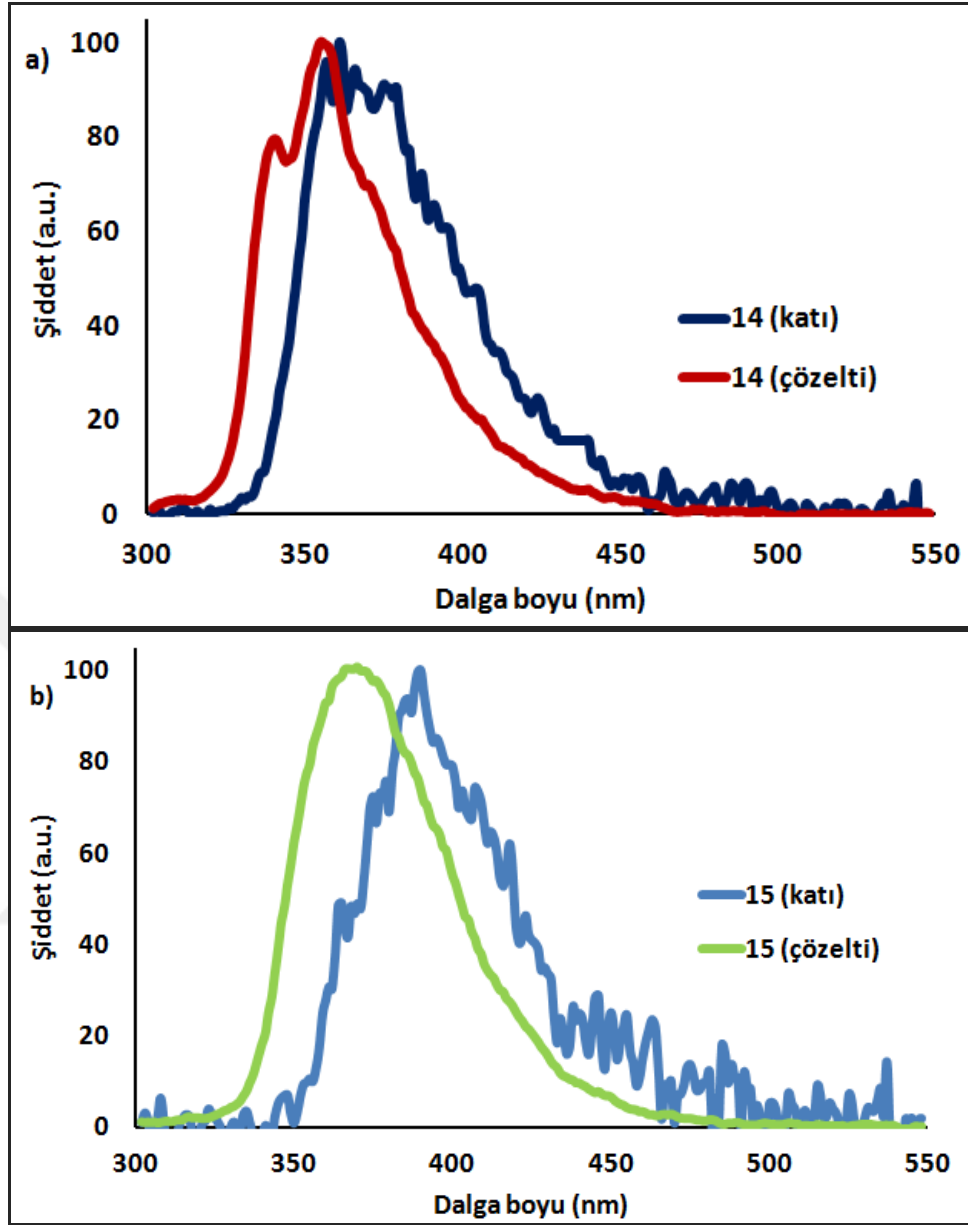
Şekil 7.87: a) Bileşik (12 ve 14) ve b) Bileşik (13 ve 15)'in diklorometan içerisindeki normalize emisyon spektrumları.

Floresans emisyonuna çözücü etkisini incelemek için farklı çözücülerde (diklorometan, tetrahidrofuran, asetonitril, sikloheksan ve toluen) çalışmalar yapıldı ve beklenildiği gibi, çözücü polaritesi arttıkça maksimum emisyon piklerinde kırmızıya kayma gözlemlendi (Şekil 7.88a-b) [76].

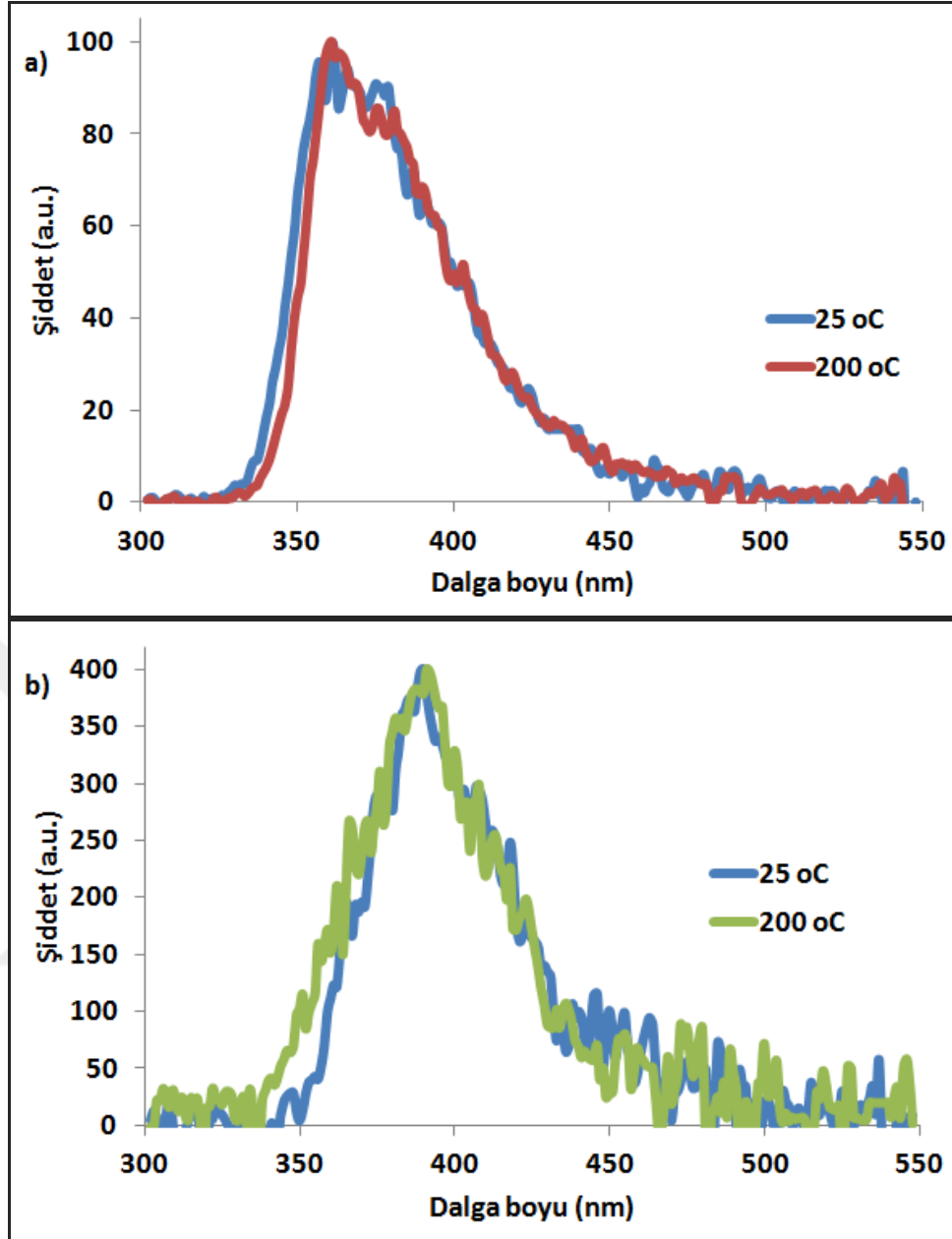


Şekil 7.88: a) Bileşik (14) ve b) bileşik (15)'in farklı çözücülerdeki normalize emisyon spektrumları.

Şekil 7.89a-b'de bileşiklerin (14 ve 15) oda sıcaklığında alınan katı-hal emisyon spektrumları görülmektedir. Çözelti halindeki emisyon spektrumlarına benzer olmakla birlikte maksimum dalga boylarında az miktarda kırmızıya kaymalar ($\Delta\lambda_{\max}=6-21$ nm) görülmektedir. Bu durumda, çözelti halden katı hale geçerken moleküler konformasyonlarında küçük değişiklik olduğu söylenebilir. Ayrıca, bileşiklerin (14 ve 15) argon atmosferinde 24 saat 200 °C' de bekletildikten sonraki ve önceki katı hal emisyon spektrumları alındı ve moleküler konformasyonlarında değişim gözlenmedi (Şekil 7.90a-b).

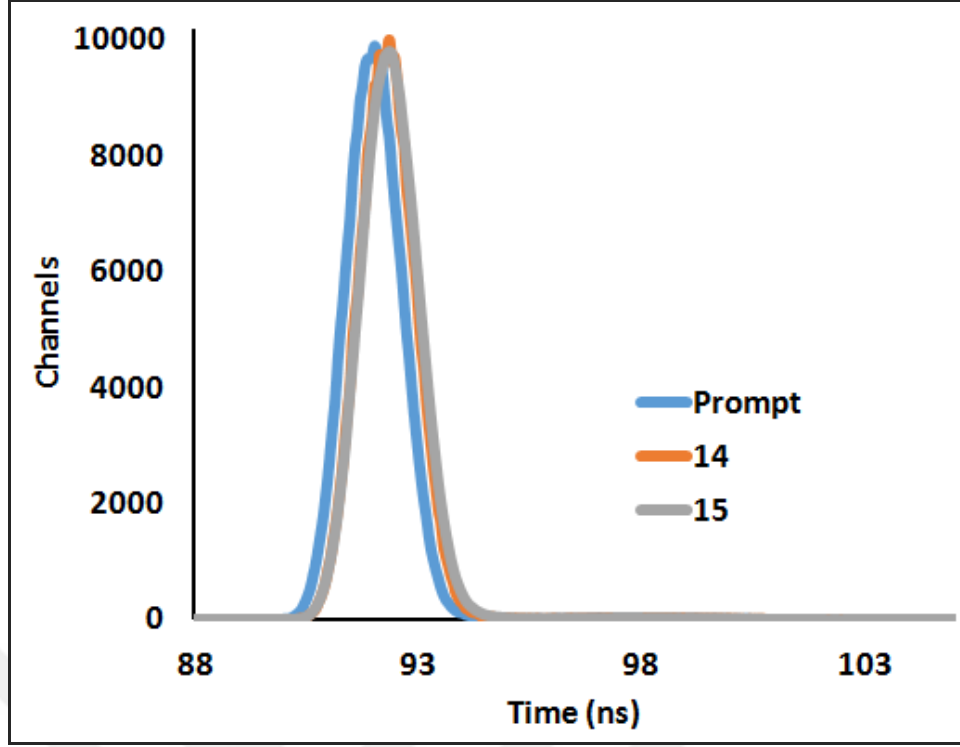


Şekil 7.89: a) Bileşik (14) ve b) Bileşik (15)'in diklorometan ve katı hal normalize emisyon spektrumları.



Şekil 7.90: a) Bileşik (14) ve b) Bileşik (15) 'in 25°C ve 200 °C'deki katı hal normalize emisyon spektrumları.

Bileşiklerin floresans kuantum verimleri (Φ_F) dikolorometan içerisinde çalışıldı ve standart olarak 0.1 M H_2SO_4 'ta çözülmüş kuinin sülfat kullanıldı. Kuantum verimleri 0.64 (14) ve 0.74 (15) olarak hesaplandı. Floresans ömürleri ise doğrudan ölçüm yapılarak, mono eksponansiyel hesaplama ile 0.031 ± 0.005 ns (14) ve 0.1380 ± 0.005 ns (15) olarak bulundu (Şekil 7.91).



Şekil 7.91: Bileşik (14) ve (15)'in 390 nm lazer eksitasyon kaynağı kullanılarak alınan floresans zayıflama sinyalleri.

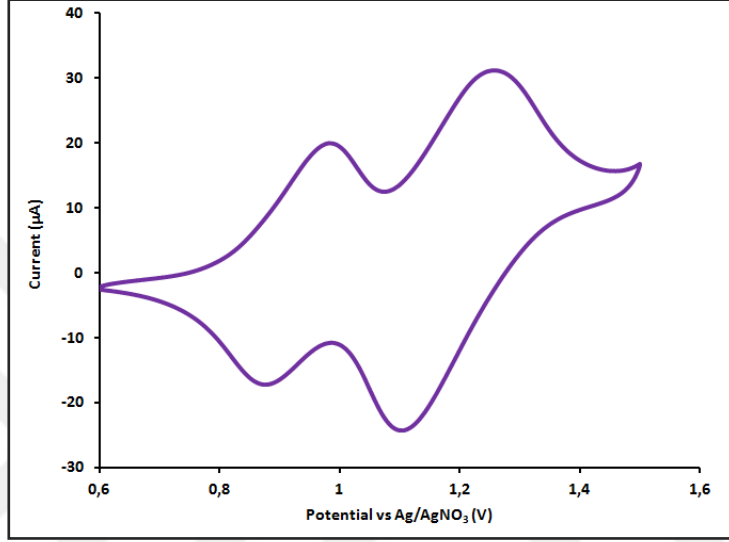
7.5.2.7. Elektrokimyasal Özelliklerin İncelenmesi

Sentezlenen (14) ve (15) bileşiklerinin elektrokimyasal davranışları IVIUM-XR^e elektrokimyasal analizör kullanılarak dönüşümlü voltametri yöntemi ile incelendi. Bileşiklerin 10^{-4} M olarak hazırlanan diklorometan içerisindeki çözeltileri kullanıldı. Ölçümde 0.1 M TBAPF₆ çözeltisi kullanılarak Pt elektrot üzerinde 50 mVs^{-1} hızda taramalar yapılarak yükseltgenme (E_{ox}) ve indirgenme (E_{red}) pikleri tespit edildi. Bileşik (14) ve bileşik (15) için iki adet dönüşümlü oksidasyon piki (0.98 V ve 1.26 V vs. Ag/AgNO₃) (1.038 V and 1.39 V vs. Ag/AgNO₃) tespit edildi (Şekil 7.92-7.93). Bileşik (14-15) için kaydedilen UV spektrumlarından okunan dalga boyu değerlerinden optik bant aralıkları (E_g) belirlendi. Hesaplamalar bölüm 7.2'de verilen eşitlik (7.4) ile hesaplanarak Tablo 7.2'de özetlendi.

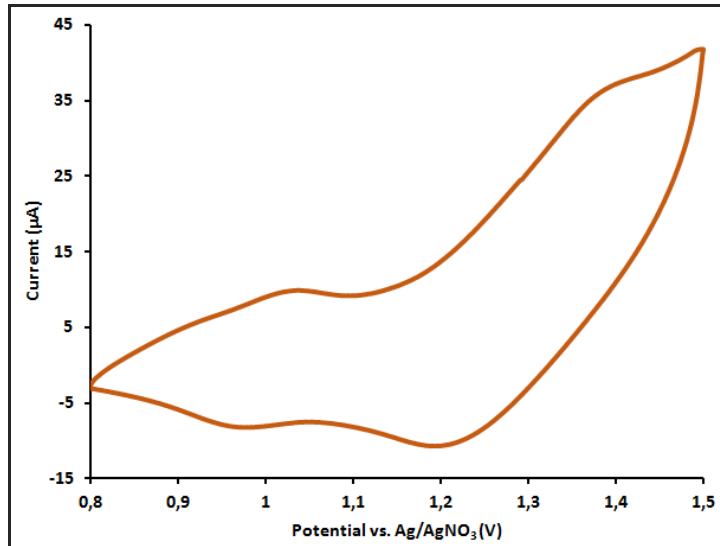
Tablo 7.2: Bileşik (14) ve (15)'in HOMO-LUMO değerleri.

	HOMO (eV)	LUMO ^a (eV)	E _g (opt) ^a (eV)
14	-5.32	-1.70	3.62
15	-5.54	-1.88	3.56

^a UV-Vis absorpsiyon spektrumundan belirlendi.



Şekil 7.92: Bileşik (14)'ün dönüşümlü voltagramı.



Şekil 7.93: Bileşik (15)'in dönüşümlü voltagramı.

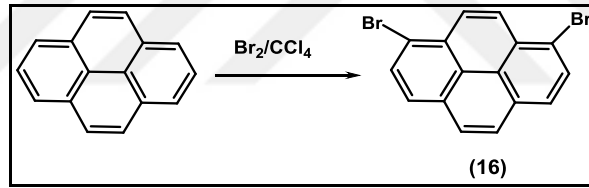
7.6. Piren-Fluoren Sübstitüe Siklofosfazen Bileşikleri

Elektronca zengin aromatik piren türevleri (örneğin; piren-fluoren) organik elektronik cihazlarda yaygın bir şekilde çalışılmaktadır. Siklofosfazen bileşikleri ile piren ve fluoren kromoforlarının ayrı ayrı çalışmaları literatürde mevcuttur [26, 77, 78]. Ancak her ikisini içeren siklofosfazen bileşiklerine literatürde rastlanmamıştır. Bu bölümde, bileşiklerin daha önceki bölümlerde bahsedilen özelliklerini bir arada kullanarak elektrolüminesans cihazlar için istenen termal ve optik özelliklere sahip molekül sentezlendi.

7.6.1. Piren-Fluoren Sübstitüe Siklofosfazen Bileşiklerinin Sentezi

7.6.1.1. 1,8-Dibromopirenin (16) Sentezi

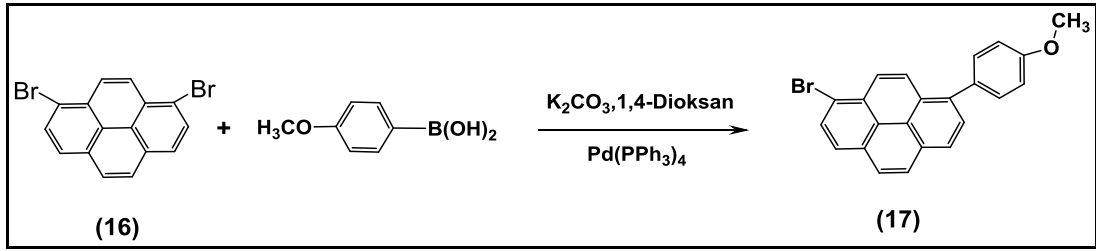
Bileşik (16) literatür verilerine göre sentezlendi [79].



Şekil 7.94: 1,8-Dibromopirenin (16) sentez şeması.

500 mL'lik üç boyunlu reaksiyon balonunda piren (8.08 g, 40 mmol) CCl₄ (60 mL) içerisinde çözüldü ve buz banyosunda soğutuldu. Daha sonra CCl₄ (30 mL) içinde çözülen brom (Br₂) (4.2 mL, 80 mmol) damlatma hunisi ile reaksiyon balonuna damla damla ilave edildi. Ortamdan çıkan HBr gazı daha önce hazırlanan NaOH çözeltilisinde tutuldu. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek 3 gün oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra elde edilen hafif sarı renkli reaksiyon karışımı ayırma hunisine alınarak üç defa diklorometan-saf su ile ekstrakte edildi. Çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen 1,6-dibromopiren ve 1,8-dibromopiren izomer karışımı toluendeki çözünürlük farklarından yararlanılarak ayrıldı. Elde edilen 1,8- dibromopirenin (16) (9 g, 80%) DSC ile saflık kontrolü yapıldı.

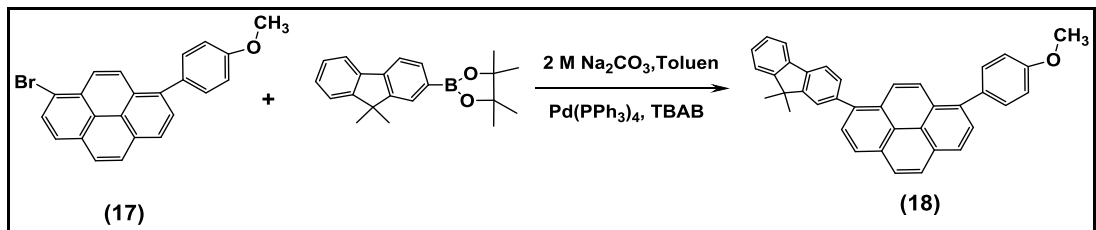
7.6.1.2. [1-bromo-8-(4-metoksifenil)]piren (17) Sentezi



Şekil 7.95: [1-bromo-8-(4-metoksifenil)]piren (17) sentez şeması.

1,8-dibromopiren (16) (1 g, 2,8 mmol) üç boyunlu 100 mL'lik reaksiyon balonunda 1,4-dioksanda (50 mL) argon atmosferinde çözüldü. Üzerine sırası ile 4-metoksifenil boronik asit (0.4 gr, 2.6 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (0.06 gr, 0.05 mmol), K_2CO_3 (kuru) (1.6 gr, 11.2 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında çözücünün kaynama sıcaklığında 72 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı bir kaç buz tanesi ile soğutulan 37% lik HCl (20 mL) üzerine döküldü. Ayırma hunisine alınan karışım diklorometan-distile su ile üç kez ekstrakte edildi. Organik fazlar birleştirilerek çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Geride kalan sarı renkli katıya kolon kromatografi uygulanarak hekzan:diklorometan (3:1) yürütücü faz olarak kullanılmasıyla bileşik (17) (0.43 g, 40 %) izole edildi.

7.6.1.3. [1-(9,9-dimetilfluoren)-8-(4-metoksifenil)]piren (18) Sentezi

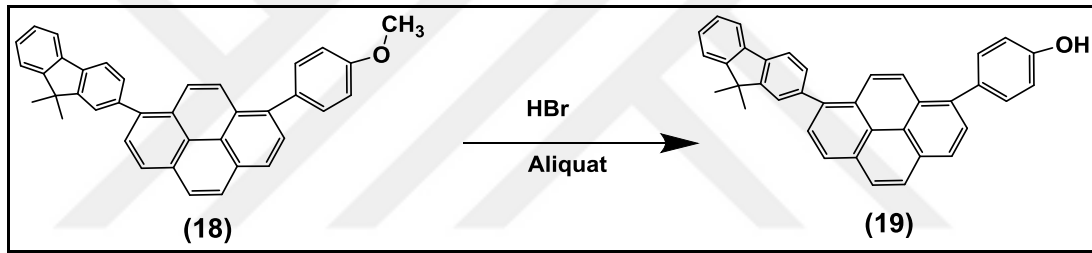


Şekil 7.96: [1-(9,9-dimetilfluoren)-8-(4-metoksifenil)]piren (18) sentez şeması.

Bileşik (17) (0.5 g, 1.3 mmol), 9,9-dimetilfluoren-2-boronik asit pinakol ester (0,83 gr, 2.58 mmol), Na_2CO_3 (6mL, 2M) ve TBAB (0.06 gr, 0.18 mmol) toluende (20 mL) üç boyunlu 100 mL' lik reaksiyon balonunda oda sıcaklığında çözüldü. Reaksiyon

karışımı 20 dakika argon atmosferinde oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.05g, 0.04 mmol) reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek 24 saat geri soğutucu altında çözücünün kaynama sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu. Elde edilen karışım ayırma hunisine alınarak üç defa diklorometan-saf su ile ekstrakte edildi ve organik faz sodyum sülfat (Na_2SO_4) üzerinden kurutuldu. Organik fazın çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Geriye kalan sarı renkli katıya hekzan:diklorometan (3:1) yürütücü faz olarak kullanılmasıyla kolon kromatografi uygulanarak bileşik **(18)** (0.27 g, 42%) izole edildi.

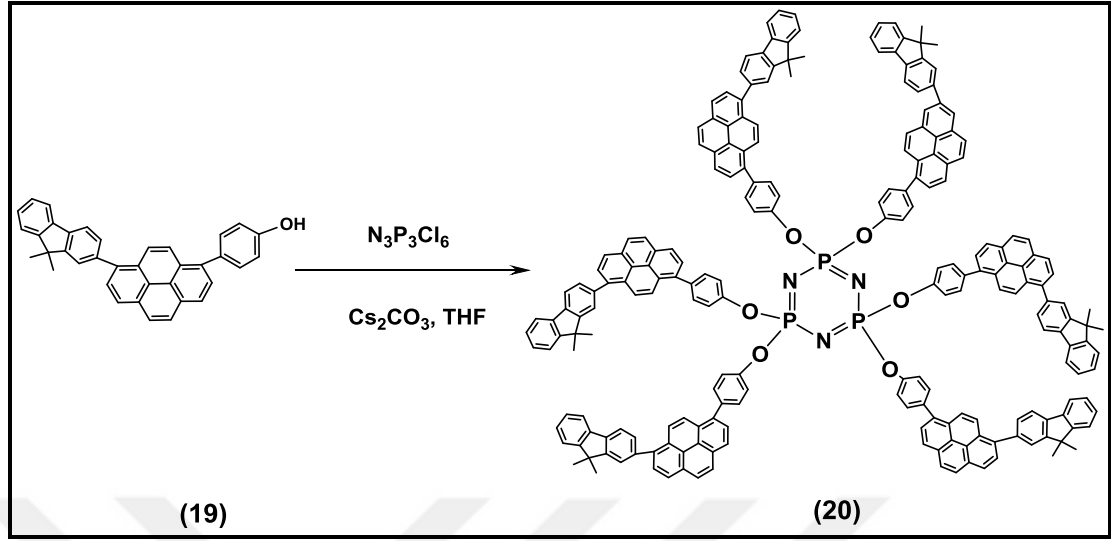
7.6.1.4. [1-(9,9-dimetilfluoren)-8-(4-hidroksifenil)]piren **(19)** Sentezi



Şekil 7.97: [1-(9,9-dimetilfluoren)-8-(4-hidroksifenil)]piren **(19)** sentez şeması.

Bileşik **(18)** (0.5 g, 1 mmol), HBr (30 mL) içerisinde üç boyunlu 100 mL'lik reaksiyon balonunda 3 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımının üzerine aliquat (1.5 g, 4.65 mmol) ilave edilerek 24 saat geri soğutucu altında 130 °C' de karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra elde edilen reaksiyon karışımı 100 mL suya dökülerek ayırma hunisine alındı ve diklorometan ile ekstrakte edilip, sodyum sülfat (Na_2SO_4) ile kurutuldu. Çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen reaksiyon karışımından n-hekzan:diklorometan (1:3) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230- 400 mesh) dolgulu kolonda (3.5cm, 90cm) kolon kromatografisi tekniği ile bileşik **(19)** (0.12 g, 24%) ayrıldı.

7.6.1.5. Trimer ile 1-oksifenil-8-(9,9-dimetilfluoren)pirenin Reaksiyonu



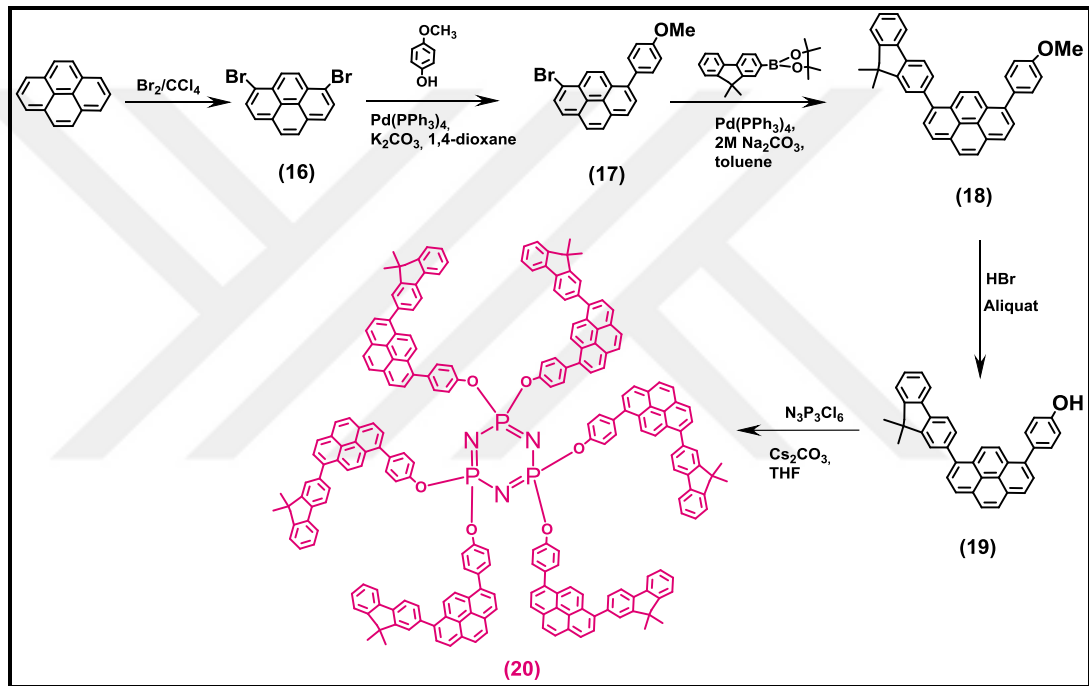
Şekil 7.98: Bileşik (20)'nin sentez şeması.

Trimer (0.05 g, 0.14 mmol) ve bileşik (19) (110 mg, 0.23 mmol) iki boyunlu 25 mL'lik reaksiyon balonunda kuru THF (10 mL) içerisinde argon atmosferinde çözüldü. 15 dakika 40 °C'de karıştırıldıktan sonra kuru sezyum karbonat (0.56 g, 1.73 mmol) 15 dakikada parça parça ilave edildi. Reaksiyon karışımı çözücünün kaynama sıcaklığında 24 saat argon atmosferinde karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra süzüldü ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Geride kalan katı kısımdan yürütücü faz olarak *n*-hekzan:THF (2:1) çözücü sistemi, adsorban olarak silikajelin kullanıldığı preparatif ince tabaka kromatografisi ile bileşik (20) (0.16 g, 36 %) izole edildi.

7.6.2. Piren-Fluoren Sübstitüe Siklofosfazen Bileşiklerinin Karakterizasyonu ve Özelliklerinin İncelenmesi

1,8-dibromopiren (16) literatüre göre sentezlendi [79]. Bileşik (17), 1,8-dibromopirenin 4-metoksibenzen boronik asit ile Pd-katalizli Suzuki kenetlenme reaksiyonu kullanılarak elde edildi. Daha sonra bu bileşik (17) ile 9,9-dimetilboronik asit pinakol ester tetrabutylamonyumbromürün faz transfer katalizörü olarak kullanıldığı sulu ortamda, Pd-katalizli Suzuki kenetlenme metodu kullanılarak reaksiyona konuldu ve bileşik (18) elde edildi. Bileşik (18) üzerindeki metoksi

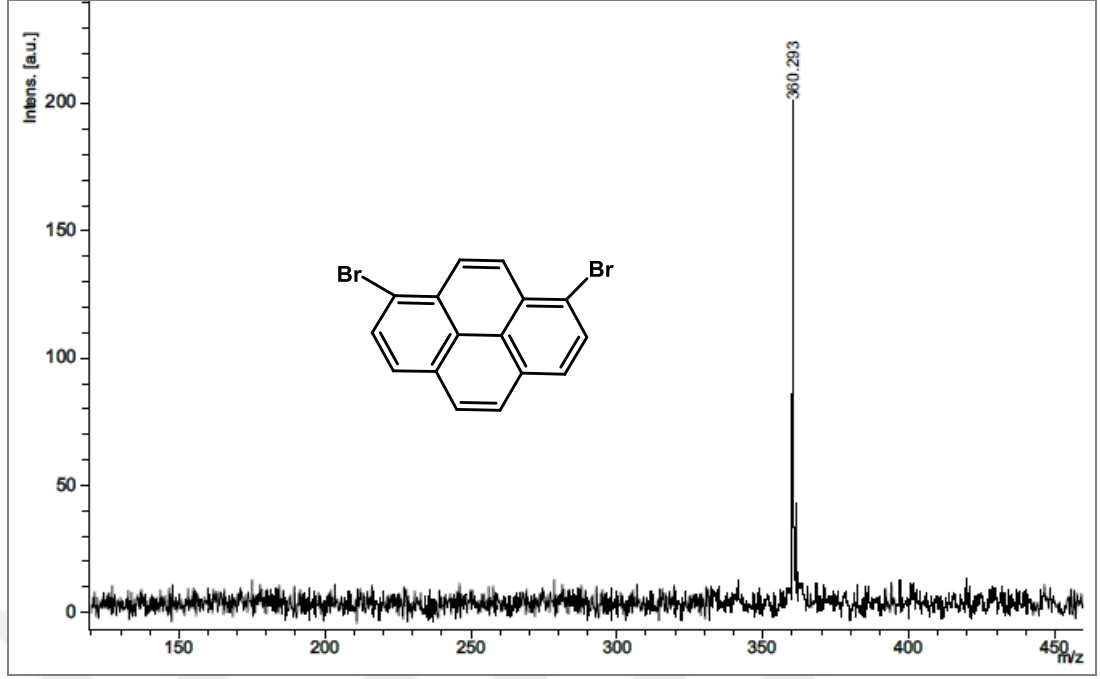
grubunun derişik hidrojen bromür indirgeme ajanı ve aliyat katalizörü ile deprotonlanma reaksiyonu yapılarak bileşik **(19)** elde edildi. Elde edilen bileşik **(19)**'un trimer ile THF çözücü içerisinde baz olarak sezyum karbonat kullanılmasıyla nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu gerçekleştirildi ve dendrimerik piren-fluoren sübstitüe fosfazen bileşii **(20)** elde edildi. Bileşikler kolon kromatografi ve/veya preparatif TLC teknikleri ile saflaştırıldı. Sentezlenen yeni bileşiklerin ^1H , ^{13}C ve ^{31}P NMR spektroskopisi ve kütle spektrometresi (MALDI-TOF) ile karakterizasyon çalışmaları yapıldı.



Şekil 7.99: Piren-fluoren sübstitüe siklofosfazen bileşii sentez şeması.

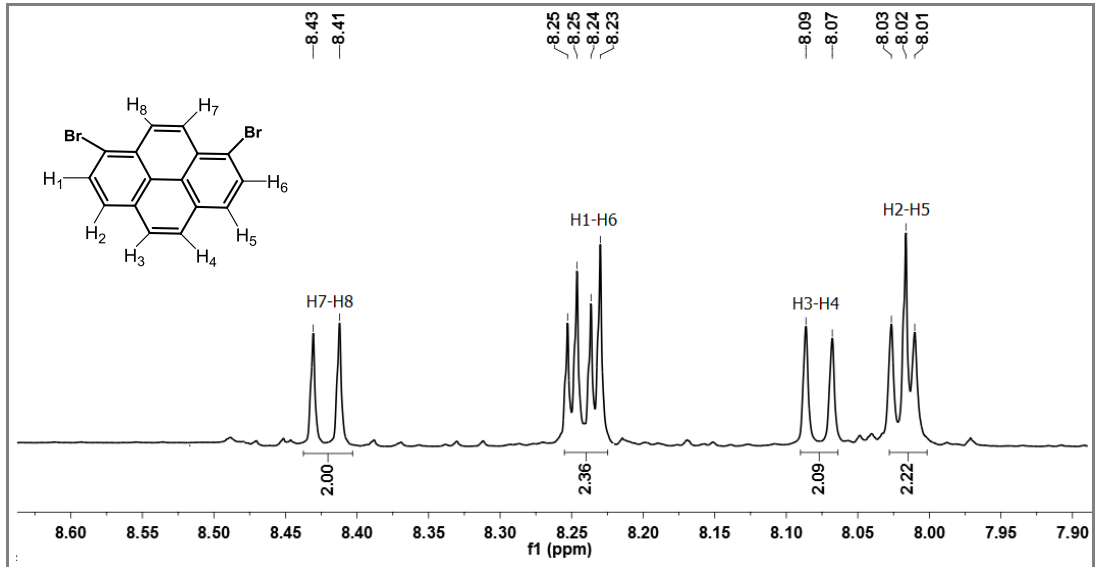
7.6.2.1. 1,8-Dibromopiren (16) Yapı Analizi

1,8-dibromopiren **(16)** bileşiiğinin MALDI-MS yöntemi ile 2,5-dihidroksi-benzoikasit (DHB) matrisi kullanılarak pozitif iyon modunda alınan kütle spektrumunda, moleküler iyon piki $[(\text{M}+\text{H})^+]$ 360.293 m/z hesaplanan değer (359.35) ile uyum içerisinde (Şekil 7.100).



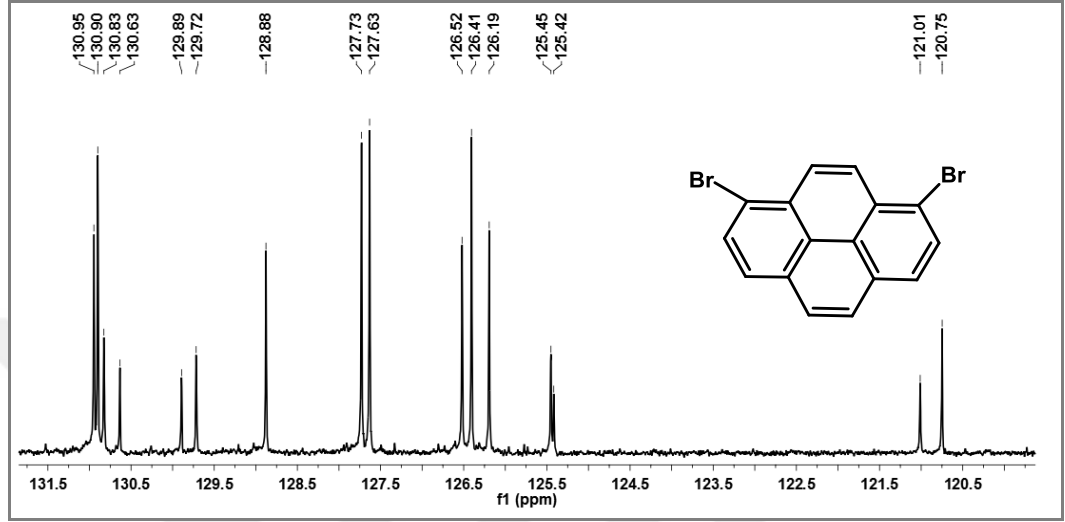
Şekil 7.100: Bileşik **(16)**'ya ait kütle spektrumu.

Bileşik **(16)**'ya ait CDCl_3 çözücüsünde alınmış ^1H NMR spektrumunda δ (ppm)= 8.42 (d, 2H, $J= 9.2$ Hz), 8.25 (d, 1H, $J= 8.1$ Hz), 8.24 (d, 1H, $J= 8.1$ Hz), 8.08 (d, 2H, $J= 9.2$ Hz), 8.02 (t, 2H, $J= 4,0$ Hz) gözlenen pikler önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.101).



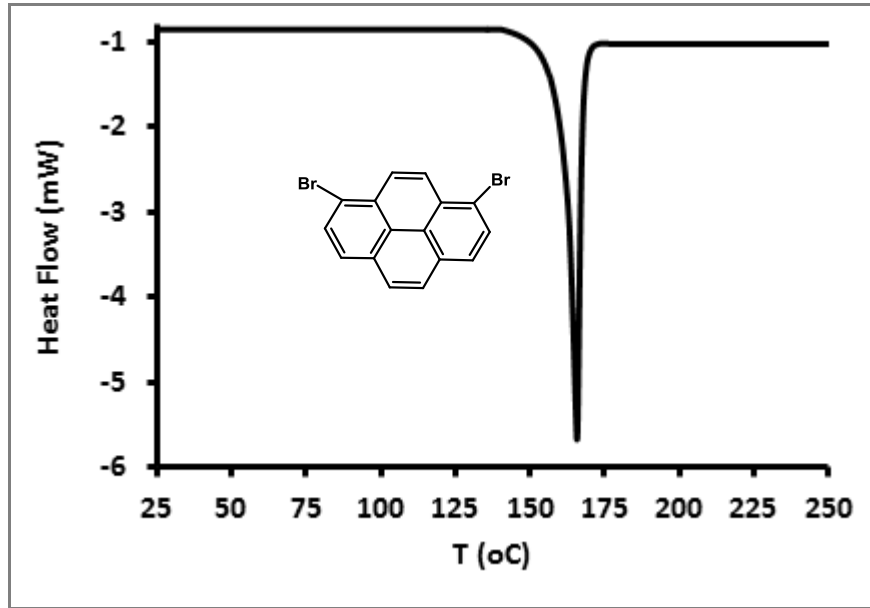
Şekil 7.101: Bileşik **(16)**'ya ait ^1H NMR spektrumu.

(16) bileşiğine ait CDCl_3 çözücüsünde alınmış ^{13}C NMR spektrumunda δ (ppm)=130.83, 130.63, 129.89, 129.72, 125.45, 125.42, 121.01, 120.75 pikler kuarterner karbon atomlarına, 130.95, 130.90, 128.88, 127.73, 127.63, 126.52, 126.41, 126.19, 125.45, 125.42 ve 126.19 pikler piren grubundaki CH karbonlarına aittir (Şekil 7.102).



Şekil 7.102: Bileşik (16)'ya ait ^{13}C NMR spektrumu.

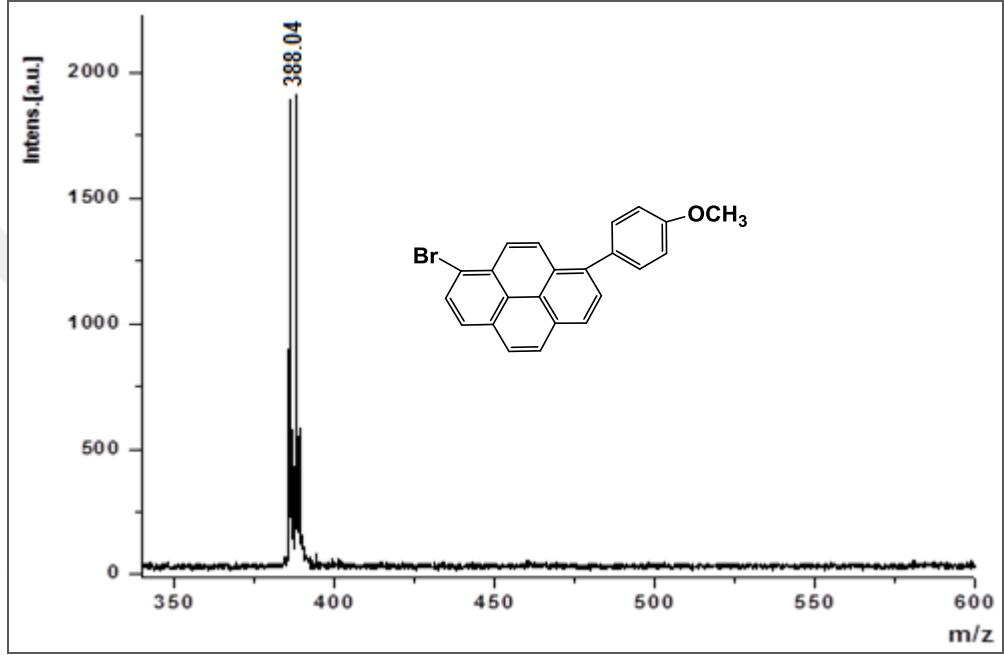
1,8- Dibromopirenin (16) DSC termogramında, maddenin erime noktası $168,30^\circ\text{C}$ olarak tayin edilmiştir (Şekil 7.103).



Şekil 7.103: Bileşik (16)'ya ait DSC termogramı.

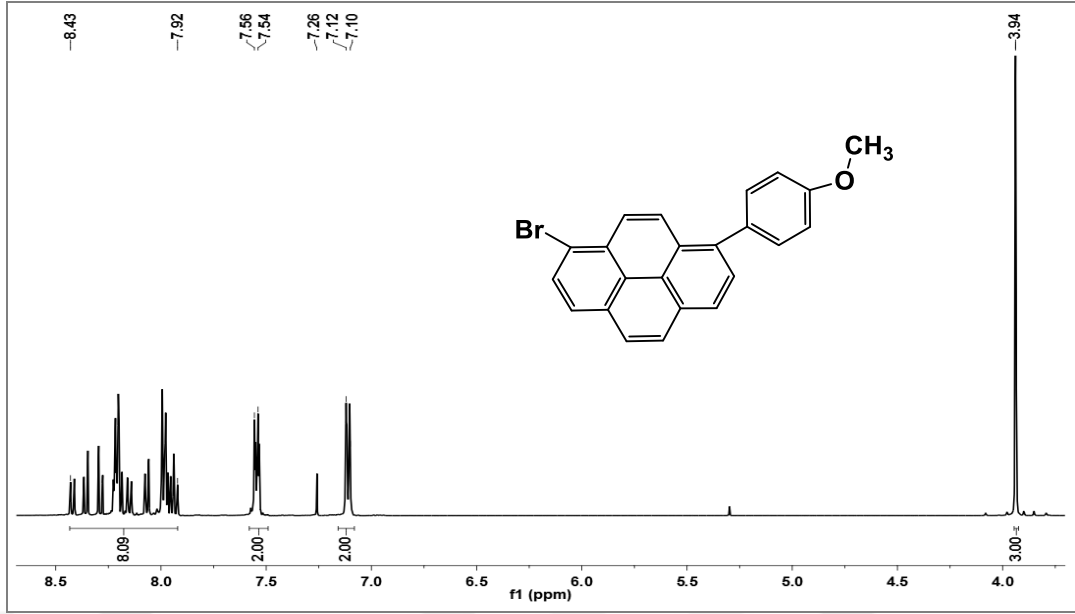
7.6.2.2. [1-bromo-8-(4-metoksifenil)]piren (**17**) Yapı Analizi

[1-bromo-8-(4-metoksifenil)]piren (**17**) bileşiğinin MALDI-MS yöntemi ile 2,5-dihidroksibenzoikasit (DHB) matriksi kullanılarak pozitif iyon modunda alınan kütle spektrumunda, moleküler iyon piki $[(M+H)^+]$ 388.04 m/z hesaplanan (387.28) değer ile uyum içerisindedir (Şekil 7.104).



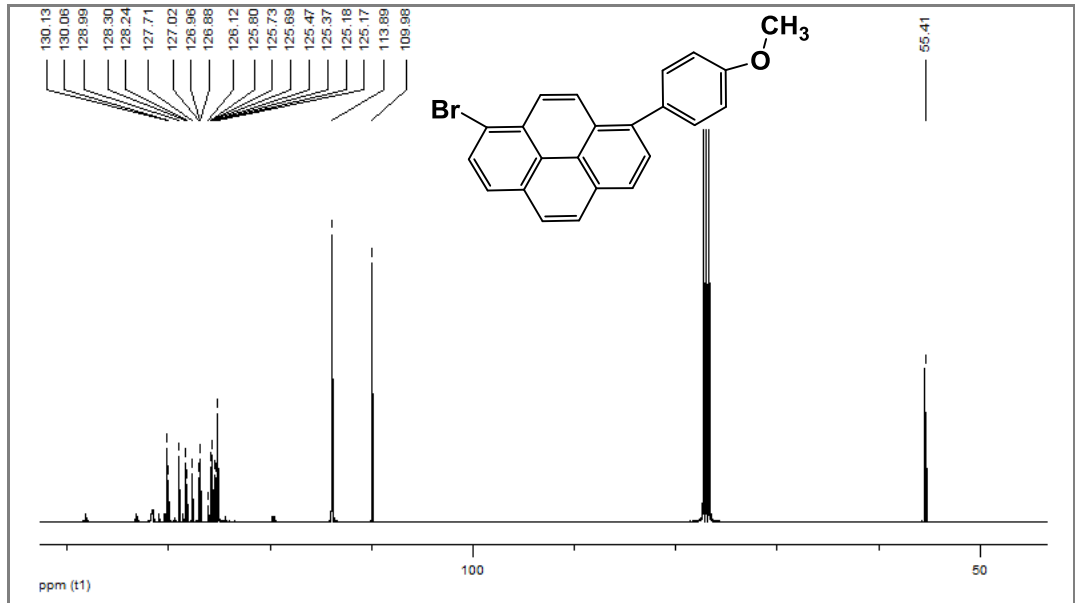
Şekil 7.104: Bileşik (**17**)'ye ait kütle spektrumu.

Bileşik (**17**)'ye ait $CDCl_3$ çözücüsünde alınmış 1H NMR spektrumunda δ (ppm)=8.43-7.92 (m, 8H), gözlenen pikler piren grubundaki aromatik CH protonlarına 7.55 (d, 2H, $J= 8.6$ Hz) ve 7.11 (d, 2H, $J= 9.9$ Hz) benzen grubundaki aromatik CH protonlarına aittir. $\delta=3.94$ ppm'de görülen tek pik alifatik $-OCH_3$ protonlarına (3H) aittir. Piklerin integral değerleri 12:1 (aromatik:OH) olup önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.105).



Şekil 7.105: Bileşik (**17**)'ye ait ^1H NMR spektrumu.

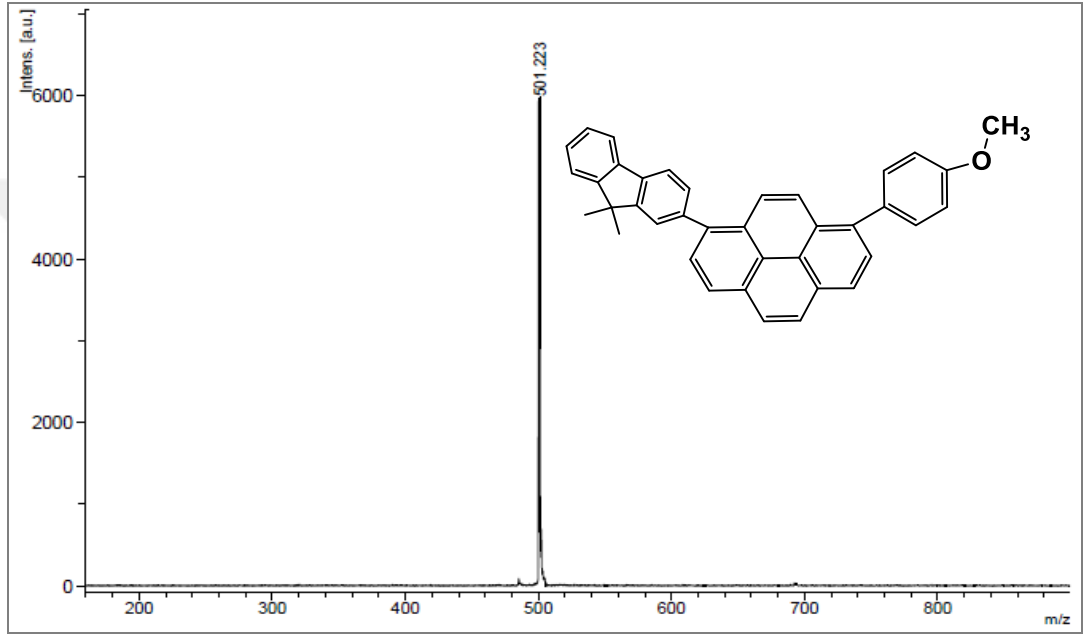
(**17**) bileşiğine ait CDCl_3 çözücüsünde alınmış ^{13}C NMR spektrumunda $\delta=130.13, 130.06, 128.99, 128.30, 128.24, 127.71, 127.02, 126.96, 126.88, 126.12, 125.80, 125.73, 125.69, 125.47, 125.37, 125.18, 125.17, 113.89$ ve 109.98 ppm'de rezonansa gelmiş olan pikler aromatik karbon atomlarına, 55.41 ppmde rezonansa gelmiş olan pik ise $-\text{OCH}_3$ grubundaki karbon atomuna ait olup önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.106).



Şekil 7.106: Bileşik (**17**)'ye ait ^{13}C NMR spektrumu.

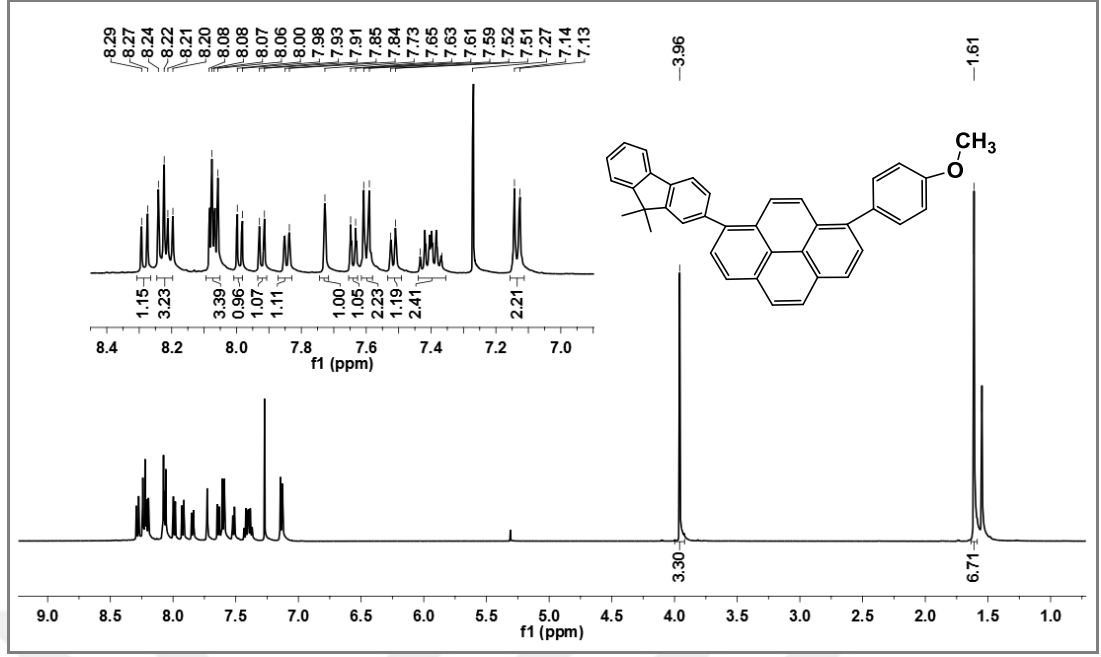
7.6.2.3. [1-(9,9-dimetilfluoren)-8-(4-metoksifenil)]piren (**18**) Yapı Analizi

[1-(9,9-dimetilfluoren)-8-(4-metoksifenil)]piren (**18**) bileşğinin MALDI-MS yöntemi ile 2,5-dihidroksibenzoikasıit (DHB) matrisi kullanılarak pozitif iyon modunda alınan kütle spektrumunda, moleküler iyon piki $[(M+H)^+]$ 501.223 m/z hesaplanan (500.64) değeri ile uyum içerisindedir (Şekil 7.107).



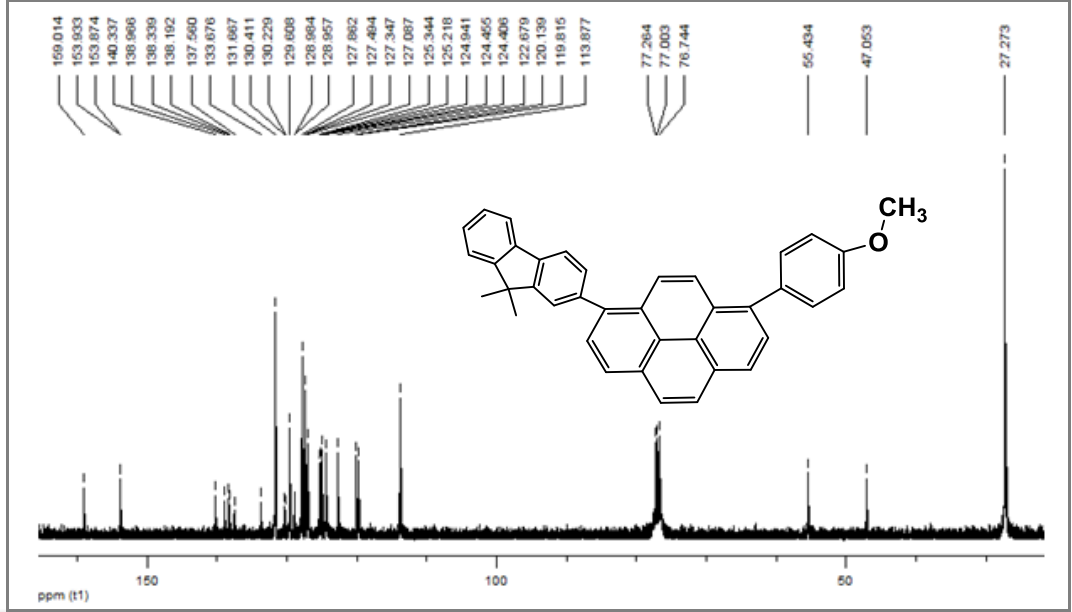
Şekil 7.107: Bileşik (**18**)'e ait kütle spektrumu.

Bileşik (**18**)'e ait $CDCl_3$ çözücüsünde alınmış 1H NMR spektrumunda $\delta = 8.28$ (d, 1H, $J = 9.22$ Hz), 8.24-8.20 (m, 3H), 8.08-8.06 (m, 3H), 7.99 (d, 1H, $J = 7.7$ Hz), 7.92 (d, 1H, $J = 7.7$ Hz), 7.85 (d, 1H, $J = 6.5$ Hz), 7.73 (s, 1H), 7.64 (d, 1H, $J = 7.7$ Hz), 7.60 (d, 2H, $J = 8.6$ Hz), 7.52 (d, 1H, $J = 7.4$ Hz), 7.43-7.37 (m, 2H), 7.14 (d, 2H, $J = 8.5$ -Hz) ppm'de rezonansa gelen pikler aromatik protonlara, 3.96 (s, 3H) ppm'de rezonansa gelen pik $-OCH_3$ protonlarına, 1.61 (s, 6H) ppm'de rezonansa gelen pik ise fluoren grubundaki alifatik CH_3 protonlarına ait olup piklerin integral oranları 19:9 (aromatik:alifatik) önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.108).



Şekil 7.108: Bileşik (18)'e ait ¹H NMR spektrumu.

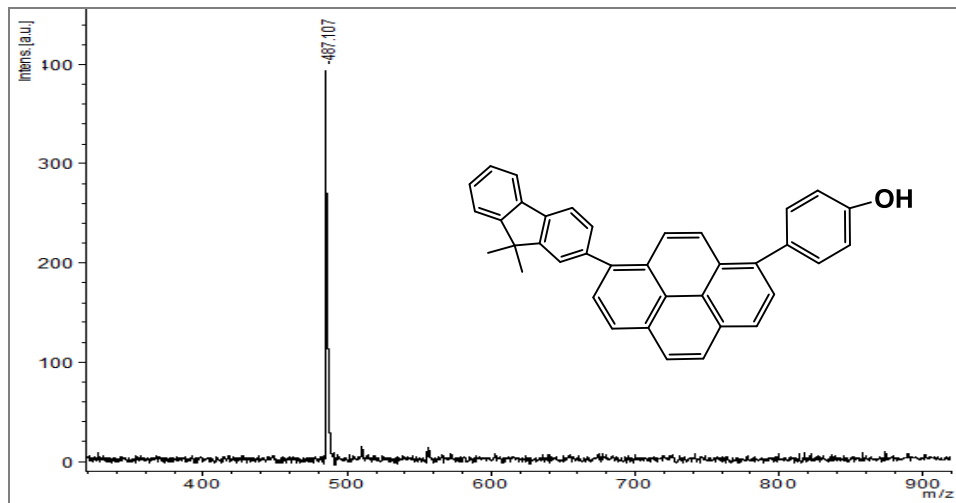
Bileşik (18)'e ait CDCl₃ çözücünde alınmış ¹³C NMR spektrumunda δ= 159.01-113.88 ppm aralığında rezonansa gelen pikler aromatik karbon atomlarına, 55.44 ppm'de rezonansa gelen pik -OCH₃ karbon atomuna, 47.05 ve 27.27 ppm'de rezonansa gelen pikler ise fluorene alifatik grubu karbon atomlarına ait olup önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.109).



Şekil 7.109: Bileşik **(18)**'e ait ^{13}C NMR spektrumu.

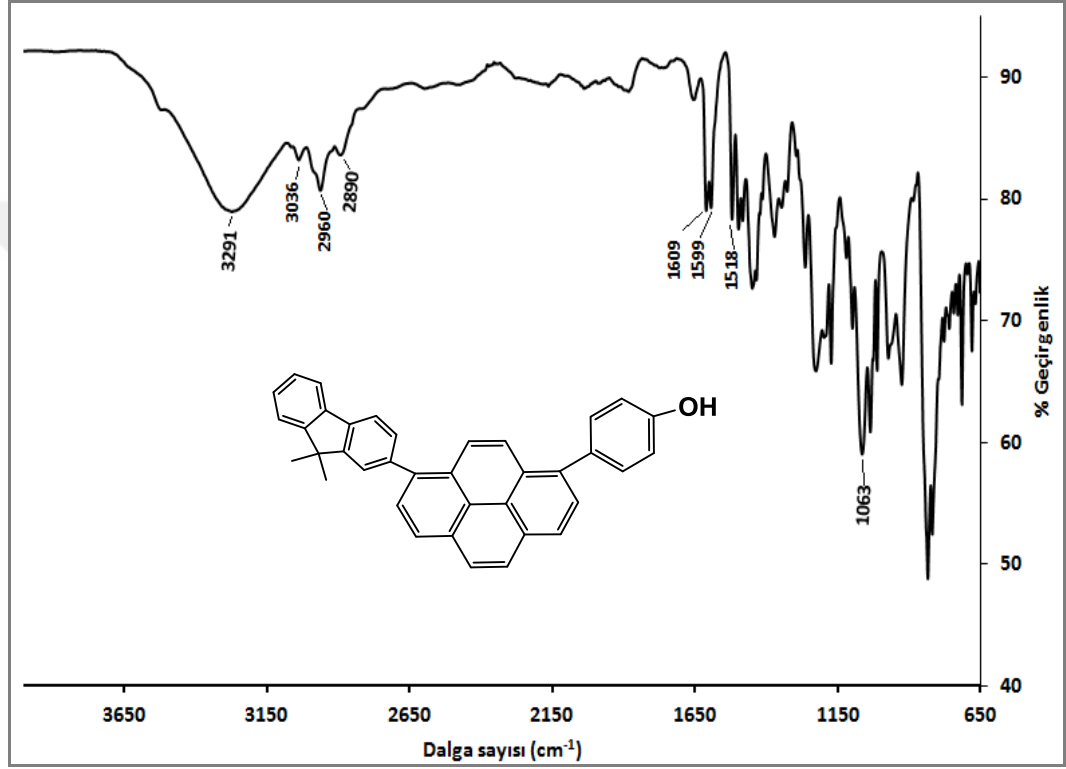
7.6.2.4. [1-(9,9-dimetilfluoren)-8-(4-hidroksifenil)]piren **(19)** Yapı Analizi

[1-(9,9-dimetilfluoren)-8-(4-hidroksifenil)]piren **(19)** bileşiğinin MALDI-MS yöntemi ile 2,5-dihidroksibenzoik asit (DHB) matrisi kullanılarak pozitif iyon modunda alınan kütle spektrumunda, $[(\text{M}+\text{H})^+]$ 487.107 m/z'de gözlenen pik molekül iyon pikidir. Hesaplanan değer (486.61) ile uyum içerisindedir (Şekil 7.110).



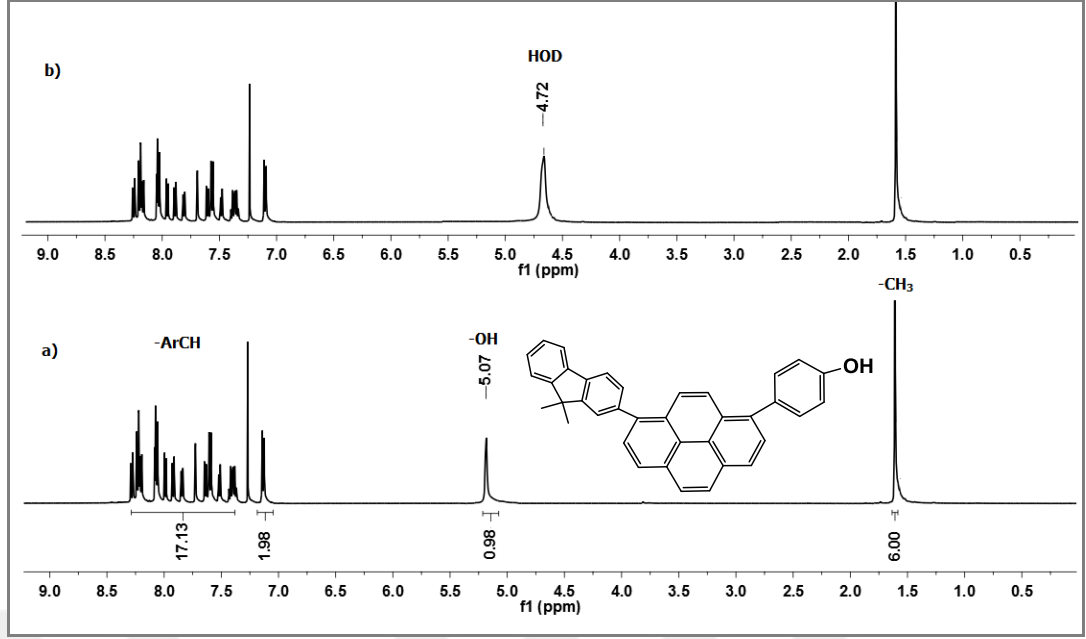
Şekil 7.110: Bileşik **(19)**'a ait kütle spektrumu.

Bileşik **(19)**'a ait FT-IR spektrumu incelendiğinde, 3291 cm^{-1} 'de -OH gerilme titreşimlerine ait, 3036 cm^{-1} 'de aromatik -CH gerilme titreşimlerine ait, 2960, 2890 cm^{-1} 'de alifatik -CH gerilme titreşimlerine ait, 1609, 1599 cm^{-1} 'de aromatik C=C gerilme titreşimlerine ait, 1518 cm^{-1} 'de aromatik C-C gerilme titreşimlerine ait ve 1063 cm^{-1} 'de aromatik C-O gerilme titreşimlerine ait pikler tespit edilmiştir (Şekil 7.111).



Şekil 7.111: Bileşik **(19)**'a ait FT-IR spektrumu.

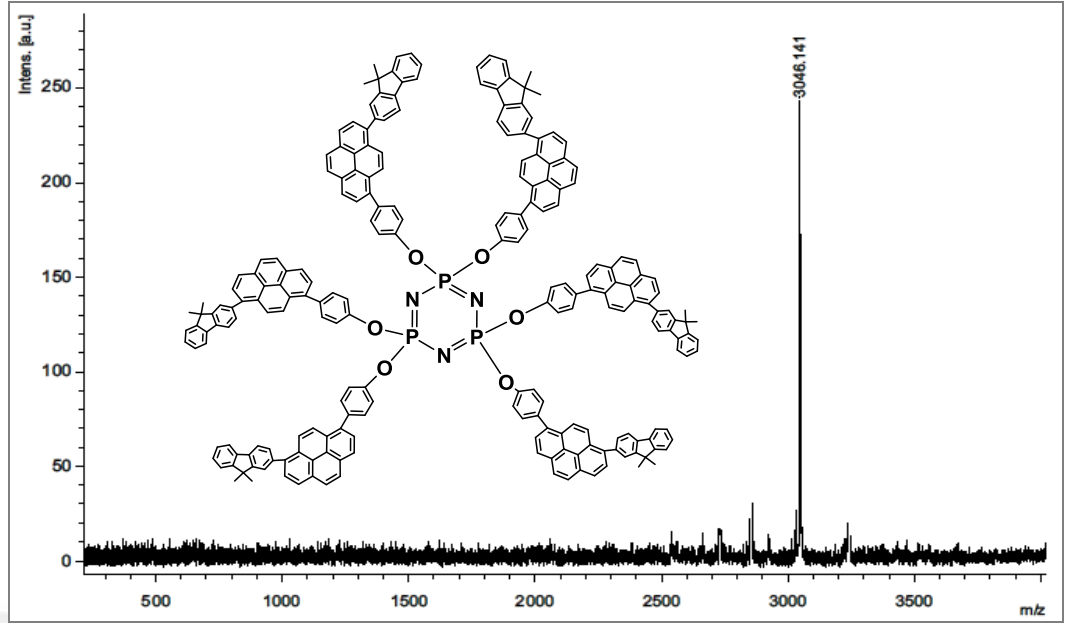
Şekil 7.112'de, bileşik **(19)**'a ait CDCl_3 çözücüsünde alınmış ^1H NMR spektrumunda $\delta=8.35-7.19$ ppm arasında aromatik protonlar (19H) rezonansa gelmiştir. $\delta=5.07$ ppm'de görülen tek pik -OH protonuna ait olup (spektrum a), D_2O ile muamele edildikten sonra alınan spektrumda (spektrum b) görülmemektedir. $\delta=1.63$ ppm'de fluoren grubu alifatik CH_3 protonları (6H) rezonansa gelmiştir. Piklerin integral değerleri 19:6:1 (aromatik:alifatik:OH) olup önerilen yapıyı desteklemektedir.



Şekil 7.112: Bileşik (19)'a ait a) ^1H NMR Spektrumu, b) D_2O ile muamele edildikten sonra alınan ^1H NMR spektrumu.

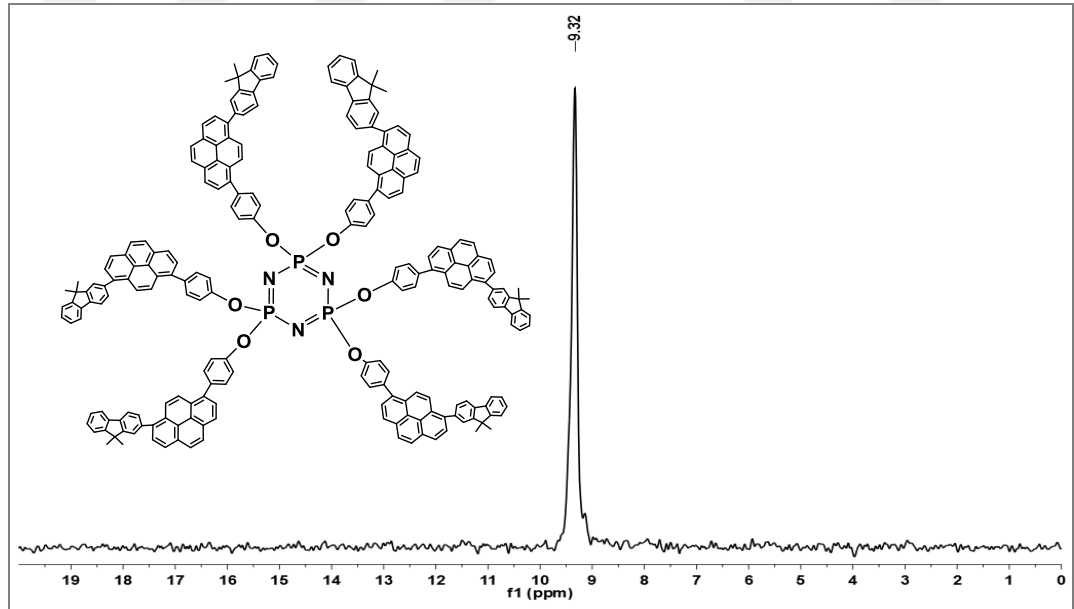
7.6.2.5. Hekzamerik (20) Bileşiğinin Yapı Analizi

(20) bileşiğinin MALDI-MS yöntemi ile 2,5-dihidroksibenzoik asit (DHB) matrisi kullanılarak pozitif iyon modunda alınan kütle spektrumunda, moleküler iyon piki [M^+] 3046.141 m/z hesaplanan (3045.07) değer ile uyum içerisindedir (Şekil 7.113).



Şekil 7.113: Bileşik (20)'ye ait kütle spektrumu.

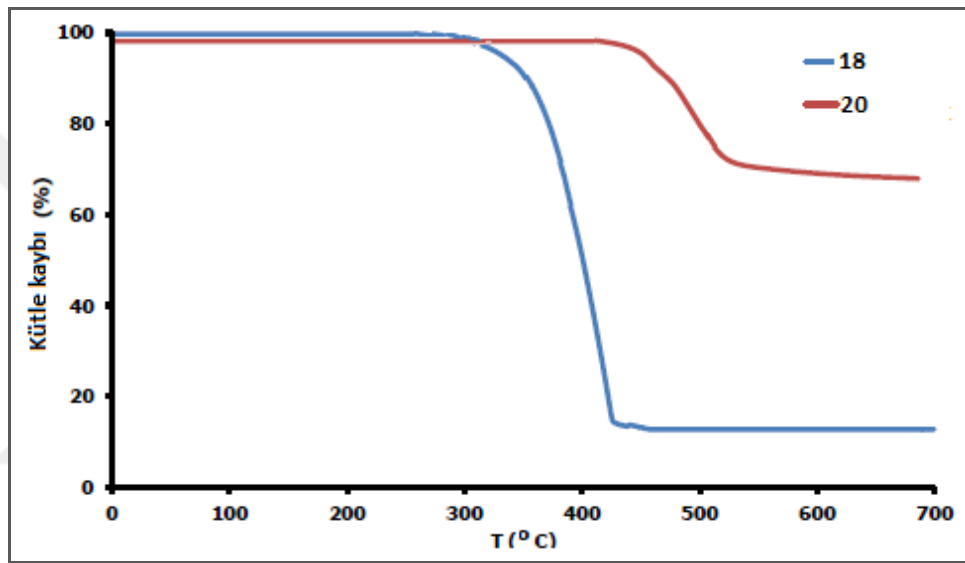
(20) bileşiğine ait CDCl₃ çözücüsünde alınmış proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu (dış referans H₃PO₄, 298°K), A₃ spin sistemindedir. Kimyasal olarak eşdeğer olan fosfor atomları δ= 9.32 ppm'de rezonansa gelmiştir (Şekil 7.114).



Şekil 7.114: Bileşik (20)'ye ait ³¹P NMR spektrumu.

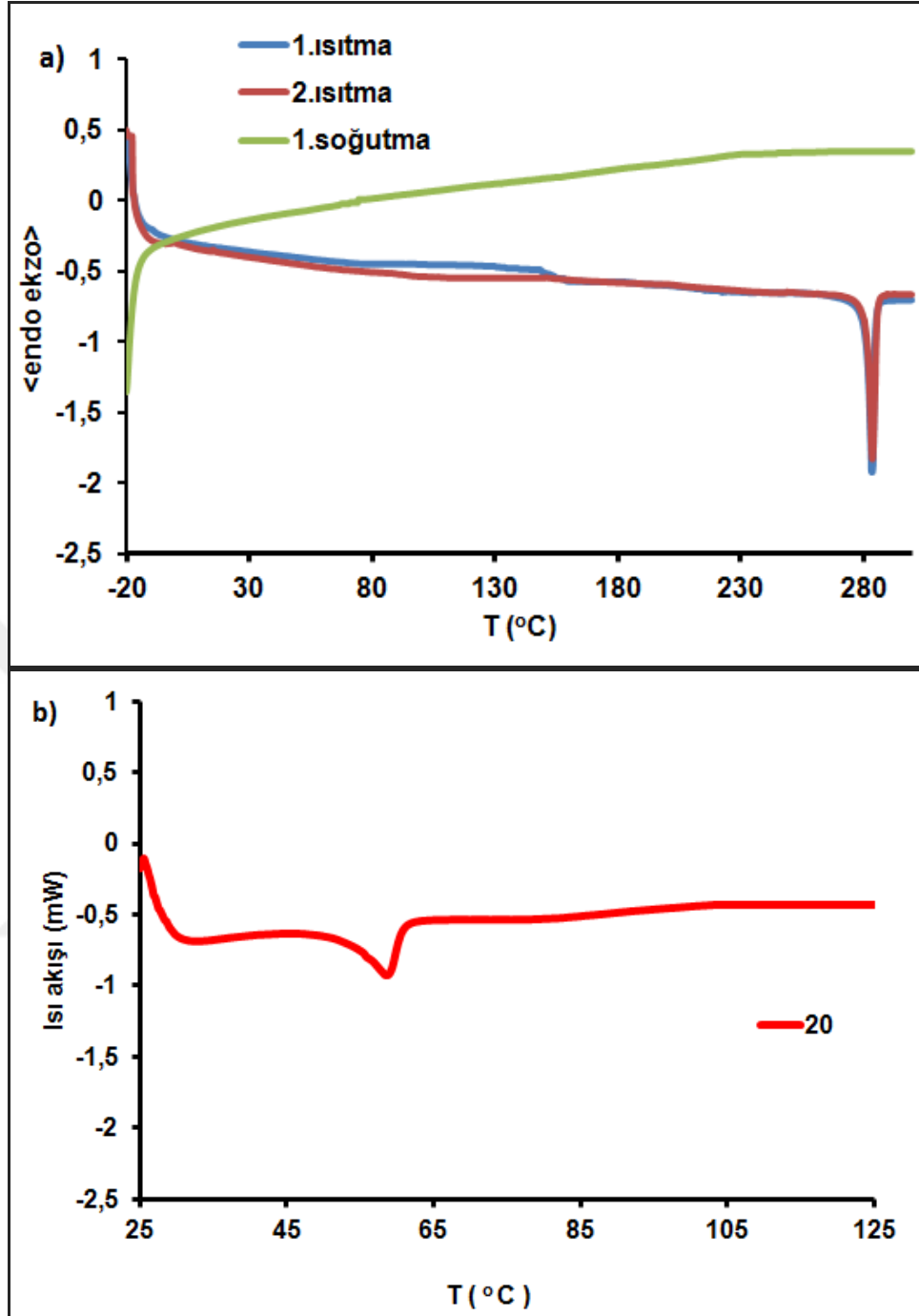
7.6.2.6. Termal Özelliklerin İncelenmesi

Sentezi gerçekleştirilen bileşik (**3** ve **5**)'in termal özelliklerini incelemek için DSC ve TGA yöntemleri kullanıldı. Bileşiklerin termal bozunma sıcaklıklarını (T_d) tespit etmek için TGA yöntemi kullanıldı. Bileşiklerin, (**18** ve **20**), azot atmosferinde dakikada 10°C ısıtma hızı ve 50 mL akış hızı ile $+25^{\circ}\text{C}$ 'den $+700^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar yapılan ısıtma aralığında % 5' lik bozunmalarının gerçekleştiği sıcaklıklar sırasıyla 346 ve 498°C olarak ölçüldü (Şekil 7.115).



Şekil 7.115: Bileşik (**18**) ve (**20**)'ye ait TGA termogramı.

Bileşiklerin erime (T_m) ve camsı geçiş (T_g) sıcaklıkları tespiti için azot atmosferinde dakikada 10°C ısıtma hızı ile $25-300^{\circ}\text{C}$ aralığında DSC ölçümleri alındı. Bileşik (**18**) için 283°C 'de keskin bir erime piki gözlemlendi. Camsı geçiş sıcaklığı tespiti için -20 ile 300°C aralığında ısıtma/soğutma ölçümleri alındı fakat herhangi bir T_g değerine rastlanmadı (Şekil 7.116a). Bileşik (**20**) için ise, 58°C 'de camsı geçiş sıcaklığı (T_g) tespit edildi (Şekil 7.116b).

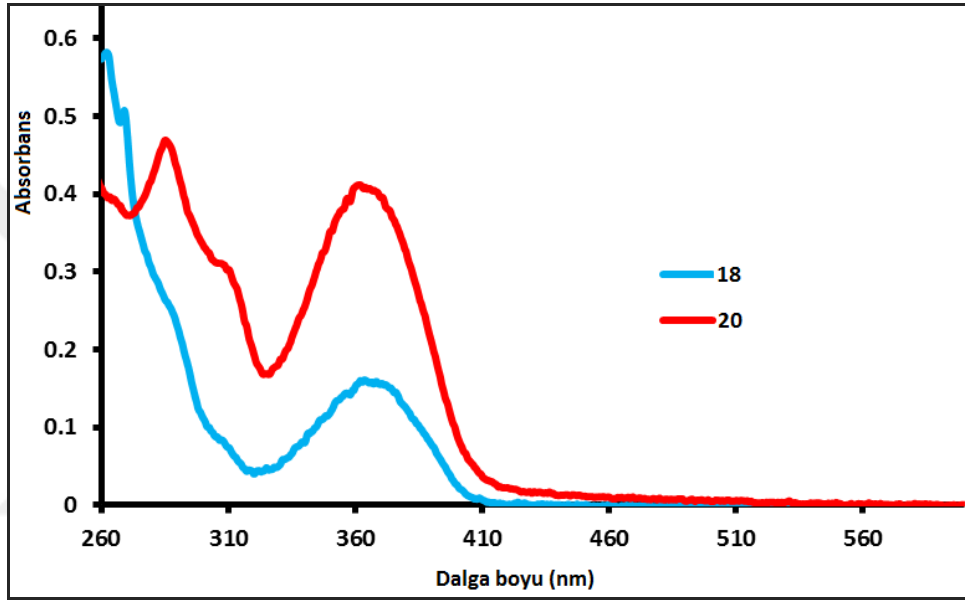


Şekil 7.116: a) Bileşik (18), b) Bileşik (20)'ye ait DSC termogramı.

7.6.2.7. Fotofiziksel Özelliklerin İncelenmesi

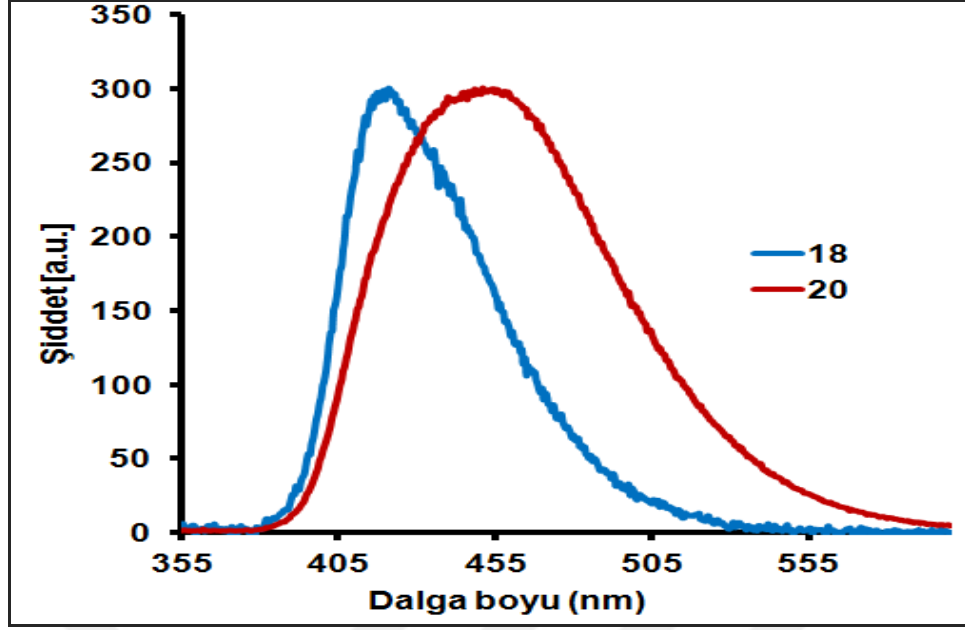
Sentezi gerçekleştirilen kromofor yan grup (18) ve heksamerik (20) bileşiğin fotofiziksel özelliklerini incelemek için UV-vis ve floresans spektrometresi yöntemlerinden yararlanıldı. Bileşiklerin absorpsiyon ve floresans ölçümleri diklorometan içerisinde 2×10^{-7} M konsantrasyonda çalışıldı. Klorofosfazenlerin

($N_3P_3Cl_6$ or $N_4P_4Cl_8$) vakum UV bölgesi dışında transparan oldukları ve bağlanan kromoforların optik özelliklerine etki etmedikleri bilinmektedir. Bundan dolayı, bileşik **(20)**'nin absorpsiyon ve emisyon spektrumlarının bağlanan kromofor grubunkine **(18)** benzerlik göstermesi beklenir. Bileşik **(20)**'nin absorpsiyon spektrumunda, bileşik **(18)** ile benzer şekilde 280-360 nm arasında küçük farklılıklar haricinde piren molekülünün karakteristik absorpsiyon bantları görüldü (Şekil 7.117).



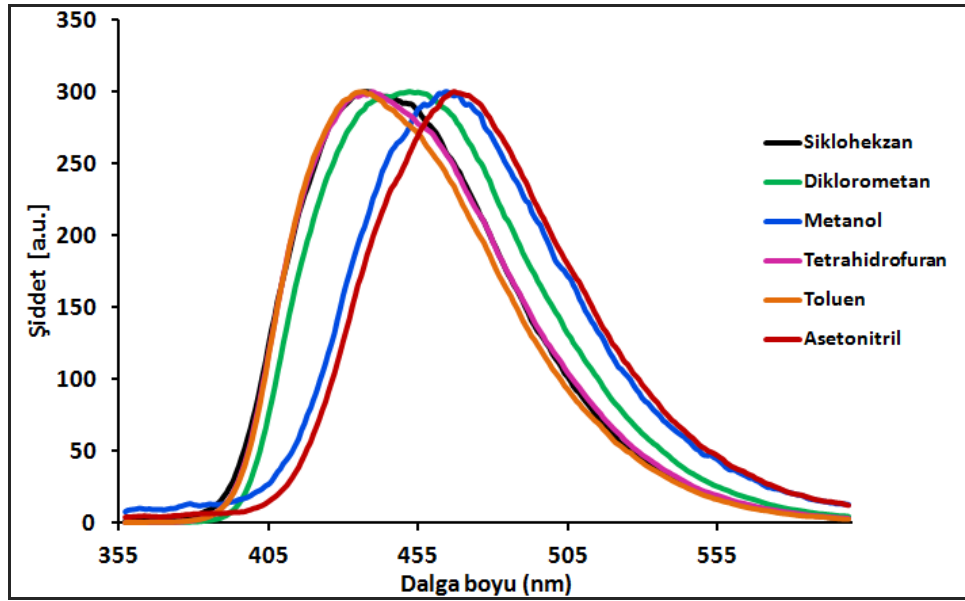
Şekil 7.117: **(18)** ve **(20)** bileşiklerinin 2×10^{-7} M konsantrasyonda diklorometan çözücüsünde alınmış absorpsiyon spektrumu.

Bileşiklerin diklorometan çözücüsünde çalışılan floresans spektrumlarında 415-455 nm'de mor-mavi ve mavi bölgede ışık yaydığı görülmektedir (Şekil 7.118). Bileşik **(18)** ile karşılaştırıldığında bileşik **(20)**'nin emisyon dalga boyunun 40 nm kırmızıya kaydığı görülmektedir. Bu kayma hekzamerik halkanın üç boyutlu yönelim gösteren yapısına bağlı olarak piren-fluoren birimleri arasında molekül içi ekzimer oluşumuna atfedilebilir [28, 54, 78, 80].



Şekil 7.118: **(18)** ve **(20)** bileşiklerinin 2×10^{-7} M konsantrasyonda diklorometan çözücüsünde alınmış normalize emisyon spektrumu. Eksitasyon dalga boyu:345 nm.

Bileşik **(20)**'nin floresans emisyonuna çözücü etkisini incelemek için farklı çözücülerde (diklorometan, tetrahidrofuran, asetonitril, sikloheksan, toluen ve metanol) çalışmalar yapıldı ve beklenildiği gibi, çözücü polaritesi arttıkça maksimum emisyon piklerinde kırmızıya kayma gözlemlendi (Şekil 7.119) [76].



Şekil 7.119: **(20)** bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde normalize emisyon spektrumu.

Bileşik **(20)**'nin floresans kuantum verimi (Φ_F) diklorometan içerisinde çalışıldı ve standart olarak kuinin sülfatın 0.1 M H₂SO₄'taki çözeltisi kullanıldı. Kuantum verimi 0.63 olarak bulundu. Bileşik **(20)**'nin floresans ömrü (τ_F) Strickler-Berg eşitliği kullanılarak hesaplandı. Bu çalışmada olduğu gibi, bu denklemi kullanarak agrega olmayan moleküller için deneysel ve teorik olarak belirlenen floresans ömürleri arasında iyi bir korelasyon bulunmuştur. Ayrıca çalışmada bileşik **(20)** için floresans oran sabiti, radyatif ömür hesaplanmış ve Tablo 7.3'de özetlenmiştir.

Tablo 7.3: Hekzamerik **(20)** bileşiğinin diklorometan içerisindeki spektral özellikleri.

Bileşik	λ_{abs}	λ_{Em}	Φ_F	τ_F (ns)	τ_0 (ns)	k_F (s ⁻¹) (x10 ¹¹)
20	288,365	55	0.63	0.007	0.01	0.90

7.6.2.8. Elektrokimyasal Özelliklerin İncelenmesi

Hekzamerik **(20)** bileşiğinin elektrokimyasal davranışları CHIModel840B elektrokimyasal analizör kullanılarak dönüşümlü voltametri yöntemi ile incelendi. Bileşiğin 10⁻⁴ M olarak hazırlanan diklorometan içerisindeki çözeltisi kullanıldı. Ölçümde 0.1 M TBAPF₆ çözeltisi kullanılarak Pt elektrot üzerinde 100 mVs⁻¹ hızda taramalar yapılarak yükseltgenme (E_{ox}) ve indirgenme (E_{red}) pikleri tespit edildi (Tablo). Bölüm 7.2'de verilen eşitlik (7.4) kullanılarak bileşiğin HOMO değeri hesaplandı ve -5.99 eV olarak bulundu. Bileşik **(20)** için kaydedilen UV spektrumundan okunan dalga boyu değerinin eV karşılığında hesaplanan optik bant aralığı (E_g) 3.04 eV olarak bulundu. Optik bant aralığı kullanılarak LUMO değeri hesaplandı ve -2.95 eV olarak bulundu.

8. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, yüksek π elektron yoğunluklu piren ve fluoren hidrokarbonlarının özelliklerini geliştirmek amacıyla heksaklorosiklotrifosfazen ile sübstitüsyon reaksiyonları gerçekleştirilmiş yeni bileşikler literatüre kazandırılmıştır.

Dört bölümden oluşan çalışmada, ilk bölümde; kararlı piren molekülünün halkalı fosfazen çekirdeğinde aynı fosfor atomu ve/veya farklı fosfor atomları üzerinde π - π etkileşimlerini inceleyebilmek için trimer ile bir dizi reaksiyon gerçekleştirilmiş ve elde edilen bileşikler (**1**, **2a**, **2b**, **4**, **6** ve **7**) fotofiziksel olarak incelenmiştir. Bunlardan **2a** (cis) ve **2b** (trans) bileşikleri diastereoizomerdir ve kiral kaydırma ajanları kullanılarak ^{31}P NMR spektrumları alınmış hangisinin *cis*-hangisinin *trans*- olduğu belirlenmiştir. Yapılan emisyon ölçümlerinde; *cis*- izomerde sadece ekzimer emisyon, *trans*- izomerde ise (**1**) bileşiğine benzer şekilde sadece monomer emisyon verdiği görülmüştür. Bu sonuca göre *cis*- izomerde piren halkalarının birbirine yaklaşması sonucu molekül içi ekzimer emisyonu olduğu, fakat *trans*- izomerde piren halkalarının birbirinden uzaklaşması sonucu etkileşimin olmadığı düşünülebilir. Böylece, emisyon spektrumlarından da *cis*- ve *trans*- izomerlerin ayırdedilebileceği, kiralitenin bu yolla da belirlenebileceği ifade edilebilir. Bu yönüyle farklı bir çalışma olmuştur. Siklotrifosfazenlerin ariloksi grupları ile geminal olmayan sübstitüsyonlarından yararlanarak bileşik (**4**) ve (**6**) sentezlenmiş ve emisyon spektrumları incelenmiştir. Halkada piren sayısı arttıkça pirenlerin π - π etkileşim olasılıkları artmış, (**6** ve **7**) bileşiklerinde ekzimer oluşumu gözlenirken, (**4**) bileşiğinde her iki emisyon tipi de görülmüştür.

Diğer üç bölümde piren ve fluorenin ayrı ayrı dendrimerik bileşikleri (**10**, **11**, **14**, **15**) ile piren-fluorenin aynı molekülde yer aldığı bir bileşik (**20**) sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin termal, fotofiziksel ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir.

Dendrimerik yapılarda (**10**, **11**, **14**, **15**, **20**) camsı geçiş sıcaklıkları görülürken bunların yan gruplarında (**8**, **9**, **12**, **13**, **18**) erime pikleri gözlenmiştir. Bu yan grup bileşiklerde ısıtma/soğutma prosesi uygulanmasına rağmen camsı geçiş sıcaklığına rastlanmamıştır. Dendrimerik türevlerde camsı geçiş sıcaklığı görülüp erime veya

kristallenme piki görülmemesi bu malzemelerin tamamen amorf yapıda olduğunu göstermiştir ki elektrolüminesans cihazlar için gerekli bir özelliktir. Diğer taraftan termal bozunma eğrilerine bakıldığında dendrimerik bileşiklerin yan gruplara göre termal bozunma sıcaklıkları çok daha yüksektir ve ayrıca 700 °C'ye kadar çıkılan yüksek sıcaklıkta bile büyük bir kısmı bozunmadan kalmaktadır. Bu sonuç, siklofosfazen çekirdeğinin halkaya bağlanan yan grupların termal özelliklerini artırdığını göstermektedir.

Floresans emisyon spektrumları incelendiğinde; dendrimerik fluoren bileşiklerinin absorpsiyon ve emisyon spektrumlarında önemli bir değişiklik olmazken dendrimerik piren bileşiklerinde konjugasyonun artması ile emisyon spektrumunda kırmızıya kayma (80-93 nm) gözlenmiştir. Fluoren yan grupları ile dendrimerik türevlerinin absorpsiyon ve emisyon spektrumları benzerdir. Ancak pirenlerde durum oldukça farklıdır. Yan gruplarında monomer emisyon gözlenirken dendrimerik bileşiklerinde ekzimer oluşumu gözlemlenmiştir. Bu sonuç, piren türevlerinin düşük konsantrasyonlu çözeltilerde tek başlarına ekzimer oluşumu göstermemesi, halkalı fosfazen çekirdeği ile birbirine yaklaşarak ekzimer emisyonuna neden olmasını destekler. Dendrimerik halkalı fosfazen bileşiklerinin çözeltideki ve katı haldeki emisyon spektrumları karşılaştırıldığında fluorenlerin emisyon spektrumlarında 6-21 nm kadar bir kırmızıya kayma gözlemlenirken, dendrimerik piren bileşiklerinde emisyon spektrumları aynıdır. Bu durum çözeltiden katıya geçerken piren türevlerinde moleküler konformasyonda hiçbir değişiklik olmadığını ancak fluorenlerde küçük değişiklikler olduğunu göstermektedir. Ayrıca bileşiklerin 200°C'ye kadar ısıtıldıktan sonra emisyon spektrumları alınmış ve hem fluorenlerin hem de pirenlerin emisyon spektrumlarında değişiklik gözlemlenmemiştir. Bu durum, sıcaklığın konformasyonda değişikliğe sebep olmadığını göstermektedir. Bileşiklerin kuantum verimleri ve floresans ömürleri hesaplanmış ve piren türevlerinin fluorenlere göre daha yüksek kuantum veriminde ve floresans ömürlerinin daha uzun olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu sonuçlar, piren-fluoren türev **(20)** ile karşılaştırıldığında **(20)** bileşiğinin fluoren türevlerinden daha yüksek dalga boyunda ancak piren türevlerinden daha düşük dalga boyunda emisyon verdiği gözlemlenmiştir.

Bileşiklerin elektrokimyasal özellikleri incelendiğinde; 3.04-3.62 eV bant aralığına sahip oldukları hesaplanmıştır. Bu değerler daha önceki yapılan çalışmalarla uygunluk göstermekte olup elektrolüminesans cihazlara uygulanabilmede kabul edilir değerlerdir.



KAYNAKLAR

- [1] Gleria M., De Jaeger R., (2001), "Aspects Of Phosphazene Research", Journal of Inorganic and Organometalic Polymers, 11, 1-45.
- [2] Wöhler F., Kopp H., Erlenmeyer E., Volhard J., (1874), "Justus Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie", Neue Reihe. Band 95, C.F. Winter'sche Verlagshandlung, Leipzig und Heidelberg.
- [3] Schenck R, Römer G., (1924), "Über die Phosphornitrilchloride und ihre Umsetzungen (I)", Chemische Berichte, 57B, 1343-1355.
- [4] Meyer K. H., Lotmar W., Pankow G.W., (1936), "Sur Le Chlorure De Poly Phosphornitrile, Caoutchouc Inorganique", Helvetica Chimica Acta, 19, 930-948.
- [5] Stokes, H. N. Z., (1899), "Über die Metaphosphimsäuren", Zeitschrift für Anorganische Chemie, 19, 36-58.
- [6] Brockway L. O., Bright W. M., (1943), "The Structure of the Trimer of Phosphonitrile Chloride, $P_3N_3Cl_6$ ", Journal of American Chemical Society, 65, 1551-1554.
- [7] Allen C. W., (1991), "Regio And Stereochemical Control in Substitution Reactions Of Cyclophosphazenes", Chemical Reviews, 91, 119-135.
- [8] Breza M., (2000), "The Electronic Structure Of Planar Phosphazene Rings", Polyhedron, 19, 389-397.
- [9] Corbridge D. E. C., (1974), "The Structural Chemistry Of Phosphorus Compounds", Elsevier, 333-365.
- [10] Allcock H.R., (1972), "Phosphorus-Nitrogen Compounds", 1st Edition, Academic Press, New York.
- [11] Chaplin A. B., Harrison J. A., Dyson J. P., (2005), "Revisiting The Electronic Structure Of Phosphazenes", Inorganic Chemistry, 44, 8407-8417.
- [12] Shaw R. A., Fitzsimmons B. W., Smith B. C., (1962), "The Phosphazenes Phosphonitrilic Compounds", Chemical Reviews, 62 (3), 247-281.
- [13] Davies D. B., Clayton T.A., Eaton R. J., Shaw R. A., Egan, A., Hursthouse M. B., Sykara, G. D., Czomperlik I., Siwy M. and Brandt K., (2000), "Chiral Congigurations of Cyclophosphazenes", Journal of the American Chemical Society, 122, 12447-12457.

- [14] Coles S. J., Davies D. B., Eaton R. J., Hursthouse M. B., Kılıç A., Mayer T. A., Shaw R. A., Yenilmez G., (2002), "Chiral Configurations of Spermine-bridged Cyclotriphosphazatrienes", *Journal of Chemical Society, Dalton Transaction*, 3, 365-370.
- [15] Beşli S., Davies D.B., Hursthouse M.B., Kılıç A., Shaw R.A., Eaton R. J., Uslu A., Yeşilot S., (2004), "Chirality In Cyclotriphosphazenes with One Stereogenic Centre", *Inorganic Chemistry Communication*, 7, 842-846.
- [16] Sullivan, G. R., (1978), "Chiral lanthanide shift reagents", *Topics in Stereochemistry*, 10, 287-329.
- [17] Yeşilot S., ve Çoşut B., (2007), "Comparison of HPLC and NMR characterization of the stereogenic properties of cyclotriphosphazene derivatives containing two equivalent centres of chirality: cis (meso) and trans (racemic) isomers", *Inorganic Chemistry Communications*, 10, 88-93.
- [18] Nourse A., Millar D.B., Minton A.P., (2000), "Physicochemical Characterization of Generation 5 Polyamidoamine Dendrimers", *Biopolymers*, 53, 316-328.
- [19] Kramer M., (2004), "Polymeric Nanocarriers with Dendritic Core-Shell Architectures", *Doctoral Thesis, Freiburg University*.
- [20] Buhleier E., Wehner W., Vögtle F., (1978), "'Cascade" and "Nonskid-Chain-like" Syntheses of Molecular Cavity Topologies", *Synthesis*, 2, 155-158.
- [21] Craig J. Hawker and J. M. J. Frechet, (1990), "Preparation of Polymers with Controlled Molecular Architecture. A New Convergent Approach to Dendritic Macromolecules", *Journal of American Chemical Society*, 112, 7638-7647.
- [22] Togni A., Schneider, R., Köllner C., Weber I., (1999), "Dendrimers based on cyclophosphazene units and containing chiral ferrocenyl ligands for asymmetric catalysis", *Chemical Communication*, 2415-2416.
- [23] Caminade A.M., Majoral J.P., (2005), "Water-soluble phosphorus-containing dendrimers", *Progress Polymer Science*, 30, 491-505.
- [24] Touaibia M., Roy R., (2008), "First Synthesis of "Majoral-Type" Glycodendrimers Bearing Covalently Bound r-D-Mannopyranoside Residues onto a Hexachlocyclotriphosphazene Core", *Journal of Organic Chemistry*, 73, 9292-9302.
- [25] Sudhakar S., Sellinger A., (2006), "Nanocomposite Dendrimers Based on Cyclic Phosphazene Cores: Amorphous Materials for Electroluminescent Devices", *Macromolecular Rapid Communication*, 27, 247-254.

- [26] Bolink H. J., Barea E., Costa R.D., Coronado E., Sudhakar S., Zhen C., Sellinger A., (2008), "Efficient blue emitting organic light emitting diodes based on fluorescent solution processable cyclic phosphazenes", *Organic Electronics*, 9, 155-163.
- [27] Bolink H. J., Santamaria S.G., Sudhakar S., Zhenb C., Sellinger A., (2008), "Solution processable phosphorescent dendrimers based on cyclic phosphazenes for use in organic light emitting diodes (OLEDs)", *Chemical Communication*, 618-620.
- [28] Çosut B., Yesilot S., (2012), "Synthesis, thermal and photophysical properties of naphthoxycyclotriphosphazeny-substituted dendrimeric cyclic phosphazenes", *Polyhedron*, 35, 101–107.
- [29] Okutan E., Çoşut B, Kayıran S.B., Durmuş M., Kılıç A., Yeşilot S., (2014), "Synthesis of a dendrimeric phenoxysubstituted cyclotetraphosphazene and its non-covalent interactions with multiwalled carbon nanotubes", *Polyhedron*, 67, 344–350.
- [30] Sournies, F., Crasnier, F., Graffeuil, M., Faucher, J., Lahana, R., Labarre, Spherical, (1995), "Spherical Cyclophosphazene Dendrimers to the Fifth Generation", *Angewandte Chemie International Edition*, 34, 578-581.
- [31] Pope M., Kallmann H., Magnante P., (1963), "Electroluminescence in organic crystals", *Journal of Chemical Physics*, 38, 2042-2043.
- [32] Vincett P., Barlow W., Hann R., Roberts G., (1982), "Electrical conduction and low voltage blue electroluminescence in vacuum-deposited organic films", *Thin Solid Films*, 94, 171-183.
- [33] Hayashi S., Etoh H., Saito S., (1986), "Electroluminescence of perylene films with a conducting polymer as an anode", *Japanese Journal of Applied Physics*, 25, 773-775.
- [34] Tang, C. W., Vanslyke S. A., (1987), "Organic electroluminescent diodes", *Applied Physics Letters*, 51 (12), 913-915.
- [35] Adachi C., Tokito S., Tsutsui T., Saito S., (1988), "Electroluminescence in Organic Films with Three-Layer Structure", *Japanese Journal of Applied Physics*, 27, 269-271.
- [36] Burroughes J., Bradley D., Brown A., Marks R., MacKay K., Friend R., Burn P., Holmes A.B., (1990), "Light-emitting Diodes Based on Conjugated Polymers", *Nature*, 347, 539-541.

- [37] Geffroy B., le Roy P., Prat C., (2006), "Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies", *Polymer International*, 55, 572-582.
- [38] Grisorio R., Melcarne G., Suranna G. P., Mastrorilli P., Nobile C. F., Cosma P., Fini P., Colella S., Fabiano E., Piacenza M., Della Sala F., Ciccarella G., Mazzeo M., Gigli G., (2010), "First disubstituted dibenzothiophene-5,5-dioxide monodispersed molecular materials for efficient blue-electroluminescence", *Journal of Material Chemistry*, 20, 1012–1018.
- [39] Moonsin P., Prachumrak N., Namuangruk S., Jungsuttiwong S., Keawin T., Sudyoadsuk T., Promarak V., (2014), "Bifunctional oligofluorene-cored carbazole dendrimers as solution-processed blue emitters and hole transporters for electroluminescent devices", *Journal of Material Chemistry C*, 2, 5540-5552.
- [40] Wang P. W., Liu Y. J., Devadoss C., Bharathi P., Moore J. S., (1996), "Electroluminescent Diodes from a Single-Component Emitting Layer of Dendritic Macromolecules", *Advanced Materials*, 8 (3), 237-241.
- [41] Lee L. F., Adronov A., Schaller R. D., Frechet J. M.J., Saykally R. J., (2003), "Intermolecular Coupling in Nanometric Domains of Light-Harvesting Dendrimer Films Studied by Photoluminescence Near-Field Scanning Optical Microscopy (PL NSOM)", *Journal of American Chemistry Society*, 125 (2), 536–540.
- [42] Kim K. S., Jeon Y. M., Kim J. W., Lee C. W., Gong M. S., (2008), "Blue light-emitting OLED using new spiro[fluorene-7,9-benzofluorene] host and dopant materials", *Organic Electronics*, 9, 797-804.
- [43] Farcas, A., Jarroux, N., Harabagiu, V., Guégan, P., (2009), "Synthesis and characterization of a poly[2,7-(9,9-dioctylfluorene-alt-2,7-fluorene/ β -CD)] main chain polyrotaxane", *European Polymer Journal*, 45, 795-803.
- [44] Crabtree R. H., (2005), "The Organometallic Chemistry of the Transition Metals", 4th Edition, Wiley.
- [45] Hartwig, J. F., (2010), "Organotransition Metal Chemistry, from Bonding to Catalysis", University Science Books, New York.
- [46] Miyaura N., Yamada K., Suzuki A., (1979), "A new stereospecific cross-coupling by the palladium-catalyzed reaction of 1-alkenylboranes with 1-alkenyl or 1-alkynyl halides", *Tetrahedron Letters*, 20, 3437 – 3440.

- [47] Miyaura N., Suzuki A., (1979), "Stereoselective Synthesis of Arylated (E) - Alkenes by the Reaction of Alk-1 -enylboranes with Aryl Halides in the Presence of Palladium Catalyst", *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 866–867.
- [48] Nobelprize.org., "The Nobel Prize in Chemistry 2010", Nobel Prize Foundation. Retrieved 2013-10-25.
- [49] Amatore C., Jutand A., Le Duc G., (2011), "Kinetic Data for the Transmetalation/Reductive Elimination in Palladium-Catalyzed Suzuki-Miyaura Reactions: Unexpected Triple Role of Hydroxide Ions Used as Base", *Chemistry-A European Journal*, 17 (8), 2492–2503.
- [50] Melhuish W., (1961), "Quantum efficiencies of fluorescence of organic substances: Effect of solvent and concentration of the fluorescent solute", *Journal of Physical Chemistry*, 65, 229-235.
- [51] Fery-Forgues S., Lavabre D., (1999), "Are Fluorescence Quantum Yields So Tricky to Measure? A Demonstration Using Familiar Stationery Products", *Journal of Chemical Education*, 76, 1260-1264.
- [52] Du H., Fuh R.-C. A., Li J., Corkan L. A., Lindsey J. S., (1998), "PhotochemCAD. A Computer-Aided Design and Research Tool in Photochemistry and Photobiology", *Photochemistry&Photobiology*, 68, 141-142.
- [53] Carriedo G. A., Catuxo L.F., García Alonso F.J., Elipe P.G., and González P.A., (1996), "Preparation of a New Type of Phosphazene High Polymers Containing 2,2'-Dioxybiphenyl Groups", *Macromolecules*, 29, 5320-5325.
- [54] Berlman I. B., (1965), "Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules", 1st Edition, Academic Press, New York.
- [55] Xu J., Toh C. L., Ke K. L., Li J. J., Cho C. M., Lu X., Tan E. W. and He C., (2008), "Thermally Stable Blue-Light-Emitting Hybrid Organic-Inorganic Polymers Derived from Cyclotriphosphazene", *Macromolecules*, 41, 9624-9636.
- [56] Gleria M., Barigelletti F., Dellonte S., Lora S., Into F. M., Bortolus P., (1981), "Aryloxy-substituted cyclophosphazenes: a new class or intramolecular excimers", *Chemical Physics Letters*, 83, 559-563.
- [57] Chattopadhyay N., Haldar B., Mallick A., Sengupta S., (2005), "Photophysical studies on multichromophoric cyclotriphosphazenes. Trinuclear excimer formation in hexakis(2-naphthyloxy)cyclotriphosphazene", *Tetrahedron Letters*, 46, 3089-3092.

- [58] Bodapati J., Icil H., (2011), "A new tunable light-emitting and p-stacked hexa-ethyleneglycol naphthalene-bisimide oligomer: synthesis, photophysics and electrochemical properties", *Photochemical & Photobiological Sciences*, 10, 1283- 1293.
- [59] Venkataramana G., Sankararaman S., (2006), "Synthesis and spectroscopic investigation of aggregation through cooperative π - π and CH...O interactions in a novel pyrene octaaldehyde derivative", *Organic Letters*, 8, 2739-2742.
- [60] Venkataramana G., Sankararaman S., (2005), "Synthesis, absorption and fluorescence emission properties of 1,3,6,8-tetraethynylpyrene and its derivatives", *European Journal of Organic Chemistry*, 4162-4166.
- [61] Çiftbudak Ö. F., (2013), "Halkalı fosfazen Çekirdekleri İçeren Dendrimerk Piren Türevlerinin Sentezi Termal ve Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi.
- [62] Wei Y., Chen C.-T., (2007), "Doubly Ortho-Linked *cis*-4,4'-Bis(diarylamino) stilbene/Fluorene Hybrids as Efficient Nondoped, Sky-Blue Fluorescent Materials for Optoelectronic Applications", *Journal of the American Chemical Society*, 129 ,7478-7479.
- [63] Rathnayake H. P., Cirpan A., Delen Z., Lahti P. M., Karasz F. E., (2007), "Optimizing OLED Efficacy of 2,7-Diconjugated 9,9-Dialkylfluorenes by Variation of Periphery Substitution and Conjugation Length", *Advanced Functional Materials*, 17, 115-122.
- [64] Montes V.A., Pérez-Bolívar C., Agarwal N., Shinar J., Anzenbacher P., (2006), "Molecular-Wire Behavior of OLED Materials: Exciton Dynamics in Multichromophoric Alq₃-Oligofluorene-Pt(II)porphyrin Triads", *Journal of the American Chemical Society*, 28, 12436-12438.
- [65] Culligan S. W., Chen A. A., Wallace J. U., Klubek K. P., Tang C. W., Chen S. H., (2006), "Effect of Hole Mobility Through Emissive Layer on Temporal Stability of Blue Organic Light-Emitting Diodes", *Advanced Functional Materials*, 16, 1481-1487.
- [66] Tang C., Liu F., Xia Y.-J., Lin J., Xie L.-H., Zhong G.-Y., Fan Q.-L., W. Huang W., (2006), "Fluorene-substituted pyrenes—Novel pyrene derivatives as emitters in nondoped blue OLEDs", *Organic Electronics*, 7, 155-162.
- [67] Jaeger R. De, Gleria M., (1998), "Poly(organophosphazene)s and related compounds: Synthesis, properties and applications", *Progress in Polymer Science*, 23, 179-276.

- [68] Caminade A., Majoral J., Gleria M., de Jaeger R., (2004), " Synthesis, reactivity, properties and applications of dendrimers built from cyclophosphazene cores", NOVA Science Publishers, New York, 713-737.
- [69] Çoşut B., Hacivelioglu F., Durmuş M., Kılıç A., Yeşilot S., (2009), "The synthesis, thermal and photophysical properties of phenoxy-cyclotriphosphazene-substituted cyclic and polymeric phosphazenes", *Polyhedron*, 28, 2510-2516.
- [70] Okutan E., Aydın G. O., Hacivelioglu F., Kılıç A., Beyaz S. K., Yeşilot S., (2011), "Synthesis and characterization of soluble multi-walled carbon nanotube/poly(organophosphazene) composites", *Polymer*, 52, 1241-1248.
- [71] Franc G., Mazères S., Turrin C.-O., Vendier L., Duhayon C., Caminade A.-M., Majoral J.-P., (2007), "Synthesis and Properties of Dendrimers Possessing the Same Fluorophore(s) Located Either Peripherally or Off-Center", *The Journal of Organic Chemistry*, 72, 8707-8715.
- [72] Sengupta S., (2003), "A ferrocene dendrimer based on a cyclotriphosphazene core", *Tetrahedron Letters*, 44, 7281-7284.
- [73] Jia P., Xu J., Ma J., Lu X., (2009), "Enhancement of electrochromic contrast by tethering polyaniline onto cyclotriphosphazene", *European Polymer Journal*, 45, 772-778.
- [74] Galliot C., Prevote D., Caminade A.-M., Majoral J.-P., (1995), "Polyaminophosphine Containing Dendrimers. Syntheses and Characterization", *Journal of the American Chemical Society*, 117, 5470-5476.
- [75] Miyata K., Muraoka K., Itaya T., Tanigaki T., Inoue K., (1996), "Synthesis and thermal properties of polyesters from cyclotriphosphazene", *European Polymer Journal*, 32, 1257-1261.
- [76] Kapoor N., Thomas K. R. J., (2010), "Fluoranthene-based triaryl amines as hole-transporting and emitting materials for efficient electroluminescent devices", *New Journal of Chemistry*, 34, 2739-2748.
- [77] Sudhakar S., Sellinger A., (2006), "Nanocomposite Dendrimers Based on Cyclic Phosphazene Cores: Amorphous Materials for Electroluminescent Devices", *Macromolecular Rapid Communications*, 27, 247-254.
- [78] Ng K.-P. J., Cho C. M., Chin M. J., Ke K. L., He C., Xu J., (2013), "Thermally stable glassy luminescent cyclotriphosphazenes", *European Polymer Journal*, 49, 2404-2414.

- [79] Grimshaw J., Trocha-Grimshaw J., (1972), "Characterization of 1,6-Dibromopyrene and 1,8-Dibromopyrene", Journal of Chemical Society, Perkin Trans 1., 117, 1622-1623.
- [80] Çoşut B., Yeşilot S., Durmus M., Kılıç A., (2013), "Synthesis and fluorescence properties of hexameric and octameric subphthalocyanines based cyclic phosphazenes", Dyes and Pigments, 98, 442-449.



ÖZGEÇMİŞ

Hüsnüye ARDIÇ ALIDAĞI 1982 yılında Kastamonu'da doğdu. 2001 yılında Üsküdar Halide Edip Adivar Süper Lisesi'nden mezun oldu ve aynı yıl Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde lisans öğrenimine başladı. 2006 yılında Yard. Doç. Dr. Naciye COŞKUN'un danışmanlığında lisans tezini tamamlayarak mezun oldu. 2007 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans programına başladı. Prof. Dr. Serkan YEŞİLOT'un danışmanlığında 2009 yılında yüksek lisansını tamamladı. Aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Prof. Dr. Serkan YEŞİLOT'un danışmanlığında doktora eğitimine başladı. Yüksek lisans ve doktora eğitimi süresince GYTE/GTÜ ve TÜBİTAK tarafından desteklenen bilimsel araştırma projelerinde görev yaptı. 2009 yılından beri Gebze Teknik Üniversitesi Temel Bilimler Fakültesi Kimya Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Alidağı H. A., oşut B., Kılıç A., Yeşilot S., (2014), "Synthesis and spectral properties of a hexameric pyrene-fluorene chromophore based on cyclotriphosphazene", *Polyhedron*, 81, 436–441.

Yeşilot S., oşut B., Alidağı H. A., Haciveliöğlu F., Özpınar G. A., Kılıç A., (2014), "Intramolecular excimer formation in hexakis-(pyrenyloxy)cyclotriphosphazene: photophysical properties, crystal structure, and theoretical investigation", *Dalton Transaction*, 43, 3428-3433.

