

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

DONÖR-AKSEPTÖR TİPİ YENİ TÜR
DENDRİMERİK MOLEKÜLLERİN SENTEZİ VE BAZI
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Emre SEFER

Kimya Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: **01.07.2010**

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR

ÇANAKKALE

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

EMRE SEFER tarafından PROF. DR. EYÜP ÖZDEMİR yönetiminde hazırlanan “DÖNÖR-AKSEPTÖR TİPİ YENİ TÜR DENDRİMERİK MOLEKÜLLERİN SENTEZİ ve BAZI ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR

Danışman

Yrd. Doç. Dr. Sermet KOYUNCU

Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Ayhan ORAL

Jüri Üyesi

Sıra No:

Tez Savunma Tarihi: 01/ 07/2010

Prof. Dr. İsmail TARHAN

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Hazırlanan bu Yüksek Lisans Tezi BAP tarafından 2009/106 no’lu projeden desteklenmiştir.

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

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

Emre SEFER

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bir bilim insanı olma yolunda her türlü bilimsel desteği ile beraber, görüş ve önerileriyle bu aşamaya ulaşmamda büyük emeği olan saygıdeğer hocam ve danışmanım Pror. Dr. Eyüp ÖZDEMİR' e en içten teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Bu tezi hazırlamam sırasında bana zaman ayıran, her türlü destek ve yardımını esirgemeyen manevi olarak her zaman yanımda hissettiğim saygıdeğer hocalarım Yrd. Doç. Dr. Ayhan ORAL, Yrd. Doç. Dr. Sermet KOYUNCU ve sevgili eşi Arş. Gör. Fatma BAYCAN KOYUNCU' ya çok teşekkür ederim.

Hayata gözlerimi açtığım ilk günden bu güne kadar bir birey olma yolunda attığım her adımda acısıyla tatlısıyla hiçbir fedakarlıktan kaçınmadan destekleyici, teşvik edici ve karşılıksız sevgi ve özveri ile her zaman yanımda olan değerli annem Nurtane SEFER, babam Kasim SEFER ve kardeşlerim Nur Emine SEFER ve Emir İslam SEFER' e sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca bu zaman aralığında sevinçlerimi, hüznlerimi paylaşan manevi desteği ve varlığıyla her zaman yanımda olan sevgili nişanlım Hatice ÖRDEK' e çok teşekkür ederim.

Yüksek Lisans eğitimin süresinde her türlü bilgi ve yardımlarını esirgemeyen Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Kimya Bölümü'ndeki değerli hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Emre SEFER

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

DB	Değerlik Bandı
İB	İletkenlik Bandı
E_g	Optik bant boşluğu
E_g'	Elektrokimyasal bant boşluğu
eV	Elektron Volt
HOMO	En yüksek enerjili dolu orbital (High occupied Molecular Orbital)
LUMO	En düşük enerjili boş orbital (Lowest Unoccupied Molecular orbital)
e	Elektron
AsF ₃	Arseniktriflorür
PF ₃	Fosfortriflorür
Lİ	Lityum
BF ₄ ⁻	Tetrafloroborat
T	Sıcaklık
HCl	Hidroklorik asit
THF	Tedrahidrofuran
Cu	Bakır
HI	Heterojenlik indeksi
Pt	Platin
IR	Kızıl ötesi
UV	Ultraviyole
Nm	Nanometre
E	Enerji
J	Joule
h	Planck sabiti
c	Işık hızı
λ	Dalga boyu

$E_{on(ind.)}$	Döngüsel voltomogramda moleküle ait indirgenme pikinin başlangıç noktasının potansiyel değeri
$E_{on(yük.)}$	Döngüsel voltomogramda moleküle ait yükseltgenme pikinin başlangıç noktasının potansiyel değeri
F_c	Ferrosen
FET	Alan etkili transistörler
LED	Işık yayan diot (Light Emitting Diode)
TiO_2	Titanyumdioksit
NO_2	Azotdioksit
V	Volt
TBATFB	Tetrabütülamonyum tetrafloroborat
N_2H_5OH	Hidrozinium hidroksit
CH_3COOH	Asetik asit
DMF	N,N-Dimetilformamit
MeOH	Metanol
$CHCl_3$	Kloroform
DEMDO-d	Dötero-dimetilsülfooksit
CH_3CN	Asetonitril
$C_6H_5CH_3$	Toluen
C_6H_6	Benzen
CH_2Cl_2	Diklorometan
EtOH	Etanol
CCl_4	Karbontetraklorür
H_2SO_4	Sülfürik asit
KOH	Potasyum hidroksit
$Cu(NO_3)_2 \times 2,5H_2O$	Bakır(II)nitrat hemipentahidrat
Pd/C	Paladyum/aktif karbon
FT-IR	Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi
$CHCl_3-d$	Dötero-kloroform

$^1\text{H-NMR}$	Hydrojen Nükleer Manyetik Rezonans spektroskopisi
$^{13}\text{C-NMR}$	Karbon 13- Nükleer Manyetik Rezonans spektroskopisi
CV	Döngüsel voltametri (Cyclic Voltammetry)
TBAPF ₆	Tetrabütülamonyumhegzaflorofosfat
M	Molar
CH ₃ CN	Asetonitril
FK1	Floren-karbazol çekirdek
FK2	Tetranitro floren-karbazol çekirdek
FK3	Tetraamino floren-karbazol çekirdek
KIR-PDI	Kırlangıç kanatlı perilen diimit
KIR-PMI	Kırlangıç kanatlı perilen monoimit
Kır-FK-Dend	Kırlangıç kanatlı floren-karbazol dendrimer
Naf-FK-Dend	Naftilimit floren-karbazol dendrimer
Naft-STD	Naftalen standart bileşik
I/I ₃	İyot/iyodür elektrolit
S	Siemens
cm	Santimetre
m	Metre
kcal	Kilo kalori
elek'd	Elektrot
sol'n	Çözelti
karb	karbazol
SnO ₂	Kalay (II)oksit
OPV	Oligofenilenvinilen
PAMAM	Poli-amidoamin
ATP	Adenozitri-fosfat
LH1	Fotosentetik kompleks 1
LH2	Fotosentetik kompleks 2
BODIPY	Boradiazaindasen türevleri

ÖZET

DONOR-AKSEPTÖR TİPİ YENİ TÜR DENDRİMERİK MOLEKÜLLERİN SENTEZİ VE BAZI ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Emre SEFER

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR

01/07/ 2010, 70

Bu çalışmada fluoren-karbazol'den oluşan çekirdek etrafında son grup olarak yer alacak perilen tetrakarboksi diimit ve naftalimit ile dendrimerik moleküller sentezlenmiştir. UV-Vis, FT-IR, ¹H-NMR teknikleri yapısal karakterizasyon için kullanılırken molekül ağırlığı MALDI TOF-MS ile belirlenmiştir. Opto-elektronik teknolojilere uygulanabilmesi için en yüksek enerjili dolu molekül orbital (HOMO), en düşük enerjili boş molekül orbital (LUMO) enerji seviyeleri, buna bağlı olarak elektrokimyasal (E_g') ve optik bant boşluğu (E_g) değerleri sırasıyla döngüsel voltametri (CV) ve UV-Vis absorpsiyon spektroskopi ölçümlerinin sonuçları kullanılarak hesaplanmıştır. Ayrıca dendrimerlerin emisyon ölçümleri alınmış ve bütün bu bilgilerle elektron transfer mekanizmaları belirlenmiştir.

Anahtar sözcükler: Donor-Akseptör dendrimerler, Floren, Karbazol, perilen

ABSTRACT

SYNTHESIS OF DONOR-ACCEPTOR TYPE NEW DENDRIMERIC MOLECULES AND INVESTIGATION SOME PROPERTIES

Emre SEFER

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Science and Engineering

Chair for Chemistry Thesis of Master of Science

Advisor: Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR

01/07/ 2010, 70

In this study, two types of dendrimers were synthesized which have fluorene-carbazole as a core, perylenetetracarboxydiimide and 1,8-Naphthalimide chromophores as a periphery groups. While UV-Vis, FT-IR, ¹H-NMR techniques were used for structural characterization and the molecular weight were determined by MALDI TOF-MS. To put into use for fotovoltaic technologies, the highest occupied molecular orbital (HOMO), the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energy levels, electrochemical (E_g^e) and optical (E_g) band gap values were calculated by using the result of cyclic voltammetry (CV) and UV-Vis absorption spectroscopy measurements respectively.

Keywords: Donor-Acceptor dendrimers, fluorene, carbazole, perylene.

İÇERİK

	sayfa
TEZ SINAVI SONUÇ BELGESİ.....	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	v
ÖZET.....	viii
ABSTRACT.....	ix
BÖLÜM 1- GİRİŞ.....	1
1.1. İletken Polimerler.....	2
1.2. İletkenlik.....	6
1.3. Donor-Akseptör Tipi Moleküllerin Optik Absorbsiyon ve Elektrokimyasal Özellikleri.....	10
1.4. Enerji Transferi.....	13
1.5. Dendrimer Nedir?.....	20
1.5.1 Dendrimerlerin Sentezi.....	22
1.5.2. Işık Toplayan (Light Harvesting) Moleküller.....	24
BÖLÜM 2- ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	26
BÖLÜM 3- MATERYAL VE YÖNTEM.....	38
3.1. Kullanılan Malzemeler.....	38
3.2. Denemelerde Kullanılan Analiz Yöntemleri.....	38
3.2.1. Fourier Dönüşümlü İnfrared spektroskopisi.....	38
3.2.2. ¹H-NMR spektroskopisi.....	38
3.2.3 . Mor ötesi-görünür bölge absorbsiyon spektroskopisi (UV-Vis).....	38
3.2.4. Elektrokimyasal çalışma ünitesi.....	39
3.3. Çekirdek ve Dendrimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	39
3.3.1. N,N'-Bis(1-pentil-hegzil)-perilen-3,4:9,10-tetrakarboksidiimid	

Sentezi (KIR-PDI)	39
3.3.2. N-(1-pentil-hegzil)-perilen-3,4-dikarboksianhidrid-9,10	
dikarboksimid Sentezi (KIR PMI).....	40
3.3.3. 2,7-bis(9-H-karbazol)-9,9-bis-n-Hegzilfluoren Sentezi	
(ES-1).....	41
3.3.4. 2,7-bis(3,6-dinitro-9-H-karbazol)-9,9-bis-n-Hegzilfluoren Sentezi	
(ES-2).....	42
3.3.5. 2,7-bis(3,6-diamino-9-H-karbazol)-9,9-bis-n-Hegzilfluoren	
Sentezi (ES-3).....	43
3.3.6. Kırlangıç Kanatlı PMI Dendrimerin Sentezi (ES-4).....	44
3.3.7. 1,8-Naftalik Anhidrit Dendrimer Sentezi (ES-5).....	45
3.3.8. 1,8-Naftalik Anhidrit Anilin Standart Bileşik sentezi Sentezi	
(Naft-Std).....	46
BÖLÜM 4- ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	47
4.1. ES Dendrimerlerinin ve Çıkış Bileşiklerinin Yapısal	
Karakterizasyonu.....	47
4.2 Sentezlenen Dendrimerlerin Optik ve Elektrokimyasal Özellikleri.....	52
4.3 Monomerlerin ve Dendrimerlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu.....	56
BÖLÜM 5- SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	61
KAYNAKLAR.....	63
Ekler.....	I
Çizelgeler.....	VII
Şekiller.....	VIII
Özgeçmiş.....	X

BÖLÜM 1**GİRİŞ**

İnsanoğlu yaşamın başından beri ihtiyaçlarını karşılamak için madde, araç, gereç ve enerji arayışı içerisindedir. İnsanoğlunun ihtiyaçları doğrultusunda bilim de bu yönde hızla ilerlemektedir. Kimya bilimi 18. yüzyıldan itibaren diğer teknolojik gelişmelere paralel olarak büyük bir gelişme göstermiştir. Toplumun gereksinimleri karşılayacak olan moleküller doğada çeşitli canlılar tarafından üretilmekte ve kullanılmaktadır. Ancak bunların miktarları bu günkü toplum ihtiyacını karşılayacak miktarda değildir. Bu alanda doğadaki maddeler ve özellikleri dikkate alınarak ihtiyaca ve kullanıma yönelik malzemelerin üretimi ve kullanıma sunulması doğrultusunda çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Yirminci yüzyılın ilk çeyreğinden beri polimer bilimi artan bir ilgi ve gelişim içerisindedir ve oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir (Ranby, 1993). Polimerik malzemeler konusunda en büyük atılım, onların iletken malzeme olarak kullanılabilceğinin bulunmasıyla yapılmıştır (Shirakawa ve ark., 1977).

Son dönemlerde enerji ihtiyacı dünya üzerinde gittikçe artmakta ve eldeki rezervler de giderek tükenmektedir. Bununla beraber evre kirliliği de aynı ivme ile artış göstermektedir. Son zamanlardaki en büyük etkisi küresel ısınma ile kendini göstermekte bununla birlikte dünyanın buzul yapısı, yeryüzü Şekilleri ve iklim yapısı değişmektedir. Bu nedenle yeni ve temiz enerji arayışı içine girilmiştir; bunun da ancak yenilenebilir enerji kaynaklarından karşılanabileceği dşnlmekte ve bu yöndeki çalışmalar yoğun bir Şekilde sürdürülmektedir.

Yenilenebilir enerji, güneş, rüzgar jeotermal gibi enerji kaynaklarından elde edilen enerji için kullanılan bir kavramdır. Çevresel olarak dost olan bu kaynaklar, kömür, nükleer enerji, doğal gaz ve fueloil gibi klasik elektrik üretim kaynaklarına çok iyi alternatiflerdir. Günümüzde dünyada en çok kömürden elektrik üretilmektedir. Kömür ucuz bir enerji kaynağı olmasına rağmen, çevreye çok zarar vermektedir. Kükürt dioksit ve azot oksit içeren atık gazlar su ile birleşerek asit yağmurları ve küresel ısınmaya neden olurlar.

Yüksek miktarda verim alınabilecek enerji kaynaklarının başında güneş enerjisi gelmektedir. Güneş enerjisi termal veya fotovoltaiik olarak enerji Őekline dönüştürülür. Termal uygulamada genelde güneşten gelen ışınlar su ısıtması için kullanılır. Fotovoltaiik sistemlerde ise, fotovoltaiik hücreler güneş ışınlarını elektrik enerjisine çevirirler.

Fotovoltaik hücreler bileşimlerini oluşturan materyaller bakımından organik ve anorganik hücreler olma üzere ikiye ayrılırlar.

Fotovoltaik etki ilk kez 1839 yılında Fransız fizikçi Alexandre Edmond Becquerel tarafından keşfedilmiştir. Daha sonra 1877'de Fotovoltaik olayın tanımlanmasıyla selenyum elektrotun, ışığı tutarak akım ürettiği gözlemlenmiştir (Adams ve Day, 1876). Bu hücrelerden elde edilen verimler oldukça düşük olduğu için verim artırma çalışmaları başlamıştır. 1941 yılında p-n tipi hücreler denenmiştir (Ohl, 1941). Daha sonra 1950'lerde %4,5 verim ile enerji dönüşümü sağlayabilen ilk silisyum tabanlı hücreler üretilmiştir (Chapin ve ark., 1954). Bunu takip eden yıllarda geliştirilen teknoloji ve ürünlerle verim % 24'ler civarına çıkılabilmektedir.

Anorganik hücreler yüksek vakumda ve sıcaklıkta çalışabilmektedirler. Ancak aktif tabakasının çok dar bir aralıkta absorpsiyon yapmasına rağmen anorganik hücrelere oranla daha düşük üretim maliyetine sahip olması organik hücrelerin büyük önem kazanmasını sağlamıştır. Bu konuda ilk etkili çalışma 1991 yılında O'Reagen ve Gratzel tarafından organik boya esaslı TiO₂ güneş pilleridir (O'Reagen ve Gratzel, 1991). Bu pillerde verimim %11 civarında olması bunları anorganik hücrelere önemli bir alternatif haline getirmektedir. Sonuç olarak enerji üretiminde güneş enerjisi ideal yollardan biridir. Çünkü Fotovoltaik hücreler sera gazı salmayan, toksik olmayan, bakımı kolay teknolojilerdir.

1.1. İletken Polimerler

Polimerler, ilk kez kullanımlarından bu yana elektriksel yalıtkanlığı iyi maddeler olarak bilinirler ve bu özelliklerinden dolayı elektriksel yalıtkanlığın arandığı kabloların kaplanması gibi alanlarda önemli kullanım yerleri bulmuşlardır. Kolay işlenmeleri, esneklikleri, estetik görüntüleri, hafiflikleri ve kimyasal açıdan inert olmaları diğer bazı üstün özellikleridir. Konjuge bağ düzenindeki bir polimerin (örneğin poliasetilen) iyotla doplanarak π elektronları üzerinden elektriği iletebileceği ilk kez 1970'li yıllarda A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid ve H. Shirakawa tarafından bulunmuş ve yaptıkları çalışmalardan dolayı 2000 yılında Nobel ödülüne layık görülmüşlerdir (Heeger ve ark., 1977). Bu tarihten sonra iletken polimerler organik polimerlerin yeni bir sınıfını oluşturarak, elektriksel iletkenlik kabiliyetlerinden dolayı teknolojik ve bilimsel alanda büyük bir ilgi ile karşılanmışlardır.

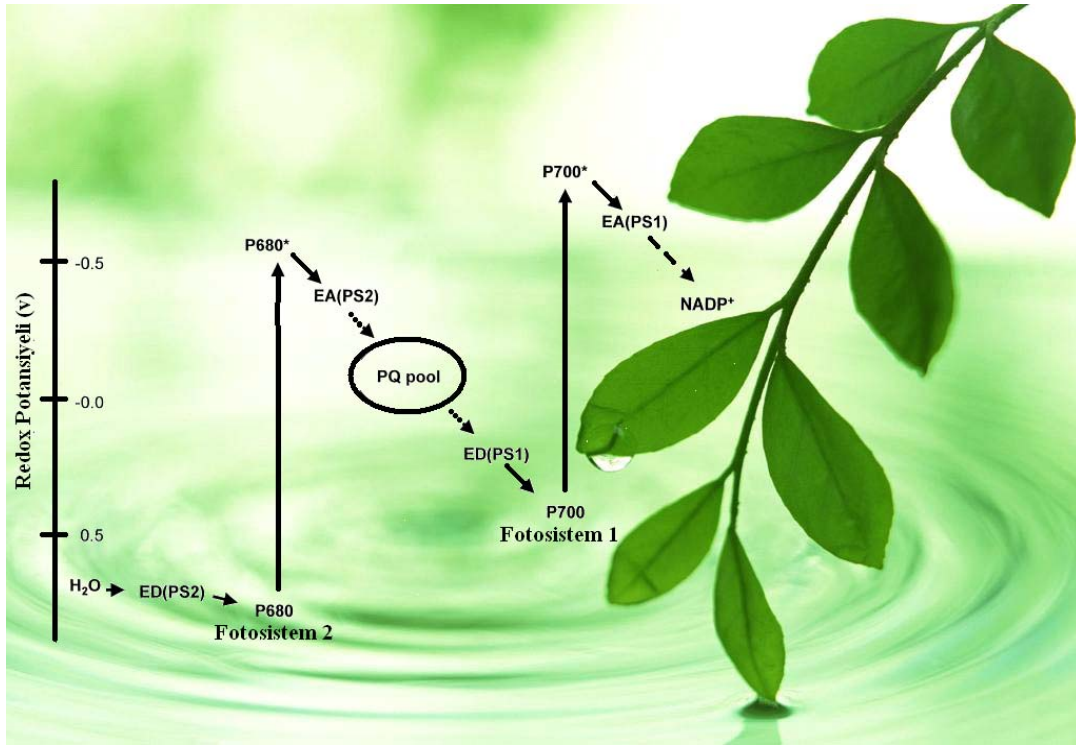
İletken polimerlerin en önemli kullanım alanlarından birisi de foto elektronik uygulamalarıdır. Bir polimerin foto elektronik teknolojiye uygulanabilmesi için temel hal

(HOMO) ile uyarılmış hal (LUMO) enerji düzeylerinin ve dolayısıyla bu düzeyler arasındaki enerji farkının (E_g) bilinmesi gerekir. Konjuge bir sistemde π elektronları delokalize olarak iletkenliği sağlamaktadır ve yeterince zincir uzunluğuna sahip doğrusal bir polimer zincirinde, temel hal (HOMO) ile uyarılmış hal (LUMO) arasındaki enerji farkı çok küçük değerlere ulaşabilmektedir (Benigni, 2005) .

Düşük bant boşluğuna sahip donör-akseptör polimerler, küçük bir potansiyel aralığında çok çeşitli elektronik hallere (-p tipi veya -n tipi) ulaşma kabiliyetlerinden dolayı önemlidirler. Güçlü donör bir molekülün HOMO enerji düzeyinin yüksek, akseptörün ise LUMO enerji düzeyinin düşük olması istenir. Donör ve akseptör gruplar içeren bir molekül sentezlendiğinde, oluşan yeni HOMO enerji düzeyi, donör molekülün HOMO düzeyine, LUMO enerji düzeyi de akseptör molekülün LUMO düzeyine yakın olur. Elde edilen donör-akseptör molekülün HOMO/LUMO boşluğu daha düşük olur. Yani güçlü bir donörün, güçlü bir akseptörle kombine edilmesi ile bant boşluğu daha düşük olan konjüge polimerler elde etmek mümkündür (Mullekom, 2001). Bu tür polimerler elektrokromikler, fotovoltaiıklar ve polimerik ışık yayan diyotlar (PLED) da kullanılırlar.

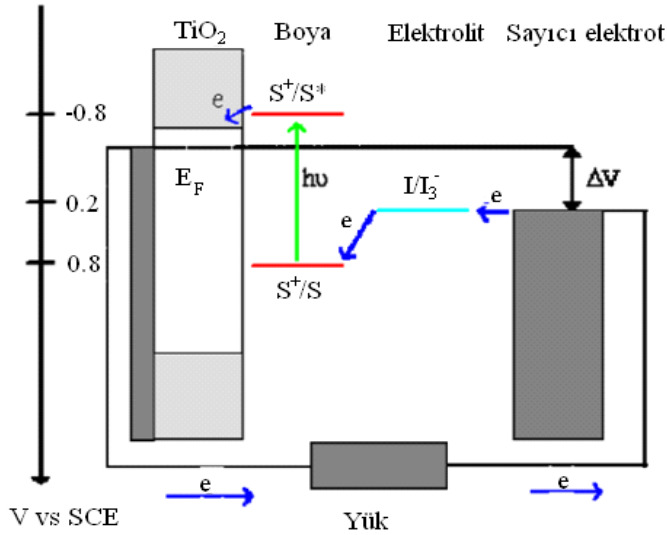
HOMO-LUMO enerji seviyesinin istenilen düzeye getirebilmek için etkili elektron transferi yapabilen yeni organik moleküllerin sentezi hız kazanmıştır. Moleküllerin elektron verici-alıcı grupları arasında enerji veya elektron transferinin yanında foto aktif olan maddenin bir redoks aktif madde ile elektron alışverişi yapabilme özelliği de uygulamalar açısından önemli bir parametredir (Balzani, 2001).

Doğada ışıktan fotosentez yoluyla enerji elde edebilen bitki ve bakteri türleri bulunmaktadır. Doğal fotosentetik sistemlerde görev alan geniş yüzey alanına sahip çok sayıda klorofil molekülü bir reaksiyon merkezi etrafında toplanıp, kimyasal enerjiyi absorblayarak enerjinin elektron transferi gerçekleşmeden pigmentler arasında absorpsiyon ve emisyon yardımıyla bir reaksiyon merkezine taşır ve elektron transfer reaksiyonları başlar (müllen ve ark., 2002). Fotosentez, anten moleküllerin ışığı absorblamasıyla başlar. Reaksiyon merkezinden elektron taşıma sistemine (ETS) geçen enerji, burada her kademedede redoks potansiyelleri en uygun olan bileşenler birbiri ile reaksiyona girer ve böylelikle ışık enerjisi kimyasal enerjiye dönüştürülür. İlginçtir ki, bu olay fotovoltaiik sistemlerde ışık enerjisinin elektrik enerjisine dönüştürülmesi düşüncesine kaynak olmuştur (Balzani 1997; Wasielewski 2010).



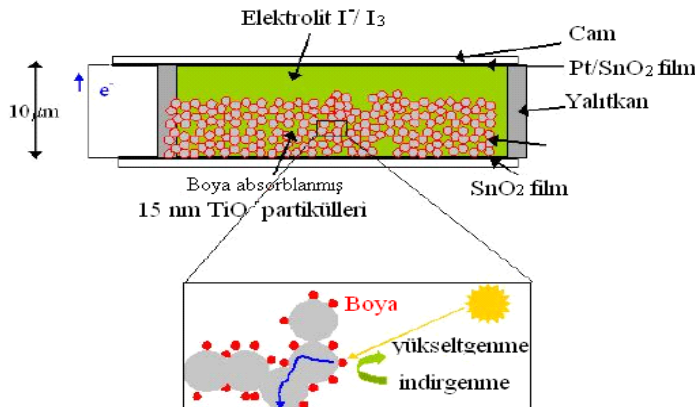
Şekil 1.1 Fotosentezin Z şeması.

Bu amaçla geliştirilen sistemlerde, elektron verici (p tipi) ve elektron alıcı (n-tipi) yarı iletken maddeler kullanılır. Bu sistemlerde en önemli olay elektron verici ve alıcı grupların temas yüzeyleri arasında oluşacak olan elektron transferi mekanizmasıdır. Organik temelli fotovoltajik bir sistem, ilk olarak Tang tarafından geliştirilmiştir (Tang 1986). Bu sistemde, bakır fitalosiyanın (p- tipi) ve perilentetrakarbosilik asit türevi (n-tipi) metal bir elektrot üzerine kaplanmıştır. En üst tabaka saydam bir metal elektrotla kaplanarak ışığın boya tabakasına ulaşması sağlanmıştır. Bu tip sistemler üzerine süren çalışmaların ardından boya karışımları içeren kompozit foto sensör tabakanın yanında elektron verici malzeme olarak polimer yapıların kullanımına geçilmiştir (Yu, 1995; Halls, 1995). Şekil 1.2’de karışım boya tabakası içeren bir organik güneş pilinin şemasını vermektedir.



Şekil 1.2. Organik güneş pillerinin şematik gösterimi.

Tamamen organik tabakalar içeren güneş pillerinde verimler %3- 5 aralığındadır (Shaheen 2001; Schilinsky 2002; Wienk 2003). Öte yandan O'Reagan ve arkadaşları tarafından geliştirilen ve bir metal yarı iletken ile sensör bir boya tabakasından oluşan güneş pili sistemleri de tamamen organiklere oranla daha yüksek verimler verdiği için ayrı bir araştırma konusu olarak çalışılmıştır (O'Reagan, 1991). Şekil 1.3'te boya sensörlü hibrit güneş pilinin basit şematik gösterimi verilmiştir. Sistem şeffaf bir elektrot, n-tipi yarı iletken bir metal oksit (SnO_2 , TiO_2 gibi yarı iletkenler), sensör boya, redoks çifti sağlayan bir elektrolit ve metal bir elektrottan oluşmaktadır. Elektron akış yönü sensör boyadan yarı iletken metal oksit üzerine gerçekleşir.



Şekil 1.3. Boya sensörlü hibrit güneş pillerinin şematik gösterimi.

Polimerlerin yüksek iletkenlik göstermesi onların kullanışlı olduğu anlamına gelmez. Bu yüzden günümüzdeki çalışmalar kontrolü bir şekilde elektronun bir bölgeden diğerine taşıyabilen, aynı zamanda esnek, ısıya ve ışığa karşı dayanıklı iletken polimer ve buna benzer makro moleküllerin sentezi üzerine devam etmektedir.

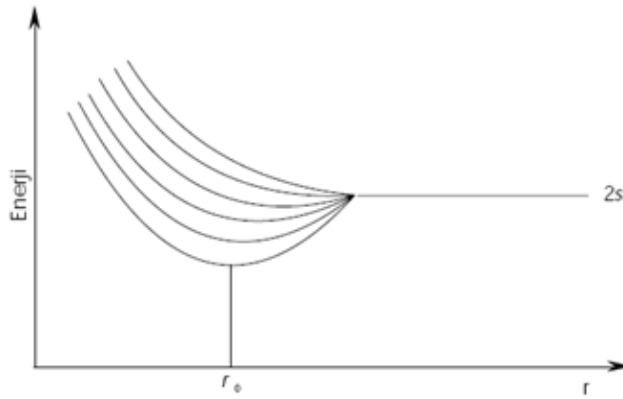
Fonksiyonel dendrimerlerin en büyük özelliklerinden bir tanesi ışığı belli bir dalga boyunda absorplamaları ve kontrollü bir şekilde dışarı yaymalarıdır. Burada genelde donör grup ışığı absorplar ve akseptör kromofor grup üzerine enerji olarak iletir ve bu molekülün genelde lüminesans etkisini artırır. Bu sebepten dolayı organik boya merkezli dendrimerler multi fonksiyonel ışık yayan materyal olarak davranabilirler. Kontrollü bir şekilde tek merkezli büyüme gerçekleştiğinden dolayı düz zincirli donör-akseptör tipi polimerlere göre bant boşluğunun daha kolay ayarlanabilmesi ve buna bağlı olarak elektron transfer mekanizmasının kontrol edilebilmesinden ötürü bu tür materyallere karşı büyük üstünlük taşımaktadır. Bu nedenlerden dolayı son zamanlarda güneş ışığının ışık toplayan (light harvesting) materyallerde fotokimyasal dönüşümü üzerine oldukça fazla çalışma yapılmaktadır (Balzani ve ark., 2003; Webber, 1990; Wasielewski, 2004).

Sentezlenen donör-akseptör tipi dendrimerik moleküller, farklı uygulamalar için (OLED, organik güneş pili, elektro kromik materyal) büyük önem taşımaktadır (Burn, 1990). Dendrimerin merkezindeki ve dış çevresindeki süstitüentin karakteri (elektron alan veya elektron veren), bant boşluğunu, morfolojisini, elektron ve enerji transfer mekanizmasını büyük ölçüde etkiler. Dendrimerler de reaksiyonlar basamak basamak ilerlediğinden dolayı tüm bu bahsedilen özelliklerin kontrolü, düz zincirli polimerlere oranla daha kolaydır ve buda büyük bir avantajdır. Donör-akseptör tipi dendrimerik moleküller tüm bu yararlı özellikleri taşıyacaklarından dolayı, çalışma prensibi kontrollü elektron transfer mekanizmalarına dayanan opto-elektronik teknolojilerin tüm alanlarında kullanılabileceği düşünülmektedir.

1.2.İletkenlik:

Elektrik akımı ya elektronik ya da iyonik olarak iletilir. Elektrik akımının elektronlarla iletilmesine elektronik (metalik) iletkenlik; iyonlar yardımıyla iletilmesine elektrolitik iletkenlik adı verilir. İletkenliğin birimi $S\ cm^{-1}$ dir. Bant teorisi bir katıdaki elektronların davranışlarını ve dolu bant (değerlik bandı) ile boş bant (iletim bandı) arasındaki enerji farkını tanımlar. Bu enerjinin büyüklüğüne göre elektronlar dolu banttan boş banda geçebilmektedir. Elektronların bu hareketi iletkenliği meydana getirir. Teori elektriksel direnç ve optik absorpsiyon gibi birçok olayı açıklamada büyük kolaylık sağlar.

Bu teoride eş atomlar birbirlerini etkilemeyecek kadar uzak mesafelerde ise, elektronik enerji düzeylerinin birbirlerinin aynısı olacağı bilinmektedir. Pauli prensibine göre atomlar birbirlerine yaklaşmaya başladıklarında aralarında bir etkileşim söz konusu olur. Atomun elektronik düzenlenmeleri göz önüne alındığında aynı kuantum sayılarına sahip iki elektron bulunamaz ise, madde içindeki elektronlardan da aynı kuantum sayılarına sahip iki elektron bulunamaz. Bu nedenden dolayı atomlar birbirlerine yaklaştıkça enerji düzeylerinde yarılmalar meydana gelecektir.



Şekil 1.4 Altı atomdan oluşan bir katıda 2S düzeyindeki yarılmalar (r_0 atomlar arası mesafe).

Atomlar arası mesafenin $r = r_0$ olduğu değerde, örneğin Şekil 1.4'te 2s enerji düzeylerinin alt ve üst sınırları sabit kabul edilirse, bu sınırlar arasına katıya ilave edilecek her bir atom için bir enerji çizgisi çizilirse eşit aralıklı olarak çizilen bu çizgiler birbirlerine o kadar yaklaşır ki; artık gözlerimizle çizgileri ayırt edemez hale geliriz.

Bu şekilde enerji düzeylerinin bir bütünmüş gibi bir araya toplandığı bu duruma enerji bandı denir. Bu bantlarda elektronların bulunabileceği ve bulunamayacağı bölgeler vardır. Bir tanesi elektronların bulunabileceği izinli enerji bantları, diğeri bunlar arasında kalan, elektronların bulunamayacağı yasak enerji bantlarıdır (şekil 1.5).

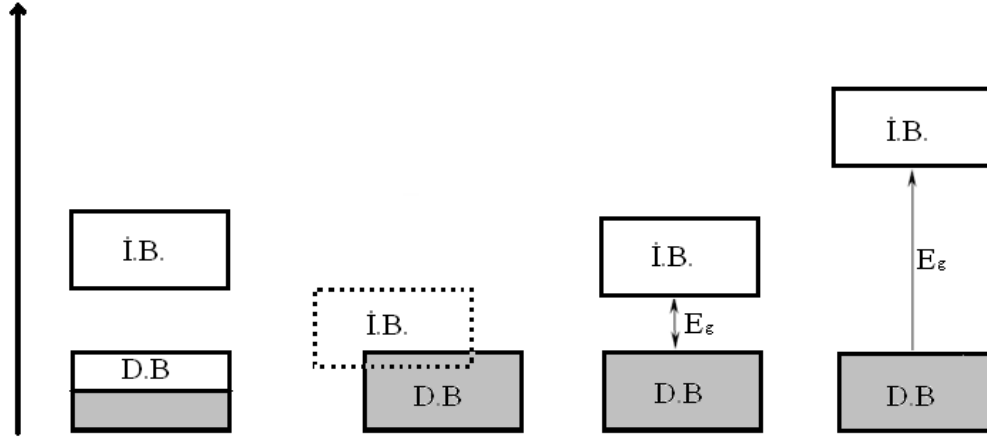


Şekil 1.5 Bir katıda yasak ve izinli enerji bantları.

Bantlar elektronlarla doldurulurken, elektronlar, her bir enerji düzeyinde iki elektron bulunacak şekilde, bantın en altından itibaren yerleşmeye başlar. İçeride kalan bantlar tamamen dolu halde bulunurlar.

Valens bandı, atomlardaki dış kabuk elektronlarının bulunduğu banttır. Atomların valens elektronları kimyasal olaylarda nasıl önemli rol oynuyorsa, katıların valens bandı da fiziksel olaylarda önemli rol oynar. Bu bant katıya bağlı olarak kısmen dolu veya tamamen dolu olarak karşımıza çıkmaktadır. Örneğin, son yörüngesinde 1 tane s elektronu olan sodyum atomunu (sodyumun elektron yerleşimi: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$) ele alalım. Na atomlarından meydana gelen katı ortamda 3s bandı, 3s elektronları tarafından tamamen doldurulmayacaktır çünkü; her enerji düzeyinde iki elektron bulunacağından, valens bandı ancak yarıya kadar dolacaktır. Demek oluyor ki, bu katıda valens bandı alttan itibaren yarısına kadar dolu, üst yarısı ise boştur. Silisyum (Si) atomlarından meydana gelmiş katıda ise, valens bandının tamamen dolu olduğunu görüyoruz. Katılarda valens bandın yukarisında ve bazen de valens bantla kısmen örtüşen boş bir bant daha vardır. Elektronlar geldiklerinde yerleşebilecekleri enerji düzeyleri olan bu boş banda iletim bandı diyoruz. Bu bant, adı üzerinde, elektriksel iletimde çok önemli rol oynamaktadır. Metallerin iletkenliği elektronik iletkenliktir ve bu iletkenlik bant teorisi yardımı ile açıklanabilir. Bu teoride esas olan maddelerdeki dolu bant (değerlik elektronlarının bulunduğu bant) ile boş bant arasındaki enerji farkıdır. Bu enerjinin büyüklüğüne göre elektronlar dolu banttan boş banta geçebilmektedirler. Elektronların bu hareketi maddede iletkenliği meydana getirir (Zor,

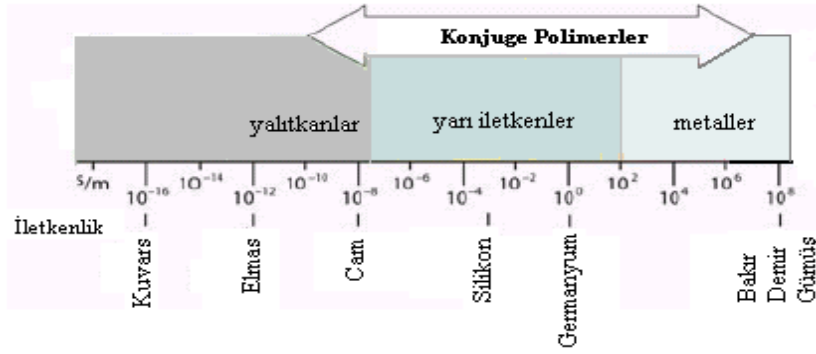
1991). Elektronların dolu banttı boş banta geçebilme durumlarına göre maddeler yalıtkan, yarı-iletken ve iletken özelliği gösterirler (şekil 1.6).



Şekil 1.6. Bir katıdaki değerlik ve iletkenlik banları.

Bu teoride, en düşük enerjili boş banda iletim bandı (İB) ve en yüksek enerjili dolu banda da değerlik bandı (DB) denir. Bu bantlar arasındaki enerji farkı, bant boşluğu (E_g) adı verilen değeri verir (Reynolds ve ark., 1998). Buna göre bir materyalin iletkenliği, kısmen dolu olan değerlik bandı ile iletim bandı arasındaki boşluğun az veya sıfıra yakın olmasına bağlıdır.

İletkenlerde bu boşluk hemen hemen sıfırdır. Yalıtkanlarda, değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkı (bant boşluğu) elektronların geçişine olanak vermeyecek ölçüde büyüktür ve bu nedenle elektriksel iletkenlik söz konusu değildir. Yarı-iletkenlerde ise, değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkı, elektronların geçebileceği ölçüdedir (1 – 4 eV arasında). Bu enerji, görünür bölgedeki ışımının enerjisine karşı gelir (Blasse ve Grabmaier, 1994). Bu nedenle bu tür materyaller genellikle renklidir. Şekil 2.2’de bazı maddelerin $S\ m^{-1}$ olarak iletkenlik değeri verilmiştir.

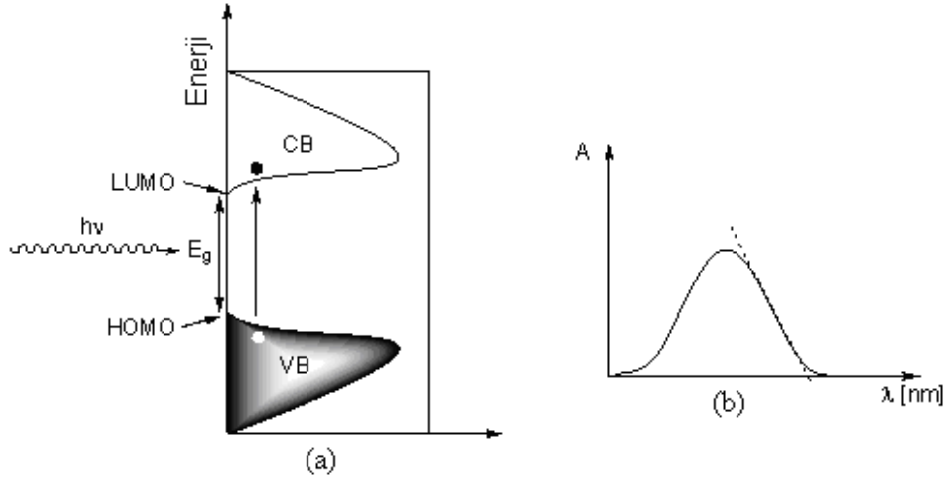


Şekil 1.7. Bakırdan Kuvarsa kadar olan materyaller ile iletken polimerlerin iletkenliklerinin karşılaştırılması.

1.3. Donor-Akseptör Tipi Moleküllerin Optik Absorbsiyon ve Elektrokimyasal Özellikleri

Doğadaki tüm moleküller, kızıl ötesi bölgeden (IR), mor ötesi bölgeye (UV) kadar olan ışığın belli bir bölgesiyle etkileşim halindedirler (Rohatgi, 1978). Bant boşluğu değerleri 0,5 eV dan 4 eV'a kadar değişen yarı iletken konjuge polimerlerin çoğunluğu görünür bölge ışığından etkilenir. Işık yeterli bir enerjiyle molekül tarafından absorblandığında (Şekil 1.8 (a)) görüldüğü gibi bir elektron temel hal enerji bandından (HOMO) uyarılmış hal enerjisi bandına (LUMO) geçer.

Organik elektronik sistemlerde kullanılması düşünülen moleküllerin için en önemli parametrelerden birisi, bu moleküllerin HOMO-LUMO enerji düzeylerinin belirlenmesidir (Watkins, 1974). Bir elektronu HOMO' dan LUMO seviyesine uyararak için gerekli olan en düşük enerji (en yüksek dalga boyuna sahip ışın), optik bant boşluğu değerine (E_g) eşittir. İletken polimerde bant boşluğunun artışı ya da azalışı absorpsiyon spektrumunda mavi bölgeye ya da kırmızı bölgeye kaymalara neden olur. Uyarılmış hale geçen elektron ise temel hale geçerken ışımalı ya da ışımasız olarak geri döner. Optik bant boşluğu, polimerin UV-absorpsiyon spektrumunda en düşük enerjili geçişe çizilen teğet ile belirlenir. Bu teğet ve apsisin kesişimi molekülün optik bant boşluğu (E_g) değerini verir.



Şekil 1.8. (a) Moleküldeki temel hal enerji seviyesindeki elektronun ışık absorpsiyonu sonucunda uyarılmış hal geçişi (b) bu geçiş sırasında meydana gelen absorpsiyon bandı.

Burada bulunan sonuç dalga boyunun bir fonksiyonu olduğundan nanometre (nm) cinsinden ölçülür. Bu ölçülen dalga boyunun nanometre değerini enerjiye dönüştürmek için Planck eşitliği kullanılabilir.

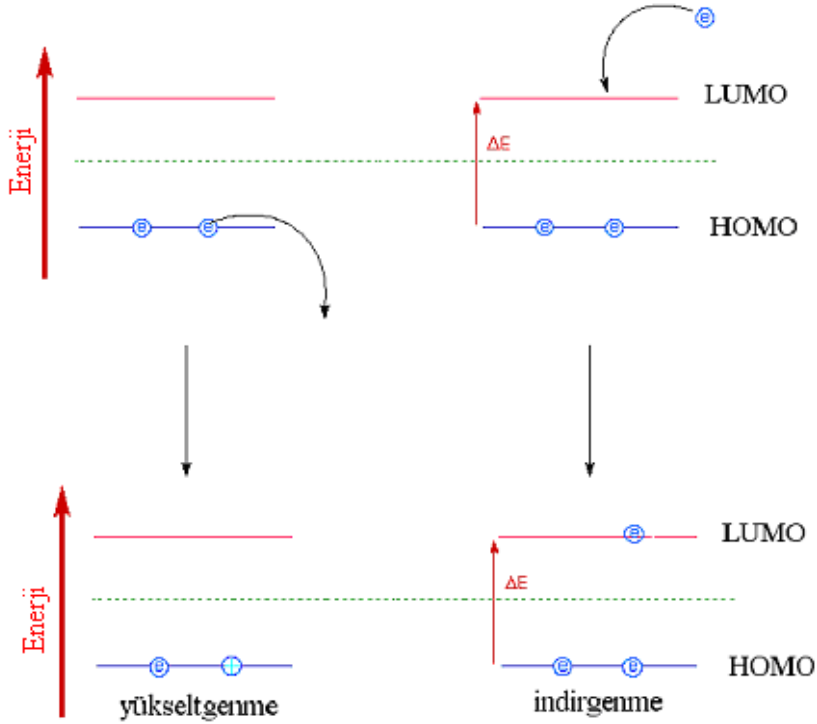
$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.1)$$

Bu eşitlikte, E:enerji (J), h: Planck sabiti ($6,626 \times 10^{-34}$ Js), c: ışık hızı (3×10^8 ms⁻¹), ve λ :dalga boyunu (m) ifade eder. Bilindiği gibi 1eV, $1,602 \times 10^{-19}$ J'e eşittir ve hesaplamalar bir çevrim eşitliği ile yapıldığında aşağıdaki denklem bize bant boşluğunun eV cinsinden enerji değerini vermektedir.

$$E(\text{eV}) = \frac{1240,8}{\lambda(\text{nm})} \quad (1.2)$$

Bu yöntemle bant boşluğu değeri belirlenebilmektedir fakat HOMO ve LUMO'nun enerji olarak ayrı ayrı değerleri saptanamamaktadır. İletken polimerlerin HOMO ve LUMO seviyesi, dolayısıyla buna bağlı olarak elektrokimyasal bant boşluğu değerleri döngüsel voltametri tekniği ile belirlenebilir. Bilindiği gibi döngüsel voltametri tekniği ile molekülün ne kadar enerji ile yükseltgenip indirgenebildiği belirlenir. Bu teknikle enerji bantlarının enerjilerinin belirlenebilmesi için molekülde yükseltgenebilecek ve indirgenebilecek grupların bulunması gerekir. İletken polimer yükseltgenirken HOMO pozisyonundan

elektron vereceğinden döngüsel voltamogramda gözlenen yükseltgenme potansiyeli değerinden HOMO seviyesinin enerjisi, indirgenirken ise LUMO pozisyonuna elektron alacağından döngüsel voltamogramda gözlenen indirgenme potansiyeli değerinden LUMO seviyesinin enerjisi hesaplanabilir (Şekil 1.19).



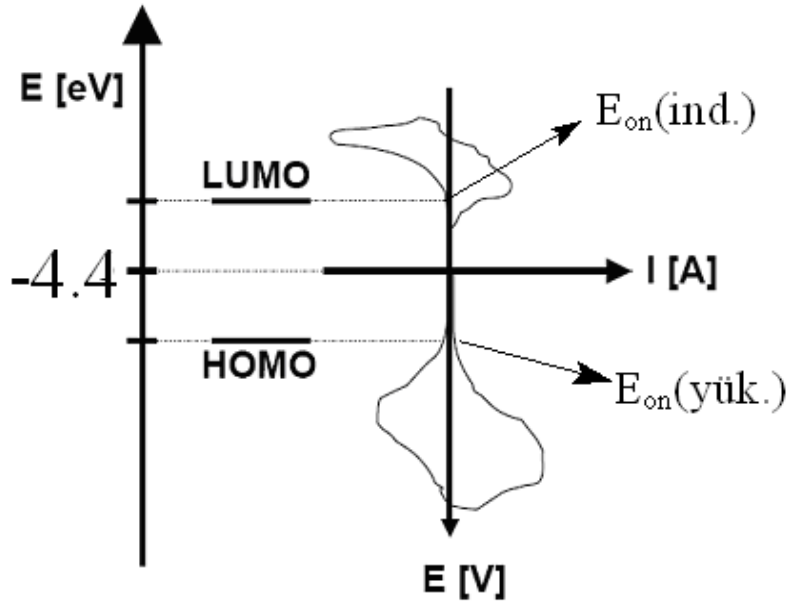
Şekil 1.9. Molekülde meydana gelen yükseltgenme ve indirgenmelerin şematik gösterimi.

HOMO-LUMO değerlerinin hesaplanmasında Cowan ve ark. tarafından önerilen denklem kullanılabilir (Cowan ve Drisko, 1970).

$$E_{LUMO} = -e(E_{on}(ind.) - E_{1/2}(Fc) + 4.8)$$

$$E_{HOMO} = -e(E_{on}(yük.) - E_{1/2}(Fc) + 4.8)$$

Burada; $E_{on}(ind.)$ döngüsel voltamogramda moleküle ait indirgenme pikinin başlangıç noktasının potansiyel değeri, $E_{on}(yük.)$ ise döngüsel voltamogramda moleküle ait yükseltgenme pikinin başlangıç noktasının potansiyel değerini verir. Bu değerlerin enerji olarak karşılıkları Şekil 2.17’de göstermektedir. Fc ise standart olarak kullanılan ferrosen bileşiğine ait simgedir.



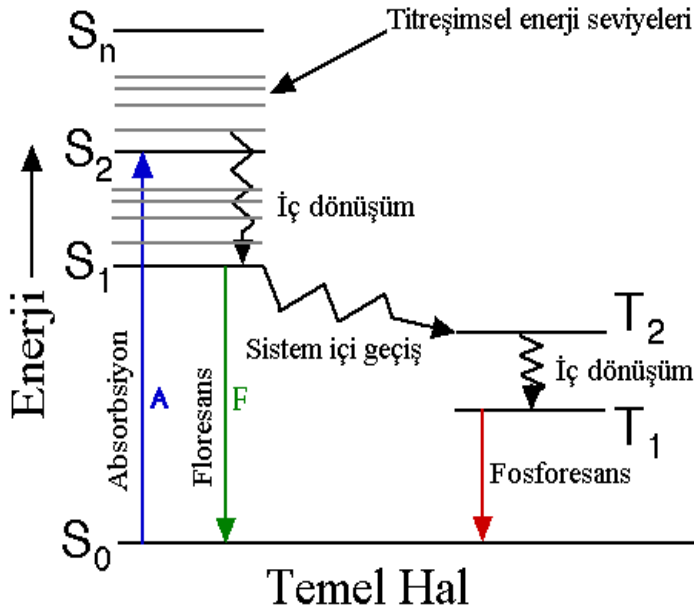
Şekil 1.10. Molekülde meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerinin enerji tik olarak karşılıkları.

1.5.Enerji Transferi

Elektromanyetik radyasyonun molekülle etkileşebilmesi için elektromanyetik radyasyonun elektrik alan vektörü ile molekülün dipol moment vektörünün örtüşmesi gerekir. Bu etkileşim sonucunda bir absorpsiyon olayı gerçekleşir. Absorpsiyon, molekülün temel elektronik enerji seviyesinde bulunan valens elektronlarının, enerjisi temel hale göre daha yüksek olan uyarılmış elektronik enerji seviyesine transfer olması olayıdır. Bu uyarılmış enerji seviyeleri titreşim enerji seviyelerine; titreşim enerji seviyeleri de rotasyonel enerji seviyelerine yarıldığından, bu uyarılma herhangi bir titreşim ya da rotasyonel enerji seviyesine olabilir. Foto fiziksel prosesler, uyarılmış haller arasında veya temel hal ile uyarılmış haller arasında gerçekleşen elektron transferleri olarak tanımlanır.

Elektromanyetik radyasyon absorpsiyonu sonucu uyarılmış hale geçen molekülün, uyarılmış halden temel hale geçmesi için takip edeceği iki yol vardır. Bunlardan birincisi ışımasız bir geçiş olup, sistem uyarılma enerjisini çevresiyle etkileşmesi sonucu ısı şeklinde verir. Bu ısı, ortamın sıcaklığını arttıracak kadar olmayıp sadece moleküllerin kinetik enerjilerini artırır. İkincisi ise uyarılma enerjisinin dışarıya ısıma şeklinde verilmesi olarak bilinen lüminesans olayıdır. Lüminesans, temel halin ve uyarılmış halin elektronik yapısına göre flüoresans ve fosforesans olarak gerçekleşir. Flüoresans, singlet uyarılmış halden singlet temel hale, fosforesans ise triplet uyarılmış halden singlet temel hale olan ışımalı

geçişleri temsil etmektedir. Molekülün elektromanyetik radyasyonu absorplaması sonucu oluşacak foto fiziksel prosesler Şekil 1.11 de Jablonski diyagramında gösterilmiştir.



Şekil 1.11. Jablonski diyagramında foto fiziksel olaylar.

Diyagramda; S_0 singlet temel hali; S_1 uyarılmış 1. singlet elektronik enerji seviyesini; S_2 singlet ikinci uyarılmış hali ve T_1 ise triplet uyarılmış hali temsil etmektedir. Temel ve uyarılmış halde 0, 1, 2, 3,... ile tanımlanan çizgiler, titreşimsel enerji seviyelerini göstermektedir. Jablonski diyagramında gösterilen basamaklar kısaca özetlenecek olursa:

Absorbsiyon, singlet temel halden (S_0) singlet uyarılmış herhangi bir hale (S_1^*) veya (S_2^*) olan elektronik bir geçiştir. Bu olay yaklaşık 10^{-15} s gibi kısa bir zaman diliminde gerçekleşmektedir. Franck-Condon prensibine göre bu süre içerisinde çekirdeğin yer değiştirmesi önemsizmeyecek kadar az olduğundan, molekülün temel halinin geometrik yapısı yaklaşık olarak ilk uyarılmış halin geometrik yapısıyla aynıdır. Bu geçiş spektroskopik olarak müsaade edilen geçiştir. Singlet temel halden triplet uyarılmış hale elektronik geçiş ise foto fiziksel olarak yasaklı bir geçiştir. Sistem triplet uyarılmış hale ancak singlet uyarılmış halden geçiş yapar. Buna göre yaygın olarak karşılaşılan foto fiziksel radyasyonlu prosesler sırasıyla şöyle açıklanabilir:

1-) Singlet-singlet absorpsiyonu: Singlet temel halden singlet uyarılmış hale geçiştir. Bu geçiş spektroskopik olarak müsaade edilen bir elektronik geçiş olup aşağıdaki denklem ile ifade edilir.



Deneysel olarak $\varepsilon(S_0 \rightarrow S_1)$ şeklinde karakterize edilmektedir. Burada ε , molar absorpsiyon katsayısı olup, bu geçişin gücü hakkında fikir vermesi bakımından önemlidir. Singlet-Singlet absorpsiyonu 10^{-15} saniyelik bir zamanda gerçekleşir.

2-) Singlet-Triplet Absorpsiyonu: Sistemin singlet temel halden uyarılmış triplet hale geçişidir. Bu geçişin gerçekleşmesi için elektronun spin değiştirmesi gerektiğinden spektroskopik olarak yasaklı bir geçiştir. Gerçekleşme ihtimali çok azdır ve aşağıdaki denklem ile ifade edilir:

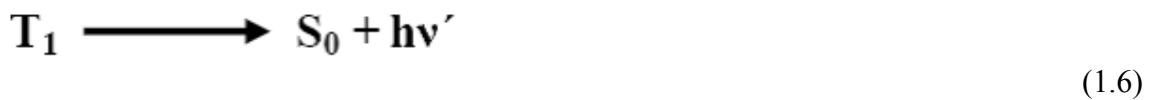


3-) Flüoresans: Bu basamak müsaade edilen singlet-singlet emisyonudur. Singlet uyarılmış (S_1) halden singlet temel (S_0) hale geçiştir. Flüoresans olayı ışımali bir elektronik transfer olup aşağıdaki denklem ile ifade edilir:



Flüoresans olayı yaklaşık olarak 10^{-8} saniyelik bir zamanda gerçekleşir. Bu ışımali geçişin hız sabiti ise k_F şeklinde verilir.

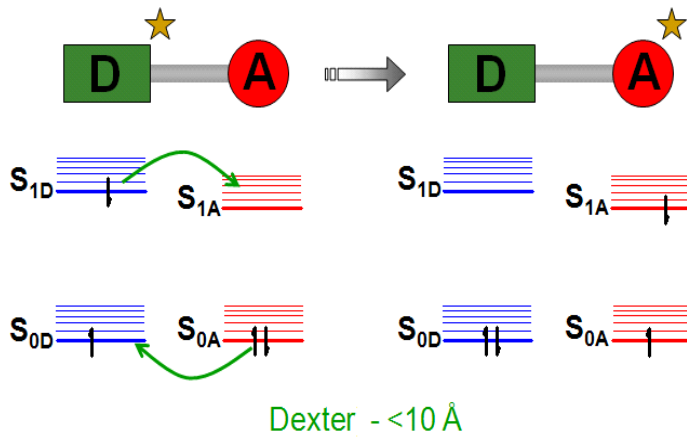
4-) Fosforesans: Yasaklanmış Triplet-Singlet emisyon basamağıdır. Burada sistem triplet uyarılmış (T_1) halden singlet temel hale (S_0) geçerken elektron spin değiştirir. Bu nedenle elektron spini bakımından yasaklanmış geçiş olarak ifade edilmektedir. Bu geçiş de ışımali bir geçiş olduğundan fosforesans olarak adlandırılır. Fosforesans olayı aşağıdaki denklem ile ifade edilir:



Bu geçiş müsaadesiz olduğundan diğer foto fiziksel proseslere göre daha uzun zaman biriminde gerçekleşir. Bu zaman birimi 10^{-4} ile 1 saniyelik zaman aralığındadır ve hız sabiti k_P ile verilir.

Flüoresans enerji transferi iki molekül arasında meydana gelmekte olup, bu moleküller aynı veya farklı olabilirler. Flüoresans Enerji transferi uyarılmış haldeki donör molekülünden (D) kimyasal özelliği farklı akseptör molekülüne (A) elektronik uyarılma enerjisinin transferidir. Bu durum Sekil 1.5'de şematik olarak gösterilmiştir. Enerji transferi ışısız ya da ışıklı meydana gelmektedir.

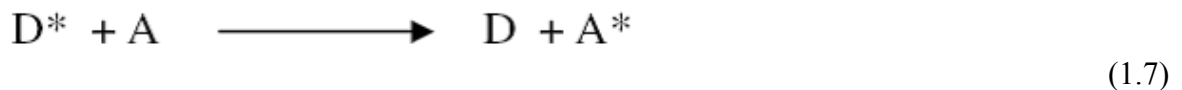
Etkin bir enerji transferinin olabilmesi için moleküllerin birbirleriyle etkileşmesi gerekmektedir. Bu yüzden donör ve akseptör arası mesafe oldukça önemlidir. Enerji transferinin olabilmesi için donör ile akseptör arasındaki mesafe 10 nm'den daha küçük olması gerekmektedir. Bu tür enerji transfer mekanizmasına Dexter tipi enerji transferi denilmektedir ve Sekil 1.12'de verilmiştir.



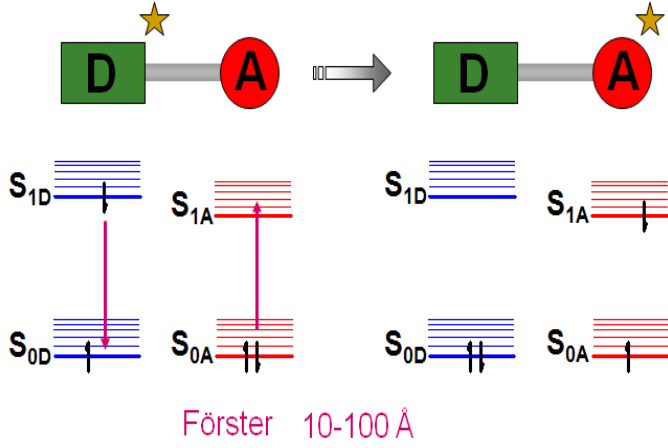
Şekil 1.12. Dexter tipi enerji transfer mekanizması.

Ancak donör-akseptör arasındaki mesafe 10 nm'den büyük ise absorpsiyonun yanında emisyon da görülür ve enerji transferi elektron transferi olmadan gerçekleşir.

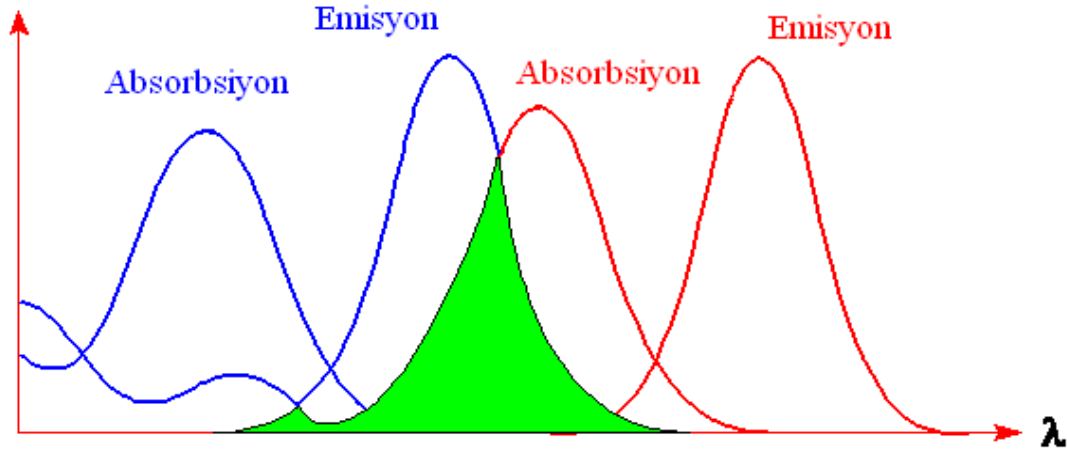
Donör-akseptör arası enerji transferi:



şeklindeki bir mekanizmayla ifade edilebilir. Enerji transferinin gerçekleşebilmesi için bir diğer önemli parametre donörün emisyon spektrumu ile akseptörün absorpsiyon spektrumunun kısmen örtüşmesi durumudur. Şekil 1.13



Şekil 1.13. Förster tipi enerji transfer mekanizması.



Şekil 1.14. Förster enerji transfer mekanizması için absorpsiyon emisyon spektrumlarının örtüşmesi.

Şekil 1.14’de donör olan molekül 1 ve akseptör olan molekül 2’nin absorpsiyonu ve emisyon (flüoresans) spektrumları verilmiştir. Görüldüğü gibi donörün emisyon spektrumu ile akseptörün absorpsiyon spektrumu kısmen örtüşmektedir. Bu örtüşme ne kadar fazla ise enerji transferinin o kadar iyi olacağı anlamına gelmektedir. Örtüşmenin büyüklüğü spektrumdaki örtüşen kısmın alanı hesaplanarak bulunur (Lakowicz, 1983).

Enerji transferinde; enerji transfer hızı ve enerji transfer verimliliği Förster kinetiğine göre incelenirse enerji transfer hızı (k_T) formülü aşağıdaki gibi verilmektedir:

$$k_T = \frac{9000(\ln 10)K^2\phi_D}{128\pi^5 n^4 N r^6 \tau_D} \int_0^\infty \frac{F_D(\bar{V})\epsilon_A(\bar{V})}{\bar{V}^4} d\bar{V}$$

(1.8)

$$k_T = (r^{-6} J K^2 n^{-4} \lambda_D) \times 8,71 \times 10^{23} \text{ s}^{-1}$$

(1.9)

Förster enerji transfer hızı formülünde, integral kısmı donör ile akseptör arasındaki örtüşen kısmın alanını ifade etmekte olup ikinci formülde J sembolü ile verilmektedir. Birinci formülde Φ_D , ortamda akseptörün bulunmadığı andaki donörün kuantum verimi; r, donör ile akseptör arasındaki uzaklığı; K^2 , donör ve akseptörün geçiş dipollerinin göreceli olarak yönlmesini ifade eden bir faktör olup genelde 2/3 olarak alınır. Denklemdaki τ_D ise ortamda akseptör bulunmadığı durumda flüoresans ömrü; n, ortamın kırılma indisi; N ile verilen simge Avagadro sayısını ifade etmektedir. Förster enerji transfer hızı aşağıdaki gibi de ifade edilebilmektedir:

$$k_T = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6$$

(1.10)

Burada R_0 Förster mesafesidir. Förster mesafesi, enerji transferinin %50'sinin meydana geldiği anda donör ve akseptör arasındaki mesafe olarak tanımlanmaktadır. R_0 aşağıdaki denklemlerle belirtilmektedir:

$$R_0 = 9,79 \times 10^3 \left[K^2 n^{-4} \phi_D J \right]^{1/6}$$

(1.11)

Stern-Volmer denklemi esas alınarak da enerji transfer hız sabiti belirlenebilir. Buna göre denklem:

$$\frac{I_o}{I} = 1 + K_{sv}[Q] = 1 + k_T \tau[Q] \quad (1.12)$$

sekinde ifade edilebilir (Sujan, 2005; El-Daly, 1999). Enerji transfer olaylarında önemli parametrelerden biri de enerji transfer verimliliğidir. Enerji transfer verimliliği, donörün akseptöre transfer ettiği foton oranıdır (Lakowicz, 1983). Enerji transfer verimliliği enerji transfer hızının toplam deaktivasyon prosesleri hızlarının toplamının oranına eşittir (Lakowicz, 2002).

$$E = \frac{k_T}{k_T + k_f + k'} \quad (1.13)$$

Bu denklemde k_f , flüoresans azalma (decay) oranını, k' , ise diğer tüm deaktivasyon proseslerini tarif etmektedir. Enerji transfer verimliliği nispi kuantum verimleri, donörlü ortamda akseptör olduğu ve olmadığı andaki flüoresans ömürlerinden hesaplanabilir. Bu denklemler aşağıdaki gibidir:

$$E = 1 - \frac{\tau_{DA}}{\tau_D} \quad (1.14)$$

veya

$$E = 1 - \frac{I_0}{I} \quad (1.15)$$

Bu denklemlerde I , ortamda akseptör olmadığı andaki dalga boyu ile verilen flüoresans şiddeti; I_0 , ortamda akseptör olduğu andaki flüoresans şiddetinin maksimumudur. τ_D ve τ_{DA} ise sırasıyla ortamda akseptör olmadığı andaki ve olduğu andaki flüoresans ömrüdür (Lakowicz, 2002). Enerji transfer verimliliği R_0 ve r kullanılarak da hesaplanabilir.

$$E = \frac{R_0^6}{R_0^6 + r^6} \quad (1.16)$$

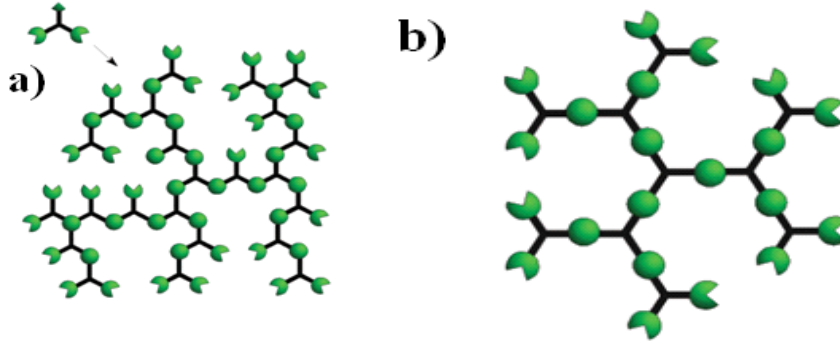
Enerji transfer prosesleri, fotokimyasal sentezler, boya lazerlerinin enerjilerini değiştirmede, biyolojik molekül ve florofor arasında spesifik birleşme proseslerinde gerekli biosensörlerin geliştirilmesinde (Pompa, 2003), biyolojik makro moleküllerin yapılarında, moleküler dağılmada ya da mikro heterojen sistemlerin kimyasal birleşmelerinde, biyomoleküllerin yapı ve fonksiyonları hakkında bilgi edinmede, yasayan organizmaların biyolojik aktivitelerinde gerekli fosfolipitlerde, proteinlerin yarıçaplarını tahmin etmede, biyolojik mebran kalınlığı hesaplamada, proteinlerdeki kromoforik gruplar arasındaki mesafelerin belirlenmesi gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Hong, 2000; Sanchez, 1996; Hueder, 2003).

1.6. Dendrimer Nedir?

Lineer polimerlerin dışında dallanmış makro moleküllerin sentezi de gittikçe cazip hale gelmektedir. Son 20 yılda yüksek dallanmış yapı (hyperbranched) ve dendrimerler büyük gelişme göstermiştir (Froehling, 2001). Dallanmış polimerler genelde polimerizasyon yöntemlerine göre sentezlenmektedirler ve elde edilen moleküllerin yapısında tam bir düzenlilik söz konusu değildir. Diğer taraftan dendrimerler adım adım sentezlenebilen büyük molekül ağırlıklı, yapısı oldukça düzenli, küresel makro moleküllerdir (Hawker, 1991; Kim, 1990).

Dendrimerler merkezde bir çekirdek, çevresinde kromofor gruplar ve bu grupları çekirdeğe bağlayan genelde boş (spacer) grup olarak adlandırılan birimlerden oluşmaktadır (şekil 1.15). Bu materyallerin yüksek dallanmış yapıları ve sahip oldukları son gruplar ve bu grupların özellikleri dendrimerlerin fiziksel, kimyasal, çözünürlük, aktiflik ve kararlılık özelliklerini belirlemektedir. Dendrimerler polimerler gibi büyük moleküller olmalarına rağmen kolay sentezlenebilmekte ve karakterize edilebilmektedirler. Bir dendrimerde hemen hemen bütün moleküllerin şekilleri ve molekül ağırlıkları aynı olduğundan lineer polimerlerdeki polidisperslik problemi görülmez ve tek çeşit ve ideal molekül kütleli molekül olarak izole edilebilirler (Scott, 2001).

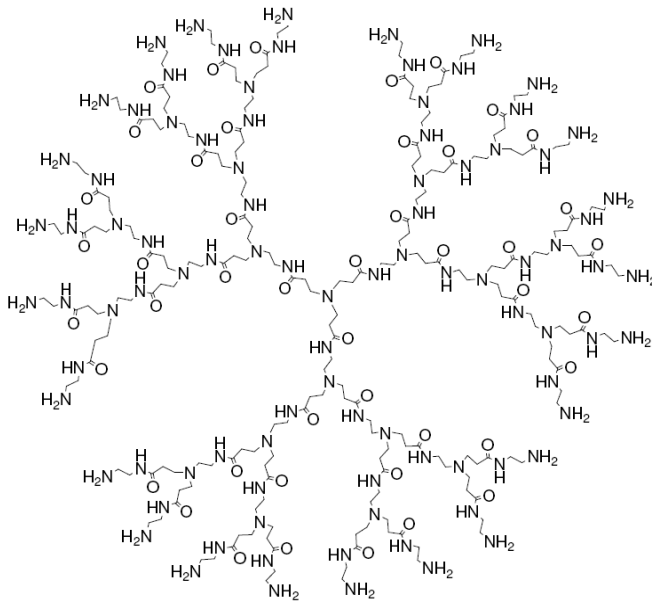
Dendrimerlerin özellikleri (çözünürlük, kimyasal aktiflik, camsı geçiş sıcaklığı, optik özellikler, vs.) molekül ağırlığı arttıkça son grupların özelliklerine bağlı olarak kontrol altında tutulabilir. Dendrimerlerde jenerasyon arttıkça yan grup sayısı da artmaktadır ancak lineer polimerlerde bu sayı sınırlıdır. Bu özelliklerin bir arada bulunması dendrimerlere çok yönlülük kazandırır. Çeşitli kromofor grupların bir araya getirilmesiyle çeşitli amaçlara yönelik üç boyutlu moleküller sentezlenebilir. Sahip olabildikleri bu özelliklerden dolayı lineer polimerler ve dallanmış yapı polimerlerden farklıdır. Böylece biyomedikal ve endüstriyel alanında kendilerine geniş bir uygulama alanı bulabilmektedirler. Düz zincirli türlerine göre dendrimerlerin çözünürlüklerinde önemli ölçüde artış gözlenir (Wooley, 1994; Hawker, 1997) ve bu yan gruplarla kolaylıkla ayarlanabilir bir özelliktir (Grayson, 2000) ve ayrıca kendilerine özgü düşük viskozite gösterirler (Mourey, 1992). Polimerlere nazaran yüksek jenerasyon tasarlanmış dendrimerlerdeki belirgin bölgeler kapsül şeklinde çevrelenmiştir ve dendrimerlerin taşıyıcı molekül olarak görev yapmalarını da sağlar (Baars, 2001). Bu özellikler aynı zamanda dendrimerlerin ışık toplayabilme ve emisyon gibi özelliklerinin gelişmesini sağlar (Adronov, 2000). Bunlar gibi daha birçok yeni uygulama alanları üzerinde çalışılmaktadır ve en popülerlerinden bir tanesi de ilaç salınım sistemleri ve gen transfer ajanlarıdır.



Şekil 1.15. a) çok dallı (hyperbranched) molekül, b) Dendrimer.

1.5.1. Dendrimerlerin Sentezi

1978 yılında Vögtle'in basamaklı olarak sentezlediği düşük molekül ağırlıklı dallanmış aminler ilk dendrimerler olarak kabul edilebilir. Ancak bu moleküller beklenen ilgiyi görmemiştir. 1980'lerin başında ise Tomalia ve ekibi tarafından dendrimer olarak adlandırılan dallanmış moleküller sentezlenmiştir (Tomalia ve ark., 1984). Merkezinde çekirdek olarak amonyağa 3 adet metil akrilatın bağlı olduğu bir yapı kullanılmış ve buna altı adet etilen diamin grubu Micheal katılması ile dendrimerik bir molekül sentezlenmiştir. Bu şekilde molekül ağırlığı 25000'nin üzerinde olan küresel poly(amidoamin) PAMAM dendrimerlerin sentezi mümkün olmuştur (şekil 1.16).



Şekil 1.16. Tomalia'nın 3. jenerasyon PAMAM dendrimeri.

Bundan kısa bir süre sonra Newkome, 1993'te Vögtle sentezini geliştirerek tris branched poliamid dendrimerlerin bir başka türü olan poly(propilen imin) PPI dendrimerler için yeni çalışmalarını sunmuştur. Bu iki çalışmadan sonra dendrimerler oldukça fazla dikkat çekmiştir.

1989-1990 yıllarında Hawker ve Frechet dendrimerlerde ikinci bir sentez metodu olan convergent uygulamayı ele almışlardır. Bu metotların kullanılmaya başlanmasından sonra yüzlerce tür dendrimer sentezlenmiştir. Kusursuz bir yapıda dendrimer sentezlemek için polimer moleküllerinde olduğu gibi monomerlerin bir defada bir araya eklenmesi şeklinde değil de adım adım sentez yapmak gerekir.

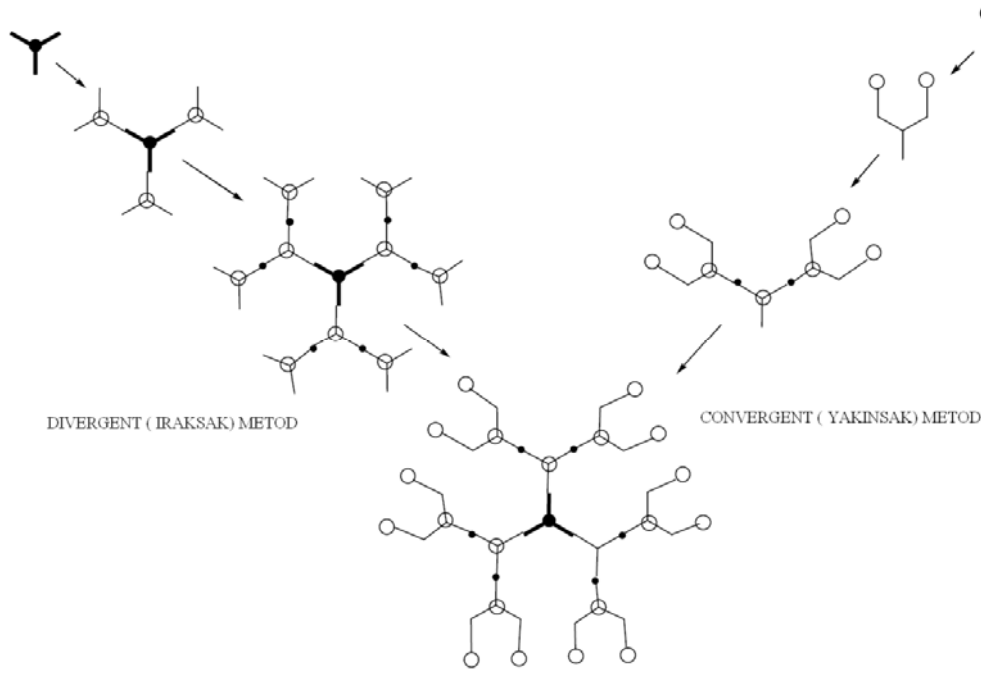
Dendrimerler için bir çok sentez metodu söylenebilir ancak bunlardan sadece iki tanesi genel olarak kullanılmaktadır (şekil 1.17). Birincisi divergent metot yani merkezde bulunan çekirdekten başlanılıp en sonda bulunan gruplara kadar olan bütün yapıya aynı veya farklı kromofor grupların tabaka tabaka eklenmesiyle yapılmaktadır.

Çekirdeğin ve yan grup kromoforların aktif uçları arasında gerçekleşen reaksiyonlardan oluşmaktadır. Bu gruplar genelde bir ya da iki pasif grup içerirler. Böyle gruplar genelde kontrolsüz dallanmayı önler. Sonraki basamaklarda bu pasif gruplar aktive edilip yeni birimler eklenerek dallanma kontrollü bir şekilde devam ettirir. PAMAM dendrimerler genelde bu yöntem ile sentezlenmektedir (şekil 1.16). Bu şekilde düzenli olarak dallanmış yapının artırılması yüksek molekül ağırlıklı dendrimerler sentezlenmesine olanak sağlar.

Dendrimerin sentezinde kullanılan monomerler genelde dendrimere oranla küçük olduklarından basit metotlarla reaksiyon sonunda üründen ayrıştırılabilir. Ancak dallanma arttıkça reaksiyon sayısında artacağı için sonraki basamaklarda tamamlanmayan son grup reaksiyonları olabileceğinden polidisperslik sorunu ortaya çıkabilmektedir. Divergent metot büyük molekül ağırlıklı ve kolay izole edilebilen ürün üretiminde oldukça kolaylık sağlamaktadır. Bu avantajları nedeniyle endüstriyel üretimde en çok tercih edilen yöntemdir. Örnek olarak ASTRAMOL poly(propyleneimine) dendrimerleri DSM tarafından ticari olarak sentezlenmesi verilebilir (Tomalia ve ark., 1990).

İkinci yöntem ise convergent (ıraksak) metottur. İlk olarak Hawker ve Frechet tarafından 1990 yılında kullanılmıştır. (Hawker ve Frechet, 1990, 2001). Convergent metodun ilk yöntemden farkı, dendrimerler çekirdekten başlanıp da dışarıya doğru sentezlenmesidir. Önce dendron olarak aldandırılan küçük birimler sentezlenir ve sonunda

bunlar bir merkez etrafında toplanarak dendrimer oluşturulur. Ancak bu yöntemle sentezlenen dendrimerin dendronlardan izole edilmesi zordur. Bir önceki yöntemde olduğu gibi bir çok teknik kullanılabilir ancak en çok kullanılan teknik ise kolon kromatografisi kullanılarak hedef ürünün saflaştırılmasıdır. Bu yöntem daha çok laboratuvar çalışmalarında tercih edilir. Her iki yöntemle hemen hemen protein ve nükleik asitlerle özdeş yapı ve molekül ağırlığında makro moleküllerin sentezi yapılabilmektedir. (Hodge, 1993).



Şekil 1.17. Divergent (ıraksak) ve convergent (yakınsak) metotla sentez gösterimi.

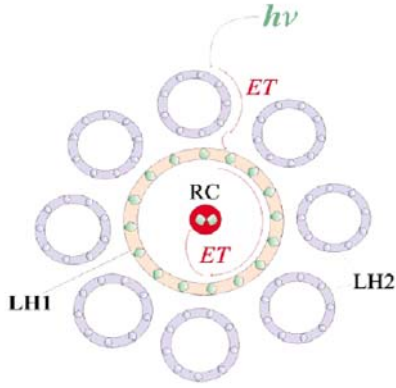
1.5.2. Işık Toplayan (Light Harvesting) Moleküller

Doğal fotosentetik sistemlerde güneş ışığını toplamak için oldukça geniş yüzey alanına sahip anten molekülleri kullanılır. Buradaki anten moleküller, güneş ışığını absorblayarak tek bir reaksiyon merkezinde toplar. Son zamanlarda bu mekanizmanın dendrimerler tarafında da gerçekleştirilebildiği görülmüştür. Bu tip dendrimerler çevre gruplarda ışığı toplayan kromofor gruplar ve merkezde bu enerjinin bir arada toplandığı bir çekirdekten oluşur. Bu şekilde sentezlenen yapılar ışık yayan diyotlar (LED), sinyal yükseltici, floresent sensörler, frekans dönüştürücüler, güneş pili ve diğer fotovoltajik araçlar için model bileşik olma özelliği taşımaktadır.

Güneşten, günün aydınlık saatlerinde dünya üzerine ışınlar vasıtasıyla büyük miktarda enerji akışı olmaktadır. Bu enerjiyi kullanıma sunmak bizim fosil yakıtlara olan

bağlılığımızı azaltacaktır. Aslında canlıların kullandığı enerjinin büyük bir bölümü biyosferdeki fotosentetik canlılar tarafından üretilir. Bu organizmalar ATP üretimi için ışık enerjisini kimyasal enerjiye çeviren mekanizmayı bünyelerinde bulundurmaktadırlar. Son zamanlarda fotosentetik canlılardaki anten sistemlere benzer yapılar geliştirip, güneş ışığını etkili bir şekilde enerjiye dönüştürme mekanizmaları üzerinde çalışılmaktadır.

Fotosentetik birimlerin kristal yapılarının yüksek çözünürlüklü X-ray verileri merkezdeki bir reaksiyon merkezinin çok sayıda ışık toplayan kompleksler tarafından çevrelendiğini göstermektedir (McDermott, 1995). LH1 kompleksi klorofil halkalarının dairesel olarak bir arada toplanmasıyla ve yapılarında protein matrisi içinde serotenoyid birimlerinin yerleşmesiyle oluşan yapıların reaksiyon merkezini çevrelemesi ile oluşur (Hu, 1998). LH2 ve LH3 gibi benzer halkalı yapılar merkezden biraz daha uzak bulunurlar. Bu kompleks yapılar bir anten görevi görerek sahip oldukları ve kapladıkları geniş yüzey alanı yardımıyla güneş ışığını absorbe ederler. Çok ilgi çekici bir şekilde bir LH molekül tarafından absorbe edilen foton onlarca klorofil arasında etkili bir şekilde taşınarak reaksiyon merkezine iletilir (Hu, 1998) (şekil 1.18).



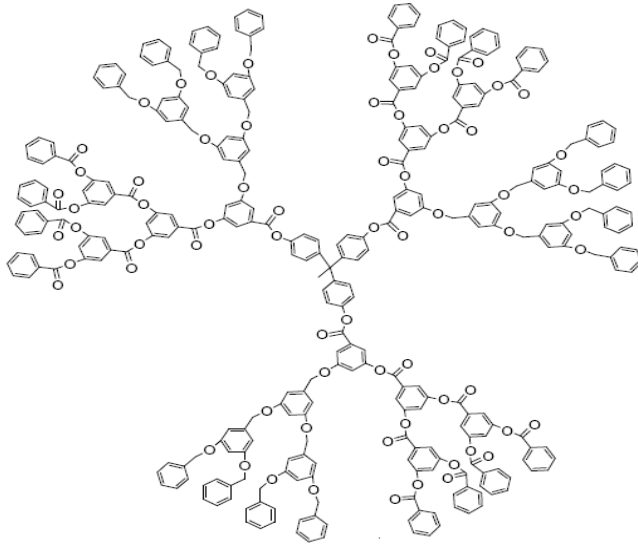
Şekil 1.18. Fotosentetik reaksiyonlarda görev alan ışık toplaya (light harvesting) anten kompleksi.

BÖLÜM 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Işık toplayan araçların sentezlenebilmesi için dendrimerin yapısında kullanılacak kromofor grupların ışık absorblayabilme kapasitesine sahip olmaları gerekmektedir. Bunların bir makro molekül yapısında kullanılmasıyla ışık toplama olayı her zaman gerçekleşmez çünkü absorplanan enerjinin elektron transferi olmadan bir reaksiyon merkezine iletilebilmesi için kromofor gruplarının absorpsiyon ve emisyon bantlarının büyük ölçüde örtüşmesi gerekmektedir. Bu nedenle seçilen çekirdeğin ve yan grupların absorpsiyon ve emisyon spektrumlarının büyük oranda örtüşmesi gerekmektedir ki etkili bir enerji transferi sağlanabilsin. Son 20 yılda dendrimer sentezi büyük bir hız kazanmıştır.

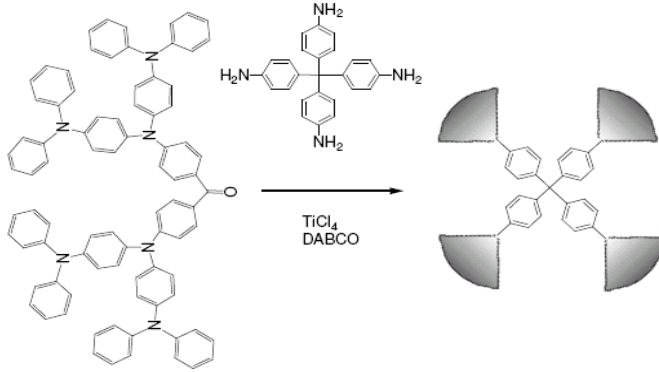
Hawker ve Frechth 1992 yılında farklı dendronlardan oluşan ilk parçalı dendrimeri sentezlemişlerdir (2.1). Bu çalışmada poli(aril eter) bromür ile poli(benzil ester) 'in reaksiyonuyla monomer elde edilmiştir. Poli(benzil ester) karboksilik asit ile asimetrik bir dendron elde edilmiştir. Daha sonra bu dendronun reaksiyona katılacak uçlarının aktive edilmesiyle, trisfenolik çekirdek ile üç adet ester-eter dendrik bloğu içeren bir dendrimer sentezlenmiştir (Hawker, 1992).



(2.1)

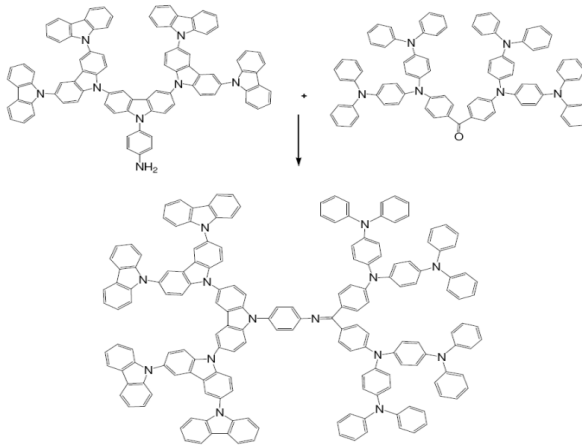
Diğer bir örnek Yamamoto ve çalışma grubu tarafından sentezlenen blok dendrimerdir (2.2). Grup daha önceleri birçok poliazometin dendrimeri sentezlemiş ve daha sonra dendronlar dehidrasyon reaksiyonu ve $TiCl_4$ katalizörlüğünde tetrakis(4-

aminofenil)metan çekirdeğine bağlamışlardır. Bu tür dendrimerler molekül içi boşlukları bakımından önemlidirler. Esnek yapılarıyla dendrimerler geri bükülmeye neden olur ve fenilazometin dendrimerlerde molekül içindeki boşluk ortadan kaybolur (Yamamoto, 2006).



(2.2)

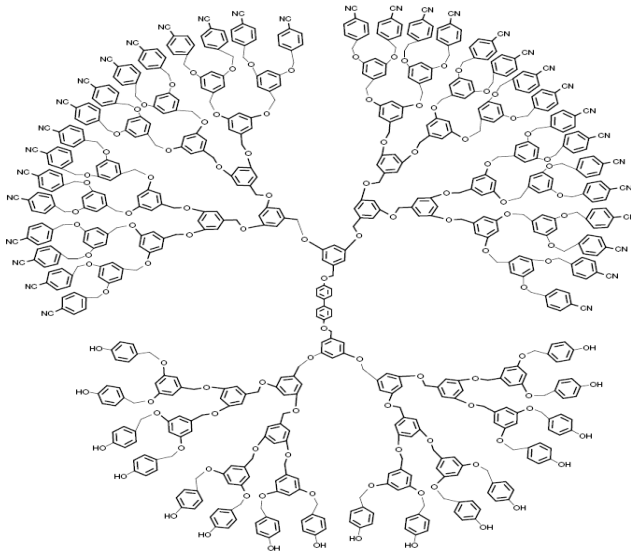
Yamamoto ve grubunun 2.3'te gösterilen çalışmasında ise $TiCl_4$ katalizörlüğünde bir karbazol ve fenilazometin dendronlarının birleştirilmesiyle asimetrik bir dendrimer sentezlenmiştir. Bu çalışmada dendrimerin HOMO/LUMO enerji aralığının değiştiği gözlenmiş ve bu blok dendrimerin ışık yayan diyotlarda (OLED) kullanılabileceği sonucuna ulaşılmıştır (Yamamoto, 2004).



(2.3)

Bu verilen son üç örnekte dendrimerler, farklı tip dendronların bir araya getirilmesiyle elde edilen parçalı dendrimerlerdir. Bu asimetrik dendrimer olarak adlandırılır ve genellikle dış kısımlarında birden fazla fonksiyonlu grup bulundurulur. Farklı iki dendrondan oluştuklarında convergent yöntemiyle sentezlenirler bunun nedeni çekirdekten başlayarak basamak basamak bu tür yapılar sentezlenmeye çalışılırsa, çok fazla yan reaksiyon oluşabileceğinden istenilen düzeyde bir dendrimer elde edilemeyebilir. Her dendron önce kendi içinde bağımsız olarak elde edilir ve son aşamada bir çekirdek etrafında birleştirilir.

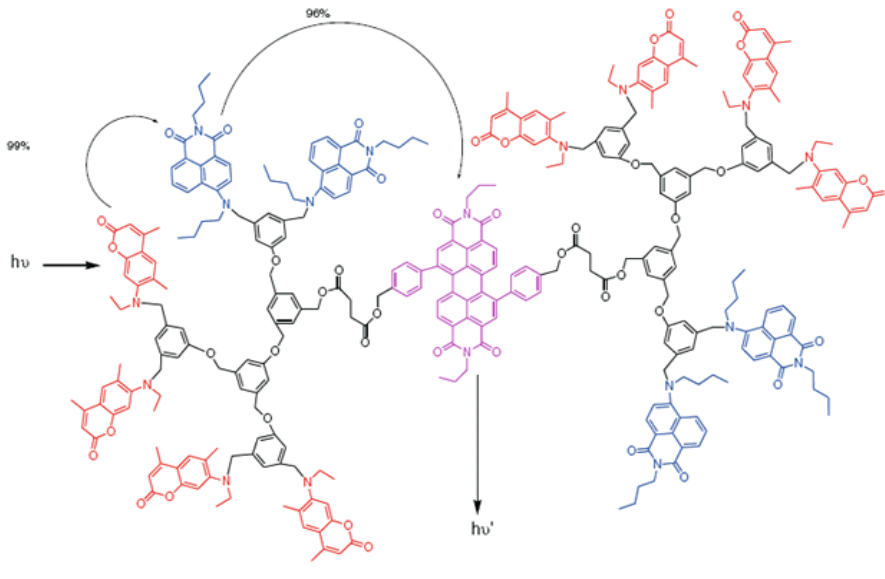
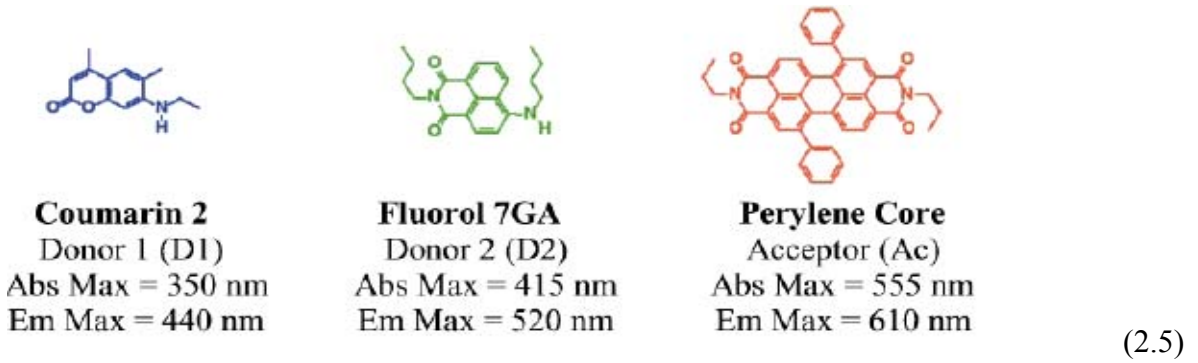
2.4'te ki çalışma ise farklı fonksiyonlu grupların bir arada kullanılmasıyla elde edilen dendrimerler üzerinedir. Bu dendrimerler blok dendrimerlerle benzerlik gösterirler. Wooley ve grubu tarafından sentezlenen dendrimerde, elektron çekici grup p-siyanofenil ve elektron salıcı grup 3,5-bis(benziloksi)fenil den oluşmaktadır. Yapısındaki bu grupların ve moleküler yapının verdiği etki sayesinde dendrimer, kuvvetli bir dipole sahiptir (Wooley, 1993).



(2.4)

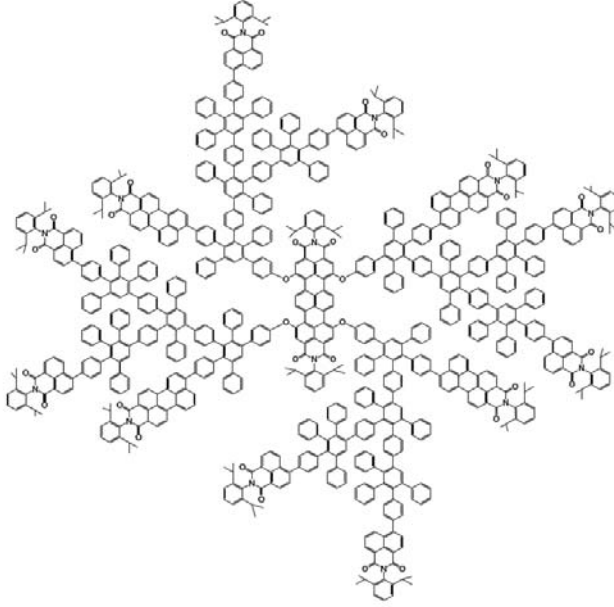
2.5 ve 2.6'daki örnekler Serin ve çalışma grubu tarafından sentezlenen ve üç farklı kromofor grup içeren dendrimerik bir molekülü göstermektedir. Bu yapıda sahip olduğu kromofor grupların özelliklerine bağlı olarak basamaklı enerji transferi çok açık bir şekilde görülebilmektedir. Molekülün merkezindeki çekirdekte yer alan molekül enerji akseptörü

olarak kullanılmıştır. Dendrimerin çevresinde bulunan dört tane 1,8-naftalik anhidrit ve sekiz tane kumarin molekülü, enerji donörü olarak kullanılmıştır. Bu yapıdaki molekül üzerine düşen UV ışığı kumarin molekülleri tarafından absorplanır daha sonra e^- transferi olmadan emisyon olayı ile naftilimit gruplarına iletir. Ayrıca naftalik anhidrit molekülleri tarafından absorplanan enerji aynı mekanizma ile çekirdekte bulunan perilen akseptöre ulaştırılmaktadır. Bu çalışmada kullanılan fonksiyonlu grupların absorpsiyon ve emisyon spektrumları büyük ölçüde çakışmaktadır. Bu sayede molekül içinde %90 dan fazla enerji transferi meydana gelmektedir.



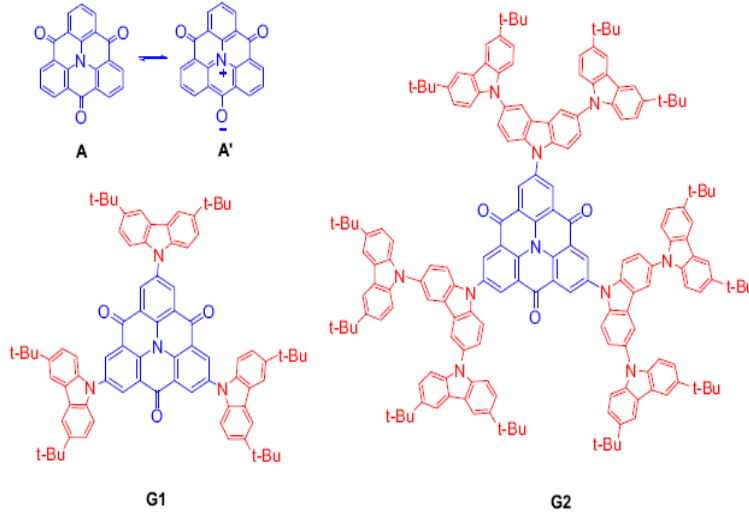
2.7'deki basamaklı enerji transferine ait çalışma Weil ve arkadaşları tarafından naftalendikarboksi imit kromoforlarının ve perilen monoimit gruplarının bir terilen diimit dendrimerinin iskeletine bağlanmasıyla elde edilmiştir. Burada enerji, öncelikle naftalen birimlerinden perilen birimlerine transfer edilir ve son olarak da terilen diimit çekirdeğe etkili bir biçimde aktarılır. Bu enerji basamakları merkeze transfer ilerledikçe enerji transfer veriminin arttığını gösterse de her bir basamakta uyarım enerji kaybeder ve

çekirdeğe ulaştığında dendrimerin çevresindeki kromofor gruplar tarafından absorplanan miktardan düşük olur. Bu şekilde absorplanan enerjinin çekirdeğe ulaşan kısmı ancak %75 civarındadır (Weil ve ark., 2002, 2004).



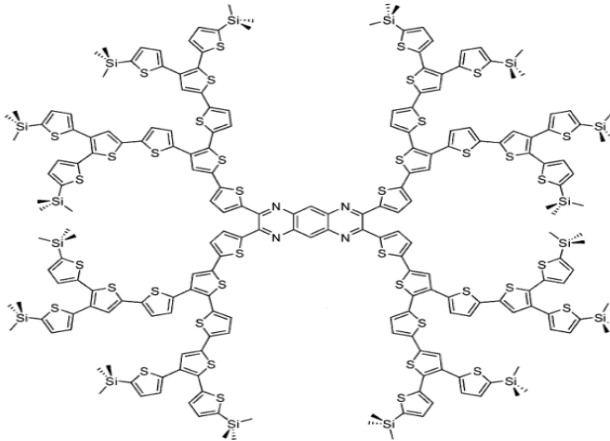
(2.7)

Bir başka çalışmada (2.8) Chen ve arkadaşları tarafından çevre gruplarında karbazol donör grupları bulunan donör-akseptör tipi 2 dendrimer sentezi gerçekleştirilmiştir. Karbazol grupları tarafından merkeze oldukça etkili yük transferi gerçekleşmektedir. Oda koşullarında dendrimerin foto lüminesansı içerdiği birimlerin karakteristik emisyonlarını göstermektedir. Dendrimerlerden üretilen malzemeler doplanmadıkları halde oldukça etkili elektrolüminesans performans göstermiştir.



(2.8)

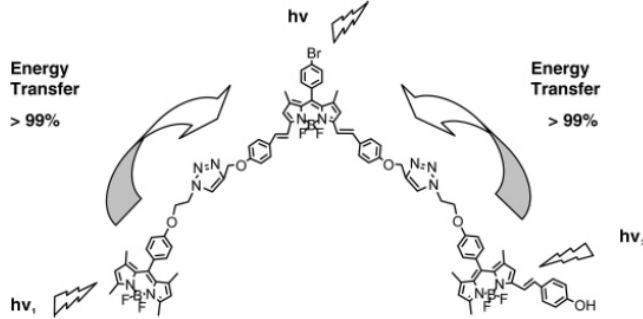
2.9'deki çalışmada Bauerle ve ekibi tarafından sentezlenen elektro akseptör çekirdek içeren konjuge dendrimerlerin bir türü sentezlenmiştir. Dendrimer 300-700 nm arasında geniş bir absorpsiyon bandı göstermektedir ve HOMO-LUMO bant boşluğu 1.7-1.9 eV ulaşmaktadır. Elektron verici materyal dendrimer ve elektron akseptör PC₆₁BM ile hazırlanan bulk heterojen güneş pili ikinci nesil dendrimerler için 1.3% enerji dönüşümü elde edilmiştir (Bauerle, 2009).



(2.9)

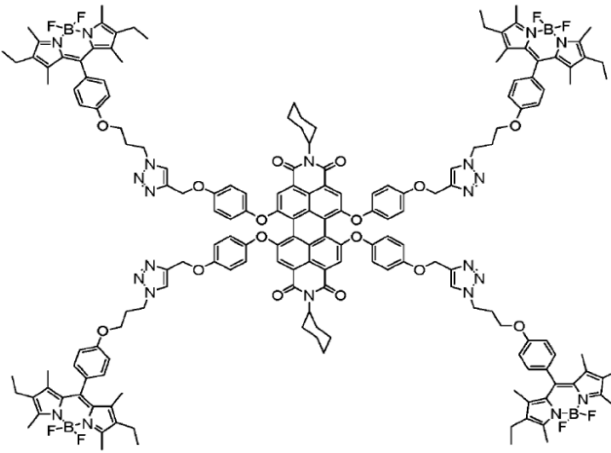
Qian ve grubu tarafından yapılan çalışmada (2.10) üç farklı BODIPY florofor içeren ışık toplayan dendron sentezlenmiştir. Dendron 300 -700 nm arasında oldukça kuvvetli absorpsiyon göstermekte ve molekül içi enerji transferi oldukça etkilidir. BODIPY içeren

materyaller oldukça foto kararlıdır ve yüksek flüoresans verimi göstermelerinden dolayı florescent sensor ve etiketleme reaktifi olarak kullanılır (Xuhong, 2008).



(2.10)

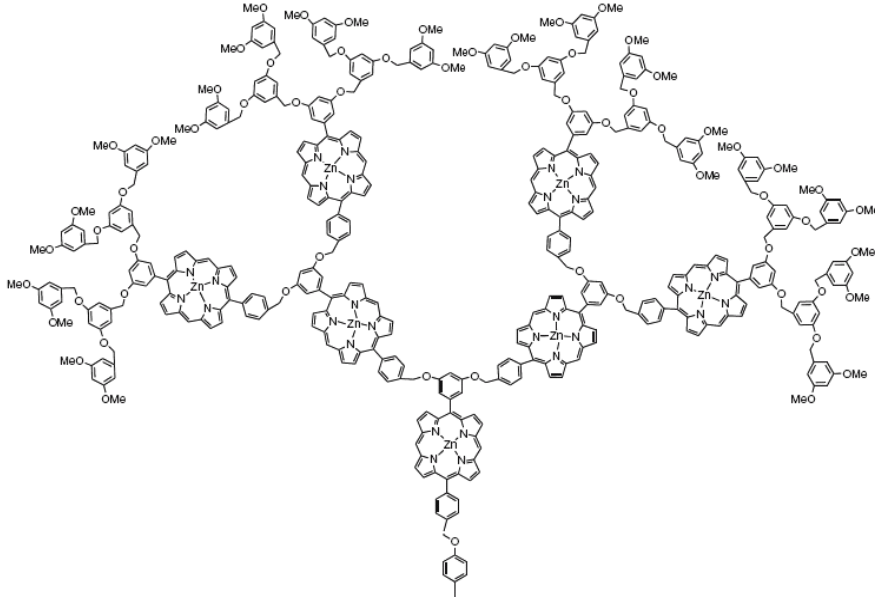
Akkaya ve çalışma grubu tarafından yapılan çalışmada (2.11) ise tetraboron-dipyrrin (BODIPY) içeren perylenediimid (PDI) dendrimer klik kimyası yöntemi ile sentezlenmiştir. Bu ışık toplayan dendrimer görünür bölge ışığının absorpsiyonu için geniş bir alan sağlamaktadır. Uyarılma ile toplanan enerji etkili bir şekilde çekirdekte toplanmaktadır. Bu yeni BODIPY- PDI bikromik anten sistemi benzer sistemlere nazaran oldukça umut verici şekilde enerji transferi gerçekleştirmektedir (Akaya, 2006).



(2.11)

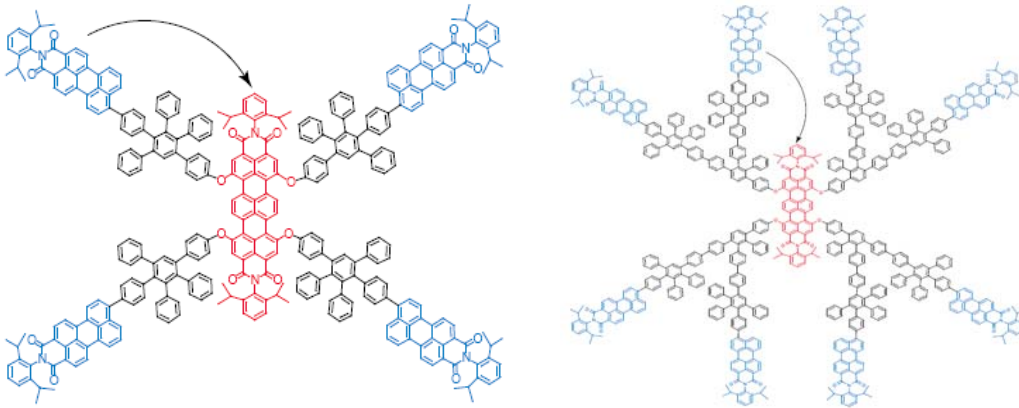
2.12'deki çalışmada Aida ve çalışma grubu, yapısında donör olarak çinko içeren porfirin moleküllerini akseptör olarak kullanarak konik ve yıldız şekle sahip bir dendrimer sentezlemişlerdir (Choi ve ark., 2001). Yıldız şeklindeki dendrimerlerde ki enerji transferi

konik şekilde olanlara göre daha etkilidir. Bu tür dendrimerlerde daha çok enerji transfer verimi bulunmuştur.



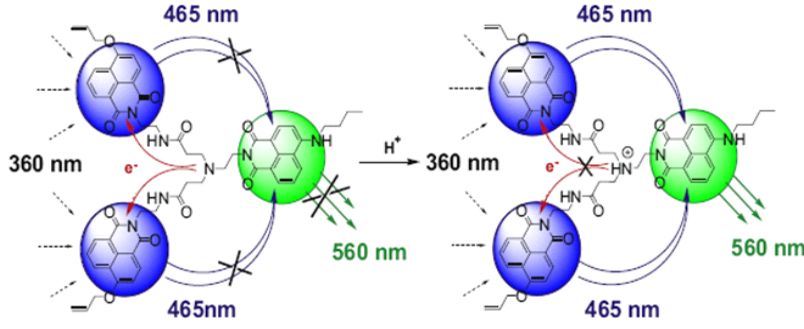
(2.12)

2.13'deki çalışmada Mullen ve çalışma grubu polifenilen dendrimerlerdeki bütün perilen imit kromoforları arasındaki enerji sıçramasını incelemiştir. Sentezlenen dendrimerik molekülde perilen imit donör, terilen imit ise akseptör grup olarak kullanılmıştır ve kromofor gruplar arasında %95'e varan enerji transferi sağlanmıştır (Maus ve ark., 2001; Gronheid ve ark., 2002).

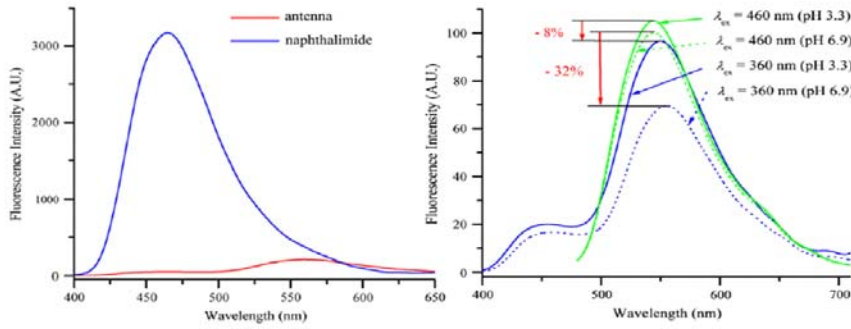


(2.13)

Cremer ve arkadaşları fotovoltaik uygulamalar için yıldız şekilli donör-akseptör perilen-oligo tiyofen türü bir dendrimer sentezlemişlerdir (2.14). Trifenil amin çekirdeğe,

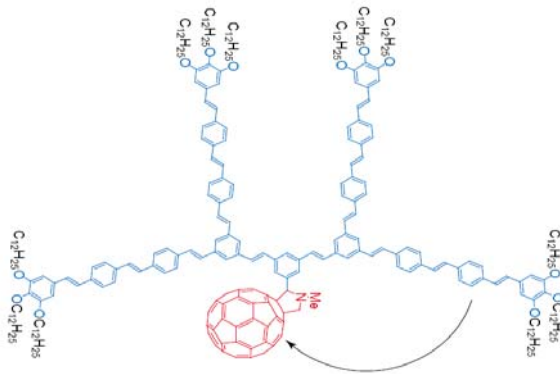


(2.15)



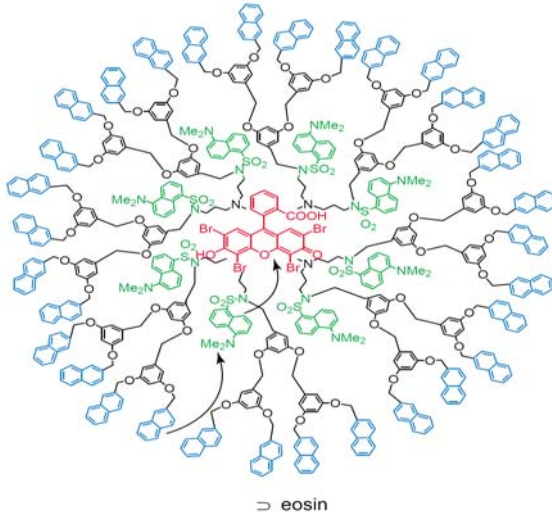
(2.16)

Fulloren, dendrimerlerde çekirdek olarak kullanılabilir oldukça ilgi çekici bir moleküldür. Foto fiziksel özelliklerinin keşfinden sonra fullorenin oligofenilenvinilen birimleri (OPV) ile oluşturulan yapılar üzerinde çalışılmıştır (2.17). Dendrimerde OPV birimlerinin flüoresansında etkileyici bir biçimde sönmüleme gerçekleştiği gözlemlenmiştir (Accorsi, 2002).



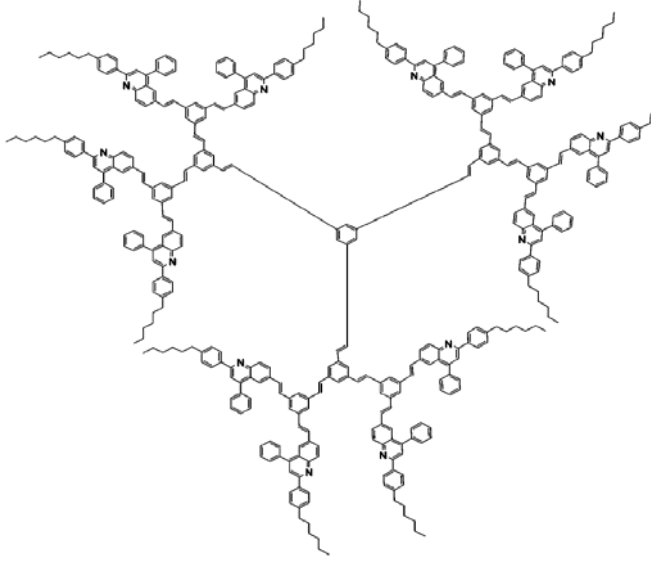
(2.17)

Dendrimerlerin diğer önemli özelliklerinden bir tanesi de iskelet sistemi içinde iyonlara ve nötral moleküllere taşıyıcılık görevi üstlenebilmesidir. Bu tür dendrimerler, ışığı toplama ve ışığın frekansını değiştirmek için kullanılabilir. 2.18’de gösterilen Hahn ve arkadaşları tarafından sentezlenen dendrimer sekiz adet dansil, 24 adet dimetoksi benzen ve 32 adet naftalen grubunun hegzamin çekirdeğinin etrafında birleştirilmesiyle elde edilmiştir. Molekülün UV-Vis spektrumunda kromofor grupların absorpsiyon bantları yer almaktadır. Dimetoksi benzen ve naftalen gruplarından dansil gruplarına %90 oranında enerji transferi gerçekleşmektedir. Eğer dendrimere eosin molekülü bağlanırsa dansil birimlerinin flüoresansı sönümlenir ve eosin’in flüoresans hassasiyeti gözlenir. 64 kromofor gruptan elektronik enerji, eosin tarafından %84 verimle toplanır. Molekülde enerji transferi rezonans, mekanizması üzerinden ilerlemektedir; çünkü donör-akseptör birimlerin absorpsiyon ve emisyon spektrumları büyük ölçüde örtüşmektedir (Hahn, 2002).



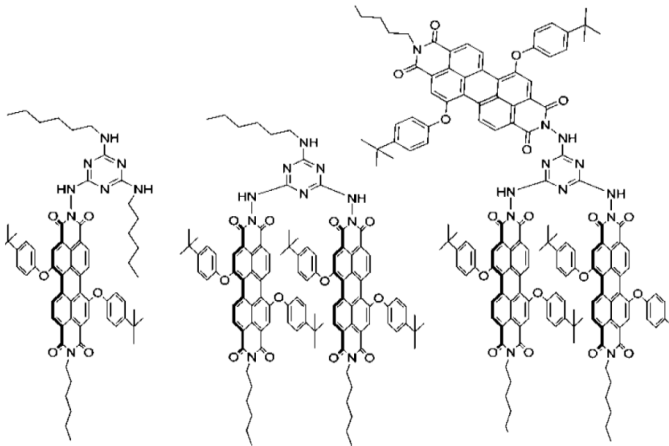
(2.18)

Kwon ve arkadaşları tarafından elektron transfer materyali olarak difenil kuionil yan grup ve poly(fenilen vinilen) dendronun benzen etrafına bağlanmasıyla elektron akseptör ve ışık yayan konjuge 3 farklı dendrimer sentezlenmiş (2.19) ve üretilen diottan %5 verim elde edilmiştir (Kwon, 2004).



(2.19)

Wang ve çalışma grubu tarafından perilen tetrakarboksi diimit dendronu sentezlenmiştir (2.20). Melamin çekirdek etrafına farklı sayıda perilen tetrakarboksi diimit bağlanmasıyla 3 adet dendron sentezlenmiştir. İlk iki yapıda molekül içi elektron transferi gözlemlendiğinden bu iki bileşiğin flüoresansında sönümlenme gözlemlenmiştir. Üçüncü yapının absorpsiyon spektrumunda monomerin ve trimerin bantları ilk iki bileşikte gözlemlenmiş ancak dendrona ait emisyon bantlarının da flüoresans spektrumunda oluştuğu görülmüştür. Bu bantlar monomerler arasında enerji transferinin olduğunu göstermektedir (Wang, 2009).



(2.20)

BÖLÜM 3**MATERYAL ve YÖNTEM****3.1. Kullanılan Malzemeler**

Karbazol ve tetrabütülamonyumhekzaflorofosfat (TBAPF₆) Aldrich firmasından temin edilmiştir. Asetik anhidrit ((CH₃CO)₂O), Asetik asit (CH₃COOH), ve reaksiyonlarda çözücü olarak kullanılan N,N-dimetilformamit (DMF), metanol (MeOH), kloroform (CHCl₃), asetonitril (CH₃CN), toluen (C₆H₅CH₃), tetrahidrofuran (THF), glasiyel asetik asit (CH₃COOH), diklorometan (DCM), etanol (EtOH), karbontetraklorür (CCl₄), sülfürik asit (H₂SO₄), hidroklorik asit (HCl), aseton (CH₃COCH₃) Merck ; Potasyum hidroksit (KOH), bakır(II)nitrathemipentahidrat (Cu(NO)₂×2,5 H₂O), 18-Crown-6 ve Paladyum/aktif karbon (Pd/C) (10% w/w) Fluka firmalarından temin edilmiştir.

3.2. Denemelerde Kullanılan Analiz Yöntemleri**3.2.1. Fourier Dönüşümlü İnfrared spektroskopisi**

Perkin Elmer Spektrum-One model spektrofotometresi (comü) yapılan reaksiyonların takibi için kullanılmıştır. Reaksiyonlar sonunda ürünlerde beklenen değişimler (bağ oluşumu ve bağ kaybolması) bu yöntemle takip edilmiştir.

3.2.2. ¹H-NMR spektroskopisi

Bruker Avance DPX-400 model NMR (AÜ) cihazından alınan veriler sonucunda, çıkış bileşiklerinin ve sonuç ürünlerinin yapıları ayrıntılı olarak aydınlatılmıştır. Ölçümler CHCl₃-d (dötero-kloroform) veya DMSO-d₆ (dötero-dimetilsülfoksit) çözücü varlığında 25 C’de TMS (teterametil silan) iç standart kullanılmasıyla alınmıştır.

3.2.3. Mor ötesi-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi (UV-Vis)

Perkin Elmer Lambda 35 model UV-Vis spektrofotometresi (comü), sentezlenen moleküllere ait çözelti fazındaki absorpsiyon geçişlerinin hangi dalga boyunda gerçekleştiği ve bu geçişlere bağlı olarak optik band boşluğu'nun (Eg[?]) belirlenmesinde kullanılmıştır. Ölçümler 1 cm x 1 cm x 4 cm boyutunda kuartz küvetlerde alınmış, çözücü olarak metanol (MeOH), kloroform (CHCl₃) veya DMF kullanılmıştır.

3.2.4. Elektrokimyasal çalışma ünitesi

Biologic SP 50 model elektrokimyasal çalışma ünitesi (potansiyostat-galvanostat) (comü) moleküllerin çözelti fazında uygulanan potansiyel karşısında molekülde meydana gelen yükseltgenme ve indirgenmelerin, hangi potansiyelde ve hangi mekanizma ile gerçekleştiğini belirlemede kullanılmıştır. Bu analizler vasıtasıyla elde edilen veriler kullanılarak sentezlenen bileşiklerin temel hal enerji seviyeleri (en yüksek enerjili dolu molekül orbitali-HOMO), uyarılmış hal enerji seviyeleri (en düşük enerjili boş molekül orbitali-LUMO) ve buna bağlı olarak elektrokimyasal bant boşluğu (E_g) değerleri hesaplanmıştır. Elektrokimyasal çalışma hücresinde, referans elektrot olarak Ag/AgCl, yardımcı elektrot olarak platin tel, çalışma elektrotu olarak çözelti fazında camsı karbon elektrot kullanılmıştır. Tüm çalışmalarda destek elektrolit olarak asetonitril, kloroform/asetonitril karışımı ya da molekülün çözünürlük durumuna göre sadece kloroformda çözülmüş 0,1 M tetrabütülamonyumhekzaflorofosfat (TBAPF₆) çözeltisi kullanılmıştır. Ölçüm aralığı en geniş çözücü olmasından dolayı sentezlenen moleküller çözüldükleri takdirde asetonitril ilk tercih edilen çözücü olmuştur. Her ölçümden önce destek elektrolit, argon ile doyurulmuştur. Voltametrik tarama hızları deney koşuluna göre 25 mV/s ile 250 mV/sn arasında değişmiştir.

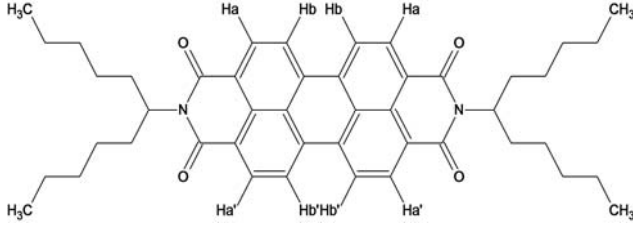
3.3. Çekirdek ve Dendrimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Yapılan bu çalışmada kuvvetli elektro donör özelliğe sahip fuloren-karbazol ve elektro akseptör özelliğe sahip perilen ve naftalen grupları içeren dendrimerler sentezlenmiştir. Bu moleküllerin sentezi için gerekli birçok referans literatürde bulunmaktadır. Uygulanan sentetik prosedürler ve moleküllerin karakterizasyonları bu bölümde ayrıntılı bir şekilde verilmiştir. Kırlangıç kanatlı perilen-monoimit-monoanhidrit sentezi için aşağıdaki yöntem takip edilmiştir (Wasielewski ve ark., 2004).

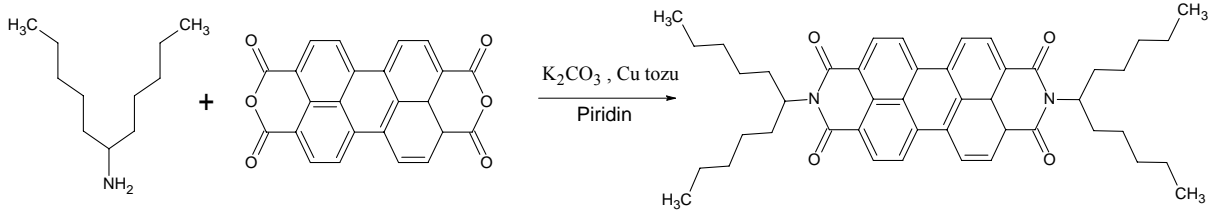
3.3.1. N,N'-Bis(1-pentil-hegzil)-perilen-3,4:9,10-tetrakarboksidiimid Sentezi (KIR-PDI)

3,4-9,10-Perilentetrakaboksanhidrit (PDA) (4) (3,92 g, 10 mmol) ve imidazol (2,0 g, 31 mmol) 50 ml piridin içerisine katıldı ve argon atmosferinde 120⁰ C de 30 dakika geri soğutucu altında karıştırıldı. Daha sonra Undekanaminin (3,87 g , 31 mmol) 3 ml piridindeki çözeltisi damla damla ortama ilave edildi. Reaksiyon 8 saat süre ile 120 C de kaynatıldıktan sonra oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Karışım oda sıcaklığına getirildikten

sonra, 500 ml 3 M'lık HCl çözeltisine döküldü. Çöken ürün süzülde ve pH 7 civarına gelene kadar su ile yıkandı. Kolon kromatografisi ile saflaştırılan ürün (silika jel, yürütücü faz: CHCl₃), 80⁰ C'de vakumlu etüvde kurutuldu ve saklama kabına alındı (kırmızı ürün: 5.13 g; Verim: %78).

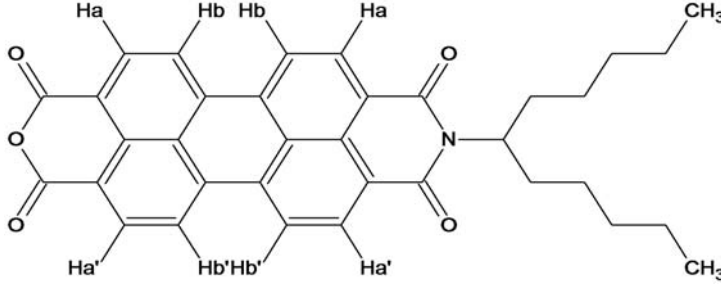


UV-Vis (λ_{max})(CHCl₃): 251, 263, 455, 487, 523; FT-IR (cm⁻¹): (C-H, aromatik) 3050; (C-H alifatik) 2952, 2924, 2857; (C=O imit) 1700, 1658; (C=C aromatik) 1547, 1462. ¹H-NMR (CHCl₃-d): ppm, 8,71 (d, 4H, Ar-H_{aa}); 8,48 (d, 4H, Ar-H_{bb}); 5,2 (s, 2 H, C-H alifatik); 2,3-0,8 (m, 44 H, C-H alifatik).

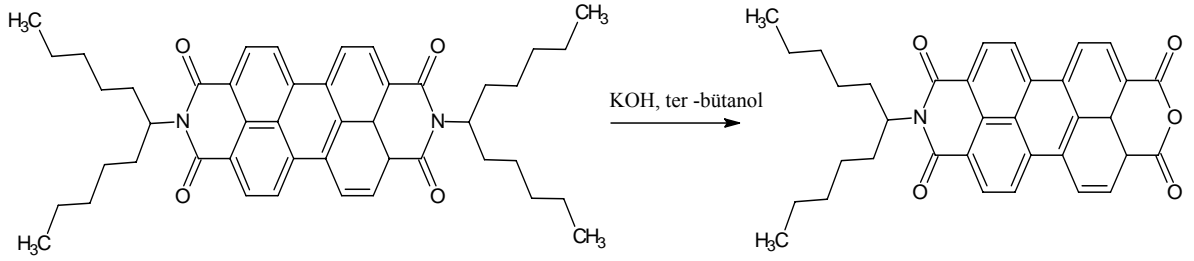


3.3.2. N-(1-pentil-hegzil)-perilen-3,4-dikarboksianhidrid-9,10-dikarboksimid Sentezi (KIR-PMI)

Tek boyunlu 100 ml hacimli bir reaksiyon balonunda, KIR-PDI (2,5 g; 4,01 mmol), KOH (0,669g,11,94 mmol) ve 20 ml ter-bütanol karışımı 3 saat süre ile kaynatıldı. Daha sonra ürün 2 N CH₃COOH çözeltisi ile çöktürüldü ve süzülerek toplanan ham ürün nötralleşinceye kadar bol su ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Elde edilen ham ürün 1:10 AcOH-CH₂Cl₂ karışımı ile kolondan saf bir şekilde elde edildi ve vakumlu etüvde 80⁰ C de kurutuldu ve bir sonraki basamakta kullanılmak üzere saklama kabına alındı (koyu kırmızı ürün: 0,86 g ; Verim: %43).

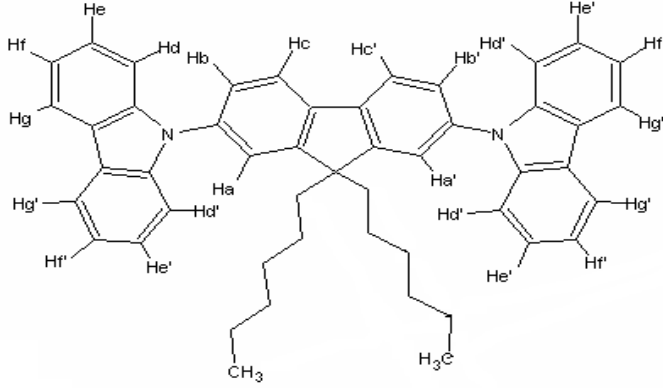


UV-Vis (λ_{max})(CHCl₃): 248, 271, 461, 496, 527 nm; FT-IR (cm⁻¹): (C–H, aromatik) 3061; (C-H alifatik) 2952, 2924, 2857; (C=O anhidrit) 1770, 1725; (C=O imit) 1700, 1658 (C=C aromatik) 1564, 1543. ¹H-NMR (CHCl₃-d): ppm, 8,73 (d, 4H, Ar-H_{aa}); 8,50 (d, 4H, Ar-H_{bb}); 5,2 (s, 1 H, C-H alifatik); 2,4-0,8 (m, 44 H, C-H alifatik).

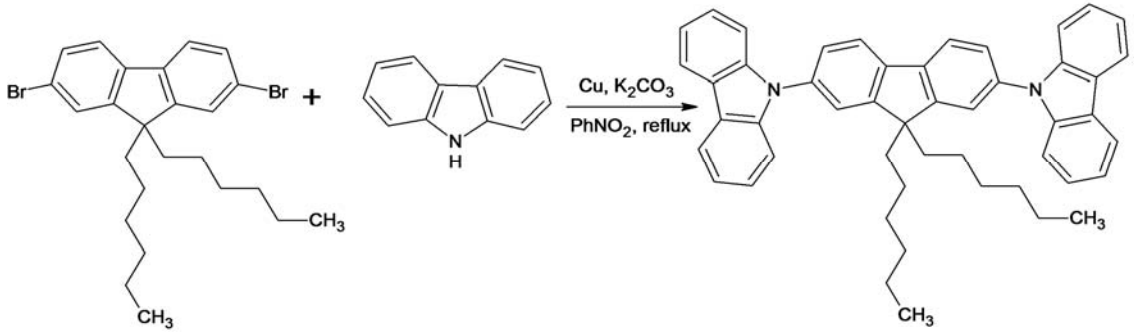


3.3.3. 2,7-bis(9-H-karbazol)-9,9-bis-N-Hegzilfluoren Sentezi (ES 1)

ES-1 molekülünün sentezi Promarak ve ark. tarafından yapılan çalışmada rapor edilen yöntemle yapıldı (Promara ve diğ., 2007). 2,7-dibromo-9,9-bis-n-hegzilfluoren (1,00g, 2.03mmol), karbazol (0,8g, 4,82 mmol), bakır tozu (200mg, 3,56 mmol) ve potasyum karbonat (1,13g, 8,20 mmol) argon atmosferi altında taze destillenmiş nitrobenzen içerisinde 24 saat reflux edildi. Çözücünün vakum altında uçurulmasından sonra 30 ml amonyak çözeltisi karışıma ilave edildi ve 2 saat karıştırıldı. 100 ml diklorometan ve 100 ml saf su ilave edildi.Organik faz ayrılarak su ile üç kez yıkandı (2×100 ml) ve magnezyum sülfat ile kurutulup süzülükten sonra çözücü kuruluğa kadar uçuruldu. Katı faz, diklorometan ve hegzan karışımında (1:4) saflaştırıldı (Beyaz ürün: 1,12g Verim: %82).

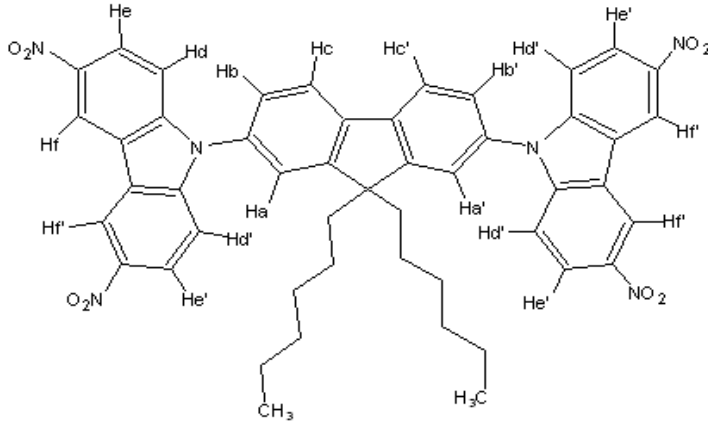


UV-Vis (λ_{max})(CHC₃): 294, 340 nm; FT-IR 3045, 2926, 1596, 1449, 1334 ve 1229 cm⁻¹; ¹H-NMR (CHCl₃-d): ppm, 8,24 (d, 4H, Ar-H_{gg}); 8,03 (d, 2H, Ar-H_{cc}); 7,37 (t, 4H, Ar-H_{ff}); 7,52 (t, 8H, Ar-H_{ee}- H_{dd}); 7,64 (d, 2H, Ar-H_{bb}); 7,62 (d, 2H, Ar-H_{aa}); 1,15-1,4 (m, 16 H, C-H alifatik); 2,05 (t, 4 H, C-H alifatik); 0,85 (t, 6 H, C-H alifatik).

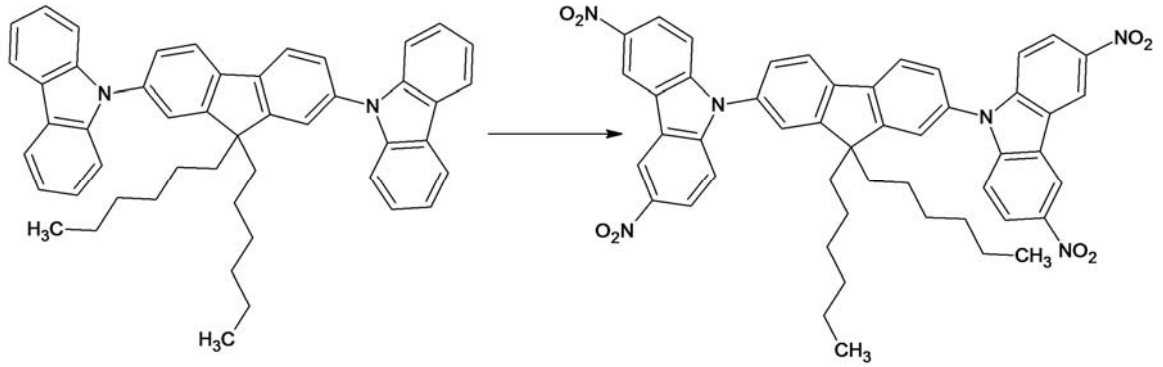


3.3.4. 2,7-bis(3,6-dinitro-9-H-karbazol)-9,9-bis-n-Hegzilfluoren Sentezi (ES2)

ES-2 ve ES-3 moleküllerinin sentezi Yang ve ark. tarafından yapılan çalışmada rapor edilen yönteme göre yapıldı (Yang ve diğ., 2000). İki boyunlu bir balon içerisinde Cu(NO₃)₂·2,5 H₂O (20 mmol), 15 ml asetik asit ve 30 ml asetik anhidrit karışımına oda sıcaklığında ilave edildi. Karışım 30 dakika karıştırıldı ve bu karışıma ES-1 (1,00 g, 15 mmol) yavaş yavaş katı olarak ilave edildi. 5 dakika sonra karışıma 10 ml asetik asit ilave edildi. Karışım 1 saat daha karıştırıldıktan sonra 500 ml saf su içerisine dökülerek ürün çöktürüldü. Süzülen ürün birkaç defa saf su ile yıkandı ve 60⁰C de vakum altında kurutuldu (Sarı ürün 1,1 g, Verim: %86).

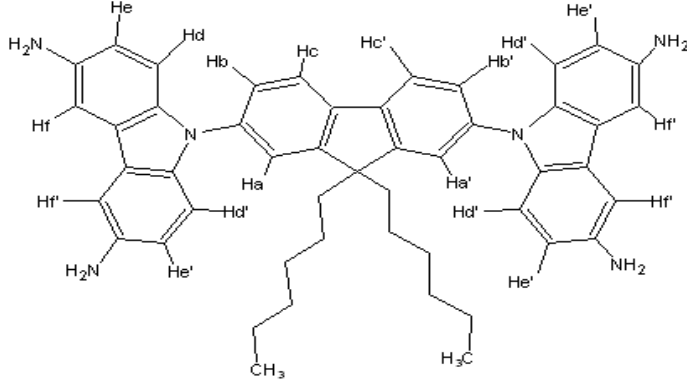


UV-Vis (λ_{max})(CHC₃): 294, 340 nm; FT-IR 3090, 2925, 2848, 1603, 1510, 1480, 1329 ve 1227 cm⁻¹; ¹H-NMR (CHCl₃-d): ppm, 9,25 (s, 4H, Ar-H_{ff'}); 8,5 (d, 4H, Ar-H_{ee'}); 7,5 (d, 4H, Ar-H_{dd'}); 8,15 (d, 2H, Ar-H_{cc'}); 7,68 (d, 2H, Ar-H_{bb'}); 7,65 (s, 2H, Ar-H_{aa'}); 0,7-1,3 (t, 16 H, C-H alifatik); 2,15 (t, 4 H, C-H alifatik); 0,85 (t, 6 H, C-H alifatik).

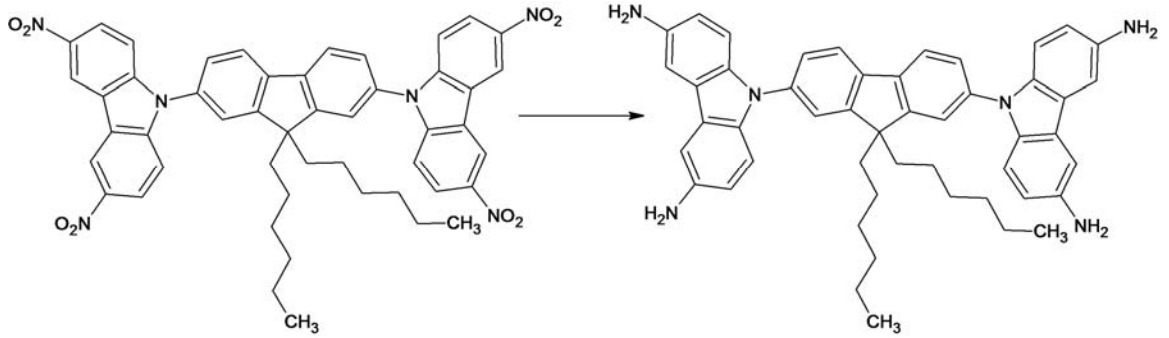


3.3.5. 2,7-bis(3,6-diamino-9-H-karbazol)-9,9-bis-n-Hegzilfluoren Sentezi (ES-3)

İki boyunlu bir balona, ES-2 (1,0 g, 0,001 mmol) ve 100 ml EtOH katılarak 70 C'de 1 saat kaynatıldı. Argon atmosferinde ısıtılan karışıma, bu sıcaklıkta katalizör olarak Pd/C dan (0,05 g) ilave edildi. Karışım 20 dakika kaynatıldıktan sonra 20 ml EtOH ve 5 ml N₂H₄OH'den oluşan karışım, ortama damla damla ilave edildi. 24 saat kaynatılan karışım sıcak sıcak süzülerek kristallenmeye bırakıldı. Kristallenen ürün süzülerek alındı ve vakumlu etüvde 35 C de kurutuldu ve saklama kabına alındı (Kahve renkli ürün: 0,75g, Verim: %88).



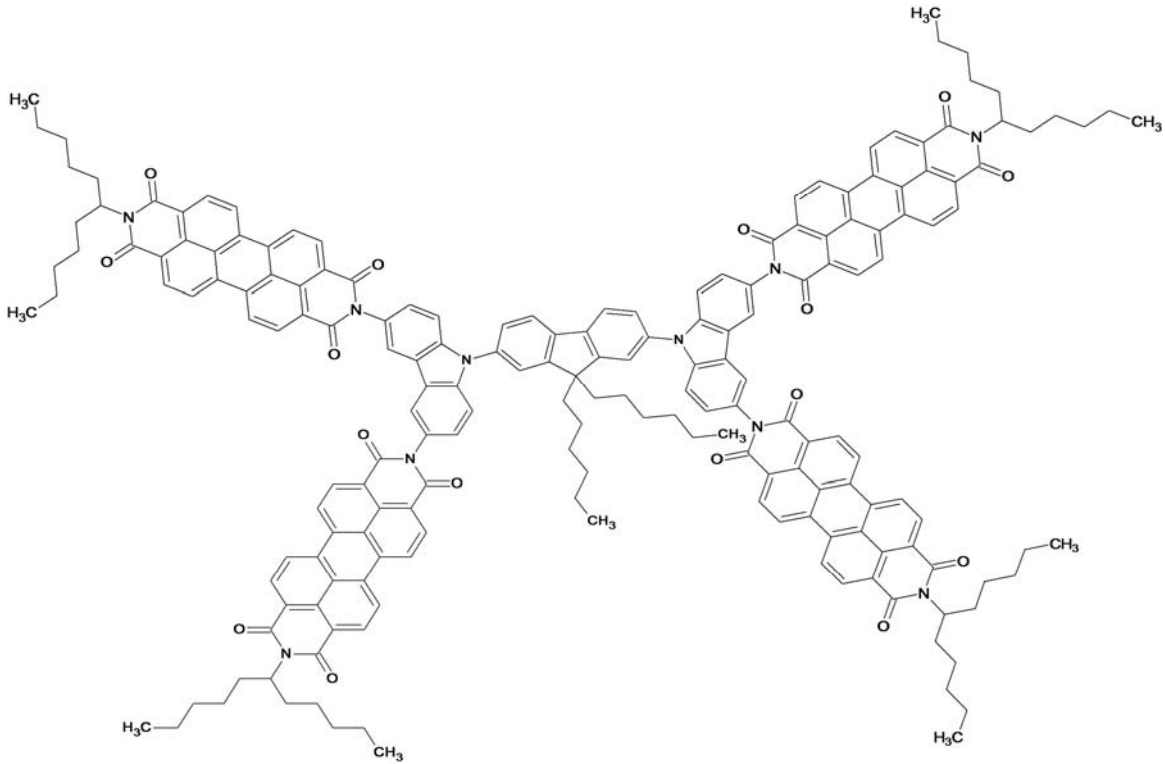
UV-Vis (λ_{max})(CHCl₃): 294, 340 nm ; FT- IR 3337 (-NH₂) 2922, 2859, 1610, 1579, 1491, 1470, 1336 ve 1212 cm⁻¹; ¹H-NMR (CHCl₃-d): ppm, 7,92 (d, 2H, Ar-H_{cc}); 7,57 (d, 2H, Ar-H_{bb}); 7,54 (s, 2H, Ar-H_{aa}); 7,4 (d, 4H, Ar-H_{ff}); 7,23 (d, 4H, Ar-H_{dd}); 6,8 (d, 4H, Ar-H_{ee}); 0,8-1,25 (t, 16 H, C-H alifatik); 1,95 (t, 4 H, C-H alifatik); 0,85 (t, 6 H, C-H alifatik); 3,4 (2H, -NH₂).



3.3.6. Kırlangıç Kanatlı PMI Dendrimerin Sentezi (ES-4)

KIR-PMI (0,7 g, 4 mmol) ve imidazol (2,0 g, 31 mmol) 30 ml piridin içerisinde katıldı ve argon atmosferinde 120⁰ C de 30 dakika geri soğutucu altında karıştırıldı. Daha sonra FK-2 (0,25 g , 1 mmol) bileşiğinin 10 ml piridindeki çözeltisi damla damla ortama ilave edildi. Karışım 120⁰ C de 4 saat reflux edildikten sonra oda sıcaklığına kadar soğutuldu, daha sonrada 500 ml 3 M lik HCl çözeltisine döküldü. Çöken ürün süzüldü ve pH 7 civarına gelene kadar su ile yıkandı. Kolon kromatografisi ile saflaştırılan ürün (silika jel, yürütücü faz: 1/10 MeOH/CHCl₃), 80 C de vakumlu etüvde kurutuldu ve saklama kabına alındı (Beyaz ürün: 0,49 g; Verim: %67).

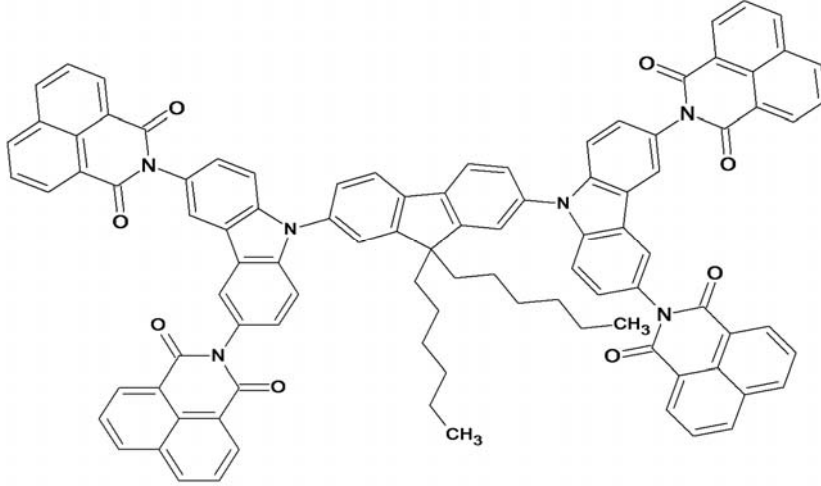
UV-Vis (λ_{max})(CHCl₃): 260, 327, 458, 490, 526 nm; FT-IT 3064, 2922,2851, 1697, 1656, 1586, 1484, 1348 ve 1234 cm⁻¹; ¹H-NMR (CHCl₃-d): ppm 8,0-8,7 (d,32 H, Ar-H_{perilen}); 7,1-7,8 (d, 24 H, C-H alifatik); 5,3 (m, 1 H, C-H alifatik); 0,8-4,5 (t, 64 H, C-H alifatik); 1,3 (t, 24 H, C-H alifatik) .



3.3.7 1,8-Naftalik Anhidrit Dendrimer Sentezi (ES5)

1,8-Naftalik anhidrid (0,28 g, 4 mmol) ve imidazol (2,0 g, 31 mmol) 30 ml piridin içerisine katıldı ve argon atmosferinde 120⁰ C de 30 dakika geri soğutucu altında karıştırıldı. Daha sonra FK-2 (0,25 g , 1 mmol) bileşiğinin 10 ml piridindeki çözeltisi damla damla ortama ilave edildi. Karışım 120⁰ C de 4 saat reflux edildikten sonra oda sıcaklığına kadar soğutuldu, daha sonrada 500 ml 3 M lik HCl çözeltisine döküldü. Çöken ürün süzüldü ve pH 7 civarına gelene kadar su ile yıkandı. Kolon kromatografisi ile saflaştırılan ürün (silika jel, yürütücü faz: 1/10 MeOH/CHCl₃), 80 C de vakumlu etüvde kurutuldu ve saklama kabına alındı (Kahve renkli ürün: 0,49 g; Verim: %67).

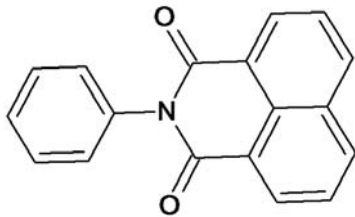
UV-Vis (λ_{max})(CHCl₃): 294, 337 nm; FT-IR 3067, 2925, 2854, 1770, 1736, 1512, 1470, 1350 and 1008 cm⁻¹; ¹H-NMR (CHCl₃-d): ppm, 8,2-8,7 (d, 24 H, Ar-H_{naftalikanhidrit}); 7,4-7,8 (d, 18 H, Ar-H_{floren-carb}); 0,5-2,3 (t, 26 H, C-H alifatik).



3.3.8 1,8-Naftalik Anhidrit Anilin Standart Bileşik Sentezi (Naft-Std)

1,8-Naftalik anhidrit bileşiği (0,25 g, 12 mmol) ve imidazol (2,0 g, 31 mmol) 30 ml piridin içerisinde katıldı ve argon atmosferinde 120⁰ C de 30 dakika geri soğutucu altında karıştırıldı. Daha sonra anilin (0,11g , 12 mmol) 10 ml piridindeki çözeltisi damla damla ortama ilave edildi. Karışım 120⁰ C de 4 saat reflux edildikten sonra oda sıcaklığına kadar soğutuldu, daha sonrada 500 ml 3 M lik HCl çözeltisine döküldü. Çöken ürün süzüldü ve pH 7 civarına gelene kadar su ile yıkandı. Kolon kromatografisi ile saflaştırılan ürün (silika jel, yürütücü faz: 1/10 MeOH/CHCl₃), 80 C de vakumlu etüvde kurutuldu ve saklama kabına alındı. (Kahve renkli ürün: 0,25 g; Verim: %73).

UV-Vis (λ_{max})(CHCl₃): 336 nm; FT-IR (cm⁻¹): (C-H, aromatik) 3062; (C=O imit) 1701, 1659; (C=C aromatik) 1583, 1491.

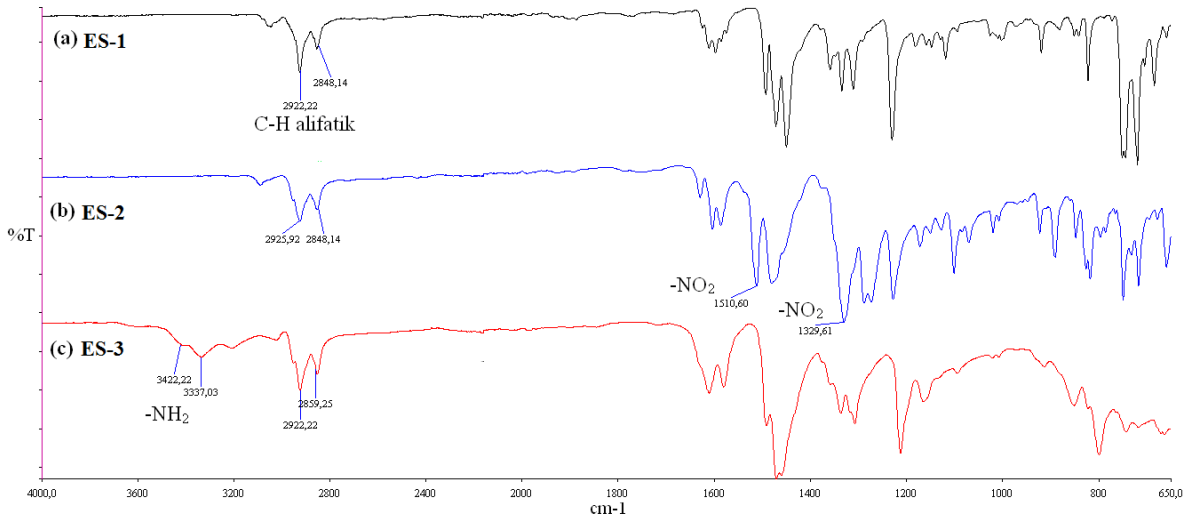


BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. ES Dendrimerlerinin ve Çıkış Bileşiklerinin Yapısal Karakterizasyonu

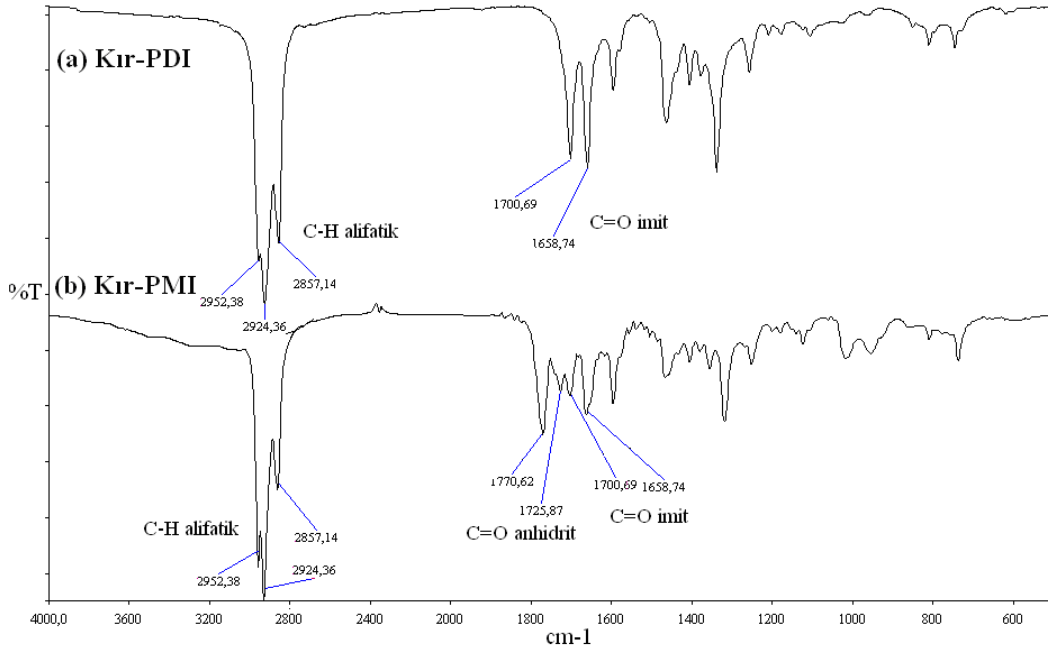
Sentezlenen monomerler ve dendrimerik moleküllerin karakterizasyonu için FT-IR, ^1H NMR ve MALDİ TOF-MS teknikleri kullanılmıştır. Reaksiyon basamaklarının takibi FT-IR ile yapılmıştır. ES türevlerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde (şekil 4.1) Karbazol ve fulorenin birleşmesiyle oluşan ES-1 çekirdeğine ait IR spektrumunda C-H gerilme titreşimleri 2922 ve 2848 cm^{-1} de gözlenmektedir ayrıca karbazole ait karakteristik 3412 cm^{-1} deki N-H gerilme titreşimi çekirdeğin spektrumunda görülmemektedir. ES-1 bileşiğinin nitrolanmasıyla elde edilen ES-2 bileşiğine ait spektruma bakıldığında halkaya –NO₂ grubunun katılmasıyla bu gruba ait simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri 1510 ve 1329 cm^{-1} de açıkça görülmektedir. Söz konusu olan bu bileşiğin indirgenme ürünü olana ES-3 bileşiğinin FT-IR spektrumunda oluşan –NH₂ grubuna ait karakteristik gerilme titreşimleri ise 3422 ve 3337 cm^{-1} de açıkça görülmektedir.



Şekil 4.1. Dendrimerlerin sentezinde kullanılan ES-1, ES-2 ve ES-3 türevlerine ait FT-IR spektrumları.

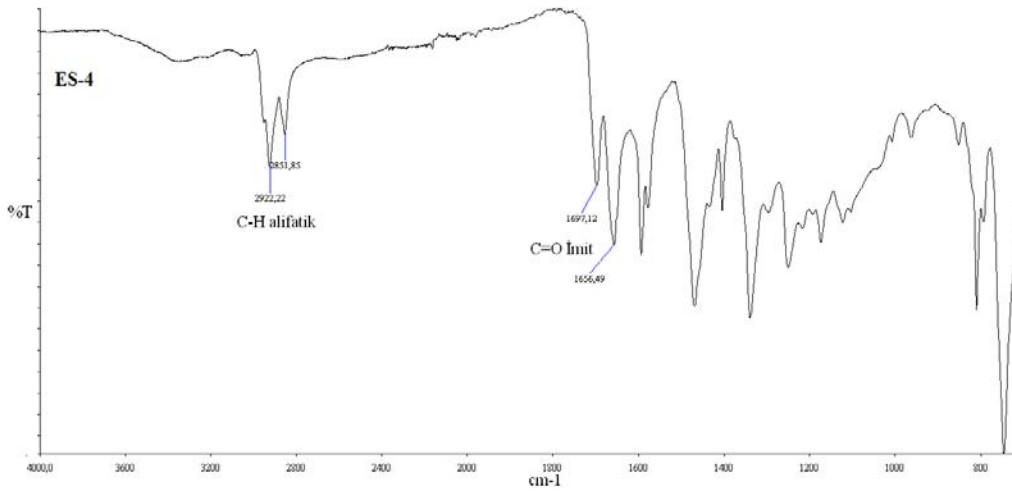
Dendrimerde kullanılacak perilen türevlerinin spektrumlarına bakıldığında (şekil 4.2), PDA bileşiğinin undekan amin ile tepkimesinin ürünü olan Kır-PDI bileşiğine ait FT-IR spektrumunda oluşan imit bağlarına ait titreşimler 1700, 1658 cm^{-1} de, ayrıca yapıya bağlanan alkil gruplarına ait alifatik C-H titreşimleri 2952, 2924 ve 2857 cm^{-1} de açıkça

gözlenmektedir. K1r-PDI bileşiğinin hidroliz tepkimesi ürünü olan K1r-PMI bileşiğine ait olan ve $1770, 1725 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen titreşimler, tepkime sonucu oluşan anhidrit bağının iki adet karbonil (C=O) grubuna aittir ve anhidrit ile imit bağlarına ait titreşimlerin şiddetlerinin yaklaşık olarak eşit olması reaksiyonun başarıyla gerçekleştiğinin açıkça göstergesidir.



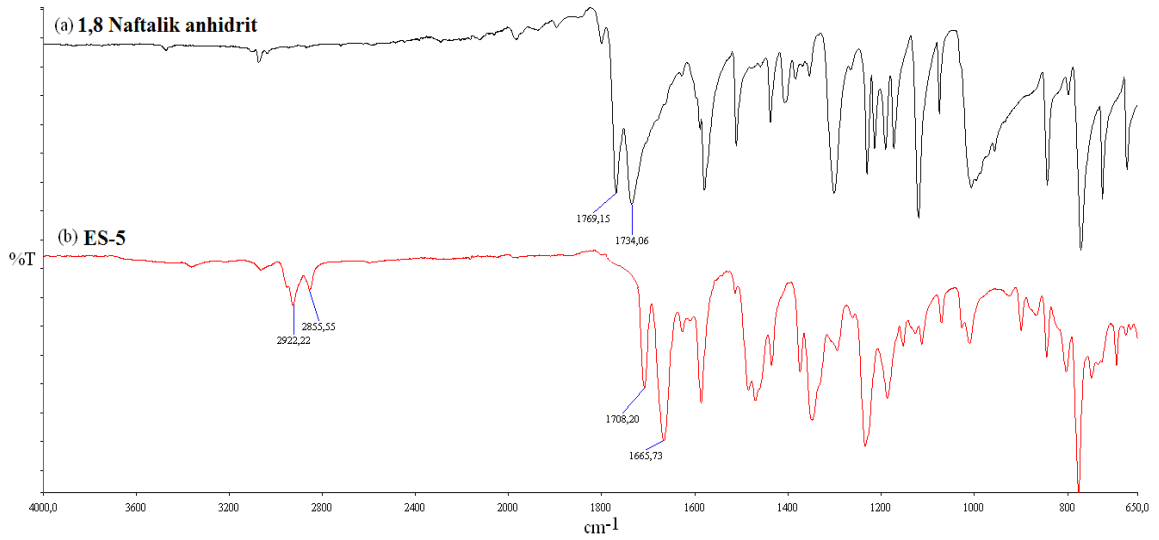
Şekil 4.2. Kırılmalı kanatlı dendrimerlerin sentezinde kullanılan perilen türevlerine ait FT-IR spektrumları.

Diğer taraftan, ES-3 bileşiği ile K1r-PMI arasında gerçekleşen reaksiyon sonunda elde edilen ürünün FT-IR spektrumunda (K1r-FK-Dend), oluşan asimetric di-imid yapısına bağlı olarak, 1770 ve 1725 cm^{-1} 'deki iki adet anhidrit titreşimleri ve ES-3 tetra aminli bileşiğe ait olan 3422 ve 3337 cm^{-1} $-\text{NH}_2$ titreşimleri kaybolmuştur.



Şekil 4.3. ES-4'e ait FT-IR spektrumu.

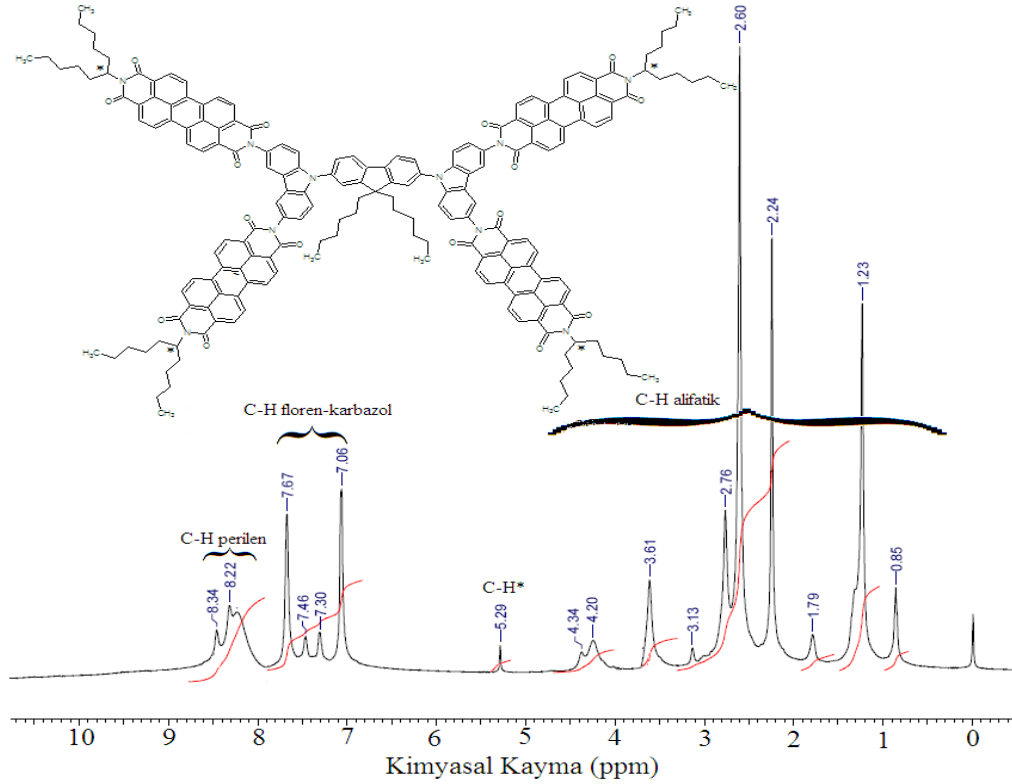
ES-3 ile 1,8-naftalik anhidritin reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumuna baktığımızda tetra amine ait 3422 ve 3337 cm^{-1} $-\text{NH}_2$ titreşimlerinin dendrimerin FT-IR spektrumunda kaybolduğu görülmektedir. Ayrıca 1,8-naftalik anhidritte 1769 ve 1734 cm^{-1} imit titreşimlerinin dendrimerin spektrumunda kaymaları ve ES grubundan gelen 2922 ve 2855 cm^{-1} C-H alifatik titreşimleri açıkça görülebilmektedir.



Şekil 4.4. 1,8-naftalik anhidrit ve ES-5'e ait FT-IR spektrumları.

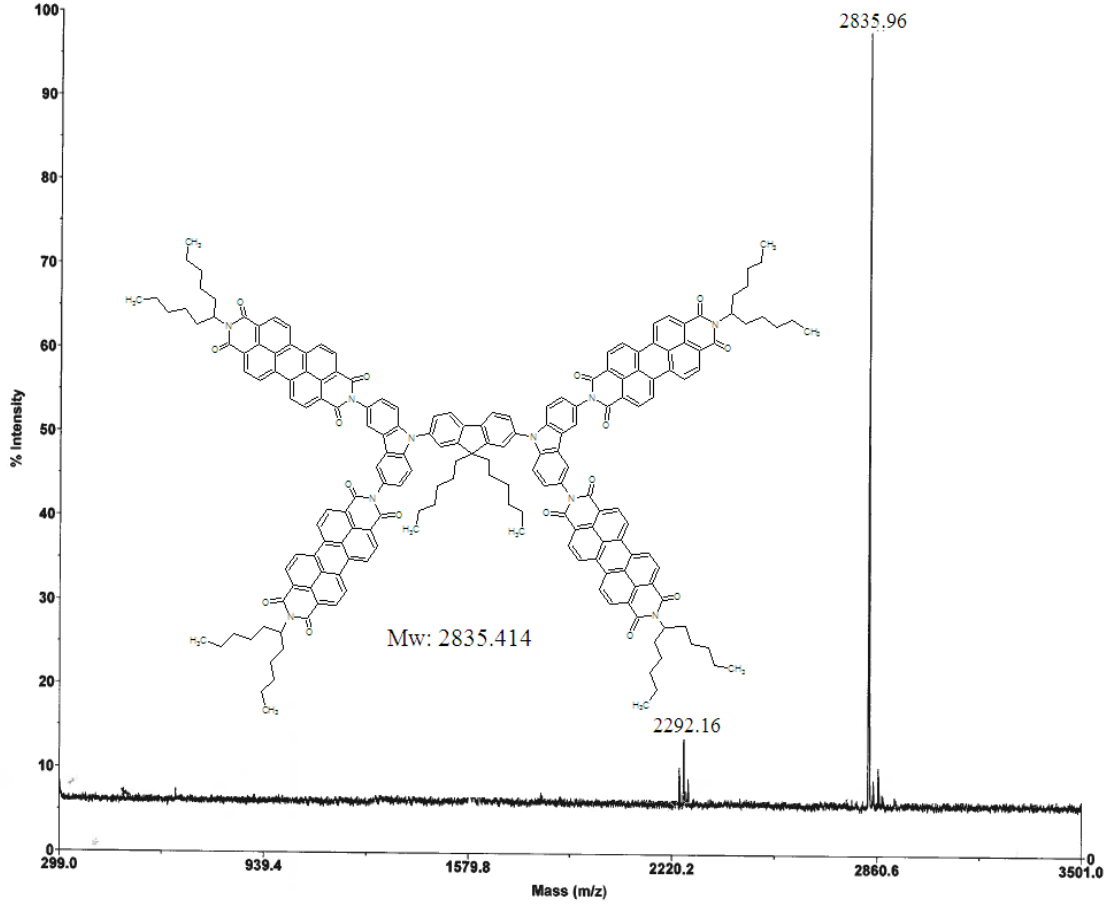
Reaksiyonların takibi için FT-IR tekniği yeterli olsa da sentezlenen tüm moleküllerin yapılarının aydınlatılmasında $^1\text{H-NMR}$ spektrum verilerinden yararlanılmıştır. Çıkış bileşiklerine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumları EK-1'de tablo şeklinde verilmiştir. Sonuç ürünlerinden ES-4'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarına bakıldığında (şekil 4.5) 7-8 ppm arasında

C-H floren karbazole ait pikler, 8,22-8,34 te C-H perilene ait pikler, 0,85-4,35 arasında C-H alifatik pikleri ve bileşiğinin NMR spektrumuna bakıldığında molekül sentezine dair en büyük kanıt tek bir uçtaki imit azotuna komşu olan toplam 1 adet proton ile perilen halkasına ait 8 adet proton'un kıyaslanması sonucunda integrasyon oranlarına göre molekülün saf bir şekilde elde edildiği açıktır.



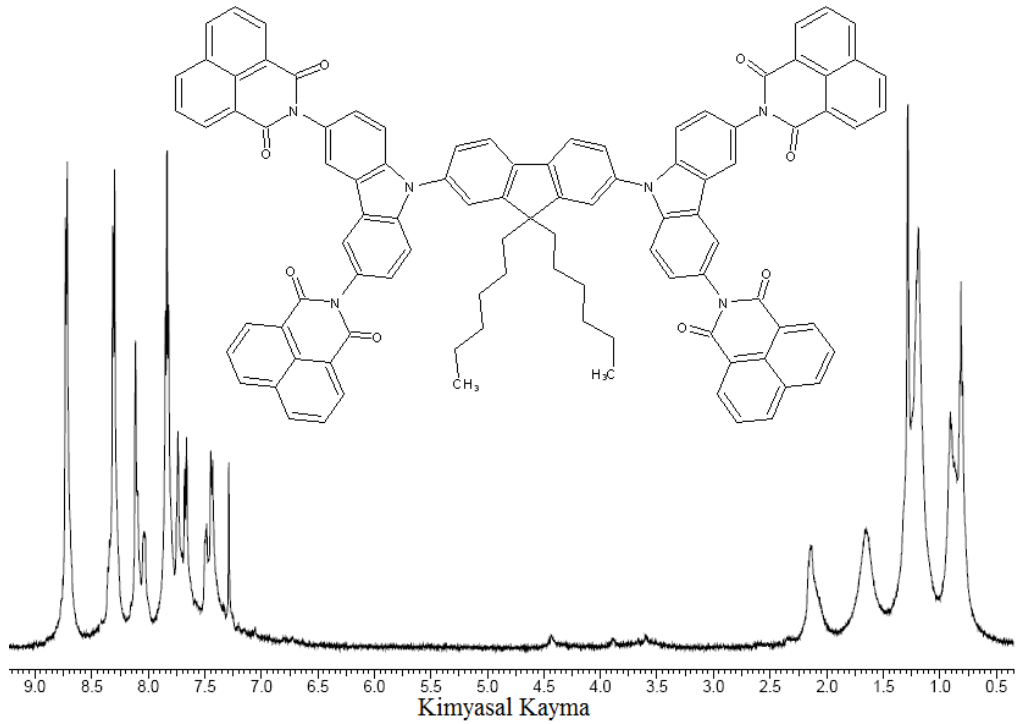
Şekil 4.5. ES-4'e ait ^1H -NMR spektrumu.

Ayrıca dendrimerin karakterizasyonun da yapının oluştuğuna dair en büyük kanıtlardan biride Maldı TOF-MS spektrumudur (şekil 4.6). Spektruma baktığımızda dendrimerin molekül ağırlığını veren piki çok rahatlıkla görülebilmektedir. Teorik olarak hesaplanan Mw değeri 2835,414 iken deneysel olarak elde edilen değer 2835,96 olarak bulunmuştur. Spektruma bakıldığında yaklaşık %5 civarında safsızlık görülmektedir. Bu pik FK molekülüne üç adet Kır-PMI bağlanmasıyla oluşan dendrimerik moleküle ait piktir. İki molekül arasında fotokimyasal olarak bir fark olmadığından ölçüm alınırken safsızlık göz ardı edilmiştir.



Şekil 4.6. ES-4'e ait Maldi ToF-Ms spektrumu.

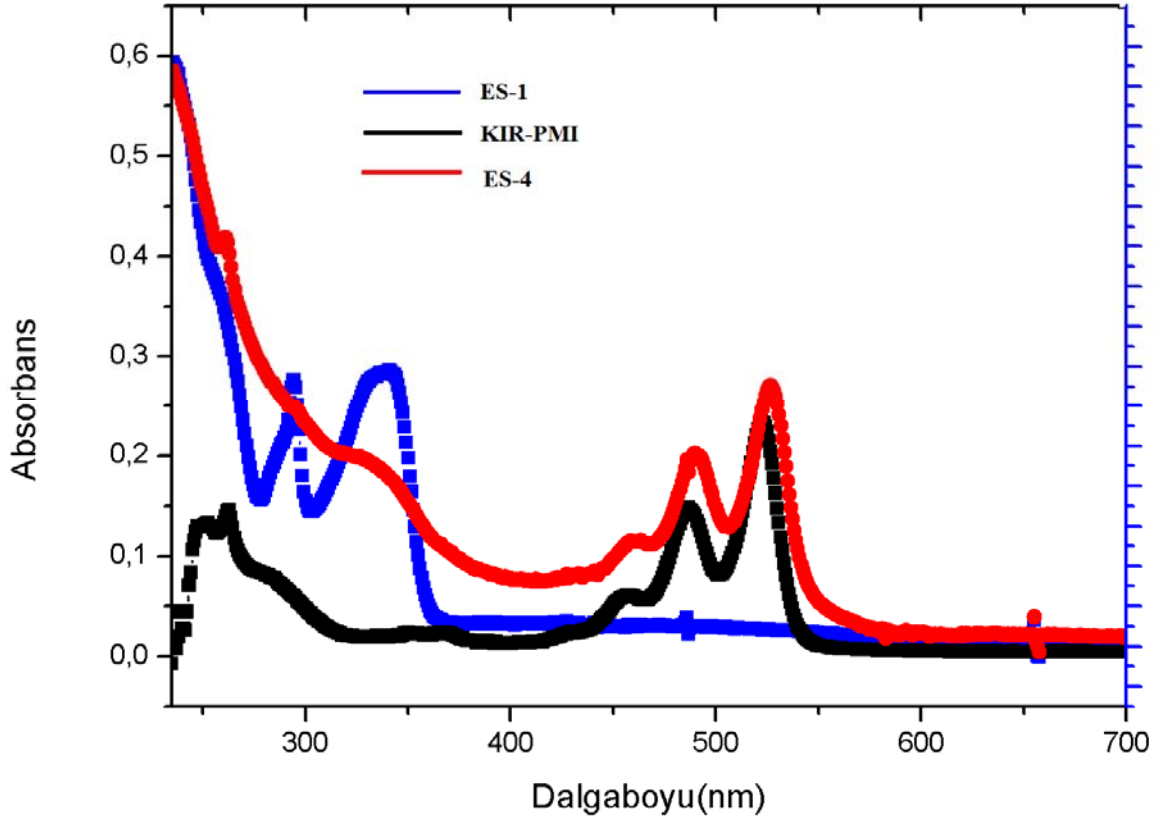
ES-5'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna bakıldığında (şekil 4.7) floren karbazol gruplarına ait proton pikleri 7,4-7,8 ppm arasında, naftalen gruplarına ait proton pikleri 8,2-8,7 ppm arasında ve alifatik C-H pikleri 0,5-2,3 ppm arasında açıkça görülmektedir.



Şekil 4.7.ES-5'e ait ¹H-NMR spektrumu.

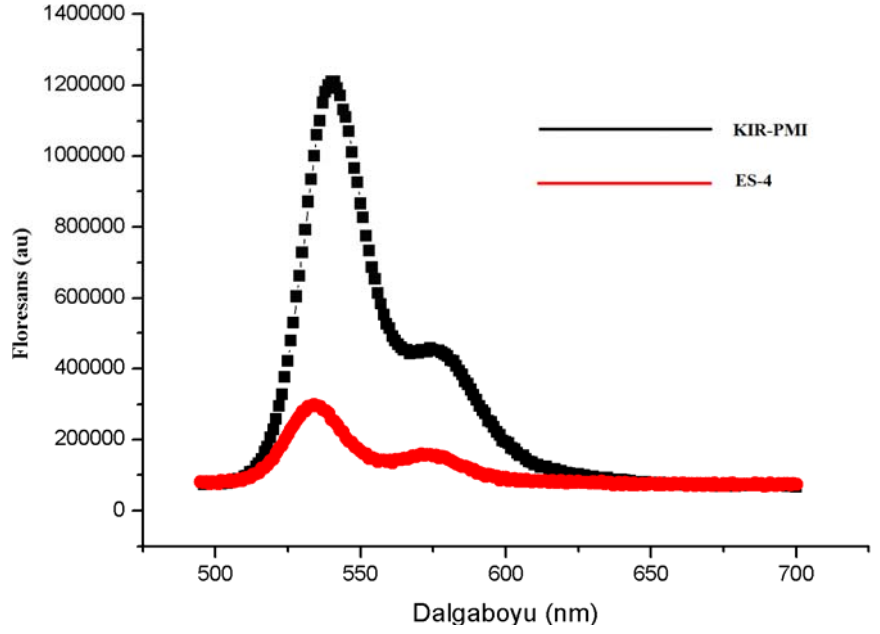
4.2. Sentezlenen Dendrimerlerin Optik ve Elektrokimyasal Özellikleri

Bileşiklerin UV-Vis spektrumları için ölçümler, CHCl₃ içinde alınmıştır (şekil 4.8). Alınan ölçümler incelendiğinde ES-1 molekülüne ait absorpsiyon spektrumunda moleküle ait absorpsiyon bantları 294 ve 340 nm de, Kır-PMI spektrumunda ise moleküle ait karakteristik pikler de (455, 487, 522 nm) açıkça görülmektedir. Kır-PMI molekülünün tetraamino fuloren karbazol (ES-3) molekülüne bağlanması sonucunda, perilen-diimit moleküllerine ait karakteristik piklerin (455, 487, 522 nm) tepe noktalarının çok fazla değişime uğramadığı saptanmıştır. Elektro-donör karbazol grubunun, elektro-akseptör perilen-imid grubuna bağlanması pikleri yayvanlaştırmıştır.



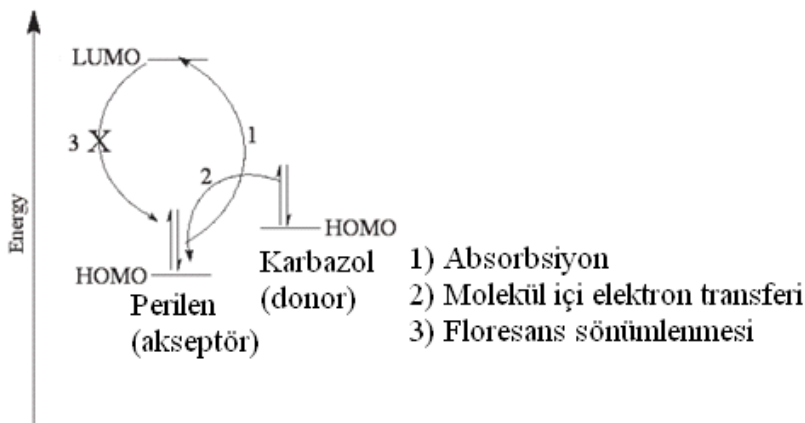
Şekil 4.8. ES-1, Kır-PMI ve ES-4'ün UV-Vis absorpsiyon spektrumları.

UV-Vis absorpsiyon spektrumu bize donör akseptör arasındaki elektron transferi hakkında fikir verse de asıl sonuç Flüoresans ölçümleri sonucunda elde edilmiştir (şekil 4.9). ES-1, Kır-PMI ve ES-4 moleküllerinin kloroform içerisindeki eşit konsantrasyonda hazırlanan çözeltilerine ait flüoresans spektrumlarında perilen-diimit moleküllerine ait karakteristik emisyon bantları açıkça görülmektedir (534 ve 575 nm). Moleküle karbazol grubunun bağlanması sonucunda emisyon bantlarının tepe noktalarının değişime uğramadan meydana gelen sönümlenme şekil 4.9'da açıkça görülmektedir.



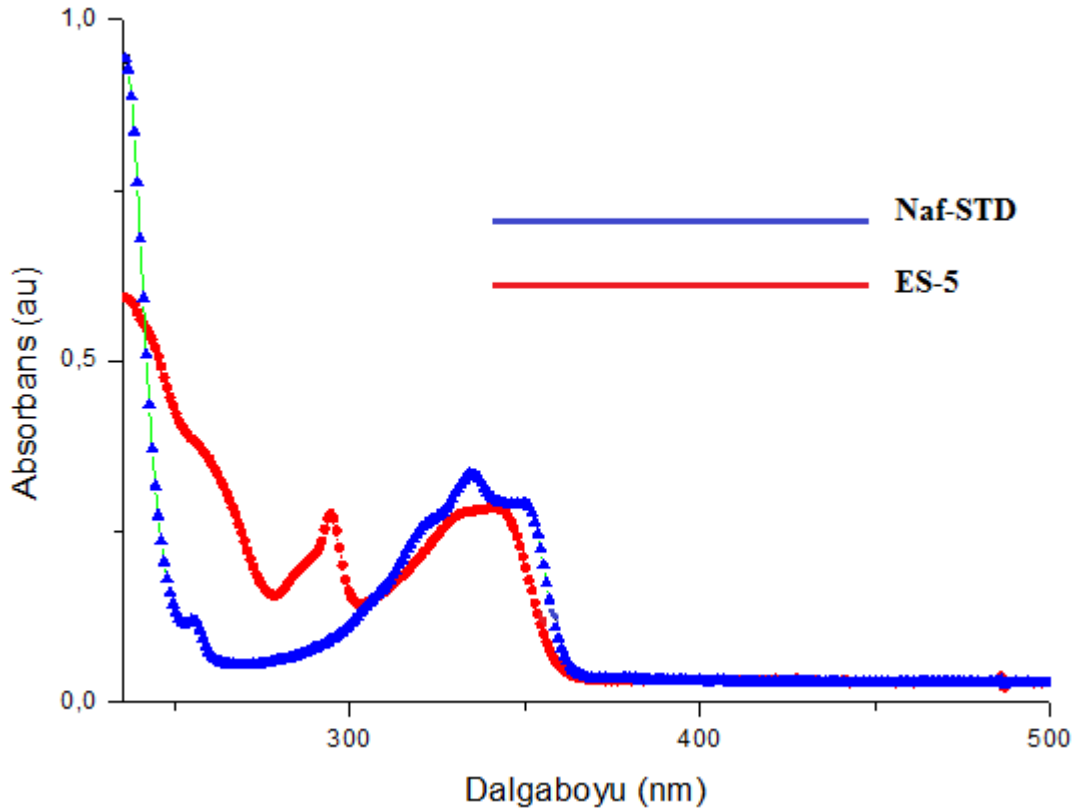
Şekil 4.9. Kır-PMI ve ES-4 moleküllerinin Flüoresans spektrumları.

Bu veriler UV-Vis absorpsiyon spektrumu verileriyle karşılaştırıldığında molekül içerisinde karbazol grubunun HOMO pozisyonundan, perilen-imit grubunun HOMO pozisyonuna kuvvetli ve kararlı bir elektron transferi olduğu görülmektedir (şekil 4.10). Bu veriler literatürdeki perilen-karbazol türü donör-akseptör moleküllere ait verilerle de örtüşmektedir (Lav ve ark., 2007; Bonnet ve ark., 2006; Koyuncu ve ark., 2009).



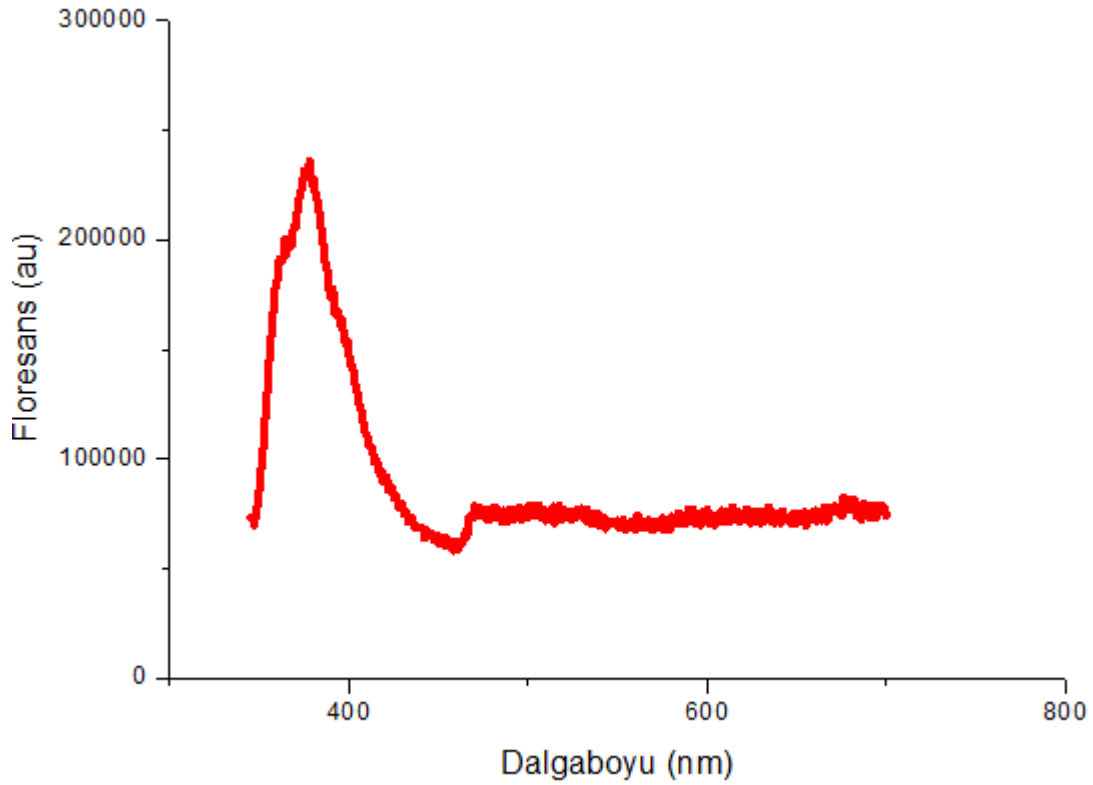
Şekil 4.10. Molekül içi elektron transferi sonucu oluşan flüoresans şiddetinin sönümleme mekanizması.

Naft-Std ve ES-5'in UV-Vis spektrumları eşit konsantrasyonlu olarak CHCl_3 içinde alınmıştır (şekil 4.11). ES-1 molekülüne ait absorpsiyon spektrumu daha önce şekil 4.8 de verilmişti. Naft-Std molekülüne ait absorpsiyon bandı 337 nm görülmektedir. ES-5'e ait absorpsiyon spektrumuna baktığımızda çekirdekten ve naft-std den gelen absorpsiyon bantları 293 ve 336 nm de açıkça görülmektedir. ES-5'e ait UV-Vis spektrumu naft-std ve çekirdeğin spektrumu ile üst üste çakıştırıldığında her iki yapıya da ait olan soğurum bantlarının dendrimerik yapının absorpsiyon spektrumunda yer aldığı görülmektedir.



Şekil 4.11. Naft-Std ve ES-5'e ait UV-Vis absorpsiyon spektrumları.

ES-5'in flüoresans spektrumu da CHCl_3 içinde alınmıştır (Şekil 4.12). Molekülün 345 nm'de uyarılması sonucu ES-5'e ait emisyon bantları spektrumda görülmektedir.



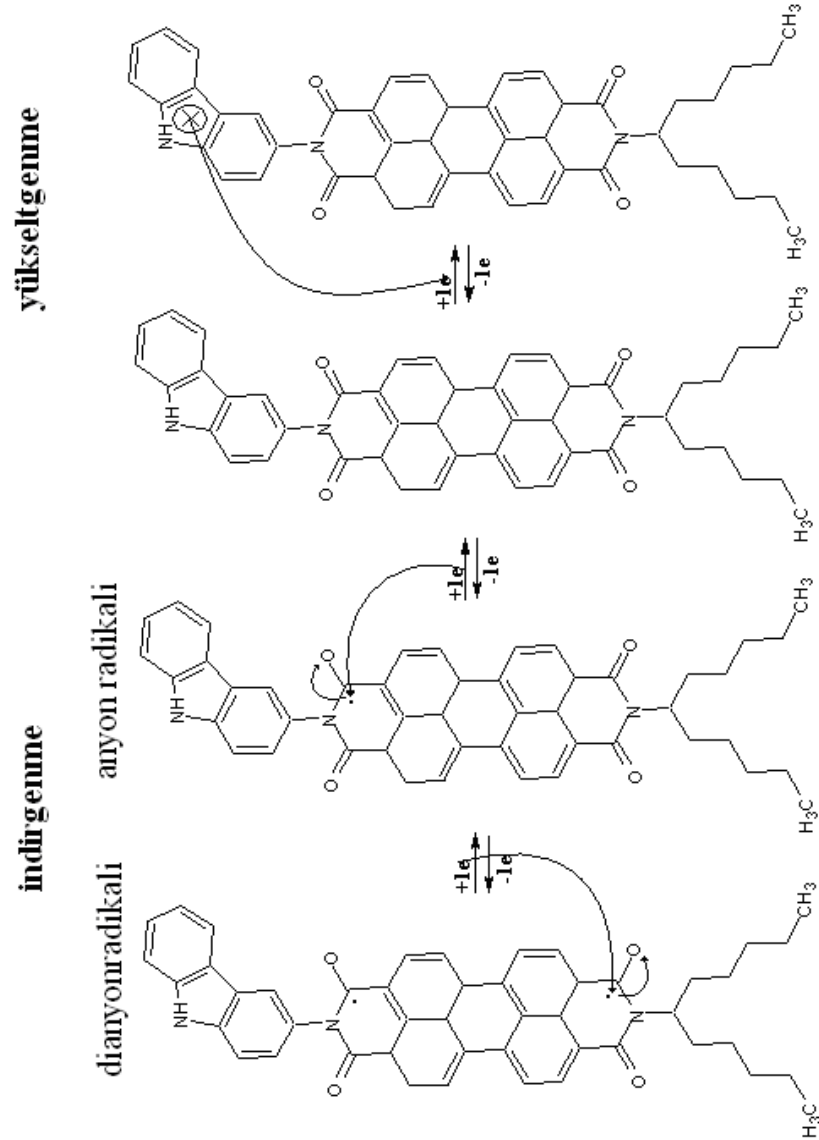
Şekil 4.12. ES-5'e ait UV-Floresans spektrumu.

4.3. Monomerlerin ve Dendrimerlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu

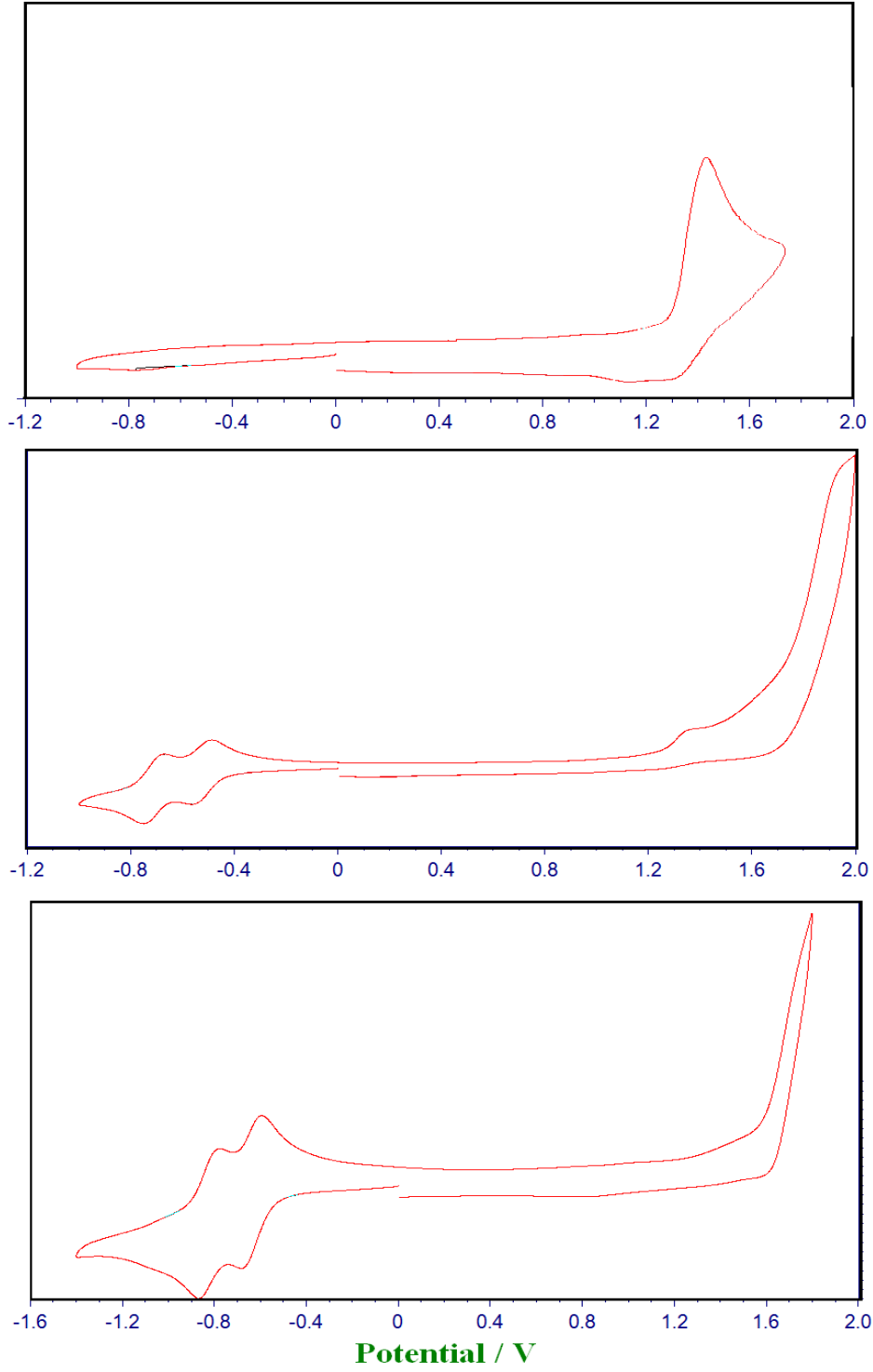
ES-1, Kır-PDI, Naft-Std, ES-4 ve ES-5'e ait elektrokimyasal çalışmalarda destek elektrolit olarak asetonitril/kloroform (1/1) karışımında çözülmüş ve 0,1M tetrabutylamonyumhekzaflorofosfat (TBAPF₆) çözeltisi kullanılmıştır. Elektrokimyasal çalışma hücrelerinde, referans elektrot olarak gümüş tel (Ag), yardımcı elektrot olarak platin tel (Pt), çalışma elektrotu olarak camsı karbon elektrot kullanılmıştır. ES-1, KIR-PDI ve ES-4'in döngüsel voltamogramları şekil 4.14 (a)-(c)'de görülmektedir. Standart ES-1 ve KIR-PDI voltamogramlarıyla kıyaslanarak donör-akseptör tipi ES-4'ün döngüsel bakıldığında donör grup olan Karbazol'e ait yükseltgenme ve akseptör grup olan Perilendiimit'e ait karakteristik tersinir indirgenme pikleri açıkça gözlenmektedir. Donör-akseptör ES-4 dendron oluşumu sonunda ise (Şekil 4.14 (b)) HOMO seviyesini belirleyen yükseltgenme pikinin, oluşan dendronun ana zincirinde meydana gelen elektron transferinden dolayı ES-1 ile kıyaslandığında düşük potansiyele kaydığı açıkça

gözlenmektedir. Donör-akseptör ES-5 dendron oluşumu sonunda da yükseltgenme ve indirgenme piklerinde benzer etki gözlenmiştir.

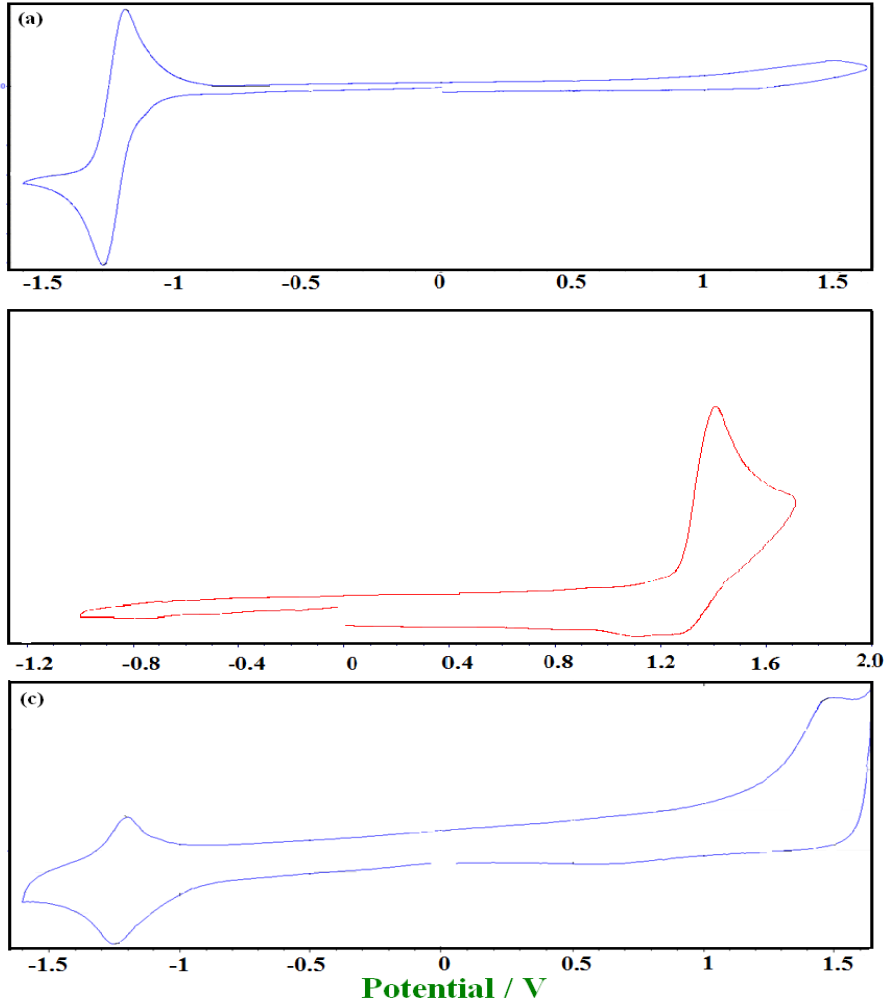
Moleküllerde meydana gelen elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme mekanizması aşağıdaki gibidir.



Şekil 4.13. Molekülde meydana gelen elektrokimyasal ind. ve yük. Mekanizması.



Şekil 4.14. ES-1, Kır-PMI ve ES-4'ün döngüsel voltomogramları.



Şekil 4.15. ES-1, Naft-Std ve ES-5'in döngüsel voltomogramları.

ES-4 ve ES-5'in elektrokimyasal karakterizasyonu sonucunda elde edilen veriler ışığında bulunan sonuçlar Çizelge 4.1 de verilmiştir. Çizelgedeki değerler incelendiğinde özellikle ES-4'ün elektrokimyasal bant boşluğu değeriyle optik bant boşluğu değerinin uyuşmadığı açıkça gözlenmektedir. ES-4 için optikçe aktif merkez (ışıkla uyarılarak absorpsiyonun gerçekleştiği merkez) perilen grubudur Karbazol grubunun moleküle katılmasından ötürü molekülün HOMO seviyesi yükselmiştir. Elektrokimyasal olarak indirgenme, LUMO seviyesini belirleyen perilen üzerinden, yükseltgenme ise, HOMO seviyesi belirleyen karbazol grubu üzerinden gerçekleşmektedir. Dolayısıyla ES-4 molekülünün optikçe aktif merkezi ile elektrokimyasal olarak aktif merkezi birbirinden farklıdır. Değerler bu yüzden farklı çıkmıştır. Bu da bize karbazol ve perilen grubu arasında uyarılmış basamakta kuvvetli bir donör-akseptör etkileşimi olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.1 ES-4 ve ES-5'e ait indirgenme- yükseltgenme pik potansiyelleri, HOMO-LUMO enerji seviyeleri ve bant boşluğu değerleri

Molekül	İndirgenen Grup ve pik potansiyeli (V)	Yükseltgenen Grup ve pik potansiyeli (V)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g , <i>elektrokimyasal</i> (eV)	E_g <i>Optik</i> (eV)
	Perilen, Naftalen (C=O)	Karbazol (Halka)				
ES-1	-----	1,43 ^a 1,23 ^b	-5,63	-2,17 ^c	-----	3,46
KIR-PDI	-0,59- -0,67 ^a tersinir -0,78 - -0,87 ^a tersinir -0,53 ^b	-----	-6,12	-3,86	-----	2,26
Naf- STD	-1,22 - -1,29 ^a tersinir -1,11 ^b	-----	-6,70	-3,28	-----	3,42
ES-4	-0,48 - -0,55 ^a tersinir -0,66 - -0,75 ^a tersinir -0,48 ^b	1,35 ^a 1,25 ^b	-5,64	-3,91	1,73	2,24
ES-5	-1,19 - -1,26 ^a tersinir -1,11 ^b	1,51 ^a 1,28 ^b	-5,67	-3,28	2,4	3,42

a: pik potansiyeli, b: onsets potansiyeli

BÖLÜM 5**SONUÇLAR VE ÖNERİLER**

İçinde bulunduğumuz yüz yıl içinde toplumların enerji ihtiyacı giderek artmaktadır. Çalışmalar alternatif enerji kaynakları üzerinde yoğunlaşmaktadır. Bu enerji kaynaklarından bir tanesinde günün büyük bir bölümünde kullanıma açık olan güneş enerjisidir. Bu enerjiden çeşitli yollarla faydalanılabilir ve bunlardan bir tanesi de foto elektronik sistemlerdir. Bu sistemlerdeki çalışma prensibi foto sentetik reaksiyonlardaki ışığa bağlı olarak gerçekleşen indirgenme yükseltgenme tepkimeleri ile benzerlik göstermektedir. Foto sentetik reaksiyonlardaki kimyasal enerji güneş enerjisinden karşılanır. Absorblanan enerji klorofil pigmentleri tarafından bir reaksiyon merkezine taşınarak kimyasal enerji üretilir. Bu görevi üstlenen moleküller canlılardaki anten tipi moleküllerdir. Dendrimerler de bu moleküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine benzer şekilde sentezlenmeye çalışılan makro moleküllerdir.

Dendrimerik moleküller farklı uygulamalar için (OLED, organik güneş pili, elektro kromik materyal) büyük önem taşımaktadır. Dendrimerler bilindiği gibi büyük molekül ağırlıklı, geniş yüzey hacmine sahip ve sentezinin doğrusal polimerlere oranla daha iyi kontrol altında tutulabilmesi yönünden oldukça fazla fonksiyona sahip olabilen moleküllerdir. Sahip oldukları merkezindeki ve dış çevresindeki süstitüentin karakteri (elektron alan veya elektron veren), bant boşluğunu, morfolojisini, çözünürlüğünü, vizkozitesini, elektron ve enerji transfer mekanizması ve bunun gibi birçok özelliğin dendrimerik yapıda bulunmasını ve bu özelliklerin kontrol edilmesini sağlar.

Bu veriler göz önüne alındığında yapılan bu çalışmada sonuç olarak:

- Merkezde fuloren ve karbazol bulunan ve çevre grup olarak naftalimit ve Kır-PMI içeren donör-akseptör (ES-4, ES-5) tipi iki tür molekül sentezlenmiştir.
- Sentezlenen tüm moleküllerin kimyasal yapıları ayrıntılı bir şekilde FT-IR ve ¹H-NMR spektrumlarından alınan verilerle aydınlatılmıştır.
- Perilen dendrimerin molekül ağırlıkları MALDİ TOF-MS ile belirlenmiştir.
- Sentezlenen monomer ve dendrimerlerin döngüsel voltametri ölçümlerinden faydalanılarak temel hal enerji seviyeleri (HOMO) ve uyarılmış hal enerji seviyeleri (LUMO) hesaplanmıştır.

- Moleküllerin UV-Vis absorpsiyon spektrumlarından faydalanılarak optik bant boşluğu değerleri hesaplanmıştır.
- Sentezlenen donor- akseptör tipi dendrimerlerin ve monomerlerin UV-Vis floresans ölçümleri alınmıştır. Buradan elde edilen veriler, UV-Vis absorpsiyon ve döngüsel voltametri tekniği ile elde edilen verilerle beraber değerlendirilip bu moleküllerin elektron transfer mekanizmaları aydınlatılmıştır. Sonuç olarak, iki tür dendrimerinde de etkili elektron transferi yapabildikleri saptanmıştır.

Sentezlenen bileşiklerde kontrollü bir şekilde tek merkezli büyüme gerçekleştiğinden dolayı düz zincirli donor-akseptör tipi polimerlere göre bant boşluğunun daha kolay ayarlanabilmesi ve buna bağlı olarak elektron transfer mekanizmasının kontrol edilebilmesinden ötürü bu tür materyallere karşı büyük üstünlük taşımaktadır ve opto-elektronik teknolojilerin tüm alanlarında kullanılabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Ahrens M.J., Sinks L.E., Rybtchinski B., Liu W., Jones B.A., Giaimo J.M., Gusev A.V., Goshe A.J., Tiede D.M. ve Wasielewski M.R., 2004. Selfassembly of Supramolecular Light-Harvesting Arrays From Covalent Multichromophore Perylene-3,4 : 9,10- bis(dicarboximide) Building Blocks. *J. Am. Chem. Soc.*, 126: 8284-8294.
- Adams W.G. ve Day R. E., 1876. On The Action of Light on Selenium. *Proceedings of The Royal Society of London* . 25: 113-117.
- Adronov A. ve Frechet J. M. J., 2000, Light Harvesting Dendrimers. *Chem. Commun.* 1701 -1710.
- Accorsi G., Armaroli N., Eckert J-F. ve Nierengarten J-F., 2002, Functionalization of [60]Fullerene With New Light-Collecting Oligophenylenevinylene-Terminated Dendritic Wedges. *Tetrahedron Lett.* 43: 65-68.
- Balzani V., 2001. Electron Transfer in Chemistry Vol. 3: Biological and Artificial Supramolecular, (Ed.), *Wiley-VCH Weinheim*
- Balzani V., Ceroni P., Maestri M. ve Vicinelli V., 2003a. Lightharvesting Dendrimers. *Curr. Opin. Chem. biol.* 7: 657–665.
- Balzani V., Credi A. ve Venturi M., 1997. Photoprocesses , *Current Opinion in Chemical Biology*, 1:506-513.
- Balzani V., Ceroni P., Maestri M. ve Vicinelli V., 2003. Light-Harvesting Dendrimers, *Current Opinion in Chemical Biology*, 7:657–665.
- Baars MWPL. ve Meijer EW., 2001. Host-Guest Chemistry of Dendritic Molecules. *Top Curr. Chem.* 210: 131182.
- Benigni B., 2005. Structure–Activity Relationship Studies of Chemical Mutagens and Carcinogens: *Mechanistic Investigations and Prediction Approaches*, 105 (5): 1767-1800.
- Becquerél E., 1839. Mémoire sure les effets Electriques Produits Ous l'influence Des Rayons Solaire. *Comptes Rendues.* 6: 561.
- Blasse G. ve Grabmaier B.C., 1994. Luminescent Material., *Springer-Verla.*, 580 p.
- Balzani V, Ceroni P, Gestermann S, Gorka M, Kauffmann C. ve Vögtle F ., 2002. Fluorescent Guests Hosted in Fluorescent Dendrimers. *Tetrahedron*, 58: 629–637.
- Bojinov V. B., Nikolai I.G. ve Peter S. N., 2008. Desing and Synthesis of Core and Peripherally Functionalized With 1,8-Naphthalimide Units Fluorescent PAMAM

- Dendronas Light Harvesting Anten. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 197: 281-289.
- Burn P.L., Lo S.C. ve Samuel I.D.W., 2007. The Development of Light- Emitting Dendrimers for Displays . *Adv. Mater*, 19: 1675–1688.
- Chapin D. M., Fuller C. S. ve Pearson G. L., 1954. A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solarradiation into Electrical Power. *J. Appl. Phy.*, 25: 676-677.
- Chiang C. K., Fincher C. R. Jr., Park Y. W., Heeger A. J., Shirakawa H., Louis E.J., Gau S. C. ve MacDiarmid A. G., 1977. Electrical-Conductivity in Doped Polyacetylene. *Phys. Rev. Lett*, 39: 1098-1101.
- Chiang C.K., Park Y. W., Heeger A. J., Shirakawa H., Louis E.J., Gau S. C. ve MacDiarmid A.G., 1978. Conducting Polymers - Halogen Doped Polyacetylene. *J. Chem. Phys.*, 69: 5098-5104.
- Choi M, Aida T, Yamazaki T ve Yamazaki I., 2001. A Large Dendritic Multiporphyrin Array as a Mimic of The Bacterial Light-Harvesting Antenna Complex: Molecular Design of an Efficient Energy Funnel For Visible Photons. *Angew. Chem. Int. Ed.* 40: 3194–3198.
- Cowan D.O. ve Drisko R.L.E., 1970. Photochemical Reactions. IV. Photodimerization of Acenaphthylene. Mechanistic studies. *J. Am. Chem. Soc.*, 92: 6286-6291.
- Deisenhofer J ve Michel H. 1989. The Photosynthetic Reaction Center From The Purple Bacterium Rhodospseudomonas Virus. *Science*, 245: 1463–1473.
- Enoki, O.; H. Katoh ve Yamamoto K., 2006. Synthesis and Properties of a Novel Phenylazomethine Dendrimer with a Tetraphenylmethane Core. *Org. Lett*, 8: 569-571.
- Friend R.H., Burn P.L. ve Holmes A.B., 1990. Light-Emitting-Diodes Based on Conjugated Polymers. *Nature*, 347: 539-541.
- Froehling P.E., 2001. Dendrimers and Dyes - a review. *Dyes and pigments* 48 (3): 187-195
- Grayson, S. M. ve Fréchet, J. M. J., 2000. Synthesis and Surface Functionalization of Aliphatic Polyether Dendrons. *J. Am. Chem. Soc.*, 122: 10335-10344.
- Gronheid R., Hofkens J., Kohn F., Weil T., Reuther E., Müllen K. ve De Schryer F.C., 2002. Intramolecular foster energy transfer in dendritic system at the single molecule level. *J. Am. Chem. Soc.*, 124: 2418–2419.

- Hahn U., Gorka M., Vögtle F., Vicinelli V., Ceroni P., Maestri M. ve Balzani V., 2002. Light-Harvesting Dendrimers: Efficient Intra- and Intermolecular Energy-Transfer Processes in a Species Containing 65 Chromophoric Groups of Four Different Types. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 41:3595-3598.
- Halls, J. J. M., Walsh, C. A., Greenham, N. C., Marseglia, E. A., Friend R. H., Maratti, S., ve Holmes, A. B., 1995. Efficient Photodiodes From Interpenetrating Polymer Networks. *Nature*, 376: 498.
- Hawker C. J. ve Frecht J. M., 1990. Preparation of Polymers with Controlled Molecular Architecture. A New Convergent Approach to Dendritic Macromolecules. *J. Am. Chem. Soc.*, 112: 7638-7647.
- Hu, X., Damjanovic, A., Rithz, T. ve Schulten, K., 1998. Architecture and mechanism of the light-harvesting apparatus of purple bacteria. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 95: 5935
- Hawker, C. J., Wooley, K. L. ve Frechet, J. M. J., 1993. Unimolecular Micelles and Globular Amphiphiles: Dendritic Macromolecules as Novel Recyclable Solubilization Agents. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1: 1287- 1297.
- Hawker, C. J., Malmström, E., Frank, C. W. ve Kampf, J. P., 1997. Exact Linear Analogs of Dendritic Polyether Macromolecules: Design, Synthesis, and Unique Properties *J. Am. Chem. Soc.*, 119: 9903-9904.
- Hawker, C. J. ve Frechet, J. M. J., 1992. Unusual Macromolecular Architectures: The Convergent Growth Approach to Dendritic Polyesters and Novel Block Copolymers *J. Am. Chem. Soc.* 114 (22): 8405-8413.
- Hawker, C. J., Lee, R. ve Frechet, J. M. J., 1991. One-Step Synthesis of Hyperbranched Dendritic Polyesters. *J. Am. Chem. Soc.*, 113: 4583-4588.
- Hodge, P., 1993. Polymer Science Branches Out. *Nature*, 362. 18–19.
- Hong R. ve Fang G., 2000. Energy Transfer of Ionic Dyes in Mixed Surfactant Vesicle. *Res. Chem. Intermed.*, 26: 575-585.
- Hueder P.M. de O., 2003. Electronic Energy Transfer Between Fluorescent Dyes With Inter and Intracellular Interactions. *Chem. Phys.*, 290: 85-91.
- Irvin J. A. ve Reynolds J. R., 1998. Low-Oxidation-Potential Conducting Polymers: Alternating Substituted Para-Phenylene and 3,4-ethylenedioxythiophene Repeat Units. *Polymer*. 39: 2339-2347.

- Kim Y.H. ve Webster O. W., 1990. Water Soluble Hyperbranched Polyphenylene: "a Unimolecular Micelle?". *J. Am. Chem. Soc.*, 112: 4592-4593.
- Kimoto A. J., Cho J., Higuchi M. ve Yamamoto K., 2004. Synthesis of Asymmetrically Arranged Dendrimers with a Carbazole Dendron and a Phenylazomethine Dendron *Macromolecules*, 37 (15): 5531-5537.
- Koynov K., Mihov G., Mondeshki M., Moon C., Spiess H. W., Müllen K. ve Butt H-J., 2007. Diffusion and Conformation of Peptide-Functionalized Polyphenylene Dendrimers Studied by Fluorescence Correlation and ^{13}C NMR Spectroscopy. *Biomacromolecules*, 8:1745-1750.
- Kohn F., Hofkens J., Gronheid R., Cotlet M., Müllen K., Van der Auweraer M. ve De Schryver, 2002. Excitation energy transfer in dendritic host-guest donor- acceptor systems. *FC ChemPhysChem*. 3 (12):1005-1013.
- Koyuncu S., Zafer C., Koyuncu B. F., Aydin F., Can M., Sefer E., Özdemir E. ve İçli S., 2009. A New Donor-Acceptor Double Cable Carbazole Polymer with Perylene Bisimide Pendant Groups: Synthesis, Electrochemical and Photovoltaic Properties. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 47: 6280-6291.
- Kwon T. W., Alam M. M. ve Jenekhe S. A., 2004. n-Type Conjugated Dendrimers: Convergent Synthesis, Photophysics, Electroluminescence and Use as Electron-Transport Materials for Light-Emitting Diodes. *Chem. Mater*, 16: 4657-4666.
- Lakowicz, J.R., 2002. Volume2 Principles. *Kluwer Academic Publishers*, New York
- Lakowicz, J. R., 1983. Principle of Fluorescence Spectroscopy. *Plenum Pres*, New York
- Mullen K. ve De Schryer F.C., 2001. Intramolecular Energy Hopping and Energy Trapping in Polyphenylene Dendrimers with Multiple Peryleneimide. *J. Am. Chem. Soc.*, 123: 7668-7676.
- May V., 2009. Beyond the Förster Theory of Excitation Energy Transfer: Importance of Higher-Order Processes in Supramolecular Antenna Systems. *Dalton Trans.* 7 (45): 10086-105
- McDermott, G., Prince, S.M., Frer, A.A., Hawthornthwaite- Lawless, A.M., Papiz, M.Z., Cogdell, R.J. ve Isaacs, N.W., 1995. Crystal Structure of an Integral Membrane Light- Harvesting Complex From Photosynthetic bBacteria. *Nature*, 374: 517-521.
- Mourey T.H., Turner S.R., Rubinstein M., Fréchet, J.M.J., Hawker C.J. ve Wooley K.L., 1992. Unique Behavior of Dendritic Macromolecules: Intrinsic Viscosity of Polyether Dendrimers. *Macromolecules*, 25: 2401- 2406.

- Mastalerz M., Fischer V., Ma C.Q., Janssen R.A.J., ve Bauerle P., 2009. Conjugated Oligothieryl Dendrimers Based on a Pyrazino[2,3-g]quinoxaline Core. *Org. Lett.*, 11 (20): 4500-4503.
- Newkome G.R., Yao Z., Baker G.R. ve Gupta V.K., 1985. Micelles. Part 1. Cascade Molecules: A New Approach to Micelles. A [27]-arborol. *J. Org. Chem.*, 50 (11): 2003-2004.
- O'Regan B. ve Gratzel M., 1991. A Low-Cost, High-Efficiency Solar-Cell Based on Dye Sensitized Colloidal TiO₂ Films. *Nature*, 353: 737-740.
- Ohl, R.S., 1941. Light-Sensitive Electric Device. U.S. Patent No. 2:402,662
- Pompa P.P., Chiuri R., Pellegrino T., Mana L., Del-Mercato L.L., Parak W.J., Calabi F., Cingolani R. ve Rinaldi R. 2005. Fluorescence Resonance Energy Transfer Induced By Conjugation of Metalloproteins to Nanoparticles. *Chem. Phys.Lett.*, 417: 351-357.
- Promarak V., Ichikawa M., Sudyoasuk T., Saengsuwan S., Jungstittiwong S. ve Keawin T., 2007. Synthesis of Electrochemically and Thermally Stable Amorphous Hole-Transporting Carbazole Dendronized Fluorene. *Synthetic Metals*, 157: 17-22.
- Ranby B., 1993. Background Polymer Science Before 1977. *Oxford University Pres*, 298 p.
- Rohatgi M., 1978. Fundamentals of Photochemistry, *Willey, New York*, 362 p.
- Grayson S.M. ve Fréchet J.M.J., 2001. Convergent Dendrons and Dendrimers: from Synthesis to Applications. *Chem. Rev.*, 101: 3819-3867.
- Shaheen S.E., Brabec C.J., Sariciftci N.S., Padinger F., Fromherz T. ve Hummelen J. C., 2001. 2.5% Efficient Organic Plastic Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.*, 78: 841.
- Schilinsky P., Waldauf C. ve Brabec C.J., 2002. Recombination and Loss Analysis in Polythiophene Based Bulk Heterojunction Photodetectors. *Appl. Phys. Lett.*, 81: 3885.
- Sanchez G.F. ve Ruiz C.C., 1996. Intracellular Energy Transfer in Aqueous CTAB Solutions. *J. Lumin.*, 69: 179-186.
- Serin J. M., Brousmiche D. W. ve Fréchet J. M. J., 2002. Cascade Energy Transfer in a Conformationally Mobile Multichromophoric Dendrimer. *Chem. Commun.*, 2605-2607.
- Sujan C. ve, Susantamay N., 2005 . Fluorescence Resonance Energy Transfer From

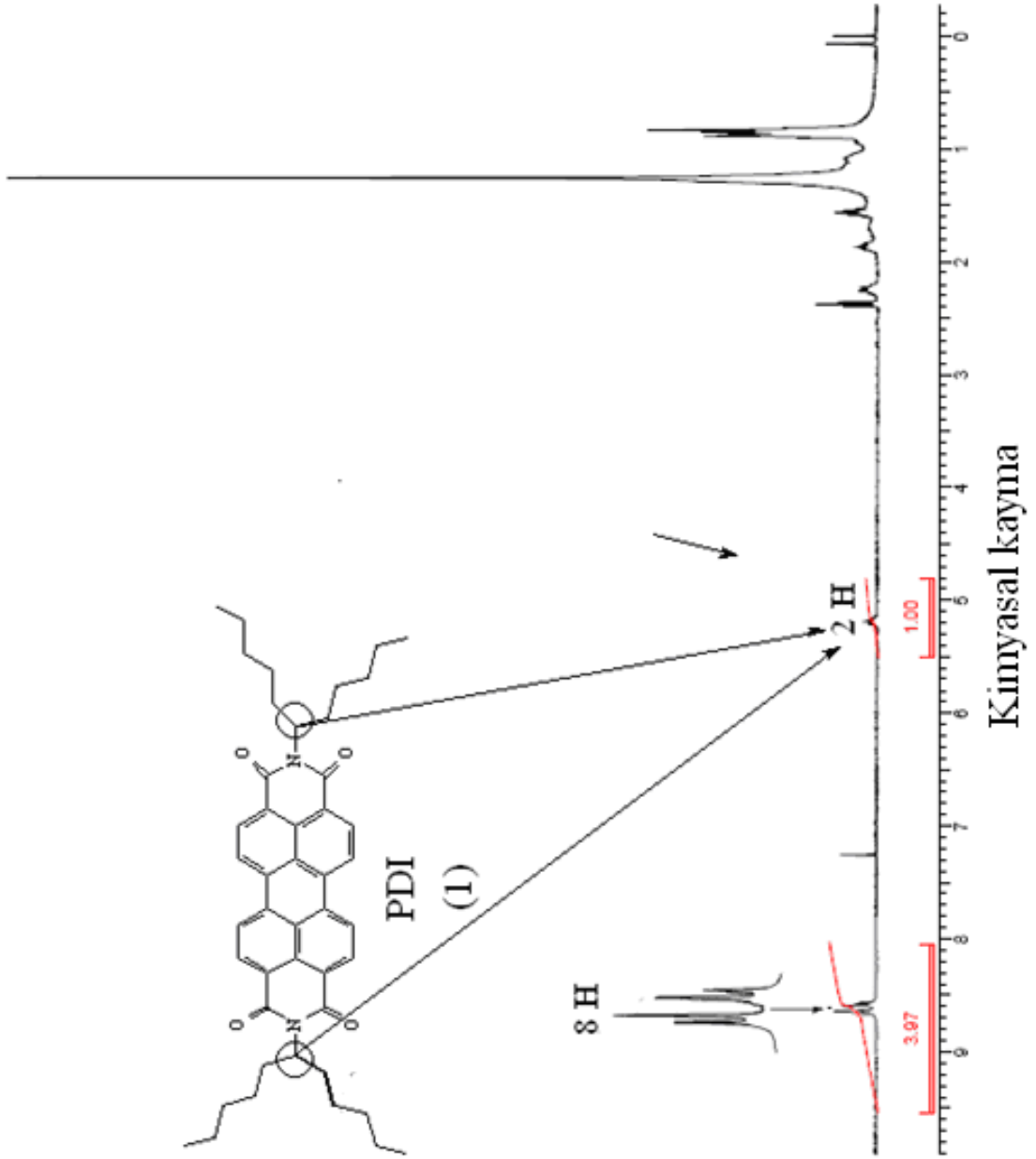
- Fluorescein to Safranin T in Solutions and in Micellar Medium. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 173, 221-227.
- Serway, J., 2007. Fen ve Mühendislik İçin Modern Fizik 3 (5. Baskı). *Palme Yayınevi, Ankara*, 392 sayfa.
- El-Daly S.A., 1999. Photophysical properties: Laser activity of and energy transfer from 1,4-bis [-(2-benzothiazoly)vinyl]benzene(BVB). *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 124: 127-133.
- Shirakawa H., Louis E. J., MacDiarmid A. G., Chiang C. K. ve Heeger A. J., 1977. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers - Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)_x. *Journal of Chemical Society- Chemical Communication*, 16: 578-580.
- Tang, C. W., 1986. Two-Layer Organic Photovoltaic Cell. *Appl. Phys. Lett.*, 48:183.
- Tomalia D.A., Naylor A.M. ve Goddard W.A., 1990. Starburst Dendrimers – Molecular Level Control Of Size, Shape, Surface-Chemistry, Topology, And Flexibility From Atoms To Macroscopic Matter. *Angew. Chem-Int. Ed.* 29 (2): 138-175
- Van Mullekom H.A.M., 2001. Developments in The Chemistry And Band Gap Engineering of Donor-Acceptor Substituted Conjugated Polymers. *Materials Science and Engineering*, 32: 1-40.
- Tomalia D.A., Dewald J., Hall M., Martin S. ve Smith P., 1984. Prepr. 1st SPSJ Int. . *Polym. Conf., Soc. Polym. Sci. Jpn.* (Kyoto) 65.
- Gunderson V.L., Mickley Conron S.M. ve Wasielewski M.R., 2010. Self Assembly of a Hexagonal Supramolecular Light-Harvesting Array From Chlorophyll a Trefoil Building Blocksw. *Chem. Commun.*, 46: 401-403.
- Wang Y., Chen H., Wu H, Li X., ve Weng Y., 2009. Fluorescence Quenching in a Perylenetetracarboxylic Diimide Trimer. *J. Am. Chem. Soc.* 131 (1): 30-31
- Watkins A.R., 1974. Short-Lived Intermediates Formed by The Interaction Between Electronically Excited Molecules and Inorganic ions. *J. Phys. Chem.*, 78: 1885-1890.
- Weil T., Reuther E. ve Mullen K., 2002. Shape-Persistent, Fluorescent Polyphenylene Dyads and a Triad for Efficient Vectorial Transduction of Excitation Energy. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41: 1900–1904.

- Weil T., Reuther E., Beer C. ve Mullen K., 2004. Synthesis and Characterization of Dendritic Multichromophores Base on Rylene Dyes for Vectorial Transduction of Excitation Energy. *Chem. Eur. J.*, 10: 1398–1414.
- Wienk M.M., Kroon J.M., Verhees W.J., Knol H.J., Hummelen J.C., van Hal P.A. ve Janssen R.A.J., 2003. Self-Assembly of Trigonal-Prismatic Metallocages Encapsulating BF_4^- or CuI_3^{2-} as Anionic Guests: Structures and Mechanism of Formation. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42: 3371.
- Wooley K. L., Hawker C. J. ve Fréchet J. M. J., 1994. A 'Branched-Monomer Approach' for the Rapid Synthesis of Dendrimers. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 33 (1): 82-85.
- Wooley K. L., Hawker C. J., Lee, R. ve Fréchet J. M. J. 1994. One-step Synthesis of Hyperbranched Polyesters. Molecular Weight Control and Chain End Functionalization. *Polymer J.*, 26 (2): 187-197.
- Wooley K.L., C.J. Hawker ve Fréchet J:M.J., 1993. Unsymmetrical Three- Dimensional Macromolecules: Preparation and Characterization of Strongly Dipolar Dendritic Macromolecules. *J. Am. Chem. Soc.*, 115: 11496-11505.
- Wolf-Klein H., Kohl C., Müllen K. ve Paulsen H., 2002. Biomimetic Model of a Plant Photosystem Consisting of a Recombinant Light-Harvesting Complex and A Terrylene Dye. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41 (18): p. 3378
- Yang C. P., Chen R. S., ve Chang C. C., 2000. Synthesis and Properties of Poly(amide-imide)s Containing a *N*-methylcarbazole Group. *Colloid Polym. Sci.*, 278: 1043-1051.
- Yu G., Gao J., Hummelen J.C., Wudl F. ve Heeger A.J., 1995. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions *Science.*, 270: 1789.
- Yılmaz M.D., Bozdemir O.A. ve Akkaya E.U., 2006. Light Harvesting and Efficient Energy Transfer in a Boron-dipyrrin (BODIPY) Functionalized Perylenediimide Derivative. *Org. Lett.*, 8 (13): 2871-2873.
- Zang H., Wang S., Li Y., Zhang B., Du C., Wan X. ve Chen Y., 2009. Sythesis, Characterization and Electroluminescent Properties of Star Shaped Donor-Acceptor Dendrimers with Carbazole Dendrons as Peripheral Branches and Heterotriangulene as Central Core. *Tetrahedron*, 65: 4455-4463.

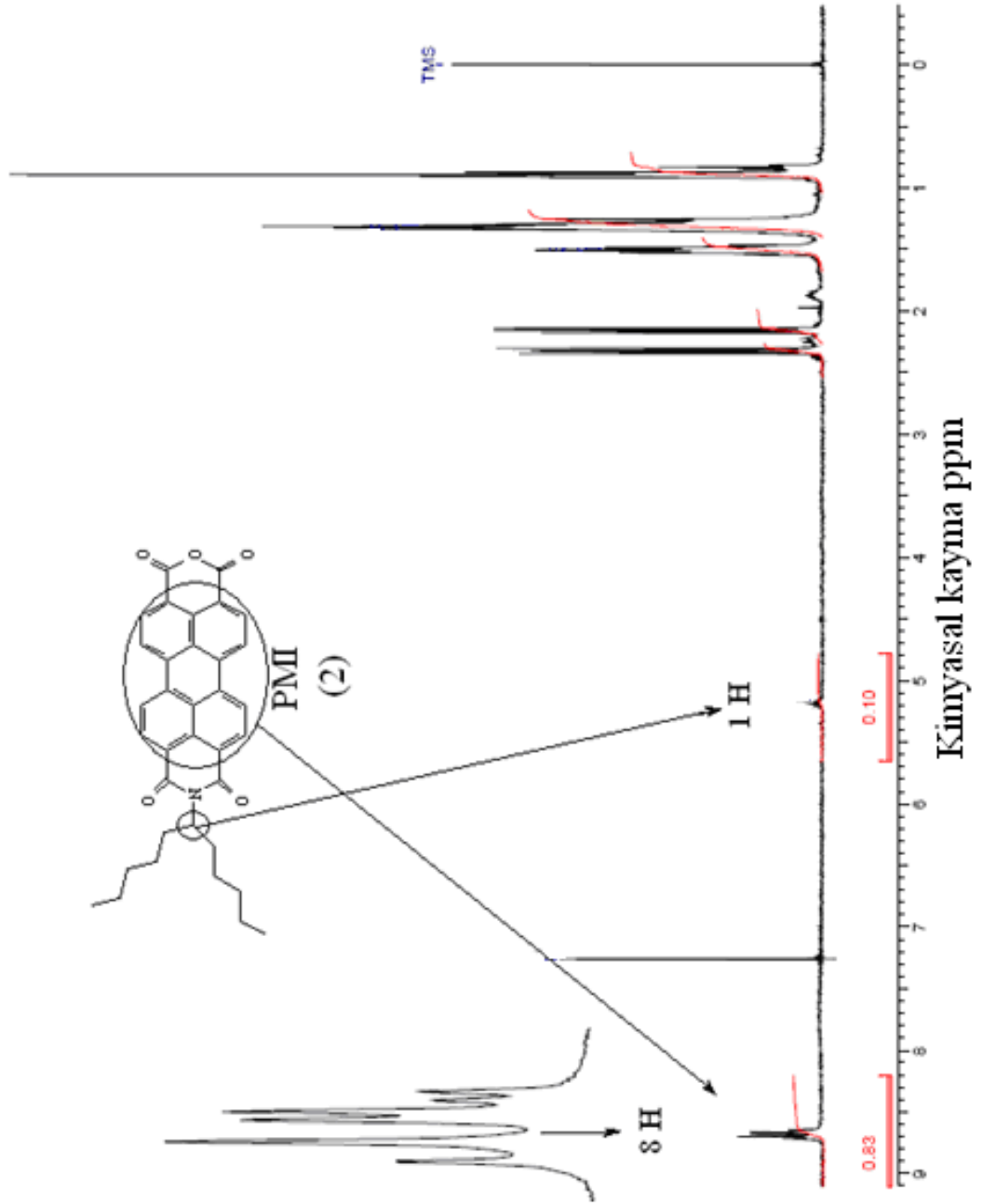
- Zhang X., Xiao Y. ve Qian X., 2008. Highly Efficient Energy Transfer in the Light Harvesting System Composed of Three Kinds of Boron-Dipyrromethene Derivatives. *Org. Lett.*, 10 (1): 29-32.
- Zor, M.; 1991. Modern Fizik İçinde Maddenin Elektriksel İletkenlik özellikleri (Ünite 6) . *Anadolu Üniversitesi yayınları. Eskişehir.* 91-103.

EKLER LİSTESİ

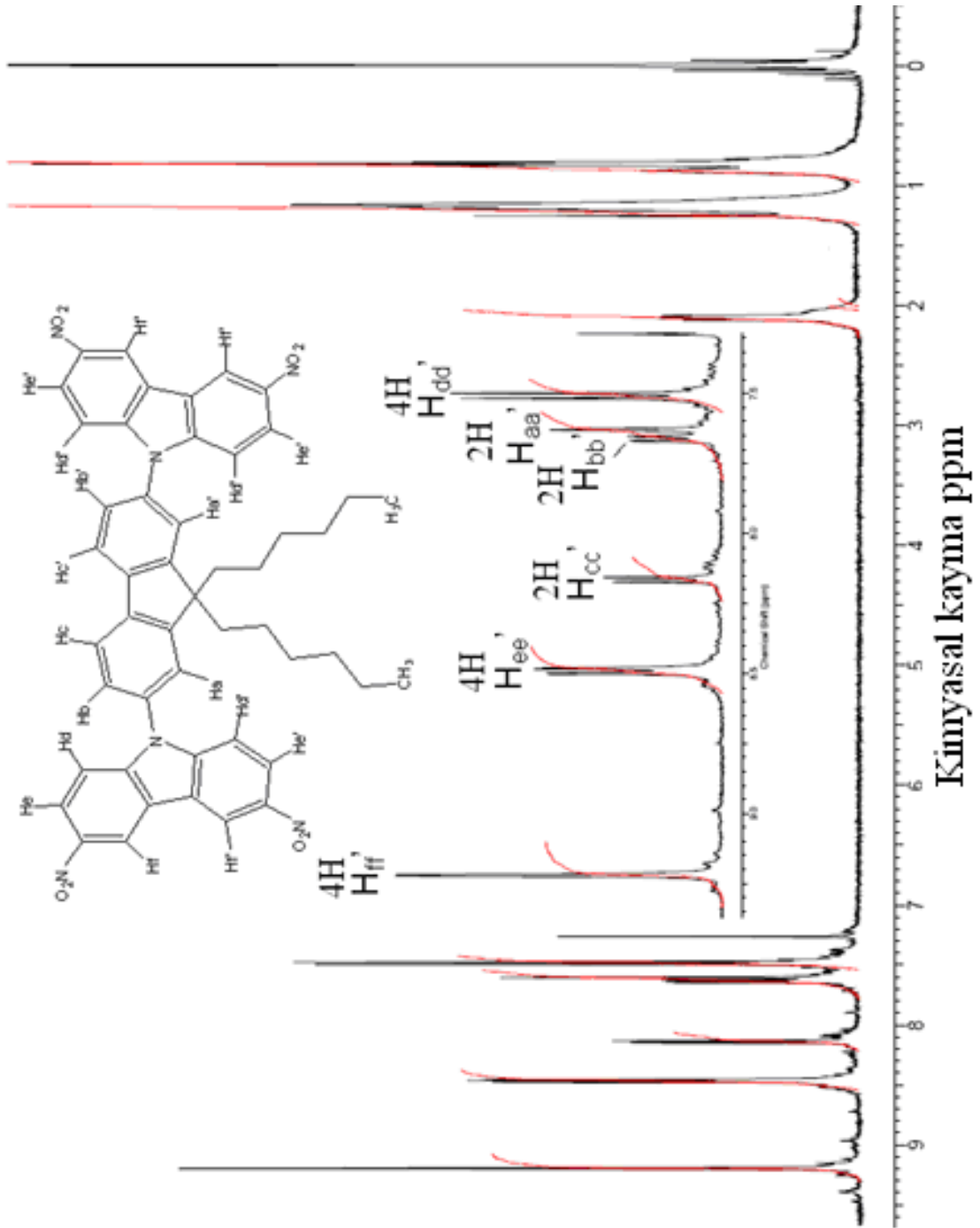
	Sayfa no
Ek 1.1. K1r-PDI'nin ¹ H-NMR spektrumu.....	II
Ek 1.2. K1r-PMI'nin ¹ H-NMR spektrumu.....	III
Ek 1.3. ES-1'in ¹ H-NMR spektrumu.....	IV
Ek 1.4. ES-2'nin ¹ H-NMR spektrumu.....	V
Ek 1.5. ES-3'ün ¹ H-NMR spektrumu.....	VI



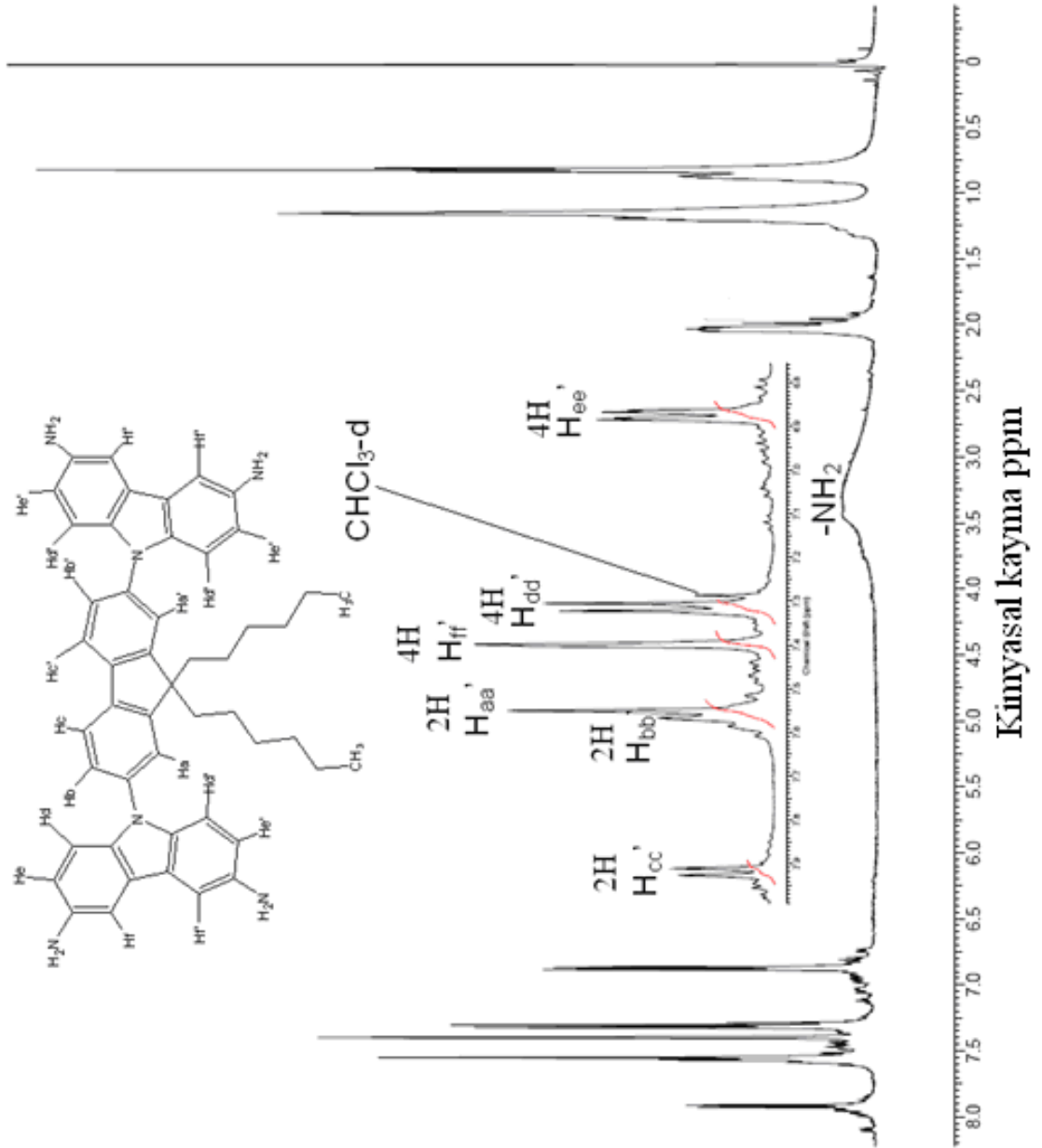
Ek.1.1 Kır-PDI'nin ¹H-NMR spektrumu



EK.1.2 K1r-PMI'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



EK. 1.4 ES-2'nin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



EK.1.5. ES-3'ün ¹H-NMR Spektrumu

ÇİZELGELER LİSTESİ

	Sayfa no
Çizelge 4.1 ES-4 ve ES-5'e ait indirgenme- yükseltgenme pik potansiyelleri, HOMO-LUMO enerji seviyeleri ve Band boşluğu değerleri.....	60

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa no
Şekil 1.1 Fotosentezin Z şeması.....	4
Şekil 1.2. Organik güneş pillerinin şematik gösterimi.....	5
Şekil 1.3 Boya sensörlü hibrit güneş pillerinin şematik gösterimi.....	5
Şekil 1.4 Altı atomdan oluşan bir katıda 2S düzeyindeki yarılmalar (r_0 atomlar arası mesafe).....	7
Şekil 1.5 Bir katıda yasak ve izinli enerji bantları.....	8
Şekil 1.6 Bir katıdaki değerlik ve iletkenlik banlar.....	9
Şekil 1.7 Bakırdan Kuvarsa kadar olan materyaller ile iletken polimerlerin iletkenliklerinin karşılaştırılması.....	10
Şekil 1.8 (a) Moleküldeki temel hal enerji seviyesindeki elektronun ışık absorpsiyonu sonucunda uyarılmış hal geçişi (b) bu geçiş sırasında meydana gelen absorpsiyon bandı.....	11
Şekil 1.9 Molekülde meydana gelen yükseltgenme ve indirgenmelerin şematik gösterimi.....	12
Şekil 1.10 Molekülde meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerinin enerjistik olarak karşılıkları.....	13
Şekil 1.11 Jablonski diyagramında fotofiziksel olaylar.....	14
Şekil 1.12 Dexter tipi enerji transfer mekanizması.....	16
Şekil .1.13 Förster tipi enerji transfer mekanizması.....	17
Şekil 1.14 Förster enerji transfer mekanizması için absorpsiyon emisyon spektrumlarının örtüşmesi.....	17
Şekil 1.15 a) çok dallı (hyperbrached) molekül, b) Dendrimer.....	22
Şekil 1.16 Tomalia'nın 3.jenerasyon PAMAM dendrimeri.....	22
Şekil 1.17 Divergent (ıraksak) ve convergent (yakınsak) metotla sentez gösterim.....	24

Şekil 1.18 Fotosentetik reaksiyonlarda görev alan ışık toplaya (light harvesting) anten kompleksi.....	25
Şekil 4.1 Dendrimerlerin sentezinde kullanılan ES1, ES2 ve ES3 türevlerine ait FT-IR spektrumları.....	47
Şekil 4.2 Kırılmaç kanatlı dendrimerlerin sentezinde kullanılan perilen türevlerine ait FT-IR spektrumları.....	48
Şekil 4.3 ES-4 ait FT-IR spektrumu.....	49
Şekil 4.4 1,8-naftalik anhidrit ve ES-5'e ait FT-IR spektrumları.....	50
Şekil 4.5 ES-4'e ait ¹ H-NMR spektrumu.	50
Şekil 4.6 ES-4'e ait Maldi ToF-Ms spektrumu.....	51
Şekil 4.7 ES-5'e ait ¹ H-NMR spektrumu.....	52
Şekil 4.8 ES-1, Kır-PMI ve ES-4'ün UV-Vis absorpsiyon spektrumları.....	53
Şekil 4.9 Kır-PMI ve ES-4 moleküllerinin Flüoresans spektrumları	54
Şekil 4.10 Molekül içi elektron transferi sonucu oluşan flüoresans şiddetinin sönmeme mekanizması.....	54
Şekil 4.11 Naft-Std ve ES-5'e ait UV-Vis absorpsiyon spektrumları.....	55
Şekil 4.12 Naft-Std ve ES-5'e ait flüoresans spektrumları.....	56
Şekil 4.13. Molekülde meydana gelen elektrokimyasal ind. ve yük. Mekanizması.....	57
Şekil 4.14 ES-1, Kır-PMI ve ES-4'ün Döngüsel voltomogramları.....	58
Şekil 4.15 ES-1, Naft-Std ve ES-5'in Döngüsel voltomogramları.....	59

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Emre SEFER
Doğum Yeri: Çaycuma/ ZONGULDAK
Doğum Tarihi: 15/07/1986

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi: Çanakkale 18 Mart Üniversitesi Fen-Edebiyat
Fakültesi, Kimya Bölümü, 2004-2008
Yüksek Lisans öğrenimi: Çanakkale 18 Mart Üniversitesi Fen Bilimleri
Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 2008-2010
Bildiği Yabancı Diller: İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

Yayımlar-SCI-Diğer:

Sermet Koyuncu, Ceylan Zafer, Emre Sefer, Fatma Baycan Koyuncu, Şeraffetin Demiş, İsmet Kaya, Eyüp Özdemir, Sıdık İçli, A new conducting polymer of 2,5-bis(2-thienyl)-1H-(pyrrole) (SNS) containing carbazole subunit: Electrochemical, optical and electrochromic properties, Synthetic Metals, Volume 159, Issues 19-20, Pages 2013-2021

Sermet Koyuncu, Ceylan Zafer, Fatma Baycan Koyuncu, Banu Aydın, Mustafa Can, Emre Sefer, Eyup Ozdemir, Siddik Icli, A New Donor-Acceptor Double Cable Carbazole Polymer with Perylene Bisimide Pendant Group: Synthesis, Electrochemical and Photovoltaic Properties, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 47, 6280-6291

b) Bildiriler Uluslar arası-Ulusal:

Sermet Koyuncu, Ceylan Zafer, Fatma Baycan Koyuncu, Banu Aydın, Mustafa Can, **Emre Sefer**, Eyup Ozdemir, Siddik Icli, “Photovoltaic properties of novel soluble Donor-Acceptor Double Cable Carbazole Polymer with Perylene Bisimide Pendant Group” NanoTR 2009 conference, Eskisehir.

Sermet Koyuncu, Ceylan Zafer, **Emre Sefer**, Fatma Baycan Koyuncu, Serafettin Demic, Eyup Ozdemir, Siddik Icli, “Electrochromic device application of a new conducting polymer of 2,5-bis(2-thienyl)-1H-(pyrrole) (SNS) containing carbazole subunit” NanoTR 2009 conference, Eskisehir

Eda oğuzhan, Işıl Bayram, **Emre Sefer**, Fatma Baycan Koyuncu, Sermet Koyuncu, Eyüp Özdemir, “Karbazol köprülü yeni bir multi-elektrokromik polimer sentezi ve alkil yan zincirinin elektrokromik performans üzerine etkilerinin incelenmesi” 3. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongre ve Sergisi, 2010, İzmit.

Emre Sefer, Ceyda Uygun, Eda Oğuzhan, Fatma Baycan Koyuncu, Sermet Koyuncu, Eyüp Özdemir, Karbazol içeren yüksek performanslı yeni birelektrokromik polimer sentezi, 3. Polimer Bilim ve Teknoloji Kongre ve Sergisi, 2010, İzmit.

Burak Gültekin, **Emre Sefer**, Banu Aydın, Sermet Koyuncu, Ceylan Zafer, Sıdık İçli “ New Donor and Acceptor Dendrimer Molecules as Promising Alternative Materials for Organic Solar Cells” Hybrid and Organic Photovoltaics Conference (HOPV), 2010, Italy.

c) Katıldığı Projeler:

2009/106 nolu BAP Projesi (Donör-akseptör Tipi Yeni Tür Dendrimerik Moleküllerin Sentezi ve Bazı Özelliklerinin İncelenmesi).

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl:

İLETİŐİM

E-posta Adresi:

emresefer67@hotmail.com