



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TRİFENİLAMİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Nefise KILIÇ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Eylül-2011
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Nefise KILIÇ

06.09.2011

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

TRİFENİLAMİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Nefise KILIÇ

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr. Ahmet KOÇAK

2011, 94 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Mehmet SEZGİN
Doç. Dr. Ahmet KOÇAK
Yrd. Doç. Dr. Nuriye KOÇAK

Bu çalışmada, trifenilamin birimleri içeren yeni makrosiklik bileşikler sentezlendi ve optik özellikleri incelendi. Hedeflenen bileşiklerin hazırlanması için 2,2'-dikarboksi-1,1'-bifenil (**1**) ve trifenilamin (**7**) bileşikleri çıkış maddeleri olarak kullanıldı. Bileşik **1**'in aromatik halkalarının bromlanmasıyla 4,4'-dibromo-2,2'-dikarboksi-1,1'-bifenil (**2**) türevi hazırlandı. Bu bileşiğin karboksilik asit grupları metil alkol ile esterleştirildi. Daha sonra elde edilen ester türevi (**3**) indirgenerek 4,4'-dibromo-2,2'-bis(hidroksimetil)-1,1'-bifenil (**4**) bileşiği sentezlendi. Bileşik **4,**tri(veya tetra)etilenglikolditosilat ile etkileştirilerek farklı halka boyutlarındaki makrosiklik taç eterler (**5** ve **6**) hazırlandı. Daha sonra, **5** ve **6** numaralı bileşiklerin 4-(difenilamino)-1-fenilboronik asit (**9**) ile çapraz kenetlenme reaksiyonu aracılığıylatrifenilamin birimleri içeren yeni makrosiklik bileşikler (**10** ve **11**) sentezlendi. Hazırlanan bileşiklerin yapıları ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve FT-IR spektroskopi yöntemleri kullanılarak aydınlatıldı.

Çalışmanın sonraki aşamasında, sentezlenen yeni bileşiklerin optik özellikleri UV-Vis ve floresans spektroskopileri ile incelendi.

Anahtar Kelimeler: Makrosiklik bileşikler, organik sentez,taç eter, trifenilamin

ABSTRACT

MS THESIS

THE SYNTHESIS OF TRIPHENYLAMINE DERIVATIVES AND INVESTIGATION OF THEIR SPECTROSCOPIC PROPERTIES

Nefise KILIÇ

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCEOF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN CHEMİSTRY

Advisor: Doç.Dr. Ahmet KOÇAK

2011, 94 Pages

Jury
Prof. Dr. Mehmet SEZGİN
Doç. Dr. Ahmet KOÇAK
Yrd. Doç. Dr. Nuriye KOÇAK

In the present study, new macrocyclic compounds having triphenylamine units were synthesized and their optical properties were investigated. *For the synthesis of target compounds*, 2,2'-dicarboxy-1,1'-biphenyl (**1**) and triphenylamine (**7**) were used as starting materials. 4,4'-dibromo-2,2'-dikarboksi-1,1'-bifenil (**2**) were prepared by the bromination of aromatic rings of compound (**1**). Carboxyl groups of compound (**2**) were esterified with methyl alchohol. Then, 4,4'-dibromo-2,2'-bis(hidroksimetil)-1,1'-bifenil (**4**) were synthesized by the reduction of the obtained ester derivative (**3**). Macrocyclic crown ethers with different ring size were prepared from the reaction of compound (**4**) and tri(or tetra)ethyleneglycolditosylate. Afterwards, novel macrocylic compounds (**10**ve**11**)having triphenylamine units were synthesized from the cross-coupling reaction of compound **5** and **6** with 4-(diphenylamino)-1-phenylboronic acid (**9**). The structures of the obtained compounds were confirmed using ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR and FT-IR spectroscopy methods.

In the next step of study, the optical properties of newly synthesized compounds were investigated by UV-Vis and fluorescence spectroscopy.

Keywords: Crownether, macrocycliccompounds,organicsynthesis,triphenylamine

ÖNSÖZ

Bu çalışma Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Doç. Dr. Ahmet KOÇAK yönetiminde hazırlanarak S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü' ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Tez konumun seçimi ve ilerlemesi esnasında bilgi ve birikimleriyle bana ışık tutan danışman hocam Doç. Dr. Ahmet KOÇAK' a saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmalarım boyunca bana laboratuar imkânı sağlayan Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ'a ve Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde görev yapan çok değerli hocalarıma teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında karşılaştığımher türlü problemle benimle birlikte kendi sorunuymuş gibi ilgilenen, tüm yardım ve desteklerini her zaman hissettiğim Arş. Gör. Sait MALKONDU hocama teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca deneysel çalışmalarım sırasında benimle fikirlerini paylaşan Arş. Gör. Önder ALICI ve Uzm. Dr. Serkan ERDEMİR, çok sevdiğim çalışma arkadaşlarım; Şengül YİĞİTER, Mehmet BÜYÜKSARI, Hasan Hüseyin GÜNEŞ, Ayşe KARASAKAL ve Özer IŞILAR' a teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca desteklerini benden hiçbir zaman esirgemeyen biricik anneme ve babama saygı ve şükranlarımı sunarım.

Nefise KILIÇ

KONYA-2011

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Floresans ve Fosforesans 1
1.1.1. Singlet ve triplet uyarılmış haller 2
1.1.2. Absorbsiyon ve emisyon hızları 3
1.1.3. Floresansı Etkileyen Faktörler 6
1.2. Trifenil Amin 11
1.3. Taç Eterler 15
1.3.1. Taç eterlerin metal ve amonyum kompleksleri 20

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **26**

3. MATERYAL VE YÖNTEM **31**

3.1. Enstrümental ve Kimyasal Materyaller 31
3.2. Kimyasal Sentezler ve Karakterizasyon 31
3.2.1. Dibromoizosiyanürik asit (DBI) 33
3.2.2. 4,4’-Dibromo-2,2’-dikarboksi-1,1’-bifenil (2) 33
3.2.3. 4,4'-Dibromo-2,2'-bis(metoksikarbonil)-1,1'-bifenil (3) 34
3.2.4. 4,4'-Dibromo-2,2'-bis(hidroksimetil)-1,1'-bifenil (4) 35
3.2.5. Trietilen glikol ditosilat 35
3.2.6. Tetraetilen glikol ditosilat 36
3.2.7. 4,4'-Dibromo-2,2'-bifeno-16-crown-4 (5) 37
3.2.8. 4,4'-Dibromo-2,2'-bifeno-19-crown-5 (6) 37
3.2.9. *N*,*N*-Difenil-4-bromoanilin (8) 38
3.2.10. 4-(Difenilamino)-1-fenilboronik asit (9) 39
3.2.11. 4,4'-Bis(4-difenilaminofenil)-2,2'-bifeno-16-crown-4 (10) 40
3.2.12. 4,4'-Bis(4-difenilaminofenil)-2,2'-bifeno-19-crown-5 (11) 41

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA **43**

4.1. İnfrared Spektroskopisi 43
4.2. NMR Spektroskopisi 46
4.3. UV-vis Spektroskopisi 49
4.4. Floresans spektroskopisi 51

KAYNAKLAR **55**

EKLER **61**

ÖZGEÇMİŞ **85**

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Φ	:	Quantum verimi
λ_{max}	:	Maksimum dalgaboyu
λ_{min}	:	Minimum dalgaboyu
^0C	:	Santigrad derece

Kısaltmalar

Abs.	:	Absorbans
$CDCl_3$	:	Döteryumlu Kloroform
CE	:	Crown Ethers
DBCE	:	Dibenzo Crown Ethers
DBI	:	Dibromoizosiyanürik Asit
DMF	:	Dimetilformamit
DSSC	:	Dye-Sensitized Solar Cell
EL	:	Elektro lüminesans
FT-IR	:	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
OLED	:	Organic Light-Emitting Diodes
TFA	:	Trifenilamin
THF	:	Tetrahidrofuran
UV vis.	:	Ultraviyole Visible
E.n.	:	Erime Noktası
Nm	:	Nanometre
s	:	Singlet
d	:	Dublet
m	:	Multiblet
t	:	Triblet

1. GİRİŞ

1.1. Floresans ve Fosforesans

Lüminesans, bir maddenin absorpladığı ışını aynı veya daha uzun dalga boyunda ışık olarak geri vermesi özelliğidir. Bu özellik floresans ve fosforesans olmak üzere iki kısma ayrılır. Bir maddenin floresans özelliği, üzerine uygun dalga boyunda bir ışın düşürülür düşürülmez başlar ve ışın kesilir kesilmez kaybolur. Buna karşılık fosforesans özelliği, madde üzerine uygun dalga boyunda ışık düşürülür düşürülmez başlar ve ışıksöndürülünce bir süre daha devam eder.

Maddenin floresans özelliği üzerine kurulmuş olan tayin metoduna florimetri veya floresans spektroskopisi denir. Floresans spektroskopisi, bazı yönleri ile absorpsiyon spektroskopisine benzemekle beraber duyarlılık yönünden ondan çok üstündür. Bu metotla birçok madde, milyonda birin altında bir hassaslıkla tayin edilebilir. Florimetrik metotların seçiciliği de yüksektir. Floresans özelliği gösteren maddelerin sayısı az olduğundan florimetri, absorpsimetriye göre daha az kullanılır.

Floresans özelliği, maddenin gaz, sıvı ve katı hallerinde görülebilir. En basit floresans, seyreltik atom buharları tarafından meydana getirilir.

Atom veya molekül, gerekli uyarılma enerjisini çeşitli yollarla sağlayabilir. Uyarılma enerjisi bir kimyasal tepkimeden sağlanıyorsa, bunun sonucu gözlenen lüminesans olayına kemilüminesans adı verilir. Uyarılma için gerekli enerji bir elektrot tepkimesinde sağlanıyorsa bu olaya elektrolüminesans veya elektrokemilüminesans denir. Biyolojik sistemlerde gözlenen lüminesans ise biyolüminesans olarak adlandırılır. Sistem ısıtılarak lüminesans gözleniyorsa bu olay termolüminesans adını alır. Uyarılma olayı, atom veya molekülün fotonları absorplaması sonucu gerçekleşiyorsa, gözlenen ışık emisyonuna fotolüminesans denir.

Floresans spektroskopisi organik kimya, biyokimya, biyofizik, çevre ile ilgili çalışmalar, klinikkimya, DNA zinciri ile ilgili çalışmalar ve genetik analizler gibi pek çok alanda kullanılmaktadır (Lakowicz, 1999).Floresans spektroskopisinin bu kadar geniş bir uygulama alanına sahip olmasının nedeni ise floresans spektroskopisi ile ilgili birçok bilgiye ulaşılabilmesi, güvenirliği ve yüksek duyarlılığıdır.

1.1.1. Singlet ve triplet uyarılmış haller

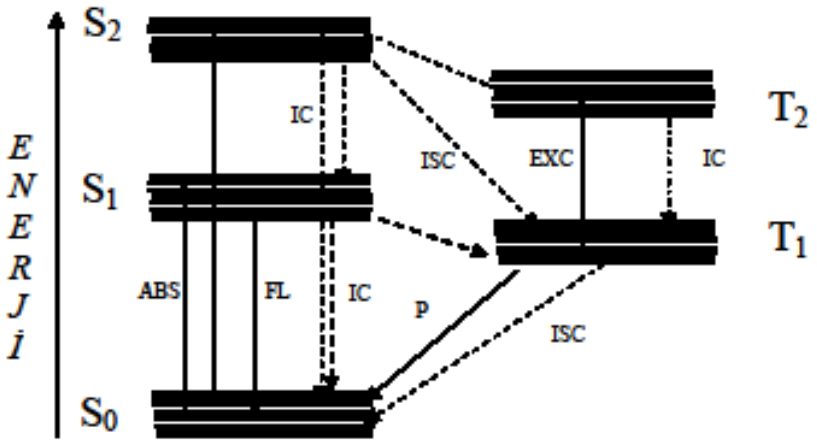
Atom veya molekülün elektronları, orbitallere spinleri ters olarak yerleşmiş ise bu hale siglet hal, orbitallerin birinde tek bir elektron varsa dublet hal, iki ayrı orbitalde spinleri birbirine paralel birer elektron varsa triplet hal ortaya çıkar. Triplet halde molekül singlet hallerin aksine paramagnetik özellik gösterir. Bir triplet daima uyarılmış bir singletten meydana gelir. Başka bir deyimle temel singlet halde bulunan bir molekül ışınlanmakla doğrudan doğruya triplet hale geçemez. Önce uyarılmış singlet, oradanda triplet hale geçer. Çünkü elektronik geçişler multiplitesi aynı olan haller arasında daha kolaydır. Temel halde bulunan maddenin multiplitesi aynıdır (multiplitesi farklı haller arasındaki geçişler yasaklanmıştır). Singlet, dublet veya triplet hallerdeki bir sistem temel enerji düzeyinde bulunabileceği gibi, uyarılmış enerji düzeylerinde de bulunabilir.

Uyarılmış singletle, uyarılmış triplet arasındaki ikinci fark enerji farkıdır. Uyarılmış tripletin enerjisi kendisini meydana getiren uyarılmış singletinkinden daha düşüktür çünkü Pauli prensibine göre, farklı orbitallerde bulunan spinleri paralel iki elektron uzayda aynı yeri kendiliklerinden işgal etmezler. Başka bir deyimle singlet hallerde büyük elektron itmeleri olmasına karşın tripletlerde bu durum yoktur. Bir molekülün bir uyarılmış hali, bir uyarılmış singlet demek olduğundan ve molekülde de birçok uyarılma seviyeleri bulunduğundan, birçok uyarılmış singlet ve dolayısıyla birçok uyarılmış triplet bulunur.

Floresans, fosforesans ve absorpsiyon geçişleri şekil.1.1.' deki Jablonski Diyagramı ile açıklanabilir.

Elektronik enerji düzeyleri başlıca temel (S_0) ve uyarılmış (S_1, S_2,...) singlet ve uyarılmış triplet (T_1) enerji düzeyleri olarak adlandırılır. Ayrıca her bir enerji düzeyine ilişkin farklı titreşim enerji düzeyleri vardır. Floresans madde, ışık tarafından uyarıldığında, ışığın absorpsiyonu ile temel halde bulunan elektron çiftlerinden biri S_1veya S_2 uyarılmış enerji düzeyindeki herhangi bir titreşim düzeyine uyarılır. Daha sonra bazı moleküller hariç genellikle bu titreşim düzeylerindeki elektronlar hızla dışarı ışık vererek en düşük S_1 titreşim düzeyine geçerler. Bu olay yaklaşık 10-12 sn sonra ya da daha az sürede gerçekleşir. Buradaki uyarılmış elektronlar daha sonra temel haldeki S_0 titreşim enerji düzeyine geçerken dışarı ışın yayarlar. Bu sürece fluoresans denir. Fluoresans ömrü ise yaklaşık olarak 10^{-6} s' dir. S_1 düzeyinde bulunan uyarılmış elektronlar aynı zamanda spin dönmesi yaparak 1.triplet enerji düzeyi T_1 e geçebilirler. Triplet enerji düzeyindeki elektronların, S_0 temel enerji düzeyine ışın yayarak geçmesi

olayına ise fosforesans denir. Temel enerji düzeyinden triplet enerji düzeyine doğrudan geçişler gözlenmez ve bunlara yasaklanmış geçişler denir. Aynı zamanda S_1uyarılmış enerji düzeyinden ve T_1 uyarılmış enerji düzeyinden temel haldeki enerji düzeyine ışımasız geçişler de söz konusudur. (Öztürk, 2008)



Şekil 1.1. Jablonski Diyagramı

Işımasız Geçişler

IC İç dönüşüm S→ S veya T→ T

ISC Sistemler arası geçiş S→ T veya T→ S

Işımalı Geçişler

F Floresans $S_1 \rightarrow S_0$

P Fosforesans $T_1 \rightarrow S_0$

1.1.2. Absorbsiyon ve emisyon hızları

Bir ışın fotonunun absorplanma hızı çok büyüktür. Bu işlem 10^{-14}-10^{-15} saniye mertebesinde tamamlanır. Diğer taraftan, floresans emisyonu önemli derecede daha yavaş hızda oluşur. Burada, uyarılmış halin ömrü, uyarılma işlemine karşılık gelen absorpsiyon pikinin molar absorptivitesi ile ters orantılıdır. Bu nedenle, 10^{-3}–10^{-5} aralığındaki molar absorptiviteler için uyarılmış hallerin ömrü 10^{-7}-10^{-9} saniyedir. Geçiş olasılığının daha küçük olduğu zayıf absorplayıcı sistemler için ömür, 10^{-6}-10^{-5} saniye

kadar uzun olabilir. Önceden de belirtildiği gibi, tripletten singlete geçişin ortalama hızı, buna karşılık gelen singlet-singlet geçişininkinden daha azdır. Bu nedenle, fosforesans emisyonu 10^{-4}-10^{-3} saniye veya daha fazla bir süre gerektirir.

Uyarılmış bir molekül temel haline birkaç mekanik basamağın bir birleşimi yoluyla dönebilir. Şekil 1.2.'de düz düşey okların gösterdiği gibi, 'bu basamakların ikisi, bir ışın fotonunun yayımını içeren floresans ve fosforesanstır. Dalgalı oklarla gösterilen diğer sönüm basamakları ışımasız olaylardır. Temel hale geçişte en tercih edilen yol, uyarılmış halin ömrünü en az yapan yoldur. Bu yüzden, ışımasız geçişlere göre floresans ile sönüm hızlı ise, bir emisyon gözlenir. Diğer taraftan, eğer bir ışımasız yol daha büyük hız sabitine sahipse, floresans ya yoktur ya da çok düşük şiddettedir.

Işımalı geçişler:

Absorpsiyon: $S_0 + h\nu \rightarrow S_1$

Floresans: $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu'$

Fosforesans: $T_1 \rightarrow S_0 + h\nu''$

Yukarıdaki denklemlerde; h: Planck sabiti ; ν, ν', ν'': Absorbe edilen veya yayılan ışığın frekanslarıdır.

Işımasız geçişler:

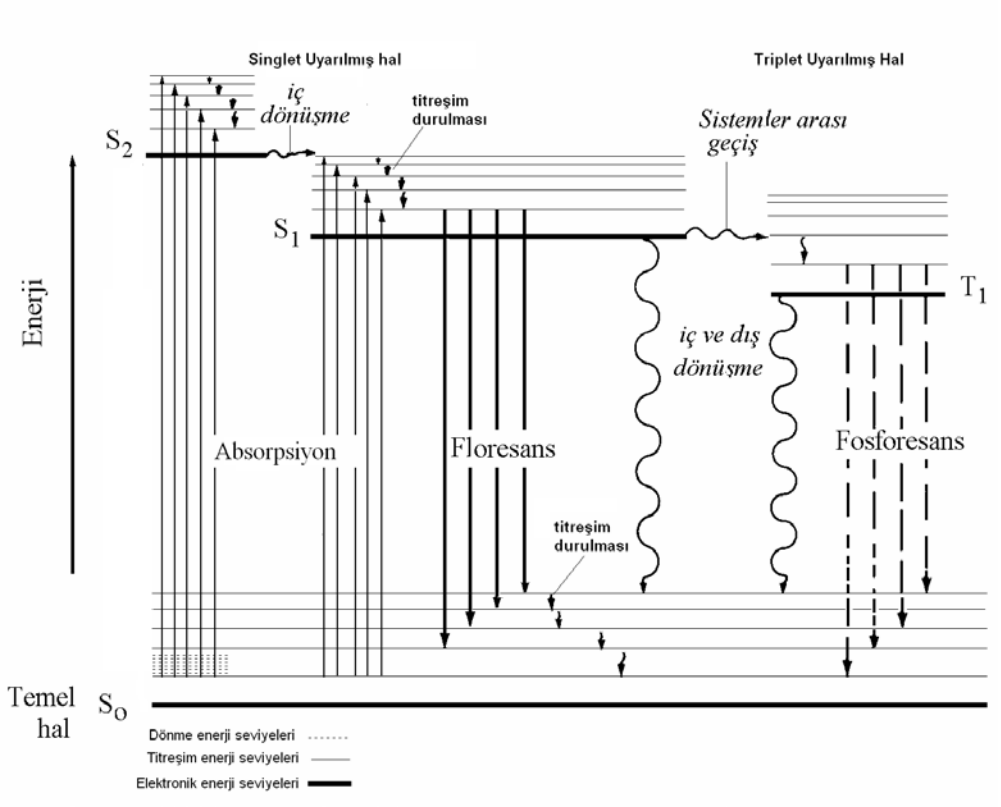
İç dönüşüm: $S_1 \rightarrow S_0$ + ısı

Sistemler arası geçiş: $T_1 \rightarrow S_0$ veya $S_1 \rightarrow T_1$

1.1.2.1. Titreşimsel durulma

Şekil 1.2.'de görüldüğü gibi, elektronik uyarılma sırasında bir molekül birçok titreşim seviyesinden herhangi birine uyarılabilir. Bununla beraber, çözeltide, aşırı titreşim enerjisi, uyarılmış türlerin molekülleri ile çözücü molekülleri arasındaki çarpışmalar sonucu hemen kaybedilir; sonuç, bir enerji aktarımı ve çözücü sıcaklığındaki çok az bir artıştır. Titreşim enerji seviyeleri bakımından uyarılmış bir molekülün ortalama ömrü 10^{-12} saniye veya daha az olup, bu süre elektronik olarak uyarılmış bir halin ortalama ömründen önemli derecede daha kısa olduğundan, durulma işlemi çok etkilidir. Sonuç olarak, çözeltiden floresans olduğu zaman, bu floresans daima uyarılmış bir elektronik halin en düşük titreşim seviyesinden bir geçiş ile ilgilidir. Bununla beraber, elektron, temel halin titreşim seviyelerinden herhangi birine

dönebileceği için, birbirine yakın birçok pik oluşur. Daha sonra, daha fazla titreşimsel durulma ile elektron, hızla temel elektronik halin en düşük titreşim seviyesine dönecektir.



Şekil 1.2. Bir moleküldeki ışımalı ve ışımasız geçişler.

1.1.2.2. İç dönüşüm

İç dönüşüm terimi, bir molekülün, ışın yaymadan daha düşük bir elektronik enerji seviyesine geçmesi ile ilgili molekül içi olayları ifade eder. Bu olaylar, ne tam olarak tanımlanmış ne de tam olarak anlaşılmıştır; fakat bağıl olarak çok az bileşiğin floresans göstermesi bunların genellikle çok etkili olduklarının açık göstergesidir.

1.1.2.3. Dış dönüşüm

Uyarılmış bir elektronik halin sönümlenmesi, uyarılmış molekül ve çözücü veya diğer çözünenler arasındaki etkileşimi ve enerji aktarılmasını içerebilir. Bu olaylara topluca dış dönüşüm veya çarpışma ile sönüm denir. Dış dönüşüm için delil, çözücünün

floresans şiddeti üzerindeki, kuvvetli etkisini içerir; ayrıca tanecikler arasındaki çarpışma sayısını azaltan koşullar (düşük sıcaklık ve yüksek viskozite) genellikle floresansı azaltır.

Dış ve iç dönüşümler, fosforesans ile o kadar başarılı bir şekilde rekabet ederler ki, normal olarak bu tür emisyonlar, sadece düşük sıcaklıklarda, çok viskoz ortamlarda veya katı yüzeyle absorblanmış moleküllerde gözlenir.

1.1.2.4. Sistemler arası geçiş

Sistemler arası geçiş, uyarılmış bir elektronun spininin ters döndüğü bir olaydır ve molekülün multiplisitesinde bir değişme olur. İç dönüşümde olduğu gibi, eğer iki halin titreşim seviyeleri, örtüşürse bu geçişin olasılığı artar. Şekil 1.2. de gösterilen singlet/triplet geçişi buna bir örnektir; burada, en düşük singlet titreşim seviyesi, daha yüksek triplet titreşim seviyelerinin biri ile örtüşmektedir ve böylece spin halinde bir değişme daha muhtemeldir. Sistemler arası geçiş, iyot veya brom gibi ağır atomları içeren moleküllerde çok yaygındır.

1.1.3. Floresansı Etkileyen Faktörler

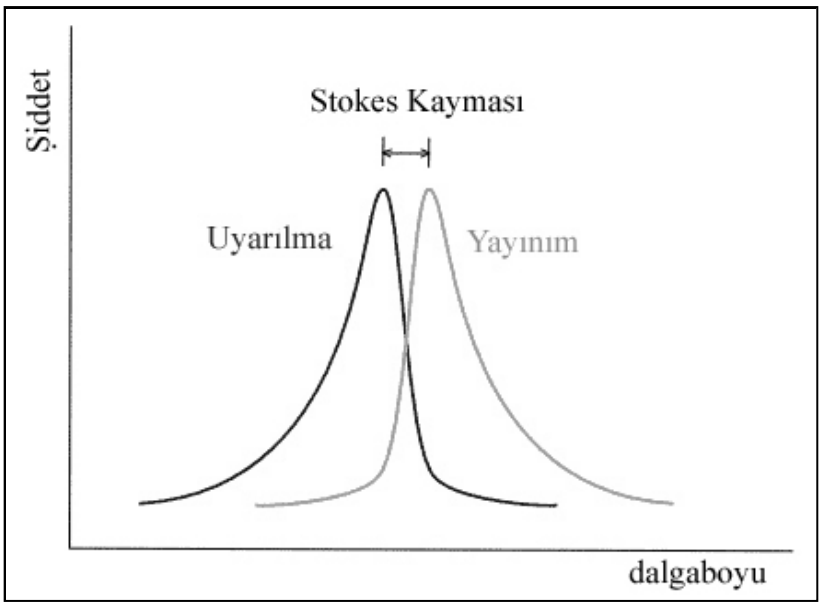
Floresans olan organik moleküllerin çoğunda, uyarılmış haldeki molekülerin enerjilerini titreşimler halinde kaybedilmesini önleyecek kararlı yapılara sahiptirler. Bu kararlı yapıları oluşturan bazı faktörler aşağıda gösterilmiştir:

- $\lambda_{\text{max abs}}$ ve $\lambda_{\text{max emis}}$
- Absorpsiyon ve emisyon şiddetleri
- Stokes Kayması (Stokes' Shift)
- Kuantum Verimi
- Floresans Ömrü (life time)
- Floresans Sönümlenme Hız Sabiti (Kq)

olarak verilir.

1.1.3.1. Stokes kayması

Emisyon enerjisi absorpsiyon enerjisinden daha azdır. Bu yüzden floresans, daha düşük enerjide yada daha yüksek dalga boyunda meydana gelir. Floresans moleküllerin çözeltilerde uyarılma ve emisyon olayları sırasında enerji kaybı meydana gelmektedir. Buna bağlı olarak emisyon spektrumu daha yüksek dalga boyuna kayar. Bu farka Stokes' kayması denir. (Öztürk, 2008)



Şekil.1.3. Floresans ve absorbans arasındaki ayna görüntüsünü gösteren floresans ve absorbans spektrumu.

1.1.3.2. Kuantum verimi

Bir molekülde yayılan foton sayısının, absorplanan foton sayısına oranına o molekülün fotolüminesans kuantum verimi adı verilir ve Φ ile gösterilir.

$$\phi = \frac{k_f}{k_f + k_s + k_{dd} + k_{id} + k_{öa} + k_a}$$

k_f = floresans bağıl hız sabiti

k_s= sistemler arası geçiş “

k_{dd}= dış dönüşüm “

k_{id}= iç dönüşüm “

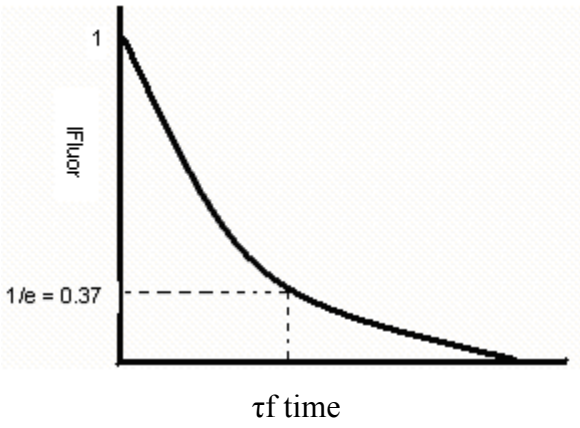
$k_{öa}$= ön ayrışma “

k_a= ayrışma “

Molekül floresans göstermezse ΦF = 0’dır. ΦF = 1 ise absorblanan tüm fotonların floresansla geri verildiğini belirtir. Floresans kuantum verimleri genellikle bilinen ve birçoğu standart olarak kullanılan bileşikler yardımıyla saptanır.

1.1.3.3. Floresans ömrü

Lüminesant maddelerin diğer bir önemli özelliği de eksite haldeki ışığın % 66.7’sinin emisyonu gerçekleşinceye kadar geçen zaman aralığı (time interval)’dır. Bu süreye bağlı olarak emisyon türünün floresans mı (10^{-9}- 10^{-7} sn) fosforesans mı (10^{-4}- 10^{-2} sn) olduğunu anlayabiliriz.



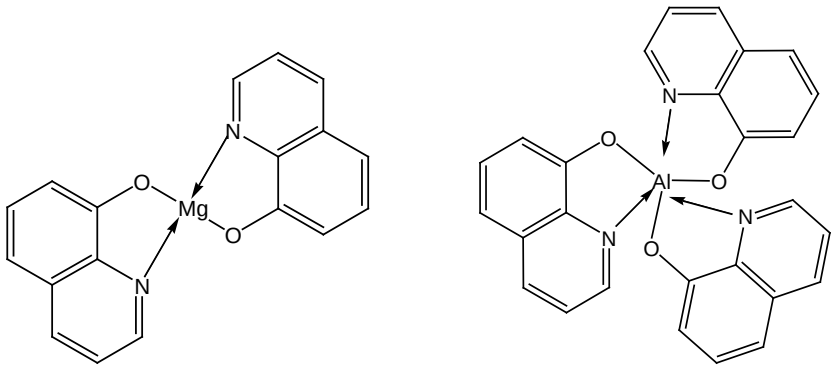
Şekil.1.4. Floresans ve fosforesans ömürleri (life time)

τf = Floresans 1-100 ns

τp = Fosforesans 1 ms – gün

Yukarıdaki grafikte de görüldüğü gibi floresans şiddetinin düşmesine neden olan etkiler floresans madde için bir sönümleyici olarak davranır.Sönümleyici maddeler ise çözücü, havadaki oksijen ya da organik ve inorganik donör – akseptör molekülleri olabilir.

Organik bileşiklerin bir bölümü kendiliğinden doğal olarak lüminesenttir. Fluoresans olayı genellikle aromatik moleküllerde meydana gelir. Bunlara en iyi örnek polisiklik aromatik hidrokarbonlardır.İlk bilinen fluorofor kinin (quinine) dir. Karbonil grupları, konjüge dien yada polien grupları fluoresans göstermektedir (benzen, naftalen,fenantren, antrasen, pentosen, perilen v.b. çoklu halkalı bileşikler). Lüminesent olmayan organik ve biyokimyasal bileşikler, fluoresans veya fosforesans özelliğe sahip bir türevi kantitatifolarak hazırlanabiliyorsa florimetrik veya fosforimetrik olarak tayin edilebilirler. Bazı durumlarda bir metal iyonu, floresant bir kompleks oluşturmak üzere, organik bileşiğe ilave edilerek reaksiyon verir. Bu tip metal komplekslerine (şelat bileşikleri)Örnek olarak magnezyum-II ve alüminyum-III iyonlarının hidroksikinolinle verdikleri kompleksler verilebilir.



Şekil.1.5. Al ve Mg metallerinin hidroksikinolin ile komplekleri

Moleküllerde düzlemsellik dönmenin engellenmiş olması, konjugasyon ve halka sayısının artması genellikle floresans verimini artırır. Aromatik hidrokarbonlarda da bu özelliklere sahiptirler.

Aromatik hidrokarbonların en önemli üyesi benzen ve türevlerinin alkol, hekzan ve su karışımlarındaki floresansları **Çizelge.1.1.**'de gösterilmiştir.

Çizelge.1.1. Benzen ve Türevlerinin Floresans Dalga boyları

Bileşik	**Çözücü**	**Band limitleri (nm)**	**Maksimum (nm)**
Benzen	A	255-300	260,263,264,275,283,291
Toluen	A	261-300	262,264,265,274,280,289
o-Krezol	A	287-385	Sürekli
p-Krezol	A	292-385	Sürekli
o-Hidroksibenzoik asit	A	376-480	Sürekli
m-Hidroksibenzoik asit	A	328-444	Sürekli
p- Hidroksibenzoik asit	A	323-408	Sürekli
Anilin	A	300-410	Sürekli,305ve 336'da zayıf mak.
o-Anisidin	A	313-429	Sürekli
p-Anisidin	A	339-423	Sürekli
o-Tolunitril	A	287-376	Sürekli
p-Tolunitril	A	280-351	Sürekli
Bifenil	H	294-365	294,305,314,319,327,340
Difenilmetan	H	272-320	275,279,285,293,301
Bibenzil	H	270-320	275,279,284,291,304
Dibenziletilen	H	270-320	278,283,296,306,314
Difenil eter	H	284-368	Sürekli
Difenil amin	H	326-415	Sürekli

A= alkol, H= hekzan

Benzenin ana yapısı floresans özellik gösteririr, fakat bu floresans zayıftır. Benzene hidroksil, amino ve benzer elektrofilik grupların bağlanmasıyla ışıma verimini artırabiliriz. Aynı şekilde konjuge çift bağ sayısının veya halka sayısının artması floresansı artırır. Poliaromatik hidrokarbonlarda hem konjugasyonu sağlayan çift bağların bulunması hem de benzen halkasının fazlalığı floresansı artırır.

Çizelge.1.2. Bazı poliaromatik hidrokarbonların çözelti içindeki floresans dalgaboyları

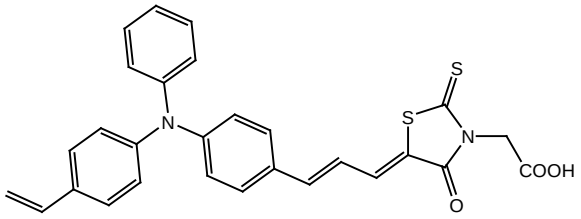
Hidrokarbon	**Floresans dalgaboyu (nm)**
Benzen	250-300
Naftalen	300-365
Antrasen	372-460
Naftasen	460-580 (468,498,533,574)
Pentasen	kırmızı
Rubren	545-623 (maksimum 560,590)
Fenantren	348-407 (348,366,385,407)
Krisen	360-400
Piren	370-400
Perilen	Mavi (440,470)
Floren	302-370 (maksimum 302,325)
Kolantren	Mavi-viyole (400-500)
Dekasiklen	477-600 (476,510,552,595)
Florasiklen	410-540 (415,440,466,504,535)

1.2.Trifenil Amin

Trifenilamin(TFA) ve türevleri birçok endüstriyel uygulamada önemli yere sahip olmuştur. Örneğin; iletken polimer için blok yapı (Chan et al., 1995) ve yüksek spinli poliradikaller (Stickley et al., 1997; Wienk and Jenssen, 1997) olarak kullanılır, farmakolojide, biyosensör yapımında trifenilamin türevleri kullanılmıştır. Ayrıca organik yarı iletken olarak optoelektronik uygulamalar için boşluk transfer malzemesi (hole transfer material) olarak TFA kullanılır. (Ksiregrofi, OLED, solar cells vb.)

Liang ve ark.(2007); trifenilamin türevleri (TPAR1, TPAR2, TPAR4, TPAR5) ile güneş pilleri üzerinde bazı çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmada trifenilamin

bazlımetal içermeyen boyar-hassas güneş pillerinde (DSC) ışığa duyarlı, büyük pontansiyel gösteren organik maddeler sentezlemişlerdir.

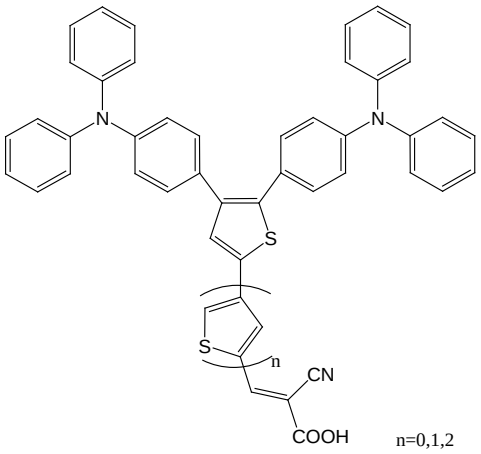


TPAR5

Şekil.1.6.DSC sistemlerinde kullanılan trifenilamin türevi

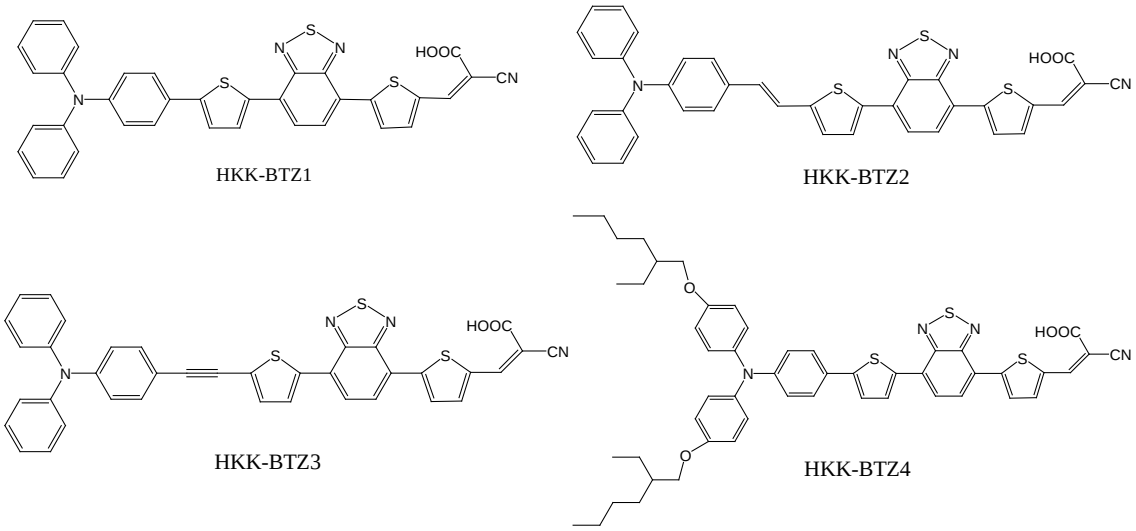
Elde edilen ürünlerin UV-vis absorbsiyon / emisyon spektrumları, güneş hücre performansı ve elektrokemikal özelliklerini incelemişlerdir.

Zang ve ark.(2009) güneş hücreleri için trifenilamin esaslı ışığa duyarlı moleküller üzerine çalışmalar yapmışlardır. Bis-trifenilamin grup taşıyan verici tabakalar tasarlayarak sentezlemişlerdir. Bu grupların optiksel ve elektrokimyasal özelliklerini karakterize etmişlerdir.



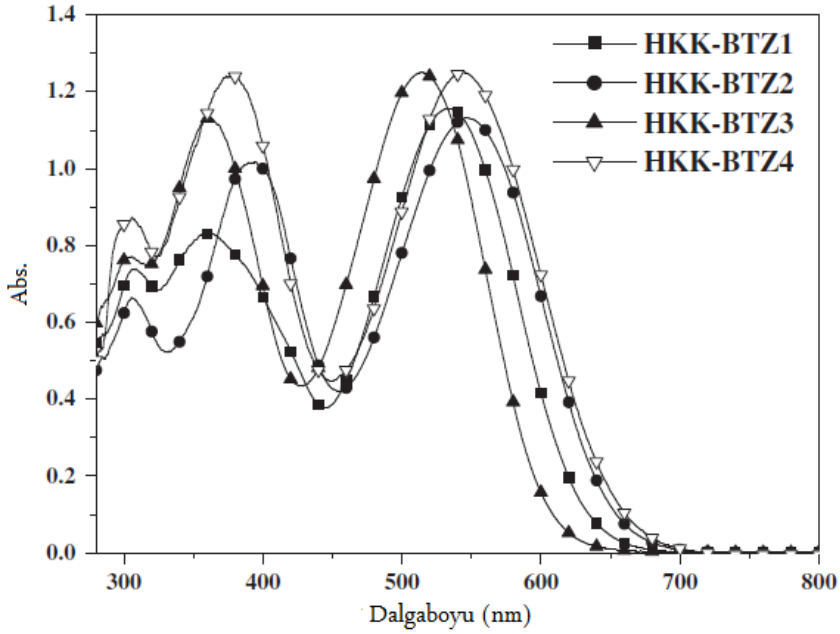
Şekil.1.7.Güneş hücreleri için kullanılan TFA türevi (Bis-TPA; 2a, 2b, 2c)

Lee ve ark.(2011) yeni π-konjugasyonuna sahip organik boyaları (HKK-BTZ1, HKK-BTZ2, HKK-BTZ3, HKK-BTZ4) elektron verici olarak trifenilamin (TFA) grubu ve elektron alıcı olarak benzotiodiazol grubu içeren boyaya duyarlı güneş hücreleri(DSSC) için sentezlemişlerdir. TFA bölümlerinin farklı türevlerini tekli, ikili ve üçlü bağlar ile benzotiodiazol grubuna bağlayarak türevlendirmişlerdir.



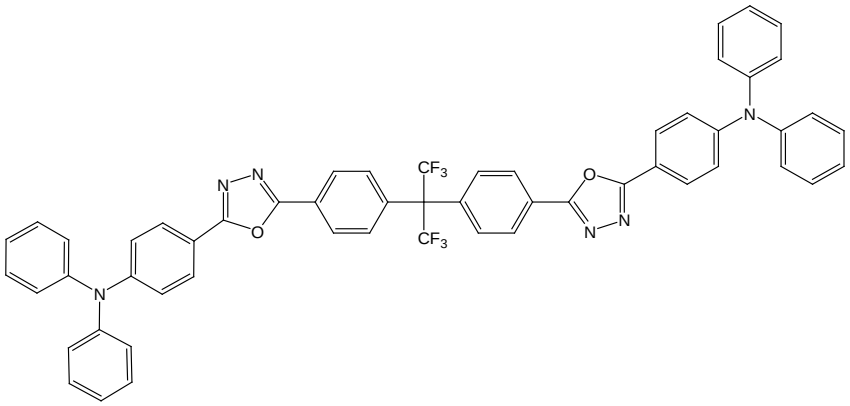
Şekil.1.8. Elektron alıcı verici sistemlerinde kullanılan TFA'lar

HKK-BTZ türevlerinin yapısındaki TFA birimlerinden dolayı 361-378 nm. de ve benzotiodiazol yük transfer geçişlerinden dolayı 533-542 nm. de olmak üzere maksimum absorbsiyon göstermiştir.



Şekil.1.9. Oda sıcaklığında THF içerisinde HKK-BTZ boyalarının absorbsiyon spektrumları (kons.= $1,0.10^{-5}$).

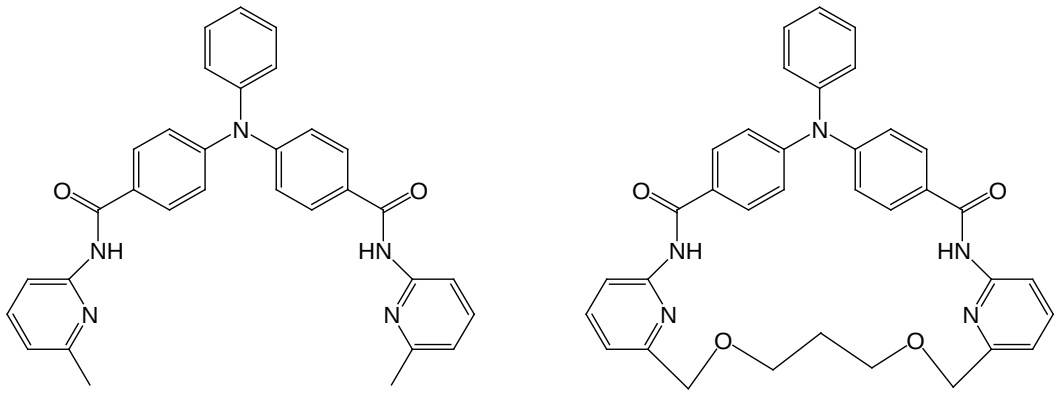
Çok tabakalı organik ışık yayan diyotlar üzerine çalışan Tamoto ve ark. (1997) yeni boşluk transfer malzemesi olarak trifenil amin gruplu dimer ve trimer moleküller sentezlemişlerdir(EM1). Yayıcı tabaka olan moleküllerin elektrolüminesans (EL) özellikleri incelenmiştir. Sentezlenen tüm bileşiklerin tabaka filmleri amorf ve 450-490 nm. 'de güçlü mavi ve yeşil floresans gösterdikleri kanıtlamışlardır.



EM1

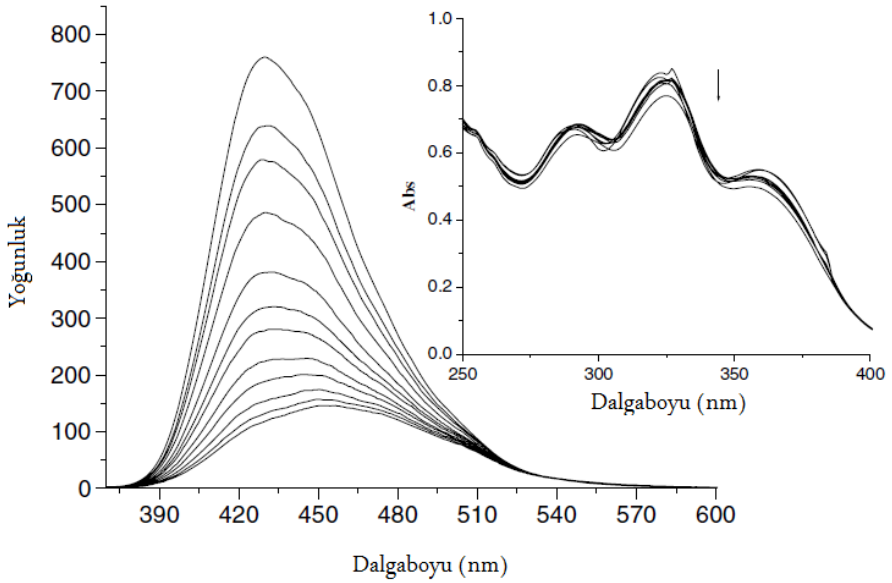
Şekil.1.10. OLED'da boşluk trasferi TFA' lar

Ghosh ve ark. (2006) TFA temelli kemosensörleri 1 ve 2 şeklinde ilk kez dikarboksilli asitlerin tanınması ve seçimleri için düzenleyerek sentezlemişlerdir. TFA kısmının floresans sönümlemesiyle birlikte nötr pridin amin resöptörleriyle karboksilik asit bağlanmaları gerçekleşir. Bu bağlanmalar ^{1}H-NMR, floresans ve UV-Vis spektroskopik metotlarla uygulama yapılarak tayin edildi.

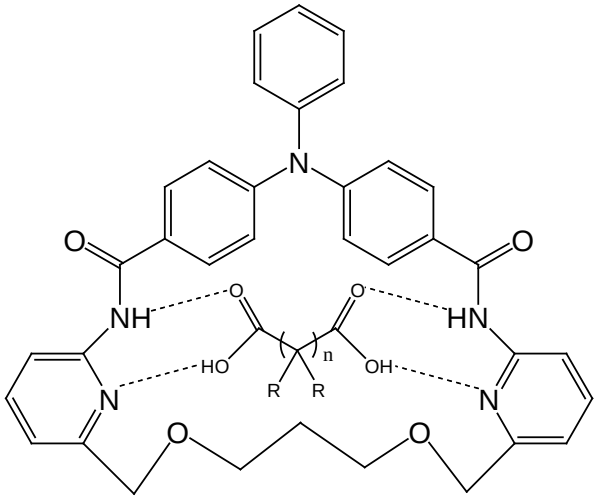


1 **2**

Şekil.1.11. TFA temelli kemosensörler



Şekil.1.12. Kloroformdaki **2**' nin (C=0,360.10-5 M) floresans spektrumu ve 2,2-dimetilmalonik asidin **2**' nin (1,36.10-5) üzerine eklenmesiyle UV-vis spektrumumdaki değişimi.



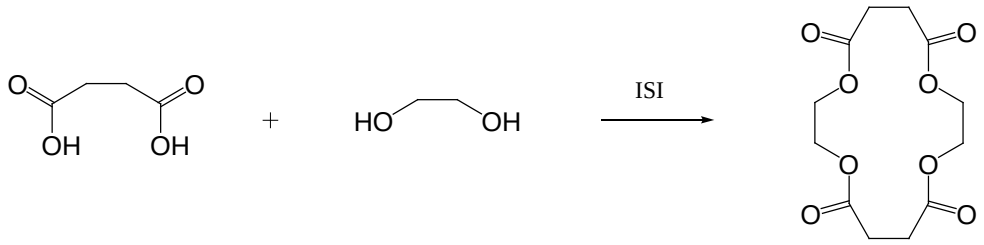
2

n =1, R = Me; n = 3, 4, R = H

Şekil.1.13. Dikarboksilli asitlerle TFAtürevinin hidrojen bağlarıyla oluşturduğu kompleksi

1.3.Taç Eterler

Taç eterler 1,2-etandiolden türeyen, -OCH_2CH_2- birimlerinin tekrarlanmasıyla meydana gelen halkalı yapıdaki eterlerdir. Bu bileşikler x-crown-y olarak adlandırılır (x = halkadaki toplam atom sayısı, y = halkadaki oksijen atomu sayısı) (Leevy, 2005).



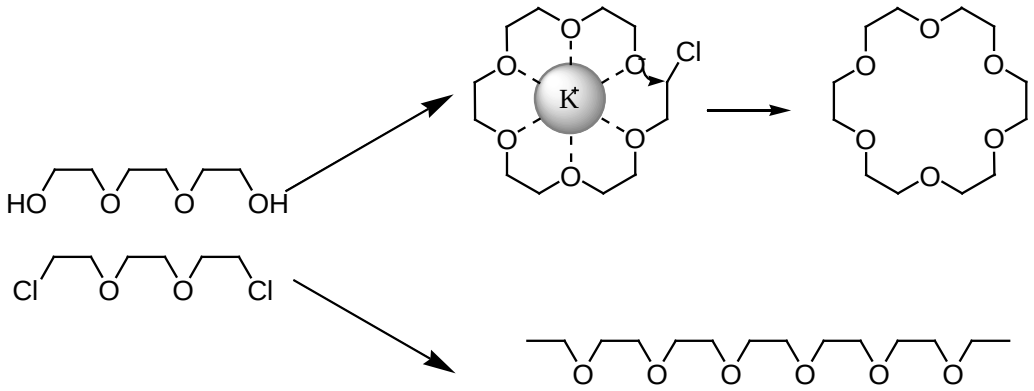
Şekil.1.14. Taç eter sentez realsiyonu

Makro halkalı bileşiklerin sentez yöntemleri; yapısında bulunan farklı tür ve sayıdaki yapıların sebebiyle oldukça az sayıdadır. Bu sentez yöntemleri ise iki ile sınırlıdır. İlk olarak aşırı seyreltik ortam oluşturularak kullanılan yöntemdir. İkincisi ise 'template etki' olarak da adlandırılan bir katyonun yönlendirmesi ile yararlanılan yöntemdir.

Seyreltik çalışma yönteminde istenilen makro halkalı bileşik için uçları aktif eşit konsantrasyonda 1:1 kondensasyon oluşturacak şekilde iki reaktif alınarak sentezlenir. Makro halkalı yapıların bu yöntemle sentezlenmesi sırasında genellikle ikinci bir molekülle reaksiyona girmek yerine kendi yapısı içinde baş-kuyruk oluşturarak yarı kondense moleküller sentezlenir.

Çok sayıda araştırmacı Pedersen'in ardından, taç eterler için yeni seyreltik yollar geliştirerek çalışmışlardır. Örneğin, 18C6'nın oldukça yüksek verimle sentezi Gokel ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Bu araştırmalar % 10'luk tetrahidrofuran içinde trietilenglikoldiklorürle trietilenglikolü etkileştirmişler ve asetonitrille bu taç eterin (18C6) kristal katılma ürününü elde etmişleridir. Asetonitril yüksek basınç ve çok az sıcaklık altında buharlaştırılmış ve saf 18C6 taç eter gözlenmiştir.

Template etki yönteminde ise öncelik alkali ve toprak alkali metal iyonlarıyla halkada bulunan gruplar arasında iyon dipol etkileşmesidir(Gokel, 1992). Reaksiyon ortamındaki metal iyonu reaktantların halkalaşmasını düzenlerve böylece makro halkanın oluşumunu kolaylaştırır.

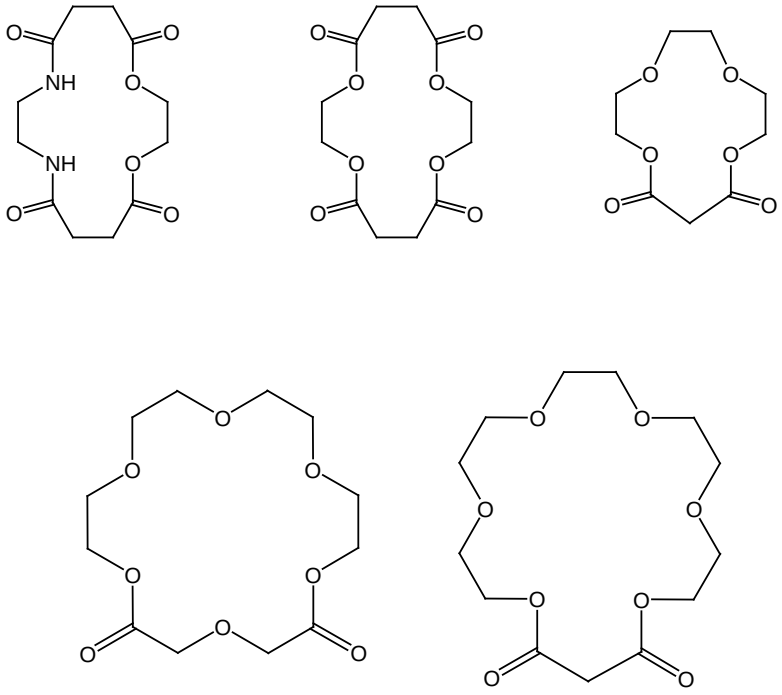


Şekil.1.15. Hakla kapanmasında template etki

İlk olarak Pedersen 18-crown-6' yı hekzaetilenglikol monoklorür ve potasyum tersiyer bütoksit kullanarak düşük verimde sentezlemiştir (Pedersen, 1967). Daha sonra Greene trietilenglikol ve trietilenglikolditosilat kullanarak sentezi gerçekleştirmiştir ve verimin metalik katyon, özellikle potasyum varlığında büyük bir ölçüde artırdığını ispat etmiştir. 12-Crown-4 için lityum katyonu, 15-crown5 için ise sodyum katyonunun verimi artırdığını göstermiştir. Yapılan çalışmalardaki sonuçlardan da anlaşılacağı gibi iyi bir template metal ilişkisi olabilmesi için oluşacak halkalı ürünün halka boşluğuna en uygun çaptaki metal katyonuyla çalışmak olacaktır(Elmalı, 2005)

Son zamanlarda eter-ester-amid ve eter-ester karışımından oluşan taç eterler de sentezleri gerçekleşmiştir.. Bazı tipik örnekler aşağıda verilmiştir. Bu bileşikler etilendiaminle veya çeşitli oilgoetilenglikollerle, dioksodioik asit klorürlerin reaksiyona girmesiyle elde edilmiştir (Şekil1.16)

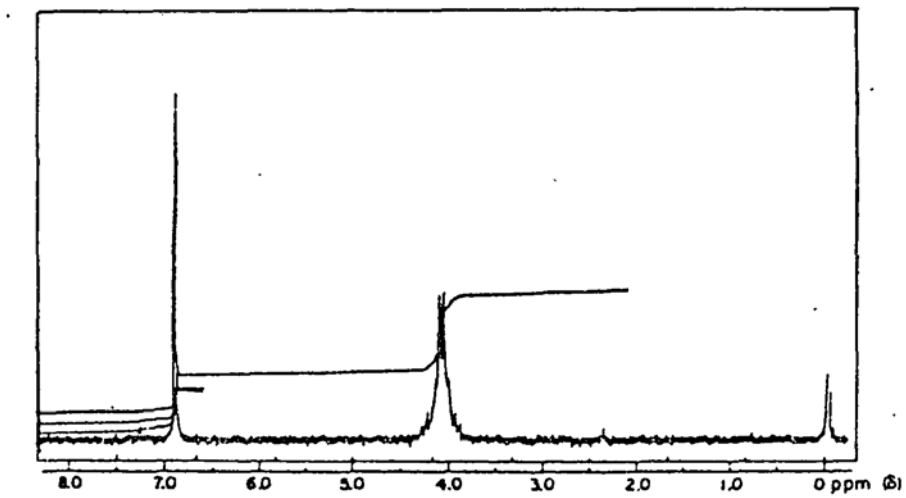
1960'lı yıllarda Pedersen tarafından taç eterlerin tesadüf eseri bulunmasından beri bu uygulamalar kimya alanında kullanılmaktadır. Bu uygulamaların tipik örnekleri; faz transfer katalizi, oksidant çöktürücü, membran transfer etkeni, belirteç, radyoametal bağlayıcılar ve kiral kromoforik reseptör olarak belirtilebilir. Taç eterlerin birçok avantajları bulunmaktadır bu avantajlardan iz bırakan bir tanesi taç eterlerin siklik oyuklarında metal katyon içerebilmeleridir.



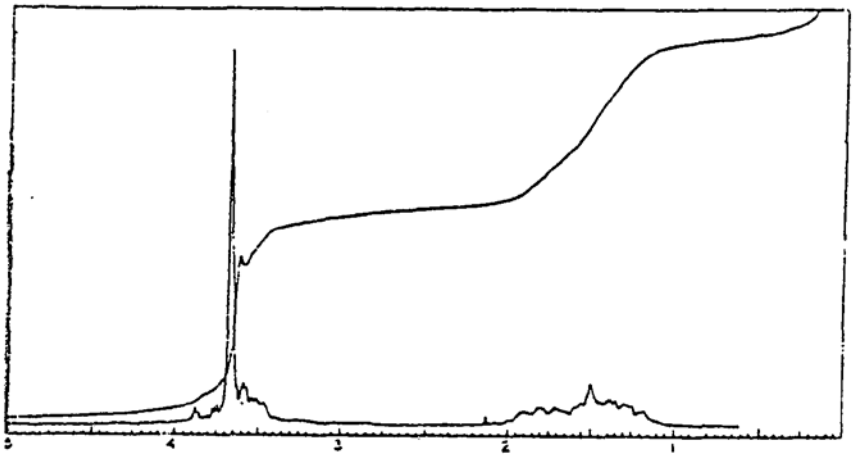
Şekil.1.16. Eter-ester-amid ve eter-ester karışımından oluşan taç eterler.

Taç eter bileşikleri birçok yöntemle sentezlendikten sonra bu bileşiklerin oluşumunu birçok analiz teknikleri ile açıklayabiliriz. Bu temel analiz teknikleri; elementel analiz, moleküler ağırlık tayini, NMR spektrumudur. Infrared ve ultraviyole spektrumları ise bunları destekleyici özelliktedir.

Örneğin; NMR spektrumuyla yapıyı tamamen aydınlatabilir ve benzer yapıdaki taç eterleri birbirinden ayırabiliriz. Dibenzo-18-crown-6 ve disiklohelzil-18-crown-6 benzer yapıda iki taç eterlerin spektrumlarına bakılacak olunursa; bu bileşiklerin NMR spektrumları yapılarını kolayca ele verir. Zira, DB18C6 bileşiği δ 7 ppm civarında aromatik hidrojenlerine ilişkin pik vermesine karşın DCH18C6 sadece alifatik bölgede pik verir (Şekil 1.17 –18).

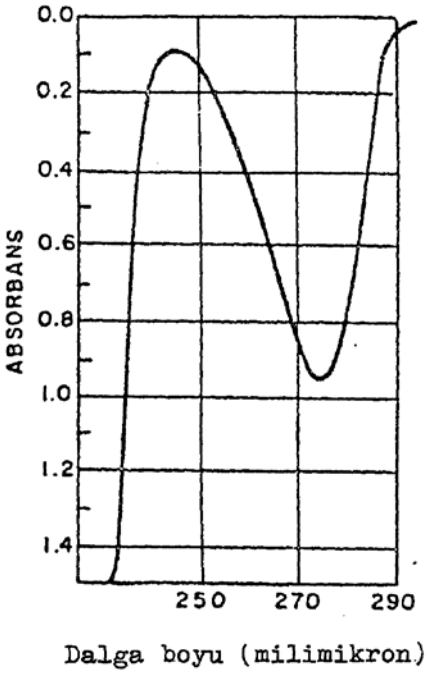


Şekil.1.17. Dibenzo-18-crown-6 nın NMR Spektrumu



Şekil.1.18. Disikloheksil-18-crown-6 nın NMR Spektrumu

Yapılarında benzo, piridil gibi UV ışınlarına duyarlı gruplar içeren taç bileşiklerin teşhisinde UV spektroskopisinden de yararlanılır. Örneğin, katekolden türeyen bileşiklerin metanol içindeki absorbsiyon pikleri 273-275 milimikrondur. Bu pikler, katekol ve onun eterleri için karakteristiktir. Soğurma katsayısı; bir benzo grubu içeren katekolden türeyen taç eterler için 2100-2300, iki benzo grubu taşıyan katekolden türeyen taç eterler için 4400-5200 ve üç benzo grubu içeren katekolden türeyen taç eterler için ise 6300-7200'dür.



Şekil.1.19. Metanol içinde dibenzo-18-crown-6 nın UV spektrumu, derişim $1.83.10^{-4}$ mol/L, hücre kalınlığı 1 cm λ_{max} 274 milimikron (ε 5200).

1.3.1. Taç eterlerin metal ve amonyum kompleksleri

Taç eterlerin ilk sentezinden bu güne kadar metal tuzları ile kompleksleri yapılmıştır. Taç eterler ligand olarak oldukça kuvvetli bileşikler oldukları için; Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Ag^+, Tl^+, Sr^+, Ba^{+2}, Hg^{+2}, Pb^{+2}, Li^+, Co^{+2}, Cu^{+2}, Zn^{+2}, NH_4^+, Ag_2^{+2} vs. elementlerinin tuzlarıyla kompleks oluştururlar. Taç eter-metal tuzu komplekslerinin oluşma nedeni, taç eter halkasında simetrik yerleşen negatif yüklü oksijen atomları ile metal iyonları arasındaki iyon-dipol etkileşimidir.

Bu komplekslerin erime noktaları kompleks oluşturmuş taç eterlerin erime noktalarından yüksek ve keskindir. Yine ilk defa Pedersen tarafından bu metal kompleksleri yapılmıştır. Bu kompleksler aşağıdaki bazı yöntemler ile sentezlenmiştir(Pedersen,1967,1970).

1. Çözücü kullanılmadan dikkatle ısıtılmış sıvı taç etere tuz karıştırılmasıyla
2. Az miktarda çözücü ile taç eter ve tuzun sıcakta çözdürülüp soğutularak kristal hale gelen komplekslerin ayrıştırılmasıyla
3. Taç eter organik fazda, tuz ise suda çözdürülerek birbiri içerisinde ekstraksiyon yapılarak çalkalanır meydana gelen kompleks çözücülerden birinde daha az çözünür duruma gelir ve kristal kompleks meydana gelir.

4. Taç eter ve tuz uygun çözücüde çözdürülüp fazla çözücünün uzaklaştırılmasıyla oluşan komplekslerin kristallendirilmesi sağlanır.

Çözelti içinde kompleks oluşumu aşağıdaki dengeye göre oluşur.

$$(\text{metal}^{m})\text{-n çözücü} + \text{taç eter} \rightleftharpoons \text{taç eter-}(\text{metal}^{m})+ \text{n-çözücü}$$

Buna göre, iyonla çözücü arasındaki kuvvetli etkileşimi yok edecek bir enerjiye gereksinim duyulacak ve kompleks oluşumu en aza inecek veya tamamen engellenecektir. Çözünme enerjisi, bilindiği gibi genellikle iyonik yarıçapın ters fonksiyonudur.

1.3.1.1. Kompleksleşmeyi etkileyen faktörler

Makrosiklik polieterlerin bazıları metal tuzları ile kompleks verirler. Bu kompleksler kararlı katı ve kesin erime noktasına sahip olurlar. Ayrıca bazı kompleksler katı olup erime noktası yerine bozunma noktalarına sahip olabilirler, katyonun ve polieterin yapısına göre; katyon: halkalıeter oranı 1:1, 1:2, 2:1, 2:2, 2:3 vb. stokiyometride kompleks oluşumu gösterebilirler (Pedersen, 1967, 1970; Gokel, 1992). Bu kompleksler daha önce maddeler halinde belirttiğimiz yöntemlerle oluşturulabilir.

Makrosiklik polieterlerin; katyon bağlama gücü ve oluşan komplekslerin termodinamik kararlılığına etki eden faktörler şu şekilde sıralanmıştır:

- **Makrosiklik ligand parametreleri**
  - Ligandın boşluk büyüklüğü
  - Halkadaki donör atom sayısı ve türü
  - Halkanın konformasyonu
  - Halkadaki sübstitüentlerin sayısı ve cinsi

- **Katyonun parametreleri**

  Katyonun büyüklüğü

  Katyonun türü

  Katyonun yükü

- **Çözücü cinsi**

  Çözücü-katyon

  Çözücü-ligand

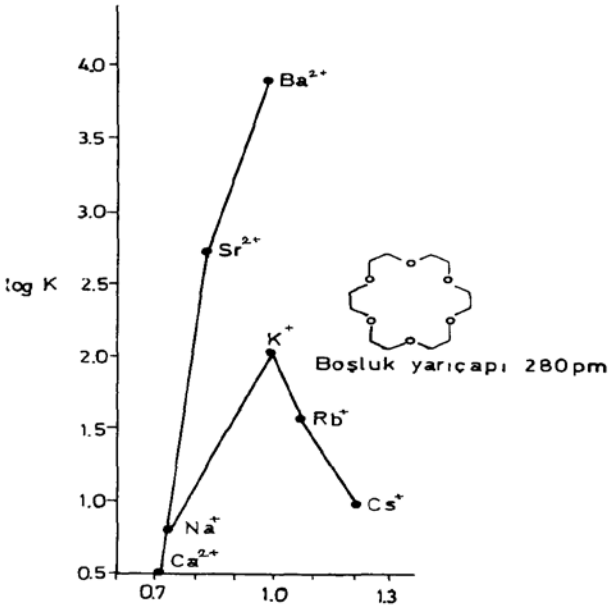
  Çözücü-ligand-katyon etkileşim durumları

- **Yükü nötralleştiren anyonun etkisi**

Metal iyonunun büyüklüğü, halka boşluğunun genişliğinden büyük veya küçük olması halinde taç eter-metal tuzu arasında kompleksleşme olmaz. Aşağıdaki tabloda bazı ligand boşlukları ve bazı katyonların çapları verilmiştir.

Tablo.1.3. Taç eterin ligand boşlukları ve katyon çapı

KATYON	İYONİK ÇAP (A)	TAÇ ETER	BOŞLUK ÇAPI (A)
Lityum	1,2	12-crown-4 ve türev.	1,2-1,5
Sodyum	1,9	15-crown-5 ve türev.	1,7-2,2
Potasyum	2,66	18-crown-5 ve türev.	2,6-3,2
Amonyum	2,84	21-crown-7 ve türev.	3,4-4,3
Rubidyum	2,96		
Sezyum	3,34		
Gümüş	2,52		
Baryum	2,7		



Şekil.1.20.18-crown-6 bileşiğinin toprak alkali ve alkali metal katyonlar ile komplekslerine ilişkin kararlılık sabitlerinin katyon yarıçaplarına olan bağımlılığı

Yukarıdaki grafikte de görüldüğü gibi, kompleks yapmak için en uygun boşluğa sahip olan 18-crown-6' nın, toprak alkali ve alkali metal iyonları ile yaptığı komplekslerinin kararlılığı en yüksektir. Bütün alkali ve toprak alkali metaller ile en iyi şekilde kompleks yapmasına rağmen, tek değerli olanlar içinde ligand boşluğuna en uygun büyüklüğe sahip potasyum iyonu ile olan kompleksi çok daha kararlıdır.

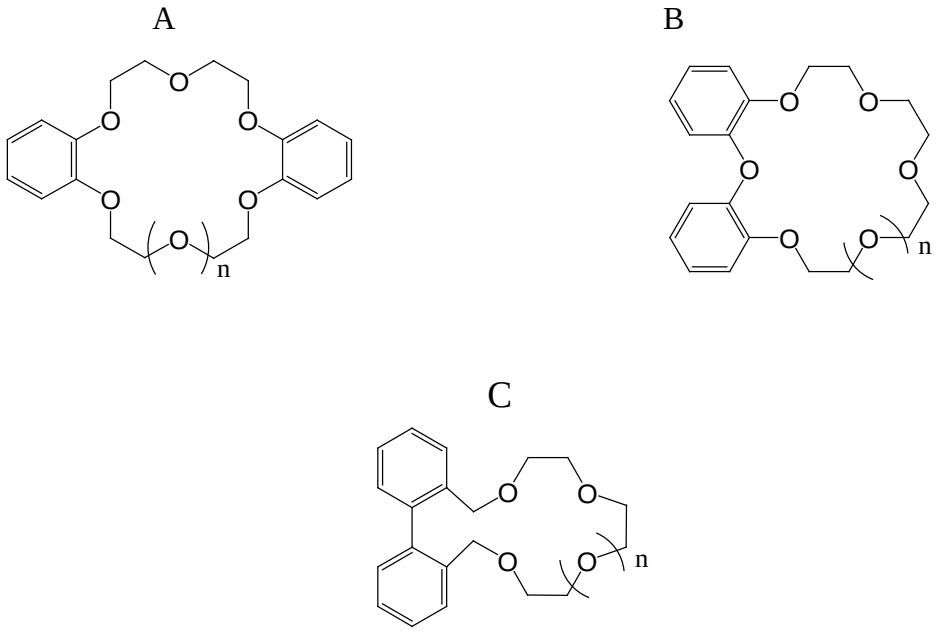
Aynı şekilde iki değerli olanlar içinde ise ligand boşluğuna en uygun büyüklüğe sahip olan baryum iyonu ile yaptığı, denge sabiti en yüksek olanı ve en kararlısıdır. Ligand boşluğu ile katyon büyüklüğü arasındaki 1:1 oranından sapma gösterdiği zaman ise denge sabiti düşmekte ve buna bağlı olarak kararlılık azalmaktadır. Örneğin, K^+ ve Ba^{+2} iyonlarının büyüklükleri ile ligandın boşluğu oranı 1:1 olduğundan K^+ iyonu için logK = 2 ve Ba^{+2} iyonu için ise logK = 4 dür.

Sonuç olarak, ligand boşluğu ile katyonun büyüklüğü çok iyi eşleştiği zaman oluşturdukları 1:1 kompleksleri büyük kararlılık göstermektedir.

Taç eter halkası üzerindeki oksijen atom sayısı arttıkça, kompleks kararlılığının doğal olarak artması beklenir. Fakat bu, oksijen atomlarının eşdüzlemsel olduğu ve simetrik konumlarında geçerlidir. Kompleks kararlılığı, oksijen atomlarının bazikliği ile doğru orantılı bir artış göstermektedir. Baziklik, oksijen atomunun, aromatik karbon atomuna bağlı olduğu zaman, alifatik karbon atomuna bağlı olduğu zamankinden azdır. Sterik etki ise, kompleks oluşumunu engelleyen diğer bir faktör olarak göze çarpar.

Yapısal olarak çeşitlilik göstermeleri nedeniyle, taç eter türevleri seçimli kompleks oluşturmak için uygundurlar (Sulowska, ve ark., 2002). Taç eter halkasına bir kromofor veya bir fluoroforun bağlanmasıyla bu tür yapılar, absorpsiyon ve emisyon spektroskopisinden yararlanılarak, kalitatif ve kantitatif olarak metal iyonlarının tayininde kullanılabilmektedirler. Eterlerin metal katyon seçiciliği; uygun olan katyon yarıçapı ile taç eter halka boyutu eşleşmesi prensibine bağlıdır. Bu özellikteki bağlanmalar NMR spektroskopisi, potansiyometrik titrasyon, faz ekstraksiyon ve lümünesans söndürücülüyle ölçülerek kanıtlanabilir.

Taç eterlerin(crown ether, CE) geniş alanlı uygulamaları belirtilen özellikleri ile yeni dişli ligantlar gerektirir. Değişken hakla boyutları ile verici atomun karakteri ve miktarı, makro halkanın içindeki bağın yapısı "köprü" , halka dışı koordinasyon merkezinin varlığı bu ligantların özelliklerini belirleyebilir. Kimyada özel yere sahip olan makro heterohalkalı dibenzen taç eterleri kolay elde edinme ve farklı türevlerinin sentezinden dolayı diğer taç eterler gibi büyük yer kaplamıştır. DibenzenTaç Eterlerin (DBCE) ilk tipik örneği yine Pedersen tarafından sentezlenen (3,3)dibenzo-18-C-6'dır.



Şekil.1.21. Benzil gruplu taçeter örnekleri

Bütün DBCE' ler makrohalka içindeki benzen halkalarının simetrik düzenlenmesi ile A tipi veya asimetrik düzenlenmesi ile B ve C tipi anologları oluşturur, bu anologlardaki iki benzen halkasının birbirlerine göre bulunduğu konum ile sınıflandırılır. Önemli ölçüde farklı benzen halkalarının simetrik ve asimetrik

düzenleri ile dibenzen taç eterlerinin kimyasal özellikleri deneysel olarak kanıtlanmıştır. Örneğin; A,B ve C tiplerinin 15 farklı dibenzen taç eterleri ile aminosülfürik asit altındaki etkileşimi kararlı kristal konuk-misafir komplekslerinin (DBCE $^{+}NH_3SO_3^{-}$) alifatik ve sikloalifatiklerin aksine (Fonari, 1989., Dvorkin, 1991) sadece aromatik halkalarının asimetrik konumu ile dibenzen taç eterler için elde edilebilir olduğu kanıtlanmıştır.

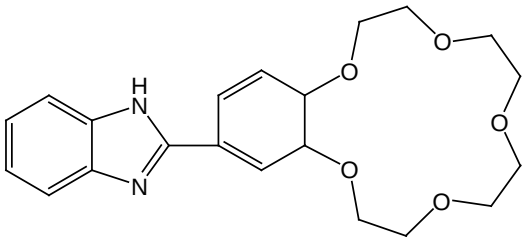
Bifenil parçalı taç eterler metaller ile kompleks oluşturması nedeniyle benzen halkaları arasındaki dihedral açılarının değişmesi, taç eterlerin spektral özelliklerinin değişmesine yol açabilir (Aarts, 1988., McFarland, 2001., Ando, 1980). Örneğin; DB 20C6 ile ilgili alkali metallerin pikratları, NH_4+ ve $AlkNH_3^{+}$ diğer DBCE ile karşılaştırıldığında özellikle büyük R sübstitüentlerinin 3-R'-R-5,5'-dimetil türevlerinin (R=H,Me,Ph,Br) komplekleşme yeteneği ve Na^{+}/K^{+} döndürme seçiciliği dibenzo-20C6 nın aksine dibenzo-18C6 de gösterdiği ortaya çıkmıştır.

Aynı zamanda bifenil grupları içeren DBCE nin kompleksleşme özellikleri diğer CE nin yanı sıra önemli ölçüde halka büyüklüğüne bağlıdır. 3 M HNO_3 sulu çözeltisinden (DB 20C6), (DB17C5) ve (DB14C4) ile 23 metalin ekstraksiyonuyla gösterildi, en yüksek aktivite en küçük halka boyutuna sahip olan CE' lerde gözlendi [(DB20C6)< (DB17C5) < (DB14C4)]. (Kamalov, 2003., Chuprin, 2003.)

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Makrosiklik eterlerin büyük yapısal çeşitliliği sayesinde kompleks uyum seçicilikleri oldukça uygundur. Taç eterlerin analitiksel uygulamalarının (elekrot potansiyeli, ışık absorbansı, lüminesansı gibi…) uygun bir şekilde ölçülebilir özellikleri için kompleksleşme sırasındaki değişiminden bulunabilir. Lüminesans spektroskopisi çok hassas bir yöntem olduğu için lüminesans sübstitüenler içeren taç eter bileşikleri çeşitli metal iyonlarının kalitatif ve kantitatif analizi için büyük bir potansiyel sunmaktadır. İlk iyonoforlar Pedersen tarafından 1967 yılında açıklandı. Bundan sonra birçok taç eter bileşikleri sentezlenmiştir. Oysa; luminojen / fluojen taç eter bileşikleri sadece son 15 yıl içinde organik ve analitik kimyada uygulanmış ve sentezlenmiştir.

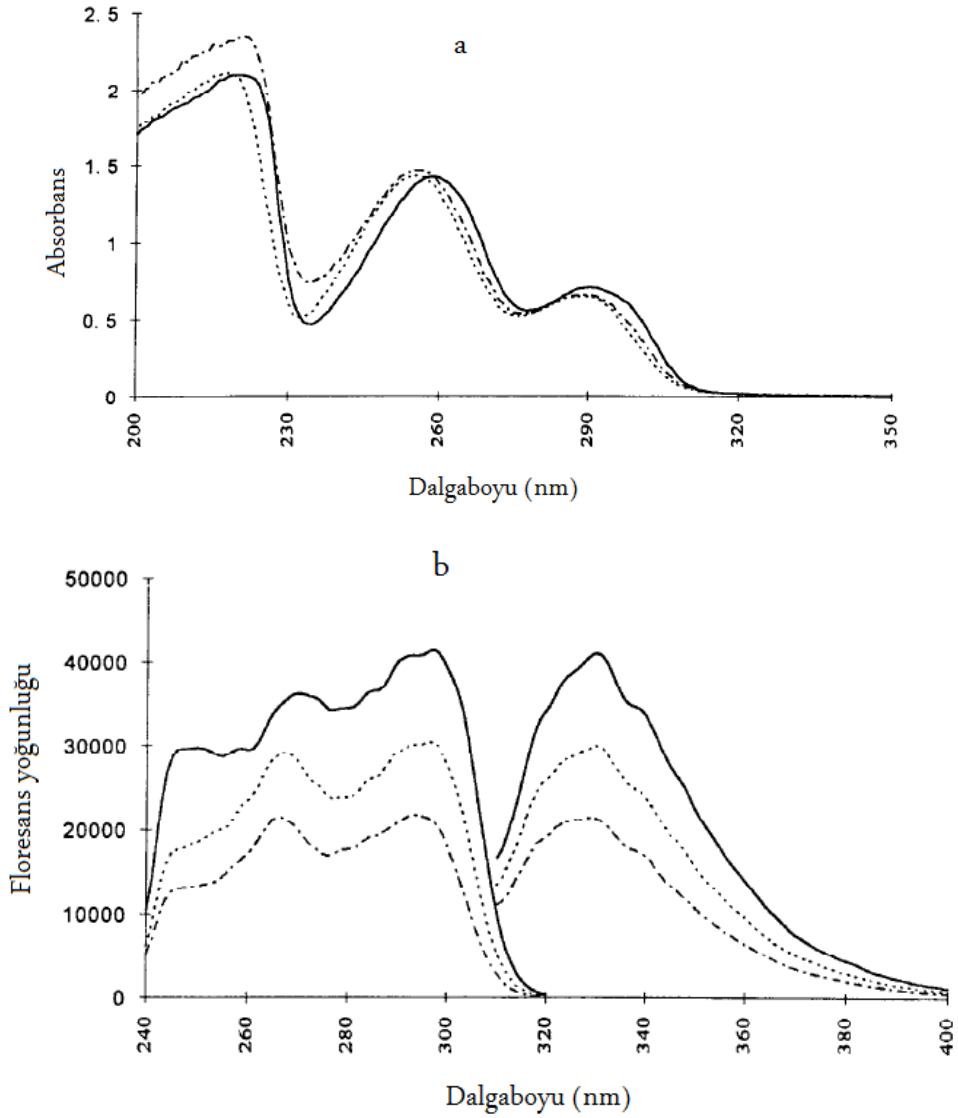
I.Kasa ve ark.(1997) alkali iyonlar ile yeni benzo[18]crown5(BI-B15C5) eterlerin seçici kompleks formasyonları floresans spektroskopisiyle çalışarak tayin etmişlerdir.



BI-B15C5

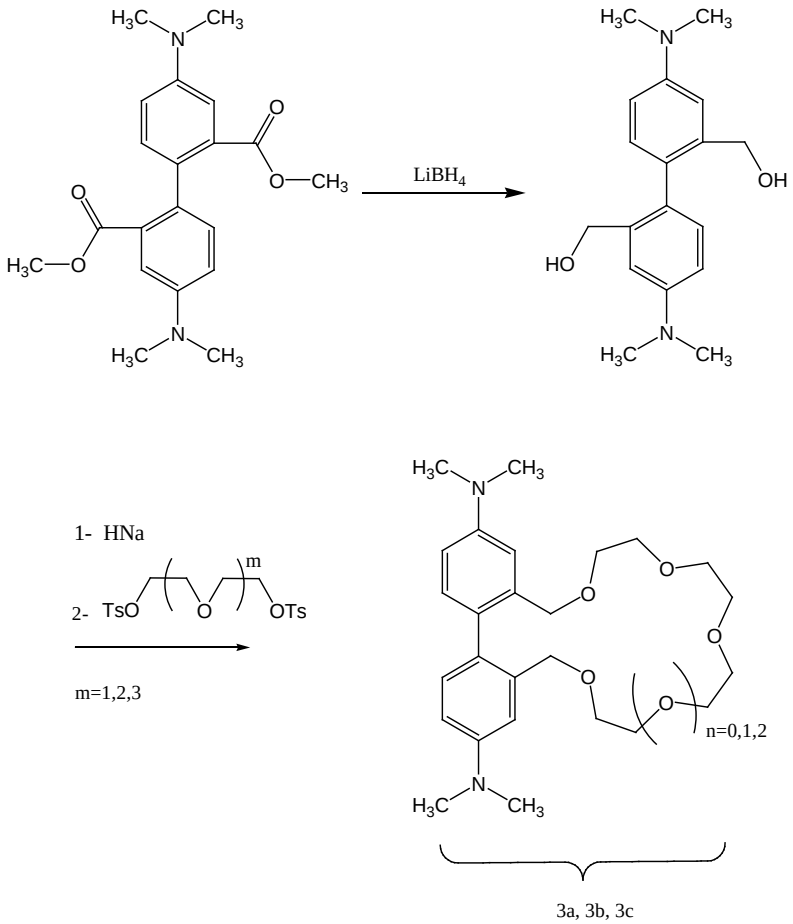
Şekil.2.1. Bezil gruplu seçici kompleks yapan taç eter örneği

Taç eterlerin metal katyon seçiciliği iyi uygun olan katyon yarıçapı ile taç eter halkasının boyutu uygun olanı ile eşleşmesi basit bir şekilde söylenebilir. Özellikle basit polieterler C4-C6 Batsch, Changrong, Reinhoudt ve Bouzide tarafından tanımlanmışlardır. Ayrıca metal iyon bağlanmaları Yakshinn(2001) tarafından uygulanmıştır. Bu son uygulamalar polieter sınıfının katyon ekstaksiyon özellikleri üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu bileşiklerin Bahattacharyya tarafından çalışılan katı naftan temelli taç eter bileşiklerinin serisi ile ilişkilendirilmiştir. Floresans sönümlemesi vasıtasıyla C4-C6'ların katyon bağlayıcı özelliklerinin araştırılması ve 1:1 katyon taç eter etkileşimleri incelenmiştir.



Şekil.2.2.BI-B15C5'in($c=10^{-4}$ M, asetonitril) Absorbsiyon (a), Floresans eksitasyon ve emisyon spektrumu (b), molekülün Li+ ve Na+ iyonları ile kompleksleri; karşı iyon ClO_4^- (——),BI-B15C5 Li^+ (1:2) (------),BI-B15C5 Na^+ (1:2) (-.-.-.-)

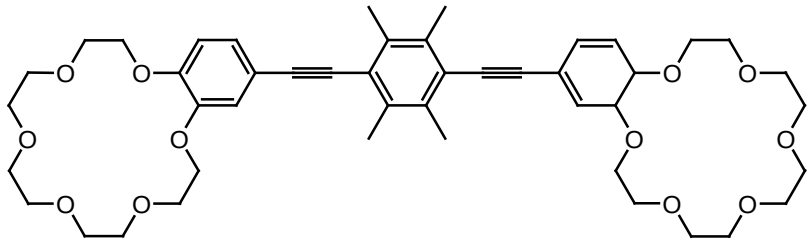
Ana M. ve ark.(1998) bifenil türevli taç eter türevlerinin alkali ve toprak alkali tuzları ile bağlanmalarının elektrokimyasal ve spektroskopik uygulamalar üzerine çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmalarda yapısında elektrofilik gruplar bulunduran 3a, 3b, 3c ligandları sentezlenmiştir.



Şekil.2.3. Dibenzilli taç eter oluşum reaksiyonu

Bu ligandların üç özelliğinden dolayı ilginç davranışlar sergilemişlerdir: ilk olarak ligandlar tersinir oksidasyon işlemi gösterirler, ikincisi oksidasyon taç kısmında konformasyonel değişimlere sebep olur ve son olarak da bu ligandlar iki farklı koordinasyon merkezine sahiptirler. (taç eter kısmı ve dimetil aminon kısımlarıdır).

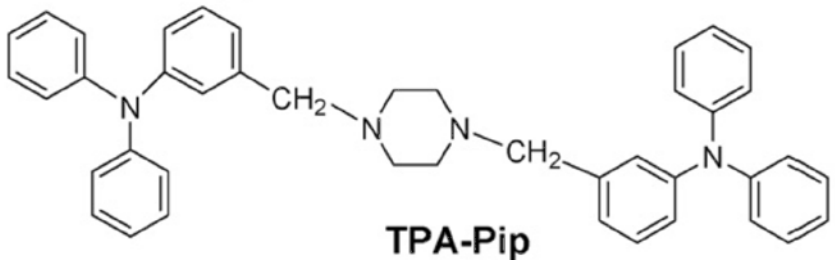
Xia ve ark.(2000) Lantanit iyonları için floresans 18crown6 temelli lüminesans sensörler üzerine çalışmışlardır. Lüminesans kemosensörlerin fotofiziksel özellikleri incelenmiştir.



Şekil.2.4.Lüminesans sensör olarak 1,4-bis(3’-etilbenzo-18C6)-2,3,5,6-tetrametilbenzen

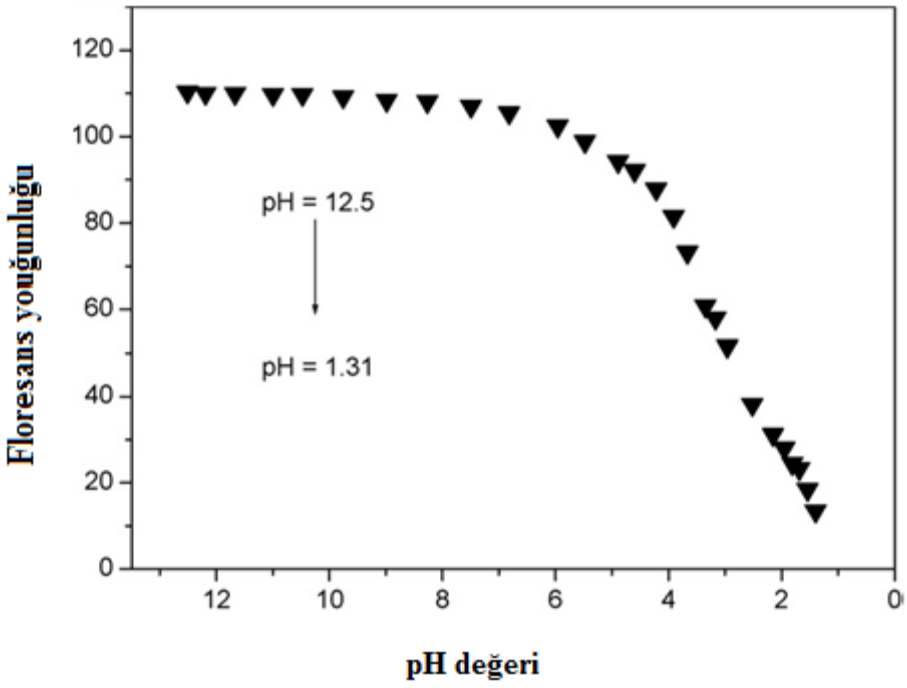
Bu çalışmadaki kromoforların seçici iyon eşleşmeleri ve farklı enerji transferleri sergiledikleri bulunmuştur. Çözelti içerisindeki lantanitlerin seçicilik dereceleri kaydedilmiştir.

Gu ve ark.(2009) trifenilamin içeren pH'a bağlı kemosensörler üzerine çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmalarda N,N' di[3-(difenilamin)benzil]piperazin bileşiği üzerinde çalışılmıştır. Sentezlenen bu bileşiklerin UV ışığında emisyonları ve quantum verimleri incelenmiştir.

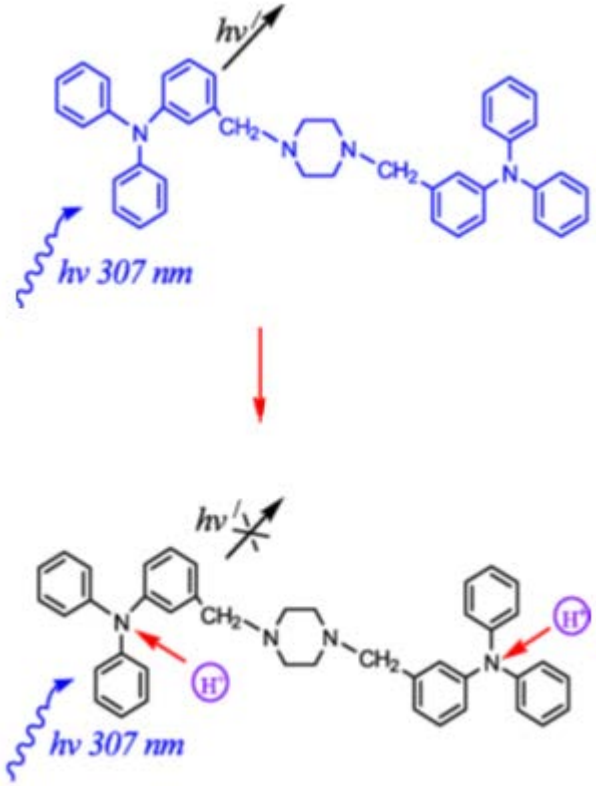


Şekil.2.5. pH' a bağlı TFA türevli kemosensör

Sentezlenen bu bileşiğin su/DMF (4:1 v/v) içerisinde 307 nm.' deki floresans şiddetinin pH bağlı olarak değişimini incelemişlerdir.



Şekil.2.6.pH' a bağlı olarak floresans şiddetindeki değişim grafiği



Şekil.2.7.TPA-Pip' in floresans sönünlemesinin pH etkisiyle öngörülen mekanizması

3. MATERYAL VE YÖNTEM

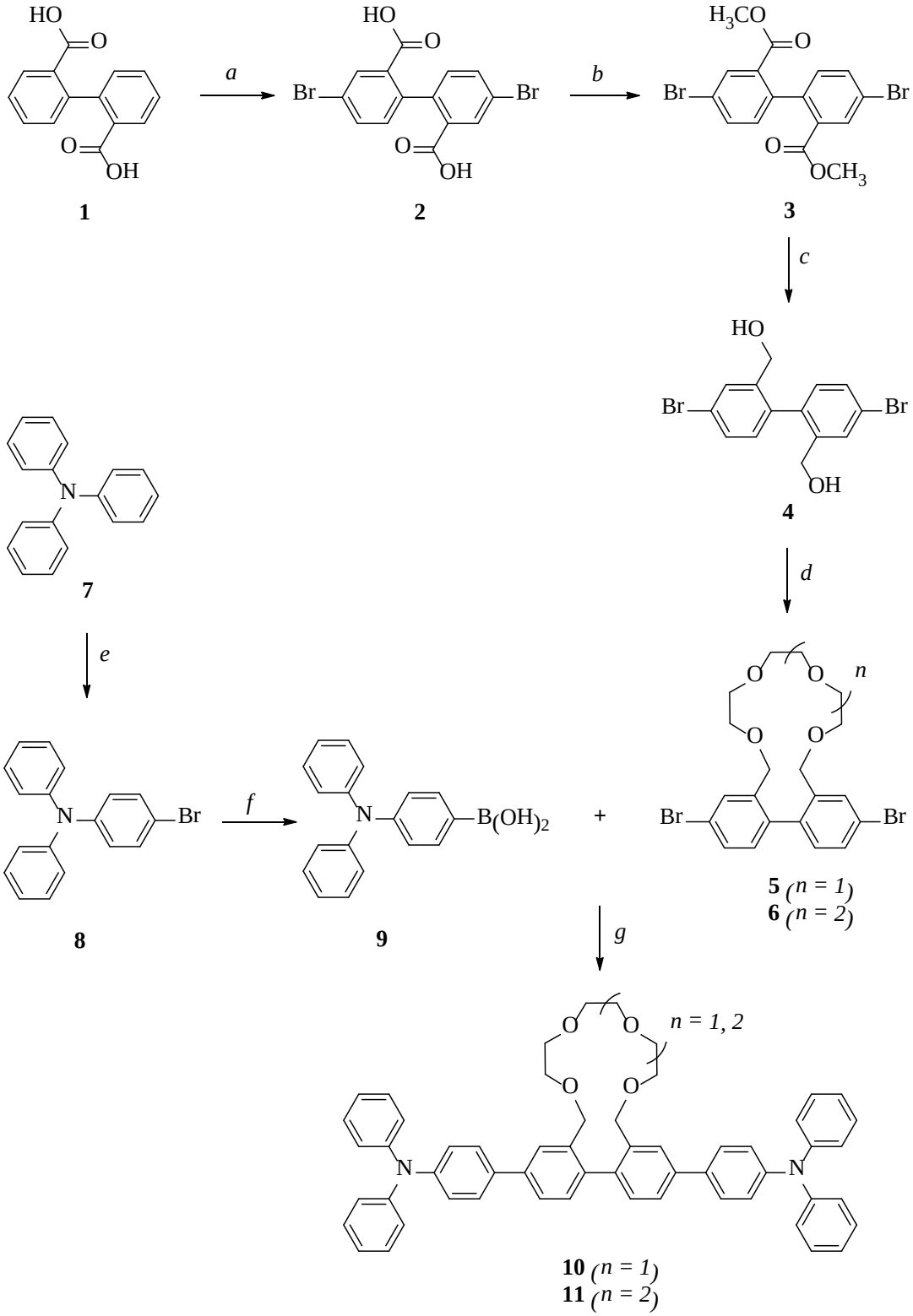
3.1.Enstrümental ve Kimyasal Materyaller

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler; 2,2'-dikarboksi-1,1'-bifenil, isosiyanurik asit, sodyum hidrür, tri ve tetraetilen glikol, p-toluen sülfonil klorür, organik çözücüler ve diğer kimyasallar Merck, Sigma ve Fluka şirketlerinden temin edildi. Ticari olan kimyasallar saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanıldı. Organik çözücülerden tetrahidrofuran sodyum metali ve benzofenon etkileştirildikten sonra, destillenerek kullanıldı. İnert ortam gerektiren reaksiyonlar azot gazı atmosferi altında yapıldı. Reaksiyonlar, önceden silikajel ile kaplanmış tabakalar (Merck 60 Kieselgel F 254) kullanılarak UV lambası altında izlendi. Elde edilen ürünlerin bir kısmı silikajel (Merck 60 Kieselgel, 0.040–0.063 mm) üzerinden kolon kromatografisi uygulanarak saflaştırıldı.

Sentezlenen bileşiklerin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları Varian 400 MHz spektrometresinde $CDCl_3$veya $(CD_3)_2SO$ çözücüleri kullanılarak alındı. Infrared spektrumları PerkinElmer Spectrum 100 spektrometresinde, UV/visible spektrumları PerkinElmerLAMBDA 25 UV/Vis spektrometresinde ve floresans spektrumları PerkinElmer LS 55 spektrometresinde alındı. Erime noktası tayinleri ise Stuart- SMP3 erime noktası tayin cihazında kapiler tüpler içerisinde tayin edilmiştir.

3.2.Kimyasal Sentezler ve Karakterizasyon

Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerden bazıları literatürdeki metodlara göre hazırlandı diğerleri ise daha önceki metodların modifiye edilmesiyle elde edildi. Aşağıda bu çalışmada kullanılan **1-11** nolu bileşiklerin genel sentez prosedürü verilmektedir:



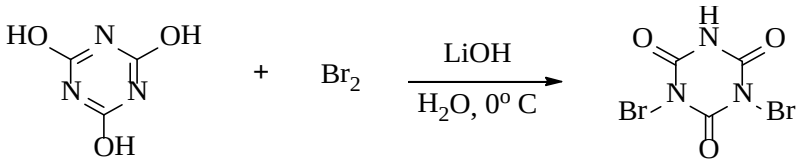
Şekil.3.1. TFA türevlerinin sentez şeması; ***a)*** *DBI, H_2SO_4* ***b)*** *CH_3OH, H_2SO_4* ***c)*** *$LiAlH_4$, THF* ***d)*** *Tri(veya tetra)etilen glikol ditosilat, NaH, THF* ***e)*** *NBS, CCl_4* ***f)*** *1. n-BuLi, THF; 2. $B(OCH_3)_3$; 3. H_3O^+* ***g)*** *$Pd(PPh_3)_4$, Na_2CO_3, toluen, etanol, su.*

3.2.1. Dibromoizosiyanürik asit (DBI)

Bu bileşik Schwetlick (2001) tarafından belirtilen yönteme göre sentezlendi. Siyanürik asit (12,91 g, 0,10 mol) ve lityum hidroksit (4,79 g, 0.20 mol) suda (1 L) çözüldü ve karışımın sıcaklığı 0 ^{o}C'ye düşürüldü. Karışımın üzerine brom (63,92 g, 0,40 mol) yavaşça ilave edildi ve gece boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Meydana gelen beyaz renkli katı süzüldü, soğuk su ile birkaç defa yıkandı ve ürün açık havada kurutuldu.

Verim : 21,52 g (% 75)

E.n. : 306-307 ^{o}C

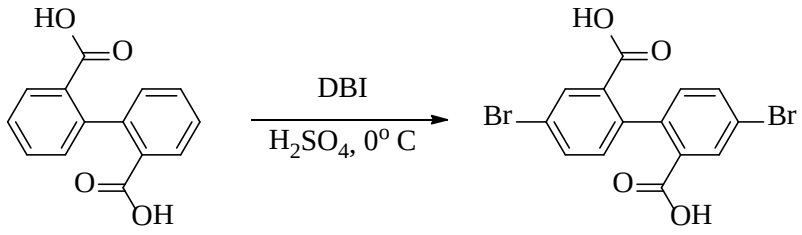


3.2.2. 4,4'-Dibromo-2,2'-dikarboksi-1,1'-bifenil (2)

Bu bileşik Ciszek (2004) tarafından belirtilen yönteme göre sentezlendi. 2,2'-dikarboksi-1,1'-bifenil (7,27 g, 30,00 mmol) sülfürik asit (75 mL) içerisinde çözüldü ve çözeltinin sıcaklığı 0 ^{o}C'ye düşürüldü. Üzerine sülfürik asit (125 mL) içerisinde çözünmüş dibromoizosiyanürik asit (10,33 g, 36,00 mmol) çözeltisi damlatılarak ilave edildi. Damlatma işlemi tamamlandıktan sonra, karışım oda sıcaklığında gece boyunca karıştırıldı. Karışım buz üzerine ilave edildi, oluşan katı süzüldü ve su ile yıkandı. Daha sonra katı, doygun sodyum bikarbonat çözeltisi içerisinde çözüldü ve süzülerek çözünmeyen safsızlıklar uzaklaştırıldı. Süzüntü eter (2x50 mL) ile yıkandı ve sulu faza asit çözeltisi (H_2SO_4, %30) ilave edilerek ürün çöktürüldü. Sulu faz eter (3x50 mL) ile yıkanarak ürün organik faza alındı ve su (3x50 mL) ile yıkandı. Birleştirilen organik fazlar Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu, süzüldü ve çözücü uzaklaştırıldı. Kalan ham ürün kloroformdan kristallendirildi.

Verim : 9,46 g (% 74)

E.n. : 265-266 ^{o}C



1 **2**

^{1}H-NMR (400 MHz, *DMSO)*δ: 7.98 (dd, J^4 = 2.19, J^5 = 0.68 Hz, 2H, H_3), 7.73 (dd, J^3 = 8.20, J^4 =2.19 Hz, 2H, H_5), 7.11 (dd, J^3 = 8.20, J^5 =0.68 Hz, 2H, H_6).

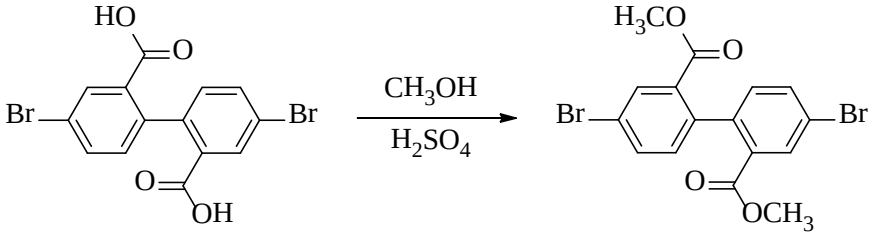
IR (ν_{max}, cm^{-1}): 2875, 2645 (arom. C-H), 1670, 1684 (C=O, k.asit), 1584, 1558 (C=C, arom.), 1297, 1243 (C-O-C)

3.2.3. 4,4'-Dibromo-2,2'-bis(metoksikarbonil)-1,1'-bifenil (3)

Bu bileşik Ligtenbarg (1998) tarafından belirtilen yönteme göre sentezlendi. 4,4'-Dibromo-2,2'-dikarboksi-1,1'-bifenil (6,63 g, 16,58 mmol) üzerine metanol (30 mL) ilave edildi ve karışım geri soğutucu altında kaynatılmaya başlandı. Üzerine H_2SO_4 (2 mL) ilave edildi ve 24 saat daha karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra metanolün büyük bir kısmı uzaklaştırıldı. Kalıntının üzerine kloroform (50 mL) ve su (50 mL) ilave edilerek fazlar ayrıldı. Organik faz doygun sodyum bikarbonat çözeltisi (3x50 mL) ile yıkandı. Organik faz Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu, süzüldü ve çözücü uzaklaştırıldı. Kalıntı metanolden kristallendirildi.

Verim : 3,10 g (% 43)

E.n. : 115-116 °C



2 **3**

^{1}H-NMR (400 MHz, *$CDCl_3$)*δ: 8.16 (d, J^4 = 2.14 Hz, 2H, H_3), 7.66 (dd, J^3 =8.18, J^4 =2.14 Hz, 2H, H_5), 7.04 (d, J^3 = 8.18 Hz, 2H, H_6), 3.66 (s, 6H, -OCH_3)

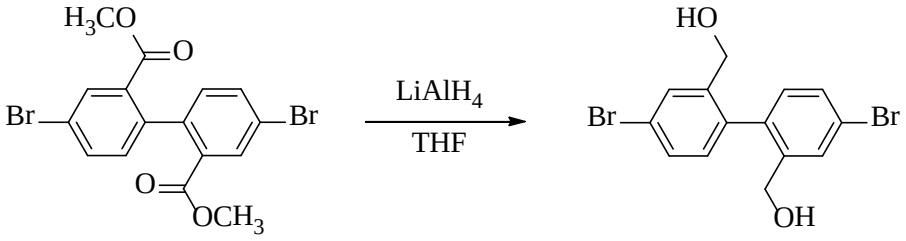
IR (ν_{max}, cm^{-1}): 3075, 2948 (arom. C-H), 1729, 1713 (C=O, ester), 1584, 1556 (C=C, arom.), 1294, 1275, 1240 (C-O-C)

3.2.4. 4,4'-Dibromo-2,2'-bis(hidroksimetil)-1,1'-bifenil (4)

Bu bileşik Ligtenbarg (1998) tarafından belirtilen yönteme göre sentezlendi. 4,4'-Dibromo-2,2'-bis(metoksikarbonil)-1,1'-bifenil (6,42 g, 15,00 mmol) üzerine kuru THF (75 mL) ilave edildi ve çözeltinin sıcaklığı 0 ^{o}C'ye düşürüldü. Çözeltiye $LiAlH_4$ (1,25 g, 33,00 mmol) azar azar ilave edildi. Karışım aynı sıcaklıkta 3 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım üzerine yavaşça su (10 mL) ilave edildi ve karışım 1 saat boyunda geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra çözücünün büyük bir kısmı uzaklaştırıldı ve kalıntının üzerine etil asetat (50 mL) ve su (50 mL) ilave edilerek fazlar ayrıldı. Organik faz doygun sodyum bikarbonat çözeltisi (3x50 mL) ile yıkandı. Organik faz Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu, süzüldü ve çözücü uzaklaştırıldı. Kalıntı kloroform ve hekzan karışımından kristallendirildi.

Verim : 4,83 g (% 87)

E.n. : 130-132 ^{o}C



3 **4**

^{1}H-NMR (400 MHz, *CDCl$_3$*)δ: 7.69 (d, J^4 = 2.15 Hz, 2H, H_3), 7.47 (dd, J^3 = 8.10, J^4 = 2.15, Hz, 2H, H_5), 7.01 (d, J^3 = 8.10 Hz, 2H, H_6), 5.25 (t, 2H, OH), 4.11 (ddd, 4H, Ar-CH_2-).

IR (ν_{max}, cm^{-1}): 3285 (CH_2-OH), 1585, 1554 (C=C, arom.), 1029, 1002 (C-O-C),

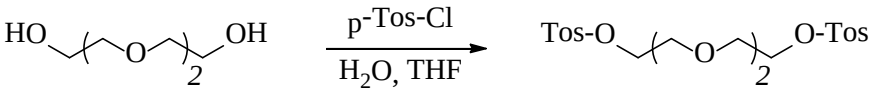
3.2.5. Trietilen glikol ditosilat

Bu bileşik Cragg (2006) tarafından belirtilen yönteme göre sentezlendi. Sodyum hidroksitin (8,00 g, 0,20 mol) sudaki çözeltisine (40 mL) etilen glikol (10,51 g, 0,07 mol) ve THF (40 mL) ilave edildi. Karışımın sıcaklığı 0 ^{o}C'ye ayarlandı ve para toluen sülfonil klorürün (27,24 g, 0,14 mmol) THF (40 mL) içerisindeki çözeltisi karışımın üzerine 3 saat boyunca damlatılarak ilave edildi. Karışım 2 saat daha aynı

sıcaklıkta karıştırıldıktan sonra üzerine buz döküldü. Meydana gelen katı süzülerek ayrıldı ve su ile yıkandı. Kurutulan katı metanolden kristallendirildi.

Verim : 27,56 g (%90)

E.n. : 81-82 ^{o}C



^{1}H-NMR (400 MHz, *CDCl$_3$*)δ: 7.80, 7.30 (dd, J^3 = 8.32 Hz, 8H, Ar-H), 4.15 (t, 6H, -CH_2-), 3.60 (t, 6H, -CH_2-), 2.41 (6H, s, -CH_3).

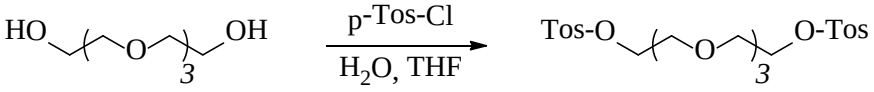
IR (ν_{max}, cm^{-1}): 2958, 2929, 2898, 2872 (C-H, arom. ve alif.), 1596 (C=C, arom.); 1169 (C-O-C).

3.2.6. Tetraetilen glikol ditosilat

Bu bileşik Cragg (2006) tarafından belirtilen yönteme göre sentezlendi.

Bu bileşik trietilen glikol ditosilatın sentezlenmesi için yukarıda belirtilen prosedüre göre sentezlendi. Yağımsı koyu kahve renkli bir ürün elde edildi. Deneyde kullanılan maddeler ve miktarları şu şekildedir: NaOH (8,00 g, 0,20 mol), su (40 mL), tetraetilen glikol (13,60 g, 0,07 mol), THF (80 mL), para toluen sülfonil klorür (27,24 g, 0,14 mmol).

Verim: 32,76 g (% 93)



^{1}H-NMR (400 MHz, *CDCl$_3$*)δ: 7.76, 7.31 (dd, J^3 = 8.35 Hz, 8H, Ar-H), 4.12 (t, 4H, -CH_2-O-Tos), 3.66 (t, 4H, -O-CH_2-), 3.52-3.54 (m, 4H, -CH_2-O-CH_2-), 2.40 (6H, s, -CH_3).

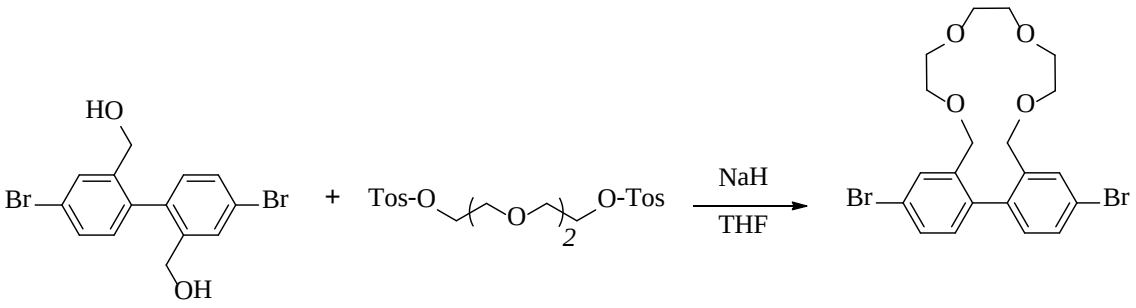
IR (ν_{max}, cm^{-1}):2872 (C-H, arom. ve alif.), 1598 (C=C, arom.); 1173 (C-O-C).

3.2.7. 4,4'-Dibromo-2,2'-bifeno-16-crown-4 (5)

3 boyunlu 500 mL hacimli bir balona kuru THF (300 mL) ve NaH (2,00 g, 50,00 mmol, mineral yağ içindeki % 60'lık dispersiyonu) alındı. Karışım azot atmosferinde geri soğutucu altında kaynatılmaya başlandı. 4,4'-Dibromo-2,2'-bis(hidroksimetil)-1,1'-bifenil (1,86 g, 5,00 mmol) ve trietilen glikol ditosilatın (2,64 g, 5,75 mmol) THF (80 mL) içerisindeki çözeltisi karışımın üzerine damlatılarak ilave edildi. Daha sonra karışım 72 saat daha kaynatılarak karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım süzüldü ve çözücünün büyük bir kısmı uzaklaştırıldı. Kalıntıya kloroform (50 mL) ve su (50 mL) ilave edilerek fazlar ayrıldı. Organik faz su (2x50 mL) ile yıkandıktan sonra, Na_2SO_4 üzerinde kurultuldu, süzüldü ve çözücü uzaklaştırıldı. Ürün hekzandan kristallendirildi.

Verim : 1,40 g (%58)

E.n. : 156-158^oC



4 **5**

^{1}H-NMR (400 MHz, *CDCl$_3$*)δ: 7.73 (d, J^4 = 2.11 Hz, 2H, H_3), 7.41 (dd, J^3 = 8.06, J^4 = 2.11 Hz, 2H, H_5), 6.91 (d, J^3 = 8.06 Hz, 2H, H_6), 4.29 (dd, 4H, Ar-CH_2-), 3.38-3.71 (m, 12H, -CH_2-O-CH_2-).

IR (ν_{max}, cm^{-1}): 2896, 2873 (C-H, arom. ve alif.), 1586 (C=C, arom.), 1139, 1114, 1100, 1084 (C-O-C).

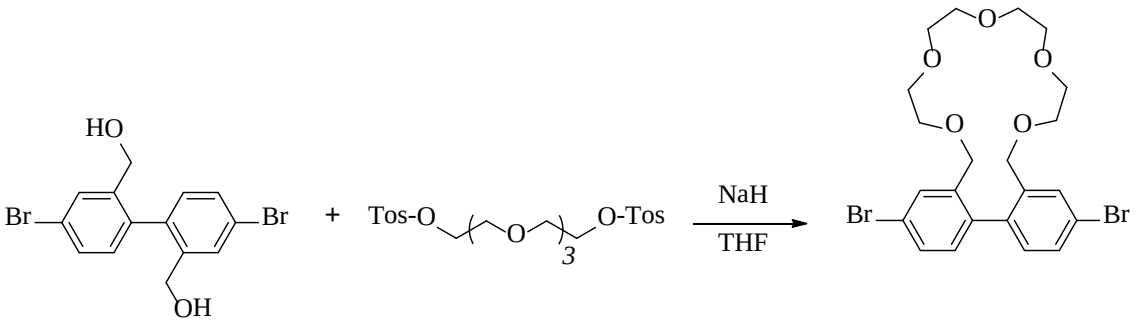
3.2.8. 4,4'-Dibromo-2,2'-bifeno-19-crown-5 (6)

Bu bileşik 4,4'-Dibromo-2,2'-bifeno-16-crown-4 (**5**) 'ün hazırlanması için belirtilen yönteme göre sentezlendi. Kullanılan maddeler ve miktarları: 4,4'-dibromo-

2,2'-bis(hidroksimetil)-1,1'-bifenil (1,86 g, 5,00 mmol), tetraetilenglikol ditosilat (2,89 g, 5,75 mmol), NaH (2,00 g, 50,00 mmol, mineral yağ içindeki % 60'lık dispersiyonu) ve THF (380 mL).

Verim : 0,81 g (%31)

E.n. : 93,5 – 94,5 ^{o}C



4 **6**

^{1}H-NMR (400 MHz, *CDCl$_3$*)δ: 7.71 (d, J^4 = 2.06 Hz, 2H, H_3), 7.42 (dd, J^3 = 8.08, J^4 = 2.06 Hz, 2H, H_5), 6.94 (d, J^3 = 8.08 Hz, 2H, H_6), 4.24 (dd, 4H, Ar-CH_2-), 3.69-3.37 (m, 16H, -CH_2-O-CH_2-).

IR (ν_{max}, cm^{-1}): 2887, 2860 (C-H, arom. ve alif.), 1584 (C=C, arom.), 1145, 1123, 1111, 1085 (C-O-C).

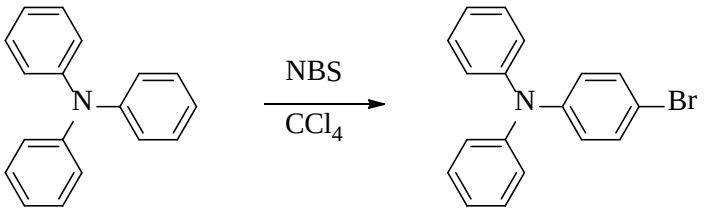
3.2.9. *N,N*-Difenil-4-bromoanilin (8)

Bu bileşik Wu (2010) tarafından belirtilen yönteme göre sentezlendi.

Trifenilamin (4,91 g, 20 mmol) ve N-bromosüksinimid (3,57 g, 20 mmol) bir balona alınarak üzerine CCl_4 (50 mL) ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında 4 saat boyunca kaynatıldı. Karışım oda sıcaklığına geldikten sonra, meydana gelen süksinimid çökeleği süzülerek ayrıldı ve süzüntünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Geride kalan yağımsı madde etanolden kristallendirildi.

Verim : 5,20 g (%80)

E.n. : 110-111 ^{o}C



7 **8**

^{1}H-NMR (400 MHz, *CDCl$_3$*)δ:7.32 (d, J^3 = 8.93 Hz, 2H, $H_{3,5}$), 7.26 (dd, J^3 = 8.58, 7.32 Hz, 4H, $H_{3',5'}$), 7.08 (dd, J^3 = 8.58, J^4 =1.12 Hz, 4H, $H_{2',6'}$), 7.04 (t, J^3 = 7.32 Hz, 2H, $H_{4'}$), 6.95 (d, J^3 = 8.93 Hz, 2H, $H_{2,6}$).

IR (ν_{max}, cm^{-1}): 3032 (C-H, arom.), 1560 (C=C, arom.), 1266 (C-N).

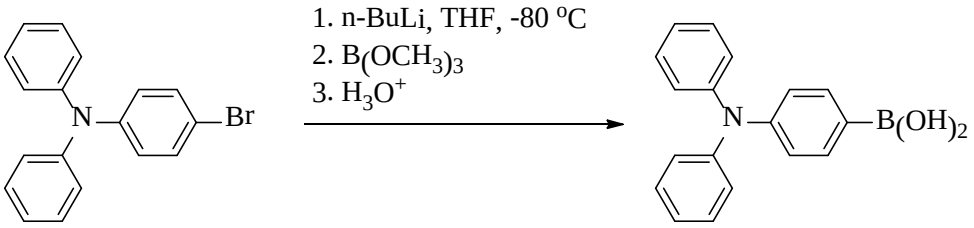
3.2.10. 4-(Difenilamino)-1-fenilboronik asit (9)

Bu bileşik Wu (2010) tarafından belirtilen yönteme göre sentezlendi.

3 boyunlu, 250 mL hacimli bir balona *N*,*N*-Difenil-4-bromoanilin (3,24 g, 10 mmol) alınarak üzerine kuru THF (40 mL) ilave edildi. Karışımın içerisinden 15 dk. azot gazı geçirilerek ortamın inert olması sağlandı. Karışımın sıcaklığı aseton-sıvı azot karışımı ile -80 ^{o}C' ye ayarlandıktan sonra, üzerine n-BuLi çözeltisi (2,5M n-hekzandaki çözeltisi, 4,8 mL, 12 mmol) damlatılarak ilave edildi. Karışım aynı sıcaklıkta 2 saat boyunca karışıtırıldı ve sonra üzerine trimetil boratın (1,25 g, 12 mmol) THF (5 mL) içerisindeki çözeltisi damlatılarak ilave edildi. Karışım aynı sıcaklıkta 1 saat boyunca karıştırıldıktan sonra, oda sıcaklığına gelmesi için karışmaya bırakıldı. Karışımın üzerine HCl çözeltisi (30 mL, % 20, w/w) ilave edildi ve 3 saat boyunca karıştırıldı. Eter (100 mL) ilave edilerek fazlar ayrıldı ve organik faz doygun NaCl çözeltisi ile üç kere ekstrakte edildi. Organik fazNa_2SO_4 üzerinde kurutuldu, süzüldü ve çözücü uzaklaştırıldı. Geride kalan madde hekzandan kristallendirildi.

Verim : 1,85 g (% 64)

E.n. : 192-196 ^{o}C



8 **9**

^{1}H-NMR (400 MHz, *CDCl$_3$*)δ:7.98 (d, J^3 = 8.59 Hz, 2H, $H_{3,5}$), 7.30-7.23 (m, 4H, $H_{3',5'}$), 7.14 (d, J^3 = 7.50 Hz, 4H, $H_{2',6'}$), 7.04-7.10 (m, 4H, $H_{4'}$, $H_{2,6}$).

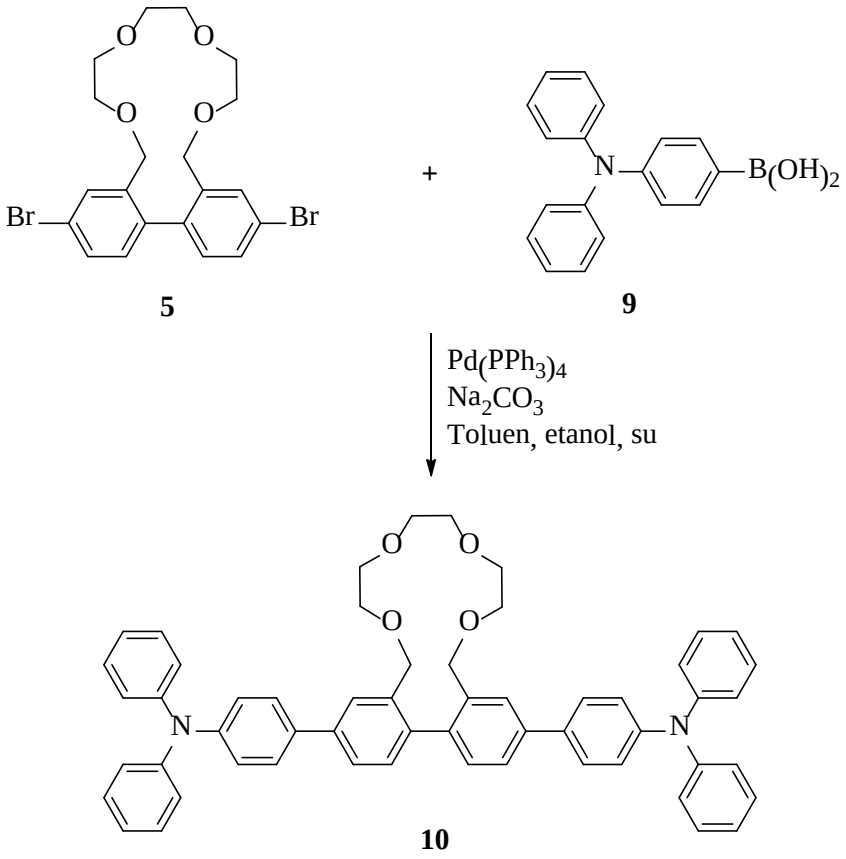
IR (ν_{max}, cm^{-1}): 3218 (B-OH), 1588 (C=C, arom.), 1378 (B-O), 1275 (C-N).

3.2.11. 4,4'-Bis(4-difenilaminofenil)-2,2'-bifeno-16-crown-4 (10)

4,4'-Dibromo-2,2'-bifeno-16-crown-4 (0,49 g, 1,0 mmol), 4-(difenilamino)-1-fenilboronik asit (0,73 g, 2,5 mmol) ve Na_2CO_3 (0,42 g, 4,0 mmol) iki boyunlu bir balona alınarak üzerine toluen:etanol:su (10:5:5 mL) çözücü karışımı ilave edildi ve karışımı içerisinden yarım saat boyunca azot geçirildi. Sonra karışımın üzerine $Pd(PPh_3)_4$ (0,07 g, 0,06 mmol) ilave edildi ve karışımın sıcaklığı 100 °C'ye ayarlanarak geri soğutucu altında karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, karışımın üzerine su (30 mL) ve kloroform (30 mL) ilave edilerek fazlar ayrıldı. Organik faz su (3x30 mL) ile yıkandıktan sonra, Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu, süzüldü ve çözücü uzaklaştırıldı. Geride kalan madde silikajel üzerinden etil asetat:n-hekzan (50:50) karışımı kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.

Verim : 0,37 g (% 45)

E.n. : 218-219 °C



5 **9**

10

^{1}H-NMR (400 MHz, *CDCl$_3$*)δ:7.77 (d, J^4 = 1.71 Hz, 2H), 7.54 (d, J^3 = 8.66 Hz, 4H), 7.47 (dd, J^3 = 7.84, J^4 =1.93 Hz, 2H), 7.29-7.21 (m, 10H), 7.12-7.17 (m, 12H), 7.00 (t, *J* = 7.30 Hz, 4H), 4.42 (dd, 4H), 3.54 (m, 12H).

^{13}C-NMR (400 MHz, *CDCl$_3$*) δ: 147.84, 147.42, 139.67, 137.82, 137.52, 134.97, 129.85, 129.39, 127.95, 126.42, 124.96, 124.53, 124.05, 123.04, 71.32, 71.25, 70.76, 70.18.

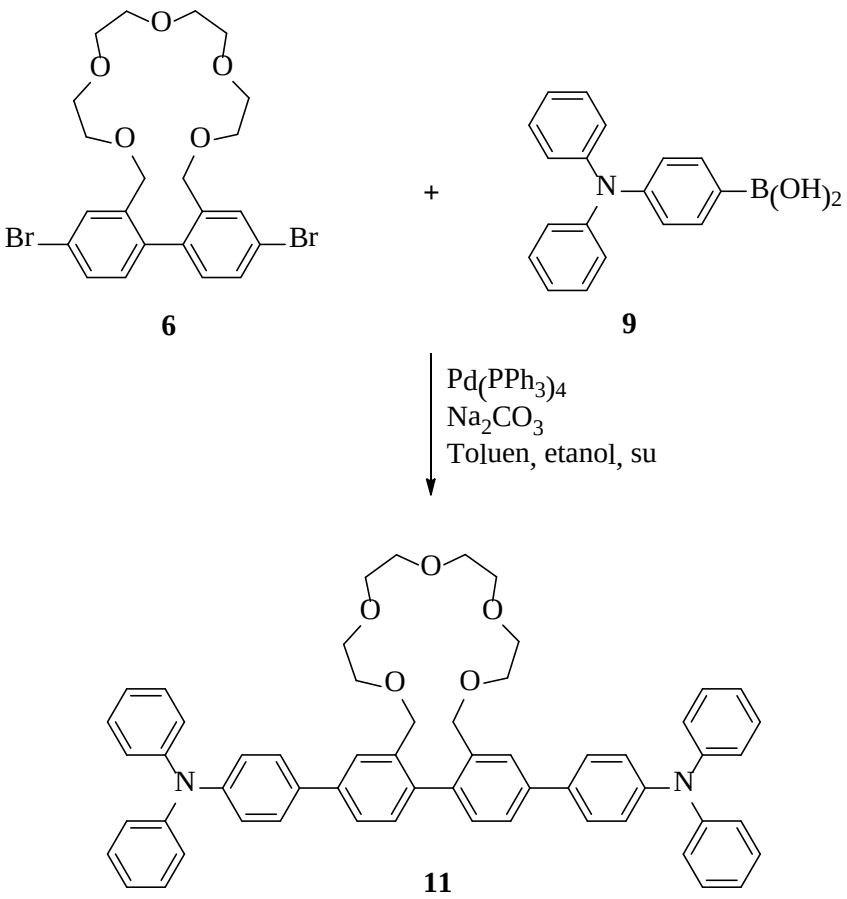
IR (ν_{max}, cm^{-1}): 3032, 2859 (C-H, arom. ve alif.), 1589 (C=C, arom.), 1274 (C-N), 1123, 1088 (C-O-C).

3.2.12. 4,4'-Bis(4-difenilaminofenil)-2,2'-bifeno-19-crown-5 (11)

Bu bileşik 4,4'-Bis(4-difenilaminofenil)-2,2'-bifeno-16-crown-4 (**10**)'ün hazırlanması için belirtilen yönteme göre sentezlendi. Kullanılan maddeler ve miktarları:4,4'-dibromo-2,2'-bifeno-19-crown-5 (0,53 g, 1,0 mmol), 4-(difenilamino)-1-fenilboronik asit (0,73 g, 2,5 mmol), Na_2CO_3 (0,42 g, 4,0 mmol), çözücü karışımı (toluen:etanol:su, 10:5:5 mL) ve $Pd(PPh_3)_4$ (0,07 g, 0,06 mmol).

Verim : 0,39 g (% 46)

E.n. : 212 ^{o}C



6 **9**

11

^{1}H-NMR (400 MHz, *CDCl$_3$)* δ:7.76 (d, J^4 = 1.77 Hz, 2H), 7.53 (d, J^3 = 8.66 Hz, 4H), 7.49 (dd, J^3 = 7.85, J^4 = 1.93 Hz, 2H), 7.25 (t, J^3 = 7.91 Hz, 10H), 7.18 (d, J^3 = 7.85 Hz, 2H), 7.14 (t, J = 7.53 Hz, 8H), 7.00 (t, J = 7.30 Hz, 4H), 4.39 (dd, 4H), 3.52 (m, 16H).

^{13}C-NMR (400 MHz, *CDCl$_3$)* δ: 147.63, 147.22, 139.80, 138.24, 137.26, 134.83, 130.02, 129.15, 127.78, 126.85, 125.21, 124.47, 123.93, 122.96, 71.24, 70.97, 70.84, 70.65, 70.10.

IR (ν_{max}, cm^{-1}): 3031, 2867 (C-H, arom. ve alif.), 1587 (C=C, arom.), 1277 (C-N), 1124, 1098 (C-O-C).

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, 2,2'-dikarboksi-1,1'-bifenil (**1**) çıkış maddesi olarak seçilmiş ve makrosiklik dibenzen içeren taç eterler sentezlenmiştir. Sentezlenen bu taç eterler çapraz kenetleme reaksiyonu ile önceden hazırlanmış TFA türevlerine bağlanarak yapı oluşturulmuştur. TFA türevli taç eterlerin sentezinde çıkış maddelerinin bazıları hazır olarak alınmış, hazır olarak alınmayan çıkış maddeleri ise sentezlenmiş ve saflaştırıldıktan sonra kullanılmıştır. Çalışmanın her aşamasında elde edilen ürünler IR spektroskopisi ve NMR spektroskopisi yardımıyla yapıları aydınlatılarak karakterize edilmiştir.

4.1. İnfrared Spektroskopisi

İnfrared spektroskopisi yapı tayininde kullanılan bir tekniktir ve molekülde çeşitli bağların titreşim frekanslarını ölçerek moleküldeki bazı fonksiyonel gruplar hakkında bilgi verir. Bu çalışmada sentezlenen ara ürünlerin ve son ürünlerin yapılarının aydınlatılmasında infrared spektroskopisinden faydalanılmıştır. Bileşiklere ait spektrumlar ekler bölümüde verilmiştir.

4,4'-Dibromo-2,2'-dikarboksi-1,1'-bifenil **(2)** bileşiğinin C-Br bağına ait titreşim absorbsiyonu parmak izi bölgesinde olduğundan ve diğer piklerden net olarak ayrılamadığından(Coates, 2000), IR analizi reaksiyonun gerçekleştiğine dair net bir fikir vermemektedir. Dolayısıyla, bu bileşiğin yapısını aydınlatmak için öncelikle ^{1}H-NMR analizinden faydalanılmıştır. Bununla birlikte bileşiğe ait gözlenen karakteristik bandlar şöyledir; aromatik C-H gerilme titreşim absorbsiyonları 2988, 2829, 2645 ve 2535 cm^{-1} bölgesinde zayıf ve yayvan şekilde gözlenmiştir. Aromatik halkalara ait gerilme titreşim absorbsiyonları 1584, 1558, 1497 ve 1472 cm^{-1} bölgesinde gözlenmiştir. Çıkış maddesinin (2,2'-dikarboksi-1,1'-bifenil) karboksilik asit grubuna ait karbonil titreşim absorbsiyonu 1675 cm^{-1} bölgesinde şiddetli bir band ile gözlenirken, **2** nolu bileşikte ise bu band brom atomunun elektronegatiflik etkisiyle 1699 ve 1685 cm^{-1} bölgesine kaymış ve bant ikiye yarılmıştır. Karboksilik asit grubuna ait O-H titreşimine ait absorbsiyon hem giriş maddesinin hem de ürünün (**2**) spektrumunda gözlenememiştir.

Bir sonraki basamakta 4,4'-Dibromo-2,2'-dikarboksi-1,1'-bifenil **(2)** bileşiği metil ester türevine (**3**) dönüştürülmüştür. Başlangıç maddesinin IR spektrumunda 1699 ve 1685 cm^{-1} bölgesinde gözlenen karboksilik asit grubuna ait karbonil titreşim

absorbsiyonları tamamen kaybolmuş ve ester grubuna ait karbonil titreşim bandı 1729 ve 1713 cm^{-1} bölgesinde gözlenmiştir. Dolayısıyla, IR analizi bileşiğin tamamen ester türevine dönüştüğünü göstermektedir. 4,4'-Dibromo-2,2'-bis(metoksikarbonil)-1,1'-bifenil **(3)** bileşiğinin IR spektrumunda gözlenen diğer bantlar şöyledir; aromatik C-H gerilme titreşim absorbsiyonları 3075, 3024 ve 2949 cm^{-1} bölgesinde zayıf ve keskin şekilde gözlenmiştir. Aromatik halkalara ait gerilme titreşiminin absorbsiyonları da 1584, 1557, 1469 ve 1432 cm^{-1} bölgesinde gözlenmiştir.

4,4'-Dibromo-2,2'-bis(metoksikarbonil)-1,1'-bifenil (**3**) bileşiği indirgenerek alkol türevine dönüştürülmüştür. Başlangıç maddesinin IR spektrumunda 1729 ve 1713 cm^{-1} bölgesinde gözlenen ester grubuna ait karbonil titreşim absorbsiyonları tamamen kaybolmuş ve alkol grubuna ait hidroksil titreşim bandı 3285 cm^{-1} bölgesinde yayvan şekilde gözlenmiştir. Dolayısıyla, IR analizi bileşiğin tamamen alkol türevine indirgendiğini göstermektedir. 4,4'-Dibromo-2,2'-bis(hidroksimetil)-1,1'-bifenil (**4**) bileşiğinin IR spektrumunda gözlenen diğer bantlar şöyledir; aromatik C-H gerilme titreşim absorbsiyonu 2873 cm^{-1} bölgesinde çok zayıf ve yayvan şekilde gözlenmiştir. Aromatik halkalara ait gerilme titreşiminin absorbsiyonları 1588, 1560, 1467 ve 1456 cm^{-1} bölgesinde gözlenmiştir. Ayrıca başlangıç maddesinin (**3**) spektrumunda 1295, 1275 ve 1240 cm^{-1} bölgesinde gözlenen C-O titreşim bandları, ürünün (**4**) spektrumunda 1030 ve 1002 cm^{-1} bölgesinde keskin ve şiddetli şekilde gözlenmiştir.

Bir sonraki basamakta **4** nolu bileşik trietilen glikol ditosilat veya tetraetilen glikol ditosilat ile etkileştirilerek taç eter türevlerine dönüştürülmüştür. 4,4'-Dibromo-2,2'-bifeno-16-crown-4 (**5**) ve 4,4'-Dibromo-2,2'-bifeno-19-crown-5 (**6**) bileşiklerinin IR spektrumları incelendiğinde başlangıç maddesinin spektrumunda gözlenen O-H grubuna ait bantlar tamamen kaybolmuştur. IR analizi, bu reaksiyonun gerçekleştiğine dair net bir bilgi vermese de, ^{1}H-NMR analizini desteklemektedir. Bu bileşiklerin IR spektrumunda gözlenen diğer bantlar şöyledir; aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşim absorbsiyonları **5** nolu bileşik için 2908 ve 2873 cm^{-1}, **6** nolu bileşik için 2884 ve 2860 cm^{-1} bölgesinde yayvan şekilde gözlenmiştir. Aromatik halkalara ait gerilme titreşiminin absorbsiyonları **5** nolu bileşik için 1586, 1554, 1469 ve 1456 cm^{-1}, **6** nolu bileşik için 1584, 1556, 1464 ve 1441 cm^{-1} bölgesinde gözlenmiştir. Ayrıca taç eter bileşiklerinde gözlenen karakteristik C-O-C titreşim bandları **5** nolu bileşik için 1139, 1114, 1100 ve 1086 cm^{-1}, **6** nolu bileşik için 1135, 1120, 1111 ve 1085 cm^{-1} bölgelerinde yarılarak gözlenmiştir.

N,*N*-Difenil-4-bromoanilin (**8**) bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde, **2** nolu bileşikte olduğu gibi, C-Br bağına ait titreşim absorbsiyonu parmak izi bölgesinde olduğundan ve diğer piklerden net olarak ayrılamadığından, IR analizi reaksiyonun gerçekleştiğine dair net bir fikir vermemektedir. Bileşiğin IR spektrumunda gözlenen diğer bantlar şöyledir; aromatik C-H gerilme titreşim absorbsiyonları 3063 ve 3032cm^{-1} bölgesinde zayıf şekilde gözlenmiştir. Aromatik halkalara ait gerilme titreşiminin absorbsiyonları 1578 ve 1483 cm^{-1} bölgesinde gözlenmiştir. Tersiyer amin grubuna ait C-N bağına ait titreşim absorbsiyonu 1266 cm^{-1}bölgesinde şiddetli ve keskin biçimde gözlenmiştir.

Bir sonraki basamakta *N*,*N*-Difenil-4-bromoanilin (**8**) bileşik boronik asit türevine dönüştürülmüştür. Boronik asitlerin O-H bağına ait titreşimin absorbsiyonu bileşiğin yapısına da bağlı olarak 3300-3200 cm^{-1} bölgesinde, B-O bağına ait titreşim absorbsiyonu ise 1380-1310 cm^{-1} bölgesinde gözlenir (Hall, 2005). 4-(difenilamino)-1-fenilboronik asit (**9**) bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde, O-H bağına ait titreşim bandı 3214 cm^{-1} bölgesinde zayıf ve yayvan biçimde, B-O bağına ait titreşim bandı ise 1378 cm^{-1} bölgesinde keskin ve şiddetli biçimde gözlenmiştir. Bu gözlemler **8** nolu bileşiğin boronik asit türevine dönüştüğüne işaret etmektedir. Bileşiğin IR spektrumunda gözlenen diğer bantlar şöyledir; aromatik halkalara ait gerilme titreşiminin absorbsiyonları 1588 ve 1492 cm^{-1}, bölgesinde gözlenmiştir. Tersiyer amin grubuna ait C-N bağına ait titreşim absorbsiyonu 1275 cm^{-1}bölgesinde şiddetli ve keskin biçimde gözlenmiştir.

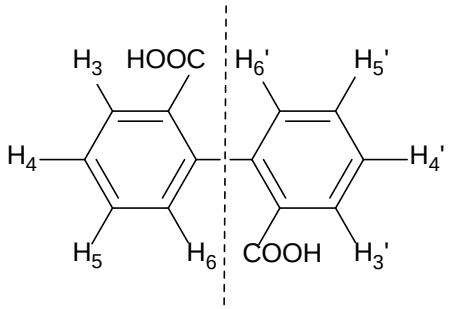
Dibromo taç eterlerin (**5** ve **6**) 4-(difenilamino)-1-fenilboronik asit (**9**) ile kenetlenmesinden elde ürünlerin (**10** ve **11**) IR spektrumları incelendiğinde, IR analizi reaksiyonun gerçekleştiğine dair net bir bilgi vermemekle beraber, giriş maddesi 4-(difenilamino)-1-fenilboronik asit (**9**) bileşiğinin IR spektrumunda 3214 cm^{-1} bölgesindeki O-H bağına ait titreşim bandının ve 1378 cm^{-1} bölgesindeki B-O bağına ait titreşim bandının kaybolması ürünlerin oluştuğunu desteklemektedir. Bu bileşiklerin IR spektrumunda gözlenen diğer bantlar şöyledir; aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşim absorbsiyonları **10** nolu bileşik için 3032 ve 2859 cm^{-1}, **11** nolu bileşik için 3031 ve 2867 cm^{-1} bölgesinde zayıf şekilde gözlenmiştir. Aromatik halkalara ait gerilme titreşiminin absorbsiyonları **10** nolu bileşik için 1589 ve 1487 cm^{-1}, **11** nolu bileşik için 1587 ve 1477 cm^{-1} bölgesinde gözlenmiştir. Tersiyer amin grubuna ait C-N bağına ait titreşim absorbsiyonu **10** nolu bileşik için 1274 cm^{-1}, **11** nolu bileşik için 1277 cm^{-1} bölgesinde şiddetli ve keskin biçimde gözlenmiştir. Halkaları eter C-O-C titreşim

bandları **10** nolu bileşik için 1123 ve 1088 cm^{-1}, **11** nolu bileşik için 1124 ve 1097 cm^{-1} bölgelerinde yayvan ve yarılarak gözlenmiştir.

4.2. NMR Spektroskopisi

Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi organik maddelerin yapılarını tayin etmede kullanılan en önemli tekniklerden birisidir. Bu çalışmada sentezlenen ara ürünlerin ve son ürünlerin yapılarının aydınlatılmasında büyük ölçüde ^{1}H-NMR analizinden yararlanılmıştır. Ayrıca son ürünlerin yapılarının karakterizasyonlarının desteklenmesi için ^{13}C-NMR analizi de kullanılmıştır. Bileşiklere ait spektrumlar ekler bölümünde verilmiştir.

Kullanılan çıkış maddesi 2,2'-dikarboksi-1,1'-bifenil ve ondan elde edilen diğer ara ürünler ve son ürünler simetrik olduklarından, spektrumların değerlendirmesi molekülün yarısı dikkate alınarak yapılmıştır.



Şekil.4.1. 2,2'-dikarboksi-1,1'-bifenil

4,4'-Dibromo-2,2'-dikarboksi-1,1'-bifenil (**2**) bileşiğine ait ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde, moleküldeki proton sayısının spektrumdaki integrasyon toplamı ile uyum halinde olduğu görülmüştür. Karboksilik asit grubu ile brom atomu arasında kalan aromatik protonlar (H_3) 7.98 ppm'de, brom atomuna komşu olan protonlar (H_5) 7.73 ppm'de, diğer proton (H_6) 7.11 ppm'de uzak mesafe etkileşimlerin etkisiyle dubletin dubleti şeklinde gözlenmişlerdir. Karboksilik asit grubundaki asidik protonlar ise spektrumda gözlenememiştir.

Bir sonraki basamakta **2** nolu bileşik dimetil ester (**3**) türevinde dönüştürülmüştür. Metil ester grubundaki metil (-O-C**H$_3$**) protonları 3.66 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. Moleküldeki proton sayısının spektrumdaki integrasyon

toplamı ile uyumhalinde olup, aromatik protonlarda çıkış maddesine (**2**) göre aşağı veya yukarı alana doğru kaymalar gözlenmiştir.

4,4'-dibromo-2,2'-bis(metoksikarbonil)-1,1'-bifenil (**3**) bileşiği indirgenerek alkol türevine (**4**) dönüştürülmüştür. Çıkış maddesinde (**3**) 3.66 ppm'de gözlenen metil pikleri tamamen kaybolmuş, 5.25 ppm'de alkol (-CH_2-O**H**) grubu ait hidroksil protonu komşu protonların etkisiyle triplete yarılmış ve 4.11 ppm'de benzilik protonlar (-C$\mathbf{H_2}$-OH) komşu aromatik halkadaki aynı gruptan etkilenerek dubletin dubletin dubletine (ddd) yarılmıştır. Moleküldeki proton sayısının spektrumdaki integrasyon toplamı ile uyumhalinde olup, aromatik protonlar da çıkış maddesine (**3**) göre aşağı veya yukarı alana doğru kaymalar gözlenmiştir.

Bir sonraki basamakta **4** nolu bileşik trietilen glikol ditosilat veya tetraetilen glikol ditosilat ile etkileştirilerek taç eter türevlerine dönüştürülmüştür. 4,4'-dibromo-2,2'-bifeno-16-crown-4(**5**)ve 4,4'-dibromo-2,2'-bifeno-19-crown-5(**6**) bileşiklerinin ^{1}H-NMR spektrumları incelendiğinde, çıkış maddesininin (**4**) spektrumda 5.25 ppm'de gözlenen hidroksil protonuna ait pik tamamen kaybolmuş ve taç eter halkasına ait –O-C$\mathbf{H_2}$C$\mathbf{H_2}$-O- grubunun protonları **5** nolu bileşik için 3.38-3.71 ppm aralığında, **6** nolu bileşik için 3.37-3.69 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmiştir. Çıkış maddesinin (**4**) spektrumunda 4.11 ppm'de dubletin dubletin dubletine (ddd) yarılarak gözlenen benzilik protonlar (-C$\mathbf{H_2}$-OH), **5** nolu bileşik için 4.29 ppm'de, **6** nolu bileşik için 4.24 ppm'de dubletin dubletine (dd) yarılarak gözlenmiştir. Ayrıca, moleküldeki proton sayısının spektrumdaki integrasyon toplamı ile uyum halindedir.

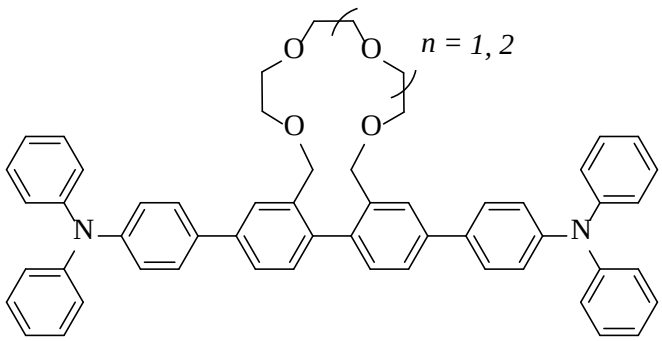
N,*N*-Difenil-4-bromoanilin (**8**) bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde, brom atomunun bağlandığı aromatik halka 1,4-disübstitüe benzen türevi olduğundan, bu aromatik halkanın protanları 7.32 ve 6.95 ppm'de dublet olarak gözlenmiştir. Diğer aromatik halkaların protonları 7.26 ve 7.08 ppm'de dubletin dubleti ve 7.04 ppm'de triplet yarılmalarla gözlenmiştir. Moleküldeki proton sayısının spektrumdaki integrasyon toplamı ile uyum halindedir.

Bir sonraki basamakta *N*,*N*-difenil-4-bromoanilin (**8**) bileşik boronik asit türevine (**9**) dönüştürülmüştür. Bu reaksiyon sonunda moleküldeki proton sayısı değişmemiştir, ancak fonksiyonel grubun değişmesiyle birlikte ürünün spektrumunda mevcut piklerde kaymalar gözlenmiştir. Başlangıç maddesinin (**8**) spektrumunda aromatik protonlara ait 7.32 ve 6.95 ppm'de gözlenen dubletler sırasıyla 7.98 ve 7.14 ppm'e kaymıştır. Diğer aromatik proton sinyalleri ise 7.30-7.23 ve 7.04-7.10 ppm aralıklarında multiplet olarak gözlenmiştir.

Dibromo taç eterlerin (**5** ve **6**) 4-(difenilamino)-1-fenilboronik asit (**9**) ile kenetlenmesinden elde ürünlerin (**10** ve **11**) ^{1}H-NMR spektrumları incelendiğinde, taç eter halklasının bağlı olduğu aromatik halkaların protonların sinyalleri **10** nolu bileşik için 7.77 ppm'de dublet ve 7.47 ppm'de dubletin dubleti, **11** nolu bileşik için 7.76 ppm'de dublet ve 7.49 ppm'de dubletin dubleti olarak gözlenmiştir. Trifenil amin biriminin aromatik halka protonlarının sinyalleri ile her iki bileşiğin kalan iki protonunun sinyalleri örtüşmüştür. Trifenil amin biriminin aromatik halka protonlarının sinyalleri **10** nolu bileşik için 7.54 ppm'de dublet, 7.47 ppm'de dublet, 7.29-7.21 ve 7.17-7.12 ppm aralıklarında multiplet ve 7.00 ppm'de triplet olarak, **11** nolu bileşik için 7.53 ppm'de dublet, 7.25, 7.14 ve 7.00 ppm'de triplet olarak gözlenmiştir. Taç eter halkasına ait protonların sinyalleri ise **10** nolu bileşik için 3.54, **11** nolu bileşik için 3.52 ppm'de multiplet olarak gözlenmiştir.

Infrared ve ^{1}H-NMR spektroskopisi sonuçlarını desteklemek amacıyla, **10** ve **11** nolu bileşiklerin ^{13}C-NMR spektrumları alınmıştır. Bu bileşikler simetrik olduklarından, spektrumların değerlendirmesi molekülün yarısı dikkate alınarak yapılmıştır.

Bileşiklerin yapılarına bakıldığında, her ikisinin de aromatik karbon sinyallerinin eşit sayıda çıkması gerekmektedir. Spektrumlar incelendiğinde, 10 nolu bileşik için 147.84-123.04 ppm aralığında 14 adet sinyal ve 11 nolu bileşik için 147.63-122.96 ppm aralığında 14 adet sinyal gözlenmiştir. Ayrıca, halkalı eter biriminin karbon sinyalleri **10** nolu bileşik için 71.32-70.18 ppm, **11** nolu bileşik için 71.24-70.10 ppm aralığında gözlenmiştir.



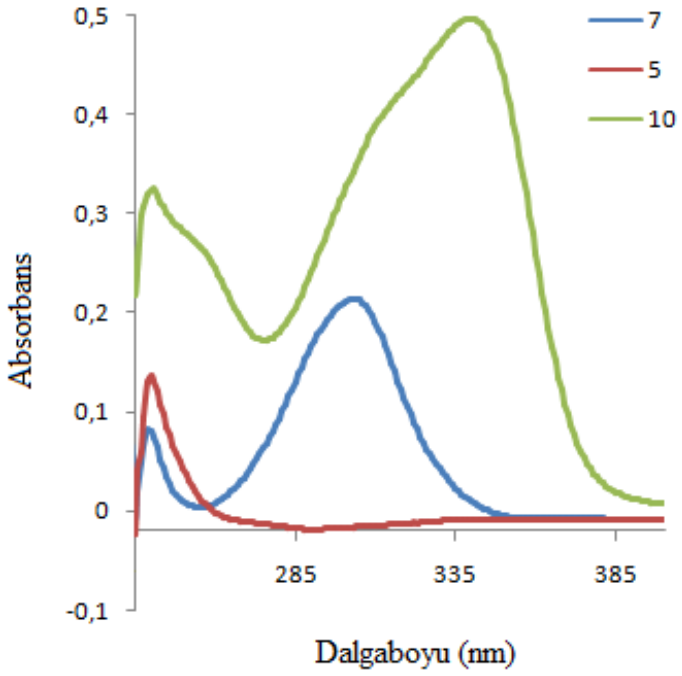
10 (*n = 1*)
11 (*n = 2*)

Şekil.4.2. 4,4'-Bis(4-difenilaminofenil)-2,2'-bifeno-16-crown-4 (**10**) ve 4,4'-Bis(4-difenilaminofenil)-2,2'-bifeno-19-crown-5 (**11**) bileşiklerinin yapıları

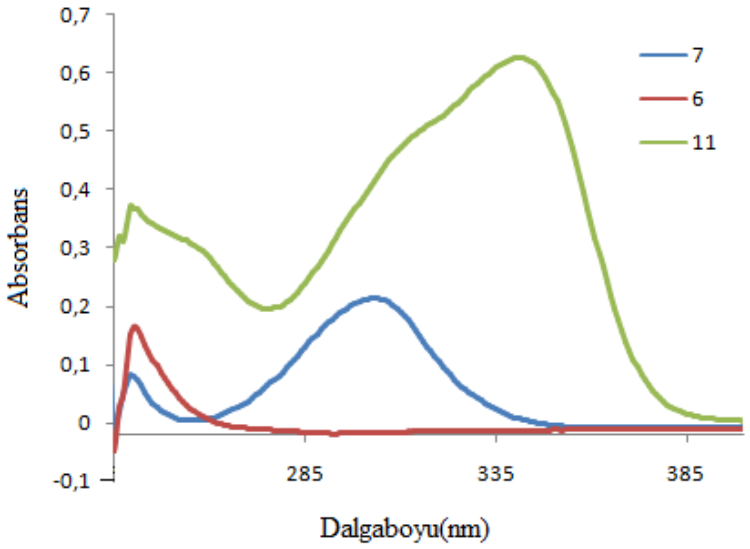
4.3. UV-vis Spektroskopisi

UV-vis spektroskopisi moleküldeki elektronların uyarılmasıyla soğurulan ışını ölçerek molekül yapısı hakkında bilgi verir.

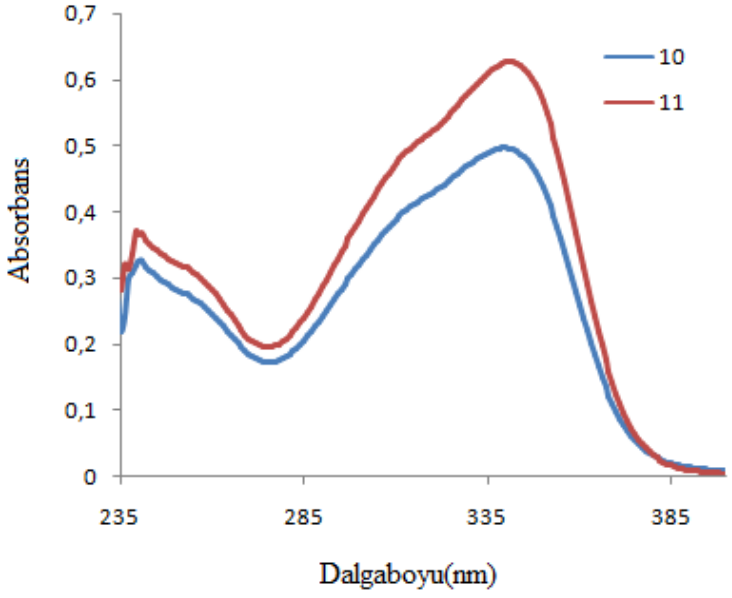
Bu çalışmada sentezlenen ürünler 4,4'-bis(4-difenilaminofenil)-2,2'-bifeno-16-crown-4 (**10**) ve 4,4'-bis(4-difenilaminofenil)-2,2'-bifeno-19-crown-5 (**11**) ve çıkış maddeleri 4,4'-dibromo-2,2'-bifeno-16-crown-4 (**5**), 4,4'-dibromo-2,2'-bifeno-19-crown-5(**6**), ve trifenilamin (**7**)' in UV-vis spektrumları aşağıda verilmiştir.



Şekil.4.1. 4,4'-Dibromo-2,2'-bifeno-16-crown-4 (**5**), trifenilamin (**7**), 4,4'-bis(4-difenilaminofenil)-2,2'-bifeno-16-crown-4 (**10**) bileşiklerinin 1.10^{-5} M ($CHCl_3$ 'da) UV-Vis spektrumları.



Şekil.4.2. 4,4'-Dibromo-2,2'-bifeno-19-crown-5 (**6**), trifenilamin (**7**), 4,4'-bis(4-difenilaminofenil)-2,2'-bifeno-19-crown-5 (**11**) bileşiklerinin 1.10^{-5} M ($CHCl_3$ 'da) UV-Vis spektrumları.



Şekil.4.3.,4,4'-Bis(4-difenilaminofenil)-2,2'-bifeno-16-crown-4 (**10**) ,4,4'-bis(4-difenilaminofenil)-2,2'-bifeno-19-crown-5 (**11**) bileşiklerinin 1.10^{-5} M ($CHCl_3$ 'da) UV-Vis spektrumları.

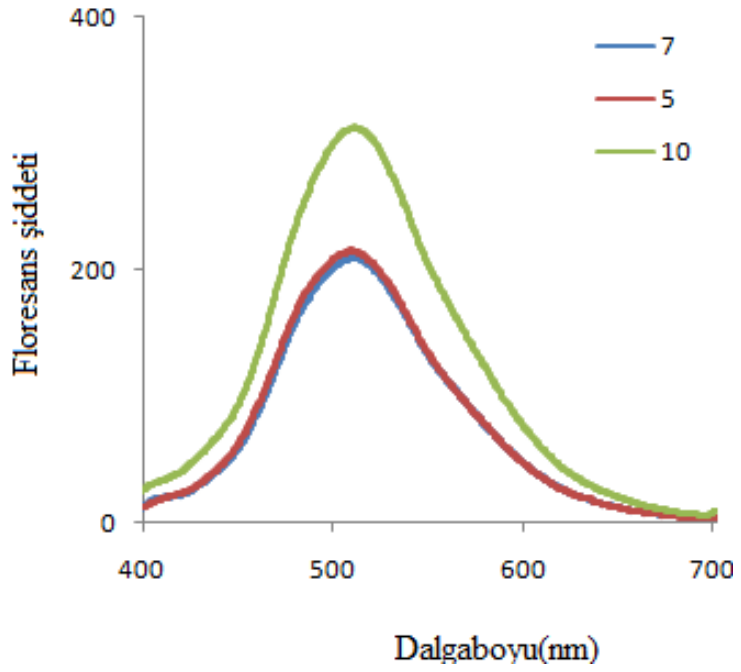
4,4'-Dibromo-2,2'-bifeno-16-crown-4 (**5**), 4,4'-dibromo-2,2'-bifeno-19-crown-5 (**6**) molekülleri 240 nm' de, trifenilamin (**7**) molekülü ise 239 ve 298 nm' de maksimum absorbans göstermişlerdir. 4,4'-bis(4-difenilaminofenil)-2,2'-bifeno-16-crown-4 (**10**), 4,4'-bis(4-difenilaminofenil)-2,2'-bifeno-19-crown-5 (**11**) bileşikleri 340 nm'de maksimum absorbansları vardır. **7** nolu bileşiğe **5** ve **6** nolu bileşiklerin bağlanmasıyla birlikte oluşan bileşiklerin molekül yapılarındaki konjugasyon artmış ve

absorsbanslarının yüksek dalga boyuna(kırmızıya kayma) kaydığı gözlenmiştir(Şekil.4.1 ve Şekil.4.2). Ayrıca **10** ve **11** nolu bileşiklerin makrosiklik halka çaplarının farklı olması sebebiyle, aynı konsantrasyonda alınan spektrumda absorbans şiddetlerinde farklılıklar gözlenmiştir. Halka çapı daha büyük olan **11** nolu bileşiğin absorbsiyon şiddeti **10** nolu bileşiğe göre daha fazla olduğu görülmüştür (Şekil.4.3).

4.4. Floresans spektroskopisi

Floresans spektroskopisi, bir molekülün ışıma ile uyarılmasıyla daha uzun dalga boyuna kayarak molekülün yapısı ve özelliği hakkında bilgi verir. Floresans ışımasının önemli bir özelliği; ışınlanma sonucu ışıma soğurması kesildiği zaman floresans olayının kesilmesidir.

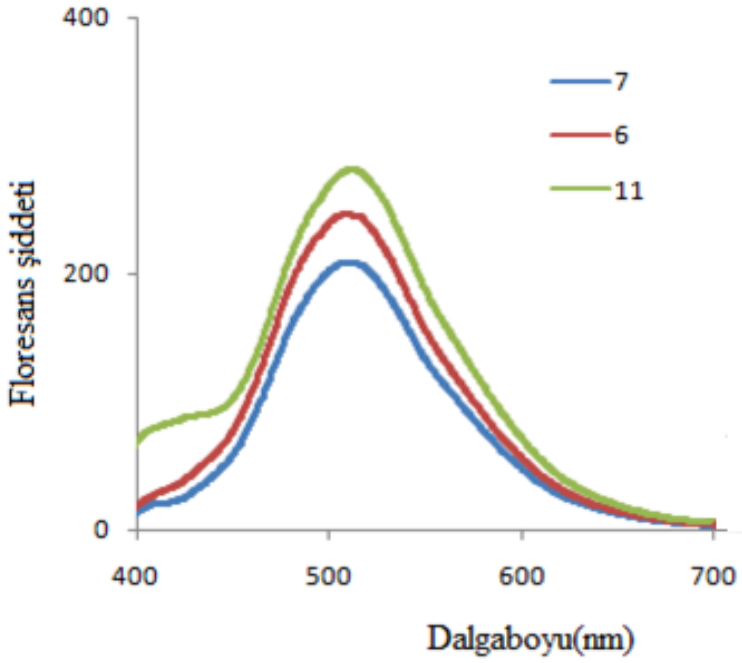
Bu çalışmada sentezlenen ürünler 4,4'-bis(4-difenilaminofenil)-2,2'-bifeno-16-crown-4 (**10**) ve 4,4'-bis(4-difenilaminofenil)-2,2'-bifeno-19-crown-5 (**11**) ve çıkış maddeleri 4,4'-dibromo-2,2'-bifeno-16-crown-4 (**5**), 4,4'-dibromo-2,2'-bifeno-19-crown-5 (**6**) ve trifenilamin (**7**)' in floresans spektrumları aşağıda verilmiştir.



Şekil.4.4. 4,4'-Dibromo-2,2'-bifeno-16-crown-4 (**5**), trifenilamin (**7**), 4,4'-bis(4-difenilaminofenil)-2,2'-bifeno-16-crown-4 (**10**) bileşiklerinin 1.10^{-7} M ($CHCl_3$'da) Floresans spektrumları.

4,4'-Dibromo-2,2'-bifeno-16-crown-4 (**5**), trifenilamin (**7**), 4,4'-bis(4-difenilaminofenil)-2,2'-bifeno-16-crown-4 (**10**) bileşikleri 356 nm' de uyarılmışlardır.

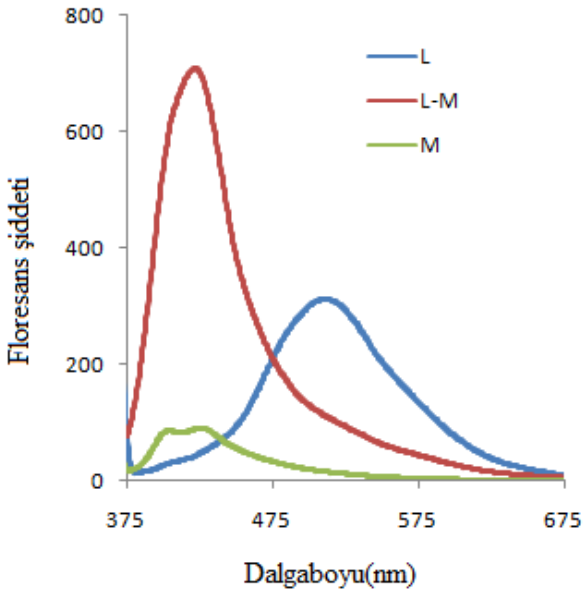
510 nm' de bileşik **7** 208,7 ; bileşik **5** 215,3 şiddetinde floresans göstermiştir. **5** ve **7** nolu bileşiklerin birleşmesiyle elde edilen bileşik **10** 510 nm' de 311,9 şiddetinde floresans göstermiştir.(Şekil.4.4)



Şekil.4.5.4,4'-Dibromo-2,2'-bifeno-19-crown-5 (**6**), Trifenilamin (**7**), 4,4'-Bis(4-difenilaminofenil)-2,2'-bifeno-19-crown-5 (**11**) bileşiklerinin 1.10^{-7} M ($CHCl_3$'da) Floresans spektrumları.

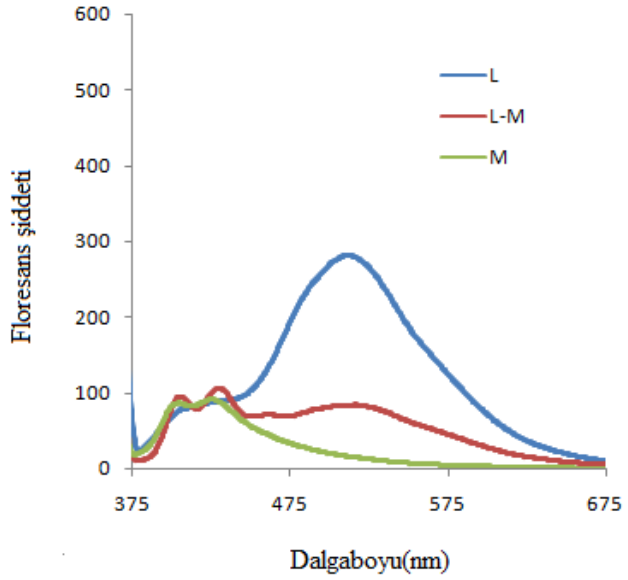
4,4'-Dibromo-2,2'-bifeno-19-crown-5 (**6**), trifenilamin (**7**), 4,4'-Bis(4-difenilaminofenil)-2,2'-bifeno-19-crown-5 (**11**) bileşikleri 361 nm' de uyarılmışlardır. 511 nm' de bileşik **7** 208,7 ; bileşik **6** 245,7 şiddetinde floresans göstermiştir. **6** ve **7** nolu bileşiklerin birleşmesiyle elde edilen bileşik **11** 511 nm' de 281,7 şiddetinde floresans göstermiştir(Şekil.4.5).

Kromofor özelliğe sahip trifenilaminin yapıya dahil edilmesiyle floresans şiddetindeki artma şekil.4.4 ve şekil.4.5' deki grafiklerden açıkça görülmektedir.



Şekil.4.6. 4,4'-Bis(4-difenilaminofenil)-2,2'-bifeno-16-crown-4 (**10**) (**L**) molekülünün (1.10^{-7}M) $CHCl_3$-Aseton' daki $Hg(SCN)_2$**(M)(**1.10^{-7}M) metali ile 1:1 kompleks (**L-M**) spektrumu.

4,4'-Bis(4-difenilaminofenil)-2,2'-bifeno-16-crown-4 (**10, L**), $Hg(SCN)_2$ **(M)** ve 4,4'-Bis(4-difenilaminofenil)-2,2'-bifeno-16-crown-4' nin Hg^{+2} ile 1:1 kompleksi 362 nm' de uyarılmışlardır. 511 nm' de bileşik **10 (L)** 312,55 ; 405- 425 nm' de $Hg(SCN)_2$ **(M)** metali sırasıyla 86,1-90,98 ve 422 nm' de ligand-metal **(L-M)** komleksi 708,9 şiddetinde floresans göstermişlerdir. Şekil4.6 daki grafiğe göre oluşması beklenen kompleksin floresans şiddetindeki kaymadan metal-ligant kompleksinin oluşmadığı tespit edilmiştir.



Şekil.4.7. 4,4'-Bis(4-difenilaminofenil)-2,2'-bifeno-19-crown-5 (**11**) (**L**) molekülünün(1.10^{-7}M) $CHCl_3$-Aseton' daki $Hg(SCN)_2$**(M)(**1.10^{-7}M) metali ile 1:1 kompleks (**L-M**) spektrumu

4,4'-Bis(4-difenilaminofenil)-2,2'-bifeno-19-crown-5 (**11, L**), $Hg(SCN)_2$ **(M)** ve 4,4'-Bis(4-difenilaminofenil)-2,2'-bifeno-19-crown-5'in Hg^{+2} ile 1:1 kompleksi 360 nm' de uyarılmışlardır. 511 nm' de bileşik **11(L**) 281,6 ; ligant-metal **(L-M)** kompleksi 83,41 ve $Hg(SCN)_2$ **(M)** 15,63 şiddetinde floresans göstermişlerdir. 4,4'-Bis(4-difenilaminofenil)-2,2'-bifeno-19-crown-5 (**11)** bileşiğinin floresans şiddeti Hg^{+2} metali ile kompleksleşmesi sonucunda sönümlenmiştir.

KAYNAKLAR

Aarts,V.M.L.J., Grootenhuis,P.D.J., Reinhoudt,D.N.,1988, *Rec. Trav.Chim. Pays-Bas* 107, 94.

Agaib,B.,Kubinyi, M., Grofcsika,A., 1997, Spectroscopic study of crown ethers containing fluorescent substituents, *Journal of Molecular Structure,* 408/409 547-551.

Ana, M., Cecillia, A., 1998, Redox-active crown ethers derived from biphenyl. Electrochemical and spectroscopic study of binding processes with alkali, alkali-earth and mercury salts, *Tedrahedron,* 8159-8170.

Ando,N., Ohi,S., Yamamoto,Y., Oda,J., Inouye,Y., 1980, *Bull. Inst. Chem.Res., Kyoto Univ*. 58, 239.

Bacher, E., Bayerl, M., Rudati, P., Reckefuss, N., Muller,C.D.,Meerholz,K., Nuyken, O., 2005, Synthesis and Characterization of Photo-Cross-Linkable Hole-Conducting Polymers, *Macromolecules*, *38*, 1640-1647.

Chan, H.S.O., Ng,S.C., Leong,L.S., Tan,K.L., 1995, Poly(4- aminobiphenyl): Chemical Synthesis, Characterization Studies andComparison With Conductive Electropolymerized Sample, *Synth. Met*. 68, 199–205.

Chena, C.,Yang, L., 2007, Nickel(II)–aryl complexes as catalysts for the Suzuki cross-coupling reaction of chloroarenes and arylboronic acids, Tetrahedron Letters, 48 2427–2430.

Chen, J., LeBoeuf E.J., Dai S., Gu, B., 2003, Fluorescence spectroscopic studies of natural organic matter fractions, *Chemosphere*, 50 639–647.

Choi, W.H., Cheung, C.H., So, S.K., 2010, Can an organic phosphorescent dye act as a charge transporter?, *Organic Electronics*, 11 872–875.

Chuprin,G.N., Grygorash,R.Ya., Zlotski,S.S., Kotlyar,S.A., Kamalov,G.L., 2003, *Russ. BashkortostanChem. J.*, 10, 16.

Chuprin,G.N.,. Grygorash,R.Ya, Zlotski,S.S., Kotlyar,S.A., Kamalov,G.L., 2003, *Russ. Chem. Bull. Inst. Higher Ed*., 46.

Ciszek, J.W., Tour, J.M., 2004, Synthesis of ladder polyaromatics as new molecular device candidates, *Tetrahedron Letters*, 45, 2801–2803.

Coates, J., 2000. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach in*Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R.A. Meyers (Ed.), John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 10815–10837.

Cragg, P.J., 2006, Linear Components for Supramolecular Networks, in A Practical Guide to Supramolecular Chemistry, *John Wiley & Sons*, Chichester, UK, 15.

Cravino, A.,Roquet, S, Ale´veˆque, O., Leriche, P., Roncali, P., 2006, TriphenylamineOligothiophene Conjugated Systems as Organic Semiconductors for Opto-ElectronicsJ.*Chem. Mater. 18*, 2584-2590.

Diego, T.D., Lozano, P., Gmouh,S., Vaultier, M., Iborra J, 2004, Fluorescence and CD Spectroscopic Analysis of the *A*-Chymotrypsin Stabilization by the Ionic Liquid, 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]amide, Wiley Periodicals, Inc.

Dvorkin, A.A., Simonov, Yu.A., Suwinska, K., Lipkowski, J., Malinowsky, T.I., Ganin,E.V., Kotlyar, S.A., 1991, *Kristallografiya (Crystallogr. Rep.)* 36, 62.

Elmalı, T.F., 2005, 1,10Fenontrolin esaslı polifonksiyonel ligandların sentezi ve metal komplekslerinin incelenmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bil. Ens. Doktora tezi, İstanbul.

Fan, W., Huang, F., Yang, W., Liu, R., Cao, Y., 2006, Synthesis of novel triphenylamine-based conjugated polyelectrolytes and their application as hole-transport layers in polymeric light-emitting diodes, *J. Mater. Chem.*, 16, 2387–2394.

Fonari, M.S., Simonov, Yu.A., Dvorkin, A.A., Malinowsky, T.I., Ganin, E.V., Kotlyar,S.A., Makarov, V.F., 1986, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* 7, 613.

Gokel, G.W., 1992, Crown ethers and Cryptands, University of Miami Coral Gables, Florida U.S.A.

Gu, D., Yang, G., He, Y., Qia, B., Wang, G., Su, Z., 2009, Triphenylamine-based pH chemosensor: Synthesis, crystal structure, photophysical properties and computational studies, *Synthetic Metals*, 159 2497–2501.

Hall, D. G., 2005. Boronic Acids: Preparation and Applications in Organic Synthesis and Medicine, 1st ed., Wiley-VCH, Weinheim, 62.

Harris, J.M.,Hundley, n.H., Shannon, T.G., Struck, E.C., 1982, Poly(ethy1ene glycols) as Soluble, Recoverable, Phase-Transfer Catalysts, *J. Org. Chem.*,47, 4791-4793.

Hartman, F. A., Pollick, P.J., Downs, R.L., Wojcicki, A., 1967, Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts, *Journal of the American Chemical Society*, 89:lO.

Kamalov,G.L., Kotlyar,S.A., Grygorash,R.Ya., Tkachuk,V.V., ChuprinG.N., Shishkin,O.V., Konup,I.P., Konup,L.A.,2003, .), Oxygen- and Sulfur containing Heterocycles, Ed, vol. 1, *IBS Press, Moscow*, 2003, pp. 238–555.

Kasa, I., Agaib, B., Kubinyi, M., Grofcsika, A., I 997, Spectroscopic study of crown ethers containing fluorescent substituents *Journal of Molecular Structure*, 4081409, 547-551.

Kim, H., Nam, S., Park, J., Ha, C., Kim, Y., 2010, The composition effect of triphenylamine/polyimide composite nanolayers on the performance of hybrid organic light-emitting devices, *Semicond. Sci. Technol*, 25 105006

Lai, S., Tong, Q., Chan, M., Ng, T., Lo, M., Leea, S., Lee, C., 2011, Distinct electroluminescent properties of triphenylamine derivatives in blue organic light emitting devices, J. *Mater. Chem*., 21, 1206–1211.

Lakowicz, J.R., 1999 *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 2nd edn.Plenum Press, New York.

Lee, L.,Lee, S., Kim, K., Cho, S., Jang, S., Park, S., Hwang, W., Seo, M., Kim, M., 2010, Syntheses of triphenylamine-based organic dyes and effects of their acceptor groups on photovoltaic performances of dye sensitized solar cells, *Current Applied Physics xxx*, 1-7.

Lee, D., Lee, M., Song, H., Song, B., Seo, K., 2011, Organic dyes incorporating low-band-gap chromophores based on p-extended benzothiadiazole for dye-sensitized solar cells, *Dyes and Pigments* 91, 192-198.

Lee, M.S., Kim, S.Y., 2005, Synthesis of Poly(arylene ether)s Containing Triphenylamine Units via Nitro DisplacementReaction, *Macromolecules*, *38,* 5844-5845.

Leevy, W., Weber, M., Gokel, M., 2005, Correlation of bilayer membrane cation transport and biological activity in alkyl-substituted lariat ethers, *Org. Biomoli.Chem*., 3 1647-1652.

Li, Z.H., Wong, M.S.,. Tao Y.,D'Iorio, M., 2004, Synthesis and Functional Properties of Strongly Luminescent Diphenylamino End Capped Oligophenylenes, *J. Org. Chem., 69*, 921-927.

Liang, M., Xu, W., Cai, F., Chen, P., Peng, B.,Chen, J., Li, Z., 2007, New Triphenylamine-Based Organic Dyes for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem. C, 111,* 4465-4472.

Ligtenbarg, A.G.J., Van den Beuken, E.K., Meetsma. A., Veldman. N., Smeets, W.J.J., Spek, A.L., Feringa, B.L., 1998, New mono- and di-nuclear complexes of Pd-II, Pt-II and Ni-II of PNNP ligands with a 2,2 '-biaryl bridging unit, *Journal of The Chemical Society-Dalton Transactions*, 2, 263-270.

Ma, C., Liang, Z., Wang, X., Zhang, B.,Cao, Y., Wang, L., Qiu, Y., 2003, A novel family of red fluorescent materials fororganic light-emitting diodes, *Synthetic Metals* 138 537–542.

Majumdar, K.C.,Mondal, S., De, N., Sinha, R.K., Pal, N., Roy,B., 2010,Synthesis and mesomorphic behaviour of new discotic liquid crystalline compounds containing

triphenylamine as a core moiety viaSonogashira coupling,Tetrahedron Letters 51 521–524.

Manifar, T., Rohani, S., 2004, Synthesis and Analysis of Triphenylamine: A Review, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*,Volume 82.

McFarland, S.A., Finney,N.S.,2001, *J. Am. Chem. Soc*. 123, 1260.

Nad, S.,Pa, H., 2000, Electron transfer from diphenyl and triphenylamines to excited coumarin dyes, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry,134, 9–15.*

Öztürk, G., 2008, Bazı Yeni Floresant İndikatörlerin Sentezi ve Spektroskopik Uygulamaları, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, İzmir.

Paulwesterhoff, W., Leenheer, J., 2003, Fluorescence Excitation-EmissionMatrix Regional Integration to Quantify Spectra for DissolvedOrganic Matter, *Environ. Sci. Technol*. 37, 5701-5710.

Pedersen, C.J.,1967, Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts, *J. Am. Chem. Sot*., 89, 2495, 7017.

Pedersen, C.J., 1970, Crystaline Salt Complexex of Macrocyclic Poliethers and Their Complexes, Angew, Chemistry, 22, 17-20.

Porre`s, L., Mongin, O., Katan, C., Charlot, M., Pons, T., Mertz, J., Blanchard-Desce, M., 2004, Enhanced Two-Photon Absorption with Novel Octupolar Propeller-Shaped Fluorophores Derived from Triphenylamine, *Org. Lett.*, Vol. 6, No. 1,

Sierra, M.S., Donard, O.F.X., Lamotte, M., 1997, Spectral identification and behaviour of dissolved organic fluorescent material during estuarine mixing processes, *Marine Chemistry* 58, 51-58.

Schwetlick, K., 2001, Organikum, *Wiley–VCH*, Weinheim, Germany, 371.

Shishkina, S.V.,Shishkin, O.V., Grygorash, R.Y., Mazepa, A.V., Rakipov, I.M., Yakshin, V.V., Kotlyar, S.A., Kamalov, G.L., 2007, Molecular and crystal structure of crown ethers containingbiphenyl fragment, *Journal of Molecular Structure* 832, 99–208.

Song, Y.,Di, C., Yang, X.,Li, S., Xu, W., Liu, Y., Yang,L.,Shuai, Z., Zhang, D., Zhu, D., 2006, A Cyclic Triphenylamine Dimer for Organic Field-Effect Transistors with HighPerformance, *J. AM. CHEM. SOC*.,128, 15940-15941.

Stickley, K.R., Selby, T.D., Blackstock, S.C., 1997, Isollable Polyradical Cations of Polyphenylenediamines wWith Populated High-Spin Statu,*J. Org. Chem.*, 62, 448–449.

Sulowska, H., Wiczk, W., Mlodzianowski, J.,Przyborowska, M., Ossowski, T., 2002, *J. Photochem. Photobiol.A, Chem, 150*, 249

Qin, W.,Zhang, Y., Liu, W., Tan, M., 2003, Synthesis and infrared and fluorescence spectral properties of luminescent terbium and europium complexes with open-chaincarboxylate crown ethers, *Spectrochimica Acta Part A* 59, 3085- 3092.

Tamoto, N.,Adachi,C., Nagai, K., 1997, Electroluminescence of 1,3,4-Oxadiazole andTriphenylamine-Containing Molecules as an Emitter inOrganic Multilayer Light Emitting Diodes, *Chem. Mater. 9,* 1077-1085.

Tsuboi, T., Jeon, W.S., Kwon, J. H., 2009, Observation of phosphorescence from fluorescent organic materialBebq2 using phosphorescent sensitizer, *Optical Materials* 31 1755–1758.

Wang, X., Yang, P., Xuc,G., Jiang, W., Yang, T., 2005,Two-photon absorption and two-photon excited fluorescence of triphenylamine-based multibranched chromophores,*Synthetic Metals* 155 464–473.

Wanga,Y.,Hua, Y.,Wub, X.,Zhang, L., Hou, Q., Guan, F., Zhang, N., Yin, S.,Cheng, X., 2008, High-efficiency and multi-function blue fluorescent material for organic electroluminescent devices, *Organic Electronics*, 9, 692–698.

Whiteford, J.A.,Lu, C.V., Stang, P.J., 1997, Molecular Architecture V*ia* Coordination: Self-Assembly,Characterization, and HostGuest Chemistry of Mixed,Neutral-Charged, Pt-Pt and Pt-Pd Macrocyclic TetranuclearComplexes. X-ray Crystal Structure of Cyclobis[[*cis*-Pt(dppp)(4-ethynylpyridine)2][*cis*Pd2+(PEt3)22-OSO2CF3]], *J. Am. Chem. Soc.119*, 2524-2533.

Wienk, M.M.,Jenssen,R.A., 1997, High-Spin Cation Radicals of Meta-ParaAniline Oligomers", *J. Am. Chem. Soc*. 119, 4492–4501.

Wu, W., Cheng, C., Wu, W., Guo, H., Ji,S., Song, P., Han, K., Zhao, J., Zhang, X., WuY., Du, G., 2010, Tuning the Emission Colour of Triphenylamine-Capped CyclometallatedPlatinum(II) Complexes and Their Application in Luminescent Oxygen Sensing and Organic Light Emitting Diodes, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010, 4683-4696.

Xia, W.,Schmehl, R.H.,Li, C., 2000, A Fluorescent 18-Crown-6 Based Luminescence Sensorfor Lanthanide Ions, *Tetrahedron* 56, 7045-7049.

Yakshin, V. V., Vilkova, O. M., Kotlyar, S. A., Grigorash, R. Ya.,2001, *Dok. Acad. Nauk, 379*, 80–82.

Zhang, F., Lou, Y., Song, J., Guo, X., Liu, W., Ma, C., Huang, Y., Ge, M., Bo, Z., 2009, Triphenylamine-based dyes for dye-sensitized solar cells, *Dyes and Pigments* 81 224–230.

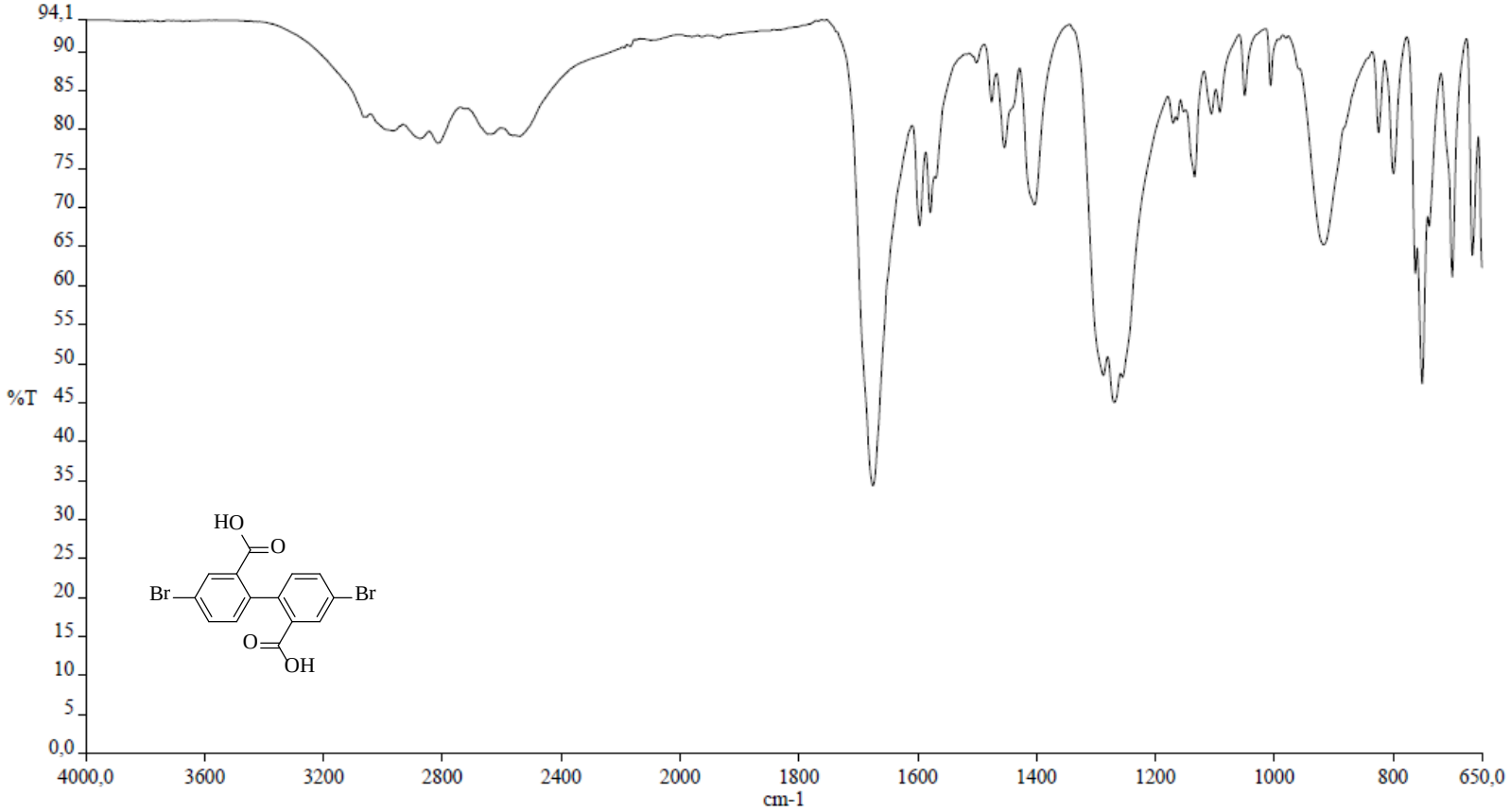
Zhang, J.,Malicka, J., Gryczynski, I., Lakowicz, J.R., 2005, Surface-Enhanced Fluorescence of Fluorescein-Labeled Oligonucleotides Capped on SilverNanoparticles, *J. Phys. Chem. B, 109*, 7643-7648.

Zhang, J., Zhai, C., Wang, F., Zhang, C., Li, S., Zhang, M., Li, N., Huang, F., 2008, A bis(m-phenylene)-32-crown-10-based fluorescence chemosensorfor paraquat and diquat, *Tetrahedron Letters,* 49 ,5009–5012.

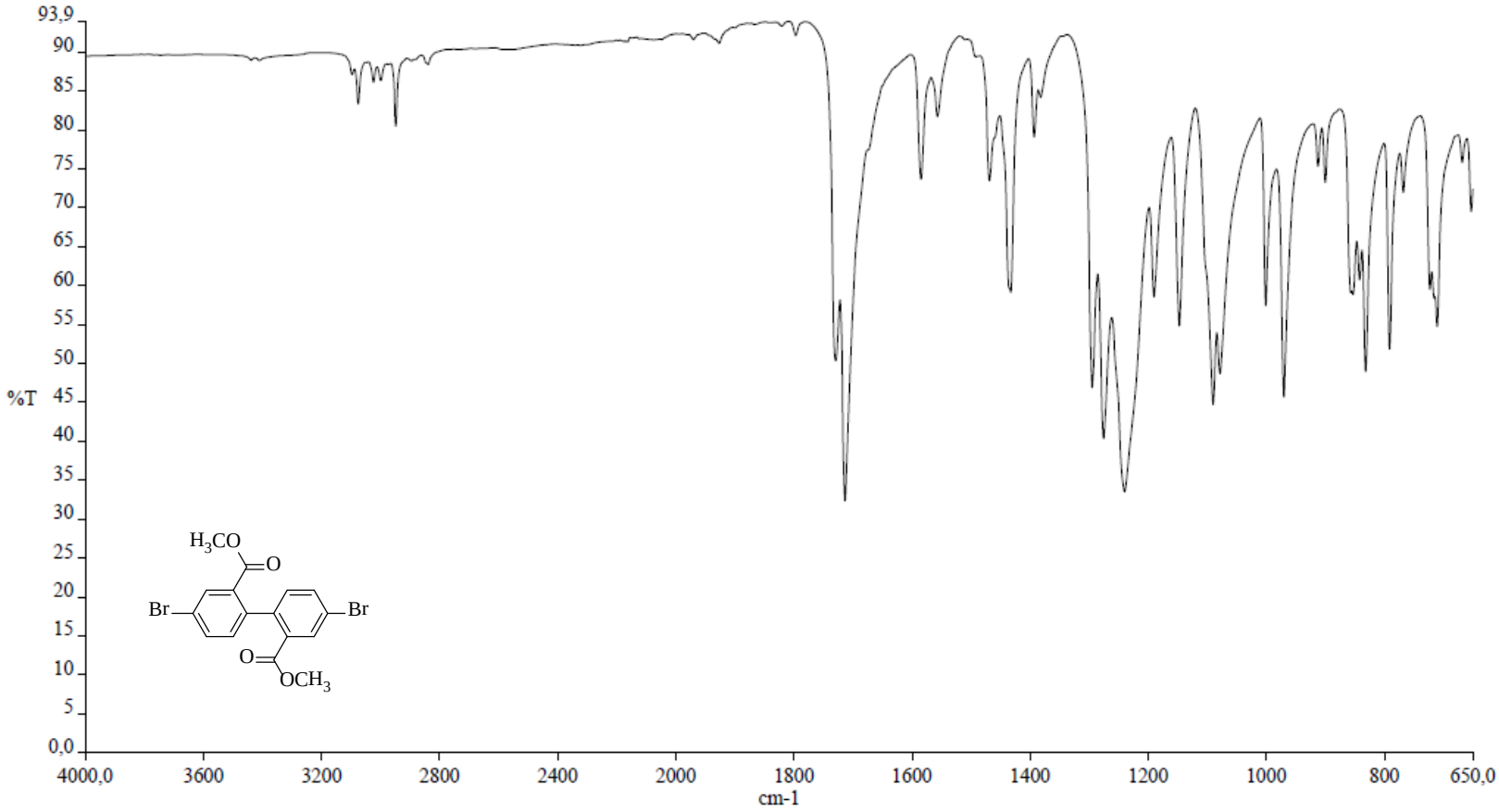
Zhao, H.,Tanjutco, C., Thayumanavan, S., 2001, Design and synthesis of stable triarylamines for hole-transportapplication, *Tetrahedron Letters*, 42 4421–4424.

EKLER

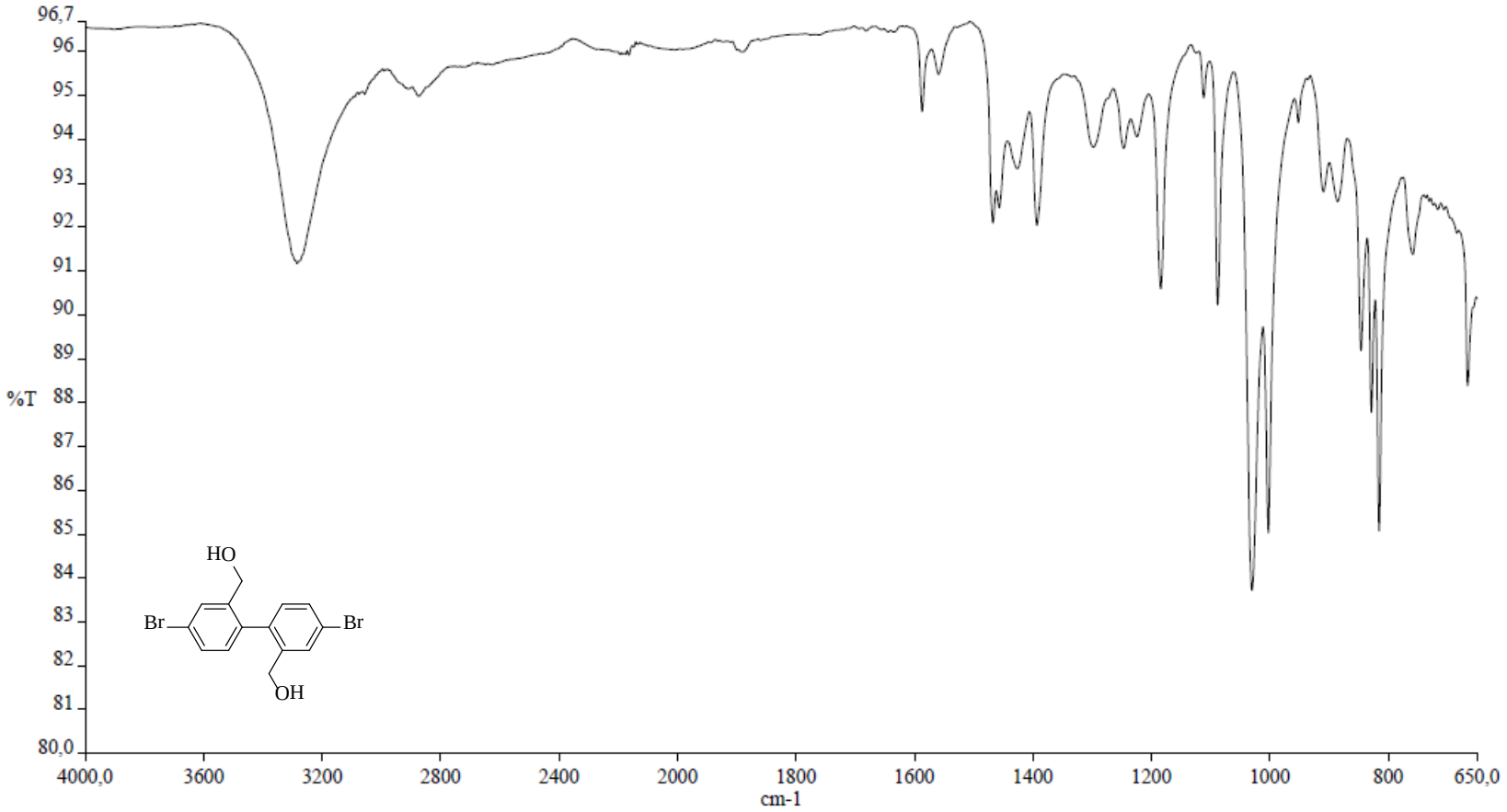
EK-1 IR Spektrumları



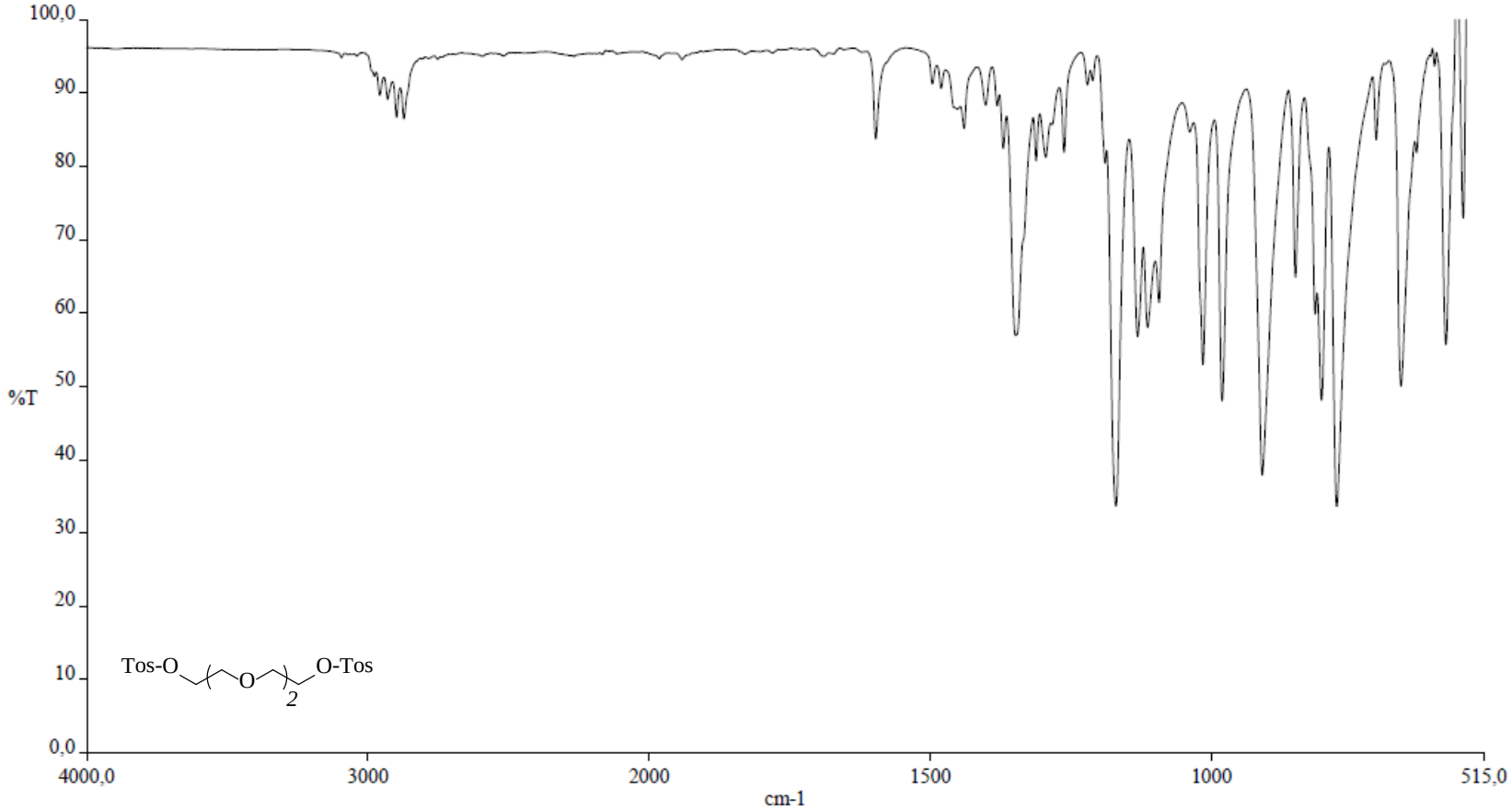
Şekil .7.1. 4,4'-Dibromo-2,2'-dikarboksi-1,1'-bifenil **(2)** bileşiğinin IR spektrumu



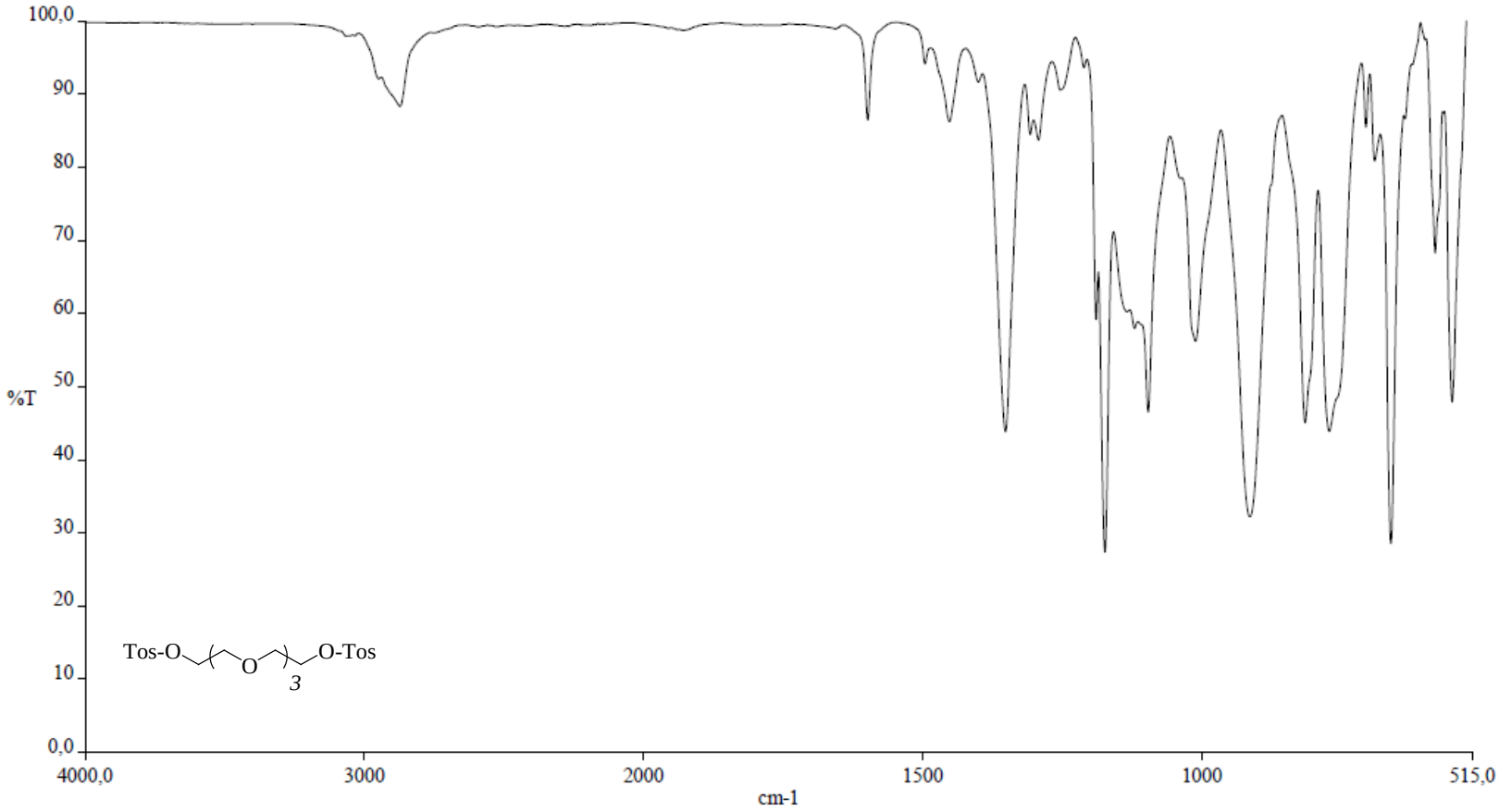
Şekil.7.2. 4,4'-Dibromo-2,2'-bis(metoksikarbonil)-1,1'-bifenil **(3)** bileşiğinin IR spektrumu



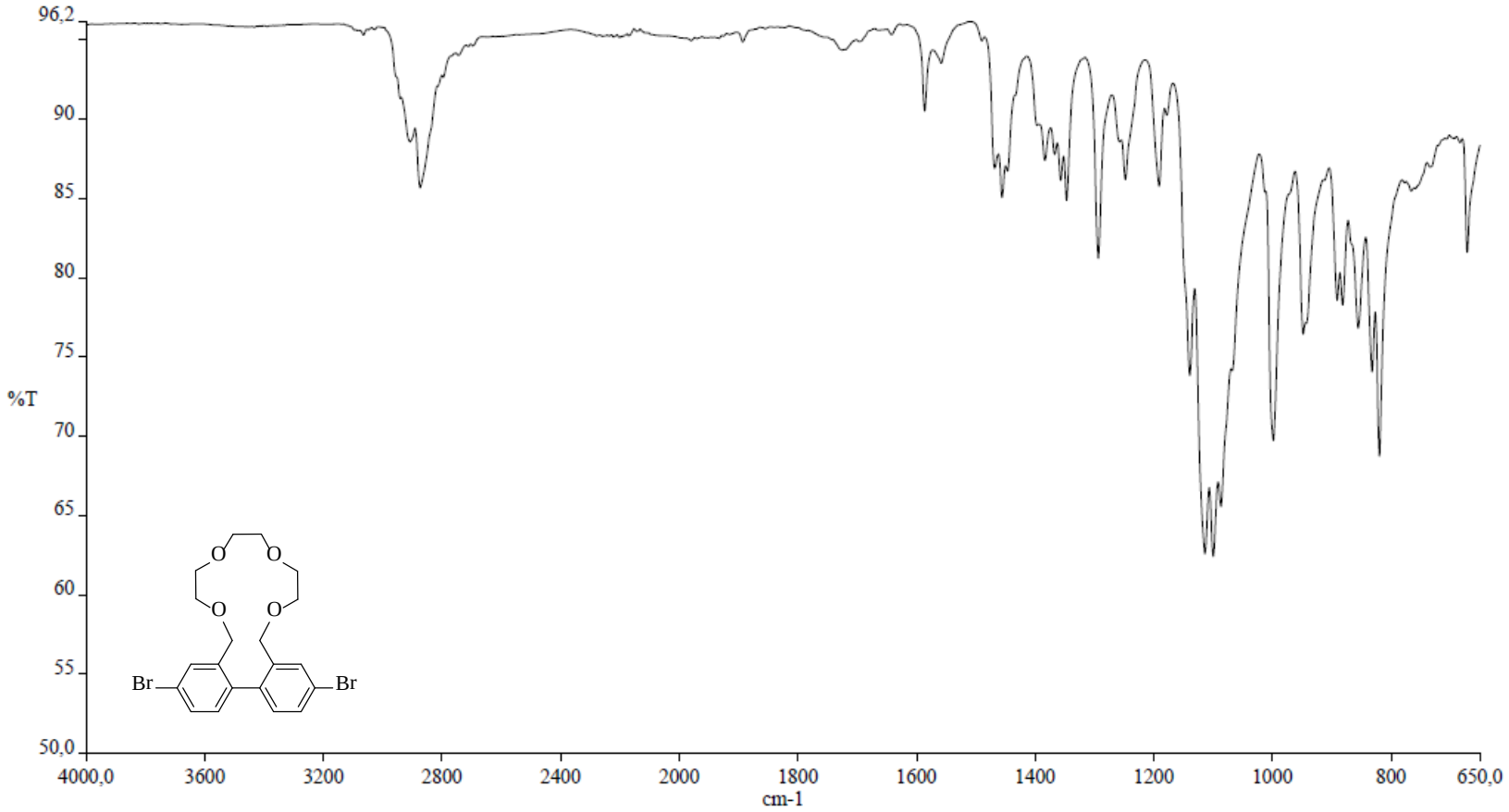
Şekil.7.3. 4,4'-Dibromo-2,2'-bis(hidroksimetil)-1,1'-bifenil **(4)** bileşiğinin IR spektrumu



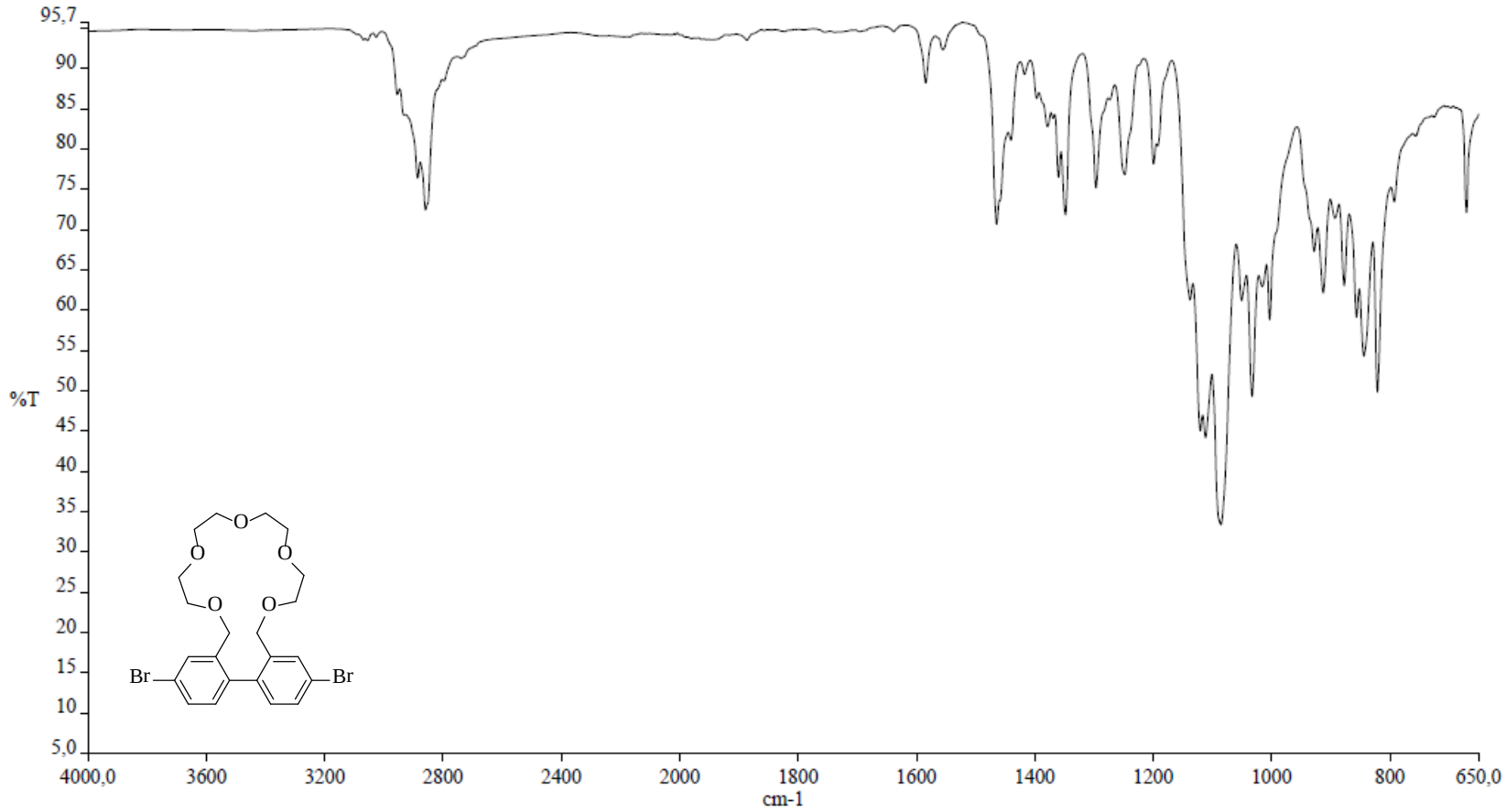
Şekil.7.4. Trietilen glikol ditosilat bileşiğinin IR spektrumu



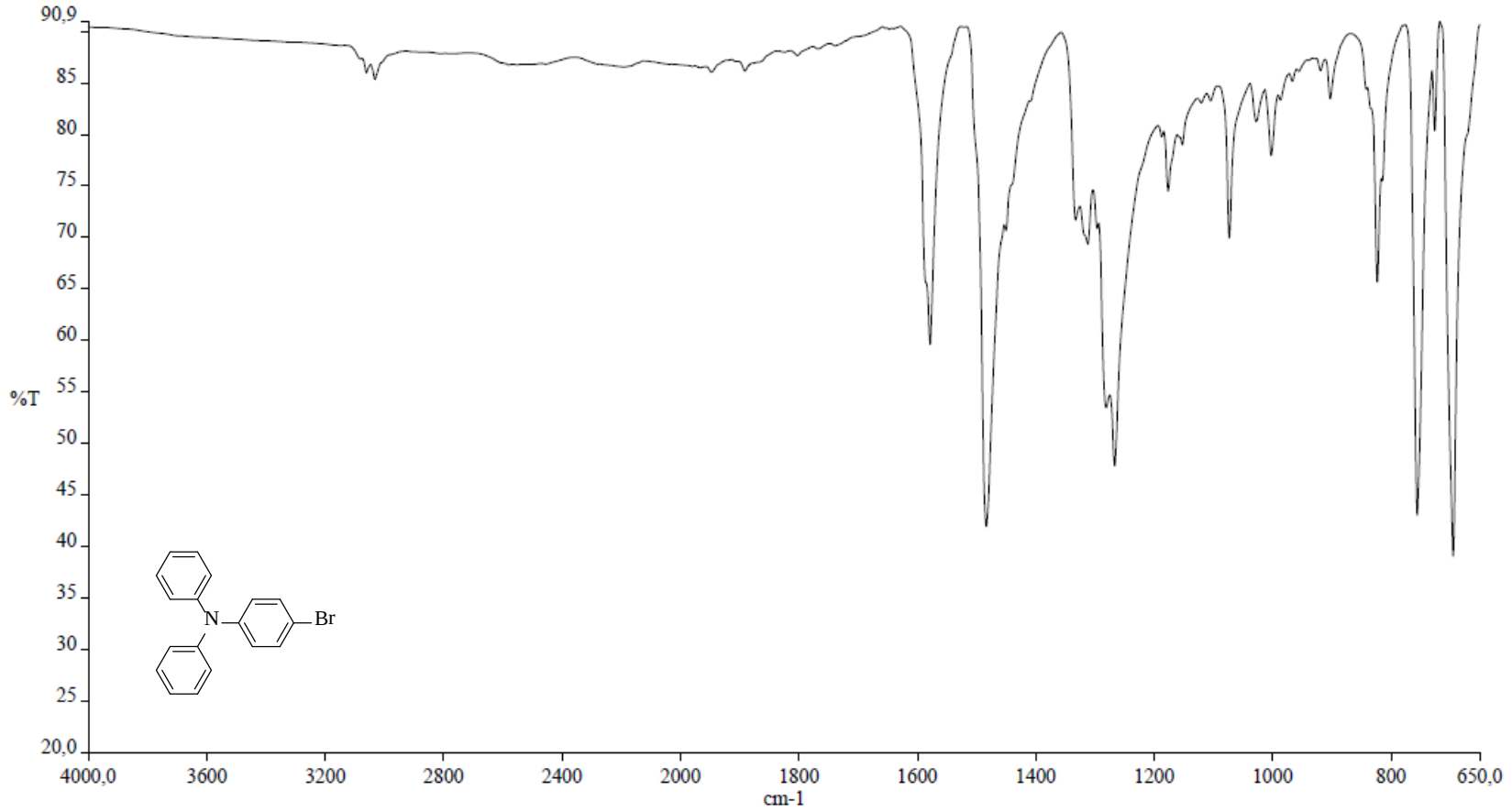
Şekil.7.5. Tetraetilen glikol ditosilat bileşiğinin IR spektrumu



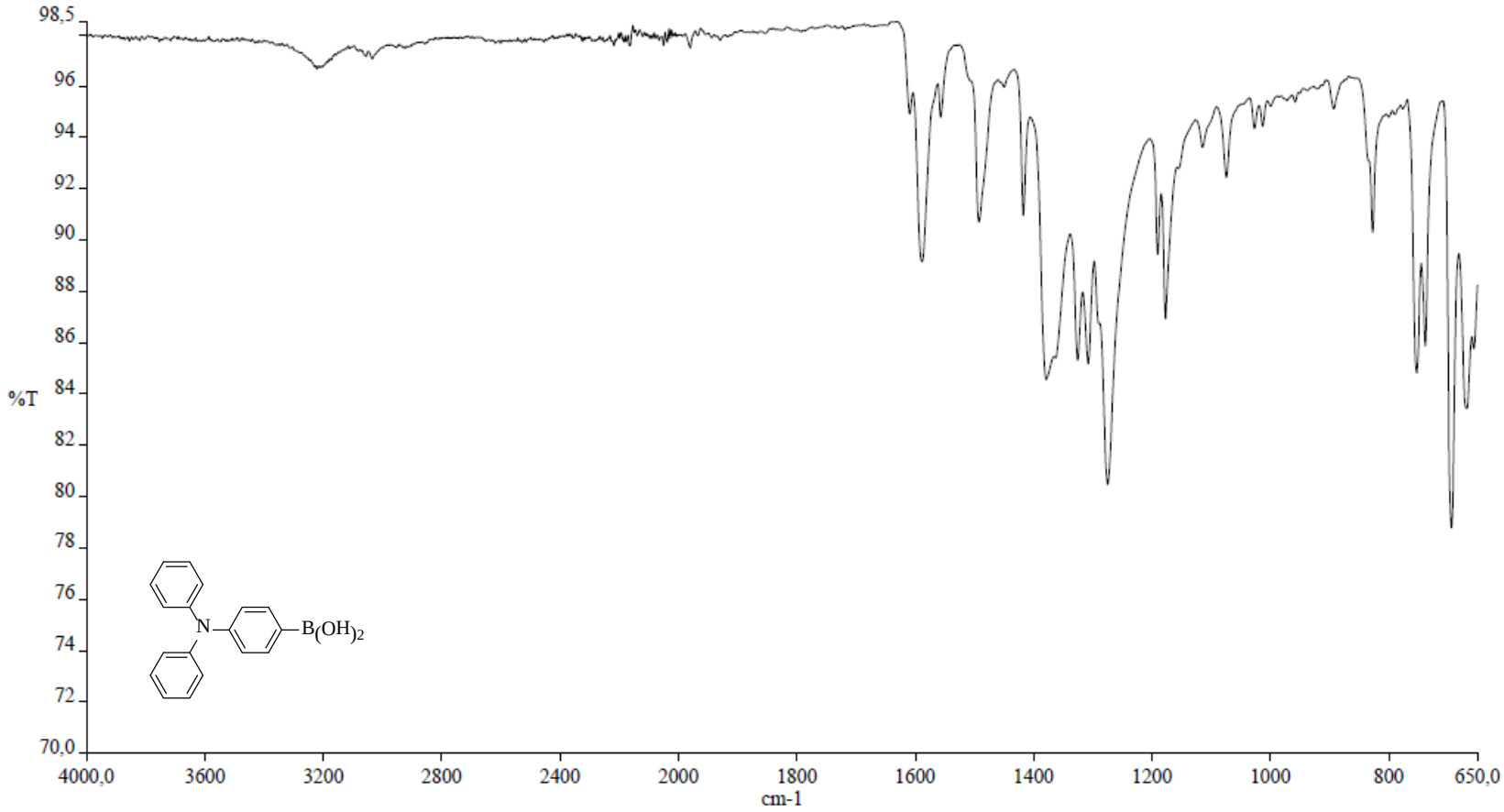
Şekil.7.6. 4,4'-Dibromo-2,2'-bifeno-16-crown-4 **(5)** bileşiğinin IR spektrumu



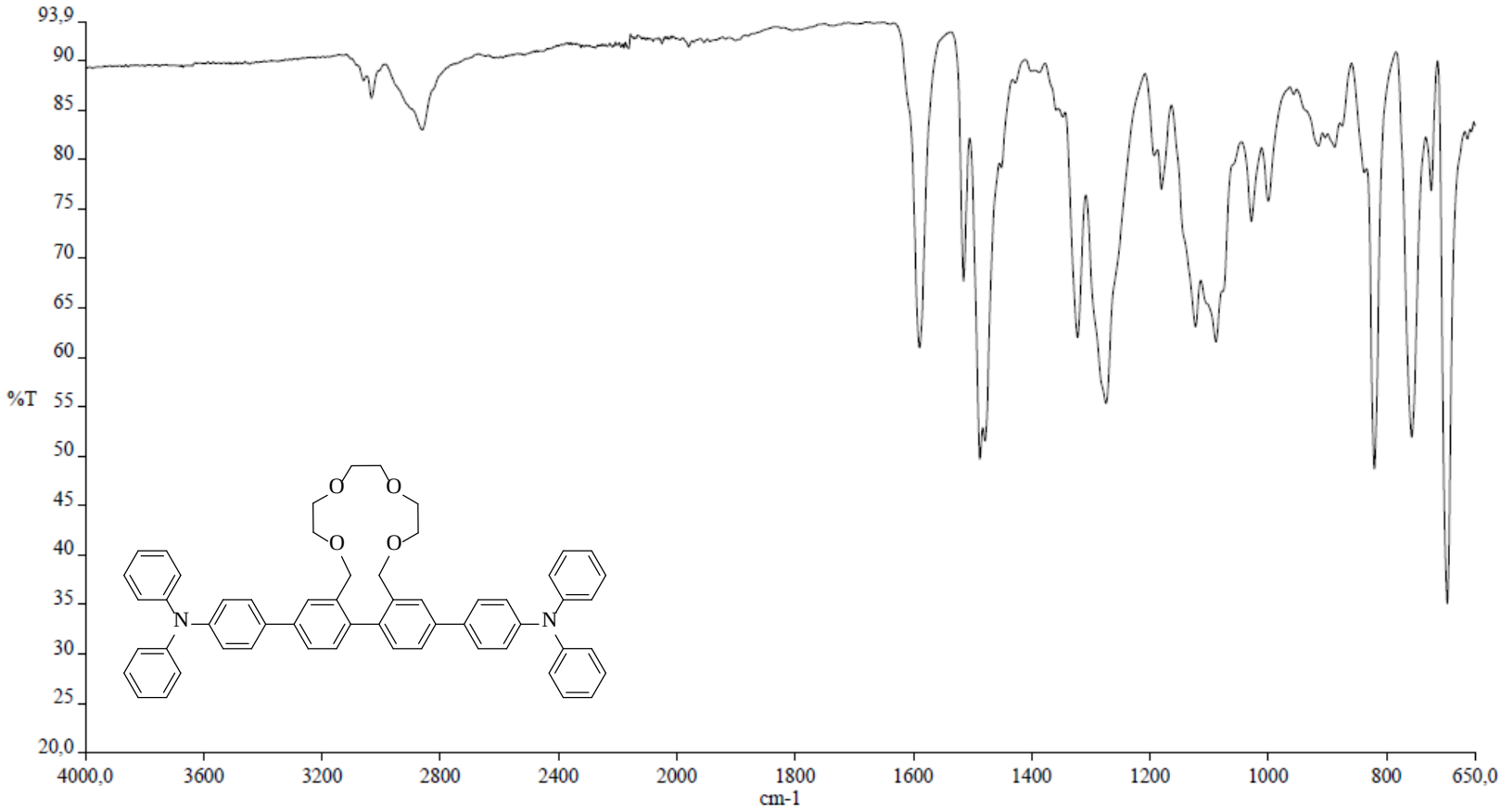
Şekil.7.7. 4,4'-Dibromo-2,2'-bifeno-19-crown-5 **(6)** bileşiğinin IR spektrumu



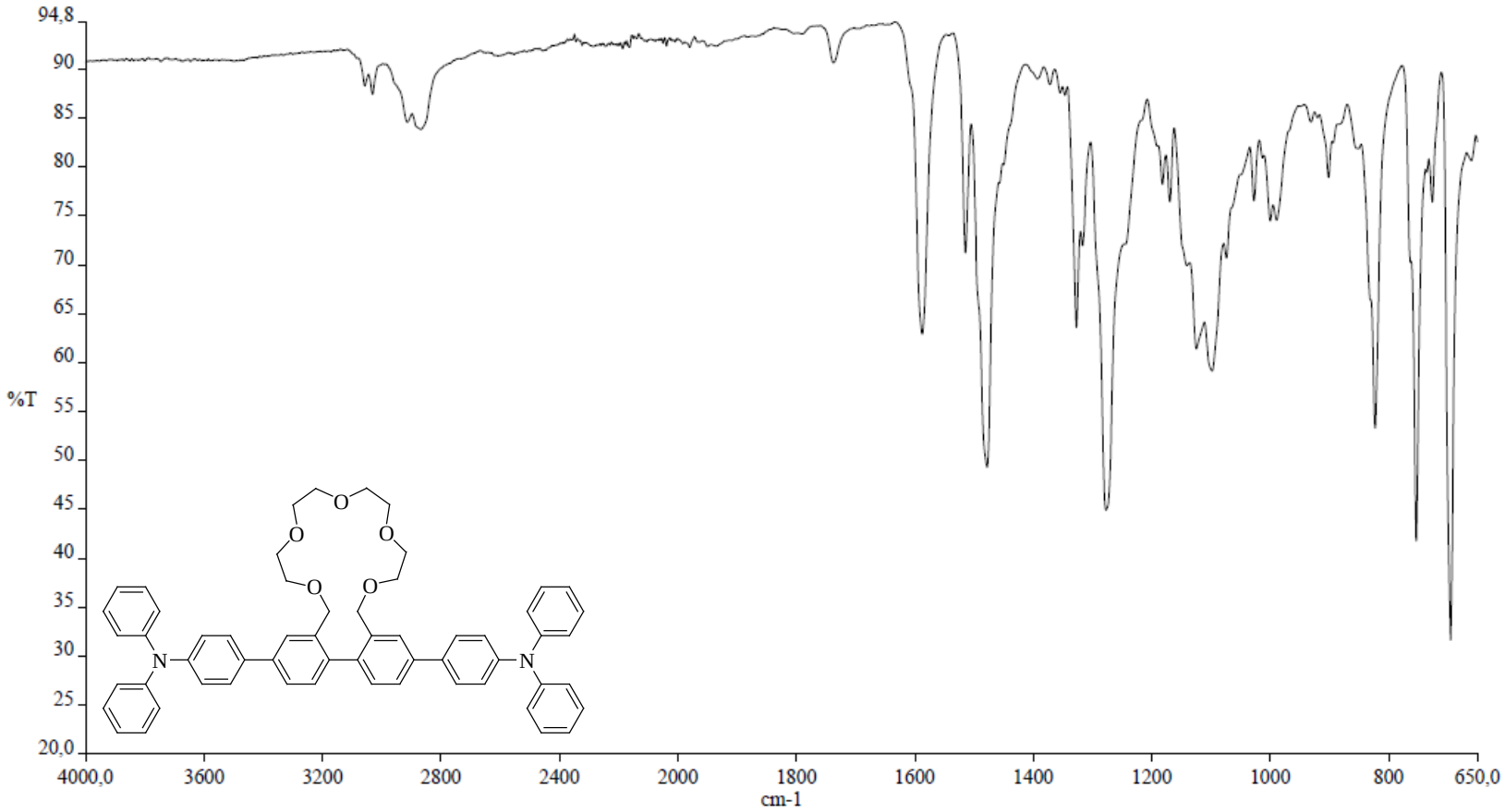
Şekil.7.8. N,N-Difenil-4-bromoanilin **(8)** bileşiğinin IR spektrumu



Şekil.7.9. 4-(Difenilamino)-1-fenilboronik asit **(9)** bileşiğinin IR spektrumu

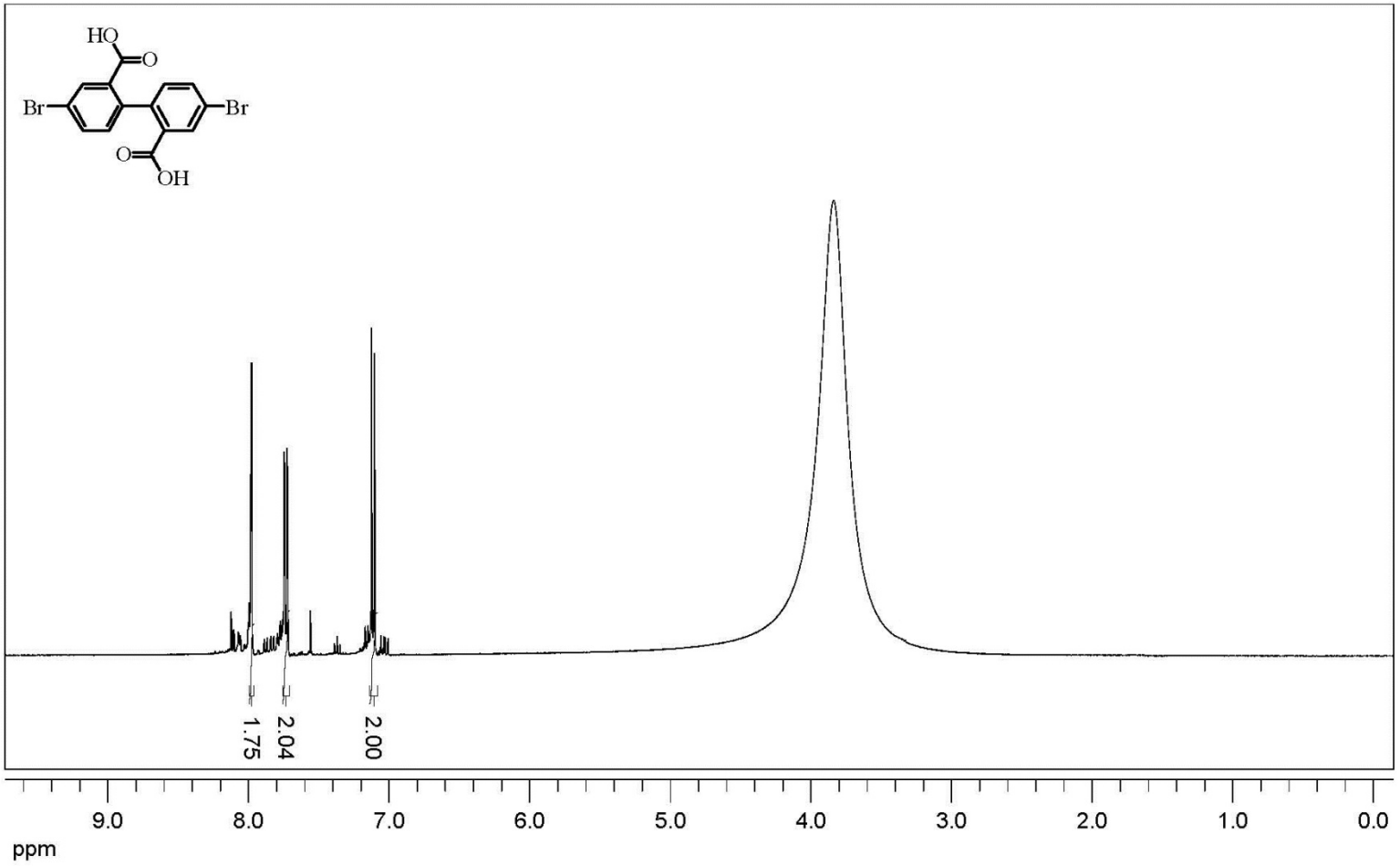


Şekil.7.10. 4,4'-Bis(4-difenilaminofenil)-2,2'-bifeno-16-crown-4 **(10)** bileşiğinin IR spektrumu

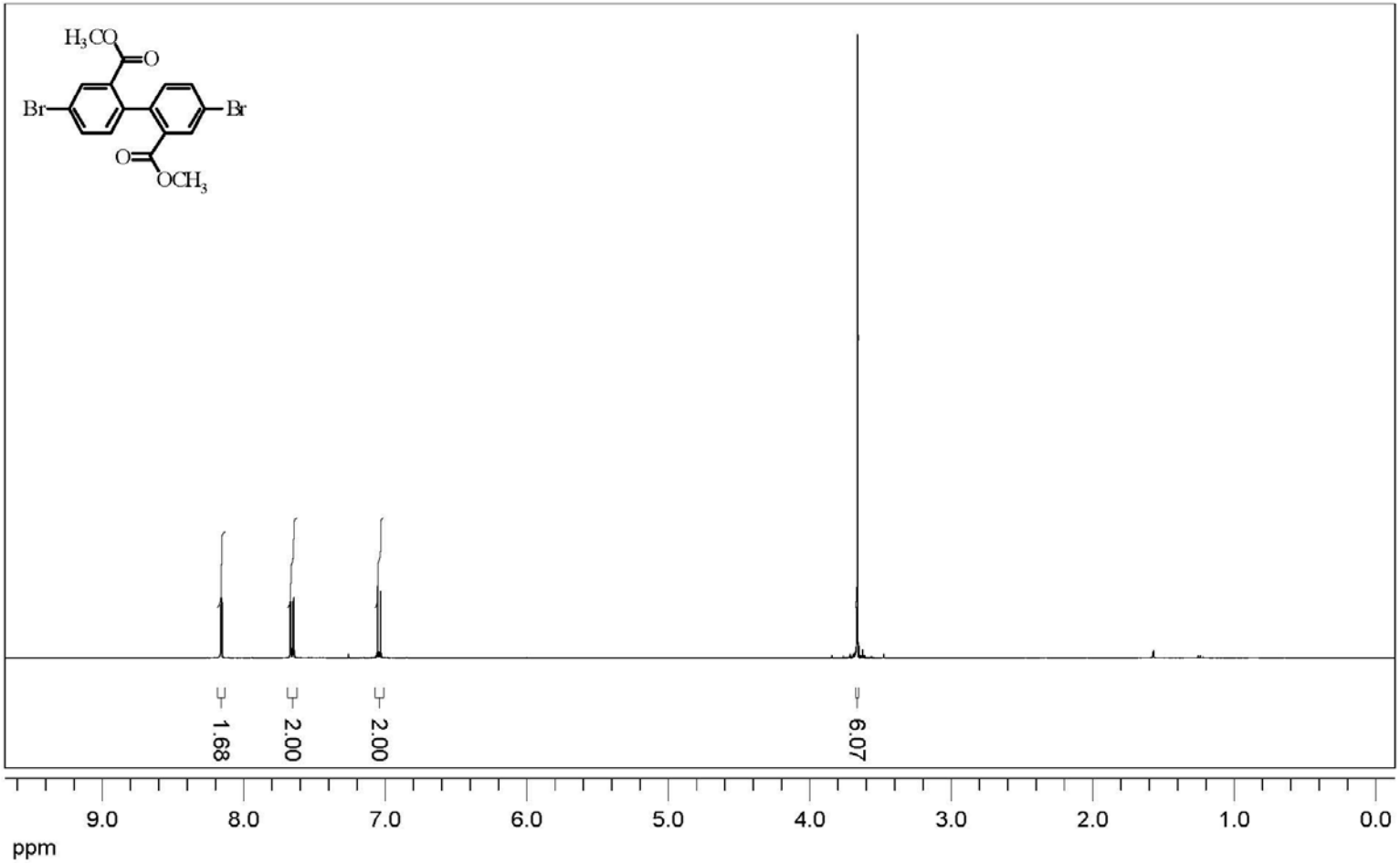


Şekil.7.11. 4,4'-Bis(4-difenilaminofenil)-2,2'-bifeno-19-crown-5 **(11)** bileşiğinin IR spektrumu

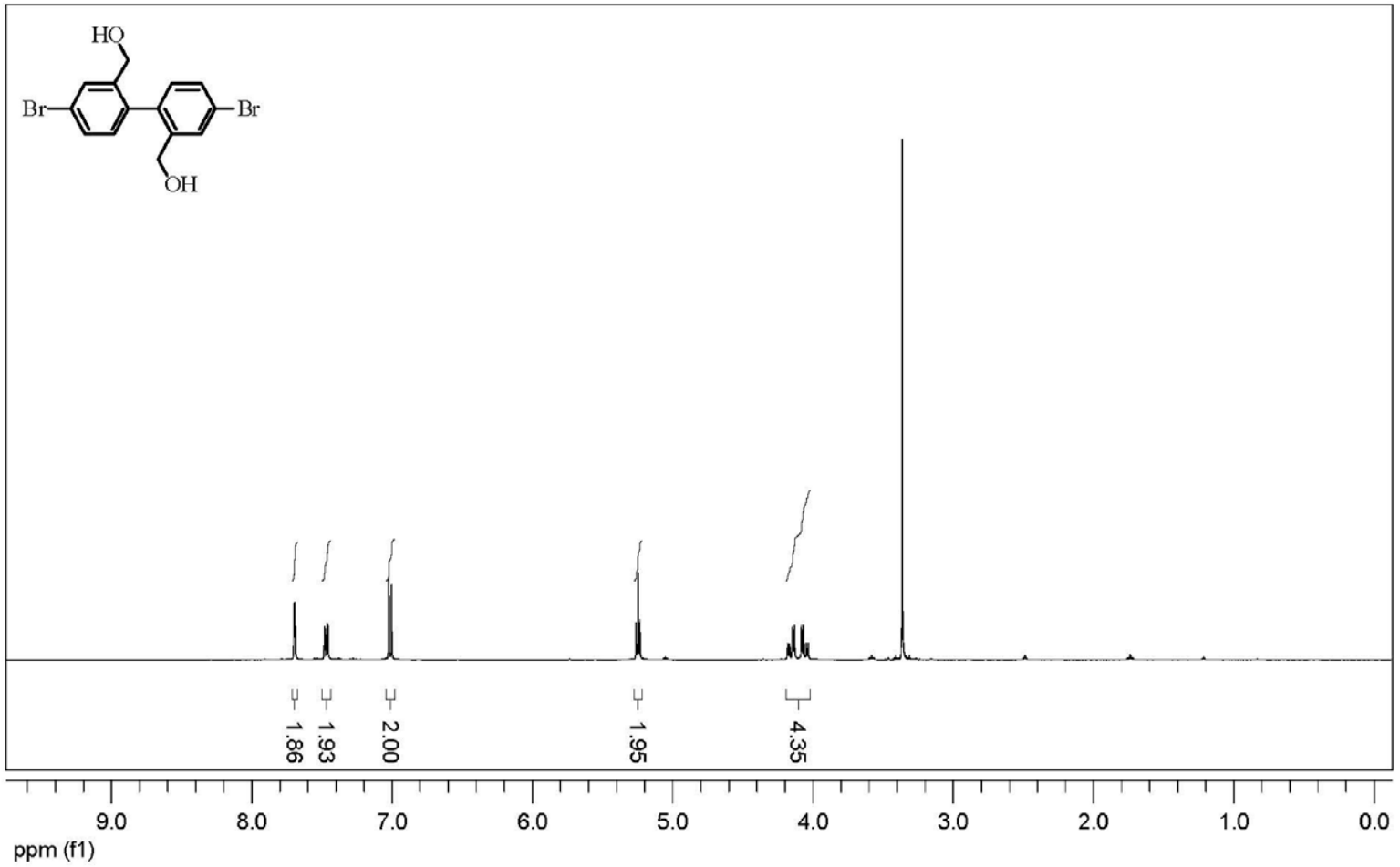
EK-2 ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR Spektrumları



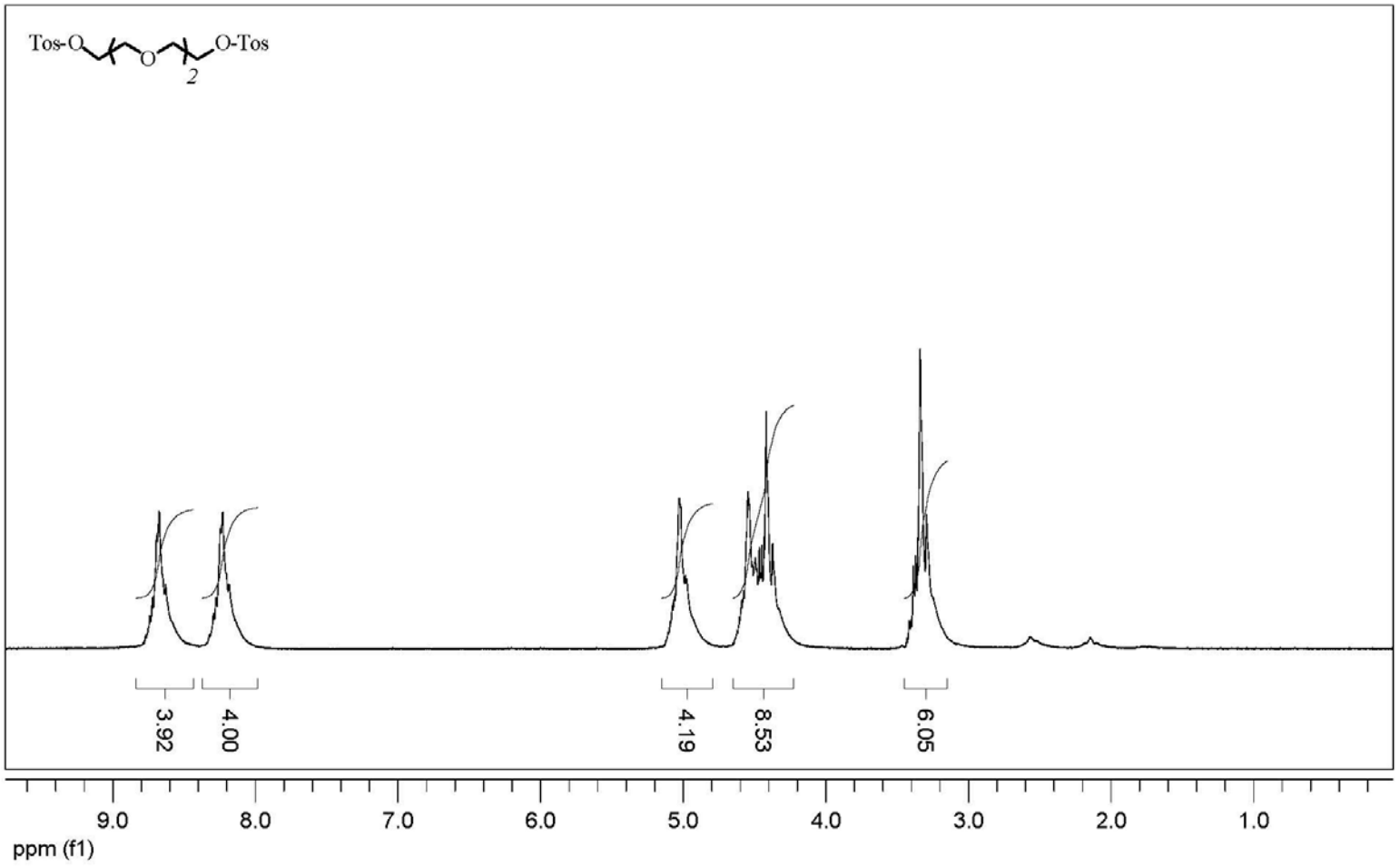
Şekil.7.12. 4,4'-Dibromo-2,2'-dikarboksi-1,1'-bifenil **(2)** bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu



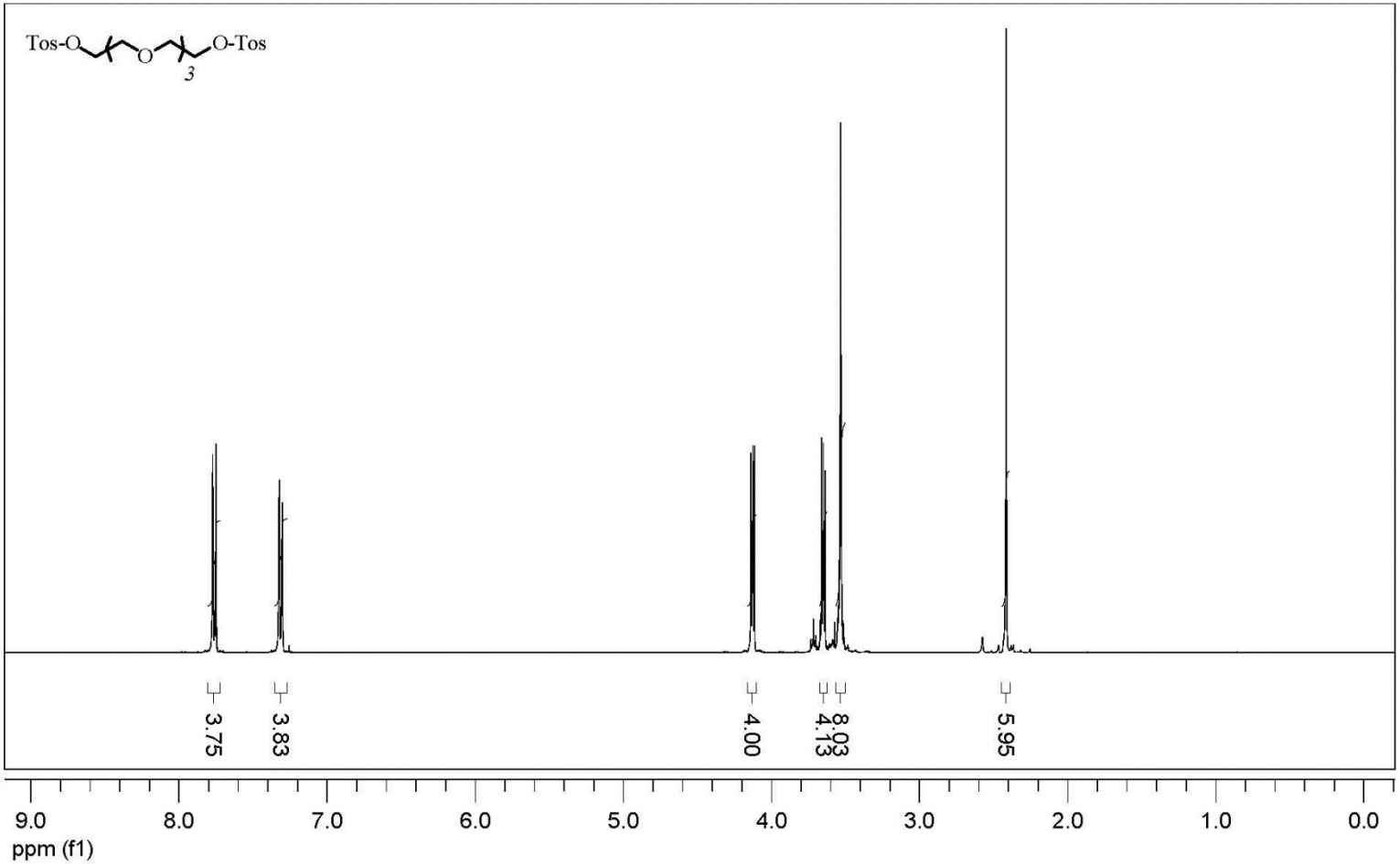
Şekil.7.13. 4,4'-Dibromo-2,2'-bis(metoksikarbonil)-1,1'-bifenil **(3)** bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu



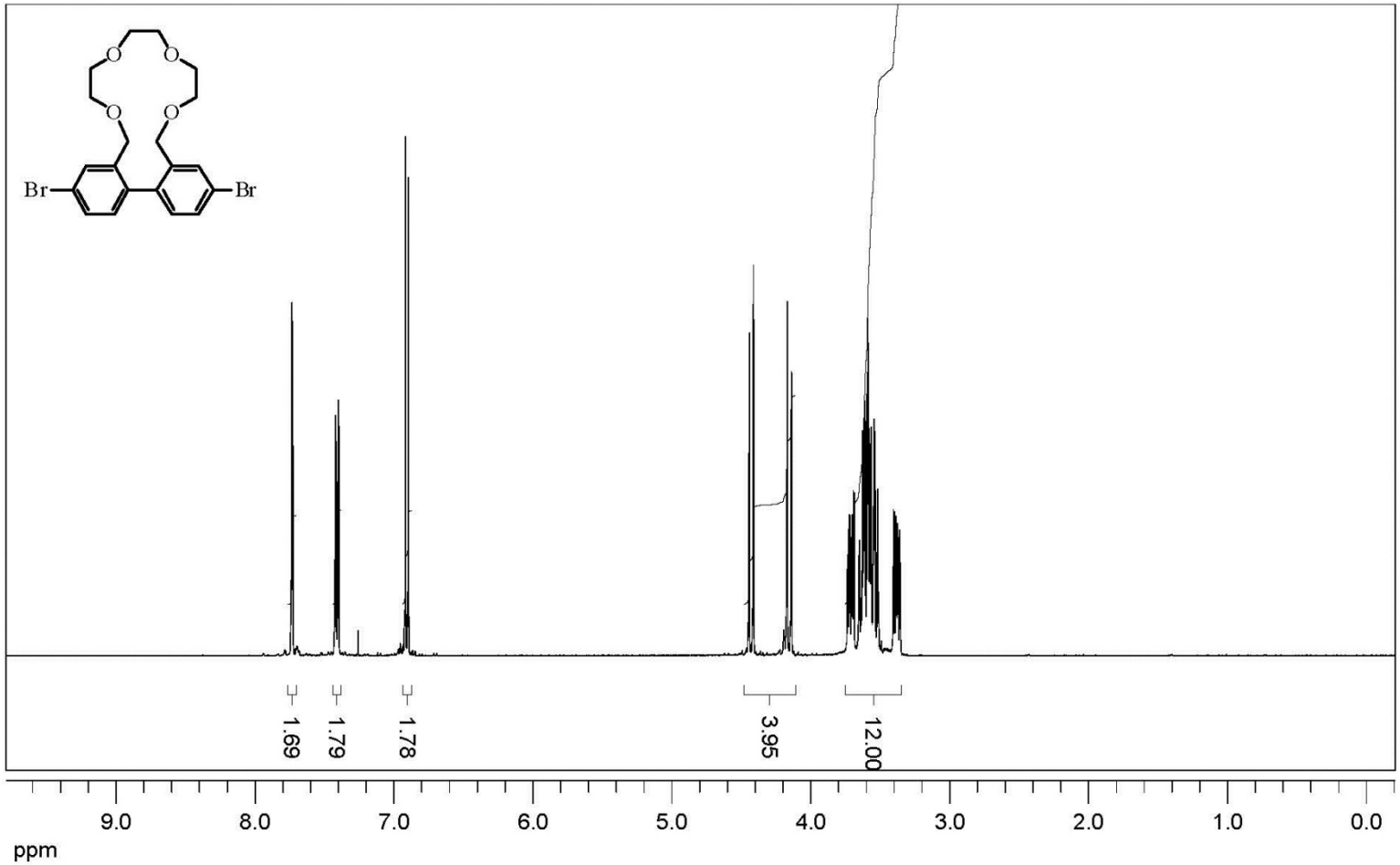
Şekil.7.14. 4,4'-Dibromo-2,2'-bis(hidroksimetil)-1,1'-bifenil **(4)** bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu



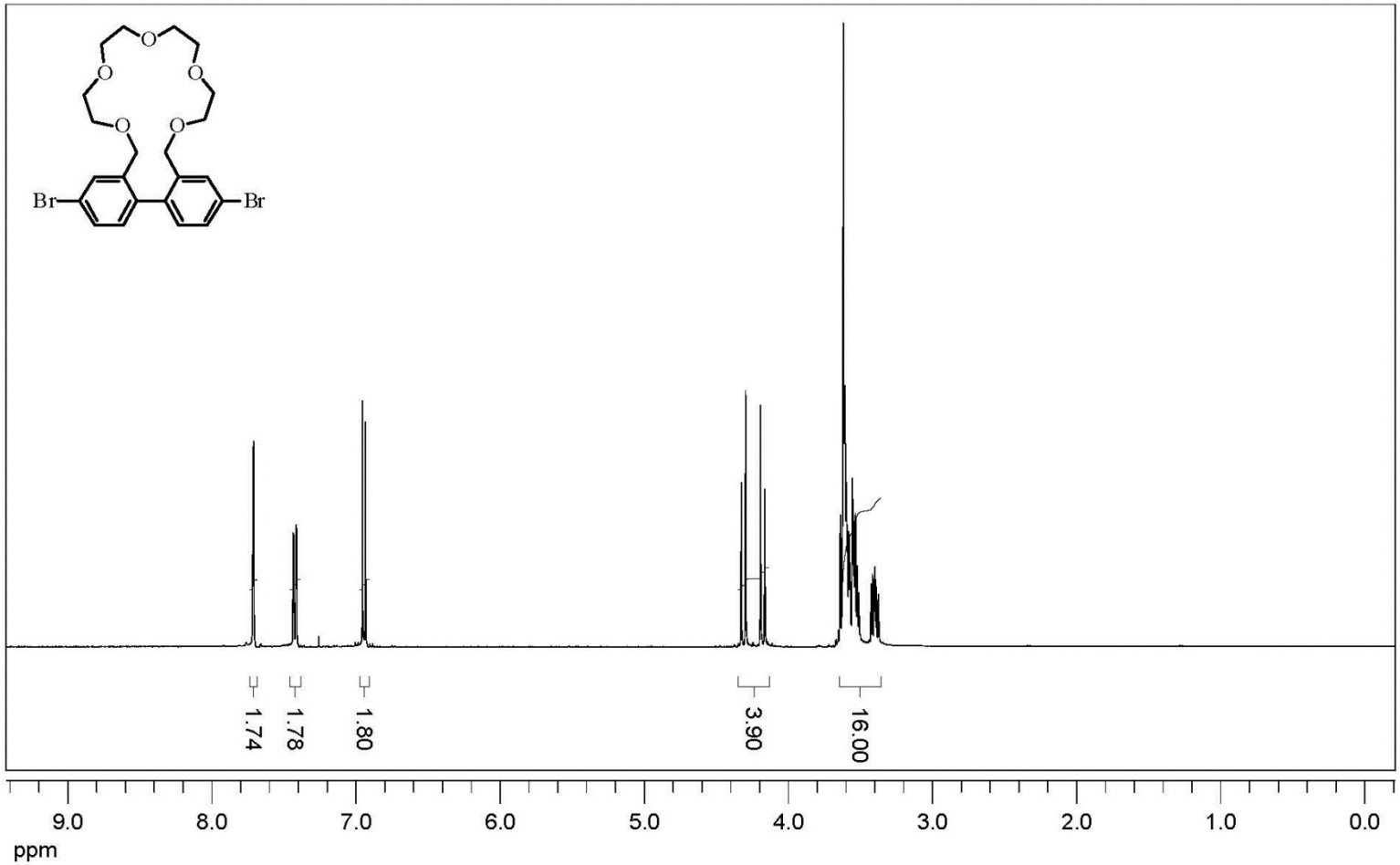
Şekil.7.15. Trietilen glikol ditosilat bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu



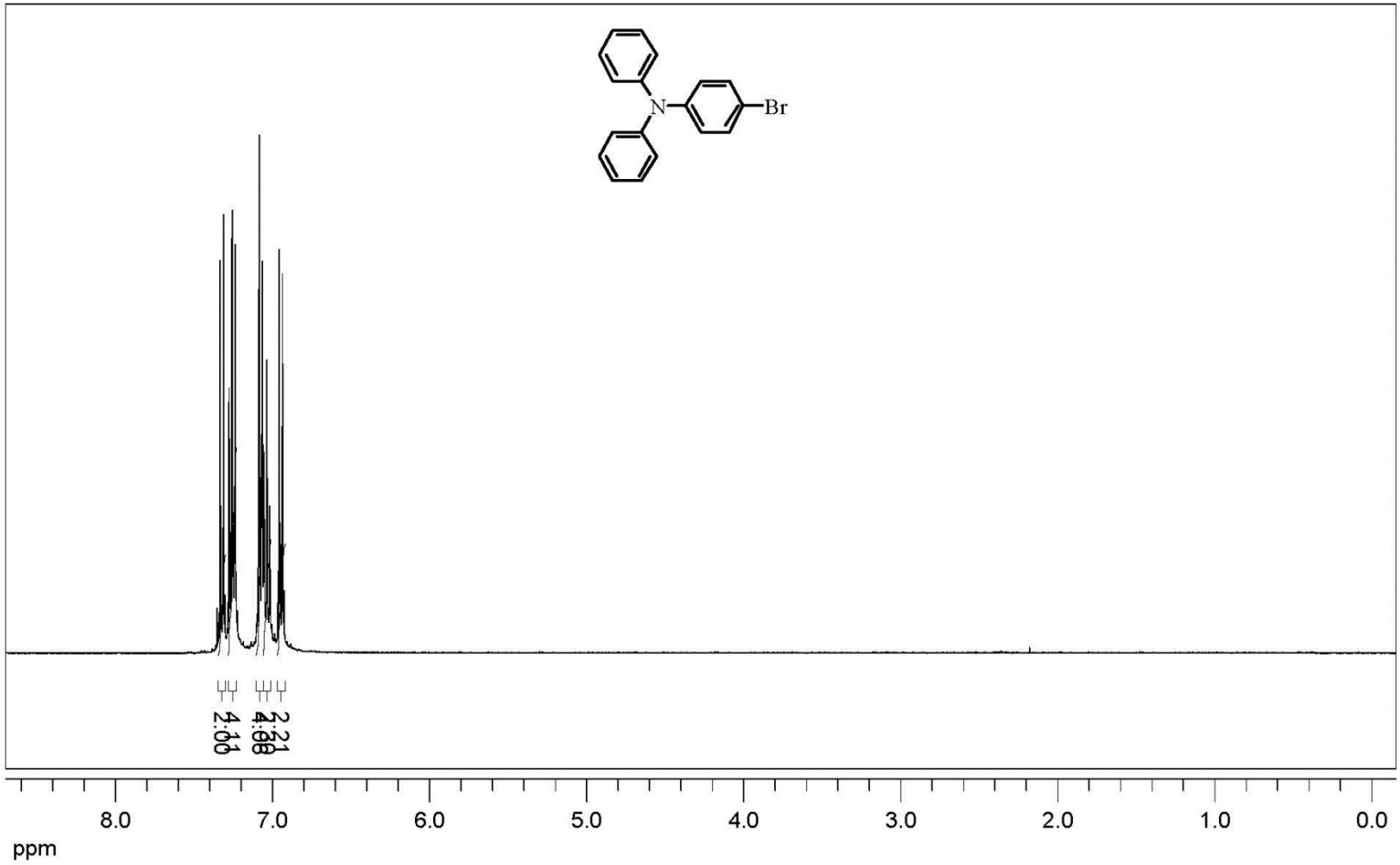
Şekil.7.16. Tetraetilen glikol ditosilat bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu



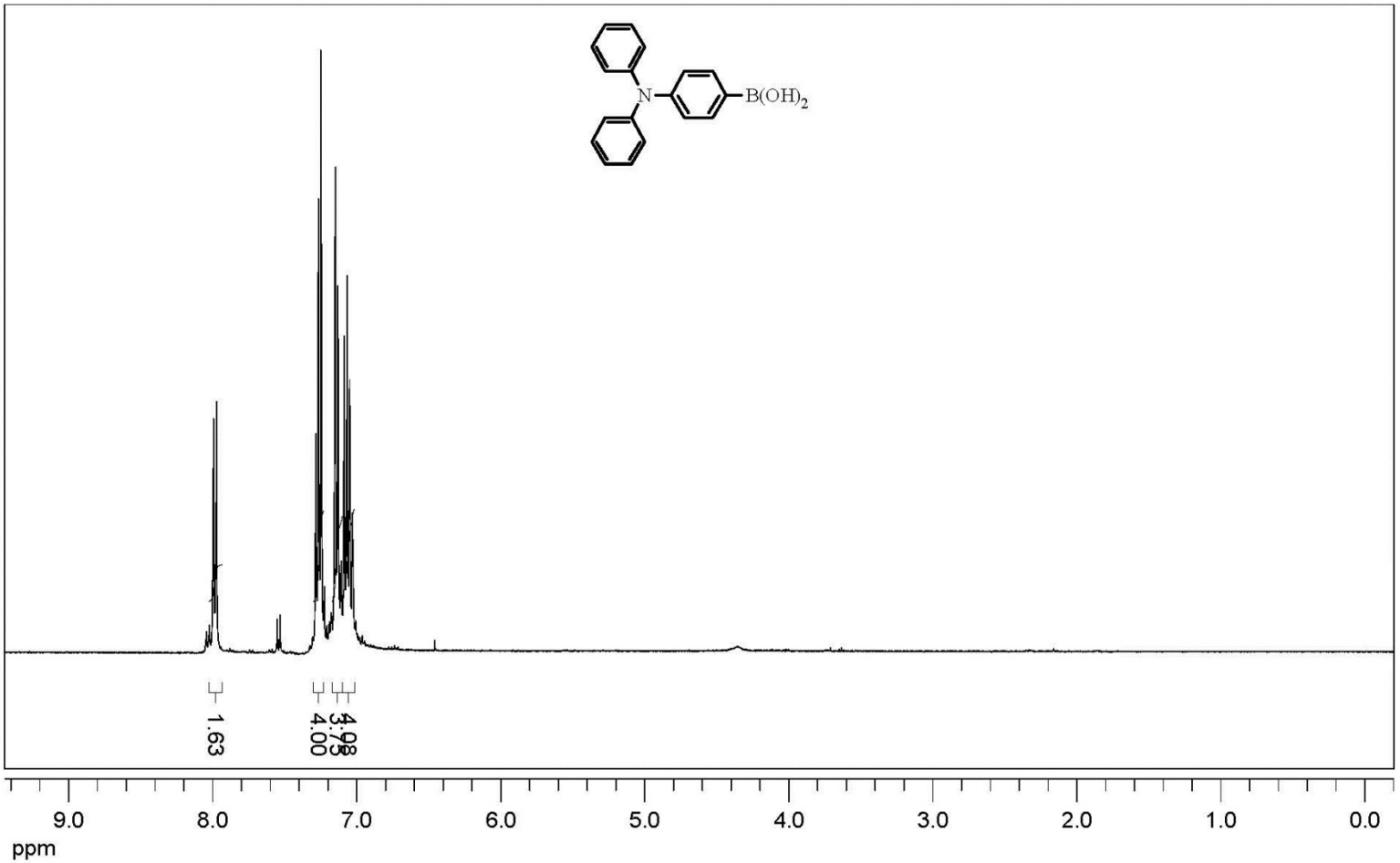
Şekil.7.17. 4,4'-Dibromo-2,2'-bifeno-16-crown-4 **(5)** bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu



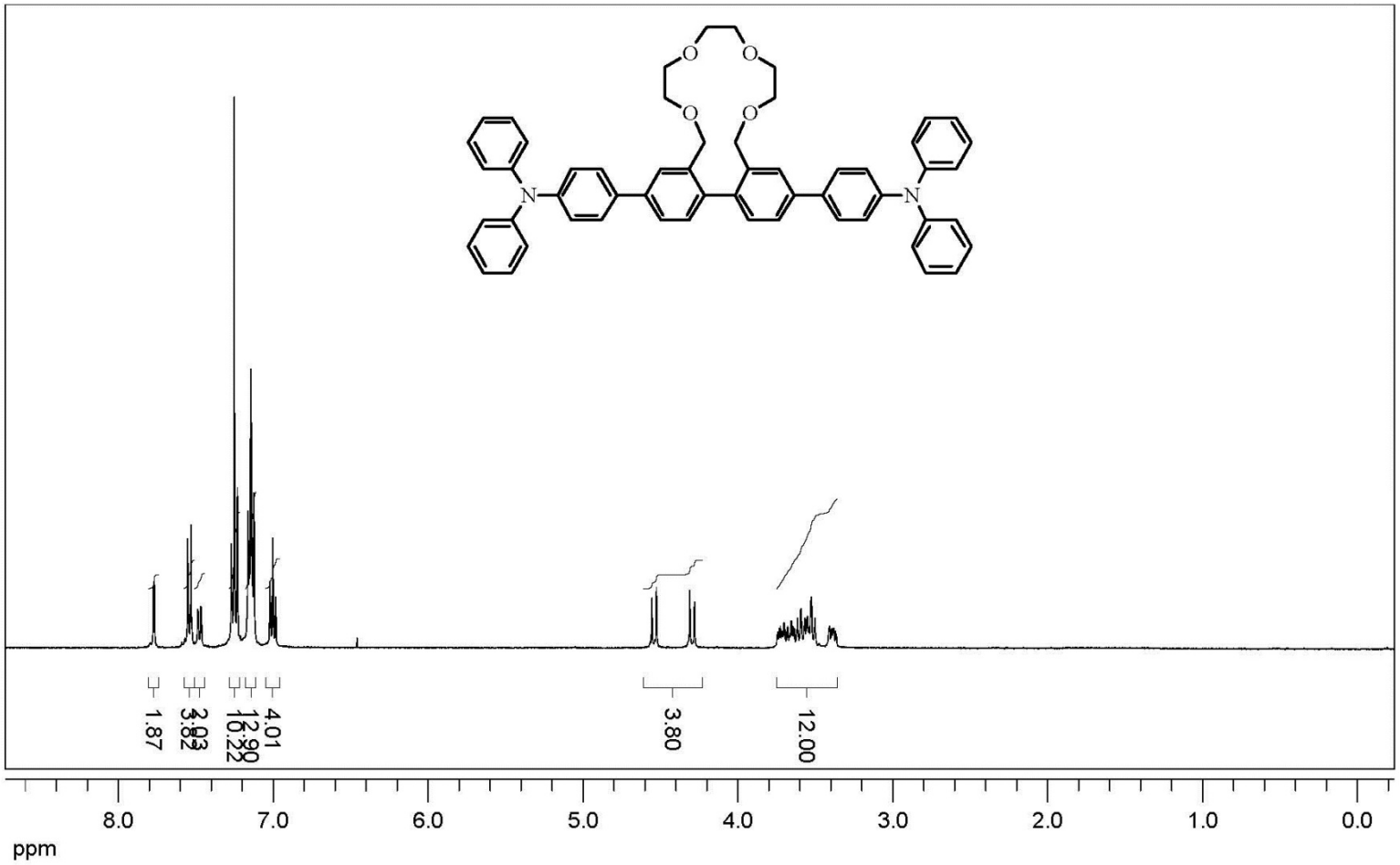
Şekil.7.18. 4,4'-Dibromo-2,2'-bifeno-19-crown-5 **(6)** bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu



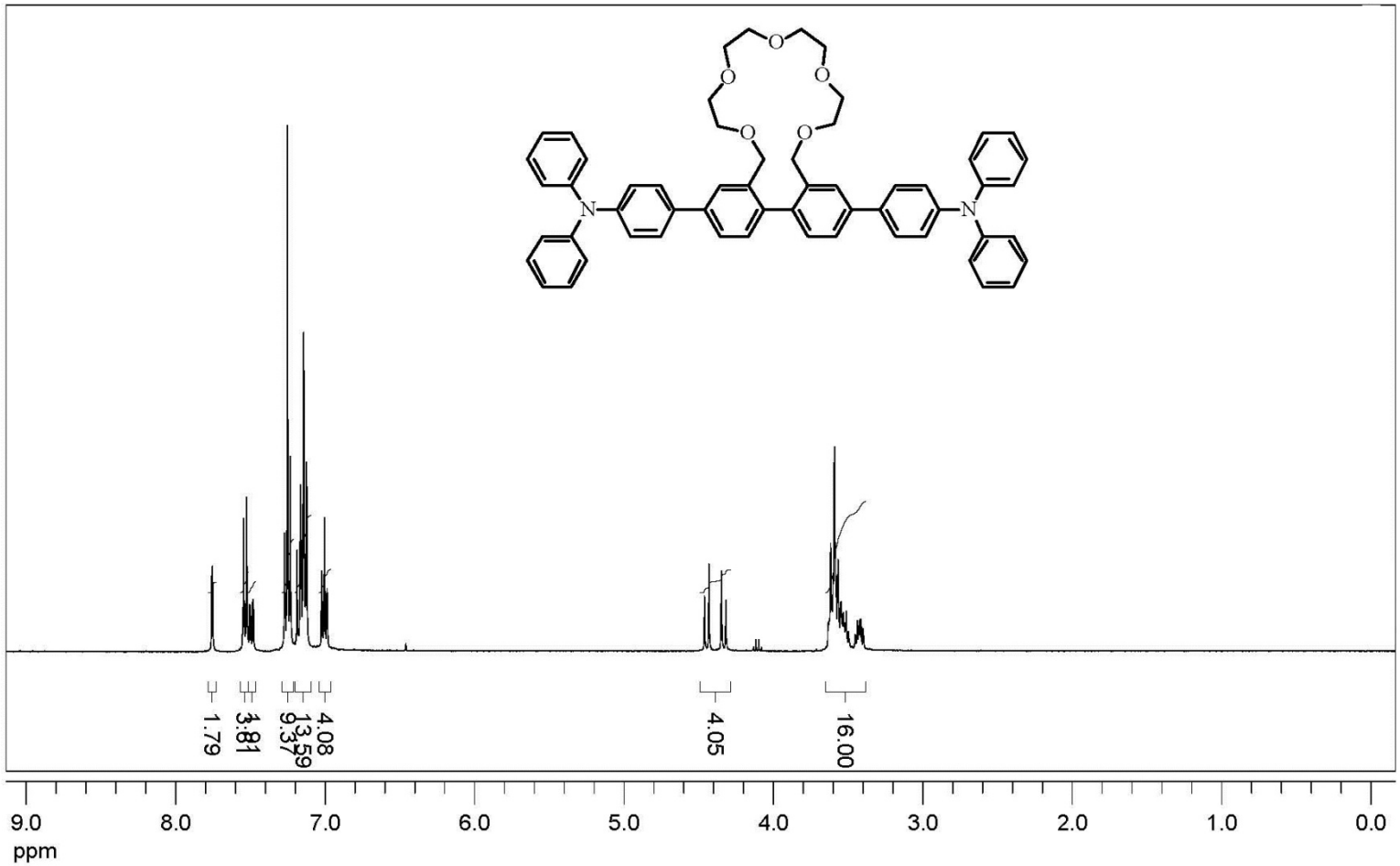
Şekil.7.19. N,N-Difenil-4-bromoanilin **(8)** bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu



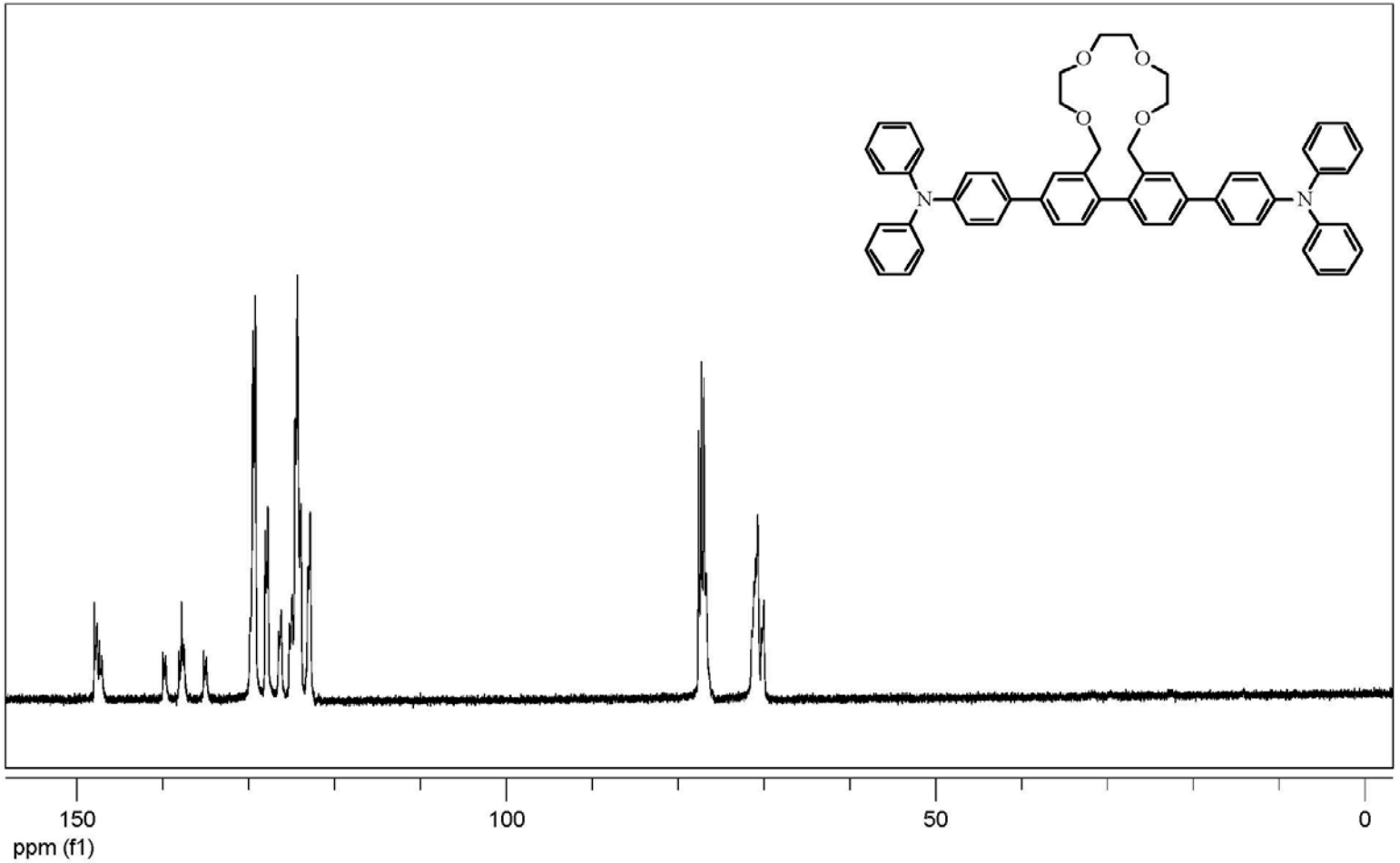
Şekil.7.20. 4-(Difenilamino)-1-fenilboronik asit **(9)** bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu



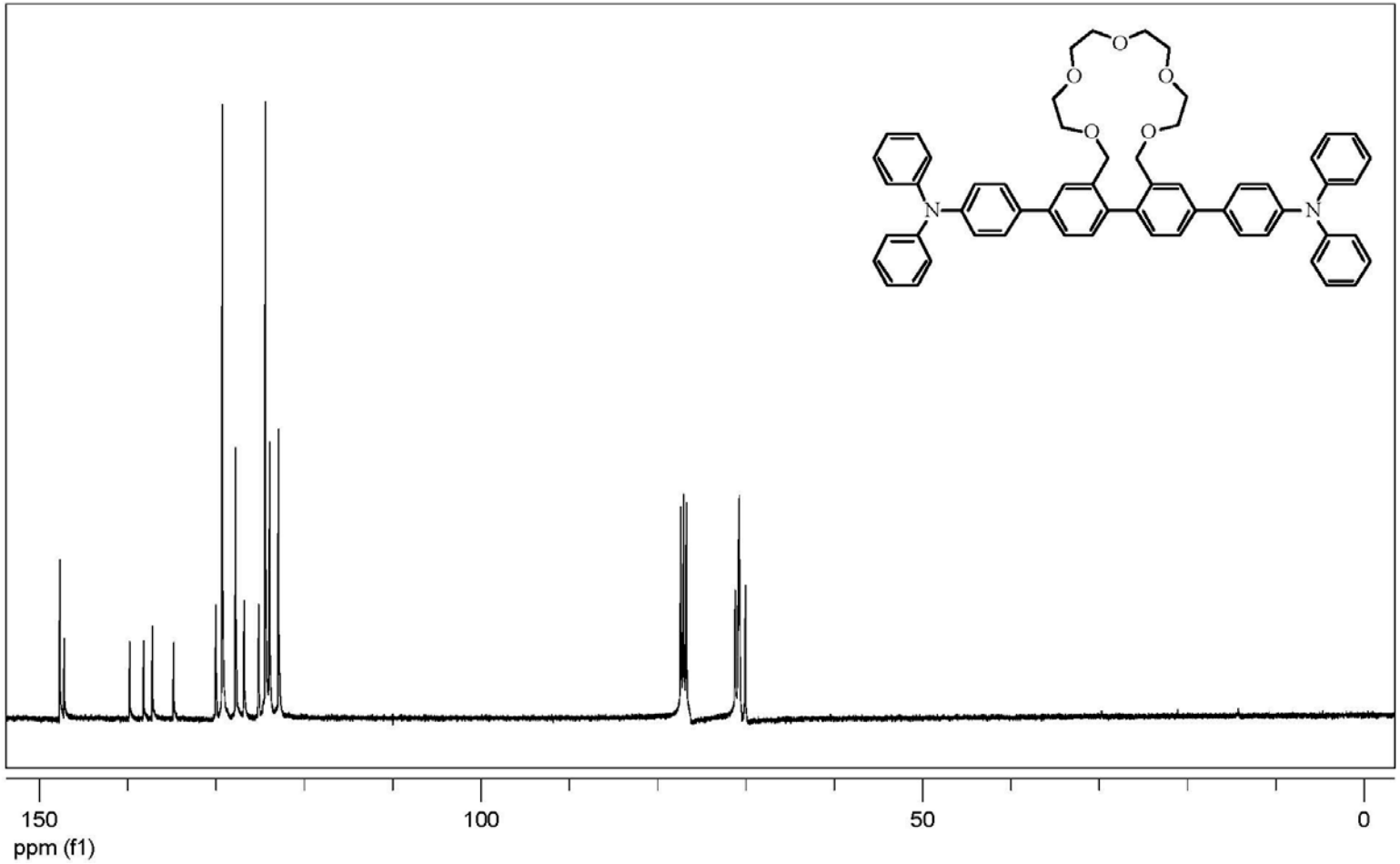
Şekil.7.21. 4,4'-Bis(4-difenilaminofenil)-2,2'-bifeno-16-crown-4 **(10)** bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil.7.22. 4,4'-Bis(4-difenilaminofenil)-2,2'-bifeno-19-crown-5 **(11)** bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil.7.23. 4,4'-Bis(4-difenilaminofenil)-2,2'-bifeno-16-crown-4 **(10)** bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu



Şekil.7.24. 4,4'-Bis(4-difenilaminofenil)-2,2'-bifeno-19-crown-5 **(11)** bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Nefise KILIÇ
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Konya 10.05.1986
Telefon : 536 4182154
Faks : -
e-mail : nefiseklc86@gmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	Atatürk Selçuklu Lisesi, Selçuklu, Konya	2002
Üniversite	:	S.Ü. Fen Fak. Kimya Böl. ,Selçuklu, Konya	2008
Yüksek Lisans	:	S.Ü. Fen Bil. Ens. Kimya Böl. Selçuklu, Konya	2011
Doktora	:	-	

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**
2010	Arge-Lab. Toprak Analiz Lab.	Kimyager

UZMANLIK ALANI

YABANCI DİLLERİngilizce

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YAYINLAR