Perilen-Fosfazen/SWCNT Nanokompozitlerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu, Termal, Fotofiziksel ve Elektrokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi ve Organik Güneş Pillerinde Kullanılma Potansiyellerinin Araştırılması

Program Kodu: 1001

Proje No: 215-Z-250

Proje Yürütücüsü:
Doç. Dr. Elif OKUTAN

Araştırmacı(lar):
Prof. Dr. Hasan Yüksel GÜNEY
Dr. Elif ŞENKUYTU

Bursiyer(ler):
Hande ESERCİ
Ceren KÖSEOĞLU

Temmuz 2018
Gebze

ÖNSÖZ

Bu projede çözünürlüğü artıracak uç gruplar ve perilen ile sübstitüe edilmiş, halkalı fosfazen türevleri (5a-9a) ile SWCNT arasında kovalent olmayan etkileşimlerle tutunan çözünebilir yeni perilen- fosfazen/SWCNT nanokompozitlerinin [SWCNT/(5a-9a)] hazırlanması, karakterizasyonu, termal ve fotofiziksel/elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

İlk elde edilmelerinin üzerinden 30 yıl geçmiş olan karbon nanotüpler (CNT), günümüzde CNT temelli ileri teknolojik malzemelerin hazırlanması ve çeşitli uygulama alanlarında kullanılması açısından ilgi odağıdır. Ancak bu potansiyel, nanotüpler arasındaki etkili van der Waals etkileşimleri nedeniyle kısıtlanmaktadır. Bu çekim kuvvetlerinin yenilerek CNT'lerin demet oluşturmalarının önüne geçilmesi ve çözünür hale getirilmesi için birçok malzeme, kovalent olmayan etkileşimler ile CNT yüzeyine fonksiyonlandırılmıştır. Bu fonksiyonlandırmalar sayesinde aynı zamanda farklı özelliklere sahip çözünür CNT kompozit sistemler elde edilmiştir. Literatürde, çözücü ile etkileşebilecek hidrofilik ve/veya hidrofobik zincirler ve CNT ile etkileşim yapabilecek aromatik gruplar bulunduran moleküllerin tasarımı alanında çalışmalara odaklanılmıştır. Bu malzemeler arasında özellikle perilen türevleri dikkat çekmektedir. Elektronca zayıf ve mükemmel enerji toplayıcı malzeme olarak bilinen bu aromatik ajan (perilen), CNT ile etkileştirildiğinde CNT duvarları ve perilen arasında kuvvetli sayılabilecek non-kovalent etkileşimlerin oluştuğu bilinmektedir. CNT'ler, nanokompozitlerinin hazırlanmasında, uyarıldığında elektrik enerjisi üretebilecek aktif malzemelerin elde edilmesinde kullanılmaktadır. İleri malzeme teknolojilerinde özellikle elektronik ve fotovoltaik malzemelerin hazırlanmasında, CNT kullanımı her geçen gün artmaktadır.

Araştırmalarda, güneş pillerinin organik malzemeler kullanılarak düşük maliyetle hazırlanmasına ve bu pil sistemlerinden enerji üretim verimlerinin iyileştirilmesine dayanan çalışmalara ağırlık verilmektedir. Çünkü bu sistemlerin günümüz teknolojisine oranla daha düşük maliyetle daha yüksek enerji üretebilecekleri düşünülmektedir.

Bu proje kapsamında tasarlanan çözünür uç gruplara sahip perilen-sikotrifosfazen sistemler görünür bölgedeki ışık ile etkileşebilen ve SWCNT'lerin çözünür hale getirilmesinde kullanılmak üzere tasarlanmıştır. Böylelikle sentezlenen bu yeni moleküllerin, tek duvarlı karbon nanotüplerin arasındaki etkili π-π etkileşimlerinin yenmesi ve SWCNT'leri çözünür hale getirmesiyle yeni perilen-siklotrifosfazen-SWCNT kompozit malzemelerinin hazırlanması ve bu malzemelerin güneş pillerindeki kullanım potansiyellerinin araştırılması amaçlanmıştır.

Bu projenin yürütülebilmesi için mali destek sağlayan TÜBİTAK'a, proje önerisinin verilmesinden itibaren desteklerini gördüğüm TÜBİTAK Kimya ve Biyoloji Araştırma Destek Grubu çalışanlarına ve raporları değerlendiren değerli Bilim İnsanlarına teşekkür ederim. Ayrıca, laboratuvar ve cihaz alt yapısını kullandığım Gebze Teknik Üniversitesi'ne ve proje çalışmalarına katkılarından dolayı Proje Ekibime teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
SPEKTRUM DİZİNİ v
TERMOGRAM DİZİNİ vii
TABLO DİZİNİ viii
ÖZET ix
ABSTRACT x
1. GİRİŞ 1
2. LİTERATÜR ÖZETİ 2
3. GEREÇ VE YÖNTEMLER 6
4. BULGULAR 7
4.1. Bileşiklerin Sentezleri Ve Yapı Analizleri 7
4.1.1. Bileşik 1'in Sentezi ve Yapı Analizi 9
4.1.1.a. Bileşik 1'in Sentezi 9
4.1.1.b. Bileşik 1'in Yapı Analizi 9
4.1.2. Bileşik 2'nin Sentezi ve Yapı Analizi 12
4.1.2.a. Bileşik 2'nin Sentezi 12
4.1.2.b. Bileşik 2'nin Yapı Analizi 13
4.1.3. Bileşik 3'ün Sentezi ve Yapı Analizi 15
4.1.3.a. Bileşik 3'ün Sentezi 15
4.1.3.b. Bileşik 3'ün Yapı Analizi 16
4.1.4. Bileşik 4'ün Sentezi ve Yapı Analizi 18
4.1.4.a. Bileşik 4'ün Sentezi 18
4.1.4.b. Bileşik 4'ün Yapı Analizi 19
4.1.5. Bileşik 5a'nın Sentezi ve Yapı Analizi 22
4.1.5.a. Bileşik 5a'nın Sentezi 22
4.1.5.b. Bileşik 5a'nın Yapı Analizi 22
4.1.6. Bileşik 6'nın Sentezi ve Yapı Analizi 27
4.1.6.a. Bileşik 6'nın Sentezi 27
4.1.6.b. Bileşik 6'nın Yapı Analizi 28
4.1.7. Bileşik 6a'nın Sentezi ve Yapı Analizi 32
4.1.7.a. Bileşik 6a'nın Sentezi 32
4.1.7.b. Bileşik 6a'nın Yapı Analizi 33
4.1.8. Bileşik 7'nin Sentezi ve Yapı Analizi 37
4.1.8.a. Bileşik 7'nin Sentezi 37
4.1.8.b. Bileşik 7'nin Yapı Analizi 38
4.1.9. Bileşik 7a'nın Sentezi ve Yapı Analizi 42
4.1.9.a. Bileşik 7a'nın Sentezi 42
4.1.9.b. Bileşik 7a'nın Sentezi 43
4.1.10. Bileşik 8'in Sentezi ve Yapı Analizi 48
4.1.10.a. Bileşik 8'in Sentezi 48
4.1.10.b. Bileşik 8'in Yapı Analizi 49
4.1.11. Bileşik 9'un Sentezi ve Yapı Analizi 53
4.1.11.a. Bileşik 9'un Sentezi 53
4.1.11.b. Bileşik 9'un Yapı Analizi 54
4.1.12. SWCNT'nin Yapı Analizi 58
4.1.13. SWCNT-Bileşik 5a Nanokompozitinin Hazırlanması ve Yapı Analizi 62
4.1.13.a. SWCNT-Bileşik 5a Nanokompozitinin Hazırlanması 62
4.1.13.b. SWCNT-Bileşik 5a Nanokompozitinin Yapı Analizi 62
4.1.14. SWCNT-Bileşik 6a Nanokompozitinin Hazırlanması ve Yapı Analizi 66
4.1.14.a. SWCNT-Bileşik 6a Nanokompozitinin Hazırlanması 66
4.1.14.b. SWCNT-Bileşik 6a Nanokompozitinin Yapı Analizi 67

4.1.15. SWCNT-Bileşik 7a Nanokompozitinin Hazırlanması ve Yapı Analizi 71
4.1.15.a. SWCNT-Bileşik 7a Nanokompozitinin Hazırlanması 71
4.1.15.b. SWCNT-Bileşik 7a Nanokompozitinin Yapı Analizi 72
4.2. SWCNT-perilen/fosfazen Nanokompozitlerinin Çözünürlük özellikleri 76
4.3. Fotofiziksel Özelliklerin İncelenmesi 78
4.4. Termal özelliklerin incelenmesi 91
4.5. Elektrokimyasal Özelliklerin İncelenmesi 94
4.6. Zeta Potansiyeli Ölçümlerinin İncelenmesi 101
4.7. Bileşik 5a-7a ve SWCNT/5a-7a nanokompozitlerinin Güneş Pilli Uygulamaları 106
5. SONUÇ VE TARTIŞMA 113
5.1. Sentez ve Karakterizasyon 115
5.2. Fotofiziksel Özellikler 118
5.3. Termal ve Elektrokimyasal Özellikler 118
5.4. Zeta Potansiyeli 119
5.5. Güneş Pili Ölçümleri 119
KAYNAKLAR 122

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2. 1 Perilen diimidin molekül yapısı 3
Şekil 2. 2 Tri-sübstitüe fosfazen türevleri için olası izomerlerin şematik gösterimi 5
Şekil 4.1 Tüm basamaklara ait sentez şeması 7
Şekil 4.2 Elde edilen perilen-sikofosfazen bileşiklerinin yapısı 8
Şekil 4.3 SWCNT-Bileşik $5a_{1:5}$ nanokompozitinin 100 nm'deki HRTEM görüntüleri 66
Şekil 4.4 SWCNT- Bileşik $6a_{1:5}$ nanokompozitinin 100 nm'deki HRTEM görüntüleri 71
Şekil 4.5 SWCNT-Bileşik $7a_{1:5}$ nanokompozitinin 100 nm'deki HRTEM görüntüleri 76
Şekil 4.6 SWCNT-Bileşik 5a (A) 1:1, (B) 1:3, (C) 1:5 oranlarında hazırlanan nanokompozitlerin THF içerisindeki çözeltileri 77
Şekil 4.7 SWCNT-Bileşik 6a (A) 1:1, (B) 1:3, (C) 1:5 oranlarında hazırlanan nanokompozitlerin THF içerisindeki çözeltileri 77
Şekil 4.8 SWCNT- Bileşik 7a (A) 1:1, (B) 1:3, (C) 1:5 oranlarında hazırlanan nanokompozitlerin THF içerisindeki çözeltileri 78
Şekil 4.9 Bileşik 5a, 6a ve 7a'nın floresans ömürleri 90
Şekil 4.10 Bileşik 5a'nın DCM içindeki dönüşümlü voltamogramı 96
Şekil 4.11 Bileşik 6a'nın DCM içindeki dönüşümlü voltamogramı 97
Şekil 4.12 Bileşik 7a'nın DCM içindeki dönüşümlü voltamogramı 98
Şekil 4.13 SWCNT-Bileşik $5a_{1:5}$ nanokompozitinin DCM içindeki dönüşümlü voltamogramı 99
Şekil 4.14 SWCNT-Bileşik $6a_{1:5}$ nanokompozitinin DCM içindeki dönüşümlü voltamogramı 100
Şekil 4.15 SWCNT-Bileşik $7a_{1:5}$ nanokompozitinin DCM içindeki dönüşümlü voltamogramı 101
Şekil 4.16 SWCNT/5a-7a nanokompozitlerinin zeta potansiyellerine ait verilerin karşılaştırılması 104
Şekil 4.17 SWCNT-Bileşik $5a_{1:5}$ nanokompozitinin THF içindeki zeta potansiyel dağılımı 104
Şekil 4.18 SWCNT-Bileşik $5a_{1:5}$ nanokompozitinin su içindeki zeta potansiyel dağılımı 105
Şekil 4.19 SWCNT-Bileşik $6a_{1:5}$ nanokompozitinin THF içindeki zeta potansiyel dağılımı 105
Şekil 4.20 SWCNT-Bileşik $6a_{1:5}$ nanokompozitinin su içindeki zeta potansiyel dağılımı 105
Şekil 4.21 SWCNT-Bileşik $7a_{1:5}$ nanokompozitinin THF içindeki zeta potansiyel dağılımı 106
Şekil 4.22 SWCNT-Bileşik $7a_{1:5}$ nanokompozitinin su içindeki zeta potansiyel dağılımı 106
Şekil 4.23 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:X/Al pillerine ait karşılaştırmalı (A) Voltaj (B) Akım Değerleri 108
Şekil 4.24 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:X/Al pillerine ait karşılaştırmalı (A) %ICPE (B) verim Değerleri 109
Şekil 4.25 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:5a/Al piline ait Voltaj/Akım Eğrisi 109
Şekil 4.26 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:SWCNT-5a/Al piline ait Voltaj/Akım Eğrisi 110
Şekil 4.27 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:6a/Al piline ait Voltaj/Akım Eğrisi 110
Şekil 4.28 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:SWCNT-6a/Al piline ait Voltaj/Akım Eğrisi 111
Şekil 4.29 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:7a/Al piline ait Voltaj/Akım Eğrisi 111
Şekil 4.30 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:SWCNT-7a/Al piline ait Voltaj/Akım Eğrisi 112
Şekil 4.31 Referans Pile ait Voltaj/Akım Eğrisi 112
Şekil 4.32 Bileşik 5a, 6a ve referans güneş pillerinden elde edilen ICPE sonuçları 113

SPEKTRUM DİZİNİ

Spektrum 4.1 Bileşik 1'e ait kütle spektrumu....10
Spektrum 4.2 Bileşik 1'e ait ^{1}H NMR spektrumu....11
Spektrum 4.3 Bileşik 1'e ait ^{13}C NMR spektrumu....12
Spektrum 4.4 Bileşik 2'ye ait kütle spektrumu....13
Spektrum 4.5 Bileşik 2'ye ait ^{1}H NMR spektrumu....14
Spektrum 4.6 Bileşik 2'ye ait ^{13}C NMR spektrumu....15
Spektrum 4.7 Bileşik 3'e ait kütle spektrumu....16
Spektrum 4.8 Bileşik 3'e ait ^{1}H NMR spektrumu....17
Spektrum 4.9 Bileşik 3'e ait ^{13}C NMR spektrumu....18
Spektrum 4.10 Bileşik 4'e ait kütle spektrumu....19
Spektrum 4.11 Bileşik 4'e ait ^{1}H NMR spektrumu....20
Spektrum 4.12 Bileşik 4'e ait ^{13}C NMR spektrumu....21
Spektrum 4.13 Bileşik 5a'ya ait kütle spektrumu....23
Spektrum 4.14 Bileşik 5a'ya ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu....24
Spektrum 4.15 Bileşik 5a'ya ait proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu....25
Spektrum 4.16 Bileşik 5a'ya ait ^{1}H NMR spektrumu....26
Spektrum 4.17 Bileşik 5a'ya ait ^{13}C NMR spektrumu....27
Spektrum 4.18 Bileşik 6'ya ait kütle spektrumu....28
Spektrum 4.19 Bileşik 6'ya ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu....29
Spektrum 4.20 Bileşik 6'ya ait proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu....30
Spektrum 4.21 Bileşik 6'ya ait ^{1}H NMR spektrumu....31
Spektrum 4.22 Bileşik 6'ya ait ^{13}C NMR spektrumu....32
Spektrum 4.23 Bileşik 6a'nın kütle spektrumu....33
Spektrum 4.24 Bileşik 6a'nın proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu....34
Spektrum 4.25 Bileşik 6a'nın proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu....35
Spektrum 4.26 Bileşik 6a'ya ait ^{1}H NMR spektrumu....36
Spektrum 4.27 Bileşik 6a'ya ait ^{13}C NMR spektrumu....37
Spektrum 4.28 Bileşik 7'ye ait kütle spektrumu....38
Spektrum 4.29 Bileşik 7'ye ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu....39
Spektrum 4.30 Bileşik 7'ye ait proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu....40
Spektrum 4.31 Bileşik 7'ye ait ^{1}H NMR spektrumu....41
Spektrum 4.32 Bileşik 7'ye ait ^{13}C NMR spektrumu....42
Spektrum 4.33 Bileşik 7a'ya ait kütle spektrumu....44
Spektrum 4.34 Bileşik 7a'ya ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu....45
Spektrum 4.35 Bileşik 7a'ya ait proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu....46
Spektrum 4.36 Bileşik 7a'ya ait ^{1}H NMR spektrumu....47
Spektrum 4.37 Bileşik 7a'ya ait ^{13}C NMR spektrumu....48
Spektrum 4.38 Bileşik 8'e ait kütle spektrumu....49
Spektrum 4.39 Bileşik 8'e ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu....50
Spektrum 4.40 Bileşik 8'e ait proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu....51
Spektrum 4.41 Bileşik 8'e ait ^{1}H NMR spektrumu....52
Spektrum 4.42 Bileşik 8'e ait ^{13}C NMR spektrumu....53
Spektrum 4.43 Bileşik 9'a ait kütle spektrumu....54
Spektrum 4.44 Bileşik 9'a ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu....55
Spektrum 4.45 Bileşik 9'a ait proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu....56
Spektrum 4.46 Bileşik 9'a ait ^{1}H NMR spektrumu....57
Spektrum 4.47 Bileşik 9'a ait ^{13}C NMR spektrumu....58
Spektrum 4.48 *SWCNT*'ye ait Raman spektrumu....59
Spektrum 4.49 SWCNT'ye ait XRD deseni....60
Spektrum 4.50 SWCNT'ye ait FT- IR spektrumu....61
Spektrum 4.51 *SWCNT*-Bileşik $5a_{1:5}$'e ait Raman spektrumu....63
Spektrum 4.52 SWCNT-Bileşik $5a_{1:5}$ nanokompozitine ait XRD deseni....64
Spektrum 4.53 Bileşik 5a ve SWCNT-Bileşik $5a_{1:5}$ nanokompozitine ait FT- IR spektrumları....65

Spektrum 4.54 SWCNT-Bileşik $6a_{1:5}$'e ait Raman spektrumu 68
Spektrum 4.55 SWCNT-Bileşik $6a_{1:5}$ nanokompozitine ait XRD deseni 69
Spektrum 4.56 Bileşik 6a ve SWCNT-Bileşik $6a_{1:5}$ nanokompozitine ait FT-IR spektrumları 70
Spektrum 4.57 SWCNT-Bileşik $7a_{1:5}$'e ait Raman spektrumu 73
Spektrum 4.58 SWCNT-Bileşik $7a_{1:5}$ nanokompozitine ait XRD deseni 74
Spektrum 4.59 Bileşik 7a ve SWCNT-Bileşik $7a_{1:5}$ nanokompozitine ait FT-IR spektrumları 75
Spektrum 4.60 Bileşik 4'ün (5 μM) THF içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu 80
Spektrum 4.61 Bileşik 4'ün (5 μM) THF içerisinde alınan absorpsiyon ve emisyon spektrumları ($\lambda_{exc.}$: 490 nm) 81
Spektrum 4.62 Bileşik 4'ün THF içerisinde farklı konsantrasyonlardaki absorpsiyon spektrumları 82
Spektrum 4.63 Bileşik 5a'nın (5 μM) THF içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu 82
Spektrum 4.64 Bileşik 5a'nın (5 μM) THF içerisinde alınan absorpsiyon ve emisyon spektrumları ($\lambda_{exc.}$: 490 nm) 83
Spektrum 4.65 Bileşik 5a'nın THF içerisinde alınan farklı konsantrasyonlardaki absorpsiyon spektrumları 84
Spektrum 4.66 Bileşik 6a'nın (5 μM) THF içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu 85
Spektrum 4.67 Bileşik 6a'nın (5 μM) THF içerisinde alınan absorpsiyon ve emisyon spektrumları ($\lambda_{exc.}$: 490 nm) 86
Spektrum 4.68 Bileşik 6a'nın THF içerisinde alınan farklı konsantrasyonlardaki absorpsiyon spektrumları 86
Spektrum 4.69 Bileşik 7a'nın (5 μM) THF içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu 87
Spektrum 4.70 Bileşik 7a'nın (5 μM) THF içerisinde alınan absorpsiyon ve emisyon spektrumları ($\lambda_{exc.}$: 490 nm) 87
Spektrum 4.71 Bileşik 6a'nın THF içerisinde alınan farklı konsantrasyonlardaki absorpsiyon spektrumları 88
Spektrum 4.72 SWCNT-Bileşik $5a_{1:5}$ nanokompozitinin ($1x10^{-6}$ mg/mL) THF içerisinde alınan absorpsiyon ve emisyon spektrumları 88
Spektrum 4.73 SWCNT-Bileşik $6a_{1:5}$ nanokompozitinin ($1x10^{-6}$ mg/mL) THF içerisinde alınan absorpsiyon ve emisyon spektrumları 89
Spektrum 4.74 SWCNT-Bileşik $7a_{1:5}$ nanokompozitinin ($1x10^{-6}$ mg/mL) THF içerisinde alınan absorpsiyon ve emisyon spektrumları 90

TERMOGRAM DİZİNİ

Termogram 4.1 SWCNT'ye ait TGA termogramı.....91
Termogram 4.2 SWCNT-Bileşik $5a_{1:5}$ nanokompozitine ait TGA termogramı 92
Termogram 4.3 SWCNT-Bileşik $6a_{1:5}$ nanokompozitine ait TGA termogramı 93
Termogram 4.4 SWCNT-Bileşik $7a_{1:5}$ nanokompozitine ait TGA termogramı 94

TABLO DİZİNİ

Tablo 4. 1 Elde edilen bileşiklerin fotofiziksel özelliklerine ait veriler 80
Tablo 4. 2 Elde edilen bileşiklerin elektrokimyasal özelliklerine ait veriler.....95
Tablo 4.3 SWCNT/5a-7a nanokompozitlerinin zeta potansiyellerine ait veriler.....103
Tablo 4.4 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:X/Al (1:1:0.08) yapısındaki güneş pillerinden elde edilen sonuçlar 107
Tablo 4.5 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:X/Al (1:0.66:0.01) yapısındaki güneş pillerinden elde edilen sonuçlar 107

ÖZET

Karbon nanotüplerin (CNT) ve özellikle CNT temelli hibrit malzemelerin uygulama alanı bulma potansiyelleri, nanotüpler arasındaki güçlü van der Waals etkileşimleri sebebiyle kısıtlanmaktadır. Bu çekim kuvvetlerinin yenildiği ve CNT'lerin çözünür hale getirildiği birçok malzeme, CNT yüzeyinin fonksiyonlandırılmasında kullanılmış ve çözünür CNT kompozit malzemeler elde edilmiştir. Özellikle uzun veya dendron yapıda olan su ve/veya organik çözücü ile etkileşime girebilecek gruplar bulunduran yapıların kullanılması nanotüplerin çözücüde dağıtılabilmesi için avantaj sağlamaktadır. Perilen (PDI) gibi elektronca zayıf aromatik bir ajan ile CNT'ler arasındaki güçlü etkileşim, perilenin CNT fonksiyonlandırılmasında ve çözünür hale getirilmesinde umut verici aday olarak ön plana çıkarmaktadır. Bunun yanında PDI türevleri, mükemmel birer enerji toplayıcı moleküllerdir.

Bu projede perilen sübstitüe halkalı fosfazen türevleri (5a-7a) ve perilen-fosfazen/SWCNT nanokompozitleri [SWCNT/(5a-7a)] hazırlanmış, karakterize edilmiş, termal, çözünürlük ve fotofiziksel/elektrokimyasal özellikleri belirlenmiştir. İlk olarak 2-4 nolu perilen türevleri ve 6-9 nolu siklofosfazen türevlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Üzerinde fosfazen ile etkileştirilebilecek –OH fonksiyonel grup bulunduran perilenin (4), trimer (5) ve 6 ve 7 nolu bileşikleri ile reaksiyonlarından perilen-fosfazen molekülleri (5a-7a) elde edilmiştir. Elde edilen tüm ürünler (1-9, 5a-7a) saflaştırıldıktan sonra yapıları kütle, ^{1}H, ^{13}C ve ^{31}P NMR teknikleriyle aydınlatılmıştır. Sentezlenen perilen-fosfazen bileşiklerinin (5a-7a) fotofiziksel özellikleri UV-Vis absorpsiyon ve floresans emisyon spektrofotometresiyle, termal özellikleri, termal gravimetrik analiz (TGA) ve elektrokimyasal özellikleri CV ile belirlenmiştir.

[SWCNT/(5a-7a)], SWCNT ve perilen-fosfazen bileşiklerinin (5a-7a) kovalent olmayan yöntem ile farklı oranlarda [R_{bes}= 1:1; 1:3; 1:5 SWCNT: (5a-7a) (w:w)] etkileştirilmesi ile hazırlanmış ve çözünürlüğü en iyi olan SWCNT: $(5a\text{-}7a)_{1:5}$ nanokompozitlerinin yapıları FT-IR, XRD, Raman, UV-Vis absorpsiyon ve floresans emisyon spektroskopisiyle, morfolojik özellikleri HR-TEM, termal özellikleri TGA, elektrokimyasal özellikleri CV ve çözünürlükleri zeta potansiyellerinin ölçülmesiyle incelenmiştir.

Elde edilen perilen-fosfazen molekülleri ve hazırlanmış çözünebilir nanokompozitler güneş pillerinde fotoaktif bileşen olarak kullanılmış ve farklı yapılarda güneş pilleri üretilerek aydınlık altındaki I-V karakteristikleri ve dış kuantum verimlilikleri belirlenmiştir.

ABSTRACT

The potential of carbon nanotubes (CNT) and CNT- based hybrid materials potential applications are hindered by the tendency of nanotubes to form bundles due to the high van der Waals attraction. In order to overcome these high attractive forces, a variety of additives to aid the dispersion and functionalization of CNTs have been described and soluble CNT nanocomposites have been obtained successfully. Especially, it has been revealed that molecules equipped with long or dendronized hydrophilic- hydrophobic chains for effective interactions with water and/or organic solvents exhibit excellent nanotube dispersion capability. The strong interactions between the nanotube and electron-poor aromatic systems such as perylene (PDI) units render perylene derivatives highly promising candidates for superior nanotube exfoliation. Also, PDI derivatives are reported to be excellent light-harvesting electron acceptor materials.

In this project, we synthesized, characterized and investigated the photophyisical, electrochemical, thermal and solubility properties of novel perylene-phosphazene derivatives (5a-7a) and perylene-phosphazene/SWCNT composites [SWCNT/(5a-7a)]. First of all perylene derivatives (2-4) and cyclophosphazene derivatives (6-9) have been synthesized. Perylene derivative contain –OH functional group (4) has been reacted with trimer (5) and cyclophosphazene derivatives (6, 7) to obtain perylene substituted cyclophosphazene derivatives (5a-7a). All products derived from the reactions (1-9, 5a-7a) have been purified; and the structural qualities of them have been analyzed by the mass spectrometry, ^{1}H, ^{13}C and ^{31}P NMR spectroscopic techniques. Fluorescence properties of the compounds (5a-7a) have been be investigated by using UV-vis absorption and fluorescence emission spectrophotometer. Thermal and electrochemical properties of synthesized compounds have been analyzed by TGA and CV.

[SWCNT-(5a-7a)] have been be prepared with different feed ratios [R_{feed}= 1:1; 1:3; 1:5 (SWCNT: 5a-9a) (w:w)], by a interaction between nanotubes and cyclophosphazene derivatives (5a-7a). The resultant nanocomposites with the obtimum feed ratios SWCNT: $(5a\text{-}7a)_{1:5}$ based on solubility have been be characterized by FT-IR, XRD, Raman, UV-Vis ansorption and fluorescence emission spectra and morphological structures have been analyzed by HR- TEM. Electrochemical and thermal features of the composites have been analyzed by CV and TGA. Solubility's of nanocomposites investigated by zetapotential measurements.

Perylene-phosphazene compounds and soluble nanocomposites have been investigated as photoactive materials in solar cells. I-V characteristics of these solar cells under sun light have been measured with picoampermeter and quantum efficiencies have been evaluated.

1. GİRİŞ

Nanoyapı kavramı ilk kez 1959 yılında, Richard Feynman'ın Amerikan Fizik Derneği'nde verdiği bir konferansta ortaya atılmıştır. Maalesef nanoteknoloji alanındaki birçok gelişme nanoboyutta görüntüleme yapabilecek teknolojilerin geliştirilmesi ve Iijima'nın 1991 yılında CNT'leri keşfetmesinden sonra gerçekleşmiştir. CNT' ler, büyük boy-en oranları ile birleşen eşsiz elektrik, termal ve mekanik özellikleri nedeniyle ileri teknoloji malzeme olarak kullanımına yönelik çalışmalarda ilgi odağı olmuş ve özellikle yeni tip nanokompozit malzemelerin geliştirilmesinde yaygın olarak tercih edilen bileşen haline gelmiştir. CNT temelli kompozit malzemeler, bileşenlerden birinin CNT, diğerinin ise organik, inorganik veya metalik bir molekülün olduğu yapılardır. Kompozit bileşenlerinin uygun oranlarda kullanılmasıyla farklı özelliklerde yeni tip nanokompozitler hazırlanabilmektedir. CNT temelli nanokompozitlerinin elde edilmesi ile ilgili gerçekleştirilmiş birçok çalışma bulunmaktadır. Nanokompozitlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine, CNT'lerin saflığı, kullanılan ikincil bileşenin kimyasal ve fiziksel özellikleri, bu ikinci bileşenin CNT içerisindeki dağılımı, CNT ve diğer malzeme arasındaki bağlanma/etkileşim türü gibi birçok faktör etki etmektedir. Böylece, istenilen düzeyde uygulamalara aktarılacak nanokompozitlerin elde edilmesinin önünü kısıtlanmaktadır. İstenilen kompozit yapıda, malzemenin nihai özelliğine her iki bileşeninin de katkı yapacak olması kullanılan ikinci bileşenin de özelliklerini önemli kılmaktadır. CNT temelli nanomalzemelerin geliştirilmesinde termal kararlılığı yüksek fosfazen türevlerinin kullanılmasıyla hem diğer organik malzemelerin dezavantajları ortadan kaldırılabilmekte hem de fosfazen halkasının altı dallanma noktası kullanılarak istenilen moleküler tasarımlar elde edilebilmektedir. Ayrıca fosfazenlerin kimyasal ve fiziksel özellikleri, basit sentez yöntemleri kullanılarak yan grupların değiştirilmesi ile kontrol edilebilmekte ve istenilen özellikte kompozit bileşeni sentezlenebilmektedir.

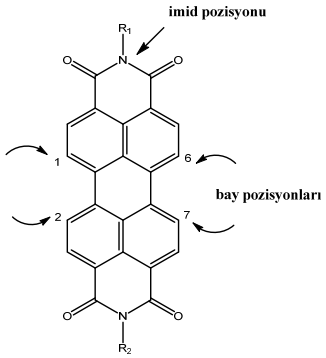
Bu proje kapsamında ilk kez perilen-fosfazen moleküllerinin ve perilen-fosfazen/SWCNT nanokompozit malzemelerin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Tasarlanan moleküllerde, termal olarak kararlı ve inert yapıya sahip fosfazen halkası taşıyıcı merkez molekül olarak seçilmiştir. Bu çalışmada merkez molekül olarak seçilen halkalı fosfazen çekirdeği üzerinde, organik çözücülerde ve/veya suda çözünürlüğü sağlayabilecek grupların ve fotoaktif bileşen olarak da perilen boyar maddelerin bulunduğu ilk perilen-fosfazen molekülleri tasarlanmıştır. Böylece yapısı ve yönlenmesi kesin olarak belirli moleküller hazırlanmış ve bu malzemelerin kullanılmasıyla kompozit malzemeler hazırlanmıştır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Karbon nanotüpler, Iijima tarafından keşfedilmelerinden günümüze kadar sahip oldukları kimyasal ve fiziksel özellikleri sebebiyle nanoteknoloji alanındaki çalışmalarda yoğun araştırma konusu olmuştur (Baughman vd, 2002; Yu vd, 2000). Ancak temel bilimler ve potansiyel uygulama alanlarının araştırılmasına yönelik çalışmalar çözünür olmamalarının getirdiği sınırlamalar dolayısıyla kısıtlanmaktadır. CNT tüpleri arasındaki etkili π-π etkileşimleri, tüplerin kümeler oluşturmasına sebep olmaktadır. Bu sebeple çözücü molekülleri tüpler arasındaki bu etkileşimleri yenememekte ve CNT'ler çözücü içerisinde dağıtılamamakta ve çözünememektedir. Bu problemin ortadan kaldırılabilmesi için geliştirilen birçok yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemlerle tüpler arasındaki van der Waals etkileşimleri yenilmekte ve CNT'ler çözünür olmaktadır (Balasubramanian & Burghard, 2005; Bryning vd, 2005; Daniel vd, 2007; Hirsch & Vostrowsky, 2005; Tasis vd, 2006; Wenseleers vd, 2004). Böylece CNT içeren kompozit malzemeler hazırlanmakta ve uygulama için potansiyel kullanımları incelenmektedir. CNT yüzeyinin fonksiyonlandırılmasında kovalent veya kovalent olmayan fonksiyonlandırma yöntemlerinde, kovalent fonksiyonlandırmada CNT duvarlarının zarar gömesi ile CNT yüzeyinde kusurlar oluşur. Bu da CNT duvarlarını ideal yapıdan uzaklaştırır ve bunun sonucunda CNT'lerin özellikleri olumsuz yönde etkilenir (Tasis vd, 2006). İkinci yöntem olan kovalent olmayan fonksiyonlandırma metodu, CNT yüzeyi ile etkileşime girebilecek moleküllerin kullanılmasıyla istenilen malzemenin CNT yüzeyine tutunmasına dayanır (O'connell, 2006). Bu yöntemle CNT'lerin orijinal özellikleri korunur ve CNT'ler sulu ortamda ve/veya organik çözücülerde çözünebilir. Literatürde bu amaçla hazırlanmış birçok sürfaktan araştırılmış ve CNT'lerin çözünür türevlerinin hazırlanmasında kullanılmıştır (Backes & Hirsch, 2010; Wenseleers vd, 2004). Grubumuz tarafından yapılan çalışmalarda da farklı yapılarda yan gruplar barındıran fosfazen türevlerinin CNT'lerin çözünür hale getirilmesinde kullanılabileceği ve bu yan grupların özelliklerine bağlı olarak hazırlanacak kompozit malzemenin de özelliklerinin değiştirilebileceği rapor edilmiştir (Okutan vd, 2013; Okutan vd, 2011; Okutan vd, 2014).

CNT'lerin etkili π-π etkileşimleri yapabilecek yapısı, aynı zamanda CNT duvarları üzerine poliaromatik moleküllerin moleküller arası etkileşimler ile bağlanmasına olanak sağlar. Birçok aromatik molekül (antrasen, piren, perilen ve porfirinler) kovalent olmayan fonksiyonlandırma yöntemi ile CNT yüzeyine bağlanmış ve CNT nanokompozitleri hazırlanmıştır (Backes vd, 2010a; Backes vd, 2010c; Chen & Collier, 2005; Chen vd, 2001; Murakami vd, 2003; Petrov vd, 2003; Sgobba & Guldi, 2009; Zhang vd, 2003). Bu konjuge aromatik yapılardan özellikle perilen türevleri çalışmalarda kullanılmıştır (Schönamsgruber vd, 2014). İlk olarak 1913 yılında Kardos tarafından sentezlenen perilen-3,4,9,10-

tetrakarboksilikdiimitler tekstil boyası ve yüksek performanslı pigment olarak kullanımları açısından ilgi çekmiştir (Kardos, 1917). PDI'lerin yapısı kimyasal olarak "N" ve/veya "bay" pozisyonlarından türevlendirilmeye olanak sağlar (Şekil 2.1). Böylelikle molekülün elektronik ve optik özellikleri değiştirilebilir (Kozma & Catellani, 2013). PDI türevleri günümüzde biyokimyasal mühendislikte canlı hücrelerin boyanmasında, sensörlerde, ışık yayan diodlarda ve organik fotovoltaik pillerde de kullanımları açısından ilgi çekmiş ve araştırılmıştır. PDI'lerin elektron ilgileri yüksektir ve ışık absorpsiyonları kuvvetlidir. Bu sebeple ışık toplayıcı bileşen olarak kullanılmışlardır (Chen vd, 2008; Choi vd, 2007; Ego vd, 2003; Huang vd, 2011b; Kozma & Catellani, 2013; Thelakkat vd, 2001; Zhao vd, 2009).



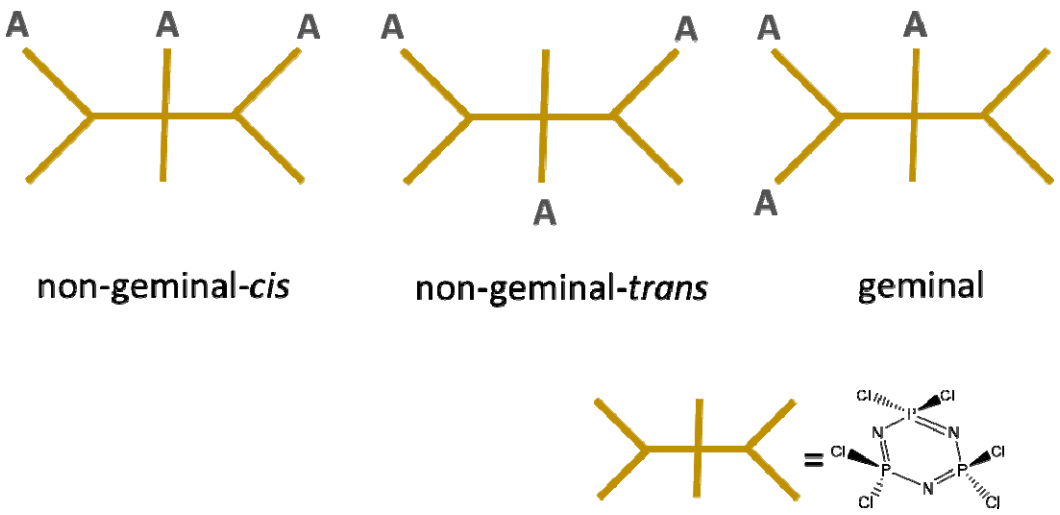
Şekil 2. 1 Perilen diimidin molekül yapısı

Son yıllarda artan enerji ihtiyacı, yeni enerji kaynaklarının araştırılmasını ihtiyaç haline getirmiştir. Fotovoltaik dönüşümün elektrik enerjisi halinde kullanılması temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarındandır (Jacoby, 2007). Günümüzde ticari fotovoltaik enerji endüstrisinde kristal silikon ve ince film yöntemleriyle hazırlanan hücrelerde cihaz performansları olumlu yönde iyileştirilmesine rağmen inorganik temelli güneş pillerinin üretiminin pahalı olması kullanımı kısıtlamaktadır. Bu sebeple organik fotovoltaik piller gibi çevre dostu yeni teknolojilerin geliştirilmesine olan ilgi artmaktadır. Organik güneş pilleri kolay üretilebilir ve maliyetleri inorganik temelli pillere oranla düşüktür. Son yıllarda yeni organik malzemelerin sentezi ve ticari olmayan cihazlarda verimlerinin belirlenmesi alanındaki çalışmalar hızla artmıştır (Kozma & Catellani, 2013). Organik fotovoltaik piller, güneş enerjisinin elektrik enerjiye dönüştürüldüğü sistemlerdir. Birçok organik moleküler veya polimerik tür yarı iletken olarak, özellikle PDI türevlerinin güneş pillerinde kullanımı, kolay sentezlenebilmeleri, çözünürlük, yüksek yük taşıma ve aktarma kabiliyeti vb. avantajlarından dolayı araştırılmıştır (Howard vd, 2009). SWCNT ve MWCNT'lerin günümüze kadar gerçekleştirilen çalışmalarda organik fotovoltaik uygulamalarda kullanımları çözücü içerisinde kararlı çözeltilerinin oluşturulamamasından dolayı kısıtlanmaktadır (Backes vd, 2011a, 2013; Backes vd, 2009a; Backes vd, 2010b; Backes vd, 2009b; Backes vd, 2011b; Backes vd, 2010c; Ehli vd, 2009;

Ernst vd, 2013a; Ernst vd, 2013b; Lee vd, 2008; Sun vd, 2014; Xue vd, 2013). CNT'lerin uygun ışığa duyarlı maddelerle etkileştirilmesi sonucu çözünür kompozitlerinin hazırlanması ve güneş pillerinde performanslarının araştırılması umut vaad etmektedir.

Polimerik yapılar yerine çözünür gruplara sahip monomerik bileşiklerin kullanılması elde edilecek kompozit malzemelerde sistemin kararlılığının kontrol edilmesine olanak verir. Siklofosfazenler anorganik heterohalkalı bileşiklerin önemli bir sınıfıdır ve azot/fosfor atomlarının sıralı bir şekilde bağlanmasıyla oluşurlar (Haga vd, 1997). Genellikle fosfazen türevleri, alkoksitlerin, ariloksitlerin ve/veya aminlerin halojenli siklofosfazenler ile yer değiştirme reaksiyonları sonucu hazırlanırlar. Bu reaksiyonlarla elde edilen organofosfazen türevlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri, uygun yan grubun fosfazen halkasına bağlanmasıyla değiştirilebilir (Mark vd, 2005). Birçok reaksiyon koşuluna karşı inert ve kararlı olan fosfazenler ayrıca bir veya daha fazla sayıda grubun bağlanması için eşsiz bir yapı iskeletidir.

Hekzaklorosiklotrifosfazen' in (trimer) alifatik alkoller ile reaksiyonları rejio- ve stereo-seçimlilik açısından çalışılmıştır (Lee vd, 2000). Bu reaksiyonlarda oluşabilecek ürünlerin yapıları ile ilgili literatürde birçok çalışma bilinmektedir (Allcock vd, 1981; Allen, 1991; Brandt vd, 1997; Brown & Allen, 1987; Ganapathiappan & Krishnamurthy, 1987; Grushkin vd, 1965; Keat vd, 1976; McIntosh vd, 1999; Schmutz & Allcock, 1975; Wu & Meng, 1998). Bu çalışmalar ışığında halkalı fosfazenlerin alkollerle yerdeğiştirme reakiyonlarının non-geminal reaksiyon mekanizması üzerinden yürüdüğü rapor edilmiştir (Allcock & Compounds, 1972; Allen, 1991). Kısmi sübstitüe ürünlerin amaçlandığı sistemlerde örneğin tri-sübstitüe alkoksi türevi fosfazenler için üç adet olası yapı söz konusudur (geminal, non-geminal-*cis* ve non-geminal-*trans*) ve genellikle reaksiyonda bu üç izomer karışım halinde bulunur (Şekil 2.2). Bu reaksiyonların soğukta non-geminal-*cis* izomeri favori kıldığı ve bu ürünün reaksiyon karışımında ana ürün haline geldiğini bilinmektedir (Gerwick & Fenical, 1981; Lee vd, 2000; Uslu & Güvenaltın, 2010).



Şekil 2. 2 Tri-sübstitüe fosfazen türevlerinde olası izomerler

Proje kapsamında, ilk kez perilen sübstitüe fosfazen bileşiklerinin (5a-7a) sentezi gerçekleştirilmiş ve yapıları spektroskopik tekniklerle (kütle, ^{1}H, ^{13}C ve ^{31}P NMR) aydınlatılmıştır. Bu bileşiklerin termal, fotofiziksel ve elektrokimyasal özellikleri sırasıyla TGA, UV-Vis/floresans ve CV tekniklerinden elde edilen verilerle incelenmiştir. Perilen-fosfazen moleküllerinin (5a-7a) SWCNT ile farklı oranlarda etkileştirilmesiyle perilen-fosfazen (SWCNT) nanokompozitleri hazırlanmıştır. Elde edilen nanokompozitlerin yapıları XRD, Raman, UV-Vis ve floresans spektroskopisiyle, morfolojik yapıları HR-TEM, termal özellikleri TGA, elektrokimyasal özellikleri CV ile incelenmiş ve zetapotansiyelleri araştırılmıştır. Elde edilen malzemelerle fotovoltaik hücreler üretilmiş ve hazırlanan pillerin akım üretme kapasiteleri araştırılmıştır.

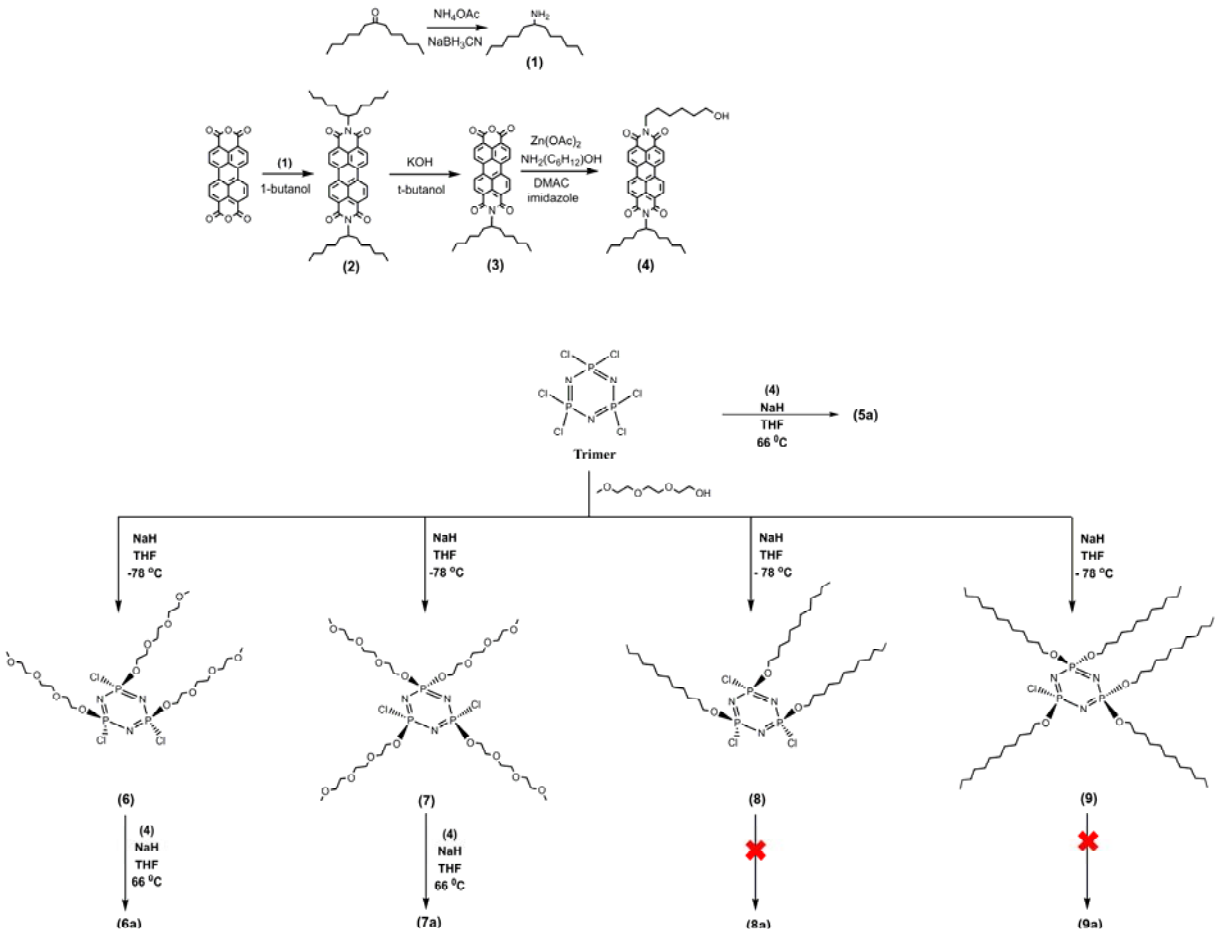
3. GEREÇ VE YÖNTEMLER

Proje kapsamında kullanılan tüm kimyasallar ve reaksiyon çözücüleri ticari firmalardan (Aldrich, Fluka, Merck Ltd.) satın alınmış olup, hiçbir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanılmıştır. Tüm reaksiyonlar ince tabaka kromatografisi (Merck TLC Silica gel 60 F254) tekniği kullanılarak takip edilmiştir. Bileşiklerin ayırma ve saflaştırma işlemleri silikajel dolgulu kolonlarda (Merck silikajel 60, tanecik büyüklüğü: 0.040-0.063 mm, 230-400 mesh ASTM) kolon kromatografisi yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. ^{1}H NMR, ^{31}P NMR ve ^{13}C NMR spektrumları Varian INOVA 500 MHz cihazında $CDCl_3$ içerisinde alınmıştır. Tüm NMR spektrumlar 25 ^{o}C' de alınmış olup, eşleşme sabitleri (*J*) Hz, kimyasal kayma değerleri (δ) ppm olarak verilmiştir. Tüm ^{13}C NMR spektrumları proton ile eşleşmemiş olarak kaydedilmiştir. Kütle spektrumları, Bruker MALDI–TOF (Matrix- Assisted Laser Desorption/ Ionization-Time-Of-Flight) cihazı kullanılarak alınmıştır. Absorpsiyon ölçümleri Shimadzu 2101 UV-Vis spektrofotometresi cihazı kullanılarak, emisyon ölçümleri Varian Eclipse spektrofometresi ve floresans ömürleri Fluorologi cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. TEM analizleri Transmission Electron Microscopy Tecnai G2 F20 S-TWIN, XRD analizleri Rigaku D-Max 2200 Series, zeta potansiyeli ölçümleri MALVERN Zetasizer Nano-ZS ve CV ölçümleri Marka-HCH Instruments Electrochemical Analyzer, Model 440b cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Raman spektrumlarının alınmasında Renishaw Plc., New Mills, Wotton-under-Edge (830 nm diod lazer, 520 cm^{-1}, 10 s ve 50x objektif) kullanılmıştır.

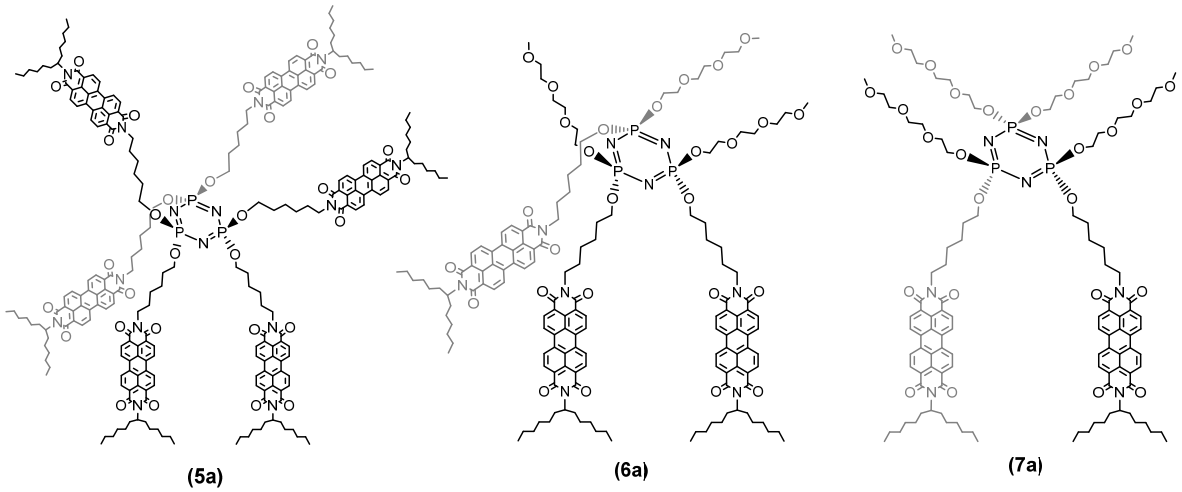
4. BULGULAR

4.1. Bileşiklerin Sentezleri Ve Yapı Analizleri

Bu projede, üzerinde çözünür grup bulunduran perilen-siklofosfazen bileşiklerinin ilk örnekleri hazırlandı ve bu bileşiklerin SWCNT'ler ile etkileştirilmesi sonucu elde edilen çözünür kompozit malzemelerin özellikleri araştırılarak bu malzemelerin güneş pillerindeki potansiyel kullanımları incelendi. Sentezlenen 5a-7a nolu perilen-siklofosfazen moleküllerinde, merkez molekül olarak seçilmiş bulunan siklofosfazen halkasının bir tarafında, ışık toplayıcı ajan olarak i. altı adet perilen (5a); ii. üç adet nongeminal-*cis*-*tris* yönlenmiş perilen türevi (6a) ve iii. iki adet nongeminal-*cis*-tetrakis yönelmiş perilen türevi (7a) ve çözücü ile etkileşebilecek uzun zincirler aynı molekülde bulunmaktadır (Şekil 4.1 ve Şeik 4.2).



Şekil 4.1 Tüm basamaklara ait sentez şeması



Şekil 4.2 Elde edilen perilen-sikofosfazen bileşiklerinin yapısı

Proje kapsamında önerilen perilen-siklofosfazen bileşiklerini sentezlemek üzere ilk olarak 1 nolu dallanmış amin türevi 7-tridekanon' un sodyumsiyanoborhidrür ve amonyum asetat ile etkileştirilmesi sonucu elde edildi. Hazırlanan dallanmış amin türevinin (1) perilen-3, 4, 9, 10-tetrakarboksilik asit dianhidrit (PTCDA) ile literatürdeki yönteme göre etkileştirilmesi sonucu simetrik yapıda N,N′-di(hekzilheptil)-perilen-3,4,9,10-tetrakarboksil-diimit (2) hazırlandı (Langhals & Lona, 1998). Bileşik 2'nin KOH ile *t*-bütanol içerisinde etkileştirilmesiyle asimetrik perilen türevi (3) hazırlandı. Bileşik 3'ün uygun koşullarda 6-aminohekzanol ile katalitik miktarda $Zn(OAc)_2$ varlığında etkileştirilmesi sonucu perilen üzerinde, sübstitüsyon reaksiyonu için gerekli fonksiyonel grup (-OH) oluşturuldu ve bileşik 4 elde edildi.

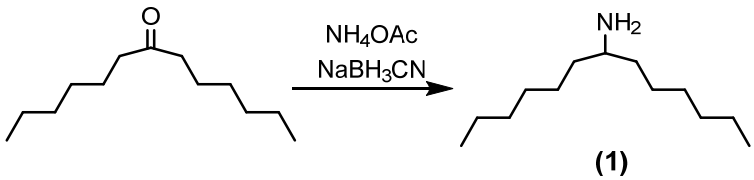
Proje kapsamında önerilen, üzerinde çözünürlüğü artıracak lineer alifatik ve etilen glikol yan gruplara sahip fosfazen türevleri (6-9) ise trimerin uygun koşullarda trietilenglikolmonometileter ve 1-dodekanol ile NaH varlığında tetrahidrofuran içerisinde etkileştirilmesiyle elde edildi.

Hekzaklorosiklotrifosfazen (trimer) ile bileşik 4'ün NaH varlığında tetrahidrofuran içerisinde etkileştirilmesi ile tamamen perilen sübstitüe fosfazen türevi (5a) hazırlandı. Sentezlenen etilenglikol yan gruba sahip fosfazen türevlerinin (6, 7) bileşik 4 ile etkileştirilmesi sonucunda üzerinde üç ve iki adet perilen grubu bulunduran fosfazen-perilen türevleri 6a ve 7a bileşikleri hazırlandı. Hazırlanan 8 ve 9 nolu bileşikler ise bileşik 4 ile farklı reaksiyon koşullarında çözücünün, sıcaklığın ve bazın değiştirilmesiyle etkileştirilmesine rağmen 8a ve 9a bileşikleri elde edilemedi.

Elde edilen tüm ürünler (1-9, 5a, 6a, 7a) saflaştırıldıktan sonra yapıları kütle, ^{1}H, ^{13}C ve ^{31}P NMR spektroskopik teknikleriyle aydınlatıldı. Tüm bileşiklerin kütle analizleri MALDI-TOF MS tekniği ile sinapik asit (SA), 2,5-dihidroksibenzok asit (DHB) ve ditranol (DIT)'ün MALDI matriksi olarak kullanılmasıyla veya matriksiz ortamda gerçekleştirildi ve hesaplanan değer ile uyum içerisinde olan spektrumlar analiz edilerek spektrumlar ve bu spektrumlara ait veriler raporda verildi. Bileşiklerin ^{31}P (proton ile eşleşmiş ve eşleşmemiş), ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları 25˚C'de $CDCl_3$ içerisinde alındı ve spektrumlar analiz edildi. Elde edilen veriler (rezonans değerleri, integral ve eşleşme sabiti) yayın formatında aşağıda verilmiştir.

4.1.1. Bileşik 1'in Sentezi ve Yapı Analizi

4.1.1.a. Bileşik 1'in Sentezi

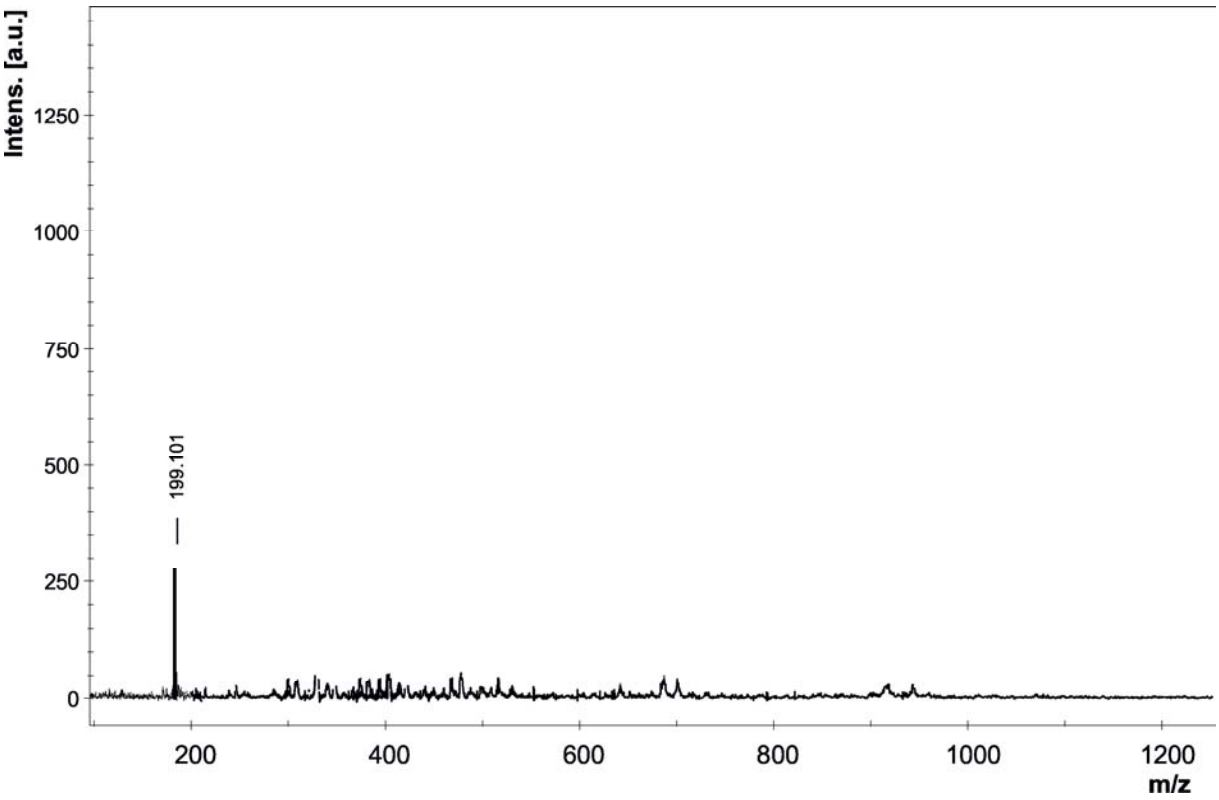


(1)

Dihekzilketon (2.5 g, 12.6 mmol), NH_4OAc (10 g, 129 mmol), ve $NaBH_3CN$ (0.56 g, 8.9 mmol) yüksek saflıkta metanol içerisinde (38 mL), 100 mL'lik yuvarlak dipli balonda çözüldü ve oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla 56 saat karıştırıldı. Reaksiyon, karışımına 2 mL %37'lik HCl ilave edilerek sonlandırıldı. Reaksiyon karışımının çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Elde edilen katı 250 mL saf su içerisine dökülerek pH= 10 olana kadar %85'lik katı KOH ilave edildi. Elde edilen karışım 150 mL diklorometan ile 3 defa ekstrakte edildi ve bileşik 1 organik faz fraksiyonlarından diklorometanın uzaklaştırılmasıyla elde edildi (açık sarı yağımsı, 2.3 g, %92).

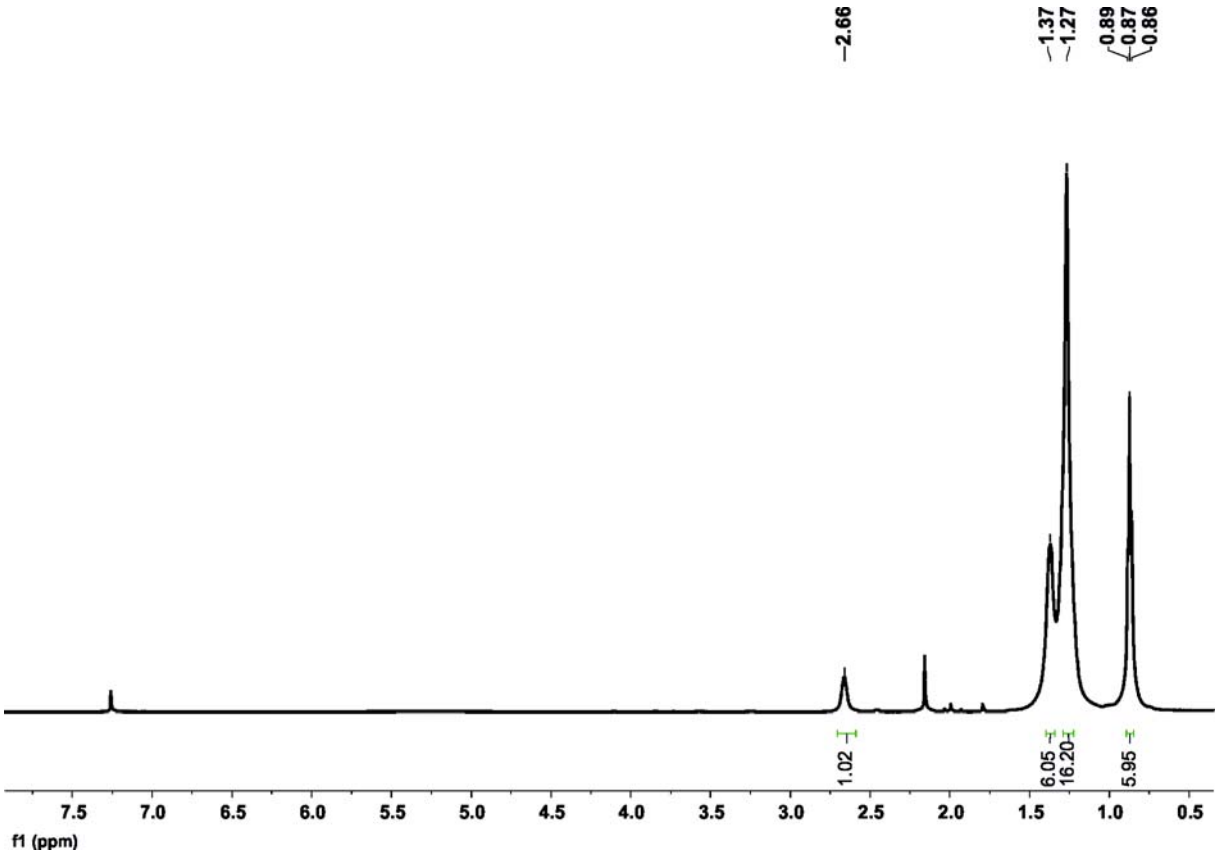
4.1.1.b. Bileşik 1'in Yapı Analizi

MALDI-TOF MS: SA, hesaplanan ($C_{13}H_{29}N$): 199.38, bulunan: 199.10 $[M]^+$ (Spektrum 4.1).



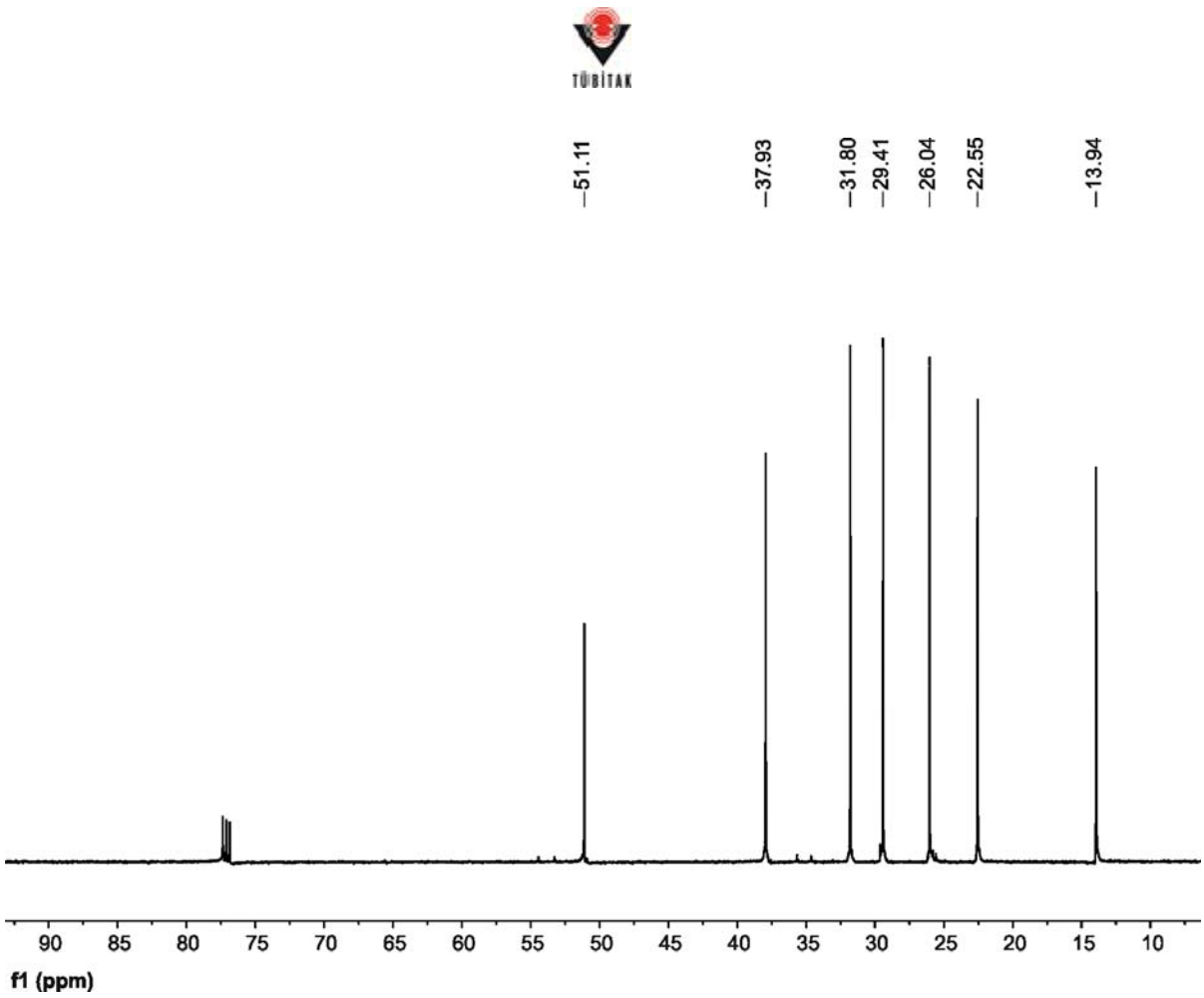
Spektrum 4.1 Bileşik 1'e ait kütle spektrumu

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ = 0.88 (t, 6H, $2CH_3$), 1.18-1.33 (m, 16H, $8CH_2$ ve 2H, NH_2), 1.37 (m, 4H, $2\underline{CH_2}CHNH_2$), 2.67 (q, 1H, $\underline{CH}NH_2$) (Spektrum 4.2).



Spektrum 4.2 Bileşik 1'e ait ^{1}H NMR spektrumu

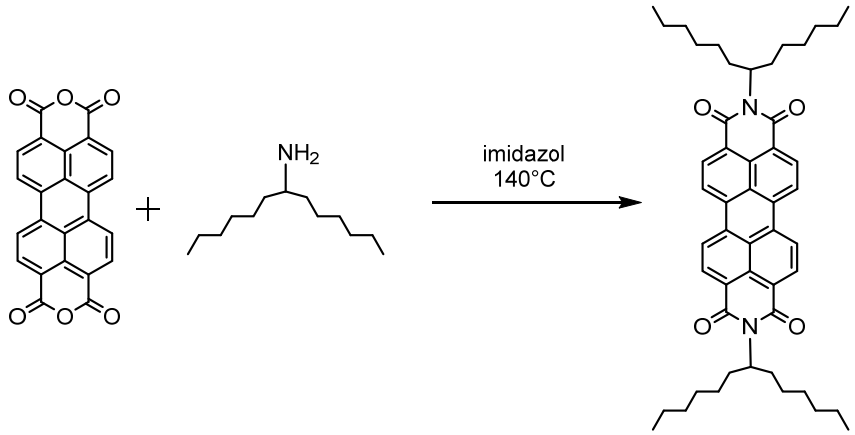
^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ= 51.11, 37.93, 31.80, 29.41, 26.04, 22.55, 13.94 (Spektrum 4.3).



Spektrum 4.3 Bileşik 1'e ait ^{13}C NMR spektrumu

4.1.2. Bileşik 2'nin Sentezi ve Yapı Analizi

4.1.2.a. Bileşik 2'nin Sentezi

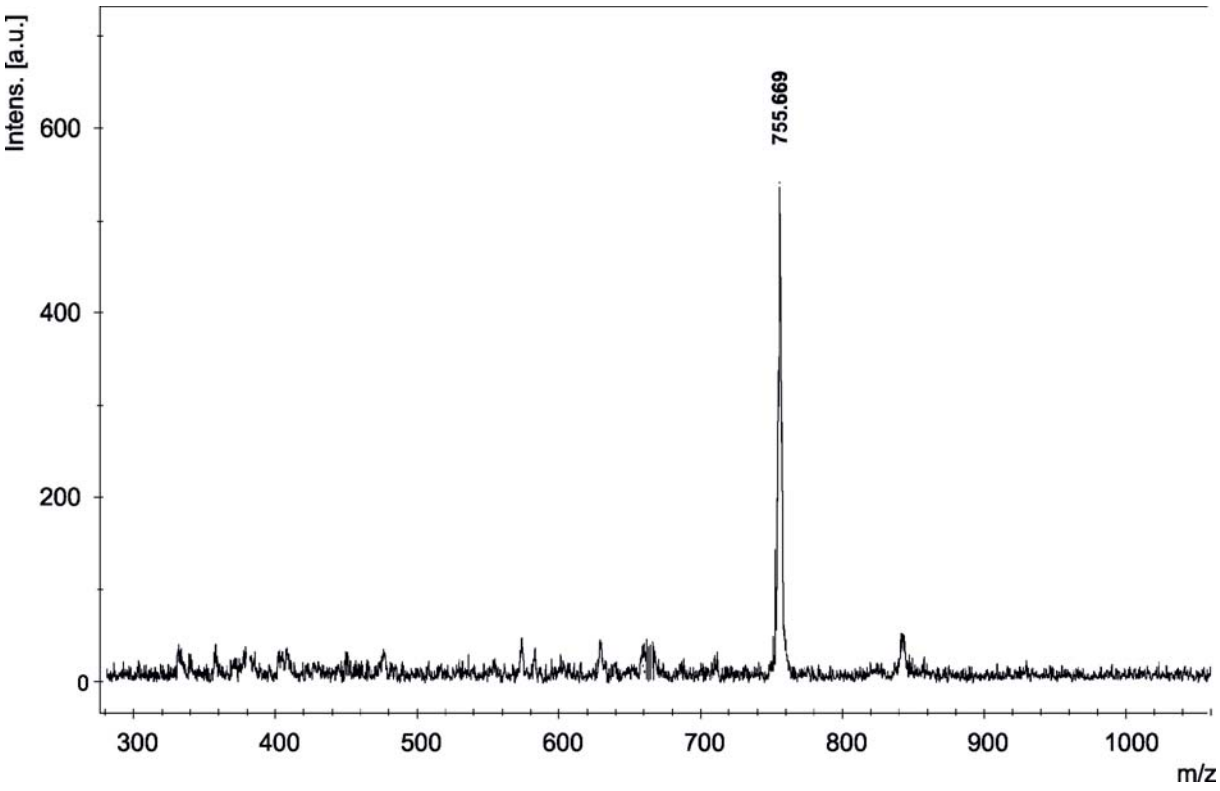


(1) **(2)**

3,4,9,10-tetrakarboksilik dianhidrit (1.33 g, 3.4 mmol), hekzilheptil amin (1) (1.69 g, 8.5 mmol) ve imidazol (10 g) karışımı 100 mL'lik yuvarlak dipli reaksiyon balonunda ısıtıcılı manyetik karıştırıcı yardımıyla 140 °C'de 4 saat karıştırıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve elde edilen kırmızı katı 100 mL etanol içerisine alındı. Bu karışım 2 M 300 mL HCl içerisine dökülerek manyetik karıştırıcı yardımıyla 15 saat karıştırıldı. Kırmızı renkteki çöken madde G3 sinterli filtre yardımıyla süzülerek süzüntü nötral olana kadar su ile yıkandı. Reaksiyon karışımı 100 °C'de etüvde 6 saat kurutuldu. Reaksiyon karışımından, diklorometanın yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230- 400 mesh) dolgulu kolonda bileşik 2 (1.59 g, 62 %, katı kırmızı) saf olarak izole edildi.

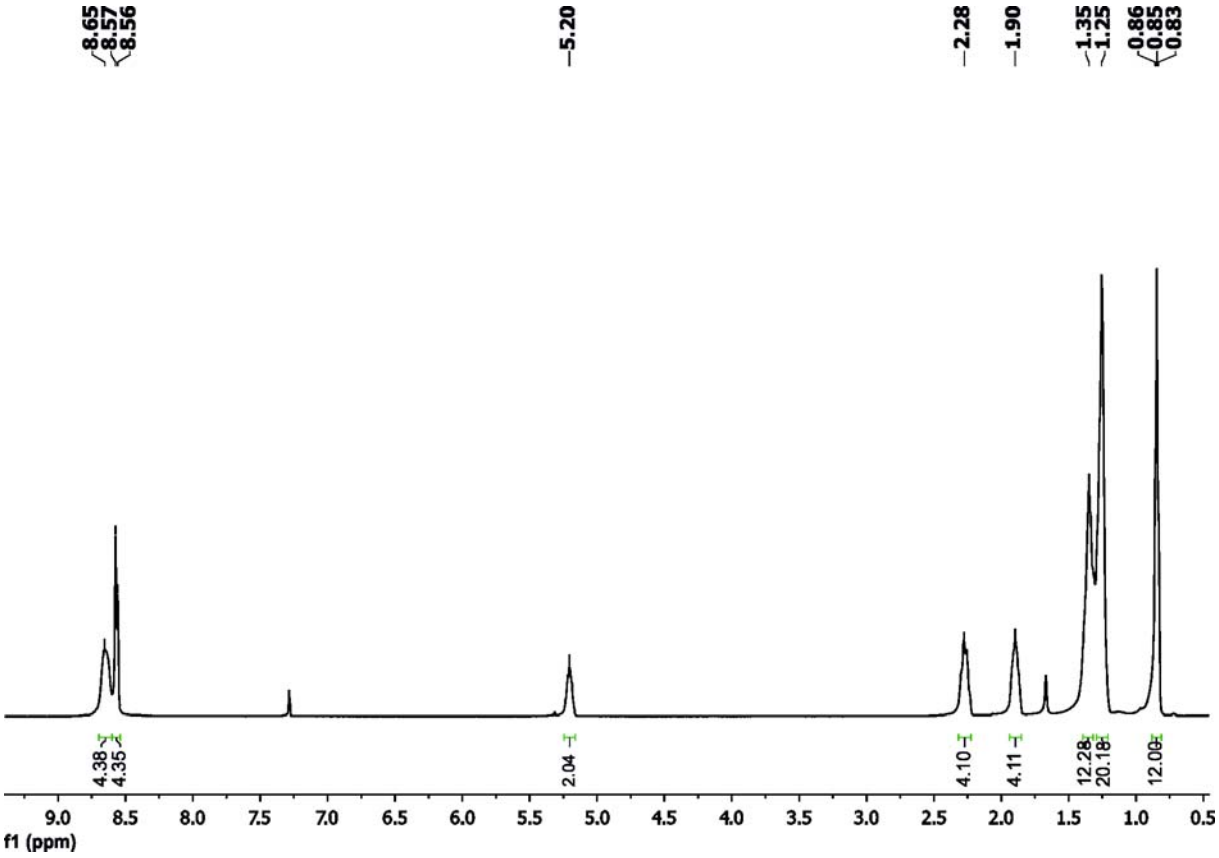
4.1.2.b. Bileşik 2'nin Yapı Analizi

MALDI-TOF MS: DHB, hesaplanan ($C_{50}H_{62}N_2O_4$): 755.06, bulunan: 755.67 $[M]^+$ (Spektrum 4.4).



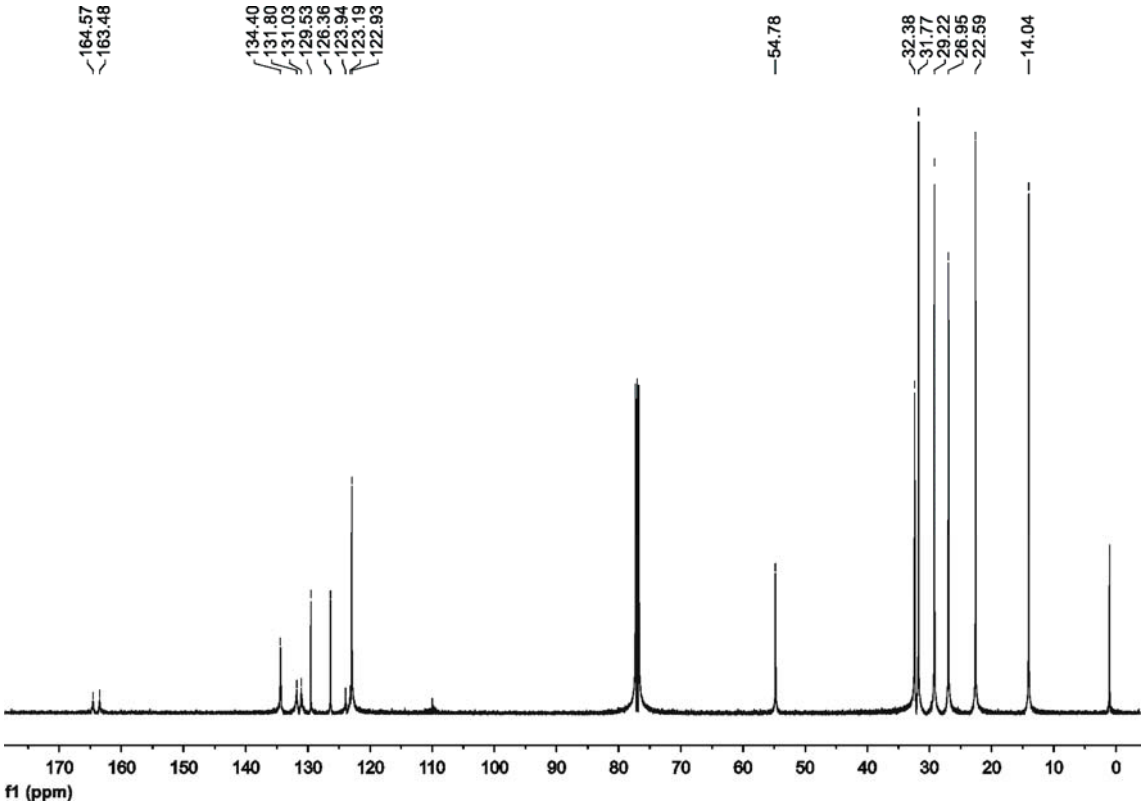
Spektrum 4.4 Bileşik 2'ye ait kütle spektrumu

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ = 0.83 (t, 12H, CH_3), 1.25 (m, 20H, CH_2), 1.35 (m, 12H, CH_2), 1.90 (m, 4H, 2α- CH_2), 2.28 (m, 4H, 2α-CH_2), 5.20 (m, 2H, 2CH), 8.56 (m, 4H, perilen), 8.65 (m, 4H, perilen) (Spektrum 4.5).



Spektrum 4.5 Bileşik 2'ye ait ^{1}H NMR spektrumu

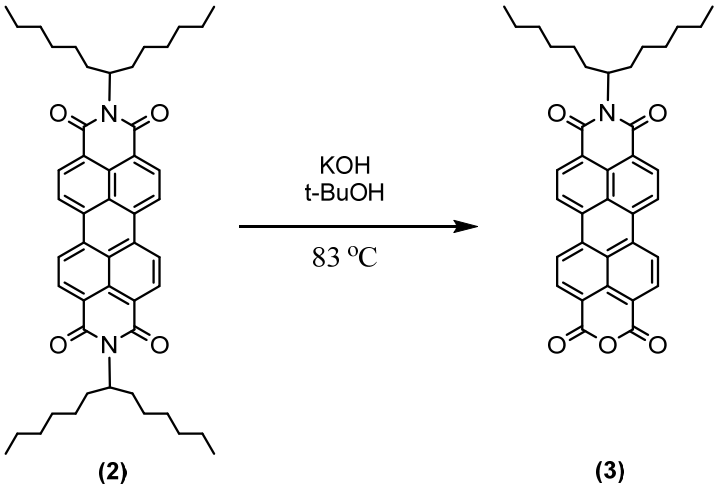
^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ= 164.57, 163.48, 134.40, 131.80, 131.03, 129.53, 126.36, 123.94, 123.19 – 122.93, 54.78, 32.38, 31.77, 29.22, 26.95, 22.59, 14.04 (Spektrum 4.6).



Spektrum 4.6 Bileşik 2'ye ait ^{13}C NMR spektrumu

4.1.3. Bileşik 3'ün Sentezi ve Yapı Analizi

4.1.3.a. Bileşik 3'ün Sentezi



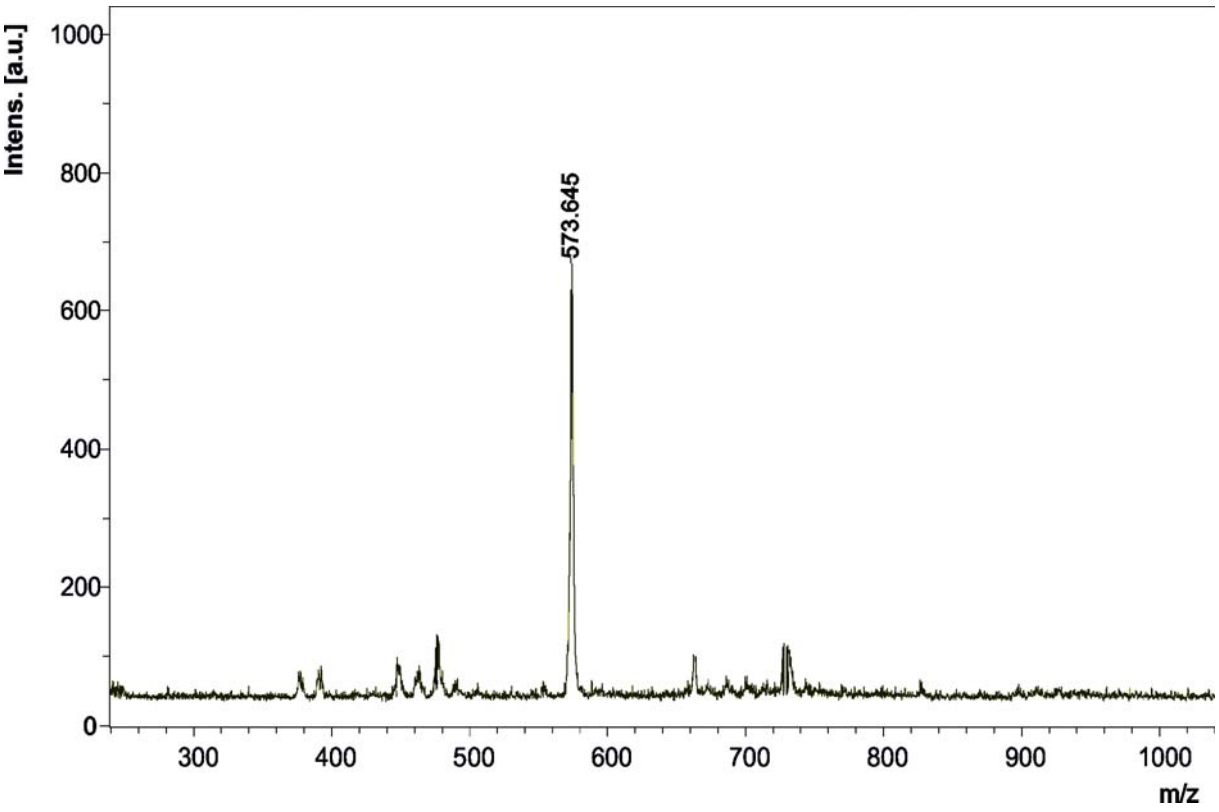
(2) (3)

N,N′-di(hekzilheptil)- perilen-3, 4, 9,10- tetrakarboksil- diimit (2) (1 g, 1.3 mmol) ve 700 mg %85 lik katı KOH 250 mL'lik yuvarlak dipli 2 boyunlu reaksiyon balonunda tert- bütil

alkol (60 mL) içerisinde çözüldü. Reaksiyon karışımı, ısıtıcılı manyetik karıştırıcı yardımıyla 83 °C de 1,5 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon karışımı bu sürenin sonunda oda sıcaklığına soğutuldu ve karışıma 50 mL 2 M HCl ilave edildi. Karışım 15 saat oda sıcaklığında karıştırıldı ve elde edilen çökelek G3 sinterli filtreden süzülerek süzüntünün pH'sı nötral olana kadar saf su ile yıkandı. Katı çökelek 3 saat 55 °C'de vakum etüvünde kurutuldu. Reaksiyon karışımından, diklorometanın yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230- 400 mesh) dolgulu kolonda bileşik 3 (0.18 g, % 23, katı kırmızı) saf olarak izole edildi.

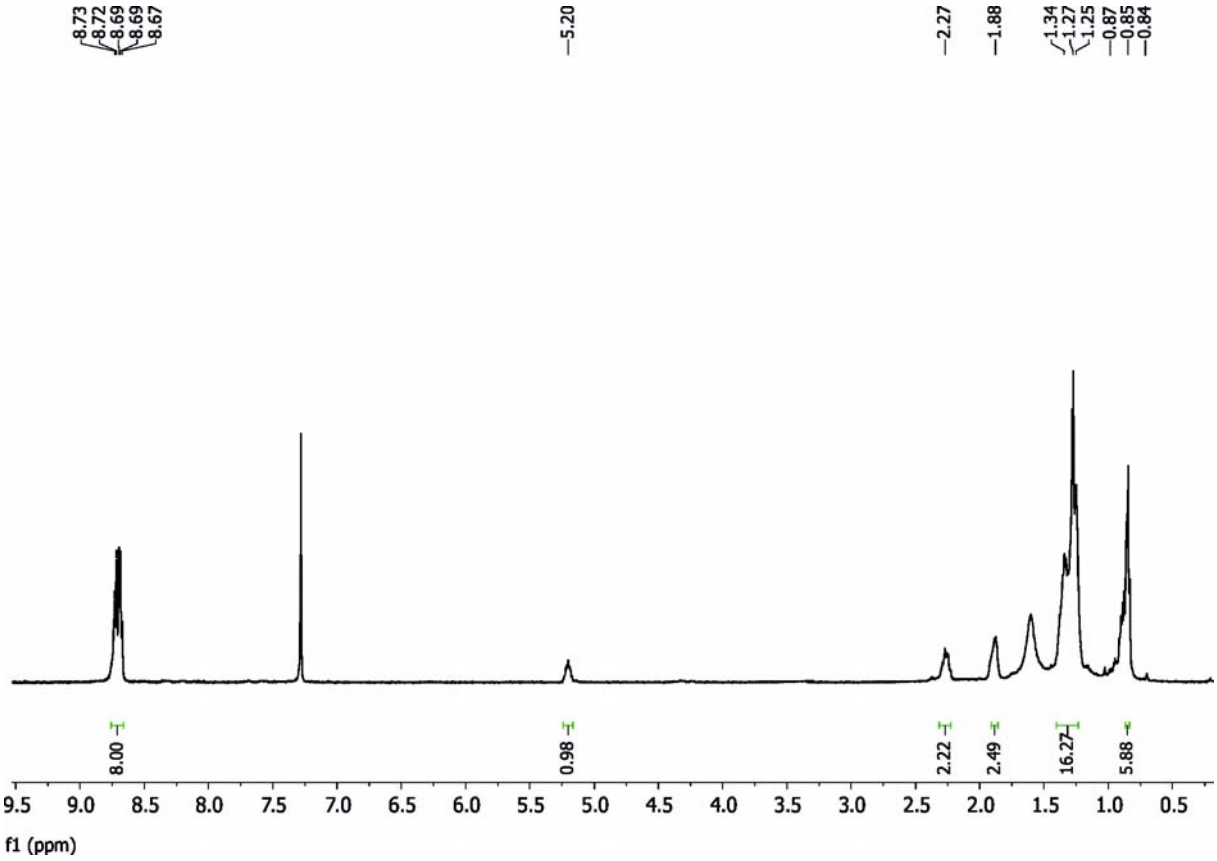
4.1.3.b. Bileşik 3'ün Yapı Analizi

MALDI-TOF MS: DHB, hesaplanan ($C_{37}H_{35}NO_5$): 573.69, bulunan: 573.64 $[M]^+$ (Spektrum 4.7).



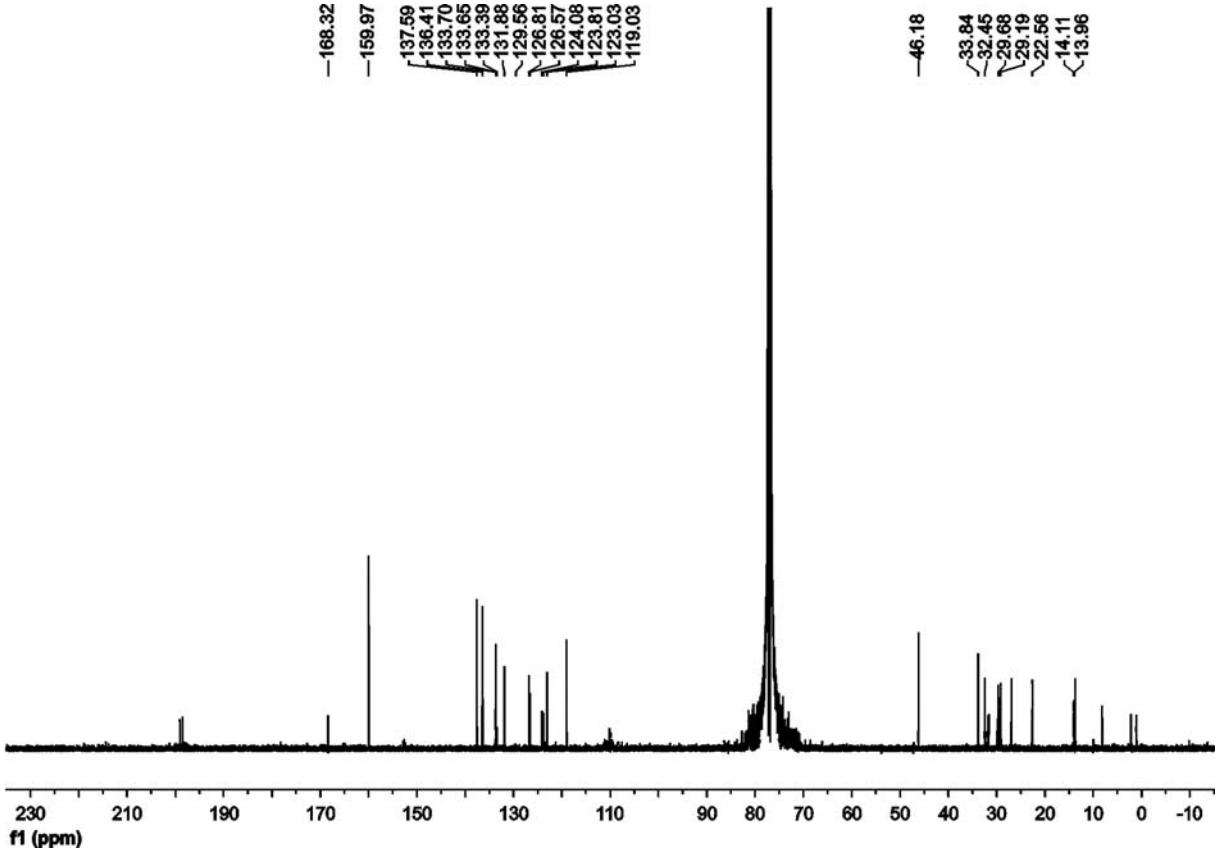
Spektrum 4.7 Bileşik 3'e ait kütle spektrumu

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ = 0.85 (t, 6H, $2CH_3$), 1.25- 1.34 (m, 16H, $8CH_2$), 1.88 (m, 2H, CH_2), 2.27 (m, 2H, CH_2), 5.20 (m, 1H, CH), 8.67- 8.73 (m, 8H, perilen) (Spektrum 4.8).



Spektrum 4.8 Bileşik 3'e ait ^{1}H NMR spektrumu

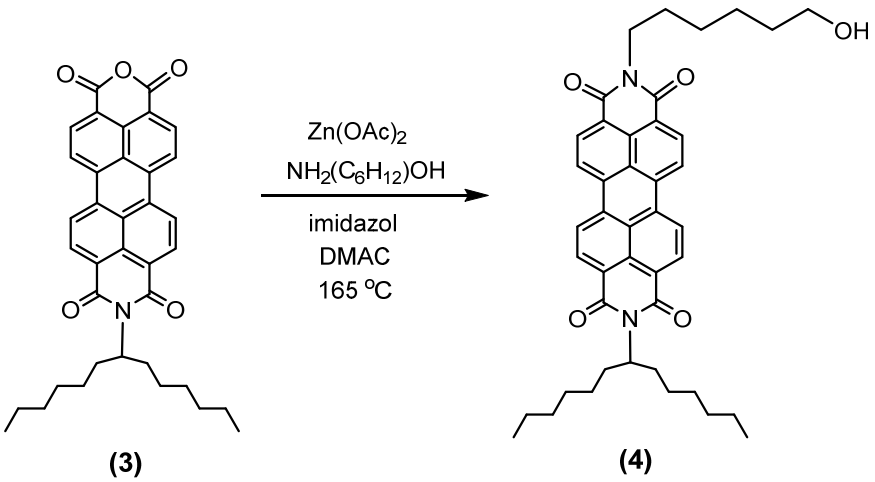
^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ = 168.32, 159.97, 137.59, 136.41, 133.70, 133.65, 133.39, 131.88, 129.56, 126.81, 126.57, 124.08, 123.81, 123.03, 119.03, 46.18, 33.84, 32.45, 29.68, 29.19, 22.56, 14.11, 13.96 (Spektrum 4.9).



Spektrum 4.9 Bileşik 3'e ait ^{13}C NMR spektrumu

4.1.4. Bileşik 4'ün Sentezi ve Yapı Analizi

4.1.4.a. Bileşik 4'ün Sentezi

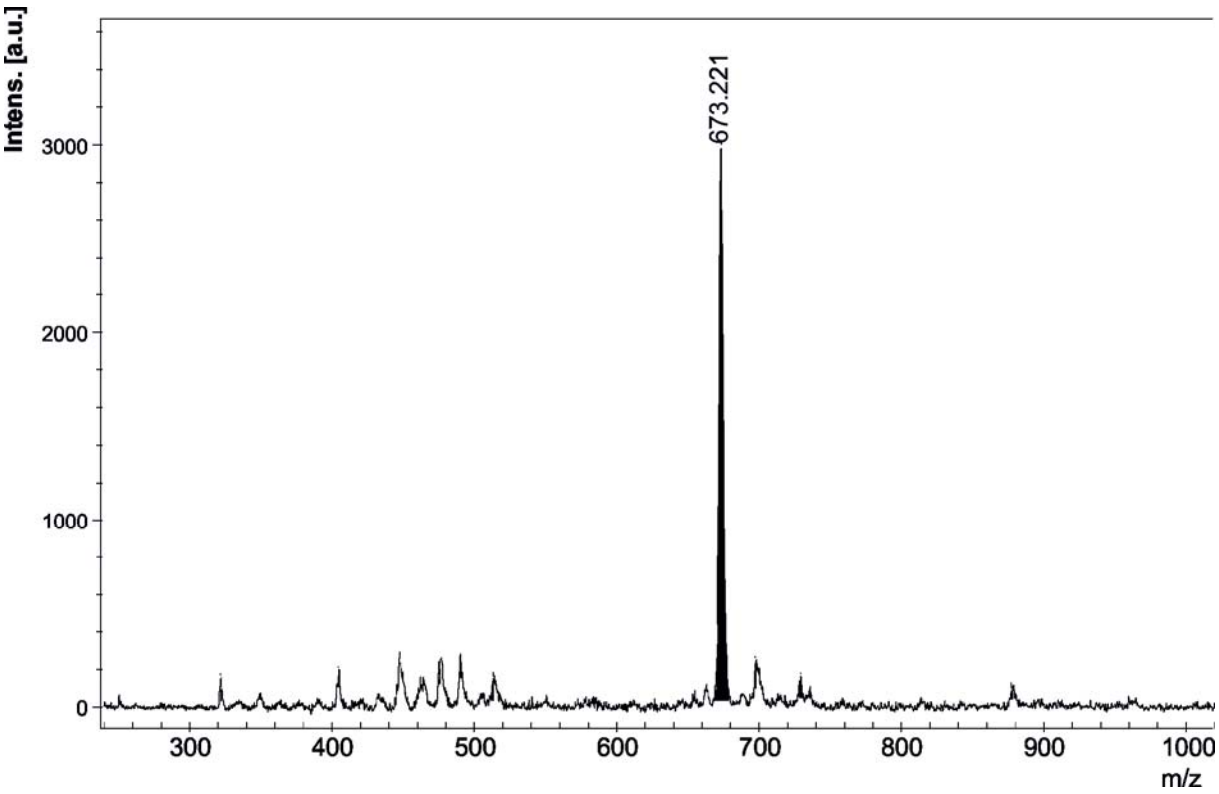


(3) **(4)**

6-aminohekzanol (0.030 g, 0.261 mmol) ve çinko asetat (0.001 g, 0.006 mmol) 10 mL'lik yuvarlak dipli reaksiyon balonunda, 4 mL N,N-dimetilasetamit içerisinde çözüldü ve reaksiyon ortamına bileşik 3 ilave edilmeden önce ısıtıcılı manyetik karıştırıcı yardımıyla 110 °C'ye ısıtıldı. Reaksiyon karışımına bileşik 3 (0.1 g, 0.174 mmol) eklendi ve reaksiyonun sıcaklığı 160 °C'ye yükseltildi. Reaksiyon karışımı bu sıcaklıkta 15 saat karıştırıldı. Bu sürenin sonunda çözücü vakum pompası yardımıyla distillenerek reaksiyon ortamından uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımından, diklorometan: metanol çözücü karışımının (100: 3) yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230- 400 mesh) dolgulu kolonda bileşik 4 (0.90 g, % 77, katı kırmızı) saf olarak izole edildi.

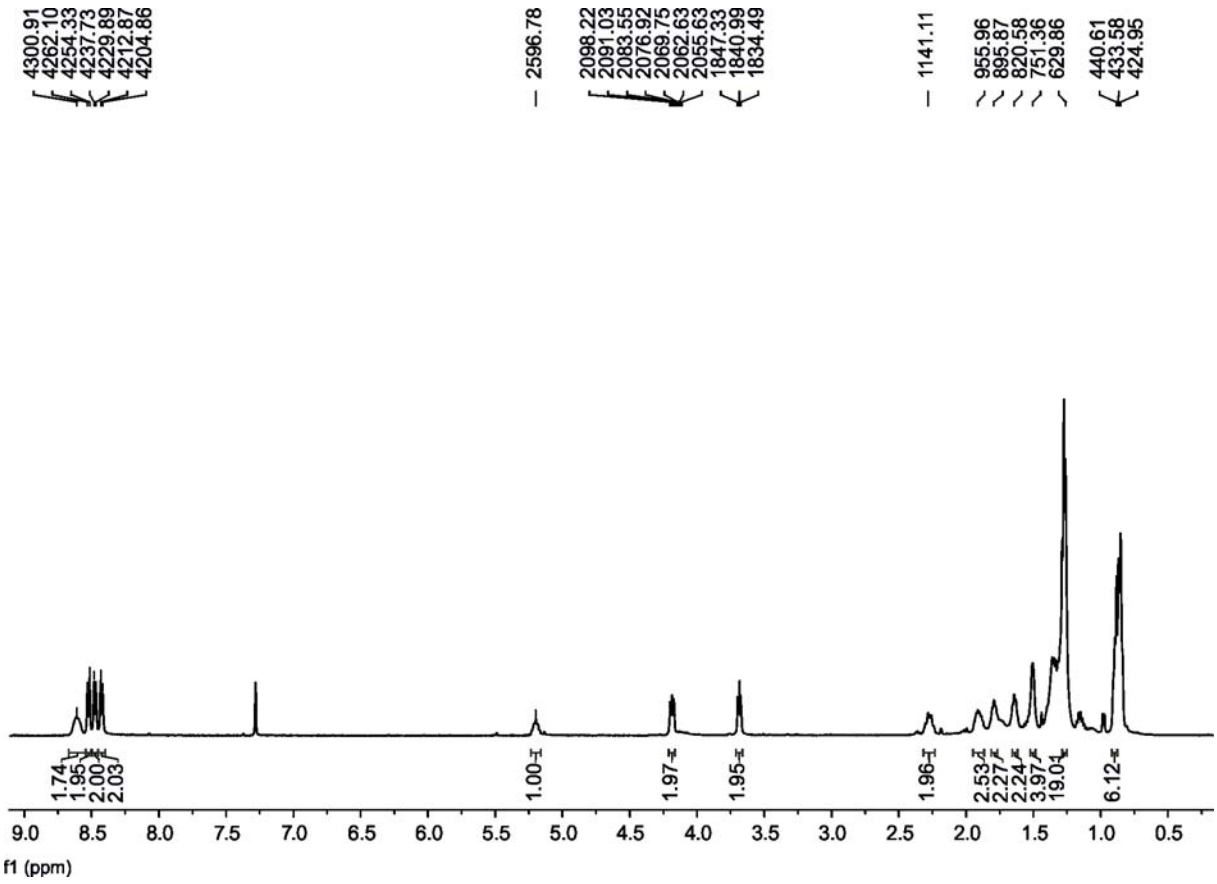
4.1.4.b. Bileşik 4'ün Yapı Analizi

MALDI-TOF MS: DIT, hesaplanan ($C_{43}H_{48}N_2O_5$): 672.87, bulunan: 673.22 $[M]^+$ (Spektrum 4.10).



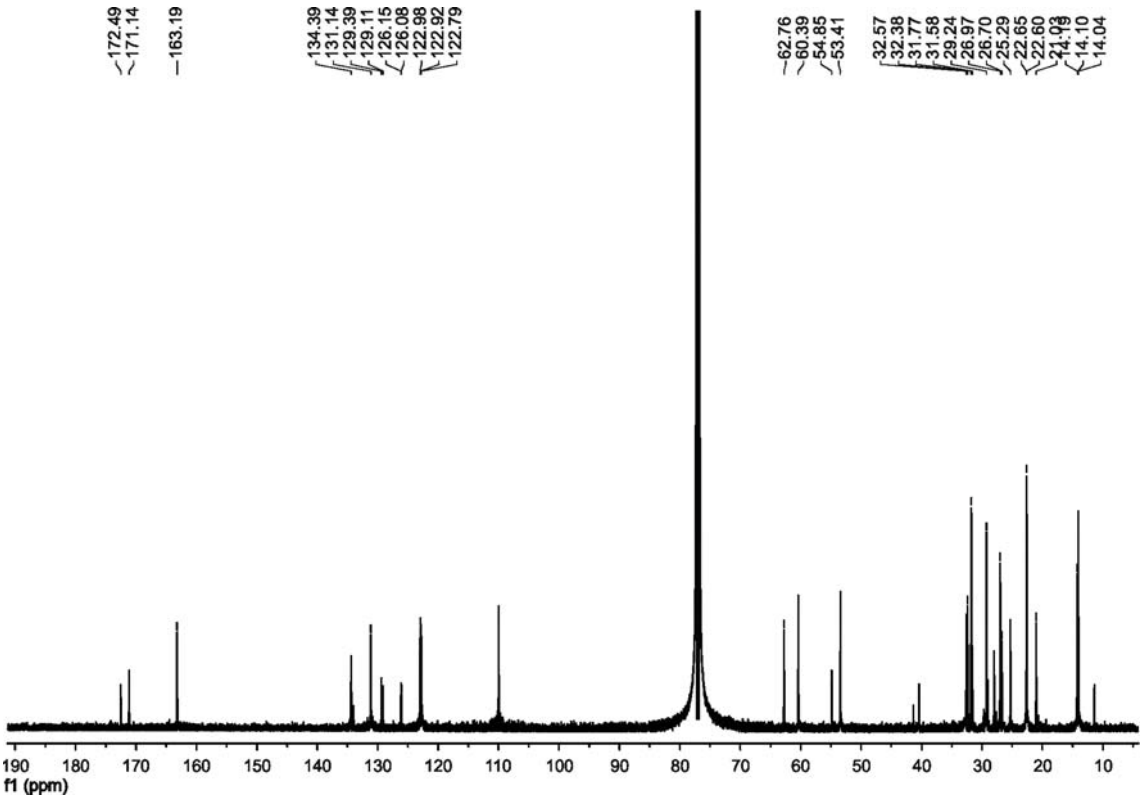
Spektrum 4.10 Bileşik 4'e ait kütle spektrumu

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ= 8.61 (br, 2H, perilen); 8.52 (d, *J* = 7.77 Hz, 2H, perilen); 8.47 (d, *J* = 7.84 Hz 2H, perilen); 8.42 (d, *J* = 8.01 Hz, 2H); 5.202 (m, 1H, CH); 4.18 (t, *J* = 7.34 Hz, 2H, CH_2); 3.68 (t, *J* = 6.42 Hz, 2H, CH_2); 2.277 (m, 2H, CH_2); 1.906 (m, 2H, CH_2); 1.79 (m, 2H, CH_2); 1.64 (m, 2H, CH_2); 1.50 (m, 4H, CH_2); 1.214 (m, 19H, CH_2); 0.87 (t, *J* = 7.03 Hz, 6H, CH_3) (Spektrum 4.11).



Spektrum 4.11 Bileşik 4'e ait ^{1}H NMR spektrumu

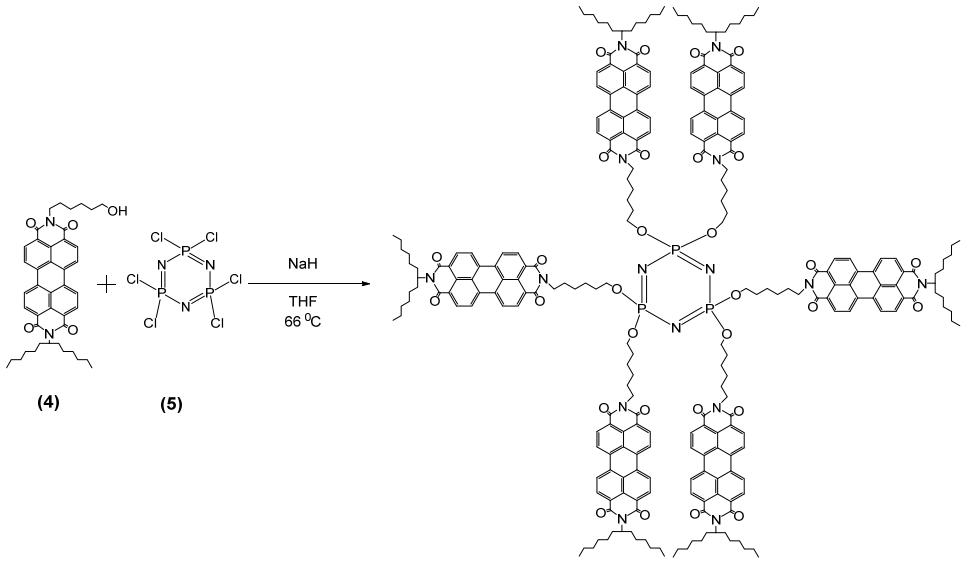
^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ= 172.49, 171.14, 163.19, 134.39, 131.14, 129.3, 129.11, 126.15, 126.08, 122.98, 122.92, 122.79 62.76, 60.39, 54.85, 53.41, 32.57, 32.38, 31.77, 31.58, 29.24, 26.97, 26.70, 25.29, 22.65, 22.60, 21.03, 14.19, 14.10, 14.04 (Spektrum 4.12).



Spektrum 4.12 Bileşik 4'e ait ^{13}C NMR spektrumu

4.1.5. Bileşik 5a'nın Sentezi ve Yapı Analizi

4.1.5.a. Bileşik 5a'nın Sentezi

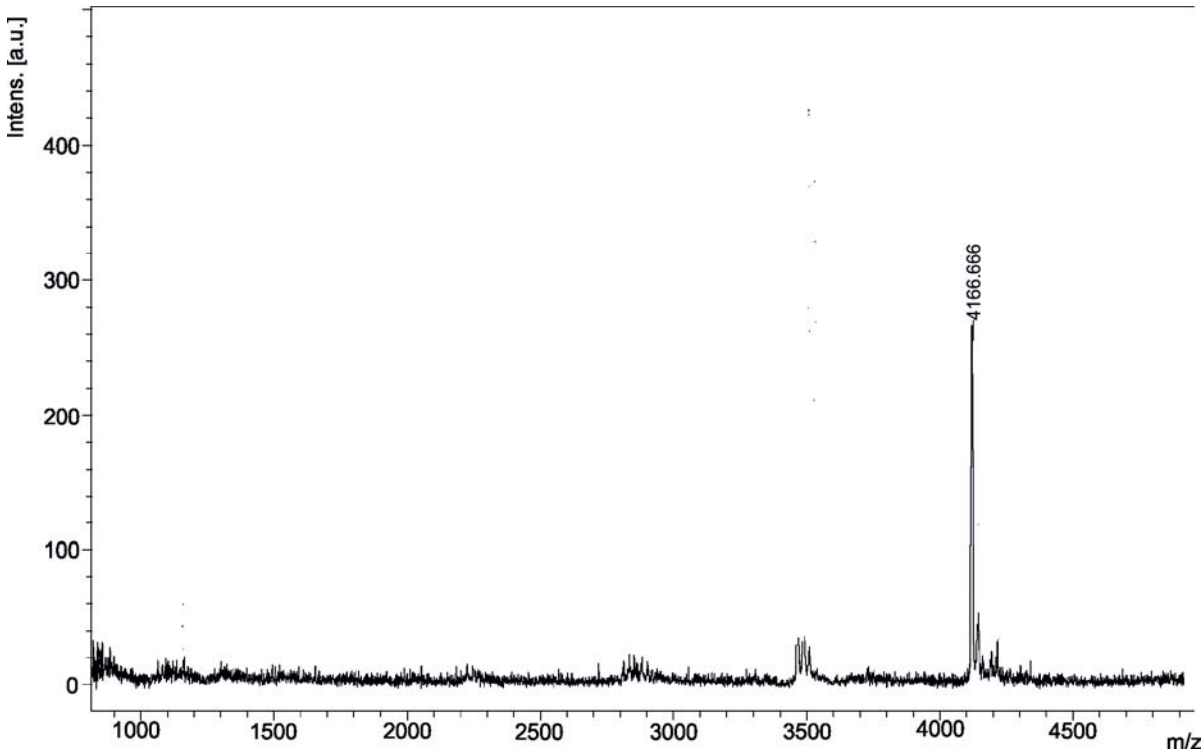


(4) (5) (5a)

Bileşik 4 (658 mg, 0.94 mmol) 10 mL argon atmosferinde 25 mL'lik yuvarlak dipli, iki boyunlu balonda çözüldü. NaH (38 mg, 0.94 mmol, %60) reaksiyon ortamına ilave edildi ve 2 saat geri soğutucu altında THF'in kaynama sıcaklığında ısıtıldı. Reaksiyon karışımına trimer (50 mg, 0.14 mmol) ilave edildi. Reaksiyon 4 gün boyunca 66 °C sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla geri soğutucu altında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı, selüloz filtreden (mavi bantlı) süzülerek sodyum klorür tuzlarından ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (THF) döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımından, diklorometan: metanol (97: 3) çözücü sisteminin yürütücü olarak kullanıldığı, silikajel (70- 230 mesh) dolgulu kolanda bileşik 5a izole edildi (23 mg, %4, kırmızı katı).

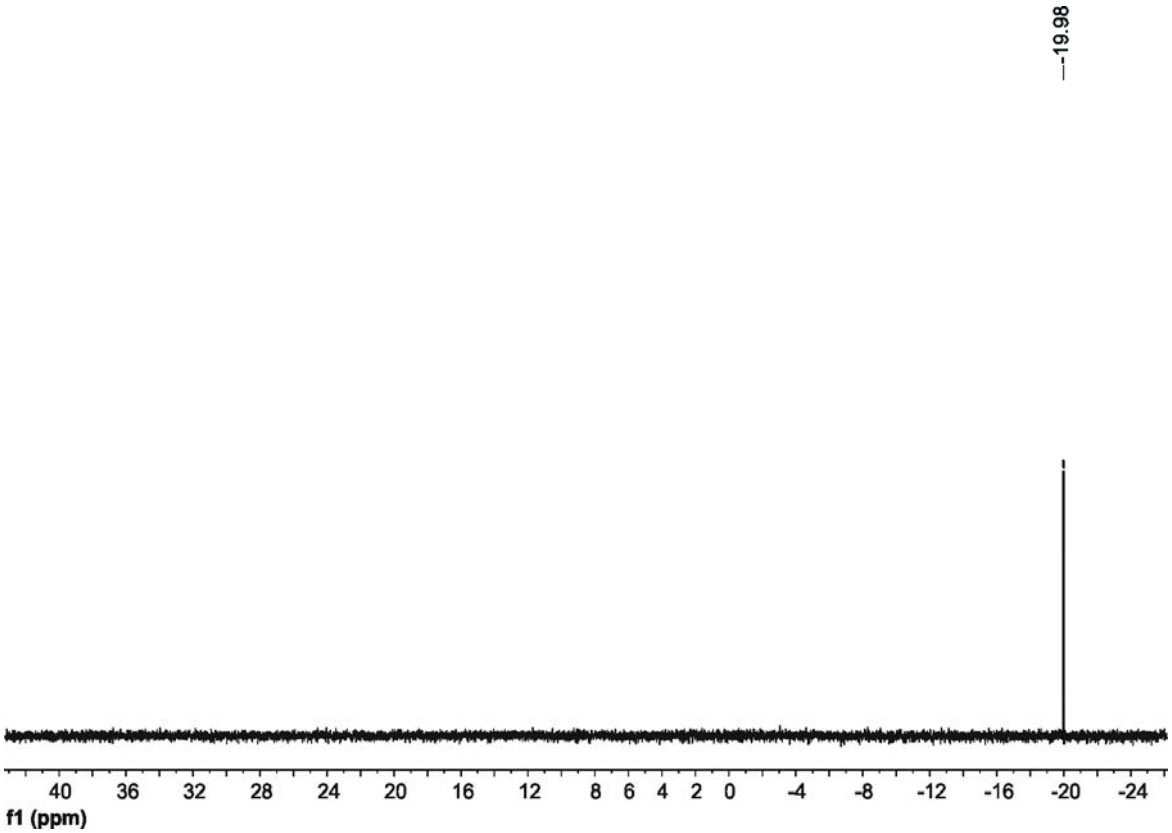
4.1.5.b. Bileşik 5a'nın Yapı Analizi

MALDI-TOF MS: DIT, hesaplanan ($C_{258}H_{282}N_{15}O_{30}P_3$): 4166.09, bulunan: 4166.67 $[M]^+$ (Spektrum 4.13).



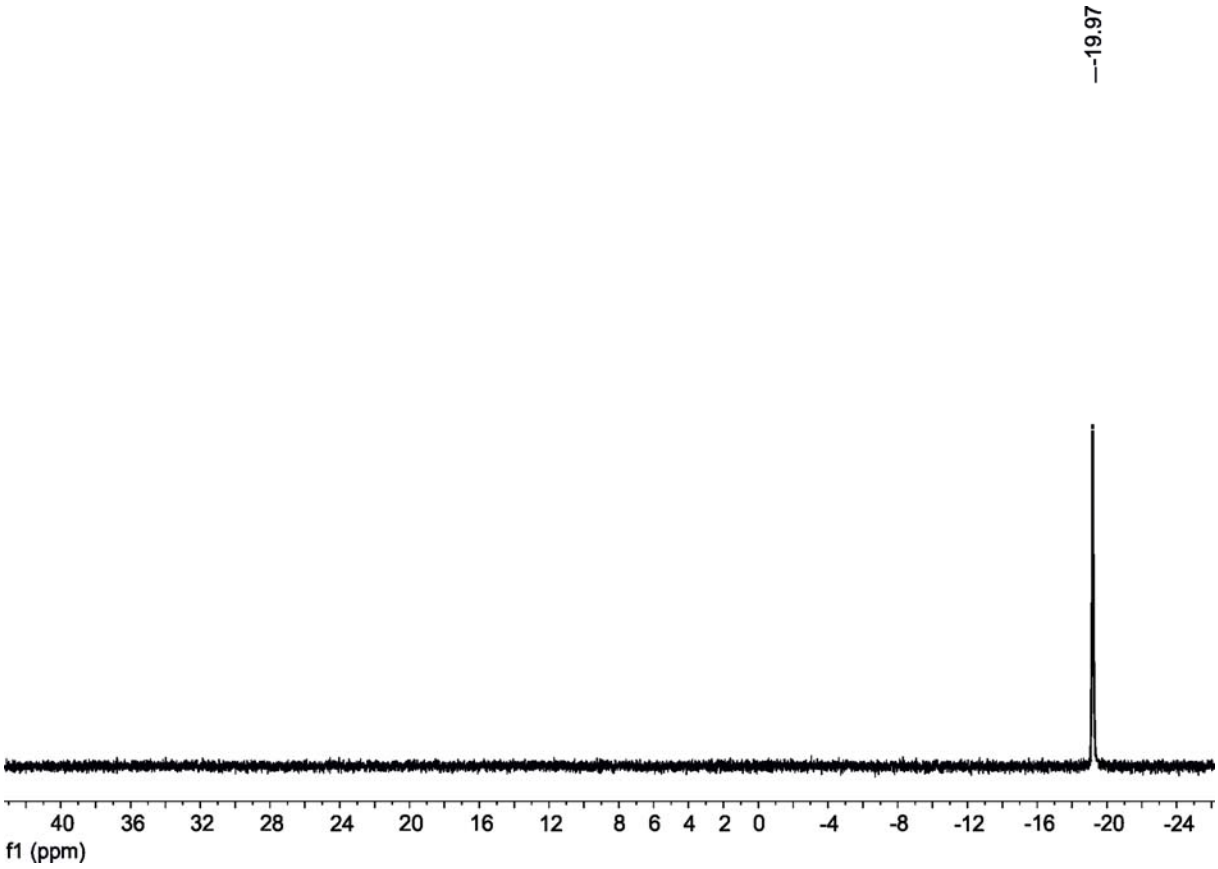
Spektrum 4.13 Bileşik 5a'ya ait kütle spektrumu

^{31}P NMR- Proton ile eşleşmemiş (202 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ= -19.98 (s, *3P*, $P(OPery)_2$); spin sistemi: A_3 (Spektrum 4.14).



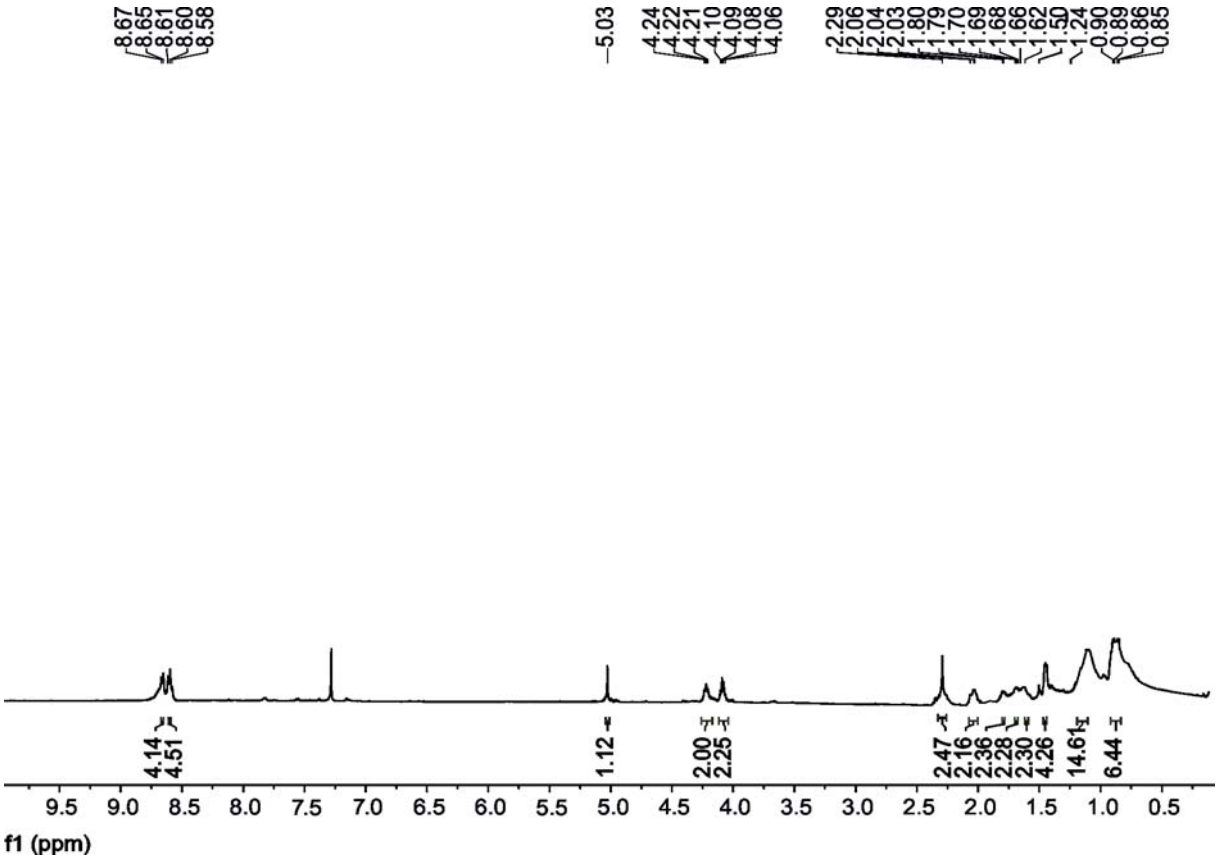
Spektrum 4.14 Bileşik 5a'ya ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

^{31}P NMR- Proton ile eşleşmiş (202 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ= -19.97 (br, s, *3P*, $P(OPery)_2$); spin sistemi: A_3 (Spektrum 4.15)



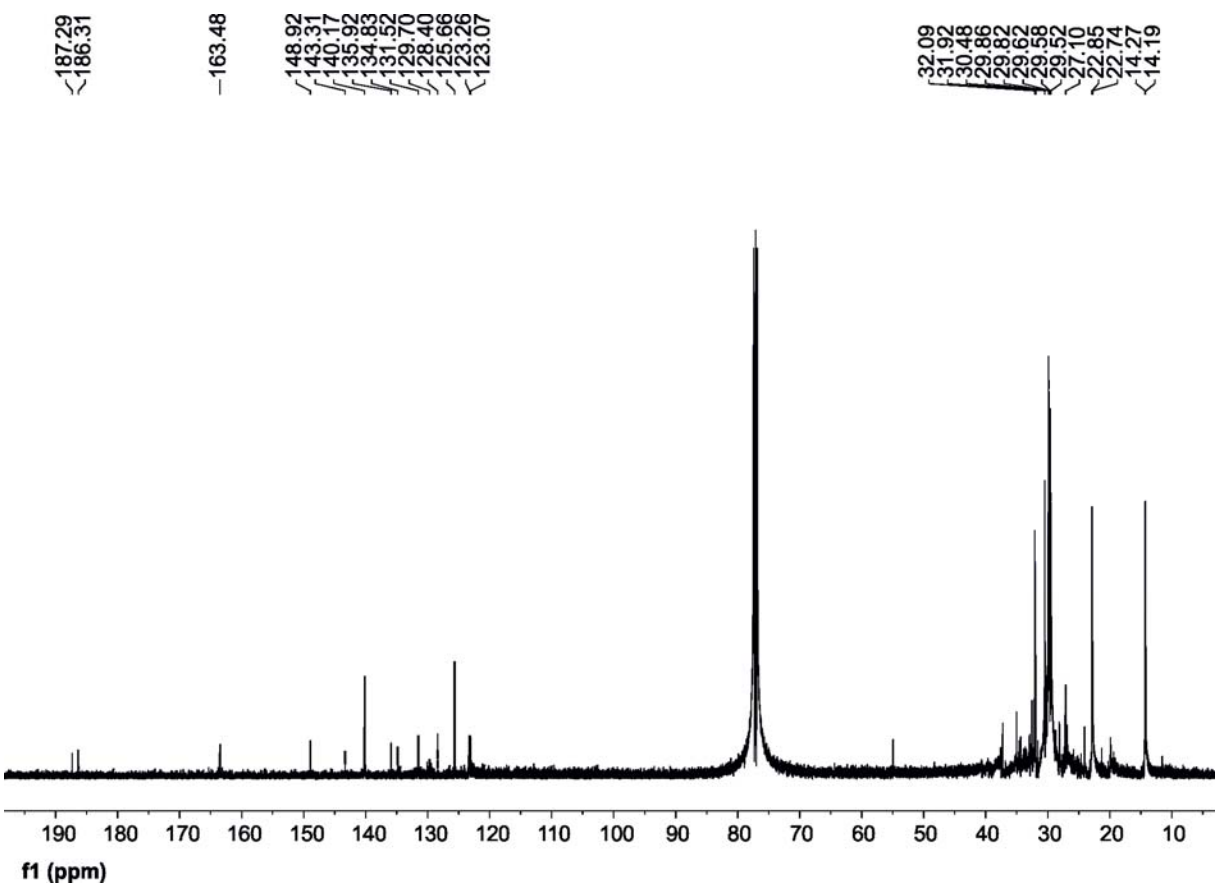
Spektrum 4.15 Bileşik 5a'ya ait proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ= 8.67- 8.58 (br, m, 8H); 5.02 (s, 1H); 4.22 (t, 2H, *J* = 7.31 Hz); 4.08 (t, 2H, *J* = 6.42 Hz); 2.29 (m, 2H); 2.04 (m, 2H); 1.70 (m, 2H); 1.66 (m, 2H); 1.50 (m, 4H); 1.24 (m, 14H); 0.85 (m, 6H,) (Spektrum 4.16).



Spektrum 4.16 Bileşik 5a'ya ait ^{1}H NMR spektrumu

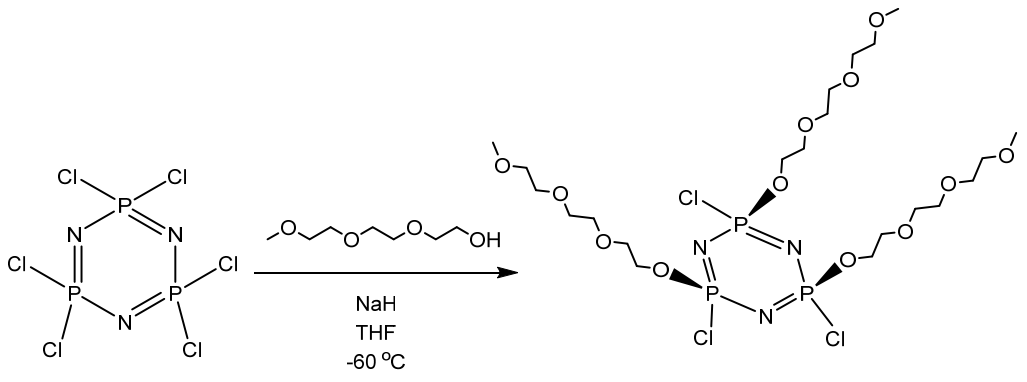
^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ= 187.29, 186.31, 163.48, 148.92, 143.31, 140.17, 135.92, 134.83, 131.52, 129.70, 128.40, 125.66, 123.26, 123.07, 31.09, 31.92, 30.48, 29.86, 29.82, 29.62, 29.58, 29.52, 27.10, 22.85, 22.74, 14.27, 14.19 (Spektrum 4.17).



Spektrum 4.17 Bileşik 5a'ya ait ^{13}C NMR spektrumu

4.1.6. Bileşik 6'nın Sentezi ve Yapı Analizi

4.1.6.a. Bileşik 6'nın Sentezi



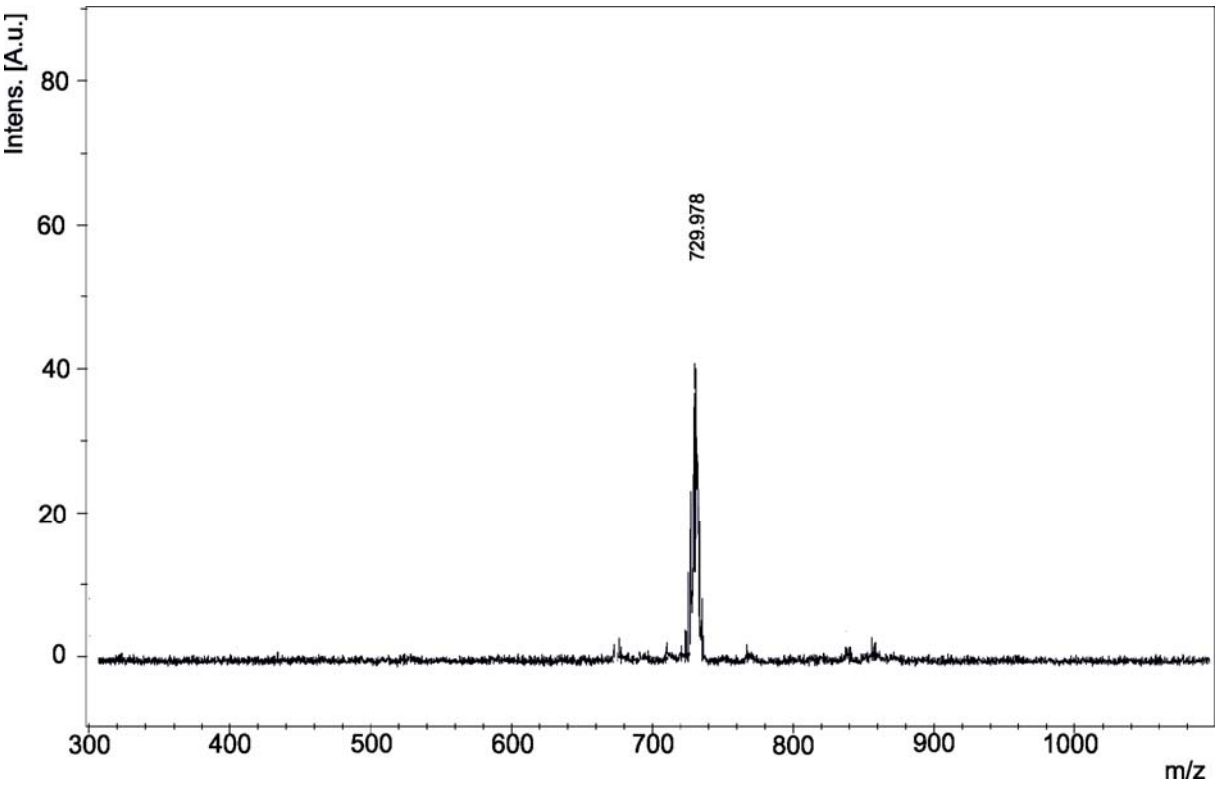
(6)

Hekzaklorosiklotrifosfazen (trimer) (12.0 g, 0.035 mol), 100 mL kuru THF içinde argon atmosferinde 250 mL'lik yuvarlak dipli, üç boyunlu balonda çözüldü. NaH (4.2 g, 0.105 mol,

%60) katısı reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyonun dış ortamı aseton-sıvı azot banyosunda yaklaşık -60 °C'ye kadar soğutuldu. Soğutma gerçekleştirildikten sonra trietilen glikol monometil eter (17.16 g, 0.105 mol) 100 mL kuru THF içinde çözülerek yavaş yavaş reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon 30 dakika boyunca -60 °C'de karıştırıldı. Reaksiyon 3 saatte oda sıcaklığına geldi ve TLC ile kontrol edildi. Ortamda trimerin kalmadığı gözlemlenince reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyon karışımı, sinterli filtreden (G4) süzülerek sodyum klorür tuzlarından ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (THF) döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımından, THF: Diklorometan (2:1) çözücü sisteminin yürütücü olarak kullanıldığı, silikajel (70-230 mesh) dolgulu kolanda bileşik 6 izole edildi (9.3 g, %37, açık sarı yağımsı).

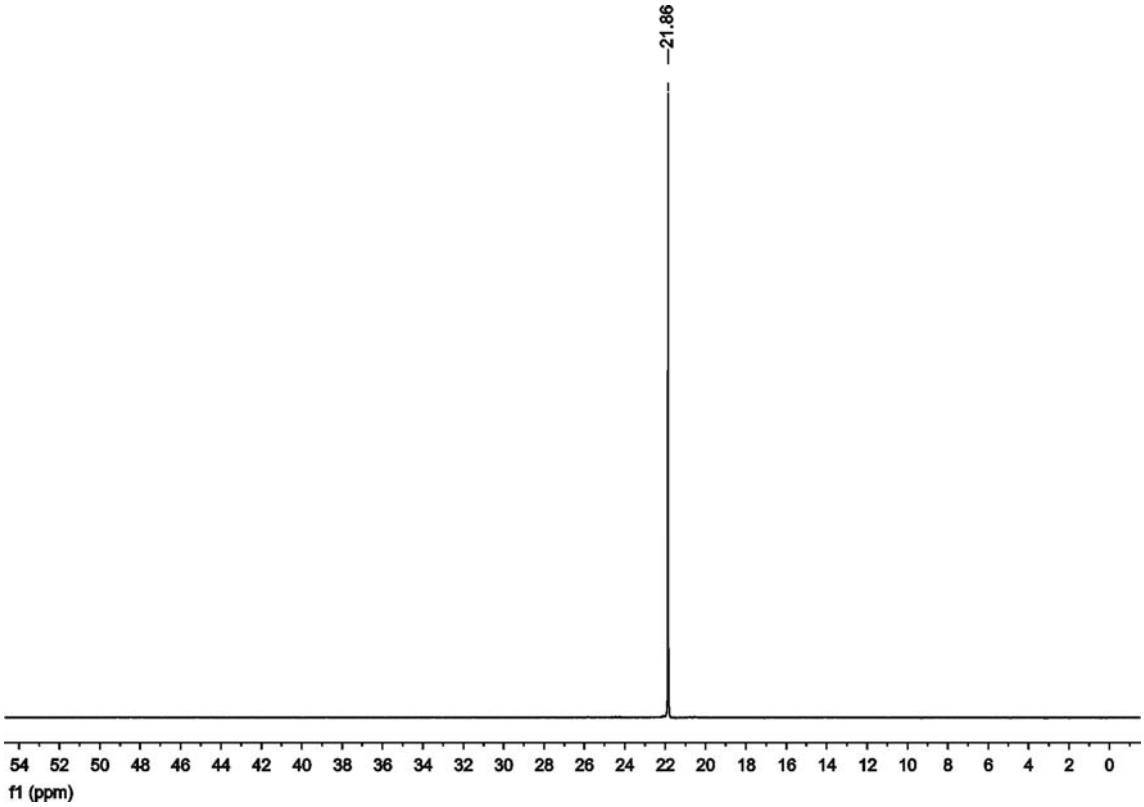
4.1.6.b. Bileşik 6'nın Yapı Analizi

MALDI-TOF MS: DIT, hesaplanan ($C_{21}H_{45}Cl_3N_3O_{12}P_3$): 730.87, bulunan: 729.98 $[M]^+$ (Spektrum 4.18).



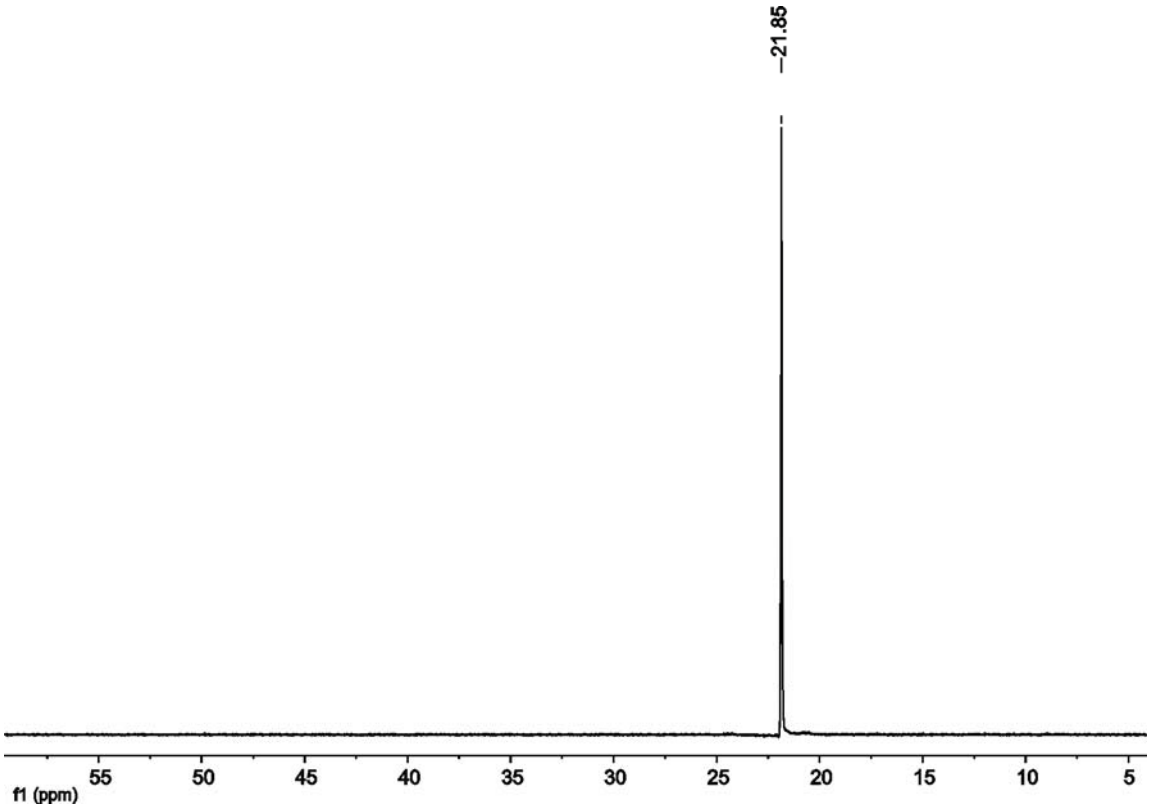
Spektrum 4.18 Bileşik 6'ya ait kütle spektrumu

^{31}P NMR- Proton ile eşleşmemiş (202 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ= 21.86 (s, 3P, P(-OCH_2-)Cl); spin sistemi: A_3 (Spektrum 4.19).



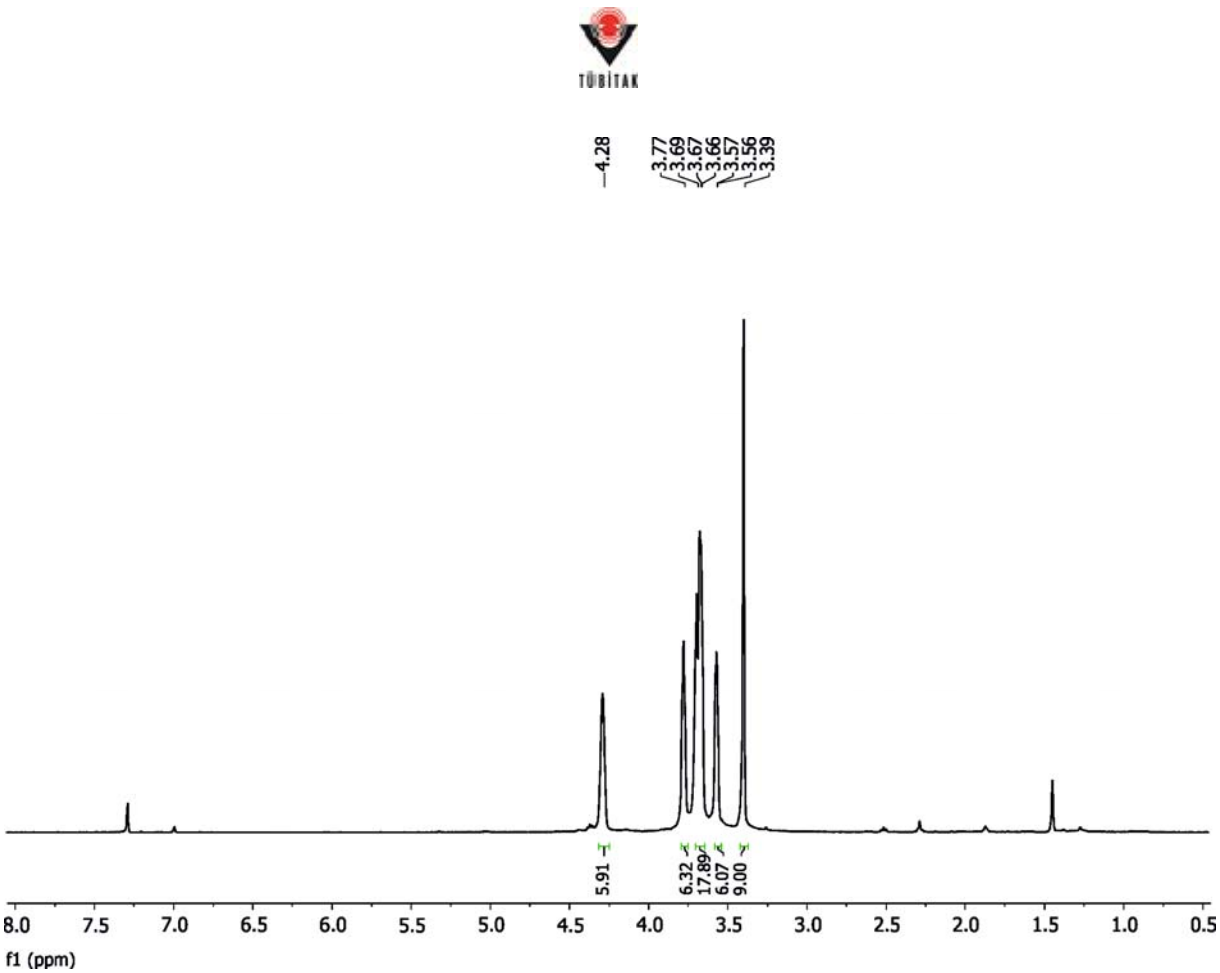
Spektrum 4.19 Bileşik 6'ya ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

^{31}P NMR- Proton ile eşleşmiş (202 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ= 21.85 (s, 3P, P(-OCH_2-)Cl); spin sistemi: A_3 (Spektrum 4.20)



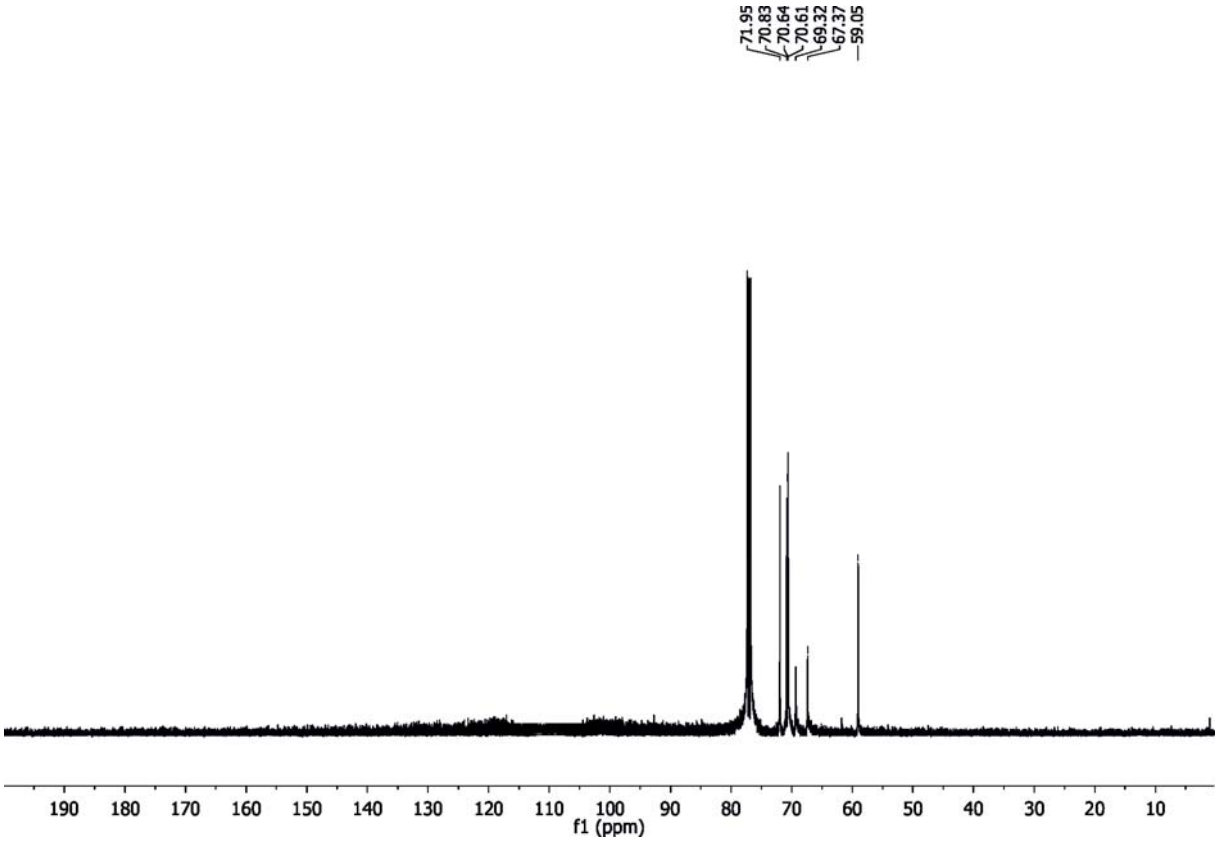
Spektrum 4.20 Bileşik 6'ya ait proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ= 4.28 (s, 6H, -CH_2CH_20-); 3.77 (s, 6H, -CH_2CH_20-); 3.69- 3.66 (br, 18H, -CH_2CH_20-); 3.56 (br, 6H, -CH_2CH_20-) 3.39 (s, 9H, -OCH_3) (Spektrum 4.21).



Spektrum 4.21 Bileşik 6'ya ait ^{1}H NMR spektrumu

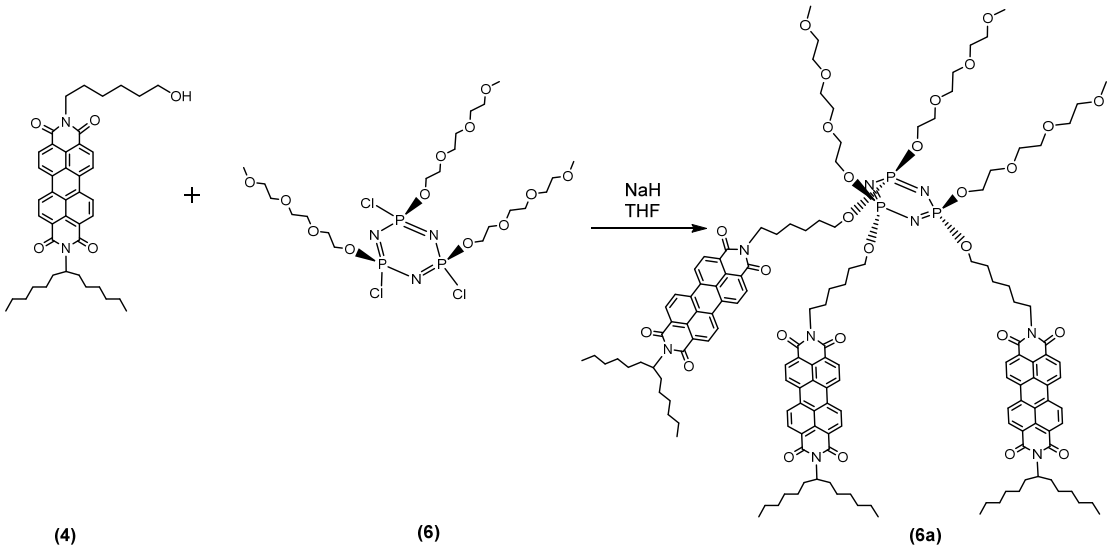
^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ= 71.95, 70.83, 70.64, 70.61, 69.32, 67.37, 59.05 (Spektrum 4.22).



Spektrum 4.22 Bileşik 6'ya ait ^{13}C NMR spektrumu

4.1.7. Bileşik 6a'nın Sentezi ve Yapı Analizi

4.1.7.a. Bileşik 6a'nın Sentezi

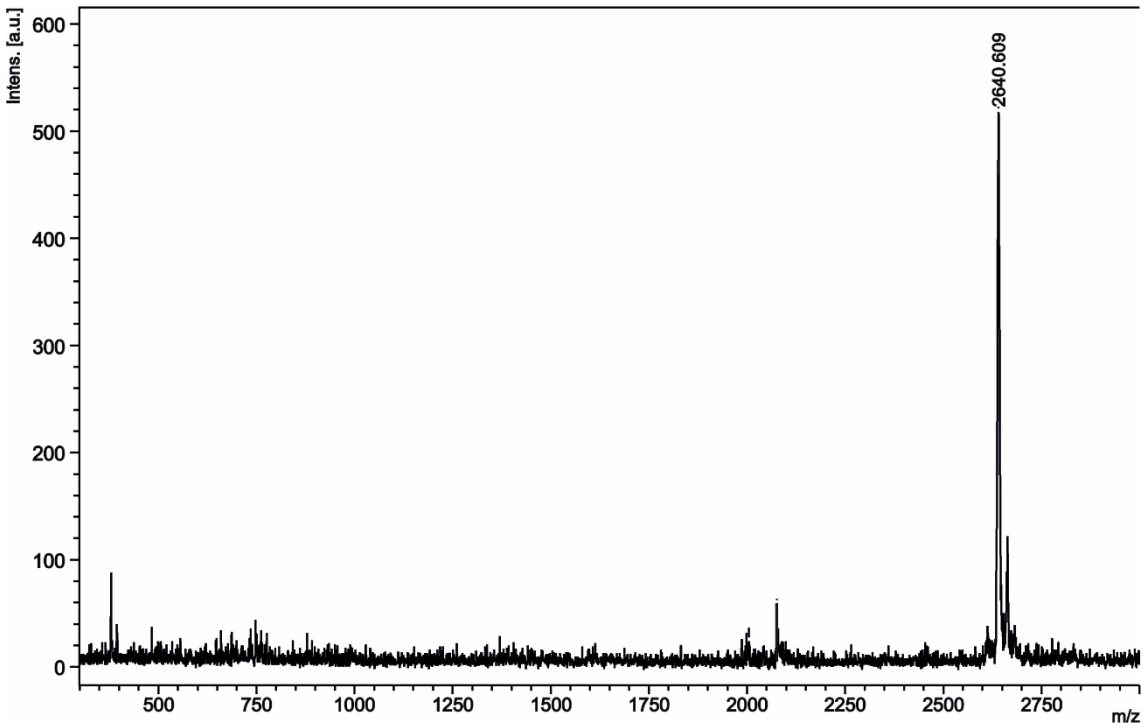


(4) (6) (6a)

Bileşik 6 (103 mg, 0.153 mmol) 10 mL argon atmosferinde 25 mL'lik yuvarlak dipli, iki boyunlu balonda çözüldü. NaH (6 mg, 0.27 mmol, %60) reaksiyon ortamına ilave edildi ve 1 saat geri soğutucu altında THF in kaynama sıcaklığında ısıtıldı. Reaksiyon karışımına bileşik 4 (60 mg, 0.07 mmol) ilave edildi. Reaksiyon 3 gün boyunca 66 °C'de manyetik karıştırıcı yardımıyla geri soğutucu altında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı, selüloz filtreden (mavi bantlı) süzülerek sodyum klorür tuzlarından ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (THF) döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımından, diklorometan: metanol (100: 3) çözücü sisteminin yürütücü olarak kullanıldığı, silikajel (70-230 mesh) dolgulu kolanda bileşik 6a izole edildi (11 mg, %6, kırmızı katı).

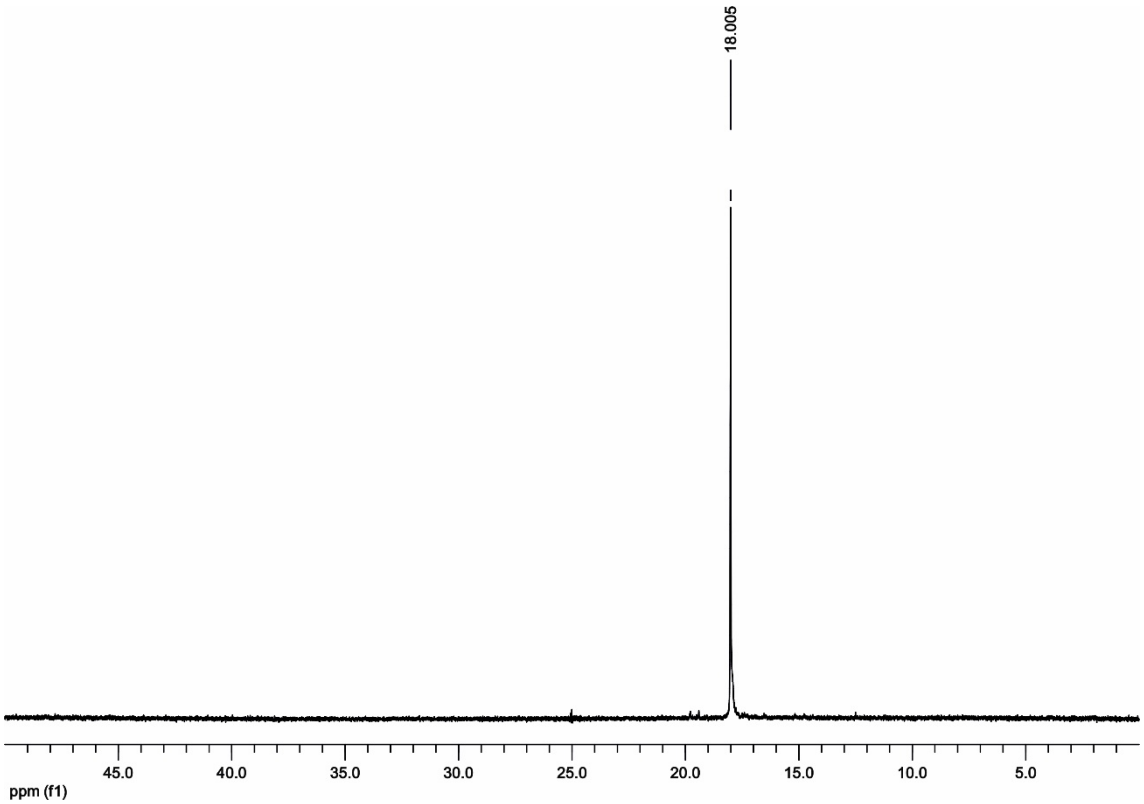
4.1.7.b. Bileşik 6a'nın Yapı Analizi

MALDI-TOF MS: DHB, hesaplanan ($C_{150}H_{186}N_9O_{27}P_3$): 2640.10, bulunan: 2640.60 $[M]^+$ (Spektrum 4.23).



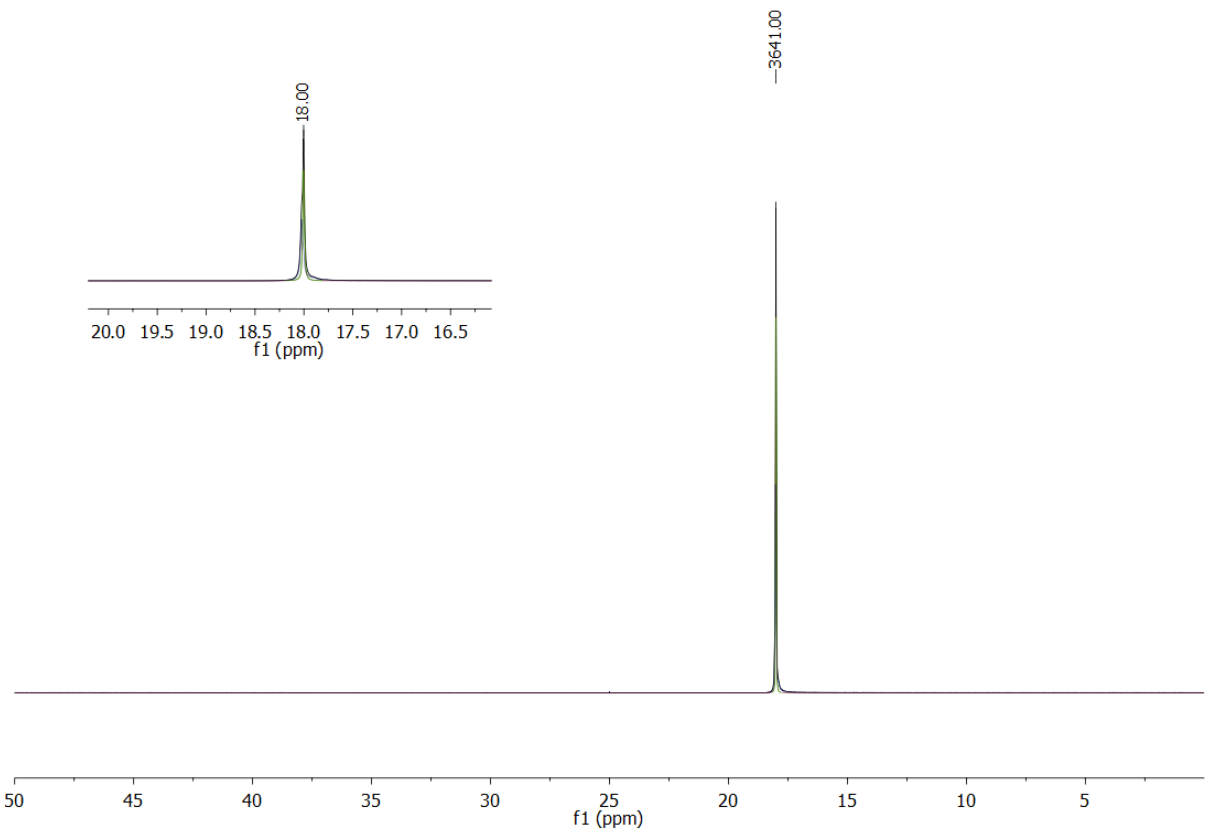
Spektrum 4.23 Bileşik 6a'nın kütle spektrumu

^{31}P NMR- Proton ile eşleşmemiş (202 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ= 18.00 (s, 3P); spin sistemi: A_3 (Spektrum 4.24).



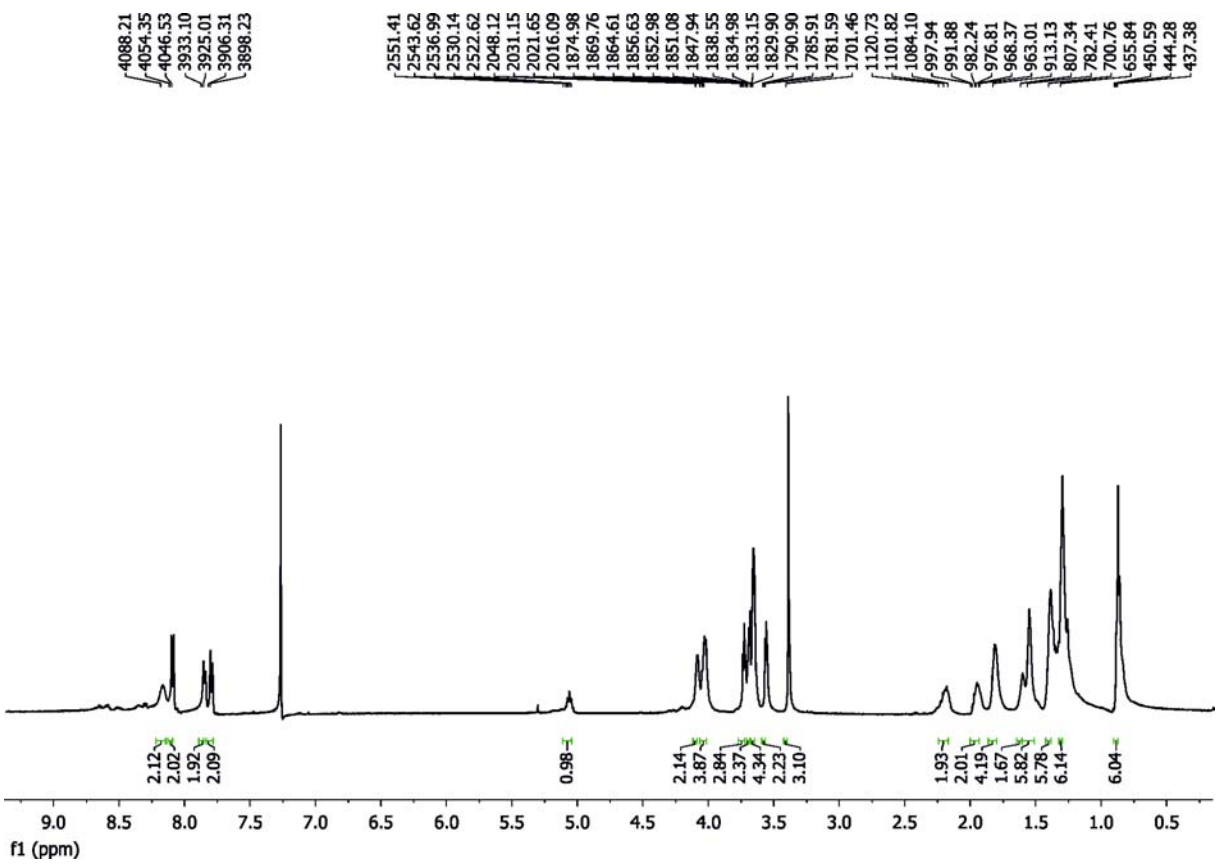
Spektrum 4.24 Bileşik 6a'nın proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

^{31}P NMR- Proton ile eşleşmiş (202 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ= 18.00 (br, s, 3P); spin sistemi: A_3 (Spektrum 4.25).



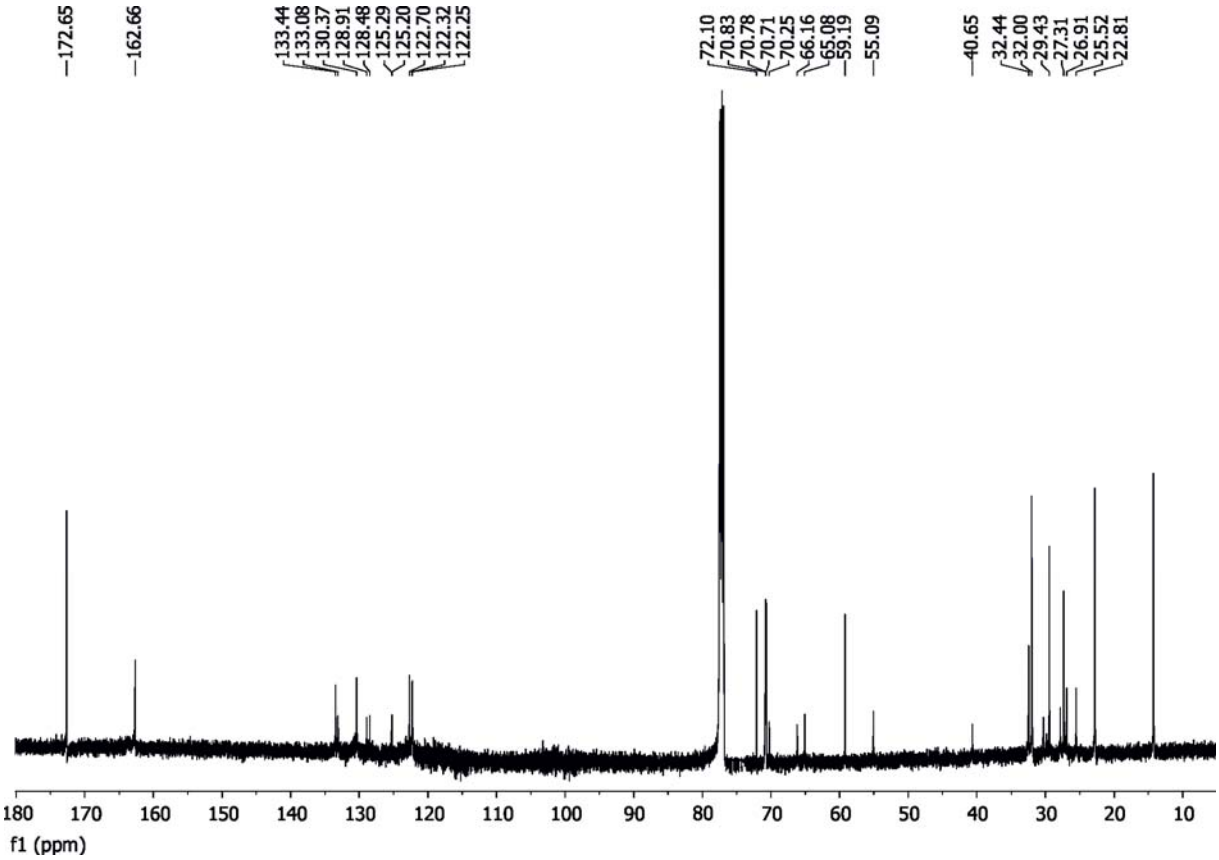
Spektrum 4.25 Bileşik 6a'nın proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ= 8.18 (s, 2H), 8.11 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.86 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.81 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 5.11 – 5.04 (m, 1H), 4.10 (m, 2H), 4.04 (m, 4H), 3.74 (t, *J* = 5.2 Hz, 2H), 3.71– 3.69 (m, 2H), 3.68– 3.65 (m, 4H), 3.59 – 3.57 (m, 2H), 3.41 (s, 3H), 2.21 (m, 2H), 1.97 (m, 2H), 1.83 (m, 4H), 1.62 (m, 2H), 1.57 (m, 6H), 1.40 (m, 6H), 1.31 (m, 6H), 0.89 (t, *J* = 6.6 Hz, 6H) (Spektrum 4.26).



Spektrum 4.26 Bileşik 6a'ya ait ^{1}H NMR spektrumu

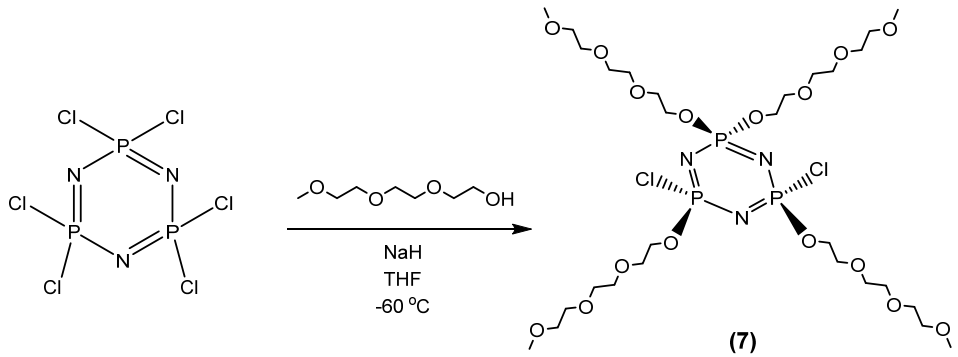
^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ 172.65, 162.66, 133.44, 133.08, 130.37, 122.70, 122.32, 122.25, 72.10, 70.83, 70.78, 70.71, 70.25, 66.16, 65.08, 59.19, 40.65, 32.44, 32.00, 29.43, 27.31, 26.91, 25.52, 22 (Spektrum 4.27).



Spektrum 4.27 Bileşik 6a'ya ait ^{13}C NMR spektrumu

4.1.8. Bileşik 7'nin Sentezi ve Yapı Analizi

4.1.8.a. Bileşik 7'nin Sentezi

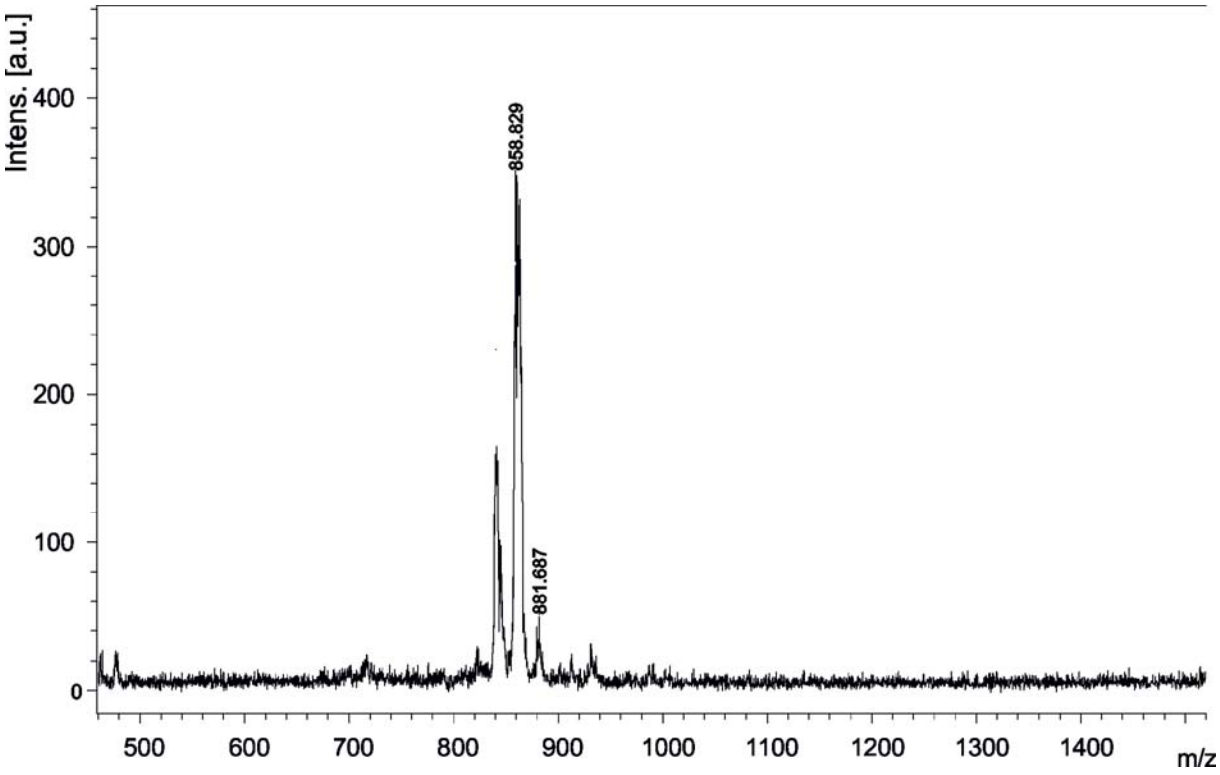


Trimer (6.0 g, 0.017 mol), 100 mL kuru THF içinde argon atmosferinde 250 mL'lik yuvarlak dipli, üç boyunlu balonda çözüldü. NaH (2.82 g, 0.071 mol, %60) reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyonun dış ortamı aseton-sıvı azot banyosunda yaklaşık -60

°C'ye kadar soğutuldu. Soğutma gerçekleştirildikten sonra trietilen glikol monometil eter (11.32 g, 0.069 mol) 100 mL kuru THF içinde çözülerek yavaş yavaş reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon 30 dakika boyunca -60 °C'de karıştırıldı. Reaksiyon TLC ile kontrol edildi ve ortamda trimerin kalmadığı gözlemlenince reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyon karışımı, sinterli filtreden (G4) süzülerek sodyum klorür tuzlarından ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (THF) döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımından, THF: Diklorometan (2:1) çözücü sisteminin yürütücü olarak kullanıldığı, silikajel (70-230 mesh) dolgulu kolanda bileşik 7 izole edildi (4.44g, %30, açık sarı yağımsı).

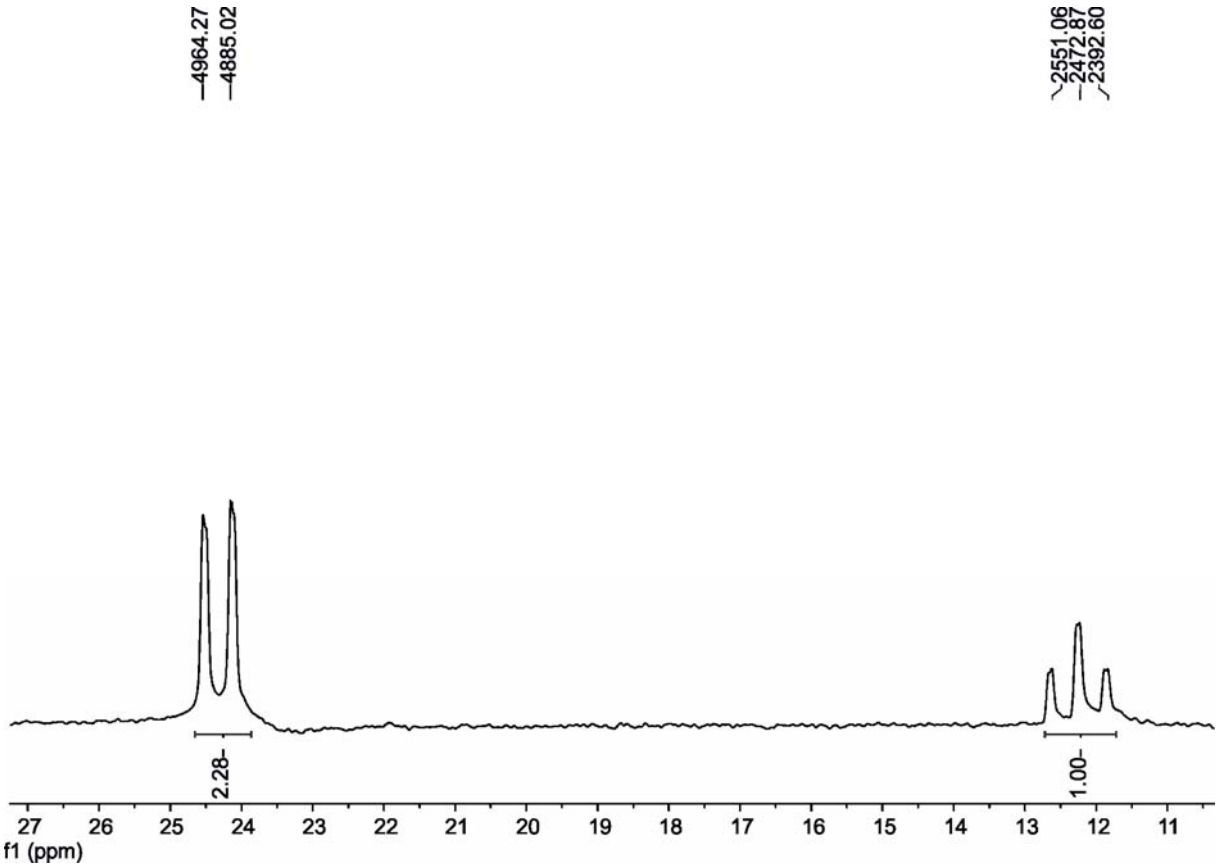
4.1.8.b. Bileşik 7'nin Yapı Analizi

MALDI-TOF MS: DIT, hesaplanan ($C_{28}H_{60}Cl_2N_3O_{16}P_3$): 858.61, bulunan: 858.83 [M^+], 881.69 [M+ Na]$^+$ (Spektrum 4.28).



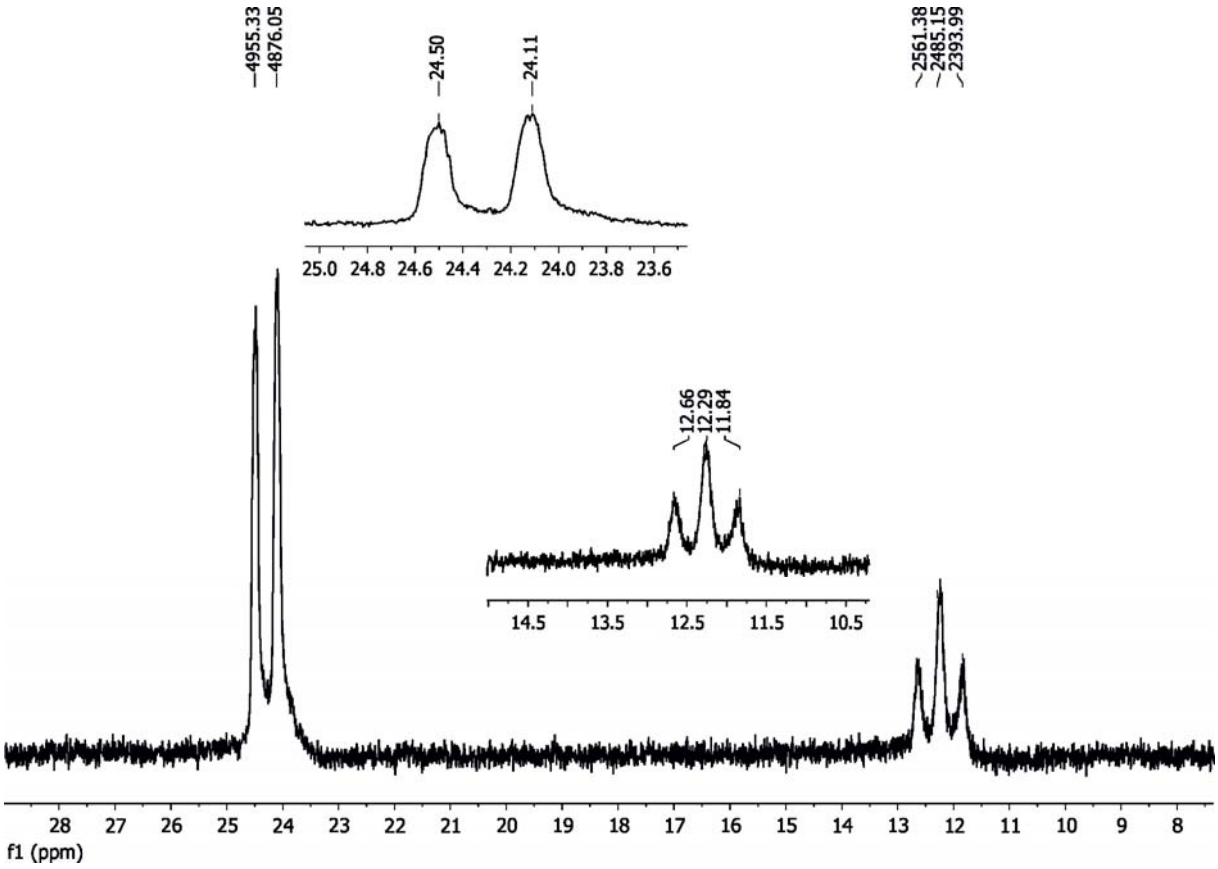
Spektrum 4.28 Bileşik 7'ye ait kütle spektrumu

^{31}P NMR- Proton ile eşleşmemiş (202 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ= 24.35 (d, *J* = 79.3 Hz, 2P, P(-OCH_2-)$_2$), 12.22 (t, *J*= 79.2 Hz, 1P, P(-OCH_2-)Cl)); spin sistemi: A_2X (Spektrum 4.29).



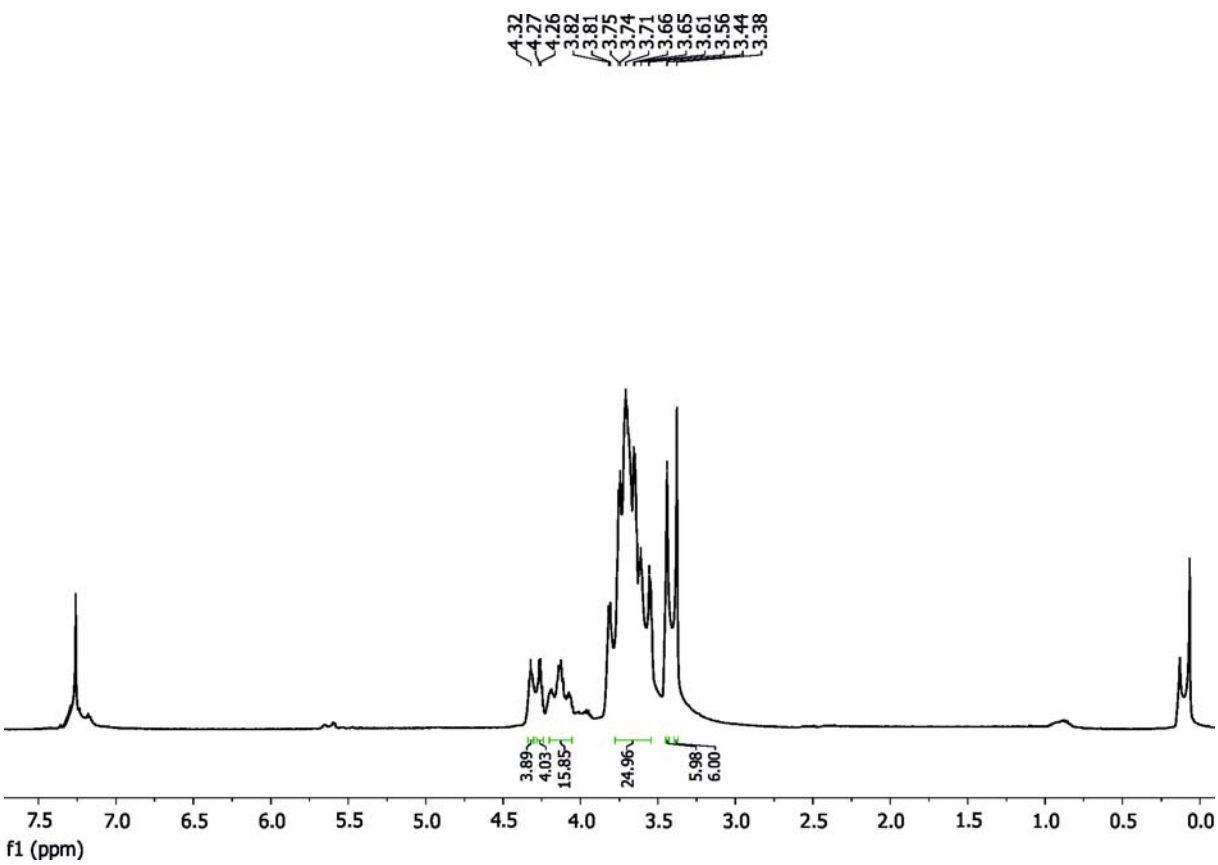
Spektrum 4.29 Bileşik 7'ye ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

^{31}P NMR- Proton ile eşleşmiş (202 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ= 24.35 (br, d, *J* = 79.3 Hz, 2P, P(-OCH_2-)$_2$), 12.22 (br, t, *J*= 79.2 Hz, 1P, P(-OCH_2-)Cl); spin sistemi: A_2X (Spektrum 4.30).



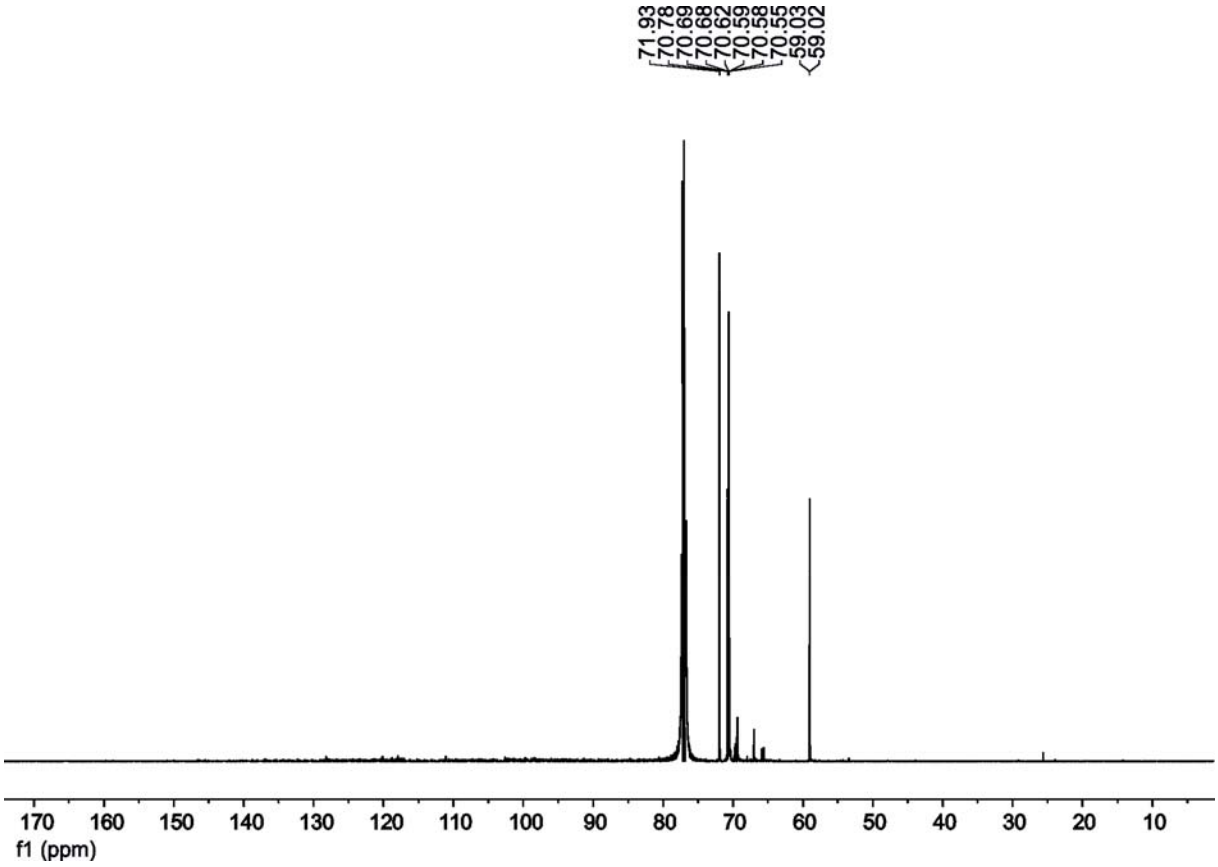
Spektrum 4.30 Bileşik 7'ye ait proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ= 4.32 (br, t, 4H); 4.26 (br, t 4H), 4.20-4.06 (m, 16H); 3.84- 3.80 (m, 24H), 3.44 (s, 6H), 3.38 (s, 6H) (Spektrum 4.31).



Spektrum 4.31 Bileşik 7'ye ait ^{1}H NMR spektrumu

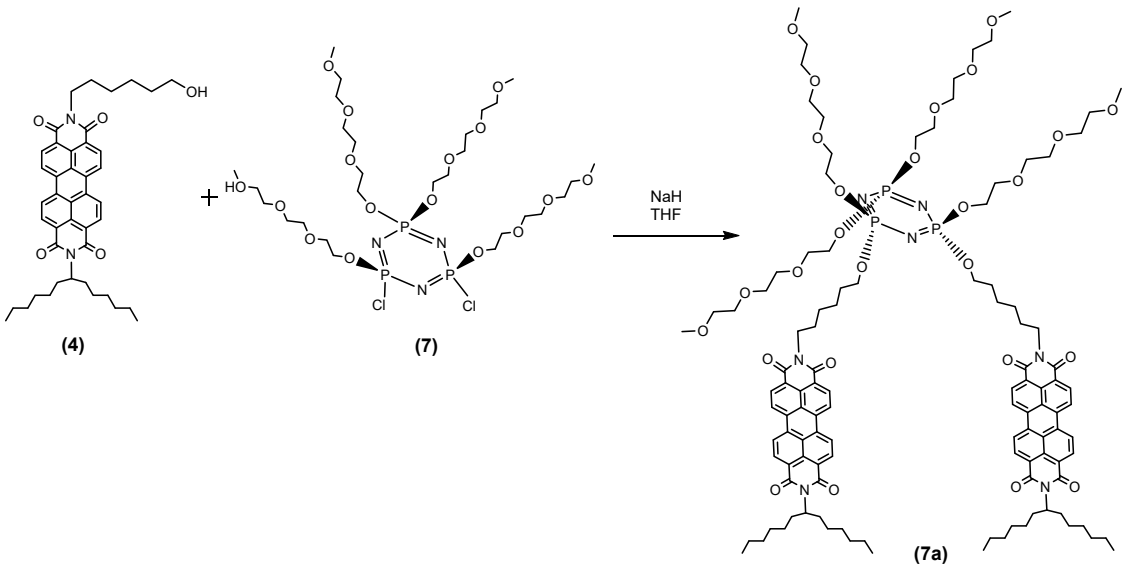
^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ= 71.93, 70.78, 70.69, 70.68, 70.62, 70.59, 70.58, 70.55, 59.03, 59.02 (Spektrum 4.32).



Spektrum 4.32 Bileşik 7'ye ait ^{13}C NMR spektrumu

4.1.9. Bileşik 7a'nın Sentezi ve Yapı Analizi

4.1.9.a. Bileşik 7a'nın Sentezi

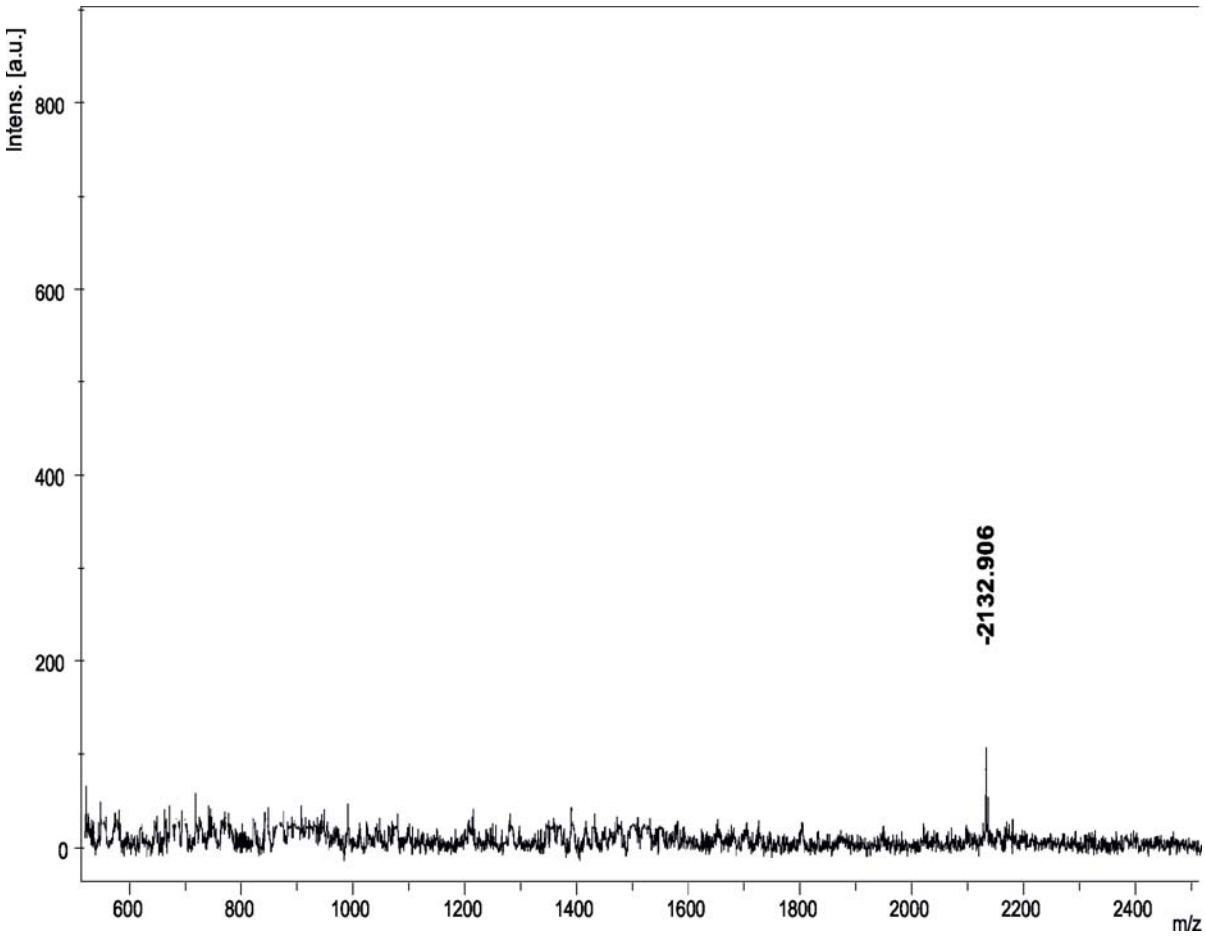


(4) (7) (7a)

Bileşik 7 (103 mg, 0.116 mmol) 10 mL argon atmosferinde 25 mL'lik yuvarlak dipli, iki boyunlu balonda çözüldü. NaH (14 mg, 0.35 mmol, %60) reaksiyon ortamına ilave edildi ve 1 saat geri soğutucu altında THF'in kaynama sıcaklığında ısıtıldı. Reaksiyon karışımına bileşik 4 (235 mg, 0.35 mmol) ilave edildi. Reaksiyon 5 gün boyunca 66 °C'de manyetik karıştırıcı yardımıyla geri soğutucu altında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı, selüloz filtreden (mavi bantlı) süzülerek sodyum klorür tuzlarından ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (THF) döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımından, diklorometan: metanol (100: 3) çözücü sisteminin yürütücü olarak kullanıldığı, silikajel (70-230 mesh) dolgulu kolanda bileşik 7a izole edildi (5 mg, %2, kırmızı katı).

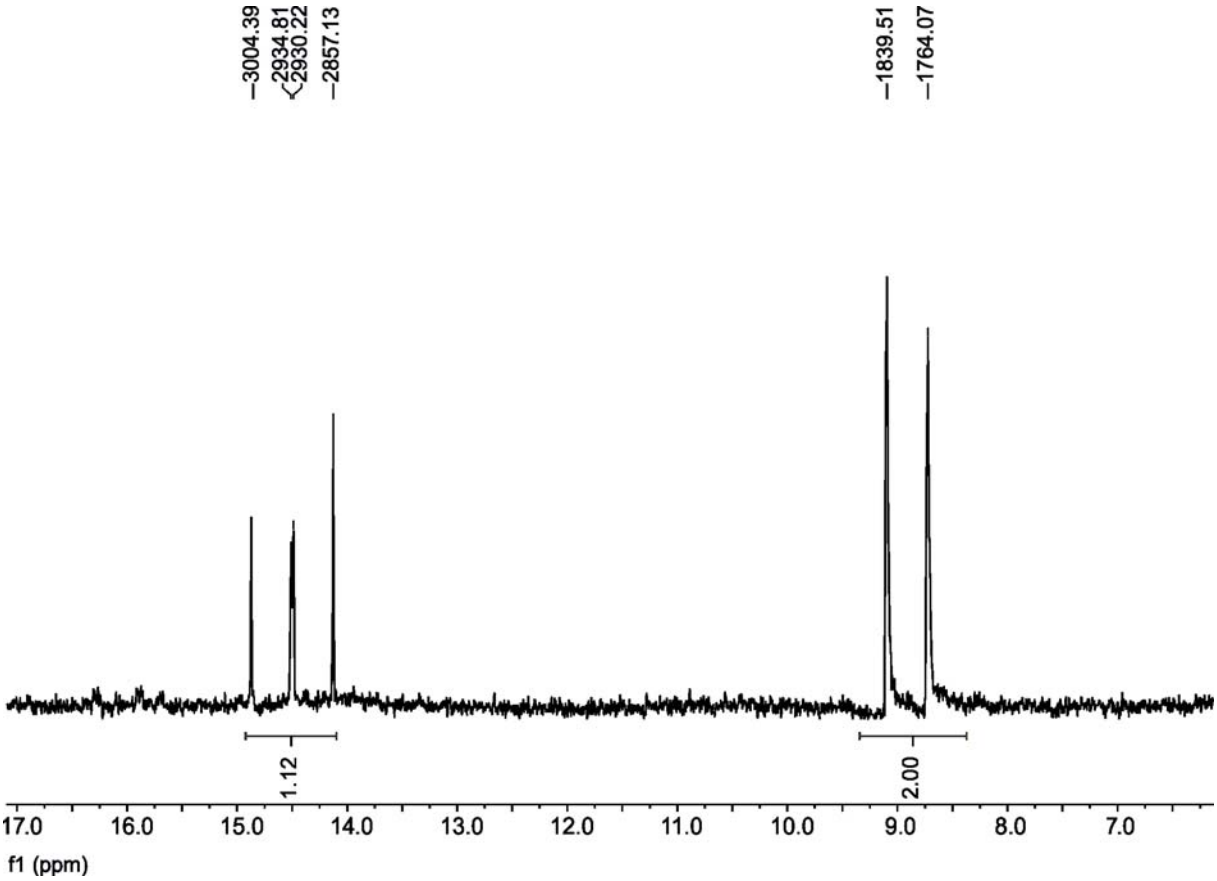
4.1.9.b. Bileşik 7a'nın Sentezi

MALDI-TOF MS: DHB, hesaplanan ($C_{114}H_{154}N_7O_{26}P_3$): 2131.43, bulunan: 2132.91 $[M+ H]^+$ (Spektrum 4.33).



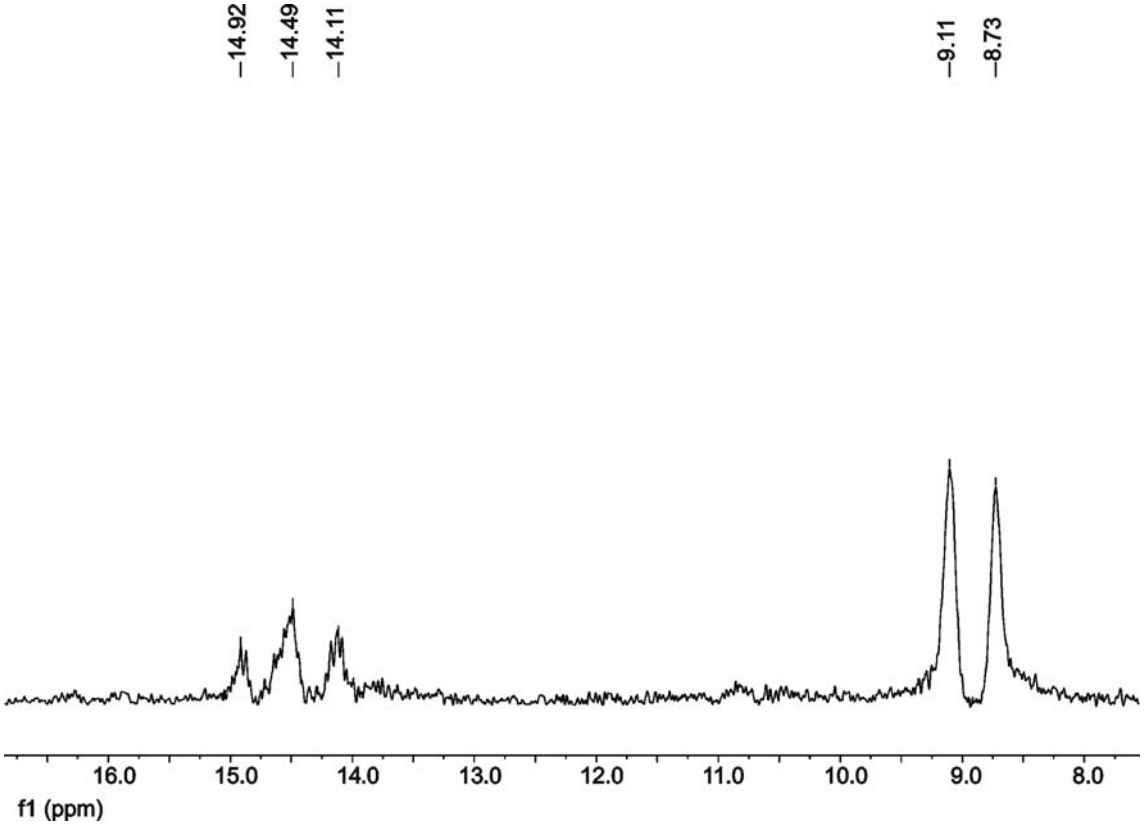
Spektrum 4.33 Bileşik 7a'ya ait kütle spektrumu

^{31}P NMR- Proton ile eşleşmemiş (202 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ= 14.50 (dd, *J* = 75.6, 71.3 Hz, 1P, P(-OCH_2CH_2-)$_2$, 8.91 (d, *J* = 75.6 Hz, 2P, P(-OCH_2CH_2-)(OPery); spin sistemi: AX_2 (Spektrum 4.34).



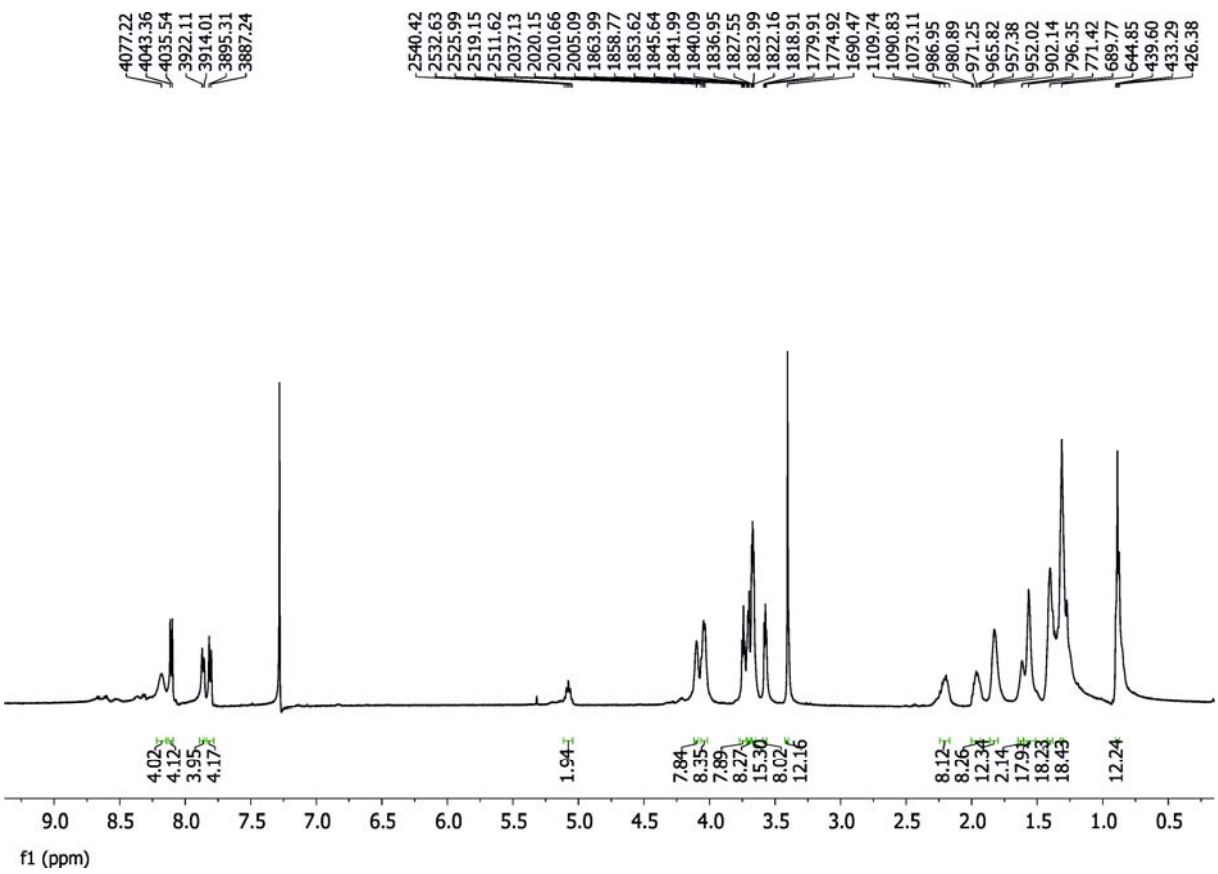
Spektrum 4.34 Bileşik 7a'ya ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

^{31}P NMR- Proton ile eşleşmiş (202 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ= 14.50 (br, t, 1P, P(-OCH_2CH_2-)$_2$, 8.91 (br, d, 2P, P(-OCH_2CH_2-)(OPery); spin sistemi: AX_2 (Spektrum 4.35).



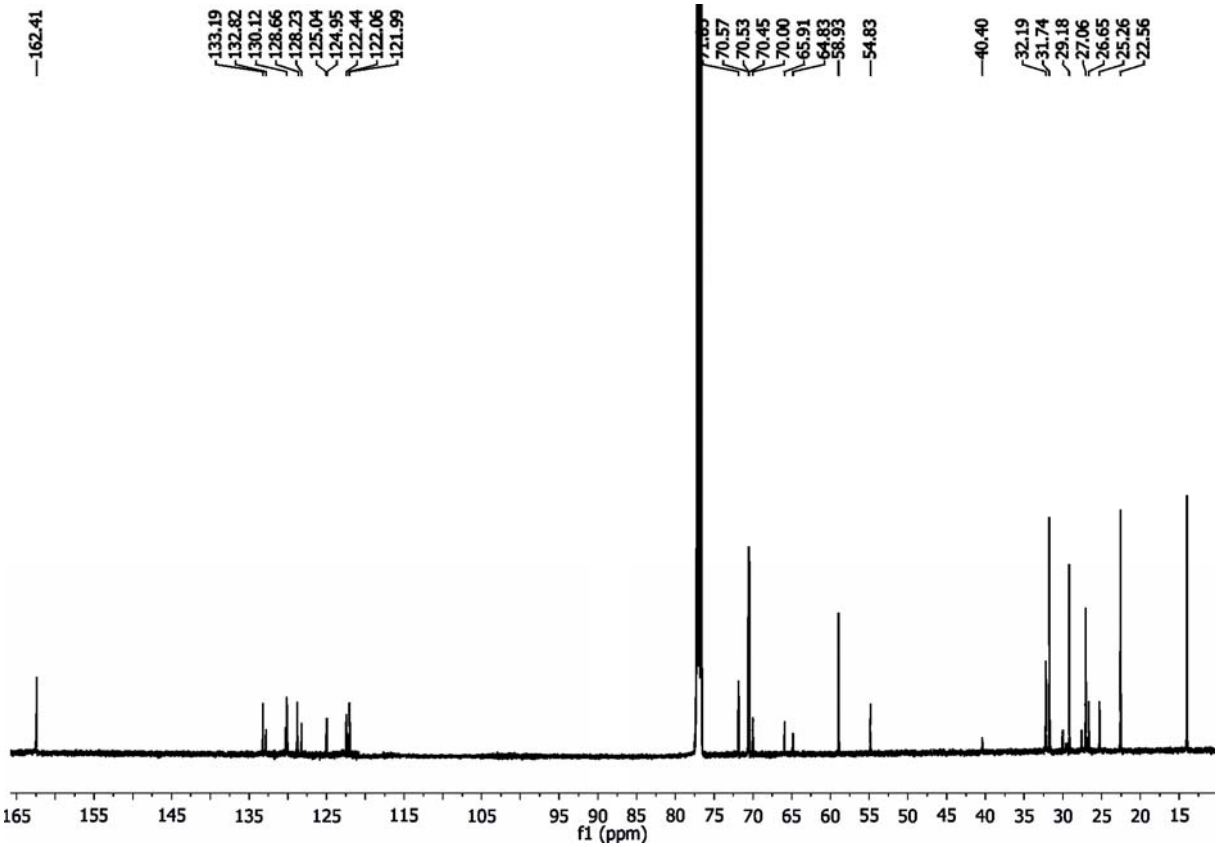
Spektrum 4.35 Bileşik 7a'ya ait proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ= 8.16 (s, 4H), 8.09 (d, *J* = 7.8 Hz, 4H), 7.84 (d, *J* = 8.1 Hz, 4H), 7.79 (d, *J* = 8.1 Hz, 4H), 5.09 – 5.02 (m, 2H), 4.08 (m, 8H), 4.02 (m, 8H), 3.72 (t, *J* = 5.2 Hz, 8H), 3.68– 3.65 (m, 8H), 3.65– 3.62 (m, 16H), 3.57 – 3.54 (m, 8H), 3.38 (s, 12H), 2.18 (m, 8H), 1.95 (m, 8H), 1.80 (m, 12H), 1.59 (m, 2H), 1.54 (m, 18H), 1.38 (m, 18H), 1.29 (m, 18H), 0.87 (t, *J* = 6.6 Hz, 12H) (Spektrum 4.36).



Spektrum 4.36 Bileşik 7a'ya ait ^{1}H NMR spektrumu

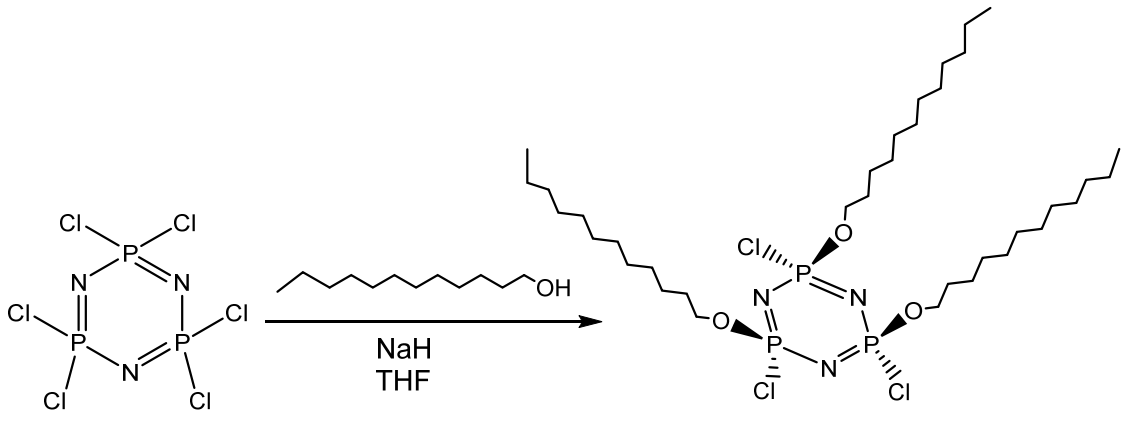
^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ= 162.41, 133.19, 132.82, 130.12, 122.44, 122.06, 121.99, 76.65, 71.85, 70.57, 70.53, 70.45, 70.00, 65.91, 64.83, 58.93, 32.19, 31.74, 30.04, 29.18, 27.06, 26.66, 25.26, 22.56, 14.00. (Spektrum 4.37).



Spektrum 4.37 Bileşik 7a'ya ait ^{13}C NMR spektrumu

4.1.10. Bileşik 8'in Sentezi ve Yapı Analizi

4.1.10.a. Bileşik 8'in Sentezi



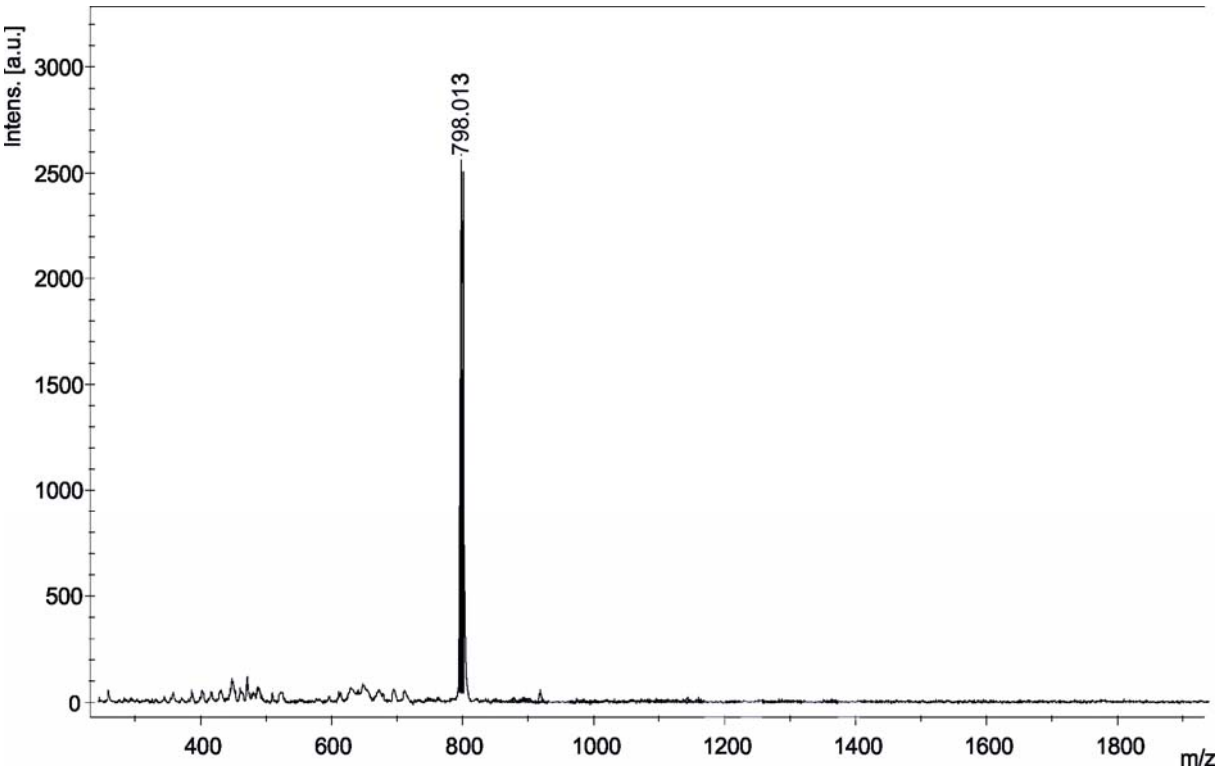
(8)

1- dodekanol (16.6 g, 0.105 mol) 100 mL argon atmosferinde 250 mL'lik yuvarlak dipli, üç boyunlu balonda çözüldü. NaH (6.0 g, 0.150 mol, %60) katısı reaksiyon ortamına ilave edildi ve 12 saat geri soğutucu altında THF in kaynama sıcaklığında ısıtıldı. Reaksiyon

karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra dış ortamı buz- tuz banyosunda yaklaşık -10 °C'ye kadar soğutuldu. Trimer (12.0 g, 0.035 mol), 100 mL kuru THF içinde çözülerek yavaş yavaş reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon 30 dakika boyunca -10 °C ' de karıştırıldı. Reaksiyon 1 saatte oda sıcaklığına geldi ve TLC ile kontrol edilerek 2 gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Ortamda trimerin kalmadığı gözlemlenince reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyon karışımı, sinterli filtreden (G4) süzülerek sodyum klorür tuzlarından ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (THF) döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımından, diklorometan çözücü sisteminin yürütücü olarak kullanıldığı, silikajel (70-230 mesh) dolgulu kolanda bileşik 8 izole edildi (3.68 g, %15, açık sarı yağımsı).

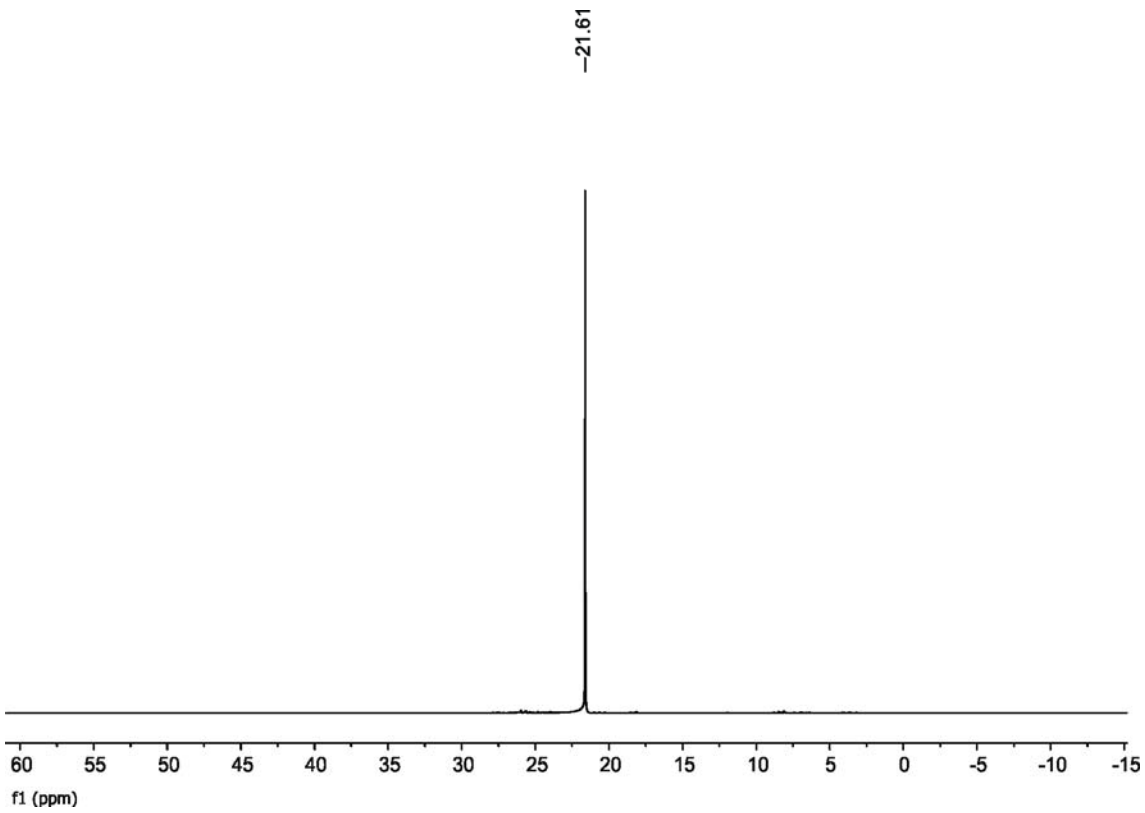
4.1.10.b. Bileşik 8'in Yapı Analizi

MALDI-TOF MS: DIT, hesaplanan ($C_{36}H_{75}Cl_3N_3O_3P_3$): 797.29, bulunan: 798.01 $[M]^+$ (Spektrum 4.38).



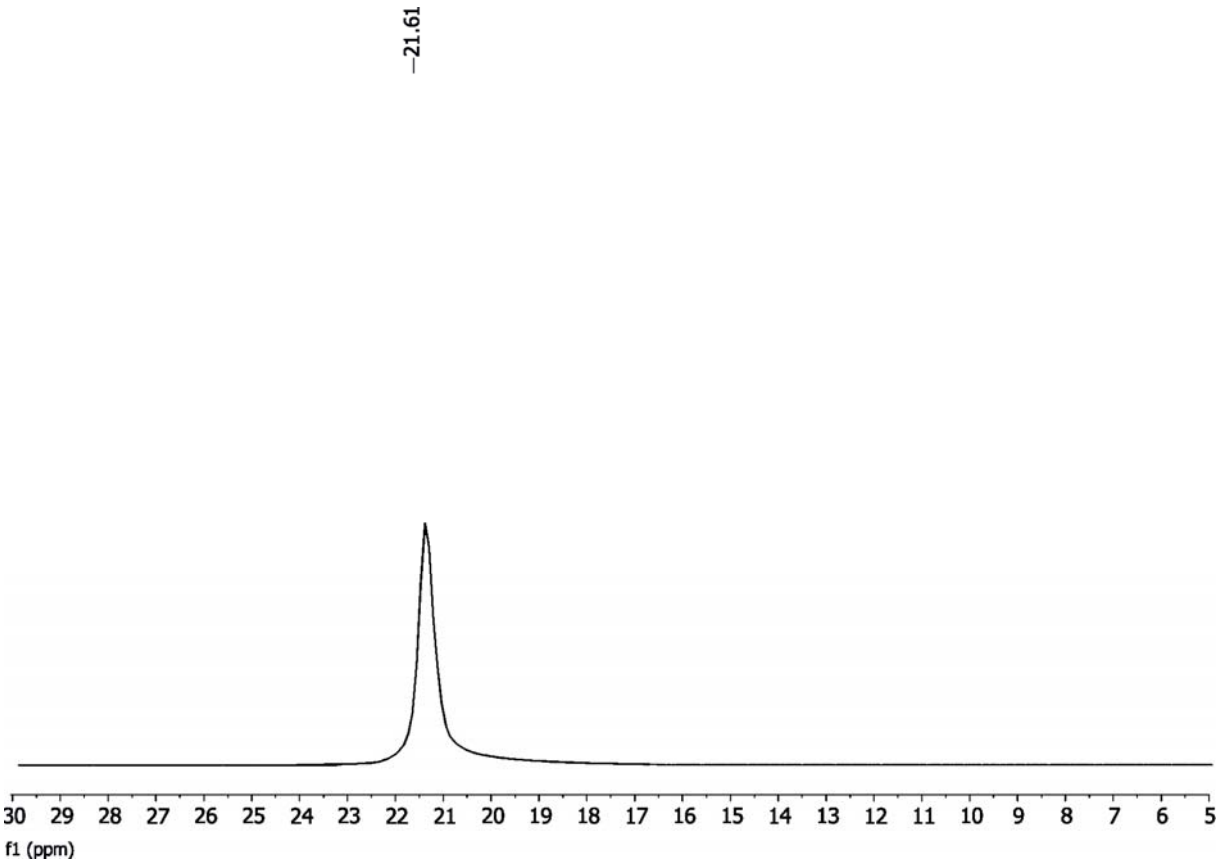
Spektrum 4.38 Bileşik 8'e ait kütle spektrumu

^{31}P NMR- Proton ile eşleşmemiş (202 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ= 21.61 (s, 3P, P(-OCH_2-)$_3$); spin sistemi: A_3 (Spektrum 4.39).



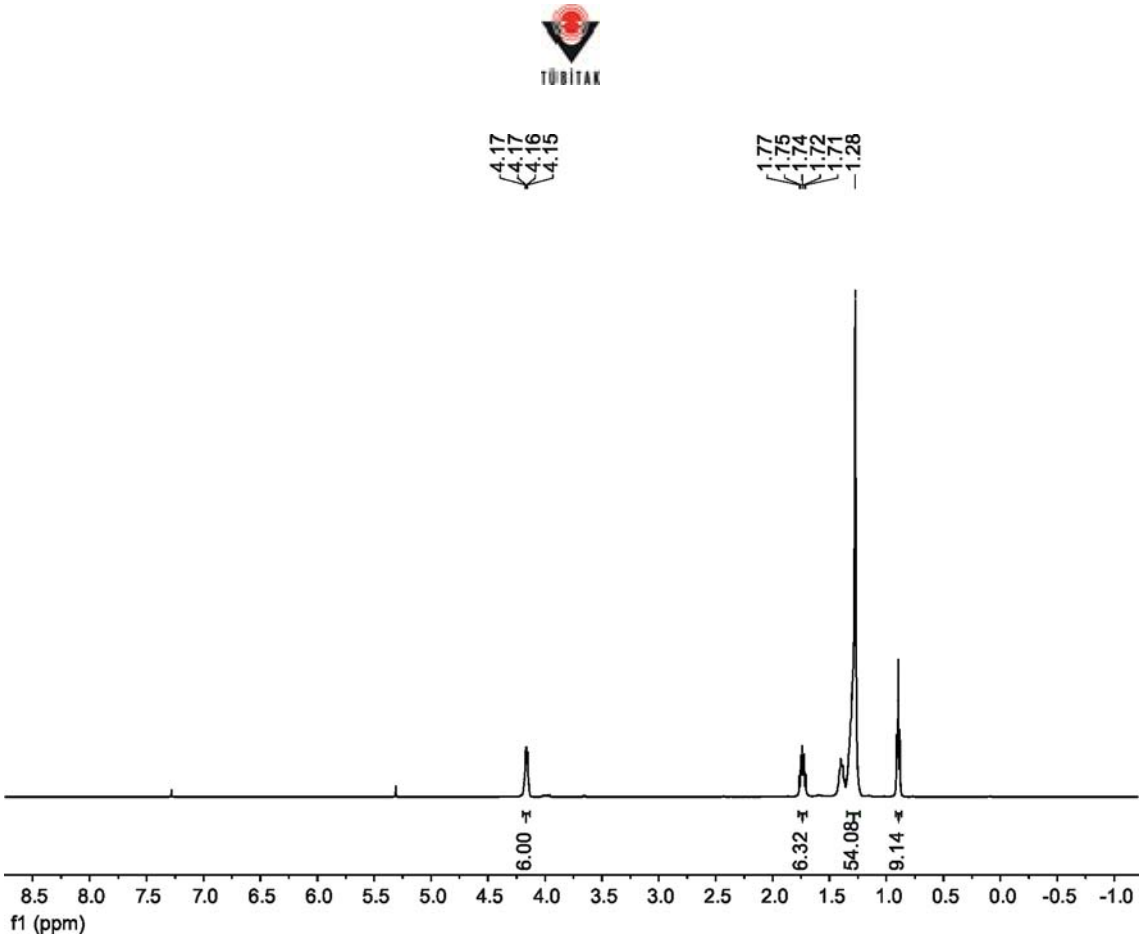
Spektrum 4.39 Bileşik 8'e ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

^{31}P NMR- Proton ile eşleşmiş (202 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ= 21.61 (br, s, 3P), spin sistemi: A_3 (Spektrum 4.40).



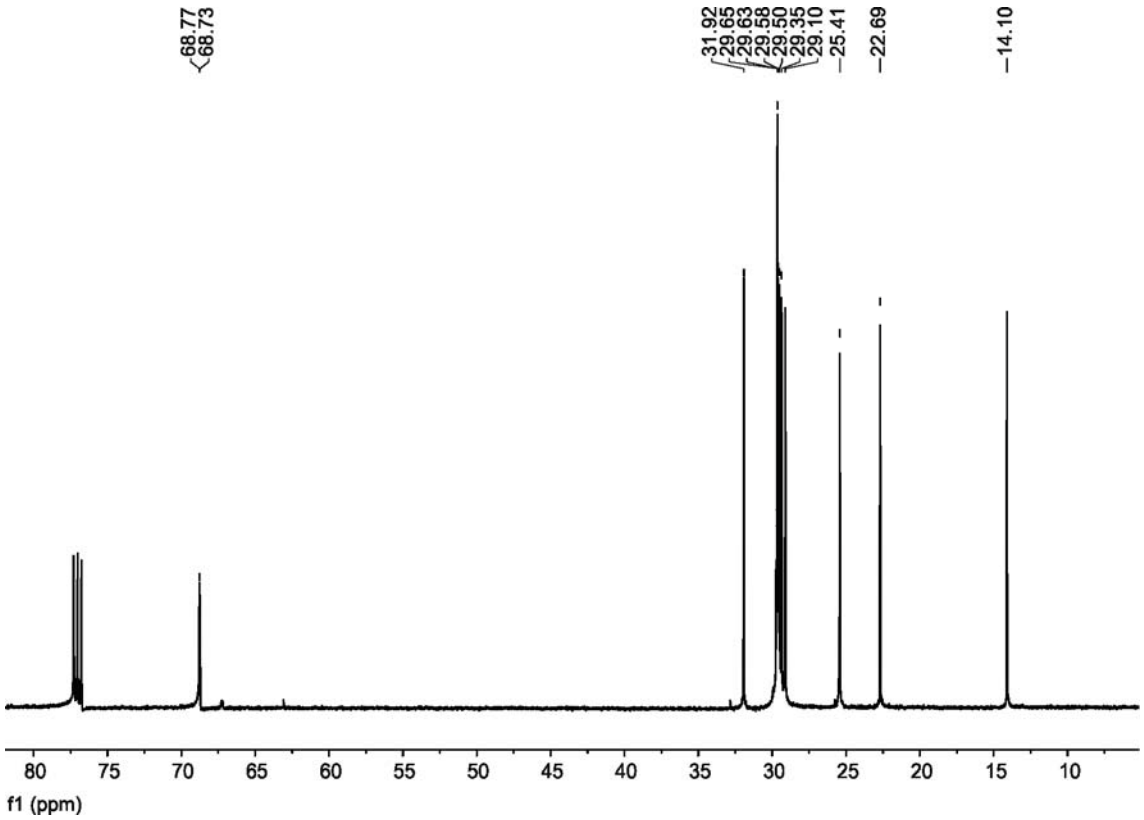
Spektrum 4.40 Bileşik 8'e ait proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K) ppm: 4.17 (m, 6H, -OCH_2-); 1.76 (m, 6H, -CH_2-); 1.28 (m, 54H, -CH_2-); 0.9 (t, J= 6.62 Hz, 9H, -CH_3) (Spektrum 4.41).



Spektrum 4.41 Bileşik 8'e ait ^{1}H NMR spektrumu

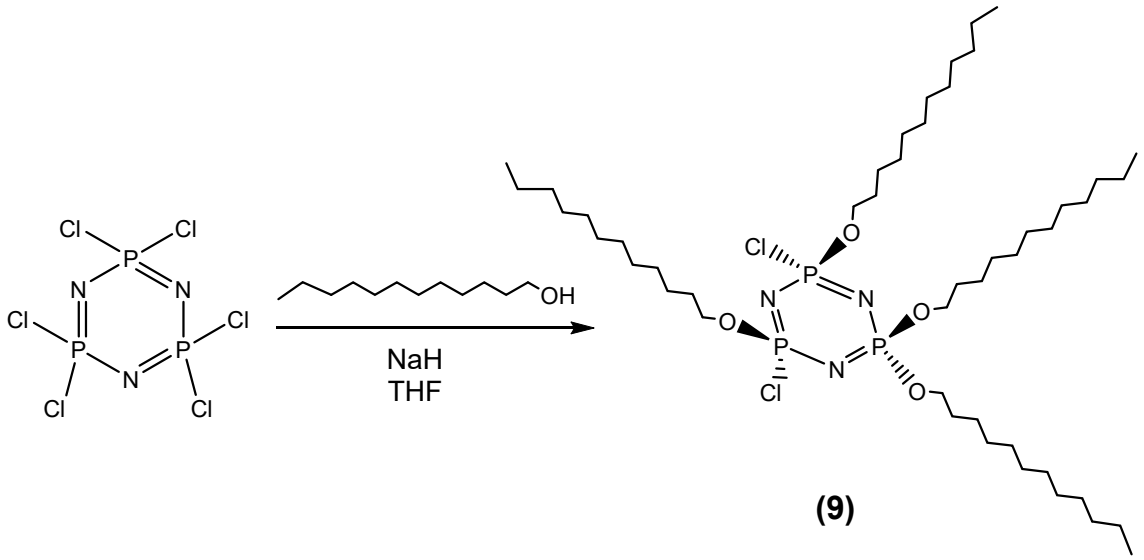
^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ= 68.77, 68.73, 31.92, 29.65, 29.63, 29.58, 29.50, 29.35, 29.10, 25.41, 22.69, 14.10 (Spektrum 4.42).



Spektrum 4.42 Bileşik 8'e ait ^{13}C NMR spektrumu

4.1.11. Bileşik 9'un Sentezi ve Yapı Analizi

4.1.11.a. Bileşik 9'un Sentezi

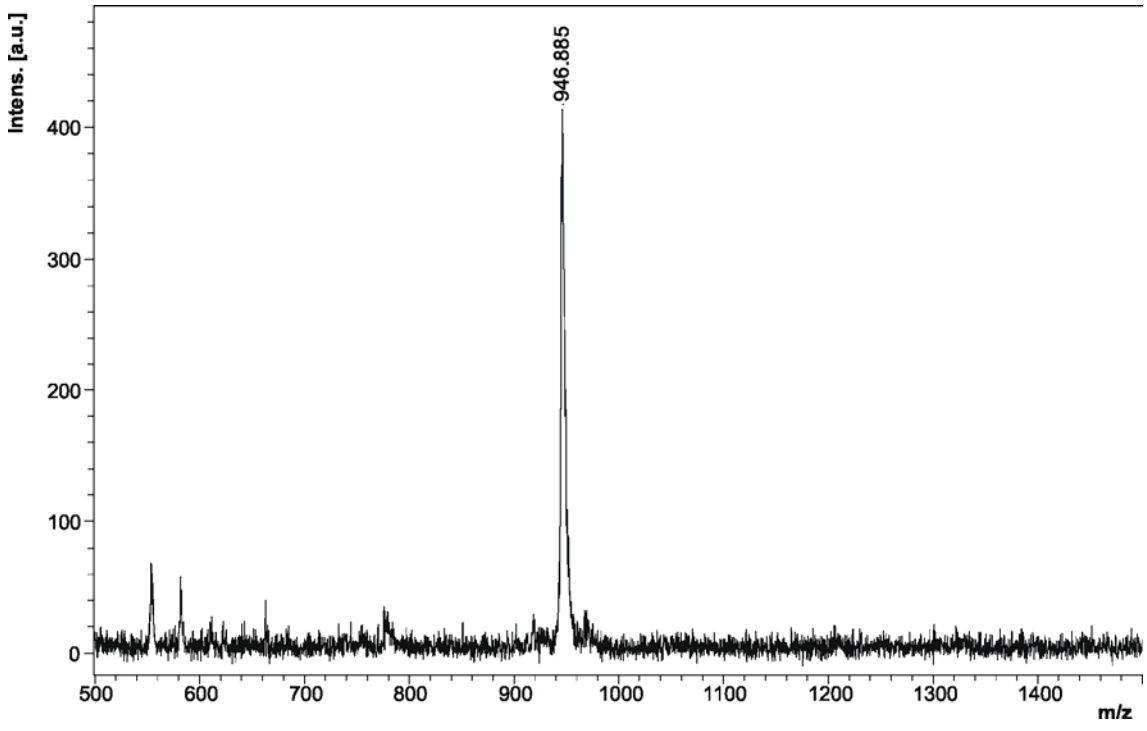


(9)

1- dodekanol (25.65 g, 0.138 mol) 100 mL THF içerisinde argon atmosferinde 250 mL' lik yuvarlak dipli, üç boyunlu balonda çözüldü. NaH (5.65 g, 0.141 mol, %60) reaksiyon ortamına ilave edildi ve 12 saat geri soğutucu altında THF'in kaynama sıcaklığında ısıtıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra dış ortamı buz- tuz banyosunda yaklaşık -10 °C'ye kadar soğutuldu. Trimer (12.0 g, 0.034 mol), 100 mL kuru THF içinde çözülerek yavaş yavaş reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon 30 dakika boyunca -10 °C'de karıştırıldı. Reaksiyon 2 saatte oda sıcaklığına geldi ve TLC ile kontrol edilerek 3 gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Ortamda trimerin kalmadığı gözlemlenince reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyon karışımı, sinterli filtreden (G4) süzülerek sodyum klorür tuzlarından ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (THF) döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımından, diklorometan çözücü sisteminin yürütücü olarak kullanıldığı, silikajel (70-230 mesh) dolgulu kolanda bileşik 9 izole edildi (2.30 g, %8, açık sarı yağımsı).

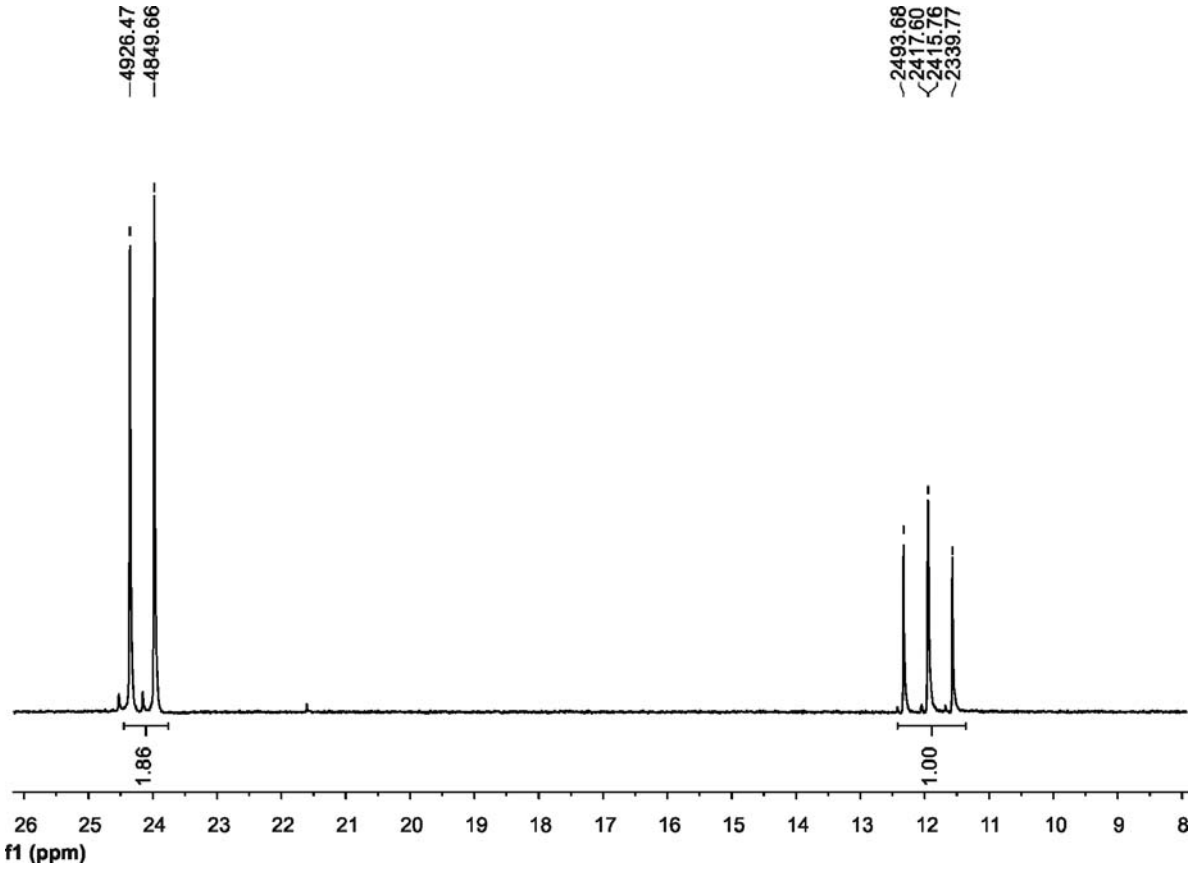
4.1.11.b. Bileşik 9'un Yapı Analizi

MALDI-TOF MS: DIT, hesaplanan ($C_{48}H_{100}Cl_2N_3O_4P_3$): 947.17, bulunan: 946.86 $[M]^+$ (Spektrum 4.43).



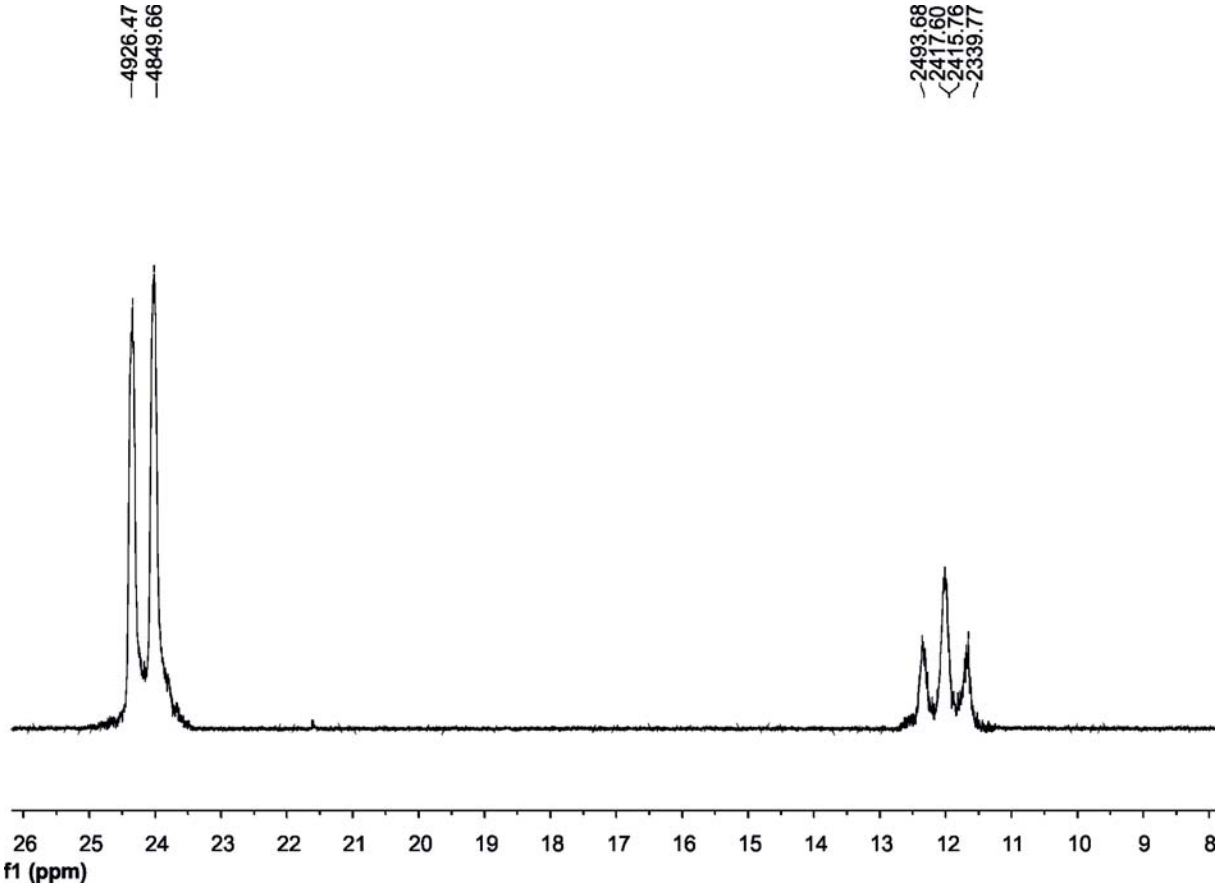
Spektrum 4.43 Bileşik 9'a ait kütle spektrumu

^{31}P NMR- Proton ile eşleşmemiş (202 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ= 24.17 (d, *J* = 76.4 Hz, 2P, P(-OCH_2-)Cl), 11.95 (t, *J* = 76.4 Hz, 1P, P(-OCH_2-)$_2$); spin sistemi: A_2X (Spektrum 4.44).



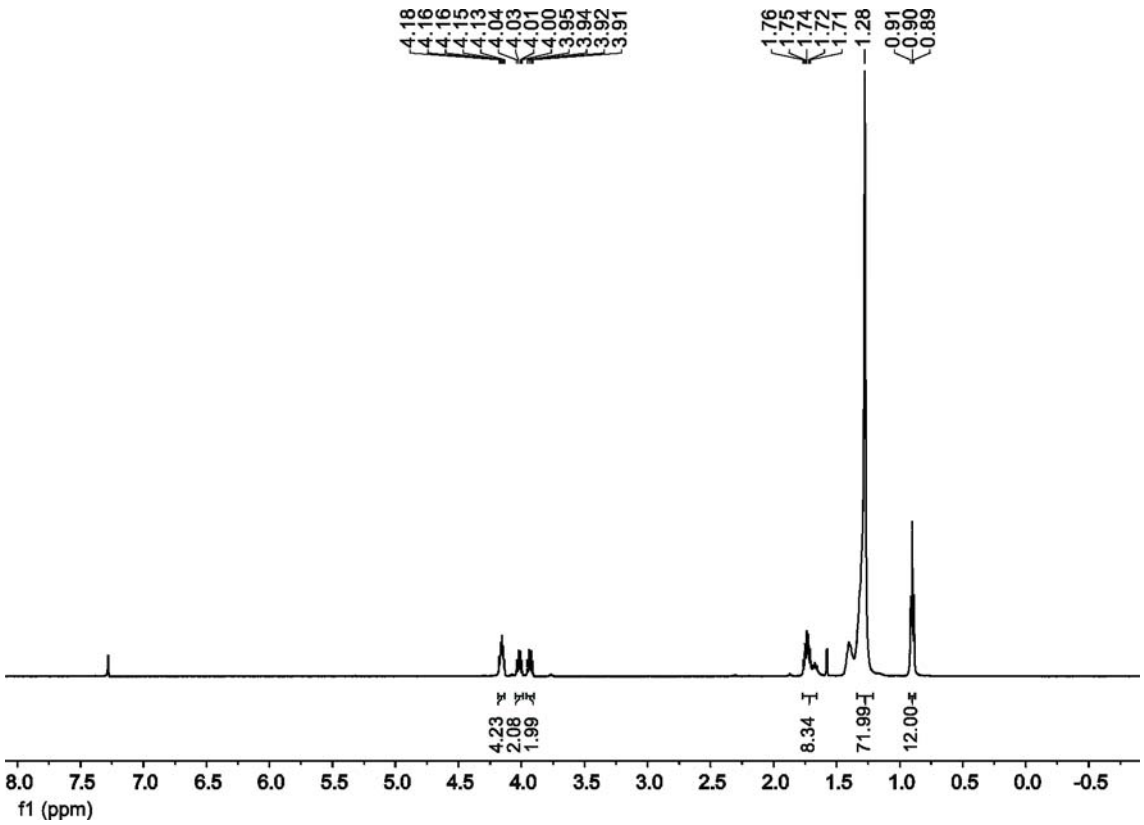
Spektrum 4.44 Bileşik 9'a ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

^{31}P NMR- Proton ile eşleşmiş (202 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ= 24.17 (br, d, 2P), 11.95 (br, t, 1P),spin sistemi: A_2X (Spektrum 4.45).



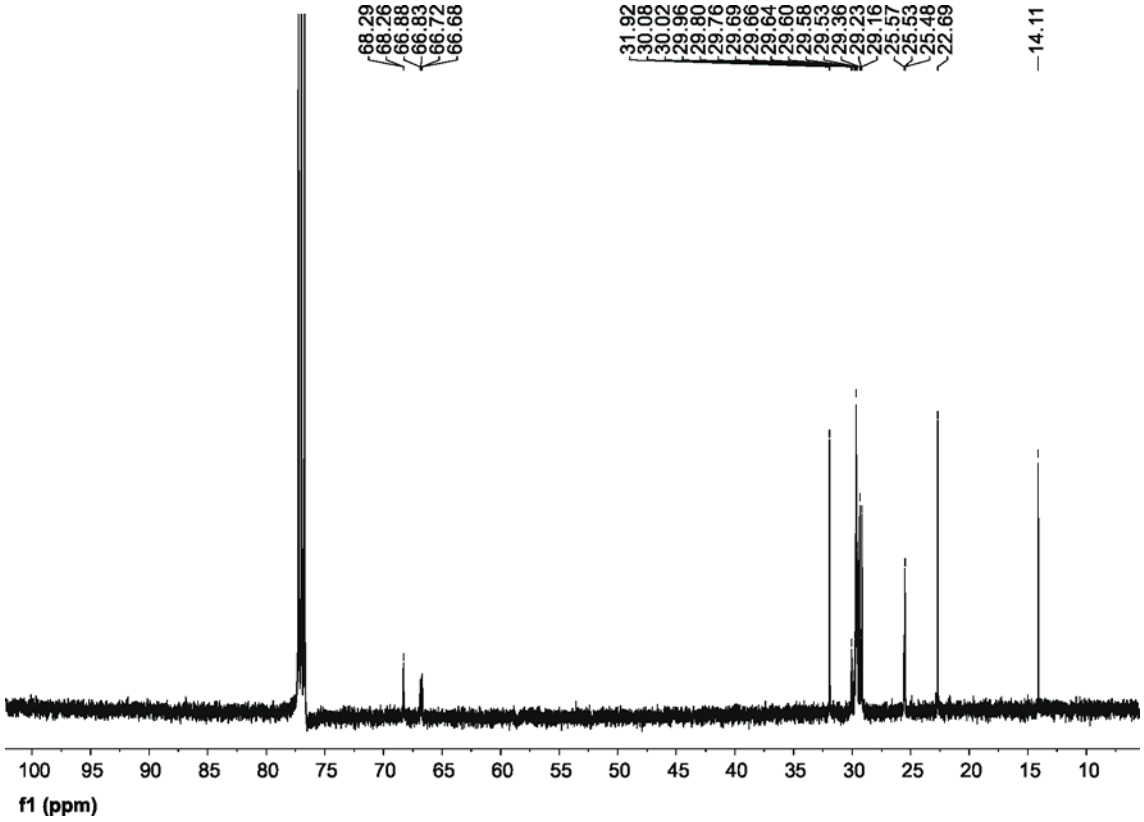
Spektrum 4.45 Bileşik 9'a ait proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ= 4.19 – 4.13 (m, 4H, -OCH_2), 4.02 (dd, *J* = 14.5, 6.7 Hz, 2H, -OCH_2), 3.93 (dd, *J* = 14.5, 6.8 Hz, 2H, -OCH_2), 1.77 – 1.66 (m, 8H, -CH_2-), 1.28 (br, s, 72H, -CH_2-), 0.90 (t, *J* = 6.8 Hz, 12H, -CH_3) (Spektrum 4.46).



Spektrum 4.46 Bileşik 9'a ait ^{1}H NMR spektrumu

^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ= 68.29, 68.26, 66.88, 66.83, 66.72, 66.68, 31.92, 30.08, 30.02, 29.96, 29.80, 29.76, 29.69, 29.66, 29.64, 29.60, 29.58, 29.53, 29.36, 29.23, 29.16, 25.57, 25.53, 25.48, 22.69, 14.11 (Spektrum 4.47).

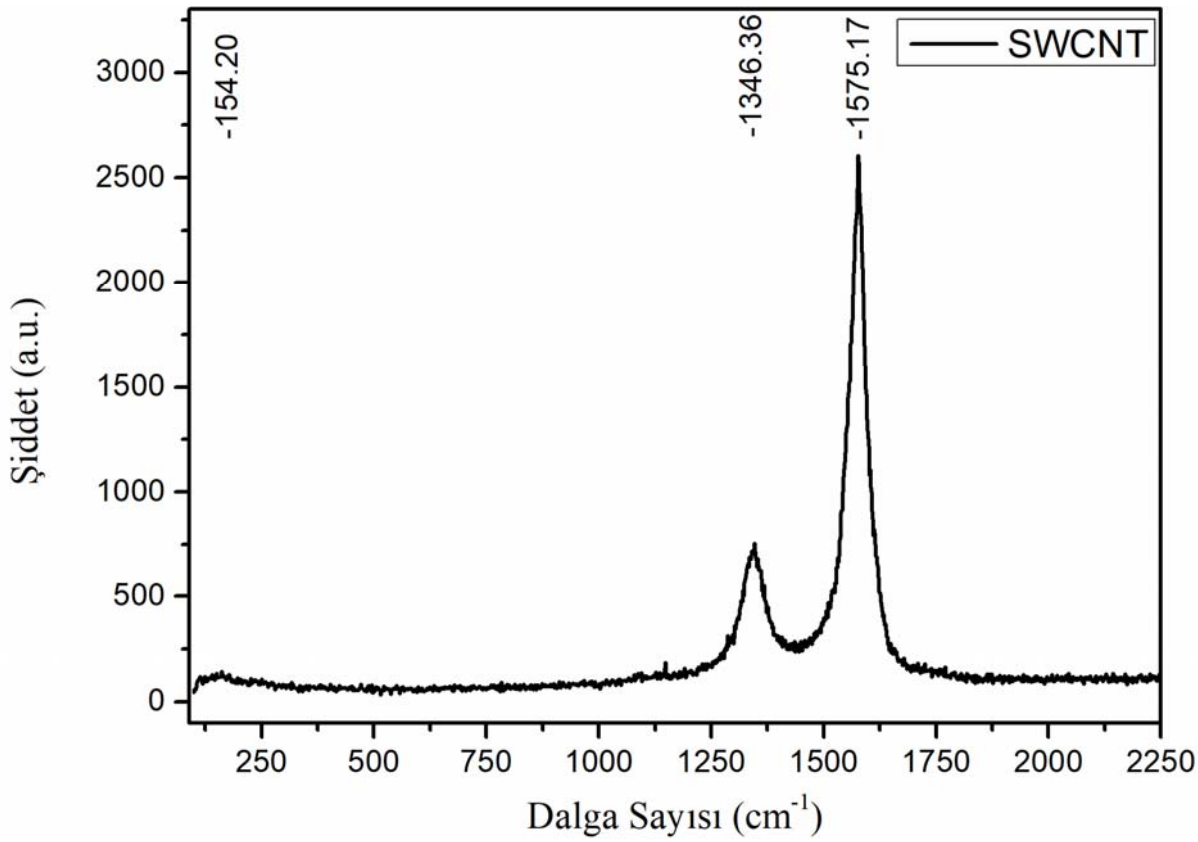


Spektrum 4.47 Bileşik 9'a ait ^{13}C NMR spektrumu

4.1.12. SWCNT'nin Yapı Analizi

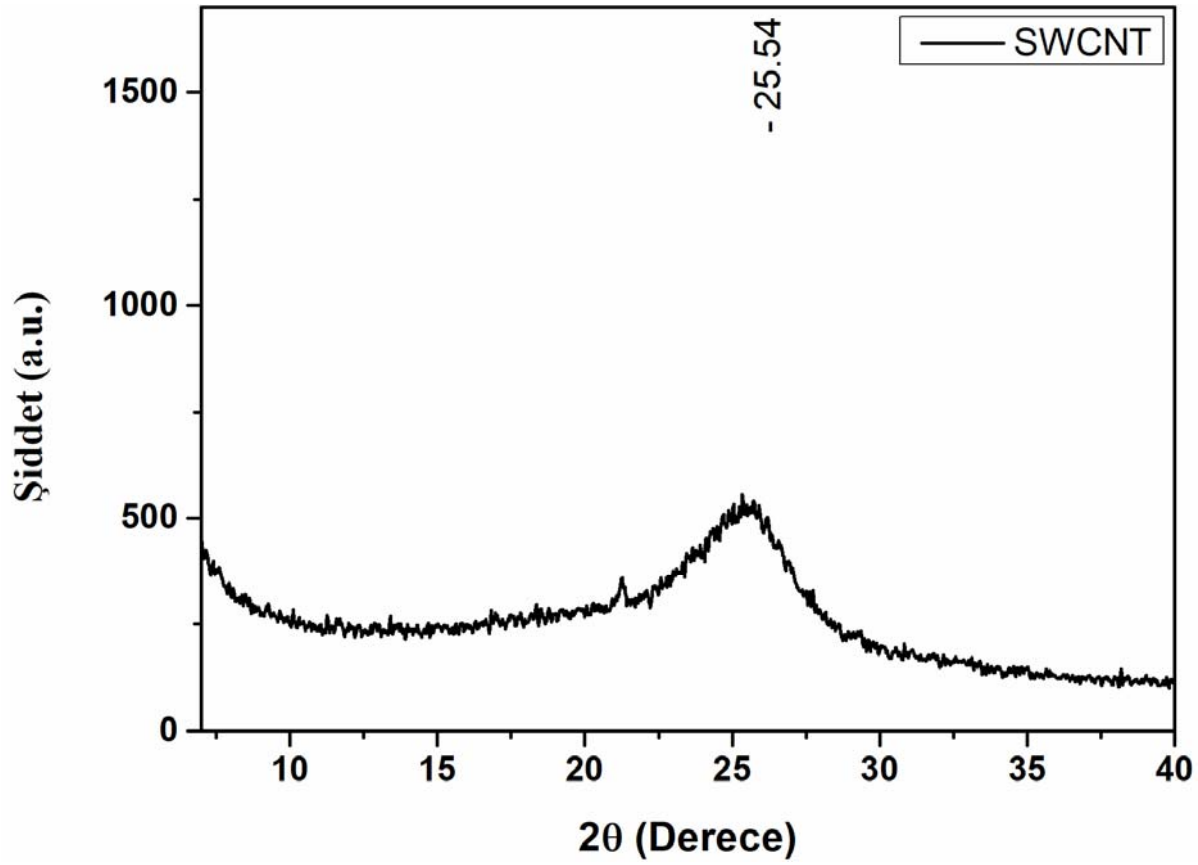
Projede kapsamında kullanılan tek duvarlı karbon nanotüpler ticari olarak alındı (%90, US Research Nanomaterials Inc.) ve kullanımdan önce yapıları analiz edildi.

SWCNT'nin **Raman Spektrumu** (514 nm) incelendiğinde 154.20 cm^{-1},1346.36 cm^{-1} ve 1575.17 cm^{-1} de üç pik görülmektedir. 154.20 cm^{-1} de gözlenen pik SWCNT'nin Raman spektrumundaki radyal yönde karbon atomlarının simetrik polarizasyonuna karşılık gelen radyal solunum modudur (RBM). 1346.36 cm^{-1} de gözlenen pik SWCNT'nin karakteristik D bandına aittir ve SWCNT'nin grafit tabakalarında bulunan bozuk ve deforme olmuş yapılardan kaynaklanır. 1575.17 cm^{-1} de görülen karakteristik G bandına ait pik ise ve grafit tabakalarının aktif E_{2g} titreşimleri sonucunda görülür. Spektrumlarda gözlenen D ve G piklerinin oranlarından (I_{1350}/I_{1580}) SWCNT'nin tabakalarındaki bozulmaların yoğunluğu belirlenebilir. Bileşiğe ait raman spektrumunda da G bandının D bandından daha şiddetli olması karbon nanotüplerde duvar yüzeylerinde düzenli kristalin yapının korunduğunun göstermektedir (Spektrum 4.48).



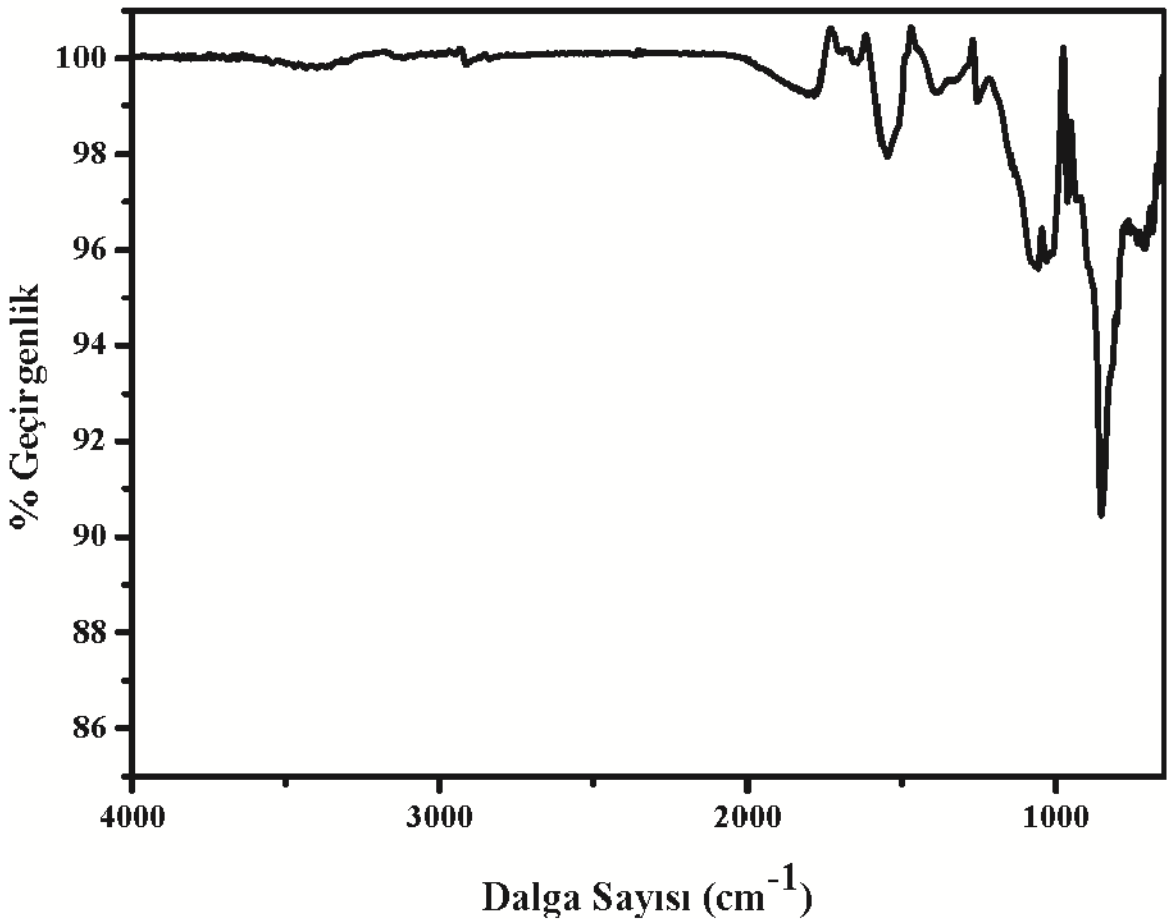
Spektrum 4.48 *S*WCNT'ye ait Raman spektrumu

SWCNT'ye ait **XRD** deseninde (4 dk./der.; 2Θ= 5-40 °) 2Θ= 25,54°' de görülen XRD saçılma piki SWCNT'nin karakteristik pikidir. Bileşiğe ait XDR deseninden tabakalar arası uzaklığın 0.342 nm olduğu hesaplanmıştır ve XRD deseninde bu aralıkta başka herhangi bir pikin gözlenmemesi SWCNT'lerin saf olduğunu göstermektedir (Spektrum 4.49).



Spektrum 4.49 SWCNT'ye ait XRD deseni.

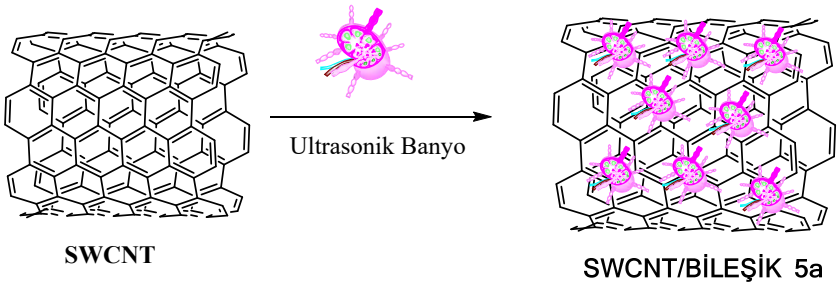
SWCNT'ye ait **FT-IR spektrumunda** (vmax/cm^{-1}) 1549 cm-1 de karbon nanotüplerin grafit tabakalarının C=C eğilme titreşimleri görülmektedir. Saf karbon nanotüplerde C=C eğilme titreşimleri dışında IR aktif titreşim bulunmamaktadır. SWCNT'ye ait FT-IR spektrumları önerilen SWCNT yapısını desteklemektedir (Spektrum 4.50).

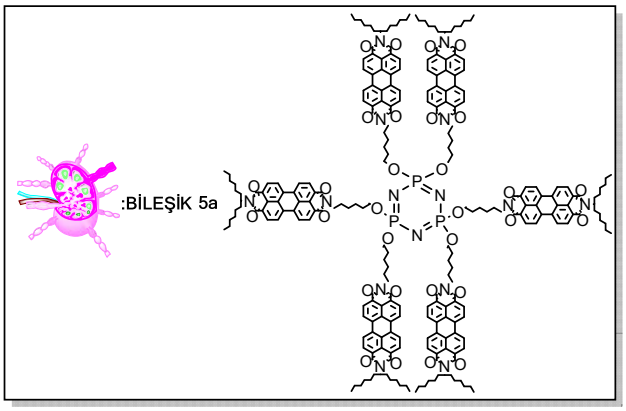


Spektrum 4.50 SWCNT'ye ait FT- IR spektrumu

4.1.13. SWCNT-Bileşik 5a Nanokompozitinin Hazırlanması ve Yapı Analizi

4.1.13.a. SWCNT-Bileşik 5a Nanokompozitinin Hazırlanması



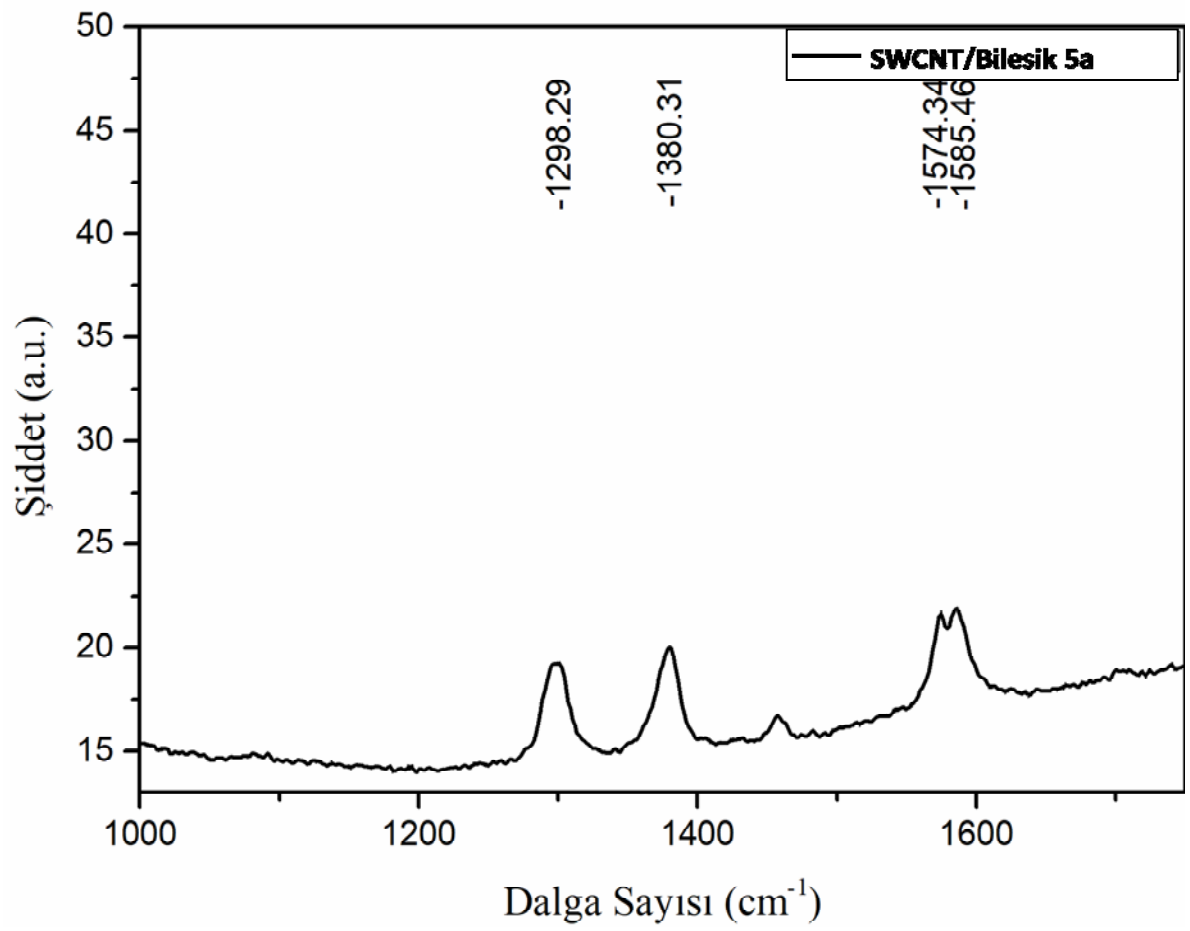


SWCNT (10 mg, 1 eşdeğer) 25 mL'lik yuvarlak dipli tek boyunlu balonda 10 mL THF içerisinde ultrasonik banyo yardımı ile 10 dk çözücü içerisinde dağıtıldı. Reaksiyon karışımına uygun eşdeğer miktarda (1:1, 1:3, 1:5; w: w) bileşik 5a ilave edildi ve ultrasonik banyoda 30 dk etkileştirildi. Reaksiyon karışımı 5 saat oda sıcaklığında bekletildi. Uygun oran olarak belirlenen kompozit malzemeden çözücü (THF) vakum etüvünde (200 mmHg) kurutma amacıyla 1 gün 60 ^{o}C'de bekletildi ve SWCNT/ BİLEŞİK 5a nanokompoziti elde edildi.

4.1.13.b. SWCNT-Bileşik 5a Nanokompozitinin Yapı Analizi

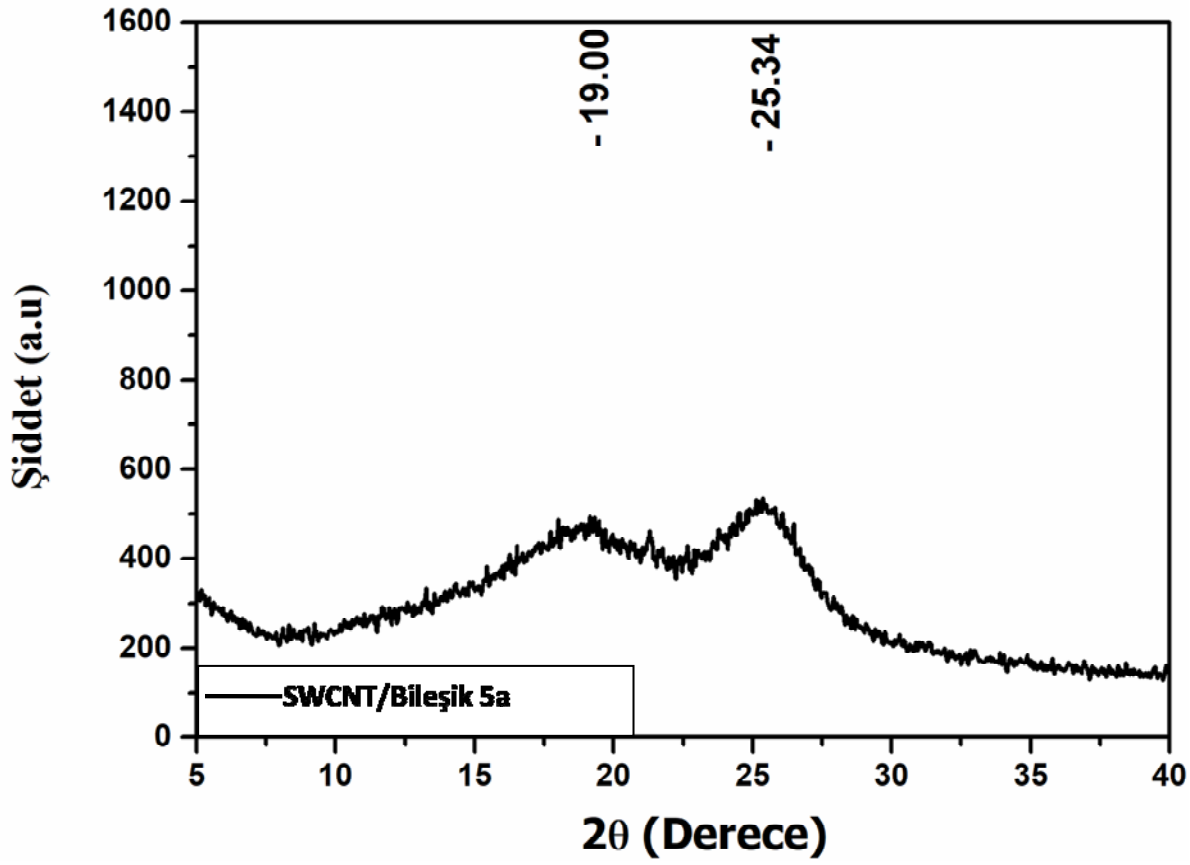
SWCNT-Bileşik 5a$_{1:5}$'nın **Raman Spektrumu** (514 nm) incelendiğinde 1298.29 cm $^{-1}$, 1380.31 cm^{-1}, 1574.34 ve 1585.46 cm^{-1} de dört pik görülmektedir. 1380.31 cm^{-1} de görülen pik SWCNT'nin karakteristik D bandına aittir ve SWCNT'nin grafit tabakalarında bulunan bozuk ve deforme olmuş yapılardan kaynaklanır. 1574.34 cm^{-1} de görülen karakteristik G bandına ait pik ise ve grafit tabakalarının aktif E_{2g} titreşimleri sonucunda görülür. SWCNT'ye

ait raman spektrumu ile kıyaslandığında, perilen tabanlı SWCNT'lerin D bandının perilen gruplarının perdeleme etkisinden ve yansımasından dolayı maskelendiği gözlendi. G bandının ise yaklaşık 10-15 cm^{-1}'lik bir maviye kayma ile 1585.46 cm^{-1} deki gelen pikin ikiye yarıldığı gözlendi. Bu kayma etkili perilen grupları ile SWCNT arasında etkili *p-p* etkileşiminin olduğunu göstermektedir (Spektrum 4.51).



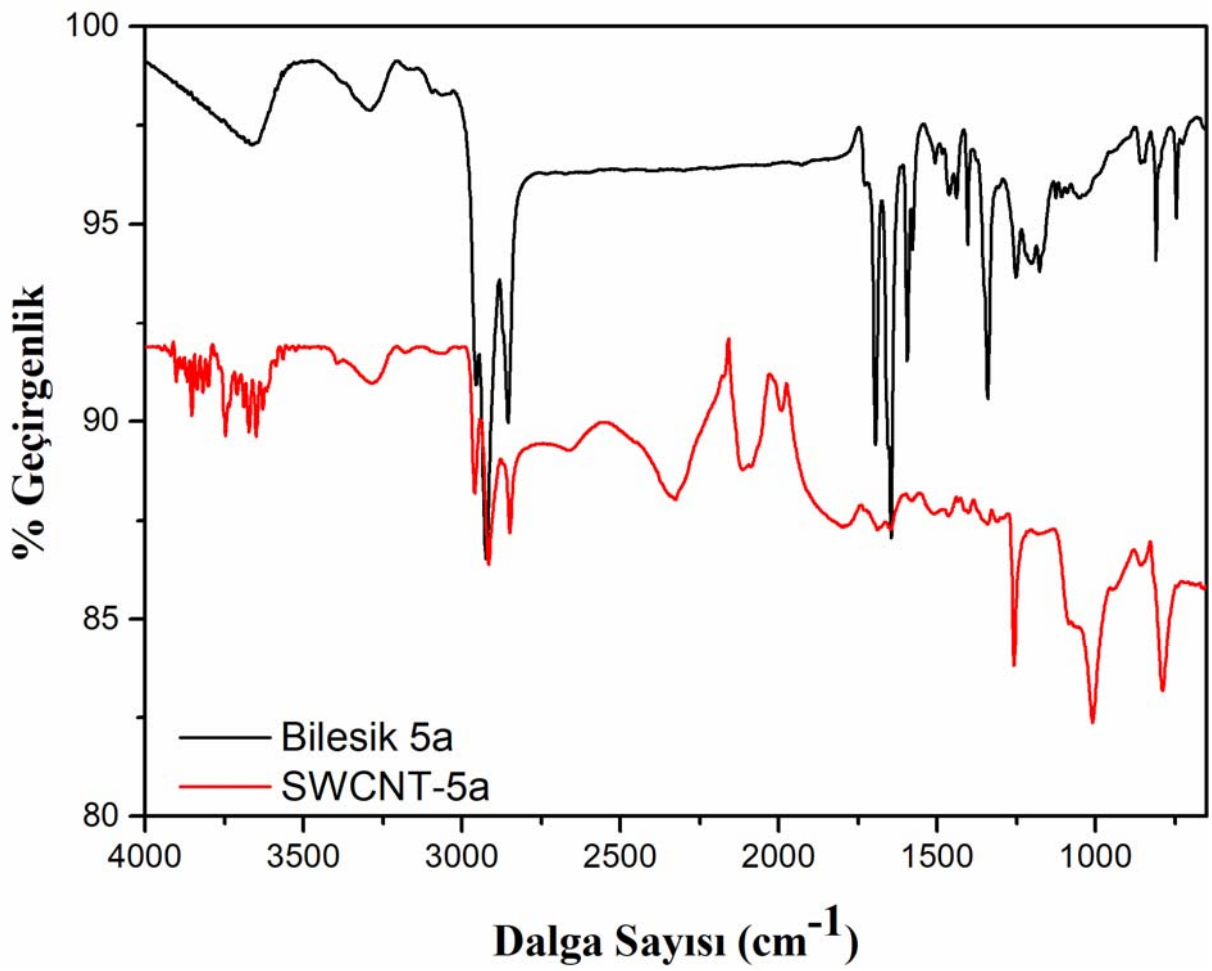
Spektrum 4.51 SWCNT-Bileşik $5a_{1:5}$'e ait Raman spektrumu

SWCNT-Bileşik $5a_{1:5}$ nanokompozitine ait **XRD** deseninde (4 dk./der.; 2Θ= 5- 40 °) 2Θ= 25,34°'de görülen XRD saçılma piki SWCNT'nin karakteristik pikidir. Bileşiğe ait XDR deseninden tabakalar arası uzaklığın 0.34 nm olduğu hesaplanmıştır ve XRD deseninde 19,00°' de gözlenen yayvan pik, perilen-fosfazen bileşiğiyle kovalent olmayan sübstitüsyondan sonra gözlenmiştir ve fosfazen-perilen bileşiği olan bileşik 5a'dan kaynaklanmaktadır (Spektrum 4.52).



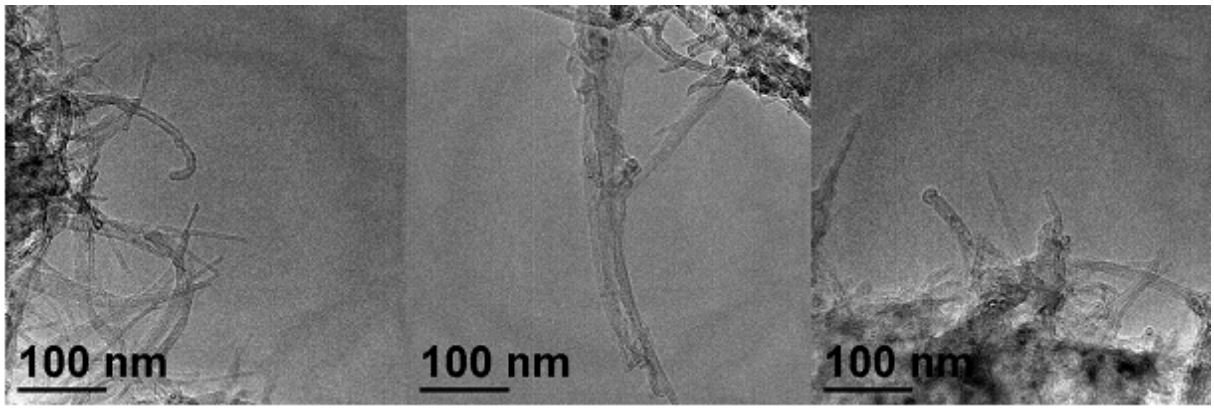
Spektrum 4.52 SWCNT-Bileşik $5a_{1:5}$ nanokompozitine ait XRD deseni

SWCNT-$5a_{1:5}$ nanokompozitine ait **FT-IR spektrumunda** (vmax/cm^{-1}) 2960, 2920 ve 2848 cm^{-1} de aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimleri gözlenmektedir. 2319 cm^{-1} de C=O gerilme titreşimleri gözlenmektedir. 2117 cm^{-1} de C-N gerilme titreşimleri, 1792 ve 1687 cm^{-1} de ise C=O gerilme titreşimleri görülmektedir. 1593 cm-1 de gözlenen pik yapıdaki C=C gruplarının gerilme titreşimlerine aittir. Fosfazen bileşiklerinin karakteristik P=N eğilme titreşimleri 1259 cm^{-1} de ve 1012 cm^{-1} de ise C-O eğilme titreşimlerine aittir. Nanokompozite ait spektrumda görülen fonksiyonel grup pikleri önerilen yapıyı desteklemektedir (Spektrum 4.53).



Spektrum 4.53 Bileşik 5a ve SWCNT-Bileşik $5a_{1:5}$ nanokompozitine ait FT- IR spektrumları

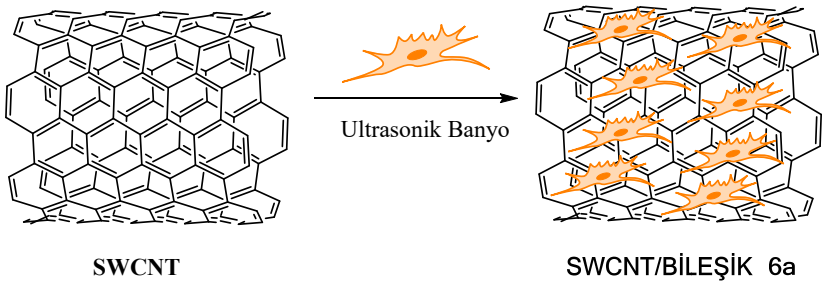
SWCNT-Bileşik 5a'ya ait **HRTEM** görüntüleri incelendiğinde 100 nm'den alınan görüntülerde SWCNT'lerin kapalı uçlu oldukları, farklı uzunluklarda ve çaplarda sentezlendikleri görülmektedir. Bu görüntülerden ortalama grafit tabakası dış çaplarının yaklaşık 10 nm olduğu hesaplandı. Ayrıca beklenildiği gibi dış katmanlara perilen- fosfazen bileşiğinın (5a) kovalent olmayan etkileşim ile kaplanması sonunda SWCNT'lerin yüzeyinde amorf yapılar gözlendi (Şekil 4.3).

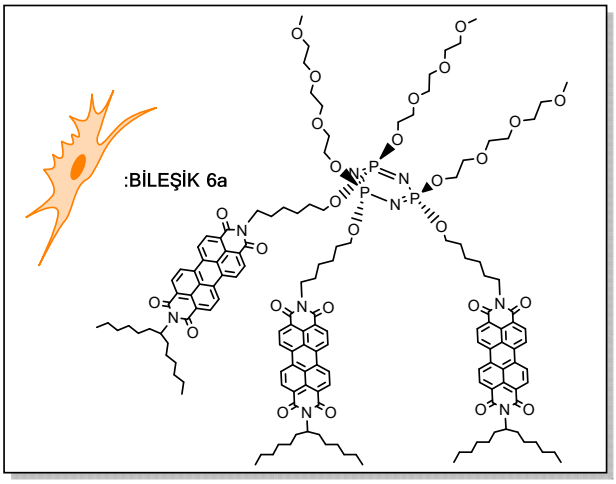


Şekil 4.3 SWCNT-Bileşik $5a_{1:5}$ nanokompozitinin 100 nm'deki HRTEM görüntüleri

4.1.14. SWCNT-Bileşik 6a Nanokompozitinin Hazırlanması ve Yapı Analizi

4.1.14.a. SWCNT-Bileşik 6a Nanokompozitinin Hazırlanması



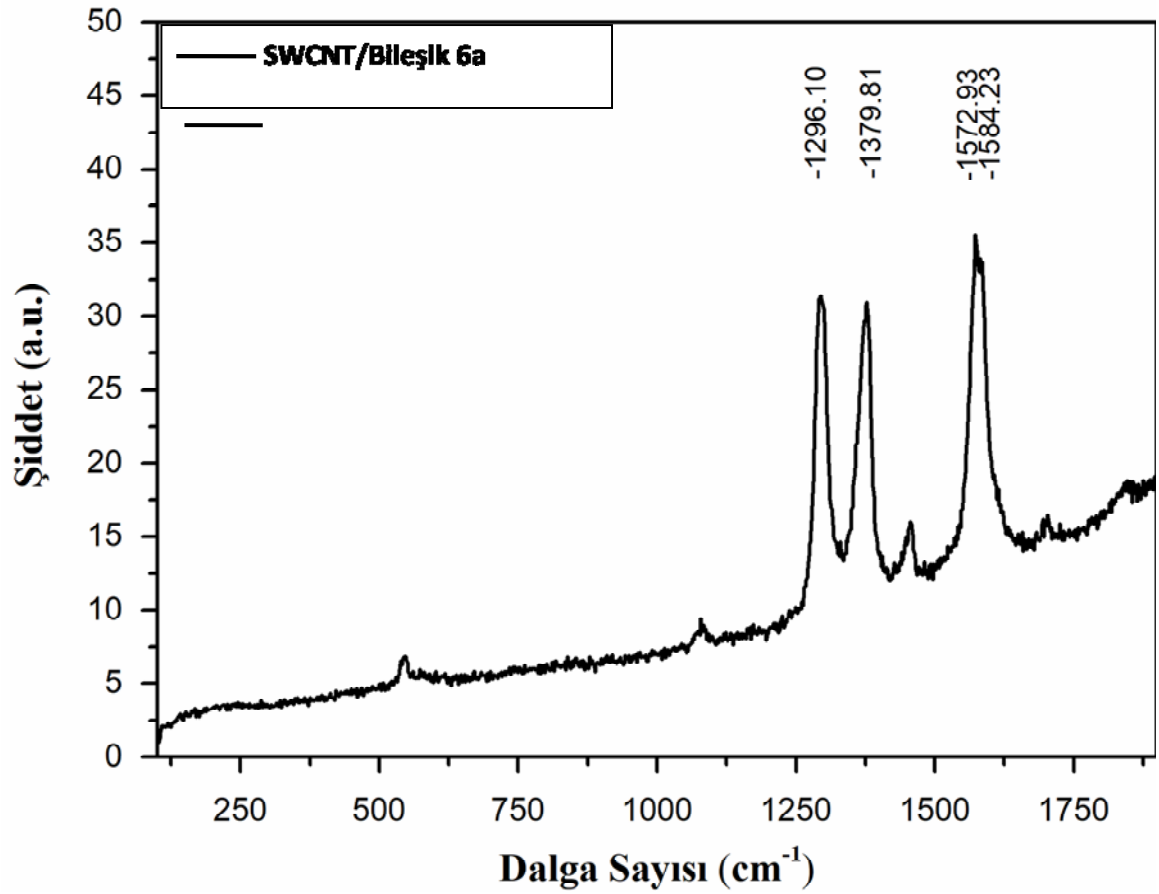


SWCNT (10 mg, 1 eşdeğer) 25 mL'lik yuvarlak dipli tek boyunlu balonda 10 mL THF içerisinde ultrasonik banyo yardımı ile 10 dk çözücü içerisinde dağıtıldı. Reaksiyon

karışımına uygun eşdeğer miktarda (1:1, 1:3, 1:5; w: w) bileşik 6a ilave edildi ve ultrasonik banyoda 30 dk etkileştirildi. Reaksiyon karışımı 5 saat oda sıcaklığında bekletildi. Uygun oran olarak belirlenen kompozit malzemeden çözücü (THF) vakum etüvünde (200 mmHg) kurutma amacıyla 1 gün 60 ^{o}C'de bekletildi ve SWCNT/ BİLEŞİK 6a nanokompoziti elde edildi.

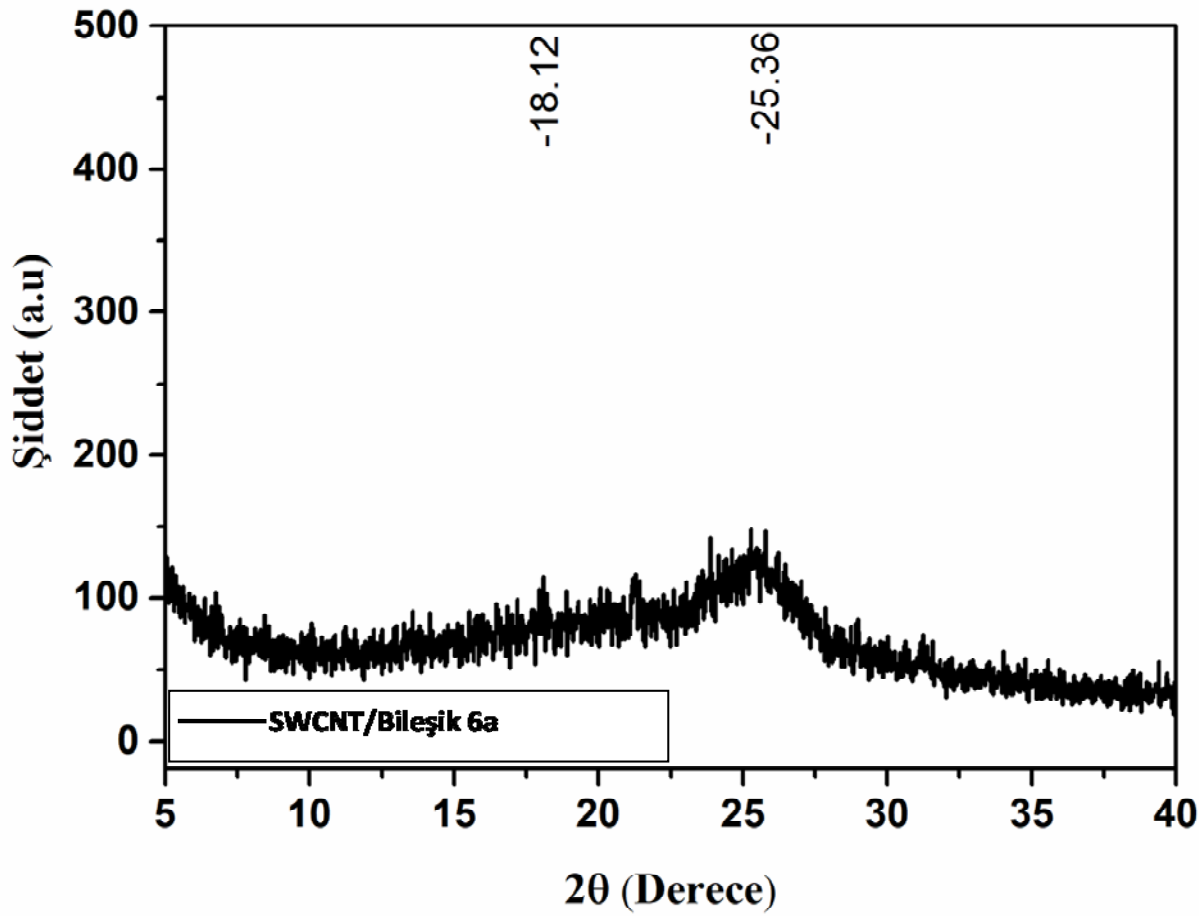
4.1.14.b. SWCNT-Bileşik 6a Nanokompozitinin Yapı Analizi

***S*WCNT-Bileşik 6a$_{1:5}$'**nın **Raman Spektrumu** (514 nm) incelendiğinde 1296.10 cm $^{-1}$, 1379.81 cm^{-1}, 1572.93 ve 1584.23 cm^{-1} de dört pik görülmektedir. 1379.81 cm^{-1}'de görülen pik SWCNT'nin karakteristik D bandına aittir ve SWCNT'nin grafit tabakalarında bulunan bozuk ve deforme olmuş yapılardan kaynaklanır. 1572.93 cm^{-1} de görülen karakteristik G bandına ait pik ise ve grafit tabakalarının aktif E_{2g} titreşimleri sonucunda görülür. SWCNT'ye ait raman spektrumu ile kıyaslandığında, perilen tabanlı SWCNT'lerin D bandının perilen gruplarının perdeleme etkisinden ve yansımasından dolayı maskelendiği gözlendi. G bandının ise yaklaşık 10-15 cm^{-1}'lik bir maviye kayma ile 1584,23 cm^{-1}'deki gelen pikin ikiye yarıldığı gözlendi. Bu kayma, etkili perilen grupları ile SWCNT arasında etkili *p-p* etkileşiminin olduğunu göstermektedir (Spektrum 4.54).



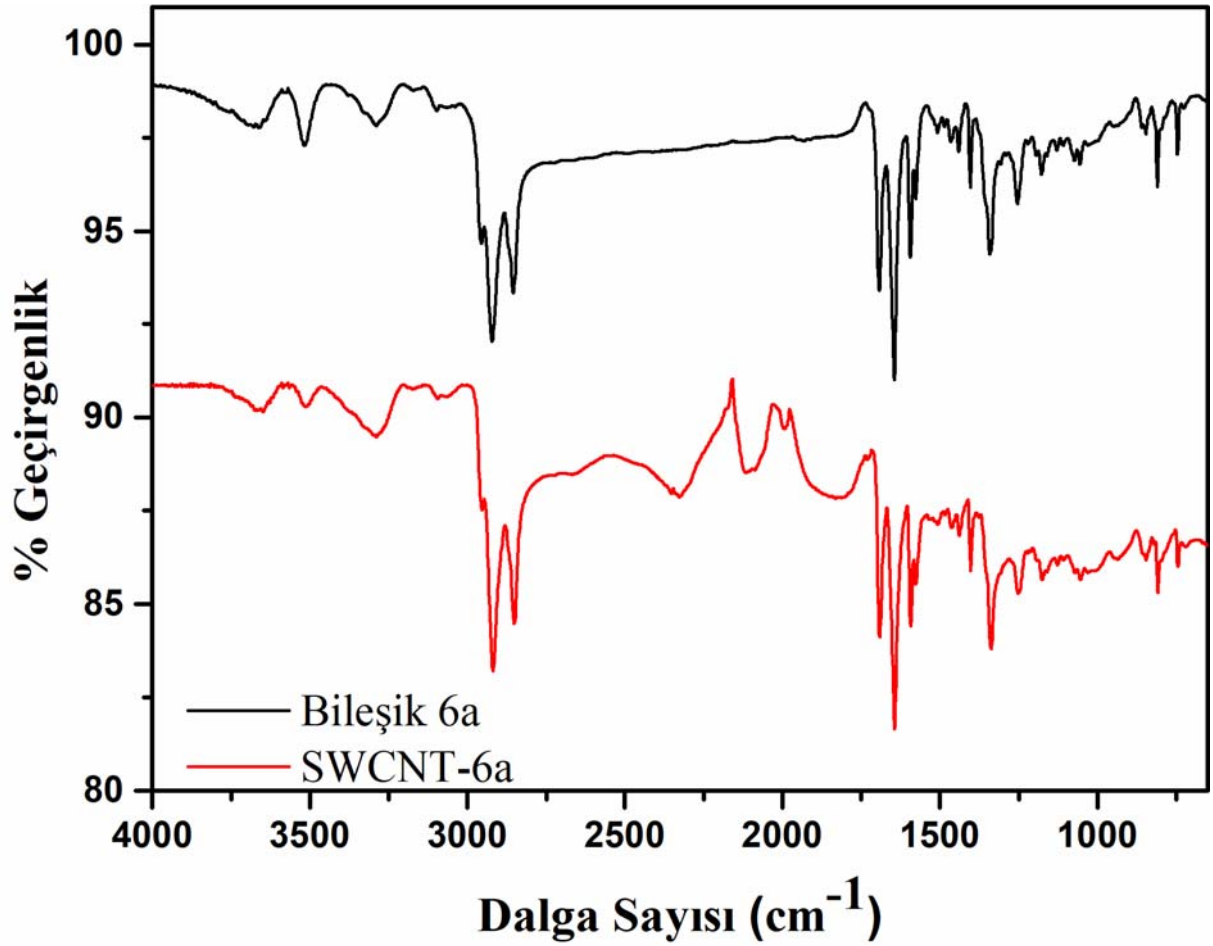
Spektrum 4.54 SWCNT-Bileşik $6a_{1:5}$'e ait Raman spektrumu

SWCNT-Bileşik $6a_{1:5}$ nanokompozitine ait **XRD** deseninde (4 dk./der.; 2Θ= 5- 40 °) 2Θ= 25,34°'de görülen XRD saçılma piki SWCNT'nin karakteristik pikidir. Bileşiğe ait XDR deseninden tabakalar arası uzaklığın 0.34 nm olduğu hesaplanmıştır ve XRD deseninde 18,34°'de gözlenen yayvan pik, perilen-fosfazen bileşiğiyle kovalent olmayan sübstitüsyondan sonra gözlenmiştir ve fosfazen-perilen bileşiği olan bileşik $6a_{1:5}$'dan kaynaklanmaktadır (Spektrum 4.55).



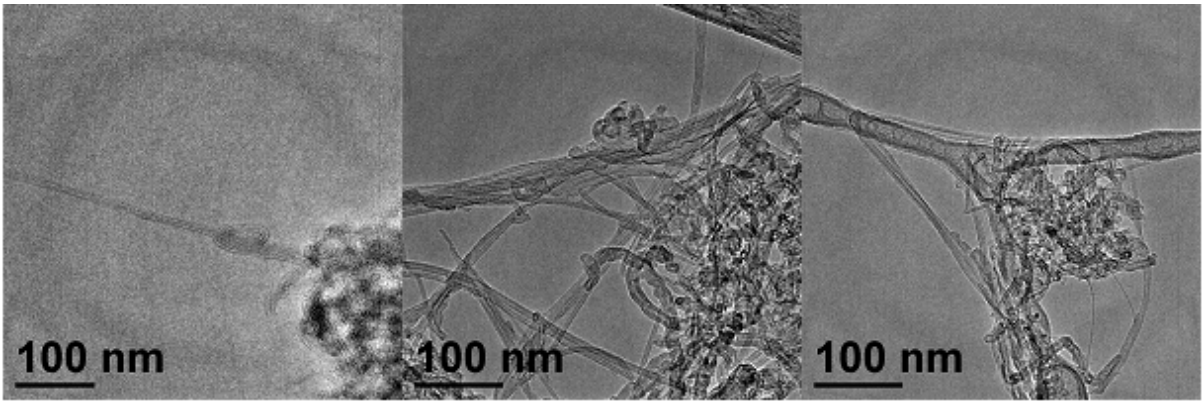
Spektrum 4.55 SWCNT-Bileşik $6a_{1:5}$ nanokompozitine ait XRD deseni

SWCNT-$6a_{1:5}$ nanokompozitine ait **FT-IR spektrumunda** (vmax/cm^{-1}) 2965, 2923 ve 2843 cm^{-1} de aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimleri gözlenmektedir. 2333 cm^{-1} de C=O gerilme titreşimleri gözlenmektedir. 2127 cm^{-1} de C-N gerilme titreşimleri, 1825 ve 1694 cm^{-1} de C=O ve 1642 cm^{-1} de ise C=C gerilme titreşimleri görülmektedir. 1593 cm^{-1} de gözlenen pik yapıdaki C=C gruplarının gerilme titreşimlerine aittir. 1340 cm^{-1} de görülen pik C-N gerilme titreşimlerine aittir. Fosfazen bileşiklerinin karakteristik P=N eğilme titreşimleri 1250 ve 1159 cm^{-1} de görülmektedir. Nanokompozite ait spektrumda görülen fonksiyonel grup pikleri önerilen yapıyı desteklemektedir (Spektrum 4.56).



Spektrum 4.56 Bileşik 6a ve SWCNT-Bileşik $6a_{1:5}$ nanokompozitine ait FT-IR spektrumları

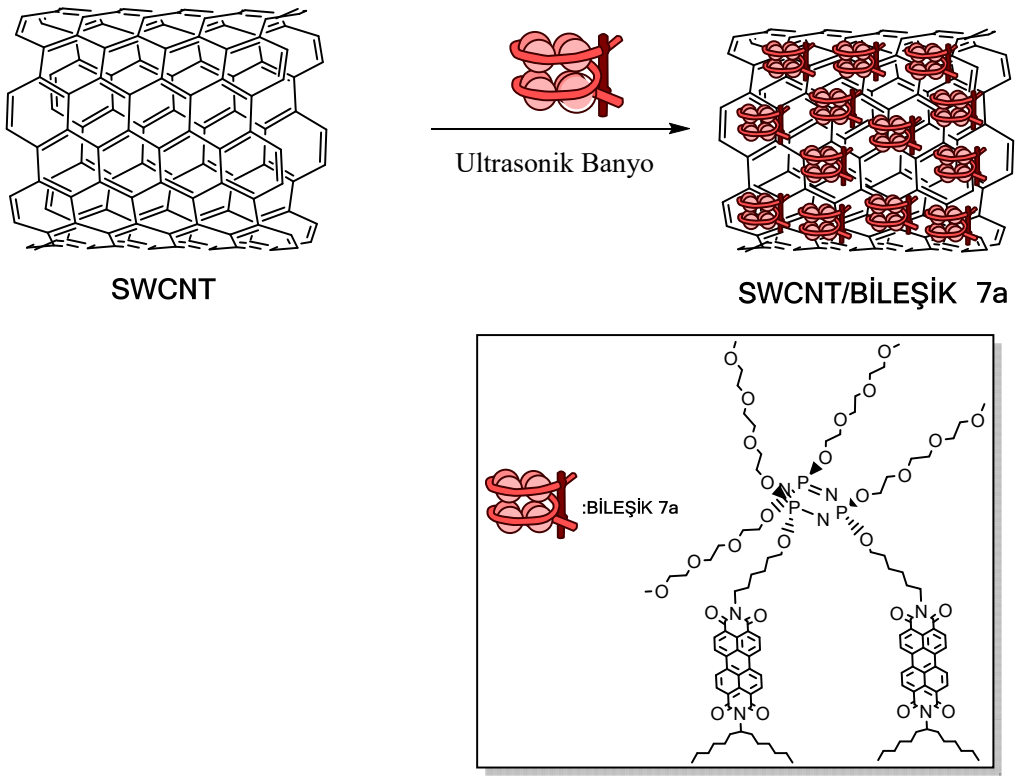
SWCNT-Bileşik $6a_{1:5}$ nanokompozitine ait **HRTEM** görüntüleri incelendiğinde 100 nm'den alınan görüntülerde SWCNT'lerin kapalı uçlu oldukları, farklı uzunluklarda ve çaplarda sentezlendikleri görülmektedir. Bu görüntülerden ortalama grafit tabakası dış çaplarının yaklaşık 10 nm olduğu hesaplandı. Ayrıca beklenildiği gibi dış katmanlara perilen-fosfazen bileşiğin (bileşik 6a) kovalent olmayan etkileşim ile kaplanması sonunda SWCNT'lerin yüzeyinde amorf yapılar gözlendi. Görüntülerde bazı kısımların kıvrılarak yumak oluşturdukları belirlendi (Şekil 4.4).



Şekil 4.4 SWCNT- Bileşik $6a_{1:5}$ nanokompozitinin 100 nm'deki HRTEM görüntüleri

4.1.15. SWCNT-Bileşik 7a Nanokompozitinin Hazırlanması ve Yapı Analizi

4.1.15.a. SWCNT-Bileşik 7a Nanokompozitinin Hazırlanması

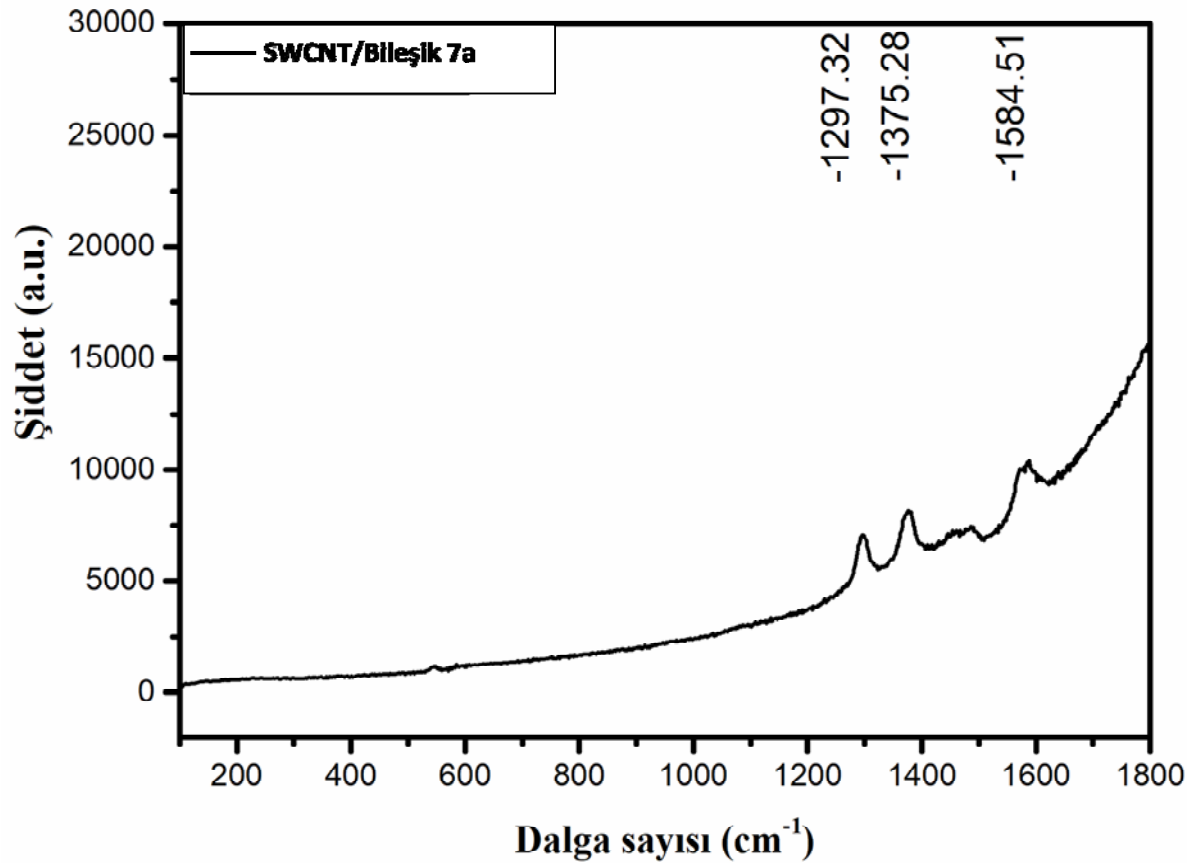


SWCNT (10 mg, 1 eşdeğer) 25 mL'lik yuvarlak dipli tek boyunlu balonda 10 mL THF içerisinde ultrasonik banyo yardımı ile 10 dk çözücü içerisinde dağıtıldı. Reaksiyon karışımına uygun eşdeğer miktarda (1:1, 1:3, 1:5; w:w) bileşik 7a ilave edildi ve ultrasonik

banyoda 30 dk etkileştirildi. Reaksiyon karışımı 5 saat oda sıcaklığında bekletildi. Uygun oran olarak belirlenen kompozit malzemeden çözücü (THF) vakum etüvünde (200 mmHg) kurutma amacıyla 1 gün 60 ^{o}C'de bekletildi ve SWCNT/ BİLEŞİK 7a nanokompoziti elde edildi.

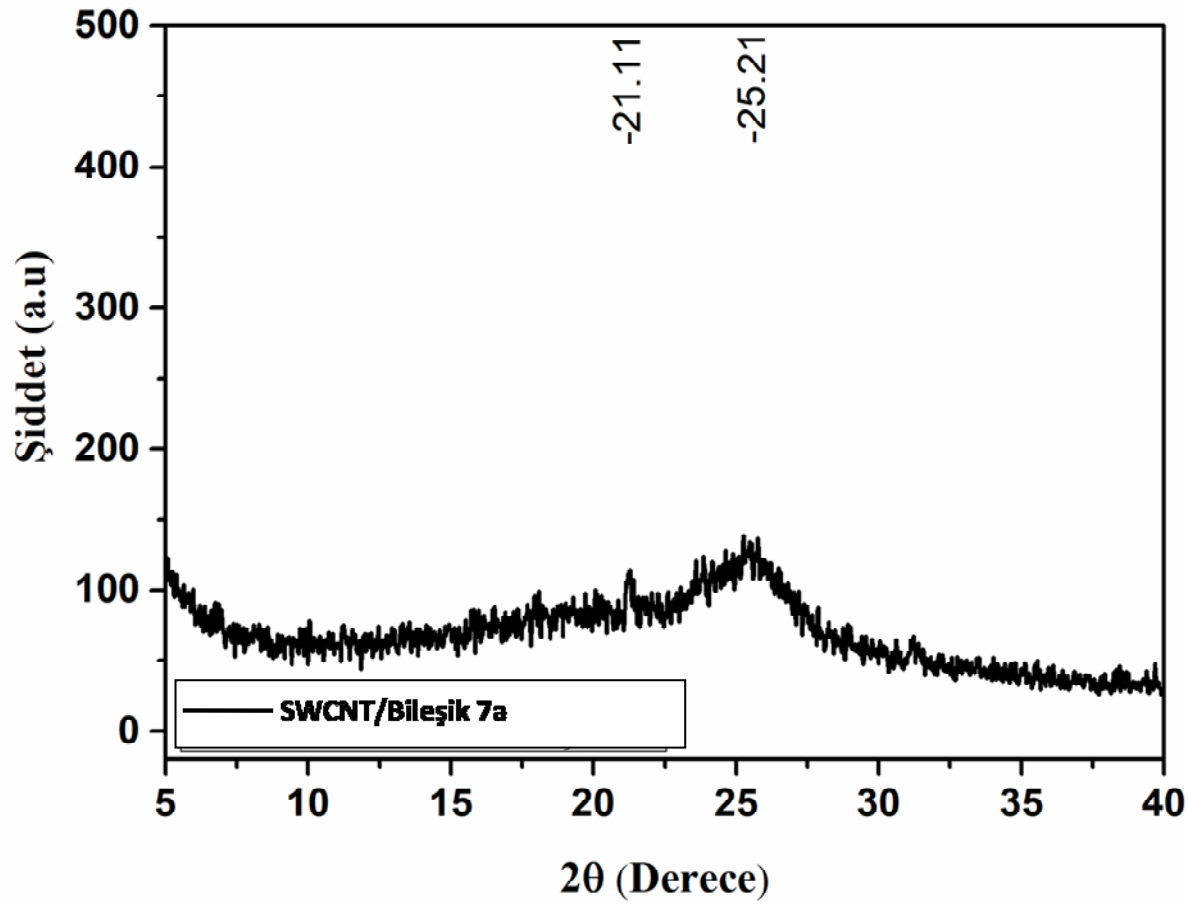
4.1.15.b. SWCNT-Bileşik 7a Nanokompozitinin Yapı Analizi

*S*WCNT-Bileşik $7a_{1:5}$ nanokompozitine ait Raman Spektrumu (514 nm) incelendiğinde 1299.18 cm $^{-1}$, 1375.28 cm^{-1}, 1584.51 cm^{-1} de üç pik görülmektedir. 1375.28 cm^{-1}'de görülen pik SWCNT'nin karakteristik D bandına aittir ve SWCNT'nin grafit tabakalarında bulunan bozuk ve deforme olmuş yapılardan kaynaklanır. 1572.49 cm^{-1}'de görülen karakteristik G bandına ait pik ise ve grafit tabakalarının aktif E_{2g} titreşimleri sonucunda görülür. SWCNT ye ait raman spektrumu ile kıyaslandığında, perilen tabanlı SWCNT'lerin D bandının, perilen gruplarının perdeleme etkisinden ve yansımasından dolayı maskelendiği gözlendi. G bandının ise yaklaşık 15- 20 cm^{-1}'lik bir maviye kayma ile 1584.51 cm^{-1}'deki gelen pikin ikiye yarıldığı gözlendi. Bu kayma, etkili perilen grupları ile SWCNT arasında etkili *p-p* etkileşiminin olduğunu göstermektedir (Spektrum 4.57).



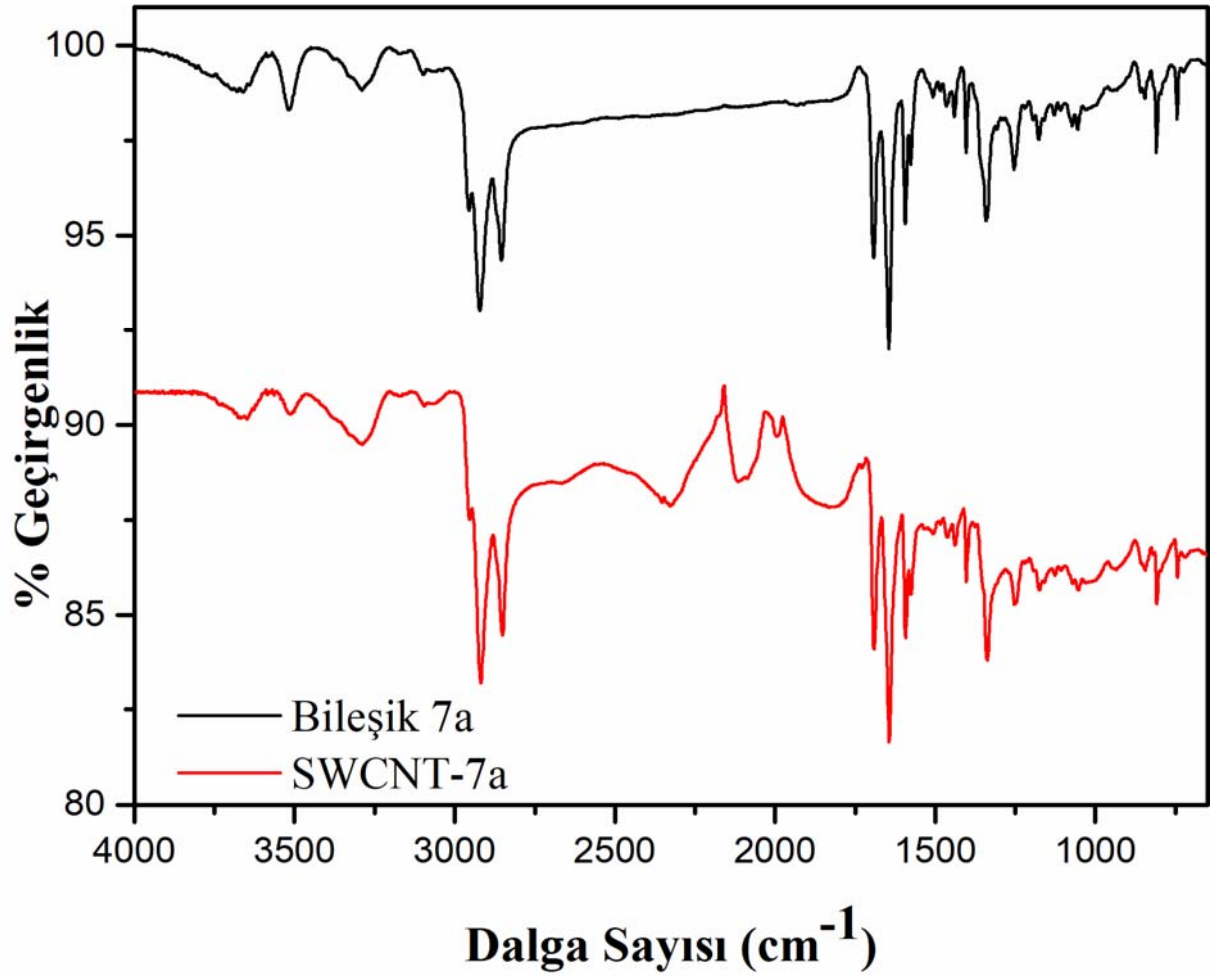
Spektrum 4.57 SWCNT-Bileşik $7a_{1:5}$'e ait Raman spektrumu

SWCNT- Bileşik $7a_{1:5}$ nanokompozitine ait **XRD** deseninde (4 dk./der.; 2Θ= 5- 40 °) 2Θ= 25.21°'de görülen XRD saçılma piki SWCNT'nin karakteristik pikidir. Bileşiğe ait XDR deseninden tabakalar arası uzaklığın 0.34 nm olduğu hesaplanmıştır ve XRD deseninde 21.11°'de gözlenen yayvan pik, perilen-fosfazen bileşiğiyle kovalent olmayan sübstitüsyondan sonra gözlenmiştir ve fosfazen-perilen bileşiği olan bileşik $7a_{1:5}$'dan kaynaklanmaktadır (Spektrum 4.58).



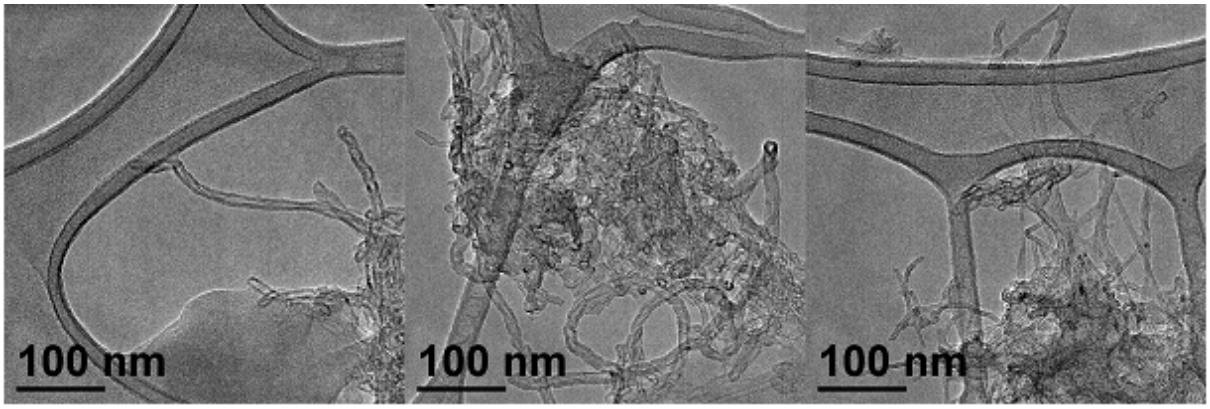
Spektrum 4.58 SWCNT-Bileşik $7a_{1:5}$ nanokompozitine ait XRD deseni

SWCNT-$7a_{1:5}$ nanokompozitine ait **FT-IR spektrumunda** (vmax/cm^{-1}) 2955, 2926 ve 2852 cm^{-1} de aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimleri gözlenmektedir. 2315 cm^{-1} de C=O gerilme titreşimleri gözlenmektedir. 2114 cm^{-1} de C-N gerilme titreşimleri, 1846 cm^{-1} de aromatik C-H eğilme titreşimleri, 1694 ve 1642 cm^{-1} de ise C=O gerilme titreşimleri görülmektedir. 1589 cm^{-1} de gözlenen pik yapıdaki C=C gruplarının gerilme titreşimlerine aittir. 1334 cm^{-1} deki pik C-N gerilme titreşimlerine aittir. Fosfazen bileşiklerinin karakteristik P=N eğilme titreşimleri 1253 ve 1173 cm^{-1} de ve 1002 cm^{-1} de ise C-O eğilme titreşimlerine aittir. Nanokompozite ait spektrumda görülen fonksiyonel grup pikleri önerilen yapıyı desteklemektedir (Spektrum 4.59).



Spektrum 4.59 Bileşik 7a ve SWCNT-Bileşik $7a_{1:5}$ nanokompozitine ait FT-IR spektrumları

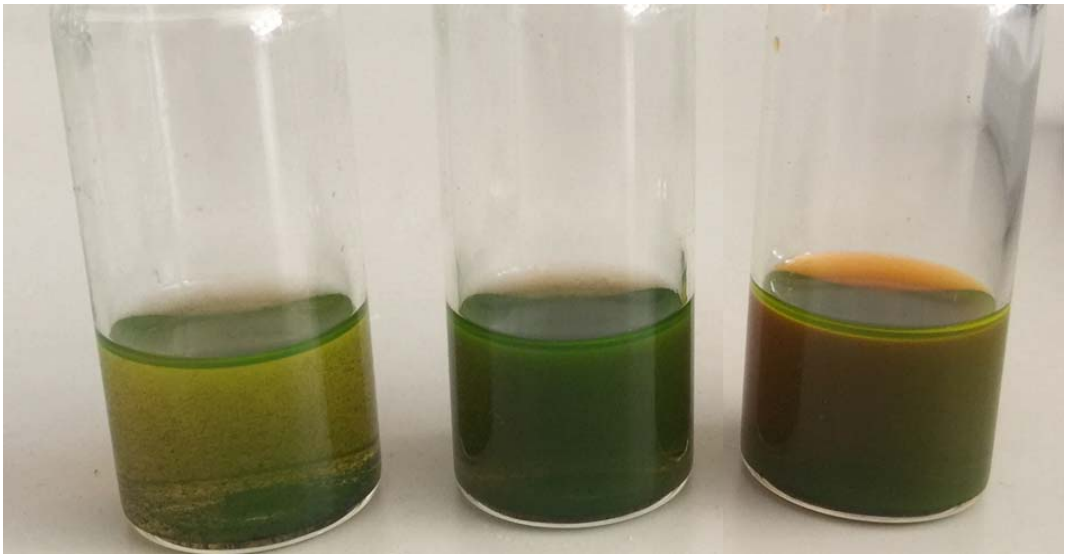
SWCNT-Bileşik $7a_{1:5}$ nanokompozitine ait HRTEM görüntüleri incelendiğinde 100 nm'den alınan görüntülerde SWCNT'lerin kapalı uçlu oldukları, farklı uzunluklarda ve çaplarda sentezlendikleri görülmektedir. Bu görüntülerden ortalama grafit tabakası dış çaplarının yaklaşık 10 nm olduğu hesaplandı. Ayrıca beklenildiği gibi dış katmanlara perilen-fosfazen bileşiğin (bileşik 7a) kovalent olmayan etkileşim ile kaplanması sonunda SWCNT'lerin yüzeyinde amorf yapılar gözlendi. Görüntülerde bazı kısımların kıvrılarak yumak oluşturdukları belirlendi (Şekil 4.5).



Şekil 4.5 SWCNT-Bileşik $7a_{1:5}$ nanokompozitinin 100 nm'deki HRTEM görüntüleri

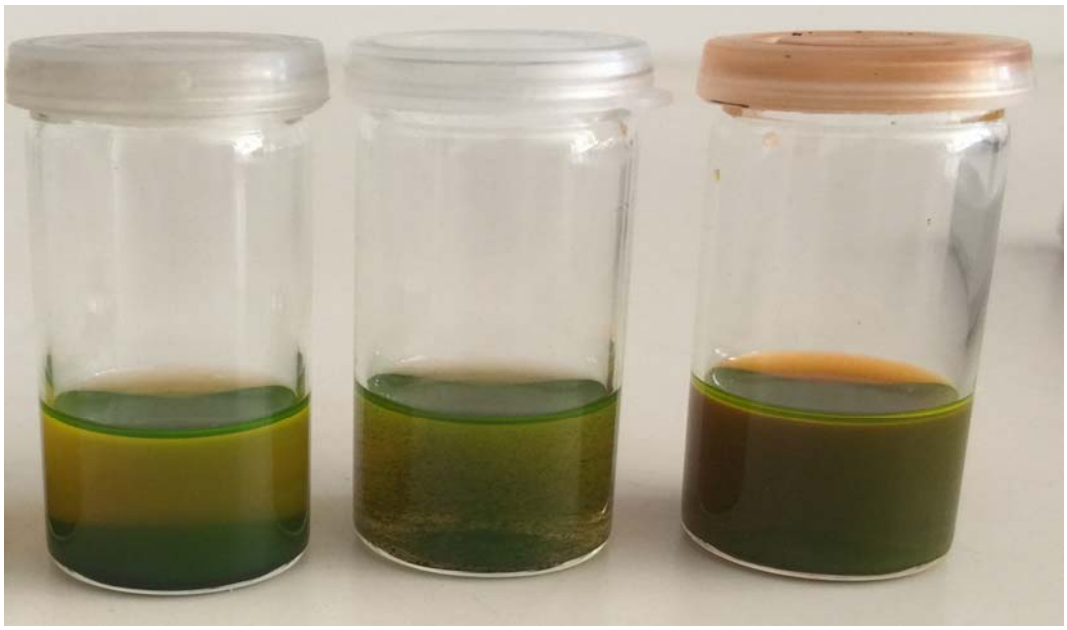
4.2. SWCNT-perilen/fosfazen Nanokompozitlerinin Çözünürlük özellikleri

Proje kapsamında önerilen kompozit malzemeler SWCNT oranı sabit tutularak perilen- fosfazen bileşiklerinin (5a, 6a, 7a) miktarının değiştirilmesi ile farklı oranlarda [(1:1, 1:3 ve 1:5 (w: w)] hazırlandı. Proje kapsamında amaçlanan, SWCNT'lerin, perilen-fosfazen bileşikleri ile kovalent olmayan etkileşimlerle fonksiyonlandırılması sonucunda çözünür hale getirilmesidir. Böylece uygulamalar için SWCNT'lerin en büyük problemi olan çözünmelerinin, ortadan kaldırılması ve elde edilen çözünebilir kompozit malzemelerin (SWCNT-bileşik 5a, SWCNT-bileşik 6a ve SWCNT-bileşik 7a) özelliklerinin incelenmesidir. Daha önceki çalışmalarımız ve literatürde rapor edilen çalışmalardan elde edilen bilgilere göre kompozit malzemelerin hazırlanmasında farklı oranlar (1:1, 1:3 ve 1:5) belirlenerek, bu oranlarda hazırlanan perilen-siklofosfazen nanokompozitlerden (bileşik 5a, bileşik 6a, bileşik 7a) çözünür olanların özelliklerinin incelenmesi amaçlandı. Bu kapsamda hazırlanan kompozit malzemeler ultrasonik banyoda etkileştirildi ve elde edilen kompozitlerin aynı miktarları 5 mL THF içerisinde 3 saat oda sıcaklığında bekletildi. Süre sonunda 1:1 ve 1:3 oranlarında hazırlanan kompozitlerin kararlı çözeltiler oluşturamadığı ve bu miktarlardaki boyar maddelerin SWCNT'lerin duvarları arasına girerek van der Waals etkileşimlerini bozmaya yeterli olmadığı gözlendi. 1:5 oranında hazırlanan kompozit malzemelerin ise homojen şekilde 3 saat sonunda da kararlı çözelti halinde bulundukları gözlendi. Bu sebeple çalışmalara çözünür SWCNT-Bileşik $5a_{1:5}$, SWCNT-Bileşik $6a_{1:5}$, ve SWCNT-Bileşik $7a_{1:5}$ ile devam edildi (Şekil 4.6, 4.7 ve 4.8).



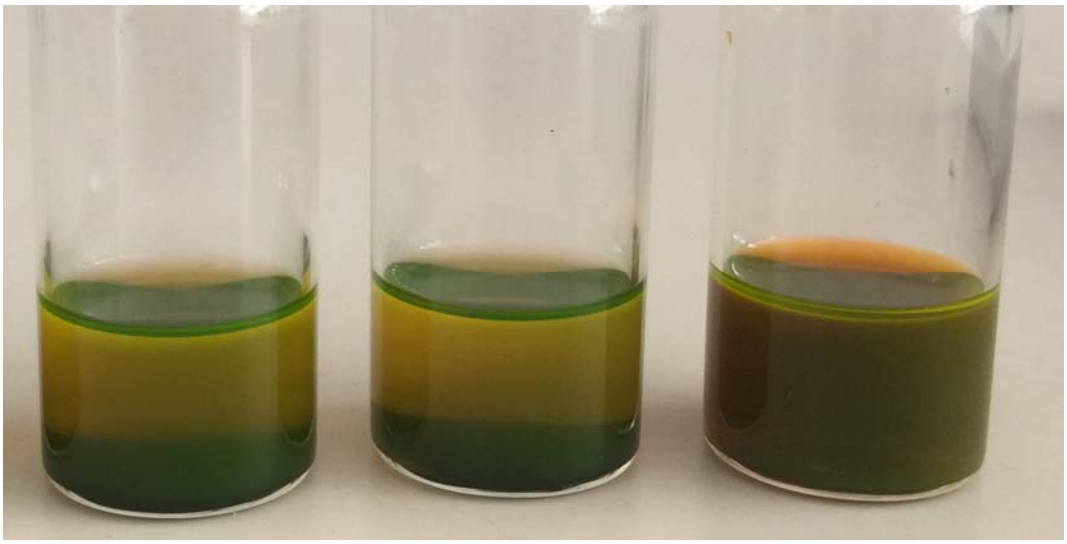
(A) **(B)** **(C)**

Şekil 4.6 SWCNT-Bileşik 5a (A) 1:1, (B) 1:3, (C) 1:5 oranlarında hazırlanan nanokompozitlerin THF içerisindeki çözeltileri



(A) **(B)** **(C)**

Şekil 4.7 SWCNT-Bileşik 6a (A) 1:1, (B) 1:3, (C) 1:5 oranlarında hazırlanan nanokompozitlerin THF içerisindeki çözeltileri



(A) **(B)** **(C)**

Şekil 4.8 SWCNT- Bileşik 7a (A) 1:1, (B) 1:3, (C) 1:5 oranlarında hazırlanan nanokompozitlerin THF içerisindeki çözeltileri

4.3. Fotofiziksel Özelliklerin İncelenmesi

Perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik asit diimid kromoforik boyalar (perilendiimid, PDI) yüksek derecede konjugasyona sahip malzemeler sınıfındadır (Aleshinloye vd, 2015). Rilen boyalan sınıfına giren çekirdek kısmı donör olarak davranırken karbonil gruplar akseptör özellik gösterir. Perilendimidler kırmızıdan mora kadar değişen renklerde bulunabilirler. PDI'nın "imid" veya "bay" pozisyonları üzerinde gerçekleştirilecek modifikasyonların ve sübstitüent çeşitliliğinin molekülün fotofiziksel özelliklerini etkilediği birçok çalışmada rapor edilmiştir (Huang vd, 2011a). Molekülün imid azotları üzerindeki sübstitüentler ve bu sübstitüentlerin özellikleri optik ve elektronik özelliklere düşük derecede etki ederken, molekülün çözünürlük özelliklerini önemli derecede değiştirir (Zhao vd, 2015). Bay pozisyonlarından gerçekleştirilen türevlendirmeler ise elektronik ve optik özelliklere etki etmektedir. PDI türevlerinin UV-Vis absorpsiyonları genellikle 400-600 nm aralığında değişmekte ve bu elektronik geçişler perilen türevlerini güneş pili uygulamalarında kullanımları açısından potansiyel adaylar haline getirmektedir. Çözücü içerisinde UV-Vis absorpsiyon spektrumları karakteristik π-π^* geçişlerinden kaynaklanmaktadır. 400-450 nm (B bandı) ve 500-600 nm (Q bandı) aralığında konjuge-π yapılarından dolayı absorpsiyon yapmaktadırlar (Dinçalp vd, 2014). Genellikle perilendiimid türevleri 3 adet absorpsiyon bandı [λ= 458 nm (0,2), 490 nm (0,1), 526 nm(0,0)] verirler ve ilgili emisyon pikleri 540, 576 ve 624 nm de gözlenir. Bu proje kapsamında "imid" azotları üzerinden fonksiyonlandırılmış asimetrik yapıdaki perilendiimid türevleri fotofiziksel açıdan inert olan siklofosfazen halkasına sübstitüe edilmiş ve yeni tür perilen-siklofosfazen

bileşikleri (5a-7a) bileşikleri ve bu bileşiklerin SWCNT ile etkileştirilmesiyle yeni perilen-siklofosfazen/SWCNT nanokompozitleri (SWCNT/5a-7a) hazırlandı. Başlangıç bileşiği olarak kullanılan 4, bileşik 5a-7a ve SWCNT/5a-7a nanokompozitlerinin fotofiziksel özellikleri THF içerisinde (nanokompozitlerin kararlı çözeltiler oluşturması sebebiyle) 25˚C'de alındı. Bileşik 4, 5a-7a'nın (5 μM) ve SWCNT/5a-7a (0.1 mg/mL) nanokompozitlerinin absorpsiyon ve emisyon spektrumları incelendiğinde tüm bileşiklerin fotofiziksel özelliklerinin başlangıç bileşiği olarak kullanılan ve moleküllerde kromofor kısım olarak bulunan perilen türevi 4'e benzediği, absorpsiyon ve emisyon şiddetlerinin ise farklı oldukları gözlendi. Optik özellikler incelendiğinde perilen 4 ve perilen-siklofosfazen (5a, 7a) bileşiklerinin optik özelliklerinin benzer olduğu fakat üzerinde üç adet cis pozisyonda perilen grubu bulunduran 6a bileşiğinin floresans emisyon spektrumunun belirgin şekilde farklı olduğu belirlendi (Spektrum 4.67). Bileşik 4, 5a ve 7a 490 nm' de uyarıldığında ~530 ve ~572 nm de perilen türevlerinin karakteristik emisyon bantlarına benzer şekilde emisyon verirken 6a bileşiğinin ~ 90 nm kırmızıya kayarak 620 nm de kuvvetli bir emisyon piki daha verdiği gözlendi. Piren türevlerinin yüksek konsantrasyonlardaki çözeltilerinin rezonans uyarımı sonrasında eksimer lüminesans oluşumu kolaylıkla gözlemlenirken, perilen türevleri için molekül içi ekzimer oluşumunun zor ve nadir olduğu literatürde birçok çalışma bulunmaktadır (Atkins & De Paula, 2006; Biver vd, 2015; Débarre vd, 2002; Kaur vd, 2013; Sun vd, 2008; White vd, 2007). Bu sebeple 6a molekülünün ~90 nm kırmızıya kayma gösteren floresans emisyonunun intramoleküler ekzimer oluşumundan kaynaklandığı söylenebilir.

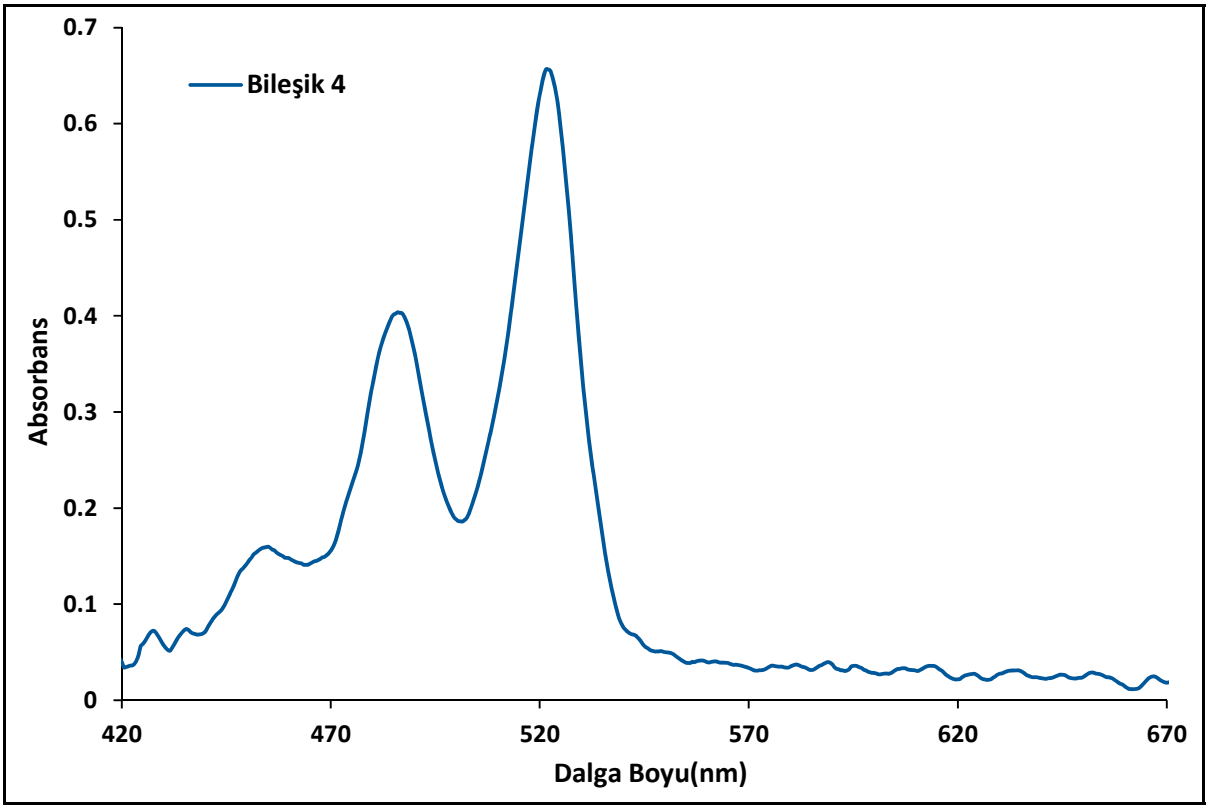
SWCNT/5a-7a nanokompozitlerinin UV-Vis absorpsiyon ve floresans emisyon spektrumları incelendiğinde moleküller üzerindeki kromofor gruba ait (perilen) karakteristik fotofiziksel kalıp açıkça görülmektedir. Perilen-siklofosfazen bileşiklerinin (5a-7a), SWCNT üzerine adsorpsiyonu, nanokompozitlerin absorpsiyon maksimumlarında elde edildikleri bileşiklere göre küçük miktarda kırmızıya kaymaya sebep olmuş ve SWCNT ile etkileşimden sonra sönümlenmiştir. Ayrıca SWCNT üzerine adsorpsiyondan sonra 6a bileşiğinin ekzimer emisyonunun bozulduğu görülmektedir. Proje kapsamında ayrıca, bileşik 4, 5a-7a ve SWCNT-5a-7a nanokompozitlerinin molar absorplama katsayıları (ε) konsantrasyona bağlı absorpsiyon spektrumlarından hesaplanmış ve floresans ömürleri τ_F (ns) ölçülmüştür (Şekil 4.9). Bileşiklerin fotofiziksel özellikleri ile ilgili veriler ve Tablo 4.1'de özetlenmiş ve ilgili spektrumlar aşağıda verilmiştir.

Tablo 4. 1 Elde edilen bileşiklerin fotofiziksel özelliklerine ait veriler

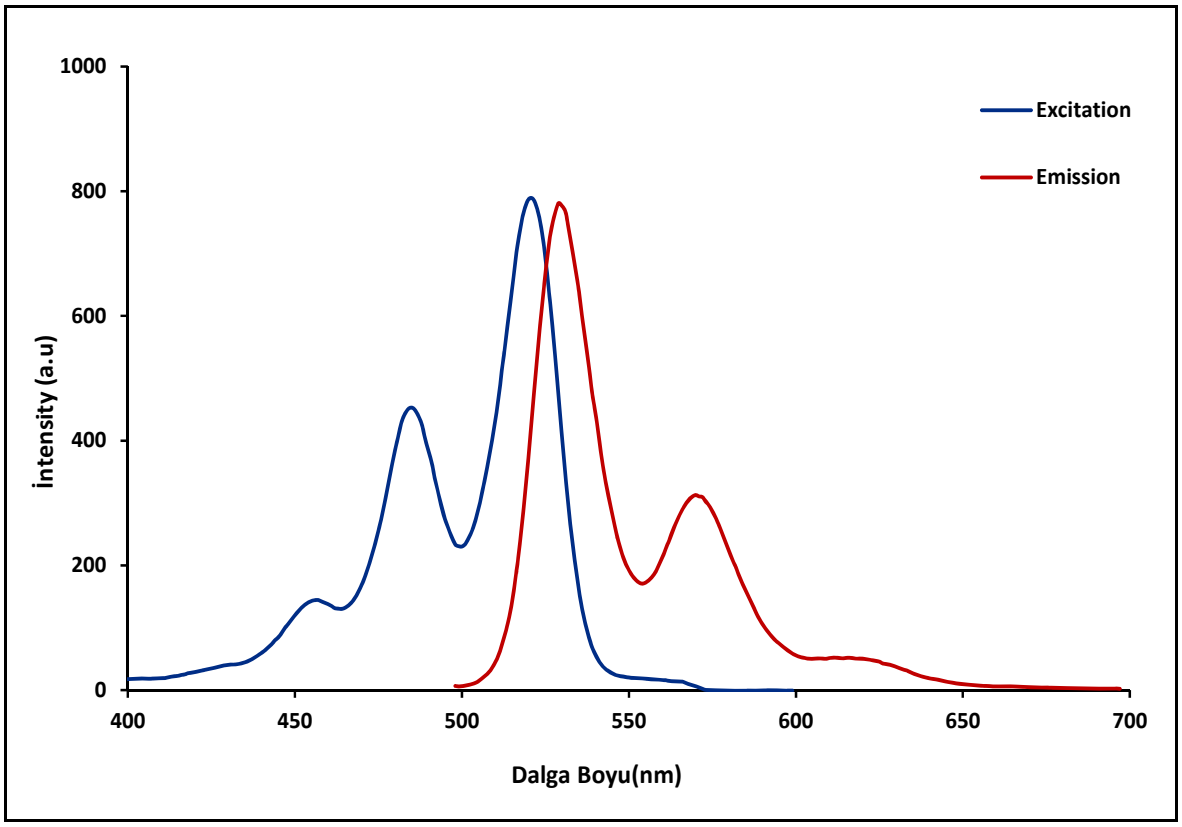
Bileşik	Absorpsiyon Dalgaboyu λ_{ab} (nm)	Emisyon Dalgaboyu λ_{em} (nm)	Δ_{Stokes}, (nm)	τ_F (ns)[a]	ε^b, 10^4 (M^{-1} cm^{-1})
4	456, 487, 521	530, 572, 623	9	4.992 CHISQ = 1.084	6.49
5a	456, 487, 521	530, 572, 623	9	4.299 CHISQ = 1.074	3.17
6a	456, 487, 521	530, 572, 623	9	5.078 CHISQ = 2.609	7.02
7a	456, 487, 521	530, 572, 623	9	4.415 CHISQ = 1.103	13.45
SWCNT-5a	490, 528	535, 577, 629	7	-	-
SWCNT-6a	490, 528	535, 577	7	-	-
SWCNT-7a	490, 528	535, 577	7	-	-

[a]Floresans Ömür

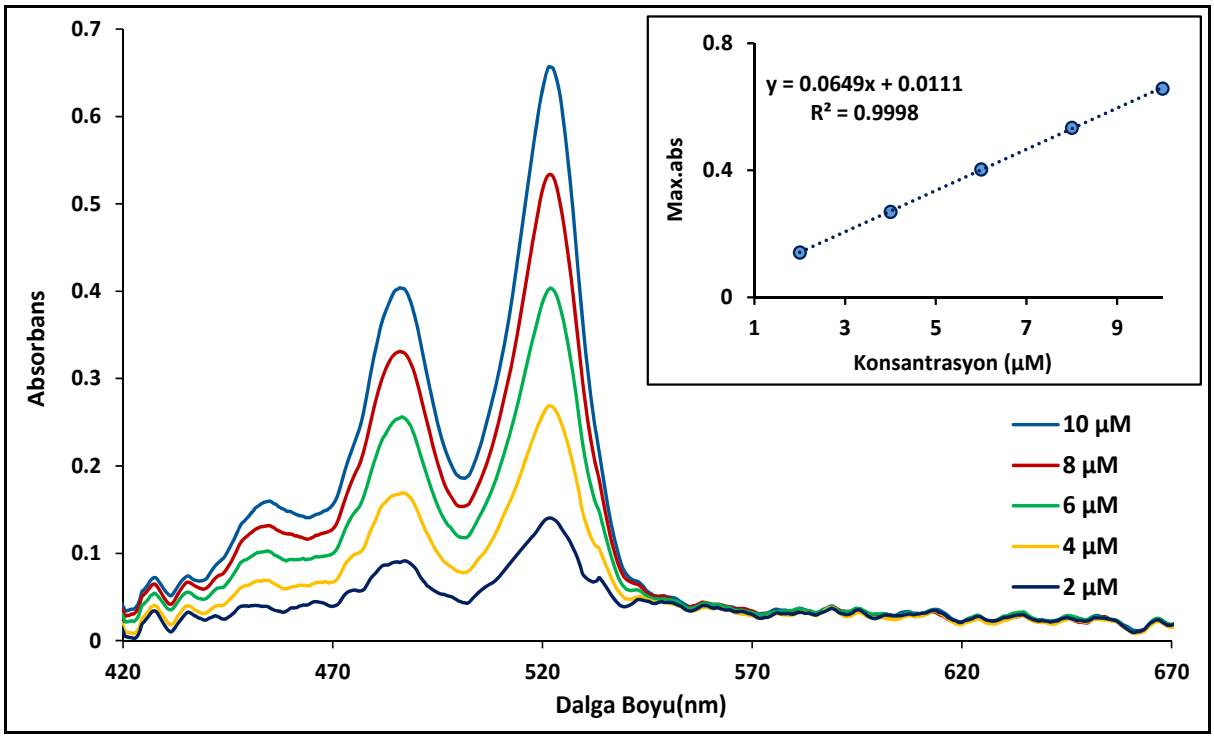
[b]Molar Absorplama Katsayısı



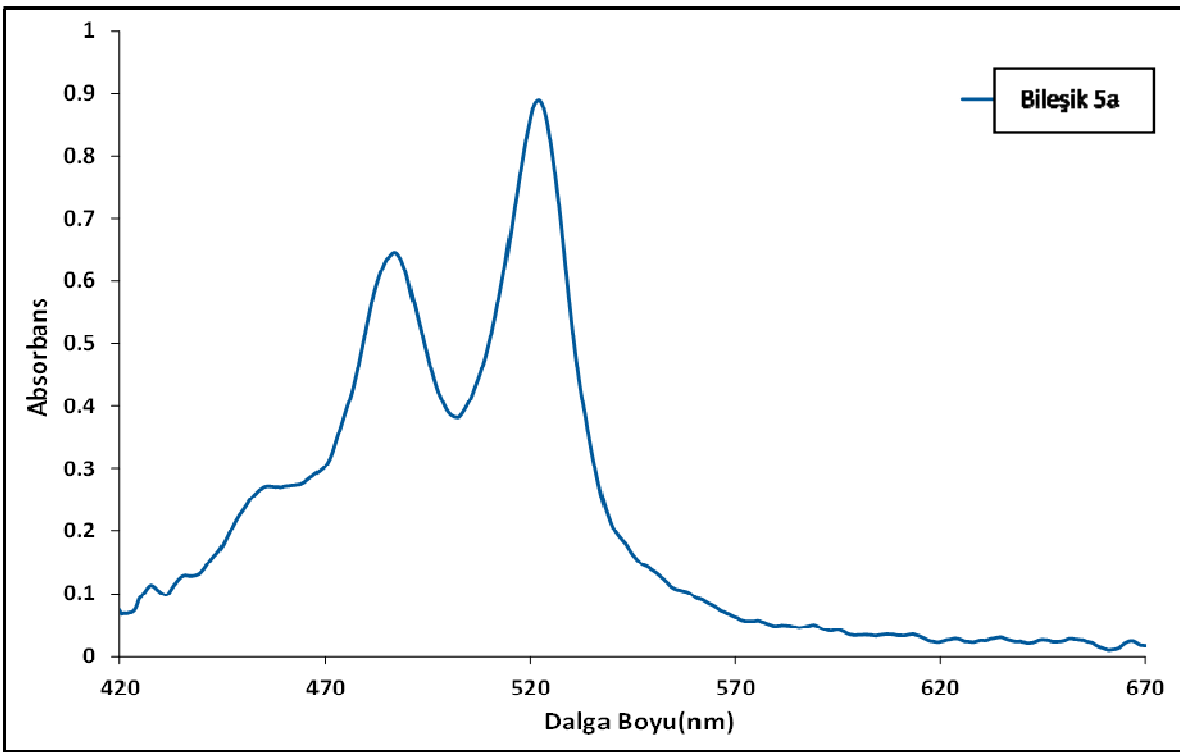
Spektrum 4.60 Bileşik 4'ün (5 μM) THF içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



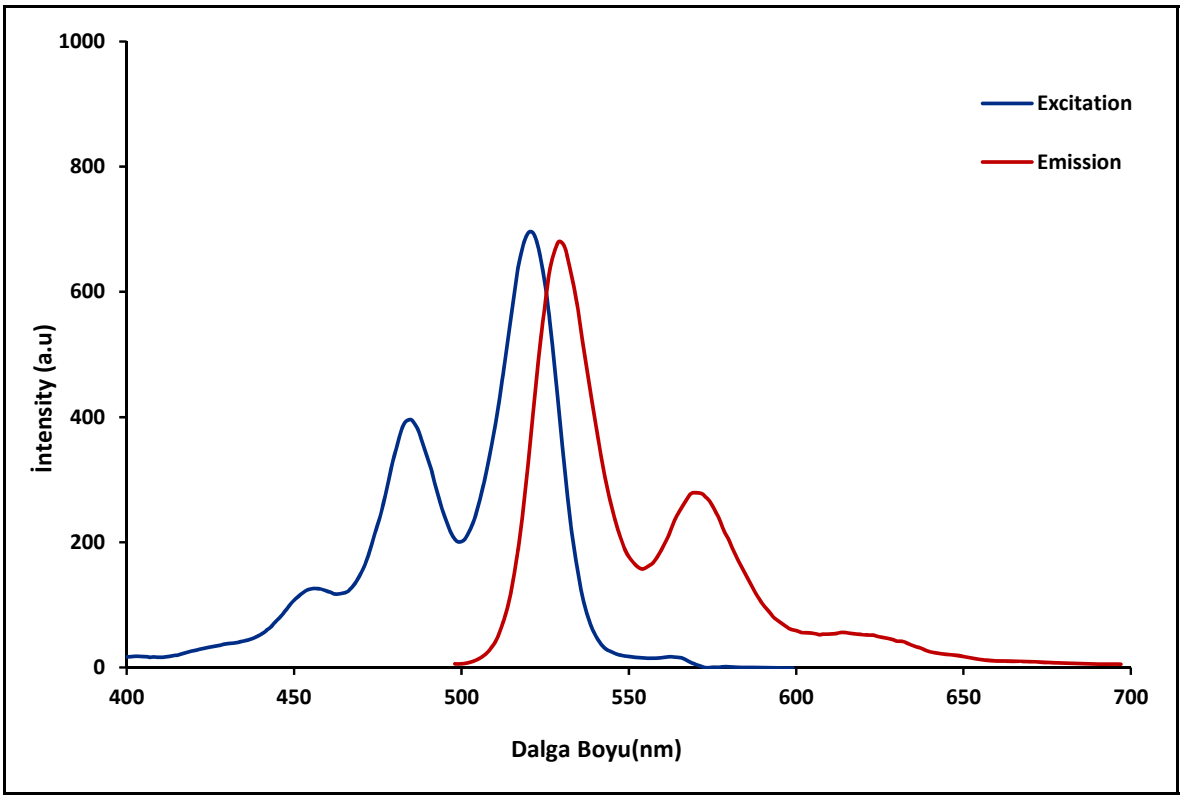
Spektrum 4.61 Bileşik 4'ün (5 μM) THF içerisinde alınan absorpsiyon ve emisyon spektrumları ($\lambda_{exc.}$: 490 nm)



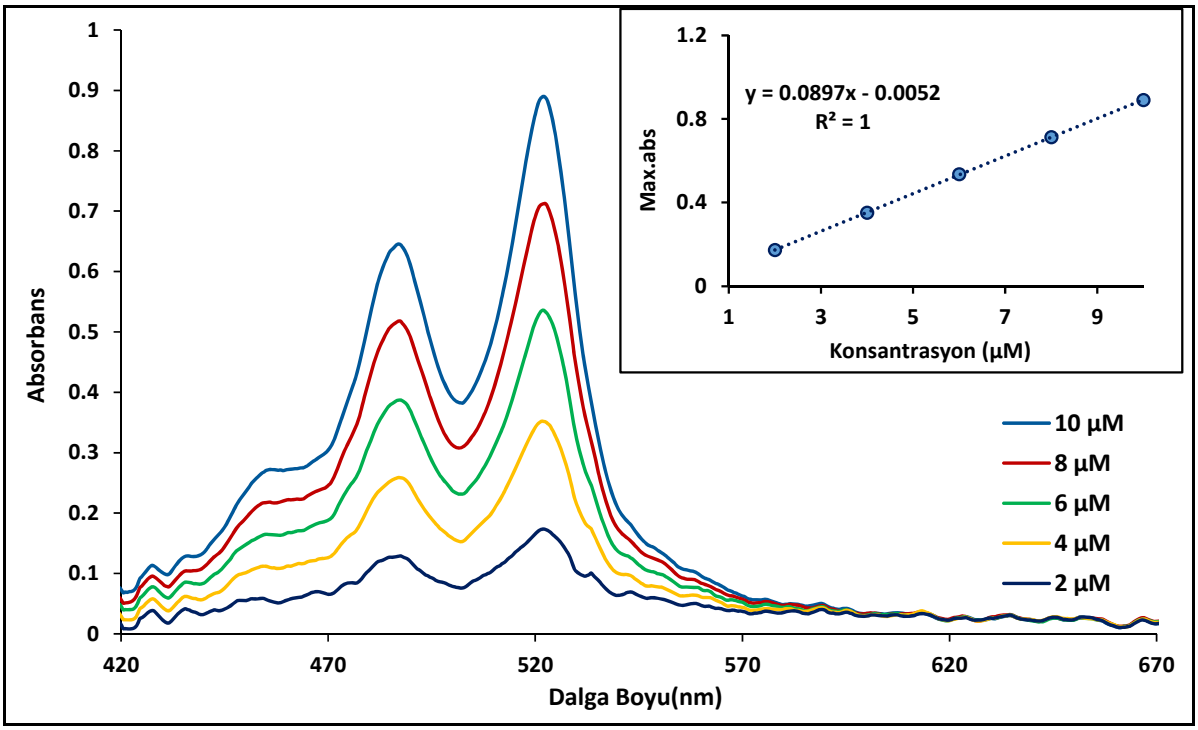
Spektrum 4.62 Bileşik 4'ün THF içerisinde farklı konsantrasyonlardaki absorpsiyon spektrumları



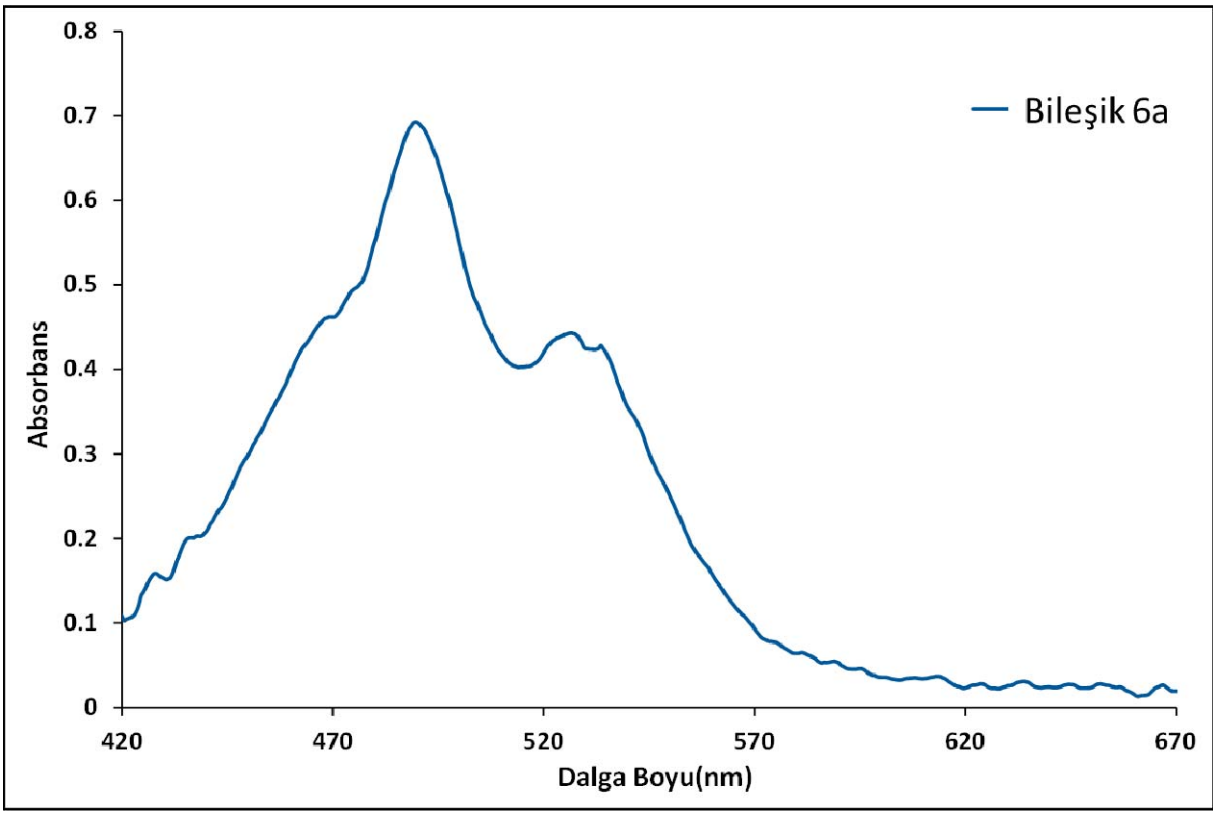
Spektrum 4.63 Bileşik 5a'nın (5 µM) THF içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



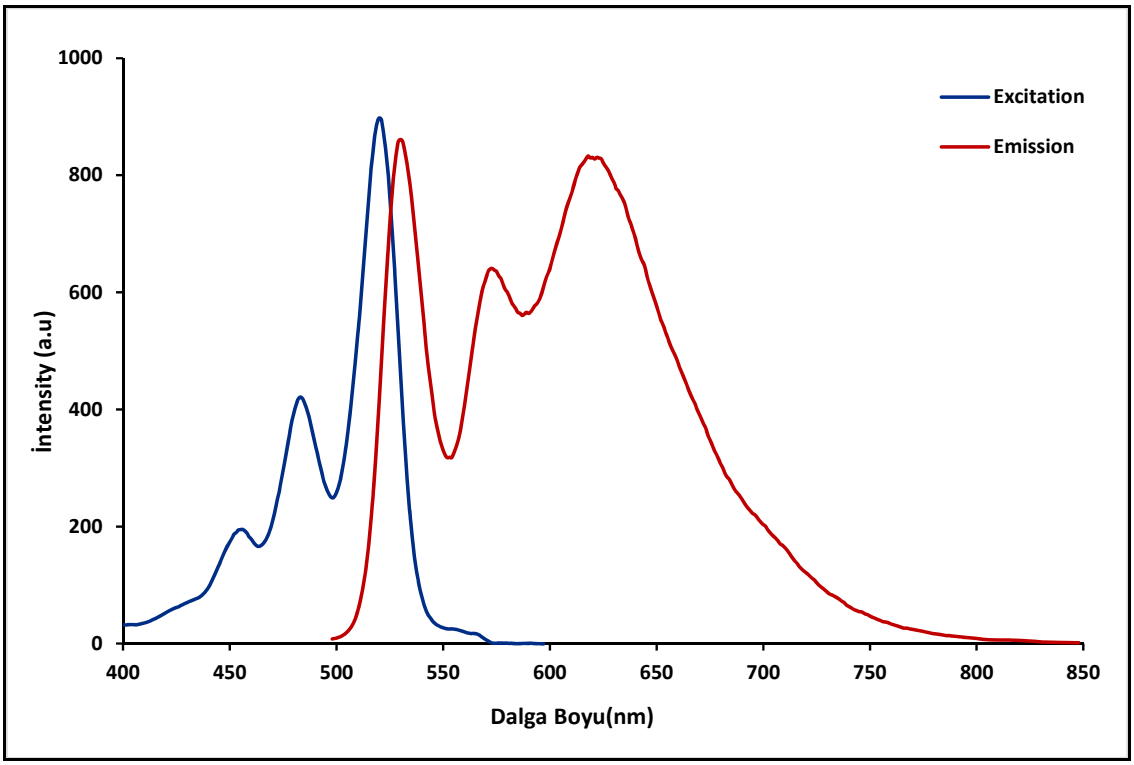
Spektrum 4.64 Bileşik 5a'nın (5 μM) THF içerisinde alınan absorpsiyon ve emisyon spektrumları ($\lambda_{exc.}$: 490 nm)



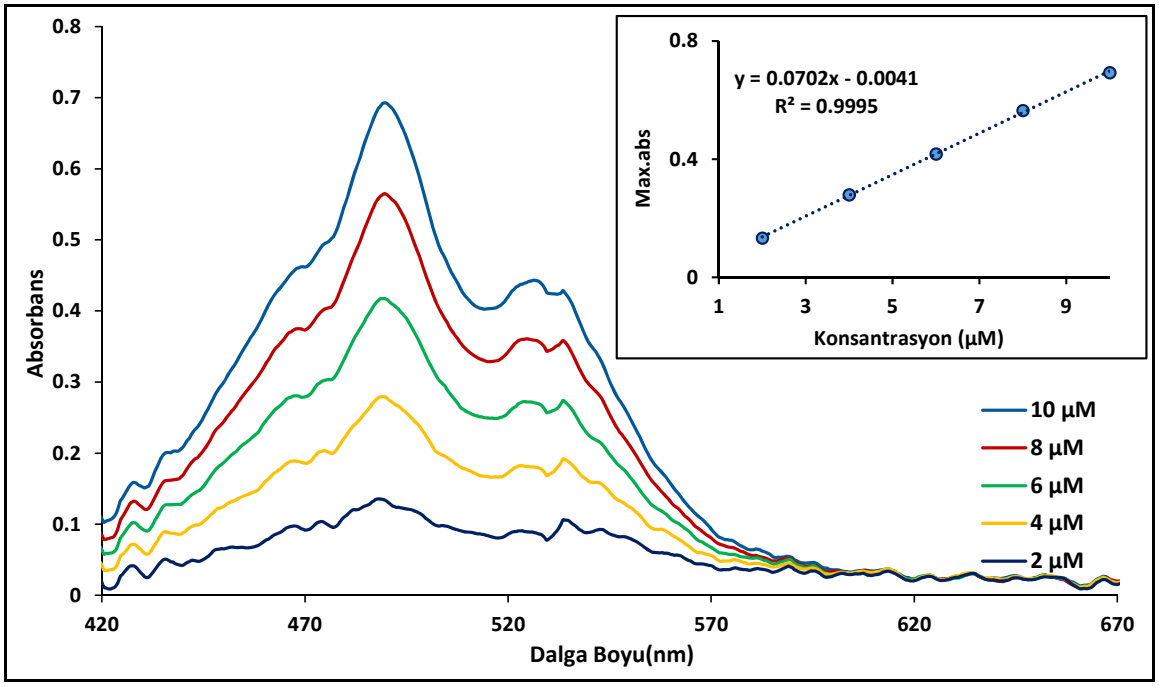
Spektrum 4.65 Bileşik 5a'nın THF içerisinde alınan farklı konsantrasyonlardaki absorpsiyon spektrumları



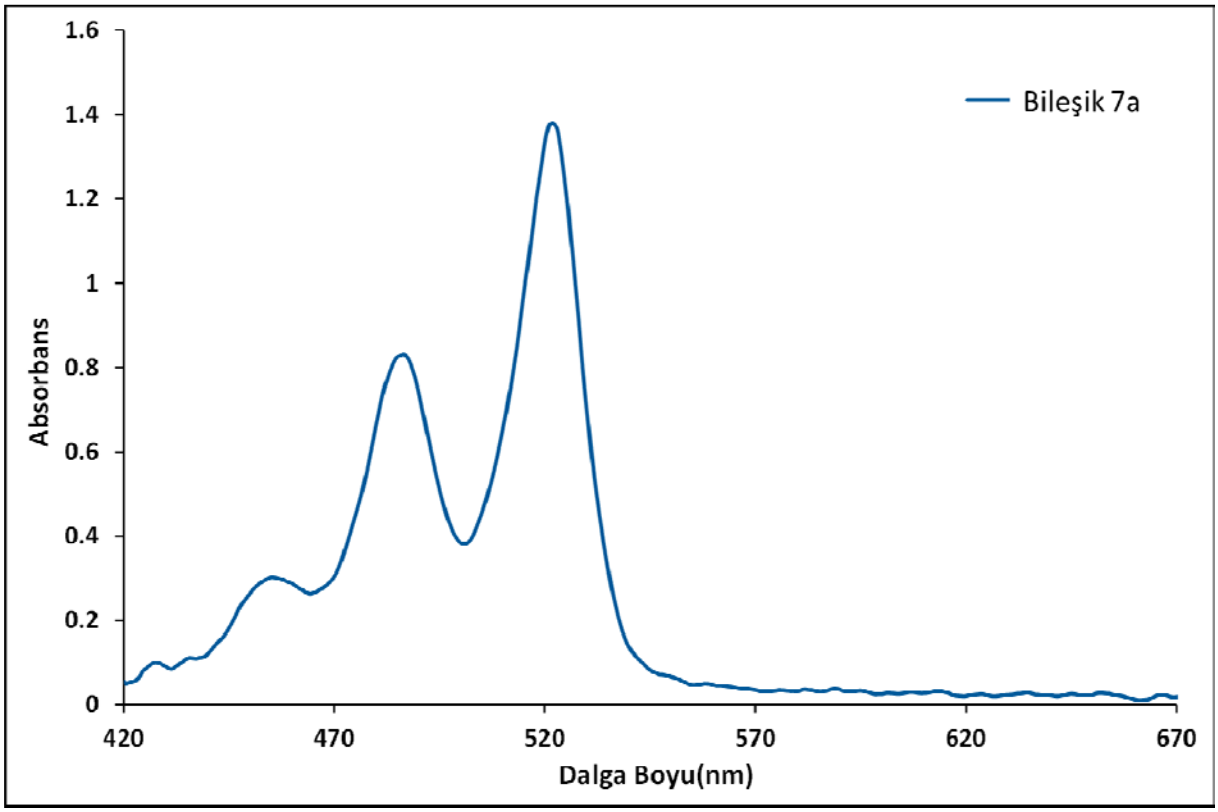
Spektrum 4.66 Bileşik 6a'nın (5 μM) THF içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



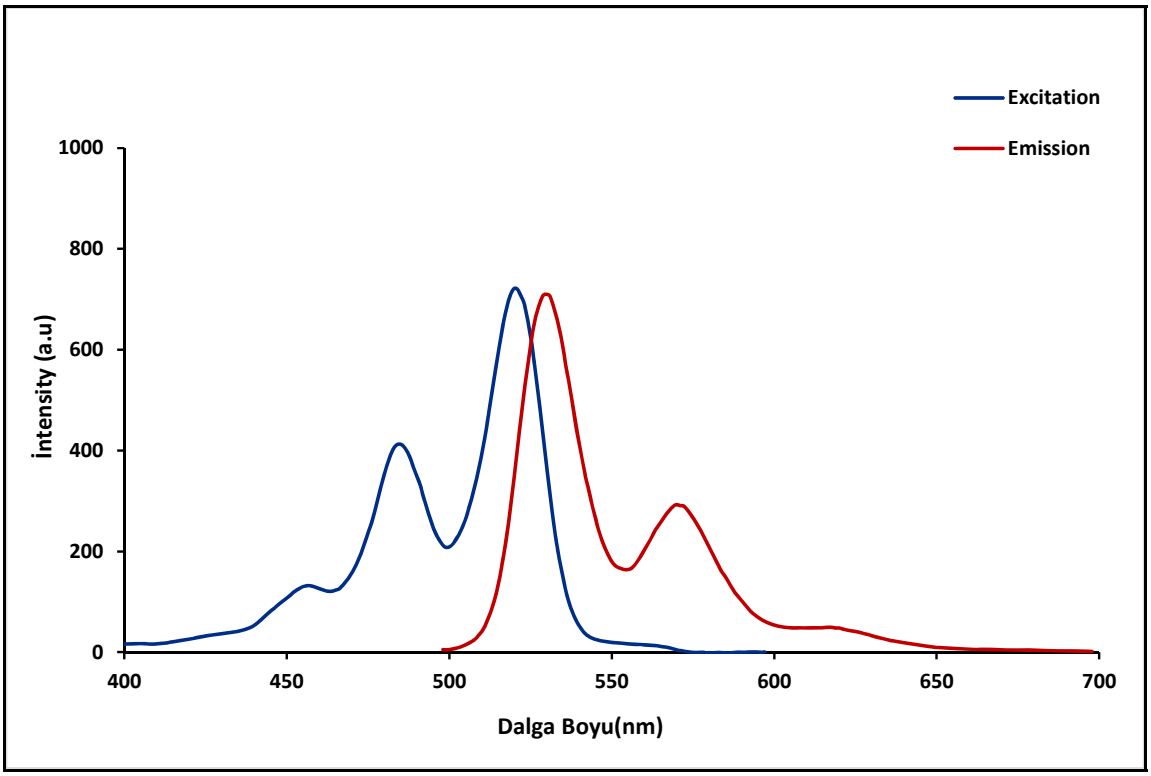
Spektrum 4.67 Bileşik 6a'nın (5 μM) THF içerisinde alınan absorpsiyon ve emisyon spektrumları ($\lambda_{exc.}$: 490 nm)



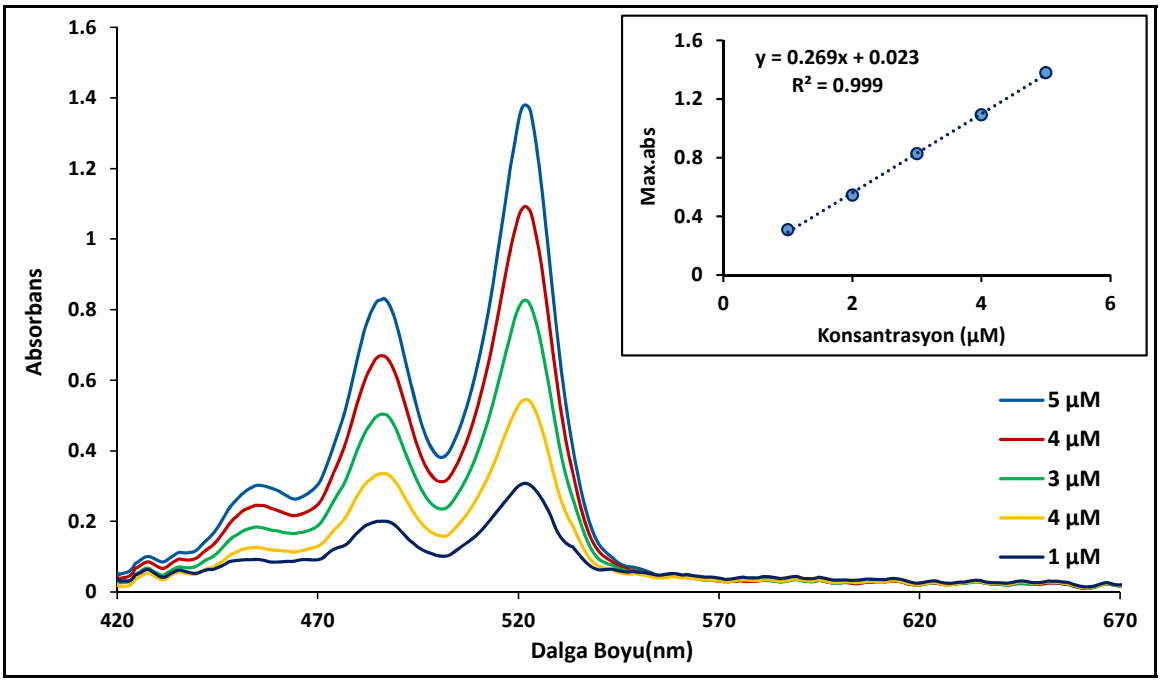
Spektrum 4.68 Bileşik 6a'nın THF içerisinde alınan farklı konsantrasyonlardaki absorpsiyon spektrumları



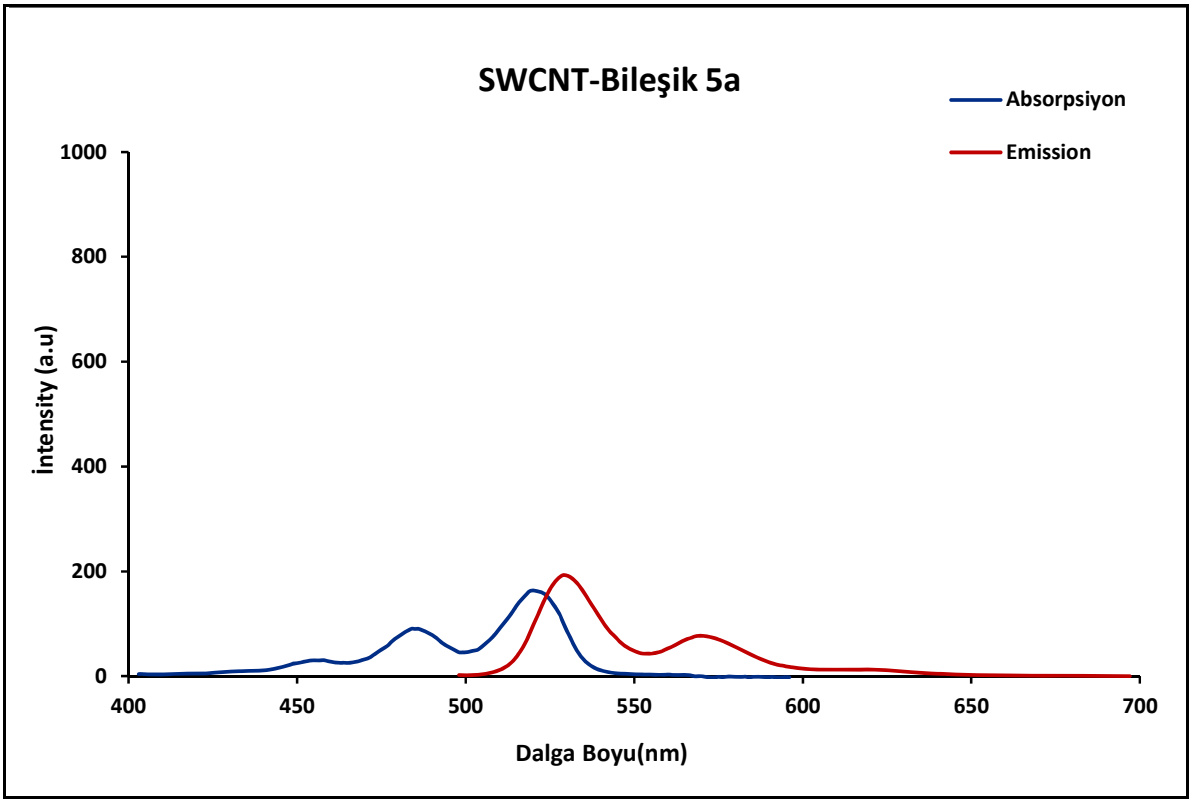
Spektrum 4.69 Bileşik 7a'nın (5 μM) THF içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



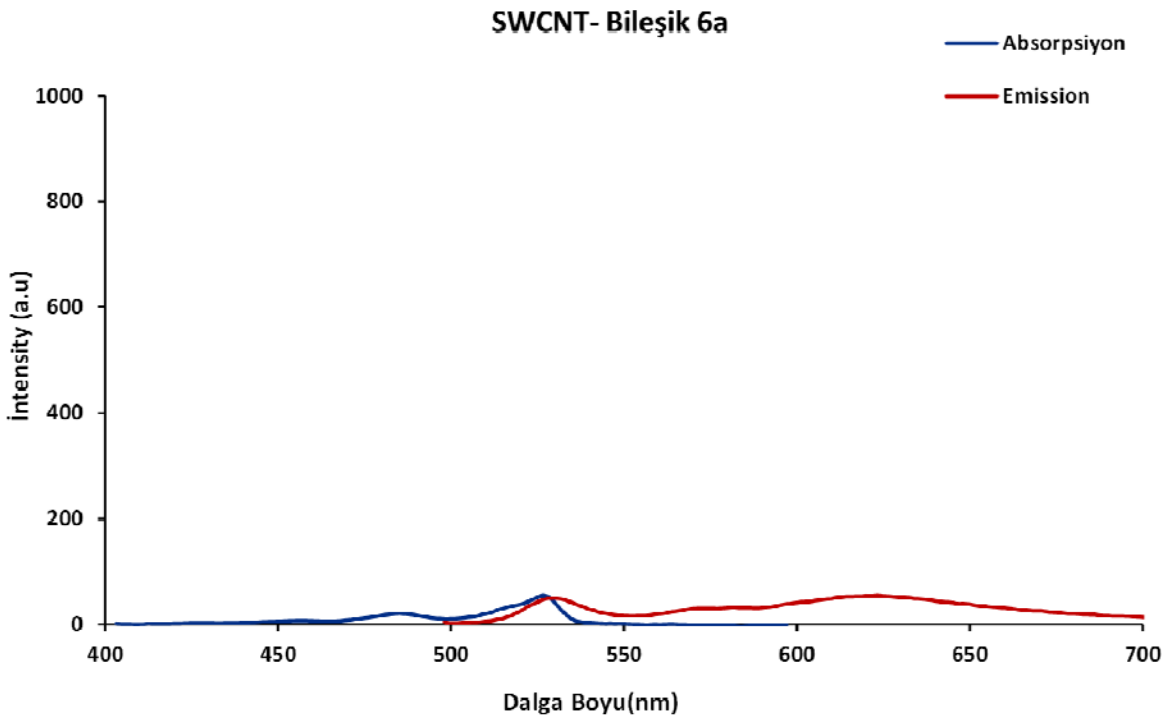
Spektrum 4.70 Bileşik 7a'nın (5 μM) THF içerisinde alınan absorpsiyon ve emisyon spektrumları ($\lambda_{exc.}$: 490 nm)



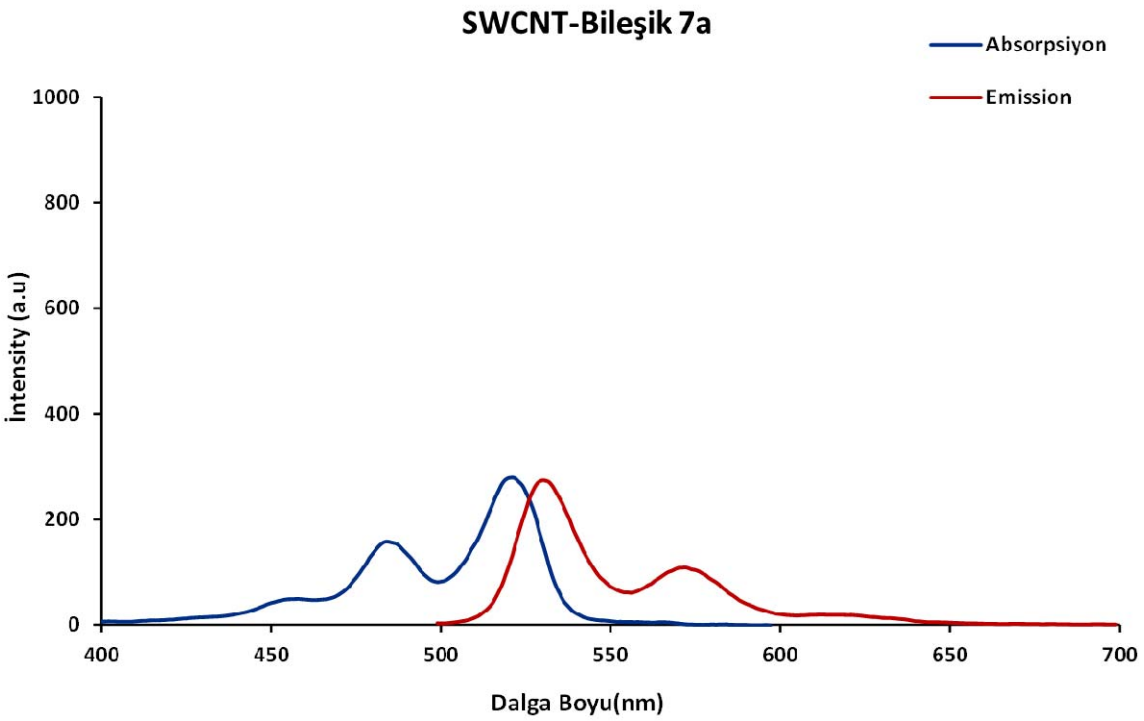
Spektrum 4.71 Bileşik 6a'nın THF içerisinde alınan farklı konsantrasyonlardaki absorpsiyon spektrumları



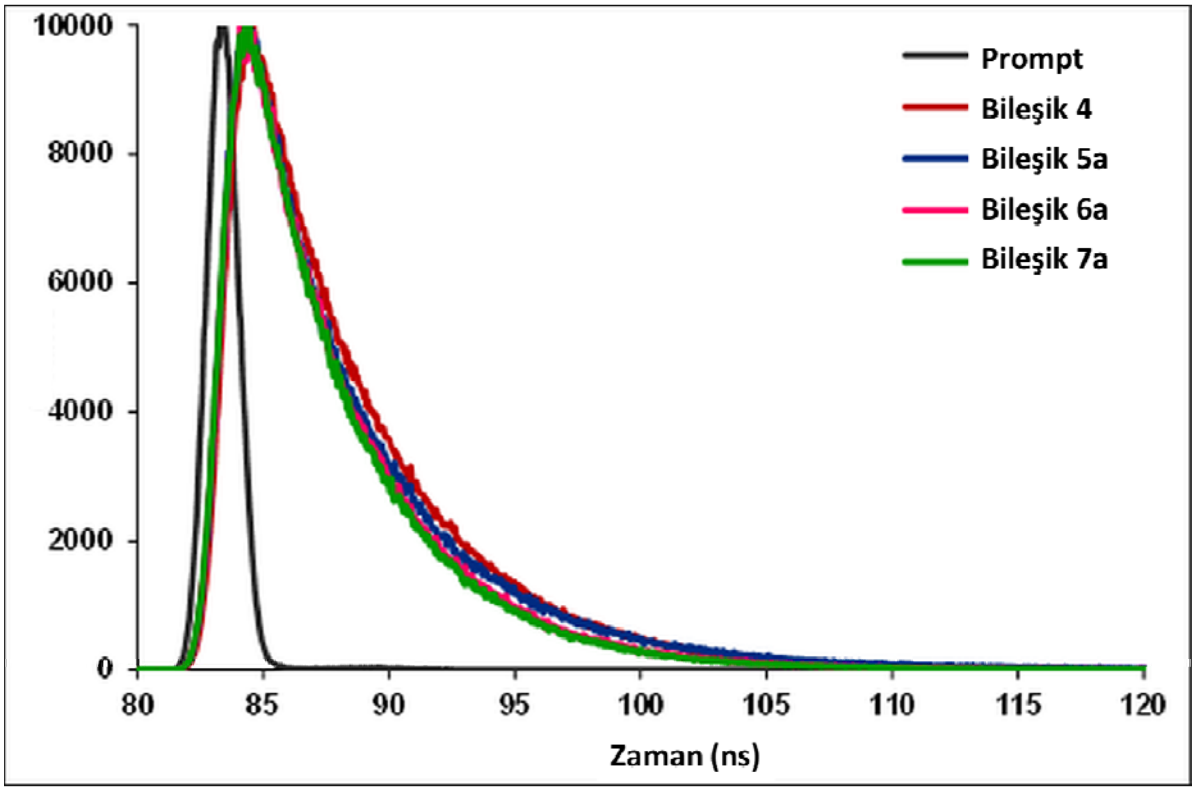
Spektrum 4.72 SWCNT-Bileşik $5a_{1:5}$ nanokompozitinin ($1x10^{-6}$ mg/mL) THF içerisinde alınan absorpsiyon ve emisyon spektrumları



Spektrum 4.73 SWCNT-Bileşik $6a_{1:5}$ nanokompozitinin ($1x10^{-6}$ mg/mL) THF içerisinde alınan absorpsiyon ve emisyon spektrumları



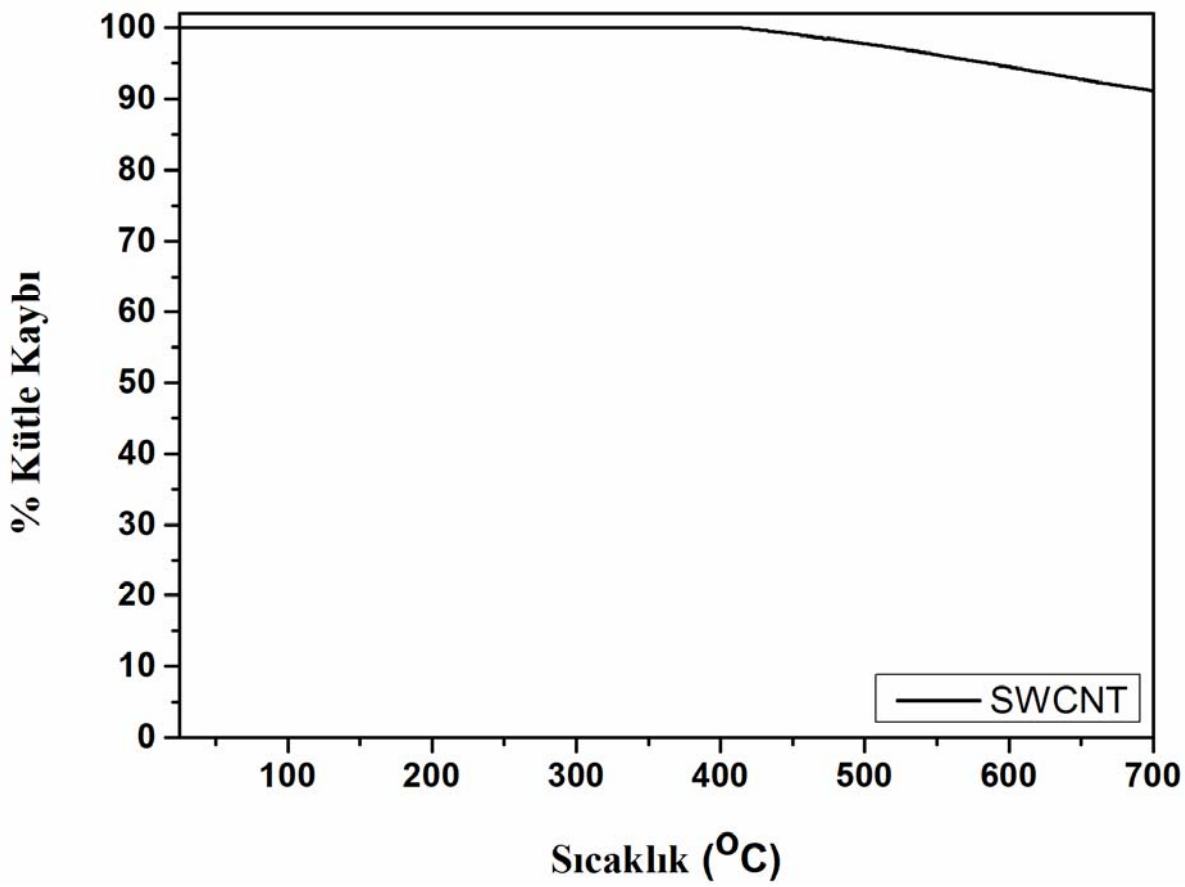
Spektrum 4.74 SWCNT-Bileşik $7a_{1:5}$ nanokompozitinin ($1x10^{-6}$ mg/mL) THF içerisinde alınan absorpsiyon ve emisyon spektrumları



Şekil 4.9 Bileşik 5a, 6a ve 7a'nın floresans ömürleri

4.4. Termal özelliklerin incelenmesi

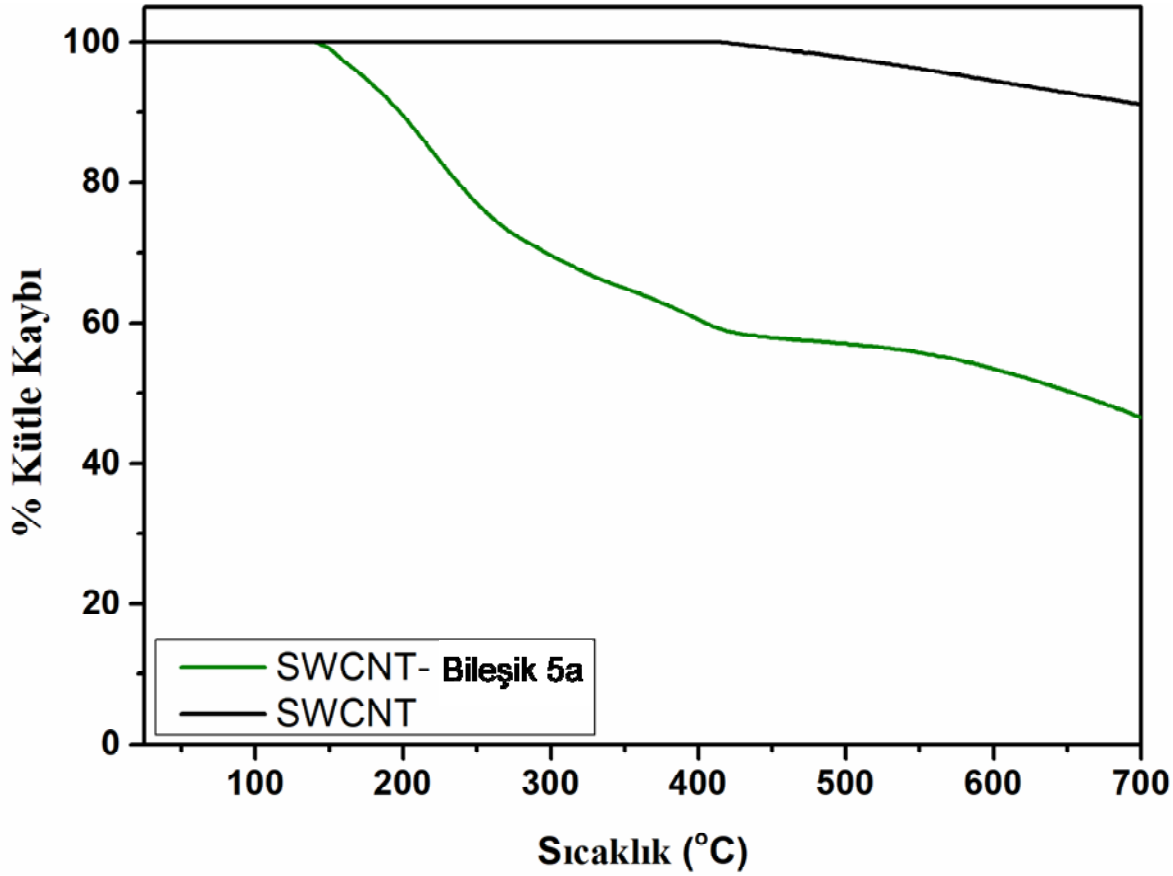
SWCNT bileşiğine ait TGA termogramında (N_2, 25- 700 °C, 10°C/dk), bileşiğin termal kararlılığının beklenildiği gibi çok yüksek olduğu ve 700 °C toplam kütlesinin %91.6'sının bozunmadan kaldığı görülmektedir. Bu sıcaklık aralığında bir kütle kaybının görülmemesi SWCNT'lerin başarılı şekilde saflaştırıldığının ve yapıda amorf karbon grupları ile katalizör artıklarının minimum düzeyde olduğunu göstermektedir (Termogram 4.1)



Termogram 4.1 SWCNT'ye ait TGA termogramı

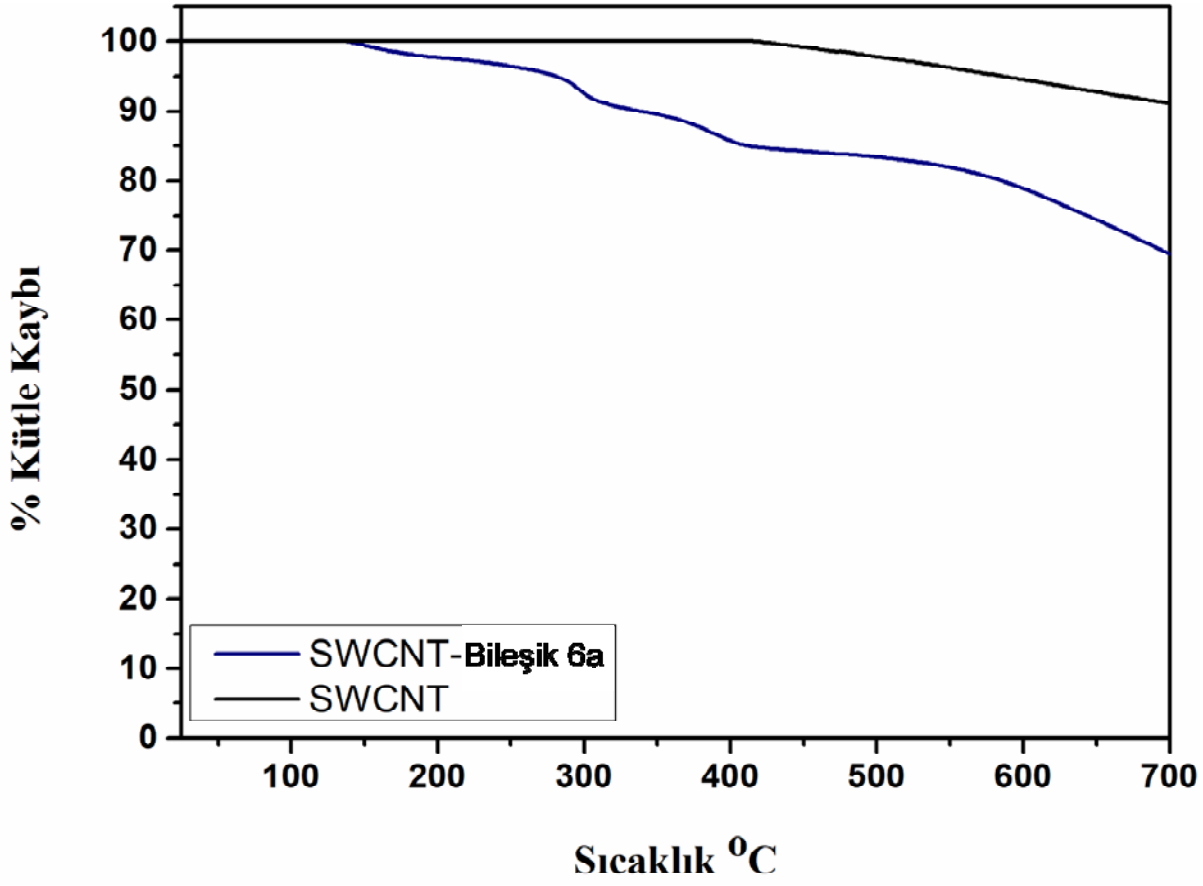
SWCNT-Bileşik $5a_{1:5}$ nanokompozitine ait TGA termogramında (N_2, 25-700 °C, 10°C/ dk), SWCNT-Bileşik $5a_{1:5}$, 25-700 °C aralığındaki toplam kütlesinin %47'sini kaybetmektedir. Nanokompozitin termal özelliği hazırlandığı malzemelerden oldukça farklıdır ve bu bozunmalar perilen-fosfazen bileşiği (5a) üzerindeki fonksiyonel gruplardan kaynaklanmaktadır. Örneğin SWCNT-Bileşik $5a_{1:5}$ nanokompozitinin 140-290 °C aralığındaki kütle kaybı ($-CH_3$ grupları) %30'dur. SWCNT- Bileşik $5a_{1:5}$ nanokompoziti 325 ºC'den başlayarak 700 ºC'ye kadar devam eden bozunmasında toplam kütlesinin %17'sini

kaybetmemiştir. SWCNT-Bileşik $5a_{1:5}$ nanokompozitinin 700 °C'de toplam kütlesinin %47'si bozunmadan kalmaktadır (Termogram 4.2).



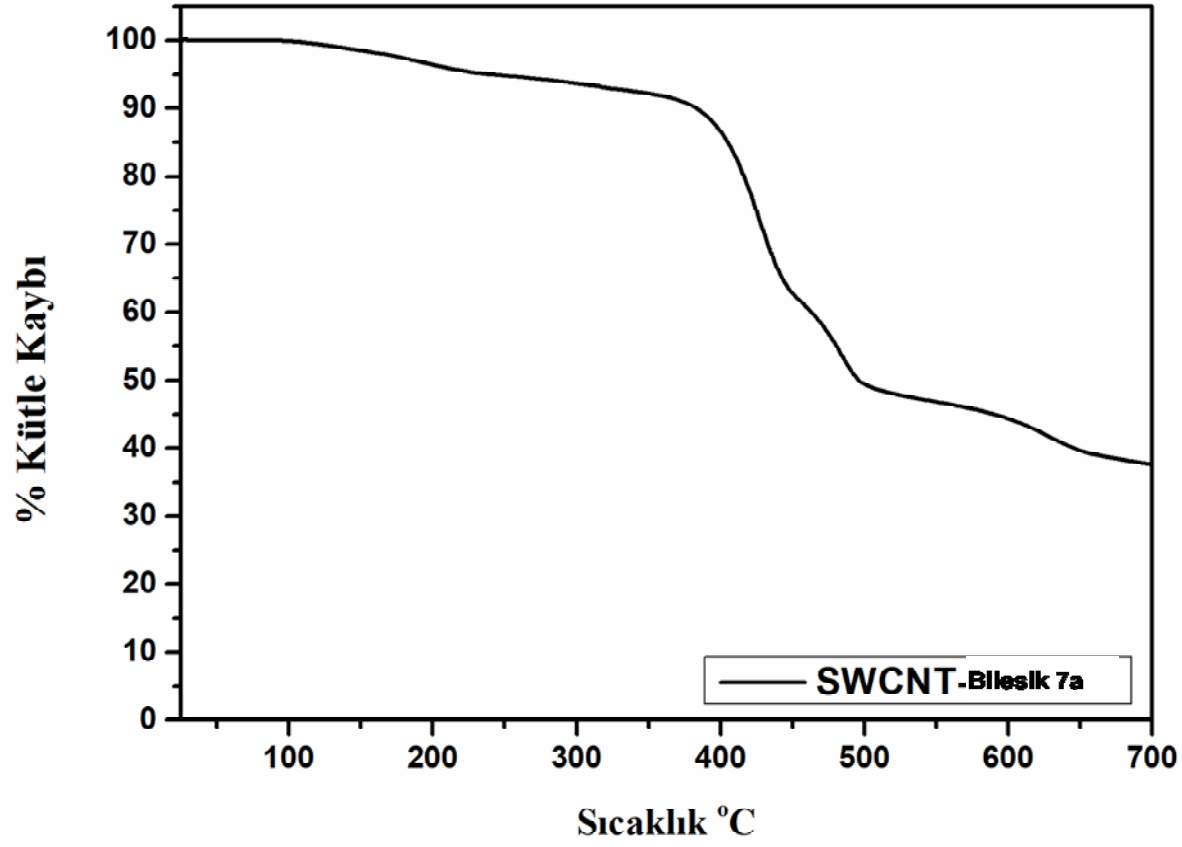
Termogram 4.2 SWCNT-Bileşik $5a_{1:5}$ nanokompozitine ait TGA termogramı

SWCNT-Bileşik $6a_{1:5}$ nanokompozitine ait TGA termogramında (N_2, 25-700 °C, 10°C/ dk), SWCNT-Bileşik $6a_{1:5}$ nanokompoziti, 25-700 °C aralığındaki toplam kütlesinin %30'unu kaybetmektedir. Nanokompozitin termal özelliği hazırlandığı malzemelerden (SWCNT) oldukça farklıdır ve bu bozunmalar perilen-fosfazen bileşiği üzerindeki fonksiyonel gruplardan kaynaklanmaktadır. Örneğin SWCNT-Bileşik $6a_{1:5}$'in 130-190 °C aralığındaki kütle kaybı (-$0CH_3$ grupları) %2'dir. SWCNT-Bileşik $6a_{1:5}$ nanokompoziti 240 ºC'den başlayarak 700 ºC' ye kadar devam eden 3 basamaklı bozunmasında toplam kütlesinin %30' unu kaybetmektedir. SWCNT-Bileşik $6a_{1:5}$ nanokompozitinin 700 °C'de toplam kütlesinin %69'u bozunmadan kalmaktadır (Termogram 4.3).



Termogram 4.3 SWCNT-Bileşik $6a_{1:5}$ nanokompozitine ait TGA termogramı

SWCNT-Bileşik $7a_{1:5}$ nanokompozitine ait TGA termogramında (N_2, 25-700 °C, 10°C/ dk), SWCNT-Bileşik $7a_{1:5}$, 25-700 °C aralığındaki toplam kütlesinin %63'ünü kaybetmektedir. Bileşiğin termal özelliği hazırlandığı malzemelerden (SWCNT) oldukça farklıdır ve bu bozunmalar perilen-fosfazen bileşiği (7a) üzerindeki fonksiyonel gruplardan kaynaklanmaktadır. Örneğin SWCNT-Bileşik $7a_{1:5}$' in 110-218 °C aralığındaki kütle kaybı (-$0CH_3$ grupları) %4.5'tir. SWCNT Bileşik $7a_{1:5}$ nanokompoziti 345 ºC'den başlayarak 518 ºC'ye kadar devam eden bozunmada, toplam kütlesinin %40'ını kaybetmektedir. SWCNT- Bileşik $7a_{1:5}$ nanokompozitinin TGA termogramında malzeme 110-700 °C aralığında üç basamaklı bozunmakta ve 700 °C'de toplam kütlesinin %37'si bozunmadan kalmaktadır (Termogram 4.4).



Termogram 4.4 SWCNT-Bileşik $7a_{1:5}$ nanokompozitine ait TGA termogramı

4.5. Elektrokimyasal Özelliklerin İncelenmesi

Sentezi gerçekleştirilen perilen-fosfazen bileşiklerinin (5a, 6a, 7a), ve hazırlanan nanokompozitlerin (SWCNT-Bileşik $5a_{1:5}$, SWCNT-Bileşik $6a_{1:5}$, SWCNT-Bileşik $7a_{1:5}$) elektrokimyasal özelliklerini araştırmak için dönüşümlü voltametri kullanıldı. Bu bileşiklerin diklorometan içinde 10^{-4} M olarak hazırlanan çözeltileri kullanıldı. Ölçümler 0.1 M $TBAPF_6$ çözeltisi kullanılarak Pt elektrot üzerinde 0.1 Vs^{-1} tarama hızında yapılarak yükseltgenme ve indirgenme pikleri tespit edildi. Elde edilen dönüşümlü voltamogramlar aşağıda verilmiştir. Kaydedilen voltamogramlardan elde edilen E_{ox} ve E_{red} değerleri kullanılarak diğer bileşikler içinde HOMO-LUMO değerleri hesaplandı ve sonuçlar Tablo 4.2' de verildi.

Tablo 4. 2 Elde edilen bileşiklerin elektrokimyasal özelliklerine ait veriler.

Bileşik No		O_2	O_1	R_1	R_2	R_3	[d]$\Delta E_{1/2}$
Bileşik 5a	[a]$E_{1/2}$ (V) vs. SCE	-	0.30	-0.61	-0.73	-	0.91
Bileşik 6a	[a]$E_{1/2}$ (V) vs. SCE	-	1.45	-0.32	-0.60	-1.26[e]	1.77
Bileşik 7a	[a]$E_{1/2}$ (V) vs. SCE	-	1.50	-0.28	-0.54	-0.95[e]	1.78
SWCNT-Bileşik $5a_{1:5}$		1.48	1.23	-0.38	-0.63	-0.98	1.61
SWCNT-Bileşik $6a_{1:5}$	[a]$E_{1/2}$ (V) vs. SCE	-	1.43	-0.43	-0.93	-1.34[e]	1.86
SWCNT-Bileşik $7a_{1:5}$	[a]$E_{1/2}$ (V) vs. SCE	-	1.46	-0.35	-0.75	-1.31[e]	1.81

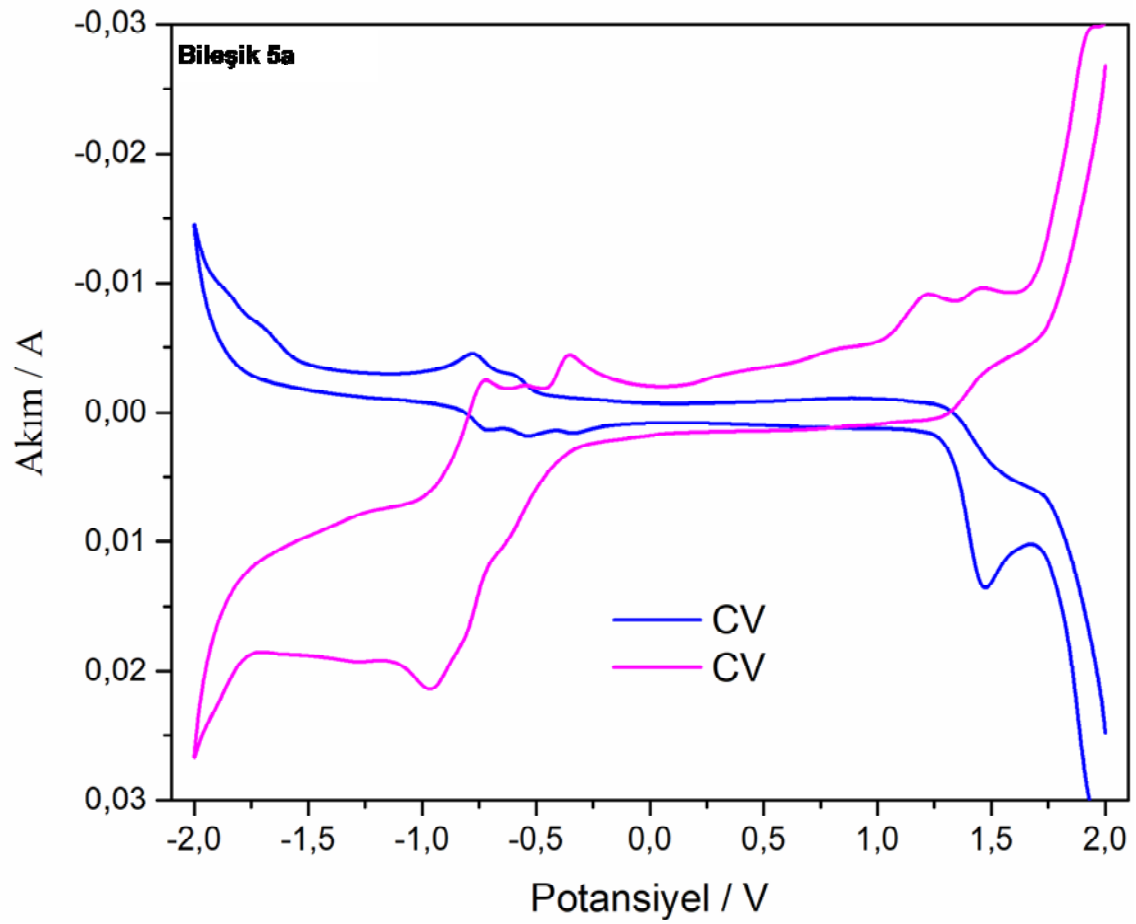
[a]$E_{1/2} = (E_{pa}+E_{pc})/2$ at 0.100 Vs^{-1}.

[b]$\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}|$

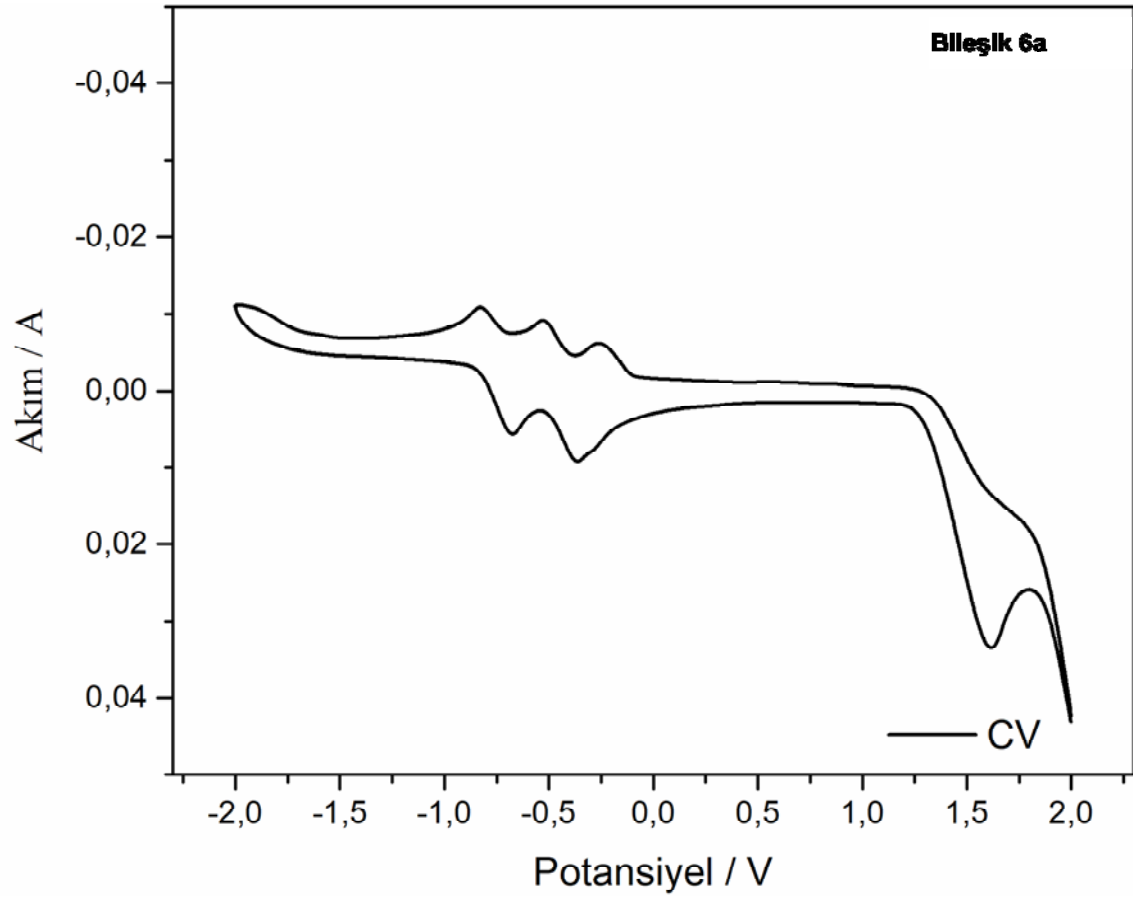
[c]I_{pa}/I_{pc} ibdirgenme, I_{pc}/I_{pa} yükseltgenme 0.100 Vs^{-1} tarama hızı;

[d]$\Delta E_{1/2}$ = $E_{1/2}$ (birinci yükseltgenme)- $E_{1/2}$ (birinci indirgenme) = HOMO–LUMO aralığı.

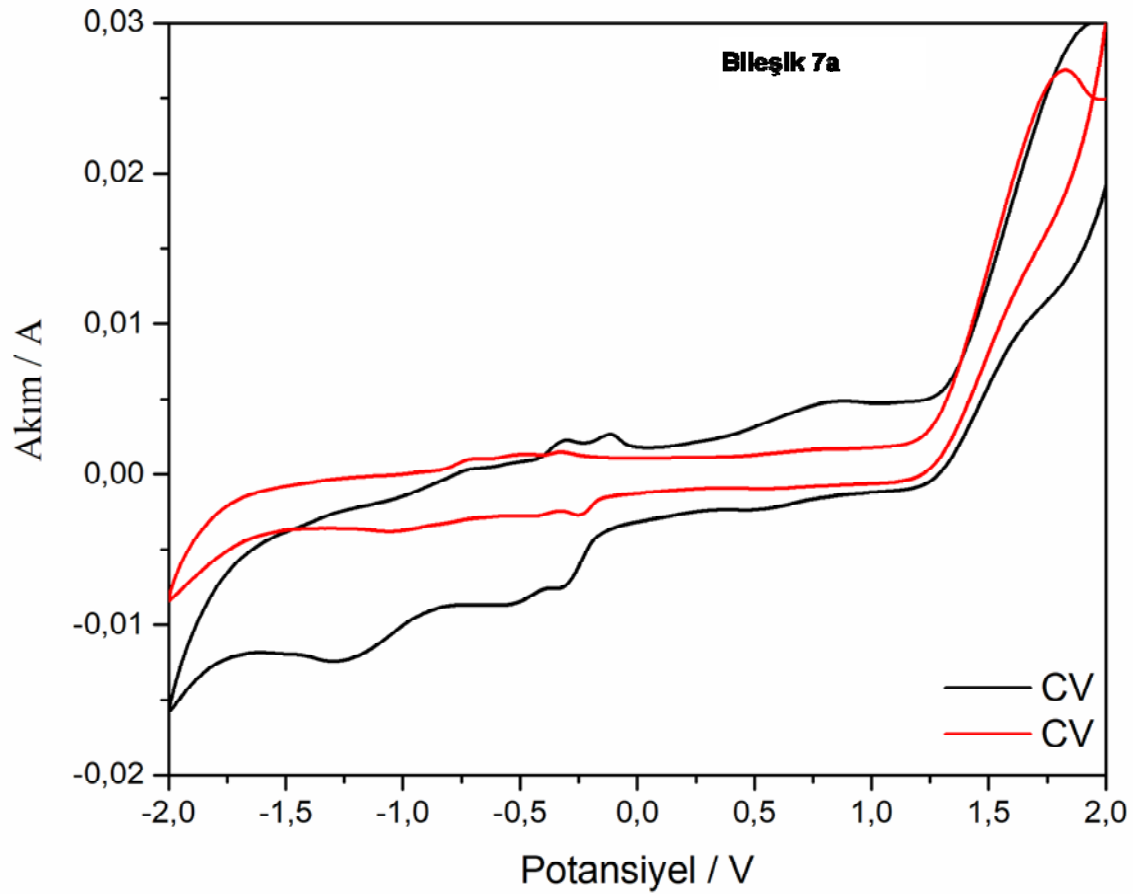
[e] SWV ölçümlerinden türetildi (Amiralaei vd, 2008).



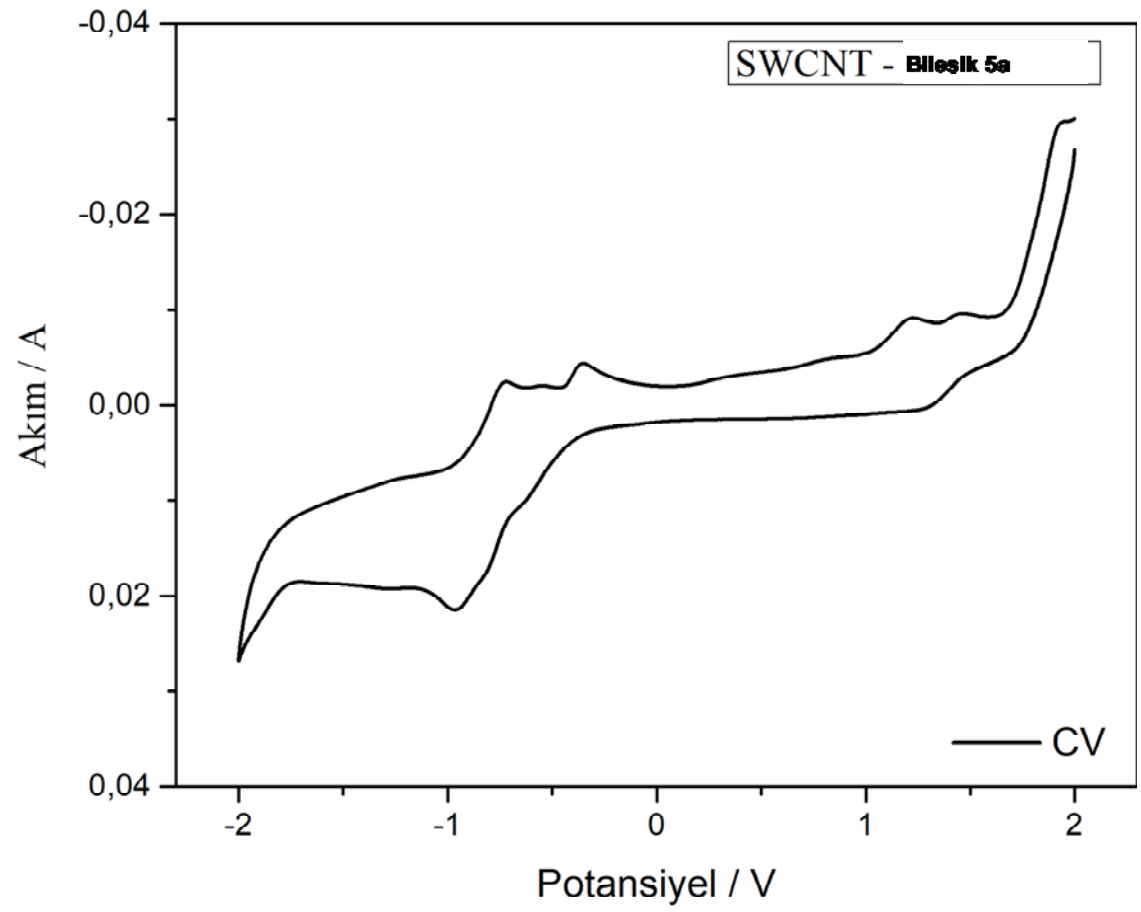
Şekil 4.10 Bileşik 5a'nın DCM içindeki dönüşümlü voltamogramı



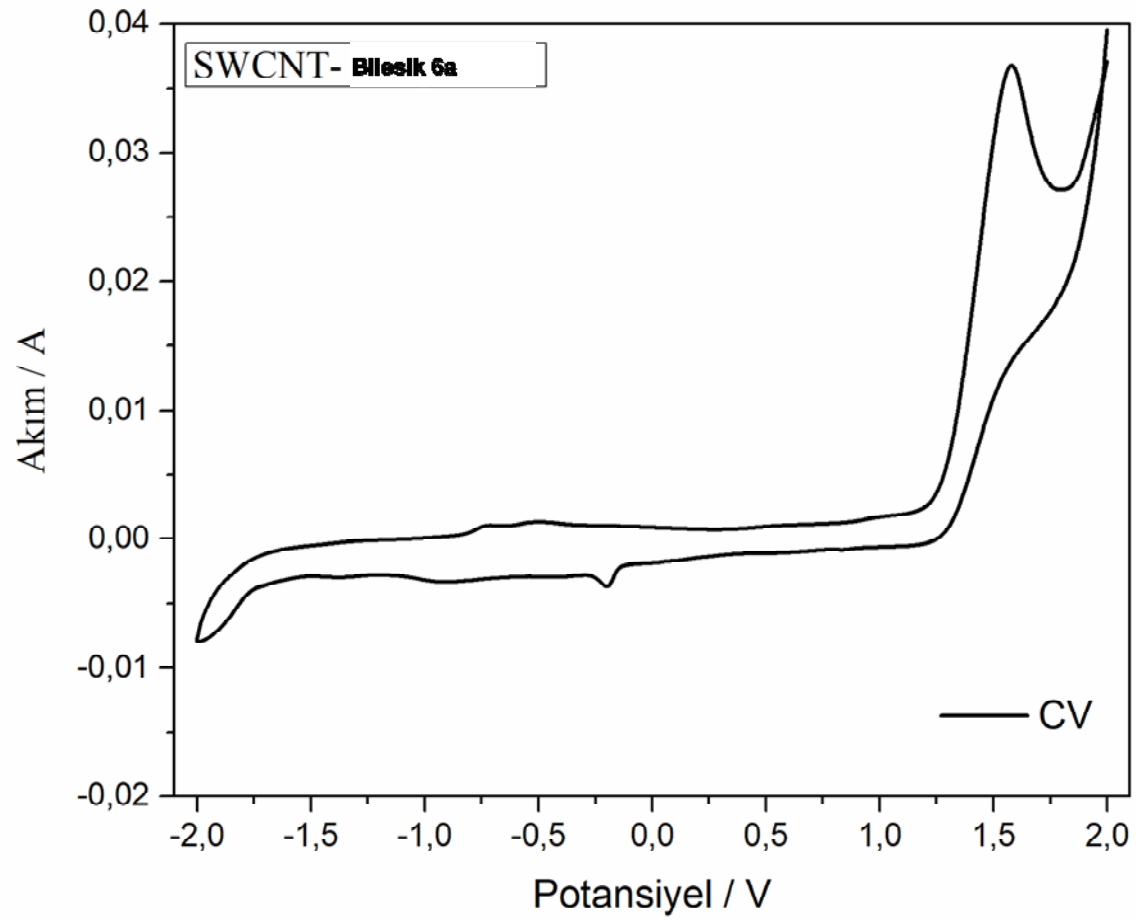
Şekil 4.11 Bileşik 6a'nın DCM içindeki dönüşümlü voltamogramı



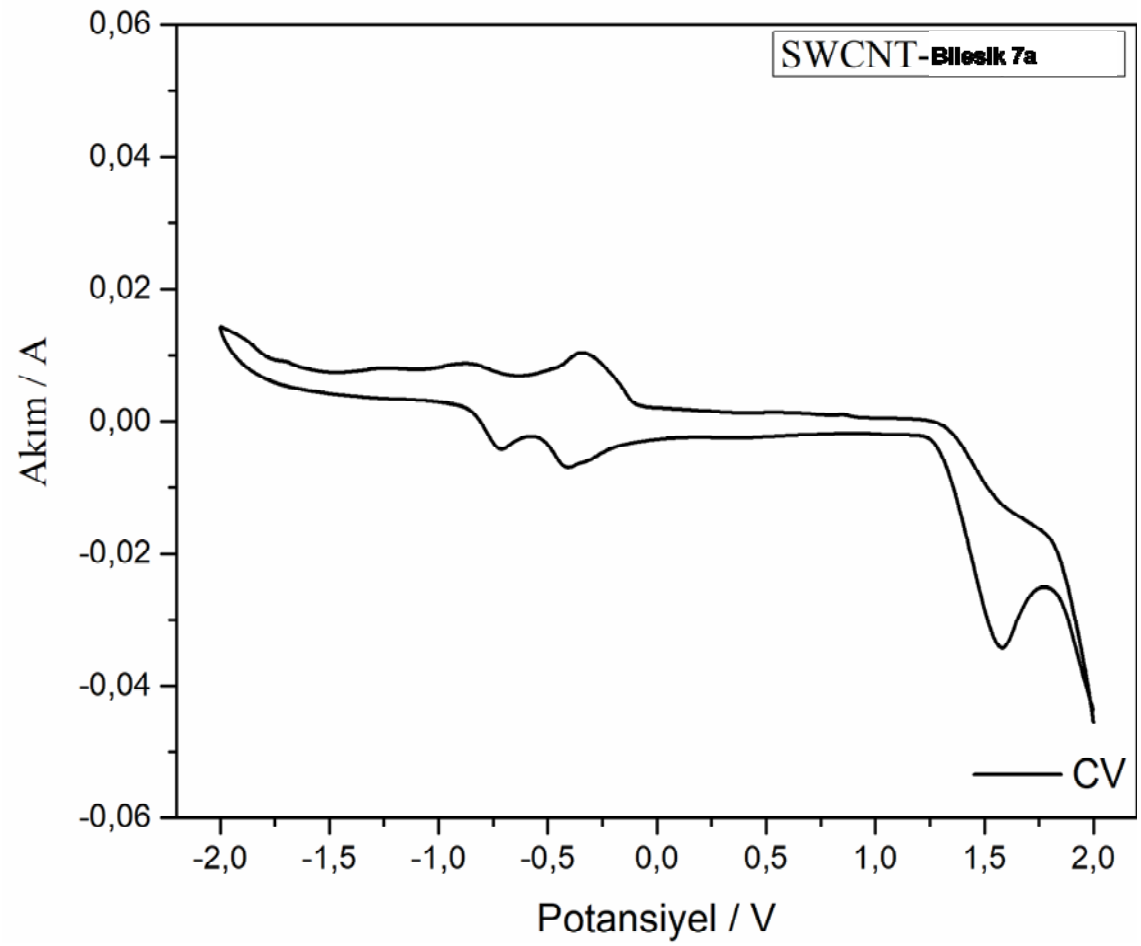
Şekil 4.12 Bileşik 7a'nın DCM içindeki dönüşümlü voltamogramı



Şekil 4.13 SWCNT-Bileşik $5a_{1:5}$ nanokompozitinin DCM içindeki dönüşümlü voltamogramı



Şekil 4.14 SWCNT-Bileşik $6a_{1:5}$ nanokompozitinin DCM içindeki dönüşümlü voltamogramı



Şekil 4.15 SWCNT-Bileşik $7a_{1:5}$ nanokompozitinin DCM içindeki dönüşümlü voltamogramı

4.6. Zeta Potansiyeli Ölçümlerinin İncelenmesi

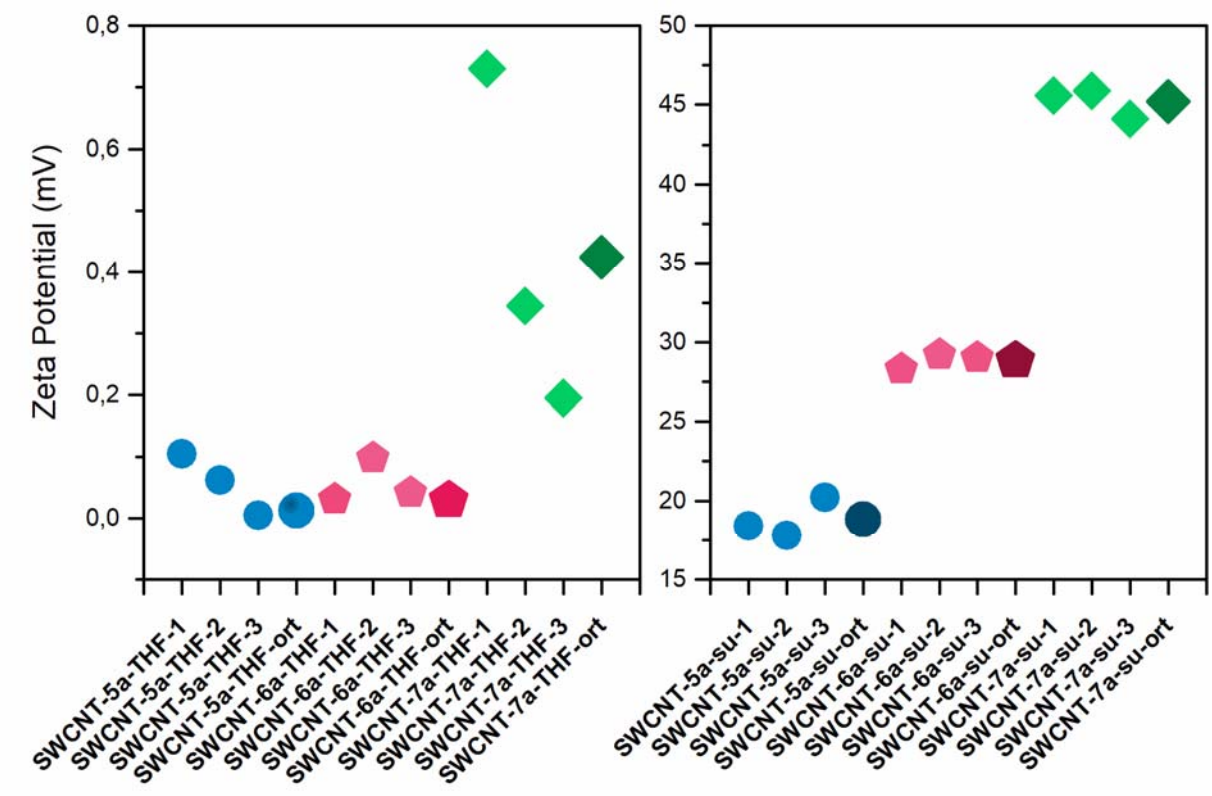
Kolloid kimyasında zeta potansiyeli, hidrodinamik kayma düzleminde dağılmış nesnenin elektrik potansiyeli olarak tanımlanmaktadır. ξ genellikle kolloidal partiküller arasındaki elektrostatik etkileşimin büyüklüğünün bir indeksi olarak kullanılır ve bu nedenle, dağılım stabilitesinin bir ölçüsü olarak kabul edilmektedir. Karbon nanotüplerin çözücü içerisinde dağılmaları ile ilgili gerçekleştirilen çalışmalarda, ξ' nin nanotüplerin yüzeyindeki bağlı iyonların çevresindeki potansiyel ile doğrudan ilişkili olduğu belirlenmiştir (Backes vd, 2010c; Sun vd, 2008; White vd, 2007). Bu çalışmalarda kararlı nanotüp dispersiyonlarının ξ değerinin daha yüksek olduğu rapor edilmiştir. Genellikle zeta potansiyeli -15 mV'dan düşük ve +15 mV'dan daha yüksek olan malzemelerin elektrostatik etkileşim açısından kararlı oldukları kabul edilmektedir. Kolloidal bir sistemin zeta potansiyelinin belirlenmesinde alternatif akım verilerek nesnenin elektroforetik hareketliliği belirlenmektedir. Maalesef

nanotüpler gibi silindirik malzemeler için zeta potansiyelini elektroforetik hareketliliğe bağlayabilecek bir yaklaşım günümüze kadar geliştirilmemiştir. Coleman ve ark. İdeal bir nanotüp sürfaktanının negatif veya pozitif yüksek zeta potansiyeline sahip olması gerektiğini rapor etmiştir (Sun vd, 2008).

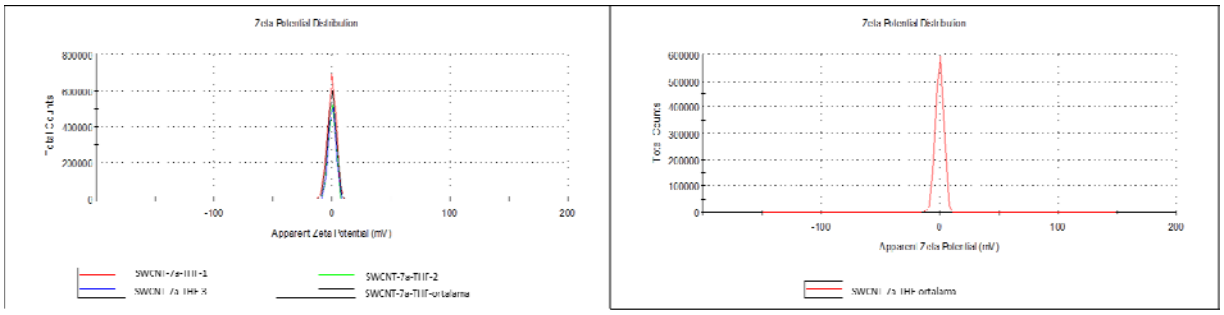
Bu çalışmada hazırlanan SWCNT/5a-7a nanokompozitlerinin çözücü içerisindeki kararlılıklarının göreceli olarak karşılaştırılmasında zeta potansiyeli ölçümleri kullanıldı. Zeta potansiyeli ölçümleri, kompozit malzemelerin organik çözücü olarak belirlenen tetrahidrofuran (THF) ve su içerisinde konsantrasyonları aynı çözeltileri kullanıldı. İlgili ölçümler aynı şartlarda ve her bir ölçüm üç defa tekrarlanarak gerçekleştirildi (Şekil 4.17-4.22). Su içerisinde alınan zeta potansiyeli ölçümlerinin literatürde su içerisinde dağılımın bir ölçüsü olarak verilen ±15 mV değerinden yüksek olduğu yani her bir kompozitin su içerisinde kararlı çözeltiler oluşturabildiği belirlendi. Ayrıca en düşük zeta potansiyeli değerine beklenildiği gibi üzerinde yanlışça alifatik yan gruplara sahip 5a molekülü ile hazırlanmış nanokompozitin sahip olduğu (SWCNT-5a), üzerinde etilen glikol zincirleri bulunduran perilen-siklofosfazen türevleri ile hazırlanmış (bileşik 6a, 7a) nanokompozitlerin (SWCNT-6a), SWCNT-7a) su içerisinde ölçülen zeta potansiyellerinin daha yüksek olduğu gözlendi. Ayıca bu nanokompozitlerde beklendiği gibi molekül üzerinde etilen glikol biriminin artmasıyla zeta potansiyellerinin arttığı belirlendi ve elde edilen sonuçlar karşılaştırmalı Tablo 4.3 de ve Şekil 4.16 da özetlendi.

Tablo 4.3 SWCNT/5a-7a nanokompozitlerinin zeta potansiyellerine ait veriler.

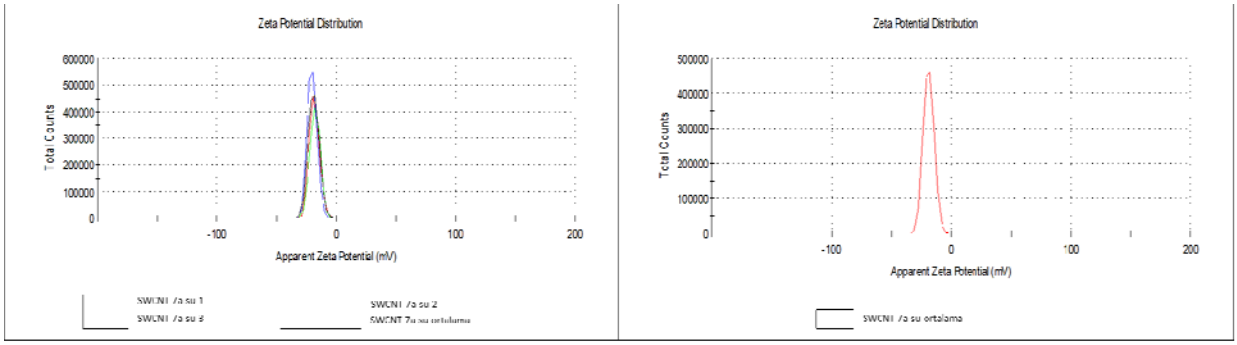
Bileşik No	Sıcaklık (˚C)	Zeta Potansiyeli (mV)
SWCNT-5a-THF 1	25	-0,105
SWCNT-5a-THF 2	25	0,0626
SWCNT-5a-THF 3	25	0,00454
SWCNT-5a-THF ortalama	25	-0,0125
SWCNT-5a-su 1	25	-18,4
SWCNT-5a-su 2	25	-17,8
SWCNT-5a-su 3	25	-20,2
SWCNT-5a-su ortalama	25	-18,8
SWCNT-6a-THF 1	25	0,0312
SWCNT-6a-THF 2	25	0,0981
SWCNT-6a-THF 3	25	-0,0413
SWCNT-6a-THF ortalama	25	0,0293
SWCNT-6a-su 1	25	-28,3
SWCNT-6a-su 2	25	-29,2
SWCNT-6a-su 3	25	-29
SWCNT-6a-su ortalama	25	-28,8
SWCNT-7a-THF 1	25	-0,73
SWCNT-7a-THF 2	25	-0,345
SWCNT-7a-THF 3	25	-0,195
SWCNT-7a-THF ortalama	25	-0,424
SWCNT-7a-su 1	25	-45,6
SWCNT-7a-su 2	25	-45,9
SWCNT-7a-su 3	25	-44,1
SWCNT-7a-su ortalama	25	-45,2



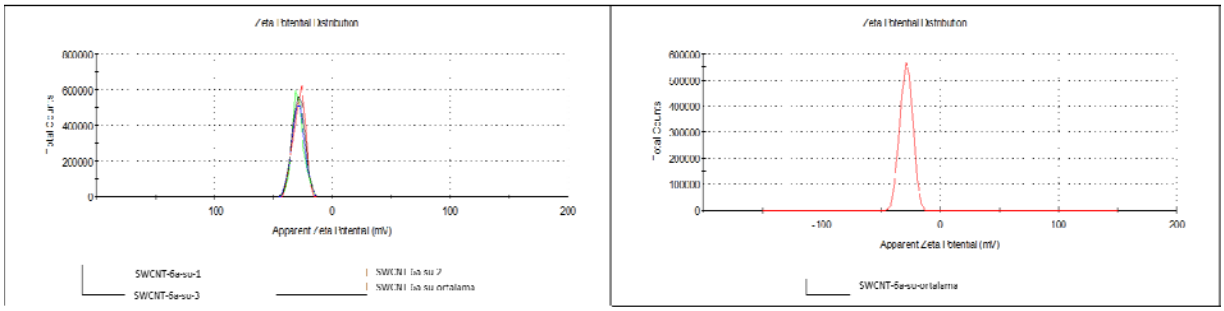
Şekil 4.16 SWCNT/5a-7a nanokompozitlerinin zeta potansiyellerine ait verilerin karşılaştırılması



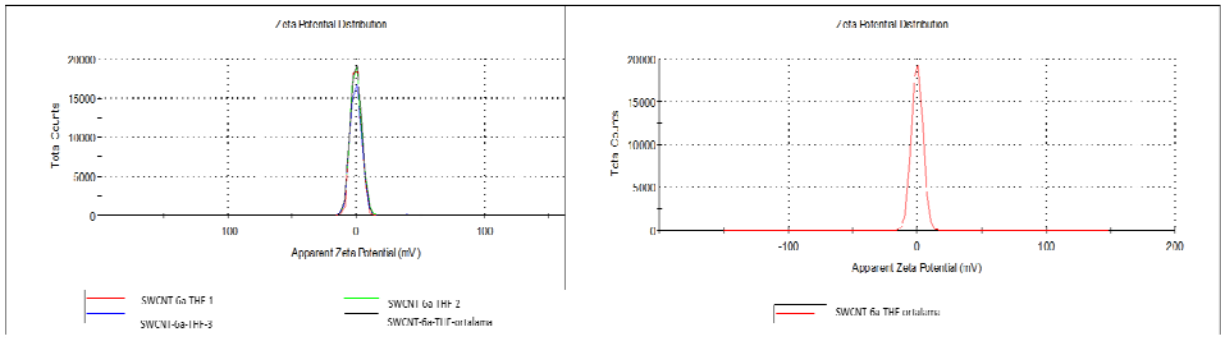
Şekil 4.17 SWCNT-Bileşik $5a_{1:5}$ nanokompozitinin THF içindeki zeta potansiyel dağılımı



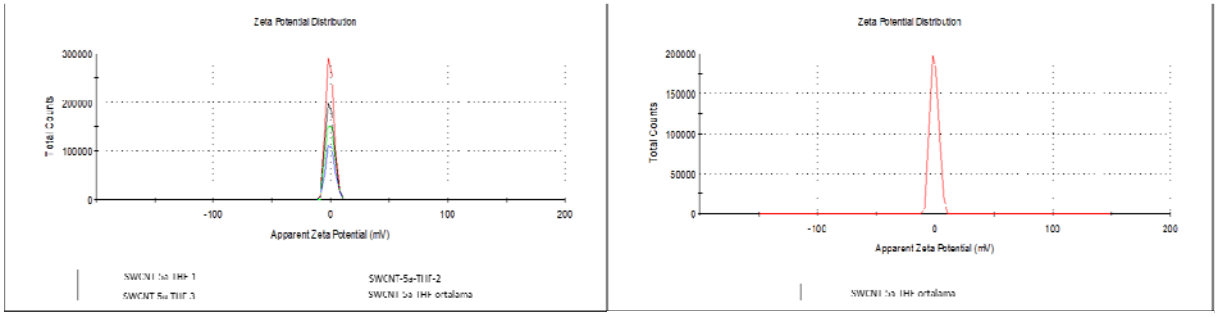
Şekil 4.18 SWCNT-Bileşik $5a_{1:5}$ nanokompozitinin su içindeki zeta potansiyel dağılımı



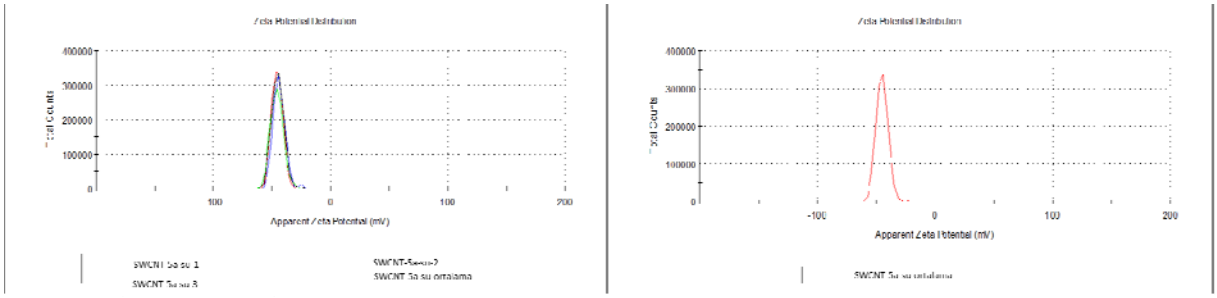
Şekil 4.19 SWCNT-Bileşik $6a_{1:5}$ nanokompozitinin THF içindeki zeta potansiyel dağılımı



Şekil 4.20 SWCNT-Bileşik $6a_{1:5}$ nanokompozitinin su içindeki zeta potansiyel dağılımı



Şekil 4.21 SWCNT-Bileşik 7a$_{1:5}$ nanokompozitinin THF içindeki zeta potansiyel dağılımı



Şekil 4.22 SWCNT-Bileşik 7a$_{1:5}$ nanokompozitinin su içindeki zeta potansiyel dağılımı

4.7. Bileşik 5a-7a ve SWCNT/5a-7a nanokompozitlerinin Güneş Pilli Uygulamaları

Proje kapsamında sentezlenen Bileşik 5a-7a ve bu bileşiklerin (Bileşik 5a-7a) SWCNT ile etkileştirilmesiyle hazırlanan SWCNT/5a-7a nanokompozitlerinin güneş pillerinde kullanılma potansiyellerinin incelenmesi proje önerisinde yer alan pil geometrisi farklı katkı oranlarında hazırlandı ve bu pillerin akım kapasiteleri incelendi.

- Pil Geometrisi: ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:X/Al

Tüm örneklerden (Bileşik 5a-7a, SWCNT/5a-7a) den P3HT'ye göre ağırlık oranı; (1:1:0.08) hazırlanmıştır. Bu pil geometrisinde hazırlanan pillerden elde edilen sonuçlar Tablo 4.4'te özetlenmiştir. Pillerdeki aktiflilerin tamamen P3HT:PCBM bulkına ait olduğu gözlenmiştir. Tüm pillerde verimler referansın altındadır. Bu sonuç pillerin proje kapsamındaki malzemelerin P3HT'ye katkılandıklarında P3HT'nin morfolojisini bozduğu aktif bileşen olarak görev yapan X'in etkisinin bu sebeple gözlenemediği belirlenmiştir.

Tablo 4.4 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:X/Al (1:1:0.08) yapısındaki güneş pillerinden elde edilen sonuçlar

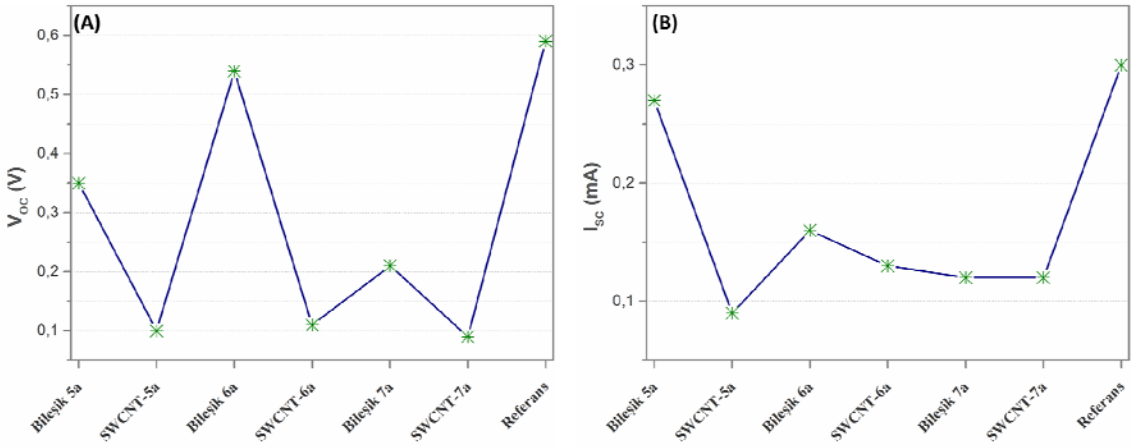
ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:X/Al				**TAVLI SONUÇLAR**	
Pil No	**X=**	**V_{oc}(V):**	**I_{sc}(mA):**	**V_{oc}(V):**	**I_{sc}(mA):**
1.	Bileşik 5a	0.35	0.16	-	-
2.	SWCNT-5a	0.02	0.04	0.1	0.09
3.	Bileşik 6a	0.35	0.16	0.37	0.47
4.	SWCNT-6a	0.02	0.05	0.12	0.18
5.	Bileşik 7a	0.47	0.25	0.41	0.54
6.	SWCNT-7a	0.05	0.05	0.09	0.12
7.	Referans	0.67	0.39	0.65	0.69

Bu çalışmadan alınan sonuçlarda P3HT:PCBM:X geometrisinde hazırlanan güneş hücrelerinde P3HT' ye yapılan katkılama oranlarının düşük düzeylerde tutulması gerektiği, yüksek konsantrasyonlardaki katkılamaların P3HT'nin morfolojisini bozarak güneş pilinin verimine olumsuz etki ettiği belirlendi. Böylece tüm örneklerden (Bileşik 5a-7a, SWCNT/5a-7a) den daha düşük katkılama oranlarında piller hazırlandı. P3HT'ye göre ağırlık oranı; (1:0.66:0.01) alınarak hazırlanan pillerde aşağıdaki sonuçlar elde edildi. Bu pil geometrisinde hazırlanan pillerden elde edilen sonuçlar Tablo 4.5'te özetlenmiştir. Pillerdeki aktiflik tamamen P3HT:PCBM bulkına ait olduğu gözlenmiştir. Burada aynı anda ve aynı koşullarda üretilen katkılı piller ile referans güneş pili kıyaslandı ve katkılamanın etkisinin olumsuz yönde olduğu belirlendi.

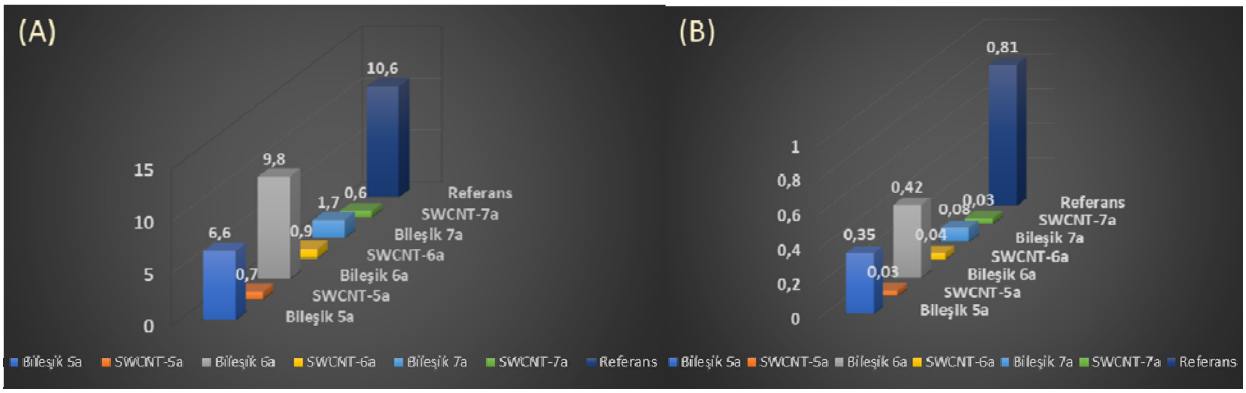
Tablo 4.5 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:X/Al (1:0.66:0.01) yapısındaki güneş pillerinden elde edilen sonuçlar

Örnek Geometrisi: ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:X/Al **Referans Geometrisi :** ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al						
Pil No	**X=**	**Voc (V) :**	**Isc(mA):**	**%Verim (η)**	**FF**	**%ICPE**
1.	Bileşik 5a	0.35	0.27	0.35	0.32	6.6
2.	SWCNT-5a	0.1	0.09	0.03	0.34	0.7
3.	Bileşik 6a	0.54	0.16	0.42	0.4	9.8
4.	SWCNT-6a	0.11	0.13	0.04	0.28	0.9
5.	Bileşik 7a	0.21	0.12	0.08	0.265	1.7
6.	SWCNT-7a	0.09	0.12	0.03	0.25	0.6
7.	Referans	0.59	0.3	0.81	0.384	10.6

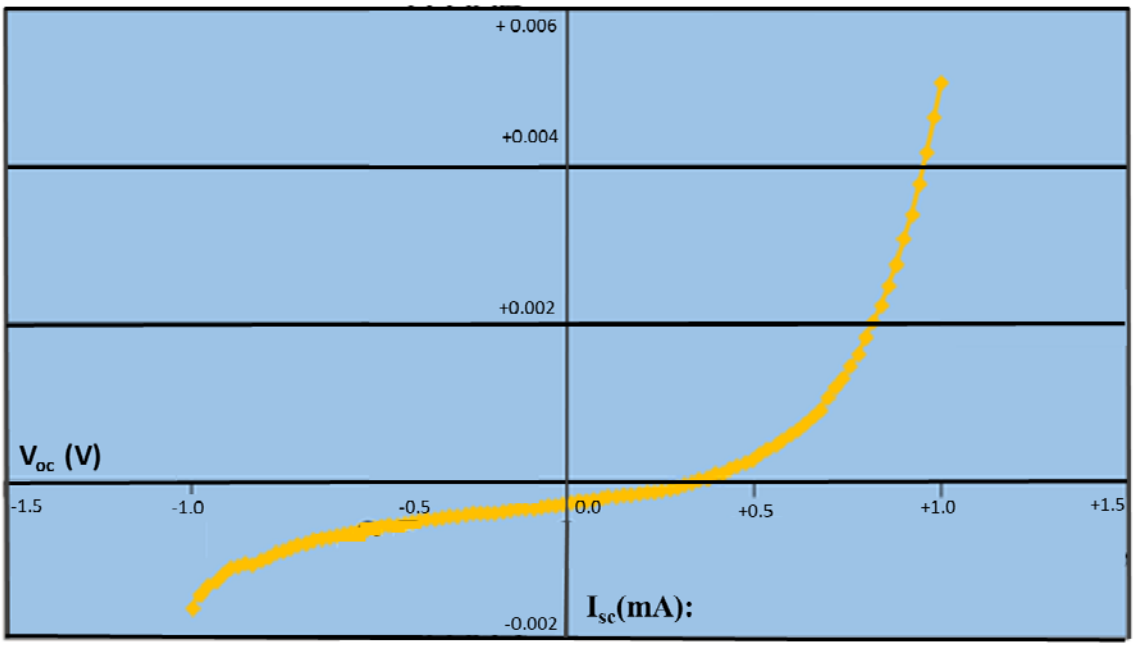
Proje kapsamında sentezlenmiş bileşikler (5a-7a) ve nanokompozit malzemeler (SWCNT/5a-7a) ile katkılanmış bütün pillerin çalıştığı gözlenmiştir. Fakat katkılanma sonucunda fotovoltaik parametreler, referans pile göre azaltmıştır. UV-Görünür bölge absorbsiyon ölçümleri ve boya duyarlı güneş pili yapısında üretilen denemelerden, malzemelerin fotoaktif olduğu belirlenmiştir. Referans pil yapısına düşük oranlardaki katkılanmada bile pil verimlerinin azalması, aktif bileşenin (P3HT/PCBM) morfolojisininin katkılama ile bozulması (P3HT'nin kristalitesinde azalma) ile açıklanabilir (Sangeeth vd, 2009). Sisteme yeni giren foto aktif bileşenden ilgili dalga boylarındaki (400-700 nm) ışık absorpsiyonu ile beklenen verim artışı, morfolojideki bozulmayı karşılayamamakta bunun sonucunda elde edilen verimler referans pile oranla düşmektedir. Bileşik 5a ve 6a ile hazırlanan katkılı güneş pillerinde verimler %0.3-0.4 aralığında elde edilirken diğer malzemelerin katkılanmasıyla (Bileşik 7a ve SWCNT-5a-7a) hazırlanan pillerde verimler 0.033-0.08 aralığında hesaplanmıştır (Şekil 4.24). Referans pil, bileşik 5a ve bileşik 6a için IPCE ölçümleri gerçekleştirilmiş ve katkılama sonucunda referans pille karşılaştırıldığında %ICPE lerin azalması gözlenmiştir (Şekil 4.32).



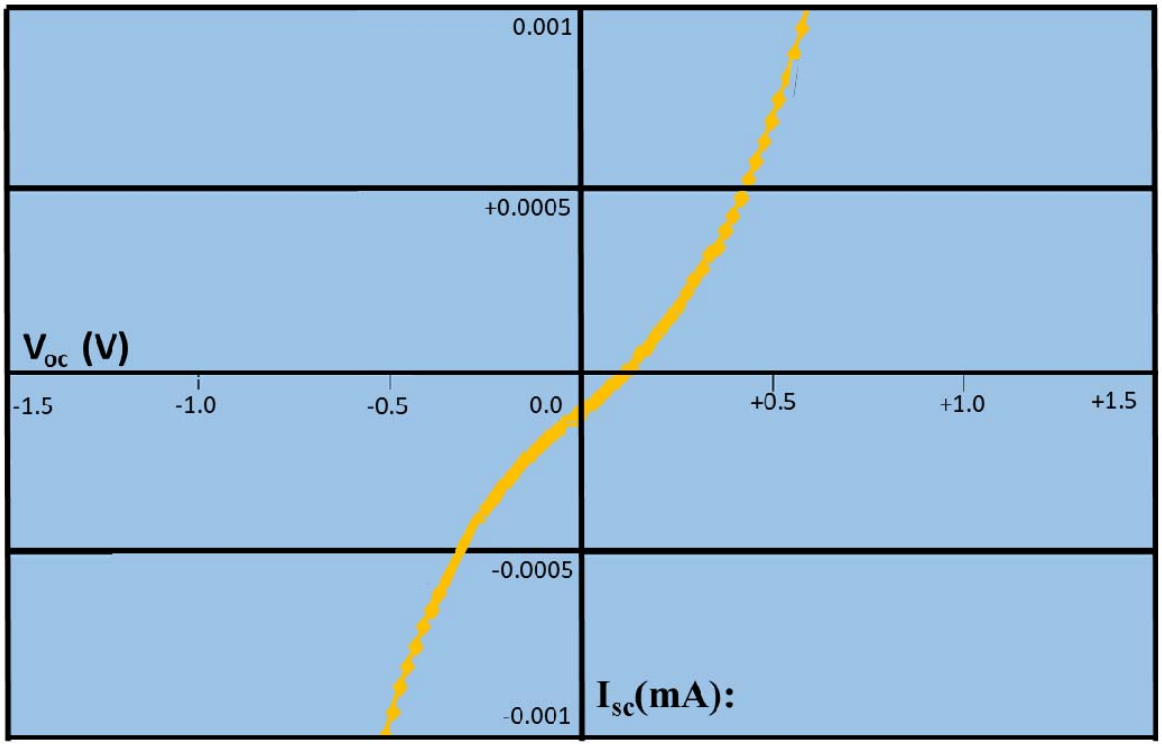
Şekil 4.23 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:X/Al pillerine ait karşılaştırmalı (A) Voltaj (B) Akım Değerleri



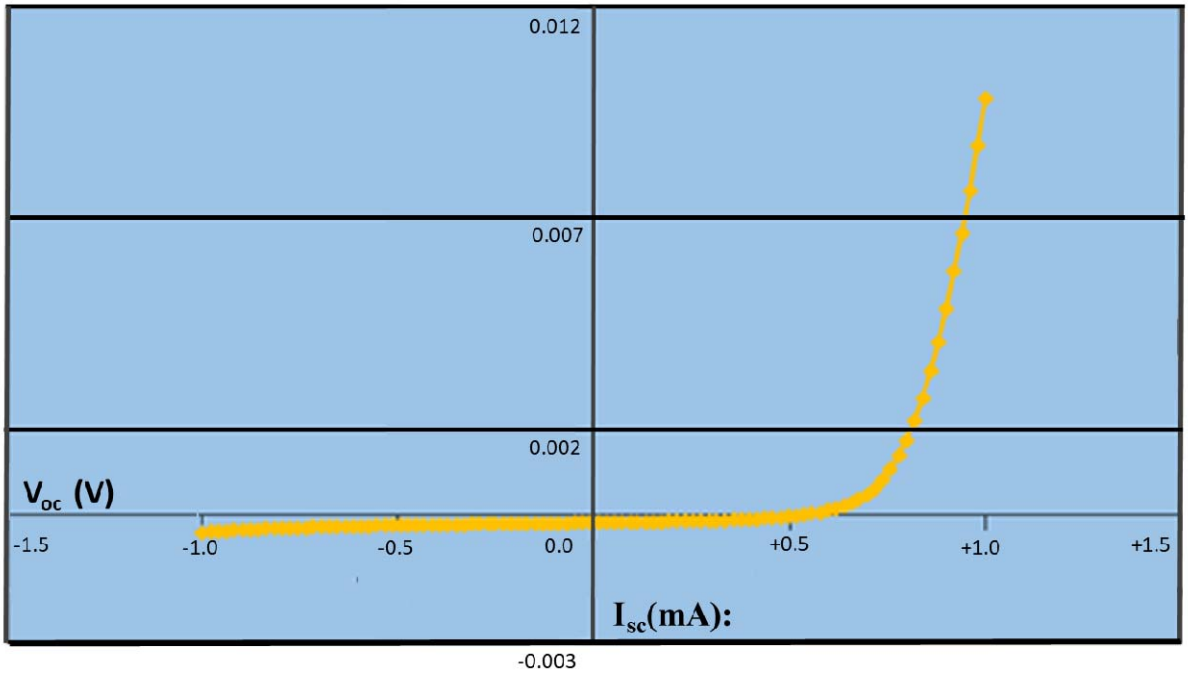
Şekil 4.24 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:X/Al pillerine ait karşılaştırmalı (A) %ICPE (B) verim Değerleri



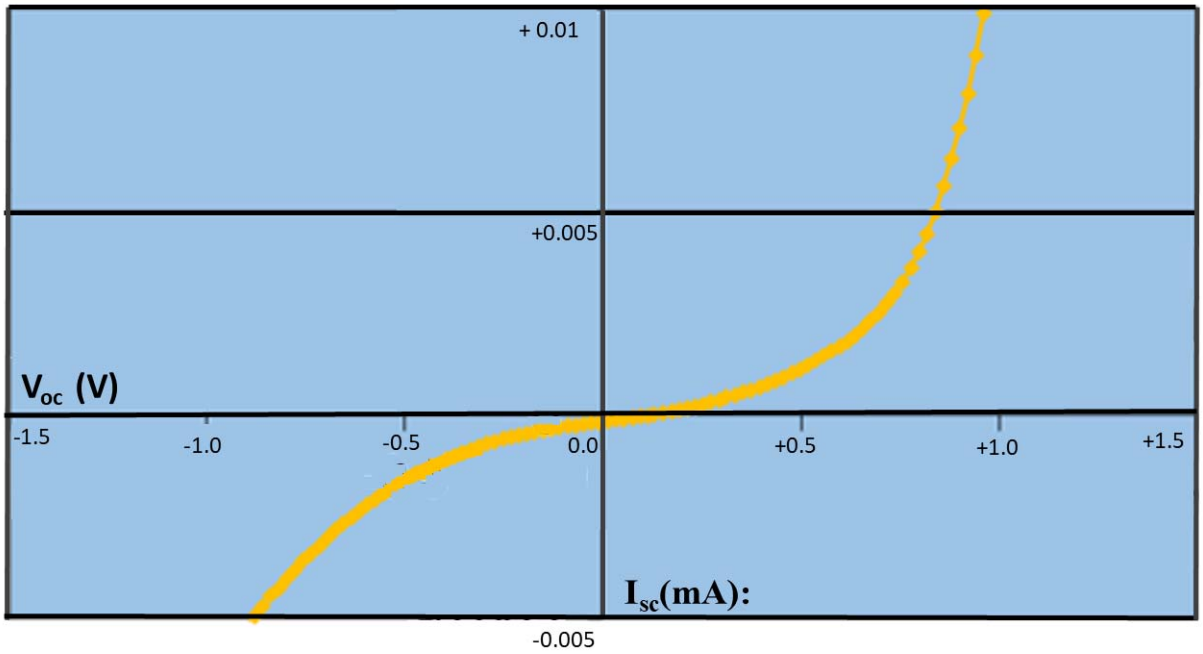
Şekil 4.25 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:5a/Al piline ait Voltaj/Akım Eğrisi



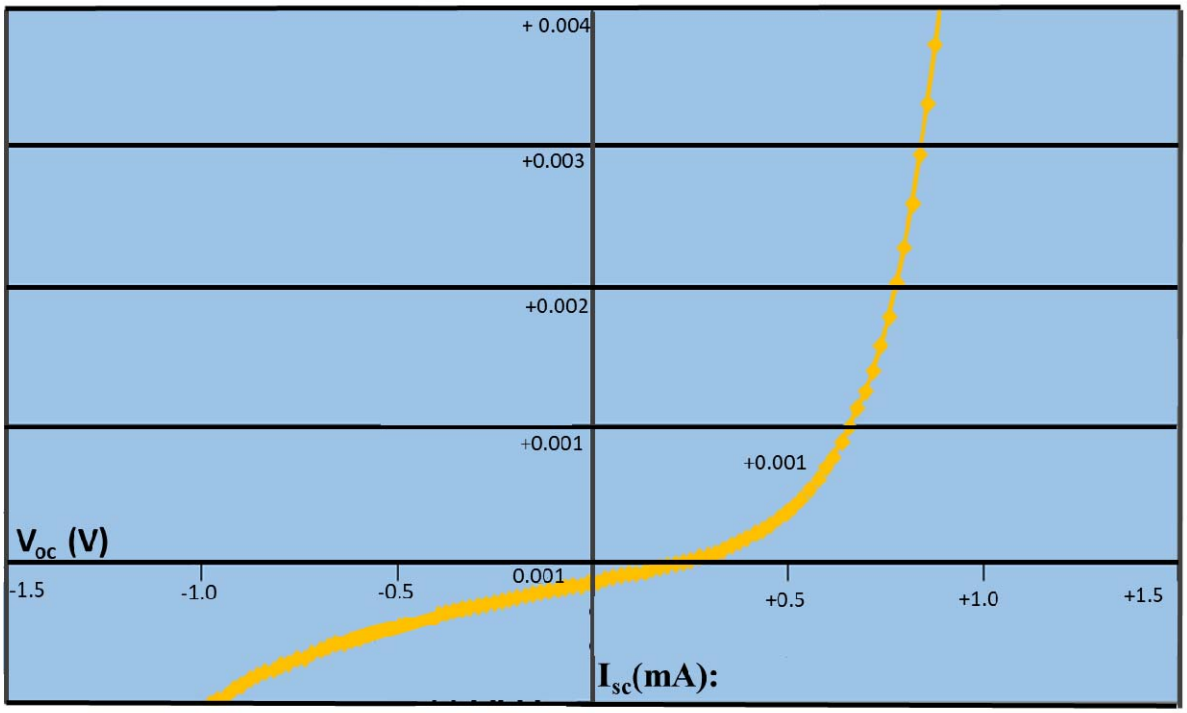
Şekil 4.26 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:SWCNT-5a/Al piline ait Voltaj/Akım Eğrisi



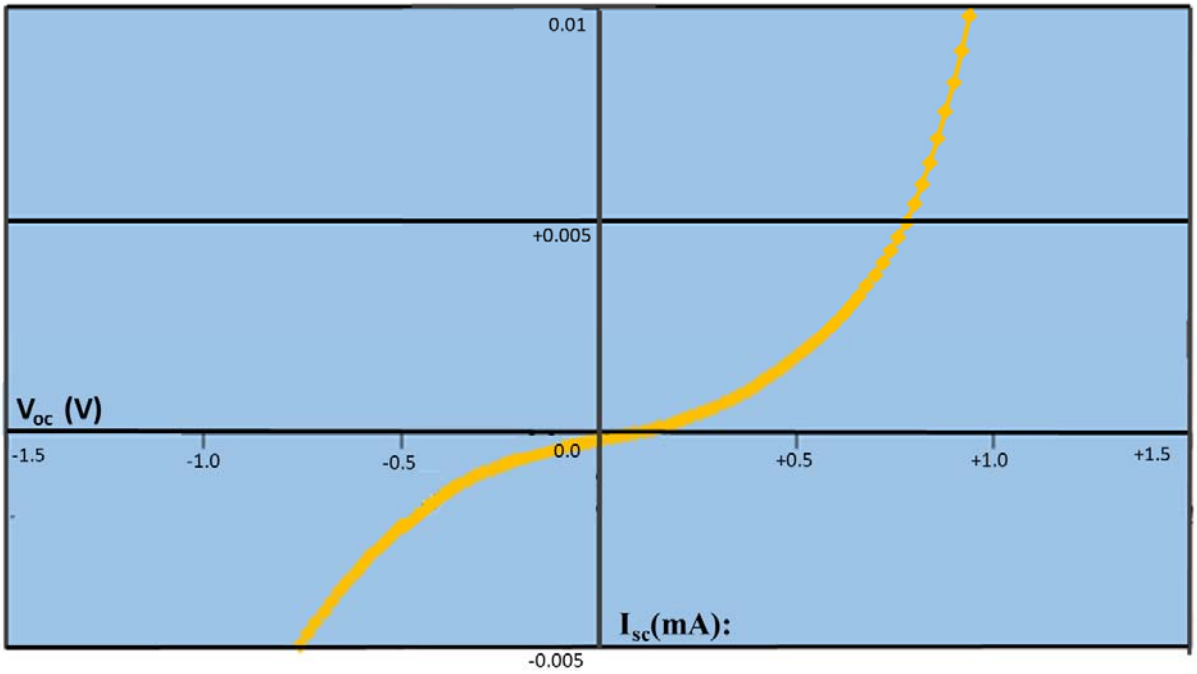
Şekil 4.27 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:6a/Al piline ait Voltaj/Akım Eğrisi



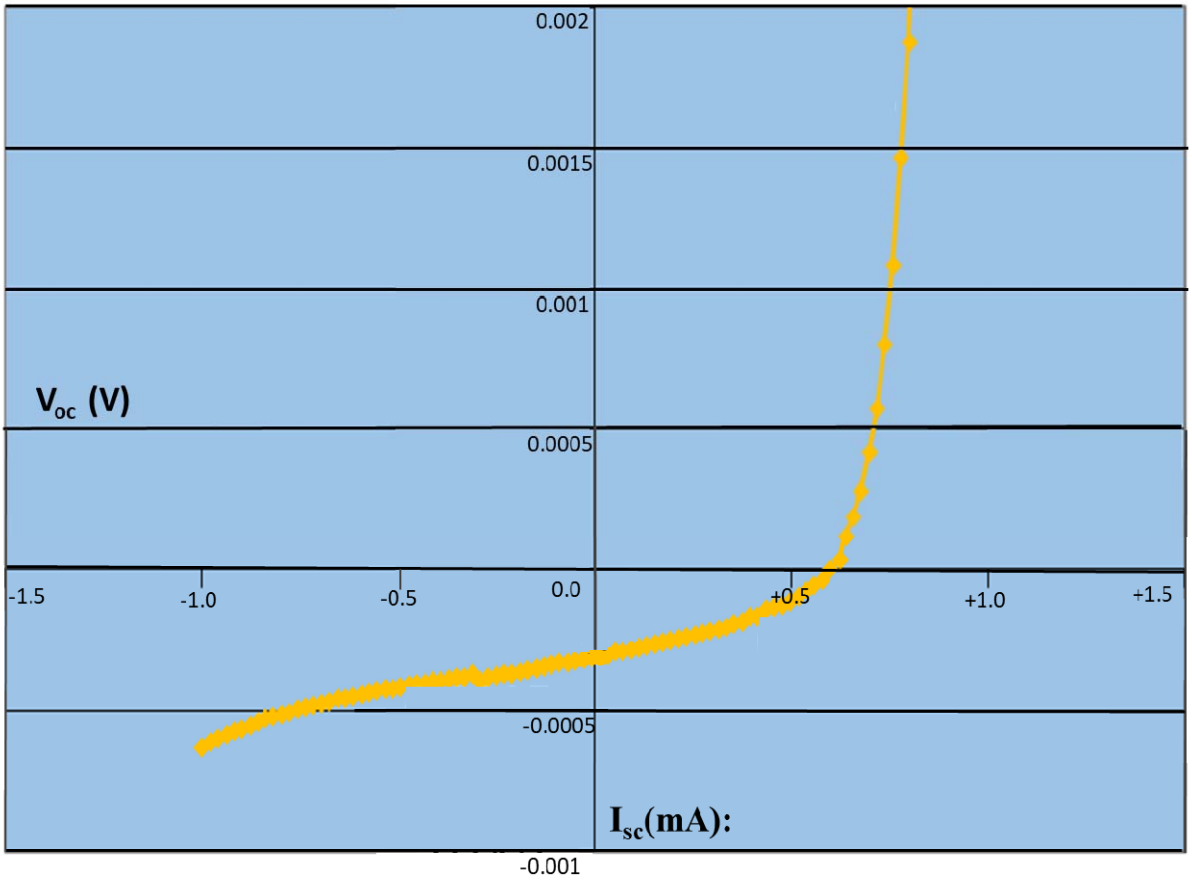
Şekil 4.28 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:SWCNT-6a/Al piline ait Voltaj/Akım Eğrisi



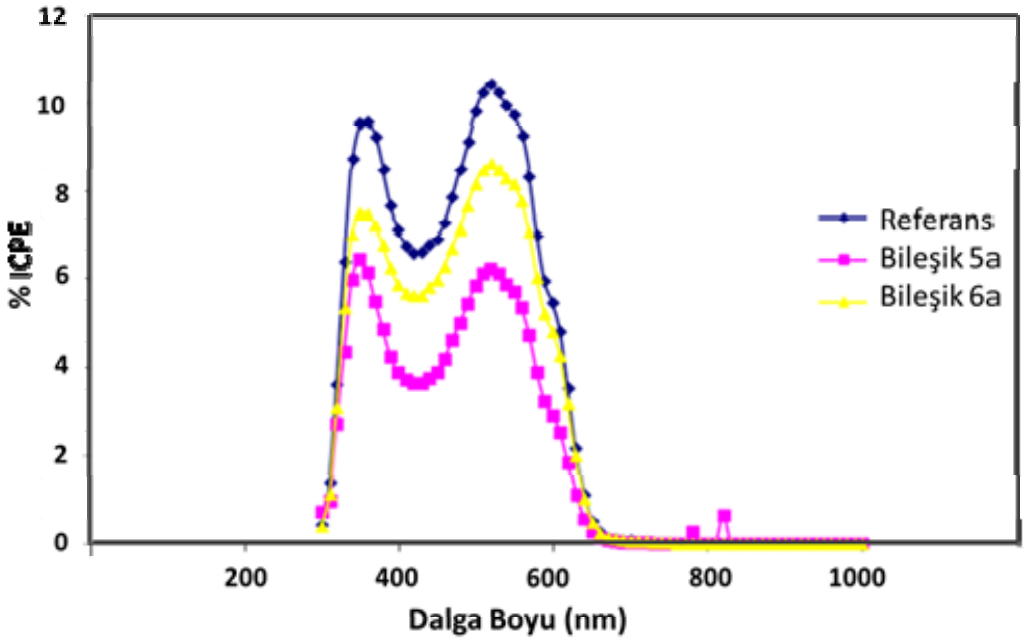
Şekil 4.29 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:7a/Al piline ait Voltaj/Akım Eğrisi



Şekil 4.30 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:SWCNT-7a/Al piline ait Voltaj/Akım Eğrisi



Şekil 4.31 Referans Pile ait Voltaj/Akım Eğrisi



Şekil 4.32 Bileşik 5a, 6a ve referans güneş pillerinden elde edilen ICPE sonuçları

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Siklofosfazenler inorganik heterohalka sistemlerin önemli ve kararlı bir sınıfını oluşturmaktadır. Bu bileşikler, normal organik aromatik halkalı bileşiklerin aksine fosfor ve azot atomlarının tek ve çift bağlarla ardışık şekilde bağlanmasıyla oluşurlar (Naik vd, 2016). Klorlu fosfazen türevlerinde, fosfor atomu üzerinde bağlı bulunan iki klor atomu alkoller, aminler ve tiyollerle yerdeğiştirme reaksiyonlarının gerçekleştirilmesine olanak sağlamaktadır (Myer & Allen, 2002; Nataro vd, 2001). Böylece klorosiklofosfazenler sahip oldukları, trimerde 6 ve tetramerde 8 yerdeğiştirme noktası ile birer yapı çekirdeği olarak kullanılabilmektedirler. Ayrıca bu inorganik halkaların kimyasal ve termal kararlılığa sahip olması farklı özelliklerde türevlendirilmelerine ve birçok uygulama alanında kullanılmalarına olanak sağlamaktadır (Okutan vd, 2014). Halkaya bağlı yan grupların delokalizasyona ve halka düzlemine etkisinin olması yan grubun özelliğine bağlı olarak elde edilecek fosfazen türevinin de özelliklerinin ayarlanabilmesine imkan verir (Beşli vd, 2013). Fosfazen halkasına bağlı sübstitüe grubun halkanın üst veya altında duruşunun rejio izomerlerin oluşumuna neden olmakta ve böylelikle stereokimyasal açıdan özel olarak dizayn edilmiş bileşikler sentezlenebilmektedir. Son yıllarda siklofosfazen kimyası yeni tür tasarlanmış moleküllerin elde edilmesine ve bu fosfazen türevlerinin malzeme biliminde potansiyel uygulama alanlarına odaklanmıştır (Allen, 1991). Daha önceki yıllarda grubumuz tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda siklik ve polimerik fosfazen türevlerinin karbon nanotüplerin çözünür halde dağıtılmalarında ve farklı özelliklere sahip fosfazen-karbon nanotüp nanokompozitlerinin hazırlanmasında kullanılabileceği rapor edilmiştir (Okutan vd, 2013; Okutan vd, 2011; Okutan vd, 2014).

Karbon nanotüplerin Iijima tarafından sentezlenmelerinin üzerinden 25 yıldan fazla süre geçmesine rağmen nanotüplerin çözücüde iyi bir şekilde çözünürlüğü, tüpler arasındaki etkili olan van der Waals etkileşimlerinde dolayı kısıtlanmaktadır. Bu sorunun çözümü için birçok teknik ve katkı maddesi önerilmiş ve rapor edilmiştir (Backes vd, 2013; Iijima, 1991). Bu teknikler arasında en yaygın olanlardan bir tanesi kovalent olmayan fonksiyonlandırma tekniğidir. Özellikle bu problemin çözümü için özel olarak tasarlanmış moleküllerin kullanımı günümüzde ilgi çekmektedir. Çünkü bu yöntem diğer tekniklere oranla daha kolaydır ve CNT dağıtma oranı daha yüksektir. Kovalent olmayan etkileşimlerde CNT duvarları ile etkili π- π etkileşimi yapabilecek aromatik sistemler diğer birçok yönteme oranla daha avantajlıdır. Çünkü CNT duvarları üzerindeki düzleme dik *p*-orbitallerinin varlığı aromatik ajanlarla etkileşebilir ve CNT-CNT arasındaki van der Waals etkileşimleri zayıflar. Böylece çözücü molekülerinin malzeme içerisine girerek homojen dağılma sağlaması kolaylaşır.

Bu projede Perilen-Fosfazen/SWCNT nanokompozitlerinin hazırlanması, karakterizasyonu, termal, fotofiziksel ve elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi ve güneş

pillerinde kullanılma potansiyellerinin araştırılması hedeflenmiştir. Bu amaç doğrultusunda proje kapsamında 3 birimden oluşan ve belirli bir stereokimyasal yönlenmeye sahip siklofosfazen- asimetrik perilen (5a-7a) sistemleri sentezlenmiştir. Hazırlanan bileşiklerde hidrofilik/hidrofobik yan gruplar çözünürlüğe yardımcı olan birim, asimetrik perilen birimleri CNT duvarları ile etkili π- π etkileşimini yapan birim ve fosfazen halkası hem taşıyıcı ve hem yönlendirici merkez çekirdek olarak kullanılmıştır. Elde edilen bileşiklerin yapı karakterizasyonu ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, ^{31}P NMR ve kütle spektroskopisi kullanılarak gerçekleştirilmiş ve elde edilen bileşikler SWCNT lerin çözünür hale getirilmesi için kullanımları açısından incelenmiştir. Bu bileşenlerin (SWCNT ve bileşik 5a-7a) etkileştirilmesi ile hazırlanan nanokompozitlerin (SWCNT-5a-7a) yapı analizleri gerçekleştirilerek (Raman, XRD, IR ve HRTEM) fotofiziksel, termal, elektrokimyasal ve çözünürlük özellikleri incelenmiştir. Son olarak elde edilen sistemlerin güneş pillerindeki potansiyel kullanımları araştırılmıştır.

5.1. Sentez ve Karakterizasyon

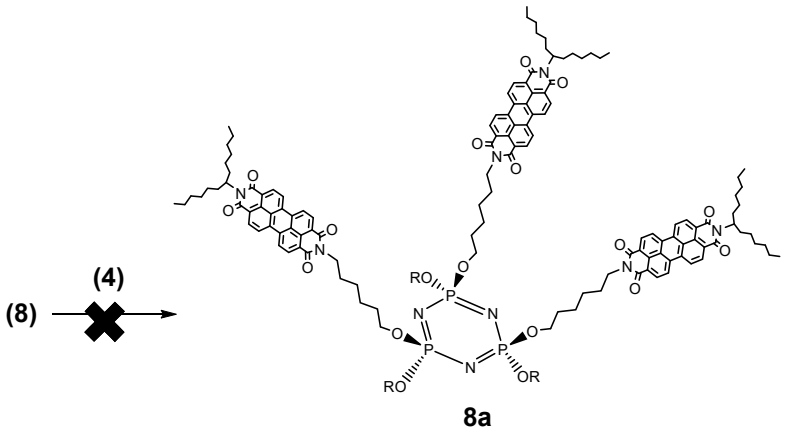
Bu amaç doğrultusunda taşıyıcı merkez molekül olarak termal ve kimyasal olarak kararlı olduğu bilinen siklofosfazen halkası ve SWCNT duvarları ile kovalent olmayan ama güçlü π-π etkileşimi yapabilecek grup olarak da elektronca zayıf aromatik ajan perilen seçilmiştir. Bunun sebebi asimetrik perilen moleküllerinin CNT ile kuvvetli etkileşim yapabildiklerinin bilinmesi ve bu moleküllerin ışıkla etkileşimlerinin kuvvetli olmasıdır. Moleküllerin diğer tarafında ise çözücü ile etkileşebilecek hidrofilik/hidrofobik zincirler bulunmaktadır. Böylece molekülün bir kısmında bulunan perilen brimleri görünür bölgede absorpsiyon yapacak ve CNT duvarları arasındaki van der Waals etkileşimlerini kıracak ve CNT duvarlarını ayıracaktır. Bileşiğin üzerinde bulunan uzun zincirler ise çözücü ile etkileşebilecektir.

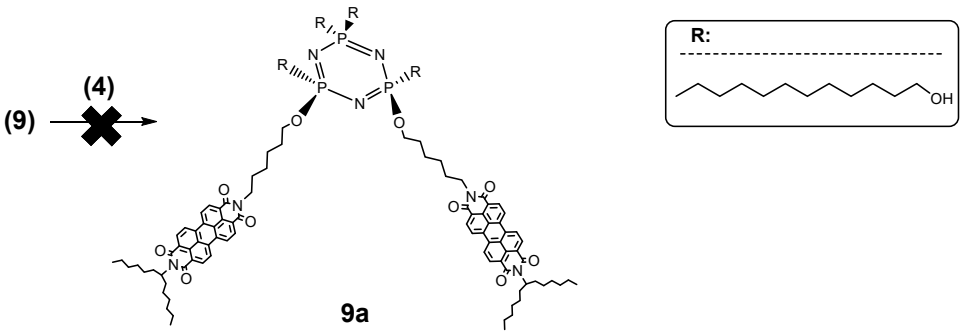
Bu tür bir üç birimli perilen-siklofosfazen sistemlerinin sentezlenebilmesi için ilk olarak perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik asit dianhit'in fonksiyonlandırılmasında kullanılacak 1 nolu dallanmış amin türevi uygun keton (Dihekzilketon) ile amonyun asetat (NH_4OAc) ve sodyunsiyanoborhidrürün ($NaBH_3CN$) reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir. 1 nolu dallanmış amin türevinin perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik asit dianhit ile uygun koşullarda etkileştirilmesi sonucu 2 nolu simetrik yapıda N,N′-di(hekzilheptil)-perilen-3,4,9,10-tetrakarboksil-diimit hazırlanmıştır. Asimetrik yapıdaki 3 nolu perilen türevi bileşik 2'nin KOH ile t-bütanol içerisinde etkileştirilmesiyle elde edilmiştir. Perilen türevinin fosfazen halkasına sübstitüe edilmesinde kullanılacak fonksiyonel grup (-OH) (bileşik 4), 3 nolu asimetrik perilen türevinin uygun koşullarda 6-aminohekzanol ile katalitik miktarda çinkoasetat ($Zn(OAc)_2$) varlığında etkileştirilmesi sonucu elde edilmiştir.

Perilen-siklofosfazen bileşiklerinin elde edilmesinde ilk olarak tamamen perilen sübstitüe fosfazen türevinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bunun için hekzaklorosiklotrifosfazen bileşik 4 ile NaH varlığında tetrahidrofuran içerisinde etkileştirilmiş ve bileşik 5 hazırlanmıştır.

Proje kapsamında önerilen başlangıç bileşiği olarak kullanılan etilen glikol (6,7) ve lineer alifatik (8,9) yan gruplara sahip siklofosfazen türevleri ise trimerin uygun koşullarda trietilenglikolmonometileter ve 1-dodekanol ile NaH varlığında tetrahidrofuran içerisinde etkileştirilmesiyle elde edilmiştir (bileşik 6- 9).

Perilen türevinin (4) fosfazen halkasına bağlanması için yer değiştirme reaksiyonu planlanmıştır. Üzerinde etilen glikol yan gruplar bulunduran fosfazen türevlerine (6, 7) perilen 4'ün bağlanması için fosfazen 6 ve 7 ile uygun oranlarda bileşik 4 NaH varlığında tetrahidrofuran içerisinde çözücünün kaynama noktasında etkileştirilerek glikol uç gruplara sahip perilen-fosfazen türevleri (6a, 7a) başarıyla sentezlenmiştir. Fakat 8 ve 9 nolu bileşiklerin 4 nolu perilen türevi ile reaksiyonları farklı reaksiyon şartları altında denenmesine rağmen bu bileşiklere (8, 9) 4 numaralı perilen türevinin sübstitüsyonunda başarılı olunamamıştır. Yapılan çalışmalarda, reaksiyon koşulları **A.** Çözücü (THF, asetonitril, diklorometan, aseton, kloroform; **B.** Baz (trietilamin, NaH, K_2CO_3, Cs_2CO_3); **C.** Sıcaklık (oda sıcaklığı, çözücünün kaynama noktası) değiştirilerek tekrarlanmıştır. Bütün reaksiyon koşulları TLC ile kontrol edilmiş, reaksiyon karışımlarının ^{31}P NMR ve kütle spektrumlarının incelenerek ürün oluşumu izlenmeye çalışılmıştır. Tüm reaksiyon koşullarında iki başlangıç bileşiğinin de reaksiyona girmeden kaldığı veya ağır reaksiyon şartlarında belirli süreden sonra bileşiklerin bozunmaya başladığı tespit edilmiştir.





Hekzaklorosikotrifosfazen'in yerdeğiştirme reaksiyonları üzerine gerçekleştirilen çalışmaların birçoğu reaksiyon sırasında gelen nükleofilin bağlanmasında rejio ve stereo seçimliliğin incelenmesi üzerinedir (Allen, 1991; Lee vd, 2000). Özellikle kısmi sübstitüsyon ürünlerinin elde edildiği reaksiyonlarda stokiyometrik ve geometrik açıdan farklı siklofosfazen türevleri oluşmaktadır. Alkoksi türevi sübstitüentlerin hekzaklorosiklotrifosfazen ile reaksiyonları büyük oranda non-geminal mekanizma üzerinden yürümektedir (Allcock vd, 1981; Schmutz & Allcock, 1975). Reaksiyon mekanizmasının seçiminde sterik etkinin yanı sıra gelen sübstitüentin elektronik yapısı da etkili olmaktadır. Sterik etkinin önemli olmadığı durumlarda bile alkoksi türevi sübstitüentlerin non-geminal mekanizmayı tercih ettikleri rapor edilmiştir (Keat vd, 1976). Çünkü bu sübstitüentler bağlandıkları fosfor atomuna elektron verici olarak davranmakta, böylece P-Cl bağı daha kuvvetlenmektedir. Bu da ileri reaksiyonlar için klor atomunun ayrılmasını zorlaştırmaktadır(Keat vd, 1976).

Proje kapsamında önerilen 8a ve 9a bileşiklerinin reaksiyon ortamında oluşamama sebebi, bileşiklerin reaksiyon verme yatkınlıklarının yukarıda da anlatıldığı gibi alkoksi türevlerinin (dodekanoksi) P atomuna elektron salıcı özellik göstermesinden dolayı azaldığı ve bunun sonucunda perilen gibi sterik etkiye de sahip büyük bir grubun bağlanmasını daha da zorlaştırması olarak düşünülmektedir. Etilen glikol yan gruplara sahip 6 ve 7 nolu halkalı fosfazen türevlerinde, sübstitüent üzerindeki oksijenin varlığının trietilenglikolmonometil

eterin P- Cl bağlarının reaktivitesine etkisi gelen nükleofili (4) kısıtlamayacak düzeyde tuttuğu söylenebilir. Halkalı fosfazen üzerine dodekanol'ün reaksiyonu ile ilgili literatürde gerçekleştirilmiş bir çalışma bulunmaktadır (Davarcı vd, 2013). Bu çalışmada da fosfazen halkasına önce üç köprülü dimerik olacak şekilde diol grupları takılmış ardından dodekanol grubunun aşırısı kullanılarak dodekanolün sübtitüsyonu sağlanmıştır.

Son olarak perilen-siklofosfazen bileşikleriyle (5a-7a) SWCNT kovalent olmayan etkileşim (π-π) kullanılarak farklı besleme oranlarında [R_{bes}= [(1:1, 1:3 ve 1:5 (w: w)] etkileştirilmiş ve yapılan gözlemlerde R_{bes}= 1:5 (w:w) oranında hazırlanan kompozitlerin homojen şekilde bozunmadan kalabildiği gözlenmiştir. Bu oran [R_{bes}= 1:5 (w:w)] optimum oran olarak belirlenmiştir ve projenin geri kalan kısımlarında bu oran kullanılarak hazırlanan kompozit malzemeler (SWCNT-5a-7a$_{1:5}$) kullanılmıştır.

Sentezlenen tüm ara ve hedef moleküller (1-9, 5a-7a) her adımda uygun saflaştırma teknikleri kullanılarak saflaştırıldıktan sonra, yapıları kütle spektrometresi, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve ^{31}P NMR spektroskopisi yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır. SWCNT-5a-7a nanokompozitlerinin yapıları Raman, XRD ve FT-IR spektroskopilerinden elde edilen yöntemlerle aydınlatılmış ve morfolojileri HR-TEM ile incelenmiştir.

5.2. Fotofiziksel Özellikler

Proje kapsamında bir sonraki aşama olarak, bileşik 4, 5a-7a ve SWCNT-5a-7a nanokompozitlerinin fotofiziksel özellikleri UV-Vis absorbsiyon ve floresans emisyon spektroskopik teknikleriyle incelenmiştir. Konsantrasyona bağlı absorbans ölçümlerinden bileşiklerin absorbanslarının Lambert Beer yasasına uygunluğu belirlenmiş, ışık absorplama katsayıları (ε) hesaplanmış ve floresans ömürleri ölçülmüştür. Ölçümler sonucunda bileşik 6a'da perilen brimleri arasındaki molekül içi ekzimer den dolayı yeni emisyon bandı oluştuğu gözlenmiştir. SWCNT-5a-7a nanokompozitlerinin emisyonlarının SWCNT ile etkileşimden dolayı tamamen sönümlendiği gözlenmiştir. Bu sönümlenme olayı literatürdeki boyar madde-CNT nanokompozitlerinden elde edilen ölçümlerle de uyumludur ve nanokompozit içerisindeki yük- enerji transfer mekanizmalarıyla gerçekleşmektedir (Okutan vd, 2014).

5.3. Termal ve Elektrokimyasal Özellikler

Proje kapsamında ayrıca bileşik 5a-7a ve SWCNT-5a-7a nanokompozitlerinin termal kararlılıkları termal gravimetrik analiz ile incelenmiş ve kompozit malzemelerinin kararlılıklarının fosfazen türevlerine oranla beklendiği gibi daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Daha sonra bileşiklerin elektrokimyasal davranışları döngüsel voltametri ile belirlenmiş ve HOMO-LUMO aralıkları hesaplanmıştır.

5.4. Zeta Potansiyeli

Literatürde nanokompozitlerin, çözücü içerisindeki kararlılıklarının/ çözünürlüğünün zeta potansiyeli ölçümlerinin gerçekleştirilmesiyle dolaylı yoldan incelenebileceği rapor edilmiştir. Genellikle zeta potansiyeli -15 mV'dan düşük ve +15 mV'dan daha yüksek olan malzemelerin elektrostatik etkileşim açısından kararlı oldukları kabul edilmektedir. Proje kapsamında hazırlanan nanokompozit malzemelerin su içerisinde ve organik çözücü olarak belirlenen tetrahidrofuranda zeta potansiyelleri incelenmiş ve sudaki zeta potansiyellerinin her bir nanokompozit için ±15 mV dan yüksek olduğu gözlenmiş ve bileşik içerisinde glikol gruplarının artışıyla zeta potansiyellerinin arttığı belirlenmiştir. Yani elde edilen kompozit malzemeler suda homojen ve kararlı şekilde dağılmıştır.

5.5. Güneş Pili Ölçümleri

Çalışma planında son aşama olarak sentezlenen perilen-siklofosfazen bileşiklerinin (5a-7a) ve bu bileşiklerin (5a-7a) SWCNT ile etkileştirilmesiyle hazırlanan SWCNT-5a-7a nanokompozitlerinin güneş pillerindeki potansiyellerinin incelenmesi için ilk olarak proje kapsamında önerilen geometride (ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:X/Al, X= Bileşik 5a-7a, SWCNT/5a-7a), P3HT ye göre 1:1:0.8 ağırlık oranlarında bulk yapıda katlkılanmış prototip güneş pilleri hazırlanmış ve bu pillerden elde edilen akım (I) ve voltaj (V) değerleri irdelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan ve literatür verilerinden P3HT'ye yüksek oranlarda katkılamanın P3HT'nin morfolojisini bozarak düzenli yapıya zarar verdiği belirlenmiştir (Sangeeth vd, 2009). Hazırlanan katkılanmış güneş pillerinin akım verdiği yani çalıştığı gözlenmesine rağmen akım/voltaj değerleri referans pile oranla düşmüştür. Daha sonra aynı geometride P3HT'ye katkılama oranı düşürülmüş ve en iyi sonuçlara ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:X/Al (1:0.66:0.01) geometrisinde ulaşılarak bulk yapılı güneş pilleri hazırlanmıştır. Bu tür güneş pillerinde I/V değerleri incelenmiş verim ve %ICPE (Incident photon to current efficiency) ile dış kuantum verimlilikleri ölçülmüştür. Güneş pillerinin %ICPE değerlerinin referans pile oranla katkılama sonucunda azaldığı belirlenmiştir. Bileşik 5a-7a ve SWCNT/5a-7a'nın fotoaktif bileşen olarak kullanıldığı pillerde %ICPE değerleri referans pile oranla düştüğü gözlenmiş, ölçülebilir %ICPE değerleri bileşik 5a ve 6a için (%6.6, %9.8) elde edilmiştir. Diğer pillerde ICPE değerleri %0.6-1.7 aralığında ölçülmüştür. Elde edilen değerler literatürde %ICPE değerlerine oranla düşük bulunmuştur (Kozma & Catellani, 2013; Li vd, 2008). Pillerden elde edilen enerji dönüşüm verimleri incelendiğinde en yüksek verimlerin bileşik 5a ve 6a ile hazırlanan pil yapılarında verim %0.3-0.4 aralığında diğer malzemelerin (bileşik 7a, SWCNT-5a-7a) katkılanmasıyla hazırlanan pillerde ise 0%0.03-%0.08 aralığında bulunmuştur. Literatürde perilen bileşiklerinin güneş pillerinde foto aktif bileşen olarak kullanıldığı çalışmalarda % verimlerin ~0.01- 4.0 aralığında değiştiği bilinmektedir (Al-Hussein vd, 2011; Hesse vd, 2010; Kamm vd,

2011; Kozma & Catellani, 2013; Li vd, 2008; Li vd, 2006; Sharma vd, 2010; Shin vd, 2006). Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, halihazırda rapor edilmiş sonuçlarla karşılaştırıldığında pil verimlerinin literatürdeki verimlerin ortalamasının altında olduğu belirlenmiştir. Özellikle SWCNT-5a-7a nanokompozitlerinin katkılanmasıyla hazırlanan güneş pillerinde kompozit malzeme çözünür olmasına rağmen SWCNT'nin varlığının pil performanslarına olumsuz yönde etki ettiği görülmüştür. Katkı malzemesi olarak kullanılan bileşenin ışık absorbsiyonu yapabildiği fakat PCBM'in düzenliliğine olumsuz etkisinden dolayı oluşan eksitonların sistem içerisinde sönümlenmesine neden olduğu ve güneş pillerinde katkı malzemesi olarak kullanıldıklarında verime olumlu katkılarının belirlenmediği gözlendi.

Proje kapsamında elde edilen sonuçlar şu şekilde özetlenebilir.

1. Bu proje kapsamında, perilen-siklofosfazen sistemlerinin (**5a-7a**) ilk örnekleri sentezlenerek bilim dünyasının ilgisine sunulmuştur.
2. Bu bileşikler (**5a-7a**) kullanılarak çözücü içerisinde kararlı nanokompozit malzemeler elde edilmiş ve çeşitli özellikleri incelenmiştir. Projenin bu kısmında elde edilen kompozitler yapıları ve özellikleri bakımından tamamen yenidir.
3. Elde edilen kompozit malzemelerin güneş pillerindeki potansiyel kullanımları incelenmiş ve güneş pillerinin çalıştığı fakat verimlerin düşük olduğu belirlenmiştir.

Öneriler:

Proje kapsamında, çözücü ile etkileşebilecek uç gruplara sahip perilen- siklofosfazen bileşiklerinin ve perilen-siklofosfazen- SWCNT nanokompozitlerinin ilk örnekleri başarıyla sentezlendi ve potansiyel uygulamalarda çalışmaların sürdürülebilmesi için umut vaad eden bileşikler oldukları belirlendi. İleriki çalışmalarda, proje kapsamında sentezlenen bileşiklerden elde edilen güneş pilleri verimlerinin artırılması için çalışmalar gerçekleştirilebilir. Bunun için perilen üzerindeki veya fosfazen halkası üzerindeki üzerindeki fonksiyonel gruplar farklı sübstitüentler ile değiştirilebilir ve bu bileşiklerin farklı yapılı güneş pillerinde aktif bileşen olarak kullanımları araştırılabilir.

Elde Edilen Proje Çıktıları:

1. Hande Eserci, Elif Şenkuytu, Elif Okutan "New cyclotriphosphazene based nanotweezers bearing perylene and glycol units and their non-covalent interactions with single walled carbon nanotubes" Submitted, Dyes and Pigments.

2. Elif Okutan, Elif Şenkuytu, Hande Eserci "Perylene-Phosphazene/SWCNT Nanocomposites, Preperation, Characterization, Thermal and Photophyical Properties" 20th JCF Frühjahrssymposium, March 2018, Germany.

3. Elif Okutan, Elif Şenkuytu "Dendrimeric Novel Perylene- Cyclophosphazene- Dyad: Synthesis, Characterization and Photophyisical Properties" International Symposium on Synthesis and Catalysis, P120, September 2017 Portugal.

4. Elif Okutan, Elif Şenkuytu "Dendrimerik Perilen- Fosfazen Sistemlerin Sentezi ve Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi" 29. Ulusal Kimya Kongresi, Eylül 2017, Ankara.

5. Elif Şenkuytu, Elif Okutan, “Perilen Substitue Siklofosfazen Bileşiğinin Sentezi ve Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi” VI. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, P71, 2017, Burdur.

KAYNAKLAR

Al-Hussein M, Hesse H C, Weickert J, Dössel L, Feng X, Müllen K & Schmidt-Mende L (2011). Structural properties of the active layer of discotic hexabenzocoronene/perylene diimide bulk hetero junction photovoltaic devices: The role of alkyl side chain length. *Thin solid films,* 520(1): 307-313

Aleshinloye A O, Bodapati J B & Icil H (2015). Synthesis, characterization, optical and electrochemical properties of a new chiral multichromophoric system based on perylene and naphthalene diimides. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry,* 300: 27-37

Allcock H & Compounds P-N (1972). Academic Press, New York, 1972. *Google Scholar*

Allcock H R, Fuller T J & Matsumura K (1981). Reactions of steroid salts with hexachlorocyclotriphosphazene. *The Journal of Organic Chemistry,* 46(1): 13-22

Allen C W (1991). Regio-and stereochemical control in substitution reactions of cyclophosphazenes. *Chemical Reviews,* 91(2): 119-135

Amiralaei S, Uzun D & Icil H (2008). Chiral substituent containing perylene monoanhydride monoimide and its highly soluble symmetrical diimide: synthesis, photophysics and electrochemistry from dilute solution to solid state. *Photochemical & Photobiological Sciences,* 7(8): 936-947

Atkins P & De Paula J (2006). Physical Chemistry: Thermodynamics, structure, and change 8th ed: Oxford: Oxford University Press.

Backes C, Hauke F & Hirsch A (2011a). The potential of perylene bisimide derivatives for the solubilization of carbon nanotubes and graphene. *Advanced Materials,* 23(22-23): 2588-2601

Backes C, Hauke F & Hirsch A (2013). Tuning the adsorption of perylene-based surfactants on the surface of single-walled carbon nanotubes. *physica status solidi (b),* 250(12): 2592-2598

Backes C, Hauke F, Schmidt C D & Hirsch A (2009a). Fractioning HiPco and CoMoCAT SWCNTs via density gradient ultracentrifugation by the aid of a novel perylene bisimide derivative surfactant. *Chemical Communications*(19): 2643-2645

Backes C & Hirsch A (2010). Chemistry of Nanocarbons. *Noncovalent Functionalization of Carbon Nanotubes*

Backes C, Mundloch U, Ebel A, Hauke F & Hirsch A (2010a). Dispersion of HiPco® and CoMoCAT® Single-Walled Nanotubes (SWNTs) by Water Soluble Pyrene Derivatives—Depletion of Small Diameter SWNTs. *Chemistry-A European Journal,* 16(11): 3314-3317

Backes C, Mundloch U, Schmidt C D, Coleman J N, Wohlleben W, Hauke F & Hirsch A (2010b). Enhanced Adsorption Affinity of Anionic Perylene-Based Surfactants towards Smaller-Diameter SWCNTs. *Chemistry-A European Journal,* 16(44): 13185-13192

Backes C, Schmidt C D, Hauke F, Böttcher C & Hirsch A (2009b). High population of individualized SWCNTs through the adsorption of water-soluble perylenes. *Journal of the American Chemical Society,* 131(6): 2172-2184

Backes C, Schmidt C D, Hauke F & Hirsch A (2011b). Perylene-Based Nanotweezers: Enrichment of Larger-Diameter Single-Walled Carbon Nanotubes. *Chemistry–An Asian Journal,* 6(2): 438-444

Backes C, Schmidt C D, Rosenlehner K, Hauke F, Coleman J N & Hirsch A (2010c). Nanotube Surfactant Design: The Versatility of Water-Soluble Perylene Bisimides. *Advanced Materials,* 22(7): 788-802

Balasubramanian K & Burghard M (2005). Chemically functionalized carbon nanotubes. *Small,* 1(2): 180-192

Baughman R H, Zakhidov A A & De Heer W A (2002). Carbon nanotubes--the route toward applications. *science,* 297(5582): 787-792

Beşli S, Mutlu C & Yuksel F (2013). Nucleophilic substitution reactions of 10-and 11-membered fluorodioxy ansa cyclotriphosphazene derivatives. *Dalton Transactions,* 42(48): 16709-16722

Biver T, Criscitiello F, Di Francesco F, Minichino M, Swager T & Pucci A (2015). MWCNT/perylene bisimide water dispersions for miniaturized temperature sensors. *RSC Advances,* 5(80): 65023-65029

Brandt K, Porwolik-Czomperlik I, Siwy M, Kupka T, Shaw R A, Davies D B, . . . Sykara G D (1997). Thermodynamic vs Supramolecular Effects in the Regiocontrol of the Formation of New Cyclotriphosphazene-Containing Chiral Ligands with 1, 1 '-Binaphthyl Units: Spiro vs Ansa Substitution at the N3P3 Ring. *Journal of the American Chemical Society,* 119(51): 12432-12440

Brown D E & Allen C W (1987). (Vinyloxy) chlorocyclotetraphosphazenes. The use of two-dimensional phosphorus-31 NMR spectroscopy in phosphazene chemistry. *Inorganic Chemistry,* 26(6): 934-937

Bryning M B, Islam M F, Kikkawa J M & Yodh A G (2005). Very Low Conductivity Threshold in Bulk Isotropic Single-Walled Carbon Nanotube–Epoxy Composites. *Advanced Materials,* 17(9): 1186-1191

Chen J & Collier C P (2005). Noncovalent functionalization of single-walled carbon nanotubes with water-soluble porphyrins. *The Journal of Physical Chemistry B,* 109(16): 7605-7609

Chen R J, Zhang Y, Wang D & Dai H (2001). Noncovalent sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes for protein immobilization. *Journal of the American Chemical Society,* 123(16): 3838-3839

Chen Z, Zheng Y, Yan H & Facchetti A (2008). Naphthalenedicarboximide-vs perylenedicarboximide-based copolymers. Synthesis and semiconducting properties in bottom-gate n-channel organic transistors. *Journal of the American Chemical Society,* 131(1): 8-9

Choi M J, Smoother T, Martin A A, McDonagh A M, Maynard P J, Lennard C & Roux C (2007). Fluorescent TiO2 powders prepared using a new perylene diimide dye: Applications in latent fingermark detection. *Forensic Science International,* 173(2-3): 154-160

Daniel S, Rao T P, Rao K S, Rani S U, Naidu G, Lee H-Y & Kawai T (2007). A review of DNA functionalized/grafted carbon nanotubes and their characterization. *Sensors and Actuators B: Chemical,* 122(2): 672-682

Davarcı D, Beşli S & Demirbas E (2013). Synthesis of a series of triple-bridged cyclotriphosphazene hexa-alkoxy derivatives and investigation of their structural and mesomorphic properties. *Liquid Crystals,* 40(5): 624-631

Débarre A, Jaffiol R, Richard A & Tchénio P (2002). Raman hyperspectral imaging applied to chemical co-localization in diluted samples of perylene-doped nanotubes. *Chemical physics letters,* 366(3-4): 274-278

Dinçalp H, Çimen O, Ameri T, Brabec C J & İçli S (2014). Synthesis, characterization and optoelectronic properties of a new perylene diimide–benzimidazole type solar light harvesting dye. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,* 128: 197-206

Ego C, Marsitzky D, Becker S, Zhang J, Grimsdale A C, Müllen K, . . . Friend R H (2003). Attaching perylene dyes to polyfluorene: three simple, efficient methods for facile color tuning of light-emitting polymers. *Journal of the American Chemical Society,* 125(2): 437-443

Ehli C, Oelsner C, Guldi D M, Mateo-Alonso A, Prato M, Schmidt C, . . . Hirsch A (2009). Manipulating single-wall carbon nanotubes by chemical doping and charge transfer with perylene dyes. *Nature Chemistry,* 1(3): nchem. 214

Ernst F, Heeg S, Heek T, Setaro A, Haag R & Reich S (2013a). Selective interaction between nanotubes and perylene-based surfactant. *physica status solidi (RRL)-Rapid Research Letters,* 7(8): 546-549

Ernst F, Heek T, Setaro A, Haag R & Reich S (2013b). Excitation characteristics of different energy transfer in nanotube-perylene complexes. *Applied Physics Letters,* 102(23): 233105

Ganapathiappan S & Krishnamurthy S S (1987). Studies of phosphazenes. Part 30. Reactions of hexachlorocyclotriphosphazene with aromatic primary amines: interplay of geminal and non-geminal modes of chlorine replacement. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*(3): 579-584

Gerwick W H & Fenical W (1981). Ichthyotoxic and cytotoxic metabolites of the tropical brown alga Stypopodium zonale (Lamouroux) Papenfuss. *The Journal of Organic Chemistry,* 46(1): 22-27

Grushkin B, Sanchez M G, Ernest M V, McClanahan J L, Ashby G E & Rice R G (1965). Phenylphosphonitriles. II. Friedel-Crafts Reactions of 2, 4, 6-Trichloro-2, 4, 6-triphenyltriphosphonitrile with Benzene. *Inorganic Chemistry,* 4(11): 1538-1544

Haga N, Takayanagi H & Tokumaru K (1997). Mechanism of photodimerization of acenaphthylene. *The Journal of Organic Chemistry,* 62(11): 3734-3743

Hesse H C, Weickert J, Al-Hussein M, Dössel L, Feng X, Müllen K & Schmidt-Mende L (2010). Discotic materials for organic solar cells: effects of chemical structure on assembly and performance. *Solar Energy Materials and Solar Cells,* 94(3): 560-567

Hirsch A & Vostrowsky O (2005). *Functional molecular nanostructures*. Springer, 193-237.

Howard I A, Laquai F, Keivanidis P E, Friend R H & Greenham N C (2009). Perylene tetracarboxydiimide as an electron acceptor in organic solar cells: a study of charge generation and recombination. *The Journal of Physical Chemistry C,* 113(50): 21225-21232

Huang C, Barlow S & Marder S R (2011a). Perylene-3, 4, 9, 10-tetracarboxylic acid diimides: synthesis, physical properties, and use in organic electronics. *The Journal of Organic Chemistry,* 76(8): 2386-2407

Huang Y, Fu L, Zou W, Zhang F & Wei Z (2011b). Ammonia sensory properties based on single-crystalline micro/nanostructures of perylenediimide derivatives: core-substituted effect. *The Journal of Physical Chemistry C,* 115(21): 10399-10404

Iijima S (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *nature,* 354(6348): 56

Jacoby M (2007). Basic chemistry drives development of new low-cost solar cells. *Chem. Eng. News Arch,* 85(35): 16-22

Kamm V, Battagliarin G, Howard I A, Pisula W, Mavrinskiy A, Li C, . . . Laquai F (2011). Polythiophene: Perylene Diimide Solar Cells–the Impact of Alkyl-Substitution on the Photovoltaic Performance. *Advanced Energy Materials,* 1(2): 297-302

Kardos M (1917). DRP 276357 (14.06. 1913). *Friedlaender. Fortschr. der Teerfarbenfabr,* 12: 492-493

Kaur P, Shin M-S, Joshi A, Kaur N, Sharma N, Park J-S & Sekhon S (2013). Interactions between multiwall carbon nanotubes and poly (diallyl dimethylammonium) chloride:

effect of the presence of a surfactant. *The Journal of Physical Chemistry B,* 117(11): 3161-3166

Keat R, Shaw R A & Woods M (1976). A phosphorus-31 nuclear magnetic resonance study of amino-derivatives of the chlorocyclophosphazenes, N 3 P 3 Cl 6 and N 4 P 4 Cl 8. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*(16): 1582-1589

Kozma E & Catellani M (2013). Perylene diimides based materials for organic solar cells. *Dyes and Pigments,* 98(1): 160-179

Langhals H & Lona W (1998). The synthesis of perylenebisimide monocarboxylic acids. *European Journal of Organic Chemistry,* 1998(5): 847-851

Lee J-H, Yoon S-M, Kim K K, Cha I-S, Park Y J, Choi J-Y, . . . Paik U (2008). Exfoliation of single-walled carbon nanotubes induced by the structural effect of perylene derivatives and their optoelectronic properties. *The Journal of Physical Chemistry C,* 112(39): 15267-15273

Lee S B, Song S-C, Jin J-I & Sohn Y S (2000). Thermosensitive cyclotriphosphazenes. *Journal of the American Chemical Society,* 122(34): 8315-8316

Li C, Yum J H, Moon S J, Herrmann A, Eickemeyer F, Pschirer N G, . . . Grätzel M (2008). An improved perylene sensitizer for solar cell applications. *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials,* 1(7): 615-618

Li J, Dierschke F, Wu J, Grimsdale A C & Müllen K (2006). Poly (2, 7-carbazole) and perylene tetracarboxydiimide: a promising donor/acceptor pair for polymer solar cells. *Journal of Materials Chemistry,* 16(1): 96-100

Mark J E, Allcock H R & West R (2005). *Inorganic polymers*. Oxford University Press,

McIntosh M B, Hartle T J & Allcock H R (1999). Synthesis and reactivity of alkoxy, aryloxy, and dialkylamino phosphazene azides. *Journal of the American Chemical Society,* 121(4): 884-885

Murakami H, Nomura T & Nakashima N (2003). Noncovalent porphyrin-functionalized single-walled carbon nanotubes in solution and the formation of porphyrin–nanotube nanocomposites. *Chemical physics letters,* 378(5-6): 481-485

Myer C N & Allen C W (2002). N-(ferrocenylmethyl)-N-methylaminocyclotriphosphazenes. *Inorganic Chemistry,* 41(1): 60-66

Naik K P K, Sreeramulu V, Ramya E, Muralidharan K & Rao D N (2016). Design and synthesis of hyperstructured molecules based on cyclophosphazene core for multiphoton absorption. *Materials chemistry and physics,* 180: 38-45

Nataro C, Myer C N, Cleaver W & Allen C W (2001). Synthesis and characterization of ferrocenylalcohol derivatives of hexachlorocyclotriphosphazene. X-ray crystal structure of N 3 P 3 Cl 5 OCH 2 CH 2 C 5 H 4 FeCp. *Journal of organometallic chemistry,* 637: 284-290

O'connell M J (2006). *Carbon nanotubes: properties and applications*. CRC press,

Okutan E, Aydın G O, Hacıvelioğlu F, Beyaz S K, Yeşilot S & Kılıš A (2013). Preparation and properties of multi-walled carbon nanotube/poly (organophosphazene) composites. *Journal of materials science,* 48(1): 201-212

Okutan E, Aydın G O, Hacıvelioğlu F, Kılıç A, Beyaz S K & Yeşilot S (2011). Synthesis and characterization of soluble multi-walled carbon nanotube/poly (organophosphazene) composites. *Polymer,* 52(5): 1241-1248

Okutan E, Çoşut B, Kayıran S B, Durmuş M, Kılıç A & Yeşilot S (2014). Synthesis of a dendrimeric phenoxy-substituted cyclotetraphosphazene and its non-covalent interactions with multiwalled carbon nanotubes. *Polyhedron,* 67: 344-350

Petrov P, Stassin F, Pagnoulle C & Jérôme R (2003). Noncovalent functionalization of multi-walled carbon nanotubes by pyrene containing polymers. *Chemical Communications*(23): 2904-2905

Sangeeth C S, Jaiswal M & Menon R (2009). Correlation of morphology and charge transport in poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)–polystyrenesulfonic acid (PEDOT–PSS) films. *Journal of Physics: Condensed Matter,* 21(7): 072101

Schmutz J & Allcock H (1975). Phosphorus-nitrogen compounds. XXIII. Reaction of sodium 2, 2, 2-trifluoroethoxide with hexachlorocyclotriphosphazene. *Inorganic Chemistry,* 14(10): 2433-2438

Schönamsgruber J, Zeininger L & Hirsch A (2014). Grafting perylenes to ZnO nanoparticles. *Chemistry-A European Journal,* 20(9): 2529-2536

Sgobba V & Guldi D M (2009). Carbon nanotubes—electronic/electrochemical properties and application for nanoelectronics and photonics. *Chemical Society Reviews,* 38(1): 165-184

Sharma G, Suresh P, Mikroyannidis J A & Stylianakis M M (2010). Efficient bulk heterojunction devices based on phenylenevinylene small molecule and perylene–pyrene bisimide. *Journal of Materials Chemistry,* 20(3): 561-567

Shin W S, Jeong H-H, Kim M-K, Jin S-H, Kim M-R, Lee J-K, . . . Gal Y-S (2006). Effects of functional groups at perylene diimide derivatives on organic photovoltaic device application. *Journal of Materials Chemistry,* 16(4): 384-390

Sun Y, Fu W, Li Z & Wang Z (2014). Tailorable Aqueous Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes Using Tetrachloroperylene-Based Bolaamphiphiles via Noncovalent Modification. *Langmuir,* 30(28): 8615-8620

Sun Z, Nicolosi V, Rickard D, Bergin S D, Aherne D & Coleman J N (2008). Quantitative evaluation of surfactant-stabilized single-walled carbon nanotubes: dispersion quality and its correlation with zeta potential. *The Journal of Physical Chemistry C,* 112(29): 10692-10699

Tasis D, Tagmatarchis N, Bianco A & Prato M (2006). Chemistry of carbon nanotubes. *Chemical Reviews,* 106(3): 1105-1136

Thelakkat M, Pösch P & Schmidt H-W (2001). Synthesis and characterization of highly fluorescent main-chain copolyimides containing perylene and quinoxaline units. *Macromolecules,* 34(21): 7441-7447

Uslu A & Güvenaltın Ş (2010). The investigation of structural and thermosensitive properties of new phosphazene derivatives bearing glycol and amino acid. *Dalton Transactions,* 39(44): 10685-10691

Wenseleers W, Vlasov I I, Goovaerts E, Obraztsova E D, Lobach A S & Bouwen A (2004). Efficient isolation and solubilization of pristine single-walled nanotubes in bile salt micelles. *Advanced Functional Materials,* 14(11): 1105-1112

White B, Banerjee S, O'Brien S, Turro N J & Herman I P (2007). Zeta-potential measurements of surfactant-wrapped individual single-walled carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C,* 111(37): 13684-13690

Wu H-S & Meng S-S (1998). 31P NMR analysis of cyclotriphosphazenes. *Industrial & Engineering Chemistry Research,* 37(2): 675-683

Xue C, Birel O, Xue Y, Dai L, Urbas A & Li Q (2013). pH and temperature modulated aggregation of hydrophilic gold nanorods with perylene dyes and carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C,* 117(13): 6752-6758

Yu M-F, Files B S, Arepalli S & Ruoff R S (2000). Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties. *Physical Review Letters,* 84(24): 5552

Zhang J, Lee J-K, Wu Y & Murray R W (2003). Photoluminescence and electronic interaction of anthracene derivatives adsorbed on sidewalls of single-walled carbon nanotubes. *Nano Letters,* 3(3): 403-407

Zhao H, Zhang Y-y, Xu H, He Z-m, Zhang Z-L & Zhang H-q (2015). Synthesis and properties of perylene diimide dyes bearing unsymmetrical and symmetrical phenoxy substituents at bay positions. *Tetrahedron,* 71(40): 7752-7757

Zhao Y, Zhang X, Li D, Liu D, Jiang W, Han C & Shi Z (2009). Water-soluble 3, 4: 9, 10-perylene tetracarboxylic ammonium as a high-performance fluorochrome for living cells staining. *Luminescence,* 24(3): 140-143

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Doç. Dr. ELİF OKUTAN
Proje No:	215Z250
Proje Başlığı:	Perilen-Fosfazen/SWCNT Nanokompozitlerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu, Termal, Fotofiziksel ve Elektrokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi ve Organik Güneş Pillerinde Kullanılma Potansiyellerinin Araştırılması
Proje Türü:	1001 - Araştırma
Proje Süresi:	24
Araştırmacılar:	HASAN YÜKSEL GÜNEY, ELİF ŞENKUYTU
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	GEBZE TEKNİK Ü. TEMEL BİLİMLER F. KİMYA B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	15/04/2016 - 15/04/2018
Onaylanan Bütçe:	312471.0
Harcanan Bütçe:	265783.42
Öz:	Karbon nanotüplerin (CNT) ve özellikle CNT temelli hibrit malzemelerin uygulama alanı bulma potansiyelleri, nanotüpler arasındaki güçlü van der Waals etkileşimleri sebebiyle kısıtlanmaktadır. Bu çekim kuvvetlerinin yenildiği ve CNT?lerin çözünür hale getirildiği birçok malzeme, CNT yüzeyinin fonksiyonlandırılmasında kullanılmış ve çözünür CNT kompozit malzemeler elde edilmiştir. Özellikle uzun veya dendron yapıda olan su ve/veya organik çözücü ile etkileşime girebilecek gruplar bulunduran yapıların kullanılması nanotüplerin çözücüde dağıtılabilmesi için avantaj sağlamaktadır. Perilen (PDI) gibi elektronca zayıf aromatik bir ajan ile CNT?ler arasındaki güçlü etkileşim, perilenin CNT fonksiyonlandırılmasında ve çözünür hale getirilmesinde umut verici aday olarak ön plana çıkarmaktadır. Bunun yanında PDI türevleri, mükemmel birer enerji toplayıcı moleküllerdir. Bu projede perilen sübstitüe halkalı fosfazen türevleri (5a-7a) ve perilen-fosfazen/SWCNT nanokompozitleri [SWCNT/(5a-7a)] hazırlanmış, karakterize edilmiş, termal, çözünürlük ve fotofiziksel/ elektrokimyasal özellikleri belirlenmiştir. İlk olarak 2-4 nolu perilen türevleri ve 6-9 nolu siklofosfazen türevlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Üzerinde fosfazen ile etkileştirilebilecek ?OH fonksiyonel grup bulunduran perilenin (4), trimer (5) ve 6 ve 7 nolu bileşikleri ile reaksiyonlarından perilen-fosfazen molekülleri (5a-7a) elde edilmiştir. Elde edilen tüm ürünler (1-9, 5a-7a) saflaştırıldıktan sonra yapıları kütle, 1H, 13C ve 31P NMR teknikleriyle aydınlatılmıştır. Sentezlenen perilen-fosfazen bileşiklerinin (5a-7a) fotofiziksel özellikleri UV-Vis absorpsiyon ve floresans emisyon spektrofotometresiyle, termal özellikleri, termal gravimetrik analiz (TGA) ve elektrokimyasal özellikleri CV ile belirlenmiştir. [SWCNT/(5a-7a)], SWCNT ve perilen-fosfazen bileşiklerinin (5a-7a) kovalent olmayan yöntem ile farklı oranlarda [Rbes= 1:1; 1:3; 1:5 SWCNT: (5a-7a) (w:w)] etkileştirilmesi ile hazırlanmış ve çözünürlüğü en iyi olan SWCNT: (5a-7a)1:5 nanokompozitlerinin yapıları FT-IR, XRD, Raman, UV-Vis absorpsiyon ve floresans emisyon spektroskopisiyle, morfolojik özellikleri HR-TEM, termal özellikleri TGA, elektrokimyasal özellikleri CV ve çözünürlükleri zetapotansiyellerinin ölçülmesiyle incelenmiştir. Elde edilen perilen-fosfazen molekülleri ve hazırlanmış çözünebilir nanokompozitler güneş pillerinde fotoaktif bileşen olarak kullanılmış ve farklı yapılarda güneş pilleri üretilerek aydınlık altındaki I-V karakteristikleri ve dış kuantum verimlilikleri belirlenmiştir.
Anahtar Kelimeler:	Perilen, fosfazen, karbon nanotüp, fotofiziksel, CV, TGA, güneş pili, nano kompozit
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır

TÜBİTAK

Projeden Yapılan Yayınlar:	1- PERİLEN SUBSTİTUE SİKLOFOSFAZEN BİLEŞİĞİNİN SENTEZİ VE FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum), 2- Perylene-Phosphazene/SWCNT Nanocomposites:Preperation,Characterization,Thermaland PhotophyicalProperties (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum), 3- Dendrimeric Novel Perylene-Cyclophosphazene Dyad:Synthesis, Characterization and Photophyisical Properties (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum), 4- Dendrimerik Perilen-Fosfazen Sistemlerin Sentezi Ve Fotofiziksel Özelliklerin inİncelenmesi (Bildiri - Ulusal Bildiri - Poster Sunum),

TÜBİTAK