



T.C. ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ANTRASEN TABANLI BAZI IŞIK YAYAN ORGANİK MOLEKÜLLERİN SENTEZİ
VE FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

GÜLÇİN HAYKIR

Prof. Dr. MUSTAFA TAVASLI
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA – 2012
Her Hakkı Saklıdır

TEZ ONAYI

Gülçin HAYKIR tarafından hazırlanan 'Antresan Tabanlı Bazı Işık Yayan Organik Moleküllerin Sentezi ve Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi' adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Mustafa TAVASLI

İmza



Başkan : Prof. Dr. Necati BEŞİRLİ

İmza



Uludağ Ü. Fen Fakültesi,
Kimya Anabilimdalı

Üye : Prof. Dr. Necdet ÇOŞKUN

İmza



Uludağ Ü. Fen Fakültesi,
Kimya Anabilimdalı

Üye : Doç. Dr. Arif BARAN

İmza



Sakarya Ü. Fen Fakültesi,
Kimya Anabilimdalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Kadri ARSLAN

Enstitü Müdürü

./././.

U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

29.05/2012

İmza

Gülçin Haykır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ANTRASEN TABANLI BAZI IŞIK YAYAN ORGANİK MOLEKÜLLERİN SENTEZİ VE FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Gülçin HAYKIR

Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa TAVASLI

Yapılan çalışmada, 9-antraldehit molekülünden çıkılarak antrasen molekülünün 9- ve 10- pozisyonlarına dört basamakta sırasıyla, 2-(4-(2-piridinil)fenil)vinil ve 4-R-fenil [R: H (a), OMe (b) ve CF₃ (c)] grupları takılarak hedef moleküller (**10a**, **10b** ve **10c**) başarıyla sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşikler; ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ¹⁹F-NMR, ³¹P-NMR, FT-IR, MALDI-TOF, elementel analiz ve HRMS analizleri ile karakterize edilmiştir.

10a-c bileşikleri; TGA sonuçlarına göre 337, 348 ve 351 °C' de bozunma sıcaklığına sahiptir. DSC sonuçlarına göre ise erime sıcaklıkları 207, 240 ve 274 °C' de gözlemlenmiştir. **10a** ve **10b** bileşiklerinin camsı geçiş sıcaklıkları 70 ve 58 °C' de ve kristalizasyon sıcaklıkları ise (**10a**) 143 °C ve (**10b**) 165 °C' de gözlemlenmiştir. Bileşikler diklorometan çözücüsü içerisinde bağlanan (elektron çekici, -CF₃/salıcı, -OMe) gruba göre kayda değer derecede bir farklılık göstermeden $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$: 268, 306, 400 nm' de absorbans ve $\lambda_{\max}^{\text{ems}}$: 499, 505 ve 497 nm' de emisyon vermiştir. **10a-c** bileşiklerin kuantum verimleri sırasıyla %57, %38 ve %57 olarak ölçülmüştür. Diklorometan çözücüsü içerisinde alınan dönüşümlü voltametri sonuçlarına göre; antrasen birimine ait bir tersinmez (E_{1/2}(ox)=1,38-1,50 V) ve asetonitril çözücüsü içerisinde alınan sonuçlara göre; E_{1/2}(ox) sırasıyla: 1,21 ve 1,51 V; 1,16 ve 1,48 V; 1,26 ve 1,57 V olmak üzere iki yarı tersinir pik potansiyeli gözlemlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Antrasen türevleri, Organik ışık yayıcı materyaller, Suzuki Kenetlenmesi, fluoresans

2012, xi + 76 sayfa.

ABSTRACT

Msc Thesis

SYNTHESIS OF SOME ANTHRACENE BASED LIGHT EMITTED ORGANIC MOLECULES AND INVESTIGATION OF THEIR PHOTOPHYSICAL PROPERTIES

Gulcin HAYKIR

Uludag University

Graduate School of Natural and Applied Sciences Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa TAVASLI

In this study, **10a-c** compounds were successfully synthesized starting from 9-anthraldeyde in four steps attaching the 9 and 10 positions of anthracene 2-(4-(2-pyridinyl)phenyl)vinyl and 4-R-phenyl [R: H (a), OMe (b) and CF₃ (c)] groups respectively. Compounds **10a-c** were characterized by ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ¹⁹F-NMR, ³¹P-NMR, FT-IR, Maldi-TOF, elemental analysis and HRMS.

TGA analysis indicated that **10a-c** exhibited a decompomsition temperature of 337, 348 and 351 °C. DSC analysis indicated that **10a-c** exhibited melting point of 207, 241 and 274 °C. Moreover **10a** and **10b** exhibited a glassy temperature of 70 and 58 °C also **10a** and **10b** cristallization at 143 °C and 165 °C. In dicholoromethane solution, **10a-c** gave very similar absorptions at $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$: 269, 298, 400 nm and slightly different emissions at $\lambda_{\max}^{\text{ems}}$: 499, 505 ve 497 nm, respectively. Fluorescence quantum yields of **10a-c** were measured at % 57, % 38 and %57, reseptively. According to the CV measurements in dichloromethane; one irreversible peak at (E_{1/2}(ox)=1,38-1,50 V) due to anthracene unit and in acetonitrile two quasireversible peaks at E_{1/2}(ox)= 1,21 and 1,51 V; 1,16 and 1,48 V; 1,26 and 1,57 V respectively, were observed.

Key Words: Anthracene derivatives, organic light emitting materials, Suzuki Coupling, fluorescence

2012, xi + 76 pages.

ÖNSÖZ

Gerek tez kapsamındaki gerekse iş hayatındaki çalışmalarımı kolayca organize edebilmem için yol gösteren Danışman Hocam Prof. Dr. Mustafa Tavaslı' ya,

Çalışmalarım süresince 'OLED alt yapısının kurulması' başlıklı DPT projesinin imkanlarından yararlanmamı sağlayan MAM Kimya Enstitüsü yönetimine ve özellikle bu proje kapsamında birlikte çalıştığımız proje yürütücüsü, Dr. Figen Türksöy' a,

Laboratuvarında gerçekleştirdiğim sentez ve karakterizasyon aşamalarında gösterdiği fedakarlıklardan dolayı proje arkadaşım, Serhat Odabaş' a,

Tüm kütle analizlerinin alınmasında sık sık yardımlarını gördüğüm Dr. Nilüfer Erdem'e,

Dönüşümlü voltametri analizlerinde yardımcı olan Dr. Şerife Sarıoğlan' a,

TGA, DSC ve FT-IR spektrumlarının alınmasında yardımlarını gördüğüm Zekayi Korlu' ya,

Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Araştırma Laboratuvarındaki değerli hocalarım Dr. Meliha Çetin, Yeliz Faturacı'ya ve arkadaşlarım Burcu Büyükkoru ve Gökhan Kaplan' a ayrı ayrı teşekkür ederim.

Son olarak da, beni her zaman destekleriyle onurlandıran annem Fethiye Haykır, babam Hasan Haykır ve kardeşim Mustafa Haykır' a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	2
2.1. Antrasen Tabanlı OLED Malzemeleri	2
2.2. Mavi Işık Yayan Antrasen Tabanlı Moleküller	2
3. MATERYAL ve YÖNTEM	9
3.1. MATERYAL	9
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler	9
3.1.2. Kullanılan cihazlar	10
3.2. YÖNTEM	11
3.2.1. Antrasen-9-yl(5,5-dimetil-2λ ⁵ -1,3,2-dioksafosfinan-2-yl)metanol (3) Sentezi: ...	11
3.2.2. 2-(10-Bromoantrasen-9-yl-metil)-5,5-dimetil-2λ ⁵ -1,3,2-dioksafosfinan-2-on (4) Sentezi:	12
3.2.3. (E)-2-(4-(2-(10-bromoantrasen-9-yl)vinil)fenil)piridin (7) Sentezi:	13
3.2.4. (E)-2-(4-(2-(10-fenilantrasen-9-yl)vinil)fenil)piridin (10a) Sentezi:	14
3.2.5. (E)-2-(4-(2-(10-(4-metoksifenil)antrasen-9-yl)vinil)fenil)piridin (10b) Sentezi: .	16
3.2.6. (E)-2-(4-(2-(10-(4-(triflorometil)fenil)antrasen-9-yl)vinil)fenil)piridin (10c) Sentezi:	17
3.3. Fotofiziksel Özelliklerin İncelenmesi	18
3.3.1. Mor Ötesi-Görünür Bölge (UV-Vis) Soğurmaları	18
3.3.2. Emisyon Spektrumları	19
3.3.3. Kuantum Verimi Ölçümleri	20
3.3.4. Dönüşümlü Voltametri ile Sentezlenen 10a-c Bileşiklerinin Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi	24

3.3.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ve Termal Gravimetrik Analiz (TGA) Yöntemleri ile Sentezlenen 10a-c Bileşiklerinin Termal Özelliklerinin İncelenmesi	25
4. BULGULAR	26
4.1. Giriş	26
4.2. Hedef Moleküllerin Sentezi	27
4.3. Hedef Moleküllerin (10a-c) Fotofiziksel, Elektrokimyasal ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi	32
4.3.1. 10a-c Bileşiklerinin Mor Ötesi-Görünür Bölge (UV-Vis) Soğurmaları	32
4.3.2. 10a-c Bileşiklerinin Emisyon Spektrumları	33
4.3.3. 10a-c Bileşiklerinin Kuantum Verimleri	33
4.3.4. 10a-c Bileşiklerinin Elektrokimyasal Özellikleri	33
4.3.5. 10a-c Bileşiklerinin Termal Özellikleri	34
5. SONUÇ	35
KAYNAKLAR	37
EKLER	40
EK 1 Sentezlenen 10a-c Bileşiklerine ait Absorbans-Konsantrasyon Eğrileri	40
EK 2 Sentezlenen 10a-c Bileşiklerine ait Normalize Edilmiş ve İkincil Etkinin Gözlendiği Emisyon Eğrileri	41
EK 3 Sentezlenen 10a-c Bileşiklerine ait Filtrelenmiş ve Normalize Edilmiş Emisyon Eğrileri	42
EK 4 Sentezlenen 10a-c Bileşiklerine ait Kuantum Verimi Hesaplamasında Kullanılan ($\lambda^{abs}=360$ nm) Soğurma Eğrileri	43
EK 5 Sentezlenen 10a-c Bileşiklerine ait Kuantum Verimi Hesaplamasında Kullanılan ($\lambda^{exc}=360$ nm) Emisyon Eğrileri	44
EK 6 Bazı Kromoforların UV-Vis Soğurma Eğrileri	45
EK 7 Sentezlenen Bileşiklerin NMR Spektrumları	46
EK 8 Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Spektrumları	58
EK 9 (3), (4)-(5) Bileşik Karışımlarının ve (7)-(8) Bileşik Karışımlarının MALDI-TOF Spektrumları	64

EK 10 Sentezlenen 10a-c Bileşiklerine ait HRMS Spektrumları.....	67
EK 11 Sentezlenen 10a-c Bileşiklerine ait TGA Termogramları.....	70
EK 12 Sentezlenen Bileşiklerin DSC Analizleri	73

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
λ_{\max}	Maksimum Dalga Boyu
ϵ	Molar Absorpsiyon Katsayısı
ϕ_{PL}	Kuantum Verimi
η	Kırılma indisi
Kısaltmalar	Açıklama
OLED	Organik Işık Yayan Cihaz
UV-Vis	Morötesi-Görünür Bölge
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
FT-IR	Fourier Transform Infrared
HRMS	High Resolution Mass Spectrometry
MALDI-TOF	Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation-Time of
Flight	
TGA	Termal Gravimetrik Analiz
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
CV	Dönüşümlü Voltametri
FL	Fluorometri
ppm	Kimyasal kayma
g	Gram
L	Litre
M	Molarite
THF	Tetrahidro furan

DMSO	Dimetilsülfoksit
CDCl ₃	Dötero Kloroform
DMF	N,N-dimetilformamid
DCM	Diklorometan
DFA	9,10-difenilantrasen
ACN	Asetonitril
NPD	N,N'-bis(naftalen-1-yl)-N,N'-bis(fenil)benzidin
s	Singlet
d	Dublet
dd	Dublet of dublet
t	Triplet
m	Multiplet
J	Eşleşme Sabiti
e.n.	Erime Noktası
o.s.	Oda Sıcaklığı
ems	Emisyon
abs	Absorpsiyon
E _{1/2} (ox)	Yarı dalga oksidasyon potansiyeli
exc	Excitation (Uyarılma)
İTK	İnce Tabaka Kromotografisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Antrasen Molekülü.....	1
Şekil 1. 2. Antrasen molekülü kullanılarak tasarlanan OLED cihaz yapısı (Adachi ve ark. 1988).....	1
Şekil 2. 1. (5) numaralı bileşiğin sentezi (Danel ve ark. 2002).....	3
Şekil 2. 2. (8) numaralı bileşiğin sentezi (Benmansour ve ark. 2003)	4
Şekil 2. 3. (13) numaralı bileşiğin sentezi (Kim ve ark. 2005).....	5
Şekil 2. 4. (16) numaralı bileşiğin sentezi (Pu ve ark. 2010).....	6
Şekil 2. 5. (25) numaralı bileşiğin sentezi (Huang ve ark. 2011).....	7
Şekil 2. 6. (28) numaralı bileşiğin sentezi (Chen ve ark. 2012).....	8
Şekil 2. 7. Tez Kapsamında Sentezlenmesi Tasarlanan Antrasen Türevleri	8
Şekil 3. 1. Antrasen-9-yl(5,5-dimetil-2λ ⁵ -1,3,2-dioksafosfinan-2-yl)metanol	11
Şekil 3. 2. 2-(10-Bromoantrasen-9-yl-metil)-5,5-dimetil-2λ ⁵ -1,3,2-dioksafosfinan-2-on	12
Şekil 3. 3. (E)-2-(4-(2-(10-bromoantrasen-9-yl)vinil)fenil)piridin	13
Şekil 3. 4. (E)-2-(4-(2-(10-fenilantrasen-9-yl)vinil)fenil)piridin	14
Şekil 3. 5. (E)-2-(4-(2-(10-(4-metoksifenil)antrasen-9-yl)vinil)fenil)piridin	16
Şekil 3. 6. (E)-2-(4-(2-(10-(4-(triflorometil)fenil)antrasen-9-yl)vinil)fenil)piridin	17
Şekil 3. 7. (10a-c) Bileşiklerin UV-Vis Soğurma (ε) Eğrileri.....	19
Şekil 3. 8. Normalize edilmiş ve sırasıyla 401 nm, 401 nm, 399 nm’de uyarılmış 10a, 10b ve 10c bileşiklerinin PL Grafikleri.....	20
Şekil 3. 9. (10a) Bileşiğine ait Absorbans - İntegre Edilmiş Emisyon Alan Eğrisi	22
Şekil 3. 10. (10b) Bileşiğine ait Absorbans - İntegre Edilmiş Emisyon Alan Eğrisi	22
Şekil 3. 11. (10c) Bileşiğine ait Absorbans - İntegre Edilmiş Emisyon Alan Eğrisi	23
Şekil 3. 12. (DFA)-Standart için Absorbans-İntegre Edilmiş Emisyon Alanı Eğrisi	23
Şekil 3. 13. (10a, 10b, 10c) Bileşiklerinin 50 mV/s tarama hızında ve ACN çözücüsü içerisinde alınan voltamogramı	24
Şekil 3. 14. (10a, 10b, 10c) Bileşiklerinin 25 mV/s tarama hızında ve DCM çözücüsü içerisinde alınan voltamogramı	25
Şekil 4. 1. Hedeflenen Moleküller.....	26

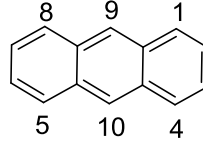
Şekil 4. 2. Hedef Moleküllerin (10a-c) Sentez Yöntemi	27
Şekil 4. 3. (3) numaralı Bileşiğin Sentezi	28
Şekil 4. 4. (4) ve (5) Numaralı Bileşiklerin Sentezi	29
Şekil 4. 5. (4) numaralı Bileşiğin Elde Edilmesinde Kullanılan İkinci Yol	29
Şekil 4. 6. (7) ve (8) Numaralı Bileşiklerin Sentezi	30
Şekil 4. 7. (10a, 10b ve 10c) Numaralı Bileşiklerin Sentezi.....	32
Şekil 1. 10a Bileşiğine ait $\epsilon \rightarrow C$ Eğrisi	40
Şekil 2. 10b Bileşiğine ait $\epsilon \rightarrow C$ Eğrisi	40
Şekil 3. 10c Bileşiğine ait $\epsilon \rightarrow C$ Eğrisi	40
Şekil 4. 10a için 528 ve 596 nm’de Gözlenen İkincil Etki Emisyon Eğrileri.....	41
Şekil 5. 10b için 528 ve 600 nm’de Gözlenen İkincil Etki Emisyon Eğrileri.....	41
Şekil 6. 10c için 534 ve 616 nm’de Gözlenen İkincil Etki Emisyon Eğrileri.....	41
Şekil 7. 10a Bileşiği için Filtrelenmiş (370 nm) ve Normalize Edilmiş Emisyon Eğrisi ...	42
Şekil 8. 10b Bileşiği için Filtrelenmiş (370 nm) ve Normalize Edilmiş Emisyon Eğrisi...	42
Şekil 9. 10c Bileşiği için Filtrelenmiş (370 nm) ve Normalize Edilmiş Emisyon Eğrisi ...	42
Şekil 10. 10a için 7×10^{-7} - 6×10^{-6} M Konsantrasyon Aralığındaki Soğurma Eğrileri	43
Şekil 11. 10b için 6×10^{-7} - 4×10^{-6} M Konsantrasyon Aralığındaki Soğurma Eğrileri	43
Şekil 12. 10c için 9×10^{-7} - 5×10^{-6} M Konsantrasyon Aralığındaki Soğurma Eğrileri	43
Şekil 13. 10a için 7×10^{-7} - 6×10^{-6} M Konsantrasyon Aralığındaki Emisyon Eğrileri	44
Şekil 14. 10b için 6×10^{-7} - 4×10^{-6} M Konsantrasyon Aralığındaki Emisyon Eğrileri....	44
Şekil 15. 10c için 9×10^{-7} - 5×10^{-6} M Konsantrasyon Aralığındaki Emisyon Eğrileri	44
Şekil 16. İzole Antrasen Molekülünün UV-Vis Soğurma Eğrisi	45
Şekil 17. Difenilantrasen Molekülünün UV-Vis Soğurma Eğrisi.....	45
Şekil 18. 4-(piridin-2-yl)benzaldehit Molekülünün UV-Vis Soğurma Eğrisi	45
Şekil 19. (3) Numaralı bileşiğe ait 1H -NMR spektrumu	46
Şekil 20. (3) Numaralı bileşiğe ait ^{31}P -NMR spektrumu.....	47
Şekil 21. (4) ve (5) Numaralı bileşiklere ait 1H -NMR spektrumu	48

Şekil 22. (4) ve (5) Numaralı bileşiklere ait ^{31}P -NMR spektrumu.....	49
Şekil 23. (7) ve (8) Numaralı bileşiklere ait ^1H -NMR spektrumu	50
Şekil 24. (10a) Numaralı bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu.....	51
Şekil 25. (10a) Numaralı bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu.....	52
Şekil 26. (10b) Numaralı bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu.....	53
Şekil 27. (10b) Numaralı bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu.....	54
Şekil 28. (10c) Numaralı bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu.....	55
Şekil 29. (10c) Numaralı bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu.....	56
Şekil 30. (10c) Numaralı bileşiğe ait ^{19}F -NMR spektrumu	57
Şekil 31. (3) Numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu.....	58
Şekil 32. (4) ve (5) Numaralı bileşiklere ait FT-IR spektrumu.....	59
Şekil 33. (7) ve (8) Numaralı bileşiklere ait FT-IR spektrumu.....	60
Şekil 34. (10a) Numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu	61
Şekil 35. (10b) Numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu	62
Şekil 36. (10c) Numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu	63
Şekil 37. (3) Numaralı Bileşiğe ait MALDI-TOF Spektrumu	64
Şekil 38. (4) ile (5) Numaralı Bileşiklere ait MALDI-TOF Spektrumları.....	65
Şekil 39. (7) ile (8) Numaralı Bileşiklerine ait MALDI-TOF Spektrumları.....	66
Şekil 40. (10a) Bileşiğine ait HRMS Spektrumu	67
Şekil 41. (10b) Bileşiğine ait HRMS Spektrumu	68
Şekil 42. (10c) Bileşiğine ait HRMS Spektrumu	69
Şekil 43. (10a) Bileşiğine ait TGA Termogramı.....	70
Şekil 44. (10b) Bileşiğine ait TGA Termogramı.....	71
Şekil 45. (10c) Bileşiğine ait TGA Termogramı.....	72
Şekil 46. (4) ile (5) Numaralı Bileşiklere ait DSC Analizi	73
Şekil 47. (7) ile (8) Numaralı Bileşiklere ait DSC Analizi	73
Şekil 48. (10a) Bileşiğine ait DSC Analizi (İlk Ölçüm)	74
Şekil 49. (10a) Bileşiğine ait DSC Analizi (İkinci Ölçüm)	74
Şekil 50. (10b) Bileşiğine ait DSC Analizi (İlk Ölçüm).....	75
Şekil 51. (10b) Bileşiğine ait DSC Analizi (İkinci Ölçüm).....	75
Şekil 52. (10c) Bileşiğine ait DSC Analizi (İlk Ölçüm).....	76

Şekil 53. (10c) Bileşğine ait DSC Analizi (İkinci Ölçüm)	76
---	----

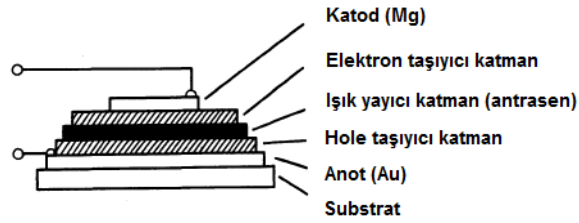
1.GİRİŞ

Antrasen molekülü; üç benzen halkasının lineer olarak birleşmesiyle oluşmuş, aromatik çok halkalı bileşikler (naftalin vb.) grubunda yer almakta olup benzen halkasının verdiği tüm reaksiyonları vermektedirler (Bruice P.Y., 2003). Bu sebepten dolayı antrasen ve türevleri (Şekil 1.1); boya, pigment, lüminofor, katalizör, monomer, antioksidant ve fotoresist maddelerin üretiminde sıkça kullanılmaktadırlar (Slitikov ve ark, 2010).



Şekil 1. 1. Antrasen Molekülü

Lüminofor olarak kullanılan antrasen türevleri; lazer, sensör ve ışık yayıcı cihazların (LED) tasarımında anahtar rolü oynamaktadır. Mükemmel elektrolüminesans (EL), fotolüminesans (PL) ve elektrokimyasal özellikleri nedeni ile OLED (Organik Işık Yayan Diyotlar, Şekil 1.2) araştırmalarında da ışık yayan katman ya da elektron/hole taşıyıcı katman olarak antrasen tabanlı bileşikler dikkat çekmektedir (Huang ve ark. 2011).



Şekil 1. 2. Antrasen molekülü kullanılarak tasarlanan OLED cihaz yapısı (Adachi ve ark. 1988)

Bizde bu çalışmamızda; antrasen tabanlı moleküllerin tasarımını, sentezini, karakterizasyonu, fotofiziksel, elektrokimyasal ve termal özelliklerini incelemek üzere tez konusu olarak seçtik.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Antrasen Tabanlı OLED Malzemeleri

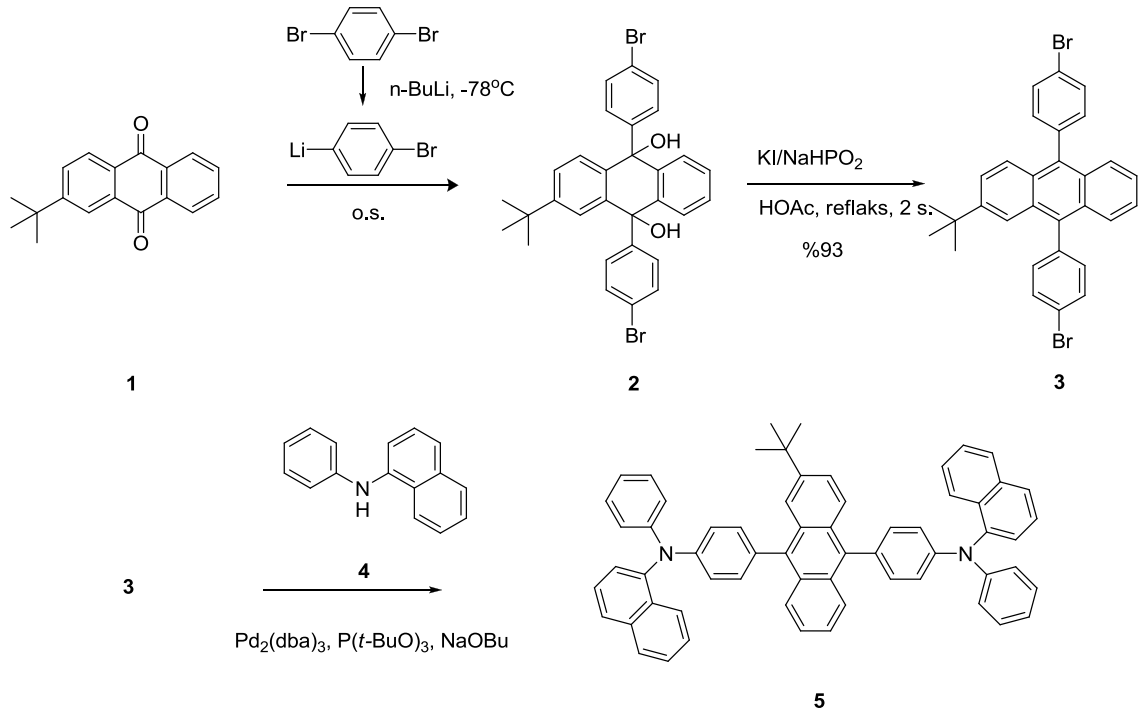
OLED'ler, Tang ve ark.'nın (1987) çok katmanlı organik ışık yayıcı diyot çalışmalarından bu yana, gelecek vaat etmekte olup, renkli ekran yapımında ya da aydınlatma alanlarında yoğun ilgi görmektedir. Renkli ekran yapımı için üç temel renk gereklidir ve bu gereksinimi karşılamak için birçok yeni organik malzemeler geliştirilmektedir (Tao ve ark. 2006). Bu üç temel rengin arasından, kırmızı ve yeşil renkte ışık yayan organik malzemeler diyot yapımı için yeterli özelliklere [Yüksek $\phi_{PL/EL}$ (Wu ve ark. 2009), kristallenmeyen amorf yapı (Shen ve ark. 2004), iyi film oluşturma özelliği (Han ve ark. 2006), kararlı elektrokimyasal özellik (Thangthong ve ark. 2012), renk saflığı (Ye ve ark. 2010)] sahip iken, mavi renkte ışık yayan organik malzemelere hala ihtiyaç duyulmaktadır (Mu ve ark. 2008).

2.2. Mavi Işık Yayan Antrasen Tabanlı Moleküller

Antrasen ilk çalışılan ve mavi ışık yayan organik moleküldür (Kalinowski 1981). Yapılan çalışmalarda, antrasenin ince film halindeki elektrolüminesans özelliği incelenirken, kararsız amorf yapıya sahip olduğu ve π - π istiflenmesinden dolayı (moleküller arası etkileşim) kristallendiği ortaya konulmuştur (Chen ve ark. 1997). Bu durum OLED'ler de pürüzlü yüzey oluşturduğu için akım sızıntısına neden olmaktadır. Antrasenin 9- ve 10- pozisyonlarına hacimli aril grupları takılarak bu tür sorunları bertaraf edilmeye çalışılmıştır (Wee ve ark. 2011). Ayrıca takılan grupların elektron salıcı olması durumunda sentezlenen antrasen bileşikleri, OLED'ler de hole taşıyıcı olarak; elektron çekici olması durumunda ise, OLED'ler de elektron taşıyıcı olarak kullanılabilmektedir (Chen ve ark. 2012). Her iki özellikteki antrasen türevleri ışık yayıcı organik moleküller olarak kullanılabilirlerdir.

Bu çerçevede Danel ve ark. (2002)'nin yayımladığı makalede hacimli aril grubu içeren ve hole taşıyıcı özellik gösteren antrasen türevleri kapsamında (5) numaralı bileşiği sentezlemişlerdir. İzledikleri sentez aşamaları sırasıyla; ilk olarak 1,4-dibromobenzen n-BuLi ile etkileştirildikten sonra 2-tert-bütilantrakinon (1) ile reaksiyona sokulmuştur.

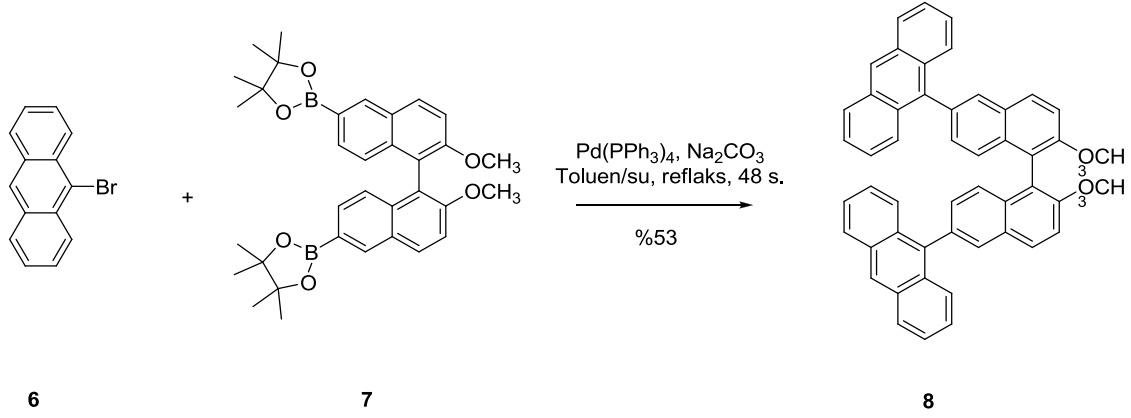
Elde edilen ham ürün (**2**); KI, sodyum hipofosfit monohidrat ve AcOH karışımı ile etkileştirilerek (**3**) numaralı bileşik sentezlenmiştir. Daha sonra; (**3**) ile N-fenilnaftalen-1-amin bileşikleri Buchwald-Hartwig Kenetlenme reaksiyonuna sokularak (**5**) numaralı bileşik elde edilmiştir (Şekil 2.1). Sentezlenen (**5**) numaralı molekülün; 410 °C’ de termal olarak kararlı ve 142 °C’ de camsı geçiş sıcaklığına sahip olduğu gözlemlenmiş olup; diklorometan çözücüsü içerisinde $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$: 398, 380, 360, 303, 263 nm’ de soğurduğu ve $\lambda_{\max}^{\text{ems}}$: 472 nm’ de (mavi renk) %62 verimle ışımaya yaptığı bulunmuştur.



Şekil 2. 1. (5) numaralı bileşiğin sentezi (Danel ve ark. 2002)

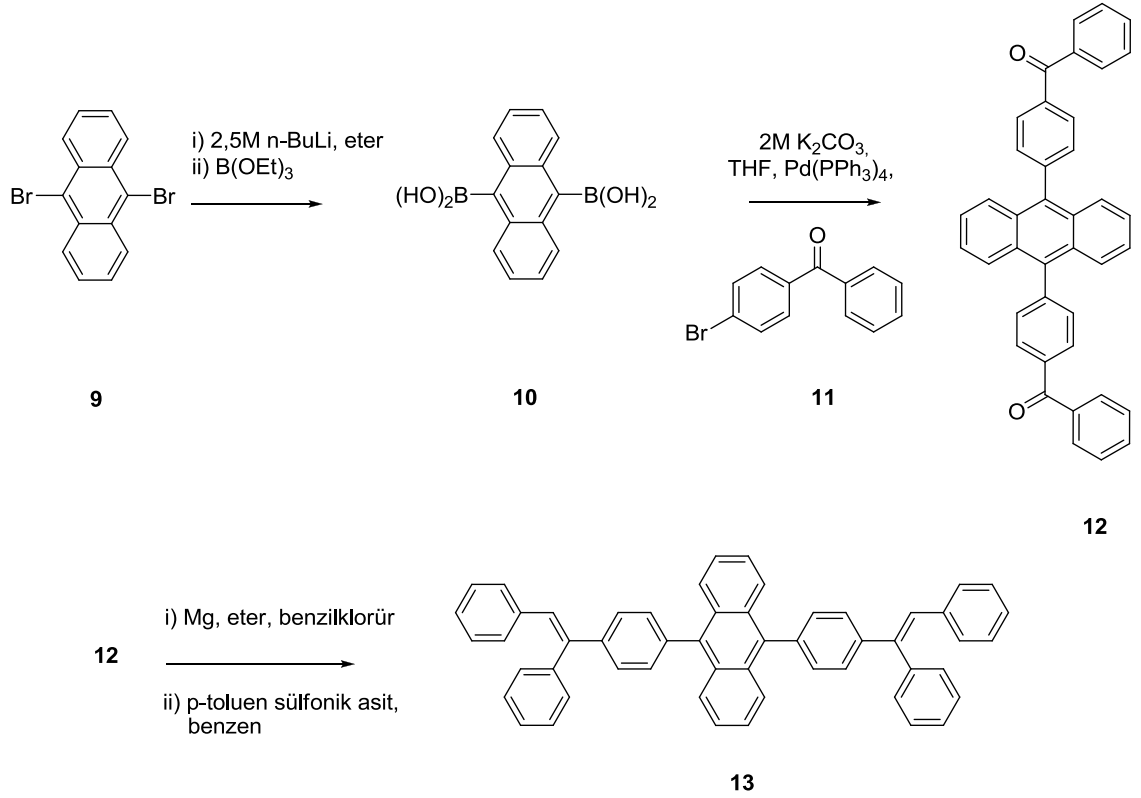
Benmansour ve ark. (2003)’ nın yayımladığı makalede hacimli aril grubu içeren ve hole taşıyıcı özellik gösteren antrasen türevleri kapsamında (**8**) numaralı bileşiği sentezlemişlerdir. 9-bromoantrasen (**6**), bis(pinakolato)diboron (**7**) ile standart Suzuki kenetlenmesi reaksiyonuna sokularak hacimli antrasen (**8**) molekülünü sentezlemişlerdir (Şekil 2.2). Sentezlenen (**8**) numaralı molekülün; 440 °C’ de termal olarak kararlı ve 82 °C’ de camsı geçiş sıcaklığına sahip olduğu gözlemlenmiş olup; kloroform çözücüsü

içerisinde $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$: 351, 372, 390 nm' de soğurduğu ve $\lambda_{\max}^{\text{ems}}$: 430 nm' de (mavi renk) %60 verimle ışına yaptığı bulunmuştur.



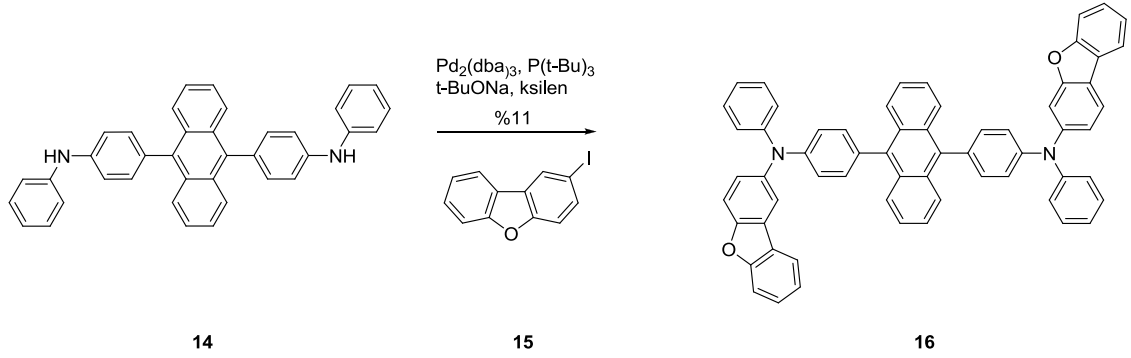
Şekil 2. 2. (8) numaralı bileşiğin sentezi (Benmansour ve ark. 2003)

Kim ve ark. (2005) ise, hacimli aril grubu içeren antrasen türevleri kapsamında (13) numaralı bileşiği sentezlemişlerdir. İzledikleri sentez aşamaları sırasıyla; 9,10-dibromoantrasen (9), n-BuLi ve trietilborat reaktifleri ile etkileştirilerek önce antrasen diboronik asit (10) elde edilmiştir. Daha sonra elde edilen (10) numaralı bileşik 4-bromobenzofenon (11) ile standart Suzuki kenetlenme reaksiyonuna sokularak (12) numaralı bileşik sentezlenmiştir. En son olarak (12) numaralı bileşik benzilmagnezyum klorür ile Grignard reaksiyonuna, ardı sıra p-toluen sülfonik asid ile dehidrasyonu sonucu (13) numaralı hacimli bileşik sentezlenmiştir (Şekil 2.3). Teorik hesaplamalar; (13) numaralı molekülde 9,10- pozisyonundaki fenil gruplarının düzlemsel antrasen birimine dik, vinile bağlı fenil gruplarının da birbirine dik olduğunu göstermiştir. Bu durum (13) numaralı bileşikte bir hacim meydana getirerek molekül içi enerji transferini kolaylaştıracağını düşündürmüştür. Molekül (13); 410 °C' de termal olarak kararlı ve DSC sonuçlarına göre, 250 °C' ye kadar herhangi bir erime geçiş sıcaklığı (T_m) gözlemlenmiş olup, kloroform çözücüsü içerisinde $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$: 310, 362, 381, 402 nm' de soğurduğu; 310 ve 402 nm' ler de yapılan uyarılmalar da, $\lambda_{\max}^{\text{ems}}$: 438 nm' de mavi ışına yaptığı bulunmuştur.



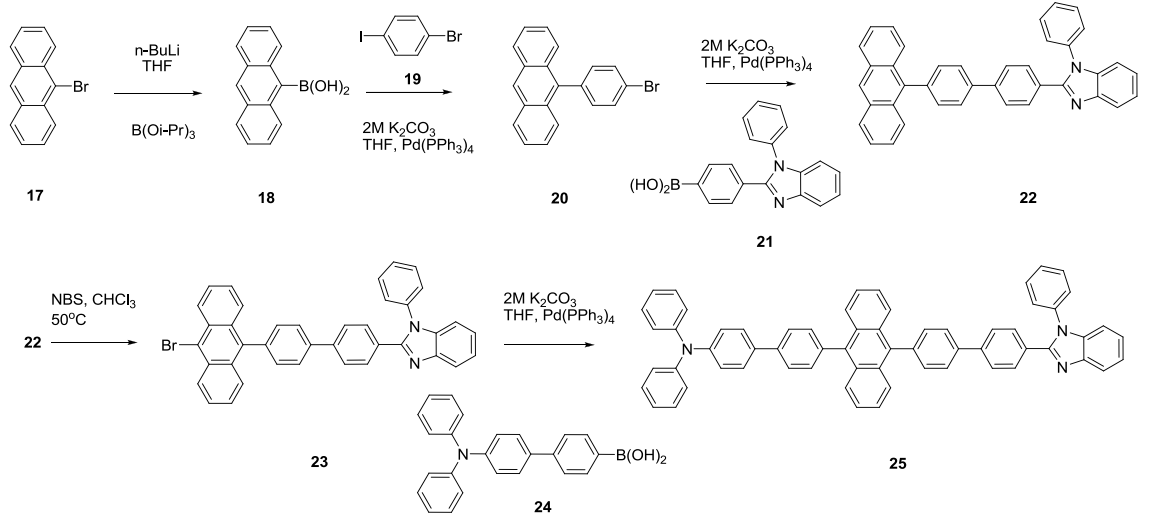
Şekil 2. 3. (13) numaralı bileşiğin sentezi (Kim ve ark. 2005)

Pu ve ark. (2010) hacimli aril grubu içeren ve hole taşıyıcı özellik gösteren antrasen türevleri kapsamında (16) numaralı bileşiği sentezlemişlerdir. Bunun için; 9,10-bis(4-(fenilamino)fenil)antrasen (14) ile 3-iyodobenzofuran (15) bileşikleri Buchwald-Hartwig Kenetlenme reaksiyonuna sokulmuştur (Şekil 2.4). (16) numaralı bileşik; DSC sonuçlarına göre oldukça yüksek camsı geçiş sıcaklığına (147 °C) ve 511 °C’ de termal kararlılığa sahip olup; kloroform çözücüsü içerisinde $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$: 253, 260, 293, 301, 315, 361, 379, 398 nm’ de soğurduğu ve $\lambda_{\text{max}}^{\text{ems}}$: 483 nm’de (OLED’ ler de geleneksel hole taşıyıcı NPD’ den daha yüksek hole taşıma özelliğine sahiptir.) %87 verimle mavi ışığa yaptığı bulunmuştur.



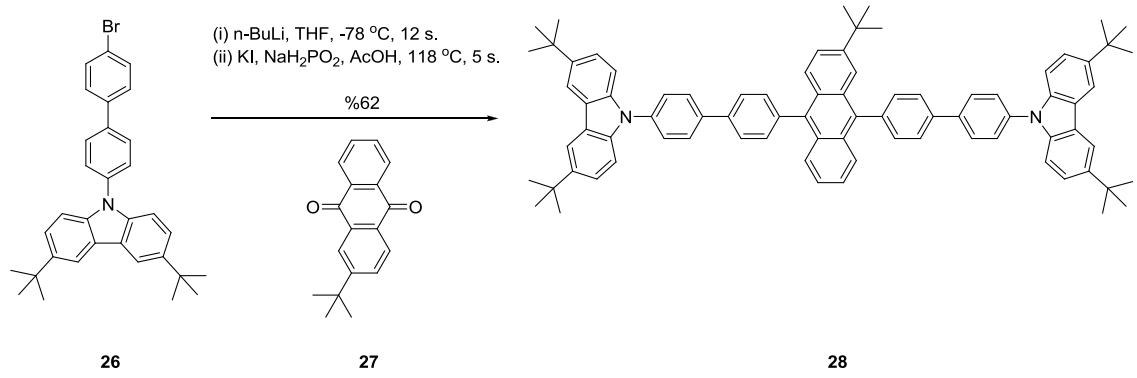
Şekil 2. 4. (16) numaralı bileşiğin sentezi (Pu ve ark. 2010)

Huang ve ark. (2011) hacimli aril grubu içeren ve hem hole taşıyıcı hem de elektron taşıyıcı özelliği gösteren antrasen türevleri kapsamında **(25)** numaralı bileşiği sentezlemişlerdir. İzledikleri sentez aşamaları sırasıyla; 9-bromoantrasen **(17)**, n-Buli ve triisopropilborat reaktifleri ile etkileştirilerek önce 9-antrasen boronik asit **(18)** elde edilmiştir. Daha sonra; **(18)** numaralı bileşik 4-bromo-1-iyodobenzen **(19)** ile **(20)**'ye, ardından da **(20)** ile **(21)**, **(22)**'ye standart Suzuki Kenetlenme reaksiyonları sonucu dönüştürülmüştür. **(22)** numaralı bileşik, NBS ile **(23)**'ye dönüştürüldükten sonra, **(24)** ile standart Suzuki kenetlenme reaksiyonu sonucunda **(25)** numaralı bileşik elde edilmiştir (Şekil 2.5). **(25)** numaralı moleküle; antrasenin 9- pozisyonuna trifenilamin içeren grup takılarak hole taşıyıcı ve 10-pozisyonuna ise benzimidazol içeren grup takılarak elektron taşıyıcı özellik verilmiştir. **(25)** numaralı molekülün; 519.7 °C' de termal olarak kararlı ve DSC sonuçlarına göre herhangi bir camsı geçiş sıcaklığına sahip olmadığı gözlemlenmiş olup, diklorometan çözücüsü içerisinde $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$: 315, 357, 377, 397 nm' de soğurduğu ve $\lambda_{\max}^{\text{ems}}$: 498 nm' de (şu ana kadar literatürde sunulmuş tek katmanlı OLED cihazları arasında en iyi elektrolüminesans özelliğine sahip mavi ışık yayan cihaz) %82 verimle ışığa yaptığı bulunmuştur.



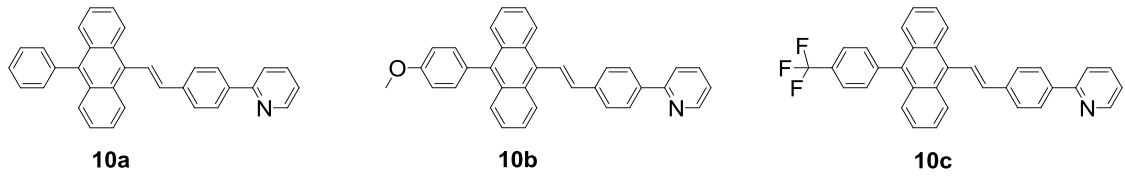
Şekil 2. 5. (25) numaralı bileşiğin sentezi (Huang ve ark. 2011)

Chen ve ark. (2012) hacimli aril grubu içeren ve hole taşıyıcı özellik gösteren antrasen türevleri kapsamında **(28)** numaralı bileşiği sentezlemiştir. Bunun için; karbazol türevi **(26)** $n\text{-BuLi}$ ile etkileştirildikten sonra 2-tert-bütylantrakinon **(27)** ile reaksiyona sokulmuştur. Elde edilen ham ürün; KI, sodyum hipofosfit monohidrat ve AcOH karışımı ile etkileştirilerek **(28)** numaralı bileşik (Şekil 2.6) sentezlenmiştir. Moleküldeki karbazol birimlerinde bulunan tert-bütül grupları $\pi\text{-}\pi$ etkileşimini azaltarak EL cihaz performansını arttırmıştır. **(28)** numaralı bileşik; 505°C ' de termal olarak kararlı ve DSC sonuçlarına göre 220°C ' de camsı geçiş sıcaklığına sahip olup; toluen çözücüsü içerisinde $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$: 295 nm ' de soğurduğu ve $\lambda_{\text{max}}^{\text{ems}}$: 436 nm ' de %91 verimle ışığa yaptığı (şu ana kadar literatürde sunulmuş 2-tert-bütül içeren antrasen molekülleri arasında en yüksek fotoluminesans kuantum verimine sahip mavi ışık yayan molekül) bulunmuştur.



Şekil 2. 6. (28) numaralı bileşiğin sentezi (Chen ve ark. 2012)

Bu tez kapsamında; literatürdeki bilgiler göz önünde bulundurularak, hem hole taşıyıcı hem de elektron taşıyıcı özellik göstermesi muhtemel hacimli antrasen türevleri (**10a**, **10b**, **10c**) tasarlandı.



Şekil 2. 7. Tez Kapsamında Sentezlenmesi Tasarlanan Antrasen Türevleri

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. MATERYAL

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

5,5-Dimetil-1,3,2-dioksafosforinan-2-on, %96, Sigma Aldrich

9-Antrasenkarboksaldehit, purum for fluorescence, Fluka

Trietilamin, %99,5, Sigma Aldrich

Fosfortribromür, %99, Sigma Aldrich

Sodyum hidrür, dry, %95, Sigma Aldrich

4-(2-piridil)-benzaldehit, %99, Sigma Aldrich

Fenilboronik asit, %98+, Acros Organics

4-Metoksifenilboronik asit, Sigma Aldrich

4-(Triflorometil)benzenboronik asit, %98, Alfa Aesar

Tetrakis(trifenil-fosfin)paladyum(0), %99, Sigma Aldrich

Sodyum sülfat, susuz, Sigma Aldrich

Sodyum karbonat, susuz, MERCK

Tetrabutilamonyum perklorat, purum, \geq % 98, Fluka

Tetrabutilamonyum heksaflorofosfat, Sigma Aldrich

n-Hekzan puriss, Diklorometan, Tetrahidrofuran, Etanol, Dietyl eter, Sigma Aldrich

Toluen, extra pure, MERCK

Asetik asit, %100, extra pure,

Aseton puriss, Riedel-de Haen

Etil asetat, Metanol, Carlo Erba

Asetonitril, HiperSolv for HPLC, BDH

Kloroform-D1, 0,03 Vol % TMS, MERCK

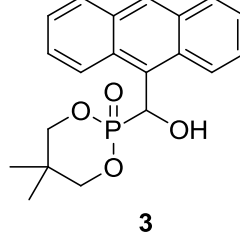
Dimetilsülfoksit-d6, 99,5 Atom % D, AKMAR Chemicals

3.1.2. Kullanılan cihazlar

- a) ¹H-NMR spektrumları Bruker-Spectrospin Avance DPX 500 MHz spektrofotometresi ile alındı.
- b) FT-IR spektrumları Perkin Elmer Instruments, One Spektrofotometresi ile alındı.
- c) Görünür bölge spektrumları Shimadzu UV-1650PC- UV-vis spektrofotometresi ile alındı.
- d) Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları tayini Perkin Elmer, Jade DSC cihazı ile yapıldı.
- e) Sentezlenen bileşiklerin kütle spektrumları BRUKER, MALDI-TOF-microflex ve LC-TOF- MICRO-TOF II cihazları ile alındı.
- f) Sentezlenen bileşiklerin emisyon spektrumları HORIBA JOBINYVON, Fluorolog TCSPC Floresans Spektrofotometresi ile alındı.
- g) Sentezlenen bileşiklerin termal gravimetrik analiz termogramları Perkin Elmer Thermogravimetric Analyzer Pyris 1 TGA cihazı ile alındı.
- h) Sentezlenen bileşiklerin dönüşümlü voltametrileri Gamry Instrument Referans 600 cihazı kullanılarak alındı.

3.2. YÖNTEM

3.2.1. Antrasen-9-yl(5,5-dimetil-2λ⁵-1,3,2-dioksafosfinan-2-yl)metanol (**3**) Sentezi:

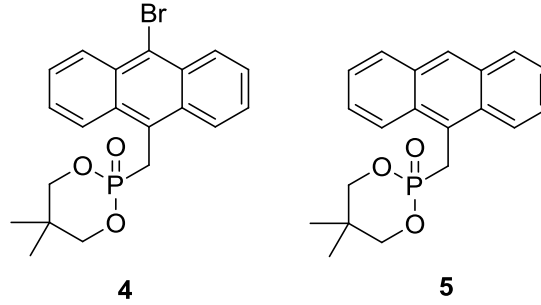


Şekil 3. 1. Antrasen-9-yl(5,5-dimetil-2λ⁵-1,3,2-dioksafosfinan-2-yl)metanol

5,5-Dimetil-1,3,2-dioksafosforinan-2-on (**2**) (1.65 g, 11mmol) kuru toluen (25 mL) içerisinde çözüldükten sonra azot atmosferi altında trietilamin (0.85 mL, 5.5 mmol) ve 9-antraldehit (**1**) (2.5 g, 12 mmol) oda sıcaklığında eklendi ve reaksiyon 3 saat devam ettirildi. Reaksiyon sonucu meydana gelen sarı renkli çökelek süzüldü ve toluen ile yıkandı. Şekil 3.1' de gösterilen krem rengi katı (**3**) (3-1.95g, %60) CH₂Cl₂-Toluen (1/1) karışımı ile kristallendirilerek saf olarak elde edildi.

3	C ₂₀ H ₂₁ O ₄ P
Verim	1,95 g (5,47 mmol, %60)
e.n.	176-178 °C (Lit. 166-168°C) (Swamy ve ark., 2007)
FT-IR	(KBr): ν [cm ⁻¹] = 3276 cm ⁻¹ , 1462 cm ⁻¹ , 1248 cm ⁻¹ , 1198 cm ⁻¹ , 1082 cm ⁻¹
¹H-NMR	(500MHz, CDCl ₃): δ= 0.97, 0.32 (2s, 6 H, 2 CH ₃), 3.24, 2.96 (2dd→t, J = 10, 10 Hz, 2 H, OCH _A H _B birinci grup), 3.82, 3.69 (2dd→t, J = 10, 10 Hz, 2 H, OCH _A H _B diğer grup), 6.74 (d, 1 H, J _{P-H} = 10 Hz, PCH), 7.47-9.06 (m, 9 H, ArH)
³¹P-NMR	(202 MHz, DMSO-d ₆): δ= 14.45 (Lit. 16,9)
MALDI-	[M ⁺](m/z) = Hesaplanan: 356.11
TOF-MS	Bulunan: 356.00

3.2.2. 2-(10-Bromoantrasen-9-yl-metil)-5,5-dimetil-2λ⁵-1,3,2-dioksafosfinan-2-on (4) Sentezi:



Şekil 3. 2. 2-(10-Bromoantrasen-9-yl-metil)-5,5-dimetil-2λ⁵-1,3,2-dioksafosfinan-2-on

(3) (1.5 g, 4.2 mmol) susuz CH₂Cl₂ (33 mL) içerisine azot atmosferi altında eklendikten sonra buz banyosu ile 0 °C' ye getirilmiş reaksiyon ortamına yaklaşık 15 dk periyodunda damla damla fosfor tribromür (1.2 mL, 12.6 mmol) ilave edilerek 30 dk 0 °C' de reaksiyon devam ettirilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 30 dk sonra buz banyosu kaldırılarak oda sıcaklığına getirilip 12 saat sonra, reaksiyon tamamlanır. Karışıma gaz çıkışı bitene kadar soğuk su eklenerek reaksiyon sonlandırılır, CH₂Cl₂ ile ekstrakte edilir ve H₂O (20 mL × 2) ile yıkanan organik faz susuz Na₂SO₄ kullanılarak kurutulur ve çözücüsü uçurulur. Şekil 3.2' de gösterilen sarı renkteki katı **(4)** ve **(5)**, hekzan/etilasetat/asetikasit (8:2:0.1) çözücü sisteminde hazırlanan kolon kromatografisi ile 2:1 oranında saflaştırılarak; **(5)** bromsuz (0.8 g) ve **(4)** bromlu (0.4 g) olarak karışım halinde elde edilir.

4, 5	C ₂₀ H ₂₀ O ₃ PBr, C ₂₀ H ₂₁ O ₃ P
Verim	0,4 g (0,95 mmol), 0,8 g (2,35 mmol)
DSC (e.n.)	167,4 °C, 148,12 °C
FT-IR	(KBr): ν [cm ⁻¹] = 3434 cm ⁻¹ , 2961 cm ⁻¹ , 1797 cm ⁻¹ (z), 1475 cm ⁻¹ , 1260 cm ⁻¹ , 1061 cm ⁻¹ (EK 7 Şekil 32)
¹H-NMR	(4) (500MHz, CDCl ₃): δ= 0.73, 0,35 (s, 6H, 2 CH ₃), 3.195 (dd, 2H, ² J _{H-H} = 4, ³ J _{P-H} = 15), 3.945 (dd, 2H, ² J _{H-H} = 4, ³ J _{P-H} = 11 2OCH ₂), 4.27 (d, J _{P-H} = 23 Hz, 2H, PCH ₂), 7.43-7.4 (m, 4H), 8.25 (d, 2H), 8,54 (d,

2H)

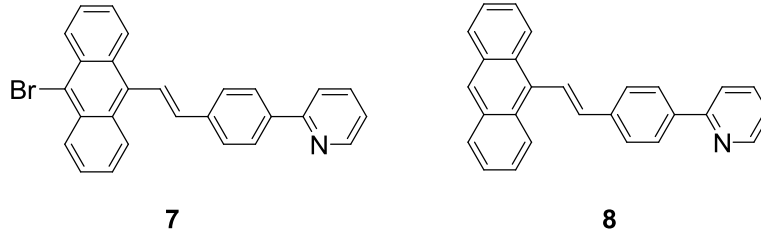
(**5**) (500MHz, CDCl₃): δ= 0.74, 0.25 (s, 6H, 2CH₃), 3.085 (dd, 2H, ²J_{H-H} = 3, ³J_{P-H} = 14, 3.86 (dd, 2H, ²J_{H-H} = 4, ³J_{P-H} = 11, 2OCH₂), 4.29 (d, J_{P-H} = 23 Hz, 2H, PCH₂), 7.56-7.48(m, 4H), 7.93 (d, 2H), 8.23 (d, 2H), 8.36 (s, 1H)

³¹P-NMR (202 MHz, CDCl₃): δ= 21.27, 21.05 [Lit. 20.3(**4**) için]

MALDI- [M⁺](m/z) = Hesaplanan: 418.03 (**4**), 340.12 (**5**)

TOF-MS Bulunan: 418.436 (**4**), 339.883 (**5**)

3.2.3. (E)-2-(4-(2-(10-bromoantrasen-9-yl)vinil)fenil)piridin (**7**) Sentezi:



Şekil 3. 3. (E)-2-(4-(2-(10-bromoantrasen-9-yl)vinil)fenil)piridin

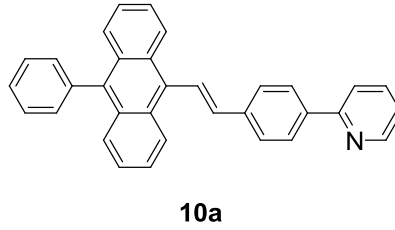
NaH (0.296, 12.21 mmol) ve kuru THF (60 mL) azot altında eklenerek meydana gelen süspansiyona 0 °C'de (**4**) : (**5**) (1.2 g, 0.4 g / 0.95 mmol: 0.8 g / 2.35 mmol) karışımı eklenip 30 dk karıştırılır. 4-(piridin-2-yl)benzaldehit (**6**) (0.45 g, 2.44 mmol) 0 °C' de reaksiyon karışımına eklenerek oda sıcaklığında 12 saat devam ettirilir. Reaksiyon soğuk su ile sonlandırılır (40 mL) ve dietileterde (3 × 30 mL) ekstakte edilir. Organik faz karışımı H₂O ile yıkanarak susuz Na₂SO₄ kullanılarak kurutulur ve çözücüsü uçurulur. Şekil 3.3' de gösterilen sarı renkteki katı (**7**) ve (**8**), hekzan/etilasetat (7:1) çözücü sisteminde hazırlanan kolon kromatografisi ile saflaştırılarak; bromlu ve bromsuz olarak karışım halinde elde edilir. Daha iyi bir ayırım elde etmek amacıyla, karışım birkaç defa hekzan ya da etanol içerisinde kristallendirilerek, sarı renkte 1:3 oranındaki (**8**) bromsuz (0,125 g) ve (**7**) bromlu (0,375 g) karışım elde edilir.

7, 8 C₂₀H₁₈BrN, C₂₇H₁₉N

Verim 0,375 g (0,85 mmol), 0,125 g (0,35 mmol)

DSC (e.n.)	171,42 °C, 146,17 °C
FT-IR	(KBr): ν [cm^{-1}] = 3047 cm^{-1} , 1341 cm^{-1} , 965 cm^{-1} (EK 7 Şekil 33)
¹H-NMR	(7) (500MHz, CDCl_3): δ = 6.95 (d, 1H, J = 16.5, C=CH), 7.92 (d, 1H, J = 16.5, CH=C), 8.74 (s, 1H, J = 5, NCH), 8.59 (d, 2H, J = 8.5), 8.38 (d, 2H, J = 8.5), 8.11 (d, 2H, J = 8.5), 7.81-7.77 (m, 4H), 7.61 (t, 2H), 7.52-7.47 (m, 2H), 7.29-7.26 (m, 1H) (8) (500MHz, CDCl_3): δ = 7.01 (d, 1H, J = 16.5, C=CH), 8.01 (d, 1H, J = 16.5, CH=C), 8.74 (s, 1H, J = 5, NCH), 8.59 (d, 2H, J = 8.5), 8.38 (d, 2H, J = 8.5), 8.11 (d, 2H, J = 8.5), 7.81-7.77 (m, 4H), 7.61 (t, 2H), 7.52-7.47 (m, 2H), 7.29-7.26 (m, 1H), 8.41 (s, 1H)
MALDI-TOF-MS	$[\text{M}^+](\text{m/z})$ = Hesaplanan: 435.06 (7), 357.15 (8) Bulunan: 435.367 (7), 356.913 (8)

3.2.4. (E)-2-(4-(2-(10-fenilantrasen-9-yl)vinil)fenil)piridin (10a) Sentezi:



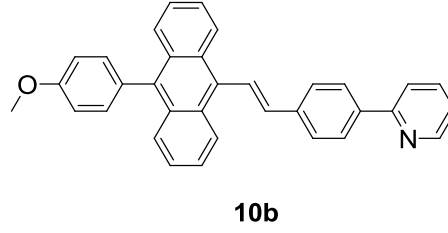
Şekil 3. 4. (E)-2-(4-(2-(10-fenilantrasen-9-yl)vinil)fenil)piridin

(7) : (8) (0.5 g; 0.85 mmol bromlu-0.35 mmol bromsuz) ve fenilboronik asit (9a) (0.167g, 1.375mmol) reaktifleri toluen:etanol (11:4) mL çözücü sistemi içerisinde oda sıcaklığında çözünmesi sağlanır ve degas edilir. Reaksiyon ortamına 2 M Na_2CO_3 çözeltisinden 4,2 ml eklenir ve degas işlemine devam edilir. Son olarak %5 oranında $\text{Pd}[\text{PPh}_3]_4$ (79 mg, 0.068 mmol) eklenir (110 °C, 48 s, reflaks) standart suzuki kenetlenmesi reaksiyonuna tabi tutulur. Reaksiyon karışımı ayırma hunisine alınarak, organik faz (3×50 mL) diklorometan ile ekstrakte edilir. Organik faz karışımı H_2O ile yıkanarak susuz Na_2SO_4 kullanılarak kurutulur ve çözücüsü uçurulur. Şekil 3.4’ de gösterilen katının (10a) saflaştırılması için, ilk olarak; hekzan/etilasetat (3:1), daha sonra hekzan/diklorometan (2:1) çözücü sisteminde hazırlanan kolon kromatografisi

uygulanır ve oldukça fazla oranda ayırım sağlanır. DSC kullanılarak erime noktası belirlenen bileşiğin, 185 °C’ de izotermal olarak yapılan süblimasyon işleminin iki defa tekrarlanmasıyla yeşil renkteki (**10a**-0.29 g, %73) katı saf bir şekilde elde edilir.

10a	C ₃₃ H ₂₃ N
Verim	0,29 g (0,67 mmol, %73)
DSC (e.n.)	207 °C
FT-IR	(KBr): ν [cm ⁻¹] = 3053 cm ⁻¹ , 1620 cm ⁻¹ , 1585 cm ⁻¹ , 968 cm ⁻¹ , 699 cm ⁻¹
¹H-NMR	(500MHz, CDCl ₃): δ = 7.04 (d, 1 H, J = 16.5, C=CH), 8.06 (d, 1 H, J = 16.5, CH=C), 7.26 (t, 1 H, J = 6), 8.743 (d, 1 H, J = 5, NCH), 7.82-7.77 (m, 4 H), 7.36 (t, 2 H, J=8), 8.44 (d, 2 H, J = 8, ArH _{1,8} /ArH _{4,5}), 8.12 (d, 2 H, J = 8, ArH _{1,8} /ArH _{4,5}), 7.48-7.44 (m, 4 H, ArH _{2,7,6,3}), 7.68 (d, 2 H, J = 8), 7.59-7.54 (m, 3 H)
¹³C-NMR	(125MHz, CDCl ₃): δ = 156.27, 148.72, 139.03, 138.52, 138.01, 137.15, 136.82, 132.6, 131.29, 130.06, 129.4, 128.39, 127.57, 127.47, 127.35, 127.14, 126.36, 126.04, 125.28, 125.13, 122.43, 121.02 (EK 7 Şekil 25)
Elementel Analiz	C ₃₃ H ₂₃ N (433,54); hesaplanan C: %91,42 H: %5,35 N: %3,23; bulunan C: %89,90 H: %5,44 N: %3,42
HRMS	Hesaplanan ([M+H] ⁺)(m/z)= 434,1903; Bulunan ([M+H] ⁺)(m/z)= 434,1889; hata= 3,3 ppm

3.2.5. (E)-2-(4-(2-(10-(4-metoksifenil)antrasen-9-yl)vinil)fenil)piridin (10b) Sentezi:



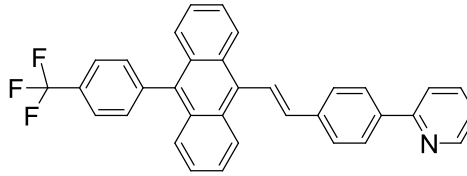
Şekil 3. 5. (E)-2-(4-(2-(10-(4-metoksifenil)antrasen-9-yl)vinil)fenil)piridin

(7) : (8) (0.5 g; 0.85 mmol bromlu-0.35 mmol bromsuz) ve 4-metoksifenilboronik asit (9b) (0.208 g, 1.372 mmol) reaktifleri toluen:etanol (17:5) mL çözücü sistemi içerisinde oda sıcaklığında çözünmesi sağlanır ve degas edilir. Reaksiyon ortamına 2 M Na₂CO₃ 4.2 mL eklenir ve degas işlemine devam edilir. Son olarak %5 oranında Pd[PPh₃]₄ (79 mg, 0.068 mmol) eklenir (110 °C, 48 s, reflaks) standart suzuki kenetlenmesi reaksiyonuna tabi tutulur. Reaksiyon karışımı ayırma hunisine alınarak, organik faz (3×50 ml) diklorometan ile ekstrakte edilir. Organik faz karışımı H₂O ile yıkanarak susuz Na₂SO₄ kullanılarak kurutulur ve çözücüsü uçurulur. Şekil 3.5’ de gösterilen katının (10b) saflaştırılması için, hekzan/etilasetat (4:1) çözücü sisteminde hazırlanan kolon kromatografisi uygulanır ve oldukça fazla oranda ayırım sağlanır. Sırasıyla etanol, hekzan ve metanol içerisinde yapılan yıkama işlemlerinin ardından yeşil renkteki (10b-0.31 g, %73) katı saf bir şekilde elde edilir.

10b	C ₃₄ H ₂₅ NO
Verim	0,31 g (0,71 mmol, %73)
DSC (e.n.)	240 °C
FT-IR	(KBr): ν [cm ⁻¹] = 3008 cm ⁻¹ , 1605 cm ⁻¹ , 1585 cm ⁻¹ , 1242 cm ⁻¹ , 970 cm ⁻¹ , 832 cm ⁻¹
¹H-NMR	(500MHz, CDCl ₃): δ = 7.04 (d, 1 H, J = 16.5, C=CH), 8.06 (d, 1 H, J = 16.5, CH=C), 7.27 (t, 1 H, J = 6), 8.745 (d, 1 H, J = 5, NCH), 7.82-7.77 (m, 4 H), 7.14 (t, 2 H, J=8), 8.43 (d, 2 H, J = 8, ArH _{1,8} /ArH _{4,5}), 8.12 (d, 2 H, J = 8, ArH _{1,8} /ArH _{4,5}), 7.38-7.36 (m, 4 H, ArH _{2,7,6,3}), 7.74 (d, 2 H, J = 8), 7.47 (t, 2 H, J = 8), 3.96 (s, 3 H, OCH ₃)

¹³C-NMR	(125MHz, CDCl ₃): δ= 159.01, 156.91, 149.77, 138.86, 137.94, 136.94, 136.80, 132.56, 132.36, 131.05, 130.40, 129.44, 127.41, 127.30, 126.99, 126.08, 125.90, 125.21, 125.04, 122.19, 120.45, 113.85, 55.39 (EK 7 Şekil 27)
Elementel	C ₃₄ H ₂₅ NO (463,57); hesaplanan C: %88,09 H: %5,44 N: %3,02;
Analiz	bulunan C: %85,9 H: %5,49 N: %3,18
HRMS	Hesaplanan ([M+H] ⁺)(m/z)= 464,2009; Bulunan ([M+H] ⁺)(m/z)= 464,1988; hata= 4,5 ppm

3.2.6. (E)-2-(4-(2-(10-(4-(triflorometil)fenil)antrasen-9-yl)vinil)fenil)piridin (10c) Sentezi:



10c

Şekil 3. 6. (E)-2-(4-(2-(10-(4-(triflorometil)fenil)antrasen-9-yl)vinil)fenil)piridin

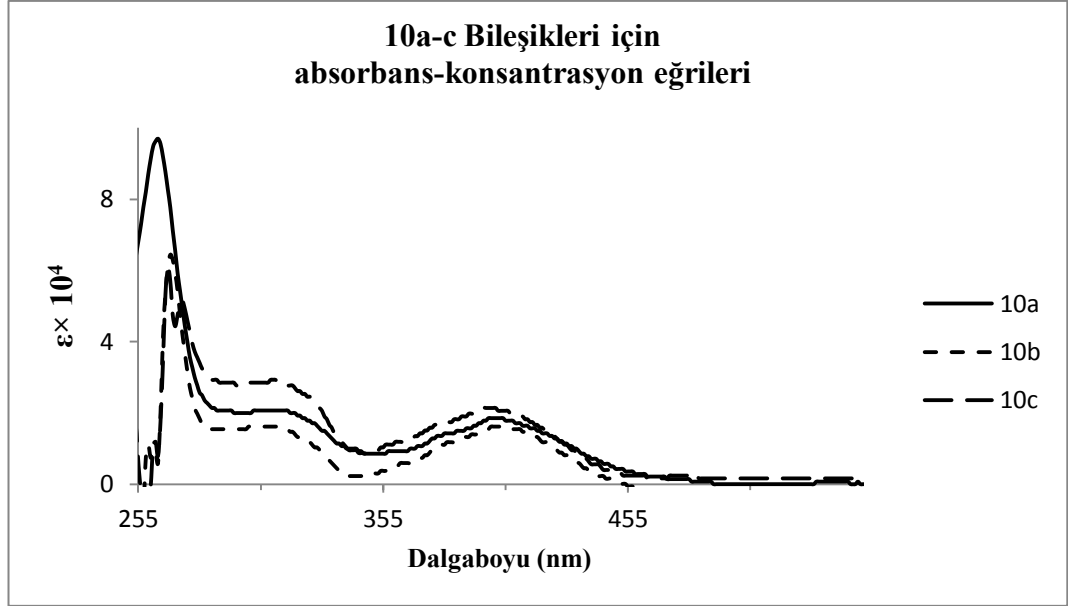
(7):(8) (0.5 g; 0.85 mmol bromlu-0.35 mmol bromsuz) ve 4-(triflorometil)fenilboronik asit (9c) (0.261 g, 1.375 mmol) reaktifleri toluen:etanol (11:4) mL çözücü sistemi içerisinde oda sıcaklığında çözünmesi sağlanır ve degas edilir. Reaksiyon ortamına 2 M Na₂CO₃ 4,3 mL eklenir ve degas işlemine devam edilir. Son olarak %5 oranında Pd[PPh₃]₄ (80 mg, 0.069 mmol) eklenir (110 °C, 48 s, reflaks) standart suzuki kenetlenmesi reaksiyonuna tabi tutulur. Reaksiyon karışımı ayırma hunisine alınarak, organik faz (3×50 mL) diklorometan ile ekstrakte edilir. Organik faz karışımı H₂O ile yıkanarak susuz Na₂SO₄ kullanılarak kurutulur ve çözücüsü uçurulur. Şekil 3.6' de gösterilen katının (10c) saflaştırılması için, ilk olarak hekzan/etilasetat (5:1) çözücü sisteminde hazırlanan kolon kromatografisi uygulanır ve oldukça fazla oranda ayırım sağlanır. Birden fazla kez etanol içerisinde yapılan kristallendirme ve çok az miktar aseton kullanılarak yapılan yıkama işlemlerinin ardından yeşil renkteki (10c- 0,321g, %70) katı saf bir şekilde elde edilir.

10c	C ₃₄ H ₂₂ F ₃ N
Verim	0,321 g (0,64 mmol, %70)
DSC (e.n)	274 °C
FT-IR	(KBr): ν [cm ⁻¹] = 3051 cm ⁻¹ , 1614 cm ⁻¹ , 1585 cm ⁻¹ , 1323 cm ⁻¹ , 971 cm ⁻¹ , 838 cm ⁻¹
¹H-NMR	(500MHz, CDCl ₃): δ = 7.04 (d, 1 H, J = 16.5, C=CH), 8.04 (d, 1 H, J = 16.5, CH=C), 7.27 (t, 1 H, J = 8), 8.745 (s, 1 H, J = 5, NCH), 7.82-7.78 (m, 4 H), 7.38 (t, 2 H, J=8), 8.45 (d, 2 H, J = 8, ArH _{1,8} /ArH _{4,5}), 8.12 (d, 2 H, J = 8, ArH _{1,8} /ArH _{4,5}), 7.59-7.57 (m, 4 H, ArH _{2,7,6,3}), 7.87 (d, 2 H, J = 8), 7.49 (t, 2 H, J = 8)
¹³C-NMR	(125MHz, CDCl ₃): δ = 155.84, 148.77, 142.11, 138.00, 136.75, 136.25, 135.78, 134.06, 132.55, 130.74, 128.77, 128.33, 126.31, 126.01, 125.68, 125.26, 124.59, 124.54, 124.43, 124.40, 124.33, 121.20, 119.43 (EK 7 Şekil 29)
¹⁹F-NMR	(470 MHz, CDCl ₃): δ = -62.27
Elementel Analiz	C ₃₄ H ₂₂ F ₃ N (501,54); hesaplanan C: %81,42 H: %4,42 N: %2,79; bulunan C: %81,37 H: %4,56 N: %3,11
HRMS	Hesaplanan ([M+H] ⁺)(m/z)= 502,1777; Bulunan ([M+H] ⁺)(m/z)= 502,1790; hata= 2,6 ppm

3.3. Fotofiziksel Özelliklerin İncelenmesi

3.3.1. Mor Ötesi-Görünür Bölge (UV-Vis) Soğurmaları

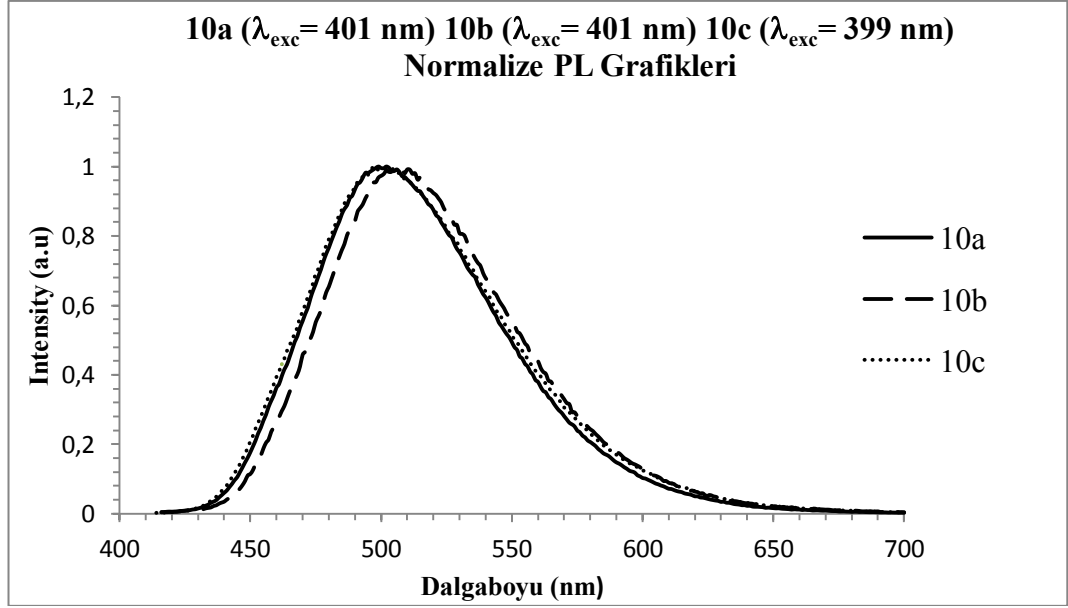
Sentezlenen **10a-c** bileşiklerinin molar soğurma değerleri (ϵ) (Şekil 3.7), beş farklı konsantrasyon aralığında ($4-20 \times 10^{-7}$ mol/L) diklorometan çözücüsü içerisinde, mor ötesi-görünür bölge (UV-Vis) spektrofotometresi kullanılarak tayin edilmiştir. Seçilen konsantrasyon aralığında hazırlanan çözeltilerin Lambert-Beer yasasına uygunluğu, çizilen soğurma (A)→konsantrasyon (C) eğrilerinden tespit edilmiştir. (EK 1 Şekil 1-3) **10a-c** bileşikleri, 235 nm-480 nm aralığında üç ana soğurma bandı ($\lambda_{\max}^{\text{abs}} = 268$ nm, 306 nm, 400 nm) verdiği gözlemlenmiştir.



Şekil 3. 7. (10a-c) Bileşiklerin UV-Vis Soğurma (ϵ) Eğrileri

3.3.2. Emisyon Spektrumları

10a, **10b** ve **10c** bileşikleri diklorometan içerisinde (295 K) çözülerek farklı dalga boylarında ($10a-\lambda^{exc}$: 268, 308, 401 nm; $10b-\lambda^{exc}$: 267, 306, 401 nm; $10c-\lambda^{exc}$: 268, 309, 399 nm) uyarılarak fluoresans spektrumları alınmış ve sırasıyla λ_{max}^{ems} : 499, 505, 497 nm dalga boylarında emisyon verdiği gözlemlenmiştir (Şekil 3.8). Hazırlanan çözeltilerin Lambert-Beer yasasına uygunluğunu sağlamak için optik yoğunluğu 0,1'in altında tutulmuş ve gratingden kaynaklanan ve uyarılma dalga boylarının iki katındaki dalga boylarında gözlenen ikincil etkileşimler (EK 2 Şekil 4-6) ise monokromatörün girişine 370 nm dalga boyunda filtre kullanılarak giderilmiştir (EK 3 Şekil 7-9).



Şekil 3. 8. Normalize edilmiş ve sırasıyla 401 nm, 401 nm, 399 nm’de uyarılmış 10a, 10b ve 10c bileşiklerinin PL Grafikleri

3.3.3. Kuantum Verimi Ölçümleri

Sentezlenen **10a**, **10b** ve **10c** bileşiklerinin fluoresans kuantum verimleri; 9,10-difenilantrasen (DFA, $\phi_{PL}=0,95$) standart olarak (Han ve ark. 2006) kullanılarak THF içerisinde 298 K’ de sırasıyla, 0.57, 0.38 ve 0.57 olarak belirlenmiştir. Her bir bileşik ve standart için, 5 farklı konsantrasyon aralığında (**10a**, **10b**, **10c** için sırasıyla; $7 \cdot 10^{-7}/6 \cdot 10^{-6}$ M, $6 \cdot 10^{-7}/4 \cdot 10^{-6}$ M, $9 \cdot 10^{-7}/5 \cdot 10^{-6}$ M) THF içerisinde hazırlanan çözeltilerin Lambert-Beer yasasına uygunluğu hem UV ($\lambda^{abs}=360$ nm) hem de PL ($\lambda^{exc}=360$ nm) spektrofotometreleri kullanılarak tespit edilmiştir (EK 4 Şekil 10-12, EK 5 Şekil 13-15). Kullanılan uyarılma dalga boyunda ($\lambda^{exc}=360$ nm) gözlenen absorptans değerleri (optik yoğunluk) 0,05 değerinden aşağıda tutulmuştur.

Tüm bu ölçümlerden sonra **10a**, **10b** ve **10c**’nin fluoresans kuantum verimleri daha önce literatürde belirtilen yöntem takip edilerek, absorptans-integre edilmiş emisyon alanı değerleri grafiğe geçirilmek suretiyle Eşitlik 3.1’e göre hesaplanmıştır (Şekil 3.9, 3.10, 3.11, 3.12) (Williams ve ark. 1983, Dhama ve ark. 1995).

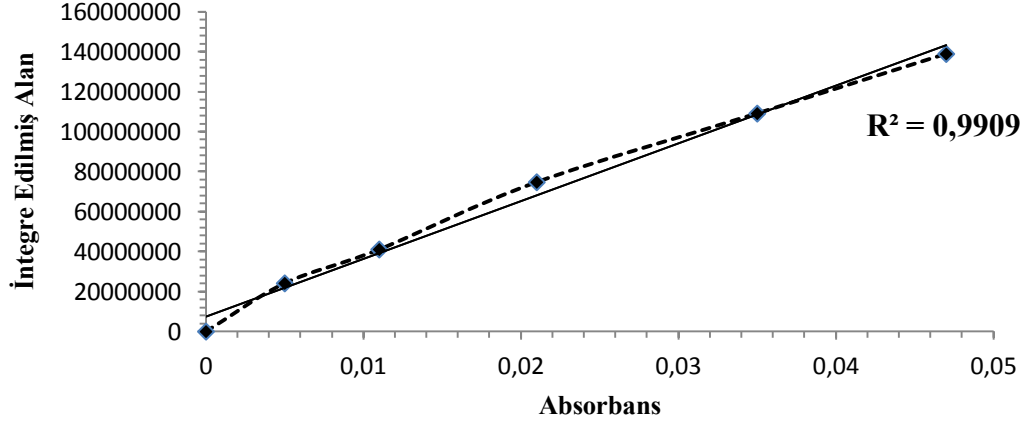
Kuantum verimi bilinmeyen (ϕ_X) bileşiklerin (**10a**, **10b**, **10c**) ve kuantum verimi bilinen (ϕ_{ST}) standart bileşiğin (DFA) beş farklı konsantrasyonda hazırlanmış numunelerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen eğrinin eğimleri ve kullanılan çözücünün (THF) kırılma indisi değerleri¹ kullanılarak;

$$\phi_X = \phi_{ST} \times \frac{\text{Eğim}_X}{\text{Eğim}_{ST}} \times \frac{\eta_X}{\eta_{ST}} \quad \text{Eşitlik 3. 1}$$

bilinmeyen numunenin kuantum verimi hesaplanır.

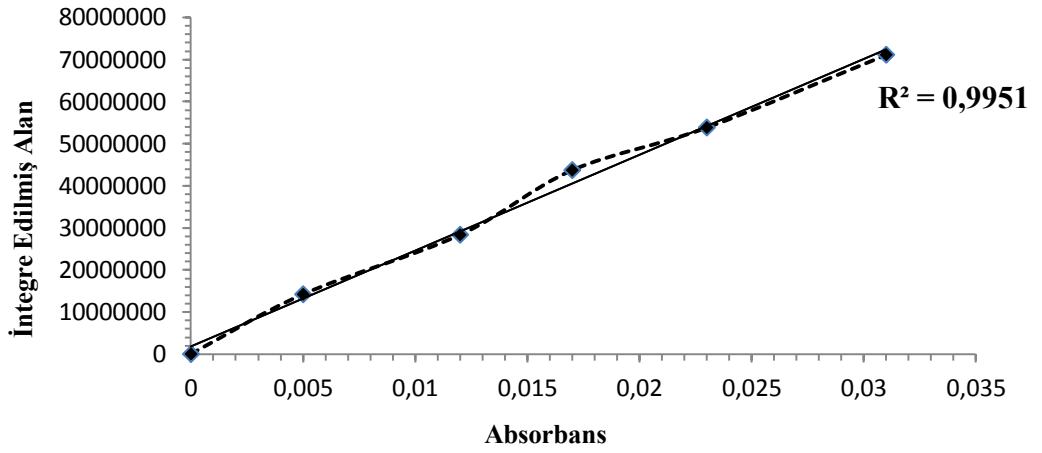
¹ Çözücü olarak kullanılan THF'nin kırılma indisi değerleri, hem standart olarak kullanılan bileşiğin (η_{ST}) çözeltilerinde, hem de kuantum verimi bilinmeyen bileşiklerin (η_X) çözeltilerinde çok seyreltik oldukları için aynı olduğu görülmüştür.

10-a Bileşigi için
Absorbans - İntegre Edilmiş Emisyon Alanı Eğrisi
 $y = 3.10^9x + 7.10^6$



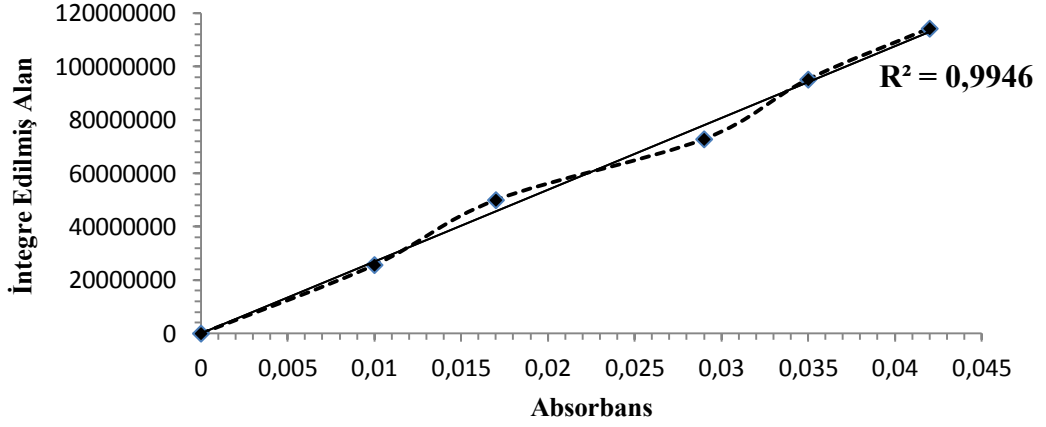
Şekil 3. 9. (10a) Bileşigine ait Absorbans - İntegre Edilmiş Emisyon Alan Eğrisi

10-b Bileşigi için
Absorbans - İntegre Edilmiş Emisyon Alanı Eğrisi
 $y = 2.10^9x + 2.10^6$



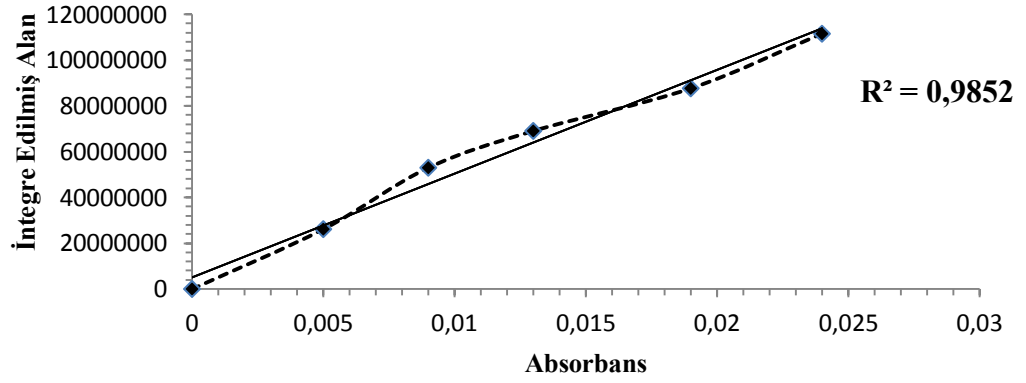
Şekil 3. 10. (10b) Bileşigine ait Absorbans - İntegre Edilmiş Emisyon Alan Eğrisi

10-c Bileşigi için
Absorbans - İntegre Edilmiş Emisyon Alanı Eğrisi
 $y = 3.10^9x + 92015$



Şekil 3. 11. (10c) Bileşigine ait Absorbans - İntegre Edilmiş Emisyon Alan Eğrisi

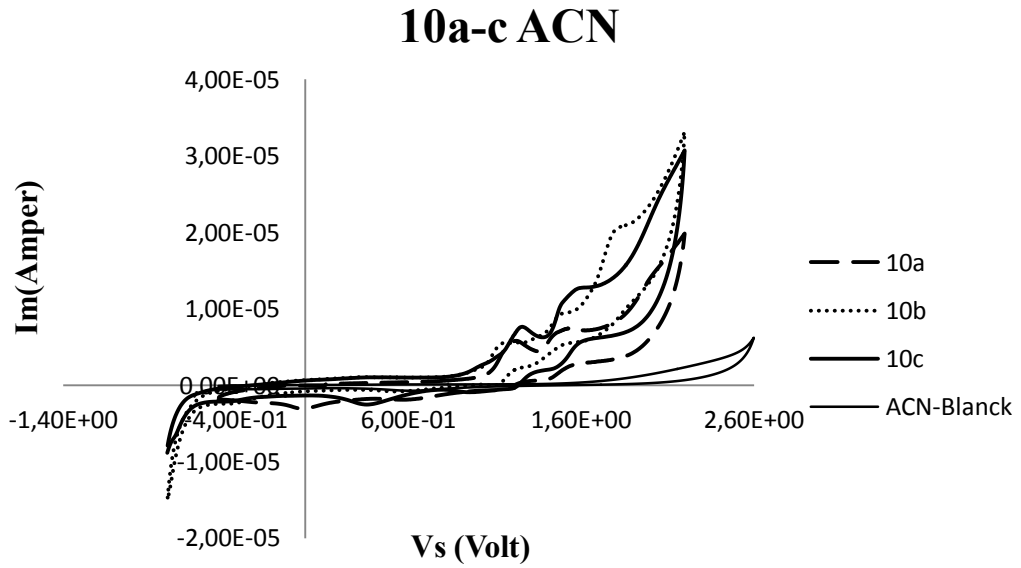
DFA - STANDART için
Absorbans - İntegre Edilmiş Emisyon Alanı Eğrisi
 $y = 5.10^9x + 5.10^6$



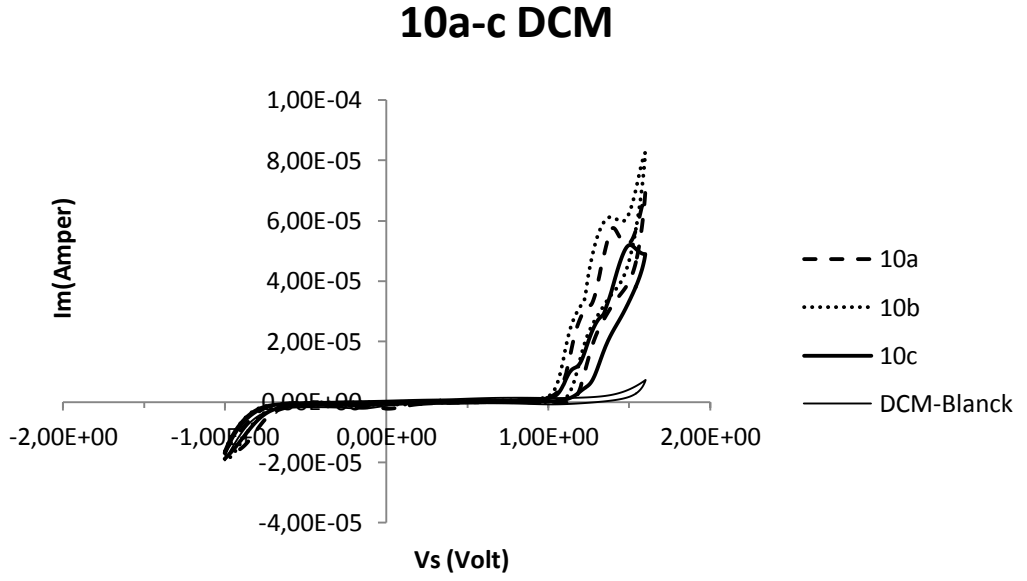
Şekil 3. 12. (DFA)-Standart için Absorbans-İntegre Edilmiş Emisyon Alanı Eğrisi

3.3.4. Dönüşümlü Voltametri ile Sentezlenen 10a-c Bileşiklerinin Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

Sentezlenen **10a-c** bileşiklerinin elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri tekniği (CV) ile incelenmiştir. Bileşiklerin iki farklı çözücüde (diklorometan ve asetonitril) hazırlanmış 0,1M'lık elektrolit (tetrabütülamonyum perklorat ve tetrabütülamonyum hekzaflorofosfat) çözeltileri içerisinde voltamogramları alınmıştır. Kullanılan voltametrik teknikte çalışma elektrodu olarak Pt elektrot, referans elektrot olarak Ag/AgCl ve karşıt elektrod olarak Pt tel kullanılmıştır. **10a**, **10b** ve **10c** bileşiklerinin diklorometan çözücüsü içerisinde bir tersinmez oksidasyon piki gözlenmiş ve sırasıyla $E_{1/2}^{1}(ox) = 1,41$ V, $1,38$ V ve $1,50$ V olarak belirlenmiştir (Şekil 3.14). Sentezlenen bileşiklerin asetonitril çözücüsü içerisinde sırasıyla $E_{1/2}(ox) = 1,21-1,51$ V, $1,16-1,48$ V ve $1,26-1,57$ V değerlerinde iki yarı tersinir oksidasyon piki gözlenmiştir (Şekil 3.13).



Şekil 3. 13. (10a, 10b, 10c) Bileşiklerinin 50 mV/s tarama hızında ve ACN çözücüsü içerisinde alınan voltamogramı



Şekil 3. 14. (10a, 10b, 10c) Bileşiklerinin 25 mV/s tarama hızında ve DCM çözücüsü içerisinde alınan voltamogramı

3.3.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ve Termal Gravimetrik Analiz (TGA) Yöntemleri ile Sentezlenen 10a-c Bileşiklerinin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

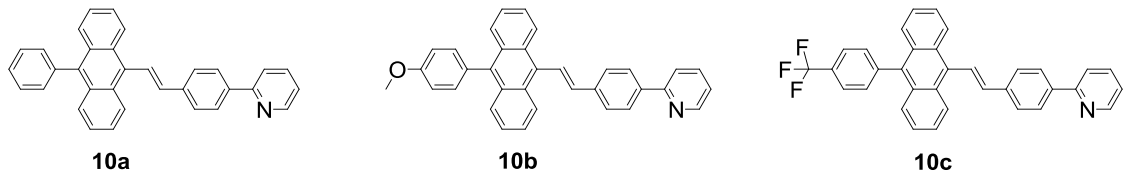
Sentezlenen **10a-c** bileşiklerinin termal özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve termal gravimetrik analiz (TGA) yöntemleri ile N₂ atmosferi altında incelenmiştir. DSC ölçümleri 10-300 °C sıcaklıkları arasında 10 °C/dk hızla ısıtılarak alınmıştır. İkinci ölçümler, ilk ölçümde maksimum sıcaklığa (300 °C) ulaşıldıktan sonra 100 °C/dk hızla soğutulup yine 10 °C/dk hızla ısıtılarak alınmıştır. TGA analizleri ise 20-900 °C sıcaklıkları arasında 10 °C/dk hızla ısıtılarak alınmıştır.

4. BULGULAR

4.1. Giriş

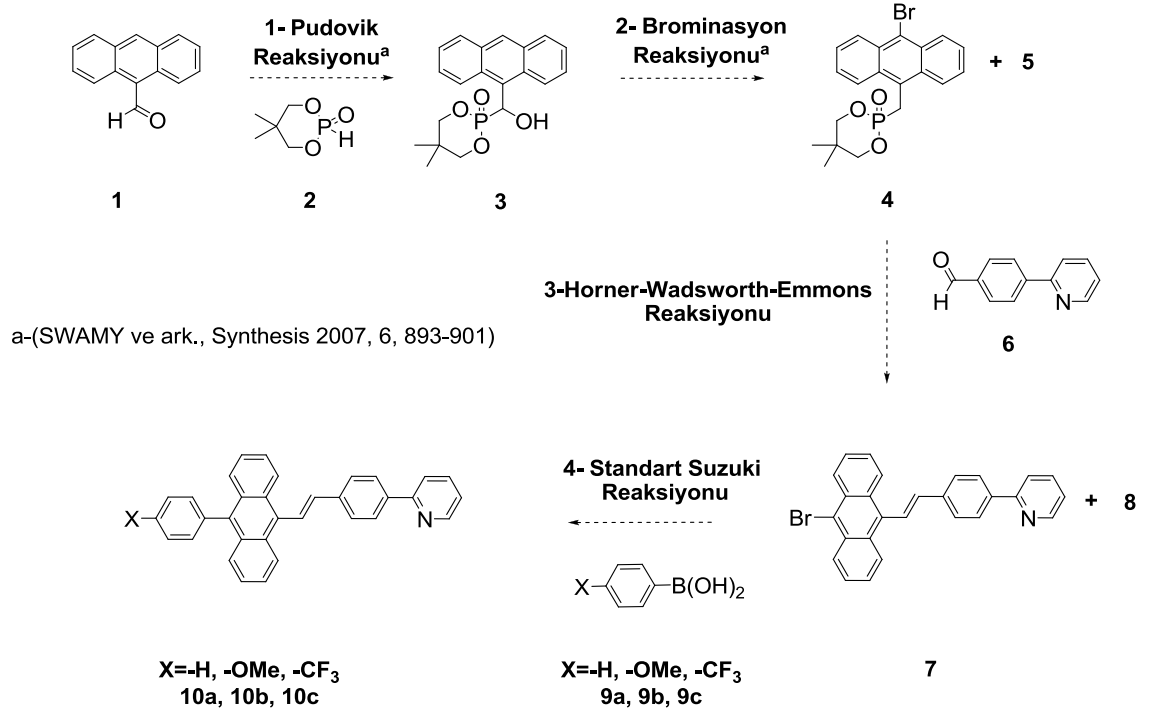
Antrasen; kristal yapıya sahip, üç fenil halkası içeren doğrusal bir molekül olup, uzun süredir organik yarı iletkenler alanında araştırma konusu olmuştur (Vellis ve ark. 2009). Oldukça termal ve elektrokimyasal kararlılığa sahip olan bu molekül, yüksek fotoluminesans kuantum verimine sahiptir (Han ve ark. 2006). Antrasen ve antrasen türevleri moleküller OLED cihazlarının yapımında ışık yayıcı ya da sübstitüye edilen elektron çekici ve salıcı gruba bağlı olarak elektron taşıyıcı ve hole taşıyıcı katmanlar olarak kullanılmaktadır (Reddy ve ark. 2009, Tao ve ark. 2008).

Bu çalışmada temel olarak antrasen türevleri içeren (**10a**, **10b** ve **10c**) moleküllerin sentezi ve fotofiziksel özelliklerinin karakterizasyonu hedeflenmiştir (Şekil 4.1).



Şekil 4. 1. Hedeflenen Moleküller

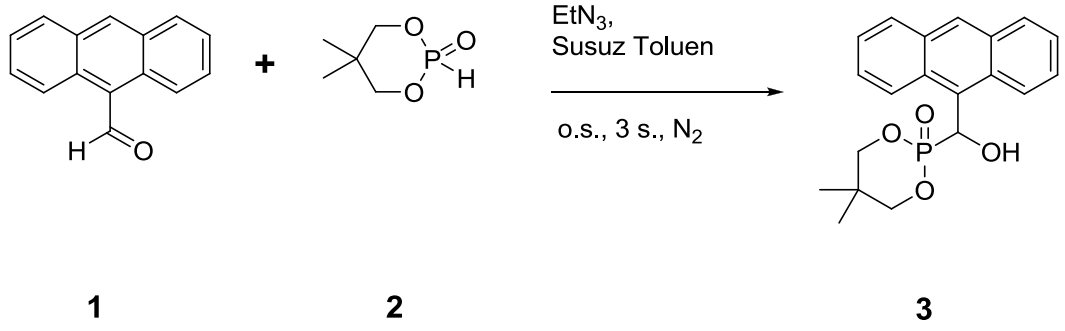
Literatür araştırması sonucunda hedeflenen **10a**, **10b** ve **10c** moleküllerinin (Şekil 4.1) sentezi 9-antraldehit molekülünden (**1**)’ den çıkılarak dört adımda (Pudovik, Brominasyon, Horner-Wadsworth-Emmons ve Suzuki Kenetlenmesi Reaksiyonları) sentezlenmesi düşünülmüştür (Şekil 4.2).



Şekil 4. 2. Hedef Moleküllerin (10a-c) Sentez Yöntemi

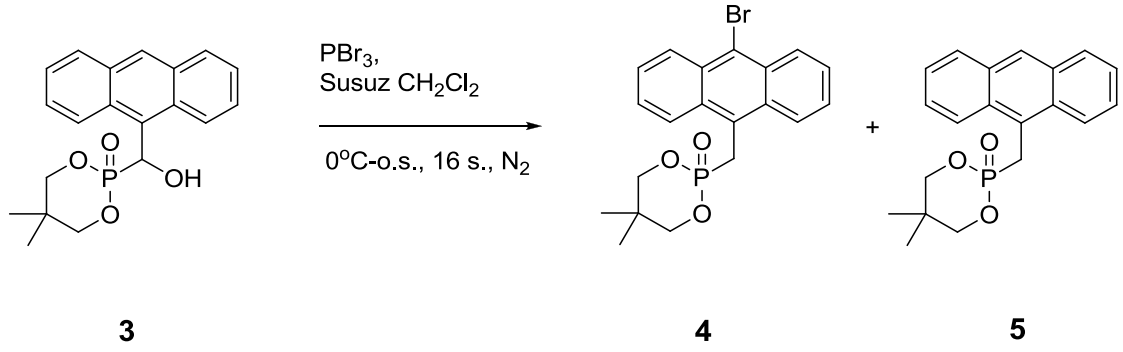
4.2. Hedef Moleküllerin Sentezi

Hedef moleküllerin sentezinde ilk adım; **(3)** numaralı bileşiğin Swamy ve ark.'nın (2007) metodu izlenerek sentezlenmesidir. Bu bileşik fosfonat **(2)** ve 9-antraldehit **(1)** ve trietilamin reaktiflerinin susuz toluen içerisindeki reaksiyonundan kolayca elde edildi (Şekil 4.3). Bu reaksiyon Pudovik reaksiyonu olarak bilinmektedir. Reaksiyon sonucu oluşan çökelek süzülüp, bolca toluende yıkandıktan ve diklorometan-toluen (1:1) çözücü sisteminde kristallendirildikten sonra ürün **(3)** sarı renkli katı olarak %60 verimle saf olarak elde edildi. Ürün **(3)**, e.n., FT-IR, ¹H-NMR ve ³¹P-NMR kullanılarak karakterize edildi (EK 8 Şekil 31, EK 7 Şekil 19, 20). Erime noktası hariç diğer verilerin literatür (Swamy ve ark. 2007) ile uyumlu olduğu görüldü. Erime noktasındaki tereddüt üzerine MALDI-TOF analizinde, M⁺ iyonun gözlemlenmesi **(3)**' ün başarılı bir şekilde elde edildiğini doğruladı (EK 9 Şekil 37).



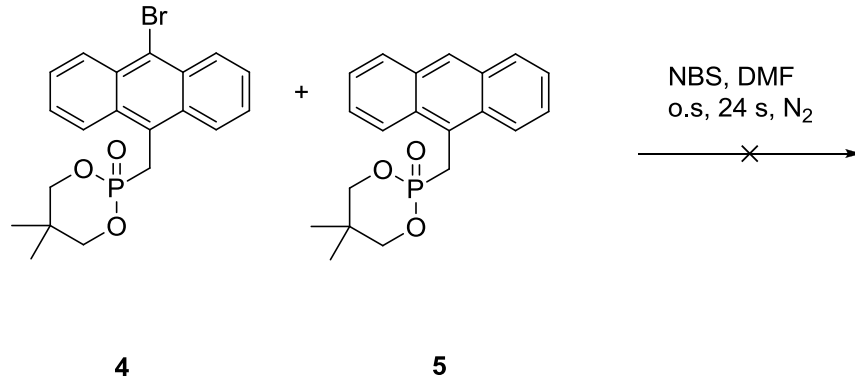
Şekil 4. 3. (3) numaralı Bileşiğin Sentezi

(3) numaralı bileşiğin başarı ile sentezlenmesinin ardından, hedef moleküllerin sentezinde ikinci adım olan (4) numaralı bileşiğin sentezine geçildi. Bu adımda, Swamy ve ark.'nın (2007) metodu izlenerek, α -hidroksifosfonat (3), fosfor tribromür ile susuz diklorometan içerisinde brominasyon reaksiyonuna sokuldu (Şekil 4.4). Literatürün aksine; izolasyondan sonra elde edilen sarı renkteki katının $^1\text{H-NMR}$ analizi sonucuna göre (4) numaralı bileşiğe ilave olarak bromlanmamış (5) numaralı bileşik ile karışım halinde olduğu belirlendi. Bununla birlikte $^{31}\text{P-NMR}$ spektrumunda birbirine yakın olması beklenen iki pikin varlığı da (21.27, 21.05 ppm) bu durumu desteklemiştir (EK 7 Şekil 22). (5) numaralı bileşikte karakteristik olarak antrasenin 9-pozisyonuna ait bir proton 8.36 ppm' de singlet vermektedir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda; $-\text{OCH}_2$ protonları için 3.945 ve 3.86 ppm' de gözlenen iki çift dd piklerinin integrasyonlarından yararlanılarak (4) ve (5) numaralı bileşik karışımlarının oranı 1:2 olarak hesaplanmıştır (EK 7 Şekil 21). (5) numaralı bileşiği karışımdan uzaklaştırılmak için, karışım farklı çözücüler (aseton, hekzan) ile yıkandı. Fakat (5) numaralı bileşik karışımdan uzaklaştırılmadı. DSC analizi sonucunda (4) ve (5) numaralı bileşiklerinin e.n.' ları birbirlerine çok yakın olduğundan (sırasıyla 148.12 °C, 167.4 °C; EK 12 Şekil 46) süblimasyon ile de (5) numaralı bileşik uzaklaştırılmadı. Ayrıca MALDI-TOF analizi ile de elde edilen sarı katının (4) ve (5) numaralı bileşikler olduğu doğrulanmıştır (EK 9 Şekil 38).



Şekil 4. 4. (4) ve (5) Numaralı Bileşiklerin Sentezi

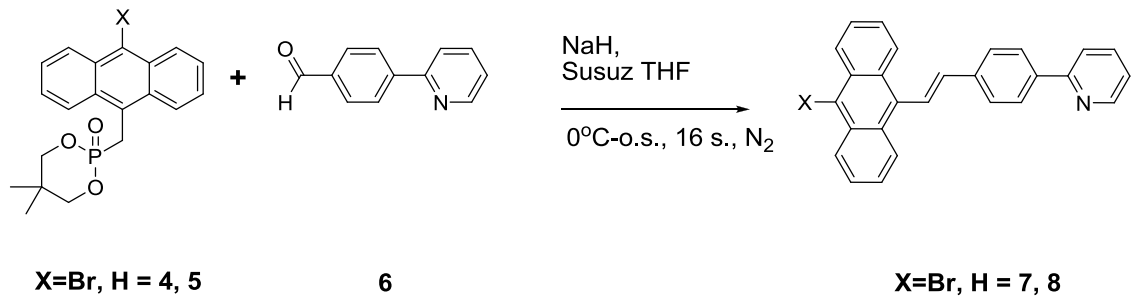
Bunun üzerine Mihara ve ark. 2007' nin rapor ettiği metod takip edilerek kimyasal yol ile (5) numaralı bileşiğin (4) numaralı bileşiğe dönüşümü araştırıldı. Bu amaçla; karışım (4+5) N-bromosüksinimit ile DMF çözücüsü içerisinde oda sıcaklığında bromlama reaksiyonuna tabi tutuldu (Şekil 4.5). Yapılan İTK ve MALDI-TOF analizine göre, başlangıç maddelerine ilave olarak bilinmeyen birçok spotun varlığı bu karışımın kimyasal yol ile ayıramayacağını gösterdi. Sonuç olarak takip eden basamakta (4) numaralı bileşik karışım halinde kullanıldı.



Şekil 4. 5. (4) numaralı Bileşiğin Elde Edilmesinde Kullanılan İkinci Yol

Bir önceki aşamada elde edilen karışım (4+5), Swamy ve ark.' nin (2007) metodu izlenerek, sırasıyla sodyum hidrür ve 4-(piridin-2-yl)benzaldehit (6) reaktifleri ile susuz THF içerisinde Horner-Wadsworth-Emmons reaksiyonuna sokuldu (Şekil 4.6). İzolasyondan sonra elde edilen sarı renkteki katı beklenildiği gibi karışım halinde elde edildi. (7) ve (8) numaralı bileşiklerin İTK analizi, çok azda olsa bileşiklerin R_f değerlerinde fark olduğunu gösterdi. Bunun üzerine kolon kromatografisi ile karışımlar

birbirinden ayrılmaya çalışıldı. $^1\text{H-NMR}$ analizi sonucu; $\text{CH}=\text{CH}$ protonlarının eşleşme sabiti ($J= 16,5$) bu protonların trans formunda olduğunu ve sadece birisi için; 7.01 ve 6.95 ppm' de gözlenen dubletlerin integrasyonundan (7) ve (8) numaralı bileşiklerin 3:1 oranında karışım halinde olduğunu ve saflaştırma işleminin kısmen başarılı şekilde yapıldığını gösterdi (EK 7 Şekil 23). Ayrıca MALDI-TOF analizinde gözlenen $[\text{M}^+](m/z) = 435,37$ ve $356,91$ moleküler iyon piklerinin sırasıyla (7) ve (8) numaralı bileşiklerinin başarılı şekilde sentezlendiğini doğrulamıştır (EK 9 Şekil 39). DSC analiz sonuçlarına göre de; bu iki bileşiğin erime noktalarının sırasıyla $146.17\text{ }^\circ\text{C}$ ve $171.42\text{ }^\circ\text{C}$ olduğu tespit edilmiştir (EK 12 Şekil 47).



Şekil 4. 6. (7) ve (8) Numaralı Bileşiklerin Sentezi

10a, **10b** ve **10c** numaralı bileşiklerin eldesinde ise, bir önceki aşamada elde edilen karışım (7+8) ile **9a-c** bileşikleri toluen/etanol çözücü karışımı içerisinde Suzuki Kenetlenmesi reaksiyonuna sokularak hedef moleküllerin sentezi tamamlanmıştır (Şekil 4.7). Kenetlenme reaksiyonuna sadece brom içeren (7) numaralı bileşik girmiştir. Bromsuz olan (8) numaralı bileşik reaksiyona girmeyerek safsızlık olarak kalmıştır. Hedef moleküllerin saflaştırılmasında, ilk olarak kolon kromatografisi ile genel safsızlıklar giderilmiştir daha sonra; (8) numaralı bileşik ürünlerden sırasıyla; **10a** bileşiği için süblimasyon, **10b** bileşiği için farklı çözücülerde yıkama ve **10c** bileşiği için kristallendirme ve yıkama yöntemleri kullanılarak uzaklaştırılmıştır. Hedef moleküller (**10a-c**) DSC, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, $^{19}\text{F-NMR}$, FT-IR ve HRMS kullanılarak karakterize edilmiştir.

10a için: $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda aromatik bölgede (7,02-8,75 ppm) 23 protonun varlığı (EK 7 Şekil 24); FT-IR spektrumunda 1620 cm^{-1} C=C (alken) simetrik gerilim, 968 cm^{-1}

¹ =C-H (trans alken) düzlem dışı deformasyon titreşimi ve 699 cm⁻¹ =C-H (mono süstitüye benzen) düzlem dışı eğilme titreşimlerinin gözlemlenmesi (EK 8 Şekil 34); DSC analizinde 207 °C' de tek bir endotermik olayın (erime) görülmesi (EK 12 Şekil 48); HRMS spektrumunda m/z = 434,1889 değerine C₃₃H₂₄N kapalı formülünün karşılık gelmesi **10a** bileşiğinin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir (EK 10 Şekil 40).

10b bileşiği için: ¹H-NMR spektrumunda **10b** bileşiği için 3,96 ppm' de (-OMe) singletin varlığı (EK 7 Şekil 26); FT-IR spektrumunda 1605 cm⁻¹ C=C (alken) simetrik gerilimi, 1242 cm⁻¹ C-O-C (aromatik) gerilimi, 970 cm⁻¹ =C-H (trans alken) düzlem dışı deformasyon titreşimi ve 832 cm⁻¹ =C-H (disüstitüe benzen) düzlem dışı eğilme titreşimlerinin gözlemlenmesi (EK 8 Şekil 35); DSC analizinde 240 °C' de tek bir endotermik olayın (erime) görülmesi (EK 12 Şekil 50); HRMS spektrumunda m/z = 464,1988 değerine C₃₄H₂₆NO kapalı formülünün karşılık gelmesi **10b** bileşiğinin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir (EK 10 Şekil 41).

10c bileşiği için: ¹H-NMR spektrumunda **10c** için aromatik bölgede (7,02-8,75 ppm) 22 protonun varlığı (EK 7 Şekil 28); ¹⁹F-NMR spektrumunda tek bir pikin (-62.27 ppm) varlığı (EK 7 Şekil 30); FT-IR spektrumunda; 1614 cm⁻¹ C=C-C (alken) simetrik gerilimi, 1323 cm⁻¹ şiddetli C-F gerilimi, 971 cm⁻¹ =C-H (trans alken) düzlem dışı deformasyon titreşimi ve 838 cm⁻¹ =C-H (disüstitüe benzen) düzlem dışı eğilme titreşimlerinin gözlemlenmesi (EK 8 Şekil 36); DSC analizinde 274 °C' de tek bir endotermik olay (erime) görülmesi (EK 12 Şekil 52); HRMS spektrumunda m/z = 502,1790 değerine C₃₄H₂₃F₃N kapalı formülünün karşılık gelmesi **10c** bileşiğinin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir (EK 10 Şekil 42).

belirli konjugasyona erişen antrasen türevlerinde, elektron çekici (örneğin **10c**, -CF₃) ya da salıcı (örneğin **10b**, -OMe) grupların soğurma bandlarında kayda değer derecede hipsokromik ya da batokromik kaymaya sebep olmadığı gözlemlenmiştir.

4.3.2. 10a-c Bileşiklerinin Emisyon Spektrumları

Her bir bileşik; UV-Vis soğurma spektrumlarında gözlenen üç ana soğurma bandına ($\lambda_{\max}^{\text{abs}} = 269 \text{ nm}, 298 \text{ nm}, 400 \text{ nm}$) ait dalga boylarında uyarılarak emisyon spektrumları elde edilmiş ve bu spektrumların üst üste örtüştüğü görülmüştür (EK 3 Şekil 7-9). Bu durum; emisyonun tek bir türden kaynaklandığını ve dolayısıyla sentezlenen **10a-c** bileşiklerinin de saf olduklarını göstermektedir. Şekil 3.8’ de görüldüğü gibi elektron salıcı (-OMe / **10b**), elektron çekici (-CF₃ / **10c**) ve herhangi bir substitüentin olmadığı (-H / **10a**) kromoforlar için alınan spektrumların sırasıyla, beklenildiği gibi (**10b** > **10a** > **10c**; $\lambda_{\text{em}} = 505 \text{ nm}, 499 \text{ nm}, 497 \text{ nm}$) emisyon spektrumu verdiği ancak e- salıcı ya da e- çekici grupların emisyon üzerindeki etkisinin minimum olduğu görülmüştür.

4.3.3. 10a-c Bileşiklerinin Kuantum Verimleri

Sentezlenen **10a**, **10b** ve **10c** bileşiklerinin fluoresans kuantum verimleri 9,10-difenilantrasen (DFA, $\phi_{\text{PL}}=0,95$) standardı kullanılarak THF içerisinde 298 K’ de sırasıyla, 0.57, 0.38 ve 0.57 olarak belirlenmiştir.

4.3.4. 10a-c Bileşiklerinin Elektrokimyasal Özellikleri

10a, **10b** ve **10c** bileşikleri diklorometan çözücüsü içerisinde tersinmez oksidasyon piki vermiş ve oksidasyon potansiyelleri [$E_{1/2}^1(\text{ox})$] sırasıyla; 1,41 V, 1,38 V ve 1,50 V olarak belirlenmiştir (Şekil 3.14). Asetonitril çözücüsü içerisinde ise yarı tersinir iki oksidasyon piki vermiş ve oksidasyon potansiyelleri [$E_{1/2}(\text{ox})$] sırasıyla: 1,21 ve 1,51 V; 1,16 ve 1,48 V; 1,26 ve 1,57 V olarak belirlenmiştir (Şekil 3.13). Asetonitril çözücüsü içinde alınan $E_{1/2}^2(\text{ox}) = 1.51, 1.48$ ve 1.57 V oksidasyon pik potansiyellerinin diklorometan çözücü içinde alınan pik potansiyel değerlerine yakın olduğu görülmektedir. Antrasen birimine ait pik potansiyellerinin uygulanan şartlara bağlı olarak değiştiği literatürde yer almaktadır (Zhang ve ark., 2006). Diklorometan

çözücüsü içerisinde alınan tersinmez oksidasyon piklerinin antrasen biriminden kaynaklandığı rapor edilmiştir (Zhang ve ark., 2004). Elektron salıcı ve elektron çekici grupların oksidasyon potansiyellerini sırasıyla azalttığı ve arttırdığı bilinmektedir (Christensen ve ark., 2001). Benzer durum **10a-c** bileşikleri [$E_{1/2}^{1/2}(\text{ox}) = 1,21 \text{ V} (-\text{H})$, $1,16 \text{ V} (-\text{OMe})$, $1,26 \text{ V} (-\text{CF}_3)$] içinde gözlemlenmiştir.

4.3.5. 10a-c Bileşiklerinin Termal Özellikleri

TGA analizine göre; **10a**, **10b** ve **10c** bileşiklerinin, %5 kütle kaybının gözlemlendiği; 337, 351 ve 348 °C' ye kadar termal kararlılık gösterdiği tespit edilmiştir (EK 11 Şekil 43-45). DSC analizlerine göre; **10a** bileşiği için alınan ilk ölçümde 207 °C' de eridiği (T_m) ve ardından 100 °C/dk hızla sıvı azot yardımıyla soğutulan amorf yapının tekrar ısıtılması ile alınan ikinci ölçümünde camsı geçiş sıcaklığının (T_g) 70 °C' de, kristalizasyon sıcaklığının (T_c) ise 143 °C ve orijinal kristalin yeni erime sıcaklığının 198 °C' de gözlemlenmiştir (EK 12 Şekil 48, 49). Benzer şekilde **10b** bileşiğinin 240 °C' de (T_m) eridiği ve 165 °C' de kristalizasyon sıcaklığı (T_c) , alınan ikinci ölçümünde camsı geçiş sıcaklığının (T_g) 58 °C' de ve orijinal kristalin yeni erime sıcaklığının 238 °C' de gözlemlenmiştir (EK 12 Şekil 50, 51). **10c** bileşiği için kristalizasyon sıcaklığı (T_c) ve camsı geçiş sıcaklığı (T_g) gözlenmemiş sadece 274 °C' de (T_m) eridiği ve ikinci ölçümde orijinal kristalin yeni erime sıcaklığının 267 °C' de gözlemlenmiştir (EK 12 Şekil 52, 53).

5. SONUÇ

Hedeflenen **10a-c** bileşikleri başarılı bir şekilde 4 aşamada sentezlendi ve ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ¹⁹F-NMR, FT-IR, erime noktası tayini ya da DSC, MALDI-TOF, elementel analiz ya da HRMS analizleri ile karakterize edildi.

UV-Vis soğurma spektroskopisi, floresans spektrometresi, dönüşümlü voltametri analizleri, DSC ve TGA analizleri ile fotofiziksel, elektrokimyasal ve termal özellikleri incelenmiştir.

10a-c bileşiklerinin UV-Vis soğurma spektrumu incelendiğinde; $\pi-\pi^*$ ve $n-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan üç ana soğurma bandı ($\lambda_{\max}^{\text{abs.}}$: 268 nm, 306 nm, 400 nm) verdiği gözlemlenmiştir. Molekül belirli bir konjugasyona ulaştıktan sonra elektron çekici (-CF₃) ya da salıcı (-OMe) grupların soğurma bandlarını etkilemediği anlaşılmıştır.

10a-c bileşiklerinin yeşilimsi-mavi renkte emisyon verdiği ($\lambda_{\max}^{\text{ems.}}$: 499 nm, 505 nm, 497 nm) ve elektron çekici (-CF₃; 2 nm hipsokromik kayma) ve elektron salıcı (-OMe; 6 nm batokromik kayma) grupların emisyon spektrumunu çok az etkilediği gözlemlenmiştir.

10a-c bileşiklerinin kuantum verimleri sırasıyla 0.57, 0.38 ve 0.57 olarak hesaplanmıştır.

10a-c bileşiklerinin diklorometan çözücüsü içerisinde alınan ölçümde antrasen birimine ait bir tersinmez ($E^1_{1/2}(\text{ox})$) = ; 1,41 V, 1,38 V ve 1,50 V) oksidasyon pik değerlerinin asetronitril çözücüsü içerisinde alınan ($E^2_{1/2}(\text{ox})$) = 1,48-1,57 V) oksidasyon pik değerlerine yakın olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca asetronitril çözücüsü içerisinde alınan diğer birimlerden kaynaklanan yarı tersinir ($E^1_{1/2}(\text{ox})$) = 1,16-1,26 V) oksidasyon pik potansiyeli değerleri, elektron salıcı/çekici gruplara bağlı olarak azalmış (-0,03 V)/artmıştır (+0,06 V).

10a-c bileşiklerinin bozunma sıcaklıkları (T_d) TGA ölçümü sonucu, bileşiğin %5 kütlesini kaybetmesine bağlı olarak sırasıyla; 337, 351 ve 348 °C' de gözlemlenmiştir. DSC ölçümleri sonucu; ilk ölçümde alınan erime sıcaklıkları sırasıyla; 207, 240, 274 °C' de, soğutulup tekrar ısıtılarak ikinci ölçümde alınan camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) ve ekzotermik kristalizasyon sıcaklıkları (T_c), **10a** bileşiğinde gözlenmiş olup sırasıyla; 70 ve 143 °C' de; **10b** bileşiği için camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 58 °C' dir. İkinci ölçüm sonucu alınan yeni kristalin erime sıcaklıkları ise **10a-c** bileşikleri için 198, 238 ve 267 °C' dir.

KAYNAKLAR

Adachi C., Tokita S., Tsutsui T., Saito S., 1988. Electroluminescence in Organic Films with Three Layer Structure. *Japanese Journal of Applied Physics*, 27: 269-271.

Benmansour, H., Shioya, T., Sato, Y., Bazan, G.C., 2003. Anthracene-Containing Binaphthol Chromophores for Light-Emitting Diode (LED) Fabrication. *Adv. Funct. Mater.*, 13(11): 883-886.

Bruice P.Y., 2003. Organic Chemistry 4. Edition, Prentice Hall. USA, 657 pp.

Chen, C.H., Shi, J., Tang, C.W., 1997. Recent Developments in Molecular Organic Electroluminescent Materials. *Macromol. Symp.* 125: 1-48.

Chen, Y.H., Lin, S.L., Chang Y.C., Chen, Y.C., Lin, J.T., Lee, R.H., Kuo, W.J., Jeng, R.J., 2012. Efficient non-doped blue light emitting diodes based on novel carbazole-substituted anthracene derivatives. *Organic Electronics*, 13: 43–52.

Christensen, C.A., Batsanov, A.S., Bryce, M.R., Howard, J.A.K., 2001. New 9,10-Bis(1,3-dithiol-2-ylidene)-9,10-dihydroanthracene Cyclophanes: Synthesis, Redox Properties, and X-ray Crystal Structures of Neutral Species and a Dication Salt. *J. Org. Chem.*, 66: 3313-3320.

Danel, K., Huang, T.H., Lin, J.T., Tao, Y.T., Chuen, C.H., 2002. Blue-Emitting Anthracenes with End-Capping Diarylamines. *Chem. Mater.*, 14: 3860-3865.

Dhami, S., de Mello, A.J., Rumbles, G., Bishop, S.M., Phillips, D., Beeby, A., 1995. Phthalocyanine fluorescence at high concentration: dimers or reabsorption effect. *Photochem. and Photobio.*, 61: 341-346.

Han, M., Lee, S., Jung, J., Park, K.M., Kwon, S.K., Ko, J., Lee, P.H., Kang, Y., 2006. Effect of a perfluorocyclopentene core unit on the structures and photoluminescence of fluorene- and anthracene-based compounds. *Tetrahedron*, 62: 9769–9777.

Huang, J., Su, J.H., Li, X., Lam, M.K., Fung, K.M., Fan H.H., Cheah, K.W., Chen, C.H., Tian H., 2011. Bipolar anthracene derivatives containing hole- and electron-transporting moieties for highly efficient blue electroluminescence devices. *J. Mater. Chem.*, 21: 2957–2964.

Kalinowski J. 1981. Electroluminescence in Organic Crystals. *Material Science*, 7(1): 43-50.

Kim, Y.H., Jeong, H.C., Kim, S.H., Yang, K., Kwon, S.K., 2005. High-Purity-Blue and High-Efficiency Electroluminescent Devices Based on Anthracene. *Advance Functional Materials*, 15: 1799-1805.

Mihara, N., Teki, Y., 2007. The metal complexes using organic ligands with photo-excited high-spin states. *Polyhedron* 26: 2142–2146.

Mu, L., He, Z., Wang, J., Hui, G., Wang, Y., Jing, X., Danel, A., Kulig, E., 2008. A Color Stable Blue Light-Emitting Device Using a Pyrazole[3,4-b]Quinoline Derivatives as an Emitter. *IEEE Photonics Technology Letters*, 20(21): 1781-1783.

Pu, Y.J., Kamiya, A., Nakayama, K., Kido, J., 2010. Arylamino-9,10-diphenylanthracenes for organic light emitting devices. *Organic Electronics* 11: 479–485.

Reddy, M.A., Thomas, A., Srinivas, K., Rao, V.J., Bhanuprakash, K., Sridhar, B., Kumar, A., Kamalasanan, M.N., Srivastava, R., 2009. Synthesis and characterization of 9,10-bis(2-phenyl-1,3,4-oxadiazole) derivatives of anthracene: Efficient n-type emitter for organic light-emitting diodes *J. Mater. Chem.*, 19: 6172-6184.

Rho, H.H., Yunkyong Ha, Y., 2006. Synthesis and photophysical characterization of new phosphorescent Ir(III) complexes cyclometallated with imidazole-based ligands. *Current Applied Physics*, 6: 706–711.

Shen, W.J., Dodda, R., Wu, C.C., Wu, F.I., Liu, T.H., Chen, H.H., Chen, C.H., Shu C.F., 2004. Spirobifluorene-Linked Bisanthracene: An Efficient Blue Emitter with Pronounced Thermal Stability. *Chem. Mater.*, 16: 930-934.

Slitikov, P.V., Petrov, A.V., Rasadkina, E.N., Nifant'ev E.E., 2010. The Present Stage of Development of the Chemistry of Phosphorus-Containing Anthracene Derivatives. *Russian Journal of General Chemistry*, 80(1): 69-99.

Swamy, K.C., Srinivas, V., Kumar, K.V.P., Kumar, K.P., 2007. New Anthracenyl-Substituted Phosphonate: Synthesis and Utility. *Synthesis*, 6: 0893-0901.

Tang, C.W., Vanslyke, S.A., 1987. Organic electroluminescent diodes. *Applied Physics Letters*, 12: 913–915.

Tao, S., Xu, S., Zhang, X., 2006. Efficient blue organic light-emitting devices based on novel anthracene derivatives with pronounced thermal stability and excellent film-forming property. *Chemical Physics Letters*, 429: 622–627.

Tao, S., Zhou, Y., Lee, C.S., Lee, S.T., Huang, D., Zhang, X., 2008. Highly Efficient Nondoped Blue Organic Light-Emitting Diodes Based on Anthracene-Triphenylamine Derivatives. *J. Phys. Chem. C.*, 112: 14603–14606.

Thangthong, M., Meunmart, D., Prachumrak, N., Jungsuttiwong, S., Keawin, T., Sudyoadsuk, T., Promarak, V., 2012. Synthesis and characterization of 9,10-

substituted anthracene derivatives as blue light-emitting and hole-transporting materials for electroluminescent devices. *Tetrahedron*, 68: 1853-1861.

Vellis, P.D., Mikroyannidis, J.A., Bagnis, D., Valentini, L., Kenny, J.M., 2009. New Anthracene-Containing Phenylene- or Thienylene- Vinylene Copolymers: Synthesis, Characterization, Photophysics, and Photovoltaics. *Journal of Applied Polymer Science*, 113: 1173–1181.

Wee, K.R., Han, W.S., Kim, J.E., Kim,A.L., Kwon, S., Kang, S.O., 2011. Asymmetric anthracene-based blue host materials: synthesis and electroluminescence properties of 9-(2-naphthyl)-10-arylanthracenes. *J. Mater. Chem.*, 21: 1115–1123.

Williams, A. T. R., Winfield, S. A., Miller, J. N., 1983. Relative fluorescence quantum yields using a computer controlled luminescence spectrometer. *Analyst*, 108: 1067-1071.

Wu, C.H., Chien, C.H., Hsu F.M., Shih, P.I., Shu C.F., 2009. Efficient non-doped blue-light-emitting diodes incorporating an anthracene derivative end-capped with fluorene groups. *J. Mater. Chem.*, 19: 1464–1470.

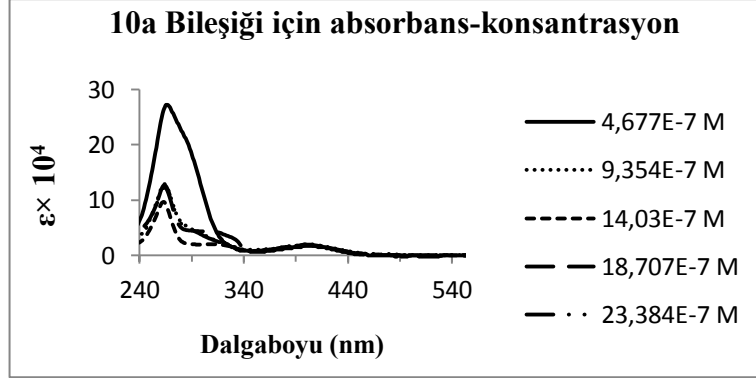
Ye, S., Chen, J., Di, C., Liu, Y., Lu, K., Wu, W., Du, C., Liu, Y., Shuaic, Z., Yu, G., 2010. Phenyl-substituted fluorene-dimer cored anthracene derivatives: highly fluorescent and stable materials for high performance organic blue- and white-light-emitting diodes. *J. Mater. Chem.*, 20: 3186–3194.

Zhang, G., Zhang, D., Guo, X., Zhu, D., 2004. A New Redox-Fluorescence Switch Based on a Triad with Tetrathiafulvalene and Anthracene Units. *Organic Letters*, 6: 1209-1212.

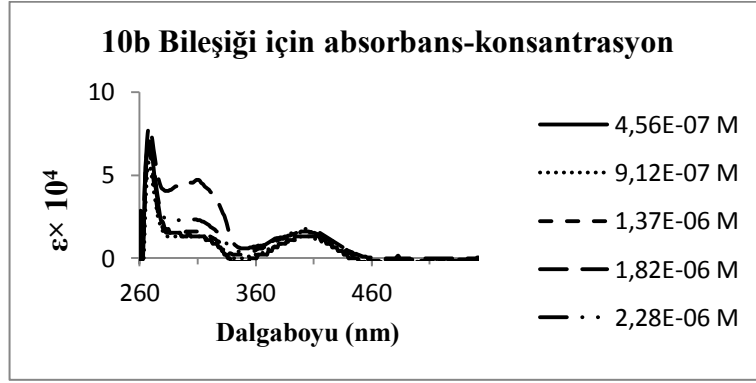
Zhang, P., Xia, B., Sun, Y.,Yang, B., Tian, W., Wang, Y., Zhang, G., 2006. Electronic structures and optical properties of two anthracene derivatives. *Chinese Science Bulletin*, 51(20): 2444—2450.

EKLER

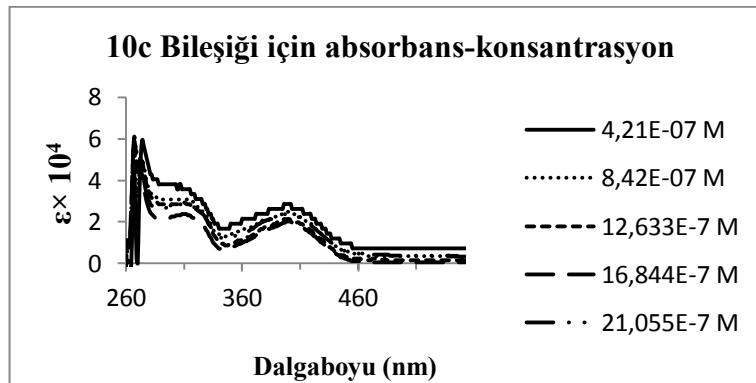
EK 1 Sentezlenen 10a-c Bileşiklerine ait Absorbans-Konsantrasyon Eğrileri



Şekil 1. 10a Bileşiğine ait $\epsilon \rightarrow C$ Eğrisi

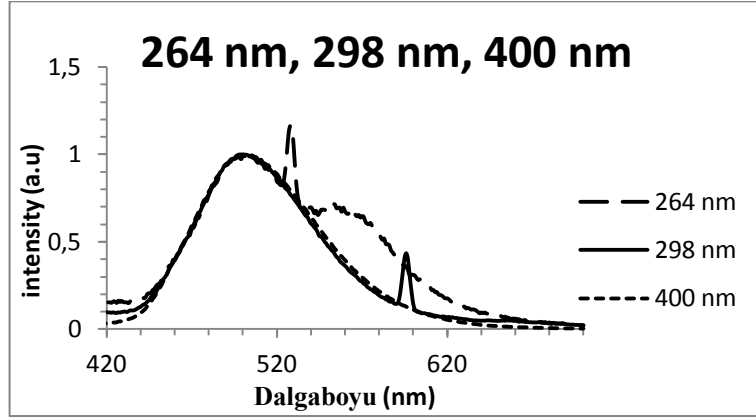


Şekil 2. 10b Bileşiğine ait $\epsilon \rightarrow C$ Eğrisi

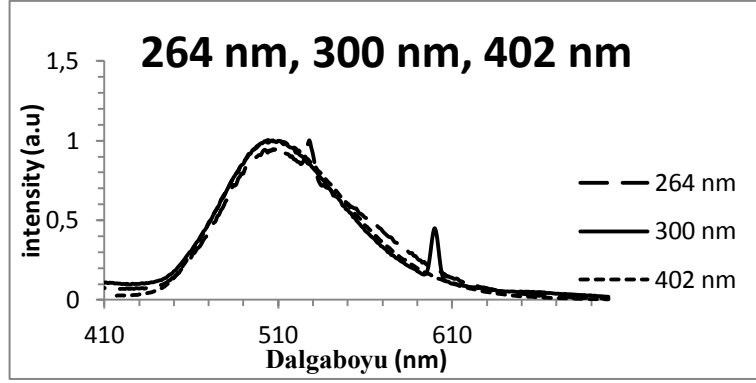


Şekil 3. 10c Bileşiğine ait $\epsilon \rightarrow C$ Eğrisi

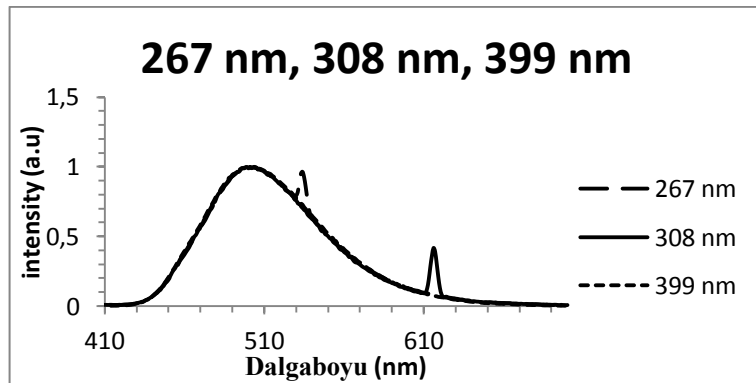
EK 2 Sentezlenen 10a-c Bileşiklerine ait Normalize Edilmiş ve İkincil Etkinin Gözlendiği Emisyon Eğrileri



Şekil 4. 10a için 528 ve 596 nm’de Gözlenen İkincil Etki Emisyon Eğrileri

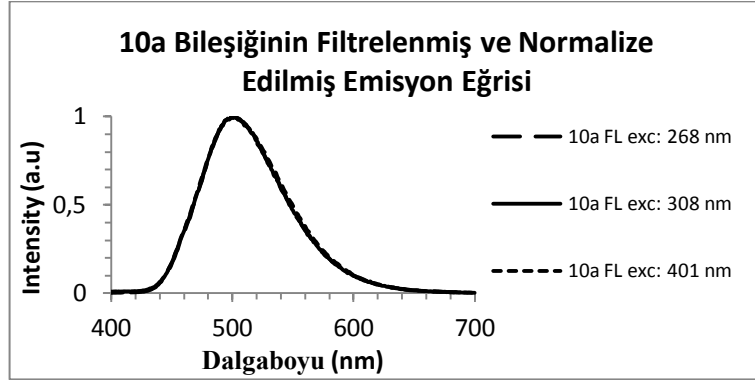


Şekil 5. 10b için 528 ve 600 nm’de Gözlenen İkincil Etki Emisyon Eğrileri

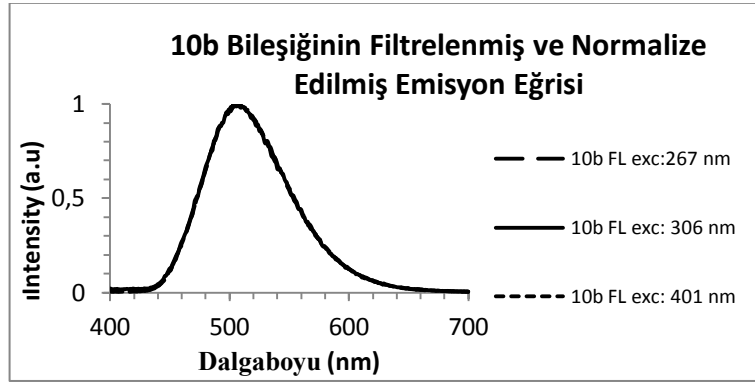


Şekil 6. 10c için 534 ve 616 nm’de Gözlenen İkincil Etki Emisyon Eğrileri

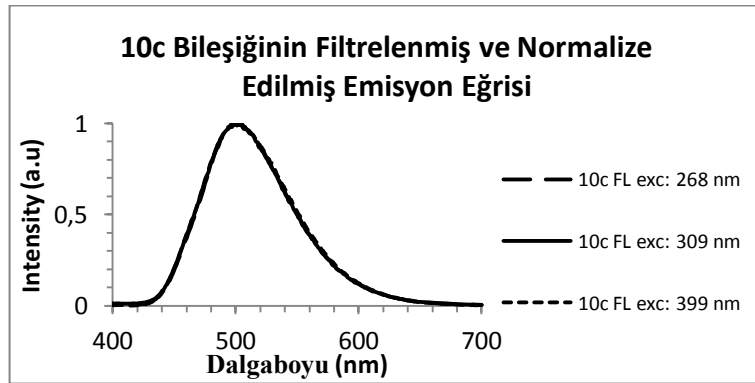
EK 3 Sentezlenen 10a-c Bileşiklerine ait Filtrelenmiş ve Normalize Edilmiş Emisyon Eğrileri



Şekil 7. 10a Bileşiği için Filtrelenmiş (370 nm) ve Normalize Edilmiş Emisyon Eğrisi

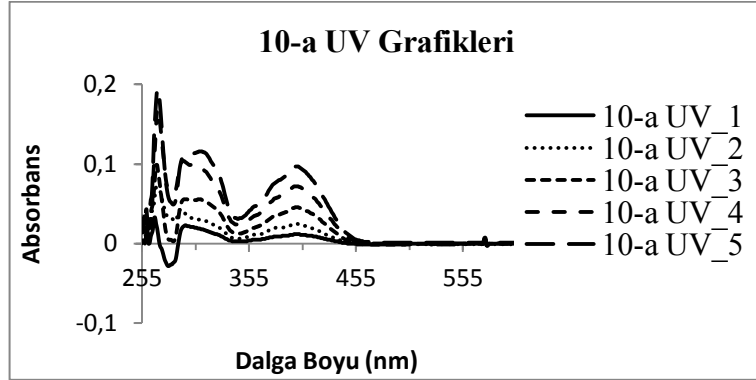


Şekil 8. 10b Bileşiği için Filtrelenmiş (370 nm) ve Normalize Edilmiş Emisyon Eğrisi

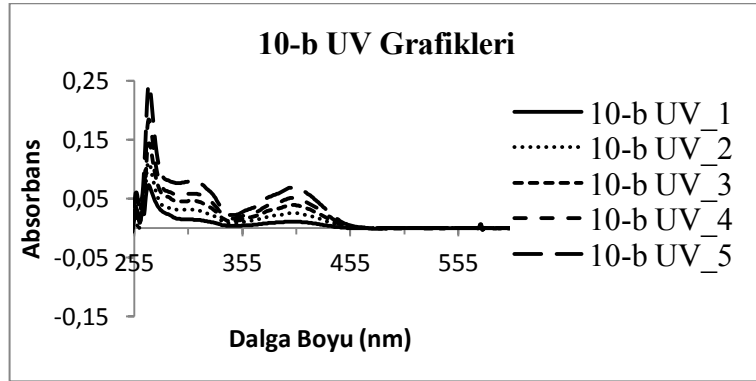


Şekil 9. 10c Bileşiği için Filtrelenmiş (370 nm) ve Normalize Edilmiş Emisyon Eğrisi

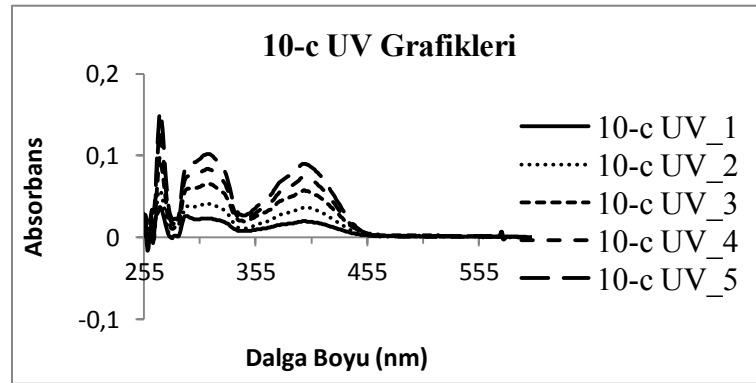
EK 4 Sentezlenen 10a-c Bileşiklerine ait Kuantum Verimi Hesaplamasında Kullanılan ($\lambda^{abs}=360$ nm) Soğurma Eğrileri



Şekil 10. 10a için 7×10^{-7} - 6×10^{-6} M Konsantrasyon Aralığındaki Soğurma Eğrileri

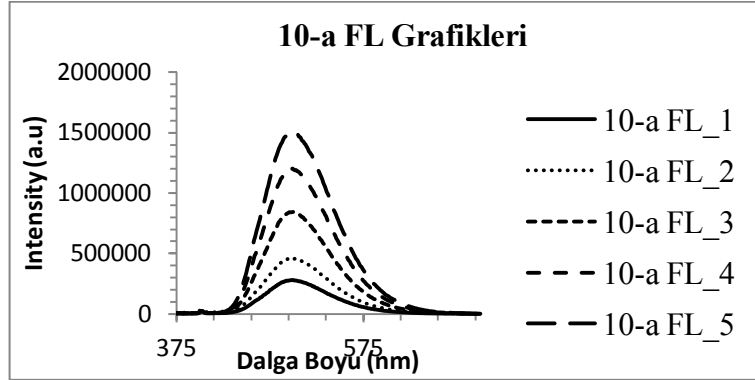


Şekil 11. 10b için 6×10^{-7} - 4×10^{-6} M Konsantrasyon Aralığındaki Soğurma Eğrileri

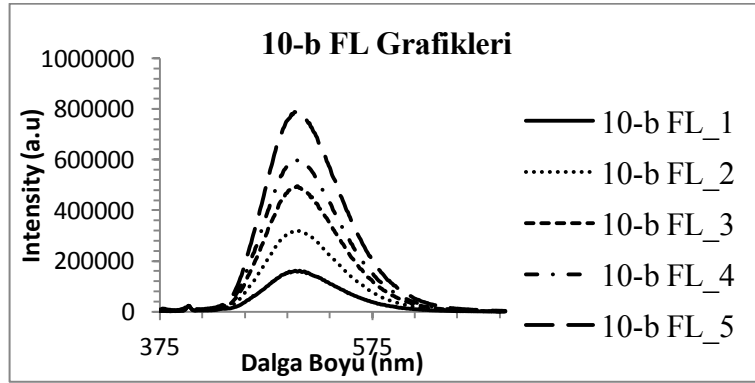


Şekil 12. 10c için 9×10^{-7} - 5×10^{-6} M Konsantrasyon Aralığındaki Soğurma Eğrileri

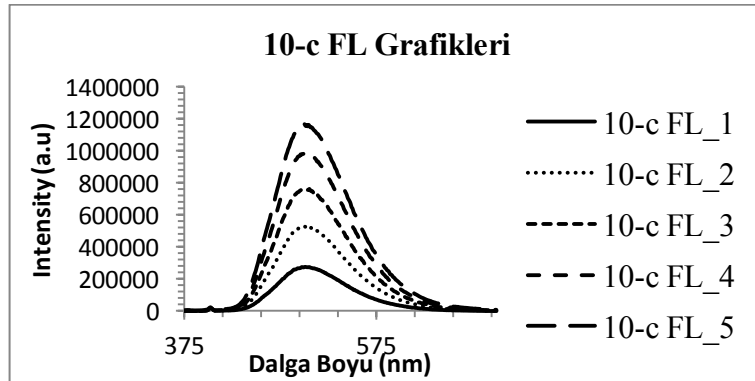
EK 5 Sentezlenen 10a-c Bileşiklerine ait Kuantum Verimi Hesaplamasında Kullanılan ($\lambda^{\text{exc}}=360 \text{ nm}$) Emisyon Eğrileri



Şekil 13. 10a için 7×10^{-7} - 6×10^{-6} M Konsantrasyon Aralığındaki Emisyon Eğrileri

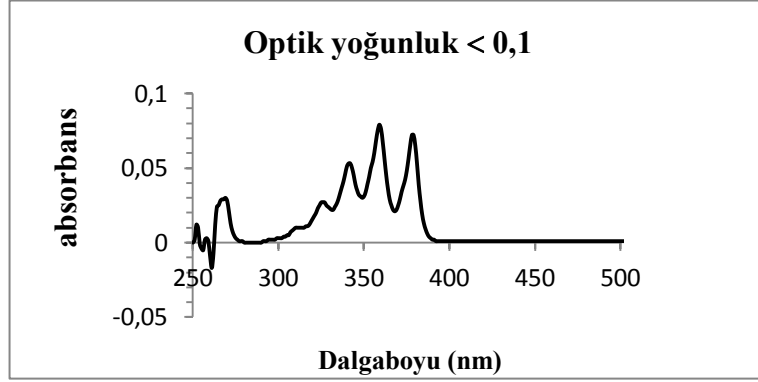


Şekil 14. 10b için 6×10^{-7} - 4×10^{-6} M Konsantrasyon Aralığındaki Emisyon Eğrileri

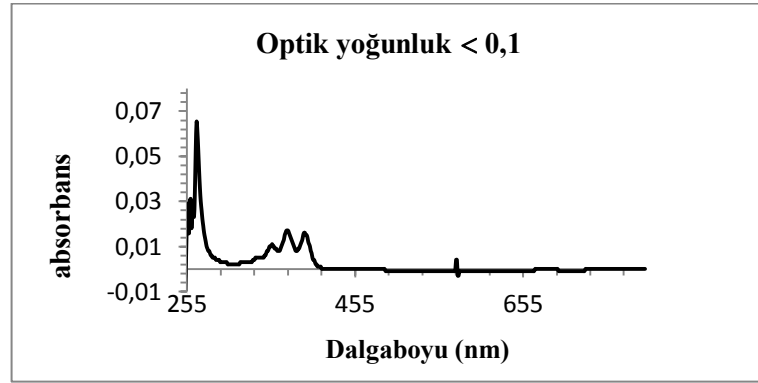


Şekil 15. 10c için 9×10^{-7} - 5×10^{-6} M Konsantrasyon Aralığındaki Emisyon Eğrileri

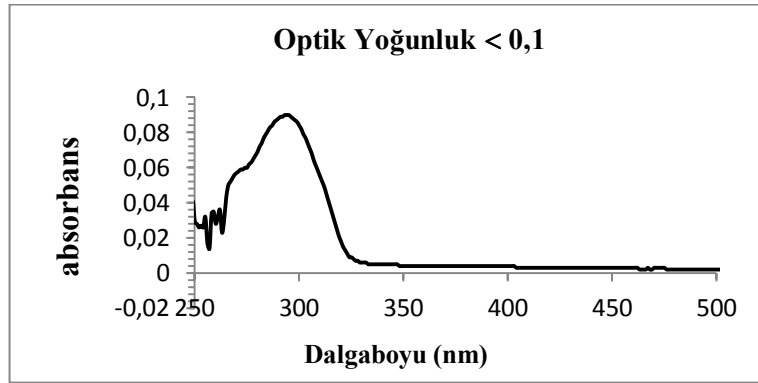
EK 6 Bazı Kromoforların UV-Vis Soğurma Eğrileri



Şekil 16. İzole Antrasen Molekülünün UV-Vis Soğurma Eğrisi

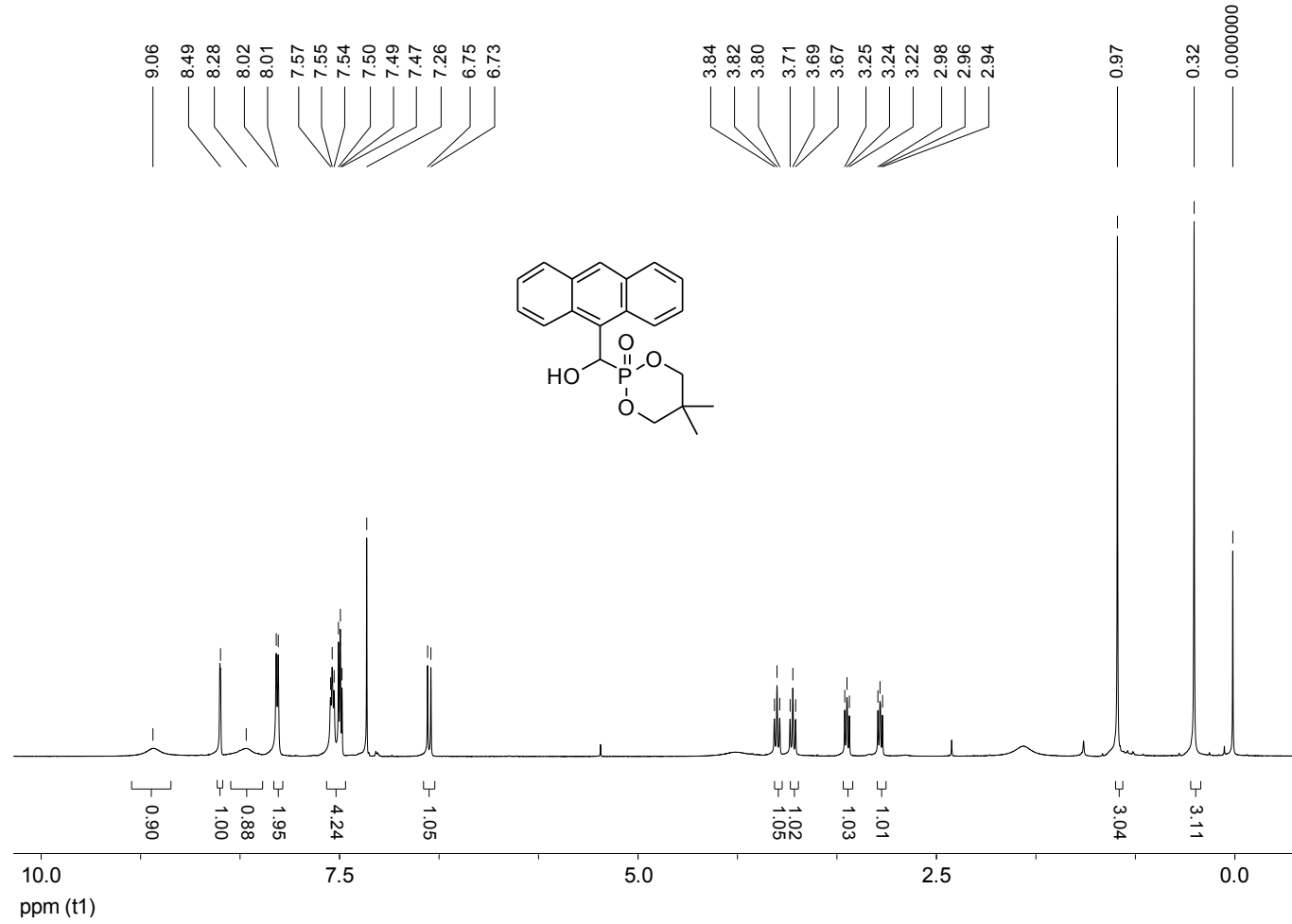


Şekil 17. Difenilantrasen Molekülünün UV-Vis Soğurma Eğrisi

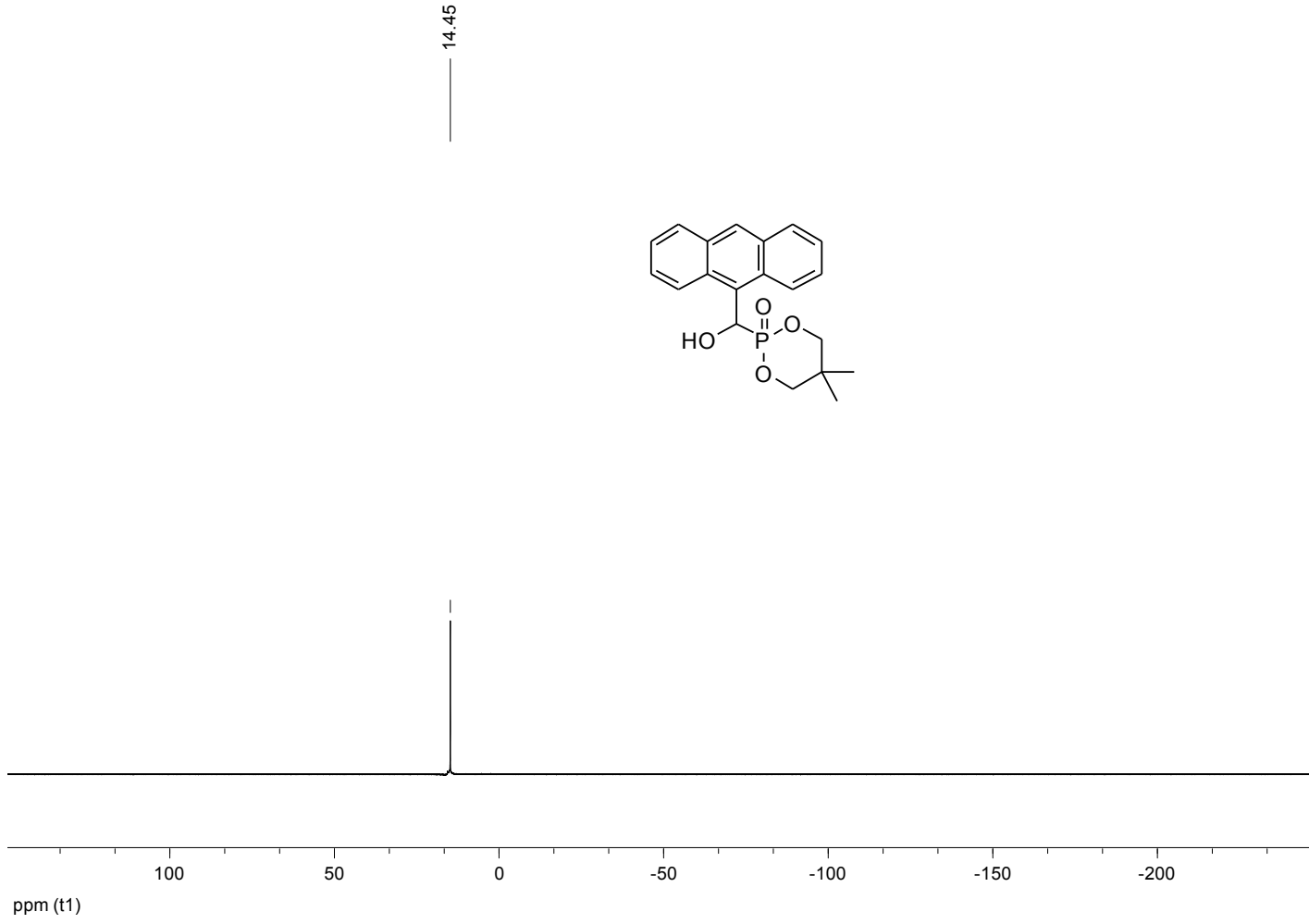


Şekil 18. 4-(piridin-2-yl)benzaldehit Molekülünün UV-Vis Soğurma Eğrisi

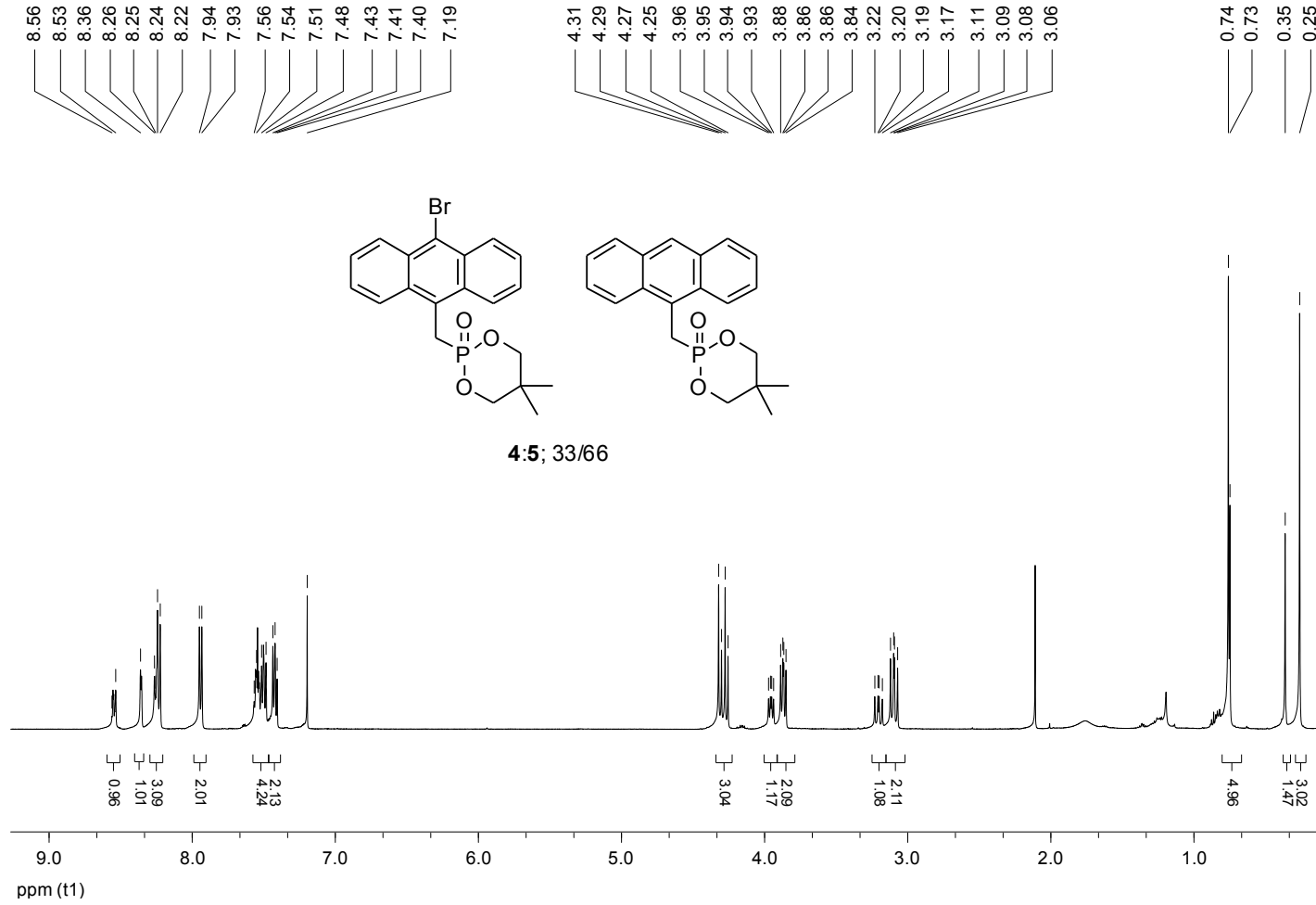
EK 7 Sentezlenen Bileşiklerin NMR Spektrumları



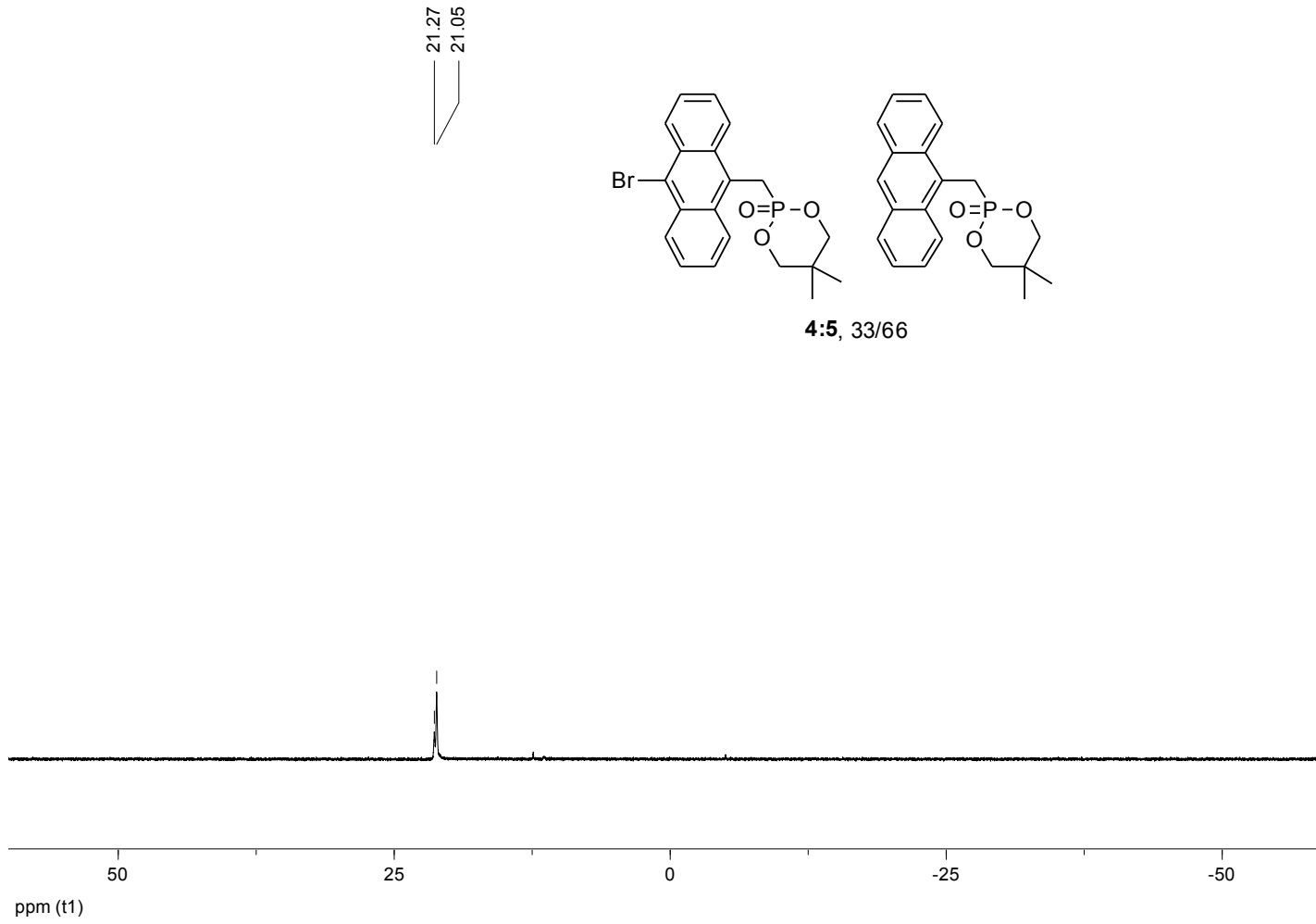
Şekil 19. (3) Numaralı bileşiğe ait ¹H-NMR spektrumu



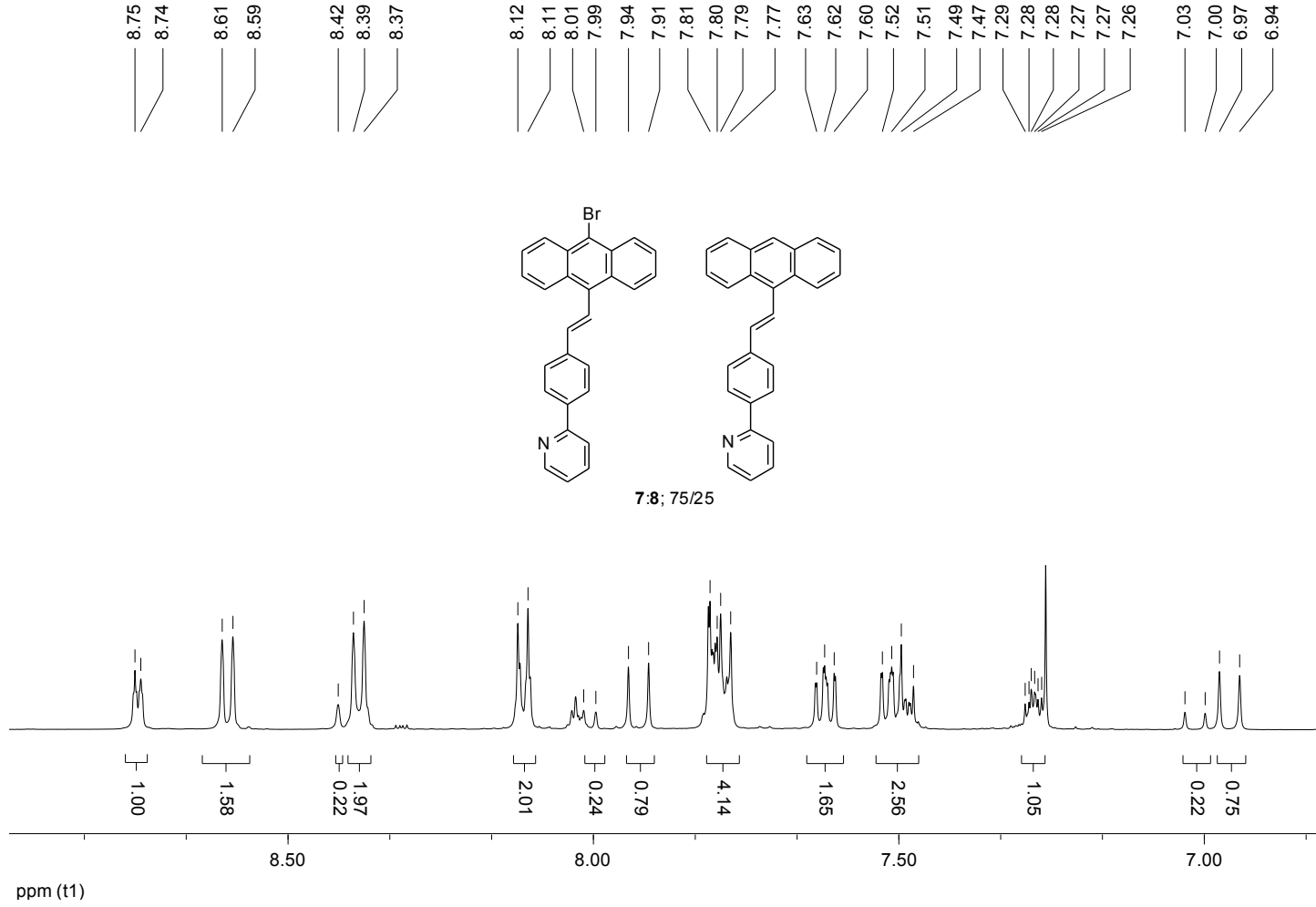
Şekil 20. (3) Numaralı bileşiğe ait ^{31}P -NMR spektrumu



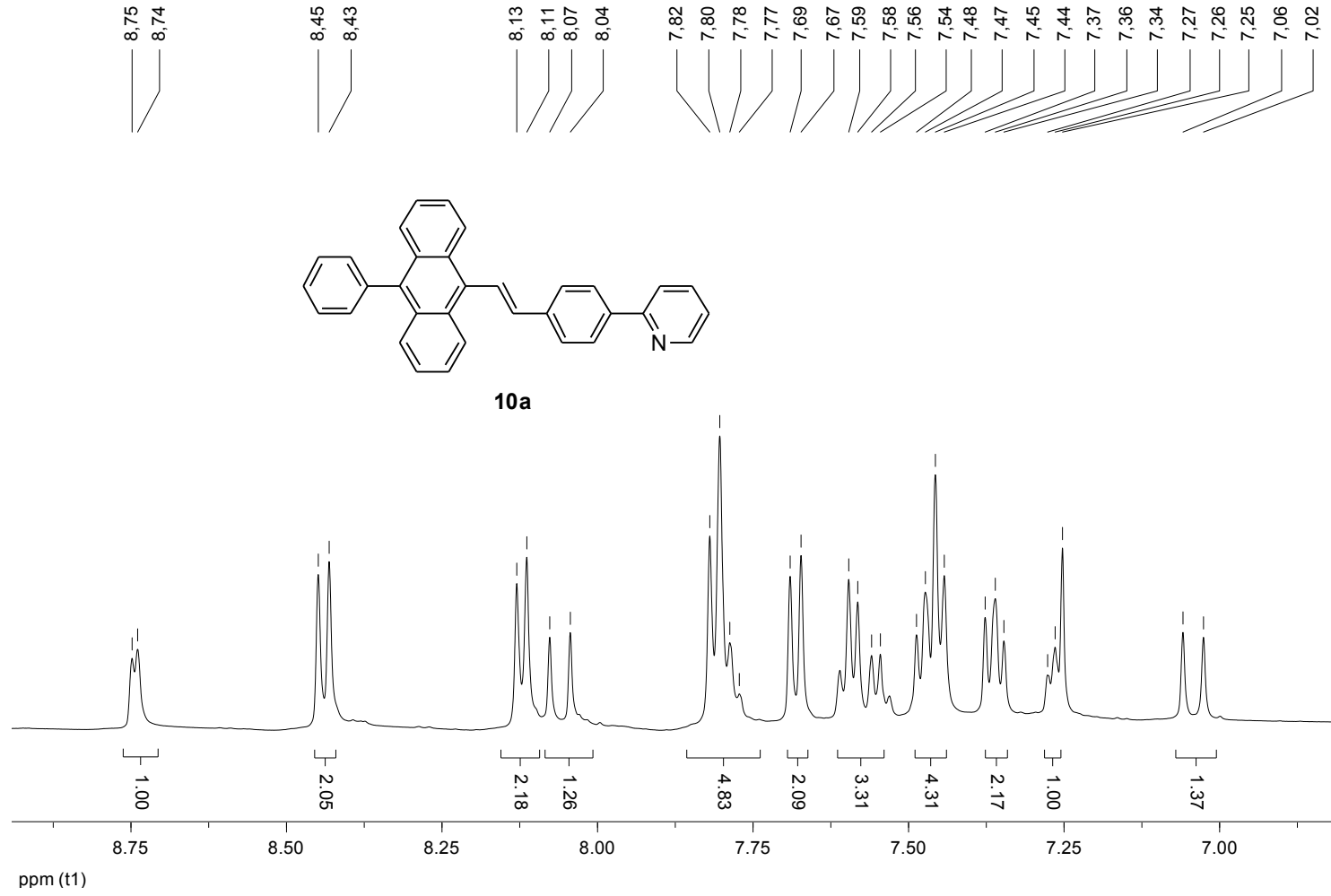
Şekil 21. (4) ve (5) Numaralı bileşiklere ait ¹H-NMR spektrumu



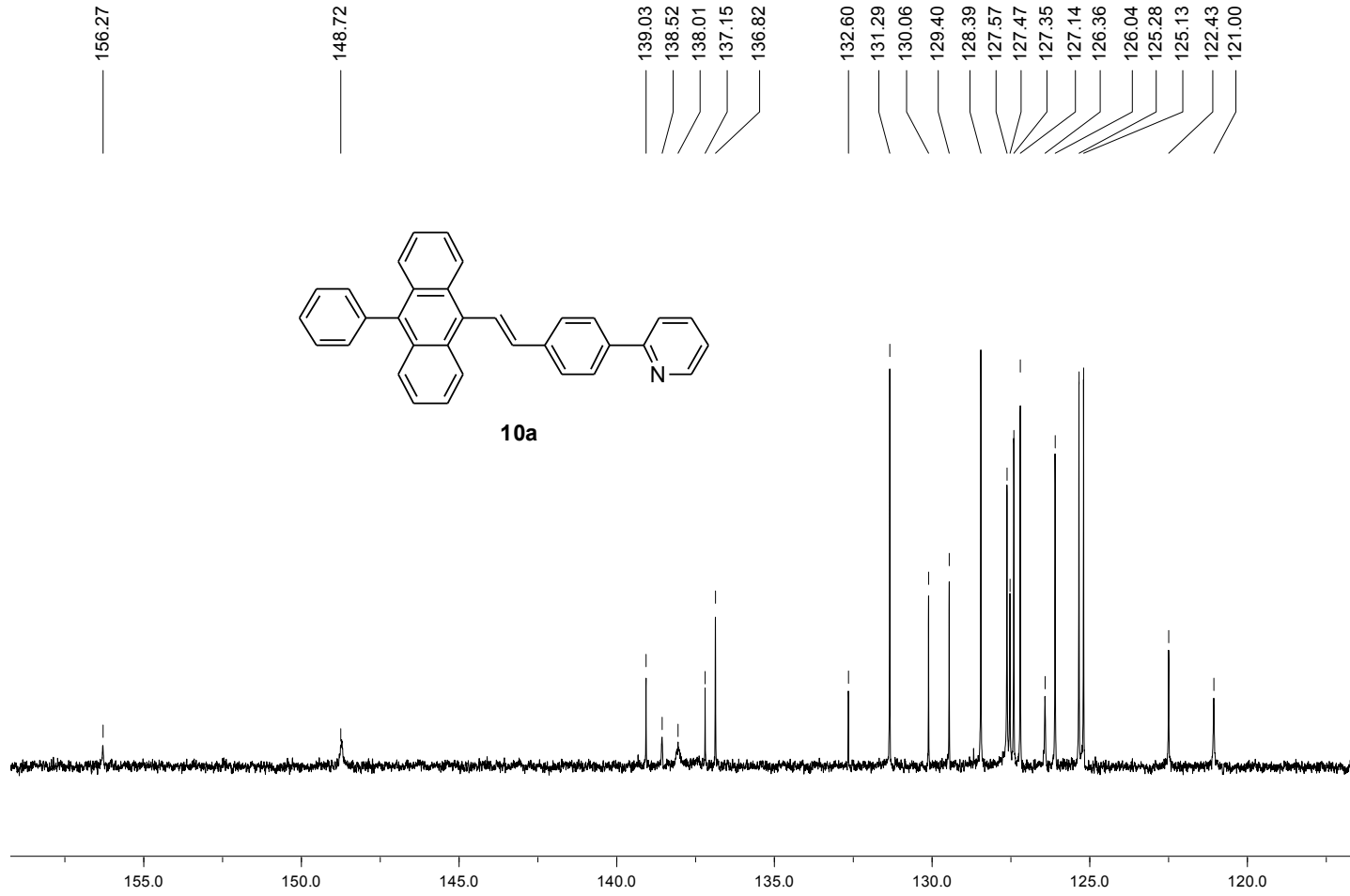
Şekil 22. (4) ve (5) Numaralı bileşiklere ait ^{31}P -NMR spektrumu



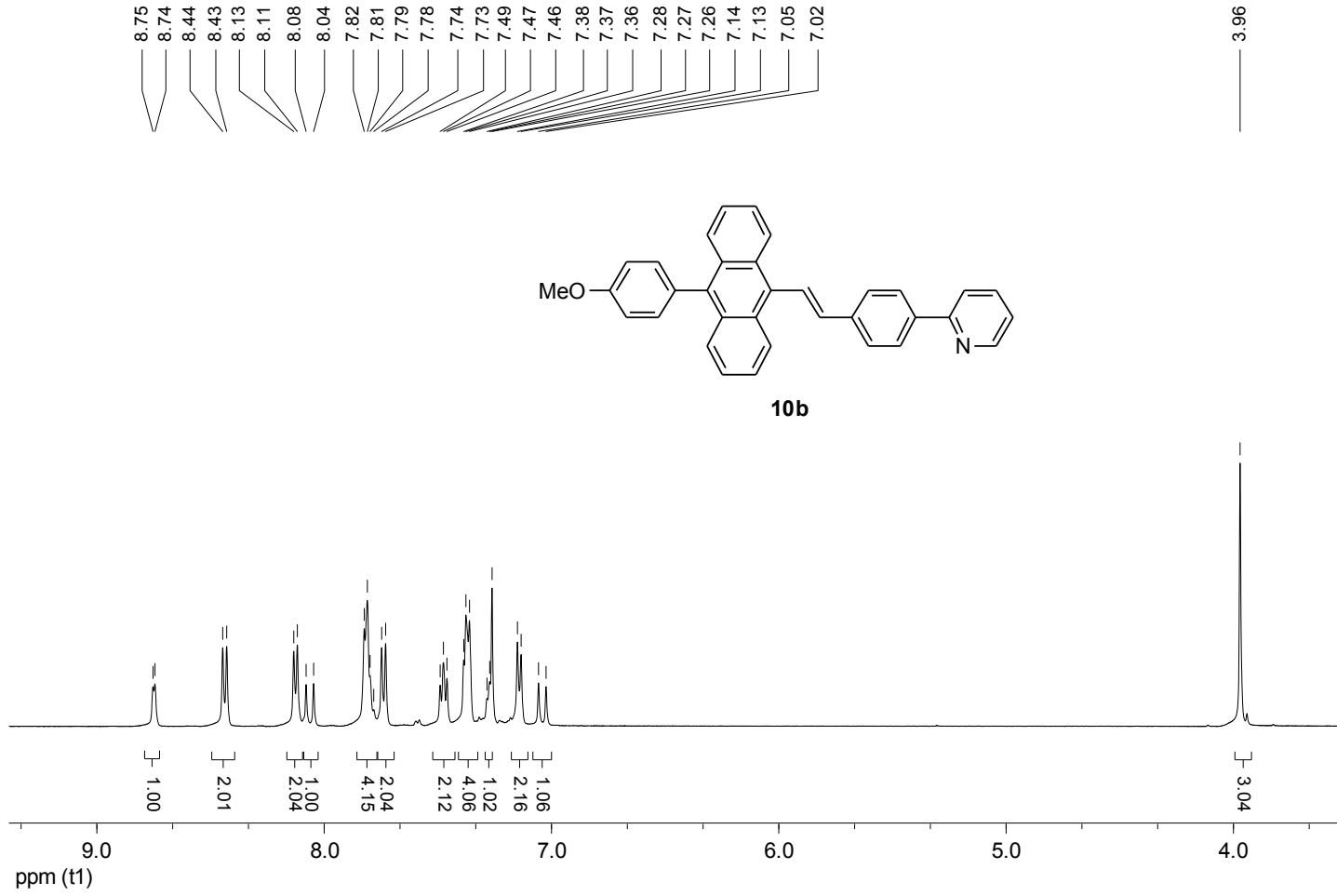
Şekil 23. (7) ve (8) Numaralı bileşiklere ait ¹H-NMR spektrumu



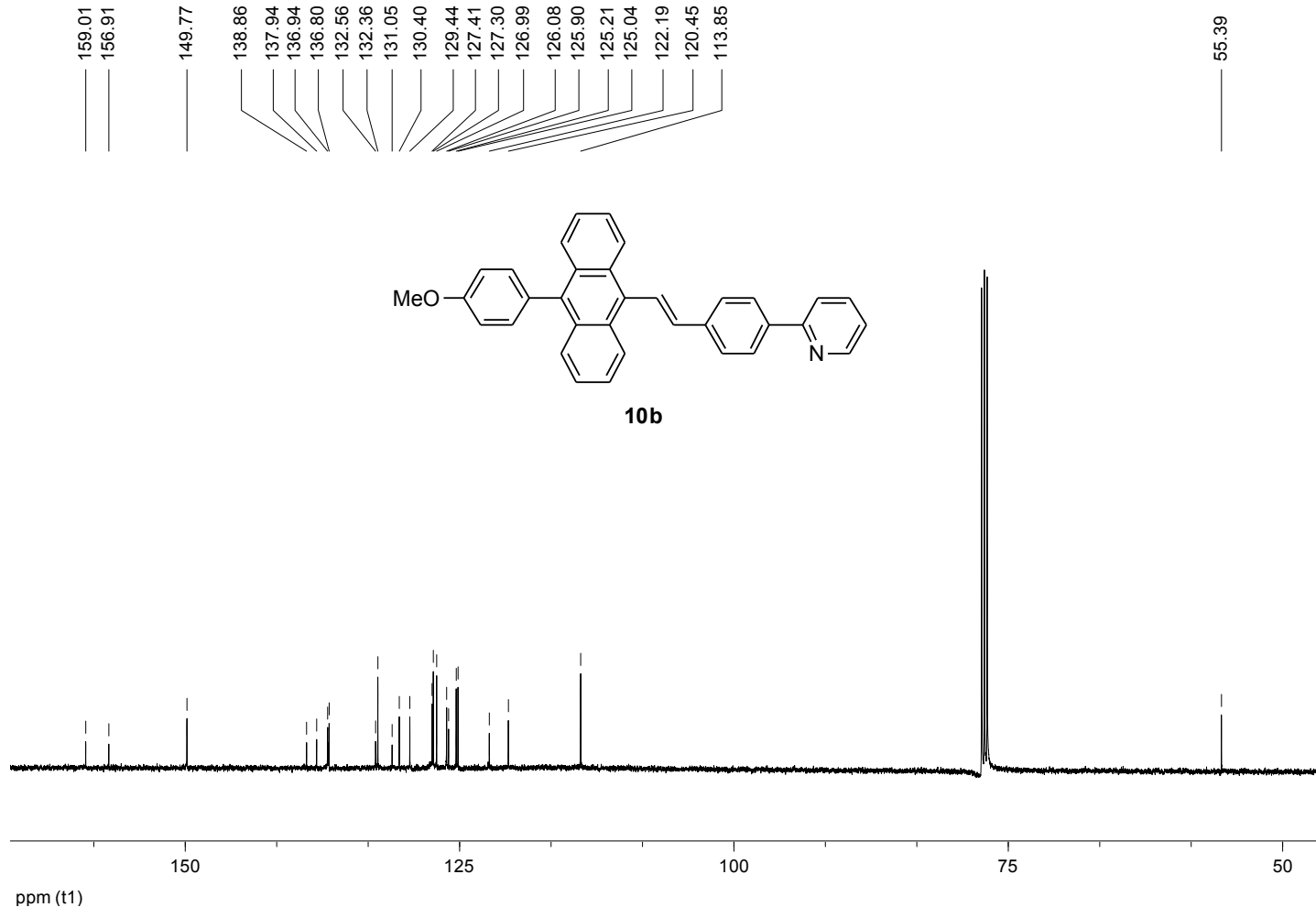
Şekil 24. (10a) Numaralı bileşiğe ait ¹H-NMR spektrumu



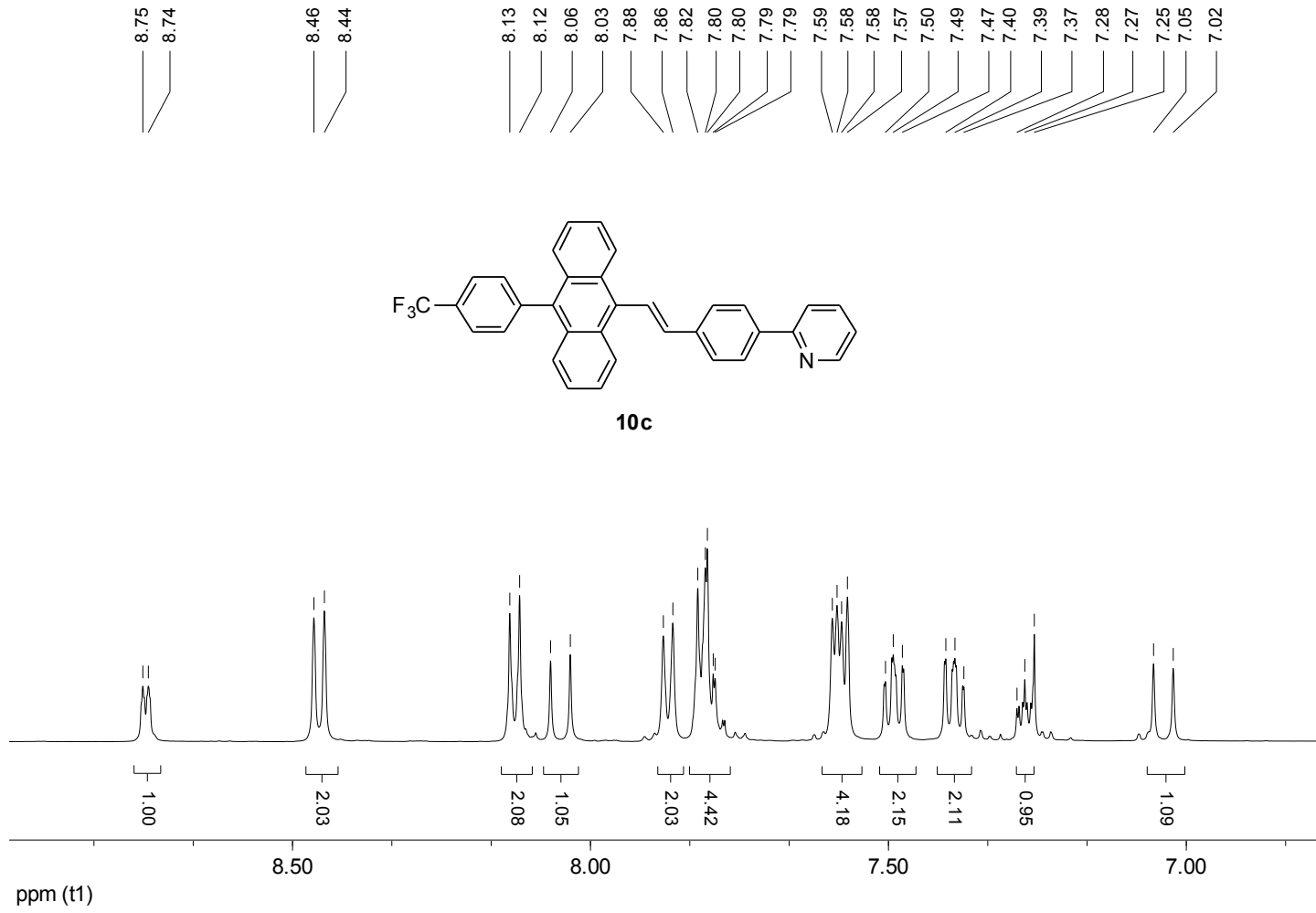
Şekil 25. (10a) Numaralı bileşiğe ait ¹³C-NMR spektrumu



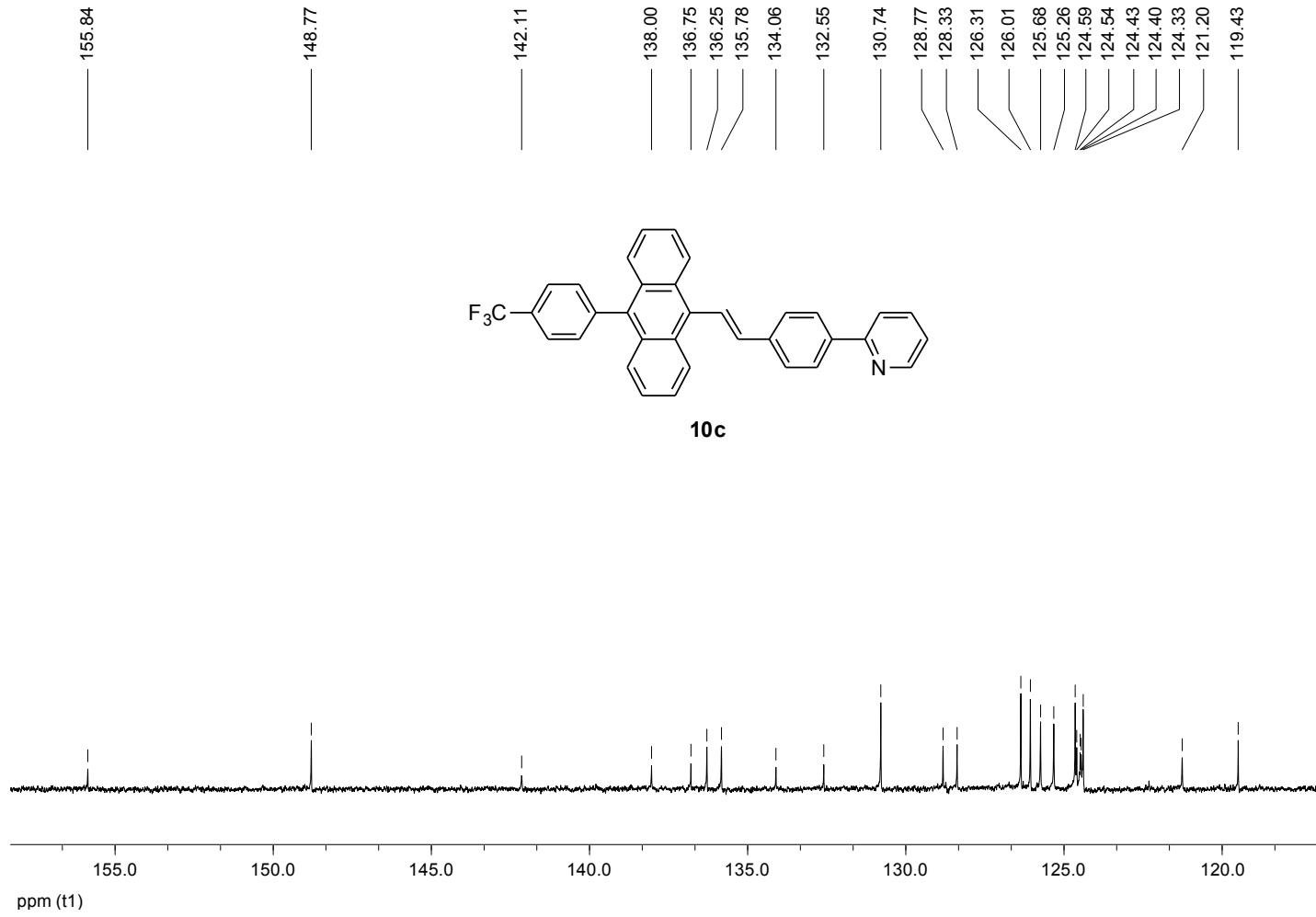
Şekil 26. (10b) Numaralı bileşiğe ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



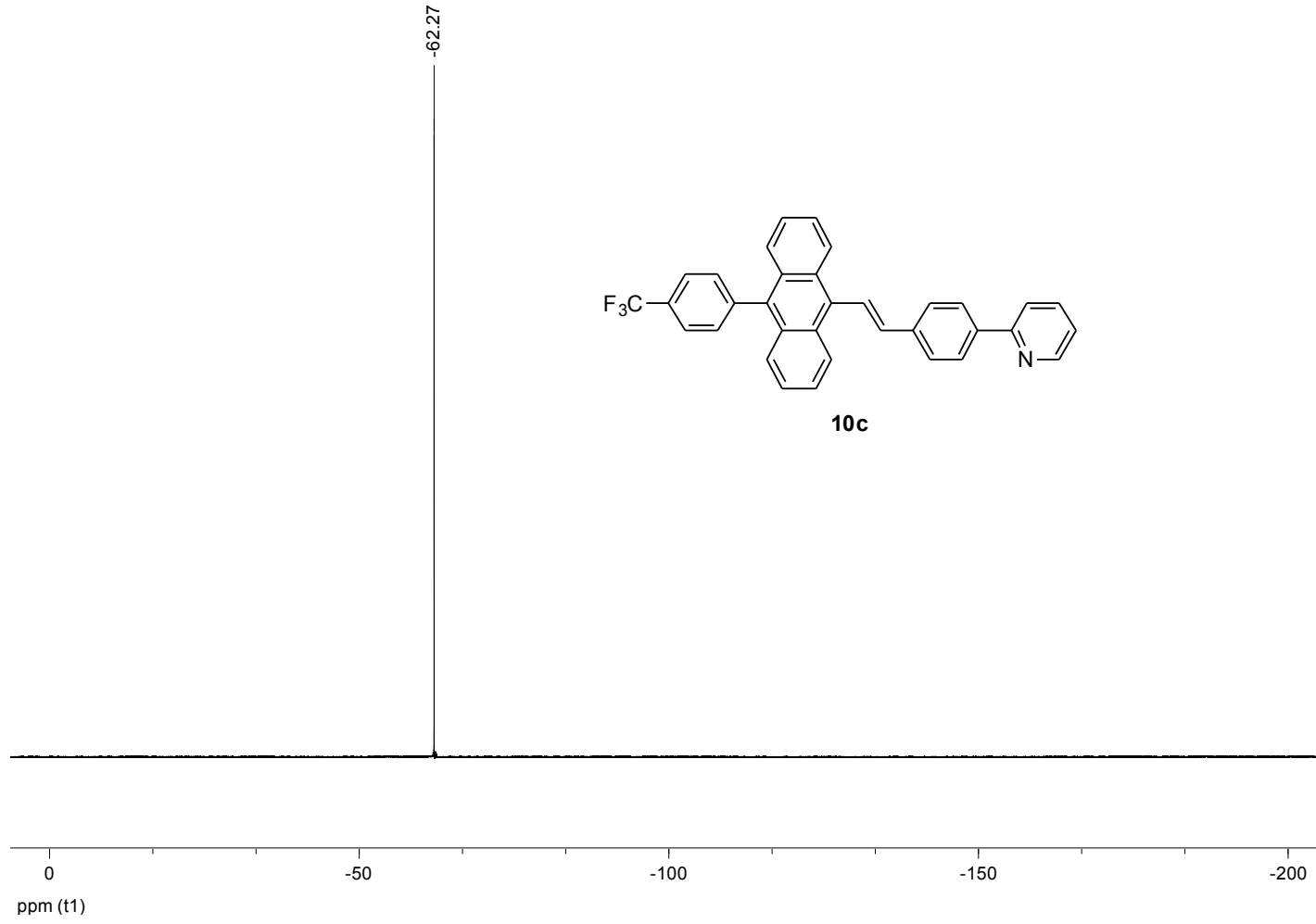
Şekil 27. (10b) Numaralı bileşiğe ait ¹³C-NMR spektrumu



Şekil 28. (10c) Numaralı bileşiğe ait ¹H-NMR spektrumu

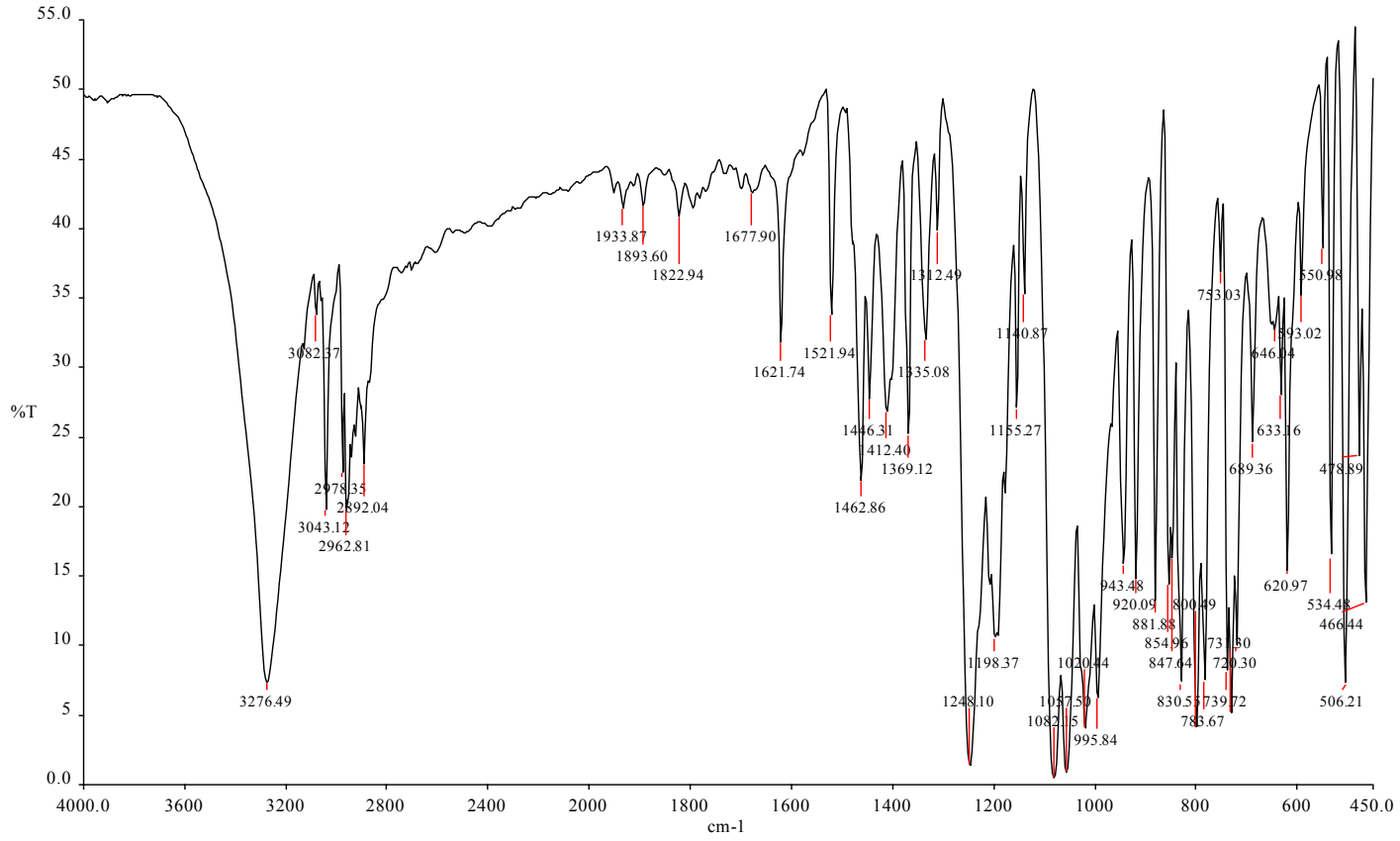


Şekil 29. (10c) Numaralı bileşiğe ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu

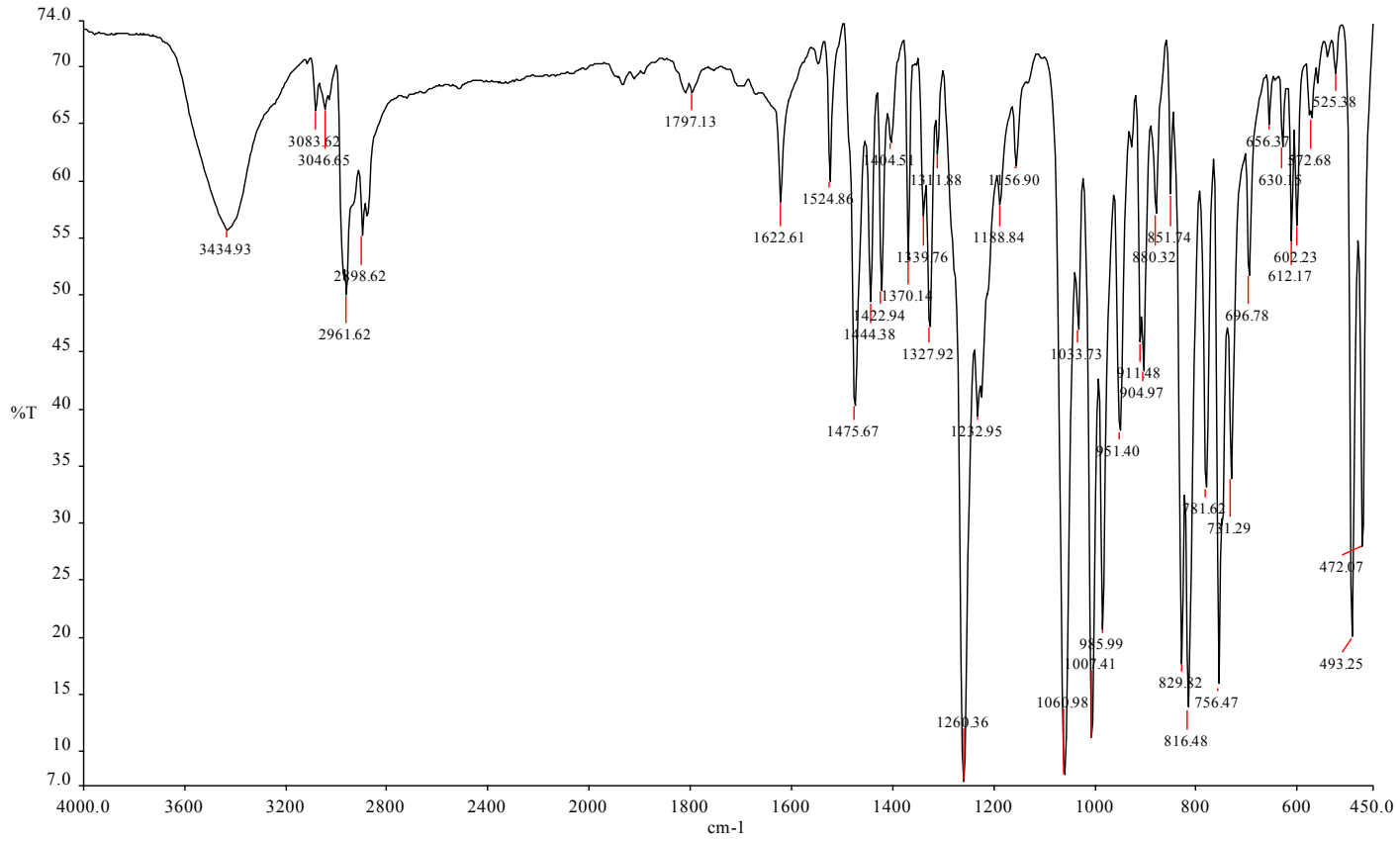


Şekil 30. (10c) Numaralı bileşiğe ait ^{19}F -NMR spektrumu

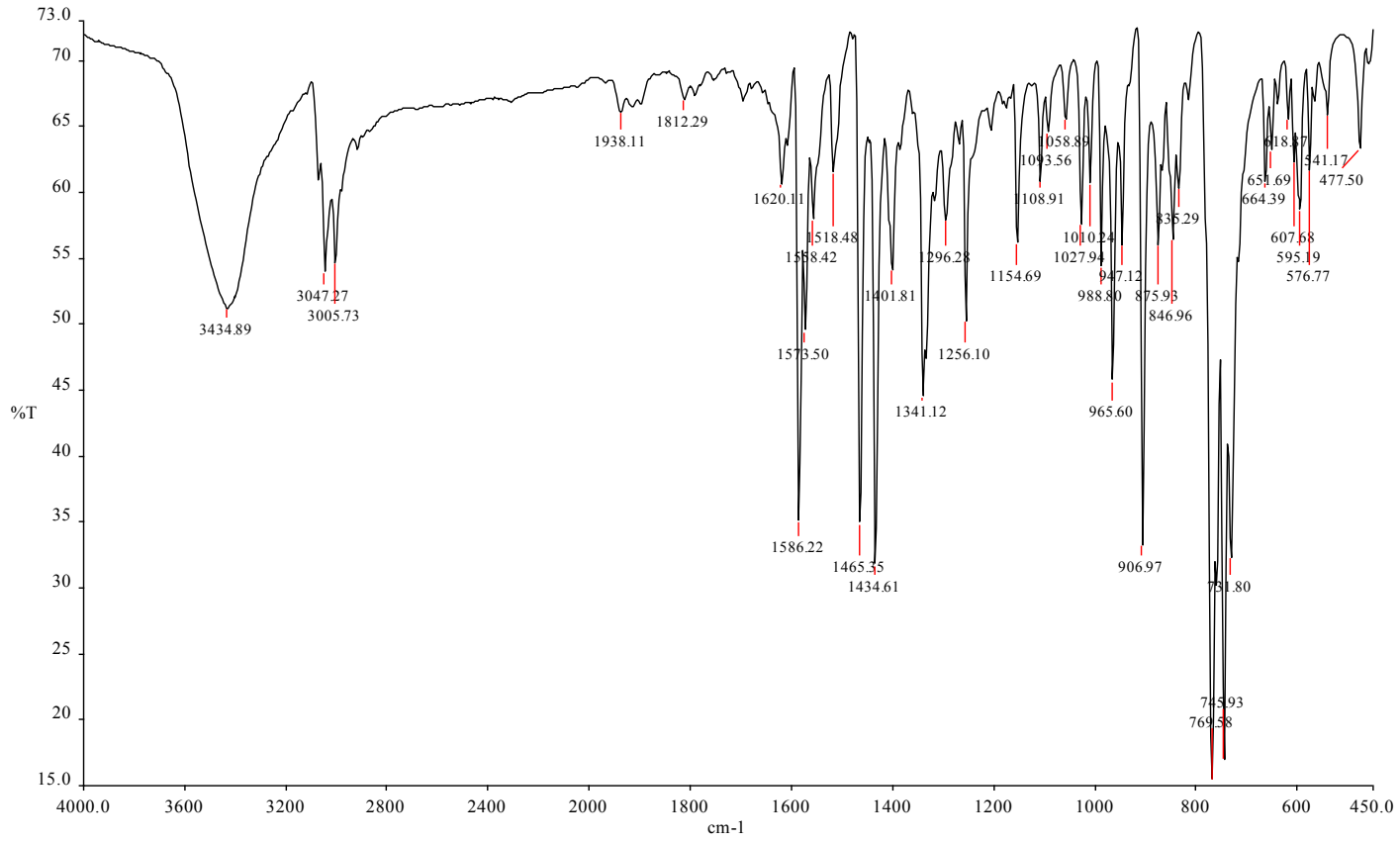
EK 8 Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Spektrumları



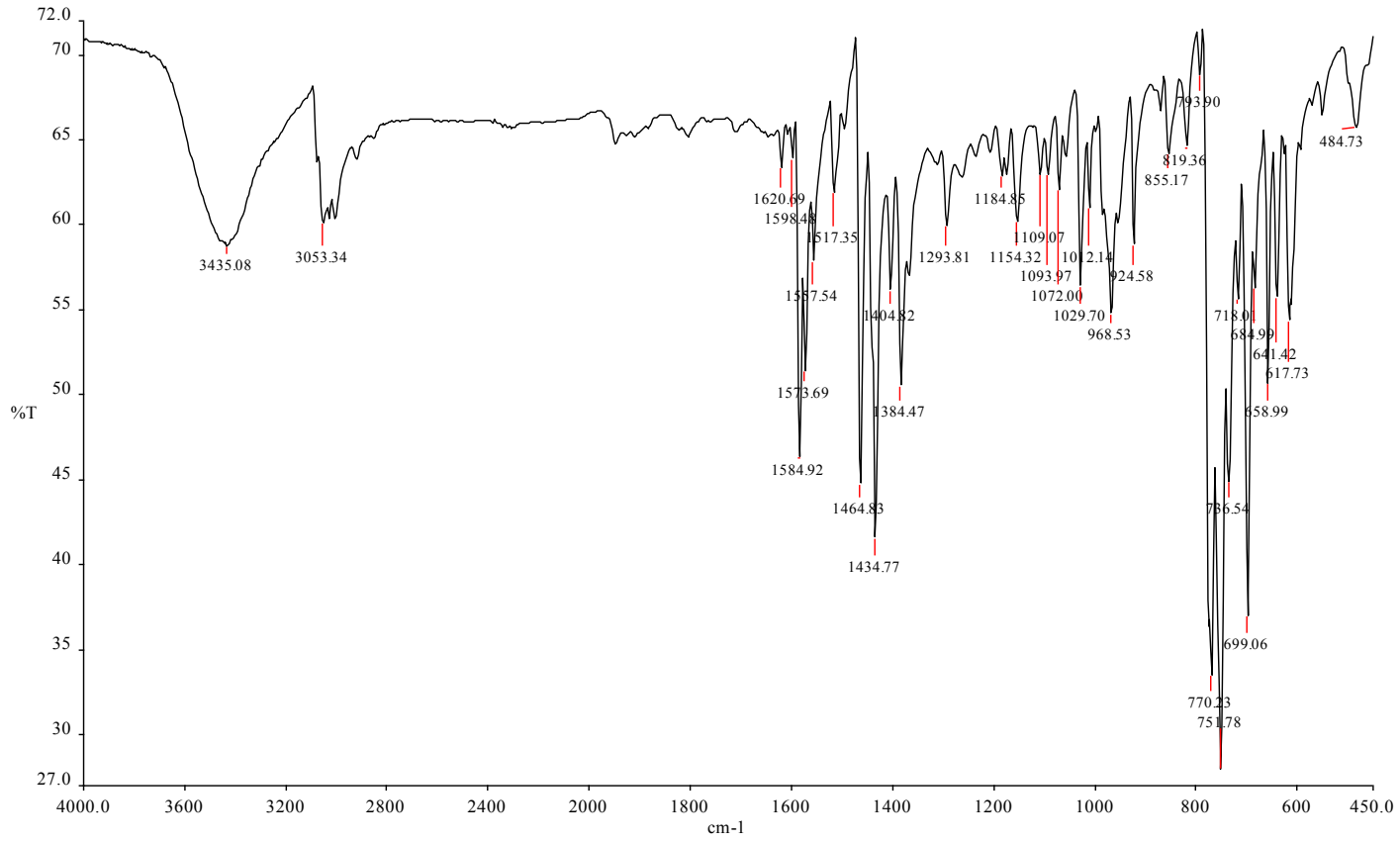
Şekil 31. (3) Numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu



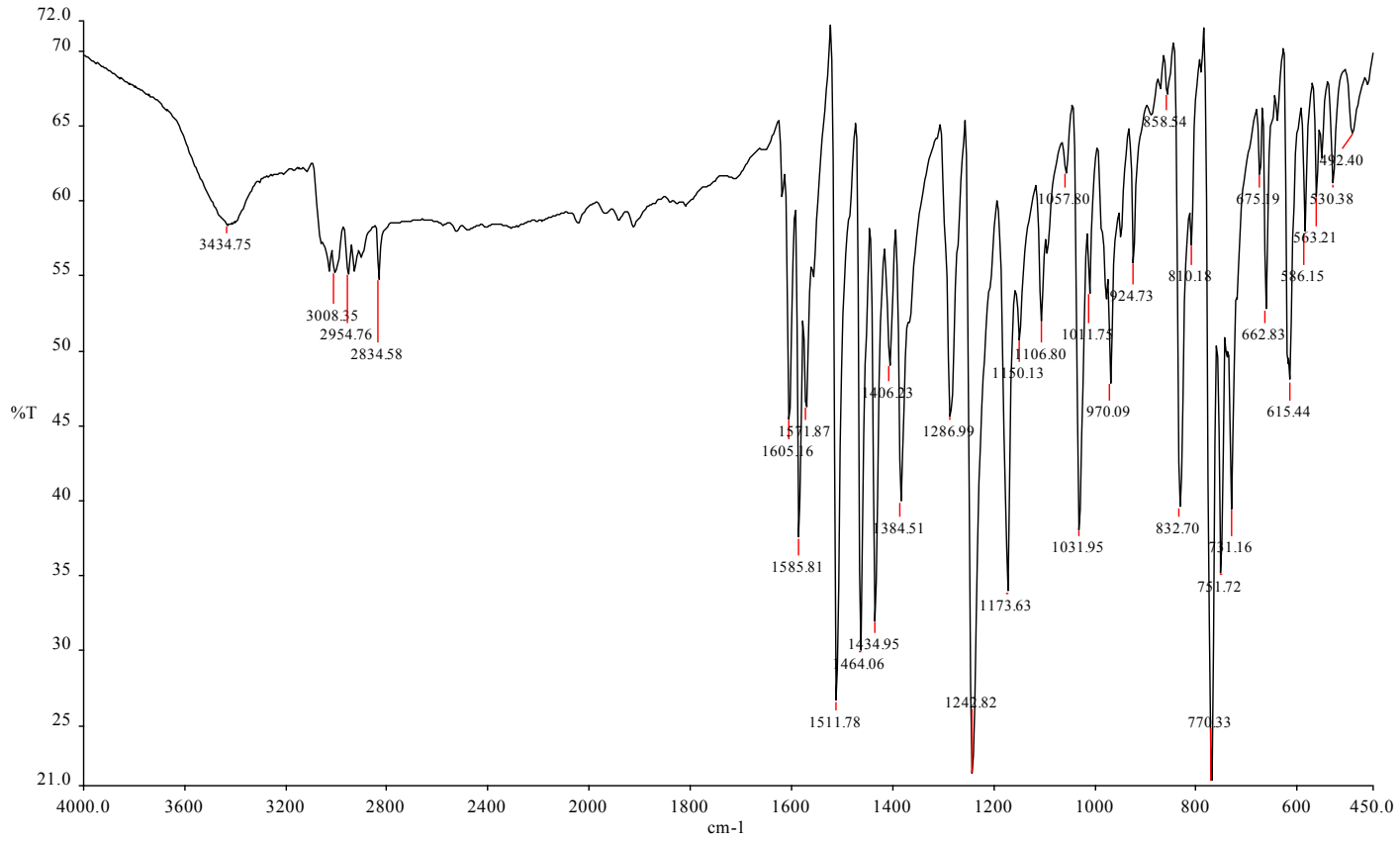
Şekil 32. (4) ve (5) Numaralı bileşiklere ait FT-IR spektrumu



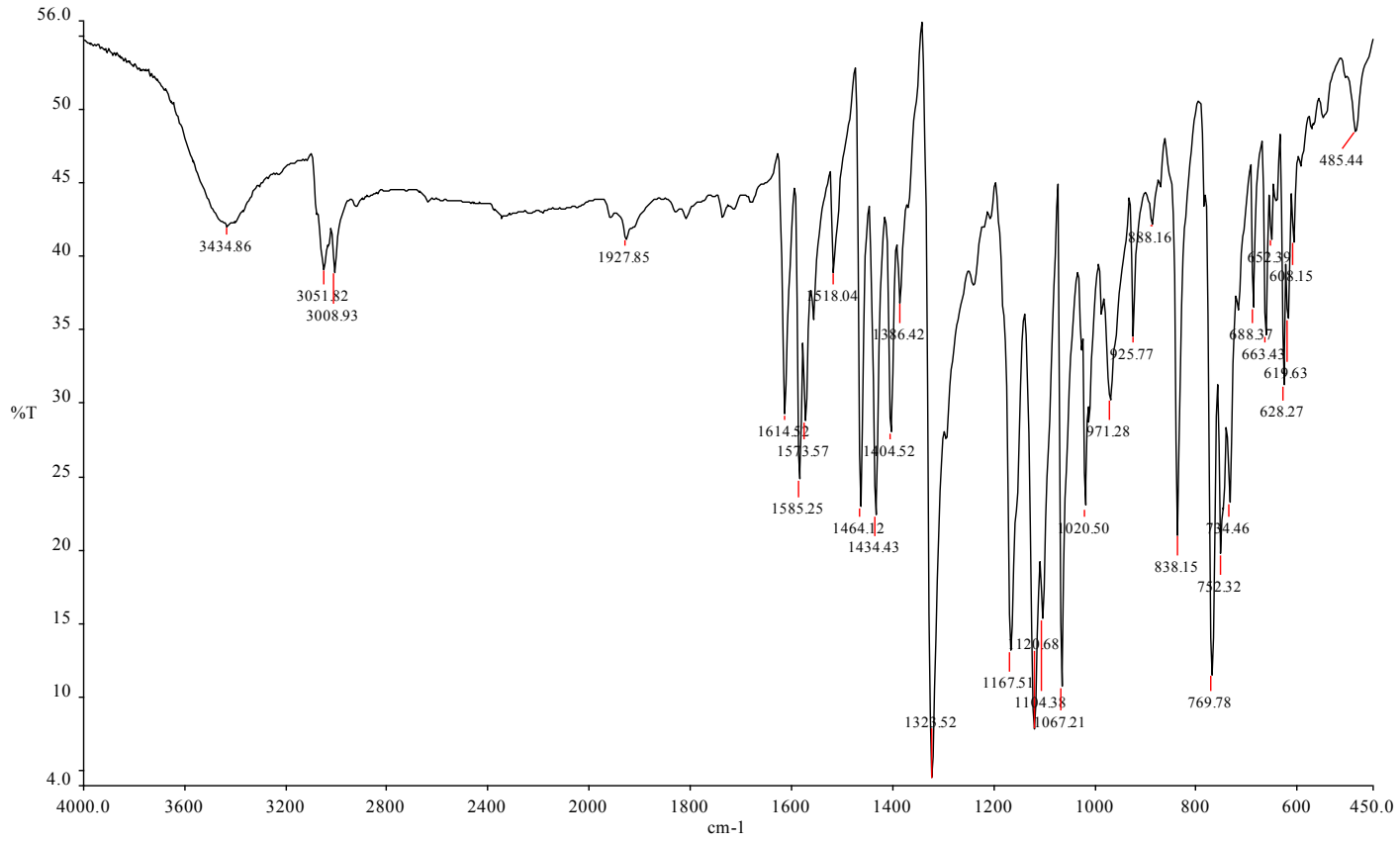
Şekil 33. (7) ve (8) Numaralı bileşiklere ait FT-IR spektrumu



Şekil 34. (10a) Numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu

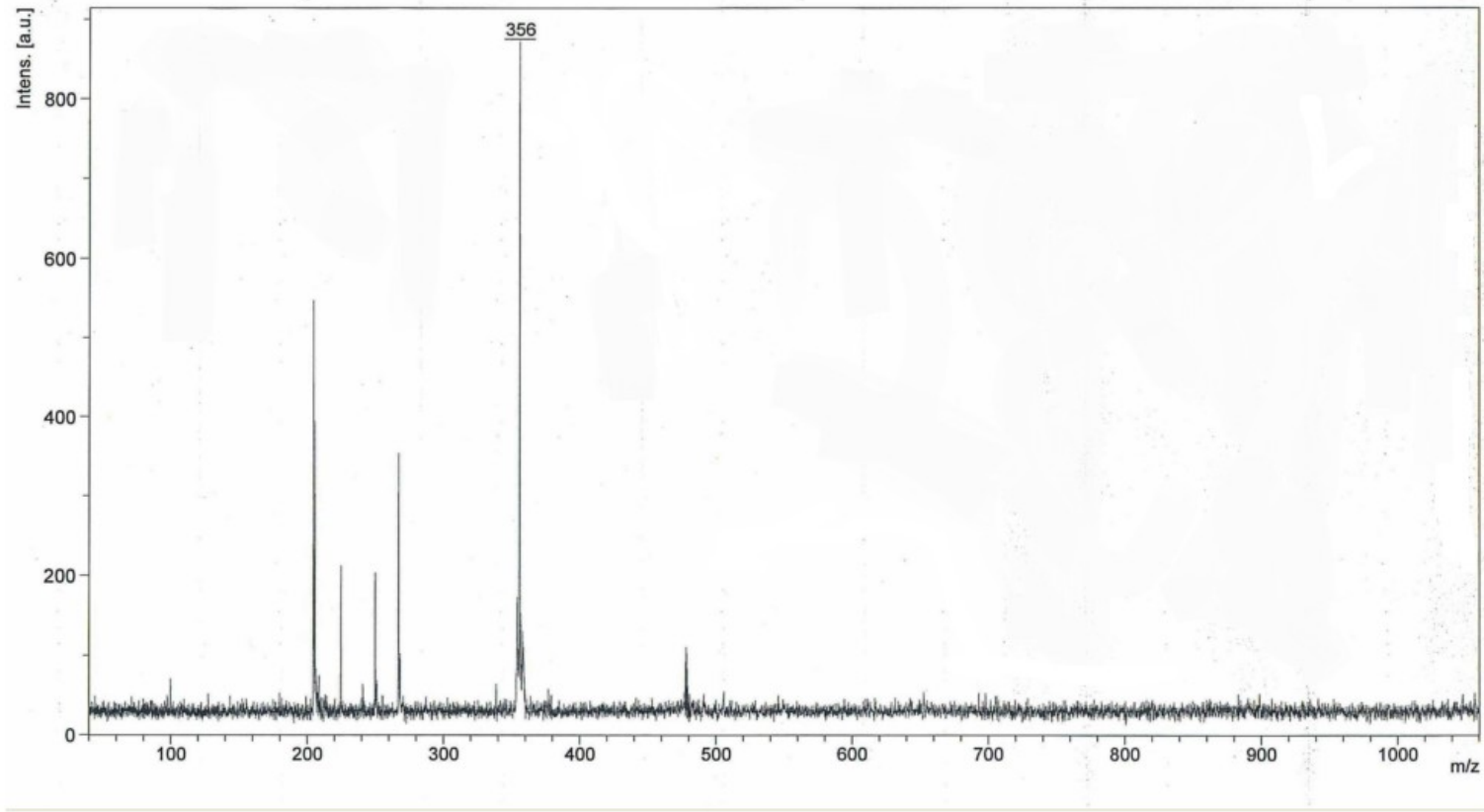


Şekil 35. (10b) Numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu

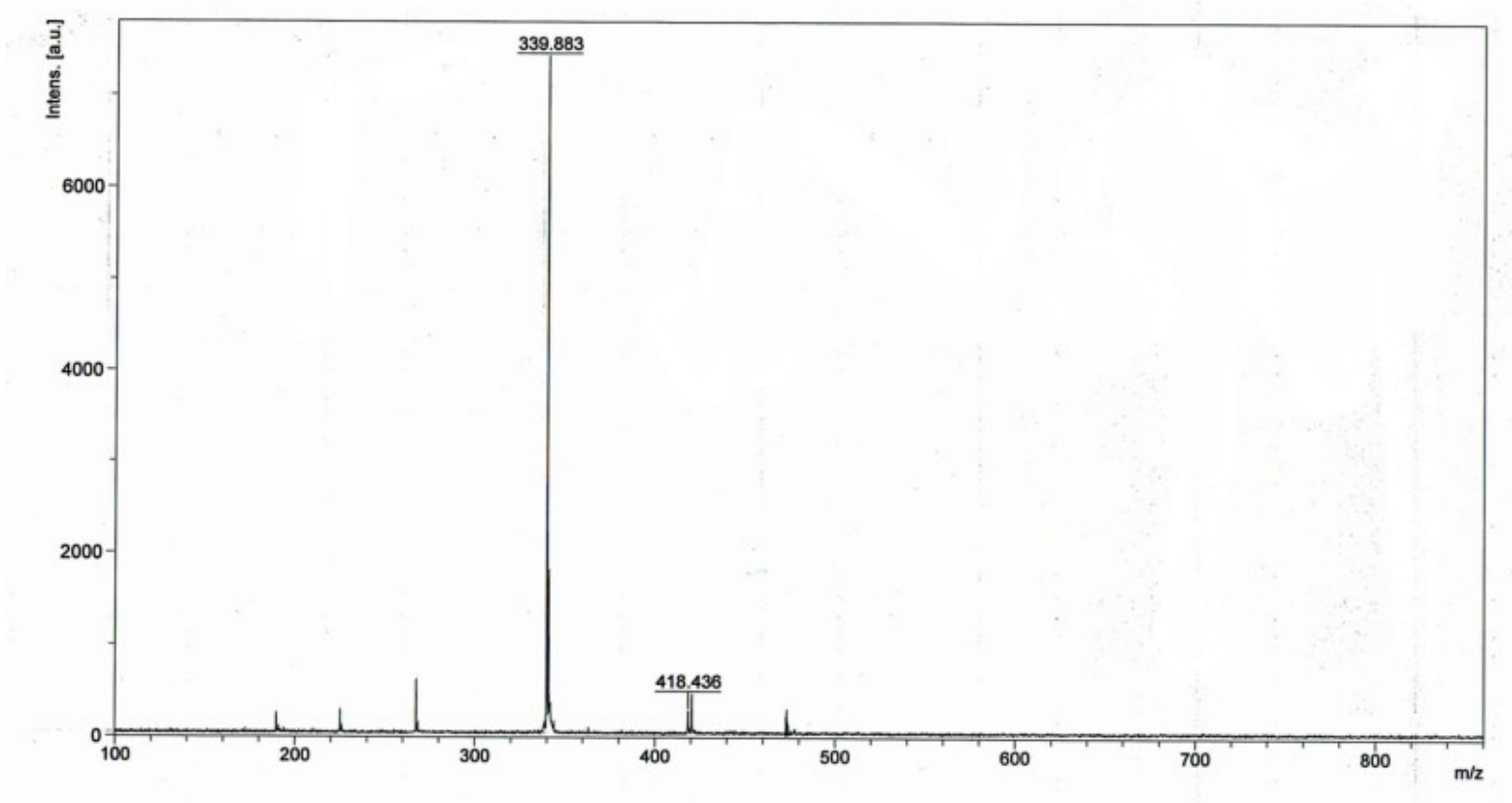


Şekil 36. (10c) Numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu

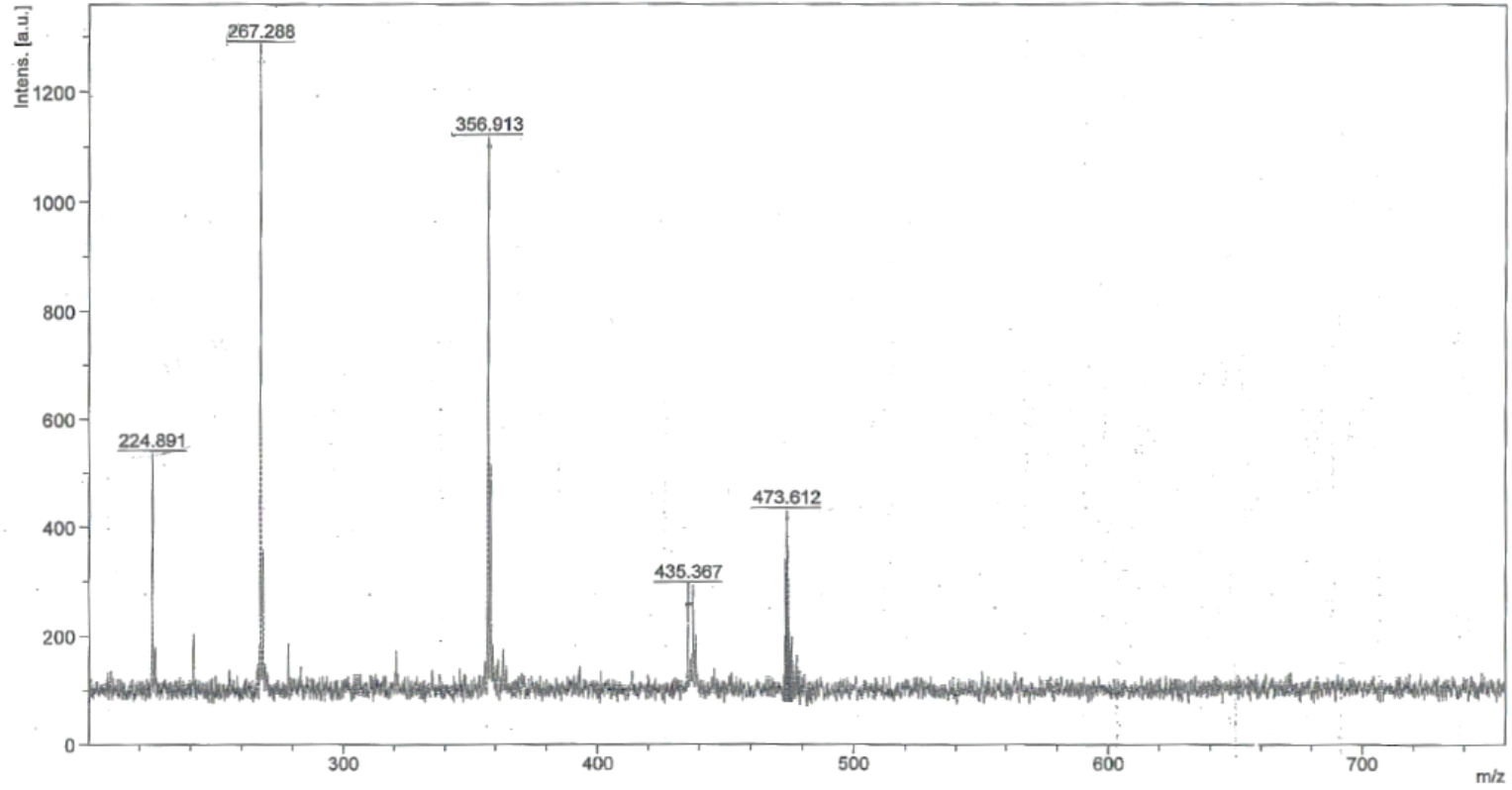
EK 9 (3), (4)-(5) Bileşik Karışımlarının ve (7)-(8) Bileşik Karışımlarının MALDI-TOF Spektrumları



Şekil 37. (3) Numaralı Bileşiğe ait MALDI-TOF Spektrumu

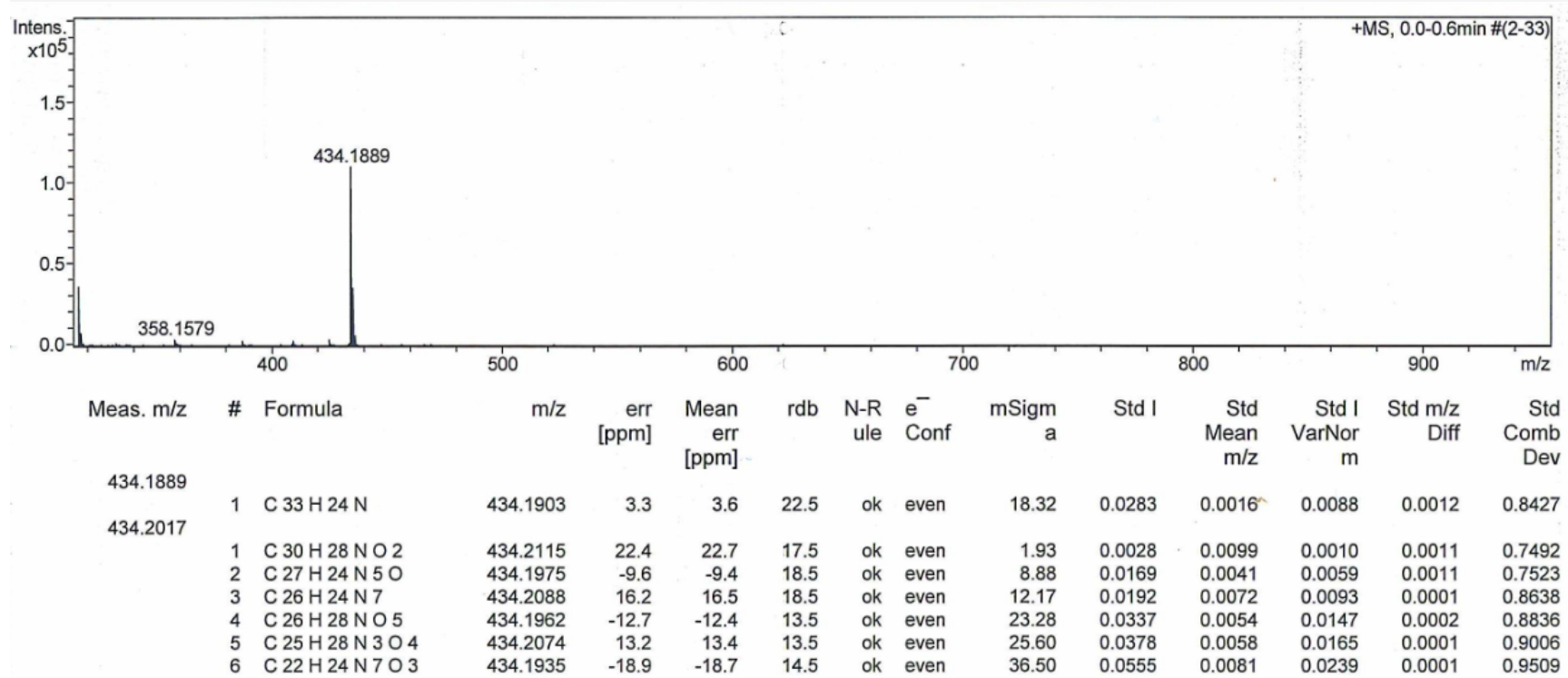


Şekil 38. (4) ile (5) Numaralı Bileşiklere ait MALDI-TOF Spektrumları

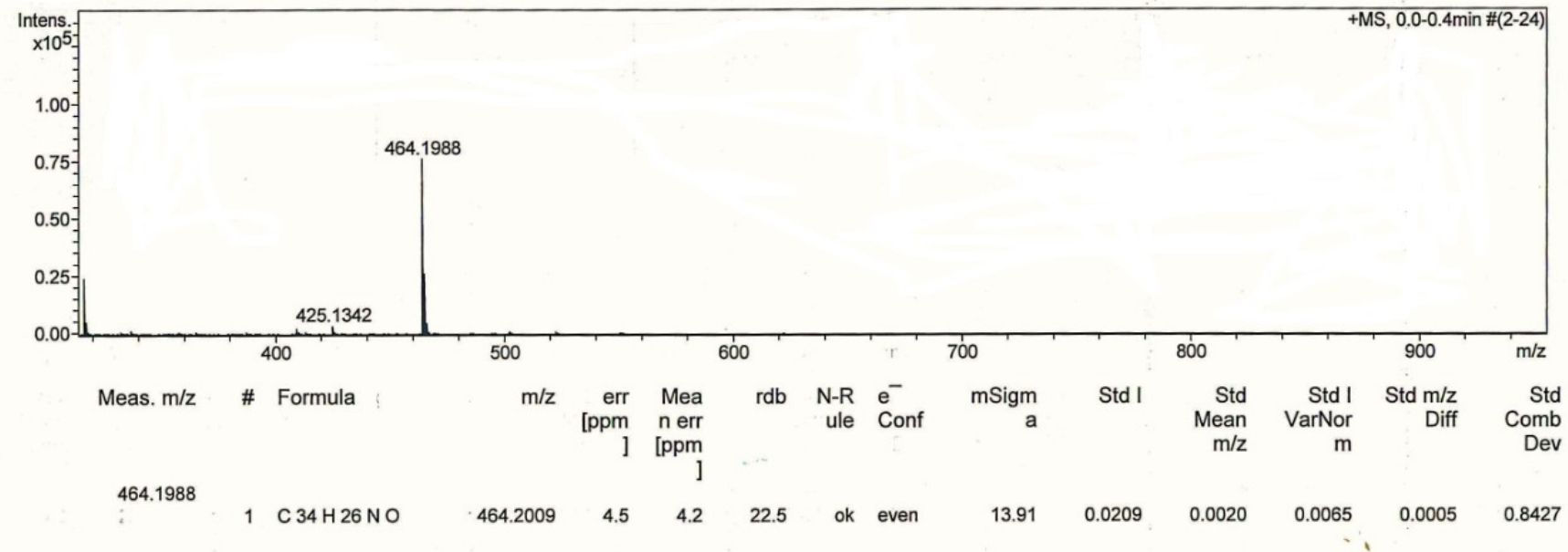


Şekil 39. (7) ile (8) Numaralı Bileşiklerine ait MALDI-TOF Spektrumları

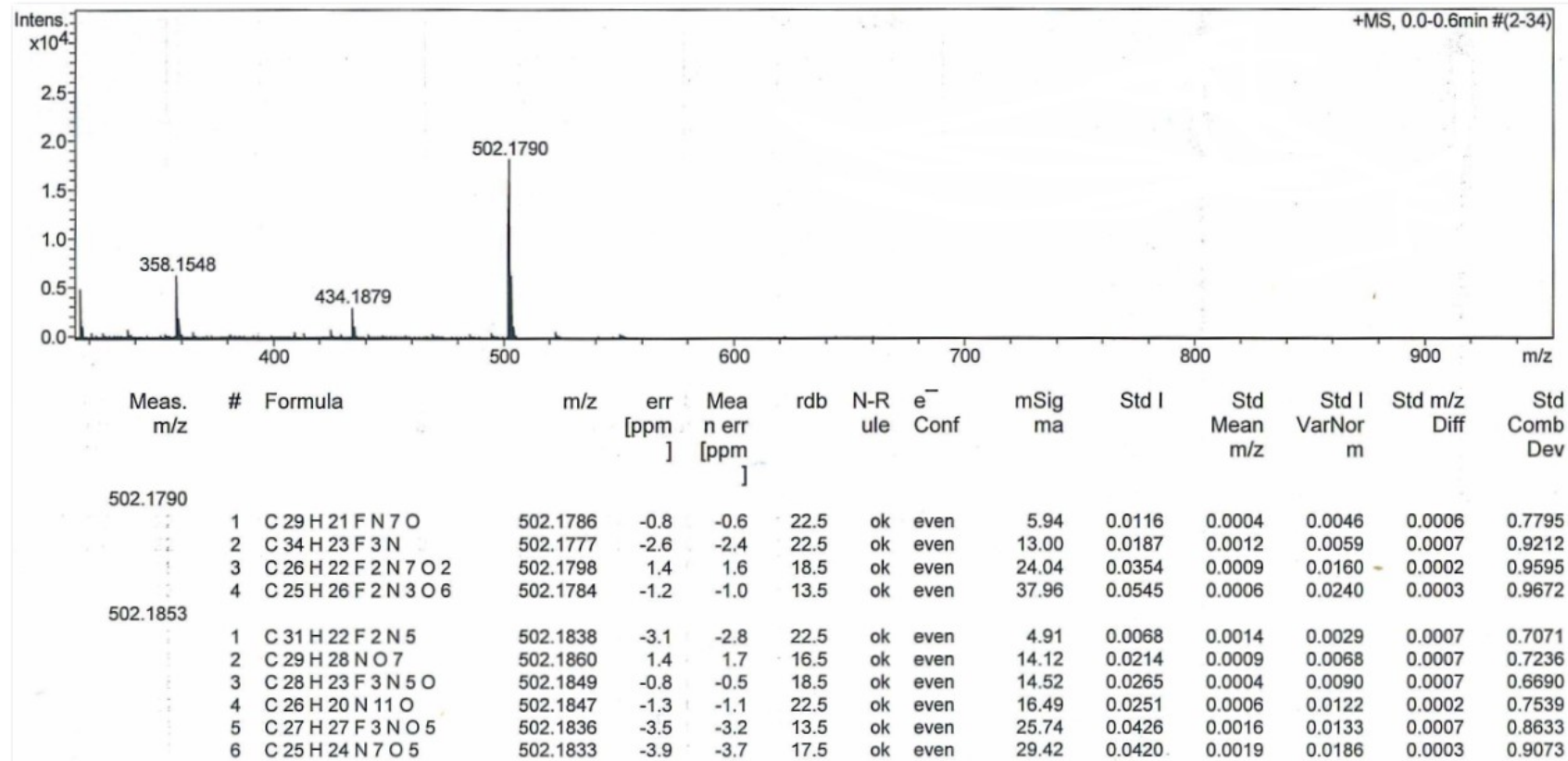
EK 10 Sentezlenen 10a-c Bileşiklerine ait HRMS Spektrumları



Şekil 40. (10a) Bileşiğine ait HRMS Spektrumu

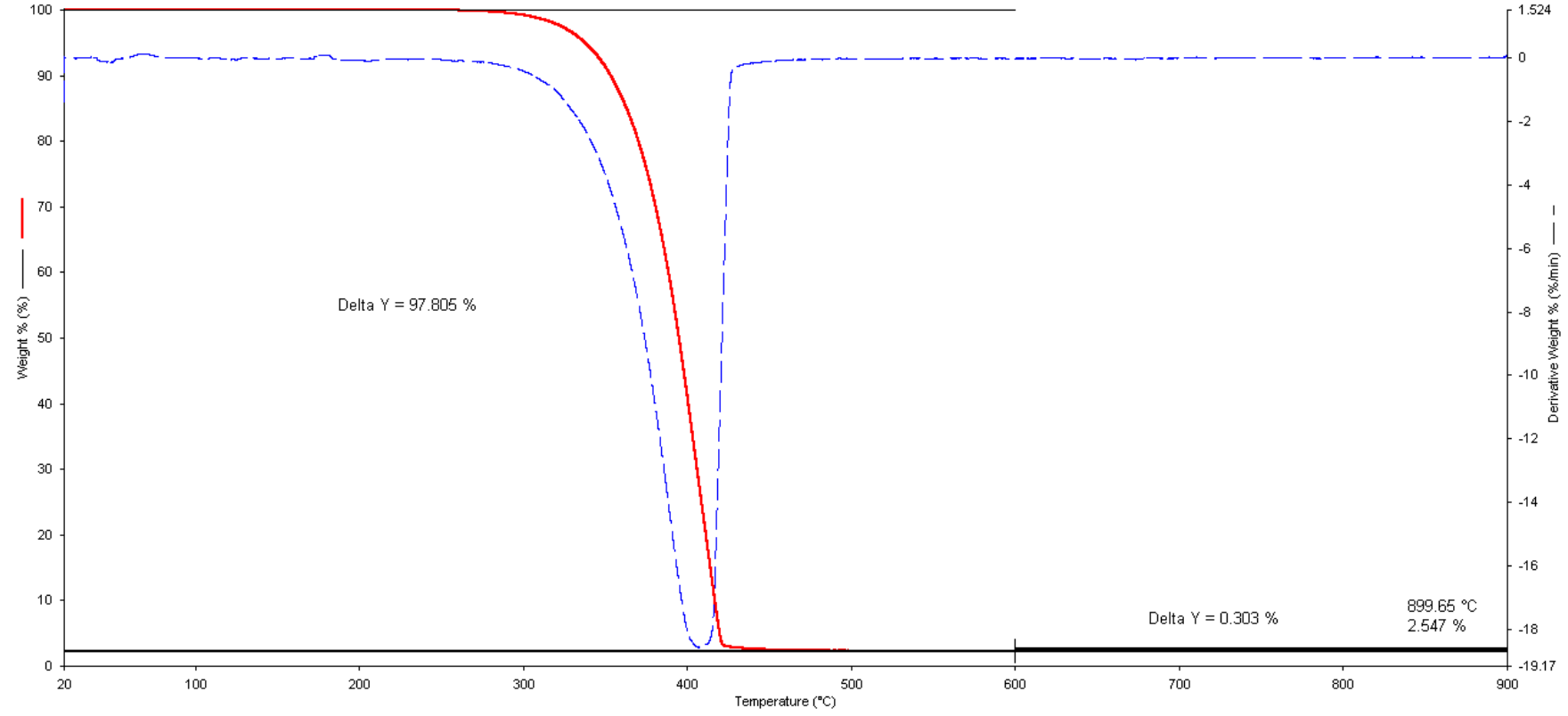


Şekil 41. (10b) Bileşiğine ait HRMS Spektrumu

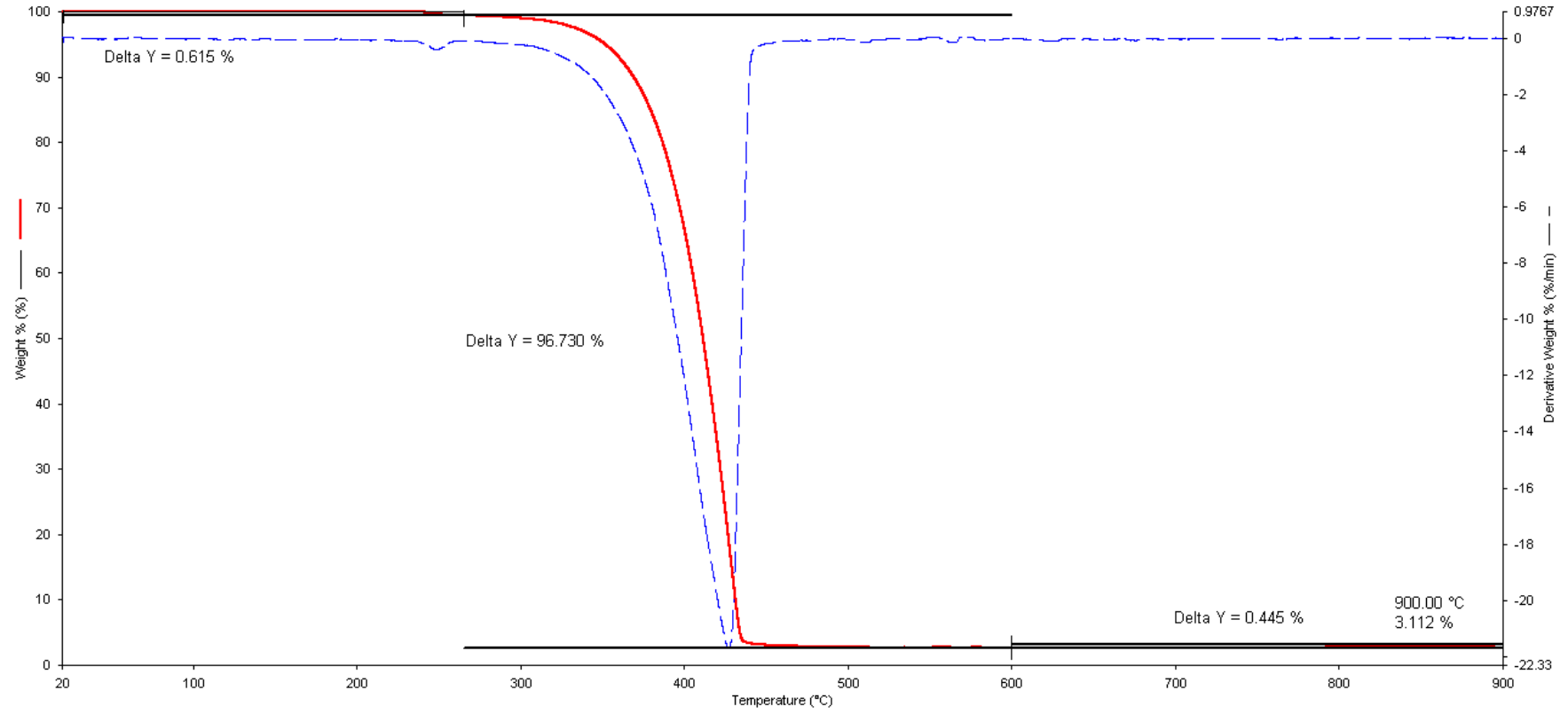


Şekil 42. (10c) Bileşiğine ait HRMS Spektrumu

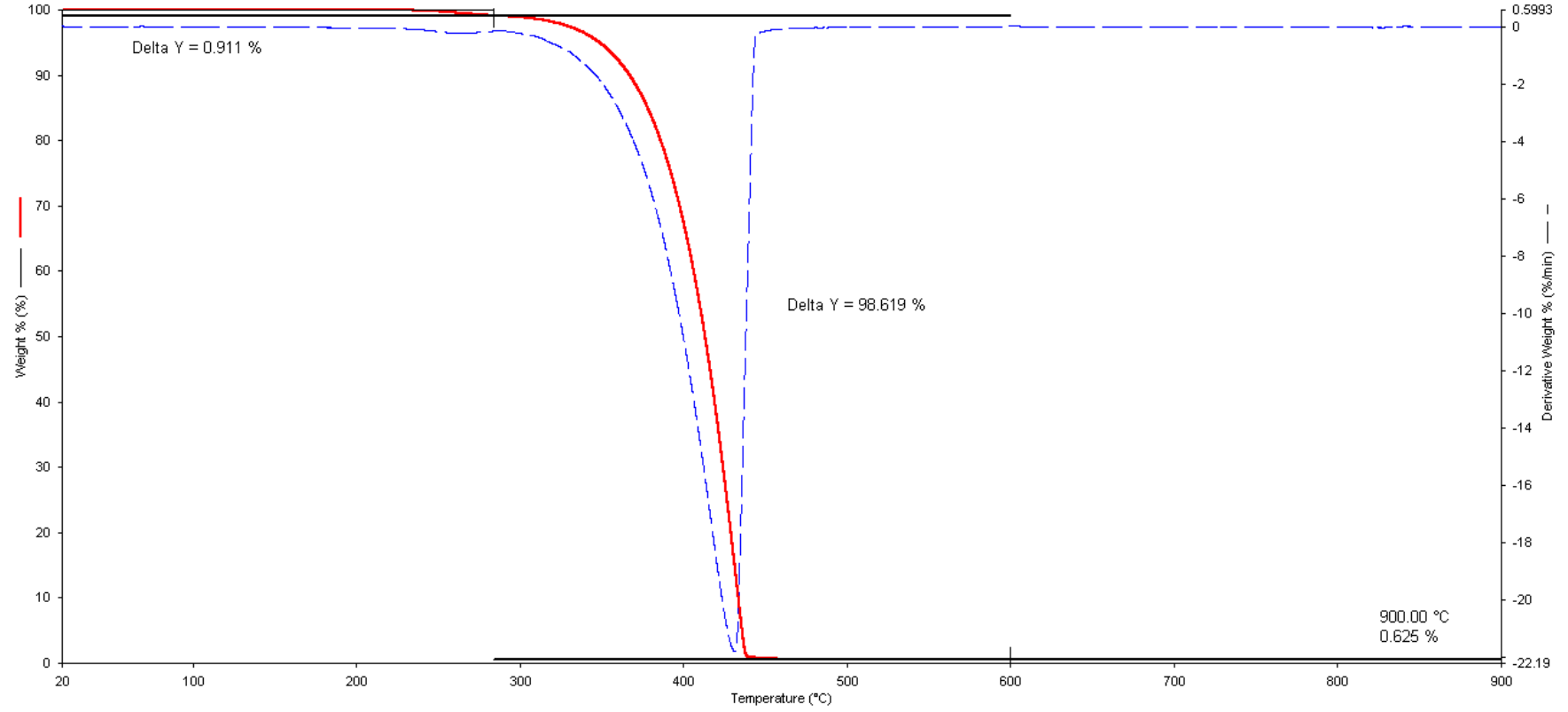
EK 11 Sentezlenen 10a-c Bileşiklerine ait TGA Termogramları



Şekil 43. (10a) Bileşiğine ait TGA Termogramı

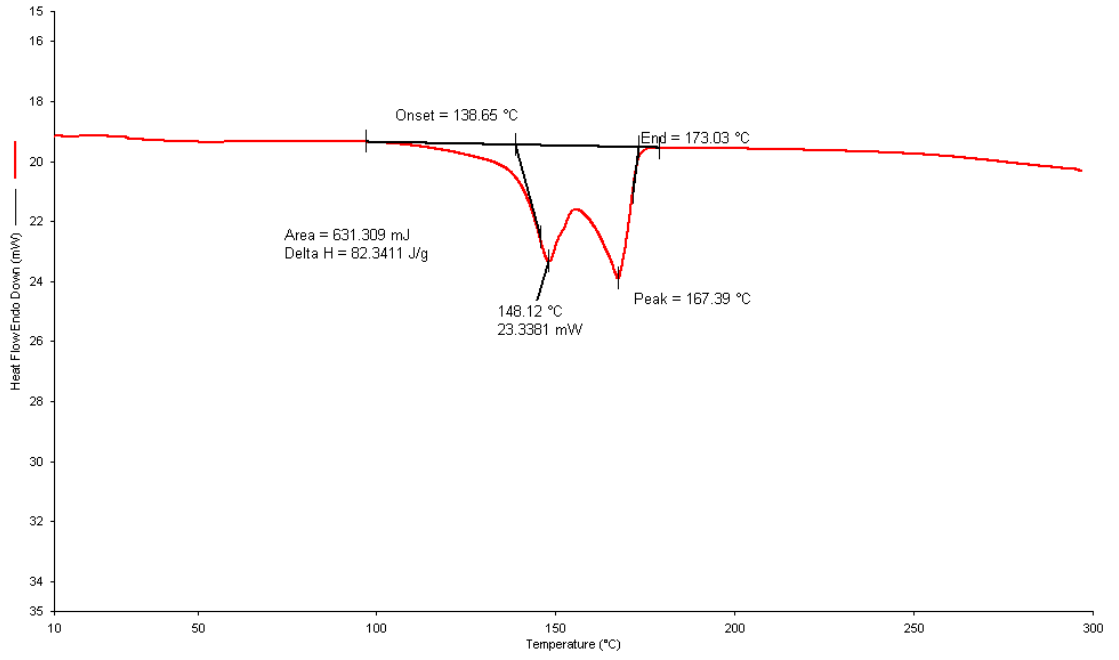


Şekil 44. (10b) Bileşiğine ait TGA Termogramı

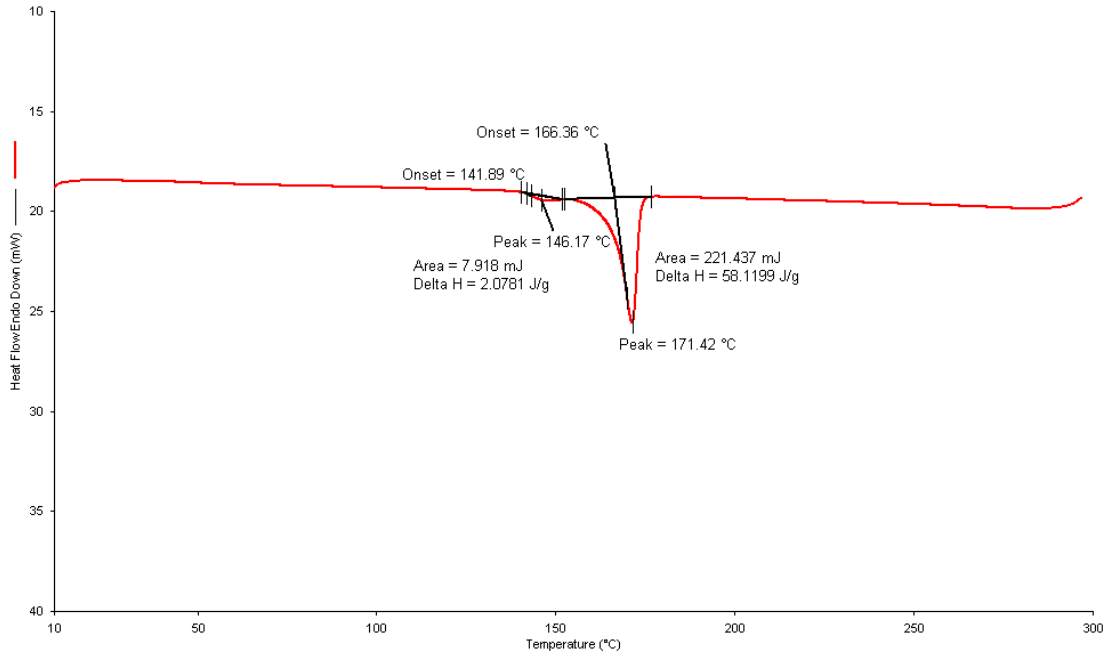


Şekil 45. (10c) Bileşiğine ait TGA Termogramı

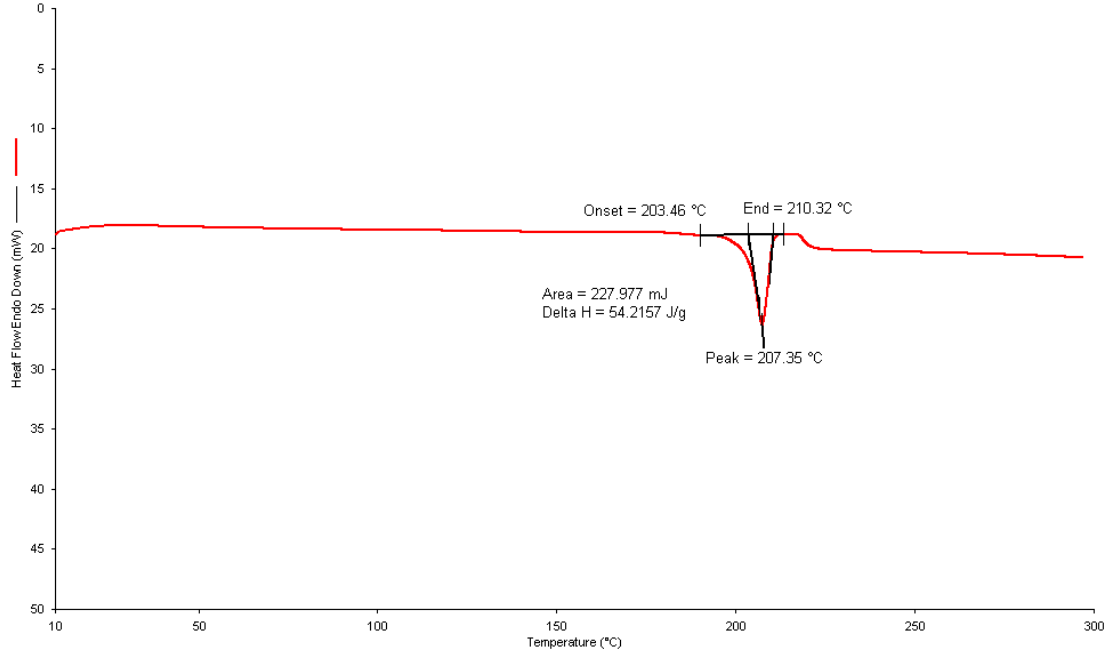
EK 12 Sentezlenen Bileşiklerin DSC Analizleri



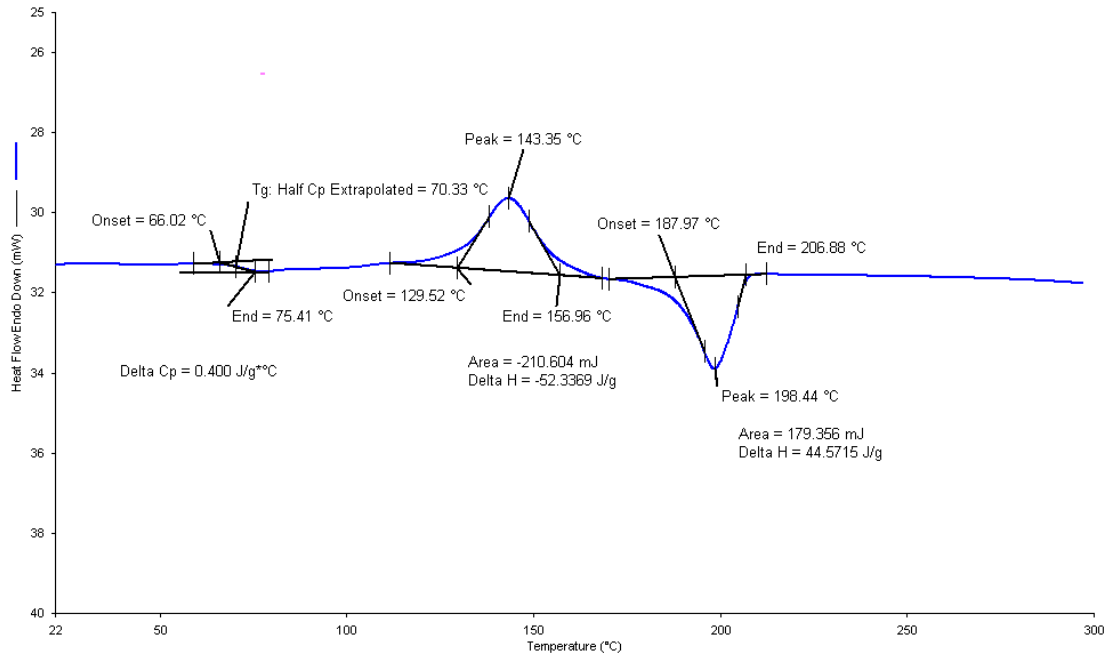
Şekil 46. (4) ile (5) Numaralı Bileşiklere ait DSC Analizi



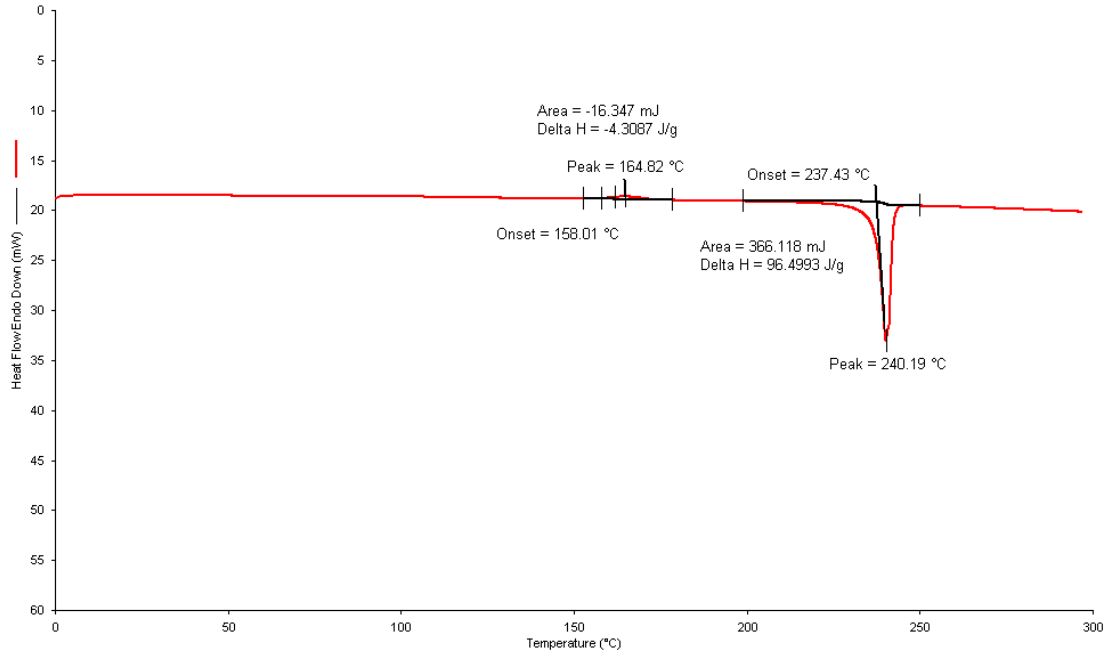
Şekil 47. (7) ile (8) Numaralı Bileşiklere ait DSC Analizi



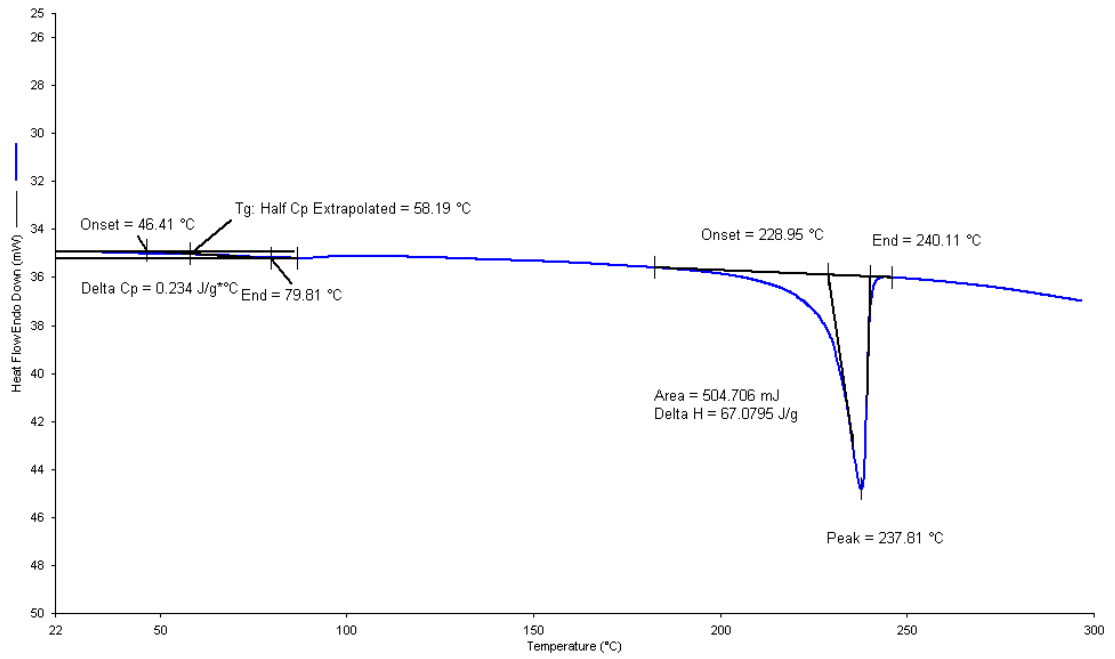
Şekil 48. (10a) Bileşiğine ait DSC Analizi (İlk Ölçüm)



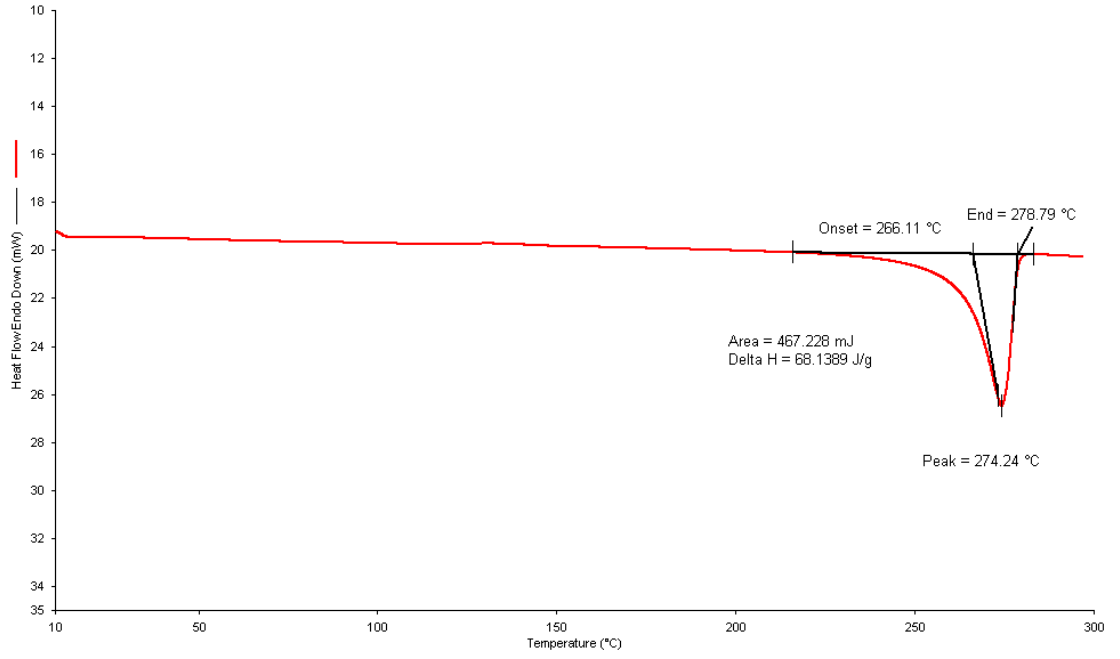
Şekil 49. (10a) Bileşiğine ait DSC Analizi (İkinci Ölçüm)



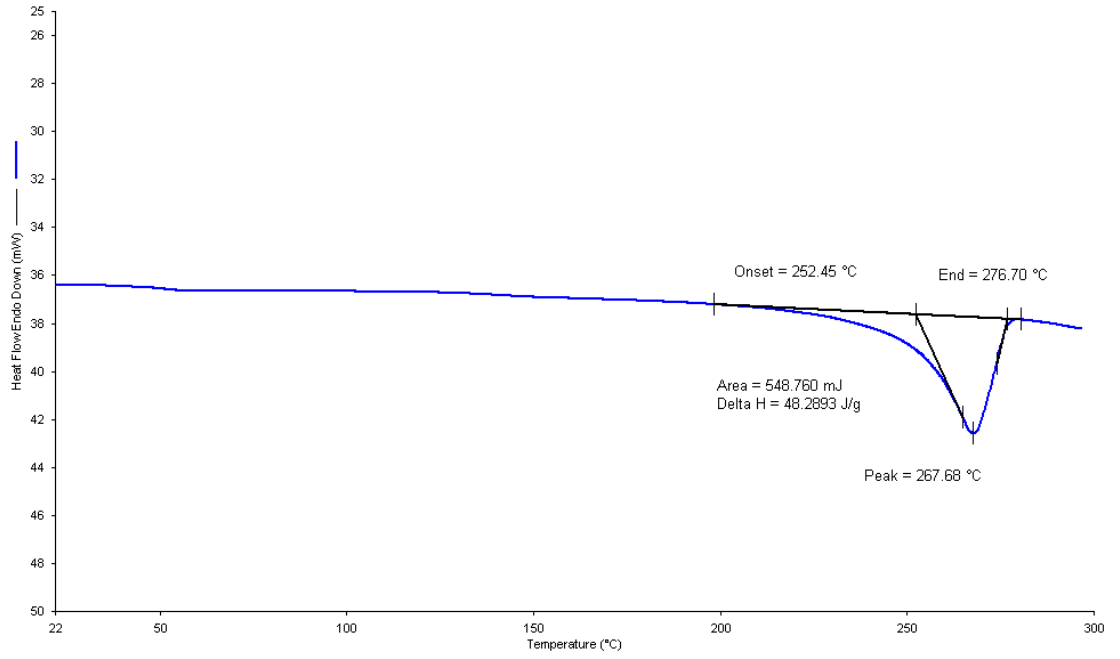
Şekil 50. (10b) Bileşiğine ait DSC Analizi (İlk Ölçüm)



Şekil 51. (10b) Bileşiğine ait DSC Analizi (İkinci Ölçüm)



Şekil 52. (10c) Bileşiğine ait DSC Analizi (İlk Ölçüm)



Şekil 53. (10c) Bileşiğine ait DSC Analizi (İkinci Ölçüm)

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Gülçin HAYKIR

Doğum Yeri ve Tarihi: BURSA/1984

Yabancı Dili: İngilizce

Eğitim Durumu

Lise: Bursa Anadolu Erkek Lisesi

Lisans: Eskişehir Anadolu Üniversitesi

Çalıştığı Kurum ve Yıl: Tübitak MAM Kimya Enstitüsü/2010

İletişim (e-posta): gulcin.haykir@mam.gov.tr

Uluslararası Toplantıda Sunularak Özet Metin Olarak Yayımlanan Bildiriler:

- **Turksoy, F., Haykir, G., 2011.** Anthracene-Based Blue Host Materials for OLED Applications. European Conference on Molecular Electronics, September 2011 Spain.
- **Turksoy, F., Turdu, N., Atalar, T., Haykir, G., 2011.** Dynamic NMR study of (2-(10-phenylanthracene)-9-yl)pyridine. 52. ENC NMR Conference, April 2011 Pacific Grove, USA.