

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



FERROSEN KALKON YAN GRUPLU SİKLOTRİFOSFAZEN
BİLEŞİĞİNİN FOTOFİZİKSEL VE ELEKTRİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

M-MAHDI KATTAN

Yüksek Lisans Tezi

KİMYA ANABİLİM DALI

İnorganik Kimya Bilim Dalı

ŞUBAT 2024

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

**FERROSEN KALKON YAN GRUPLU SİKLOTRİFOSFAZEN
BİLEŞİĞİNİN FOTOFİZİKSEL VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Tez Yazarı
M-MAHDI KATTAN

Danışman
Doç. Dr. Kenan KORAN

ŞUBAT 2024
ELAZIĞ

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Başlığı:	Ferrosen Kalkon Yan Gruplu Siklotrifosfazen Bileşiğinin Fotofiziksel ve Elektriksel Özelliklerinin Araştırılması
Yazarı:	M-MAHDI KATTAN
İlk Teslim Tarihi:	04.01.2024
Savunma Tarihi:	05.02.2024

TEZ ONAYI

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına göre hazırlanan bu tez aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından değerlendirilmiş ve akademik dinleyicilere açık yapılan savunma sonucunda OYBİRLİĞİ ile kabul edilmiştir.

Danışman:	Doç. Dr. Kenan KORAN Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi	<i>İmza</i> Onayladım
Başkan:	Doç. Dr. Fatih BİRYAN Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi	Onayladım
Üye:	Doç. Dr. Eray ÇALIŞKAN Bingöl Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi	Onayladım

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunun/...../20..... tarihli toplantısında tescillenmiştir.

İmza

Prof. Dr. Burhan ERGEN
Enstitü Müdürü

BEYAN

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım “Ferrosen Kalkon Yan Gruplu Siklotrifosfazen Bileşiminin Fotofiziksel ve Elektriksel Özelliklerinin Araştırılması” Başlıklı Yüksek Lisans Tezimin içindeki bütün bilgilerin doğru olduğunu, bilgilerin üretilmesi ve sunulmasında bilimsel etik kurallarına uygun davrandığımı, kullandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi, maddi ve manevi desteği olan tüm kurum/kuruluş ve kişileri belirttiğimi, burada sunduğum veri ve bilgileri unvan almak amacıyla daha önce hiçbir şekilde kullanmadığımı beyan ederim.

05.02.2024

M-MAHDI KATTAN



ÖNSÖZ

Son zamanlarda bilim dünyasında fosfazenler üzerine birçok çalışma bulunmaktadır. Yapılan çalışmalarda yeni bileşiklerin sentezlenmesi kadar uygulanabileceği alanları belirlemek de oldukça önem arz etmektedir. Kullanılması düşünülen alanın özelliklerine göre yeni bileşikler tasarlanıp sentezlenmiştir ve sentezlenmeye de devam etmektedir. Siklotrifosfazen halkası taşıdığı fonksiyonel grubun sayısına, türüne ve özelliğine bağlı olarak yeni moleküler malzemelere dönüşebilmektedir. Bu şekilde fosfazen halkasına bağlanılan süstitüentlerin özelliklerine göre nonlinear optik özelliklerden, güneş pili ve fotodiyot uygulamalarına kadar birçok alan üzerine çalışılmış ve çalışılmaya da devam edilmektedir.

Çalışmalarım süresince zaman gözetmeksizin vakit ayırıp sorularımı cevaplayan, tüm olaylara karşı bilimsel bakış açımı genişleten danışman hocam Sayın Doç. Dr. Kenan KORAN'a çok teşekkür ederim. Lisans eğitimim ve lisansüstü eğitimim süresince ilgi ve alakalarını gördüğüm başta Doç. Dr. Fatih BİRYAN hocama ve Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya bölümü hocalarıma ve personellerine teşekkür ederim.

Son olarak, beni büyüten ve bugünlere gelmemde en büyük emeğe sahip olan kıymetli aileme şükranlarımı sunarım.

Bu tez çalışması, **FF.22.06** proje numarası ile Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (FÜBAP) ve 1919B012216312 proje numarası ile TÜBİTAK BİDEB tarafından desteklenmiştir.

M-MAHDI KATTAN

ELAZIĞ, 2024

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ.....	iv
İÇİNDEKİLER	v
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLolar LİSTESİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. SİKLOTRİFOSFAZEN BİLEŞİKLERİNİN 'KLİK' REAKSİYONLARI, KALKON BİLEŞİKLERİ VE KONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR.....	5
3. MATERYAL VE METOT.....	14
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	14
3.2. Spektroskopik Çalışmalar.....	14
3.3. Sentez ve Karakterizasyon Çalışmaları	14
3.3.1. 4-Azidofenil-Metil-Keton Bileşiğinin Sentezi ve Karakterizasyonu (N ₃ -AF)	14
3.3.2. Azit Uç Gruplu Ferrosen Kalkon Bileşiğinin Sentezi ve Karakterizasyonu (4-N ₃ -Ferrosen- Kalkon).....	16
3.3.3. Dioksibifenil Grupları Taşıyan Dispirosiklotrifosfazen Bileşiğinin Sentezi ve Karakterizasyonu	19
3.3.4. Alkin Uç Gruplu Spiro Siklotrifosfazenin Sentezi ve Karakterizasyonu (DFF-PA)	21
3.3.5. Ferrosen Kalkon Grupları Taşıyan Spiro Siklotrifosfazen Bileşiğinin Klik Yöntemine Göre Sentezi ve Karakterizasyonu (DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon).....	25
3.4. Termal Özellikler.....	29
3.5. Fotofiziksel ve Floresans Özelliklerin İncelenmesi	32
3.6. Teorik Hesaplamalar.....	36
3.7. Yasak Enerji Aralıklarının Belirlenmesi.....	38
3.8. Dielektrik Özelliklerin İncelenmesi	39
3.9. DC İletkenlik Özelliklerin İncelenmesi	41
3.10. Bileşiklerin I-V Karakterizasyonlarının İncelenmesi	43
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	47
5. SONUÇLAR.....	53
KAYNAKLAR	54
ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

Ferrosen Kalkon Yan Gruplu Siklotrifosfazen Bileşiğinin Fotofiziksel ve Elektriksel Özelliklerinin Araştırılması

M-MAHDI KATTAN

Yüksek Lisans Tezi

FIRAT ÜNİVERSİTESİ

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Şubat 2024, Sayfa: xi + 59

Bu tez çalışmasında azit uç gruplu kalkon bileşiklerinin kolay bir şekilde ve yüksek verimlerde siklotrifosfazen halkasına bağlanmasını sağlamak için "Klik Kimyası" reaksiyonlarından yararlanılmıştır. Azit uç gruplu asetofenon bileşiğinden yola çıkarak ferrosenkarboksaldehit ile NaOH varlığında etanol içerisinde etkileştirilerek yeni azit uç gruplu ferrosen-kalkon bileşiği (**4-N₃-Ferrosen-Kalkon**) sentezlendi. Elde edilen bu kalkon bileşiğinin (**4-N₃-Ferrosen-Kalkon**) alkin uç gruplu dispirofosfazen bileşiği (**DPP-PA**) ile klik yöntemi kullanılarak etkileştirilmesi sonucu yeni siklotrifosfazen bileşiği (**DDF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon**) ilk kez bu çalışma kapsamında sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapısal karakterizasyonları FT-IR, ³¹P, ¹H, ¹³C-APT NMR ve MALDI-TOF MS kütle spektroskopisi yöntemleri ile aydınlatıldı. Ayrıca bileşiklerin termal özellikleri DSC ve TGA yöntemleri kullanılarak belirlendi.

Sentezlenen spirofosfazen bileşiğinin dielektrik özellikleri ve yarıiletken davranışlarını belirleyebilmek için dielektrik sabiti, dielektrik kayıp faktörü ve AC ve DC iletkenlik ölçümleri yapıldı. Yarıiletken özellik taşıyan **4-N₃-Ferrosen-Kalkon** ve **DDF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon** bileşiği ile yeni tip diyotlar hazırlandı. Hazırlanan diyotların doğrultma özellikleri ve ışığa karşı fotodiyot özellikleri incelendi. Fotodiyot özellikleri farklı ışık şiddetine (20 mW/cm²-100 mW/cm²) sahip güneş ışığı altında araştırılarak diyotun ara yüzey kapasitansı, direnci ve iletkenlikleri farklı voltaj aralıklarında incelenerek belirlendi. Elde edilen veriler incelendiğinde bileşiklerin ışığa karşı duyarlılık taşıdığı ve fotodiyot özellik gösterdiği tespit edildi.

Sonuç olarak üretilen diyotların fotoiletken davranış sergilediğini ve optoelektronik cihazlarda diyot ve fotodiyot malzeme olarak kullanılabilme potansiyeline sahip olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Siklotrifosfazen, Ferrosen-Kalkon, Klik Kimyası, Fotodiyot, Elektriksel Özellik

ABSTRACT

Investigation of Synthesis, Photophysical and Electrical Properties of Cyclotriphosphazene Compound with Ferrocene Chalcone Side Group by Click Method

M-MAHDI KATTAN

Master's Thesis

FIRAT UNIVERSITY
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

February 2024, Pages: xi + 59

In this thesis study, "Click Chemistry" reactions were used to ensure the binding of chalcone compounds with azide end groups to the cyclotriphosphazene ring easily and in high yields. Starting from the acetophenone compound with azide end group, a new ferrocene-chalcone compound with azide end group (4-N₃-Ferrocene-Chalcone) was synthesized by interacting it with ferrocenecarboxaldehyde in ethanol in the presence of NaOH. At the bottom of the abstract, there should be keywords that describe the topic. A minimum of 3 (three) and a maximum of 6 (six) keywords are used. As a result of the interaction of this obtained chalcone compound (4-N₃-Ferrocene-Chalcone) with the dispirophosphazene compound with alkyne end group (DPP-PA) using the click method, the new cyclotriphosphazene compound (DFF-PA-Click-Ferrocene-Chalcone) was synthesized for the first time within the scope of this study. Structural characterizations of the synthesized compounds were elucidated by FT-IR, ³¹P, ¹H, ¹³C-APT NMR and MALDI-TOF MS mass spectroscopy methods. Additionally, the thermal properties of the compounds were determined using DSC and TGA methods.

Dielectric constant, dielectric loss factor and AC and DC conductivity measurements were made to determine the dielectric properties and semiconductor behavior of the synthesized spiroposphazene compound. New types of diodes were prepared with 4-N₃-Ferrocene-Chalcone and DFF-PA-Click-Ferrocene-Chalcone compounds, which have semiconductor properties. The rectification properties of the prepared diodes and photodiode properties against light were examined. Photodiode properties were investigated under sunlight with different light intensities (20 mW/cm²-100 mW/cm²) and the interface capacitance, resistance and conductance of the diode were determined by examining them at different voltage ranges. When the data obtained was examined, it was determined that the compounds were sensitive to light and showed photodiode properties.

As a result, it has been shown that the produced diodes exhibit photoconductive behavior and have the potential to be used as diodes and photodiode materials in optoelectronic devices.

Keywords: Cyclotriphosphazene, Ferrocene-Chalcone, Click Chemistry, Photodiode, Electrical Property

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen bileşiğinin genel gösterimi.....	1
Şekil 1.2. Geminal, non-geminal, spiro ve ansa fosfazen bileşiklerinin genel gösterimi.....	2
Şekil 1.3. 'Klik' reaksiyonunun genel gösterimi	3
Şekil 2.1. 'Klik' reaksiyonu ile sentezlenmiş dendrimerik fosfazen bileşikleri.....	5
Şekil 2.2. 'Klik' reaksiyonu ile sentezlenmiş rodamin-fosfazen bileşiği.....	6
Şekil 2.3. 'Klik' reaksiyonu ile sentezlenmiş Bodipy süstitüe fosfazen bileşikleri	6
Şekil 2.4. "Klik kimyası" reaksiyonu ile sentezlenmiş suda çözünebilen BODIPY-Fosfazen konjugatları ..	7
Şekil 2.5. "Klik kimyası" reaksiyonu ile sentezlenmiş mono ve distiril grupları içeren BODIPY-Fosfazen konjugatları.....	8
Şekil 2.6. "Klik Kimyası" reaksiyonu ile sentezlenmiş grafen ve BODIPY grupları içeren siklotrifosfazen bileşikleri ve I-V Karakterizasyonları.....	9
Şekil 2.7. Mono ve Hekza süstitüe kalkon grupları taşıyan siklotrifosfazen bileşiklerinin genel sentez gösterimi	10
Şekil 2.8. Tamamen kalkon süstitüe grupları içeren siklotrifosfazen bileşikleri	10
Şekil 2.9. Mono spiro kalkon süstitüe grupları içeren siklotrifosfazen bileşikleri	11
Şekil 2.10. Antrasen yan grupları taşıyan kalkon grupları içeren siklotrifosfazen bileşikleri	12
Şekil 2.11. Dispiro kalkon süstitüe grupları içeren siklotrifosfazen bileşikleri	12
Şekil 2.12. Bileşiklerin ve meydana gelen enerji transferinin şematik gösterimi.....	13
Şekil 3.1. N ₃ -AF Bileşiğinin FT-IR Spektrumu (ATR).....	15
Şekil 3.2. N ₃ -AF Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu (CDCl ₃ -d ₁).....	15
Şekil 3.3. N ₃ -AF Bileşiğinin ¹³ C-APT NMR Spektrumu (CDCl ₃ -d ₁)	16
Şekil 3.4. 4-N ₃ -Ferrosen-Kalkon Bileşiğinin FT-IR Spektrumu (ATR)	17
Şekil 3.5. 4-N ₃ -Ferrosen-Kalkon Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu (DMSO-d ₆).....	17
Şekil 3.6. 4-N ₃ -Ferrosen-Kalkon Bileşiğinin ¹³ C-APT NMR Spektrumu (DMSO-d ₆)	18
Şekil 3.7. 4-N ₃ -Ferrosen-Kalkon Bileşiğinin MALDI-TOF MS Spektrumu	18
Şekil 3.8. DFF Bileşiğinin FT-IR Spektrumu (ATR).....	20
Şekil 3.9. DFF Bileşiğinin ³¹ P-NMR Spektrumu (Kloroform-d ₁).....	20
Şekil 3.10. DFF Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu (Kloroform-d ₁)	21
Şekil 3.11. DFF Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu (Kloroform-d ₁)	21
Şekil 3.12. DFF-PA Bileşiğinin FT-IR Spektrumu (ATR)	22
Şekil 3.13. DFF Bileşiğinin ³¹ P-NMR Spektrumu (DMSO-d ₆)	23
Şekil 3.14. DFF-PA Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu (DMSO-d ₆)	23

Şekil 3.15. DFF-PA Bileşiğinin ^{13}C-APT NMR Spektrumu (DMSO-d_6).....	24
Şekil 3.16. DFF-PA bileşiğinin MALDI-TOF-kütle spektrumu.....	24
Şekil 3.17. DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon Bileşiğinin FT-IR Spektrumu (ATR).....	26
Şekil 3.18. DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon Bileşiğinin ^{31}P-NMR Spektrumu (DMSO-d_6)	26
Şekil 3.19. DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon Bileşiğinin ^1H-NMR Spektrumu (DMSO-d_6)	27
Şekil 3.20. DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon Bileşiğinin ^{13}C-APT NMR Spektrumu (DMSO-d_6).....	27
Şekil 3.21. DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon bileşiğinin MALDI-TOF-kütle spektrumu.....	28
Şekil 3.22. DFF bileşiğinin TGA eğrisi	29
Şekil 3.23. DFF bileşiğinin DTA eğrisi	29
Şekil 3.24. DFF-PA bileşiğinin TGA eğrisi.....	30
Şekil 3.25. DFF-PA bileşiğinin DTA eğrisi.....	30
Şekil 3.26. 4-N_3-Ferrosen-Kalkon bileşiğinin TGA eğrisi	30
Şekil 3.27. 4-N_3-Ferrosen-Kalkon bileşiğinin DTA eğrisi	31
Şekil 3.28. DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon bileşiğinin TGA eğrisi	31
Şekil 3.29. DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon bileşiğinin DTA eğrisi.....	31
Şekil 3.30. DFF, DFF-PA, 4-N_3-Ferrosen-Kalkon, DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon bileşiklerinin DCM içerisindeki karşılaştırmalı absorpsiyon spektrumu	33
Şekil 3.31. DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon bileşiğinin DCM içerisindeki optik band boşluğu	33
Şekil 3.32. 4-N_3-Ferrosen-Kalkon bileşiğinin polar (DMSO), orta polar (THF) ve apolar (Toluen) solventler içerisindeki absorpsiyon spektrumu	34
Şekil 3.33. DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon bileşiğinin polar (DMSO), orta polar (THF) ve apolar (Toluen) solventler içerisindeki absorpsiyon spektrumu	35
Şekil 3.34. DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon bileşiğinin DCM içerisindeki farklı konsantrasyonlarda absorpsiyon spektrumu	35
Şekil 3.35. DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon bileşiğinin DFT metoduyla optimize edilmiş geometrisi	37
Şekil 3.36. DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon bileşiğinin enerji diyagramı ve orbital değerleri	38
Şekil 3.37. 4-N_3-Ferrosen-Kalkon ve DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon bileşiklerinin UV-Vis grafikleri	39
Şekil 3.38. Bileşiklerin dielektrik sabitinin frekansla değişimi	40
Şekil 3.39. Bileşiklerin dielektrik kayıp faktörünün frekansla değişimi.....	40
Şekil 3.40. Bileşiklerin alternatif akım iletkenliğinin (AC) frekansla değişimi	41
Şekil 3.41. 4-N_3-Ferrosen-Kalkon ve DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon bileşiklerinin sırasıyla AC ve DC analizleri	42
Şekil 3.42. 4-N_3-Ferrosen-Kalkon bileşiğinin farklı ışık şiddetlerindeki I-V karakteristiği.....	44
Şekil 3.43. 4-N_3-Ferrosen-Kalkon bileşiğinin farklı frekans aralığında C-V karakteristiği	44
Şekil 3.44. DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon bileşiğinin farklı ışık şiddetlerindeki I-V karakteristiği	45

Şekil 3.45. DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon bileşiğinin farklı frekans aralığında C-V karakteristiği	45
Şekil 4.1. Bileşiklerin karşılaştırmalı FT-IR spektrumları	47
Şekil 4.2. Bileşiklerin karşılaştırmalı TGA analizi.....	48

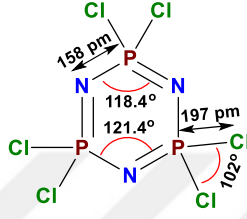


TABLÖLER LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 4.1. Bileşiklerin termal özellikleri	48
Tablo 4.2. Bileşiklerin yasak enerji aralık değerleri.....	49
Tablo 4.3. Bileşiklerin 1 kHz ve oda sıcaklığındaki dielektrik parametreler	49
Tablo 4.4. Al/4-N ₃ -Ferrosen-Kalkon/p-Si/Al ve Al/ DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon/p-Si/Al diyotları için I-V grafiklerinden elde edilen elektriksel parametreler	51

1. GİRİŞ

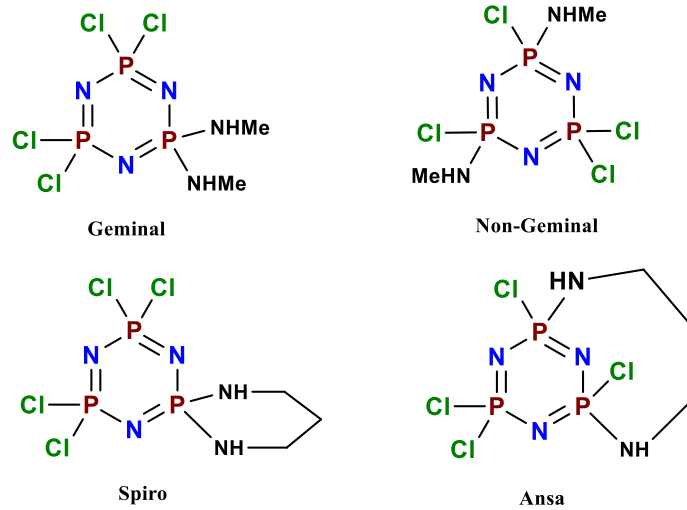
Inorganik halkalı bileşiklerin önemli bir sınıfı olan fosfazenler genel olarak lineer, halkalı veya polimerik yapıya sahiptirler. Fosfor (P) ve Azot (N) atomu arasında tek bağ olduğunda fosfazan ($\text{H}_2\text{N-PH}_4$), çift bağ olduğunda fosfazen (HN=PH_3), üçlü bağ olduğunda ise fosfazin ($\text{N}\equiv\text{PH}_2$) şeklinde isimlendirilmektedir. Fosfazen bileşiği, yapılarında bulunan ve tekrarlanan -P=N- birimlerindeki fosfor atomlarına organik veya inorganik yan grupların (R) bağlı olduğu bileşiklerdir [1]. Şekil 1.1’de halkalı siklotrifosfazenin genel gösterimi verilmiştir.



Şekil 1.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen bileşiğinin genel gösterimi

Siklofosfazenler yapılarında fosfor atomu dört koordinasyonlu ve beş değerlikli, azot atomu ise iki koordinasyonlu üç değerliklidir. Halkadaki -P=N- bağ uzunlukları birbirine eşit olup 158 pm (1.58 Å) dir. N-P-N , P-N-P ve Cl-P-Cl bağ açıları sırasıyla 118.4°, 121.4° ve 102°’ dir. Fosfor atomu üzerindeki süstitüentlerin elektronegatifliğine bağlı olarak bağ uzunlukları değişmektedir. Bağ uzunlukları elektronegatiflik arttıkça azalmaktadır [1].

Fosfazen bileşiklerinde aynı süstitüentler aynı fosfor atomuna bağlı durumda iseler geminal bileşikler olarak, farklı fosfor atomu üzerinde iseler non-geminal bileşikler olarak adlandırılmaktadır. Birden fazla fonksiyonlu grup taşıyan nükleofiller fosfazen bileşiğine, süstitüentin iki ucu aynı fosfor atomuna bağlanırsa spiro, farklı fosfor atomlarına bağlanırsa ise ansa bileşik olarak adlandırılmaktadırlar. Bu adlandırmalara ait örnek gösterimler Şekil 1.2’de verilmiştir [1].

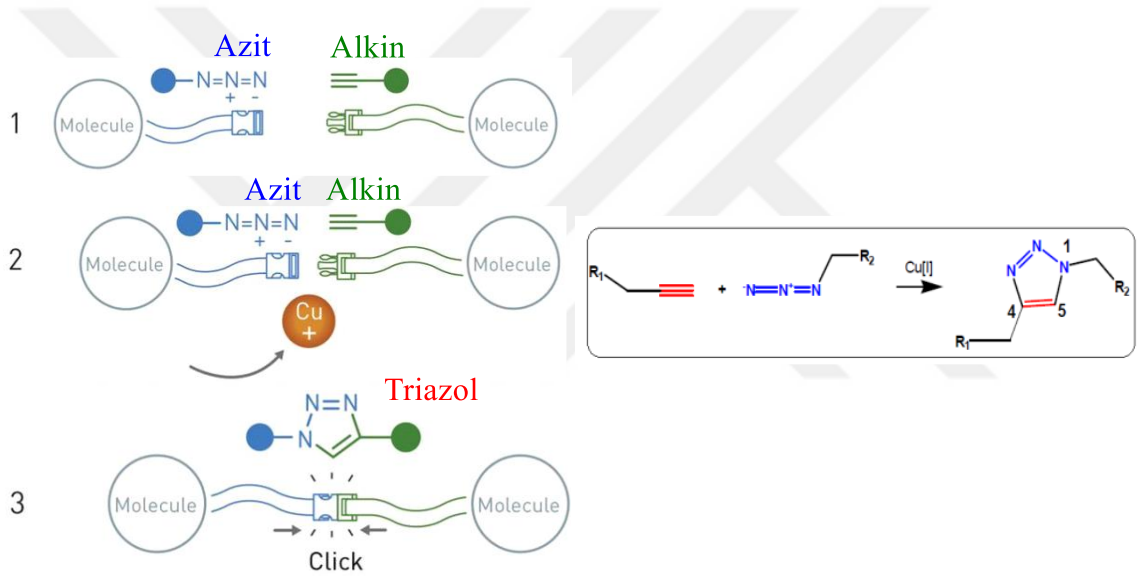


Şekil 1.2. Geminal, non-geminal, spiro ve ansa fosfazen bileşiklerinin genel gösterimi

Fosfazen bileşiklerinin reaksiyonları sonucu elde edilen türevler fosfor atomu üzerinde yer alan klorların, -di, -tri, tetra, penta ya da hekza fonksiyonlu alifatik veya aromatik nükleofiller ile yer değiştirmesi sonucu elde edilmektedir. Siklotrifosfazen, monofonksiyonlu reaktiflerle aynı fosfor atomuna süstitüe olmuş (geminal) ya da farklı fosfor atomuna süstitüe olmuş (nongemial) ürünler verirken, difonksiyonlu reaktiflerle çoğunlukla molekül içi bağlanmaları (spiro, ansa) tercih ettiği görülmüştür. Yer değiştirmeler neticesinde, farklı spesifik fiziksel ve kimyasal özellikler göstermektedirler. Bu bileşiklerinin elde edilebilmesi ile ve sonrasında bilim dünyasında fosfazenler merkez atom olarak seçilerek yeni bileşikler tasarlanıp sentezlenmiştir ve sentezlenmeye de devam etmektedir [2-8]. Yapılan çalışmalarda yeni bileşiklerin sentezlenmesi kadar uygulanabileceği alanları belirlemek de oldukça önem arz etmektedir. Altı üyeli siklotrifosfazen halkası düzlemsel moleküler geometrisi, ısıya, ışığa ve farklı reaksiyon şartlarına karşı dirençli yapısı, birden fazla ve farklı özelliklere sahip grupları aynı molekülde buluşturabilme kabiliyeti onu yeni molekül dizaynları için vazgeçilmez bir taşıyıcı merkez iskelet yapmaktadır. Ayrıca siklotrifosfazen halkası taşıdığı fonksiyonel grubun sayısına, türüne ve özelliğine bağlı olarak yeni moleküler malzemelere dönüşebilmektedir. Bu şekilde fosfazen halkasına bağlanan süstitüentlerin özelliklerine göre nonlinear optik özelliklerden [9, 10], güneş pili ve fotodiyot uygulamalarına kadar [11-14], sensör özelliklerden [15, 16], iyonik sıvılara [17, 18] kadar birçok alan üzerine çalışılmış ve çalışılmaya da devam edilmektedir.

Literatürde, grubumuz ve farklı çalışma grupları tarafından kalkon süstitüentli siklotrifosfazenlerin sentezleri ile ilgili çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmalarda bağlanma, fenolik bir -OH grubu içeren kalkon bileşiklerinin fosfor atomundaki -Cl grupları ile yer değiştirmesi üzerinedir. Bu durum kalkon bileşiğinin yapısındaki -OH, -SH, -NH/NH₂ gibi fonksiyonel grupların serbest kalmasını engellemekte ve ayrıca ferrosen gibi büyük gruplarında

bağlanmasını kısmen zorlaştırmaktadır. Böylece, hem kalkon yapısındaki fonksiyonel grupların serbest halde kalmasını sağlamak hem de ferrosen grubu taşıyan bileşiklerin daha hızlı ve daha kolay bir şekilde bir araya gelmesini sağlamak amacıyla "Klik Kimyası" sentez yöntemi kullanılmıştır. 'Klik' reaksiyonu, 1,2,3-triazol halkasının oluştuğu bir alkin ve bir azit arasındaki bakır (I) katalizli Huisgen dipolar siklo katılma reaksiyonudur [19, 20]. Bu yöntem ılıman reaksiyon şartları, yüksek verimde ürün eldesi, yüksek seçicilik ile gerçekleşmesi, fonksiyonel grup çeşitliliğine olanak sağlamaları, makro yapıları kolaylıkla bir araya getirebilmesi ve kromatografik yöntemler kullanılmadan ayrılabilen zararsız yan ürünler oluşturma gibi birçok açıdan avantajlar içermesi nedeniyle araştırmacıların ilgisini çekmiş ve birçok alanda kullanılmaya başlanmıştır. Huisgen 1,3-dipolar halka katılma reaksiyonu alkin-azit reaksiyonunun genel gösterimi Şekil 1.3'de verilmiştir.



Şekil 1.3. 'Klik' reaksiyonunun genel gösterimi

Bu tez çalışmasında, azit uç gruplu kalkon bileşiklerinin kolay bir şekilde ve yüksek verimlerde siklotrifosfazen halkasına bağlanmasını sağlamak için "Klik Kimyası" reaksiyonlarından yararlanılmıştır. Azit uç gruplu asetofenon bileşiğinden yola çıkarak ferrosenkarboksaldehit ile NaOH varlığında etanol içerisinde etkileştirilerek yeni azit uç gruplu kalkon bileşiği (**4-N₃-Ferrosen-Kalkon**) sentezlendi. Elde edilen bu kalkon bileşiğinin (**4-N₃-Ferrosen-Kalkon**) alkin uç gruplu dispirofosfazen bileşiği (**DFF-PA**) ile klik yöntemi kullanılarak etkileştirilmesi sonucu yeni siklotrifosfazen bileşiği (**DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon**) ilk kez bu çalışma kapsamında sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapısal karakterizasyonu FT-IR, ³¹P, ¹H, ¹³C-APT NMR ve MALDI-TOF MS kütle spektroskopisi yöntemleri ile aydınlatıldı. Ayrıca bileşiklerin termal özellikleri DSC ve TGA yöntemleri kullanılarak belirlendi. Sentezlenen **4-N₃-Ferrosen-Kalkon** ve **DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon** bileşiklerinin dielektrik özellikleri ve

yariletken davranışlarını belirleyebilmek için dielektrik sabiti, dielektrik kayıp faktörü ve AC ve DC iletkenlik ölçümleri yapıldı. Yariletken özellik taşıyan **Ferrosen-Kalkon** ve **DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon** bileşikleri ile yeni tip diyotlar hazırlandı. Hazırlanan diyotların doğrultma özellikleri ve ışığa karşı fotodiyot özellikleri incelendi. Fotodiyot özellikleri farklı ışık şiddetine (20 mW/cm^2 - 100 mW/cm^2) sahip güneş ışığı altında araştırılarak diyotun ara yüzey kapasitansı, direnci ve iletkenlikleri farklı voltaj aralıklarında incelenerek belirlendi.

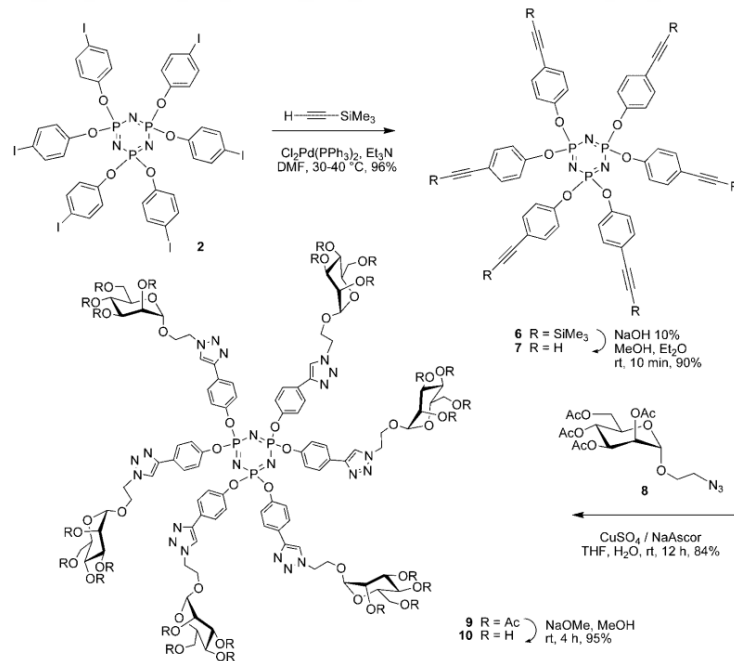


2. SİKLOTRİFOSFAZEN BİLEŞİKLERİNİN 'KLİK' REAKSİYONLARI, KALKON BİLEŞİKLERİ VE KONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

Son zamanlarda bilim dünyasında fosfazenler üzerine birçok çalışma bulunmaktadır. Yapılan çalışmalarda yeni bileşiklerin sentezlenmesi kadar uygulanabileceği alanları belirlemek de oldukça önem arz etmektedir. Kullanılması düşünülen alanın özelliklerine göre yeni bileşikler tasarlanıp sentezlenmiştir ve sentezlenmeye de devam etmektedir. Siklotrifosfazen bileşiği yapısında bulunan klor atomlarının reaktif olması sebebiyle sübstitüe olarak bağlanabilecek bileşiklerin sahip olduğu özelliklere bağlı olarak dielektrik [21-23], LED/OLED teknolojisi [24, 25], kimyasal sensörler [26, 27], yanmaya dayanıklı ve alev geciktirici malzeme [28, 29] gibi birçok farklı özellik gösterebildikleri yapılan çalışmalardan anlaşılmaktadır.

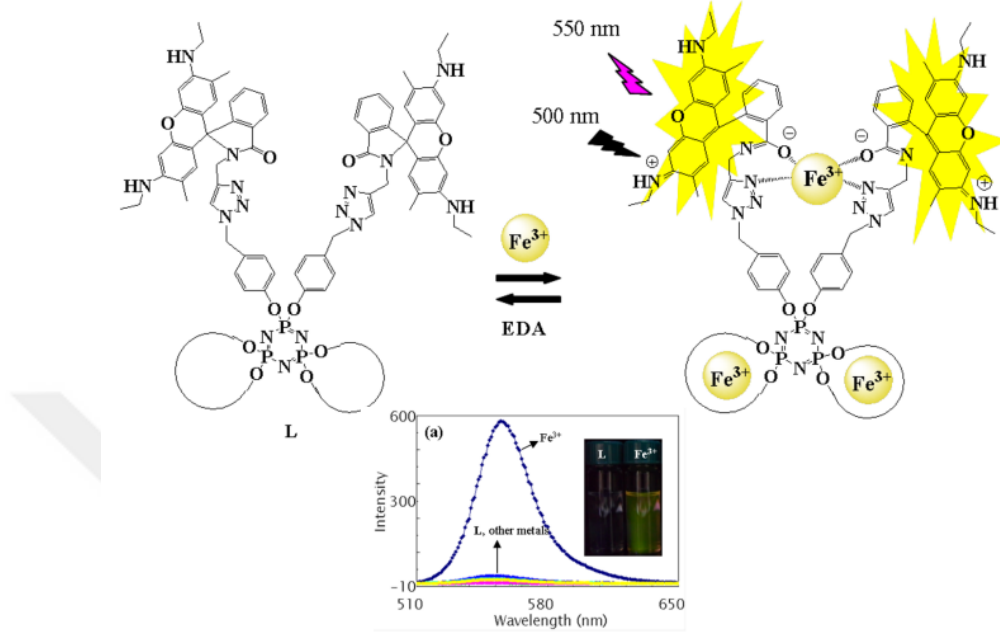
Klik kimyası son yıllardaki popüler olmuş bir sentez yöntemi olmasından ve ılıman reaksiyon şartlarında ve yüksek verimlerde ürünlerin elde edilmesinden dolayı siklotrifosfazen bileşiklerinde de güncel uygulama alanları bulmasını sağlamıştır.

2008 Yılında yapılmış bir çalışmada sonogashira ve "klik kimyası" reaksiyonları ile merkez atom olarak heksaklorosiklotrifosfazenin kullanıldığı yan gruplarda çok değerlikli gliko dendrimer bileşiklerinin yer aldığı yeni yapılar elde edilmiştir (Şekil 2.1) [30].



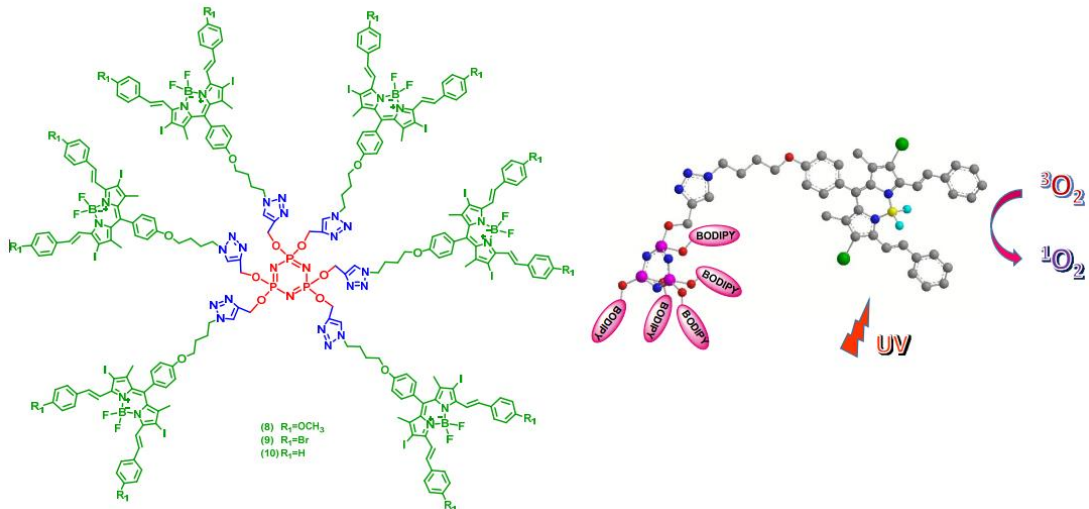
Şekil 2.1. 'Klik' reaksiyonu ile sentezlenmiş dendrimerik fosfazen bileşikler

2014 Yılında yapılmış bir diğer çalışmada rodamin türevi, siklotrifosfazen bileşiğine "klik kimyası" yöntemi ile bağlanmış ve tamamen süstitüe ürün elde edilmiştir. Elde edilen bileşiğin de Fe^{3+} e karşı sensör özelliği gösterdiği rapor edilmiştir (Şekil 2.2) [15].



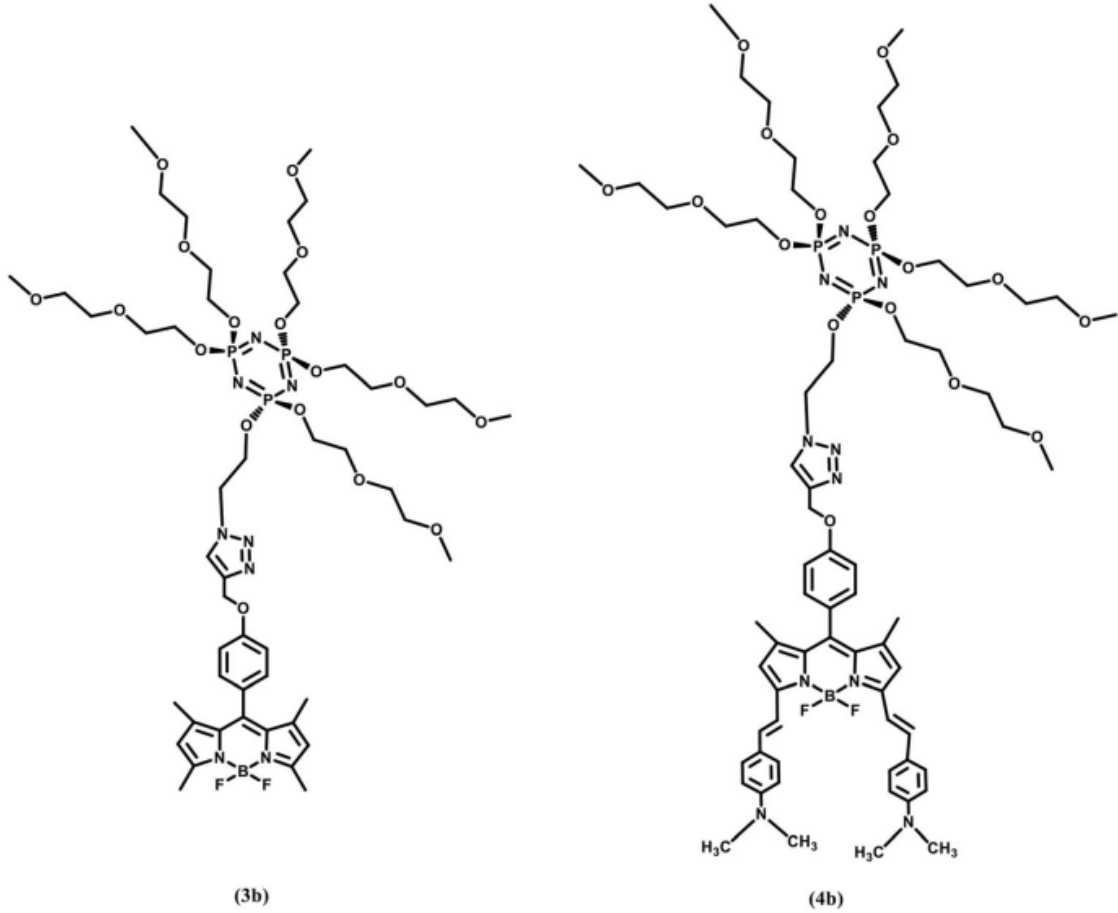
Şekil 2.2. 'Klik' reaksiyonu ile sentezlenmiş rodamin-fosfazen bileşiği

2016 Yılında yapılan bir çalışmada siklotrifosfazen bileşiğine BODIPY türevi yapılar "klik kimyası" yöntemi ile bağlanmıştır. Bileşiklerin singlet oksijen üretme kapasiteleri araştırılmış ve Fotodinamik terapide fotosensitizer olarak kullanılabilme potansiyeline sahip olduğu rapor edilmiştir (Şekil 2.3) [31].



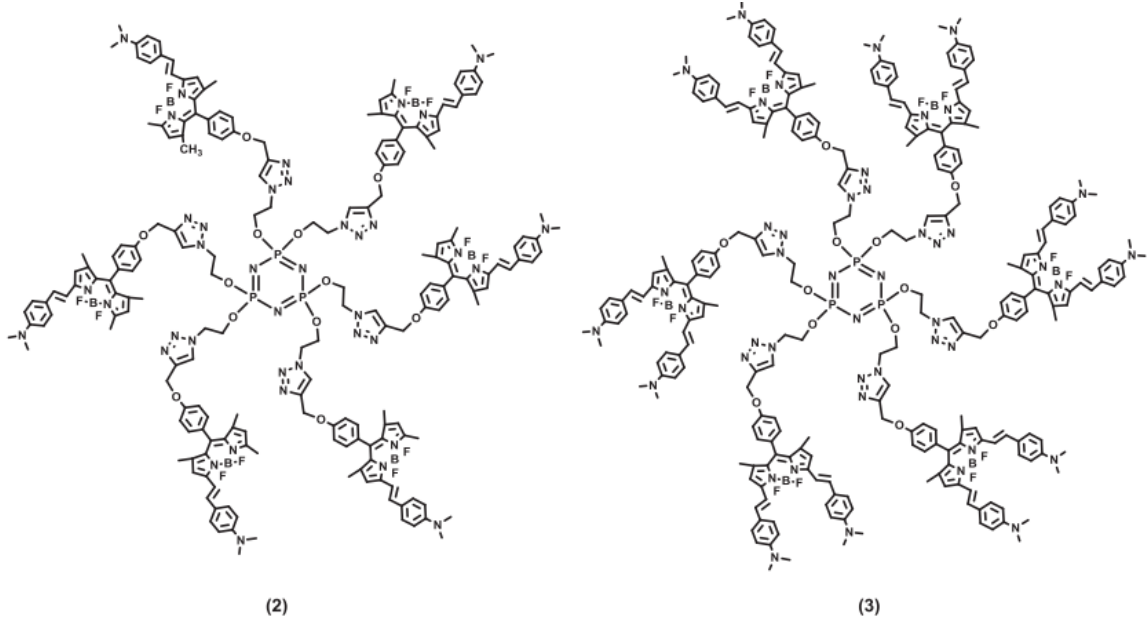
Şekil 2.3. 'Klik' reaksiyonu ile sentezlenmiş Bodipy süstitüe fosfazen bileşikler

2016 Yılında yapılmış bir çalışmada hidrofilik glikol yan grupları içeren siklofosfazen bileşikler "klik kimyası" reaksiyonu ile BODIPY bileşiklerinin bağlanması sonucu suda çözünebilir siklotrifosfazen bileşikler sentezlenmiş ve bileşiklerin yapıları elementel analiz, FT-IR ve NMR teknikleri ile aydınlatılarak fotofiziksel özellikleri araştırılmıştır (Şekil 2.4) [32].



Şekil 2.4. "Klik kimyası" reaksiyonu ile sentezlenmiş suda çözünebilir BODIPY-Fosfazen konjugatları

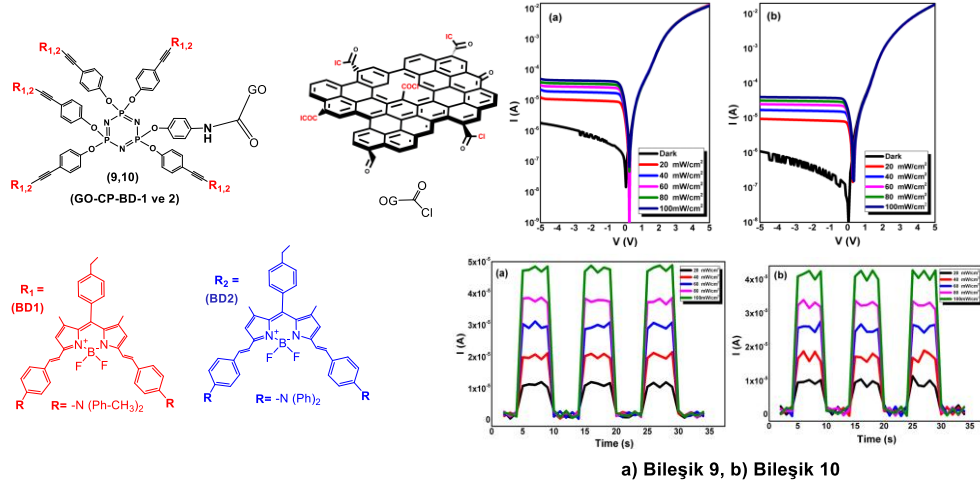
2017 Yılında yapılan bir çalışmada mono ve distiril BODIPY süstituentleri taşıyan siklotrifosfazen bileşikler "klik kimyası" yöntemi ile sentezlenmiştir. Bileşiklerin yapısal karakterizasyonları ^1H , ^{13}C ve ^{31}P -NMR, kütle ve FT-IR spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmış. Bileşiklerin fotofiziksel özellikleri incelenmiş ve singlet oksijen üretme kapasiteleri araştırılmıştır (Şekil 2.5) [33].



Şekil 2.5. "Klik kimyası" reaksiyonu ile sentezlenmiş mono ve distiril grupları içeren BODIPY-Fosfazen konjugatları

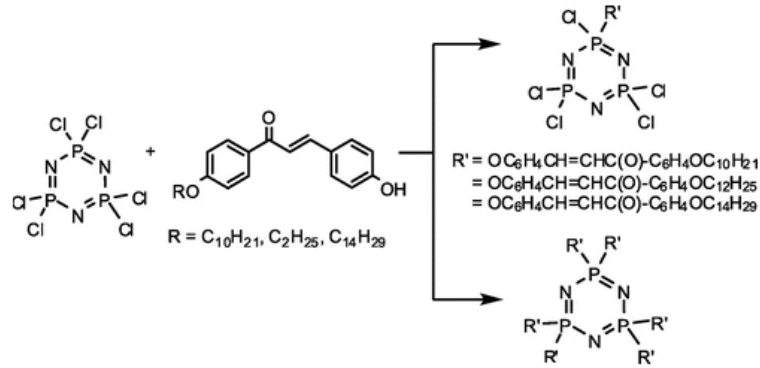
Klik Kimyası sentez yöntemi ile elde edilen bileşiklerinin diyot/fotodiyot araştırmaları üzerine ise sadece bir makaleye rastlanılmıştır. 2020 Yılında yapılan bu çalışmada grafen oksit-BODIPY-siklotrifosfazen hibrit yapıları sentezlenmiş ve bu yapılar kullanılarak üretilen diyotların I-V karakterizasyonları incelenmiştir [34]. Sentezlenen bileşiklerin optik özellikleri incelendiğinde maksimum absorpsiyon dalga boylarının 680-690 nm arasında olduğu bulunmuştur. Molar absorpsiyon katsayı değerleride $5.61 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ve $5.63 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar görünür spektrumda güçlü absorpsiyon sergilediğini ve iyi molar sönme katsayılarına sahip olduğunu göstermektedir. Diyot ve Fotodiyot karakterizasyonunu incelemek için **Şekil 6**'da verilmiş olan ve I-V ölçümleri sonucu **9** numaralı bileşiğin karanlıkta ve 100 mW/cm^2 ışık şiddetinde yapılan ölçüm sonucunda bariyer yükseklikleri sırasıyla 0.45 ve 0.42 eV olarak bulunmuştur. İdealite faktörü ise sırasıyla 9.16 ve 11.48 olarak bulunmuştur. **10** numaralı bileşik için ise sırasıyla idealite faktörü 7.66 ve 9.59 olarak bulunmuştur. Her iki bileşik diyot özelliğine sahip olsa da ideal bir diyot için bu faktör yaklaşık olarak 1'e eşit ya da çok yakın değerlerde olması gerekmektedir. Bu bileşiklerin farklı ışık şiddetlerinde fotoakım karakteristikleri de incelenmiştir (**Şekil 2.6 Akım-Zaman Grafiği**). Şekle dayanarak, aydınlatma açılıp kapatıldığında fotodiyotların yüksek iletkenlikten düşük iletkenliğe doğru tersinir bir değişim gösterdiği anlaşılmaktadır. Bu davranışın kontrolünde yük taşıyıcılarının katkısı bulunmaktadır. Aydınlatmanın başlatılması, serbest yük taşıyıcılarının miktarını arttırmakta, bu da fotoakımın artmasına neden olmaktadır. Ayrıca aydınlatma kapatıldığında ise fotoakımın azalması derin seviyelerde hapsolmuş yük taşıyıcılarına bağlı olabileceği rapor edilmiştir. Bu analizler neticesinde

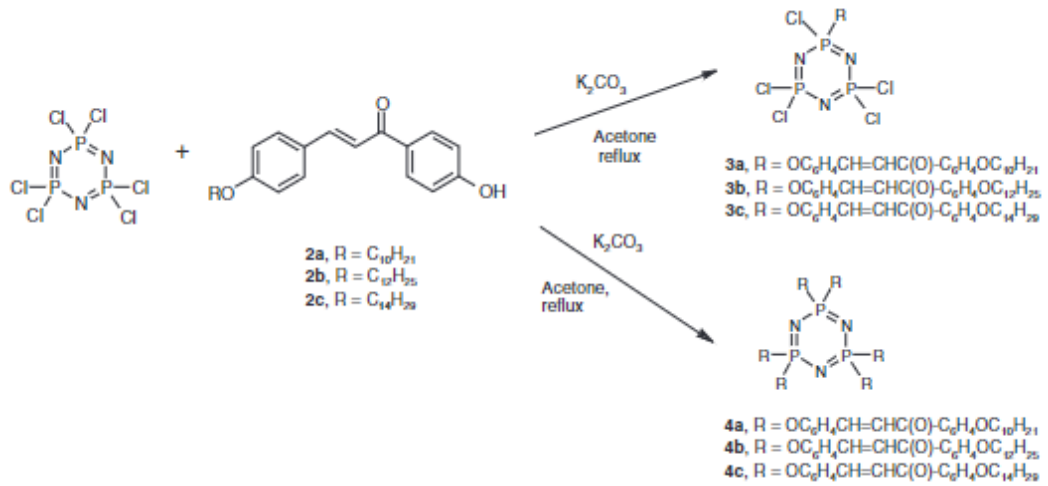
bileşiklerin I_{on}/I_{off} oranları sırasıyla 53,78 ve 285,67 olarak bulunmuştur. Üretilen diyotların fotodiyot veya fotosensör olarak organik tabanlı optoelektronik uygulamalarda kullanılabilme potansiyeline sahip olduğu tespit edilmiştir [34].



Şekil 2.6. "Klik Kimyası" reaksiyonu ile sentezlenmiş grafen ve BODIPY grupları içeren siklotrifosfazen bileşikleri ve I-V Karakterizasyonları

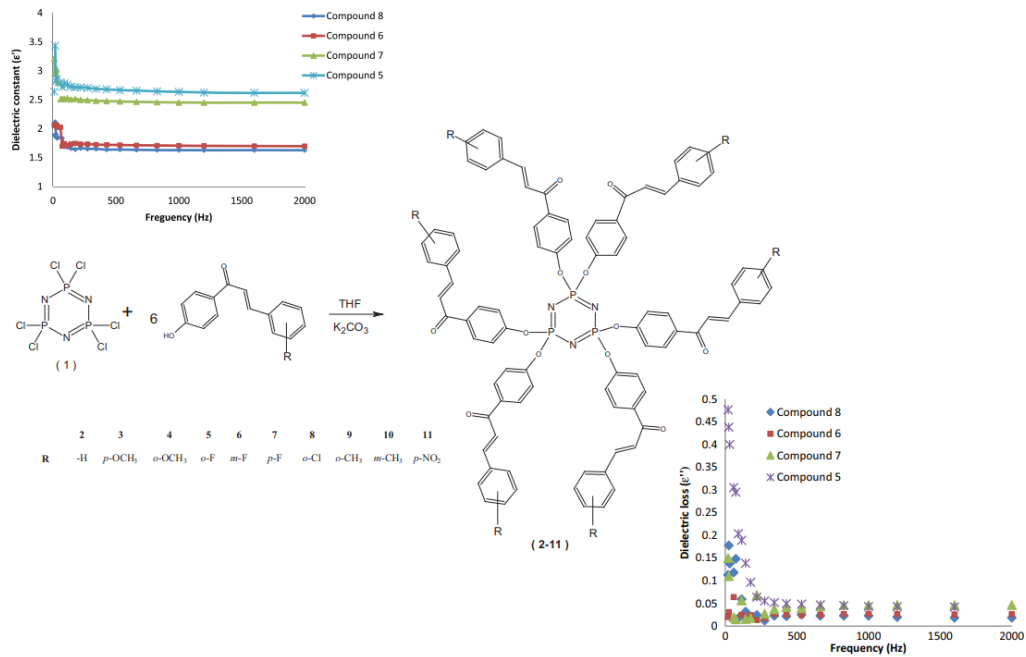
Kalkon bileşiklerinin siklotrifosfazen bileşikleri olan süstitüsyon reaksiyonları ilk olarak 2010 yılında Ngaini ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir [35, 36]. Bu çalışmalardan birincisinde heksaklorosiklotrifosfazen bileşiği, 4-hidroksibenzaldehit ile süstitütü asetofenonların sentezlerinden elde edilen kalkon bileşikleri ile etkileştirilerek mono ve hekza süstitütü siklotrifosfazen bileşikleri elde edilmiştir. Diğer çalışmalarında ise 4-hidroksiasetofenon bileşiği ile süstitütü benzaldehit türevlerinin sentezlerinden elde edilen kalkonların heksaklorosiklotrifosfazenin etkileştirilmesinden mono ve hekza süstitütü siklotrifosfazen türevleri elde edilmiştir. Genel sentez gösterimleri Şekil 2.7'de gösterilmiştir.





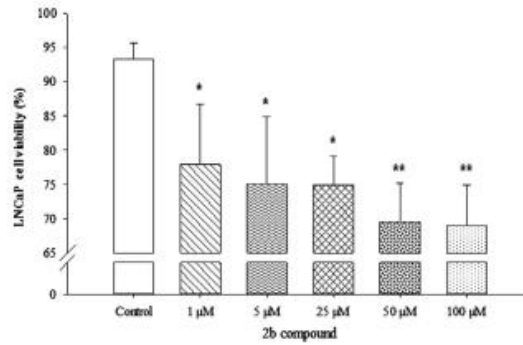
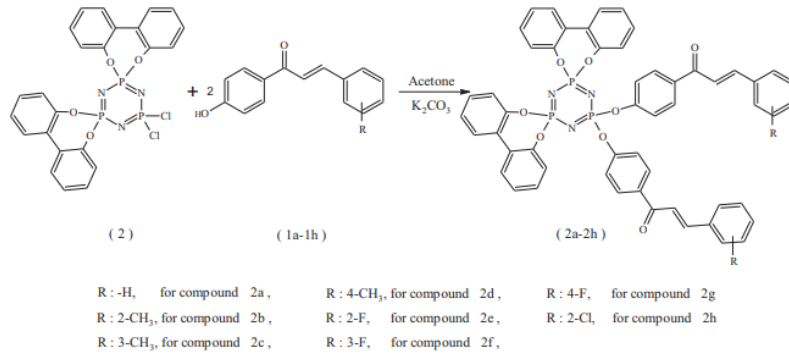
Şekil 2.7. Mono ve Hekza süstitüe kalkon grupları taşıyan siklotrifosfazen bileşiklerinin genel sentez gösterimi

2014 Yılında yapılan bir çalışmada 4-hidroksiasetofenon bileşiği ile süstitüe benzaldehit türevlerinin sentezlerinden elde edilen kalkonların hekzaklorosiklotrifosfazenin etkileştirilmesinden hekzasüstitüesiklotrifosfazen türevleri elde edilmiştir [21]. Bu bileşiklerin oda sıcaklığında 50 Hz ile 2 kHz arasında artan frekansa karşı dielektrik özellikleri (dielektrik sabiti, dielektrik kayıp faktörü ve AC iletkenlik) incelenmiştir. Artan frekansa karşı dielektrik sabitinin önce azaldığı daha sonra sabit kaldığı tespit edilmiştir. Genel sentez gösterimleri Şekil 2.8’de verilmiştir.



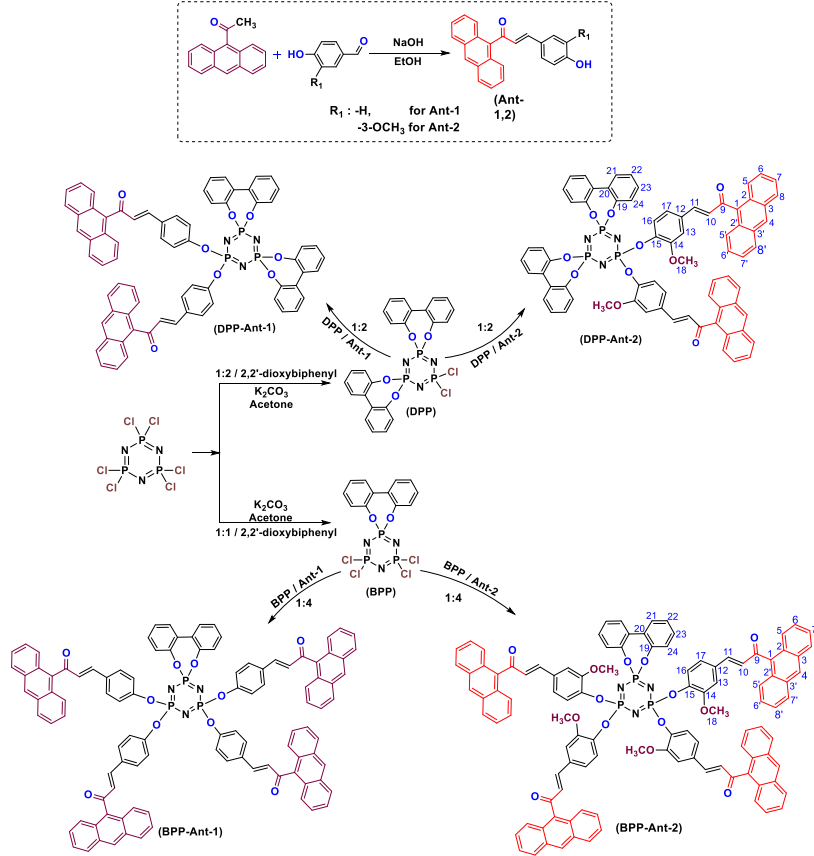
Şekil 2.8. Tamamen kalkon süstitüe grupları içeren siklotrifosfazen bileşikleri

2015 Yılında yapılan bir çalışmada 4-hidroksiasetofenon bileşiği ile süstitüe benzaldehit türevlerinin sentezlerinden elde edilen kalkonların dioksibifenil köprülü siklotrifosfazen bileşiği ile etkileştirilmesinden mono spiro kalkon grupları içeren siklotrifosfazen türevleri sentezlenmiştir (Şekil 2.9) [37]. Sentezlenen bileşiklerin prostat kanser hücre hatlarına (PC-3 ve LNCaP) karşı antikanser aktiviteleri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar bileşiklerin kanser hücre hatlarına karşı hücre canlılıklarında önemli azalmalar meydana getirdiğini ve böylece anti-kanser aktiviteye sahip oldukları ortaya koyulmuştur.

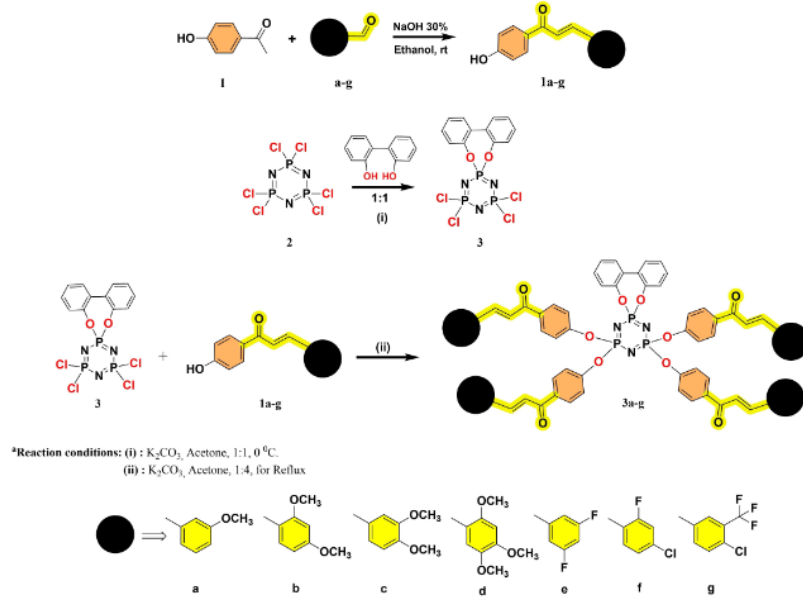


Şekil 2.9. Mono spiro kalkon süstitüe grupları içeren siklotrifosfazen bileşikleri

2019 (Şekil 2.10) ve 2023 (Şekil 2.11) Yıllarında yapılan çalışmalarda kalkon bileşiklerinin dioksibifenil köprülü siklotrifosfazen bileşikleri ile etkileştirilmesinden ayrı ayrı mono ve di spiro kalkon grupları içeren siklotrifosfazen türevleri iki ayrı makale çalışması kapsamında sentezlenmiştir [38, 39]. Sentezlenen bileşikler ağırlıkça farklı oranlarda grafen ile kompozitleri elde edilmiş ve elde edilen kompozitlerin elektriksel özellikleri incelenmiştir. Bileşiklerin yarıiletken özellik sergiledikleri tespit edilmiştir.



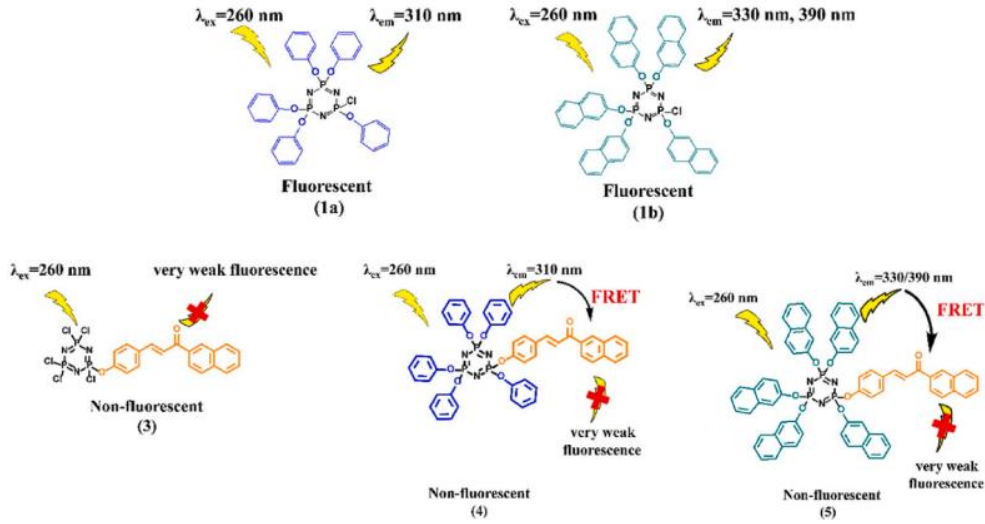
Şekil 2.10. Antrasen yan grupları taşıyan kalkon grupları içeren siklotrifosfazen bileşikleri



Şekil 2.11. Dispiro kalkon süstitüe grupları içeren siklotrifosfazen bileşikleri

2020 Yılında yapılmış olan bir çalışmada ise farklı fosfazen bileşikleri ile mono süstitüe kalkon bileşiği içeren fosfazen yapıları elde edilmiştir [40]. Bileşiklerin fotofiziksel ve molekül içi

enerji transfer özellikleri, kararlı durum/zaman çözümlemeli floresans spektroskopisi, UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi ve uyarılma-emisyon matrisi (EEM) analizi ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, bileşiklerin uyarılmış fenol/naftol grupları ve oksinaftilkalkon grubu arasında oldukça verimli bir molekül içi floresans rezonans enerji transferi (FRET) sergilediği tespit edilmiştir (Şekil 2.12).



Şekil 2.12. Bileşiklerin ve meydana gelen enerji transferinin şematik gösterimi

Sonuç olarak literatür araştırmaları göz önüne alındığında siklofosfazen çekirdeğine farklı sübstitütlerin klik reaksiyonu ile bağlandığı ve önemli uygulama alanları elde edildiği görülmektedir. Yine benzer olarak yapılan çalışmalarda bağlanma fenolik bir -OH grubu içeren kalkon bileşiklerinin fosfor atomundaki -Cl grupları ile yer değiştirmesi üzerinedir. Bu durum kalkon bileşiğinin yapısındaki -OH, -SH, -NH/NH₂ gibi fonksiyonel grupların serbest kalmasını engellemekte ve ayrıca ferrosen gibi büyük gruplarında bağlanmasını zorlaştırmaktadır. Böylece, hem kalkon yapısındaki fonksiyonel grupların serbest halde kalmasını sağlamak hem de ferrosen grubu taşıyan bileşiklerin daha hızlı ve daha kolay bir şekilde bir araya gelmesini sağlamak amacıyla "Klik Kimyası" sentez yöntemi kullanılmıştır. Ayrıca kalkon yapılarının klik reaksiyonu ile siklofosfazen halkasına bağlandığı bileşiklere rastlanılmadığından bu tez çalışması kapsamında yeni siklotrifosfazen merkezli kalkon sübstitüe bileşiği ilk defa bu yöntem ile sentezlendi ve fotofiziksel, DFT, elektriksel, diyot ve fotodiyot özellikleri incelendi. Bu tezde sentezlenen yapılardan ferrosen sübstitüentli fosfazen bileşiğinin saf halde yarı-iletken özelliğe sahip olduğu ve ayrıca diyot ve fotodiyot özellikler sergilediği belirlenmiştir. Böylece bu çalışma ile kalkon-fosfazen bileşiklerine yeni bir sentez ve uygulama alanı kazandırılmış olup bundan sonraki çalışmalara önemli katkıların olacağı düşünülmektedir.

3. MATERİYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Hekzaklorosiklotrifosfazen, 4-aminoasetofenon, ferrosenkarboksaldehit, 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit, potasyum karbonat (K_2CO_3), sodyum hidroksit (NaOH), etanol, aseton, n-hekzan, sodyum nitrit ($NaNO_2$) ve sodyum azit (NaN_3) Merck firmasından temin edilmiştir. Bakır (II) Sülfat pentahidrat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) ve Sodyum L-askorbat Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. NMR çalışmalarında kullanılan döteryumlu çözücü DMSO- d_6 Merck firmasından alınmıştır.

3.2. Spektroskopik Çalışmalar

Bileşiklerin yapısal karakterizasyonlarında ve elektriksel ölçümlerinde aşağıdaki cihazlar kullanılmıştır. Kütle analizleri GTÜ, Kimya bölümünde ve NMR, FT-IR, TGA analizleri Fırat Üniversitesi Kimya bölümü araştırma laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

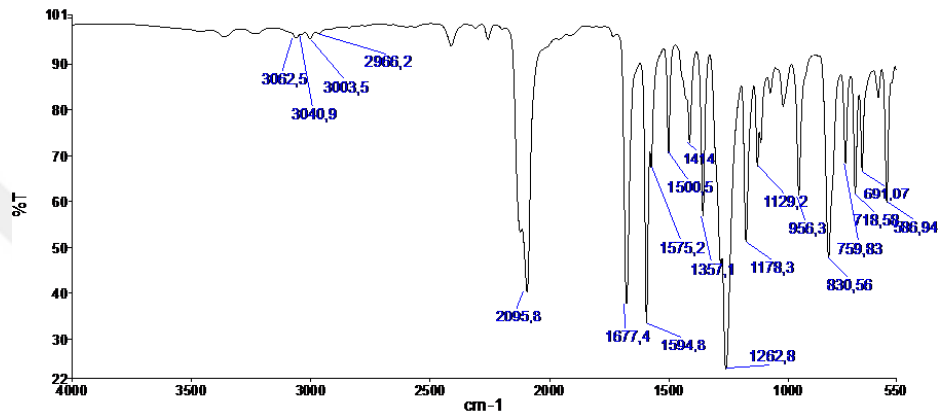
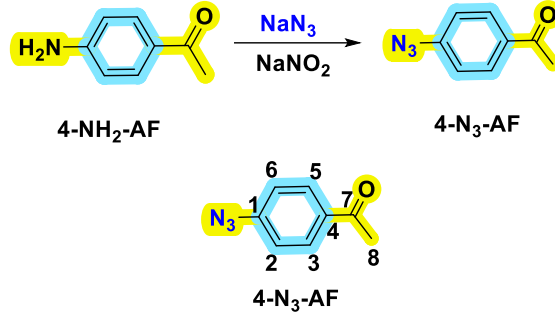
- Infrared spektrumları için Thermo Scientific Nicolet iS5, iD5 ATR üniteli spektrometre,
- ^1H , ^{13}C , ^{31}P -NMR Spektrumları için Bruker DPX-400 High Performance Digital FT-NMR,
- Termal analiz ölçümleri Shimadzu DTA-60 termobalans,
- MALDI-TOF MS ölçümleri Bruker microflex LT cihazında,
- Dielektrik özellikler HIOKI IM3536 empedans analizör cihazı,
- Diyot/fotodiyot analizleri Fytronix I-V karakterizasyon cihazı,
- UV-vis Shimadzu UV-2450 UV-Visible Spektrofotometre cihazı
- Floresans Ölçümler Hitachi F-7000 spektrofluorometre cihazı
- Floresans ömrü (τ_F) Horiba-Jobin-Yvon-SPEX Fluorolog 3-2iHR cihazı kullanılmıştır.

3.3. Sentez ve Karakterizasyon Çalışmaları

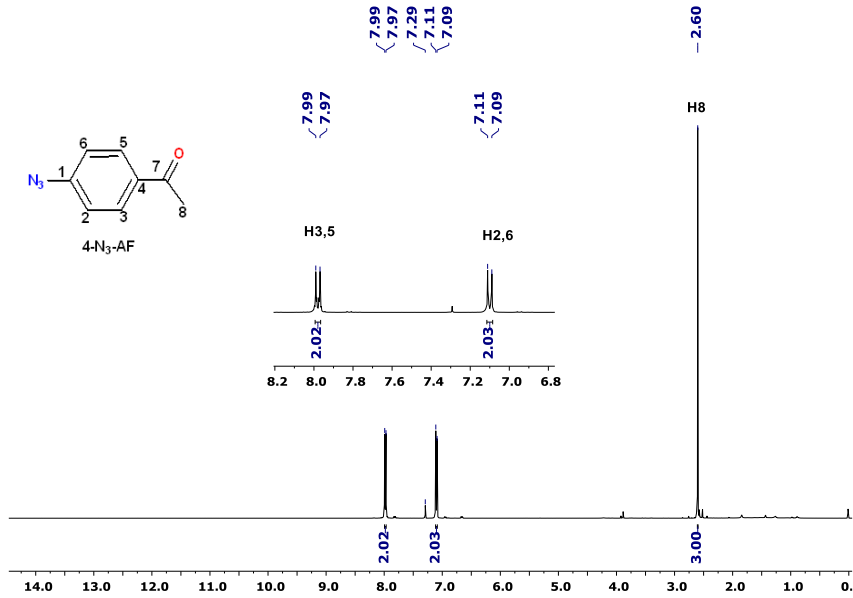
3.3.1. 4-Azidofenil-Metil-Keton Bileşiğinin Sentezi ve Karakterizasyonu (N_3 -AF)

1 Mol 4-aminoasetofenon (**4-NH₂-AF**) 4M HCl çözeltisi içerisinde çözüldü ve buz banyosunda soğutuldu. Üzerine 1 mol sodyum nitrit (**NaNO₂**) sulu çözeltisi damla damla ilave edildi. Daha sonra 1.5 mol sodyum azit (**NaN₃**) sulu çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı [41]. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ve FT-IR ile takip edilerek durduruldu. Yaklaşık reaksiyon süresi 4 saattir. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra madde etil asetat ile ekstrakte edildi ve $MgSO_4$ üzerinde kurutulduktan sonra etil asetat döner buharlaştırıcı yardımıyla buharlaştırıldı.

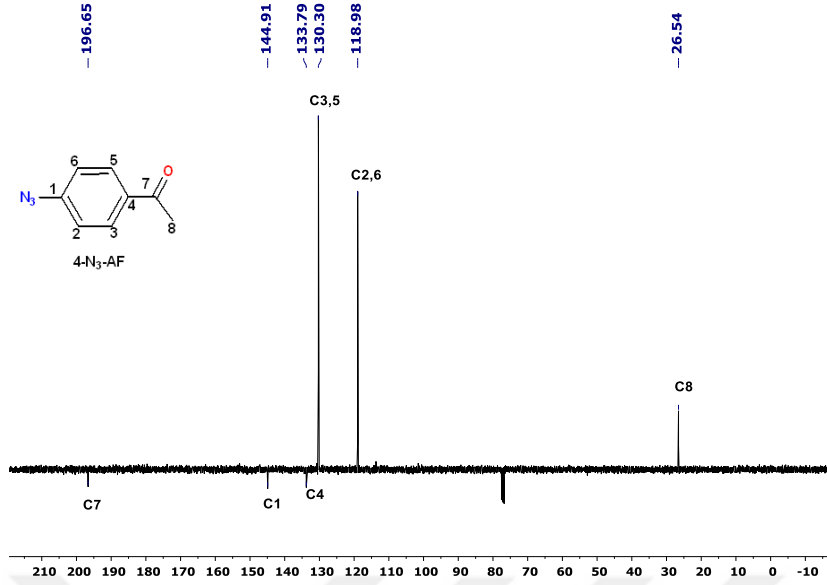
Elde edilen viskoz sıvı soğuk ortamda bekletilerek katılaşması sağlandı.



Şekil 3.1. N₃-AF Bileşiğinin FT-IR Spektrumu (ATR)



Şekil 3.2. N₃-AF Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃-d₁)



Şekil 3.3. N₃-AF Bileşiğinin ¹³C-APT NMR Spektrumu (CDCl₃-d₁)

N₃-AF Bileşiğinin Şekil 3.1'deki FT-IR spektrumu incelendiğinde 4-aminoasetofenon başlangıç bileşiğinin yapısında bulunan –NH₂ piklerinin gözlenmediği ve ürünün oluşması ile birlikte azit (-N₃) piki 2100 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Ayrıca, aromatik –CH gerilme titreşimleri 3060 cm⁻¹'de, keton karbonili 1665 cm⁻¹'de, aromatik –C=C bağlarına ait gerilme titreşimleri 1550 ve 1590 cm⁻¹'de gözlenmiştir.

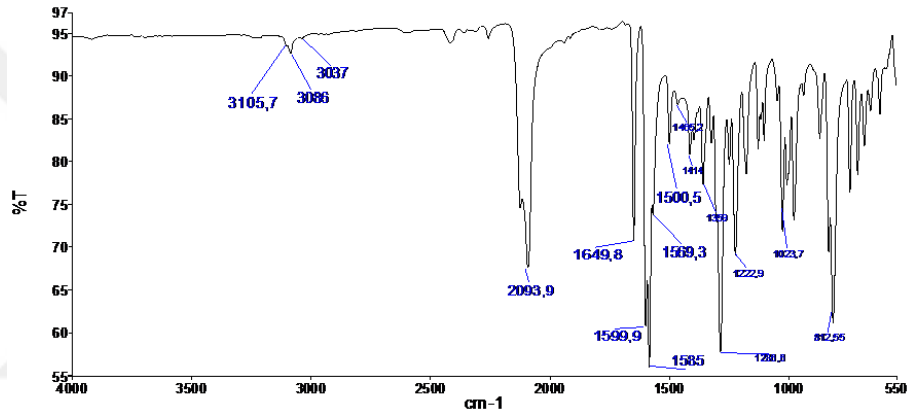
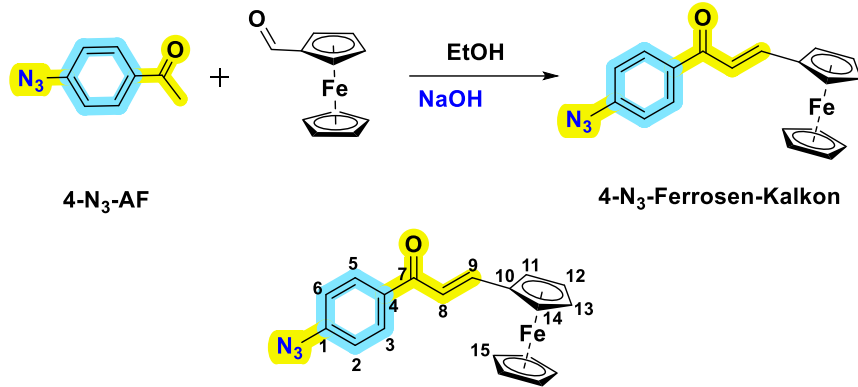
Şekil 3.2'deki ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde 4-aminoasetofenon başlangıç bileşiğinin yapısında bulunan –NH₂ protonlarının gözlenmediği görülmektedir. Reaksiyonun gerçekleştiğinin en önemli kanıtı sayılabilir. Ayrıca, diğer proton pikleri ve integral yükseklikleri yapı ile uyumlu olup ürünü desteklemektedir.

Şekil 3.3'deki ¹³C-APT NMR spektrumu incelendiğinde ise yine farklı olarak 4-aminoasetofenon başlangıç bileşiğinin yapısında bulunan –NH₂ grubunun bağlı olduğu ipso karbonu 196.65 ppm'de gözlenmiştir. Diğer pikler yapı ile uyumlu olup ürünün oluştuğunu desteklemektedir.

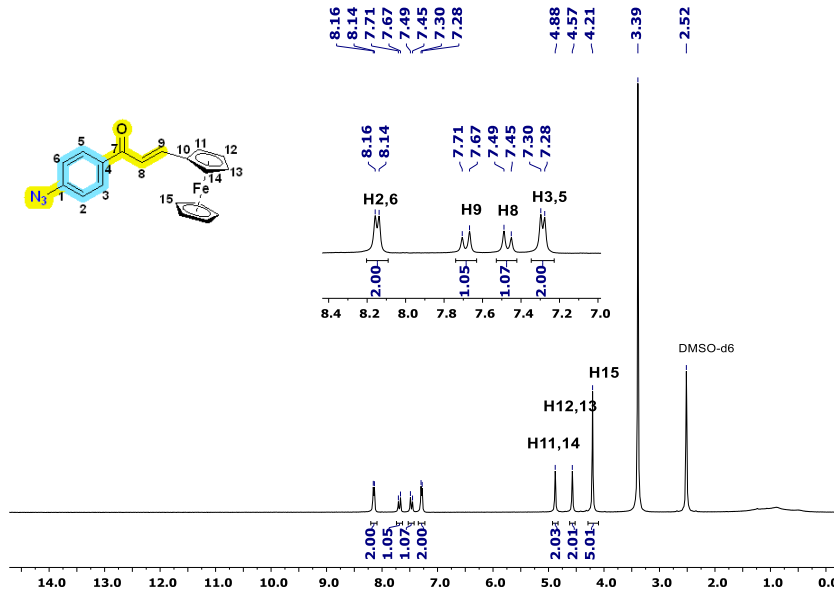
3.3.2. Azit Uç Gruplu Ferrosen Kalkon Bileşiğinin Sentezi ve Karakterizasyonu (4-N₃-Ferrosen-Kalkon)

4-N₃-Ferrosen-Kalkon bileşiği Claisen-Schmidt kondenzasyon reaksiyonuna göre elde edildi. İçerisinde 80 mL etil alkol bulunan 250 mL'lik reaksiyon balonuna 1 g (0.15 mmol) 4-N₃-AF bileşiği ilave edildi. Ardından üzerine %30'luk NaOH çözeltisinden yaklaşık 15 mL yavaş yavaş ilave edildi [42]. Reaksiyon bu şekilde 15 dk devam etti. Son olarak karışımın üzerine 2 g (0.16 mmol) antrasenkarboksaldehit ilave edilerek reaksiyon oda sıcaklığında karıştırıldı. TLC ile reaksiyon takip edilerek sonlandırıldı ve buzlu su içerisine döküldü ve 4 N'lık HCl çözeltisi ile Ph

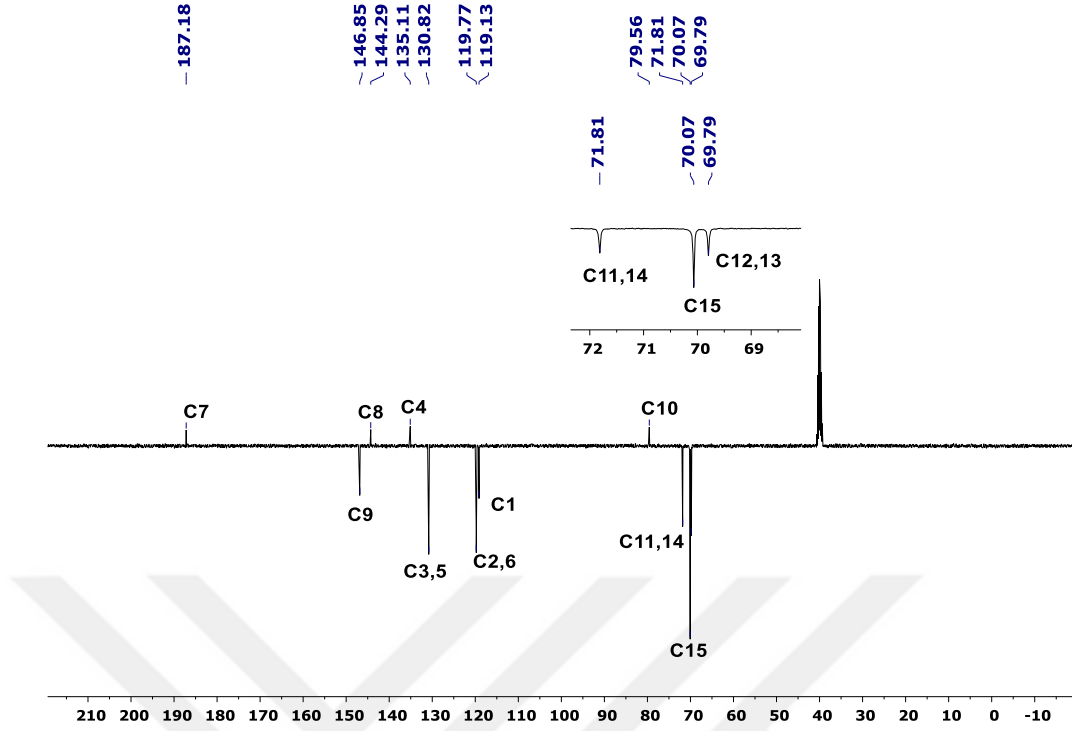
yaklaşık 6 olana kadar ilave edilerek karıştırılır. Çöken turuncu renkli katı madde saf olarak elde edildi. Yaklaşık reaksiyon süresi 24 saattir. Molekül ağırlığı 357.19 g/mol.



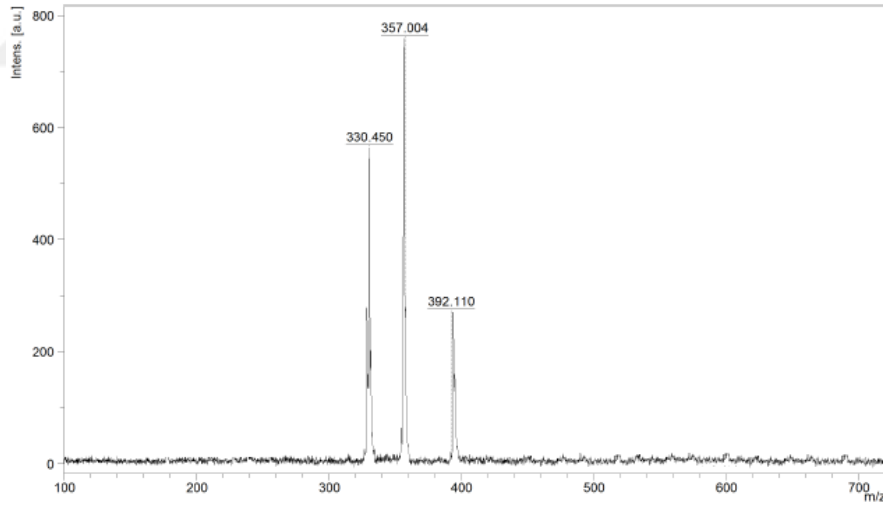
Şekil 3.4. 4-N₃-Ferrosen-Kalkon Bileşiğinin FT-IR Spektrumu (ATR)



Şekil 3.5. 4-N₃-Ferrosen-Kalkon Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu (DMSO-d₆)



Şekil 3.6. 4-N₃-Ferrosen-Kalkon Bileşiğinin ¹³C-APT NMR Spektrumu (DMSO-d₆)



Şekil 3.7. 4-N₃-Ferrosen-Kalkon Bileşiğinin MALDI-TOF MS Spektrumu

4-N₃-Ferrosen-Kalkon bileşiğinin Şekil 3.4'deki FT-IR spektrumu incelendiğinde azidoketon (**4-N₃-AF**) başlangıç bileşiğinin yapısındaki 1665 cm⁻¹'de bulunan keton karbonili kalkon bileşiğinin oluşması ile 1649 cm⁻¹'e kaydığı ve keton karbonilinin gözlenmemiştir. Ayrıca, aromatik –CH gerilme titreşimleri ve ferrosen halkasındaki –CH gerilme titreşimleri 3037, 3086 ve 3105 cm⁻¹'de, –C=C bağlarına ait gerilme titreşimleri 1500, 1569 ve 1599 cm⁻¹'de gözlenmiştir.

Şekil 3.5'deki ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde azidoketon (**4-N₃-AF**) başlangıç bileşiğinin yapısında bulunan alifatik $-\text{CH}_3$ protonlarının gözlenmediği görülmektedir. Ayrıca ferrosen halkasındaki $-\text{CH}$ protoblarının varlığı ve olefin protonlarının gözlenmesi reaksiyonun gerçekleştiğinin en önemli kanıtı sayılabilir. Ayrıca, diğer proton pikleri ve integral yükseklikleri yapı ile uyumlu olup ürünü desteklemektedir.

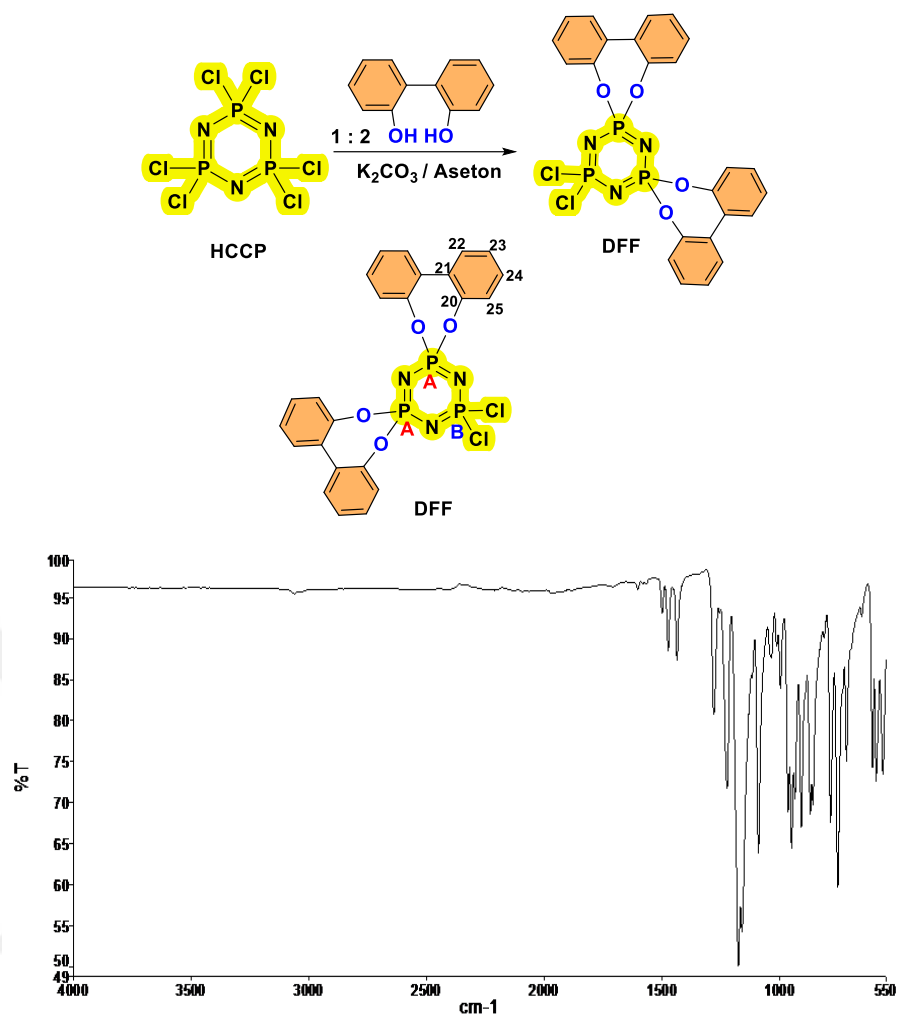
Şekil 3.6'deki ^{13}C -APT NMR spektrumu incelendiğinde ise yine farklı olarak azidoketon (**4-N₃-AF**) başlangıç bileşiğinin yapısında bulunan keton karbonilinin ($-\text{C}=\text{O}$) ferrosen ile etkileşmesi sonucu oluşan kalkon bileşiğinde 187.18 ppm'e kaydığı görülmektedir. Ferrosen halkasına ait piklerin varlığı keton yapısındaki alifatik $-\text{CH}_3$ karbon pikinin olmaması yapının oluştuğunun en önemli göstergesidir. Diğer pikler yapı ile uyumlu olup ürünün oluştuğunu desteklemektedir.

4-N₃-Ferrosen-Kalkon bileşiğinin teorik olarak hesaplanan molekül ağırlığı 357.16 g/mol'dür. Şekil 3.7'deki **MALDI-TOF MS** spektrumu incelendiğinde moleküler iyon pikinin 357 m/z bulunmuştur. Teorik olarak hesapla örtüştüğü görülmektedir.

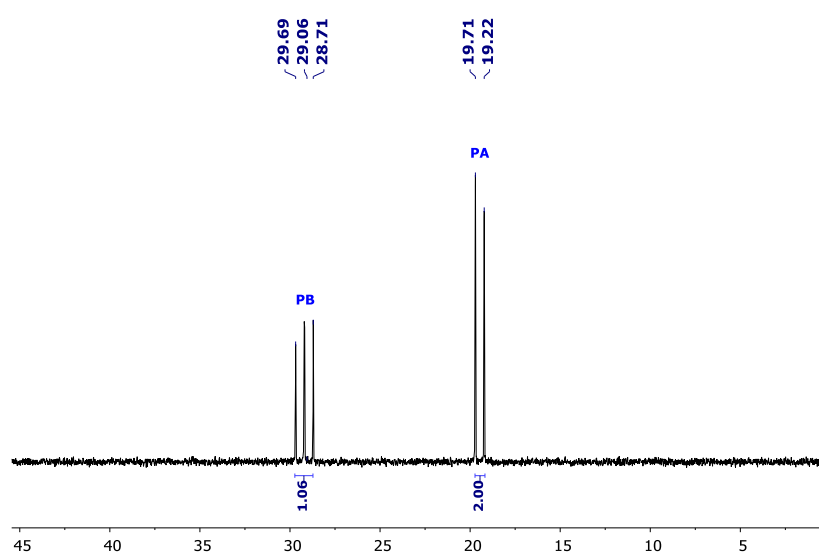
3.3.3. Dioksibifenil Grupları Taşıyan Dispirosiklotrifosfazen Bileşiğinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Dioksibifenil Grupları Taşıyan Dispirosiklotrifosfazen bileşiği (**DFF**) heksaklorosiklotrifosfazen (**HCCP**) ile 2,2'-dioksibifenil'in 1:2 oranında etkileştirilmesi ile literatürdeki metoda benzer yol ile sentezlendi, saflaştırıldı ve karakterize edildi [43]. Aşağıda detaylı sentez prosedürü ve karakterizasyon spektrumları Şekil 3.8-3.11'de verilmiştir.

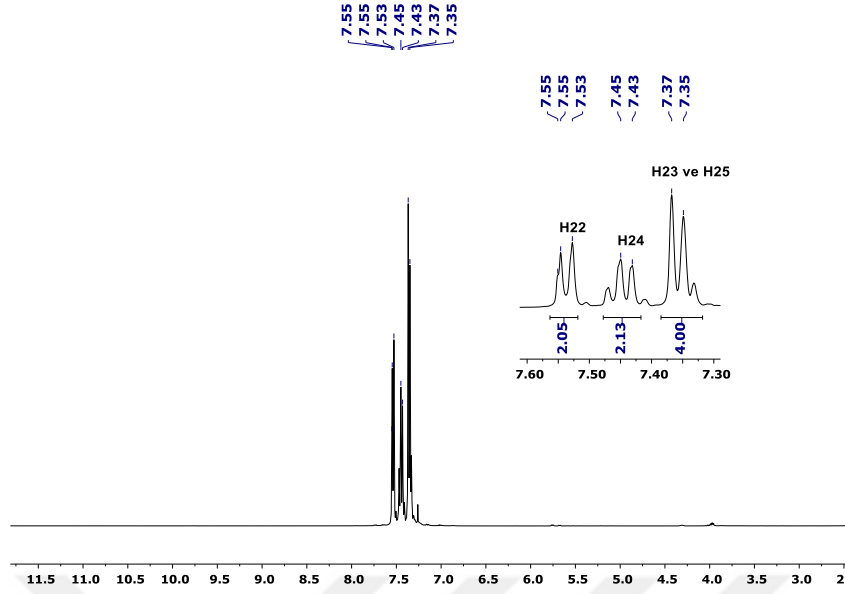
Argonlu havasız ortam reaksiyon sisteminde 144.80 mmol K_2CO_3 içerisinde 100 mL aseton bulunan üç ağızlı balona ilave edildi. Karışım 5-10 dk. karıştırıldı ve 29.38 mmol heksaklorosiklotrifosfazen (**HCCP**) eklendi. Ardından reaksiyon ortamı 0 °C'ye soğutuldu. Son olarak 57.49 mmol 2,2'-bifenol reaksiyon ortamına eklendi ve reaksiyon başlatıldı. Reaksiyon oda sıcaklığında 2 saat devam ettirildi ve ardından durduruldu. Reaksiyonun çözücüsü aseton buharlaştırıldıktan sonra katı madde diklormetan ile ekstrakte (5*50 mL) edildi. Diklormetan döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırılmasıyla beyaz katı madde saf olarak elde edildi. **DFF** bileşiği asetonda kristallendirildi. Verim %85 (14.32 g). Molekül ağırlığı ($\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Cl}_2\text{N}_3\text{P}_3$): 574.23 g/mol'dür.



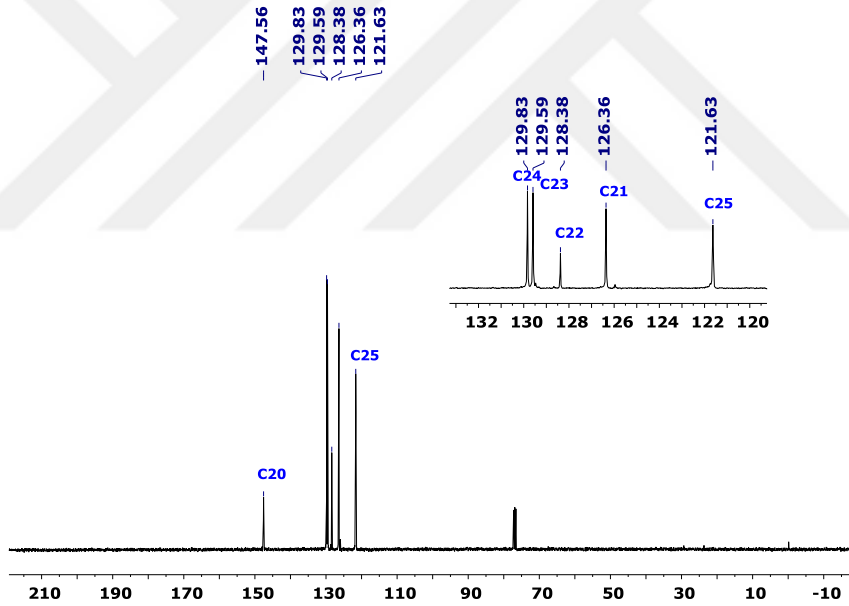
Şekil 3.8. DFF Bileşiğinin FT-IR Spektrumu (ATR)



Şekil 3.9. DFF Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu (Kloroform- d_1)



Şekil 3.10. DFF Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu (Kloroform- d_1)

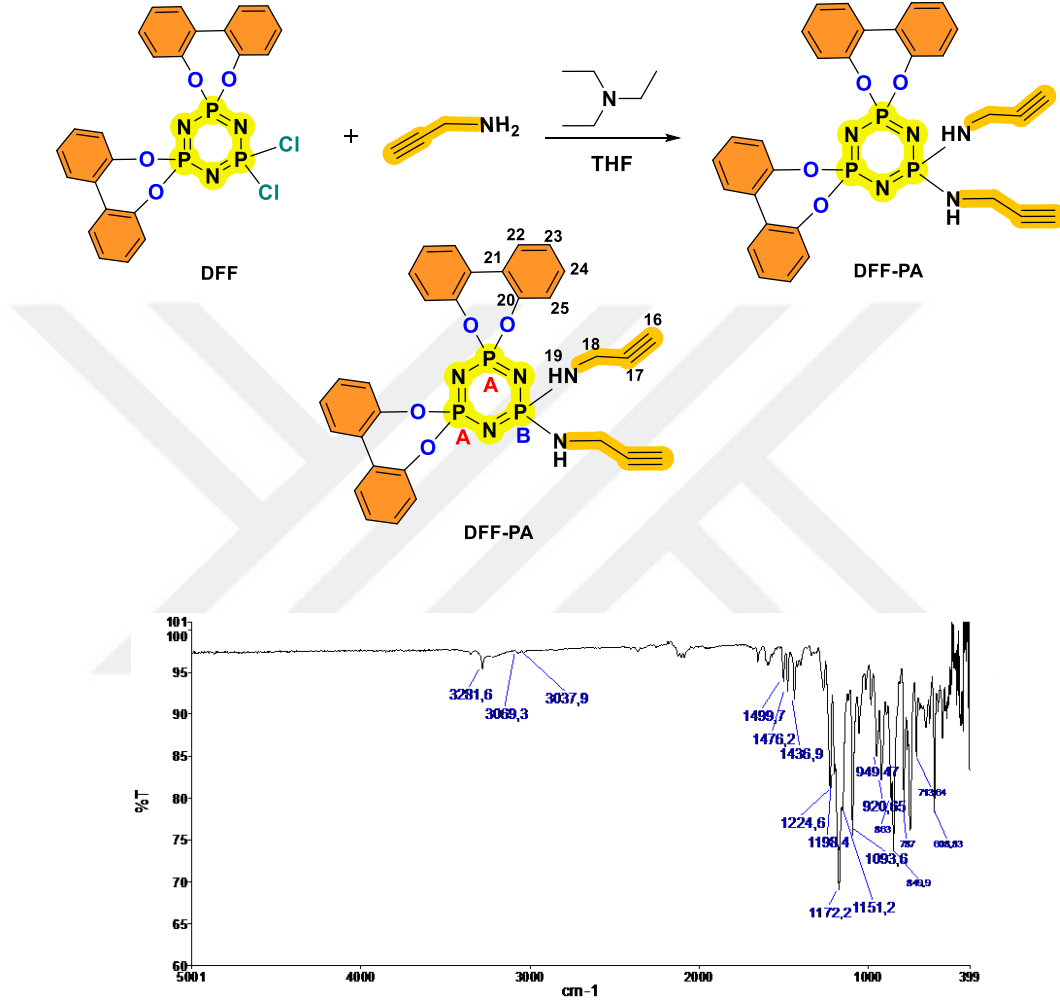


Şekil 3.11. DFF Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu (Kloroform- d_1)

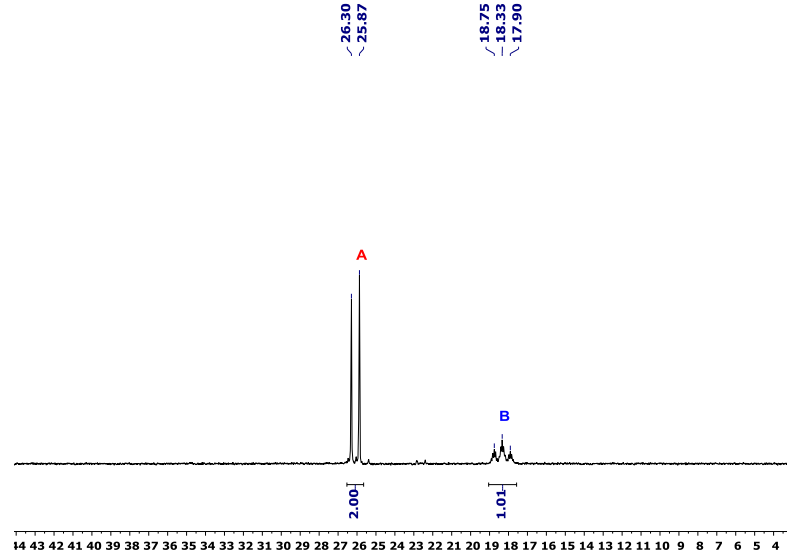
3.3.4. Alkin Uç Gruplu Spiro Siklotrifosfazenin Sentezi ve Karakterizasyonu (DFF-PA)

İçerisinde 60 mL tetrahidrofuran bulunan tek boyunlu reaksiyon balonuna 0.87 mmol (0.5 g) **DFF** bileşiği ilave edildi ve çözülünceye kadar karıştırıldı. Üzerinde 4.35 mmol (0.44 g, 603.51 mmL) trietilamin ilave edildi. Son olarak 3.48 mmol (0.19 g, 225 mmL) propargil amin yavaş yavaş ilave edildi ve reaksiyon oda sıcaklığında karıştırıldı. İnce tabaka kromatografisi ile takip edilerek durduruldu (bir gece oda sıcaklığında devam ettikten sonra 3 saat reflaks oldu). Reaksiyon durdurulduktan sonra karışım süzüldü ve reaksiyon ortamındaki oluşan tuzlardan ayrıldı.

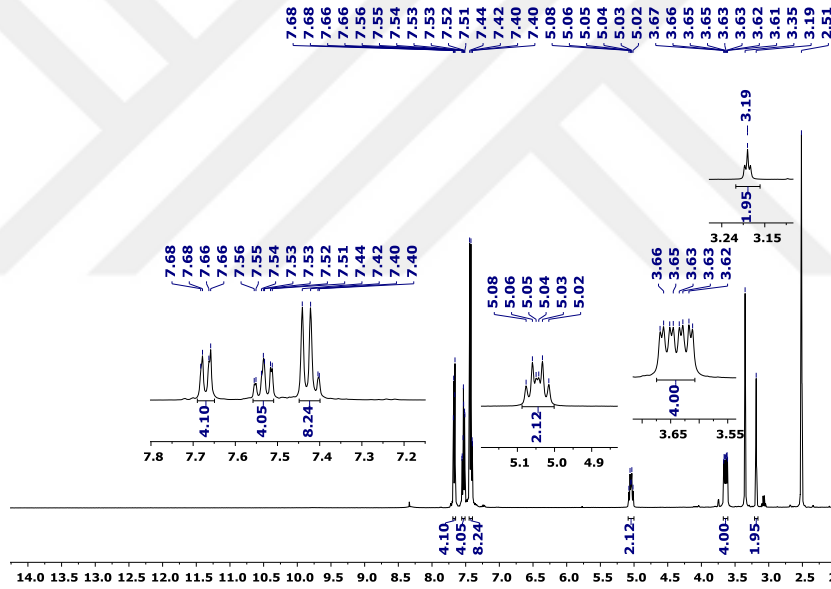
Süzüntünün çözücüsü rotary evaporatörde buharlaştırıldıktan sonra kloroformda çözülerek n-hekzan içerisinde çöktürüldü (1:20). Çöken krem renkli katı madde süzülerek ayrıldı. İnce tabakada tekrar kontrol edildi tek nokta olduğu görüldü. 0.45 g %85 verimle saf olarak elde edildi. Molekül ağırlığı ($C_{30}H_{24}N_5O_4P_3$): 611.47 g/mol'dür.



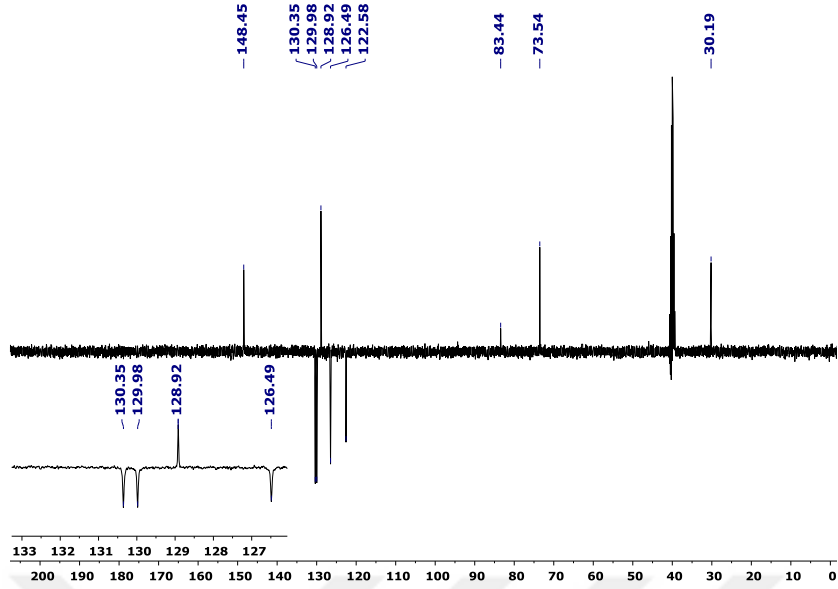
Şekil 3.12. DFF-PA Bileşiğinin FT-IR Spektrumu (ATR)



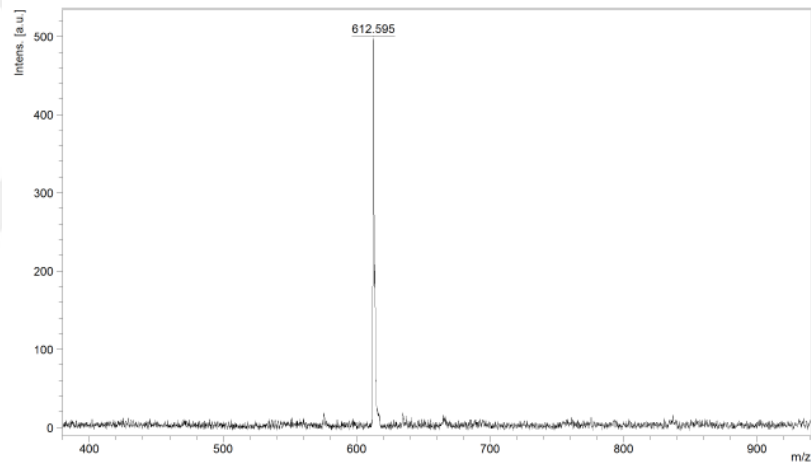
Şekil 3.13. DFF Bileşiğinin ³¹P-NMR Spektrumu (DMSO-d₆)



Şekil 3.14. DFF-PA Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu (DMSO-d₆)



Şekil 3.15. DFF-PA Bileşiğinin ^{13}C -APT NMR Spektrumu (DMSO-d_6)



Şekil 3.16. DFF-PA bileşiğinin MALDI-TOF-kütle spektrumu

DFF-PA bileşiğinin Şekil 3.12’deki verilen FT-IR spektrumu incelendiğinde propargil amin grubunun halkaya bağlanması ile $-\text{NH}$ gerilme titreşimi singlet bir pik şeklinde 3281 cm^{-1} ’de gözlenmiştir. Yapıya ait $-\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimleri, fosfazen halkasının $-\text{P}=\text{N}-$ gerilme titreşimleri ve $\text{P}-\text{O}-\text{Ph}$ pikinin varlığı yapıyı doğrulayan sonuçlardır.

DFF-PA bileşiğinin Şekil 3.13’de verilen ^{31}P -NMR spektrumu incelendiğinde propargilin bağlanması ile tek fosfor olarak verilen P_B ’nin triplet bir pik olarak 18.33 ppm ’e kaydığı bağlanmanın en önemli kanıtlarındandır. Ayrıca, ^{31}P -NMR spektrumunda DFF bileşiğine ait fosfor piklerinin gözlenmemesi yapının oluştuğunu göstermektedir. Spin sistemi ise A_2B olduğu yapıdan ve spektrumdan anlaşılmaktadır.

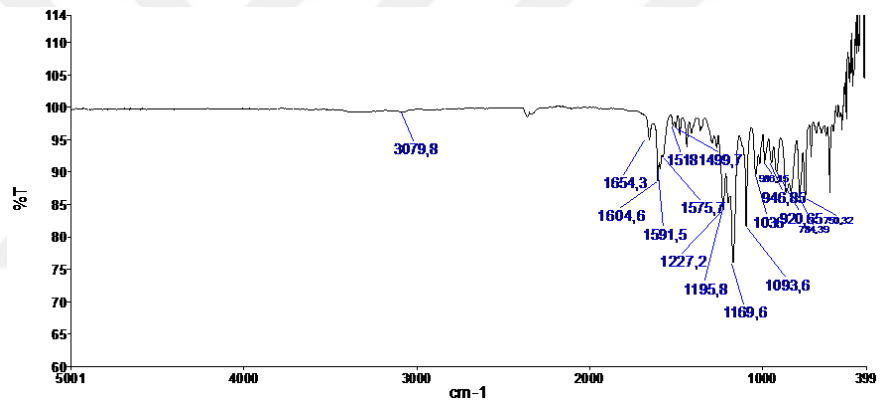
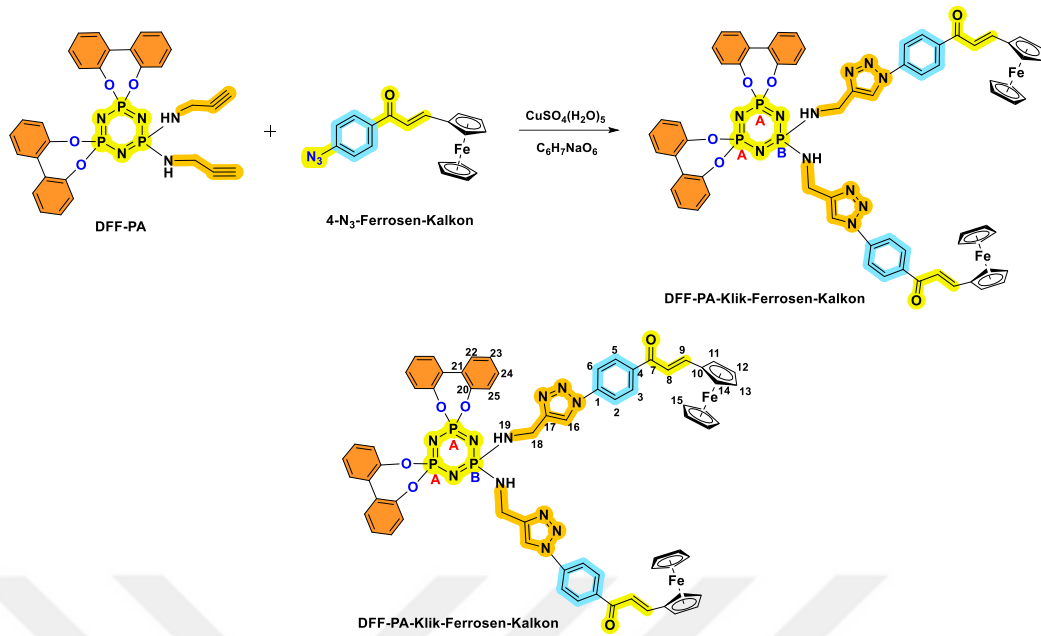
DFF-PA bileşiğinin **Şekil 3.14**'de verilen ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde propargilin yapısındaki 2 protonluk $-\text{NH}_2$ piklerinin yapının oluşması ile bir proton olarak 5.04 ppm'de gözlenmiştir. Aromatik protonların varlığı, alifatik $-\text{CH}_2-$ ve $\equiv\text{CH}$ protonlarının varlığı ile birlikte integral yüksekliklerinin yapı ile uyumlu olması bileşiğin elde edildiğini doğrulayan sonuçlardır.

DFF-PA bileşiğinin **Şekil 3.15**'de verilen ^{13}C -APT NMR spektrumu incelendiğinde propargil aminin yapısında bulunan alifatik karbon pikleri spektrumda görülmektedir. Karbon sayıları ve karakteristik piklerin spektrumda açıkça görülmesi ile yapının oluştuğu anlaşılmaktadır.

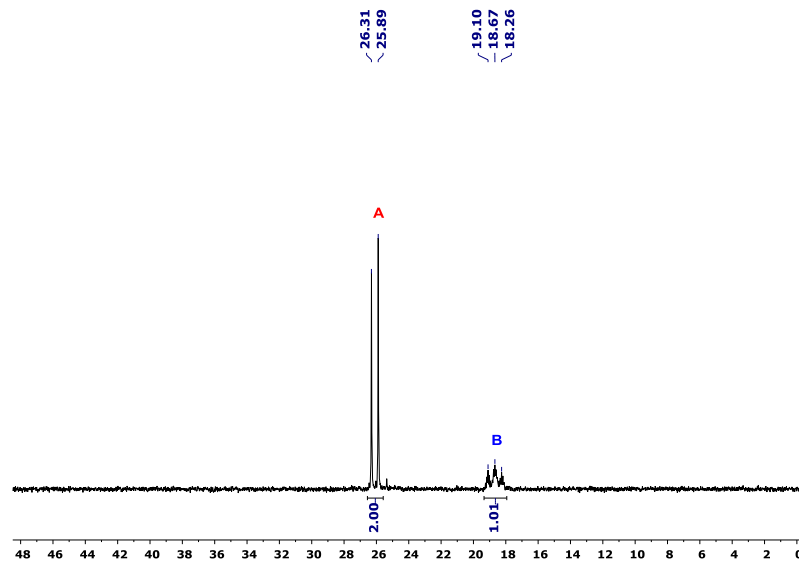
Bileşiğin **Şekil 3.16** verilen MALDI-TOF MS spektrumu incelendiğinde molekül ağırlığı 612.595 m/z olarak bulunmuştur. Teorik olarak hesaplanan molekül ağırlığı ise 611.47 g/mol dır. Deneysel olarak bulunan sonuçla uyumlu olup yapının en önemli kanıtlarındandır.

3.3.5. Ferrosen Kalkon Grupları Taşıyan Spiro Siklotrifosfazen Bileşiğinin Klik Yöntemine Göre Sentezi ve Karakterizasyonu (DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon)

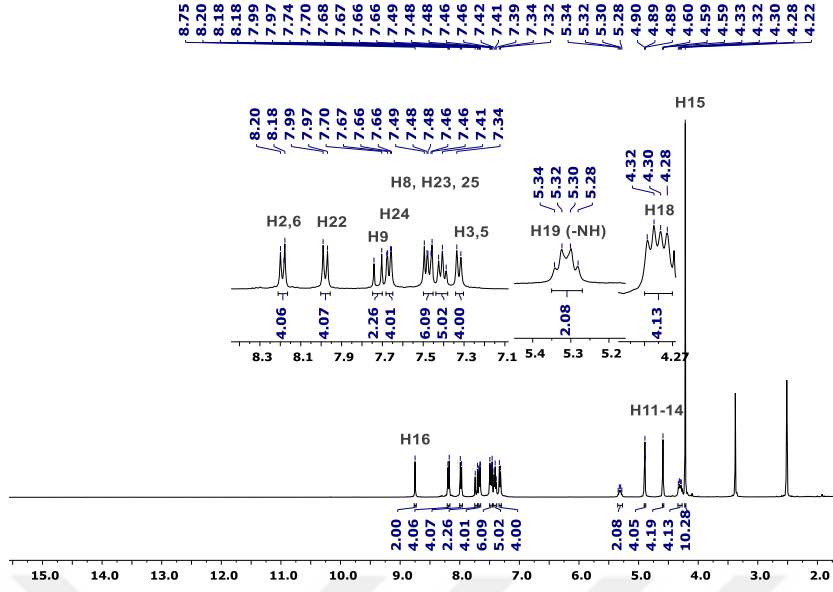
İçerisinde 20 mL tetrahidrofuran bulunan tek boyunlu reaksiyon balonuna 0.41 mmol (0.25 g) **DFF-PA** bileşiği ilave edildi ve çözülünceye kadar karıştırıldı. Üzerinde 0.82 mmol (0.29 g) **4-N₃-Ferrosen-Kalkon** ilave edildi. Son olarak 0.082 mmol (20.5 mg) $\text{CuSO}_4(\text{H}_2\text{O})_5$ ve 0.65 mmol (129.6 mg) sodyum askorbat maddeleri 5 mL Su içerisinde karıştırıldıktan sonra (Çözünme gerçekleşene kadar karıştırıldı) reaksiyon karışımına ilave edildi ve reaksiyon oda sıcaklığında karıştırıldı. İnce tabaka kromatografisi (DFF-PA maddesinin bitmesi takip edildi) ve FT-IR spektrumları (Azit piki kaybolana kadar takip edildi) ile takip edilerek durduruldu. Reaksiyon durdurulduktan sonra bir süre bekletildi ve ardından çöken katı madde süzülerek ayrıldı. Çözücü karışımı ise su içerisinde çöktürüldü ve ardından çöken katı madde süzülerek ayrıldı ve bol su ile yıkandı. İnce tabakada tekrar kontrol edildi tek nokta olduğu görüldü. 0.45 g %83 verimle saf olarak elde edildi. Molekül ağırlığı ($\text{C}_{68}\text{H}_{54}\text{Fe}_2\text{N}_{11}\text{O}_6\text{P}_3$): 1325.86 g/mol'dür.



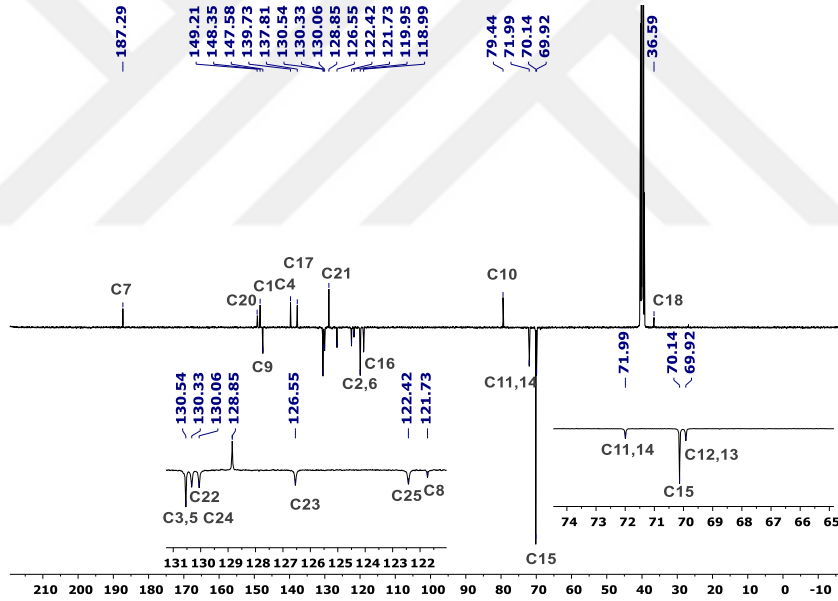
Şekil 3.17. DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon Bileşiğinin FT-IR Spektrumu (ATR)



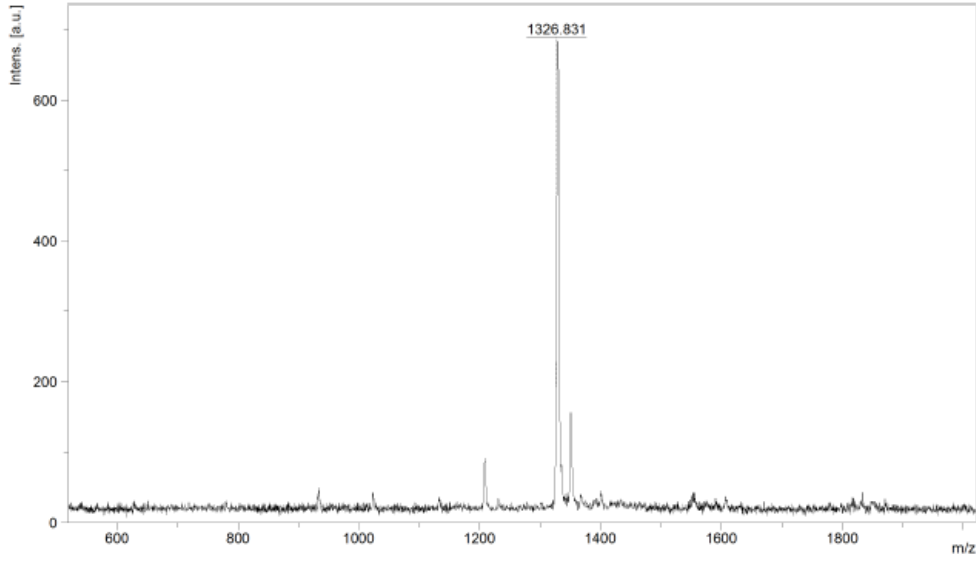
Şekil 3.18. DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon Bileşiğinin ³¹P-NMR Spektrumu (DMSO-d₆)



Şekil 3.19. DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu (DMSO-d₆)



Şekil 3.20. DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon Bileşiğinin ¹³C-APT NMR Spektrumu (DMSO-d₆)



Şekil 3.21. DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon bileşiğinin MALDI-TOF-kütle spektrumu

DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon bileşiğinin Şekil 3.17’de verilen FT-IR spektrumu incelendiğinde azit uç gruplu ferrosen kalkonun halkaya bağlanması azit pikinin görünmemesi, kalkon halkasındaki C=O gerilme titreşiminin 1654 cm^{-1} ’e kaydığı gözlenmiştir. Yapıya ait C=C gerilme titreşimleri, fosfazen halkasının P=N - gerilme titreşimleri ve P-O-Ph pikinin varlığı yapıyı doğrulayan sonuçlardır.

DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon bileşiğinin Şekil 3.18’de verilen ^{31}P -NMR spektrumu incelendiğinde kalkon bileşiğinin bağlanması ile tek fosfor olarak verilen P_B ’nin triplet bir pik olarak 18.67 ppm ’e kaydığı görülmektedir. Spin sistemi ise A_2B olduğu yapıdan ve spektrumdan anlaşılmaktadır.

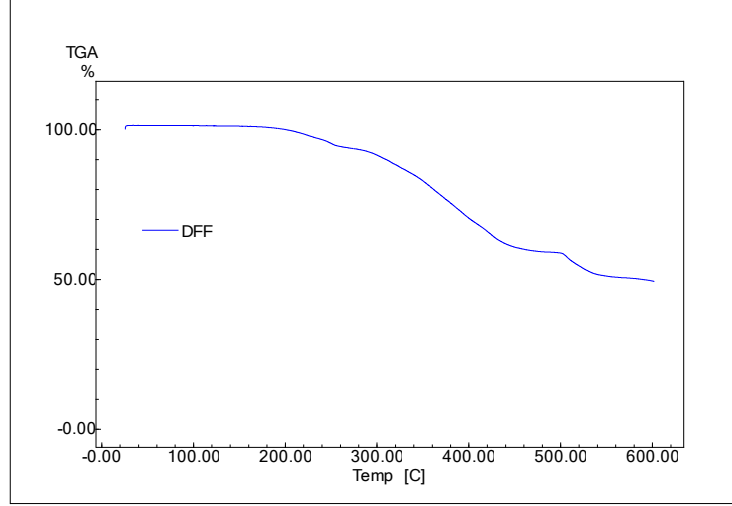
DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon bileşiğinin Şekil 3.19’da verilen ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde ferrosen kalkon bileşiğinin yapısındaki olefin protonlarının varlığı, ferrosen yapısındaki CH gruplarının varlığı ile birlikte integral yüksekliklerinin yapı ile uyumlu olması bileşiğin elde edildiğini doğrulayan sonuçlardır.

DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon bileşiğinin Şekil 3.20’de verilen ^{13}C -APT NMR spektrumu incelendiğinde de ferrosen kalkon yapısında bulunan karbon pikleri spektrumda görülmektedir. Karbon sayıları ve karakteristik piklerin spektrumda açıkça görülmesi ile yapının oluştuğı anlaşılmaktadır.

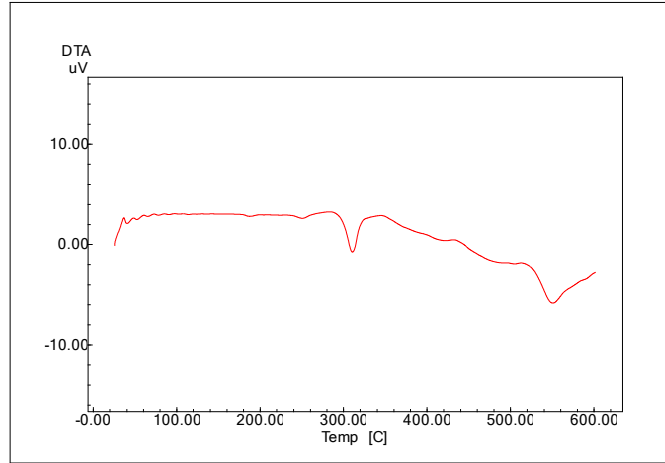
Şekil 3.21’deki bileşiğin MALDI-TOF MS spektrumu incelendiğinde molekül ağırlığı 1326.831 m/z olarak bulunmuştur. Teorik olarak hesaplanan molekül ağırlığı ise 1325.86 g/mol dür. Deneyssel olarak bulunan sonuçla uyumlu olup yapının en önemli kanıtlarındandır.

3.4. Termal Özellikler

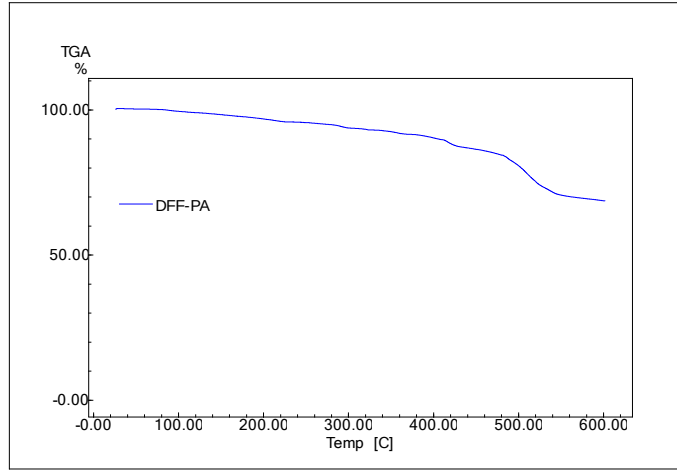
4-N₃-Ferrosen-Kalkon, DFF, DFF-PA ve DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon bileşiklerinin termal özelliklerini incelemek amacıyla DTA-60 birleşik sistem kullanıldı. Toz halindeki bileşiklerin sırasıyla TGA analizleri gerçekleştirildi. Bu amaç için ortalama 5 mg toz numuneleri alüminyum kaplarda azot atmosferinde oda sıcaklığından 600 °C'ye kadar 10 °C/dk ısıtma hızıyla ısıtıldı. Bileşiklerin TGA ve DTA eğrileri Şekil 3.22-3.29'da verilmiştir.



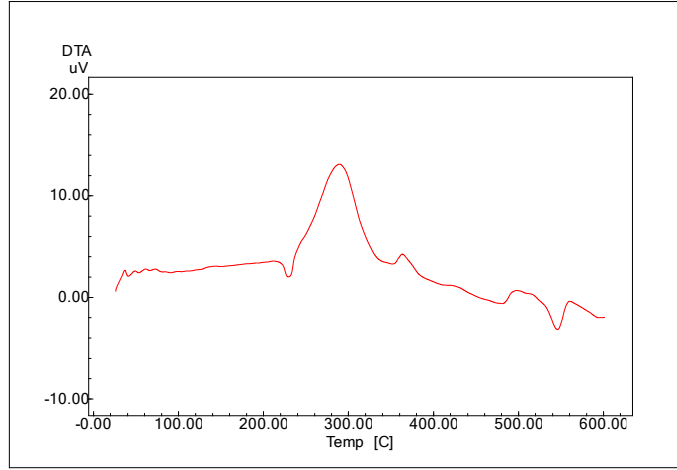
Şekil 3.22. DFF bileşiğinin TGA eğrisi



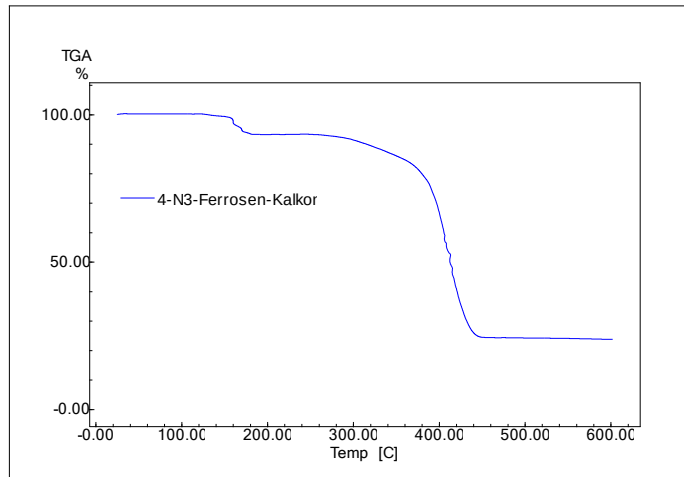
Şekil 3.23. DFF bileşiğinin DTA eğrisi



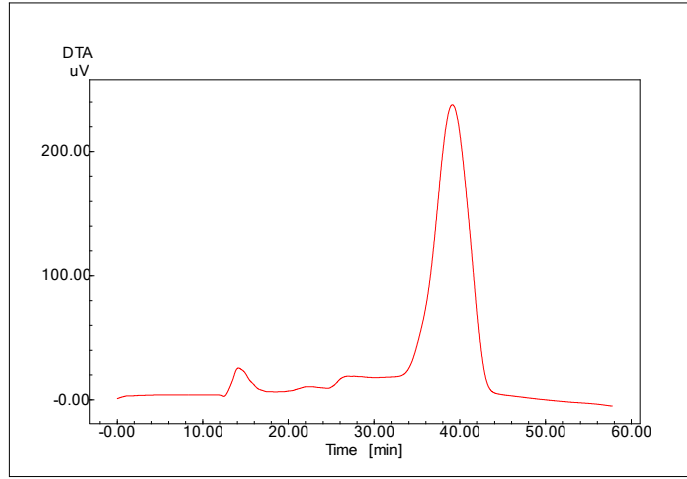
Şekil 3.24. DFF-PA bileşiğinin TGA eğrisi



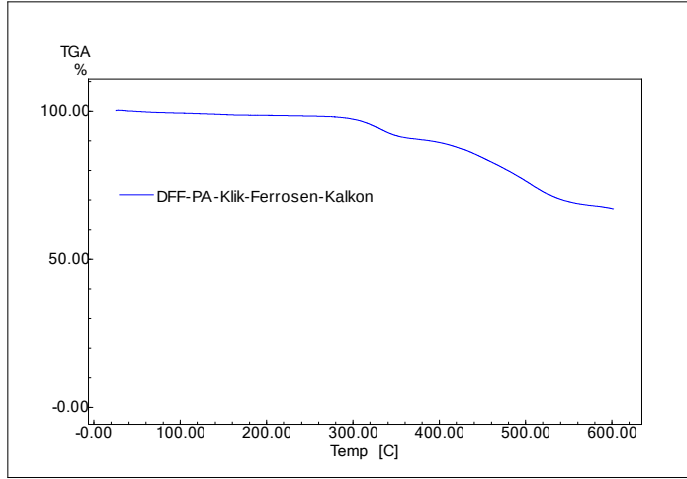
Şekil 3.25. DFF-PA bileşiğinin DTA eğrisi



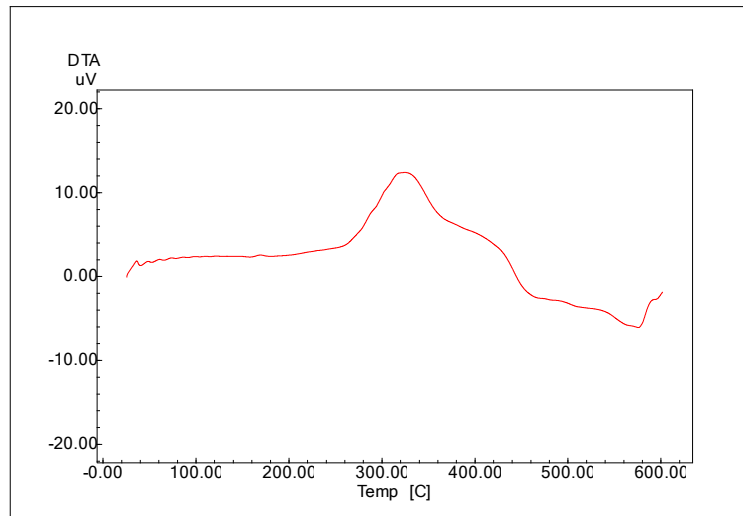
Şekil 3.26. 4-N₃-Ferrosen-Kalkon bileşiğinin TGA eğrisi



Şekil 3.27. 4-N₃-Ferrosen-Kalkon bileşiğinin DTA eğrisi



Şekil 3.28. DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon bileşiğinin TGA eğrisi

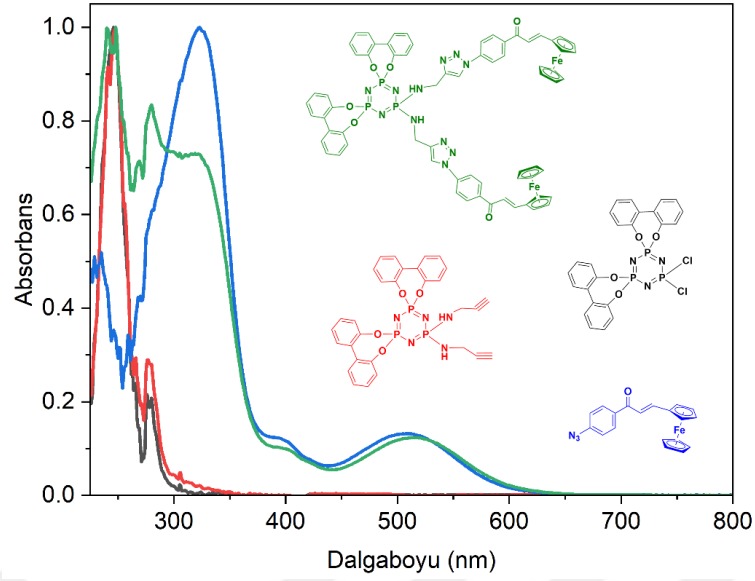


Şekil 3.29. DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon bileşiğinin DTA eğrisi

3.5. Fotofiziksel ve Floresans Özelliklerin İncelenmesi

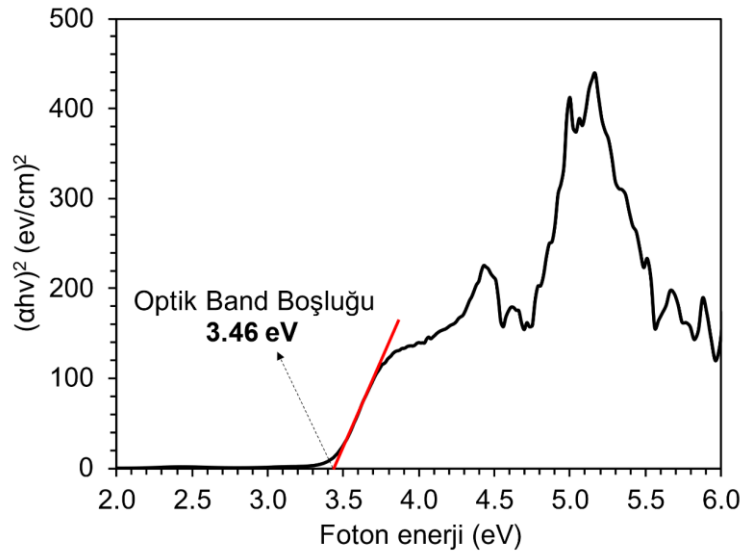
Sentezlenen bileşiklerin UV-Vis spektrumları Shimadzu UV-2450 UV-Visible Spektrofotometresinde farklı çözümler (toluen, tetrahidrofuran ve dimetil sülfoksit) içinde kaydedilmiştir.

DDF, **DDF-PA**, **4-N₃-Ferrosen-Kalkon** ve **DDF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon** bileşiklerinin temel hal absorpsiyon spektrumu diklorometan (DCM) içerisinde alınmıştır. BIF bileşiğinin diklorometan içerisinde alınmış olan UV-Görünür spektrumunda 246 nm’de şiddetli ve keskin bir ana geçiş, 278 nm’de ise ufak bir omuz şeklinde 2 band gözlemlenmiştir. **DDF** bileşiğinin DCM’deki optik band boşluğu 4.86 eV’dir. **DDF** yapısına iki tane alkin grubu ilave edilmesiyle elde edilen **DDF-PA** bileşiğinin diklorometan içerisinde alınmış olan UV-Görünür spektrumunda 248 nm’de şiddetli ve keskin bir ana geçiş, 278 nm’de ise ufak bir omuz şeklinde 2 band gözlemlenmiştir. **DDF** yapısına alkin grupları ilave edilmesiyle UV-Görünür spektrumlarında büyük bir değişim gözlenmemiş, ana band 2 nm kırmızıya kaymıştır. **DDF-PA** bileşiğinin DCM’deki optik band boşluğu 4.75 eV’dir. İskelet **DDF** yapısına klik reaksiyonu ile ilave edilecek olan **4-N₃-Ferrosen-Kalkon** türevinin diklorometan içerisinde alınmış olan UV-Görünür spektrumunda iki adet band gözlenmiştir. 323 nm’de geniş ve şiddetli bir band ve 508 nm’de ferrosen grubuna ait yayvan ve basık bir band gözlemlenmiştir. **DDF**, **DDF-PA**, **4-N₃-Ferrosen-Kalkon**, **DDF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon** bileşiklerinin DCM içerisindeki karşılaştırmalı absorpsiyon spektrumu Şekil 3.30’da verilmiştir. **4-N₃-Ferrosen-Kalkon** bileşiğinin DCM’deki optik band boşluğu 3.53 eV’dir.



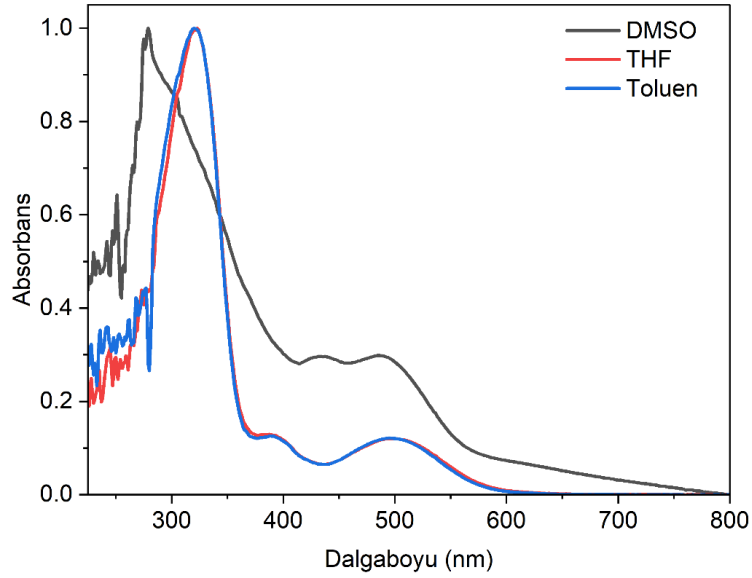
Şekil 3.30. DFF, DFF-PA, 4-N₃-Ferrosen-Kalkon, DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon bileşiklerinin DCM içerisindeki karşılaştırmalı absorpsiyon spektrumu

DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon bileşiğinin diklorometan içerisinde alınmış olan UV-Görünür spektrumunda dört adet band gözlenmiştir. 241, 249 nm’de çatallı fosfazen piki ve 280 nm’de omuz piki, 323 nm’de kalkon bandı ve 515 nm’de yayvan ve basık bir ferrosen bandı gözlemlenmiştir. Ferrosene ait band fosfazen yapısına bağlanınca 7 nm kırmızıya kaymıştır. **DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon** bileşiğinin DCM’deki optik band boşluğu 3.46 eV’dir ve Şekil 3.31’de verilmiştir..



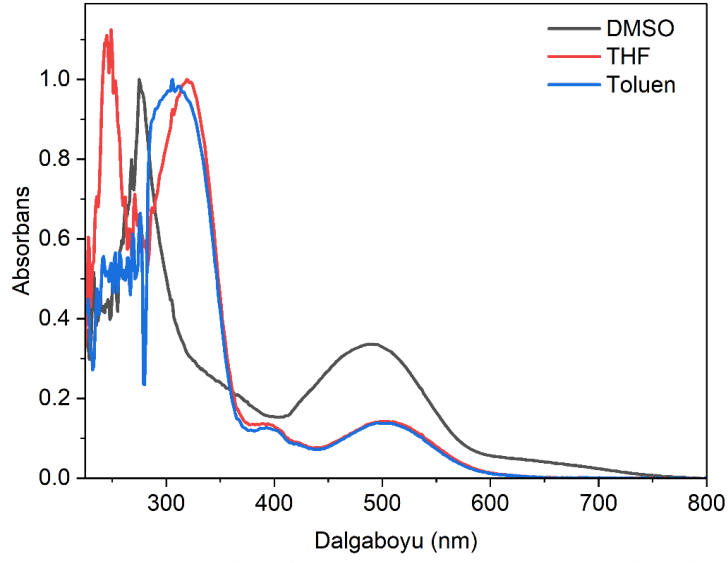
Şekil 3.31. DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon bileşiğinin DCM içerisindeki optik band boşluğu

Solvent etkisini incelemek amacıyla polar DMSO’da, orta polarite THF’de ve apolar toluende UV-Vis ölçümleri alınmıştır (Şekil 3.32). **4-N₃-Ferrosen-Kalkon** bileşiği için tepe noktaları THF’de 323 nm, toluende 320 nm ve DMSO’da 279 nm olarak belirlenmiştir. THF ve toluendeki spektrumlar neredeyse aynı görünümdeyken DMSO’da solvent etkisiyle hem şiddetli maviye kayma görülmüş hem de ferrosen bandı yayvanlaşmıştır.



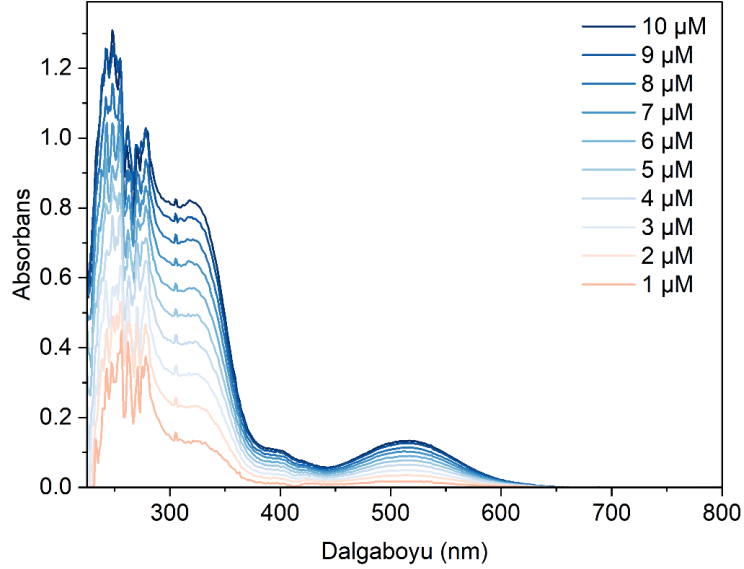
Şekil 3.32. **4-N₃-Ferrosen-Kalkon** bileşiğinin polar (DMSO), orta polar (THF) ve apolar (Toluen) solventler içerisindeki absorpsiyon spektrumu

4-N₃-Ferrosen-Kalkon bileşiği için tepe noktaları THF’de 320 nm, toluende 305 nm ve DMSO’da 275 nm’dir. Kalkon türevinde olduğu gibi DMSO’da şiddetli maviye kayma görülmüş ve ferrosen bandı oldukça şiddetlenmiştir (Şekil 3.33).



Şekil 3.33. DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon bileşiğinin polar (DMSO), orta polar (THF) ve apolar (Toluen) solventler içerisindeki absorpsiyon spektrumu

DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon bileşiğinin DCM içerisindeki birikme davranışını incelemek amacıyla farklı konsantrasyonlarda absorpsiyon spektrumları alınmıştır (Şekil 3.34). Artan DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon bileşiğinin konsantrasyonu ile beraber bileşiğin spektrumlarında herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Farklı konsantrasyonlardaki ölçüm sonuçları Lambert-Beer yasasına uygundur.

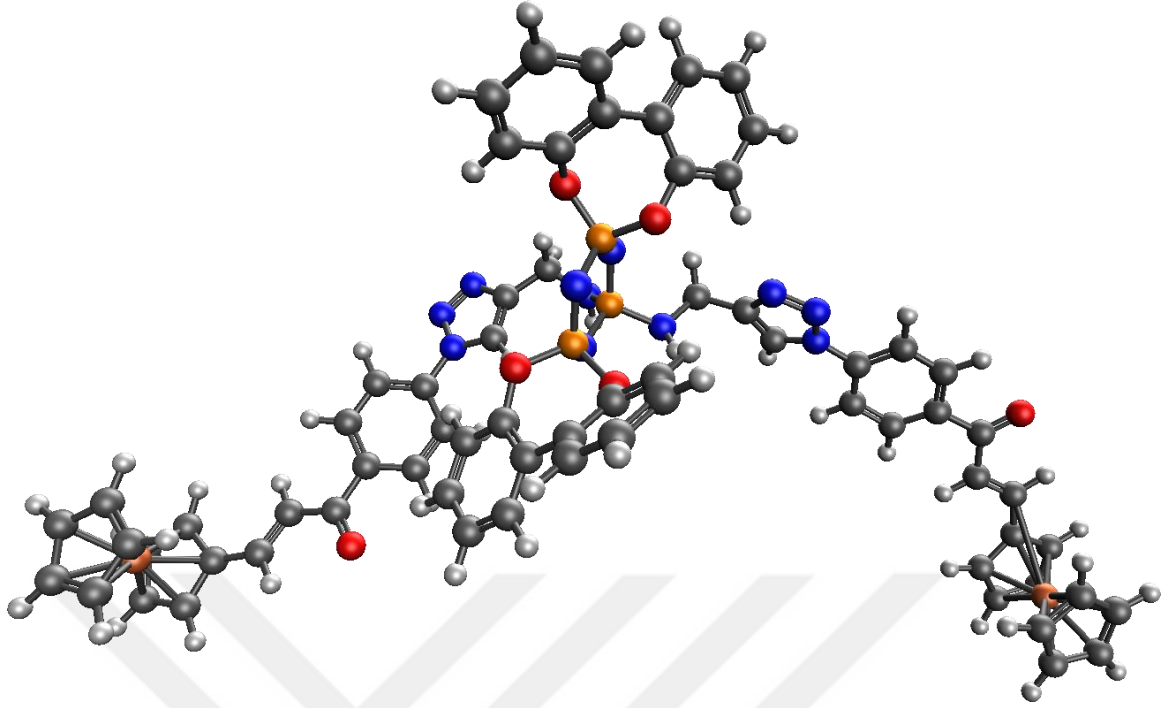


Şekil 3.34. DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon bileşiğinin DCM içerisindeki farklı konsantrasyonlarda absorpsiyon spektrumu

3.6. Teorik Hesaplamalar

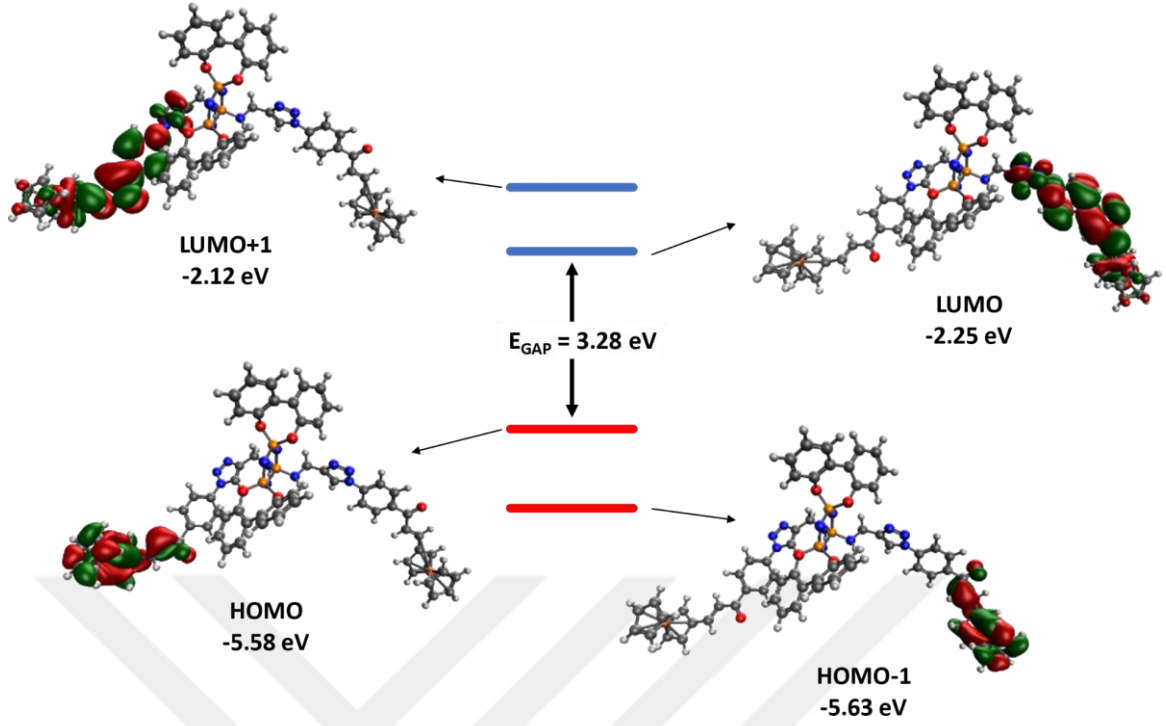
Moleküler yapıları ve moleküler özellikleri araştırmak için Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) kullanılmıştır [44]. İncelenen moleküllerin moleküler yapıları Gaussian ile optimize edilmiş ve IQMol v2.14.0 ile görselleştirilmiştir [45, 46]. B3LYP fonksiyonelleri [47-49] 6-31G(d,p) temel seti ile DFT için kullanılmıştır. Optimize edilmiş yapıların gerçek minimum doğruları tüm pozitif frekanslarla doğrulanmıştır. Teorik UV-Görünür spektrumunu elde etmek ve elektronik geçişleri incelemek için B3LYP/6-31G(d,p) teori seviyesinde TD-DFT hesaplama yöntemi kullanılmıştır [50]. Çözücü etkileri, Gaussian16'da uygulandığı gibi temel durumda Polarize Edilebilir Süreklilik Modeli (PCM) kullanılarak araştırılmıştır [51, 52].

DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon bileşiğinin optimize geometrisi, moleküler orbitalleri ve hesaplanan kimyasal değerleri yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) ile hesaplanmıştır. Trimer halkasına bağlı olan süstitüentler incelendiğinde, spiro oluşturmuş olan bisfenil yapısı oldukça gergin durmaktadır. P–O bağı ortalama 1.62Å olup O–P–O arasındaki açı 102°'dir. Bis fenil halkası birbirine ortalama 40° açıyla konumlanmaktadır. Trimer halkasında P–N bağı ortalama 1.60Å'dur ve P–N–P arasındaki açı 121°'dir. Kalkon türevini trimer halkasına bağlayan azot atomu ile fosfor atomu arasındaki bağ uzunluğu (C–N–P) 1.67Å olarak trimer halkasındaki P–N bağından daha uzundur. Click reaksiyonu sonucu oluşan triazol halkası ise kalkon grubundaki benzen halkasına 25°'lik açı ile konumlanmıştır. Ferrosen grubunda ise siklopenta-1,3-dien halkaları ile demir atomu arasında oluşan bağ 2.05Å'dur ve siklopenta-1,3-dien halkaları birbirlerine simetriktir. Kalkonları bağlı tutan N–P–N atomları arasındaki açı ise 99.70°'dir ve bisfenil grubunun bağlı olduğu O–P–O'ya göre daha dar bir açıda konumlanmıştır. Kalkon türevleri triazol ve trimer arasında –C–N–dönebilir zincir grubu bulundurmasından dolayı süstitüentler en düşük enerjili olacak şekilde kuralsız konumlanmıştır. **DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon** bileşiğinin DFT metoduyla optimize edilmiş geometrisi Şekil 3.35'de verilmiştir.



Şekil 3.35. DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon bileşiğinin DFT metoduyla optimize edilmiş geometrisi

DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon bileşiğinin Şekil 3.36'da verilen enerji diyagramı ve orbital değerleri incelendiğinde, HOMO ve HOMO-1 orbitalleri sırasıyla ferrosen grupları üzerindedir. HOMO değeri -5.58 eV, HOMO-1 değeri ise -5.63 eV'dir. LUMO ve LUMO+1 orbitalleri ise sırasıyla tamamen triazol halkasına kadar kalkon grubu üzerindedir. LUMO değeri -2.25 eV, HOMO-1 değeri ise -2.12 eV'dir. Band boşluğu ise 3.28 eV'dir. Burada trimer halkası orbital katkılarına katılmamış, elektron bulutları HOMO-4 ve HOMO-5 için sırasıyla bisfenil grupları üzerinde konumlanmıştır. HOMO-4 değeri -6.02 eV ve HOMO-5 değeri -6.09 eV'dir.

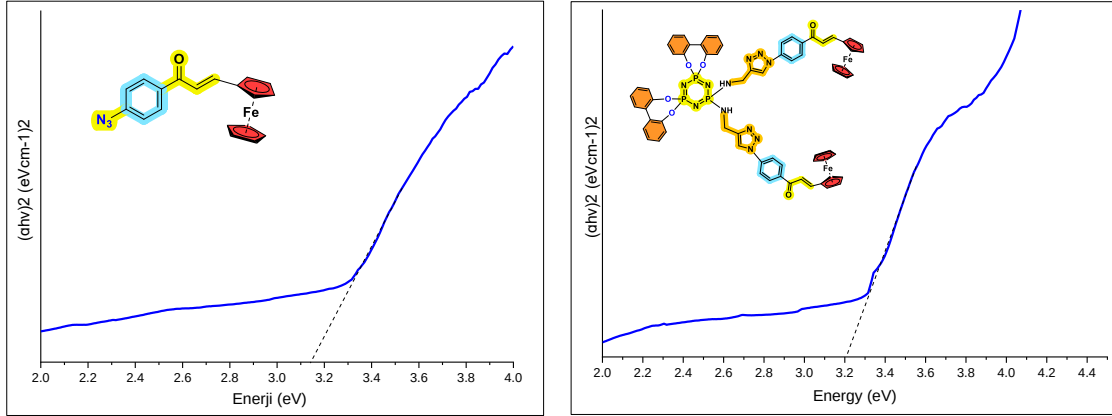


Şekil 3.36. DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon bileşiğinin enerji diyagramı ve orbital değerleri

3.7. Yasak Enerji Aralıklarının Belirlenmesi

Belirli bir büyüklükteki dalga boylu foton yarıiletken bir malzeme üzerine gönderildiğinde; enerjisi yasak enerji aralığından büyük fotonların engellendiği, enerjisi yasak enerji aralığından küçük fotonların ise diğer tarafa geçebildiği gözlenir. Soğurma spektrumunda temel soğurma hızlı bir artış olarak kendini gösterdiğinden, yarıiletkenin enerji aralığının belirlenmesinde kullanılmaktadır [53]. Çalışma kapsamında sentezlenen ürünlerin UV-VIS özelliklerini incelemek amacıyla ince film halindeki numunelerin reflaktans, absorbans ve transmittans ölçümleri gerçekleştirildi. Böylece bileşiklerin oda sıcaklığında UV-Vis cihazı ile alınan soğurma spektrumlarından yararlanılarak ve aşağıdaki eşitlik kullanılarak $(\alpha h\nu)^n$ 'in $h\nu$ 'ye göre değişim grafikleri hazırlandı ve Şekil 3.37'de verildi.

$$\alpha(h\nu) = A^*(h\nu - E_g)^n$$



Şekil 3.37. 4-N₃-Ferrosen-Kalkon ve DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon bileşiklerinin UV-Vis grafikleri

Deneyssel olarak alınan ölçüm ve hesaplama sonuçlarından **4-N₃-Ferrosen-Kalkon** bileşiğinin optik band aralığı 3.15 ve **DFF-PA-klik-Ferrosen kalkon** bileşiğinin optik band aralığı ise 3.20 eV olarak bulunmuştur.

3.8. Dielektrik Özelliklerin İncelenmesi

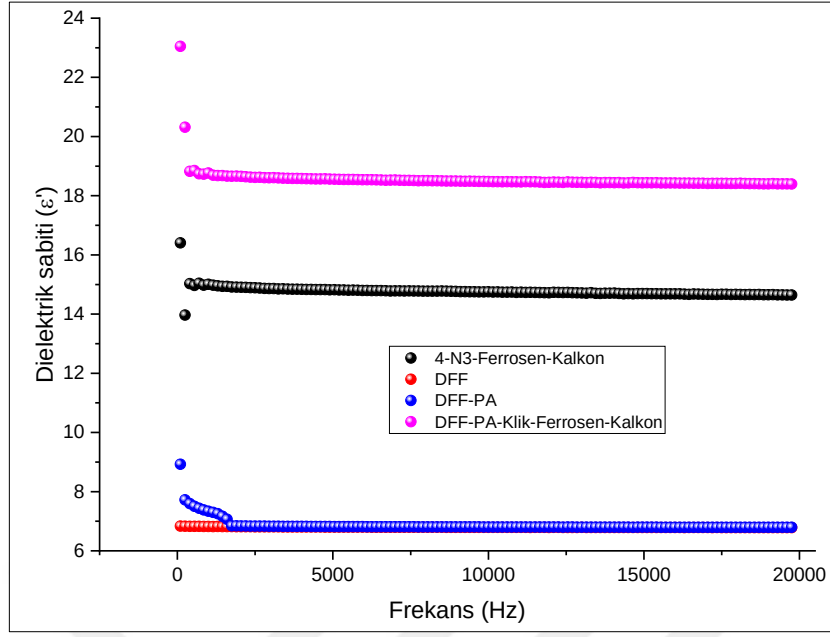
Tez kapsamında sentezlenen bileşiklerin dielektrik özellikleri HIOKI marka empedans analizör cihazı ile gerçekleştirildi. Ürünlerin dielektrik özelliklerini incelemek amacıyla bileşikler 4 ton basınç altında disk haline getirildi ve alanı (A) hesaplandı. Alan hesabı için numune kalınlıkları, 0.001 mm duyarlıkta dijital bir kumpas ile ölçülerek her bir plakanın alanı: $A(\text{numunenin alanı}) = \pi(d/2)^2$ ifadesi ile hesaplandı. Ardından altın elektrotlar yardımıyla dielektrik kayıp faktörü (DF), kapasitans değerleri (Cp) ve iletkenlik için Gp gibi parametreler Empedans analizörü ile frekansın bir fonksiyonu olarak 0-4 kHz aralığında ölçüldü. Dielektrik özellikleri (dielektrik sabiti, Dielektrik kayıp ve AC iletkenlik) aşağıdaki formüller yardımıyla hesaplandı ve sırasıyla frekansa karşı değişim grafikleri Şekil 3.38, Şekil 3.39 ve Şekil 3.40'da verildi [54, 55].

$$\epsilon' = C \frac{t}{\epsilon_0 A} \quad DF = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad \sigma_{ac} = G_p \frac{t}{A}$$

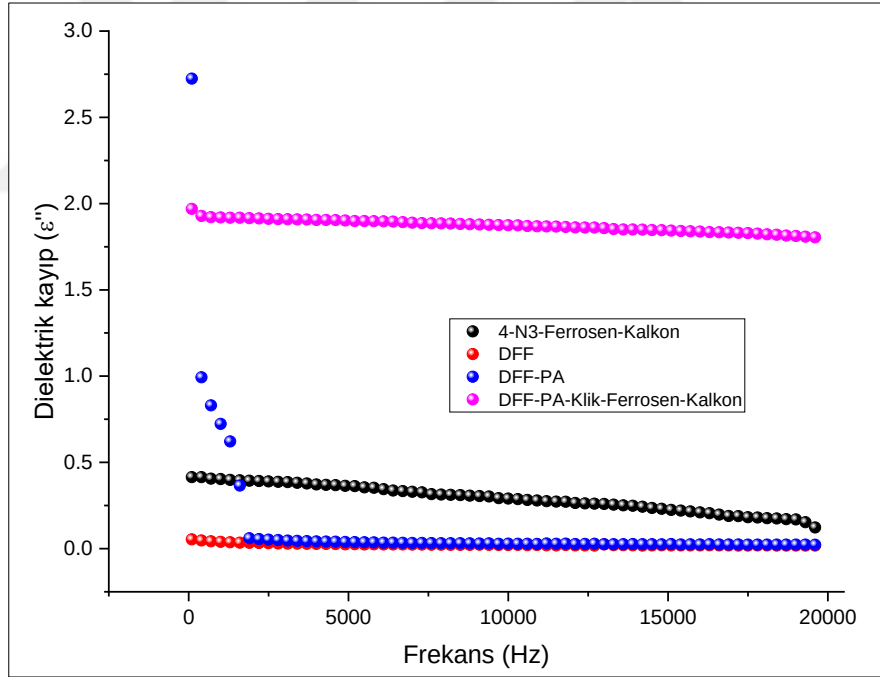
Dielektrik ölçümlerden elde edilen sonuçlar neticesinde bileşiklerin ölçülen AC iletkenlik değerinin frekansla değişim grafiklerinden iletkenlik mekanizması aşağıda formüle göre belirlenmiştir.

$$\sigma_{ac} = \sigma_{dc} + A \omega^s$$

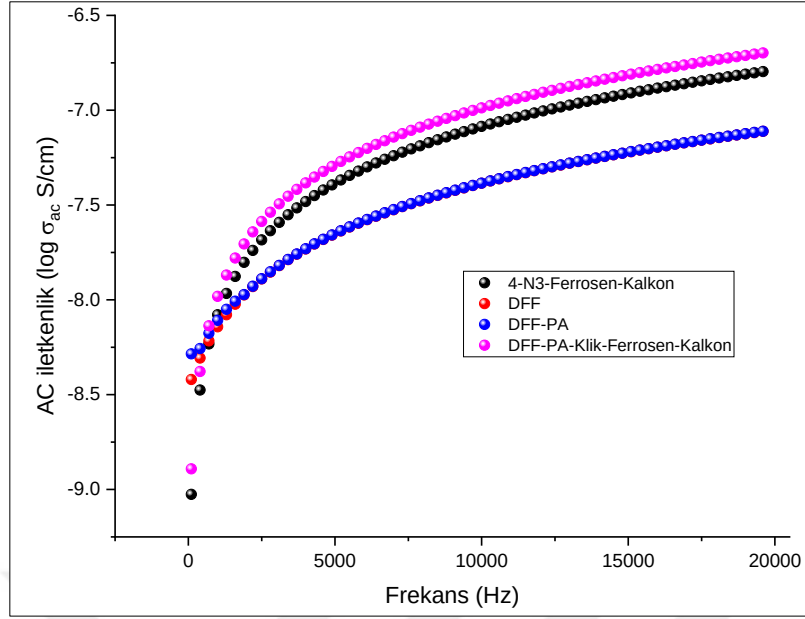
Burada $\omega (=2\pi F)$, σ_{ac} : AC iletkenlik, s değeri iletim mekanizmasının tipini belirleyeceğimiz parametrelerdir. Bu denkleme göre $\ln \sigma_{ac} - \ln \text{Frekans}$ değerleri grafiğe geçirilerek ve elde edilen doğrunun eğiminden “s” değeri bulundu. Bu değer bileşikler için $0 < s < 1$ aralığında hesaplanmıştır. Bu yüzden iletim, sıçrayış (hopping) modeline göre gerçekleşmiş söylenebilir.



Şekil 3.38. Bileşiklerin dielektrik sabitinin frekansla değişimi



Şekil 3.39. Bileşiklerin dielektrik kayıp faktörünün frekansla değişimi



Şekil 3.40. Bileşiklerin alternatif akım iletkenliğinin (AC) frekansla değişimi

3.9. DC İletkenlik Özelliklerin İncelenmesi

Tez çalışması kapsamında sentezlenen bileşiklerin diyot-fotodiyot özelliklerini incelemenden önce iletkenlik ölçümleri oda sıcaklığından başlayarak sıcaklığa karşı incelenmiştir.

DC iletkenliğin ölçümü için toz halindeki numuneler 4 ton basınç altında disk haline getirildi ve daha sonra voltmetre yardımı ile numuneye 2V voltaj uygulanarak devreden geçen akım değerleri multimetre ile ölçüldü. Aşağıdaki formül yardımıyla DC iletkenlikleri hesaplandı.

$$\sigma_{dc} = \frac{V d}{I A}$$

A: Elektrotun temas alanı (cm²)

V : Numuneye uygulanan voltaj (V)

I : Uygulanan voltaj ile devreden geçen akım (A)

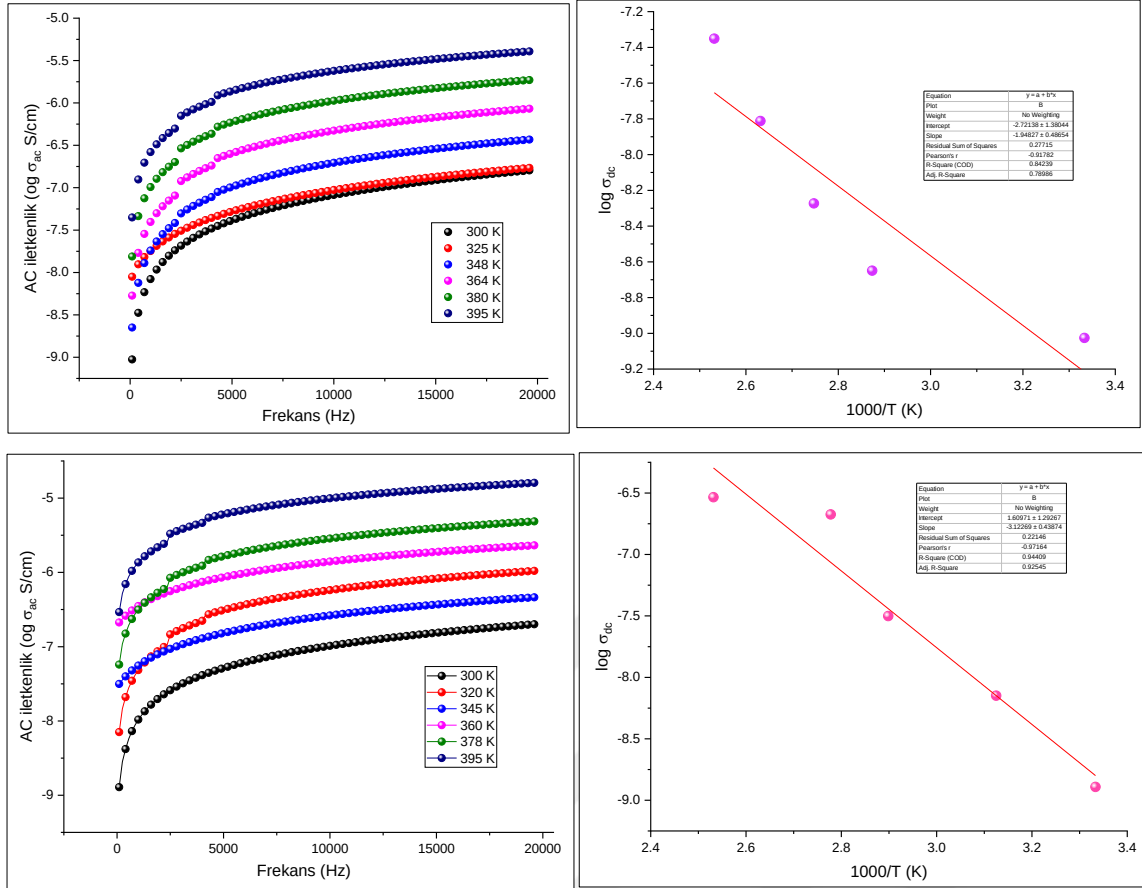
d : Numunenin kalınlığı (cm)

σ_{dc}: DC iletkenlik (S/cm)

Ayrıca konjuge malzemeler için elektriksel iletkenlik, değiştirilebilen bir elektrik alanında, zamanın bir fonksiyonu olarak sıcaklıkla üssel olarak değişmektedir. Bu da Arrhenius tipinde bir eşitlikle verilir. Bu eşitlik yardımıyla bileşiklerin aktifleşme enerjisi hesaplandı. Bu amaç için 1/T'ye karşılık ln σ_{dc} değerleri grafiğe geçirildi. Bu grafiklerdeki doğrunun eğiminden Ea değerleri hesaplandı.

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \cdot e^{-E_a/Kt}$$

Bu eşitlikte, k: Boltzmann sabiti, T: Mutlak sıcaklık, σ_{dc}: İletkenlik (S cm⁻¹), σ₀: Sabit, Ea: Aktivasyon enerjisidir.



Şekil 3.41. 4-N₃-Ferrosen-Kalkon ve DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon bileşiklerinin sırasıyla AC ve DC analizleri

4-N₃-Ferrosen-Kalkon ve DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon için dc iletkenliği (σ_{dc}), farklı sıcaklıklarda alınan ölçümlerin düşük frekanslardaki (100 Hz) ac ölçümlerinden hesaplanmıştır ve bu değerlerin ölçüm sıcaklığına göre ($1000/T$) değişimi Şekil 3.41 (A ve B)'de verilmiştir. Sıcaklıkla birlikte artan iletkenlik değerleri taşıyıcıların termal olarak aktifleştğini göstermektedir [56]. İletkenlik davranışı aşağıdaki Arrhenius eşitliğine göre tanımlanmıştır [57].

$$\sigma_{dc} = \sigma_o \exp \left(\frac{E_a}{K_B T} \right)$$

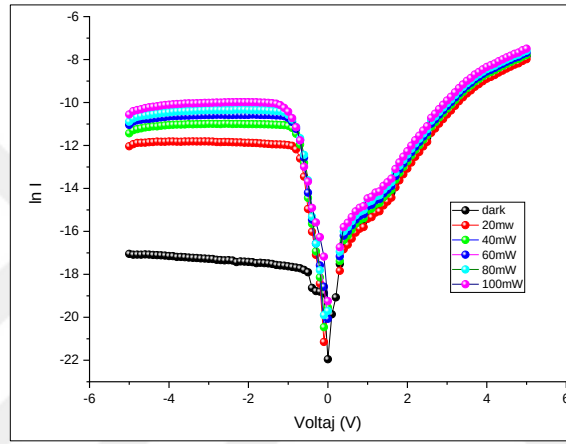
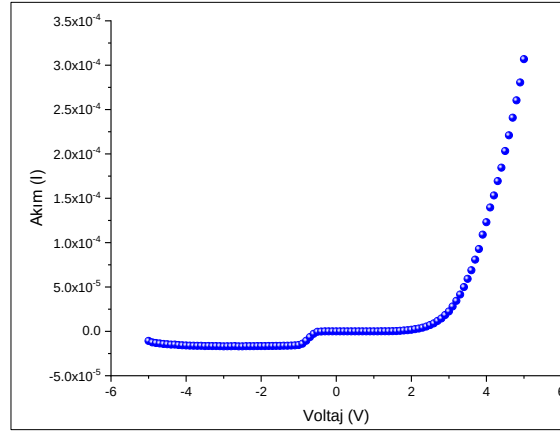
Burada E_a , aktivasyon enerjisi, K_B is the Boltzmann sabiti, T analiz sıcaklığını ifade etmektedir.

3.10. Bileşiklerin I-V Karakterizasyonlarının İncelenmesi

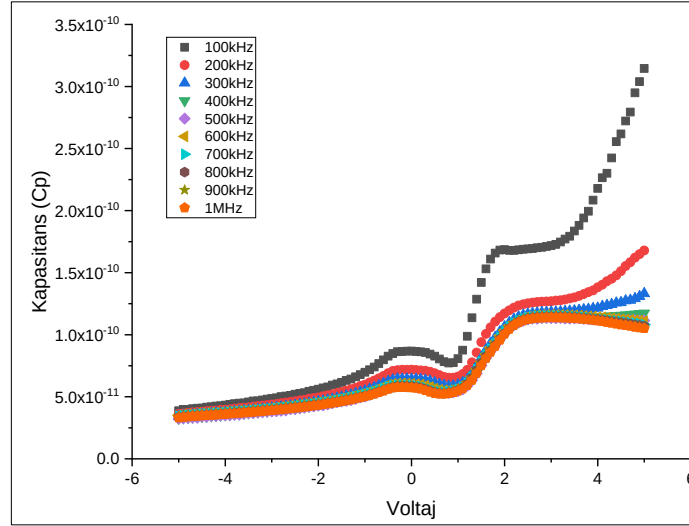
Tez kapsamında sentezlenen yarı iletken bileşiklerin diyot analizi alüminyum kontaklı p-tipi silisyum wafer kullanılarak gerçekleştirildi. Kullanılan silisyum waferın ohmik teması, silikon metal üzerinde 5×10^{-5} Torr'da alüminyum metalinin buharlaştırılması ve inert atmosferde 5 dk. 570 °C'de tavlamaıyla hazırlandı. Ardından alüminyum kontaklı silisyum wafer'ın yüzeyinin temizliği için içerisinde de-iyonize su bulunan 100 mL'lik beher ultrasonik banyo içinde bekletildi ve inert gazdan geçirilen wafer'lar 50 °C de kurutuldu. **4-N₃-Ferrosen-Kalkon** ve **DDF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon** bileşikler sırasıyla ısıtıcı üzerindeki wafer'ın yüzeyine damla damla ilave edilerek ince filmleri elde edildi. Çözücünün tamamen uzaklaşması için numuneler ısıtıcı üzerinde bir gece bekletildi ve üst kontak için ürünler havasız ortamda alüminyum buharlaştırma tekniği ile kaplandı. En üstte bileşiklerin kullanılmasıyla elde edilen film üzerinde Al metalinin buharlaştırılmasıyla 7.85×10^{-3} cm'lik bir diyot temas alanı oluşturuldu.

Diyot ölçümleri FYTRONIX 7100 solar sistem cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. -3V ile +3V aralığında devreden geçen akım (I) değerleri okunarak I-V grafikleri çizildi. Diyot özellik gösteren numunelerin aynı voltaj aralığında farklı ışık şiddetlerindeki davranışı olan fotodiyot özelliği incelendi ve bu farklılığı göstermek için karşılaştırmalı grafikleri çizildi.

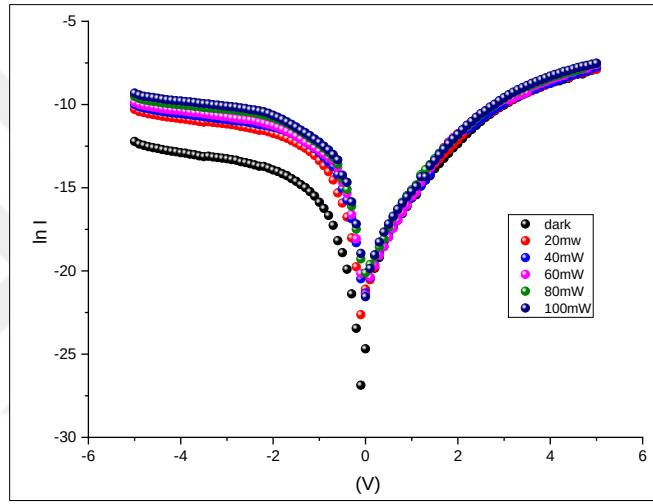
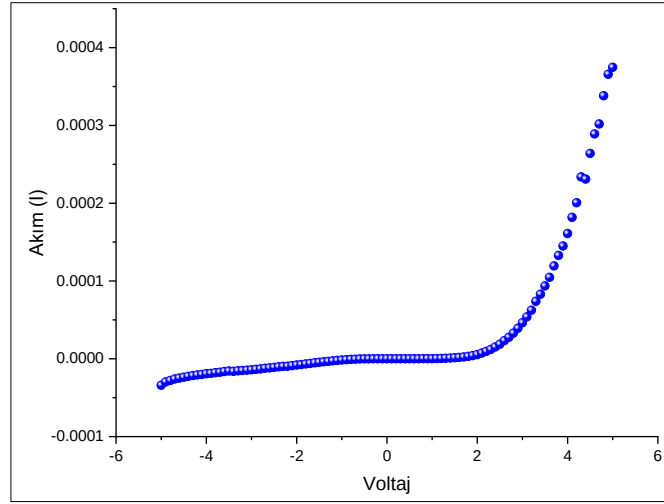
4-N₃-Ferrosen-Kalkon ve **DDF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon** bileşiklerinin I-V ve farklı ışık şiddetlerindeki I-V karakteristiklerini gösteren grafikler sırasıyla Şekil 3.42 ve Şekil 3.44'te verilmiştir. Benzer şekilde bileşiklerin farklı frekans aralığında C-V karakteristik grafikleri ise Şekil 3.43 ve Şekil 3.45'de verilmiştir.



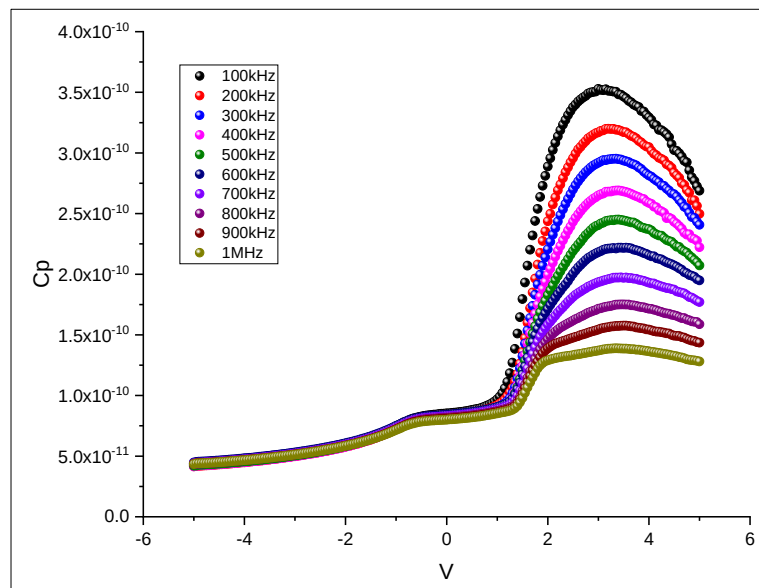
Şekil 3.42. 4-N₃-Ferrosen-Kalkon bileşiğinin farklı ışık şiddetlerindeki I-V karakteristiği



Şekil 3.43. 4-N₃-Ferrosen-Kalkon bileşiğinin farklı frekans aralığında C-V karakteristiği



Şekil 3.44. DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon bileşiğinin farklı ışık şiddetlerindeki I-V karakteristiği



Şekil 3.45. DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon bileşiğinin farklı frekans aralığında C-V karakteristiği

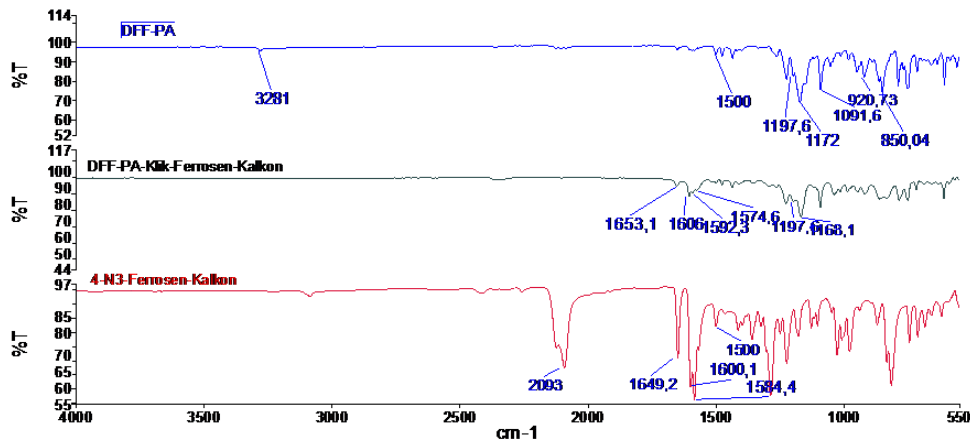
Üretilen diyotun akım-voltaj özellikleri iyi bir düzeltme davranışı göstermiştir. Heterojonksiyon diodunun karanlık koşullarda doğrultma oranı (RR) 629 olarak hesaplanmıştır. Ters bölgede akış değerlerinde önemli bir değişiklik olmazken, ileri bölgede akışta artış vardır. Bu, elektrik akımını tek yönde ileten bu cihazın diyot olarak kullanılabileceği anlamına gelmektedir.

4-N₃-Ferrosen-kalkon ve **DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon** bileşiklerinin farklı ışık şiddetlerindeki I-V davranışları Şekil 3.42 ve 3.44'te gösterilmektedir. Şekilde karanlıkta ve ışık altında yapılan ölçümlerde ters bias bölgesindeki akım değerleri arasında boşluklar bulunmaktadır. Işık şiddetinin artmasıyla akımın arttığı daha bariz bir şekilde ters beslemede görülmektedir. Bu durum fotodiyotun tipik bir davranışdır [58]. Işık altında tabakalar arasındaki bölgede yeni elektron-boşluk çiftleri meydana gelir. Dış elektrik alan kuvveti altında tabakalarda bir gerilim oluşur ve bu gerilim tanecik sınırlarında bir iç elektrik alan kuvvetinin oluşmasını sağlar. Oluşan iç kuvvet elektronları ve holleri birbirinden ayırır. Ayrılan bu yük taşıyıcıları akıma katkıda bulunarak artmasını sağlar [59].

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

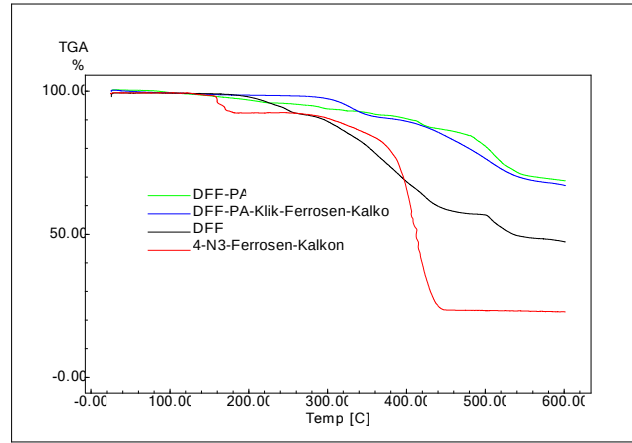
Bu tez kapsamında **I. adım sentez basamağında**, amino asetofenon bileşiği ile sodyum azitin etkileştirilmesinden azit yan gruplu asetofenon bileşiği sentezlendi. Bu bileşikten yola çıkarak ferrosen aldehit ile Claisen-Schmidt kondenzasyonuna göre etanol içerisinde NaOH varlığında etkileştirilmesinden Azit yan gruplu ferrosen grubu taşıyan kalkon bileşiği (**4-N₃-Ferrosen-Kalkon**) elde edildi [42]. **II. adım sentez basamağında ilk olarak** fosfazen başlangıç bileşiği Carriedo ve arkadaşları tarafından belirtilen sentez yöntemine göre -diklor içeren dioksibifenil sübtitüe siklotrifosfazen bileşiği (**DFF**) elde edildi [43]. **İkinci olarak, DFF** bileşiği propargil amin ile tetrahidrofuran içerisinde ve trietilamin varlığında etkileştirilerek alkin uç gruplu fosfazen bileşiği (**DFF-PA**) ilk kez bu tez çalışması kapsamında yüksek verimlerle elde edildi. III. Adım sentez basamağı olarak yani son basamakta **DFF-PA** bileşiği ile azit uç gruplu **4-N₃-Ferrosen-Kalkon** klik yöntemiyle etkileştirilerek son sentez ürünü **DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon** bileşiği saf olarak ilk kez bu tez çalışması kapsamında elde edildi.

Saf olarak elde edilen bileşiklerin yapısal karakterizasyonları FT-IR, ¹H, ¹³C-APT NMR ve MALDI-TOF MS ile sübtitüe fosfazen bileşiklerinin ise ek olarak ³¹P-NMR spektroskopi yöntemleri kullanılarak gerçekleştirildi. Karakterizasyon ile ilgili sonuçlar ve deneysel veriler ayrıntılı olarak sentez ve karakterizasyon başlığında belirtilmiştir. DFF-PA, DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon ve 4-N₃-Ferrosen-Kalkon bileşiklerinin karşılaştırmalı FT-IR grafiği Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1. Bileşiklerin karşılaştırmalı FT-IR spektrumları

Termal davranışın incelenmesi amacıyla bileşiklerin TGA analizleri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2. Bileşiklerin karşılaştırmalı TGA analizi

Elde edilen bileşiklerin termal kararlılıkları incelendiğinde **DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon** bileşiğinin bozunmaya başladığı sıcaklık 276 °C olarak tespit edilmiştir. Bileşiğin 600 °C kadar olan ısıtmada %70'e yakın atık kaldığı anlaşılmıştır. Bu sonuçlar bileşiğin oldukça kararlı bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Tablo 4.1'de bileşiklerin TGA analizi sonuçlarına göre bozunmaya başladıkları sıcaklıkları, %50 oranında bozunmanın olduğu sıcaklıklar ve 600 °C'de bozunmadan kalan % atık miktarları belirtilmiştir.

Tablo 4.1. Bileşiklerin termal özellikleri

	T _{baş}	T _{%50}	600°C'deki %Atık
4-N₃-Ferrosen-Kalkon	160	412	23
DFF	217	542	48
DFF-PA	214	-	68
DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon	276	-	69

Tez çalışmasında bileşiklerin oda sıcaklığında elde edilen temel soğurma spektrumu kullanılarak $(a)^2$ 'nin foton enerjisine göre değişim grafikleri Şekil 3.37'de görülmektedir. Malzemelerin üzerine belirli bir büyüklükteki dalga boylu foton gönderildiğinde; enerjisi yasak enerji aralığından büyük fotonların engellendiği, enerjisi yasak enerji aralığından küçük fotonların ise diğer tarafa geçebildiği gözlenir. Soğurma spektrumunda temel soğurma hızlı bir artış olarak kendini gösterdiğinden, yarıiletkenin enerji aralığının belirlenmesinde kullanılmıştır. Şekildeki grafiğin lineer kısmının $h\nu$ eksenini kestiği nokta yasak enerji aralığına denk gelmektedir. Bu yasak enerji aralıkları **4-N₃-Ferrosen-Kalkon** ve **DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon** bileşiklerinde sırasıyla 3.15 ile 3.20 olarak hesaplanmıştır ve yapıların bu değerleri Tablo 4.2'de özetlenmiştir. Elde edilen azit uç gruplu **4-N₃-Ferrosen-Kalkon** bileşiğinin alkin uç gruplu **DFF-PA** yapısına

bağlanmanın gerçekleştiği **DDF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon** bileşiğinde yasak enerji aralığı **4-N₃-Ferrosen-Kalkon** bileşiğine göre önemli bir değişimin olmadığı gözlenmiştir.

Tablo 4.2. Bileşiklerin yasak enerji aralık değerleri

Numune	E _g (eV)
4-N₃-Ferrosen-Kalkon	3.15
DDF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon	3.20

4-N₃-Ferrosen-Kalkon, **DDF**, **DDF-PA** ve **DDF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon** bileşiklerinin dielektrik ve iletkenlik özellikleri oda sıcaklığında frekansa bağlı olarak incelenmiş Şekil 3.38-3.40’de ve elektriksel karşılaştırmalı olarak grafiğe geçirilmiştir. Genel olarak tüm numuneler için artan frekansla dielektrik sabitinin azalmalar görülmüştür. Düşük frekans aralığında dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp belirgin düzeydedir. Yüksek frekans değerlerine yaklaştıkça dielektrik sabitindeki düşme eğilimi azalmakta fakat düşüş devam etmektedir. Düşük frekans bölgelerindeki ani azalmalar muhtemelen bu frekans bölgesinde uygulanan alan yönünde, bileşiklerde yer alan yüklü dipollerin kendi eksenini etrafında ve alan yönünde hareket etme eğilimlerinin daha yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bileşiklerin iletkenlik değerlerinin frekans ile birlikte arttığı gözlemlendi. Yapısındaki elektronegatif atomu ve π -konjugasyonu daha yüksek olan bileşiklerin dielektrik sabiti, dielektrik kayıp ve iletkenlik değerlerinin daha yüksek olduğu tespit edildi. Bunun sebebi artan frekansla polarizasyon etkisinin daha baskın olduğu düşünülmektedir. **DDF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon** bileşiğinin elde edilmesi sonucu klik reaksiyonu ile oluşan triazol halkasının da katkısıyla dielektrik özelliklerde net bir artış gözlenmiştir. Ayrıca dielektrik ölçümlerden elde edilen sonuçlar neticesinde bileşiklerin ölçülen alternatif akım iletkenlik değerlerinin $\ln(\sigma_{ac})$ - $\ln(\text{frekans})$ frekansa bağlı değişim grafiklerinden elde edilen sonuçlara göre tüm iletkenlik mekanizması sıçrayış (hopping) modeline göre gerçekleşmektedir. Bileşiklerin oda sıcaklığında 1 kHz frekans değerinde dielektrik parametre sonuçları Tablo 4.3’de verilmiştir.

Tablo 4.3. Bileşiklerin 1 kHz ve oda sıcaklığındaki dielektrik parametreler

Bileşikler	Dielektrik sabiti (ϵ')	Dielektrik kayıp (ϵ'')	İletkenlik $\log \sigma_{ac}$ (S/cm)	İletkenlik σ_{ac} (S/cm)
4-N₃-Ferrosen-Kalkon	15.00	0.403	-8.078	8.34×10^{-8}
DDF	6.82	0.038	-8.142	7.24×10^{-8}
DDF-PA	7.33	0.723	-8.108	7.79×10^{-8}
DDF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon	18.76	1.919	-7.981	1.04×10^{-8}

4-N₃-Ferrosen-Kalkon ve DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon bileşikleri için aktivasyon enerjileri sırasıyla 234.0 ve 269.1 meV olarak hesaplanmıştır. Literatürde farklı araştırmacılar tarafından yapılan önceki çalışmalarda AC değerlerinin sıcaklıkla arttığı ve bunun yapılardaki dielektrik polarizasyonun iletim süreci gibi bir mekanizmadan kaynaklandığı düşünülmektedir [60]. Yüksek frekans değerlerinde molekülde iletkenliği sağlayan gruplar empedans tepkilerinin değişmesinde çok önemli bir role sahip olup elektriksel iletkenliğin artmasına neden olmaktadır. İlgili gruplar düşük iletim bandının altında bulunursa aktivasyon enerjileri azalır, bu da düşük sıcaklık değerlerinde tanecik sınırlarının iletime katkıda bulunduğunu, yüksek sıcaklıklarda ise daha fazla kojugasyonun iletime katkıda bulunduğunu göstermektedir [61].

Yarı iletkenlik özellik gösteren **4-N₃-Ferrosen-Kalkon ve DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon** bileşiklerinin diyot olma özelliği incelenmiştir. Hazırlanan diyotların öncelikle oda sıcaklığında ve karanlık ortamda -3V ile +3V aralığında okunan akım değerleri (I-V) Şekil 3.42 ve 3.45'deki gibi grafiğe geçirildi. Diyot ölçümlerinde genel olarak ters bölgedeki akım değerlerinde önemli bir değişiklik olmazken ileri bölgedeki akımda artış görülmektedir. Bu grafikler tek yöne elektrik akımını ileten bu devre elemanın diyot olarak kullanılabileceği anlamına gelmektedir. Diyotun karakteristik özelliklerini belirlemek amacıyla aşağıdaki formüller kullanarak doğrultma faktörü, İdealite faktörü, ters besleme akımı ve etkin bariyer yüksekliği parametreleri hesaplandı [62, 63].

$$RR = \frac{I_{ileri}}{I_{geri}}$$

Doğrultma faktörü 'RR' yukarıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı. RR (I_{ileri}), doğru beslemedeki maksimum akım değerinin ters beslemedeki akım değerine (I_{geri}) oranı olarak tanımlanır.

$$n = q \, dV / kT \ln(I)$$

Diyotun idealite faktörü 'n' yukarıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı. Burada k Boltzman sabiti $k: 8.61 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$, T: Kelvin cinsinden analiz sıcaklığıdır.

$$\phi_b = \frac{kT}{q} \left(\frac{AA^* T^2}{I_0} \right)$$

Etkin bariyer yüksekliği ϕ_b yukarıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı. Burada A: etkin diyot alanı, k: boltzman sabiti, T: deney sıcaklığı, $A^*: 32 \text{ A/cm}^2 \text{ K}^2$ (p-tipi silisyum için Richardson's sabiti).

Tablo 4.4. Al/4-N₃-Ferrosen-Kalkon/p-Si/Al ve Al/ DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon/p-Si/Al diyotları için I-V grafiklerinden elde edilen elektriksel parametreler

Bileşikler	RR	n	I ₀ (A)	φ _b (eV)
4-N₃-Ferrosen-Kalkon	10307	3.35	7.14x10 ⁻¹⁰	0.68
DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon	629	7.57	2.45x10 ⁻¹⁰	0.92

-3V ile +3V aralığında hesaplanan diyotların karakteristik özellikleri (doğrultma faktörü RR, idealite faktörü n, ters besleme doyma akımı I₀, Etkin bariyer yüksekliği φ_b) Tablo 4.4'te özetlenmiştir.

Diyodun ideal özelliklerden sapmasını gösteren boyutsuz bir parametre olan idealite faktörü (n), yaklaşık olarak 1'e eşit olmalı. Grafiklerin doğru beslem bölgesindeki lineer kısmına fit edilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden hesaplanan n değerleri **4-N₃-Ferrosen-Kalkon** ve **DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon** bileşikleri için sırasıyla 3.35 ve 7.57 olarak bulunmuştur. İdeal faktörünün 1'den büyük çıkmasının bir diğer nedeni de seri direnç değerinin büyük çıkmasıdır. Uygulanan voltajın bir kısmının yalıtkan tabaka üzerine düşmesi sonucu diyot üzerine düşen gerilimde bir azalma meydana gelir. Bu durum I-V karakteristiklerinin ideal durumdan sapmasına neden olmuştur. Bununla birlikte ters yönde bariyer yüksekliğini aşabilecek yük taşıyıcılarının sayısını ters besleme akımına karşılık gelen I₀ değerleri **4-N₃-Ferrosen-Kalkon** ve **DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon** bileşikleri için sırasıyla 7.14x10⁻¹⁰ ve 2.45x10⁻¹⁰ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca I-V karakteristiklerinden elde edilen bariyer yüksekliğinin birbirine yakın ve sırasıyla 0.68 ile 0.92 olarak belirlenmiştir. Bu değerlerin üzerinde elektronlar artık enerji bariyerini aşabilecek enerji miktarına sahip olurlar ve yüzeyden yayınlanırlar.

Hazırlanan diyotların ışığa karşı duyarlılığının gözlemlenebilmesi için 20-100 mW/cm² ışık altındaki ve karanlıktaki akım değerlerinden karşılaştırmalı olarak grafikler çizildi ve **4-N₃-Ferrosen-Kalkon** ve **DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon** bileşiklerinden hazırlanan diyotların fotodiyot özellik gösterdiği tespit edilmiştir. Işığa karşı en duyarlı olan yapının **DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon** bileşiğine ait olduğu grafiklerden net olarak görülmektedir. Bu durum merkezdeki fosfazen bileşiğine bağlanan grubun ekivalent olarak artışının etkili olduğunu göstermektedir. Bu yapıların ölçümlerinde ışık altındaki değerleri karanlıktaki akım değerlerine göre çok farklılık gösterdiğinden dolayı diyotun fotodiyot özellik gösterdiği tespit edilmiştir. Farklı ışık şiddetlerindeki grafiklerden görüleceği üzere diyotların akımı, ışık şiddetinin artmasından dolayı kademeli olarak değişmiştir. Üretilen diyotların ışığa duyarlı davranış sergiledikleri ve iyi bir doğrultucu oldukları anlaşılmaktadır. Diyot ışık yoğunluğuna maruz kaldığında, ışık tarafından oluşturulan yük taşıyıcıların miktarı artar ve daha sonra serbest elektronların varlığı nedeniyle akım oluşur. Serbest elektron miktarı azaldıkça diyot akımı azalır. Bu durum, arayüz durumlarının doldurma işlemini tamamladığını göstermektedir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, sentezlenen

bileşiklerin diyot özelliği taşıdığı ve fotoiletken davranış sergilediğini göstermekte olup bu durum optoelektronik cihazlarda fotodiyot olarak kullanılabilme potansiyeline sahip olduklarını göstermektedir.



5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasının ilk adımında, spiro siklotrifosfazen (**DPP**) bileşiği Carriedo ve arkadaşları tarafından tarif edilen metoda göre sentezlendi. İkinci adımda, elde edilen bu **DPP** bileşiği propargil amin ile etkileştirilerek alkin uçlu yeni süstitüe siklotrifosfazen bileşiği elde edildi (**DPP-PA**). Üçüncü olarak, azit uç gruplu asetofenon bileşiğinden yola çıkarak ferrosenkarboksaldehit ile NaOH varlığında etanol içerisinde etkileştirilerek yeni azit uç gruplu kalkon bileşiği (**4-N₃-Ferrosen-Kalkon**) sentezlendi. Son olarak, elde edilen bu kalkon bileşiğinin (**4-N₃-Ferrosen-Kalkon**) alkin uç gruplu dispirofosfazen bileşiği (**DPP-PA**) ile klik yöntemi kullanılarak etkileştirilmesi ile yeni siklotrifosfazen bileşiği (**DPP-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon**) ilk kez bu çalışma kapsamında sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapısal karakterizasyonu FT-IR, ³¹P, ¹H, ¹³C-APT NMR ve MALDI-TOF MS kütle spektroskopisi yöntemleri ile aydınlatıldı. Ayrıca bileşiklerin termal özellikleri DSC ve TGA yöntemleri kullanılarak belirlendi. Fotofizksel özellikleri UV-vis ve floresans spektroskopik yöntemleri ile incelendi. Ayrıca bileşiklerin yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) çalışması ile teorik özellikleri ve optik bant boşluk değerleri hesaplandı.

Sentezlenen **4-N₃-Ferrosen-Kalkon** ve **DPP-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon** bileşiklerinin dielektrik özellikleri ve yarıiletken davranışlarını belirleyebilmek için dielektrik sabiti, dielektrik kayıp faktörü ve AC ve DC iletkenlik ölçümleri yapıldı. Yarıiletken özellik taşıyan bu bileşikler ile yeni tip diyotlar hazırlandı. Hazırlanan diyotların doğrultma özellikleri ve ışığa karşı fotodiyot özellikleri incelendi. Fotodiyot özellikleri farklı ışık şiddetine (20 mW/cm²-100 mW/cm²) sahip güneş ışığı altında araştırılarak diyotun ara yüzey kapasitansı, direnci ve iletkenlikleri farklı voltaj aralıklarında incelenerek belirlendi. Elde edilen sonuçlara göre diyotların ışığa karşı duyarlılık gösterdiği ve 20-100 mW/cm² ışık altındaki ve karanlıkta bulunan sonuçlardan **4-N₃-Ferrosen-Kalkon** ve **DFF-PA-Klik-Ferrosen-Kalkon** bileşiklerinin fotodiyot özellik gösterdiği tespit edilmiştir. Sonuç olarak üretilen diyotların fotoiletken davranış sergilediğini ve optoelektronik cihazlarda diyot ve fotodiyot malzeme olarak kullanılabilme potansiyeline sahip olduğunu göstermiştir.

KAYNAKLAR

- [1] H. Allcock, Recent advances in phosphazene (phosphonitrilic) chemistry, *chemical Reviews* 72 (1972) 315-356.
- [2] E. Şenkuytu, P. Kızılkaya, Z. Ölçer, U. Pala, D. Davarcı, Y. Zorlu, H. Erdoğan, G. Yenilmez Çiftçi, Electrophoresis and Biosensor-Based DNA Interaction Analysis of the First Paraben Derivatives of Spermine-Bridged Cyclotriphosphazenes, *Inorg Chem* 59 (2020) 2288-2298.
- [3] N. Asmafiliz, İ. Berberoğlu, M. Özgür, Z. Kılıç, H. Kayalak, L. Açık, M. Türk, T. Hökelek, Phosphorus-nitrogen compounds: Part 46. The reactions of N₃P₃Cl₆ with bidentate and monodentate ligands: The syntheses, structural characterizations, antimicrobial and cytotoxic activities, and DNA interactions of (N/N)spirocyclotriphosphazenes with 4-chlorobenzyl pendant arm, *Inorg Chim Acta* 495 (2019) 118949.
- [4] A. Beytur, Ç. Tekin, E. Çalışkan, S. Tekin, K. Koran, A. Orhan Görgülü, S. Sandal, Hexa-substituted cyclotriphosphazene derivatives containing hetero-ring chalcones: Synthesis, in vitro cytotoxic activity and their DNA damage determination, *Bioorganic Chemistry* 127 (2022) 105997.
- [5] K. Koran, F. Özen, F. Biryen, A.O. Görgülü, Synthesis, structural characterization and dielectric behavior of new oxime-cyclotriphosphazene derivatives, *J Mol Struct* 1105 (2016) 135-141.
- [6] S.S. Lee, P. Mizar, O. Kucuk, S. Ture, The reactions of cyclotriphosphazene with 2-(2-hydroxyethylamino) ethanol. Spectroscopic studies of the derived products, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* 195 (2020) 454-463.
- [7] S. Ture, C. Darcan, O. Türkyılmaz, Ö. Kaygusuz, Synthesis, structural characterization and antimicrobial activities of cyclochlorotriphosphazene derivatives derived from N-(1-Naphthyl) ethylenediamine, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* 195 (2020) 507-515.
- [8] Y. Tümer, H. Bati, N. Çalışkan, Ç.d. Yüksektepe, O. Büyükgüngör, Synthesis, Crystal Structure and Characterization of Hexakis [2-methoxy-4-formylphenoxy] cyclotriphosphazene, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 634 (2008) 597-599.
- [9] D. Hadji, A. Rahmouni, Molecular structure, linear and nonlinear optical properties of some cyclic phosphazenes: A theoretical investigation, *J Mol Struct* 1106 (2016) 343-351.
- [10] H.R. Allcock, C.G. Cameron, T.W. Skloss, S. Taylor-Meyers, J.F. Haw, Molecular motion of phosphazene-bound nonlinear optical chromophores, *Macromolecules* 29 (1996) 233-238.

- [11] S.-T. Fei, S.-H.A. Lee, S.M. Pursel, J. Basham, A. Hess, C.A. Grimes, M.W. Horn, T.E. Mallouk, H.R. Allcock, Electrolyte infiltration in phosphazene-based dye-sensitized solar cells, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 5223-5230.
- [12] A. Binici, G. Elmas, A. Okumuş, R. Güzel, H. Şimşek, Z. Kılıç, Phosphorus–nitrogen compounds: Part 60: Synthesis of hexaminomonoferrocenyl-spiro (N/O) cyclotetraphosphazenes: Spectral and electrochemical properties, tuning of redox feature, and antituberculosis activity, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* 198 (2023) 21-33.
- [13] G. Mutlu, A. Okumuş, G. Elmas, Z. Kılıç, R. Güzel, B.N. Sabah, L. Açıık, H. Mergen, T. Hökelek, Phosphorus–nitrogen compounds. Part 65. Novel diansa-spiro-cyclotetraphosphazenes: synthesis, characterization, bioactivity and electrochemical properties, and dye-sensitized solar cell fabrication studies, *New Journal of Chemistry* 46 (2022) 18384-18401.
- [14] E. Elgazzar, A. Dere, F. Özen, K. Koran, A.G. Al-Sehemi, A.A. Al-Ghamdi, A.O. Görgülü, F. El-Tantawy, F. Yakuphanoglu, Design and fabrication of dioxyphenylcoumarin substituted cyclotriphosphazene compounds photodiodes, *Physica B: Condensed Matter* 515 (2017) 8-17.
- [15] R. Kagit, M. Yildirim, O. Ozay, S. Yesilot, H. Ozay, Phosphazene based multicentered naked-eye fluorescent sensor with high selectivity for Fe³⁺ ions, *Inorganic chemistry* 53 (2014) 2144-2151.
- [16] E. Özcan, S.O. Tümay, G. Keşan, S. Yeşilot, B. Çoşut, The novel anthracene decorated dendrimeric cyclophosphazenes for highly selective sensing of 2, 4, 6-trinitrotoluene (TNT), *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 220 (2019) 117115.
- [17] B.A. Omotowa, B.S. Phillips, J.S. Zabinski, J.n.M. Shreeve, Phosphazene-based ionic liquids: synthesis, temperature-dependent viscosity, and effect as additives in water lubrication of silicon nitride ceramics, *Inorg Chem* 43 (2004) 5466-5471.
- [18] A. Karadağ, H. Akbaş, Phosphazene-based ionic liquids, *Recent Advances in Ionic Liquids* (2018).
- [19] S. Chassaing, M. Kumarraja, A. Sani Souna Sido, P. Pale, J. Sommer, Click chemistry in CuI-zeolites: The Huisgen [3+ 2]-cycloaddition, *Organic letters* 9 (2007) 883-886.
- [20] Z.P. Demko, K.B. Sharpless, A click chemistry approach to tetrazoles by Huisgen 1, 3-dipolar cycloaddition: synthesis of 5-sulfonyl tetrazoles from azides and sulfonyl cyanides, *Angewandte Chemie International Edition* 41 (2002) 2110-2113.

- [21] K. Koran, F. Özen, G. Torğut, G. Pıhtılı, E. Çil, A.O. Görgülü, M. Arslan, Synthesis, characterization and dielectric properties of phosphazenes containing chalcones, *Polyhedron* 79 (2014) 213-220.
- [22] H. Akbaş, A. Karadağ, A. Destegül, Ç. Çakırlar, Y. Yerli, K.C. Tekin, U. Malayoğlu, Z. Kılıç, Synthesis, and spectroscopic, thermal and dielectric properties of phosphazene based ionic liquids: OFET application and tribological behavior, *New Journal of Chemistry* 43 (2019) 2098-2110.
- [23] S.N.K. Usri, Z. Jamain, M.Z.H. Makmud, A review on synthesis, structural, flame retardancy and dielectric properties of hexasubstituted cyclotriphosphazene, *Polymers* 13 (2021) 2916.
- [24] P. Schrögel, M. Hoping, W. Kowalsky, A. Hunze, G. Wagenblast, C. Lennartz, P. Strohriegl, Phosphazene-based host materials for the use in blue phosphorescent organic light-emitting diodes, *Chemistry of Materials* 23 (2011) 4947-4953.
- [25] H.J. Bolink, E. Barea, R.D. Costa, E. Coronado, S. Sudhakar, C. Zhen, A. Sellinger, Efficient blue emitting organic light emitting diodes based on fluorescent solution processable cyclic phosphazenes, *Organic electronics* 9 (2008) 155-163.
- [26] R. Xue, H. Gou, Y.-P. Zheng, Y.-S. Liu, H.-H. Rao, G.-H. Zhao, A novel microporous phosphazene-triazinyl based covalent organic framework: Preparation, characterization and fluorescence properties, *Optik* 242 (2021) 167184.
- [27] E. Şenkuytu, E.T. Eçik, Octa-BODIPY derivative dendrimeric cyclotetraphosphazenes; photophysical properties and fluorescent chemosensor for Co²⁺ ions, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 173 (2017) 863-870.
- [28] G. Yang, W.-H. Wu, Y.-H. Wang, Y.-H. Jiao, L.-Y. Lu, H.-Q. Qu, X.-Y. Qin, Synthesis of a novel phosphazene-based flame retardant with active amine groups and its application in reducing the fire hazard of Epoxy Resin, *Journal of hazardous materials* 366 (2019) 78-87.
- [29] X. Zhou, S. Qiu, X. Mu, M. Zhou, W. Cai, L. Song, W. Xing, Y. Hu, Polyphosphazenes-based flame retardants: A review, *Composites Part B: Engineering* 202 (2020) 108397.
- [30] M. Touaibia, R. Roy, First synthesis of “majoral-type” glycodendrimers bearing covalently bound α -D-mannopyranoside residues onto a hexachlorocyclotriphosphazene core, *The Journal of Organic Chemistry* 73 (2008) 9292-9302.
- [31] E.T. Eçik, E. Şenkuytu, Z. Cebesoy, G.Y. Çiftçi, BODIPY decorated dendrimeric cyclotriphosphazene photosensitizers: synthesis and efficient singlet oxygen generators, *RSC advances* 6 (2016) 47600-47606.
- [32] S. Çetindere, E. Okutan, S.O. Tümay, S. Yeşilot, A. Kılıç, Novel water-soluble cyclotriphosphazene-Bodipy conjugates: Synthesis, characterization and photophysical properties, *Journal of Fluorescence* 29 (2019) 1143-1152.

- [33] S. Çetindere, S.O. Tümay, A. Kılıç, M. Durmuş, S. Yeşilot, Synthesis and physico-chemical properties of cyclotriphosphazene-BODIPY conjugates, *Dyes Pigments* 139 (2017) 517-523.
- [34] E. Özcan, B.T. Aksoy, E.T. Eçik, A. Dere, A. Karabulut, F. Yakuphanoglu, B. Çoşut, Fabrication of hybrid photodiode systems: BODIPY decorated cyclotriphosphazene covalently grafted graphene oxides, *Inorganic Chemistry Frontiers* 7 (2020) 2920-2931.
- [35] Z. Ngaini, N.I. Abdul Rahman, Synthesis and characterization of chalcone-substituted phosphazenes, *Canadian Journal of Chemistry* 88 (2010) 654-658.
- [36] Z. Ngaini, N.I.A. Rahman, Synthesis and characterization of cyclotriphosphazenes bearing chalcones derivatives, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* 185 (2010) 628-633.
- [37] A.O. Görgülü, K. Koran, F. Özen, S. Tekin, S. Sandal, Synthesis, structural characterization and anti-carcinogenic activity of new cyclotriphosphazenes containing dioxybiphenyl and chalcone groups, *J Mol Struct* 1087 (2015) 1-10.
- [38] L. Sirka, F. Biryani, E. Çalışkan, F. Akman, K. Koran, A.O. Görgülü, Nanographene-Doped Chalcone Derivatives of Dioxybiphenyl-Bridged Dispirocyclotriphosphazenes: Synthesis, Electrical Properties, and DFT Calculations, *Chemistryselect* 8 (2023) e202300962.
- [39] K. Koran, Structural, chemical and electrical characterization of organocyclotriphosphazene derivatives and their graphene-based composites, *Journal of Molecular Structure* 1179 (2019) 224-232.
- [40] H. İbişoğlu, Z. Kılıç, F. Yuksel, S.O. Tümay, Synthesis, characterization, photophysical and intramolecular energy transfer properties of oxy-naphthylchalcone appended cyclotriphosphazene cores, *J Lumin* 222 (2020) 117125.
- [41] A. Nocentini, F. Carta, M. Ceruso, G. Bartolucci, C.T. Supuran, Click-tailed coumarins with potent and selective inhibitory action against the tumor-associated carbonic anhydrases IX and XII, *Bioorganic & medicinal chemistry* 23 (2015) 6955-6966.
- [42] F. Brian, S. Furnis, *Vogel's textbook of practical organic chemistry*, Longman Scientific and Technical, 2020.
- [43] G.A. Carriedo, L. Fernández-Catuxo, F.J. García Alonso, P. Gómez-Elipé, P.A. González, Preparation of a New Type of Phosphazene High Polymers Containing 2,2'-Dioxybiphenyl Groups, *Macromolecules* 29 (1996) 5320-5325.
- [44] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical review* 140 (1965) A1133.
- [45] R. Dennington, Keith, T. and Millam, J., *Gauss View*, Shawnee Mission, Semichem Inc. 2010.
- [46] H.B.S. G.W.T. M. J. Frisch, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P.

- Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09, Gaussian, Inc. Wallingford CT, 2010.
- [47] A.D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Physical review. A, General physics* 38 (1988) 3098-3100.
- [48] A.D. Becke, Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction, *The Journal of Chemical Physics* 96 (1992) 2155-2160.
- [49] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Physical Review B* 37 (1988) 785-789.
- [50] E. Runge, E.K.U. Gross, Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems, *Physical Review Letters* 52 (1984) 997-1000.
- [51] J. Tomasi, B. Mennucci, E. Cancès, The IEF version of the PCM solvation method: an overview of a new method addressed to study molecular solutes at the QM ab initio level, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 464 (1999) 211-226.
- [52] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, Quantum Mechanical Continuum Solvation Models, *Chemical Reviews* 105 (2005) 2999-3094.
- [53] S. Ilıcan, Çağlar, Y., Çağlar, M., CdZnS ve ZnO yarıiletken filmlerinin yasak enerji aralıkları, *SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 9 (2005) 48-54.
- [54] A.M. Abdelghany, M.A. Morsi, A. Abdelrazek, Structural, Optical, Morphological and Electrical Properties of CoCl₂-filled Poly(vinyl chloride-co-vinyl acetate-co-2-hydroxypropyl acrylate) Terpolymer, *Silicon* 10 (2018) 1697-1704.
- [55] B.S. Lim, A.V. Vaysleyb, A.S. Nowick, Nature of the constant-loss dielectric response of various crystals and glasses, *Applied Physics A* 56 (1993) 8-14.
- [56] S. Ilıcan, Y. Caglar, M. Caglar, F. Yakuphanoglu, Electrical conductivity, optical and structural properties of indium-doped ZnO nanofiber thin film deposited by spray pyrolysis method, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 35 (2006) 131-138.
- [57] S.B. Aziz, Z.H.Z. Abidin, A.K. Arof, Effect of silver nanoparticles on the DC conductivity in chitosan-silver triflate polymer electrolyte, *Physica B: Condensed Matter* 405 (2010) 4429-4433.

- [58] S.I. Inamdar, V.V. Ganbavle, K.Y. Rajpure, ZnO based visible–blind UV photodetector by spray pyrolysis, *Superlattices and Microstructures* 76 (2014) 253-263.
- [59] F. Ünal, Aktaş, S., Işığa Duyarlı n-tipi Katkılı Metal oksit/p-tipi Si Heteroekleminin Elektriksel Karakterizasyonu, *Journal of the Institute of Science and Technology* 12 (2022) 1506-1517.
- [60] S. Mourad, J.E. Ghoul, K. Khirouni, Role of indium doping on structural and electrical properties of ZnO nanoparticles prepared by sol–gel method, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 31 (2020) 6372-6384.
- [61] Y. Azizian-Kalandaragh, Y. Badali, M.-A. Jamshidi-Ghozlu, F. Hanife, S. Özçelik, Ş. Altındal, G. Pirgholi-Givi, The temperature-dependent dielectric properties of the Au/ZnO-PVA/n-Si structure, *Physica B: Condensed Matter* 650 (2023) 414495.
- [62] B. Abay, Y. Onganer, M. Sağlam, H. Efeoğlu, A. Türüt, Y. Yoğurtçu, Current–voltage and capacitance–voltage characteristics of metallic polymer/InSe (: Er) Schottky contacts, *Microelectronic Engineering* 51 (2000) 689-693.
- [63] G. Sharma, D. Saxena, M. Roy, Dark, photoelectrical properties and impedance analysis of organic semiconductor based donor/acceptor device, *Thin Solid Films* 467 (2004) 220-22

ÖZGEÇMİŞ

M-MAHDI KATTAN

[REDACTED]

[REDACTED] [REDACTED]
[REDACTED] [REDACTED]
[REDACTED] [REDACTED]
[REDACTED] [REDACTED]
[REDACTED] [REDACTED]
[REDACTED] [REDACTED]
[REDACTED] [REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED] [REDACTED]
[REDACTED] [REDACTED]
[REDACTED] [REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED] [REDACTED]
[REDACTED] [REDACTED]

AKADEMİK FAALİYETLER

Bildiriler:

1. M-M. Katan, F.S. Şeker, F. Biryant, K. Koran Synthesis of Ferrocene-based novel cyclotriphosphazene compound using click chemistry and investigation of electrical properties as organic Schottky diode, 10th International Conference on Materials Science and Nanotechnology For Next Generation (MSNG-2023), P-39, 27-29 September 2023 / TÜRKİYE.

Projeler:

1. Katan, M., Koran, K., Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (FÜBAP). Proje No: FF.22.06, Başlama Tarihi: 07.04.2022-Devam Ediyor. (**Araştırmacı, Yüksek Lisans Tezi Araştırma Projesi**)