

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

3,4-ETİLENDİOKSİTİYOFEN (EDOT) SÜBSTİTÜE BİS(2-PİRİDİLİMİNO)
İZOİNDOLİN (BPI) VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ

TUĞÇE TEKBAŞOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ANORGANİK KİMYA PROGRAMI

DANIŞMAN
PROF. DR. M. KASIM ŞENER

İSTANBUL, 2017

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**3,4-ETİLENDİOKSİTİYOFEN (EDOT) SÜBSTİTÜE BİS(2-İRİDİLİMİNO)
İZOİNDOLİN (BPI) VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ**

Tuğçe TEKBAŞOĞLU tarafından hazırlanan tez çalışması 17.03.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programında **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. M. Kasım ŞENER
Yıldız Teknik Üniversitesi

Eş Danışman

Prof. Dr. Atıf KOCA
Marmara Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. M. Kasım ŞENER
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Nebahat DEMİRHAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Makbule KOÇAK
İstanbul Teknik Üniversitesi



Bu çalışma, TÜBİTAK'ın 115Z555 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Çalışmalarım sırasında bana yol gösteren, öncü olan, bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen, her konuda bana yardımcı olan saygıdeğer hocam ve tez danışmanım sayın Prof. Dr. M. Kasım ŞENER'e,

Çalışmalarım boyunca değerli desteklerini ve yorumlarını hiçbir zaman esirgemeyen kıymetli hocam ve eş danışmanım sayın Prof. Dr. Atıf KOCA'ya,

Yıldız Teknik Üniversitesi'ndeki çalışmalarına başladığım günden itibaren her zaman yanımda olan ve her konuda bana yardımcı olan değerli hocam sayın Dr. Sibel EKEN KORKUT'a,

Değerli destekleri ve emeklerinden dolayı sayın Doç. Dr. Metin AK'a, Arş. Gör. Tuğba SOĞANCI'ya ve arkadaşım Büşra Nur GÖKÇE'ye,

Yaşamım ve eğitim hayatım boyunca her zaman yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen canım aileme,

Tez çalışmam boyunca benden desteğini esirgemeyen, her koşulda yanımda olan sevgili hayat arkadaşım Mustafa TEKBAŞOĞLU'na,

115Z555 nolu proje kapsamında tezimi destekleyen ve burs imkânı sağlayan TÜBİTAK'a,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mart, 2017

Tuğçe TEKBAŞOĞLU

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ	vii
KISALTMA LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ	ix
ÖZET	xi
ABSTRACT	xii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	1
1.3 Hipotez	1
BÖLÜM 2	
GENEL BİLGİ	3
2.1 1,3-Bis(2-arilimino)izoindolinler	3
2.2 Poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT)	10
BÖLÜM 3	
KULLANILAN MALZEMELER VE CİHAZLAR	13
3.1 Kullanılan Malzemeler	13
3.2 Kullanılan Cihazlar ve Gereçler	13
BÖLÜM 4	
DENEYSEL BÖLÜM	14
4.1 Başlangıç Maddesinin ve Yeni Maddelerin Sentezi	14
4.1.1 EDOT-Pht'nin Sentezi	14
4.1.2 EDOT-BPI1'in Sentezi	14
4.1.3 EDOT-PdBPI1'in Sentezi	15

4.1.4	EDOT-BPI2'nin Sentezi	16
4.1.5	EDOT-PdBPI2'nin Sentezi	17

BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE ÖNERİLER	18
5.1 Sentez ve Karakterizasyon	18
5.2 EDOT-PdBPI1'in Elektrokimyası ve Elektropolimerizasyonu	33
5.3 P(EDOT-PdBPI)'nin Spektroeletrokimyası	35
5.4 EDOT-PdBPI1 Bileşiğinin Elektrokimyasal Yöntemle Kopolimerizasyonu .	36
5.5 Homo ve Kopolimer ile Modifiye Edilmiş Elektrotların Elektro-sensör Olarak Kullanımı	38
KAYNAKLAR	40
ÖZGEÇMİŞ	44

SİMGE LİSTESİ

V	Potansiyel
nm	Nanometre
μA	Mikroamper
mA	Miliamper
cm^2	Santimetrekare
λ_{max}	Maksimum dalga boyu
ppm	Milyonda bir kısım

KISALTMA LİSTESİ

BPI	1,3-Bis(2-piridilimino)izoindolin
CDCl ₃	Döteryum kloroform
CV	Siklik Voltametri
DBU	1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en
DCC	Disikloheksilkarbodimid
DCM	Diklorometan
EDOT	3,4-etilendioksitiyofen
GOx	Glikoz oksidaz
H ₂ Pc	Metalsiz Ftalosiyenin
IR	Infra-red
LC-MS	Sıvı kromatografi-kütle spektrometresi
LuPc ₂	Lutesyum(III)bisftalosiyenin
MPc	Metalli Ftalosiyenin
NMR	Nükleer manyetik rezonans
PEDOT	Poli(3,4-etilendioksitiyofen)
SOD	Süperoksit dismutaz
TBAPF ₆	Tetrabütilamonyumhekzoflorofosfat
UV-Vis	Ultraviyole-Görünür

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1	Metalli ve metalsiz ftalosiyanınin ftalonitrilden sentezi 3
Şekil 2. 2	1,3-Bis(2-piridilimino)izoindolinin sentez yöntemleri 4
Şekil 2. 3	1,3-Bis(2-piridilimino)izoindolinde tautomeri 4
Şekil 2. 4	1,3-Bis(2-piridilimino)izoindolinin platin ve demir kompleksinin yapısı 5
Şekil 2. 5	1,3-Bis(2-piridilimino)izoindolinin kadmiyum ile karışık ligandlı kompleksi . 6
Şekil 2. 6	1,3-Bis(2-piridilimino)izoindolinden piridin grubunun ayrılması ile farklı bir ligand-metal kompleksinin oluşumu 6
Şekil 2. 7	1,3-Bis(2-arilimino)izoindolin türevlerinin farklı yapıda mangan kompleksleri..... 7
Şekil 2. 8	1,3-Bis(2-piridilimino)izoindolinin mangan kompleksinin katalaz aktivitesi 8
Şekil 2. 9	Süperoksit dismutaz enzimlerinin (SOD) süperoksit radikalini peroksit ve moleküler oksijene dönüştürmesi ile ilgili katalitik çevrim..... 8
Şekil 2. 10	1,3-Bis(2-piridilimino)izoindolinin kobalt kompleksinin ketonlardan kiral alkollerin sentezinde katalizör olarak kullanımı 9
Şekil 2. 11	ATRP’de Ru(BPI) ₂ (Ç) ₂ Cl’nin katalizör olarak kullanımı 9
Şekil 2. 12	1,3-Bis(2-piridilimino)izoindolinlerin esterleşme reaksiyonu ile türevlendirilmesi..... 10
Şekil 2. 13	PEDOT ve onun monomeri olan EDOT 10
Şekil 2. 14	Kaliks[4]pirol süstitüe PEDOT ve elektrokimyasal anyon sensör olarak kullanımı 11
Şekil 2. 15	EDOT-LuPc ₂ ’nin yapısı ve döngülü voltamogramı 12
Şekil 4. 1	EDOT-Pht ’nin Sentezi..... 14
Şekil 4. 2	EDOT-BPI1 ’in sentezi 15
Şekil 4. 3	EDOT-PdBPI1 ’in sentezi 16
Şekil 4. 4	EDOT-BPI2 ’nin sentezi..... 17
Şekil 4. 5	EDOT-PdBPI2 ’nin sentezi 17
Şekil 5. 1	EDOT-BPI1 bileşiğine ait FT-IR spektrumu..... 19
Şekil 5. 2	EDOT-BPI1 bileşiğine ait ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃ içerisindeki) 20
Şekil 5. 3	EDOT-BPI1 bileşiğine ait ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃ içerisindeki) 21
Şekil 5. 4	EDOT-BPI1 bileşiğine ait LC-MS spektrumu 22
Şekil 5. 5	EDOT-BPI1 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (CHCl ₃ içerisindeki)..... 22
Şekil 5. 6	EDOT-PdBPI1 bileşiğine ait FT-IR spektrumu..... 23
Şekil 5. 7	EDOT-PdBPI1 bileşiğine ait ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃ içerisindeki) 24
Şekil 5. 8	EDOT-PdBPI1 bileşiğine ait ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃ içerisindeki) 25

Şekil 5. 9	EDOT-PdBPI1 bileşiğine ait LC-MS spektrumu	25
Şekil 5. 10	EDOT-PdBPI1 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (CHCl ₃ içerisindeki)	26
Şekil 5. 11	EDOT-BPI1 ve EDOT-PdBPI1 bileşiklerinin FT-IR ve ¹ H-NMR spektrumunda ortaya çıkan temel farklılıklar	26
Şekil 5. 12	EDOT-BPI2 bileşiğine ait FT-IR spektrumu	27
Şekil 5. 13	EDOT-BPI2 bileşiğine ait ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃ içerisindeki)	28
Şekil 5. 14	EDOT-BPI2 bileşiğine ait ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃ içerisindeki)	29
Şekil 5. 15	EDOT-BPI2 bileşiğine ait LC-MS spektrumu	29
Şekil 5. 16	EDOT-BPI2 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (CHCl ₃ içerisindeki)	30
Şekil 5. 17	EDOT-PdBPI2 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	31
Şekil 5. 18	EDOT-PdBPI2 bileşiğine ait ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃ içerisindeki)	31
Şekil 5. 19	EDOT-PdBPI2 bileşiğine ait ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃ içerisindeki)	32
Şekil 5. 20	EDOT-PdBPI2 bileşiğine ait MALDI TOF-MS spektrumu	33
Şekil 5. 21	EDOT-PdBPI2 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (CHCl ₃ içerisindeki)	33
Şekil 5. 22	EDOT-PdBPI1 bileşiğinin elektropolimerizasyonu	34
Şekil 5. 23	EDOT-PdBPI1 'in siklik voltamogramı (tarama hızı: 100 mV/s; çözücü: DCM; elektrolit: TBAPF ₆).	35
Şekil 5. 24	EDOT-PdBPI1 'in farklı tarama hızlarında siklik voltamogramı (çözücü: DCM; elektrolit: TBAPF ₆).	35
Şekil 5. 25	P(EDOT-PdBPI) 'nin optoelektrokimyasal spektrumu	36
Şekil 5. 26	EDOT-PdBPI1 'in kopolimerizasyonu	37
Şekil 5. 27	P(EDOT-PdBPI-co-HKCN) kopolimerinin dönüşümlü voltamogramı (çalışma elektrodu: grafit elektrot; çözücü: DCM; elektrolit: TBAPF ₆ ; tarama hızı: 100 mV/s).	38
Şekil 5. 28	Homo ve kopolimer modifiye elektrotların amperometrik biyosensör cevapları	39

3,4-ETİLENDİOKSİTİYOFEN (EDOT) SÜBSTİTÜE BİS(2- PİRİDİLİMİNO)İZOİNDOLİN (BPI) VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ

Tuğçe TEKBAŞOĞLU

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. M. Kasım ŞENER

Eş Danışman: Prof. Dr. Atıf KOCA

Bu çalışmada, **EDOT-BPI1**, **EDOT-BPI2** ve bu ligantların palladyum kompleksleri (**EDOT-PdBPI1** ve **EDOT-PdBPI2**) sentezlenmiştir. **EDOT-BPI1**; **EDOT-Pht** ile 2-amino-4-metil piridin ve **EDOT-BPI2**; **EDOT-Pht** ile 2-amino piridinin yüksek kaynama noktasına sahip çözücü (n-hekzanol) içerisinde geri soğutucu altında karıştırılmasıyla elde edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV-Vis spektroskopik ve kütle spektrometresi teknikleri ile aydınlatılmış olup ligant ve kompleksleri arasındaki farklar gözlemlenmiştir. Elde edilen **EDOT-PdBPI1** bileşiğinin elektrokimyasal davranışı ve elektropolimerizasyonu incelenmiş olup elektrokimyasal yöntemle kopolimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Son olarak **EDOT-PdBPI1** monomeri ile homo ve kopolimer modifiye elektrotlar hazırlanmış ve bu elektrotların biyosensör özellikleri incelenmiştir. Bunun sonucunda kopolimer modifiye elektrodun biyosensör özelliğinin daha iyi olduğu gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: EDOT, BPI, palladyum, biyosensör

ABSTRACT

SYNTHESIS OF 3,4-ETHYLENEDIOXYTHIOPHENE (EDOT) SUBSTITUTED BIS(2-PYRIDYLIMINO)ISOINDOLINE (BPI) AND METAL COMPLEXES

Tuğçe TEKBAŞOĞLU

Department of Chemistry

MSc. Thesis

Advisor: Prof. Dr. M. Kasım ŞENER

Co-Advisor: Prof. Dr. Atif KOCA

In this work, **EDOT-BPI1**, **EDOT-BPI2** ligands and their palladium complexes (**EDOT-PdBPI1** and **EDOT-PdBPI2**) were synthesized. While **EDOT-BPI1** was obtained from the reaction of **EDOT-Pht** with 2-amino-4-methyl-pyridine, **EDOT-BPI2** was from the reaction of **EDOT-Pht** with 2-amino pyridine at reflux in a high boiling point solvent (n-hexanol). Structures of the synthesized compounds were characterized by FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV-Vis spectroscopic and *via* mass spectrometric techniques. Differences of ligands and their complexes were observed. The electrochemistry and electropolymerization of the obtained **EDOT-PdBPI1** compound were examined and copolymerization of the **EDOT-PdBPI1** compound was carried out by electrochemical method. Finally, homo and copolymer modified electrodes of the **EDOT-PdBPI1** were prepared and biosensor properties of modified electrodes were investigated. Consequently, the biosensor property of the copolymer modified electrode was observed as much better.

Keywords: EDOT, BPI, palladium, biosensor

YILDIZ TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

1.1 Literatür Özeti

1,3-Bis(2-arilimino)izindolinler, sentez ve modifikasyonunun kolaylığı ve termal kararlılıklarından dolayı birçok uygulama alanında kullanılabilme potansiyeline sahiptirler. Bu üç dişli ligandlar birçok geçiş metali ve baş grup elementleriyle kompleks bileşikler vermektedir [1].

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada amacımız; önemli bir iletken polimer olan PEDOT'un monomerini içeren EDOT süstitüe yeni 1,3-Bis(2-piridilimino)izindolin türevleri ve metal komplekslerinin sentezi, elektropolimerizasyon tekniği ile elektrot modifikasyonu ve bu elektrotların biyosensör özelliklerinin incelenmesidir.

1.3 Hipotez

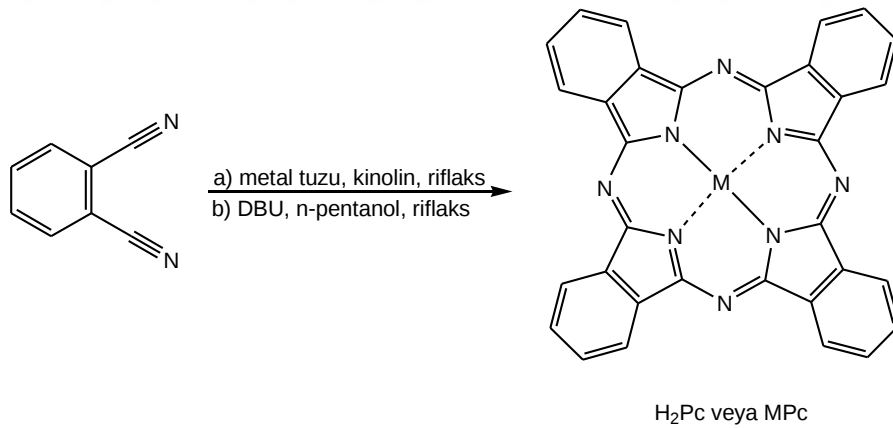
Literatür incelendiğinde 1,3-Bis(2-arilimino)izindolato-metal komplekslerinin en ilginç özelliği katalaz ve süperoksit dismutaz aktiviteye sahip olmalarıdır. Katalaz enzimi hidrojen peroksidin su ve moleküler oksijene dönüşmesini sağlayarak organizmanın reaktif oksijen türlerinin zararlı etkilerinden korunmasında rol oynar. 1,3-Bis(2-arilimino)izindolato-metal komplekslerinin katalaz aktivitesi göz önünde bulundurularak üzerinde elektropolimerizasyon tekniği ile polimerleştirilebilecek grup içeren 1,3-Bis(2-piridilimino)izindolin ve metal kompleksi sentezlenmiş ve elektrot

modifikasyonunda kullanılmıştır. Elde edilen modifiye elektrotların hidrojen peroksit veya glukoz gibi analitlere karşı sensör özellikleri incelenmiştir.



2.1 1,3-Bis(2-arilimino)izoindolinler

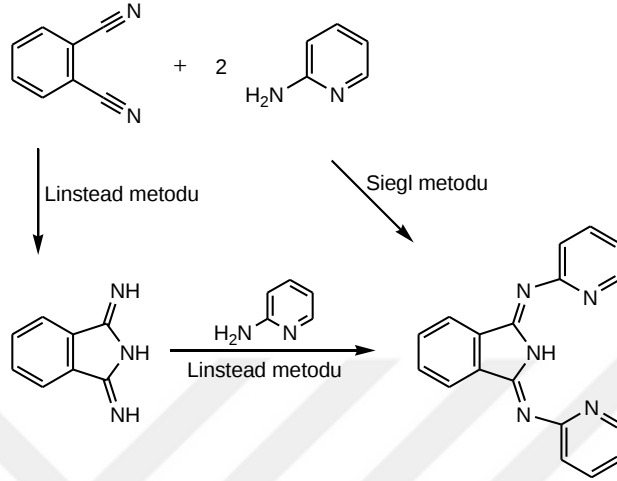
Ftalonitril, ftalosiyenin sentezinde kullanılan önemli bir başlangıç maddesidir. Metalli ftalosiyenler (MPc), ftalonitrilin metal tuzu varlığında yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde ısıtılmasıyla kolaylıkla elde edilebilirler (Şekil 2.1a). Metalsiz ftalosiyen (H_2Pc) ise ftalonitrilin DBU gibi bir baz varlığında yüksek kaynama noktasına sahip çözücü içerisinde ısıtılması ile elde edilebilir (Şekil 2.1b) [2].



Şekil 2. 1 Metalli ve metalsiz ftalosiyenin ftalonitrilden sentezi

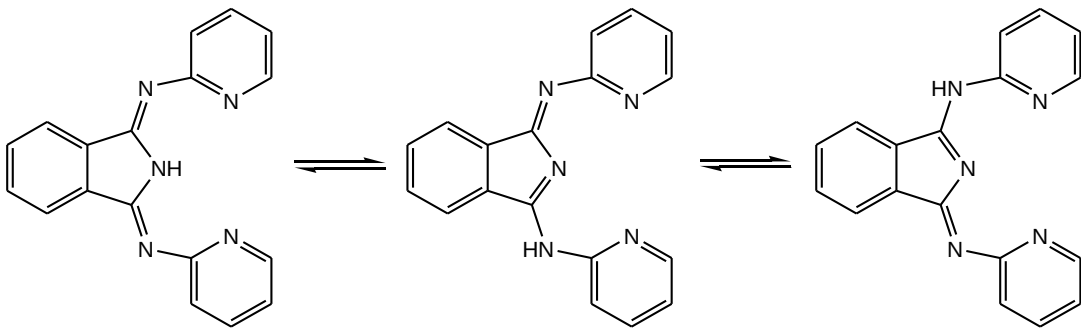
Ftalonitril aynı zamanda 1,3-Bis(2-arilimino)izoindolinlerin sentezinde de başlangıç maddesi olarak kullanılmaktadır. Önemli bir 1,3-Bis(2-arilimino)izoindolin türevi olan 1,3-Bis(2-piridilimino)izoindolin (BPI) ilk olarak 1952 yılında Elvidge ve Linstead tarafından iki basamaklı bir yöntemle sentezlenmiştir. Birinci basamakta amonyakla ftalonitril paslanmaz çelikten yapılmış otoklav içerisinde ısıtılarak 1,3-diminoizoindolin

elde edilmiştir. İkinci basamakta 2-aminopiridin ile 1,3-diminoizindolinin reaksiyonu sonucu BPI sentezlenmiştir. Daha sonra Siegl, 1,3-Bis(2-piridilimino)izindolin'i ftalonitril ve 2-aminopiridin'in (1:2 mol oranında) tek basamaklı kondenzasyon reaksiyonu sonucunda elde etmeyi başarmıştır (Şekil 2.2) [3-5].



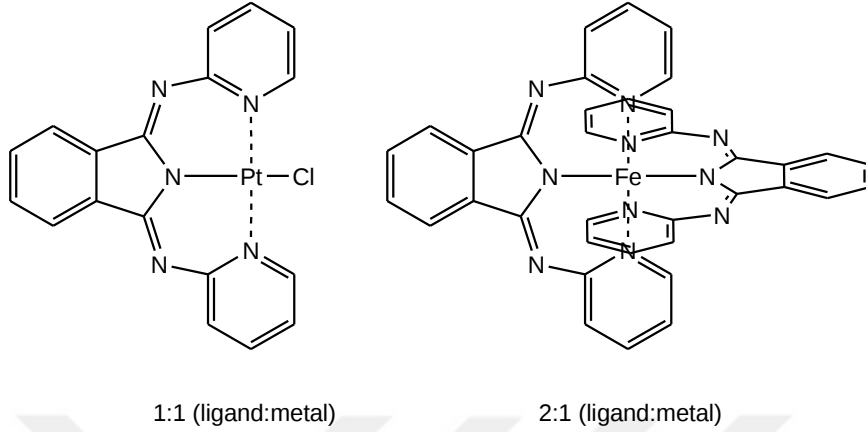
Şekil 2. 2 1,3-Bis(2-piridilimino)izindolinin sentez yöntemleri

1,3-Bis(2-piridilimino)izindolin'in sentezi, CaCl_2 katalizörü varlığında yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde (n-hekzanol gibi) gerçekleştirilmektedir. 2-aminopiridin'in yerine çeşitli aril amin bileşikleri (2-aminobenzimidazol, 2-aminotiyazol, 2-aminobenzotiyazol gibi) kullanıldığı taktirde farklı 1,3-Bis(2-arilimino)izindolin türevleri elde edilebilir [6-8]. Lewis asidi olarak CaCl_2 'ün kullanılmasının nedeni, metal merkez ile ftalonitrilin azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftinin etkileşmesi sonucu $\text{C}\equiv\text{N}$ bağının 2-aminopiridin'in nükleofilik saldırısına karşı daha aktif hale gelmesidir. 1,3-Bis(2-piridilimino)izindolinler, N-H grubundaki hidrojen atomunun imin azotları üzerine kayması sonucu üç farklı tautomere sahiptir (Şekil 2.3).



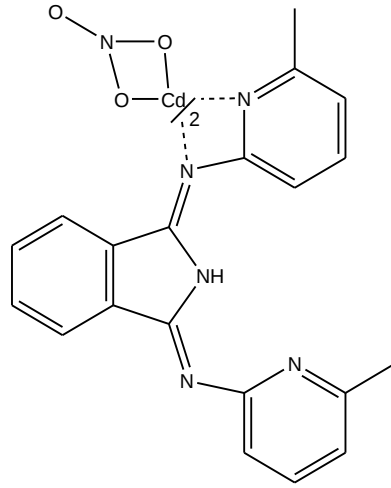
Şekil 2. 3 1,3-Bis(2-piridilimino)izindolinde tautomeri

1,3-Bis(2-arilimino)izoindolinler, üç dişli bir ligand olarak birçok metal iyonuyla, metal iyonunun koordinasyon sayısı ve geometrisine bağlı olarak 1:1 veya 2:1 (ligand:metal) oranında kompleksler oluşturmaktadır (Şekil 2.4) [9-11].



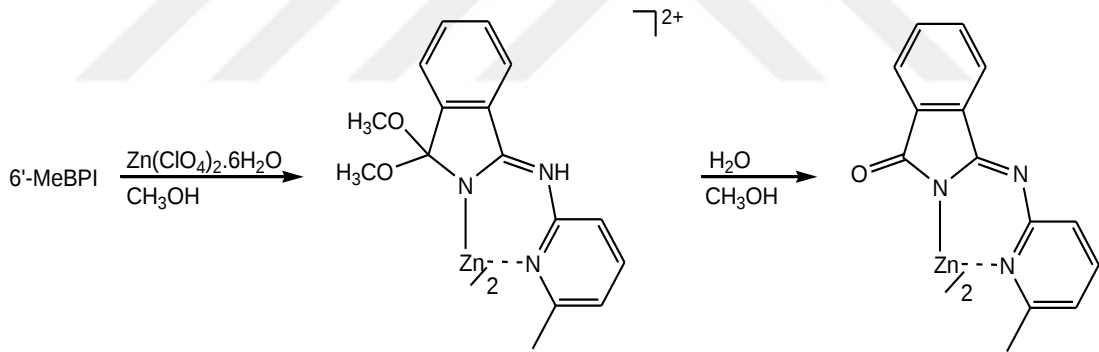
Şekil 2. 4 1,3-Bis(2-piridilimino)izoindolinin platin ve demir kompleksinin yapısı

1,3-Bis(2-piridilimino)izoindolato-metal komplekslerinin geometrisi, ligandın sahip olduğu piridin halkaları üzerindeki sübstitüentlerin konumu ve elektron verici özelliklerine bağlı olarak da değişmektedir. Dietrich ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada ligand olarak piridin halkalarının 6, 6' konumlarında metil grupları içeren 1,3-Bis(2-piridilimino)izoindolin türevi (6'-MeBPI) sentezlenmiştir. Ligandın, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ile metanol içerisindeki reaksiyonu sonucu meydana gelen sekiz koordinasyonlu kompleksin $(\text{Cd}(6'\text{-MeBPI})_2(\text{NO}_3)_2)$ alışılmışın dışında bir yapıya sahip olduğu, metal iyonunun bir piridin azotu ve bir imin azotu ile koordine kovalent bağ oluşturduğu görülmüştür (Şekil 2.5) [12].



Şekil 2. 5 1,3-Bis(2-piridilimino)izoindolinin kadmiyum ile karışık ligandlı kompleksi

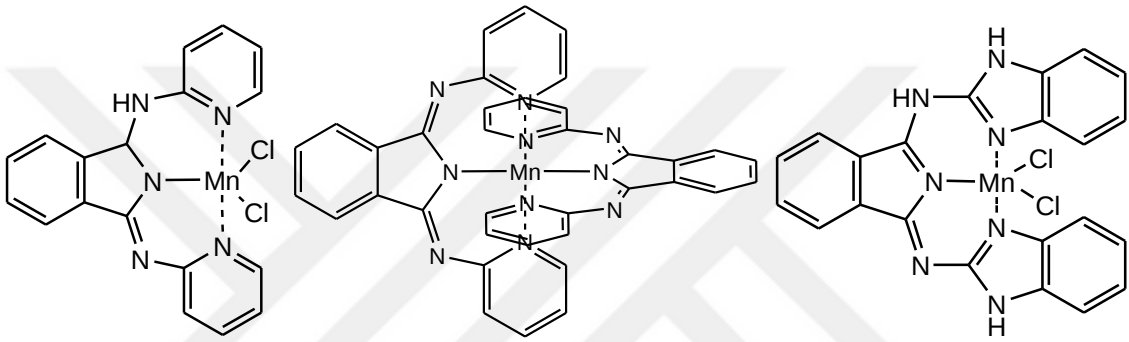
6, 6' konumlarında yer alan metil grupları sterik etki göstererek 1,3-Bis(2-piridilimino)izoindolin türevinin üç dişli bir ligand olarak metal iyonuna koordine olmasını engellemiştir. Benzer şekilde aynı ligandın $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile reaksiyonu sonucunda bir piridin grubunun yapıdan ayrılarak farklı bir ligand-metal kompleksinin oluştuğu görülmüştür (Şekil 2.6).



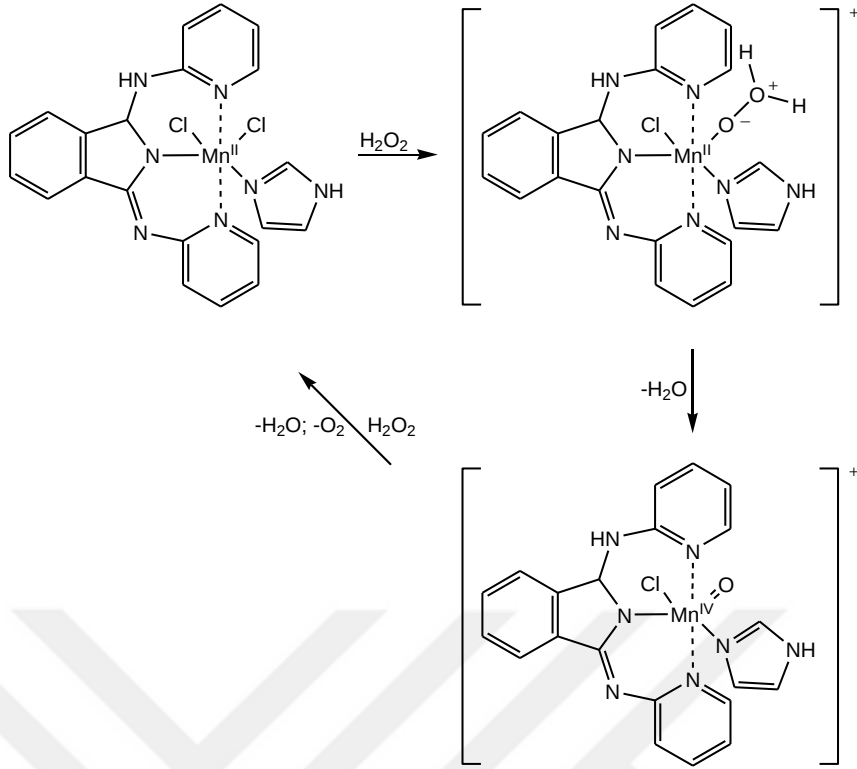
Şekil 2. 6 1,3-Bis(2-piridilimino)izoindolinden piridin grubunun ayrılması ile farklı bir ligand-metal kompleksinin oluşumu

1,3-Bis(2-arilimino)izoindolinler ve metal kompleksleri, sentez ve modifikasyonunun kolaylığı ve termal kararlılıklarından dolayı birçok uygulama alanında kullanılabilme potansiyeline sahiptirler [13-17]. Bununla birlikte, literatür incelendiğinde 1,3-Bis(2-arilimino)izoindolato-metal komplekslerinin katalitik özelliklerinin ağırlıklı olarak incelendiği görülecektir [15,18]. 1,3-Bis(2-arilimino)izoindolato-metal komplekslerinin ilginç bir özelliği katalaz ve süperoksit dismutaz aktiviteye sahip olmalarıdır. G. Speier ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda 1,3-Bis(2-arilimino)izoindolato-

mangan(II) komplekslerinin yapay katalaz enzimi olarak kullanılabileceği gösterilmiştir (Şekil 2.7) [19-22]. 1,3-Bis(2-piridilimino)izoindolinin mangan(II) kompleksinin katalaz aktivitesi, su ve asetonitril içerisinde ve N-donör bir baz varlığında (imidazol, 1-metil imidazol veya piridin gibi) gerçekleştirilmiştir. Mangan(II) kompleksinin katalaz aktivitesinin asetonitril içerisinde düşük olduğu, N-donör baz ilavesi ile arttığı gözlemlenmiştir (Şekil 2.8). Ayrıca gerçekleştirilen kinetik çalışmaları hidrojen peroksitin su ve moleküler oksijene ayrışma hızının N-donör bazı ve katalizör konsantrasyonundaki artış ile doğru orantılı olduğunu göstermiştir. Son olarak katalitik aktivitenin çözeltinin pH'ına bağlı olarak da değiştiği rapor edilmiştir.

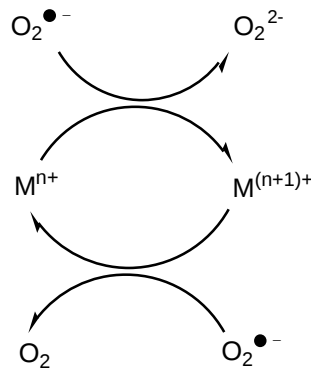


Şekil 2. 7 1,3-Bis(2-arilimino)izoindolin türevlerinin farklı yapıda mangan kompleksleri



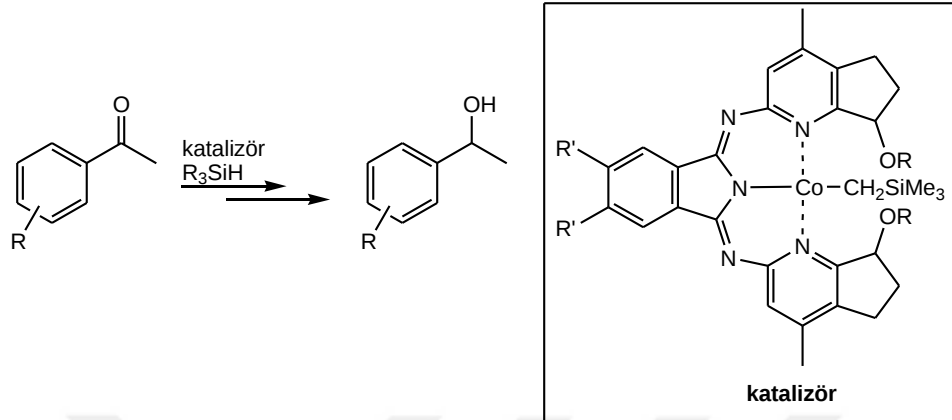
Şekil 2. 8 1,3-Bis(2-piridilimino)izoindolinin mangan kompleksinin katalaz aktivitesi

Aynı grup tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda Mn(II), Ni(II), Cu(II) ve Fe(II) metal iyonu içeren 1,3-Bis(2-arilimino)izoindolinlerin süperoksit dismutaz aktiviteye sahip olduğu gösterilmiştir [23-25]. Süperoksit dismutaz enzimlerinin (SOD) süperoksit radikalini peroksit ve moleküler oksijene dönüştürmesi ile ilgili katalitik çevrim Şekil 2.9'da verilmiştir.



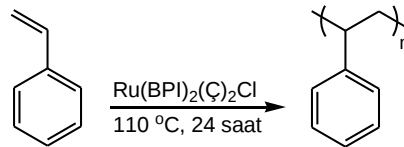
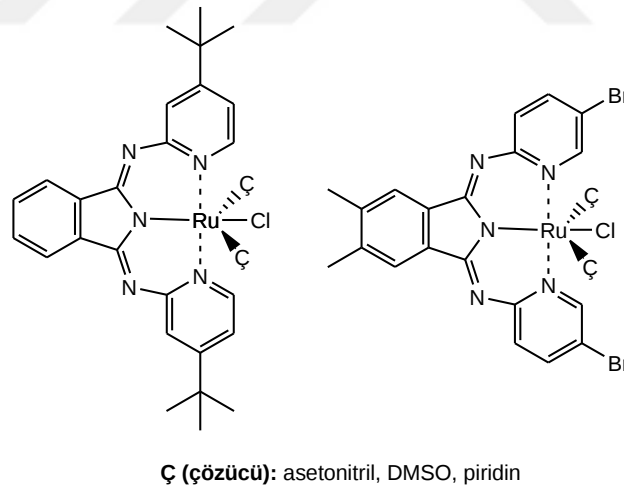
Şekil 2. 9 Süperoksit dismutaz enzimlerinin (SOD) süperoksit radikalini peroksit ve moleküler oksijene dönüştürmesi ile ilgili katalitik çevrim

Bir başka çalışmada, L. H. Gade ve arkadaşları ketonların asimetrik hidrosilasyonunda katalizör olarak farklı BPI kobalt komplekslerini kullanmış ve yüksek verimle ve enantiyoseçici olarak kiral alkoller elde etmeyi başarmıştır (Şekil 2.10) [26].



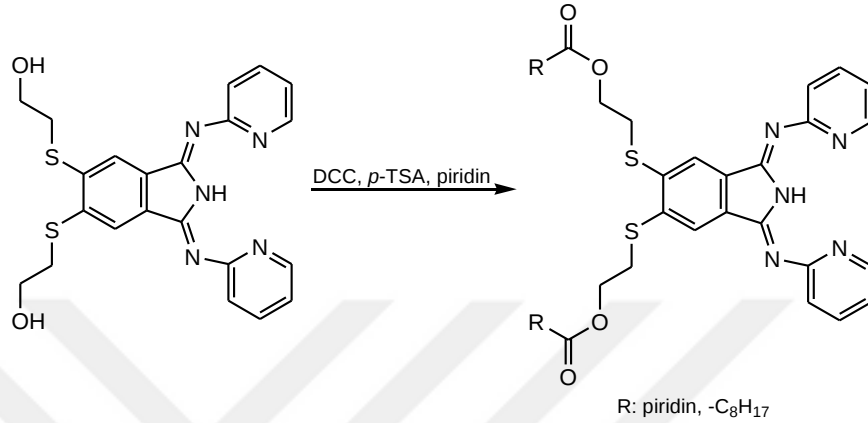
Şekil 2. 10 1,3-Bis(2-piridilimino)izoinolinin kobalt kompleksinin ketonlardan kiral alkollerin sentezinde katalizör olarak kullanımı

L. H. Gade ve arkadaşları gerçekleştirdikleri diğer bir çalışmada stirenin atom transfer radikal polimerizasyonunda (ATRP) BPI rutenyum(II) komplekslerini katalizör olarak kullanmışlardır (Şekil 2.11) [27].



Şekil 2. 11 ATRP'de $\text{Ru}(\text{BPI})_2(\text{Ç})_2\text{Cl}$ 'nin katalizör olarak kullanımı

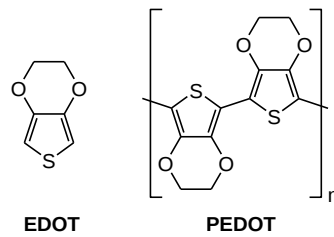
M. K. Şener ve arkadaşı tarafından gerçekleştirilen çalışmada hidroksil grupları içeren BPI türevi sentezlenmiş ve disikloheksilkarbodimid (DCC) katalizörü varlığında uzun zincir veya N-donör bazı içeren karboksilli asitlerle esterleşme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.12). Ayrıca piridin süstitüe BPI türevinin demir(II) kompleksine de geçilmiştir [28].



Şekil 2. 12 1,3-Bis(2-piridilimino)izoidolinlerin esterleşme reaksiyonu ile türevlendirilmesi

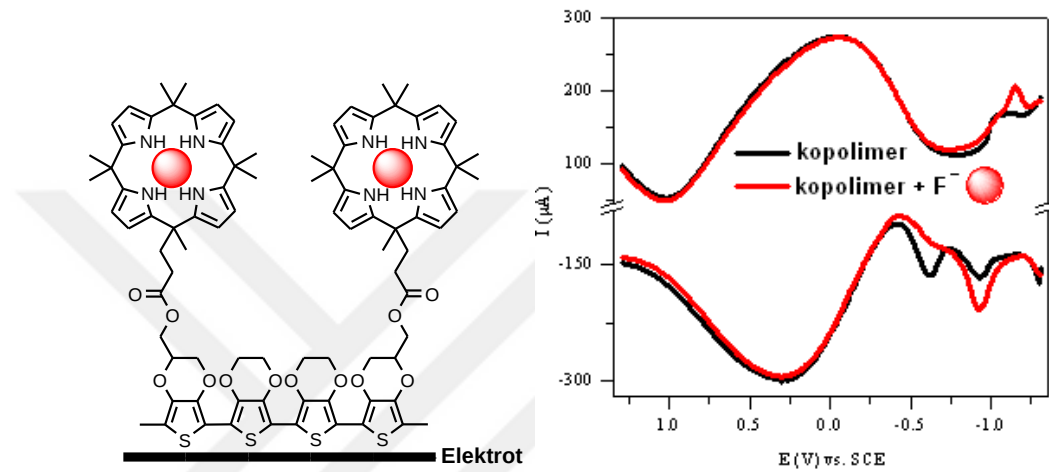
2.2 Poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT)

PEDOT, 3,4-etilendioksitiyofen'in (EDOT) elektrokimyasal yükseltgenmesi sonucunda elde edilen önemli bir iletken polimerdir (Şekil 2.13). PEDOT, iletkenlik, kimyasal ve termal kararlılık, elektropolimerizasyon tekniği ile kolay film oluşturabilme yeteneği ve düşük band aralığına sahip olmasından dolayı endüstride birçok uygulama alanı bulmuştur. Bu uygulama alanları, anyon, katyon, biyomakromolekül ve nötral analitler için sensörler, elektrokromik cihazlar ve fotovoltaiik hücreler gibi alanlar olup, PEDOT iletken polimerler içerisinde alternatifi henüz kimyacılar tarafından bulunmamış önemli bir sınıfı oluşturmaktadır [29-32].



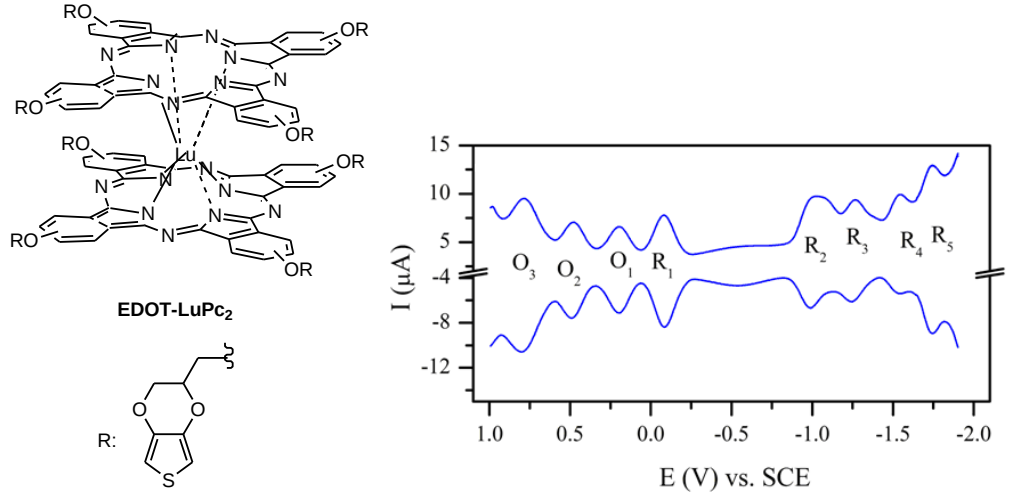
Şekil 2. 13 PEDOT ve onun monomeri olan EDOT

Son yıllarda yapılan çalışmalarda PEDOT'un önemli makrohalkalı tetrapiroller ile modifikasyonu ve elektrokromizm, sensör gibi uygulamaları gerçekleştirilmiştir. 2014 yılında yayınlanmış olan çalışmada, önemli bir anyon reseptör olan kaliks[4]pirol sübstitüe EDOT monomer olarak sentezlenmiş ve elektropolimerizasyon tekniği ile homo ve kopolimerleri hazırlanmıştır. İnce film olarak elde edilen polimerlerin suda florür iyonuna karşı düşük konsantrasyonda elektrokimyasal olarak sensör özelliği gösterilmiştir (Şekil 2.14) [31].



Şekil 2. 14 Kaliks[4]pirol sübstitüe PEDOT ve elektrokimyasal anyon sensör olarak kullanımı

M. K. Şener ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen diğer bir çalışmada önemli elektrokromik bileşikler arasında yer alan lutesyum(III)bisftalosiyenin (LuPc_2) ile yine önemli bir elektrokromik polimer olan PEDOT kovalent olarak bir araya getirilmiş ve elektrokromik özellikleri incelenmiştir. Ayrıca EDOT sübstitüe lutesyum(III)bisftalosiyenin elektrokimyasal çalışmalarında ilk defa ftalosiyenin esaslı beş indirgenme ve üç yükseltgenme redoks çifti diklormetan içerisinde deneysel olarak gözlenmiştir (Şekil 2.15) [32].



Şekil 2. 15 EDOT-LuPc₂'nin yapısı ve döngülü voltamogramı

KULLANILAN MALZEMELER VE CİHAZLAR

3.1 Kullanılan Malzemeler

2-amino-4-metil-piridin, n-hekzanol, metanol, benzen, trietilamin, bis(benzonitril) palladyum klorür, diklorometan, n-hekzan, hidroksimetil-EDOT, 2-aminopiridin, etanol, Merck ve Aldrich firmalarına ait saf çözücü ve kimyasal maddeler.

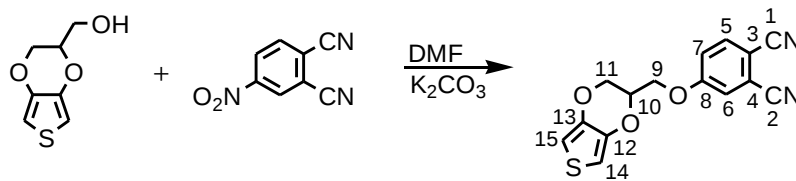
3.2 Kullanılan Cihazlar ve Gereçler

- Kırmızı Ötesi (infrared) Spektrometresi : Bruker Tensor FT-IR
- Mor Ötesi Spektrometresi : Agilent 8453 UV-VIS
- NMR Spektrometresi : Bruker Ultra Shield Plus 500 Mhz
- Kütle Spektroskopisi : Agilent 6460 LC-MS/MS
- Erime Noktası Tayini : Electrothermal Gallenkamp Cihazı

4.1 Başlangıç Maddesinin ve Yeni Maddelerin Sentezi

4.1.1 EDOT-Pht'nin Sentezi

0,500 g (2,888 mmol) 4-nitroftalonitril, 75 mL kuru DMF içerisinde argon atmosferinde çözülür ve 0,500 g (2,903 mmol) hidroksimetil-EDOT ilave edilir. 10 dakika karıştırıldıktan sonra 1,200 g (8,682 mmol) susuz K_2CO_3 , 2 saat boyunca porsiyonlar halinde ilave edilir. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında, 96 saat argon atmosferinde karıştırılır. Karışım buzlu suya dökülür. Elde edilen beyaz renkli çökelti süzülür. Önce su sonra hekzan ile yıkanır. Ürün aseton, kloroform, metanol ve diklorometan gibi organik çözücülerde çözünmektedir. Verim: % 53, Erime noktası: 105 °C [30].

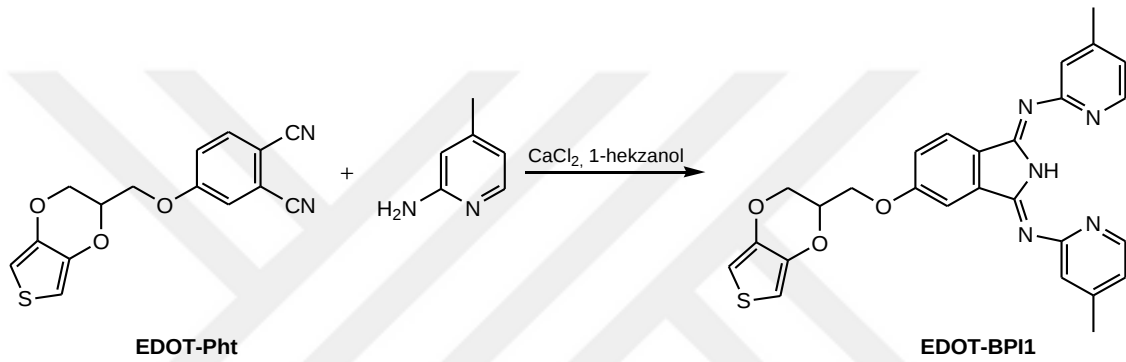


Şekil 4. 1 EDOT-Pht'nin Sentezi

4.1.2 EDOT-BPI1'in Sentezi

0,500 g (1,678 mmol) **EDOT-Pht**, 0,455 g (4,205 mmol) 2-amino-4-metil-piridin ve 0,047 g (0,424 mmol) $CaCl_2$, 16 mL 1-hekzanol içerisinde karıştırılır. Kaynama sıcaklığında karıştırmaya 24 saat devam edilir. Geri soğutucu altında kaynatma işleminin sonunda karışım oda sıcaklığına soğutulur. Meydana gelen sarı renkli ürün su

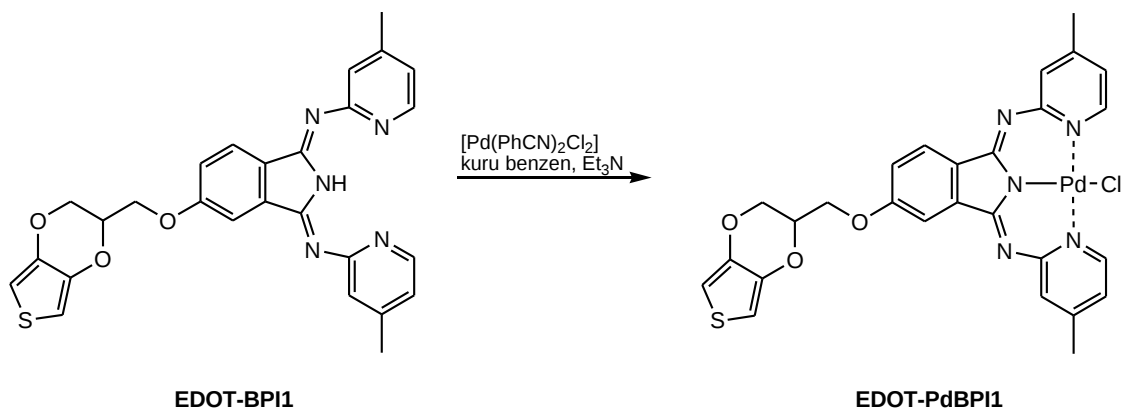
ile yıkandıktan sonra metanolde kristallendirilir. Verim: % 58, Erime noktası: 215 °C. FT-IR: $\nu_{\max}$ 3278,30 (NH), 3084,70 (CH, aromatik), 2913,43 (CH, alifatik) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 13,91 (NH), 8,48 (aromatik H, 2H), 7,98-6,94 (aromatik H, 7H), 6,42 (tiyofen H, 2H), 4,64-4,25 (CH ve CH_2 , 5H), 2,41 (CH_3 , 6H) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (APT, CDCl_3): δ 161,39 (C-4), 160,45 (C-8), 153,42 (C-7), 149,26 (C-10), 147,53 (C-12), 141,33 (C-17), 141,00 (C-20), 138,04 (C-2), 128,90 (C-1), 124,00 (C-6), 123,64 (C-11), 121,46 (C-5), 119,66 (C-9), 106,52 (C-3), 100,17 (C-18), 100,08 (C-19), 71,70 (C-15), 66,65 (C-14), 65,69 (C-16), 21,01 (C-13) ppm. UV-Vis (CHCl_3): $\lambda_{\max}$ 410, 387, 367, 297, 265 nm. MS (LC-MS): m/z 498 $[\text{M}]^+$ (teorik m/z değeri = 497,57).



Şekil 4. 2 EDOT-BPI1'in sentezi

4.1.3 EDOT-PdBPI1'in Sentezi

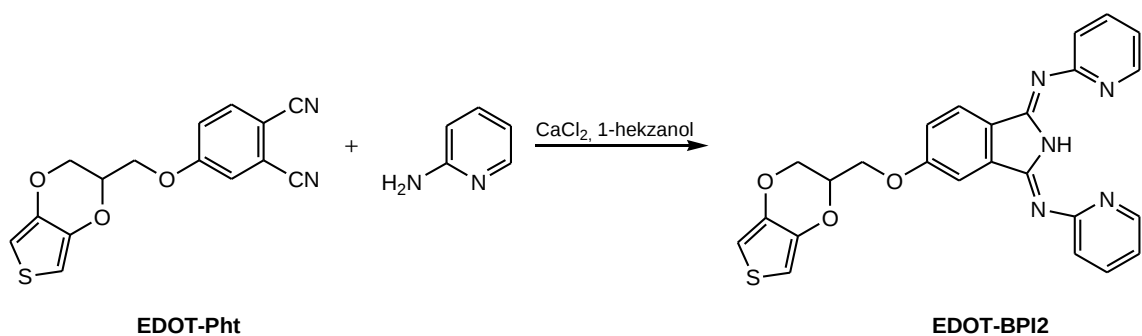
EDOT-BPI1 (0,100 g, 0,200 mmol) ve $[\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2]$ (0,085 g, 0,221 mmol) kuru benzen (5 mL) içerisinde karıştırılır. Bu çözeltiye trietilamin (0,022 g, 0,221 mmol) ilave edildikten sonra oda sıcaklığında karıştırmaya 15 saat daha devam edilir. Oluşan palladyum kompleksi su ile yıkandıktan sonra $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-hekzan}$ karışımından kristallendirilir. Verim: % 45, Erime noktası: 285 °C. FT-IR: $\nu_{\max}$ 3095,68 (CH, aromatik), 2988,64 (CH, alifatik) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 9,57 (aromatik H, 2H), 7,79-6,81 (aromatik H, 7H), 6,35 (tiyofen H, 2H), 4,50-4,21 (CH ve CH_2 , 5H), 2,33 (CH_3 , 6H) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (APT, CDCl_3): δ 161,27 (C-4), 153,42 (C-8), 152,71 (C-12), 151,66 (C-10), 151,18 (C-7), 141,32 (C-17), 140,98 (C-20), 140,02 (C-2), 130,88 (C-1), 126,49 (C-6), 123,69 (C-11), 121,33 (C-5), 118,95 (C-9), 106,66 (C-3), 100,18 (C-18), 100,16 (C-19), 71,72 (C-15), 66,64 (C-14), 65,68 (C-16), 20,66 (C-13) ppm. UV-Vis (CHCl_3): $\lambda_{\max}$ 464, 432, 355, 328, 260 nm. MS (LC-MS): m/z 639,80 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (teorik m/z değeri = 638,43).



Şekil 4. 3 **EDOT-PdBPI1**'in sentezi

4.1.4 EDOT-BPI2'nin Sentezi

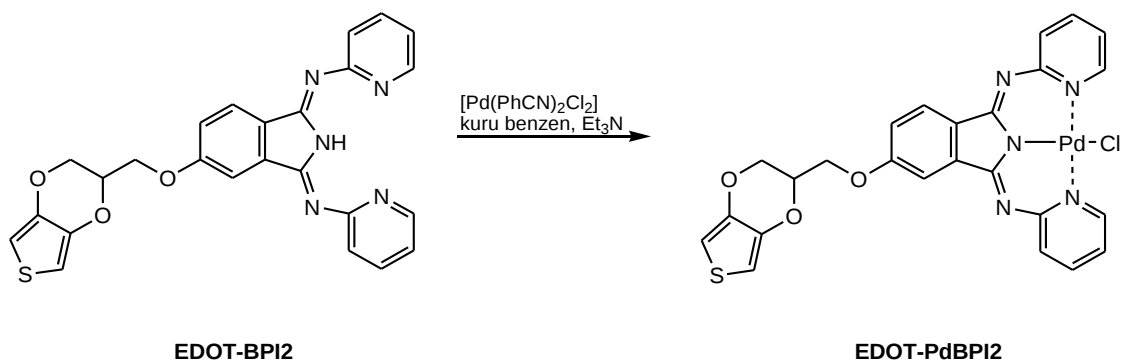
0,500 g (1,678 mmol) **EDOT-Pht**, 0,400 g (4,250 mmol) 2-aminopiridin ve 0,050 g (0,451 mmol) CaCl₂ 16 mL 1-hekzanol içerisinde karıştırılır. Kaynama sıcaklığında karıştırmaya 22 saat devam edilir. Geri soğutucu altında kaynatma işleminin sonunda karışım oda sıcaklığına soğutulur ve n-hekzana dökülerek ürünün çökmesi sağlanır. Meydana gelen sarı renkli ürün su ile yıkandıktan sonra etanolde kristallendirilir. Verim: % 35, Erime noktası: 185 °C. FT-IR: $\nu_{\max}$ 3284,61 (NH), 3102,87 (CH, aromatik), 2933,24 (CH, alifatik) cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 13,82 (NH), 8,53 (aromatik H, 2H), 7,89-7,05 (aromatik H, 9H), 6,33 (tiyofen H, 2H), 4,54-4,17 (CH ve CH₂, 5H) ppm. ¹³C-NMR (APT, CDCl₃): δ 161,45 (C-4), 160,51 (C-8), 153,42 (C-7), 147,83 (C-12), 141,32 (C-16), 140,99 (C-19), 138,45 (C-10), 138,03 (C-2), 128,86 (C-1), 124,07 (C-6), 123,16 (C-11), 121,10 (C-5), 119,73 (C-9), 106,59 (C-3), 100,18 (C-17), 100,11 (C-18), 71,70 (C-14), 66,65 (C-13), 65,68 (C-15) ppm. UV-Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}$ 410, 387, 367, 297, 266 nm. MS (LC-MS): m/z 470,13 [M+H]⁺ (teorik m/z değeri = 469,52).



Şekil 4. 4 EDOT-BPI2'nin sentezi

4.1.5 EDOT-PdBPI2'nin Sentezi

EDOT-BPI2 (0,100 g, 0,213 mmol) ve $[\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2]$ (0,090 g, 0,235 mmol) kuru benzen (5 mL) içerisinde karıştırılır. Bu çözeltiye trietilamin (0,023 g, 0,235 mmol) ilave edildikten sonra oda sıcaklığında karıştırmaya 25 saat daha devam edilir. Oluşan palladyum kompleksi su ile yıkanır ve P_4O_{10} üzerinden kurutulur. Verim: % 86, Erime noktası: 214 °C. FT-IR: ν_{max} 3108,90 (CH, aromatik), 2926,20 (CH, alifatik) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 9,82 (aromatik H, 2H), 7,83-7,06 (aromatik H, 9H), 6,42 (tiyofen H, 2H), 4,60-4,29 (CH ve CH_2 , 5H) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (APT, CDCl_3): δ 161,34 (C-4), 153,55 (C-8), 153,28 (C-12), 151,92 (C-7), 141,32 (C-16), 140,97 (C-19), 139,93 (C-2), 139,18 (C-10), 130,75 (C-1), 126,49 (C-6), 123,85 (C-11), 119,80 (C-5), 118,98 (C-9), 106,86 (C-3), 100,18 (C-18, C-17), 71,73 (C-14), 66,65 (C-13), 65,67 (C-15) ppm. UV-Vis (CHCl_3): λ_{max} 466, 436, 356, 331 nm. MS (MALDI TOF-MS): m/z 649,12 $[\text{M}+\text{K}]^+$, 610,54 $[\text{M}]^+$, 574,27 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ (teorik m/z değeri = 610,38).



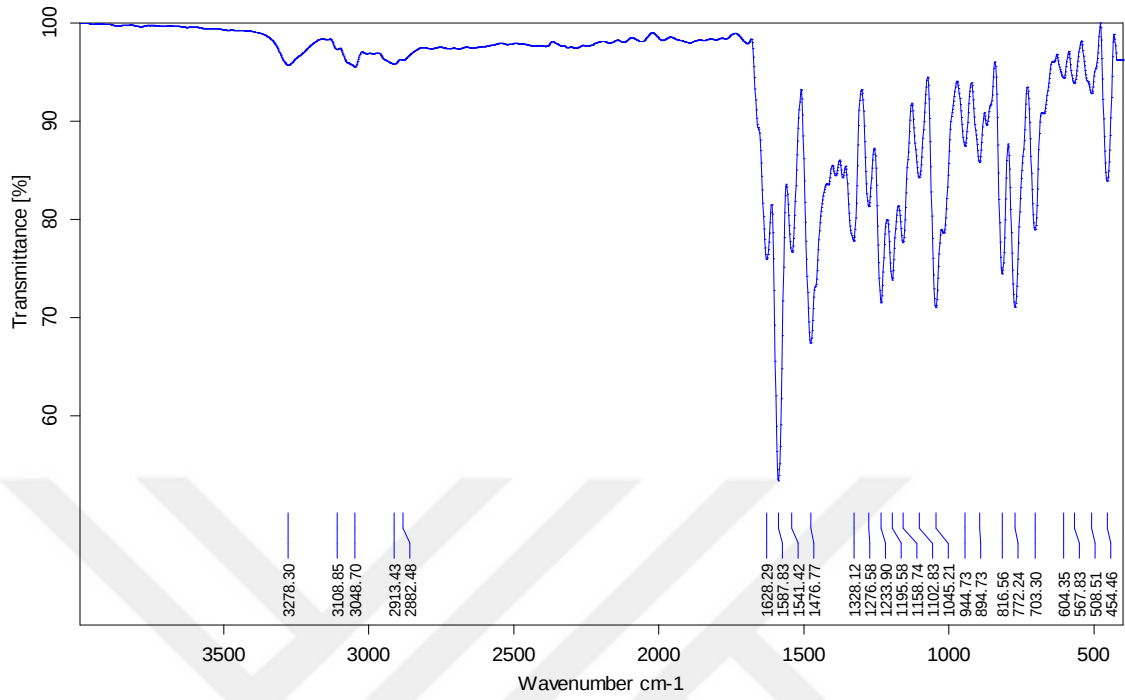
Şekil 4. 5 EDOT-PdBPI2'nin sentezi

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

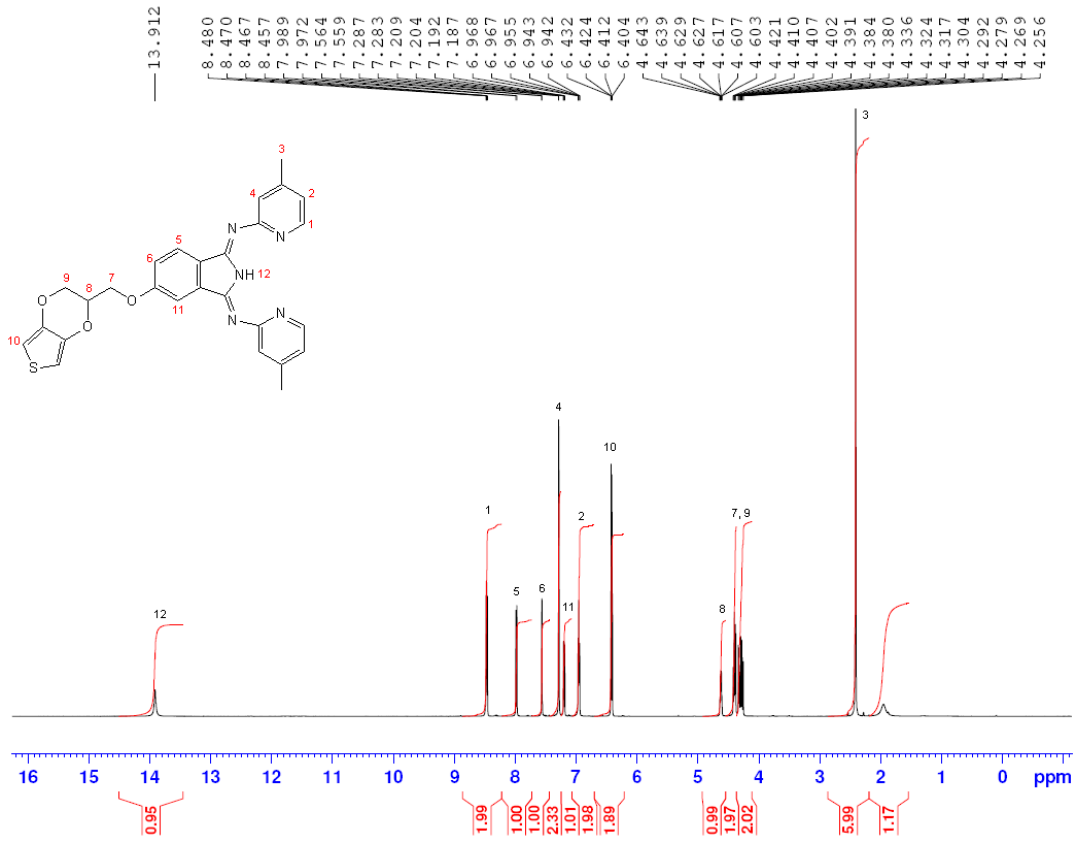
5.1 Sentez ve Karakterizasyon

Bu çalışmada iki yeni ligand (**EDOT-BPI1**, **EDOT-BPI2**) ve palladyum kompleksleri (**EDOT-PdBPI1**, **EDOT-PdBPI2**) sentezlenmiştir. **EDOT-BPI1** bileşiği tek basamaklı yöntem olan Siegl metoduna göre sentezlenmiştir. Bu metoda göre 1,3-bis(2-piridilimino)izoinolin'in sentezi, CaCl_2 katalizörü varlığında yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde (n-hekzanol gibi) gerçekleştirilmektedir. Lewis asidi olarak CaCl_2 'ün kullanılmasının nedeni, metal merkez ile ftalonitrilin azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftinin etkileşmesi sonucu $\text{C}\equiv\text{N}$ bağının 2-aminopiridin'in nükleofilik saldırısına karşı daha aktif hale gelmesidir. **EDOT-BPI1**'nin yapısı FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV-Vis ve kütle spektrometresi ile aydınlatılmıştır. **EDOT-BPI1** bileşiğinin IR spektrumunda N-H gerilmesi 3278 cm^{-1} 'de gözlenirken, alifatik ve aromatik C-H gerilmeleri $3109\text{-}2880\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir. Bu bileşiğin IR spektrumu ile başlangıç maddesi olan **EDOT-Pht**'nin spektrumu arasındaki temel farklılıklardan biri 2227 cm^{-1} 'deki $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesine ait pikin kaybolmasıdır (Şekil 5.1). **EDOT-BPI1** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda N-H protonuna ait kimyasal kayma değeri $13,91\text{ ppm}$ 'de gözlenmiştir. Aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri $8,48\text{-}6,94\text{ ppm}$ aralığında gözlenmiş olup integrali 9 protona karşılık gelmektedir. Tiyofen halkasındaki protonlara ait kimyasal kayma değeri $6,42\text{ ppm}$ 'de, alifatik protonlarına (CH , CH_2 , CH_3) ait kimyasal kayma değerleri ise sırasıyla $4,62$, $4,42\text{-}4,25$, $2,41\text{ ppm}$ 'de gözlenmiştir (Şekil 5.2). **EDOT-BPI1** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda gözlenen pikler beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 5.3). Bu bileşiğin LC-MS

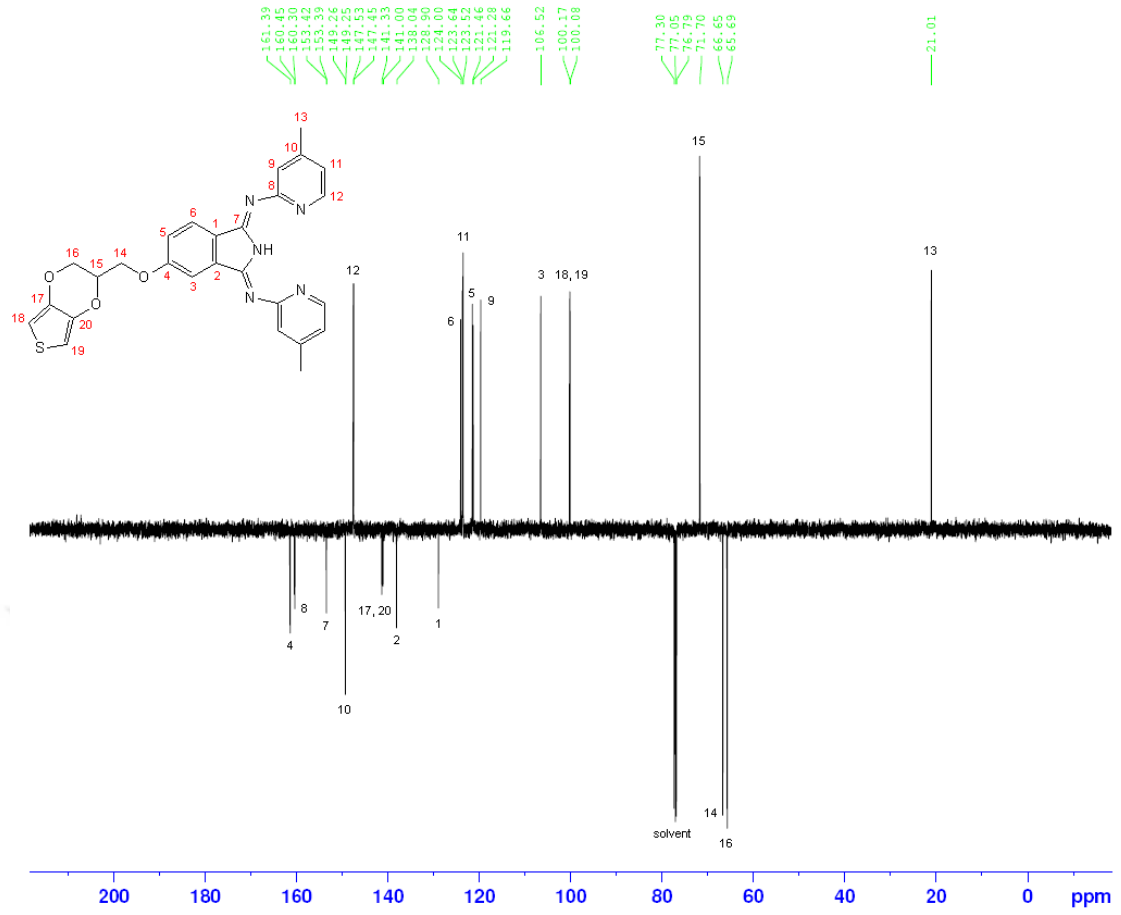
yöntemi ile elde edilen kütle spektrumunda moleküler iyon piki 498'de gözlenmiştir (Şekil 5.4).



Şekil 5. 1 **EDOT-BPI1** bileşiğine ait FT-IR spektrumu



Şekil 5. 2 EDOT-BPI1 bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3 içerisindeki)

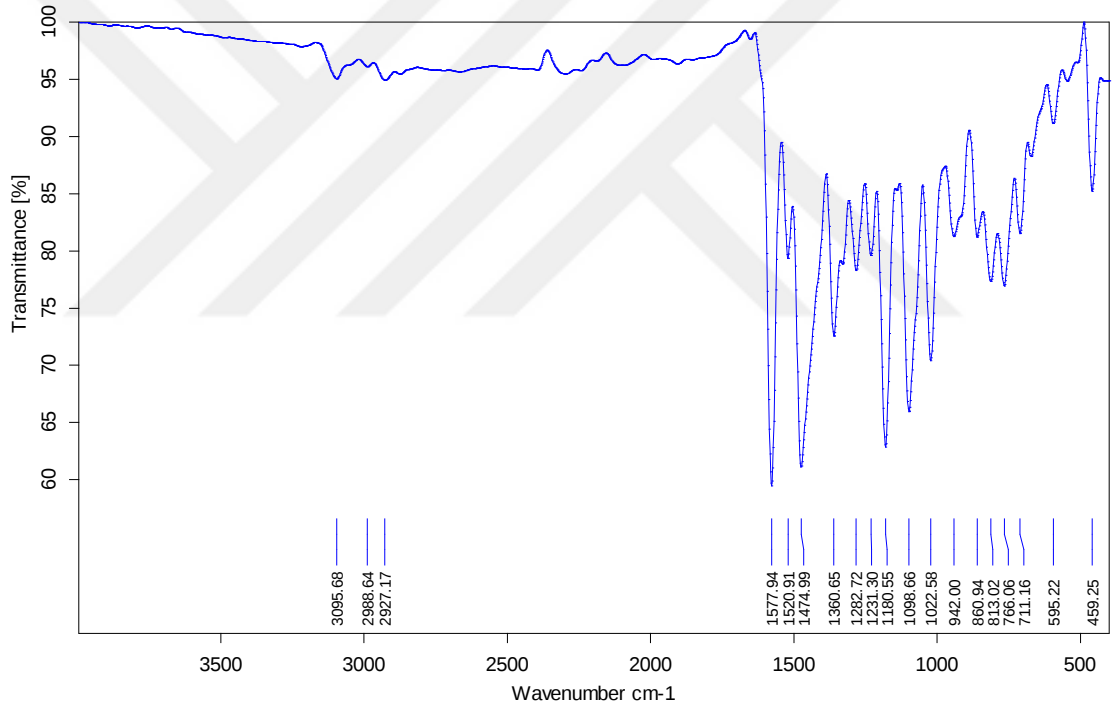


Şekil 5. 3 EDOT-BPI1 bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl₃ içerisinde)

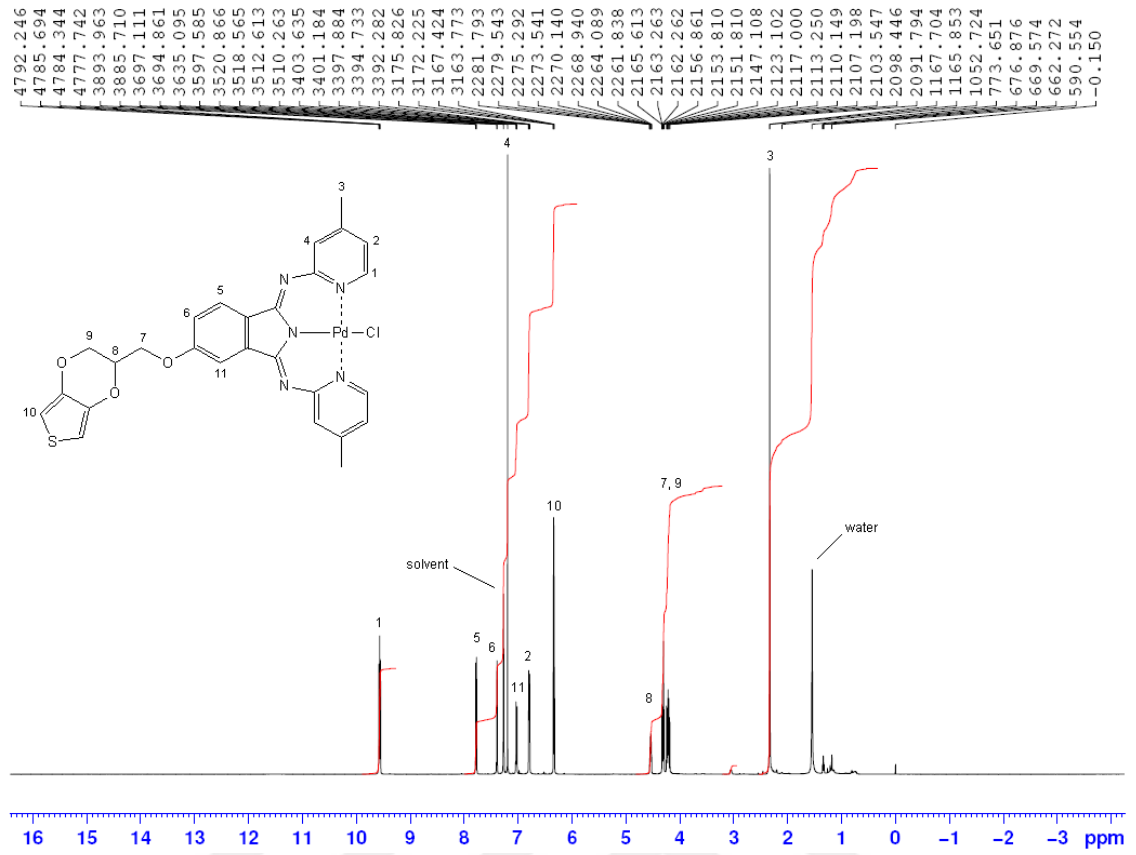


EDOT-PdBPI1'in yapısı FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV-Vis ve kütle spektrometresi ile aydınlatılmıştır. **EDOT-PdBPI1** bileşiğinin IR spektrumunda alifatik ve aromatik C-H gerilmeleri $3100\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir (Şekil 5.6). **EDOT-PdBPI1** bileşiğinin

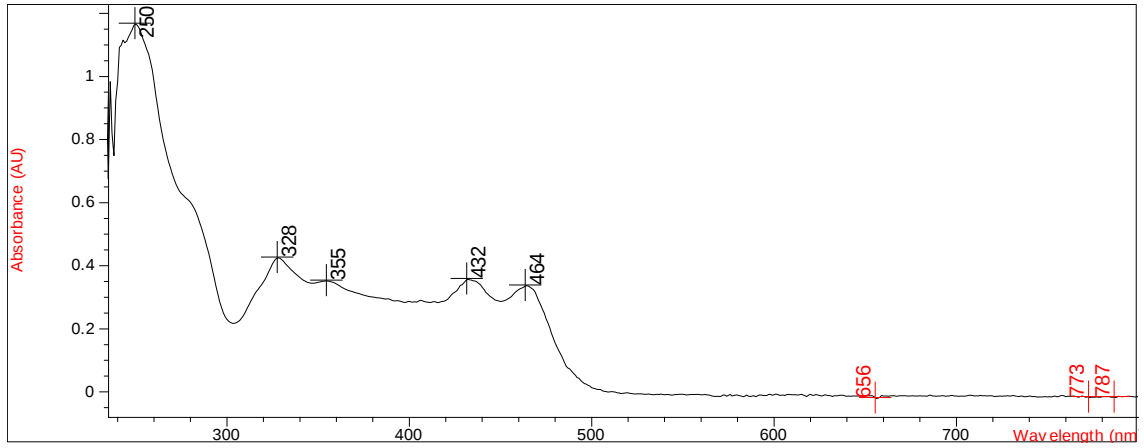
^1H -NMR spektrumunda aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri 9,57-6,81 ppm aralığında gözlenmiş olup integrali 9 protona karşılık gelmektedir. Tiyofen halkasındaki protonlara ait kimyasal kayma değeri 6,35 ppm'de, alifatik protonlarına (CH , CH_2 , CH_3) ait kimyasal kayma değerleri ise sırasıyla 4,50-4,21 aralığı ile 2,33 ppm'de gözlenmiştir (Şekil 5.7). **EDOT-PdBPI1** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda gözlenen pikler beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 5.8). Bu bileşiğin LC-MS yöntemi ile elde edilen kütle spektrumunda $[\text{M}+\text{H}]^+$ piki 639,80'de gözlenmiştir (Şekil 5.9). Bu bileşiğin kloroform içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda 464 nm'de liganddan metale yük transfer geçişinden kaynaklanan bant gözlenmiştir (Şekil 5.10). Ligant ile palladyum kompleksinin FT-IR ve ^1H -NMR spektrumları karşılaştırıldığı zaman ortaya çıkan temel farklılıklar Şekil 5.11'de görülmektedir.



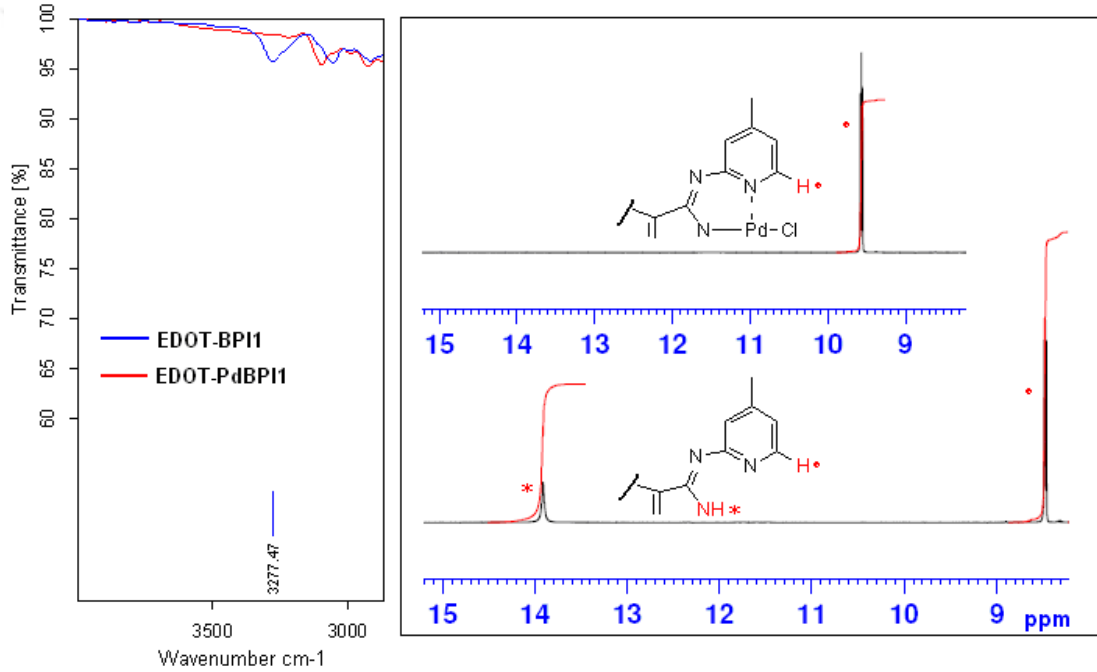
Şekil 5. 6 **EDOT-PdBPI1** bileşiğine ait FT-IR spektrumu



Şekil 5. 7 EDOT-PdBP11 bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3 içerisindeki)



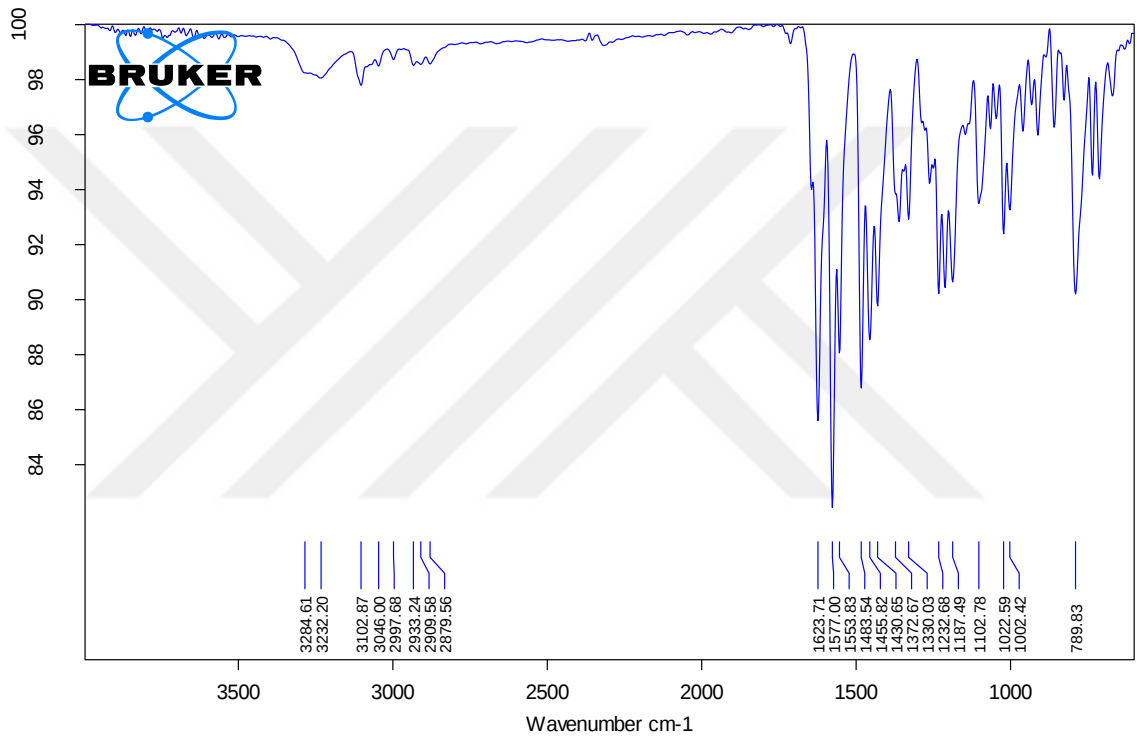
Şekil 5. 10 **EDOT-PdBPI1** bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (CHCl_3 içerisindeki)



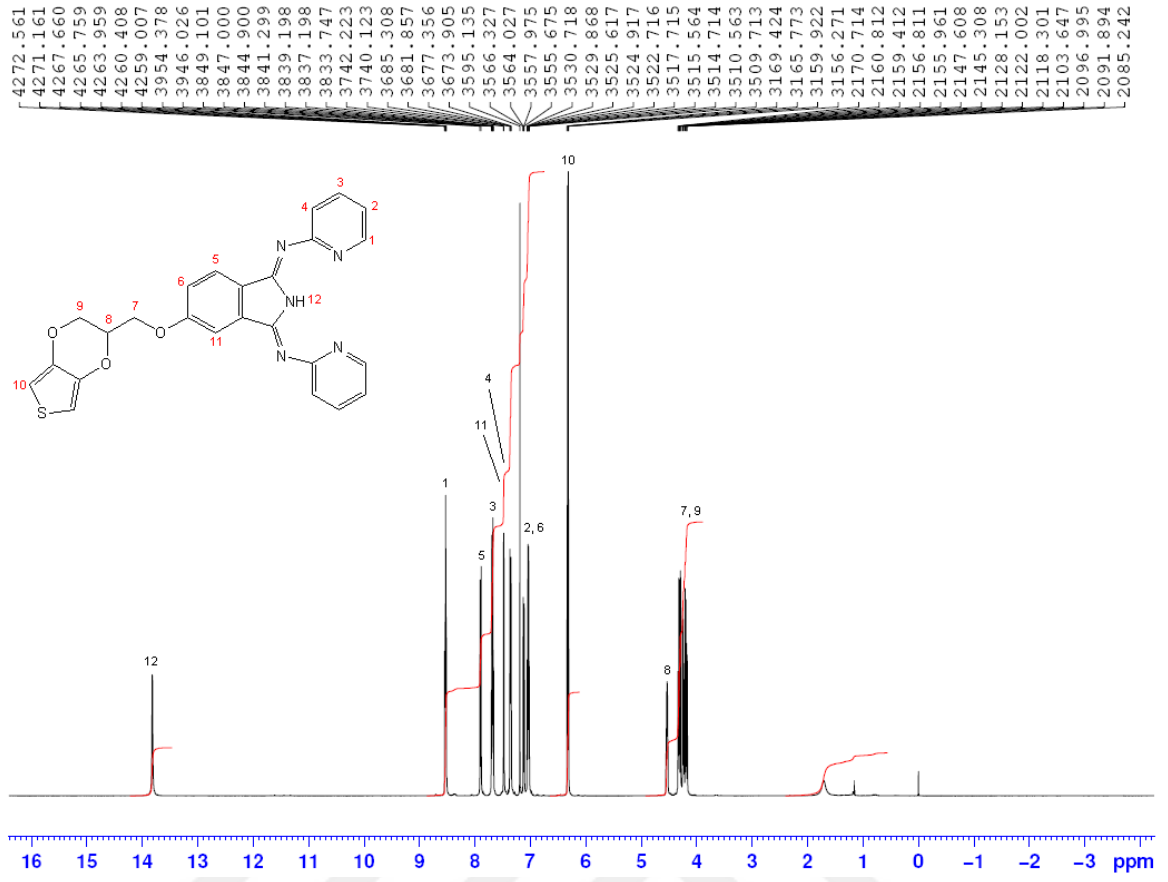
Şekil 5. 11 **EDOT-BPI1** ve **EDOT-PdBPI1** bileşiklerinin FT-IR ve ^1H -NMR spektrumunda ortaya çıkan temel farklılıklar

EDOT-BPI2 bileşiği tek basamaklı yöntem olan Siegl metoduna göre sentezlenmiş ve yapısı FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV-Vis ve kütle spektrometresi ile aydınlatılmıştır. **EDOT-BPI2** bileşiğinin IR spektrumunda N-H gerilmesi 3284 cm^{-1} 'de gözlenirken, alifatik ve aromatik C-H gerilmeleri $3102\text{--}2879\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir. **EDOT-Pht** bileşiğinin IR spektrumunda 2227 cm^{-1} 'de gözlenen $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesine ait pikin **EDOT-BPI2** bileşiğine ait IR spektrumunda gözlenmemesi beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 5.12). **EDOT-BPI2** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda N-H protonuna ait kimyasal

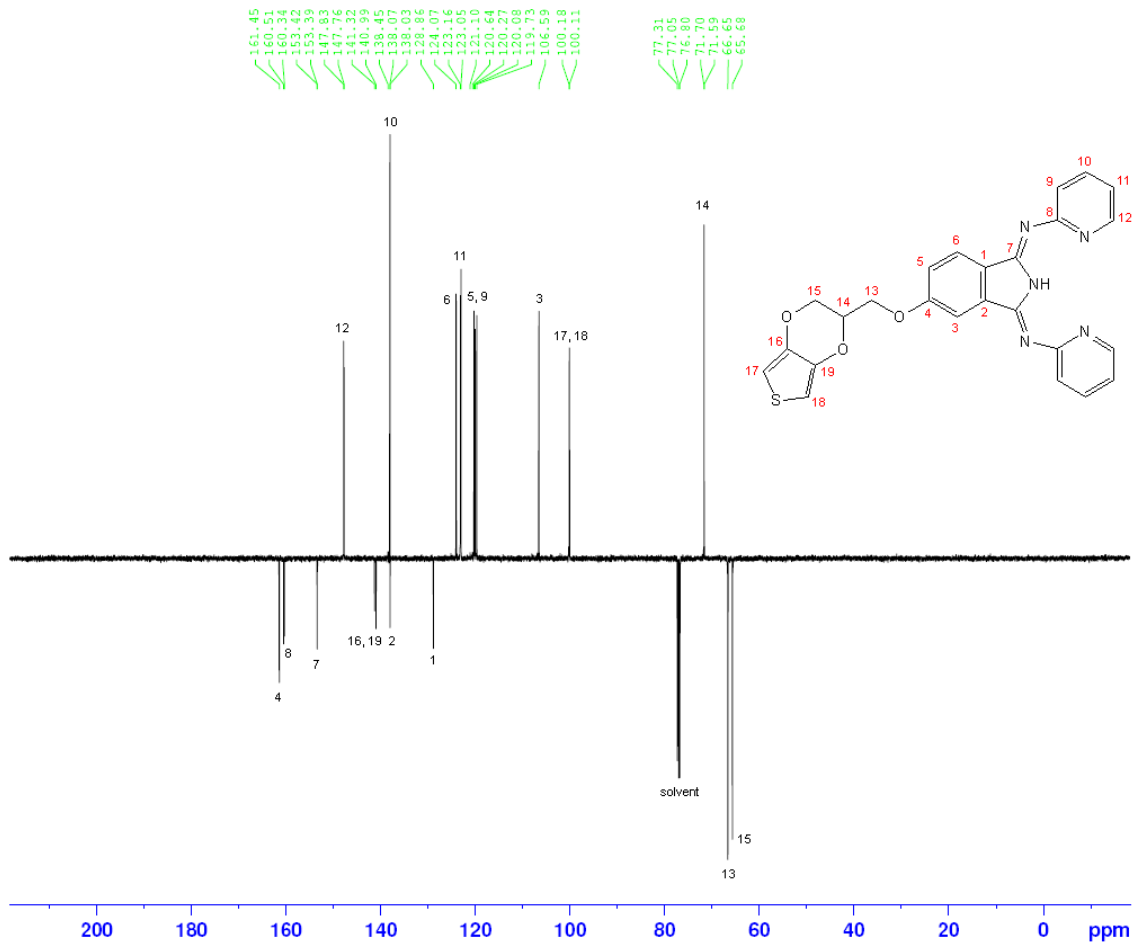
kayma değeri 13,82 ppm'de gözlenmiştir. Aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri 8,53-7,05 ppm aralığında gözlenmiş olup integrali 11 protona karşılık gelmektedir. Tiyofen halkasındaki protonlara ait kimyasal kayma değeri 6,33 ppm'de, alifatik protonlarına (CH, CH₂) ait kimyasal kayma değerleri ise sırasıyla 4,54, 4,34-4,17 ppm aralığında gözlenmiştir (Şekil 5.13). **EDOT-BPI2** bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumunda gözlenen pikler beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 5.14). Bu bileşiğin LC-MS yöntemi ile elde edilen kütle spektrumunda [M+H]⁺ piki 470'de gözlenmiştir (Şekil 5.15).



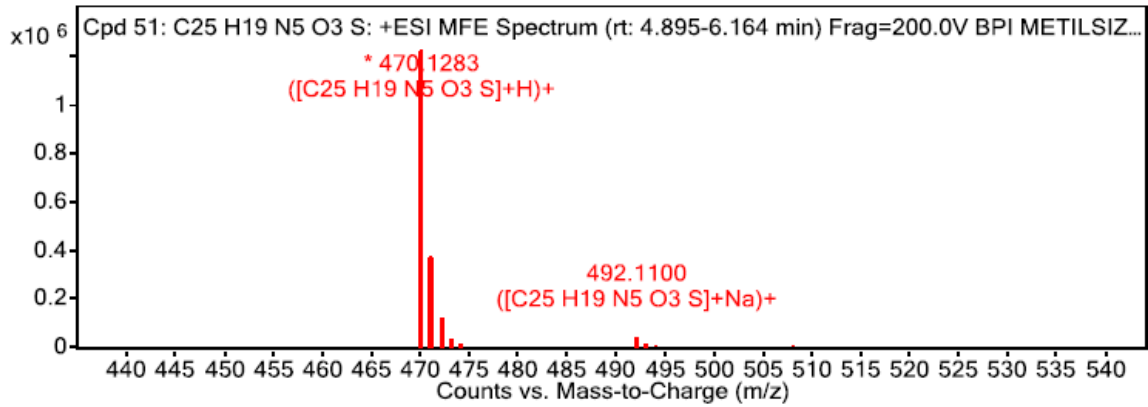
Şekil 5. 12 **EDOT-BPI2** bileşiğine ait FT-IR spektrumu



Şekil 5. 13 EDOT-BPI2 bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3 içerisindeki)

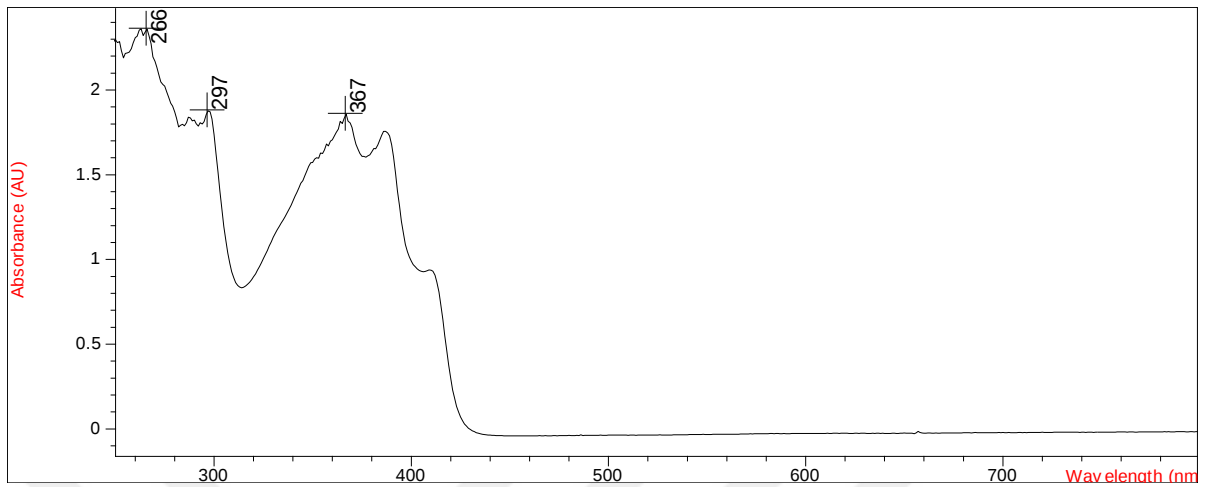


Şekil 5. 14 **EDOT-BPI2** bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3 içerisindeki)



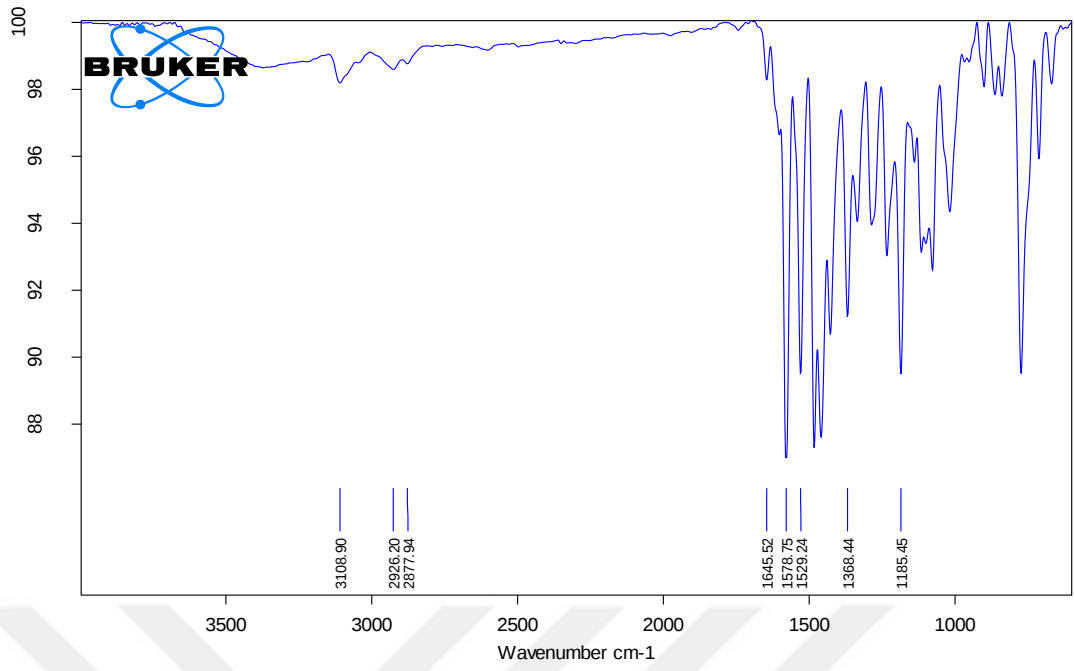
Şekil 5. 15 **EDOT-BPI2** bileşiğine ait LC-MS spektrumu

EDOT-BPI1 ve **EDOT-BPI2** bileşiklerinin kloroform içerisinde alınan UV-Vis spektrumlarında 350 ile 410 nm arasında π - π^* geçişlerinden kaynaklanan soğurma bantları gözlenmiştir (Şekil 5.5 ve Şekil 5.16).

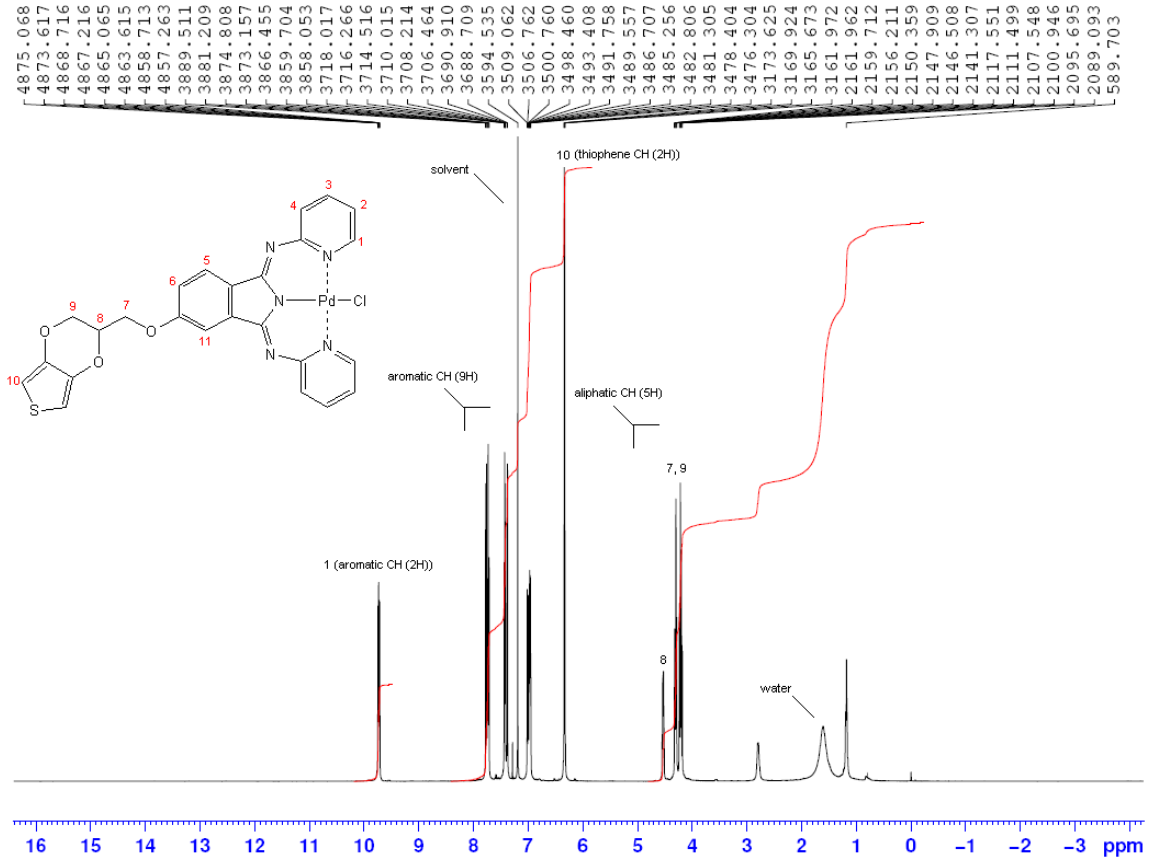


Şekil 5. 16 **EDOT-BPI2** bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (CHCl_3 içerisindeki)

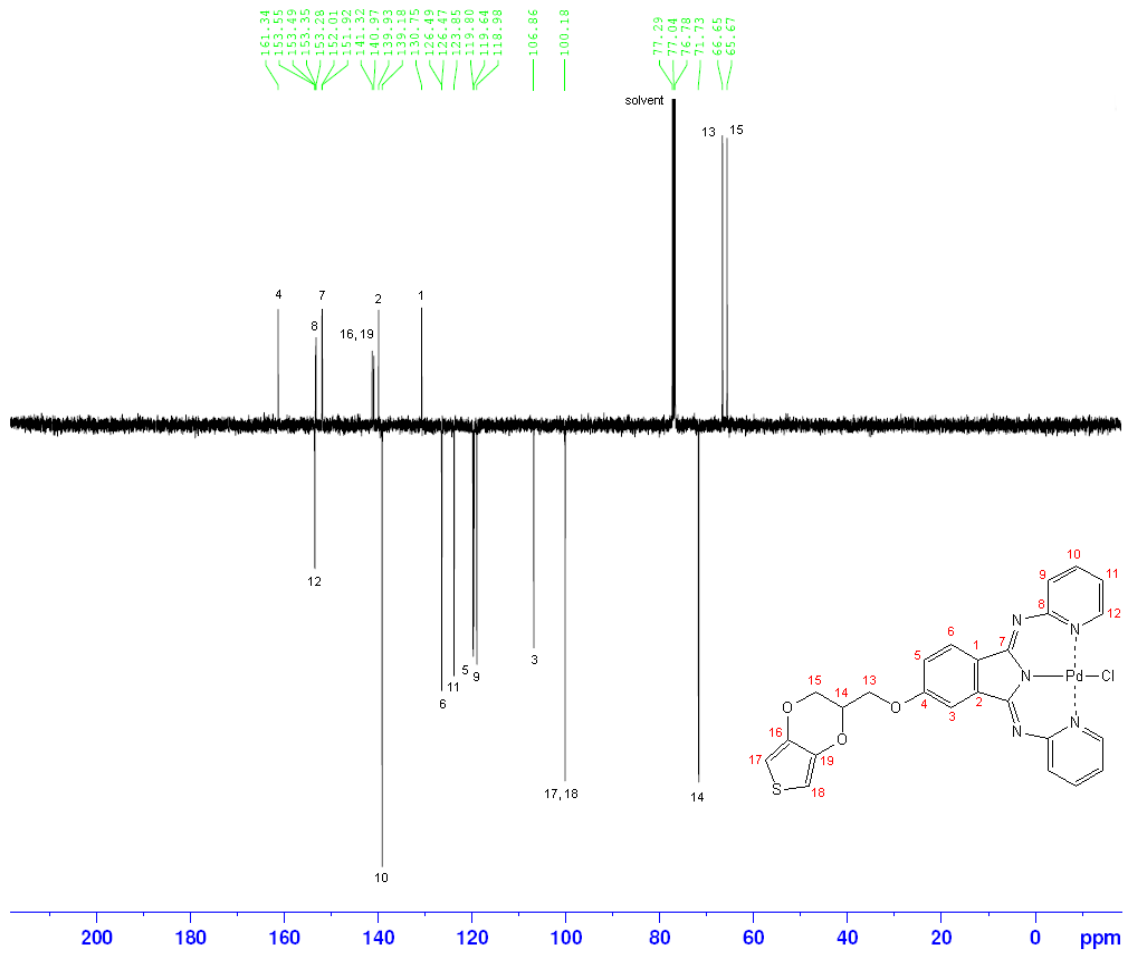
EDOT-PdBPI2'nin yapısı FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV-Vis ve kütle spektrometresi ile aydınlatılmıştır. **EDOT-PdBPI2** bileşiğinin IR spektrumunda alifatik ve aromatik C-H gerilmeleri $3109\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir (Şekil 5.17). **EDOT-PdBPI2** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri $9,82\text{-}7,06$ ppm aralığında gözlenmiş olup integrali 11 protona karşılık gelmektedir. Tiyofen halkasındaki protonlara ait kimyasal kayma değeri $6,42$ ppm'de, alifatik protonlarına (CH, CH_2) ait kimyasal kayma değerleri ise $4,60\text{-}4,29$ ppm aralığında gözlenmiştir (Şekil 5.18). **EDOT-PdBPI2** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda gözlenen pikler beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 5.19). Bu bileşiğin MALDI TOF-MS yöntemi ile elde edilen kütle spektrumunda $[\text{M}]^+$ piki $610,54$ 'de gözlenmiştir (Şekil 5.20). Bu bileşiğin kloroform içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda 466 nm 'de liganddan metale yük transfer geçişinden kaynaklanan bant gözlenmiştir (Şekil 5.21).



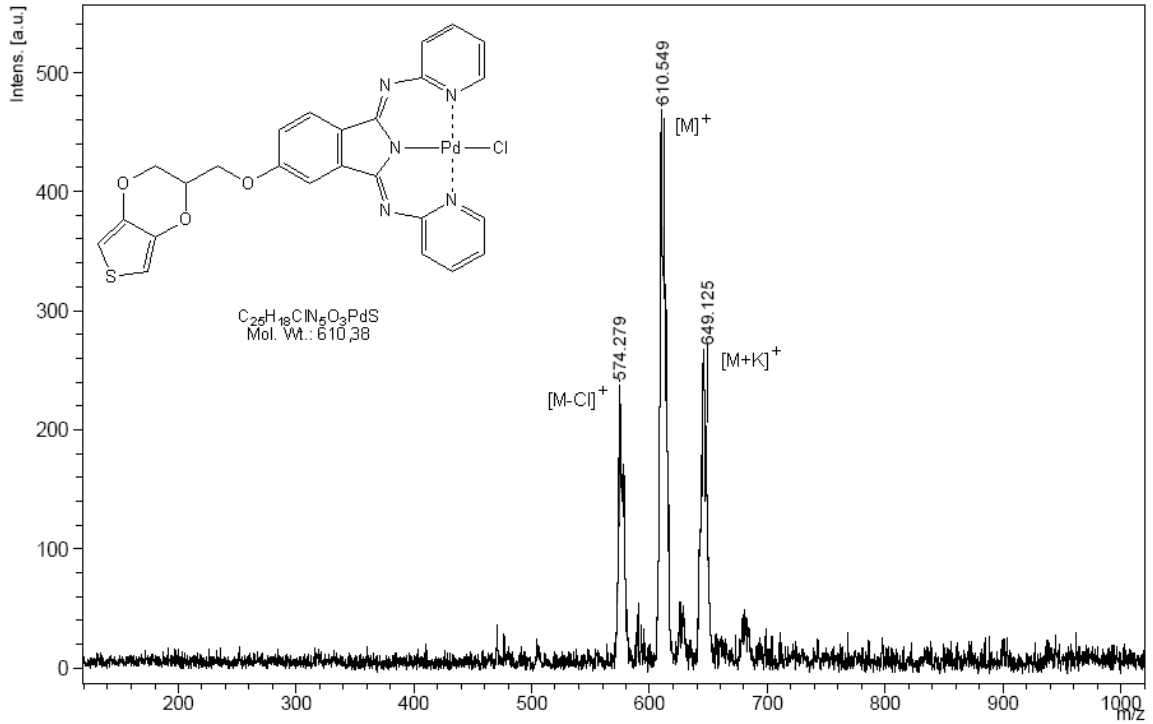
Şekil 5. 17 EDOT-PdBPI2 bileşiğine ait FT-IR spektrumu



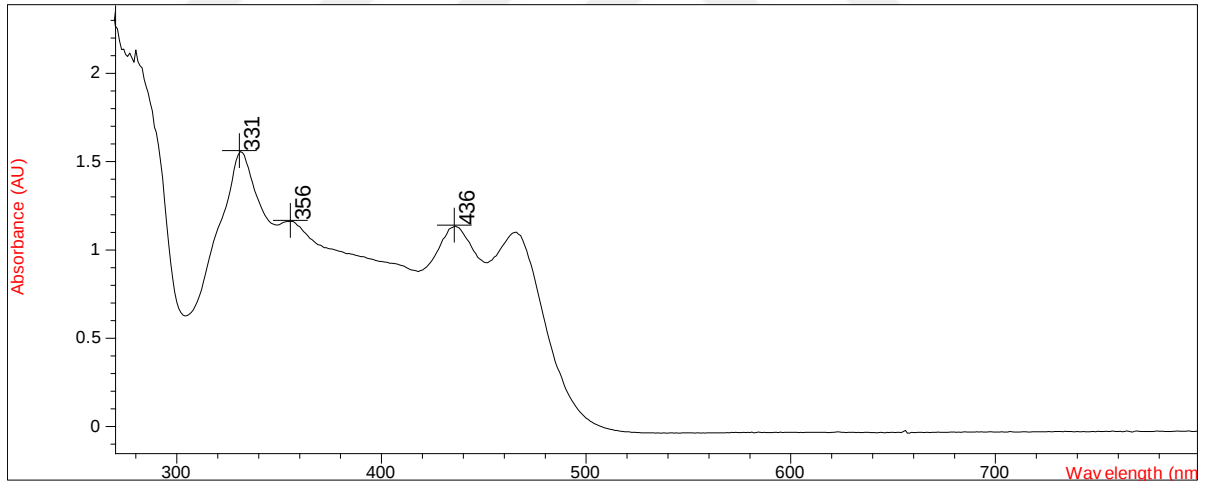
Şekil 5. 18 EDOT-PdBPI2 bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3 içerisindeki)



Şekil 5. 19 **EDOT-PdBPI2** bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl₃ içerisindeki)



Şekil 5. 20 EDOT-PdBPI2 bileşiğine ait MALDI TOF-MS spektrumu

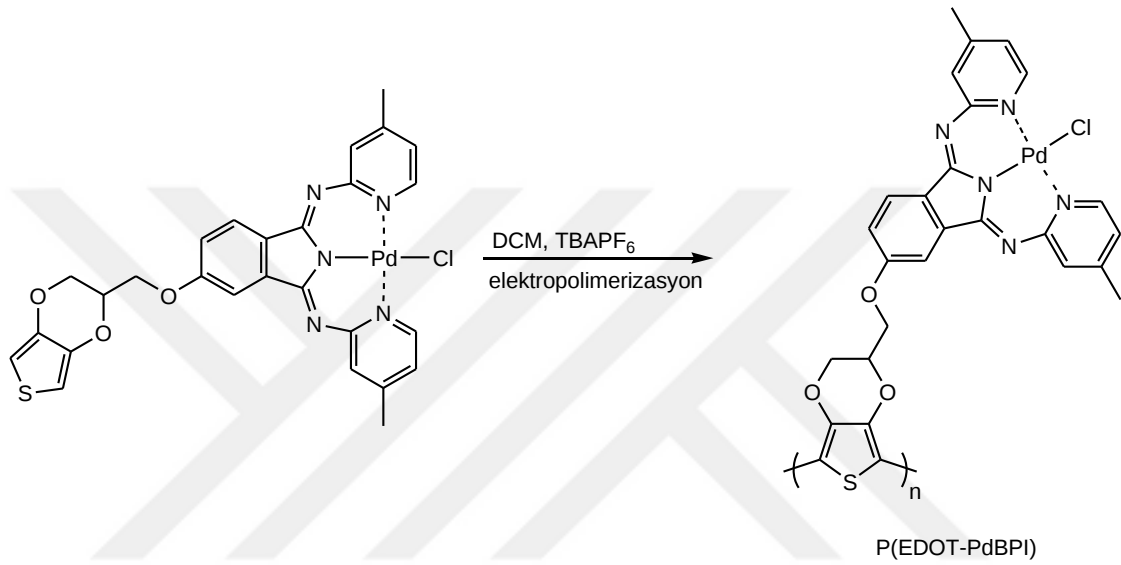


Şekil 5. 21 EDOT-PdBPI2 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (CHCl₃ içerisindeki)

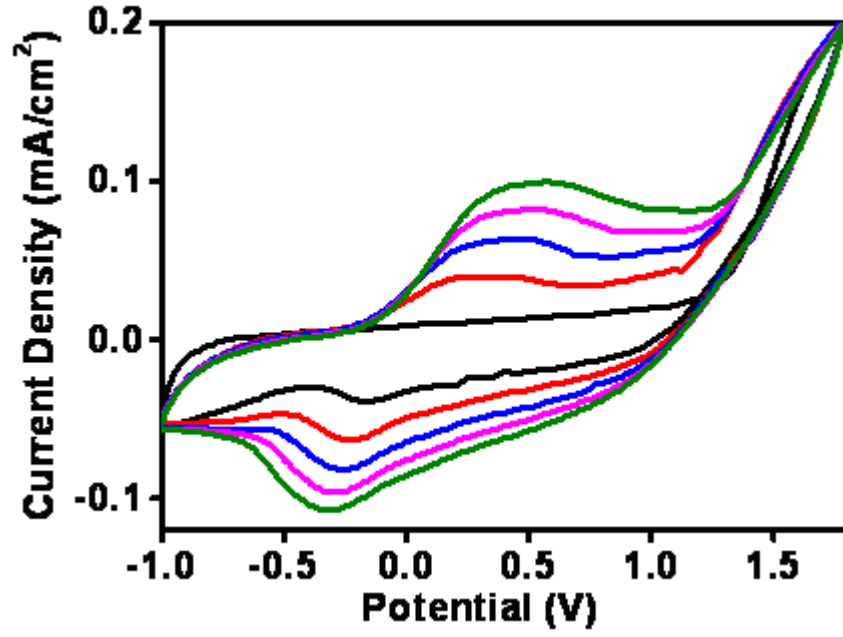
5.2 EDOT-PdBPI1'in Elektrokimyası ve Elektropolimerizasyonu

EDOT-PdBPI1 bileşiğinin elektrokimyasal davranışı dönüşümlü voltametri (CV) ve kronoamperometri tekniği kullanılarak çözelti ortamında belirlenmiştir. Ölçümlerde üç elektrot yöntemi kullanılmış olup, çalışma elektrodu olarak transparan ITO, yardımcı elektrot olarak Pt ve referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır. Ayrıca,

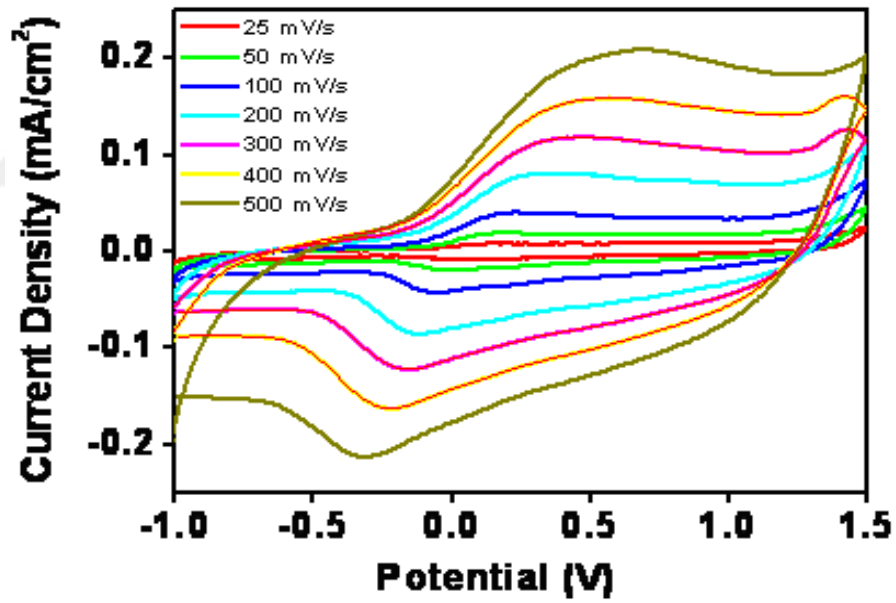
elektrokimyasal ölçümler ve elektropolimerizasyon (Şekil 5.22) diklorometan içerisinde (DCM) ve elektrolit olarak tetrabütilamonyum hekzaflorofosfat (TBAPF₆) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. **EDOT-PdBPI1**'in siklik voltamogramında yükseltgenme ve indirgenme pikleri sırasıyla 0,34 ve -0,23 V'da gözlenmiştir. **EDOT-PdBPI1**'in 100 mV/s tarama hızı ve farklı tarama hızlarındaki elektrokimyasal davranışı ve elektropolimerizasyonunu gösteren siklik voltamogramı sırasıyla Şekil 5.23 ve Şekil 5.24'de verilmiştir.



Şekil 5. 22 **EDOT-PdBPI1** bileşiğinin elektropolimerizasyonu



Şekil 5. 23 EDOT-PdBPI1'in siklik voltamogramı (tarama hızı: 100 mV/s; çözücü: DCM; elektrolit: TBAPF₆).

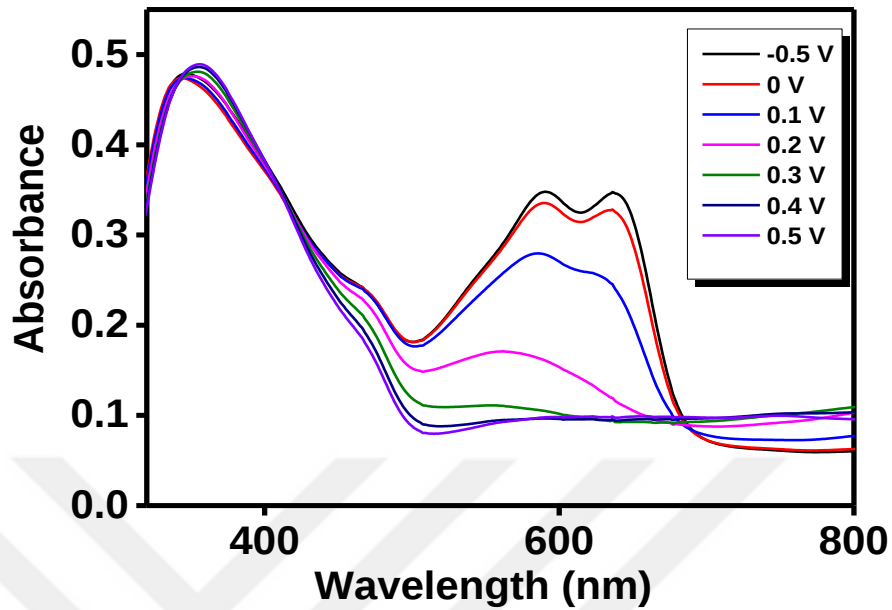


Şekil 5. 24 EDOT-PdBPI1'in farklı tarama hızlarında siklik voltamogramı (çözücü: DCM; elektrolit: TBAPF₆).

5.3 P(EDOT-PdBPI)'nin Spektroelektrokimyası

Şekil 5.25'te ITO cam üzerinde oluşturulmuş P(EDOT-PdBPI) filminin farklı potansiyellerdeki elektronik spektrumu verilmiştir. Polimerik filme ait spektrumda 590

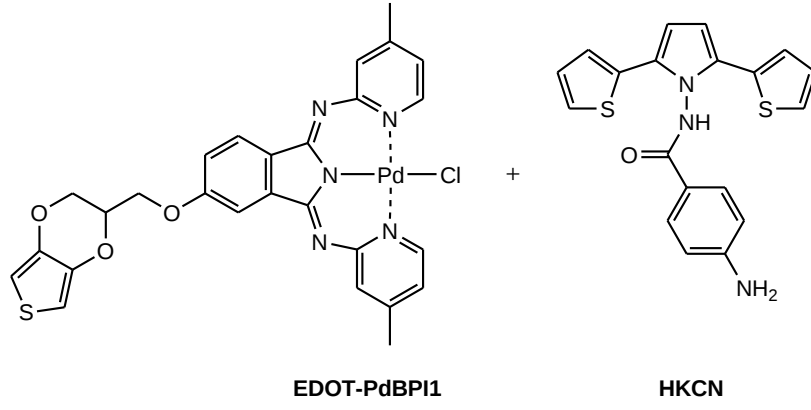
ve 607 nm’de iki pik gözlenmiştir. Uygulanan potansiyel artırıldığında 600 nm civarındaki pikin PEDOT’a benzer şekilde kaybolduğu görülmektedir.



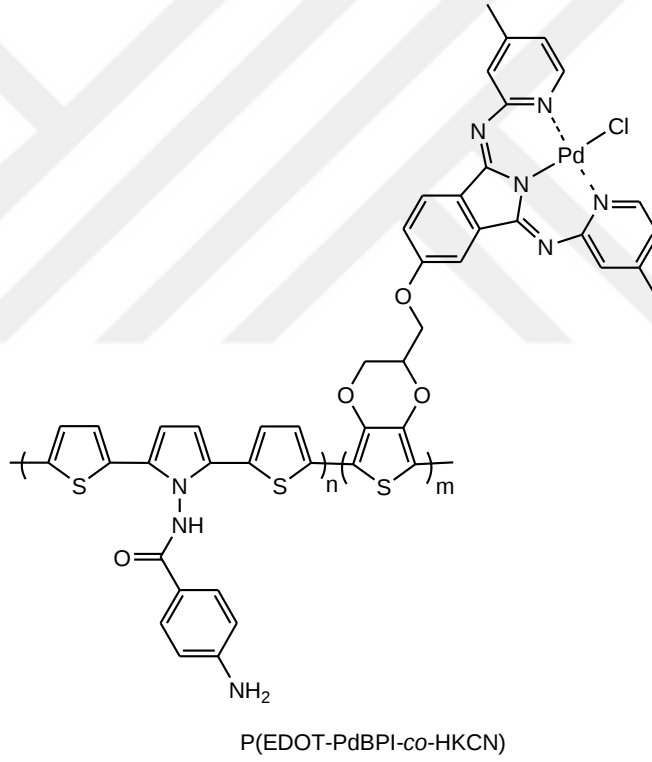
Şekil 5. 25 P(EDOT-PdBPI)’nin optoelektrokimyasal spektrumu

5.4 EDOT-PdBPI1 Bileşiğinin Elektrokimyasal Yöntemle Kopolimerizasyonu

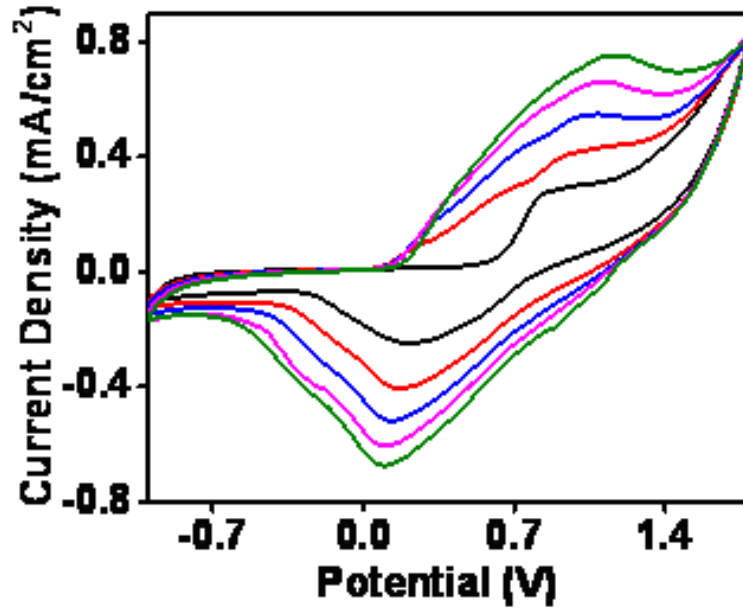
EDOT-PdBPI1 bileşiğinin üzerinde amin grubu bulunduran SNS tipi bir monomer (HKCN) [33] ile elektrokimyasal yöntemle kopolimeri hazırlanmıştır (Şekil 5.26). EDOT-PdBPI1’in HKCN ile kopolimerinin dönüşümlü voltamogramı Şekil 5.27’de verilmiştir.



DCM, TBP₆
 kopolimerizasyon



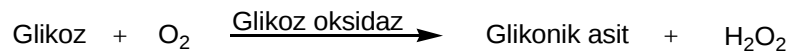
Şekil 5. 26 **EDOT-PdBPI1**'in kopolimerizasyonu



Şekil 5. 27 **P(EDOT-PdBPI-co-HKCN)** kopolimerinin dönüşümlü voltamogramı (çalışma elektrodu: grafit elektrot; çözücü: DCM; elektrolit: TBAPF₆; tarama hızı: 100 mV/s).

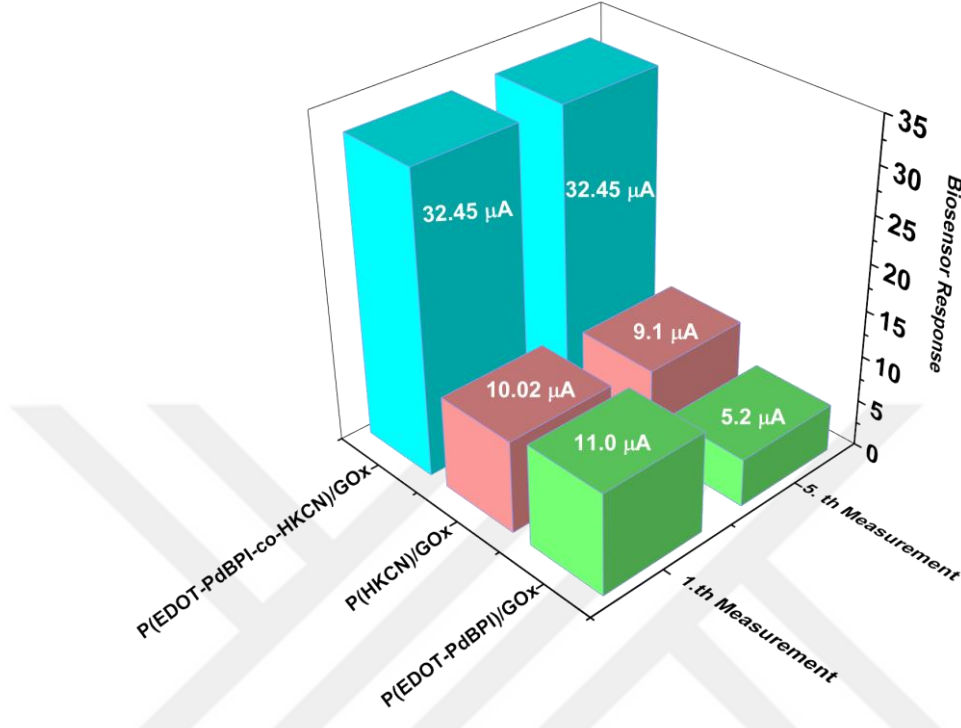
5.5 Homo ve Kopolimer ile Modifiye Edilmiş Elektrotların Elektro-sensör Olarak Kullanımı

İletken polimerler elektrot modifikasyonu ile biyoaktif moleküllerin tespitinde kullanılmaktadırlar. Tez kapsamında sentezlenmiş olan **EDOT-PdBPI1** ile **HKCN** monomerleri kullanılarak grafit elektrot, elektropolimerizasyon tekniğiyle modifiye edilmiş ve bu elektrotlar glikoz sensör olarak kullanılmıştır. Enzimatik glikoz biyosensörler ile glikoz konsantrasyonunun belirlenmesi, genellikle glikoz oksidaz enziminin (GOx) glikozun, glikonik asit ve H₂O₂'e yükseltgenme reaksiyonunu katalizlemesi sonucu oluşan elektroaktif H₂O₂'in elektrokimyasal olarak tayini ile gerçekleştirilmektedir.



Elektro-sensör olarak kullanılmak üzere **EDOT-PdBPI1** ve **HKCN** monomerlerinin homopolimerleri ve her iki monomerin kopolimeri grafit elektrot üzerine DCM içerisinde elektropolimerizasyon tekniği ile film olarak oluşturulmuştur. Homo ve kopolimer modifiye elektrotların üzerine çözelti halindeki GOx ve glutaraldehit damlatılmış ve oda sıcaklığında 2 saat kurumaya bırakılmıştır. Glutaraldehit, enzimin elektrot yüzeyine tutunmasında çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Elde edilen homo

(P(EDOT-PdBPi)/GOx, P(HKCN)/GOx) ve kopolimer (P(EDOT-PdBPi-co-HKCN)/GOx) modifiye elektrotların glikoz sensör özellikleri karşılaştırılmış ve kopolimer modifiye elektrodun biyosensör özelliklerinin en iyi olduğu görülmüştür (Şekil 5.28).



Şekil 5. 28 Homo ve kopolimer modifiye elektrotların amperometrik biyosensör cevapları

Kopolimer modifiye elektrodun biyosensör özelliklerinin en iyi olması, polimerin metal kompleksi kısmının meydana gelen biyoelektrokatalitik reaksiyonda işlev görmesi, amin grubunun ise enzimin elektrot yüzeyine tutunmasında rol oynaması ile açıklanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Jeremy, D.D. ve Timothy, P.B., (2013). "Boron, Aluminium, Gallium, and Indium Complexes of 1,3-Bis(2-Pyridylimino) Isoindoline (BPI)", *Inorganic Chemistry Communications*, 30: 147-151.
- [2] Kadish, K. M., Smith, K. M. ve Guillard, R. (2003). "The Porphyrin Handbook", Academic Press, New York.
- [3] Elvidge, J. A. ve Linstead, R. P. (1952). "Heterocyclic Imines. Part I. Imino-Derivatives of Isoindoline and Their Reaction with Primary Bases", *Journal of the Chemical Society*, 5000-5007.
- [4] Clark, P. F., Elvidge, J. A. ve Linstead, R. P. (1953). "Heterocyclic Imines and Amines. Part II*. Derivatives of Isoindoline and Isoindolenine", *Journal of the Chemical Society*, 3593-3601.
- [5] Siegl, W. O. (1977). "Metal Ion Activation of Nitriles. Syntheses of 1,3-Bis(Arylimino) Isoindolines", *The Journal of Organic Chemistry*, 42: 1872-1878.
- [6] Pap, J. S., Banyai, V., Szilvasi, D. S., Kaizer, J., Speier, G. ve Giorgi, M. (2011). "Influence of Meridional N3-Ligands on Supramolecular Assembling and Redox Behavior of Carboxylato Copper(II) Complexes", *Inorganic Chemistry Communications*, 14: 1767-1772.
- [7] Kleeberg, C. ve Bröring, M. (2010). "Palladium Complexes of Unsymmetrical 1,3-Bis(Arylimino) Isoindoline (BAI) Ligands: A Novel Class of Complexes Exhibiting Unusual Structural Features", *Polyhedron*, 29: 507-513.
- [8] Meder, M. B. ve Gade, L. H. (2004). "Coordination Chemistry of 1,3-bis(2-pyridylimino)- and 1,3-Bis-(2-Thiazolylimino) Isoindole Copper Complexes: Investigation of Their Catalytic Behavior in Oxidation Reactions", *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2716-2722.
- [9] Pap, J. S., Kripli, B., Giorgi, M., Kaizer, J. ve Speier, G. (2011). "Redox Properties of Cobalt(II) Complexes with Isoindoline-based Ligands", *Transition Metal Chemistry*, 36: 481-487.

- [10] Meder, M. B., Galka, C. H. ve Gade, L. H. (2005). "Bis(2-Pyridylimino) Isoindole (BPI) Ligands with Novel Linker Units: Synthesis and Characterization of their Palladium and Platinum Complexes", *Monatshefte für Chemie*, 136: 1693-1706.
- [11] Balogh-Hergovich, E., Speier, G., Reglier, M., Giorgi, M., Kuzmann, E. ve Vertes, A. (2005). "Synthesis, Structure and Spectral Properties of a Novel Stable Homoleptic Iron(II) Complex of 1,3-Bis(2-Pyridylimino) Isoindoline, Fe(ind)₂", *Inorganic Chemistry Communications*, 8: 457-459.
- [12] Dietrich, B. L., Egbert, J., Morris, A. M., Wicholas, M., Anderson, O. P. ve Miller, S. M. (2005). "Cd(II), Zn(II), and Pd(II) Complexes of an Isoindoline Pincer Ligand: Consequences of Steric Crowding", *Inorganic Chemistry*, 44: 6476-6481.
- [13] Kim, B., Yalaz, C. ve Pan, D. (2012). "Synthesis and Characterization of Membrane Stable Bis(Arylimino) Isoindole Dyes and Their Potential Application in Nano-Biotechnology", *Tetrahedron Letters*, 53: 4134-4137.
- [14] Selvi, P. T., Stoeckli-Evans, H. ve Palaniandavar, M. (2005). "Synthesis, Structure and DNA Interaction of Cobalt(III) Bis-Complexes of 1,3-Bis(2-Pyridylimino) Isoindoline and 1,4,7-Triazacyclononane", *Journal of Inorganic Biochemistry*, 99: 2110-2118.
- [15] Tran, B. L., Driess, M. ve Hartwig, J. F. (2014). "Copper-Catalyzed Oxidative Dehydrogenative Carboxylation of Unactivated Alkanes to Allylic Esters via Alkenes", *Journal of The American Chemical Society*, 136: 17292-17301.
- [16] Hanson, K., Patel, N., Whited, M. T., Djurovich, P. I. ve Thompson, M. E. (2011). "Substituted 1,3-Bis(Imino) Isoindole Diols: A New Class of Proton Transfer Dyes", *Organic Letters*, 13: 1598-1601.
- [17] Wen, H-M., Wu, Y-H., Xu, L-J., Zhang, L-Y., Chen, C-N. ve Chen Z-N. (2011). "Luminescent Square-Planar Platinum(II) Complexes with Tridentate 3-Bis(2-Pyridylimino) Isoindoline and Monodentate N-heterocyclic Ligands", *Dalton Transactions*, 40: 6929-6938.
- [18] Bakthavachalam, K. ve Reddy, N. D. (2013). "Synthesis of Aluminum Complexes of Triaza Framework Ligands and Their Catalytic Activity Toward Polymerization of ϵ -caprolactone", *Organometallics*, 32: 3174-3184.
- [19] Csay, T., Kaizer, J. ve Speier, G. (2009). "TEMPO-Activated Manganese-Based Catalase Mimics", *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 96: 35-41.
- [20] Kaizer, J., Kripli, B., Speier, G. ve Parkanyi, L. (2009). "Synthesis, Structure and Catalase-Like Activity of a Novel Manganese(II) Complex: Dichloro[1,3-Bis(2-Benzimidazolylimino) Isoindoline]Manganese(II)", *Polyhedron*, 28: 933-936.
- [21] Kaizer, J., Csay, T., Kovari, P., Speier, G. ve Parkanyi, L. (2008). "Catalase Mimics of a Manganese(II) Complex: The Effect of Axial Ligands and pH", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 280: 203-209.

- [22] Kaizer, J., Barath, G., Speier, G., Reglier, M. ve Giorgi, M. (2007). "Synthesis, Structure and Catalase Mimics of Novel Homoleptic Manganese(II) Complexes of 1,3-Bis(2-Pyridylimino) Isoindoline, $Mn(4R-ind)_2$ ($R = H, Me$)", *Inorganic Chemistry Communications*, 10: 292-294.
- [23] Pap, J. S., Kripli, B., Varadi, T., Giorgi, M., Kaizer, J. ve Speier, G. (2011). "Comparison of the SOD-Like Activity of Hexacoordinate Mn(II), Fe(II) and Ni(II) Complexes Having Isoindoline-Based Ligands", *Journal of Inorganic Biochemistry*, 105: 911-918.
- [24] Pap, J. S., Kripli, B., Banyai, V., Giorgi, M., Korecz, L., Gajda, T., Aruz, D., Kaizer, J. ve Speier, G. (2011). "Tetra-, Penta- and Hexacoordinate Copper(II) Complexes with N3 Donor Isoindoline-Based Ligands: Characterization and SOD-Like Activity", *Inorganica Chimica Acta*, 376: 158-169.
- [25] Kripli, B., Barath, G., Balogh-Hergovich, E., Giorgi, M., Simaan, A. J., Parkanyi, L., Pap, J. S., Kaizer, J. ve Speier, G. (2011). "Correlation Between the SOD-Like Activity of Hexacoordinate Iron(II) Complexes and Their Fe^{3+}/Fe^{2+} Redox Potentials", *Inorganic Chemistry Communications*, 14: 205-209.
- [26] Sauer, D. C., Wadepohl, H. ve Gade, L. H. (2012). "Cobalt Alkyl Complexes of a New Family of Chiral 1,3-Bis(2-Pyridylimino) Isoindolates and Their Application in Asymmetric Hydrosilylation", *Inorganic Chemistry*, 51: 12948-12958.
- [27] Camerano, J. A., Rodrigues, A-S., Rominger, F., Wadepohl, H. ve Gade, L. H. (2011). "Synthesis and Structural Chemistry of Bis(Pyridylimino) Isoindolato-ruthenium Complexes and Their Activity as Mediators in the Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) of Styrene", *Journal of Organometallic Chemistry*, 696: 1425-1431.
- [28] Şener, M. K. ve Avciata, U. (2007). "Functionalisation of the 1,3-Bis(2-Pyridylimino) Isoindole (BPI) Ligand via Esterification", *Journal of Chemical Research*, 138-140.
- [29] Groenendaal, L. B., Jonas, F., Freitag, D., Pielartzik, H. ve Reynolds, J. R. (2000). "Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present and Future", *Advanced Materials*, 12: 481-494.
- [30] Yıldız, H. K., Korkut, S. E., Koca, A. ve Şener, M. K. (2011). "3,4-Ethylenedioxythiophene Substituted Phthalocyanines", *Synthetic Metals*, 161: 1946-1952.
- [31] Aydoğan, A., Koca, A., Şener, M. K. ve Sesler, J. L. (2014). "EDOT-Functionalized Calix[4]Pyrrole for the Electrochemical Sensing of Fluoride in Water", *Organic Letters*, 16: 3764-3767.
- [32] Karadağ, S., Bozoğlu, C., Şener, M. K. ve Koca, A. (2014). "Synthesis and Electrochemical Properties of a Double-Decker Lutetium(III) Phthalocyanine Bearing Electropolymerizable Substituents on Non-Peripheral Positions", *Dyes and Pigments*, 100: 168-176.

- [33] Söyleyici, H. C., Ak, M., Şahin, Y., Demirkol, D. O. ve Timur, S. (2013). “New Class of 2,5-Di(2-Thienyl)Pyrrole Compounds and Novel Optical Properties of Its Conducting Polymer”, *Materials Chemistry and Physics*, 142: 303-310.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Tuğçe YAZICI TEKBAŞOĞLU
Doğum Tarihi ve Yeri : 27.07.1990, Kadıköy
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : tugcetekbasoglu@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2012
Lise	Fen	Orhangazi Lisesi	2007

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2016-Halen	THY Teknik A.Ş.	Kimyager

YAYINLARI

Makale

1. Tekbaşoğlu, T. Y., Soğancı, T., Ak, M., Koca, A. ve şener, M. K., (2016). “Enhancing Biosensor Properties of Conducting Polymers via Copolymerization: Synthesis of EDOT-Substituted Bis(2-Pyridylimino) Isoindolato-Palladium Complex and Electrochemical Sensing of Glucose by Its Copolymerized Film”, *Biosensors and Bioelectronics*, 87: 81-88.

Uluslararası Bildiriler

1. şener, M. K., Tekbaşoğlu, T. Y. ve Koca, A., (2016). “Synthesis of EDOT-Functionalized 1,3-Bis(2-Pyridylimino) Isoindolines and Their Metal Complexes”, 18. JCF Fruhjahrssymposium, Kiel, Almanya.
2. Ak, M., Soğancı, T., Tekbaşoğlu, T. Y., Koca, A. ve şener, M. K., (2016). “Electropolymerized Films of 1,3-Bis(2-Pyridylimino) Isoindolato-Palladium Complex: Biosensor Applications”, 3rd International Congress on Biosensors, Ankara, Třrkiye.