

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇOKLU SİNYAL VEREBİLEN YENİ BİR İYON
ALGILAYICININ SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİ

Zahide ÖZTAŞ
Kimya Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: **18/07/2012**

Tez Danışmanı:
Doç. Dr. Fatih ALGI

ÇANAKKALE

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

ZAHİDE ÖZTAŞ tarafından DOÇ. DR. FATİH ALGI yönetiminde hazırlanan “ÇOKLU SİNYAL VEREBİLEN YENİ BİR İYON ALGILAYICININ SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş olup, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Fatih ALGI

Danışman

Prof. Dr. Mehmet AY

Jüri Üyesi

Doç. Dr. Atilla CİHANER

Jüri Üyesi

Sıra No:

Tez Savunma Tarihi: 18/07/2012

Prof. Dr. İsmet KAYA

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Hazırlanan bu Yüksek Lisans Tezi TÜBİTAK (110T488-110T871) ve ÇOMÜ BAP 2011/47 no’lu projelerden desteklenmiştir.

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Zahide ÖZTAŞ

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimim süresince bilgi ve deneyimleri ile bana yol gösteren maddi manevi desteğini esirgemeyen danışmanım Sayın Doç. Dr. Fatih ALGI'ya en derin saygılarımla teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarımız süresince çeşitli spektrumların alınmasında ve bileşiklerin polimerleştirilmesi konularında yardımlarından dolayı Atılım Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği ve Uygulamalı Kimya Bölümü Öğretim Üyeleri Doç. Dr. Atilla CİHANER'e ve Yrd. Doç. Dr. Seha TİRKEŞ'e teşekkür ederim.

Her zaman desteğini gördüğüm, dostluklarıyla ve yardımlarıyla bana destek olan ve yanımda bulunan Gökhan KAPLAN, Ar. Gör. Melek YAVAŞOĞLU, Ferah CÖMERT, Melek PAMUK ALGI, Cenk SARITAŞ ve Ar. Gör. Serkan KARAKAYA'ya teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde büyük emek ve çabaları olan, maddi ve manevi desteklerini her zaman hissettiğim çok sevdiğim kıymetli annem Sadet ÖZTAŞ'a canım babam Suat ÖZTAŞ'a ve kardeşlerim Gamze ÖZTAŞ ve Serap ÖZTAŞ BAŞER'e teşekkür ederim.

Projeye finansal katkılarından dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK, Proje No: 110T488-110T871) ve Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi' ne (COMU BAP 2011/47) teşekkür ederiz. Bana sağlanan burs için TÜBİTAK'a ayrıca teşekkür ederim.

Zahide ÖZTAŞ

SİMGELER VE KISALTMALAR

^1H NMR	Hidrojen Çekirdek Magnetik Rezonans Spektroskopisi
^{13}C NMR	Karbon Çekirdek Magnetik Rezonans Spektroskopisi
FT-IR	Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektrofotometresi
UV-VIS	Morötesi ve Görünür Işık Soğurma Spektroskopisi
L	Lüminesans
PE	Foto Uyarılma
CE	Kimyasal Uyarılma
CL/KL	Kemilüminesans
F	Floresans
P	Fosforesans
IC	İçsel Dönüşüm
ISC	Sistemlerarası Geçiş
S_0	Temel Hal Enerji Düzeyi
S_1, S_2, S_3	Uyarılmış Tekli Halleri
T_1, T_2, T_3	Uyarılmış Üçlü Halleri
İTK	İnce Tabaka Kromatografisi
TBAH	Tetrabütülamonyum Hekzaflorofosfat
THF	Tetrahidrofur
İTO	İndiyum Kalay Oksit
δ	Kimyasal Kayma
λ_{max}	Soğurma Maksimum Dalga Boyu
λ_{exc}	Uyarma Dalga Boyu

V-A-V	Verici-Alıcı-Verici Üniteleri
MA	Moleküler Algılayıcı
PET	Işık etkisiyle elektron aktarımı
ICT	İçsel yük aktarımı
FRET	Floresans rezonans enerji aktarımı
μM	Mikro Molar Cinsinden Derişim
mmol	milimol
$h\nu$	Işık
ppm	Milyonda bir kısım

ÖZET

ÇOKLU SİNYAL VEREBİLEN YENİ BİR İYON ALGILAYICININ SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİ

Zahide ÖZTAŞ

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Fatih ALGI

18/07/2012, 73

İşlevsel organik bileşikler ileri teknolojik alanlarda birçok uygulama bulabildiği için çok sayıda bilim insanının ve akademik çevrelerin ilgi duyduğu özel malzemeler olarak kabul edilmektedir. Bu tür malzemeleri ayrıcalıklı yapan en önemli unsurlardan biri arzu edilen özellikler (iletkenlik, işlenebilirlik, kararlılık, optiksel özellikler v.b.) doğrultusunda tasarımlarının yapılabilmesidir.

Bu çalışmada, literatürde bilinmeyen, 2-(4-(2,5-bis (tiyofen-2-il) tiyofen-3-il) - 6 - (piridin-2-il) piridin-2-il) piridin (**1a**) ve 2-(4-(2,5-bis (4-hekziltiyofen-2-il) tiyofen-3-il) - 6 - (piridin-2-il) piridin-2-il) piridin (**1b**) ve dietil-1-fenil 2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-3,4-dikarboksilat (**2**) bileşikleri sentezlenmiş, yapı ve özellikleri spektroskopik yöntemlerle (UV-vis, lüminesans floresans, FTIR, NMR, elementel analiz, kütle, döngülü voltametre) aydınlatılmıştır. Ayrıca elde edilen bu yeni bileşiklerin moleküler algılayıcı olarak işlev görüp göremeyeceği denenmiştir. Çalışmanın son aşamasında ise ilgili bileşiklerin **1a-1b** polimerleştirilmesi ve özelliklerinin tanımlanması üzerinde durulmuştur.

Anahtar sözcükler: Sentez Tasarımı, İyon Algılayıcı, Elektrokromik, Polimer, Terpiridin, Pirol-3,4-dikarboksilat, Altın(III).

ABSTRACT

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF A NOVEL MULTI-SIGNALING ION SENSOR

Zahide ÖZTAŞ

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School

Chair For Chemistry Thesis of Master of Science

Assoc. Prof. Dr. Fatih ALGI

18/07/2012, 73

Functional organic compounds, continue to attract the interests of scientists in academic areas since they become the subject of many applications in advanced technological areas. The popularity of these materials arises from the fact that their properties can be adjusted through a rational design.

In this study, three novel compounds, 2-(4-(2,5-bis (thiophene-2-yl) thiophene-3-yl) - 6 - (pyridine-2-yl) pyridine-2-yl) pyridine (**1a**), 2-(4-(2,5-bis (4-hexylthiophene-2-yl) thiophene-3-yl) - 6 - (pyridine-2-yl) pyridine-2-yl) pyridine (**1b**) and diethyl 1-phenyl-2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrole-3,4-dicarboxylate (**2**) were designed, synthesized, and characterized spectroscopically (UV-Vis, luminescence-fluorescence, FTIR, NMR, mass spectroscopy, combustion analysis, cyclic voltammetry). Furthermore, some applications of these novel compounds in analytical and/or material science were investigated. Finally, the polymerization of these compounds (**1a** and **1b**) were also studied.

Keywords: Design of Synthesis, Sensor, Electrochromic, polymer, terpyridine, diethyl 1H-pyrrole-3,4-dicarboxylate, Gold(III).

İÇERİK	Sayfa
TEZ SINAVI SONUÇ FORMU	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	v
ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	viii
BÖLÜM 1 – GİRİŞ.....	1
1.1.Genel Bilgiler	1
1.1.1. Işıma (Lüminesans).....	1
1.1.2. Moleküler Algılayıcı (MA).....	2
1.1.2.1. Moleküler Algılayıcı Çeşitleri	2
1.1.2.1.1. Elektrokimyasal Algılayıcılar	2
1.1.2.1.2. Optik Algılayıcılar	3
1.2. Çalışmanın Amacı.....	7
BÖLÜM 2 – ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	8
2.1. İşlevsel Organik Malzemeler	8
2.1.1. Terpiridin Esaslı Bileşikler	9
2.1.2. Tertiyofen Ünitesi İçeren Bileşikler.....	13
2.1.3. 2,5-Ditienilpirol (SNS) Türevleri	17
2.1.4. Moleküler Altın Algılayıcıları.....	20
BÖLÜM 3 – MATERYAL VE YÖNTEM	23
3.1. Genel.....	23
3.2. 2,5-Dibromotiyofen-3-karbaldehit (38) Sentezi.....	24
3.3. 3-(2,6-Di(2-pridil)piridin)- 2,5-dibromo tiyofen (40) Sentezi.....	24

3.4. Tributyl (tiyofen-2-il) kalayın (44) Sentezi.....	24
3.5. 2-Tributylkalay-4-heksiltiyofen (45) Sentezi.....	25
3.6. 2-(4-(2,5-Bis (tiyofen-2-il) tiyofen-3-il) - 6 - (piridin-2-il) piridin-2-il) piridin (1a) Sentezi.....	25
3.7. 2-(4-(2,5-Bis (4-heksiltiyofen-2-il) tiyofen-3-il) - 6 - (piridin-2-il) piridin-2-il) piridin (1b) Sentezi.....	26
3.8. Dietil 1-fenil-1H-pirol-3,4-dikarboksilat (48) Sentezi	26
3.9. Dietil 1-fenil 2,5-dibrom-1H-pirol-3,4-dikarboksilat (49) Sentezi.....	27
3.10. Dietil 1-fenil 2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-3,4-dikarboksilat (2) Sentezi	27
BÖLÜM 4 – ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	28
4.1. Hedef Bileşiğin 1a ve 1b Sentezi ve Özellikleri.....	28
4.1.1. Hedef Bileşiğin 1a ve 1b İyonlara Karşı Duyarlılığı: Moleküler Algılayıcı.....	38
4.1.2.Hedef Bileşik 1a ve 1b'nin Elektrokimyasal Davranımı ve Elektrokimyasal Polimerizasyonu.....	41
4.1.2.1 Polimerin P1a Spektroelektrokimyasal Davranımı.....	44
4.2. Hedef Bileşiğin 2 Sentezi ve Özellikleri.....	46
4.2.1. Hedef Bileşiğin 2 İyonlara Karşı Duyarlılığı: Moleküler Algılayıcı	53
4.2.2. Hedef Bileşiğin 2 Redoks Davranımı ve Polimerizasyonu	55
BÖLÜM 5 – SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	60
KAYNAKLAR	64
Ekler.....	I
Şekil Listesi	VII
Özgeçmiş.....	X

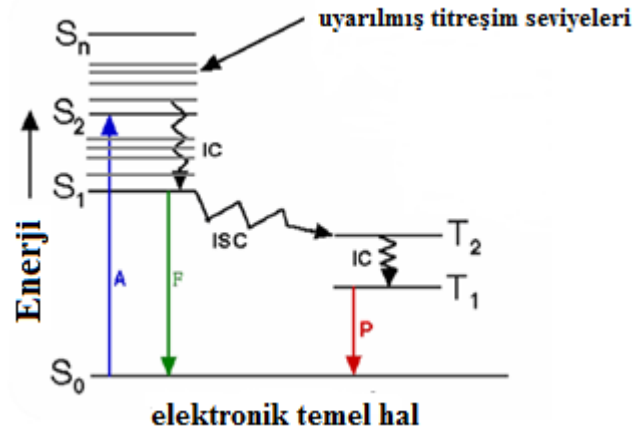
BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Genel Bilgiler

1.1.1 Işıma (Lüminesans, L)

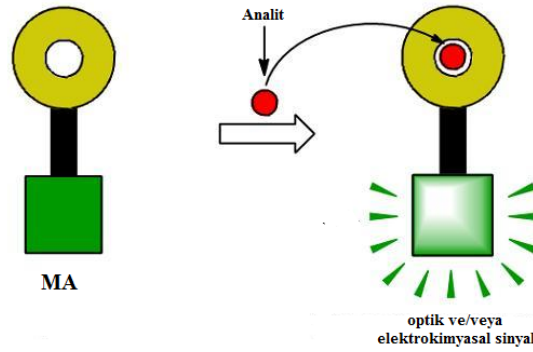
Lüminesans (ışık) genellikle dıştan bir uyarıcı verilmek suretiyle oluşan uyarılmış haldeki ara-ürünün üzerinde mevcut bulunan fazla enerjinin çok az veya hiç ısı açığa çıkarmadan ışık olarak dış çevreye verilmesidir (Harvey, 1957; Gunderman, 1974; White, 1974). Dış uyarıcının ve/veya enerjinin türüne bağlı olarak lüminesansın türü değişebilmektedir. Örneğin, uyarıcı olarak ışık kullanılırsa fotolüminesans, ısı kullanılırsa termolüminesans, elektrik akımı kullanılırsa elektrolüminesans, kimyasal bir tepkime kullanılırsa kemilüminesans gibi. Dış uyarıcı ile etkileşim sonucu ortaya çıkan yüksek enerjili uyarılmış hal, tekli ise floresans, üçlü ise fosforesans olarak sonuçlanır. Lüminesans, morötesi (UV), görünür ışık (Vis), veya kızılötesi (IR) ışınlar şeklinde gözlenebilir. İlgili geçişler Jablonski enerji diyagramında (Şekil 1) gösterilmiştir.



Şekil 1. Jablonski enerji diyagramı: F, Floresans (Fluorescance); P, Fosforesans (Phosphorescence); IC, İçsel Dönüşüm (Internal Conversion); ISC, Sistemarası Geçiş (Intersystem Crossing); S₀, Temel Tekli Hal (Ground Singlet State); S₁, S₂, S_n Uyarılmış Tekli Halleri (Excited Singlet States); T₁, T₂, Uyarılmış Üçlü Halleri (Excited Triplet States).

1.1.2 Moleküler Algılayıcı (MA)

Moleküler algılayıcılar, analiz edilen bileşene karşı özel hazırlanmış bir numunenin derişiminden yararlanarak elde edilen kimyasal bilgiyi analitik olarak yararlı bir uyarıya dönüştüren sistemlerdir. MA iki temel işlevsel birim içerir: alıcı ve dönüştürücü (Şekil 2). Bazı algılayıcılar bir ayırıcı birim de içerebilir. Algılayıcının alıcı birimi tarafından alınan kimyasal bilgi seçicilik göstermeyen dönüştürücü birim ile yararlı bir analitik uyarıya çevrilir. İdeal bir algılayıcının seçicilik, kararlılık, tekrarlanabilirlik, yüksek duyarlılık, geniş ölçüm aralığı, tayin sınırı, kullanım ömrü, basitlik ve ucuz olması gibi özelliklere sahip olması gerekir (Hulanicki ve ark., 1991).



Şekil 2. MA, Moleküler algılayıcının şematik olarak gösterimi.

1.1.2.1 Moleküler Algılayıcı Çeşitleri

MA, analit ile etkileşim sonucu değişen özelliklerine göre çeşitlilik kazanır. Elektrokimyasal özelliklerinde değişiklikler meydana geliyor ise elektrokimyasal algılayıcı, optik özelliklerinde değişiklikler meydana geliyor ise optik algılayıcı olarak adlandırılır.

1.1.2.1.1. Elektrokimyasal Algılayıcılar

Elektrokimyasal algılayıcılar alıcı birime indirgenme-yükseltgenme etkin bir grubun bağlanması ile oluşturulur. Analit ile algılayıcı arasındaki bağlanma redoks tepkimesi üzerinden gerçekleşir. Birçok redoks-aktif grup, örneğin, ferrosen, kinon, bipiridin gibi yapılar bu tür MA'lara örnek gösterilebilir.

Elektrokimyasal algılayıcılar, MA'ların en geniş ve en eski sınıfını oluşturur. Elektrokimyasal algılayıcıların gelişmesindeki en önemli etkenlerden birisi, ilgilenilen

analit için yüksek oranda seçicilik elde edilebilmesidir. Diğer önemli üstünlüklerinden biri de küçük birimleştirilebilmesidir. Ölçümler, oldukça küçük miktarlar ile yapılabilir. Bu durum, numunedeki seyrelmeyi ortadan kaldırmakta ve ölçümlerin ölü hacimde dahi yapılabilmesini sağlamaktadır.

1.1.2.1.2. Optik Algılayıcılar

Optik algılayıcıların en yaygın olanları renk ölçümlü ve floresans algılayıcılarıdır. Kolorimetrik algılayıcı türünde yanıt, soğurma spektrumunda (dolayısıyla renkte) meydana gelen değişikliklerden elde edilir. Floresans algılayıcılar da ise yanıt yayınma spektrumunda meydana gelen değişikliklerden elde edilir. Floresans algılayıcıların diğer optik tabanlı algılayıcı türlerine göre başlıca üç avantajı vardır: yüksek hassasiyet, yüksek hız ve güvenilirlik.

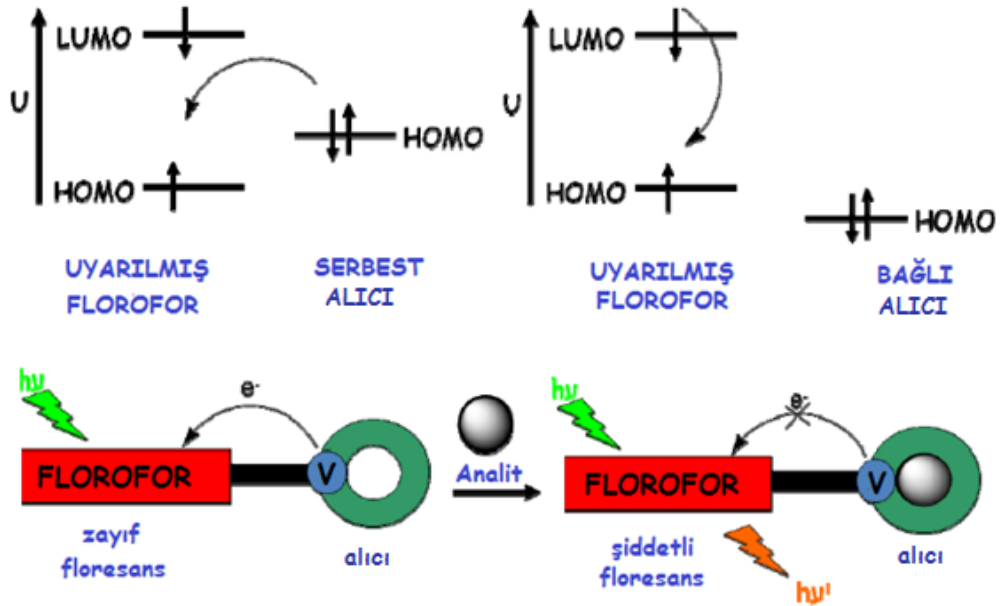
Floresans uyarısı maddenin derişimi ile orantılı olduğundan duyarlılık arz etmektedir. Floresans duyarlılık uyarma ve yayınma dalga boyları arasındaki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Canlı hücrelerde iyon derişimlerindeki nispeten küçük değişikliklerin dahi çok önemli veya belirgin fizyolojik etkileri görülebilir. Floresans algılayıcılar çok düşük derişimlerde bile anlamlı fiziksel bilgiler verebildiğinden oldukça cazip algılayıcılarıdır. Dolayısıyla, floresans algılayıcılar çok hassas ve biyolojik sistemler için oldukça uygundur. Ancak floresans algılayıcılar genelde organik ortamlarda çalışabilmekte ve sulu ortamda herhangi bir tepki gösterememektedir. Son zamanlarda, floresans algılayıcıların suda çözünebilen işlevsel türevlerinin sentezi üzerine yoğun bir talep vardır. Ayrıca sulu ortamda işlevini kaybetmesi gibi sınırlamalar nedeniyle piyasada ticari floresans algılayıcıların sayısı hala oldukça azdır.

Floresans spektroskopisi son derece duyarlı bir tekniktir. Moleküller bir foton soğurulmasıyla uyarıldıkları zaman uyarılmış hallerden birine -büyük olasılıkla birinci singlet uyarılmış hal, S_1 , durumuna- geçer. Hatta molekül vibrasyonel olarak da uyarılmıştır ve bu 'sıcak' uyarılmış haldeki molekülün yapabileceği çok sayıda kimyasal ve/veya fiziksel derişim söz konusu olabilir. Öncelikle çekirdeksel hareket ve çözücü düzenlenmesi ile titreşimsel 'durulma' süreci tamamlanır. Burada pek çok floresans molekül için S_1 hali S_0 halinden daha polar olduğundan çözücü etkileşimlerinin ve moleküllerin mikro çevresinin önemi anlaşılabilir. S_1 durumundan tekrar moleküler temel hale, S_0 geçişte moleküllerin çoğu fazla enerjilerini çözücü veya başka moleküllerle etkileşim neticesinde (çarpışma) kaybedeceğinden, bir ışık yayınması görülmez. Ancak küçük bir grup molekülün böyle bir yayınma eğilimi vardır. Bu yayınma ile ilgili değerler,

örneğin yayınma yoğunluğu, kuantum verimi, yayınma veya uyarma dalgaboyu, yayınma ömrü, molekülün makroskopik dünya ile etkileşiminin yani sinyallemenin genel araçlarıdır. Bu değerler uygun supramoleküler yaklaşımlarla etki altına alınabilirler. Tasarım aşamasında çoğunlukla başvurulan yaklaşımlar şunlardır:

a) Işık etkisiyle elektron aktarımı (Photo-Induced Electron Transfer, PET)

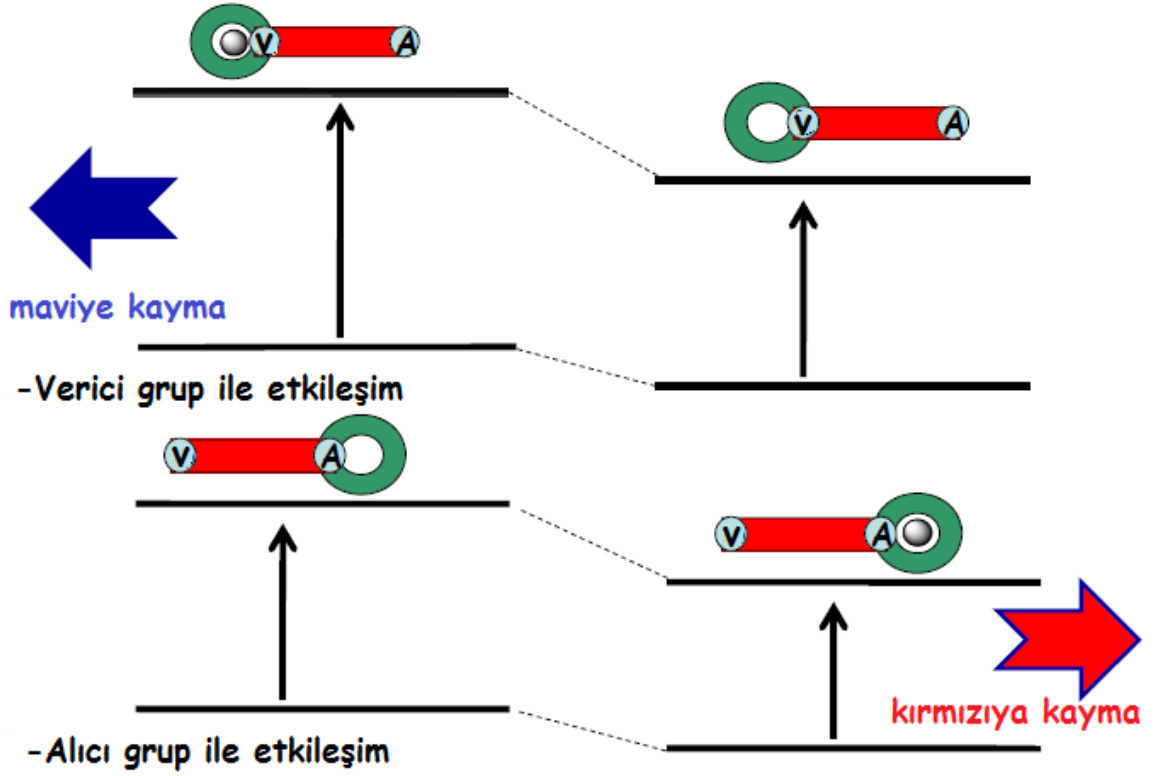
Uyarılmış haldeki floresans moleküle molekülün içindeki ayrı bir π -sisteminden elektron aktarımının gerçekleştiği, molekül içi yükseltgenme-indirgenme tepkimesidir. Bu aktarım olduğunda yayınma yoğunluğu azalır. Ancak verici ligant supramoleküler bir etkileşim neticesinde kararlı kılınırsa, elektron aktarımı olmaz (Şekil 3).



Şekil 3. Işık etkisiyle elektron aktarımının (PET) şematik gösterimi.

b) İçsel yük aktarımı (Internal Charge Transfer, ICT)

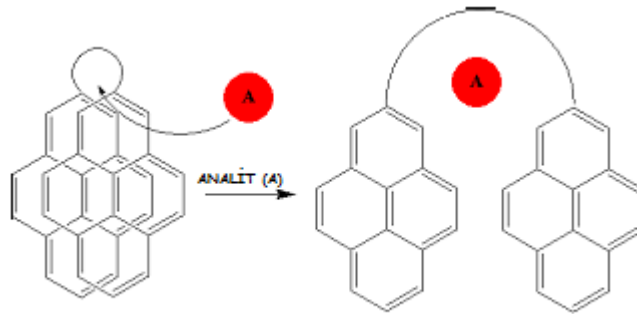
Floresans molekülün π -sisteminin bir parçası olan alıcılardan elektron aktarımı kation bağlanması ile uyarlanabilir. Uyarma ile vericiden alıcıya molekül içi yük aktarımı gerçekleşir (Şekil 4) (Baytekin ve ark. 2001).



Şekil 4. İçsel yük aktarımı (ICT) tabanlı floresans algılayıcıların spektral yer değişimleri.

c) Ekzimer (Excimer) oluşumu

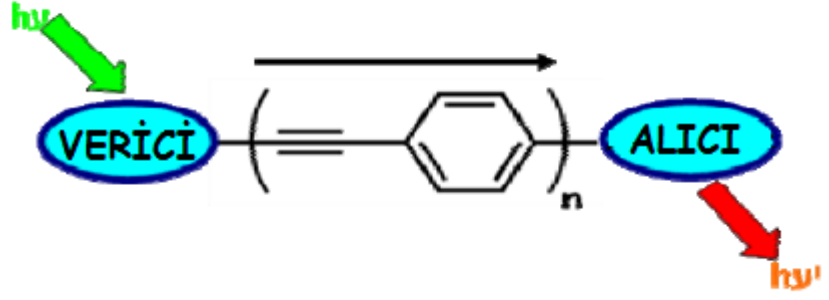
Analitin bağlanması floresans molekülde çok belirgin bir konformasyonel değişikliğe yol açar. Örneğin, bağlanma öncesi birbirinden uzak iki piren grubu birbirine yaklaşır ve ekzimer yayını verirler (Şekil 5).



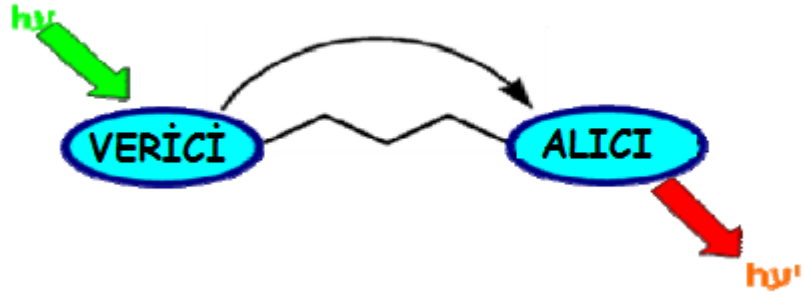
Şekil 5. Ekzimer (Excimer) oluşumu.

- d) Floresans rezonans enerji aktarımı (Fluorescence Resonance Energy Transfer, FRET)

Floresan rezonans enerji aktarımı, iki floresans molekül arasındaki mesafeye bağımlı dipol-dipol etkileşimi yoluyla enerji aktarım mekanizmasıdır (Förster 1948). Enerji transferi bağ geçişli ve boşluk geçişli olmak üzere iki şekilde gerçekleşir (Şekil 6-7).



Şekil 6. Bağ geçişli enerji aktarımı (DEXTER).



Şekil 7. Boşluk geçişli enerji aktarımı (FÖRSTER).

BÖLÜM 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

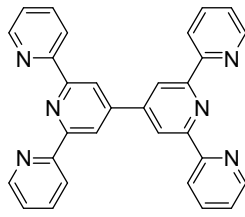
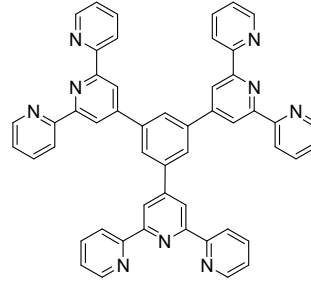
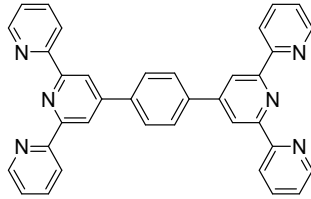
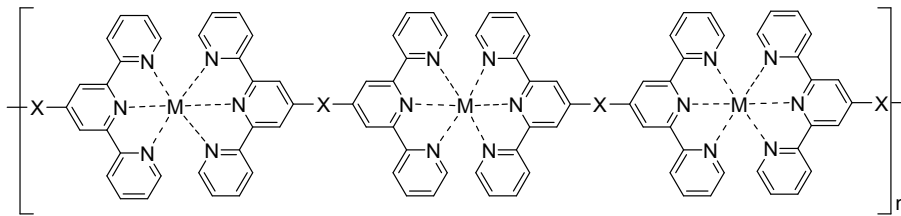
2.1. İşlevsel Organik Malzemeler

İşlevsel organik bileşikler, ileri teknolojik alanlarda birçok uygulama bulabildiği için çok sayıda bilim insanının ve akademik çevrelerin ilgi duyduğu özel malzemeler arasındadır. Bu tür malzemeleri ayrıcalıklı yapan en önemli unsurlardan biri arzu edilen (iletkenlik, işlenebilirlik, kararlılık, optik, elektronik v.b.) özelliklerin gerçekçi bir tasarımla yüklenmesi ve ayarlanabilmesidir. Tasarlanan bileşiklerden elde edilen malzemelerin kullanım alanlarına (Skotheim ve Reynolds, 2007) örnek olarak: fotovoltaiik cihazlar (Brabec ve ark., 2001), ışık saçan diyotlar (Friend ve ark., 1999), alan etkin transistörler (Stutzmann ve ark., 2003), elektrokromik cihazlar (Argun ve ark., 2003) ve algılayıcılar (McQuade ve ark., 2000) verilebilir. Bu tür ileri teknolojik uygulamalar günümüzün en önemli araştırma konuları arasında yer almaktadır. İşlevsel organik bileşiklerin kullanım alanı yelpazesinin bu denli geniş olmasının temel nedeni ise bileşiklerin istenilen nitelikler (iletkenlik, kararlılık, optik, işlenebilirlik vb) doğrultusunda tasarlanabilir olmalarıdır.

İşlevsel organik bileşikler arasında metal ile etkileşime girerek koordinasyon neticesinde optik ve elektronik (soğurma, yayınma, redoks davranımı vb.) özelliklerinde kararlı ve tersinir değişimler gösteren algılayıcılar son zamanlarda gerek biyo- ve nanoteknolojik bilimlere gerekse malzeme ve çevre bilimlerinde önemli bir yer teşkil etmektedirler. İşlevsel organik bileşiklerden iyonlara son derece düşük derişimlerde dahi oldukça duyarlı, hassas ve seçici algılayıcılar rapor edilmiştir (Valeur, 2001; Czarnik, 1993; Czarnik, 1997; Marcel-Dekker, 2004; de Silva ve ark., 1997; Martinez-Manez ve ark., 2003; Callan ve ark., 2005; Loudet ve Burgess, 2007; Ziessel ve ark., 2007; Ulrich ve ark., 2008; Benniston ve Copley, 2009).

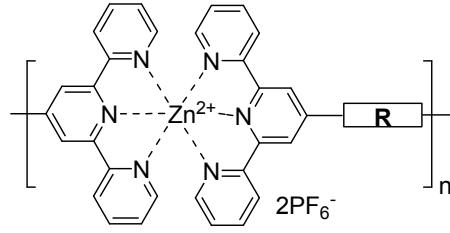
2.1.1. Terpiridin Esaslı Bileşikler

Metal bağlayıcı uç olarak terpiridin birimi içeren işlevsel organik malzemelerin tasarımına ilişkin ilk çalışmalardan biri Constable ve grubu tarafından yapılmıştır (Constable ve Cargill, 1992). Terpiridin birimleri rutenyum metali ile birbirlerine bağlanarak ilgili kordinasyon oligomerleri ve polimerleri sentezlenmiştir. Farklı X grupları ile terpiridin içeren doğrusal oligomerler ve polimerler elde edilebilmiştir.

L₁L₃L₂

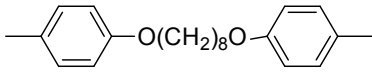
3

Yu ve grubu (Yu ve ark., 2003) ise terpiridin ünitesi içeren ve ışığa özelliğine sahip gruplar barındıran yeni bir ışık saçan malzeme rapor etmişlerdir.

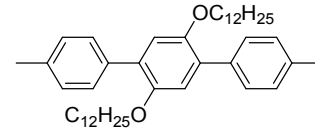


4a-4i

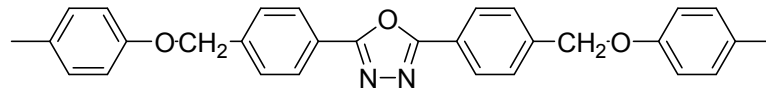
Kullanılan R grupları:



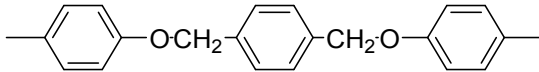
a



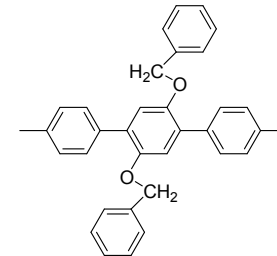
b



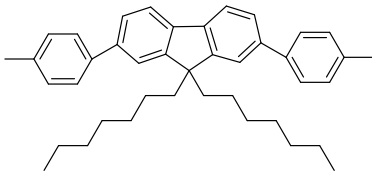
c



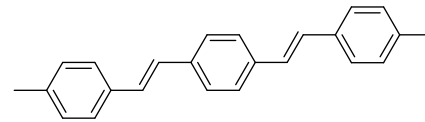
d



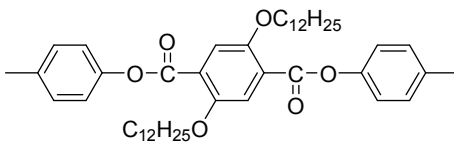
e



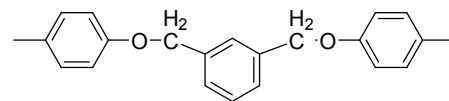
f



g



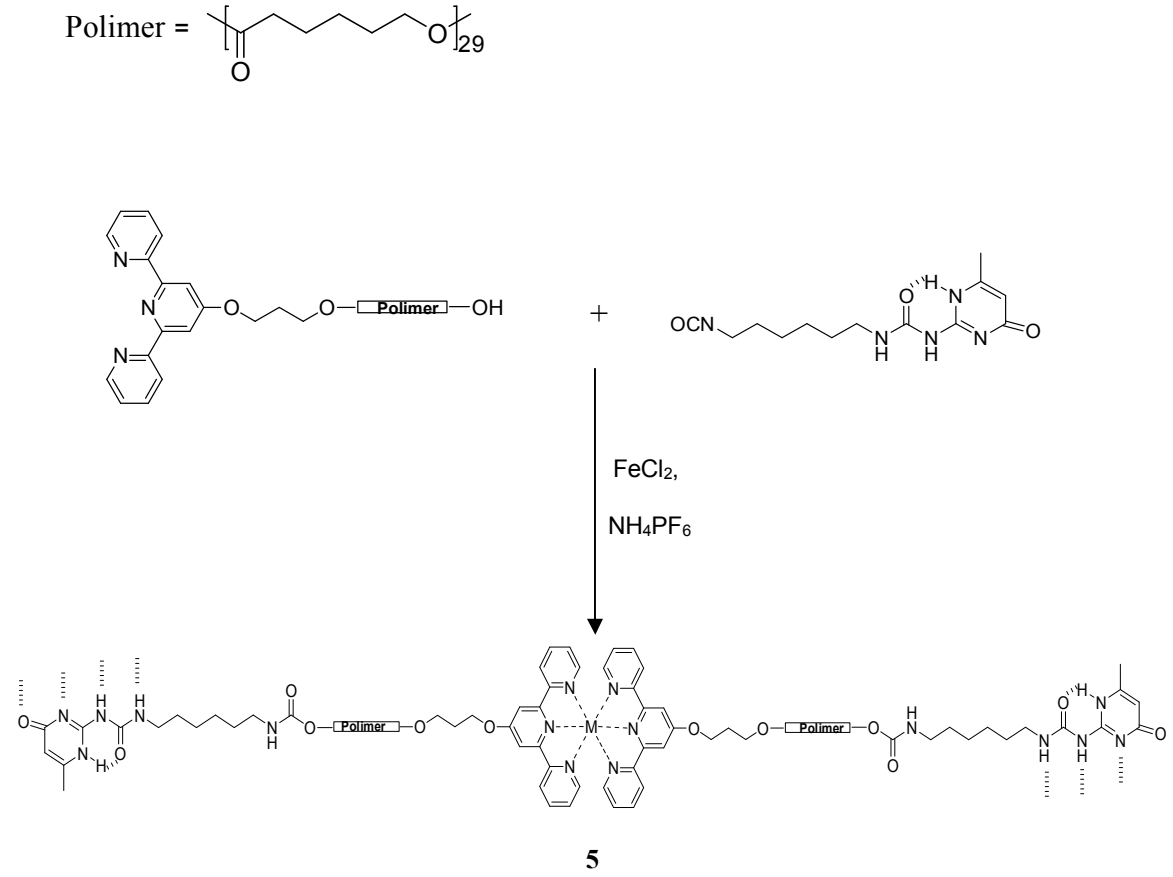
h



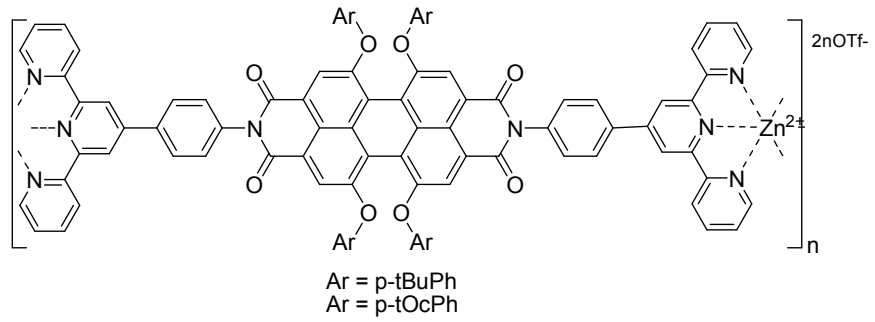
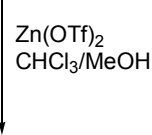
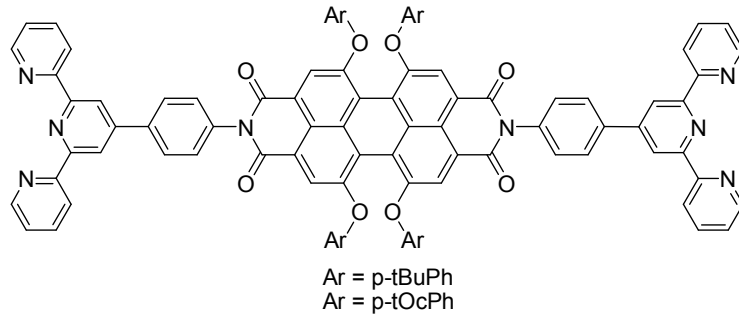
i

Sentezlenen Zn-terpiridil bazlı malzemelerin, R gruplarına bağlı olarak, mor ve sarı arasında değişik ışımalar yaptığı gözlenmiş ve yüksek ısıl kararlılıklarından dolayı ışık saçan diyot uygulamaları için uygun adaylar oldukları rapor edilmiştir.

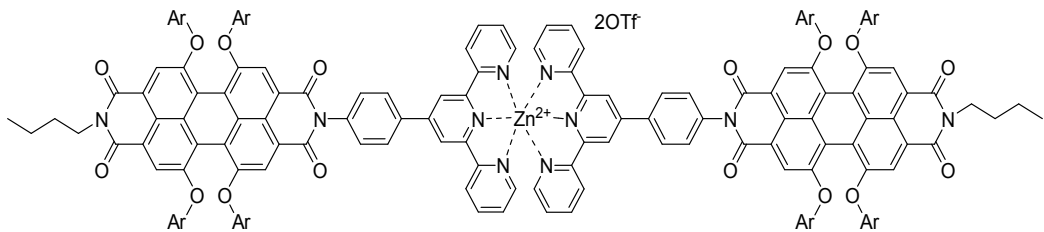
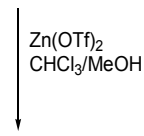
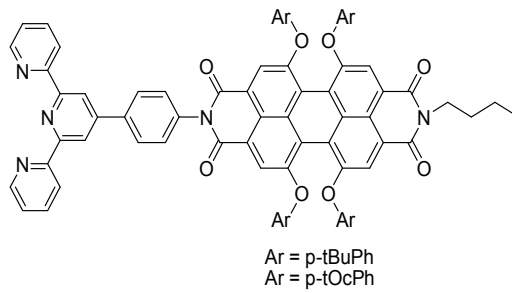
Terpiridin içeren bir başka çalışma ise Hofmeier ve grubu (Hofmeier ve ark., 2005) tarafından yapılmıştır. Grup bu çalışmada hidrojen bağı yapabilecek üredopirimidon ile terpiridin içeren poli(ϵ -kaprolakton) birimlerini kullanarak süpramoleküler yapılar sentezlemiştir. Bu yapıların Fe^{2+} ve Zn^{2+} ile kompleksleri oluşturulmuş **5** ve yapı tayinleri yapılmıştır.



Dobrawa ve grubu (Dobrawa ve ark., 2005) terpiridin ve foto ışıma yapabilen perilen bis-imid tabanlı florofor gruplar ile dimer ve polimer oluşturabilen süpramoleküller **6-8** elde etmiştir. Oluşan komplekslerin bağlanma sabitleri ve ışıma özellikleri incelenmiştir.

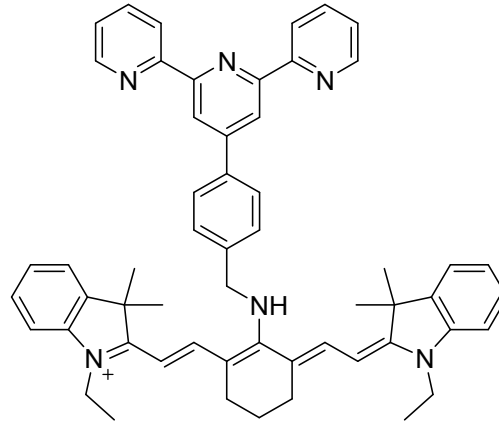


6-7



8

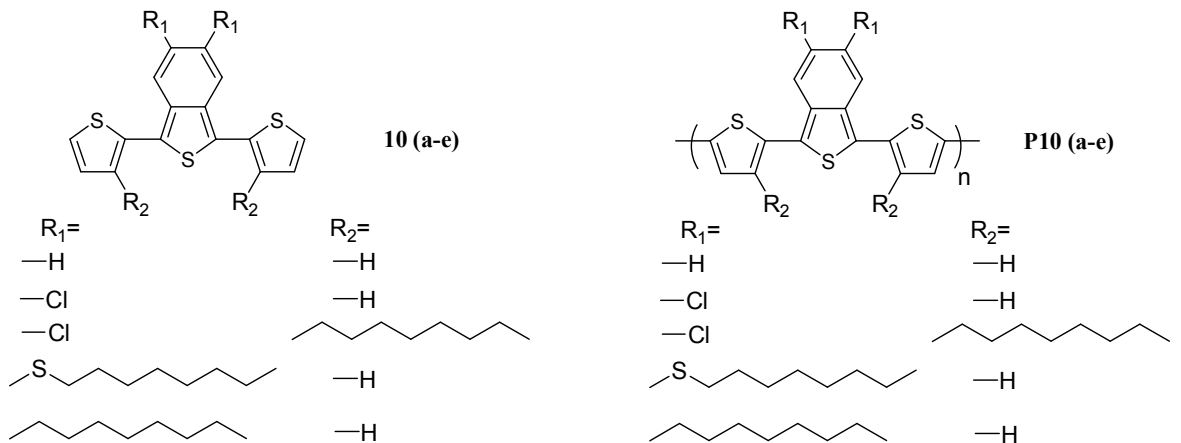
Terpiridin ile ilgili çalışmalar bununla da sınırlı kalmayıp biyolojik sistemlerde küçük pH değişikliklerinin saptanması ve ölçülmesi için kullanılabilecek floresans nötr bir pH algılayıcı **9** da literatüre kazandırılmıştır (Tang ve ark., 2009).



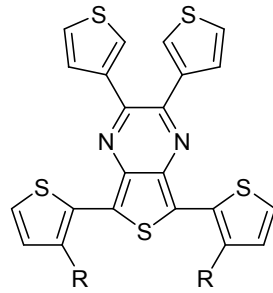
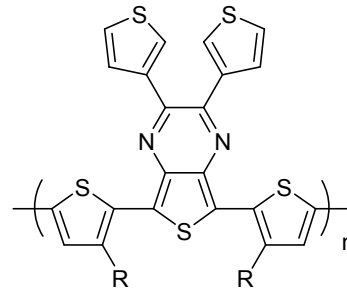
9

2.1.2. Tertyofen Birimi İçeren Bileşikler

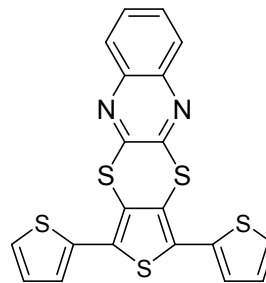
Tiyofen ve türevleri ile ilgili literatürde çok sayıda çalışma yer almaktadır. Gerek ülkemizde gerekse yurtdışında birçok grup çeşitli araştırma sahalarında farklı çalışmalar yapmışlardır. Son dönemde yapılan çalışmalar daha çok elektron verici-alıcı (V-A) düzeninde organik bileşiklerin tasarımı, sentezi, özelliklerinin deşifre edilmesi ve ilgili polimerlerin teknolojik bazı uygulamalarını kapsamaktadır. Örneğin, düşük bant aralıklı iletken malzeme **P10a-e** elde etmek amacıyla sentezlenen V-A tipinde çeşitli tiyofen türevleri (**10a-e**) (Musmanni ve Ferraris, 1993; Vangeneugden ve ark., 1999) bilinmektedir.



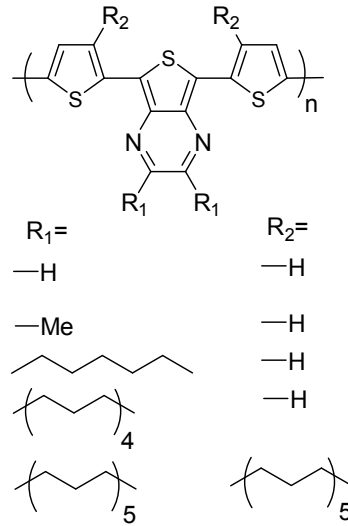
Düşük band aralıklı malzemelerin yanı sıra tiyofen türevleri çeşitli renklere anahtarlanabilen organik elektrokromların elde edilmesinde yaygın olarak kullanılabilmektedir. Tiyofen türevleri yeşil renkte organik elektrokrom arayışından dolayı araştırma odaklarından biri olmuştur. Sönmez ve grubu tarafından (Sonmez ve ark., 2004; Sonmez ve ark., 2005) rapor edilen V-A formatında bir bileşik **11**, nötral halde yeşil renkte ilk organik elektrokromu **P11** vermesi münasebetiyle son derece önemlidir.

**11****P11**

Skabara ve grubu tarafından bu amaçla yine V-A düzeninde bir tertiyofen türevi **12** tasarlanmış ve yeşil renkte bir başka elektrokrom elde edilmiştir (Berridge ve ark., 2007).

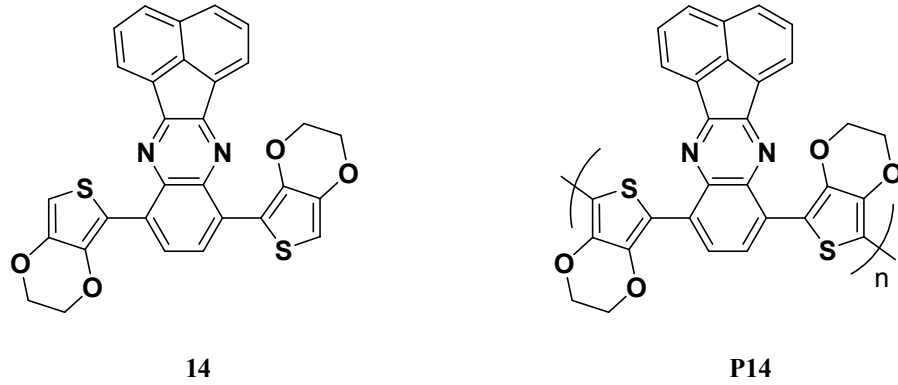
**12**

V-A düzenindeki bazı tertiyofen türevleri Yamashita ve grubu tarafından da rapor edilmiştir (**13a-e**) (Kitamura ve ark., 1994; Kitamura ve ark., 1996).

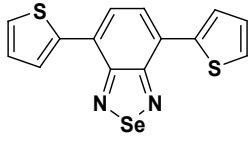


13a-e

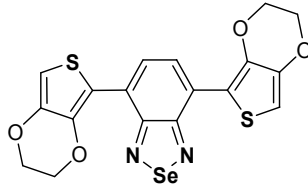
Grubumuz tarafından yapılan bir çalışmada ise nötral halde yeşil renkten şeffaf mavi renge oldukça düşük bir potansiyel uygulanarak anahtarlanabilen bir elektrokromun (**P14**) tasarımı ve sentezi rapor edilmiştir (Pamuk ve ark., 2010).



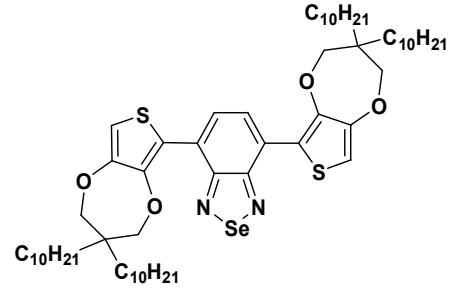
Organik malzemelerden elde edilen elektrokromlarla ilgili grubumuzun çalışmaları bununla da sınırlı kalmayıp V-A yaklaşımı kullanılarak sentezlenen bir dizi bileşikten (**15-19**) yola çıkılarak elektrokromların mantıklı bir tasarımla görünür bölgede arzu edilen renklere ayarlanabileceği gösterilmiştir (İçli ve ark., 2010).



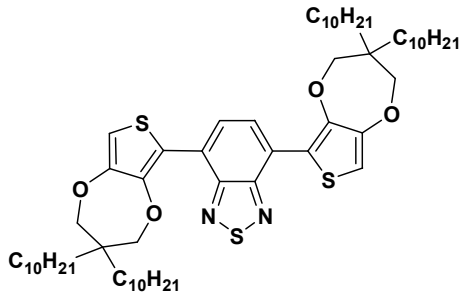
15



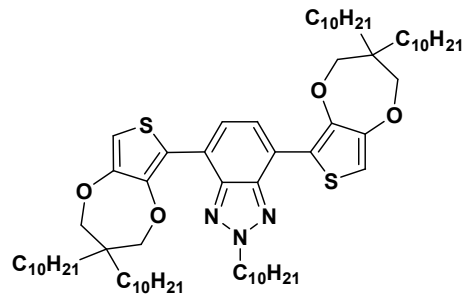
16



17

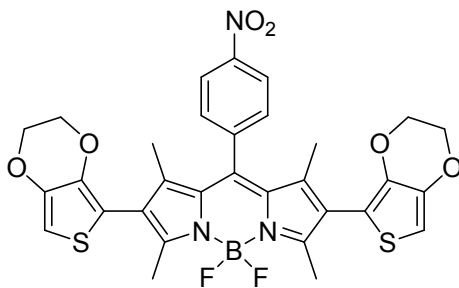


18

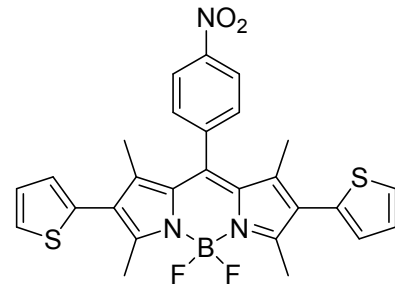


19

Floresans elektrokromik malzemeler ile ilgili yapılan bir kısım çalışmalarda; BODIPY tabanlı, yüksek kararlılık gösteren elektrokromik malzemeler (**20** ve **21**) rapor edilmiştir (Algı ve Cihaner, 2009).



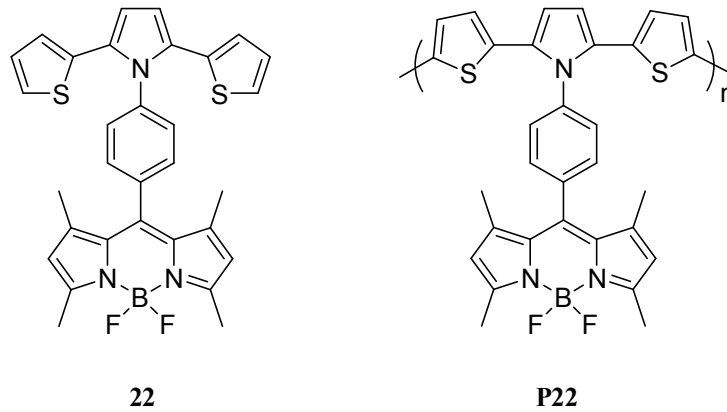
20



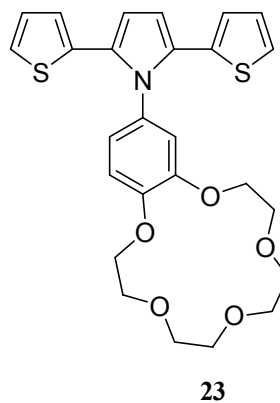
21

2.1.3. 2,5-Ditiyenilpirol (SNS) Türevleri

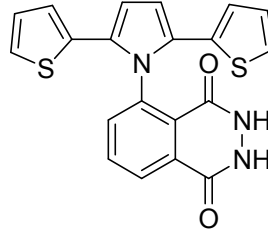
Grubumuz tarafından yapılan çalışmalarda mükemmel termal ve fotokimyasal kararlılık, yüksek kuantum verimli floresans özellik ve iyi çözünürlük gibi özellikleri ileten bir polimerin bünyesine katmak için çeşitli monomer tasarımı yapılmıştır. Bileşik, **22** hem SNS birimlerini hem de BODIPY birimlerini içeren farklı bir ileten polimer olup, floresans tekniği kullanılarak BODIPY birimi sayesinde elde edilen bilgilerin, elektriksel değerler kullanılarak da belirlenmesinin yolunu açmıştır (Algi ve Cihaner, 2009).



Bir başka çalışmada IA grubu metallerin (Li^+ , Na^+ ve K^+) çözeltideki varlığını hem spektrofotometrik hem de spektroeletrokimyasal yöntemlerle tanımlayabilen ikili tipteki MA **23** rapor edilmiştir (Algi ve Cihaner, 2009).

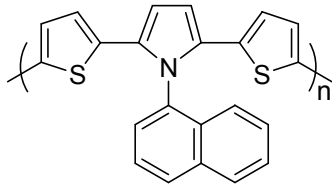


Grubumuzun çalışmaları bununla da sınırlı kalmayıp nötr koşullarda reaktif oksijen türlerini algılayıcı yeni bir MA **24** literatüre kazandırılmıştır (Asil ve ark., 2010).

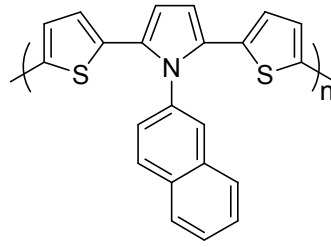


24

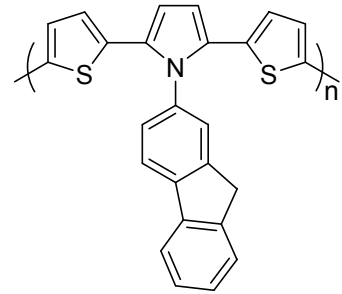
Ayrıca grubumuz tarafından yapılan çalışmalarda, farklı işlevsel birimlerle (floresans, fotokromik, kemilüminesans vb. gibi) çok donanımlı işlenebilir yeni redoks aktif polimerik malzemeler **25-31** elde edilmiştir (Cihaner ve Algi, 2008; Cihaner ve Algi, 2009; Asil ve ark., 2010).



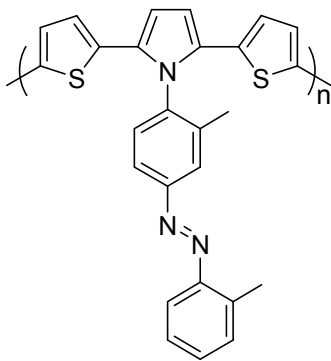
25



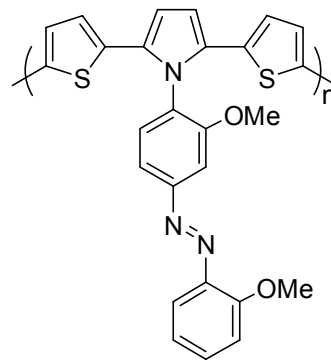
26



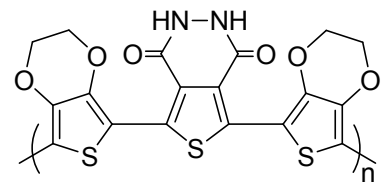
27



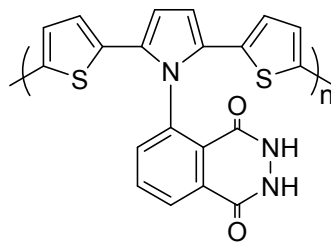
28



29



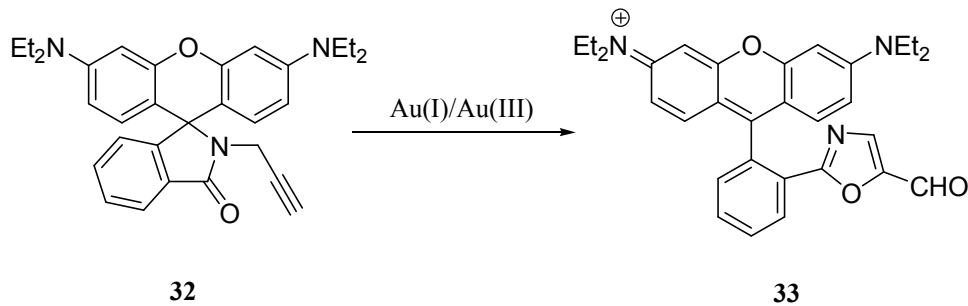
30



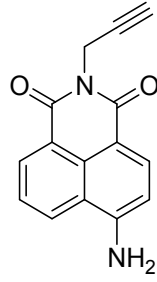
31

2.1.4. Moleküler Altın Algılayıcıları

Altın kimyası, altın nanotaneçiklerinin (Rosi ve Mirkin, 2005; Miroshnychenko ve ark., 2008; Wang ve Ma, 2009) ve altın komplekslerinin katalitik (Li ve ark., 2008; Arcadi, 2008; Gorin ve Toste, 2007) ve biyolojik etkinliklerinin (Ott, 2009; Hickey ve ark., 2008; Shaw, 1999) benzersiz ve ilgi çekici olması nedeniyle son yıllarda adeta bir rönesans yaşamıştır. Altın katalizli reaksiyonlar oldukça geniş ilgi görmüştür. Altın iyonları nükleofilik katılma yönünde karbon karbon çoklu bağları, özellikle alkinleri, etkinleştirmek için kullanılabilir. (Hashmi ve Hutchings, 2006; Gorin ve Toste, 2007; Hashmi, 2007; Arcadi, 2008; Jimenez-Nunez ve Echavarren, 2008; Brouwer ve He, 2008; Corma ve ark., 2011; Krause ve Winter, 2011). Altın katalizli reaksiyonların veriminin incelenmesi organik kimyanın gelişmekte olan bir alanıdır. Altın kompleksleri kimya, tıp ve biyoloji dalında kullanılmıştır. Altın bazlı katalizörler bu dallarda çok çeşitli kullanım alanları bulmuştur. Altın iyonları ilaçlarda etkinleştirici olarak kullanılmış ve romatizmal, astım, tüberküloz, sıtma, kanser, HIV ve beyin lezyonları gibi birçok hastalığın tedavisinde kullanılan ilaçlarda yer almaktadır (Krause ve Winter, 2011; Brouwer ve He, 2008; Arcadi, 2008; Gorin ve Toste, 2007). Bu nedenle altın iyonlarının seçici ve etkin bir şekilde tespit edilmesi oldukça önemlidir. Ancak literatürde altın iyonları için yüksek duyarlılıkta seçici algılayıcı sistemler pek bilinmemektedir. Olga ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada ilk kez Au(I)/Au(III) iyon türlerinin alkine ilgisi baz alınarak floresans bir algılayıcı **32** geliştirilmiştir (Olga ve ark., 2009).

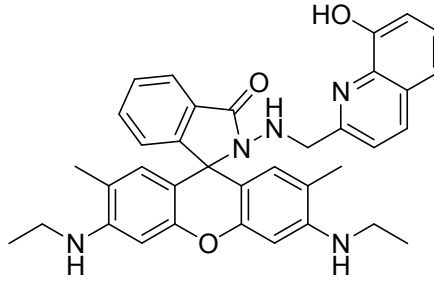


Ming ve grubu ise reaksiyon koşullarına bağlı olarak sulu ortamda Hg^{2+} veya Au^{3+} iyonu için son derece seçici ve floresans bir algılayıcı **34** geliştirmişlerdir (Ming ve ark., 2010).



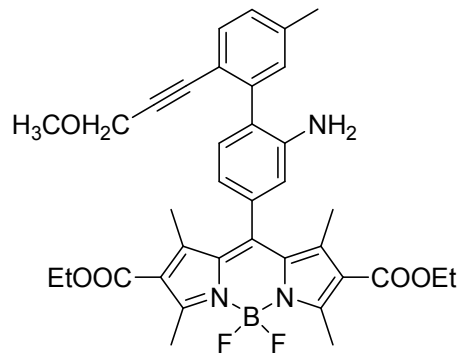
34

Bir başka çalışmada, Au^{3+} iyonu için oldukça seçici bir floresans algılayıcı **35** tasarlanmış ve canlı hücre içerisinde bu algılayıcının kullanılabilceği rapor edilmiştir (Jiaoliang ve ark., 2011).



35

Jian ve grubu altın iyonları için ($\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+$) yüksek seçicilik ve hassasiyet gösteren floresans bir algılayıcı **36** rapor etmişlerdir (Jian ve ark., 2012).



36

Özetle, dünyanın dört bir yanında başta sentetik organik kimya araştırma grupları olmak üzere tüm disiplinlerde, yeni ışığa duyarlı bileşiklerin ve algılayıcıların tasarlanması, sentezi ve özelliklerinin tanımlanmasına yönelik çalışmalara büyük bir önem verilmektedir. Işığa duyarlı bileşiklerin mümkünse aynı zamanda indirgenme-yükseltgenme yapabilmeleri halinde ise bu bileşiklerin uygulama alanları daha da genişletilebilmektedir [güneş pilleri, (Gratzel, 2003; Nazeerruddin, 2004; Veldman ve ark., 2006; Vaddiraju ve ark., 2007), ışık yayan diyotlar (Baldo ve ark., 1998; Holder ve ark., 2005), elektrokromik aygıtlar (Cihaner ve Algı, 2008) vb].

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Genel

Bütün kimyasal malzeme ve çözücüler Merck ve Aldrich firmalarından temin edilmiş olup, genel itibariyle çözücüler literatürde bilinen yöntemlerle saflaştırılmıştır (Furniss ve diğ., 1991-1994).

Kolon kromatografisi silika jel (Merck, 60-200 mesh) kullanılarak yapılmıştır. İnce Tabaka Kromatografisi (İTK) Merck 0,2 mm silika jel 60 F254 Analitik Alüminyum Plakalar üzerinde gerçekleştirilmiştir.

Tüm çözeltiler taze hazırlanmıştır. Spektrofotometrik titrasyonlarda kullanılan metaller perklorat tuzlarından hazırlanmıştır.

Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları kapiler tüpler kullanılarak Schorpp marka MPM-H2 model erime noktası cihazı ile tayin edilmiştir. FT-IR (KBr disk) spektrumları Bruker Vertex 70 model veya FT-IR (ATR) spektrumları Perkin Elmer marka Spectrum 100 model spektrofotometreler, soğurma spektrumları Varian Cary 50 model UV-Vis spektrofotometre ve yayınma ölçümleri ise Varan Cary Eclipse Fluorescence model cihazlarla kaydedilmiştir. ¹H NMR (400 veya 300 MHz) ve ¹³C NMR (100 veya 75 MHz) spektrumları Bruker marka FT-NMR cihazları ile kaydedilmiştir. Elektroanalitik ölçümler Gamry PCI4/300 potansiyostat-galvanostat kaydedilmiştir. Element analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı tarafından yapılmıştır. Elektrokimyasal çalışmalarda azot altında CaH₂ üzerinden damıtılmış asetonitril (ACN) ve tetrabutylamonyum hekzaflorofosfat (TBAH) tuzu kullanılmıştır. İndiyum-kalay oksit (ITO, Delta Tech. 8–12 Ω, 0.7 cm x 5 cm) ve platin tel çalışma elektrodu ve gümüş tel referans elektrotu olarak kullanılmıştır.

3.2. 2,5-Dibromotiyofen-3-karbaldehit (38) Sentezi

İki boyunlu yuvarlak dipli bir balona tiyofen-3-karbaldehit (37) (1,00 mL, 1,28 g, 11,4 mmol), %48'lik sulu hidrobromik asit (3,4 mL), ve eter (3 mL) konuldu ve karışım manyetik olarak 0 °C' ye karıştırılırken soğutudu. Karışıma damla damla brom (1,18 mL, 3,68 g, 23,0 mmol) ve %48'lik sulu hidrobromik asit (3,4 mL) ilave edildi. Reaksiyon karışımı daha sonra 50 °C'ye ısıtıldı ve tepkime İTK ile kontrol edildi. 3 saat sonra karışım suya döküldü ve eter ile çekme işlemi yapıldı (2x50 mL). Organik fazlar birleştirilerek %10 sodyum tiyosülfat çözeltisi (2x15 mL) ve su (30 mL) ile yıkandı, MgSO₄ üzerinde kurutuldu. Çözücü düşük basınç altında uzaklaştırıldı ve ürün **38** sarı- kahverengi katı olarak elde edildi: 2,54 g, verim %82; en 46-7 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 7,34 (t,1H), 9,80 (t, 1H, CHO).

3.3. 3-(2,6-Di(2-pridil)piridin)- 2,5-dibromo tiyofen (40) Sentezi

100 mL'lik yuvarlak dipli balonda 2,5-dibromotiyofen-3-karbaldehit (38) (1,0 mmol; 0,27 g) ve 2-asetilpiridin (39) (2,0 mmol; 0,225 mL) metanol (8 mL) içerisinde çözüldü. Daha sonra KOH çözeltisi (0,5 mL; 2,67 mmol) ilave edildi. İlave ile birlikte açık sarı tek fazlı çözeltide sarımtırak çökeltiler meydana geldi. NH₃ (%30, 7,5 mL) ilavesi yapıp oldukça kıvamlı hale gelen çözeltinin çözücü miktarı (metanol) (10 mL) arttırıldı. Reaksiyon gece boyunca oda koşullarında karışıma bırakıldı. Reaksiyon sonunda katı beyaz çökelti soğuk metanolde yıkanarak düşük basınçta süzme işlemi yapıldı. Daha sonra ürün **40** silika jel üzerinden (CH₂Cl₂/Hekzan: 9/1) saflaştırıldı: 0,24 g, %51 verim; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 8,72 (ii, J = 4,8; 1,8, Hz, 2H); 8,66 (iü, J = 8,0; 1,1 Hz, 2H); 8,64 (t, 2H); 7,88 (üi, J = 7,7; 1,8 Hz, 2H); 7,36 (ii, J = 7,5; 4,8, Hz, 2H); 7,27 (t, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 155,9; 149,3; 143,5; 139,9; 136,9, 131,2; 123,8; 121,2; 120,1; 111,9; 109,9; FTIR (cm⁻¹): 3093, 3045, 1605, 1586, 1467, 1399, 991, 787, 729.

3.4. Tributül (tiyofen-2-il) kalayın (44) Sentezi

İki boyunlu 100 mL yuvarlak dipli balonda tiyofenin (42) (1 mL, 12,5 mmol) kuru THF (40 mL) içerisindeki çözeltisi inert atmosfer altında manyetik olarak karıştırılırken -78 °C'ye soğutuldu ve bu çözeltiliye bir şırınga yardımıyla damla damla n-butillityum (2,5 M hekzan çözeltisi, 5 mL; 12,5 mmol) ilave edildi. Yarım saat sonra karışıma tributül kalay klörürün (3,4 mL, 12,5 mmol) kuru THF (10 mL) içerisindeki çözeltisi şırınga yardımıyla

ilave edildi. İlavenin ardından tepkimenin oda sıcaklığına gelmesi beklendi ve sonra çözücü uzaklaştırıldı. Sarımsak sıvı, 4 g, verim % 85; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 7,65 (i, J= 5 Hz, 1H); 7,26 (ii, J= 5-4 Hz, 1H); 7,20 (i, J= 4 Hz, 1H); 1,61-1,53 (ç, 6H); 1,38-1,28 (ç, 6H); 1,13-1,08 (ç, 6H); 0,92-0,89 (ç, 9H).

3.5. 2-Tributylkalay-4-hekziltiyofen (45) Sentezi

İki boyunlu 100 mL yuvarlak dipli balonda 3-hekziltiyofen (**43**) (0.84 g, 5 mmol) azot atmosferi altında kuru THF (10 mL) içerisinde çözülerek -78 °C'ye soğutuldu. Çözeltiyeye aynı sıcaklıkta damla damla BuLi (2 mL, 2,5 M heksanda) ilave edildi ve karışım yarım saat karıştırıldıktan sonra Bu₃SnCl (1,63 g; 5 mmol) nin kuru THF (10 mL) çözeltisi damla damla ilave edildi. Tepkime -78 °C'de bir saat daha karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına gelmesi beklendi. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra kalan kısım eter (100 mL) ilave edilerek çözüldü ve doymun NH₄Cl (3x50 mL) ile yıkandı. Organik faz MgSO₄ üzerinden kurutuldu ve süzüldü. Çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve ürün hafif sarımsı sıvı olarak elde edildi: 2,10 g, verim % 92; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 7,19 (1H, t); 6,97 (1H, t); 2,65 (2H, ü); 1,64-1,54 (8H, ç); 1,36-1,28 (14H, ç); 1,08 (4H, ü); 0,89 (12H, ü).

3.6. 2-(4-(2,5-Bis (tiyofen-2-il) tiyofen-3-il) - 6 - (piridin-2-il) piridin-2-il) piridin (1a) Sentezi

İki boyunlu 100 mL yuvarlak dipli balonda **40** (237 mg, 0,50 mmol) ve tributil(tiyofen-2-il)kalay (**44**) (270 mg, 1,10 mmol) 50 mL kuru toluen içerisinde çözüldü ve çözeltiden 15 dakika argon gazı geçirildi. Daha sonra katalizör olarak Pd(PPh₃)₄ (28 mg) ilave edilerek oluşan karışım geri soğutucu altında başlangıç bileşikler bitene kadar kaynatıldı. Karışımın oda sıcaklığına soğuması beklendikten sonra çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Çözücünün uzaklaştırılması ile kalan kısım silika jel üzerinden (CH₂Cl₂/Hekzan: 9/1) saflaştırıldı: sarı viskoz sıvı, 100 mg, verim % 42; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 8,65 (ii, J = 4,8; 1,8 Hz, 2H); 8,62 (iü, J = 8,0; 1,1 Hz, 2H); 8,51 (t, 2H); 7,83 (iii, J = 7,7; 1,8 Hz, 2H); 7,31 – 7,27 (ç, 3H); 7,25 – 7,20 (ç, 2H); 7,15 (ii, J = 5,1; 1,2 Hz, 1H); 7,08 (ii, J = 3,6; 1,2 Hz, 1H); 7,02 (ii, J = 5,1; 3,7 Hz, 1H); 6,90 (ii, J = 5,1; 3,6 Hz, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 156,0; 155,7; 149,1; 146,0; 137,0; 136,7; 136,5; 136,0; 134,8; 132,0; 127,9; 127,4; 127,0; 126,3; 126,3; 124,9;

124,1; 123,7; 121,4; 121,2; FTIR (cm⁻¹): 3062, 2954, 2920, 1602, 1583, 1466, 1042, 990, 792, 691

3.7. 2-(4-(2,5-Bis (4-hekziltiyofen-2-il) tiyofen-3-il) - 6 - (piridin-2-il) piridin-2-il) piridin (1b) Sentezi

İki boyunlu 100 mL yuvarlak dipli balonda, 3-(2,6-di(2-piridin-2-il)piridin)- 2,5-dibromo tiyofen **40** (120 mg, 0,25 mmol) ve tributil(4-hekziltiyofen-2-il)kalay **45** (260 mg, 0,55 mmol) 50 mL kuru toluen içerisinde çözüldü ve çözeltilen 15 dakika argon gazı geçirildi. Daha sonra katalizör olarak Pd(PPh₃)₄ (30 mg) ilave edilerek oluşan karışım geri soğutucu altında başlangıç maddeleri bitene kadar kaynatıldı. Karışımın oda sıcaklığına soğuması beklendikten sonra çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Çözücünün uzaklaştırılması ile kalan kısım silika jel üzerinden (CH₂Cl₂/Hekzan: 9/1) saflaştırıldı: sarı viskoz sıvı, 76 mg, verim % 47; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 8,67 (ii, J = 4,8; 1,8 Hz, 2H); 8,63 (iü, J = 8,0; 1,1 Hz, 2H); 8,52 (t, 2H); 7,86 (üi, J = 7,7; 1,8 Hz, 2H); 7,32 (ii, J = 7,5; 4,8; 1,2 Hz, 2H); 7,28 (t, 1H); 7,07 (i, J = 1,4 Hz, 1H); 6,91 (i, J = 1,4 Hz, 1H); 6,83 (i, J = 1,2 Hz, 1H); 6,76 (i, J = 1,2 Hz, 1H); 2,59 (ü, J=8,0 Hz, 2H); 2,45 (ü, J=8,0 Hz, 2H); 1,84 – 1,51 (ç, 6H); 1,51 – 1,10 (ç, 10H); 0,91 (ü, J=7,2 Hz, 3H); 0,83 (ü, J=7,2 Hz 3H); FTIR (cm⁻¹): 3052, 2954, 2924, 2854, 1602, 1583, 1466, 990, 792, 738.

3.8. Dietil 1-fenil-1H-pirol-3,4-dikarboksilat (48) Sentezi

İki boyunlu 100 mL yuvarlak dipli balona, pirol esteri **46** (422 mg, 2,0 mmol), CuI (19 mg, 0,1 mmol) ve K₃PO₄ (892 mg, 4,2 mmol) alındı. Bir boyuna geri soğutucu diğerine septum bağlandı ve azot atmosferine alındı. İnert ortam bozulmadan 40 mL kuru toluen, bromobenzen **47** (377 mg, 2,4 mmol) ve N,N-dimetiletilediamin (DMEDA) (0,04 ml, 0,4 mol) karışıma ilave edildi. Çözelti 110 °C de geri soğutucu altında başlangıç bileşikleri (**46**) bitene dek ısıtıldı. Karışımın oda sıcaklığına soğuması beklendikten sonra Celite(545)'ten süzülde. Çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Çözücünün uzaklaştırılması ile kalan kısım silika jel üzerinden (CH₂Cl₂/Hekzan: 1/1) saflaştırıldı: kahverengi katı 320 mg, verim %56, e.n 48-49 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 7,58 (t, 2H); 7,48 – 7,35 (ç, 5H); 4,33 (d, J = 9,6 Hz, 4H); 1,35 (ü, J= 9,6, 6H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 163,4; 139,0; 129,9; 127,6; 126,0; 121,2; 117,8; 60,4, 14,3; FTIR (cm⁻¹): 3130, 3064, 2976, 1714, 1684, 1601, 1536, 1422, 1288, 1235, 1063. HRMS C₁₆H₁₇NO₄Na için hesaplanan; 310,1059; bulunan; 310,1055.

3.9. Dietil 1-fenil 2,5-dibrom-1H-pirol-3,4-dikarboksilat (49) Sentezi

50 mL yuvarlak dipli bir balonda dietil-1-fenil-3,4-pirol-dikarboksilat (**48**) (144 mg, 0,5 mmol) CH₂Cl₂ içerisinde çözüldü. Tuz-buz banyosu yardımı ile 0 °C'ye soğutulan karışıma damla damla Br₂ (0,06 mL, 1,10 mmol) ilave edildi. Brom ilavesi tamamlandıktan sonra oda koşullarına ulaşan reaksiyon bir gece karıştırıldı. Organik kısım suyla yıkandı, MgSO₄ üzerinden kurutuldu ve çözücü uzaklaştırıldı. Kalan kısım silika jel kolonda (CH₂Cl₂/Hekzan: 1/1) saflaştırıldı: sarı viskos sıvı, 192 mg, verim % 87; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 7,65 – 7,18 (ç, 5H); 4,35 (d, J = 7,2 Hz, 4H); 1,36 (ü, J = 7,2 Hz, 6H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 162,6; 136,6; 130,1; 129,3; 128,8; 117,9; 108,2; 61,1; 14,1; FTIR (cm⁻¹): 3065, 2981, 1712, 1596, 1488, 1268, 1196, 1065, 1032, 762. HRMS C₁₆H₁₅NO₄NaBr₂ için hesaplanan; 465,9271; bulunan; 465,9266.

3.10. Dietil 1-fenil 2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-3,4-dikarboksilat (2) Sentezi

İki boyunlu 50 mL yuvarlak dipli balonda, **49** (178 mg, 0,4 mmol) ve **44** (314 mg, 0,85 mmol) 25 mL kuru toluen içerisinde çözüldü ve daha sonra katalizör olarak Pd(PPh₃)₄ (20 mg) ilave edilerek oluşan karışım geri soğutucu altında başlangıç bileşikleri bitene dek kaynatıldı. Karışımın oda sıcaklığına soğuması beklendikten sonra çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kalan kısım silika jel kolonda saflaştırıldı: beyaz katı, 160 mg, verim % 88; m.p. 132-133 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 7,27 – 7,18 (ç, 5H), 7,05 (ii, J=6,4; 1,2 Hz, 2H); 6,96 (ii, J=6,4; 1,2 Hz, 2H); 6,87 (ii, J=5.0; 1,4Hz, 2H); 4,24 (d, J = 7,0 Hz, 4H); 1,23 (ü, J=7,0 Hz, 6H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 164,5; 136,6; 130,4; 130,2; 130,0; 129,0; 128,7; 128,7; 127,7; 126,3; 116,7; 60,8; 14,0. FTIR (cm⁻¹): 3099, 2989, 2949, 1720, 1688, 1486, 1445, 1269, 1194, 1031, 1019. HRMS C₂₄H₂₁NO₄NaS₂ için hesaplanan; 474,0807; bulunan; 474,0810.

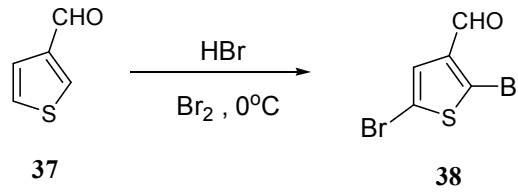
BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

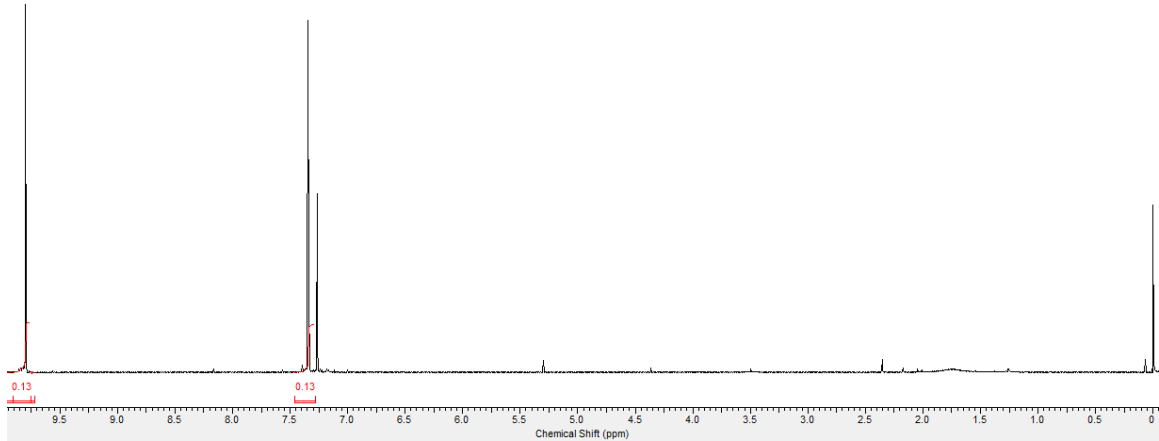
Çalışmanın birinci kısmında hedef bileşiklerin, **1a** ve **1b** sentezi üzerinde durulmuştur. Hedeflenen bileşiklerin **1a** ve **1b** sentezi için aşağıda verilen tepkime basamakları kullanılmıştır.

4.1. Hedef Bileşiklerin **1a** ve **1b** Sentezi ve Özellikleri

Hedef bileşiklerin **1a** ve **1b** sentezine yönelik olarak tiyofen-3-karbaldehit (**37**) başlangıç bileşiği olarak seçilmiştir. İlk aşamada tiyofen-3-karbaldehit'in (**37**) literatürde bilinen bir yöntem üzerinden bromlama (Collis ve diğ., 2003) tepkimesi gerçekleştirilmiş ve tepkime sonucunda dibrom (**38**) bileşiği % 82 verimle elde edilmiştir.

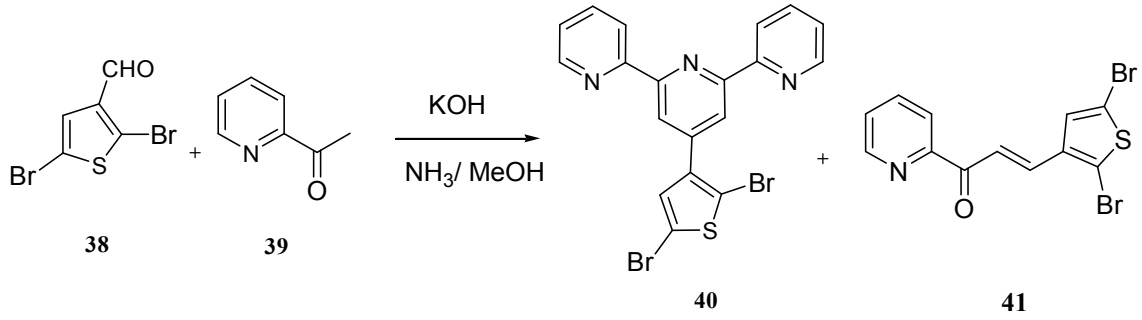


Dibrom **38** bileşiğinin fiziksel (e.n. 47-48 °C; lit. 46-47 °C) ve spektral verilerinin literatür verileriyle uyum içerisinde olduğu tespit edilmiştir (Collis ve diğ., 2003). Nitekim bileşiğin **38**, ¹H- NMR spektrumu (Şekil 8) tek aromatik proton ve aldehit proton sinyalinin [7,34 (t, 1H); 9,80 (t, 1H, CHO)] ibaret olup yapı ile uyumludur.

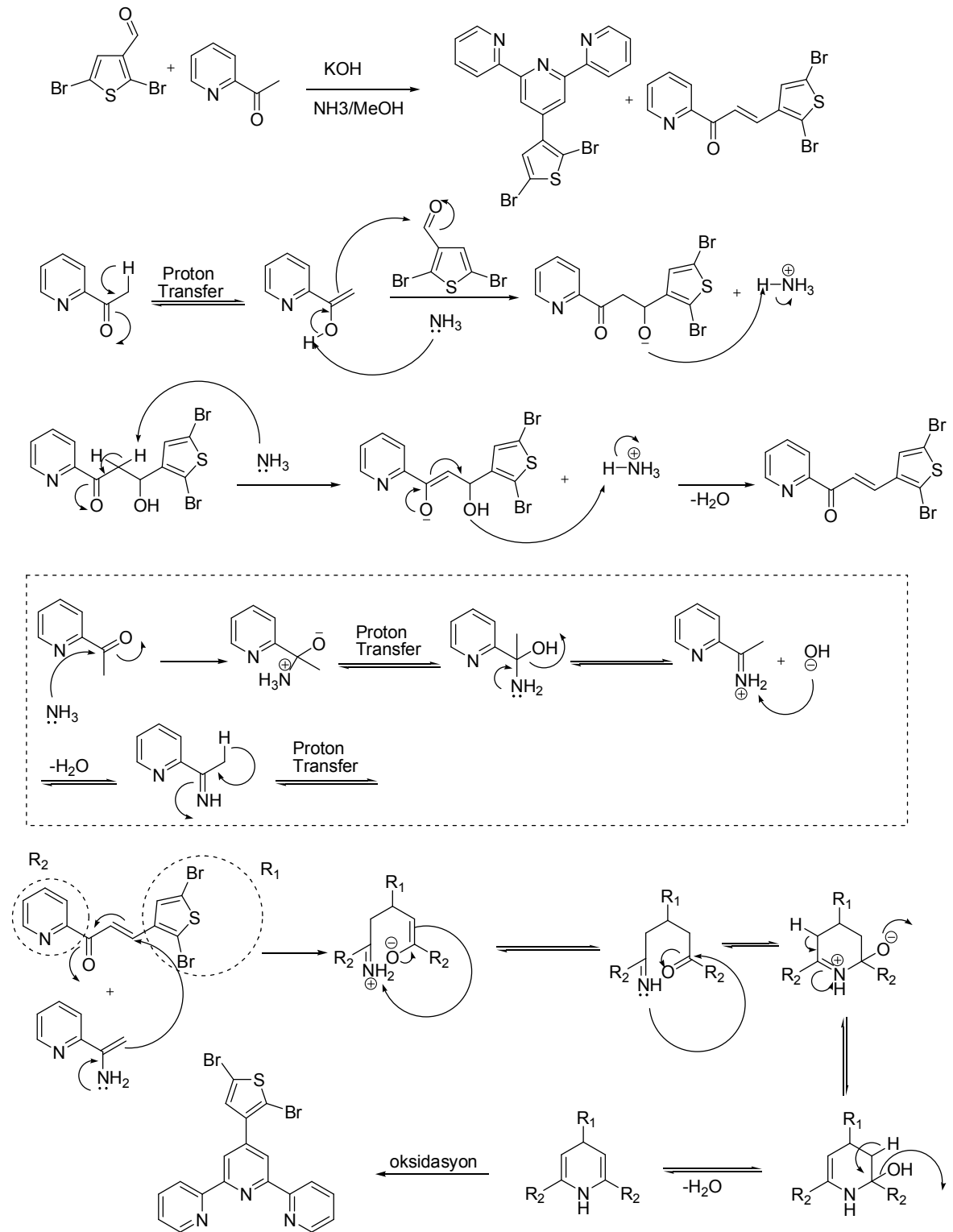


Şekil 8. Dibromun **38** ¹H NMR spektrumu (CDCl₃).

Elde edilen dibrom **38** bileşiği yine literatürde bilinen bir yöntem (Dumur ve diğ., 2007) üzerinden 2-asetilpiridin (**39**) ile bazik ortamda muamele edilmiş, kondenzasyon ve hidroliz basamakları neticesinde iki ürün elde edilmiştir (%51 verim).

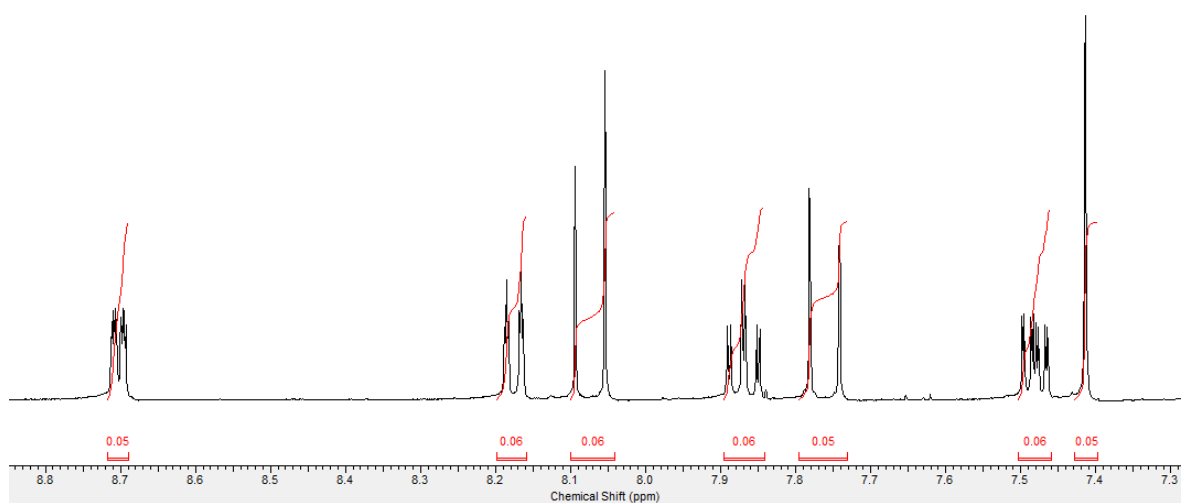


Oluşan ürünlerin yapısı olası tepkime mekanizması da göz önüne alınarak aydınlatıldı. Hedef bileşiğin **40** ara ürün **41** üzerinden oluştuğu varsayılmaktadır (Şekil 9).



Şekil 9. Tepkime için olası bir mekanizma.

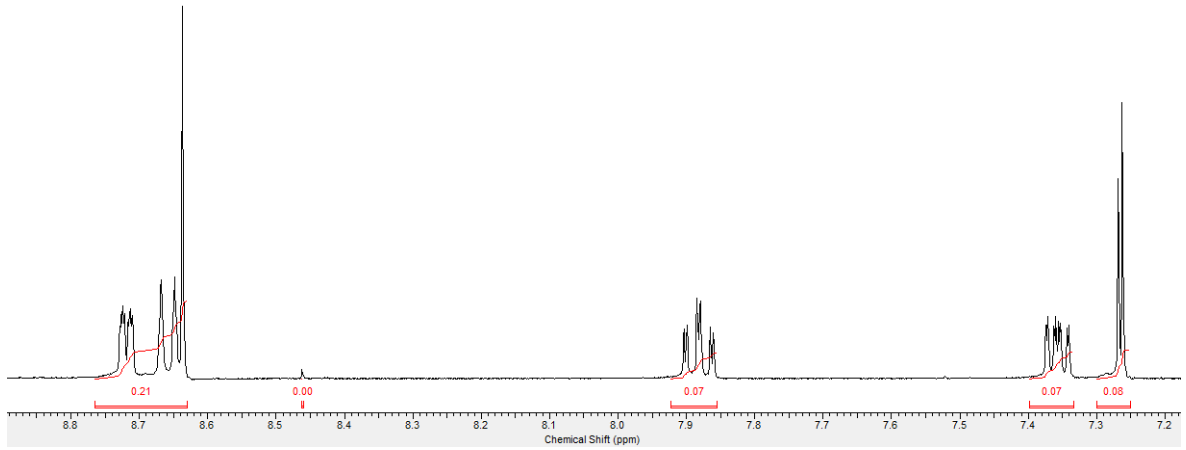
Reaksiyon ortamından bileşik **41** saf olarak ayrılmıştır. Bunun üzerine reaksiyon süresi tamamlanmadan reaksiyonun kesildiği düşüncesiyle reaksiyon süresi uzatıldığında sonuç yine değişmedi. Sonuçta ara ürünün **41** ve terpiridin bileşiğinin **40** reaksiyon ortamında metanol içerisinde hızla çöktüğü gözlemlendiği için çözücü miktarında değişiklikler yapılarak sonuçlar incelendi ve en az miktarda metanol kullanarak gerçekleştirilen reaksiyonda ara ürünün çökmediği ve yalnızca tek bir bileşiğin **40** elde edildiği gözlemlendi.



Şekil 10. Bileşik **41**'in ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).

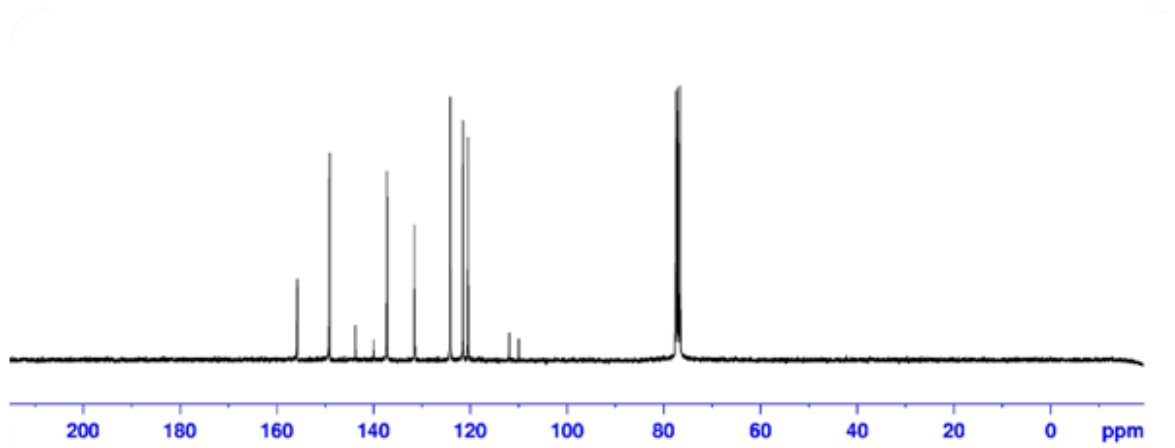
Ara bileşiğin **41** yapısı ^1H NMR spektrumu ile doğrulandı. Spektrum (Şekil 10) incelendiğinde terpiridin yapısına ait 8,64 ppm'de gözlenmesi gereken tekli pikin olmadığı buna karşın yapıda konjuge alifatik protonların 8,07 ve 7,76 da ikili ($J= 16$ Hz) olarak sinyal verdiği not edilmiştir. Olefinik protonlar için gözlenen etkileşim sabitinin büyüklüğü çift bağın *trans* konumda olduğuna işaret etmektedir.

Bileşik **40**'ın ^1H -NMR spektrumunda ise (Şekil 11) tiyofen halkasına ait protonun 7,27 ppm de tekli verdiği, öte yandan piridin halkalarına ait protonların ise 7,36; 7,88; 8,64; 8,66; 8,72 ppm de sırasıyla ikilinin ikilisi (ii), üçlünün ikilisi (üi), tekli (t), ikilinin üçlüsü (iü) ve ikilinin ikilisi (ii) olarak pik verdiği gözlenmiştir. Bu verilerin rapor edilen terpiridin türevleriyle uyum içerisinde olduğu not edilmiştir.



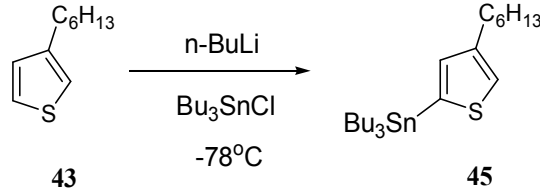
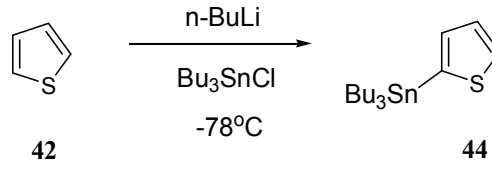
Şekil 11. Terpiridinin **40** ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).

Diğer yandan terpiridinin **40** oniki pikten (155,9; 149,3; 143,5; 139,9; 136,9; 131,2; 123,8; 121,2; 120,1; 111,9; 109,9) oluşan ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 12) yapıyı doğrulamaktadır.

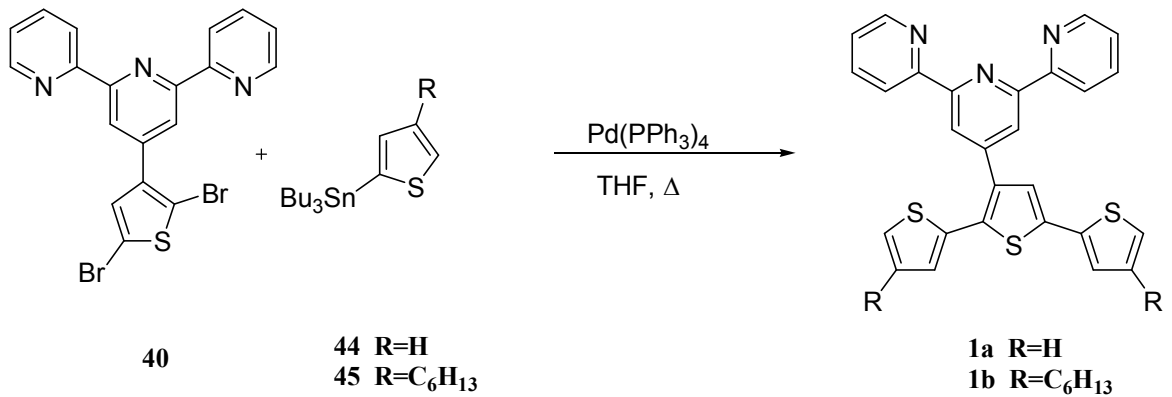


Şekil 12. Terpiridinin **40** ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3).

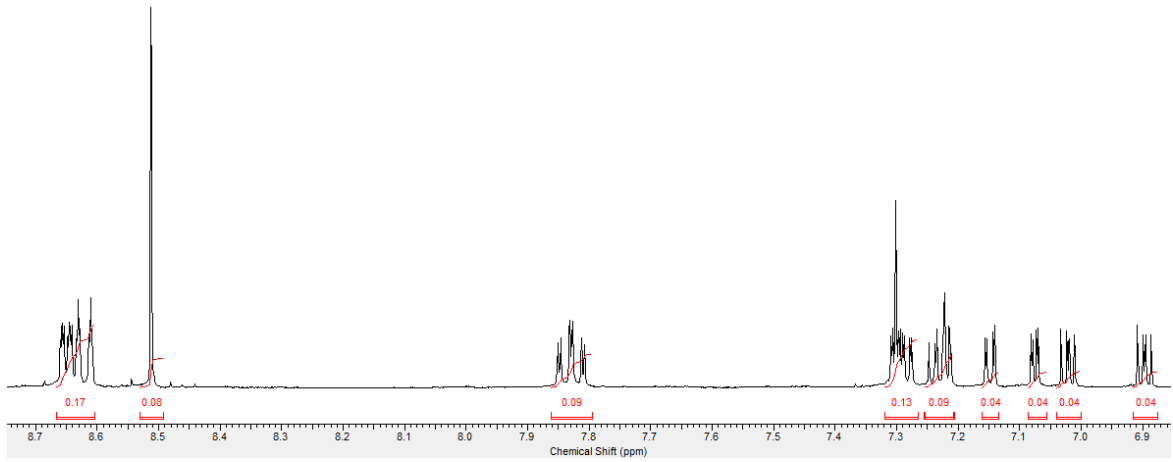
Sonraki aşamada ise terpiyofen iskeletinin oluşturulabilmesi için gerekli olan tiyofen ve 3-hekziltiyofen birimleri üzerinde çalışılmıştır. Bu amaç doğrultusunda bileşikler **42** ve **43** düşük sıcaklıklarda önce BuLi ve ardından tributylkalay klorür ile etkileştirilmiştir (Hau ve diğ., 2004). Tepkime sonucunda ilgili kalay bileşikleri **44** ve **45** elde edilmiştir.



Son aşamada ise terpiridin bileşiği **40** Pd metal katalizörü varlığında THF içerisinde Stille kenetlenme tepkimesi üzerinden bileşik **44** ve **45** ile eşleştirilmiştir. Yapılan ayırma-saflaştırma işlemleri neticesinde % 49 verimle bileşik **1a** ve % 54 verimle **1b** sentezlenmiştir. Yapılar spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.

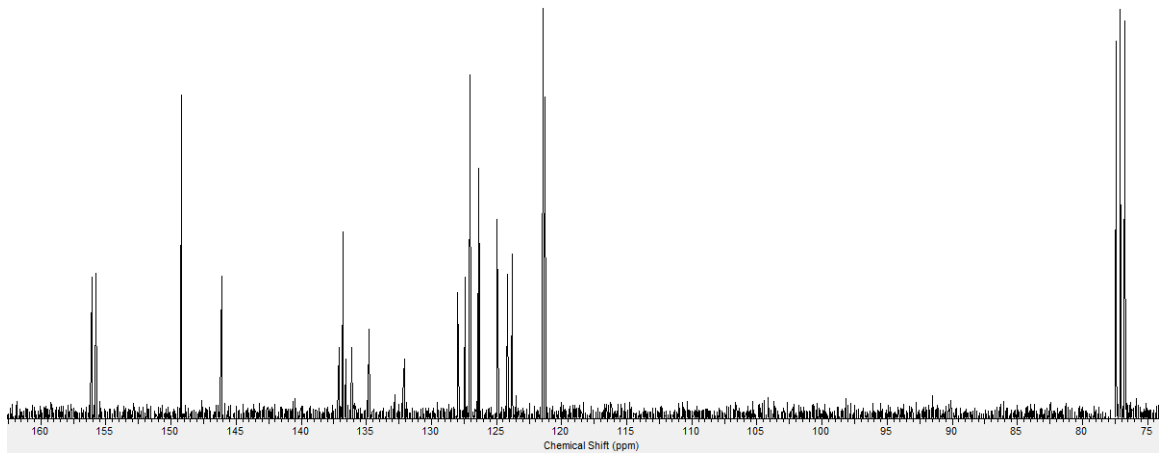


Hedef bileşiğin **1a**, ¹H NMR spektrumu (Şekil 13) incelendiğinde piridin halkasındaki aromatik protonların 8,65 (ii, J = 4,8; 1,8 Hz, 2H); 8,62 (iü, J = 8,0; 1,1 Hz, 2H); 8,51 (t, 2H); 7,83 (üi, J = 7,7; 1,8 Hz, 2H); 7,31 – 7,27 (ç, 2H) ppm de pik verdikleri gözlenmiştir.



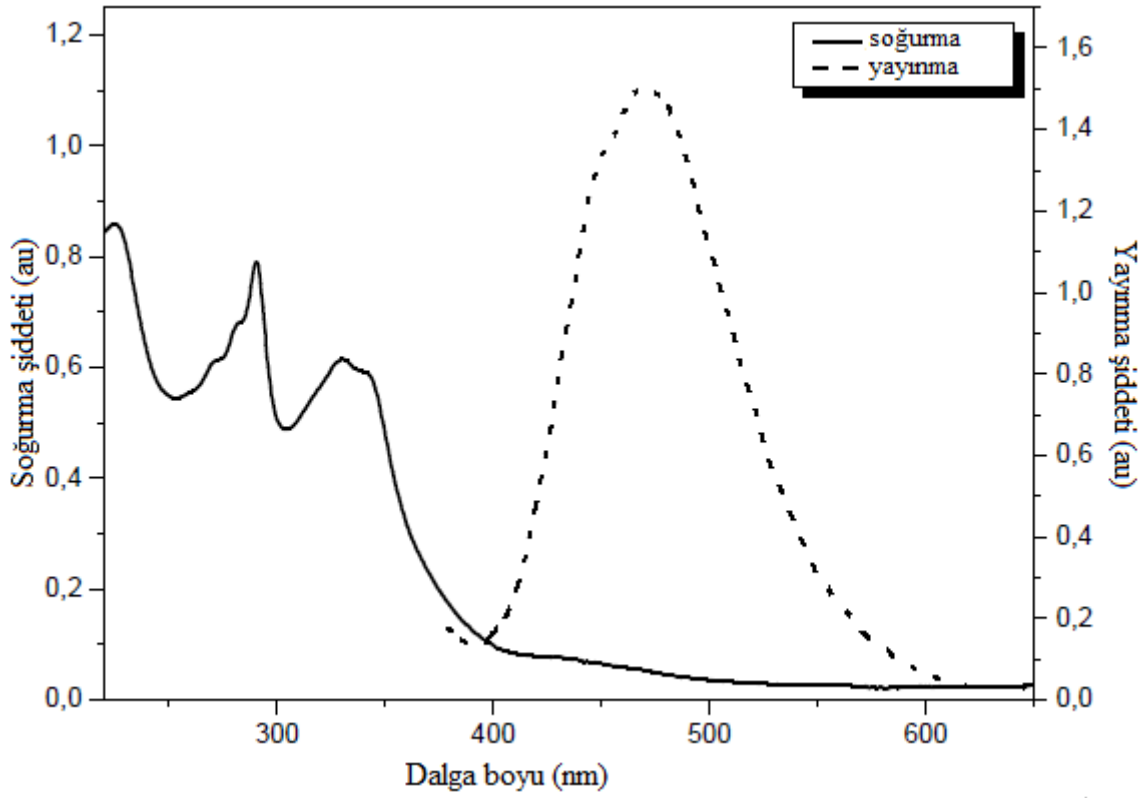
Şekil 13. Hedef Bileşik **1a**'nın ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).

^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 14) ise karbon atomlarının 156,0; 155,7; 149,1; 146,0; 137,0; 136,7; 136,5; 136,0; 134,8; 132,0; 127,9; 127,4; 127,0; 126,3; 126,3; 124,9; 124,1; 123,7; 121,4; 121,2 ppm de rezonans olduğu not edilmiştir.



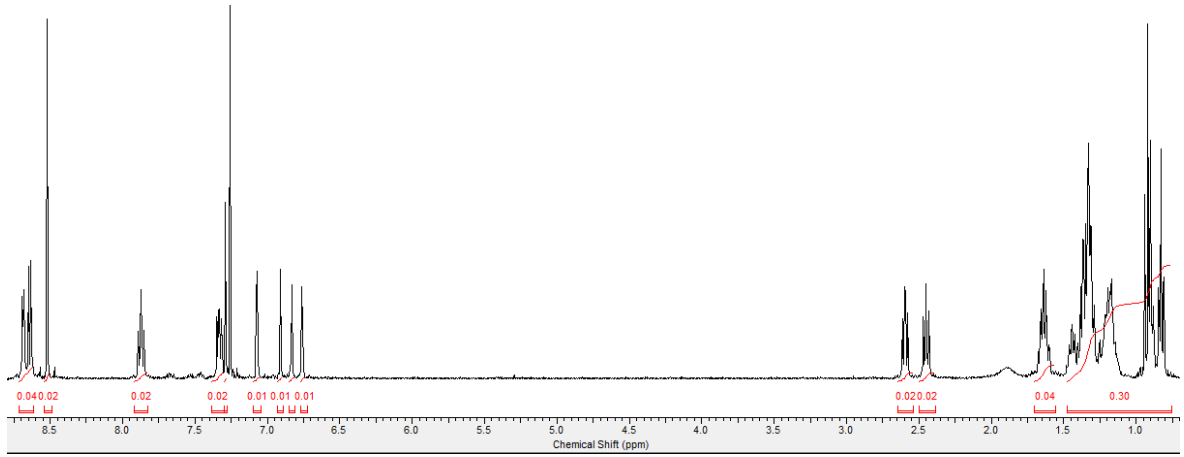
Şekil 14. Hedef Bileşik **1a**'nın ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3).

Hedef bileşiğin **1a** UV-Vis soğurma spektrumunda 200-450 nm aralığında üç soğurma bandının olduğu ve bileşiğin foto ışımaya ($\lambda_{\text{max}} = 468 \text{ nm}$) yaptığı kaydedilmiştir (Şekil 15). En yüksek soğurma ve yayınma dalga boyları arasındaki kaymanın (Stokes shift) oldukça büyük (188 nm) olduğu gözle çarpılmaktadır.

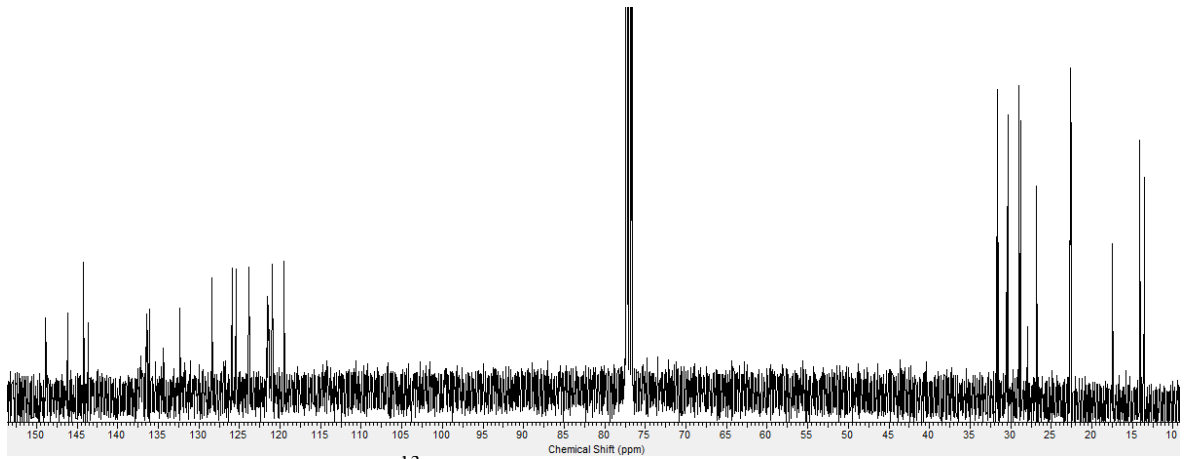


Şekil 15. Bileşiğin **1a** (10^{-4} M) etanol içerisindeki soğurma ve yayınma spektrumları.

Öte yandan diğer hedef bileşiğin **1b**, ^1H NMR spektrumu (Şekil 16) incelendiğinde piridin halkasındaki aromatik protonların 8,67 (ii, $J = 4,8; 1,8$; Hz, 2H); 8,63 (iü, $J = 8,0; 1,1$ Hz, 2H); 8,52 (t, 2H); 7,86 (üi, $J = 7,7; 1,8$ Hz, 2H); 7,32 (ii, $J = 7,5; 4,8; 1,2$ Hz, 2H) ppm de, tiyofen halkasına ait protonların ise 7,28 (t, 1H); 7,07 (i, $J = 1,4$ Hz, 1H); 6,91 (i, $J = 1,4$ Hz, 1H); 6,83 (i, $J = 1,2$ Hz, 1H); 6,76 (i, $J = 1,2$ Hz, 1H) ppm de pik verdikleri gözlenmiştir.

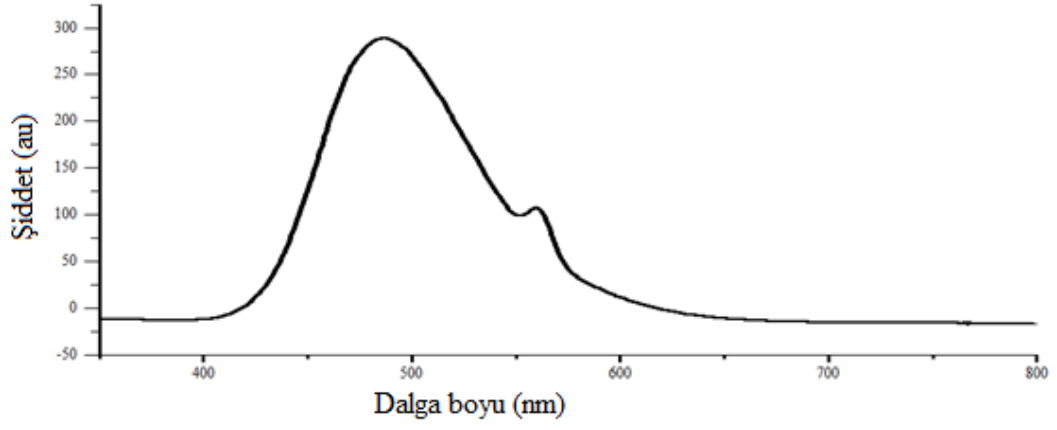


Şekil 16. Hedef bileşik **1b**'nin ¹H NMR spektrumu (CDCl₃).



Şekil 17. Hedef bileşik **1b**'nin ¹³C NMR spektrumu (CDCl₃).

Hedef bileşik **1b**'nin UV-Vis soğurma spektrumu **1a** ile benzer olup, 200-450 nm aralığında ($\lambda_{\text{max}} = 280$ nm) soğurma bandlarının olduğu ve maksimum soğurma dalga boyunda uyarılması ($\lambda_{\text{exc}} = 280$ nm) ile foto ışımaya ($\lambda_{\text{max}} = 480$ nm) yaptığı kaydedilmiştir (Şekil 18).



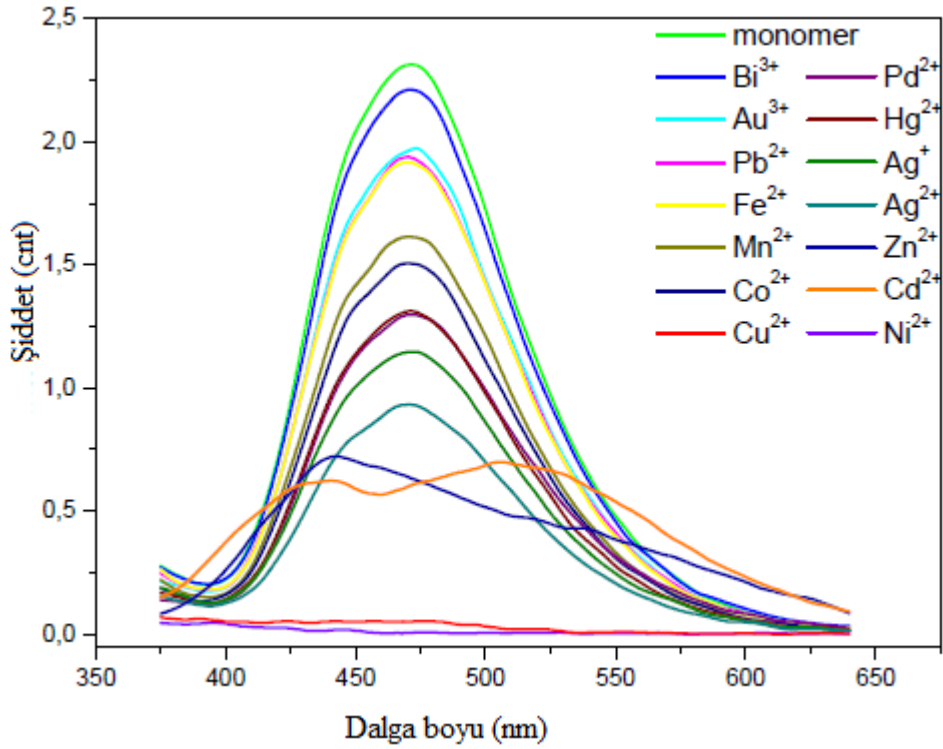
Şekil 18. Bileşiğin 1b'nin (20 μ M) asetonitril içerisindeki yayınma spektrumu.

4.1.1. Hedef Bileşiğin (1a ve 1b) İyonlara Karşı Duyarlılığı: MA

Canlılarda metal iyonlarının çeşitli biyolojik işlemlerde önemli roller aldıkları bilinmektedir (Lippard ve Berg, 1994). Özellikle sodyum, potasyum, magnezyum, kalsiyum, bakır gibi iyonların derişimi yaşam için kritik derecede önem arz etmektedir (Czarnik, 1993). Örneğin, hücre çeperlerindeki K^+ ve Na^+ seviyeleri sinir sisteminde sinyal iletimi için hayati seviyede önemlidir. Bu nedenle biyolojik olarak önem taşıyan iyonların çeşitli yöntemlerle seçici olarak tayin edilmesi son zamanlarda oldukça ilgi çekmektedir (Martinez-Manez ve Sancenon, 2003). Bu amaç doğrultusunda metal ile koordinasyonu sağlayabilen ve bir etkileşim durumunda foto fiziksel (soğurma, yayınma vs) özelliklerinde meydana gelen değişiklikleri sinyal olarak yansıtabilen MA'ların tasarımı ve sentezi oldukça önemlidir (Valeur, 2001; Callan ve diğ., 2005). Özellikle son zamanlarda metal iyonu varlığında foto fiziksel özelliklerdeki değişimler (soğurma ve/veya floresans artması/azalması, renk değişimi vs) esas alınarak geliştirilmiş MA'lar önemli bir yer tutmaya başlamıştır (Martinez-Manez ve Sancenon, 2003; Callan ve diğ., 2005). Literatürde şimdiye kadar yapılan çalışmalarda değişik metal iyonları için çok çeşitli MA'lar tasarlanmış ve sentezlenmiştir (Czarnik, 1997; Steed ve diğ., 2007).

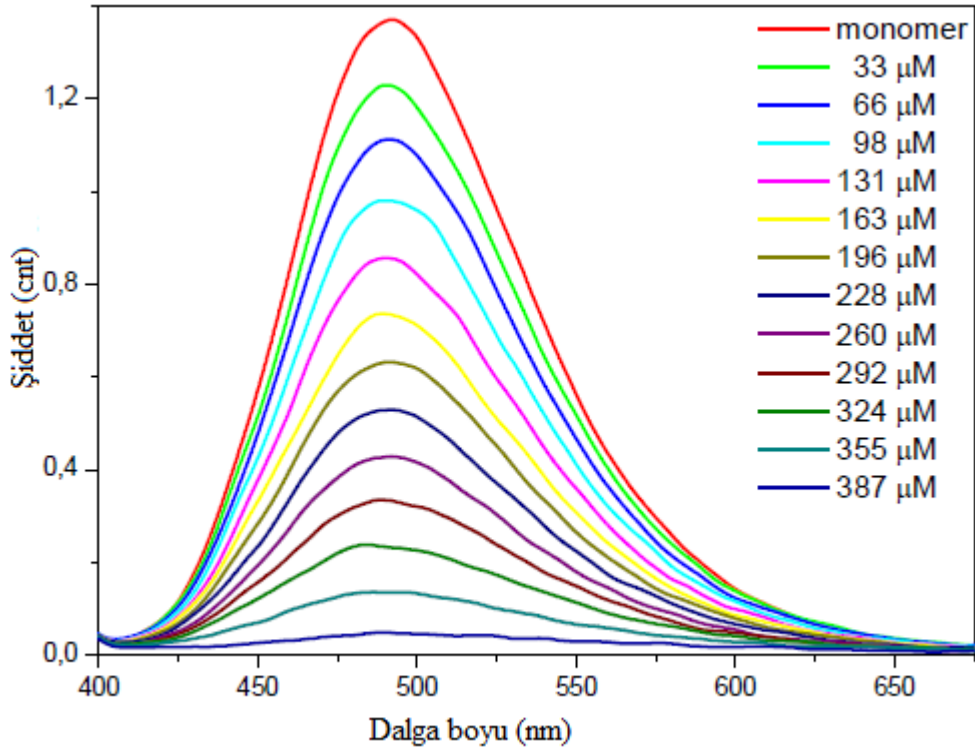
Bu bilgiler göz önüne alınarak bileşik **1a**'nın yapısının içerdiği terpiridin ünitesinin çeşitli metal iyonları ile etkileşebileceği ön görülmüş ve bileşiğin **1a** metal iyonları ile etkileştirilmesi üzerinde durulmuştur. Zira metal iyonlarıyla etkileşim neticesinde bileşiğin **1a** fotofiziksel özelliklerinde (soğurma, yayınma vb) meydana gelecek değişimler bileşiğin MA olarak işlev görüp göremeyeceğini ortaya koyacaktır.

Bu vesileyle bileşik **1a**'nın öncelikle spektrofotometrik titrasyon yöntemi kullanılarak çeşitli metal iyonları ile etkileştirilmiş ve bileşik **1a**'nın yayınma spektrumunda meydana gelebilecek değişiklikler kaydedilmiştir. (Şekil 19)



Şekil 19. Farklı metal iyonlarının varlığında **1a**'nın yaptığı ışımının gösterdiği değişimler. (Tüm iyon derişimleri 387 μ M)

Elde edilen veriler, bileşik **1a**'nın; Ag^+ , Ag^{2+} , Au^{3+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Hg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Pd^{2+} , ve Zn^{2+} iyonları ile etkileştiğini göstermektedir. Titrasyon neticesinde bileşik **1a**'nın spektrumunda Au ve Bi gibi 3+ değerlikli iyonlar ile fazla bir değişim gözlenmezken, özellikle Cu^{2+} ve Ni^{2+} gibi iyonlara karşı gösterdiği dramatik değişim dikkat çekicidir. Cu^{2+} için farklı derişimlerde çözeltiler ile **1a**'nın ışımını incelenmiş ve ışım değeri yaklaşık sıfır olduğu derişimde diğer metallerin etkisi araştırılmıştır (Şekil 20).

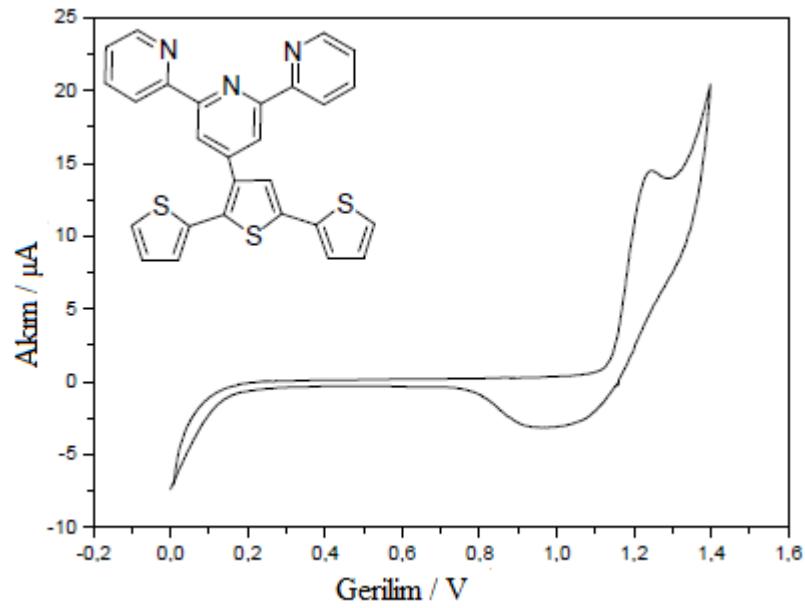


Şekil 20. Değişen Cu²⁺ derişimleri ile **1a**'nın yaptığı ışımadaki değişim.

Hedef bileşik **1b** için elde edilen veriler de **1a** ile paralel olup yine Au ve Bi gibi metallerin 3+ değerlikli iyonları ile zayıf etkileşimler gözlenmiştir. Öte yandan Cu²⁺ ve Ni²⁺ iyonların varlığında bileşik **1b**'nin yayınma spektrumunda meydana gelen değişimler diğer metallere göre daha dikkat çekicidir.

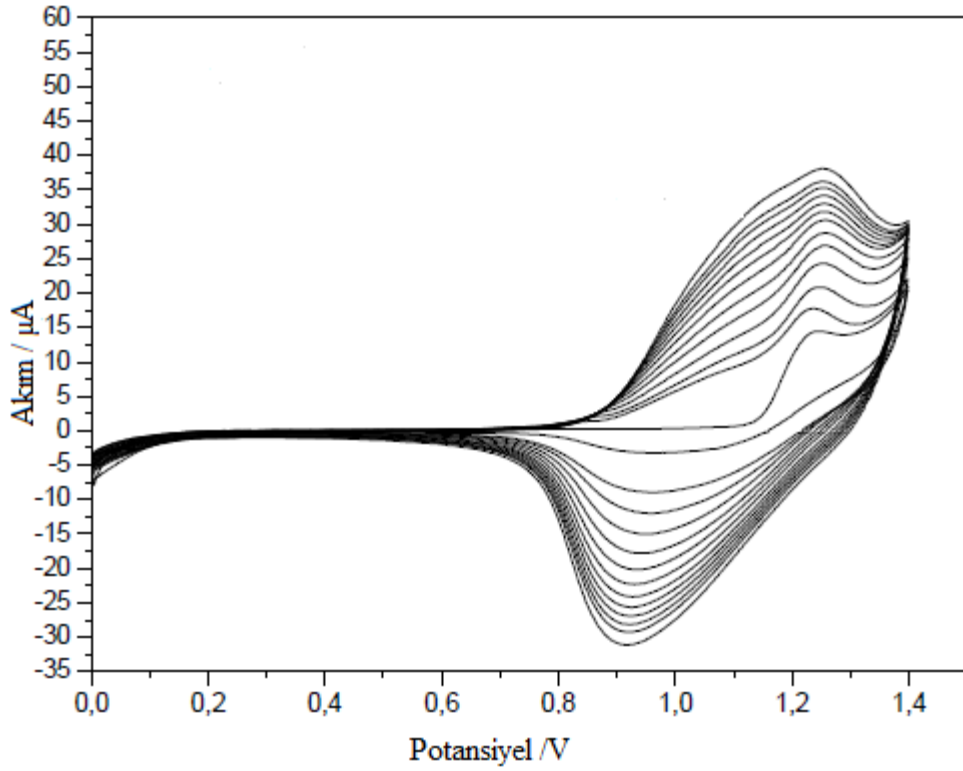
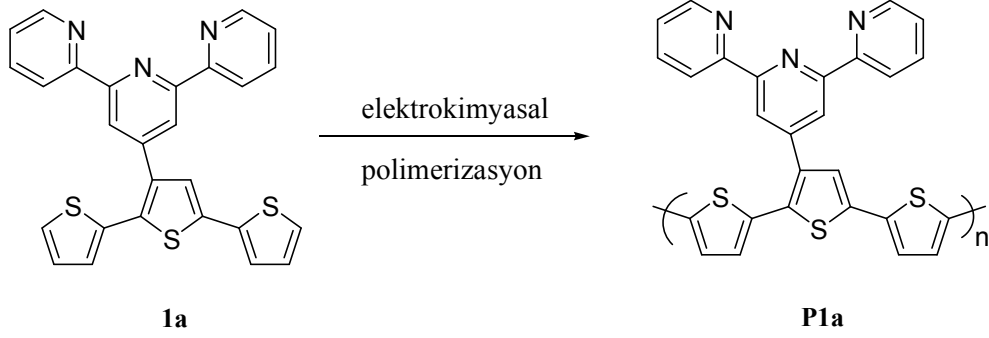
4.1.2. Hedef Bileşik 1a ve 1b' nin Elektrokimyasal Davranımı ve Elektrokimyasal Polimerizasyonu

Hedef bileşik 1a'nın elektrokimyasal davranımı döngülü voltametre ile 0,1 tetrabutylamonyum hekzaflorofosfat (TBAPF₆)/diklorometan (DKM) elektrolitik çözeltisinde incelendi. Şekil 21'de görüldüğü üzere, bileşiğin 1,24 V civarında bir yükseltgenme pikine sahip olduğu tespit edilmiştir.



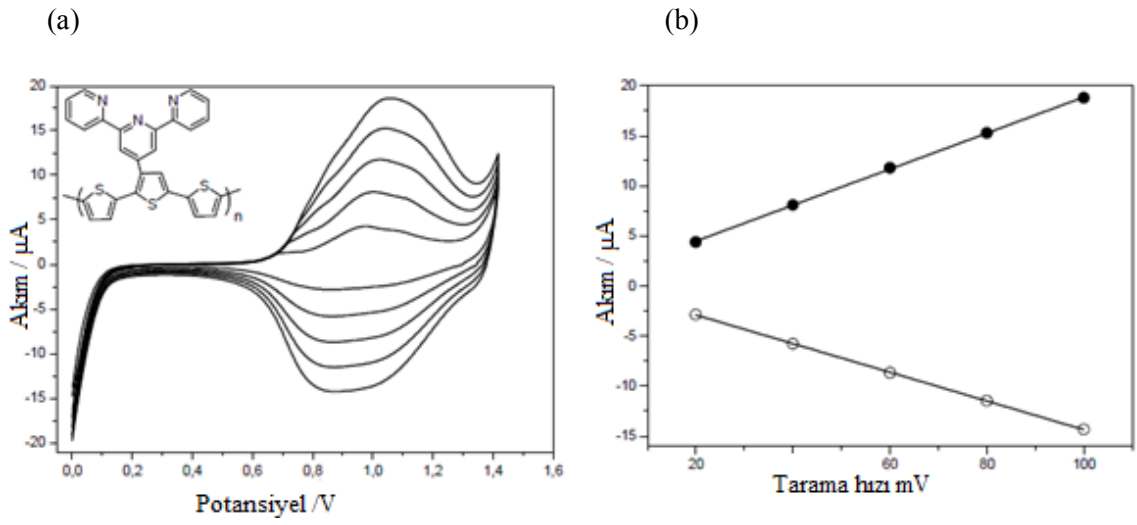
Şekil 21. Bileşik 1a'nın 0,1 M TBAPF₆/DKM içerisindeki döngülü voltametresi (referans elektrot: Ag/AgCl)

Bileşiğin 1a, 0,1 M TBAPF₆/DKM elektrolitik çözeltisinde 0,0 V ve 1,4 V aralığında gerçekleştirilen tekrarlanır döngüler sayesinde polimerleştirme işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 22).



Şekil 22. Bileşik **1a**'nın (0.1 M TBAPF₆/DKM) elektropolimerizasyonu (referans elektrot: Ag/AgCl, tarama hızı: 100 mV/s).

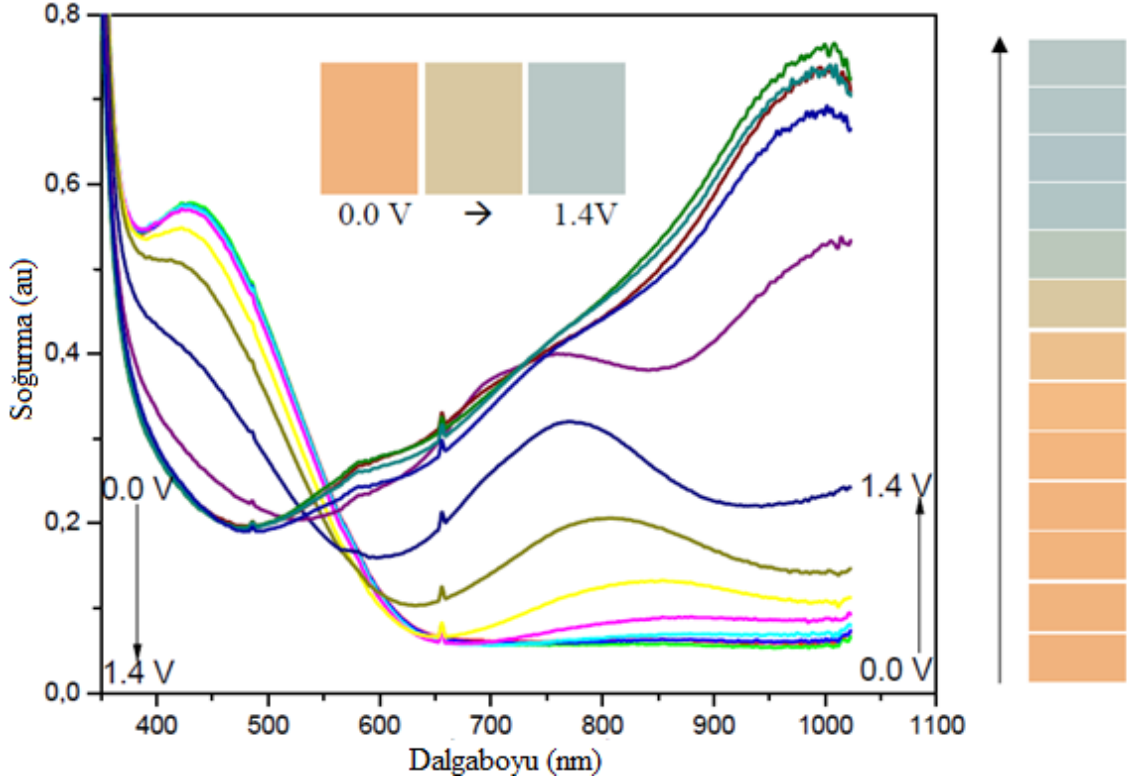
Elde edilen polimer filmde tersinir anodik redoks çifti gözlenmiştir. ($E_{p,a}^{ox} = 1,05$ V, tarama hızı: 100 mV/s (Şekil 22)). Polimer filmin redoks davranımının akım-potansiyel tarama hızı arasındaki ilişki incelendiğinde, polimerin aynı kararlılıkla yüksek potansiyel tarama hızlarında da redoks davranımı gösterdiği ve potansiyel tarama hızı ile birlikte redoks akım değerlerinin doğrusal olarak arttığı gözlenmiştir. Bu davranım polimer filminin elektrot yüzeyine sıkıca kaplandığına, gözlenen redoks davranımının difüzyon kontrolsüz olarak sadece elektroaktif polimer filminden kaynaklandığına işaret etmektedir.



Şekil 23. 0,1 M TBABF₄/DKM ortamında (a) farklı tarama hızlarında (i: 20 mV/s, ii: 40 mV/s, iii: 60 mV/s, iv: 80 mV/s, v: 100 mV/s) alınan **P1a**'nın redoks davranımı ve (b) **P1a**'nın redoks sinyallerinin akım değerleri ile tarama hızı arasındaki ilişki (RE: Ag/AgCl).

4.1.2.1 Polimerin P1a Spektroelektrokimyasal Davranımı

Polimerin elektro-optiksel özellikleri Şekil 24’de gösterilmiştir. Polimer nötr halde bir soğurma bandına sahiptir: 432 nm’deki (2,87 eV) soğurma bandı polimer zincirindeki π - π^* geçişlerinden kaynaklanmaktadır.

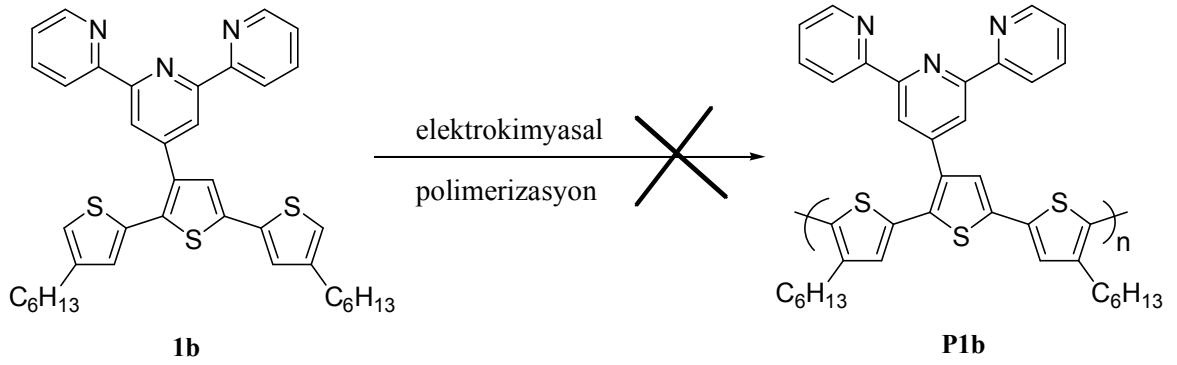


Şekil 24. Polimerin P1a (0,1 M TBABF₄/DKM) spektroelektrokimyasal davranımı (RE: Ag-tel, CE: ITO).

Polimer filmi yükseltgenmeye başladığı zaman π - π^* geçiş soğurma bandı azalmaya başlarken 860 nm’de (polaron oluşumundan kaynaklı) yeni geniş bir soğurma bandı oluşmaya başlamıştır. Daha ileri yükseltgenmelerde bu bant düşük dalga boyuna (745 nm) doğru kaydığı (polaron oluşumu maksimum), öte yandan 432 nm’deki soğurma bandının da tamamen yok olduğu görülmektedir. Bunun yanında yüksek potansiyellerde (bipolaron oluşumundan dolayı) 1000 nm merkezli yeni bir bant oluşumu göze çarpmaktadır. Polimer filminin farklı potansiyellerde sahip olduğu optiksel özellikler filmin renklerine de yansımaktadır. Bu nedenle polimer filmi farklı redoks hallerinde farklı renk ve renk tonlarına anahtarlanabilmektedir. Çoklu elektrokromik davranımı gösteren polimer filmi

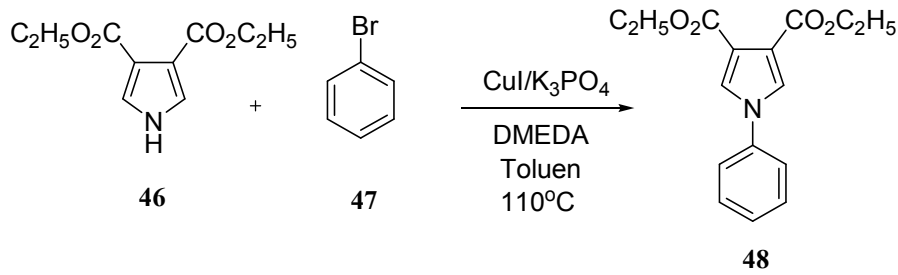
nötr halden yükseltgen hale geçtiğinde polimerin renk dönüşümü (ölçülen L^* , a^* , b^* değerlerine bağlı olarak) 3 temel rengin ton geçişlerini işaret etmektedir.

Sentezi yapılan ikinci hedef bileşik **1b** elektrokimyasal olarak polimerleştirilememiştir. Ancak $FeCl_3$ varlığında kimyasal polimerizasyonu denenmiştir. Elde edilen ürünün FTIR analizinde yapıdaki terpiridin biriminin tertiyofenden ayrıldığı gözlenmiştir, dolayısıyla ilgili polimerin **P1b** elde edilemediği tespit edilmiştir.



4.2. Hedef Bileşik 2'nin Sentezi ve Özellikleri

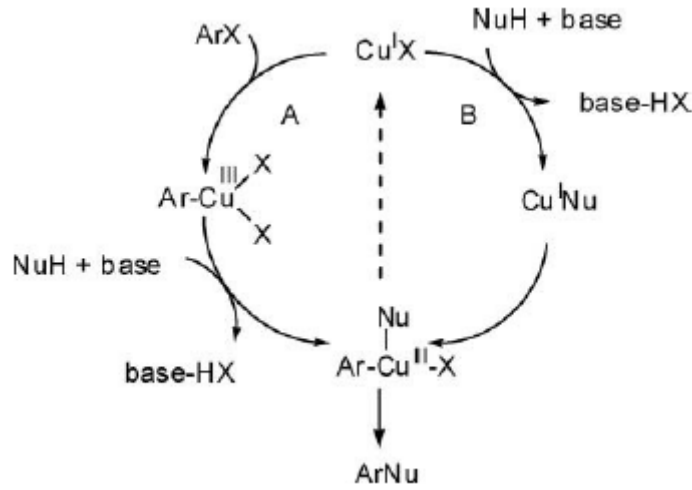
Hedef bileşik 2'nin sentezine yönelik olarak dietil 1H-pirol-3,4-dikarboksilat (46) başlangıç bileşiği olarak seçilmiştir. Genel olarak C-N bağ oluşumu tepkimelerinin, Cu(I) katalizliğinde gerçekleştiği literatürde bilinmektedir (Antilla ve ark., 2004). İlk aşamada dietil 1H-pirol-3,4-dikarboksilat (46), bromobenzen (47) ile etkileştirilerek bileşik (48) %56 verim ile elde edilmiştir.



Reaksiyon mekanistik açıdan incelendiğinde, Cu(I) katalizli C-N bağ oluşumunda ilk adım şelatlaştırıcı olarak bilinen ligandın Cu(I) iyonuna koordine olması ile başlar. Daha sonraki adımlar için literatürde bir dizi mekanizmalar önerilmiştir (Sperotto ve ark., 2010).

- 1- Yükseltgen katılma/ İndirgen ayrılma
- 2- Sigma bağı
- 3- π kompleksleşme

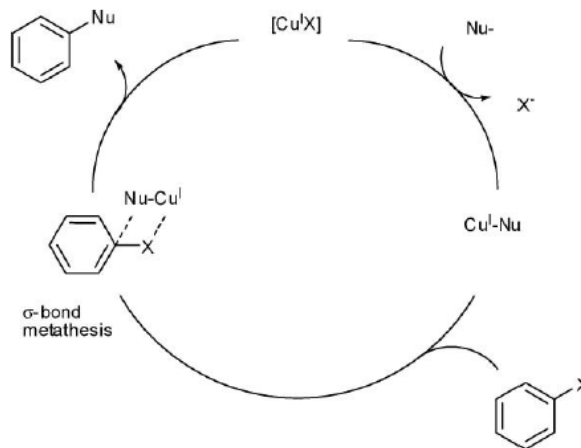
Önerilen bu yaklaşımlardan ilk olarak Cu(I) metalinin yükseltgen katılması ardından indirgen ayrılması ile ilgili bağın oluştuğu rapor edilmiştir.



Şekil 25. Yükseltgen katılma ve Cu(I)/Cu(III) transmetalasyon adımları için olası adımlar.

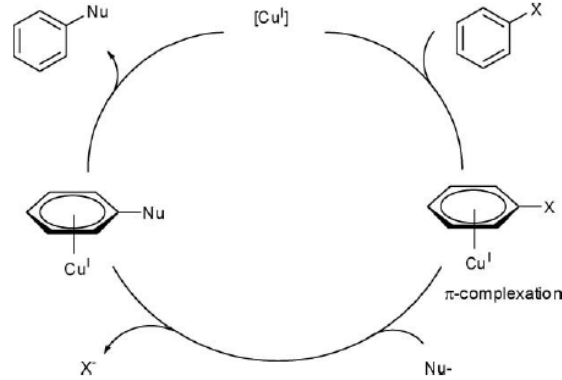
Bu katalitik döngüde ilk basamakta bakıra aril halojenürün yükseltgen katılması ile Cu(I), Cu(III)'e yükseltgenir. Daha sonra bakır üzerindeki halojenür nükleofil ile yerdeğiştirir, elde edilen ara üründen indirgen ayrılma adımı ile birleşme ürünü serbest kalır ve Cu(I) katalizörü yeniden oluşturulur (Şekil 25).

Sigma bağı ile oluşan birleşme ürünü oluşma mekanizması ise Şekil 26'da gösterildiği gibidir.



Şekil 26. σ -bağı aracılığı ile katalitik döngü basamakları.

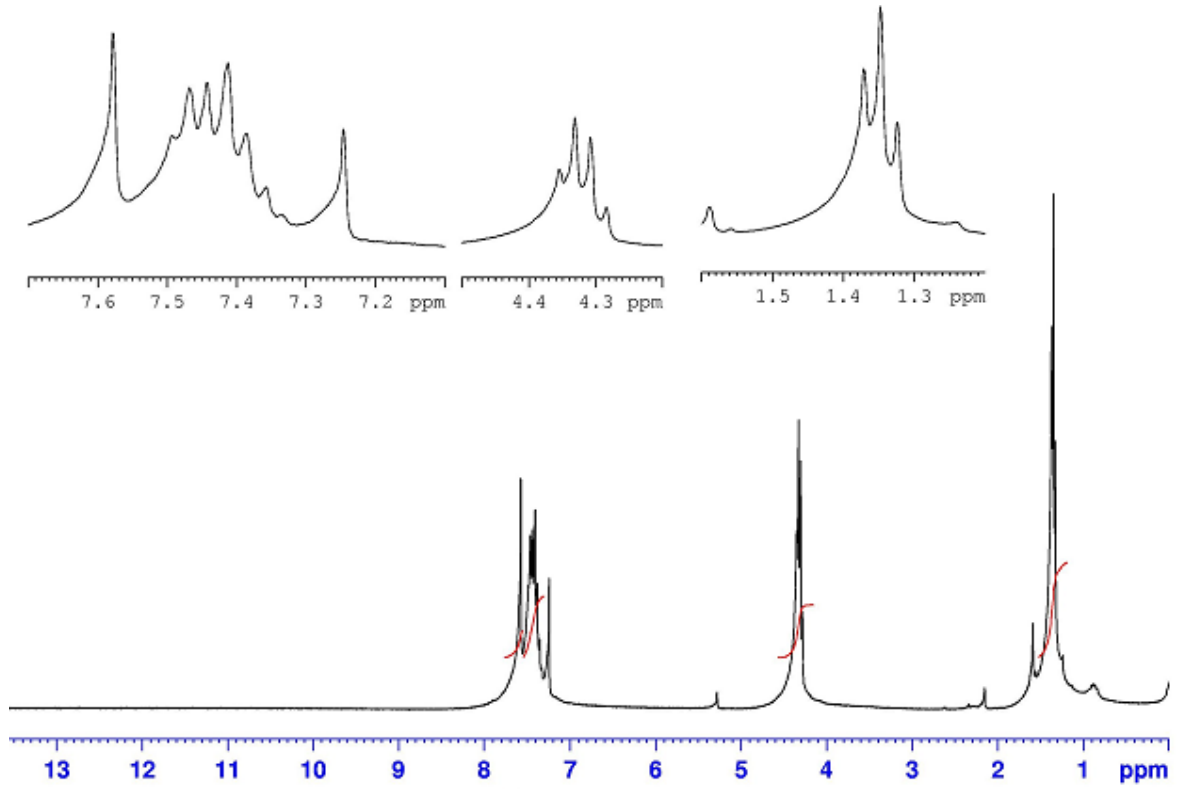
Bu σ -bağı döngü basamaklarında Cu(I) katalizörüne öncelikle nükleofil bağlanır ve bu yapı aril halojenür ile sigma bağ metatezi üzerinden birleşme ürünü elde edilirken katalizör yeniden oluşturulur (Şekil 26).



Şekil 27. π kompleksleşme aracılığı ile katalitik döngü basamakları.

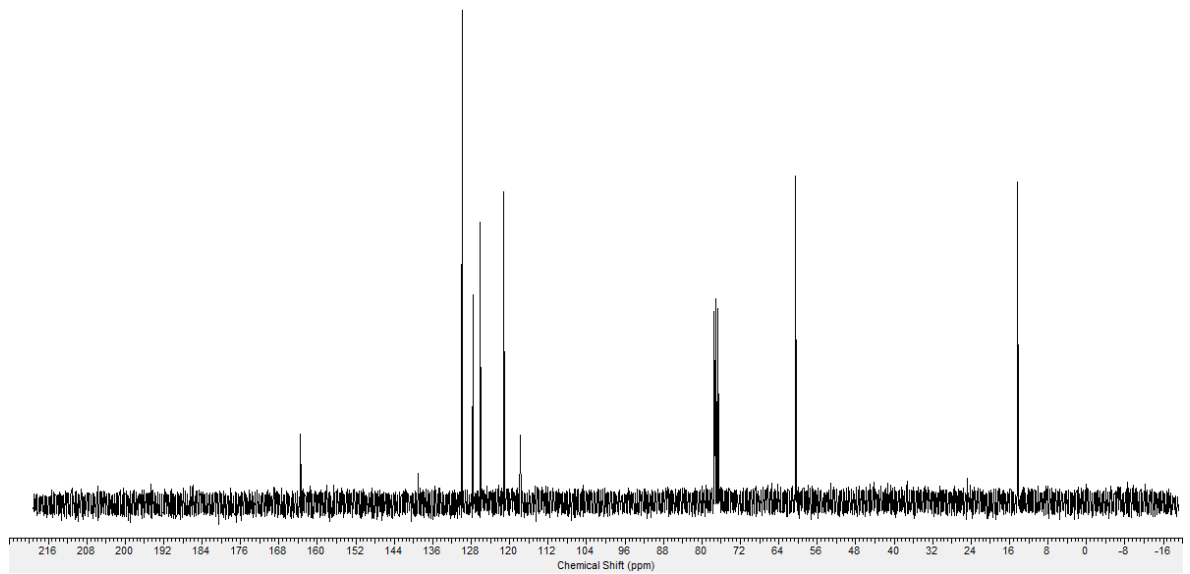
İlgili reaksiyon adımlarının π -kompleksleşme adımları üzerinden ilerlemesi de olasıdır (Şekil 27). Bu döngüde Cu(I) katalizörü ile aril halojenürün π -kompleks yapısına nükleofilin bağlanması ile halojenür yapıdan ayrılır. Daha sonra bakır katalizörünün ortamdan ayrılması neticesinde (yeniden oluşması) ilgili birleşme ürünü elde edilir.

Bileşiğin **48** fiziksel (e.n. 48-49 °C) ve spektral verileri incelendiğinde (Şekil 28) pirol halkasına ait protonun 7,58 ppm'de tekli olarak verdiği, öte yandan benzen halkalarına ait protonların ise 7,48-7,35 ppm arasında çoklu olarak pik verdiği gözlenmiştir.



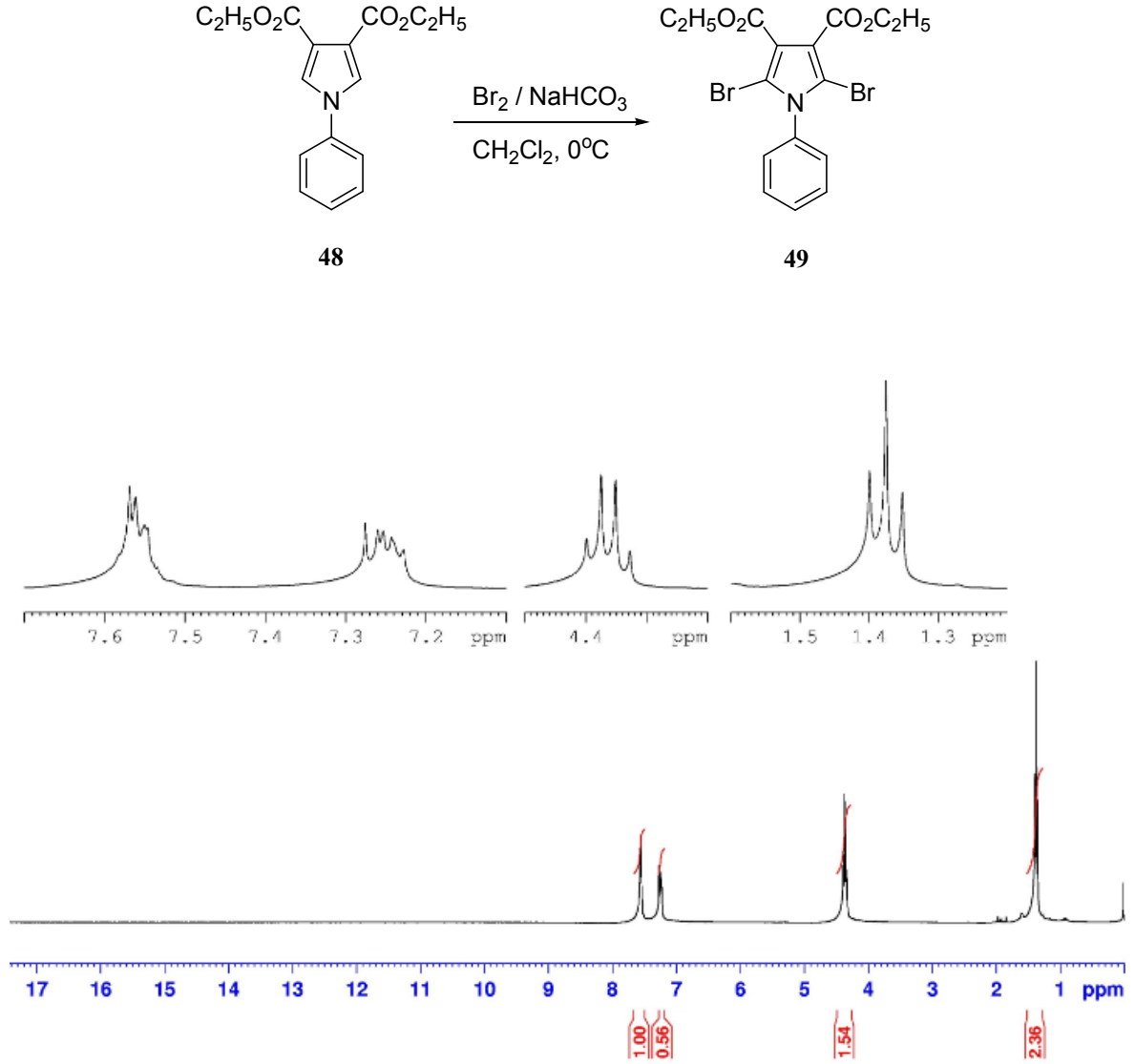
Şekil 28. Bileşik 48'in ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).

^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 29) ise karbon atomlarının 163,4; 139,0; 129,9; 127,6; 126,0; 121,2; 117,8; 60,4; 14,3 ppm'de rezonans olduğu not edilmiştir.



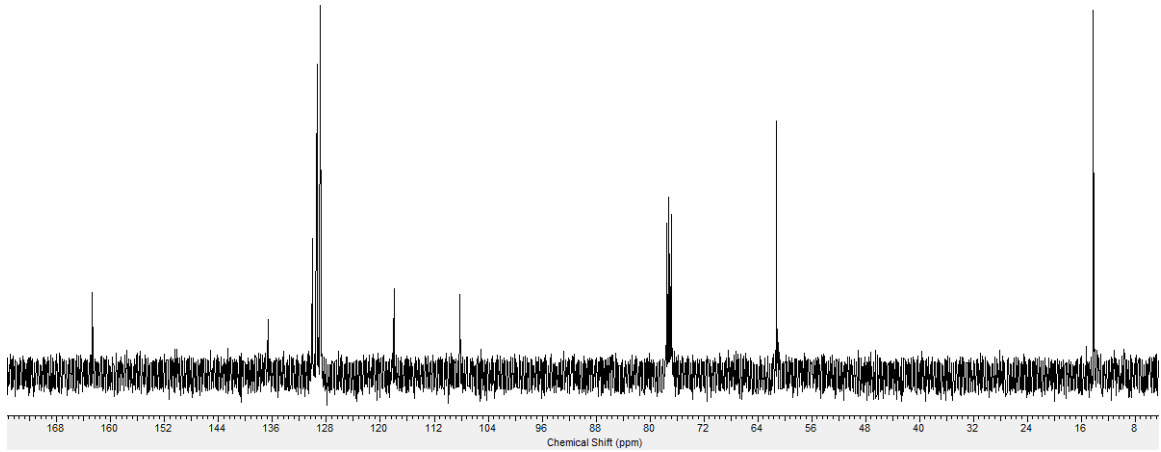
Şekil 29. Bileşik 48'in ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3).

Bir sonraki aşamada elde edilen pirol esteri **48** CH_2Cl_2 içerisinde bromla etkileştirilmesi üzerinden ilgili dibromürün **49** % 87 verimle oluştuğu, ayırma ve saflaştırma işlemleri neticesinde tespit edilmiştir.



Şekil 30. Bileşik **49**'ün ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).

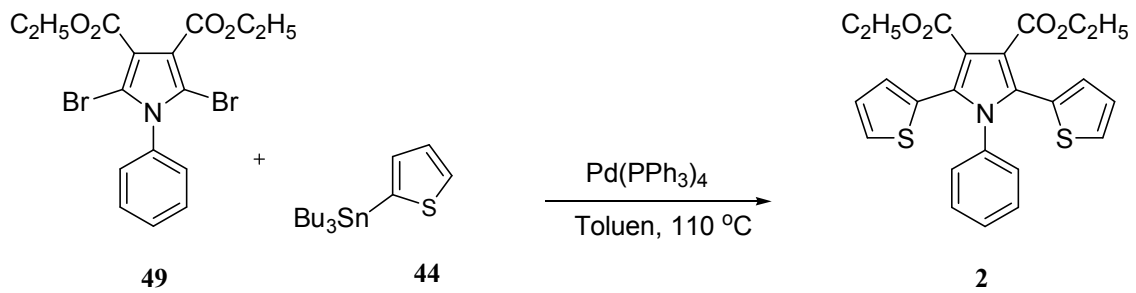
Dibromürün **49** ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 30) benzen halkasına ait protonların 7,65 ve 7,18 ppm de ikili olarak pik verdiği, ester gruplarına ait metilen protonlarının 4,35 ppm de dörtlü ($J= 7,2$ Hz, 4H) ve metil protonlarının ise 1,36 ppm de üçlü (t, $J= 7,2$ Hz, 6H) şeklinde pik verdiği ve bromlama tepkimesi neticesinde beklendiği üzere pirol halkasına ait aromatik proton pikinin gözlenmediği kaydedilmiştir.



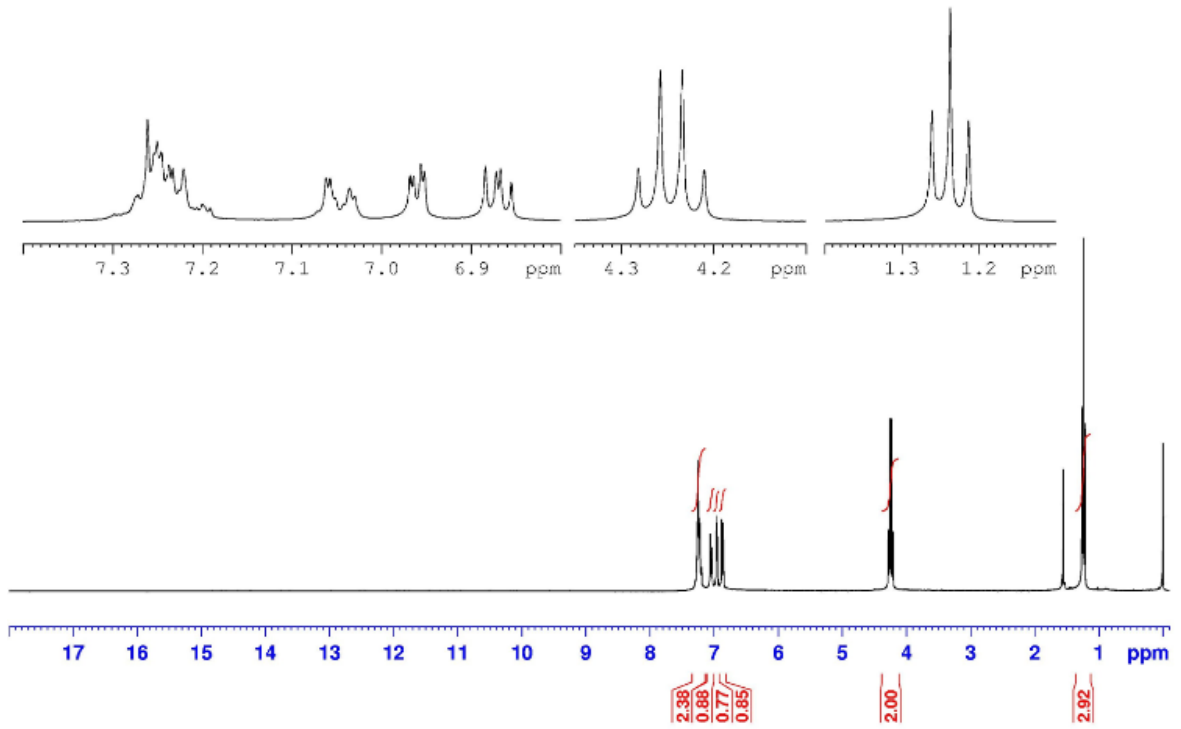
Şekil 31. Bileşik 49'un ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3).

Diğer taraftan, 162,6; 136,6; 130,1; 129,3; 128,8; 117,9; 108,2; 61,1 ve 14,1 ppm'de rezonans olan ve 9 karbon pikinden oluşan ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 31) yapıyı doğrulamaktadır.

Elde edilen dibromür (49), kalay bileşiği (44) ile metal katalizörü varlığında toluen içerisinde Stille eşleşme tepkimesine tabi tutulmuş ve kolon kromatografisi ile yapılan ayırma-saflaştırma işlemleri neticesinde hedef bileşik 2 %88 verimle elde edilebilmiştir. Bileşiğin 2 yapısı spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.

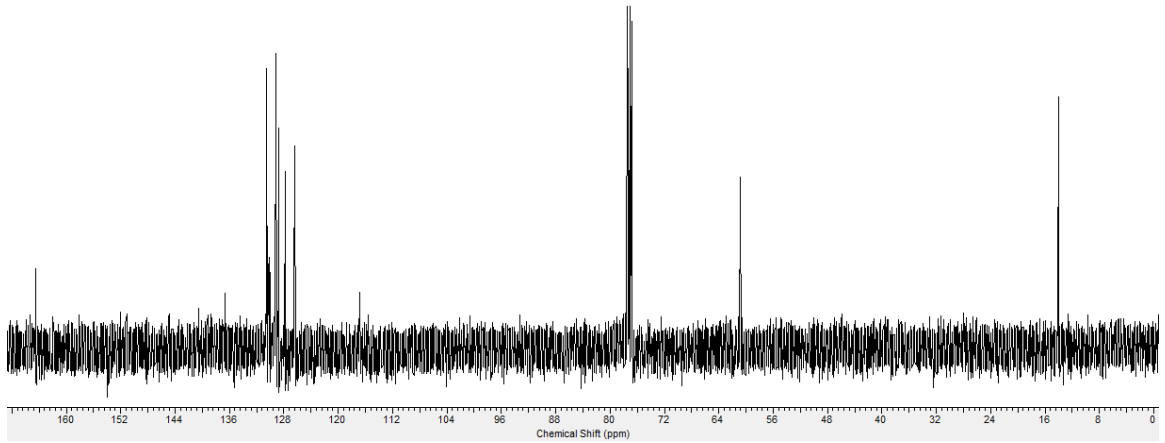


Pirol esterin 2, ^1H NMR spektrumu (Şekil 32) incelendiğinde, tiyofen halkasına ait protonların 7,05 (ii, $J=6,4$; 1,2 Hz, 2H); 6,96 (ii, $J=6,4$; 1,2 Hz, 2H); 6,87 (ii, $J=5,0$; 1,4Hz, 2H) ppm'de ikilinin ikilisi, metilen protonlarının ise 4,24 ppm'de dörtlü (d, $J= 7,0$ Hz, 4H) ve metil protonlarının da 1,23 ppm'de üçlü (ü, $J= 7,0$ Hz, 6H) olarak pik verdikleri gözlenmiştir.



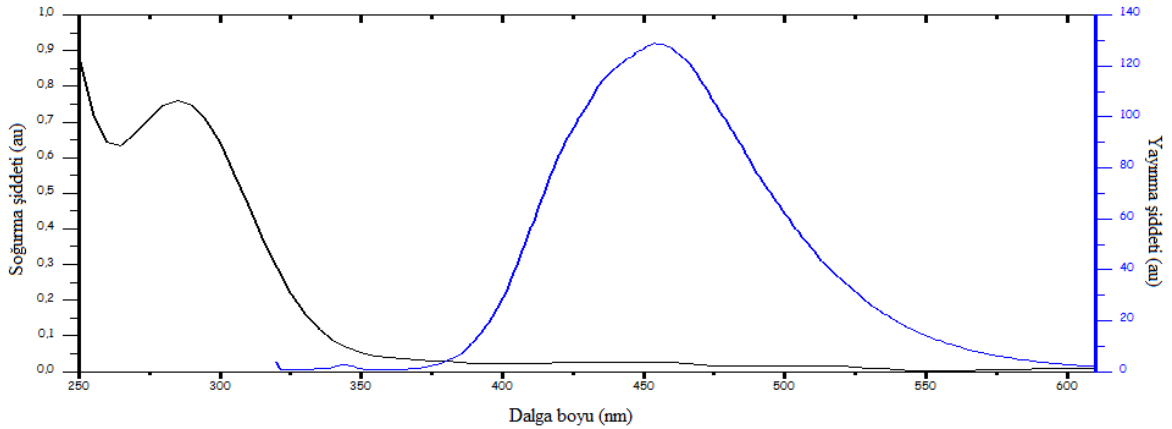
Şekil 32. Hedef Bileşik 2'nin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).

Onüç pikten oluşan ^{13}C NMR (164,5; 136,6; 130,4; 130,2; 130,0; 129,0; 128,7; 128,7; 127,7; 126,3; 116,7; 60,8; 14,0) spektrumunun (Şekil 33) yapı ile uyumlu olduğu not edilmiştir.



Şekil 33. Hedef Bileşik 2'nin ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3).

Hedef bileşik **2** UV-Vis soğurma spektrumunda 270-360 nm aralığında (λ_{\max} = 286 nm) geniş bir soğurma bandının olduğu ve en yüksek soğurma dalga boyunda uyarılması (λ_{exc} = 286 nm) ile foto ışımaya (λ_{\max} = 454 nm) yaptığı kaydedilmiştir (Şekil 34). En yüksek soğurma ve yayınma dalga boyları arasındaki kaymanın (Stokes shift) oldukça büyük (168 nm) olduğu yine göze çarpmaktadır.

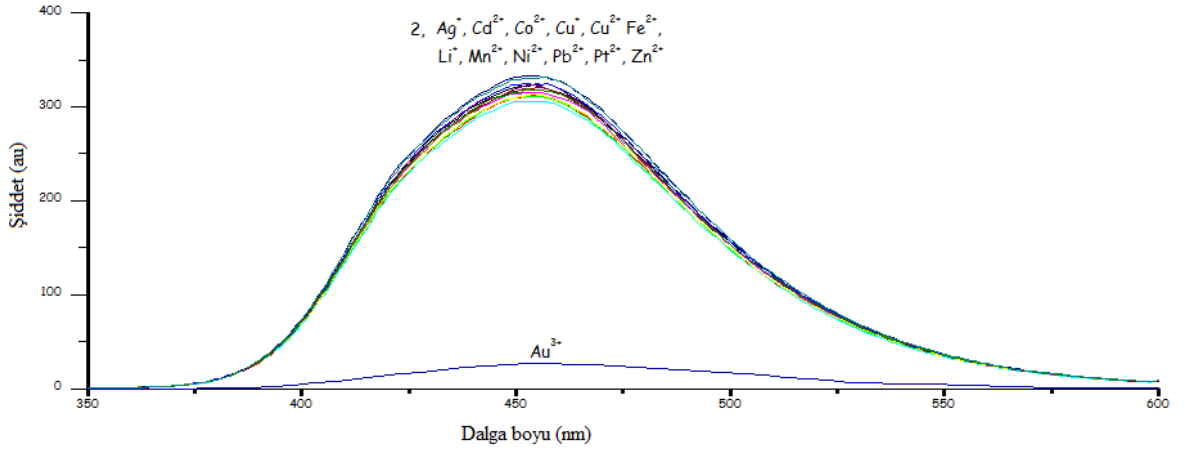


Şekil 34. Bileşik **2**'nin (40 μ M) asetonitril içerisindeki soğurma ve yayınma spektrumları.

4.2.1. Hedef Bileşik **2**'nin İyonlara Karşı Duyarlılığı: MA

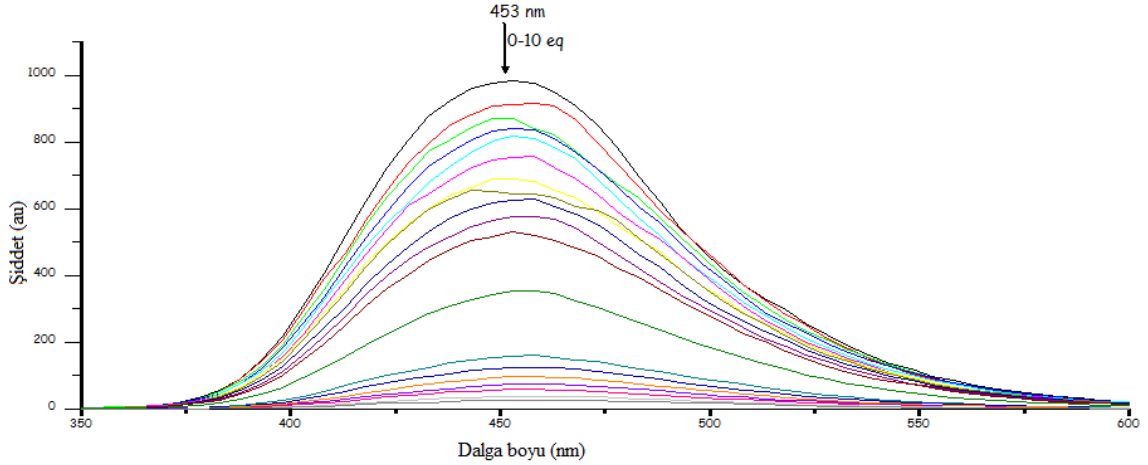
Pirol esterin **2** içerdiği heteroatomları münasebetiyle çeşitli metal iyonları ile etkileşebileceği ön görülmüş ve bileşiğin **2** metal iyonları ile etkileştirilmesi üzerinde durulmuştur. Zira metal iyonlarıyla etkileşim neticesinde bileşiğin **2** foto fiziksel özelliklerinde (soğurma, yayınma vb) meydana gelecek değişimler bileşiğin MA olarak işlev görüp göremeyeceğini ortaya koyacaktır.

Bu vesileyle pirol esterini **2** öncelikle spektrofotometrik titrasyon yöntemi kullanılarak çeşitli metal iyonları ile etkileştirilmiş ve bileşiğin **2** yayınma spektrumunda meydana gelebilecek değişiklikler kaydedilmiştir. Elde edilen veriler, pirol esterini **2** Ag^+ , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Li^+ , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Pt^{2+} ve Zn^{2+} iyonları ile titrasyon neticesinde yayınma spektrumunda herhangi belirgin bir değişimin olmadığına ve dolayısıyla bileşiğin **2** bu iyonlara karşı bir duyarlılık göstermediğine işaret etmektedir (Şekil 35).



Şekil 35. Pirol esterin **2** ($4 \mu\text{M}$) eşit derişimdeki çeşitli metal iyonları (Ag^+ , Au^{3+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Li^+ , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Pt^{2+} ve Zn^{2+}) varlığında kaydedilen yayınma spektrumları (CH_3CN).

Öte yandan, bileşik **2**'nin Au^{3+} iyonlarına karşı oldukça duyarlı olduğu ve iyon derişimi ile ters orantılı bir şekilde yayınma şiddetinin azaldığı gözlenmiştir (Şekil 36).



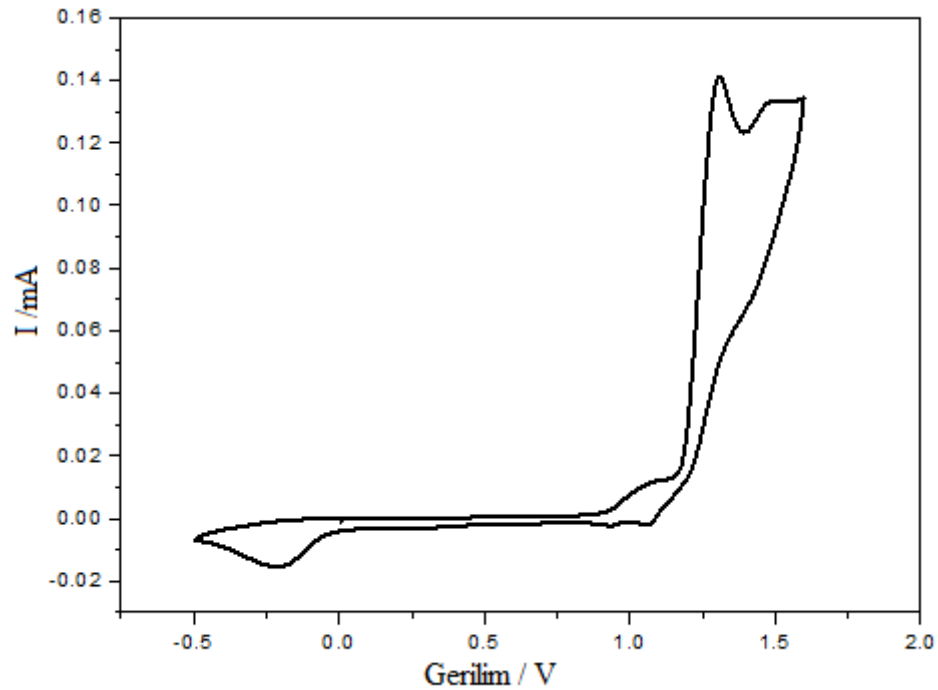
Şekil 36. Pirol esterin **2** ($20 \mu\text{M}$) Au^{3+} iyonları (yukarıdan aşağıya doğru 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ve 10 ekv) ile spektrofotometrik titrasyonu (CH_3CN).

Elde edilen tüm bu veriler pirol esterin **2** Au^{3+} iyonlarına karşı oldukça seçici ve duyarlı bir moleküler algılayıcı olarak işlev görebileceğini ortaya koymaktadır. Bu sonuçlar, bir

analitin (Au^{3+} iyonu) benzer birçok analit arasından tek bir molekül (pirol ester **2**) aracılığı ile oldukça hassas, doğru ve güvenilir bir şekilde tespit edilebileceğini göstermektedir.

4.2.2. Hedef Bileşiğin 2 Redoks Davranımı ve Polimerizasyonu

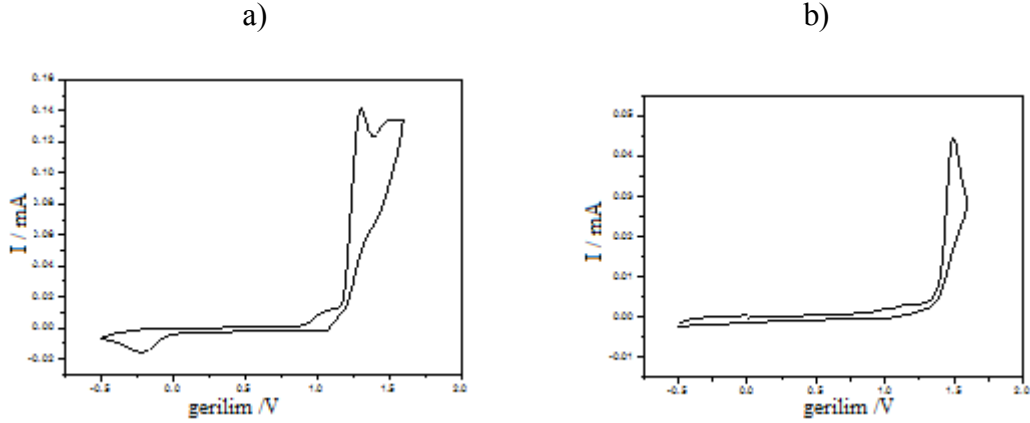
Pirol esterin **2** redoks davranımı döngülü voltametre yardımı ile incelenmiş ve bileşiğin **2** 1,16 V ve 1,46 V (Ag/AgCl'ye karşı ve 100 mV/s tarama hızı) civarında iki yükseltgenme piki verdiği not edilmiştir (Şekil 37).



Şekil 37. Pirol esterin **2** inert atmosfer altında ve 0,1 M TBAPF₆/ACN elektrolit çözeltisinde kaydedilen döngülü voltamogramı ($1,9 \times 10^{-3}$ M).

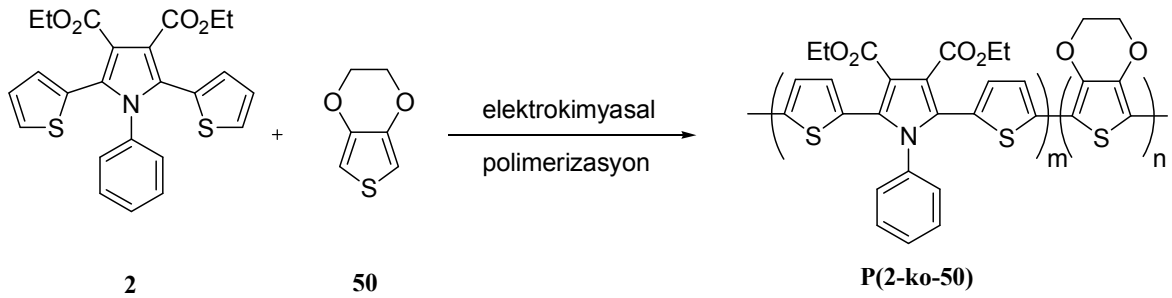
Pirol esteri **2** çeşitli koşullar altında döngülü veya sabit potansiyel elektrolizi üzerinden polimerleştirilerek ITO elektrot yüzeyine kaplanmasına ilişkin yapılan denemelerimizin tamamı ilginç bir şekilde tüm çaba ve uğraşlarımıza rağmen, maalesef sonuçsuz kalmıştır. ITO elektrot (geçirgen ve iletken olması münasebetiyle) spektroeletrokimyasal çalışmalar ve elektrokromik uygulamalar için vazgeçilmez olduğundan esterin **2** elektrokromik uygulamalar için kopolimerizasyonu planlara dahil edilmiştir.

Bu maksatla pirol esteri **2**'nin EDOT ile kopolimerleştirilmesi üzerinde durulmuştur. Bileşiklerin döngülü voltamogramları Şekil 38'da verilmiştir.

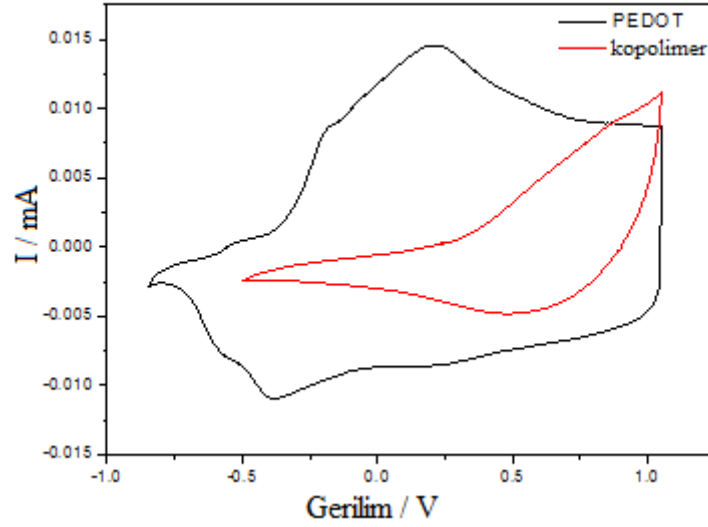


Şekil 38. a) Pirol esteri **2**'nin b) EDOT'un inert atmosfer altında ve 0,1 M TBAPF₆/ACN elektrolit çözeltisinde kaydedilen döngülü voltamogramı ($1,9 \times 10^{-3}$ M).

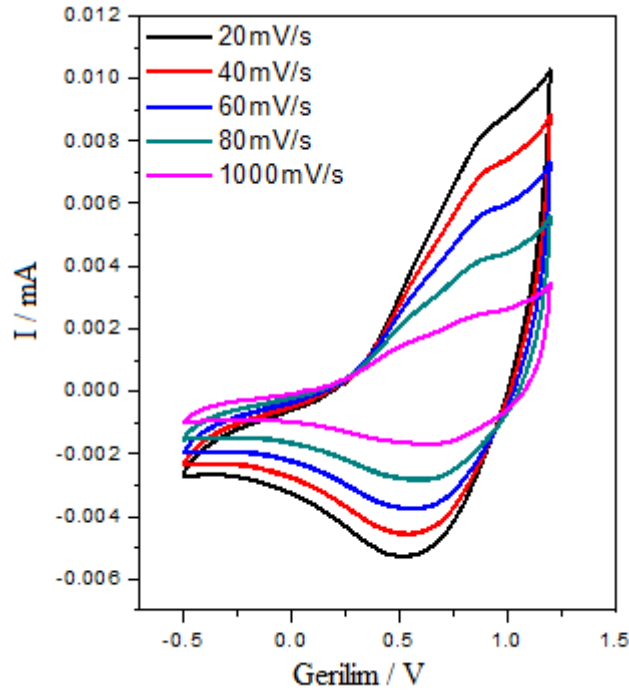
Pirol esterin **2**'nin ve EDOT'un **50** eşit oran (1:1) ve derişimde ($1,9 \times 10^{-3}$ M) hazırlanan karışımı elektroliz edilmiş ve nihayetinde arzu edilen kopolimerin, **P(2-ko-50)**, elde edilebildiği gözlenmiştir.



Elde edilen veriler kıyaslandığında kopolimerin yapısında hem esterin **2** hem de EDOT'un **50** varlığı kesinlik göstermektedir (Şekil 39-40).

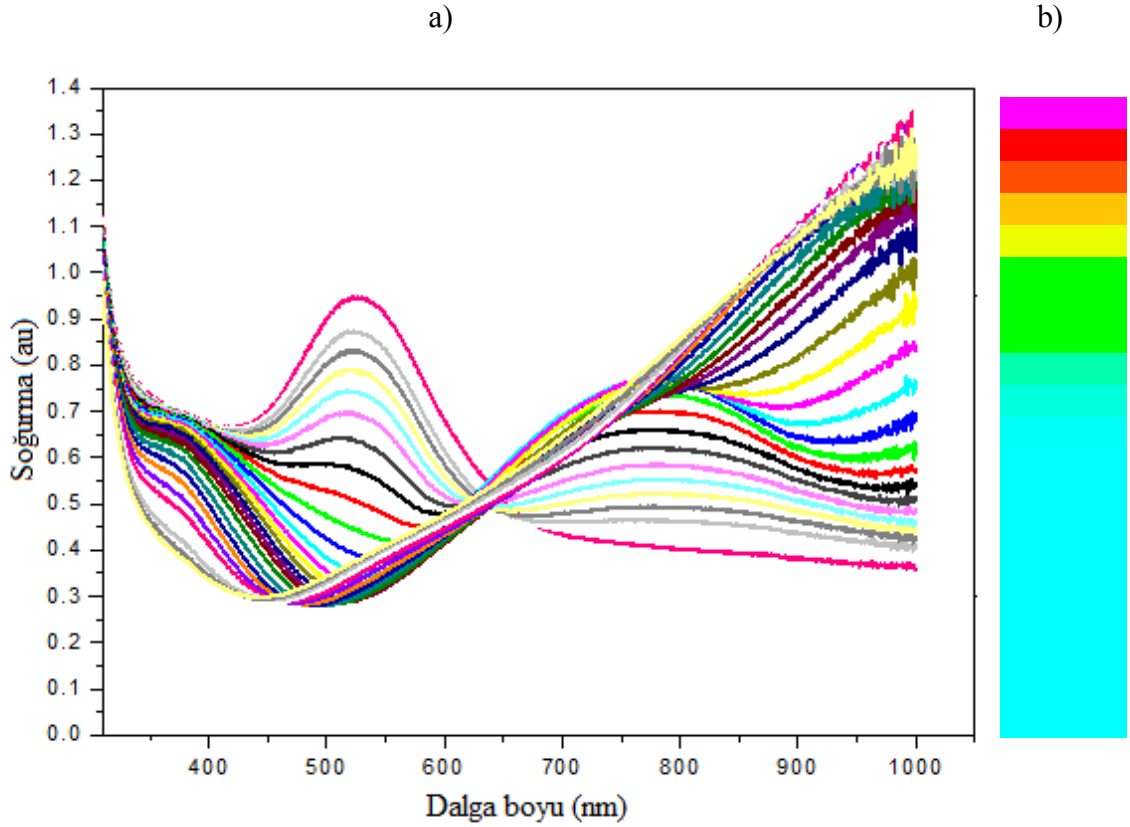


Şekil 39. Polimerlerin PEDOT'un P50 (siyah) ve P(2-ko-50) (kırmızı) inert atmosfer altında ve 0,1 M TBAPF₆/ACN elektrolit çözeltisinde kaydedilen döngülü voltamogramları.



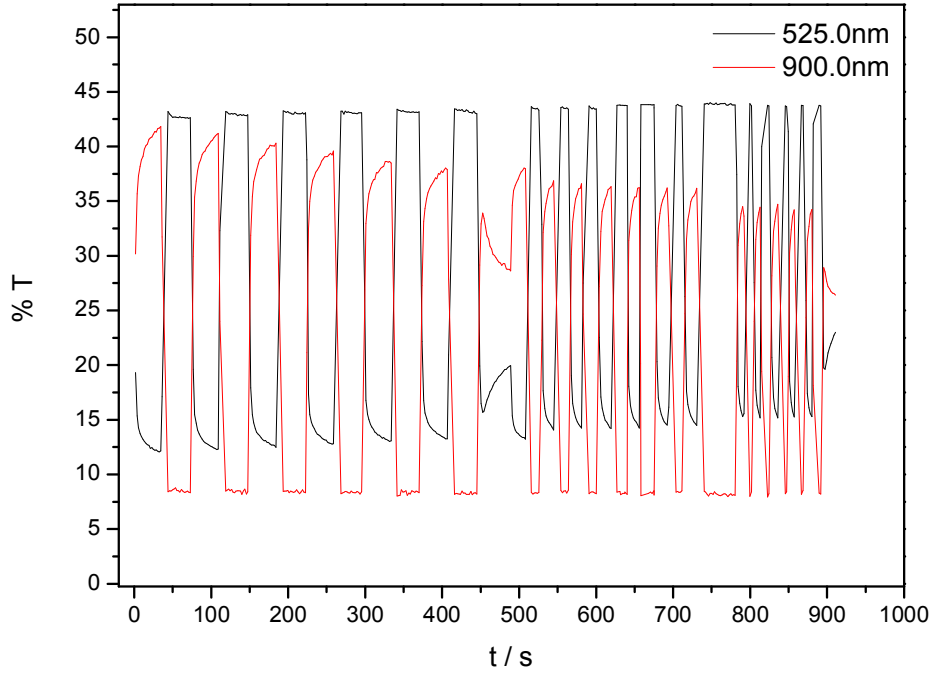
Şekil 40. Kopolimerin P(2-ko-50) 0,1 M TBAPF₆/ACN elektrolit çözeltisinde çeşitli tarama hızlarında kaydedilen döngülü voltamogramları.

Kopolimer **P(2-ko-50)** ile ilgili son olarak polimer filminin elektrokromik özellikleri incelenmiştir. Kopolimerin spektroeletrokimyasal özellikleri katkılandırma (doping) neticesinde soğurma spektrumunda meydana gelen değişiklikler kaydedilmek suretiyle tespit edilmiştir. Çalışmalar neticesinde polimer filminin yükseltgenmek suretiyle çoklueletrokromik özellik gösterdiği; filmin pembe renkten açık mavi renge anahtarlandığı tespit edilmiştir (Şekil 41).



Şekil 41. ITO yüzeyine kaplanmış kopolimerin **P(2-ko-50)** a) spektroeletrokimyasal davranımı. b) elektrokromik olarak (pembeden açık mavi renge) anahtarlanması.

Son olarak elde edilen kopolimer filminin **P(2-ko-50)** farklı zaman aralıklarında (10, 5, 2 s) redoks hallerine anahtarlanması ile filmin geçirgenliğinde meydana gelen değişimler de tespit edilmiştir (Şekil 42).

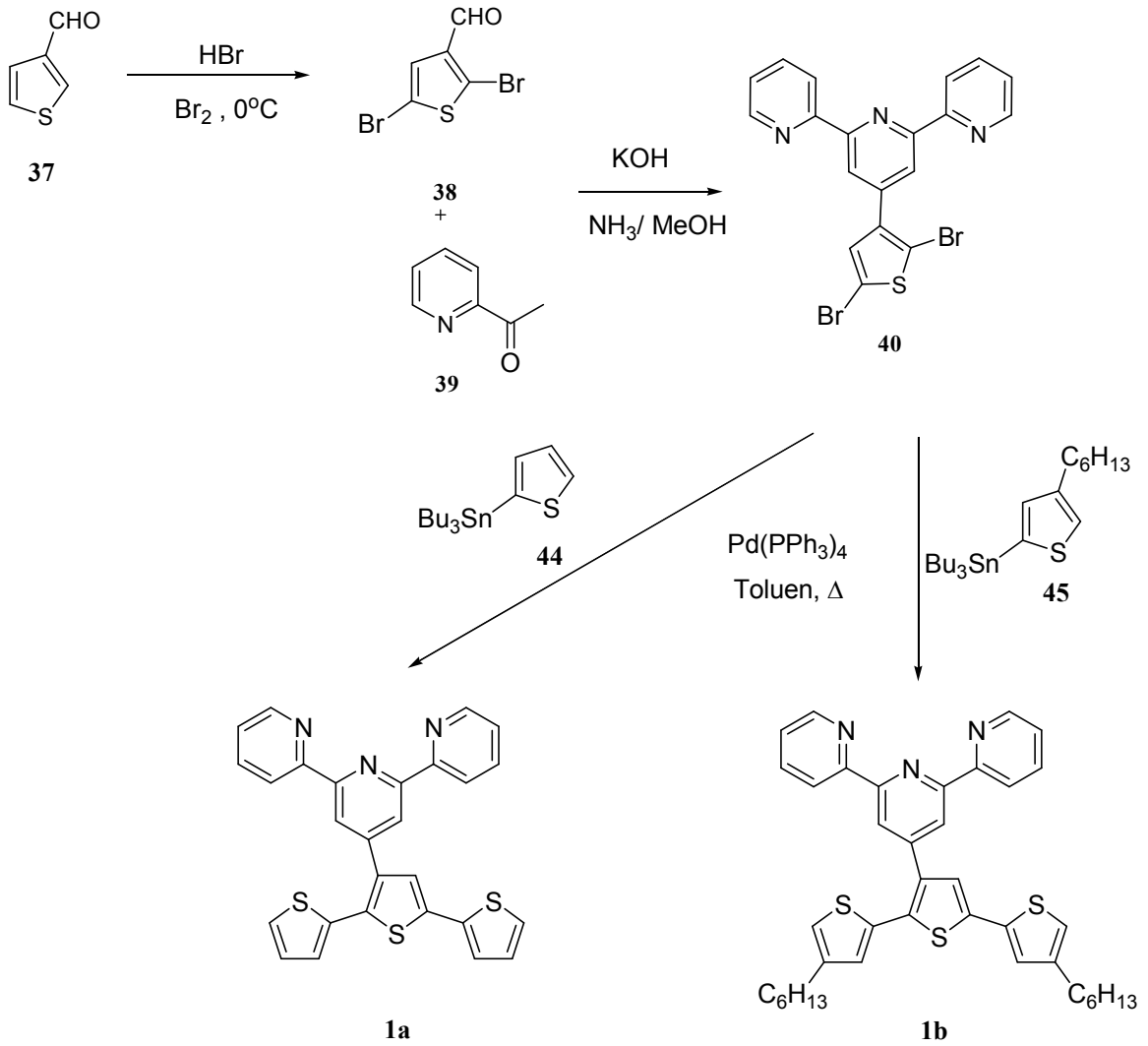


Şekil 42. ITO yüzeyine kaplanmış kopolimer filminin **P(2-ko-50)** 0,1 M TBAPF₆/ACN elektrolit çözeltisinde farklı zaman aralıklarında (10, 5, 2 s) redoks hallerine anahtarlanması suretiyle kaydedilen geçirgenlik değişimleri.

BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

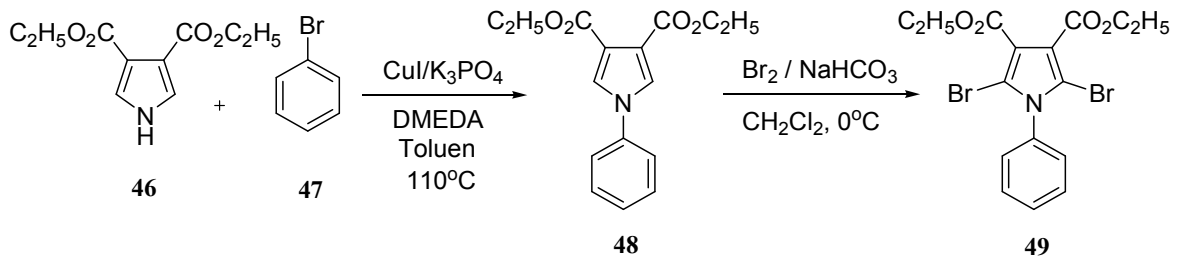
Çalışmanın ilk aşamasında hedef bileşikler **1a** ve **1b**'nin sentezi üzerinde çalışılmış ve üç kademelik tepkime dizisi üzerinden bileşiklerin sentezi gerçekleştirilmiştir.



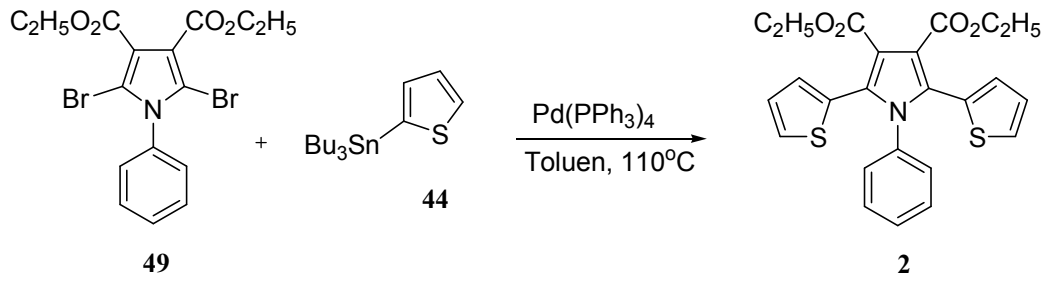
Elde edilen bileşiklerin **1a** ve **1b** yapı ve özellikleri spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. **1a** ve **1b** bileşiklerinin metal iyonları varlığındaki davranımı da ışınım davranımına yansıyan olası değişiklikler açısından araştırılmıştır. Her iki türevde Au ve Bi gibi 3^+ değerlikli metal iyonlar ile benzer şekilde karşı zayıf etkileşim gösterirken, özellikle Cu^{2+} ve Ni^{2+} gibi iyonlara karşı dikkat çekici düzeyde değişimler gözlenmiştir.

Çalışmanın bir sonraki aşamasında polimerizasyon üzerinde durulmuştur. Hedef bileşiklerden **1a**'nın polimerleştirilebildiği ancak **1b**'nin ise gerek homo ve gerekse kopolimerizasyon denemelerimizin maalesef sonuçsuz kaldığı not edilmiştir. Öte yandan, **1a**'dan elde edilen polimerin **P1a** elektrokimyasal ve optik özellikleri incelenmiş ve (Eg) bant boşluğu 2,04 eV olarak tespit edilmiştir. **P1a**'nın temel halde turuncu renkte olduğu ve yükseltgenmek suretiyle çeşitli renklere kademeli olarak anahtarlanabildiği, yani çokluektrokromik özellik gösterdiği önemle not edilmiştir.

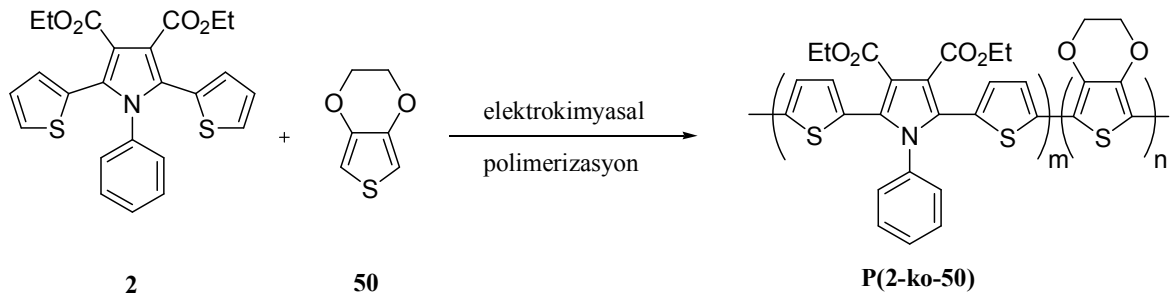
Çalışmanın ikinci aşamasında ise diğer hedef bileşiğin **2** sentezine geçilmiştir. Bu amaçla, dietil 1H-pirol-3,4-dikarboksilat (**46**) başlangıç bileşiği olarak seçilmiş ve iki kademedeki ilgili dibromüre **49** geçilmiştir.



Çalışmalarımız neticesinde, dibromüre **49**, metal katalizörü eşliğinde yapılan Stille kenetlenme tepkimesi ile verici birimler olarak tiyofen halkaları eklenmiştir.

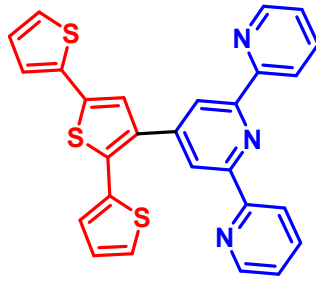
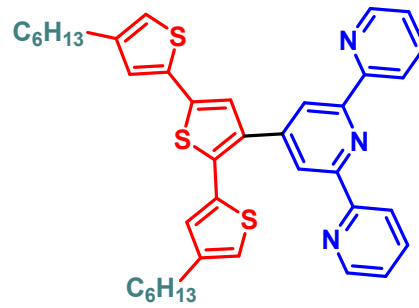
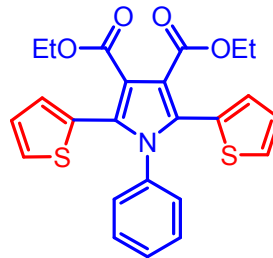


Elde edilen bileşiğin **2** yapı ve özellikleri spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Bileşik **2**'nin Au^{3+} iyonlarına karşı oldukça seçici ve duyarlı davrandığı ve bu iyonları yayınma spektrumu üzerinden tayin edebildiği önemle not edilmiştir. Dahası pirol esterin **2** elektrokromik uygulamaları için kopolimerizasyonu gerçekleştirilmiştir.



Kopolimerin, **P(2-ko-50)**, nötral halde pembe renkli olduğu ve beklendiği üzere elektrokromik uygulamalar için gerekli olan ITO yüzeyine kolaylıkla kaplanabildiği önemle not edilmelidir. Kopolimer filminin yükseltgenmek suretiyle multielektrokromik özellik gösterdiği; filmin pembe renkten açık mavi renge anahtarlandığı tespit edilmiştir.

Buraya kadar yapılan çalışmalarda, literatürde bilinmeyen yeni bir bileşik grubu **1a**, **1b** ve **2** tasarlanmış, bu bileşiklerin yapı ve özellikleri spektroskopik yöntemlerle (UV-Vis, lüminesans, FTIR, NMR, elementel analiz, kütle, döngülü voltametre) aydınlatılmıştır. Böylece, terpiridin ve pirol tabanlı yapıları içerisinde barındıran yeni bir bileşik grubu **1a**, **1b** ve **2**'nin bütün özellikleri spektroskopik yöntemlerle deşifre edilerek literatüre tanıtılmıştır. Ayrıca bu yeni bileşiklerin özelliklerine göre analitik ve/veya malzeme bilimlerine yönelik bazı uygulamaları (iyonlara karşı duyarlı algılayıcı ve/veya belirteç, polimer elektrokrom vb) denenmiştir.

**1a****1b****2**

Buraya kadar yapılan çalışmalardan elde edilen veriler, etki faktörü yüksek uluslararası dergilerde yayınlanmak üzere derlenecektir.

KAYNAKLAR

- Algi F., Cihaner, A., 2008. An Electroactive Polymeric Material and its Voltammetric Response Towards Alkali Metal Cations in Neat Water. *Tetrahedron Lett.*, 49: 3530-3533.
- Antila J. C., Baskin, J. M., Barder, T. E., Buchwald, S. L., 2004. Copper-Diamine-Catalyzed N-Arylation of Pyrroles, Pyrazoles, Indazoles, Imidazoles and Triazoles. *J. Org. Chem.*, 69: 5578-5587.
- Arcadi A., 2008. Alternative Synthetic Methods through New Developments in Catalysis by Gold. *Chem. Rev.*, 108: 3266-3325
- Argun A. A., Cirpan, A., Reynolds, J.R., 2003. The First Truly All-Polymer Electrochromic Devices. *Adv. Mater.*, 15: 1338-1341.
- Baldo M. A., O'Brien D. F., You Y., Shoustikov A., Sibley S., Thompson M. E., Forrest S. R., 1998. Highly Efficient Phosphorescent Emission From Organic Electroluminescent Devices. *Nature*, 395: 151-154.
- Baytekin T. A., Öztürk, G., Akkaya, E.U., 2001. Kaliks (4) Aren Tabanlı Moleküler Algılayıcıların Sentez ve Karakterizasyonu, *TÜBİTAK TBAG* Proje No. 100T037 1-20.
- Benniston A. C.; Copley, G. 2009. Lighting the way ahead with boron dipyrromethene (Bodipy) dyes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11, 4124-4131.
- Berridge R., Wright S. P., Skabara P. J., Dyer, A., Steckler T., Argun A. A., Reynolds J. R., Harrington R. W., Clegg W. 2007. Electrochromic Properties of a Fast Switching, Dual Colour Polythiophene Bearing Non-planar Dithiinoquinoxaline Units, *J. Mater.Chem.* , 17, 225.

- Bozdemir Ö. A., Büyükçakır, O., Akkaya, E.U., 2009. Novel Molecular Building Blocks Based on the Boradiazaindacene Chromophore: Applications in Fluorescent Metallosupramolecular Coordination Polymers, *Chem., Eur. J.*, 15: 3830-3838.
- Brabec C.J., Sariciftci, N.S., Hummelen J.C. 2001. Plastic Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.* 11: 15-26.
- Brouwer, Z. Li, C. ve He, C. 2008. Gold-Catalyzed Organic Transformations, *Chem. Rev.*, 108: 3239-3265.
- Callan J. F., De Silva A. P., Magri D. C., 2005. Luminescent Sensors and Switches in The Early 21st Century, *Tetrahedron*, 61: 8551-8588.
- Chen Y.-Y.; Tao, Y.-T.; Lin, H.-C., 2006. Novel Self-Assembled Metallo-Homopolymers and Metallo-alt-copolymer Containing Terpyridyl Zinc(II) Moieties, *Macromolecules* , 39: 8559-8566.
- Chiper M., Meier, M.A.R., Wouters, D., Hoepfner, S., Fustin, C.-A., Gohy, J.-F., Schubert, U.S., 2008. Supramolecular Self-Assembled Ni(II), Fe(II), and Co(II) ABA Triblock Copolymers, *Macromolecules*, 41: 2771-2777.
- Cihaner A., Alğı F., 2008. A New Conducting Polymer Bearing 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (BODIPY) Subunit: Synthesis and Characterization. *Electrochim. Acta*, 54: 786-792.
- Cihaner A., Alğı F., 2008. A Novel Neutral State Green Polymeric Electrochromic with Superior n- and p-Doping Processes: Closer to Red-Blue-Green (RGB) Display Realization. *Adv. Funct. Mater*, 18: 3583-3589.
- Cihaner A., Alğı F., 2008. An Electrochromic and Fluorescent Polymer Based on 1-(1-naphthyl)-2,5-di-2-thienyl-1H-pyrrole. *J. Electroanal. Chem*, 614: 101-106.

- Cihaner A., Algi F., 2008. Processable Electrochromic and Fluorescent Polymers Based on N-Substituted Thienylpyrrole. *Electrochim. Acta*, 54: 665-670.
- Cihaner A.; Algi, F. A, 2008. Novel Neutral State Green Polymeric Electrochromic with Superior n- and p-Doping Processes: Closer to Red-Blue-Green (RGB) Display Realization, *Adv. Funct. Mater.* 18: 3583.
- Collis G. E.; Burrell, K. A.; Scott, S. M.; Officer, D. L.; 2003. Toward Functionalized Conducting Polymers: Synthesis and Characterization of Novel α -(Styryl)terthiophenes, *J. Org. Chem.* 68: 8974.
- Constable E.C., Cargill, T.A.M.W., 1992. *J Chem. Soc. Dalton Trans.* , 3467.
- Corma A.; Leyva-Pe´rez A. ve Sabater M. J., 2011. Gold-Catalyzed Carbon–Heteroatom Bond-Forming Reactions, *Chem. Rev.*, 111, 1657-1712.
- Coşkun A., 2007. Ion Sensing And Molecular Logic in Supramolecular Systems, PhD Dissertation (Doktora Tezi). Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara, Türkiye.
- Czarnik A. W. 1997. *Chemosensors of Ion and Molecule Recognition*, Kluwer: Dordrecht. 251 p.
- Czarnik A. W. 1993. *Fluorescent Chemosensors for Ion and Molecule Recognition*, ACS Symp. Ser. American Chemical Society: Washington, DC, 538 p.
- Czarnik A. W., 1997. *Chemosensors of Ion and Molecule Recognition*, Kluwer: Dordrecht.
- De Silva A. P.; Gunaratne, H. Q. N.; Gunnlaugsson, T.; Huxley, A. J. M.; McCoy, C. P.; Rademacher, J. T.; Rice, T. E., 1997. Signaling Recognition Events with Fluorescent Sensors and Switches. *Chem. Rev.*, 97: 1515.

- Dobrawa R.; Lysetska, M.; Ballester, P.; Grüne, M.; Würthner, F., 2005. Fluorescent Supramolecular Polymers: Metal Directed Self-Assembly of Perylene Bisimide Building Blocks, *Macromolecules*, 38, 1315.
- Dong M.; Wang, Y.W.; Peng, Y. 2010. Highly Selective Ratiometric Fluorescent Sensing for Hg^{2+} and Au^{3+} , Respectively, in Aqueous Media. *Organic Letters*, 12, (22): 5310-5313.
- Dumur F.; Mayer, C.R.; Dumas, E.; Marrot, J.; Secheresse, F.; 2007. Synthesis of valuable terpyridine building blocks to generate a variety of metallodendrons by the convergent approach *Tetrahedron Lett.*, 48, 4143-4146.
- E. Jimenez-Nunez ve A. M. Echavarren, 2008. Gold-Catalyzed Cycloisomerizations of Enynes: A Mechanistic Perspective, *Chem. Rev.* 108: 3326.
- Egorova O.A.; Seo, H.; Chatterjee, A.; Ahn, K.H. 2010. Reaction-Based Fluorescent Sensing of Au(I)/Au(III) Species: Mechanistic Implications on Vinylgold Intermediates., *Organic Letters*, 12, (3), 401-403.
- Friend R.H.; Gymer, R.W.; Holmes, A.B.; Burroughes, J.H.; Marks, R.N.; Taliani, C.; Bradley, D.D.C.; Dos Santos, D.A.; Bredas, J.L.; Logdlund, M.; Salaneck, W.R., 1999. Electroluminescence in conjugated polymers *Nature* , 397, 121.
- Gorin D. J. ve F. D. Toste, 2007. Relativistic Effects in Homogeneous Gold Catalysis *Nature*, 446, 395.
- Gorin D. J.; Toste, F. D., 2007. Relativistic Effects in Homogeneous Gold Catalysis, *Nature*, 446, 395–403.
- Gratzel M., 2003. Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Photochem. Photobiol. C*, 4: 145.

- Gülçür M., 2006. Organik Işık Yayan Cihazlarda Kullanılmak Üzere Okzadiazol içeren Konjuge Bileşiklerin Sentezi, (Y.Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, TR.
- Gunbas G. E.; Camurlu, P.; Akhmedov, I. M.; Tanyeli, C.; Önal, M.; Toppare, L., 2008. A Fast Switching, Low Band Gap, p- and n- Dopable, Donor-Acceptor Type Polymer, *J. Electroanal. Chem.*, 615, 75.
- Gunderman K.D., 1974. Recent Advances in Research on the Chemiluminescence of Organic Compound. *Top. Current. Chem*, 46: 61.
- Hanabusa K.; Nakano, K.; Koyama, T.; Shirai, H.; Hojo, N.; Kuroseb, A., 1990. *Makromol. Chem.*, 191, 391.
- Harvey E. N., 1957. A History of Luminescence, *American Philosophical Society*, Philadelphia, Pa.
- Hashmi A.S. K. ve G. J. Hutchings, 2006. Gold Catalysis, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, 45, 7896.
- Hashmi A.S. K., 2007. Gold-Catalyzed Organic Reactions, *Chem. Rev.*, 107, 3180-3211.
- Hickey J. L.; Ruhayel, R. A.; Barnard, P. J.; Baker, M. V.; Berners-Price, S. J.; Filipovska, A., 2008. Mitochondria-Targeted Chemotherapeutics: The Rational Design of Gold(I) N-Heterocyclic Carbene Complexes That Are Selectively Toxic to Cancer Cells and Target Protein Selenols in Preference to Thiols, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 12570–12571.
- Hofmeier H., Hoogenboom, R. Wouters, M. E. L.; Schubert, U. S., 2005. High Molecular Weight Supramolecular Polymers Containing Both Terpyridine Metal Complexes

and Ureidopyrimidinone Quadruple Hydrogen-Bonding Units in the Main Chain, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 2913.

Holder E., Langeveld B. M. W., Schubert U. S., 2005. New Trends in the Use of Transition Metal-Ligand Complexes for Applications in Electroluminescent Devices. *Adv. Mater.*, 17: 1109.

Hou Q.; Zhou, Q.; Zhang, Y.; Yang, W.; Yang, R.; Cao, Y.; 2004, Synthesis and Electroluminescent Properties of High-Efficiency Saturated Red Emitter Based on Copolymers from Fluorene and 4,7-Di(4-hexylthien-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole, *Macromolecules*, 37, 6299-6305.

Hulanicki A.; Glab, S.; Ingman, F., 1991. Chemical Sensors definitions and classification, *Pure and Appl. Chem.* 63, (9), 1247-1250.

İçli M.; Pamuk, M.; Algi, F.; Önal, A. M.; Cihaner, 2010. A Donor–Acceptor Polymer Electrochromes with Tunable Colors and Performance, *Chem. Mater.*, 22, 4034.

İçli M.; Pamuk, M.; Algi, F.; Önal, A. M.; Cihaner, A., 2010. A new soluble neutral state black electrochromic copolymer via a donor–acceptor approach, *Org. Electron.*, 11, 1255.

Jeppesen J.O; Bahring, S., Molecular Sensors, from, http://www.joigroup.sdu.dk/vis_projects.php?sti=2.

Kimura M.; Horai, T.; Hanabusa, K.; Shirai, H., 1998. Fluorescence Chemosensor for Metal Ions Using Conjugated Polymers, *Adv. Mater.*, 10, 459.

Kitamura C.; Tanaka, S.; Yamashita, Y., 1994. Synthesis of new narrow bandgap polymers based on 5,7-di(2-thienyl)thieno[3,4-b]pyrazine and its derivative, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 13, 1585.

- Kitamura C.; Tanaka, S.; Yamashita, Y., 1996. Design of Narrow-Bandgap Polymers. Syntheses and Properties of Monomers and Polymers Containing Aromatic-Donor and o-Quinoid-Acceptor Units, *Chem. Mater.* , 8, 570.
- Krause N. ve Winter, C. 2011. Gold-Catalyzed Nucleophilic Cyclization of Functionalized Allenes: A Powerful Access to Carbo- and Heterocycles, *Chem. Rev.*, 111, 1994-2009.
- Li Z.; Brouwer, C.; He, C., 2008. Gold-catalyzed organic transformations, *Chem. Rev.*, 108, 3239-3265.
- Lippard S. L., Berg J. M., 1994. *Principles of Bioinorganic Chemistry*; University Science Books: New York, Chapter 6.
- Loudet A.; Burgess, K., 2007. BODIPY Dyes and Their Derivatives: Syntheses and Spectroscopic Properties, *Chem. Rev.*, 107, 4891.
- Marcel-Dekker, 2004. Ion sensors in Encyclopedia of Supramolecular Chemistry, Inc., 566-578.
- Martinez-Manez R.; Sancenon, F., 2003. Fluorogenic and Chromogenic Chemosensors and Reagents for Anions, *Chem. Rev.*, 103, 4419-4476.
- McQuade D.T.; Pullen, A.E.; Swager, T.M., 2000. Conjugated Polymer-Based Chemical Sensors, *Chem. Rev.* 100, 2537.
- Miroshnychenko V.; Rodríguez-Fernández, J.; Pastoriza-Santos, I.; Funston, A. M.; Novo, C.; Mulvaney, P.; Liz-Marzán, L. M.; García de Abajo, F. J. 2008, Modelling the optical response of gold nanoparticles, *Chem. Soc. Rev.*, 37, 1792-1805.

- Musmanni S.; Ferraris, J. P., 1993. Preparation and characterization of conducting polymers based on 1,3-di(2-thienyl)benzo [c]thiophene, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2, 172.
- Nazeeruddin M. K., Gratzel M., 2004. in *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Vol. 9 (Eds.: J. A. McCleverty, T. J. Meyer), *Elsevier*, Dordrecht, chap. 16.
- Ott C., Kranenburg, J.M., Guerrero-Sanchez, C., Hoepfner, S., Wouters, D., Schubert, U.S., 2009. Supramolecular Assembly via Noncovalent Metal Coordination Chemistry: Synthesis, Characterization, and Elastic Properties, *Macromolecules*, 42, 2177.
- Pamuk M.; Tirkeş, S.; Cihaner, A.; Algi, F., 2010. A new low-voltage-driven polymeric electrochromic, *Polymer*, 51, 62.
- Potts K. T.; Usifer, D. A., 1998. Polymers and polymer-metal complexes containing pendent 2,2':6',2"-terpyridinyl ligands, *Macromolecules*, 21, 1985.
- Rosi N. I.; Mirkin, C. A. 2005, Nanostructures in Biodiagnostics, *Chem. Rev*, 105, 1547–1562.
- Skotheim T. A., Reynolds, J. R., 2007. *Handbook of Conducting Polymers, Theory, Synthesis, Properties and Characterization*, 3rd Ed., CRC Press Taylor&Francis Group, Bacon.
- Skotheim T. A., Reynolds J. R. 2007. *Handbook of Conducting Polymers, Processing and Applications*, 3rd Ed., CRC Press Taylor&Francis Group, Bacon.
- Sonmez, G., Shen, C.K.F.; Rubin, Y.; Wudl, F., 2004. A Red, Green, and Blue (RGB) Polymeric Electrochromic Device (PECD): The Dawning of the PECD Era, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* , 43, 1498.

- Sonmez, G.; Sonmez, H.B.; Shen, C.K.F.; Jost, R.W.; Rubin, Y.; Wudl, F., 2005. A Processable Green Polymeric Electrochromic, *Macromolecules*, 38, 669.
- Sperotto, E.; van Klink, G. P. M.; van Koten, G.; de Vries, J. G.; 2010. The mechanism of the modified Ullmann reaction, *Dalton Trans.*, 39, 10338–10351.
- Steed J. W., Turner D. R., Wallace K. J., 2007. in *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*, John Wiley & Sons Ltd.: Chichester, England, pp. 28-105.
- Stutzmann, N.; Friend, R.H.; Sirringhaus, H., 2003. Self-Aligned, Vertical-Channel, Polymer Field-Effect, Transistors, *Science*, 299, 1881.
- Tang, B.; Yu, F.; Li, P.; Tong, L.; Duan, X.; Xie, T.; Wang, X., 2009. A Near-Infrared Neutral pH Fluorescent Probe for Monitoring Minor pH Changes: Imaging in Living HepG2 and HL-7702 Cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 3016–3023.
- Ulrich, G.; Zissel, R.; Harriman, A., 2008. The Chemistry of Fluorescent Bodipy Dyes: Versatility Unsurpassed, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 1184.
- Vaddiraju S., Mathai M., Kymakis E., Papadimitrakopoulos F., 2007. Radical Salt-Doped Hole Transporters in Organic Photovoltaic Devices, *Chem. Mater.* 19: 4049.
- Valeur B., 2001. *Molecular Fluorescence*, Wiley-VCH: Weinheim, Germany. 381 p
- Vangeneugden, D. L.; Kiebooms, R. H. L.; Vanderzande, D. J. M.; Gelan, J. M., 1999. *J. V. Synth. Met.*, 101, 120.

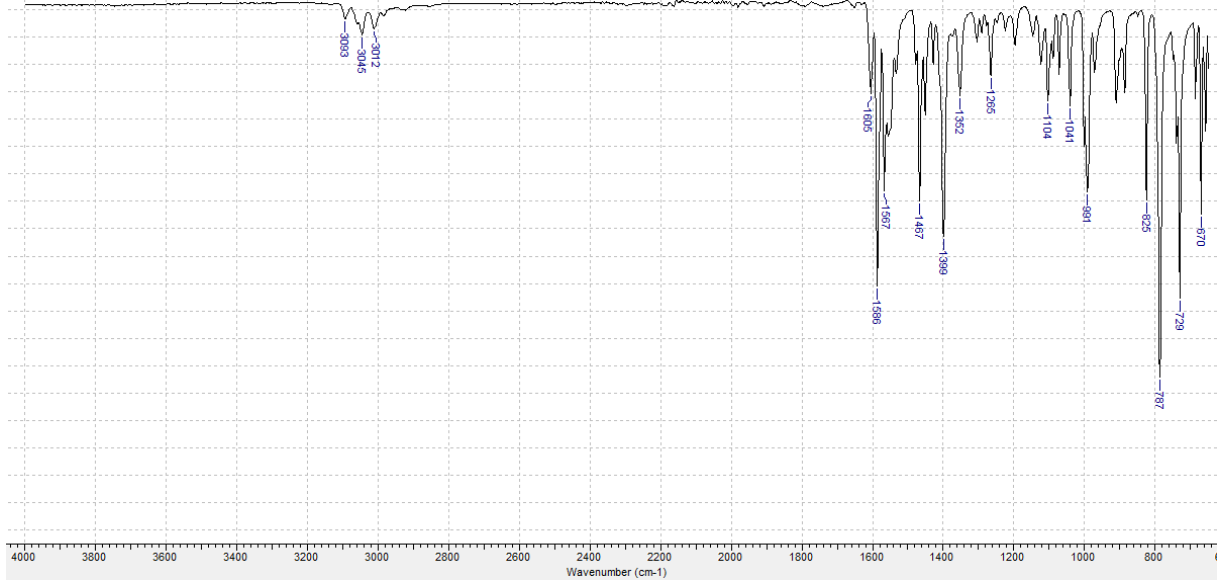
- Veldman D., Bastiaansen J. J. A. M., Langeveld-Voss B. M. W., Sweelssen J., Koetse M. M., Meskers S. C. J., Janssen René' A. J., 2006. Photoinduced Charge and Energy Transfer in Dye-Doped Conjugated Polymers, *Thin Solid Films*, 581: 511-512.
- Wang, J.; Lin, W.; Yuan, L.; Song, J.; Gao, W. 2011. Development of a Reversible Fluorescent Gold Sensor with High Selectivity, *Chem. Commun.*, 47, 12506-12508.
- Wang, J.B., Wu, Q.Q., Min, Y.Z., Liu, Y.Z., Song, Q.H., 2012. A Novel fluorescent probe for Au(III)/Au(I) ions based on an intramolecular hydroamination of a BODIPY derivatives and its application to bioimaging. *Chem. Commun.*, 48, 744-746.
- Wang, Z.; Ma, L., 2009. Gold nanoparticle probes, *Coord. Chem. Rev.*, 253, 1607–1618.
- White E. H., 1974. Chemically Produced Excited States. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng*, 13: 229.
- Yu, S.-C, Kwok, C.-C, Chan, W.-K, Che, C.-M, 2003. Self-Assembled Electroluminescent Polymers Derived from Terpyridine-Based Moieties, *Adv. Mater.*, 15, 1643.
- Zhang, Y.; Murphy, C. B.; Jones, W. E., 2009. Poly[p-(phenyleneethynylene)-alt-(thienyleneethynylene)] Polymers with Oligopyridine Pendant Groups: Highly Sensitive Chemosensors for Transition Metal Ions, *Macromol.*, 35, 630.
- Ziessel, R.; Ulrich, G.; Ziessel, R.; Harriman, A., 2007. *New J. Chem.* 31, 496.

EKLER

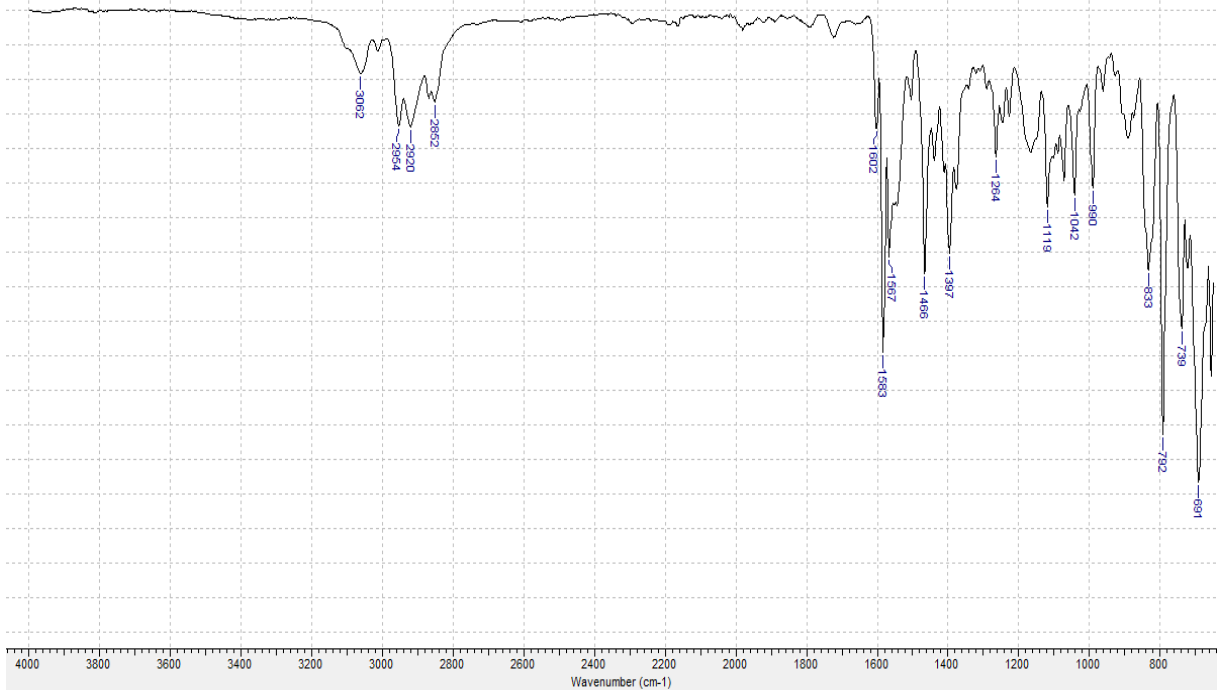
Sayfa No

Ek 1. 3-(2,6-di(2-ridil)piridin)- 2,5-dibromo tiyofen (40) FT-IR spektrumu	II
Ek 2. 2-(4-(2,5-bis (tiyofen-2-il) tiyofen-3-il) - 6 - (piridin-2-il) piridin-2-il) piridin (1a) FT-IR spektrumu.....	II
Ek 3. 2-(4-(2,5-bis (4-hekziltiyofen-2-il) tiyofen-3-il) - 6 - (piridin-2-il) piridin-2-il) piridin (1b) FT-IR spektrumu	III
Ek 4. Dietil 1-fenil-1H-pirol-3,4-dikarboksilat (48) FT-IR spektrumu.....	III
Ek 5. Dietil 1-fenil 2,5-dibrom-1H-pirol-3,4-dikarboksilat (49) FT-IR spektrumu.....	IV
Ek 6. Dietil 1-fenil 2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-3,4-dikarboksilat (2) FT-IR spektrumu.....	IV
Ek 7. Dietil 1-fenil-1H-pirol-3,4-dikarboksilat (48) kütle spektrumu.....	V
Ek 8. Dietil 1-fenil 2,5-dibrom-1H-pirol-3,4-dikarboksilat (49) kütle spektrumu	V
Ek 9. Dietil 1-fenil 2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-3,4-dikarboksilat (2) kütle spektrumu.....	VI

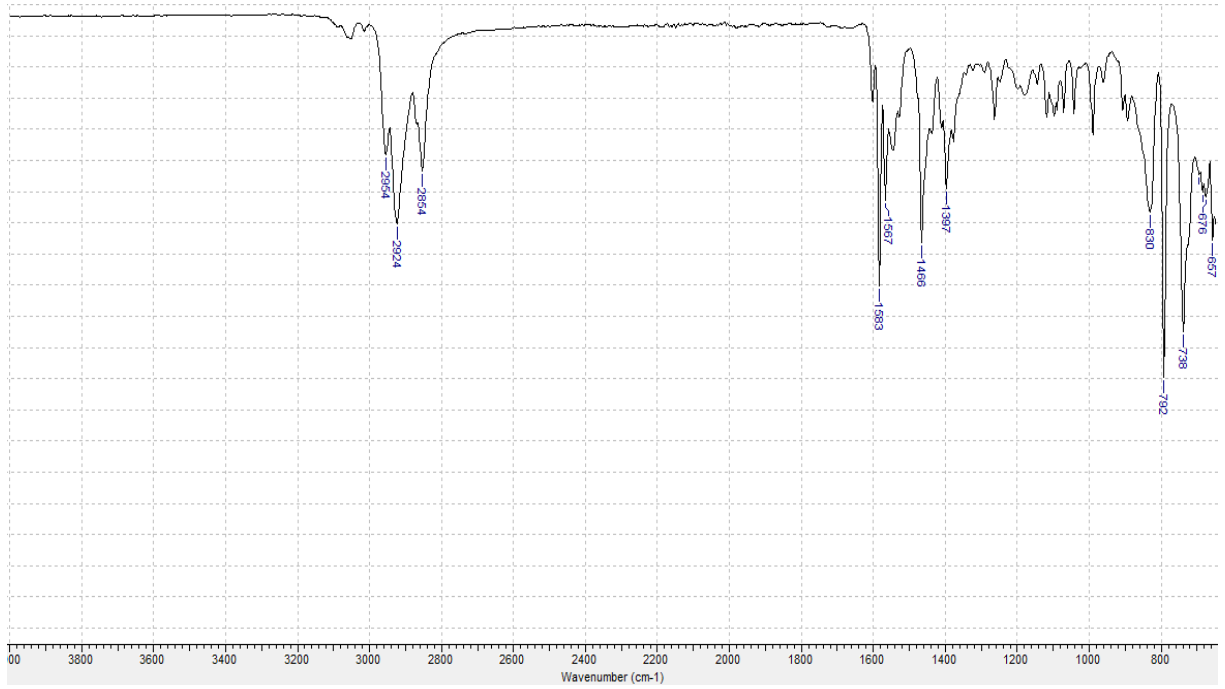
EKLER



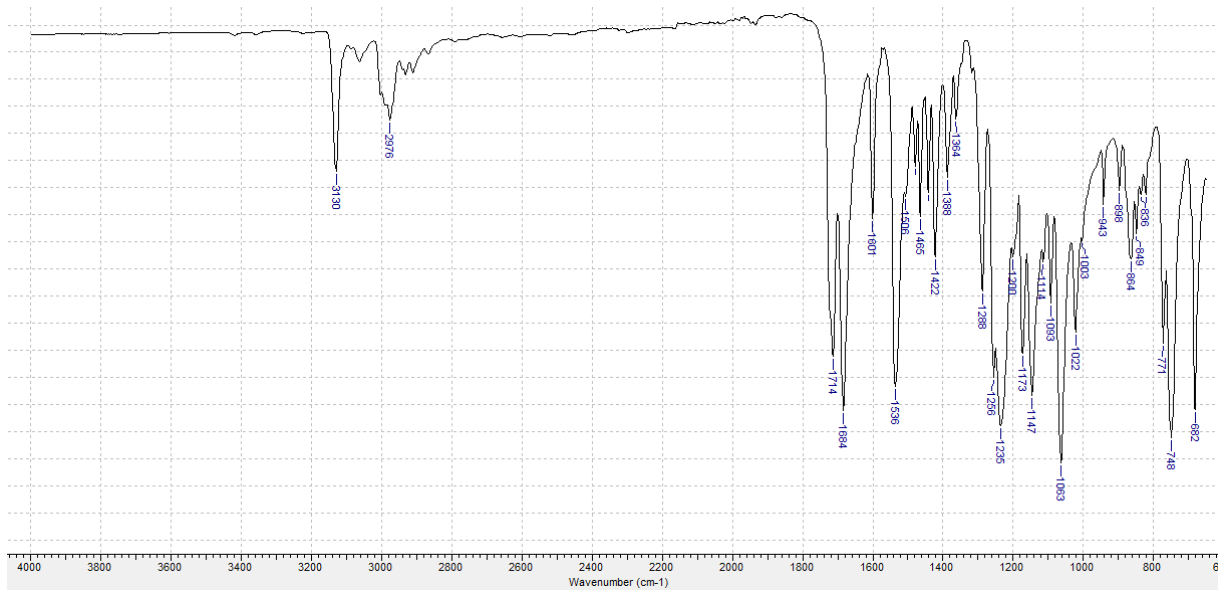
Ek 1. 3-(2,6-di(2-pyridil)piridin)- 2,5-dibromo tiyofen (40) FT-IR spektrumu.



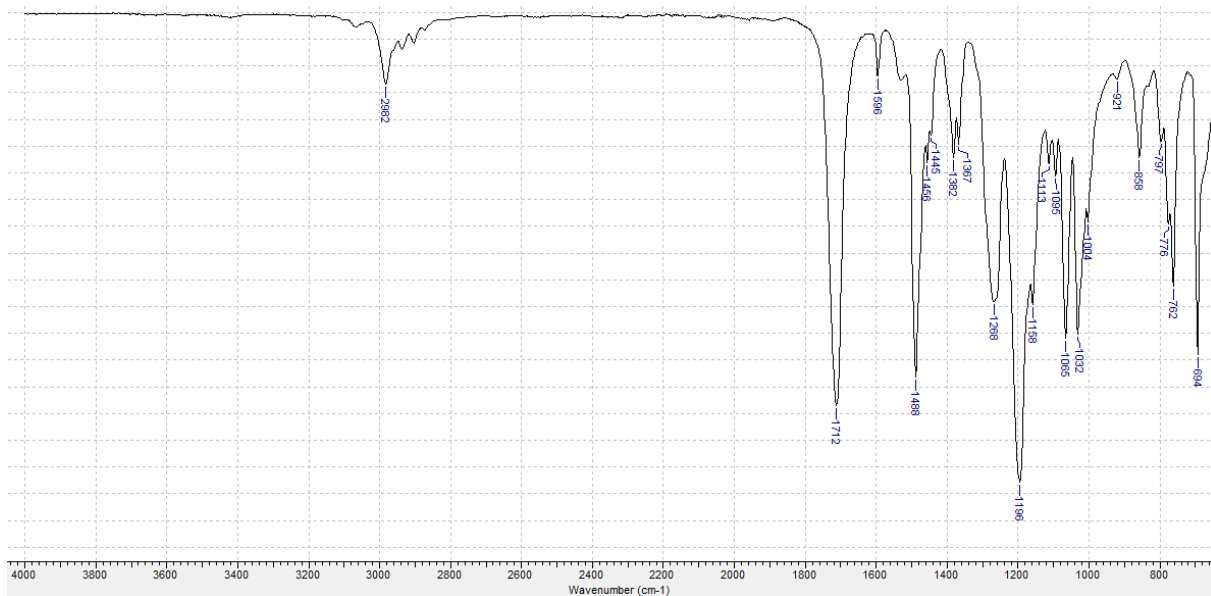
Ek 2. 2-(4-(2,5-bis (tiyofen-2-il) tiyofen-3-il) -6- (piridin-2-il) piridin-2-il) piridin (1a) FT-IR spektrumu.



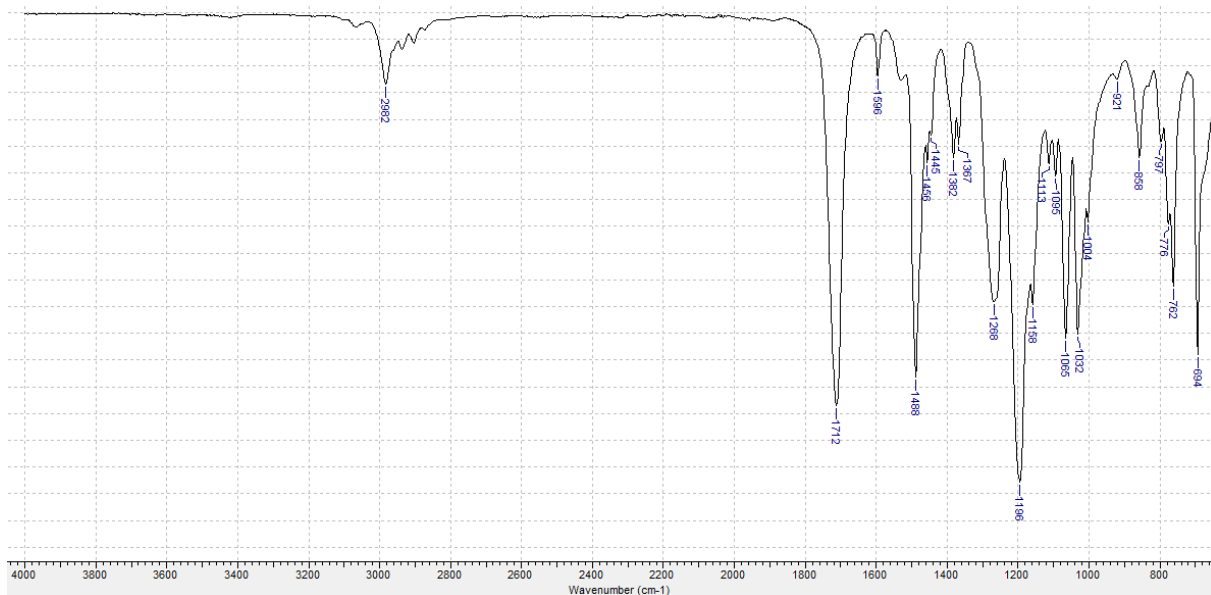
Ek 3. 2-(4-(2,5-bis (4-hekziltiyofen-2-il) tiyofen-3-il) - 6 - (piridin-2-il) piridin-2-il) piridin (1b) FT-IR spektrumu.



Ek 4. Dietil 1-fenil-1H-pirol-3,4-dikarboksilat (48) FT-IR spektrumu.



Ek 5. Dietyl 1-fenil 2,5-dibrom-1H-pirol-3,4-dikarboksilat (49) FT-IR spektrumu.



Ek 6. Dietyl 1-fenil 2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-3,4-dikarboksilat (2) FT-IR spektrumu.

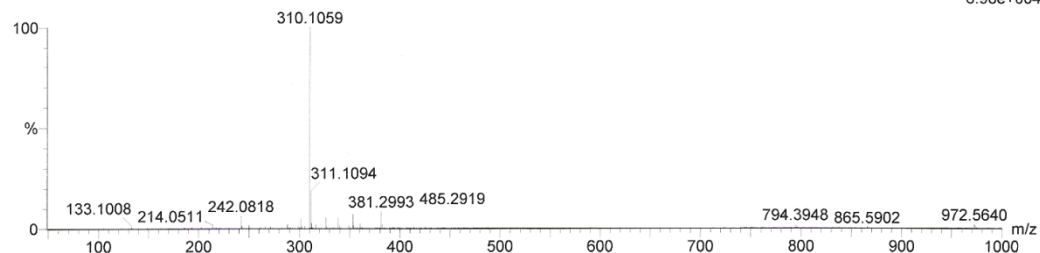
Elemental Composition Report

Single Mass Analysis

Tolerance = 10.0 PPM / DBE: min = -1.5, max = 100.0
 Element prediction: Off
 Number of isotope peaks used for i-FIT = 3

Monoisotopic Mass, Even Electron Ions
 1 formula(e) evaluated with 1 results within limits (all results (up to 1000) for each mass)
 Elements Used:
 C: 9-16 H: 8-19 N: 1-1 O: 4-4 Na: 0-1
 20120620_8384-11_02 18 (0.707) Cm (1:25)

1: TOF MS ES+
6.98e+004



Mass	Calc. Mass	mDa	PPM	DBE	i-FIT	i-FIT (Norm)	Formula
310.1059	310.1055	0.4	1.3	8.5	468.2	0.0	C16 H17 N O4 Na

Ek 7. Dietyl 1-fenil-1H-pirol-3,4-dikarboksilat (48) kütle spektrumu.

Elemental Composition Report

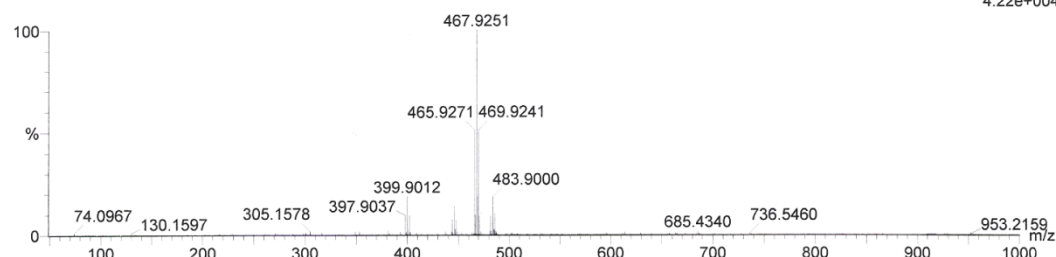
Single Mass Analysis

Tolerance = 100.0 PPM / DBE: min = -1.5, max = 100.0
 Element prediction: Off
 Number of isotope peaks used for i-FIT = 3

Monoisotopic Mass, Even Electron Ions
 1 formula(e) evaluated with 1 results within limits (all results (up to 1000) for each mass)
 Elements Used:
 C: 9-17 H: 8-19 N: 1-1 O: 4-4 Na: 0-1 Br: 2-2

20120620_8384-13_02 5 (0.206) Cm (1:25)

1: TOF MS ES+
4.22e+004



Mass	Calc. Mass	mDa	PPM	DBE	i-FIT	i-FIT (Norm)	Formula
465.9271	465.9266	0.5	1.1	8.5	321.8	0.0	C16 H15 N O4 Na Br2

Ek 8. Dietyl 1-fenil 2,5-dibrom-1H-pirol-3,4-dikarboksilat (49) kütle spektrumu.

Elemental Composition Report

Single Mass Analysis

Tolerance = 100.0 PPM / DBE: min = -1.5, max = 100.0

Element prediction: Off

Number of isotope peaks used for i-FIT = 3

Monoisotopic Mass, Even Electron Ions

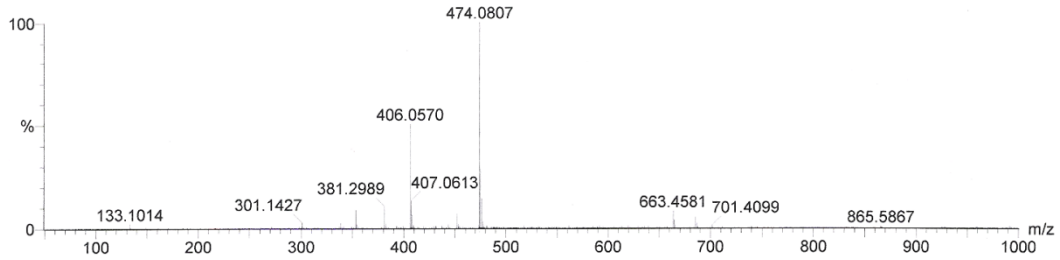
1 formula(e) evaluated with 1 results within limits (all results (up to 1000) for each mass)

Elements Used:

C: 9-24 H: 8-23 N: 1-1 O: 4-4 Na: 0-1 S: 2-2

20120620_8384-14_01 25 (0.965) Cm (1:25)

1: TOF MS ES+
9.53e+004



Minimum: -1.5
Maximum: 100.0 100.0 100.0

Mass	Calc. Mass	mDa	PPM	DBE	i-FIT	i-FIT (Norm)	Formula
474.0807	474.0810	-0.3	-0.6	14.5	414.2	0.0	C24 H21 N O4 Na S2

Ek 9. Diethyl 1-phenyl 2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-3,4-dikarboksilat (2) kütle spektrumu

ŞEKİLLER

	Sayfa No
Şekil 1. Jablonski enerji diyagramı	1
Şekil 2. Moleküler algılayıcının şematik olarak gösterimi.....	2
Şekil 3. Işık etkisiyle elektron aktarımı (PET) şematik görünümü ...	4
Şekil 4. İçsel yük aktarımı algılayıcıların (ICT) spektral yer değişimleri....	5
Şekil 5. Ekzimer (Excimer) oluşumu.....	5
Şekil 6. Bağ geçişli enerji aktarımı (DEXTER).....	6
Şekil 7. Boşluk geçişli enerji aktarımı (FÖRSTER).....	6
Şekil 8. Dibromun 38 ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃).....	28
Şekil 9. Tepkime için olası bir mekanizma.....	30
Şekil 10. Bileşiğin 41 ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃).....	31
Şekil 11. Terpiridinin 40 ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃).....	32
Şekil 12. Terpiridinin 40 ¹³ C NMR spektrumu (CDCl ₃).....	32
Şekil 13. Hedef Bileşiğin 1a ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃).....	34
Şekil 14. Hedef Bileşiğin 1a ¹³ C NMR spektrumu (CDCl ₃).....	34
Şekil 15. Bileşiğin 1a (10 ⁻⁴ M) etanol içerisindeki soğurma ve yayınma spektrumları.....	35
Şekil 16. Hedef bileşiğin 1b ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃).....	36
Şekil 17. Hedef bileşiğin 1b ¹³ C NMR spektrumu (CDCl ₃).....	36
Şekil 18. Bileşiğin 1b 'nin (20µM) asetonitril içerisindeki yayınma spektrumu	37
Şekil 19. Farklı metal iyonlarının varlığında 1a 'nın yaptığı ışımının gösterdiği değişimler (Tüm iyon derişimleri 387 µM)	39
Şekil 20. Değişen Cu ²⁺ derişimleri ile 1a 'nın yaptığı ışımadaki değişim	40
Şekil 21. Bileşik 1a 'nın 0.1 M TBABF ₄ /DKM içerisindeki döngülü voltametri (referans elektrot: Ag/AgCl).....	41
Şekil 22. Bileşik 1a 'nın (0.1 M TBABF ₄ /DKM) elektropolimerizasyon (Referans elektrot: Ag/AgCl, tarama hızı: 100 mV/s)	42

Şekil 23. 0.1 M TBABF ₄ /DKM ortamında (a) farklı tarama hızlarında (i: 20 mV/s, ii: 40 mV/s, iii: 60 mV/s, iv: 80 mV/s, v: 100 mV/s alınan P1a 'nın redoks davranımı ve (b) P1a 'nın redoks sinyallerinin akım değerleri ile tarama hızı arasındaki ilişki (RE: Ag/AgCl).....	43
Şekil 24. Polimerin P1a (0.1 M TBABF ₄ /DKM) spektroeletrokimyasal davranımı (RE: Ag-tel, CE: ITO)	44
Şekil 25. Yükseltgen katılma ve Cu(I)/Cu(III) transmetalasyon adımları için olası adımlar	47
Şekil 26. σ -bağı aracılığı ile katalitik döngü basamakları	47
Şekil 27. π kompleksleşme aracılığı ile katalitik döngü basamakları	48
Şekil 28. Bileşiğin 48 ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃).....	49
Şekil 29. Bileşiğin 48 ¹³ C NMR spektrumu (CDCl ₃).....	49
Şekil 30. Bileşik 49 ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃).....	50
Şekil 31. Bileşiğin 49 ¹³ C NMR spektrumu (CDCl ₃).....	51
Şekil 32. Hedef Bileşik 2 ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃)	52
Şekil 33. Hedef Bileşik 2 ¹³ C NMR spektrumu (CDCl ₃)	52
Şekil 34. Bileşik 2 'nin (40 μ M) asetonitril içerisindeki soğurma ve yayınma spektumları	53
Şekil 35. Prol esterin 2 (4 μ M) eşit derişimdeki çeşitli metal iyonları (Ag ⁺ , Au ³⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ⁺ , Cu ²⁺ , Fe ²⁺ , Li ⁺ , Mn ²⁺ , Ni ²⁺ , Pb ²⁺ , Pt ²⁺ ve Zn ²⁺) varlığında kaydedilen yayınma spektumları (CH ₃ CN).....	54
Şekil 36. Prol esterin 2 (20 μ M) Au ³⁺ iyonları (yukarıdan aşağıya doğru 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ve 10 ekv) ile spektrofotometrik titrasyonu (CH ₃ CN).	54
Şekil 37. Prol esterin 2 inert atmosfer altında ve 0,1 M TBAPF ₆ /ACN elektrolit çözeltisinde kaydedilen döngülü voltamogramı (1,9 x 10 ⁻³ M).	55
Şekil 38. a) Prol esterin 2 'nin b) EDOT'un inert atmosfer altında ve 0,1 M TBAPF ₆ /ACN elektrolit çözeltisinde kaydedilen döngülü voltamogramı (1,9 x 10 ⁻³ M).	56

Şekil 39. Polimerlerin PEDOT'un P50 (siyah) ve P(2-ko-50) (kırmızı) inert atmosfer altında ve 0,1 M TBAPF ₆ /ACN elektrolit çözeltisinde kaydedilen döngülü voltamogramları.	57
Şekil 40. Kopolimerin P(2-ko-50) 0,1 M TBAPF ₆ /ACN elektrolit çözeltisinde çeşitli tarama hızlarında kaydedilen döngülü voltamogramları.	57
Şekil 41. ITO yüzeyine kaplanmış kopolimerin P(2-ko-50) a) spektroelektrokimyasal davranımı. b) elektrokromik olarak (pembeden açık mavi renge) anahtarlanması.....	58
Şekil 42. ITO yüzeyine kaplanmış kopolimer filminin P(2-ko-50) 0,1 M TBAPF ₆ /ACN elektrolit çözeltisinde farklı zaman aralıklarında (10, 5, 2 s) redoks hallerine anahtarlanması suretiyle kaydedilen geçirgenlik değişimleri.	59

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Zahide ÖZTAŞ

Doğum Yeri : Dinar/Afyon

Doğum Tarihi : 20/10/1986

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Uludağ Üniversitesi, Kimya Bölümü

Yüksek Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enst., Fen-Edebiyat Fak., Kimya Bölümü

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

Yayımlar -SCI -

A Neutral State Yellow to Navy Polymer Electrochrome with Pyrene Scaffold.

Özkut, M. İ.; Öztaş, Z.; Algi, F.; Cihaner, A., *Organic Electronics*, **2011**, 12, 1505-1511.

Members of CMY Color Space: Cyan and Magenta Colored Polymers Based on Oxadiazole Acceptor Unit

Özkut, M. İ.; Algi, M. P.; Öztaş, Z.; Algi, F.; Önal, A. M.; Cihaner, A. *Macromolecules*, **2012**, 45, 729-734.

Katıldığı projeler

Terpiridin Ünitesi İçeren Yeni Bir Polimer Elektrokromun Sentezi ve Özelliklerinin Tanımlanması Tübitak 110T488 no'lu proje asistanı.

Yeni Fonsiyonel Fotokromik Malzemelerin Sentezi, Özellikleri ve Uygulamaları Tübitak 110T871 no'lu proje asistanı.

İLETİŞİM

E-posta adresi: zahideoztass@hotmail.com