

**BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YENİ DİARİLİRİDAZİNONLARIN VE BİTİYAZOL İÇEREN**  
**DİARİLETENLERİN SENTEZİ, FOTOKROMİK VE FLORESANS ÖZELLİKLERİ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**  
**DOKTORA TEZİ**  
**LEYLA GÜNDOĞDU**

**TEMMUZ 2016**

**BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YENİ DİARİLPİRİDAZİNONLARIN VE BİTİYAZOL İÇEREN  
DİARİLETENLERİN SENTEZİ, FOTOKROMİK VE FLORESANS ÖZELLİKLERİ**

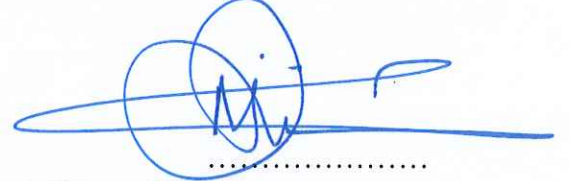
**KİMYA ANABİLİM DALI  
DOKTORA TEZİ  
Leyla GÜNDOĞDU**

**DANIŞMAN: Prof. Dr. Mahmut KÖSE**

**ZONGULDAK  
Temmuz 2016**

**KABUL:**

Leyla GÜNDOĞDU tarafından hazırlanan “Yeni Diarilpiridazinonların ve Bitiyazol İçeren Diariletlenlerin Sentezi, Fotokromik ve Floresans Özellikleri” başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalında Doktora Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir. 15/07/2016



**Danışman:** Prof. Dr. Mahmut KÖSE

Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü

**Üye:** Prof. Dr. Özden ÖZEL GÜVEN

Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü



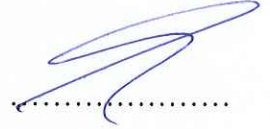
**Üye:** Doç. Dr. Nevin KANIŞKAN

Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü



**Üye:** Yrd. Doç. Dr. Ersin ORHAN

Düzce Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü



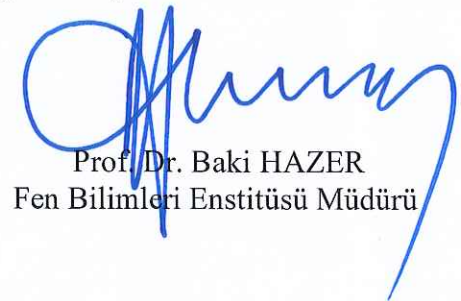
**Üye:** Yrd. Doç. Dr. Jülide YENER

Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü



**ONAY:**

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım. ....../....../2016



Prof. Dr. Baki HAZER  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

*“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”*



Leyla GÜNDOĞDU

## ÖZET

**Doktora Tezi**

### **YENİ DIARİLPIRIDAZİNONLARIN VE BİTİYAZOL İÇEREN DIARİLETENLERİN SENTEZİ, FOTOKROMİK VE FLORESANS ÖZELLİKLERİ**

**Leyla GÜNDOĞDU**

**Bülent Ecevit Üniversitesi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mahmut KÖSE**

**Temmuz 2016, 145 Sayfa**

Bu araştırmanın amacı; fotokimyasal dönüşüm verebilen diarilpiridazinonlar ve bitiyazol içeren diariletlenler gibi bileşikler sentezlemek ve bunların fotokromik ve floresans özelliklerini araştırmaktır.

Tez dört ana bölümden oluşmaktadır. Birinci bölüm de fotokromizmin tanımı; fotokromik bileşiklerin tarihçesi, sınıflandırılması ve uygulama alanları ve yeni sentezlenen bileşiklerin kısa (öz) literatür özetleri yer almaktadır. İkinci bölüm ve üçüncü bölümler sırasıyla yeni sentezlenen bitiyazol içeren diariletlenlerin ve diarilpiridazinonların ayrıntılı sonuç ve tartışmalarını içermektedir. Dördüncü bölüm, araştırmanın deneysel sonuçlarını (materyal ve metotlarını) vermektedir.

İkinci bölümde: Üç yeni bitiyazol içeren diariletlen, örneğin 1-[5-metil-2-(5-metil-2-tiyazolil)-4-tiyazolil]-2,5-dimetil-3-tiyenil-3,3,4,4,5,5-hegzaflorosiklopenten (**2.9o**), 1-[5-metil-2-(5-

## ÖZET (devam ediyor)

metil-2- tiyazolil 1)-4- tiyazolil]-2-metil-3-benzotiyenil-3,3,4,4,5,5-hegzaflorosiklopenten (**2.10o**)ve bis-1-[5- metil-2-(5-metil-2-tiyazolil)-4-tiyazolil]-3,3,4,4,5,5-hegzaflorosiklopenten (**2.11oo**) çok basamaklı tepkimelerle sentezlendi. Ve bunların fotokromik floresans özellikleri incelendi.

Bitiyazol içeren diariletlenlerin, çözelti içerisinde dönüşümlü olarak UV ve görünür ışığa maruz bırakılmaları durumunda tersinir fotokromizm (fotokromik dönüşüm) ve floresans dönüşüm sergiledikleri görüldü. Ayrıca bu üç bileşiğin, çeşitli metallere (örneğin  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^+$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) kompleksleşme davranışlarının absorpsiyon ve floresans spektrumlarına etkisi de çalışıldı.

**2.9c** (pss), **2.10c** (pss) ve **2.11co** (pss) bileşik çözeltilerine metal katyonlarının eklenmesi söz konusu bileşiklerin absorpsiyon spektrumlarında çok az etkiye sebep oldu. Bunlara istisna olarak  $\text{Co}^{2+}$  iyonu **2.9c**'nin (pss) absorpsiyon şiddetini yükseltirken,  $\text{Ag}^{1+}$  ve  $\text{Cu}^{2+}$  iyonları absorpsiyon spektrum şiddetini oldukça düşürdü. Diğer taraftan  $\text{Co}^{+2}$  iyonu **2.11co**'nin absorpsiyon şiddetini çok az artırarak 29 nm kadar daha uzun dalga boyuna kaydırıldı.

Her üç izomerin floresans şiddetleri, çözeltiye  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Fe}^{3+}$  iyonlarının eklenmesiyle yoğun bir şekilde baskılandı.  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Fe}^{3+}$  iyonlarının floresans şiddetlerini sönmüleme etkilerinin, ligant-metal yük transferi (LMCT) etkileşimleriyle açıklanabileceği düşünüldü.

Üçüncü bölümde: 2,5-dimetiltiyofen ve 5-metil-2-feniltiyazol grupları içeren altı yeni diarilpiridazinon, 4,5-dibromopiridazin-3(2H)-on ile (2,5-dimetil-3-tiyofenil)boronik asit veya (5-metil-2-fenil-4-tiyazolil)boronik asitlerin Suzuki Eşleşme tepkimeleri ile sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin, fotokromik ve floresans özellikleri incelendi. Diarilpiridazinonların çözelti içerisinde, UV ve görünür ışığa dönüşümlü olarak maruz bırakıldıklarında tersinir foto reaksiyon verdikleri görüldü.

Diarilpiridazinonların halka kapanmış formları negatif solvatokromizm sergiledi. Bu durum, piridazinon moleküllerinin yüksek dipolar karaktere sahip olmalarına bağlandı.

## ÖZET (devam ediyor)

Diarilpiridazinonların halka açık formlarının; 302 nm'de uyarıldıklarında, 400-480 nm bölgesinde floresanslık sergiledikleri görüldü. Halka kapanma fotoreaksiyonları sırasında, emisyon bandlarının şiddetlerinde foto reaksiyonun ilerleyişine bağlı olarak gittikçe azalmalar olduğu görüldü. 4,5-Di(5-metil-2-fenil-4-tiyazolil)-2-metil(veya 2-fenil)piridazin-3(2H)-on içeren piridazinonlar, göreceli olarak daha büyük absorpsiyon ve emisyon spektral değişimler sergilediler ve bunların halka kapanma fotoreaksiyonlarına ait kuantum verimlerinin de diğer piridazinonlara kıyasla nispeten daha yüksek olduğu görüldü.

**Anahtar Sözcükler:** Fotokromizm, diarieten, 2,2'-bitiyazol, floresans dönüşüm, piridazinon, diariilpiridazinon, çözücü etkisi.

**Bilim Kodu:** 405.02.01





## **ABSTRACT**

**PhD. Thesis**

### **SYNTHESIS, PHOTOCROMIC AND FLUORESCENCE PROPERTIES OF NEW DIARYLPYRIDAZINONES AND BITHIAZOLE CONTAINING DIARYLETHENES**

**Leyla GÜNDOĞDU**

**Bülent Ecevit University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry**

**Thesis Advisor: Prof. Dr. Mahmut KÖSE**

**July 2016, 145 pages**

The objective of this research is to synthesize photo switchable compounds such as new bithiazole containing diarylethenes and diarylpyridazinones and to investigate their photochromic and fluorescence properties.

This thesis consists of four main chapters. The first chapter covers definitions of photochromism; history, classification and application of the photochromic compounds and brief literature review of new synthesized compounds. The second and third chapters include detailed results and discussions about new synthesized bithiazole containing diarylethenes and diarylpyridazinones, respectively. The fourth chapter devote to the experimental results (material and methods) of the research.

## ABSTRACT (continued)

In the second chapter: Three new bithiazole-containing diarylethenes, such as 1-[5-methyl-2-(5-methyl-2-thiazolyl)-4-thiazolyl]-2,5-dimethyl-3-thienyl-3,3,4,4,5,5-hexafluorocyclopenthenes (**2.9o**), 1-[5-methyl-2-(5-methyl-2-thiazolyl)-4-thiazolyl]-2-methyl-3-benzothienyl-3,3,4,4,5,5-hexafluorocyclopenthenes (**2.10o**), and bis-1-[5-methyl-2-(5-methyl-2-thiazolyl)-4-thiazolyl]-3,3,4,4,5,5-hexafluorocyclopenthenes (**2.11oo**) were synthesized via multi step reaction. And their photochromic and fluorescence properties have been investigated. The bithiazole containing diarylethenes exhibited reversible photochromism and fluorescence switching in solution after irradiation alternately with UV light and visible light. And the complexation behavior of these three compound with various metal ions (such as  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^+$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) on absorption and fluorescence spectra were also studied.

Addition of metal cations caused negligible effects on the absorption spectra of **2.9c** (pss) **2.10c** (pss) and **2.11co** (pss). Except for the  $\text{Co}^{2+}$  which caused an increase in the absorption intensity and the  $\text{Ag}^{1+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  which caused substantial amount of decreases in their absorption spectra of the **2.9c** (at pss). On the other hand,  $\text{Co}^{2+}$  caused an increased in the absorption intensity and bathochromic shift about 29 nm of the **2.11c** (at pss).

Fluorescence intensities of three isomers were greatly suppressed by the addition of  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$ . Fluorescence quenching effects of  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  may be explained by ligand-to-metal charge transfer (LMCT) interactions.

In the third chapter: Six new diarylpyridazinones, containing 2,5-dimethylthiophene or 5-methyl-2-phenylthiazole unit were synthesized via the Suzuki Coupling reaction of 4,5-dibromopyridazin-3(2H)-one and (2,5-dimethylthien-3-yl)boronic acid or (5-methyl-2-phenylthiazol-4-yl)boronic acid. And their photochromic and fluorescent properties have been investigated. The diarylpyridazinones showed reversible photoreactions when exposed to UV and visible light alternately in solution. The ring closed form of diarylpyridazinones exhibited negative solvatochromism which was attributed to the high dipolar characters of the molecule. The open forms of diarylpyridazinones displayed fluorescence at 400-480 nm regions upon excitation at 302 nm. During the ring-closing photoreactions, the intensities of the emission bands gradually

## **ABSTRACT (continued)**

decreased. The diarylpyridazinones, which 4,5-di(5-methyl-2-phenyl-4-thiazolyl)-2-methyl(or 2-phenyl)pyridazin-3(2H)-ones displayed relatively large absorption and emission spectral change, and higher quantum yield during the photoreaction compared to others.

**Key Words:** Photochromism, diarylethene, 2,2'-bithiazole, fluorescence switch, pyridazinone, diarylpyridazinone, solvent effect.

**Science Code:** 405.02.01



## TEŞEKKÜR

Bu tez süresince danışmanlığımı yürüten, benden yardımını ve ilgisini esirgemeyen, tecrübesiyle bana yol gösteren değerli hocam Prof. Dr. Mahmut KÖSE'ye teşekkürü bir borç bilirim.

Tez izleme toplantılarım süresince beni yönlendiren ve her türlü bilgisini benimle paylaşan sayın hocalarım Prof. Dr. Özden ÖZEL GÜVEN'e ve Yrd. Doç. Dr. Ersin ORHAN'a teşekkür ederim.

Tüm öğrenciliğim ve akademik hayatım boyunca yanımda olan anneme, babama ve tüm aileme teşekkür ederim.

Tüm bu süreçte her daim yanımda olan, beni sürekli destekleyen, moral ve desteğini her an yanımda hissettiren hayat arkadaşım Halilibrahim ÖZTÜRK'e sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam boyunca benden güler yüzünü ve motivasyonunu eksik etmeyen kadim dostum Arş. Gör. Pamuk Nurdan GÜMÜŞTEPE'ye ve tez çalışmamın ilk yıllarında birlikte çalışmaktan mutluluk duyduğum Tolga YAZAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Maddi desteklerinden dolayı 111T490 nolu araştırma projesi için ve bursiyer olarak yer aldığım 113Z547 nolu araştırma projesi için TÜBİTAK'a ayrıca ÖYP (Öğretim elemanı Yetiştirme Programı) programına teşekkür ederim.



## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	vii
TEŞEKKÜR.....	xi
İÇİNDEKİLER.....	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xvii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xxiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xxv
BÖLÜM 1 GİRİŞ.....	1
1.1 FOTOKROMİZM.....	1
1.2 FOTOKROMİK BİLEŞİKLERİN SINIFLANDIRILMASI.....	3
1.3 FOTOKROMİK BİLEŞİKLERİN ÖZELLİKLERİ.....	6
1.3.1 Fotoreaksiyonlarda Halka Açık ve Halka Kapalı Formlar (o- ve c-formlar).....	6
1.3.2 Fotokromik Reaksiyonlarda Fotokimyasal Denge (Photostationary State) (pss).....	8
1.3.3 Kuantum verimi.....	8
1.3.4 Yorulmaya Karşı Direnç.....	10
1.4 FOTOKROMİK BİLEŞİKLERİN UYGULAMA ALANLARI.....	10
1.4.1 Fotokromik Bileşiklerin Gözlük Camı Olarak Kullanımı.....	11
1.4.2 Fotokromik Bileşiklerin Aktinometre Olarak Kullanımı.....	11
1.4.3 Fotokromik Bileşiklerin Moleküler Devre Açma-Kapama ve Optik Hafıza Sistemlerinde Kullanımı.....	12
1.5 DİARİLETENLERİN LİTERATÜR ÖZETİ.....	14
1.5.1 Fotokromik/Floresans Özellik Gösteren Diariletlenler.....	14
1.5.2 Fotokromik Floresans Bileşiklerin Metal İyonları İle Etkileşimleri.....	20
1.5.3 Fotokromik Floresans Maddelerin Biyolojik Uygulamaları.....	23
1.6 DİARİLETEN BENZERİ FOTOKROMİK BİLEŞİKLERİN LİTERATÜR ÖZETİ... 27	27

## İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

Sayfa

BÖLÜM 2 BİTİYAZOL İÇEREN YENİ DİARİLETENLERİN SENTEZİ VE FOTOKROMİK/FLORESANS ÖZELLİKLERİ.....	33
2.1 SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR.....	34
2.1.1 Bitiyazol İçeren Diariletlenlerin (2.9o, 2.10o ve 2.11oo) Fotokromik Özellikleri... 39	
2.1.2 Bitiyazol İçeren Diariletlenlerin (2.9o, 2.10o ve 2.11oo) Floresans Özellikleri .....	44
2.1.3 Absorpsiyon ve Floresans Spektrumlarına Metal İyonlarının Etkisi.....	48
2.1.3.1 Absorpsiyon Spektrumlarına Metal İyonların Etkisi .....	48
2.1.3.2 Floresans Spektrumuna Metal İyonlarının Etkisi.....	50
BÖLÜM 3 YENİ DİARİLETEN BENZERİ BİLEŞİKLERİN (DİARİLPİRİDAZİNONLARIN) SENTEZİ VE FOTOKROMİK/FLORESANS ÖZELLİKLERİ .....	53
3.1 SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR.....	55
3.1.1 Diarilpiridazinonların Fotokromik Özellikleri .....	58
3.1.2 Diarilpiridazinonların Solvatokromik Özellikleri.....	63
3.1.3 Diarilpiridazinonların Floresans Özellikleri .....	65
3.1.4 Diarilpiridazinonların Kuantum Verimleri ve Dönüşüm oranları .....	66
BÖLÜM 4 DENEYSEL ÇALIŞMALAR (MATERYAL VE YÖNTEM).....	69
4.1 KULLANILAN CİHAZLAR VE YARDIMCI GEREÇLER .....	69
4.2 KULLANILAN REAKTİFLER .....	70
4.3 BİTİYAZOL İÇEREN YENİ DİARİLETENLERİN SENTEZİ.....	70
4.3.1 3-Bromo-2,5- dimetiltiyofen (2.1) Sentezi .....	70
4.3.2 3-İyodo-2,5-dimetiltiyofen (2.2) Sentezi .....	70
4.3.3 2,5-Dimetil-3-(perflorosiklopent-1-en-1-il)tiyofen (2.3) Sentezi.....	71
4.3.4 2,2'-Bistiyazol (2.5) Sentezi.....	72
4.3.5 5,5'-Dimetil-2,2'-bistiyazol (2.6) Sentezi.....	72
4.3.6 4-Bromo-5,5'-dimetil-2,2'-bistiyazol (2.7) ve 4,4'-dibromo-5,5'-dimetil-2,2'-bistiyazol (2.8) Sentezi.....	73
4.3.7 1-[5-Metil-2-(5-metil-2-tiyazolil)-4-tiyazolil]-2,5-dimetil-3-tiyenil-3,3,4,4,5,5-hegzaflorosiklopenten (2.9o) Sentezi.....	73



## İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

Sayfa

4.3.8 1-[5-Metil-2-(5-metil-2- tiyazolil)-4- tiyazolil]-2-metil-3-benzotiyenil-3,3,4,4,5,5- hegzaflosiklopten (2.10o) Sentezi .....	74
4.3.9 Bis-1-[5-metil-2-(5-metil-2-tiyazolil)-4-tiyazolil]-3,3,4,4,5,5-hegzaflosiklopten (2.11oo) Sentezi .....	75
4.4 YENİ DİARİLETEN BENZERİ BİLEŞİKLERİN (DİARİLPİRİDAZİNONLAR'IN) SENTEZİ.....	75
4.4.1 (2,5-Dimetiltiyofen-3-il)boronik asit (3.1) .....	75
4.4.2 2-Feniltiyazol (3.2).....	77
4.4.3 5-Metil-2-feniltiyazol (3.3).....	77
4.4.4 4-Bromo-5-metil-2-feniltiyazol (3.4).....	77
4.4.5 5-Metil-2-fenil-4-tiyazolilboronik asit (3.5) .....	78
4.4.6 4,5-Dibromo-2-metil-3(2H)-piridazin-on .....	78
4.4.7 4,5-Bis(2,5-dimetiltiyofen-3-il)piridazin-3(2H)-on (3.6o) .....	79
4.4.8 4,5-Bis(2,5-dimetiltiyofen-3-il)-2-metilpiridazin-3(2H)-on (3.7o) .....	79
4.4.9 4,5-Bis(2,5-dimetiltiyofen-3-il)-2-fenilpiridazin-3(2H)-on (3.8o) .....	80
4.4.10 4,5-Bis(5-metil-2-feniltiyazol-4-il)piridazin-3(2H)-on (3.9o) .....	81
4.4.11 4,5-Bis(5-metil-2-feniltiyazol-4-il)- 2-metilpiridazin-3(2H)-on (3.10o) .....	81
4.4.12 4,5-Bis(5-metil-2-feniltiyazol-4-il)-2-fenilpiridazin-3(2H)-on (3.11o) .....	82
BÖLÜM 5 SONUÇLAR .....	83
KAYNAKLAR .....	87
EK AÇIKLAMALAR A SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN <sup>1</sup> H-NMR, KÜTLE VE IR SPEKTRUMLARI .....	95
EK AÇIKLAMALAR B SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİNİN FARKLI ÇÖZÜCÜERDEKİ ABSORPSİYON VE FLORESANS SPEKTRUMLARI .....	129
ÖZGEÇMİŞ .....	145



## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>		<u>Şekil</u>
Şekil 1.1	Fotokromizmin Genel Gösterimi.....	1
Şekil 1.2	Tetrasenin ve Tetrasenin Fotokromizmi.....	2
Şekil 1.3	Geometrik, heterolitik ve proton tautomerizmine dayanan fotokromik bileşiklere örnekler.....	4
Şekil 1.4	Valens bağ tautomerizmine dayanan fotokromik bileşiklere (spiropiranlar, spiroooksazinler, kromenler, fulgidler ve diariletlenler) örnekler ( $h\nu_1 < h\nu_2$ ).....	5
Şekil 1.5	Diariletlenlerin genel gösterimi.....	6
Şekil 1.6	Stilbenin cis-trans izomerizasyonu, fotohalkalaşması ve oksidasyonu.....	7
Şekil 1.7	Diariletlenlerde <b>o</b> - ve <b>c</b> -form.....	7
Şekil 1.8	Diariletlen bileşiğinin paralel-antiparalel konformasyonları.....	9
Şekil 1.9	Hacimli grupların antiparalel konformasyona etkisi.....	9
Şekil 1.10	Molekül içi etkileşimlerden dolayı antiparalel konformasyonda duran diariletlen molekülü.....	10
Şekil 1.11	Spironaftooksazın molekülünün fotokromik reaksiyonu.....	11
Şekil 1.12	Aberchrome <sup>TM</sup> 540 bileşiğinin fotokromizmi.....	12
Şekil 1.13	Termal yolla tersinmeyen fotokromik bileşiklerin bilgi saklama amacı ile kullanılması.....	13
Şekil 1.14	Perflorosiklopenten halkası içeren bir diariletlen bileşiğinin <b>1o</b> genel yapısı.....	14
Şekil 1.15	Piridil-ditiyanotiyofen-tiyofen birimi içeren diariletlen.....	15
Şekil 1.16	4-Formiltiyofen ile diariletenden oluşan foto anahtarlama yapısı.....	15
Şekil 1.17	Trifenildiariletlen bileşiğinin <b>4o</b> fotokromizmi ve floresans yoluyla devre açıp/kapama özelliği (floresans switching).....	16
Şekil 1.18	Tetrafenilporfirin grubu ile floresans özellik gösteren diariletlen <b>5o</b> yapısı.....	17
Şekil 1.19	Bis(feniletinil) antrasen ile bis(diariletlen) <b>6o</b> yapısı.....	18
Şekil 1.20	Tetraazaporfirin yapısında diariletlen bileşiği.....	18

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Şekil</u>
Şekil 1.21	1,2-bis[6-(3,4-etilendioksitenil)-2-metil-1-benzotiyofen-3-il] perflorosiklopenten'in <b>8o</b> fotoreaksiyonu ..... 19
Şekil 1.22	Güvenlik ortamı BFTT içeren çok fonksiyonlu bir foto polimer film üzerine kaydedilen bilgilerin belirlenmesi. .... 20
Şekil 1.23	İki piridil grupları ile diariyeten düşey olarak rutenyum porfirinler ile koordinasyonu ..... 21
Şekil 1.24	Diariyeten <b>10o</b> bileşiğinin fotokromizmi [34] ..... 22
Şekil 1.25	Fotokromik diariyeten dimeri <b>11oo</b> ve foto anahtarlama (Photoswitching) diziliminin şematik gösterimi ..... 23
Şekil 1.26	Florosein türevli florofor (FL) ve bir amin reaktif süksinimidil ester (SE) içeren yeni bir fotokromik diariyeten bileşiği ..... 24
Şekil 1.27	Diariyetenlerin hücre görüntüleme sistemlerinde kullanımı ..... 25
Şekil 1.28	Diariyeten türevlerinin biyolojik uygulamalarının toplu bir şekilde gösterimi..... 26
Şekil 1.29	Diariyetenler ve diariyeten benzeri bileşiklerin genel yapıları ..... 27
Şekil 1.30	Tiyazol halkası içeren diariyeten benzeri bileşikler <b>14o</b> ve <b>15o</b> ..... 28
Şekil 1.31	Bisarilindenon <b>16a</b> ve indenol <b>16b</b> grubu içeren diariyeten benzeri bileşikler..... 28
Şekil 1.32	Diariyetenlerin eten kısmının tiyofen grubu içerdiği diariyeten benzeri bileşikler 29
Şekil 1.33	Fotokromik azulen bileşiği ..... 29
Şekil 1.34	2,3-bisaril-1,4-naftokinon <b>20</b> ve bunun alkol türevleri ( <b>21o</b> ve <b>22o</b> ) ..... 29
Şekil 1.35	2,3-bisarilbenz[f]indenon <b>23</b> ve türevleri <b>24o</b> ve <b>25o</b> ..... 30
Şekil 1.36	Diariyetiklopentenedion bileşiğini <b>27o</b> foto reaksiyonu ..... 30
Şekil 1.37	Diariyilfuranon ve bunların alkil hidrazin katalizörlüğünde (R-NHNH <sub>2</sub> ) yeniden düzenlenme reaksiyonları ..... 31
Şekil 1.38	Diariyilpirizain-3-on'ların Suzuki Eşleşme tepkimesi üzerinden tek basamakta sentezi ..... 31
Şekil 2.1	Bitiyazol içeren yeni diariyetenlerin <b>2.9o-2.11oo</b> grafiksel özeti ..... 33
Şekil 2.2	Bitiyazol bileşiği..... 34
Şekil 2.3	Bitiyazol içeren yeni diariyetenlerin başlangıç maddelerinden olan <b>2.3</b> bileşiğinin sentezi ..... 35
Şekil 2.4	Bitiyazol içeren yeni diariyetenlerin başlangıç maddelerinden olan <b>2.7</b> ve <b>2.8</b> bileşiklerinin sentezi..... 36

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Şekil</u>
Şekil 2.5	Bitiyazol içeren yeni diariletlenlerin sentezi ( <b>2.9o-2.11oo</b> )..... 37
Şekil 2.6	Saf olarak elde edilemeyen bitiyazol bileşiklerinin <b>2.12oo</b> ve <b>2.13o</b> sentez çalışmaları ..... 38
Şekil 2.7	(1) Foto reaksiyon ve absorpsiyon spektral değişimler..... 41
Şekil 2.7	(2) <b>2.9o</b> 'nun HPLC kromatogramı ..... 41
Şekil 2.8	(1) Fotoreaksiyon ve absorpsiyon spektral değişimler..... 42
Şekil 2.8	(2) <b>2.10o</b> 'nun HPLC kromatogramı ..... 42
Şekil 2.9	(1) Foto reaksiyon ve absorpsiyon spektral değişimler..... 43
Şekil 2.9	(2) <b>2.11oo</b> 'nun HPLC kromatogramı ..... 43
Şekil 2.10	Bis-diariletlen <b>2.11oo</b> bileşiğinin fotoreaksiyon ile iki halka kapanmış formun <b>2.11co</b> ve <b>2.11cc</b> oluşma olasılığı. .... 44
Şekil 2.11	Diariletlenlerin <b>c-</b> formlarında FRET tipi enerji transferi ..... 46
Şekil 2.12	Bitiyazol diariletlenlerin <b>2.9o</b> , <b>2.10o</b> ve <b>2.11oo</b> 366 nm UV ışığa maruz bırakılmaları sonucu sergiledikleri floresans spektral değişimler ..... 47
Şekil 2.13	Çeşitli metal iyonlarının <b>2.9c-2.11co</b> 'nin (pss'te) absorpsiyon spektrumlarına etkisi. .... 49
Şekil 2.14	Metal iyonlarının <b>2.9o</b> , <b>2.10o</b> ve <b>2.11oo</b> 'nun floresans spektral değişimlerine etkisi ..... 51
Şekil 3.1	Sentezlenen yeni diarilpiridazinonların grafiksel özet olarak gösterimi ..... 53
Şekil 3.2	(a) Piridazin-3-on ve 4,5-dibromopiridazinon ve perflorosiklohekzenin yapıları (b) Piridazinonların keto-enol benzeri tautomerisasyonu, rezonans yapısı ve fenol ile ilişkisi ..... 54
Şekil 3.3	Başlangıç dibromopiridazin-3-on'lar ..... 55
Şekil 3.4	Başlangıç tiyofenil ve fenil tiyazolil boronik asitlerin sentezi ( <b>3.1</b> ve <b>3.5</b> )..... 56
Şekil 3.5	Diarilpiridazinonların sentezi ( <b>3.6o-3.11o</b> ) ..... 57
Şekil 3.6	Diarilpiridazinon <b>3.10o</b> ve <b>3.11o</b> 'nun <sup>1</sup> H-NMR spektrumu ..... 58
Şekil 3.7	Diarilpiridazinon türevlerinin foto reaksiyonları. .... 59
Şekil 3.8	Absorpsiyon spektral değişimler ..... 60
Şekil 3.9	DFT Hesaplamaları sonucunda <b>3.6c</b> ve <b>3.7c</b> 'nin absorpsiyon spektrumları ..... 63
Şekil 3.10	Zwitteriyonik Spiropiranlar ..... 64
Şekil 3.11	Diarilpiridazinon <b>3.10o</b> 'nun rezonans yapısı ..... 64

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Şekil</u>
Şekil 3.12	Floresans emisyon spektral değişimler..... 66
Şekil 3.13	Piridazinon <b>3.10o</b> 'nun HPLC kromatogramı ..... 68
Şekil A.1	3-iyodo-2,5-dimetiltiyofen <b>2.2</b> bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu ..... 97
Şekil A.2	<b>2.3</b> bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu ..... 98
Şekil A.3	(2,5-dimetiltiyofen-3-il)boronik asit <b>3.1</b> bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu ..... 99
Şekil A.4	4-Bromo-5-metil-2-feniltiyazol <b>3.4</b> bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu..... 100
Şekil A.5	5-Metil-2-fenil-4-tiyazolilboronik asit <b>3.5</b> bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu ..... 101
Şekil A.6	2,2'-bistiyazol <b>2.5</b> bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu ..... 102
Şekil A.7	5,5'-dimetil-2,2'-bistiyazol <b>2.6</b> bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu..... 103
Şekil A.8	<b>2.7</b> bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu ..... 104
Şekil A.9	<b>2.8</b> bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu ..... 105
Şekil A.10	<b>2.9o</b> bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu ..... 106
Şekil A.11	<b>2.10o</b> bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu ..... 107
Şekil A.12	<b>2.11oo</b> bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu ..... 108
Şekil A.13	<b>3.6o</b> bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu ..... 109
Şekil A.14	<b>3.7o</b> bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu ..... 110
Şekil A.15	<b>3.8o</b> bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu ..... 111
Şekil A.16	<b>3.9o</b> bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu ..... 112
Şekil A.17	<b>3.10o</b> bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu ..... 113
Şekil A.18	<b>3.11o</b> bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu ..... 114
Şekil A.19	<b>2.9o</b> bileşiğinin Düşük Çözünürlüklü Kütle Spektrumu ..... 115
Şekil A.20	<b>2.9o</b> bileşiğinin Yüksek Çözünürlüklü Kütle Spektrumu ..... 116
Şekil A.21	<b>2.10o</b> bileşiğinin Düşük Çözünürlüklü Kütle Spektrumu ..... 117
Şekil A.22	<b>2.10o</b> bileşiğinin Yüksek Çözünürlüklü Kütle Spektrumu ..... 118
Şekil A.23	Bileşik <b>3.7o</b> bileşiğinin Kütle Spektrumu ..... 119
Şekil A.24	Bileşik <b>3.8o</b> bileşiğinin Kütle Spektrumu ..... 120
Şekil A.25	Bileşik <b>3.10o</b> bileşiğinin Kütle Spektrumu ..... 121
Şekil A.26	Bileşik <b>3.11o</b> bileşiğinin Kütle Spektrumu ..... 122
Şekil A.27	(5-metil-2-feniltiyazol-4-il)boronik asit <b>3.5</b> bileşiğinin IR Spektrumu..... 123
Şekil A.28	(2,5-dimetiltiyofen-3-il)boronik asit <b>3.1</b> bileşiğinin IR Spektrumu ..... 124

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Şekil</u>
Şekil A.29 Bileşik <b>3.7o</b> bileşiğinin IR Spektrumu .....	125
Şekil A.30 Bileşik <b>3.8o</b> bileşiğinin IR Spektrumu .....	126
Şekil A.31 Bileşik <b>3.10o</b> bileşiğinin IR Spektrumu .....	127
Şekil A.32 Bileşik <b>3.11o</b> bileşiğinin IR Spektrumu .....	128
Şekil B.1 <b>3.6o</b> bileşiğinin toluen çözeltisi içerisinde ( $1 \times 10^{-4}$ mol dm <sup>-3</sup> ) 365 nm UV ışığıyla uyarılmasını gösteren spektrum.....	131
Şekil B.2 <b>3.6o</b> bileşiğinin etil asetat çözeltisi içerisinde ( $1 \times 10^{-4}$ mol dm <sup>-3</sup> ) 365 nm UV ışığıyla uyarılmasını gösteren spektrum.....	131
Şekil B.3 <b>3.6o</b> bileşiğinin asetonitril çözeltisi içerisinde ( $1 \times 10^{-4}$ mol dm <sup>-3</sup> ) 365 nm UV ışığıyla uyarılmasını gösteren spektrum.....	132
Şekil B.4 <b>3.7o</b> bileşiğinin toluen çözeltisi içerisinde ( $1 \times 10^{-4}$ mol dm <sup>-3</sup> ) 365 nm UV ışığıyla uyarılmasını gösteren spektrum.....	132
Şekil B.5 <b>3.7o</b> bileşiğinin etil asetat çözeltisi içerisinde ( $1 \times 10^{-4}$ mol dm <sup>-3</sup> ) 365 nm UV ışığıyla uyarılmasını gösteren spektrum.....	133
Şekil B.6 <b>3.7o</b> bileşiğinin asetonitril çözeltisi içerisinde ( $1 \times 10^{-4}$ mol dm <sup>-3</sup> ) 365 nm UV ışığıyla uyarılmasını gösteren spektrum.....	133
Şekil B.7 <b>3.8o</b> bileşiğinin toluen çözeltisi içerisinde ( $1 \times 10^{-4}$ mol dm <sup>-3</sup> ) 365 nm UV ışığıyla uyarılmasını gösteren spectrum .....	134
Şekil B.8 <b>3.8o</b> bileşiğinin etil asetat çözeltisi içerisinde ( $1 \times 10^{-4}$ mol dm <sup>-3</sup> ) 365 nm UV ışığıyla uyarılmasını gösteren spektrum.....	134
Şekil B.9 <b>3.8o</b> bileşiğinin asetonitril çözeltisi içerisinde ( $1 \times 10^{-4}$ mol dm <sup>-3</sup> ) 365 nm UV ışığıyla uyarılmasını gösteren spektrum.....	135
Şekil B.10 <b>3.9o</b> bileşiğinin toluen çözeltisi içerisinde ( $1 \times 10^{-4}$ mol dm <sup>-3</sup> ) 365 nm UV ışığıyla uyarılmasını gösteren spektrum.....	135
Şekil B.11 <b>3.9o</b> bileşiğinin etil asetat çözeltisi içerisinde ( $1 \times 10^{-4}$ mol dm <sup>-3</sup> ) 365 nm UV ışığıyla uyarılmasını gösteren spektrum.....	136
Şekil B.12 <b>3.9o</b> bileşiğinin asetonitril çözeltisi içerisinde ( $1 \times 10^{-4}$ mol dm <sup>-3</sup> ) 365 nm UV ışığıyla uyarılmasını gösteren spektrum.....	136
Şekil B.13 <b>3.10o</b> bileşiğinin toluen çözeltisi içerisinde ( $1 \times 10^{-4}$ mol dm <sup>-3</sup> ) 365 nm UV ışığıyla uyarılmasını gösteren spektrum.....	137

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Şekil</u>
Şekil B.14 <b>3.10o</b> bileşiğinin etil asetat çözeltisi içerisinde ( $1 \times 10^{-4}$ mol $\text{dm}^{-3}$ ) (a) 365 nm UV ışığıyla uyarılmasını (o-c dönüşümü), (b) 560 nm Vis. ışıkla uyarılmasını gösteren (c-o dönüşümünü) spektrum .....	138
Şekil B.15 <b>3.10o</b> bileşiğinin asetonitril çözeltisi içerisinde ( $1 \times 10^{-4}$ mol $\text{dm}^{-3}$ ) (a) 365 nm UV ışığıyla uyarılmasını (o-c dönüşümü), (b) 560 nm Vis. ışıkla uyarılmasını (c-o dönüşümünü) gösteren spektrum .....	139
Şekil B.16 <b>3.11o</b> bileşiğinin toluen çözeltisi içerisinde ( $1 \times 10^{-4}$ mol $\text{dm}^{-3}$ ) 365 nm UV ışığıyla uyarılmasını gösteren spektrum .....	140
Şekil B.17 <b>3.11o</b> bileşiğinin etil asetat çözeltisi içerisinde ( $1 \times 10^{-4}$ mol $\text{dm}^{-3}$ ) 365 nm UV ışığıyla uyarılmasını gösteren spektrum .....	140
Şekil B.18 <b>3.11o</b> bileşiğinin asetonitril çözeltisi içerisinde ( $1 \times 10^{-4}$ mol $\text{dm}^{-3}$ ) 365 nm UV ışığıyla uyarılmasını gösteren spektrum .....	141
Şekil B.19 <b>3.6o</b> bileşiğinin floresans spektrumu .....	141
Şekil B.20 <b>3.7o</b> bileşiğinin floresans spektrumu .....	142
Şekil B.21 <b>3.8o</b> bileşiğinin floresans spektrumu .....	142
Şekil B.22 <b>3.9o</b> bileşiğinin floresans spektrumu .....	143
Şekil B.23 <b>3.10o</b> bileşiğinin floresans spektrumu .....	143
Şekil B.24 <b>3.11o</b> bileşiğinin floresans spektrumu .....	144



## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1	Bitiyazol içeren diariletlenlerin ( <b>2.9o</b> , <b>2.10o</b> ve <b>2.11oo</b> ) absorpsiyon, floresans ve kuantum verimi verileri .....	44
Çizelge 2.2	Bitiyazol içeren diariletlenlerin ( <b>2.9o</b> , <b>2.10o</b> ve <b>2.11oo</b> ) absorpsiyon, floresans ve kuantum verimi verileri .....	48
Çizelge 3.1	Diarilpiridazinonların; toluen, etil asetat ve asetonitril çözücülerindeki çözeltilerinin foto reaksiyon öncesi ve foto reaksiyon sonrası absorpsiyon spektral verileri <sup>a</sup> .....	62
Çizelge 3.2	Diarilpiridazinonların; solvatokromizm, floresans ve kuantum verimi dataları .	67



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### SİMGELER:

$\delta$	: Kimyasal kayma
$\text{cm}^{-1}$	: Dalga sayısı
d	: Dublet
dk.	: Dakika
g	: Gram
HOMO	: Yüksek enerjili moleküler orbital
$h\nu$	: Elektromanyetik Işın
$J$	: Etkileşme sabiti
LUMO	: Düşük enerjili moleküler orbital
m	: Multiplet
mL	: Mililitre
nm	: Nanometre
$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat derece
q	: Kuartet
R	: Alkil veya aril grubu
s	: Singlet
t	: Triplet
$\lambda$	: Dalga boyu

### KISALTMALAR:

AcOH	: Asetik asit
$\text{Ag}^{+1}$	: Gümüş iyonu
$\text{Al}^{+3}$	: Alüminyum iyonu
$\text{Ba}^{+2}$	: Baryum iyonu
$\text{CDCl}_3$	: Dötorokloroform

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

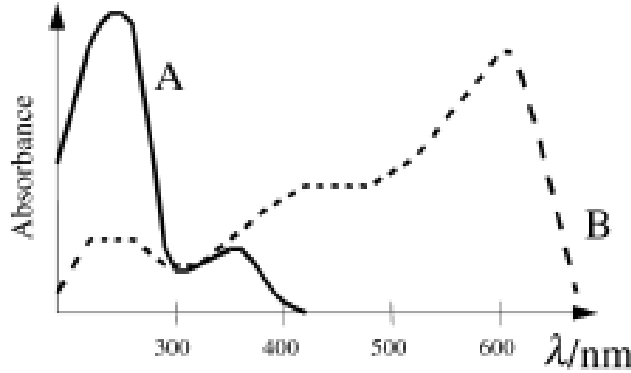
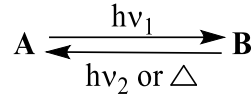
CH <sub>3</sub> CN	: Asetonitril
C-Form	: Kapalı Form
Co <sup>+2</sup>	: Kobalt (II) iyonu
Cu <sup>+2</sup>	: Bakır (II) iyonu
DCM	: Diklormetan
DMSO	: Dimetilsülfoksit
EtOAc	: Etilasetat
EtOH	: Etanol
Fe <sup>+3</sup>	: Demir (III) iyonu
FL	: Floresans
FRET	: Floresans rezonans enerji transferi
Hg <sup>+1</sup>	: Civa (I) iyonu
LMCT	: Ligant-metal yük transfer etkileşimi
MeOH	: Metanol
n-BuLi	: n-Bütillityum
Ni <sup>+2</sup>	: Nikel (II) iyonu
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
Na <sup>+1</sup>	: Sodyum iyonu
O-Form	: Açık Form
Pss	: Fotokromik denge noktası
THF	: Tetrahidrofuran
TLC	: İnce tabaka kromatografi
UV	: Ultraviyole
VIS	: Görünür (Visible)

## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

#### 1.1 FOTOKROMİZM

“Fotokromizm, bir kimyasal türün, A ve B gibi iki formu arasında absorpsiyon spektrumları farklı olacak şekilde, bir yönde veya her iki yönde elektromanyetik radyasyon (ışın) absorpsiyonu ile tersinir dönüşüm vermesi olarak tanımlanabilir. Fotokromizm aşağıdaki şema ile gösterilebilir (Şekil 1.1 International Union Of Pure And Applied Chemistry (IUPAC) tarafından yayımlanan rapordan alınmıştır) [1].”

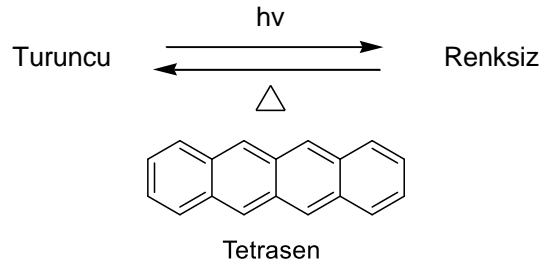


Şekil 1.1 Fotokromizmin Genel Gösterimi

Bu tepkime şemasında da görüleceği gibi fotokromizm bir bileşiğin iki farklı formu arasında en azından bir yönde uygun dalga boylu elektromanyetik radyasyon absorpsiyonu ile dönüşüm vermesi ve en önemlisi bu dönüşümün bir başka dalga boylu ışın ile gerçekleştirilerek (P-tipi) veya termal yolla (T-Tipi) tekrar eski haline dönebilmesidir. Fotokromik bileşiklerde A form (açık halka izomeri) renksiz ya da solgun sarı renkliyken, B form (kapalı halka izomeri) kırmızı, mavi, yeşil ve pembe gibi renkler almaktadır. Bu olay, pozitif fotokromizm olarak adlandırılır (A formun UV bölgesinde absorpsiyon vermesi ve B formun görünür bölgede absorpsiyon vermesi). Bu tür organik sistemler tek moleküllü reaksiyonları içermektedir. Bunun tam tersi durumun söz konusu olduğu sistemler ise çift

moleküllü sistemlerdir. Bu tür sistemlerde; A form renkliyken (görünür bölgede absorpsiyon vermektedir), B form renksiz ya da soluk sarı renklidir (UV bölgesinde absorpsiyon vermektedir). Buna da negatif fotokromizm denir. Negatif fotokromizme spiropiranlar örnek olarak verilebilir [1].

Fotokromizmin tarihçesine bakacak olursak; Fritzsche, 1867 yılında turuncu renkte bir tetrasen solüsyonunun gün ışığında beyazlaştığını ve ısıyla tekrar eski haline döndüğünü gözlemlemiştir [2].



**Şekil 1.2** Tetrasenin ve Tetrasenin Fotokromizmi

Daha sonra Ter Meer dinitroetanın potasyum tuzunun katı haldeyken renk değiştirdiğini görmüştür. Bu tuz karanlıkta sarı, gün ışığında ise kırmızı renkte görünüyordu [3].

İlk örneklerden bir diğeri ise Phipson tarafından yayınlandı. Phipson boyalı bir kapı direğinin gün boyunca siyah ve bütün gece beyaz görüldüğünü gözlemledi. Bu durum çinko pigmentinden (muhtemelen litofen) kaynaklandığı düşünülmektedir (Litofen= Baryum sülfat ve çinko sülfat karışımından oluşan beyaz renkli bir boya) [4].

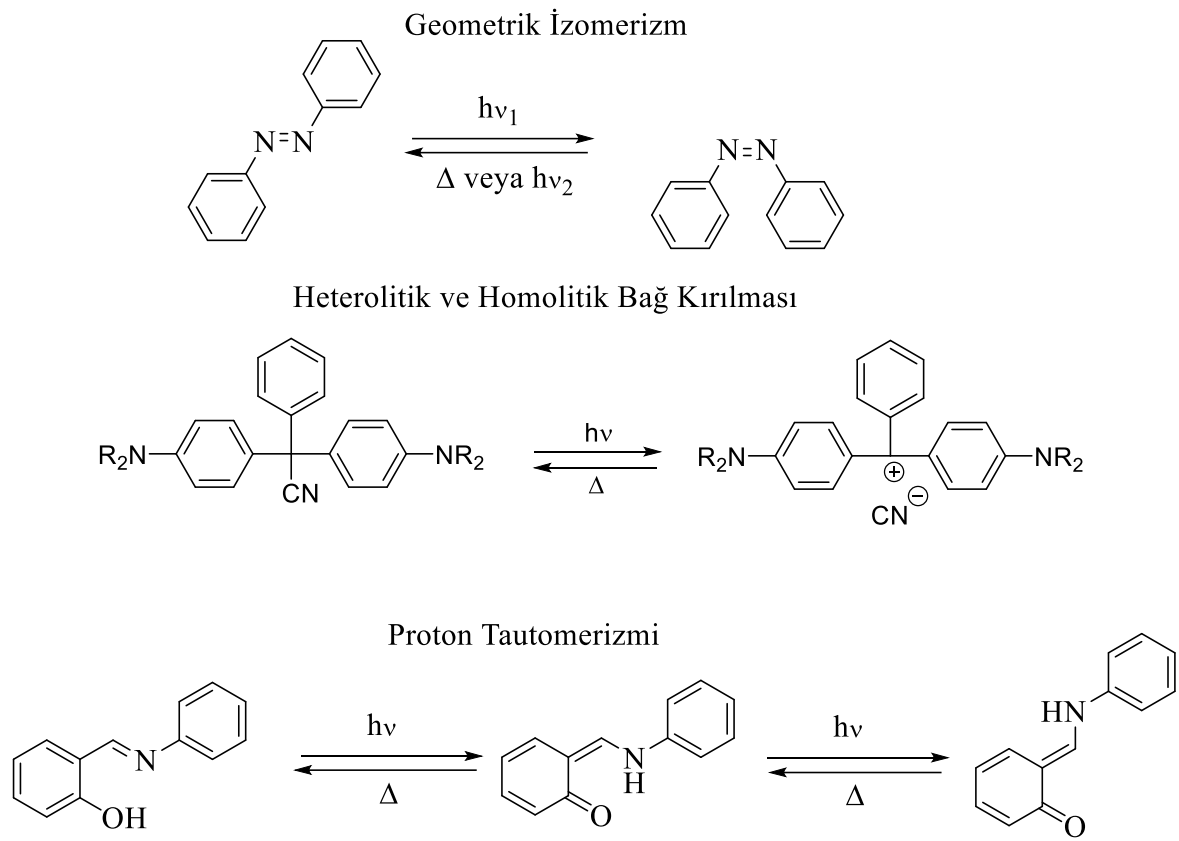
Fotokromizme olan ilginin sürekli artmasına rağmen 1950'lere kadar yapılan çalışmalar çok sınırlıydı. 1950'lerde özellikle Hirshberg ve Fischer tarafından sentetik ve mekanistik çalışmalar yapıldı. Aynı yıl Hirshberg bu olguyu tanımlamak için "fotokromizm" terimini önerdi (Fotokromizm terimi Yunanca kökenli sözcüklerden türetilmiştir: phos (ışık) ve chroma (renk)). Bugün de bu isim kullanılmaktadır [5].

Fotokromizm, organik sentezlerin artması ve IR, NMR, X-ray ve UV gibi karakterizasyon tekniklerinin gelişmesiyle birlikte 1960'lardan itibaren gelişmeye başlamıştır. Fotokromik gözlükler bu dönemlerde araştırılmaya başlanmış ve ileride yapılacak olan araştırmalara

ortam hazırlamıştır. Fotokromik gözlükler, güneş ışığı altında koyulaşan ve gözü zararlı ışıklardan koruyan; gölgede ise (güneş ışığı etkisi ortadan kalkınca) renksiz yapıya geri dönen fotokromik camlı gözlükleri içeren gözlük türleridir. İlk ticari camlar inorganik tuzlardan (özellikle gümüş) hazırlanmış cam lensler olmuştur. Son yıllarda organik fotokromik lensler dünya pazarlarında önemli bir paya sahip olmuştur. Ancak o zamana kadar bilinen fotokromik maddelerin foto bozulmaya uğramasından dolayı uygulama alanları kısıtlanmıştır. Spirooksazin ve kromen türevlerinin yorulmaya karşı dirençlerinin geliştirilmesiyle birlikte 1980'lerde bu alana olan ilgi tekrar artmaya başlamıştır. Bu andan itibaren diğer ticari sistemler geliştirilmiş ve yeni fotokromik sistemler keşfedilmiş ve geliştirilmiştir. Buna paralel olarak da bu anlamda birçok kitap (1972 yılında bu alanda önemli bir kitap yayınlanmıştır) ve makale basılmaya başlamış ve Uluslararası fotokromizm sempozyumu düzenlenmiştir (ISOP) [1].

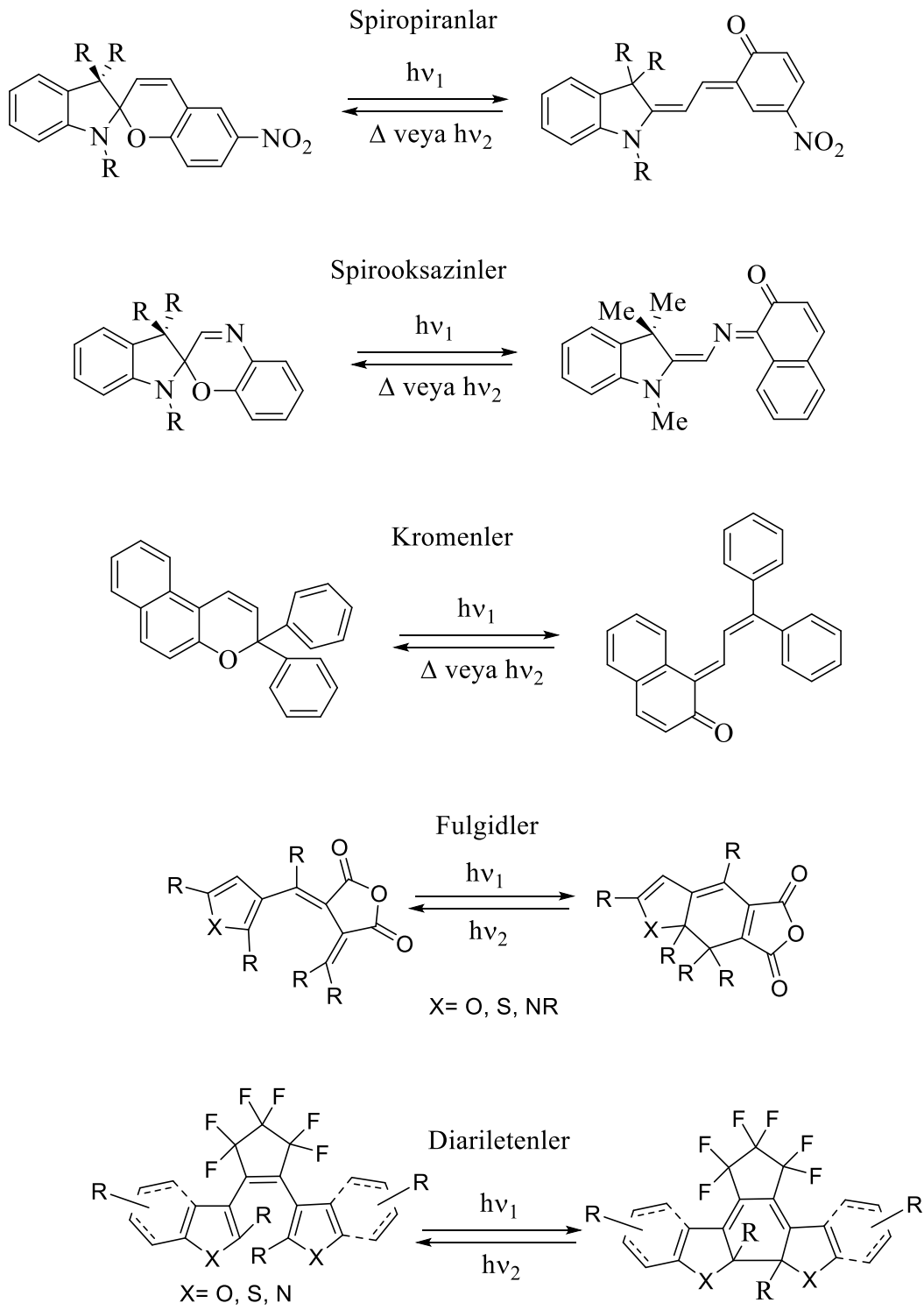
## **1.2 FOTOKROMİK BİLEŞİKLERİN SINIFLANDIRILMASI**

Fotokromik bileşikler, foto reaksiyonlarına göre bir çok alt sınıfa ayrılabilirler. Reaksiyon mekanizmalarına göre sınıflandıracak olursak: Geometrik izomerizm, heterolitik ve homolitik bağ kırılması, proton ve valens bağ tautomerizmi şeklinde sınıflandırılabilir. Bunlar arasında en popüler olanı ve üzerinde en çok çalışılan grup valens bağ tautomerizmine dayanan fotokromik bileşiklerdir. Valens bağ tautomerizmine dayanan fotokromik bileşiklerin en önemlileri; fulgidler [6, 7], diariletlenler [8] ve diariletlen benzeri bileşiklerdir. Aşağıda, fotokromik bileşiklerin reaksiyon mekanizmalarına göre sınıflandırılmalarına örnekler verilmiştir (Şekil 1.3 ve Şekil 1.4). Tabii ki bu bileşiklere benzer bir çok türev literatürde mevcuttur.



**Şekil 1.3** Geometrik, heterolitik ve proton tautomerizmine dayanan fotokromik bileşiklere örnekler.



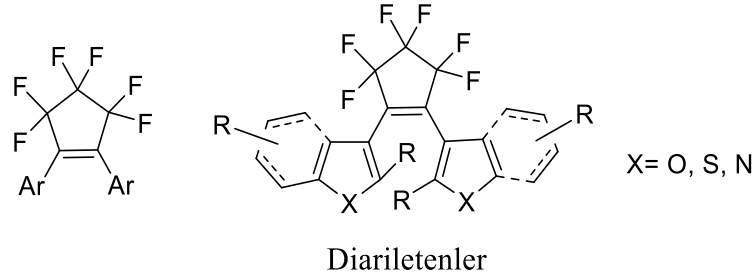


**Şekil 1.4** Valens bağ tautomerizmine dayanan fotokromik bileşiklere (spiropiranlar, spirooksazinler, kromenler, fulgidler ve diarilettenler) örnekler ( $h\nu_1 < h\nu_2$ ).

## 1.3 FOTOKROMİK BİLEŞİKLERİN ÖZELLİKLERİ

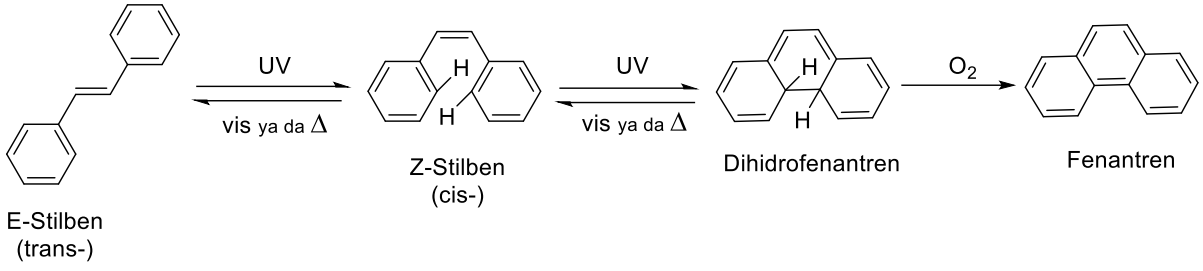
### 1.3.1 Fotoreaksiyonlarda Halka Açık ve Halka Kapalı Formlar (o- ve c-formlar)

Fotokromik bileşiklerin foto reaksiyonlarına göre birçok alt sınıflara (geometrik izomerizm, heterolitik ve homolitik bağ kırılması, proton ve valens bağ tautomerizmi v.b) ayrıldığından yukarıda bahsedilmiştir. Bu alt gruplara ait örnekler, Bölüm 1.3'te kısaca verilmiştir. Bu kısımda sadece valens bağ tautomerizmine dayanan ve foto reaksiyon halka kapanma/açılma reaksiyonları veren fotokromik diariletlen (ve benzeri yapılar) tartışılacaktır. Daha öncede söz edildiği gibi; diariletlenler daha çok perflorosiklopenten halkasına iki aromatik grubun (bunlar daha çok uygun hetero aromatik gruplardır) bağlı olduğu bileşiklere denir (Şekil 1.5).



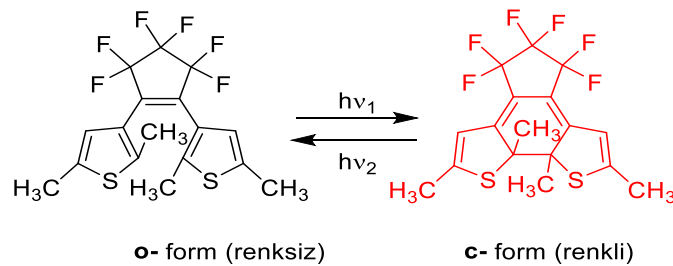
Şekil 1.5 Diariletlenlerin genel gösterimi

En basit diariletlen aslında stilben bileşiğidir (1,2-difeniletlen). Stilbenin, iki fotokimyasal reaksiyonu bulunmaktadır; cis-trans izomerizasyonu ve foto halkalaşma. Aşağıdaki şekilde, stilben bileşiğinin foto reaksiyonu görülmektedir. Bu foto reaksiyon sonucunda fenantren bileşiği oluşmaktadır. Şekilden de görüleceği üzere; stilbenin cis-trans izomerizasyonu foto kimyasal yolla gerçekleşmektedir. E-stilben, UV ışığı altında Z-stilbene dönüşürken, tersi reaksiyon görünür bölge ışığı ya da termal yolla gerçekleşmektedir. Foto halkalaşma reaksiyonu ise, dihidrofenantrenin foto reaksiyonu sonucunda fenantreni oluşturması şeklinde gerçekleşir. Bu durum diariletlenler de görülen halka kapanma reaksiyonlarının temelini oluşturur. Hava ve diğer oksidanların varlığında; dihidrofenantren bileşiği, tersinmez olarak fenantrene dönüşmekte ve oksijenin olmadığı durumlarda ise foto kimyasal ya da termal olarak başlangıç stilbenine (Z-stilben) dönüşmektedir (Şekil 1.6) [9].



**Şekil 1.6** Stilbenin cis-trans izomerizasyonu, fotohalkalaşması ve oksidasyonu

Stilbenin fenil halkaları, düşük aromatik enerjili beş üyeli heterosiklik halkalarla (tiyofen ya da furan gibi) yer değiştirdiğinde ve ayrıca stilbenin eten kısmı (çift bağ kısmı) uygun gruplarla yer değiştirdiğinde (perflorosiklopenten v.b.) açık ve kapalı her iki izomer termal olarak kararlı hale gelmekte ve renklenme/renksizleşme dönüşüm sayısı daha fazla tekrarlanmaktadır. Diarileteler ve benzeri bileşiklerde **o-** ve **c-** form olmak üzere iki form mevcuttur. **o-** formda bileşik genelde renksiz veya hafif sarı renklidir. **o-** form yapısındaki bir diariletende,  $\pi$  elektron konjugasyonu her bir tiyofen halkasında lokalize olmuş ve spektrum süstitüe bir tiyofene benzemektedir. Bu durumda, tiyofenler ve perflorosiklopentenin  $\pi$  elektronları etkin şekilde konjugasyona giremez. Muhtemelen bu durum, tiyofenin çift bağlarına ait  $\pi$  orbitallerinin perflorosiklopentenin  $\pi$  orbitaleri ile aynı düzlemde olmalarının zorluğundan kaynaklanmaktadır. Oysa söz konusu konjugasyon ve çift bağlara ait  $\pi$  orbitallerinin etkin şekilde örtüşmesi ancak diariletinin halka kapanma reaksiyonu sonucu oluşur. Halka kapalı formda ise  $\pi$  elektronları sistem üzerinde delokalize olmuş durumdadır. Bu nedenle, **c-** formlar yüksek konjugasyondan dolayı renklidir ve bu renklenme durumu konjugasyonların artırılması veya azaltılması veya konjugasyona giren atom veya grupların konjuge sisteme sağlayacakları elektron yoğunluğu ile modifiye edilebilir. Örneğin; aşağıdaki diariletinin halka kapanmış formu (**c-** form) kırmızı renklidir (Şekil 1.7).



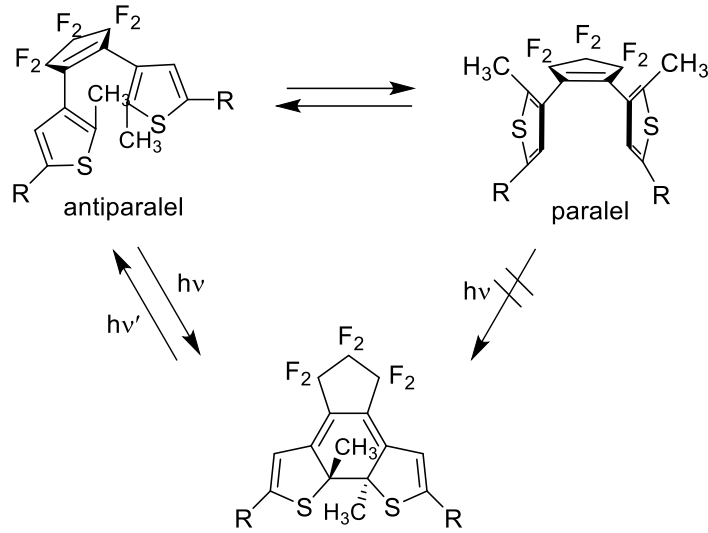
**Şekil 1.7** Diariletelerde **o-** ve **c-** form

### 1.3.2 Fotokromik Reaksiyonlarda Fotokimyasal Denge (Photostationary State) (pss)

Fotokromik materyaller iki forma sahiptir ve bunlar arasında dönüşüm farklı dalga boylu ışık ile kontrol edilebilir. Fotokromik bileşiklerde foto reaksiyon sırasında molekül üzerine gönderilen uygun dalga boyundaki bir ışın, foto reaksiyon sonucu fotokromik iki formun belirli oranlarda karışım halinde oluşmasına neden olur. Buna foto denge hali (photostationary state) denir. Örneğin; diariletlenlerin **o-** formu uygun dalga boylarında bir ışık ile foto reaksiyona maruz bırakılırsa, foto reaksiyon sonucu maddenin **c-** forma dönüşmesi beklenir. Bununla birlikte bu bir denge reaksiyonu olduğundan reaksiyon ortamında bir miktar **o-** form, **c-** forma dönüşmeden kalacaktır. Mükemmel sistemlerde bu oran 1:0 veya 0:1 oranlarına kadar çıkabilir, fakat gerçek sistemlerde bu oranlara ulaşmak zordur.

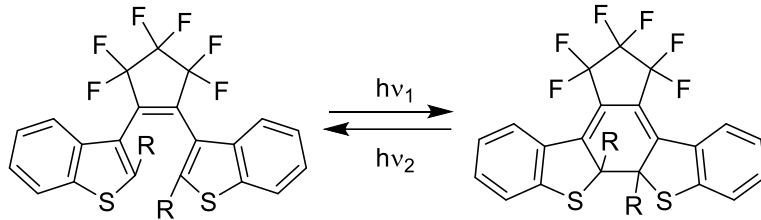
### 1.3.3 Kuantum verimi

Bir foto reaksiyon kuantum verimi, foto reaksiyon sırasında absorplanan ışığın foton miktarına karşı fotokromik dönüşümün oranı olarak bilinir. Örneğin; bir mol foton (ışın) bir mol fotokromik maddenin fotokromik dönüşümüne sebebiyet veriyorsa, söz konusu foto reaksiyonun kuantum verimi %100 denilebilir. Diariletlenlerde kuantum verimini etkileyen birçok etken vardır. Beş üyeli heterosiklik halkaya sahip bir diariletlen bileşiği **o-** formunda (halka kapanmamış formda), iki konformasyona sahiptir. Bunlar; ayna simetrisi (paralel konformasyon) ve C<sub>2</sub> simetrisidir (antiparalel konformasyon) [10]. Genelde, iki konformasyonun oranı basit moleküllerde 1:1'dir. Yani; %50 paralel konformasyon varken %50'de antiparalel konformasyon vardır. Bu yüzden, halkalaşma kuantum verimi 0.5'i geçemez. Foto reaksiyonlar sadece antiparalel konformasyon üzerinden devam etmektedir (Şekil 1.8).



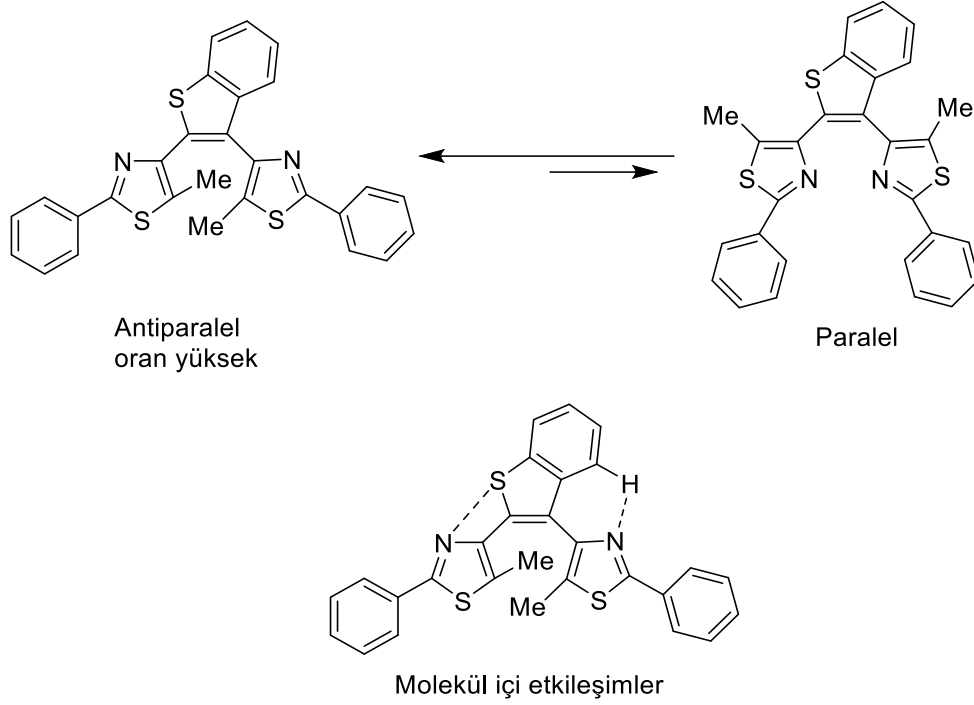
**Şekil 1.8** Diariletlen bileşiğinin paralel-antiparalel konformasyonları

Dönüşüm kuantum verimini arttırmak için antiparalel konformer oranını arttırmak gerekir. Bunun için farklı stratejiler vardır. Diariletlenlerin reaktif karbon atomuna hacimli grupların bağlanmasının (Şekil 1.9) veya molekül içi etkileşimlerin (H- bağı v.b.) (Şekil 1.10), antiparalel konformasyon oranını arttırdığı görülmüştür.



**Şekil 1.9** Hacimli grupların antiparalel konformasyona etkisi

Yukarıda gösterilen diariletlen türevinde; R grupları yerine izopropil grubunun bağlanmasıyla antiparalel konformasyon oranı %96 gibi yüksek bir orana çıkarken, metil grubunun bağlanmasıyla birlikte bu oran % 65'e düşmüştür [10].



**Şekil 1.10** Molekül içi etkileşimlerden dolayı antiparalel konformasyonda duran diariletlen molekülü

### 1.3.4 Yorulmaya Karşı Direnç

Fotokromik maddelerde yorulma, ileri ve geri foto reaksiyon sırasında fotokromik maddenin foto-bozunma, foto-oksidasyon v.b yan ürünler oluşturarak zamanla bozulması sonucu ileri/geri foto reaksiyonun gerçekleşmemesi halidir. Her fotokromik madde belirli oranda foto reaksiyonlara karşı yorulma gösterir. Fotokromik maddelerde yorulmaya karşı direnç, kullanılan ışığın dalga boyu, maddenin yapısı, ortamı v.b etkenlere bağlıdır.

## 1.4 FOTOKROMİK BİLEŞİKLERİN UYGULAMA ALANLARI

Fotokromizmin genel uygulamaları iki kategoriye ayrılabilir:

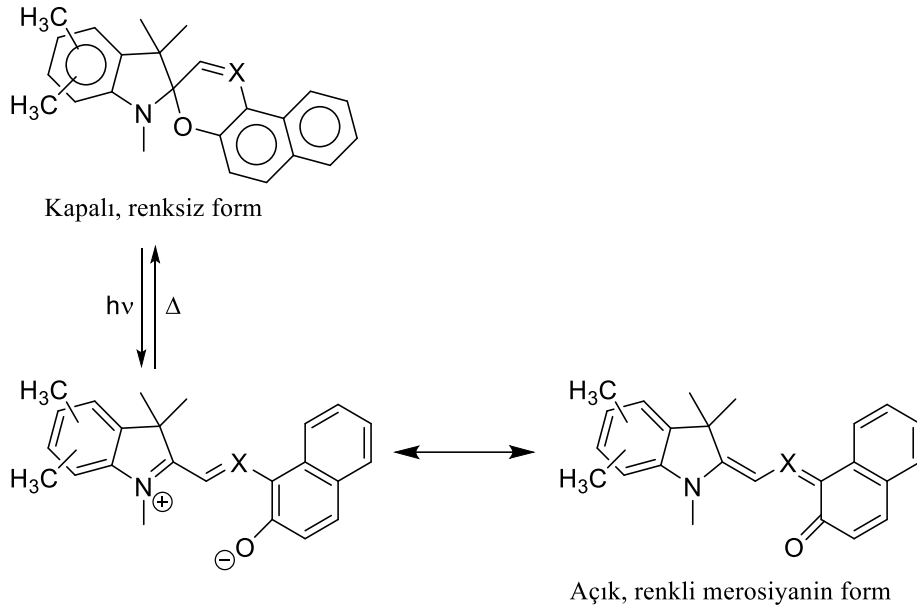
a) İlk kategoridekiler absorpsiyon ve emisyon spektrumlarının değişimiyle yakından ilgilidir. Değişken geçişli optik materyaller, optik bilgi depolama, simülasyon aletleri, kozmetik, kimlik doğrulama sistemleri ve akış alanı görüntüleme gibi.

b) Bu kategoridekiler diğer fiziksel ya da kimyasal değişimle ilgili olanlardır; kırılma göstergeler, dielektrik sabiti, elektrik iletkenliği, faz geçişleri, çözünürlük, viskozite ve ara yüzey geçirgenliği gibi.

Aşağıda fotokromik bileşiklerin kullanım alanlarından bir kaçı verilmiştir. Bunlardan kolormatik güneş gözlükleri ve aktinometre olarak kullanımı önemli ticari başarı sağlamıştır [11].

#### 1.4.1 Fotokromik Bileşiklerin Gözlük Camı Olarak Kullanımı

Organik fotokromik bileşikler güneş gözlüğü amacıyla kullanılabilir. Bunun için uygun fotokromik bileşik gözlük camına emdirilir ve bu şekilde kullanım sağlanır. Aşağıda bu amaç için kullanılan bileşiklerden biri örnek olarak verilmiştir. Renksiz spironaftooksazin molekülü (kapalı form), UV ışığıyla birlikte molekül içi dönüşümlerle açık formu olan renkli merosiyanin formuna dönüşmektedir. Böylece gölgede renksiz yani şeffaf renkte gözükken gözlük camı, güneş ışığında renkli olan açık formuna dönüşerek güneş gözlüğü işlevi görmektedir [12].

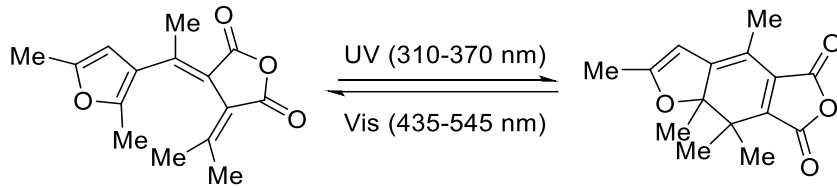


Şekil 1.11 Spironaftooksazin molekülünün fotokromik reaksiyonu

#### 1.4.2 Fotokromik Bileşiklerin Aktinometre Olarak Kullanımı

Aktinometre, birim zamanda bir ışık demetindeki foton sayısını tanımlayan fiziksel ya da kimyasal bir cihazdır. Bu isme genellikle ultraviyole ya da görünür bölge dalga boyu aralıklarındaki cihazlar kullanıldığında başvurulur [13].

Kimyasal aktinometre çözelti içerisinde fiziksel aktinometreye göre daha avantajlıdır çünkü daha önce çalışılmış foto reaksiyon koşullarıyla benzer koşullar altında tekrar çalışmak mümkündür [14]. Ayrıca fotokromik aktinometreler defalarca kullanım özelliğine sahiptirler. Örneğin; A540 ticari adı ile bilinen fotokromik bileşik kimyasal aktinometre olarak kullanılabilir. Aberchrome<sup>TM</sup>540, 310-370 nm (renklendirme reaksiyonu) ve 435-545 nm (renksizleştirme reaksiyonu) aralığı için iyi tanımlanmış bir kimyasal aktinometredir [15]. Ayrıca diğer aktinometreler için uygun olmayan 365 nm dalga boyu için de kullanışlıdır. [16, 17, 1'den]. A540 maddesi, foto reaksiyonların halka kapanma ve halka açılma kuantum verimlerinin belirlenmesin de sıkça kullanılmaktadır (Şekil 1.12).



Şekil 1.12 Aberchrome<sup>TM</sup>540 bileşiğinin fotokromizmi

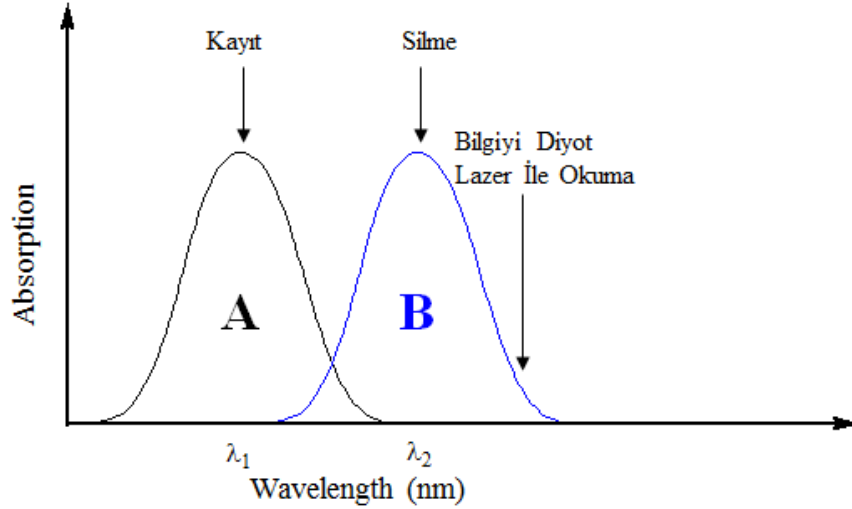
### 1.4.3 Fotokromik Bileşiklerin Moleküler Devre Açma-Kapama ve Optik Hafıza Sistemlerinde Kullanımı

Fulgid ve diariletan ve benzeri fotokromik bileşiklerin fotokimyasal devre açma/kapama ve silinebilir/tekrar yazılabilir optik hafıza sistemlerinde kullanılabileceği tartışılmaktadır. Bu amaç için birçok çalışma mevcut olup henüz uygulama alanı bulamamıştır. Söz konusu amaçlar için kullanılması önerilen fotokromik bileşiklerin birçok önemli özellikleri olması gerekmektedir. Bunlar; fotokromik izomerler arasında geniş sıcaklık aralığında (-20–80 °C) termal bozulma olmadan dönüşüm gerçekleşmesi; izomerlerin yorulmaya karşı dirençli olması, termal ve foto kimyasal bozunma sonucu herhangi bir yan ürün oluşmaması, foto reaksiyon kuantum verimlerinin yüksek olması; ayrıca her iki formun kolaylıkla algılanabilmesi (örneğin **o**- ve **c**- formlar arasında istenilen büyüklükte absorpsiyon bandı farkı oluşması veya **o**- formun floresans özellik sergilerken **c**- formun floresans olmaması gibi) gibi özellikler taşınmalıdır [18].

Termal yolla tersinmeyen fotokromik bileşiklerin bilgi saklama amaçlı kullanımı oldukça yüzeysel olarak aşağıdaki gibi açıklanabilir. Fotokromik bileşik, polimer film içerisinde yerleştirilerek disk elde edilir. Kayıt yapmak için bileşiğin **o**- formu (A-izomer) üzerine diyot



lazer ile belirli aralıklarda UV ışığı gönderilir. UV ışığına maruz kalan noktalar renkli c-formlarına dönüşür. Kayıt işi bittiğinde disk üzerinde belirli aralıkta noktalar halinde renkli B-izomeri görülür. Noktalar halindeki B-izomeri ikilik sayı sistemine göre 1' i ifade ederken B'nin olmadığı noktalar 0 olarak kabul edilir. Renkli noktaları okumak için B-izomerine ait absorpsiyon bandının en uzun dalga boyu seçilir. Uzun dalga boylarına doğru gidildikçe halka açılma kuantum verimi düşeceğinden okuma sırasında silme gerçekleşmez. Bu yüzden bu amaç için kullanılacak fotokromik bileşiklerin halka kapanmış formlarının uzun dalga boylarda (yakın IR) absorpsiyon vermesi önemlidir. Okuma  $780 < \lambda < 840$  nm arasında ışık veren diyot lazer ile gerçekleştirilebilir. Yapılan kayıt silinmek istenirse noktalar halindeki B-izomeri, A-izomerine dönüştürülmelidir. Bunun için B-izomerinin  $\lambda_{max}$  değerinde bir ışık gönderilir ve B, A'ya dönüşür (Şekil 1.13) [13].



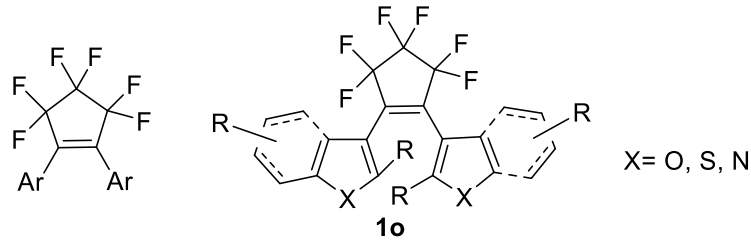
**Şekil 1.13** Termal yolla tersinmeyen fotokromik bileşiklerin bilgi saklama amacı ile kullanılması

Fakat böyle bir sistemde okuma için gönderilen ışın, çok çok az da olsa c- formu o- forma dönüştüreceğinden az da olsa bilgi kaybına sebep olmaktadır. Söz konusu bilgi kaybına neden olmadan okuma/yazma, fotokromik bileşiklerin değişik özelliklerinden yararlanılarak üstesinden gelinebileceğine dair birçok yöntem önerilmiştir [19]. Bunlardan biri c- formun absorpsiyon spektrumunun yakın IR bölgesine kadar absorpsiyon bandı verebilmesidir. Bilindiği gibi UV bölgesinden IR bölgesine doğru gidildikçe ışının enerjisi azalmaktadır (yakın IR bölgesine kadar uzanmış bir c- form absorpsiyon bandı). Yakın IR ışığı ile bilgi kaybı olmadan okumak mümkün olabilir. Diğer bir yaklaşım ise; fotokromik floresans bileşiklerin absorpsiyon ve floresans özelliklerini birlikte kullanmaktır. Böylece; fotokromik bileşikte bilgi kaybı olmadan, kayıtlı bilginin okunabileceğini öngören birçok çalışma

mevcuttur. Bu durumda, fotokromik maddenin **c-** formunun floresans inaktif (OFF hali) ve **o-** formunun floresans aktif (ON hali) olmasında yararlanılmakta ve bilgi kaybı olmadan okunabileceği iddia edilmektedir [10]. Aşağıda son yıllarda sentezlenmiş fotokromik floresans bileşiklerin literatür özeti bulunmaktadır.

## 1.5 DİARİLETENLERİN LİTERATÜR ÖZETİ

Son yıllarda sentezlenmiş çok fazla fotokromik özellik gösteren diarileteler mevcuttur. Bu yüzden bu literatür özetinde daha çok, tezde sentezlenmek istenen fotokromik diariletelere benzer çalışmalar ön plana çıkarılmaya çalışılmıştır (Şekil 1.14).



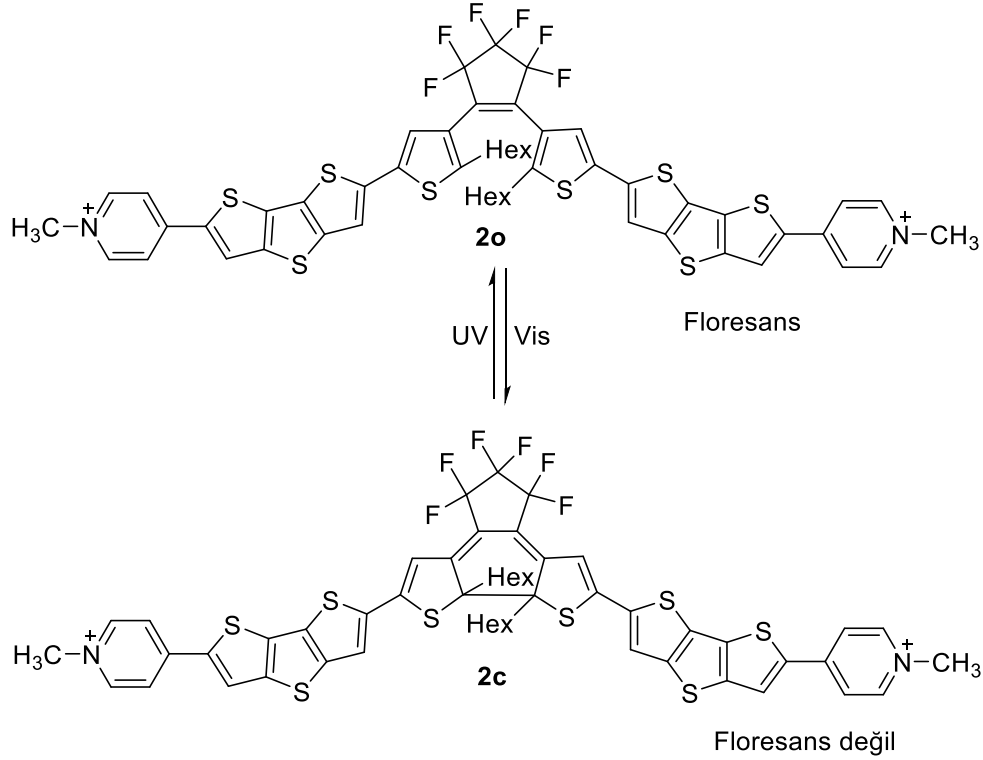
**Şekil 1.14** Perflorosiklopenten halkası içeren bir diariletin bileşiğinin **1o** genel yapısı.

### 1.5.1 Fotokromik/Floresans Özellik Gösteren Diarileteler

Son yıllarda perflorosiklopenten halkası içeren birçok fotokromik diariletin türevi bileşik sentezlenmiş ve fotokromik özellikleri ayrıntılı bir şekilde tartışılmıştır. Aşağıda, son yıllarda yapılmış önemli bazı fotokromik/floresans özellik sergileyen diarileteler özetlenmiştir. Bu tür bileşikler; daha çok moleküler anahtar (foton mod ON/OFF sistemleri), optik hafıza sistemleri, optik-elektronik araçların geliştirilmesi v.b gibi olası kullanım alanları nedeniyle son yıllarda oldukça dikkat çekmiştir. [1-8]

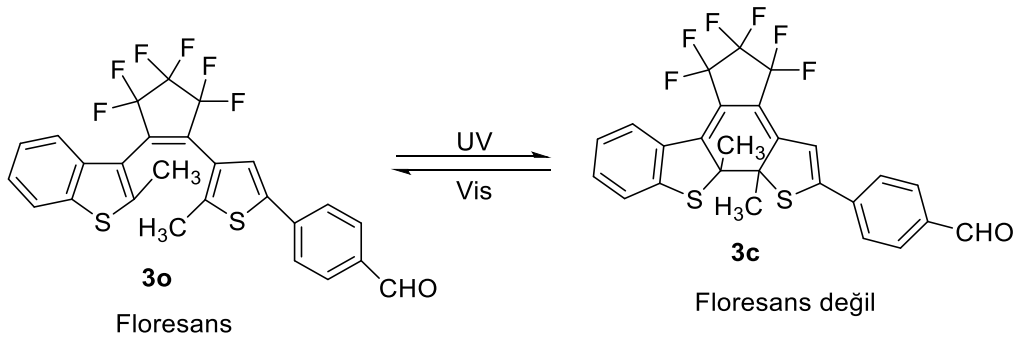
Piridil-ditiyanotiyofen-tiyofen birimi içeren fotokromik/floresans diariletin **2o** (Şekil 1.15), Lehn ve arkadaşları [20] tarafından sentezlenmiş ve fotokromik ve floresans özellikleri incelenmiştir. Söz konusu bileşiğin metal çözeltisinin, 400 nm'nin altı dalga boylarında UV ışığına maruz bırakıldığında çok yüksek verimle (% 92) halka kapanmış forma (**2c**) dönüştüğü ve renkli çözeltisinin ise 600 nm ve üzeri görünür ışık ile tekrar eski haline (**2o**) döndüğü görülmüştür. Bu bileşikte piridil-ditiyanotiyofen-tiyofen grubunun  $\lambda_{\text{max}}$  değeri olan 459 nm ışık kullanılarak floresans vermek üzere uyarıldığında ( $\lambda_{\text{ex}}= 459$  nm) emisyon dalga boyu 589

nm ( $\lambda_{em}=589$  nm) olan floresans ışık saçtığı görülmüştür. Bu bileşiğin halka kapalı formu **2c**'nin ise floresans inaktif olduğu gözlemlenmiştir. Bileşiğin halka açık formunun floresans aktif ('ON' durumu) ve halka kapalı formunun floresans inaktif olmasından dolayı ('OFF' durumu); floresans yoluyla devre açıp/kapama amaçlı kullanılabileceği iddia edilmiştir.



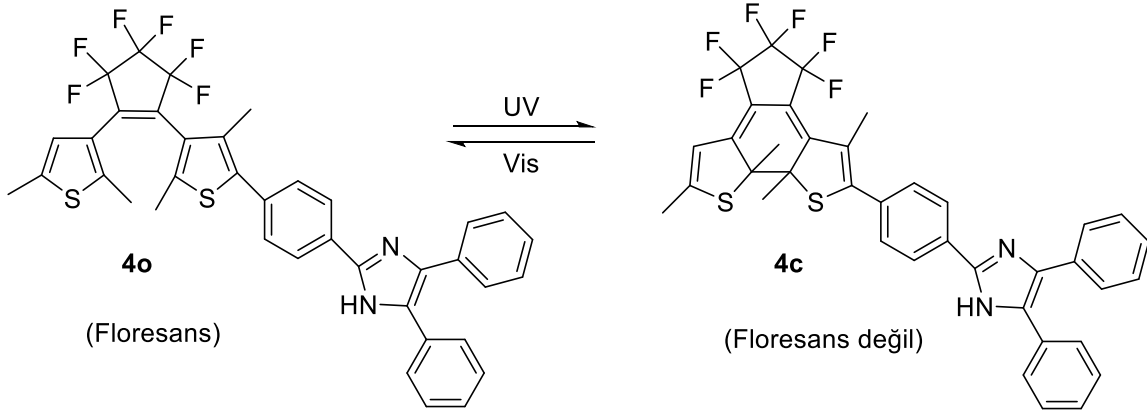
**Şekil 1.15** Piridil-ditiyanotiyofen-tiyofen birimi içeren diariletlen

Floresans yoluyla devre açıp/kapama özelliği olan (Fosforesans switching) diğer bir fotokromik bileşik formiltiyofen grubu içeren diariletlen **3o**'dur (Şekil 1.16). Bileşik **3o**'nun halka açık formda 401 nm ışık ile uyarıldığında, 420 nm'de güçlü bir floresans spektrumu verdiği görülmüştür. Bu bileşiğin halka kapalı formu **3c** ise floresans aktif değildir [21].



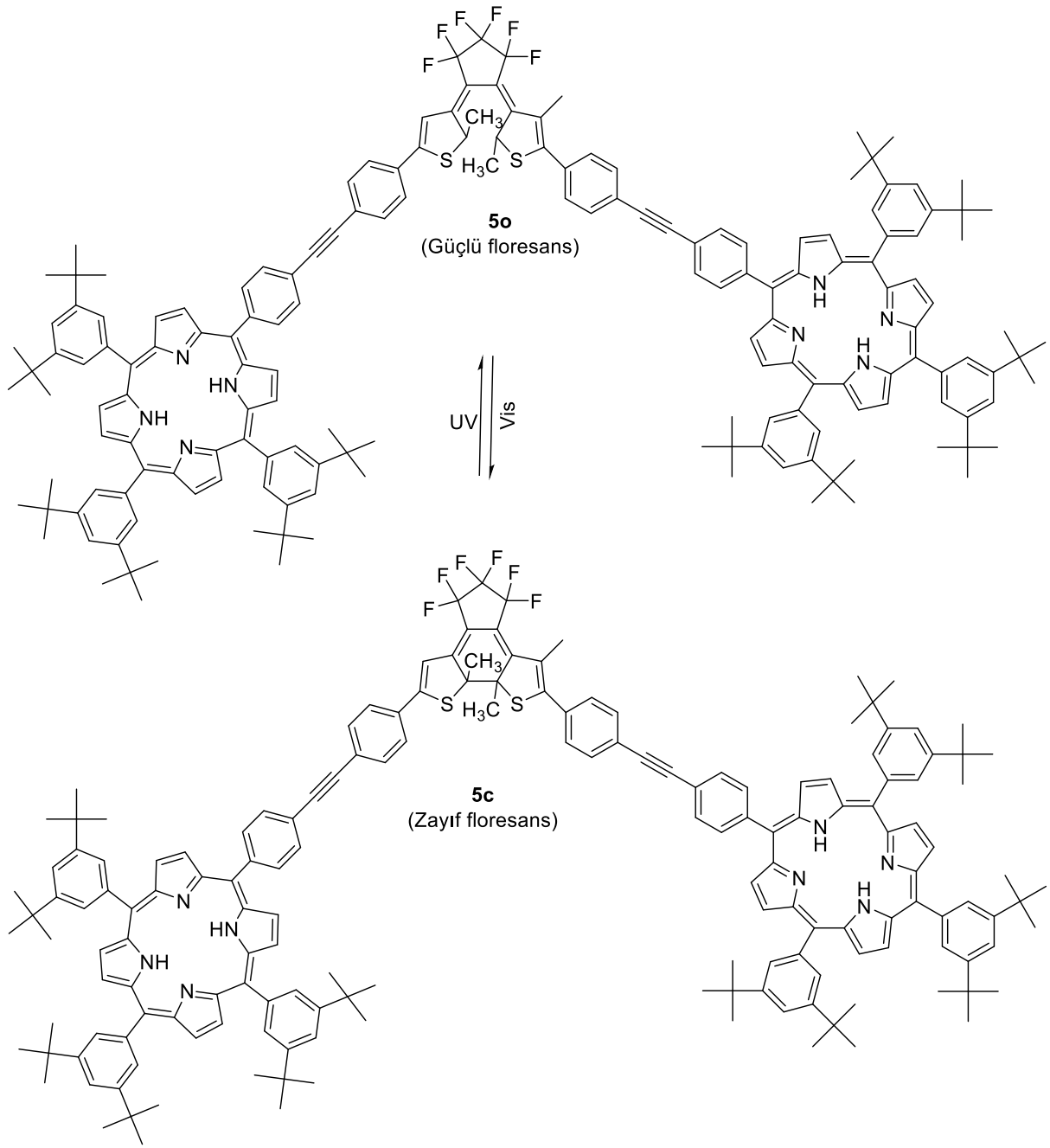
**Şekil 1.16** 4-Formiltiyofen ile diariletenden oluşan foto anahtarlama yapısı

Diğer bir çalışmada; süstitüent olarak trifenilimidazol grubu içeren bir diarileten **4o** bileşiği sentezlenmiş (Şekil 1.17) ve fotokromik ve floresans özellikleri incelenmiştir. Fotokromik bileşik **4o**, 313 nm UV ışığı ile uyarıldığında 390 ve 410 nm’de floresans ışık saçmıştır. Bileşiğin halka kapanmış formu **4c**’nin ise floresans özellik sergilemediği saptanmıştır [22].



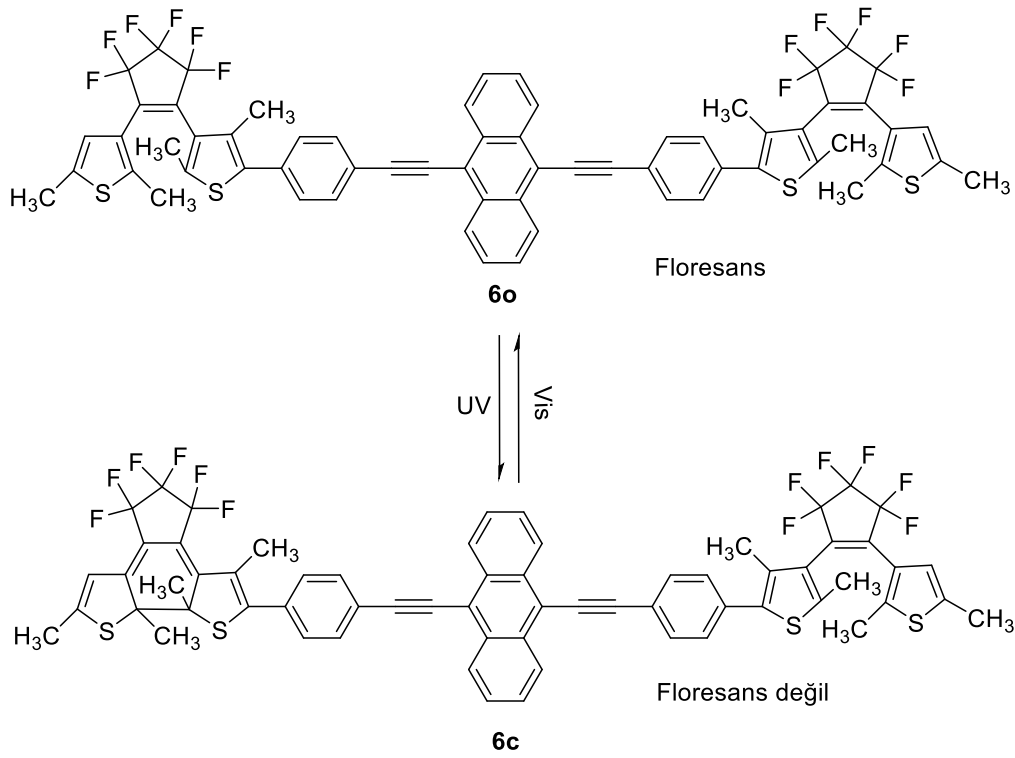
**Şekil 1.17** Trifenildiarileten bileşiğinin **4o** fotokromizmi ve floresans yoluyla devre açıp/kapama özelliği (floresans switching)

Bir diğer benzer çalışma Osuka ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Bu bağlamda; floresans özellik gösteren tetrafenilporfirin grubu içeren bir diarileten türevi sentezlenmiş ve floresans özellikleri incelenmiştir (Şekil 1.18). 420 nm’de uyarılan halka açık izomeri **5o**, 650 ve 717 nm’de güçlü floresans özellik gösterirken; halka kapalı izomeri olan **5c**, zayıf floresans özellik göstermiştir. Uyarılmış porfirinden gelen enerji transferi diariletenlerin kapalı halka izomerinin floresans özellik göstermesine neden olmuştur. 330 nm ışık ile uyarılmada; açık halkadan kapalı halka izomerlerine dönüşüm oranı % 75 olarak belirtilmiştir [23].



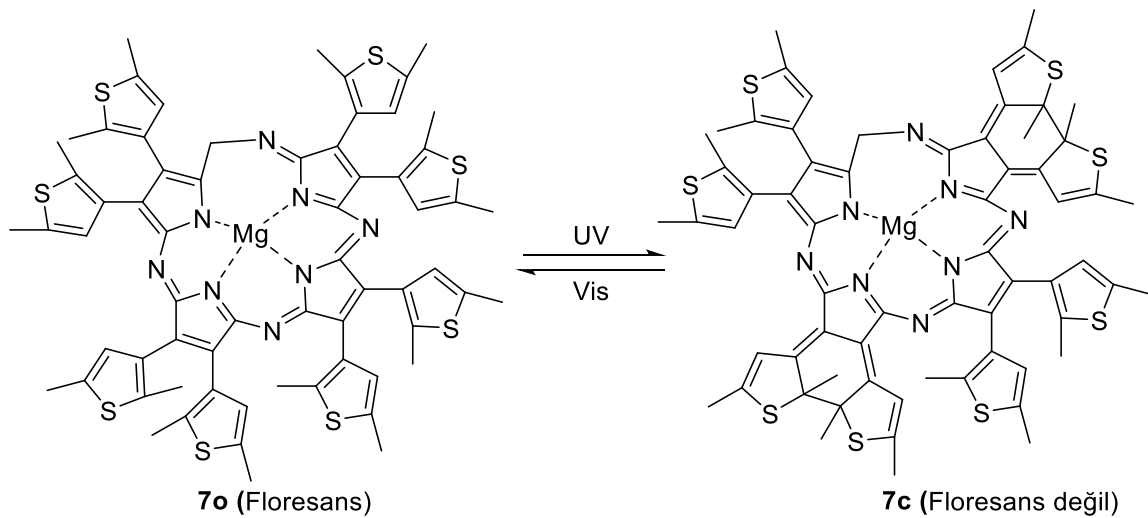
**Şekil 1.18** Tetrafenilporfirin grubu ile floresans özellik gösteren diarileten **5o** yapısı

İki diarileten grubunu içeren bis(feniletinil)antrasen bileşiği **6o**, Kawai ve arkadaşları tarafından sentezlenmiş ve floresans özellikleri incelenmiştir. Bu bileğin halka açık formuna ait (**6o**) floresans kuantum verimi çok yüksek (0.83) olmasına rağmen, halka kapalı formunun (**6c**) floresans kuantum veriminin oldukça düşük (0.001) olarak ölçülmüştür. Bileşiğin halka açık formu 337 nm pulslu lazer ışığına maruz kaldığında floresans emisyon gösterirken, halka kapalı izomerinin floresans emisyon göstermediği gözlemlenmiştir (Şekil 1.19) [24].



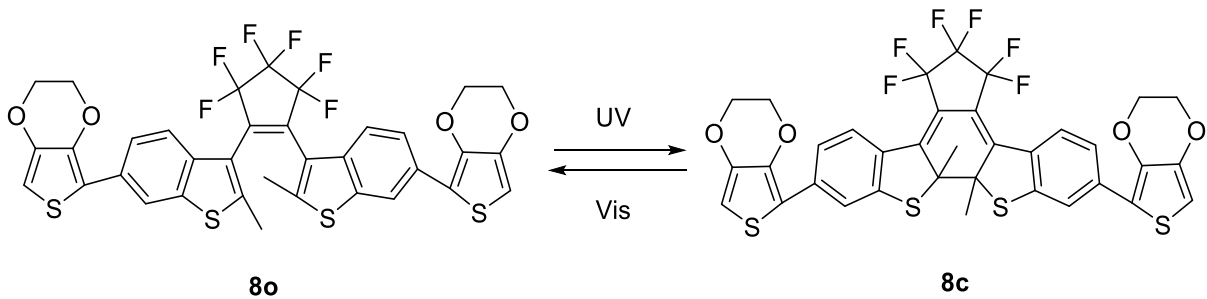
**Şekil 1.19** Bis(feniletinil) antrasen ile bis(diarilene) **6o** yapısı

Bu gruba giren diğer bir çalışma tetraazaporfirin içeren bir diarilene bileşiğidir (Şekil 1.20). Tian ve arkadaşları tarafından sentezlenen bu bileşiğin, floresans foto anahtarlama (photoswitching) özelliği olduğu görülmüştür. Dört diarilene birimine sahip olan bileşik, fotokromik özellik sergilemektedir. Halkalaşma reaksiyonunun tetraazaporfirinin iki zıt konumlarından gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Açık halka izomer olan **7o**, floresans özellik gösterirken, halka kapalı izomer olan **7c**'nin floresans olmadığı gözlemlenmiştir (480 nm ile uyarılmada açık halka izomerinin maksimum emisyonu 689 nm'dir) [24].

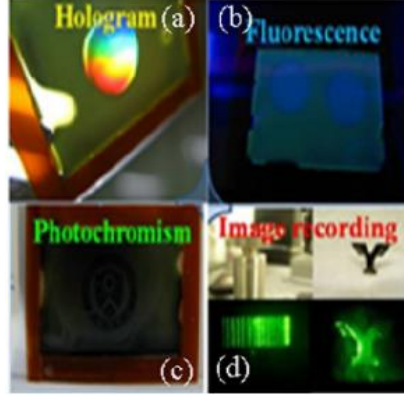


**Şekil 1.20** Tetraazaporfirin yapısında diarilene bileşiği

Fotokromik diarietenler, hologram güvenlik sisteminde de kullanılabilir. Dijitalleştirilmiş veriler, hologramlar içerisine iki veya üç boyutlu kaydedildiği zaman kolayca kopyalanamazlar. Diarieten türevi, 1,2-bis[6-(3,4-etilendioksitenil)-2-metil-1-benzotiyofen-3-il] perflorosiklopenten (BTFTT) **8o** bu amaç için sentezlenmiş bir bileşiktir. Bileşik **8o** görünür bölgede renksiz, UV ışığına maruz kaldığında polimerizasyona uğrayarak koyu mavi bir renge dönüşmüştür. (Şekil 1.21). Açık form floresans özellik gösterirken, kapalı form çok daha az bir floresanslık göstermiştir. Bileşik **8o**, 463 nm dalga boyunda maksimum absorpsiyon göstermiştir. Foto polimer içeren kromoforlar hologram görüntülerini iyi bir şekilde kaydedilmesini sağlamak için, 491 nm lazer ışıkla bir holografik kayıt sistemi altında yüksek verimlilikte ve hızda tepkime vermiştir. Foto reaktif monomerler içeren foto polimer filmi, içerisine emdirilmiş kümarin duyarlılığından dolayı oda koşullarında turuncu-sarı renkte gözükmemektedir (Şekil 22 (a)). Foto polimer film, 491 nm dalga boyunda floresans özellik gösterdiğinden dolayı; bu dalga boyunda lazer ışığa maruz kalan yerler floresans özellik göstermişler ve böylece holografik görüntü kaydedilmiştir (Şekil 22 (b)). Kaydedilen görüntünün güvenli olarak gizlenebilmesi için film, UV ışığına maruz bırakılmıştır. Kapalı halka izomerine dönen bileşik, bu formda floresans inaktif olduğundan dolayı film üzerinde herhangi bir görüntü gözlenmemiştir (Şekil 22 (c)). Böylece görüntü güvenli bir şekilde saklanmıştır. Kaydedilen görüntünün tekrar gözlenebilmesi için film, görünür bölge ışığına tutulmuş ve görüntünün tekrar ortaya çıktığı görülmüştür. Gerçek nesnelerin görüntü kayıtları 15 dakika içinde foto polimer film üzerine kaydedilmiştir. Görüntüler ve gerçek nesnelerin fotoğrafları (vida ve "Y" harfi) Şekil 22 (d) 'de gösterilmiştir. Bu sonuçlar, foto polimer film içeren fotokromik floresans kromoforların güvenli ortamda gerçekleri, sahtelerinden ayırt etmede kullanılabileceğini göstermektedir [25].



**Şekil 1.21** 1,2-Bis[6-(3,4-etilendioksitenil)-2-metil-1-benzotiyofen-3-il] perflorosiklopenten'in **8o** fotoreaksiyonu



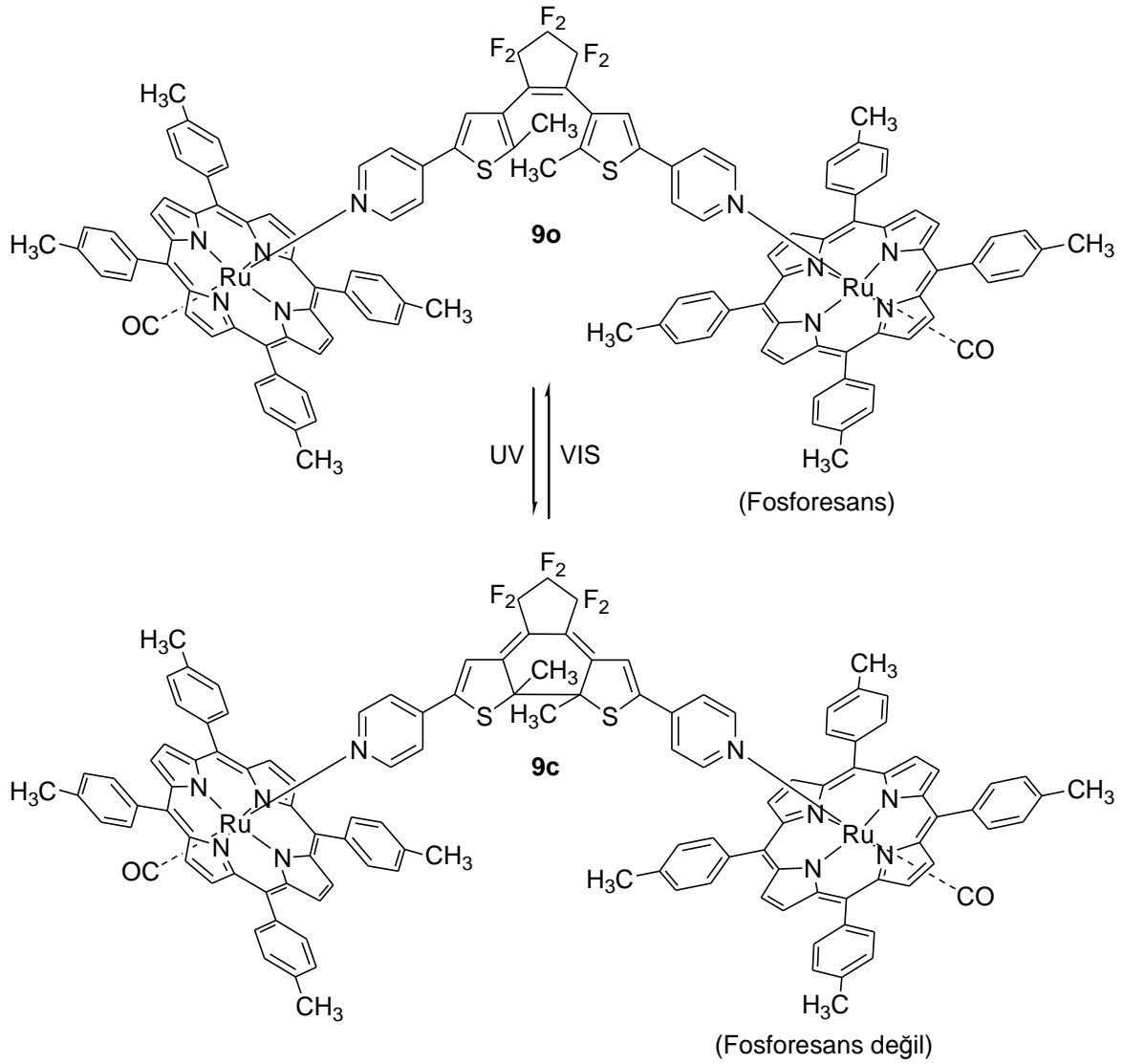
**Şekil 1.22** Güvenlik ortamı BFTT içeren çok fonksiyonlu bir foto polimer film üzerine kaydedilen bilgilerin belirlenmesi. Güvenlik ortamı BFTT içeren çok fonksiyonlu bir foto polimer film üzerine kaydedilen bilgilerin belirlenmesi (Şekil 1.22 Kim E ve arkadaşları tarafından Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews dergisinde yayımlanan “Photochromic fluorescence switching from diarylethenes and its applications” adlı makaleden alınmıştır).

### 1.5.2 Fotokromik Floresans Bileşiklerin Metal İyonları İle Etkileşimleri

Yukarıda bahsedilen çalışmalara ek olarak; uygun ligant grubu içeren (ligant özelliği taşıyan) diariletlenlerin farklı metal iyonlarıyla kompleksleşebileceği ve bu durumun da yapıya farklı özellikler kazandıracağı düşünülmüş ve bu amaç doğrultusunda birçok çalışma yapılmıştır. Aşağıdaki literatür özetinde buna benzer örnekler yer almaktadır.

Geçiş metalleriyle kompleks oluşturan bir diariletlen türevi bileşik sentezleyen Branda ve arkadaşları, oluşan kompleksin fosforesans anahtarlama özelliği gösterdiğini bildirmişlerdir [26]. Şekil 1.23’de görüldüğü gibi, iki piridil gruplarına sahip diariletlen bileşiği **9o**, düşey olarak rutenyum porfirinler ile koordine halindedir. Söz konusu rutenyum kompleksi; rutenyum porfirinlerinin piridinyum ligantlarına aksiyal olacak şekilde düzenlenmesine dayanmaktadır.



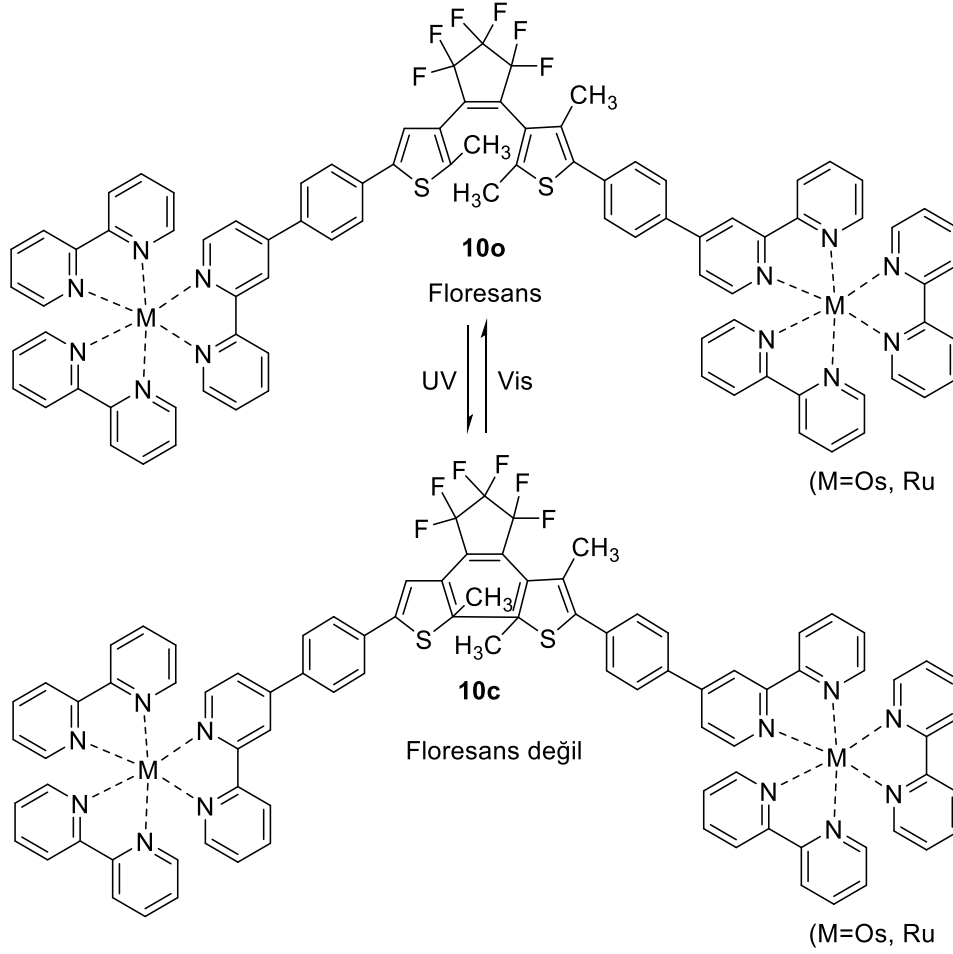


**Şekil 1.23** İki piridil grupları ile diariyeten düşey olarak rutenyum porfirinler ile koordinasyonu

365 nm ışık ile % 95 oranında halka kapalı izomerine (**9c**) dönüşen **9o**, 470 nm  $<\lambda < 685$  nm aralığındaki görünür ışık ile tekrar açık halka izomerine dönüşmüştür. **9o** fosforesans özellik gösterirken, **9c** herhangi bir fosforesans özellik göstermemiştir. Bu nedenle,  $400 < \lambda < 480$  nm dalga boyu aralığında bir ışıkla fosforesans vermek üzere uyarıldığında, fotokromik maddenin **o-** ve **c-** formlara dönüşmeden (veya nadiren dönüşmekte) fosforesans ışık saçtığı görülmüştür. Böylece bu bileşiğin optik hafıza sistemlerinde silmeden okuma amaçlı kullanılabileceği bildirilmiştir.

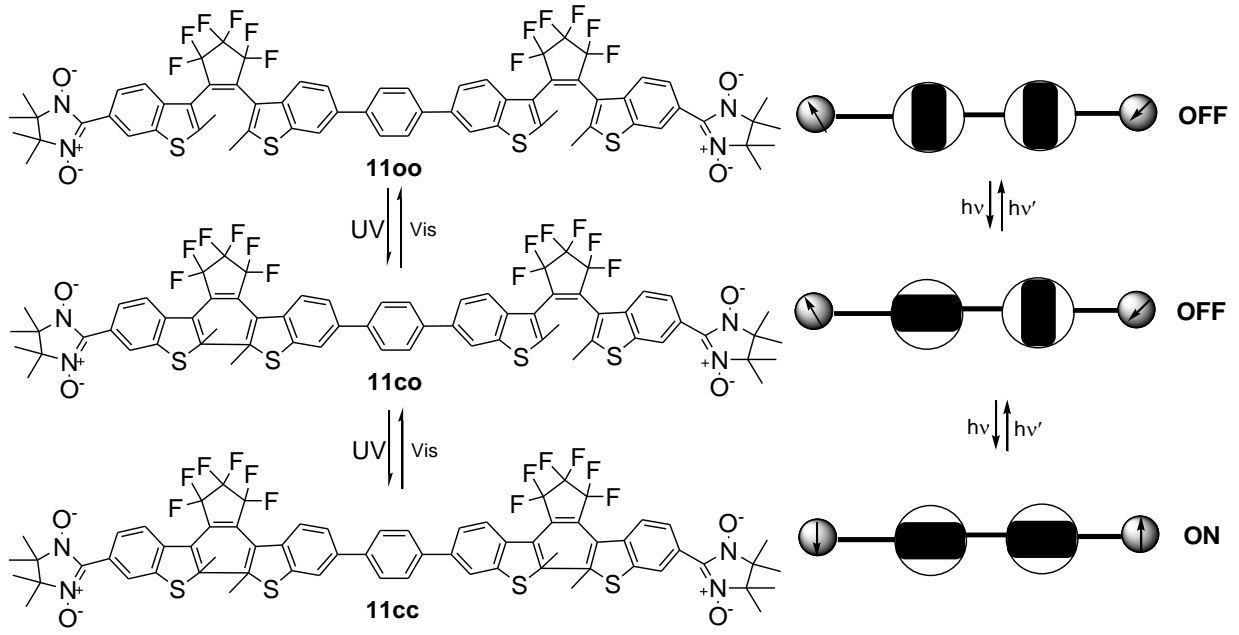
Bir başka çalışmada ise; Şekil 1.24'de görülen diariyeten türevi bir bileşik sentezlenmiştir. Diariyeten türevinin **10o** rutenyum ve osmiyum metalleriyle oluşan kompleksinin fotokromik ve

floresans özellikleri incelenmiş ve bileşiğin **o**- formunun 450 m'de floresans özellik gösterirken **c**- formunun bu dalga boyunda herhangi bir floresans özellik göstermediği gözlemlenmiştir [27].



**Şekil 1.24** Diariletlen **10o** bileşiğinin fotokromizmi [34]

Foto ON/OFF amaçlı kullanılabilir bir madde fotokromik diariletlen dimeridir. Diariletlen dimeri **11oo**, bir anahtarlama cihazı gibi kullanıldığında, fotokromik üç hal bulunmaktadır; açık açık (**oo**), (**co**) kapalı-açık ve kapalı-kapalı (**cc**) haller. Tüm sistemin “ON” olabilmesi için iki sisteminde “ON” olması gerekmektedir. UV ışığı ile uyarımda ilk olarak, tek bir halkanın kapandığı **11co** sistemi oluşmuş ve bu dönüşüm %78 oranla gerçekleşmiştir. UV ışığı ile uyarıma devam ettirildiğinde pss hal meydana gelmiş ve **11(oö)→11(co)→11(cc)** sistemine dönüştüğü gözlemlenmiştir. Pss’te bu üç halin bulunma oranı; **11(oö) : 11(co) : 11(cc)** 0:23:77 şeklindedir. Elde edilen ESR spektrumlarına göre; her iki halka kapalı olduğunda etkileşim oldukça güçlü bir hal almaktadır. Sonuç olarak; diariletlenlerden oluşan molekül içi manyetik kimyasal dönüşümün gerçekleştiği sistemler, bir elektriksel dönüşümün analogu olarak kullanılabilir [28, 79].

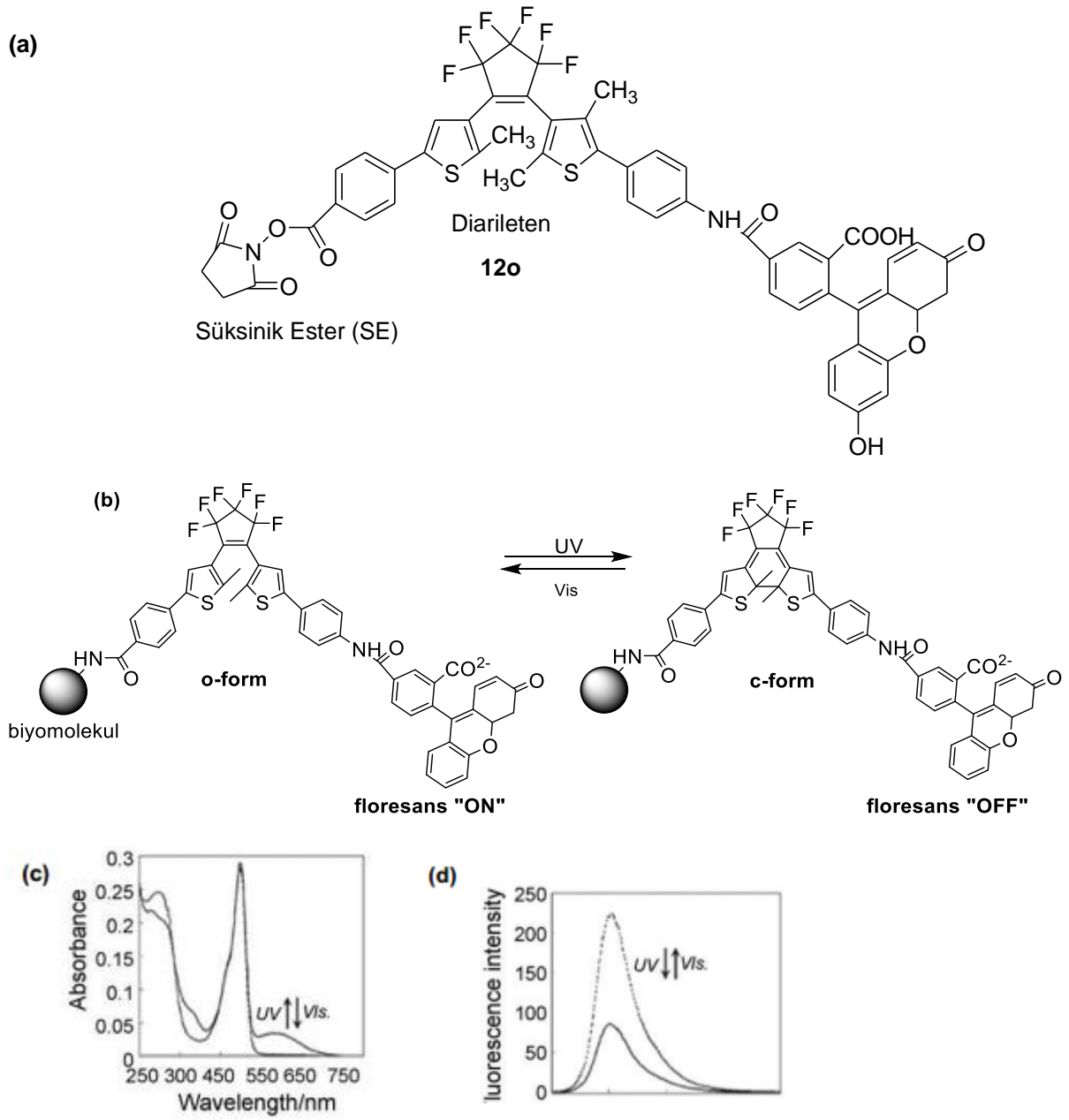


**Şekil 1.25** Fotokromik diarileten dimeri **11oo** ve foto anahtarlama (Photoswitching) diziliminin şematik gösterimi

### 1.5.3 Fotokromik Floresans Maddelerin Biyolojik Uygulamaları

Fotokromik bileşiklerin, tersinir ve termal kararlı (bozunmayan) optik özellikleri ve fotonik düzeneklerde potansiyel uygulamalarının yanında biyolojik alandaki uygulamaları da oldukça dikkat çekmiş ve biyo materyal sensörler, biyolojik dinamikler ve canlı hücre görüntüleme gibi birçok biyolojik uygulamalarda kullanılmışlardır.

Irie ve arkadaşları tarafından, bir floresein türevi olan florofor (FL) ve bir amin reaktif süksinimidil ester (SE) içeren, yeni bir fotokromik diarileten bileşiği **12o** sentezlenmiş ve sentezlenen bileşiğin; proteinleri floresans olarak etiketlemede kullanılabileceği bildirilmiştir. Bu diarileten türevi bileşik; floresans dönüşümünü, florofordan diariletenler halkasına gelen molekül içi enerji transferi yoluyla göstermektedir [29].

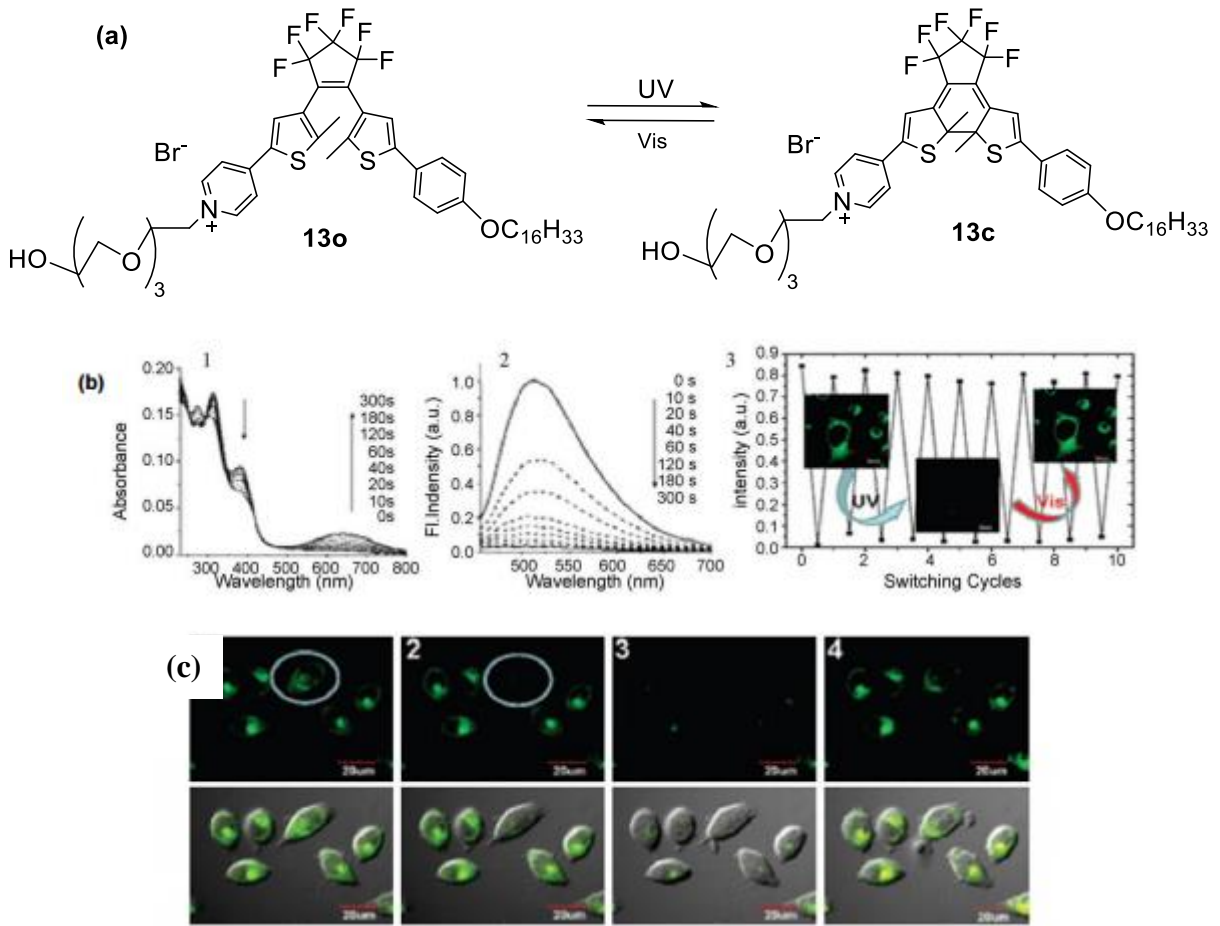


**Şekil 1.26** Florosein türevli florofor (FL) ve bir amin reaktif süksinimidil ester (SE) içeren yeni bir fotokromik diarileten bileşiği (Şekil 1.26, Irie ve arkadaşları tarafından yazılan Chem. Commun. dergisinde yayımlanan “A fluorescent photochromic compound for labeling biomolecules” adlı makaleden alınmıştır.)

Şekil 1.26 (a), proteinlerin floresans etiketlemeleri ve diarileten türevlerini; Şekil 1.26 (b), fotokromik dönüşümü; Şekil 1.26 (c) ve (d); UV ve görülebilir ışığa maruz kaldığında tampon çözelti içerisinde diarileten-florofor-süksinimidil ester bileşiği ile etiketlenmiş proteinin floresans spektral değişikliklerine ait absorpsiyon ve emisyon spektrumunu göstermektedir [55]. Halka açık izomer olan **12o** bileşiği, UV ışığına maruz kaldıktan sonra **12c** bileşiğine dönüşmüştür. **12o**, 520 nm’de floresans emisyonu gösterirken, **12c**’ye dönüşte floresans şiddetinin önemli ölçüde azaldığı

görülmüştür. Bu sonuçlar; diarileten-florofor-SE bileşiğinin, ışıkla kontrol edilebilir floresans özellikleri sayesinde biyo molekülleri etiketlemede kullanılabilceğini göstermiştir.

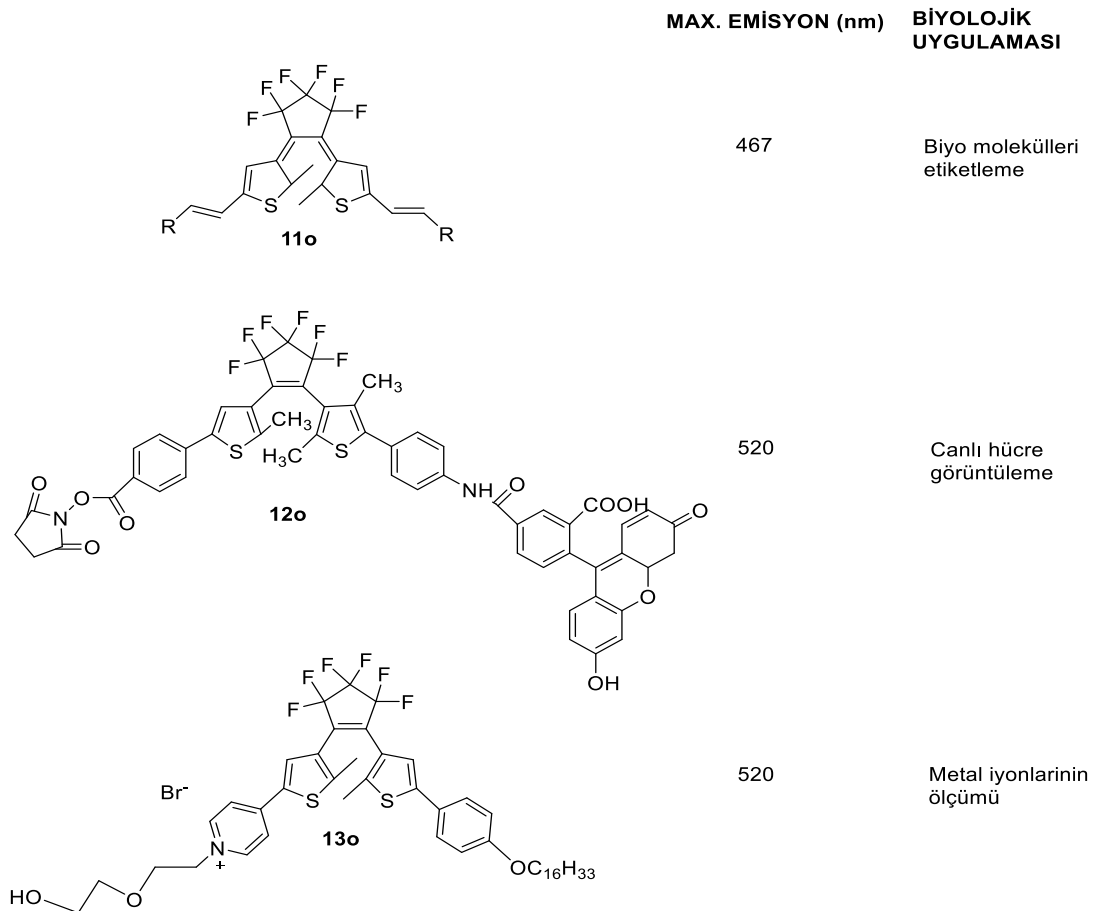
Diğer bir çalışmada Huang ve arkadaşları amfifilik bir diarileten (**13o**) bileşiğinin, canlı hücreleri görüntülemde foto anahtarlama uç olarak kullanılabilceğini bildirmişlerdir [56]. Şekil 1.27 (a)'da bir ucunda hidrofilik diğer ucunda hidrofobik zincirlerden oluşan amfifilik diarileten molekülü görülmektedir. Bu molekül, sulu çözeltide kararlı nano yapılar oluşturmaktadır. Şekil 1.27 (b)'de görüldüğü üzere; renksiz bir bileşik olan **13o** floresans özellik gösterirken, 365 nm dalga boyundaki UV ışığına maruz bırakıldığında, halka kapalı formu olan **13c**'ye dönüşmüş ve floresans özelliğinin % 98 oranında düştüğü görülmüştür [30].



**Şekil 1.27** Diariletenlerin hücre görüntüleme sistemlerinde kullanımı (Şekil 1.27, Huang ve arkadaşları tarafından yazılan J. Am. Chem. Soc. dergisinde yayımlanan “Amphiphilic diarylethene as a photoswitchable probe for imaging living cells” adlı makaleden alınmıştır.)

(a) Uçlarında hidrofilik ve hidrofobik zincirler bulunan amfifilik diariletan molekülü (bileşik, sulu çözeltide kararlı nano yapıları oluşturur.) (b) 1) ve 2) UV ışığı (365 nm) ile renksiz bir bileşik **13o**, ışığa maruz kaldığında 640 nm’de absorpsiyon bandı göstermektedir. KB hücreleri (insan nazofarinjel epidermoid karsinom hücresi) (c) **13o** bileşiği 25 °C’de 20 dk. KB hücreleri (insan nazofarinjel epidermoid karsinom hücresi) ile inkübe edilmiştir. 1) orijinal hal 2) tek bir hücre için 405 nm ışıkla uyarılma durumu 3) tüm hücreler ve 4) 405 nm ekzitasyon altında 633 nm görünür bölge ışığıyla tekrar halka açık izomere dönme durumu (b) 3) KB hücrelerinin yerleşmiş olduğu floresans switching bileşiğinin UV (405 nm, 10 sn) ve görünür bölge ışıklarıyla (633 nm, 20 dk.) uyarılma durumu. (Şekil 1.22 ve 1.27’de kullanılan resimler, Yun ve arkadaşlarının 2009 yılında yazmış olduğu “Photochromic Fluorescence Switching From Diarylethenes And Its Applications” adlı reviewden alınmıştır).

Uygun diariletan türevlerinin hangi biyolojik uygulamalar için geliştirildiği Şekil 1.28’de görülmektedir [31]. Buradaki en önemli nokta, ışıkla tersinir dönüşüm veren fotokromik diariletan türevlerinin bununla birlikte floresans özelliklerinin de değişiyor olmasıdır.

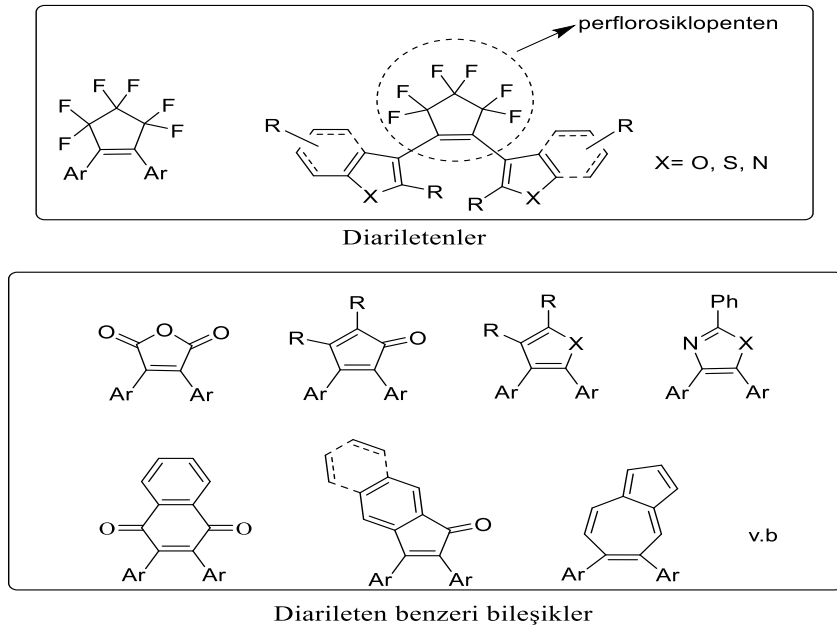


**Şekil 1.28** Diariletan türevlerinin biyolojik uygulamalarının toplu bir şekilde gösterimi

## 1.6 DIARİLETEN BENZERİ FOTOKROMİK BİLEŞİKLERİN LİTERATÜR ÖZETİ

Diarileteler, daha çok perflorosiklopenten halkasına iki aromatik grubun bağlı olduğu bileşiklere denir. Bugüne kadar eten kısmı perflorosiklopenten olan çok değişik aril ve süstitüe aril grupları içeren fotokromik diariileteler sentezlenmiş ve fotokromik/floresans özellikleri ayrıntı şekilde incelenmiştir. Bu gruba giren bazı fotokromik bileşiklerin literatür özeti Bölüm 1.5'in altında görülebilir. Diariileteler benzeri bileşikler ise, daha çok perflorosiklopenten halkasının eten görevi yapabilecek diğer bazı gruplar ile yer değiştirilmesinden elde edilen fotokromik bileşiklere denir. Literatürde bu tür yapılar çoğu zaman diariileteler adı altında isimlendirilmekte ve bu gruba dâhil edilmektedir. Bu çalışmada bu tür yapılar daha çok diariileteler benzeri bileşikler olarak adlandırılacaktır.

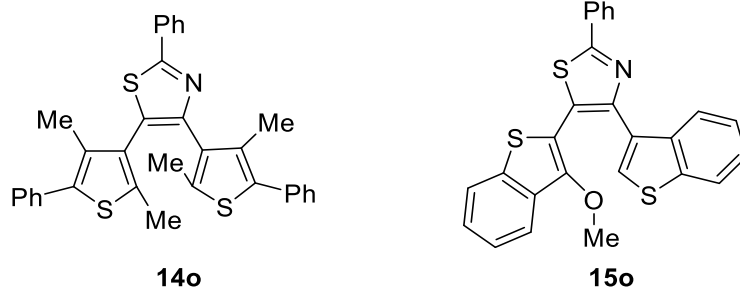
Diariletelerin perflorosiklopenten halkası; furan-2,5-dion, siklopenta-2,4-dienon, naftalene-1,4-dion, indenon (veya benz[f]indenon) azulen veya benzenden çok daha zayıf aromatiklik gösteren homo aromatik veya hetero aromatik gruplar (furan, tiyofen, tiyazol veya oksazol) ile yer değiştirmesiyle bir çok yeni diariileteler benzeri fotokromik bileşik sentezlenmiştir (Şekil 1.29).



Şekil 1.29 Diariileteler ve diariieteler benzeri bileşiklerin genel yapıları

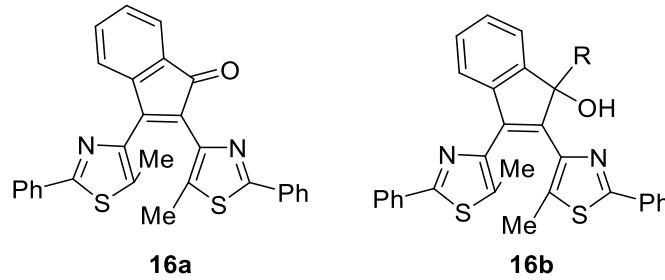
Aşağıda bu diariieteler benzeri fotokromik bileşiklerin kısa özeti verilmektedir.

Örneğin Kawai ve çalışma grubu [32, 33], perflorosiklopenten yerine tiyazol halkası içeren diariletlen benzeri bileşikler **14o** ve **15o** sentezlemişler ve bu bileşiklerin fotokromik olduğunu görmüşlerdir. Fotokrom **14o**'nun halka açılma foto reaksiyonunun hem termal hem de ışık yoluyla gerçekleşebileceği gözlenmiş, fotokrom **15o**'da ise halka kapanma tepkimesi sürecinde bileşikten -MeO eliminasyonu gerçekleştiği ve yeni oluşan bileşiğin fotokromik özelliğini yitirdiği ve floresans özellik kazandığı gözlemlenmiştir (Şekil 1.30).



**Şekil 1.30** Tiyazol halkası içeren diariletlen benzeri bileşikler **14o** ve **15o**

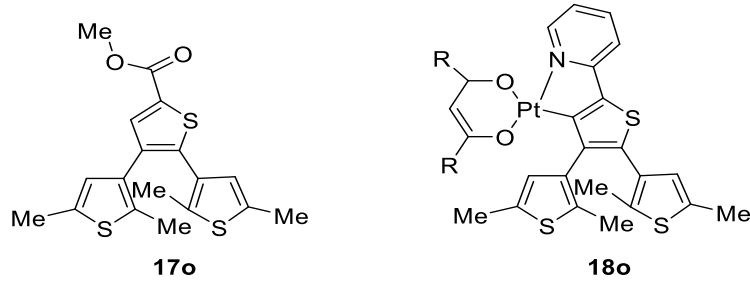
Perflorosiklopentenin, siklopentenon benzeri bir gruba yer değiştirilmesi ile elde edilen diğer bir çalışmada; bisarilindenon **16a** ve bu bileşiğin indenol türevleri **16b** veya benzeri türevler Yokoyama grubu [34] tarafından sentezlenmiş ve bu bileşiklerin fotokromik özellik sergilediği gözlenmiştir. Özellikle indenol türevinin R grubunun sterik olarak büyük bir grup (örneğin: R= *tert*-bütil-) olması durumunda molekülün yüksek oranda diastereoselektifite vererek halka kapanma tepkimesi verdiği gözlenmiştir (Şekil 1.31) [35].



**Şekil 1.31** Bisarilindenon **16a** ve indenol **16b** grubu içeren diariletlen benzeri bileşikler

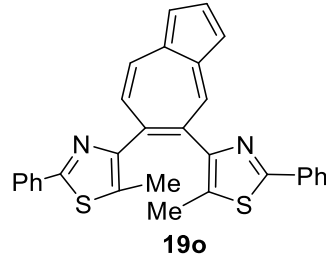
Bu gruba giren diğer ilginç bir çalışma; diariletlenlerin eten kısmının tiyofen halkasının çift bağı kullanılarak elde edilen fotokromik yapılardır. Bunlar Yam ve arkadaşları [36] ve Chan ve arkadaşları [37] tarafından sentezlenen (sırasıyla bileşik **17o** ve **18o**) ve fotokromik özellikleri araştırılan diariletlen benzeri fotokromik bileşiklerdir (Şekil 1.32).





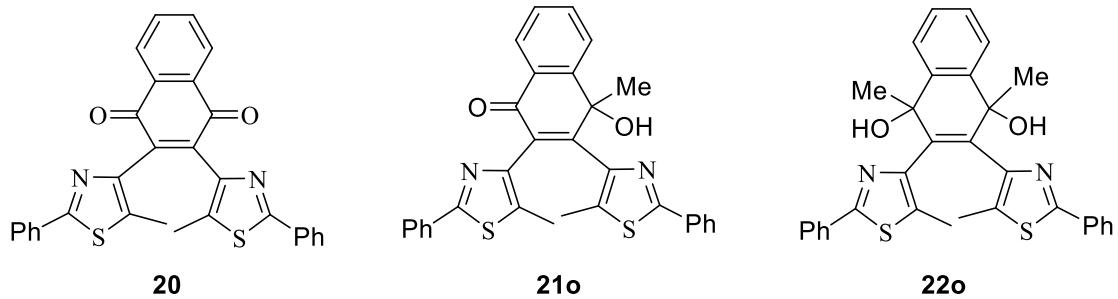
**Şekil 1.32** Diariletlenlerin eten kısmının tiyofen grubu içerdiği diariletlen benzeri bileşikler

Bunlardan en ilginç şüphesiz fotokromik diariletlen benzeri bir bileşik olan fotokromik azulenlerdir **19o** [38]. Bu yapıda; azulen aromatik gruplar olarak feniltiyazoller yerine tiyofen halkaları bağlı olması durumunda bileşiğin fotokromik özellik taşımadığı görülmüştür.



**Şekil 1.33** Fotokromik azulen bileşiği

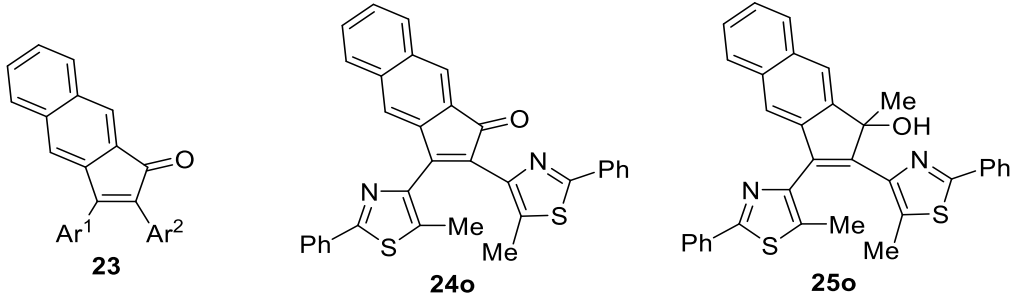
Diariletlenlere benzer yapıda olan son yıllarda çalışma grubumuz tarafından sentezlenmiş ve literatüre kazandırılmış diğer bir bileşik 2,3-bisaril-1,4-naftakinon türevleridir [39]. 2,3-bisaril-1,4-naftokinon **20**, fotokromik özellik sergilememesine rağmen bu bileşiğin alkol türevlerinin **21o** ve **22o** fotokromik özellik sergilediği gözlenmiştir (Şekil 1.34).



**Şekil 1.34** 2,3-Bisaril-1,4-naftokinon **20** ve bunun alkol türevleri (**21o** ve **22o**)

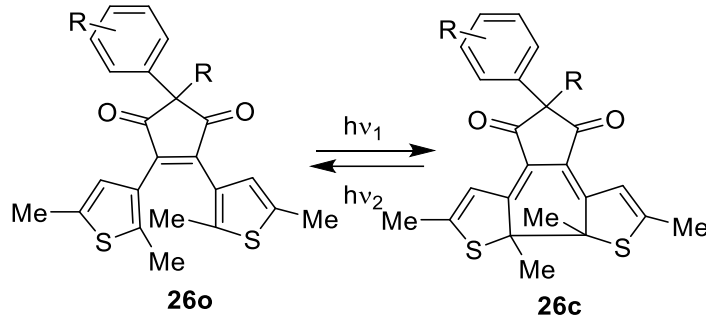
Grubumuzun yaptığı benzer en son çalışmada ise [40] 2,3-bisarilbenz[f]indenon **23** türevleridir. Bu çalışmada 2,3-bisarilbenz[f]indenon'un sadece 2,3-bis(fenil-tiyazol)benz[f]indenon türevi **24o**

ve bu bileşiğin indenol yapısının **25o** fotokromik olduğu gözlenmiş ve ayrıca indenol türevinin düşük (38% d.e.) diastomerik halka kapanma tepkimesi verdiği görülmüştür (Şekil 1.35).



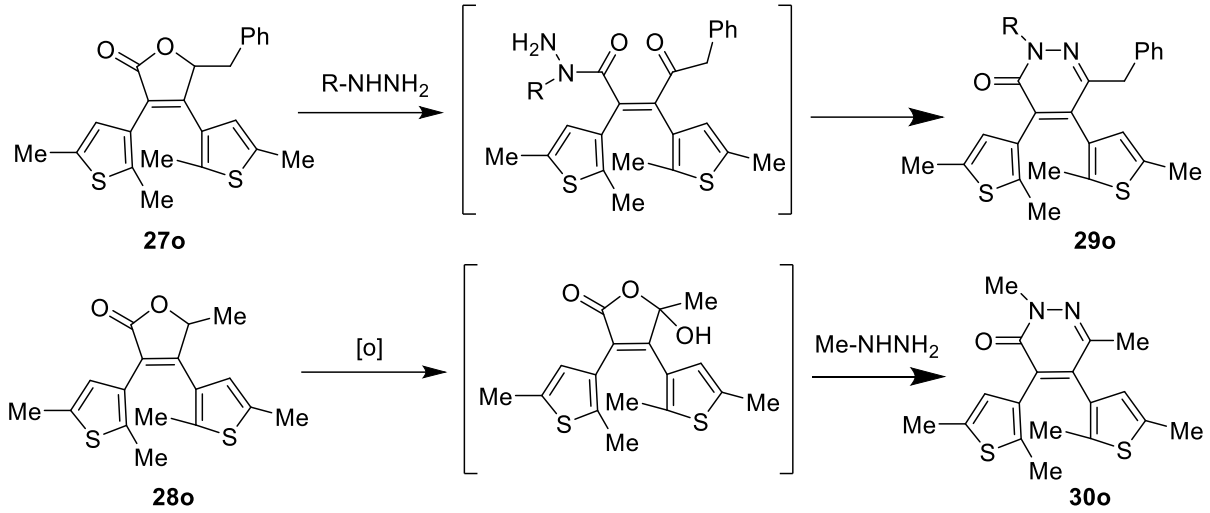
Şekil 1.35 2,3-Bisarylbenz[f]indenon **23** ve türevleri **24o** ve **25o**

Krayushkin ve arkadaşları fotokromik diariletten benzeri diaril-siklopentenedion bileşiklerini **26o** sentezlemişler ve fotokromik özelliklerini araştırmışlardır Ayrıca ilgili yapının X-ray yapısı da belirlenmiştir (Şekil 1.36).



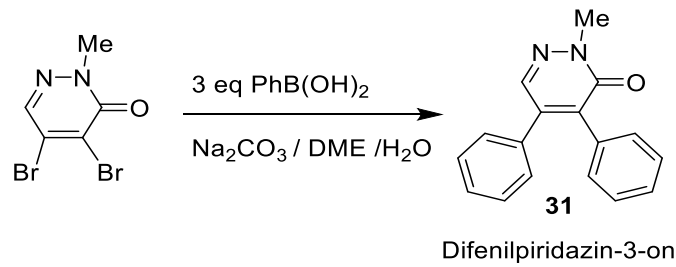
Şekil 1.36 Diarilsiklopentenedion bileşiğini **27o** foto reaksiyonu

Krayushkin ve arkadaşları, diğer bir çalışmalarında [41] fotokromik furanon bileşiklerini sentezlemişler (**27o** ve **28o**) ve bunların fotokromik özelliklerini araştırmışlardır. Daha sonra bu fotokromik furanonların alkil hidrazin ( $R-NHNH_2$ ) ile uzun süreli kaynatılması sonucu bileşiklerin yeniden düzenlenme reaksiyonu ile 6 üyeli fotokromik diarilpiridazinonlara (**29o** ve **30o**) dönüştüğü görülmüştür (Şekil 1.37) [42].



**Şekil 1.37** Diarilfuranon ve bunların alkil hidrazin katalizörlüğünde ( $R-NHNH_2$ ) yeniden düzenlenme reaksiyonları

Stevenson ve çalışma arkadaşları [43] difenilpiridazinon'ların biyolojik aktivitelerinden dolayı 4,5-dihalo-3-(2*H*)-piridazinon'dan çıkarak birçok yeni türev sentezleme yoluna gitmişlerdir. Sentetik stratejileri daha çok söz konusu 4,5-dihalo-3-(2*H*)-piridazinon'da bulunan halojen gruplarının ( $X= Cl$  veya  $Br$ ), uygun aril boronik asitler ile Suzuki Eşleşme tepkimesi üzerinden monoarilpiridazinon veya diarilpiridazinon türevine dönüştürmek olmuştur. Örneğin 4,5-difenil-2-metilpiridazin-3-on **31**, bu grup tarafından 4,5-dibromo-3-(2*H*)-piridazinon'dan çıkılarak Suzuki eşleşme tepkimesiyle tek basamakta sentezlenmiş diarilpiridazinondur. Söz konusu difenilpiridazin-3-on **31** bileşiğinin, fenil gruplarının yüksek aromatik özelliklerinden dolayı fotokromik olmayacağı açıktır (Şekil 1.38).



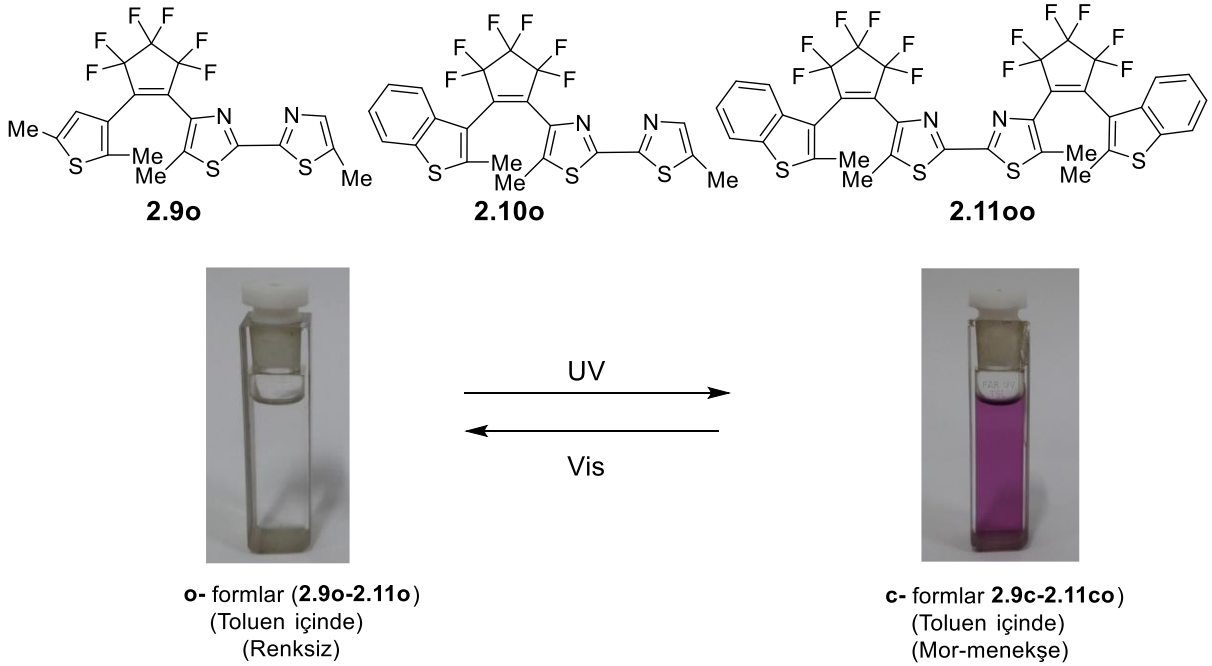
**Şekil 1.38** Diarilpiridazin-3-on'ların Suzuki Eşleşme tepkimesi üzerinden tek basamakta sentezi

Bu tezde, yukarıda özetlenen literatür ışığında, daha önce hiç sentezlenmemiş yeni diariletan benzeri fotokromik bileşiklerin sentezlenmesi hedeflenmiştir. Stevenson ve çalışma arkadaşlarının [43] arilboronik asitler  $Ar-B(OH)_2$  ve 4,5-dihalo-3-piridazinonların Suzuki Eşleşme tepkimesi üzerinden tek basamakta diarilpiridazinon oluşturma fikri bizim

Çalışmalarımıza ilham kaynağı olmuştur. Bu nedenle benzer yolla yeni fotokromik diarpiridazin-3-on'ların bir iki adımda sentezlenebileceği dūřünölmüřtür. Bu literatür çalışması ışığında sentezlenen yeni diarpiridazinon türevlerinin sentez ve fotokromik özelliklerinin tartışılması Bölüm 2'de ayrıntılı şekilde verilmiştir.

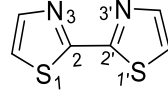
## BÖLÜM 2

### BİTİYAZOL İÇEREN YENİ DİARİLETENLERİN SENTEZİ VE FOTOKROMİK/FLORESANS ÖZELLİKLERİ



**Şekil 2.1** Bitiyazol içeren yeni diariletlenlerin 2.9o-2.11oo grafiksel özeti

Bu bölümde; diariletlen yapısının aril grubu olarak bitiyazol halkası içeren daha önce hiç sentezlenmemiş diariletlen türevlerinin sentezlenmesi planlandı. Bitiyazol halkası, Şekil 2.2'de de görüleceği üzere, aromatik bir yapıya sahip heterosiklik bir bileşiktir. Üzerinde çalıştığımız bitiyazol, 2-, 2'- konumlarından birbirlerine bağlanmış iki tiyazol halkası içerir. Bitiyazol halkaları içeren aromatik heterosiklik bileşiklerin iyi birer ligant oldukları bilinmektedir. Bitiyazol halkası iki azot atomu içermektedir ve bu atomlar metal iyonlarıyla şelatlaşarak kararlı beşli halka formu oluşturabilmektedirler [44].



2,2'-bitiyazol

## Şekil 2.2 Bitiyazol bileşiği

Son yıllarda, fotokimyasal dönüşüm verebilen (foto swichable) diariyeten tabanlı ligantların dizaynı ve sentezi çok fazla ilgi çekmiştir. Foto kimyasal dönüşüm verebilen ligantlar, metal katyonları ile etkileştirildiklerinde, moleküllerin fotokromik ve floresans özelliklerini değiştirmede kullanılabilir.

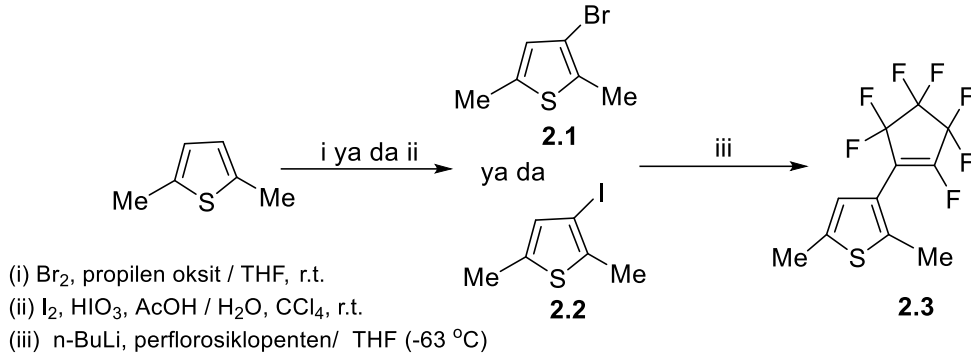
Bu stratejiden yola çıkarak, bazı metal katyonlarını (örneğin  $Zn^{+2}$  [45],  $Cu^{+2}$  [46],  $Al^{+3}$ ,  $Cr^{+3}$  [47]), tanıma (detekte etme) amaçlı floresans sensörler geliştirilmesi üzerine birçok çalışma yapılmıştır.

Bitiyazol halkasının ligant olarak davranabilme özelliğinden dolayı, bitiyazol halkasının diariyetenlerin aromatik halkası olarak tasarlanması sonucu oluşan diariyetenlerin; metal katyonlarına karşı özellikle geçiş metal katyonlarına karşı, yüksek duyarlılık ve seçicilik göstermesi beklenmektedir.

Bu yüzden bu çalışmamızda; bitiyazol halkaları içeren yeni diariyeten türevleri sentezlendi ve bunların kuantum verimleri ve halka kapanma dönüşüm oranları dahil fotokromik özellikleri incelendi. Aynı zamanda bu diariyetenlerin absorpsiyon ve floresans spektrumları üzerine birçok metal iyonunun asetonitril çözeltisi içerisinde metal-bağlama (metal ile etkileşim) etkileri de incelendi. Bizim yaptığımız literatür araştırmalarına göre şu ana kadar; diariyetenlerin perflorosiklopenten halkasına direk bağlı bir bitiyazol halkası içeren diariyeten türevi henüz sentezlenmemiştir.

## 2.1 SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

Çalışmamıza öncelikli olarak; hedeflenen fotokromik bileşiklerin sentezlenmesi amacıyla yarı bağlı mono-aril perflorosiklopentenlerin (örneğin 2,5-dimetil-3-tiyofenil ve 2-metil-3-benzo[b]tiyofenil perflorosiklopentenlerin) (2.3 ve 2.4) elde edilmesiyle başlandı. Söz konusu bileşikler, uygun aril bromların perflorosiklopenten ile inert ortamda n-BuLi varlığında süstitüsyon tepkimeleri sonucunda elde edildi (Şekil 2.3).



**Şekil 2.3** Bitiyazol içeren yeni diarietenlerin başlangıç maddelerinden olan **2.3** bileşiğinin sentezi

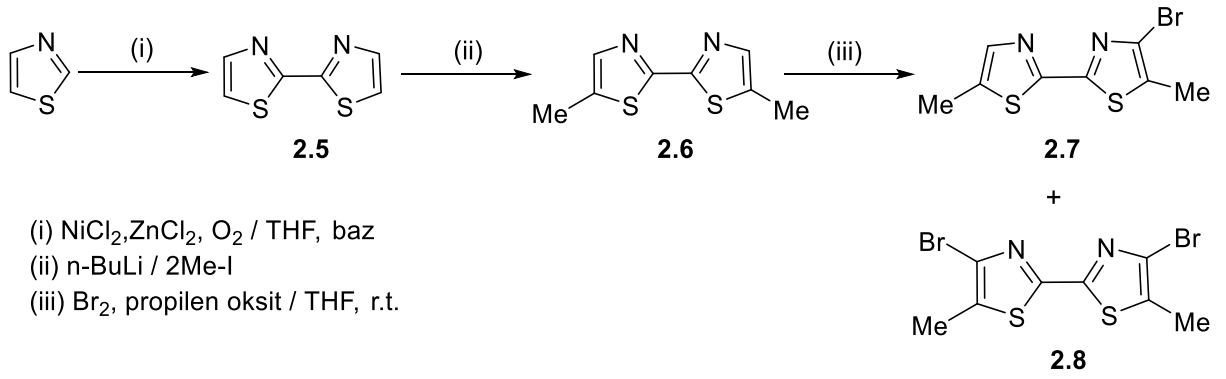
2,5-Dimetil-3-tiyofenilperforosiklopenten **2.3**, birbirine benzer iki ayrı yol ile elde edilmeye çalışıldı. İlk yöntemde; 2,5-dimetiltiyofene bromlama işlemi yapıldı ve %96 verimle elde edilen 3-bromo-2,5-dimetiltiyofen (**2.1**), daha sonra perflorosiklopentenle reaksiyona sokuldu. Hedef ürün %79 verimle saf olarak elde edildi. İkinci yöntemde ise 2,5-dimetiltiyofenin iyotla tepkimesi gerçekleştirildi ve %71 verimle 3-iyodo-2,5-dimetiltiyofen bileşiği (**2.2**) elde edildi. Elde edilen **2.2** bileşiğinin perflorosiklopentenle reaksiyonu sonucu %39 verimle istenilen ürün saf olarak elde edildi. Bunun sonucunda, **2.3** bileşiğinin elde edilmesinde ilk sentez yönteminin daha verimli olduğu gözlemlendi.

2-Metil-3-benzo[b]tiyofenilperforosiklopenten **2.4**, literatüre [48] göre laboratuvarımızda daha önceden sentezlenmiş olup bu tez kapsamında tekrar sentezlenmedi.

Ligant görevi yapması beklenen diarietenin diğer aril grubu bitiyazoller, örneğin 4-bromo-5,5'-dimetil-2,2'-bitiyazol (**2.7**) ve 4,4'-dibromo-5,5'-dimetil-2,2'-bitiyazol (**2.8**) bileşikleri, tiyazolden çıkılarak çok basamaklı tepkimelerle literatüre göre sentezlendi [49] (Şekil 2.4).

Öncelikle; tiyazolden çıkarak, %55 verimle 2,2' konumlarından birbirlerine bağlı bitiyazol bileşiği **2.5** sentezlendi. Daha sonra bitiyazol, 5,5' konumlarından baz katalizörlüğünde düşük sıcaklıklarda Me-I ile metillendi ve bu tepkimenin veriminin yaklaşık ~%40'larda olduğu görüldü. 5,5'-Dimetil-2,2'-bitiyazol'den **2.6**, mono ve dibromobitiyazoller **2.7** ve **2.8** iki farklı yaklaşımla sentezlenmeye çalışıldı. 5,5'-Dimetil-2,2'-bitiyazol **2.6** bir ekivalent Br<sub>2</sub> ile tepkimeye sokulduğunda yaklaşık ~%60 civarlarında monobromobitiyazol **2.7** elde edildi, bu tepkimeden çok çok az dibromobitiyazolün de oluştuğu görüldü.

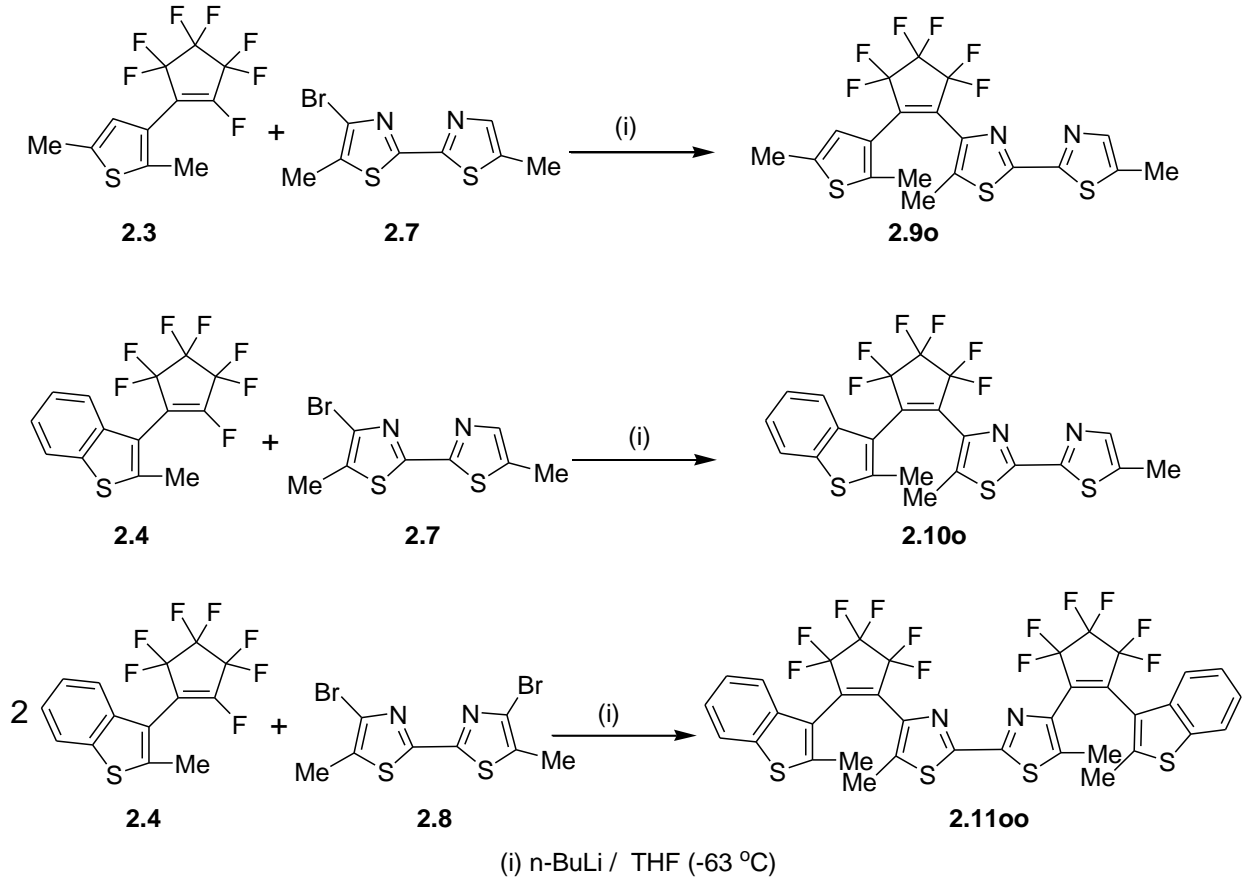
Bitiyazolü **2.6** dibromobitiyazole **2.8** dönüştürmek için, iki ekivalent Br<sub>2</sub> kullanıldığında yine tepkimededen ana ürün olarak monobromo-bitiyazol **2.7** oluştuğu gözlemlendi. Daha sonra bitiyazolü dibromobitiyazole **2.8** dönüştürmek için, önce monobromobitiyazole ardından bitiyazole dönüştürme yoluna gidildi. Bu iki aşamalı bromlama yönteminde bile dibromobitiyazol **2.8**, ana ürün olarak elde edilemedi. Mono ve dibromobitiyazoller TLC’de birbirlerine çok yakın olacak şekilde ilerlediklerinden bu iki izomeri saf olarak ayırmak için birkaç defa kromatografik ayırma yapılmak zorunda kalındı ve bu yüzden izole edilen dibromobitiyazol **2.8** nispeten düşük verimlerle elde edilebildi.



**Şekil 2.4** Bitiyazol içeren yeni diariletlenlerin başlangıç maddelerinden olan **2.7** ve **2.8** bileşiklerinin sentezi

Bitiyazol içeren yeni diariletlenler **2.90-2.1100**; uygun perflorosiklopenten türevleri (**2.3** veya **2.4**) ile uygun mono ve dibromobitiyazollerin (**2.7** veya **2.8**) inert ortamda n-BuLi varlığında yer değiştirme tepkimesiyle makul verimlerle saf olarak sentezlendi (Şekil 2.5).





**Şekil 2.5** Bitiyazol içeren yeni diariletlenlerin sentezi (**2.9o-2.11oo**).

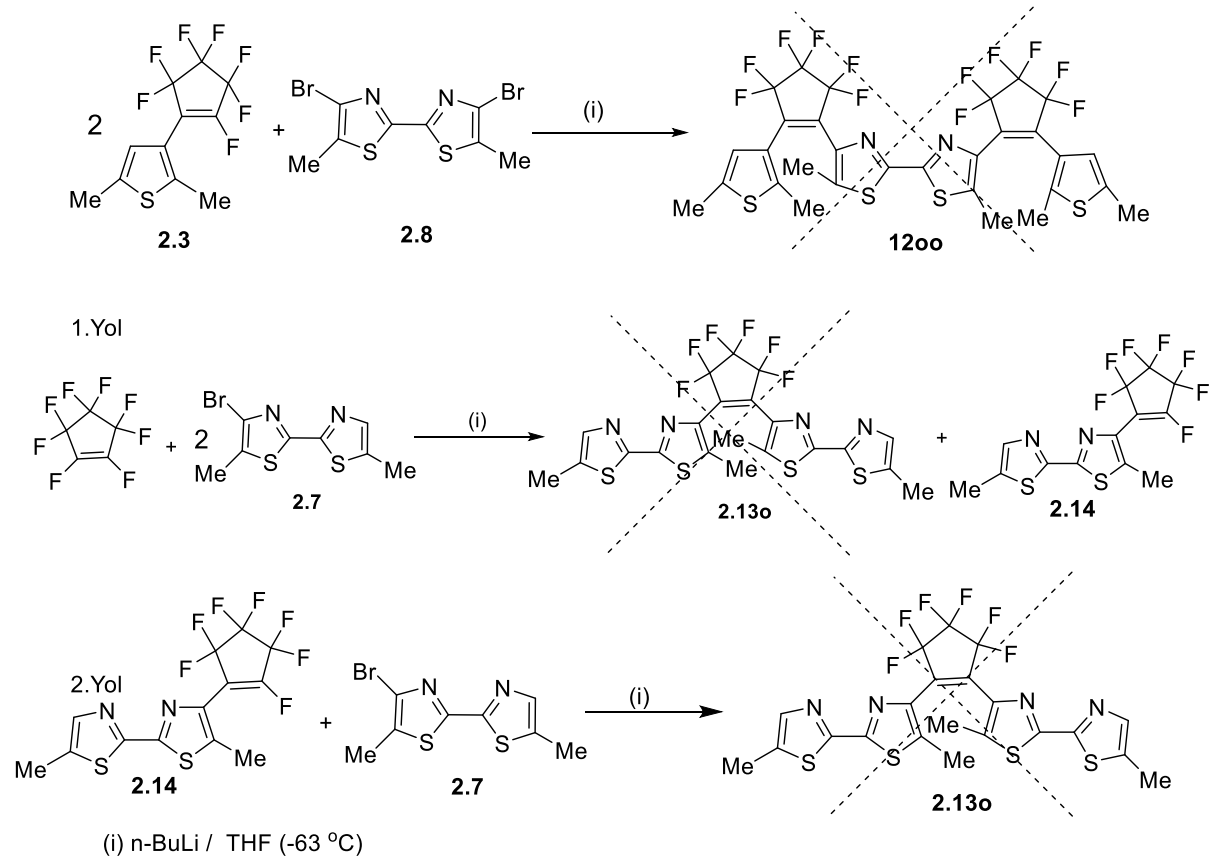
Diğer taraftan Şekil 2.6'da gösterilen tepkimelerde bir takım problemlerle karşılaşıldı. Şekil 2.6'da da görüleceği gibi fotokromik olması beklenen **2.12oo** ve **2.13o** bitiyazol bileşikler bilinen yöntemlerle tekrar tekrar denenmesine rağmen söz konusu bileşikler saf olarak izole edilemediler.

Bitiyazol merkezli bisdiariletlen **2.13o**, iki ekivalent **2.3** ve bir ekivalent dibromobitiyazolün **2.8**, iki ekivalent n-BuLi varlığında tepkimesiyle sentezlenmeye çalışıldı. Bu tepkimenin TLC ile takibinde az miktarda mor-menekşe renk veren fotokromik spot gözlenmiş olmasına rağmen söz konusu fotokromik spot izole edilemedi. Bu tepkime birkaç defa tekrarlanması ve fotokromik spotun flash kolon kromatografisi ve preparatif TLC işlemleriyle saflaştırılmaya çalışılması başarısız oldu.

Proje kapsamında hedeflenen diğer önemli bileşik diariletlenin her iki aromatik grubu bitiyazol halkası olan bis-bitiyazol içeren diariletlenlerin, örneğin **2.13o**'nun senteziydi. Eğer sentezlenebilseydi, bu bileşik çift taraflı ligant işlevi görebilecek ilginç bir fotokromik bileşik olacaktı. Bu sayede metal katyonlarının, bitiyazol içeren diariletlenlerin absorpsiyon ve emisyon spektrumlarına etkisi daha dramatik bir şekilde gözlenmesi beklenmekteydi. Söz konusu bileşiğin

**2.13o**, sentezi için iki farklı yaklaşım benimsendi: İlkinde (1.yol) normal sentez yöntemi olan bir ekivalent perflorosiklopenten, 2 ekivalent monobromobitiyazol **2.7**, n-BuLi katalizörlüğünde uygun şartlarda tepkimeye sokuldu.

İkinci yolda ise söz konusu bileşik iki aşamada sentezlenmeye çalışıldı; iki aşamalı sentezde, önce bitiyazol, perflorosiklopenten ile mono-arilperflorosiklopenten **2.14** vermek üzere tepkimeye sokuldu. Oluşması beklenen mono-bitiyazol perflorosiklopenten **2.14** reaksiyon ortamından uygun prosedürlerle alındı ve ham ürün kromatografiden de geçirilmek şartıyla takip eden ikinci tepkime (2.yol) için kullanıldı. Bu aşamada **2.14** bileşiğini çok saf izole etme ve spektroskopik analizlerinin yapılması yoluna gidilmedi. Takip eden 2. yolda ham ürün **2.14** ve monobromobitiyazol **2.7** birer ekivalent olacak şekilde ve bir ekivalent n-BuLi varlığında tepkimeye sokuldu. Her iki yöntemle de hedef ürün **2.13o** TLC’de pembe renkli fotokromik madde olarak gözlemlendi ancak defalarca yapılan saflaştırma işlemlerine rağmen (flash kolon kromatografisi ve preparatif TLC) saf olarak elde edilemedi.



**Şekil 2.6** Saf olarak elde edilemeyen bitiyazol bileşiklerinin **2.12oo** ve **2.13o** sentez çalışmaları

### 2.1.1 Bitiyazol İçeren Diariletlenlerin (2.9o, 2.10o ve 2.11oo) Fotokromik Özellikleri

Bitiyazol içeren diariletlen bileşiklerinin **2.9o-2.11oo** halka kapanma ve halka açılma foto reaksiyonları tolüen içerisinde farklı dalga boylarında ışık kullanılarak yapıldı. Çözelti içerisinde renksiz diariletlenlerin **2.9o - 2.11oo**, UV ışımına (366 nm) maruz bırakıldıklarında halka kapanma foto reaksiyonu vererek, oldukça renkli (mor-menekşe) fotokromlara **2.9c-2.11co** dönüştükleri ve bu renkli çözeltilerin görünür ışığa (578 nm) maruz bırakıldıklarında ise tekrar halka açık formlarına dönüştükleri gözlemlendi.

Söz edilen foto reaksiyonların halka kapanma dönüşüm oranlarını (conversion ratio) ve kuantum verimlerini ( $\Phi_{O \rightarrow C} / \Phi_{C \rightarrow O}$ ) belirlemek için foto reaksiyonlar HPLC ile izlendi.

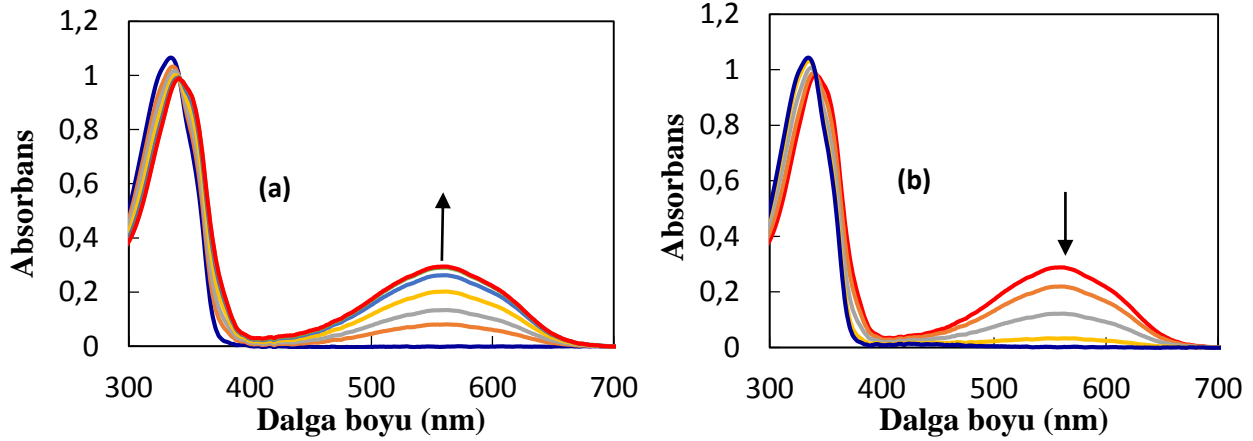
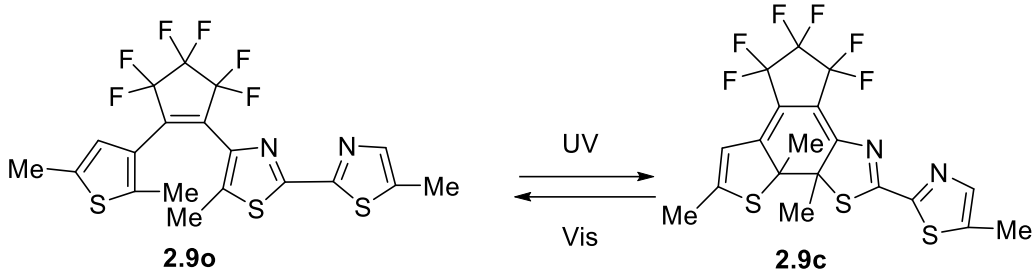
Söz konusu fotokromik bileşiklerin **2.9o, 2.10o ve 2.11oo** tolüen içerisinde foto reaksiyon ve absorpsiyon spektral dönüşümleri sırasıyla Şekil 2.7 (1), 2.8 (1) ve 2.9 (1)'de ve bu bileşiklerin foto reaksiyon öncesi **o-** formları ve foto reaksiyon sonrası pss hallerindeki **c-** formlarına ait HPLC kromatogramları, ise sırasıyla Şekil 2.7 (2), 2.8 (2) ve 2.9 (2)'de görülmektedir.

Bileşiklerin (**2.9o, 2.10o ve 2.11oo**) **c-** formlar oluşturmak üzere halka kapanma dönüşüm oranları sırasıyla, %41, %53 ve %96 olarak belirlendi. Tiyofenil-bitiyazol aromatik gruplar içeren **2.9o**'un, benzo[b]tiyofen-bitiyazol aromatik gruplar içeren **2.10o ve 2.11oo**'ya kıyasla daha düşük halka kapanma dönüşüm oranı vermesi (%41), tiyofen halkasının benzotiyofen halkasına kıyasla daha fazla aromatik kararlılığa sahip olmasından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.

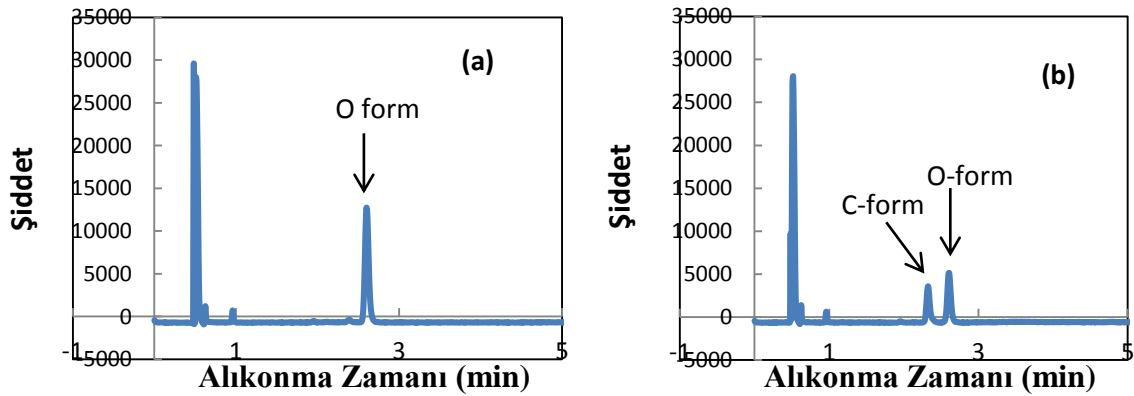
HPLC çalışmalarından; **2.9o, 2.10o ve 2.11oo** için tolüen içerisindeki halka kapanma kuantum verimleri ( $\Phi_{O \rightarrow C}$ ) sırasıyla 0.71, 0.54 ve 1,16 olarak bulunurken, halka açılma kuantum verimleri ( $\Phi_{C \rightarrow O}$ ) sırasıyla 0.02, 0.003 ve 0,07 olarak belirlendi. Halka kapanma kuantum verimleri, **2.9o ve 2.10o** bileşikleri için ortalama değerlerdir. Diğer taraftan; **2.11oo**'nun halka kapanma kuantum verimi ise Bölüm 1'de de sözü edildiği gibi, maksimum 1 olabilen halka kuantum veriminden bir miktar yüksek çıktı. Bunun nedeni çok açık değildir. Bu bileşik, aslında bir bitiyazol halkasının 4 ve 4' konumlarından birbirlerine bağlı iki diariletenden oluşmuş dimerik bir yapı gibi düşünülebilir. Bu durumda her iki diariletenden halka kapanma tepkimesi vermesi durumunda (**2.11cc**) halka kapanma kuantum verimlerinin

birin üzerine çıkması muhtemeldir. Tezimizde yer alan HPLC çalışmaları Prof. Yasushi Yokoyama gözetiminde, Yokohama National University'de yapılmıştır. Prof. Yasushi Yokoyama ile bu konuda yapılan istişarelerde, HPLC sonuçlarından sadece bir halkanın halka kapanma (**2.11co**) vermiş olabileceği tezi öne çıkmıştır. Aslında bu bileşik çok az çift taraflı halka kapanma da yapmış olabilir ve buna ait pik spektrumda safsızlık piki bölgesinde olabilir. Şayet, dimerik yapının sadece bir tarafı halka kapanma reaksiyonu vermiş ise, bu durumda bu yüksek kuantum değeri HPLC kromatogramından da görüleceği gibi ortamdaki çok az safsızlık piklerinin hesaplama hatalarına neden olmuş olabileceği düşünülmektedir. HPLC'de görülen bu safsızlıklar <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarında görülmemektedir. Şekilde 2.10'da **2.11oo** bileşiğinin foto reaksiyon ile **2.11co** ve **2.11cc** verme olasılığına ait foto reaksiyon görülmektedir.

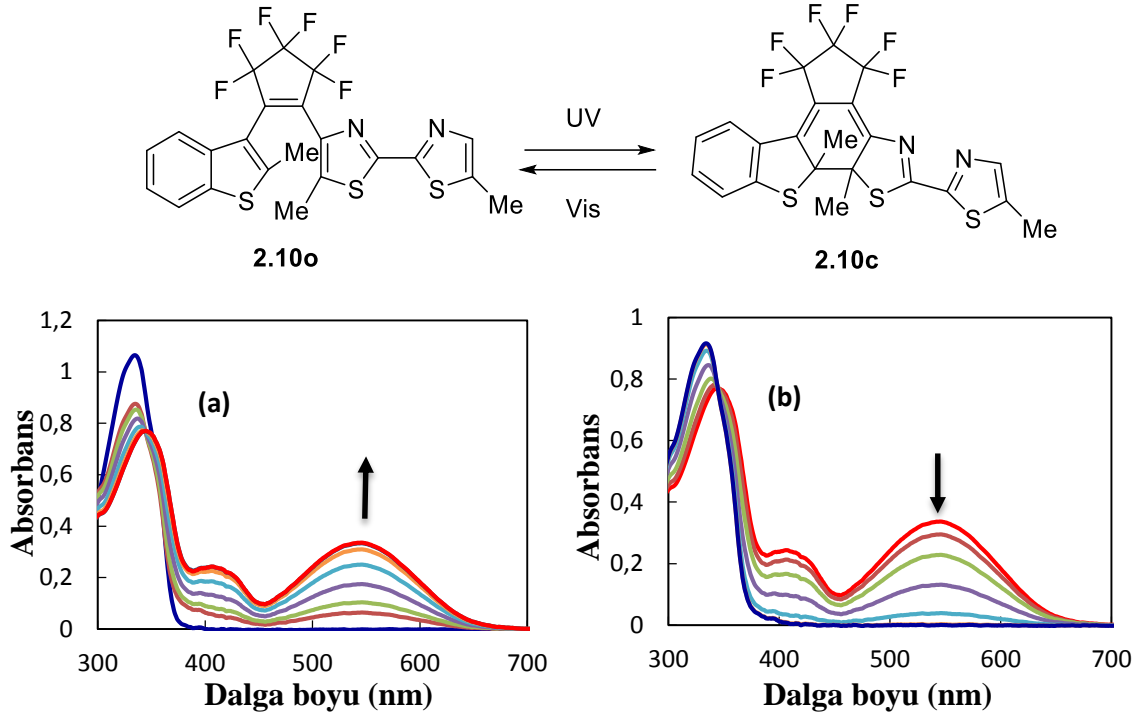
Bileşiklerin halka açılma kuantum verimleri ise, her üç bileşik için de düşük olmakla birlikte, **2.10c**'nin halka açılma kuantum verimi diğer iki bileşikten daha düşüktür. Bu durum; **2.10c**'nin daha yüksek konjugasyona sahip olmasıyla açıklanabilir. Diariletlenlerde halka kapanmış forum ne kadar uzun konjugasyona sahipse, bu fotokromun halka açılma kuantum veriminin o oranda düşük olduğu görülmüştür [50].



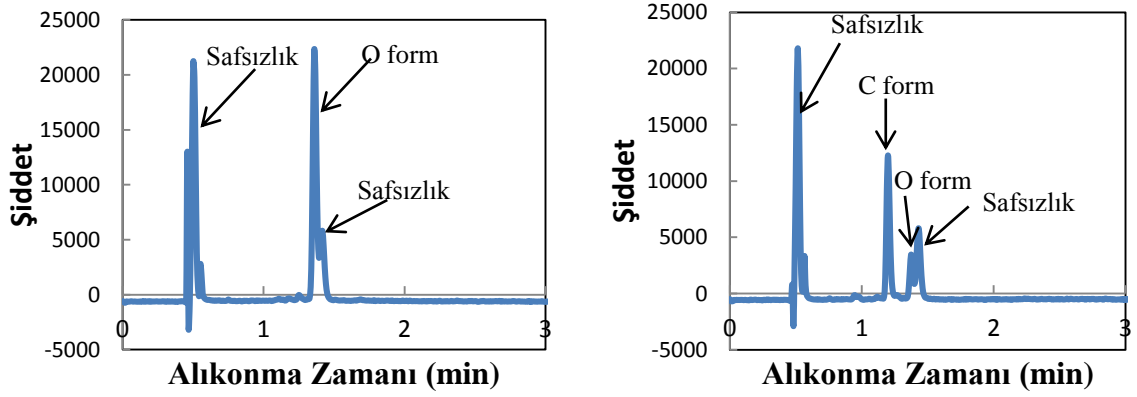
**Şekil 2.7 (1)** Foto reaksiyon ve absorpsiyon spektral değişimler (toluen içerisinde;  $5.52 \times 10^{-5}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ). (a) **2.9o**'nun **2.9c** (pss)'ye dönüşümü (366 nm UV ışık,  $0.297 \text{ mW cm}^{-2}$ ) (0, 0.5, 1, 2, 4, 8, 16 dk.); (b) **2.9c** (pss)'nin **2.9o**'ya dönüşümü (578 nm görünür ışık;  $2.200 \text{ mW cm}^{-2}$ ) (0, 1, 3, 7, 15 dk.)



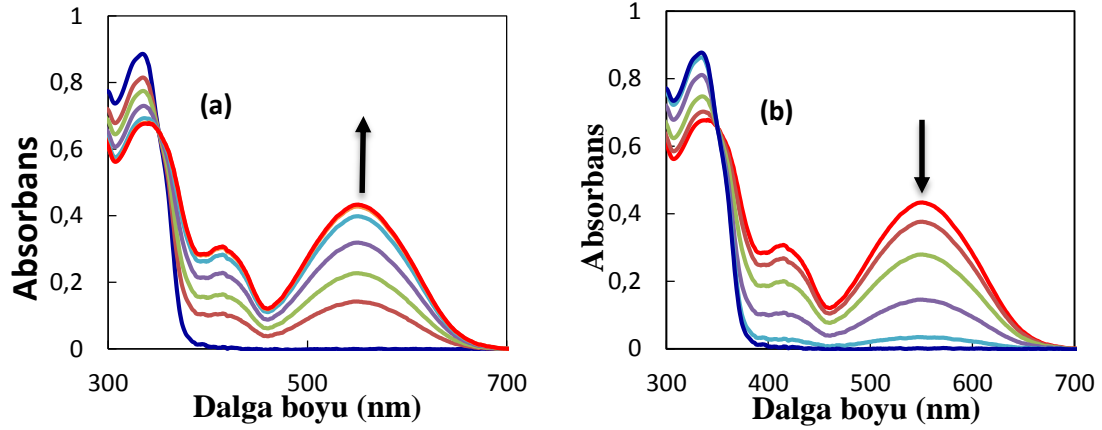
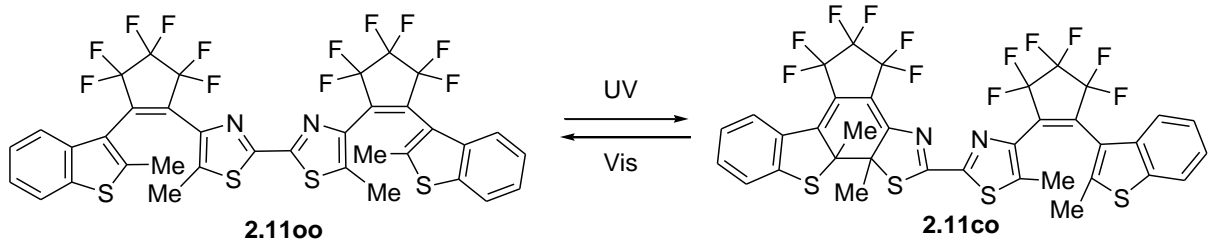
**Şekil 2.7 (2)** **2.9o**'nun HPLC kromatogramı (a) 366 nm ışığına maruz bırakılmadan önce (b) 366 nm ışığa maruz bırakılmasından sonra (pss hali) (HPLC Şartları: Kolon: Agilent Rx-Sil; Çözücü: 5% EtOAc / Hekzan; Akış: 0.5 mL / dk.; Tayin dalga boyu: 293 nm; Sıcaklık: 40 °C)



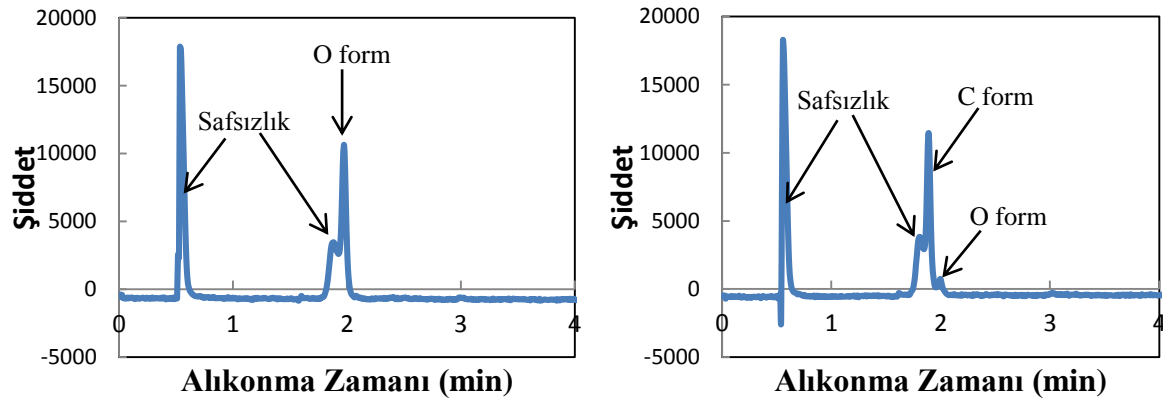
**Şekil 2.8 (1)** Foto reaksiyon ve absorpsiyon spektral değişimler (toluen içerisinde;  $5.25 \times 10^{-5}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ). (a) **2.10o**'nun **2.10c**'ye dönüşümü (pss) (366 nm UV ışık) ( $0.297 \text{ mW cm}^{-2}$ ) (0, 0.5, 1, 2, 4, 8, 16, 45 dk.); (b) **2.10c**'nin **2.10o**'ya dönüşümü (pss) (578 nm görünür ışık) ( $3.300 \text{ mW cm}^{-2}$ ) (0, 3, 9, 21, 45, 90, 110 dk.)



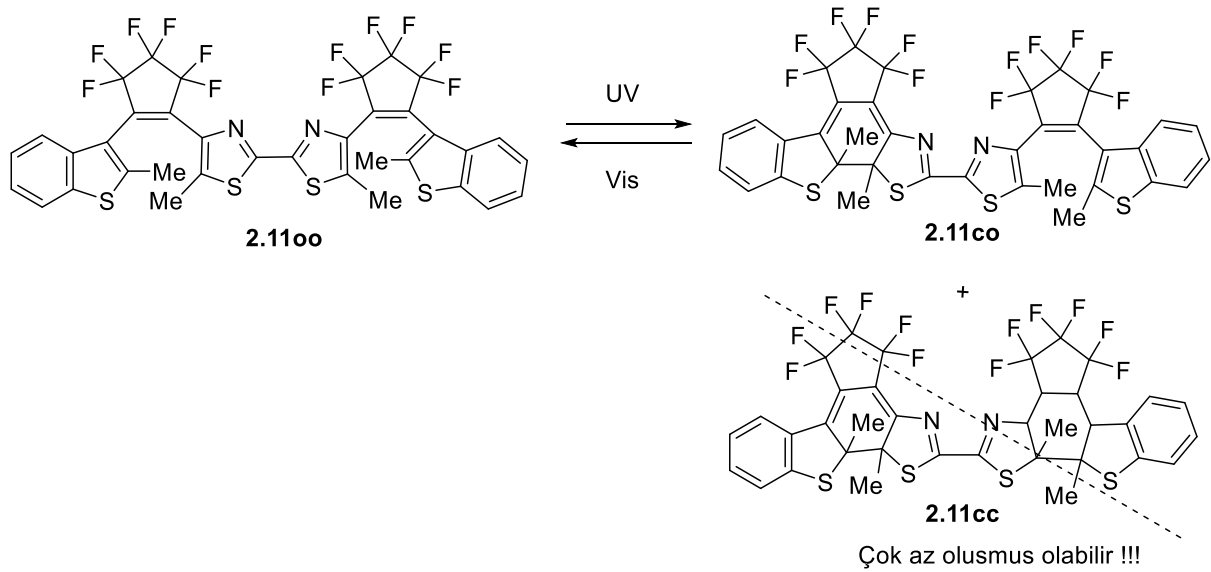
**Şekil 2.8 (2)** **2.10o**'nun HPLC kromatogramı (a) 366 nm ışığına maruz bırakılmadan önce (b) 366 nm ışığa maruz bırakılmasından sonra (pss hali) (HPLC Şartları: Kolon: Agilent Rx-Sil; Çözücü: 10% EtOAc / Hekzan; Akış: 0.5 ml/dk.; Tayin dalga boyu: 306 nm; Sıcaklık:  $40^\circ \text{C}$ )



**Şekil 2.9 (1)** Foto reaksiyon ve absorpsiyon spektral değişimler (toluen içerisinde;  $5.71 \times 10^{-5}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ). (a) **2.11oo**'nun **2.11co**'ye dönüşümü (pss) (366 nm UV ışık) ( $0.298 \text{ mW cm}^{-2}$ ) (0, 0.5, 1, 2, 4, 8, 16 dk.); (b) **2.11co**'nin **2.11oo**'ya dönüşümü (pss) (578 nm görünür ışık) ( $3.580 \text{ mW cm}^{-2}$ ) (0, 3, 9, 21, 45, 90 dk.)



**Şekil 2.9 (2)** **2.11oo**'nun HPLC kromatogramı (a) 366 nm ışığına maruz bırakılmadan önce (b) 366 nm ışığa maruz bırakılmasından sonra (pss hali) (HPLC Şartları: Kolon: Agilent Rx-Sil; Eluent: 0.4 % EtOAc t / Hegzan; Akış: 0.5 ml/dk.; Tayin dalga boyu: 338 nm; Sıcaklık:  $40^\circ \text{C}$ )



**Şekil 2.10** Bis-diariletten **2.11oo** bileşiğinin foto reaksiyon ile iki halka kapanmış formun **2.11co** ve **2.11cc** oluşma olasılığı

**Çizelge 2.1** Bitiyazol içeren diarietenlerin (**2.9o**, **2.10o** ve **2.11oo**) absorpsiyon, floresans ve kuantum verimi verileri

Bileşikler	Absorpsiyon <sup>(1)</sup>	Dönüşüm Oranları <sup>(1)</sup>	Kuantum verimleri <sup>(1)</sup>
	O-form→C-form (pss) $\lambda_{\max}/\text{nm}$ ( $\epsilon_{\max}/\text{M.cm}^{-1}$ )→ $\lambda_{\max}/\text{nm}$ (Abs)	O-form→C-form(pss) o-→c- (%)	$\Phi_{\text{O} \rightarrow \text{C}} / \Phi_{\text{C} \rightarrow \text{O}}$
<b>2.9o</b>	335 (19292)→559 (0.295)	41	0.71 / 0.02
<b>2.10o</b>	335 (20284)→545 (0.336)	53	0.54 / 0.003
<b>2.11oo</b>	335 (15508)→551 (0.433)	96	1.16 / 0.07

(1) Absorpsiyon ve kuantum verimleri toluen içerisinde ölçüldü. Derişimler: (**2.9o**:  $5.52 \times 10^{-5}$  mol dm<sup>-3</sup>), (**2.10o**:  $5.25 \times 10^{-5}$  mol dm<sup>-3</sup>) ve (**2.11oo**:  $5.71 \times 10^{-5}$  mol dm<sup>-3</sup>)

### 2.1.2 Bitiyazol İçeren Diarietenlerin (**2.9o**, **2.10o** ve **2.11oo**) Floresans Özellikleri

Bitiyazol türevleri, floresans yayan maddeler olarak bilinmektedirler [51]. Dolayısıyla, doğal olarak bitiyazol grubu taşıyan diarietenlerin de floresans özellik sergilemesi beklenmektedir ve söz konusu floresanslık, bileşiğin fotokromizm ile ON/OFF dönüşüm verebilmesi anlamına gelmektedir. Literatürde; floresans özellik sergileyen birçok diarietenin, fotokromik dönüşümle devre açma/kapama (moleküler anahtar) amaçlı kullanılabileceği rapor edilmiştir [52].



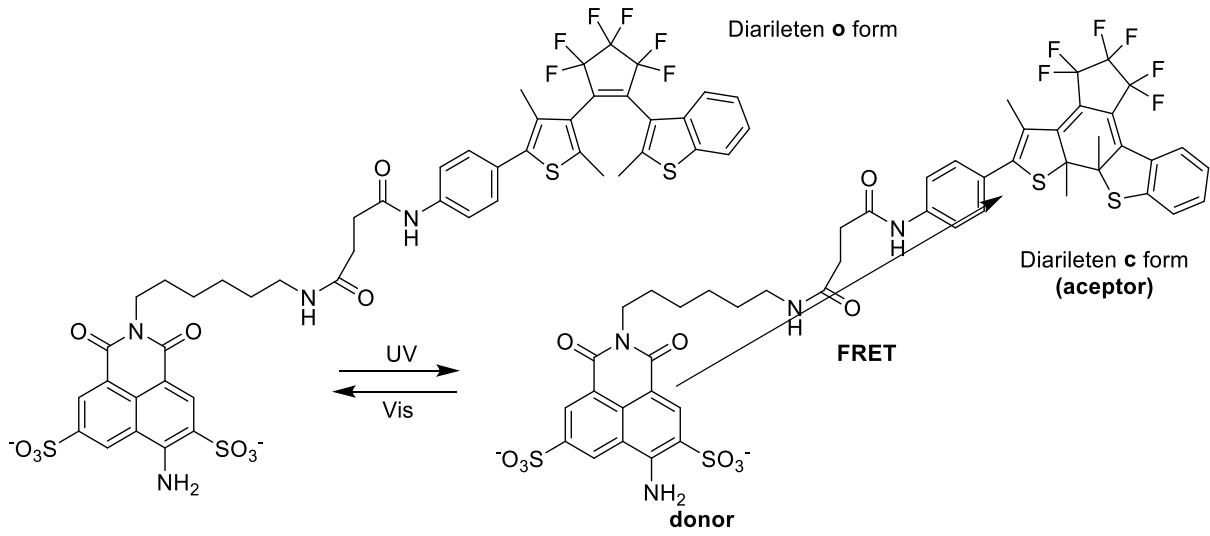
Bitiyazol içeren diariletelerin, asetonitril içerisinde 366 nm ışık ile **o-** formlardan (**2.9o**, **2.10o** ve **2.11oo**) **c-** formlara (**2.9c**, **2.10c** ve **2.11co**) (pss haline kadar) dönüşüm sürecindeki floresans spektral değişimleri, Şekil 2.11’de görülmektedir.

Diariletin **2.9o** floresans vermek üzere 340 nm’de ( $\lambda_{ex}$ ) uyarıldığında, 404 nm de ( $\lambda_{em}$ ) mavi floresans ışık saçtığı görüldü. Diğer taraftan; diariletin **2.9o**, halka kapanma tepkimesi vermek üzere 366 nm UV ışığına maruz bırakıldığında, bileşiğin floresans şiddetinin fotokromik dönüşümle (**2.9o**→**2.9c** pss) orantılı olarak düzenli bir şekilde düştüğü görüldü. Söz konusu foto reaksiyonun denge halinde (pss), **2.9o**’nun floresans şiddetinin, başlangıç floresans şiddetine oranla %26 kadar sönümlenmeye (şiddette azalmaya) uğradığı görüldü. Benzer şekilde **2.10o** ve **2.11oo**’ninde foto reaksiyon öncesi ve foto reaksiyon sürecindeki floresans özellikleri incelendi. **2.10o** ve **2.11oo**’nin emisyon şiddetlerindeki sönümlenmeler, bunların **o-** formları ile pss halleri (**c-** formları) kıyaslandığında, sırasıyla %62 ve %13 olarak belirlendi. Söz konusu bileşiklerin pss hallerinde (**c-**formlarda) gözlenen floresans sönümlenme olayının nedeni tam olarak bilinmemekle birlikte, moleküllerin **c-** formlarındaki (eğer varsa) floresans grupların (bunlar konjuge tiyazol halkası veya konjuge benzen halkası v.b) uyarılma enerjilerini **c-** formların merkezine doğru molekül içi enerji transferi yoluyla ileterek enerji sönümlenmesine neden olduğu düşünülebilir.

Floresans gruplar taşıyan (floresans aktif) birçok diariletinin, fotokromik dönüşümle floresans özelliklerini kaybettiğini gösteren birçok çalışma mevcuttur {**o-** form (floresans ON)→**c-** form (floresans OFF)}. Bu tür bileşiklerde **o-** formlara floresanslık kazandıran floresans grupların, halka kapanmış formlarda bile yapısal değişime uğramamalarına rağmen floresanslıklarını kaybettiği görülmüştür. Bu durum; floresans aktif grubun floresans enerjisini **c-** formlarında, diariletinin merkezine FRET tipi enerji transferi yaparak enerji kaybettiği ve bunun sonucu olarak **c-** formların floresans inaktif oldukları görüşü ile açıklanmıştır. Şekil 2.11’de floresans aktif bir diariletin bileşiğinin **o-** formdan **c-** forma dönüşmesi sonucu FRET tipi molekül içi enerji transferi görülmektedir [53].

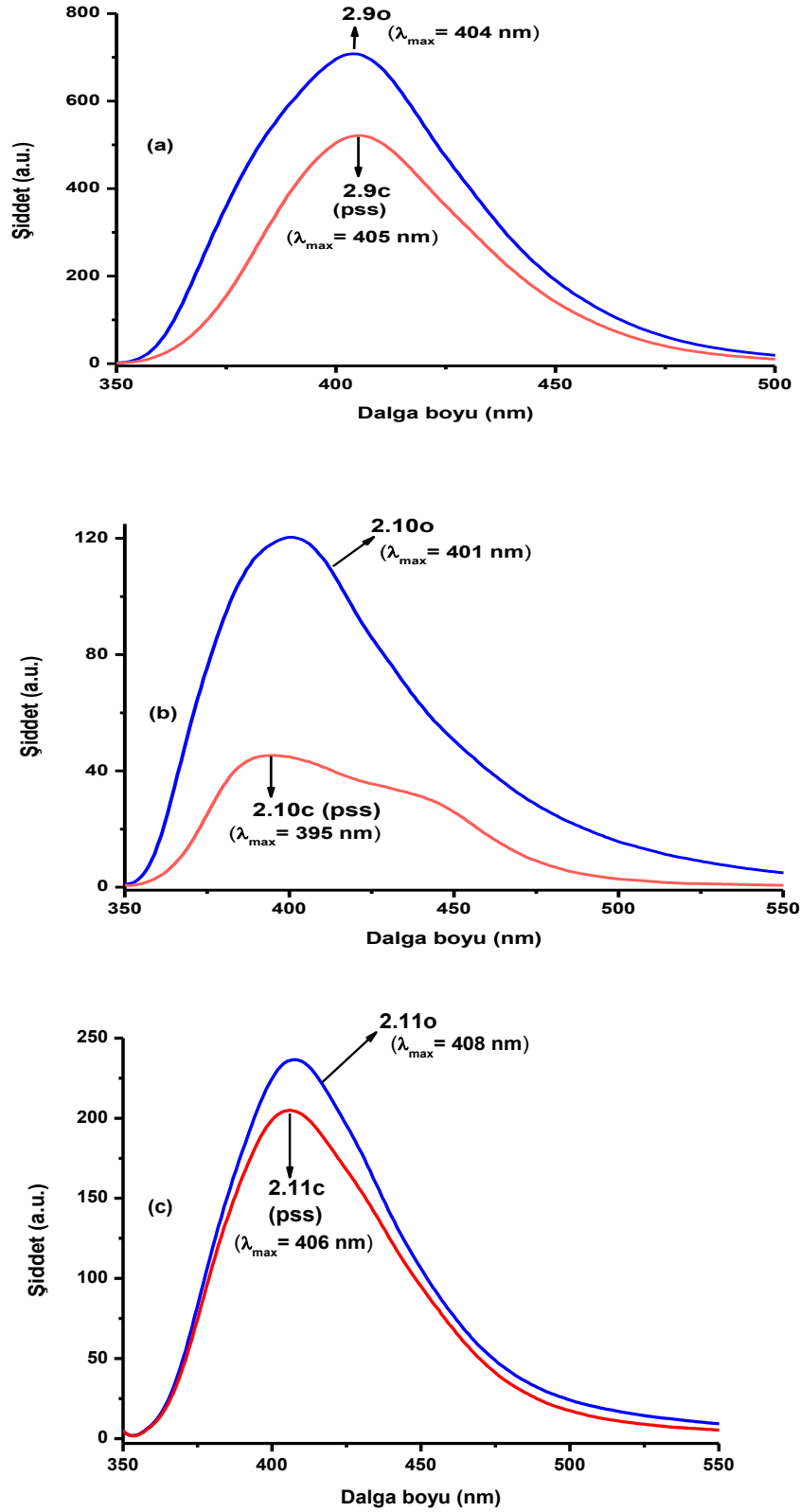
Bununla birlikte, sentezlemiş olduğumuz moleküllerde bu durum şu şekilde de açıklanabilir. Floresanslığa neden olduğu düşünülen bitiyazol grubunun fotoreaksiyonla **c-** formlara dönüşümü sırasında yapısal değişime uğrayarak konjuge tiyazole dönüşmesi, bu grubun neden olduğu floresanslığı yok etmiş olabilir. Diğer taraftan, çalışmalarda gözlenen **o-** form→**c-** form dönüşüm oranlarının yüzde yüz olmaması nedeniyle bileşiklerin pss hallerinde

(**c-** form + **o-** form), **c-** formların yanı sıra bir miktar **o-** formun da reaksiyon ortamında bulunacağı açıktır. Bu durum **c-** formların gerçekte floresans olmamasına rağmen **o-** formlardan dolayı bir miktar floresanslık sergileyeceği açıktır. Sentezlenen moleküllerden sadece dimerik yapıdaki bis-diariletten **2.1100**'nun fotokimyasal dönüşüm oranı oldukça yüksektir (%96). Bu bileşikte **o-** form→**c-** form (pss) dönüşümü nedeniyle, floresans sönümlenme oranı, diğer iki moleküle kıyasla, en yüksek olması beklenirken tam tersi en düşük olarak (%13) belirlendi. Bu durum, **2.1100**'nun yapıda iki diarileten parçasından sadece birinin halka kapanma tepkimesi vermiş olabileceği tezini oldukça güçlendirmektedir.



**Şekil 2.11** Diariletenlerin **c-** formlarında FRET tipi enerji transferi [53]

Tüm bileşiklerin (**2.90**, **2.100** ve **2.1100**) absorpsiyon, floresans ve kuantum verimi sonuçları Çizelge 2.1'de görülmektedir.



Şekil 2.12 Bitiyazol diariletlenlerin 2.9o, 2.10o ve 2.11oo 366 nm UV ışığa maruz bırakılmaları sonucu sergiledikleri floresans spektral değişimler ( $10^{-4}$  mol/l  $\text{CH}_3\text{CN}$  çözeltisi;  $\lambda_{\text{ex}} = 340$  nm).

**Çizelge 2.2** Bitiyazol içeren diariletlenlerin (**2.9o**, **2.10o** ve **2.11oo**) absorpsiyon, floresans ve kuantum verimi verileri

Bileşikler	Absorpsiyon <sup>(1)</sup>	Floresans <sup>(2)</sup>	Kuantum verimleri <sup>(1)</sup>
	O-form→C-form (pss) $\lambda_{\max}/\text{nm}$ ( $\epsilon_{\max}/\text{M.cm}^{-1}$ )→ $\lambda_{\max}/\text{nm}$ (Abs)	O-form→C-form(pss) $\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$ (rel. int)→ $\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$ (rel.int)	$\Phi_{\text{O} \rightarrow \text{C}} / \Phi_{\text{C} \rightarrow \text{O}}$
<b>2.9o</b>	335 (19292)→559 (0.295)	404 (100)→405 (74)	0.71 / 0.02
<b>2.10o</b>	335 (20284)→545 (0.336)	401 (100)→395 (38)	0.54 / 0.003
<b>2.11oo</b>	335 (15508)→551 (0.433)	407 (100)→407 (87)	1.16 / 0.07

(1) Absorpsiyon ve kuantum verimleri toluen içerisinde ölçüldü. Derişimler: (**2.9o**:  $5.52 \times 10^{-5}$  mol dm<sup>-3</sup>), (**2.10o**:  $5.25 \times 10^{-5}$  mol dm<sup>-3</sup>) ve (**2.11oo**:  $5.71 \times 10^{-5}$  mol dm<sup>-3</sup>). (2) Floresans spektrumları asetonitril içerisinde ölçüldü. Derişimler: (**2.9o**, **2.10o** ve **2.11oo**:  $1 \times 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup>), Uyarılma dalga boyu ( $\lambda_{\text{ex}}/\text{nm}$ : 340 nm)

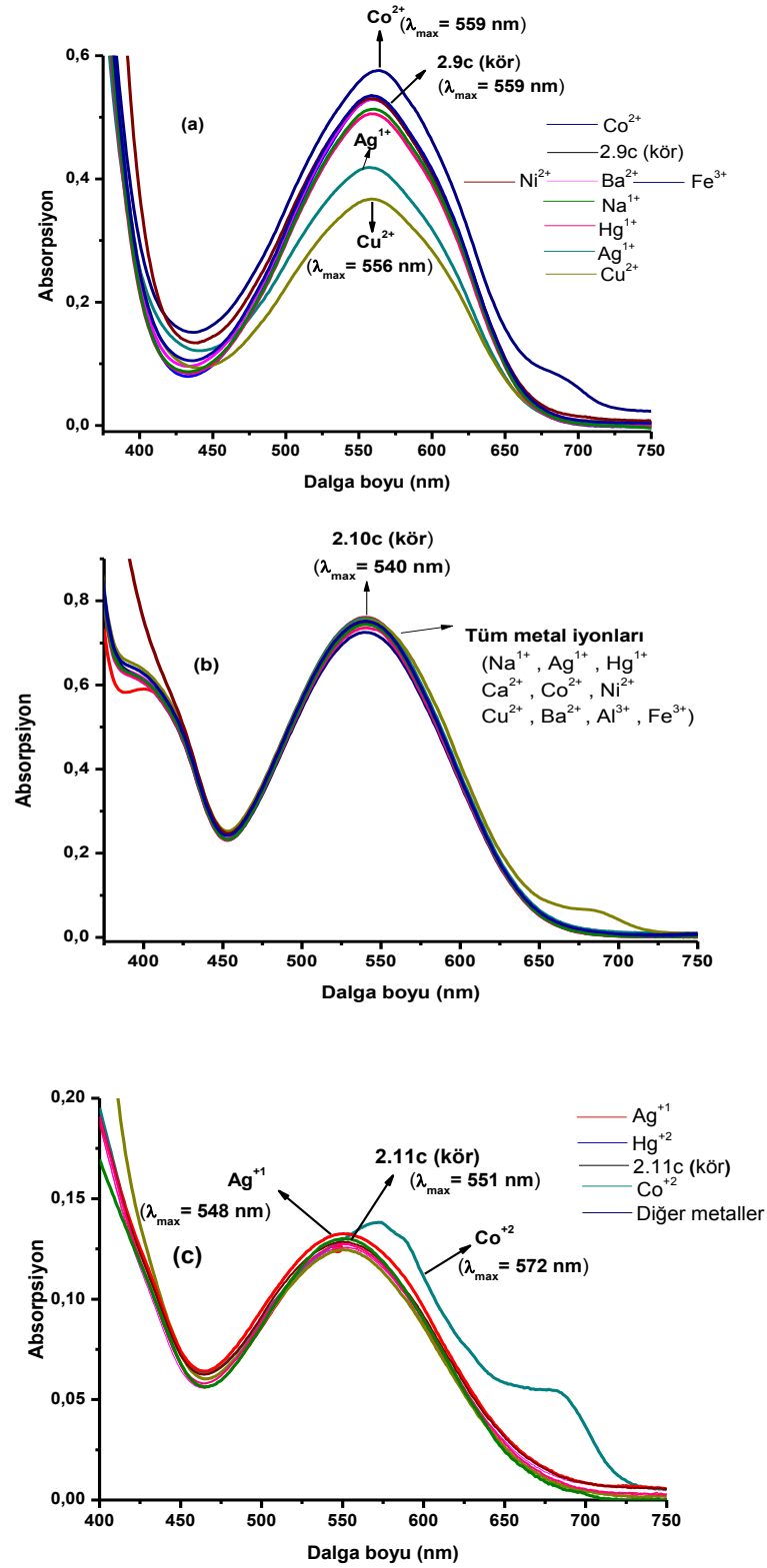
### 2.1.3 Absorpsiyon ve Floresans Spektrumlarına Metal İyonlarının Etkisi

Bitiyazol içeren diariletlenlerin **2.9o**, **2.10o** ve **2.11oo**, absorpsiyon ve floresans spektral değişimlerine Na<sup>+1</sup>, Ag<sup>+1</sup>, Hg<sup>+1</sup>, Co<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup>, Cu<sup>+2</sup>, Ba<sup>+2</sup>, Al<sup>+3</sup> ve Fe<sup>+3</sup> gibi metal iyonlarının etkisi asetonitril içerisinde oda sıcaklığında araştırıldı.

#### 2.1.3.1 Absorpsiyon Spektrumlarına Metal İyonların Etkisi

Metal iyon çözeltilerinin UV bölgesinde absorpsiyon bandı verme olasılıkları nedeniyle, bitiyazol içeren diariletlenlerde metal-ligant etkileşimlerinin absorpsiyon spektrumlarına etkisi, sadece c-formlarda çalışıldı [49a]. **2.9c**, **2.10c** ve **2.11co** bileşiklerine, asetonitril içerisinde oda sıcaklığında, farklı metal iyonlarının eklenmesi sonucunda, absorpsiyon spektrumlarında meydana gelen değişimler Şekil 2.13 a-c'de görülmektedir.

Spektrum 2.13a'da görüleceği üzere; Co<sup>+2</sup> iyonları **2.9c**'nin absorpsiyon şiddetini artırırken; Ag<sup>+1</sup> ve Cu<sup>+2</sup> iyonları absorpsiyon şiddetlerinde büyük düşüşlere ve aynı zamanda absorpsiyon bandının çok az maviye kaymasına neden oldu. Na<sup>+1</sup>, Hg<sup>+1</sup>, Ni<sup>+2</sup>, Ba<sup>+2</sup>, Al<sup>+3</sup> ve Fe<sup>+3</sup> gibi diğer metallerin absorpsiyon spektrumuna etkisinin çok az olduğu görüldü. **2.10c**'de ise absorpsiyon şiddeti ve absorpsiyon  $\lambda_{\max}$  üzerine söz konusu metal iyonlarının etkisinin neredeyse yok denecek kadar az olduğu tespit edildi (Spektrum 2.13b). **2.11co**'ya metal iyonlarının etkisi, nispeten **2.9c**'ye benzer sonuçlar verdi. Ag<sup>+1</sup> ve Hg<sup>+2</sup> metal iyonu absorpsiyon şiddetini çok az da olsa arttırırken, Co<sup>+2</sup> iyonu, absorpsiyon şiddetini çok az arttırarak absorpsiyon  $\lambda_{\max}$  değerini 21 nm kadar uzun dalga boyuna kaydırıldı.



**Şekil 2.13** Çeşitli metal iyonlarının **2.9c-2.11c**'nin (pss'te) absorpsiyon spektrumlarına etkisi. ( $10^{-4}$  mol $l^{-1}$  CH<sub>3</sub>CN içerisinde), (a) **2.9c** (kör) ve metal iyonlarının eklenmesinden sonra (0.7 ml); (b) **2.10c** (kör) ve metal iyonlarının eklenmesinden sonra (0.7 ml); (c) **2.11c** (kör) ve metal iyonlarının eklenmesinden sonra (0.7 ml) durumlar

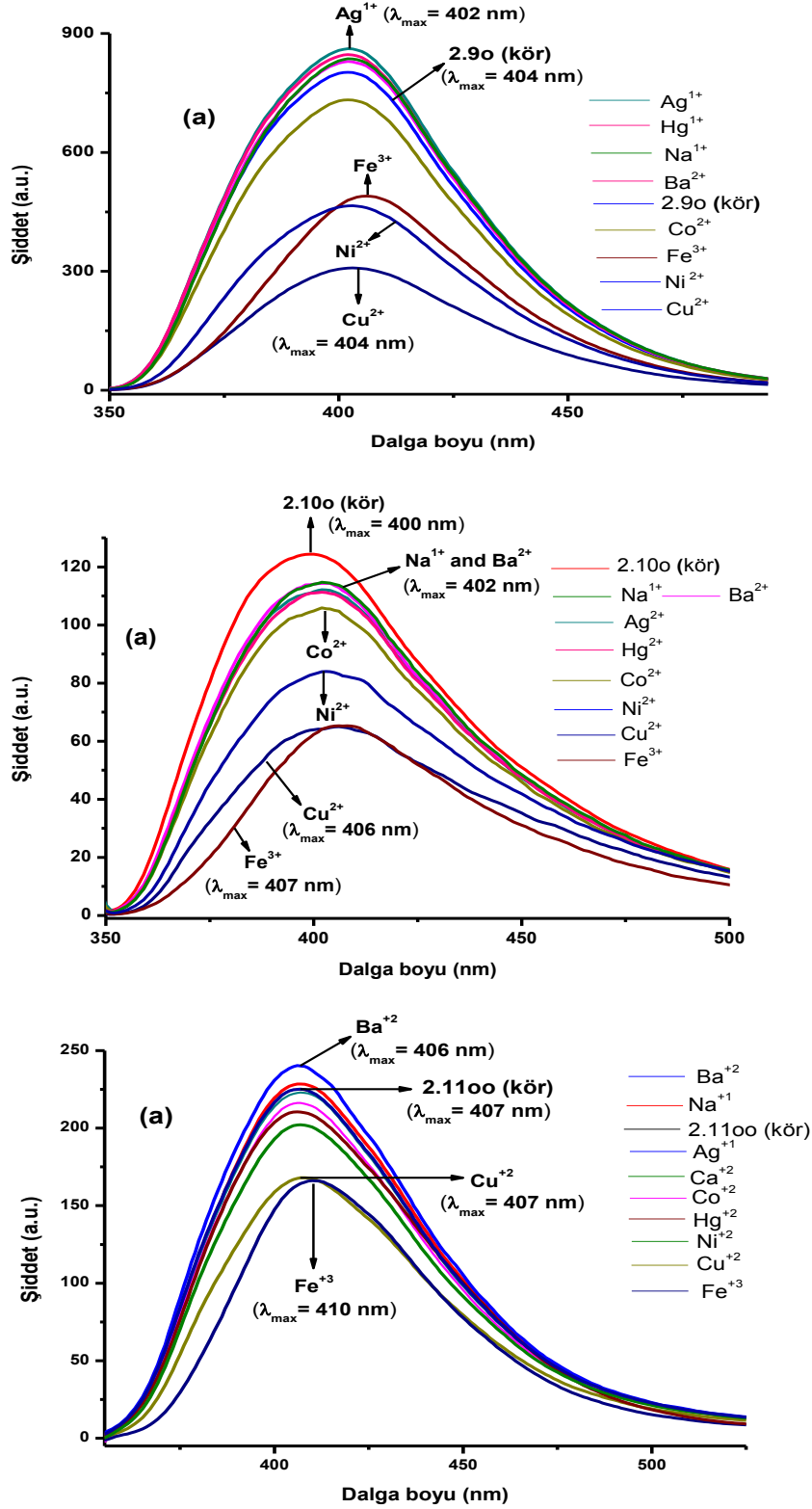
### 2.1.3.2 Floresans Spektrumuna Metal İyonlarının Etkisi

Çalışmada sentezlenen bitiyazol diariletlenlerin (**2.9o**, **2.10o** ve **2.11oo**), halka kapalı formlarını oluşturmak üzere (**c-** formlara) yapılan foto reaksiyonlar sırasında, söz konusu bileşiklerin floresans şiddetlerinin fotokromik dönüşümle orantılı olarak düzenli bir şekilde düştüğü görülmüştü. Ve **c-** formlarda gözlenen bir miktar floresanslığın aslında pss halindeki karışımın bir miktar **o-** form içermesi nedeniyle **o-** formlardan kaynaklanmış olabileceği üzerinde durulmuştu. Bu nedenle diariletlenlerin floresans spektrumlarına metal iyonların etkisi, bileşiklerin sadece **o-** formları üzerinde çalışıldı.

Bitiyazol içeren diariletlenlerin **2.9o**, **2.10o** ve **2.11oo** floresans spektrumlarına;  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^+$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ba}^{+2}$ ,  $\text{Al}^{+3}$  ve  $\text{Fe}^{+3}$  gibi çeşitli metal iyonlarının etkisi; aynı şartlarda, oda sıcaklığında, asetonitril içerisinde incelendi. Şekil 2.14'te görüldüğü gibi metal iyonlarının **2.9o**, **2.10o** ve **2.11oo** bileşiklerine ait emisyon spektrumlarına etkisi metal iyon türlerine bağlıdır.  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^+$ ,  $\text{Na}^+$  ve  $\text{Ba}^{+2}$  gibi metal iyonlarının, **2.9o**'nun emisyon şiddetini çok az artırdığı gözlenirken;  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  ve  $\text{Cu}^{+2}$  gibi metal iyonlarının emisyon şiddetlerini önemli ölçüde düşürdüğü görüldü (Şekil 2.14a). Bunlar arasında en büyük azalma  $\text{Cu}^{+2}$  iyonu için ölçüldü. Bu nedenle; **2.9o**,  $\text{Cu}^{+2}$  iyonlarının çözelti içerisinde belirlemesinde sensör olarak kullanılabilme potansiyeline sahiptir.

Şekil 2.14b'de de görüldüğü gibi, söz konusu metallerin, fotokromik liganta **2.10o**, bağlanma etkileri de tarandı. Bu durumda, bütün metaller **2.10o**'nun emisyon spektrum şiddetini belirli oranlarda düşürdü. Diğer taraftan, metal iyonlar arasından en fazla düşüşler  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$  ve  $\text{Fe}^{+3}$  metal iyonları için kaydedildi. Benzer çalışmalar **2.11oo** bileşiği için de yapıldı. Söz konusu metallerin **2.11oo** bileşiğinin floresans spektrumuna etkisi Şekil 2.14c'de görülebilir.  $\text{Ba}^{+2}$  metalinin eklenmesiyle floresans emisyon şiddeti artarken ( $\text{Na}^+$ 'un bu etkisi ihmal edilebilecek düzeydedir) diğer metal iyonlarının eklenmesi floresans emisyon şiddetini düşürdü. Tüm metal iyonları içerisinde en büyük düşüş,  $\text{Ni}^{+2}$  ve özellikle  $\text{Cu}^{+2}$  ve  $\text{Fe}^{+3}$  iyonlarında gözlemlendi.

Bitiyazol bileşiklerine **2.9o-2.11o** metal iyonlarının eklenmesiyle gerçekleşen floresans sönmürlenme etkisi ligant-metal yük transfer etkileşimlerinden (LMCT) kaynaklanmış olabilir. Literatürde imidazol köprülü diariletlenlerde [46], [51] söz konusu floresans sönmürlenme etkisi  $\text{Cu}^{+2}$  ve  $\text{Fe}^{+3}$  gibi metaller için gözlenmiş ve bu etkinin LMCT'lerden kaynaklandığı rapor edilmiştir. Bu bulgular sonucunda; bitiyazol birimi içeren diariletlenler,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Fe}^{3+}$  metal iyonlarının çözelti içerisinde belirlenmesi için metal sensörler olarak kullanılabilir. Zira bu iyonların eklenmesiyle, **2.9o**, **2.10o** ve **2.11oo**'nun floresans şiddetlerinde gözle görülür bir azalma görülmektedir.



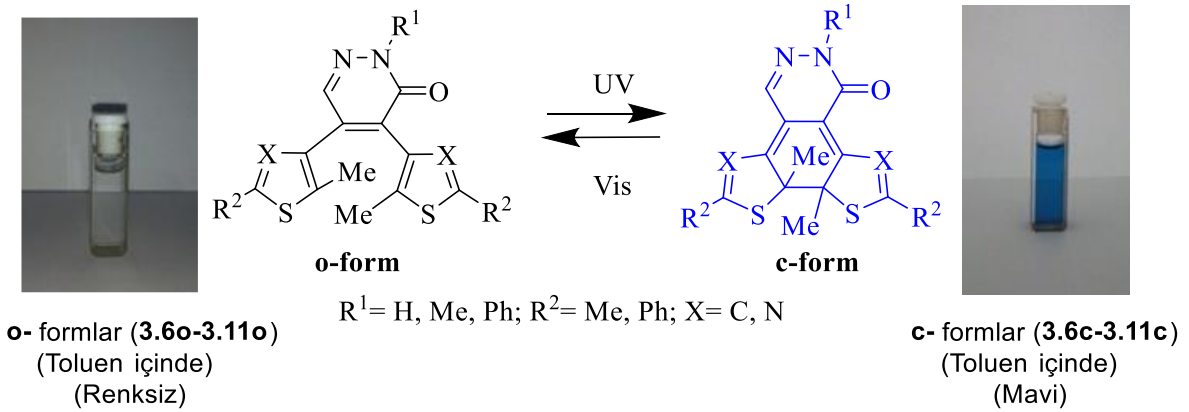
**Şekil 2.14** Metal iyonlarının **2.9o**, **2.10o** ve **2.11oo**'nun floresans spektral değişimlerine etkisi ( $10^{-4}$  mol.l<sup>-1</sup> CH<sub>3</sub>CN içerisinde) ( $\lambda_{ex}=340$  nm), (a) **1o** (kör) ve metal iyonlarının eklenmesinden sonra (0.7 ml); (b) **2o** (kör) ve metal iyonlarının eklenmesinden sonra (0.7 ml). (c) **2o** (kör) ve metal iyonlarının eklenmesinden sonra (0.7 ml). (Kör) [(**2.9o** (veya **2.10o** (veya **2.11oo**)): 3 ml,  $10^{-4}$  mol.l<sup>-1</sup> in CH<sub>3</sub>CN + 0.7 ml saf CH<sub>3</sub>CN]; [Diğer spektrumlar]: [(**2.9o** (veya **2.10o** (veya **2.11oo**)): (3 ml,  $10^{-4}$  mol.l<sup>-1</sup> in CH<sub>3</sub>CN + 0.7 ml metal çözeltisi)]





## BÖLÜM 3

### YENİ DİARİLETEN BENZERİ BİLEŞİKLERİN (DİARİLPİRİDAZİNONLARIN) SENTEZİ VE FOTOKROMİK/FLORESANS ÖZELLİKLERİ



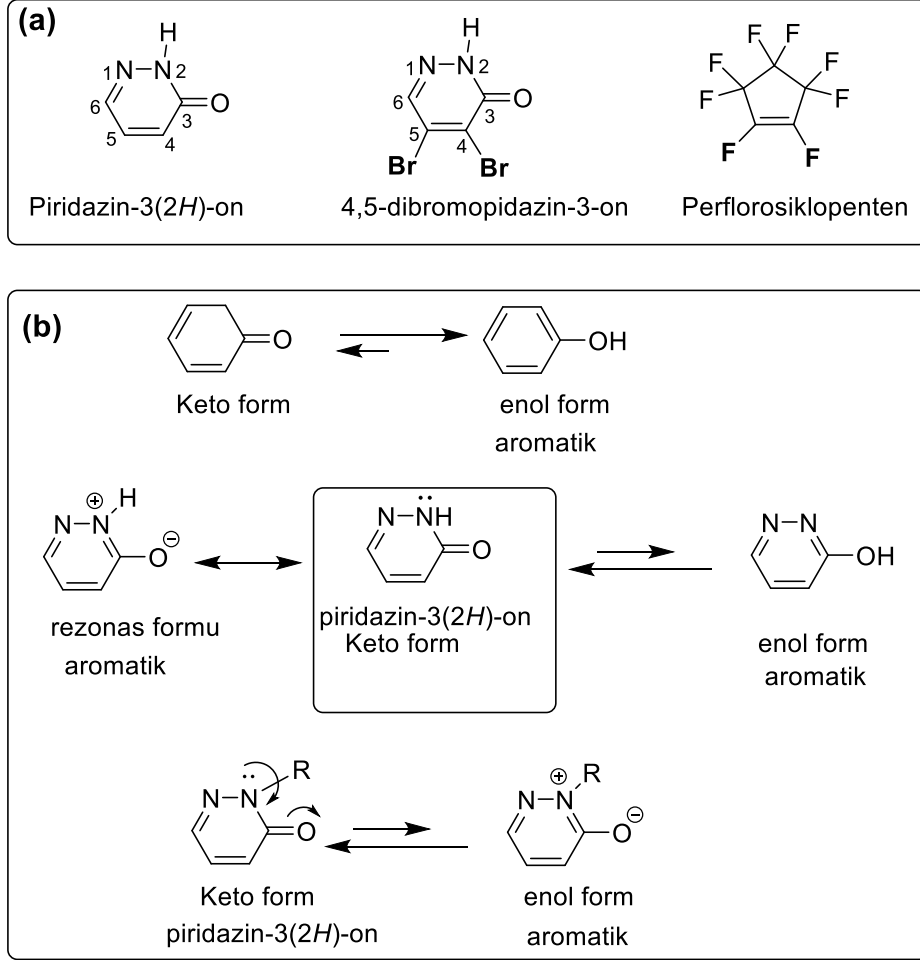
**Şekil 3.1** Sentezlenen yeni diarilpiridazinonların grafiksel özet olarak gösterimi

Piridazinonlar, piridazininlerin türevleri olan heterosiklik bileşik ailesinin önemli bir grubudur. Piridazinon bileşiklerinde; altı üyeli bir halkanın 1 ve 2 pozisyonları iki azot atomu içerirken, 3. karbon atomu karbonil grubu içermektedir.

Piridazinon türevlerinin; anti depresan [54], anti hipertansif [55, 56], antitrombotik [57], antikonvülsan [58], kardiyotonik [59], anti bakteriyel [60], diüretikler [61], anti HIV [62] ve anti kanser [63] gibi çeşitli farmakolojik aktivite gösterdikleri literatürlerde mevcuttur. Ayrıca ticari olarak da ilaç üretiminde kullanılmaktadırlar. Örneğin; emorfazon (4-etoksi-2-metil-5-morfolino-3(2H)-piridazinon) analjezik ve anti inflamatuvar özellik gösteren bir bileşiktir ve pentoil ve nandron olarak marketlerde yerini bulmuştur [64-67].

Piridazin-3-onların 6-üyeli dienon yapıları, sikloheksadienon-fenol ilişkisini çağırır. Piridazinonun (keto form) enolleşmesi düşünülürse, piridazin-3-on'un enol formunun az bir aromatik özelliğe sahip olacağı görülebilir. Piridazin-3-on'un 2 konumundaki azot atomunun H'inin bir R grubu ile yer değiştirilmesi durumunda ise (N-H→N-R) piridazinonlarda keto-enol tautomerizm değil de 2 konumdaki N atomunun ortaklaşmamış elektronları aromatik

halka oluşturmak üzere rezonansa girebilir (not: Bu durum aynı zamanda N-H içinde geçerlidir). Piridazin-3-onlar için tartışılan keto-enol benzeri tautomerizasyon ve olası rezonans yapıları Şekil 3.2b de görülmektedir.



**Şekil 3.2** (a) Piridazin-3-on ve 4,5-dibromopiridazinon ve perflorosiklopentenin yapıları (b) Piridazinonların keto-enol benzeri tautomerizasyonu, rezonans yapısı ve fenol ile ilişkisi

Piridazin-3-on'ların bu ilginç özelliklerinden dolayı ve aynı zamanda eten grubu perflorosiklopenten olan fotokromik diarietenler üzerinde çok fazla çalışılmış olması ve ayrıca perflorosiklopenten grubunun modifiye edilememesi gibi nedenlerden dolayı, diarietenlere benzer diarietipiridazinoların sentezi önemli olacaktır.

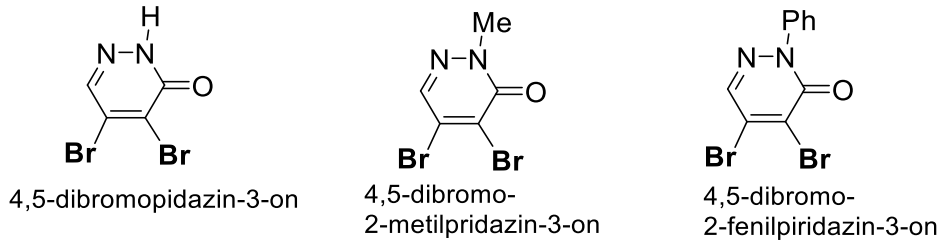
Piridazin-3-on'un yapısındaki iki N atomu ve bir karbonil grubu, yapının modifiye edilmesinde önemli rol oynamaktadır. Piridazinon'un 2 konumundaki N-H grubundaki H atomu bir çok alifatik (ve aynı zamanda aromatik) gruplar ile yer değiştirebilir. Böylece değişik özelliklere sahip birçok fotokromik bileşik sentezlemek mümkün olacaktır. Diğer iki grup içinde (=N ve C=O) istenilirse zorlayıcı şartlarda reaksiyon verdirilebilir.

Fotokromik diarilpiridazinon türevlerini kısa yoldan sentezleyebilmek için başlangıç maddesi olarak 4,5-dibromopiridazin-3-on seçildi. 4,5-Dibromopiridazin-3-on'un bromları, aromatik gruplar ile Suzuki Eşleşme tepkimeleri üzerinden tek basamakta bir tepkime ile diarilpiridazinonlara dönüştürülebilir.

Bu çalışmada, 4,5-dibromopiridazin-3-on'dan çıkılarak altı yeni fotokromik diarilpiridazin-3-on türevi sentezlendi ve bunların fotokromik ve floresans özellikleri incelendi. Aşağıdaki bölümde (Bölüm 3.2) sentezlenen bileşiklerin, sentez basamakları ve fotokromik/floresans özelliklerinin incelenmesi ayrıntılı şekilde tartışılmaktadır. Bu bölüm için hazırlanmış ayrıntılı literatür özeti bölüm 1.3'de görülebilir.

### 3.1 SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

Bu çalışmada kullanılan 4,5-dibromo-3-on ve 4,5-dibromo-2-fenilpiridazin-3-on bileşikleri hazırlandı; 4,5-dibromo-2-metilpiridazin-3-on bileşiği, 4,5-dibromo-3-on'un metil iyodür ile metillenmesinden yüksek verimle elde edildi.



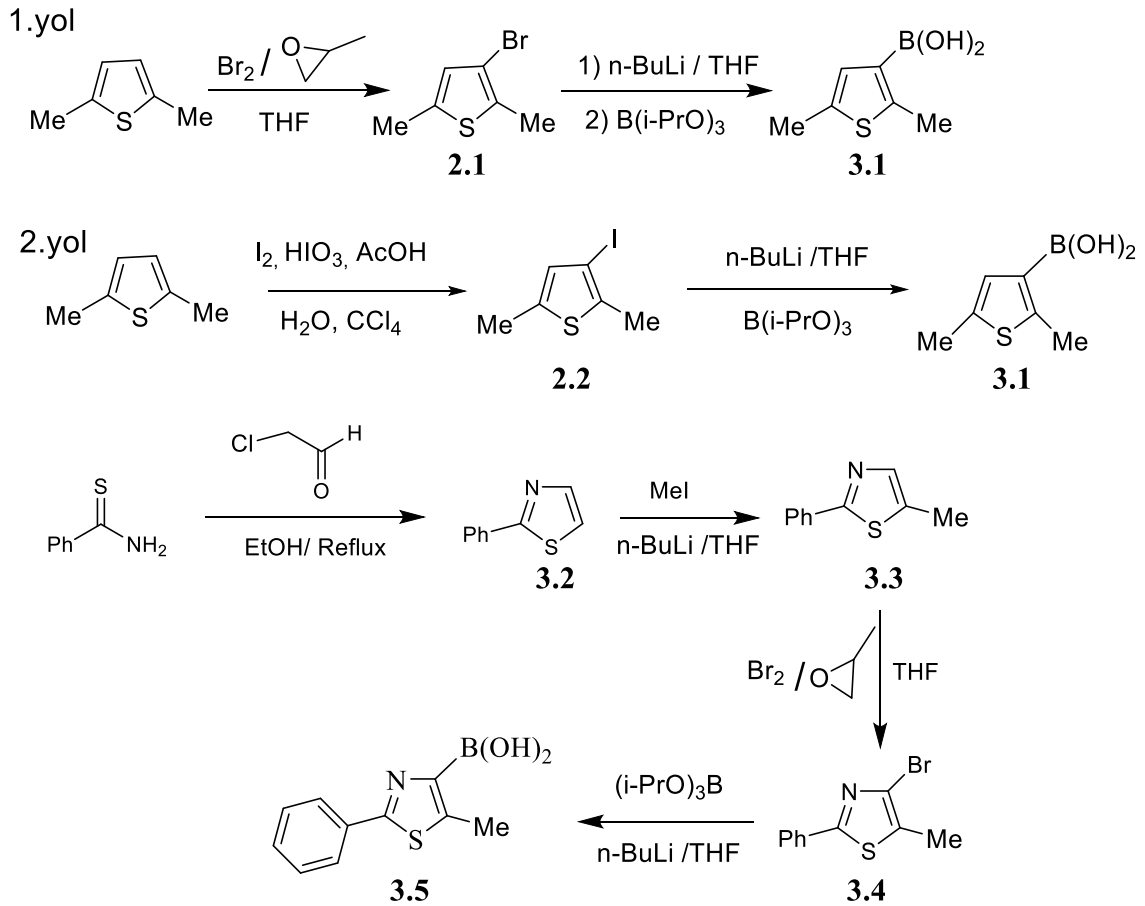
Şekil 3.3 Başlangıç dibromopiridazin-3-on'lar

Diğer başlangıç maddelerinden, aromatik boronik asitler: (2,5-dimetil-3-tiyofenil) boronik asit (**3.1**) ve (5-metil-2-fenil-4-tiyazolil) boronik asit (**3.5**), literatürdeki prosedüre uygun olarak çok basamaklı tepkimeler sonucunda sentezlendi [68-70] (Şekil 3.4).

Tiyofenil boronik asit'in (**3.1**) sentezi iki basamaklı tepkime sonucu iki ayrı yolla gerçekleştirildi. İlkinde; literatüre uygun olarak 2.5-dimetiltiyofen önce 3-konumundan %95 verimle bromlandı sonra inert ortamda n-BuLi varlığında B(O-iPr)<sub>3</sub> eklenmesiyle **3.1** bileşiği %87 verimle elde edildi [71]. İkinci yolda ise 2.5-dimetiltiyofenin 3- konumuna iyot bağlanarak aynı şekilde inert ortamda n-BuLi varlığında, B(O-iPr)<sub>3</sub> eklenerek sentezlenmeye çalışıldı fakat katı madde bu aşamada elde edilemediği için birkaç ekstraksiyon işleminden sonra ancak sentezlenebildi. Tüm bu işlemlerden dolayı tiyofenil boronik asidin bu yöntemle

sentezi (**3.1**) düşük verimle gerçekleşti. Sonuç olarak; tiyofenil boronik asidi elde etmede ilk sentez yönteminin daha verimli olduğu gözlemlendi.

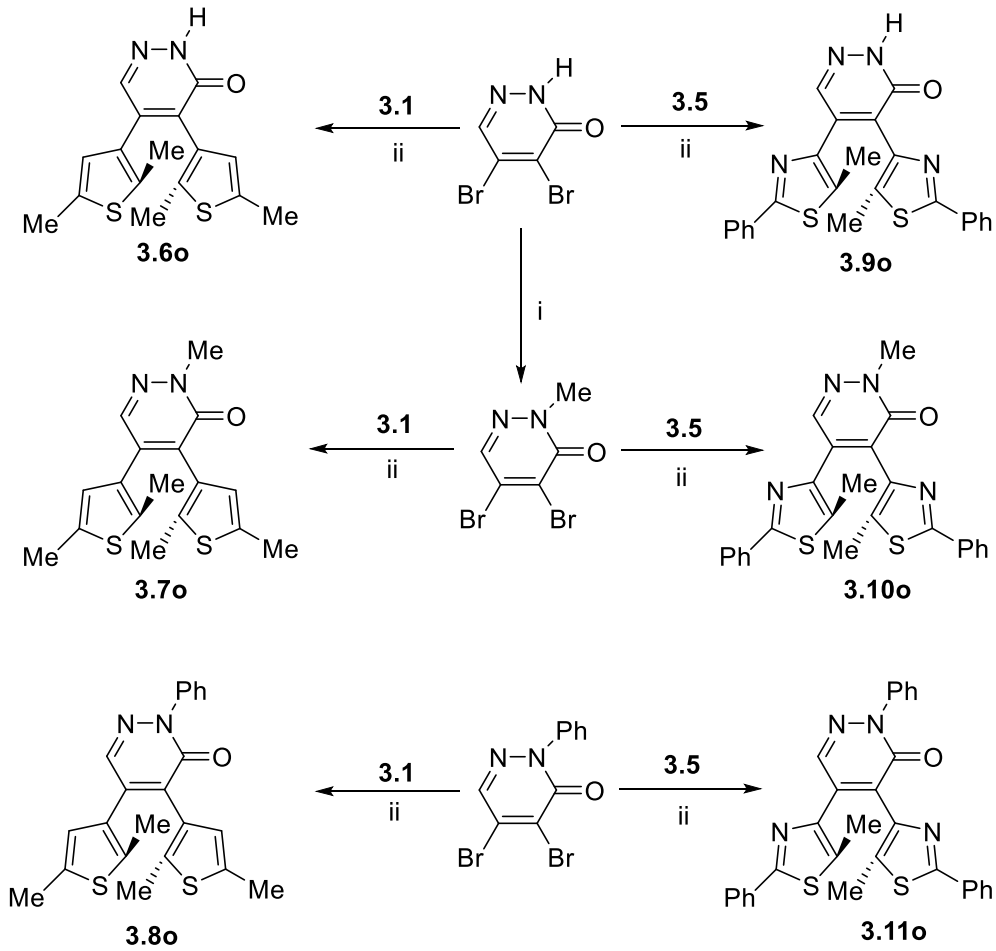
Fenil tiyazolil boronik asidin (**3.5**) sentezi ise beş basamaklı tepkime sonucunda gerçekleşti. Öncelikli olarak; benzotiyoamitten 2-feniltiyazolün (**3.2**) sentezi gerçekleştirildi. Elde edilen ürünün sırasıyla metillenmesi ve ardından bromlanması sağlanarak %95 verimle 4-bromo-5-metil-2-feniltiyazol **3.4** elde edildi. Daha sonra inert ortamda n-BuLi varlığında, B(O-iPr)<sub>3</sub> eklenerek fenil tiyazolil boronik asit %83 verimle katı madde olarak elde edildi. Bununla birlikte sentezlenen arilboronik asitler asidik özelliklerinden dolayı herhangi bir saflaştırma işleminden geçirilmeden reaksiyonlarda kullanıldı. Başlangıç tiyofenil ve fenil tiyazolil boronik asitlerin sentez şeması Şekil 3.4’de görülmektedir.



Şekil 3.4 Başlangıç tiyofenil ve fenil tiyazolil boronik asitlerin sentezi (**3.1** ve **3.5**)

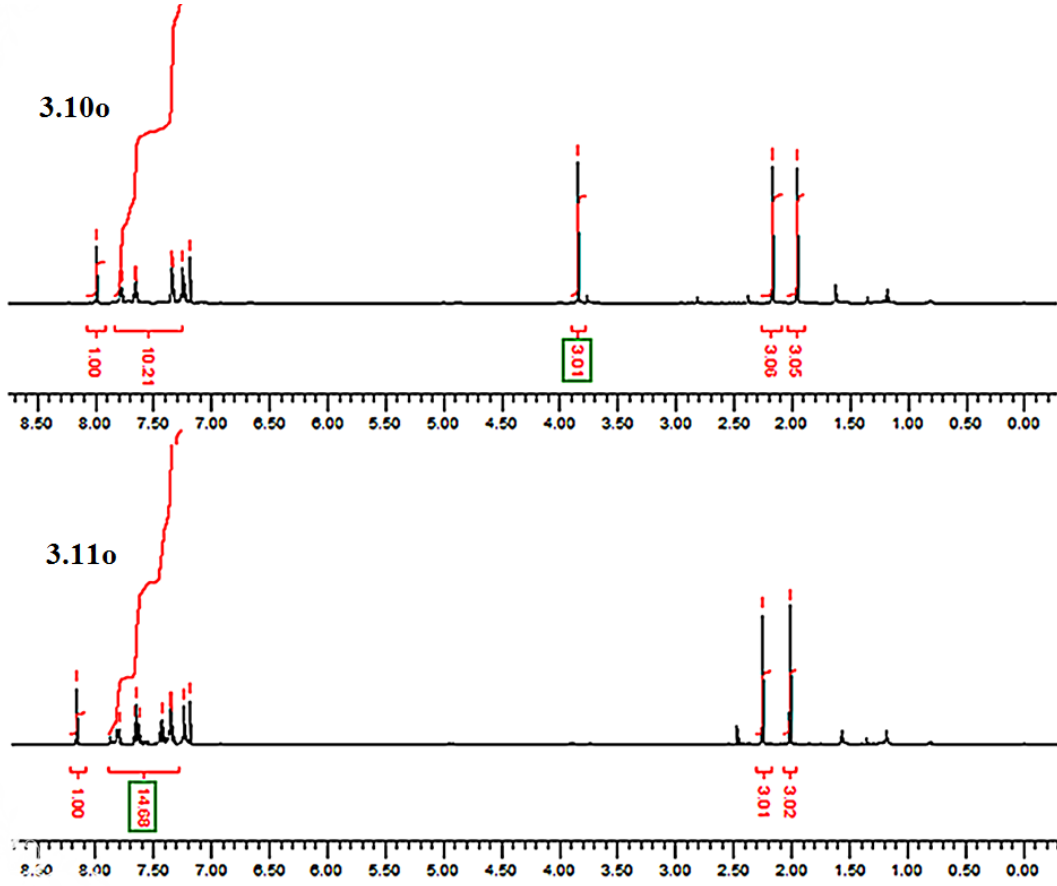
Yeni diarilpiridazinonlar **3.60-3.110**; bir ekivalent 4,5-dibromopiridazin-3-on, 4,5-dibromo-2-metil piridazin-3-on ya da 4,5-dibromo-2-fenil-piridazin-3-on bileşiklerinin, iki ekivalent arilboronik asitlerle (**3.1** ya da **3.5**) Suzuki eşleşme reaksiyonları sonucu sentezlendi. Bu

reaksiyonlardan yaklaşık %40 verim elde edildi. Verimin düşük olmasının nedeni; arilboronik asitlerin saflığı ve son ürünün saflaştırma problemlerinin olmasıdır. Tüm **3.6o-3.11o** bileşiklerinde bazik azot atomunun bulunması ve ayrıca **3.6o** ve **3.9o** bileşiklerinde asidik N-H gruplarının olması, silika jelden oluşan kolonda bazı problemlere neden oldu. Bu yüzden; hedef bileşikleri saf bir şekilde elde etmek için, kolon kromatografisi ve defalarca preparatif TLC uygulandı. Yeni diarilpiridazinonların **3.6o-3.11o** sentez aşamaları Şekil 3.5’de görülmektedir. Bu bileşiklerden **3.10o** ve **3.11o** bileşiklerine ait örnek <sup>1</sup>H-NMR spektrumları ise Şekil 3.6’da verilmiştir.



- i) Me-I, NaH / THF, reflux, 3 h.  
ii) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> / THF, r.t.(1h.), reflux (2h.)

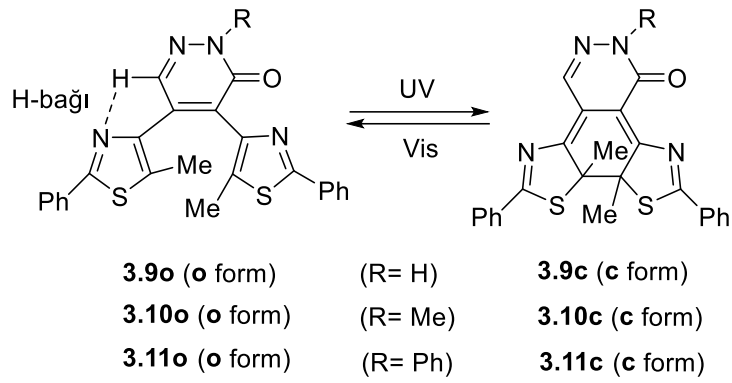
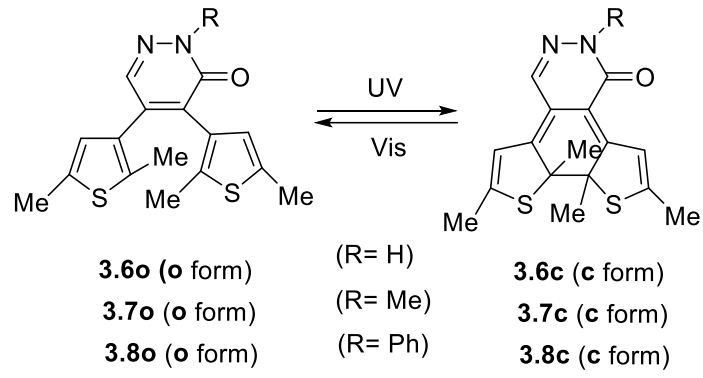
Şekil 3.5 Diarilpiridazinonların sentezi (**3.6o-3.11o**)



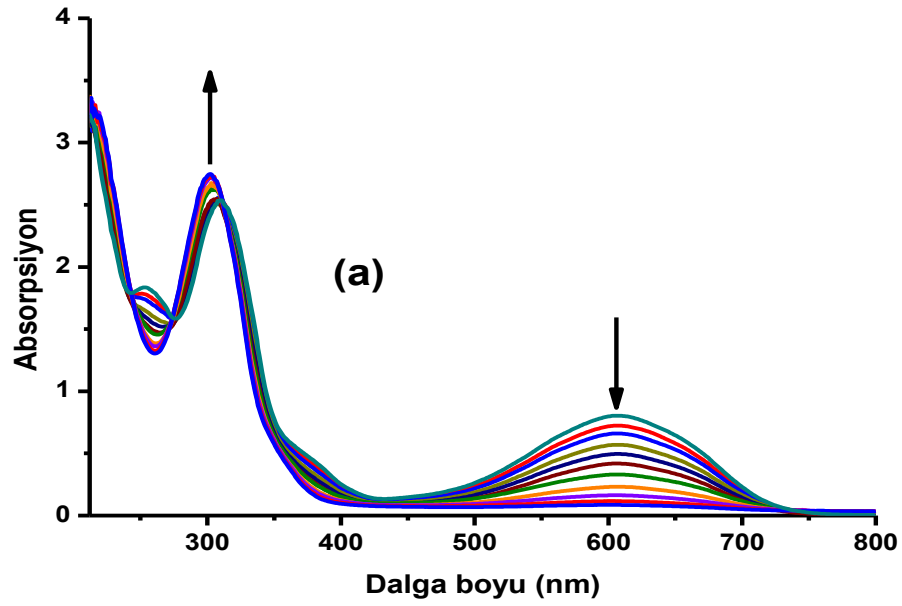
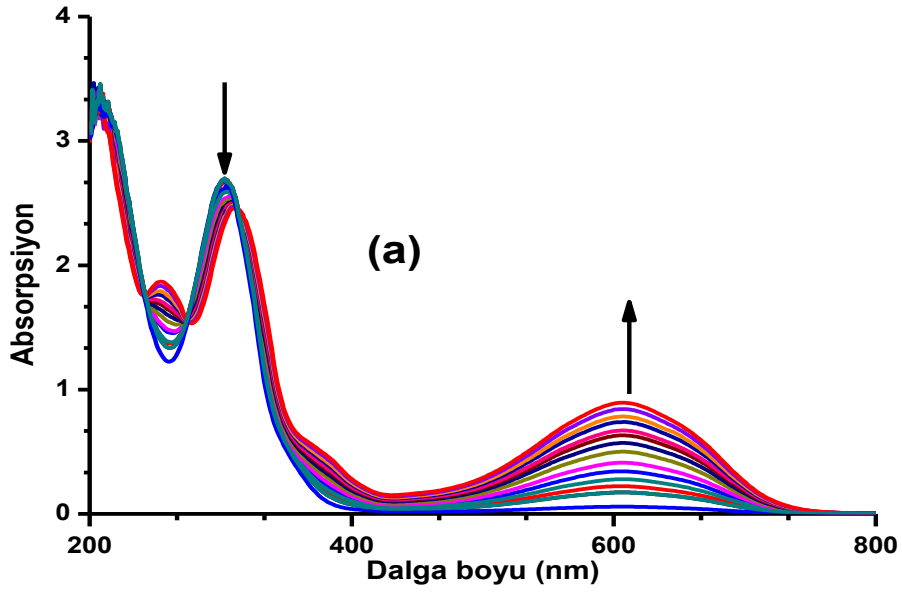
Şekil 3.6 Diarilpiridazinon **3.10o** ve **3.11o**'nun <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

### 3.1.1 Diarilpiridazinonların Fotokromik Özellikleri

Diarilpiridazinonların çözücü içerisinde ileri (halka kapanma) ve tersi (halka açılma) foto reaksiyonları farklı dalga boylarında ışık kullanılarak yapıldı. Bileşiklerin **3.6o-3.11o** çözeltileri; 365 nm UV ışığına maruz kaldığında, **o-** formdan **c-** forma dönüşüm gerçekleştiğinden dolayı, çözelti renksizden mavi renge dönüştü. Benzer şekilde; elde edilen renkli çözeltiler, 530 nm görünür ışığa maruz bırakıldığında, **c-** formdan **o-** forma dönüşüm gerçekleştiğinden dolayı mavi renkli çözelti renksiz hale geldi. Şekil 3.7'de diarilpiridazinon türevlerinin foto reaksiyonlar sonucu sergiledikleri yapısal dönüşümler görülmektedir. Şekil 3.8'de ise; asetonitrilde hazırlanan **3.10o** bileşiğine ait absorpsiyon spektral değişim görülmektedir. Şekil 3.8a'da, fotokrom **3.10o**'nun UV ışığıyla pss'e ulaşarak **3.10c**'ye dönüşmesi ve Şekil 3.8b'de ise pss'e çıkmış **3.10c**'nin görünür ışık ile tekrar eski haline yani **3.10o**'ya dönüşümü görülmektedir.



**Şekil 3.7** Diarilpiridazinon türevlerinin foto reaksiyonları.



Şekil 3.8 Absorpsiyon spektral değişimler (asetonitrilde,  $1 \times 10^{-4}$  M) a) **3.10o**'nun **3.10c**'ye (pss) dönüşümü (foto reaksiyon 365 nm ışıkla gerçekleştirildi). b) **3.10c**'nin (pss) **3.10o**'ya dönüşümü (foto reaksiyon 530 nm ışıkla gerçekleştirildi)



Piridazinon bileşiminin üzerindeki azot atomuna bağlı hidrojenin Me- ve Ph- grupları ile yer değiştirmesi, diarilpiridazinonların fotokromik davranışlarında önemli bir değişikliğe neden olmadı. Fakat absorpsiyon spektral özelliklerde bazı değişmelerin olduğu görüldü. Bunun yanı sıra; bileşiklerin c- formlarına ait absorpsiyon maksimum dalga boylarının ( $\lambda_{\max}$ ) batokromik kayma gösterdiği gözlemlendi. Sonuçlar Çizelge 3.1’de görülmektedir.

H- atomunun, Me- ve Ph- grupları ile yer değiştirmesi, piridazinon halkasındaki amit grubu etrafında sterik ve aynı zamanda elektronik duruma etki ettiği; bu da söz konusu N atomunun, karbonil grubu ile yaptığı konjugasyon gücünü etkilediği düşünülmektedir. Bu etkiden dolayı batokromik etkinin gerçekleşmiş olabileceği düşünülmektedir. Bu yer değiştirme etkisinin batokromik etkiye neden olmasının açıklaması zor olduğundan **3.6c** ve **3.7c** formların, DFT hesaplaması ile en düşük enerjili konformasyonları belirlendi ve sonra söz konusu halka kapanmış formların UV-Vis spektrumları simülasyon ile belirlendi. Simülasyonda söz konusu halka kapanmış formların  $\lambda_{\max}$  değerleri sırasıyla **3.6c** için 526 nm, **3.7c** için ise 533 nm olarak tespit edildi. Bu değerler deneysel olarak elde edilen değerlerden çok farklı olsa da, söz konusu H- Me grubu yer değiştirmesinin absorpsiyon spektrumunda batokromik etkiye neden olacağı görüşünü desteklemesi bakımından önemlidir. Söz konusu DFT hesaplamaları ile elde edilen UV-Vis spektrumlar Şekil 3.9’da görülmektedir.

Diğer taraftan; piridazinon halkasındaki C4 ve C5 karbonlarına bağlı 2,5-dimetiltiyenil gruplarının, 5-metil-2-feniltiyazolil grupları ile yer değiştirilmesi, söz konusu bisarilpiridazinon türevlerinin halka kapanmış formlarında (c- formlar), ~20-29 nm kadar batokromik kaymaya neden olduğu görüldü. Örneğin; asetonitril içindeki **3.6c**, **3.7c** ve **3.8c**’nin maksimum absorpsiyon dalga boyları ( $\lambda_{\max}$  değerleri) sırasıyla 578 nm, 579 nm ve 586 nm iken; **3.9c**, **3.10c** ve **3.11c**’nin maksimum absorpsiyon dalga boyları ( $\lambda_{\max}$  değerleri) sırasıyla 598 nm, 608 nm ve 606 nm’dir. Bu kayma, tiyazol halkasındaki fenil gruplarının c-formlarda daha büyük konjugasyona neden olmasıyla açıklanabilir.

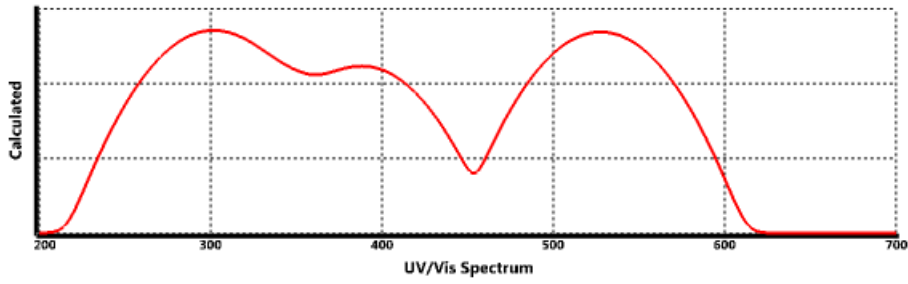
**Çizelge 3.1** Diarilpiridazinonların; toluen, etil asetat ve asetonitril çözücülerindeki çözeltilerinin foto reaksiyon öncesi ve foto reaksiyon sonrası absorpsiyon spektral verileri<sup>a</sup>

Çözücüler	Bileşikler		
	$*\lambda_{\max}/(\epsilon_{\max}) \rightarrow \lambda_{\max}/(A)^b$	$*\lambda_{\max}/(\epsilon_{\max}) \rightarrow \lambda_{\max}/(A)^b$	$*\lambda_{\max}/(\epsilon_{\max}) \rightarrow \lambda_{\max}/(A)^b$
	<b>3.6o→3.6c</b>	<b>3.7o→3.7c</b>	<b>3.8o→3.8c</b>
<b>Toluen</b>	284/(5550)→ 578/(0.10)	298/(11600)→ 595/(0.18)	335/(12100)→ 595/(0.18)
<b>Etil asetat</b>	275/(22100)→ 573/(0.10)	308/(6710)→ 580/(0.10)	326/(13400)→ 585/(0.31)
<b>Asetonitril</b>	283/(5550)→ 578/(0.10)	306/(7480)→ 579/(0.13)	322/(11700)→ 586/(0.25)
	$*\lambda_{\max}/(\epsilon_{\max}) \rightarrow \lambda_{\max}/(A)^b$	$*\lambda_{\max}/(\epsilon_{\max}) \rightarrow \lambda_{\max}/(A)^b$	$*\lambda_{\max}/(\epsilon_{\max}) \rightarrow \lambda_{\max}/(A)^b$
	<b>3.9o →3.9c</b>	<b>3.10o→3.10c</b>	<b>3.11o→3.11c</b>
<b>Toluen</b>	307/(14900)→ 602/(0.41)	310/(18100)→ 615/(0.61)	305/(11900)→615/(0.39)
<b>Etil asetat</b>	305/(16600)→ 599/(0.46)	303/(24200)→606/(0.78)	305/(32600)→604/(1.10)
<b>Asetonitril</b>	304/(10400)→ 598/(0.32)	305/(25900)→608/(0.87)	307/(32300)→606/(1.00)

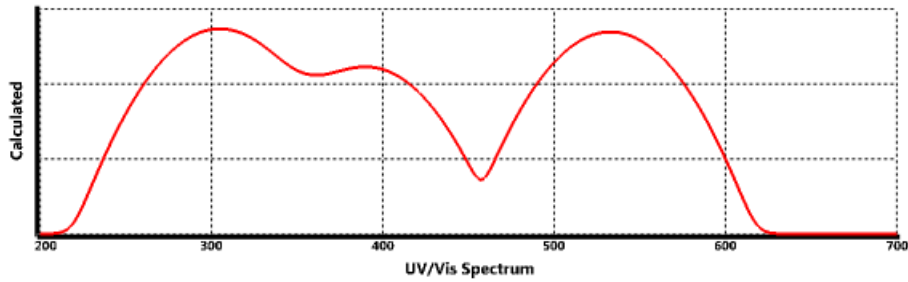
<sup>a</sup>Hücre uzunluğu: 1 cm. Derişim:  $1 \times 10^{-4}$  mol.dm<sup>-3</sup>

<sup>b</sup> $\lambda_{\max}/nm$  ( $\epsilon_{\max}/mol^{-1}dm^3cm^{-1}$ ) →  $\lambda_{\max}/nm$  (pss 'teki absorbans)

(a) 3.6c



(b) 3.7c



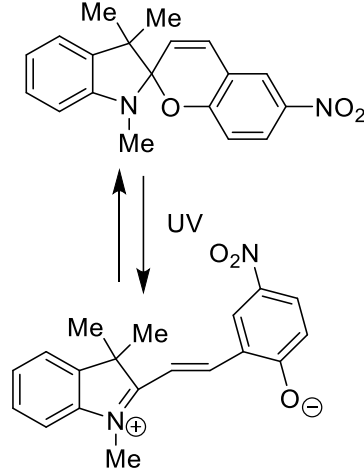
Şekil 3.9 DFT Hesaplamaları sonucunda 3.6c ve 3.7c'nin absorpsiyon spektrumları

(a) İzomer 3.6c'nin hesaplanmış absorpsiyon spektrumu: Görünür bölgede maksimum absorpsiyon dalga boyu; 526 nm (b) 3.7c'nin hesaplanmış absorpsiyon spektrumu: Görünür bölgede maksimum absorpsiyon dalga boyu; 533 nm

### 3.1.2 Diarilpiridazinonların Solvatokromik Özellikleri

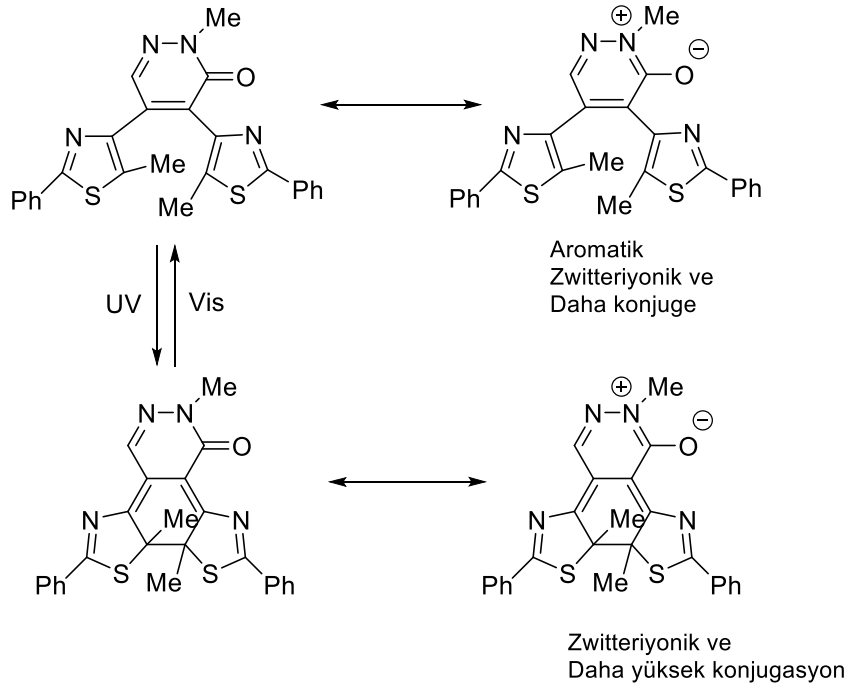
Sentezlenen diarilpiridazinonların (3.60-3.110) toluen, etil asetat ve asetonitril çözücüleri içerisinde solvatokromik özellikleri de incelendi.

Çözücü polaritesinin artması, ilginç bir şekilde c- formlarda az da olsa hipsokromik kaymaya neden oldu (negatif solvatokromizm, Çizelge 3.2). Fotokromik fulgidler [72], diariletlenler ve diariletlen benzeri fotokromik bileşiklerin [73] c- formları genellikle pozitif solvatokromizm göstermektedir. Negatif solvatokromizmi; Şekil 3.10'da da görüleceği üzere zwitter iyonik boyalar içeren fotokromik spiropiranlar göstermektedir [74].



Şekil 3.10 Zwitteriyonik Spiropiranlar

Halka kapanmış formların **3.6c-3.11c**, negatif solvatokromizm göstermeleri; **c-** formlardaki dipolar karakterden kaynaklanıyor olabilir. Bu bölümün giriş bölümünde de, sözü edildiği gibi, piridazinon grubunun; belirli oranda zwitter iyonik enolat-tipi rezonans karakter göstereceği açıktır. Bu durumun negatif solvatokromizme neden olacağı düşünülmektedir. Amit yapılarında bu enolizasyon genel bir durumdur ve piridazinon da bir amit gibi düşünülebilir. Şekil 3.11 'de diarilpiridazinonun zwitter yapı oluşturmak üzere rezonans yoluyla enolizasyonu görülmektedir.



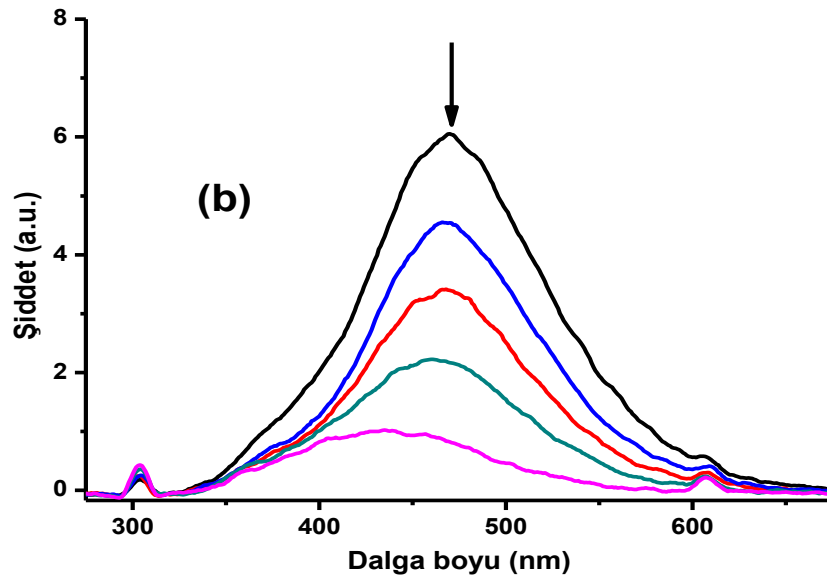
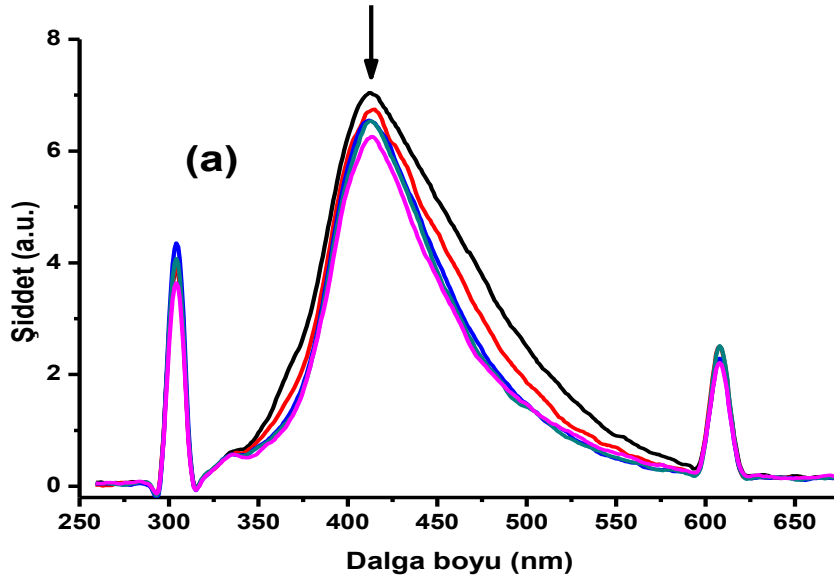
Şekil 3.11 Diarilpiridazinon **3.10o**'nun rezonans yapısı

### 3.1.3 Diarilpiridazinonların Floresans Özellikleri

Son yıllarda; floresans devre açma-kapama özelliğine sahip diarileteler ve diariletelere benzer birçok fotokromik bileşik sentezlenmiştir [75]. Bu özelliğe sahip diariletelerin çoğunda; halka açık formlar uygun dalga boylarında uyarıldıklarında, 400-700 nm civarında floresans ışık saçmakta ve bu bileşiklerin halka kapanma foto reaksiyonlarında ise söz konusu floresans özelliklerinin kayboldukları görülmüştür. Kısaca **o-** formlar floresans iken bileşiklerin **c-** formlarının floresans özellik göstermedikleri bilinmektedir [76].

Bu çalışma kapsamında sentezlenen **3.6o-3.11c**'nin floresans özellikleri; oda sıcaklığında asetonitril çözücüsü içerisinde incelendi ve sonuçlar Çizelge 3.2'de görülmektedir. Fotokromik bileşikler **3.6o-3.11o**'nun, 302 nm ile uyarıldıklarında ( $\lambda_{ex}= 302$  nm) sırasıyla 409, 412, 492, 470, 470 ve 486 nm dalga boylarında kuvvetli geniş emisyon bandı verdiği görüldü. Halka kapanmış formlar vermek üzere yapılan foto reaksiyon esnasında, (**3.6o-3.11o**) bileşiklerinin geniş ve şiddetli emisyon bantlarının halka kapanma süreciyle birlikte şiddetlerinin düzenli bir şekilde azaldığı görüldü ve aynı zamanda emisyon bantlarının az da olsa daha kısa dalga boyuna kaydığı gözlemlendi. **3.6o-3.11o** bileşiklerinin foto reaksiyon sonrası pss hallerindeki halka kapanma nedeniyle, floresans sönümlenme oranları sırasıyla %9.6, %11.1, %60.2, %48.5, %83.0 ve %81.6 olarak görülmüştür (verilen değerler normalize edilmiş değerlerdir). Bununla birlikte, ilginç bir şekilde yapısında hiç Ph- grubu bulundurmeyen piridazinonların (bunlar **3.6o** ve **3.7o**) halka kapanma foto reaksiyonu sırasında, emisyon şiddeti ve emisyon  $\lambda_{max}$  değerlerindeki değişimin çok az olduğu görüldü. Bu durum dönüşüm oranlarıyla bağlantılı olabilir ancak diğer bileşiklerin dönüşüm oranları hesaplanmadığından söz konusu durum net olarak açıklanamadı. Bunun yanı sıra; Ph- gruplarının, fotokromik reaksiyonlar üzerinde floresans değişimlerini azaltmalarındaki rolü açıklanamadı. Şekil 3.12; oda sıcaklığında asetonitril içinde foto reaksiyona maruz kalmış **3.7o** ve **3.10o**'nun floresans absorpsiyon değişim spektrumlarını göstermektedir.

Elde edilen floresans verileri incelendiğinde; diarilpiridazinonlar arasından **3.10o** ve **3.11o**'nun, **o-** ve **c-** formları arasında floresans şiddet farklarının oldukça büyük olduğu görülmektedir. Bu yüzden bu iki bileşiğin floresans devre açma-kapama aracı olarak kullanılabilme potansiyeli mevcuttur.



**Şekil 3.12** Floresans emisyon spektral değişimler (asetonitrilde,  $1 \times 10^{-4}$  moldm<sup>-3</sup>,  $\lambda_{ex}$ : 302 nm). (a): **3.7o**'nun **3.7c**'ye (pss) dönüşüm (b): **3.10o**'nun **3.10c**'ye (pss) dönüşümü (uyarma 365 nm'de gerçekleşmiştir).

### 3.1.4 Diarilpiridazinonların Kuantum Verimleri ve Dönüşüm oranları

Fotokromik diarilpiridazinonların (**3.6o-3.11o**), **o**- formdan **c**- form'a 365 nm ışık ile dönüşüm foto reaksiyonlarına ait kuantum verimleri ( $\Phi_{O \rightarrow C}$ ); ve tersi reaksiyon olan **c**- formdan **o**- forma 530 nm görünür ışık ile dönüşüm foto reaksiyonlarına ait kuantum verimleri ( $\Phi_{C \rightarrow O}$ ), kimyasal aktinometre olarak kullanılan referans madde Aberchrome 540 kullanılarak Heller'in önerdiği şekilde belirlendi [77].

Ölçülen bütün kuantum değerleri yüksek olmasına rağmen, feniltiyazol grubu içeren **3.9o**, **3.10o** ve **3.11o** bileşiklerinin; tiyofen grubu içeren **3.6o**, **3.7o** ve **3.8o** bileşiklerine oranla daha yüksek kuantum verimine sahip olduğu gözlemlendi. Feniltiyazol grupları içeren **3.9o**, **3.10o** ve **3.11o** bileşiklerinin daha yüksek halka kapanma kuantum verimi göstermeleri; Şekil 3.7’de görüleceği gibi piridazinon halkalarının 6 konumlarındaki H atomlarının (C<sub>6</sub>-H) hemen yanındaki feniltiyazol halkasının N atomu ile H-bağı etkileşimi sonucu, (=N.....H-C) molekülün antiparalel konformasyona zorlanması nedeniyle nispeten daha yüksek halka kapanma kuantum verimi verdikleri düşünülmektedir. Bölüm 1’de diarietenlerin antiparalel konformasyon oranlarının artışı ile kuantum verimlerinde artış kaydedildiği gözlenmişti [8, 78]. Diğer taraftan, tiyofen halkası içeren **3.6o**, **3.7o** ve **3.8o** bileşikleri için böyle bir etkileşimden bahsetmek söz konusu değildir. Buna ek olarak, tiyofen halkasının C<sub>4</sub>-H konumundaki hidrojen atomu ile piridazinon halkasının C<sub>6</sub>-H konumundaki hidrojen atomlarının birbirlerini sterik olarak etkileyecek (itecek) oranda yakın olabileceği ve bu nedenle birbirlerini iterek molekülün antiparalel değil de paralel konformasyona doğru itileceği düşünülmektedir. Daha önceki çalışmalarda, moleküllerin ancak ve ancak antiparalel konformasyonları üzerinden halka kapanma foto reaksiyon verdikleri bilinmektedir.

**Çizelge 3.2** Diarilpiridazinonların; solvatokromizm, floresans ve kuantum verimi dataları

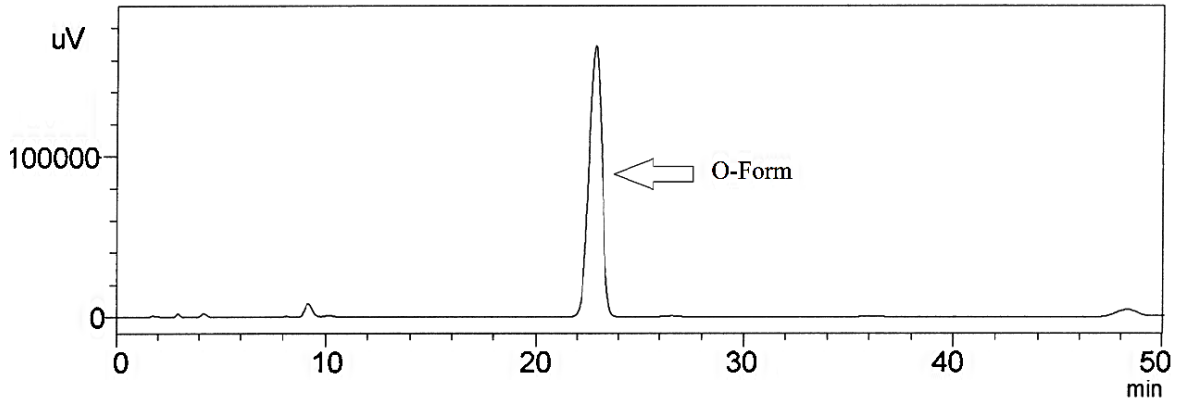
BİLEŞİKLER	Solvatokromizm <sup>1)</sup>	Fluoresans <sup>2)</sup>		Kuantum verimleri <sup>3)</sup>
	C-form $\Delta \nu / \text{cm}^{-1}$	O-form	Pss	$\Phi_{O \rightarrow C} / \Phi_{C \rightarrow O}$
<b>3.6o</b>	0	$\lambda_{em}/\text{nm}$ (int) $\rightarrow$ $\lambda_{em}/\text{nm}$ (int)		0.23/ 0.06
<b>3.7o</b>	-464	412(1) $\rightarrow$ 412(0.89)		0.28/ 0.08
<b>3.8o</b>	-258	492(1) $\rightarrow$ 411(0.40)		0.32/ 0.09
<b>3.9o</b>	-111	470(1) $\rightarrow$ 410(0.40)		0.46/ 0.10
<b>3.10o</b>	-187	470(1) $\rightarrow$ 436(0.17)		0.47/ 0.11
<b>3.11o</b>	-241	486(1) $\rightarrow$ 431(0.18)		0.53/ 0.14

1)  $\Delta \nu / \text{cm}^{-1}$ :  $\Delta \nu$  (in toluen)-  $\Delta \nu$  (in asetonitril).

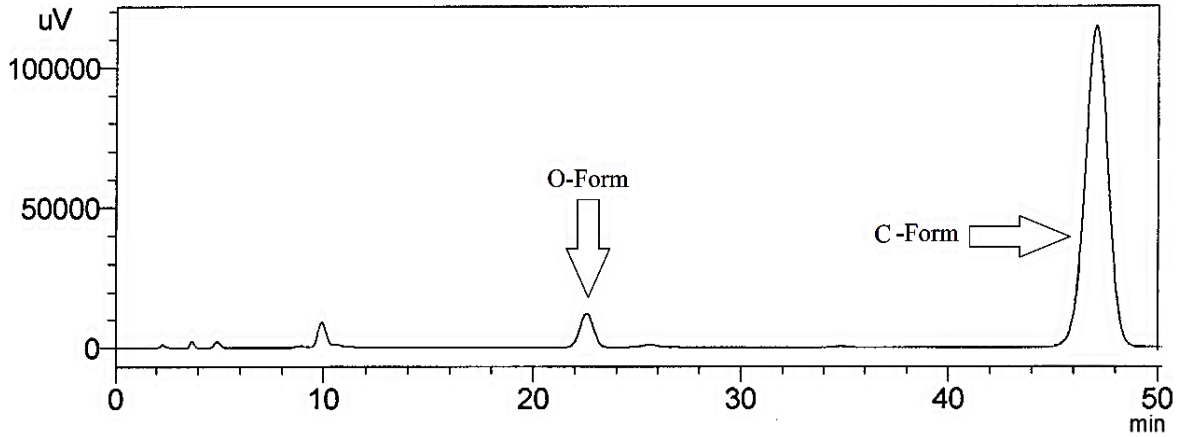
2)  $\lambda_{em}/\text{nm}$ (int): O-formlar için Floresans dalga boyları  $\lambda_{em}$  (normalize edilmiş şiddet değerleri)( $\lambda_{ex}=302$  nm) ve pss halindeki göreceli şiddet, bu değerler o-formların asetonitril içerisinde ( $1 \times 10^{-4}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ) 365 nm ışığa maruz bırakılarak elde edilen değerleridir.

3) Kuantum verimleri toluen içerisinde ölçülmüştür.

Piridazinon **3.10o**'nun toluen içerisinde 365 nm ışığa maruz bırakılarak yapılan foto reaksiyon dönüşüm oranı HPLC yardımıyla belirlendi. Söz konusu bileşiğin **o**- formdan **c**- form'a %94 oranında dönüşüm gösterdiği tespit edildi. Piridazinon **3.10o**'nun 365 nm ışık ile foto reaksiyon öncesi (**o**- form) ve foto reaksiyon sonrası pss haline (**c**- form) ilişkin HPLC kromatogramı Şekil 3.13'te görülmektedir.



(a)



(b)

**Şekil 3.13** Piridazinon **3.10o**'nun HPLC kromatogramı. (a) 365 nm ışığına maruz bırakılmadan önce (b) 365 nm ışığa maruz bırakılmasından sonra (pss hali) (HPLC Koşulları: Kolon: C8-3, 4.6 mm (çap) x150 mm (uzunluk); Eluent: H<sub>3.7o</sub> - CH<sub>3</sub>CN (50/50 v/v) ; Akış hızı: 0.8 mL/dk; Enjeksiyon: 50 µL; Tayin dalga boyu: 311 nm (asetonitrilde))



## BÖLÜM 4

### DENEYSEL ÇALIŞMALAR (MATERYAL VE YÖNTEM)

#### 4.1 KULLANILAN CİHAZLAR VE YARDIMCI GEREÇLER

Sentezlenen maddelerin <sup>1</sup>H NMR spektrumları, Bruker 400 MHz spektrometre kullanılarak ve CDCl<sub>3</sub> içinde, TMS referans alınarak kaydedildi. Kütle spektrumu, AB Sciex 4000 QTRAP LC-MS/MS ile alındı. FT-IR spektrumları, Perkin-Elmer-FT-IR-Spectra-100E spektrometresiyle ölçüldü. Floresans spektrumu, Agilent Cary Eclipse Fluorescence Spektrofotometresi kullanılarak ölçüldü. UV-Vis spectra Agilent Cary 60 UV-Vis Spektrofotometre ile kaydedildi. Organik çözücülerdeki fotokimyasal reaksiyonlar; 10 mm hücre uzunluğu olan kuartz hücre içerisinde gerçekleştirilmiş ve bu amaç için 8W Three-Way UV (Cole-Parmer) (365 nm için) lambası ve Obelux CR9 Forensic Lights Green (530 nm için) cihazı kullanıldı. Fotokimyasal reaksiyonlar boyunca, hücredeki çözeltiler sürekli karıştırıldı. Erime noktaları, Büchi Melting Point B-540 cihazıyla ölçülmüştür. Kimyasal reaksiyonlar, kuru argon atmosferinde gerçekleştirildi. DFT hesaplamaları, Spartan '14 Wavefunction Inc.'den yararlanılarak, B3LYP 6-31G\* metodu ile basis set kullanılarak yapıldı. Tetrahidrofuran (THF), sodyum metali üzerinden bir kaç saat reflux edilerek kurutuldu ve kullanılmadan hemen önce argon atmosferi altında destile edildi. Çözücüler susuz sodyum sülfat üzerinden kurutuldu. Flash kolon kromatografik ayırma için, partikül boyutu 0.063–0.200 mm olan Merck Kieselgel 60 (70-230 mesh) kullanıldı. Hareketli faz olarak etil asetat ve hegzan kullanıldı. Preperatif ince tabaka kromatografisi (PTLC) için; partikül boyutu 5-40 µ olan Merc'den alınan 60 silika jel kullanıldı. Analiz amaçlı ince tabaka kromatografisi (TLC) için; 0.25-mm kalınlığında pre-coated silica gel 60 GF-254 with thick TLC tabakaları kullanılmıştır. Spektroskopi deneyleri için kullanılan çözücüler spektrofotometrik kalitededir.

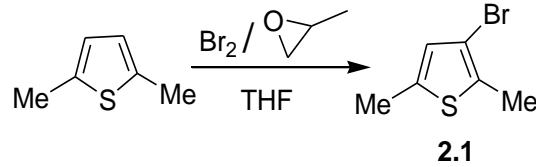
## 4.2 KULLANILAN REAKTİFLER

Çalışmamızda kullanılan perflorosiklopenten, 2,5-dimetiltiyofen ve tiyazol bileşikleri Sigma Aldrich firmasından, 4,5-dibromopiridazin-3(2H)-on (1) ve 4,5-dibromo-2-fenilpiridazin-3(2H)-on (3) ise ABCR firması tarafından temin edildi.

Ayrıca bu çalışmada kullanılan diğer kimyasallar; hekzan<sup>1</sup>, etil asetat<sup>2</sup>, n-BuLi<sup>2</sup>; THF<sup>2</sup>; Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2</sup>; Dietyl eter<sup>2</sup>; Diklorometan<sup>3</sup>; Tiyobenzamid<sup>2</sup>; Dimetilsülfoksit<sup>2</sup>; Etanol<sup>3</sup>; Asetokloraldehyt<sup>4</sup>; Hidroklorik asit<sup>3</sup>; Kloroform<sup>3</sup>; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>2</sup>; K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>1</sup>; Tris(dibenzildienaseton)dipalladyum<sup>2</sup>; TMMP Bazı<sup>2</sup> (2,2,6,6-Tetrametilpiperidinilmagnazyum klorür lityum klorür kompleks çözeltisi)<sup>2</sup>; Nikel (II) Klorür<sup>2</sup>; Çinko klorür<sup>2</sup>; Br<sub>2</sub><sup>2</sup>; Triizopropilborat<sup>4</sup>; I<sub>2</sub><sup>2</sup>; CCl<sub>4</sub><sup>2</sup>; Propilenoksit<sup>2</sup>, CH<sub>3</sub>I<sup>1</sup>, AcCl<sup>1</sup>; kimyasalları <sup>1</sup>Merck, <sup>2</sup>Sigma Aldrich, <sup>3</sup>Kimetsan, <sup>4</sup>abcr, <sup>4</sup>Fluka firmalarından temin edildi.

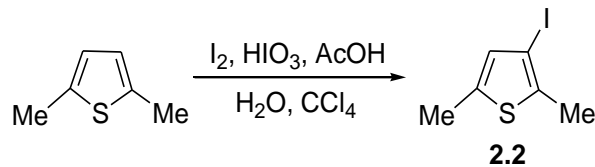
## 4.3 BİTİYAZOL İÇEREN YENİ DİARİLETENLERİN SENTEZİ

### 4.3.1 3-Bromo-2,5- dimetiltiyofen (2.1) Sentezi



2,5-Dimetiltiyofen (4.5 mmol, 5 g) inert ortamda argon gazı altında 30 dakika karıştırıldı ve ardından 40 ml kuru THF eklenerek sıcaklık 0 °C'ye düşürüldü. Sonra çözeltiliye propilenoksit (50 mmol, 3,55 ml) ve Br<sub>2</sub> (49 mmol, 2,55 ml) eklenerek reaksiyon bir gece karıştırıldı. Elde edilen çözelti %10'luk Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile muamele edildi. Etil asetatla ekstraksiyon yapıldı ve organik faz %10'luk NaHCO<sub>3</sub> ile bazikleştirildi. Organik faz tuzlu suyla yıkandı ve madde Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutulurak çözücüsü uçuruldu. Oluşan ürün kolon kromatografisiyle silika jel üzerinden etil asetat-n-hegzan karışımında ayrıldı. (4.75 g; Verim: %95)

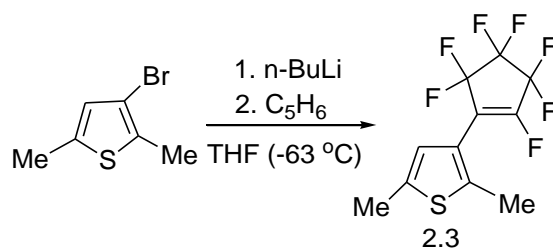
### 4.3.2 3-İyodo-2,5-dimetiltiyofen (2.2) Sentezi



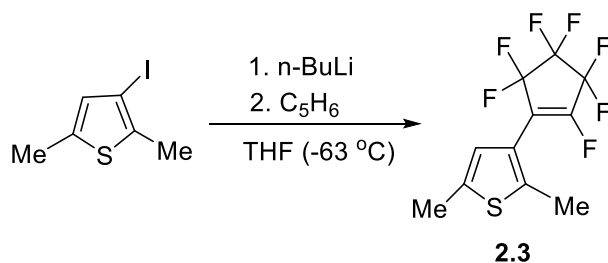
100 ml'lik tek boyunlu balona sırasıyla 2,5-dimetil tiyofen (3 g, 0.027 mol), CCl<sub>4</sub> (25 mL), AcOH (25 mL), H<sub>2</sub>O (2,5 mL), I<sub>2</sub> (3.4 g, 0.013 mol), HIO<sub>3</sub> (1.41 g, 0.008 mol) eklendi. Geri soğutucu altında 5 saat kaynatıldı. Tepkime karışımına %10'luk Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilave edildi sonra CHCl<sub>3</sub> ile (3xV) ekstrakte edildi. Organik faz ayrıldıktan sonra Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden 2 saat kurutuldu. Çözücü evaporatörde uçuruldu ve kalan katı madde kolon kromatografisi ile silika jel üzerinden etil asetat-hegzan (%5) karışımında yürütülerek saflaştırıldı. Renksiz sıvı 4.53 g, %71. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 2.31 (d, 3H), 2.36 (s, 3H), 6.66 (s, Tiyenil-H) [28].

#### 4.3.3 2,5-Dimetil-3-(perflorosiklopent-1-en-1-il)tiyofen (2.3) Sentezi

Bileşik (2.3)'ün sentezi iki şekilde yapılmıştır. İlk sentezde 3-bromo-2,5-dimetiltiyofen (2.1) kullanılırken; ikinci sentezde 3-iyodo-2,5-dimetiltiyofen (2.2) kullanılmıştır.



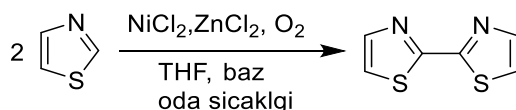
3-Bromo-2,5-dimetiltiyofen (5.23 mmol, 1 g) inert ortamda argon gazı altında 5 dk. karıştırıldı ve ardından 50 ml kuru THF eklenerek sıcaklık -63 °C'ye indirildi. Daha sonra çözeltiliye n-BuLi'un hegzan çözeltisi (5.76 mmol, 11.5 ml) eklendi ve bu şekilde de yaklaşık 40 dk. karıştırıldı. Ardından çözeltiliye (0.016 mol, 2.1 ml) perflorosiklopenten eklendi. Reaksiyon bu şekilde bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Sonra suyla söndüldü, etil asetat ile ekstrakte edilerek Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu. Elde edilen karışım kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı (1.27g, Verim= %79) [79].



3-İyodo-2,5-dimetiltiyofen (4.2 mmol, 1 g) inert ortamda argon gazı altında 10 dk. karıştırıldı ve ardından 50 ml kuru THF eklenerek sıcaklık -63 °C'ye indirildi. Daha sonra çözeltiliye n-BuLi'un hegzan çözeltisi (5.04 mmol, 2.52 ml) eklendi ve bu şekilde de yaklaşık 40 dk. karıştırıldı. Ardından çözeltiliye (0.013 mol, 1.69 ml) perflorosiklopenten eklendi. Reaksiyon

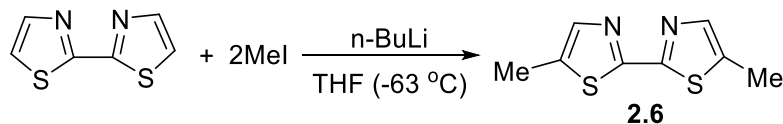
bu şekilde bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Sonra suyla sönümlendi, etil asetat ile ekstrakte edildi ve doymuş NaCl çözeltisiyle yıkanarak Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu. Elde edilen karışım kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı (0.5g, Verim: %39).

#### 4.3.4 2,2'-Bistiyazol (2.5) Sentezi



ZnCl<sub>2</sub>'e (0,0176 mol, 2,45 g) inert ortamda argon gazı altında 30 dakika karıştırıldı ve daha sonra 35 ml TMPMgCl.LiCl (2,2,6,6-tetrametilpiperidinmagnezyumklorür Lityum klorür kompleksi) damla damla eklendi ve bu şekilde karıştırıldı. Bir gece bu şekilde karışması sağlandıktan sonra çözeltiye NiCl<sub>2</sub> (0,0176 mol, 2,33 g) eklenerek sıcaklık 0 °C'ye getirildi. Daha sonra tiyazol (0,035mol, 3 g) ve tekrar 10 ml TMPMgCl.LiCl eklendi ve bu şekilde de 5 dk. karıştırıldı. Reaksiyon devam ederken ortam 1-2 dakika boyunca kuru O<sub>2</sub> (1 atm. basınç altında) ile yıkanarak 1 gece kuru O<sub>2</sub> gazı altında karıştırıldı. Elde edilen çözeltinin etil asetatla ekstraksiyonu yapıldı, organik faz tuzlu suyla yıkandı ve madde susuz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutulularak çözücüsü uçuruldu. Oluşan ürün kolon kromatografisiyle silika jel üzerinden etil asetat-n-hegzan karışımında ayrıldı. (1.65 g, Verim: %55). E.n.:143-146 °C). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 7.3 (d, 2H), 7.8 (d, 2H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 161.13, 143.56, 121.10 [49].

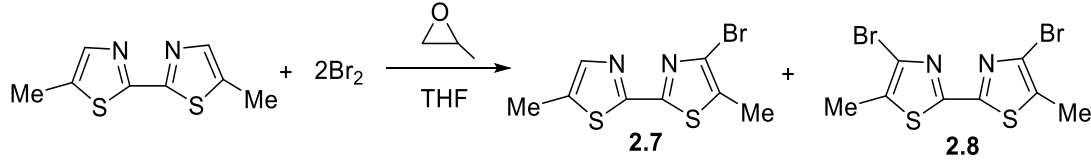
#### 4.3.5 5,5'-Dimetil-2,2'-bistiyazol (2.6) Sentezi



2,2'-Bistiyazol (5.9 mmol, 1 g) inert ortamda argon gazı altında 30 dakika karıştırıldı ve kuru THF (30 ml) eklendi. Daha sonra sıcaklık -78 °C'ye indirilerek n-BuLi'un hegzan çözeltisi (14,26 mmol, 6 ml) eklendi ve bu şekilde de yaklaşık 40 dk. karıştırıldı. Karışımın üzerine MeI (14.26 mmol 0.89 ml) eklendi ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığına çıktıktan sonra bir gece karışması sağlandı. Etil asetatla ekstraksiyon yapıldı ve organik faz tuzlu suyla yıkandı. Susuz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutulularak çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Oluşan ürün kolon

kromatografisiyle silika jel üzerinden etil asetat-n-hegzan karışımında ayrıldı. (0,47 g, Verim: %40). 0,47 g (% 40). E.n.: 286-288 °C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 2.54 (6H, d, 2xCH<sub>3</sub>), 7.52 (2H, s).

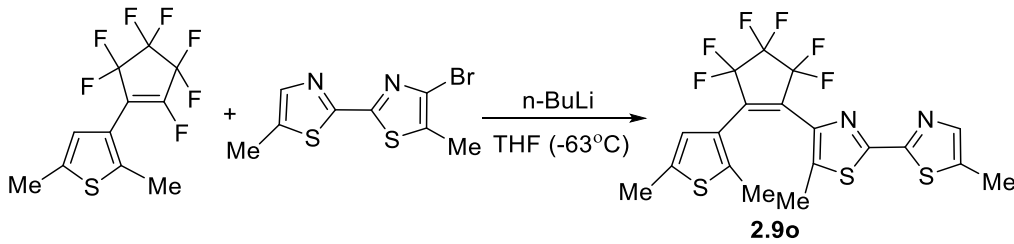
#### 4.3.6 4-Bromo-5,5'-dimetil-2,2'-bistiyazol (2.7) ve 4,4'-dibromo-5,5'-dimetil-2,2'-bistiyazol (2.8) Sentezi



5,5'-Dimetil-2,2'-bistiyazol (2.38 mmol, 0.47 g), inert ortamda argon gazı altında 30 dakika karıştırıldı ve ardından 15 ml kuru THF eklenerek sıcaklık 0 °C'ye düşürüldü. Sonra çözeltiye propilenoksit (7,15 mmol, 0,5 ml) ve Br<sub>2</sub> (7,15 mmol, 0,37 ml) eklenerek reaksiyon bir gece karıştırıldı. Elde edilen çözeltinin %10'luk Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile muamele edilmesi sağlandı. Etil asetatla ekstraksiyon yapıldı ve organik faz %10'luk NaHCO<sub>3</sub> ile bazikleştirildi. Organik faz tuzlu suyla yıkandı ve madde susuz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutularak çözücüsü uçuruldu. Oluşan ürün kolon kromatografisiyle silika jel üzerinden etil asetat-n-hegzan karışımında ayrıldı.

Kolondan iki ayrı yapı izole edildi. Bunlardan bir kısmı yalnızca 4- konumundan bromlanırken, diğeri ise 4- ve 4' konumlarından bromlandı. Mono-bromobistiyazol bileşiği %61 verimle (0.4 g) elde edildi. E.n.: 109-111 °C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 2.46 (3H, d, CH<sub>3</sub>), 7.44 (1H, s), 2.38 (3H, d, CH<sub>3</sub>). Di-bromobistiyazol bileşiği ise %13 verimle (0.085 g) beyaz katı halinde elde edildi. E.n.: 235-238 °C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 2.39 (6H, d, 2xCH<sub>3</sub>).

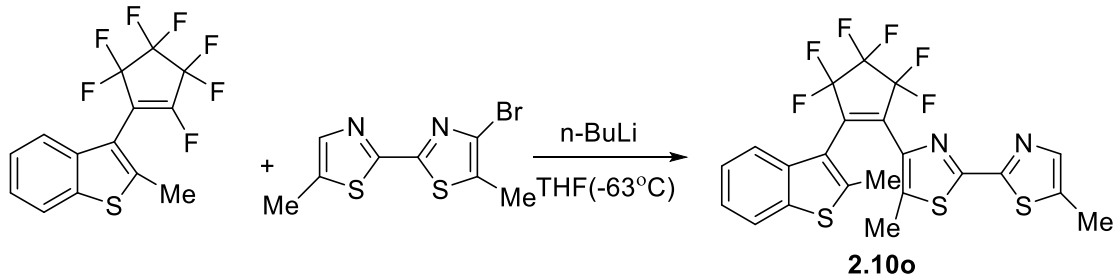
#### 4.3.7 1-[5-Metil-2-(5-metil-2-tiyazolil)-4-tiyazolil]-2,5-dimetil-3-tiyenil-3,3,4,4,5,5-hegzaflosiklopenten (2.9o) Sentezi



4-Bromo-5,5'-dimetil-2,2'-bistiyazol (1.97 mmol, 0.54 g) inert ortamda argon gazı altında 1 saat karıştırıldı ve ardından 20 ml kuru THF eklenerek sıcaklık -63 °C'ye indirildi. Daha

sonra çözeltiliye n-BuLi'un hegzan çözeltisi (1.97 mmol, 1 ml) eklendi ve bu şekilde de yaklaşık 40 dk. karıştırıldı. Diğer taraftan ayrı bir yerde 2,5-dimetil-3-(perflorosiklopent-1-en-1-il)tiyofen (1.64 mmol, 0.5 g) yaklaşık 10 dakika vakumda tutuldu ve üzerine 15 ml THF eklendi. Bu karışım, iki ucu açık iğneyle diğer çözeltiliye eklendi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına çıktıktan sonra bir gece karışması sağlandı. Suyla eklenerek etil asetatla ekstraksiyon yapıldı, organik faz tuzlu suyla yıkandı ve madde susuz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutularak çözücüsü uçuruldu. Oluşan ürün kolon kromatografisiyle silika jel üzerinden etil asetat-n-hegzan karışımında ayrıldı ve ürün beyaz katı madde şeklinde saf olarak elde edildi. (0,55 g; Verim: %70). E.n.: 141-143 °C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 1.83 (3H, s, tiyenil-Me), 1.90 (3H, s, tiyenil -Me), 2.35 (3H, s, Me), 2.45 (3H, d, Me) 7.44 (1H, s, tiyenil -H), 6.57 (1H, s, tiyenil -H). Düşük Çözünürlüklü Kütle Spektromu; C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>3</sub> için Hesaplanan: 480.02231480 Bulunan: 480 ESI:m/z (rel intensity/%), 480 (M<sup>+</sup>, 100), 465 (67), 445 (47), 430 (6), 322 (7), 240 (8), 142 (10), 125 (13).

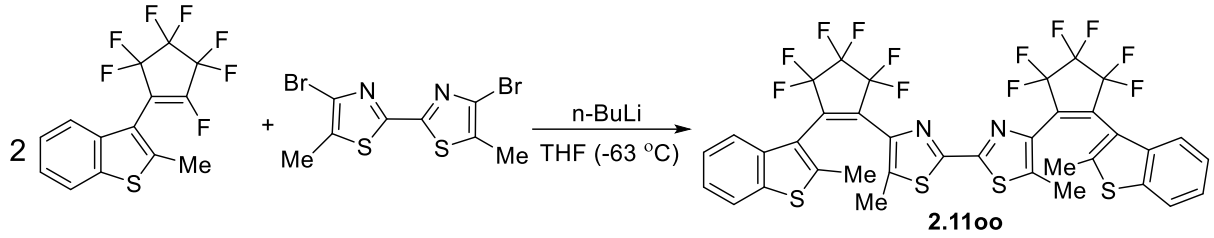
#### 4.3.8 1-[5-Metil-2-(5-metil-2- tiyazolil l)-4- tiyazolil]-2-metil-3-benzotiyenil-3,3,4,4,5,5-hegzafloresiklopenten (2.10o) Sentezi



4-Bromo-5,5'-dimetil-2,2'-bistiyazol (1.45 mmol, 0.4 g) inert ortamda argon gazı altında 1 saat karıştırıldı ve ardından 15 ml kuru THF eklenerek sıcaklık -63 °C'ye indirildi. Daha sonra çözeltiliye n-BuLi'un hegzan çözeltisi (1.45 mmol, 0.725 ml) eklendi ve bu şekilde de yaklaşık 40 dk. karıştırıldı. Diğer taraftan ayrı bir yerde 2-metil-3-(perflorosiklopent-1-en-1-il)benzo[b]tiyofen (0,97 mmol, 0.33 g) yaklaşık 1 saat vakumda tutuldu ve üzerine 10 ml THF eklendi. Bu karışım iki ucu açık iğneyle diğer çözeltiliye eklendi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına çıktıktan sonra bir gece karışması sağlandı. Su eklenerek etil asetatla ekstraksiyon yapıldı, organik faz tuzlu suyla yıkandı ve madde susuz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutularak çözücüsü uçuruldu. Oluşan ürün kolon kromatografisiyle silika jel üzerinden etil asetat-n-hegzan karışımında ayrıldı beyaz katı madde şeklinde elde edildi. (0,16 g; Verim: %40). E.n.: 110-112 °C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 2.08 (3H, s, Me), 2.33 (3H, s, Me), 2.39 (3H,

s, Me), 7.20-7.26 (2H, m), 7.36 (1H, s), 7.40-7.66 (2H, m). Düşük Çözünürlüklü Kütle Spektrumu; C<sub>22</sub>H<sub>14</sub> F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>3</sub> için Hesaplanan: M, 516.02231 Bulunan: 516 ESI:m/z (rel intensity/%), 516 (M<sup>+</sup>, 100), 501 (39), 497 (10), 496 (19), 481 (25), 476 (12), 455 (9), 358 (6), 258 (10), 238 (8), 143 (11), 125 (16).

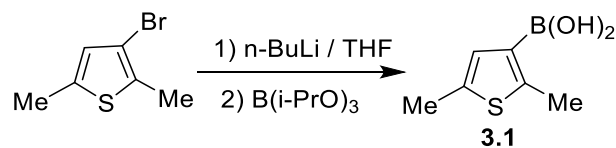
#### 4.3.9 Bis-1-[5-metil-2-(5-metil-2-tiyazolil)-4-tiyazolil]-3,3,4,4,5,5-hegzaflosiklopenten (2.1100) Sentezi



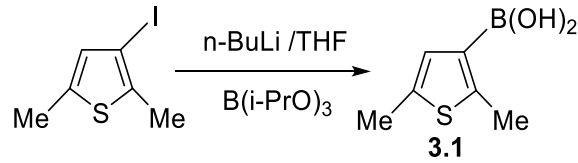
4,4'-Dibromo-5,5'-dimetil-2,2'-bistiyazol (1.048 mmol, 0.38 g) inert ortamda argon gazı altında 1 saat karıştırıldı ve ardından 15 ml kuru THF eklenerek sıcaklık -63 °C'ye indirildi. Daha sonra çözeltiliye n-BuLi'un hegzan çözeltisi (1.45 mmol, 0.725 ml) eklenir ve bu şekilde de yaklaşık 40 dk. karıştırıldı. Diğer taraftan ayrı bir yerde 2-metil-3-(perflorosiklopent-1-en-1-il)benzo[b]tiyofen (2.095 mmol, 0.71 g) yaklaşık 1 saat vakumda tutuldu ve üzerine 10 ml THF eklendi. Bu karışım iki ucu açık iğneyle diğer çözeltiliye eklendi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına çıktıktan sonra bir gece karışması sağlandı. Suyla sönmülenererek etil asetatla ekstraksiyon yapıldı, organik faz tuzlu suyla yıkandı ve madde susuz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutularak çözücüsü uçuruldu. Oluşan ürün kolon kromatografisiyle silika jel üzerinden etil asetat-n-hegzan karışımında ayrıldı. (0,32 g; Verim: %36). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 2.07 (s, 6H), 2.27 (s, 6H), 7.20-7.22 (m, 4H, Ar-H), 7.38 (d, 2H, Ar-H), 7.65 (d, 2H, Ar-H).

#### 4.4 YENİ DİARİLETEN BENZERİ BİLEŞİKLERİN (DİARİLPIRIDAZİNONLAR'IN) SENTEZİ

##### 4.4.1 (2,5-Dimetiltiyofen-3-il)boronik asit (3.1)



3-Bromo-2,5-dimetiltiyofen (1.6 mmol; 3 g) inert ortamda argon gazı altında 5 dakika karıştırıldı ve kuru THF (50 ml) eklendi. Daha sonra sıcaklık -63 °C'ye indirilerek n-BuLi'un hegzan çözeltisi (1.9 mmol, 9.46 ml) eklendi ve bu şekilde de yaklaşık 90 dakika karıştırıldı. Diğer taraftan ayrı bir yerde inert ortamda argon gazı altında B(O-iPr)<sub>3</sub> (1.9 mmol, 4.4 ml) ve 10 ml THF çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan bu çözelti diğer çözeltiye iki ucu açık iğneyle damla damla eklendi ve bu şekilde yaklaşık 5 saat karışması sağlandı. Daha sonra çözeltiye 2 M HCl çözeltisinden eklendi ve bu şekilde de 10 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Elde edilen karışım eterle ekstrakte edildi. Buradaki su fazı alındı. Organik faz %10'luk NaOH çözeltisi ile yıkanarak su fazı alındı. Su fazları birleştirilerek 12 M HCl çözeltisi ile asitlendirildi. Bu sırada beyaz katı maddeler elde edildi. (2,14 g; Verim: %87). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO, ppm): δ 2.32 (s, 3H, 5-Me), 2.50 (s, 3H, 2-Me), 6.85 (s, 1H, 4- pozisyonundaki tiyenil protonu), 7.72 (geniş s, 2H, -B(OH)<sub>2</sub>). FT-IR (ATR) ν /cm<sup>-1</sup>: 3309 (geniş -OH), 2915 (Alifatik -CH) [71].

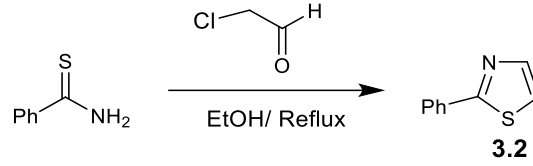


3-İyodo-2,5-dimetiltiyofen (25.2 mmol; 6 g) inert ortamda argon gazı altında 10 dakika karıştırıldı ve kuru THF (100 ml) eklendi. Daha sonra sıcaklık -63 °C'ye indirilerek n-BuLi'un hegzan çözeltisi (32.7 mmol, 17 ml) eklendi ve bu şekilde de yaklaşık 40 dakika karıştırıldı.

Diğer taraftan ayrı bir yerde inert ortamda argon gazı altında B(O-iPr)<sub>3</sub> (0.03 mol, 7 ml) ve 10 ml THF çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan bu çözelti diğer çözeltiye iki ucu açık iğne yöntemiyle damla damla eklendi ve bu şekilde yaklaşık 5 saat karışması sağlandı. Daha sonra çözeltiye 3 M HCl çözeltisinden eklendi ve bu şekilde de 10 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Elde edilen karışım eterle ekstrakte edildi. Buradaki su fazı alındı. Organik faz %10'luk NaOH çözeltisi ile yıkanarak su fazı alındı. Su fazları birleştirilerek 12 M HCl çözeltisi ile asitlendirildi. Bu sırada beyaz katı maddeler elde edildi. (0,55 g; Verim: %14). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO, ppm): δ 2.32 (s, 3H, 5-Me), 2.50 (s, 3H, 2-Me), 6.85 (s, 1H, 4- pozisyonundaki tiyenil protonu), 7.72 (geniş s, 2H, -B(OH)<sub>2</sub>). FT-IR (ATR) ν /cm<sup>-1</sup>: 3309 (geniş -OH), 2915 (Alifatik -CH) [68].

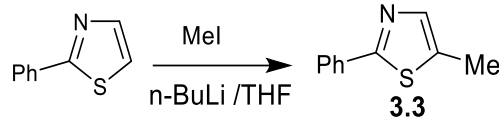


#### 4.4.2 2-Feniltiyazol (3.2)



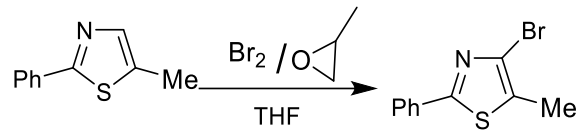
Benzotiyoamit (0.146 mol, 20 g) ve 2-kloroasetaldehit (0.175 mol, 23 ml) 100 ml etanol içinde bir gece reflux edildi. Çözücüsü uçurulduktan sonra su eklendi ve etil asetatla ekstraksiyon yapıldı, tuzlu su ile yıkandı ve susuz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu. Elde edilen ürün etil asetat-n-hegzan ile kolon kromatografisiyle ayrıldı ve koyu sarı – sıvı ürün elde edildi (16 g, Verim: %80) [34].

#### 4.4.3 5-Metil-2-feniltiyazol (3.3)



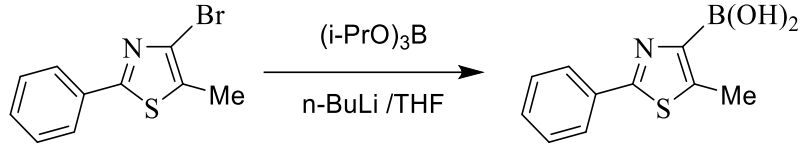
2-Feniltiyazol (0.1 mol, 16 g) inert ortamda argon gazı altında kuru THF (247.83 ml) içerisinde 30 dakika karıştırıldı. Daha sonra sıcaklık -63 °C'ye indirilerek n-BuLi'un hegzan çözeltisi (0,12 mol, 48 ml) eklendi ve bu şekilde de yaklaşık 40 dk. karıştırıldı. Karışımın üzerine MeI (0.12 mol, 7.6 ml) eklendi ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığına çıktıktan sonra bir gece karışması sağlandı. Etil asetatla ekstraksiyon yapıldı ve organik faz tuzlu suyla yıkandı. Susuz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutularak çözücü evaporatörde uzaklaştırılarak turuncu sıvı ürün elde edildi (15.04 g, Verim: %94) [34].

#### 4.4.4 4-Bromo-5-metil-2-feniltiyazol (3.4)



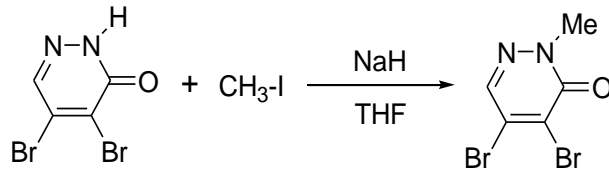
2-Fenil-5-metiltiyazol (86 mmol, 15 g) inert ortamda argon gazı altında 30 dakika karıştırıldı ve ardından 300 ml kuru THF eklenerek sıcaklık 0 °C'ye düşürüldü. Sonra çözeltiliye propilenoksit (137 mmol, 9,58 ml) ve Br<sub>2</sub> (137 mmol, 7 ml) eklenerek reaksiyon bir gece karıştırıldı. Elde edilen çözelti %10'luk Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile muamele edildi. Etil asetatla ekstraksiyon yapıldı ve organik faz %10'luk NaHCO<sub>3</sub> ile bazikleştirildi. Organik faz tuzlu suyla yıkandı ve madde susuz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutularak çözücüsü uçuruldu. Oluşan ürün kolon kromatografisiyle silika jel üzerinden etil asetat-n-hegzan karışımında ayrılarak sarı-katı ürün elde edildi (16.4 g, Verim: %75). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 2.35 (s, 3H, Me), 7.34-7.80 (m, 5H, Ar-H) [34].

#### 4.4.5 5-Metil-2-fenil-4-tiyazolilboronik asit (3.5)



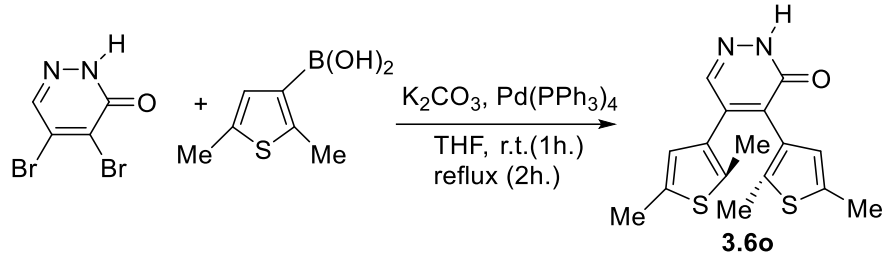
4-Bromo-5-metil-2-feniltiyazol (19,7 mmol, 5 g) inert ortamda argon gazı altında 30 dakika karıştırıldı ve kuru THF (90 ml) eklendi. Daha sonra sıcaklık -63 °C'ye indirilerek n-BuLi'un hegzan çözeltisi (23,6 mmol, 8,97 ml) eklendi ve bu şekilde de yaklaşık 40 dakika karıştırıldı. Karışımın üzerine B(O-iPr)<sub>3</sub> (23,6 mmol, 5,41 ml) eklendi ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığına çıktıktan sonra bir gece karışması sağlandı. Elde edilen çözeltinin çözücüsü uçurularak reaksiyon 0 °C'ye soğutuldu. 3 M HCl ile asitlendirildi. Beyaz katı halinde çöken madde vakumlu süzmeyle alındı. (4.125 g, Verim= %83) (mp:160-162) <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO, ppm): δ 2.73 (s, 3H, Me), 4.80 (geniş, s, 2H, -B(OH)<sub>2</sub>), 7.57-8.10 (m, 5H, Ar-H). FT-IR (ATR) ν /cm<sup>-1</sup>: 3258 (geniş -OH), 2683 (Alifatik -CH) [34].

#### 4.4.6 4,5-Dibromo-2-metil-3(2H)-piridazin-on



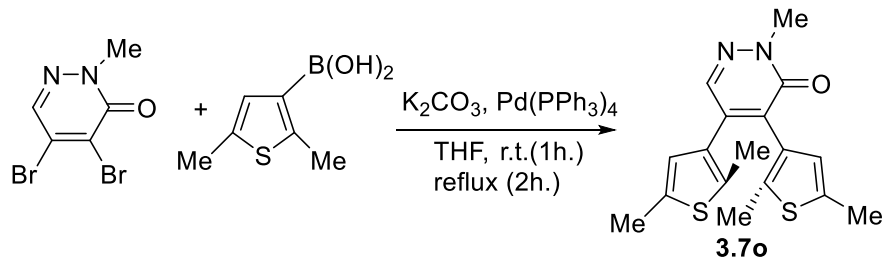
0.1 g (0.23 mmol) piridazin 15 dakika vakumda tutularak argon atmosferinde tutuldu. Üzerine 0.03 g (0.79 mmol) NaH ilave edildi. Ardından yaklaşık 20 ml kuru THF eklendi ve bu şekilde oda sıcaklığında yarım saat döndürüldü. Daha sonra ortama 0.05 ml (0.79 mmol) metil iyodür eklendi ve oda sıcaklığında 2 saat reaksiyon devam etti. Ardından çözelti, 3 saat refluxa bırakıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücüsü uçurularak etil asetat ile ekstraksiyon yapıldı. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutulularak kolon kromatografisi uygulandı. Madde beyaz katı halde %74 verimle 0.078 g olarak elde edildi. <sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 3.73 (s, 3H, Me), 7.72 (s, 1H, -C-H, piridazinon). FT-IR (ATR) ν /cm<sup>-1</sup>: 3074 (Aromatik =CH), 2850-2919 (Alifatik -CH), 1639-1685 (=CO)

#### 4.4.7 4,5-Bis(2,5-dimetiltiyofen-3-il)piridazin-3(2H)-on (3.6o)



4,5-Dibromopiridazin-3(2H)-on, (0.20 g, 0.79 mmol), (2,5-dimetiltiyofen-3-il)boronik asit, (0.37 g, 2.36 mmol), potasyum karbonat (1.08 g, 7.84 mmol), tetrakis(trifenilfosfin)paladyum(0) (0,11 g, 0,095 mmol) ve bir miktar tris(dibenzilidenaseton)dipaladyum(0) 10 ml THF ve 2 ml  $H_2O$  içerisinde 40-50 °C sıcaklıkta 1 saat karıştırıldı ve ardından karışım 2 saat reflux edildi. Reaksiyon takibi TLC ile yapıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım %10'luk  $NaHCO_3$  çözeltisi ile muamele edildi ve etil asetatla ekstrakte edildi. Organik faz doymun  $NaCl$  çözeltisiyle yıkandı ve susuz  $Na_2SO_4$  üzerinden kurutulup süzüldü. Evaporatörde çözücüsü uzaklaştırılan karışım, etil asetat/hegzan kullanılarak silika jel üzerinden kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. Fakat yeterli saflık elde edilemediği için defalarca preparatif TLC uygulandı ve sonunda beyaz katı **3.6o** bileşiği, saf olarak elde edildi. Verim: 0,075 g (30%) e.n.: 134-135 °C.  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ , ppm):  $\delta$  1.92 (3H, s, Me), 2.06 (3H, s, Me), 2.37 (3H, s, Me), 2.35 (3H, s, Me), 6.28 (1H, s, tiyenil-H), 6.52 (1H, s, tiyenil-H), 7.79 (1H, s, piridazinon-H). Hesaplanan  $C_{16}H_{16}N_2OS_2$ : 316.44; ESI-MS:  $m/z=317.0000$  ( $M+H$ )<sup>+</sup>. FT-IR (ATR)  $\nu/cm^{-1}$ : 3288, 2929, 1732, 1638.

#### 4.4.8 4,5-Bis(2,5-dimetiltiyofen-3-il)-2-metilpiridazin-3(2H)-on (3.7o)

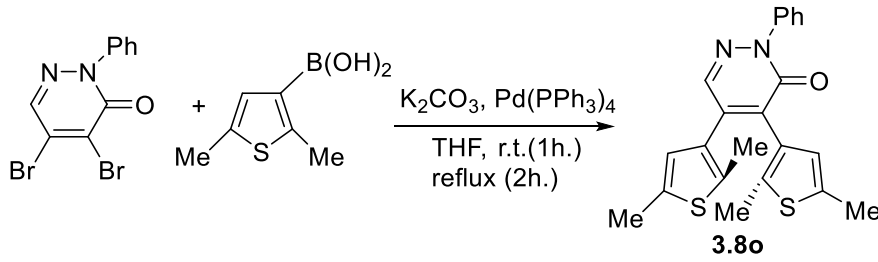


4,5-Dibromopiridazin-3(2H)-on, (0.2 g, 0.75 mmol), (2,5-dimetiltiyofen-3-il)boronik asit, (0.35 g, 2.23 mmol), potasyum karbonat (1.03 g, 7.47 mmol), tetrakis(trifenilfosfin) paladyum (0) (0,10 g, 0,089 mmol) ve bir miktar tris(dibenzilidenaseton)dipaladyum(0) 10 ml THF ve 2 ml  $H_2O$  içerisinde 40-50 °C sıcaklıkta 1 saat karıştırıldı ve ardından karışım 2 saat reflux edildi. Reaksiyon takibi TLC ile yapıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım %10'luk

NaHCO<sub>3</sub> çözeltisi ile muamele edildi ve etil asetatla ekstrakte edildi. Organik faz doygun NaCl çözeltisiyle yıkandı ve susuz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutulup süzüldü. Evaporatörde çözücüsü uzaklaştırılan karışım, etil asetat/hegzan kullanılarak silika jel üzerinden kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. Fakat yeterli saflık elde edilemediği için defalarca preparatif TLC uygulandı ve sonunda beyaz katı **3.7o** bileşiği, saf olarak elde edildi.

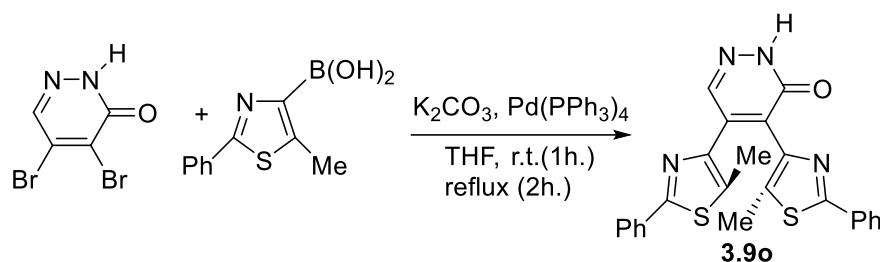
Beyaz katı (0,069 g, 27%), e.n.: 141-143 °C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 1.88 (3H, s, Me), 2.06 (3H, s, Me), 2.35 (3H, s, Me), 2.36 (3H, s, Me), 3.84 (3H, s, N-Me), 6.27 (1H, s, tiyenil-H), 6.52 (1H, s, tiyenil-H), 7.72 (1H, s, piridazinon-H). Hesaplanan C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>OS<sub>2</sub>: 330.09; ESI-MS: m/z= 331.211 (M+H)<sup>+</sup>. FT-IR (ATR) ν /cm<sup>-1</sup>: 3074, 2914, 2944, 1634.

#### 4.4.9 4,5-Bis(2,5-dimetiltiyofen-3-il)-2-fenilpiridazin-3(2H)-on (3.8o)



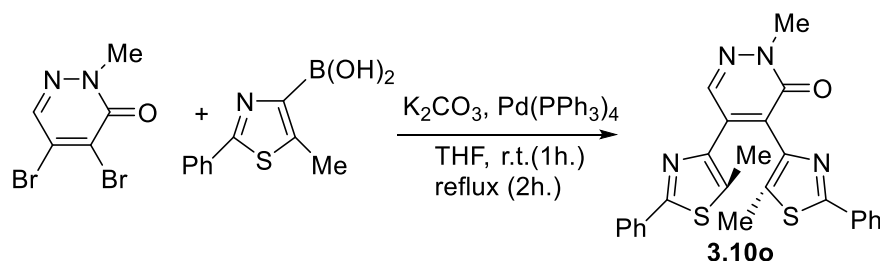
4,5-Dibromopiridazin-3(2H)-on, (0.20 g, 0.64 mmol), (2,5-dimetiltiyofen-3-il)boronik asit, (0.30 g, 1.92 mmol), potasyum karbonat (0.89 g, 6.43 mmol), tetrakis(trifenilfosfin)paladyum(0) (0,09 g, 0,078 mmol) ve bir miktar tris(dibenzilidenaseton)dipaladyum(0) 10 ml THF ve 2 ml H<sub>2</sub>O içerisinde 40-50 °C sıcaklıkta 1 saat karıştırıldı ve ardından karışım 2 saat reflux edildi. Reaksiyon takibi TLC ile yapıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım %10'luk NaHCO<sub>3</sub> çözeltisi ile muamele edildi ve etil asetatla ekstrakte edildi. Organik faz doygun NaCl çözeltisiyle yıkandı ve susuz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutulup süzüldü. Evaporatörde çözücüsü uzaklaştırılan karışım, etil asetat/hegzan kullanılarak silika jel üzerinden kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. Fakat yeterli saflık elde edilemediği için defalarca preparatif TLC uygulandı ve sonunda beyaz katı **3.8o** bileşiği, saf olarak elde edildi. Beyaz katı (0,095 g, 40%), e.n.:97-98 °C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 1.93 (3H, s, Me), 2.11 (3H, s, Me), 2.36 (3H, s, Me), 2.37 (3H, s, Me) 6.33 (1H, s, tiyenil-H), 6.57 (1H, s, tiyenil-H), 7.37-7.71 (5H, m, Ph), 7.88 (1H, s, piridazinon-H). Hesaplanan C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>OS<sub>2</sub>: 392.10; ESI-MS: m/z= 393.1097 (M+H)<sup>+</sup>. FT-IR (ATR) ν /cm<sup>-1</sup>: 3064, 2854, 2916, 1651.

#### 4.4.10 4,5-Bis(5-metil-2-feniltiyazol-4-il)piridazin-3(2H)-on (3.9o)



4,5-Dibromopiridazin-3(2H)-on, (0.20 g, 0.79 mmol), (2,5-dimetiltiyofen-3-il)boronik asit, (0.5 g, 2.36 mmol), potasyum karbonat (1.09 g, 7.88 mmol), tetrakis(trifenilfosfin)paladyum(0) (0.11 g, 0.095 mmol) ve bir miktar tris(dibenzilidenaseton)dipaladyum(0) 10 ml THF ve 2 ml H<sub>2</sub>O içerisinde 40-50 °C sıcaklıkta 1 saat karıştırıldı ve ardından karışım 2 saat reflux edildi. Reaksiyon takibi TLC ile yapıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım %10'luk NaHCO<sub>3</sub> çözeltisi ile muamele edildi ve etil asetatla ekstrakte edildi. Organik faz doygun NaCl çözeltisiyle yıkandı ve susuz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutulup süzüldü. Evaporatörde çözücüsü uzaklaştırılan karışım, etil asetat/hegzan kullanılarak silika jel üzerinden kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. Fakat yeterli saflık elde edilemediği için defalarca preparatif TLC uygulandı ve sonunda beyaz katı **3.9o** bileşiği, saf olarak elde edildi.. Beyaz katı (0,1 g, 35%), e.n.: 152-153 °C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 2.05 (3H, s, Me), 2.31 (3H, s, Me), 7.31-7.42 (5H, m, 2xPh), 7.70-7.86 (5H, m, 2xPh), 6.99 (1H, s, N-H), 8.12 (1H, s, piridazinon-H). Hesaplanan C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>: 442.56; ESI-MS: m/z= 443.3161 (M+H)<sup>+</sup>. FT-IR (ATR) ν /cm<sup>-1</sup>: 3366, 2920, 1734, 1638.

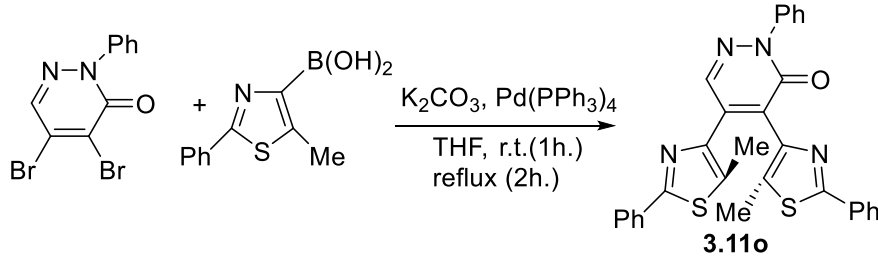
#### 4.4.11 4,5-Bis(5-metil-2-feniltiyazol-4-il)- 2-metilpiridazin-3(2H)-on (3.10o)



4,5-Dibromopiridazin-3(2H)-on, (0.20 g, 0.75 mmol), (2,5-dimetiltiyofen-3-il)boronik asit, (0.49 g, 2.24 mmol), potasyum karbonat (1.03 g, 6.89 mmol), tetrakis(trifenilfosfin)paladyum(0) (0.10 g, 0.089 mmol) ve bir miktar tris(dibenzilidenaseton)dipaladyum(0) 10 ml THF ve 2 ml H<sub>2</sub>O içerisinde 40-50 °C sıcaklıkta 1 saat karıştırıldı ve ardından karışım 2 saat reflux edildi. Reaksiyon

takibi TLC ile yapıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım %10'luk NaHCO<sub>3</sub> çözeltisi ile muamele edildi ve etil asetatla ekstrakte edildi. Organik faz doygun NaCl çözeltisiyle yıkandı ve susuz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutulup süzüldü. Evaporatörde çözücüsü uzaklaştırılan karışım, etil asetat/hegzan kullanılarak silika jel üzerinden kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. Fakat yeterli saflık elde edilemediği için defalarca preparatif TLC uygulandı ve sonunda beyaz katı **3.10o** bileşiği, saf olarak elde edildi. Beyaz katı (0,109 g, 44%), e.n.: 185-187 °C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 1.96 (3H, s), 2.17 (3H, s, Me), 3.84 (3H, s, Me), 7.25-7.79 (10H, m, 2xPh), 8.00 (1H, s, piridazinon-H). Hesaplanan C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>OS<sub>2</sub>: 456,11; ESI-MS: m/z= 457,2844 (M+H)<sup>+</sup>. FT-IR (ATR) ν/cm<sup>-1</sup>: 3059, 2918, 1643.

#### 4.4.12 4,5-Bis(5-metil-2-feniltiyazol-4-il)-2-fenilpiridazin-3(2H)-on (3.11o)



4,5-Dibromopiridazin-3(2H)-on (**1**) (0.20 g, 0.64 mmol), (2,5-dimetiltiyofen-3-il)boronik asit (**4**) (0.42 g, 1.93 mmol), potasyum karbonat (0.89 g, 6.4 mmol), tetrakis(trifenilfosfin)paladyum(0) (0,09 g, 0,08 mmol) ve bir miktar tris(dibenzilidenaseton)dipaladyum(0) 10 ml THF ve 2 ml H<sub>2</sub>O içerisinde 40-50 °C sıcaklıkta 1 saat karıştırıldı ve ardından karışım 2 saat reflux edildi. Reaksiyon takibi TLC ile yapıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım %10'luk NaHCO<sub>3</sub> çözeltisi ile muamele edildi ve etil asetatla ekstrakte edildi. Organik faz doygun NaCl çözeltisiyle yıkandı ve susuz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutulup süzüldü. Evaporatörde çözücüsü uzaklaştırılan karışım, etil asetat/hegzan kullanılarak silika jel üzerinden kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. Fakat yeterli saflık elde edilemediği için defalarca preparatif TLC uygulandı ve sonunda beyaz katı **3.11o** bileşiği, saf olarak elde edildi. Beyaz katı (0,096g, 40%), e. n. : 146-147°C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 2.02 (3H, s, Me), 2.25 (3H, s, Me), 7.24-7.82 (15H, m, 3xPh), 8.17 (1H, s, piridazinon-H). Hesaplanan C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>OS<sub>2</sub>: 518.12; ESI-MS: m/z= 520.0548 (M+H)<sup>+</sup>. FT-IR (ATR) ν/cm<sup>-1</sup>: 3061, 2918, 1652.

## BÖLÜM 5

### SONUÇLAR

Bu tez kapsamında; Bölüm 2 kısmındaki çalışmalar sonucunda, bitiyazol birimi içeren beş yeni diariletan türevi çok basamaklı tepkimeler sonucu sentezlenmeye çalışıldı ancak bunlardan sadece **2.9o**, **2.10o** ve **2.11oo** bileşikleri saf olarak elde edilebildi. Elde edilen bu üç bileşiğin fotokromik ve floresans özellikleri ayrıntılı bir şekilde araştırıldı. Bitiyazol içeren diariletanların **2.9o**, **2.10o** ve **2.11oo** çözelti içerisinde dönüşümlü olarak UV ve görünür ışığa maruz bırakılmaları durumunda tersinir fotokromizm (fotokromik dönüşüm) ve floresans dönüşüm sergilediği görüldü.

**O-** formlar (**2.9o**, **2.10o** ve **2.11oo**) floresans aktifken **c-** formların (**2.9c**, **2.10c** ve **2.11co**) floresans inaktif olduğu görüldü. Söz konusu floresans dönüşüm (fluorescence switch), iki nedenden dolayı meydana geliyor olabilir. Birincisi; kapalı halka izomerinde floresans bitiyazol biriminden diariletan çekirdeğine doğru molekül içi FRET-tipi enerji transferinin olması. İkinci olarak da; açık halka izomerinden kapalı halka izomerine dönüşümü sonucunda yapının değişmesinden dolayı floresans olan bitiyazol biriminin floresans özelliğini kaybetmiş olması olabilir.

Fotokromik ligantlara (**2.9o**, **2.10o** ve **2.11oo**) çeşitli metal iyonların eklenmesinin, bileşiklerin absorpsiyon ve floresans spektrumlarına belirli oranlarda etki ettiği görüldü. **2.9c** (pss), **2.10c** (pss) ve **2.11co** (pss) bileşik çözeltilerine metal katyonlarının eklenmesi söz konusu bileşiklerin absorpsiyon spektrumlarında genel olarak çok az etkilere sebep oldu. Bunlara istisna olarak **2.9c** (pss) ve **2.10c** (pss)'de  $\text{Co}^{2+}$  iyonu absorpsiyon şiddetlerini yükseltirken,  $\text{Ag}^{1+}$  ve  $\text{Cu}^{2+}$  iyonları **2.9c** (pss)'nin absorpsiyon şiddetini oldukça düşürdü.

Bitiyazol içeren diariletanlara çeşitli metal iyonların eklenmesinin, bileşiklerin floresans spektrumlarını farklı şekillerde etkilediği görüldü. Bazı metal iyonlarının floresanslığı sönmülediği görüldü. Bitiyazol içeren diariletanlara **2.9o-2.11o** metal iyonların eklenmesiyle

gerçekleşen floresans sönmürlenme etkisinin, literatürdeki benzer çalışmaların ışığında, ligant-metal yük transfer etkileşimlerinden (LMCT) kaynaklanmış olabileceği düşünüldü.

Bu metal iyonlarından;  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Fe}^{3+}$  iyonlarının her üç bitiyazol bileşiğinin floresansını önemli derecede baskıladığı görüldü. Bu nedenle bu bileşiklerin çözelti içerisinde bu metalleri tanıma amaçlı (metal sensörler) kullanılabileceği öngörüldü.

Diğer taraftan Bölüm 3 kapsamında; 4,5-dibromo-3(2H)-on (N-H) ve bunların N-Me ve N-Ph türevleriyle, (2,5-dimetil-3-tiyofenil)boronik asit ve(ya) (5-metil-2-fenil-4-tiyazolil)boronik asitlerin Suzuki eşleşme reaksiyonları sonucunda, altı yeni diarilpiridazinon türevi sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin fotokromik ve floresans özellikleri incelendi. Diarilpiridazinonların çözelti içerisinde UV ve görünür ışığa dönüşümlü olarak maruz bırakıldıklarında tersinir foto reaksiyon verdikleri görüldü.

Bileşiklerin piridazin-3-on halkası üzerindeki azot atomuna bağlı hidrojenin (N-H), N-Me ve N-Ph olacak şekilde yer değiştirmesi, bileşiklerin **c**- formlarına ait absorpsiyon  $\lambda_{\text{max}}$  değerlerinin az da olsa uzun dalga boylara (batokromik etki) kaymasına neden oldu. Bu durum DFT hesaplamaları ile teorik olarak da hesaplandı ve teorik verilerin de bunu desteklediği görüldü.

Piridazinon halkasındaki C4 ve C5 karbonlarına bağlı 2,5-dimetiltiyenil gruplarının, 5-metil-2-feniltiyazolil grupları ile yer değiştirmesi, söz konusu bisarilpiridazinon türevlerinin halka kapalı formlarda (**c**- formlar), ~20-29 nm kadar batokromik kaymaya neden olduğu görüldü. Bu kayma, tiyazol halkasındaki fenil gruplarının **c**-formlarda daha büyük konjugasyona neden olmasıyla açıklandı.

Çözücü polarite artışı, halka kapalı formların absorpsiyon bantlarına ait  $\lambda_{\text{max}}$  değerlerinin az da olsa kısa dalga boyuna kaymasına neden oldu (negatif solvatokromizm); bu durum piridazinonlara ait **c**- formların dipolar karaktere sahip olmalarına bağlandı.

Diarilpiridazinonların halka açık formlarının, 302 nm'de uyarıldıklarında, 400-480 nm bölgesinde floresanslık sergiledikleri görüldü. Halka kapanma foto reaksiyonları sırasında, emisyon bantlarının şiddetlerinde foto reaksiyonun ilerleyişine bağlı olarak gittikçe azalmalar



olduğu görüldü ve bu azalmaların özellikle Ph- grubu içeren izomerlerde **3.8o-3.11o** bileşiklerinde daha fazla olduğu görüldü.

**3.10o ve 3.11o** bileşiklerinin, göreceli olarak daha büyük absorpsiyon ve emisyon spektral değişmeler sergiledikleri ve bunların halka kapanma foto reaksiyonlarına ait kuantum verimlerinin de diğer piridazinonlara kıyasla nispeten daha yüksek olduğu görüldü. Fenil tiyazol grubu içeren piridazinonların **3.9o, 3.10o ve 3.11o** kuantum verimlerinin ( $\Phi_{O\rightarrow C}$ 'ler sırasıyla 0.46, 0.47 ve 0.53); tiyofen grubu içeren piridazinonlara kıyasla **3.6o, 3.7o ve 3.8o** daha büyük halka kapanma kuantum verimlerine ( $\Phi_{O\rightarrow C}$ 'ler sırasıyla 0.13, 0.28 ve 0.32) sahip oldukları görüldü. Bu durum, tiyazol halkasındaki N atomu ile piridazinon halkasındaki H atomunun (C<sub>6</sub>-H) muhtemel hidrojen bağı etkileşimi sonucu (=N.....H-C), bileşiğin antiparalel konformasyona zorlanmasıyla açıklandı.

Piridazinon **3.10o**'nun toluen içerisinde 365 nm ile yapılan foto reaksiyonuna ilişkin halka kapanma (**o-** form  $\rightarrow$  **c-** form) dönüşüm oranı %94 olarak tespit edildi.



## KAYNAKLAR

- [1] **Bouas-Laurent H and Dürr H** (2001) Organic Photochromism. *Pure Appl. Chem.*, 73:639- 665.
- [2] **Fritzsche J** (1867) *Comptes Rendus Acad. Sci.*, Paris, 69:1035.
- [3] **Ter Meer E** (1876) *Über Dinitroverbindungen der Fettreihe. Annalen. Chem.*, 181:1-22.
- [4] **Phipson T L** (1881) *Chem. News*, 43:283.
- [5] a) **Hirshberg Y** (1950) *Compt. Rend. Acad. Sci.*, Paris, 231:903. b) **Hirshberg Y** (1956) Reversible Formation and Eradication of Colors by Irradiation at Low Temperatures. *A Photochemical Memory Model. J. Am. Chem. Soc.*, 78:2304-2312.
- [6] **Yokoyama Y** (2000) Fulgides for Memories and Switches. *Chem. Rev.*, 100:1717-1739.
- [7] **Yokoyama Y and Kose M** (2004) Fulgides and Related Systems. *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, 86:1-13.
- [8] **Irie M** (2000) Diarylethenes for Memories and Switches. *Chem. Rev.*, 100:1685-1716.
- [9] **Tian H, Zhang J** (2016) *Photochromic Materials: Preparation, Properties and Applications* John Wiley & Sons, Wiley Publisher, New York, 369.
- [10] **Irie M, Fukaminato T, Matsuda K and Kobatake S** (2014) Photochromism of Diarylethene Molecules and Crystals: Memories, Switches, and Actuators. *Chemical Reviews*, 114:12174–12277.
- [11] **Heller H G** (1994) Fulgides and related systems. *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, chapter 13.
- [12] **Klukowska A** (2004) Switching Hybride Polymers with Physically and Covalently Entrapped Organic Photochromes. PhD Thesis, Der Bayerischen Julius Maximilians Universität, Fakultät für Chemie und Pharmazie, Würzburg, 127.
- [13] **Verhoeven J W** (1996) Glossary of Terms used in Photochemistry. *Pure Appl. Chem.*, 68:2223
- [14] **Braun A, Maurette M T and Oliveros E** (1991) *Photochemical Technology*. Wiley, Chichester.
- [15] **Heller H G and Langan J R** (1981) *J. Chem. Soc. Perkin Trans*, 2:341

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [16] **Yokohama Y, Hayata H and Ito H Kurita** (1990) Photochromism of a Furylfulgide, 2-[1-(2,5-Dimethyl-3-furyl)ethylidene]-3-isopropylidenesuccinicAnhydride in Solvents and Polymer Films. *Y. Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63(10):1607-1610
- [17] **Heller H G** (1993) *EPA Newsletter*, 47:44
- [18] **Feringa B L, Jager W F and Lange B D** (1992) Organic Materials for Reversible Optical Data Storage. *Tetrahedron*, 49(37):8267-8310
- [19] **Tsujioka T, Kume M, Irie M** (1996) Optical Density Dependence of Write/Read Characteristics in Photon-Mode Photochromic Memory. *M. Jpn. J. Appl. Phys.*, 35:1347-4065
- [20] **Tsvigoulis G M, Lehn J M** (1995) Photonic Molecular Devices: Reversibly Photoswitchable Fluorophores for Nondestructive Readout for Optical Memory. *Angewandte Chemie International Edition*, 34(10):1119–1122.
- [21] **Wang R, Pu S, Liu G and Cui S** (2012) The effect of the formyl group position upon asymmetric isomeric diarylethenes bearing a naphthalene moiety. *Beilstein J Org Chem.*, 8:1018–1026.
- [22] **Yagi K, Soong C F and Irie M** (2001) Synthesis of Fluorescent Diarylethenes Having a 2,4,5-Triphenylimidazole Chromophore. *J. Org. Chem.*, 66 (16):5419–5423
- [23] **Osuka A, Fujikane D, Shinmori H, Kobatake S, Irie M** (2001) Synthesis and Photoisomerization of Dithienylethene-Bridged Diporphyrins. *J. Org. Chem.*, 66(11):3913-3923
- [24] **Kawai T, Sasaki T and Irie M** (2001) A Photoresponsive Laser Dye Containing Photochromic Dithienylethene Units. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 711.
- [25] **Giordano L, Macareno J, Song L, Jovin T M and Irie M, Jares-Erijman E A** (2000) Fluorescence Resonance Energy Transfer Using Spiropyran and Diarylethene Photochromic Acceptors. *Molecules*, 5:591.
- [26] **Norsten T B and Branda N R** (2001) Axially Coordinated Porphyrinic Photochromes for Non-destructive Information Processing. *Adv. Mater.*, 13(5):347-49
- [27] **M.-S. Kim, T. Kawai, M. Irie** (2001) Synthesis of fluorescent amorphous diarylethenes. *Chem. Lett.*, 7:702-703.
- [28] **Matsuda K and Irie M** (2001) Photochromism of diarylethenes with two nitronyl nitroxides: photoswitching of an intramolecular magnetic interaction. *Chemistry*, 17;7(16):3466-73
- [29] **Soh N, Yoshida K, Nakajima H, Nakano K, Imato T, Fukaminato T and Irie M** (2007) A fluorescent photochromic compound for labeling biomolecules. *Chem. Commun.*, 28(48):5206.

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [30] **Zou Y, Yi T, Xiao S, Li F, Li C, Gao X, Wu J, Yu M. and Huang C** (2008) Amphiphilic diarylethene as a photoswitchable probe for imaging living cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 130(47):15750.
- [31] **Yun C, You J, Kim J, Huh J and Kim E** (2009) Photochromic fluorescence switching from diarylethenes and its applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 10:111–129.
- [32] **Nakashima T, Atsumi K, Kawai S, Nakagawa T, Hasegawa Y and Kawai T** (2007) Photochromism of Thiazole-Containing Triangle Terarylenes. *European Journal of Organic Chemistry*, 3212-3218.
- [33] **Nakagawa H, Kawai S, Nakashima T, Kawai T** (2009) Synthesis and Photochemical Reactions of Photochromic Terarylene Having a Leaving Methoxy Group. *Organic Letters*, 11(7):1475-1478.
- [34] **Morinaka K, Ubukata T and Yokoyama Y** (2009) Structurally versatile novel photochromic bisarylindenone and its acetal: achievement of large cyclization quantum yield. *Organic Letters*, 11:3890–3893.
- [35] **Ogawa H, Takagi K, Ubukata T, Okamoto A, Yonezawa N, Delbaere S and Yokoyama Y** (2012) Bisarylindenols: fixation of conformation leads to exceptional properties of photochromism based on  $6\pi$ -electrocyclization. *Chemical Communication*, 48:11838-11840.
- [36] **Poon C, Lam W, Wong H and Yam V W** (2010) A Versatile Photochromic Dithienylethene-Containing  $\pi$ -Diketonate Ligand: Near-Infrared Photochromic Behavior and Photoswitchable Luminescence Properties upon Incorporation of a Boron(III) Center. *Journal of the American Chemical Society*, 132:13992–13993.
- [37] **Chan J C, Lam W H, Wong H, Zhu N, Wong W and Yam V W** (2011) Diarylethene-Containing Cyclometalated Platinum(II) Complexes:Tunable Photochromism via Metal Coordination and Rational Ligand Design. *Journal of the American Chemical Society*, 133:12690–12705.
- [38] **Kitai J, Kobayashi T, Uchida W, Hatakeyama M, Yokojima S, Nakamura S and Uchida K** (2012) Photochromism of a Diarylethene Having an Azulene Ring. *Journal of Organic Chemistry*, 77:3270–3276.
- [39] **Kose M, Şekerci C Y, Suzuki K and Yokoyama Y** (2011) Synthesis of photochromic 2,3-bis(5-methyl-2-phenyl-4-thiazolyl)-1,4-naphthoquinone derivatives. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 219:58–61.
- [40] **Kose M, Orhan E, Suzuki K, Tutar A, Ünlü C S and Yokoyama Y** (2013) Preparation and photochromic properties of 2,3-bisarylbenz[f]indenones. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 257:50– 53.

## KAYNAKLAR (devam ediyör)

- [41] **Krayushkin M M, Pashchenko D V, Lichitsky B V, Irie M, Vorontsiva L G and Starikova Z A** (2007) Synthesis of photochromic dihetarylethenes with a cyclopentenedione bridge fragment. *Mendeleev Commun.*, 17:301-302.
- [42] **Krayushkin M. M, Pashchenko D V, Lichitsky B V, Nabatov B V, Komogortsev A N, Vorontsova L G and Starikova Z A** (2008) Synthesis and properties of dihetaryl-substituted furanones 2. Synthesis and photochromic properties of dithienylethenes with the pyridazinones bridge. *Russian Chemical Bulletin*, 57(10):2168-2174.
- [43] **Stevenson T M, Crouse B A, Thieu T V, Gebreysus C, Finkelstein B L, Sethuraman M R, Dubas-Cordery C M and Piotrowski D L** (2005) Application of Cross-Coupling and Metalation Chemistry of 3(2H)-Pyridazinones to Fungicide and Herbicide Discovery. *J. Heterocyclic Chem.*, 42:427.
- [44] **Hosseinian A, Mahjoub A R and Movahedi M** (2010) Using a bithiazole Complex as Precursor to Synthesis of CdO-CdS Nanocomposite via Direct Thermal Decomposition. *International Journal of Nano Dimension*, 1(1): 65-76.
- [45] (a) **Hu H, Zhu M, Meng X, Zhang Z, Wei K and Guo Q** (2007) Optical switching and fluorescence modulation properties of photochromic dithienylethene derivatives. *J Photochem Photobiol A Chem.*, 189:307–313. (b) **Cui S, Liu G, Pu S, Chen B** (2013) A highly selective fluorescent probe for Zn<sup>2+</sup> based on a new photochromic diarylethene with a di-2-picolyamine unit. *Dyes and Pigments*, 99:950-6. (c) **Zhang C, Pu S, Sun Z, Fan C, Liu G** (2015) Highly sensitive and selective fluorescent sensor for zinc ion based on a new diarylethene with a thiocarbamide unit. *J Phys Chem B*, 119:4673–4682.
- [46] **Liu H and Chen Y** (2009) A bifunctional metal probe with independent signal outputs and regulable detection limits. *Eur J Org Chem.*, 30:5261–5265.
- [47] **Liu W, Pu S, Jiang D, Cui S, Liu G and Fan C** (2011) Fluorescent probes for Al(III) and Cr(III) based on a photochromic diarylethene bearing a fluorescent rhodamine unit. *Microchim Acta.*, 174:329–336.
- [48] **Hanazawa M, Sumiya R, Horikawa Y and Irie M** (1992) Thermally irreversible photochromic systems. Reversible photocyclization of 1,2-Bis(2-methylbenzo-[b]thiophen-3-yl)perfluorocycloalkene derivatives. *J Chem Soc Chem Commun.*, 206–207.
- [49] **Truong T, Alvarado J, Tran L D and Daugulis O** (2010) Nickel, manganese, cobalt, and iron-catalyzed deprotonative arene dimerization. *Organic Letters*, 12:1200–1203.
- [50] (a) **Uehara S, Hiromoto Y, Minkovska S, Suzuki K, Ubukata T and Yokoyama Y** (2012) Photochromic behavior of a bisthienylethene bearing Cu(I)-1,10-phenanthroline complexes. *Dyes and Pigments*, 92:861-867. (b) **Kose M** (2004) Novel sulfoxide-introducing reaction and photochromic reactions of ethenylsulfinyl derivatives of dithienylethenes. *J Photochem Photobiol A Chem.*, 165:97-102.

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [51] **Tao T, Peng Y-X, Huang W and You X-Z** (2013) Coplanar bithiazole-centered heterocyclic aromatic fluorescent compounds having different donor/acceptor terminal groups. *J Org Chem.*, 78:2472-2481.
- [52] **Fukaminato T** (2011) Single-molecule fluorescence photoswitching: Design and synthesis of photoswitchable fluorescent molecules. *J Photochem Photobiol C: Photochem Rev.*, 12:177-208.
- [53] **Giordano L, Macareno J, Song L, Jovin T M, Irie M and Jares-Erijman E A** (2000) Fluorescence Resonance Energy Transfer Using Spiropyran and Diarylethene Photochromic Acceptors. *Molecules*, 5(3):591-593.
- [55] **Rubat C, Coudert P, Refouvelet B, Tronche P, Bastide P and Bastide J** (1990) Anticonvulsant Activity of 3-Oxo-5-substituted Benzylidene-6-methyl- (4H)-2-pyridazinylacetamides and 2 Pyridazinylacetylhydrazides. *Chem. Pharm. Bull.*, 38 (11):3009–3013.
- [56] **Sircar I, Weishaar R E, Kobylarz D, Moos W H and Bristol J A** (1987) Cardiotonic agents. 7. Inhibition of separated forms of cyclic nucleotide phosphodiesterase from guinea pig cardiac muscle by 4,5-dihydro-6-[4-(1H-imidazol-1-yl)phenyl]-3(2H)-pyridazinones and related compounds. Structure-activity relationships and correlation with in vivo positive inotropic activity. *J. Med. Chem.*, 30:1955–1962.
- [57] **Longo J G, Verde I, Castro M E** (1993) Pyridazine derivatives XIV. Study of the vasorelaxant action of 6-aryl-5-piperidino-3-hydrazinopyridazines in isolated rat thoracic aorta: Comparison with hydralazine. *J. Pharm. Sci.*, 82:286–290.
- [58] **Akahane A, Katayama H and Mitsunaga T** (1999) Discovery of 6-oxo-3-(2-phenylpyrazolo[1,5-a]pyridin-3-yl)-1(6H)- pyridazinebutanoic acid (FK 838): a novel non-xanthine adenosine A1 receptor antagonist with potent diuretic activity. *J. Med. Chem.*, 42:779–783.
- [59] **Livermone D G H, Bethell R C and Cammack N** (1993) Synthesis and anti-HIV-1 activity of a series of imidazo[1,5-b]pyridazines *J. Med Chem.*, 36:3784–3794.
- [60] **Malinka W, Redzicka A and Lozach O** (2004) New derivatives of pyrrolo[3,4-d]pyridazinone and their anticancer effects. *Il Farmaco*, 59:457–462.
- [61] **Abouزيد K, Hakeem M A, Khalil O and Maklad Y** (2008) Y. Pyridazinone derivatives: Design, synthesis, and in vitro vasorelaxant activity. *Bioorg. Med. Chem.*, 16:382–389.
- [62] **Combs D W, Rampulla M S, Bell S C, Klaubert D H, Tobia A J, Falotico R, Haertlein B, Weiss C L and Moore J B** (1990) 6-Benzoxazinylpyridazin-3-ones: Potent, long-acting positive inotrope and peripheral vasodilator agents. *J. Med. Chem.*, 22:380–386.

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [63] **Robertson D W, Jones N D, Krushinski J H, Pollock G D, Swartzendruber J K and Hayes J S** (1987) Molecular structure of the dihydropyridazinone cardiotoxic 1,3-dihydro-3,3-dimethyl-5-(1,4,5,6-tetrahydro-6-oxo-3-pyridazinyl)-2H-indol-2-one, a potent inhibitor of cyclic AMP phosphodiesterase. *J. Med. Chem.*, 30:623–627.
- [64] **Archan S and Toller W** (2008) Levosimendan: current status and future prospects. *Curr. Opin. Anesthesiol.*, 21 (1):78–84.
- [65] **Coelho A, Sotelo E and Ravina E** (2003) Pyridazine derivatives. Part 33: Sonogashira approaches in the synthesis of 5-substituted-6-phenyl-3(2H)-pyridazinones. *Tetrahedron*, 59:2477–2484.
- [66] **Siddiqui A A, Ahmad S R, Hussain S A, M S Mir, S A Hussain, M Raish and R K** (2008) Synthesis and invitro antifungal activity of 6- substituted-phenyl-2-[(4'-substitutedphenyl-5'-thioxo)-1,2,4-triazol-3-yl]-methyl}-2,3,4,5-tetrahydropyridazin-3 one derivatives. *Acta. Pol. Pharm.*, 65 (2):223–228.
- [67] **Siddiqui A A, Ashok and Wani S M** (2004) *Ind. J. Heterocycl. Chem.*, 13:257–260.
- [68] **Yang M Y and Zhou Y** (2013) Study on Novel Photochromic Systems Based on Chromophores with Six-membered Ring as Central Ethene Bridge. PhD Thesis, Ecole Doctorale Sciences Pratiques, Cachan, Fransa, 188.
- [69] **Mornika K, Ubutaka T and Yokoyama Y** (2009) Structurally versatile novel photochromic bisarylintetone and its acetyl achievement of large cyclization quantum yield. *Organic Letter.*, (11): 3890-3893.
- [70] **Köse M, Şekerci C.Y, Suzuki K and Yokoyama Y** (2011) Synthesis of photochromic 2,3 bis(5-methyl-2-phenyl-4-thiazolyl)-1,4-naphthoquinone derivatives. *J.Photochem. and Photobiology.*, (219): 58-61.
- [71] **Ko C C, Lam W H and Yam V W W** (2008) Photochromic oligothienoacene derivatives with photo-switchable luminescence properties and computational studies. *Chem. Commun.*, 5203-5205.
- [72] **Kose M and Orhan E** (2009) Comparison of photochromic properties and thermal stabilities of fulgide, fulgimide, and benzimidazole[1,2-a]pyrrolidine-2-one derivatives. *Turk. J. Chem.*, 33:579–588.
- [73] **Kobatake S, Terakawa Y and Imagawa H** (2009) Solvent effect on photochromism of a dithienylperfluorocyclopentene having diethylamino group. *Tetrahedron*, 65:6104–6108.
- [74] (a) **Reichardt C** (1994) Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators. *Chem. Rev.*, 94:2319-2358. (b) **Tian W, Tian J** (2014) An insight into the solvent effect on photo- solvato-chromism of spiropyran through the perspective of intermolecular interactions. *Dyes and Pigments*, 105:66-74.



## KAYNAKLAR (devam ediyor)

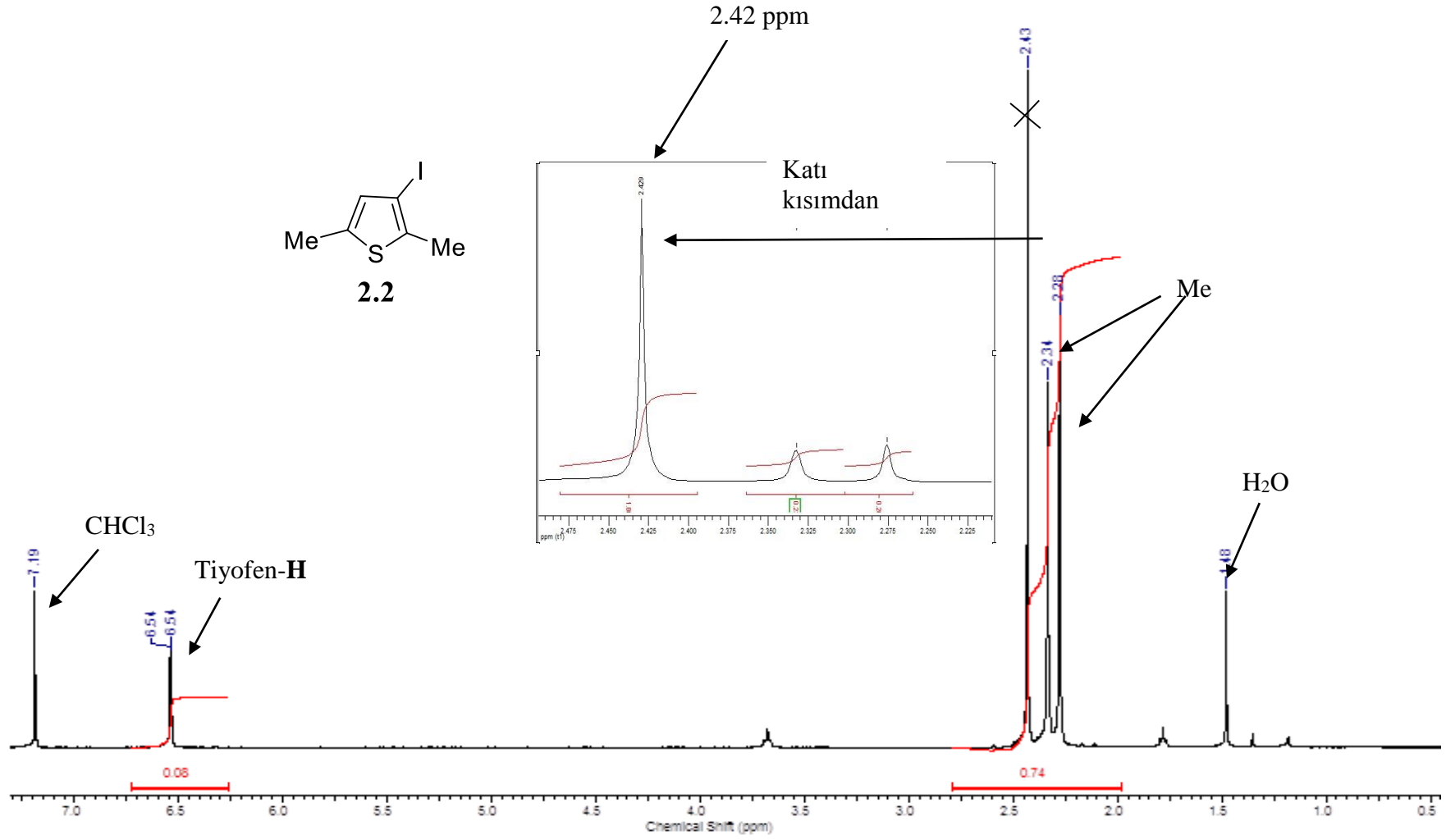
- [75] **Fukaminato T** (2011) Single-molecule fluorescence photoswitching: Design and synthesis of photoswitchable fluorescent molecules. *J. Photochem. Photobiol., C: Photochem. Rev.*, 12(3):177-208.
- [76] (a) **Fernández-Acebes A and Lehn J M** (1999) Optical Switching and Fluorescence Modulation Properties of Photochromic Metal Complexes Derived from Dithienylethene Ligands. *Chem. Eur. J.*, 5:3285. (b) **Liu H H, Chen Y** (2009) The Photochromism and Fluorescence of Diarylethenes with a Imidazole Bridge 22 Unit: A Strategy for the Design of Turn-on Fluorescent Diarylethene System. *J. Photochem. Photobiol. A*, 113 (19):5550–5553.
- [77] **H G Heller and Langan R** (1981) Photochromic heterocyclic fulgides. Part 3. The use of (E)- $\alpha$ -(2,5-dimethyl-3-furylethylidene)(isopropylidene)succinic anhydride as a simple convenient chemical actinometer. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 341-343.
- [78] (a) **Uchida K, Nakayama Y and Irie M** (1990) Thermally irreversible photochromic systems. Reversible photocyclization of 1,2-bis(benzo(b)thiophen-3-yl)ethene derivatives. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63:1311-1315. (b) **Irie M, Miyatake O, Uchida K** (1992) Blocked Photochromism of diarylethenes. *J. Am. Chem. Soc.*, 114:8715-8716.
- [79] **Matsuda K and Irie M** (2003) The use of Diarylethene Derivatives for Photo-switching. *TCI Mail*, 120:2-12.



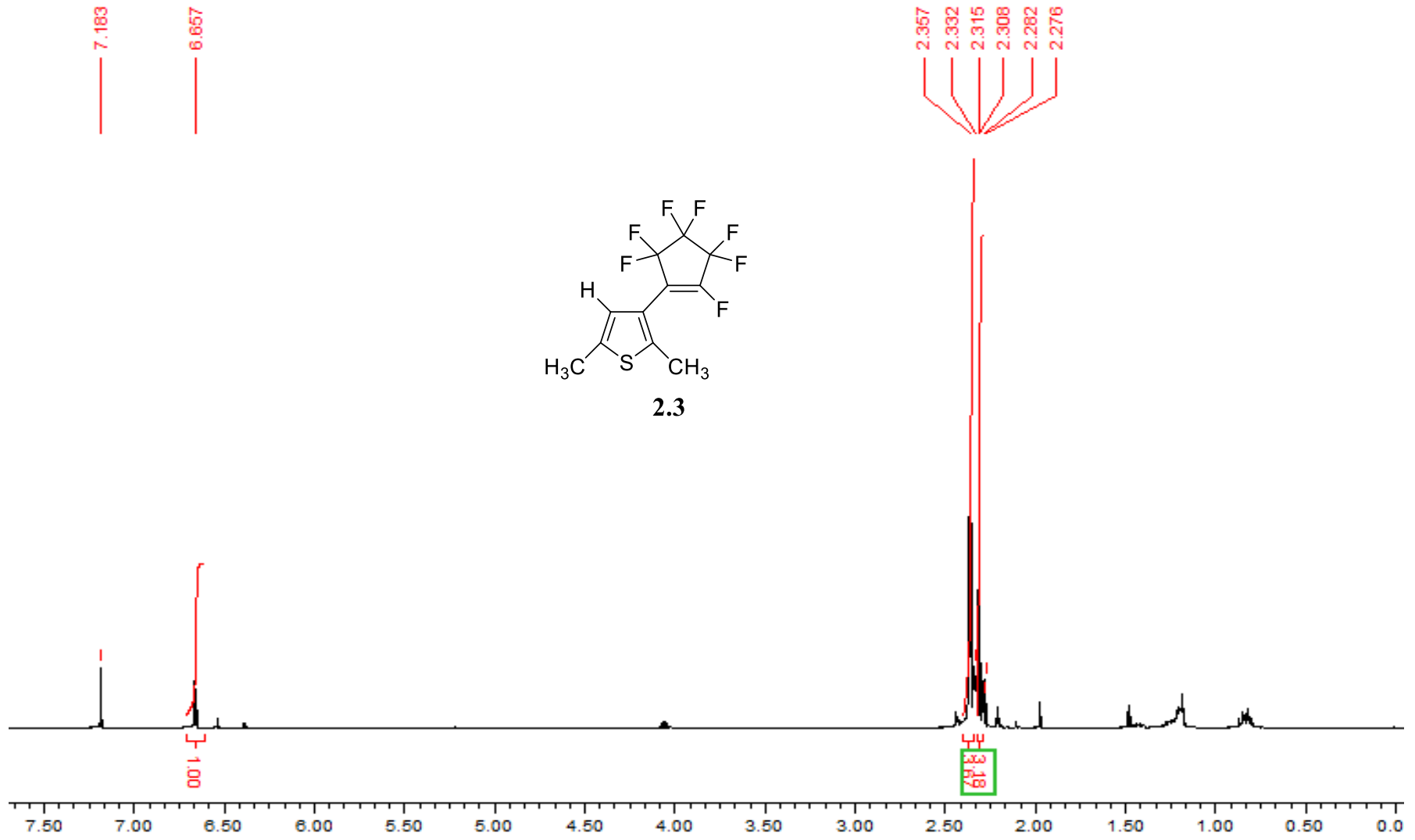
## **EK AÇIKLAMALAR A**

### **SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN <sup>1</sup>H-NMR, KÜTLE VE IR SPEKTRUMLARI**

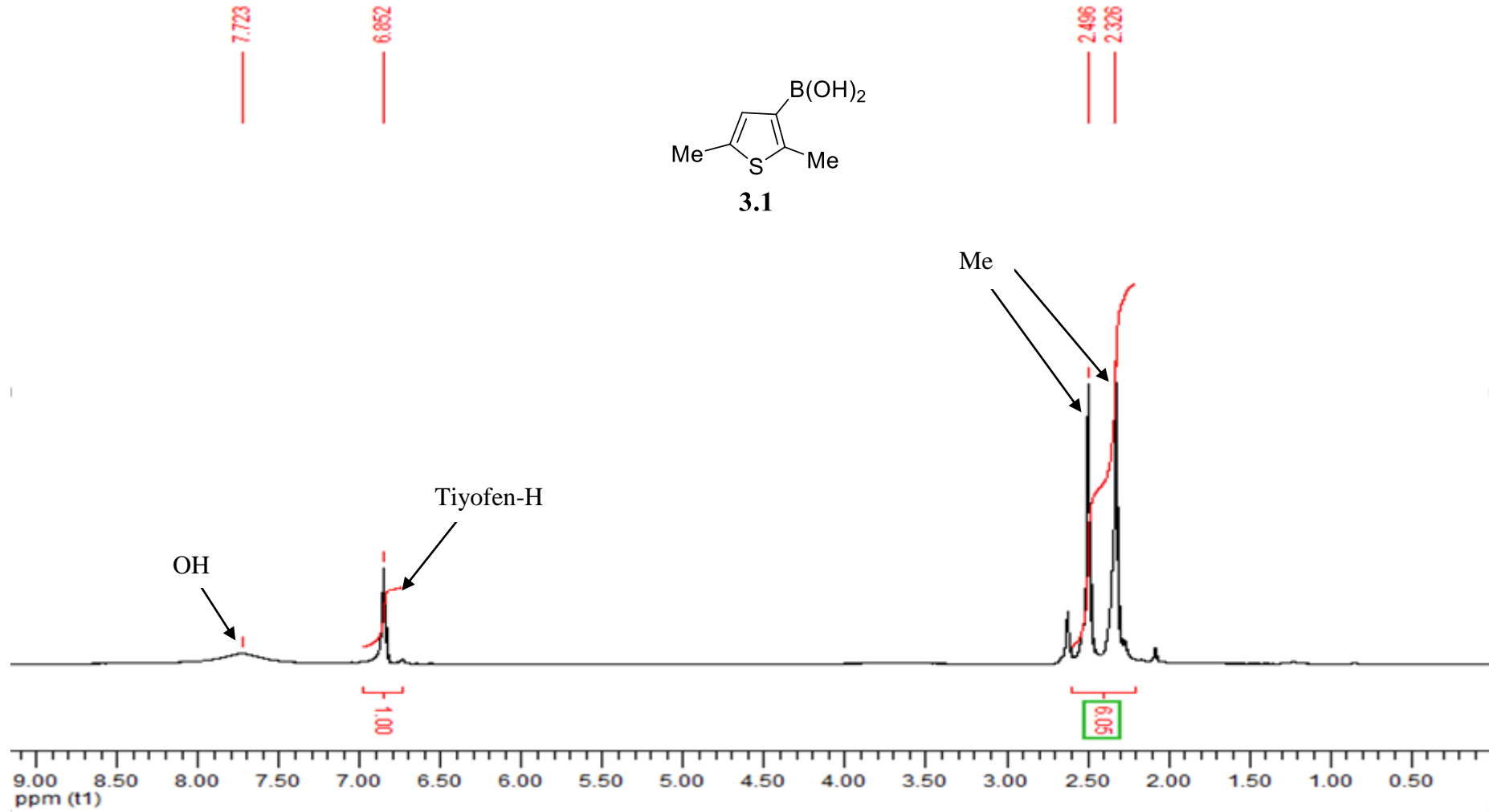




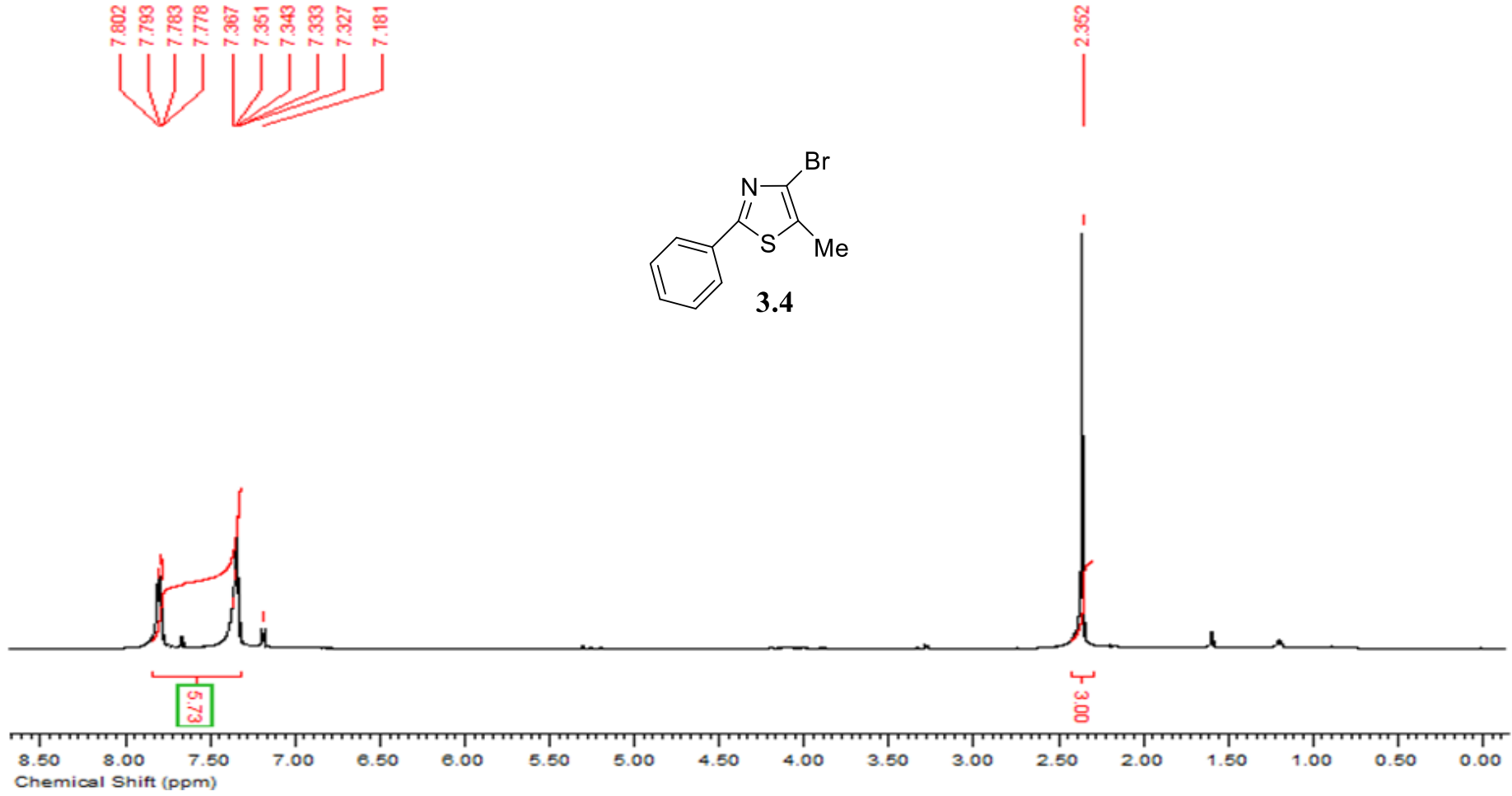
Şekil A.1 3-iyodo-2,5-dimetiltiyofen 2.2 bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



Şekil A.2 2.3 bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu

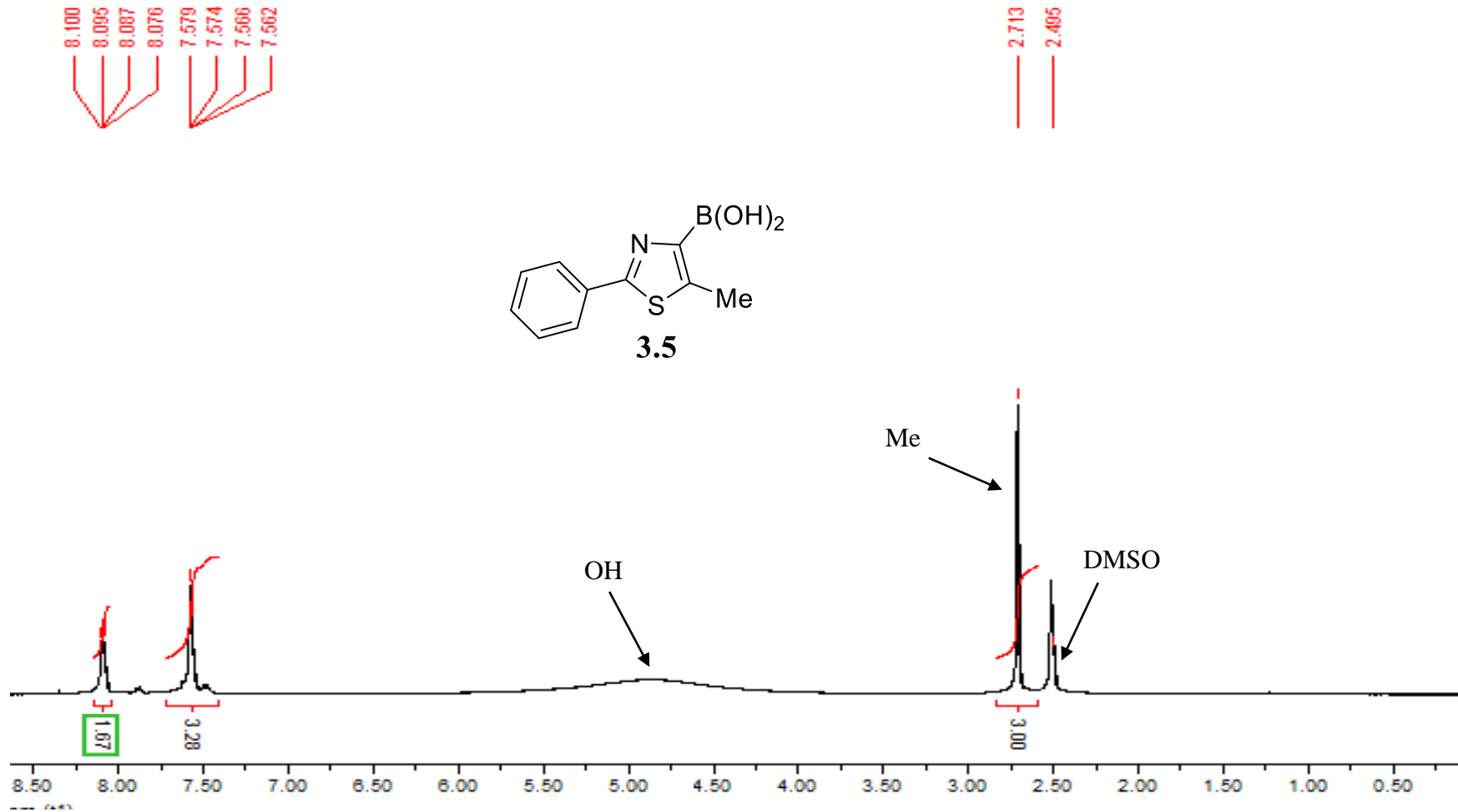


Şekil A.3 (2,5-dimetiltiyofen-3-il)boronik asit **3.1** bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

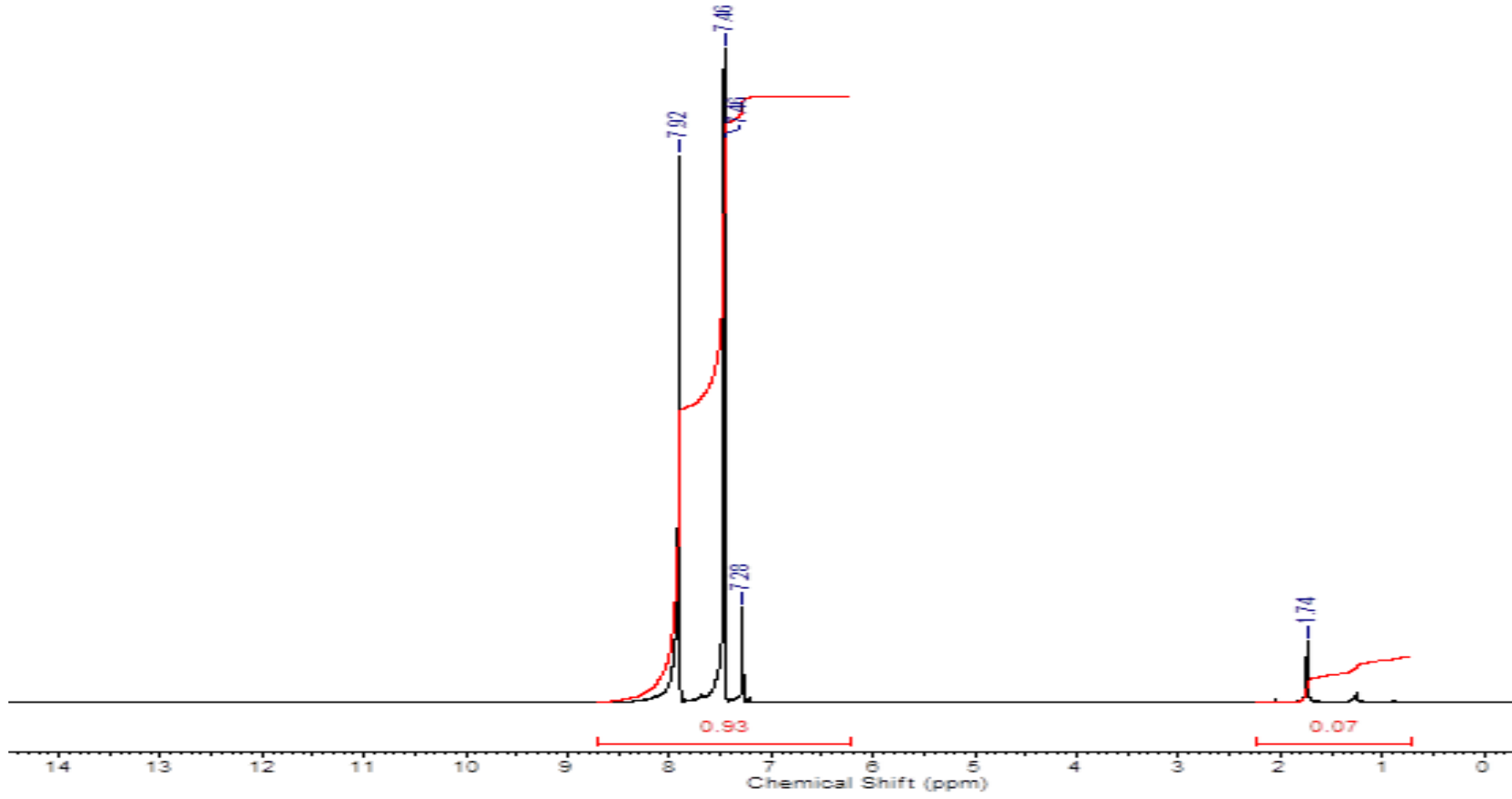


Şekil A.4 4-Bromo-5-metil-2-feniltiyazol 3.4 bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

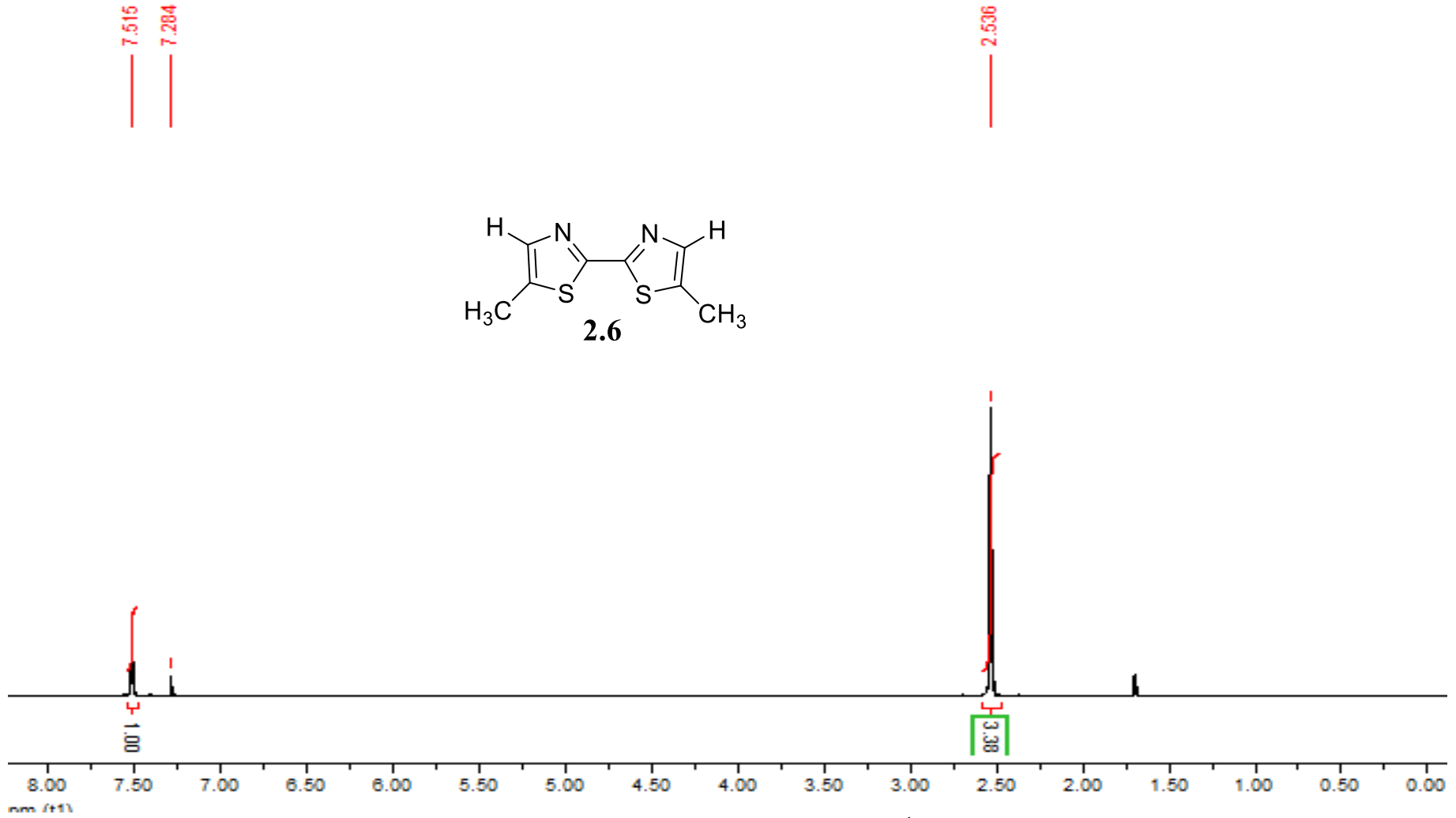




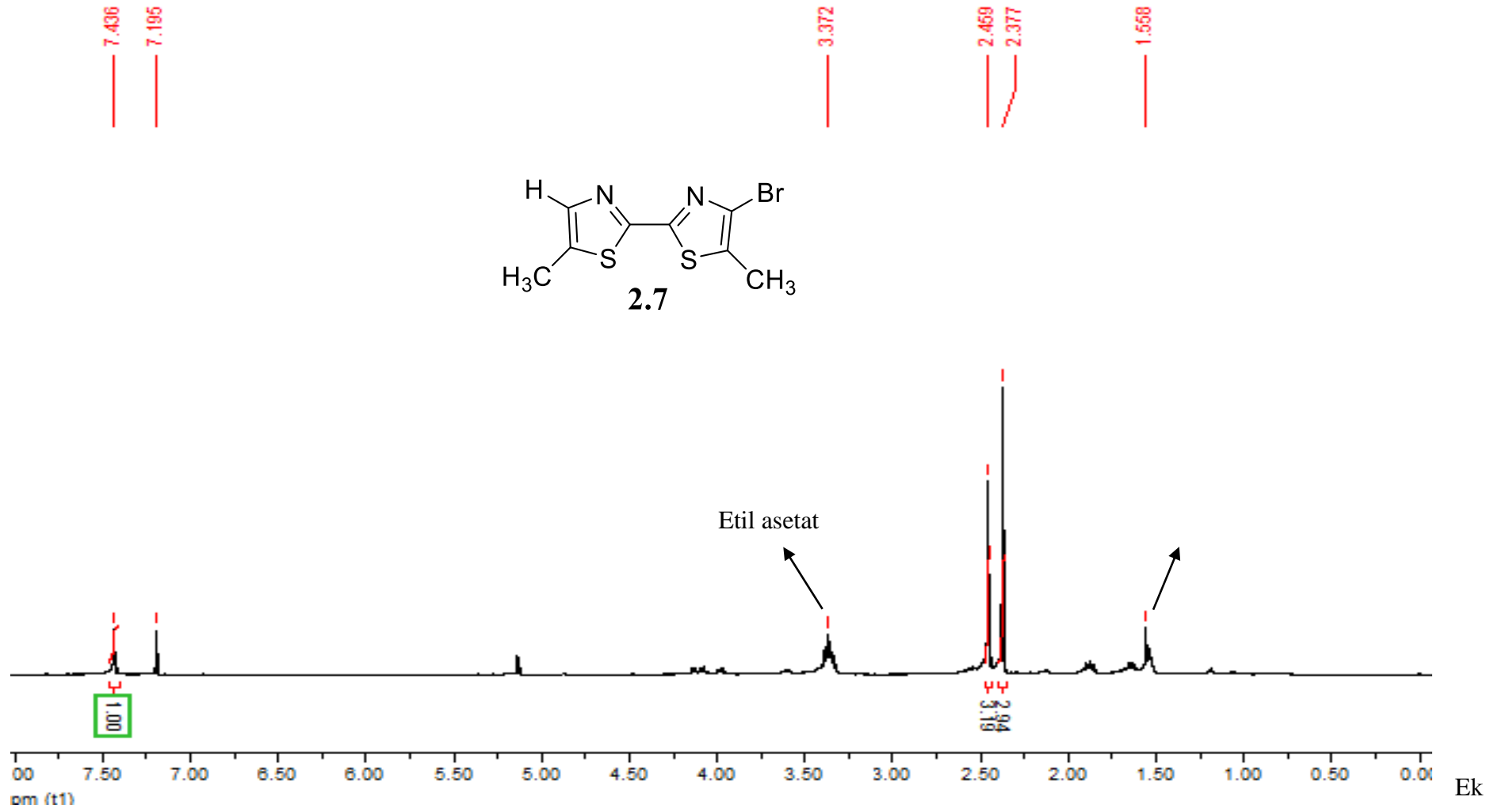
Şekil A.5 5-Metil-2-fenil-4-tiyazolilboronik asit 3.5 bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu

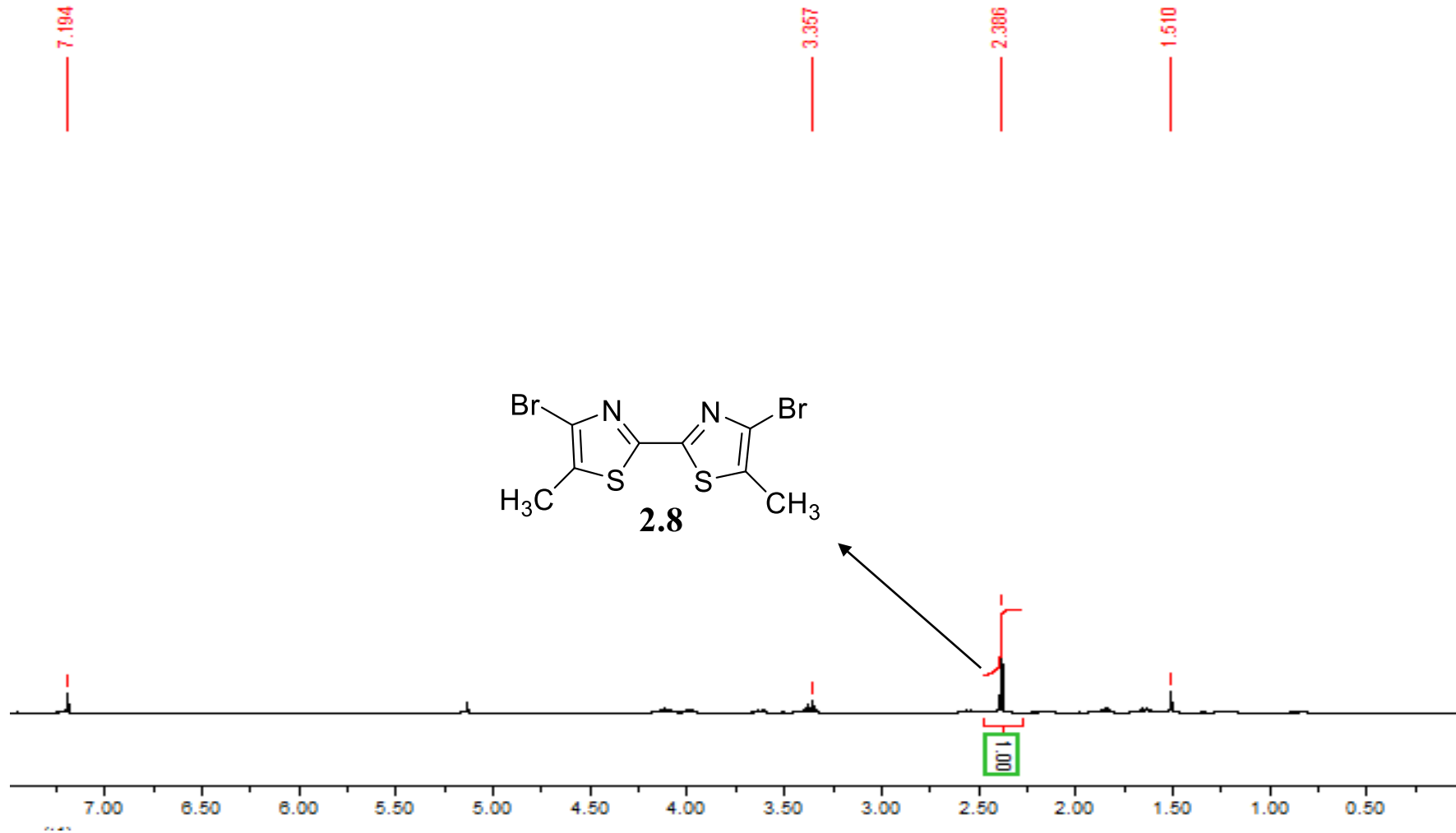


Şekil A.6 2,2'-bistiazol 2.5 bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

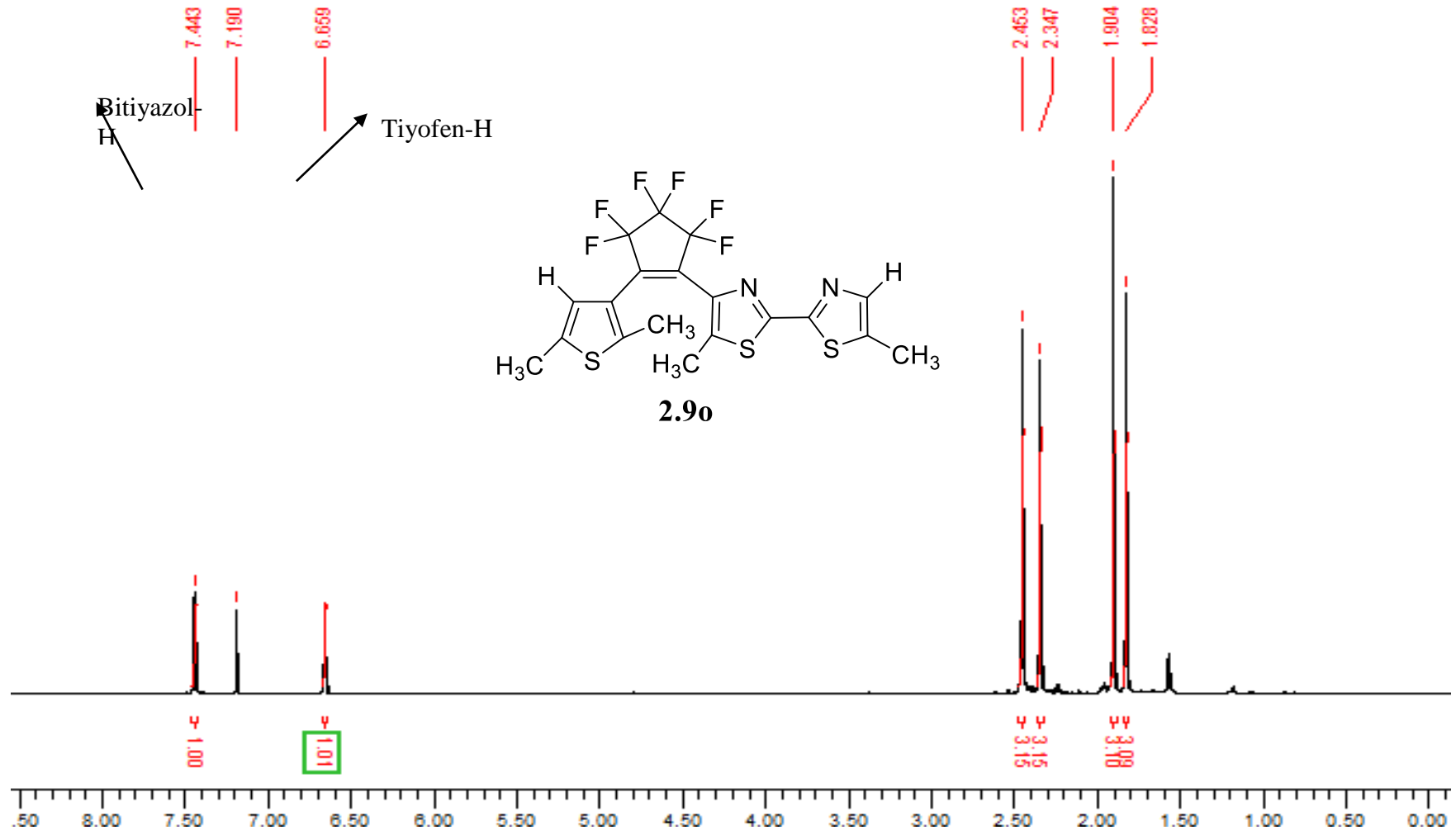


Şekil A.7 5,5'-dimetil-2,2'-bistiyazol **2.6** bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

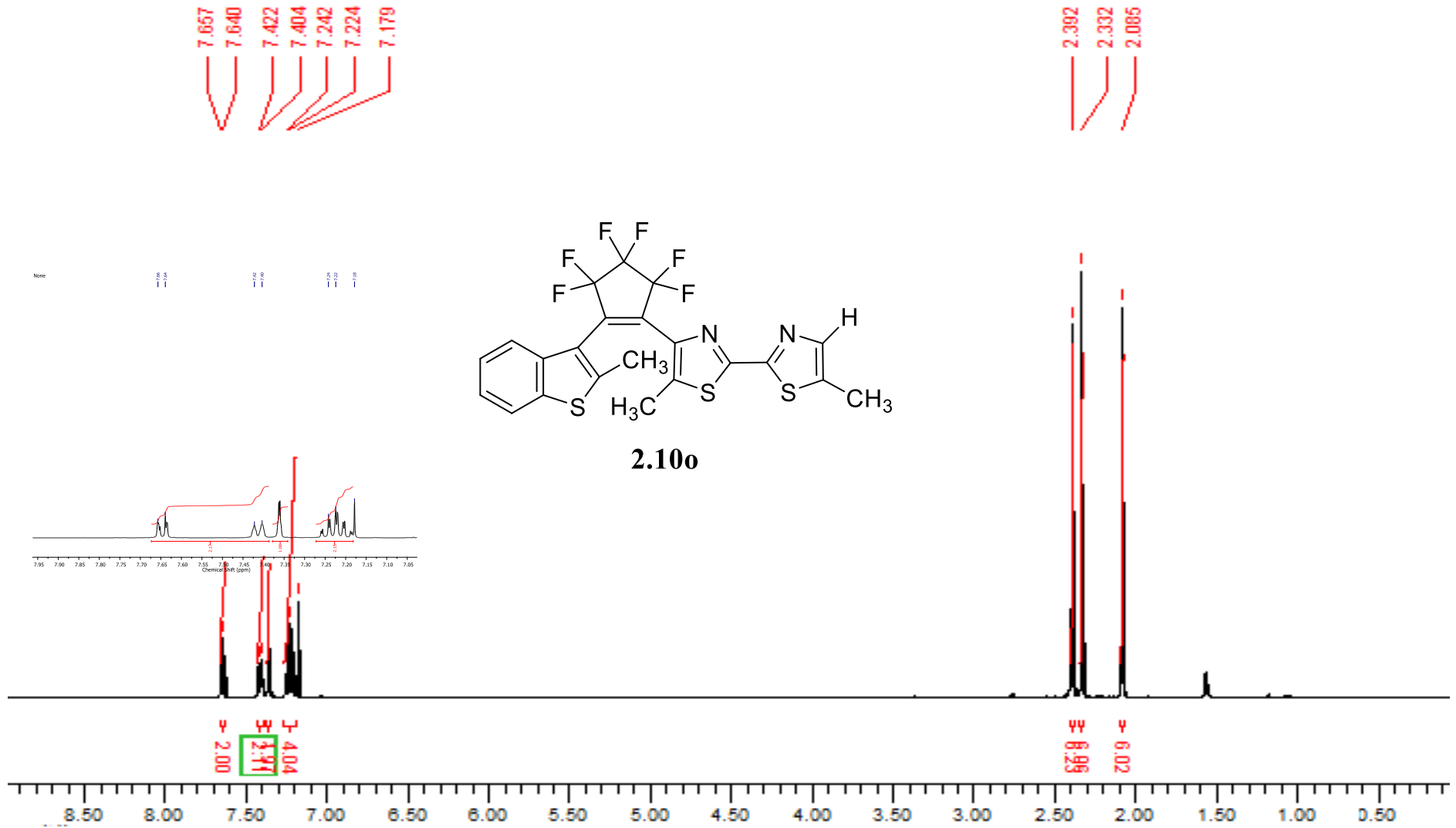
Şekil A.8 2.7 bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



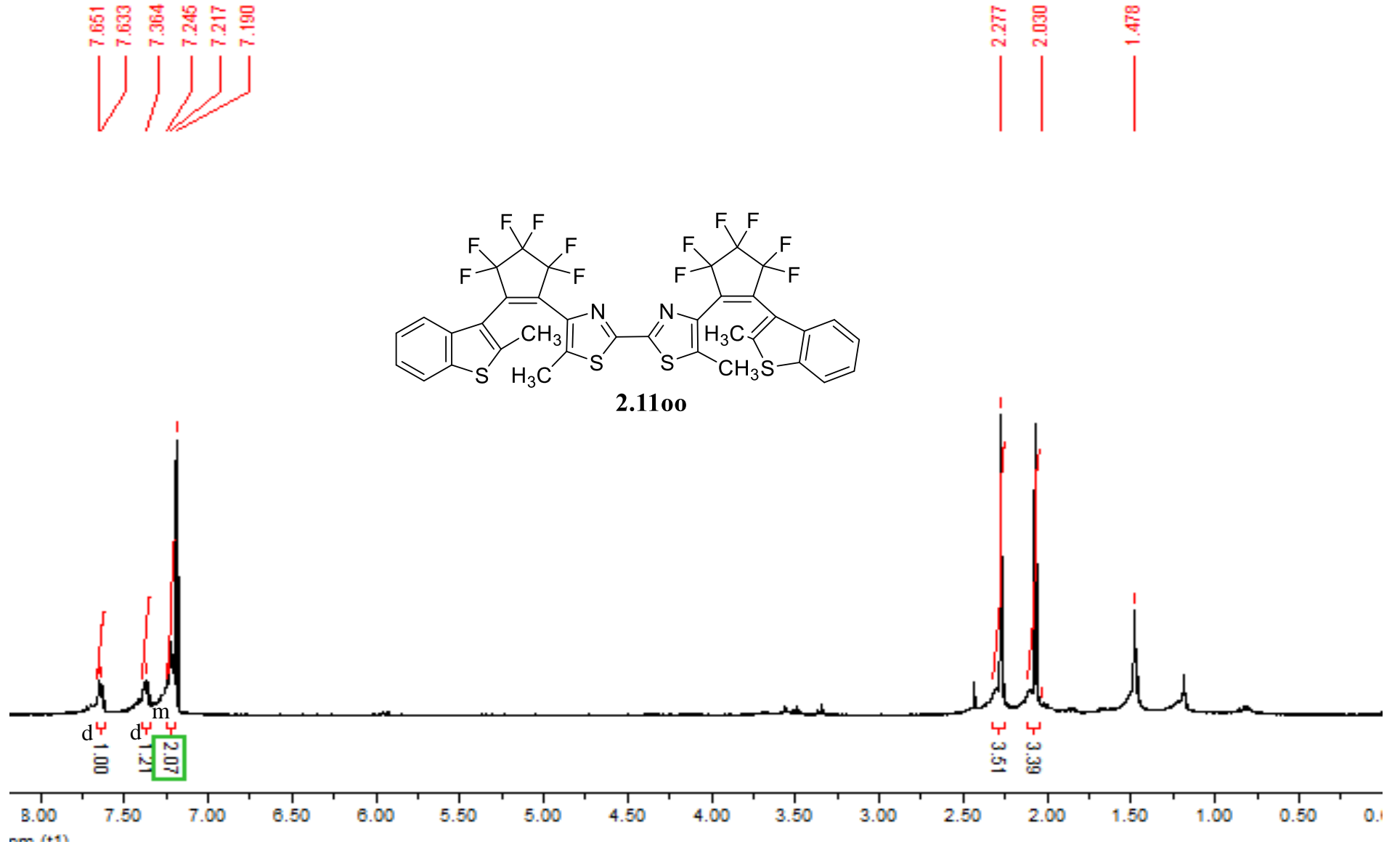
Şekil A.9 2.8 bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu



Şekil A.10 2.9o bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu

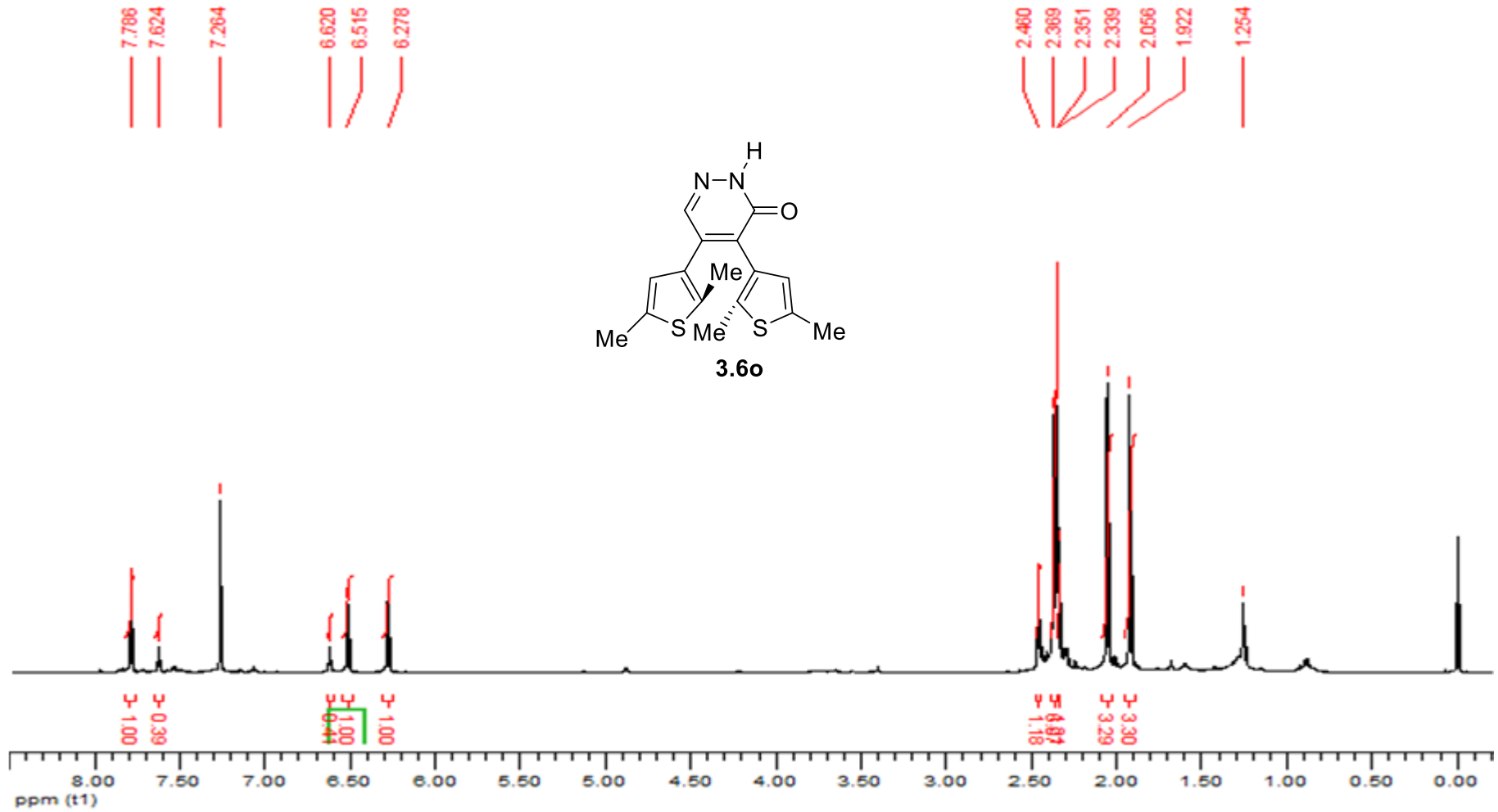


Şekil A.11 2.10o bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu

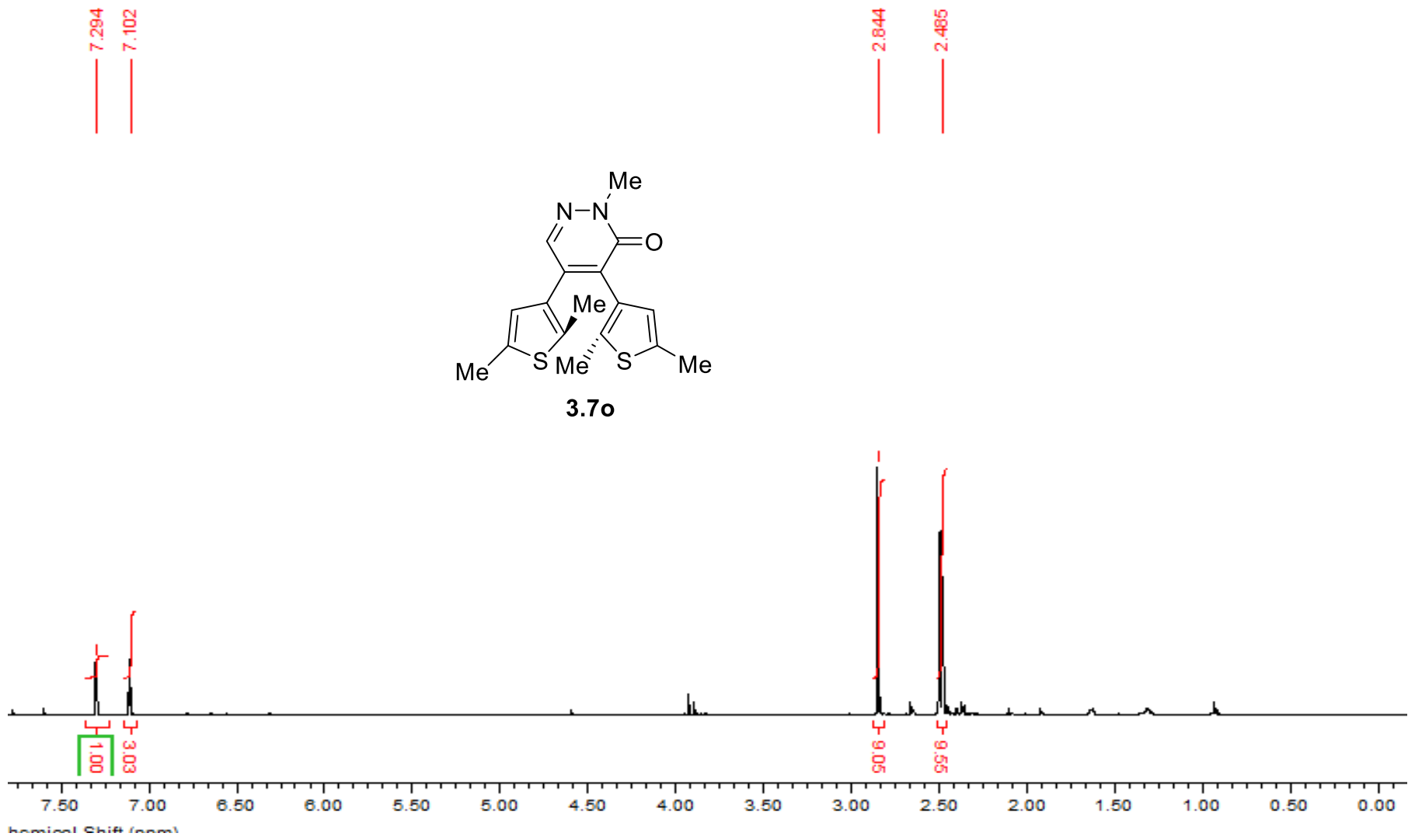
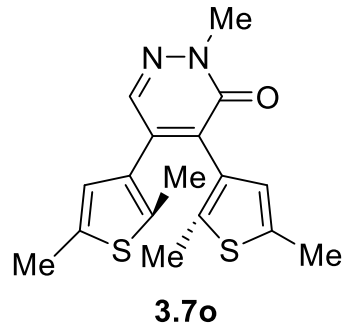


Şekil A.12 2.10o bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

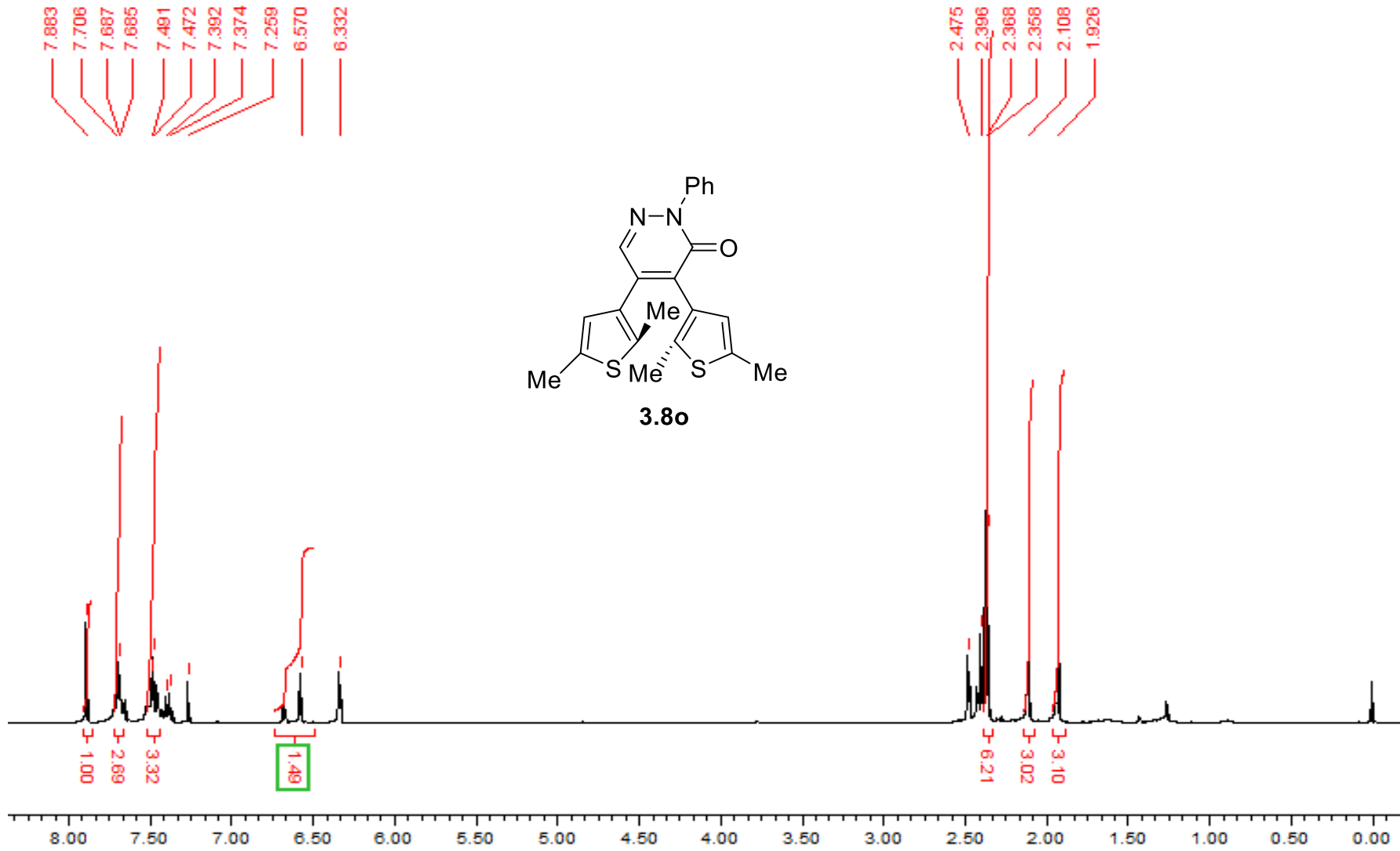




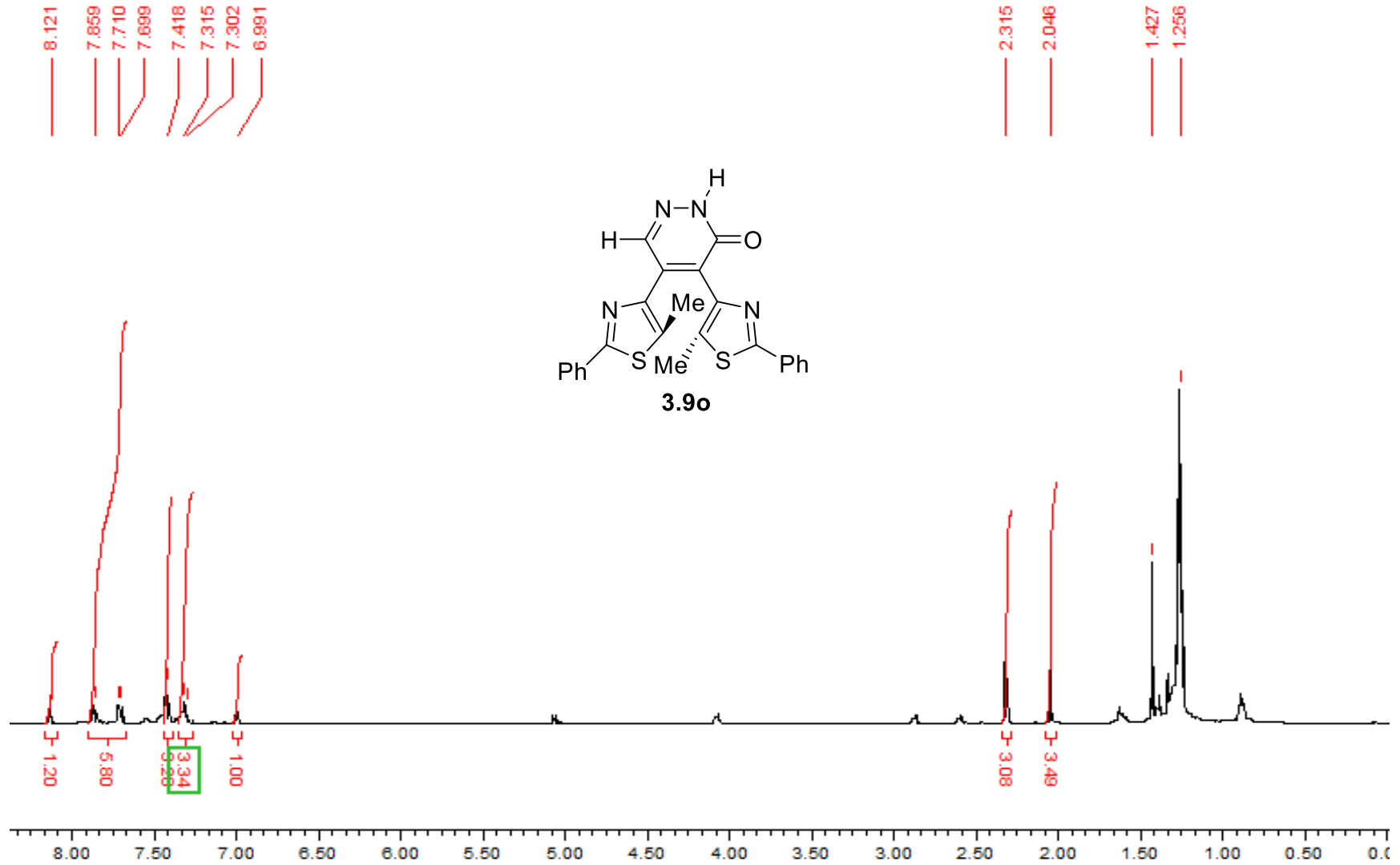
Şekil A.13 3.6o bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

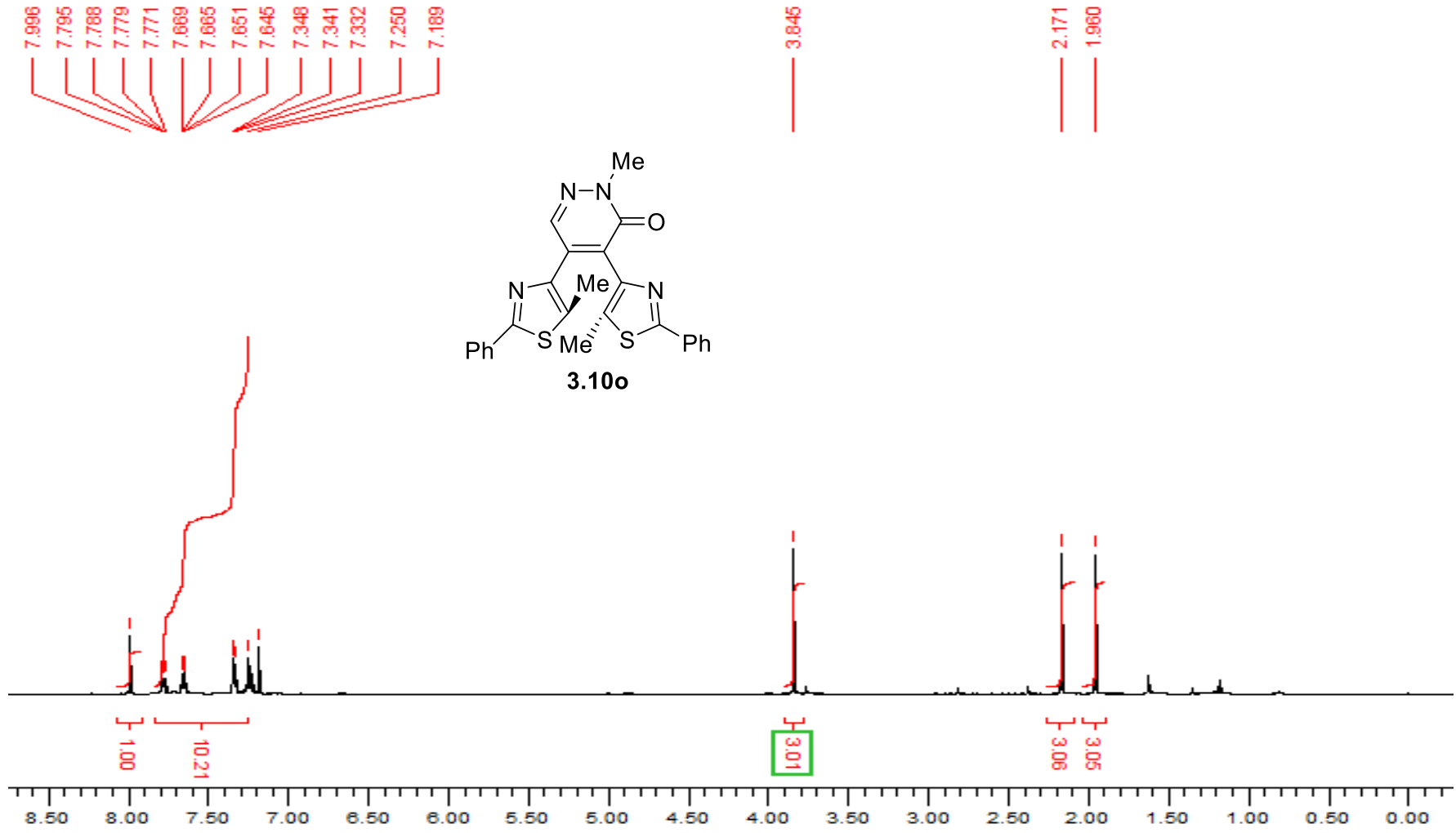


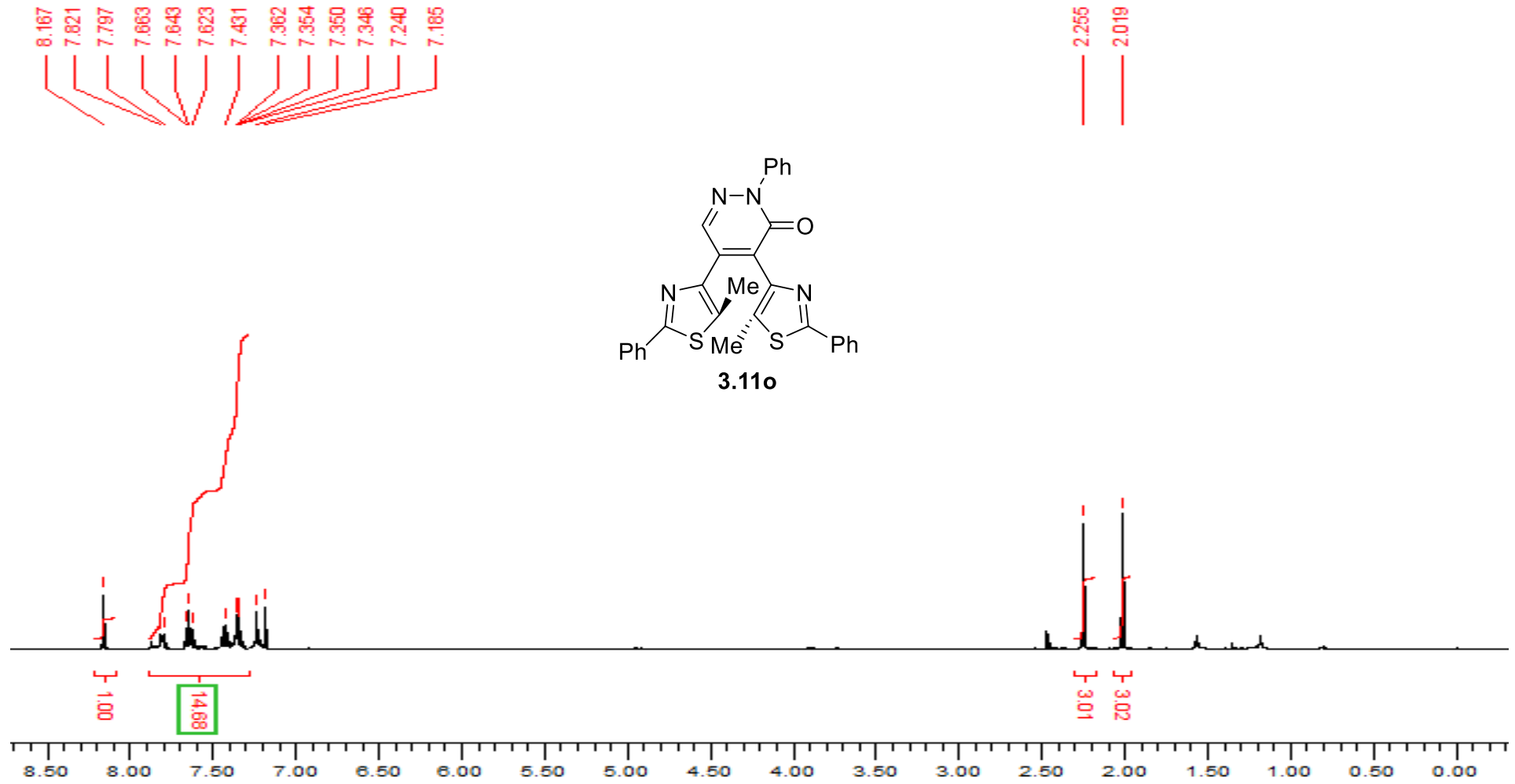
Şekil A.14 3.7o bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



Şekil A.15 **3.8o** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu

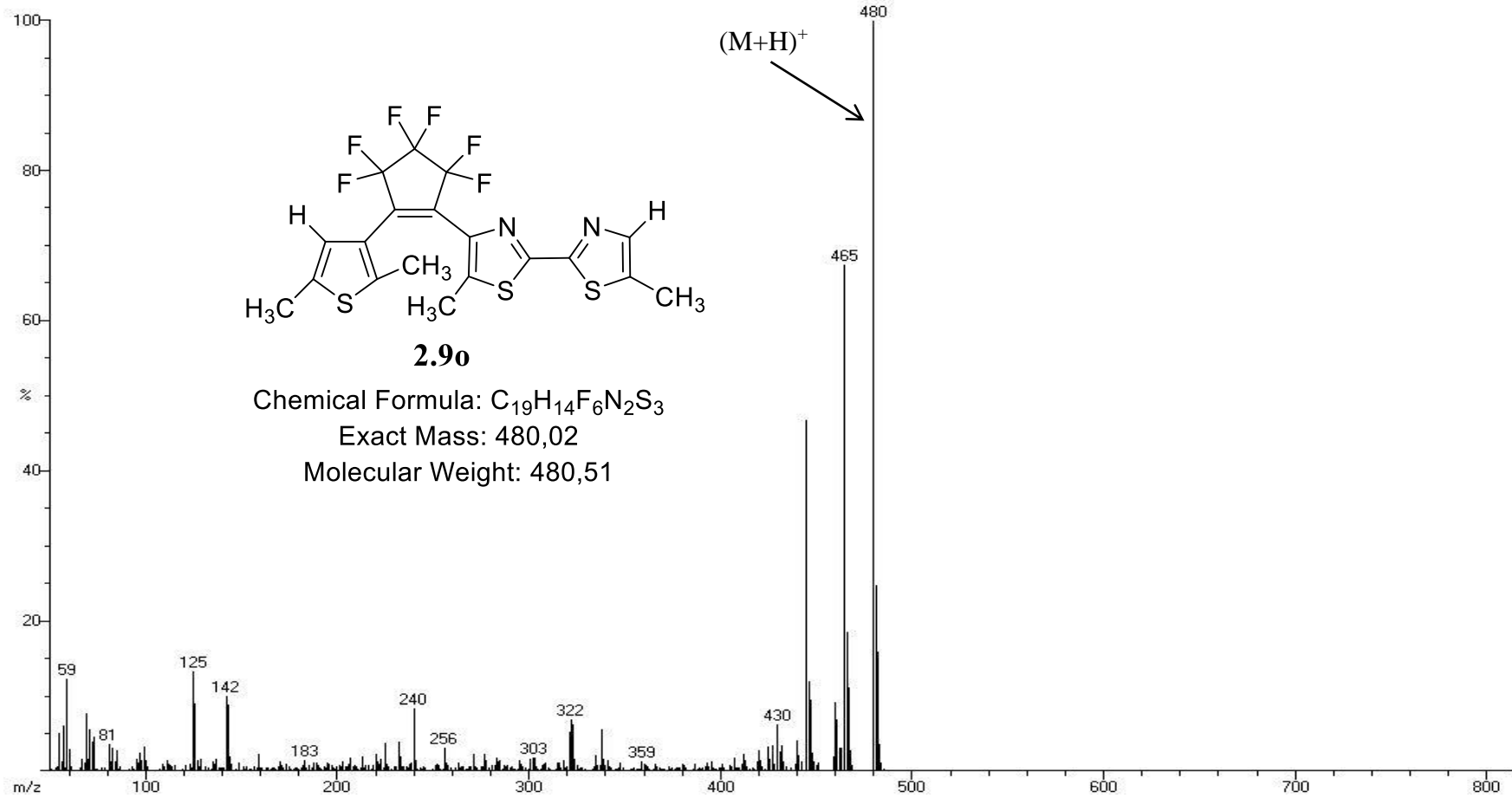
Şekil A.16 3.9o bileşığının <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

Şekil A.17 3.10o bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



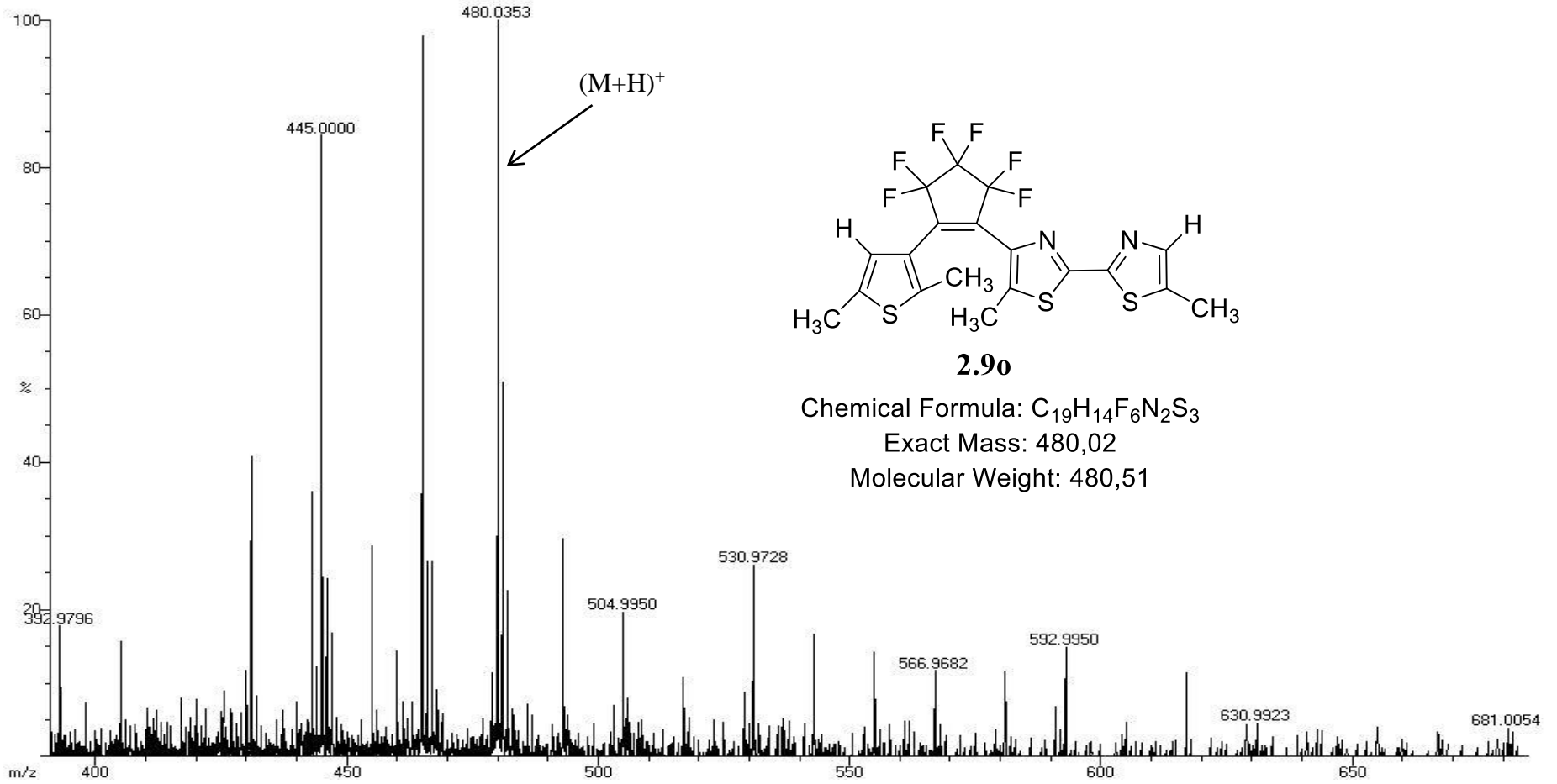
Şekil A.18 3.11o bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu

irai\_10  
Description  
Scan: 200 TIC=6816534 Base=79.2%FS #ions=629 RT=3.33



Şekil A.19 2.90o bileşinin Düşük Çözünürlüklü Kütle Spektrumu

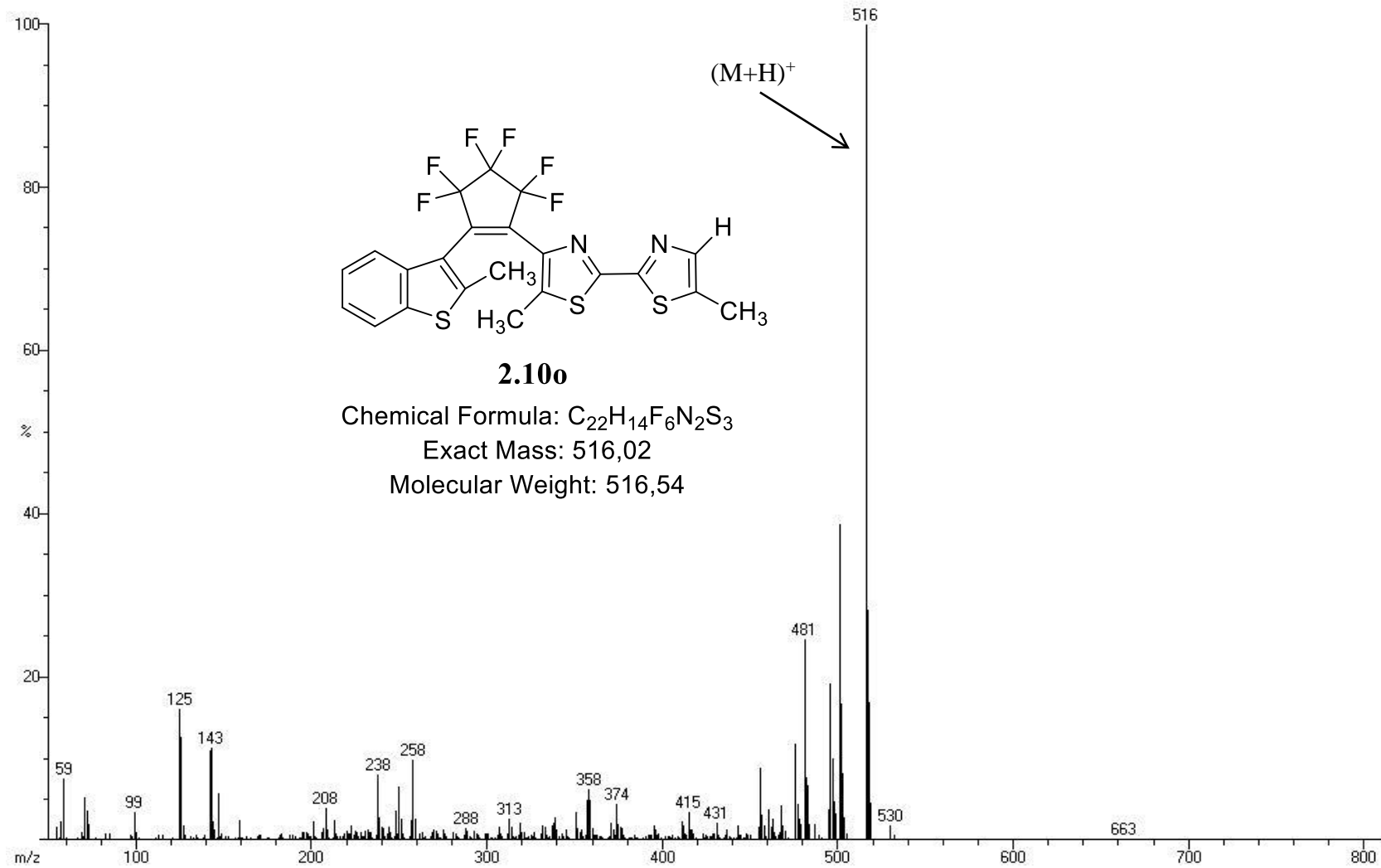
irai\_10\_HR\_4  
Description  
Scan: 15 TIC=46628304 Base=21%FS #points=58936 RT=1.67



Şekil A.20 2.90o bileşğinin Yüksek Çözünürlüklü Kütle Spektrumu



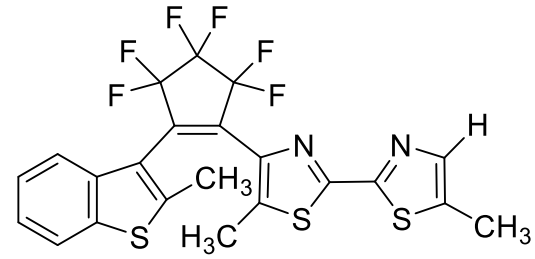
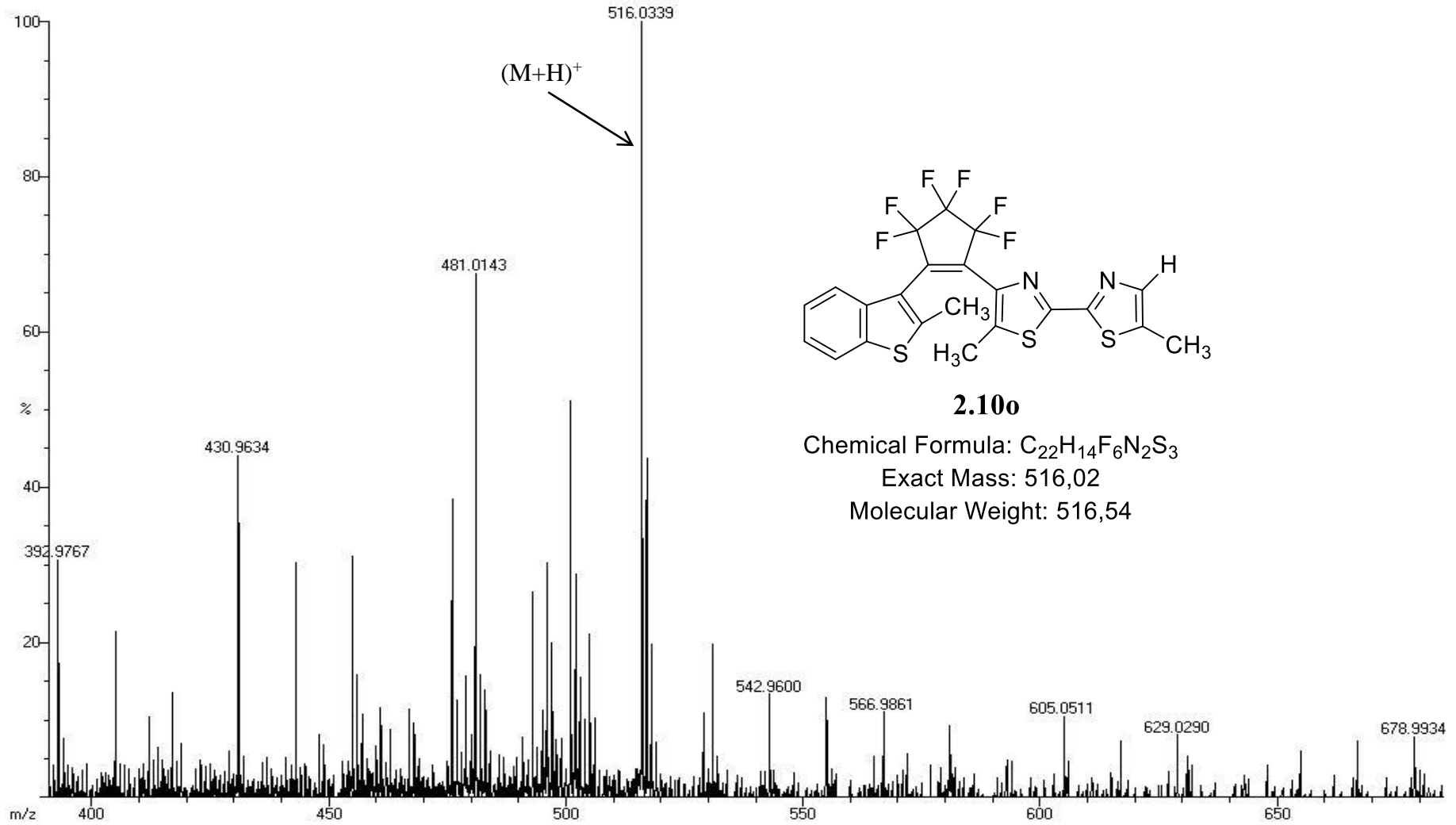
irai\_20  
70degC-60degC/min  
Scan: 100 TIC=4647946 Base=55.5%FS #ions=675 RT=1.67



Şekil A.21 2.10o bileşiminin Düşük Çözünürlüklü Kütle Spektrumu

irai\_20\_HR\_3  
Description  
Scan: 33 TIC=50521696 Base=22.8%FS #points=58936 RT=3.78

118



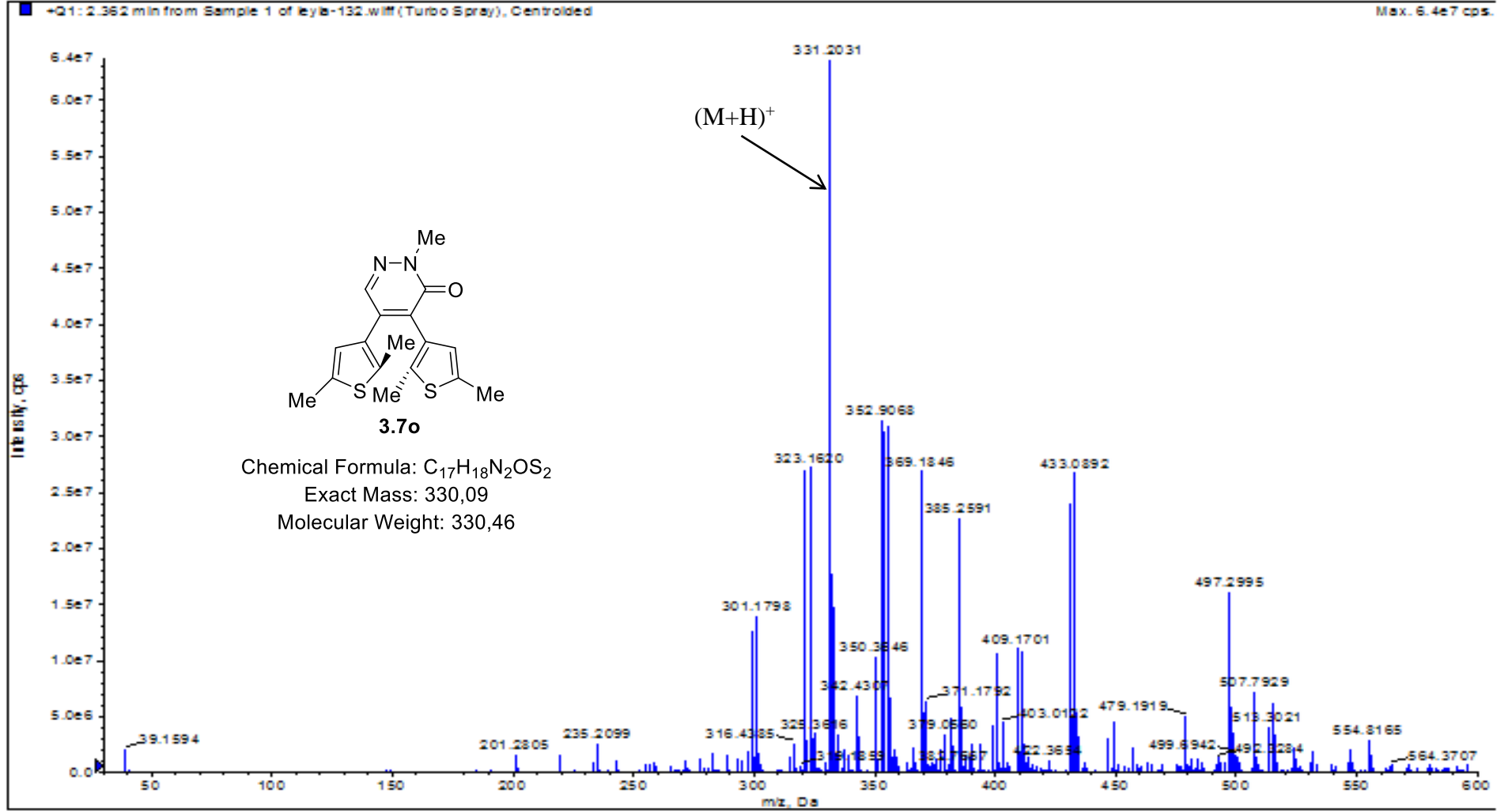
**2.10o**

Chemical Formula: C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

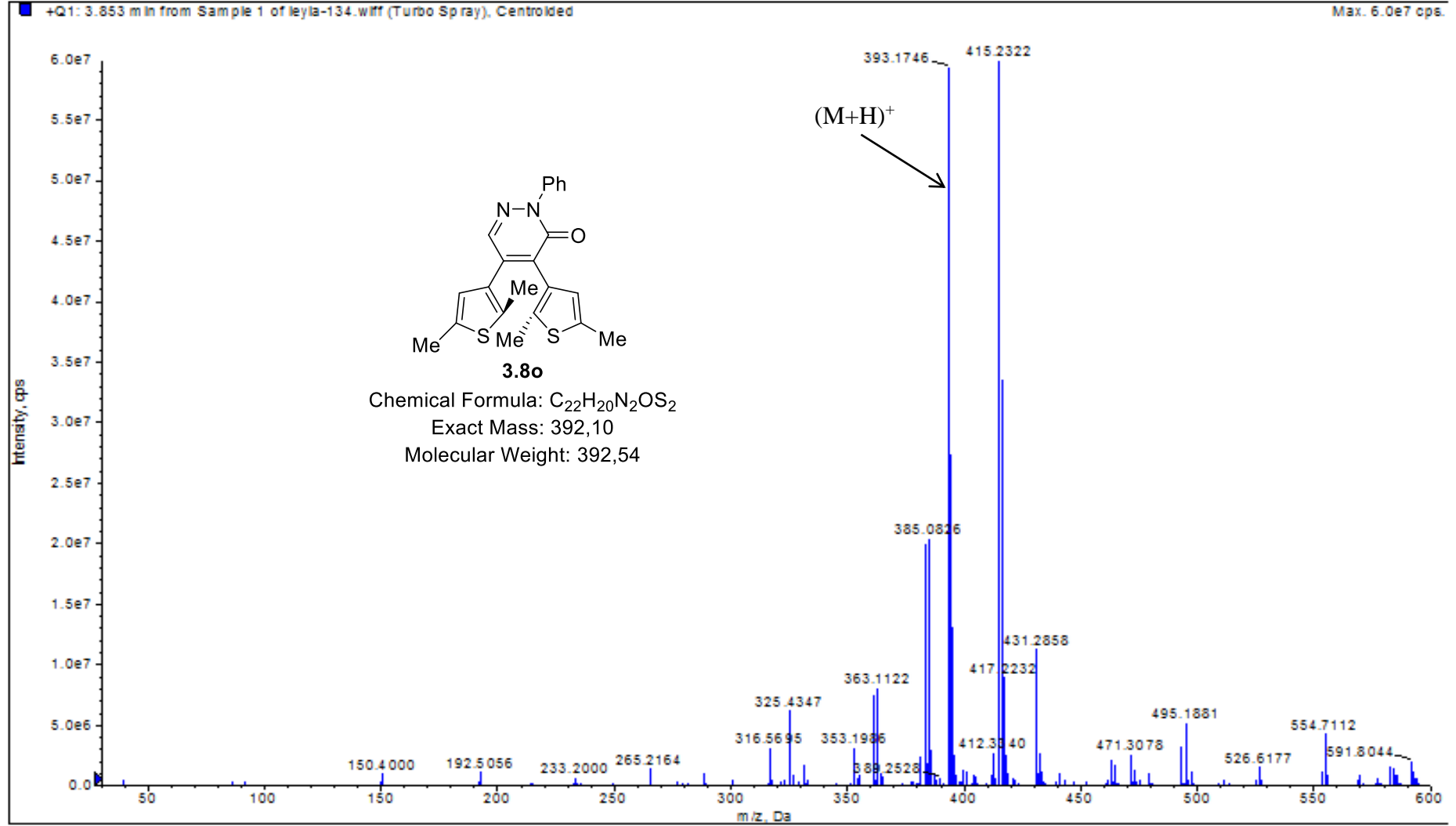
Exact Mass: 516,02

Molecular Weight: 516,54

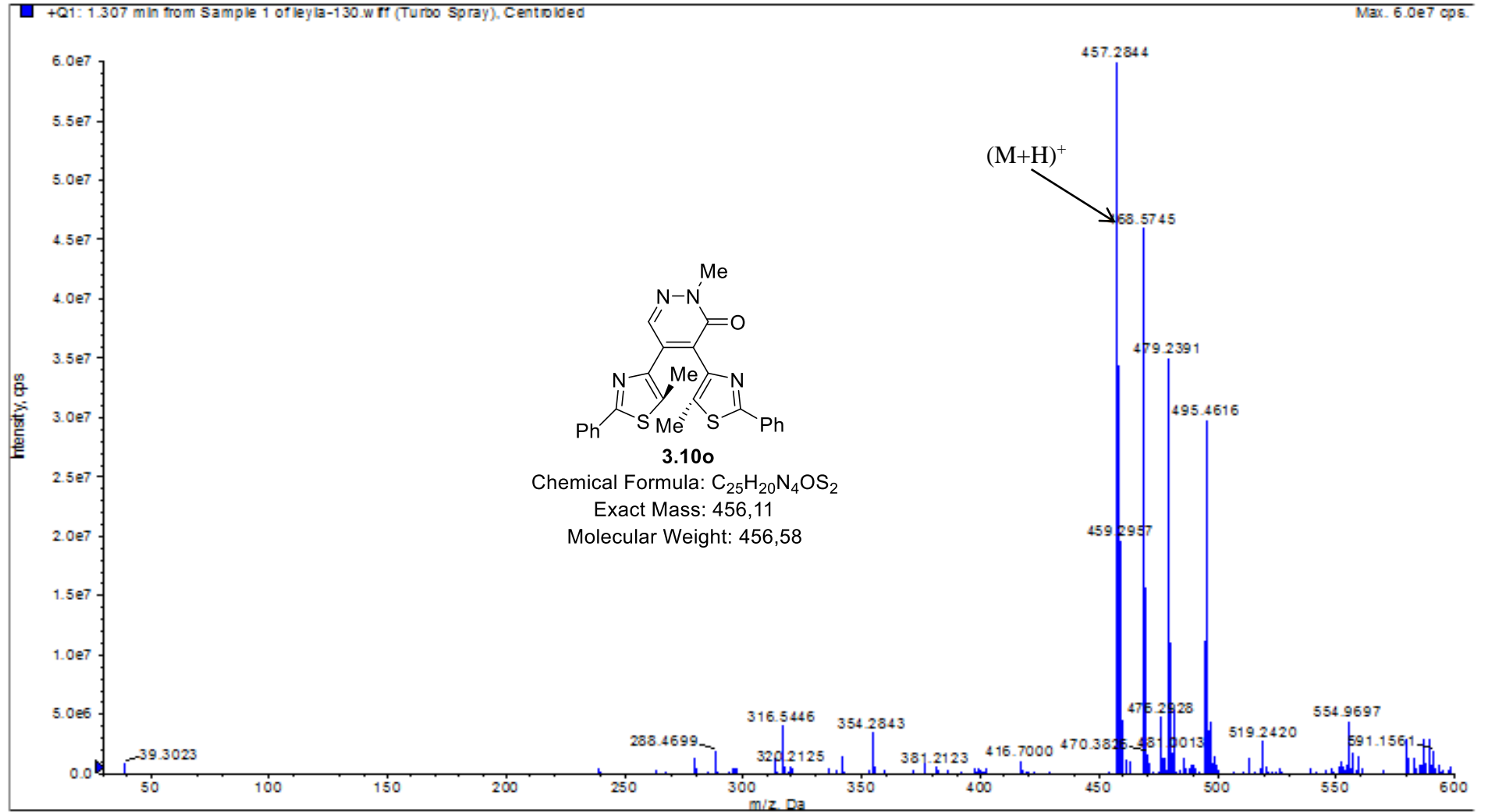
Şekil A.22 2.10o bileşğinin Yüksek Çözünürlüklü Kütle Spektrumu



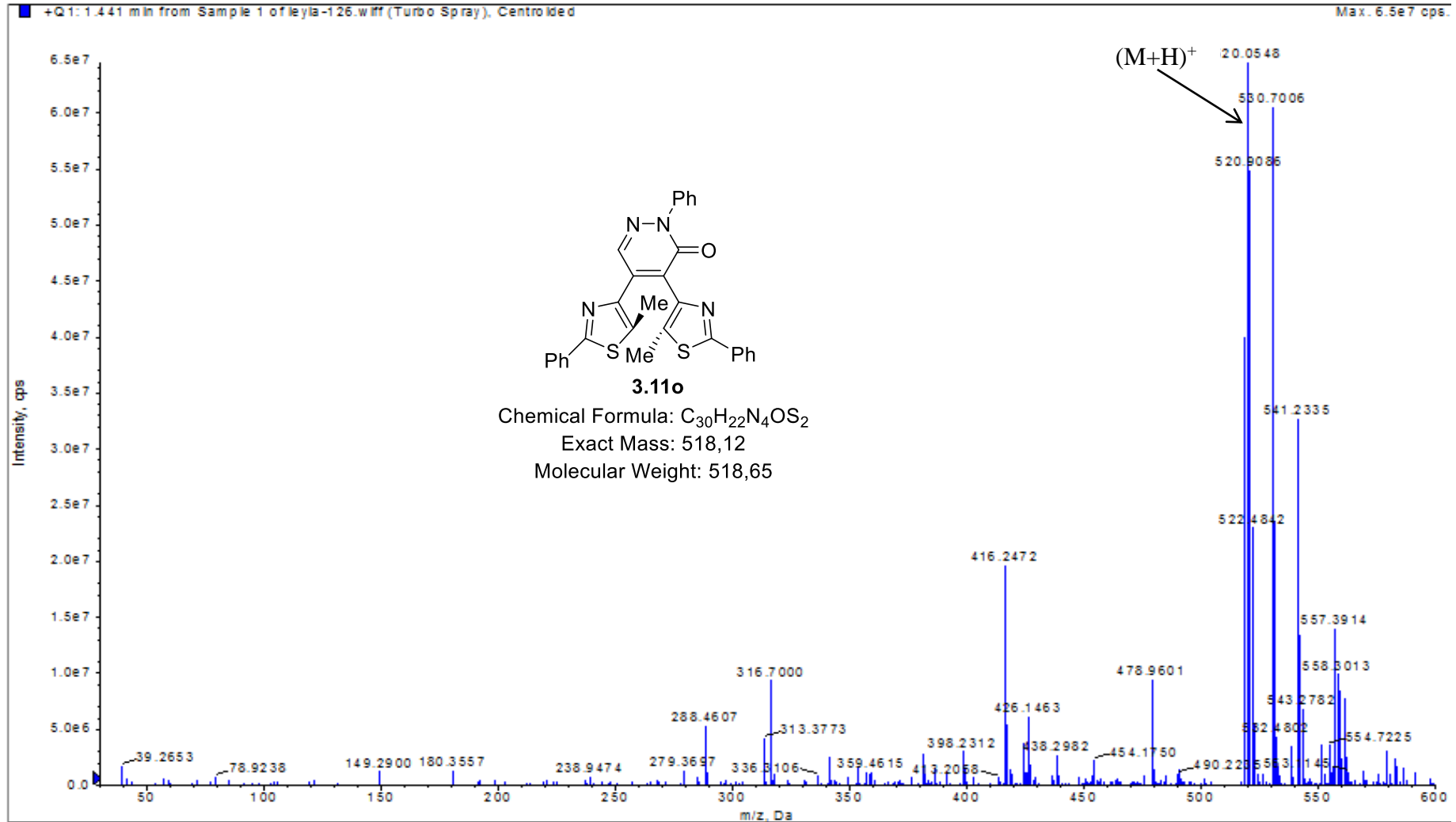
Şekil A.23 Bileşik 3.7o bileşiğinin Kütle Spektrumu



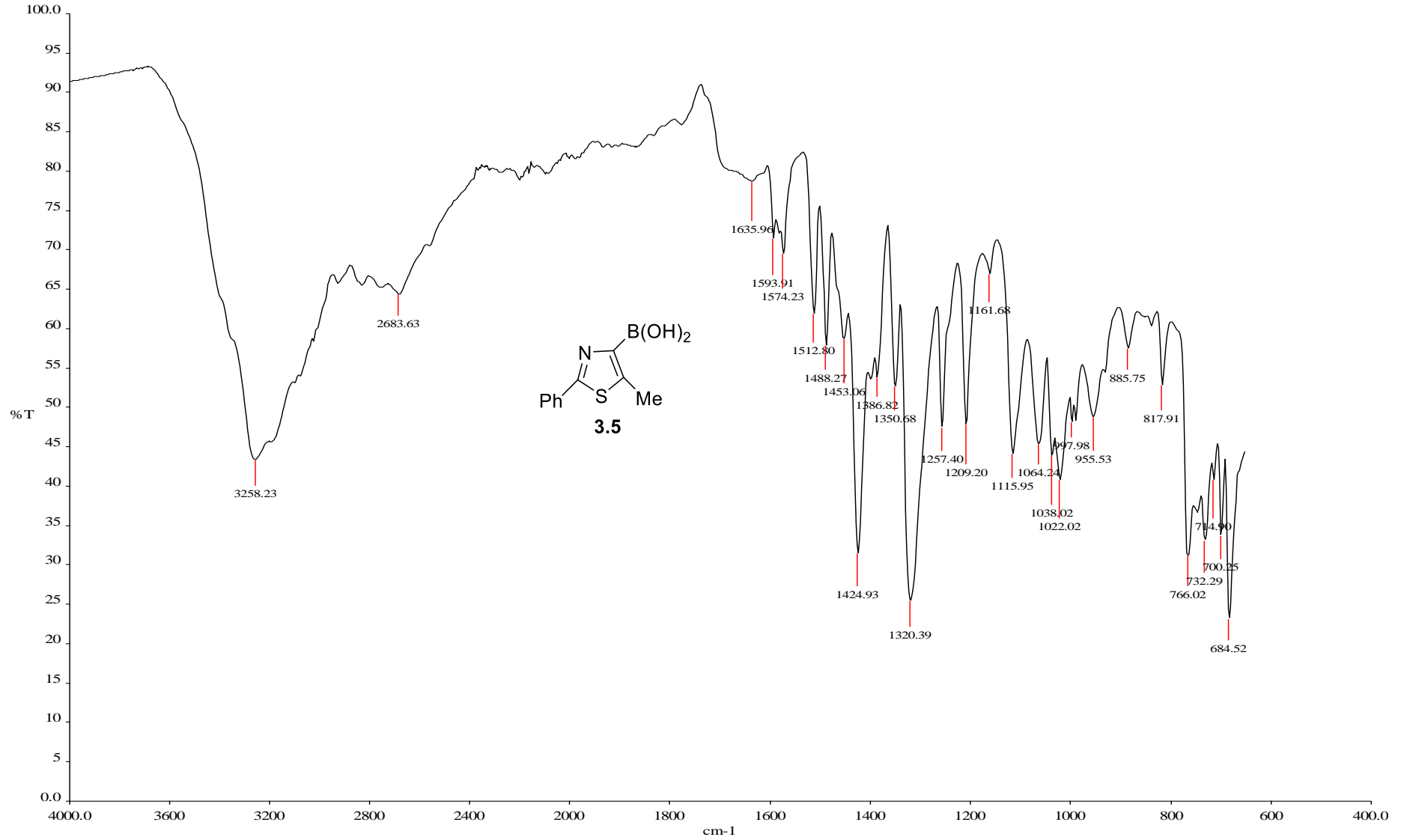
Şekil A.24 Bileşik 3.8o bileşiğinin Kütle Spektrumu



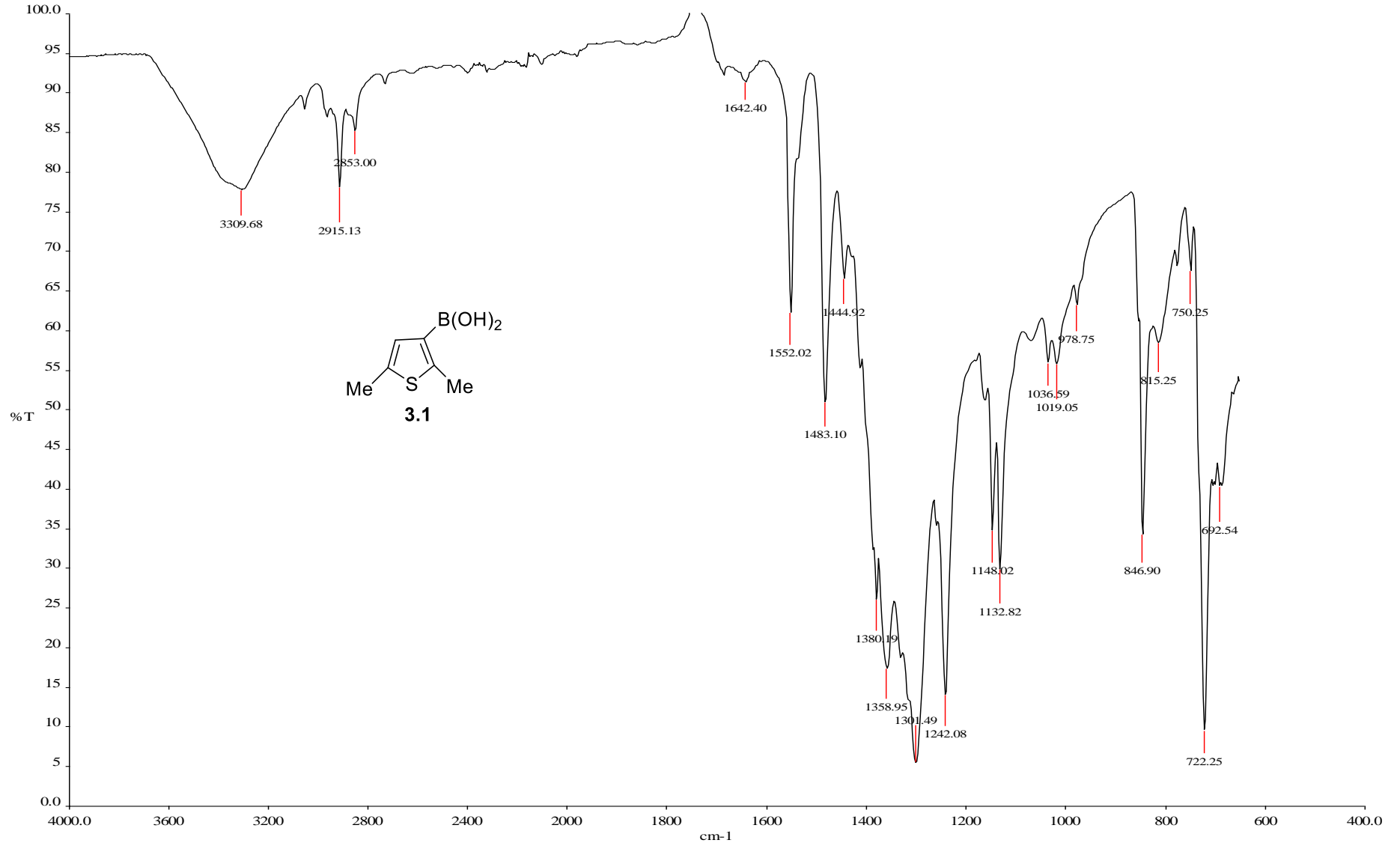
Şekil A.25 Bileşik 3.10o bileşiminin Kütle Spektrumu



Şekil A.26 Bileşik 3.11o bileşiğinin Kütle Spektrumu

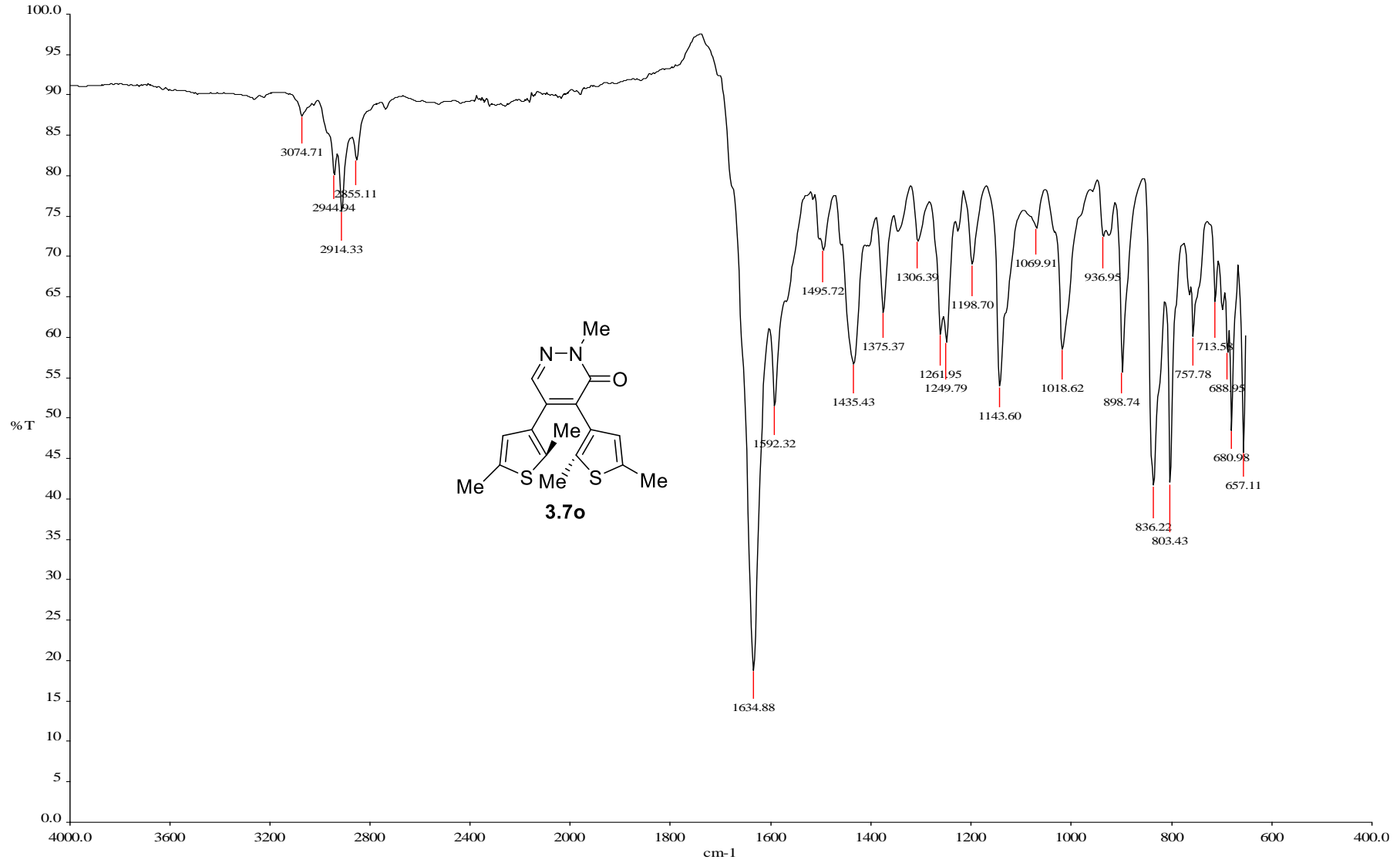


Şekil A.27 (5-metil-2-feniltiyazol-4-il)boronik asit **3.5** bileşiğinin IR Spektrumu

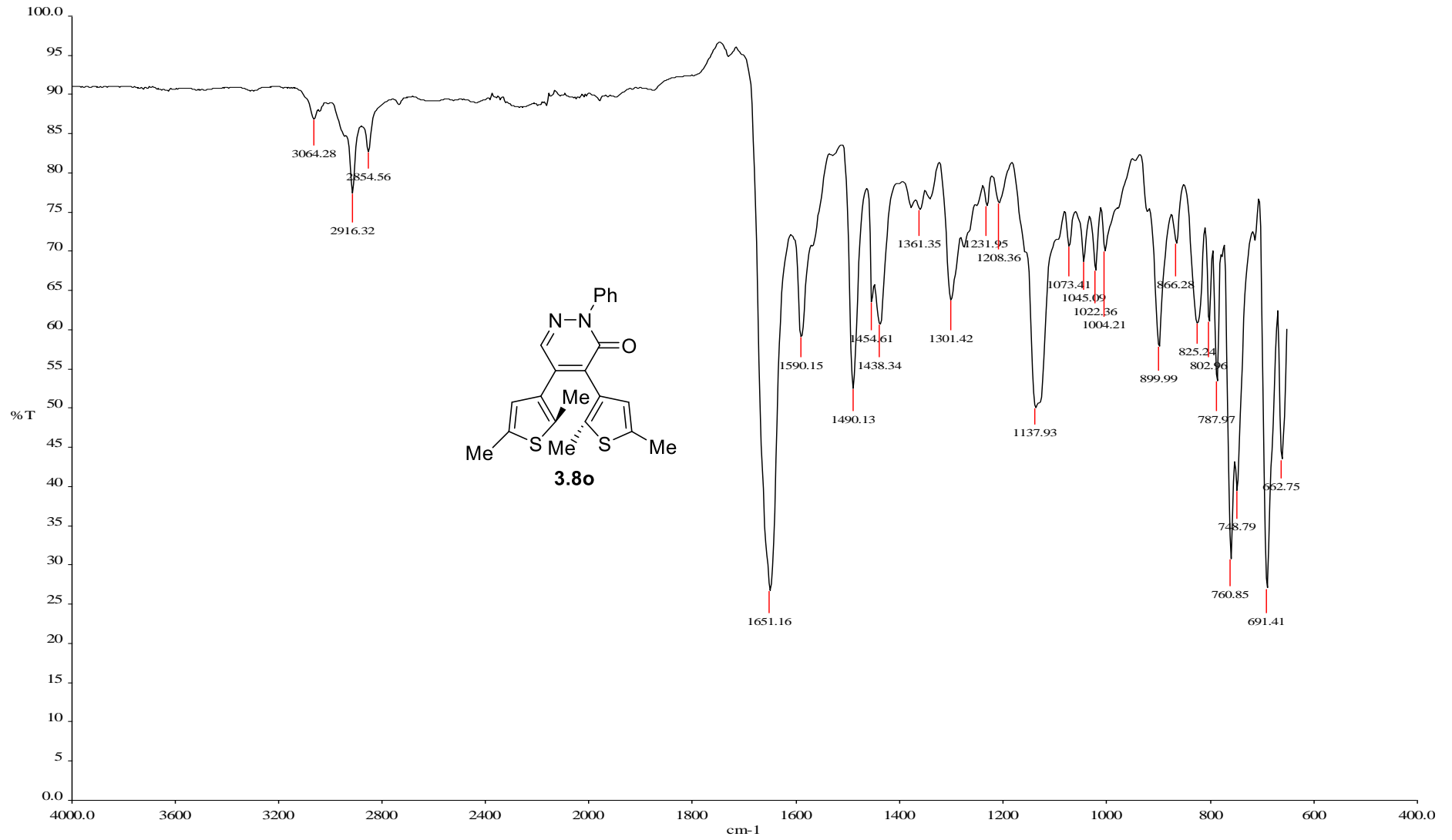


Şekil A.28 (2,5-dimetiltiyofen-3-il)boronik asit **3.1** bileşiğinin IR Spektrumu

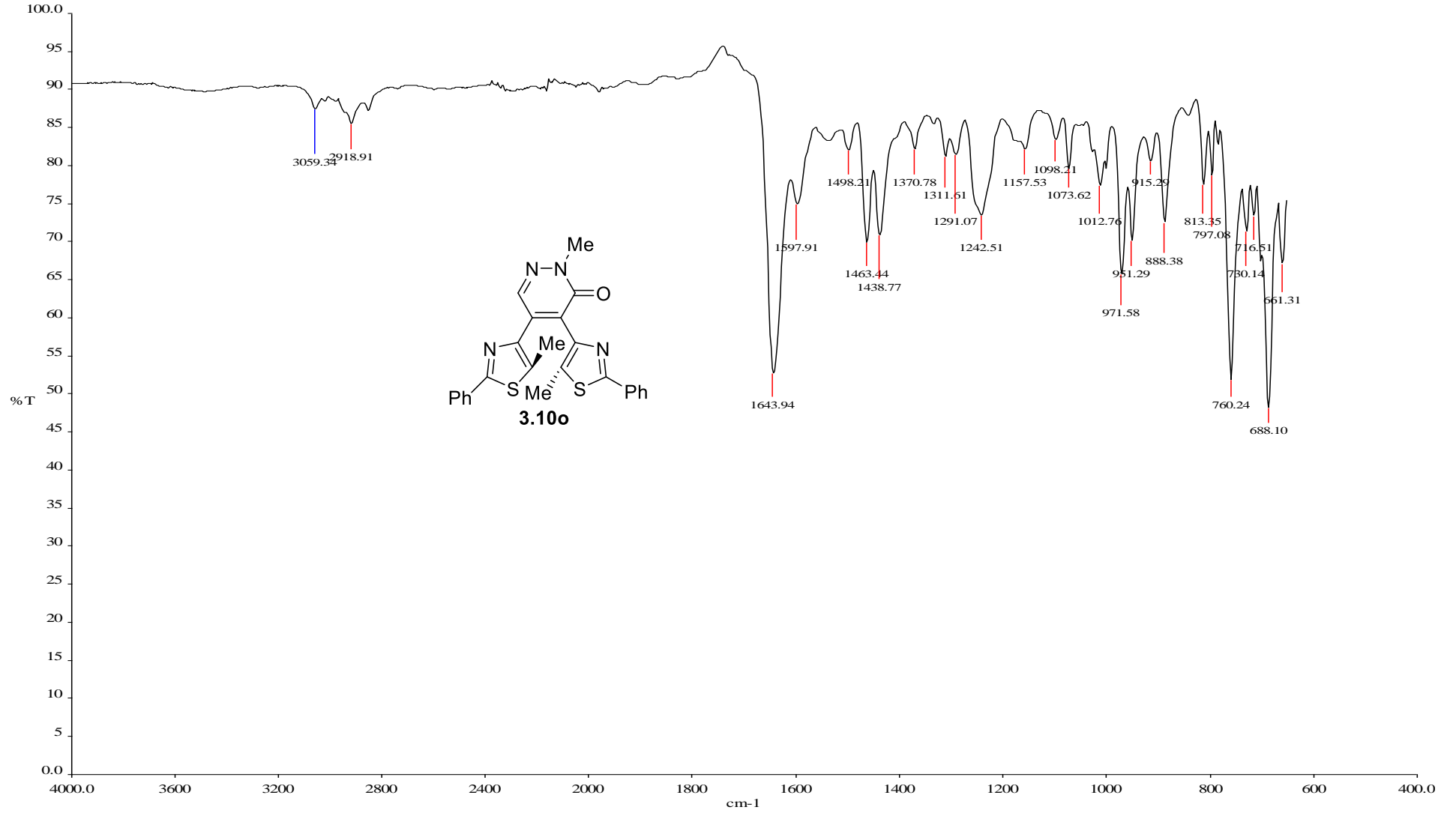




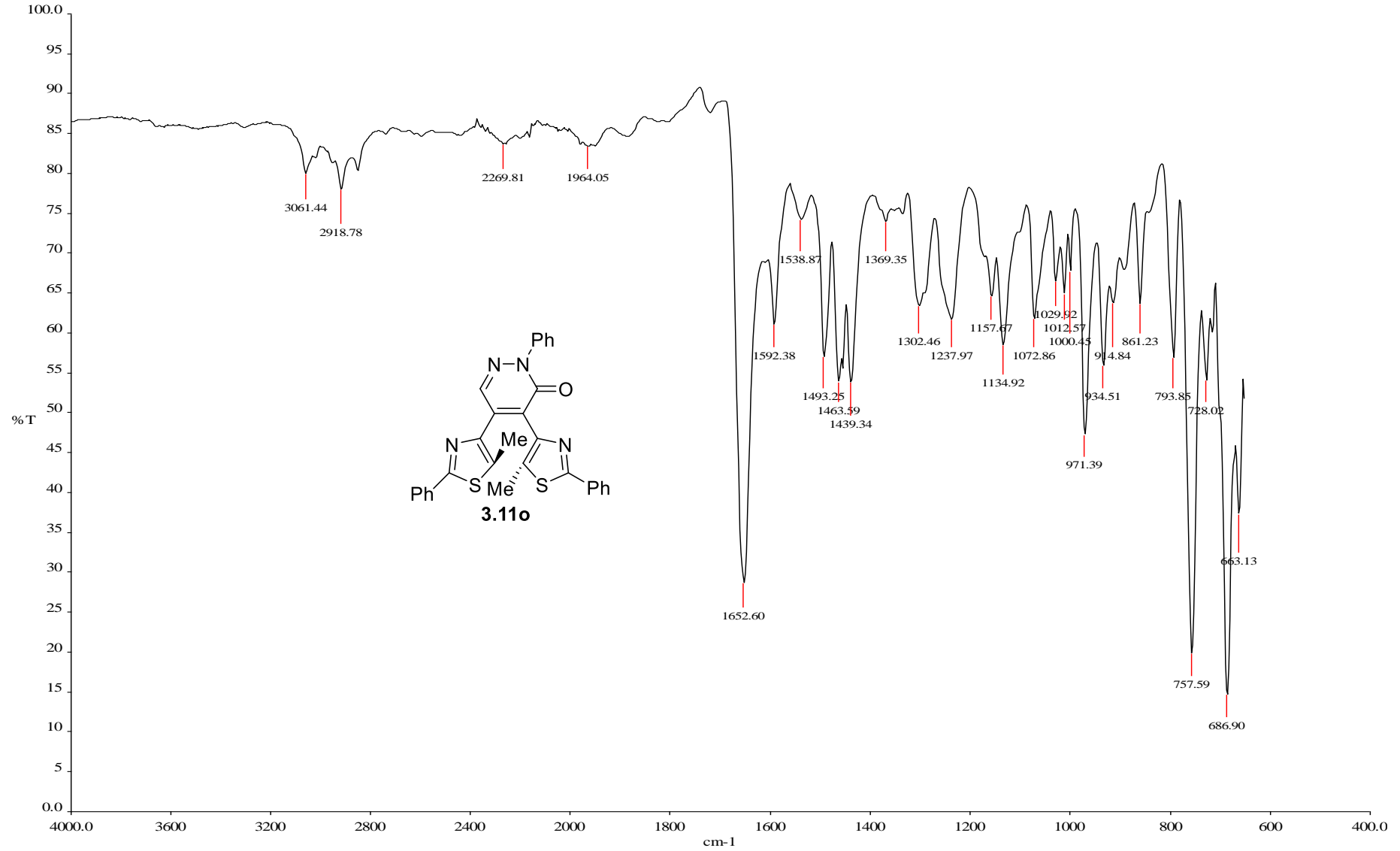
Şekil A.29 Bileşik 3.7o bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil A.30 Bileşik 3.8o bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil A.31 Bileşik 3.10o bileşiğinin IR Spektrumu

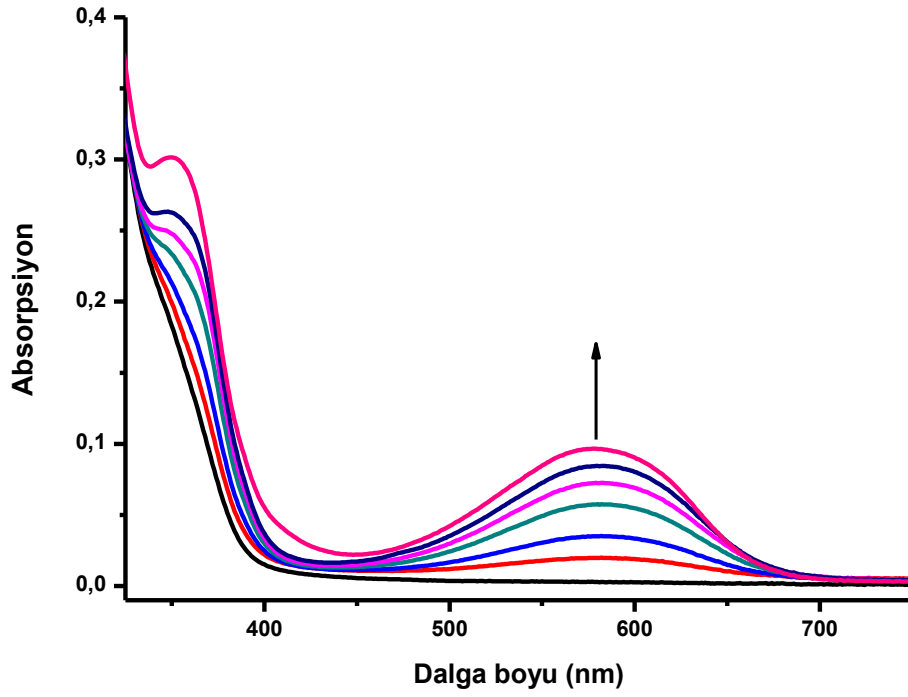


Şekil A.32 Bileşik 3.11o bileşiğinin IR Spektrumu

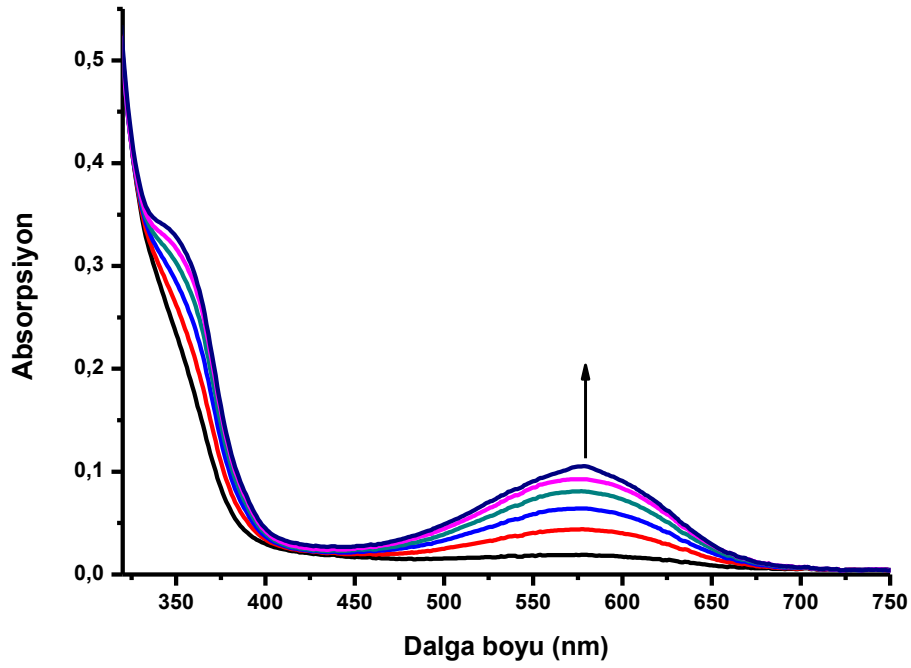
**EK AÇIKLAMALAR B**

**SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİNİN FARKLI ÇÖZÜCÜERDEKİ ABSORPSİYON  
VE FLORESANS SPEKTRUMLARI**

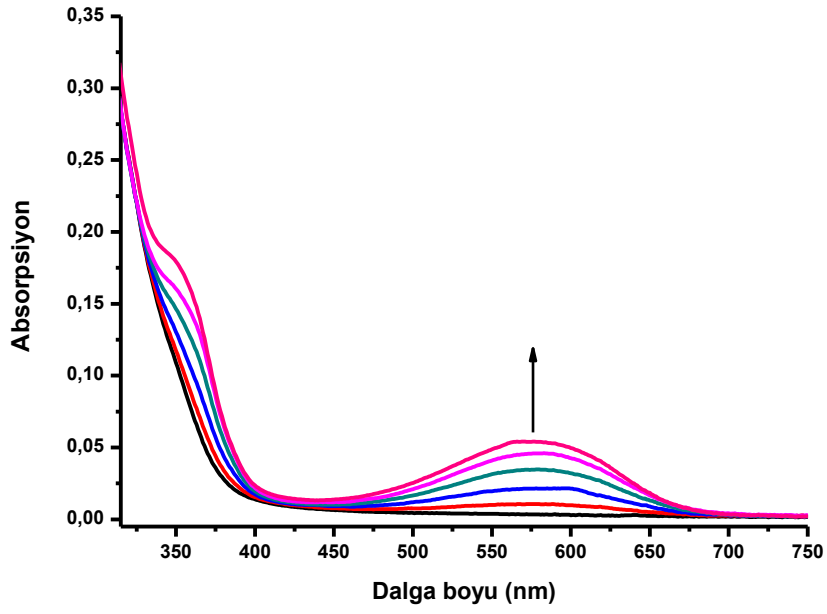




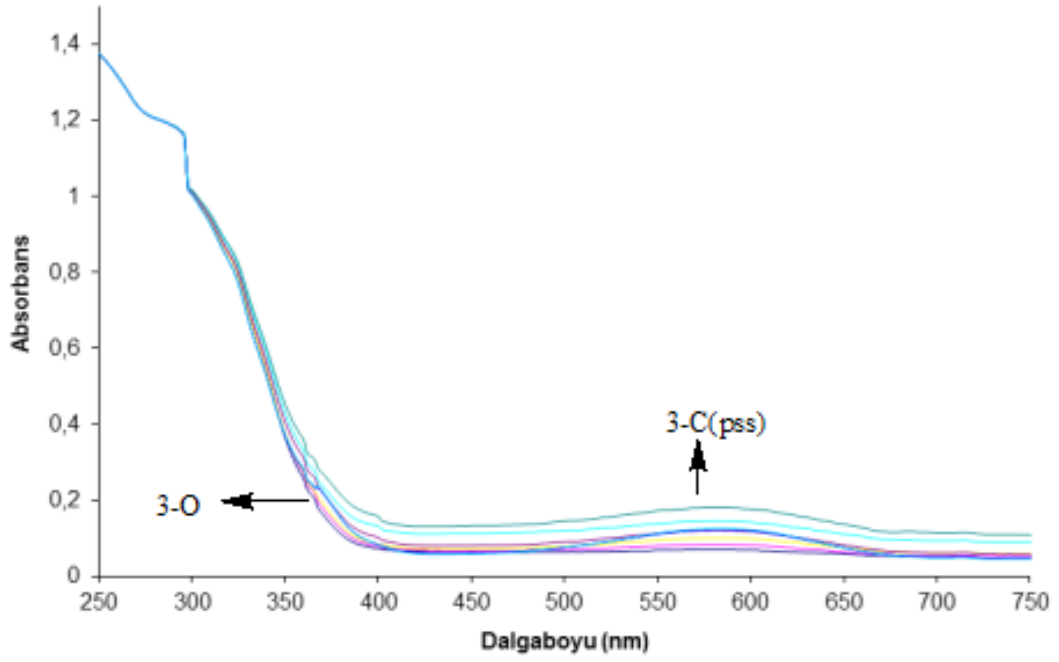
Şekil B.1 3.60 bileşiğinin toluen çözeltisi içerisinde ( $1 \times 10^{-4}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ) 365 nm UV ışığıyla uyarılmasını gösteren spektrum



Şekil B.2 3.60 bileşiğinin etil asetat çözeltisi içerisinde ( $1 \times 10^{-4}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ) 365 nm UV ışığıyla uyarılmasını gösteren spektrum

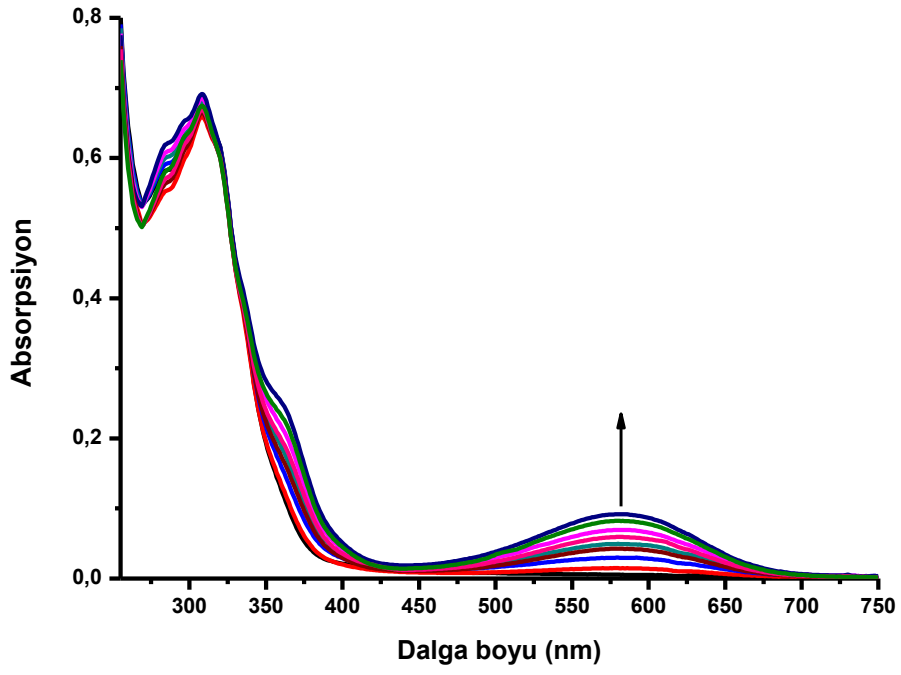


Şekil B.3 3.6o bileşiminin asetonitril çözeltisi içerisinde ( $1 \times 10^{-4}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ) 365 nm UV ışığıyla uyarılmasını gösteren spektrum

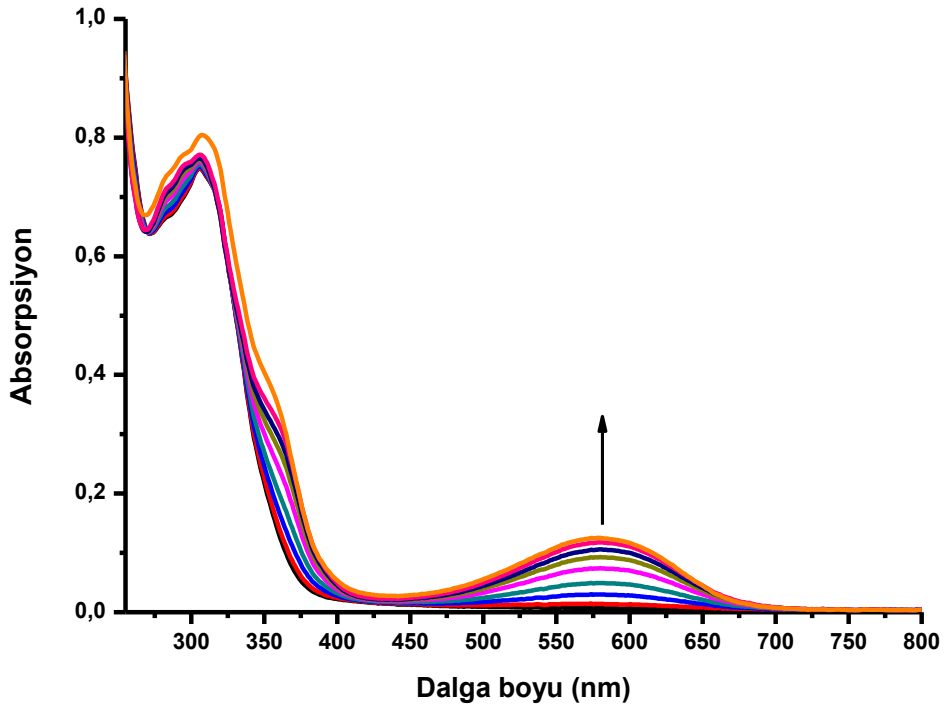


Şekil B.4 3.7o bileşiminin toluen çözeltisi içerisinde ( $1 \times 10^{-4}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ) 365 nm UV ışığıyla uyarılmasını gösteren spektrum

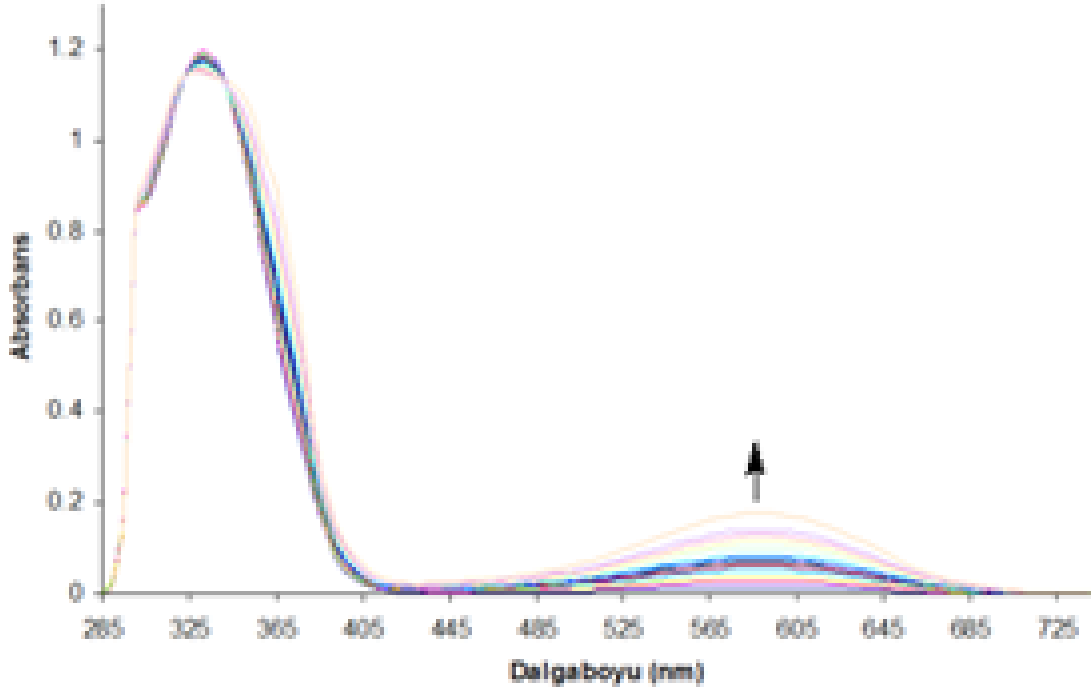




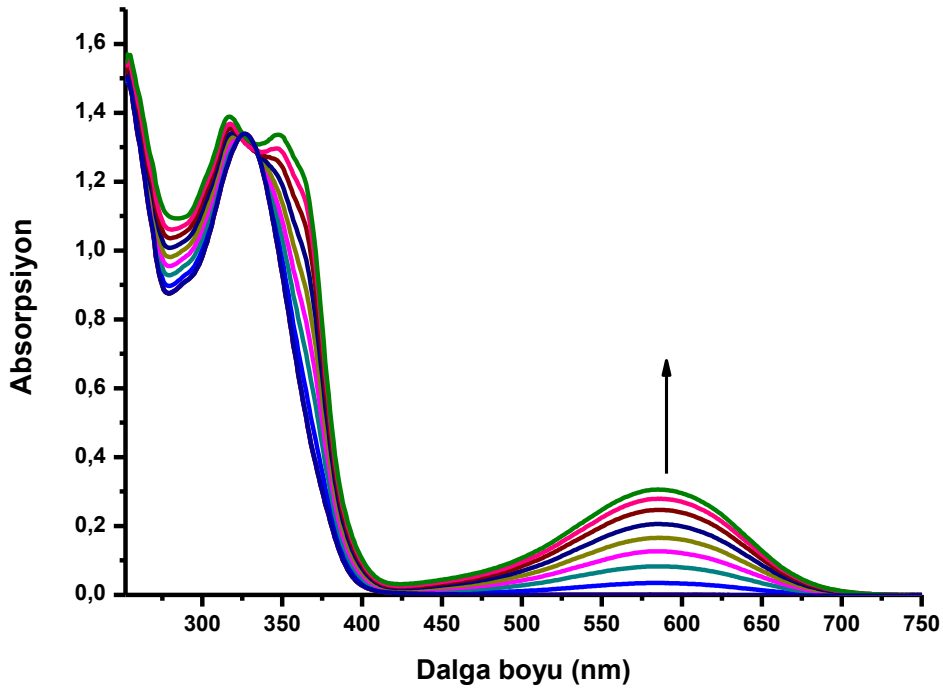
Şekil B.5 3.7o bileşğinin etil asetat çözeltilisi içerisinde ( $1 \times 10^{-4}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ) 365 nm UV ışığıyla uyarılmasını gösteren spektrum



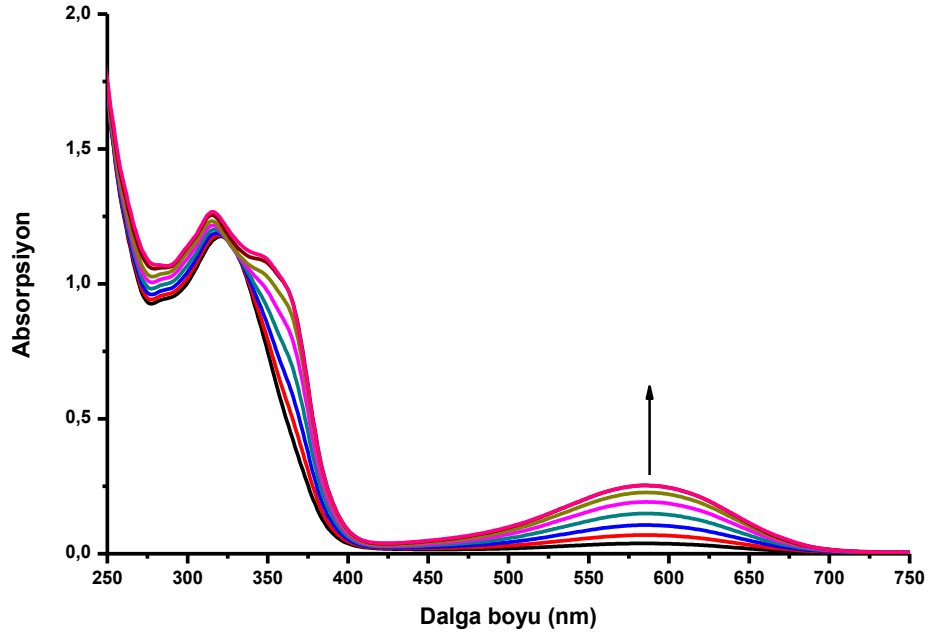
Şekil B.6 3.7o bileşğinin asetonitril çözeltilisi içerisinde ( $1 \times 10^{-4}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ) 365 nm UV ışığıyla uyarılmasını gösteren spektrum



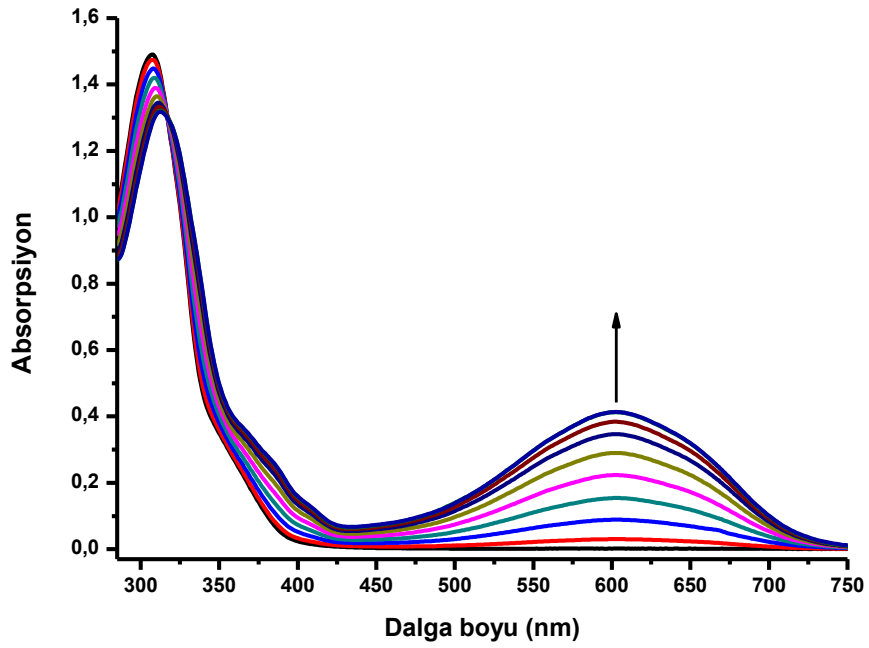
Şekil B.7 3.8o bileşiğinin toluen çözeltisi içerisinde ( $1 \times 10^{-4}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ) 365 nm UV ışığıyla uyarılmasını gösteren spektrum



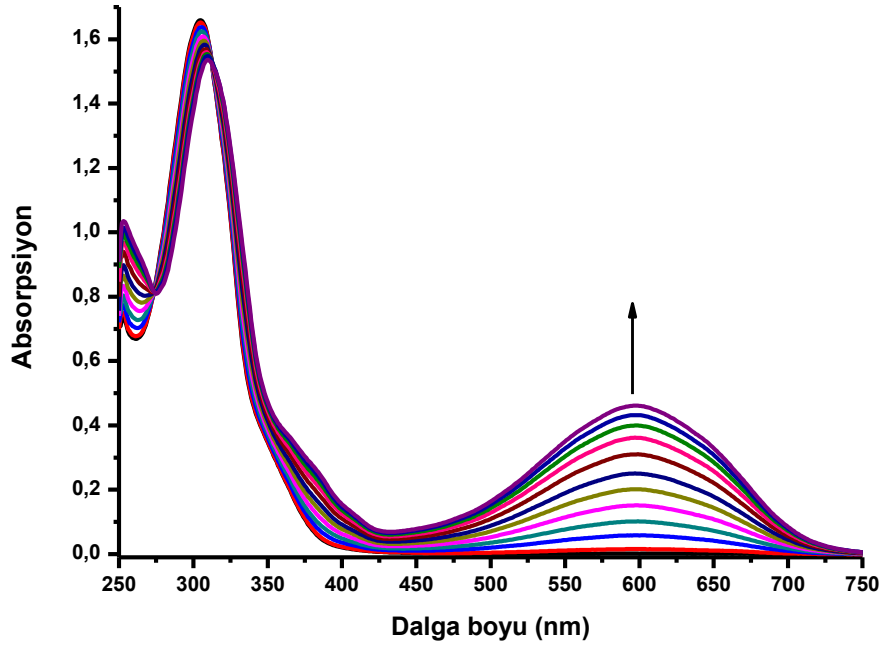
Şekil B.8 3.8o bileşiğinin etil asetat çözeltisi içerisinde ( $1 \times 10^{-4}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ) 365 nm UV ışığıyla uyarılmasını gösteren spektrum



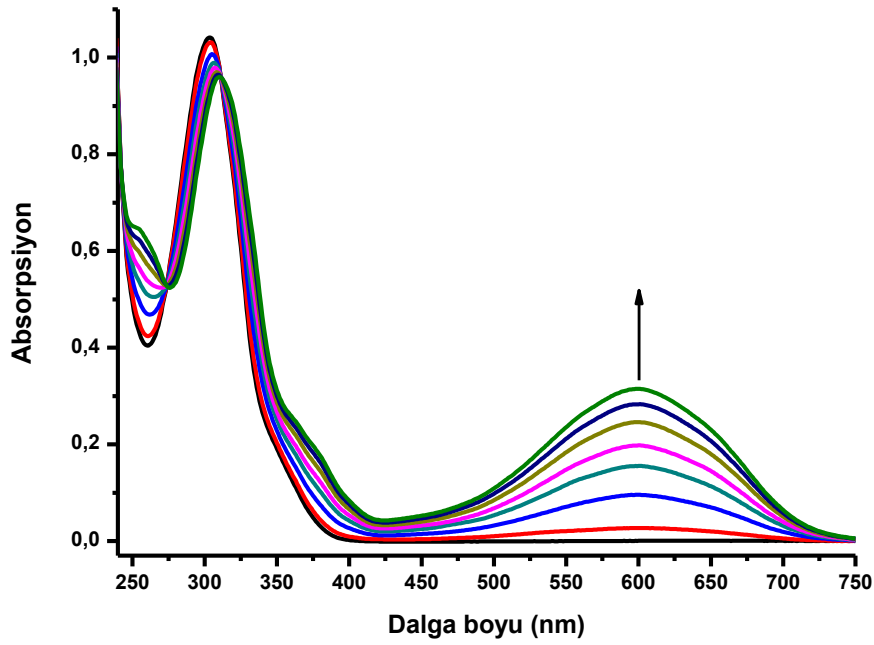
Şekil B.9 3.8o bileşğinin asetonitril çözeltilisi içerisinde ( $1 \times 10^{-4}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ) 365 nm UV ışığıyla uyarılmasını gösteren spektrum



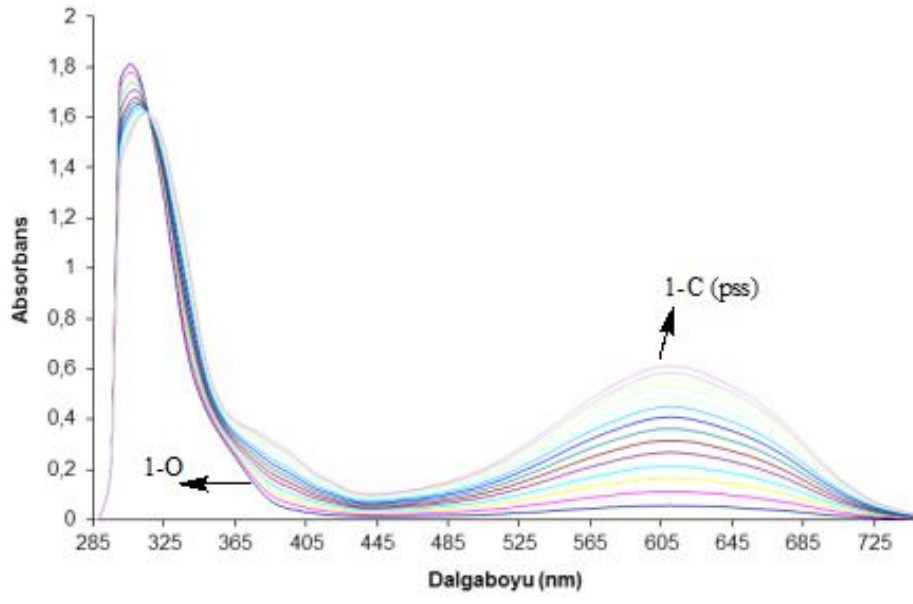
Şekil B.10 3.9o bileşğinin toluen çözeltilisi içerisinde ( $1 \times 10^{-4}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ) 365 nm UV ışığıyla uyarılmasını gösteren spektrum



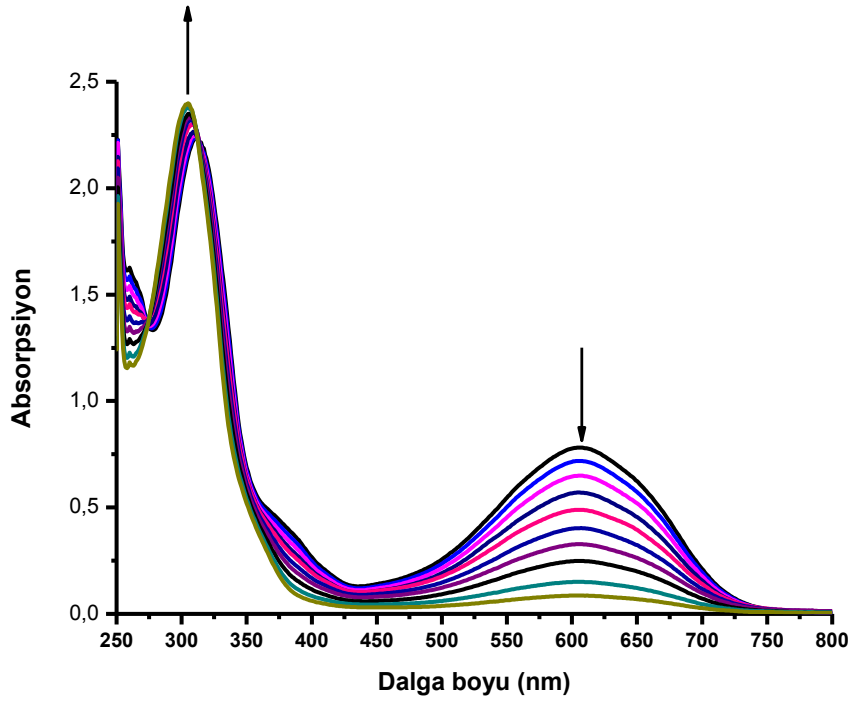
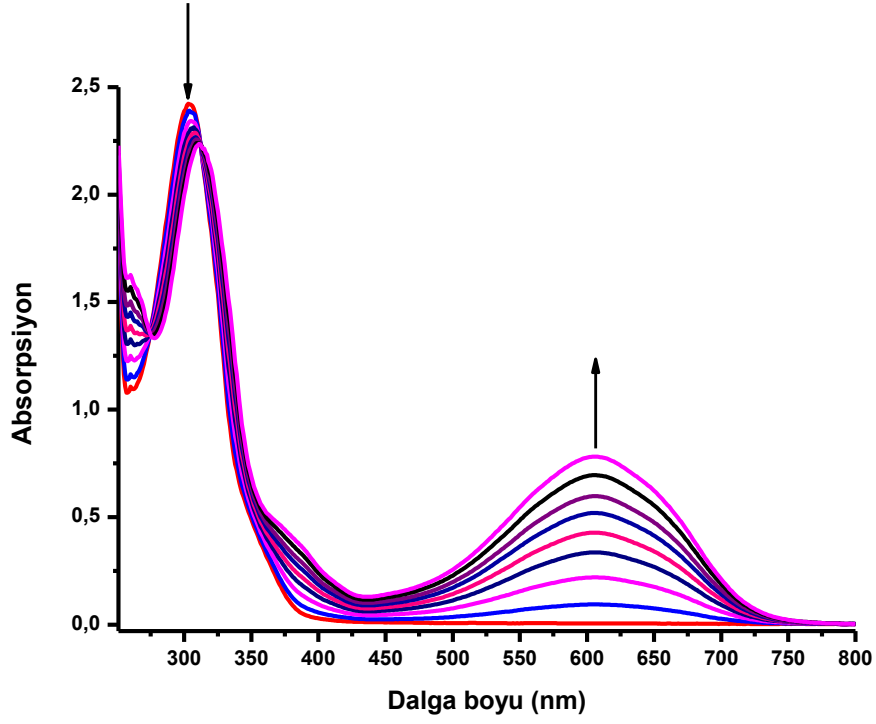
Şekil B.11 3.9o bileşğinin etil asetat çözeltisi içerisinde ( $1 \times 10^{-4}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ) 365 nm UV ışığıyla uyarılmasını gösteren spektrum



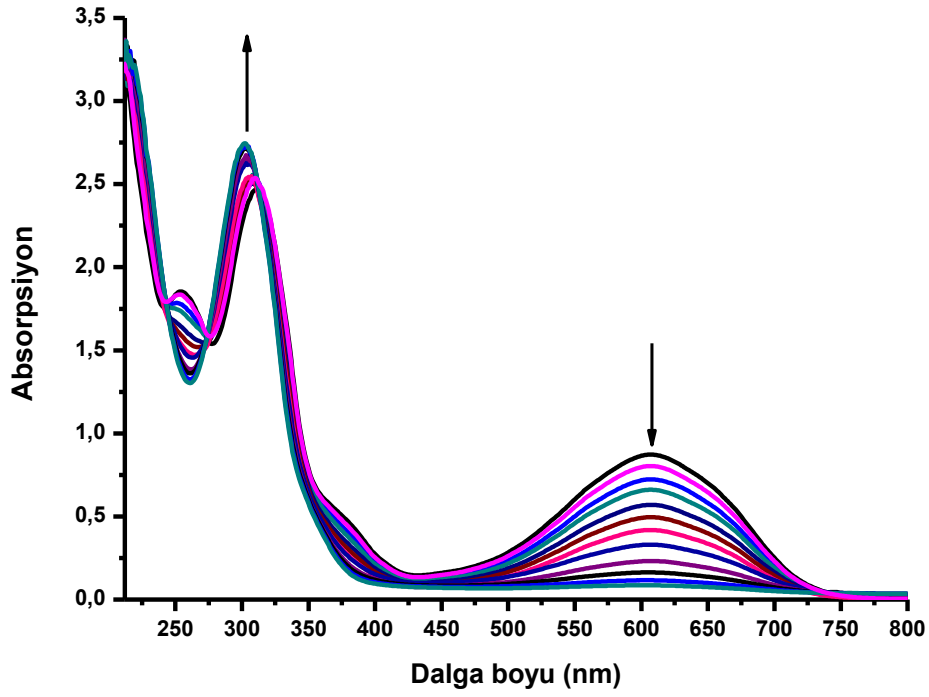
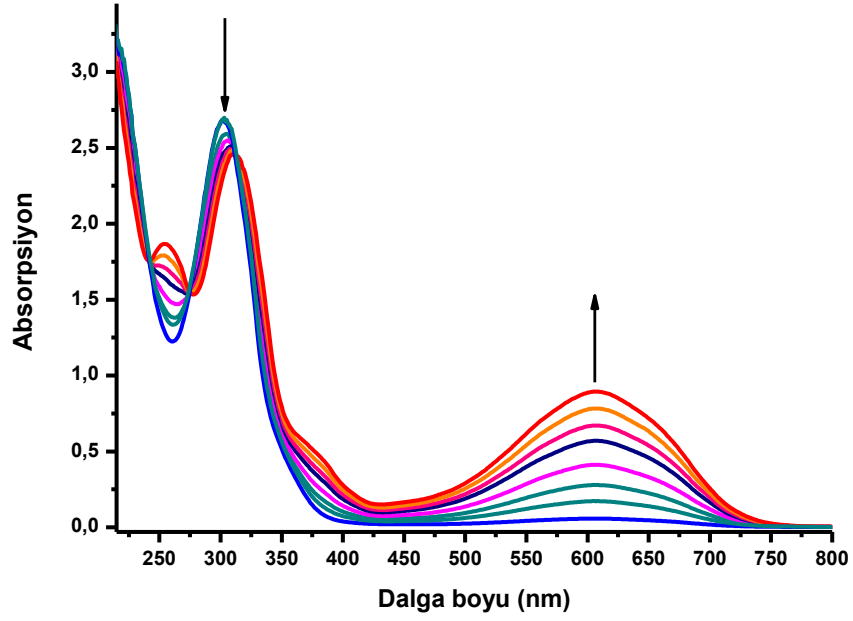
Şekil B.12 3.9o bileşğinin asetonitril çözeltisi içerisinde ( $1 \times 10^{-4}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ) 365 nm UV ışığıyla uyarılmasını gösteren spektrum



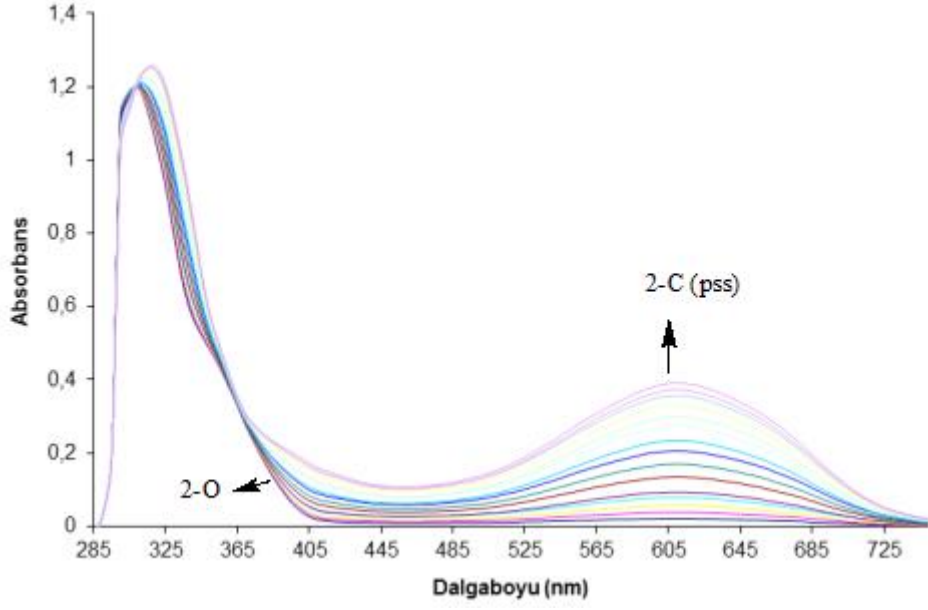
**Şekil B.13** 3.10o bileşğinin toluen çözeltilisi içerisinde ( $1 \times 10^{-4}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ) 365 nm UV ışığıyla uyarılmasını gösteren spectrum



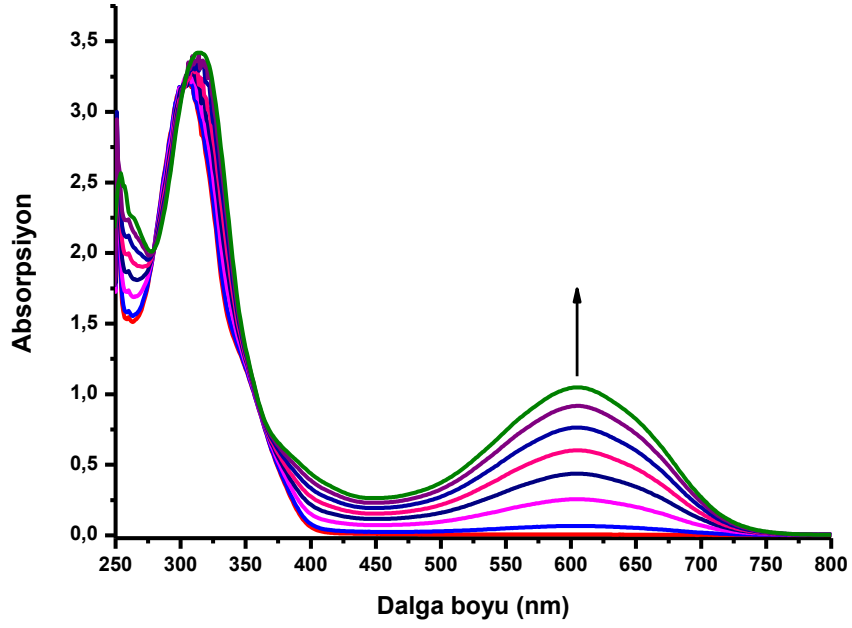
**Şekil B.14** 3.10o bileşiğinin etil asetat çözeltisi içerisinde ( $1 \times 10^{-4}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ) (a) 365 nm UV ışığıyla uyarılmasını (o-c dönüşümü), (b) 560 nm Vis. ışıkla uyarılmasını gösteren (c-o dönüşümünü) spektrum



**Şekil B.15** 3.10o bileşiğinin asetonitril çözeltisi içerisinde ( $1 \times 10^{-4}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ) (a) 365 nm UV ışığıyla uyarılmasını (o-c dönüşümü), (b) 560 nm Vis. ışıkla uyarılmasını (c-o dönüşümünü) gösteren spektrum

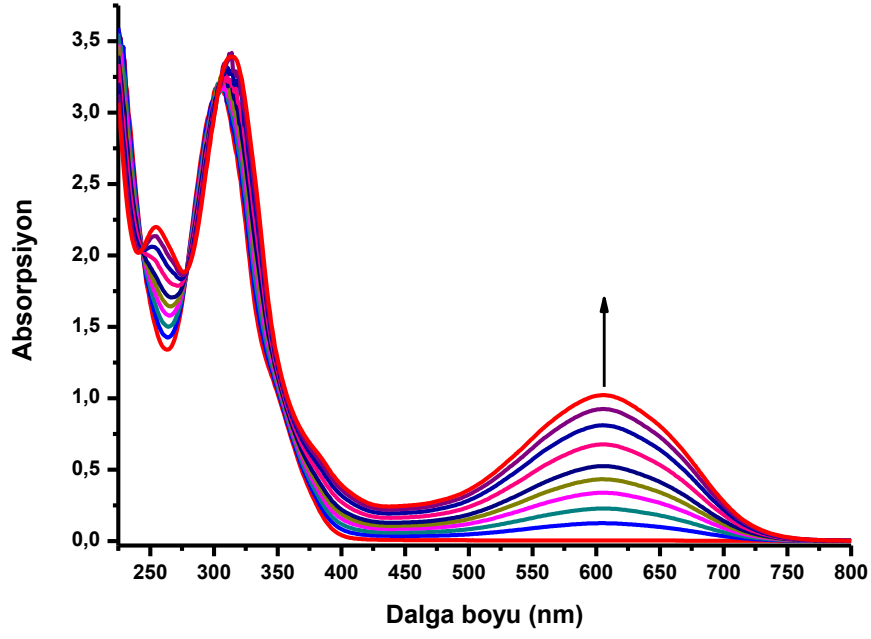


Şekil B.16 3.11o bileşiminin toluen çözeltisi içerisinde ( $1 \times 10^{-4}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ) 365 nm UV ışığıyla uyarılmasını gösteren spektrum

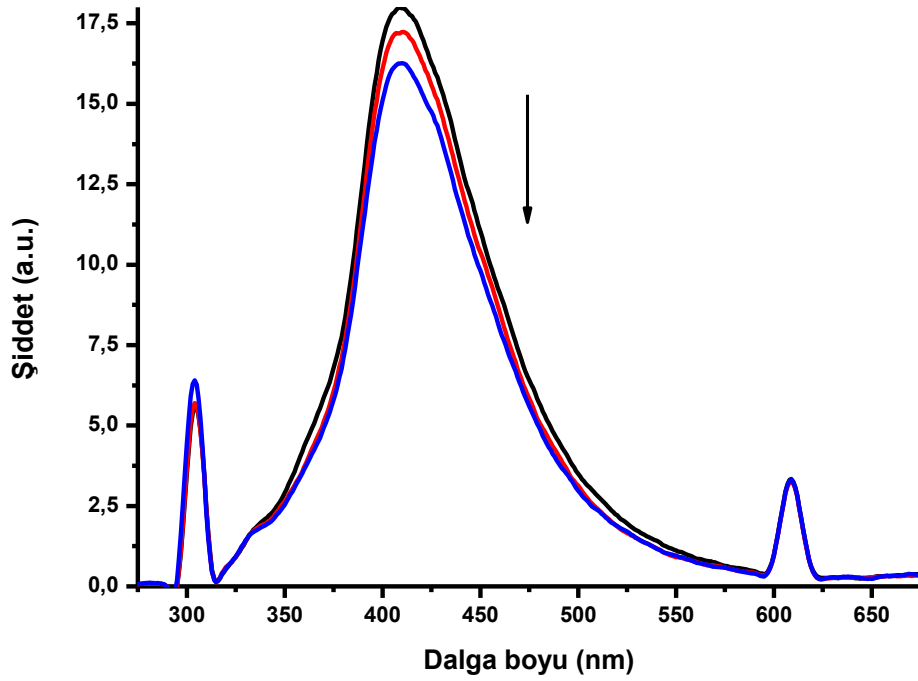


Şekil B.17 3.11o bileşiminin etil asetat çözeltisi içerisinde ( $1 \times 10^{-4}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ) 365 nm UV ışığıyla uyarılmasını gösteren spektrum

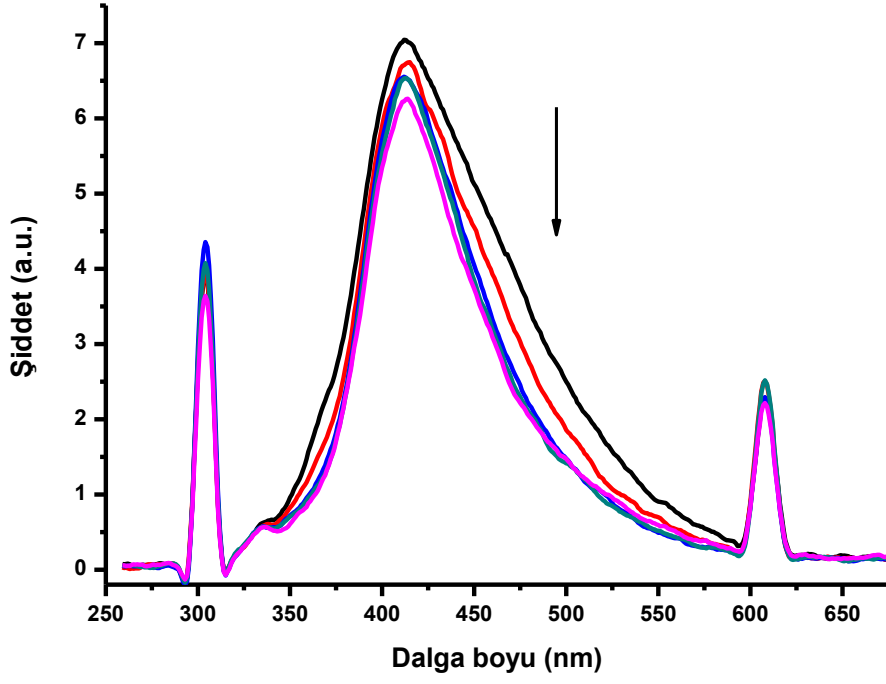




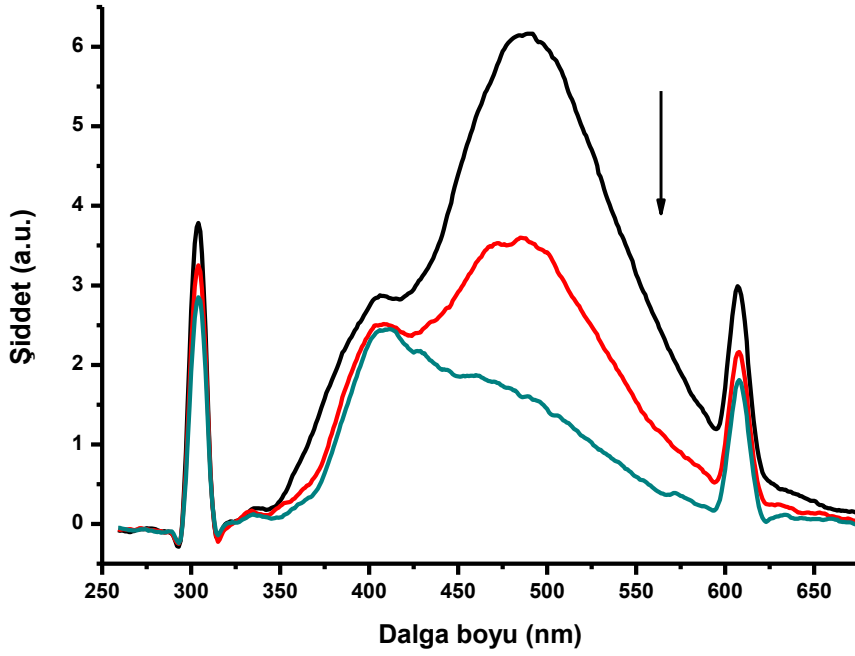
Şekil B.18 3.11o bileşiğinin asetonitril çözeltisi içerisinde ( $1 \times 10^{-4}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ) 365 nm UV ışığıyla uyarılmasını gösteren spektrum



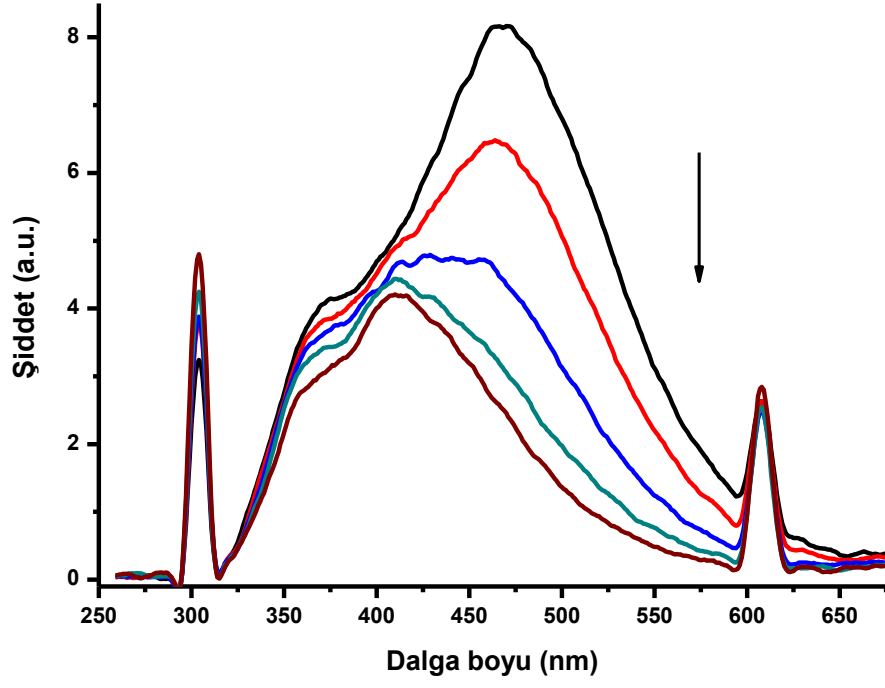
Şekil B.19 3.6o bileşiğinin floresans spektrumu



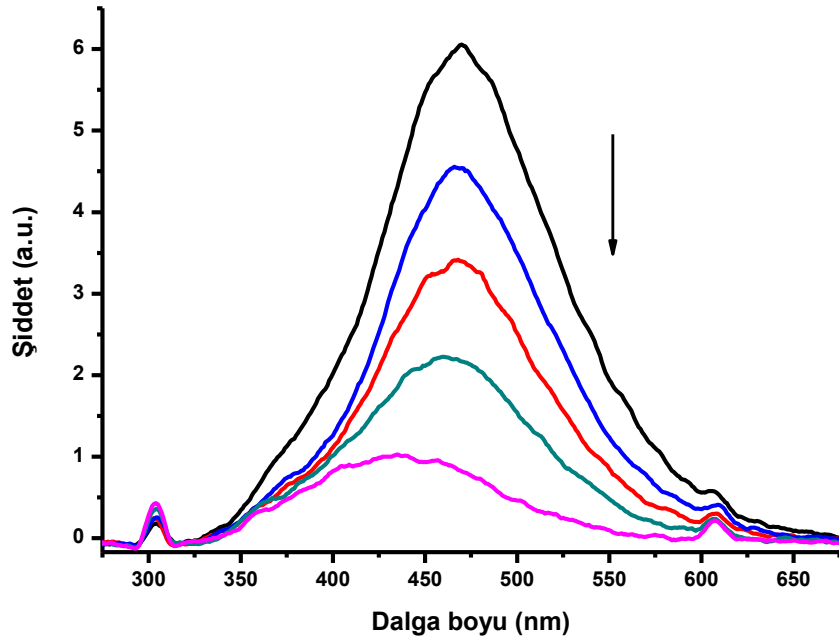
Şekil B.20 3.7o bileşiğinin floresans spektrumu



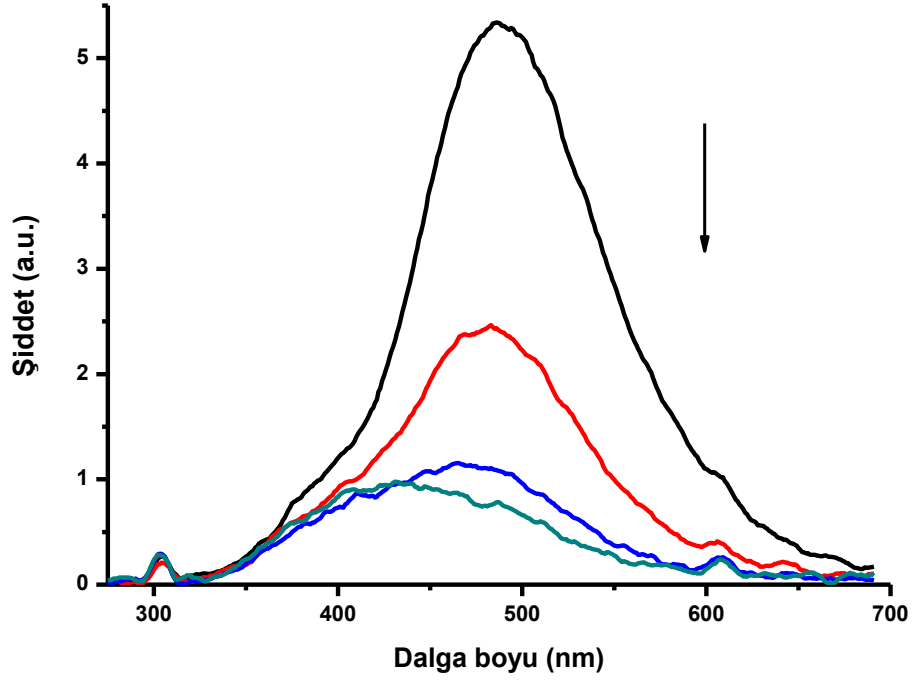
Şekil B.21 3.8o bileşiğinin floresans spektrumu



Şekil B.22 3.9o bileşiğinin floresans spektrumu



Şekil B.23 3.10o bileşiğinin floresans spektrumu



Şekil B.24 3.11o bileşiğinin floresans spektrumu

## ÖZGEÇMİŞ

Leyla GÜNDOĞDU, 1986 yılında dünyaya geldi. İlköğretimin ardından lise öğrenimine Buca Gürçeşme lisesinde devam etti. 2004 yılında Dokuz Eylül Üniversitesi Kimya bölümünde lisans eğitimine başlayarak bir yıllık hazırlık sürecinin ardından 2009 yılında bölüm 3.lüğüyle lisans programından mezun oldu. Aynı yıl yine Dokuz Eylül Üniversitesi'nde organik kimya anabilim dalında Prof. Dr. M. Yavuz ERGÜN'ün danışmanlığında yüksek lisansa başladı ve 2011 yılında yüksek lisans eğitimini tamamladı. Aynı yıl, ÖYP ile Bülent Ecevit Üniversitesi Organik Kimya anabilim dalında araştırma görevlisi olarak çalışmaya başlayarak aynı zamanda doktora eğitimine Prof. Dr. Mahmut KÖSE'nin danışmanlığında başladı.

### **ADRES BİLGİLERİ:**

Adres : Bülent Ecevit Üniversitesi Kimya Bölümü,  
İncivez-ZONGULDAK.

Tel : (+90) 538 407 93 56

E-posta : leylagundogdu01@gmail.com