

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
DOKTORA TEZİ

YENİ FONKSİYONEL KROMİK MALZEMELERİN
SENTEZİ ÖZELLİKLERİ VE UYGULAMALARI

Melek PAMUK ALGI

Kimya Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: 20/07/2012

Tez Danışmanı:

Doç. Dr. Atilla CİHANER

ÇANAKKALE

DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

Melek PAMUK ALGI tarafından **Doç. Dr . Atilla CİHANER** yönetiminde hazırlanan **“YENİ FONKSİYONEL KROMİK MALZEMELERİN SENTEZİ, ÖZELLİKLERİ VE UYGULAMALARI”** başlıklı tez tarafımızdan okunmuş olup, kapsamı ve niteliği açısından bir Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Atilla CİHANER

Danışman

Prof. Dr. Mehmet AY

Prof. Dr. Yakup BARAN

Jüri Üyesi

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Selhattin YILMAZ

Yrd. Doç. Dr. Seha TİRKEŞ

Jüri Üyesi

Jüri Üyesi

Sıra No:

Tez Savunma Tarihi: 20/07/2012

Prof. Dr. İsmet KAYA

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Hazırlanan bu Doktora tezi TÜBİTAK (108T959, 109R009, 110T871) ve ESF COST tarafından desteklenmiştir.

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

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

Melek PAMUK ALGI

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim süresince bilgi ve deneyimleri ile bana yol gösteren ve desteğini esirgemeyen danışmanım Sayın Doç. Dr. Atilla CİHANER'e en derin saygılarımla teşekkürü bir borç bilirim.

Bazı analizlerin yapılmasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Yakup BARAN'a teşekkür ederim.

Dostlukları ile bana her zaman destek olan laboratuvar çalışma arkadaşlarım Zahide ÖZTAŞ, Serkan KARAKAYA ve Aykut YOLDAŞ'a teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde büyük emek ve çabaları olan, maddi ve manevi desteklerini her zaman hissettiğim çok sevdiğim babam, annem, abim ve kardeşime minnettarım.

Her zaman yanımda olan ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili eşime teşekkür ederim.

Projeye finansal katkılarından dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK, Proje No: 108T959, 109R009, 110T871) ve Avrupa Bilim Vakfı (ESF) Avrupa Bilim ve Teknoloji İşbirliği (COST)'ne teşekkür ederiz. Bana doktora eğitimimin çeşitli aşamalarında sağladıkları burs için önce TÜBİTAK' a ve sonra Türkiye Bilimler Akademisi (TÜBA)'ne ayrıca teşekkür ederim.

Melek PAMUK ALGI

SİMGELER VE KISALTMALAR

^1H NMR	Hidrojen Çekirdek Magnetik Rezonans Spektroskopisi
^{13}C NMR	Karbon Çekirdek Magnetik Rezonans Spektroskopisi
FT-IR	Fourier Dönüşüm Kırmızı Ötesi Spektroskopisi
UV-Vis	Mor ötesi ve Görünür Işık Soğurma Spektroskopisi
DTA	Diferansiyel Isıl Analiz
TG	Isıl Gravimetri
F	Floresans
İTK	İnce Tabaka Kromatografisi
TBAH	Tetrabütülamonyum Hekzaflorofosfat
İKO	İndiyum Kalay Oksit
PTSA	p-Toluen sülfonik asit
THF	Tetrahidrofur
NBS	N-Bromosüksinimit
NKS	N-Klorosüksinimit
δ	Kimyasal Kayma
λ_{maks}	Soğurma En yüksek Dalga Boyu
λ_{eks}	Uyarma Dalga Boyu
V-A-V	Verici-Alıcı-Verici Birimleri
μM	Mikro Molar Cinsinden Derişim
mmol	milimol
$h\nu$	Işık
ppm	Milyonda bir kısım

ÖZET

YENİ FONKSİYONEL KROMİK MALZEMELERİN SENTEZİ, ÖZELLİKLERİ VE UYGULAMALARI

Melek PAMUK ALGI

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi

Danışman: Doç. Dr. Atilla CİHANER

20/07/2012, 132

Yeni işlevsel organik bileşiklerin tasarımı ve sentezi, bu bileşiklerden elde edilen malzemelerden yararlanılarak moleküler elektronik ve fotonikler, algılayıcılar, makine ve aygıtlar, ışık saçan diyotlar (LED'ler), güneş pilleri, transistörler, elektrokromik cihazlar, veri işleme ve depolama aygıtları gibi ileri teknolojik uygulamalar nedeniyle oldukça önemlidir. Bu nedenle dünyanın dört bir yanında başta sentetik organik kimya olmak üzere araştırma grupları uygulamaya açık yeni işlevsel bileşiklerin tasarımı, sentezi ve tanımlanmasına yönelik çalışmalara geniş bir yer ve önem vermektedirler.

Bu çalışmanın ilk kısmında, A- birimi olarak benzo[c][1,2,5]okzadiazol birimi ve V birimi olarak ise sırasıyla tiyofen, EDOT ve ProDOT-C₁₀ birimlerini içeren V-A-V tipinde üç yeni bileşiğin (1-3) uygun yöntemler üzerinden sentezi gerçekleştirilmiştir. Bileşikler (1-3) spektroskopik ve elektrokimyasal yöntemlerle tanımlanmış, ardından uygun çözücü ve elektrolitlerin tespit edilmesi suretiyle ilgili polimerlere (P1-P3) çevrilmiştir. Elde edilen polimer filmlerinin (P1-P3) optik ve elektronik özellikleri belirlenmiştir. Polimerlerin (P1-P3), nötral halde sırasıyla mor, yeşilimsi-mavi ve cam göbeği renkte oldukları belirlenmiştir. Elde edilen veriler, elektrokromların başta nötral haldeki renkleri olmak üzere çeşitli özelliklerinin gerçekçi tasarımlarla ayarlanabileceği, hatta literatürde pek bilinmeyen, oldukça nadir ve değerli (cam göbeği, mor vb.) renklerin elde edilebileceğini göstermektedir. Dahası, polimer elektrokromlardan renk karıştırma teorisi göz önüne alınarak yeni renklerin de elde edilebildiği önemle not edilmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında, indirgenme-yükseltgenme özelliği gösteren ve literatürde bilinmeyen fotokromik özellikte üç yeni bileşik (4-6) sentezlenmiştir. Ayrıca,

DTE tabanlı bu hedef bileşiklerin (4-6) optik ve elektronik tüm özellikleri spektroskopik yöntemlerle deşifre edilmiştir. DTE tabanlı hedef bileşiklerin (4-6) foto anahtarlama neticesinde renksiz açık izomerlerden (4a-6a) renkli kapalı izomerlere (4k-6k) kolayca dönüştürülebildiği belirlenmiştir. Sentez ve yapısal analiz çalışmalarının ardından son aşamada ise elde edilen bu yeni bileşiklerin özelliklerine göre malzeme bilimlerine yönelik bazı uygulamalarda (fotokromik, elektrokromik, çift -foto ve elektro-kromik akıllı malzemeler olarak) kullanılabilirlikleri belirlenmiştir.

Anahtar sözcükler: Sentez Tasarımı, Benzo[c][1,2,5]okzadiazol, Verici-alıcı, Elektrokromizm, Ditiyeniolen (DTE), Fotokromizm, İşlevsel Malzemeler.

ABSTRACT

SYNTHESIS, PROPERTIES AND APPLICATIONS OF NOVEL FUNCTIONAL CHROMIC MATERIALS

Melek PAMUK ALGI

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School

Chair For Chemistry Thesis for the Degree of Doctor of Philosophy

Advisor: Assoc.Prof. Dr. Atilla CİHANER

20/07/2012, 132

Design and synthesis of novel functional organic compounds have attracted considerable attention since they lead to a variety of advanced technological applications in the field of molecular electronics and photonics, sensors, machines and devices, light emitting diodes, photovoltaics, transistors, electrochromics, data processing and storage media. For that reason, the design, synthesis and characterization of novel functional organic compounds are highly concerned by first the synthetic organic chemists as well as other communities all around the world.

In the first part of the study, three novel D-A-D type compounds (**1-3**), which are based on benzo[c][1,2,5]oxadiazole and thiophene, EDOT and ProDOT-C₁₀ units as acceptor and donor parts, respectively, are synthesized. The corresponding polymeric materials (**P1-P3**) are obtained by screening suitable solvents and electrolytes after characterization by spectroscopic and electrochemical methods. Optical and electronic features of the polymers are investigated. It is found that the polymers (**P1-P3**) exhibit magenta, greenish-blue and cyan colors in the neutral state, respectively. It is also noteworthy that the neutral state colors of the polymer electrochromes can be adjusted through rational design of the backbone structure. Furthermore, it is shown that new colors can be obtained by using these polymer electrochromes according to color mixing theory.

In the second part of the study, three novel redox active and photochromic materials (**4-6**) are synthesized. Optical and electronic features of these materials are investigated by spectroscopic and electrochemical methods. It is noted that these novel DTE-based

materials (**4-6**) can be switched easily from colorless open isomers (**4a-6a**) to colored closed isomers (**4k-6k**). After synthesis and characterization, these materials were tested to be amenable for use in some applications (as photochromic, electrochromic and dual chromic smart materials).

Keywords: Design of Synthesis, Benzo[c][1,2,5]oxadiazole, Donor-acceptor, Electrochromism, Dithienylethene (DTE), Photochromism, Functional Materials.

İÇERİK	Sayfa
TEZ SINAVI SONUÇ FORMU.....	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR	v
ÖZET	vi
ABSTRACT.....	viii
BÖLÜM 1 – GİRİŞ.....	1
1.1. Organik Elektrokromlar (OEK).....	1
1.1.1. Temel Renkler ve OEK.....	3
1.2. Organik Fotokromlar (OFK).....	4
1.3. Çalışmanın Amacı	5
BÖLÜM 2 – ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	7
2.1. OEK.....	7
2.2. OFK.....	14
2.2.1. Ditiyeniletan (DTE) ve Türevleri	16
2.2.2. DTE Tabanlı Polimerik Sistemler	23
2.2.3. Tutuklanmış Sistemler	26
BÖLÜM 3 – MATERYAL VE YÖNTEM	29
3.1. Genel.....	29
3.2. 4,7-Dibromobenzo[c][1,2,5]okzadiazol (46).....	30
3.3. Tributıl (tiyofen-2-il) kalay (48).....	30
3.4. Tributıl(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)kalay (50).....	30
3.5. Dietil 2,2-didesilmalonat (52).....	31
3.6. 2,2-Didesilpropan-1,3-diol (53).....	31
3.7. 3,3-Didesil-3,4-dihidro-2H-tiyeno[3,4-b][1,4]dioksepin (55).....	32

3.8. Tributil(3,3-didesil-3,4-dihidro-2H-tiyeno[3,4-b][1,4]dioksepin-8-il)kalay (56).....	32
3.9. Stille Eşleşme Tepkimesi için Genel İşlem.....	32
3.9.1. 4,7-Di(tiyofen-2-il)benzo[c][1,2,5]okzadiazol (1, TOT).....	33
3.9.2. 4,7-Bis(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]diokzin-5-il)benzo[c][1,2,5]okzadiazol (2, EOE).....	33
3.9.3. 4,7-Bis(3,3-didesil-3,4-dihidro-2H-tiyeno[3,4-b][1,4]diokzepin-6-il)benzo[c][1,2,5]okzadiazol (3, POP-C ₁₀).....	33
3.10. Dietil-2,4-diasetil-3-(4-nitrofenil)pentandionat (59).....	33
3.11. 3-(4-Nitrofenil)pentandioik asit (60).....	33
3.12. 3-(4-Nitrofenil)pentandioil diklorür (61).....	34
3.13. 1,5-Bis(2,5-dimetiltiyofen-3-il)-3-(4-nitrofenil)pentan-1,5-dion (63).....	34
3.14. 3-(4-Aminofenil)-1,5-bis(2,5-dimetiltiyofen-3-il)pentan-1,5-dion (64).....	35
3.15. 1,4-Di(tiyofen-2-il)bütan-1,4-dion (66).....	35
3.16. 3-(4-(2,5-Di(tiyofen-2-il)-1 <i>H</i> -pirol-1-il)fenil)-1,5-bis(2,5-dimetiltiyofen-3-il)pentan-1,5-dion (67).....	36
3.17. 1-(4-(3,4-Bis(2,5-dimetiltiyofen-3-il)siklopent-3-enil)fenil)-2,5-di(tiyofen-2-il)-1 <i>H</i> -pirol (4).....	36
3.18. 6-Bromo-3,3-Didesil-3,4-dihidro-2H-tiyeno[3,4-b][1,4]dioksepin (68) ve 6,8-dibromo-3,3-Didesil-3,4-dihidro-2H-tiyeno[3,4-b][1,4]dioksepin (69).....	37
3.19. 2-Klor-5-metiltiyofen (71).....	38
3.20. 1,5-Bis(5-klor-2-metiltiyofen-3-il)pentan-1,5-dion (73).....	38
3.21. 1,2-Bis(5-klor-2-metiltiyofen-3-il)siklopenten (74).....	39
3.22. 1,2-Bis(2-metil-5-(tribütilkalay)tiyofen-3-il)siklopent-1-en (75).....	39
3.23. 1-2-Bis(5-(6,6-didesil-5,6,7,8-tetrahidro-4 <i>H</i> -siklohepta[c]tiyofen-1-il)-2-metiltiyofen-3-il)siklopenten-1-en (5).....	39
3.24. N-(4-(1,5-bis(2,5-dimetiltiyofen-3-il)-1,5-dioksopentan-3-il)fenil)metakrilamit (77).....	40

3.25.N-(4-(3,4-Bis(2,5-dimetiltiyofen-3-il)siklopent-3-enil)fenil)metakrilamit (6)...	40
3.26. Poli [N-(4-(3,4-bis(2,5-dimetiltiyofen-3-il)siklopent-3-enil)fenil)metakrilamit] (P6): Radikalik Polimerizasyon	41
BÖLÜM 4 – ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	42
4.1. Benzo[c][1,2,5]okzadiazol Tabanlı Hedef Bileşiklerin (1-3) Sentezi.....	43
4.1.1. Benzo[c][1,2,5]okzadiazol Tabanlı Elektrokromlar P1-P3: cam göbeği, mor ve sarı (CMY) renk serisi	54
4.1.2. Renk Karıştırma Teorisine İlişkin Çalışmalar.....	60
4.2. DTE Tabanlı Hedef Bileşiklerin (4-6) Sentezi..	65
4.2.1. Hedef Bileşik 4'ün Sentezi.....	65
4.2.2. Hedef Bileşik 5'in Sentezi.	78
4.2.3. Hedef Bileşik 6'nın Sentezi.	89
4.3. DTE Tabanlı Hedef Bileşiklerin Optik ve Elektronik Özellikleri.....	93
4.4. DTE Tabanlı Bileşiklerin Elektrokimyasal Özellikleri ve Polimerizasyon.....	101
BÖLÜM 5 – SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	115
KAYNAKLAR.....	123
Çizelge Listesi.....	VIII
Şekil Listesi.....	IX
Özgeçmiş	XIV

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Yeni işlevsel organik bileşiklerin tasarımı ve sentezi, bu bileşiklerden elde edilen malzemelerden yararlanılarak moleküler elektronik ve fotonikler, algılayıcılar, makine ve aygıtlar, ışık yayan diyotlar (LED'ler), güneş pilleri, transistörler, elektrokromik cihazlar, veri işleme ve depolama aygıtları gibi ileri teknolojik uygulamalar nedeniyle oldukça önemlidir. Bu nedenle dünyanın dört bir yanında başta sentetik organik kimya olmak üzere araştırma grupları uygulamaya açık yeni işlevsel bileşiklerin tasarımı, sentezi ve tanımlanmasına yönelik çalışmalara geniş bir yer ve önem vermektedirler.

Organik malzemelerin en ilginç uygulamalarından biri kromik uygulamalardır. Bir dış uyarıcı karşısında tersinir bir biçimde rengini değiştirebilen malzemelere kromik malzemeler denir (Ponk ve ark., 1995; Bamfield, 2001; Beaujuge ve ark., 2010). Kromik malzemeler dış uyarıcının türüne bağlı olarak; elektrokromik, fotokromik, termokromik, iyonokromik ve solvatokromik malzemeler olarak sınıflandırılırlar. Bu çalışmada genel itibarıyla elektrokromik ve fotokromik özellik gösteren bileşikler (elektrokromlar ve fotokromlar) üzerinde durulacaktır.

1.1. Organik Elektrokromlar (OEK)

Elektrokromizm, elektrik akımı/potansiyel altında tersinir bir biçimde renk (soğurma) dönüşümü olarak bilinir. Elektrokromik malzemeler, elektrokromik cihazlar (Palma ve ark., 2006; Coi ve ark., 2007; Chen ve ark., 2008; Yang ve ark., 2008; Cihaner ve Algi, 2008), optik ekranlar (Schwendeman ve ark., 2002), akıllı pencereler (Bange ve Gambke, 1990; Meng ve ark., 2003), aynalar (Pennisi ve ark., 1999; Rauh, 1999) ve kamuflaj malzemeleri (Mortimer, 1997; Rosseinsky ve Mortimer, 2001) olarak işlev görebildiği için oldukça önemlidir.

Birinci nesil elektrokromik malzemeler olarak da adlandırılan anorganik elektrokromlar daha çok metal (kobalt, nikel, molibden, vanadyum ve tungsten) oksitlerden elde edilmekteydi (Rosseinsky ve Mortimer, 2001). Ancak, bu malzemelerin oldukça kısıtlı renk yelpazesi, renk dönüşümünün bazen tersinmez bir biçimde ve/veya oldukça yavaş olması, maliyetin yüksek ve ömürlerinin kısa olması büyük bir sorun teşkil etmekteydi. Organik malzemelerden iletken polimerlerin elde edilmesinden sonra, polimerler yeni nesil elektrokromlar olarak literatürde boy göstermeye başladı. Zira,

OEK'lar, birden fazla renge, hızlı ve tersinir bir şekilde anahtarlanabiliyor, maliyetleri düşük, kararlı ve uzun ömürlü olabiliyorlardı.

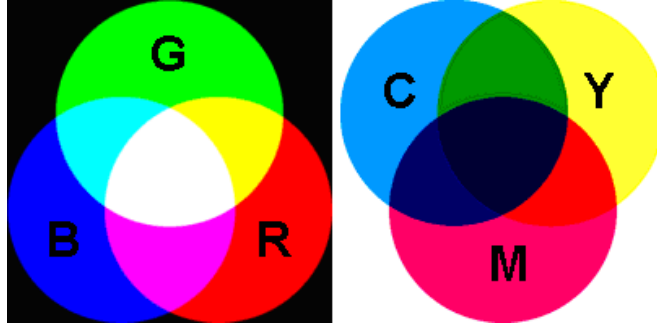
Bütün bunların yanında ve daha da önemlisi, organik malzemelerin akılcı ve mantıklı bir tasarımla optik ve elektronik özellikleri ayarlanabilmektedir. Yüzey işleme yöntemlerinin (püskürtme, döndürme ve daldırma ile kaplama vb) gelişmesine paralel olarak bu malzemelerin arzu edilen yüzeye işlenmesi de oldukça kolay hale gelmiş olduğundan elektrokromik malzemelerin uygulamaları daha da genişlemiştir. Günümüzde kullanım alanları itibariyle, otomobil aynaları, geçirici-emici camlar, ekran ve göstergeler, reklam panoları, yol/trafik işaretleri, kasklar, gözlükler ve ayrıca savunma sanayine yönelik olarak ise kamuflaj malzemeleri ve radara yakalanmayan uçaklar artık hayal olmaktan çıkmıştır (Şekil 1).



Şekil 1. Elektrokromik malzemelerin çeşitli uygulamaları.

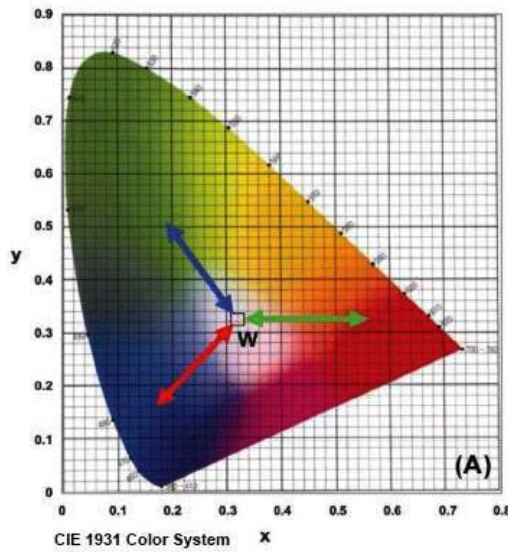
1.1.1. Temel Renkler ve OEK

Renkler temel itibariyle iki gruba ayrılır: Bunlardan ilki kırmızı, yeşil ve mavi; ikincisiyse cam göbeği, mor ve sarı renklerinden oluşan ve sırasıyla RGB ve CMY serisi olarak bilinen birincil renk sistemleridir (Şekil 2).



Şekil 2. RGB ve CMY renk serileri ve bunların birleşiminden türetilen renkler.

Renk karışım teorisine (color mixing theory) göre, eğer herhangi iki renk karıştırılırsa elde edilen renk, renk diyagramında bu iki noktayı birleştiren düz çizginin üzerinde bir noktada yer alacaktır (Sönmez ve Sönmez, 2006) (Şekil 3). Bu renk serilerinden (RGB ve CMY), tüm renkler elde edilebilir.



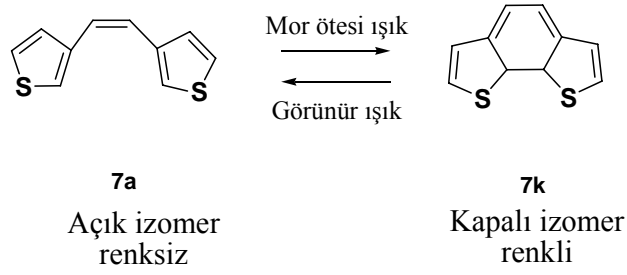
Şekil 3. RGB renk sistemi (CIE 1931).

1.2. Organik Fotokromlar (OFK)

Fotokromizm, soğurma spektrumları farklı iki izomer arasında gerçekleşen tersinir foto dönüşüm olarak bilinir (Dürr ve Laurent, 1990). Fotoizomerizasyon neticesinde yalnızca soğurma spektrumları değil ayrıca, yayınma şiddeti, indirgenme/yükseltgenme gerilimi, geometrik yapı, elektron-aktarım etkileşimleri, manyetik özellikler, optik dönüşüm, kırılma indisi, dielektrik sabiti gibi çeşitli fizikokimyasal özellikler de değişir. Fizikokimyasal özelliklerdeki bu değişimler, silinebilir optik hafızalar, veri işleme ve depolama aygıtları ve foto-optik anahtar bileşenler gibi çeşitli fotonik cihazlara uygulanabilmektedir (Irie, 2000). Bu tür fotonik cihazlar için anorganik malzemeler uzun süre önemini korumuş olmakla birlikte kayıt ortamı olarak organik bileşiklerin kullanılması ve özellikle kaydedilebilir yoğun disklerin (CD-R: compact disc-recordable) tüm dünyaca kabul görmesi ile durum tamamen değişmeye başlamıştır. Fotokromik organik bileşikler yeni nesil veri işleme/depolama ortamları ve görsel iletişim araçları bakımından oldukça umut vermektedir (Kumae ve ark., 1989; Anzai ve Osa, 1994; Delaire ve Nakatani, 2000).

Organik fotokromik bileşikler, başta spiropiranlar, spirookzazinler, kromenler, fulgidler, azo bileşikleri ve diariletlenler olmak üzere oldukça geniş bir bileşik grubunu oluşturmaktadır (Crano ve Gugliemetti, 2002). Ancak, fotokromik bileşiklerin çoğu zamanla termal olarak daha kararlı olan izomere (geri) dönüşmektedir. Örneğin, azo bileşiklerinin mor ötesi ve/veya görünür ışık ile tersinir bir biçimde *trans-cis* izomerleşmesi mümkün olmakla birlikte, *trans-* izomer ısı olarak daha kararlı olduğundan *cis-* izomer zamanla *trans-* izomere dönüşmektedir.

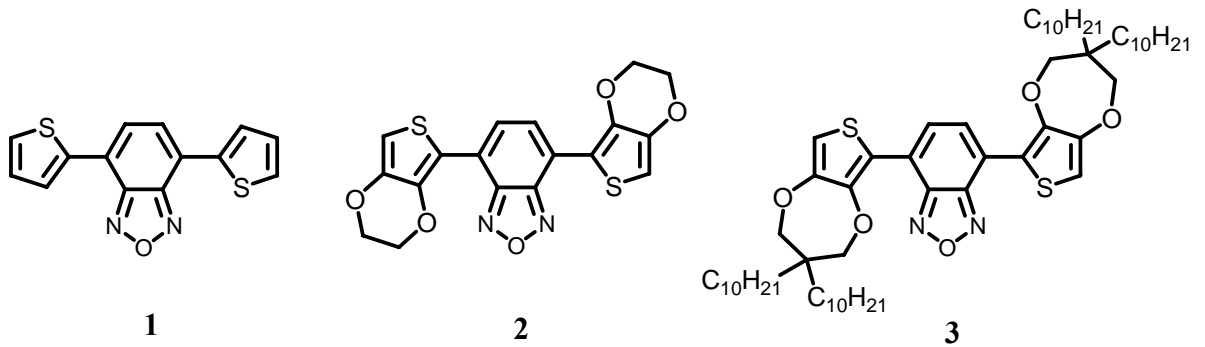
Öte yandan, fotokromik bileşikler arasında ditiyeniolen (DTE) **7** ve türevleri ısı olarak kararlı olup açık izomerin (**7a**) kapalı izomere (**7k**) dönüşümü (veya tersi) ancak fotoizomerleşme ile mümkün olmaktadır. DTE ve türevlerinin en çarpıcı özellikleri bu bileşiklerin, ısı olarak kararlı olmaları ve fotokromik verimlilikte herhangi bir kayıp görülmezsizin iki izomerin (renkli ve renksiz) birbirine çevriminin defalarca (10^4 kezden fazla) tekrarlanabiliyor olması yani yüksek dayanıklılığıdır. Bu iki önemli özellik (ısı kararlılık ve dayanıklılık) optoelektronik cihaz uygulamaları için vazgeçilmez özelliklerdir (Irie, 2000).

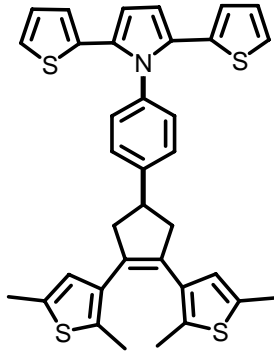


Bunun yanısıra hem çözelti fazında hem de katı halde mükemmel fotokromik özellik göstermeleri, hızlı anahtarlanmaları, yüksek kuvantum verimi ve iki izomerin soğurma dalgaboyları arasındaki büyük farklılıklar DTE'lerin özellikle son on yılda güncelliğinin artmasına (Tian ve Yang, 2004) neden olduğu gibi biyo- ve nano- teknolojik bilimlerden malzeme bilimlerine kadar varan çeşitli disiplinlerde moleküler anahtarlar, optik kayıt ortamları, belirteçler, makinalar, fotoiletken cihazlar, LED'ler ve görüntüleme araçları gibi birçok akıllı malzemenin geliştirilmesine de olanak sağlamıştır.

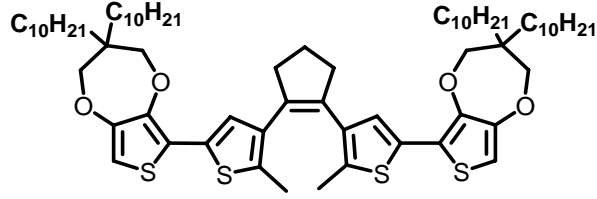
1.3. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada, literatürde bilinmeyen indirgenme-yükseltgenme verebilen ve kromik özellik gösteren bir bileşik grubu (1-6) sentezlenmesi ve bu bileşiklerin (1-6) yapı ve özelliklerinin spektroskopik yöntemler (UV-Vis, Luminesans, FTIR, NMR, Elementel Analiz, Kütle, Döngülü Voltametri) ile aydınlatılması amaçlanmıştır.

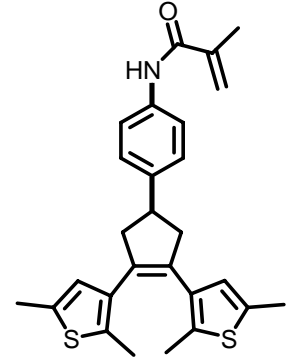




4



5



6

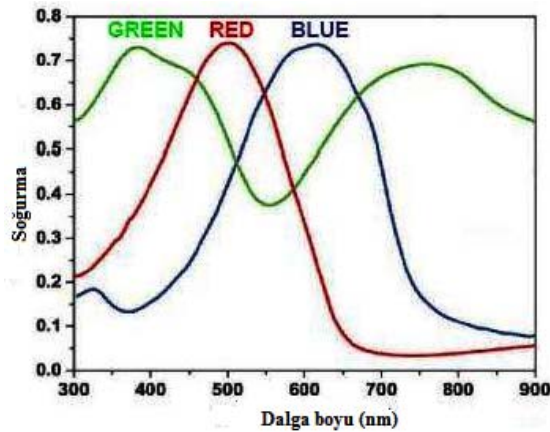
Sentez ve yapısal analiz çalışmalarının ardından son aşamada ise elde edilecek bu yeni bileşiklerin (1-6) özelliklerine göre malzeme bilimlerine yönelik bazı uygulamaların denenmesi hedeflenmiştir. Bu hedeflere yönelik olarak, öncelikle elde edilen bileşiklerin literatürde bilinen uygun yöntemlerle polimerleştirilmesi, elde edilecek polimerik malzemelerin yapı ve özelliklerinin yine spektroskopik yöntemlerle (UV-Vis, Lüminesans, FT-IR, NMR, Elementel Analiz, Kütle, Döngülü Voltametri) aydınlatılmasının ardından bu bileşiklerden yeni işlevsel (elektrokromik, fotokromik, çift -foto ve elektrokromik, fotoiletken, ısıya duyarlı) malzemeler elde edilmesi planlanmıştır. Böylece bileşiklerin, dıştan bir uyarıcı (fotonik ve/veya elektronik) verilmek suretiyle buldukları ortamdaki kimyasal bilginin, mümkünse değişik yöntemlerle ve çok yönlü bir biçimde tespitine olanak tanınmaları ve bu bilginin ışık ve/veya elektrik sinyallerine dönüştürülerek veri olarak okunabilmesinin sağlanmış olacağı tasarlanmıştır. Elektronik ve fotonik cihazların temel çalışma ilkeleriyle uyumlu yeni işlevsel (fotokromik, elektrokromik, çift -foto ve elektro-kromik, foto duyarlı iletken, ısıya duyarlı vb.) akıllı malzemelerin geliştirilmesine yönelik önemli bir adımın atılmış olacağı düşünülmüştür.

BÖLÜM 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

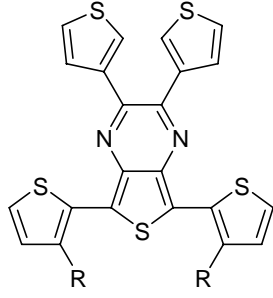
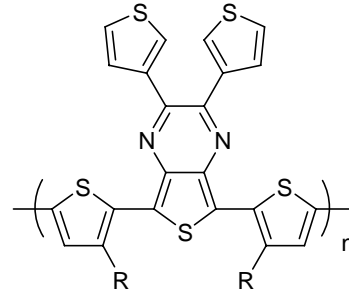
2.1. OEK

OEK ile ilgili araştırmalar özellikle son yirmi yıldır yoğun bir şekilde sürdürölmektedir. Örneğin, Reynolds ve grubu, organik malzemelerin elektrokromik cihazlarda kullanımına yönelik oldukça önemli çalışmalar yapmış ve başta kırmızı ve mavi rengin farklı tonlarında organik elektrokromlar elde edebilmişlerdir (Sotzing ve ark., 1996; Groenendaal ve ark., 2000). Bu çalışmalarından RGB sisteminin iki temel rengi olan kırmızı ve mavi elde edilebilmiş ancak bu yaklaşımlar ilgili malzemelerin elektrokromik cihazlarda ve ekranlarda endüstriyel düzeyde kullanım alanı bulması için gerekli olan yeşil rengin bulunmasını sağlayamamıştır. Tüm renklerin elde edilebileceği RGB renk sistemindeki yeşil renk ayağının eksik olmasının başlıca sebebi kırmızı ve mavinin aksine yeşil rengin, görünür (Vis-) bölgenin ortasında kaldığı için, en az iki soğurma bandı (kırmızı ve mavi) gerektiriyor olmasıdır (şekil 4).



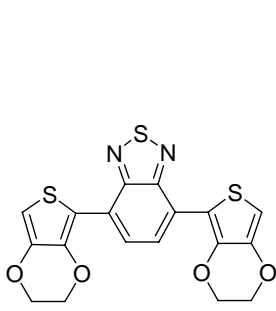
şekil 4. RGB renk sistemindeki temel renkler için gerekli soğurma spektrumları.

2004 yılında, Sönmez ve grubu elektron verici-alıcı (V-A) yaklaşımı (Havinga ve ark., 1993) ile tasarlanan özel bileşiklerden (8, 9) elde ettikleri polimer filmleriyle (P8, P9) o güne kadar bilinmeyen nötral halde kararlı, çözünür ve yeşil renge sahip ilk organik elektrokromu sentezlemişlerdir (Sönmez ve ark., 2004, 2005).

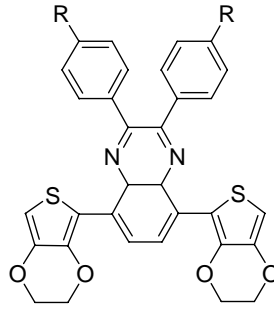
**8, 9** (R= H, C₈H₁₇)**P8, P9** (R= H, C₈H₁₇)

Zira o güne kadar bilinen organik malzemelerin çoğu nötral halde kırmızı veya mavi renkte idi. Yeşil rengin eksikliği, organik bileşiklerle birincil renk sistemi (RGB: red, green, blue) tamamlanamadığı için bu malzemelerin elektrokromik cihazlara tam anlamıyla ve endüstriyel düzeyde uygulanabilmesini engellemekteydi. Sönmez ve grubunun bu çalışması elektrokromik malzemeler için yeni bir dönemin başladığının habercisi olmuştur.

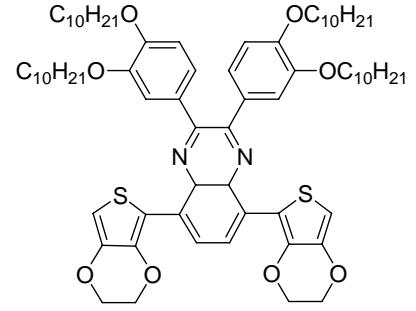
Bu öncü çalışmanın ardından Toppare ve grubu tarafından tasarlanan bir grup V-A tipindeki bileşikler (**10, 12**) (Durmuş ve ark., 2007, 2007, 2008, 2008; Çelebi ve ark., 2009) ile nötral halde yeşil renge sahip yeni organik malzemeler hazırlanabileceği gösterilmiştir.



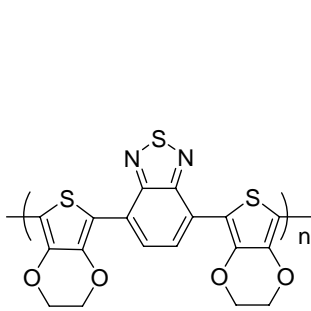
10



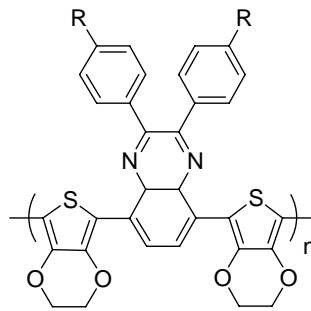
11 (R:t-bütil, H)



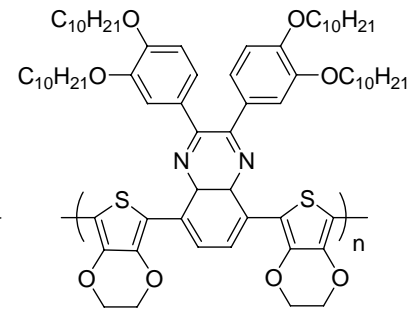
12



P10

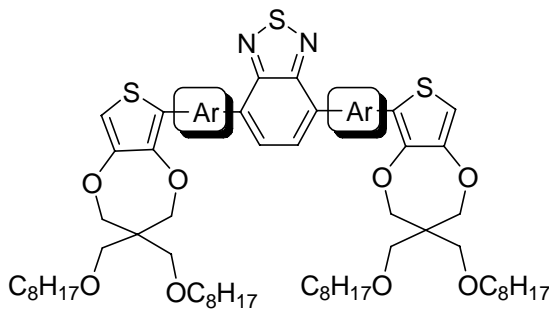


P11 (R:t-bütil, H)

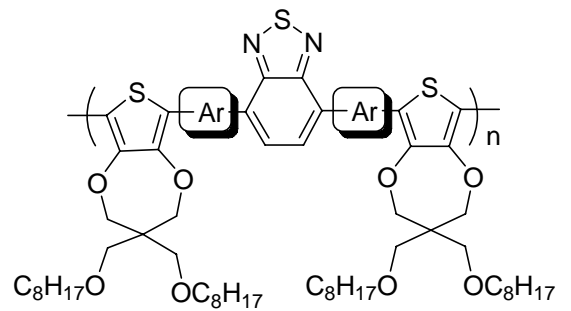


P12

Reynolds ve diğ., nötral halde yeşil renge sahip V-A tipinde iletken bir malzeme (P13) elde edebilmek için gerekli sentez tasarım esasları üzerinde durmuşlardır (Beaujuge ve ark., 2008).

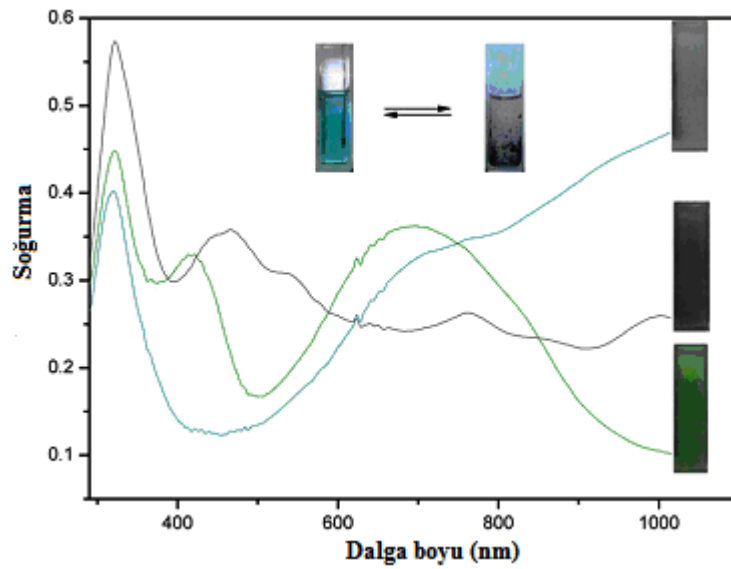
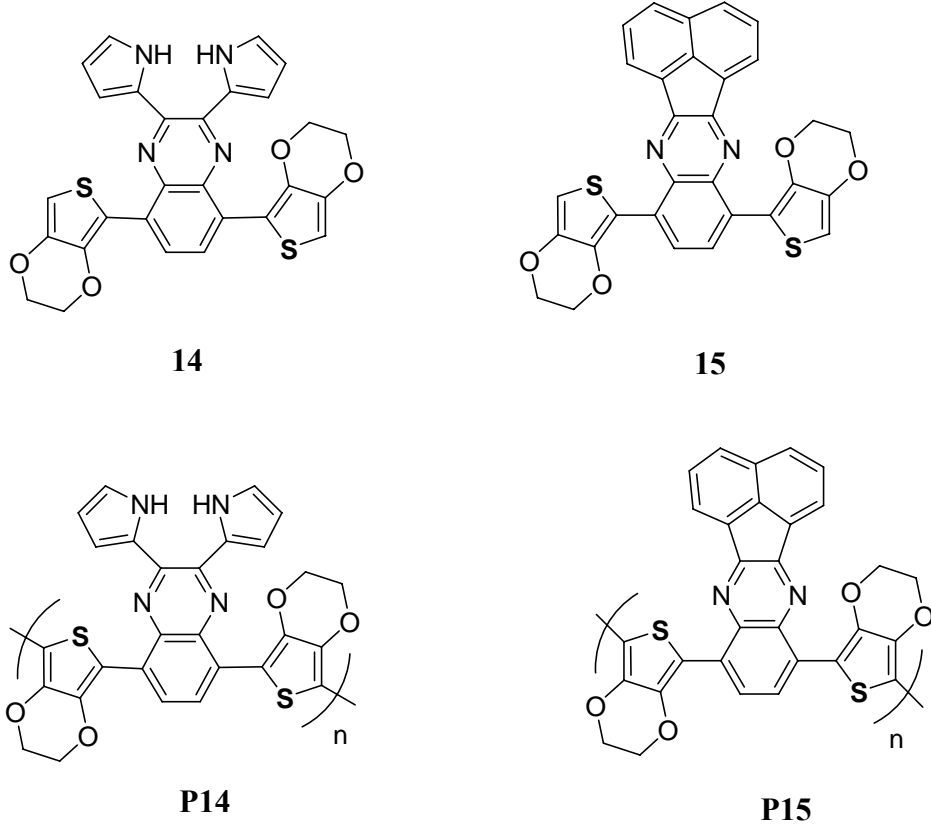


13 (Ar: ,)



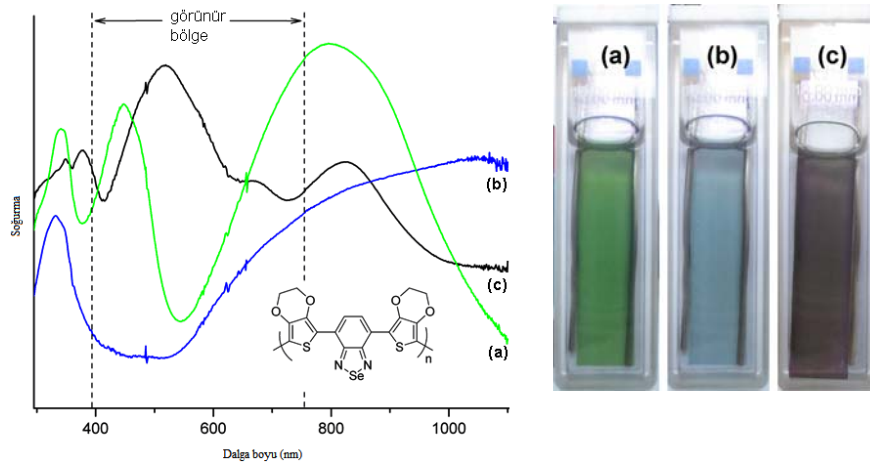
P13 (Ar: ,)

V-A düzeninde tasarlanan bazı bileşiklerin (**14**, **15**) ise hem lüminesans özellik gösterdiği hem de plastik iletken malzemelere (**P14**, **P15**) uygulanabildikleri grubumuz tarafından rapor edilmiştir (Algi ve Cihaner, 2009; Pamuk ve ark., 2010) (Şekil 5).

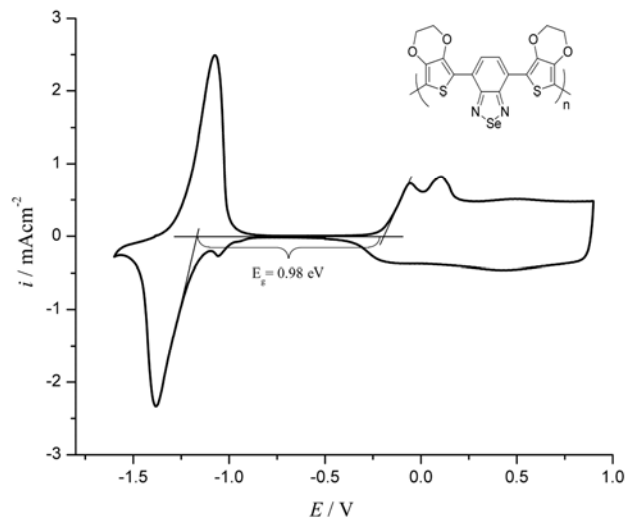


Şekil 5. Elektrokromun (**P15**) nötral halde yeşilden çeşitli renklere anahtarlanması.

Ayrıca, V ve A birimleri içeren sistemlerde her iki birime ait olan özellikler (soğurma bantları da dahil) tek bir bileşik çatısı altında toplanarak melez bir yapı oluşturulabilmektedir. Bu sistemler üzerine son zamanlarda grubumuz tarafından yapılan çalışmalar, V-A-V düzeninde tasarlanan bileşiklerden elde edilen polimer filmlerinin (P16) hem elektrokromik özellikte olduğunu ve çeşitli renklere anahtarlanabildiğini (Şekil 6) hem de düşük bant aralığına (Şekil 7) sahip olduğunu göstermiştir (Cihaner ve Algi, 2008).

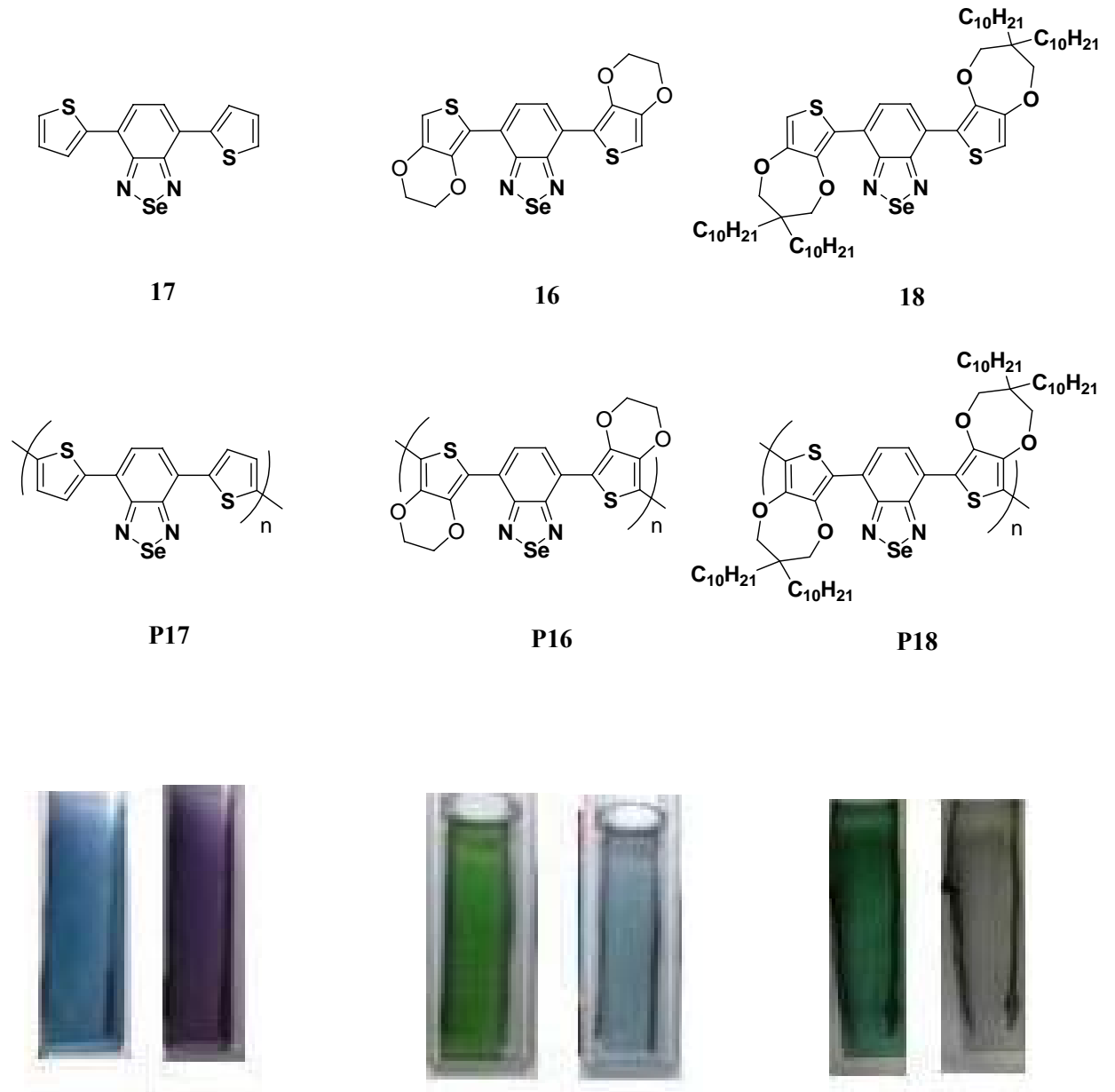


Şekil 6. Elektrokromun (P16) tetrabütülamonyum hekzaflorofosfat/diklorometan çözeltisinde (a) nötr, (b) yükseltgen ve (c) indirgen hallerinin optiksel davranımı ve renkleri.



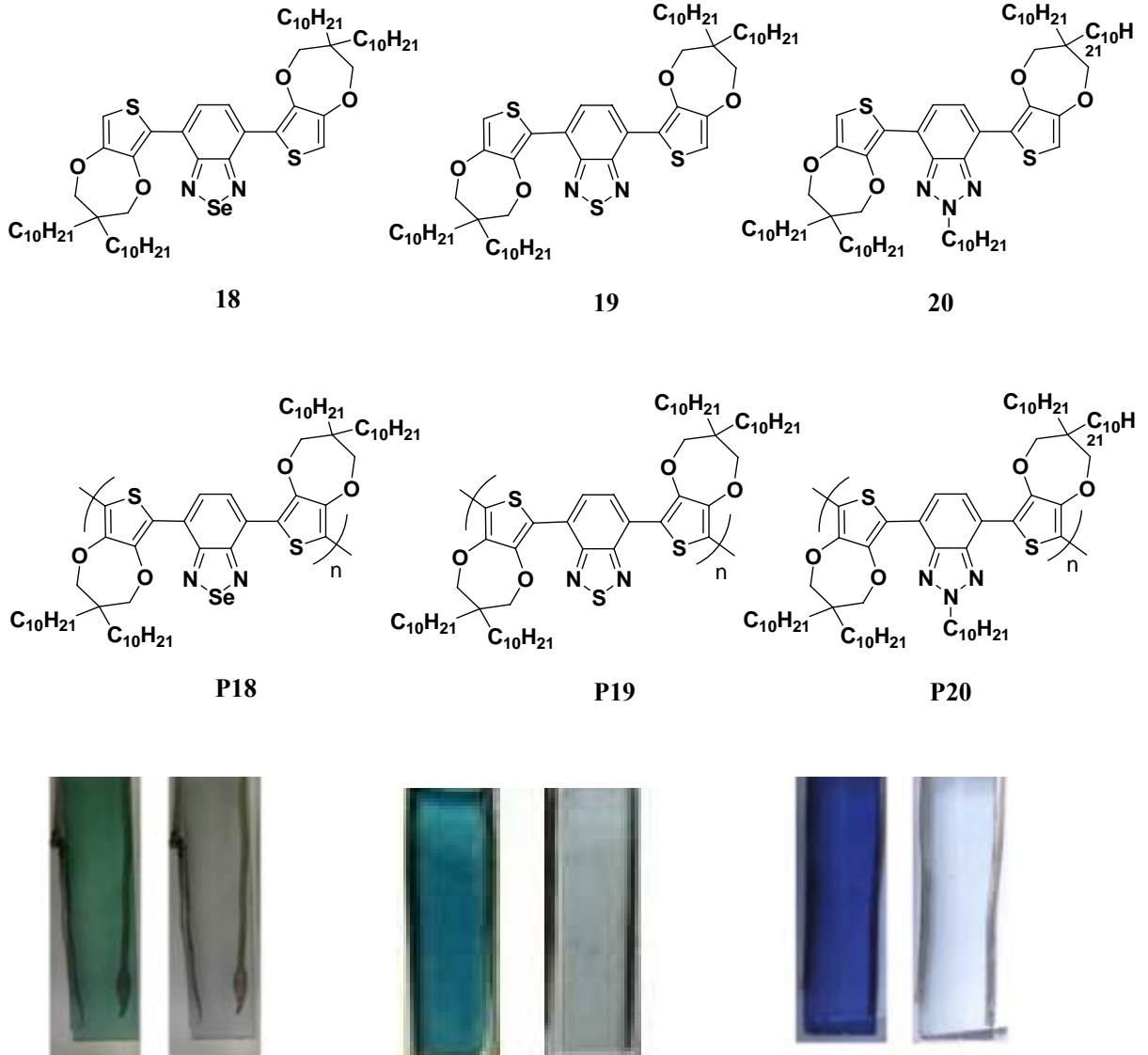
Şekil 7. Elektrokromun (P16) n- ve p- tipi katkılandırılmalarının döngülü voltamogramı ve hesaplanan bant aralığı değeri.

Kısa bir süre önce yapılan sistematik bir çalışmada ise ayarlanabilir V-A elektrokromların tasarımları ortaya konmuştur (İçli ve ark., 2010). V- birimde elektron yoğunluğu değiştirilerek elektrokromun nötral haldeki rengi maviden yeşil tonlarına kaydırılabilmektedir. Ayrıca V- birime uzun alkil zincirlerinin eklenmesi ile elektrokromun çözünür olması sağlanmış ve böylece arzu edilen yüzeye kolaylıkla işlenmesi sağlanmıştır (Şekil 8).



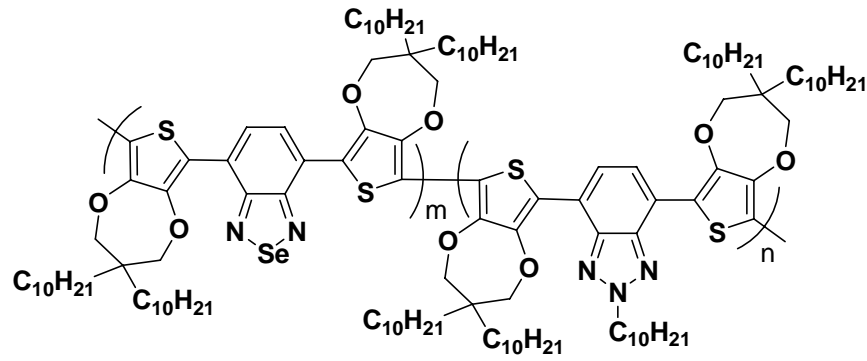
Şekil 8. V- birimlerin elektrokromun rengine etkisi.

Diğer yandan, V- birim sabit tutularak A- birimi değiştirildiğinde elde edilen elektrokromlarda temel halin rengi A- birime bağlı olarak yeşilden mavi tonlarına kaydırılabilmektedir (İçli ve ark., 2010) (Şekil 9).

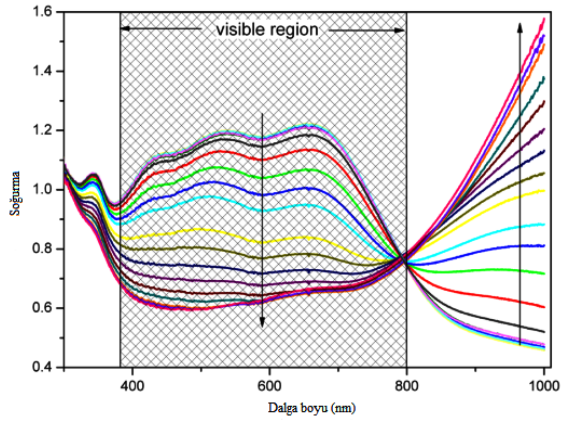
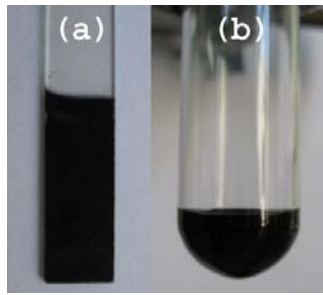


Şekil 9. A- birimlerin elektrokromun rengine etkisi.

Çalışmalarımız sonucunda, bu bileşiklerden, **18** ve **20**, elektrokimyasal polimerizasyon yöntemiyle elde edilen kopolimerin (**P(18-ko-20)**) nötral halde siyah renkte ve çözünür olduğunu dolayısıyla arzu edilmesi durumunda herhangi bir yüzeye uygun yöntemlerle işlenebileceği belirlenmiştir (İçli ve ark., 2010) (Şekil 10). Zira bugüne kadar literatürde nötral halde siyah renkte yalnızca bir elektrokrom bilinmekteydi (Beaujuge ve ark., 2008).



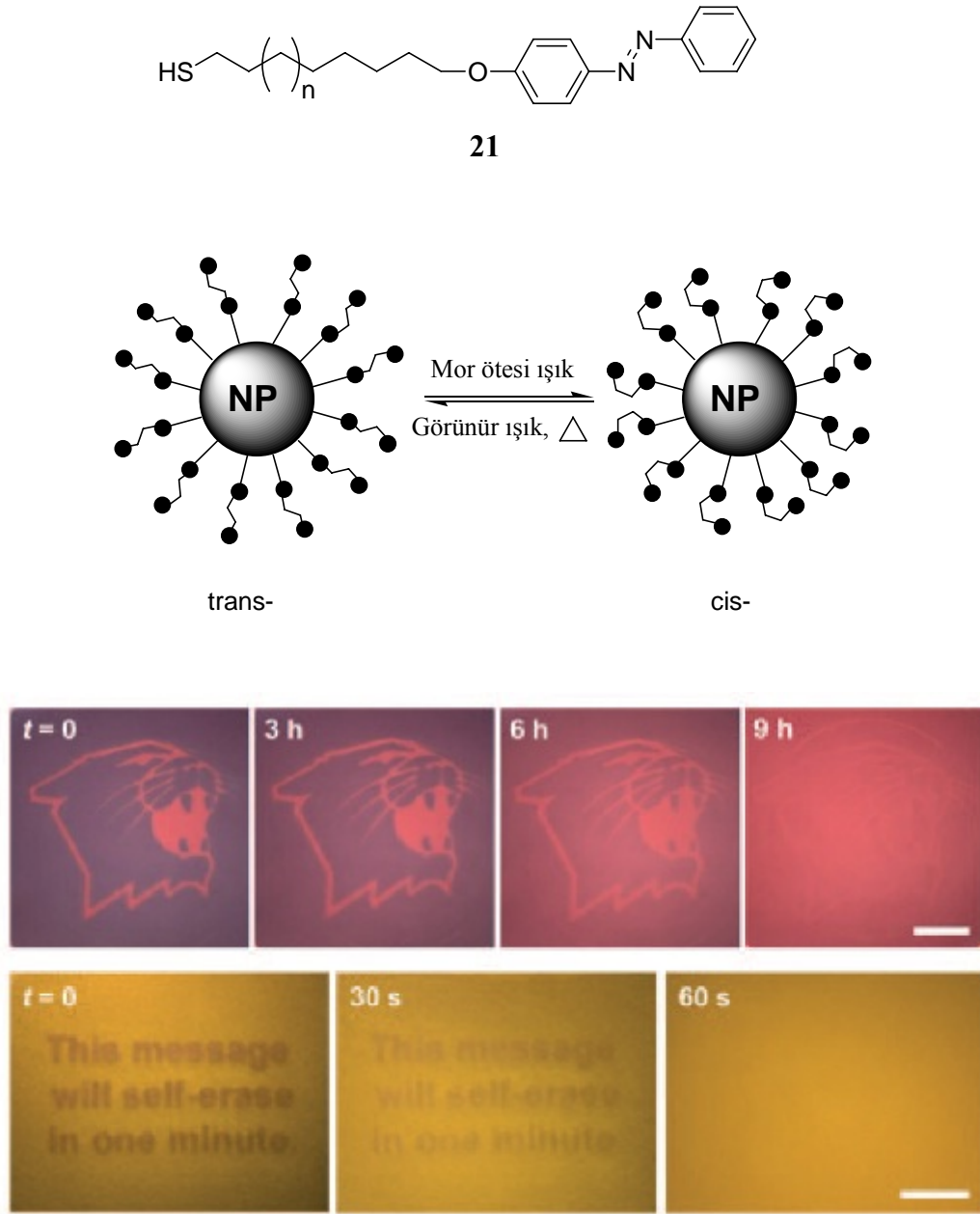
P(18-ko-20)



Şekil 10. Siyah elektrokrom ve p- tipi katkılandırılması.

2.2. OFK

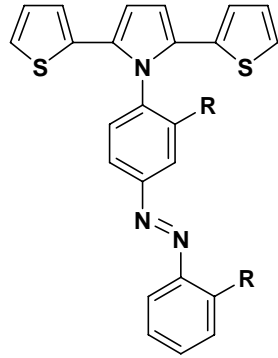
Organik fotokromik bileşikler, başta spiropiranlar, spirookzazinler, kromenler, fulgidler, azo bileşikleri ve diariletlenler olmak üzere oldukça geniş bir bileşik grubunu oluşturmaktadır (Crano ve Gugliemetti, 2002). Ancak, fotokromik bileşiklerin çoğu zamanla ısı olarak daha kararlı olan izomere geri dönüşmektedir. Örneğin, azo bileşiklerinin mor ötesi ve/veya görünür ışık ile tersinir bir biçimde *trans-cis* izomerleşmesi mümkün olmakla birlikte, *trans-* izomer ısı olarak daha kararlı olduğundan *cis-* izomer zamanla *trans-* izomere dönüşmektedir. Diazo bileşiklerindeki bu ısıl dönüşüm bir yetersizlikmiş gibi görünse de Grybowski ve diğ. bu dönüşümü üstünlük haline getirebilmişlerdir. Rapor edilen çalışmada, diazo birimi (21) içeren nanoparçacıklar sentezlenerek kendiliğinden silinebilir görüntü ve yazıların elde edilebildiği tekrar kullanılabilir kağıtların yapımı gerçekleştirilmiştir (Klajn ve ark., 2009) (Şekil 11).



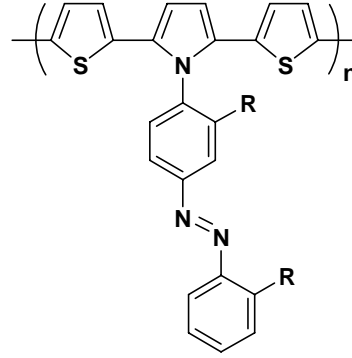
Şekil 11. Fotokromik diazo birimi (**21**) içeren nanoparçacıklar: kendiliğinden silinebilir ve tekrar kullanılabilir kağıt yapımı (writing self-erasing images using nanoparticles)

Fotokromik bileşiklerin mevcut özelliklerinin polimerik bir yapıya aktarılması, elde edilecek yeni malzemeye kuşkusuz çok farklı elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal özellikler kazandırabilir. Son zamanlarda, grubumuzca azobenzen birimi içeren işlenebilir iletken polimerler (**P22**) sentezlenebilmiştir (Cihaner ve Algi, 2009, 2009). Azobenzen birimlerine oranla çok daha kolay polimerleşebilen ditiyeniłpirol üçlü birimleri kullanılarak elde edilen (**P22**) benzeri polimerler, optik ve elektronik özellikleri nedeniyle

ileri teknolojik uygulamalar (holografik veri aktarımı ve depolama, fotomekanik cihazlar, algılayıcılar, moleküler makinalar vb.) için oldukça uygun bileşiklerdir (Kumar ve Neckers, 1989; Anzai ve Osa, 1994; Delaire ve Nakatani, 2000).



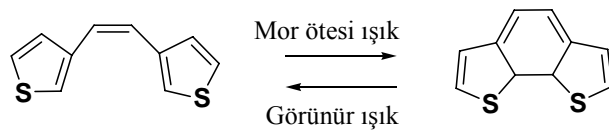
22 (R: CH₃, OCH₃)



P22 (R: CH₃, OCH₃)

2.2.1. Ditiyeniletan (DTE) ve Türevleri

Öte yandan, fotokromik bileşikler arasında ditiyeniletan (DTE) (7) ve türevleri ısı olarak kararlı olup açık izomerin (7a) kapalı izomere (7k) dönüşümü (veya tersi) ancak fotoizomerleşme ile mümkün olmaktadır. DTE ve türevlerinin en çarpıcı özellikleri bu bileşiklerin, ısı olarak kararlı olmaları ve fotokromik verimlilikte herhangi bir kayıp görülmesiz iki izomerin (renkli ve renksiz) birbirine çevriminin 10⁴ kezden fazla tekrarlanabiliyor olması yani yüksek dayanıklılığıdır. Bu iki önemli özellik (ısı kararlılık ve dayanıklılık) optoelektronik cihaz uygulamaları için vazgeçilmez özelliklerdir (Irie, 2000).

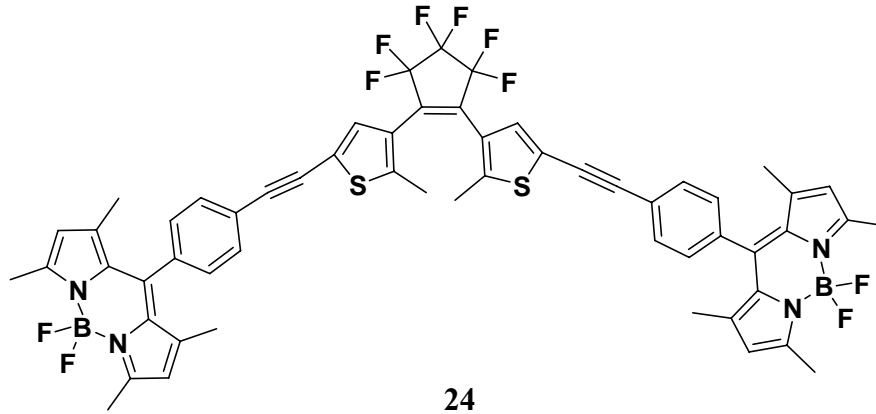
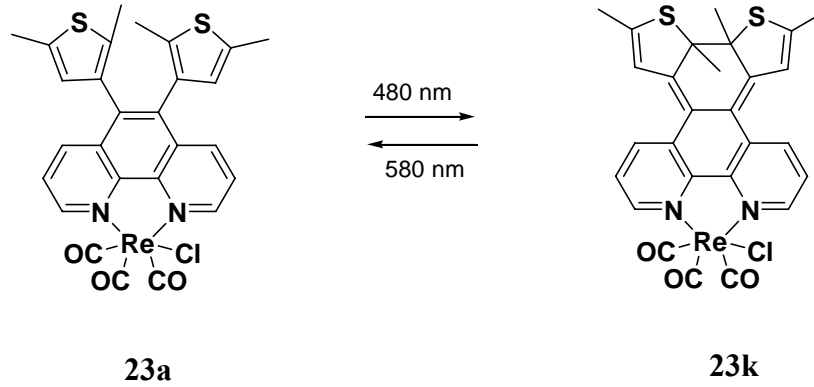


7a
Açık izomer
renksiz

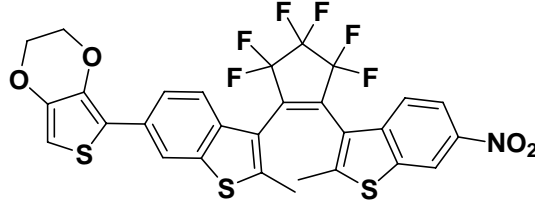
7k
Kapalı izomer
renkli

Bunun yanı sıra hem çözelti fazında hem de katı halde mükemmel fotokromik özellik göstermeleri, hızlı anahtarlanmaları, yüksek kuvantum verimi ve iki izomerin soğurma

dalgaboyları arasındaki büyük farklılıklar da DTE'lerin özellikle son on yılda güncelliğinin artmasına (Tian ve Yang, 2004); biyo- ve nano- teknolojik bilimlerden malzeme bilimlerine kadar varan çeşitli disiplinlerde moleküler anahtarlar, optik kayıt ortamları, belirteçler, makinalar, fotoiletken cihazlar, LED'ler ve görüntüleme araçları gibi birçok akıllı malzemenin geliştirilmesine olanak sağlamıştır. Örneğin, bazı DTE türevlerinin, (23) (Yam ve ark., 2004) ve (24) (Golovkova ve ark., 2005), lüminesans özelliklerinin foto anahtarlama ile ayarlanabileceği rapor edilmiştir.

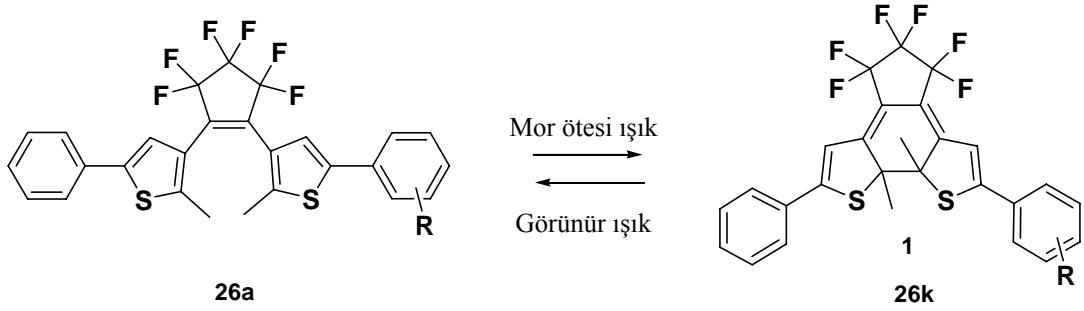


Kim ve diğ., V-A tipinde DTE'lerde (25) fotoizomerizasyon neticesinde meydana gelen elektrokimyasal değişimleri incelemiştir (Kim ve ark., 2006).

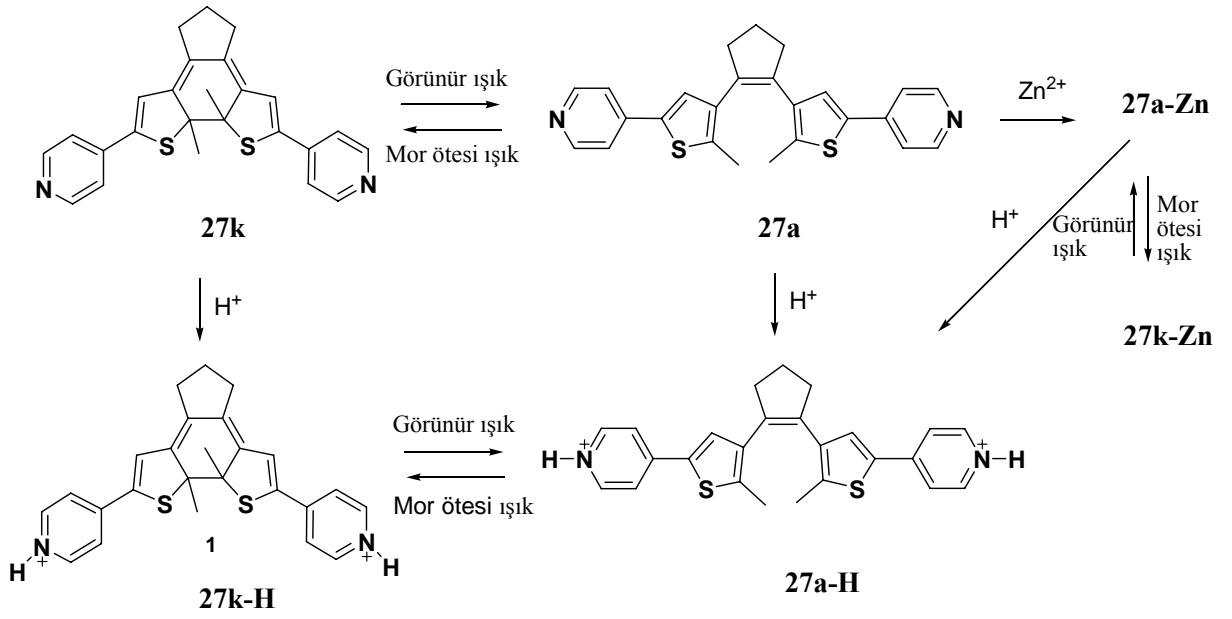


25

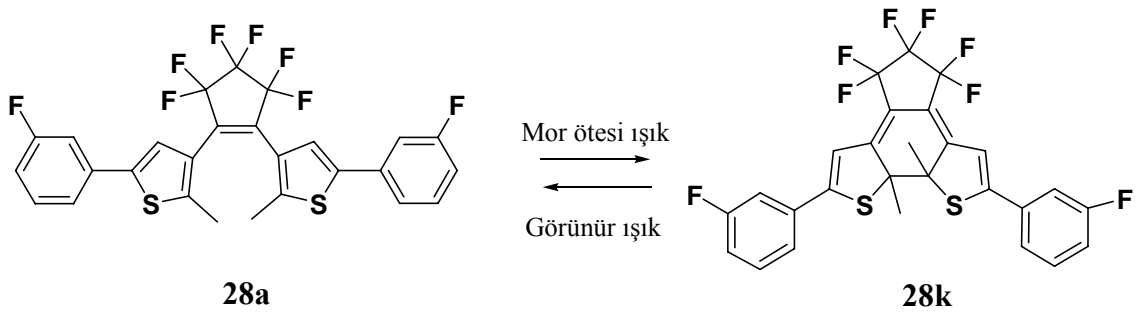
Pu ve grubu, asimetrik DTE fotokromunda (**26**), süstitüentlerin (R: H, OCH₃) bağlanma konumlarının fotoizomerleşmeye etkisini incelemiş ve fotoizomerleşmenin kristal halde de gerçekleştiğini göstermişlerdir (Pu ve ark., 2010).



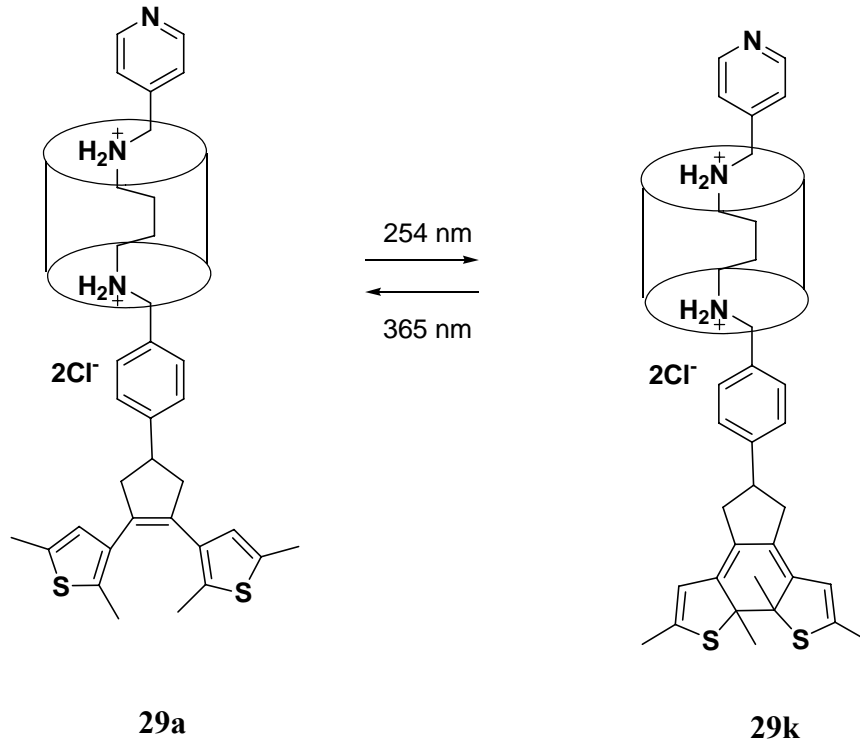
Ayrıca, Tian ve diğ., tek bir fotokromik belirteç (**27**) ile dört farklı optik girdinin (input) dört farklı çıktıya (output) dönüştürülebileceğini rapor etmişlerdir (Tian ve ark., 2003).



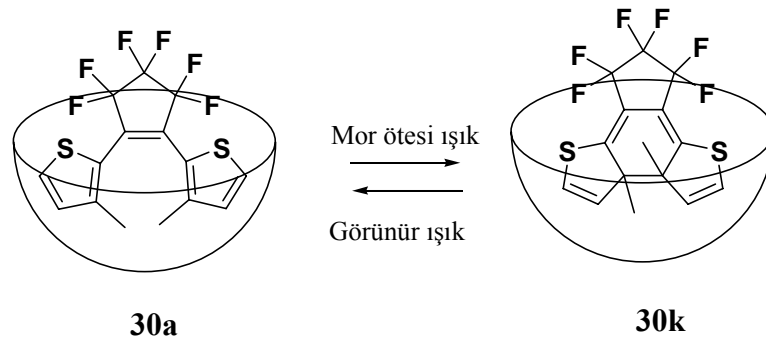
Fotokromik DTE'lerin (28) polarizasyon holografik optik kayıt amaçlı kullanılabilceği de ayrıca rapor edilmiştir (Pu ve ark., 2007).



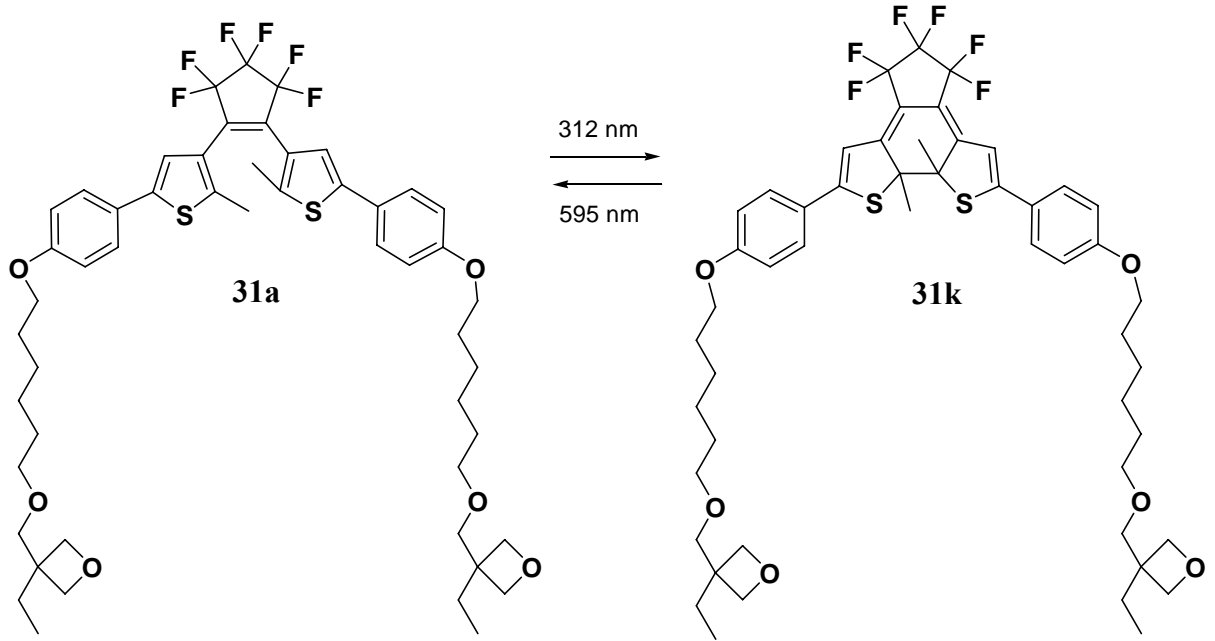
Öte yandan, fotokromların uç grup olarak kullanılması ile fotokromik *yalancı* (*pseudo*) rotaksan tipinde moleküler makineler (29) elde edilebilmiştir (Liu ve ark., 2008).



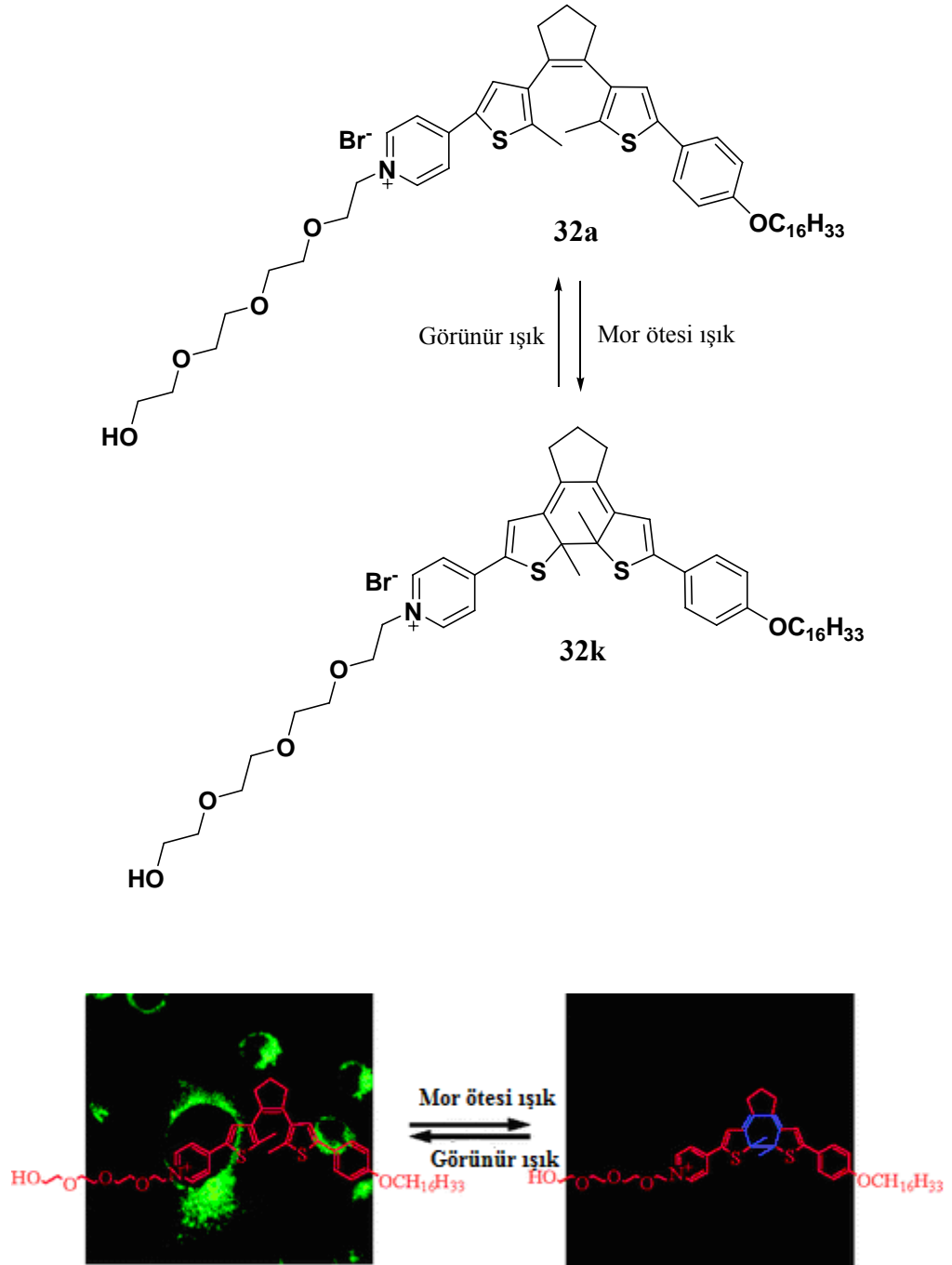
Irie ve grubu DTE bileşiğini (**30**) suda çözünebilen nano yapıda bir bileşik ile kapsülleyerek bileşiğin sulu çözeltide fotoizomerizasyonunu incelemiştir (Saitoh ve ark., 2009).



Ayrıca, (**31**) gibi yapılarla fotoprogramlanabilen işlenebilir organik LED'ler elde edilebilmiştir (Zacharias ve ark., 2009).

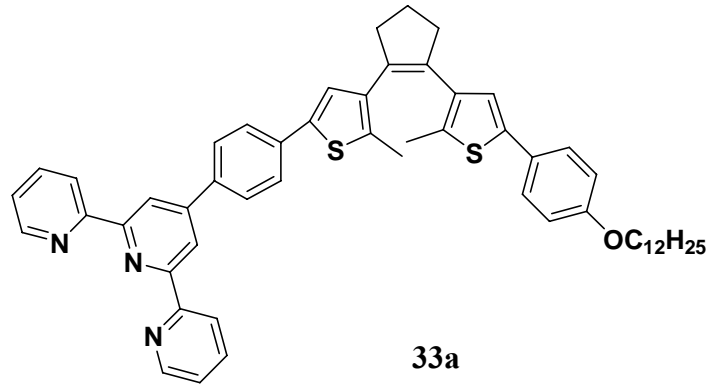


Yi ve diğ., fotoanahtarlanabilen ambifilik DTE belirteçlerinin (32) canlı hücrelerin görüntülenmesinde kullanılabileceğini göstermişlerdir (Zou ve ark., 2008) (Şekil 12).

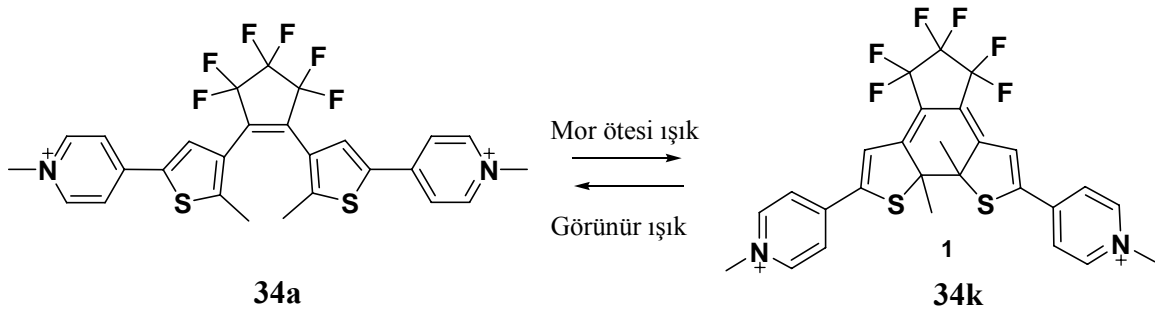


Şekil 12. Fotoanahtarlanabilen DTE belirteci (32) ile elde edilen görüntüler.

Ayrıca, terpiridin ünitesi içeren bir fotokromun 33, Zn²⁺ iyonlarına karşı duyarlı bir algılayıcı olarak işlev görebildiği ve biyogörüntüleme aracı olarak kullanılabileceği tespit edilmiştir (Piao ve ark., 2009).



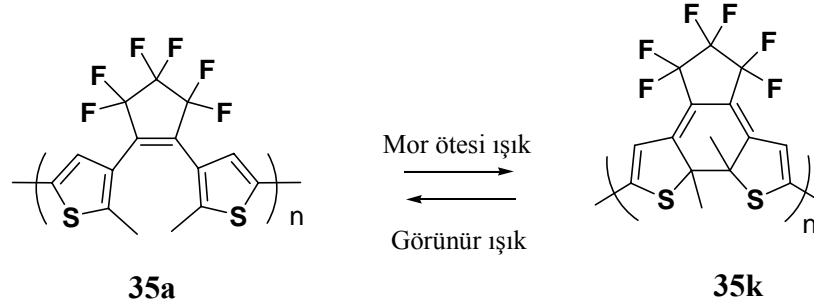
Dahası, fotoanahtarlanabilen bir DTE'nin (**34**) canlı organizmada ilginç bir biçimde felç durumunu kontrol altına alabildiği Branda ve grubu tarafından rapor edilmiştir (Al-atar ve ark., 2009).



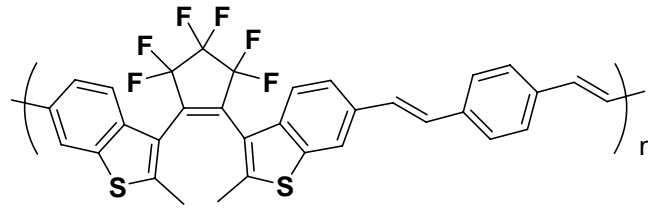
2.2.2. DTE Tabanlı Polimerik Sistemler

DTE tabanlı polimerik sistemlerle ilgili ilk çalışmalar, fotokromların polimer matrisi içerisinde dağılımı veya polimer zincirine kovalent olarak aşılması gibi yöntemler kullanılarak yapılmış olup bu iki klasik yöntem sırasıyla derişim ve kuvantum verimi sınırlamaları nedeniyle oldukça yetersiz kalmıştır (Tian ve Yang, 2004). O nedenle yüksek oranda fotokrom içeren homopolimerler daha önemli ve daha avantajlıdır. Ancak, literatürde bu tür çalışmalar oldukça kısıtlı sayıdadır. DTE tabanlı polimerik yapılarla ilgili çalışmaların oldukça kısıtlı olmasının başlıca nedeni fotokromik özelliklerin etkinliğinin polimerik sistemlerde genelde azalma göstermiş olmasından kaynaklanmaktadır. Bu durumun belki de en önemli istisnası Zerbi ve diğ. tarafından rapor edilen DTE türevidir (**35**) (Stellacci ve ark., 1999). Ancak, burada da halka kapanmasının verimi yüksek

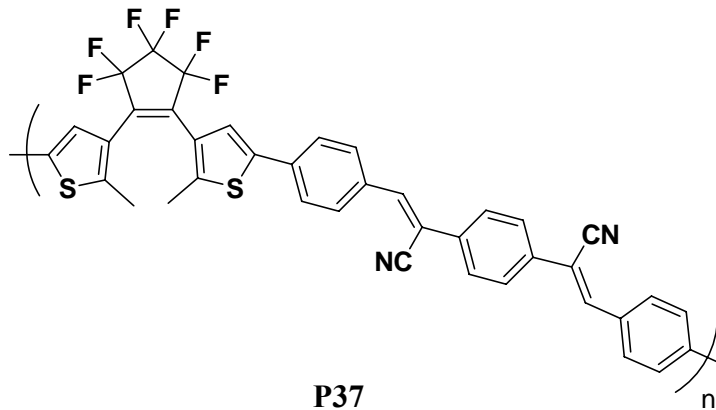
olmasına rağmen (yaklaşık % 86) halka açılması yönündeki izomerleşmenin verimi oldukça düşüktür (% 0,15).



p-Fenilenvinilen türevleri ile Wittig kondenzasyon tepkimesi üzerinden elde edilen makromoleküler yapıdaki fotokromların (**P36**) (Cho ve Kim, 2002) ve (**P37**) (Lim ve ark., 2005) fotokromik ve floresan özellikleri incelenmiştir.



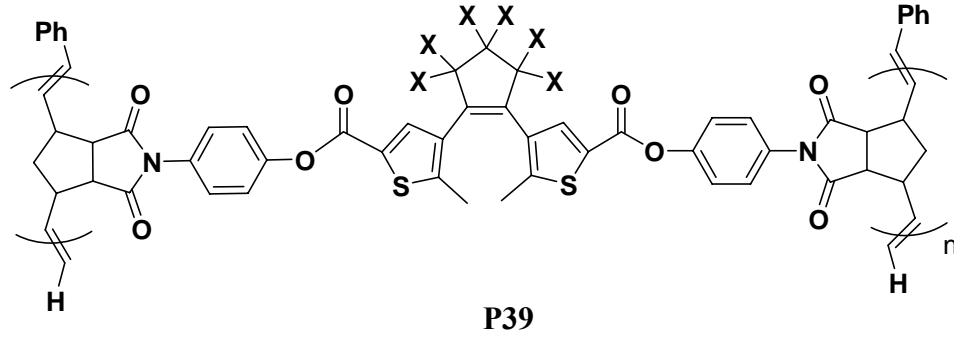
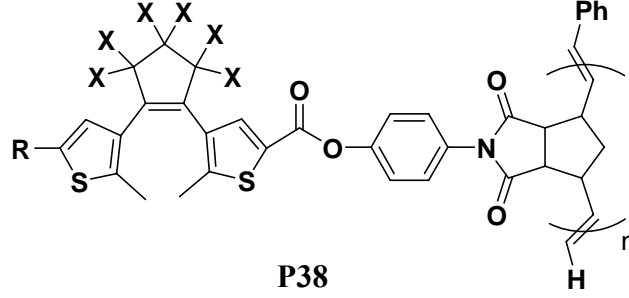
P36



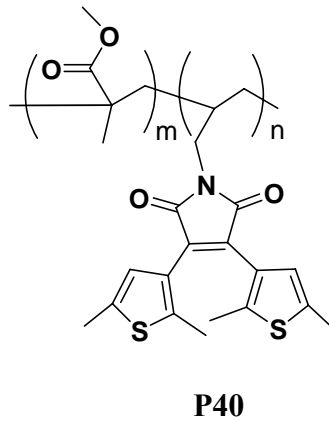
P37

Branda ve grubu ise halka açılması metatez polimerizasyonu tekniği ile çeşitli DTE türevlerinden homopolimerler (**P38**, **P39**) elde edebilmiş ve bu polimerlerin çözelti fazında

ve katı halde fotokromik özelliklerini incelemiştir (Myles ve Branda, 2003). Fakat, çözelti fazında ve katı haldeki fotokromik özellikler farklılık arz etmektedir.



Tian ve Tu tarafından tasarlanan DTE tabanlı kopolimer (**P40**) hem çözünür hem de foto kararlı olmakla birlikte 200 kez anahtarlanabilmektedir (Tian ve Tu, 2000).



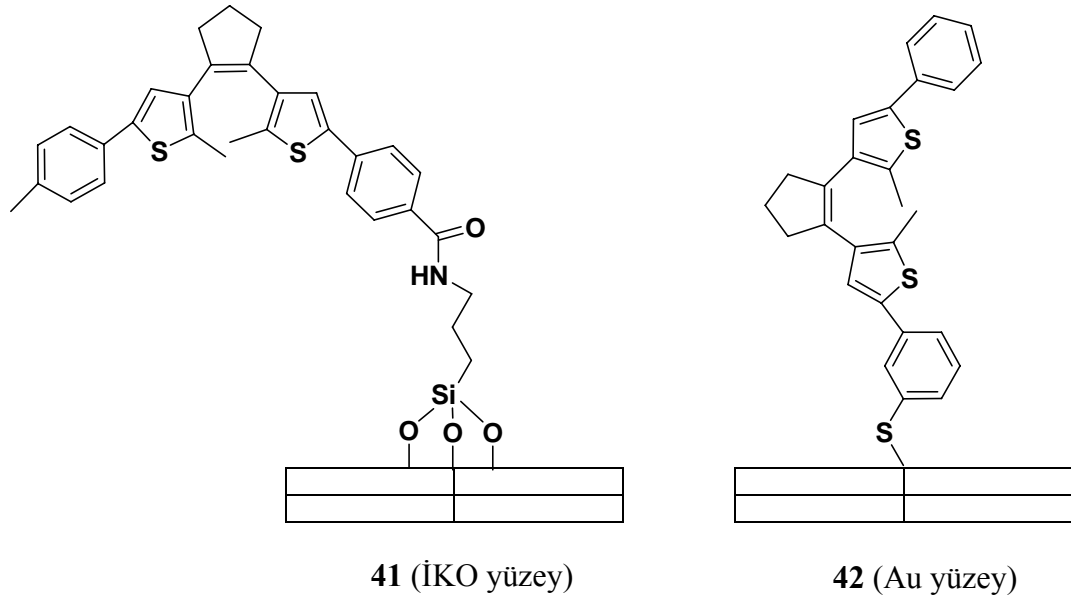
Stiren yapısında fotokromik bileşiklerden elde edilen çeşitli (homo- ve ko-) polimerlerin, tekrar yazılabilir (rewritable) kayıt ortamları elde edebilmek amacıyla çeşitli

özellikleri (fotorenklenme, ışık ve ısıl kararlılık) incelenmiştir (Kobatake ve Yamashita, 2008).

2.2.3. Tutuklanmış Sistemler

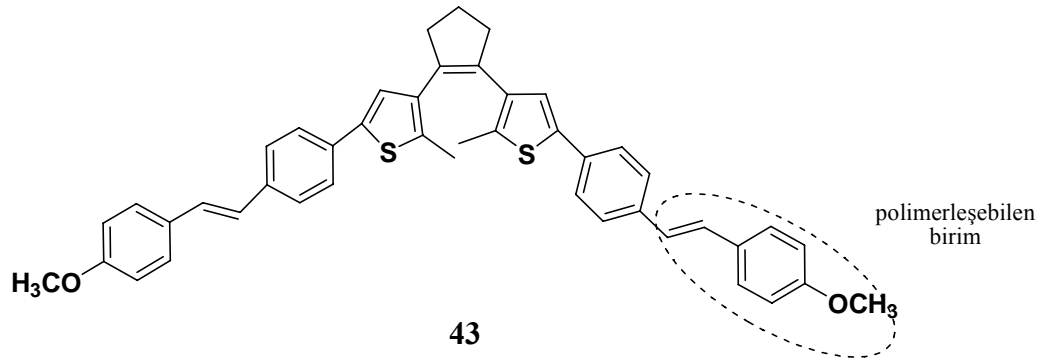
Görüldüğü üzere, oldukça kısıtlı sayıdaki DTE tabanlı polimerik sistemlerle ilgili çalışmalarda, genel itibariyle sistemlerin çözelti içerisindeki (makro)moleküler özellikleri incelenmiştir. Ancak, endüstriyel açıdan bakıldığında uygulamaların çözelti fazında gerçekleştirilmesi mümkün olamayacağından, DTE'lerin (fotokromik özelliklerinin de korunmak suretiyle) işlenebiliyor olması şarttır. Ayrıca, DTE'lerin çözelti fazında anahtarlanmasının yalnızca ışık etkisiyle (fotokimyasal) gerçekleştirilebildiği ve elektrokimyasal anahtarlanmanın (izomerleşmenin tek yönlü -halka kapanması yönünde olması nedeniyle) çözelti fazında genelde gerçekleştirilemediği göz önüne alınırsa işlenebilirliğin önemi daha da artmaktadır. Zira, DTE'lerin uygun yöntemlerle bir yüzeye işlenmesi neticesinde anahtarlama hem fotokimyasal hem de elektrokimyasal olarak (çift anahtarlama) gerçekleştirilebilir. Ne var ki, DTE'lerin elektrokimyasal olarak anahtarlanması ancak yeni yeni araştırılmaya başlamıştır.

Feringa ve grubu, fotokromların (41, 42), indiyum kalay oksit (İKO) (Areephong ve ark., 2006) ve altın (Katsonis ve ark., 2008) yüzeyine (kovalent olarak bağlamak suretiyle) işlenmesi neticesinde, çift anahtarlama gerçekleştirmişlerdir. Böylece çift (foto- ve elektro-) kromizme yönelik önemli bir adım atılmıştır. Öte yandan, bu yapıların polimer yapısında olmadığı, kendiliğinden düzenlenen tabakalar olarak sınıflandırıldığı önemle not edilmelidir.

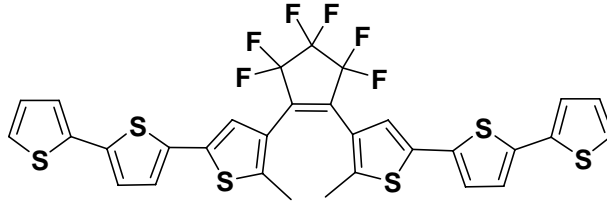


Şekil 13. İKO ve altın yüzeyine tutuklanmış çift anahtarlanabilen fotokromlar.

Aynı grup daha sonraki bir çalışmada, oldukça benzer yapıdaki DTE türevinin (**43**) polimerleşebilen metoksistiren birimi aracılığıyla İKO yüzeyine işleyerek, nihayet çift olarak anahtarlanabilen polimerik bir yapı elde edebilmiştir. Ancak, yapı kararlı kılınmadığından anahtarlanma döngüsü oldukça düşük bulunmuştur (Wesenhagen ve ark., 2008).



Bu konudaki belki de en kayda değer çalışmalardan biri, tertiyofen esaslı bir fotokromun (**44**) ele alındığı çalışmadır. Ayrıca bu çalışma, elektropolimerizasyonun da (izomerizasyon ile) anahtarlanabileceğini dolayısıyla polimerleşmenin kontrol altına alınabildiğini göstermesi bakımından oldukça ilginçtir (Areephong ve ark., 2008).



44

Özetle, işlevsel organik malzemeler, birçok bilim insanını büyülemeye devam etmekte, hem teknolojik Ar-Ge çalışmalarının hem de akademik çevrelerin yoğun bir biçimde araştırma konusu olmayı sürdürmektedir.

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Genel

Bütün kimyasal malzeme ve çözücüler Merck ve Aldrich firmalarından temin edilmiştir. Çözücüler literatürde bilinen yöntemlerle saflaştırılmıştır (Furniss ve ark., 1991, 1994).

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

Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları kapiler tüpler kullanılarak Schorpp marka MPM-H2 model erime noktası cihazı ile belirlenmiştir. FT-IR (KBr disk) spektrumları Bruker Vertex 70 model veya Perkin Elmer marka Spectrum 100 model (ATR) spektrofotometreler, soğurma spektrumları Varian Carry 50 model UV-Vis spektrofotometre ve yayınma ölçümleri ise Varian Cary Eclipse Fluorescence model cihazlar ile kaydedilmiştir. ¹H NMR (400 veya 300 MHz) ve ¹³C NMR (100 veya 75 MHz) spektrumları Bruker marka FT-NMR cihazları ile kaydedilmiştir. ¹H NMR spektrumlarında pikler: tekli (t), ikili (i), üçlü (ü), dördü (d), beşli (b), çoklu (ç) vb şeklinde verilmiştir. Kütle spektrumları Bruker marka Daltonics model MALDI TOF MS spektrometre ile kaydedilmiştir. Fotokromik bileşiklerin ışınlanması için Luzchem marka LZC-4X model foto reaktör kullanılmıştır. Elektroanalitik ölçümler Gamry PCI4/300 potanstiyostat-galvanostat ve UV-Vis ölçümleri ise Hewlet-Packard 8453A diode array spektrometre ile kaydedilmiştir. Element analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı tarafından LECO CHNS-932 analizör kullanılarak yapılmıştır. İndiyum-kalay oksit (İKO, Delta Tech. 8–12 Ω, 0,7 cm x 5 cm) ve platin düğme çalışma elektrodu, gümüş tel ve Ag/AgCl referans elektrot ve platin tel karşı elektrot olarak kullanılmıştır.

3.2. 4,7-Dibromobenzo[c][1,2,5]okzadiazol (46)

Benzofurazan (**45**, 240,2 mg; 2 mmol) ve demir tozu (22,3 mg; 0,4 mmol) iki boyunlu 50 mL bir balona alınır ve karışım 90 °C'ye ısıtılır. 90 °C'ye gelen karışım manyetik olarak karıştırılırken damla damla brom (0,3 mL; 5,98 mmol) ilave edilir. İlave işlemi sona erdikten sonra dört saat daha aynı sıcaklıkta karıştırılır. Soğutulan karışım suya dökülür ve çöken beyaz katı düşük basınçta süzülür. Katı kısım doygun K₂CO₃ çözeltisi ile (bir saat) muamele edildikten sonra tekrar düşük basınçta süzülerek ayrılır. Ürün **46** silika jel kolonda hekzan-etil asetat (9:1, v/v) karışımı ile saflaştırılır: 260 mg; 0,93 mmol, % 47 verim, e.n. 102 °C (lit. 99-100 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 7,51 (t, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 133,7; 106,6; 96,1.

3.3. Tribütil (tiyofen-2-il) kalay (48)

İki boyunlu 100 mL yuvarlak dipli balonda tiyofenin (**47**, 1 mL; 12,5 mmol) eter (40 mL) içerisindeki çözeltisi inert atmosfer altında manyetik olarak karıştırılırken -78 °C'ye soğutulur ve bu çözeltiye bir şırınga yardımıyla damla damla n-bütillityum (2,5 M hekzan çözeltisi, 5 mL, 12,5 mmol) ilave edilir. 30 dk daha aynı sıcaklıkta tutulan karışıma tribütil kalay klorürün (3,4 mL; 12,5 mmol) eter (10 mL) içerisindeki çözeltisi şırınga yardımıyla damla damla ilave edilir. İlavenin ardından 30 dk daha aynı sıcaklıkta tutulan tepkime karışımının oda sıcaklığına gelmesi beklenir ve çözelti oda sıcaklığında 6 saat karıştırıldıktan sonra çözücü uzaklaştırılır. Kalan kısım hekzanda çözülür ve organik faz doygun amonyum klorür ile yıkanır, MgSO₄ üzerinden kurutulur ve çözücü uzaklaştırılır. Sarımsak sıvı, 4 g, verim % 85; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 7,65 (i, *J* = 5 Hz, 1H); 7,26 (ii, *J* = 5-4 Hz, 1H); 7,20 (i, *J* = 4 Hz, 1H); 1,61-1,53 (ç, 6H); 1,38-1,28 (ç, 6H); 1,13-1,08 (ç, 6H); 0,92-0,89 (ç, 9H).

3.4. Tribütil(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)kalay (50)

İki boyunlu 100 mL yuvarlak dipli balonda 3,4-etilendioksitiyofen (**49**, 0,55 mL; 5,62 mmol) eter (40 mL) içerisinde çözülür ve inert atmosfer altında -78 °C'ye soğutulur. Bu çözeltiye bir şırınga yardımı ile damla damla n-bütillityum (2,5 M hekzan çözeltisi, 2,25 mL; 5,62 mmol) ilave edilir ve 30 dk. aynı sıcaklıkta karıştırıldıktan sonra tribütil kalay klorürün (1,52 mL; 5,62 mmol) eter içerisindeki çözeltisi yine bir şırınga yardımıyla damla damla ilave edilir. 30 dk aynı sıcaklıkta karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına

gelmesi beklenir ve 6 saat daha karıştırıldıktan sonra çözücü uzaklaştırılır. Kalan kısım heksanda çözülür ve doymuş amonyum klorür ile yıkanır, MgSO₄ üzerinden kurutulur ve süzülür. Çözücünün uzaklaştırılmasının ardından sarımsı sıvı elde edilir; 2,3 g; verim % 90; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 6,58 (t, 1H); 4,15 (t, 4H); 1,64-1,60 (ç, 6H); 1,39-1,28 (ç, 6H); 1,10 (ç, 9H); 0,92 (i, 6H).

3.5. Dietil 2,2-didesilmalonat (52)

1 L'lik 3 boyunlu bir balon geri soğutucu altında 500 mL etanol ile doldurulur. Küçük parçalar halinde kesilmiş sodyum metali (14,87 g; 0,65 mol) parça parça ilave edilerek karıştırılır. Daha sonra dietil malonat (51) (31,47 g; 0,20 mol) tepkime karışımına kaynama sıcaklığında yavaş yavaş ilave edilir. Kaynamaya başladıktan sonra 1-bromodekan (130,21 g; 0,73 mol) karışıma damla damla ilave edilir ve 3 gün geri soğutucu altında kaynatılır. Tepkime süresi tamamlandıktan sonra etanol uzaklaştırılır. Dikkatli bir şekilde soğuk su eklenir ve eter (3x100 mL) ile çekme yapılır. Çekme işlemi sonunda organik faz MgSO₄ üzerinden kurutulur, çözücü uzaklaştırılır. Organik kalıntı düşük basınç altında damıtılarak elde edilir; 55,68 g; verim % 80; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 4,17 (i, *J* = 8 Hz, 4H); 1,87 – 1,83 (ç, 6H); 1,33 – 1,22 (ç, 36H); 0,88 (ü, *J* = 8 Hz, 6H).

3.6. 2,2-Didesilpropan-1,3-diol (53)

1 L'lik 3 boyunlu balona azot atmosferi ve geri soğutucu altında LiAlH₄ (9,5 g; 0,25 mol) konulur. Tepkime balonuna yavaş yavaş 500 mL eter eklenerek karıştırılır. 2,2-didesil malonik asit dietil ester (52), (51,4 g; 0,14 mol) damla damla yavaşça eklenir ve tepkime karışımı geri soğutucu altında 24 saat kaynatılır. Tepkime karışımı buz banyosunda soğutulduktan sonra gaz çıkışı bitene kadar oldukça dikkatli bir şekilde saf su damla damla ilave edilerek fazla LiAlH₄ etkisiz hale getirilir. Ham 2,2-didesil-1,3-propandiolü (53) (37,27 g; % 95) almak için, beyaz katı çökelti çözünene kadar (0,1 M) H₂SO₄ eklenir ve çözelti eter (3x100 mL) ile ekstrakte edilip MgSO₄ üzerinden kurutulur ve çözücünün uzaklaştırılması neticesinde elde edilen ürün saflaştırma işlemi yapılmaksızın bir sonraki basamakta kullanılır; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 3,91 (gt, 2H); 3,56 (gt, 4H); 1,26 – 1,22 (ç, 36H); 0,88 (ü, *J* = 8 Hz, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 69,09; 31,94; 30,61; 29,71; 29,67; 29,37; 22,85; 22,70; 14,11.

3.7. 3,3-Didesil-3,4-dihidro-2H-tiyeno[3,4-b][1,4]dioksepin (ProDOT-C₁₀) (55)

3,4-Dimetoksitiyofen (**54**) (1,97 g; 13,6 mmol); 2,2-didesilpropan-1,3-diol (**53**) (7,45 g; 27,2 mmol), p-toluensülfonik asit mono hidrat (PTSA) (0,26 g; 1,36 mmol) ve 120 mL toluen iki boyunlu bir balon içerisine alınarak N₂ atmosferi altında geri soğutucuya bağlanır ve 3 gün süreyle kaynatılır. Tepkime karışımı soğutulup su ile yıkanır. Düşük basınçta toluen uzaklaştırılır. Ham ürün kolon kromatografisi ile nötral alüminyum oksit üzerinden hekzan ile saflaştırılır; 3,74 g; verim % 78; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 6,35 (t, 2H); 3,81 (t, 4H); 1,46 – 1,17 (ç, 36H); 0,88 (ü, *J* = 8 Hz, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 149,76; 104,65; 43,77; 31,93; 29,66; 29,36; 22,63; 22,71; 14,13.

3.8. Tributül(3,3-didesil-3,4-dihidro-2H-tiyeno[3,4-b][1,4]dioksepin-8-il)kalay (56)

İki boyunlu 100 mL yuvarlak dipli balonda 3,3-didesil-3,4-dihidro-2H-tiyeno[3,4-b][1,4]dioksepin (**55**, 1,493 g; 3,42 mmol) eter (40 mL) içerisinde çözülür ve inert atmosfer altında -78 °C' ye soğutulur. Bu çözeltiliye bir şırınga yardımı ile damla damla n-bütillityum (2,5 M hekzan çözeltisi, 1,436 mL; 3,59 mmol) ilave edilir ve 30 dk aynı sıcaklıkta karıştırıldıktan sonra tribütül kalay klorürün (0,925 mL; 3,42 mmol) eter içerisindeki çözeltisi yine bir şırınga yardımıyla damla damla ilave edilir. 30 dk. aynı sıcaklıkta karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına gelmesi beklenir ve 6 saat daha karıştırıldıktan sonra çözücü uzaklaştırılır. Kalan kısım hekzanda çözülür ve doymuş amonyum klorür ile yıkanır, MgSO₄ üzerinden kurutulur ve süzülür. Çözücünün uzaklaştırılmasının ardından kirli sarı yoğun bir sıvı elde edilir; 1,741 g; verim % 70;

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 6,65 (t, 2H); 3,85 (t, 4H); 1,23 (g, 54H); 0,7 (t, 15H).

3.9. Stille Kenetlenme Tepkimesi için Genel İşlem

İki boyunlu 50 mL yuvarlak dipli balonda, 4,7-dibromo-2,1,3-benzoksadiazol (**46**, 0,2 mmol) ve tributül(tiyofen-2-il)kalay **48/50** veya **56** (0,46 mmol) 25 mL kuru toluen içerisinde çözülür ve çözeltiliden on beş dakika argon gazı geçirilir. Daha sonra katalizör olarak Pd(PPh₃)₂Cl₂ (20 mg) ilave edilerek oluşan karışım geri soğutucu altında başlangıç maddeleri bitene kadar kaynatılır. Karışımın oda sıcaklığına soğuması beklendikten sonra

çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılır. Çözücünün uzaklaştırılması ile kalan kısım silika jel kolonda n-hekzan-CHCl₃ (1:1, h/h) ile saflaştırılır.

3.9.1. 4,7-Di(tiyofen-2-il)benzo[c][1,2,5]okzadiazol (1, TOT): ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ; ppm): 8,12 (ii, *J* = 3,6-1,2 Hz, 2H); 7,63 (t, 2H); 7,46 (ii, *J* = 4,8-1,2 Hz, 2H); 7,22 (ii, *J* = 4,8-3,6 Hz, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, δ; ppm): 147,84; 137,88; 128,71; 128,60; 126,96; 126,33; 122,08; verim: % 70.

3.9.2. 4,7-Bis(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]diokzin-5-il)benzo[c][1,2,5]okzadiazol (2, EOE): ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ; ppm): 8,13 (t, 2H); 6,58 (t, 2H); 4,40 (ü, 4H); 4,32 (ü, 4H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, δ; ppm): 146,92; 141,06; 139,86; 126,69; 118,60; 111,84; 101,70; 64,30; 63,56; verim: % 60.

3.9.3. 4,7-Bis(3,3-didesil-3,4-dihidro-2H-tiyeno[3,4-b][1,4]diokzepin-6-il)benzo[c][1,2,5]okzadiazol (3, POP-C₁₀): ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ; ppm): 7,98 (t, 2H); 6,55 (t, 2H); 3,98 (t, 4H); 3,86 (t, 4H); 1,36–1,20 (ç, 72 H); 0,80 (ü, *J* = 6,8 Hz, 12H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, δ; ppm): 150,01; 148,35; 147,94; 128,251; 119,96; 116,16; 106,70; 77,65; 77,56; 40,80; 32,05; 31,90; 30,51; 29,66; 29,57; 29,36; 22,88; 22,70; 14,13; FTIR (ATR, cm⁻¹): 2920; 2850; 1509; 1481; 1369; 1182; 1024; 855; 690; verim: % 55.

3.10. Dietil-2,4-diasetil-3-(4-nitrofenil)pentandionat (59)

250 mL'lik tek boyunlu balona p-nitrobenzaldehit (57) (0,08 mol), etilasetoasetat (58) (0,1 mol), piperidin (5,4 mL) ve 30 mL etil alkol konur. Karışım katı hale gelene kadar ve başlangıç maddeleri bitene kadar ısıtılır. Tepkime süresi tamamlandıktan sonra oluşan katı madde süzülür, etil alkol ile yıkanır ve etil alkol ile kristallendirilir; 17,7 g, verim % 75; E.n: 160-161 °C.

3.11. 3-(4-nitrofenil)pentandioik asit (60)

250 mL'lik balonda dietil-2,4-diasetil-3-(4-nitrofenil)pentandionat (59) (65 mmol), 50 g saf su ve 50 g sodyum hidroksit içerisinde çözülür. Tepkime karışımı geri soğutucu

altında kaynatılır. Oda sıcaklığına soğutulan karışım 140 mL saf suyun içerisine dökülür ve dietil eter ile çekme işlemi yapılır (2x100 mL). Su fazı 100 mL derişik hidroklorik asit ile asitlendirilir. Çöken madde süzülerek ayrılır ve (sodyum klorürü uzaklaştırmak için) soğuk suyla yıkanır. 3-(4-Nitrofenil)pentandioik asit (**60**) sudan kristallendirilir; 6,84 g; verim % 60; E.n: 236-237 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ; ppm): 12,2 (t, 2H); 8,15 (i, *J* = 6,9 Hz, 2H), 7,57 (i, *J* = 6,9 Hz, 2H), 3,6 – 3,5 (ç, 1H); 2,73 (ii, *J* = 8,1; 8,1 Hz, 2H); 2,6 (ii, *J* = 8,1; 8,1 Hz, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, δ; ppm): 172,93; 152,15; 146,67; 129,48; 123,75; 39,95; 38,30; FTIR (cm⁻¹): 3209, 2983, 2933, 2907, 1696, 1607, 1515, 1402, 1347, 1311, 1286, 1250, 1220, 1186, 1162, 1118, 884, 862, 849, 753, 698; C₁₁H₁₁NO₆ için element analizi: C, 52,18; H, 4,38; N, 5,53; O, 37,92. Ölçülen: C, 52,16; H, 4,40; N, 5,57.

3.12. 3-(4-nitrofenil)pentandioil diklorür (**61**)

50 mL'lik tek boyunlu balona 3-(4-nitrofenil)pentandioik asit (**60**) (0,506 g; 2 mmol), 20 mL metilen klorür ile birlikte alınır. Üzerine tiyonil klorür (0,9 mL; 12 mmol) eklenir ve oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra geri soğutucu altında kaynatılır. Çözücü uzaklaştırılarak 3-(4-nitrofenil)pentandioil diklorür (**61**) elde edilir ve saflaştırma işlemi uygulanmaksızın bir sonraki basamağa geçilir.

3.13. 1,5-Bis(2,5-dimetiltiyofen-3-il)-3-(4-nitrofenil)pentan-1,5-dion (**63**)

50 mL'lik iki boyunlu balona dimetiltiyofen (**62**) (0,46 mL; 4 mmol) ve 3-(4-nitrofenil)pentandioil diklorürün (**61**) (0,58 g; 2 mmol) 15 mL metilen klorürdeki çözeltisi AlCl₃'ün (0,32 g; 2,4 mmol) metilenklorürdeki (10 mL) süspansiyonuna damla damla ilave edilir. Oluşan kırmızı renkteki karışım oda sıcaklığında başlangıç bileşikleri bitene kadar karıştırılıp su ilave edilir ve kahverengi organik faz ayrılarak sırasıyla 100 mL doygun NaHCO₃, su ve tuzlu su ile yıkanır, Na₂SO₄ üzerinden kurutulur. Çözücü uzaklaştırılır ve geriye kalan kahverengi katı silika jel kolonda saflaştırılır; 0,45 g; verim % 50; E.n. 176-179 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ; ppm): 8,15 (i, *J* = 8 Hz, 2H); 7,47 (i, *J* = 8,3 Hz, 2H); 7,0 (t, 2H); 4,09 (b, *J* = 6,94, 1H); 3,29 (ii, *J* = 16,4-16,8 Hz, 2H), AB sisteminin A kısmı); 3,18 (ii, *J* = 16,5-16,8 Hz, 2H), AB sisteminin B kısmı); 2,60 (t, 3H); 2,40 (t, 3H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, δ; ppm): 193,48; 152,21; 148,01; 146,56; 135,42; 135,07; 128,50; 125,68; 123,75; 47,20; 36,55; 16,02; 14,97; FTIR (cm⁻¹): 2917, 2897, 2856, 1664, 1596, 1509, 1483, 1396, 1346, 1233, 1124, 1111, 1077, 973, 957, 871, 833, 822, 757, 725,

697, 683; C₂₃H₂₃NO₄S₂ için element analizi: C, 62,56; H, 5,25; N, 3,17; O, 14,49; S, 14,52. Ölçülen: C, 62,55; H, 5,27; N, 3,19; S, 14,56; MS(MALDI-TOF (m/z)) Hesaplanan: 441,56 Ölçülen: 442,582.

3.14. 3-(4-Aminofenil)-1,5-bis(2,5-dimetiltiyofen-3-il)pentan-1,5-dion (64)

50 mL'lik tek boyunlu balona 1,5-bis(2,5-dimetiltiyofen-3-il)-3-(4-nitrofenil)pentan-1,5-dion (63) (0,442 g; 1 mmol), kalay(II)klorür (0,38 g; 2 mmol), HCl (3 mL; %37'lik) ve 10 mL etanol ilave edilir ve başlangıç bileşikleri bitene kadar geri soğutucu altında kaynatılır. Oluşan çözelti oda sıcaklığına soğutulduktan sonra çözücü uzaklaştırılır, NaHCO₃ çözeltisi (100 mL) ile nötrleştirildikten sonra metilen klorür (4x100 mL) ile çekme yapılır, su ve tuzlu su ile yıkanır, Na₂SO₄ üzerinden kurutulur ve çözücü uzaklaştırılır; 0,37 g; verim % 90; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ; ppm): 7,03 (i, *J* = 9,1 Hz, 2H); 6,62 (i, *J* = 9,1 Hz, 2H); 7,0 (t, 2H); 3,83 (b, *J* = 7,0 Hz, 1H); 3,18 (ii, *J* = 12,1-16,1 Hz, 2H), AB sisteminin A kısmı); 3,05 (ii, *J* = 20,7-11,5 Hz, 2H), AB sisteminin B kısmı); 2,58 (t, 3H); 2,40 (t, 3H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, δ; ppm): 195,5; 147,24; 144,75; 135,66; 134,96; 134,17; 128,23; 126,08; 115,97; 48,05; 36,39; 15,0; 14,13; FTIR (cm⁻¹): 3458, 3368, 3225, 2919, 1662, 1623, 1548, 1517, 1477, 1439, 1411, 1365, 1322, 1236, 1252, 1221, 1181, 1126, 1034, 970, 951, 823,776, 733, 701, 679; C₂₃H₂₅NO₂S₂ için elementel analiz: C, 67,12; H, 6,12; N, 3,40; O, 7,77; S, 15,58 Ölçülen: C, 67,09; H, 6,15; N, 3,43; S, 15,60; MS(MALDI-TOF (m/z)) Hesaplanan: 411,13 Ölçülen: 412,45.

3.15. 1,4-Di(tiyofen-2-il)butan-1,4-dion (66)

Tiyofen (47) (9,61 mL; 0,12 mol) ve süksinil klorürün (65), 5,51 mL, 0,05 mol) 15 mL kuru metilen klorürdeki çözeltisi AlCl₃'ün (16 g; 0,12 mol) kuru metilen klorürdeki (15 mL) süspansiyonuna damla damla ilave edilir. Oluşan kırmızı renkteki karışımın oda sıcaklığında 18 saat karıştırılmasını takiben karışıma su ve derişik HCl (5 mL) ilave edilerek 2 saat daha karıştırılır. Yeşil renkli organik faz ayrılarak sırasıyla 2 M HCl, su ve NaHCO₃ ile yıkanır ve MgSO₄ üzerinden kurutulur. Çözücü uzaklaştırılır ve geriye kalan yeşil katı silika jel kolonda hekzan-CH₂Cl₂ (1:1, h/h) ile süzülür ve etanolde kristallendirilir ve beyaz renkli katı olarak elde edilir; 9,0 g; verim % 72; E.n. 129-130 °C (lit. 126-127 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ; ppm): 7,76 (ii, *J* = 4,0-1,0 Hz, 2H); 7,57 (ii, *J* = 4,8-1,0 Hz, 2H); 7,08 (ii, *J* = 4,8-4,0 Hz, 2H); 3,30 (t, 4H); ¹³C NMR (100 MHz,

CDCl₃, δ; ppm): 191,5; 143,9; 133,8; 132,3; 128,3; FTIR (cm⁻¹): 3100, 2920, 1650, 1514, 1408, 1350,1314, 1239, 1210, 1186, 1164, 1082, 1058, 1029, 993, 949, 860, 790, 735, 708, 648, 623; C₁₂H₁₀O₂S₂ için element analizi: C, 57,57; H, 4,03; S, 25,62. Ölçülen: C, 57,54; H, 4,08; S, 25,52.

3.16. 3-(4-(2,5-Di(tiyofen-2-il)-1*H*-pirol-1-il)fenil)-1,5-bis(2,5-dimetiltiyofen-3-il)pentan-1,5-dion (67)

100 mL'lik tek boyunlu balona 3-(4-aminofenil)1,5-bis(2,5-dimetiltiyofen-3-il)pentan-1,5-dion (64) (0,412 g; 1 mmol), 1,4-di(tiyofen-2-il)butan-1,4-dion (66) (0,25 g, 1 mmol) ve PTSA konur, üzerine 20 mL toluen ilave edilerek geri soğutucu altında kaynatılır. Tepkime karışımı oda sıcaklığına soğutulur, çözücüsü uzaklaştırılır. Elde edilen ham ürün silika jel kolonda saflaştırılır; 0,313 g; verim % 50; E.n: 117-119 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ; ppm): 7,30 (i, *J* = 9 Hz, 2H); 7,21 (i, *J* = 9 Hz, 2H); 7,04 (t, 2H); 6,96 (ii, *J* = 5-1 Hz, 2H); 6,74 (ii, *J* = 5-3 Hz, 2H); 6,51 (t, 2H), 6,45 (ii, *J* = 3-1 Hz, 2H); 4,04 (b, *J* = 8 Hz, 1H); 3,28 (ii, *J* = 16-7 Hz, 2H), AB sisteminin A kısmı), 3,14 (ii, *J* = 16-7 Hz, 2H), AB sisteminin B kısmı); 2,58 (t, 6H), 2,41 (t, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, δ; ppm): 194,2; 147,4; 145,4; 136,7; 135,6; 135,2; 135,0; 130,1; 129,9; 128,5; 126,8; 125,9; 124,0; 123,7; 109,6; 47,9; 37,0; 15,9; 15,0; FTIR (cm⁻¹): 3101, 3071, 3035, 2952, 2921, 2893, 2851, 1665, 1544, 1511, 1476, 1412, 1366, 1229, 1221, 1127, 846, 833, 824, 768, 742, 691; C₃₅H₃₁NO₂S₄ için element analizi: C, 67,16; H, 4,99; N, 2,24; O, 5,11; S, 20,49; Ölçülen: C, 67,15; H, 4,97; N, 2,26; S, 20,53; MS(MALDI-TOF (m/z)) Hesaplanan: 625,89 Ölçülen: 625,69.

3.17. 1-(4-(3,4-Bis(2,5-dimetiltiyofen-3-il)siklopent-3-enil)fenil)-2,5-di(tiyofen-2-il)-1*H*-pirol (4)

Geri soğutucuya bağlanan 100 mL'lik iki boyunlu balona 3-(4-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1*H*-pirol-1-il)fenil)-1,5-bis(2,5-dimetiltiyofen-3-il)pentan-1,5-dion (67, 0,626 g; 1 mmol), TiCl₃(THF)₃ (0,372 g; 1 mmol), Zn tozu (0,5 g; 1 mmol) ve THF (10 mL) eklenerek N₂ atmosferi altında 40 °C de 1 saat ısıtılır. Oda sıcaklığına soğutulan karışımın çözücüsü uzaklaştırılır ve silika jel kolonda 95:5 (h/h) hekzan ile saflaştırılır; 0,29 g; verim % 49 ; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ; ppm): 7,29 (i, *J* = 9 Hz, 2H); 7,16 (i, *J* = 9 Hz, 2H); 6,95 (ii, *J* = 5-1 Hz, 2H); 6,73 (ii, *J* = 5-4 Hz, 2H); 6,47-6,46 (ç, 4H); 6,36 (gt, 2H); 3,63 (b, *J* = 8 Hz,

1H); 3,18 (ii, $J = 14-8$ Hz, 2H, AB sisteminin A kısmı); 2,83 (ii, $J = 14-8$ Hz, 2H, AB sisteminin B kısmı); 2,28 (t, 6H); 1,82 (t, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ ; ppm): 148,4; 136,2; 135,3; 133,0; 132,6; 130,2; 129,9; 126,8; 125,9; 123,9; 109,6; 46,4; 42,1; 15,2; 14; FTIR (cm^{-1}): 3103, 3069, 3040, 2915, 2852, 2734, 1721, 1673, 1563, 1511, 1430, 1413, 1378, 1350, 1323, 1299, 1264, 1223, 1198, 1140, 1105, 1072, 1044, 1015, 973, 910, 896, 843, 824, 763, 736, 689; $\text{C}_{35}\text{H}_{31}\text{NS}_4$ için element analizi: C, 70,78; H, 5,26; N, 2,36; S, 21,60; Ölçülen: C, 70,75; H, 5,21; N, 2,32; S, 21,55; MS(MALDI-TOF (m/z)) Hesaplanan: 593,13 Ölçülen: 593,117.

3.18. 6-Bromo-3,3-Didesil-3,4-dihidro-2H-tiyeno[3,4-b][1,4]dioksepin (68) ve 6,8-dibromo-3,3-Didesil-3,4-dihidro-2H-tiyeno[3,4-b][1,4]dioksepin (69)

50 mL'lik tek boyunlu bir balonda ProDOT- C_{10} **55** (0,437 g; 1 mmol) 10 mL kloroformda çözülür ve karışım oda sıcaklığında karıştırılırken 10 mL kloroformda çözülmüş NBS (0,178 g; 1 mmol) çözeltiye verilir. İlave bittikten sonra karışım oda sıcaklığında karıştırılır. Çözücü uzaklaştırılır, balona hekzan ilave edilir, çözünmeyen süksinimit tuzları süzülür. Süzüntü silika jel kolonda saflaştırılır; % 50 verimle (0,260 g) 6-Bromo-3,3-Didesil-3,4-dihidro-2H-tiyeno[3,4-b][1,4]dioksepin **68**, %30 verimle de (0,180 g) 6,8-dibromo-3,3-Didesil-3,4-dihidro-2H-tiyeno[3,4-b][1,4]dioksepin **69** renksiz sıvı şeklinde elde edilir.

Bileşik **68** için;

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ ; ppm): 6,42 (t, 1H); 3,91 (t, 2H); 3,83 (t, 2H); 1,39-1,23 (ç, 36H); 0,88 (ü, 6H, $J = 8$ Hz); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ ; ppm): 148,87; 147,68; 104,09; 92,56; 77,88; 77,73; 43,92; 31,93; 30,45; 29,63; 29,36; 22,78; 22,71; 14,1; FTIR (cm^{-1}): 2954, 2922, 2853, 1490, 1456, 1366, 1172, 1042, 1006, 948, 859, 837, 722, 676; $\text{C}_{27}\text{H}_{47}\text{BrO}_2\text{S}$ için element analizi = C, 62,89; H, 9,19; Br, 15,50; O, 6,21; S, 6,22. Ölçülen: C, 62,87; H, 9,18; S, 6,22; MS(MALDI-TOF (m/z)) Hesaplanan: 514,25 Ölçülen: 515,71

Bileşik **69** için;

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ; ppm): 3,92 (t, 4H); 1,37-1,28 (ç, 36H); 0,88 (ü, *J* = 6,7 Hz, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, δ; ppm): 147,15; 90,64, 78,01; 44,0; 31,92; 31,60; 30,40; 29,64; 29,63; 29,52; 29,35; 26,24; 22,71; 22,47; 14,14

3.19. 2-Klor-5-metiltiyofen (71)

250 mL'lik tek boyunlu bir balonda 2-metiltiyofen (**70**) (10 mL; 0,10 mol) ve N-klorosüksinimit (15,2 g; 0,11 mol) benzen (40 mL) ve asetik asit (40 mL) içerisinde 30 dk oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 1 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 3 M NaOH çözeltisine dökülür (30 mL). Organik faz 3M NaOH çözeltisi ile yıkanır (3x30 mL), Na₂SO₄ üzerinden kurutulur, çözücüsü uzaklaştırılır ve düşük basınç altında damıtılarak renksiz sıvı olarak elde edilir (19 torr, 55 °C). 11,0 g; verim % 84; K.n: 55 °C (19 torr); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ; ppm): 6,66 (i, 1H); 6,50-6,48 (b, 1H); 2,38 (t, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, δ; ppm): 138,5; 128,3; 125,8; 124,4; 15,5.

3.20. 1,5-bis(5-klor-2-metiltiyofen-3-il)pentan-1,5-dion (73)

Geri soğutucuya bağlanan 100 mL'lik iki boyunlu bir balona karbon disülfür (CS₂) (30 mL) içerisindeki 2-klor-5-metiltiyofen (**71**) (3,23 mL; 29 mmol) ve glutarildiklorürün (**62**) (1,88 mL; 15 mmol) çözeltisine AlCl₃ (4,8 g; 36 mmol) parça parça eklenir. Daha sonra 2 saat oda sıcaklığında karıştırılan tepkime karışımına su (100 mL) dikkatli bir şekilde eklenerek nötrleştirilir. Diethyl eter (3x100 mL) ile çekme yapılır, organik faz su (100 mL) ile yıkanır, Na₂SO₄ üzerinden kurutulur, süzülür ve çözücüsü uzaklaştırılarak kahverengi yoğun sıvı elde edilir (4,5 g; verim % 83). Bu akmaz sıvı silika jel kolonda hekzan/etil asetat (9:1, h/h) ile saflaştırılarak beyaz katı olarak elde edilir; 2,0 g; verim % 37; E.n. 83-84 °C (lit. 82-85 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ; ppm): 7,20 (t, 2H); 2,87 (ü, *J* = 6,8 Hz, 4H); 2,68 (t, 6H); 2,12-2,03 (b, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, δ; ppm): 194,21; 147,41; 134,79; 126,65; 125,26; 40,31; 18,04; 15,90.

3.21. 1,2-Bis(5-klor-2-metiltiyofen-3-il)siklopenten (74)

Geri soğutucuya bağlanan 100 mL'lik iki boyunlu balona 1,5-bis(5-klor-2-metiltiyofen-3-il)pentan-1,5-dion (**73**) (1,13 g; 3,13 mmol), $TiCl_3(THF)_3$ (1 g; 3 mmol), Zn tozu (0,82 g; 7,8 mmol) ve THF (10 mL) eklenerek N_2 atmosferi altında 40 °C'de ısıtılır. Oda sıcaklığına soğutulan karışımın çözücüsü uzaklaştırılır ve silika jel kolonda hekzan ile süzülür ve çözücü uzaklaştırıldıktan sonra beyaz katı olarak elde edilir; 0,34 g; verim % 35; E.n. 77-78 °C (lit.75-78 °C); 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ ; ppm): 6,57 (t, 2H); 2,71 (ü, $J = 7,5$ Hz, 4H); 2,05-1,98 (b, 2H); 1,88 (t, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, δ ; ppm): 134,8; 134,4; 133,3; 126,7; 125,2; 38,3; 22,8; 14,1.

3.22. 1,2-Bis(2-metil-5-(tribütilkalay)tiyofen-3-il)siklopent-1-en (75)

Tek boyunlu 100 mL yuvarlak dipli bir balonda 1,2-bis(5-klor-2-metiltiyofen-3-il)siklopentenin (**74**) (0,33 g; 1 mmol) dietileter (10 mL) içerisindeki çözeltisi inert atmosfer altında manyetik olarak karıştırılırken 0 °C'ye soğutulur ve bu çözeltiliye bir şırınga yardımıyla damla damla n-bütillityum (2,5 M hekzan çözeltisi, 1 mL; 2,5 mmol) ilave edilir. 30 dakika daha aynı sıcaklıkta tutulan karışıma trimetil kalay klorürün (0,4 g; 2 mmol) dietileter (4 mL) içerisindeki çözeltisi şırınga yardımıyla damla damla ilave edilir. İlavenin ardından 30 dk daha aynı sıcaklıkta tutulan tepkimenin oda sıcaklığına gelmesi beklenir ve çözelti oda sıcaklığında 1 gece karıştırıldıktan sonra çözücü uzaklaştırılır. Kalan kısım hekzanda çözülür ve organik faz doygun amonyum klorür ile yıkanır, $MgSO_4$ üzerinden kurutulur ve çözücü uzaklaştırıldıktan sonra kalan kısım saflaştırılmaksızın doğrudan bir sonraki basamakta kullanılır.

3.23. 1-2-Bis(5-(6,6-didesil-5,6,7,8-tetrahidro-4H-siklohepta[c]tiyofen-1-il)-2-metiltiyofen-3-il)siklopenten-1-en (5)

Tek boyunlu 100 mL yuvarlak dipli bir balonda, dikalay DTE (**75**) (0,293 g; 0,5 mmol) ve monobrom proDOT- C_{10} (**68**) (0,516 g; 1 mmol) 20 mL toluen içerisinde çözülür ve çözeltiliden on beş dakika argon gazı geçirilir. Daha sonra katalizör olarak $Pd(PPh_3)_4$ (12 mg; 0,01 mmol) ilave edilerek oluşan karışım geri soğutucu altında başlangıç maddeleri bitene kadar kaynatılır. Karışımın oda sıcaklığına soğuması beklendikten sonra çözücü uzaklaştırılır ve silika jel kolonda hekzan ile saflaştırılan ürün açık pembe renkli yoğun sıvı şeklinde elde edilir; 0,25 g; verim % 50; 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ ; ppm): 6,78 (t, 2H);

6,18 (t, 2H); 3,84 (t, 4H); 3,77 (t, 4H); 2,71 (ü, $J = 8$ Hz, 2H); 2,65 (ü, $J = 8$ Hz, 2H); 1,95 (b, $J = 8$ Hz, 2H); 1,89 (t, 3H); 1,34-1,19 (ç, 72H); 0,81 (ü, $J = 8$ Hz, 12H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ ; ppm): 149,2; 143,7; 134,0; 132,6; 125,8; 123,8; 122,4; 115,9; 99,8; 76,8; 76,7; 42,87; 37,4; 30,9; 29,4; 28,6; 28,3; 21,9; 21,6; 13,1; FTIR (cm^{-1}): 2954, 2922, 2852, 1543, 1499, 1457, 1447, 1413,1373, 1309,1202, 1165, 1037, 1005, 968, 825, 749, 722, 706, 683; $\text{C}_{69}\text{H}_{108}\text{O}_4\text{S}_4$ için element analizi: C, 73,35; H, 9,63; O, 5,66; S, 11,35; Ölçülen: C, 73,37; H, 9,66; S, 11,38.

3.24. N-(4-(1,5-Bis(2,5-dimetiltiyofen-3-il)-1,5-dioksopentan-3-il)fenil)metakril amit (77)

50 mL'lik iki boyunlu balonda 3-(4-aminofenil)1,5-bis(2,5-dimetiltiyofen-3-il)pentan-1,5-dion (**64**, 0,412 g; 1 mmol) 10 mL metilen klorür içerisinde çözünür. Üzerine trietil amin (0,15 mL; 1,1 mmol) eklenir ve inert atmosfer altında buz banyosunda 0°C 'ye soğutulan çözeltiye 5 mL metilen klorürde çözülen metakriloil klorür (**76**, 0,11 mL; 1,1 mmol) şırınga yardımıyla damla damla ilave edilir. 1 gece oda sıcaklığında karıştırılan tepkime karışımı ertesi gün birkaç kez suyla yıkanır, susuz Na_2SO_4 üzerinden kurultup süzülür. Çözücüsü uzaklaştırılan ürün silika jel kolonda saflaştırılarak sarı renkli katı şeklinde elde edilir; 0,287 g; verim % 60; E.n. $163-165^\circ\text{C}$; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ ; ppm): 7,47 (i, $J = 8,4$ Hz, 2H); 7,2 (i, $J = 8,4$ Hz, 2H); 7,02 (t, 2H); 5,7 (t, 1H); 5,4 (t, 1H); 3,92 (b, $J = 6,9$ Hz, 1H); 3,23 (ii, $J = 14,4-16,3$ Hz, 2H, AB sisteminin A kısmı); 3,09 (ii, $J = 16,4$ Hz, 2H, AB sisteminin B kısmı); 2,6 (t, 3H); 2,4 (t, 3H); 2,1 (t, 3H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , δ ; ppm): 194,6; 166,5; 147,4; 140,9; 140,2; 136,1; 135,5; 135,1; 127,9; 125,9; 120,2; 119,6; 47,9; 36,4; 18,7; 15,9; 14,9; FTIR (cm^{-1}): 3318, 3034, 2930, 2920, 1669, 1656, 1598, 1521, 1479, 1416, 1365, 1321, 1240, 1221, 1181, 1130, 949, 941, 911, 826, 781, 744, 731, 714, 666; $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{NO}_3\text{S}_2$ için element analizi: C, 67,61; H, 6,09; N, 2,92; O, 10,01; S, 13,37 Ölçülen: C, 67,58; H, 6,03; N, 2,90; S, 13,33; MS(MALDI-TOF (m/z)) Hesaplanan: 479,65 Ölçülen: 479,65.

3.25. N-(4-(3,4-Bis(2,5-dimetiltiyofen-3-il)siklopent-3-enil)fenil)metakrilamit (6)

Geri soğutucuya bağlanan 100 mL'lik iki boyunlu balona N-(4-(1,5-bis(2,5-dimetiltiyofen-3-il)-1,5-dioksopentan-3-il)fenil)metakrilamit (**77**, 0,478 g; 1 mmol), $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (0,371 g; 1 mmol), Zn tozu (0,15 g; 1 mmol) ve THF (10 mL) eklenerek N_2

atmosferi altında 40 °C'de 1 saat ısıtılır. Oda sıcaklığına soğutulan karışımın çözücüsü uzaklaştırılır ve silika jel kolonda saflaştırılarak kahverengi yoğun sıvı olarak elde edilir; 0,2 g; verim % 45; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ; ppm): 7,49 (i, *J* = 8 Hz, 2H); 7,30 (i, *J* = 8 Hz, 2H); 6,43 (t, 2H); 5,78 (t, 1H); 5,45 (t, 1H); 3,60 (b, *J* = 7 Hz, 1H); 3,18 (ii, *J* = 15-7 Hz, 2H, AB sisteminin A kısmı); 2,85 (ii, *J* = 15-7 Hz, 2H, AB sisteminin B kısmı); 2,35 (t, 6H); 2,06 (t, 3H); 1,89 (t, 6H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, δ; ppm): 166,5; 143,3; 140,9; 135,6; 135,1; 134,9; 133,0; 132,4; 127,8; 126,7; 119,6; 46,4; 42,1; 18,7; 15,1; 14,3; FTIR (cm⁻¹): 3306, 3106, 3041, 2916, 2853, 1725, 1662, 1625, 1595, 1515, 1439, 1411, 1374, 1322, 1264, 1243, 1184, 1168, 1141, 1114, 1035, 1019, 1007, 959, 924, 898, 826, 799, 750, 736, 703, 669; C₂₇H₂₉NOS₂ için element analizi: C, 72,44; H, 6,53; N, 3,13; O, 3,57; S, 14,33; Ölçülen: C, 72,40; H, 6,55; N, 3,16; S, 14,30; MS(MALDI-TOF (m/z)) Hesaplanan: 447,66 Ölçülen: 447,57.

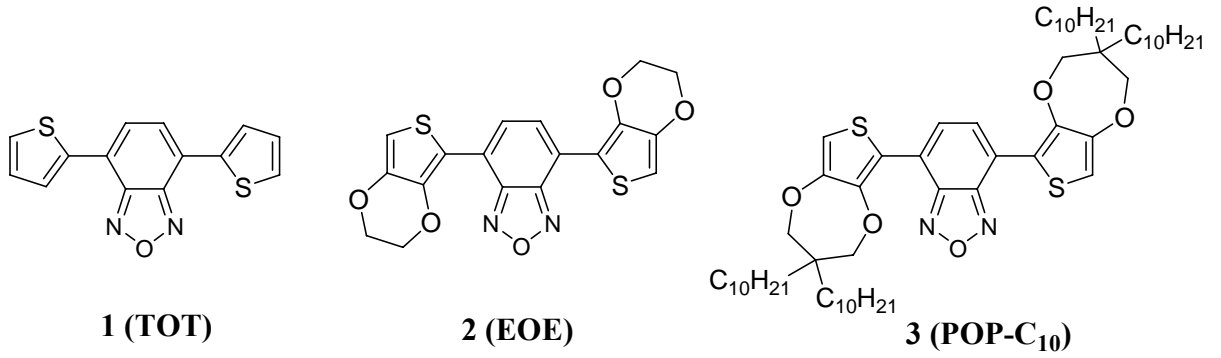
3.26. Poli [N-(4-(3,4-bis(2,5-dimetiltiyofen-3-il)siklopent-3-enil)fenil)metakrilamit] (P6): Radikalik Polimerizasyon

İki boyunlu 50 mL'lik balona N-(4-(3,4-bis(2,5-dimetiltiyofen-3-il)siklopent-3-enil)fenil)metakrilamit **6** (0,1 g; 0,22 mmol), azobisizobütironitril (AIBN) (3 mg) ve *tert*-bütanol (2 mL) eklenerek N₂ atmosferi altında 70 °C de 2 saat ısıtılır. Oda sıcaklığına soğutulan karışımın çözücüsü uzaklaştırılır. Geriye kalan katı kısım 5 mL THF'da çözülerek üzerine 20 mL hekzan ilave edilir çöken katı kısım süzülerek ayrılır. Bir kez daha tekrarlanan çöktürme işleminin sonucunda saf ürün sarı katı olarak elde edilir; 0,069 g; E.n. 140-144 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ; ppm): 7,76-7,74 (ç); 7,57-7,55 (ç); 6,45-6,43 (ç); 4,37-4,30 (ç); 3,21-3,07 (ç); 2,87-2,77 (ç); 2,36 (gt); 1,88 (gt); 1,72-1,60 (ç); 1,26 (gt); 0,91-0,80 (ç); FTIR (cm⁻¹): 3335, 3120, 2916, 2857, 1667, 1595, 1515, 1440, 1411, 1311, 1243, 1227, 1141, 1064, 1058, 1020, 900, 826, 750, 670; (C₂₇H₂₉NOS₂)_n için element analizi: C, 72,44; H, 6,53; N, 3,13; O, 3,57; S, 14,33; Ölçülen: C, 72,40; H, 6,55; N, 3,16; S, 14,30; MS(MALDI-TOF (m/z)) Ölçülen: 3228,51.

BÖLÜM 4**ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA**

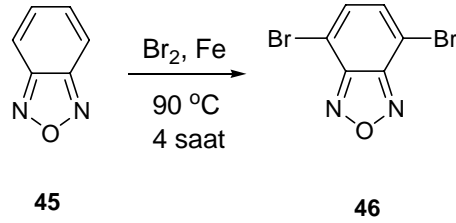
Çalışmanın birinci kısmında elektron verici (V) ve alıcı (A) gruplar içeren bileşiklerin yapı-özellik ilişkilerini incelemek ve elektrokromik verimliliklerini karşılaştırmak amacıyla V-A tipinde tasarlanmış üç yeni bileşiğin (1-3) sentezi üzerinde durulmuştur. Bugüne kadar yapılan sistematik bir çalışma ile V-A elektrokromların tasarım esasları ortaya konulmuştur (İçli ve ark., 2010). Elektrokromların nötral haldeki rengi elektron yoğunluğu tiyofen, 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) ve ProDOT-C₁₀ gibi farklı V- üniteler kullanılarak maviden yeşil tonlarına kaydırılabiliyordu (bkz. 16-18, P16-P18). Ayrıca V- birime uzun alkil zincirlerinin takılması ile elektrokromun çözünürlüğü sağlanmış ve böylece arzu edilen yüzeye kolaylıkla işlenmesi sağlanmıştı (P18). Diğer yandan, V- birim sabit tutularak A- birimi 2,1,3-benzoselenadiazol, 2,1,3-benzotiyadiazol ve 2-desil-2H-benzo[d][1,2,3]triazol şeklinde değiştirildiğinde ise elde edilen elektrokromlarda temel halin rengi A- birimine bağlı olarak yeşilden mavi tonlarına kaydırılabiliyordu (bkz. 18-20, P18-P20) (İçli ve ark., 2010). Bileşiklerden (16-20) elde edilen elektrokromlar (P16-P20) ile yeşil ve mavi rengin tonlarında ayarlamalar yapmak mümkün olabildiği görülmüştür.

Elde edilen bu sonuçlardan hareketle çalışmanın bu kısmında, yeni bir A- grubun (2,1,3-benzokzadiazol) uygun yapılara bağlanması ve böylece elektrokromların temel renklerinin cam göbeği ve/veya mor renklerine kaydırılması hedeflenmiştir. Sarı renkle birlikte cam göbeği ve mor ikinci ana renk grubu olan CMY serisini oluşturur ve bu renkte elektrokromlar literatürde pek bilinmemektedir. A- birimin değişmesi ile elektronik yapı da değişeceğinden soğurmanın elektromanyetik spektrumun farklı bölgelerine kayması beklenmektedir. Bu amaçla A- birimi olarak benzo[c][1,2,5]okzadiazol birimi ve V birimi olarak ise sırasıyla tiyofen, EDOT ve ProDOT-C₁₀ birimlerini içeren hedef bileşiklerin (1-3) sentezi üzerinde çalışılmıştır. Bunun için aşağıda verilen tepkime kademeleri gerçekleştirilmiştir.

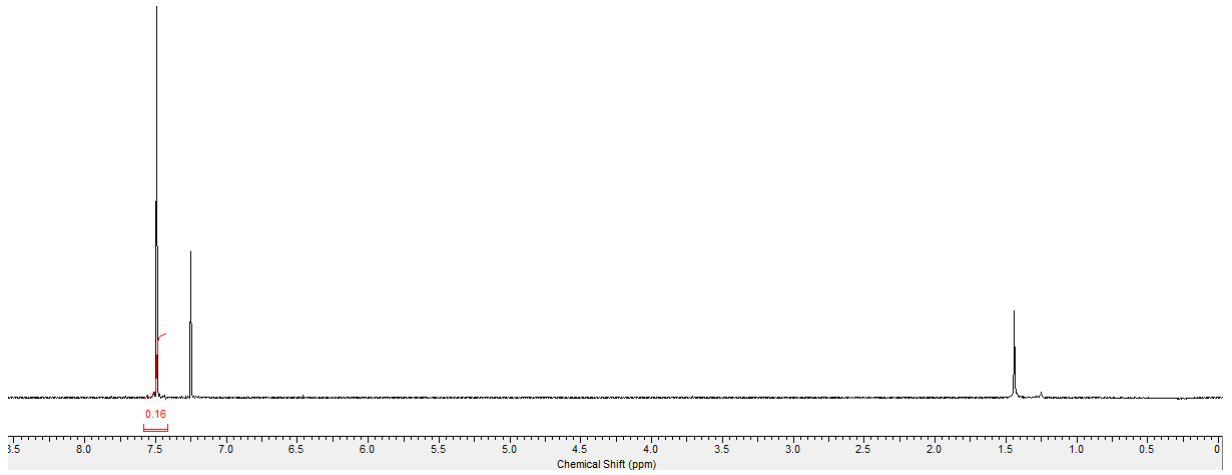


4.1. Benzo[c][1,2,5]okzadiazol Tabanlı Hedef Bileşiklerin (1-3) Sentezi

Hedef bileşiklerin sentezi için öncelikle A birimin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla benzo[c][1,2,5]okzadiazol (**45**) literatürde bilinen bir yöntem üzerinden bromlanmıştır (Blouin ve diğ., 2008). Yüksek sıcaklıkta (90 °C) gerçekleştirilen brominasyon tepkimesi ile dibromür (**46**), % 47 verimle elde edilebilmiştir.

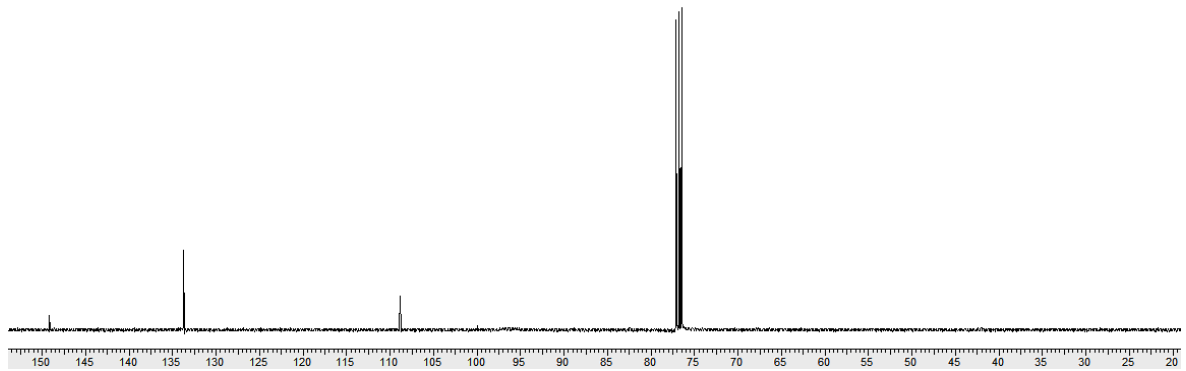


Dibromürün (**46**) ¹H NMR spektrumu incelendiğinde 7,51 ppm’de tekli bir pikin gözlemlendiği not edilmiştir.



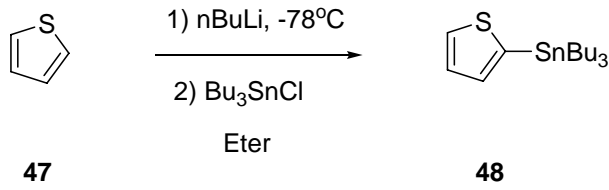
Şekil 14. Dibromür **46**'nın ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).

Öte yandan, bileşik **46**'nın ^{13}C NMR spektrumunda ise 133,7; 106,6 ve 96,1 ppm'de rezonans olan üç pik yapıyı doğrulamaktadır.

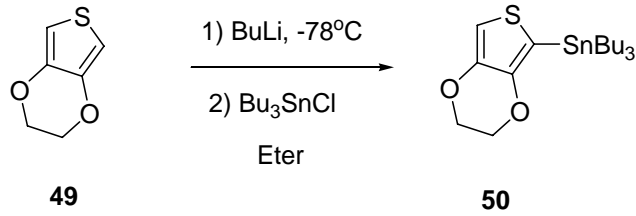


Şekil 15. Dibromür **46**'nın ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3).

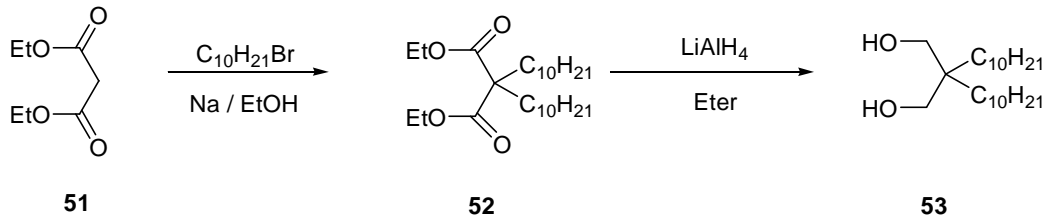
A- biriminin sentezinden sonra V- birimlerin sentezine geçilmiştir. Tiyofen (**47**) literatürde bilinen bir yöntem (Cihaner ve Algi, 2008) üzerinden tribütil (tiyofen-2-il) kalay (**48**) bileşiğine çevrilmiştir.



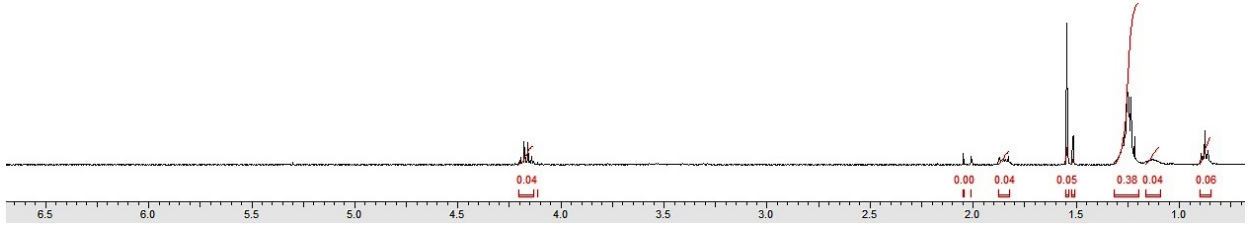
İkinci V- birim için ise bu kez EDOT (49) benzer şekilde düşük sıcaklıklarda tribütilkalayklorür ile etkileştirilmiş ve (50) bileşiği elde edilmiştir (Zhu ve Swager, 1997).



Daha sonra üçüncü V- birim için gerekli olan elektroaktif birimin sentezine geçilmiştir. Dietil malonat (51) literatürde bilinen bir yöntem (Shin ve ark., 2006, 2007) kullanılarak etanol içerisinde sodyum etoksit ile muamele edilmiş ve ara ürün olarak oluşan karbanyonun 1-bromodekan ile alkillenmesini müteakiben yapılan saflaştırma işlemlerinin ardından ilgili dialkil malonat (52) sentezlenmiştir.

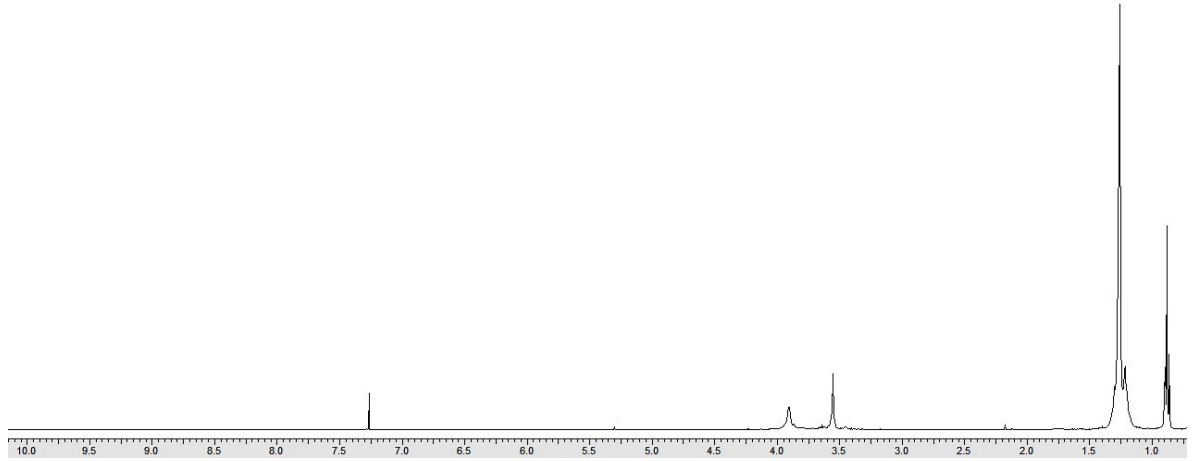


Elde edilen bileşiğin (52) ^1H NMR spektrumunda (Şekil 16) doymuş bölgedeki hidrojen pikleri yapının (51) α -pozisyonundan alkillendiğini açıkça ortaya koymaktadır.

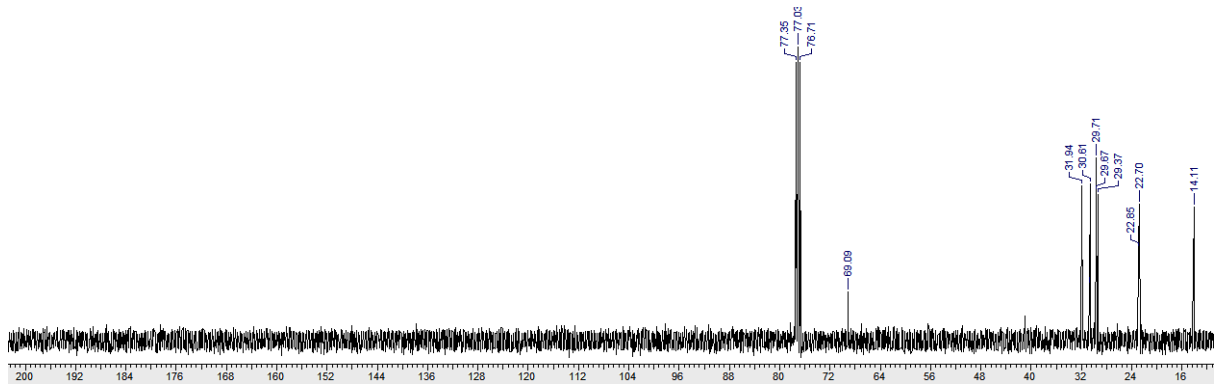


Şekil 16. Dialkil malonat **52**'nin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).

Dialkil malonat (**52**) LiAlH_4 ile dietil eter içerisinde indirgenmesi sonucu ilgili diol (**53**) çevrilmiştir (^1H NMR spektrumu için bkz. Şekil 17). Diolün (**53**) tamamen doymuş bölgede yer alan ve 12 pikten oluşan ^{13}C NMR spektrumu yapının esterden alkole tam dönüştüğünü kanıtlamaktadır (Şekil 18).

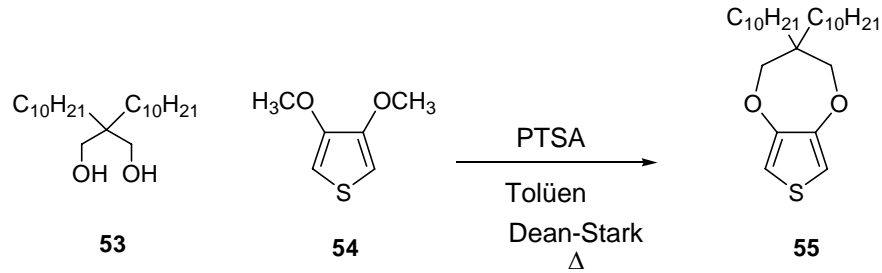


Şekil 17. Diol **53**'ün ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).

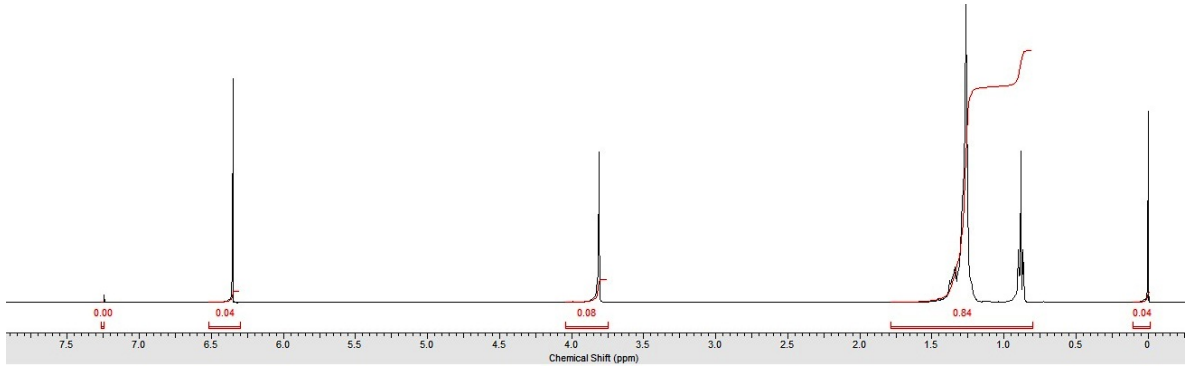


Şekil 18. Diol **53**'ün ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3).

Elde edilen diolün (**53**) 3,4-dimetoksitiyofen (**54**) ile tepkimesi sonucunda ise ProDOT- C_{10} (**55**) elde edilmiştir (Shin ve ark., 2006, 2007).

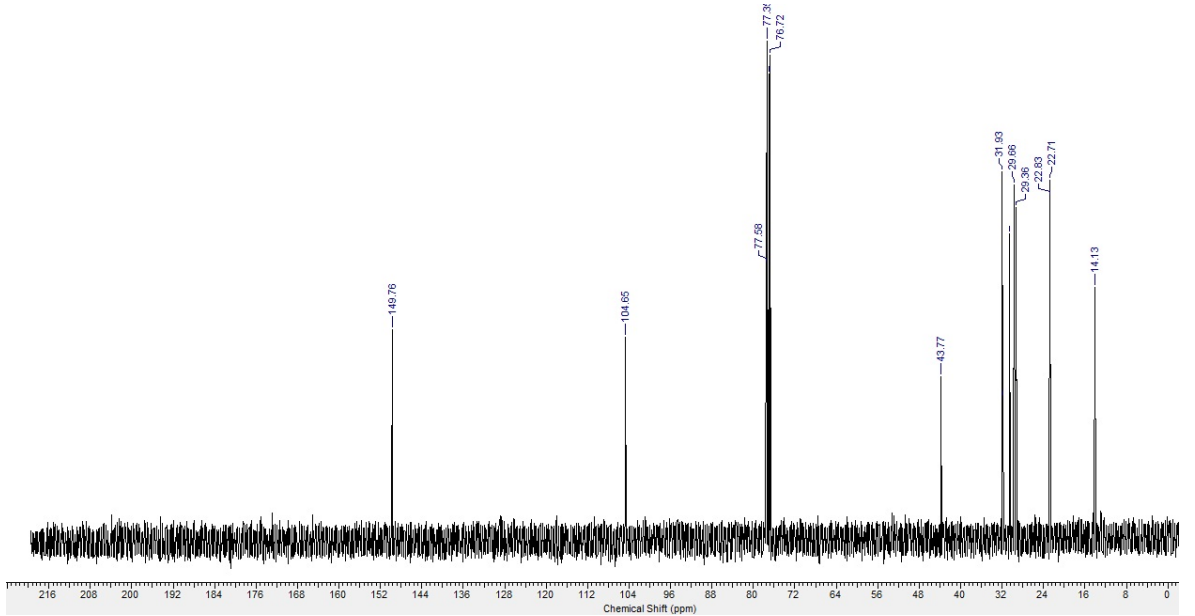


ProDOT- C_{10} 'un (**55**) ^1H NMR spektrumu incelendiğinde tiyofen halkasına ait aromatik hidrojenlerin 6,35 ppm ve propilen dioksi birimine ait metilenik hidrojenlerin ise 3,77 ppm'de tekli pik olarak, yapıdaki alkil zincirlerine ait hidrojenlerin ise doymuş bölgede pik verdikleri gözlenmiştir (Şekil 19).



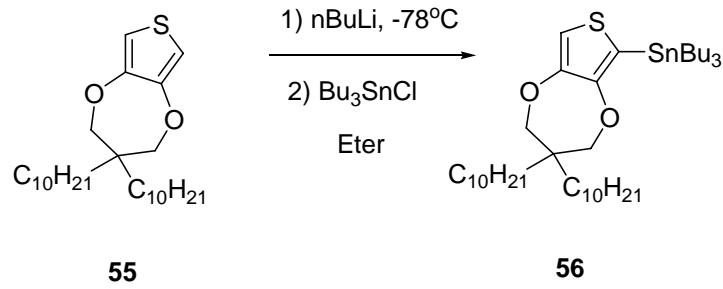
Şekil 19. ProDOT-C₁₀ **55**'in ¹H NMR spektrumu (CDCl₃).

Diğer yandan, ProDOT-C₁₀'un (**55**) ¹³C NMR spektrumunda ise aromatik karbonların 149,7 ve 104,6 ppm'de diğer karbonların ise beklenildiği üzere doymuş bölgede pik verdiği not edilmiştir (Şekil 20).

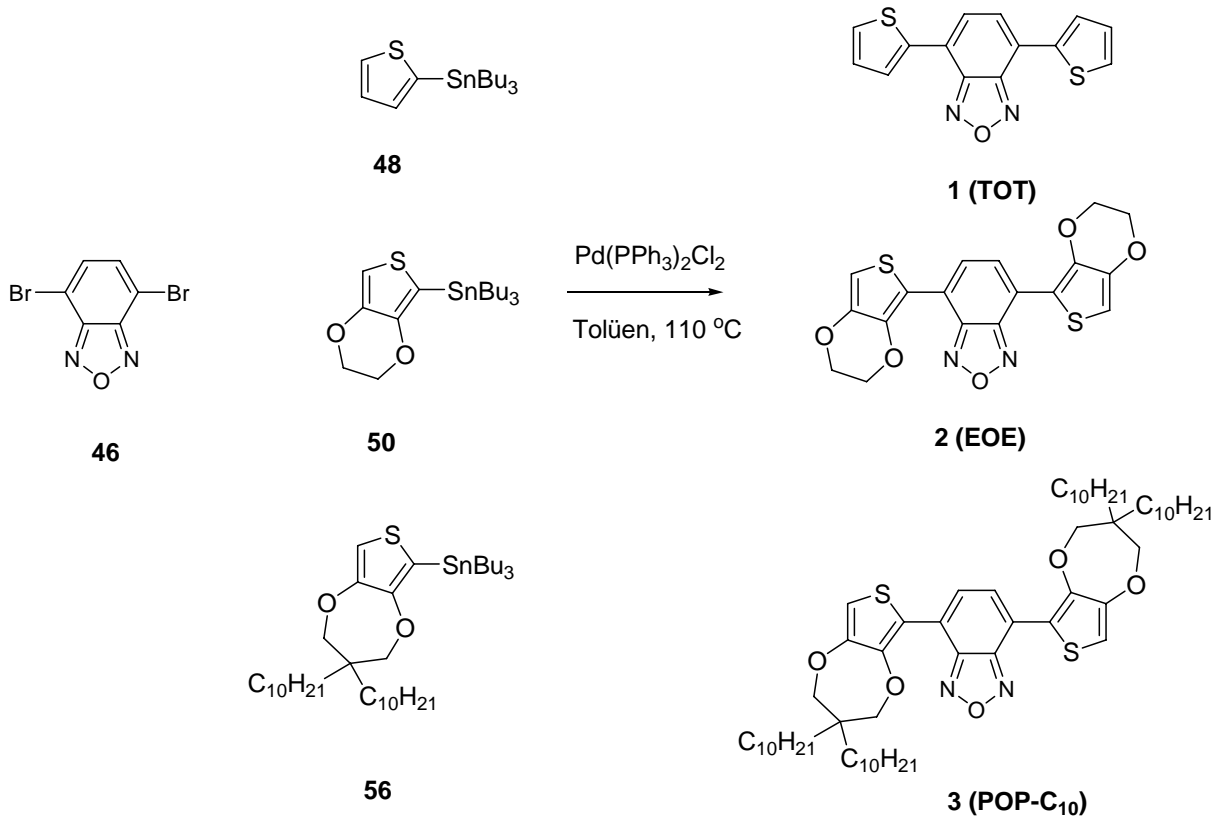


Şekil 20. ProDOT-C₁₀ **55**'in ¹³C NMR spektrumu (CDCl₃).

Üçüncü ve son V- birim ise ProDOT-C₁₀ (**55**) ile önce bütillityumun sonra tribütilkalayklorürün düşük sıcaklıklarda etkileştirilmesi üzerinden elde edilmiştir.

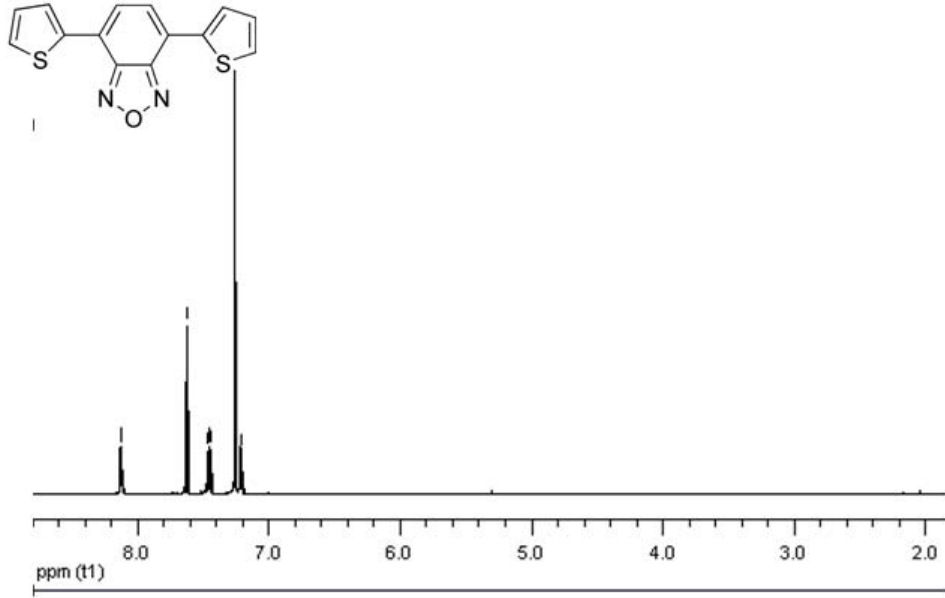


Elde edilen A- birim (**46**), V- birimler (**48**), (**50**) ve (**56**) ile palladyum katalizörü varlığında toluen içerisinde kaynatılarak Stille kenetlenme tepkimesine tabi tutulmuş ve hedef bileşikler **1 (TOT)**, **2 (EOE)** ve **3 (POP-C₁₀)** orta ve/veya iyi verimlerle elde edilebilmiştir.



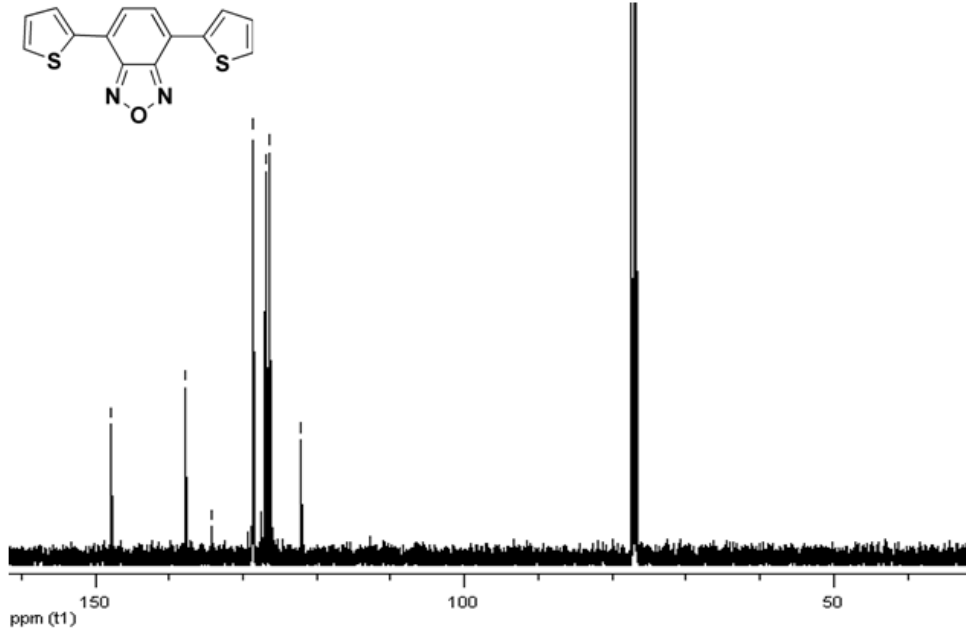
V- birim olarak tiyofen halkasını içeren bileşiğin **1 (TOT)** ¹H NMR spektrumu incelendiğinde A- birime ait aromatik hidrojenlerin 7,63 ppm'de tekli (t, 2H), tiyofen halkasına ait hidrojenlerin ise ikilinin ikilisi şeklinde sırasıyla 8,12 (ii, J = 3,6-1,2 Hz, 2H);

7,46 (ii, $J = 4,8-1,2$ Hz, 2H) ve 7,22 (ii, $J = 4,8-3,6$ Hz, 2H) ppm’de pik verdiği not edilmiştir (Şekil 21).



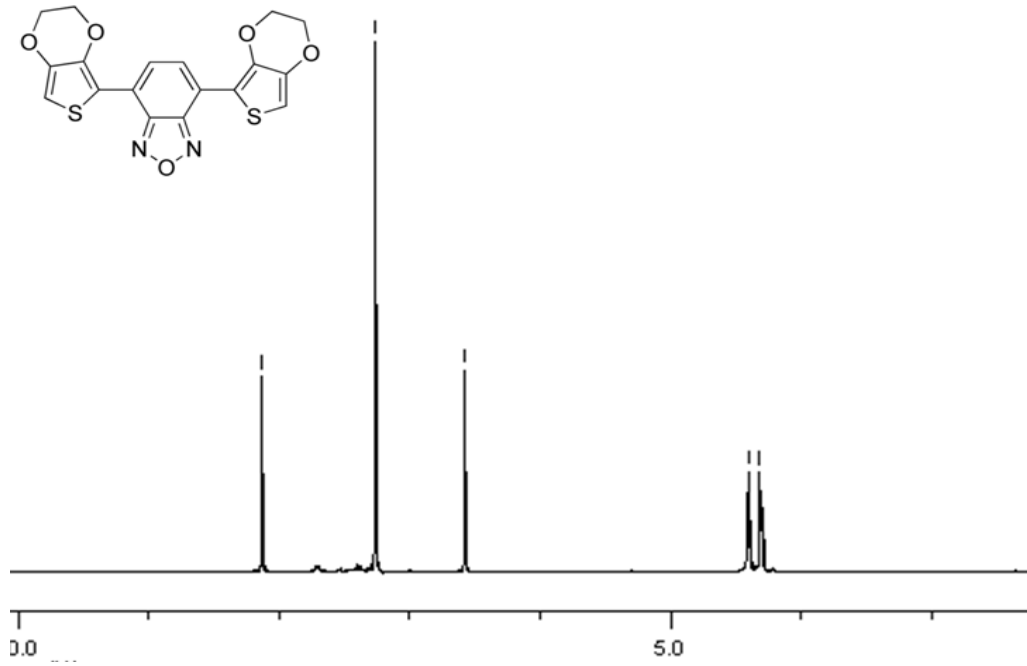
Şekil 21. Bileşik 1’in ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).

Öte yandan, yedi pikten oluşan ^{13}C NMR spektrumu yapı ile uyumludur (Şekil 22).



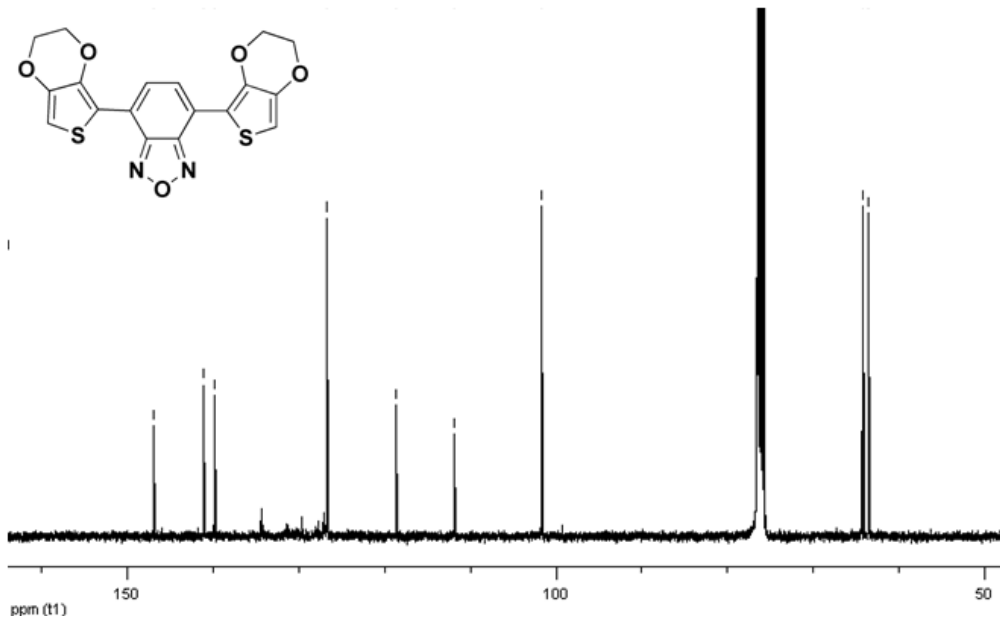
Şekil 22. Bileşik 1'in ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3).

EDOT birimi içeren bileşiğin **2** (EOE) ^1H NMR spektrumunda ise A- birime ait hidrojenler 8,13 ppm (t, 2H), ve EDOT halkasına ait aromatik hidrojenin 6,58 ppm'de (t, 2H) tekli pik, etilendioksi köprüsündeki metilen hidrojenlerinin ise 4,40 (ü, 4H) ve 4,32 (ü, 4H) ppm'de olmak üzere üçlü pik verdikleri gözlenmiştir (Şekil 23).



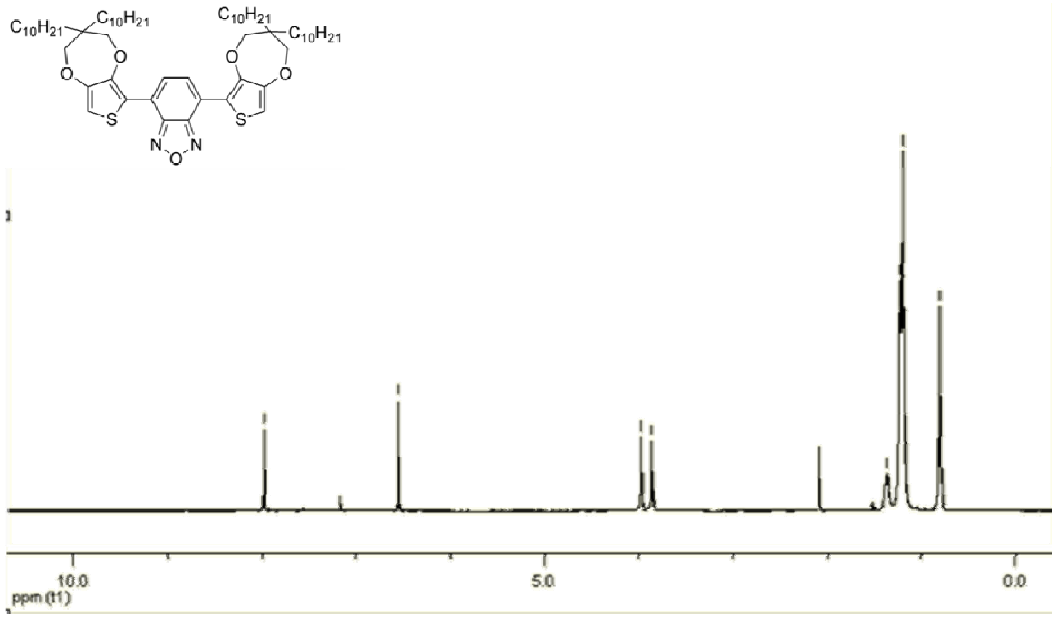
Şekil 23. Bileşik 2'nin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).

Bileşik 2'nin ^{13}C NMR spektrumunda ise yedisi doymamış bölgede (146,92; 141,06; 139,86; 126,69; 118,60; 111,84 ve 101,70 ppm) ve ikisi metilenik karbonlar olmak üzere (64,30 ve 63,56 ppm) dokuz pik gözlenmektedir (Şekil 24).



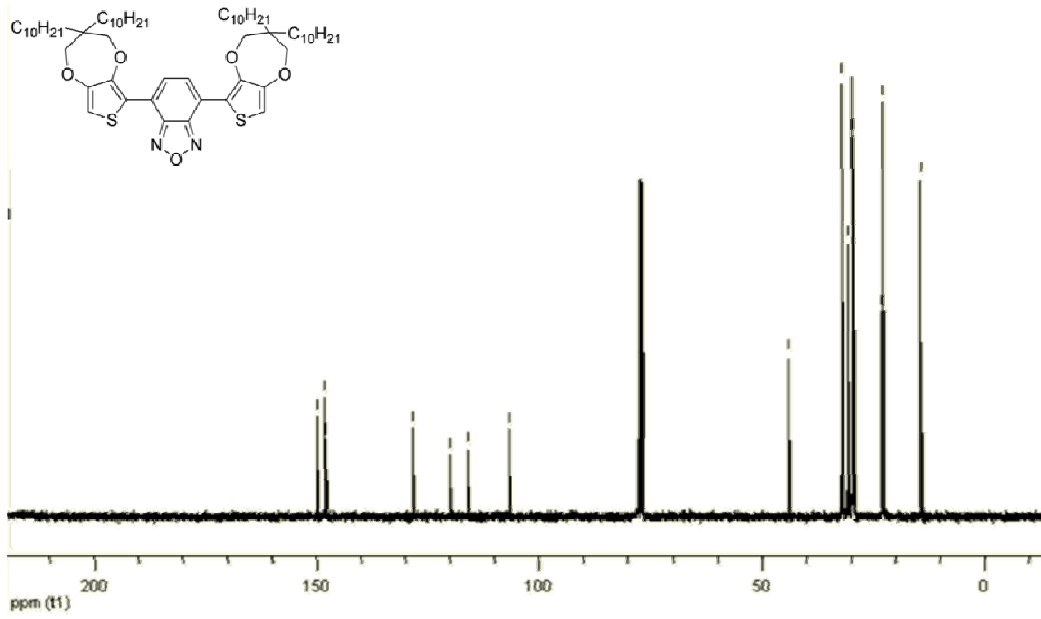
Şekil 24. Bileşik 2'nin ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3).

Bileşik 3'ün (POP-C₁₀) ¹H NMR spektrumu incelendiğinde A- birime ait hidrojenlerin 7,98 ve ProDOT-C₁₀'a ait aromatik hidrojenlerin ise 6,55 ppm'de tekli (t, 2H) pikler verdiği; öte yandan geri kalan hidrojenlerin ise beklendiği üzere doymuş bölgede [3,98 (t, 4H); 3,86 (t, 4H); 1,36–1,20 (ç, 72H); 0,80 (ü, *J* = 6,8 Hz, 12H)] pikler verdiği tespit edilmiştir (Şekil 25).



Şekil 25. Bileşik 3'ün ¹H NMR spektrumu (CDCl₃).

Bileşik 3'ün ¹³C NMR spektrumu da yapıyla uyum içerisinde olup Şekil 26'da verilmiştir.

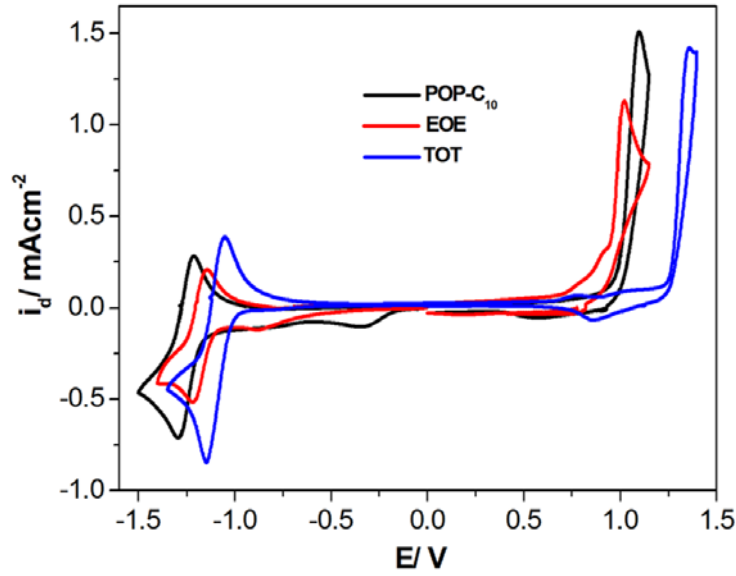


Şekil 26. Bileşik 3'ün ¹³C NMR spektrumu (CDCl₃).

Hedef bileşiklerin (1-3) sentezinin ve spektroskopik olarak yapısal analizlerinin ardından uygulamalar kısmına geçilmiştir.

4.1.1. Benzo[c][1,2,5]okzadiazol Tabanlı Elektrokromlar P1-P3: cam göbeği, mor ve sarı (CMY) renk serisi

Öncelikle V- birimlerin indirgenme-yükseltgenme davranımına ne şekilde etki ettiğini belirlemek amacıyla bileşiklerin (1-3) elektrokimyasal özellikleri döngülü voltametre tekniği ile belirlenmiştir. Bileşiklerin (1-3) sırasıyla 1,36; 1,01 ve 1,09 V'da tersinmez yükseltgenme pikleri verdiği not edilmiştir (Şekil 27).

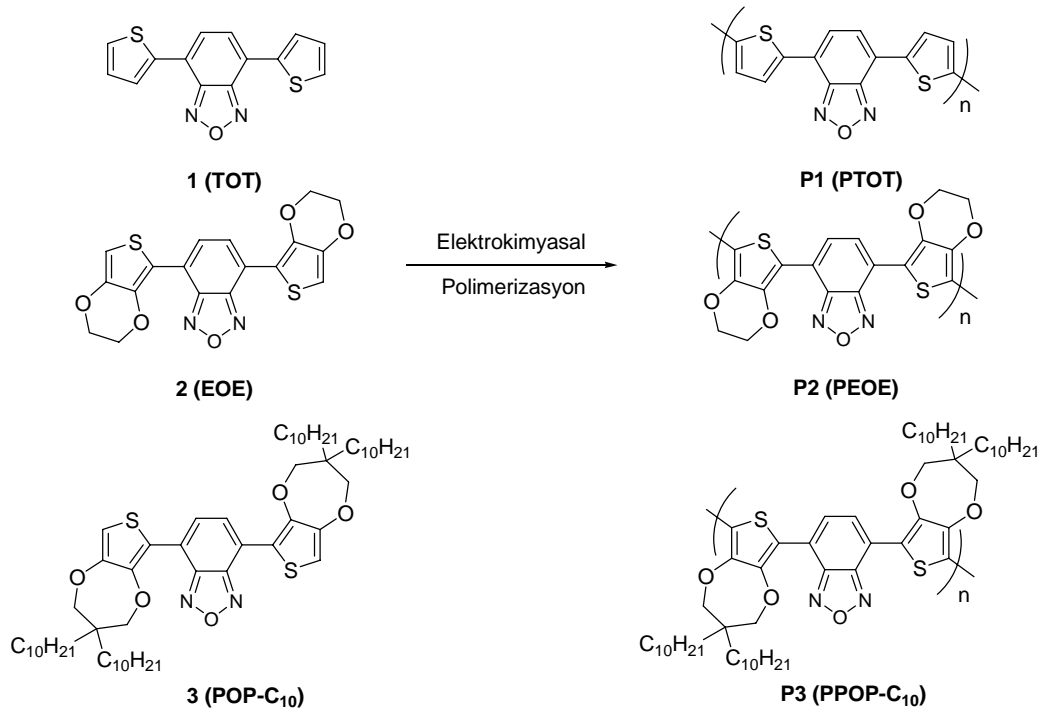


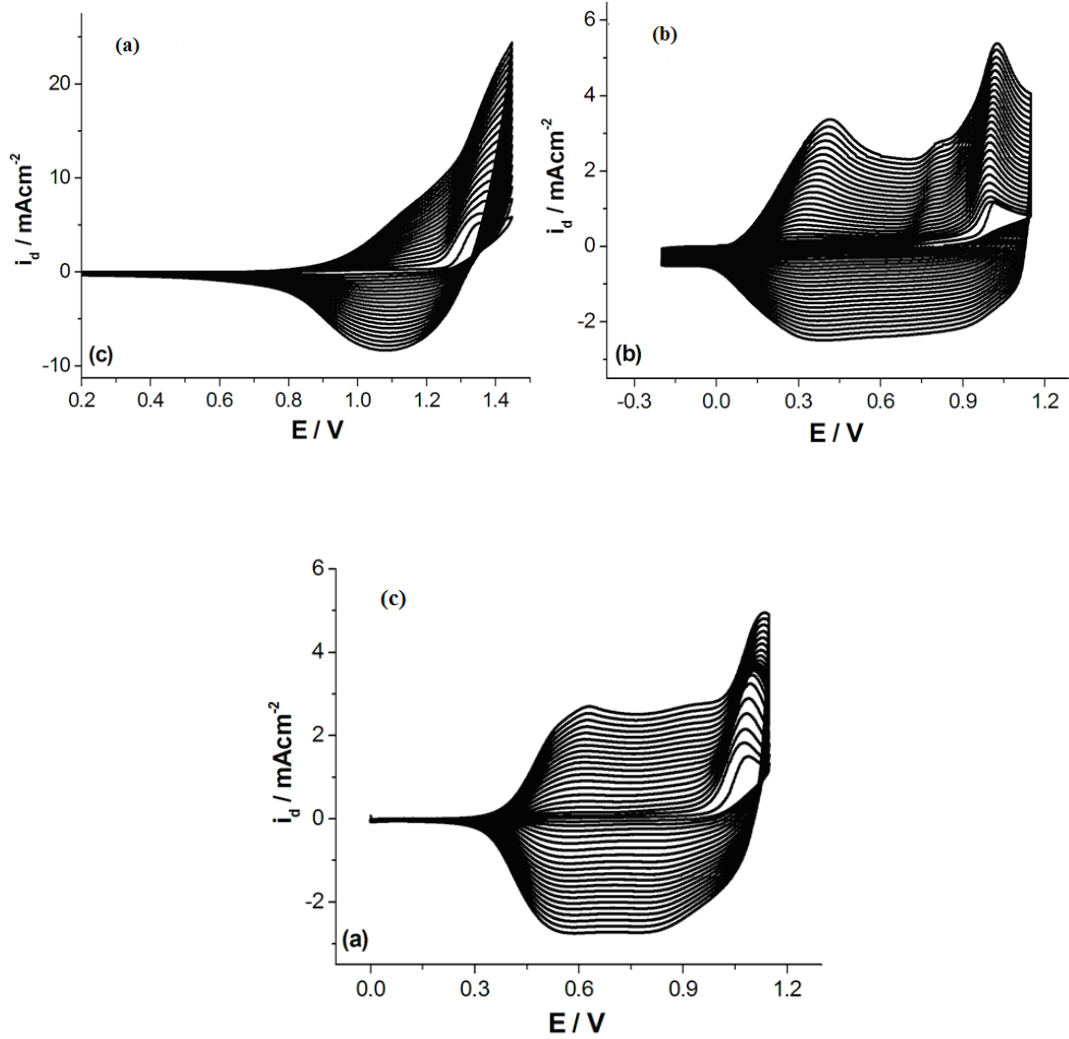
Şekil 27. Bileşiklerin **1 (TOT)** ($3,5 \times 10^{-3}$ M); **2 (EOE)** (5×10^{-3} M) ve **3 (POP-C₁₀)** ($1,5 \times 10^{-3}$ M) inert atmosfer altında ve 0,1 M tetrabutilamonyum hekzaflorofosfat (TBAH) elektrolit çözeltisinde kaydedilen döngülü voltamogramları (tarama hızı 100 mV/s, Pt disk çalışma elektrodu, ref: Ag/AgCl).

Burada V- birim olarak ProDOT-C₁₀ içeren bileşiğe (**3**) ait indirgenme-yükseltgenme pikinin (1,09 V), tiyofenli bileşikten (**1**) (1,36 V) küçük ve EDOT içeren yapıdan (**2**) (1,01 V) ise daha büyük olması kayda değer bir durumdur ve önceki çalışmalarımızla da uyumludur. Bu durum ProDOT-C₁₀ birimi içeren V-A tipindeki bileşiğin (**3**), tiyofen içeren V-A bileşikten (**1**) elektronca daha zengin olması, buna karşılık EDOT içeren V-A bileşiğine (**2**) göre ise daha uzun köprüye (etilen köprüsü yerine propilen köprüsüne) sahip olduğu için daha yüksek yükseltgenme potansiyeline sahip olmasıyla açıklanabilir (Skotheim ve Reynolds, 2007).

V-A-V tipinde bileşiklerde genelde HOMO enerji seviyesi genelde değişirken LUMO enerji seviyesinde pek bir değişim gözlenmez. Bu açıdan bakıldığında, bileşikler (**1-3**) aynı A- üniteyi içerdiğinden yarı indirgenme potansiyel değerlerinin birbirine yakın olması beklenir. Nitekim bu durumun EDOT ve ProDOT-C₁₀ içeren bileşikler (**1-2**) için geçerli olduğu görülmektedir. Ancak, tiyofenli bileşik (**1**) için katodik taramalarda elde edilen yarı indirgenme potansiyelinin beklenenden daha düşük bulunması, yaygın kanının aksine V-A-V tipindeki etkileşmeler neticesinde LUMO enerji seviyesinin de bazen etkilenebileceğini ortaya koymaktadır.

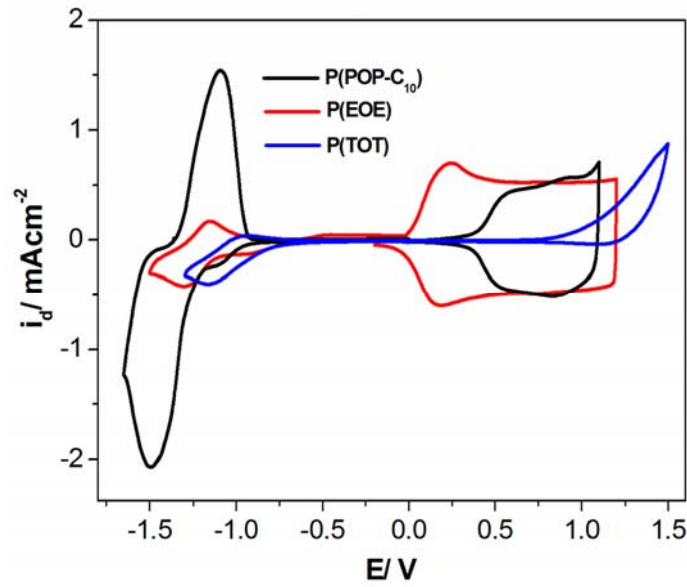
Bileşiklerin indirgenme-yükseltgenme davranışları tespit edildikten sonra polimerleştirilmeleri üzerinde durulmuştur. (1) ve (2) bileşikleri, 0,1 M TBAH içeren CH₃CN çözeltisinde polimerleştirilirken, (3) bileşiği 0,1 M TBAH içeren CH₃CN-CH₂Cl₂ (95:5, h/h) çözelti sisteminde polimerleştirilmiştir, çünkü (P3) polimeri CH₂Cl₂ içerisinde çözüdür (Şekil 28). Elektropolimerizasyon için bileşiklerin elektrolizi denenmiş ve her döngü ile birlikte akım şiddetinde artmaların olduğu bunun yanı sıra elektrot yüzeyinde polimer filmlerinin (P1-P3) oluştuğu ve elektrotların polimer filmleri ile kaplandığı gözlenmiştir (Şekil 28). Çoklu döngüler alınırken yeni indirgenme-yükseltgenme çiftleri oluşmaya başlamıştır ki, bu durum elektroaktif polimerlerin (P1-P3) elektrot yüzeyinde oluştuğunun bir göstergesidir. Ayrıca oluşan bu yeni sinyallerin akım değerlerindeki sürekli artış da, elektrot yüzeyindeki filmin kalınlığının arttığının bir kanıtıdır.





Şekil 28. Bileşiklerin (a) **1** ($1,5 \times 10^{-2}$ M), (b) **2** (5×10^{-3} M) ve (c) **3** ($1,5 \times 10^{-3}$ M) inert atmosfer altında ve 0,1 M TBAH elektrolit çözeltisinde polimerleştirilmeleri esnasında kaydedilen döngülü voltamogramlar (tarama hızı 100 mV/s).

Bu şekilde elde edilen polimer filmlerinin (**P1-P3**) indirgenme-yükseltgenme davranımları incelenmiş ve ilgili monomerlerle paralel özellikler gösterdikleri belirlenmiştir (Şekil 29). Polimerlerin (**P1-P3**) yükseltgenme potansiyellerinde V- birimler önemli oranda belirleyici bir rol oynamaktadır.



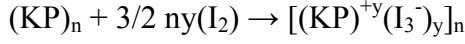
Şekil 29. Polimerlerin (**P1-P3**) inert atmosfer altında ve 0,1 M TBAH-CH₃CN elektrolit çözeltisinde polimerleştirilmeleri esnasında kaydedilen döngülü voltamogramlar (tarama hızı 100 mV/s, ref: Ag/AgCl).

Son aşamada polimer filmlerinin (**P1-P3**) elektrokromik özellikleri incelenmiştir. Öncelikle polimerlerin (**P1-P3**) nötral halde sırasıyla mor, yeşilimsi-mavi ve cam göbeği renkte oldukları görülmektedir. Dolayısıyla elektrokromların başta nötral haldeki renkleri olmak üzere çeşitli özelliklerinin gerçekçi tasarımlarla ayarlanabileceğini hatta literatürde pek bilinmeyen, oldukça nadir ve değerli renklerin (cam göbeği ve mor) elde edilebileceği tarafımızdan gösterilmiştir.

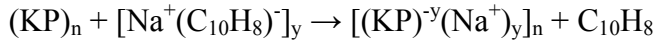
Polimerlerin (**P1-P3**) spektroeletrokimyasal özellikleri, katkılandırma (doping) neticesinde soğurma spektrumunda meydana gelen değişiklikler kaydedilmek suretiyle belirlenmiştir. Katkılandırma (doping) işlemi, kimyasal veya elektrokimyasal yöntemlerle gerçekleştirilebilir. p-Tipi katkılandırmalarda konjüge polimerden (KP) elektron almak şartı ile artı yükler oluşturulup onlara destek elektrolitinden gelen anyonlar eşlik ederken, n-tipi katkılandırmalarda polimere elektron verilerek eksi yüklü polimer zincirleri oluşturulur ve destek elektrolitinden gelen artı yüklü iyon bu eksi yüke eşlik eder. Aşağıda konjüge polimerlerde kimyasal ve elektrokimyasal katkılandırmaya ilişkin örnekler yer almaktadır.

A. KİMYASAL KATKILANDIRMA

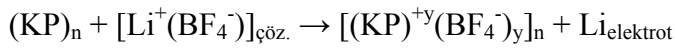
(a) p-tipi katkılandırma



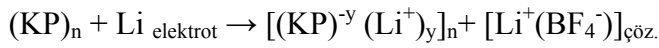
(b) n-tipi katkılandırma

**B. ELEKTROKİMYASAL KATKILANDIRMA**

(a) p-tipi katkılandırma



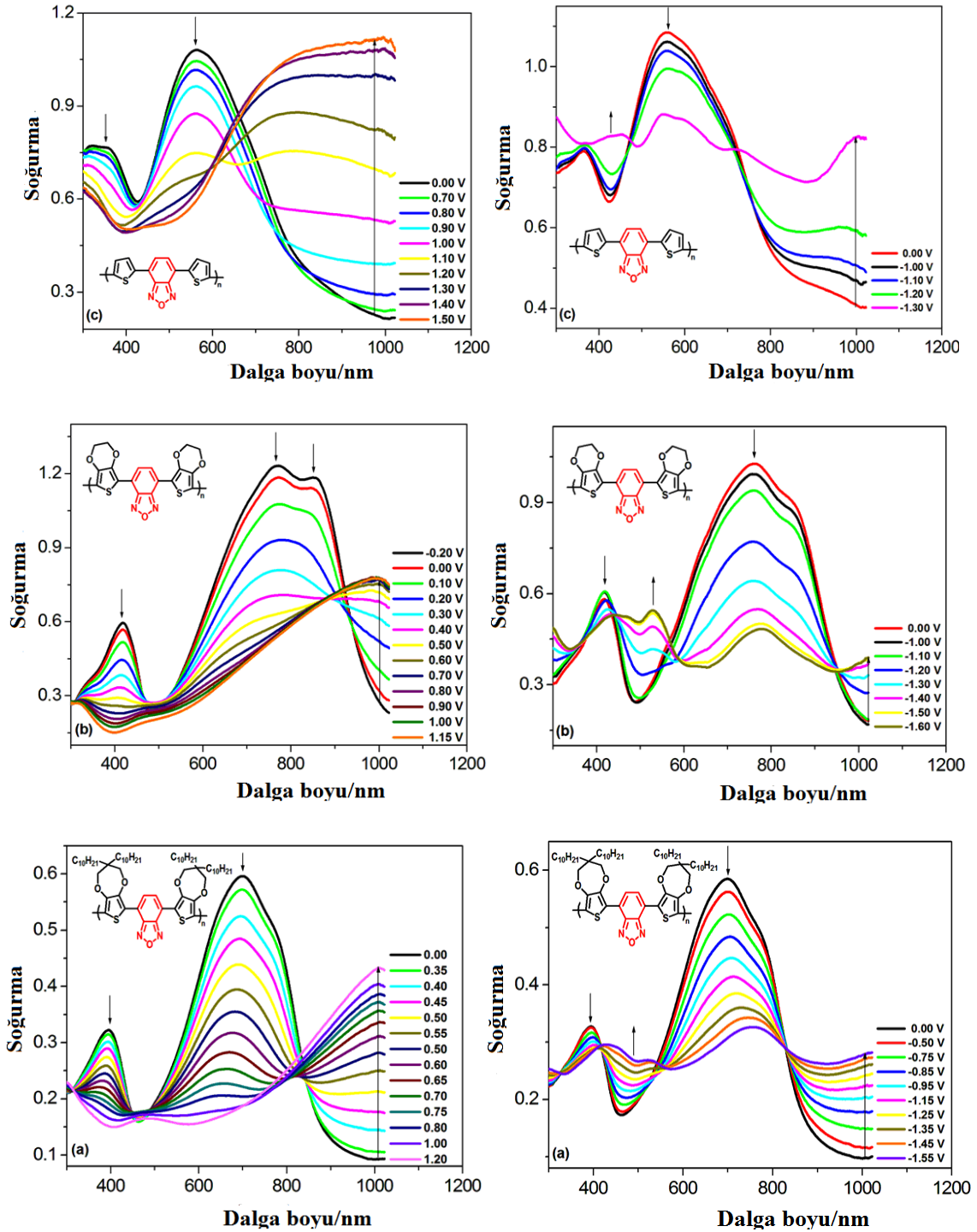
(b) n-tipi katkılandırma



Çalışmalarımız neticesinde polimer filmlerinin (**P1-P3**) hem yükseltgenerek hem de indirgenerek çokluelektrokromik özellik gösterdiği tespit edilmiştir (Şekil 30).

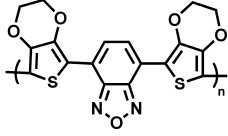


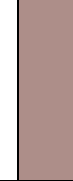
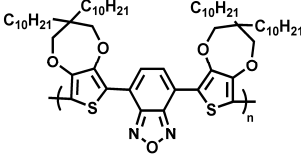


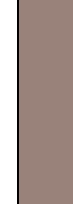
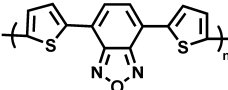



Çizelge 1. Monomer (**1-3**) ve Polimerlerin (**P1-P3**) Optik ve Elektronik Özellikleri

Polimer	$E^{\text{yük.}, m}$ (V)	$E^{\text{ind.}, m}$ (V)	$E^{\text{yük.}, p}$ (V)	$E^{\text{yük.}, p}$ (V)	$E^{\text{ind.}, p}$ (V)	E_g^{SPEL} (eV)
P3	1,09	-1,3	0,60	-1,30	1,48	1,40
P2	1,01	-1,2	0,20	-1,24	1,08	1,27
P1	1,36	-1,1	1,33	-1,06	1,62	1,48



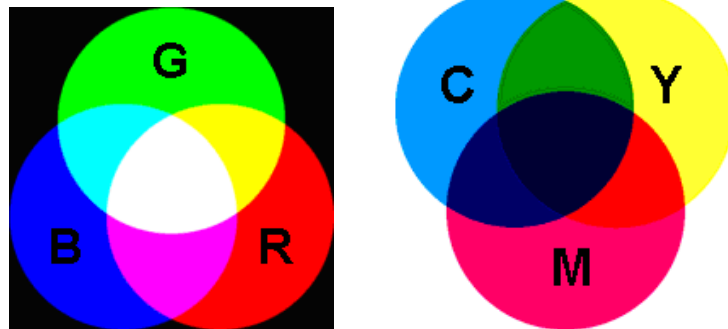
Şekil 30. İndiyum kalay oksit (İKO) elektrot yüzeyine kaplanmış polimerlerin (P1-P3) 0,1 M TBAH-CH₃CN elektrolit çözeltisinde çeşitli potansiyelerde kaydedilen soğurma spektrumları (spektroelektrokimyasal davranım), ve elektrokromik olarak anahtarlanma (sol taraf: yükseltgenme (*p- tipi katkılandırma*), sağ taraf: indirgenme (*n- tipi katkılandırma*)).

Çizelge 2. İndiyum kalay oksit (İKO) yüzeyine kaplanmış elektrokromların (P1-P3) renkleri ve ilgili kolorimetrik veriler.

Polimerler	Kolorimetrik sonuçlar			Renkler			
		Nöt.	Yük.	İnd.	Nöt.	Yük.	İnd.
 P(EOE)	L*	64,99	76,17	65,27			
	a*	-30,58	1,02	10,24			
	b*	-0,73	-8,76	6,33			
 P(POP-C ₁₀)	L*	59,96	82,12	59,89			
	a*	-19,69	3,93	6,46			
	b*	-16,02	-0,71	7,95			
 P(TOT)	L*	42,82	57,65	44,19			
	a*	51,52	-8,76	-0,13			
	b*	0,72	-8,09	-2,40			

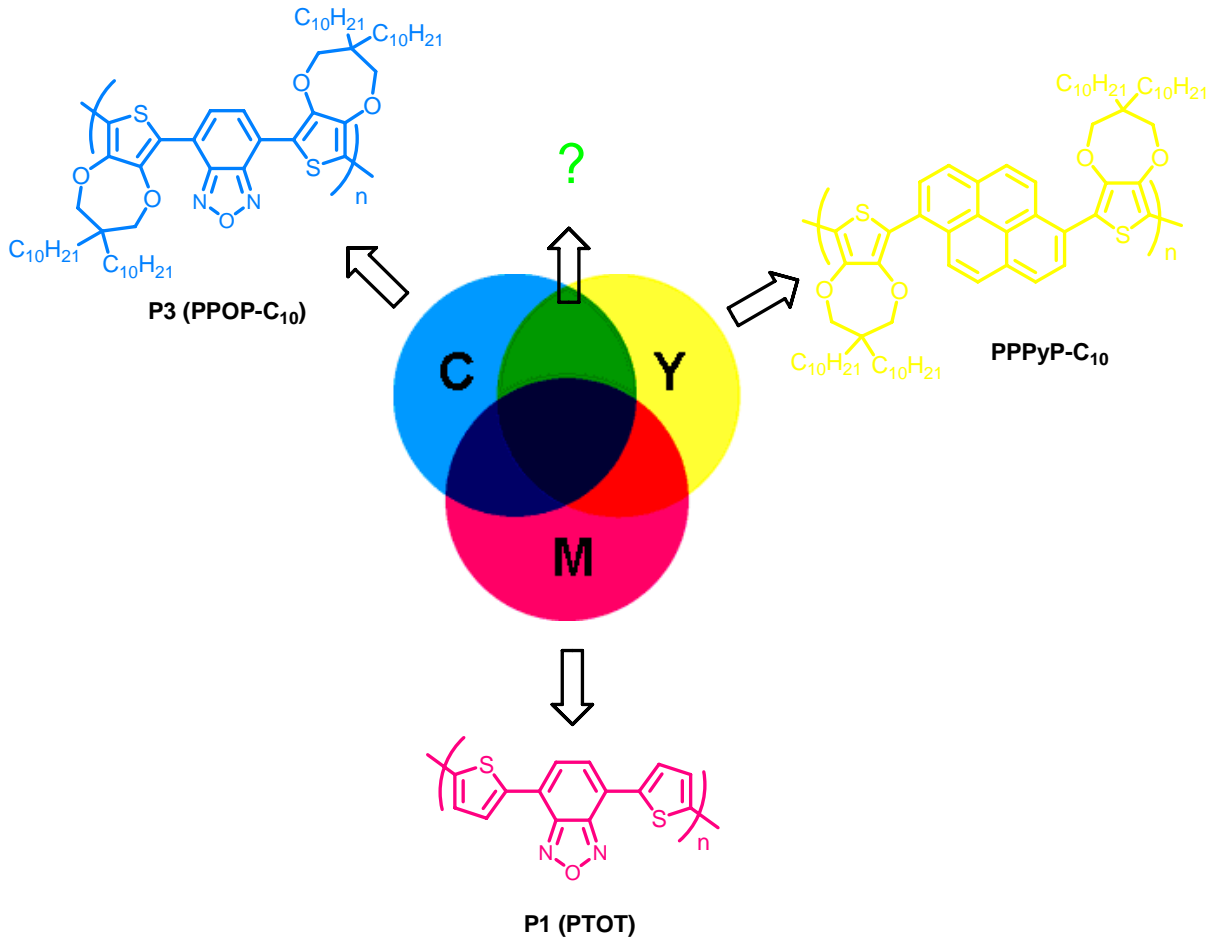
4.1.2. Renk Karıştırma Teorisine İlişkin Çalışmalar

Böylece buraya kadar yapılan çalışmalarla iki temel renk serisinin (RGB ve CMY) tamamı tarafımızdan elde edilebilmiştir. Bu noktada giriş kısmında bahsedilen renk karıştırma teorisini hatırlatmak faydalı olacaktır, zira teori iki temel renk serisi ile görünür bölgedeki bütün renklerin elde edilebileceğine işaret etmektedir.



Şekil 2. RGB ve CMY renk serileri ve bunların birleşiminden türetilen renkler.

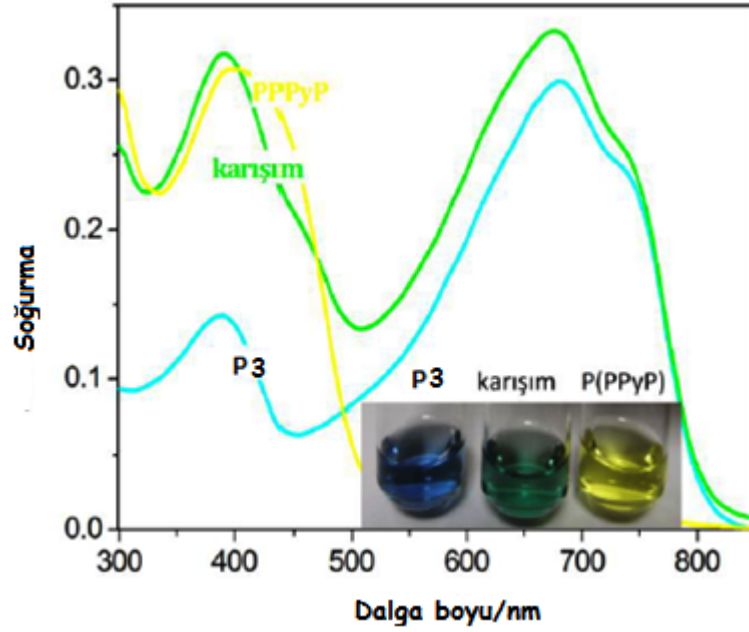
Bu vesileyle teoriyi sınamak amacıyla daha önce yapılan çalışmalarımızdan elde edilmiş elektrokromlar kullanılabilir. Örneğin grubumuz tarafından rapor edilen piren tabanlı sarı elektrokrom **[P(PPyP-C₁₀)]** (Özkut ve ark., 2011) ile benzo[c][1,2,5]okzadiazol tabanlı cam göbeği elektrokrom **P(POP-C₁₀)** karışımından yeşil renk elde edilebilir mi? Sorusunun cevabı araştırılmıştır.



Şekil 31. CMY diyagramı ve elektrokromların, **P1**, **P3** ve **[P(PPyP-C₁₀)]**, uygun karışımlarından elde edilecek renklerin şematik olarak gösterimi.

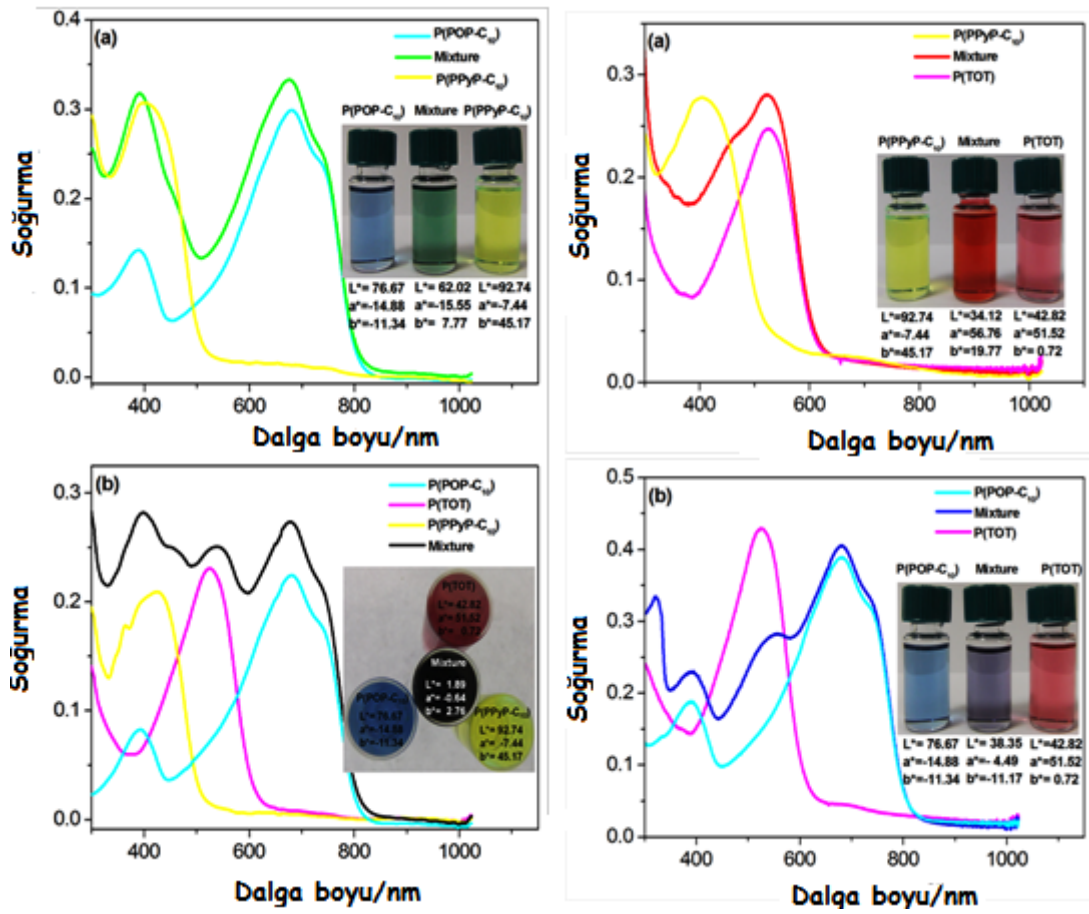
P3 polimerinin yaklaşık 400 nm ve 700 nm civarlarında soğurma bantları bulunmaktadır ve cam göbeği rengindedir. **P(PPyP-C₁₀)** polimeri ise yaklaşık 400 nm dalga boyunda bir soğurma bandına sahiptir ve sarı renktedir. Bu iki polimer ayrı ayrı THF’da çözüldükten sonra karıştırıldıklarında (400 nm ve 700 nm dalga boyundaki

bantların boyları eşit olacak şekilde soğurma spektrumları izlenerek) gerçekten de yeşil rengin elde edildiği görülmüştür (Şekil 32) (Özkut M. İ, 2011).



Şekil 32. THF içerisinde çözülmüş **P3** ve **P(PyP-C₁₀)** polimerleri ve bunların karışımının soğurma spektrumları. İç resim: THF içerisindeki polimerlerin ve karışımlarının resimleri.

Benzer şekilde mevcut elektrokromlarla farklı birleşimler yapılmak suretiyle diğer renklerin de elde edilebildiği belirlenmiştir (Şekil 33).

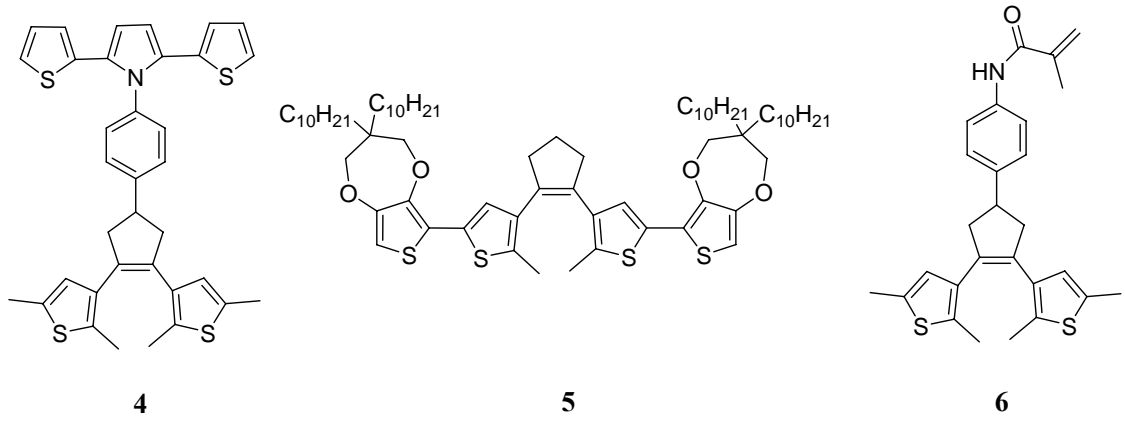


Şekil 33. Farklı elektrokromlarla elde edilen çeşitli renkler ve ilgili soğurma spektrumları.

Özetle, çalışmanın birinci kısmında benzo[c][1,2,5]okzadiazol tabanlı üç bileşik (1-3) sentezlenmiş ve bu bileşiklerin yapı ve özellikleri belirlenmiştir. Dahası bu bileşiklerden (1-3) ilgili polimer elektrokromlar (P1-P3) elde edilerek elektrokromların optik, elektronik ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Öncelikle polimerlerin (P1) ve (P3) temel halde oldukça nadir ve değerli olan cam göbeği ve mor renklerinde olduğu ve organik çözücülerde çözünür dolayısıyla arzu edilmesi durumunda herhangi bir yüzeye kolaylıkla işlenebilecek oldukları belirlenmiştir. Tüm polimerler (P1-P3) çokluelektrokromik özellik göstermekte, hem yükseltgenme (katodik olarak) hem de indirgenme (anodik) ile çeşitli renklere anahtarlanabilmektedir. Hem anodik hem de katodik olarak anahtarlanabilen elektrokromlar aynı anda birden fazla uygulamada kullanılabilir olmaları nedeniyle oldukça değerlidir. Son olarak iki ana renk serisinden (RGB ve CMY) renk karıştırma teorisi göz önüne alınarak görünür bölgede istenilen rengin kolaylıkla elde edilebileceği gösterilmiştir.

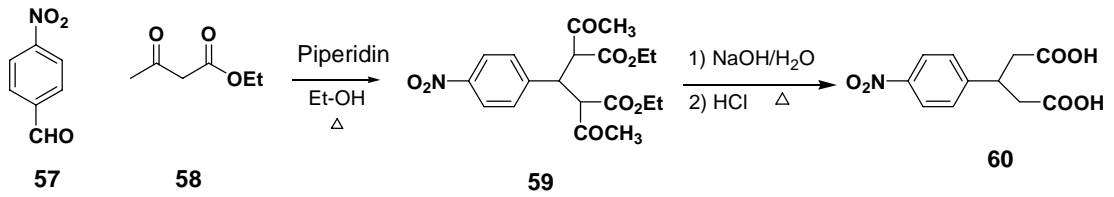
4.2. DTE Tabanlı Hedef Bileşiklerin (4-6) Sentezi

Çalışmanın ikinci aşamasında, indirgenme-yükseltgenme özelliği gösteren ve literatürde bilinmeyen fotokromik özellikte bir bileşik grubu (4-6) sentezlenecek ve bu bileşiklerin yapı ve özellikleri spektroskopik yöntemler (UV-Vis, Lüminesans, FT-IR, NMR, Elementel Analiz, Kütle ve Döngülü Voltametri) ile aydınlatılacaktır. Sentez ve yapısal analiz çalışmalarının ardından son aşamada ise elde edilecek bu yeni bileşiklerin özelliklerine göre malzeme bilimlerine yönelik bazı uygulamalarda (fotokromik, elektrokromik, çift -foto ve elektro-kromik akıllı malzemeler olarak) kullanılabilirlikleri belirlenecektir.

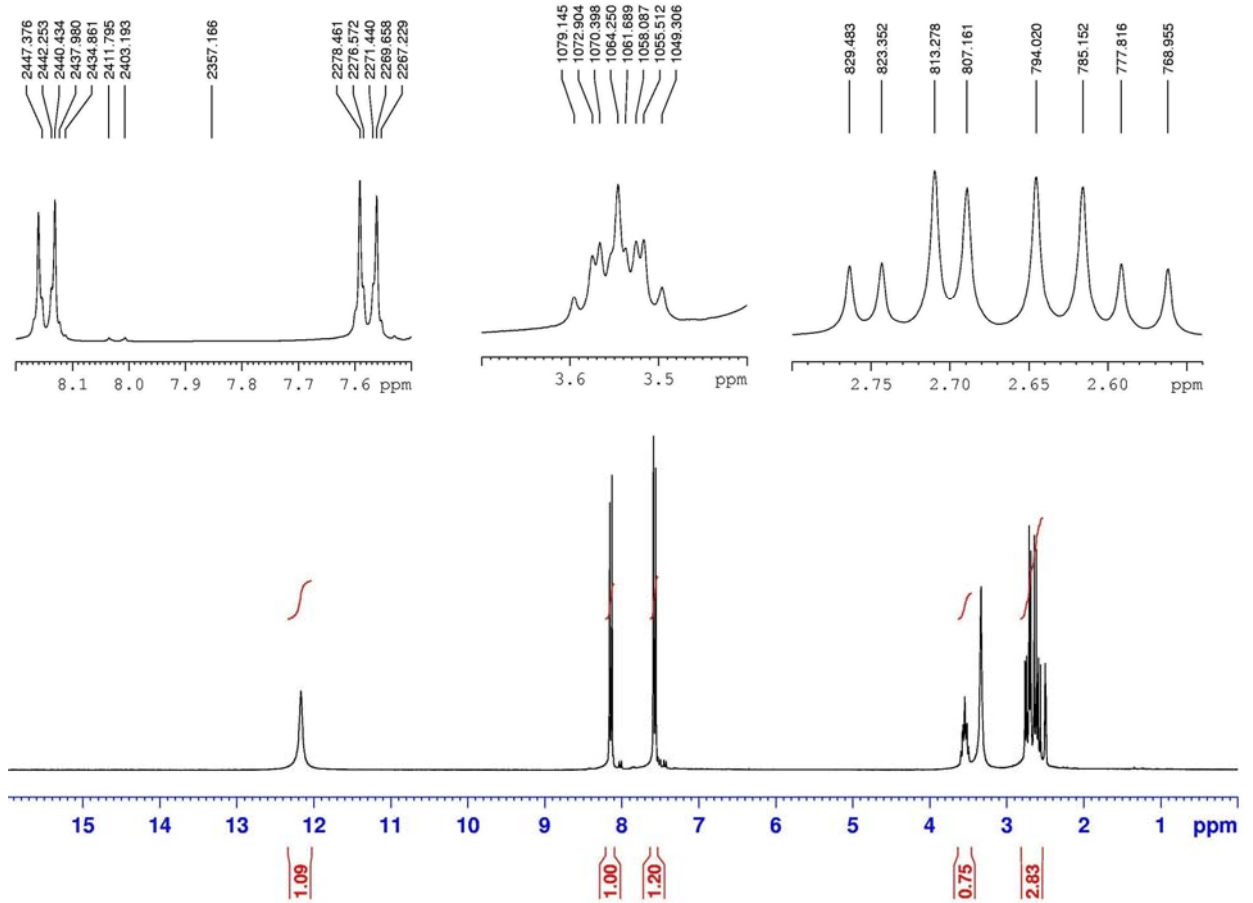


4.2.1. Hedef Bileşik 4'ün Sentezi

Bu aşamada önce 4 numaralı hedef bileşiğin sentezi üzerinde durulmuştur. Bu amaçla, 4-nitrobenzaldehit (57) ile etilasetoasetat (58) literatürde bilinen bir yöntemin (Li ve Tian, 2005) geliştirilmesi suretiyle piperidin varlığında etilalkol içerisinde etkileştirilmiş ve gerekli saflaştırma işlemleri yapılarak ilgili diester bileşiği (59) elde edilmiştir.

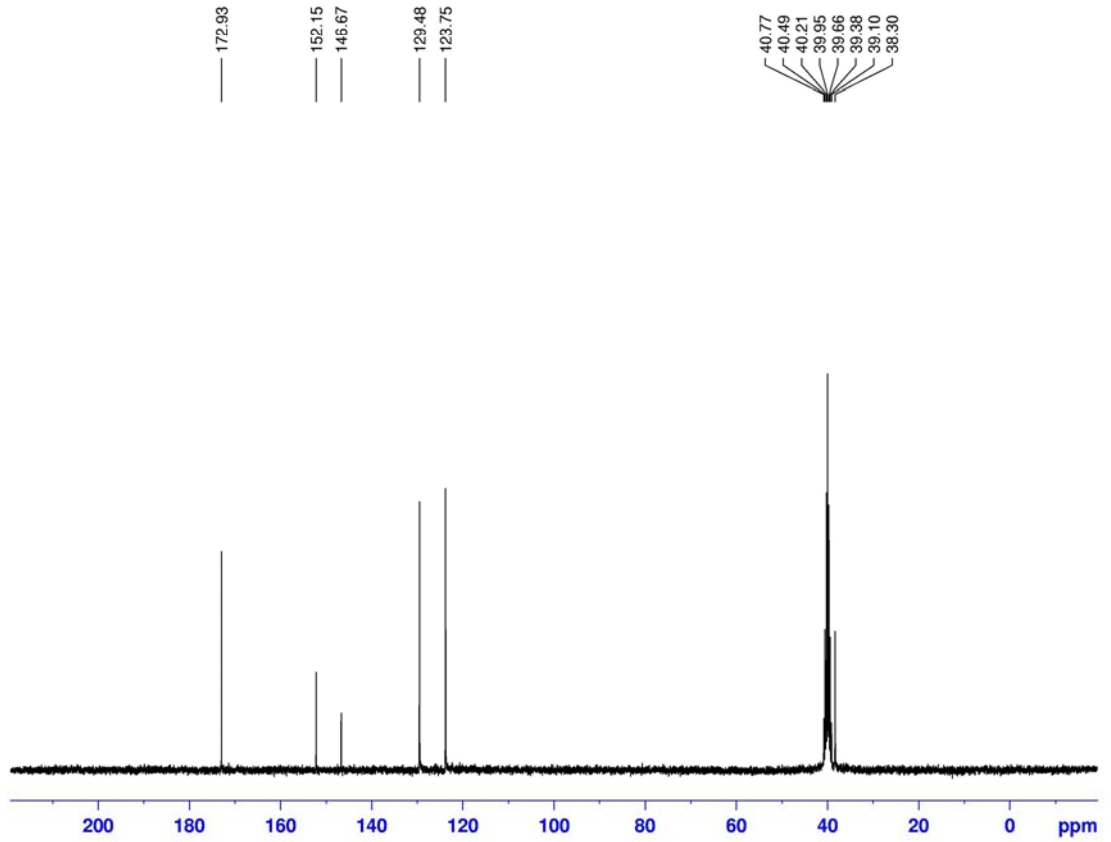


Diester (**59**), bazik ortamda (sodyum hidroksit ile su içerisinde) hidroliz neticesinde ilgili diasit bileşiğine (**60**) çevrilmiştir. ¹H NMR spektrumu gerek doymuş bölgedeki pikler ile gerek doymamış bölgedeki aromatik hidrojenlerin piklerine ilaveten 12,20 ppm’de gözlenen asit hidrojenlerine ait pikler yapıyı doğrulamaktadır.



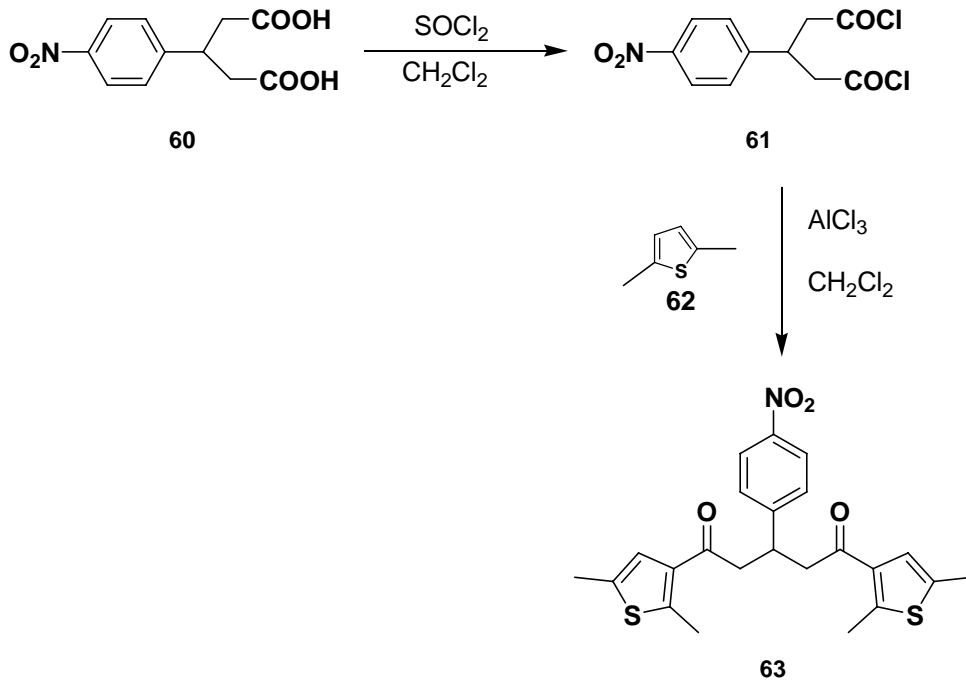
Şekil 34. Diasit bileşiği **60**'ın ¹H NMR spektrumu (DMSO-d₆).

Diğer yandan, diasit bileşiği **60**'ın ¹³C NMR spektrumu da yapıyı ayrıca doğrulamaktadır. Doymuş bölgedeki karbonların pikleri 40 ppm civarında gözlenmekte olup, aromatik bölgedeki piklerin 120-160 ppm arasında olduğu, asit karbonunun pikinin ise 172,93 ppm’de olduğu tespit edilmiştir.

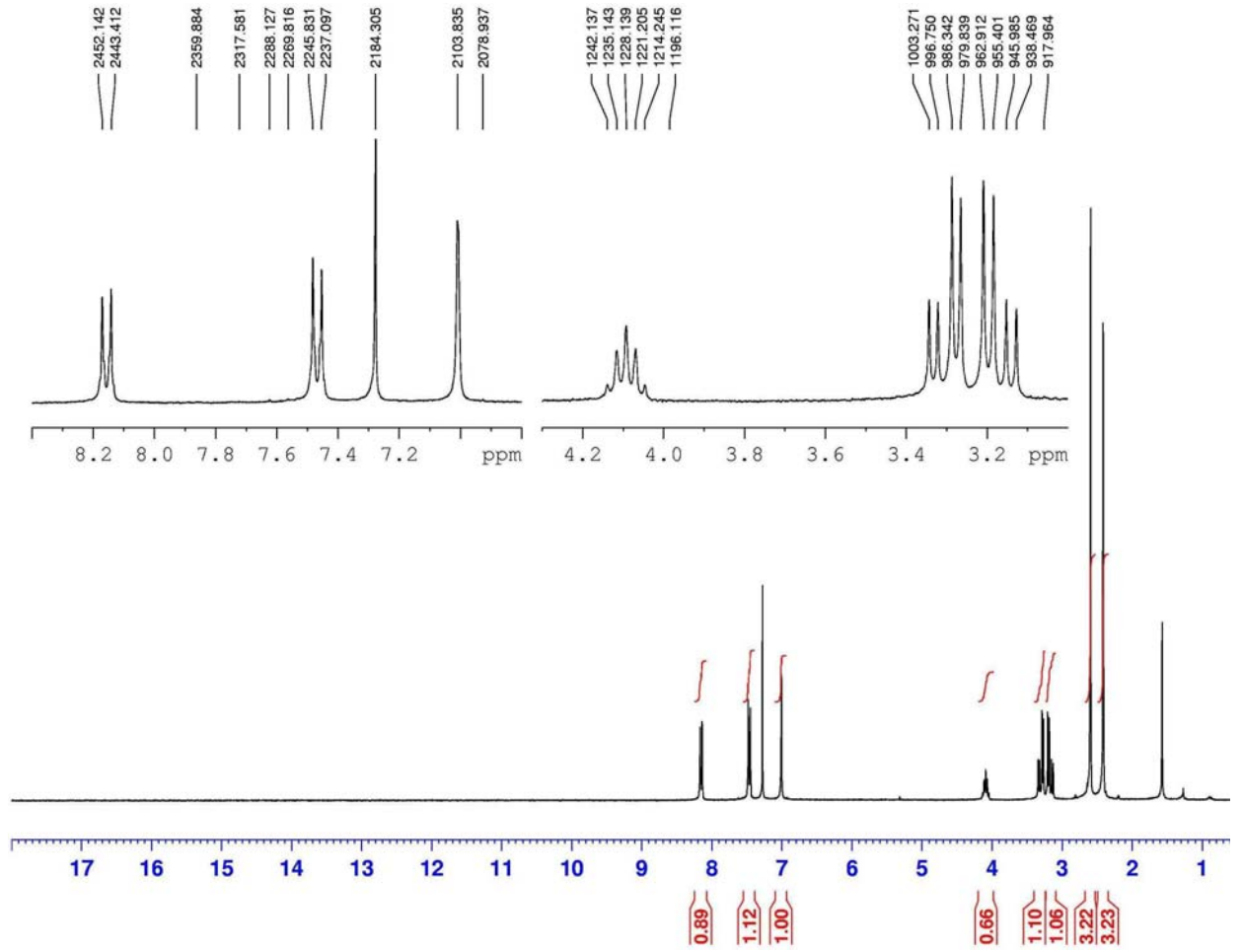


Şekil 35. Diasit bileşiği **60**'ın ^{13}C NMR spektrumu (DMSO- d_6).

Bir sonraki basamakta elde edilen diasit bileşiği (**60**) tiyonil klorür varlığında ilgili açıl klorüre (**61**) çevrilmiş ve açıl klorür (**61**) tepken olduğundan saflaştırma işlemi uygulanmaksızın bir sonraki basamağa geçilmiştir. Bu basamakta açıl klorür, alüminyum klorür ile muamele edilerek dimetil tiyofen (**62**) varlığında Friedel-Crafts açillemesi üzerinden ilgili nitro diketon bileşiğine (**63**) çevrilmiştir.

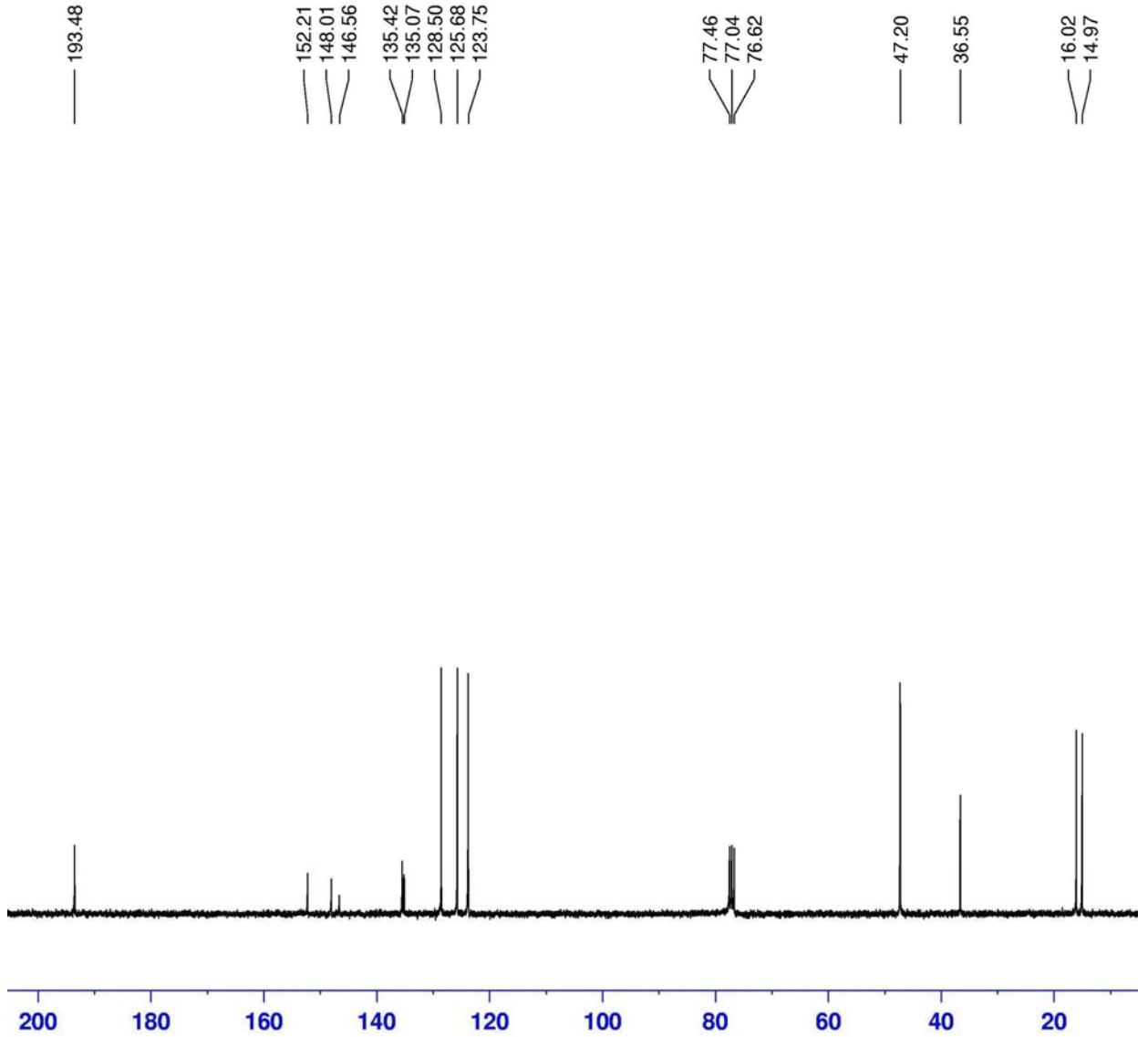


Nitro diketon bileşiği **63**'ün ^1H NMR spektrumu incelendiğinde, benzen halkasına ait aromatik hidrojenlerin 8,15 ile 7,47 ppm'de ikili, tiyofen halkasına ait aromatik hidrojenin ise 7,0 ppm'de tekli pik verdiği, doymuş bölgedeki diğer hidrojenlerin sırasıyla 4,09 ppm'de beşli pik, 3,29 ppm'de ikilinin ikilisi, 3,18 ppm'de ikilinin ikilisi, 2,60 ve 2,40 ppm'de tekli pikler verdikleri not edilmiştir (Şekil 36).



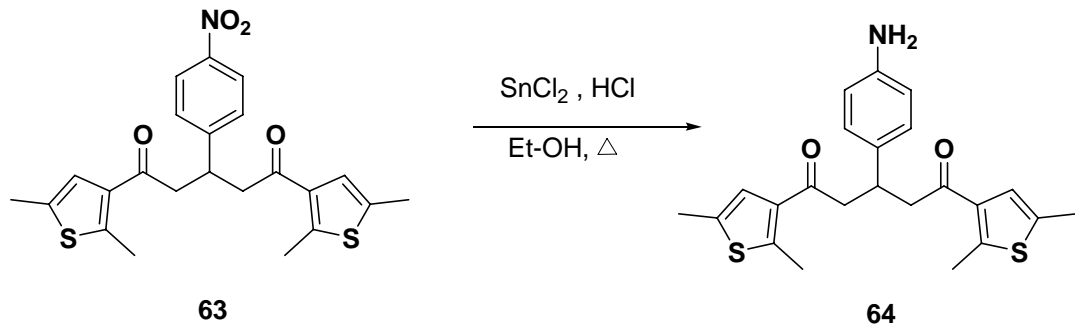
Şekil 36. Nitro diketon bileşiği **63**'ün ¹H NMR spektrumu (CDCl₃).

Diğer yandan, nitro diketon bileşiğinin (**63**) ¹³C NMR spektrumu da yapıyı ayrıca doğrulamaktadır. Karbonil karbonunun piki 193,4 ppm'de gözlenmekte olup, aromatik bölgedeki piklerin yine 120-160 ppm, doymuş bölgedeki piklerin ise 10-50 ppm arasında olduğu tespit edilmiştir (Şekil 37).

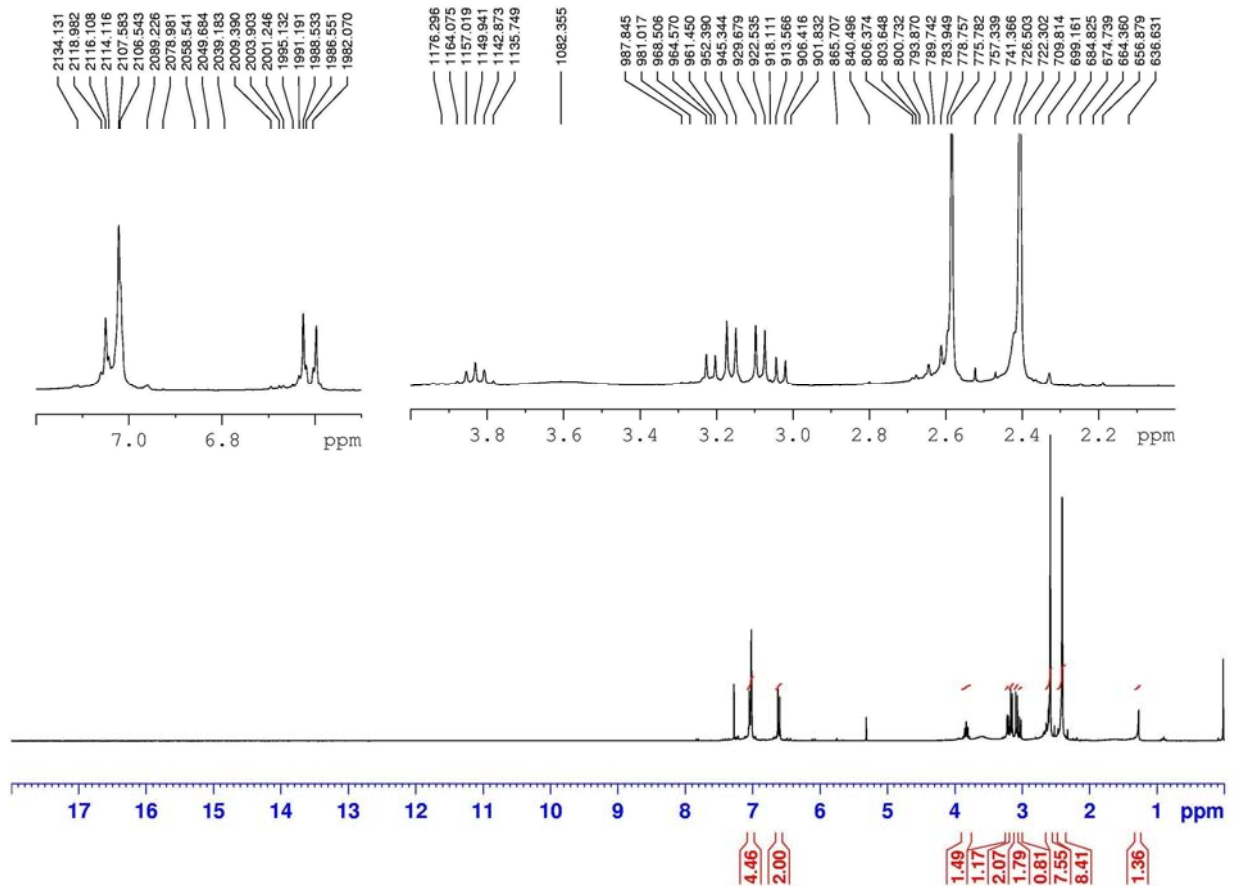


Şekil 37. Nitro diketon bileşigi **63'** ün ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3).

Daha sonra elde edilen nitro diketon bileşigi kalay klorür ve hidroklorik asit ile indirgenme tepkimesi neticesinde ilgili amino diketon (**64**) bileşigine çevrilmiştir.

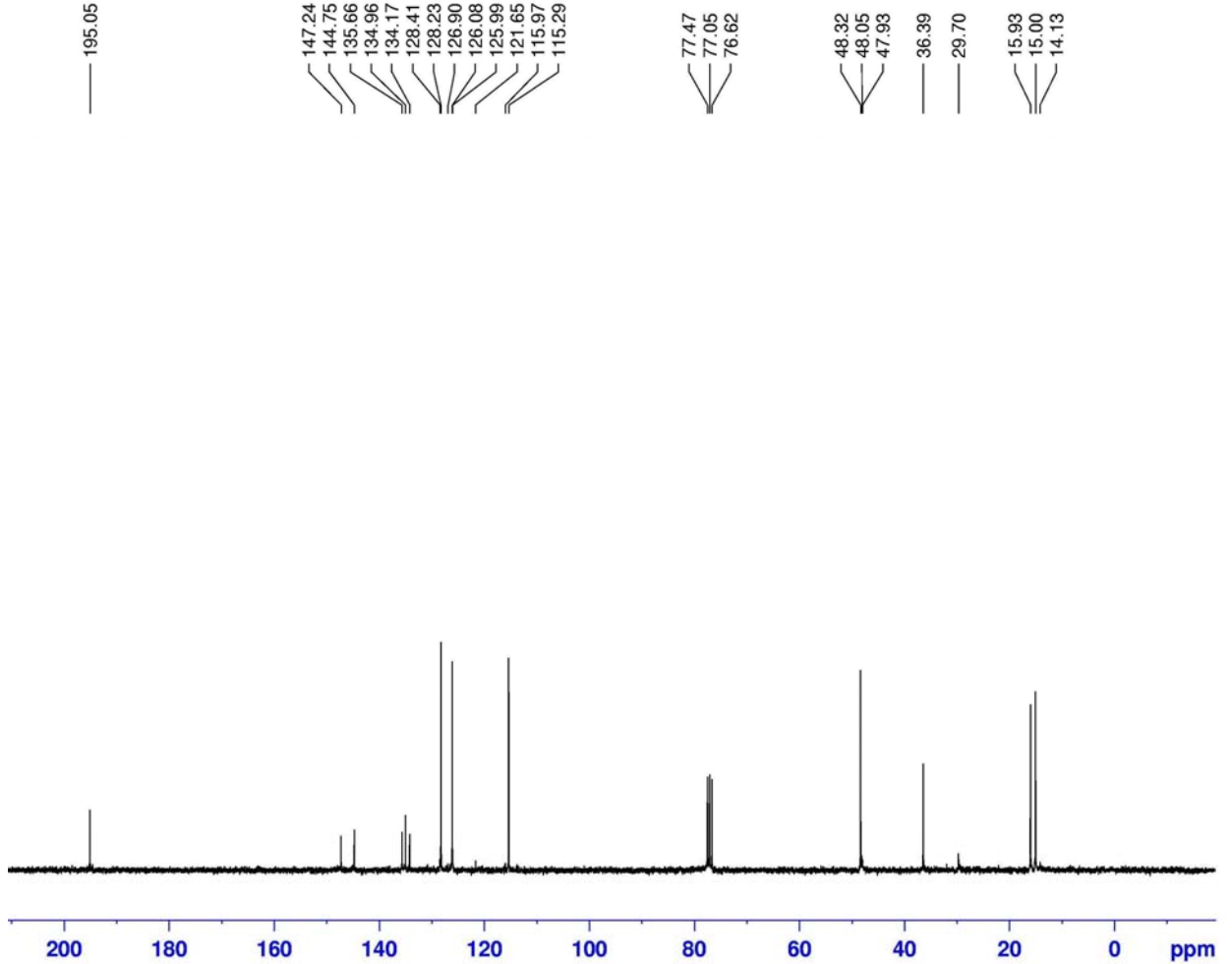


Amino diketon bileşiğinin (**64**) ^1H NMR spektrumu incelendiğinde, benzen halkasına ait aromatik hidrojenlerin 7,03 ile 6,62 ppm’de ikili, tiyofen halkasına ait aromatik hidrojenin ise 7,0 ppm’de tekli pik verdiği, doymuş bölgedeki diğer hidrojenlerin sırasıyla 3,83 ppm’de beşli pik, 3,18 ppm’de ikilinin ikilisi, 3,05 ppm’de ikilinin ikilisi, 2,58 ve 2,40 ppm de tekli pikler verdikleri not edilmiştir (Şekil 38).



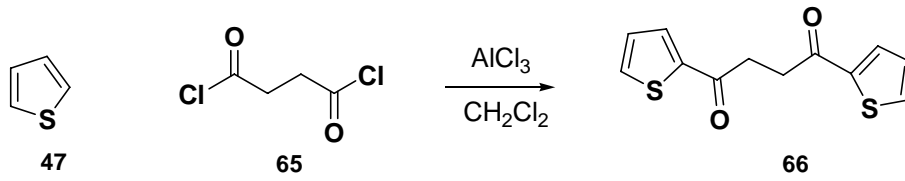
Şekil 38. Amino diketon bileşiği **64**’ün ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).

Diğer yandan, amino diketon bileşiğinin (**64**) ^{13}C NMR spektrumu da ayrıca yapıyı doğrulamaktadır. Karbonil karbonunun piki 195,5 ppm’de gözlenmekte olup, aromatik bölgedeki piklerin yine 110-150 ppm’de, doymuş bölgedeki piklerin ise 10-50 ppm arasında olduğu tespit edilmiştir (Şekil 39).

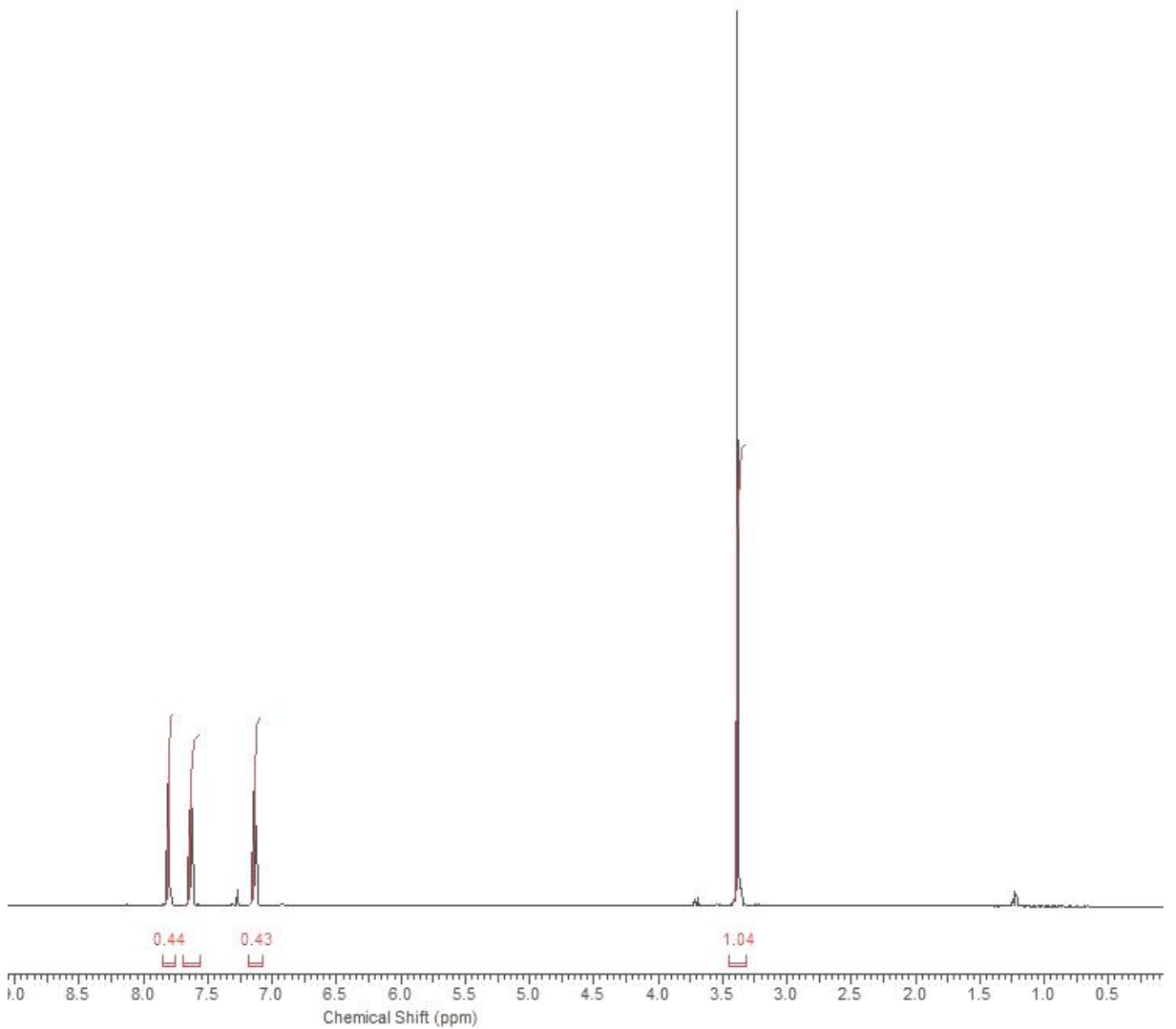


Şekil 39. Amino diketon bileşiği **64**'ün ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3).

Çalışmanın devamında 4 numaralı hedef bileşikteki 2,5-ditiyenilpirol (SNS) elektroaktif biriminin sentezine geçilmiştir. Tiyofen (**47**), alüminyum klorür varlığında Friedel-Crafts açılması üzerinden süksinil klorür (**65**) ile etkileştirilmiş ve gerekli saflaştırma işlemlerinin ardından ilgili bileşik 1,4-di(tiyofen-2-il)butan-1,4-dion (**66**) (Schweiger ve ark., 2000) elde edilmiştir.

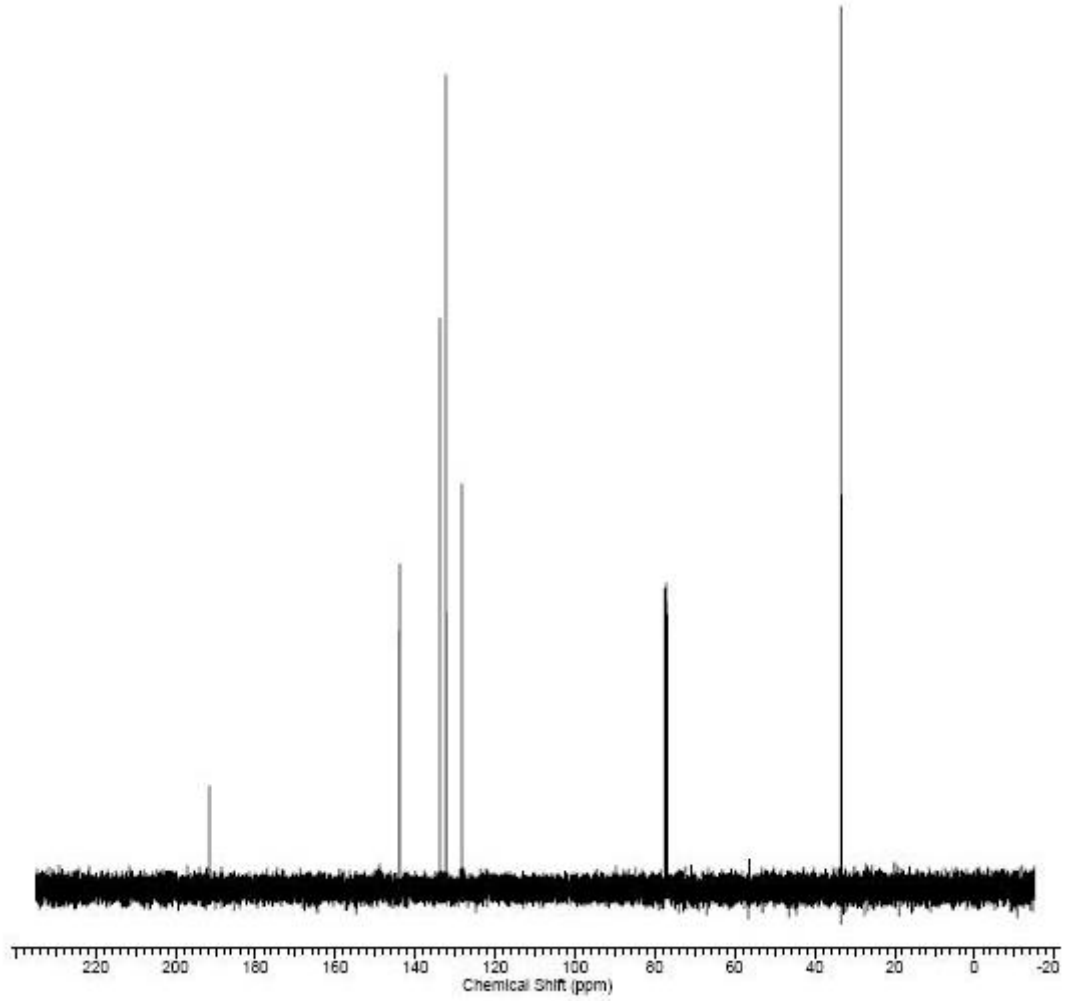


Elde edilen diketonun (**66**) ^1H NMR spektrumu incelendiğinde tiyofen halkasına ait hidrojenler 7,75; 7,58 ve 7,08 ppm’de ikilinin ikilisi, metilenik hidrojenler ise 3,30 ppm’de tekli pik olarak gözlenmiştir (Şekil 40).



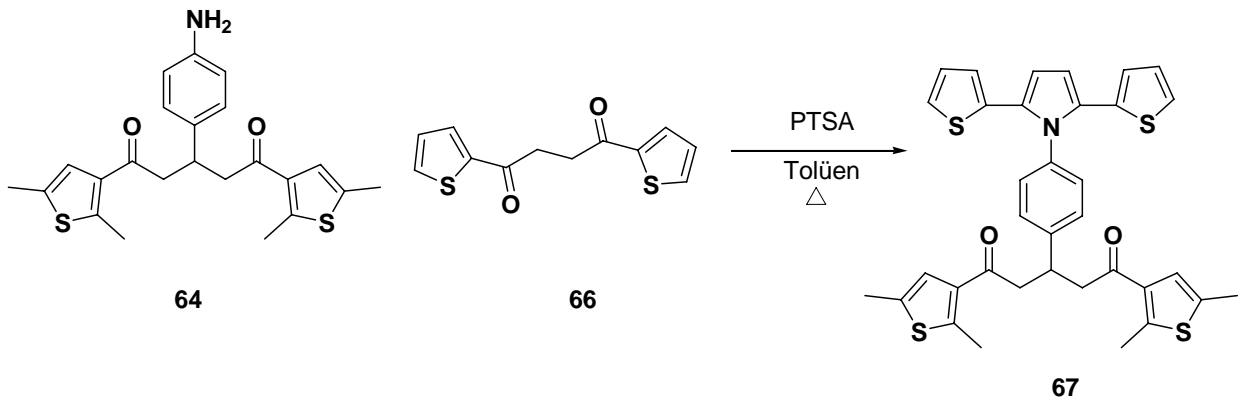
Şekil 40. Diketon bileşiği **66**'nın ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).

Diketon bileşiğinin (**66**) ^{13}C NMR spektrumu Şekil 41’de verilmiştir. Karbonil karbonunun piki 191,5 ppm’de gözlenmekte olup, aromatik bölgedeki piklerin 128,3; 132,3; 133,8; 143,9 ppm’de ve metilen karbonları ise 33,4 ppm de rezonans olmaktadır (Şekil 41).

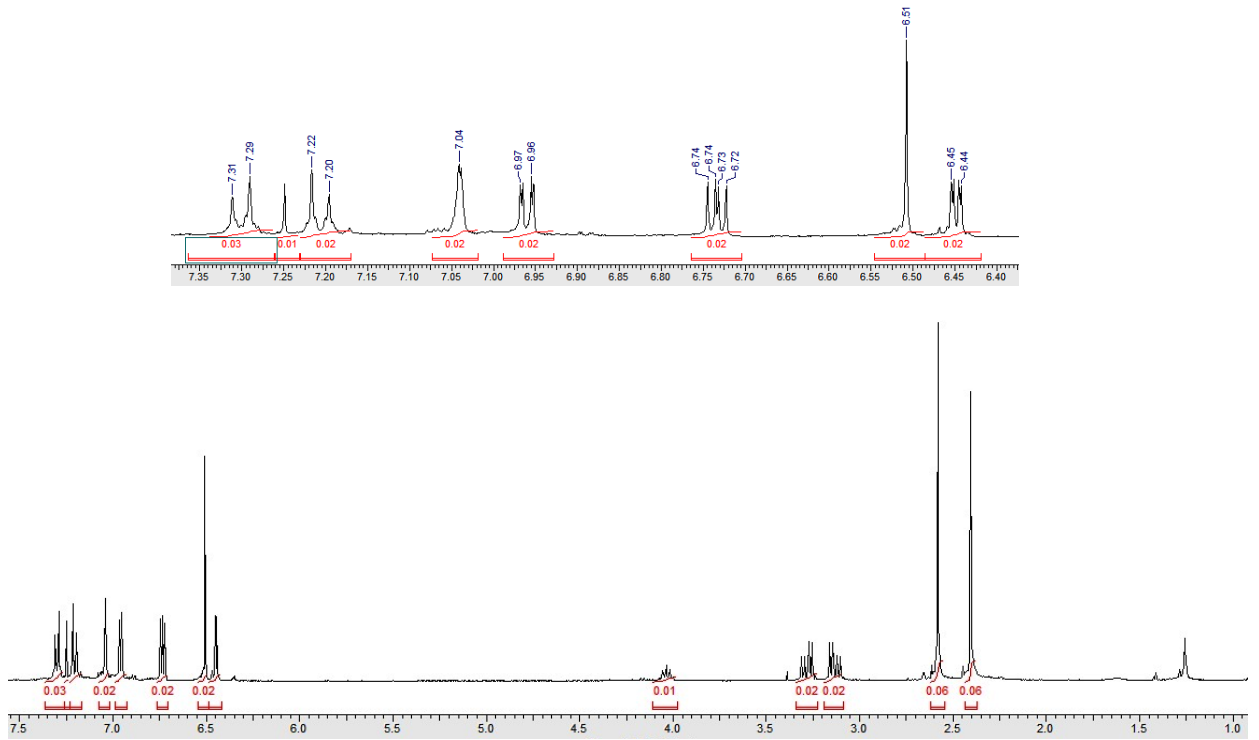


Şekil 41. Diketon bileşiği **66**’nın ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3).

Elde edilen amino diketon bileşiği (**64**) ile diketon bileşiği (**66**) Paal-Knorr tepkimesi üzerinden PTSA varlığında etkileştirilerek ilgili SNS-diketon bileşiğine (**67**) çevrilmiştir.

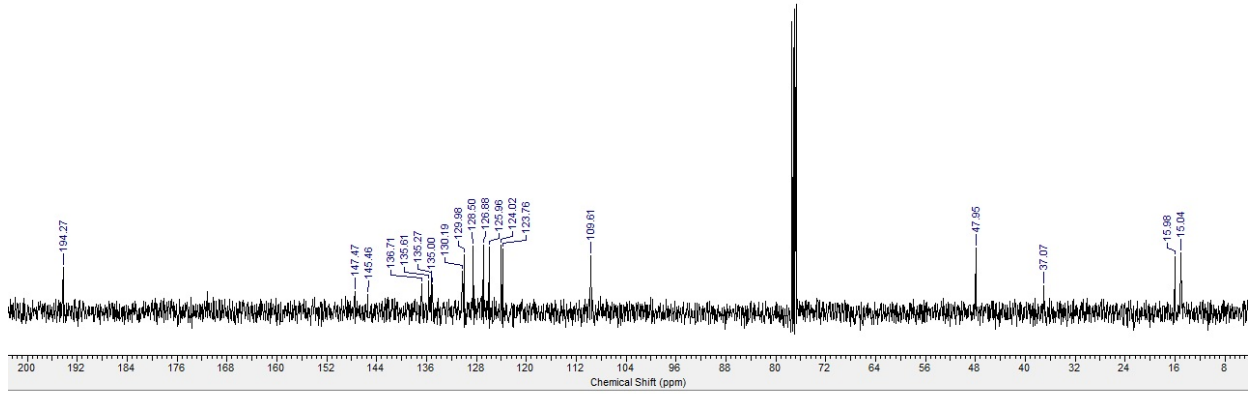


SNS-diketon bileşiğinin (67) ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; benzen halkasına ait aromatik hidrojenlerin 7,30 ile 7,21 ppm’de ikili, tiyofen halkasına ait aromatik hidrojenlerin 6,96; 6,74 ve 6,45 ppm’de ikilinin ikilisi ve 7,04 ppm’de tekli pik, pirol halkasına ait aromatik hidrojenun 6,51 ppm’de tekli pik verdiği, doymuş bölgedeki diğer hidrojenlerin sırasıyla 4,04 ppm’de beşli pik, 3,28 ppm’de ikilinin ikilisi, 3,14 ppm’de ikilinin ikilisi, 2,58 ve 2,41 ppm’de tekli pikler verdikleri not edilmiştir (Şekil 42).



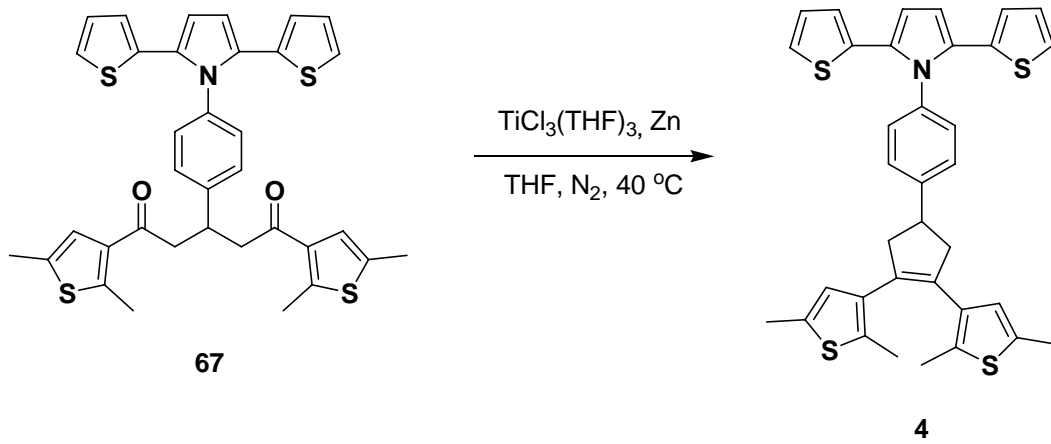
Şekil 42. SNS-diketon bileşiği 67'nin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).

SNS-diketon bileşiğinin (**67**) ^{13}C NMR spektrumu da ayrıca yapıyı doğrulamaktadır. Karbonil karbonunun piki 194,2 ppm’de gözlenmekte olup, aromatik bölgedeki piklerin 110-150 ppm’de, doymuş bölgedeki piklerin ise 10-50 ppm arasında olduğu tespit edilmiştir (Şekil 43).

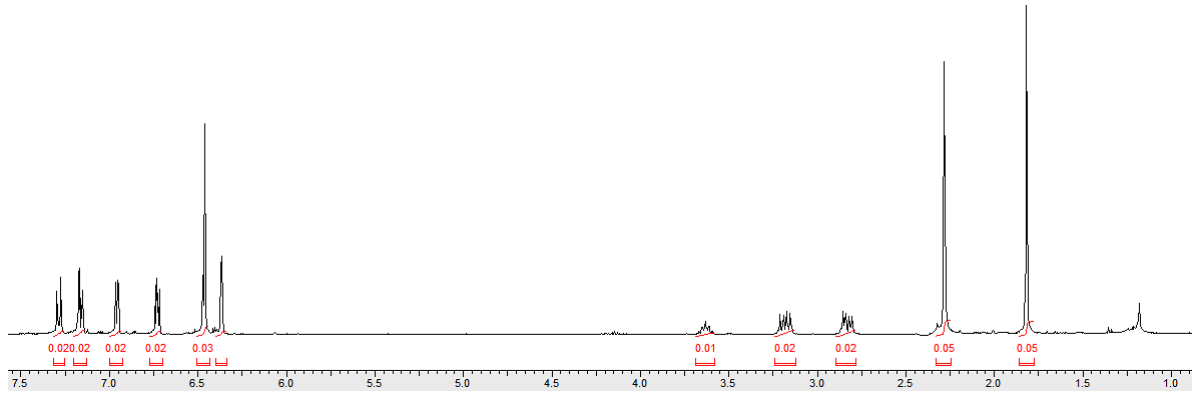


Şekil 43. SNS-diketon bileşiği **67**'nin ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3).

Son olarak elde edilen SNS-diketon bileşiği (**67**) $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ varlığında McMurry kenetlenme tepkimesine (McMurry, 1989; Feringa ve ark., 2003) tabii tutulmuş ve gerekli saflaştırma işlemleri yapılarak **4** numaralı hedef bileşiğin sentezi tamamlanmıştır.

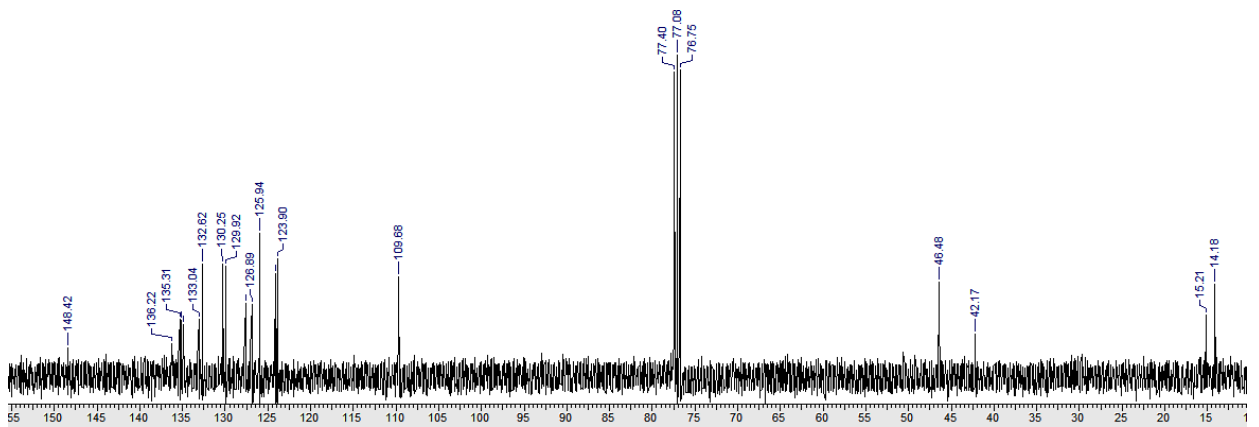


Hedef bileşiğin (4) ^1H NMR spektrumu incelendiğinde benzen halkasına ait aromatik hidrojenlerin 7,29 ile 7,16 ppm'de ikili, diğer aromatik hidrojenlerin 6,95 ve 6,73 ppm'de ikilinin ikilisi, 6,47-6,46 ppm'de çoklu, 6,36 ppm'de ise genişlemiş tekli pik olarak rezonans oldukları tespit edilmiştir. Doymuş bölgedeki hidrojenlerin 3,63 ppm'de beşli, 3,18 ve 2,83 ppm'de ikilinin ikilisi, 2,28 ve 1,82 ppm'de ise tekli pik verdikleri not edilmiştir (Şekil 44).



Şekil 44. Hedef bileşiği 4'ün ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).

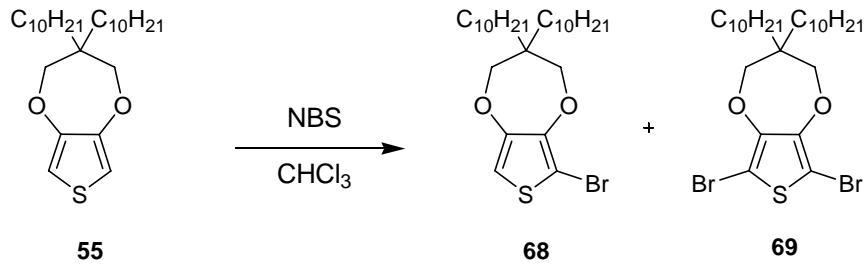
Hedef bileşiğin 4 ^{13}C NMR spektrumu yapıyı ayrıca doğrulamaktadır. Aromatik bölgedeki piklerin 100-150 ppm'de, doymuş bölgedeki piklerin ise 10-50 ppm arasında olduğu tespit edilmiştir (Şekil 45).



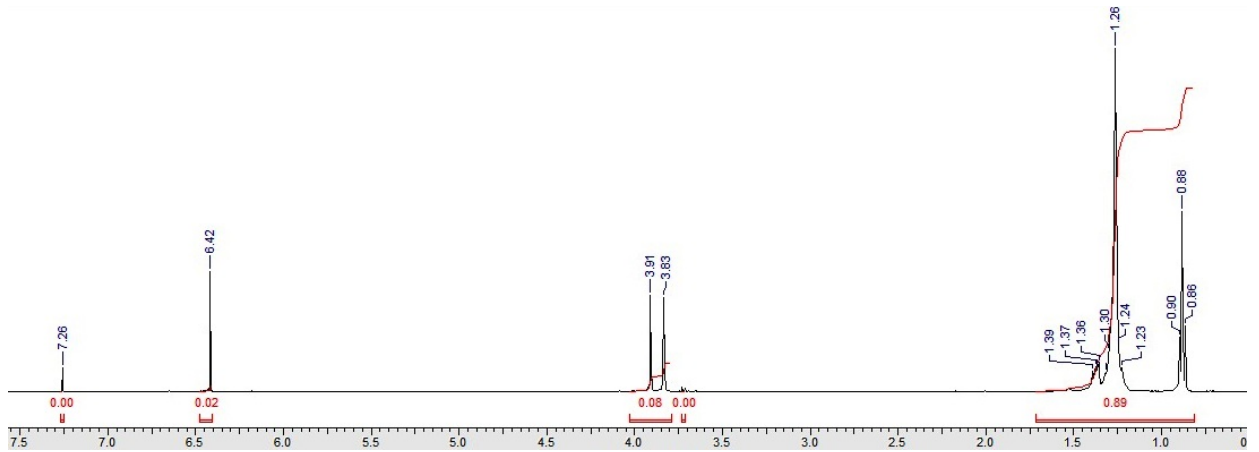
Şekil 45. Hedef bileşiği 4'ün ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3).

4.2.2. Hedef Bileşik 5'in Sentezi

Hedef bileşiğin sentezi için önce ProDOT-C₁₀ **55**'in NBS ile bromlanması üzerinden ilgili elektroaktif biriminin sentezine çalışılmıştır. Bromlama tepkimesinden mono ve dibrom ürünler (**68**) ve (**69**) karışımı elde edilmiş olup karışım kolon kromatografisi yöntemi ile ayrılmıştır.



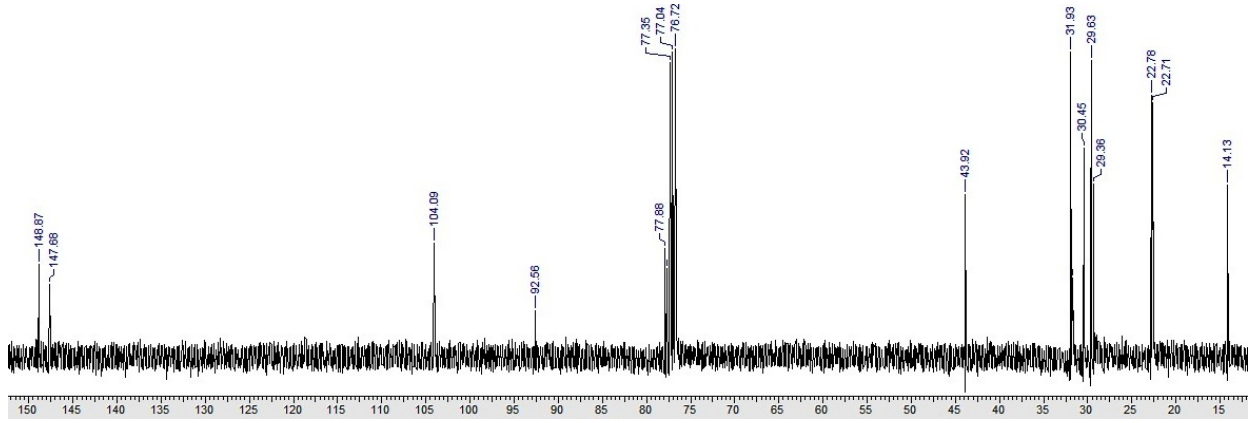
Elde edilen monobrom-ProDOT-C₁₀'un (**68**) ¹H NMR spektrumu incelendiğinde tiyofen halkasına ait aromatik hidrojenin 6,42 ppm ve propilen dioksi birimine ait metilenik hidrojenlerin 3,83 ile 3,91 ppm'de tekli pik olarak, yapıdaki alkil zincirlerine ait hidrojenlerin ise beklendiği üzere doymuş bölgede pik verdikleri gözlenmiştir (Şekil 46).



Şekil 46. Monobrom-ProDOT-C₁₀ **68**'in ¹H NMR spektrumu (CDCl₃).

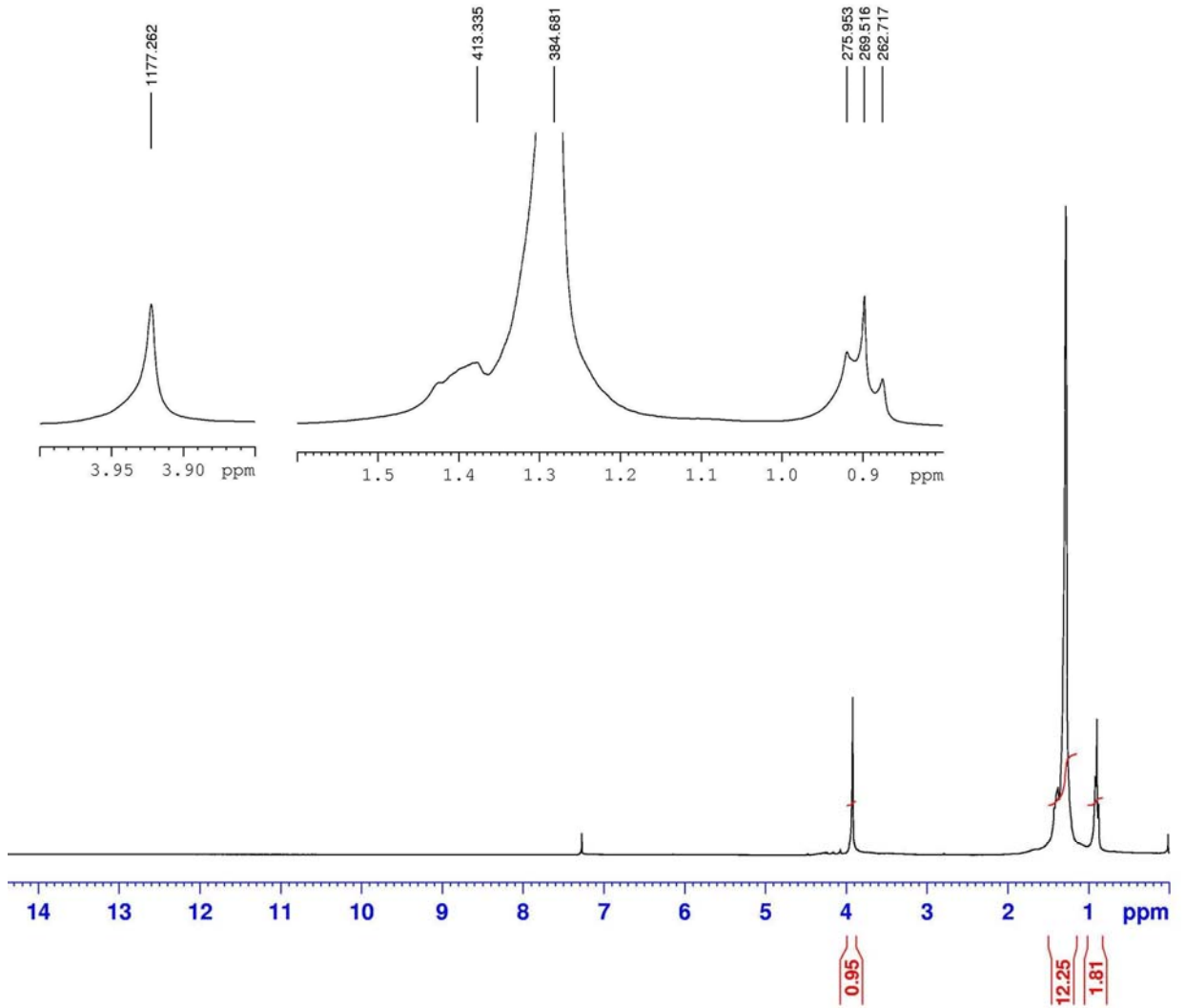
Diğer yandan, monobrom-ProDOT-C₁₀ **68**'in ¹³C NMR spektrumunda ise yapı asimetric olduğundan dört farklı aromatik karbonun sırasıyla 148,8; 147,6; 104,0 ve 92,5

ppm’de diğer karbonların ise beklenildiği üzere doymuş bölgede pik verdiği not edilmiştir (Şekil 47).



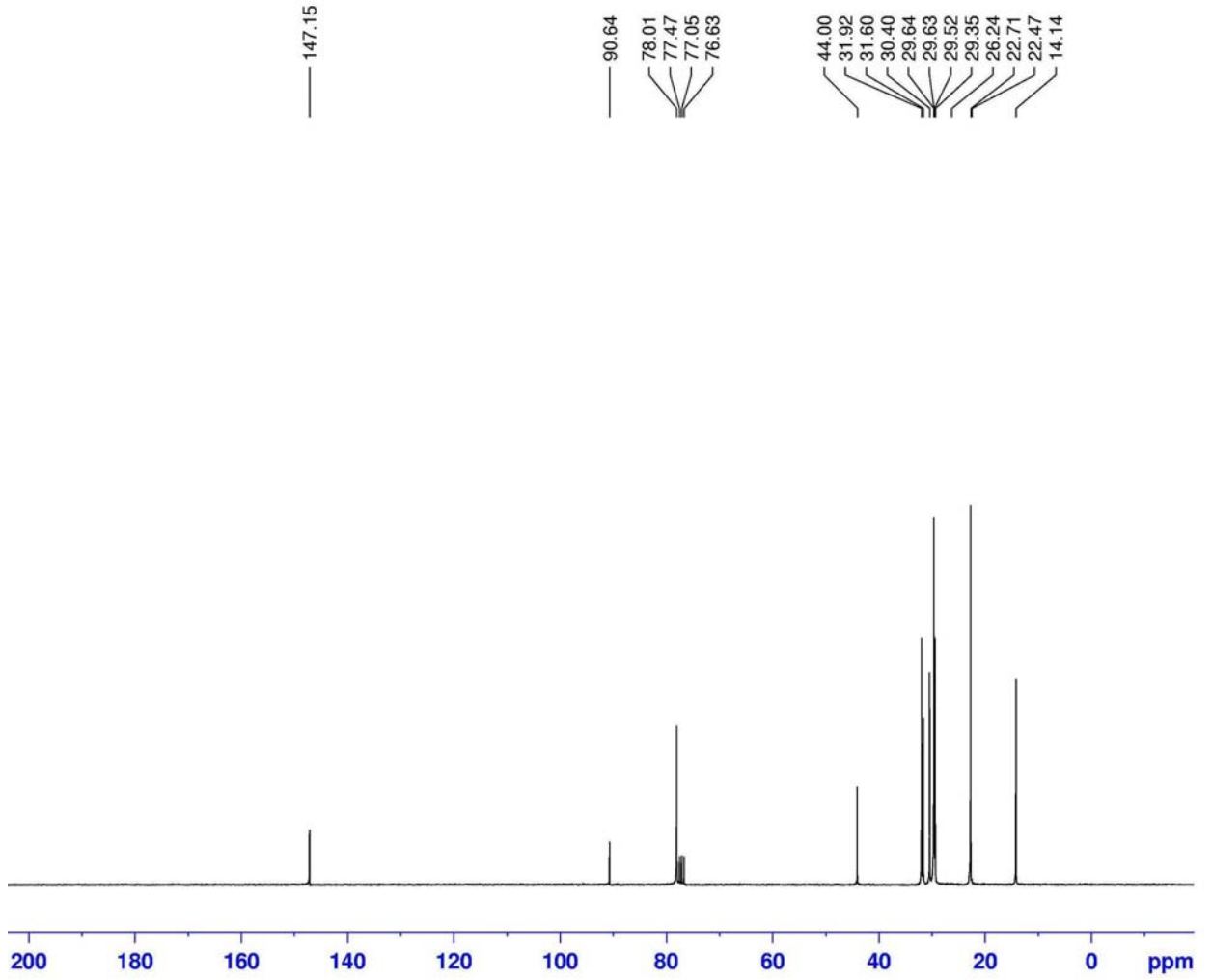
Şekil 47. Monobrom-ProDOT-C₁₀ 68’in ¹³C NMR spektrumu (CDCl₃).

Bir diğer ürün olan dibrom-ProDOT-C₁₀’un (69) ¹H NMR spektrumu incelendiğinde ise tiyofen halkasına ait aromatik hidrojenlerin olmayışı yapının 2- ve 5- konumlarının bromlandığını açıkça ortaya koymaktadır. Diğer yandan propilen dioksi birimine ait metilenik hidrojenlerin ise 3,92 ppm’de tekli pik olarak, yapıdaki alkil zincirlerine ait hidrojenlerin ise doymuş bölgede pik verdikleri tespit edilmiştir (Şekil 48).



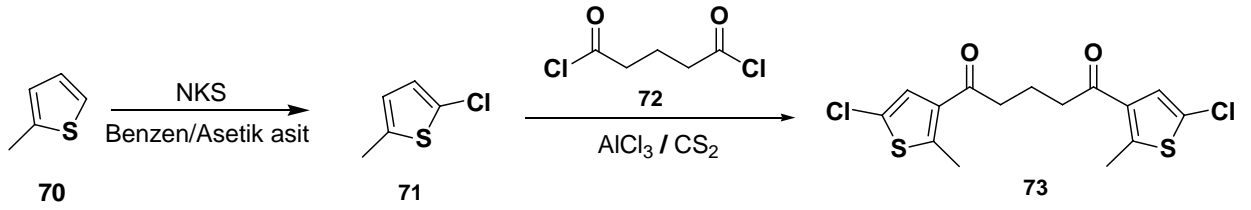
Şekil 48. Dibrom-ProDOT-C₁₀ **69**'un ¹H NMR spektrumu (CDCl₃).

Diğer yandan, dibrom-ProDOT-C₁₀'un (**69**) ¹³C NMR spektrumunda ise aromatik karbonların 147,1 ve 90,6 ppm'de diğer karbonların ise beklenildiği üzere doymuş bölgede pik verdiği not edilmiştir (Şekil 49).

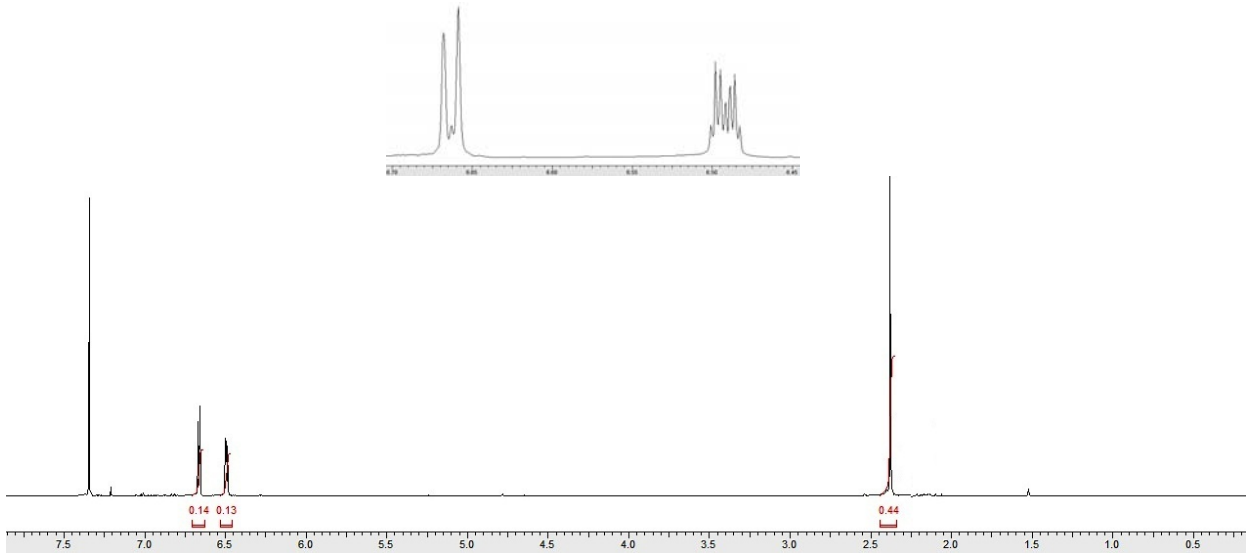


Şekil 49. Dibrom-ProDOT-C₁₀ 69'un ¹³C NMR spektrumu (CDCl₃).

Çalışmanın devamında **5** numaralı hedef bileşik için gerekli fotokromik birimin sentezine geçilmiştir. Fotokromik birimin sentezi için, Feringa ve grubu tarafından rapor edilen ve 2-metiltiyofenden (**70**) başlayan bir dizi sentez kademesi kullanılmıştır (Lucas ve ark., 2003). 2-Metiltiyofen (**70**), N-klorosüksinimit ile etkileştirilmiş ve elde edilen 2-klor-5-metiltiyofenin (**71**) alüminyum klorür varlığında glutarildiklorür (**72**) ile Friedel-Crafts açılme tepkimesi neticesinde ilgili klortiyofen diketon (**73**) bileşiği elde edilmiştir.

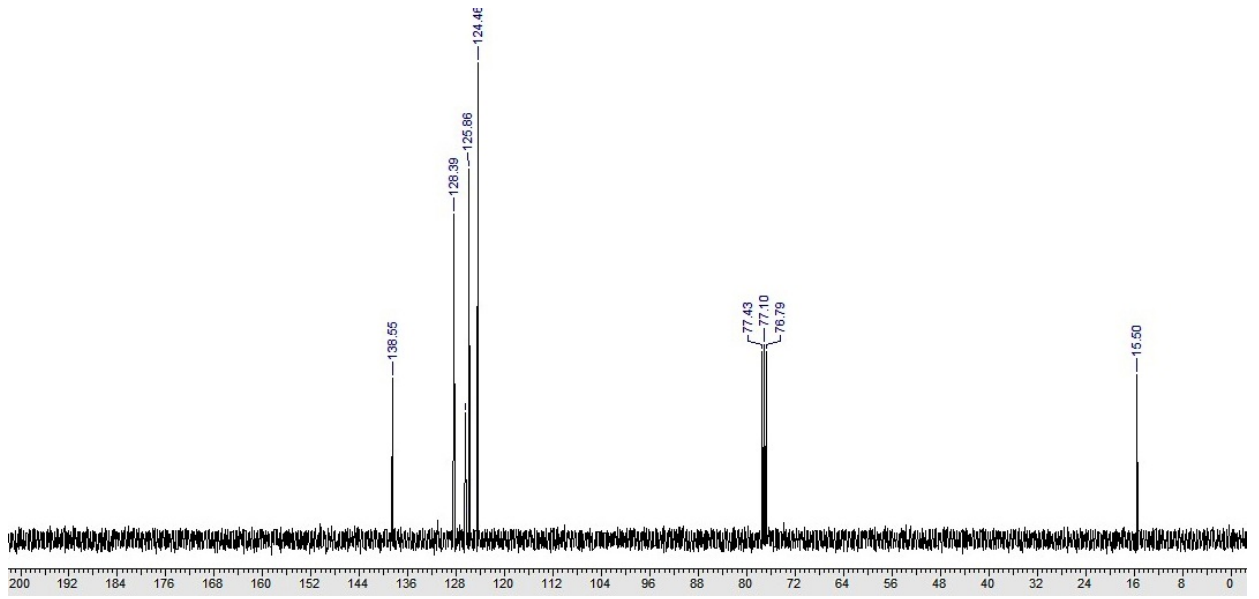


Elde edilen 2-klor-5-metiltiyofenin (71) ^1H NMR spektrumu incelendiğinde tiyofen halkasına ait aromatik hidrojenler 6,66 ppm’de ikili ve 6,50 ppm’de iki dördü pik olarak görülmektedir. Tiyofen halkasına bağlı metil hidrojenlerinin ise 2,38 ppm’de tekli pik verdikleri gözlenmiştir (Şekil 50).



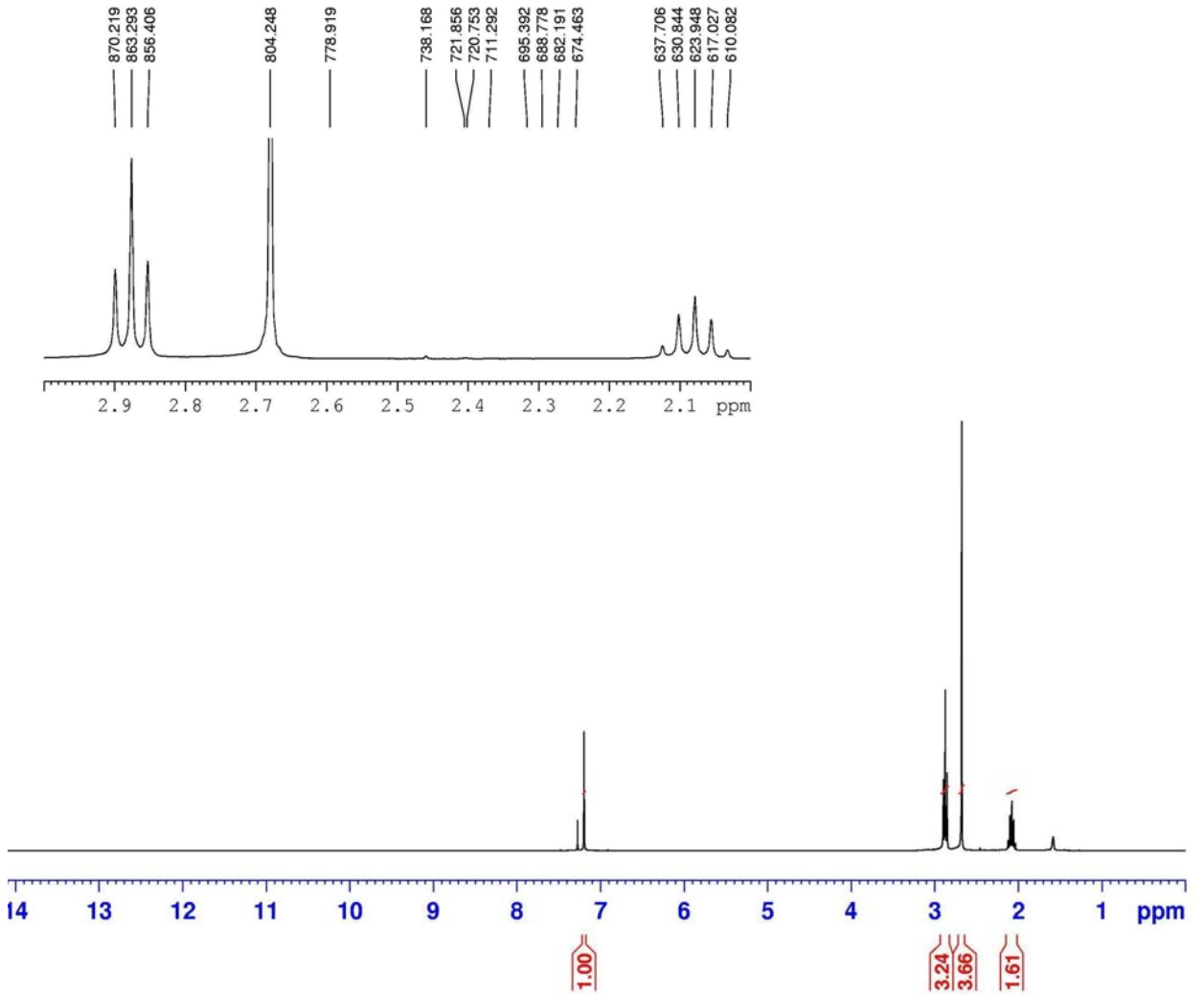
Şekil 50. 2-Klor-5-metiltiyofen 71’in ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).

Diğer yandan, 2-klor-5-metiltiyofenin (71) ^{13}C NMR spektrumunda ise aromatik karbonların 138,5; 128,3; 125,8 ve 124,4 ppm’de, tiyofene bağlı metil karbonunun ise doymuş bölgede 15,5 ppm’de pik verdiği görülmüştür (Şekil 51).



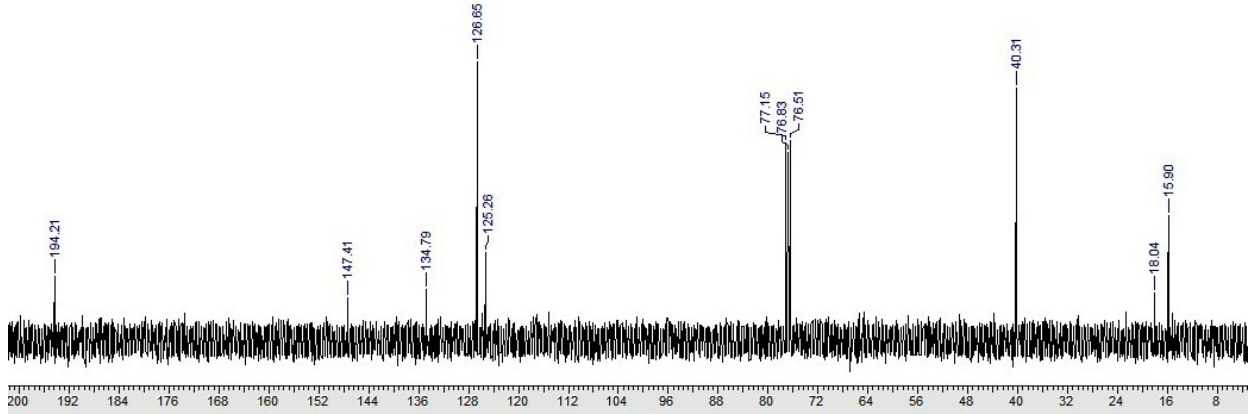
Şekil 51. 2-Klor-5-metiltiyofen **71**'in ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3).

Sentez basamağının devamındaki bir diğer bileşik olan klortiyofen diketon'un (**73**) ^1H NMR spektrumunda tiyofen halkasına ait aromatik hidrojenin 7,20 ppm'de tekli pik, karbonil grubuna bağlı olan metilenik hidrojenlerin 2,87 ppm'de üçlü pik, tiyofen halkasına bağlı metil hidrojenlerinin 2,68 ppm'de tekli pik ve doymuş bölgedeki diğer metilenik hidrojenlerin 2,07 ppm'de beşli pik verdikleri gözlenmiştir (Şekil 52).



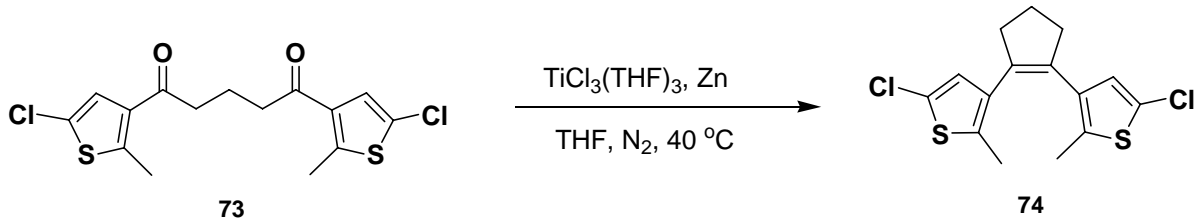
Şekil 52. Klortiyofen diketon **73**'ün ¹H NMR spektrumu (CDCl₃).

Elde edilen klortiyofen diketonun (**73**) ¹³C NMR spektrumunda aromatik karbonların 147,4; 134,7; 126,6; 126,2 ppm'de, karbonil karbonunun 194,2 ppm ve doymuş bölgedeki karbonların 40,3; 18,0; 15,9 ppm de pik verdiği not edilmiştir (Şekil 53).

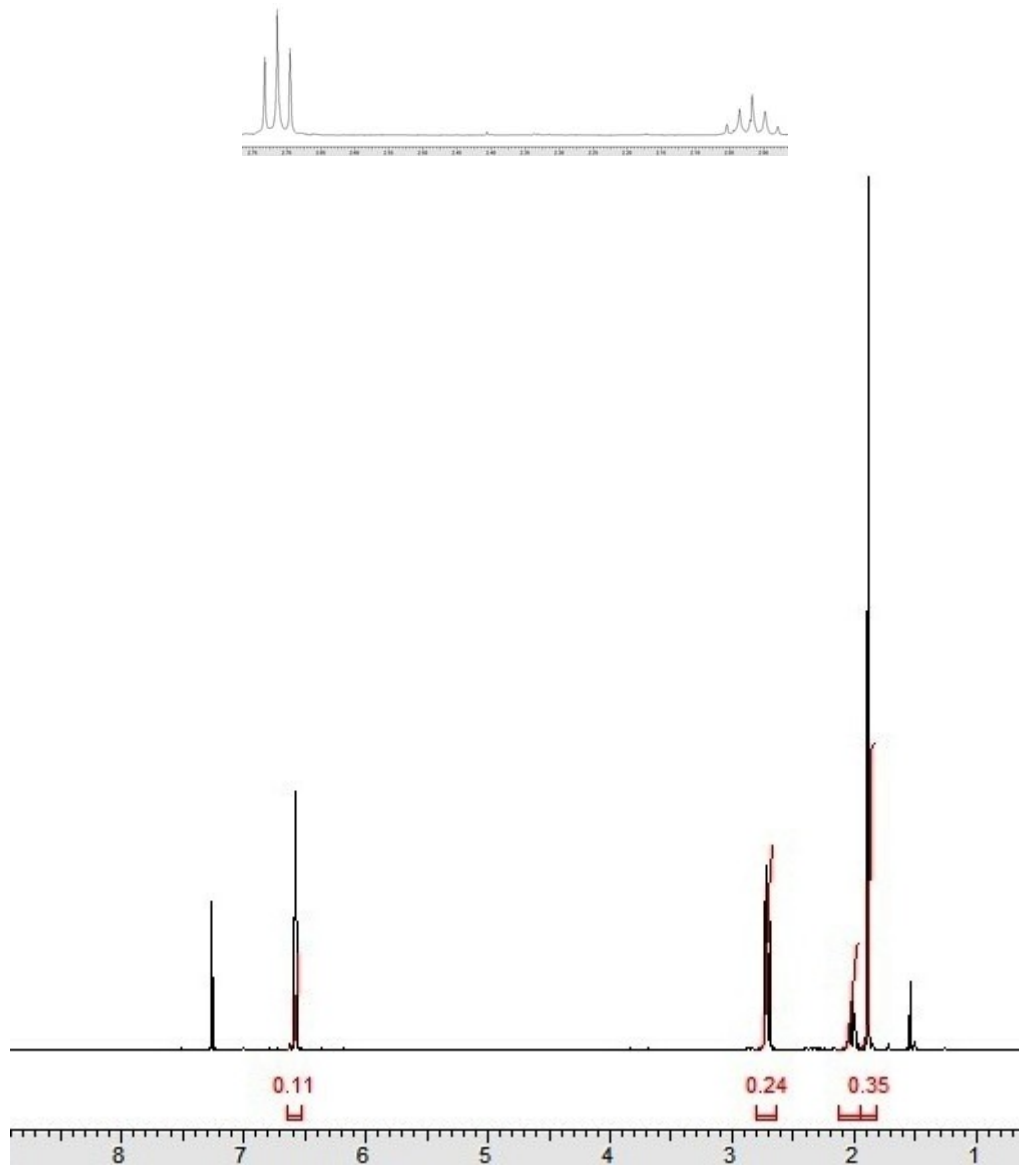


Şekil 53. Klortiyofen diketon **73**'ün ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3).

Daha sonra elde edilen klortiyofen diketon (**73**) $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ varlığında McMurry kenetlenme tepkimesine tabi tutularak istenilen fotokromik birimin sentezi klortiyofen DTE (**74**) tamamlanmıştır.

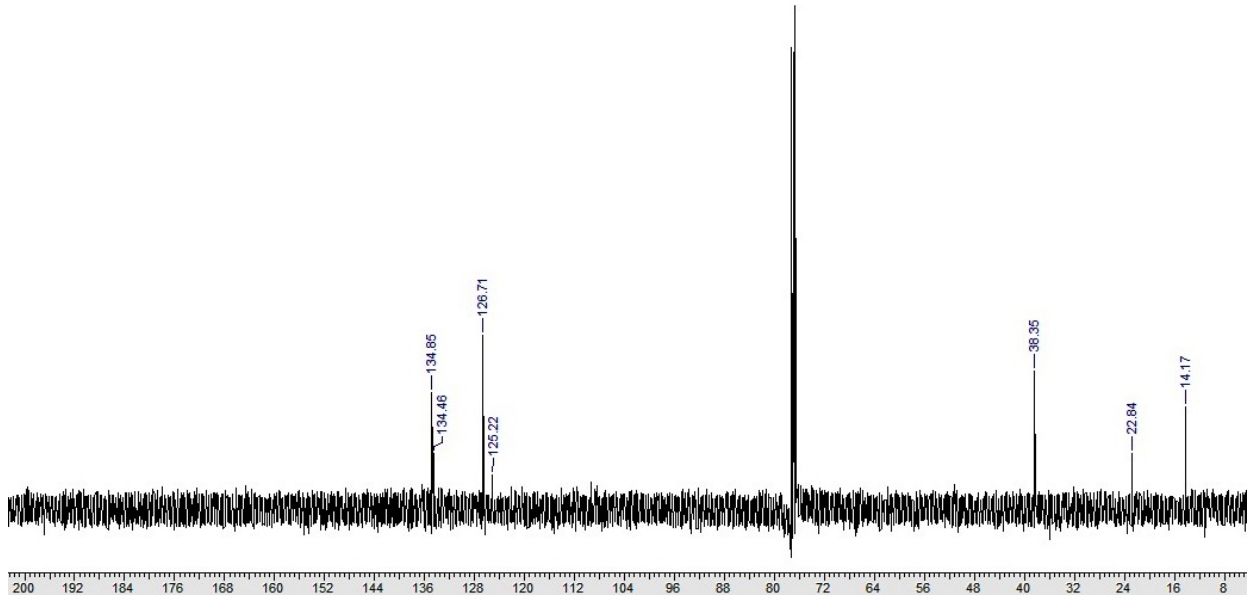


Klortiyofen DTE'nin (**74**) ^1H NMR spektrumu incelendiğinde tiyofen halkasına ait aromatik hidrojenin 6,57 ppm'de tekli pik, doymuş bölgedeki metilenik hidrojenlerden birinin 2,71 ppm'de üçlü diğerinin ise 2,02 ppm'de beşli pik verdiği yine tiyofen halkasına bağlı metil hidrojenlerinin ise 1,88 ppm'de tekli pik verdiği gözlenmiştir (Şekil 54).



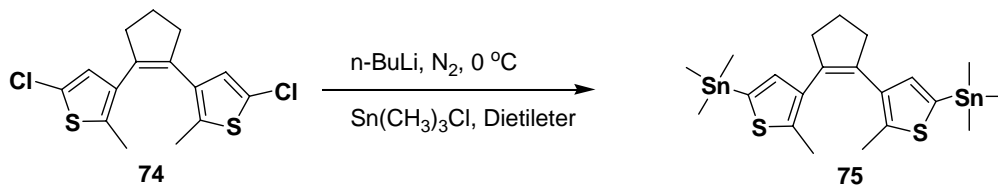
Şekil 54. Klortiyofen DTE 74'ün ¹H NMR spektrumu (CDCl₃).

Elde edilen klortiyofen DTE'nin (74) ¹³C NMR spektrumunda ise doymamış bölgedeki karbonların 134,8; 134,4; 133,3; 126,7; 125,2 ppm'de doymuş bölgedeki karbonların ise 38,3; 22,8 ve 14,1 ppm'de pik verdiği not edilmiştir (Şekil 55).

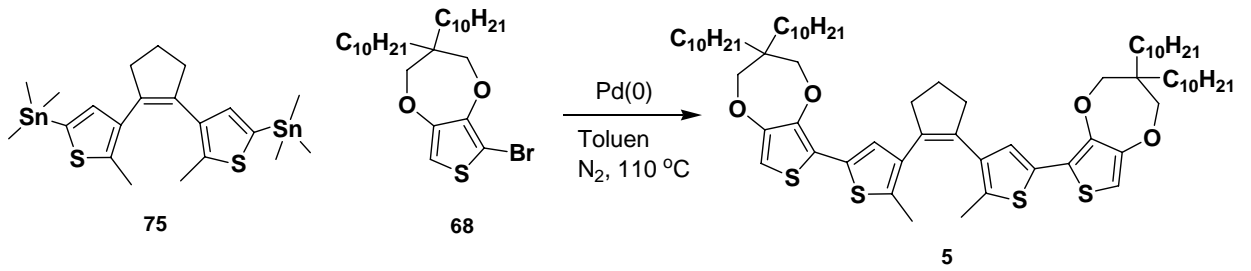


Şekil 55. Klortiyofen DTE **74**'ün ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3).

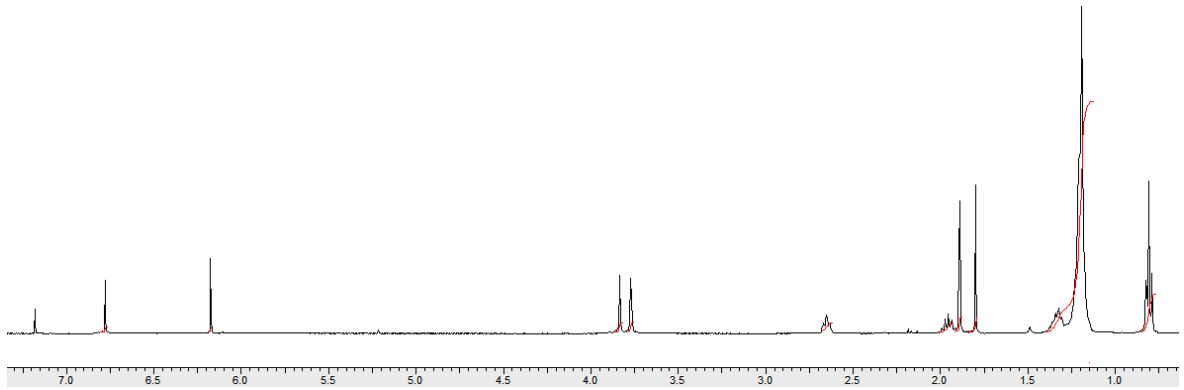
En nihayetinde fotokromik birim **74** ile elektroaktif birimin **68** birleştirilerek **5** numaralı DTE tabanlı hedef bileşiğin elde edilmesi üzerinde durulmuştur. Bunun için önce fotokromik birim **74** $0\text{ }^\circ\text{C}$ 'de n-bütillityum ve ardından trimetilkalayklorür ile etkileştirilmiş ve buradan dikalay DTE bileşiği **75** elde edilmiş ve herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmaksızın bir sonraki basamakta kullanılmıştır.



Daha sonra buradan elde edilen kalaytiyofen DTE bileşiği (**75**) monobrom-Produt- C_{10} (**58**) ile Stille kenetlenme tepkimesi üzerinden etkileştirilerek fotokromik birim ile elektroaktif birim birbirine kenetlenmiştir. Böylece **5** numaralı hedef bileşiğin sentezi yapılan ayırma ve saflaştırma işlemlerinden sonra gerçekleştirilmiştir.

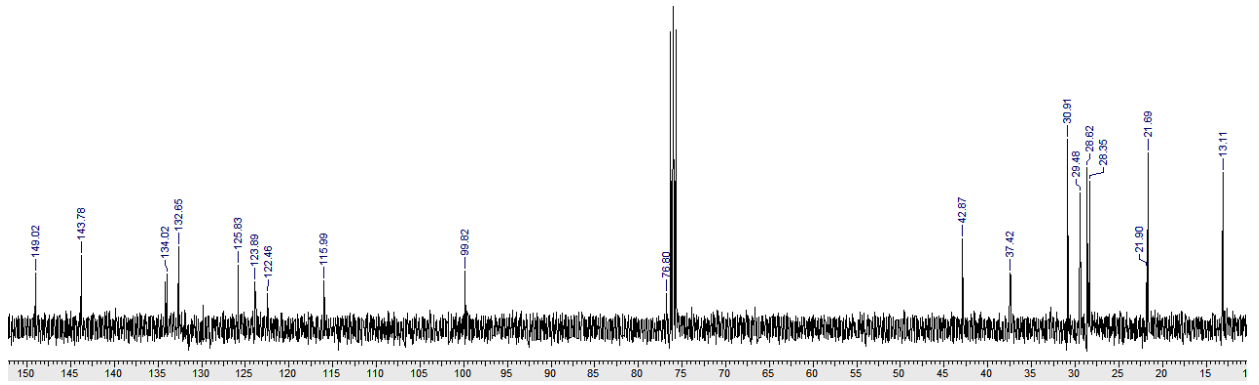


Hedef bileşik **5**'in ^1H NMR spektrumu incelendiğinde tiyofen halkasına ait aromatik hidrojenlerin 6,78 ve 6,18 ppm'de tekli pik verdiği, doymuş bölgedeki metilenik hidrojenlerin 3,84 ve 3,77 ppm'de tekli, 2,65 ppm'de üçlü, 1,95 ppm'de beşli pikler verdikleri, doymuş bölgedeki diğer hidrojenlerin ise 0,5-1,90 ppm'de rezonans oldukları görülmüştür (Şekil 56).



Şekil 56. Hedef bileşik **5**'in ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).

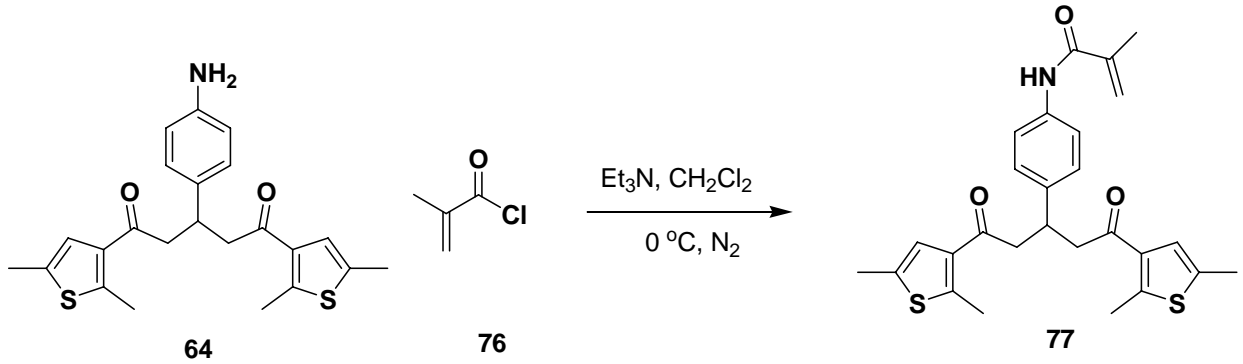
Bileşik **5**'in ^{13}C NMR spektrumunda ise doymamış bölgedeki karbonların 100-150 ppm arasında, diğer karbonların ise doymuş bölgede pik verdiği görülmüştür (Şekil 57).



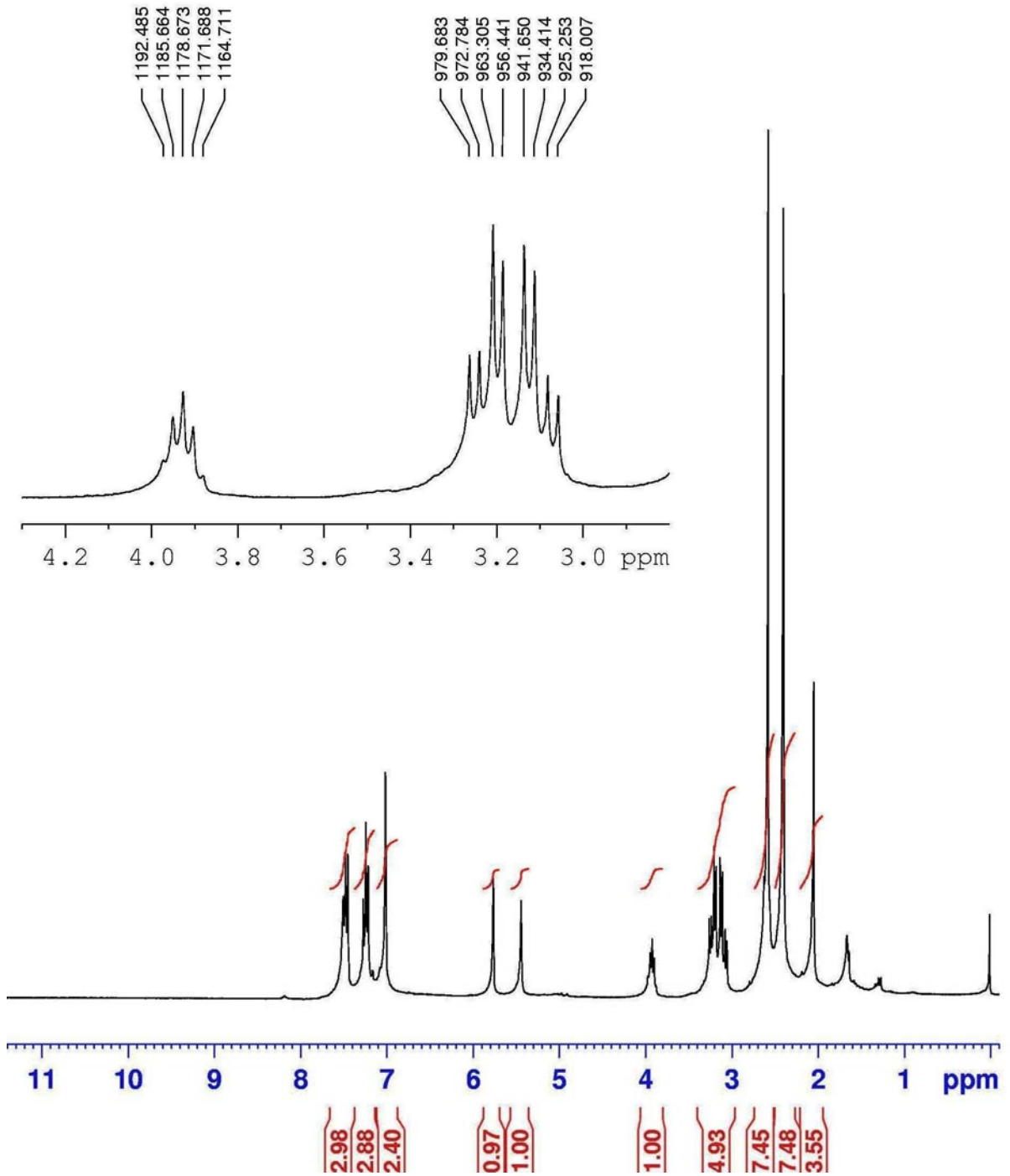
Şekil 57. Hedef bileşik 5'in ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3).

4.2.3. Hedef Bileşik 6'nın Sentezi

Sentez aşamasının devamında 6 numaralı hedef bileşik üzerinde durulmuştur. Daha önce elde edilen amino diketon bileşiği (64) 0 °C'de trietilamin varlığında metakriloyl klorür (76) ile etkileştirilerek ilgili metakrilamit diketon (77) bileşiğine çevrilmiştir.

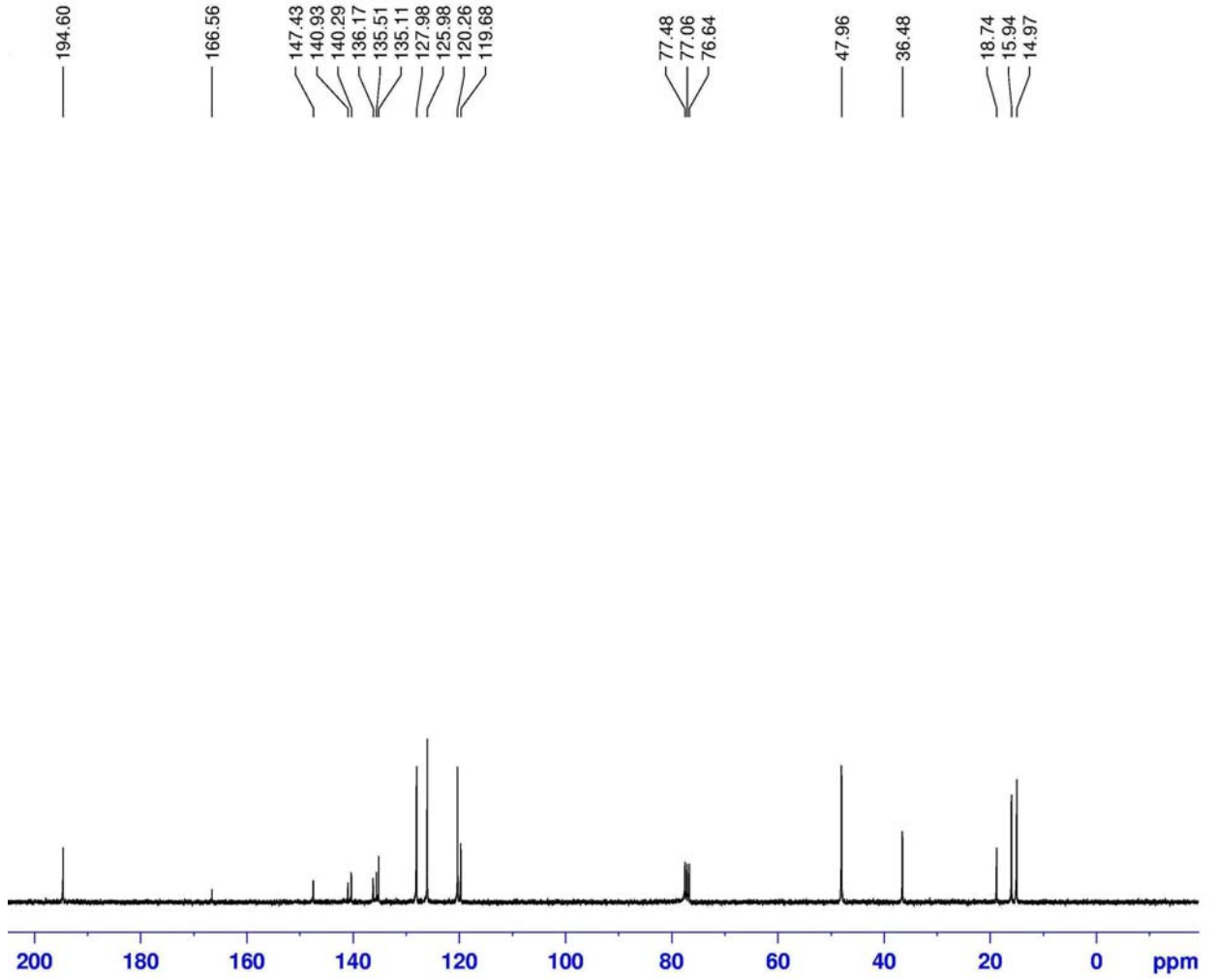


Metakrilamit diketon bileşiğinin (77) ^1H NMR spektrumu incelendiğinde benzen halkasına ait aromatik hidrojenlerin 7,47 ve 7,2 ppm'de ikili, tiyofen halkasına ait aromatik hidrojenin 7,02 ppm'de tekli, olefinik hidrojenlerin 5,7 ve 5,4 ppm'de tekli pik verdikleri, doymuş bölgedeki metilenik hidrojenlerin 3,92 ppm'de beşli, 3,23 ve 3,09 ppm'de ikilinin ikilisi, 2,60; 2,40 ve 2,10 pm'de ise tekli pikler verdikleri görülmüştür (Şekil 58).



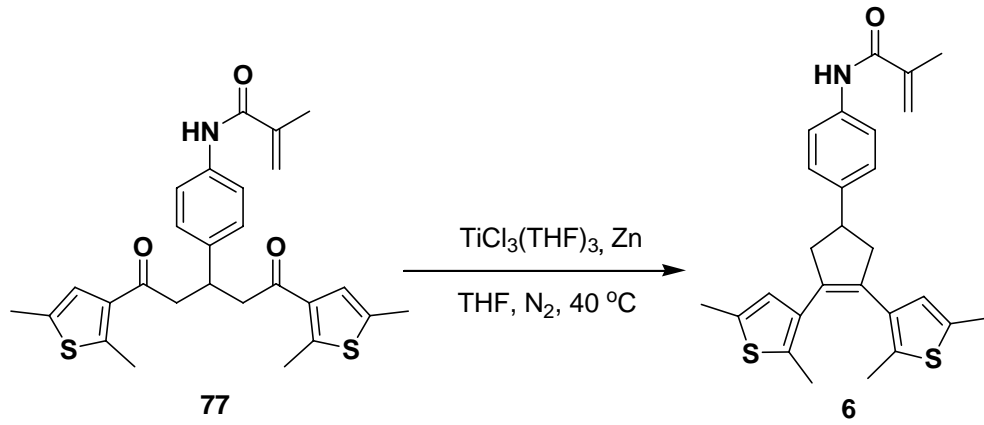
Şekil 58. Metakrilamit diketon bileşiği 77'nin ¹H NMR spektrumu (CDCl₃).

Öte yandan metakrilamit diketon bileşiğinin (77) ¹³C NMR spektrumu yapıyı doğrulamaktadır. Karbonil karbonunun 194,6 ppm'de, amit grubunun karbonil karbonu 166,5 ppm'de, doymamış bölgedeki diğer karbonların 120-150 ppm arasında pik verdiği ve doymuş bölgedeki karbonların ise 15-50 ppm arasında pik verdiği görülmüştür (Şekil 59).

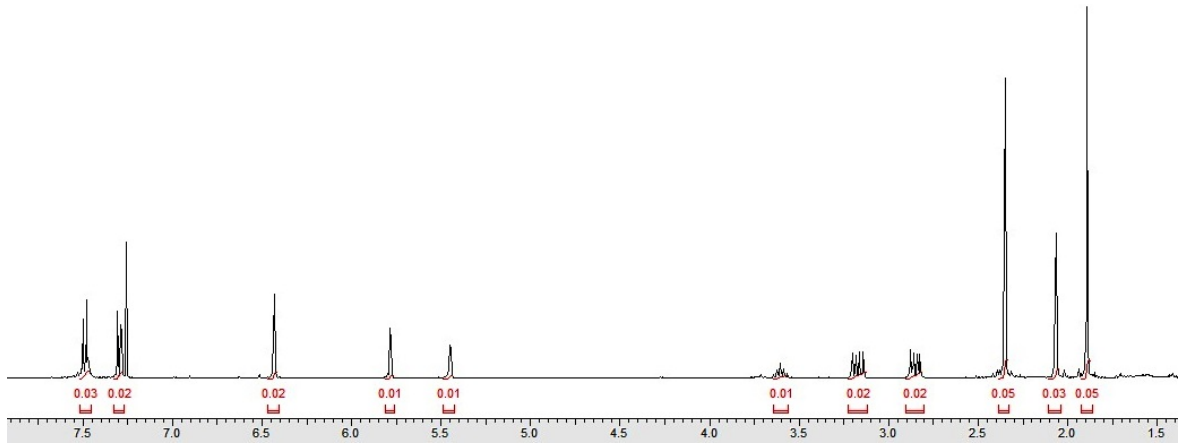


Şekil 59. Metakrilamit diketon bileşiği 77'nin ¹³C NMR spektrumu (CDCl₃).

Daha sonra elde edilen metakrilamit diketon bileşiği TiCl₃(THF)₃ kompleksi varlığında McMurry kenetlenme tepkimesine tabii tutulmuş gerekli ayırma ve saflaştırma işlemlerinin ardından 6 numaralı hedef bileşiğin sentezi tamamlanmıştır.

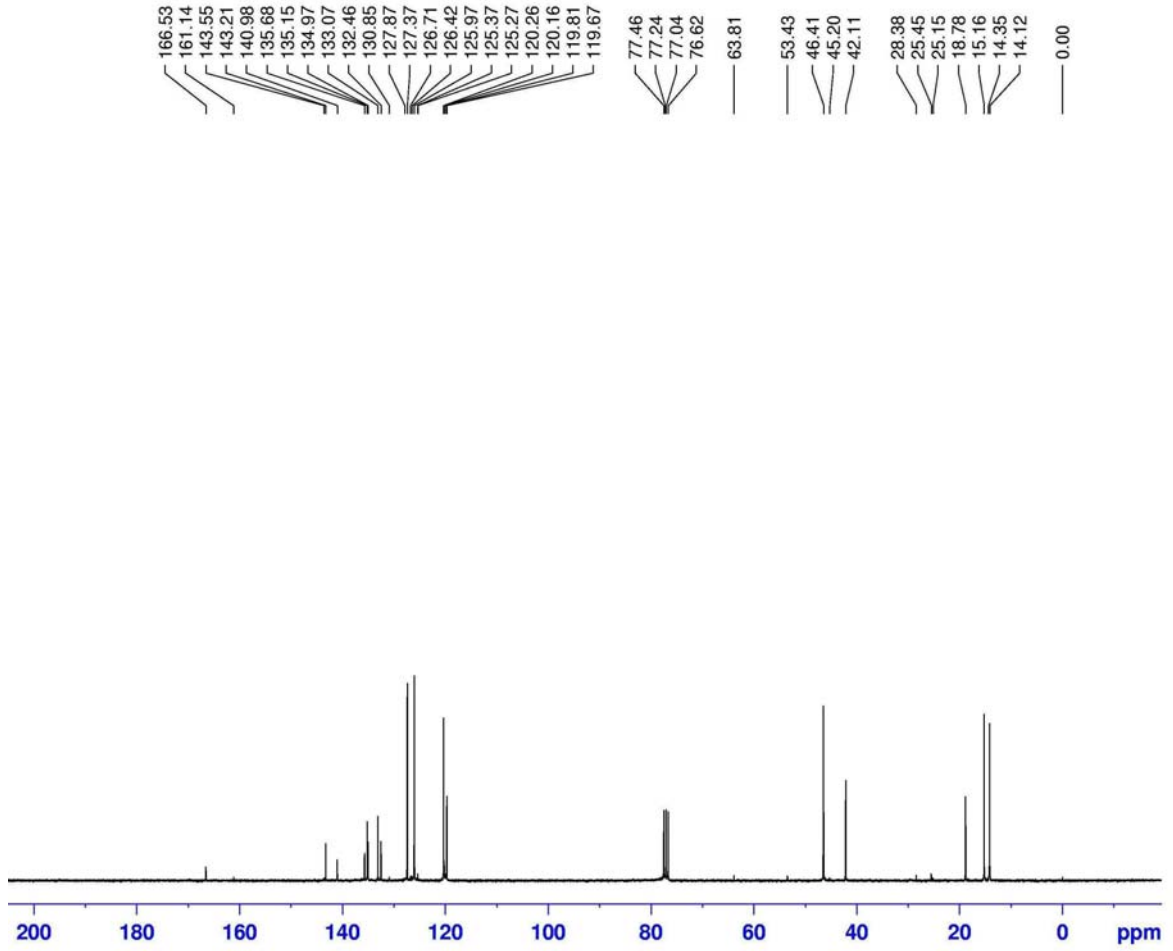


Hedef bileşik **6**'nın ^1H NMR spektrumu incelendiğinde benzen halkasına ait aromatik hidrojenlerin 7,49 ve 7,30 ppm'de ikili, tiyofen halkasına ait aromatik hidrojenin 6,43 ppm'de tekli, olefinik hidrojenlerin 5,78 ve 5,45 ppm'de tekli pik verdikleri, doymuş bölgedeki metilenik hidrojenlerin 3,60 ppm'de beşli, 3,18 ve 2,85 ppm'de ikilinin ikilisi, 2,35; 2,06 ve 1,89 ppm'de ise tekli pikler verdikleri not edilmiştir (Şekil 60).



Şekil 60. Hedef bileşik **6**'nın ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).

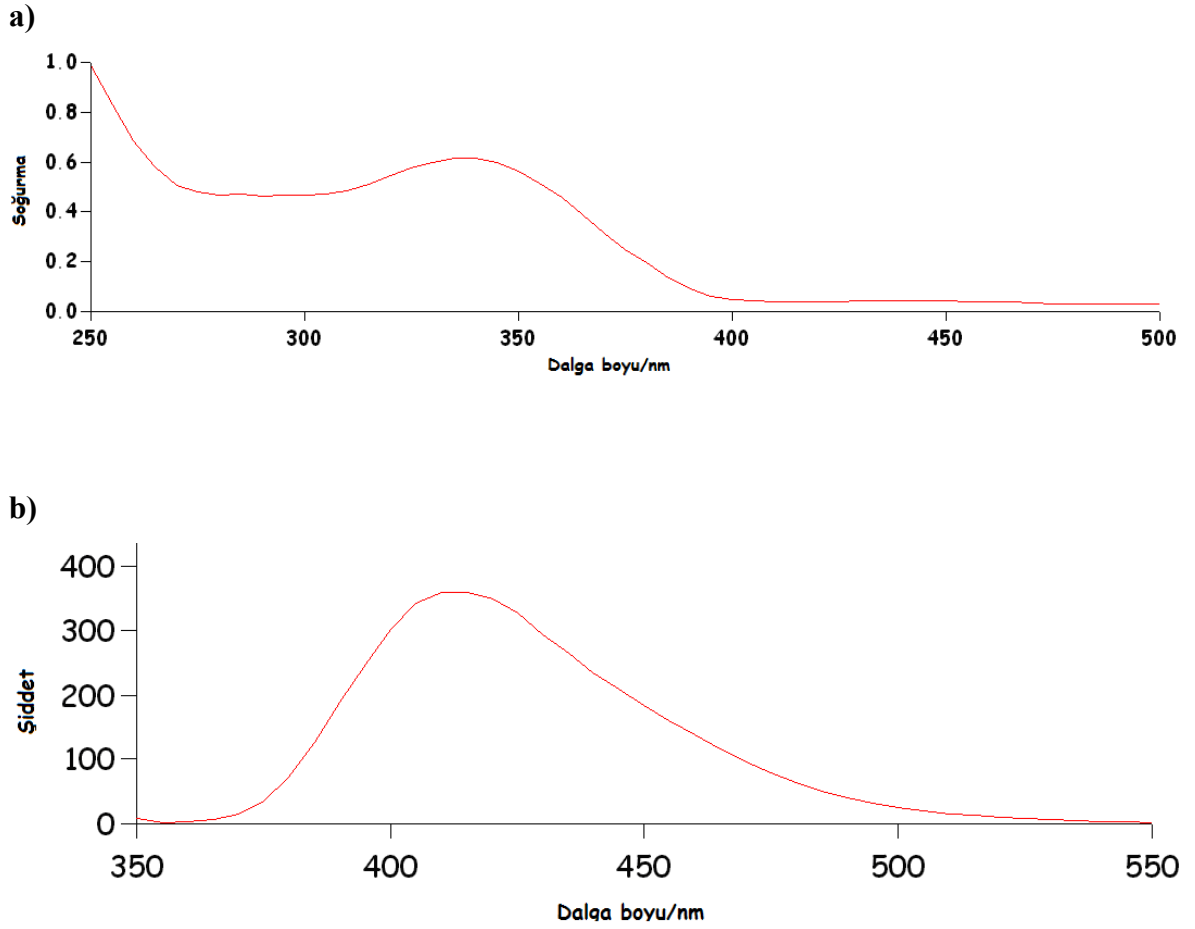
Öte yandan, hedef bileşik **6**'nın ^{13}C NMR spektrumu yapıyı doğrulamaktadır. Amit grubunun karbonil karbonu 166,5 ppm'de, doymamış bölgedeki diğer karbonların 120-145 ppm arasında pik verdiği ve doymuş bölgedeki karbonların ise 15-50 ppm arasında pik verdiği not edilmiştir (Şekil 61).



Şekil 61. Hedef bileşik **6**'nın ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3).

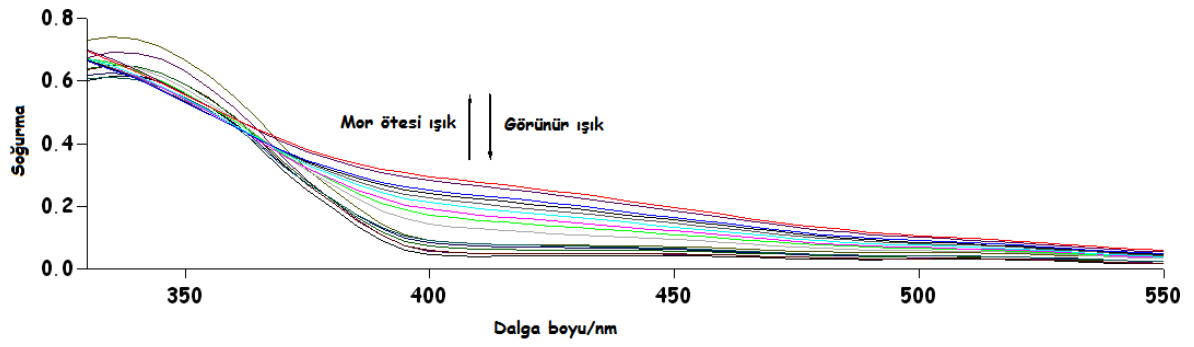
4.3. DTE Tabanlı Hedef Bileşiklerin Optik ve Elektronik Özellikleri

SNS-DTE'nin (**4**) Mor ötesi-Görünür bölge soğurma spektrumunda 250-400 nm aralığında ($\lambda_{\text{maks}}= 335$ nm) geniş bir soğurma bandının olduğu ve en yüksek soğurma dalga boyunda uyarılması ($\lambda_{\text{eks}}= 335$ nm) ile foto ışımaya ($\lambda_{\text{max}}= 413$ nm) yaptığı görülmüştür (Şekil 62). En yüksek soğurma ve yayınma dalga boyları arasındaki kaymanın (Stokes shift) oldukça büyük (78 nm) olduğu göze çarpmaktadır.



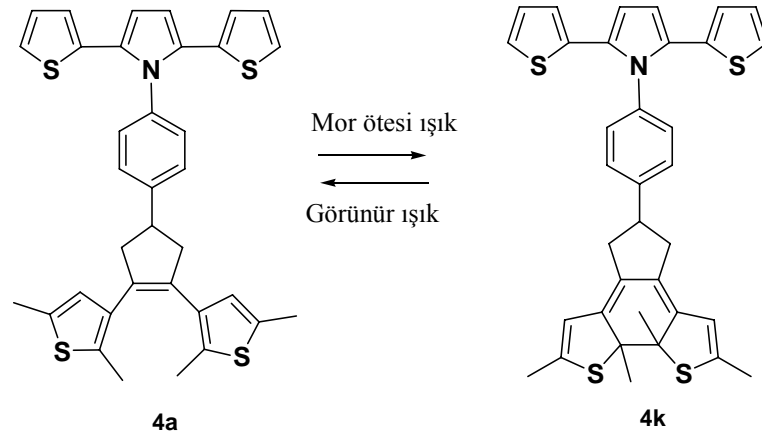
Şekil 62. SNS-DTE 4'ün a) soğurma ve b) yayınma spektrumu (CH_2Cl_2 , $\lambda_{\text{eks}} = 335 \text{ nm}$ ve $\lambda_{\text{maks}} = 413 \text{ nm}$).

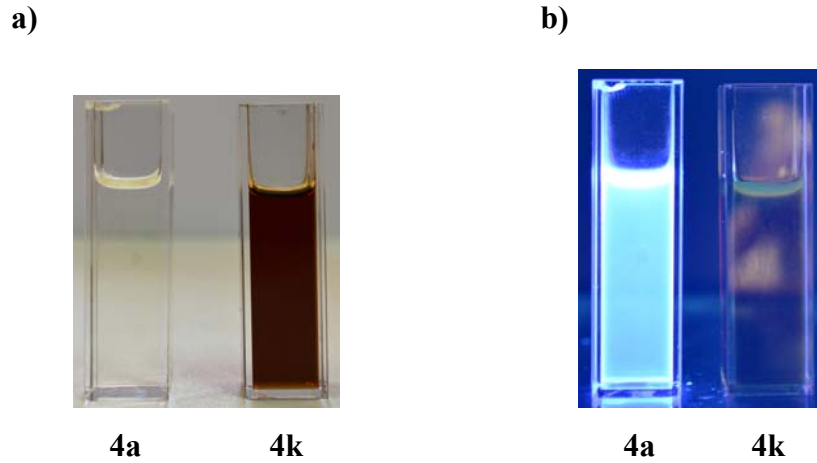
Sonraki aşamada bileşik 4'ün fotokromik olarak anahtarlanması üzerinde durulmuştur. Bu amaçla SNS-DTE (4) soğurma spektrumu göz önüne alınarak UV ışına maruz bırakılmış ve zamanla soğurma spektrumunda meydana gelen değişiklikler kaydedilmiştir (Şekil 63).



Şekil 63. SNS-DTE 4'ün UV ışınlarıyla ışınlanması süresince kaydedilen soğurma spektrumları ($1,0 \times 10^{-3}$ M, CH_2Cl_2 çözeltisi) (Aşağıdan yukarıya doğru $t = 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50$ ve 60 dk).

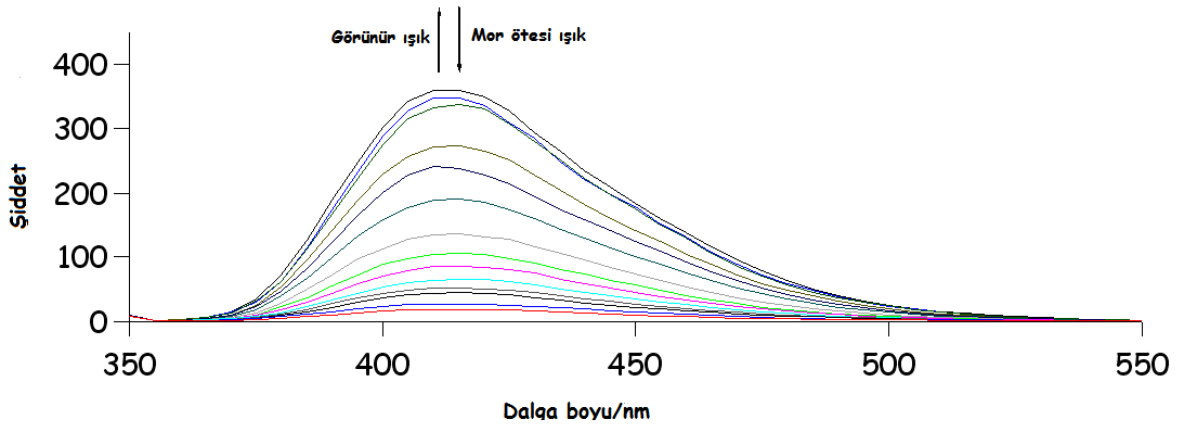
Soğurma spektrumunda meydana gelen değişimlerin bileşik 4'ün renksiz halden (4a) renkli hale (4k) fotokromik olarak anahtarlanabildiğini göstermektedir (Şekil 64). Ayrıca, anahtarlanmanın görünür ışıkla tersinir bir şekilde geri çevrilebildiği de önemle not edilmelidir.





Şekil 64. Bileşik 4'ün foto anahtarlanması ile elde edilen izomerlerin **a)** gün ışığı **b)** Mor ötesi lamba ($\lambda= 364$ nm) altında görünümü.

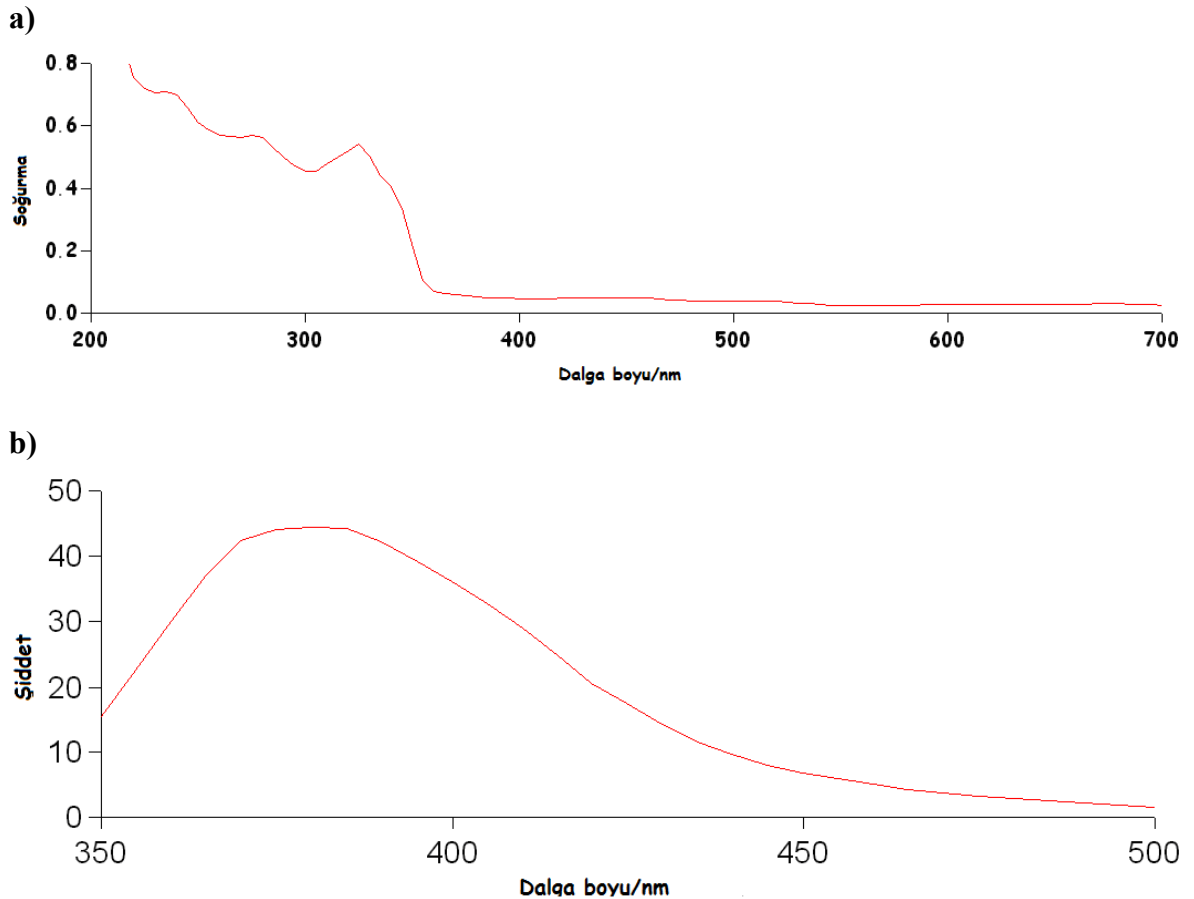
Anahtarlanma neticesinde bileşik 4'ün fotonik ve elektronik özelliklerinin tamamen ve/veya kısmen değişmiş olması beklenir. Böyle bir değişimin olup olmadığını tespit edebilmek amacıyla bileşiğin yayınma spektrumu da ışınlanma süresince kaydedilmiştir (Şekil 65). Elde edilen veriler SNS-DTE'nin (4) yayınma şiddetinin ışınlanma ile ters orantılı bir şekilde azaldığını göstermektedir. Zira renksiz açık izomerin (4a) renkli kapalı izomere (4k) fotokromik olarak anahtarlanması ile bileşik 4'ün floresans özelliklerinin uyarlanabildiği görülmektedir (Şekil 64 ve 65).



Şekil 65. SNS-DTE 4'ün UV ışınlarıyla ışınlanması süresince kaydedilen yayınma spektrumları ($1,0 \times 10^{-3}$ M, CH_2Cl_2 çözeltisi, $\lambda_{\text{eks}}= 335$ nm).

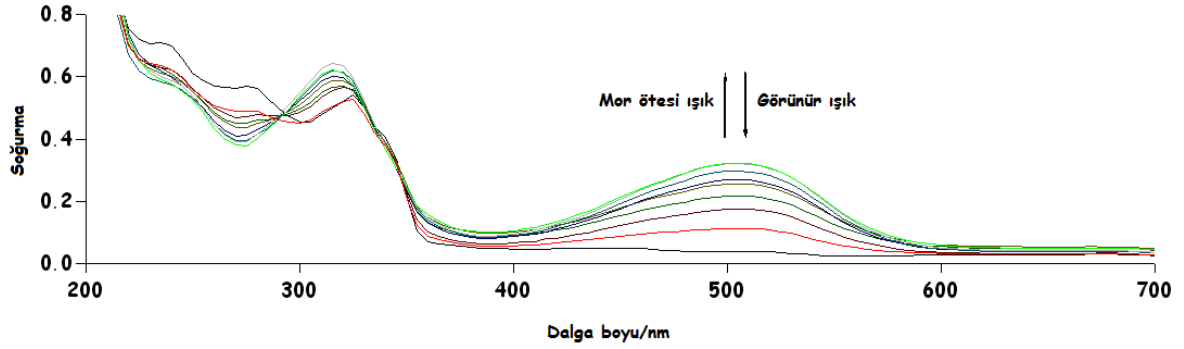
Bu durum, bileşiğin taşıdığı -veya bulunduğu ortamdaki- (soğurma, yayınma, indirgenme-yükseltgenme davranımı vb) kimyasal bilginin dıştan bir uyarıcı verilmek (input) suretiyle hem dönüştürülmesini (transform) hem de dönüştürülen bilginin elektronik ve/veya fotonik olarak çeşitli yöntemlerle bileşiğe hiçbir zarar vermeden ışık ve/veya elektrik uyarıları (output) olarak okunabildiğini (nondestructive reading) ortaya koymaktadır.

Öte yandan hedef bileşik **5**'in mor ötesi-görünür bölge soğurma spektrumunda 200-370 nm aralığında ($\lambda_{maks}= 325$ nm) geniş bir soğurma bandının olduğu ve en yüksek soğurma dalga boyunda uyarılması ($\lambda_{eks}= 325$ nm) ile foto ışımada ($\lambda_{maks}= 380$ nm) yaptığı kaydedilmiştir (Şekil 66). En yüksek soğurma ve emisyon dalga boyları arasındaki kaymanın (Stokes shift) oldukça büyük (55 nm) olduğu göze çarpmaktadır.



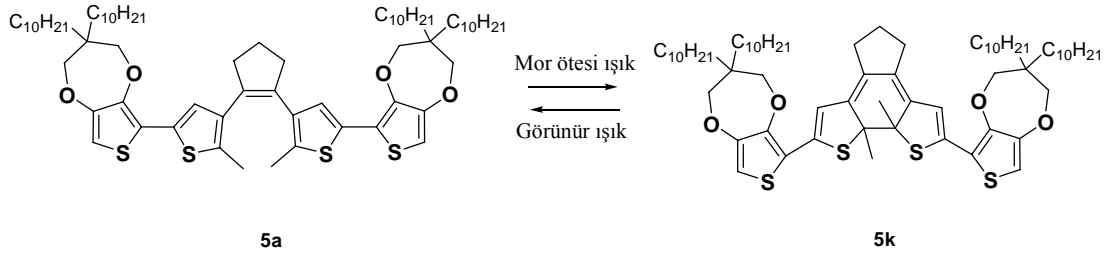
Şekil 66. Hedef bileşik **5**'in **a)** soğurma ve **b)** yayınma spektrumu (heksan, $\lambda_{eks}= 325$ nm ve $\lambda_{maks}= 380$ nm).

Sonraki aşamada bileşik **5**'in fotokromik olarak anahtarlanması üzerinde durulmuştur. Bu amaçla bileşik **5** UV ışına maruz bırakılmış ve zamanla soğurma spektrumunda meydana gelen değişiklikler kaydedilmiştir (Şekil 67).



Şekil 67. Hedef bileşik **5**'in UV ışınlarıyla ışınlanması süresince kaydedilen soğurma spektrumları ($1,0 \times 10^{-3}$ M, hekzan çözeltisi) (Aşağıdan yukarıya doğru $t = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ ve 8 dk).

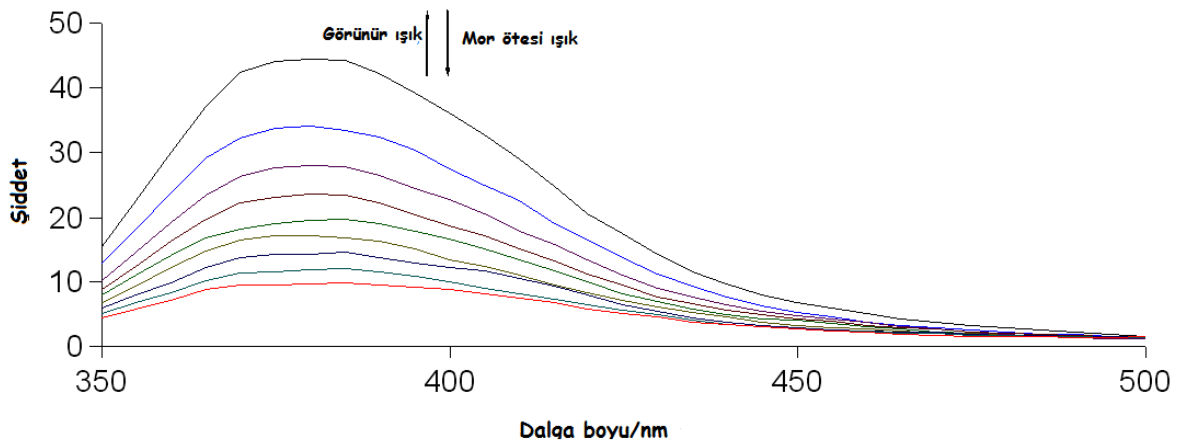
Soğurma spektrumunda meydana gelen değişimler bileşik **5**'in renksiz halden (**5a**) renkli hale (**5k**) fotokromik olarak anahtarlanabildiğini göstermektedir (Şekil 68). Ayrıca, anahtarlanmanın görünür ışınla tersinir bir şekilde geri çevrilebildiği de önemle not edilmelidir.



**5a 5k**

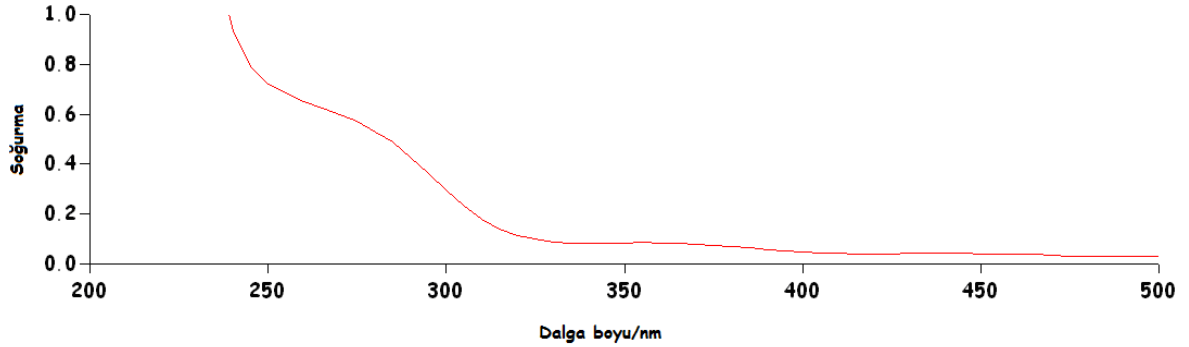
Şekil 68. Bileşik **5**'in foto anahtarlanması ile elde edilen izomerlerin gün ışığında görünümü.

Anahtarlanma neticesinde bileşik **5**'in fotonik ve elektronik özelliklerinin tamamen ve/veya kısmen değişmiş olması beklenir. Böyle bir değişimin olup olmadığını tespit edebilmek amacıyla bileşiğin yayınma spektrumu da ışınlanma süresince kaydedilmiştir. Elde edilen veriler hedef bileşik **5**'in yayınma şiddetinin zamanla ters orantılı bir şekilde azaldığını göstermektedir. Zira renksiz açık izomerin (**5a**) renkli kapalı izomere (**5k**) fotokromik olarak anahtarlanması ile bileşik **5**'in floresans özelliklerinin de uyarlanabildiği görülmektedir.



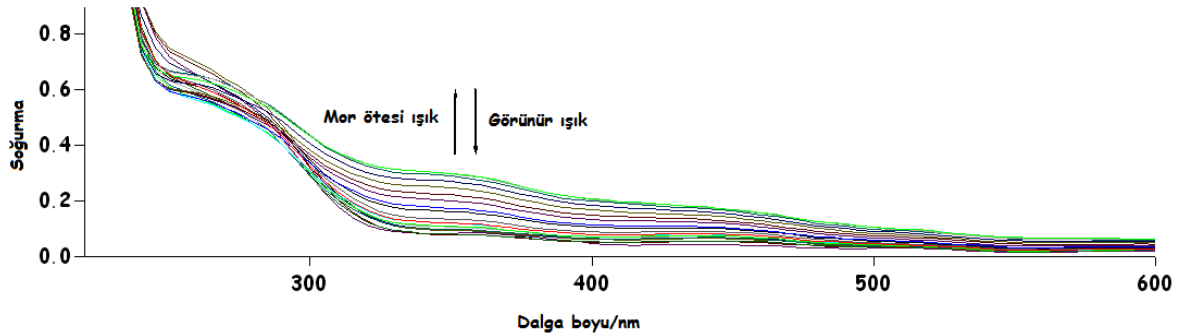
Şekil 69. Hedef bileşik **5**'in UV ışınlarıyla ışınlanması süresince kaydedilen yayınma spektrumları ($1,0 \times 10^{-3}$ M, hekzan çözeltisi, $\lambda_{\text{eks}} = 325$ nm).

Benzer şekilde son hedef bileşik **6**'nın da mor ötesi-görünür bölge soğurma spektrumunda ise 200-320 nm aralığında ($\lambda_{\text{maks}} = 275$ nm) soğurma bandlarının olduğu tespit edilmiştir (Şekil 70).

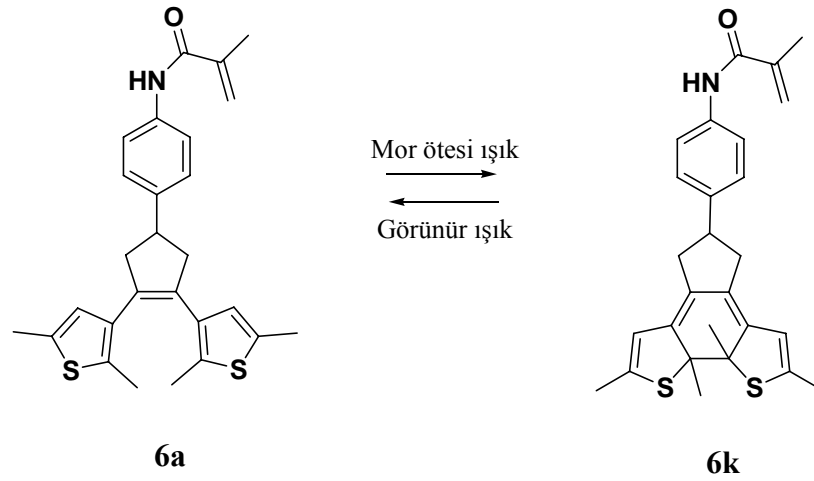


Şekil 70. Hedef bileşik **6**'nın soğurma spektrumu (CH_2Cl_2 , $\lambda_{\text{maks}} = 275$ nm).

Sonraki aşamada bileşik **6**'nın fotokromik olarak anahtarlanabildiği ve yine renksiz halden (**6a**) renkli izomere (**6k**) kolaylıkla çevrilebildiği önemle not edilmiştir (Şekil 71 ve 72).



Şekil 71. Hedef bileşik **6**'nın UV ışınlarıyla ışınlanması süresince kaydedilen soğurma spektrumları ($1,0 \times 10^{-3}$ M, CH_2Cl_2 çözeltisi) (Aşağıdan yukarıya doğru t= 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 ve 60 dk).



6a **6k**

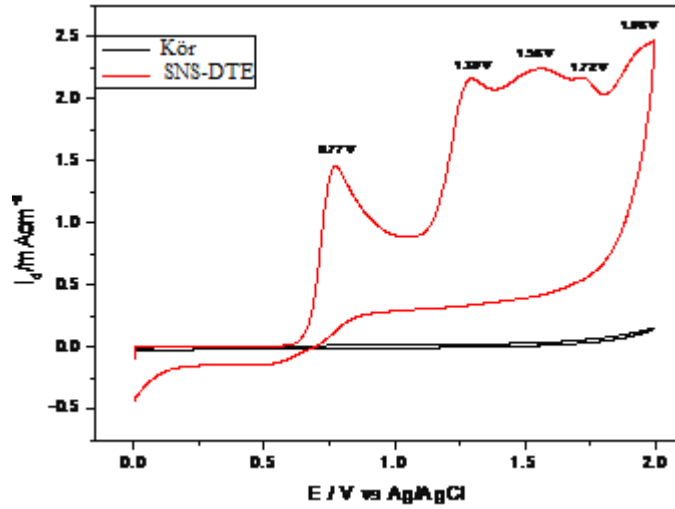
Şekil 72. Bileşik 6'nın foto anahtarlanması ile elde edilen izomerlerin gün ışığında görünümü.

Buraya kadar yapılan çalışmalarda hedef bileşiklerin (4-6) spektroskopik özelliklerinin belirlenmesinin yanı sıra bileşiklerin (4-6) bir izomerden diğer izomere fotokromik olarak anahtarlanmaları denenmiştir. Bileşiklerin (4-6) kararlı ve tersinir bir biçimde anahtarlanabildikleri önemle not edilmiştir. Çalışmanın son aşamasında bu bileşiklerin (4-6) bazı uygulamaları denenmiştir.

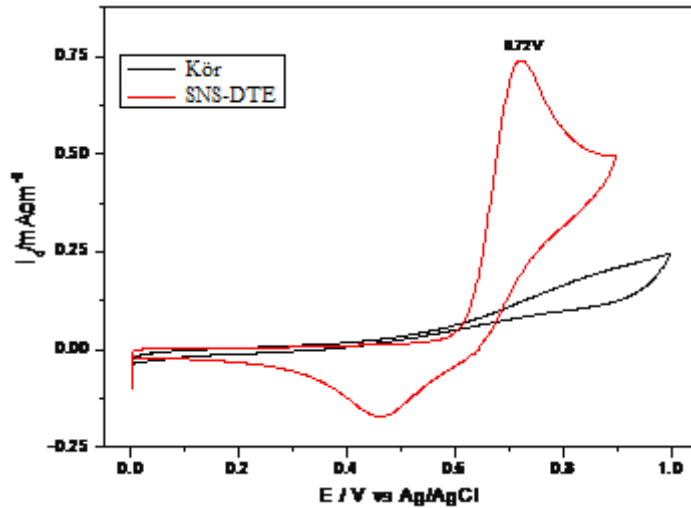
4.4. DTE Tabanlı Bileşiklerin Elektrokimyasal Özellikleri ve Polimerizasyon

Son aşamada ise hedef bileşiklerin (4-6) elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi üzerinde çalışılmıştır. Bu amaçla öncelikle hedef bileşik 4 üzerinde durulmuştur. Hedef bileşik 4'ün indirgenme-yükseltgenme davranışı döngülü voltametre yardımı ile incelenmiş

ve bileşik 4'ün 0,77 V; 1,30 V; 1,56 V; 1,72 V ve 1,96 V civarında beklendiği üzere çoklu yükseltgenme pikleri verdiği görülmüştür (Şekil 73-74).

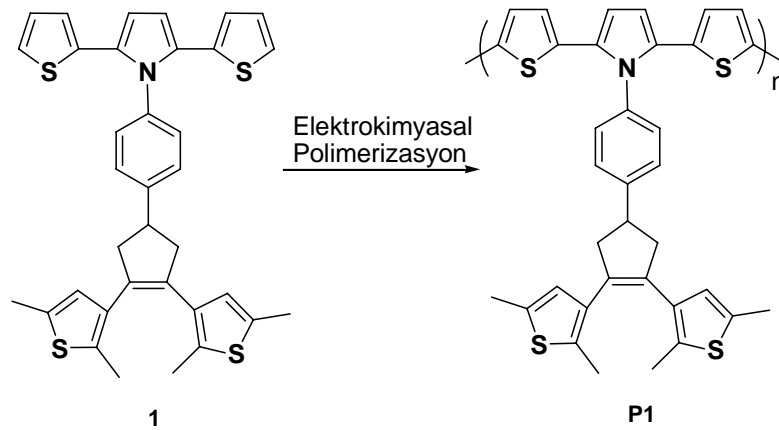


Şekil 73. Bileşik 4'ün ($1,0 \times 10^{-5}$ M) inert atmosfer altında ve 0,1 M TBAPF₆/ACN-DCM (95:5, h/h) elektrolit çözeltisinde kaydedilen döngülü voltamogramı (tarama hızı 100 mV/s, ref: Ag/AgCl).

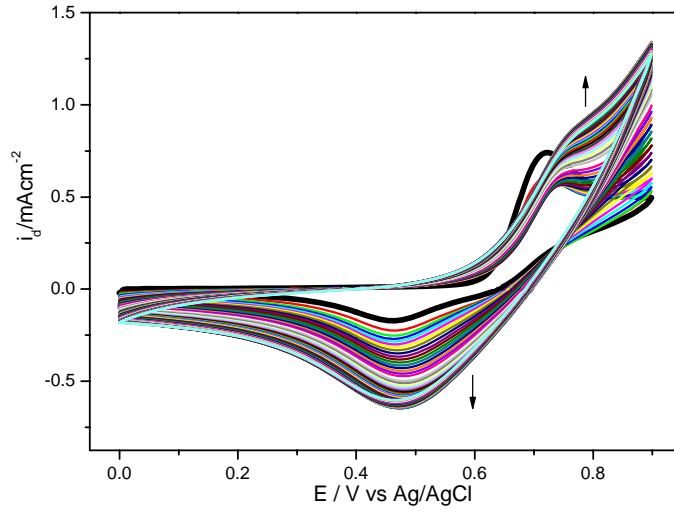


Şekil 74. Bileşik 4'ün ($1,0 \times 10^{-5}$ M) inert atmosfer altında ve 0,1 M LiClO₄/EtOH-DCM (95:5, h/h) elektrolit çözeltisinde kaydedilen döngülü voltamogramı (tarama hızı 100 mV/s, ref: Ag/AgCl)

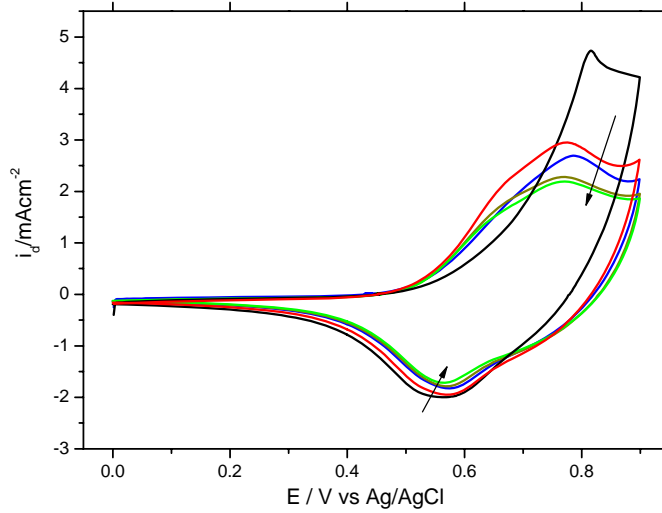
Daha sonra ise bileşik 4'ün elektrokimyasal yöntemlerle polimerleştirilmesi üzerinde durulmuştur. Bu amaçla bileşiğin (4) elektrolizi denenmiş ve her döngü ile birlikte akım şiddetinde artmaların olduğu bunun yanı sıra elektrot yüzeyinde polimer filminin (P4) oluştuğu ve elektrotun polimer filmi ile kaplandığı gözlenmiştir (Şekil 75). Böylece fotokrom (4) başarılı bir şekilde polimerleştirilmiş ve sayıları oldukça kısıtlı olan polimerik fotokromlara yeni bir üye grubumuz tarafından eklenmiştir.



Bu şekilde elde edilen polimer filminin (P4) monomersiz ortamda indirgenme-yükseltgenme davranımı Şekil 76'da verilmiştir. Görüldüğü gibi ilk beş döngünün ardından polimer filmi kararlı bir hale ulaşmaktadır.

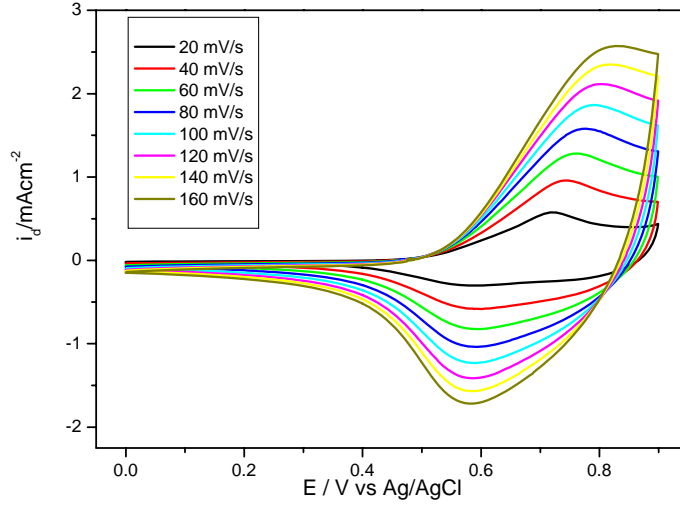


Şekil 75. Bileşik 4'ün ($1,0 \times 10^{-5}$ M) inert atmosfer altında ve 0,1 M $\text{LiClO}_4/\text{EtOH-DCM}$ (95:5, h/h) elektrolit çözeltisinde polimerizasyonu süresince kaydedilen döngülü voltamogramı (tarama hızı 100 mV/s, ref: Ag/AgCl).



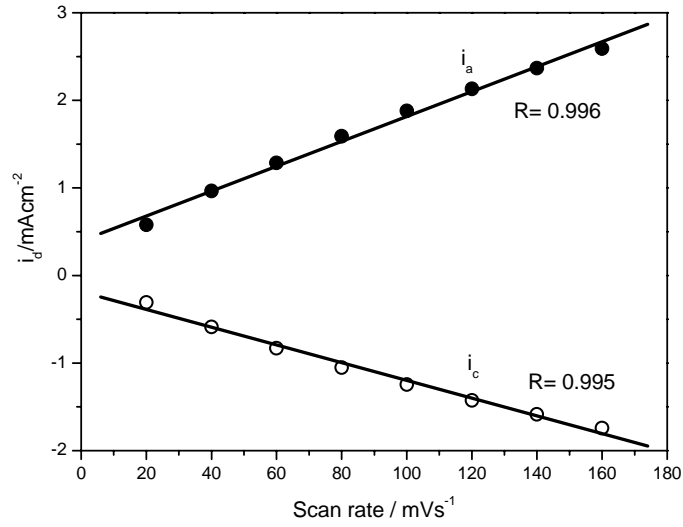
Şekil 76. Elde edilen polimerin (P4) 0,1 M $\text{TBAPF}_6/\text{ACN}$ destek elektrolit çözeltisinde kaydedilen döngülü voltamogramı (tarama hızı 100 mV/s).

Elde edilen polimer filminin (P4) çeşitli tarama hızlarına karşı davranımı da incelenmiş ve film üzerinden geçen akım şiddetinin tarama hızı ile doğru orantılı bir şekilde arttığı not edilmiştir (Şekil 77).



Şekil 77. Elde edilen polimerin (P4) 0,1 M TBAH/ACN destek elektrolit çözeltisinde çeşitli tarama hızlarında kaydedilen döngülü voltamogramları.

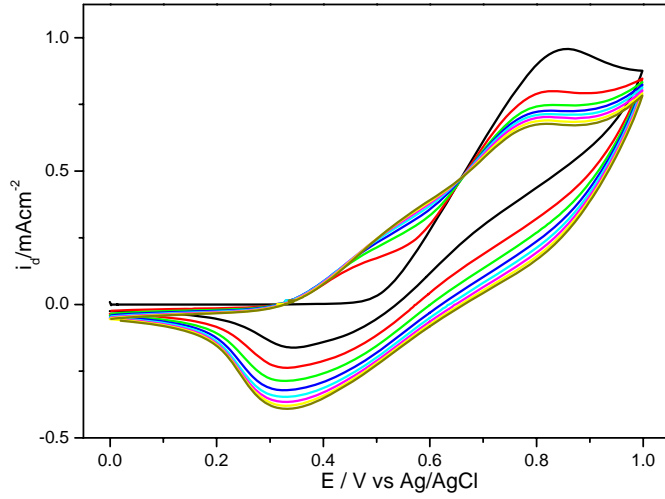
Polimer filminin akım değerlerinin tarama hızına bağlı değişimi incelenmiş ve oldukça doğrusal bir ilişki tespit edilmiştir (Şekil 78). Bu da filmin elektrot yüzeyine iyi bir şekilde kaplandığını ve indirgenme-yükseltgenme davranımını difüzyon kontrolsüz olduğunu göstermektedir.



Şekil 78. Polimerin (P4) inert atmosfer altında ve 0,1 M TBAPF₆/ACN elektrolit çözeltisinde kaydedilen anodik ve katodik akım değerlerine tarama hızının etkisi.

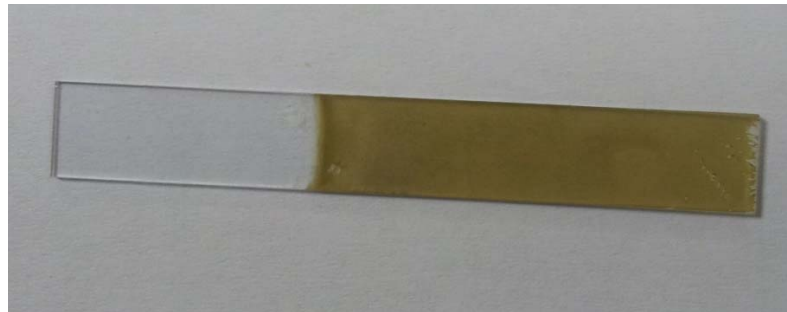
Literatür kısmında da belirtildiği üzere, oldukça kısıtlı sayıdaki DTE tabanlı polimerik sistemlerle ilgili çalışmalarda, genel itibariyle sistemlerin çözelti içerisindeki (makro)moleküler özellikleri incelenmiştir. Ancak endüstriyel açıdan bakıldığında uygulamaların çözelti fazında gerçekleştirilmesi mümkün olmayacağından, DTE'lerin (fotokromik özelliklerinin de korunmak suretiyle) işlenebiliyor olması şarttır. Zira DTE'lerin uygun yöntemlerle belirli bir yüzeye işlenmesi neticesinde anahtarlama hem fotokimyasal hem de elektrokimyasal olarak (çift anahtarlama) gerçekleştirilebilir. Bu da çift kromizmi beraberinde getirebilir. Bu nedenle ilgili polimerik fotokromun (P4) indiyum kalayoksit (İKO) yüzeyine işlenmesi planlanmıştır. Böylece çift (foto- ve elektro-) kromizme yönelik önemli bir adım atılabilecektir. Zira literatürde bugüne kadar yapılan çalışmalarda çeşitli fotokromların İKO ve/veya altın yüzeyine işlendiği ancak fotokromlar monomer yapısında olduğundan bu sistemlerin kendiliğinden düzenlenen tabakalar olarak sınıflandırıldığı ve indiyum kalayoksit (İKO) yüzeyine işlenmiş polimerik sistemlerin bilinmediği önemle not edilmelidir.

Bütün bu noktalar göz önüne alınarak fotokromun (4) polimerleştirilmek suretiyle İKO yüzeyine işlenmesi üzerinde durulmuştur. Bu amaçla yapılan çeşitli denemelerin ardından fotokrom (P4) başarı ile İKO yüzeyine kaplanmıştır (Şekil 79).



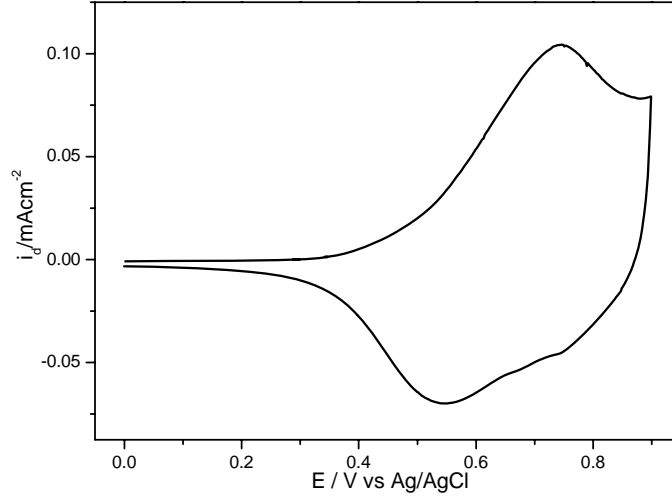
Şekil 79. Bileşik 4'ün ($1,0 \times 10^{-5}$ M) inert atmosfer altında ve 0,1 M LiClO₄/EtOH-DCM (95:5, h/h) elektrolit çözeltisinde polimerizasyonu ve İKO yüzeyine işlenmesi süresince kaydedilen döngülü voltamogramlar (tarama hızı 100 mV/s, ref: Ag/AgCl).

İKO yüzeyine işlenmiş polimer fotokromun (P4) (nötral halde) görünümü Şekil 80'de verilmiştir.



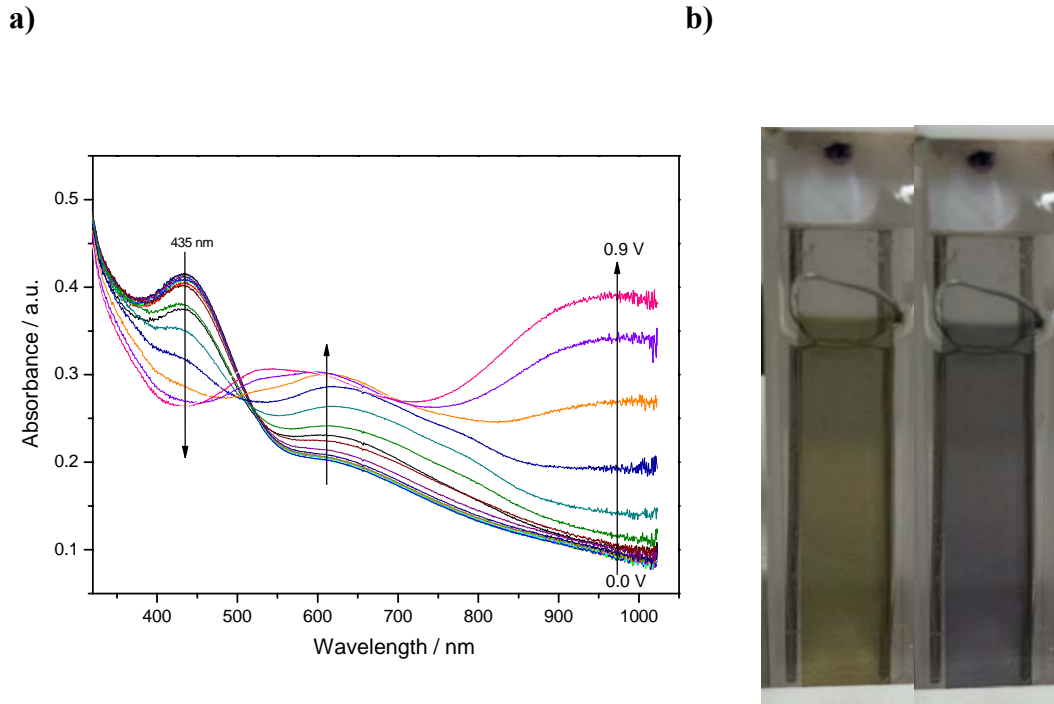
Şekil 80. İKO yüzeyine işlenmiş polimer fotokromun (P4) (nötral halde) görünümü.

İKO yüzeyine işlenmiş polimer fotokromun (**P4**) döngülü voltamogramı Şekil 81’de görülmektedir.



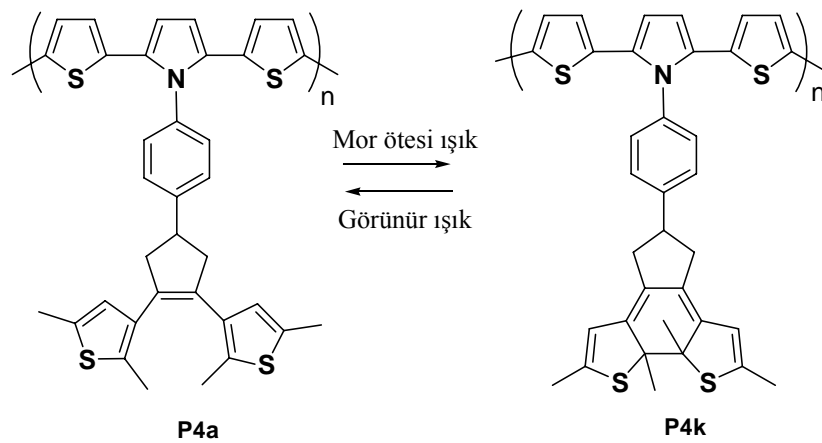
Şekil 81. İKO yüzeyine işlenmiş polimer fotokromun (**P4**) inert atmosfer altında ve 0,1 M TBAPF₆/ACN elektrolit çözeltisinde kaydedilen döngülü voltamogramı (tarama hızı 20 mV/s).

Polimer fotokromun (**P4**) elektrokromik özellikleri de ayrıca incelenmiştir. Polimerin spektroeletrokimyasal özellikleri katkılandırma (doping) neticesinde soğurma spektrumunda meydana gelen değişiklikler kaydedilmek suretiyle tespit edilmiştir. Çalışmalarımız neticesinde polimer filminin (**P4**) 0,0 V ile 0,9 V arasında yükseltgenmek suretiyle elektrokromik olarak anahtarlanabildiği tespit edilmiştir (Şekil 82).

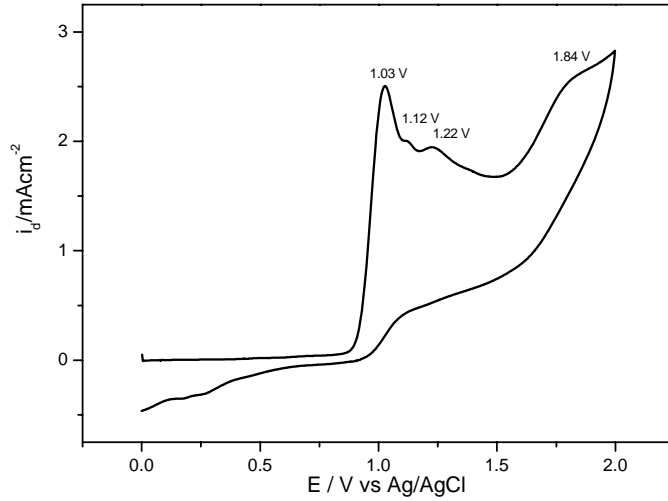


Şekil 82. İndiyum kalayoksit (İKO) elektrot yüzeyine işlenmiş polimer filminin (**P4**) 0,1 M TBAH/ACN elektrolit çözeltisi içerisinde **a)** çeşitli potansiyelerde kaydedilen soğurma spektrumları (spektroelektrokimyasal davranımı) ve **b)** elektrokromik anahtarlanma ile elde edilen renkler.

Polimer fotokromun (**P4**) çokluelektrokromik özellik gösterdiği ve elektrokromik olarak nötral halde yeşil renkten mor renge anahtarlanabildiği önemle vurgulanmalıdır (Şekil 82B). Ayrıca polimer fotokromun band boşluğu (E_g) 2,29 eV olarak tespit edilmiştir.

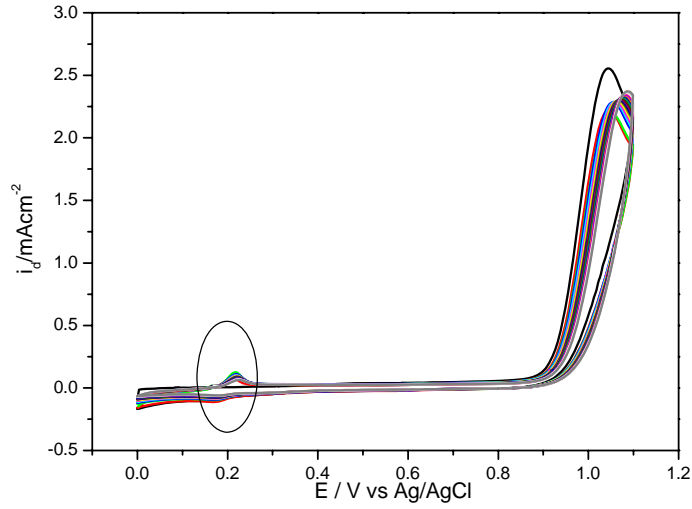


İkinci fotokrom olan bileşik **5**'in elektrokimyasal özellikleri de belirlenmeye çalışılmıştır. Bileşik **5**'in indirgenme-yükseltgenme davranımı döngülü voltametre yardımı ile incelenmiş ve bileşiğin (**5**) 1,03 V; 1,12 V; 1,22 V ve 1,84 V (Ag/AgCl'ye karşı ve 100 mV/s tarama hızı) civarında dört yükseltgenme piki verdiği not edilmiştir (Şekil 83).

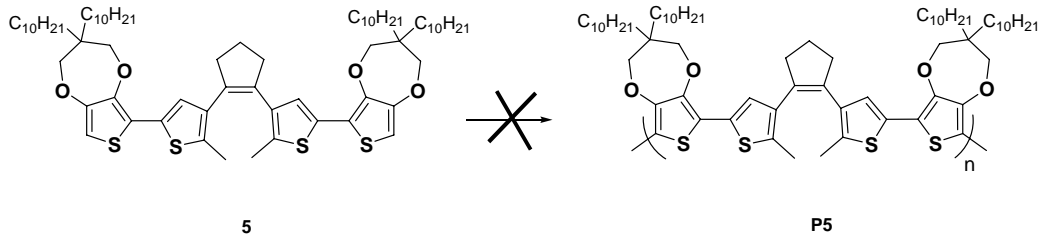


Şekil 83. Hedef bileşik **5**'in inert atmosfer altında ve 0,1 M TBAH/CH₃CN elektrolit çözeltisinde kaydedilen döngülü voltamogramı.

Fotokromun (**5**) indirgenme-yükseltgenme davranımı göz önüne alınarak polimerleştirilmesi üzerinde durulmuştur. Ancak, tüm çaba ve uğraşlarımıza rağmen, fotokromun (**5**) çeşitli koşullar altında döngülü veya sabit potansiyel elektroliz üzerinden polimerleştirilmesine ilişkin yapılan denemelerimizin tamamı sonuçsuz kalmıştır. Çoklu tarama sırasında 1,1 V civarında yeni bir yükseltgenme piki gözlenmiş ve her döngü sırasında akım yoğunluğu bir miktarda artış göstermiş olsa da elektrot yüzeyinde herhangi bir film oluşumu gözlenememiştir (Şekil 84).

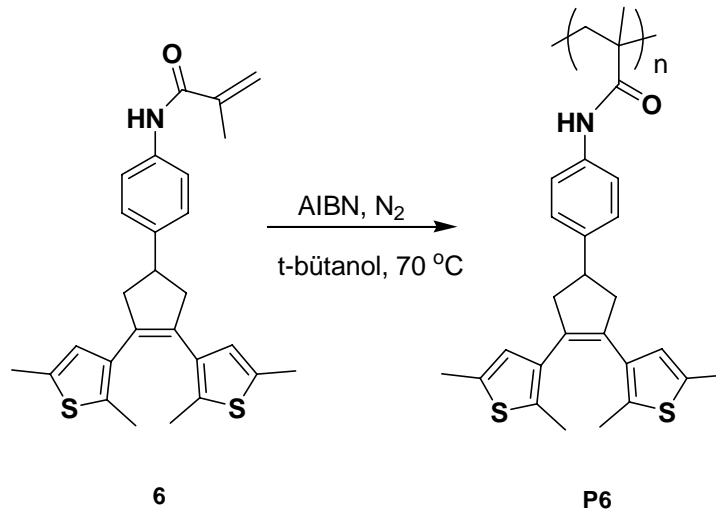


Şekil 84. Fotokromun (5) elektrokimyasal polimerizasyonu için yapılan denemeler esnasında kaydedilen döngülü voltamogramlar (tarama hızı: 100 mV/s, ref: Ag/AgCl).

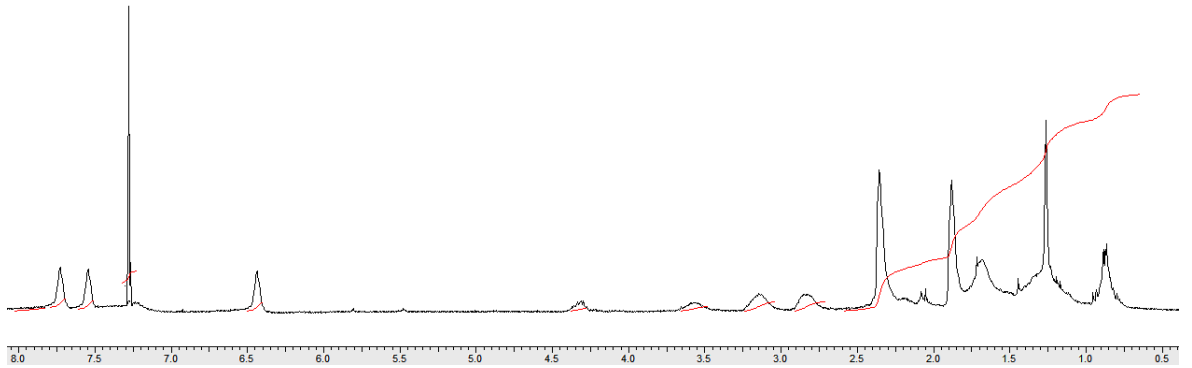


Bu aşamada fotokrom **5** ile yapılan çalışmalara burada son verilmiş ve son hedef bileşik **6** ile ilgili çalışmalara geçilmiştir.

Çalışmamızın devamında **6** numaralı hedef bileşiğin kimyasal olarak polimerleştirilmesi üzerinde durulmuştur. **6** numaralı hedef bileşik radikalik polimerleşme üzerinden AIBN ile etkileştirilmiş ve ilgili polimer (**P6**) elde edilmiştir.

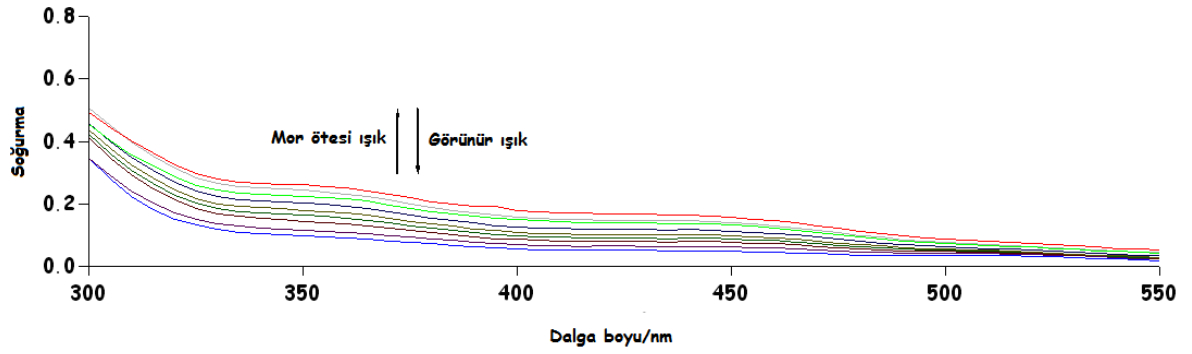


Polimer **P6**'nın ^1H NMR spektrumu Şekil 85'de verilmiştir.



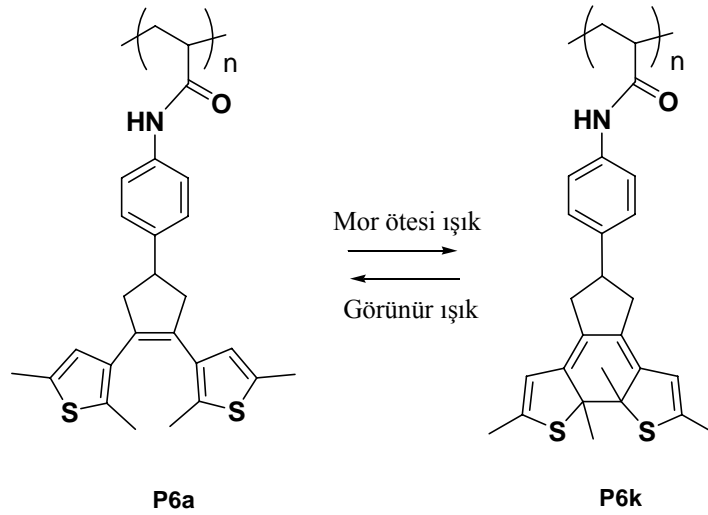
Şekil 85. Polimer **P6**'nın ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).

Elde edilen polimerin (**P6**) fotokromik olarak anahtarlanması üzerinde durulmuştur. Bu amaçla polimerin (**P6**) soğurma spektrumu göz önüne alınarak UV ışına maruz bırakılmış ve zamanla soğurma spektrumunda meydana gelen değişiklikler kaydedilmiştir (Şekil 86).



Şekil 86. Polimer **P6**'nın UV ışınlarıyla ışınlanması süresince kaydedilen soğurma spektrumları (mg/mL, CH₂Cl₂ çözeltisi) (Aşağıdan yukarıya doğru t= 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ve 10 dk).

Soğurma spektrumunda meydana gelen değişimlerin polimerin (**P6**) renksiz halden (**P6a**) renkli hale (**P6k**) fotokromik olarak anahtarlanabildiğini göstermektedir (Şekil 87). Ayrıca, anahtarlanmanın görünür ışınla tersinir bir şekilde geri çevrilebildiği de önemle not edilmelidir.





P6a

P6k

Şekil 87. Polimer **P6**'nın foto anahtarlanması ile elde edilen izomerlerin gün ışığında görünümü.

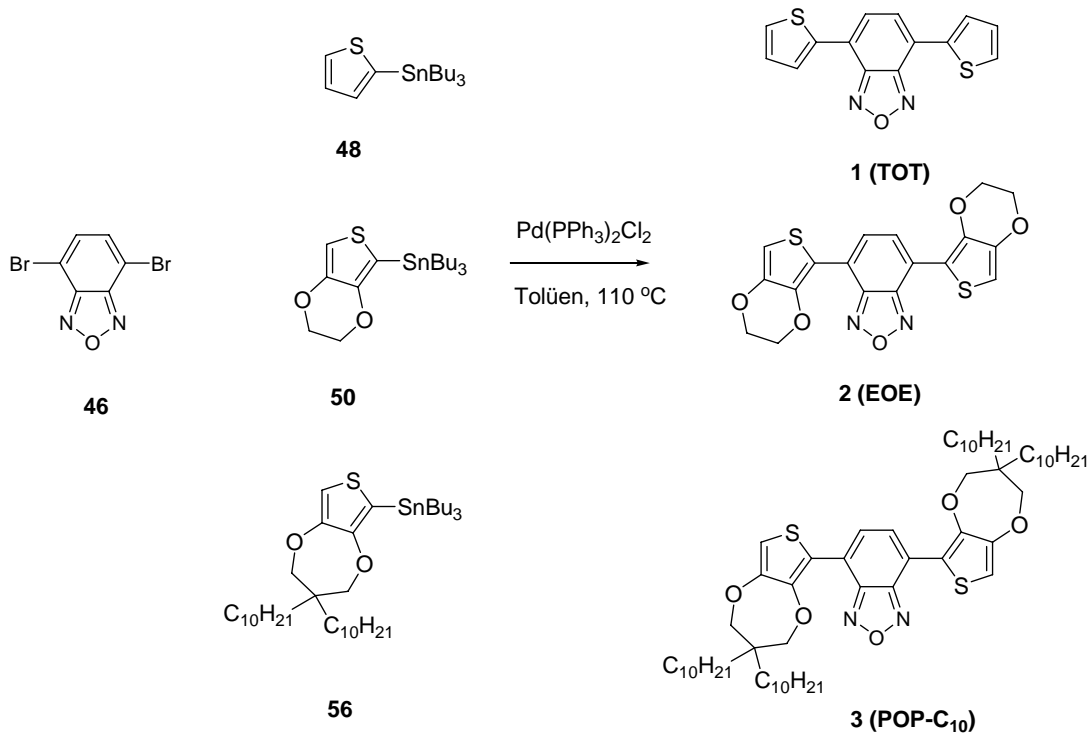
Ayrıca, polimer **P6**'nın ısıl davranımı ısıl gravimetrik analiz (TGA) yöntemi ile incelendiğinde iki basamaklı bozunma görünmektedir. Diferansiyel alındığında bozunmanın en yüksek olduğu birinci sıcaklık yaklaşık 400 °C, ikinci sıcaklık ise yaklaşık 600 °C civarındadır. Diferansiyel ısıl analiz (DTA) verileri her iki bozunmanın ısı salan olduğunu göstermektedir (bkz. Ek.9-11).

BÖLÜM 5

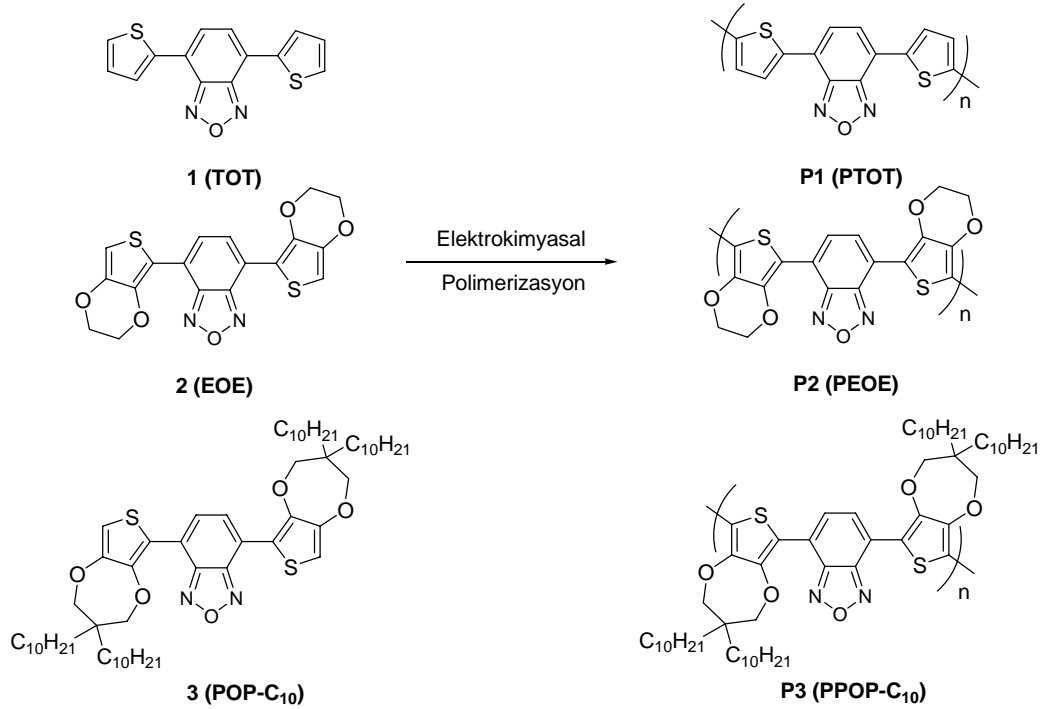
SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çalışmanın birinci kısmında V-A tipinde tasarlanmış üç yeni bileşiğin (**1-3**) sentezi üzerinde durulmuştur. Burada amaç, yeni bir A- grubun (*benzo[c][1,2,5]okzadiazol*) uygun yapılara eklenmesi ve böylece elde edilecek olan organik elektrokromların (**P1-P3**) temel renklerinin cam göbeği ve/veya mor renklerine kaydırılmasıdır. V- ve A- birimlerin değişmesi ile elektronik yapı da değişeceğinden soğurmanın (dolayısıyla rengin) elektromanyetik spektrumun farklı bölgelerine kayması beklenmektedir.

Hedef bileşiklerin sentezi için öncelikle A (**46**) ve V (**48**, **50** ve **56**) birimlerin sentezi gerçekleştirilmiş ardından bu birimler uygun yöntemlerle birbiriyle bağlantılandırılarak ilgili hedef bileşikler **1-3** elde edilmiştir.



Yapılar (**1-3**) spektroskopik ve elektrokimyasal yöntemlerle tanımlanmıştır. Daha sonra ise ilgili elektrokromların elde edilmesi için bileşiklerin (**1-3**) polimerleştirilmesi üzerinde durulmuştur. Uygun çözücü ve elektrolitlerin tespit edilmesinin ardından bileşikler elektroliz edilmiş ve ilgili polimerler (**P1-P3**) elde edilebilmiştir.

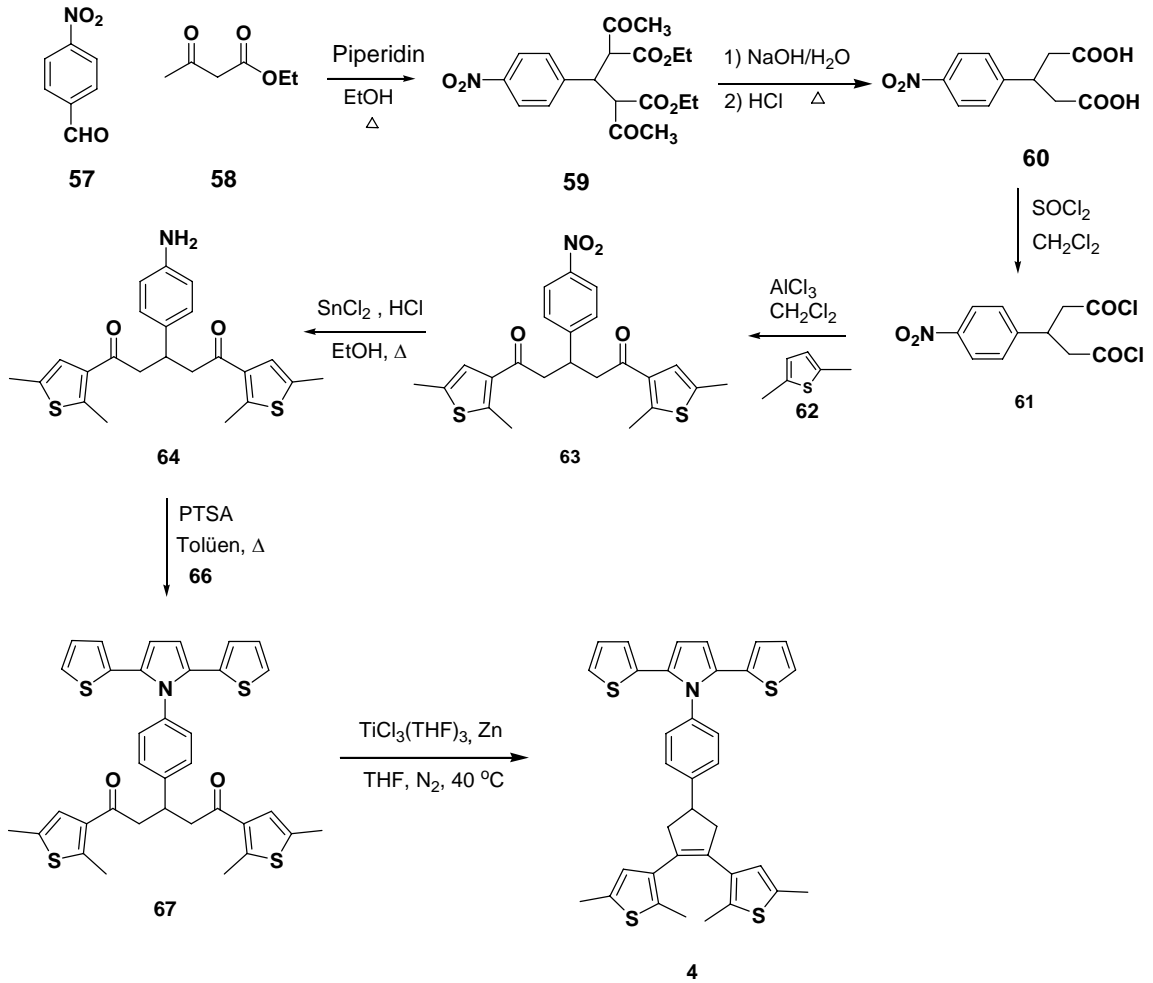


Bu şekilde elde edilen polimer filmlerinin (**P1-P3**) optik ve elektronik özellikleri belirlenmiştir. (**P1-P3**) yükseltgenme potansiyellerinde V- birimler önemli oranda belirleyici bir rol oynamaktadır. Ayrıca, polimerlerin (**P1-P3**) nötral halde sırasıyla mor, yeşilimsi-mavi ve cam göbeği renkte oldukları belirlenmiştir. Dolayısıyla elektrokromların başta nötral haldeki renkleri olmak üzere çeşitli özelliklerinin gerçekçi tasarımlarla ayarlanabileceği, hatta literatürde pek bilinmeyen, oldukça nadir ve değerli renklerin (cam göbeği ve mor) elde edilebileceği gösterilmiştir. Çalışmalarımız neticesinde polimer filmlerinin (**P1-P3**) hem yükseltgenmek hem de indirgenmek suretiyle çokluektrokromik özellik gösterdiği belirlenmiştir.

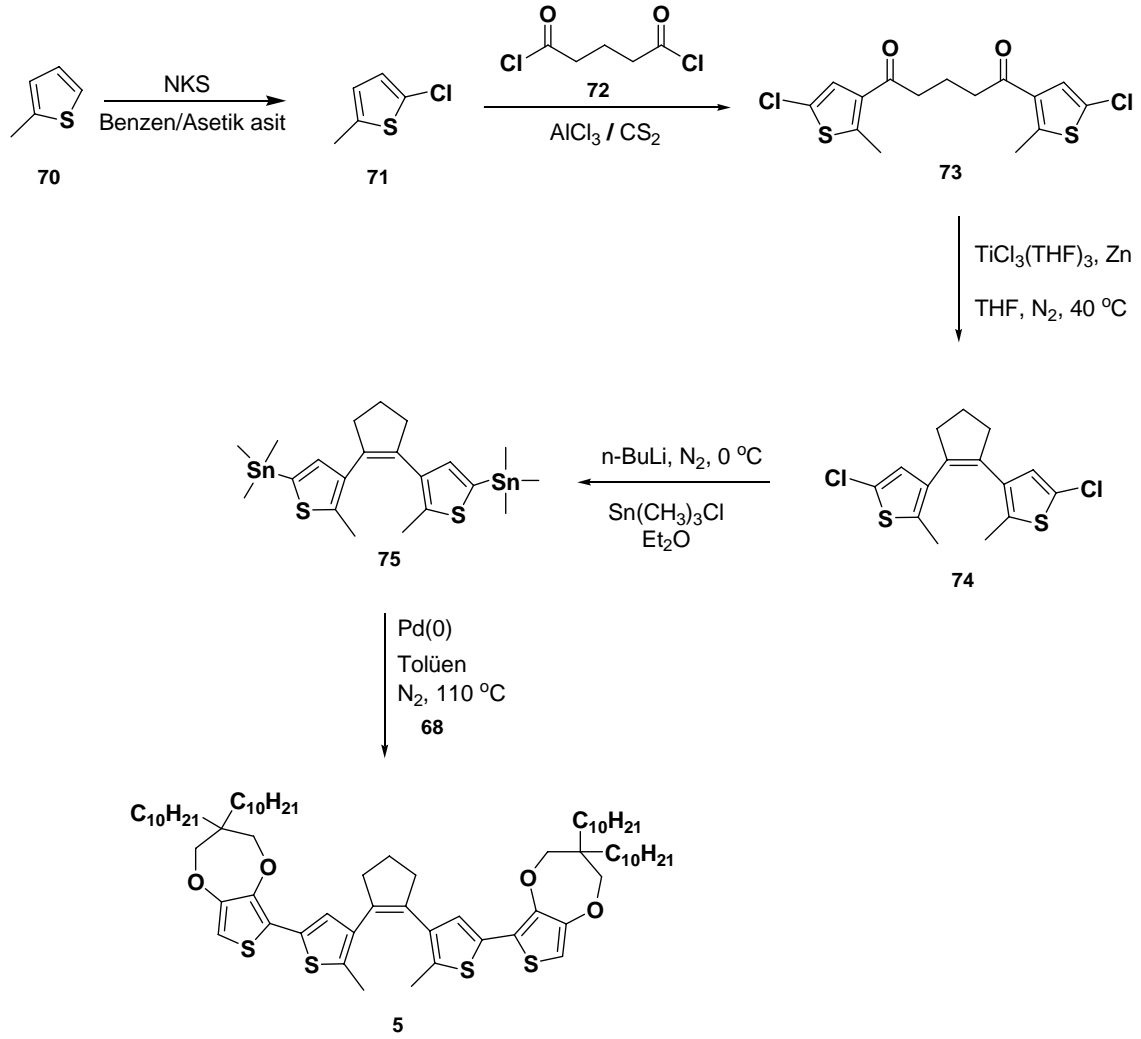
Birinci kısmın son aşamasında renk karışım teorisini test etmek amacıyla hali hazırda yapılan çalışmalarımızdan elde edilmiş temel renklerdeki (RGB ve CMY) elektrokromlar kullanılarak arzu edilen başka bir rengin elde edilip edilemeyeceği üzerinde çalışılmıştır. Elde edilen veriler mevcut elektrokromlarla farklı birleşimler yapılmak suretiyle arzu edilen diğer renklerin kolaylıkla elde edilebileceğini göstermektedir. Elektrokromların (**P1-P3**) organik çözücülerde çözünür dolayısıyla arzu edilmesi durumunda herhangi bir yüzeye kolaylıkla işlenebilecek durumda oldukları önemle belirtilmelidir. Hem anodik hem de katodik olarak anahtarlanabilen elektrokromlar aynı anda birden fazla uygulamada kullanılabilir olmaları nedeniyle oldukça değerlidir.

Çalışmanın ilk kısmından elde edilen bu veriler derlenerek *Macromolecules* dergisinde yayınlanmıştır.

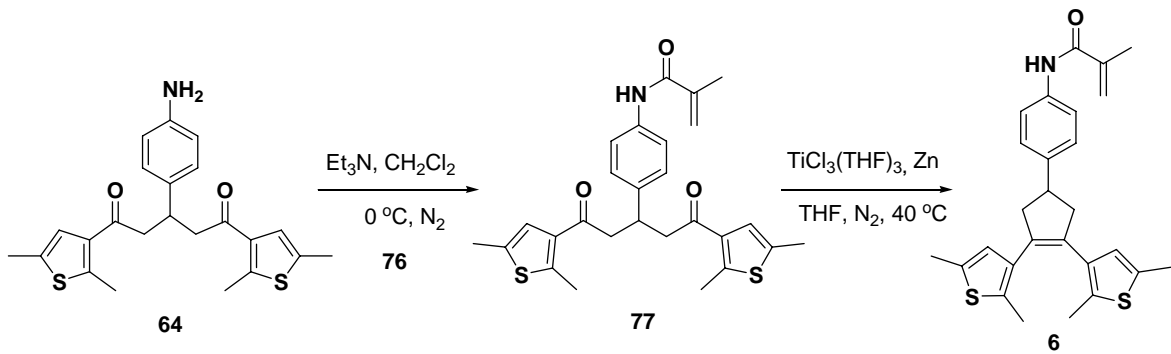
Çalışmanın ikinci kısmında ise DTE tabanlı farklı üç yapının (4-6) sentezi üzerinde durulmuştur. Hedef bileşik 4'ün sentezi aşağıda verilen yedi basamaklı bir dizi tepkime üzerinden gerçekleştirilmiştir.



Diğer hedef bileşik 5'in sentezi ise aşağıda verilen beş kademe gerçekleştirilmiştir.

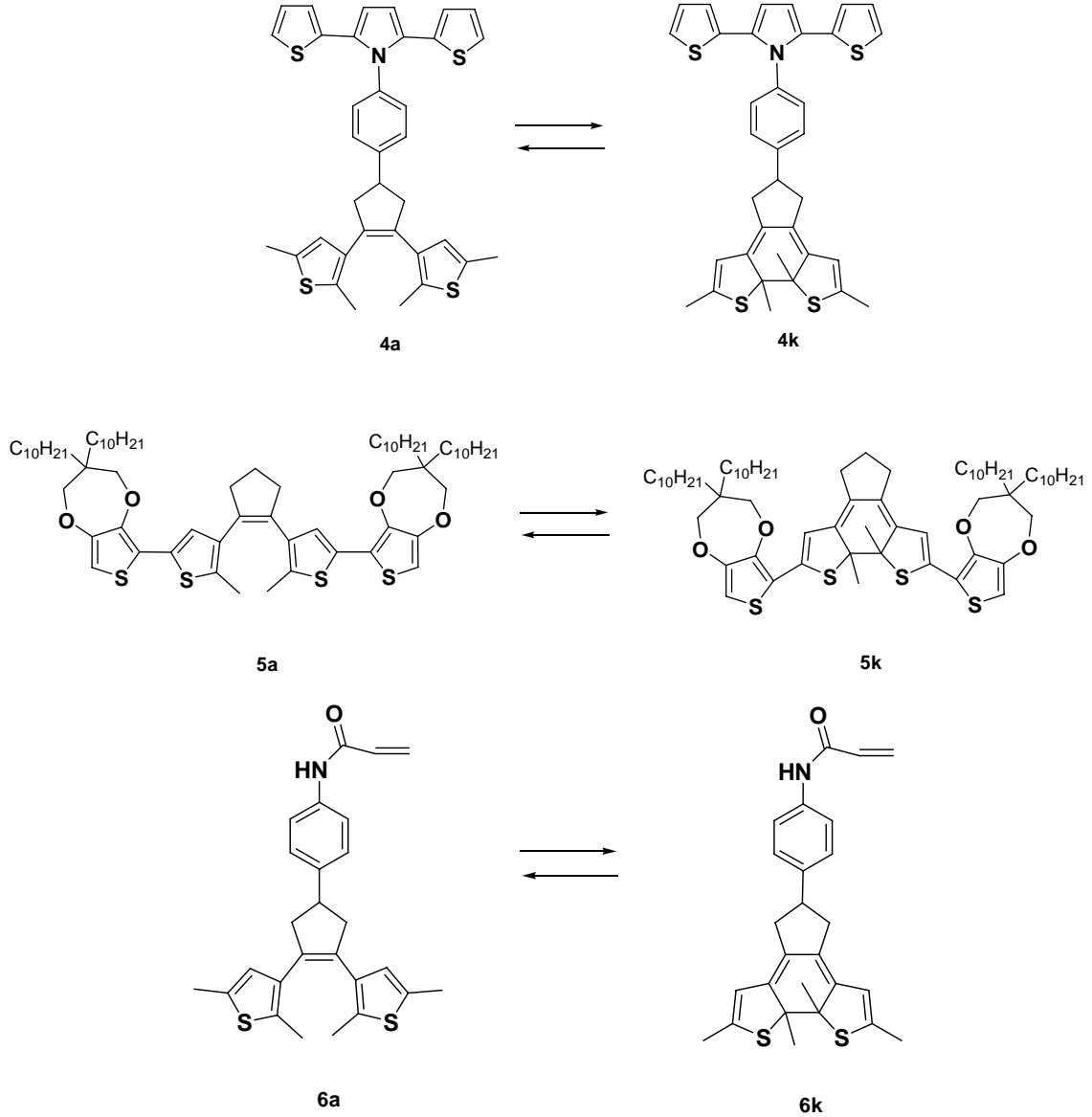


Sentezin son aşamasında ise bileşik **64**'ten başlayan iki basamaklı tepkime dizisi ile son hedef bileşik **6** sentezlenmiştir.

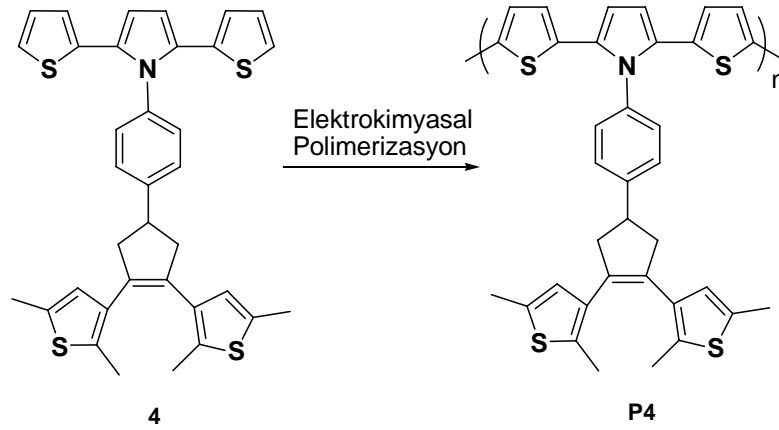


Sentezlerin her bir kademesinde elde edilen tüm bileşiklerin yapısal analizi spektroskopik yöntemlerle gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, DTE tabanlı hedef bileşiklerin (**4-6**) optik ve elektronik tüm özellikleri spektroskopik yöntemlerle (UV-Vis, Lüminesans, FT-

IR, NMR, Elementel Analiz, Kütle, Döngülü Voltametri) deşifre edilmiştir. DTE tabanlı hedef bileşiklerin (4-6) foto anahtarlama neticesinde renksiz açık izomerlerden (4a-6a) renkli kapalı izomere (4k-6k) kolayca dönüştürülebildiği belirlenmiştir.



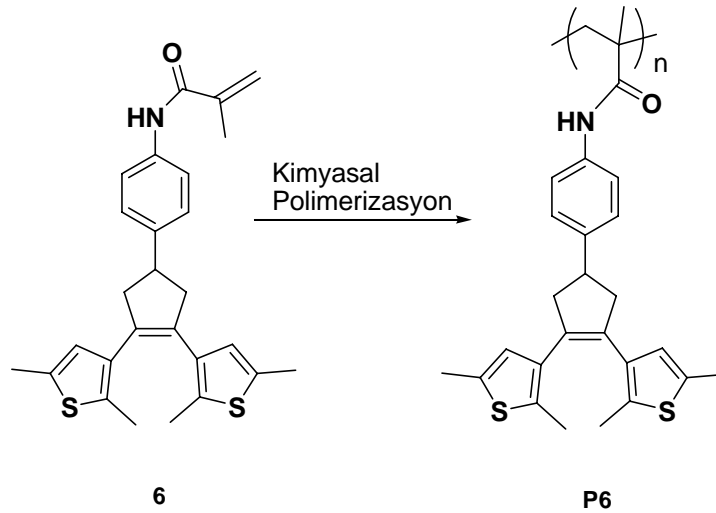
Sonraki aşamada ise DTE tabanlı hedef bileşiklerin (4-6) polimerleştirilmesi üzerinde durulmuştur. İlk olarak hedef bileşik 4'ün elektropolimerizasyonu çeşitli denemelerin ardından başarı ile gerçekleştirilebilmiştir.



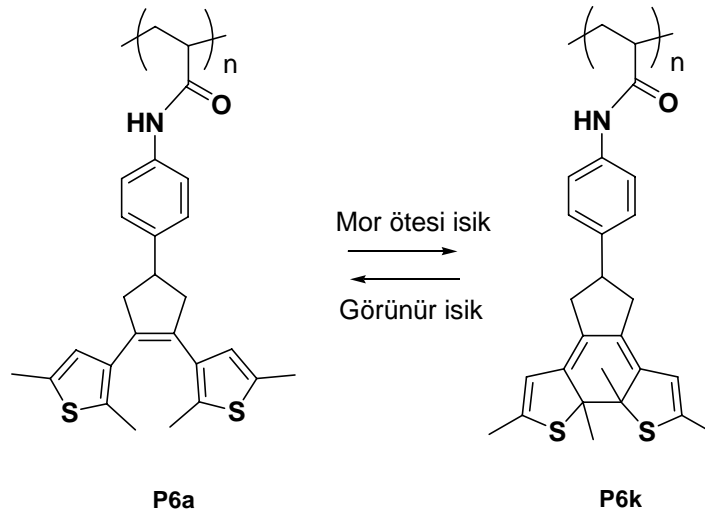
Ayrıca fotokromun (4) polimerleştirilmek suretiyle İKO yüzeyine kolaylıkla işlenebildiği belirlenmiştir. Bu şekilde elde edilen polimer filminin (P4) optik ve elektronik özellikleri belirlenmiştir. Polimerin (P4) elektrokromik özellik gösterdiği ve nötral halde yeşil renkten mor renge anahtarlanabildiği görülmüştür.

İkinci aşamada ise hedef bileşik 5'in elektrokimyasal özellikleri döngülü voltametre yardımı ile belirlenmiş ve fotokromun (5) indirgenme-yükseltgenme davranımı göz önüne alınarak polimerleştirilmesi üzerinde durulmuştur. Ancak tüm çaba ve uğraşlarımıza rağmen, fotokromun (5) çeşitli koşullar altında döngülü veya sabit potansiyel elektroliz üzerinden polimerleştirilmesine ilişkin yapılan denemelerimizin tamamı maalesef sonuçsuz kalmıştır. Çoklu tarama sırasında 1,1 V civarında yeni bir yükseltgenme piki gözlenmiş ve her döngü sırasında akım yoğunluğu bir miktar artış göstermiş olsa da elektrot yüzeyinde herhangi bir film oluşumu gözlenememiştir.

Çalışmanın son aşamasında ise fotokrom 6'nın polimerleştirilmesi üzerinde durulmuştur. 6 numaralı hedef bileşik radikalik polimerleşme üzerinden AIBN ile etkileştirilmiş ve ilgili polimer (P6) elde edilmiştir.

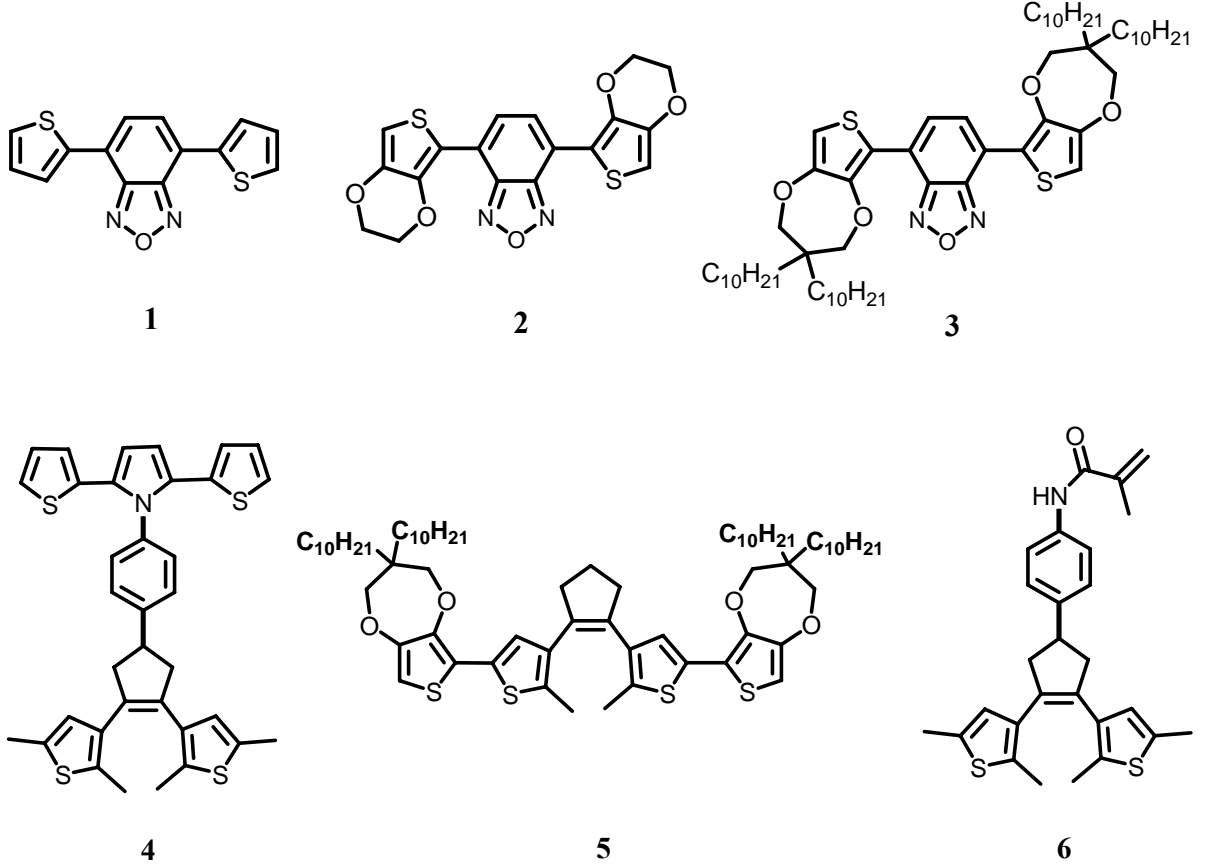


Elde edilen polimerin (**P6**) fotokromik olarak anahtarlanması üzerinde durulmuştur. Bu amaçla polimerin (**P6**) soğurma spektrumu göz önüne alınarak mor ötesi-254 nm (UV-C) ışına maruz bırakılmış ve zamanla soğurma spektrumunda meydana gelen değişiklikler kaydedilmiştir. Soğurma spektrumunda meydana gelen değişimlerin polimerin (**P6**) renksiz halden (**P6a**) renkli hale (**P6k**) fotokromik olarak anahtarlanabildiğini göstermektedir.



Özetle bu çalışmada, literatürde bilinmeyen indirgenme-yükseltgenme verebilen ve kromik özellik gösteren bir bileşik grubu (**1-6**) sentezlenmiş ve bu bileşiklerin (**1-6**) yapı

ve özellikleri spektroskopik yöntemler (UV-Vis, Luminesans, FT-IR, NMR, Elementel Analiz, Kütle, Döngülü Voltametri) ile aydınlatılmıştır.



Sentez ve yapı aydınlatma çalışmalarının ardından son aşamada ise elde edilen bu yeni bileşiklerin (1-6) özelliklerine göre malzeme bilimlerine yönelik bazı uygulamaları denenmiştir. Söz konusu uygulamalara yönelik olarak, öncelikle elde edilen bileşiklerin literatürde bilinen uygun yöntemlerle (kimyasal ve/veya elektrokimyasal olarak) polimerleştirilmesi üzerinde durulmuştur. Buradan elde edilen polimerik malzemelerin yapı ve özellikleri yine spektroskopik yöntemlerle (UV-Vis, Lüminesans, FT-IR, NMR, Elementel Analiz, Kütle, Döngülü Voltametri) aydınlatılmıştır. Bu çalışma kapsamında elde edilen veriler en kısa sürede etki faktörü yüksek uluslararası dergilerde yayınlanmak üzere derlenecektir.

KAYNAKLAR

- Abdurrahmanoglu S., Okay O., 2008. Homogeneous Poly(acrylamide) Hydrogels Made by Large Size, Flexible Dimethacrylate Cross-Linkers. *Macromolecules*, 41: 7759-7761.
- Al-atar U., Fernandes R., Johnsen B., Baillie D., Branda N. R., 2009. A Photocontrolled Molecular Switch Regulates Paralysis in a Living Organism. *J. Am. Chem. Soc.*, 131:15966-15967.
- Algı F., Cihaner A., 2008. An Electroactive Polymeric Material and Its Voltammetric Response Towards Alkali Metal Cations in Neat Water. *Tetrahedron Lett.*, 49:3530.
- Algı F., Cihaner A., 2009. An Ambipolar Neutral State Green Polymeric Electrochromic. *Org. Electron.*, 10:704.
- Andreasson J., Pischel U., 2010. Smart Molecules at Work—Mimicking Advanced Logic Operations. *Chem. Soc. Rev.*, 39:174-188.
- Anzai J.-I., Osa T., 1994. Photosensitive artificial membranes based on azobenzene and spirobenzopyran derivatives. *Tetrahedron*, 50:4039.
- Arephong J., Browne W. R., Katsonis N., Feringa B., 2006. Photo- and Electro-Chromism of Diarylethene Modified ITO Electrodes—Towards Molecular Based Read–Write–Erase Information Storage. *Chem. Commun.*, 3930-3932.
- Arephong J., Kudernac T., De Jong J. J. D., Carroll G. T., Pantorott D., Hjelm J., Browne W. R., Feringa B., 2008. On/Off Photoswitching of The Electropolymerizability of Terthiophenes. *J. Am. Chem. Soc.*, 130:12850-12851.
- Asil D., Cihaner A., Algı F., Önal A. M., 2010. A Diverse-Stimuli Responsive Chemiluminescent Probe with Luminol Scaffold and Its Electropolymerization. *Electroanalysis*, 22:2254-2260.
- Atalar T., Cihaner A., Algı F., 2009. The synthesis, characterization and energy transfer efficiency of a dithienylpyrrole and BODIPY Based Donor-Acceptor System. *Turk. J. Chem.*, 33:313.
- Bamfield P., Chromic Phenomena: The Technological Applications of Colour Chemistry, *The Royal Society of Chemistry*, Cambridge, UK (2001).

- Bange K., Gambke T., 1990. Electrochromic Materials for optical switching devices. *Adv. Mater.*, 2:6-10.
- Beaujuge P. M., Ellinger S., Reynolds J. R., 2008. The Donor–Acceptor Approach Allows A Black-to-Transmissive Switching Polymeric Electrochrome. *Nat. Mater.*, 7:795.
- Beaujuge P. M., Ellinger S., Reynolds J. R., 2008. Spray Processable Green to Highly Transmissive Electrochromics via Chemically Polymerizable Donor–Acceptor Heterocyclic Pentamers. *Adv. Mater.*, 20:2772.
- Beaujuge P. M., Reynolds J. R., 2010. Color Control in π -Conjugated Organic Polymers for Use in Electrochromic Devices *Chem. Rev.*, 110:268.
- Blouin N., Michaud A., Gendron D., Wakim S., Blair E., Neagu-Plesu R., Belletete M., Durocher G., Tao Y., Leclerc M., 2008. Toward a Rational Design of Poly(2,7-Carbazole) Derivatives for Solar Cells *J. Am. Chem. Soc.*, 130: 732.
- Ceng X., Jeon Y. M., Jang J. W., Qin L., Huo F., Wie W., Mirkin C. A., 2008. On-Wire Lithography-Generated Molecule-Based Transport Junctions: A New Testbed for Molecular Electronics. *J. Am. Chem. Soc.*, 130:8166-8.
- Cho H., Kim E., 2002. Highly Fluorescent and Photochromic Diarylethene Oligomer Bridged by p-Phenylenevinylene. *Macromolecules*, 35:8684-8687.
- Chung J. W., Yoon S. J., Lim S. J., An B. K., Park S. Y., 2009. Dual-Mode Switching in Highly Fluorescent Organogels: Binary Logic Gates with Optical/Thermal Inputs. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48:7030-7034.
- Cihaner A., Algi F., 2008. A Novel Neutral State Green Polymeric Electrochromic with Superior n- and p-Doping Processes: Closer to Red-Blue-Green (RGB) Display Realization *Adv. Funct. Mater.*, 18:3583-3589.
- Cihaner A., Algi F., 2009. Electrochemical and Optical Properties of New Soluble Dithienylpyrroles Based on Azo Dyes. *Electrochimica Acta*, 54:1702-1709.
- Cihaner A., Algi F., 2009. Electrochemical and Optical Properties of Azo Dye Based Conducting Copolymer. *Turk. J. Chem.*, 33:759-767.
- Cihaner A., Algi F., 2008. A New Conducting Polymer Bearing 4,4-Difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (BODIPY) Subunit: Synthesis and Characterization. *Electrochim. Acta*, 54:786.

- Cihaner A.; Algı F., 2009. Electrochemical and Optical Properties of New Soluble Dithienylpyrroles Based On Azo Dyes. *Electrochim. Acta*, 54:1702.
- Coi T. L., Lee K. H., Joo W. J., Lee S., Lee T. W., Chae M. Y., 2007. Synthesis and Nonvolatile Memory Behavior of Redox-Active Conjugated Polymer-Containing Ferrocene. *J. Am. Chem. Soc.*, 129:9842-3.
- Çelebi S., Balan A., Epik B., Baran D., Toppare L., 2009. Donor acceptor type neutral state green polymer bearing pyrrole as the donor unit. *Org. Electron.*, 10:631.
- Crano J. C., Gugliemetti L. J., 2002. *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*, Kluwer Academic Publishers, New York, 484 p.
- Dance Z., Ahrens M. J., Vega A. M., Ricks A. B., McCamant D. W., Ratner M. A., Wasielewski M. R., 2008. Direct Observation of the Preference of Hole Transfer over Electron Transfer for Radical Ion Pair Recombination in Donor–Bridge–Acceptor Molecules. *J. Am. Chem. Soc.*, 130:830-2.
- Delaire J. A., Nakatani K., 2000. Linear and Nonlinear Optical Properties of Photochromic Molecules and Materials. *Chem. Rev.*, 100:1817.
- Durmuş A., Günbaş G. E., Çamurlu P., Toppare L., 2007. A Neutral State Green Polymer with A Superior Transmissive Light Blue Oxidized State. *Chem. Commun.*, 3246.
- Durmuş A., Günbaş G. E., Toppare L., 2008. A Unique Processable Green Polymer with a Transmissive Oxidized State for Realization of Potential RGB-Based Electrochromic Device Applications. *Adv. Funct. Mater.*, 18:2026.
- Durmuş A., Günbaş G. E., Toppare L., 2008. Could Green be Greener? Novel Donor–Acceptor-Type Electrochromic Polymers: Towards Excellent Neutral Green Materials with Exceptional Transmissive Oxidized States for Completion of RGB Color Space. *Adv. Mater.*, 20:691.
- Durmuş A., Günbaş G. E., Toppare L., 2007. New, Highly Stable Electrochromic Polymers from 3,4-Ethylenedioxythiophene–Bis-Substituted Quinoxalines toward Green Polymeric Materials. *Chem. Mater.*, 19:6247.
- Dürr H., Laurent L., 1990. *Photochromism: Molecules and Systems*. Elsevier, Amsterdam, 1044 p.

- Friend R. H., Gymer R. W., Holmes A. B., Burroughes J. H., Marks R. N., Taliani C., Bradley D. D. C., Dos Santos D. A., Bredas J. L., Lögdlund M., Salaneck W. R., 1999. Electroluminescence in Conjugated Polymers. *Nature*, 397:121-8.
- Furniss B. S., Hannaford A. C., Smith G. S. W., Tatchell A. R., 1996. *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, 5th Edition, Wiley, 1552 p.
- Gan T., Guan Y., Zhang Y., 2010. Thermogelable PNIPAM Microgel Dispersion as 3D Cell Scaffold: Effect of Syneresis. *J. Mater. Chem.*, 20:5937-5944.
- Gao P., Beckmann D., Tsao H. N., Feng X., Enkelmann V., Pisula W., Müllen K., 2008. Benzo[1,2-b:4,5-b']bis[b]benzothiophene as Solution Processible Organic Semiconductor for Field-Effecttransistors. *Chem. Commun.*, 1548-50.
- Goel A., Dixit M., Chaurasia S., Kumar A., Raghunandan R., Maulik P. R., Anand R. S., 2008. Vapor-Phase Processable Novel Nonplanar Donor-Acceptor Quateraryls for Blue OLEDs. *Org. Lett.*, 10:2553-6.
- Golovkova T. A., Kozlov D. V., Neckers D. C., 2005. Synthesis and Properties of Novel Fluorescent Switches. *J. Org. Chem.*, 70:5545-5549.
- Greenham N. C., Moratti S. C., Bradley D. D. C., Friend, R. H., Holmes, A. B., 1993. Efficient Light-Emitting Diodes Based On Polymers With High Electron Affinities. *Nature*, 365:628-30.
- Groenendaal L. B., Friedrich J., Freitag D., Pielartzik H., Reynolds J. R., 2000. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future *Adv Mater.*, 12:481-494.
- Gündoğan N., Melekaslan D., Okay O., 2002. Rubber Elasticity of Poly(N-isopropylacrylamide) Gels at Various Charge Densities. *Macromolecules*, 35:5616-5622.
- Hagberg D. P., Yum J. H., Lee H., De Angelis F., Marinado T., Karlsson K. M., Humphry B. R., Sun L., Hagfeldt A., Grätzel M., Nazeeruddin M. K., 2008. Molecular Engineering of Organic Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cell Applications. *J. Am. Chem. Soc.*, 130:6259-66.
- Havinga E. E., Hoeve W., Wynberg H., 1993. Alternate Donor-Acceptor Small-Band-Gap Semiconducting Polymers; Polysquaraines And Polycroconaines. *Synth. Met.*, 55:299.

- İçli M., Pamuk M., Algı F., Önal A. M., Cihaner A., 2010. A New Soluble Neutral State Black Electrochromic Copolymer Via A Donor–Acceptor Approach. *Organic Electronics*, 11:1255-1260.
- İçli M., Pamuk M., Algı F., Önal A. M., Cihaner A., 2010. Donor–Acceptor Polymer Electrochromes with Tunable Colors and Performance. *Chem. Mater.*, 22:4034-4044.
- İrie M., 2000. Photochromism: Memories and Switches, *Chem. Rev.*, Özel Sayı, 100:1683-1890.
- İrie M., 2000. Diarylethenes for Memories and Switches. *Chem. Rev.*, 100:1685-1716.
- Roncali J., 1997. Synthetic Principles for Bandgap Control in Linear Conjugated Systems. *Chem. Rev.*, 97:173.
- Katsonis N., Kudernac T., Walko M., Van der Molen S. J., Van Wees B. J., Feringa B. L., 2006. Reversible Conductance Switching of Single Diarylethenes on a Gold Surface. *Adv. Mater.*, 18:1397-1400.
- Kim E., Kim M., Kim K., 2006. Diarylethenes with Intramolecular Donor–Acceptor Structures for Photo-Induced Electrochemical Change. *Tetrahedron*, 62:6814-6821.
- Kızılay M. Y., Okay O., 2003. Effect of Initial Monomer Concentration on Spatial Inhomogeneity in Poly(acrylamide) Gels. *Macromolecules*, 36:6856-6862.
- Klajn R., Wesson P. J., Bishop K. J. M., Grzybowski B. A., 2009. Writing Self-Erasing Images using Metastable Nanoparticle “Inks”. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48:7035-7039.
- Kobatake S., Yamashita I., 2008. Synthesis of Photochromic Diarylethene Polymers For A Write-By-Light/Erase-By-Heat Recording System. *Tetrahedron*, 64:7611-7618.
- Kumar G. S., Neckers D. C., 1989. Photochemistry of Azobenzene-Containing Polymers. *Chem. Rev.*, 89:1915.
- Lan Y. F., Hsieh B. Z., Lin H. C., Su Y. A., Chan Y. N., Lin J. J., 2010. Poly(N-isopropylacrylamide)-Tethered Silicate Platelets for Colloidal Dispersion of Conjugated Polymers with Thermoresponsive and Photoluminescence Properties. *Langmuir*, 26:10572-10577.

- Li X., Tian H., 2005. High-Content Pendant Photochromic Copolymer with Dithienylethene/Fluorene 2:1 Mole Ratio. *Macromol. Chem. Phys.*, 206:1769–1777.
- Lim S. J., An B. K., Park S. Y., 2005. Bistable Photoswitching in the Film of Fluorescent Photochromic Polymer: Enhanced Fluorescence Emission and Its High Contrast Switching. *Macromolecules*, 38:6236-6239.
- Liscio A., De Luca G., Nolde F., Palermo V., Müllen K., Samori P., 2008. Photovoltaic Charge Generation Visualized at the Nanoscale: A Proof of Principle. *J. Am. Chem. Soc.*, 130:780-1.
- List E. J. W., Guentner R., De Freitas P. S., Scherf U., 2002. The Effect of Keto Defect Sites on the Emission Properties of Polyfluorene-Type Materials. *Adv. Mater.*, 14: 374-8.
- Liu J., Xu Y., Li X., Tian H., 2008. Synthesis and Characteristics of A Novel Pseudorotaxane with The Diarylethene As The Functional Stoper. *Dyes and Pigments*, 76:294-298.
- Lucas L. N., de Jong J. J. D., Van Esch J. H., Kellogg R. M., Feringa B. L., 2003. Syntheses of Dithienylcyclopentene Optical Molecular Switches. *Eur. J. Org. Chem.*, 155-166.
- McMurry J.E., 1989. Carbonyl-Coupling Reactions Using Low-Valent Titanium. *Chemical Reviews*, 1513-1524.
- Mendrek S., Mendrek A., Adler H. J., Dworak A., Kuckling D., 2009. Preparation of Temperature-Sensitive Core–Shell Poly(glycidol)/Poly(N-isopropylacrylamide) Nanohydrogels under Surfactant-Free Conditions. *Macromolecules*, 42:9161-9169.
- Meng H., Tucker D., Chaffins S., Chen Y., Helgeson R., Dunn B., Wudl F., 2003. An Unusual Electrochromic Device Based on a New Low-Bandgap Conjugated Polymer. *Adv. Mater.*, 15:146-9.
- Mortimer R. J., 1997. Electrochromic Materials. *Chem. Soc. Rev.*, 26:147-56.
- Muccini M. A., 2006. Bright Future for Organic Field-Effect Transistors. *Nat. Mater.*, 5:605-13.

- Myles A. J., Branda N. R., 2003. Novel Photochromic Homopolymers Based on 1,2-Bis(3-thienyl)cyclopentenes. *Macromolecules*, 36:298-303.
- Nietfeld J. P., Heth C. L., Rasmussen S. C., 2008. Poly(acenaphtho[1,2-b]thieno[3,4-e]pyrazine): a new low band gap conjugated polymer. *Chem. Commun.*, 981.
- Özkut M. İ., Algı M. P., Öztaş Z., Algı F., Önal A. M., Cihaner A., 2012. Members of CMY Color Space: Cyan and Magenta Colored Polymers Based on Oxadiazole Acceptor Unit. *Macromolecules*, 45: 729.
- Özkut M. İ., Öztaş Z., Algı F., Cihaner A., 2011. A Neutral State Yellow to Navy Polymer Electrochrome with Pyrene Scaffold. *Organic Electron.*, 12: 1505.
- Özkut M. İ., 2011. Color Engineering of π -Conjugated Donor-Acceptor Systems: The Role of Donor and Acceptor Units on The Neutral State Color. PhD Dissertation (Doktora Tezi). ODTÜ, Ankara, TURKEY.
- Palma M., Levin J., Lemaure V., Liscio A., Palermo V., Cornil J., Geerts Y., Lehmann M., Samori P., 2006. Self-Organization and Nanoscale Electronic Properties of Azatriphenylene-Based Architectures: A Scanning Probe Microscopy Study. *Adv. Mater.*, 18:3313-7.
- Pamuk M., Tirkeş S., Cihaner A., Algı F., 2010. A New Low-Voltage-Driven Polymeric Electrochromic. *Polymer*, 51:62-68.
- Pennisi A., Simone F., Barletta G., Di Marco G., Lanza L., 1999. Preliminary Test of A Large Electrochromic Window. *Electrochim. Acta*, 44:3237-43.
- Pfeiffer M., Leoa K., Zhoua X., Huang J. S., Hofmann M., Wernera A., Blochwitz-Nimothb J., 2003. Doped Organic Semiconductors: Physics And Application In Light Emitting Diodes. *Org. Electron.*, 4:89.
- Piao X., Zou Y., Wu J., Li C., Yi T., 2009. Multiresponsive Switchable Diarylethene and Its Application in Bioimaging. *Org. Lett.*, 11:3818-3821.
- Ponk P. M. S., Mortimer R. J., Rosseinsky D. R., *Electrochromism: Fundamentals and Applications*, VCH, Weinheim (1995).
- Pu S., Fan C., Miao W., Liu G., 2010. The Effect Of Substituent Position Upon Unsymmetrical Isomeric Diarylethenes Bearing A Methoxy Group. *Dyes and Pigments*, 84:25-35.

- Pu S., Yang T., Yao B., Wang Y., Lei M., Xu J., 2007. *Mater. Lett.*, 61:855-859.
- Rauh R. D., 1999. Electrochromic Windows: An Overview. *Electrochim Acta*, 44:3165-76.
- Rault-Berthelot J., Raoult E., 2000. New Electrochemically Synthesized Mixed Polymers with Very High Electrochemical Stability. *Adv. Mater. Opt. Electron.*, 10:267.
- Rault-Berthelot J., Raoult E., Le Floch V., 2003. Synthesis and anodic oxidation of a dimer EDOT–dicyanomethylene-fluorene and a trimer EDOT–dicyanomethylene-fluorene–EDOT: towards mixed polymers with very low bandgap *J. Electroanal. Chem.*, 546:29-34.
- Rosseinsky D. R., Mortimer R. J., 2001. Electrochromic Systems and the Prospects for Devices. *Adv. Mater.*, 13:783-93.
- Saitoh M., Fukaminato T., Irie M., 2009. Photochromism of a diarylethene derivative in aqueous solution capping with a water-soluble nano-cavitand *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 207:28-31.
- Schmidt-Mende L., Fechtenkötter A., Müllen K., Moons E., Friend R. H., MacKenzie J. D., 2001. Self-Organized Discotic Liquid Crystals for High-Efficiency Organic Photovoltaics. *Science*, 293:1119-22.
- Schweiger L. F., Ryder K. S., Morris D. G., Glidle A., Cooper J. M., 2000. Strategies Towards Functionalised Electronically Conducting Organic Copolymers. *J. Mater. Chem.*, 10:107.
- Schwendeman I., Hickman R., Sönmez G., Schottland P., Zong K., Welsh D. M., Reynolds J. R., 2002. Enhanced Contrast Dual Polymer Electrochromic Devices *Chem. Mater.*, 14:3118-22.
- Shin W. S., Kim M. K., Jin S. H., Shim Y. B., Lee J. K., Lee J. W., Gal Y. S., 2006. Synthesis and Characterization of Regiosymmetric Poly(3,4-propylenedioxythiophene) Derivative. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 444:129-135.
- Shin W. S., Kim S. C., Li S. J., Jeon H. S., Kim M. K., Naidu B. V. K., Jin S. H., Lee J. K., Lee J. W., Gal Y. S., 2007. Synthesis And Photovoltaic Properties of A Low-Band-Gap Polymer Consisting of Alternating Thiophene and Benzothiadiazole Derivatives For Bulk-Heterojunction and Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Poly. Sci. Part A: Poly. Chem.*, 45:1394-1402.

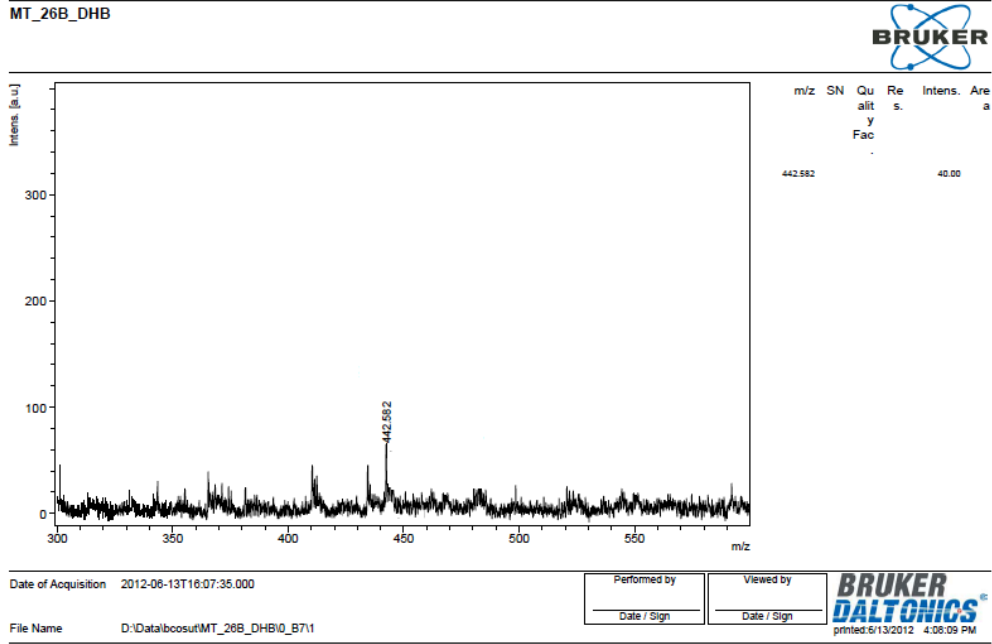
- Skotheim T. A., Reynolds J. R., 2007. *Handbook of Conducting Polymers, Processing and Applications*, 3rd Ed., CRC Press Taylor&Francis Group, 656 p.
- Sönmez G., Sönmez H. B., 2006. Polymeric Electrochromics For Data Storage. *J. Mater. Chem.*, 16:2473.
- Sönmez G., Shen C. K. F., Rubin Y., Wudl F., 2004. A Red, Green, and Blue (RGB) Polymeric Electrochromic Device (PECD): The Dawning of the PECD Era. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 43:1498.
- Sönmez G., Sönmez H. B., Shen C. K. F., Jost R.W., Rubin Y., Wudl F. A., 2005. Processable Green Polymeric Electrochromic. *Macromolecules*, 38:669.
- Sotzing G. A., Reynolds J. R., Steel P. J., 1996. Electrochromic Conducting Polymers via Electrochemical Polymerization of Bis(2-(3,4-ethylenedioxy)thienyl) Monomers. *Chem. Mater.*, 8:882.
- Stellacci F., Bertarelli C., Toscano F., Gallazzi M. C., Zotti G., Zerbi G., 1999. A High Quantum Yield Diarylethene-Backbone Photochromic Polymer. *Adv. Mater.*, 11: 292-295.
- Taylor M. S., Swager T. M., 2007. Poly(anthrylenebutadiynylene)s: Precursor-Based Synthesis and Band-Gap Tuning. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46: 8480.
- Thompson B. C., Fréchet J. M. J., 2008. Polymer-fullerene composite solar cells. *Angew Chem. Int. Ed.*, 7:58-77.
- Tian H., Qin B., Yao R., Zhao X., Yang S., 2003. A Single Photochromic Molecular Switch with Four Optical Outputs Probing Four Inputs. *Adv. Mater.*, 15:2104-2107.
- Tian H., Tu H. Y., 2000. Synthesis and Photochromic Properties of New Bisthienylethene Derivatives and a Copolymer. *Adv. Mater.*, 12:1597-1600.
- Tian H., Yang S., 2004. Recent Progresses On Diarylethene Based Photochromic Switches. *Chem. Soc. Rev.*, 33:85-97.
- Turbiez M., Frère P., Allain M., Videlot C., Ackermann J., Roncali J., 2005. Design of Organic Semiconductors: Tuning the Electronic Properties of π -Conjugated Oligothiophenes with the 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) Building Block. *Chem. Eur. J.*, 11:3742.

- Udum Y. A., Durmuş A., Günbaş G. E., Toppare L., 2008. Both p- and n-Type Dopable Polymer Toward Electrochromic Applications. *Org. Electron.*, 9:501.
- Usta H., Facchetti A., Marks T. J., 2008. Air-Stable, Solution-Processable n-Channel and Ambipolar Semiconductors for Thin-Film Transistors Based on the Indenofluorenebis(dicyanovinylene) Core. *J. Am. Chem. Soc.*, 130:8580-1.
- Wesenhagen P., Areephong J., Landaluce T. F., Heureux N., Katsonis N., Hjelm J., Rudolf P., Browne W. R., Feringa B. L., 2008. Photochromism and Electrochemistry of a Dithienylcyclopentene Electroactive Polymer. *Langmuir*, 24:6334-6342.
- Wudl F., Kobayashi M., Heeger A. J., 1984. Poly(isotriptycene). *J. Org. Chem.*, 49:3382.
- Yam V. W. W., Ko C. C., Zhu N., 2004. Photochromic and Luminescence Switching Properties of a Versatile Diarylethene-Containing 1,10-Phenanthroline Ligand and Its Rhenium(I) Complex. *J. Am. Chem. Soc.*, 126:12734-12735.
- Yang C., Kim J. Y., Cho S., Lee J. K., Heeger A. J., Wudl F., 2008. Bonding of Macromolecular Hydrogels Using Perturbants. *J. Am. Chem. Soc.*, 130:6444-50.
- Zacharias P., Gather M. C., Köhnen A., Rehman N., Meerholz K., 2009. Photoprogrammable Organic Light-Emitting Diodes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48:4038-4041.
- Zhu S. S., Swager T. M., 1997. Conducting Polymetallorotaxanes: Metal Ion Mediated Enhancements in Conductivity and Charge Localization. *J. Am. Chem. Soc.*, 119:12568-12577.
- Zou Y., Yi T., Xiao S., Li F., Li C., Gao X., Wu J., Yu M., Huang C., 2008. Amphiphilic Diarylethene as a Photoswitchable Probe for Imaging Living Cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 130:15750-15751.

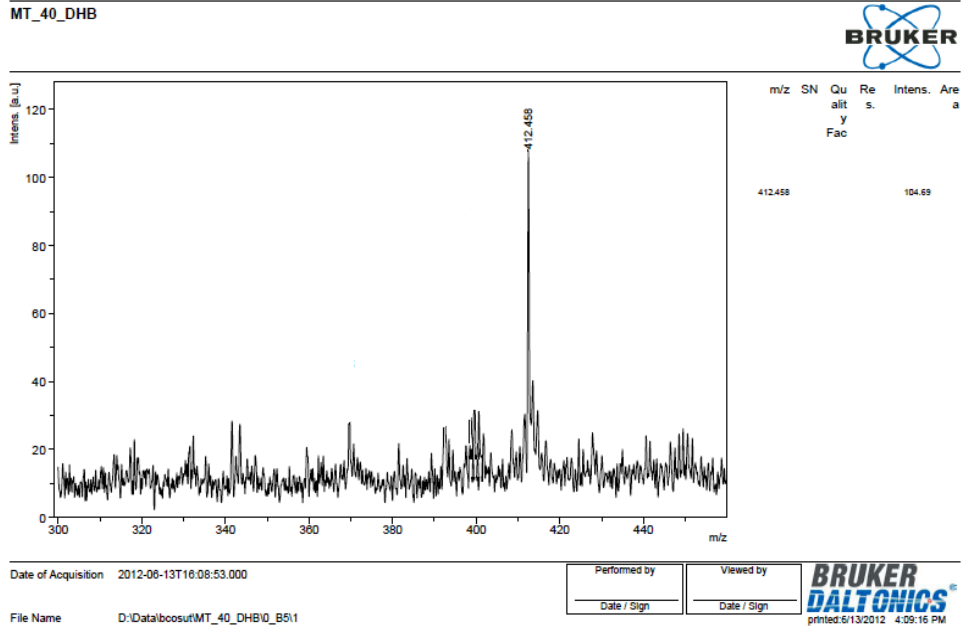
EKLER

	Sayfa No
Ek 1. Bileşik 63 'ün MALDI TOF-MS spektrumu.....	II
Ek 2. Bileşik 64 'ün MALDI TOF-MS spektrumu.....	II
Ek 3. Bileşik 67 'nin MALDI TOF-MS spektrumu.....	III
Ek 4. Bileşik 4 'ün MALDI TOF-MS spektrumu.....	III
Ek 5. Bileşik 68 'in MALDI TOF-MS spektrumu.....	IV
Ek 6. Bileşik 77 'nin MALDI TOF-MS spektrumu.....	IV
Ek 7. Bileşik 6 'nın MALDI TOF-MS spektrumu.....	V
Ek 8. Polimer P6 'nın MALDI TOF-MS spektrumu.....	V
Ek 9. Polimer P6 'nın DTA Termogramı.....	VI
Ek 10. Polimer P6 'nın TG Termogramı.....	VI
Ek 11. Polimer P6 'nın TG Termogramı.....	VII

EKLER

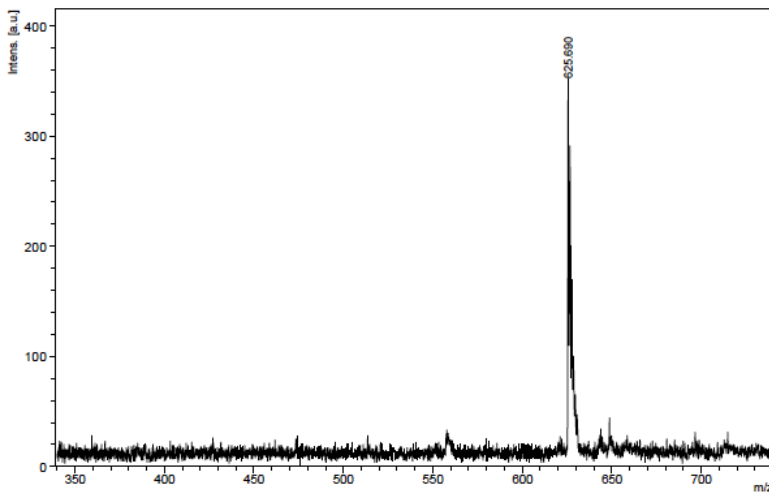


Ek 1. Bileşik 63'ün MALDI TOF-MS spektrumu.



Ek 2. Bileşik 64'ün MALDI TOF-MS spektrumu.

MT_42_DHB



m/z	SN	Quality Factor	Resolution	Intensity	Area
625.690				351.00	

Date of Acquisition 2012-06-13T16:21:07.000

Performed by
Date / Sign

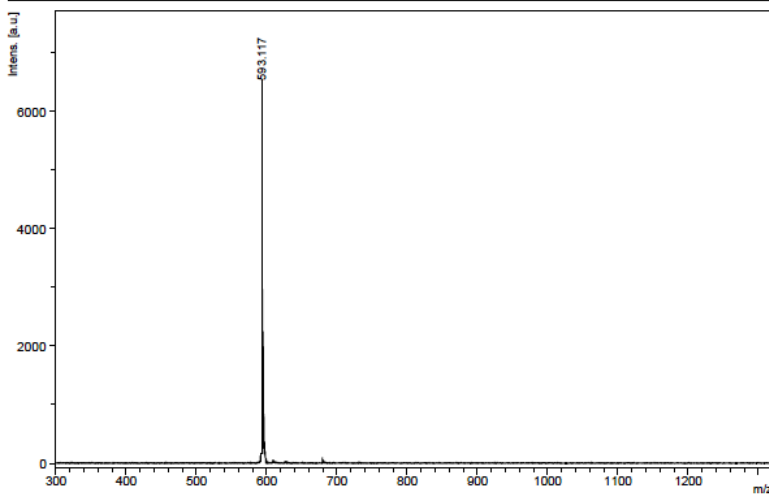
Viewed by
Date / Sign

BRUKER DALTONICS
printed: 6/13/2012 4:21:25 PM

File Name D:\Data\bcosut\MT_42_DHB\0_A1111

Ek 3. Bileşik 67'nin MALDI TOF-MS spektrumu.

MT_54_DHB



m/z	SN	Quality Factor	Resolution	Intensity	Area
593.117				6394.74	

Date of Acquisition 2012-06-20T10:36:44.000

Performed by
Date / Sign

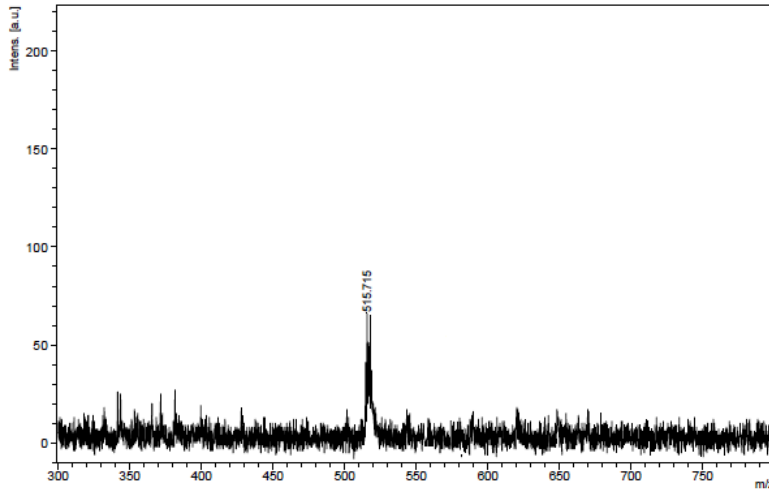
Viewed by
Date / Sign

BRUKER DALTONICS
printed: 6/20/2012 10:37:06 AM

File Name D:\Data\bcosut\MT_54_DHB\0_H511

Ek 4. Bileşik 4'ün MALDI TOF-MS spektrumu.

M_108B_DHB



m/z	SN	Quality	Res.	Intens.	Area
515.715		Fac		51.00	

Date of Acquisition 2012-06-13T16:11:41.000

Performed by
Date / Sign

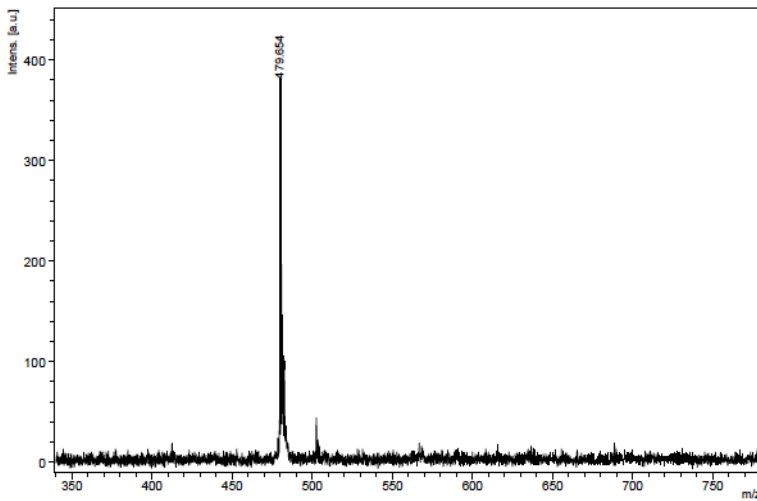
Viewed by
Date / Sign

BRUKER
DALTONICS
printed:6/13/2012 4:12:38 PM

File Name D:\Data\bosout\M_108B_DHB\0_B1\2

Ek 5. Bileşik 68'in MALDI TOF-MS spektrumu.

MT_45B_DHB



m/z	SN	Quality	Res.	Intens.	Area
479.654		Fac		42.00	

Date of Acquisition 2012-06-13T18:20:04.000

Performed by
Date / Sign

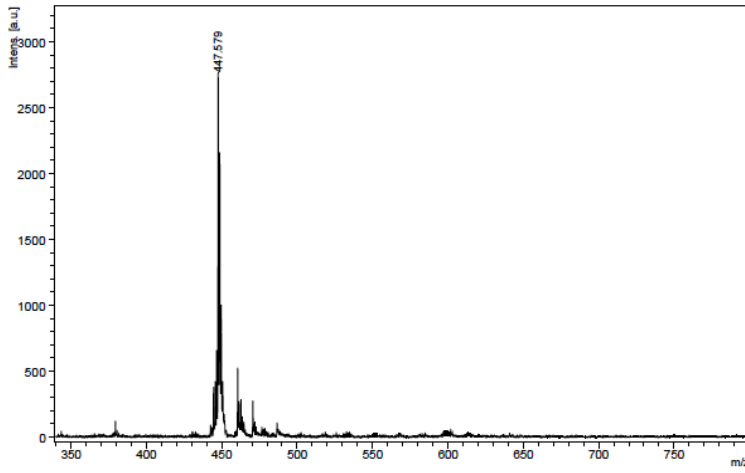
Viewed by
Date / Sign

BRUKER
DALTONICS
printed:6/13/2012 4:21:53 PM

File Name D:\Data\bosout\MT_45B_DHB\0_A2\4

Ek 6. Bileşik 77'nin MALDI TOF-MS spektrumu.

MT_46B_DHB



m/z	SN	Quality Fac.	Relative Intensity	Area
447.579				2673.00

Date of Acquisition 2012-06-13T16:17:13.000

Performed by
Date / Sign

Viewed by
Date / Sign

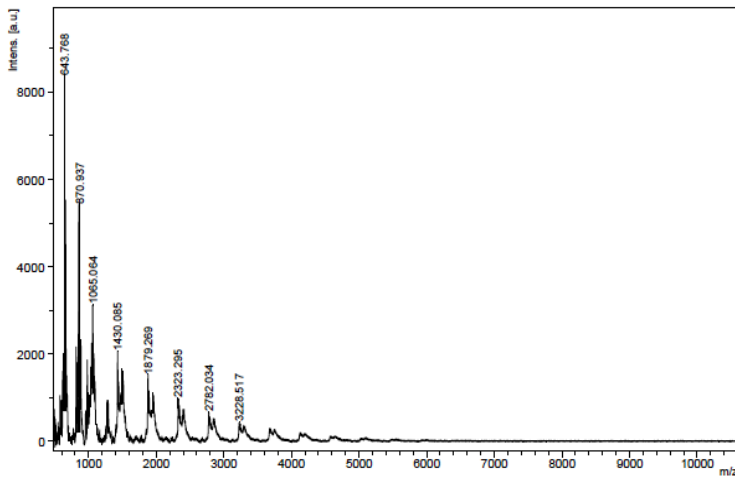


File Name D:\Data\bosut\MT_46B_DHB\0_A5\1

printed: 6/13/2012 4:18:14 PM

Ek 7. Bileşik 6'nın MALDI TOF-MS spektrumu.

MT_49_CHCA



m/z	SN	Quality Fac.	Relative Intensity	Area
643.768	15.4	4297	115	4768.64
663.217	10.7	3556	140	3358.48
854.093	7.1	391	77	2119.55
870.937	10.5	679	155	2891.33
1065.054				2717.00
1396.709				165.50
1430.085				2060.50
1879.269				1522.00
2323.295				480.00
2782.034				554.50
3228.517				429.00

Date of Acquisition 2012-06-13T16:38:51.000

Performed by
Date / Sign

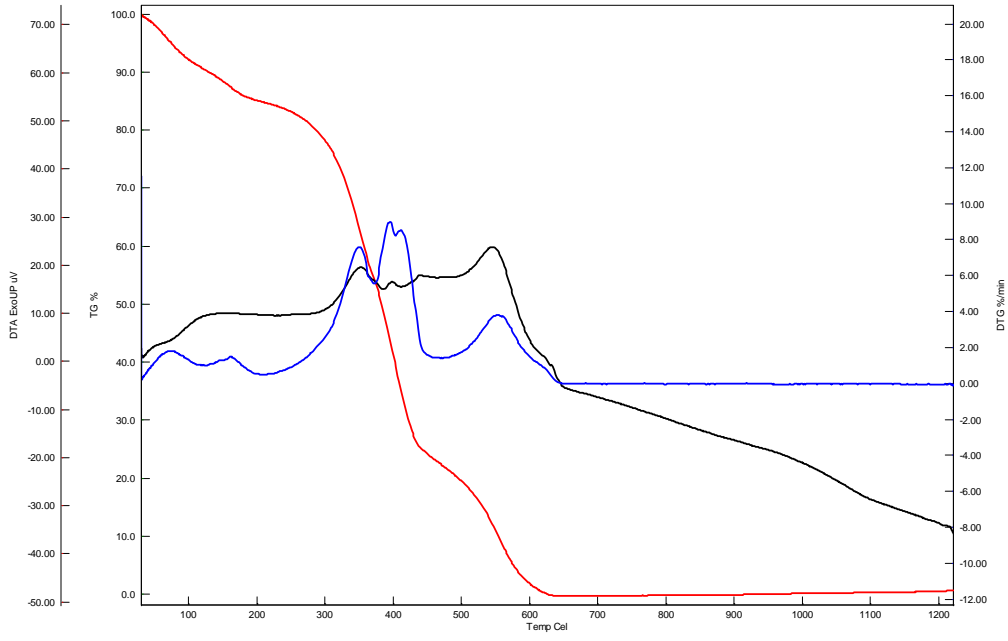
Viewed by
Date / Sign



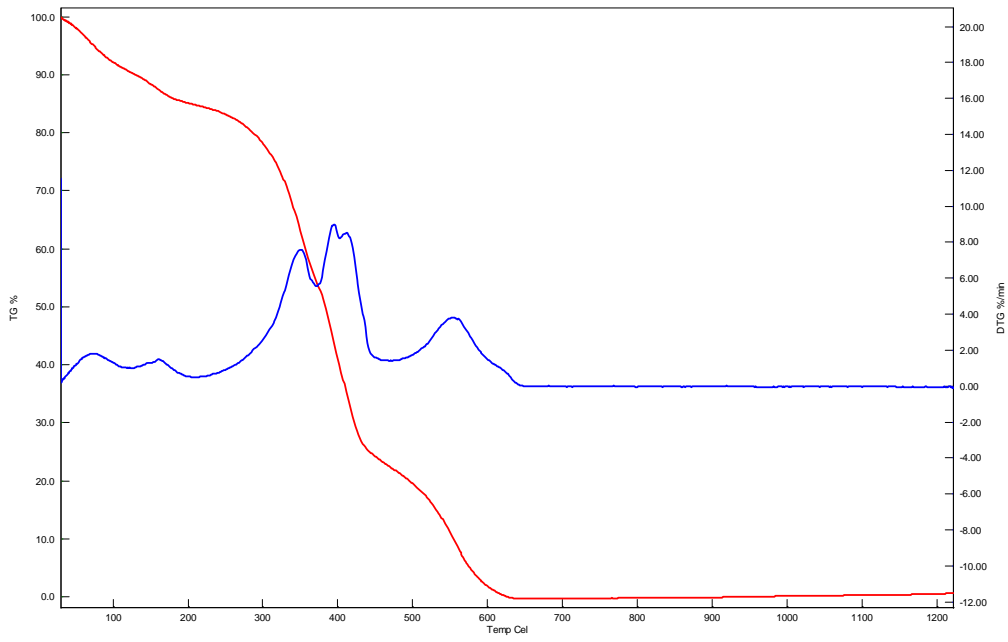
File Name D:\Data\bosut\MT_49_CHCA\0_F1\113

printed: 6/13/2012 4:38:05 PM

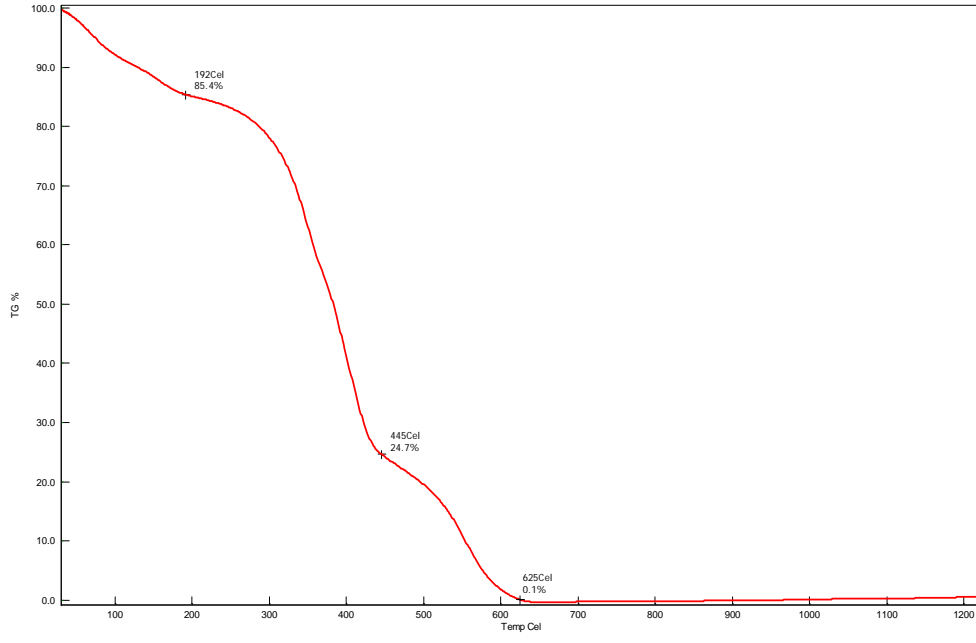
Ek 8. Polimer P6'nın MALDI TOF-MS spektrumu.



Ek 9. Polimer P6'nin DTA Termogramı



Ek 10. Polimer P6'nin TG Termogramı



Ek 11. Polimer **P6**'nın TG Termogramı

ÇİZELGELER

Sayfa No

Çizelge 1. Monomer (1-3) ve Polimerlerin (P1-P3) Optik ve Elektronik Özellikleri	59
Çizelge 2. İndiyum kalay oksit (İKO) yüzeyine kaplanmış elektrokromların (P1-P3) renkleri ve ilgili kolorimetrik veriler.....	61

ŞEKİLLER

	Sayfa No
Şekil 1. Elektrokromik malzemelerin çeşitli uygulamaları	2
Şekil 2. RGB ve CMY renk serileri ve bunların birleşiminden türetilen renkler.....	3
Şekil 3. RGB renk sistemi (CIE 1931).....	3
Şekil 4. RGB renk sistemindeki temel renkler için gerekli soğurma spektrumları.....	7
Şekil 5. Elektrokrom P15 'in nötral halde yeşilden çeşitli renklere anahtarlanması.....	10
Şekil 6. Elektrokrom P16 'nın tetrabütülamonyum hekzaflorofosfat/diklorometan çözeltisinde (a) nötr, (b) yükseltgen ve (c) indirgen hallerinin optiksel davranımı ve renkler.....	11
Şekil 7. Elektrokrom P16 'nın n- ve p-tipi katkılandırmalarının döngülü voltamogramı ve hesaplanan bant aralığı değeri.....	11
Şekil 8 V- ünitelerin elektrokromun rengine etkisi.....	12
Şekil 9. A- ünitelerin elektrokromun rengine etkisi.....	13
Şekil 10. Siyah elektrokrom ve anahtarlanması.....	14
Şekil 11. Fotokromik diazo birimi (21) içeren nanoparçacıklar: kendiliğinden silinebilir ve tekrar kullanılabilir kağıt yapımı (writing self-erasing images using nanoparticles).....	15
Şekil 12. Fotoanahtarlanabilen DTE belirteci (32) ile elde edilen görüntüler	22
Şekil 13. İKO ve altın yüzeyine tutuklanmış çift anahtarlanabilen fotokromlar	27
Şekil 14. Dibromür 46 'nın ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃).....	44
Şekil 15. Dibromür 46 'nın ¹³ C NMR spektrumu (CDCl ₃).....	44
Şekil 16. Dialkil malonat 52 'nin ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃).....	46
Şekil 17. Diol 53 'ün ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃).....	46
Şekil 18. Diol 53 'ün ¹³ C NMR spektrumu (CDCl ₃).....	47
Şekil 19. ProDOT-C ₁₀ 55 'in ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃)..	48

Şekil 20. ProDOT-C ₁₀ 55 ' in ¹³ C NMR spektrumu (CDCl ₃).....	48
Şekil 21. Bileşik 1 'in ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃).....	50
Şekil 22. Bileşik 1 'in ¹³ C NMR spektrumu (CDCl ₃).....	51
Şekil 23. Bileşik 2 'nin ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃).....	52
Şekil 24. Bileşik 2 'nin ¹³ C NMR spektrumu (CDCl ₃).....	52
Şekil 25. Bileşik 3 'ün ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃).....	53
Şekil 26. Bileşik 3 'ün ¹³ C NMR spektrumu (CDCl ₃).....	54
Şekil 27. Bileşiklerin 1 (3,5x10 ⁻³ M), 2 (5x10 ⁻³ M) ve 3 (1,5x10 ⁻³ M) inert atmosfer altında ve 0,1 M tetrabutilamonyum hekzaflorofosfat (TBAH) elektrolit çözeltisinde kaydedilen döngülü voltamogramları (tarama hızı 100 mV/s, Pt disk çalışma elektrodu).....	55
Şekil 28. Bileşiklerin 1 (1,5x10 ⁻² M), 2 (5x10 ⁻³ M) ve 3 (1,5x10 ⁻³ M) inert atmosfer altında ve 0,1 M TBAH elektrolit çözeltisinde polimerleştirilmeleri esnasında kaydedilen döngülü voltamogramlar (tarama hızı 100 mV/s).....	57
Şekil 29. Polimerlerin (P1-P3) inert atmosfer altında ve 0,1 M TBAH-CH ₃ CN elektrolit çözeltisinde polimerleştirilmeleri esnasında kaydedilen döngülü voltamogramlar (tarama hızı 100 mV/s).....	58
Şekil 30. İndiyum kalay oksit (İKO) elektrot yüzeyine kaplanmış polimerlerin (P1-P3) 0,1 M TBAH-CH ₃ CN elektrolit çözeltisinde çeşitli potansiyellerde kaydedilen soğurma spektrumları (spektroelektrokimyasal davranım), ve elektrokromik olarak anahtarlanma (sol taraf: yükseltgenme (<i>p- katkılandırma</i>), sağ taraf: indirgenme (<i>n- katkılandırma</i>)).....	60
Şekil 31. CMY diyagramı ve elektrokromların, P1,P3 ve [P(PPyP-C₁₀)], uygun karışımlarından elde edilecek renklerin şematik olarak gösterimi	62
Şekil 32. THF içerisinde çözülmüş P3 ve P(PPyP-C₁₀) polimerleri ve bunların karışımının soğurma spektrumları. İç resim: Polimerlerin ve karışımın THF çözeltilerinin resimleri....	63
Şekil 33. Farklı elektrokromlarla elde edilen çeşitli renkler ve ilgili soğurma spektrumları	64
Şekil 34. Diasit bileşiği 60 'ın ¹ H NMR spektrumu (DMSO-d ₆).....	66
Şekil 35. Diasit bileşiği 60 'ın ¹³ C NMR spektrumu (DMSO-d ₆).....	67
Şekil 36. Nitro diketon bileşiği 63 'ün ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃).....	69

Şekil 37. Nitro diketon bileşiği 63 'ün ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3).....	70
Şekil 38. Amino diketon bileşiği 64 'ün ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).....	71
Şekil 39. Amino diketon bileşiği 64 'ün ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3).....	72
Şekil 40. Diketon bileşiği 66 'nın ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).....	73
Şekil 41. Diketon bileşiği 66 'nın ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3).....	74
Şekil 42. SNS-diketon bileşiği 67 'nin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).....	75
Şekil 43. SNS-diketon bileşiği 67 'nin ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3).....	76
Şekil 44. Hedef bileşik 4 'ün ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).....	77
Şekil 45. Hedef bileşik 4 'ün ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3).....	77
Şekil 46. Monobrom-ProDOT- C_{10} 68 'in ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).....	78
Şekil 47. Monobrom-ProDOT- C_{10} 68 'in ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3).....	79
Şekil 48. Dibrom-ProDOT- C_{10} 69 'un ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).....	80
Şekil 49. Dibrom-ProDOT- C_{10} 69 'un ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3).....	81
Şekil 50. 2-klor-5-metiltiyofen 71 'in ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).....	82
Şekil 51. 2-klor-5-metiltiyofen 71 'in ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3).....	83
Şekil 52. Klortiyofen diketon 73 'ün ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).....	84
Şekil 53. Klortiyofen diketon 73 'ün ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3).....	85
Şekil 54. Klortiyofen DTE 74 'ün ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).....	86
Şekil 55. Klortiyofen DTE 74 'ün ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3).....	87
Şekil 56. Hedef bileşiğin 5 ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).....	88
Şekil 57. Hedef bileşik 5 'in ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3).....	89
Şekil 58. Metakrilamit diketon bileşiği 77 'nin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).....	90
Şekil 59. Metakrilamit diketon bileşiği 77 'nin ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3).....	91
Şekil 60. Hedef bileşik 6 'nın ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).....	92
Şekil 61. Hedef bileşik 6 'nın ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3).....	93
Şekil 62. SNS-DTE 4 'ün a) soğurma ve b) yayınma spektrumu (CH_2Cl_2 , $\lambda_{\text{exc}} = 335 \text{ nm}$)	

ve $\lambda_{\max} = 413$ nm).....	94
Şekil 63. SNS-DTE 4'ün UV-A ışınlarıyla ışınlanması süresince kaydedilen soğurma spektrumları ($1,0 \times 10^{-3}$ M, CH_2Cl_2 çözeltisi) (Aşağıdan yukarıya doğru t= 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 60 dak).....	95
Şekil 64. Bileşik 4'ün foto anahtarlanması ile elde edilen izomerlerin a) gün ışığı b) UV lamba ($\lambda = 364$ nm) altında görünümü.....	96
Şekil 65. SNS-DTE 4'ün UV-A ışınlarıyla ışınlanması süresince kaydedilen yayınma spektrumları ($1,0 \times 10^{-3}$ M, CH_2Cl_2 çözeltisi, $\lambda_{\text{exc}} = 335$ nm).....	96
Şekil 66. Hedef bileşik 5'in a) soğurma ve b) emisyon spektrumu (hekzan, $\lambda_{\text{exc}} = 325$ nm ve $\lambda_{\max} = 380$ nm).....	97
Şekil 67. Hedef bileşik 5'in UV-B ışınlarıyla ışınlanması süresince kaydedilen soğurma spektrumları ($1,0 \times 10^{-3}$ M, hekzan çözeltisi) (Aşağıdan yukarıya doğru t= 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 dak).....	98
Şekil 68. Bileşik 5'in foto anahtarlanması ile elde edilen izomerlerin gün ışığında görünümü.....	99
Şekil 69. Hedef bileşik 5'in UV-B ışınlarıyla ışınlanması süresince kaydedilen yayınma spektrumları ($1,0 \times 10^{-3}$ M, hekzan çözeltisi, $\lambda_{\text{exc}} = 325$ nm).....	99
Şekil 70. Hedef bileşik 6'nın soğurma spektrumu (CH_2Cl_2 , $\lambda_{\max} = 275$ nm).....	100
Şekil 71. Hedef bileşik 6'nın UV-B ışınlarıyla ışınlanması süresince kaydedilen soğurma spektrumları ($1,0 \times 10^{-3}$ M, CH_2Cl_2 çözeltisi) (Aşağıdan yukarıya doğru t= 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60 dak).....	100
Şekil 72. Bileşik 6'nın foto anahtarlanması ile elde edilen izomerlerin gün ışığında görünümü.....	101
Şekil 73. Bileşik 4'ün ($1,0 \times 10^{-5}$ M) inert atmosfer altında ve 0,1 M TBAPF ₆ /ACN-DCM (95:5, v/v) elektrolit çözeltisinde kaydedilen döngülü voltamogramı.....	102
Şekil 74. Bileşik 4'ün ($1,0 \times 10^{-5}$ M) inert atmosfer altında ve 0,1 M LiClO ₄ /EtOH-DCM (95:5, v/v) elektrolit çözeltisinde kaydedilen döngülü voltamogramı.....	102
Şekil 75. Bileşik 4'ün ($1,0 \times 10^{-5}$ M) inert atmosfer altında ve 0,1 M LiClO ₄ /EtOH-DCM (95:5, v/v) elektrolit çözeltisinde polimerizasyonu süresince kaydedilen döngülü voltamogramı (tarama hızı 100 mV/s).....	104

Şekil 76. Elde edilen polimer P4 'ün 0,1 M TBAPF ₆ /ACN destek elektrolit çözeltisinde kaydedilen döngülü voltamogramı (tarama hızı 100 mV/s).....	104
Şekil 77. Elde edilen polimer P4 'ün 0,1 M TBAPF ₆ /ACN destek elektrolit çözeltisinde çeşitli tarama hızlarında kaydedilen döngülü voltamogramları.....	105
Şekil 78. Polimer P4 'ün inert atmosfer altında ve 0,1 M TBAPF ₆ /ACN elektrolit çözeltisinde kaydedilen anodik ve katodik akım değerleri ve tarama hızı ilişkisi.....	106
Şekil 79. Bileşik 4 'ün (1,0x10 ⁻⁵ M) inert atmosfer altında ve 0.1 M LiClO ₄ /EtOH-DCM (95:5, v/v) elektrolit çözeltisinde polimerizasyonu ve ITO yüzeyine işlenmesi süresince kaydedilen döngülü voltamogramlar (tarama hızı 100 mV/s).....	107
Şekil 80. İKO yüzeyine işlenmiş polimer fotokromun (P4) (nötral halde) görünümü.....	107
Şekil 81. İKO yüzeyine işlenmiş polimer fotokromun (P4) inert atmosfer altında ve 0,1 M TBAPF ₆ /ACN elektrolit çözeltisinde kaydedilen döngülü voltamogramı (tarama hızı 20 mV/s).....	108
Şekil 82. İndiyum kalay oksit (İKO) elektrot yüzeyine işlenmiş polimer filminin (P4) 0,1 M TBAPF ₆ /ACN elektrolit çözeltisi içerisinde a) çeşitli potansiyelerde kaydedilen soğurma spektrumları (spektroelektrokimyasal davranımı) ve b) elektrokromik anahtarlanma ile elde edilen renkler.....	109
Şekil 83. Hedef bileşik 5 'in inert atmosfer altında ve 0,1 M TBAPF ₆ /CH ₃ CN elektrolit çözeltisinde kaydedilen döngülü voltamogramı.....	110
Şekil 84. Fotokrom 5 'in elektrokimyasal polimerizasyonu için yapılan denemeler esnasında kaydedilen döngülü voltamogramlar.....	111
Şekil 85. Polimer P6 'nın ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃).....	112
Şekil 86. Polimer P6 'nın UV-A ışınlarıyla ışınlanması süresince kaydedilen soğurma spektrumları (mg/mL, CH ₂ Cl ₂ çözeltisi) (Aşağıdan yukarıya doğru t= 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 dak).....	113
Şekil 87. Polimer P6 'nın foto anahtarlanması ile elde edilen izomerlerin gün ışığında görünümü.....	114

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Melek PAMUK ALGI

Doğum Yeri : Osmangazi/Bursa

Doğum Tarihi : 31/05/1985

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Kimya Bölümü, 2006

Yüksek Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enst., Kimya Anabilim Dalı, 2008

Doktora: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enst., Kimya Anabilim Dalı, 2012

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

Projeler

1. Yeni Bis-Azo Boyarmaddelerin Sentezi ve Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle İncelenmesi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri, Proje No: ÇOMÜ BAP 2007/71, **2007-2008**.
2. Foto ve Elektro Aktif Yeni Bir İyon Sensörü Sentezi Tanımlanması ve Özellikleri, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK), Proje No: 107T883, **2008-2009**.
3. 1,4-Benzokinon ve Hidrokinon İçeren 1,2,3-Triazollerin Regio-seçici Olarak Sentezi: Yeni Bir Bileşik Grubuna Giriş ve Bazı Sentetik Uygulamalar, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK), Proje No:107T769, **2008-2009**.
4. Donör-Akseptör Düzeninde Yeni Bir Bileşik Grubunun Tasarımı, Sentezi Ve İletken Polimerlerinin Uygulama Alanları, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) & European Cooperation in Science and Technology (COST), Proje No:108T959, **2009-2011**.

5. İşlenebilir Lüminesans ve Redoks Aktif Yeni Bir Bileşik Grubunun Tasarımı Sentezi Özellikleri ve Uygulamaları, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) & European Cooperation in Science and Technology (COST), Proje No:109R009, **2009-2011**.
6. Yeni Fonsiyonel Fotokromik Malzemelerin Sentezi, Özellikleri ve Uygulamaları, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK), Proje No: 110T871, **2011- devam ediyor**.

Yayımlar

1. A New Low-Voltage-Driven Ambipolar Donor-Acceptor Type Polymer and Its Electrochromic Properties. M. Pamuk, S. Tirkeş, A. Cihaner, F. Algı. **Polymer**, 51, **2010**, 62-68.
2. A New Soluble Neutral State Black Electrochromic Copolymer Via A Donor-Acceptor Approach, M. İçli, M. Pamuk, F. Algı, A. M. Önal, A. Cihaner. **Organic Electronics**, 11, **2010**, 1255-1260.
3. Donor-Acceptor Polymer Electrochromes with Tunable Colors and Performance, M. İçli, M. Pamuk, F. Algı, A. M. Önal, A. Cihaner. **Chemistry of Materials**, 22, **2010**, 4034-4044.
4. Members of CMY Color Space: Cyan and Magenta Colored Polymers Based on Oxadiazole Acceptor Unit, M. İ. Özkut, M. Pamuk Algı, Z. Öztaş, F. Algı, A. M. Önal, A. Cihaner, **Macromolecules**, 45, **2012**, 729-734.

Bildiriler

Uluslararası kongre, sempozyum, panel gibi bilimsel toplantılarda sunularak, programda yer alan özet metin olarak yayımlanan bildiri ya da poster veya gösteri

1. Color Engineering of π -Conjugated Donor-Acceptor Systems: The Role of Donor and Acceptor Units on the Neutral State Color. M. İçli, M. Pamuk, A. Cihaner, A. M. Önal, 8th International Electrochemistry Meeting, **2009**, Antalya, Turkey.
2. Ambipolar Donor-Acceptor Materials Based on EDOT and Naphthalene Fused Thienopyrazine and Benzopyrazine Units. S. Tirkeş, A. Cihaner, M. Pamuk, F. Algı, 8th International Electrochemistry Meeting, **2009**, Antalya, Turkey.

3. A novel donor-acceptor type ambipolar material based on acenaphtho[1,2-b]quinoxaline. M. Pamuk, S. Tirkeş, A. Cihaner, F. Algı, 8th International Electrochemistry Meeting, **2009**, Antalya, Turkey.

Ulusal kongre, sempozyum, panel gibi bilimsel toplantılarda sunulacak, programda yer alan özet metin olarak yayımlanan bildiri ya da poster veya gösteri

1. Çeşitli Dispers Bisazobileşiklerinin Sentezi, Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle Aydınlatılması. M. Pamuk, F. Aydın, XXII. Ulusal Kimya Kongresi, **2008**, Doğu Akdeniz Üniversitesi, Magusa (KKTC).
2. Foto ve Elektro Aktif Yeni Bir İyon Sensörü Sentezi, Tanımlanması ve Özellikleri. M. Pamuk, A. Cihaner, F. Algı, XXIII. Ulusal Kimya Kongresi, **2009**, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas (Türkiye).
3. Donör-Akseptör Esaslı Yeni Elektrokromik Polimerler: Donör ve Akseptör Birimlerin Elektro-Optiksel Özelliklere Etkisi. M. Pamuk, M. İçli, F. Algı, A. Cihaner, A. M. Önal, XXIV. Ulusal Kimya Kongresi Bildiri, **2010**, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Zonguldak (Türkiye)
4. Düşük Voltaj Sürümlü Yeni Bir Polimerik Elektrokrom. M. Pamuk, S. Tirkeş, F. Algı, A. Cihaner, XXIV. Ulusal Kimya Kongresi, **2010**, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Zonguldak (Türkiye).

İLETİŞİM

E-posta Adresi: melekpamuk85@hotmail.com